

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 24 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410075

研究課題名(和文) レーザー蒸着法による岩塩型窒化鉄の合成と磁気構造の研究

研究課題名(英文) Iron nitride with the rock-salt structure produced by pulsed laser deposition

研究代表者

山田 康洋 (Yamada, Yasuhiro)

東京理科大学・理学部・教授

研究者番号：20251407

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：パルスレーザー蒸着法を用い、様々な窒素圧力・基板温度において実験を行った結果、純粋な FeN 薄膜を生成することに成功した。しかし、当初得られた試料の低温 6 K メスバウアー分光法には、50 T に内部磁場を持つ成分が格子欠陥として得られた。さらに高温の 773 K で薄膜生成を行うことによって、格子欠陥のない薄膜の生成に成功した。 FeN の内部磁場の温度変化を測定することによって、ネール点が 230 K であることが明らかとなった。本研究によって FeN のみの薄膜の生成が初めて示され、さらに格子欠陥のない FeN の磁性に関する知見を得ることが可能となった。

研究成果の概要(英文)：A single-phase FeN film with the rock-salt structure was produced by pulsed laser deposition of Fe onto an Al substrate in a nitrogen atmosphere. Its Mössbauer spectra and powder X-ray diffraction patterns were measured. FeN was found to be antiferromagnetic exhibiting a hyperfine magnetic field of 30 T at a temperature of 5 K. It was found to have a Neel temperature of 220 K. A minor component with a higher hyperfine magnetic field of 49 T at 5 K was also observed. It is thought to originate from defects in FeN . We modified the instruments and the production was performed at 773 K. We have successively produced FeN without defects. The Mössbauer spectra of the sample were measured varying the temperatures, and the Neel point was found to be 230 K. This is the first study which produced neat FeN without inclusion of FeN .

研究分野：無機化学

キーワード：窒化鉄 薄膜 レーザー蒸着 メスバウアー分光法 磁性 ネール点 格子欠陥

1. 研究開始当初の背景

窒化鉄は磁性材料や鋼材として有用であり、広く工業的に用いられている。窒素含有量が少ないものについては多くの研究がなされており、窒素表面処理によって、鉄の耐食性が増したり、硬度が増したりするなど多くの有用な物性が知られている。窒化鉄には様々な組成を持ったものがあり、 γ' -Fe₄N、 ξ -Fe₂N、 α'' -Fe₁₆N₂ などの化合物を含めてすでに相図が完成されている。一般に窒素含有量が小さいものは強磁性体であるが、窒素含有量が大きくなるにつれて常磁性になる傾向がある。

しかし、近年になってこの相図に含まれない窒素含有量が多いものが見出され、さらに反強磁性を示す窒化鉄の存在が明らかとなってきた。1990年代に鉄と窒素の組成比が1対1になる FeN の存在が予想されて以来、理論的な予想や合成法の探索が試みられてきたが、未だに単一相の FeN は得られておらず、現在までのところ、FeN は複数の相の混合物でしか得ることができていない。しかも、ほとんどの合成はマグネトロンスパッタや RF 法を用いた気相からの蒸着によって得られた薄膜として得られたものである。FeN としては、閃亜鉛鉱型の γ'' -FeN と岩塩型の γ''' -FeN が予想されているが、実験で得られる試料は常に両者が混在し、これらどちらかの単一相は得られておらず、生成条件や物性に関する知見は未だに不十分である。理論的には、閃亜鉛鉱型の γ'' -FeN は常磁性であり、岩塩型の γ''' -FeN は反強磁性であると予

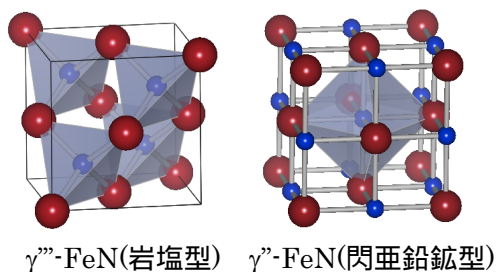


図1 窒化鉄 FeN のもつ二種類の構造

想されている。窒素含有量が多い窒化鉄にもかかわらず岩塩型構造の γ''' -FeN は反強磁性であることは、一般の窒化鉄の傾向とは異なり、この原因について探求することは磁性材料開発からも重要な役割を担うことになる。

