

## N<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> プラズマによる窒化鉄の生成と磁気特性

日大生産工(院) 松島 弘樹  
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,抵抗加熱による真空蒸着法を用いて作製した Fe 系窒化物である  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> がそれまで最大とされてきた Co<sub>30</sub>Fe<sub>70</sub>(パーメンジュール合金)より高い飽和磁化値を有することが報告された<sup>1)2)</sup>。当研究に関する他の報告例は,いずれも薄膜試料<sup>3)4)</sup>によるものであり,以来,種々の手法によって作製された薄膜における研究が成されてきた。しかしながら,高飽和磁化となる理論的な機構は明確でない。そこで,当研究室では,箔状試料における窒化鉄の生成を試み,多結晶鉄箔に応力を印加しながら窒素プラズマ照射により箔表面温度を 693K とし,その後,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, $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> の生成割合が 42%であることを報告している<sup>5)</sup>。一方,高橋実博士らの薄膜は比較的低真空でガラス基板上に作製していることから,高飽和磁化生成の要因として他元素添加効果等が考えられる。そこで,本研究では高飽和磁化の  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> の生成と窒化鉄箔生成時に他元素添加の及ぼす影響について,窒素プラズマ照射法により窒化鉄を作製し,得られた試料の結晶構造及び磁気特性の観点から検討した<sup>6)</sup>。

### 2.実験方法

#### 2.1 作製方法

試料の作成には,供試料として,10×15×0.02 mm,純度 99.99%,飽和磁化値  $2.74 \times 10^{-4}$  Wb·m/kg の多結晶鉄箔を用いた。窒化処理条件として,チャンバー内の圧力を  $8.0 \times 10^{-4}$  Pa 以下まで高真空排気した後,N<sub>2</sub>+1~10%CH<sub>4</sub> ガスを導入し,ガス圧 8.0Pa,箔表面温度を 693K,窒化処理時間 1min.一定と変化させ,プラズマを照射した。プラズマ照射終了直後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。その後,詳細な

結晶解析のため,90% H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>+10% CrO<sub>3</sub> である電解液を用いて,試料を裏面から電解研磨を施し,厚さを 10 $\mu$ m 以下とした。さらに,各種物性評価を行うために,試料形状を 6.0×4.0×0.01mm の直方体とした。

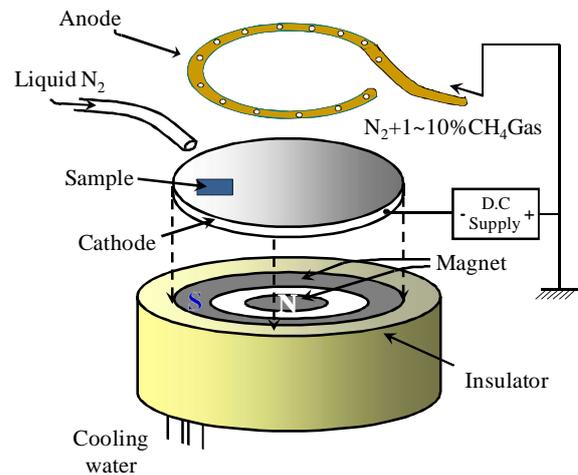


Fig.1 Schematic diagram of nitrogen plasma irradiation apparatus.

#### 2.2 物性評価方法

試料の評価方法として重量の測定にはマイクロ天秤,磁気特性には振動試料型磁力計(VSM),結晶解析には Cu-K (波長 =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)をそれぞれ用いた。

### 3.実験結果および考察

#### 3.1 窒化鉄の磁化曲線に及ぼす CH<sub>4</sub> ガスの影響

CH<sub>4</sub> ガス混合比を変化させ,作製した窒化鉄において印加磁界を H=800kA/m とした場合の磁化曲線を Fig.2 に,印加磁界を H=80kA/m とした場合の磁化曲線を Fig.3 に示す。Fig.2 より,飽和磁化値 Ms は CH<sub>4</sub> ガス混合比の増加に伴い小さくなっていることが分かった。また, Fig.3 より,保磁力 Hc は CH<sub>4</sub> ガス混合比の増加に伴い,

