マグネトロン放電による窒化鉄薄膜の磁気特性

Magnetic Properties of Iron Nitride Thin Films Prepared
by the Magnetron Discharge Method

新妻清純・社藤康弘・移川欣男

日本大学生産工学部, 習志野市泉町 1-2-1 (〒275)

K. Niizuma, Y. Shato and Y. Utsushikawa

College of Industrial Technology, Nihon Univ., 1-2-1 Izumi-cho, Narashino, Chiba 275

The saturation magnetization M_s of polycrystalline iron thin films increased by approximately 10% after the films were treated by ion nitriding for about one hour. In the nitride treatment, we used the magnetron discharge method to increase the energy density of the discharge. The rate of increase in M_s was 21.2% after the iron thin film was nitrided under an N_2 gas pressure of 4.5×10^{-2} Torr. $Fe_{16}N_2$, γ' - Fe_4N , ϵ - Fe_3N , ζ - Fe_2N , and α -Fe phases were detected by the X-ray diffraction method in nitrided thin films under various N_2 gas pressures. The saturation magnetization M_s of $Fe_{16}N_2$, calculated by using X-ray integrated intensity ratios, was 2210 emu/cc in the nitrided thin film under an N_2 gas pressure of 4.5×10^{-2} Torr, and the M_s of $Fe_{16}N_2$, calculated by using X-ray integrated intensity ratios, was 1710 emu/cc in the nitrided thin film under an N_2 gas pressure of 7.5×10^{-2} Torr.

Key words: $Fe_{16}N_2$, α'' phase, α' phase, iron nitride, ion nitride, magnetron discharge

1. はじめに

1972年, Kim and Takahashi¹⁾ は窒素雰囲気中で蒸着した鉄多結晶薄膜が非常に高い飽和磁束密度を示し, これは薄膜内に $Fe_{16}N_2$ が生成し, その飽和磁束密度は 2.83 T にもなることを報告した. 以来, 各所で $Fe_{16}N_2$ の生成に関する研究が盛んに行われている.

最近の $Fe_{16}N_2$ 薄膜の飽和磁化に関する報告では, 小室ら²⁾は分子線エピタキシー (MBE) 法により単結晶薄膜の作製を行い, $Fe_{16}N_2$ がスレーター・ボーリング曲線をはるかに上回る 2.8~2.9 T の飽和磁束密度をもつことを示し, また中島ら³⁾も鉄単結晶薄膜にイオン注入を行うことにより, $Fe_{16}N_2$ 薄膜を作製し, $Fe_{16}N_2$ の飽和磁化は 257 emu/g と α -Fe をはるかに上回る値を示すとしている. さらに Doyle ら⁴⁾は, 高周波スパッタ法により作製した $Fe_{16}N_2$ と α -Fe の混相膜が, 247 emu/g を示すと報告している. 他方, 高橋ら⁵⁾により, 対向ター

ゲット式スパッタ法により $Fe_{16}N_2$ 薄膜を作製したが, その飽和磁化は α -Fe と同程度の値であるとの報告もなされている.

そこで筆者らは, 電子線 (EB) 蒸着法により成膜した鉄多結晶薄膜に対して, 比較的簡単な窒化装置を用いて窒素プラズマ処理を施すことにより, $Fe_{16}N_2$ 薄膜の作製を試み, 60 分間程の処理を施すことにより, 鉄膜の飽和磁化は処理前に比べて 10% 程向上することを報告した⁶⁾. 本報告では, 窒化処理時のプラズマ密度を増加させるために, マグネトロン放電を発生させ鉄多結晶薄膜に窒化処理を施すことにより $Fe_{16}N_2$ 薄膜を作製し, その飽和磁化について検討した.

