

窒素プラズマ照射したパーメンジュールの構造変化

日大生産工（院） ○萩原 涼 日大生産工（学部） 田中源太郎, 水上千博
日大生産工 矢澤翔大, 新妻清純

1. はじめに

窒化鉄は窒素濃度によりいくつかの異なる結晶構造をとることが知られており、面心立方格子構造を持つ $\gamma'-Fe_4N$ 、六方最密格子構造である $\epsilon-Fe_xN(2<x\leq3)$ は強磁性を示すことも知られている。このような窒化鉄の中で東北大学の高橋博士らは抵抗加熱による真空蒸着を用いて作製した $\alpha-Fe$ と Fe 系窒化物である $\alpha''-Fe_{16}N_2$ の二相からなる窒化鉄薄膜が高飽和磁化値を有することを報告した。 $\alpha''-Fe_{16}N_2$ は高飽和磁化特性を有する優れた磁性材料として期待され、種々の手法による研究がされてきた。

パーメンジュール($FeCo$ 合金)とは鉄とコバルトを1:1で混ぜた合金であり、磁性材料の中で、軟質磁性材料に分類され、飽和磁束密度が最も大きい特性を示すことが知られている。

これらのことから鉄が含まれているパーメンジュールを窒化させることでさらに高い性能を持つ磁性材料を作製できないかと考えた。本研究ではパーメンジュール箔をプラズマ照射による窒化をして、その特性について検討を行った。

2. 実験方法

プラズマ装置を使用した。ガス導入管を兼ねたアノードには Cu 管を用い、カソード-アノード間距離は50 mmとし、真空装置として真空槽を用いた。真空排気において8.0 Pa以下までの低真空排気には油回転ポンプを、それ以降 1.0×10^{-4} Paまでの高真空排気では油拡散ポンプをそれぞれ用いてチャンバー内を高真空排気した後、プラズマ照射を行った。試料を作製するために縦7 mm、横6 mm、厚さ100 μm のパーメンジュール箔を用いた。

本研究では、前処理として真空加熱炉により800 $^{\circ}C$ を一定として60 minの熱処理を行った。その後、

Ar 雰囲気によるプラズマ照射によりパーメンジュール箔の表面の酸化膜の除去を行った後に、 $N_2 + 30\%H_2$ ガスを用いたプラズマ照射によるパーメンジュール箔の窒化を行った。結晶を規則化させるため、真空加熱炉により150 $^{\circ}C$ を一定として3600 minの焼き戻しを行った。

処理条件をTable1に示す。窒素プラズマ照射は、試料温度が定めた条件に達したときに処理を終了とした。

Table1 Treatment conditions.

	Annealing	Plasma treatment		1
Temperature[$^{\circ}C$]	800	169~388	350~420	150
Electric current[A]	-	0.3	0.7	-
Electric power[W]	-	90~103	262~337	-
Gas pressure[Pa]	-	8.0	8.0	-
Treatment time[min]	60	30	1~16	3600
The type of gas	-	Ar	$N_2+30\%H_2$	-

3. 物性評価方法

試料の評価方法として、結晶構造解析にX線回折装置(XRD)とX線解析ソフトウェア(PDXL2)を用いて結晶構造と格子定数の解析を行った。また、磁気特性の測定には振動試料型磁力計(VSM)を用いて飽和磁化値と保磁力の測定を行った。

4. 実験結果

4.1 結晶構造

窒素プラズマ処理の処理電流0.7 Aを一定として試料温度を350~420 $^{\circ}C$ と変化させ、その後に真空加熱炉で焼き戻しを行った。その結果、窒素プラズマ中の試料温度が390 $^{\circ}C$ のときに変化が確認できた。

Fig.1は、プラズマ処理前である未処理のパーメンジュールと800 $^{\circ}C$ を一定として60 minの熱処理を行ったパーメンジュール、試料温度が390 $^{\circ}C$ になるまで窒素プラズマ照射したパーメンジュールを焼き戻しする前と焼き戻した後の回折図形を示したものである。

Structural Change of Permendur Irradiated with Nitrogen Plasma
Ryo HAGIWARA, Gentarou TANAKA, Tihiro MIZUKAMI,
Syouta YAZAWA and Kiyozumi NIIZUMA

