

(様式第4号)

窒化マンガンエピタキシャル薄膜の X 線回折による解析 Analysis of Manganese nitride epitaxial thin films by X-ray diffraction

犬丸 啓, 高田 朋宏
Kei INUMARU, Tomohiro TAKATA

広島大学大学院工学研究院応用化学専攻
Graduate School of Engineering, Hiroshima University

1. 概要

パルスレーザー蒸着法 (PLD) により, RF ラジカルソースからの窒素ラジカル照射下で MgO(001)単結晶基板上に窒化マンガンのエピタキシャル薄膜を成長させた。基板温度により, 正方晶の θ 相, η 相などがエピ成長することが分かった。放射光による X 線回折(BL15) により, 生成する結晶相, 成長方位が明らかとなった。

Manganese nitride phases were epitaxially grown on MgO(001) substrates by using the laser ablation method (PLD method) under nitrogen radical irradiation from an RF radical source. The nitride films were characterized by using the multi-axes X-ray diffraction apparatus on BL15. It was found that tetragonal manganese nitrides such as θ - and η - phases were formed with their c axis parallel to the substrate surfaces.

2. 背景と研究目的:

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。薄膜形態では, θ -MnN を 823K で真空中アニールすることで η -Mn₃N₂ が生成する¹⁾。高温領域において, 立方晶 MnN の存在も報告されているが^{2), 3)}、単相合成の報告はなく、また、その格子定数は他の金属窒化物に比べ異常に長い。

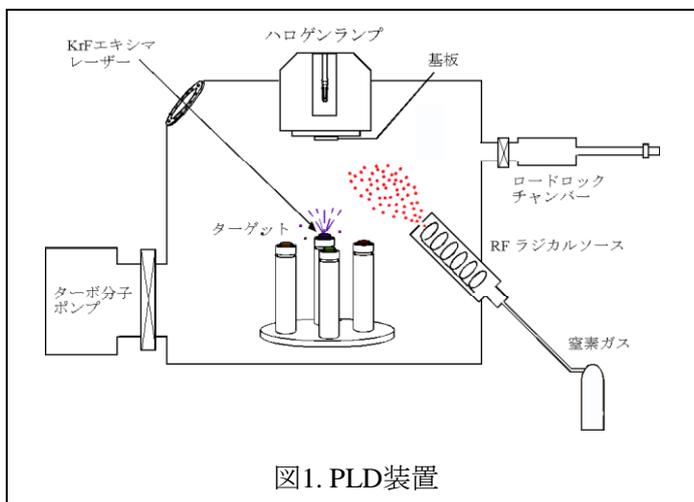
θ 相の Mn-N 系化合物については、試料合成が困難なためにほとんど研究されていない。Suzuki らは直流反応性スパッタリング法により単相で θ -MnN を合成している。X 線回折測定により、この化合物の結晶構造は、格子定数 $a = 4.265 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.189 \text{ \AA}$ の NaCl 型の fct であることを決定した (結晶学的には、体心となるように格子を取るの正しいが、他の相と格子定数を比較しやすいよう、fct で格子定数を表示する)。また、この化合物はネール温度 650 K の反強磁性体である。彼らは温度変化に伴う格子定数の変化についても研究しており、MnN の結晶構造は 643 K ~ 668 K の間で f.c.t. 構造から fcc 構造に変化することを報告している。この温度は前述したネール温度と一致しており、fcc 構造に変化した MnN の格子定数は $a = 4.47 \text{ \AA}$ で、西山らによって合成された MnN の値²⁾とほとんど一致している。

本研究では、PLD 法 (レーザーアブレーション法) により、単結晶基板を反応場として種々の基板温度で Mn 窒化物を成長させ、報告例が少なく詳細が明らかにされていない薄膜形態でのマンガン窒化物の結晶相を系統的に調べることを目的とした。

特に、今回の測定では、690 °C で合成を行った試料について、詳細な解析を試みた。この試料は、後に述べるように、通常の $2\theta - \omega$ スキャンから、cubic MnN が観測されているが、MgO 002 の回折ピークに隠れている相の存在が示唆されている。今回の測定により、それらの相の回折をとらえることを試みた。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

