窒素プラズマ照射による窒化鉄箔の磁気特性

Magnetic Properties of Iron Nitride Foils Prepared by Nitrogen Plasma Irradiation

新妻清純・長山勝志・移川欣男

日本大学生産工学部, 習志野市泉町 1-2-1 (☎275-8575)

K. Niizuma, K. Nagayama, and Y. Utsushikawa

College of Industrial Technology, Nihon Univ., 1-2-1 Izumi-cho, Narashino, Chiba 275-8575

We investigated the saturation magnetization and structure of iron foils treated by nitrogen plasma irradiation. The surface of each nitrified foil was removed step by step by electropolishing, and the saturation magnetization of the nitrified foil was then measured. X-ray diffraction patterns were taken from the electropolished surface at each step. Various iron nitrides were formed at all depths of foils nitrified for 5 hours or more, and their quantity increased with the nitrifying time. The outermost region of the surface layer irradiated with nitrogen plasma was composed of γ' -Fe₄N and ϵ -Fe₃N, and the inner region was composed of α' -martensite. The saturation magnetization of α' -martensite in a foil nitrified for 13 hours was 223 emu/g. The nitrogen concentration of α' -martensite in the foil irradiated with nitrogen plasma was 0.5 atomic percent.

Key words: nitrogen plasma, iron foil, iron nitride, Fe₁₆N₂, martensite, saturation magnetization

1. はじめに

磁性の分野における α' -Fe₁₆N₂ の飽和磁化の研究に関しては, Kim and Takahashi の真空蒸着法¹⁾を初めとして, 小室らの MBE 法²⁾, 中島らのイオン注入法³⁾, および高橋らの対向ターゲットスパッタ法^{4), 5)}など, いずれも膜厚が 500~3000 Å の薄膜で報告されている. 一方, 応用的観点からは, バルク状で窒化鉄の得られることが望ましいが, 一般的に NH₃+H₂ ガス中で長時間の熱処理^{6)~8)}を行うことにより作製されており, 窒化時間の短縮化が課題である.

筆者らの 2 人は, 被処理物の形態によらず窒化が可能で窒化時間の短縮化が見込める, 窒素プラズマにより窒化鉄の生成を試みた. 真空蒸着法で作製した厚さ 1300 Å の多結晶鉄薄膜に窒化処理を施した結果, その薄膜の飽和磁化は処理前に比べ 21% ほど増加することを報告している⁹⁾.

そこで本報告では, バルク状の鉄として厚さ 20 μm の多結晶鉄箔に窒素プラズマ照射を施し, その後の磁性がいかに変化するかを調べた. 本方式は試料表面からの窒化処理であるために, 厚さ方向で生成する窒化鉄は異なる可能性があり, 窒化処理後の鉄箔に電解研磨を施し, 表面を徐々に除去していくことにより, 厚さ方向での窒化鉄の同定ならびにその飽和磁化について検討した.

2. 実験方法

供試料は厚さ 20 μm, 純度 99.85% で飽和磁化が α -Fe の標準値である 218 emu/g の鉄箔を用いた.

窒化処理装置は, 窒素ガス導入を兼ねたアノードとカソードより構成され, 試料はカソード上に置き, さらに試料近傍でのプラズマ密度を高めるため, 試料面に対して平行に 600 Oe の磁界を印加している. チャンバー内を 3×10^{-6} Torr まで高真空排気した後, 窒素ガスを 5×10^{-2} Torr まで導入し, 放電電圧 250 V, 処理時間を 3~13 時間と変化させ, 窒素プラズマ照射を行った.

電解研磨は, 質量比 90% リン酸-10% クロム酸を用い, 供試料をエレクトロニックワックスでガラス基板に貼り付け, 窒化処理面のみに施した.

