

窒素プラズマ照射による窒化鉄の形成に関する研究

平成 26 年 4 月

新 妻 清 純

窒素プラズマ照射による窒化鉄の形成に関する研究

目次

第1章	序論	1
第1節	本研究の目的	
第2節	窒化鉄の結晶構造	
第3節	窒化鉄の磁性に関する研究の歴史	
第4節	本論文の構成	
第2章	実験方法	13
第1節	プラズマ照射法	
1.1	窒化処理装置	
(1)	鉄薄膜への窒化処理	
(2)	鉄箔への窒化処理	
1.2	供試料	
(1)	鉄薄膜	
(2)	鉄箔	
1.3	引張応力印加	
1.4	窒化処理手順	
1.5	電解研磨	
1.6	熱処理方法	
第2節	評価方法	
2.1	膜厚測定	
2.2	質量測定	
2.3	構造解析	
(1)	X線回折法	
(2)	メスバウアー分光分析	
2.4	組成分析	
2.5	磁気測定	
第3章	鉄薄膜へのプラズマ照射と窒化鉄の形成	30
第1節	はじめに	
第2節	窒化鉄薄膜の磁性	
第3節	窒化鉄薄膜の構造	

第4節	X線積分強度比からの飽和磁化	
第5節	まとめ	
第4章	鉄箔へのプラズマ照射と窒化鉄の形成	41
第1節	はじめに	
第2節	窒化鉄箔の構造	
第3節	窒化鉄の体積割合	
第4節	窒化鉄箔の磁性	
第5節	磁性と構造との相関	
第6節	まとめ	
第5章	窒化鉄の形成に及ぼす急冷処理の影響	55
第1節	はじめに	
第2節	急冷処理した窒化鉄箔の構造	
第3節	急冷処理した窒化鉄箔の磁性	
第4節	メスバウアー分光法による内部構造解析	
第5節	まとめ	
第6章	窒化鉄の形成に及ぼす引張応力の影響	67
第1節	はじめに	
第2節	応力を印加した窒化鉄箔の構造	
第3節	応力を印加した窒化鉄箔の磁性	
第4節	メスバウアー分光法による内部構造解析	
第5節	まとめ	
第7章	結論	87
	参考文献	90
	謝辞	92

第1章 序論

第1節 本研究の目的

窒化鉄 α'' -Fe₁₆N₂ は、1951年 K. H. Jack により発見¹⁾され、1972年東北大学の高橋實博士らによって、現存する磁性材料中で最大の飽和磁化を有することが報告²⁾された。そのため、その生成に関する研究が各所で盛んに行われた。

しかし得られた試料の大半は薄膜状であり、 α'' -Fe₁₆N₂ のバルク試料における飽和磁化の報告例は極めて少ない。バルク試料において α'' -Fe₁₆N₂ の生成が可能となれば、磁化特性や結晶解析等の評価がしやすく、またその応用も多方面に利用できる可能性を持っている。

バルク試料の窒化処理技術としてイオン窒化法がある³⁾。窒素を含んだガスを電界によりプラズマ化し、イオンの状態で材料の表面に侵入させ窒化する方法であり、熱処理による窒化と比べ短時間で処理できる特徴を有している。しかしながら、この方法だと、窒化するために真空チャンバー内である程度の温度まで試料を加熱する必要があり、 γ -オーステナイト化温度からの急冷過程により誘導する α' -マルテンサイト相を形成するのは困難である。

そこで本研究では、イオン窒化法により α' -マルテンサイト相を形成するために、窒化処理法の検討とその解析を行った。比較的低温でも窒化反応が成されるように、カソードの下部に永久磁石を配しその磁界でプラズマ密度を高めた。さらに磁石が熱で減磁しないように冷却水を流せるようにした。いわゆる、マグネトロンスパッタ装置のカソードと同様の構造である。このカソード上に供

試料を置き、窒素プラズマを照射することにより、高飽和磁化を有する α' -マルテンサイト相もしくは α'' - Fe_{16}N_2 を生成することを目的とした。

第2節 窒化鉄の結晶構造

窒化鉄は窒素濃度によりいくつかの異なる結晶構造をとることが知られており、その相図は K.H.Jack によって示されている¹⁾。Fe-N 2 元状態図を図 1-1 に、窒化鉄の結晶構造を図 1-2 に示す。

α 相は bcc (body centered cubic) 構造の純鉄 (α -Fe) で、室温で安定な構造であり、強磁性を示す。0K で Fe 原子 1 個当たり $2.22 \mu_B$ の磁気モーメントを有する。キュリー温度は 770°C で、室温において 218 emu/g の飽和磁化を有する。

γ 相は fcc (face centered cubic) 構造で 7 at% 程度の窒素濃度で 600°C 以上の温度で存在する。この γ 相はバルク試料を急冷してマルテンサイト変態させる際に、しばしば残留オーステナイト相として室温で析出する。この相の磁性は反強磁性である。

バルク試料において、高温で鉄箔等を NH_3+H_2 雰囲気で窒化することにより γ -オーステナイト相を形成し、それを急冷することでマルテンサイト変態を誘導し、 α' -マルテンサイト相を形成する。この α' -マルテンサイト相は bct (body centered tetragonal) 構造で、窒素が α -Fe の c 軸にランダムに侵入している。このときの α' -マルテンサイト相の単位胞の格子定数 a と c は図 1-3 に示すように、窒素濃度の増加に比例して c は 2.86 \AA から 3.10 \AA へと増加し、a は 2.86 \AA から 2.85 \AA へとわずかに減少し、軸比 c/a は 1.0 から 1.1 程度になる¹⁾。この相の磁性は強磁性である。

α'' - Fe_{16}N_2 は α' -マルテンサイト相を 200°C 未満の低温で焼鈍し、N を Fe の八面体位置に規則的に配列させることにより得られる。 α'' - Fe_{16}N_2 は α' -マルテ

ンサイト相の単位胞を 8 つ集めたような構造をしており、K.H.Jack によればその格子定数は、 $a=5.72\text{\AA}$ 、 $c=6.29\text{\AA}$ である。

α' および α'' 相は準安定相であり、 200°C 程度の温度で $\alpha\text{-Fe}$ と $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ に分解する。

$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ はfcc構造を有するFeの体心位置にNが侵入した構造を有する。この相も室温で強磁性を示し、0KでFe原子1個当たり $2.22\mu_{\text{B}}$ の磁気モーメントを有する。キュリー温度は 488°C で、室温での飽和磁化はおよそ 182 emu/g である。

さらに窒素濃度を増加(N=25-33 at%)すると、hcp (hexagonal closed pack)構造を有する $\epsilon\text{-Fe}_x\text{N}$ ($2 < x \leq 3$)が形成される。この相は室温で強磁性を示す。窒素濃度が33 at%以上では斜方晶の ζ 相が形成され、室温で常磁性である。

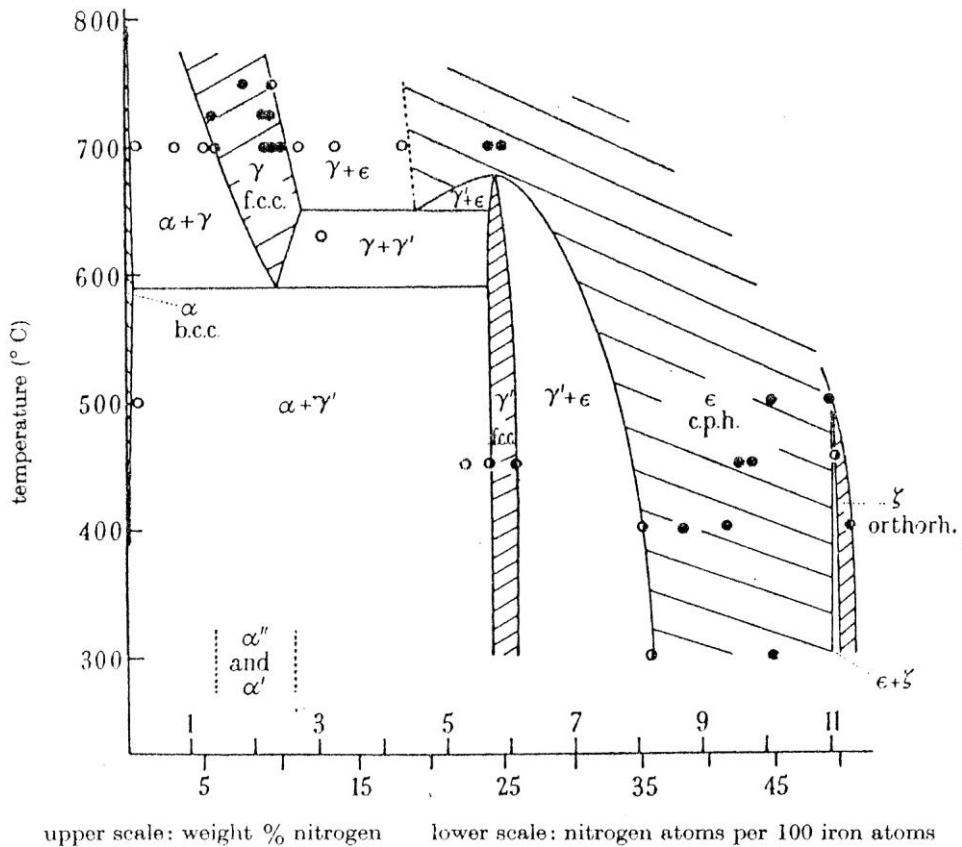
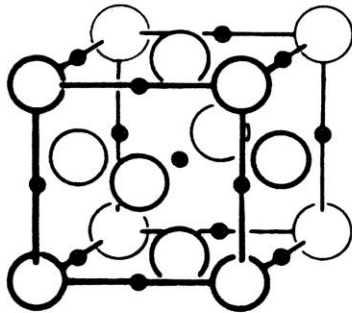


FIGURE 1. The iron-nitrogen phase diagram. ● single phase; ○ two phase; ◐ phase boundary.

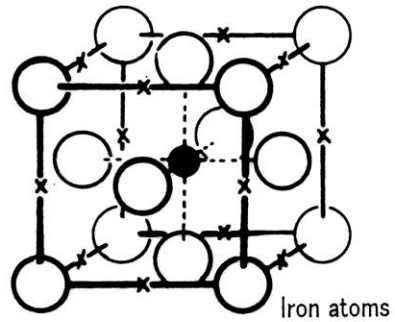
図 1-1 Fe-N 2 元状態図¹⁾、なお、 α 、 α' 、 α'' 、 γ 、 γ' 、 ϵ 、 ζ はそれぞれ α -Fe、 α' マルテンサイト、 α'' -Fe₁₆N₂、 γ オーステナイト、 γ' -Fe₄N、 ϵ -Fe₂₋₃N および ζ -Fe₂N を表わし、 γ オーステナイトは反強磁性、 ζ -Fe₂N は常磁性であり、他の相は強磁性である。

γ -Nitrogen austenite



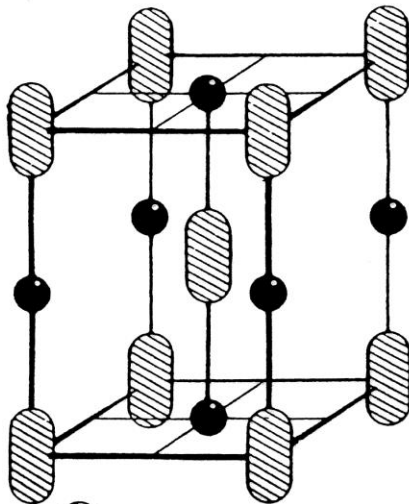
- Iron atoms
- Octahedral interstices,
1 in 10 randomly filled (Nitrogen atom)

γ' -Fe₄N



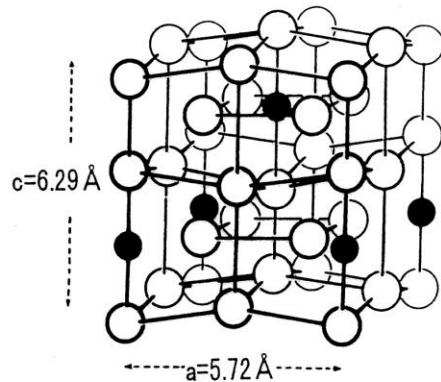
- x Unoccupied interstices (Nitrogen atoms)
- Nitrogen atoms

α' -Nitrogen martensite



- ▨ Range of positions for iron atoms
- Site for Nitrogen atoms

α'' -Fe₁₆N₂



- Iron atoms
- Nitrogen atoms

図 1-2 種々の窒化鉄の結晶構造¹⁾

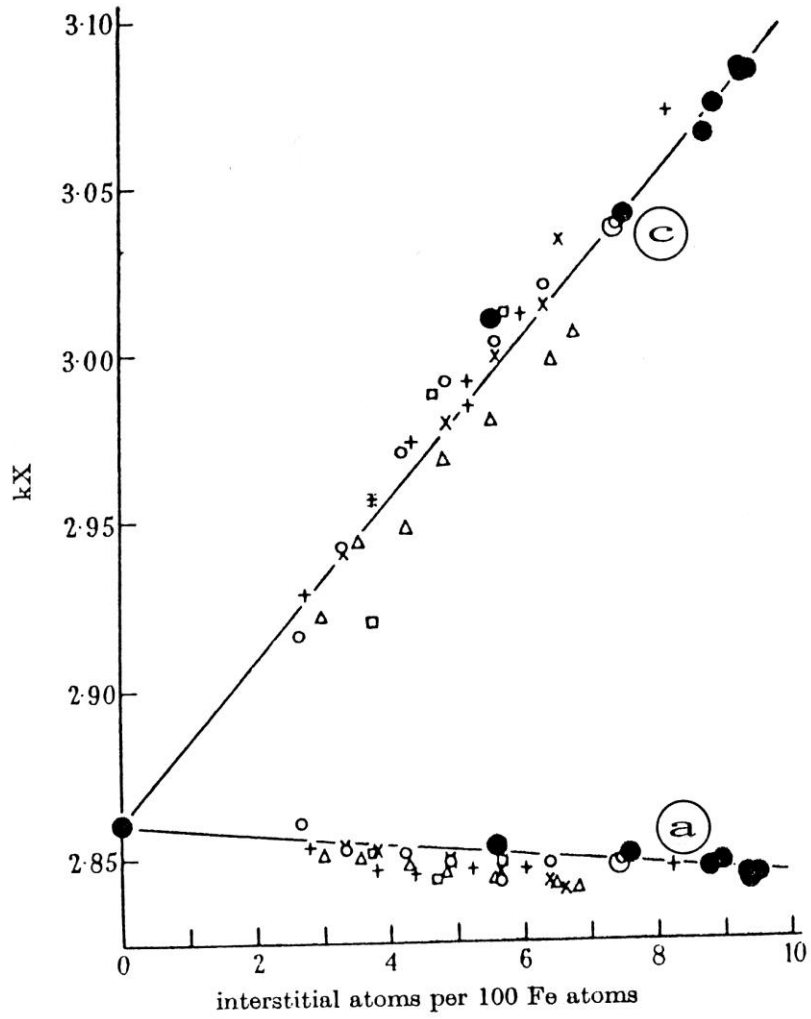


FIGURE 6. Unit cell dimensions of nitrogen-martensites and carbon-martensites.
Key as in figure 5.

