

Fe₁₆N₂ 単結晶膜の低温 X 線回折および巨大磁気モーメントの確認

Conformation of the Giant Magnetic Moment of Fe₁₆N₂ Single-Crystal Films by X-ray Diffraction in Low-Temperature Regions

高橋宏昌・小室又洋・杉田 愷*

(株)日立製作所中央研究所, 国分寺市東恋が窪 1-280 (☎185-8601)

*東北大学電気通信研究所, 仙台市青葉区片平 2-1-1 (☎980-8577)

H. Takahashi, M. Komuro, and Y. Sugita*

Central Research Lab., Hitachi Ltd., 1-280 Higashikoigakubo, Kokubunji, Tokyo 185-8601

*Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University,
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

The X-ray diffraction patterns of an Fe₁₆N₂ film epitaxially grown on an In_{0.2}Ga_{0.8}As (001) substrate at 300 K were measured. Clear peaks were detected in several planes involving the *a*-axis of Fe₁₆N₂. The lattice constants of the *a*- and *c*-axes of the Fe₁₆N₂ film at 300 K were 5.723 Å and 6.277 Å, respectively. In addition, X-ray diffraction patterns were measured in the temperature range between 20 K and 300 K in order to evaluate the temperature dependence of a unit cell volume of Fe₁₆N₂. The lattice constants of the *a*-axes increased slightly with decreasing temperature while those of the *c*-axes decreased. The lattice constants of the *a*- and *c*-axes of the Fe₁₆N₂ film at 20 K were 5.730 Å and 6.261 Å, respectively. The unit cell volume of Fe₁₆N₂ is likely to be constant below 300 K that is around 205.6 Å³. The magnetic moment per Fe atom for Fe₁₆N₂, calculated from the unit cell volume and saturation magnetization was 3.23 μ_B at 300 K and 3.53 μ_B at 20 K.

Key words: Fe₁₆N₂, lattice constant, unit cell volume, magnetic moment, X-ray diffraction, body center tetragonal, giant magnetic moment, transmission electron microscopy

1. はじめに

1972年, KimとTakahashiら¹⁾は, 窒素ガス雰囲気中でFeを蒸着して窒化鉄膜を作製し, その飽和磁束密度(4πM_s)が25.8 kGの巨大磁化となること, およびこの窒化鉄膜がFeとFe₁₆N₂の2相からなる多結晶であることを明らかにし, 熱分解により求めた体積率を用いて算出したFe₁₆N₂の飽和磁束密度が室温で28.3 kGであることを報告した. その後, 1990年に我々のグループでは超高真空蒸着装置を用いてIn_{0.2}Ga_{0.8}As(001)単結晶基板上にFe₁₆N₂(001)単結晶膜をエピタキシャル成長させ, VSMによる磁化測定と触針型膜厚計による膜厚測定とから室温における飽和磁束密度が29~30 kGの巨大飽和磁束密度であることを確認^{2~4)}した. さらに, 5 Kにおける飽和磁束密度は32 kGとなり, 室温の単位胞体積を用いて算出したFe一原子当たりの磁気モーメントは3.5 μ_Bとなった⁵⁾. この値は3d電子系の磁気モーメントと電子数との関係を実験的に示したスレーターボーリング曲線⁶⁾よりも高く, かつ, バ

ンド理論で説明できないほど巨大である⁷⁾.

近年, 各研究機関においてさまざまな膜作製法によって巨大飽和磁化をもつFe₁₆N₂膜の再現が試みられている^{8~18)}. それらの結果を飽和磁束密度で比較すると, Fe₁₆N₂の飽和磁束密度が約29 kGの巨大な値である報告^{8~11)}と, 24~26 kGである報告^{12~15)}, および約21 kGである報告^{16~18)}とに分かれており, この不一致の原因が議論の対象とされてきている. 単位胞体積で比較すると飽和磁束密度が高いもの^{4), 8)}についてはJackによる構造¹⁹⁾の値である205.8 Å³付近の体積であるのに対し, 低いもの¹³⁾は約204 Å³である. この格子定数のばらつきの原因については作製法, 膜厚や基板などの依存性が予想されているが明らかになっていない. また, このFe₁₆N₂(001)単結晶膜の単位胞体積は, X線回折(XRD)によりもとめた*a*軸および*c*軸の格子定数から算出されるが, 従来の我々の報告²⁰⁾はピーク強度が弱く, 膜厚などに疑問がもたれたため, さらに確認する必要があった. したがって, 詳細なX線回折プロファイルと格子定数を求めること, および, 低温時の格子定数を求めることは正しい磁気モーメントを得ること, および磁気モーメントと単位胞体積の関係を考える上で重要である.