鉄箔の重量測定はマイクロ天秤を用いた. 飽和磁化は VSM を用い, 単位重さ当たりで算出した. 構造解析はモノクロメータを用いた Cu-K α 線による X 線回折法により評価した. 窒素 K α 線のピーク強度は EPMA を用い, 加速電圧 10 kV, 試料電流 0.1 μA, 電子線径 $\phi 100 \mu\text{m}$, および計数時間 5 s の条件で測定した. 窒化処理時の鉄箔表面温度の測定は, 赤外線熱画像装置により行った.

3. 実験結果および考察

3.1 鉄箔の電解研磨

窒化処理後の鉄箔の厚さ方向での窒化鉄の同定を行うに際して, 電解研磨処理が供試料の構造ならびに磁気特性に影響を及ぼさないことを確認した.

窒化処理前の純鉄箔の, 飽和磁化と X 線回折パターンの研磨量依存性を Fig. 1 に示す. 図から, 45° 付近の α -Fe(110) の回折線の形状は, 3 μm ほどの研磨によっても変化しないこと

Fig. 1 X-ray diffraction patterns for various electro-polished surfaces of an iron foil.

Fig. 2 X-ray diffraction patterns for various electro-polished surfaces of a foil treated by nitrogen plasma irradiation for 13 hours.

がわかり、さらに回折角のシフトもないことを確認した。また飽和磁化についても、研磨によりほぼ 217~218 emu/g と VSM の測定精度内で変化は見られなかった。

3.2 窒化鉄箔の構造解析

13 時間の処理を施した鉄箔の、飽和磁化と X 線回折パターンの研磨量依存性を Fig. 2 に示す。窒化処理時（研磨前）の回折パターンでは、 α -Fe のほかに γ' -Fe₄N や ϵ -Fe₃N からの回折線が認められるが、特に 43° 付近の ϵ からの回折線は、非対称であり高角側に他の回折線が含まれている可能性がある。研磨量による回折パターンの変化から、まず ϵ からの回折線は 1.6 μ m ほどの研磨で消失し、さらに γ' からの回折線も 2.4 μ m ほどの研磨で消失している。研磨による ϵ および γ' からの回折線の消失に伴い、45° 付近の α -Fe(110) の回折線は 2 本になっていることがわかる。なおこの 45° 付近の 2 本の回折線は、試料の裏面の回折パターンにおいても認められることから、これ以降の箔の厚さ方向全体にわたり存在すると考えられる。この回折線の分岐は、 α' -窒素マルテンサイトの形成のほかに、X 線の $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ 線の可能性もあるが、Fig. 1 の結果からも研磨により $K_{\alpha 2}$ 線が突然現れる可能性は低い。そこで、13 時間の処理を施した箔の表面から 2.4 μ m ほどの厚さから内部では、 α' -窒素マルテンサイトのみが形成されていると考えられる。

一方、研磨量による飽和磁化の変化では、窒化処理時（研磨前）では 203 emu/g と処理前の値から減少した。その後研磨により、飽和磁化は徐々に増加し、 ϵ および γ' が消失し α' -窒素マルテンサイトのみとなった 3.2 μ m の研磨後では 223 emu/g と α -Fe を 2.3% ほど上回る値となった。

次に、7 時間の処理を施した鉄箔の飽和磁化と X 線回折パターンの研磨量依存性を Fig. 3 に示す。13 時間の処理を施した鉄箔と同様に、窒化処理時（研磨前）の回折パターンでは、 γ' -Fe₄N や ϵ -Fe₃N からの回折線が認められた。さらに 13 時間の鉄箔と異なり、45° 付近の回折線は研磨前の時点で 2 本に分岐し α' -窒素マルテンサイトの形成が認められる。研磨量による回折パターンの変化から、 ϵ および γ' からの回折線の強度は徐々に弱くなり、2.4 μ m ほどの研磨により消失し、 α' -窒素マルテンサイトのみとなっている。

さらに研磨量による飽和磁化の変化では、窒化処理時（研磨

Fig. 3 X-ray diffraction patterns for various electro-polished surfaces of a foil treated by nitrogen plasma irradiation for 7 hours.

