

Fe-Ni 複合ターゲットを用いた窒化物薄膜の作製[†]

森尾和正・千葉雅史*・小泉義晴

東海大学大学院工学研究科 ☎ 259 1292 神奈川県平塚市北金目 1117

*東海大学開発工学部 ☎ 410 0395 静岡県沼津市西野 317

(2001年2月26日受付; 2001年4月18日掲載決定)

Fabrication of Iron Nickel Nitride Thin Films by Reactive Sputtering

Kazumasa MORIO, Masafumi CHIBA* and Yoshiharu KOIZUMI

Course of Applied Science, Tokai University, 1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa 259 1292

*Department of Materials Science and Technology, Tokai University, 317 Nishino, Numazu, Shizuoka 410 0395

(Received February 26, 2001; Accepted April 18, 2001)

FeNiN-system materials have a very large magnetic moment that is attractive to be used for high frequencies devices. This investigation focused on magnetic properties of the FeNiN thin films deposited on a substrate at 200 eV by magnetron sputtering followed by annealing for 60 min. The energy of exchange coupling for the Fe₃NiN thin film deposited at N₂ flow ratio F_{N_2} 10% measured was about 1.5 eV from XPS spectrum. The magnetic moment of the Fe₃NiN thin film ($F_{N_2} = 10\%$) was estimated as 7.13 μ_B based on energy-distribution spectrum shown by XPS measurement. On the other hand, the magnetic moment of the film was evaluated as 7.13 μ_B based on the lattice constant; $a = 0.377$ nm that was calculated with a XRD profile, and its magnetization was calculated as $I_s = 15.5$ kG.

1. はじめに

高周波材料に要請される主な特性条件は、渦電流損失および共鳴損失等があげられる^{1,2)}。渦電流損失は比抵抗の逆数に比例するので、高抵抗材料が有利である。また共鳴損失は、共鳴周波数が磁気モーメントに比例するので大きな磁気モーメントの磁性体が有望である。したがって巨大磁気モーメントと、高い比抵抗を有する窒素化合物は高周波磁性材料としての可能性に興味もたれる。Fe₁₆N₂をはじめとする3d遷移金属系窒化物は、巨大磁気モーメントを有することが知られている³⁾。Wienerらは、Feを母体とするFe_nN型からなる面心立方格子をしたFe₃NiN粉末結晶は大きな磁気モーメントをもち、分子式当たりの平均磁気モーメントが7.15 μ_B であることを見出した⁴⁾。磁気構造からみると面心点のFeサイトは体心点のNを囲む八面体(六配位子場)を作り、Nの2p軌道とFeの3d軌道とが結合し、Nの2p

余剰電子をFeの3dバンドへ供与してFe(3d⁶ 3d⁷)となるので、3d電子のエネルギー分布に変化が見込まれる。一方、立方体の隅にあるNiの3d軌道とNの2p軌道とは直接結合しないので、Feに比べてNiへの影響は小さいものと考えられる。このことから磁気モーメントを単純にフント則に従って計算すると7 μ_B となり実験値に近い値が得られる。

そこで本研究は大きな磁気モーメントを有するFeNiN系磁性膜に着目し、スパッタ法を用いて膜を作製した。まず最初に成膜条件を確定し、次に作製した薄膜の磁気モーメントの所在について微細構造に基づいて検討を行った。

2. 成膜および評価方法

試料の作製には、RFマグネトロンスパッタリング装置を用いた。ターゲットには、FeとNiの円盤型複合ターゲットを使用した。薄膜試料の組成比は、組成構成の必要に応じてFeとNiのターゲットの面積比を変化させて調整した。基板には耐熱性硬質ガラスを用いた。また基板温度は200 eVを標準とし、成膜後同一温度で60 min

[†] 第20回表面科学講演大会(2000年11月29日~12月1日)にて発表

E-mail: tree3@ma2.justnet.ne.jp

熱処理を行った。スパッタ時には、 $N_2 + Ar$ からなる混合ガスを用いて、流量比 $F_{N_2} [N_2 / (N_2 + Ar)]\%$ をパラメータとして、ガス圧 2 Pa で成膜を行った。またスパッタ速度は約 0.3 nm/sec であり、膜厚は 500 nm を標準とした。

