コリメーターを用いて作製した Fe_{16}N_2 スパッタ薄膜の構造と飽和磁化

Structure and Saturation Magnetization of Fe_{16}N_2 Sputtered Film Fabricated by Using a Collimator

河野有紀子・荘司弘樹・高橋 研

東北大学大学院工学研究科電子工学専攻, 仙台市青葉区荒巻字青葉 05(980-8579)

Y. Kono, H. Shoji, and M. Takahashi

Dept. of Electronics Engineering, Tohoku Univ., Aoba-yama 05, Sendai 980-8579

(1998 年 10 月 14 日受理, 1999 年 1 月 21 日採録)

Fe_{16}N_2 films were fabricated on $\text{MgO}\{100\}$ substrates by using a collimator. Structural analysis and magnetic measurement were carried out. The results can be summarized as follows: (1) for α' -Fe-N films prepared by using a collimator with $\theta = 60^\circ$, an improvement in the degree of the preferred grain orientation and an increase in the grain diameter were observed; (2) improvement in the continuity of the c -axis direction was not realized for an α'' - Fe_{16}N_2 phase prepared by using a collimator, even though improvement was observed for an α' phase in an as-deposited state; and (3) there is no relationship between σ_s and the continuity of the c -axis direction for α' and α'' phases.

Key words: Fe_{16}N_2 , collimator, saturation magnetization, continuity of the c -axis direction

1. はじめに

α'' - Fe_{16}N_2 相は、1972 年に T.K.Kim と M.Takahashi が 2.9 T の巨大飽和磁束密度を有することを報告¹⁾して以来多くの研究グループによって研究されている。その中でも、1990 年に M.Komuro らは α'' - Fe_{16}N_2 単結晶薄膜を作製し、その飽和磁束密度が 2.8 T であることを報告している²⁾。一方、筆者らは対向ターゲット式スパッタ法を用いて、安定かつ高速に α'' - Fe_{16}N_2 相を形成することに成功しており、その飽和磁化の値が 240 emu/g であることを確認している³⁻⁶⁾。

α'' - Fe_{16}N_2 相の N は Fe の八面体位置に侵入しており、これは単位格子の c 軸に位置している。一方、メスバウアー分光法による結果⁷⁾及び理論^{8,9)}からも α'' 相の飽和磁化の増加は c 軸方向に侵入した N の第三隣接である Fe(III) サイトの磁気モーメントの増大に起因していることが示されている。筆者らが作製した α'' - Fe_{16}N_2 相は、断面 TEM による暗視野像の観察より 100 Å(面内方向)×40 Å(膜厚方向)の板状の結晶からなっていることを確認している⁶⁾。このように c 軸方向に α'' - Fe_{16}N_2 相が十分に連続していない場合、理想的な原子環境を有する Fe(III) サイトが少ない可能性がある。すなわち、Fe(III) サイトが α'' - Fe_{16}N_2 相の飽和磁化を増加させる効果を最大限に活かすには c 軸方向において α'' - Fe_{16}N_2 相の格子が十分に連続していることが重要であ

ると考えられる。

星の報告によれば斜め方向から基板に入射したスパッタ粒子により堆積した薄膜では、一個一個孤立した粒子からなる¹⁰⁾。スパッタ粒子の入射方向が垂直に近づくことに伴い、薄膜組織は緻密になり、スパッタ粒子の入射方向により薄膜の膜質が大きく異なることを示している。このことより、スパッタ粒子の入射方向を制御することにより結晶の c 軸方向の連続性の増大が期待される。

本研究では、薄膜の成長様式を制御する手段として基板上にコリメーターを設置してスパッタ粒子の入射角度を制御して成膜を行った。このようにして作製した α' 及び α'' 相の c 軸方向の格子の連続性と飽和磁化を評価し、それらの相関を検討した。

2. 実験方法

成膜は、対向ターゲット式 DC スパッタ法により、全ガス圧 5 mTorr, 全ガス流量は 5 sccm, N_2 ガス流量比($F_{\text{N}_2}/F_{\text{total}}$)は 0~20 % の条件下で行った。基板には $\text{MgO}\{100\}$ 単結晶基板を用い、基板を成膜前にチャンバー内で 200 °C で 2 時間加熱処理した後、室温まで自然冷却した。

まず、Ar 雰囲気中で 50 Å の純 Fe を下地層として成膜(成膜速度 0.14 Å/sec.)させ、その上に 3000 Å の Fe-N 膜を成膜(成膜速度 0.5 Å/sec.)した。成膜速度が低下することによる不純物の混入の可能性は SIMS の不純物分析によりこれまでの不純物濃度と変化がないことと、新たな不純物の混入がないことを確かめている。薄膜表面には酸化防止のための Cu 保護層は成膜していない。薄膜の構造解析は X 線回折法($\text{Co-K}\alpha$)を用いた。また、ロッキングカーブの測定より、膜の結晶性を評価した。飽和磁化 σ_s は VSM の測定により、組成分析は ESCA により行った。熱処理は 150 °C, 2 時間の条件で行った。