Fig. 4 Volume fractions of α -Fe and various iron nitrides in foils treated by nitrogen plasma irradiation for various nitriding times.

前）では 206 emu/g と処理前の値から減少し、その後研磨により増加するものの、 α' -窒素マルテンサイトのみとなった 2.4 μ m および 3.1 μ m の研磨後でそれぞれ 219, 215 emu/g と α -Fe と同値か若干下回る値となっている。この結果と先の 13 時間の処理を施した鉄箔の結果とを比較すると、X 線回折パターンからは同様に α' -窒素マルテンサイトとなっているにもかかわらず、飽和磁化値が異なるという結果となった。

3.3 窒化鉄の体積割合

窒化処理時間を変化し得られた鉄箔の、 α -Fe および各種窒化鉄の体積割合を Fig. 4 に示す。各種窒化鉄の量を、絶対値ではなく割合としたのは、プラズマ照射によるスパッタリングにより、窒化処理後の箔の厚さが変化するためである。なお、研磨による X 線回折パターンの変化から各々の窒化鉄の存在している厚さを調べ、その厚さから体積を計算し、鉄箔全体の体積に対する、各々の窒化鉄の体積割合を求めた。また、鉄の線吸収係数を用い $2\theta=45^\circ$ での X 線の侵入深さを計算すると、約 4.5 μ m となる。一方、Fig. 2, 3 の研磨量ごとの回折パターンを見ると、1 μ m ほどの研磨で回折パターンは顕著に変化していることがわかる。このことから、X 線回折では 4 μ m ほど

の情報を検出しているが、 $1\mu\text{m}$ の研磨でピークが消失したもののに関しては、そのピークの存在している範囲は $1\mu\text{m}$ として体積割合を計算した。

図から、処理時間の増加に伴い γ' - Fe_4N および ε - Fe_3N は増大する傾向にある。また α' -窒素マルテンサイトは、処理時間の増加により急激に増大し、7時間で極大値を示した後減少する。一方、 α -Feは5時間以上の処理により消失する。

これらのことから、鉄箔に5時間以上の処理を施すことにより、箔の厚さ方向全体にわたり各種の窒化鉄が形成されることがわかった。

3.4 窒化鉄箔の飽和磁化

Fig. 4 から5時間以上の処理により、箔の厚さ方向全体にわたり各種の窒化鉄が形成されることから、5時間、7時間、および13時間の処理を施した鉄箔の飽和磁化 σ_s の研磨量依存性をFig. 5に示す。図から、すべての試料とも窒化処理時（研磨前）では、 α -Feを下回る飽和磁化となった。その後研磨を施すと研磨量に伴い飽和磁化は増加し、5時間および7時間の鉄箔では $2\mu\text{m}$ ほどの研磨で極大値を示し、13時間の鉄箔では $3\mu\text{m}$ ほどの研磨で極大値を示した後減少する。これは、Fig. 4の各種窒化鉄の体積割合の処理時間依存性から、5時間と7時間の鉄箔では、 α' -窒素マルテンサイトおよび ε 、 γ' の体積割合がほぼ同様であるのに対して、13時間の鉄箔では、それらに比べ α' -窒素マルテンサイトの割合が少なく、 ε や γ' の割合が多い、すなわち表層部から箔の内部にわたって ε や γ' が形成され、その後 α' -窒素マルテンサイトが現れるために、極大値を示す領域が箔の内部まで存在していると考えられる。さらに特徴的なことは、箔の内部では α' -窒素マルテンサイトのみとなっているにもかかわらず、処理時間によりその飽和磁化値が異なることである。本結果とFig. 2, 3の結果とを考え合わせると、研磨量の少ない領域で飽和磁化が α -Feの値を下回る原因としては、 α -Feよりも飽和磁化の低い ε や γ' の形成によるものと考えられ、さらに研磨量の多い、すなわち箔の内部での飽和磁化の挙動は、 α' -窒素マルテンサイトのみとなっていることから、マルテンサイトの飽和磁化値が異なることが予想される。

