

N₂+O₂プラズマによる窒化鉄の生成と磁気特性

日大生産工（院） ○増田 昂
日大生産工 新妻 清純・移川 欣男

1.はじめに

1972 年,東北大学のT.K.Kimと高橋実博士らによって,窒素ガス雰囲気中で純Feを蒸着させてできたFe系窒化物の α'' -Fe₁₆N₂が,それまで最大とされてきたCo₃₀Fe₇₀(パーメンジュール合金)より高い飽和磁化値を有する¹⁾ことが報告された。その報告例は薄膜^{2,3)}によるものであり,以来,様々な薄膜における研究が成されてきたが高飽和磁化となる機構は明確ではない。そこで当研究室では,多結晶鉄箔に応力を印加しながら 693Kのプラズマを照射し,液体窒素を用いて急冷処理を行い,得られた試料に熱処理を施した結果,引張応力 63MPa印加時において α'' -Fe₁₆N₂の生成割合が 42%であると報告⁴⁾している。高飽和磁化生成の要因として薄膜への酸素の混入が考えられる。そこで,本研究では高飽和磁化の α'' -Fe₁₆N₂の生成を目的とし,窒化処理時にN₂+O₂プラズマを照射して試料を作製し,得られた試料の結晶構造及び磁気特性について検討⁵⁾した。

2.実験方法

2.1 作製方法

供試料として厚さ 20 μ m, 直径 8mm ϕ , 純度 99.85%,飽和磁化値 2.74 $\times 10^{-4}$ Wb $\cdot$ m/kgである多結晶鉄箔を用いた。窒化処理条件として,チャンバー内を 8.0 $\times 10^{-4}$ Pa以下まで高真空排気した後,N₂+1%O₂ガスを導入し箔表面温度を 693K一定とし,ガス圧と窒化時間を変化させ,プラズマを照射した。プラズマ照射終了直後にチャンバー内に液体窒素を導入し,試料の急冷処理を行った後,423Kで 60h熱処理を施した。試料は,詳細な結晶解析のため 90% H₂PO₄+10% CrO₃の電解液を用いて裏面から 10 μ mまで電解研磨を施した。

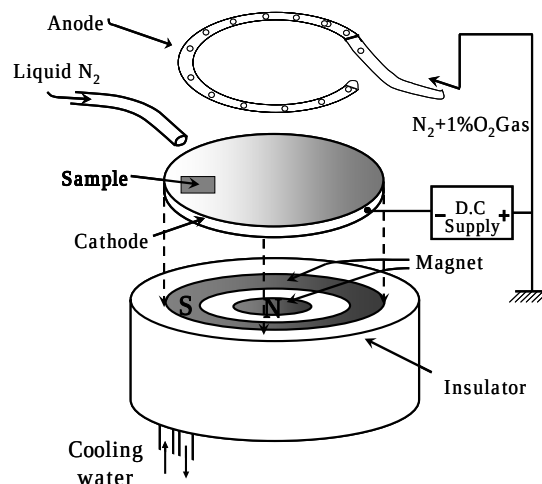


Fig.1 Schematic diagram of nitrogen plasma irradiation apparatus.

2.2 物性評価方法

試料の評価方法として重量の測定にマイクロ天秤,磁気特性には振動試料型磁力計(VSM),結晶解析にはCu-K α (波長 λ =0.154nm)を線源とするX線回折装置(XRD),状態分析には電子線マイクロアナライザ(EPMA), 試料の内部磁場及び窒化鉄の生成割合の算出にはメスバウアー分光分析法をそれぞれ用いた。

3.実験結果及び考察

3.1.1 窒化鉄の結晶構造に及ぼすガス圧の影響

60s 間の窒化処理では,表面から 10 μ m のみ窒化されるため,裏面を 10 μ m 研磨した後評価した。ガス圧を変化させたX線解回折図形を Fig.2 に示す。図より全ての試料において, α , γ , γ' , α'' からの回折線が確認され,ガス圧の増加に伴い 2 θ =58.66°に α'' (002),2 θ =70.06°に γ' (220), 2 θ =82.33°に α (211)からの回折線が強くなる傾向を示した。またガス圧 8.0Pa の試料においては他の