図 1-3 窒素マルテンサイト相と炭素マルテンサイト相の格子定数変化¹⁾

第3節 窒化鉄の磁性に関する研究の歴史

窒化鉄のなかで強磁性を示す相は、 α' -マルテンサイト、 α'' -Fe₁₆N₂、 γ' -Fe₄N および ϵ -Fe_xN (2 < x ≤ 3) である。これらの相のうち、純鉄 (α -Fe) を上回る磁気モーメントを有するとして、 α' -マルテンサイトならびに α'' -Fe₁₆N₂ の生成に関する研究が各所で盛んに行われた。以下に巨大磁気モーメントに関する研究の歴史を記述する。

1972年に東北大学の Kim と Minoru Takahashi は、 5×10^{-3} Torr の窒素雰囲気中で蒸着した Fe 薄膜 (膜厚 500 Å) の飽和磁化が、純鉄の飽和磁化値 1700 gauss よりも約 300 gauss 大きい 2000 gauss であることを報告した²⁾。彼らはこの飽和磁化の増加は、薄膜中に形成された α'' -Fe₁₆N₂ に起因するとし、 α'' -Fe₁₆N₂ の飽和磁化を 2250 gauss であると推定した。Fe と N というありふれた材料の組み合わせで、Slater-Pauling 曲線上最大の飽和磁化を有する Fe₇₀Co₃₀ 合金よりも大きな値を有する材料が実現できることから、工学的に非常に魅力的であること、および理論では導き出せないほどの巨大な飽和磁化であったため、物理学的な観点からも多くの研究がなされてきている。

Kim らの報告後、Kano ら⁴⁾、Terada ら⁵⁾、Morisako ら⁶⁾ によって Fe-N 薄膜が作製され α -Fe を上回る飽和磁化を得たものの、 α'' -Fe₁₆N₂ の存在は確認されていない。

α'' -Fe₁₆N₂ の合成は、1990年に Nakajima ら⁷⁾ によって確認されている。彼らはイオン注入法を用いて MgO 単結晶基板上に作製した Fe 単結晶薄膜 (膜厚 2000 Å) を窒化し、N が規則配列していない α' 相をまず合成した。その後熱処

理することにより規則化させ、 α'' -Fe₁₆N₂ の合成に成功している。X 線回折およびメスバウアー分光分析により薄膜中の α'' -Fe₁₆N₂ の体積分率を決定し、 α'' -Fe₁₆N₂ の飽和磁化は、 α -Fe を上回る 257 emu/g であると報告している。

α'' -Fe₁₆N₂ の巨大飽和磁化の確認は、1991 年に Komuro ら⁸⁾ によってなされている。彼らは、 α'' -Fe₁₆N₂ の格子定数 $a=5.72 \text{ \AA}$ とミスフィットのない InGaAs 単結晶基板を用い、分子線エピタキシー法 (MBE 法) により α'' -Fe₁₆N₂ 単結晶薄膜 (膜厚 500 \AA) の合成に成功し、その飽和磁束密度は Kim らと同程度の 2.9T であると報告している。

1992 年に Migaku Takahashi ら⁹⁾ は反応性スパッタ法により MgO 単結晶基板上に α' -Fe-N スパッタ薄膜 (膜厚 3000 \AA) を作製し、熱処理を施すことにより ($\alpha'+\alpha''$)-Fe₁₆N₂ を合成した。さらに α'' -Fe₁₆N₂ の飽和磁化は、 α -Fe と同程度の 240 emu/g であり、巨大磁気モーメントの起源が α'' -Fe₁₆N₂ ではないことを報告している。

Okamoto ら¹⁰⁾ は、スパッタ・ビーム法 (SB 法) により GaAs 単結晶基板上に膜厚の異なる ($\alpha'+\alpha''$)-Fe₁₆N₂ 薄膜 (膜厚 400-2000 \AA) を作製し、その構造と飽和磁化の相関について検討した。 α'' -Fe₁₆N₂ の飽和磁化は膜厚の変化に伴う単位胞体積の変化に依存し、単位胞体積が大きく磁気モーメントが大きい high spin state と単位胞体積が小さく磁気モーメントも小さい low spin state の 2 つの状態があることを報告した。その平均磁気モーメントは low spin state の Fe が $2.4 \mu_B$ 、high spin state の Fe が $3.2 \mu_B$ である。

この他、Gao¹¹⁾、Sato¹²⁾、Wallace¹³⁾、Jiang¹⁴⁾、Ortiz¹⁵⁾、Sun¹⁶⁾、Shinno¹⁷⁾、

Xing-Zhao¹⁸⁾、Brewer¹⁹⁾ らによって $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ の構造と磁性について報告がなされている。

報告されている $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ の飽和磁化に着目すると、研究グループによって、 $\alpha\text{-Fe}$ と同程度から巨大飽和磁化まで大きくばらついている。さらに、いずれの報告も薄膜試料であり、工業的応用の観点からは、バルク状で $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ の得られることが望ましいが、一般的に NH_3+H_2 雰囲気中で熱処理を行うことにより作製^{20) 21)} されている。

2011 年、東北大学の Migaku Takahashi と戸田工業らの研究グループは、NEDO（新エネルギー・産業技術総合開発機構）のプロジェクトとして、グラム単位で $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 粉末の生成に成功したと報告²²⁾ しているが、その飽和磁化は $\alpha\text{-Fe}$ と同程度である。

第4節 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りであり、全文7章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景および目的を述べた。

第2章は実験方法であり、鉄薄膜ならびに鉄箔への窒素プラズマの照射方法、得られた試料の評価方法について記述している。

第3章では、鉄薄膜へのプラズマ照射と窒化鉄の形成について記述する。初めに鉄薄膜に窒化処理を施すことを試みた。それは、各所で試みられている試料の大半が薄膜状であり、それらと比較検討しやすいことと、バルクと比べ体積が少ないために処理しやすいからである。窒化処理時の窒素ガス圧と飽和磁化の関係について調べ、生成した窒化鉄とそのX線回折による積分強度比から、 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ の飽和磁化値を見積もっている²³⁾⁻²⁵⁾。

第4章では、鉄箔へのプラズマ照射と窒化鉄の形成について記述する。薄膜状では高飽和磁化を有する窒化鉄の形成に成功したことから、次に応用範囲の広いバルクの窒化鉄形成を試みた。供試料として厚さ $20\mu\text{m}$ の鉄箔を用いた。窒化処理時の処理時間と厚さ方向における窒化鉄の同定、ならびに飽和磁化の関係について検討し、試料表面と内部では異なる窒化鉄が形成されることを明らかとしている²⁶⁾⁻²⁸⁾。

第5章では、窒化鉄の形成に及ぼす急冷処理の影響について記述する。 α' -マルテンサイト相の窒素含有量を増やす目的で、鉄箔に比較的高温でプラズマ照射し、その後急冷することによりマルテンサイト変態の誘導を試みた。X線回折とメスバウアー分光分析による解析から、 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成を確認し、その

飽和磁化値を求めている^{29) 30)}。

第6章では、窒化鉄の形成に及ぼす引張応力の影響について記述する。マルテンサイト変態は形状変化を伴うため、外部応力はマルテンサイト変態に影響を及ぼす。したがって、窒化处理時に外部応力を印加することで、マルテンサイト変態を促進でき、結果としてより多くの $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成が期待できる。X線回折とメスバウアー分光分析による解析から、引張応力の変化により $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成量が増加することを見出している³¹⁾。

第7章には結論を記述した。

鉄薄膜へのプラズマ照射から、 $\alpha\text{-Fe}$ を上回る $2.21 \times 10^3 \text{ emu/cc}$ の飽和磁化を有する α' もしくは α'' 相を形成することに成功した。

鉄箔へのプラズマ照射から、得られた α'' 相の窒素濃度は11.0at%であり、ほぼ α'' 相のストイキオメトリとなった。しかし、メスバウアーによる内部磁界は $\alpha\text{-Fe}$ と同値であった。

鉄箔に引張応力を印加し処理することにより、内部磁界は変化しなかったが、 α'' 相の形成量は増加し最大で40%となった。

従来の作製法で得られる α'' 相は、薄膜状か粉末状がほとんどであり、箔の状態で α'' 相を40%形成できたことは、磁性材料としての応用を考えた場合、工学的に有用な成果である。

第2章 実験方法

第1節 プラズマ照射法

1.1 窒化処理装置

本研究では窒化鉄の生成にイオン窒化法を採用した。しかしながら、この方法だと、窒化するために真空チャンバー内である程度の温度まで試料を加熱する必要があり、 γ -オーステナイト化温度からの急冷過程により誘導する α' -マルテンサイト相を形成するのは困難である。

そこで、イオン窒化法により α' -マルテンサイト相を形成するために、窒化処理装置を改造した。比較的低温でも窒化反応が成されるように、カソードの下部に永久磁石を配しその磁界でプラズマ密度を高めた。さらに磁石が熱で減磁しないように冷却水を流せるようにした。いわゆる、マグネトロンスパッタ装置のカソードと同様の構造である。このカソード上に供試料を置き、窒素プラズマを照射することにより、高飽和磁化を有する α' -マルテンサイト相もしくは α'' - Fe_{16}N_2 を生成することを目的とした。

(1) 鉄薄膜への窒化処理

イオン窒化法により α' -マルテンサイト相を形成するに際し、初めに鉄薄膜に窒化処理を施すことを試みた。それは、各所で試みられている試料の大半が薄膜状であり、それらと比較検討しやすいことと、バルクと比べ体積当たりの表面積が大きいために窒化しやすいからである。

鉄薄膜の窒化処理装置の概略図を図 2-1 に示す。カソードには厚さ 3mm のステンレス(SUS304)の板を用い、カソードの外縁部には絶縁のためテフロンを用

いた。試料はカソード上に置き、さらにアノードとカソード間には、窒素の中性分子を薄膜表面に照射する目的でグリッドを設けてある³²⁾。

ガス導入管を兼ねたアノードには銅管を用い、カソード・アノード間距離は100mm、グリッド・カソード間距離は5mmとした。

また、プラズマ密度を高めるため、カソードの下部にフェライト磁石を配置した。このため、試料には600 Oe程度の磁界が印加されている。

(2) 鉄箔への窒化処理

薄膜状では高飽和磁化を有する窒化鉄の形成に成功したことから、次に応用範囲の広いバルクの窒化鉄形成を試みた。供試料として厚さ20 μm の鉄箔を用いた。

鉄箔の窒化処理装置の概略図を図2-2に示す。カソードには厚さ3mmのステンレス(SUS304)の板を用い、カソードの外縁部には絶縁のためテフロンを用いた。試料はカソード上に固定した。ガス導入管を兼ねたアノードには銅管を用い、カソード・アノード間距離は100mmとした。

また、プラズマ密度を高めるため、カソードの下部にフェライト磁石を配置した。このため、試料には600 Oe程度の磁界が印加されている。さらに、鉄箔試料への高温処理に対するフェライト磁石保護のため、カソード電極下部に冷却水導入管を取り付けた。冷却水は、送水装置(ヤマト科学社製 CL200)を用いて温度を10°C一定に保った。

試料の急冷処理のために、チャンバー外部に液体窒素導入バルブを取り付け、銅管をチャンバー内部に引いた。銅管はプラズマを乱さないようにテフロン管で周囲を覆い、液体窒素導入管とした。バルブにより液体窒素の流量ならびに

導入時間を調整できる。

試料の表面温度の測定は、チャンバーの覗き窓には赤外線透過する BaF₂ 製板ガラスを装着し、この BaF₂ 製板ガラスを介し赤外線熱画像装置 IR サーモグラフィ(日本アビオ社製 TVS-2000)により、鉄箔の表面温度を測定した。

1.2 供試料

(1) 鉄薄膜

鉄薄膜は電子線蒸着法(アネルバ社製 2kW 3連 E 型電子銃)により作製した。純度 99.9%(ニラコ社製)の鉄を蒸着源として、チャンバー内の真空度を 5.0×10^{-6} Torr 以下とし、投入電力 840W、基板温度 210°C の条件でスライドガラス上に 1.30×10^3 Å の厚みに成膜した。成膜時の膜の飽和磁化値は、 α -Fe の標準値である 1.70×10^3 emu/cc である。

(2) 鉄箔

供試料として厚さ 20 μ m、幅 6mm \times 4mm、純度 99.85%、飽和磁化値が α -Fe の標準値である 218 emu/g を示す圧延状態の多結晶鉄箔(ニラコ社製)を用いた。

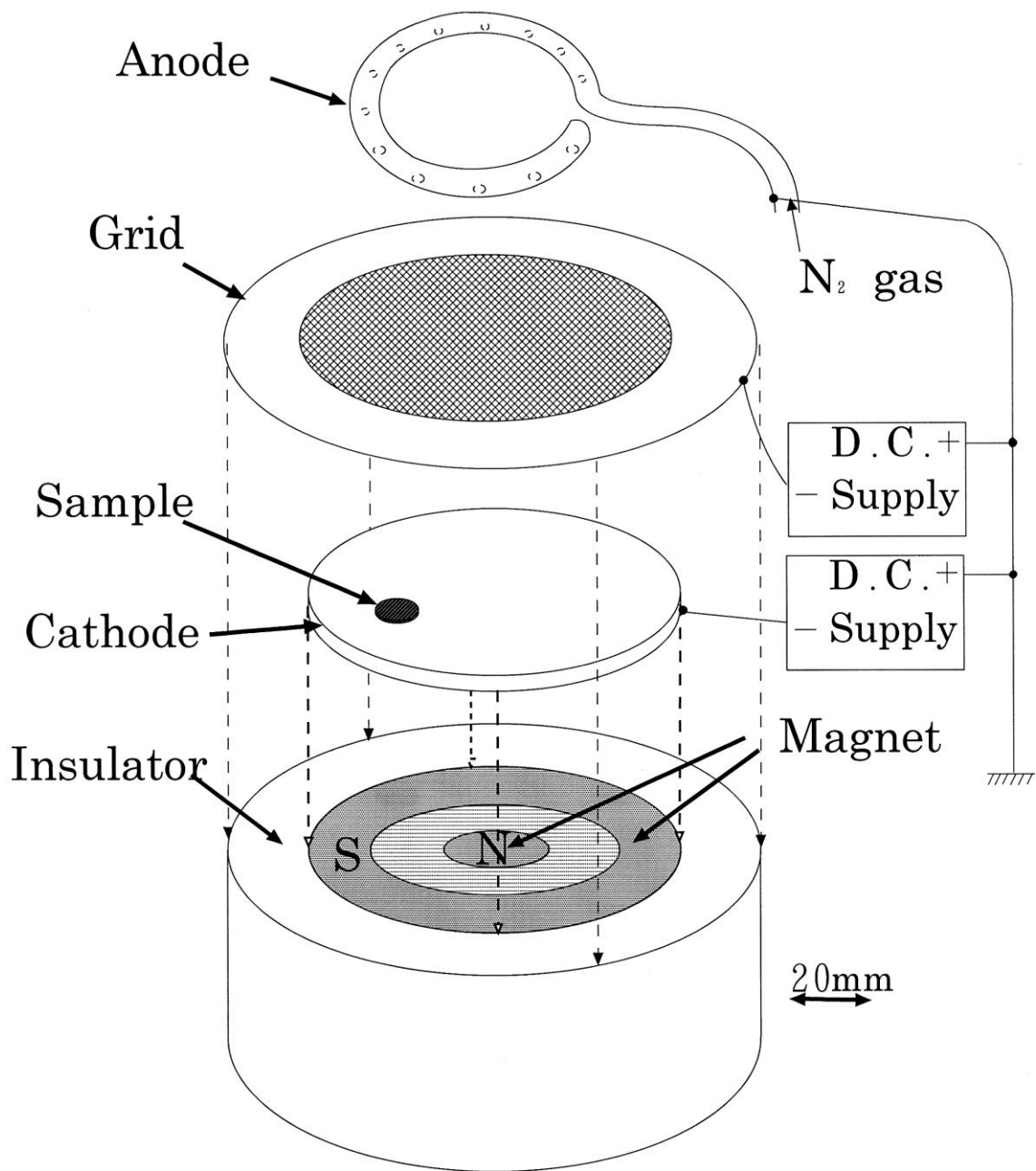


図 2-1 鉄薄膜の窒化処理装置

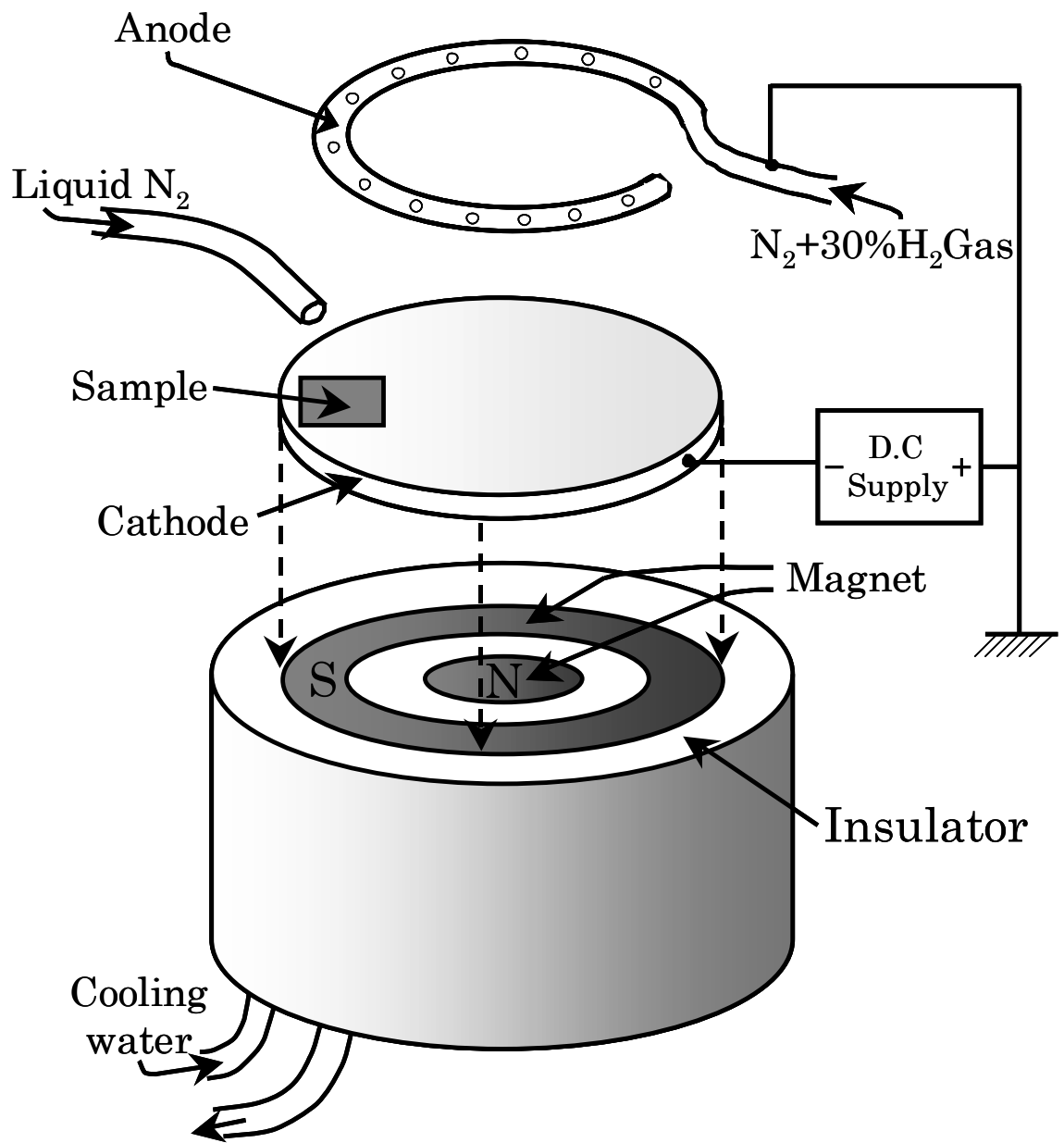


図 2-2 鉄箱の窒化処理装置

1.3 引張応力印加

α 相の形成量増加を目的に窒化処理時に引張応力を印加した。試料の一方を固定し、もう一方に分銅を吊るすことで応力を印加した。分銅の重さを変えることにより、応力の値を変化させた。分銅はプラズマを乱さない位置とし、応力印加方向は試料の長手方向である。これにより 2.5~63MPa の引張応力を試料に印加した。負荷による応力の変換は以下の式により求めた。

$$\sigma = 9.8 \times 10^2 M/A$$

ただし、 σ :引張応力[MPa]

