

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 23 日現在

機関番号：15401  
 研究種目：挑戦的萌芽研究  
 研究期間：2012～2012  
 課題番号：24655194  
 研究課題名（和文） マンガン窒化物の異常結合距離の機構解明による金属窒化物の固体化学の再定義  
 研究課題名（英文） Re-definition of Solid State Chemistry of Metal Nitride Associated with Bond Lengths in Manganese Nitride  
 研究代表者  
 犬丸 啓 (INUMARU KEI)  
 広島大学・大学院工学研究院・教授  
 研究者番号：80270891

研究成果の概要（和文）：MnN および(Mn,Co)N 固溶体、CoN 薄膜を PLD で合成し、合成条件と生成する結晶相の構造との関係を調べるとともに結晶構造の説明を試みた。また、窒化物固溶体における磁性制御として(Gd,La)N の合成も検討し、窒化物の固体化学に新たな知見を加えることを狙った。MnN 系では、基板温度によって種々の相が生成し、基板温度が 690°C のとき Cubic 相 MnN エピタキシャル薄膜が MgO 基板上に得られた。この格子定数は、 $a = 4.445(3) \text{ \AA}$  となり、結合距離が異常に長い。しかし、電子線回折、XAFS などより、MgO 基板のピークに隠れた  $a=4.2 \text{ \AA}$  の相が共存して主として生成していることがわかった。(Gd,La)N では、キュリー点が組成により系統的に変化すること、CoN 薄膜は結晶性薄膜が生成する温度は 150°C 付近と低く、基板温度に敏感であることが分かった。

研究成果の概要（英文）：MnN, CoN thin films were prepared by PLD, and the correlation between deposition conditions and crystal structure of the crystalline films was investigated. Synthesis of (Gd,La)N and (Mn,Co)N was also attempted. Cubic MnN with an abnormally large lattice constant ( $a=4.445(3) \text{ \AA}$ ) was grown on MgO for the first time. It was revealed that another cubic phase with  $a=4.2 \text{ \AA}$  was formed as a main phase. Currie temperature of (Gd,La)N was controllable by the composition, and formation of crystalline CoN was sensitive to the substrate temperature.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：材料化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：結晶成長、窒化物、PLD、固溶体

## 1. 研究開始当初の背景

3d 遷移金属(Sc から Cr まで)の mononitride は NaCl 型の Cubic 構造をとるが、MnN は通常 tetragonal 構造をとる。cubic 相 MnN の存在も報告されているが、配向膜の報告はなく、また、その格子定数は他の金属窒化物に比べ異常に長い。MnN をはじめとする遷移金属窒化物の構造の理解を新たにするには、種々の結晶相を条件制御により作り分け、その構造を考察することが望まれる。また、

固溶体の合成は、構造上の特徴や、物性を制御する方法として有用である。

## 2. 研究の目的

本研究では、PLD 法を用いて基板上にエピタキシャル MnN の合成を行い、生成する結晶相について検討した。また、同じ NaCl 型の結晶構造をとる窒化物 CoN について、MnN との固溶体を合成することを念頭に、報告のないエピタキシャル結晶性薄膜の合成を試

みた。さらに、GdN と LaN の固溶体 (Gd,La)N 固溶体薄膜の合成を行い、その磁性変化を調べ、窒化物の固体化学に新たな知見を加えることを目指した。

### 3. 研究の方法

本研究で用いたレーザーアブレーション装置は、RF ラジカルソースを備えており (SVTA 製またはアリオス社製)、レーザーとしては KrF エキシマレーザー (248 nm、ラムダフィジックス社製 Compex102) を用いた。MnN 薄膜は RF ラジカルソースからの窒素ラジカル照射下で金属 Mn をアブレーションし蒸着した。基板には主に MgO (001) を使い、基板温度を変化させた。合成した薄膜について、多軸 X 線回折、透過型電子顕微鏡 (TEM)、X 線吸収微細構造 (XAFS)、ラザフォード後方散乱 (RBS)、XPS 等によりキャラクターゼーションを行った。CoN 薄膜の合成には、ターゲットとして金属 Co、基板はサファイア c 面を主に用いた。(Gd,La)N 固溶体薄膜は、Gd, La の単体のターゲットを用意し、それらを窒素ラジカル照射下で交互にアブレーションして合成した。各ターゲットの照射パルス数の比を変えて組成を変化させることを試みた。

### 4. 研究成果

MnN は、基板温度室温では結晶化しなかったが、150~350°C の温度では tetragonal 構造の  $\theta$ -MnN が生成し、基板温度によっては配向性が見られた (図 1)。 $\theta$ -MnN に関して