3.5 飽和磁化と構造解析との相関

X線回折により α' -窒素マルテンサイトと同定されたにもかかわらずその飽和磁化値が異なることから、その原因を調べるために、各々の処理時間におけるマルテンサイトの格子定数な

らびにEPMAによる窒素 K_α 線のピーク強度を求め、その結果をTable 1に示す。なお、窒素 K_α 線のピーク強度により窒素含有量の比較を行ったのは、適当な窒素量補正用の標準サンプルが得られなかったためである。

得られたマルテンサイトの格子定数には、処理時間による顕著な依存性は認められず、平均して $a=2.861\text{ \AA}$ 、 $c=2.873\text{ \AA}$ 、および $c/a=1.004$ となり、処理前の α -Feでは $a=2.865\text{ \AA}$ であることから、マルテンサイト変態することにより、若干ではあるが a 軸は縮み c 軸は伸びていることがわかる。

次に窒素 K_α 線のピーク強度は、5時間の試料で2500 cps程度、7時間の試料で400 cps程度、および13時間の試料で300 cps程度となり、処理時間の長い試料ほど窒素含有量は少ない傾向にある。さらに各々のマルテンサイトの窒素 K_α 線のピーク強度と飽和磁化値を比較すると、ピーク強度の高い、すなわち窒素含有量の多い試料ほど飽和磁化値は低いことがわかる。このことから、同様な格子定数のマルテンサイトにもかかわらず飽和磁化が異なるのは、格子間に侵入しマルテンサイト変態を誘起させた以外の過剰な窒素の混入が、重さ当たりで評価した飽和磁化の低下に寄与したものと考えられる。また、マルテンサイト化に作用した以外の窒素は、粒界に存在し結晶粒の微細化に寄与する可能性があるため、回折パターンに多重ピーク分離を施し、 α' -窒素マルテンサイトの(101)回折線の半

Fig. 5 Dependence on the polishing thickness of the saturation magnetization σ_s of foils treated by nitrogen plasma irradiation for various nitriding times.

Table 1 Lattice constants, axial ratios, and nitrogen K_α intensities of α' -martensite in foils treated by nitrogen plasma irradiation for various nitriding times

Nitriding time [hr]	5		7		13			before nitriding [α -Fe]
Polishing thickness [μm]	2.8	3.3	2.4	3.1	2.4	3.2	4.0	
Lattice constant a [$\text{\AA}$]	2.863	2.863	2.856	2.861	2.863	2.860	2.862	2.865
Lattice constant c [$\text{\AA}$]	2.874	2.875	2.869	2.872	2.873	2.873	2.876	—
Axial ratio c/a	1.004	1.004	1.005	1.004	1.004	1.005	1.005	—
N K_α intensity [cps]	2730	2520	440	410	320	330	330	270
Saturation magnetization σ_s [emu/g]	213	211	219	215	220	223	221	218

Fig. 6 Surface temperature of iron foils during treatment by nitrogen plasma irradiation for various nitriding times.

価幅を測定したが、処理時間による依存性は認められなかった。また、保磁力についても、処理時間による依存性は認められなかった。

マルテンサイトにおける格子定数と窒素含有量の関係¹⁰⁾から、本試料のマルテンサイトの窒素含有量を求めると、0.5 atomic% となり、 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ の 11.1 atomic% と比較して非常に少ない窒素含有量であることがわかった。