M:負荷の重量[kg]

A:試料の断面積[cm²]

9.8×10²:換算係数

1.4 窒化処理手順

以下の手順で鉄薄膜または鉄箔に窒化処理を施した。鉄薄膜の窒化処理条件を表 2-1 に鉄箔の窒化処理条件を表 2-2 に示す。

1. カソードおよびアノードを IPA で十分拭き、乾かす。
2. 真空チャンバー内のカソード上に試料を設置する。試料はカソード内における磁石の間に置く。
 - ①薄膜試料の場合は、カソードの上にグリッドを設置する。
 - ②鉄箔試料では、条件により引張応力を印加した。さらに、急冷処理する際は、液体窒素導入管を試料の上部に設置した。
3. 油回転ポンプならびに油拡散ポンプを用いてチャンバー内を 6.0×10^{-6} Torr

以下に高真空排気する。

4. 油回転ポンプ排気に切り替え、 N_2 または $N_2+30\%H_2$ 混合ガスを導入し、ニードルバルブで所定のガス圧に調整する。
5. 鉄箔への高温処理の場合は、送水装置を用いてカソードに $10^\circ C$ の冷却水を循環させる。
6. 電極（薄膜の場合はアノード-グリッド間およびアノード-カソード間、鉄箔の場合はアノード-カソード間）に直流電圧を印加し、プラズマを発生させる。
7. 鉄薄膜の場合は、アノード-グリッド間 $292mW/cm^2$ 、アノード-カソード間 $8mW/cm^2$ の電力密度で 60min 放電を維持する。

鉄箔の場合は以下の2通りの方法でプラズマ照射した。

①放電電圧 250V で 3~13hr 放電を維持した。

②赤外線熱画像装置により処理時の鉄箔表面温度を測定し、所定の温度で一定となるように放電電圧を調整しながら、1min 放電を維持する。

8. 所定の時間が経過したら、電圧を瞬時に下げ放電を停止する。鉄箔で急冷する場合は、放電停止と同時に液体窒素導入バルブを開け、液体窒素を試料に吹き付ける。
9. 試料を取り出し測定を行う。
10. カソード電極を 10% HCl 溶液で洗浄し、アノードはラッピングペーパーで附着物を削り取る。IPA でチャンバー内およびカソードを清掃する。

表 2-1 鉄薄膜の窒化処理条件

Base pressure	$< 6.0 \times 10^{-6} \text{Torr}$
N ₂ gas pressure	$4.5 \times 10^{-2} \sim 1.5 \times 10^{-1} \text{Torr}$
Grid power density	292mW/cm ²
Cathode power density	8mW/cm ²
Treatment time	60min

表 2-2 鉄箔の窒化処理条件

Base pressure	$< 6.0 \times 10^{-6} \text{Torr}$
N ₂ gas pressure	$5.0 \times 10^{-2} \text{Torr}$
Discharge voltage	250V
Treatment time	3~13hr
N ₂ +30%H ₂ gas pressure	$6.0 \times 10^{-2} \text{Torr}$
Sample temperature	633~733K
Treatment time	1min
Tensile stress	2.5~63MPa

1.5 電解研磨

得られた鉄箔試料を X 線回折法およびメスバウアー分光分析法により詳細に解析を行うため、いずれの試料においても $10\mu\text{m}$ 以下の厚みとなるよう、電解研磨を施した。なお、鉄薄膜には電解研磨は行わなかった。

窒化鉄箔の電解研磨には $90\%\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $10\%\text{CrO}_3$ からなる電解溶液を用いた。試料は裏面のみ研磨を行うため、表面を変質させないようにエレクトロンワックスによりスライドガラス基板に接着した。処理時の条件として、印加電圧 8V 、試料電流 1A とした。研磨量はほぼ 0.01g/sec であった。なお、研磨量は電解液量、液温および湿度により変化するので温度管理に注意した。

カソード電極として銅板を用いた。処理後の試料表面に付着している溶液の除去には純水を用いて十分な洗浄を行った。さらに、スライドガラス基板から剥がす際に、アセトンを用いて溶液およびエレクトロンワックスを除去した。なお、処理直前には毎回ビーカー内の溶液濃度を均一にするためガラス棒で溶液を攪拌した。

H_2PO_4 は吸湿性が高いため、特に春から夏にかけては濃度管理に注意した。

1.6 熱処理方法

試料の熱処理には、卓上型管状炉(山田電機社製 TF-630-P)を用いた。試料を熱処理炉に入れ、油回転ポンプおよび油拡散ポンプにより、 6.0×10^{-6} Torr 以下まで高真空排気を行った。熱処理による試料の変形ならびに不均一な熱処理を防ぐため、 Al_2O_3 板で試料を挟み Mo 線を巻いた。窒化処理した試料における α' -窒素マルテンサイトの N サイトの規則化を促進するため、炉中温度を 150°C まで昇温し、その後 150°C の状態を保持し 60hr 間、無磁場中で熱処理を施した。熱処理後、真空中で炉中冷却した。酸化を防止するため、炉中温度が室温程度となっていることを確認した後、試料を熱処理炉から取り出した。なお、熱処理温度は 200°C 以上の温度では $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ が $\alpha\text{-Fe}$ と $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ に分解することが知られているため 150°C とし、昇温速度は $1.2^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。

第2節 評価方法

2.1 膜厚測定

薄膜試料の膜厚測定には繰り返し反射干渉計(溝尻光学社製 2 型)を用いた。膜厚測定用基板に電子線蒸着法を用いて銀の反射膜を形成した。次に、オプチカルフラットをのせた試料表面に、水銀ランプ光(波長 $\lambda=5461\text{\AA}$)を照射することにより干渉縞が現れる。膜厚 t は、この干渉縞の幅から以下の式を用いて算出した。

$$t = (m + \varepsilon)\lambda/2 \quad \varepsilon = b/a$$

m : 干渉縞の次数の整数部分

ε : 干渉縞の次数の端数部分

2.2 質量測定

試料の質量測定には精密天秤(メトラー・トレド社製 UMT2)を用いた。測定精度は $\pm 0.1\ \mu\text{g}$ である。測定の際には湿気、測定温度などにより誤差を生じる。また測定装置の安定のため、装置起動 10 分間後、測定を行った。測定は精密に行うため、最低限 4 回以上の計測を繰り返した。この測定誤差が $\pm 1.0\ \mu\text{g}$ 以下となっていることを確認してから計測結果の平均値を求め、その最小の桁を四捨五入した値を用いた。

2.3 構造解析

(1) X線回折法

得られた試料の構造解析は、モノクロメータを用いた Cu-K_α線による X線回折装置（マックサイエンス社製 MXP3）を使用した。

X線の線源として封入型 X線管球を用いた。測定は大気中、X線管球からの X線を湾曲モノクロメータにより単色化し得られた波長 1.540 Å の Cu-K_α線を用いて連続スキャン（2θ-θ）法で行った。測定条件を表 2-3 に示す。

被測定物の X線回折線として得られる一群のパターンは、その物質に固有のものである。そこで、測定により得られた X線回折図形と既知物質の X線回折データファイルとを比較検討した。α-Fe、ε-Fe₂₋₃N および γ'-Fe₄N の同定には表 2-4 に示した JCPDS-International Centre for Diffraction Data を用いた。α'-マルテンサイト相および α''-Fe₁₆N₂ の同定には中島らの計算した Rietveld 解析結果³³⁾を用いた。α'-マルテンサイト相 (bct) および α''-Fe₁₆N₂ (bct) の格子定数は以下の式で求めた。

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

ただし、a,c : 格子定数[Å] d : 面間隔[Å] h,k,l : ミラー指数

本研究において作製した試料の α-Fe および各種窒化鉄の試料内部における生成割合の同定法のひとつとして、得られた X線回折図形に多重ピーク分離を施して、α-Fe および各種窒化鉄の回折ピークに分離し、得られたピークに対して積分強度計算を施し、各窒化鉄の生成割合を算出した。多重ピーク分離の理

論の概略は以下の通りである。

測定データをいくつかの単一波形、ベースラインおよび非晶質部分に分離する。単一波形には、gauss 関数と cauchy 関数のコンバージョンである voigt 関数を gauss 関数と cauchy 関数の和で近似し、その両成分の関数の比率を自由に变化できる pseudo-voigt 関数を用い、ベースラインには、一次関数～三次関数のうちどれか 1 つを用いる。各単一波形のパラメータには、それぞれのピーク位置、ピーク強度、半価幅、ガウス分率を使用し、ベースラインのパラメータには、関数の係数を使用する。それぞれのパラメータについて、およその値を初期値として非線形最小二乗法により、それらの値を精密化する（マックスサイエンス社の取扱説明書より転載）。

なお、実際の解析処理は、測定装置付属のコンピュータ内のソフトウェアにより行った。

(2) メスバウアー分光分析

メスバウアー分光分析は、無反跳原子核 γ 線共鳴現象を利用した非破壊分析法である。 ^{57}Co を γ 線源とし室温にて透過法で測定した。測定の際には、 γ 線を透過させるため、試料の裏面を研磨し $10\ \mu\text{m}$ 程度の厚さとした。ドップラー速度の補正には標準 Fe を用いた。

核準位を変化させ、スペクトルに影響を与える超微細相互作用として、アイソマーシフト、四重極分離、ゼーマン分裂ならびに吸収強度が挙げられる。

アイソマーシフトは、核電荷と電子電荷の単極同士のクーロン相互作用によるずれを示す。四重極分離は、核電荷の電気四重極とその周りの電場の勾配と

の相互作用であり、試料の化学構造状態が分かる。ゼーマン分離（磁気分裂）は、核スピンのところにおける磁場との相互作用による準位分裂であり、その分裂の幅は内部磁場に比例する。これにより試料の磁気状態（強磁性体ならびに常磁性体）が分かる。

なお、窒素プラズマ照射による窒化鉄箔のメスバウアー分光分析は、筑波大学物理工学系喜多英治教授の協力により測定した。

2.4 組成分析

窒素濃度の分析には、電子線マイクロアナライザ（島津製作所製 EPMA-8705）を用い、窒素 K_{α} バンドスペクトルを測定することにより行った。測定条件は、加速電圧 10kV、試料電流 $0.1 \mu A$ 、電子線径 $100 \mu m \phi$ とし、分光結晶には PbSD を用いた。

2.5 磁気測定

試料の飽和磁化および保磁力は、振動試料型磁力計（東英工業社製 VSM-5）により 10kOe および 2kOe の磁界中で M-H ループを測定することにより求めた。飽和磁化は、薄膜の場合は単位体積当たり、箔の場合は単位重さ当たりで計算した。

飽和磁化の温度変化は、室温から 400°C まで 10kOe の磁界を印加し測定した。真空度は $1.0 \times 10^{-4} \text{Torr}$ 以下、昇降温速度は 1.2°C/min である。

表 2-3 X線回折の測定条件

Sampling width	1.0, 0.5 [$\times 10^{-2}$ deg]
Scanning speed	83.3, 8.33 [$\times 10^{-4}$ deg/min]
Tube voltage	40 [kV]
Tube current	30 [mA]
Divergence slit	1.0 [deg]
Scattering slit	1.0 [deg]
Receiving slit	0.3 [mm]
Monochromater	Graphite (0002)
Source	Cu-K _{α} (1.540 Å)

表 2-4 各種窒化鉄の回折角とミラー指数

α相 † Fe (bcc)	Miller Index	(110)	(200)	(211)	(220)	(310)	(222)			
	2θ [°] I/I ₀	44.67 100	65.01 20	82.33 30	98.94 10	116.38 12	137.13 6			
γ'相 † Fe ₄ N (fcc)	Miller Index	(100)	(110)	(111)	(200)	(210)	(211)	(220)	(300)	(310)
	2θ [°] I/I ₀	23.46 10	33.36 20	41.16 100	47.91 75	53.99 20	59.64 20	70.06 65	75.02 20	79.86 10
ζ相 † Fe ₂ N (ortho.)	Miller Index	(311)	(222)	(320)	(321)	(400)				
	2θ [°] I/I ₀	84.64 85	89.40 40	94.03 20	98.86 20	108.51 45				
ε相 † Fe ₃ N (hcp)	Miller Index	(10·0)	(00·2)	(10·1)	(10·2)		(10·3)	(20·0)	(11·2)	(20·2)
	2θ [°] I/I ₀	37.77 20	41.18 25	43.25 100	57.16 25	68.42 25	76.81 25	83.22 20	85.01 10	95.56 5
α''相 ‡ Fe ₁₆ N ₂ (bct)	Miller Index	(202)	(220)	(103)	(213)	(004)	(400)	(224)	(314)	(422)
	2θ [°] I/I ₀	42.70 100	44.78 57	46.07 7	56.72 8	58.66 10	65.18 27	76.70 28	80.94, 86	81.10
	Miller Index	(404)	(512)	(116)	(440)	(433)	(503)	(424)	(325)	(206)
	2θ [°] I/I ₀	93.45, 40	93.60	98.76, 67	99.23	100.17, 20	100.17	101.84 13	102.78, 60	102.99

† ASTM diffraction data card.

‡ Fe₁₆N₂ simulated by X-ray Rietveld Analysis.

中島他：日本応用磁気学会第 66 回研究会資料,66-7,43(1990).

表 2-5 Fe₁₆N₂ の粉末回折線強度計算結果³³⁾

	h k l	2θ (Cu-Kα)	d (hkl)	I_{cal}
	1 0 1	20.974	4.23185	2859
	1 1 0	21.957	4.04465	412
	0 0 2	28.353	3.14500	949
	2 0 0	31.247	2.86000	144
	1 1 2	36.147	2.48276	1877
	2 1 1	37.938	2.36960	1379
α' (101) *	2 0 2	42.695	2.11592	100000
α' (110) *	2 2 0	44.775	2.02233	55908
	1 0 3	46.067	1.96858	6229
	3 0 1	49.938	1.82468	332
	3 1 0	50.406	1.80882	51
	2 2 2	53.849	1.70100	518
	2 1 3	56.719	1.62158	6370
α' (002) *	0 0 4	58.658	1.57250	7080
	3 1 2	58.844	1.56798	765
	3 2 1	60.096	1.53827	388
	1 1 4	63.409	1.46563	1564
α -Fe α' (200) *	4 0 0	65.182	1.43000	16908
	3 0 3	66.191	1.41062	1916
	2 0 4	67.971	1.37795	1259
	4 1 1	69.299	1.35474	254
	3 3 0	69.683	1.34822	7
	4 0 2	72.556	1.30175	190
	4 2 0	74.057	1.27903	12
	3 2 3	75.012	1.26510	2580
α' (112) *	2 2 4	76.702	1.24138	12113
	3 3 2	76.865	1.23916	158
	1 0 5	77.645	1.22864	873
	3 1 4	80.939	1.18674	1507
α -Fe α' (211) *	4 2 2	81.099	1.18480	27591
	4 1 3	83.479	1.15697	1905
	2 1 5	86.049	1.12888	1332
	5 0 1	86.367	1.12554	70
	4 3 1	86.367	1.12554	140
	5 1 0	86.728	1.12178	7
α' (202) *	4 0 4	93.447	1.05796	7428
	5 1 2	93.606	1.05658	193
	3 0 5	94.369	1.05004	549
	0 0 6	94.571	1.04833	545
	5 2 1	94.687	1.04735	116
	3 3 4	97.622	1.02353	502
	1 1 6	98.755	1.01480	2033
α -Fe α' (220) *	4 4 0	99.237	1.01116	5669

* : Overlapped with α' -martensite

第3章 鉄薄膜へのプラズマ照射と窒化鉄の形成

第1節 はじめに

被処理物の形態によらず窒化が可能で処理時間の短縮化が見込める、窒素プラズマ照射により窒化鉄の生成を試みた。供試料として、電子線（EB）蒸着法により成膜した厚さ $1.30 \times 10^3 \text{ \AA}$ の鉄薄膜を用いた。成膜時の膜の飽和磁化は α -Fe の標準値である $1.70 \times 10^3 \text{ emu/cc}$ であった。

鉄薄膜に直接窒素プラズマを照射すると膜がスパッタされてしまうため、アノードとカソードの間にはグリッドを設けた。グリッド電力密度 292 mW/cm^2 、カソード電力密度 8 mW/cm^2 一定として窒素ガス圧を $4.5 \times 10^{-2} \text{ Torr} \sim 1.5 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ と変化させ 60 分間処理した。

第2節 窒化鉄薄膜の磁性

窒化処理時の窒素ガス圧と薄膜の飽和磁化 M_s の変化量との関係を図 3-1 に示す。図より、鉄薄膜に窒素ガス圧を変化させて窒化処理を施すと、薄膜の M_s は急激に変化することが分かる。特に、 $4.5 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ のガス圧で処理を施すと M_s は最大で $2.06 \times 10^3 \text{ emu/cc}$ となり、処理前の M_s に対して 21.2% 増加する。さらに、 M_s は窒素ガス圧の増加とともに減少し、 $1.5 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ のガス圧で処理すると M_s は $1.1 \times 10^2 \text{ emu/cc}$ となり、処理前の M_s に対して 93.5% 減少する。

