I.B.S. 法による窒化 Gd 薄膜の作製と磁気特性

Magnetic Properties of Gd(N) Thin Films Prepared by the I.B.S. Method

土井正晶・岡田則和・松井正顕

名古屋大学工学部, 名古屋市千種区不老町 (〒464-01)

M. Doi, N. Okada, and M. Matsui

Dept. of Materials Science, Nagoya Univ., Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-01

Nitrogenized gadolinium Gd(N) thin films were investigated from the stand point of the magneto-volume effect of Gd. Samples were prepared by an ion beam sputtering (I.B.S.) method on a MgO(001) single crystal with a Ti buffer layer. The preferred growth direction and the lattice parameters of the samples were estimated from the results of X-ray analysis. The hcp structure is maintained for Gd(N) films with less than 9.2 at%N. The preferred growth direction is hcp(0001). The nitrogen is considered to occupy the interstitial position in the hcp Gd structure. The atomic volume of Gd decreased with increasing composition of N. Measurement of the magnetizations of these samples shows that both the saturation magnetization and the Curie temperature decrease with decreasing atomic volume of Gd, that is, with increasing N composition. The decrease in T_C is comparable with the result for the pressure dependence of T_C .

Key words: Gd(N) thin films, magneto-volume effect, ion beam sputtering method, Curie temperature, saturation magnetization

1. はじめに

近年, エピタキシャル法により作製した fcc-Fe¹⁾ や非平衡の Fe 窒素化合物 Fe₁₆N₂ 薄膜^{2), 3)} において Fe の原子容の増加に伴う磁気体積効果による磁気モーメントの増加が報告されている。強磁性を示す純金属は 3d 遷移金属である Fe, Ni, Co の他に種々の希土類金属が挙げられ, 希土類金属は 3d 遷移金属に比べ大きな磁気モーメントを有するが, キュリー温度 (T_C) は室温以下であり, 遷移金属と比べるとかなり低い値を示す。希土類金属の中で最も高いキュリー温度を示すのは Gd であり, $T_C = 293$ K である。Gd のキュリー温度の圧力依存性に関しては古くから研究が行われている。その結果 Gd の T_C の圧力変化 ($\partial T_C / \partial P$) は負であることが報告されている^{4)~7)}。つまり Gd の原子容が減少することによって T_C が低下する。そこで Gd の原子容を変化させて磁気特性の変化を調べることは実用の観点からも非常に興味を持たれる。

原子容を変化させる方法として原子容の異なる基板上にエピタキシャル成長させる方法と格子間隙に第二元素を入れて侵入型合金を作製する方法などが考えられる。エピタキシャル成長による方法では Gd と基板の格子定数のミスフィットを少なくして, かつ Gd と界面ミキシングの少ない基板材料を選択する

必要があり, 両者の満足させた上で原子容を変化させるのは困難である。そこで本研究では第二元素に N を用いた侵入型合金をイオンビームスパッタリング (I.B.S.) 法を用いて作製し, Gd の原子容の変化に伴う磁気特性の変化を調べる目的で実験を行った。

2. 試料作製および実験方法

試料の作製にはイオンビームスパッタリング法を用いた。到達真空度は 10^{-8} Torr 台でスパッタガスには Ar を用いた。Gd 薄膜の作製については, MgO(001) 単結晶基板およびスライドガラス基板上に直接あるいはバッファ層として Ti を 300 Å 積んだ後に Gd を 3000 Å 積層し, 最後に酸化防護層として再び Ti を 500 Å 積層させた。ここで, バッファ層および防護層についてあらかじめ種々の非磁性金属と Gd との多層膜を作製し, 小角域の X 線回折から人工周期性を評価し, その結果, 最も界面ミキシングが少ない Ti を選択した。また窒化 Gd 薄膜の作製には MgO(001) 単結晶基板を用い, Ti(300 Å)/Gd(N) (3000 Å)/Ti(500 Å) の設計で作製した。ただし, Gd の窒化は窒素雰囲気中で Gd を蒸着することによって行ったが, その際のそれぞれの窒素分圧は 1.1×10^{-6} , 4.4×10^{-6} , 7.7×10^{-6} , 1.6×10^{-5} Torr である。窒素の組成分析はオージェ電子分光法 (AES) を用いた。また, Gd 薄膜および窒化 Gd 薄膜の作製はスパッタビーム電流を 40 mA, 電圧を 1000 V に固定し, 基板温度 (T_s) を 300°C とした。このときの蒸着速度は Gd, Ti それぞれ 1.2, 0.5 Å/s である。試料の構造解析は X 線回折 (Cu-K α 線回折対陰極型) を, 磁化測定は VSM および SQUID を用いて行った。

