

MgO(001)単結晶基板上における γ' -Fe₄N 薄膜のエピタキシャル成長Epitaxial Growth of γ' -Fe₄N Thin Films on MgO(001) Single-Crystal Substrates今村光佑¹⁾・前田悠良¹⁾・大竹充^{1)†}・磯上慎二²⁾・二本正昭¹⁾・川井哲郎¹⁾・桐野文良³⁾・稲葉信幸⁴⁾¹⁾横浜国立大学大学院 工学研究院, 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 5-11 (〒240-8501)²⁾物質・材料研究機構 磁性・スピントロニクス材料研究拠点, 茨城県つくば市千現 1-2-1 (〒305-0047)³⁾東京藝術大学大学院 美術研究科, 東京都台東区上野公園 12-8 (〒110-8714)⁴⁾山形大学大学院 理工学研究科, 山形県米沢市城南 4-3-16 (〒992-8510)Kosuke Imamura¹⁾, Yura Maeda¹⁾, Mitsuru Ohtake^{1)†}, Shinji Isogami²⁾,Masaaki Futamoto¹⁾, Tetsuroh Kawai¹⁾, Fumiyoshi Kirino³⁾, and Nobuyuki Inaba⁴⁾¹⁾Faculty of Engineering, Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai, Hodogaya, Yokohama 240-8501, Japan²⁾Research Center for Magnetic and Spintronic Materials, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan³⁾Graduate School of Fine Arts, Tokyo University of the Arts, 12-8 Ueno-koen, Taito, Tokyo 110-8714, Japan⁴⁾Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, 4-3-16 Jyonan, Yonezawa, Yamagata 992-8510, Japan

Fe-N thin films are prepared on MgO(001) single-crystal substrates at temperatures ranging from room temperature to 600 °C by varying the ratio of N₂ partial to total pressure in sputtering from 0 to 5%. The effects of substrate temperature and N₂ partial pressure ratio on the formation of γ' phase (sc-based *L1* phase) are systematically investigated. Epitaxial α phase (bcc-based *A2* phase) is formed in the films prepared by sputtering in pure Ar gas for all the investigated temperatures. On the other hand, the structure is delicately influenced by the substrate temperature when the films are prepared in Ar-N₂ mixture gases. Epitaxial films are obtained at temperatures higher than 300 °C, whereas the films prepared at temperatures lower than 200 °C involve poly-crystals. When the N₂ partial pressure ratio is 2.5%, the films prepared at temperatures ranging between 200 and 400 °C consist of a mixture of α and γ' phases and the volume fraction of γ' phase decreases with increasing the substrate temperature. When the N₂ partial pressure ratio is 5%, γ' single-crystal films are obtained at temperatures ranging from 300 to 400 °C. The N site ordering parameter slightly increases as the substrate temperature increases from 200 to 400 °C. The films prepared at temperatures higher than 500 °C in the N₂ partial pressure ratios of 2.5 and 5% primarily consist of α phase. The present study has shown that high substrate temperature prevents the formation of γ' phase and employment of a moderate substrate temperature around 300–400 °C is suitable to obtain a γ' single-crystal film.

Keywords: γ' -Fe₄N, thin film, reactive sputtering, epitaxial growth

1. はじめに

窒化鉄 (Fe-N) は、鉄系材料表面の機械および化学的性質の改善^{1)–4)}、磁氣的性質の基礎検討^{5)–14)}、また、最近ではスピントロニクス・デバイスへの応用を目的に、研究されている^{15)–21)}。特に γ' -Fe₄N相は、機械的性質として、弾性率 (*E*) が 157 GPa、延性に対応する体積弾性率とせん断弾性率の比 (*B/G*) が 3.12 と大きく^{2),3)}、化学的性質として、耐腐食性が高いこと⁴⁾が知られている。また、磁氣的には強磁性であり¹²⁾、キュリー温度 (*T_c*) は 488 °C¹³⁾、室温 (RT) における飽和磁化 (*M_s*) は 1427 emu/cm³¹⁴⁾、結晶磁気異方性エネルギー (*K₁*) は +2.3 × 10⁵ erg/cm³¹⁵⁾、そして、スピン偏極率 (*P_b*) は -0.6 程度の負の大きな値^{16),17)}であることが、理論と実験の両面から示されている。しかしながら、磁歪定数など、未だ実験的に明らかにされていない物性もあり²²⁾、単結晶材料を用いて基礎物性を調べることは応用を見据えても重要である。

Fe-N 二元系のバルク熱平衡状態図¹⁾を参照すると、 γ' の単相域は狭く (19.3~20.0 at. %), 単結晶バルク材料を作製することは容易ではない。また、 γ' 単相の粉末を合成し²³⁾、焼結することで、バルク体を得ることは出来るが²⁴⁾、多結晶材料となってしまう。そこで、 γ' 単結晶薄膜をエピタキシャル成長させることが出来れば、結晶方位に基づく物性を調べる事が可能になる。

これまで、分子線エピタキシー^{25)–29)}やスパッタリング^{30)–42)}法により、Cu³¹⁾、MgO^{25)–28),32)–37),41),42)}、MgAlO₄²⁸⁾、SrTiO₃^{27),28),32),34),36),41)}、LaAlO₃^{27),32),34),36)}などの(001)基板上に γ' 相からなる薄膜が 250~450 °C の基板温度でエピタキシャル成長することが報告されている。本研究では、反応性スパッタリング法により MgO(001)基板上に Fe-N 薄膜を形成し、基板温度および N₂ 分圧比が相形成と膜成長に及ぼす影響を詳細に調べた。Table 1 にスパッタリング法で報告されている γ' -Fe₄N 薄膜の形成条件と構造解析手法を示す。 γ' 相がエピタキシャル成長する条件についての情報は断片的であり、相形成との関係を広域的に調べた研究は少ない。本研究では、 γ' 単結晶膜を作製する際の明確な条件を示すことを目的とする。

† Corresponding author:

Mitsuru Ohtake (e-mail: ohtake-mitsuru-yt@ynu.ac.jp).

Table 1 Previous studies on epitaxial growth of γ' -Fe₄N films on (001) single-crystal substrate by sputtering.