作製した薄膜の表面形状観察は走査型電子顕微鏡 (SEM) で、組成分析には電子線マイクロアナライザ (EPMA) を用いて行った。膜の結晶構造解析は、X 線回折法 (XRD; $CuK\alpha_1$ 波長 $\lambda = 0.1542$ nm) を用いて測定し、粉末回折標準共同委員会 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards: JCPDS) ファイルと照合して確定した。また電子のエネルギー分布測定には X 線光電子スペクトル分光分析 (XPS) を用いた。磁気特性は振動試料型磁力計 (VSM) を用いて M-H 曲線を測定して評価を行った。

3. 結果および考察

3.1 FeNi 系窒化物薄膜の作製と微細構造観察

まず最初に、Fe と Ni ターゲットの面積比を 1:1 にして成膜を行った。このターゲットを用いて作製した薄膜の SEM 写真を Fig. 1 に示す。観察部位はターゲットの中心部分、すなわち Fe と Ni のターゲットの接合部分と対向位置に設置した基板の上に堆積した膜の表面である。成膜時の N_2 ガス流量比 F_{N_2} は 10% である。写真は 2 μ m 四方の領域を観察したものであるが、結晶粒径の測長を行うために視野内の一部を拡大したものを写真左上に添

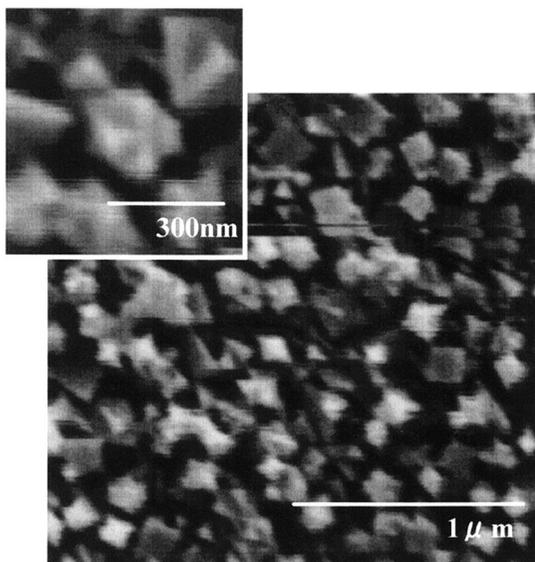


Fig. 1 SEM images of FeNi thin film prepared under the N_2 flow ratio F_{N_2} of 10%.

付した。またコントラストから膜を構成している各々の結晶粒は金属的な表面とは異なり、伝導性の低い窒素化合物と思われる帯電現象も一部確認できた。写真から、それぞれの粒は立方晶の特徴的なファセットが見られ、粒径 300 nm 程度の微粒子が密接していることが確認できる。

次にこの薄膜を構成する Fe および Ni の組成比を確認する意味で、EPMA を用いて定量分析を行った。Fig. 2 は EPMA によって測定した特性 X 線のプロファイルである。図より $Fe(K\alpha_1)$ と $Ni(K\alpha_1)$ のピークの重畳は無く、完全に独立したものであるのをこれを用いて定量分析を行ったところ、膜中には Ni が 78 at% と過剰に存在していることがわかった。これはターゲットである Fe と Ni のスパッタ率の相違が大きな原因であることが考えられる。したがって、目的とする薄膜組成である Fe_3NiN を実現するには Fe の含有量を増大させなければならない。そこで例えば、 Fe_3Ni 組成からなる薄膜を作製する場合には次式を用いてターゲットの面積比を確定し⁵⁾、最適化を行う必要がある。

$$x = \frac{\theta_{Fe} Y_{Fe}}{(1 - \theta_{Fe}) Y_{Ni}} \quad (1)$$

ここで x は Fe の組成比であり、 θ_{Fe} は Fe の表面積率、 Y_{Fe} および Y_{Ni} はそれぞれ Fe および Ni のスパッタ率である。以降、計算式に基づいてターゲットの表面積比を算出し、薄膜の作製を行い各種実験を行った。

3.2 N_2 ガスの流量比依存性

はじめに N_2 ガス流量比 F_{N_2} をパラメータとする膜の結晶状態を XRD で調べた。Fig. 3 は、先の算出式 (1) に基づいてターゲット面積比 Fe:Ni を 7:3 とした複合ターゲットを使用し、 F_{N_2} を 5、10 および 15% で成膜したときのそれぞれの薄膜に対する X 線回折プロファイルである。また各 F_{N_2} に対する条件のもとで成膜した

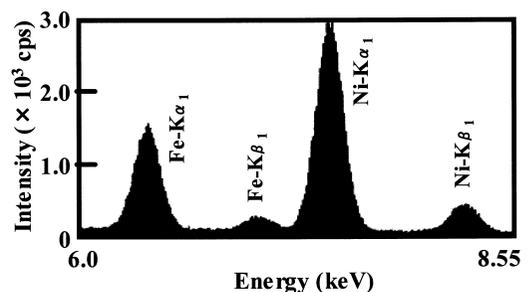


Fig. 2 Profile on energy distribution spectrum by EPMA for FeNi thin film.