3. Gd 薄膜の磁気特性

Gd は非常に活性な金属であるために薄膜試料の作製には酸化や下地層とのミキシングなどに注意して作製する必要がある。そのために本研究では Gd とのミキシングの少ない Ti をバッファ層とする場合とバッファ層なしで直接蒸着させた場合を比較するとともに, MgO(001) 単結晶基板上とスライドガラス基板上で作製した膜の結晶性や結晶配向性の比較を行い, その磁気特性を検討した。ここで, Gd は基板温度が低いとアモルファス状態になるので結晶性の良い薄膜を得るために基板温度を 300°C とした。Fig. 1 にスライドガラス上と MgO 基板上に Ti バッファ層のあるものとないもので作製した試料

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Gd thin films on (a) glass and (b) MgO substrate. The film designs are shown in each pattern.

の X 線回折パターンを示す。スライドガラス基板上 (Fig. 1(a)) の Gd は MgO 基板上のものに比べて結晶配向性が悪い。また、MgO 基板上でバッファ層のないもの (Fig. 1(b)) では基板表面の酸素との反応によってできたと考えられる Gd_2O_3 による回折線が観測される。このことから MgO 基板上で Ti バッファ層上の Gd は hcp 構造で (0001) 配向し、結晶性も良好である。次に Fig. 2 にこれらの試料の磁化曲線を示す。ここで基板の磁化の見積もりは、各試料用に基板を 2 枚同時に切り出し、一方の基板に膜を成長させ、もう片方で基板のみの磁化を測定し、基板のみの質量当たりの磁化に換算した。これらの各値を各試料の磁化から差し引いて試料の磁化とした。その結果、MgO 基板上で Ti バッファ層上の試料の飽和磁化が最も大きくバルク Gd の飽和磁化 (268.5 emu/g) とほぼ等しい。他の試料では酸化や結晶性の悪さにより飽和磁化の値が小さくなっていると考えられる。また、磁気温度曲線から見積もった T_c についても同様の傾向が得られた。以上のことから結晶性の良い (0001) 配向した Gd 薄膜が MgO 基板を用い、基板温度 300°C で Ti バッファ層上に作製できることが確認できたのでこの条件下で窒化 Gd 薄膜を作製した。

4. 窒化 Gd 薄膜の構造と磁気特性

Gd 薄膜と同じ条件下で窒素分圧を 1.1×10^{-6} , 4.4×10^{-6} , 7.7×10^{-6} Torr として窒化 Gd 薄膜を作製した。これらの試料を AES を用いて分析した結果、窒素の組成はそれぞれ 0.1, 1.8, 9.2 at%N であり、これらの試料中で窒素は均一に分布し

Fig. 2 Magnetization curves of Gd thin films at 4.2 K.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of 0.1, 1.8, and 9.2 at%N thin films.

ていることがわかった。

Fig. 3 にこれらの試料の X 線回折パターンを示す。9.2 at% N までの組成範囲で Gd の窒化合物 GdN の回折線は観測されず、hcp 構造の Gd の回折線のみが観測されることから窒素は hcp 構造の Gd の間隙に侵入していると考えられる。一方、窒素分圧 1.6×10^{-5} Torr で作製した試料の回折パターンは hcp のものとは異なり、NaCl 型の結晶構造を持つ GdN が生成していた。

