The Magnetics Society of Japan

日本応用磁気学会誌 23, 1193-1196 (1999)

fct Fe-Ni-N 薄膜の構造と飽和磁化

Structure and Saturation Magnetization for fct Fe-Ni-N Films

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-Ni-N films were fabricated on MgO{100} single-crystal substrates by dc facing-targets sputtering. Structural analysis and magnetic measurement were carried out. The results can be summarized as follows: (1) an Fe-Ni-N phase with fct structure and 11 at% N can be formed in a wide Ni content range from 20 to 40 at%; (2) N atoms are located at the body center of the fct structure; (3) judging from the dependence of the saturation magnetization for fct Fe-Ni-N films with 11 at%N on the Ni content, it is suggested that the fct phase does not strongly affect the appearance of giant magnetic moment in Fe-N films.

Key words: fct structure, saturation magnetization, $(Fe_{100-x}Ni_x)$-N films.

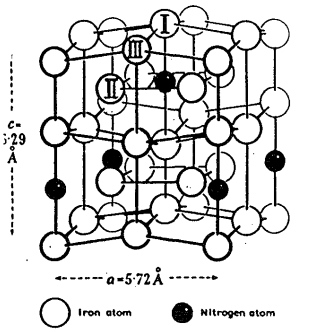
1. はじめに

筆者らは, 2.9 T(315 emu/g)もの巨大飽和磁化を有すると考えられている α''-$Fe_{16}N_2$ の飽和磁化が 240 emu/g(2.4 T)であることを報告した [1-4]. さらに, α''-$Fe_{16}N_2$ の飽和磁化の値を別の観点から検討するために α''-$(Fe\text{-}Co)_{16}N_2$ を作製し, その飽和磁化について検討を行った [5]. α''-$(Fe\text{-}Co)_{16}N_2$ の飽和磁化の Co 濃度の依存性より α''-$Fe_{16}N_2$ の飽和磁化が 240 emu/g であることを再確認している. ゆえに, 筆者らは Fe-N 系で観測される巨大飽和磁化の起源は未だ明らかになっていないと考える.

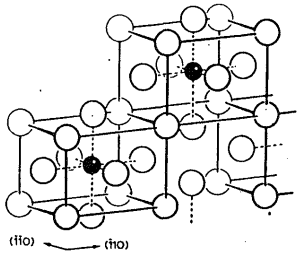
一方, ① α''相は bct 構造を有するが, <110>方向から見ると fct 構造とみなすことができること(Fig.1)[6], ② 反強磁性を示すγ-Fe の格子体積をわずかに膨張させることでその磁性が強磁性へと変化し, 2.7 μ_B もの磁気モーメントを有するようになるという報告 [7]があること, ③ γ-Fe の体心位置に N が侵入した構造を有するγ'-Fe_4N は強磁性を示し大きな内部磁場を有する Fe のサイトがあることなどを考慮すると, fct 構造が飽和磁化の増大に関係することが予想される.

そこで, 本論文では室温でγ相が安定に存在する Fe-Ni 合金に着目し, 反応性スパッタリング法を用いて$(Fe_{100-x}Ni_x)$-N(x = 10-40)薄膜を作製し, その構造と飽和磁化について評価した. その結果をもとに fct Fe-N 相が巨大飽和磁化を示す可能性について検討を行ったので報告する.

2. 実験方法



(a)



(b)

Fig. 1(a) Structure of α''-$Fe_{16}N_2$. (b) Structure of α''-$Fe_{16}N_2$ considered as a distorted fcc lattice[6].

成膜は, 対向ターゲット式DCスパッタ法により, 全ガス圧は 10 mTorr, 全ガス流量は 20sccm, N_2 ガス流量比(F_{N2}/F_{total})は 0～20 %の条件下で行った. 基板には 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 ℃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 0.5 Å/sec.)し, その上に 3000 Åの Fe-Ni-N 膜を成膜(成膜速度 4 Å/sec.)した. 薄膜表面の酸化防止のための 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(Co-$K\alpha$)により行った. 薄膜の格子定数はシュルツ反射法を用いて複数の回折線を観測し, Nelson-Riley 関数を用いて求めた. 飽和磁化σ_s の測定は VSM により, 組成分析は ESCA により行った. 使用したターゲットは Ni 濃度が 10, 20, 30, 32.5, 35, 37.5, 40 at%の七種類である. なお, ターゲットの Fe と Ni の組成比と薄膜の組成比に変化ないことを EPMA の測定によって確認している.