Substrate material	Substrate temperature (°C)	Annealing temperature (°C)	Annealing time (min)	Mixing ratio of N ₂ (%)	Total pressure (Pa)	Deposition rate (nm/s)	Power supply	Structural characterization	Ref.	Year
SrTiO ₃	350–450			33	0.4	0.1	DC	XRD (2 θ / ω)	57	2003
MgO, SrTiO ₃ , LaAlO ₃	450			9.1	0.73	0.055	DC	XRD (2 θ / ω , ϕ , pole figure)	32	2008
MgO	–	280	10	–	–	–	DC	XRD (2 θ / ω)	33	2010
MgO, SrTiO ₃ , LaAlO ₃	450			17	1	0.012	DC	XRD (2 θ / ω , ϕ , pole figure), TEM	34	2013
MgO	300	300	15	–	–	–	RF	XRD (2 θ / γ / ϕ)	15	2014
MgO	–	50, 120, 220, 300	15	25	–	–	DC	XRD (2 θ / ω , ϕ -2 θ / γ)	35	2014
MgO	400			2.5	2.5	0.045	RF	XRD (2 θ / ω , ϕ)	14	2015
MgO	350	350, 400, 450, 500	60	5, 10, 15, 20	–	–	DC	XRD (2 θ / ω)	37	2016
Ag / Fe / MgO	285	325	120	14, 16, 20, 24	0.33	–	DC	XRD (2 θ / ω)	58	2017
Cr, Ag / MgO	240	350	30	16	0.33	–	DC	XRD (2 θ / ω)	38	2018
LaAlO ₃	402			10	0.53	–	DC	XRD (2 θ / ω)	39	2019
MgO, SrTiO ₃ , LSAT	450			15	–	–	DC	XRD (2 θ / ω), TEM	41	2019
MgO	250			14	0.37	–	DC	XRD (2 θ / ω , ϕ)	42	2021

2. 実験方法

試料の作製には、背圧が 4×10^{-7} Pa 以下のマグネトロン・スパッタリング装置を用いた。MgO 基板には、表面研磨を施した(001)面を用い、表面清浄化を目的に製膜前に 600 °C で 1 時間の熱処理を施した。その後、基板温度を RT ~ 600 °C の間の一定値とし、Ar と N₂ の混合ガスのもと Fe ターゲットをスパッタすることにより、基板上に Fe-N 膜を形成した。このとき、混合ガスの全圧は 0.67 Pa とし、全圧に対する N₂ 分圧の比を 0~5% の間で変化させた。ターゲット-基板間距離は 150 mm、投入電力は 70 W とした。また、膜厚は、試料毎に X 線反射率法により測定し、 54 ± 8 nm の範囲内であることを確認した。このとき製膜レートは 0.027 ± 0.004 nm/s である。

膜成長を反射高速電子回折法 (RHEED) により調べた。その際、電子線の入射方向は MgO 基板の [100] 方向と平行になるようにした。構造評価には Cu-K α ($\lambda = 0.15418$ nm) を線源とした X 線回折法 (XRD) を用いた。組成の確認には X 線光電子分光法 (XPS) を使用した。また、表面形態観察および磁化曲線測定には、それぞれ、原子間力顕微鏡 (AFM) および試料振動型磁力計を用いた。

なお、Table 2 は本研究に関連する材料の結晶構造の表記および格子定数を示しており、格子ミスマッチの計算にはこれらの値を用いた。

3. 結果と考察

3.1 相形成と膜成長

Fig. 1(a) に純 Ar ガスの雰囲気下 (N₂ 分圧比 0%) で RT ~ 600 °C の MgO(001) 基板上に形成した Fe 膜の RHEED パターンを示す。250~600 °C では (Fig. 1(a-2)~(a-6)), Fig. 2(a) に模式的に示す α 相の (001) 単結晶表面の [110] 方向に電子線を入射した際に現れる回折パターンが観察されており、 α 単結晶膜がエピタキシャル成長していることが分かる。電子線の入射方向と膜の回折パターンを考慮することにより基板と膜の結晶方位関係を、 α -Fe(001)[110] || MgO(001)[100] と特定することが出来る。このとき、格子ミスマッチは -3.9% となる。また、Fig. 1(a-2)~(a-5) 中に白色の矢印で示すように $d(2 \times 2)$ の表面再構成⁴⁶⁾ に対応するストリーク状の反射が観察されている。一方、RT では、 α (001)

表面からの反射に加えて、Fig. 1(a-1) 中の青色の矢印で示す、異なる結晶面からの反射が重畳して現れている。同様な反射は、RT の MgO(001) 基板上に形成した (Fe_{0.7}Co_{0.3})₉₅B₅ 膜⁴⁷⁾ や 100 °C の SrTiO₃(001) 基板上に形成した Fe₅₀Co₅₀ 膜⁴⁸⁾ に対しても観察されており、これまでの研究より、4 つのバリエーションから構成される α (122) 表面からの RHEED 反射であり (Fig. 2(c), (d)), それぞれ、 α (122)[01 $\bar{1}$]_{type A}, (122)[01 $\bar{1}$]_{type B}, (122)[41 $\bar{1}$]_{type C}, (122)[$\bar{4}$ 11]_{type D} || 基板(001)[100] の方位関係で形成されることが明らかにされている^{47), 48)}。本研究の RT で形成した Fe 膜においても、 α (001) 結晶に加えて、 α (122) 結晶が形成されていることが考えられる。なお、MgO(001) 基板に対する α -Fe(122) 結晶の [01 $\bar{1}$] および [41 $\bar{1}$] 方向の格子ミスマッチは、いずれも、 α -Fe(001)/MgO(001) 界面と同じ -3.9% となる。Fig. 3(a) に XRD パターンを示す。RT~600 °C で形成したいずれの膜に対しても、 α 相の (002) 面からの反射のみが観察されており、RHEED 解析と同様な結果が得られている。なお、 α (122) は禁制反射であり、 α (244) は Cu-K α 線では回折条件を満足しない。そのため、面外 XRD パターンでは、 α (122) 結晶からの反射が現れていない。