## Magnetic Properties and Formation of Iron Nitride Foils by N<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>

Hiroki MATHUSHIMA, Kiyozumi NIIZUMA and Yoshio UTSUSHIKAWA

大きくなっており、磁気異方性が大きくなっていることが考えられる。以上より、CH<sub>4</sub> ガス混合比の増加に伴い飽和磁化値 Ms が小さくなっているにもかかわらず保磁力 Hc が大きくなっていることから、作製された試料には窒化鉄が生成されているが、それが持つ磁化値は α-Fe よりも小さいと考えられる。

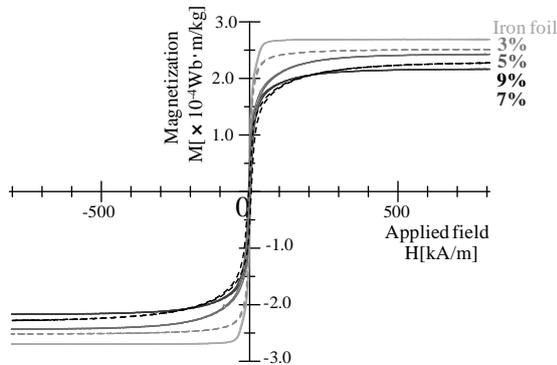


Fig.2 M-H loops of Fe-N foils on CH<sub>4</sub> gas mixture ratio. (Applied field H=800[kA/m])

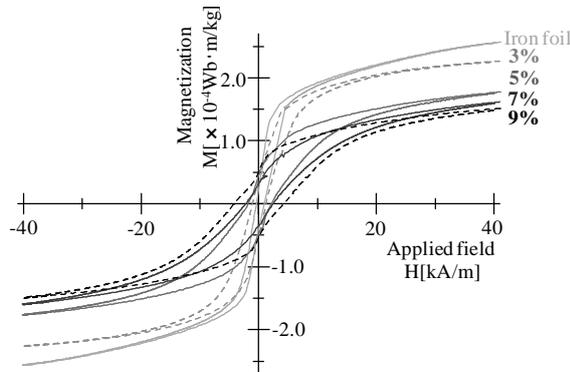


Fig.3 M-H loops of Fe-N foils on CH<sub>4</sub> gas mixture ratio. (Applied field H=40[kA/m])

### 3.2 窒化鉄の磁気特性に及ぼす CH<sub>4</sub> ガスの影響

窒化鉄形成における炭素 C 及び水素 H<sub>2</sub> の影響を検討するために導入ガスを N<sub>2</sub>+1 ~ 10%CH<sub>4</sub> と変化させた場合の飽和磁化値 Ms 及び保磁力 Hc における CH<sub>4</sub> ガス混合比依存性を Fig.4 に示す。図より、3%CH<sub>4</sub> 付近において飽和磁化値 Ms は、最大値 Ms=2.51×10<sup>-4</sup>Wb·m/kg を示し、保磁力 Hc では最小値 Hc=1.20kA/m を示した。

その後、CH<sub>4</sub> ガス混合比の増加に伴い飽和磁化値 Ms については緩やかな減少傾向を示し、保磁力 Hc については急激に増加したのち減少傾向を示した。以上より、4%CH<sub>4</sub> 付近に変曲点があ

られ、飽和磁化値 Ms については減少、保磁力 Hc については急激に増加傾向が認められた。

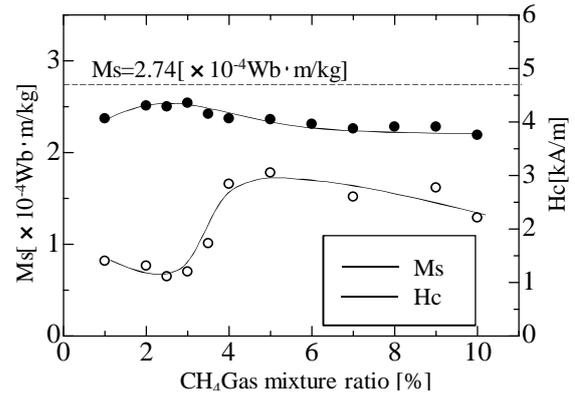


Fig.4 Dependence of Ms and Hc on CH<sub>4</sub> gas mixture ratio.