したがって, 本研究ではFe₁₆N₂(001)単結晶膜の*a*軸を含む面についてのX線回折を詳細に測定し単位胞体積を求め, さらに300 K以下の低温領域のX線回折を測定することでFe₁₆N₂のFe一原子当たりの磁気モーメントを求めた.

2. 実験方法

2.1 試料作製

本研究に用いたFe₁₆N₂膜は到達真空度1×10⁻⁹ Torr以下の高真空蒸着装置中で作製した. In_{0.2}Ga_{0.8}As(001)単結晶基板は酸洗浄(H₂SO₄:H₂O₂:H₂O=3:1:1)後, 基板ホルダーにInを用いて密着させ, 675°Cで5分間加熱することで表面を清浄化した. この基板上に窒化鉄膜をN₂+30%NH₃ガスの2×10⁻⁴ Torr雰囲気中で基板温度200°C一定にし蒸着速度0.02 Å/sで作製した. 作製した膜の表面の結晶性, 格子規則度をRHEEDにより観察した. 試料は直径8 mmの円形にパターニングし, 希硝酸でエッチングした. このときの膜表面と基板表面との段差を触針型膜厚計によって測定し, 膜厚とした. 測定に用いた膜の膜厚は620 Åである. 磁化測定は振動試料型

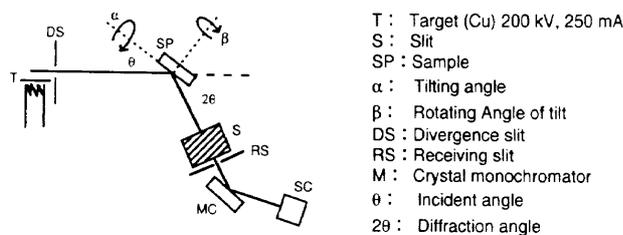


Fig. 1 Schematics of X-ray diffraction measurement.

磁力計 (VSM) を用いて測定した磁場 10 kOe までの磁化曲線から飽和磁化を求め、飽和磁束密度を算出した。

2.2 X線回折

X線回折は Fig. 1 に示すような構成からなる3軸ゴニオメーターを備えたX線回折装置を用いて測定した。線源はCu-K α 線を用い、加速電圧 200 kV、フィラメント電流 250 mA で測定した。反射ビームはモノクロメーターを用いて単色化した。初めに膜面に平行な面である(002)、(004)面について測定し、このピークが最大になるように α, θ を決定し、試料面を傾斜させた a 軸を含むFe₁₆N₂の固有の規則格子面として(103)、(105)、(112)、(114)面についてそれぞれ測定した。各ピーク位置で試料面内で回転し(β スキャン)、測定される回折ピークの角度依存性から膜面内の対称性を確認した。

300 K 以下の Fe₁₆N₂ の格子定数の温度依存性は専用の試料冷却ホルダーを用い液体ヘリウムとヒーターによって試料温度を調整しながら測定した X 線回折から求めた。20 K から 300 K までの温度範囲における Fe₁₆N₂ の (002) 面と、20 K と 300 K の (114) 面の回折ピークをそれぞれ測定した。(002) 面については 20 K の測定後、再び 300 K に戻したときの回折ピークも測定した。