N₂ 分圧比が 5% の混合ガス雰囲気下で、300 および 450 °C の基板温度で形成した Fe-N 膜の RHEED パターンを Fig. 1(c-3) および (c-4) にそれぞれ示す。いずれの膜に対しても、Fig. 2(b) に模式的に示す γ' 相の (001) 単結晶表面の [100] 方向に電子線を入射した場合に現れる回折パターンが観察されている。図中の黄色の矢印は、 γ' -Fe 格子の体心位置に N が存在するときに現れる超格子反射を示している。Fig. 3(c-3) および (c-4) に XRD パターンを示す。 γ' (002) 基本反射に加えて、 γ' (001) 超格子反射が観察されている。以上の結果から、 γ' 単結晶膜がエピタキシャル成長していることが分かる。結晶方位関係は、 γ' -Fe₄N(001)[100] || MgO(001)[100] と決定できる。このとき、格子ミスマッチ

Table 2 Structure of materials related in the present study.

Material	Pearson symbol	Strukturbericht designation	Space group	Lattice constant
α -Fe	<i>cI</i> 2	A2	<i>Im</i> $\bar{3}m$ (#229)	<i>a</i> = 0.2866 nm ⁴⁹⁾
γ' -Fe ₄ N	<i>cP</i> 5	L'1	<i>Pm</i> $\bar{3}m$ (#221)	<i>a</i> = 0.3795 nm ⁴⁴⁾
α'' -Fe ₁₆ N ₂	<i>tI</i> 18	D2 _g	<i>I4/mmm</i> (#139)	<i>a</i> = <i>b</i> = 0.5720 nm ⁶⁰⁾ <i>c</i> = 0.6292 nm
MgO	<i>cF</i> 8	B1	<i>Fm</i> $\bar{3}m$ (#225)	<i>a</i> = 0.42198 nm ⁴⁵⁾

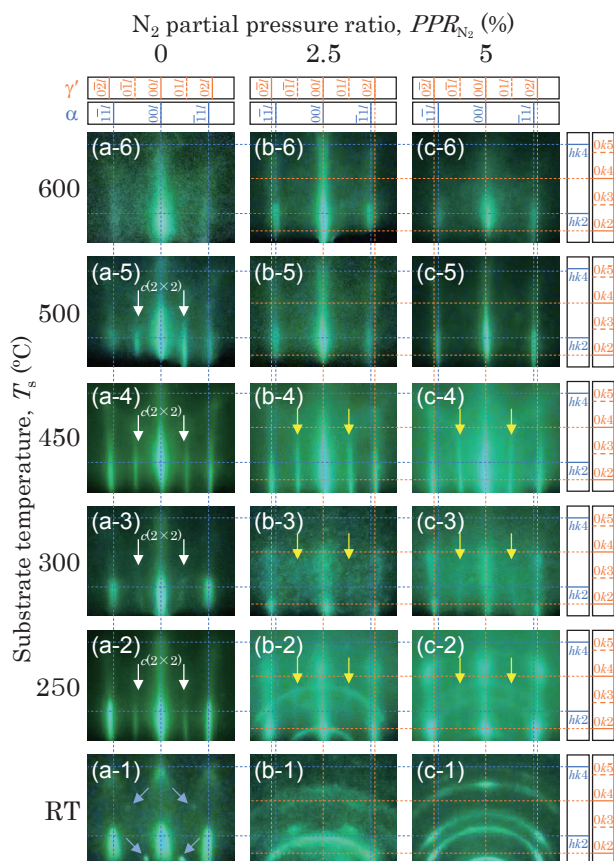


Fig. 1 RHEED patterns observed for Fe-N films prepared on MgO(001) substrates at (a-1)–(c-1) RT, (a-2)–(c-2) 250 °C, (a-3)–(c-3) 300 °C, (a-4)–(c-4) 450 °C, (a-5)–(c-5) 500 °C, and (a-6)–(c-6) 600 °C in the N₂ partial pressure ratios of (a) 0, (b) 2.5, and (c) 5%. The incident electron beam is parallel to MgO[100].

は-10.0%となる。γ-Fe₄N(001)/MgO(001)界面では、大きなミスマッチによる応力の一部を緩和するために、界面近傍においてミスフィット転位が導入されることが報告されており⁴¹⁾、本研究においても、同様な現象が生じていることが推察される。

N₂分圧比を2.5%に低下させ、300および450 °Cで形成したFe-N膜のRHEEDパターンをFig. 1(b-3)および(b-4)、XRDパターンをFig. 3(b-3)および(b-4)にそれぞれ

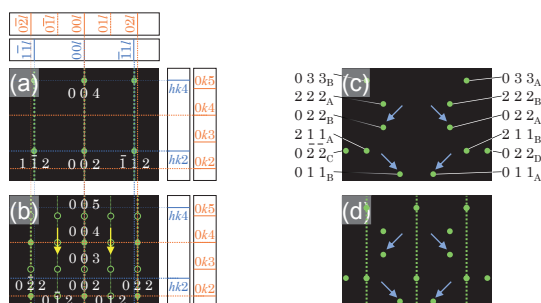


Fig. 2 Schematic diagrams of RHEED patterns simulated for [(a),(b)] (001) single-crystalline surfaces, and (c) (122) surface consisting of four variants^{44),45)} with [(a),(c)] α and (b) γ' phases. The incident electron beam is parallel to (a) [110], (b) [100], or (c) [011]_A+ [011]_B+ [411]_C+ [411]_D. The open and the filled circles correspond to superlattice and fundamental reflections, respectively. RHEED pattern of (d) is drawn by overlapping (a) and (c).