Table 1 に Gd 薄膜および窒化 Gd 薄膜の格子定数と Gd 原子当たりの原子容を示す。ここで格子定数の c は Fig. 3 の回折パターンから決定し、 a は ω -スキャンによって求めた。この表から窒素濃度の増加に伴い a 軸は減少し、 c 軸は増加する。また、窒素濃度の増加により原子容は減少することがわかる。バルクの Gd の格子定数は $a = 3.6361 \text{ Å}$, $c = 5.7828 \text{ Å}$ である。一

Table 1 Lattice constants and atomic volume of Gd for Gd and Gd-N thin films

Sample	a (Å)	c (Å)	Atomic volume(Å ³)
Gd	3.623	5.787	32.90
0.1at.%N	3.612	5.790	32.70
1.8at.%N	3.604	5.794	32.58
9.2at.%N	3.582	5.798	32.22
GdN	5.022	—	31.66

Fig. 4 Magnetization curves of 0.1, 1.8, and 9.2 at.%N thin films at 4.2 K.

方, GdN の格子定数は $a=4.99\text{\AA}$ である。両者の Gd 原子当たりの原子容はそれぞれ $33.11\text{\AA}^3$, $31.06\text{\AA}^3$ となり, Gd は GdN 化合物となることによってその原子容を減じる。したがって, Gd の格子間隙に窒素原子が侵入することによって hcp 構造を維持しながら GdN 化合物の結晶構造に近づくために, 原子容は減少する。

Fig. 4 に窒化 Gd 薄膜の 4.2 K での磁化曲線を示す。窒素濃度の増加とともに磁化の値は小さくなる。また, $H=40\text{ kOe}$ での磁化温度曲線を Fig. 5 に示す。この図から T_c も窒素濃度の増加によって減少する。Fig. 4 の磁化曲線から飽和漸近則によって飽和磁化 M_s を求め, Fig. 5 の $M-T$ 曲線で磁場を変化させて測定し, アロットプロット法により T_c を求めた。

磁化測定と X 線構造解析の結果から窒化 Gd 薄膜の飽和磁化とキュリー温度の原子容依存性について検討した。Fig. 6 に窒化 Gd 薄膜とバルク GdN 化合物⁹⁾ の飽和磁化の Gd 原子容依存性を示す。ただし, 横軸はバルク Gd を基準としたときの原子容の変化量 $\Delta V(\%)$ とした。窒素濃度の増加により, Gd の原子容が減少し, M_s が減少することがわかる。希土類金属の磁性を担うのは主として 4f 電子である。バルク Gd の 4f 電子の状態密度の計算結果を見ると majority spin band はフェルミ面のかなり下にあり電子は埋め尽くされている。一方, minority spin band はフェルミ面のわずかに上方にあり, 低エネルギー側のすそがフェルミ面の下にある⁹⁾。Gd の原子容が小さくなりバンド幅が広がるとフェルミレベル以下の minority spin

Fig. 5 Temperature dependence of the magnetization of 0.1, 1.8, and 9.2 at.%N thin films.

Fig. 6 Saturation magnetization (M_s) as a function of the atomic volume of Gd. (■) shows the value of bulk GdN.

の状態密度は高くなり, minority spin を持つ電子が増加し, 磁化は減少する。しかし, 窒素濃度の増加によって, GdN の値へ向かって磁化が急激に減少していることを考えると窒素原子との結合によりバンド構造自体が変化することも考えられる。

次に T_c の原子容依存性をバルクに対する変化量で整理して Fig. 7 に示す。窒素濃度の増加による原子容の減少によって T_c は減少する。しかし GdN 化合物の値¹⁰⁾ とは不連続である。この図中で破線は静水圧下での T_c の変化 ($\partial T_c / \partial P$) をもとに次の式を用いて原子容の変化に対する T_c の変化を見積もった結果である。

Fig. 7 Curie temperature (T_c) as a function of the atomic volume of Gd. The broken line is calculated from the pressure dependence of T_c (see the text). (■) shows the value of bulk GdN.

$$\left(\frac{\partial T_c}{\partial V}\right) = -\frac{B}{V_0} \left(\frac{\partial T_c}{\partial P}\right) \quad (1)$$