MnN 薄膜は超高真空の PLD 装置を用い、RF ラジカルソースからの窒素ラジカル照射下で金属 Mn をアブレーション蒸着した。図 1 に装置図を示す。基板、ターゲットはロードロックチャンバーから装置内に導入した。ハロゲンランプヒーターにより基板を加熱し、RF 窒素ラジカルソース (RF power : 350 W, N₂ flow : 0.50 cm³(STP)/min) を用い、窒素ラジカル照射下でレーザーアブレーションを行うことにより窒化させた。メインチャンバー内の base pressure は約 10⁻⁸ Torr (1.3 x 10⁻⁶ Pa) である。レーザーの照射ターゲットとしては Mn 金属のディスクを用いた。基板には MgO (001)、α-Al₂O₃ (001) 単結晶基板を用い、基板温度はそれぞれ 623K~973K、823K~983K の範囲で変化させた。合成した薄膜について、ラザフォード後方散乱 (RBS)、XPS 等によりキャラクタリゼーションを行った。X 線回折については、放射光による回折 s 実験以外は、Panalytical XPert MRD による測定を行った。



今回測定を行った試料は、以下の条件で合成した。

試料名 MnN21

基板 : MgO(001), 基盤温度 : 690°C, レーザーエネルギー : 200 mJ 蒸着時間 : 3 h

BL15 で回折測定を行った。測定条件を以下に示す。

- ビームサイズ : 0.7 mm × 0.7 mm
- ダブルスリット (汎用中分解能 : PB)
- エネルギー : 6.7 keV
- 波長 : $\lambda = 1.85051 \text{ \AA}$
- スリット : RS1(0.7 mm)、RS2(0.5 mm)、IS(1 mm)
- 2θ スキャン : ステップ 0.01°
97° ~ 102.5°
- χ (あおり) の範囲 : 51.74° ~ 57.74°

4. 実験結果と考察

今回の測定結果を図2に示す。
 あおり角 χ を変化させていくと、
 ①、②の位置に違った χ において
 回折ピークが見られることがわか
 かる。

これらのピークトップは、

① $2\theta : 100.10^\circ$
 $\chi : 55.04^\circ$

② $2\theta : 100.77^\circ$
 $\chi : 55.34^\circ$

この結果から、格子定数を求め
 ると、

① $a = 4.115 \text{ \AA}$,
 $c = 4.208 \text{ \AA}$,

② $a = 4.046 \text{ \AA}$,
 $c = 4.234 \text{ \AA}$,

となった。ただし、ここでは、
 a を基板表面に並行な方向の格
 子定数、 c を基板表面に垂直な格
 子定数として求めている。

ここで、これら①、②の格子定数は、それぞれ、下
 記の既知の格子定数と比較する。

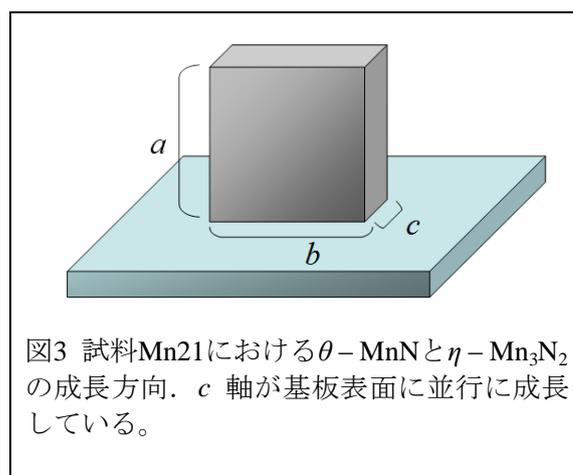
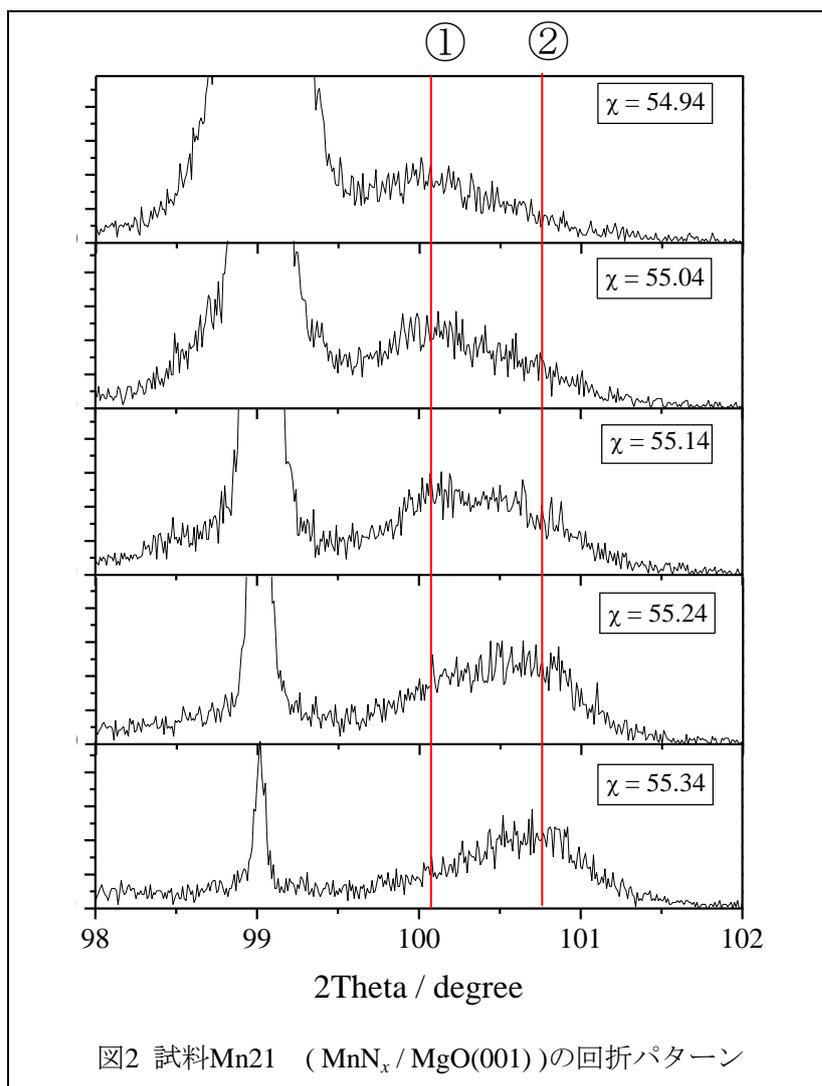
θ -MnN (f. c. t.)