薄膜中の Fe_3NiN 結晶に着目して、格子定数を算出したものを図中に記述してある。 F_{N_2} の増加とともに格子定数は増大傾向を示した。 F_{N_2} が 5% のとき、 Fe_3NiN 結晶の (111) 面と (220) 面、および Fe (110) 面からの回折線が観測された。Fe からの回折線はスパッタ時の N_2 量が希薄なために、 N_2 と化合せずに膜中に残留した余剰の Fe イオンによるものと考えられる。 F_{N_2} が 10% では単相の Fe_3NiN からの明瞭な回折線が得られた。ここで単層の Fe_3NiN 膜が実現した $F_{\text{N}_2} = 10\%$ の時の膜について各回折線の詳細を検討した。Table 1 はミラー指数、ブラッグ角および面間隔をとりまとめたものである。なお表には、各元素が理想的な配置を取った場合の計算結果も併せて記載した。実験により作製した薄膜は、いずれの面間隔もずれがほとんどなく、理論値と良い一致を得た。しかし、 F_{N_2} が 15% になると、 Fe_3NiN 以外から

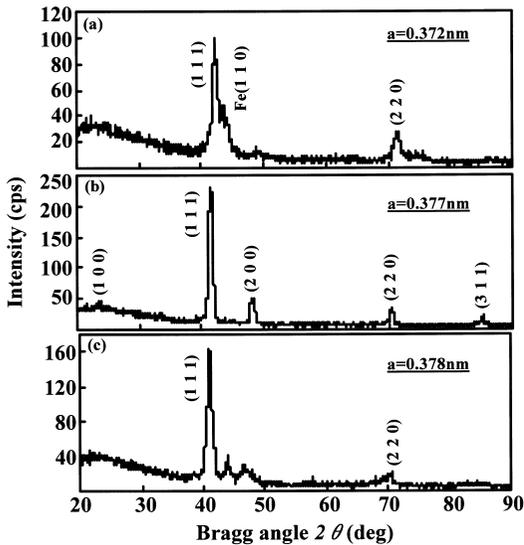


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of thin films on FeNiN system as a function of N_2 flow ratio F_{N_2} for (a) 5%, (b) 10% and (c) 15%.

Table 1 Miller index, interplanar spacing and Bragg angle of Fe_3NiN thin film deposited at N_2 flow ratio F_{N_2} 10%.

Miller index	Experimental		Calculate	
	2θ(deg)	d(nm)	2θ(deg)	d(nm)
(100)	23.44	0.3792	23.62	0.3764
(111)	41.44	0.2177	41.53	0.2173
(200)	48.38	0.1180	48.33	0.1882
(220)	70.74	0.1331	70.75	0.1331
(311)	85.38	0.1136	85.50	0.1135

の回折線があらわれ、XRD ではその生成物を特定することはできなかった。ここで相対強度比について、回折線の最大強度である (111) 面を基底にとると、(220) 面の強度が F_{N_2} の増加とともに減少していることがわかった。これは N_2 イオンを格子内に取り込むことで結晶の構造因子が低下することや、格子歪みの発生に起因しているものと考えられる⁶⁾。また F_{N_2} が 10 と 15% の膜に見られる (111) 面からのピークのダブルレットは、格子歪みにより一部の立方格子が正方格子に転位したものであることも推察される。

次に Fe_3NiN 膜の飽和磁化 I_s の N_2 ガス流量比依存性について Fig. 4 に示す。 F_{N_2} が 5% のときの I_s は 18 kG と大きく、これは先の XRD の結果より、Fe イオンからの磁気モーメントが重畳されたためと思われる。また F_{N_2} が 10% の場合には、膜は先にも述べたように Fe_3NiN が形成されており、その I_s は 15.5 kG であった。さらに N_2 流量比を増加させ F_{N_2} が 15% のときの I_s は 5 kG であった。これは Fe_3NiN の、面心位置に存在する六配位子の Fe の一部を N と置換して正方格子を形成し、磁化を低下させていると考えられる。参考までにそれぞれの膜の保磁力は $F_{\text{N}_2} = 5, 10, 15\%$ に対して 111, 151, 97 Oe であった。