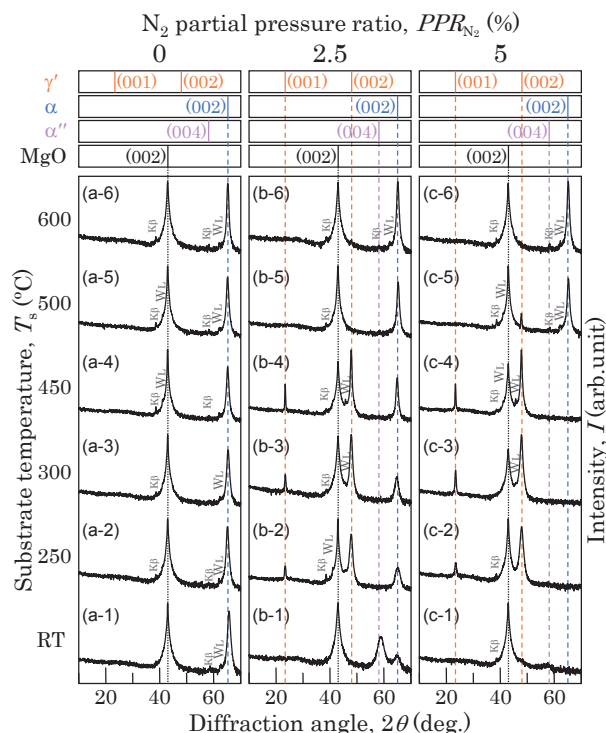


Fig. 3 XRD patterns measured for Fe-N films prepared on MgO(001) substrates at (a-1)–(c-1) RT, (a-2)–(c-2) 250 °C, (a-3)–(c-3) 300 °C, (a-4)–(c-4) 450 °C, (a-5)–(c-5) 500 °C, and (a-6)–(c-6) 600 °C in the N₂ partial pressure ratios of (a) 0, (b) 2.5 and (c) 5%. The intensity is shown in logarithmic scale.

示す。N₂分圧比が5%のときと同様に、γ'(001)表面に対応するRHEEDパターンが観察されている。一方で、XRDパターンでは、γ相からの反射に加えて、α相からの反射も現れている。これらの結果は、膜表面ではγ相のみが存在し、膜内部においてはα相が混在していることを示唆している。γ'(001)に比べてα(001)面の方がMgO(001)面に対する格子ミスマッチは小さいため、エピタキシャル成長の観点からはα相の方が形成されやすく、また、2.5%のN₂分圧比では、Feと結合するN量が十分ではなかった可能性があり、そのため、α相が混在したことが推察される。なお、膜厚方向の相分布の解析には、高分解能透過型電子顕微鏡等による断面構造の観察が必要である。

N₂分圧比が2.5および5%の混合ガス雰囲気下で、250 °Cで形成したFe-N膜のRHEEDパターンをFig. 1(b-2)および(c-2)にそれぞれ示す。いずれの膜に対してもγ'(001)表面からの回折パターンに加えて、多結晶表面に対応するリング状の回折パターンが重畳して現れており、基板温度が250 °Cまで低下すると、完全なエピタキシャル成長が起こらないことが分かる。これらの膜のXRDパターンをFig. 3(b-2)および(c-2)に示す。基板温度が300~450 °Cの場合と同様に、N₂分圧比が5%のときはγ相のみからの反射が観察されているが、2.5%のときはα相からの反射も認められる。

基板温度をRTまで低下させ、2.5および5%のN₂分圧比で形成したFe-N膜のRHEEDパターンをFig. 1(b-1)および(c-1)にそれぞれ示す。基板温度をRTまで低下させると、リング状の回折パターンが支配的となっており、エピタキシャル成長が生じていないことが分かる。Fig. 3(b-1)および(c-1)にXRDパターンを示す。2.5%のN₂分圧比で形

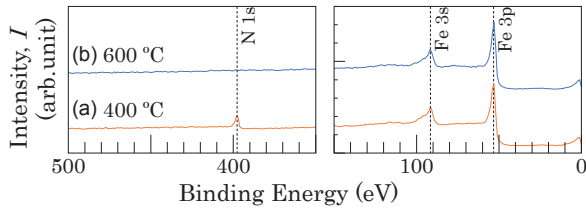


Fig. 4 XPS spectra measured for Fe-N films prepared on MgO(001) substrates at (a) 400 °C and (b) 600 °C.

成した膜に対しては $\alpha(002)$ と $\alpha''(004)$ 反射が、5%で形成した膜に対しては $\gamma(002)$ と $\alpha''(004)$ 反射が観察されている。なお、Fig. 3は散乱ベクトルが膜直方向と平行となるように測定した XRD パターンであり、これらの膜は多結晶であるため、その他の結晶相も含んでいる可能性がある。

500および600 °Cの高基板温度で形成した膜の RHEED パターンを Fig. 1(b-5), (b-6), (c-5), (c-6)に示す。Ar と N₂ の混合ガス雰囲気下でスパッタしているにも関わらず、いずれの膜に対しても、 $\alpha(001)$ 表面に対応する回折パターンが現れている。Fig. 3(b-5), (b-6), (c-5), (c-6)に XRD パターンを示す。基板温度 500 °C、N₂分圧比 5%で形成した膜に対しては、強い $\alpha(002)$ 反射に加え、微弱な $\gamma(002)$ 反射も観察されているが、その他の膜に対しては、 $\alpha(002)$ 反射のみが現れている。したがって、高基板温度では、窒化が起こらないことが分かる。この理由として、温度が高いほど、N 原子が拡散しやすくなり⁴⁹⁾、N 同士が結合して N₂ 分子となって膜外に脱離していることが考えられる。窒化により γ 相が形成される温度に関するこれまでの報告を確認すると、薄膜試料の場合、150~450 °Cであり⁵⁰⁾、バルク試料においても 460 °C 以上では表面で N の脱離が起こるとされている⁵¹⁾。これらの温度は本研究の実験結果と一致する。また、熱力学的にも、窒化物の標準生成ギブズエネルギーの温度曲線⁵²⁾から温度が低いほど窒化されやすいことが分かる。

以上の結果より、N₂分圧比が 0~5%の範囲では N₂分圧比が高いほど γ 相が形成されやすいが、500 °C 以上の高基板温度では N の脱離が生じ、また、250 °C 以下の低基板温度では多結晶の成分が混在してしまうため、 γ 単結晶膜を得るためには、基板温度を 300~450 °C に制御する必要があることが分かる。なお、5%の N₂分圧比で形成した膜に対して、XPS による組成分析を行っており、200~400 °C で形成した膜の N 組成は 19~21 at. %と Fe₄N の化学式組成と一致していることを確認した。また、600 °C の膜の N 組成は 0 at. %で、N が脱離していることが裏付けられた。Fig. 4 には、400 および 600 °C で形成した膜から得られた XPS スペクトルを示す。N 1s ピークが 400 °C では存在するが、600 °C では現れていないことが分かる。