処理時間の長い試料ほど窒素含有量が少なくなる原因を調べるために、窒化処理時の鉄箔表面温度を赤外線熱画像装置により測定し、Fig. 6 に示す。1 時間の窒化処理で鉄箔の表面温度は 204°C となり、その後処理時間の増加に伴い表面温度は単調に上昇し、13 時間の処理では 240°C ほどになった。よって、長時間のプラズマ照射が試料の温度上昇を招き、マルテンサイトにおける窒素を離脱させたものと思われる。さらに、Takahashi らの $\alpha'' + \alpha'$ の飽和磁化の温度依存性⁹⁾によると、 $\alpha'' + \alpha'$ は 200°C から 250°C の温度範囲で徐々に分解することから、本試料ではマルテンサイトが分解する温度に近い、窒素含有量の少ないマルテンサイトとなったものと考えられる。

また Mitsuoka らの報告¹¹⁾した、厚さ 30 μm の鉄箔におけるマルテンサイトの飽和磁化の窒素含有量依存性と比較すると、本研究の 13 時間の処理を施したマルテンサイトの飽和磁化値は、0.5 atomic% の窒素含有量の値とほぼ一致した。

4. ま と め

窒素プラズマ照射により窒化鉄箔を作製し、電解研磨を施すことにより、厚さ方向における窒化鉄の同定ならびに、その磁気特性について検討した。結果をまとめると次のとおりで

ある。

1) 処理時間の増加に伴い、各種窒化鉄の生成量は増大する傾向にある。特に 5 時間以上の処理では、試料の裏面においても α' -窒素マルテンサイトの形成が確認され、箔の厚さ方向全体に窒化鉄が形成される。

2) 処理後の鉄箔の表面付近には $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ および $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ が形成され、内部には α' -窒素マルテンサイトが形成される。

3) 13 時間の処理により形成した α' -窒素マルテンサイトの飽和磁化は 223 emu/g である。

4) 本方式により形成した α' -窒素マルテンサイトの、格子定数から見積もった窒素含有量は 0.5 atomic% である。

本方式による窒化処理では、試料表面から内部にわたって窒素含有量が変化するため、表面と内部で異なった機能性をもたせることが可能である。そこで、傾斜機能材料としての応用が期待できる。

さらに本方式による窒化は、表面付近ではプラズマによるイオン衝撃により、箔の内部では試料の温度上昇による窒素の拡散により、なされているものと考えられる。そこで今後は、試料の温度上昇を制御し、窒化鉄の形成を試みる予定である。

謝 辞 本研究を進めるに当たり有意義なご助言を頂いた、東北大学大学院工学研究科 高橋 研教授ならびに東北大学工学部 莊司弘樹助教授に感謝致します。

文 献

- 1) T. K. Kim and M. Takahashi: *Appl. Phys. Lett.*, **20**, 492 (1972).
- 2) 小室又洋, 小園祐三, 華園雅信, 杉田 恒: 日本応用磁気学会誌, **14**, 701 (1990).
- 3) 中島健介, 岡本祥一: 日本応用磁気学会誌, **14**, 271 (1990).
- 4) 莊司弘樹, 高橋秀行, 国井 誠, 高橋 研, 脇山徳雄: 日本応用磁気学会誌, **17**, 323 (1993).
- 5) Migaku Takahashi, H. Shoji, H. Takahashi, H. Nashi, T. Wakiyama, M. Doi, and M. Matsui: *J. Appl. Phys.*, **76**, 6642 (1994).
- 6) 今井勇之進, 泉山昌夫, 土屋正行: 日本金属学会誌, **29**, 1047 (1965).
- 7) Y. Inokuti, N. Nishida, and N. Ohashi: *Metall. Trans.*, **6A**, 773 (1975).
- 8) A. Van Gent, F. C. Van Doorn, and E. J. Mittemeijer: *Metall. Trans.*, **16A**, 1371 (1985).
- 9) 新妻清純, 社藤康弘, 穆川欣男: 日本応用磁気学会誌, **18**, 295 (1994).
- 10) 西山善次: マルテンサイト変態 基本編, p. 14 (丸善, 東京, 1979).
- 11) K. Mitsuoka, H. Miyajima, H. Ino, and S. Chikazumi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **53**, 2381 (1984).

1998 年 4 月 2 日受理, 1998 年 6 月 9 日採録