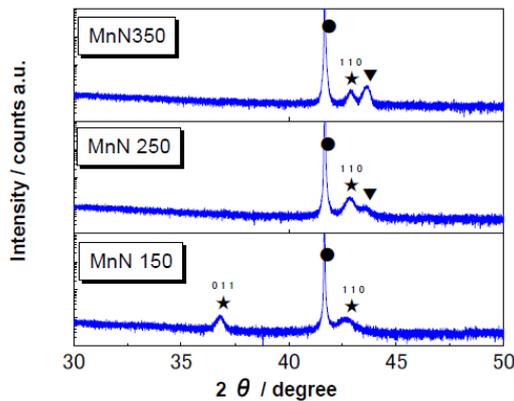


図 1. MnN/MgO 薄膜の X 線回折パターン。数字は基板温度 (°C) を表す。黒丸：サファイア基板、星印： $\theta$ -MnN。

は、Suzuki らによる先駆的な研究がある [1]。図 2 に、その結晶構造を示す。文献値の格子定数は、 $a = 3.009 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.189 \text{ \AA}$  であるのに対し、多軸 X 線回折により求めたこのエピタキシャル薄膜の格子定数は  $a = 2.999(1) \text{ \AA}$ 、 $c = 4.182(6) \text{ \AA}$  となり、文献値とよい一致を示

した。RBS により求めた薄膜の組成は  $\text{Mn}_{1.07}\text{N}_{1.07}$  となった。図 2 のように  $\theta$ -MnN の構造は体心の tetragonal 構造で表されるが、これは NaCl 構造が tetragonal に

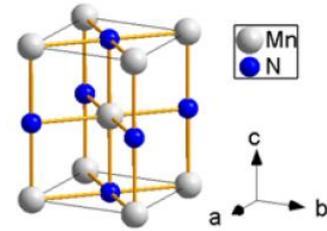


図 2.  $\theta$ -MnN の結晶構造。

歪んだものとみなすことができる。この歪みは、MnN の反強磁性秩序 [2] と関連しているであろう。今回の実測値の格子定数を用いれば、 $ab$  面内の Mn-N 原子間距離は  $2.12 \text{ \AA}$ 、 $c$  軸方向の Mn-N 原子間距離は  $2.09 \text{ \AA}$  である。この値は、他の金属窒化物の格子定数の傾向にも合っており、予想される原子間距離であるといえる。

基板温度を変化させると、 $450^\circ\text{C}$  程度では  $\text{eta-Mn}_3\text{N}_2$  が (001) 配向し、さらに高い温度では、エピタキシャル成長した Cubic 相 MnN のピーク強度が強くなり、基板温度が  $690^\circ\text{C}$  のとき  $\text{eta-Mn}_3\text{N}_2$  のピークがみられなくなった。この試料において X 線回折で観測された Cubic 相 MnN 薄膜の格子定数は、 $a = 4.445(3) \text{ \AA}$  となった。これは、報告のある  $a = 4.47 \text{ \AA}$  の相 [3] に近く、この挙動は Suzuki らによる報告にある粉末試料の X 線回折の温度依存性の挙動とも似ている [4]。Mn-N の原子間距離は、NaCl 型と考えると  $2.22 \text{ \AA}$  となり、結合距離が異常に長い。一方、Zinc blende 型構造を想定するとこの格子定数は小さすぎ、Zinc blende 型をとっているとは考えられない。

しかし、基板温度  $690^\circ\text{C}$  で合成した MnN 薄膜について TEM 測定を行った結果、電子線回折より、この試料には 2 つの相が共存することが分かった。XAFS 測定結果においても結合距離は X 線回折測定から計算した値より小さく、MgO 基板のピークに隠れた  $a = 4.2 \text{ \AA}$  の相が主として生成していることが示された。この 2 相に分離する挙動も、粉末試料で観測されている現象 [4] に似ていて、格子定数の大きい Cubic 相を単相で得ることは困難であるように見える。

以上、MgO 単結晶基板上で Mn 窒化物の合成条件と生成する相の変化が系統的に明らかとなった。

次に、MnN との固溶体を形成させることを想定して、CoN 薄膜の合成を検討した。CoN は Suzuki らにより初めて合成された [5]。その結晶構造は Zinc blende 型と考えられている (図 3)。