以上の結果から、 $4.5 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ のガス圧で処理を施すと、鉄よりも飽和磁化の高い $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ もしくは α' -マルテンサイト相が生成されたことにより M_s が

増加した可能性がある。また、窒素ガス圧を増加させ処理を施した薄膜では、鉄よりも飽和磁化の低い γ' -Fe₄N、 ϵ -Fe₂₋₃N、および常磁性の ζ 相が生成されたために、Ms が減少した可能性がある。そこで、次に得られた薄膜の構造を解析した。

第3節 窒化鉄薄膜の構造

各々の窒素ガス圧で処理した薄膜の X 線回折図形を図 3-2 に示す。なお、 α'' -Fe₁₆N₂ および α' -マルテンサイト相の同定には中島らの計算した Rietveld 解析結果³³⁾を用い、それ以外の窒化鉄の同定には JCPDS-International Centre for Diffraction Data を用いた。

4.5×10^{-2} Torr のガス圧で処理した薄膜の回折図形から、 45° 付近には α -Fe の(110)面および α'' -Fe₁₆N₂ の(220)面もしくは α' -マルテンサイト相の(110)面からと思われる回折線、さらに 65° 付近では α -Fe の(200)面および α'' -Fe₁₆N₂ の(400)面もしくは α' -マルテンサイト相の(200)面からと思われる回折線が認められる。また 43° 付近には ϵ -Fe₂₋₃N の(10・1)面からと思われる回折線が認められる。また窒素ガス圧の増加に伴い 45° 付近の回折線は次第に弱くなり、 43° 付近の回折線は強くなっている。さらに、 1.0 および 1.5×10^{-1} Torr で処理した薄膜では、新たに ζ 相からの回折線が生じている。これらの結果から、 4.5×10^{-2} Torr のガス圧で処理を施すと、鉄よりも飽和磁化の高い α'' -Fe₁₆N₂ もしくは α' -マルテンサイト相が生成されたことにより Ms が増加し、窒素ガス圧を増加させ処理を施した薄膜では、鉄よりも飽和磁化の低い γ' -Fe₄N、 ϵ -Fe₂₋₃N、および

常磁性の ζ 相が生成されたために、 M_s が減少したものと考えられる。

図 3-2 では 1 つの回折図形にいくつかの回折線が重畳している可能性があるため、各々の窒素ガス圧での回折図形に多重ピーク分離を施した。その結果を図 3-3 に示す。図中、上段のパターンの実線部分は測定結果で、下段は多重ピーク分離結果であり、さらに分離後の波形を合成したパターンは上段に点線で示してある。全体的にこの分離後の波形を合成したパターンは、測定結果のパターンと良く一致していることが分かる。

まず、 4.5×10^{-2} Torr のガス圧で処理した薄膜の $40 \sim 50^\circ$ の範囲における多重ピーク分離結果から、 45° 付近の回折線には α -Fe の(110)面の他に α'' -Fe₁₆N₂ の(220)面もしくは α' -マルテンサイト相の(110)面からの回折線が含まれていることが分かる。さらに同薄膜の $60 \sim 70^\circ$ の範囲でのピーク分離結果から、 65° 付近の回折線には α -Fe の(200)面の他に α'' -Fe₁₆N₂ の(400)面もしくは α' -マルテンサイト相の(200)面からの回折線が含まれていることが分かる。

次に、 7.5×10^{-2} Torr のガス圧で処理した薄膜の $40 \sim 50^\circ$ の範囲における多重ピーク分離結果から、 45° 付近の回折線には α -Fe の(110)面の他に α'' (220)面もしくは α' (110)面からの回折線が含まれていることが分かり、さらに 43° 付近の回折線は ϵ -Fe₂₋₃N の(10・1)面と ζ 相の(211)面の合成されたものであることが分かる。

また、 1.0×10^{-1} Torr で処理した薄膜の多重ピーク分離結果から、 45° 付近の回折線は α -Fe の(110)面と α'' (220)面もしくは α' (110)面の合成されたものであり、さらに 43° 付近の回折線は ϵ (10・1)面と ζ (211)面の合成されたものであ

ることが分かる。

さらに、 1.5×10^{-1} Torr で処理した薄膜の多重ピーク分離結果から、 45° 付近の回折線は α -Fe の(110)面のみとなり、 43° 付近の回折線は ϵ (10・1)面と ζ (211)面の合成されたものであることが分かる。

多重ピーク分離結果をまとめると、 4.5×10^{-2} Torr で処理した薄膜では、 α'' または α' 相と ϵ 相が生成され、 7.5×10^{-2} Torr で処理した薄膜では、 α'' または α' 相と γ' や ϵ 相が生成され、 1.0×10^{-1} Torr で処理を施した薄膜では、 α'' または α' 相と γ' や ϵ 相の他に ζ 相が生成され、さらに 1.5×10^{-1} Torr で処理を施した薄膜では ϵ 相と ζ 相が生成されていることが分かった。

これらの多重ピーク分離結果と磁気特性の結果を比較すると、 4.5×10^{-2} Torr で処理した薄膜では α'' または α' 相の生成により薄膜全体の M_s が増加したものと考えられる。また、 7.5×10^{-2} Torr で処理した薄膜では、 α'' または α' 相の他に γ' や ϵ 相が生成され、さらに 1.0 および 1.5×10^{-1} Torr で処理を施した薄膜では、 α'' または α' 相が分解し ζ 相が生成されたために、 M_s が減少したものと考えられる。

第4節 X線積分強度比からの飽和磁化

以上の多重ピーク分離結果から各々の窒化鉄の積分強度比を求め、表 3-1 に示す各窒化鉄のバルクでの飽和磁化の値³⁴⁾ とから、 α'' または α' 相の比率が多い 4.5 および 7.5×10^{-2} Torr のガス圧で処理した薄膜における α'' または α' 相の飽和磁化値を計算により求めた。

その結果を表 3-2 に示す。 4.5×10^{-2} Torr のガス圧で処理した薄膜では各種窒化鉄の混相であり、各々の積分強度比は α -Fe が 14.9%、 α'' または α' 相が 78.1% および ϵ 相が 7.0% となり、これから α'' または α' 相の飽和磁化を計算すると 2.21×10^3 emu/cc となる。また、 7.5×10^{-2} Torr のガス圧で処理した薄膜では、同様に混相状態であり、 α -Fe が 9.9%、 α'' または α' 相が 49.3%、 γ' 相が 10.8%、 ϵ 相が 28.1% および ζ 相が 1.9% となり、これから α'' または α' 相の飽和磁化を計算すると 1.71×10^3 emu/cc となる。

これまでの窒化鉄に関する値と比較すると、 α'' または α' 相の飽和磁化を 2.21×10^3 emu/cc とした場合、小室ら³⁵⁾ や中島ら³⁶⁾ の報告した値とほぼ一致し、さらに 1.71×10^3 emu/cc とした場合、高橋ら³⁷⁾ の報告した値と一致する。

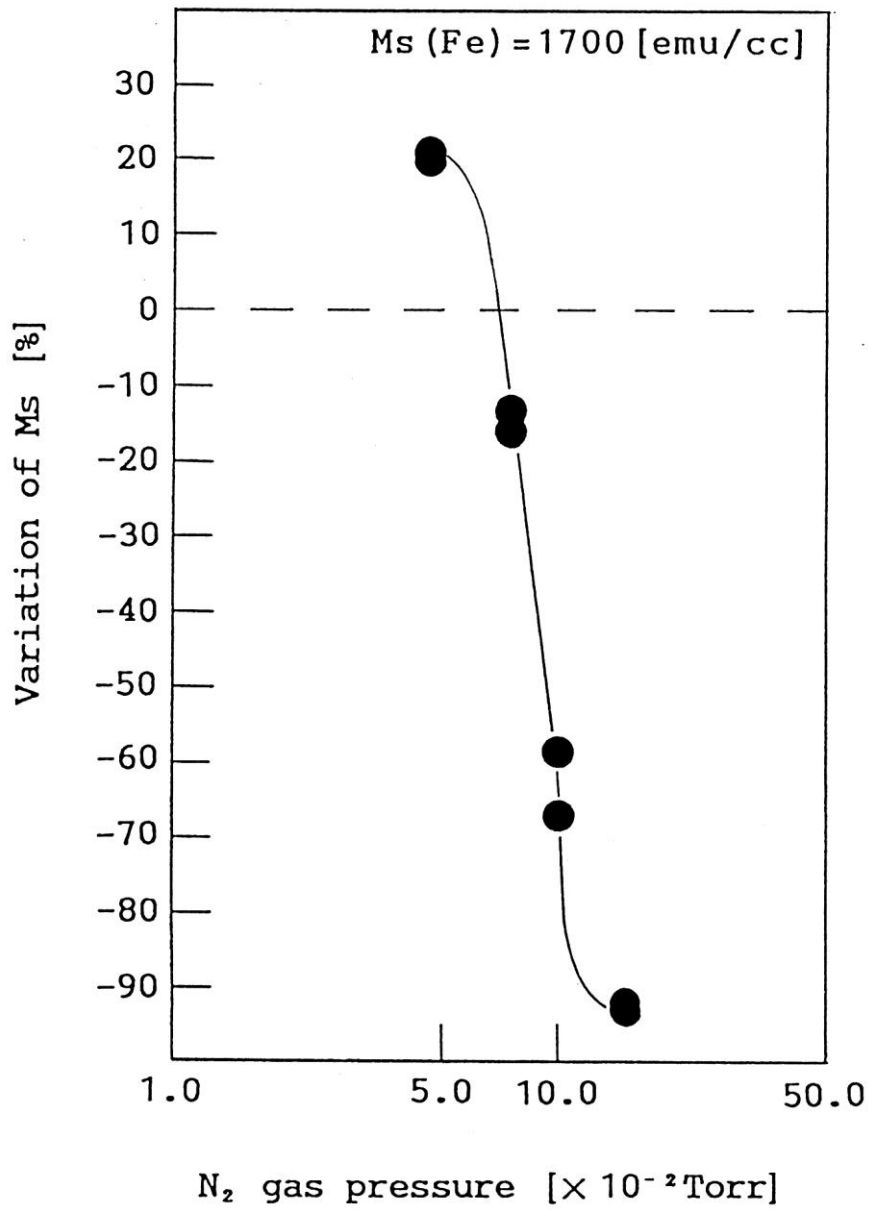


図 3-1 種々の窒素ガス圧で処理した鉄薄膜における飽和磁化 Ms の変化量

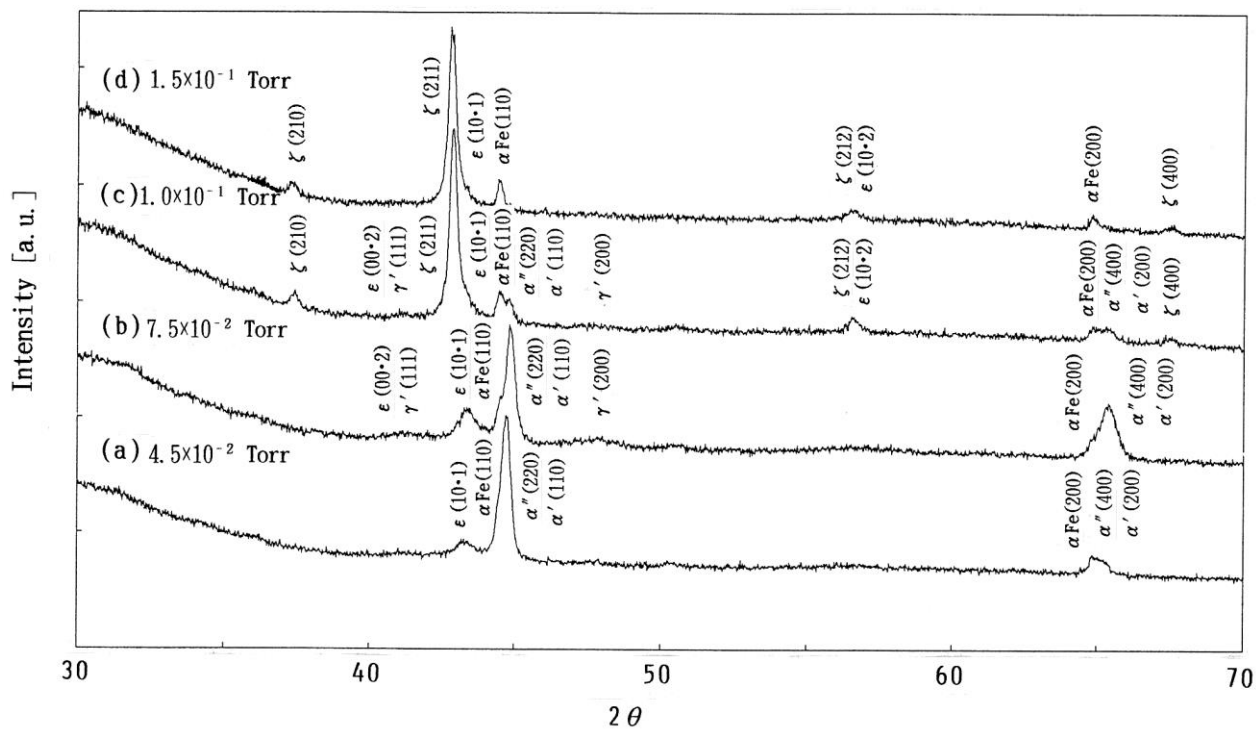


図 3-2 種々の窒素ガス圧で処理した鉄薄膜における X 線回折パターン、なお、 α'' 、 α' 、 γ' 、 ϵ 、 ζ はそれぞれ $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 、 α' マルテンサイト、 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 、 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ 、 $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ を表わす。

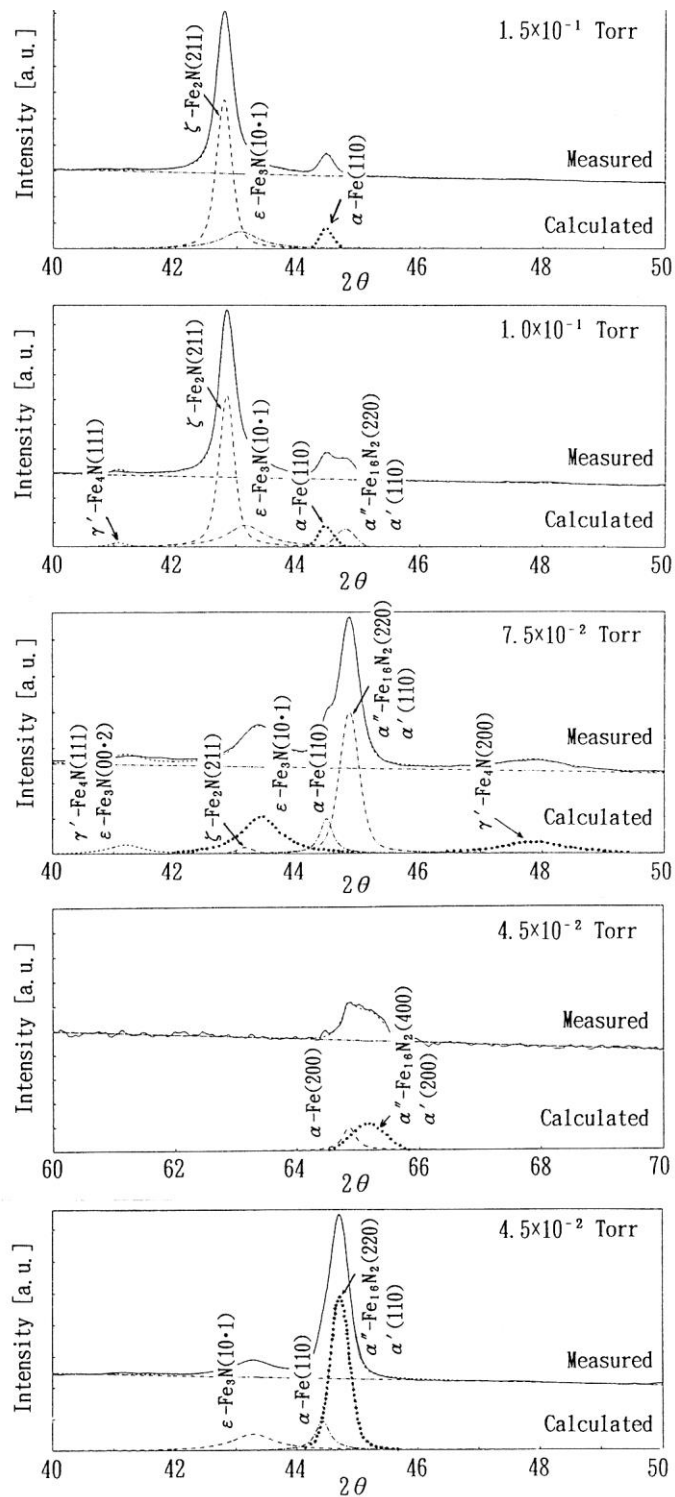


図 3-3 種々の窒素ガス圧で処理した鉄薄膜における X 線回折パターンの多重ピーク分離結果、上段のパターンの実線部分は測定結果で、下段は多重ピーク分離結果であり、分離後の波形を合成したパターンは上段に点線で示してある。