2. 実験方法

鉄多結晶薄膜は電子線 (EB) 蒸着法により作製した. 純度 99.9% の鉄を蒸着源として, 投入電力 840 W, 基板温度 210°C の条件でスライドガラス上に 1300 Å の厚みに成膜した. 成膜時の膜の飽和磁化は 1700 emu/cc である. 次に, その膜にマグネトロン放電を利用した窒化処理を施した. 窒化処理装置は, DC マグネトロンスパッタリング装置と同様の構成であり, 試料はカソード上に置き, さらにアノードとカソード間には, 窒素の中性分子を薄膜表面に照射する目的でグリッドを設けてある. グリッド電力密度 292 mW/cm², カソード電力密度 8 mW/cm² 一定として窒素ガス圧を 4.5×10^{-2} ~ 1.5×10^{-1} Torr と変化させ 60 分間処理を行った. なお, マグネトロン放電を発生させるためのカソード電極での磁界の強さは, 試料近傍で約 600 Oe である. 飽和磁化 M_s は VSM により求めた. 膜厚は繰り返し反射干渉計を用い算出した. 構造解析は X 線回折法 (Cu-K α 線) による回折図形を多重ピーク分離した後行った.

3. 実験結果および考察

3.1 薄膜の磁気特性

窒化処理時の窒素ガス圧と薄膜の飽和磁化 M_s の変化量との関係を Fig. 1 に示す。図より、鉄薄膜に窒素ガス圧を変化させて窒化処理を施すと、薄膜の M_s は急激に変化することが分かる。特に、 4.5×10^{-2} Torr のガス圧で処理を施すと M_s は 2060 emu/cc となり、処理前の M_s に対して 21.2% 増加する。さらに、 M_s は窒素ガス圧の増加とともに減少し、 1.5×10^{-1} Torr のガス圧において処理を施すと M_s は 110 emu/cc となり、処理前の M_s に対して 93.5% 減少する。以上の結果から 4.5×10^{-2} Torr のガス圧で処理を施すと、鉄よりも飽和磁化の高い $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ が生成されたことにより M_s が増加したものと考えられる。また、窒素ガス圧を増加させ処理を施した薄膜では、鉄よりも飽和磁化の低い $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 、 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ および常磁性の $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ が生成されたために、 M_s が減少したものと考えられる。

3.2 薄膜の構造解析

各々の窒素ガス圧で処理した薄膜の X 線回折図形を Fig. 2 に示す。なお、 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ および窒素マルテンサイト α' 相の同定には中島らの計算した Rietveld 解析結果⁷⁾を用い、それ以外の窒化鉄の同定には JCPDS-International Centre for Diffraction Data⁸⁾を用いた。

4.5×10^{-2} Torr のガス圧で処理した薄膜の回折図形から、 45° 付近には $\alpha\text{-Fe}$ の (110) 面および $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ の (220) 面もしくは窒素マルテンサイト α' 相の (110) 面が

Fig. 1 Variation of the saturation magnetization M_s of thin films treated by nitriding under various N_2 gas pressures.

Fig. 2 Comparison of the X-ray diffraction patterns taken from thin films treated by nitriding under N_2 gas pressures of (a) 4.5×10^{-2} Torr, (b) 7.5×10^{-2} Torr, (c) 1.0×10^{-1} Torr, and (d) 1.5×10^{-1} Torr. α'' , α' , γ' , ϵ , and ζ represent $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$, α' martensite, $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$, and $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$, respectively.

らと思われる回折線, さらに 65° 付近では α -Fe の (200) 面および α'' -Fe₁₆N₂ の (400) 面もしくは窒素マルテンサイト α' 相の (200) 面からと思われる回折線が認められる. また 43° 付近には ϵ -Fe₃N の (10 $\cdot$ 1) 面からと思われる回折線が認められる. また窒素ガス圧の増加に伴い 45° 付近の回折線はしだいに弱くなり, 43° 付近の回折線は強くなっている. さらに, 1.0 および 1.5×10^{-1} Torr で処理を施した薄膜では, 新たに ζ -Fe₂N からの回折線が生じている.

