プラズマによる立方晶窒化タングスタンの生成

松本 修・古滝敏郎

(青山学院大学 理工学部 化学科)

Formation of Cubic Tantalum Nitride with Plasma Jet

Osamu MATSUMOTO and Toshiro KOTAKI

(Department of Chemistry, Aoyama Gakuin University)
(16-1, Chitosedai 6-chome, Setagaya-ku, Tokyo 157)

Since δ -Ta₂N, which has a cubic crystal structure, is a high temperature phase which transforms into ϵ -Ta₂N and β -Ta₂N, both hexagonal, below 1700°C, it has been prepared by heating the hexagonal ϵ -Ta₂N phase above 1700°C in high-pressure nitrogen. In this note, the formation of cubic δ -Ta₂N by nitriding tantalum with argon-nitrogen plasma jet under reduced pressure is described. The tantalum sheet was held on the water cooled holder in the nitriding reactor. After the evacuation of the reactor, an argon-nitrogen (10%) gas mixture was introduced into the reactor and the pressure in the reactor was maintained at 240 Torr. The plasma jet impinged on the tantalum sheet resulting in nitridation. When the plasma jet impinged on the tantalum surface, tantalum was heated. The surface temperature was about 1850°C. When tantalum was nitrided for 10 min, β -Ta₂N and δ -Ta₂N were identified as products by X-ray diffraction. The lattice parameter of the cubic phase was 4.33-4.34 Å and the composition was estimated to be TaN_{0.85}-TaN_{0.95}. The superconducting transition temperature of the specimen was about 9 K and it was higher than that of the mixture of β -Ta₂N, ϵ -Ta₂N and δ -Ta₂N obtained by the heating and quenching of ϵ -Ta₂N by the plasma jet. The quenching rate of the tantalum sheet after the impingement of the plasma jet was calculated using a quenching model of the plate, and it was estimated to be the order of magnitude of 10^3 Ks⁻¹. It is two orders of magnitude lower than that in the quenching of the particle of ϵ -Ta₂N in the plasma jet.

[Received July 15, 1986]

Key-words : Cubic δ -Ta₂N, Plasma jet, High temperature phase, Nitriding, Superconductor, Quenching

1. 序 論

B1型構造をもつ立方晶窒化タングスタンの生成は Kieffer らによつてはじめて試みられた¹⁾。彼らは高温、高圧下における Ta-N 系の研究を進め、Ta-N 系の状態図を作成した。この状態図によれば、高圧下において六方晶 ϵ -Ta₂N を 1700°C 以上に加熱すれば B1 型構造の Ta₂N が生成されることが示されている。Boiko ら²⁾は 30~100 kbar の圧力下、1800°C 以上で六方晶 Ta₂N を加熱することによって超伝導転移温度 6.5 K の B1 構造 Ta₂N を生成している。

上記のような高温、高圧相である立方晶 δ -Ta₂N を生成するために著者らは六方晶 ϵ -Ta₂N をアルゴン-窒素混合プラズマジェット中に供給し、加熱および急冷することによって超伝導転移温度 8.3 K の B1 型 δ -Ta₂N を得た³⁾。著者らはさらに 200 Torr の減圧下においてアルゴン-窒素混合プラズマジェットによつてチタン⁴⁾の窒化を行い、金属表面に TiN を生成した。

本ノートにおいては、減圧下において窒素プラズマジェットによるタングスタンの窒化を試み、生成物について先の六方晶 ϵ -Ta₂N の加熱、急冷によつて得られた B1 構造 Ta₂N と比較するとともに、タングスタンの窒素プラズマジェットによる窒化の際のタングスタンの加熱、急冷について検討した結果について報告する。

2. 実 験

厚さ 1 mm のタングスタ板を 20×10 mm に切り出し、エメリー紙およびアルミナで研磨し、アセトンで脱脂して窒化の試料とした。アルゴンおよび窒素は高純度品をそのまま用いた。

タングスタ板の窒化に用いた装置はさきにチタンを窒化した際に用いたものと同様であり、反応容器内に水冷試料台がとりつけられ、容器の一端にとりつけられたプラズマトーチにより、生成されたプラズマジェットが試料表面を衝撃するようになっている。窒化するタングスタ板を反応容器内の水冷試料台にとりつけ、容器内を 10⁻¹ Torr 以下まで排気した後に、アルゴン-窒素混合気体をプラズマトーチを通して反応容器内に導入し、容器内圧力を所定の圧力とした。所定の電力をプラズマトーチに与えてプラズマジェットの発生し、30 秒から 10 分間窒化を行った。この際の最適窒化条件は、容器内圧力：240 Torr、電力：2.8 kW (140 A, 20 V)、気体流量：11.8 l·min⁻¹、プラズマジェット中の窒素濃度：10% である。