Fig.1 に基板配置図を示す。基板はターゲット面に対し 45° 傾け、さらにコリメーターを基板の前面に配置することによりターゲットより飛来するスパッタ粒子の入射方向を制御した。スパッタ粒子の入射角度はコリメーターの長さを変化させて調節した。一例として、60° の指向性を有するコリメーターの場合、その長さは 3.5 mm となる。

今回作製した Fe_{16}N_2 薄膜は(001)の基板面に対して平行に配向している。したがって、膜厚方向即ち c 軸方向の粒径

Fig. 1 Schematic view of the arrangement of targets and substrate.

を Scherrer の式¹¹⁾より求め、さらに α' あるいは α'' 相の格子定数 c で割ることにより、 c 軸の連続性を評価した。ここで、Scherrer の式は以下に示すとおりである。

$$\frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} = t$$

ここで t は結晶粒径、 λ は X 線波長、 B は回折線の半値幅、 θ_B は回折線の位置である。

3 実験結果及び考察

3-1 コリメーターを用いて作製された α' 相の構造

Fig. 2 に従来の報告での基板位置 (Normal) 及び 90, 60, 30° の指向性を有するコリメーターを用いて作製した薄膜の X 線回折パターンを示す。N₂ ガス流量比の増加とともに不規則相である α' -Fe-N 相 (以下 α' 相と略、特に規則相である α'' -Fe₁₆N₂ 相の化学量論組成である 11 at% の N を含む α' 相を α' -Fe₁₆N₂ 相と示す) の (002) からの回折線が観測され、低角側へとシフトしている。さらに N₂ ガス流量比を増加させると γ' -Fe₄N 相の (200) からの回折線が観測される。スパッタ粒子の入射角度が高くなるにつれて 60° までは α' (002) からの回折線の強度が増加するが、30° になると回折線のピーク強度が減少する。

Fig. 3 に純 Fe 及び α' -Fe₁₆N₂ 薄膜の (002) のロックンガープの半値幅、FWHM をスパッタ粒子の入射角度に対して示す。純 Fe 薄膜の場合スパッタ粒子の指向性の向上とともに FWHM の値は 0.78° から 0.60° へと単調に減少しており、結晶配向性が向上していることがわかる。 α' -Fe₁₆N₂ 薄膜においては、スパッタ粒子が 60° までは FWHM の値が 1° 以下と結晶配向性が向上していることがわかるが、スパッタ粒子が 30° の指向性を有する場合、FWHM の値が急激に増加し、結晶軸のゆらぎが大きい状態にあることがわかる。このことは、X 線回折パターンの回折強度の減少に対応する。これらの数値からもスパッタ粒子の指向性を制御することによって、結晶配向性のよい α' -Fe₁₆N₂ 薄膜が作製され

ていることがわかる。しかしながら、30° において結晶配向性が劣化することに関しては、準安定な α' 相の形成においてプラズマ条件あるいはガスの流れ等の条件がわずかに異なることにより、形成される薄膜の結晶性が変化するものと考えられるが、原因については現在検討中である。

Fig. 4 には Scherrer の式より求めた膜厚方向の平均結晶粒径を窒素濃度に対して示す。いずれの入射角度で作製され

Fig. 2 X-ray diffraction patterns for Fe-N films fabricated with various incident angles of the collimator.

Fig. 3 Changes in FWHM of Fe and α' -Fe₁₆N₂ vs. the incident angle.

た薄膜においても平均結晶粒径は窒素濃度の増加に対し単調に減少していることがわかる。窒素濃度が0%の純Fe薄膜においては粒子の指向性の向上とともに結晶粒径が増大している。いずれのN₂ガス流量比で作製された薄膜においても指向性の向上とともに60°まで平均結晶粒径が増大し、11 at%の窒素を含む薄膜は150 Åもの大きな結晶粒となっていることがわかる。

3-2 α' -Fe₁₆N₂ 相の *c* 軸方向の連続性と飽和磁化

Fig.5 に α' -Fe₁₆N₂ 相の飽和磁化を *c* 軸方向の連続性に対して示す。ここで、*c* 軸方向の連続性は α' (002)の回折線を使用して評価した膜厚方向の粒径を α' 相の格子定数 *c* で割る事により定義した。飽和磁化は *c* 軸方向の連続性に対し一定の値を示すことがわかる。このことより、 α' -Fe₁₆N₂ 相においては *c* 軸長と飽和磁化の間には相関性がないことがわかる。

Fig. 4 Changes in the mean diameter of grains vs. the N content.

Fig. 5 Change in σ_s of α' -Fe₁₆N₂ vs. the continuity of the *c*-axis direction.