### 3.3 窒化鉄の結晶構造に及ぼす CH<sub>4</sub> ガスの影響

窒化鉄形成における炭素 C 及び水素 H<sub>2</sub> の影響を検討するために導入ガスを N<sub>2</sub>+1 ~ 9%CH<sub>4</sub> とした場合の X 線回折図形を Fig.5 に、さらに変曲点付近の検討を行うために N<sub>2</sub>+2.5 ~ 4%CH<sub>4</sub> とした場合の X 線回折図形を Fig.6 に示す。

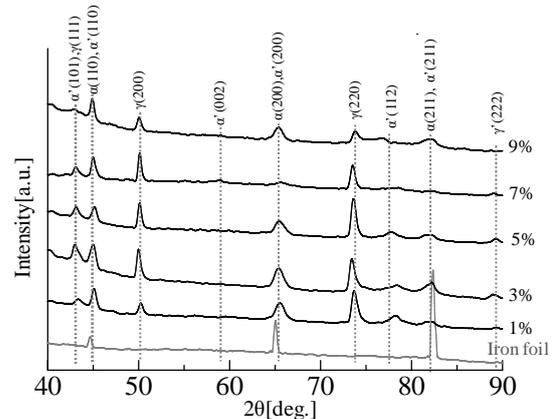


Fig.5 X-ray diffraction patterns for Fe-N foils on 1-9%CH<sub>4</sub> gas mixture ratio.

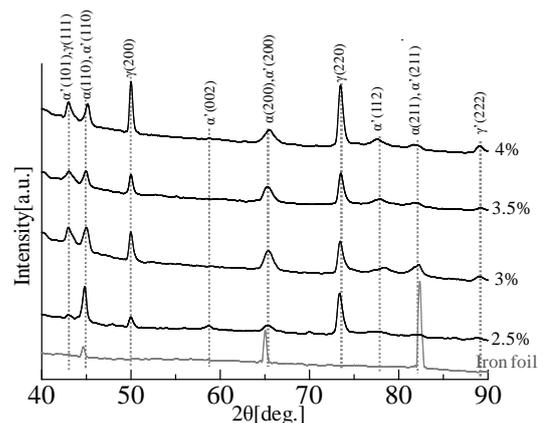


Fig.6 X-ray diffraction patterns for Fe-N foils on 2.5-4.0%CH<sub>4</sub> gas mixture ratio.

図より,いずれの試料においても強磁性を持つ  $\alpha$ -Fe, $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N,及び  $\alpha'$ -martensite からの回折線,常磁性を持つ  $\gamma$ -austenite からの回折線が認められ窒化鉄が生成されていることが分かった。また,3%CH<sub>4</sub>において  $\alpha$ -Fe,及び  $\alpha'$ -martensite からの回折線が最も大きくなった。さらに,Fig.5 より,CH<sub>4</sub>ガス混合比の増加に伴い $2\theta=43.4^\circ$ 付近の  $\alpha'$ (101)面及び  $\gamma$ (111)面からの回折線, $\gamma$ -austenite の回折線である  $2\theta=50.7^\circ$ 付近の  $\gamma$ (200)面, $2\theta=74.7^\circ$ 付近の  $\gamma$ (220)面からの回折線は 5%CH<sub>4</sub> まで増加傾向を示し,その後,減少傾向を示した。また,Fig.6 より,Fig.5 同様にCH<sub>4</sub>ガス混合比の増加に伴い  $2\theta=43.4^\circ$ 付近の  $\alpha'$ (101)面及び  $\gamma$ (111)面からの回折線, $\gamma$ -austenite の回折線である  $2\theta=50.7^\circ$ 付近の  $\gamma$ (200)面, $2\theta=74.7^\circ$ 付近の  $\gamma$ (220)面からの回折線は 4%CH<sub>4</sub> まで増加傾向を示した。