3.2 γ 相の構造解析

XRD データに基づき、 γ 相の詳細な構造特性を調べた。Fig. 5(a)に $\gamma(002)$ 反射の回折角から求めた格子定数 (c) を示す。いずれの基板温度および N₂分圧比で形成された γ 相に対してもその格子定数はバルク値と-0.03~+0.22%の差で一致しており、格子が殆ど歪んでいないことが分かる。Fig. 5(b)に回折角を $\gamma(002)$ 反射のピーク角に固定し、入射角をスキャンすることにより得られるロッギングカーブの半値幅である配向分散 ($\Delta\theta_{50}$) を示す。基板温度および N₂分圧比の増加に伴い、配向分散が減少する傾向が認められる。また、400~450 °C では、N₂分圧比の違いによる $\Delta\theta_{50}$

の差は僅かであり、 $\Delta\theta_{50} = 1^\circ$ 程度の高配向の単結晶膜が得られていることが分かる。

膜中に含まれる γ 相の体積率 ($V_\gamma = 0 \sim 1$) および N 位置規則度 ($S = 0 \sim 1$) を求めるためには、まず、構造因子 (F) を把握する必要がある。そして、X 線強度 (I) が $|FD|^2$ 、ローレンツ偏光因子 (L)、吸収因子 (A) に比例するという性質を用いる。 $D = \exp[-B(\sin\theta/\lambda)^2]$ であり、 D および B はデバイ・ワーラーおよび B 因子^{53),54)}である。ローレンツ偏光因子は単結晶のものを用い、 $L = (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin 2\theta)$ とした。なお、 S を求める際に文献 35 では、面内 XRD の結果から、powder ring distribution factor Ψ を導入することによって光学系の発散スリットによる回折線強度の影響を考慮した解析が行われているが、本研究では面外 XRD の結果より以下に示す手順によって算出した。

γ -Fe₄N 格子において、Fe 原子は fcc の位置に存在し、その座標 (u_x, v_x, w_x) は (0,0,0), (0,1/2,1/2), (1/2,0,1/2), (1/2,1/2,0) である。一方、N 原子は八面体格子間位置のひとつである (u_y, v_y, w_y) = (1/2, 1/2, 1/2) に存在する。ここで、Fe 原子は fcc 位置のみに存在し、N 原子は (u_y, v_y, w_y) に加え、他の八面体格子間位置である (u_z, v_z, w_z) = (0,0,1/2), (0,1/2,0), (1/2,0,0) にも存在できると定義する。そして、(u_y, v_y, w_y) に N 原子が存在する確率を r_N ($= 1/4 \sim 1$)、(u_z, v_z, w_z) が空孔となる確率を r_{vac} ($= 3/4 \sim 1$) とする。このとき、(00l)面に対する構造因子 (F) は、

$$F_{\gamma_{002}} = \sum_{x=1}^4 f_{Fe} \exp(2\pi i l w_x) + \sum_{y=1}^4 [r_N f_N + (1 - r_N) f_{vac}] \exp(2\pi i l w_y) + \sum_{z=1}^3 [r_{vac} f_{vac} + (1 - r_{vac}) f_N] \exp(2\pi i l w_z) \quad (1)$$

と表せる。ここで、 f_{Fe} と f_N は、それぞれ、Fe と N の原子散乱因子であり、 f_{vac} は空孔の散乱因子であるため、 $f_{vac} = 0$ である。また、 S と r_N , r_{vac} の間には、 $r_N = (3S + 1) / 4$, $r_{vac} = (S + 3) / 4$ の関係が成り立つ。したがって、(001)および(002)面に対する構造因子は $F_{\gamma_{001}} = -S f_N$, $F_{\gamma_{002}} = 4 f_{Fe} + f_N$ となる。また、同様に考えると、 α -Fe の(002)面に対する構造因子は、 $F_{\alpha_{002}} = 2 f_{Fe}$ となる。

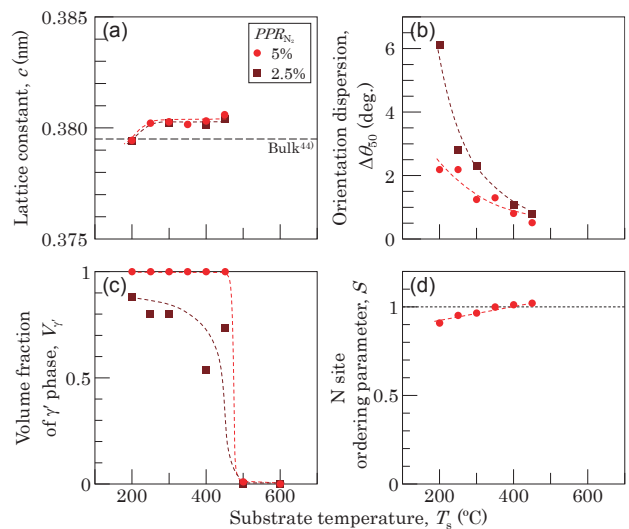


Fig. 5 Substrate temperature dependences of (a) lattice constant, (b) orientation dispersion, (c) volume fraction, and (d) N site ordering parameter of γ phase in Fe-N film prepared on MgO substrate.