3-3 コリメーターを用いて作製された α'' 相の構造

Fig.6 に α' -Fe₁₆N₂ 薄膜の熱処理後の X 線回折パターンを示す。Normal 及び 90°, 60° の指向性を有するコリメーターを用いて作製された薄膜においては低角側に α'' 相の超格子反射である (002) からの回折線が明瞭に観測され、 α'' 相の形成が確認できる。しかし、30° の指向性を有するコリメーターを用いて作製された薄膜の場合 α' 及び α'' 相以外に α 及び γ' 相の形成も確認できる。このことは、窒素濃度が 11 at% であっても α' 相の結晶性により α'' 相の形成能に差がでることを示している。スパッタ粒子の指向性の差による回折線の強度に著しい違いは見られない。

Fig.7 に α'' (002) から求められる膜厚方向の粒径及びロッキングカーブの半値幅 FWHM をスパッタ粒子の入射角度に対して示す。膜厚方向の粒径はいずれの入射角度においても 100 Å 前後である。 α'' 相は α' 相からの析出物であるため母相よりも必然的に小さくなるものと考えられる。また、FWHM はスパッタ粒子の指向性の向上とともに 2.21° から 2.36° へと増加しており、 α' -Fe₁₆N₂(002) の FWHM が 1° 以下であるのに対して二倍の値を示している。

3-4 α'' -Fe₁₆N₂ 相の *c* 軸方向の連続性と飽和磁化

Fig. 8 に ($\alpha' + \alpha''$)-Fe₁₆N₂ 相の飽和磁化を *c* 軸方向の連続性に対して示す。成膜レートを変化させて作製した ($\alpha' + \alpha''$)-Fe₁₆N₂ 薄膜の飽和磁化も同時に示した。飽和磁化は *c* 軸の連続性に対し一定の値を示している。 α'' 相の *c* 軸方向の連続性が 10~20 個 (*c* 軸方向の粒径 60~120 Å) では飽和磁化と *c* 軸方向の連続性に相関がないことがわかった。

Fig. 6 X-ray diffraction patterns for ($\alpha' + \alpha''$)-Fe₁₆N₂ films fabricated with various incident angles of the collimator.

Fig. 7 Change in the mean diameter of grains and FWHM of α'' -Fe₁₆N₂ vs. the incident angle.

Fig. 8 Change of σ_s of $(\alpha' + \alpha'')$ -Fe₁₆N₂ vs. the continuity of the c-axis direction.

コリメーターを用い, MgO{100}単結晶基板上に Fe 及び Fe₁₆N₂ 薄膜を作製し, その構造及び飽和磁化, 特に飽和磁化と c 軸方向の連続性に着目して実験を行った結果, 以下のことが明らかとなった.

- ① スパッタ粒子の指向性の向上にともない, 60° の指向性を有するコリメーターで作製された α' -Fe-N 薄膜においては結晶配向性の改善及び粒径の増大が観測された.
- ② α'' 相の超格子反射である(002)の回折線はスパッタ粒子の指向性により著しい差異がみられず, c 軸方向の連続性においても同程度の値を示した.
- ③ α' 及び α'' 相において膜厚方向の粒径が 120 Å 程度では飽和磁化と c 軸方向の連続性の間には相関がないことがわかった.

謝辞 本研究についてご討論いただいた(株)ジャパンエナジーの高橋秀行博士に感謝いたします.

文献

- 1) T.K. Kim and M. Takahashi: *Appl. Phys. Lett.*, 20, 492 (1972).
- 2) M. Komuro, Y. Kozono, M. Hanazono, and Y. Sugita: *J. Appl. Phys.*, 67, 5126 (1990).
- 3) M. Kinoshita, W. Ohta, M. Takahashi, H. Shoji, H. Takahashi, and T. Wakiyama: *IEEE Trans. Magn.*, 29, 3040 (1993).
- 4) M. Takahashi, H. Shoji, H. Takahashi, H. Nashi, T. Wakiyama, M. Doi, and M. Matsui: *J. Appl. Phys.*, 76, 6642 (1994).
- 5) M. Takahashi, H. Takahashi, H. Nashi, H. Shoji, and T. Wakiyama: *J. Appl. Phys.*, 79, 5564 (1996).
- 6) H. Takahashi, H. Shoji, and Migaku Takahashi: *J. Magn. Magn. Mat.*, 174, 57 (1997).
- 7) 中島健介, 岡本祥一, 高田雅介, 関沢 尚: 日本応用磁気学会誌, 15, 703 (1991).
- 8) A. Sakuma: *J. Magn. Magn. Mat.*, 102, 127 (1991).
- 9) W Y Lai, Q Q Zheng, and W Y Hu: *J. Phys. Condens. Matter.*, 6, L259 (1994).
- 10) 星 陽一: IONICS 21 (1995).
- 11) B.D. Cullity: 新版X線回折要論, (アグネ).