NII-Electronic Library Service

The Magnetics Society of Japan

3. 実験結果及び考察

3-1 構造

Fig.2(a)(b)に Ni を 20, 30, 32.5, 35, 37.5, 40 at%含むターゲットを用い，種々の N_2 ガス流量比で作製された薄膜の X 線回折パターンを示す．純 Ar で作製された $Fe_{100-x}Ni_x$(x = 20, 30,32.5)薄膜では，$2\theta = 77°$ 付近にα相の(200)からの回折線が、$2\theta = 52°$ 付近にはα(110)からの回折線が観測される．薄膜の Ni 濃度の増加とともにα(200)からの回折線の強度が減少している．$Fe_{65}Ni_{35}$ 薄膜では，α(110)からの回折線以外に基板と重なって観測されていないが，シュルツ反射法により薄膜の膜面を傾けて測定することによりγ相の(111)が基板面に対して平行に配向していることを確かめている．Ni 組成が 37.5 %以上の薄膜ではα相からの回折線は全く観測されず，γ相の(111)が基板に対して平行に配向していることを確認している．いずれの Ni 濃度のターゲットを用いて作製された薄膜においても，N_2 ガス流量比の増加とともに $2\theta = 60°$ 付近に fct 相の(002)からの回折線が観測されるようになり，そのピーク位置は低角側へとシフトしている．さらに N_2 ガス流量比を増加させると基板と重畳して回折線は観測されないが，シュルツ反射法によりε相が形成されることを確認している．なお，シュルツ反射法から決定した fct 構造と基板との方位関係は次のとおりである．

fct<100> // MgO<100>

fct(001) // MgO(100)

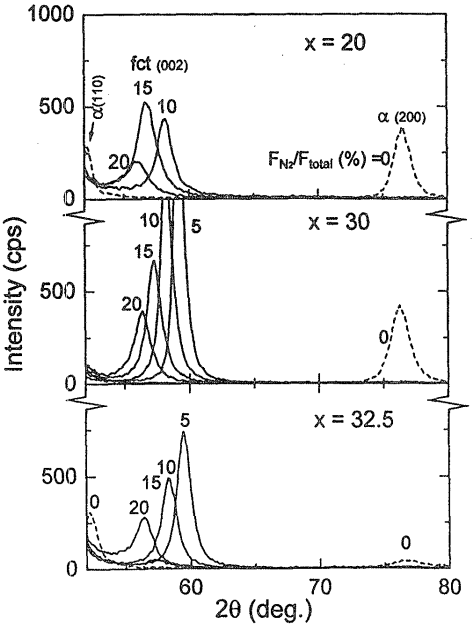


Fig. 2(a) X-ray diffraction patterns for $(Fe_{100-x}Ni_x)$-N(x = 20, 30, 32.5) films deposited at various F_{N2}/F_{total}(%).

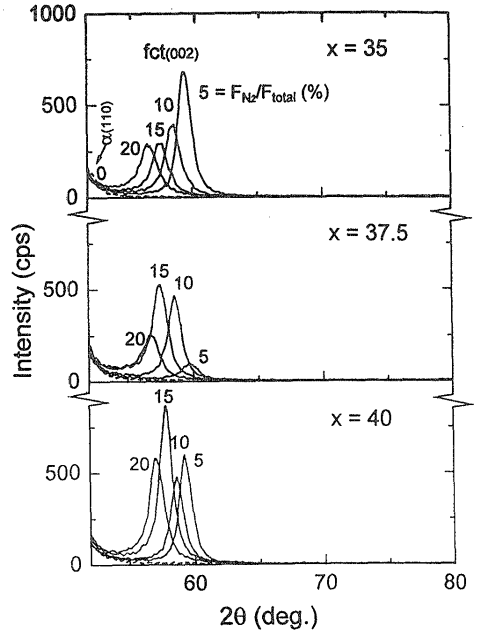


Fig. 2(b) X-ray diffraction patterns for $(Fe_{100-x}Ni_x)$-N(x = 35, 37.5, 40) films deposited at various F_{N2}/F_{total}(%).