表 3-1 各種窒化鉄のバルクの結晶構造、格子定数と飽和磁化値 ³⁴⁾

	α -Fe	ζ -Fe ₂ N	ϵ -Fe ₃ N	γ' -Fe ₄ N
Crystal system	bcc	ortho.	hcp	fcc
Lattice constant	a=2.87	a=5.52	a=2.69	a=3.79
[Å]		b=4.83		
		c=4.43	c=4.36	
Ms [emu/cc]	1700	paramag.	1100	1350

表 3-2 窒化処理した鉄薄膜の X 線回折による回折線の積分強度比から、薄膜中の窒化鉄の割合を求め、その結果から算出した α'' または α' 相の計算による飽和磁化値

N ₂ gas pressure [x 10 ⁻² Torr]	Integrated intensity ratio [%]	Ms [emu/cc]
4.5	α -Fe: 14.9 Fe ₁₆ N ₂ : 78.1 ϵ -Fe ₃ N: 7.0	2210
7.5	α -Fe: 9.9 Fe ₁₆ N ₂ : 49.3 γ' -Fe ₄ N: 10.8 ϵ -Fe ₃ N: 28.1 ζ -Fe ₂ N: 1.9	1710

第5節 まとめ

鉄多結晶薄膜に窒素プラズマを照射し、得られた窒化鉄薄膜の磁気特性と X 線積分強度比から α'' または α' 相の飽和磁化値を見積もった。結果をまとめると以下の通りである。

(1) 飽和磁化 1.70×10^3 emu/cc の鉄多結晶薄膜に、窒素ガス圧 4.5×10^{-2} Torr のもとで 60 分間の処理を施すと飽和磁化は 2.06×10^3 emu/cc となり 21.2% 増加する。

(2) X 線回折結果から、窒化処理により飽和磁化が増加した薄膜では、 α'' - Fe_{16}N_2 もしくは α' -マルテンサイト相が生成され、他方、窒化処理により飽和磁化が減少した薄膜では、鉄よりも飽和磁化の低い γ' - Fe_4N 、 ϵ - Fe_{2-3}N および常磁性の δ 相が生成していることを確認した。

(3) X 線回折による回折線の積分強度比から、薄膜中の窒化鉄の割合を求め、その結果から算出した α'' - Fe_{16}N_2 もしくは α' -マルテンサイト相の飽和磁化値は、それらの生成量により異なり、2.21 あるいは 1.71×10^3 emu/cc となる。

第4章 鉄箔へのプラズマ照射と窒化鉄の形成

第1節 はじめに

第3章では、鉄多結晶薄膜に窒素プラズマを照射し、得られた窒化鉄薄膜の磁気特性とX線積分強度比から α'' または α' 相の飽和磁化値を見積もった。そこで、バルク状の鉄として厚さ $20\mu\text{m}$ 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調べる。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、表層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する。

供試料は厚さ $20\mu\text{m}$ 、純度 99.85%で飽和磁化が $\alpha\text{-Fe}$ の標準値である 218 emu/g の鉄箔を用いた。チャンバー内を高真空排気後、窒素ガスを 5.0×10^{-2} Torr まで導入し、放電電圧 250V、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。なお、電解研磨は、鉄箔の構造ならびに磁気特性に影響しないことを確認している。

第2節 窒化鉄箔の構造

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図4-1に示す。窒化処理時（研磨前）の回折パターンでは、 $\alpha\text{-Fe}$ のほかに $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ や $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ からの回折線が認められるが、特に 43° 付近の ε 相からの回折線は、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 相からの回折線は $1.6 \mu\text{m}$ ほどの研磨で消失し、さらに γ' 相からの回折線も $2.4 \mu\text{m}$ ほどの研磨で消失している。研磨による ϵ 相および γ' 相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分かる。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' -マルテンサイト相の形成のほかに、X 線の $K_{\alpha 1}$ 、 $K_{\alpha 2}$ 線の可能性もあるが、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 $2.4 \mu\text{m}$ ほどの厚さから内部では、 α' -マルテンサイト相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 相および γ' 相が消失し α' -マルテンサイト相のみとなった $3.2 \mu\text{m}$ 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図 4-2 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' - Fe_4N や ϵ - Fe_{2-3}N 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' -マルテンサイト相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 相および γ' 相からの回折線の強度は徐々に弱くなり、 $2.4 \mu\text{m}$ ほどの研磨により消失し、 α' -マルテンサイト相のみとなっている。

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' -マルテンサイト相のみとなった $2.4\ \mu\text{m}$ および $3.1\ \mu\text{m}$ 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' -マルテンサイト相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。

第 3 節 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図 4-3 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 $4.5\ \mu\text{m}$ となる。一方、図 4-1,4-2 の研磨量ごとの回折パターンを見ると、 $1\ \mu\text{m}$ 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分かる。このことから、X 線回折では $4\ \mu\text{m}$ 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' -Fe₄N および ϵ -Fe₂₋₃N は増大する傾向にあ

る。また α' -マルテンサイト相は、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分かった。

第 4 節 窒化鉄箔の磁性

図 4-3 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 の研磨量依存性を図 4-4 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、図 4-3 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' -マルテンサイト相および ϵ 相、 γ' 相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' -マルテンサイト相の割合が少なく、 ϵ 相や γ' 相の割合が多い、すなわち表層部から箔の内部にわたって ϵ 相や γ' 相が形成され、その後 α' -マルテンサイト相が現れるために、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' -マルテンサイト相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。本結果と図 4-1, 4-2 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 相や γ' 相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' -マルテンサイト相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。

第5節 磁性と構造との相関

X線回折により α' -マルテンサイト相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、その結果を表 4-1 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分かる。

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分かる。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' -マルテンサイトの(101)回折線の半値幅を測定したが、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³⁸⁾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 at%となり、 α'' -Fe₁₆N₂の11.1 at%と比較して非常に少ない窒素含有量であることが分かった。

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、図4-5に示す。1時間の窒化処理で鉄箔の表面温度は204℃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℃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³⁹⁾によると、 $\alpha''+\alpha'$ は200℃から250℃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場合、窒素含有量の少ないマルテンサイトになったものと考えられる。

また、Mitsuokaらの報告⁴⁰⁾した、厚さ30 μ m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 at%の窒素含有量の値とほぼ一致した。

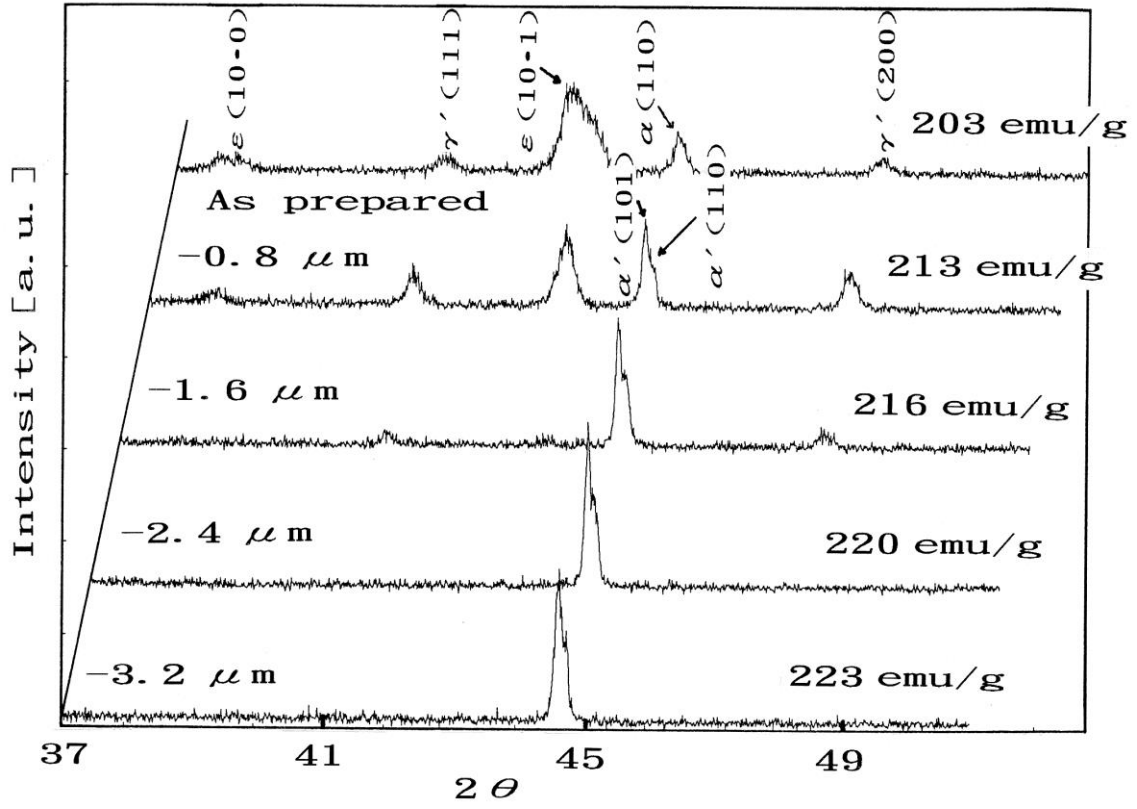


図 4-1 13 時間処理した鉄箔の飽和磁化と X 線回折パターンの研磨量依存性

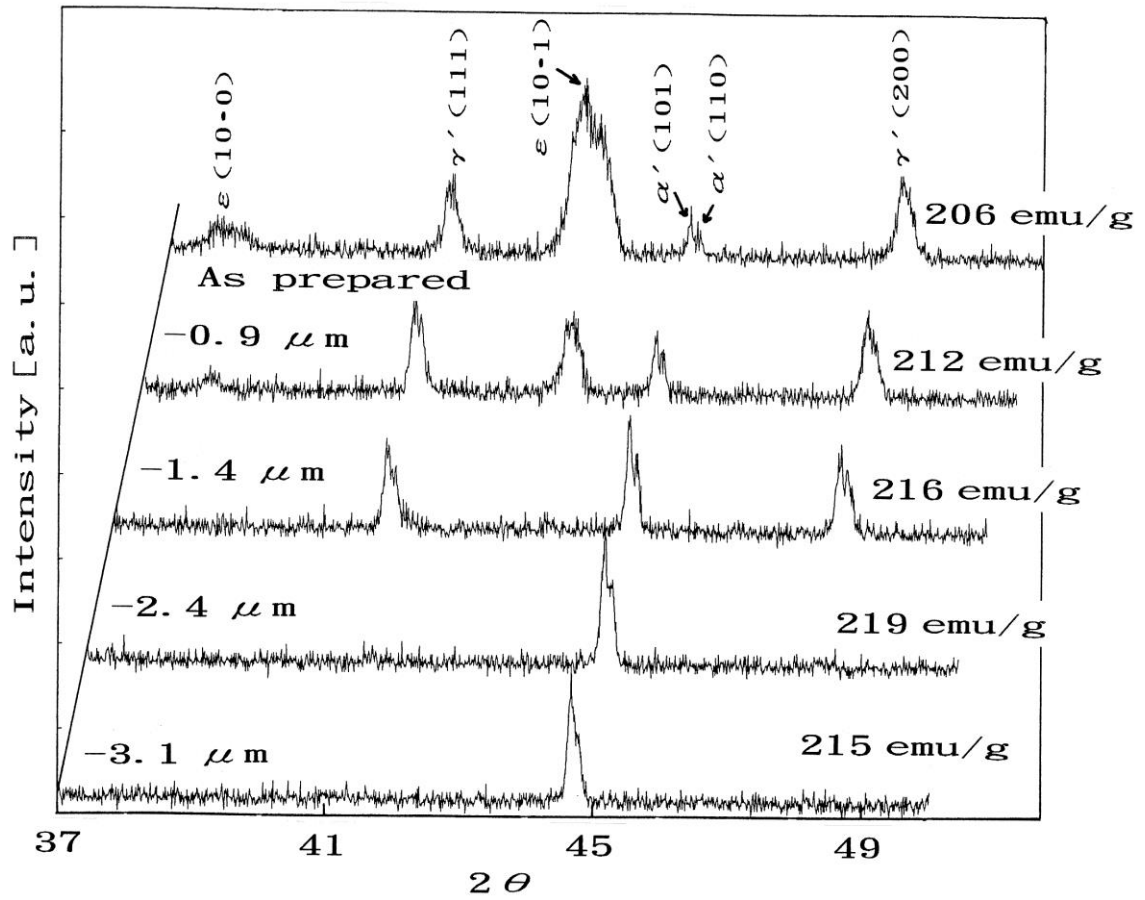


図 4-2 7 時間処理した鉄箔の飽和磁化と X 線回折パターンの研磨量依存性

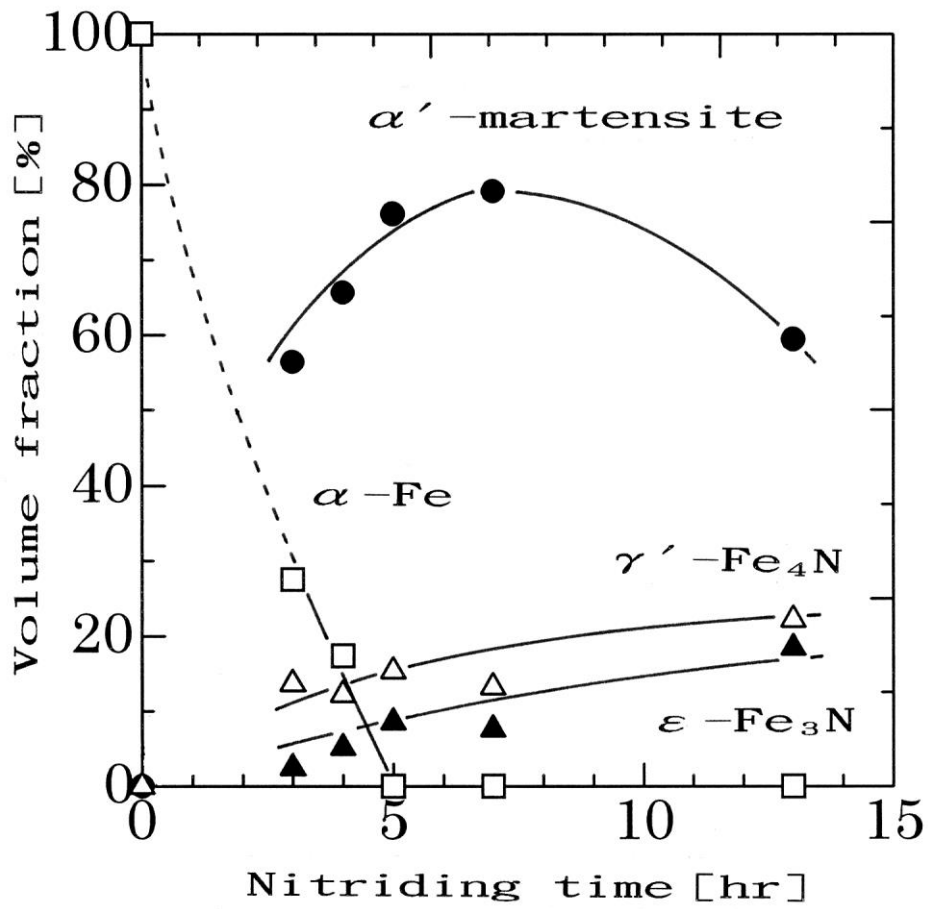


図 4-3 窒化処理時間を変化し得られた鉄箔の、 α -Fe と各種窒化鉄の体積割合

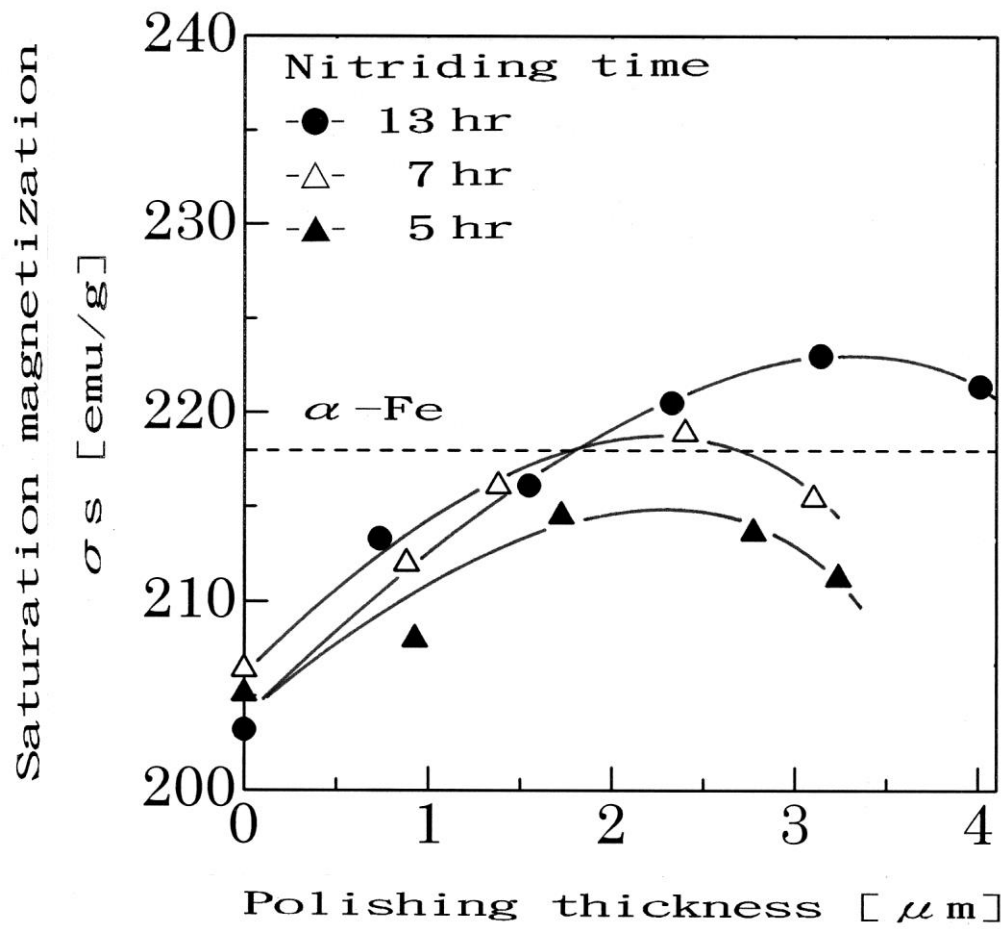


図 4-4 窒化処理した鉄箔の飽和磁化 σ_s の研磨量依存性

表 4-1 窒化処理した鉄箔のマルテンサイトの格子定数と EPMA による窒素 K_{α} 線のピーク強度および飽和磁化

Nitriding time [hr]	5		7		13			before nitriding [α -Fe]
	2.8	3.3	2.4	3.1	2.4	3.2	4.0	
Polishing thickness [μm]	2.8	3.3	2.4	3.1	2.4	3.2	4.0	
Lattice constant a [\AA]	2.863	2.863	2.856	2.861	2.863	2.860	2.862	2.865
Lattice constant c [\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