Magnetic Properties and Formation of Iron Nitride Foils by N₂+O₂

Akira MASUDA, Kiyozumi NIIZUMA and Yoshio UTSUSHIKAWA

試料ではほとんど確認することができなかった $2\theta = 42.69^\circ$ 付近に $\alpha''(202) + \gamma(111)$ からの回折線が確認された。

ガス圧を変化させたXRDによる積分強度計算から、試料内部における各種窒化鉄の生成割合を計算した結果をFig.3に示す。図よりガス圧の増加に伴い α -Feの割合は増加している。また、全ての試料において α'' -Fe₁₆N₂の生成を確認することができ、ガス圧8.0Pa時においては最大で19%を示した。このことから、ガス圧8.0Pa時において α'' 相の生成が促進されることが分かった。しかし、全ての試料において γ -オーステナイト、 γ' -Fe₄N及び ε -Fe₂₋₃Nが多く生成されており、この量を減らす必要がある。

3.1.2 窒化鉄の磁気特性

磁気特性のガス圧依存性をFig.4に示す。飽和磁化の値はガス圧の増加に伴い増大しており、13.3Pa時においては、鉄の標準磁化値である $2.74 \times 10^{-4} \text{Wb} \cdot \text{m/kg}$ とほぼ同程度の値となった。これはXRD、との相関より α -Feの割合が多かったためであると考えられる。また、保磁力Hcはガス圧の増加に伴い減少しているが、いずれの試料も鉄の保磁力と同程度であると言える。これは、未処理の鉄の部分が多く残ったためであると考えられる。

3.1.3 飽和磁化の温度依存性

8.0Pa で作製した試料における飽和磁化の温度依存性を Fig.5 に示す。飽和磁化 Ms の値は温度の上昇に伴いゆるやかに減少し、520K 付近で急激に増加した。これは非磁性の γ -オーステナイトが α -Fe と γ' に分解されたためであると考えられる。また増加後、540K 付近で減少した。これは、 α'' が α -Fe と γ' に分解されたためであると考えられ、その後飽和磁化 Ms の値はゆるやかに減少した。また、降温時では、昇温時のように飽和磁化 Ms の値は変化せず、単調に増加した。

3.1.4 メスバウアー分光分析

試料の詳細な解析のためメスバウアー分光分析を行った。その1例として、 α'' -Fe₁₆N₂の生成量が一番多かったガス圧8.0Pa時のメスバウアースペクトルをFig.6に示す。図より、 γ -オース

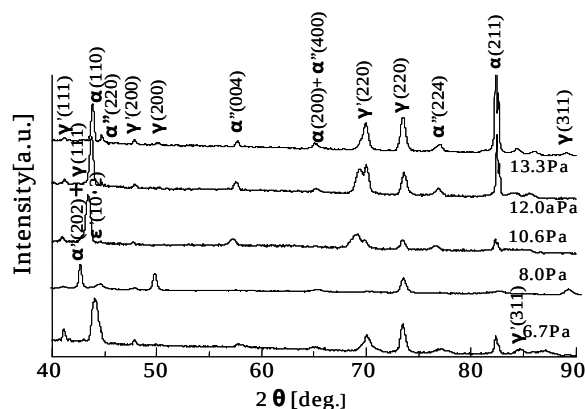


Fig.2 X-ray diffraction patterns of iron nitride foils prepared under various gas pressures.

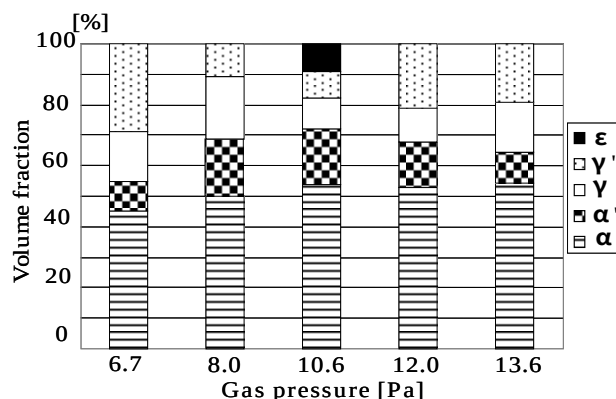


Fig.3 Dependence of volume fraction on gas pressure of Fe-N foils.