未処理のパーマンジュールと熱処理のみのパーマンジュールは $2\theta = 65.02, 82.33^\circ$ に回折ピークを示しているため α -Fe と同じ bcc 構造の結晶構造を持つことがわかる。窒素プラズマ照射したパーマンジュールを焼戻しする前では $2\theta = 45.14, 65.53, 82.85^\circ$ に回折ピークが見られ、回折ピークの幅が広がっていることから、窒素が格子間にランダムに侵入し微細化したものと考えられる。また、窒素プラズマ照射したパーマンジュールを焼戻しした後では $2\theta = 30.13, 35.47, 37.09, 43.12, 43.70, 50.86, 53.35, 56.96, 62.60^\circ$ に新たな回折ピークが確認できた。これは、 α -Fe の bcc 構造にランダムに窒素が混入していたものが、焼戻しにより c 軸に窒素が混入し bct 構造になったと考えられる。

試料温度が 390°C になるまで窒素プラズマ照射したパーマンジュールを焼戻しした後の結晶構造より、格子定数の測定を行った。未処理のパーマンジュールの格子定数は、 $a = b = c$ 軸共に $2.8561 \text{ \AA}$ となり、熱処理のみのパーマンジュールの格子定数は、 $a = b = c$ 軸共に $2.8593 \text{ \AA}$ と未処理より少し上昇している。窒素プラズマ照射したパーマンジュールを焼戻しした後では、 $a = b$ 軸共に $2.8706 \text{ \AA}$ となり、さらに少し上昇していた。また、c 軸は $3.1218 \text{ \AA}$ となり大きく上昇していることが確認できた。この試料においての軸比 c/a は 1.0875 となった。これは、結晶構造が c 軸方向に伸び、bct 構造になったと考えられる。

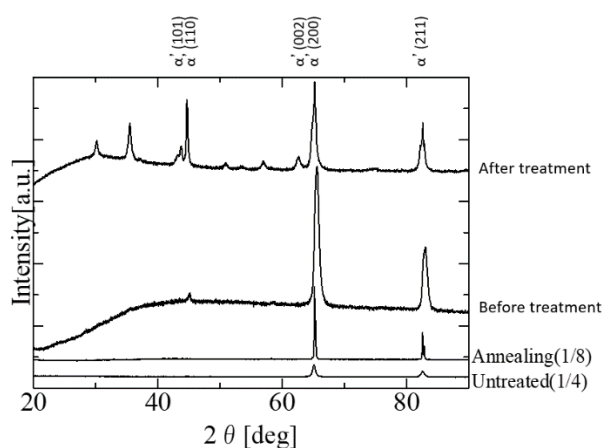


Fig.1 Change in crystal structure by tempering.

4.2 磁気特性

窒素プラズマ中の試料温度に対する飽和磁化値の比較をした。未処理のパーマンジュールは理論値と同じく 220 emu/g であり、熱処理、プラズマ処理したことによる大きな変化は確認できなかった。

窒素プラズマ中の試料温度に対する保磁力の比較をした。未処理のパーマンジュールは 33 Oe であり、熱処理のみのパーマンジュールは理論値である 2.0 Oe に近い 4.3 Oe を示した。窒素プラズマ中の試料温度が 390°C のみ、理論値より小さくなることが確認できた。それ以外の試料温度では、理論値より大きくなることが確認できた。

5. まとめ

本研究ではパーマンジュール箔にプラズマ照射による窒化を試み、以下の知見を得た。

- 1) X 線回折装置による結晶構造の解析結果では、窒素プラズマ照射中の試料温度が 390°C のときにおいて焼戻しすることによって、結晶構造が α'' - Fe_{16}N_2 と同じ正方晶系になることが確認できた。
- 2) VSM による磁気特性の測定結果では、熱処理やプラズマ照射を行うことでの飽和磁化値に大きな変化は確認できなかった。保磁力では、熱処理をすることによって理論値 2.0 Oe に近くなることが確認できた。窒素プラズマ照射中の試料温度が 390°C のときにおいて焼戻しすることによって、保磁力が理論値 2.0 Oe より小さくなることが確認できた。また、それ以外の窒素プラズマ照射中の試料温度では保磁力が大きくなることが確認できた。

6. 参考文献

- 1) T.Kim and M.Takahashi: Appl.Phys.Lett.,20(1972)
- 2) 高橋實:「窒素雰囲気中で蒸着した Fe 膜の磁性・超高モーメント磁性体-」固体物理 7(1972)、pp.483-495
- 3) 中島健介、岡田洋一:「窒素イオン注入によって作成した Fe_{16}N_2 薄膜の構造と磁性」日本応用磁気学会会誌、14(1990)、pp.271-274
- 4) 神山雅英「薄膜ハンドブック」オーム社、(1988)、pp.729