Fig.3 に ESCA により測定した膜中の窒素濃度を N_2 ガス流量比に対して示す．いずれの Ni 濃度の薄膜においても N_2 ガス流量比の増加とともに単調に窒素濃度が増加していることがわかる．N_2 ガス流量比の増加に伴う fct(002)のピーク位置の低角側へのシフトは窒素濃度の増加に対応していることがわかる．

Fig.4 に fct 構造の格子定数 *a*, *c* 及び *c/a* を窒素濃度に対して示す．*a*, *c* 及び *c/a* ともに窒素濃度の増加にともない単調に増加していることがわかる．また、窒素を 11 at%含むことで fct 構造を有する$(Fe_{100-x}Ni_x)$-N(x = 20～40)薄膜が形成されていることがわかる．X 線回折パターンの低角側の $2\theta = 27°$ 付近に窒素が体心位置に侵入することに起因する回折線が観測されていること及び窒素原子が格子間に侵入した場合にはさらに大きな *c* 軸の伸びが期待されることから，窒素は fct 構造の体心位置に存在すると考えられる．

Fig.5 に X 線回折法により決定した薄膜中に形成されている相を窒素濃度と Ni 濃度に対して示す．純 Ar プラズマ中で作製された $Fe_{100-x}Ni_x$(x = 0～40)薄膜の場合，Ni 濃度が 0

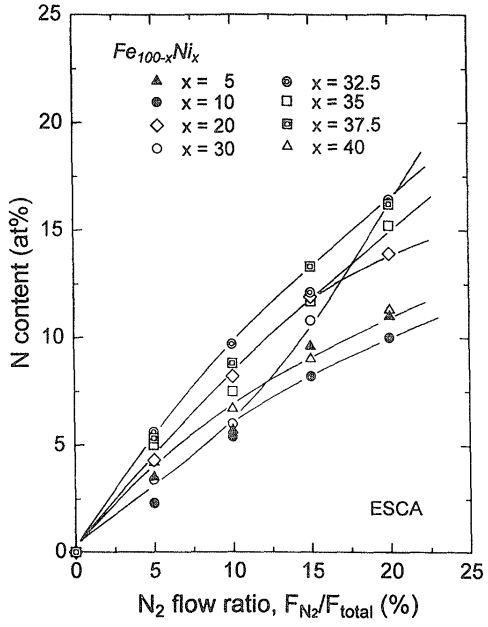


Fig. 3 Changes in the N content vs. the N_2 flow ratio.

NII-Electronic Library Service

The Magnetics Society of Japan

～32.5 at%付近まではα相, 32.5～37.5 at%付近ではα相とγ相, 37.5 at%以上ではγ相が形成される. この傾向はこれまでに報告されている状態図の室温での傾向とほぼ一致する [8]. これらの薄膜に窒素を添加すると fct 構造が形成される. Fe-Ni 薄膜ではα相が形成される 20 at%Ni においても fct 構造が形成されることがわかる. さらに窒素を添加するとε相が形成される. Ni の低濃度側においては bcc 格子(α相)の c 軸方向に窒素が侵入したα'相(bct 構造)が形成される.

3-2 飽和磁化

Fig.6 に$(Fe_{100-x}Ni_x)$-N(x = 10～40)薄膜の飽和磁化を窒素濃度に対して示す. いずれの Ni 濃度の薄膜においても窒素濃度の増加とともに飽和磁化は単調に減少していることがわかる. また, α相から fct 構造へと結晶構造が変化したとき, 飽和磁化が不連続的に減少している.