3.3 Fe_3NiN 薄膜電子エネルギー分布

これまでの結果から、単相の Fe_3NiN 薄膜の作製には、 $F_{\text{N}_2} 10\%$ のときが最適であることがわかり、得られた膜の飽和磁化 I_s は 15.5 kG であった。そこで Fe_3NiN 膜の磁気モーメントの所在を調べる目的で XPS によりフェルミ面近傍の電子のエネルギー分布を測定した。Fig. 5

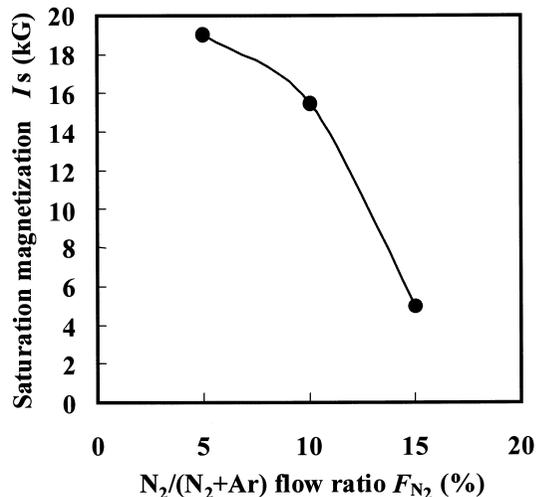


Fig. 4 N_2 flow ratio F_{N_2} dependence of saturation magnetization for Fe_3NiN thin films.

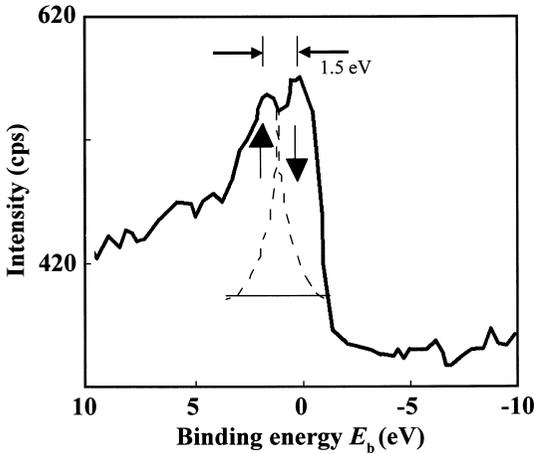


Fig. 5 Narrow spectrum distribution by XPS for Fe₃NiN thin film deposited at N₂ flow ratio F_{N₂} 10 %.

は Fe₃NiN 薄膜のフェルミ面近傍の XPS スペクトルを示したものである。強磁性スピンバンドはピーク値約 2 eV の上向きスピンバンドと、約 0.5 eV の下向きスピンバンドを有し、交換結合エネルギーは約 1.5 eV である。強磁性状態のスピン分極率 α は次式で与えられる⁷⁾。

$$\alpha = \frac{n - n}{n + n} = \frac{S - S}{S + S} \quad (2)$$

n と n は単位格子当たりの上向きと下向きのスピンの数、 S と S は上向きと下向きスピに対応する XPS スペクトル面積である。上に Fe₃NiN のスピンの数 [n (18); n (11)] を入れると $\alpha = 0.24$ となる。また、Fig. 5 のスペクトル分布から S と S を上式に代入すると約 0.25 と得られた。そこで、先の XRD 測定から求めた格子定数 ($a = 0.377$ nm) を用いて、分子式当たりの磁気モーメントを算出すると $7.13 \mu_B$ と得られた。

3.4 Fe_xNi_{4-x}N 系薄膜の磁気モーメント

Fe_xNi_{4-x}N 系薄膜の磁気モーメントの組成に対する変化を調べるため、F_{N₂} を 10 % 一定にして作製した膜について磁気モーメントの組成比依存性を測定して Fig. 6 に示した。Fe 組成 x をパラメータとし、0 x 4 の場合について実験を行った。計算に用いた格子定数は X 線回折測定により求めたものを利用した。図の分子式当たりの磁気モーメント m は x の増加とともにほぼ直線的に増大傾向を示した。

そこで実験で得られた磁気モーメント m を結晶モデルに基づいて考察すると、 $x = 0$ における Ni₄N の場合 N 原子は体心点に位置し、面心点に位置する Ni の 3 d 軌