NaCl 型を基本とする MnN に、Zinc blende 型の結晶構造をもつ CoN が固溶した場合、その構造がどうなるかは、MnN の構造を説

明する上でも有用な情報を与えることが期待される。

MnN と同様、窒素ラジカル照射下での PLD により、CoN 薄膜の合成を試みた。基板には主として

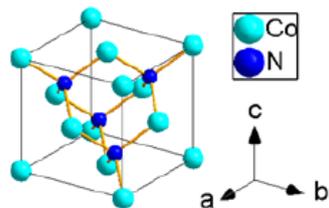


図 3. CoN の結晶構造。

サファイア C 面 ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ ) を用いた。

基板温度室温～150℃程度で、CoN(111)の開設が見られ、結晶性の CoN 薄膜が生成することが分かった。それ以上の温度では生成せず、CoN の生成は基板温度に敏感であった。格子定数は蒸着条件により若干変化したが、例えば格子定数  $a = 4.300 \text{ \AA}$ 、RBS による組成  $\text{Co}_{1.1}\text{N}_{1.09}$  の薄膜が得られた。文献値が  $4.297 \text{ \AA}$  であり、よい一致を示している。

次に、固溶体薄膜 (Mn,Co)N の合成を試みるため、金属 Mn、金属 Co の交互蒸着、アーク炉により合成した。現在まで、結晶性の薄膜は得られていない。今後、蒸着条件のさらなる検討が必要である。

次に、(Gd,La)N 固溶体薄膜について検討した。我々は、すでに、反強磁性の CrN と非磁性の TiN の固溶体(Cr, Ti)N が組成に依存する強磁性を発現し、強磁性を発現する境界に近い組成の固溶体薄膜が比較的大きな磁気抵抗を示すことを報告しており[6,7]、強磁性の起源も Alling らの理論計算により明らかにされた[8]。GdN は 60 K 付近にキュリー点をもつ強磁性体であり、RKKY 相互作用がその一因であると考えられている。そこで、非磁性の La を固溶させることにより、Gd 原子間の相互作用を変化させ、強磁性に与える効果を調べることで、磁性をもつ金属窒化物の物性制御についての知見をさらに開拓することを目指した。

図 4 に、合成した薄膜の組成と格子定数の

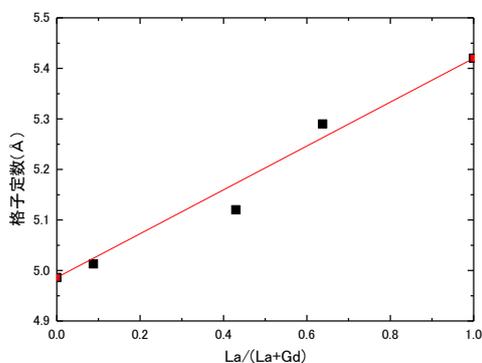


図 4. 窒化物固溶体(Gd, La)N 薄膜の組成と格子定数の関係

関係をしめす。横軸の組成は RBS, PIXE を併用して求めた。格子定数は組成に対し直線的に変化しており、交互にターゲットをアブレーションする本方法により固溶体が合成できることが分かった。ただし、両ターゲットの照射パルス数の比と薄膜の組成を直接対応させることは困難であった。

これらの薄膜の磁化率の温度依存性を測定した。その結果、La の固溶量を増加させるに従い、キュリー点は単調に低下する傾向が見られ、強磁性の挙動を組成により制御できることが分かった。La の固溶量が増加するに従い、Gd が希釈されると同時に格子定数も増大する。これらの効果がキュリー点の低下に寄与していると考えられるが、その詳細な議論は本研究以降の興味ある課題となるであろう。

- [1] K. Suzuki et al., “Crystal structure and magnetic properties of the compound MnN”, *J. Alloys Compd.* **306**, 66-71 (2000).
- [2] K. Suzuki et al., “Neutron diffraction studies of the compounds MnN and FeN”, *J. Phys. Soc. Jpn* **70**, 1084-1089 (2001); *ibid* **70**, 3469-3469 (2001).
- [3] 西山ら、日本金属学会誌、**9**, 1 (1945).
- [4] K. Suzuki et al., “Anomalous thermal expansion of MnN”, *J. Alloys Compd.* **360**, 34-40 (2003).
- [5] K. Suzuki et al., “Crystal structure and magnetic properties of the compound CoN”, *J. Alloys Compd.* **224**, 232-236 (1995).
- [6] K. Inumaru et al., “Ferromagnetic  $\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{N}$  solid solution nitride thin films grown by pulsed laser deposition and their magnetoresistance”, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 152501 (2007).
- [7] K. Inumaru et al., “Magnetoresistance of ferromagnetic  $\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{N}$  solid solution nitride”, *Phys. Rev. B*, **78**, 052406 (2008).
- [8] B. Alling, “Theory of the ferromagnetism in  $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$  solid solutions”, *Phys. Rev. B*, **82**, 054408 (2010).

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 0 件)

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

犬丸 啓 (INUMARU KEI)

広島大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80270891

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし