

N₂+CH₄ プラズマによる窒化鉄の生成に及ぼす温度依存性

日大生産工（院） ○飯島 達也
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り,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 α'' -Fe₁₆N₂ が,それまで飽和磁化最大とされてきた Co₃₀Fe₇₀(パーメンジュール合金)より高い値を有することが報告された¹⁾²⁾。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が,当研究に関する他の報告例は,いずれも薄膜試料³⁾⁴⁾によるものである。さらに,高飽和磁化となる理論的な機構は未だ明確でない。

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箔表面温度を 693K とし窒素プラズマ照射し,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, α'' -Fe₁₆N₂ の生成割合が 42%であることを報告している⁵⁾。

一方,高橋実博士らの薄膜は 50nm と非常に薄く比較的低真空中で作製していることから,高飽和磁化生成の要因として真空排気における油拡散ポンプの構成元素の炭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 を生成することを目的として,窒化鉄箔生成時に及ぼす N₂+CH₄ プラズマの処理温度依存性について,得られた試料の結晶構造および磁気特性の観点から検討した。

2.実験方法

2.1 作製方法

試料の作成には,供試料として,厚さ 0.025mm,純度 99.99%,飽和磁化値 $2.740 \times 10^{-4} \text{Wb} \cdot \text{m/kg}$ の多結晶鉄箔を用いた。窒化处理条件として,チャンバー内の圧力を $10.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 以下まで高真空排気した後,N₂+3.0%CH₄ ガスを導入し,ガス圧 8.0Pa,箔表面温度を 513~613K と変化させ,窒化

処理時間 60sec.一定とし,プラズマを照射した。プラズマ照射終了後,チャンバー内で自然冷却した。冷却速度は約 0.26K/sec である。

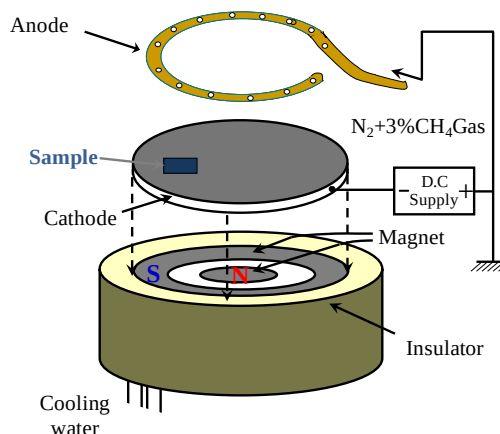


Fig.1 Schematic diagram of nitrogen plasma irradiation apparatus.

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 α (波長 $\lambda = 0.154 \text{nm}$) 線を線源とする 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処理温度の影響

N₂+CH₄ プラズマ処理温度を変化させ作製した窒化鉄において印加磁界を $H=800 \text{kA/m}$ とした場合の磁化曲線を Fig.2 に,印加磁界を $H=80 \text{kA/m}$ とした場合の磁化曲線を Fig.3 に示す。

Effect of Temperature on Formation of Iron Nitride Irradiated with N₂+CH₄ Plasma

Tatsuya IIJIMA, Kiyozumi NIIZUMA and Yoshio UTSUSHIKAWA

Fig.2 より、窒素プラズマ処理温度の増加に伴い飽和磁化値 M_s は大きくなることが分かった。

また, Fig.3 より窒素プラズマ処理温度の増加に伴い保磁力 H_c が大きくなっている。

以上のことから, 処理温度の増加に伴い飽和磁化値 M_s ならびに保磁力 H_c は増加する傾向にあることが分かった。さらに, 作製された試料には, 保磁力 H_c の高い窒化鉄が生成するものの, その磁化値は α -Fe よりも小さい事が分かった。