2. 研究の目的

これまでの合成法では、常に γ'' -FeN と γ''' -FeN の混合物しか得られていないため、最近ではこのような相はもともと存在しないと考える研究者も現れきている。しかし、これらの研究では、生成法に関する検討が十分ではなく、格子欠陥を含んだ試料を詳細に測定して、純粋な相が無いと結論付けているにすぎないと考えられる。合成法が特殊であるため、合成法の検討と物性測定のフィードバックが十分でないために、このような否定的な考え方になりつつある。このため、 γ'' -FeN と γ''' -FeN の存在に関する問題に決着をつけるのが本研究の主な目的である。

3. 研究の方法

本研究室ではこれまでにパルスレーザー蒸着法を用いて酸化鉄や炭化鉄、フッ化鉄の生成を行ってきた。これらは反応容器中に様々な反応ガス(O₂、SF₆、C₂H₂等)を導入し、雰囲気ガス下で金族鉄をレーザーアブレーションすることで様々な化合物薄膜を生成してきた。本研究は窒素ガス雰囲気下で鉄のレーザー蒸着を行うことで窒化鉄薄膜の生成を行った。

YAG レーザー(NewWave, TEMPEST 10)の第二高調波(532 nm)を凸レンズにより集光して金属鉄をレーザー蒸発させた。1パルス当たりのFe原子の蒸発量は10⁻⁹ mol程度であるので、約10万パルスを積算することによってメスbauer分光測定に十分な量の薄膜試料を得た。-Feに換算した薄膜厚みは1mm程度である。レーザー蒸着基板として蒸発源から22mm離れた位置に保持したアルミニウム基板(厚み40mm)を使用した。蒸着

時の基板温度は閉サイクル型ヘリウム冷凍機または抵抗加熱ヒーターによって 100～600 K の任意の設定温度に保持した。鉄の並進エネルギーが大きいと、鉄蒸着量が少ない場合にはアルミニウム基板内への拡散が起きるが、厚みが数 100 nm 以上の場合にはこの界面の効果は十分に無視できるため、メスbauerアースペクトルの測定は窒化鉄薄膜をアルミニウム基板上に保持したまま透過法により測定した。反応ガスである窒素雰囲気の圧力は一定流量で窒素を導入しながら排気速度を電磁バルブにより調整し、反応容器中で 1～1300 Pa の設定圧力で一定となるようにした。

4. 研究成果

(1) 窒素圧力の影響

図 2 に 1.2～1300 Pa の窒素雰囲気下で生成した窒化鉄薄膜の室温のメスbauerアースペクトルを示す。薄膜生成時の基板温度は 300 K である。窒素圧力に依存して窒化鉄の組成が変化することが明らかである。最も窒素圧力が低い 1.2 Pa の雰囲気下で生成した窒化鉄薄膜には多くの成分が見られ、磁気分裂成分は α -Fe, α' -Fe_xN, γ' -Fe₄N によるものであり、この他に 2 成分のダブルットが見られる。窒素圧力が高くなると磁気分裂成分は減少し、常磁性のシングレットとダブルットが主成分となる。レーザー蒸発した鉄原子の量と反応場中に存在する窒素原子の量を見積もると、窒素圧力が 35 Pa のときに原子数が等量(Fe/N = 1/1)となる。測定からも 70 Pa 以上の圧力で常磁性成分のみが見られ、この常磁性成分が窒素の量が多い FeN であると考えられる。

FeN には γ'' -FeN(ZnS 型, $a = 0.450$ nm) と γ''' -FeN(NaCl 型, $a = 0.433$ nm)があることが知られており[1]、いずれも室温で常磁性である。 γ'' -FeN と γ''' -FeN はシングレットでそれぞれ $\delta = 0.11$ mm/s と 0.67 mm/s である。また、格子欠陥を含んだ γ'' -FeN はダブルット

であり、 $\delta = 0.20$ mm/s, $\Delta E_q = 0.47$ mm/s であることが報告されている[1]。本研究で得られたメスbauerアースペクトルもこれに従って、フィッティングをおこなったところ、これらの γ'' -FeN と γ''' -FeN の他に γ -Fe のシングレットみられた。一般に、 γ'' -FeN と γ''' -FeN は同時に生成し、作り分けることは困難である。Fig. 1 に示したように、300 K のアルミニウム基板上に 70 Pa 以上の窒素雰囲気中でレーザー蒸着しても、 γ'' -FeN と γ''' -FeN は常に同時に生成した。