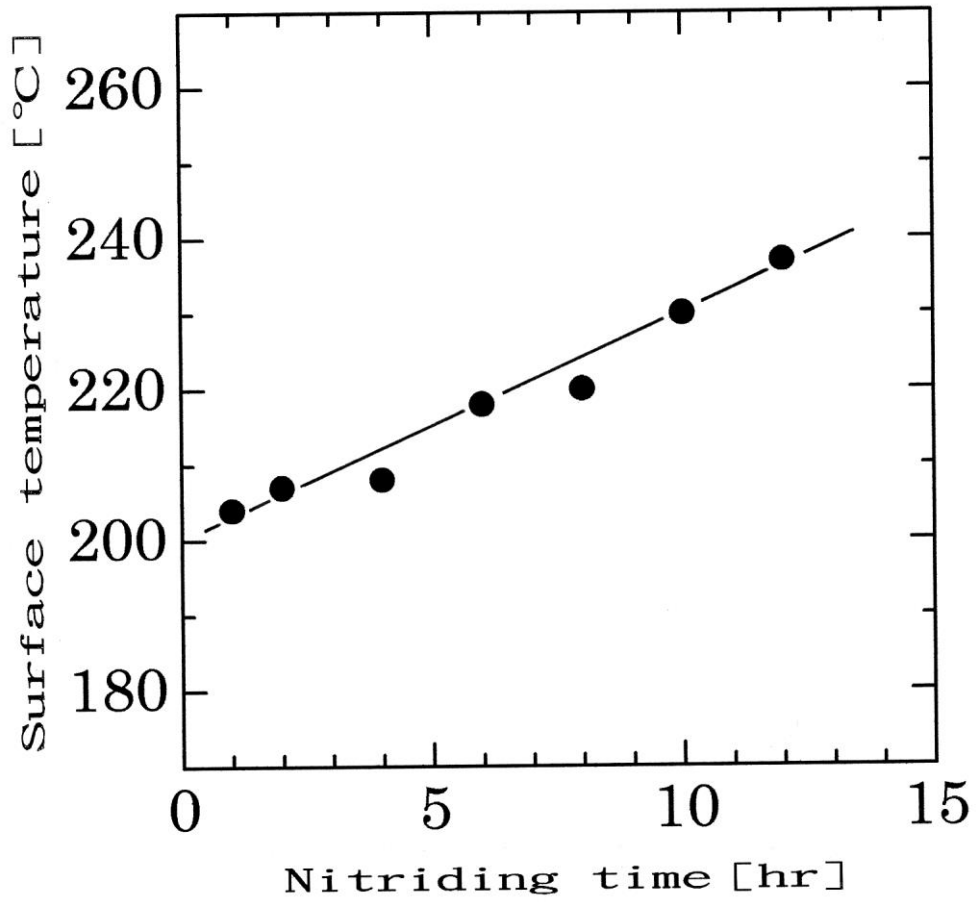


図 4-5 窒化処理時の鉄箔表面温度の処理時間依存性

第6節 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通りである。

(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' -マルテンサイト相の形成が確認され、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 γ' - Fe_4N および ε - Fe_{2-3}N が形成され、内部には α' -マルテンサイト相が形成される。

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

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

第5章 窒化鉄の形成に及ぼす急冷処理の影響

第1節 はじめに

第4章では、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。その結果、5時間以上の窒素プラズマ照射により、箔の厚さ方向全体に α' -マルテンサイト相の形成が確認されたが、その窒素含有量は0.5 at%であり、 α'' -Fe₁₆N₂の11.1 at%と比較して非常に少ないことが分かった。

そこで、 α' -マルテンサイト相の窒素含有量を増やす目的で、鉄箔にオーステナイト化温度を超える比較的高温でプラズマ照射し、その後急冷することによりマルテンサイト変態の誘導を試みた。

供試料は厚さ 20 μ m、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。チャンバー内を高真空排気後、N₂+30%H₂ 混合ガスを 6.0×10^{-2} Torr まで導入し放電し、箔表面温度を 633~733K と変化させ、1 分間窒素プラズマ照射した。その後、鉄箔表面に液体窒素を吹き付け急冷処理した。

窒化処理した試料における α' -窒素マルテンサイトの N サイトの規則化を促進するため、炉中温度を 150°C まで昇温し、その後 150°C の状態で保持し 60 時間熱処理を施した。

なお、処理を施した鉄箔の裏面は、約 10 μ m の厚さまで電解研磨し評価した。

第2節 急冷処理した窒化鉄箔の構造

種々の温度でプラズマ照射した鉄箔の X 線回折パターンを図 5-1 に示す。これらの回折パターンには、 α -Fe のほかに α'' -Fe₁₆N₂、 γ -オーステナイトや γ' -Fe₄N からの回折線が認められる。特に 693K で処理した鉄箔では、 α'' -Fe₁₆N₂ の(202),(004),(224)および(422)面の回折線が認められた。 α'' 相の格子定数は $a=5.709\text{ \AA}$ 、 $c=6.281\text{ \AA}$ および $c/a=1.10$ となった。 α' -マルテンサイト相の格子定数と窒素濃度の関係³⁸⁾から、693K で処理した鉄箔の窒素濃度を求めると 11.0 at%となった。713K で処理した鉄箔では、窒化鉄の回折線は ϵ 相のみとなり、高い放電電圧により加速された窒素イオンが、窒化の他に箔表面のスパッタリングにも寄与したものと考えられる。

第3節 急冷処理した窒化鉄箔の磁性

種々の温度でプラズマ照射した鉄箔の M-H ループを図 5-2 に示す。鉄箔の M-H ループは処理温度に著しく影響されることが分かる。特に 693K で処理した鉄箔のループは、高い保磁力と大きな磁気異方性を示している。X 線回折結果と考え合わせると、磁気異方性は体心正方晶 (α'' -Fe₁₆N₂) が形成されたことによるものと考えられる。

種々の温度でプラズマ照射した鉄箔の磁気特性を図 5-3 に示す。鉄箔の飽和磁化 M_s は、693K の温度までは減少し、その後温度の上昇に伴って増加する傾向にある。鉄箔の保磁力 H_c は、温度の上昇に伴い増加し、693K の温度で最大値 103 Oe を示す。磁気特性の結果と X 線回折結果を比較すると、処理温度の増

加に伴う M_s の減少は α -Fe よりも M_s の低い γ' -Fe₄N や反強磁性体である γ -オーステナイトの生成によるものと考えられ、その後の処理温度の増加に伴う M_s の増加は α'' -Fe₁₆N₂ の生成によるものと思われる。さらに、693K の温度で H_c が最大値を示した原因も α'' 相の生成によるものと思われる。

693K で処理した鉄箔の飽和磁化 M_s の温度依存性を図 5-4 に示す。

昇温時 M_s の値は徐々に減少し、513K 付近の温度で急激に減少する。さらに 673K まで温度を上昇すると M_s は単調に減少する傾向にある。降温時は温度の低下に伴い M_s は単調に増加し、昇温時に認められたような M_s の急激な変化は認められなかった。

693K で処理した鉄箔の飽和磁化 M_s の温度依存性を測定する前後の X 線回折パターンを図 5-5 に示す。図から、測定前のパターンでは α -Fe の回折線の他に α'' 相と γ -オーステナイトの回折線が認められる。しかしながら、測定後のパターンでは α'' 相と γ -オーステナイトの回折線は認められず、 α -Fe の回折線の他に γ' -Fe₄N の回折線が認められるのみである。そこで、 M_s の温度依存性における 513K 付近の M_s の急激な変化は、 α'' 相と γ 相が γ' 相に相変化したことによるものと考えられる。

第 4 節 メスバウアー分光法による内部構造解析

693K で処理した鉄箔のメスバウアー・スペクトルを図 5-6 に示す。

測定は鉄箔の裏面を約 10 μ m の厚さまで電解研磨した後、室温にて行った。裏面を電解研磨後の飽和磁化 M_s は 193 emu/g である。スペクトルは γ -オーステ

ナイト相の1本線のパターンと、 α'' -Fe₁₆N₂相の Fe I, Fe II, Fe III サイトと α -Fe のサイトの各6本線のパターンからなっていることが分かった。これらスペクトルのフィティング・パラメータを表 5-1 に示す。各相のスペクトルの面積比率は、 α'' 相が 30.3%、 γ 相が 10.1%で α -Fe が 59.6%となった。さらに α'' 相の内部磁界 H_i の平均値は、33.5T となり α -Fe の値 (33.0T) とほぼ同値となった。

これらのメスバウアー・パラメータを用い窒化鉄箔の飽和磁化 M_s を計算により求める。なお、各 Fe サイトの内部磁界が単純に磁気モーメントの大きさに比例すると仮定し、 α -Fe の 33.0T を 218 emu/g とし、スペクトルの面積比率は各相の体積分率に比例すると仮定して計算した。計算により求めた M_s は 196 emu/g となり、VSM により測定した $M_s=193$ emu/g と良く一致した。これらの結果より、本方式により生成した α'' -Fe₁₆N₂相の飽和磁化は、 α -Fe と同程度であることが明らかとなった。

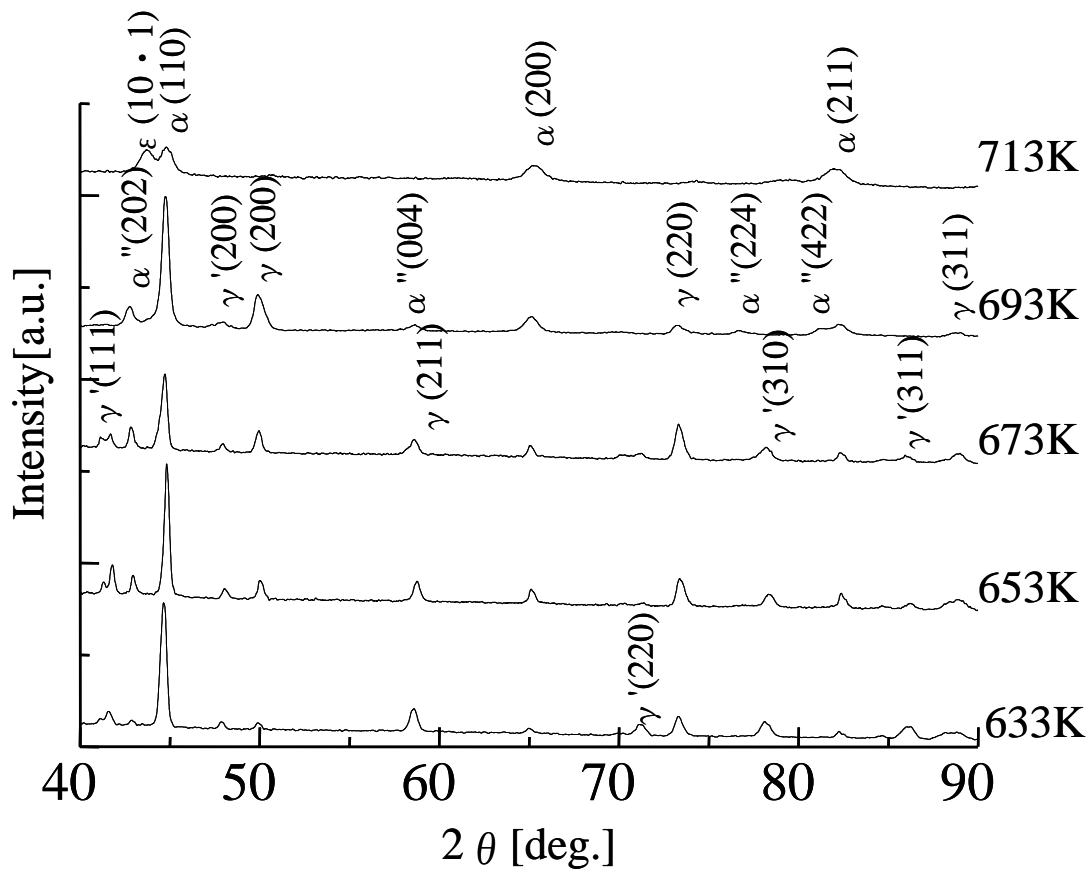


図 5-1 種々の温度で処理した鉄箔の X 線回折パターン、なお、 α 、 α'' 、 γ 、 γ' はそれぞれ α -Fe、 α'' -Fe₁₆N₂、 γ -オーステナイトおよび γ' -Fe₄N を表わす。

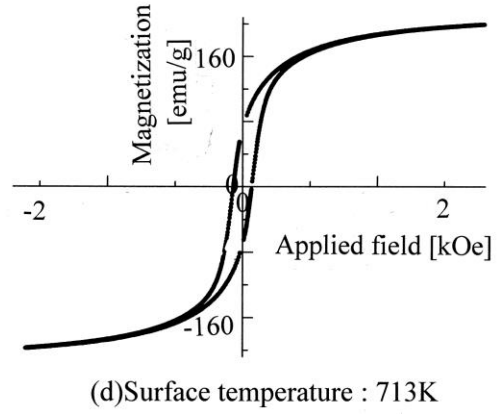
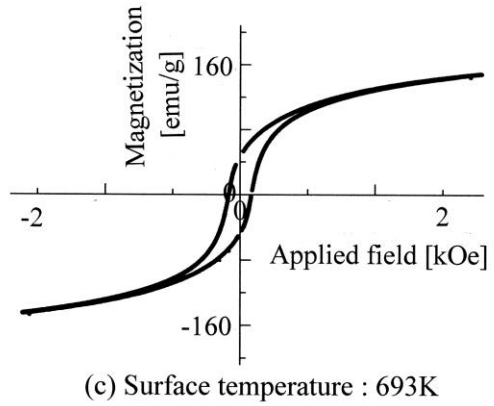
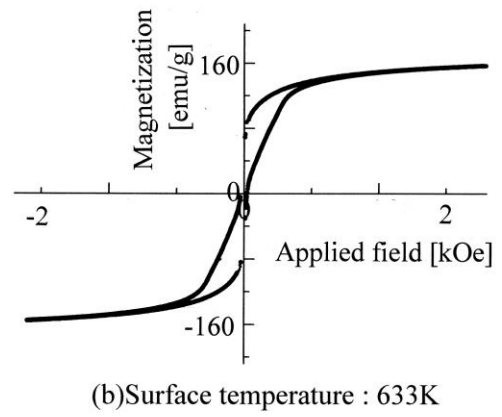
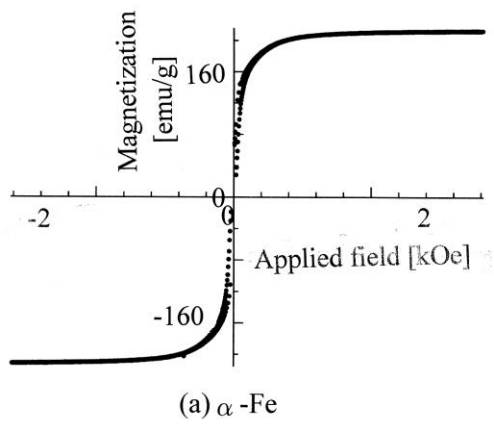