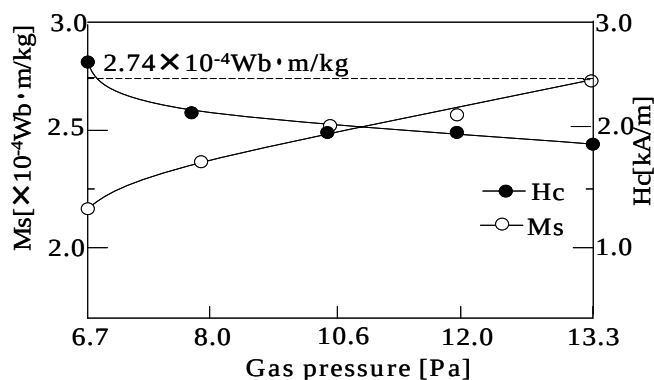


Fig.4 Dependence of Ms and Hc on gas pressure.

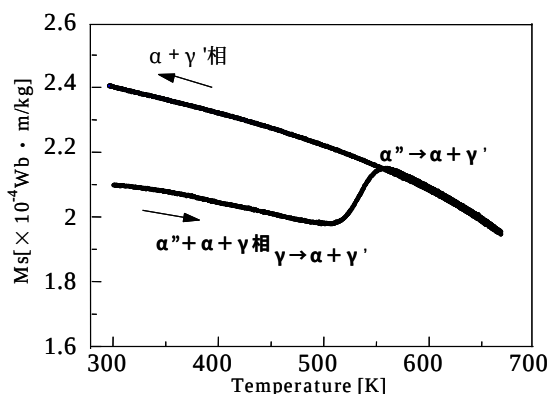


Fig.5 Dependence of the saturation magnetization Ms on temperature of Fe-N foil.

テナイト, α -Fe, α'' -Fe₁₆N₂のスペクトルが確認され, α'' -Fe₁₆N₂においては,各サイトに対応また,スペクトルからのフィッティングパラメーターより生成割合及び内部磁場を算出してみると, α -Fe: 50.4%, 32.9T, γ -オーステナイト: 22.4%, 常磁性 α'' -Fe₁₆N₂(I): 6.3%, 39.78T, α'' -Fe₁₆N₂(II): 10.5%, 29.79T, α'' -Fe₁₆N₂(III): 10.4%, 31.53Tとなった。このことから, α'' -Fe₁₆N₂の生成割合は 27.2%であったが,内部磁場は,33.7Tとなり鉄ほぼ同程度あることが分かった。なお,VSMの磁気特性で α -Feと同程度の磁化値であったガス圧 13.3Paの試料はメスbauer分光分析を行った結果,ほぼ鉄であることが分かり α'' -Fe₁₆N₂のスペクトルはほとんど確認されなかった。

3.2.1 窒化鉄の結晶構造に及ぼす処理時間の影響

60s 間の窒化処理では表面から 10 μ m のみ窒化鉄が生成していたため,20 μ m 全体が窒化するよう処理時間を変化させた。窒化時間を 5 分から 30 分まで変化させたX線解回折図形を Fig.7 に示す。図より,全ての試料において α , α'' , γ , γ' の回折線が確認されたが,窒化時間を変化させても明確な差異は認められなかった。次に,その試料を裏面から測定したX線解回折図形を Fig.8 に示す。図より,窒化時間が 5 分の試料においては,2 θ = 44.67° の α (110), 2 θ = 65.01° の α (200), 2 θ = 82.33° の α (211)からの回折線しか確認されず,このことから裏面まで窒化されていないことが確認された。窒化時間が長くなるにつれ各種窒化鉄からのピークが確認され,窒化時間 30 分の試料においては 2 θ = 58.69° の α'' (004)からの回折線が確認された。

窒化処理時間を変化させた XRD による積分強度計算を Fig.9 に示す。図より 5 分の試料においては α'' が 19% であり窒化時間 1 分の試料とほぼ同じ結果となった。また,窒化時間の増加に伴い,各種窒化鉄の生成量が増加し, α -Fe の割合は減少した。30 分の試料においては α'' の生成量が 40% 確認され, 1 分の試料よりも 21% も増加した。このことから窒化時間が長くなるにつれ深く窒化されることが分かり,窒化時間をさらに長くして検討する必要がある。