V_γ を求める。α相の体積率を $1-V_\gamma$ とする。ここで、αおよびα'相は200 °C以上で、αとγ相に分解するという報告⁵⁹⁾に基づき、基板温度200 °C以上の膜はα相とγ相のみからなると仮定している。γ(002)とα(002)反射の強度を比較すると、

$$I_{\gamma_{002}} / I_{\alpha_{002}} = V_\gamma [F_{\gamma_{002}} D_{\gamma_{002}} / c_{\gamma}^3 LA_{\gamma_{002}}] : (1 - V_\gamma) [F_{\alpha_{002}} D_{\alpha_{002}} / c_{\alpha}^3 LA_{\alpha_{002}}] \quad (2)$$

の関係が成り立ち、 V_γ を求めることが出来る。Fig. 5(c)に2.5および5%のN₂分圧比で形成した膜における V_γ の基板温度依存性を示す。5%の場合、Nが脱離する温度まではγ単相が維持されていることが分かるが、N供給量が十分ではない2.5%の場合は、基板温度の上昇に伴い、 V_γ が減少してしまうことが分かる。

次に S を求める。γ(001)とγ(002)反射の強度比は

$$I_{\gamma_{001}} / I_{\gamma_{002}} = [(-S f_N D_{\gamma_{001}})^2 LA_{\gamma_{001}}] / \{ (4 f_{Fe} + f_N) D_{\gamma_{002}} \}^2 LA_{\gamma_{002}} \quad (3)$$

と表せ、ここから S を求めることが出来る。Fig. 5(d)に5%のN₂分圧比で形成したγ単相膜における S の基板温度依存性を示す。いずれもN位置規則度は-9.1~+1.2%の範囲で1に近く、化合物として安定して八面体中心位置にNが存在していることが示唆される。また、基板温度が高いほど S が僅かに大きくなっており、この傾向は、熱処理方法は異なるが、温度と S の関係を調べた過去の文献³⁵⁾と一致している。

3.3 表面形態と磁気特性

Fig. 6にAFM像を示す。また、Fig. 7に算術平均表面粗さ(R_a)および島径を示す。多結晶成分を含む2.5~5%のN₂分圧比かつRT~200 °Cの基板温度で形成した膜では、 R_a が数nm以上と大きい。配向面ごとに結晶粒の成長速度が異なり、起伏の大きな表面が形成されたことが推察される。その他の条件で形成されたエピタキシャル膜では、N₂分圧比0%かつ基板温度600 °Cの場合を除いて、基板温度の増加に伴い、島が緩やかに大きくなる傾向が認められ、一方で、島の凝集は顕著に生じていないため、 R_a は増大していない。基板温度が高いほど表面拡散が促進されるため、島径増加に影響を及ぼしていることが考えられる。また、γ単結晶膜の R_a は1 nmを下回っており、スピントロニクス・デバイスへの応用にはやや大きい、基礎物性評価用

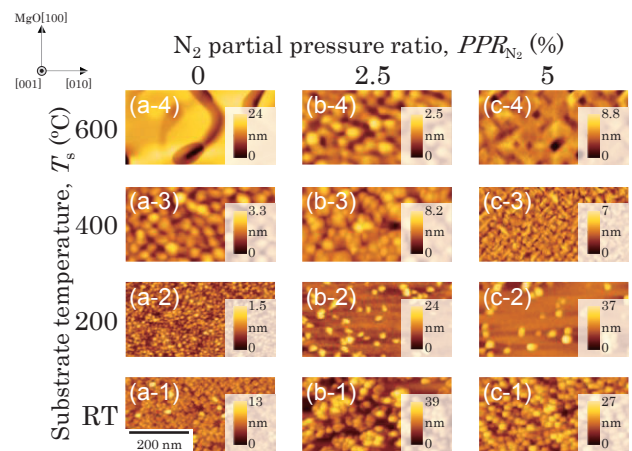


Fig. 6 AFM images observed for Fe-N films prepared on MgO(001) substrates at (a-1)–(c-1) RT, (a-2)–(c-2) 200 °C, (a-3)–(c-3) 400 °C, and (a-4)–(c-4) 600 °C in the N₂ partial pressure ratios of (a) 0, (b) 2.5 and (c) 5%.

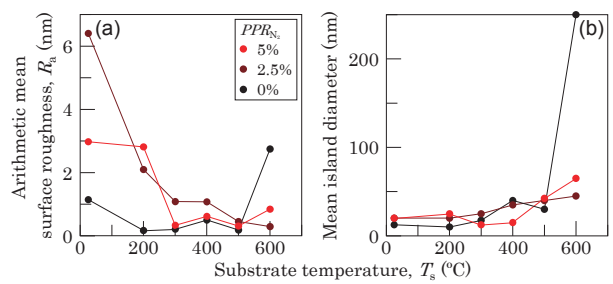


Fig. 7 Substrate temperature and N₂ partial pressure ratio dependences of (a) arithmetic mean surface roughness and (b) mean island diameter of Fe-N film prepared on MgO substrate.

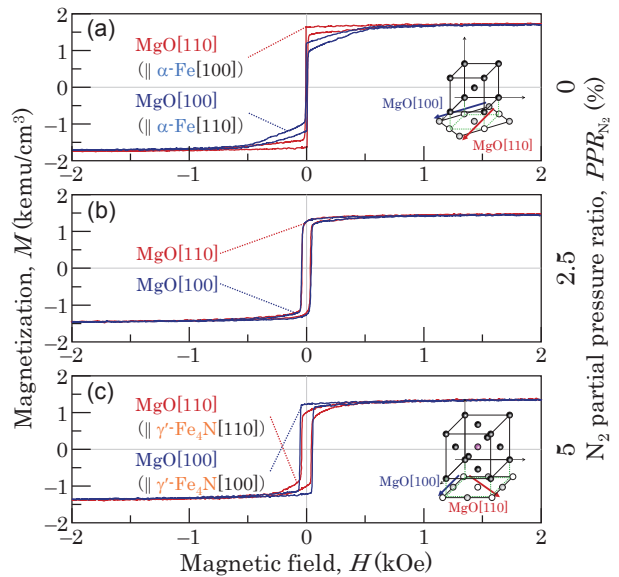


Fig. 8 Magnetization curves measured for Fe-N films prepared on MgO(001) substrates at 400 °C in the N₂ partial pressure ratios of (a) 0, (b) 2.5, and (c) 5%.