3. 結果

3.1 X線回折

Fig. 2 に本研究における Fe₁₆N₂ の (002)、(004) ピークを示す。Fig. 2 に示すように In_{0.2}Ga_{0.8}As(001) 単結晶基板によるピーク以外は Fe₁₆N₂ の (002) 面および Fe₁₆N₂ の (004) 面の二つのピークだけが得られており、他のピークは見られない。ただし、Fe₁₆N₂ (004) 面のピーク位置と Fe-N マルテンサイトの (002) 面のピーク位置は重なることから、Fe₁₆N₂ の (002) 面と (004) 面の強度比 I_{002}/I_{004} から膜中の Fe₁₆N₂ と Fe-N マルテンサイトの量を概算することができる。このとき測定された強度比 I_{002}/I_{004} は 0.09 である。この強度比は入射ビームの直径と試料の大きさとの比率によって変わるが、入射ビーム径が試料に対して大きい場合、この強度比は単相の Fe₁₆N₂ に対して約 0.1 と算出され^{6), 21)} 実験結果とほぼ一致する。したがって、この膜は Fe₁₆N₂ の単相膜であると考えられる。このときの面間隔から算出される c 軸の格子定数は 6.28 Å であり、Jack による報告値²⁰⁾ とよく一致する。

a -軸を含む面の回折ピークとして、(103)、(105)、(112)、(114) 面について測定した。Fig. 3(a), (b) にはそれぞれ (105)、(114) 面の β スキャンのピークの角度依存性を示す。Fig. 3(a), (b) とともにピーク間隔は 90° となり、膜面内で 4 回対称性を示

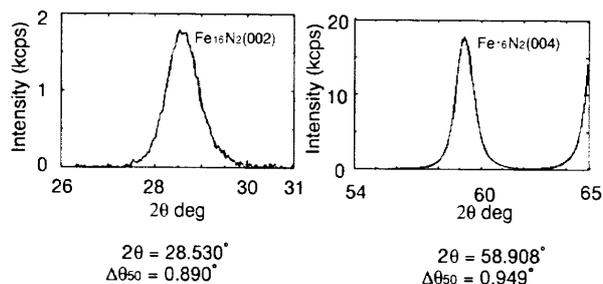


Fig. 2 XRD peaks for Fe₁₆N₂(002) and (004) planes at 300 K.

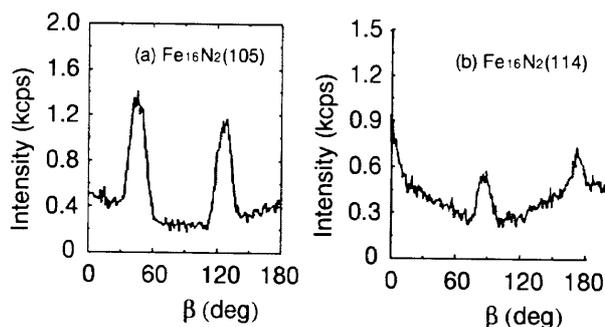


Fig. 3 β -Scan profiles for Fe₁₆N₂ at 300 K.

す。したがってこのピークは Fe₁₆N₂ 単結晶によるピークであることがわかる。この膜面内の 4 回対称性を確認した (103)、(105)、(112)、(114) 面の各ピークについて X 線回折の測定結果を Fig. 4(a), (b), (c), (d) にそれぞれ示す。各ピークは以前の報告²⁰⁾と比較して乱れが少なく対称性のよい曲線である。また、半値幅 $\Delta\theta_{50}$ も 1° 未満であることから結晶の乱れの少ない単結晶膜であることがわかる。各ピーク位置から a 軸、 c 軸の格子定数を求めるために、各条件を次式で表される (h, k, l) 面の正方晶構造に対する式 (1) に代入し、Cohen 法により計算した²²⁾。

$$\sin^2\theta = (\lambda^2/4)[(h^2+k^2)/a^2] + (\lambda^2/4)[l^2/c^2] \quad (1)$$

ここで、 λ は X 線の波長である。この結果、 a 軸、 c 軸の格子定数は 300 K でそれぞれ 5.723 Å と 6.277 Å となる。したがって、 a 軸と c 軸との軸比 (c/a) は 1.1 であり、Fe₁₆N₂ の格子体積は 205.6 Å³ となる。