ここで V_0 は常圧での Gd の原子容, B は体積弾性率である. $(T_c/\partial P) = -(1.40 \pm 0.02) \times 10^{-8}$ K/Pa⁵⁾ を用い, バルクの V_0 および $B = 3.83 \times 10^{11}$ dyn/cm²¹¹⁾ を用いた. この計算結果と測定結果を比べると定性的には磁気体積効果で Gd(N) 薄膜の T_c の変化を説明することができる. しかし, 絶対値を比べると実験値の方がわずかに原子容の減少に対して緩やかに減少する. この原因としては式 (1) で見積もった値が等方的静水圧下で測定した値を用いているために, a 軸と c 軸の長さの変化には対応していない. 実際には窒素濃度の増加によって a 軸は縮むが, c 軸は伸びている. Bartholin ら¹²⁾ によると a 軸方向と c 軸方向に圧力をかけたときの T_c の減少量は異なり, c 軸方向に圧力をかけたとき T_c の減少量が多い. したがって窒化によって原子容は小さくなるが, c 軸が伸びる効果によって計算した値より T_c が高くなる. このように対称性の良くない結晶の磁気体積効果を正確に記述するためには各軸方向の変化に対する T_c の変化量の異方性も考慮する必要がある.

5. ま と め

I.B.S. 法によって MgO(001) 単結晶基板を用い, Ti バッファ層上に $T_s = 300^\circ\text{C}$ で Gd 薄膜と窒化 Gd 薄膜を作製し, 磁化測定を行い以下の結果を得た.

(1) MgO(001) 基板を用い Ti バッファ層上に作製した Gd 薄膜は hcp 構造で (0001) 配向し, その飽和磁化とキュリー温度はバルクの値とほぼ等しい値を示す.

(2) 窒素分圧 1.1×10^{-6} , 4.4×10^{-6} , 7.7×10^{-6} Torr で作製した試料の組成はそれぞれ 0.1, 1.8, 9.2 at%N であり, hcp 構造の Gd の間隙に窒素が侵入した構造である.

(3) 窒素濃度の増加に伴い Gd 原子当たりの原子容は小さくなり, 飽和磁化とキュリー温度は共に減少する. このときのキュリー温度の変化は圧力依存性と大対応している.

謝 辞 本研究を遂行するに当たって, AES による組成分析に協力していただきました名古屋工業大学の土井 稔教授に感謝します. 本研究の一部は文部省科学研究費一般研究 (B) (課題番号: 06452311) の助成により行われた.

文 献

- 1) S. Mitani, A. Kida, and M. Matsui: *J. Magn. Magn. Mat.*, **126**, 76 (1993).
- 2) M. Komuro, Y. Kozono, M. Hanazono, and Y. Sugita: *J. Appl. Phys.*, **67**, 5126 (1990).
- 3) M. Takahashi, H. Shoji, H. Takahashi, H. Nashi, T. Wakiyama, M. Doi, and M. Matsui: *J. Appl. Phys.*, **76**, 6642 (1994).
- 4) L. Patrick: *Phys. Rev.*, **93**, 384 (1954).
- 5) H. Bartholin and D. Bloch: *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 1063 (1968).
- 6) H. Bartholin and D. Bloch: *J. Appl. Phys.*, **39**, 889 (1968).
- 7) H. Bartholin and D. Bloch: *Phys. Rev.*, **188**, 845 (1969).
- 8) P. Junod, A. Menth, and O. Vogt: *Phys. Kondens. Mater.*, **8**, 323 (1969).
- 9) J. Sticht and J. Kubler: *Solid State Commun.*, **53**, 529 (1985).
- 10) W. Stutius: *Phys. Kondens. Mater.*, **10**, 152 (1969).
- 11) M. Long, Jr., A. R. Wazzan, and V. R. Stern: *Phys. Rev.*, **178**, 775 (1969).
- 12) H. Bartholin, J. Beille, D. Bloch, P. Boutron, and J. L. Feron: *J. Appl. Phys.*, **42**, 1679 (1971).

1995 年 10 月 16 日受理, 1996 年 1 月 12 日採録