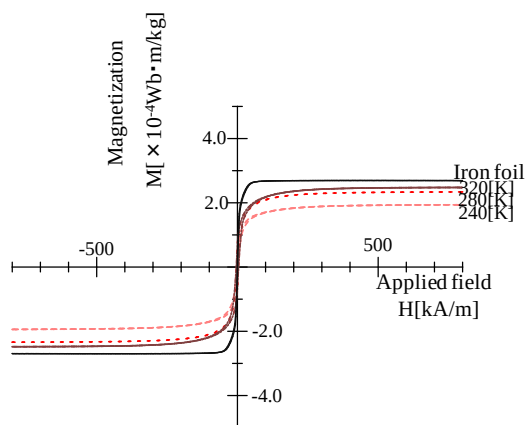


Fig.2 M-H loops of Fe-N foils under various surface temperatures. (Applied Field $H=800$ [kA/m])

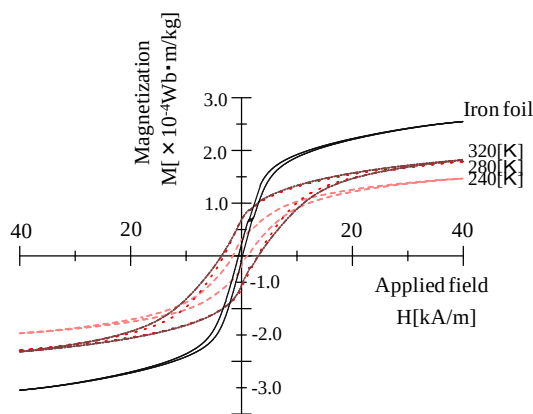


Fig.3 M-H loops of Fe-N foils under various surface temperatures. (Applied Field $H=40$ [kA/m])

3.2 窒化鉄の磁気特性に及ぼす処理温度の影響

窒化鉄形成時における N_2+CH_4 プラズマの処理温度の影響を検討するために, 処理温度を $513\sim 613$ K と変化させた場合の飽和磁化値 M_s および保磁力 H_c のプラズマ処理温度依存性を

Fig.4 に示す。図から, 処理温度の増加に伴い飽和磁化値 M_s および保磁力 H_c は増加する傾向にある。そして飽和磁化値 M_s は 573 K 付近において最大値 $M_s=2.516 \times 10^{-4} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ を示し, 保磁力 H_c は $H_c=2.234 \text{ kA/m}$ を示した。 593 K 付近では $M_s=2.476 \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ を示し, 保磁力 H_c は, 最大値 $H_c=3.331 \text{ kA/m}$ を示した。飽和磁化値 M_s , 保磁力 H_c 共に, 573 K 付近まで増加傾向を示し, その後飽和した。

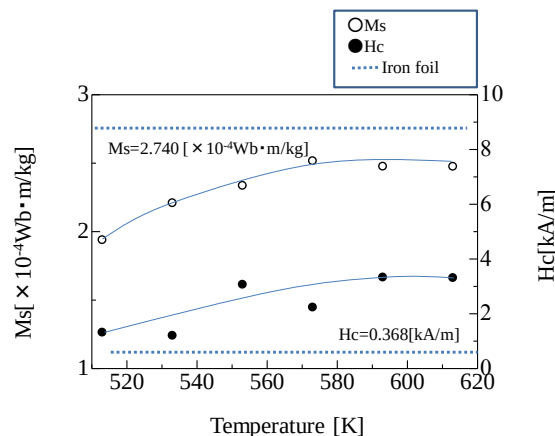


Fig.4 Dependence of M_s and H_c on surface temperatures.

3.3 窒化鉄の結晶構造に及ぼす処理温度の影響

窒化鉄形成時における N_2+CH_4 プラズマの処理温度の影響を検討するために, プラズマ処理温度を $513\sim 613$ K と変化させた場合の X 線回折図形を Fig.5, さらに詳細な観察を行うため拡大図を Fig.6, および Fig.7, に示す。

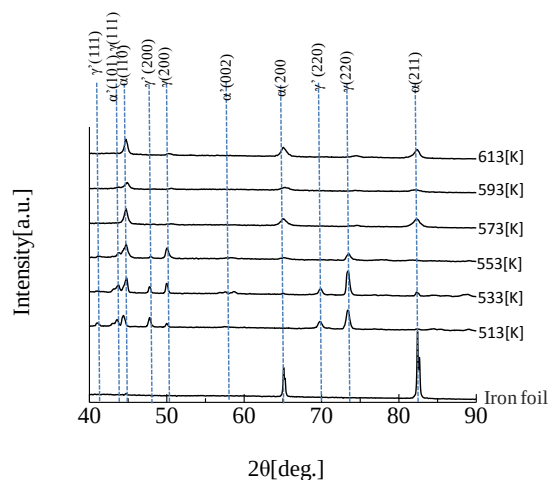


Fig.5 X-ray diffraction patterns for Fe-N foils prepared under various surface temperatures.