3.2 結晶格子の温度依存性

Fe₁₆N₂ 単結晶膜の 300 K から 200 K までの温度変化における 300 K と 20 K の X 線回折の Fe₁₆N₂(002) ピークの変化を Fig. 5 に示す。温度低下に伴って回折ピーク位置は高角度方向に移動する。また、このときのピークの半値幅 $\Delta\theta_{50}$ は 300 K から 50 K までは 0.64~0.65° でほとんど温度変化しないが 20 K では 0.78° と大きくなる。また、(114) 面の回折ピークについても Fig. 5 に示すように 300 K と 20 K とで明瞭に観察される。ただし、20 K のピークの対称性はやや高角度側に崩れており、低温領域で体心正方晶からのひずみが生じていると考えられる。Fig. 6 に示すように c 軸の格子定数は温度低下により小さくなり、20 K で 6.261 Å となる。20 K まで冷却した試料を再び 300 K に戻した場合、 c 軸は 6.278 Å となり、冷却前の値とほぼ一致した。したがって、この温度範囲における格子定数の温度変化は可逆的である。一方、 a 軸の格子定数は

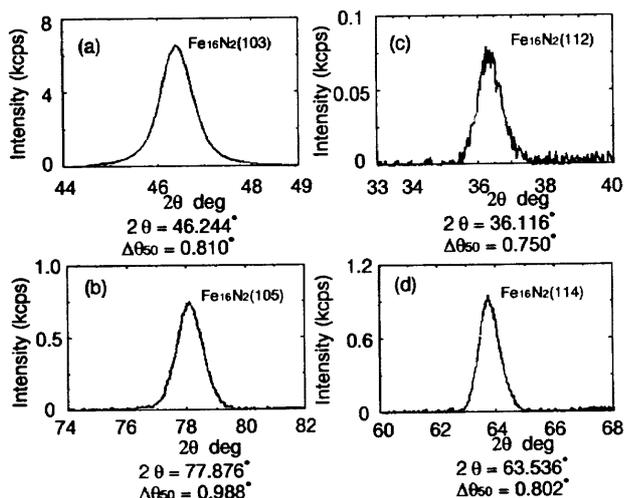


Fig. 4 XRD peaks of Fe₁₆N₂ films for several planes including a-axes at 300 K.

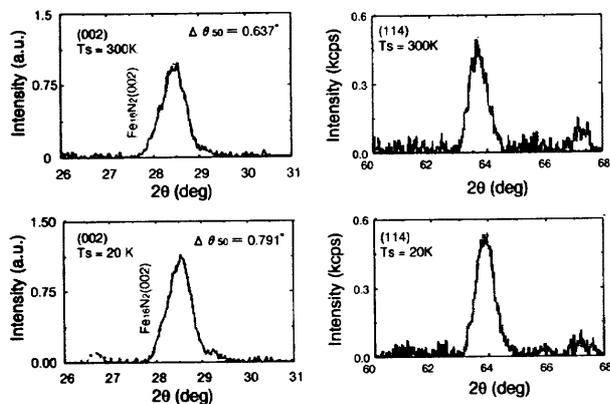


Fig. 5 XRD peaks of Fe₁₆N₂ at 300 K and 20 K for (002) and (114) planes.

300 K および 20 K においてそれぞれ 5.723 Å と 5.730 Å であり、温度低下によりわずかに大きくなる。20 K における GaAs 単結晶の格子定数は、300 K のときよりも小さいことから、基板の応力による格子定数の変化とは追従しておらず、この原因については不明であり、今後更に調べる予定である。以上の結果から Fe₁₆N₂ 結晶格子の単位胞体積を算出すると 300 K で 205.59 Å³、20 K で 205.56 Å³ となりその差異は 0.01% 程度で、この温度領域では単位胞体積は温度によらずほぼ一定である。

