分子線エピタキシー法を用いた遷移金属窒化物の作成

Synthesis of novel transition-metal nitrides by molecular beam epitaxy

○山口紘一、稲葉颯人、内藤方夫(農工大工)

○Yamaguchi Koichi, Inaba Hayato, Naito Michio (Tokyo Univ. of Agriculture and Tech.)

E-mail: s150397z@st.go.tuat.ac.jp

[はじめに]3d 遷移金属では周期表の右に行くほど内殻電荷が大きくなるために、3d 軌道は Fig.1 のように深くなる。この図から酸化物では周期表右側の Ni、Cu で 3d 軌道のエネルギーが酸素 O の 2p 軌道のエネルギーに接近し、共有結合性が強くなることが見てとれる。一方窒化物は Mn~Cu までの多くの元素が 3d 軌道と窒素 N の 2p 軌道の強い混成を生じる。また、遷移金属窒化物は多様な構造、電気的、磁気的な特性を示す。Suzuki らの 1990 年代前半の報告では、スパッタ法による薄膜低温成長で ZnS 構造の FeN、CoN が合成されている。しかし、FeN、CoN ともバルク合成の報告はない。今回我々は Fe-N、Co-N、(Co,Ni)N の合成を分子線エピタキシー法により試みたので報告する。

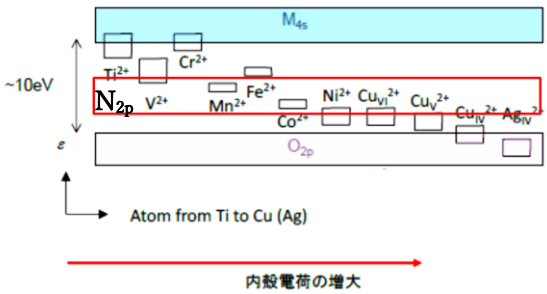

Fig.1 Relative positions of the energy levels of the d orbital of transition metals and the p orbital of N or O

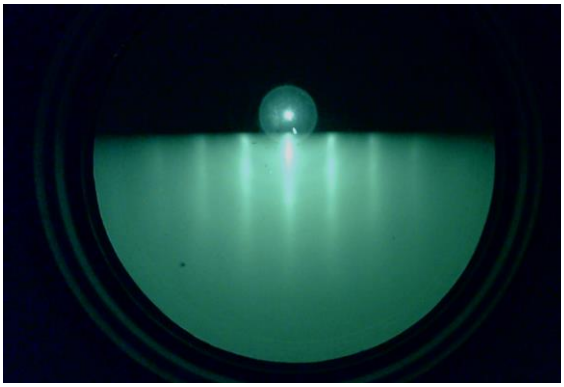

Fig.2 RHEED pattern of a CoN film

[実験]高真空チャンバー(MBE 装置)で各温度に熱した基板上に窒素ラジカルを照射しながら金属蒸気を供給した。基板には GaN(0001)を用いた。成膜時の結晶成長は Fig.2 のように RHEED でその場観察し、成膜後に X 線回折(XRD)にて結晶構造を解析した。また、四端子法による電気抵抗率の温度依存性の測定も行った。

[結果]Fe、Co ともに供給レートが 1.0Å/s では ZnS 構造の FeN、CoN は得られず、Fe_4N, Fe_3N 等の窒化物が生成した。供給レートを 0.1Å/s まで下げると ZnS 構造の FeN、CoN が生成する。Fig.3(左)に示すように 50~250℃の成膜では FeN ができるが、300℃を超えると Fe が窒素をフルに取り込まず、Fe_2N となってしまう。CoN では系統的に N_2 流量[sccm]を振ることによって CoN 膜の質が大きく変わる(Fig.3 右)。窒素の流量が少ない時には結晶性が低くなる傾向が見て取れる。また Ni をドープした。固溶体 $Co_xNi_{1-x}N$ の作製(x≦0.2)し、抵抗率を測定したところ CoN よりも低い抵抗率を示した。

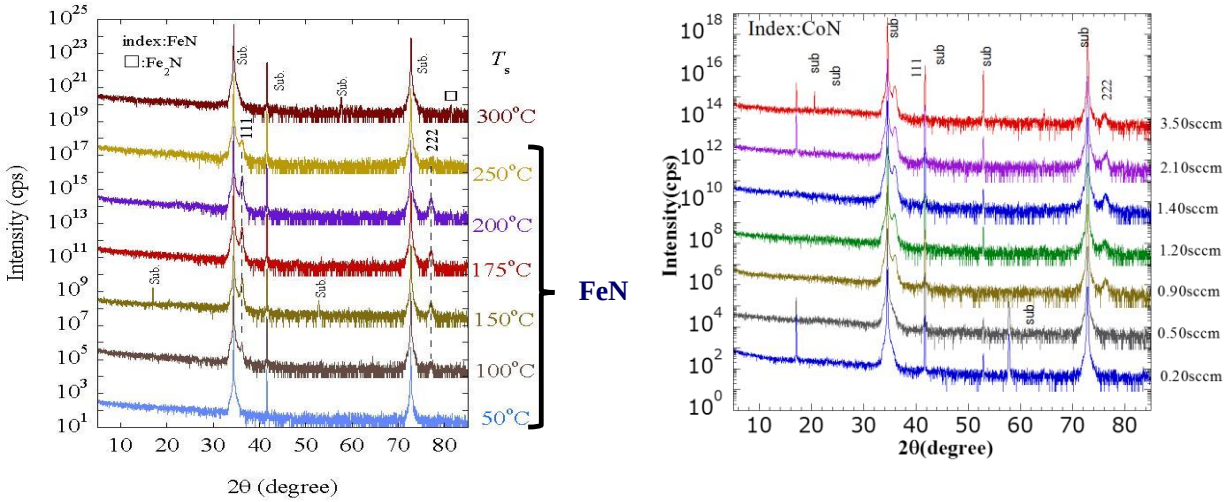

Fig.3 XRD patterns of FeN(left) and CoN(right) films synthes