窒素を 11 at%含み fct 構造を有する fct-$Fe_{16}N_2$ が巨大飽和磁化を示す可能性について検討するために, Fig.7 に fct-$(Fe_{100-x}Ni_x)_{16}N_2$, fct-$(Fe_{100-x}Ni_x)_{94}N_6$ 及び $Fe_{100-x}Ni_x$ 薄膜の飽和磁化を Ni 濃度に対して示す. 図中にはスレーター・ポーリング曲線をもとに計算により求めた飽和磁化の値(点線)及び, すでに報告されているγ'-$(Fe_{100-x}Ni_x)_4N$(x = 0, 10, 25)の飽和磁化の値(●)を示した. $(Fe_{90}Ni_{10})_{89}N_{11}$ 薄膜においては, α'相と fct 構造の二相状態になっているが, 参考のため飽和磁化の値も示した. 純 Ar プラズマ中で作製された $Fe_{100-x}Ni_x$(x = 10～40)薄膜の飽和磁化は x = 10 において 220 emu/g を示し, Ni 濃度の増加とともに飽和磁化は減少する. Ni 濃度が 35 at%付近で飽和磁化の不連続的な変化が見られる. これはスレーター・ポーリング曲線から求めた飽和磁化の Ni 濃度依存性にほぼ一致する. 窒素を 6 at%含む fct-$(Fe_{100-x}Ni_x)$-N(x = 30～40)薄膜の飽和磁化は x = 40 のときの 143 emu/g から x = 30 のときの 158 emu/g へと単調に増加している. 一方, 窒素を 11 at%含む fct-$(Fe_{100-x}Ni_x)$-N(x = 20～40)薄膜の飽和磁化は x = 40 のときの 122 emu/g から x = 20 のときの 154 emu/g へと増加している. すでに報告されているγ'-$(Fe_{100-x}Ni_x)_4N$(x = 0, 10, 25)においては, x = 25 のときの 150 emu/g から x = 0 のときの 196 emu/g へと Ni 濃度の減少とともに飽和磁化は増加している. 窒素を 11 at%含む fct $(Fe_{100-x}Ni_x)$-N(x = 20～40)薄膜の Ni 濃度に対する飽和磁化の変化はγ'-$(Fe_{100-x}Ni_x)_4N$(x = 0, 10, 25)の飽和磁化の傾向と同様であることがわかる. したがって, γ'-$(Fe_{100-x}Ni_x)_4N$(x = 0, 10, 25)の飽和磁化の Ni 濃度依存性を考慮し, 窒素を 11 at%含む fct-$(Fe_{100-x}Ni_x)$-N 薄膜の飽和磁化を x = 0 へと外挿すると, その値は 220 emu/g と推定される. 以上のことより, 窒素を 11 at%含

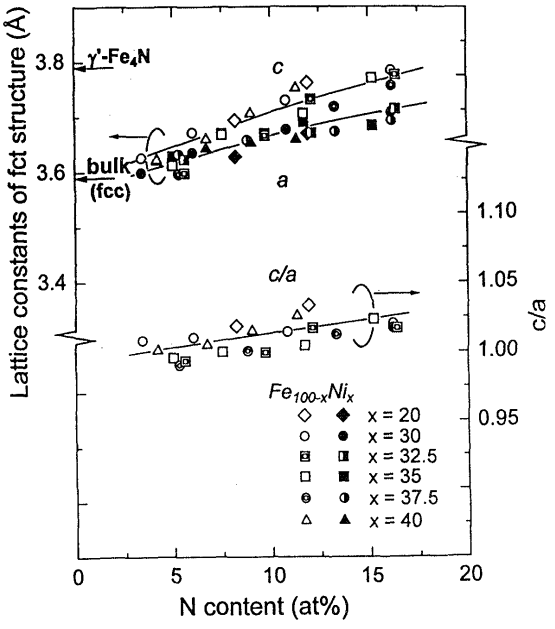


Fig. 4 Changes in the lattice constants of the fct structure, a, c and c/a, vs. the N content.

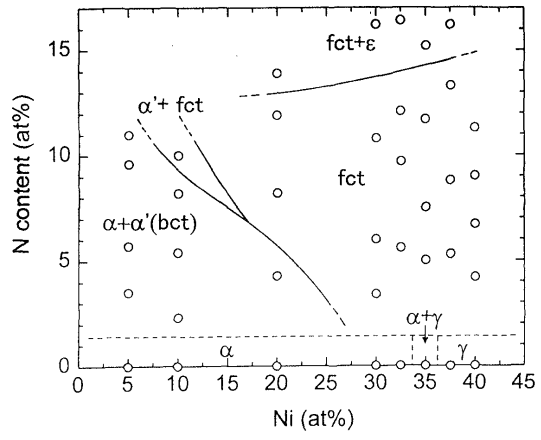


Fig. 5 Phase changes in $(Fe_{100-x}Ni_x)$-N films vs. the Ni and N contents.