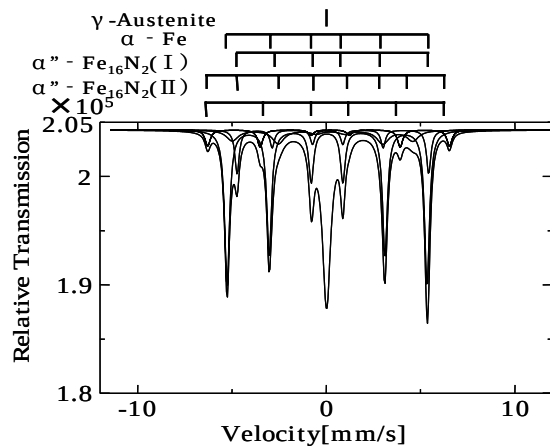


Fig.6 Mössbauer spectra of Fe-N foil.

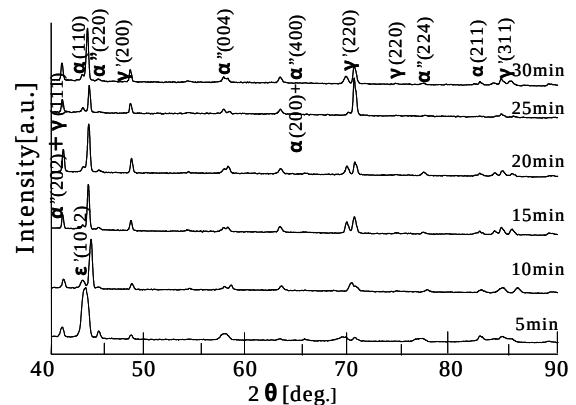


Fig.7 Dependence of X-ray diffraction patterns on treatment time of iron nitride foils.

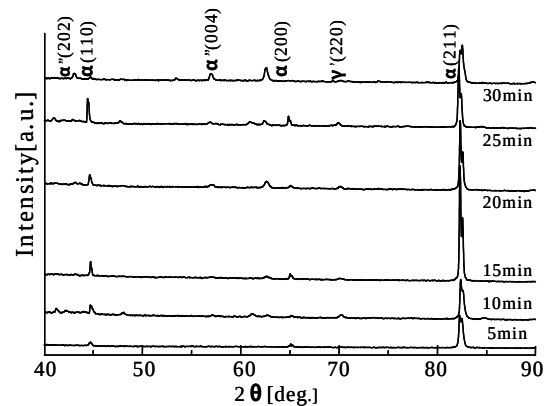


Fig.8 X-ray diffraction patterns of backside of iron nitride foils prepared under various treatment times.

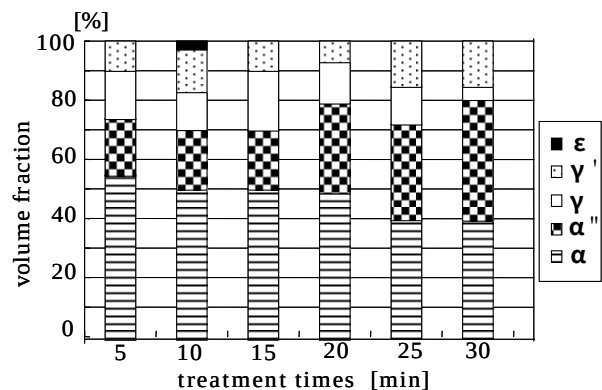


Fig.9 Dependence of volume fraction on treatment times of Fe-N foils.