Fig.5 より, 513~533K での時の試料では γ' -Fe₄N,常磁性を示す γ -austenite からの回折線が認められ,窒化鉄の生成されていることが確認された。

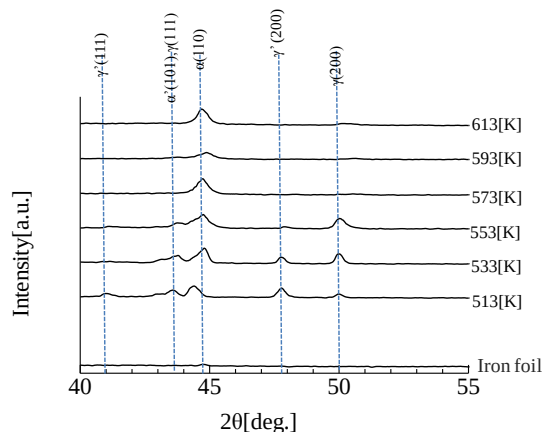


Fig.6 X-ray diffraction patterns for Fe-N foils prepared under various surface temperatures.

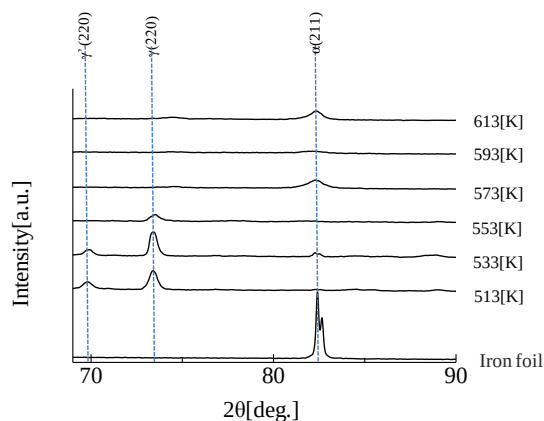


Fig.7 X-ray diffraction patterns for Fe-N foils prepared under various surface temperatures.

さらに Fig.6 より, 処理温度の増加に伴い γ' -Fe₄N の回折線である $2\theta = 41.16^\circ$ 付近の $\gamma'(111)$ 面, $2\theta = 42.70^\circ$ 付近の $\alpha'(101)$ 面, $2\theta = 47.91^\circ$ 付近の $\gamma'(200)$ 面が確認された。

また Fig.7 より,処理温度の増加に伴い γ' -Fe₄N の回折線である $2\theta = 70.06^\circ$ 付近の $\gamma'(220)$ 面, γ -austenite の回折線である $2\theta = 74.67^\circ$ 付近の $\gamma(220)$ 面が確認された。

これらから回折線はそれぞれ減少傾向を示し,573~613K の試料では消失したことが認められた。

3.5 α -Fe および γ' -Fe₄N における格子定数

窒化鉄形成における N_2+CH_4 プラズマの処理温度の影響を検討するために,プラズマ処理温度を 513~613K と変化させた試料の α -Fe ならび γ' -Fe₄N の格子定数を求め,その結果を Fig.8 に示す。図から, α -Fe および γ' -Fe₄N の格子定数は処理温度による顕著な依存性は認められなかった。

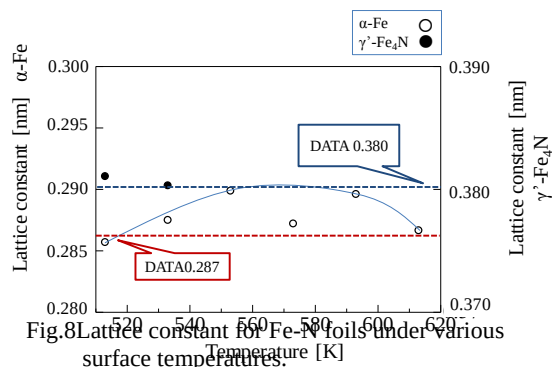


Fig.8 Lattice constant for Fe-N foils under various surface temperatures.