の薄膜としては平坦であると考えられる。基板温度が600 °Cの場合、スパッタガス中のN₂の有無により、 R_a および島径に顕著な差が現れている。高基板温度では、膜形成時、Nが脱離してしまうが、基板表面到達時にFeとNが結合していることが、表面拡散の抑制に寄与していると考えられる。

Fig. 8にα単結晶膜、αとγの混相エピタキシャル膜、γ単結晶膜の磁化曲線を示す。なお、これらは、基板温度を400 °Cとし、N₂分圧比を0, 2.5, 5%とすることにより形成したものである。α単結晶膜はα[100] (|| MgO[110])、γ単結晶膜はγ[100] (|| MgO[100]) 方向に磁化容易な傾向を示しており、いずれも、正の結晶磁気異方性エネルギー ($K_{1\alpha-Fe} = +4.9 \times 10^5$ erg/cm³⁵⁵⁾, $K_{1\gamma-Fe,N} = +2.3 \times 10^5$ erg/cm³¹⁵⁾) を反映した面内磁気異方性が現れていることが分かる。また、混相膜に関しては、αとγ相の異方性が打ち消されて、等方的な磁気特性になっている。飽和磁化に関しては、α単結晶膜で1697 emu/cm³、γ単結晶膜で1348 emu/cm³、混相膜で1452 emu/cm³となっており、α-Feおよびγ'-Fe₄N結晶の文献値 ($M_{s\alpha-Fe} = 1714$ emu/cm³⁵⁶⁾, $M_{s\gamma'-Fe,N} = 1427$ emu/cm³¹⁴⁾) と概ね一致する。また、混相膜に関しては、α相とγ相の間となっている。したがって、αおよびγ'相の磁気特性を反映した膜が得られていることが分かる。

4. まとめ

基板温度および N_2 分圧比を変化させることにより $MgO(001)$ 基板上に $Fe-N$ 膜を形成し、これらの形成条件が γ' 相の形成および構造に及ぼす影響を系統的に調べた。 Ar と N_2 の混合ガスでスパッタした場合、 $200^\circ C$ 以下の基板温度では多結晶の成分が膜に含まれ、一方、 $300^\circ C$ 以上の基板温度ではエピタキシャル膜が形成された。 $0\sim 5\%$ の N_2 分圧比では、 N_2 分圧比が高いほど γ' 相が形成されやすく、 5% の N_2 分圧比かつ $300\sim 450^\circ C$ の基板温度で作製した場合、 γ' 単結晶膜が得られた。 また、 5% の N_2 分圧比を用いた場合においても $500^\circ C$ 以上の高基板温度では、 N が膜から脱離してしまい、その結果、 α 相が形成された。 以上の結果より、 γ' 単結晶膜を得るためには、 N_2 分圧比の制御に加えて、基板温度を $300\sim 450^\circ C$ に制御する必要があることが分かった。 また、本研究で得られた γ' 相の組成は Fe_4N の化学両論組成とほぼ一致しており、 N 位置規則度は基板温度が 200 から $450^\circ C$ に上昇するにつれて僅かに増加する傾向を示した。 更に、その磁気異方性は K_1 が正の結晶磁気異方性エネルギーを反映していることが示された。