3.2.2 窒化時間における窒化鉄の磁気特性

磁気特性の窒化時間依存性を Fig.10 に示す。窒化時間の増加に伴い増大した後飽和した。保磁力については、窒化時間の増加に伴い一次的に減少し、増加する傾向を示した。保磁力については窒化時間の増加に伴い増大する可能性があり引き続き検討する必要がある。

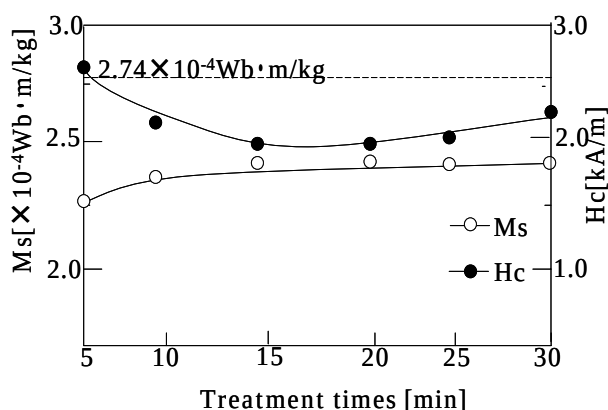


Fig.10 Dependence of Ms and Hc on treatment times.

3.2.3 NK α , FeK α のX線強度

箔の裏面からの EPMA による N-K α Fe-K α のX線強度を Table1 に示す。Table1 より、窒化時間が5分までの試料においては、窒素を検出することができなかった。その後は時間と共に窒素量は増加する傾向を示し、 α -Fe の量は減少する傾向を示した。このことから、10 分以上の処理で 20 μ m の裏面まで窒化鉄が生成されることが分かった。この結果は、XRD、積分強度比とも対応している。

Table1 N-K α and Fe-K α x-ray intensities of Fe-N foils prepared under various treatment times.

Time	N count [cps]	Fe count [cps]
1min	0	4950
5min	0	4750
10min	63	4599
15min	102	4487
20min	212	3950
25min	255	3742
30min	272	3496

4. まとめ

本報告では、高飽和磁化の α'' -Fe₁₆N₂ の生成を目的とし、窒化処理時に N₂+O₂ プラズマを照射し

ガス圧及び窒化時間を変化させて試料を作製し、得られた試料の結晶構造及び磁気特性について検討した。本報告をまとめると次の通りである。

1) XRD による積分強度計算から試料内部における各種窒化鉄の生成割合を計算した結果より 1% 酸素で窒化処理を行い、ガス圧 8.0Pa 時に α'' -Fe₁₆N₂ の生成割合は最大で 19% であることが明らかになった。

2) メスbauer分光分析より α'' -Fe₁₆N₂ のスペクトルが3つのスペクトルに分離することができ、ガス圧 8.0Pa 時において α'' -Fe₁₆N₂ の生成割合は 27.2% であった。しかし、内部磁場は、33.7T となり α -Fe とほぼ同値であることが分かった。

3) 窒化時間 10 分以上の処理で 20 μ m の裏面あまで窒化鉄が生成されることが分かり、窒化時間 30 分においては、 α'' が 40% 生成されたが VSM による、磁化値の変化は余り認められなかった。

4) 窒化物の生成に及ぼすガス圧の影響は少ないことが明らかになった。

5) 飽和磁化の温度依存性から α'' -Fe₁₆N₂ の分解温度は 540K 付近に認められ、 α'' -Fe₁₆N₂ の分解温度の 523K 以上であることにほぼ一致した。

参考文献

- 1) 高橋実：「高飽和磁気モーメント Fe₁₆N₂ 磁性体の発見-発見までの経緯と将来の展望-」日本応用磁気学会誌, 15, 659-666 (1991)
- 2) 小室又洋, 小園祐三, 華園雅信, 杉田：「Fe₁₆N₂ 単結晶薄膜のエピタキシャル成長と磁気特性」日本応用磁気学会誌, 14, (1990), 701
- 3) 中島健介, 岡本祥一：「窒素イオン注入によって作製した Fe₁₆N₂ 薄膜の構造と磁性」日本応用磁気学会誌, 18, (1990), 271
- 4) 升田吉史, 新妻清純, 移川欣男：「窒素プラズマ照射法による窒化鉄の生成に及ぼす応力効果」2004 年電気学会基礎・材料共通部門大会講演論文集 31 (2004)
- 5) 増田昂, 新妻清純, 移川欣男：「N₂+O₂ プラズマによる窒化鉄の生成と磁気特性」2006 年電気学会基礎・材料共通部門大会講演論文集 VIII. 磁性材料・磁気応用・マイクロ磁気 II VIII-2