### 3.4 積分強度計算による各種窒化鉄生成割合の算出

X線回折装置(XRD)による積分強度計算の結果から算出した,導入ガスを N<sub>2</sub>+1~9%CH<sub>4</sub> と変化させた場合の試料内部における各種窒化鉄の生成割合を Fig.7 に,導入ガスを N<sub>2</sub>+2.5~4%CH<sub>4</sub> と変化させた場合の試料内部における各種窒化鉄の生成割合を Fig.8 に示す。図よりいずれの試料においても強磁性を持つ  $\alpha$ -Fe, $\alpha'$ -martensite 及び  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N の生成,常磁性を持つ  $\gamma$ -austenite の生成が確認された。また,3%CH<sub>4</sub>において,  $\alpha'$ -martensite の生成割合は最大値 17%を示した。次に Fig.7 より CH<sub>4</sub>ガス混合比の増加に伴い  $\alpha'$ -martensite 及び  $\gamma$ -austenite は 5%CH<sub>4</sub> 付近まで増加傾向を示し,その後,減少傾向を示した。 $\alpha$ -Fe については,CH<sub>4</sub>ガス混合比の増加に伴い 5%CH<sub>4</sub> 付近まで減少傾向を示し,その後,増加傾向を示した。そして,Fig.8 より,CH<sub>4</sub>ガス混合比の増加に伴い  $\alpha'$ -martensite は 3%CH<sub>4</sub> 付近まで増加傾向を示し,その後,減少傾向を示した。 $\gamma$ -austenite については,CH<sub>4</sub>ガス混合比の増加に伴い増加傾向を示し, $\alpha$ -Fe については,CH<sub>4</sub>ガス混合比の増加に伴い減少傾向を示した。

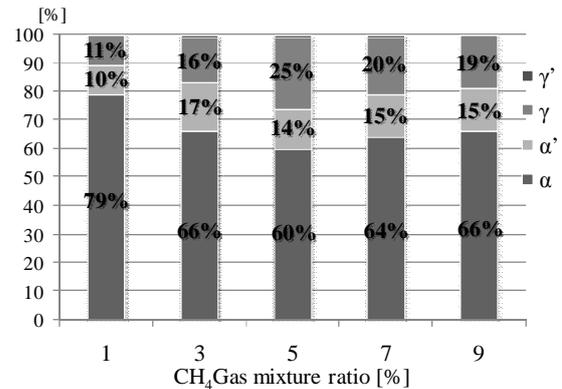


Fig.7 Dependence of volume fraction on 1-9% CH<sub>4</sub> gas mixture ratio of Fe-N foils.

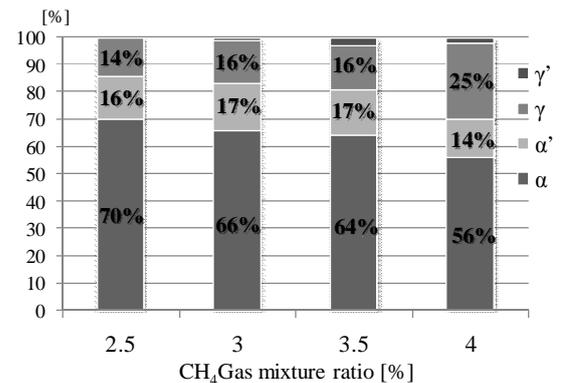


Fig.8 Dependence of volume fraction on 1-9% CH<sub>4</sub> gas mixture ratio of Fe-N foils.

### 3.5 格子定数 a 値, c 値ならびに c/a 値

導入ガスを N<sub>2</sub>+1~9%CH<sub>4</sub> と変化させた場合の  $\alpha$ -Fe 及び  $\alpha'$ -martensite における格子定数 a 値, c 値ならびに c/a 値の CH<sub>4</sub> ガス混合比依存性を Fig.9 に示す。

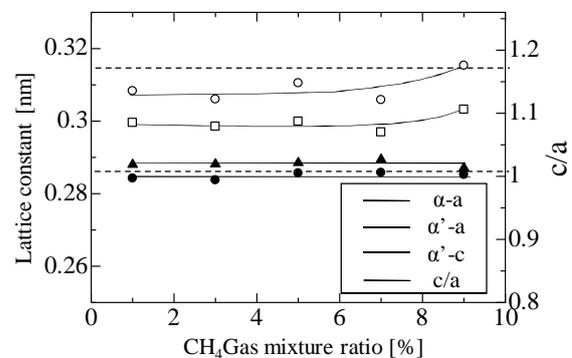


Fig.9 Lattice constant for Fe-N foils on 1-9% CH<sub>4</sub> gas mixture ratio.