Fe₁₆N₂ の Fe 一原子当たりの磁気モーメント m (μ_B) は、磁化測定の結果から得られた飽和磁束密度を $4\pi M_s$ (T)、単位胞体積を v (m^3)、単位胞に含まれる Fe 原子数を w (atoms)、磁気モーメントの換算係数を f ($=1.165 \times 10^{-29}$ Wbm) として次式で表される。

$$m = 4\pi M_s \times v / fw \quad (2)$$

また、単位面積当たりの原子数密度 ρ (atoms/cm²)、試料面積を S (cm²) とすると Fe 一原子当たりの磁気モーメント m (μ_B) は次式で表される。

$$m = 4\pi M_s / f\rho S \quad (3)$$

Fe₁₆N₂ の飽和磁束密度は温度低下に伴って増加し、20 K で約

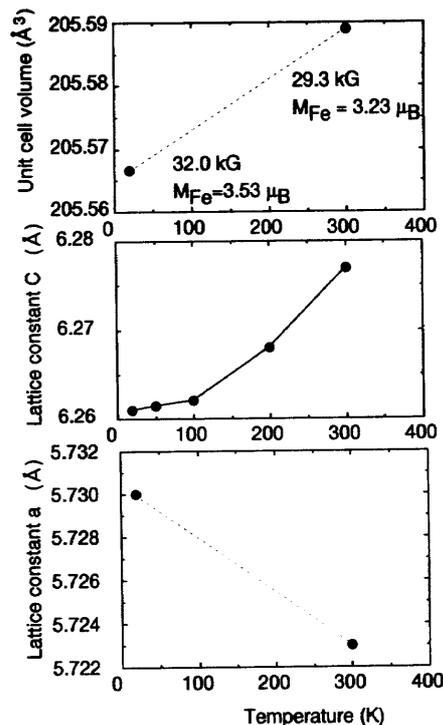


Fig. 6 Temperature dependence of the lattice constants of a- and c-axes, and unit cell volume for Fe₁₆N₂.

Table 1 Results of XRD measurement for Fe₁₆N₂

	300 K	20 K
A-axis	5.723 Å	5.730 Å
C-axis	6.277 Å	6.261 Å
Unit cell volume	205.59 Å ³	205.57 Å ³
Saturation magnetic flux density	29.3 kG	32.0 kG
Magnetic moment	3.23 μ_B	3.53 μ_B

Table 2 Comparison of magnetic moment of Fe₁₆N₂

	Fe ₁₆ N ₂	Fe
Atomic number density (atoms/cm ²)	2.42×10^{17}	7.17×10^{17}
Samples	8 mm Φ 340 Å	6 mm Φ 860 Å
Saturation magnetization	0.00400 emu	0.00405
Magnetic moment (RBS)	3.53 μ_B	2.16 μ_B
Magnetic moment (XRD, thickness)	3.23 μ_B	2.14 μ_B

32.0 kG となる。本研究の結果と Fe₁₆N₂ の単位胞に含まれる Fe 原子数が 16 個であることから、Table 1 に示すように各温度における Fe 一原子当たりの磁気モーメントは 20 K で 3.53 μ_B となる。比較のためにラザフォード後方散乱によって測定した 300 K の Fe₁₆N₂ と Fe の膜の原子数密度と膜厚、飽和磁化と Fe 一原子当たりの磁気モーメントを Table 2 に示

す²³⁾。Feについては両者はほとんど一致するが、Fe₁₆N₂についてはRBSによって求められた結果が大きくなる。これは、RBSスペクトルの回折のときに用いた阻止能というパラメータにFeの値を入れたために生じた誤差であると考えられる。しかし、これを考慮してもFe₁₆N₂のFe一原子当たりの磁気モーメントは室温で3 μ_B を超える値であり、巨大な磁気モーメントであることを確認した。

4. 結 論

In_{0.2}Ga_{0.8}As(001)単結晶基板上にエピタキシャル成長したFe₁₆N₂(001)単結晶膜について、20 K以上300 K以下の低温領域におけるa軸を含む面についてのX線回折を測定することで、a, c軸の格子定数および単位胞体積を算出し、以下の結論を得た。