Fig. 2 では一つの回折図形にいくつかの回折線が重畳している可能性があるため, 各々の窒素ガス圧での回折図形に多重ピーク分離を施した. その結果を Fig. 3 に示す. 図中, 上段のパターンの実線部分は測定結果で, 下段は多重ピーク分離結果であり, さらに分離後の波形を合成したパターンは上段に点線で示してある. 全体的にこの分離後の波形を合成したパターンは, 測定結果のパターンと良く一致していることが分かる. まず, 4.5×10^{-2} Torr のガス圧で処理した薄膜の $40 \sim 50^\circ$ の範囲における多重ピーク分離結果から, 45° 付近の回折線には α -Fe の (110) 面の他に α'' -Fe₁₆N₂ の (220) 面もしくは窒素マルテンサイト α' 相の (110) 面からの回折線が含まれていることが分かる. さらに同薄膜の $60 \sim 70^\circ$ の範囲でのピーク分離結果から, 65° 付近の回折線には α -Fe の (200) 面の他に α'' -Fe₁₆N₂ の (400) 面もしくは窒素マルテンサイト α' 相の (200) 面からの回折線が含まれていることが分かる. 次に, 7.5×10^{-2} Torr のガス圧で処理した薄膜の $40 \sim 50^\circ$ の範囲における多重ピーク分離結果から, 45° 付近の回折線には α -Fe の (110) 面の他に α'' (220) 面もしくは α' (110) 面からの回折線が含まれていることが分かり, さらに 43° 付近の回折線は ϵ -Fe₃N (10 $\cdot$ 1) 面と ζ -Fe₂N (211) 面の合成されたものであることが分かる. また, 1.0×10^{-1} Torr で処理した薄膜の多重ピーク分離結果から, 45° 付近の回折線は α -Fe の (110) 面と α'' (220) 面もしくは α' (110) 面の合成されたものであり, さらに 43° 付近の回折線は ϵ (10 $\cdot$ 1) 面と ζ (211) 面の合成されたものであることが分かる. さらに, 1.5×10^{-1} Torr で処理した薄膜の多重ピーク分離結果から, 45° 付近の回折線は α -Fe の (110) 面のみとなり, 43° 付近の回折線は ϵ (10 $\cdot$ 1) 面と ζ (211) 面の合成されたものであることが分かる.

これらの多重ピーク分離結果と磁気特性の結果を比較すると, 4.5×10^{-2} Torr で処理した薄膜では α'' または α' 相の生成により薄膜全体の M_s が増加したものと考えられる. また, 7.5×10^{-2} Torr で処理を施した薄膜では, α'' または α' 相の他に γ' や ϵ 相が生成され, さらに

Fig. 3 The multiple peak separation of X-ray diffraction patterns taken from thin films treated by nitriding under various N₂ gas pressures.

1.0 および 1.5×10^{-1} Torr で処理を施した薄膜では, α'' または α' 相が分解され α 相が生成されたために, M_s が減少したものと考えられる. 現在のところ X 線による回折線からは, α'' と α' 相を明確に区別することができないので, 今後は熱処理効果, メスbauer効果などを含め詳細に検討する必要がある.

3.3 X 線積分強度比からの飽和磁化

以上の多重ピーク分離結果から各々の窒化鉄の積分強度比を求め, Table 1 に示す各窒化鉄のバルクでの飽和磁化の値⁹⁾とから, Fe₁₆N₂ の比率が多い 4.5 および 7.5

Table 1 Saturation magnetization M_s and crystal systems for iron and various iron nitrides

	α -Fe	ζ -Fe ₂ N	ϵ -Fe ₃ N	γ' -Fe ₄ N
Crystal system	bcc	ortho.	hcp	fcc
Lattice constant	a=2.87	a=5.52	a=2.69	a=3.79
[Å]		b=4.83		
		c=4.43	c=4.36	
M_s [emu/cc]	1700	paramag.	1100	1350

Table 2 The saturation magnetizations M_s of Fe₁₆N₂ calculated by using X-ray integrated intensity ratios for thin films treated under various nitriding conditions