3.6 EPMA による状態分析

電子線マイクロアナライザ(EPMA)による N-K_α および C-K_α の特性 X 線強度の処理温度依存性を Fig.9 に示す。図より,いずれの試料においても窒素 N および炭素 C の混入が認められた。

N-K_α は 513~533K では 6000cps 以上の大きな特性 X 線強度を示し,553K~613K では 1000cps 以下と,特性 X 線強度が減少した。

C-K_α は 553K まで増加傾向を示し,その後減少傾向を示した。

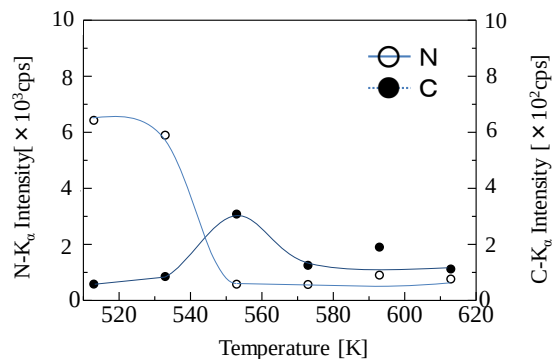


Fig.9 N-K_α and C-K_α x-ray intensities of Fe-N foils prepared under various surface temperature.

4. 考察

今回、 α -Fe, α' -martensite の混相した試料の作製に成功したが飽和磁化値の最大値は $M_s = 2.516 \times 10^{-4} \text{Wb} \cdot \text{m/kg}$ と標準試料よりも小さい値となった。これは窒素 N および 炭素 C martensite の飽和磁化値が α -Fe と同程度の値か、もしくは結晶粒界に存在する非磁性の窒素、及び炭素が全体の飽和磁化値を下げている、などの理由が考えられる。このことから今後は X 線積分強度計算による α' -martensite の磁化値の算出や、EPMA による窒素ならびに炭素の面分析などの測定が必要だと考えられる。

5. まとめ

本研究では、高飽和磁化の α'' -Fe₁₆N₂ の生成と窒化鉄箔生成時の窒素プラズマ処理温度の影響について、N₂+CH₄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およ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) 573K 付近において飽和磁化値は最大値 $M_s = 2.516 \times 10^{-4} \text{Wb} \cdot \text{m/kg}$ 、保磁力 $H_c = 2.234 \text{kA/m}$ を示した。593K 付近において $M_s = 2.476 \text{Wb} \cdot \text{m/kg}$ 、保磁力は最大値 $H_c = 3.331 \text{kA/m}$ を示した。
- 2) プラズマ処理温度の増加に伴い、飽和磁化値 M_s 、保磁力 H_c 共に 573K まで増加傾向を示し、その後飽和した。
- 3) プラズマ処理温度の増加に伴い、 γ' -Fe₄N, γ -austenite, および α' -martensite の回折線は減少傾向を示し、飽和磁化値が増加傾向を示した。これは、 α -Fe よりも磁性の低い γ' -Fe₄N, γ -austenite, が減少したためと考えられる。
- 4) 553~613K では格子の膨張が確認され、また、窒素が減少し炭素が増加した。このことから、処理温度による飽和磁化値の変化に依存す

る元素は、炭素の影響が大きい事が考えられる。

- 5) 今回の結果からは、 α' -martensite 生成による巨大な飽和磁化値は確認されなかった。

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 Fe₁₆N₂ 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 Fe₁₆N₂ 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, 杉田愼 : 「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
- 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)
- 7) 松島弘樹, 新妻清純, 移川欣男 : 「N₂+CH₄ プラズマによる窒化鉄の生成と磁気特性に関する研究」 2010 修士論文