図より,  $\alpha$ -Fe 及び  $\alpha'$ -martensite において, a 値はいずれの試料においても変化は認められず標準値に近い値を示した。また,CH<sub>4</sub> ガス混合比の増加に伴い c 値及び c/a 値は,増加傾向を示した。

以上のことから、作製した試料において結晶格子の膨張が認められ、 $\alpha'$ -martensite の生成が明らかになった。

### 3.6 EPMA による状態分析

窒化処理面からの電子線マイクロアナライザ(EPMA)による N-K $\alpha$  及び C-K $\alpha$  の特性X線強度における CH<sub>4</sub> ガス混合比依存性を Fig.10 に示す。図より、いずれの試料においても窒素 N 及び炭素 C からの特性X線強度が認められ、CH<sub>4</sub> ガス混合比の増加に伴い窒素 N 及び炭素 C は増加傾向を示し、その後、緩やかに減少した。以上のことから、試料内部に窒素 N 及び炭素 C が共に確認された。

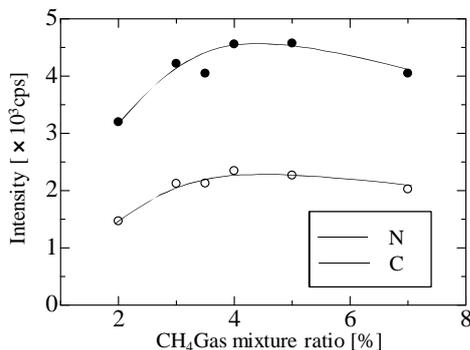


Fig.10 N-K $\alpha$  and C-K $\alpha$  x-ray intensities of Fe-N foils prepared under CH<sub>4</sub> gas mixture ratio.

### 4.今後の課題

- 1) 熱処理による  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 形成の確認。
- 2)  $\alpha'$ -窒素 N 及び 炭素 C martensite, または  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> の磁化値の算定。

### 5.まとめ

本研究では、高飽和磁化の  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> の生成と窒化鉄箔生成時に他元素添加の及ぼす影響について、N<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> プラズマにより窒化鉄を作製し、得られた試料の結晶構造及び磁気特性の観点から検討した。本研究をまとめると以下の通りである。

- 1) 3%CH<sub>4</sub> ガスとした場合、飽和磁化値 Ms は最大値 Ms=2.51 $\times 10^{-4}$ Wb $\cdot$  m/kg, 保磁力 Hc は最小値 Hc=1.20kA/m を示し  $\alpha'$ -martensite の生成割合は 17% を示した。

- 2) CH<sub>4</sub> ガスの増加に伴い 3% ~ 5%CH<sub>4</sub> 付近において飽和磁化値 Ms は減少傾向を示し、保磁力 Hc は増加傾向を示した。
- 3) CH<sub>4</sub> ガスの増加に伴い  $\gamma$ -austenite の生成割合は 4%CH<sub>4</sub> 付近まで、増加傾向を示し、その後、減少傾向を示した。
- 4) CH<sub>4</sub> ガスの増加に関わらず  $\alpha'$ -martensite の生成割合は、同程度を示した。
- 5)  $\alpha$ -Fe の生成割合は 4%付近まで減少傾向を示し、その後、増加傾向を示した。
- 6) 試料には格子膨張が認められ、内部に窒素 N 及び炭素 C が確認された

以上のことから、N<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> プラズマにより作製された試料には、 $\alpha'$ -窒素 N 及び 炭素 C martensite の形成が確認された。しかしながら、 $\alpha'$ -窒素 N 及び 炭素 C martensite の形成による磁化値の大きな変化は認められなかった。

### 参考文献

- 1) T.K.Kim and M.Takahashi : Magnetic Material Having Ultrahigh Magnetic Moment, Appl. Phys Lett, 20,492(1972)
- 2) 高橋実 : 「高飽和磁気モーメント Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 磁性体の発見-発見までの経緯と将来の展望-」 固体物理,7,(1972),483
- 3) 中島健介,岡本祥一 : 「窒素イオン注入によって作製した Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 薄膜の構造と磁性」 日本応用磁気学会誌,18,(1990),271
- 4) 小室又洋,小園祐三,華園雅信,杉田恒 : 「Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 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
- 5) 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・共通部門大会講演概要集 31(2004)
- 6) 松島弘樹,新妻清純,移川欣男 : 「鉄箔による窒化鉄の創製に関する研究」 2009 年電気学会基礎・材料・共通部門大会講演概要集 (2009)