$$a = 4.265 \text{ \AA}, c = 4.189 \text{ \AA}$$

η -Mn₃N₂ (tetragonal)

$a = 4.205 \text{ \AA}, c = 4.042 \text{ \AA}$ (NaCl型と比較するた
 め超構造を無視した値)

ここから、①は、 θ -MnNが c 軸を基板表面に並行に成長したもの、②は η -Mn₃N₂が c 軸を基板表
 面に並行に成長したものに近く、そのような結晶相が成長していると解釈できた。



5. 今後の課題：

今回の測定結果から、MgO(001)上に窒化マンガンを成長させた場合、cubic MnN, θ -MnN, η -Mn₃N₂ など種々の結晶相が成長することが分かった。特に、成長方位によっては、MgO (格子定数 4.213 Å) の強い回折に隠れて確認しにくい相も存在することが分かった。今後の展開として、今回の知見を踏まえ、種々の基板温度で合成した試料について、cubic MnN, θ -MnN, η -Mn₃N₂ をはじめとする種々の相の存在を、多軸 X 線回折で確認していく。さらに、断面 TEM による構造の解析も強力な知見を与える。サファイア基板については、異なった配向性が現れると考えられ、生成する結晶相も MgO とは変わってくる可能性がある。

このように、単結晶基板表面は、種々の窒化物相の生成にとって、エピタキシーの効果を反映して特徴ある反応場として生成物に影響を与えている。今後、磁性転移や物性制御としてのエピタキシーの効果だけでなく、無機薄膜の結晶相の合成反応に単結晶表面が特殊反応場としての特徴を発揮するような、新しい無機合成化学の展開につながる端緒として本研究が位置づけられることを期待したい。

6. 論文発表状況・特許状況

学会発表

高田朋宏¹・金丸俊介²・橋本英樹²・藤井達生²・高田潤²・犬丸啓¹, 「レーザーアブレーションを用いた立方晶 MnN のエピタキシャル成長」, 第 50 回セラミックス基礎科学討論会 2E15, 2012 年 1 月, 東京.

7. 参考文献

- 1) R. Yang, M. B. Haider, H. Yang, H. Al-Britthen, A. R. Smith, *Appl. Phys. A.* **81**, 695–700 (2005).
- 2) 西山, 岩永, 日本金属学会誌, **9**, 1-3 (1945).
- 3) K. Suzuki et al., *J. Alloys Compd.* **360**, 34-40 (2003).

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

・ PLD

パルスレーザー蒸着法。固体のターゲットにレーザーパルスを集光して照射することによりターゲットを蒸発させ、ターゲットに対向させて設置した基板に薄膜を堆積させる薄膜合成法。

・ エピタキシー

基板上に成長する薄膜が、基板表面の原子配列の影響をうけ、それに適合するように結晶成長の配向性や格子定数が決定されるような結晶性薄膜の成長様式のこと。エピタキシャル成長。

・ fcc 面心立方

・ fct 面心正方晶。結晶学的には軸を取り直して体心の正方晶の格子とするのが正しい。