所定時間の窒化後に、生成物は X 線回折によつて同定し、四端子法による電気抵抗の測定から、超伝導転移温度を求めた。

3. 結果と考察

プラズマジェットがタンタル表面を衝撃した際に、プラズマジェット衝撃の停止直後のタンタル表面温度を光高温計によって測定した結果、タンタル表面温度は、1850°Cであった。この温度は、立方晶 δ -TaN が安定に存在する温度である。

窒化後の生成物のX線回折の結果、30秒の窒化によってはタンタル表面に β -Ta₂N の生成が認められ、窒化時間の増加にともなって δ -TaN の生成が認められるようになった。10分間の窒化によっては δ -TaN と β -Ta₂N が認められ、 δ -TaN の格子定数は 4.33~4.34 Å であり、その組成は TaN_{0.85}~TaN_{0.95} と見積もられる。

窒化したタンタルの低温における抵抗測定結果を、抵抗と温度の関係として図1に示す。超伝導転移温度は約9Kであった。図1にはさらに ϵ -TaN のプラズマによる加熱急冷によって得られた粉末の自己インダクタンス法による測定結果をあわせて示してある。 ϵ -TaN の加熱急冷によっては、 ϵ -TaN、 β -Ta₂N および δ -TaN の混合物が得られ、 ϵ -TaN および β -Ta₂N は 4.2 K まで超伝導性を示さなかったことから、この転移温度は δ -TaN によるとした。このことから本実験において得られた生成物の示す超伝導転移温度も δ -TaN によるものと考えられる。

以上得られた結果より、本実験においては、 δ -TaN- ϵ -TaN の相転移温度 (1700°C) より高温にタンタル表面が加熱されていることから、この温度からの急冷によって、 δ -TaN を室温において得ることが可能となる。例えば、スプラット溶融法⁵⁾によれば、10⁶ Ks⁻¹ の急冷速度によって高温安定相が室温においても得られている。又、粉末 ϵ -TaN のプラズマジェットによる加熱急冷の際には、10⁵ Ks⁻¹ の急冷速度が見積もられている。

本実験において窒化されたタンタルはプラズマジェッ

Fig. 1. Electrical resistance and self inductance bridge (SIB) out put vs. temperature of tantalum nitrides.

1 : Electrical resistance vs. temperature in nitrified tantalum,
2 : SIB out put vs. temperature in product obtained by heating of ϵ -TaN.

Fig. 2. θ vs. time of tantalum nitride in plasma jet heating.

1 : Nitriding of tantalum in the plasma jet,
2 : Heating of ϵ -TaN in the plasma jet.

トが遮断された直後に表面からの放熱によって放冷されると仮定すると、熱伝導方程式は (1) 式で与えられる⁶⁾。

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \alpha \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \right) \quad (1)$$

ここで θ は熱伝導ポテンシャル、 t は時間、 α は熱拡散率、 x は距離である。(1) 式は (2) 式で示される境界条件および初期条件によって解くことができる。

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right)_{x=l} &= -\frac{h}{k} l, \quad \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right)_{x=-l} = \frac{h}{k} l \\ \theta_{t=0} &= \theta_0 \quad 0 < x < 0 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

ここで h は熱伝達係数、 k は熱伝導率である。

(1) 式の解は、(3) 式で与えられる。

$$\frac{\theta}{\theta_0} = \phi \left(\frac{\alpha t}{l^2}, \frac{x}{l} \right) \quad (3)$$

それぞれの数値を代入し、Bochmann 図を利用することによってタンタル表面温度 θ と時間 t の関係を求めることができる。得られた結果を図2に示す。冷却速度は 10²~10³ Ks⁻¹ と見積もられ、図2中に一緒に示した粉末の加熱急冷の際の冷却速度⁷⁾に比してかなり小さい冷却速度で δ -TaN が得られることが分かった。

文 献

- 1) J. Getterer, G. Duffek, P. Ettmeyer and R. Kieffer, *Monatsh. Chem.*, **106**, 1137-47 (1975).
- 2) L.G. Boiko and V. Popova, *JETP Lett.*, **12**, 70-71 (1970).
- 3) O. Matsumoto, M. Konuma and Y. Kanzaki, *J. Less-Common Met.*, **60**, 147-49 (1978).
- 4) O. Matsumoto, E. Hayami, M. Samejima and Y. Kanzaki, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **4**, 33-42 (1984).
- 5) R.H. Willens and E. Buehler, *Trans. Met. Soc. AIME*, **236**, 171-74 (1966).
- 6) H. Grober and S. Erk, "Fundamentals of Heat Transfer", McGraw Hill (1961) p.43-61.
- 7) O. Matsumoto, M. Konuma and Y. Kanzaki, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **1**, 73-82 (1981).