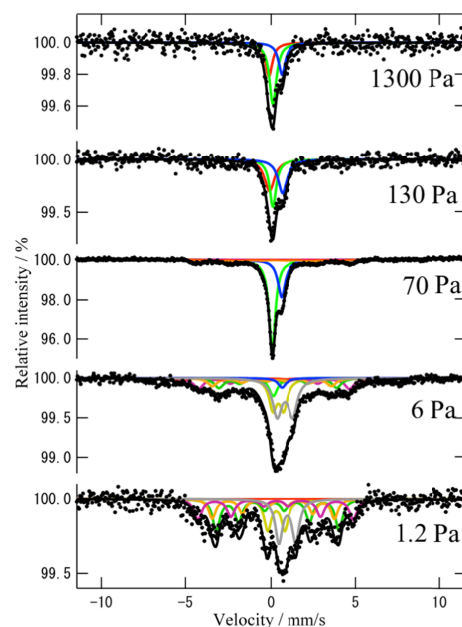


図 2 窒素雰囲気下の鉄レーザーアブレーションによって生成した窒化鉄薄膜のメスbauerアースペクトル。生成時の温度は室温(300K)であり、窒素圧力は図中に示す。

(2) 生成時の基板温度

窒素雰囲気圧力を 70 Pa にそろえて、蒸着時のアルミニウム基板の温度を変化させて生成比の変化をしらべた(図 3)。その結果、基板温度が低いときには γ'' -FeN の生成量が多く、高くなるほど γ''' -FeN の生成量が多くなることが明らかとなった。基板温度 420 K と 520 K で生成した薄膜試料では γ -Fe の成分もみられる。このようにレーザー蒸着時の基

基板温度を変えて、結晶生成時の冷却速度を変化させることにより、 γ^{II} -FeN と γ^{III} -FeN が作り分けられることが明らかとなった。この帰属が正しいことを同一試料の XRD から確認した。低温では ZnS 型の γ^{II} -FeN が安定であり、高温では NaCl 型の γ^{III} -FeN が生成するので、 γ^{III} -FeN がより安定であると推定できる。しかし、300 K で生成した γ^{II} -FeN を多く含む薄膜試料を、生成後に更に 520 K に 6 時間昇温してアニーリングした後で室温のメスバウアースペクトルを測定してもほとんど変化は見られなかった。単純なアニーリングでは γ^{II} -FeN から γ^{III} -FeN への変化は見られず、薄膜生成時の結晶成長過程によってのみ γ^{III} -FeN が生成することが明らかとなった。

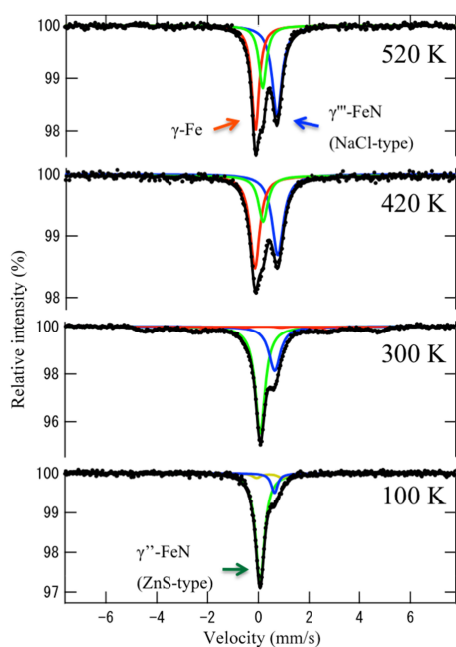


図3 70Pa の窒素雰囲気下の鉄レーザーアブレーションによって生成した窒化鉄薄膜のメスバウアースペクトル。生成時の温度は図中に示す。

(3) γ^{III} -FeN 中の格子欠陥の除去

以上のように、基板温度を低温(100 K)とした時、 γ^{II} -FeN が生成し、基板温度を高温(520 K)とした時 γ^{III} -FeN が生成している。しかし蒸着時の基板温度が 520 K で生成した試料を低温(6 K)で測定したところ 2 成分のス