N ₂ gas pressure [$\times 10^{-2}$ Torr]	Integrated intensity ratio [%]	M_s [emu/cc]
4.5	α -Fe: 14.9 Fe ₁₆ N ₂ : 78.1 ϵ -Fe ₃ N: 7.0	2210
7.5	α -Fe: 9.9 Fe ₁₆ N ₂ : 49.3 γ' -Fe ₄ N: 10.8 ϵ -Fe ₃ N: 28.1 ζ -Fe ₂ N: 1.9	1710

$\times 10^{-2}$ Torr のガス圧で処理した薄膜における Fe₁₆N₂ の飽和磁化値を計算により求めた。その結果を Table 2 に示す。4.5 $\times 10^{-2}$ Torr のガス圧で処理を施した薄膜では、各種窒化鉄の混相であり、各々の積分強度比は α -Fe が 14.9%、Fe₁₆N₂ が 78.1% および ϵ -Fe₃N が 7.0% となり、これから Fe₁₆N₂ の飽和磁化を計算すると 2210 emu/cc となる。また、7.5 $\times 10^{-2}$ Torr のガス圧で処理を施した薄膜では、同様に混相状態であり、 α -Fe が 9.9%、Fe₁₆N₂ が 49.3%、 γ' -Fe₄N が 10.8%、 ϵ -Fe₃N が 28.1% および ζ -Fe₂N が 1.9% となり、これから Fe₁₆N₂ の飽和磁化を計算すると 1710 emu/cc となる。

これまでの窒化鉄に関する値と比較すると、Fe₁₆N₂ の飽和磁化を 2210 emu/cc とした場合、小室ら²⁾や中島ら³⁾の報告した値とほぼ一致し、さらに 1710 emu/cc とした場合、高橋ら⁵⁾の報告した値と一致する。

これらのことから、Fe₁₆N₂ の飽和磁化は、その規則度または薄膜内の α'' -Fe₁₆N₂ と窒素マルテンサイト α' 相との比率などを考慮する必要がある、それらは今後の課題である。

4. ま と め

(1) 飽和磁化 1700 emu/cc の鉄多結晶薄膜に、窒素ガス圧 4.5 $\times 10^{-2}$ Torr のもとで 60 分間の処理を施すと飽和磁化は 2060 emu/cc となり 21.2% 増加する。

(2) X 線回折結果から、窒化処理により飽和磁化が増加した薄膜では α'' -Fe₁₆N₂ もしくは窒素マルテンサイト α' 相が生成され、他方、窒化処理により飽和磁化が減少した薄膜では、鉄よりも飽和磁化の低い γ' -Fe₄N、 ϵ -Fe₃N および ζ -Fe₂N が生成されていることを確認した。

(3) X 線回折による回折線の積分強度比から、薄膜中の窒化鉄の割合を求め、その結果から算出した Fe₁₆N₂ の飽和磁化値は、Fe₁₆N₂ の生成量により 2210 あるいは 1710 emu/cc となる。

文 献

- 1) T. K. Kim and M. Takahashi: *Appl. Phys. Lett.*, **20**, 492 (1972).
- 2) 小室又洋, 小園祐三, 華園雅信, 杉田 恒: 日本応用磁気学会誌, **14**, 701 (1990).
- 3) 中島健介, 岡本祥一: 日本応用磁気学会誌, **14**, 271 (1990).
- 4) C. Gao, W. D. Doyle and M. Shamsuzzoha: *J. Appl. Phys.*, **73**, 6579 (1993).
- 5) 莊司弘樹, 高橋秀行, 国井 誠, 高橋 研, 脇山徳雄: 日本応用磁気学会誌, **17**, 323 (1993).
- 6) K. Niizuma, Y. Shato and Y. Utsushikawa: *Proc. 35th Jpn. Cong. on Mater. Res.*, p. 95 (1992).
- 7) 中島健介, 岡本祥一: 日本応用磁気学会第 66 回研究会資料, p. 43 (1990).
- 8) JCPDS-International Centre for Diffraction Data: File No. 6-627, 1-1236 and 6-656.
- 9) 小室又洋, 小園祐三, 華園雅信, 杉田 恒: 日本応用磁気学会誌, **14**, 547 (1990).

1993 年 10 月 13 日受理, 1994 年 1 月 28 日採録