謝辞 横浜国立大学・機器分析評価センターの金田祐子氏および吉原直希氏に、それぞれ、XPS および XRD 測定でご協力を頂きました。ここに謝意を表します。

References

- 1) H. A. Wriedt, N. A. Gokcen, and R. H. Nafziger: *Bull. alloy phase diag.*, **8**, 355 (1987).
- 2) T. Takahashi, J. Burghaus, D. Music, R. Dronskowski, and J. M. Schneider: *Acta Mater.*, **60**, 2054 (2012).
- 3) M. F. Yan, Y. Q. Wu, and R. L. Liu: *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 8902 (2009).
- 4) J. C. Díaz-Guillén, G. Vargas-Gutiérrez, E. E. Granda-Gutiérrez, J. S. Zamarripa-Piña, S. I. Pérez-Aguilar, J. Candelas-Ramírez, and L. Álvarez-Contreras: *J. Mater. Sci. Technol.*, **29**, 287 (2013).
- 5) K. H. Jack: *Proc. R. Soc. London A*, **195**, 34 (1948).
- 6) K. H. Jack: *Proc. R. Soc. London A*, **208**, 216 (1951).
- 7) T. K. Kim and M. Takahashi: *Appl. Phys. Lett.*, **20**, 492 (1972).
- 8) M. Komuro, Y. Kozono, M. Hanazono, Y. Sugita: *J. Appl. Phys.*, **67**, 5126 (1990).
- 9) M. Takahashi, H. Shoji, H. Takahashi, H. Nashi, T. Wakiyama, M. Doi, and M. Matsui: *J. Appl. Phys.*, **76**, 6642 (1994).
- 10) M. A. Brewer, Kannan M. Krishnan, and C. Ortiz: *J. Appl. Phys.*, **79**, 5321 (1996).
- 11) S. Bhattacharyya: *J. Phys. Chem. C*, **119**, 1601 (2015).
- 12) A. Sakuma: *J. Magn. Magn. Mat.*, **102**, 127 (1991).
- 13) B. C. Frazer: *Phys. Rev.*, **112**, 751 (1958).
- 14) I. Dirba, M. B. Yazdi, A. Radetinac, P. Komissinskiy, S. Flege, O. Gutfleisch, and L. Alff: *J. Magn. Magn. Mat.*, **379**, 151 (2015).
- 15) S. Isogami, M. Tsunoda, M. Oogane, A. Sakuma, and M. Takahashi: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **38**, 162 (2014).
- 16) S. Kokado, N. Fujima, K. Harigaya, H. Shimizu, and A. Sakuma: *Phys. Rev. B*, **73**, 172410, (2006).
- 17) A. Narahara, K. Ito, T. Suemasu, Y. K. Takahashi, A. Ranajikanth, and K. Hono: *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 202502 (2009).
- 18) K. Kabara, M. Tsunoda, and S. Kokado: *AIP Adv.*, **6**, 055801 (2016).
- 19) K. Sunaga and M. Tsunoda: *J. Appl. Phys.*, **102**, 013917 (2007).
- 20) Y. Komasaki, M. Tsunoda, S. Isogami, and M. Takahashi: *J. Appl. Phys.*, **105**, 07C928 (2009).
- 21) M. Tsunoda, Y. Komasaki, S. Kokado, S. Isogami, C. C. Chen, and M. Takahashi: *Appl. Phys. Express*, **2**, 083001 (2009).
- 22) Y. Zhang, Z. Wang, and J. Cao: *Comput. Mater. Sci.*, **92**, 464 (2014).
- 23) H. Jacobs, D. Rechenbach, and U. Zachwieja: *J. Alloys Compd.*, **227**, 10 (1995).
- 24) S. Shinmura, S. Ito, and K. Akashi: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **22**, 89 (1998).
- 25) D. M. Borsa, S. Grachev, and D. O. Boerma: *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 994 (2001).
- 26) J. L. Costa-Krämer, D. M. Borsa, J. M. García-Martín, M. S. Martín-González, D. O. Boerma, and F. Briones: *Phys. Rev. B*, **69**, 144402 (2004).
- 27) K. Ito, G. H. Lee, H. Akinaga, and T. Suemasu: *J. Cryst. Growth*, **322**, 63 (2011).
- 28) K. Ito, S. Higashikozono, F. Takata, T. Gushi, K. Toko, and T. Suemasu: *J. Cryst. Growth*, **455**, 66 (2016).
- 29) D. Gölden, E. Hildebrandt, and L. Alff: *J. Magn. Magn. Mat.*, **407**, 422 (2017).
- 30) X. Wang, W. T. Zheng, H. W. Tian, S. S. Yu, and L. L. Wang: *J. Magn. Magn. Mat.*, **283**, 282 (2004).
- 31) C. Navio, J. Alvarez, M. J. Capitan, D. Ecija, J. M. Gallego, F. Yndurain, and R. Miranda: *Phys. Rev. B*, **75**, 125422 (2007).
- 32) S. Atiq, H. S. Ko, S. A. Siddiqi, and S. C. Shin: *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 222507 (2008).
- 33) M. Tsunoda, H. Takahashi, S. Kokado, Y. Komasaki, A. Sakuma, and M. Takahashi: *Appl. Phys. Express*, **3**, 113003 (2010).
- 34) W. B. Mi, Z. B. Guo, X. P. Feng, and H. L. Bai: *Acta Mater.*, **61**, 6387 (2013).
- 35) K. Kabara, M. Tsunoda, and S. Kokado: *Appl. Phys. Express*, **7**, 063003 (2014).
- 36) Z. R. Li, X. P. Feng, X. C. Wang, and W. B. Mi: *Mater. Res. Bull.*, **65**, 175 (2015).
- 37) B. Yu, L. Lin, B. Ma, Z. Z. Zhang, Q. Y. Jin, and J. P. Wang: *AIP Adv.*, **6**, 056108 (2016).
- 38) H. Li, X. Li, D. Kim, G. Zhao, D. Zhang, Z. Diao, T. Chen, and J. P. Wang: *Appl. Phys. Lett.*, **112**, 162407 (2018).
- 39) N. Pandey, S. Pütter, S. M. Amir, V. R. Reddy, D. M. Phase, J. Stahn, A. Gupta, and M. Gupta: *Phys. Rev. Mater.*, **3**, 114414 (2019).
- 40) L. Y. Yuan, L. Ma, W. He, H. Y. Wu, Y. B. Sun, C. Wen, G. K. Li, C. M. Zhen, J. J. Shen, J. J. Zhao, Y. Lu, and D. L. Hou: *J. Alloys Compd.*, **789**, 730 (2019).
- 41) I. Suzuki, J. Uzuhashi, T. Ohkubo, and S. Isogami: *Mater. Res. Express*, **6**, 106446 (2019).
- 42) Seema, P. Gupta, D. Kumar, V. R. Reddy, and M. Gupta: *Appl. Surf. Sci. Adv.*, **5**, 1 (2021).
- 43) E. P. Elskov, E. V. Voronina, and V. A. Barinov: *J. Magn. Magn. Mat.*, **115**, 271 (1992).
- 44) G. W. Wiener and J. A. Berger: *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.*, **203**, 360 (1955).
- 45) P. Karen, A. Kjekshus, Q. Huang, and V. L. Karen: *J. Alloys Compd.*, **282**, 72 (1999).
- 46) A. Subagyo, H. Oka, G. Eilers, K. Sueoka, and K. Mukasa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 3777, (2000).
- 47) K. Serizawa, M. Ohtake, M. Futamoto, F. Kirino, and N. Inaba: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **41**, 99 (2017).
- 48) T. Nishiyama, K. Shikada, M. Ohtake, F. Kirino, and M. Futamoto: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **34**, 5 (2010).
- 49) M. A. J. Somers and E. J. Mittemeijer: *Metall. Mater. Trans. A*, **26**, 57 (1995).
- 50) Q. Lu, X. Mingling, G. Han, B. Zheng, Y. Song, J. Qiang, X. Wang, Z. G. Wu, P. Yan, and W. Liu: *J. Magn. Magn. Mat.*, **7**, 474 (2018).
- 51) E. J. Mittemeijer and M. A. J. Somers: *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, p.354 (Elsevier-Woodhead Publishing, Cambridge, 2014).
- 52) D. R. Glasson and S. A. A. Jayaweera: *J. Appl. Chem.*, **18**, 65 (2007).
- 53) F. H. Herbstein and J. Smuts: *J. Theor. Appl.*, **8**, 367 (1963).
- 54) S. Nagakura: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **25**, 488 (1968).
- 55) Z. Frait and R. Gemperle: *J. Phys. Colloq.*, **32**, 541 (1971).
- 56) B. D. Cullity and C. D. Graham: *Introduction to Magnetic Material*, Second edition, p.531 (IEEE Press Wiley, New Jersey, 2009).
- 57) K. R. Nikolaev, I. N. Krivorotov, E. D. Dahlberg, V. A. Vas'ko, S. Urazhdin, R. Loloee, and P. Pratt, Jr.: *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4534 (2003).
- 58) X. Li, H. Li, M. Jamali, and J. P. Wang: *AIP Adv.*, **7**, 125303 (2017).

2021年10月25日受理, 2022年5月9日再受理, 2022年5月31日採録