ペクトルが得られた事が分かった。 γ^{III} -FeN による内部磁場 30 T の成分の他に、内部磁場 50 T の成分が出現した。これは、 γ^{III} -FeN 中の格子欠陥による成分と考えられる。 γ^{II} -FeN の混入しない γ^{III} -FeN 薄膜の生成は確認できたものの、格子欠陥が存在するため、さらに純度の良い γ^{III} -FeN を作る事を目的とし実験を行った。このため基板温度をさらに高温とする事によって欠陥が除去できると予想されたが、実際には蒸着時の基板温度を 573 K 以上とした場合に酸化鉄と窒化鉄の混合物が得られていることが分かった。これは加熱時に装置内部からの脱ガスが起きているものと考えられた。そこで脱ガスの原因となる材質を除去して新たに加熱装置を作り変える事によって酸化鉄混入のない窒化鉄薄膜の生成に成功した。室温で測定したスペクトルでは全て常磁性成分のダブルットとシングレットの組み合わせとなり、酸素の混入は無かった。図4には同じ試料を 6 K で測定したスペクトルを示す。300 K~673 K で得られた試料には内部磁場 50 T の格子欠陥による成分が見られるが、最も高温の 773

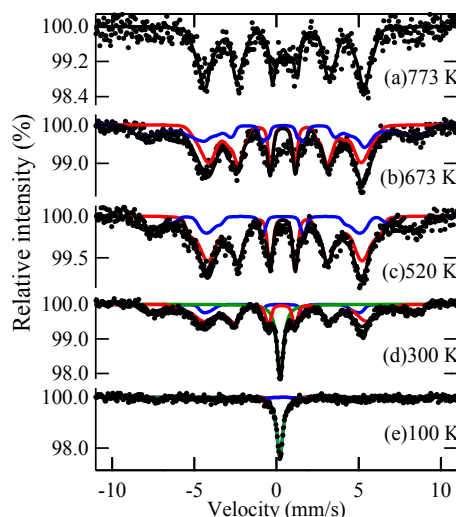


図4 70Pa の窒素雰囲気下の鉄レーザーアブレーションによって生成した窒化鉄薄膜のメスバウアースペクトル。測定温度は 6 K である。生成時の温度は図中に示す。

K では、格子欠陥がない純粋な γ -FeN となることが示された。

(4) γ -FeN のネール点

以上の結果から、窒素圧力 70 Pa で蒸着時の基板温度を 773 K とすると格子欠陥のない純粋な γ -FeN 薄膜を生成する事ができた。そこで詳しい磁性に関する情報を得るため温度を変化させて測定を行った。この結果を図 5 に示す。

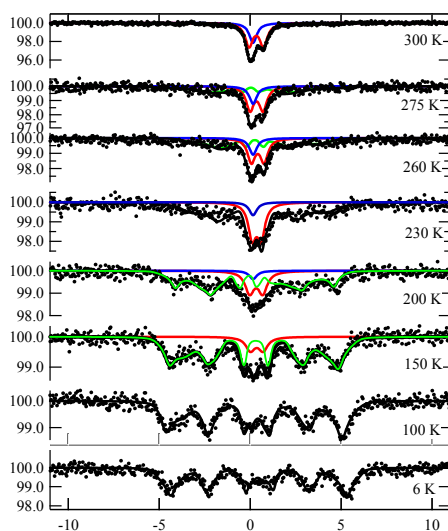


図 5 70Pa の窒素雰囲気下で鉄レーザーアブレーションによって生成した窒化鉄薄膜のメスバウアースペクトル。生成時の基板温度は 773 K であり、測定温度は図中に示す。

γ -FeN は室温付近では常磁性を示すダブルレットとシングルレットであるが、温度を下げると磁気分裂を示す反強磁性となる事が示された。得られたスペクトルの半値幅は 0.98 mm / s とやや大きな値となる事から内部磁場は分布していると考えられる。これは結晶子の大きさが分布しているためであると考えられる。この内部磁場分布の加重平均をとった平均内部磁場の値の温度変化を図 6 に示す。プリルアン関数を用いてフィッティングを行うと、ネール点が 230 K に存在することが分かった。