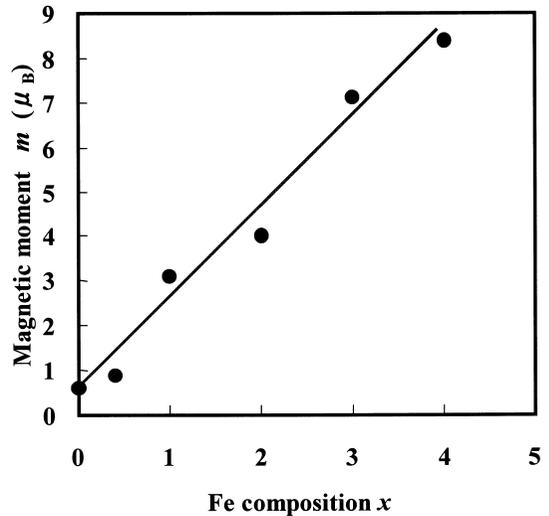


Fig. 6 Fe composition x dependence of magnetic moment for Fe_xNi_{4-x}N thin films deposited at N₂ flow ratio F_{N₂} 10 %.

道と結合しているものと考えられる。ここでの m の値は $0.6 \mu_B$ (飽和磁化 $I_s = 1.3$ kG) であり Ni 結晶の磁気モーメントに等しいことから、平均化されたスピンバンドは Ni 結晶と類似した構造になっているものと推察される。 $x = 0.4$ では、Ni₄N の場合と見かけ上顕著な変化は見られず、 $m = 0.9 \mu_B$ ($I_s = 2$ kG) であった。 $x = 2$ における Fe₂Ni₂N のときの磁気モーメントは、体心点の N からの余剰電子を FeNi 混成 3 d バンドに取り込んで、[Ni (3 d⁹): $2 \mu_B$; Fe (3 d⁷): $6 \mu_B$] 状態のフェリ磁性的スピン配列となるため $4 \mu_B$ ($I_s = 11$ kG) と算出される。 $x = 3$ のときには先述の XPS 測定で検討したとおり、 $m = 7.13 \mu_B$ ($I_s = 15.5$ kG) である。さらに $x = 4$ の Fe₄N に関しては $m = 8.4 \mu_B$ であり、これは体心点の N 原子からそれを囲む六配位の位置および格子端にある Fe 原子へ電子の供与がなされて [Fe (3 d⁸): $6 \mu_B$; Fe (3 d⁷): $3 \mu_B$] 状態をつくっていると推察される。このことは、Wiener らの粉末結晶の結果 ($m = 8.86 \mu_B$) とほぼ近い値であった。

4. ま と め

本研究では、大きな磁気モーメントを有する FeNiN 系磁性薄膜を作製して、微細構造を検討するとともに磁気モーメントの所在について検討を行った結果、以下のことを明らかにした。

1) 結晶構造解析の知見から、N₂ 流量比を変化させて作製した薄膜の格子定数は、F_{N₂} の増加とともに大きくなり、(220) 面の相対強度は減少する。また F_{N₂} を 10

%として作製した場合の薄膜は単相の Fe_3NiN が実現しており、格子歪みがほとんど見られず、格子定数は 0.377 nm である。

2) Fe_3NiN 薄膜のフェルミ面近傍のエネルギー分布を測定したところ、強磁性スピンバンドは上向きと下向きのものを有し、交換結合エネルギーは約 1.5 eV であった。

3) $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{N}$ 系薄膜における磁気モーメントの組成比依存性は、 x の増加とともにほぼ直線的に増大傾向を示す。最後に格子定数およびエネルギー分布の測定結果を用いて、 Fe_3NiN 薄膜の分子式当たりの平均磁気モーメントを求めたところ $7.13 \mu_B$ であった。

文 献

- 1) R.C. O'Handley: "Modern Magnetic Materials Principles and Applications" (John Wiley & Sons, New York, 2000) p. 341.
- 2) 近角聡信: "強磁性体の物理(下)" (裳華房, 1985) p. 319.
- 3) Y. Sugita, K. Mituoka, M. Komuro, Y. Kozono and M. Hamazono: J. Appl. Phys. **70**, 5977 (1995).
- 4) G.W. Wiener and J.A. Berger: J. Metals **7**, 360 (1955).
- 5) 小林春洋: "スパッタ薄膜" (日刊工業新聞社, 1993) p. 97.
- 6) R.J. Arnett and A. Wold: J. Phys. Chem. Solids **15**, 152 (1960).
- 7) 石井武比古: 応用物理 **57**, 828 (1988).