図 5-2 種々の温度で処理した鉄箔の M-H ループ

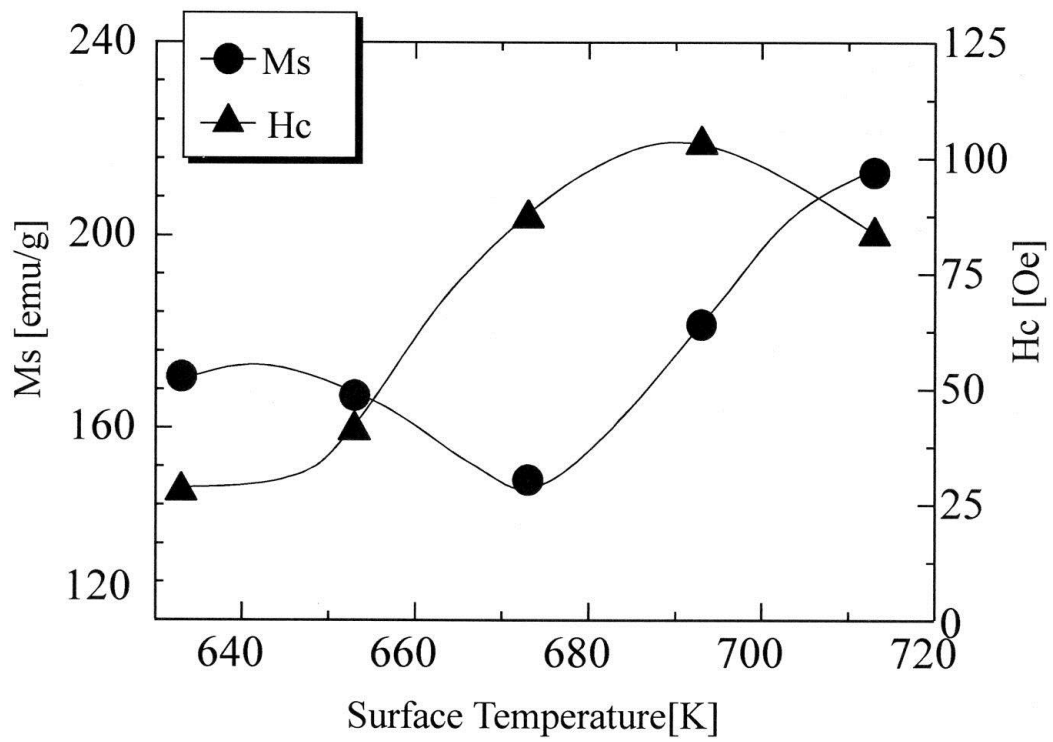


図 5-3 種々の温度で処理した鉄箔の飽和磁化 Ms と保磁力 Hc

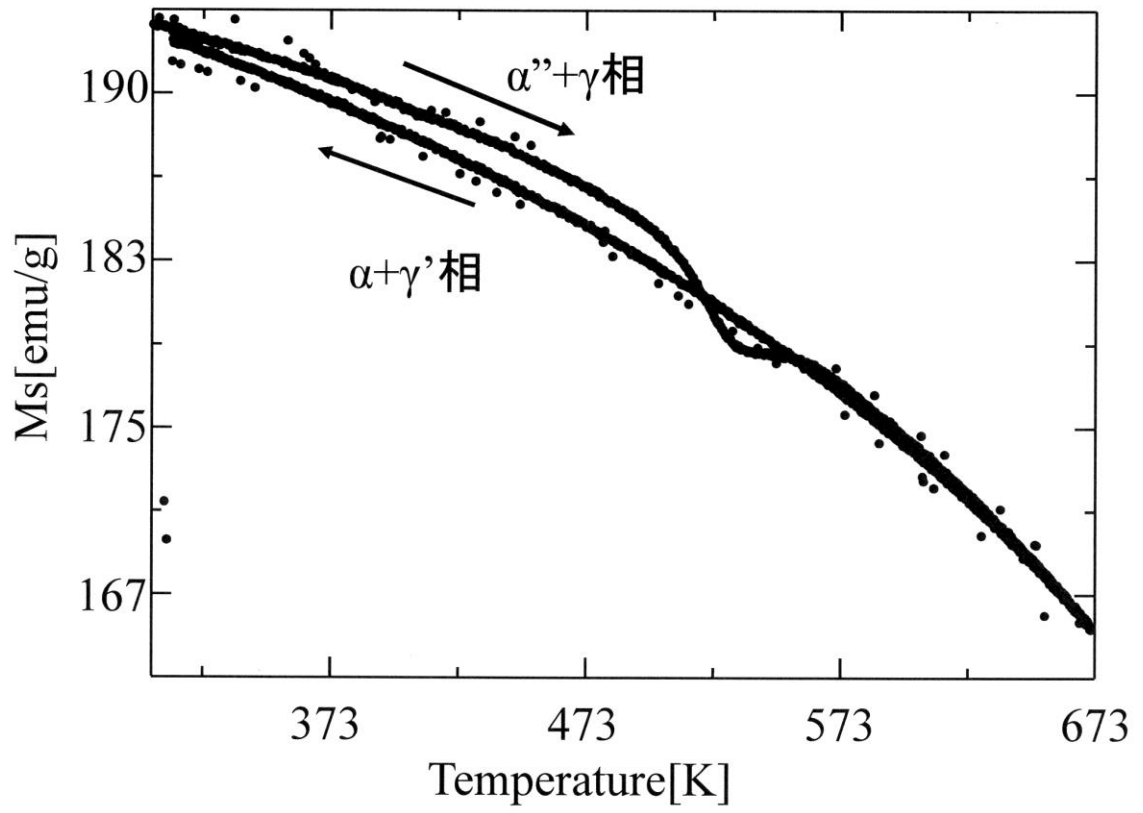


図 5-4 693K で処理した鉄箔の飽和磁化 Ms の温度依存性

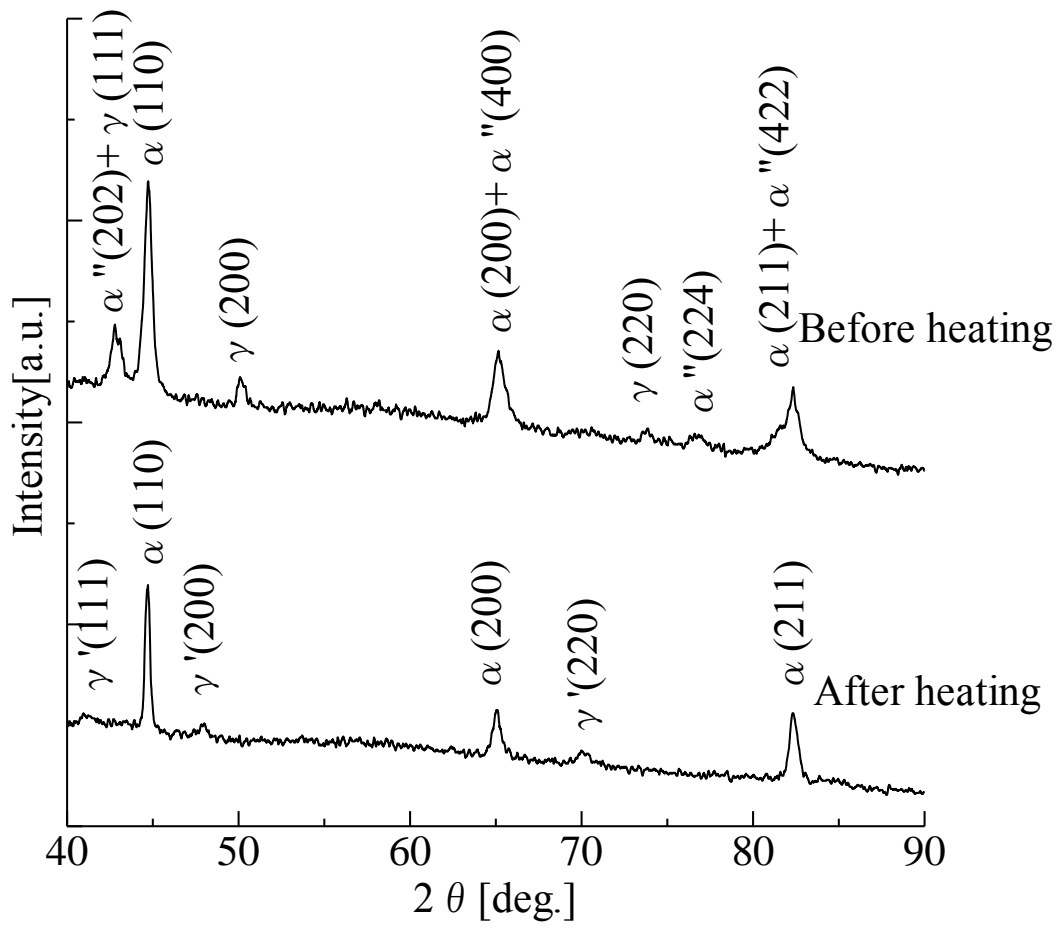


図 5-5 693K で処理した鉄箔の飽和磁化 M_s の温度依存性測定前後の X 線回折パターン

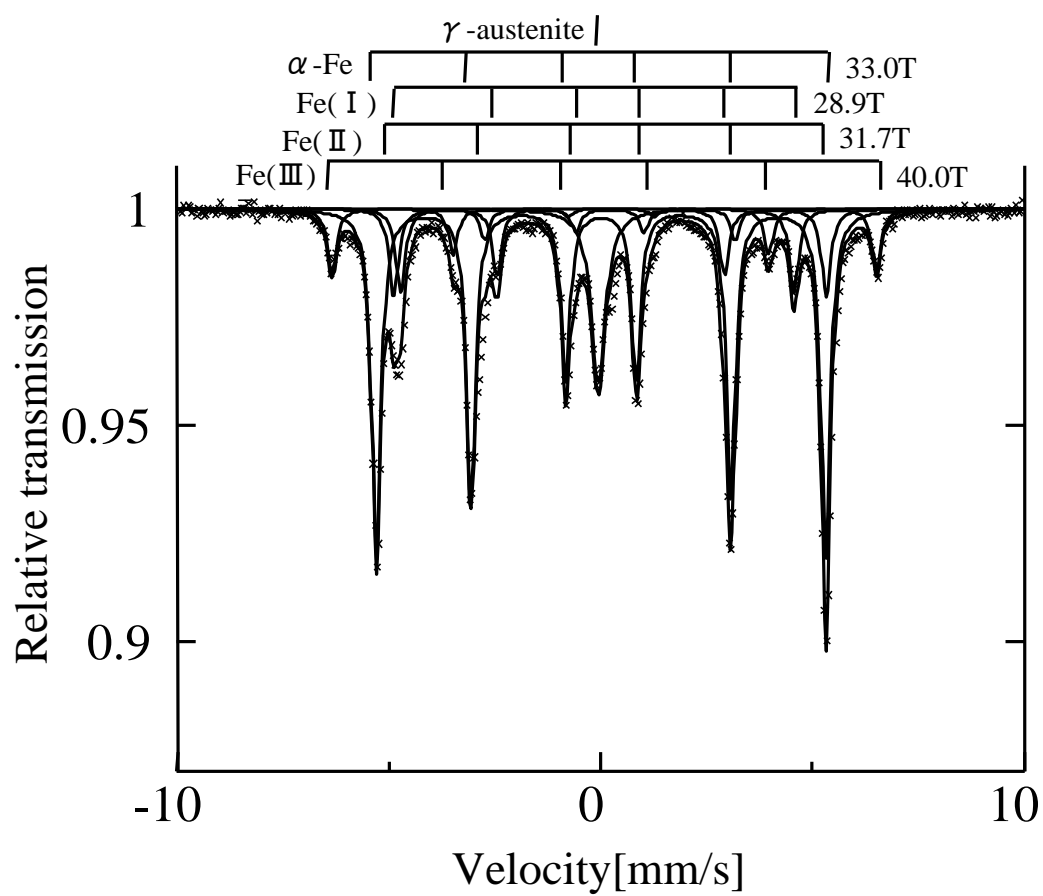


図 5-6 693K で処理した鉄箔のメスバウアー・スペクトル、1 本線のパターンと 4 組の 6 本線のパターンに分離できる。

表 5-1 693K で処理した鉄箔のメスバウアー・スペクトルのフィティング・パラメータ、Hi, I.S., Area はそれぞれ内部磁界, アイソマーシフト, スペクトル面積比を表わす。

Site	Hi (T)	I.S. (mm/s)	Area (%)
Fe I ※	28.9	0.0785	11.1
Fe II ※	31.7	0.2193	10.6
Fe III ※	40.0	0.1614	8.6
Singlet	-	-	10.1
α -Fe	33.0	0.0062	59.6

※ is α "-Fe₁₆N₂ sites

第5節 まとめ

鉄箔にオーステナイト化温度を超える比較的高温でプラズマ照射し、その後急冷することにより $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成を試みた。結果をまとめると次の通りである。

(1) α'' 相の格子定数は $a=5.709\text{Å}$ 、 $c=6.281\text{Å}$ および $c/a=1.10$ となった。格子定数と窒素濃度の関係から、窒素濃度を求めると 11.0 at% である。

(2) 飽和磁化の温度依存性から、 α'' 相と γ 相は 513K 付近の温度で γ' 相と $\alpha\text{-Fe}$ に相変化する。

(3) メスバウアー・スペクトルによる α'' 相の生成割合は 30.3% となった。

(4) α'' 相の内部磁界 H_i の平均値は、33.5T となり $\alpha\text{-Fe}$ の値 (33.0T) とほぼ同値となった。

第6章 窒化鉄の形成に及ぼす引張応力の影響

第1節 はじめに

第5章では、鉄箔にオーステナイト化温度を超える比較的高温でプラズマ照射しその後急冷することにより、鉄箔内に30.3%の α' -Fe₁₆N₂を生成することに成功した。

炭素鋼系マルテンサイト変態は形状変化を伴うため、外部応力はマルテンサイト変態に大きな影響を及ぼす⁴¹⁾。一般に一軸応力は変態開始温度を上昇させる。これを応力誘起変態といい、この現象は窒素マルテンサイトにおいても期待できる。したがって、窒化処理時に外部応力を印加することで、マルテンサイト変態を促進でき、結果としてより多くの α' -Fe₁₆N₂の生成が期待できる。

そこで本章では、 α' 相の生成割合の増加を目的として、窒素プラズマ照射時に引張応力を印加し窒化鉄箔を作製する。

窒化処理時の箔表面温度は693Kで、その他の条件は第5章と同様である。なお、引張応力は試料の一方を固定し、もう一方に分銅を吊るすことで2.5～63MPaの範囲で印加した。

第2節 応力を印加した窒化鉄箔の構造

箔表面温度を693K一定とし、引張応力を無負荷、2.5MPa、25MPa、37MPaおよび63MPaを印加し、急冷処理および熱処理を施した試料にX線回折を行った。そのX線回折図形を図6-1に示す。図より無負荷の条件で窒化処理を施

した試料では、 α -Fe、 α'' -Fe₁₆N₂、 γ -オーステナイトおよび γ' -Fe₄Nからの回折線が認められ、鉄および窒化鉄の混相状態であることが分かった。特に44.74°付近に見られる α -Fe(110)面および α'' -Fe₁₆N₂(220)面からの回折線が顕著に認められ、 γ -オーステナイトおよび γ' -Fe₄Nの回折線の回折線強度は弱いものであった。引張応力を2.5~63MPa印加して窒化处理し、急冷処理および熱処理を施した試料では、無負荷の結果と同様に、 α -Fe、 α'' -Fe₁₆N₂、 γ -オーステナイトおよび γ' -Fe₄Nの回折線が認められた。他の回折線と比較して、 α'' -Fe₁₆N₂および γ -オーステナイトからの回折線の強度が著しく強い。また、引張応力の増加に伴い、49.85°における γ -オーステナイト(200)からの回折線強度は減少する傾向となった。他方、 α'' -Fe₁₆N₂(202)および(220)からの回折線は引張応力の増加によらず、ほぼ一定の強度を示している。これらの結果から、試料表面においては α'' -Fe₁₆N₂および γ -オーステナイトが大部分を占めていることが予想される。

以上の結果から、引張応力はマルテンサイト変態に影響を与えるだけでなく、 γ -オーステナイトの生成にも影響を及ぼしているものと考えられる。

第3節 応力を印加した窒化鉄箔の磁性

飽和磁化 Ms および保磁力 Hc の引張応力依存性を図 6-2 に示す。図より、飽和磁化 Ms は引張応力の増加に伴い増加する傾向を示した。一方、保磁力 Hc は引張応力の変化にかかわらずほぼ一定となった。また、無負荷の条件で作製した試料と比較すると、Hc に顕著な相違は見られないものの Ms は条件によって

低下する傾向にある。これらの結果と X 線回折との相関について考察すると、引張応力の増加に伴う M_s の増加は反強磁性である残留オーステナイトの減少および $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成割合の増加によるものと考えられる。また、無負荷の条件で作製した試料において M_s は高い値を示しているが、これは引張応力を印加した試料と比べ反強磁性である残留オーステナイトの生成割合が少なく、窒化されていない $\alpha\text{-Fe}$ の割合が高いためである。さらに、 H_c はいずれの試料においても 100 Oe 前後の高い値となったが、この要因として γ -オーステナイトが急冷処理の際に結晶磁気異方性の大きい α' -マルテンサイト相に変態し、熱処理を施すことで磁気異方性が高く H_c の大きい $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ が生成したためと考えられる。

引張応力を 37MPa 印加して処理した鉄箔の飽和磁化 M_s の温度依存性を図 6-3 に示す。昇温時 M_s の値は徐々に減少し、510K 付近の温度で急激に減少する。さらに 540K の温度で M_s は増加し、その後温度の上昇に伴い単調に減少する傾向にある。降温時は温度の低下に伴い M_s は単調に増加し、昇温時に認められたような M_s の急激な変化は認められなかった。昇温時の 510K 付近での M_s の減少は、 α'' 相が $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ と $\alpha\text{-Fe}$ に変態したためと考えられ、540K 付近での M_s の増加は、 γ -オーステナイト相が γ' 相と $\alpha\text{-Fe}$ に分解したためと考えられる。

引張応力を 37MPa 印加して処理した鉄箔の飽和磁化 M_s の温度依存性を測定する前後の X 線回折パターンを図 6-4 に示す。図から、測定前のパターンでは $\alpha\text{-Fe}$ の回折線の他に α'' 相と γ -オーステナイトの回折線が認められる。しかし