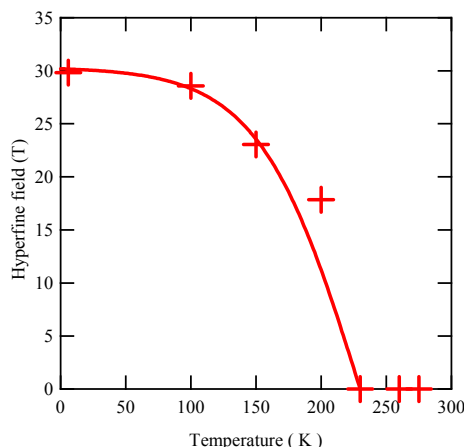


図 6 γ -FeN 薄膜の平均内部磁場の温度変化。ネール点は 230 K である。

(5) まとめ

パルスレーザー蒸着法を用い、様々な窒素圧力・基板温度において実験を行った結果、純粋な γ -FeN 薄膜を生成することに成功した。また、低温 6 K のメスバウアースペクトルの結果から、50 T に内部磁場を持つ成分が格子欠陥として得られたが、さらに高温の 773 K で薄膜生成を行うことによって、格子欠陥のない薄膜の生成に成功した。 γ -FeN の組成を決定づける要因として、窒素圧力・基板温度のどちらのパラメーターの制御も必要であることを示した。

格子欠陥のない γ -FeN であっても室温メスバウアースペクトルには電場勾配によるダブルレットが常にみられている。これは周期的な格子欠陥は蒸着時の基板温度によって制御することが出来るが、わずかな電場勾配が生じている為である。また、 γ -FeN の内部磁場の温度変化を測定することによって、ネール点が 230 K であることが明らかとなった。

本研究によって γ -FeN のみの薄膜の生成が初めて示され、さらに格子欠陥のない γ -FeN の磁性に関する知見を得ることが可能となった。また同時に、 γ -FeN のみの薄膜生成も可能であることが示された。

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 4件)

1. “Mössbauer study of iron fluoride films produced by pulsed laser deposition”, K. Shiga, Y. Yamada, Y. Kobayashi, J. Radioanal. Nucl. Chem. 303, 1477-1480 (2015) DOI 10.1007/s10967-014-3523-1. (査読あり)
2. “Mössbauer spectroscopic studies of thin films”, Yasuhiro Yamada, Mössbauer Effect Reference and Data Journal, 37, 39-47 (2014).
<http://www.medc.dicp.ac.cn/Journal.php>
(査読あり)
3. “孤立分子・薄膜のメスバウアースペクトル”, 山田康洋, RADIOISOTOPES, 62, 235-250 (2013).
https://www.jstage.jst.go.jp/article/radioisotopes/62/4/62_235/_pdf
(査読なし)
4. “Mössbauer study of γ ”-iron nitride film”, Y. Yamada, R. Usui, Y. Kobayashi, Hyperfine Int., 219, 13-17 (2013). DOI 10.1007/s10751-012-0664-x
(査読あり)

[学会発表](計 5件)

1. “Formation of rock-salt structured iron nitride thin films using pulsed laser deposition”, M. Sato, Y. Yamada, and Y. Kobayashi, THE INTERNATIONAL CHEMICAL CONGRESS OF PACIFIC BASIN SOCIETIES 2015, Honolulu, Hawaii, USA, 2015年12月16日.
2. “レーザー蒸発による岩塩型窒化鉄薄膜の生成”, 佐藤美穂・山田康洋・小林義男, 日本化学会・第95春季年会, 船橋市・日本大学船橋キャンパス, 2015年3月26日.
3. “窒素雰囲気下の鉄レーザー蒸着で生成する岩塩型窒化鉄薄膜”, 佐藤美穂、山田康洋、小林義男, 第51回アイソトープ・放射線研究発表会, 東京大学, 2014年7月9日
4. “Mössbauer study of iron fluoride films produced by pulsed laser deposition”, K. Shiga, Y. Yamada, Y. Kobayashi, 5th Asia-Pasific Symposium on Radiochemistry, Kanazawa, Japan, 2013年9月22日
5. “単原子・クラスター・薄膜のメスバウ

アー分光”, 山田康洋, 第50回アイソトープ・放射線研究発表会パネラー, 東京大学, 2013年7月5日

6. 研究組織

(1)研究代表者

山田康洋 (YAMADA, Yasuhiro)
東京理科大学・理学部・教授
研究者番号: 20251407