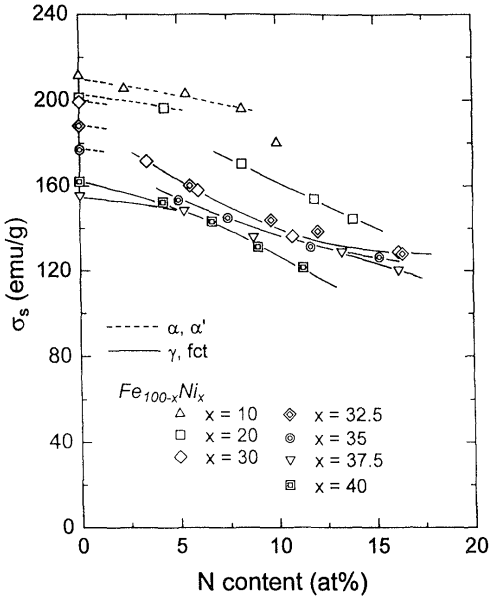


Fig. 6 Changes in σ_s vs. the N content of $(Fe_{100-x}Ni_x)$-N films.

NII-Electronic Library Service

The Magnetics Society of Japan

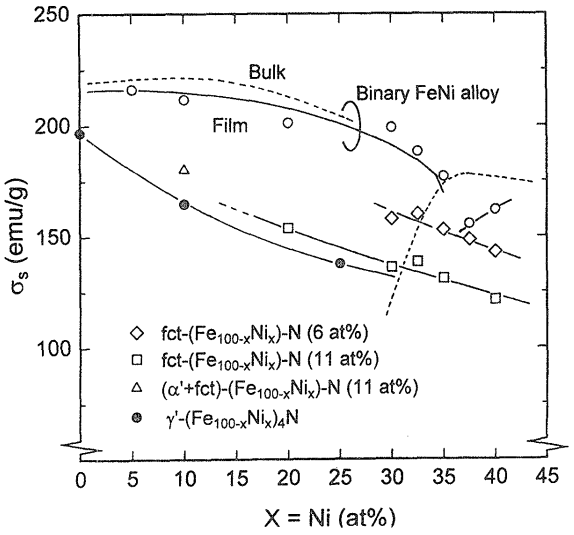


Fig. 7 Changes in σ_s of fct-($Fe_{100-x}Ni_x$)$_{16}N_2$, fct-($Fe_{100-x}Ni_x$)$_{94}N_6$ and $Fe_{100-x}Ni_x$ vs. the Ni content.

む fct Fe-N 相が巨大飽和磁化を示す可能性はないことが推察される.

4 まとめ

対向ターゲット式スパッタリング法を用い, MgO{100}単結晶基板上に, ($Fe_{100-x}Ni_x$)-N(x = 10～40)薄膜を作製し, その構造及び飽和磁化について検討を行った結果, 以下のことが明らかとなった.

① Fe-Ni 薄膜に窒素を添加することにより, Ni 濃度が 20～40 at%の範囲で窒素を 11 at%含む fct-($Fe_{100-x}Ni_x$)-N 相が形成された.

② 窒素は fct 構造の体心位置に侵入していると考えられる.

③ ($Fe_{100-x}Ni_x$)-N 薄膜の飽和磁化は窒素濃度の増加とともに単調に減少する.

④ 11 at%N を含む fct-($Fe_{100-x}Ni_x$)-N の飽和磁化の Ni 濃度依存性より, fct Fe-N(11 at%)は巨大飽和磁化を示さないことが示唆された.

文献

1) M. Kinoshita, W. Ohta, M. Takahashi, H. Shoji, H. Takahashi, and T. Wakiyama: *IEEE Trans. Magn.*, 29, 3040 (1993).
2) M. Takahashi, H. Shoji, H. Takahashi, H. Nashi, T. Wakiyama, M. Doi, and M. MatsuiJ: *Appl. Phys.*, 76, 6642 (1994).
3) M. Takahashi, H. Takahashi, H. Nashi, H. Shoji, and T. Wakiyama, *J. Appl. Phys.*, 79, 5564 (1996).
4) H. Takahashi, H. Shoji. and Migaku Takahashi, *J. Magn. Magn. Mat.*, 174, 57 (1997).
5) H. Shoji, H. Nashi, K. Eguchi, and M. Takahashi, *J. Magn. Magn. Mat.*, 162, 202 (1996).
6) K.H. Jack: ICN1994.
7) S. Mitani, A. Kida, and M. Matsui: *J. Magn. Magn. Mat.*, 126, 76 (1993).
8) R.M. Bozorth: Ferromagnetism., p.102 (IEEE PRESS).

NII-Electronic Library Service