- (1) Fe₁₆N₂の300 Kのa, c軸の格子定数はそれぞれ5.723, 6.277 Åとなり、軸比(c/a)は1.1, 単位胞体積は205.59 Å³となる。
- (2) Fe₁₆N₂の20 Kのa, c軸の格子定数はそれぞれ5.730, 6.261 Åとなり、単位胞体積は205.56 Å³となる。
- (3) 温度低下に伴いFe₁₆N₂膜の格子定数はc軸では小さくなり、a軸では大きくなる。単位胞体積の変化はほとんどない。
- (4) Fe₁₆N₂(001)単結晶膜のX線回折ピークの半値幅 $\Delta\theta_{50}$ は1°未満であり、良好な膜質の単結晶膜である。
- (5) Fe₁₆N₂膜のFe一原子当たりの磁気モーメントは300 Kで3.23 μ_B , 20 Kでは3.53 μ_B となる。

謝 辞 本研究に関して議論して頂いた日立製作所中央研究所の五十嵐万寿和博士、日立金属磁性材料研究所の佐久間昭正博士に感謝する。また、著者の杉田はASETとSRCの援助に対し感謝する。

文 献

- 1) T. K. Kim and M. Takahashi: *Appl. Phys. Lett.*, **20**, 492

- (1972).
- 2) M. Komuro, Y. Kozono, H. Hanazono, and Y. Sugita: *J. Appl. Phys.*, **67**, 5126 (1990).
- 3) M. Komuro, Y. Kozono, H. Hanazono, and Y. Sugita: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **14**, 701 (1990).
- 4) Y. Sugita, K. Mitsuoka, M. Komuro, Y. Kozono, and M. Hanazono: *J. Appl. Phys.*, **70**, 5977 (1991).
- 5) 高橋宏昌, 小室又洋, 光岡勝也, 杉田 愷, 小林隆幸, 喜多英治: 日本応用磁気学会誌, **19**, 353 (1995).
- 6) R. M. Bozorth: *Ferromagnetism*, p. 441 (D. Van Nostrand Co., Inc., New York, 1951).
- 7) A. Sakuma: *J. Magn. Magn. Mat.*, **102**, 127 (1991).
- 8) C. Gao and W. D. Doyle: *J. Appl. Phys.*, **73**, 6579 (1993).
- 9) X. Bao, R. M. Metzger, and M. Crbucicchio: *J. Appl. Phys.*, **75**, 5870 (1994).
- 10) D. C. Sun, E. Y. Jiang, M. B. Tian, C. Lin, and X. X. Zhay: *J. Appl. Phys.*, **79**, 5440 (1996).
- 11) S. Okamoto, O. Kitakami, and Y. Shimada: *J. Appl. Phys.*, **79**, 5250 (1996).
- 12) K. Nakajima and S. Okamoto: *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 92 (1990).
- 13) C. Ortiz, G. Dumpitch, and A. H. Morrish: *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2737 (1994).
- 14) J. M. Coey, K. O. Donnell, Q. Qinian, E. Touchas, and K. H. Jack: *J. Phys. Condens. Matter*, **6**, L23 (1994).
- 15) W. E. Wallace and Q. Huang: *J. Appl. Phys.*, **76**, 6648 (1994).
- 16) M. Takahashi, H. Shoji, H. Takahashi, H. Nashi, T. Wakiyama, M. Doi, and M. Matsui: *J. Appl. Phys.*, **76**, 6642 (1994).
- 17) H. Jiang, K. Tao, and H. Li: *J. Phys. Condens. Matter*, **6**, L279 (1994).
- 18) M. A. Brewer, K. M. Krishnan, and C. Ortiz: *J. Appl. Phys.*, **79**, 5321 (1996).
- 19) H. Jack: *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **208**, 200 (1951).
- 20) M. Komuro, H. Hoshiya, H. Takahashi, K. Mitsuoka, and Y. Sugita: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **263**, 341 (1992).
- 21) Y. Sugita, H. Takahashi, M. Komuro, K. Mitsuoka, and A. Sakuma: *J. Appl. Phys.*, **76**, 6637 (1994).
- 22) M. U. Cohen: *Rev. Sci. Instr.*, **6**, 68 (1935); *ibid.*, **7**, 155 (1936).
- 23) Y. Sugita, H. Takahashi, M. Komuro, M. Igarashi, R. Imura, and T. Kambe: *J. Appl. Phys.*, **79**, 5576 (1996).

1997年10月24日受理, 1998年2月2日採録