ながら、測定後のパターンでは α'' 相と γ -オーステナイトの回折線は認められず、 α -Fe の回折線の他に γ' -Fe₄N の回折線が認められるのみである。そこで、Ms の温度依存性における 510~540K の Ms の急激な変化は、 α'' 相と γ 相が γ' 相に相変化したことによるものと考えられる。

第4節 メスバウアー分光法による内部構造解析

試料の詳細な解析を行うため、種々の引張応力を印加して窒化処理した試料についてメスバウアー分光分析を行った。メスバウアー・スペクトルを図 6-5~6-9 に示し、メスバウアー・スペクトルのフィッティング・パラメータを表 6-1~6-5 に示す。スペクトルから、 α'' -Fe₁₆N₂相の Fe I、Fe II、Fe III サイト、 α -Fe および γ -オーステナイト相の 5 つの Fe 系サイトに分離することができる。図から引張応力の有無および大きさにかかわらず、いずれの試料においても α'' -Fe₁₆N₂相の 3 サイトのスペクトルが確認できた。

次に、メスバウアー・スペクトルのフィッティング・パラメータから、無負荷条件で作製した試料は、 α'' -Fe₁₆N₂相の各サイトの比率が 8.0、14.0、10.0% となり α'' -Fe₁₆N₂相の生成割合は 32.0%であった。 γ -オーステナイトおよび α -Fe の割合はそれぞれ 13.0、55.0%であった。引張応力を印加して作製した試料では、引張応力 2.5MPa において α'' -Fe₁₆N₂相のサイト比率が 7.5、14.4、8.7% と低い生成割合となることが分かった。しかし引張応力の増加に伴い、 α'' -Fe₁₆N₂相の生成割合は増加し、25MPa 以上の条件では無負荷時の試料と比較して、約 10%高い割合となることが確認された。特に、引張応力 37MPa 時

において最大値 39.5%となっている。

また、フィッティング・パラメータから各サイトの内部磁界を比較すると、引張応力を印加して作製した試料の Fe^{III}サイトの内部磁界がわずかに大きい値を示している。これは引張応力による歪が磁気特性になんらかの影響をもたらしたものと考えられる。さらに、各サイトの α'' -Fe₁₆N₂ 相の構造から予想される比率は Fe I : Fe II : Fe III = 1 : 2 : 1 であるのに対し、本研究で作製した試料ではおよそ 0.9 : 1.7 : 1.0 となり、若干ではあるがズレが認められる。これは内部磁界の変化と同様に、引張応力の印加により結晶構造に変化が起きたものと仮定できる。

なお、 α'' 相の内部磁界の平均値は、引張応力を印加しても変化しなかった。

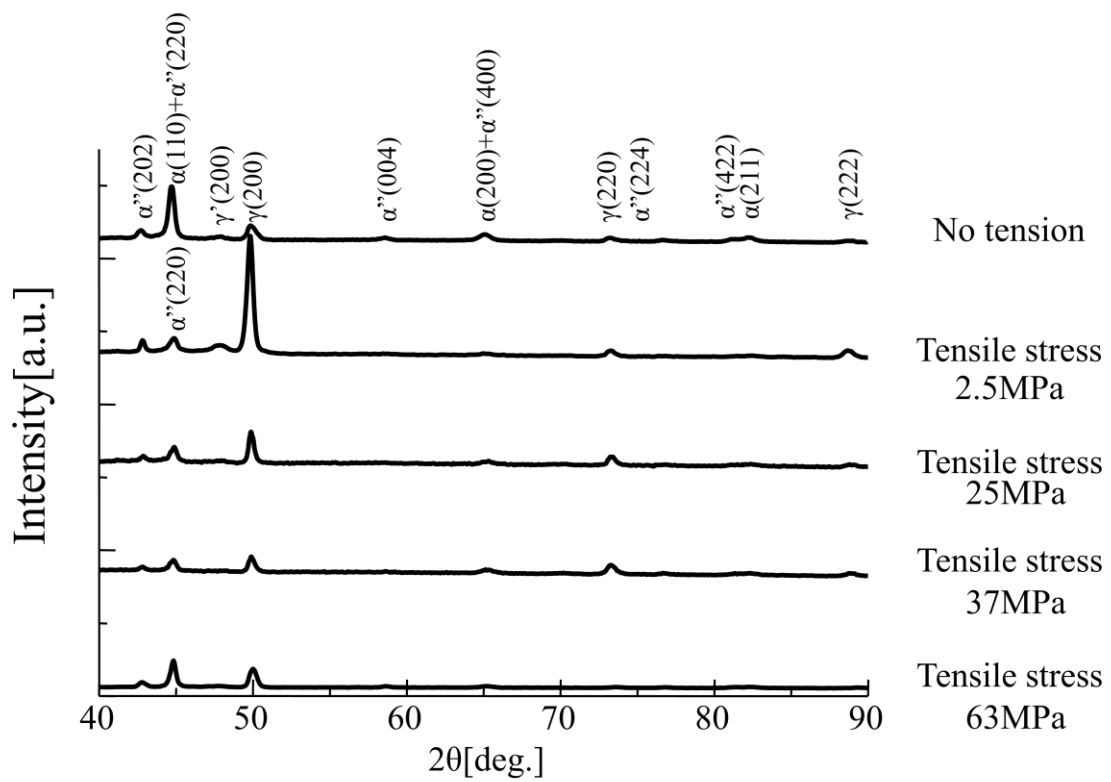


図 6-1 種々の引張応力を印加し処理した鉄箔の X 線回折パターン、 α 、 α'' 、 γ 、 γ' はそれぞれ α -Fe、 α'' - Fe_{16}N_2 、 γ -オーステナイトおよび γ' - Fe_4N を表わす。

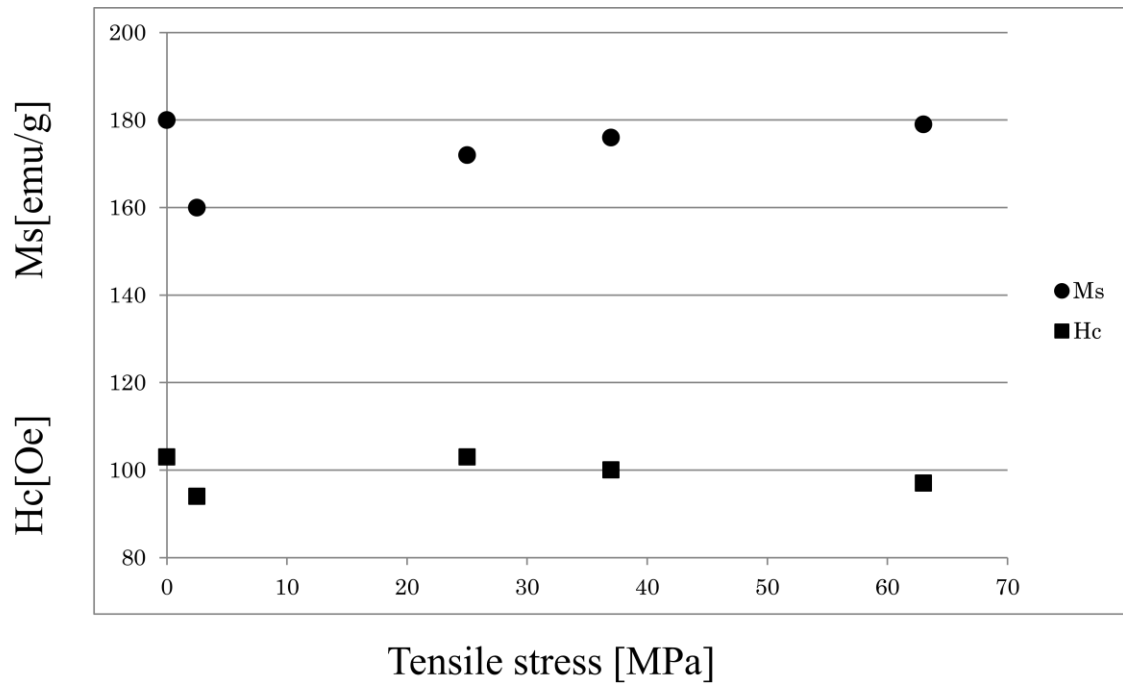


図 6-2 種々の引張応力を印加し処理した鉄箔の飽和磁化 Ms と保磁力 Hc

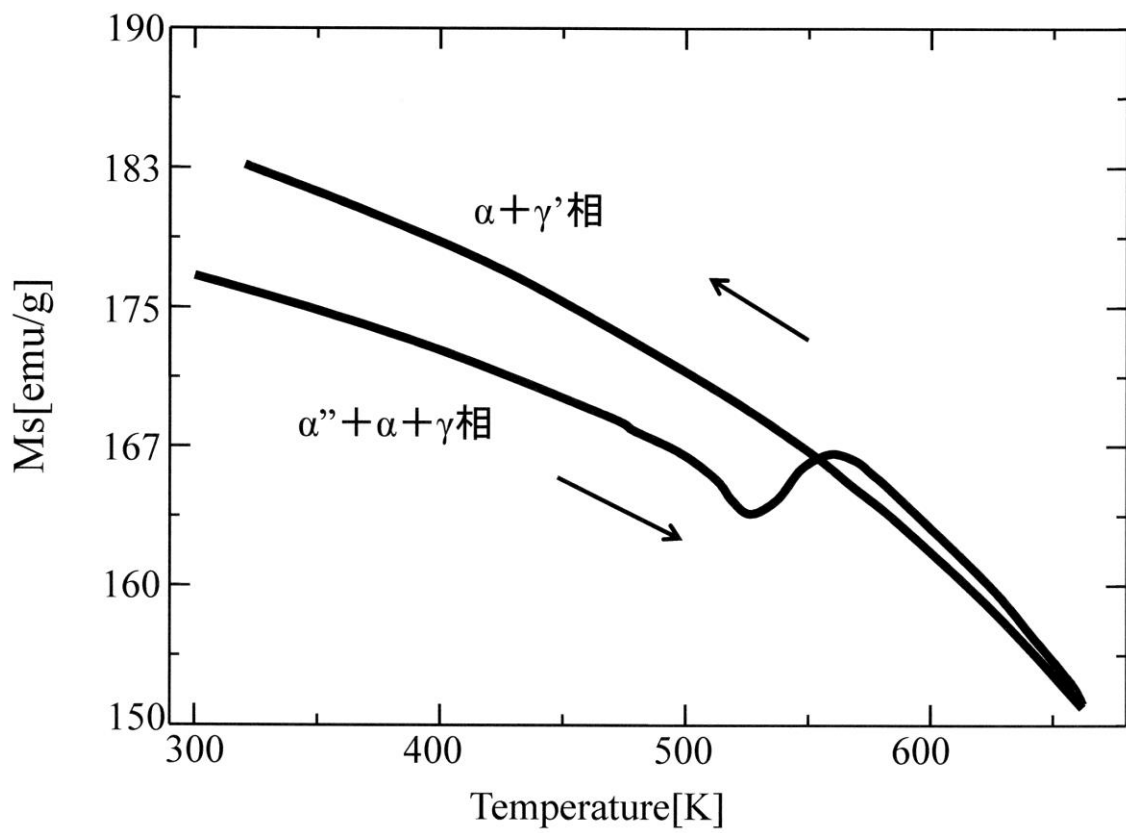


図 6-3 引張応力 37MPa を印加し処理した鉄箔の飽和磁化 M_s の温度依存性

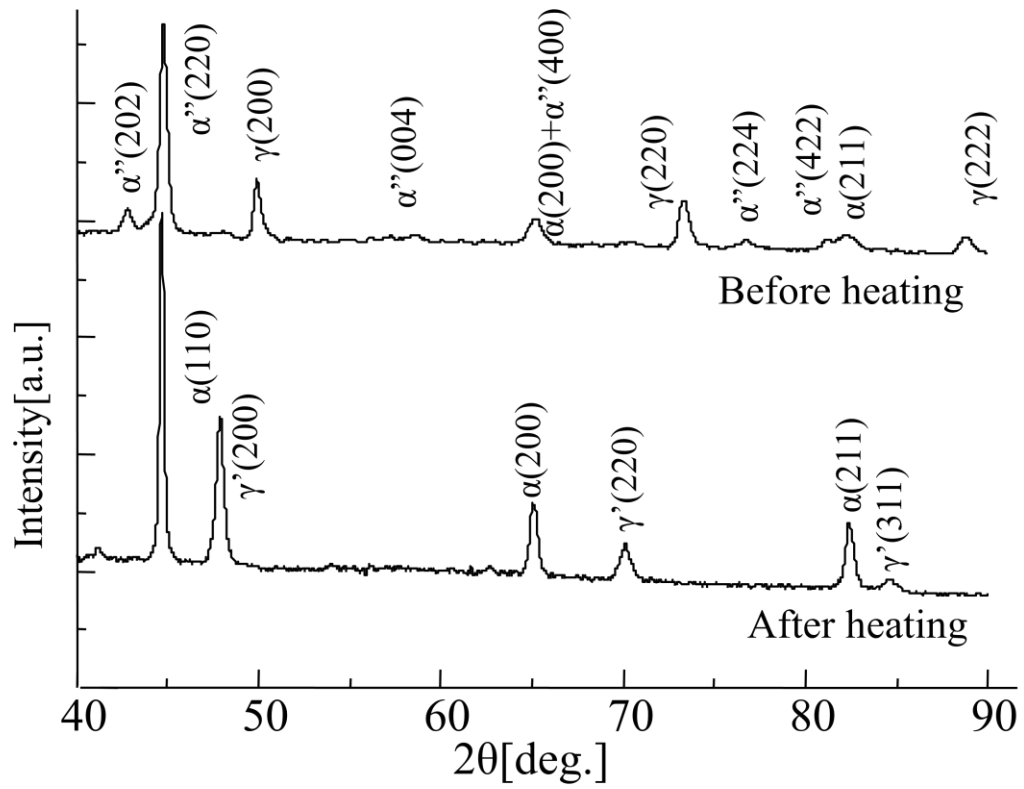


図 6-4 引張応力 37MPa を印加し処理した鉄箔の飽和磁化 M_s の温度依存性測定前後の X 線回折パターン

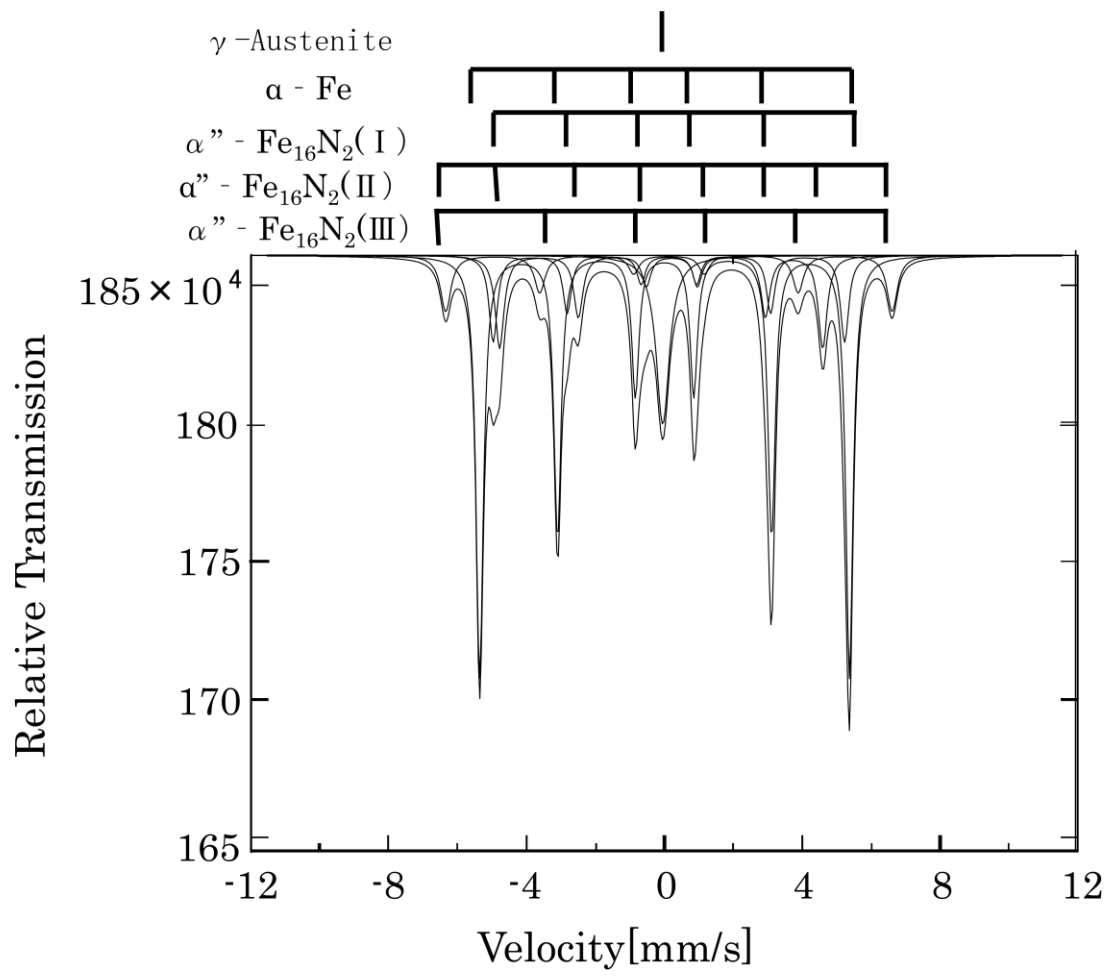


図 6-5 窒素プラズマ照射した鉄箔のメスバウアー・スペクトル (応力印加なし)

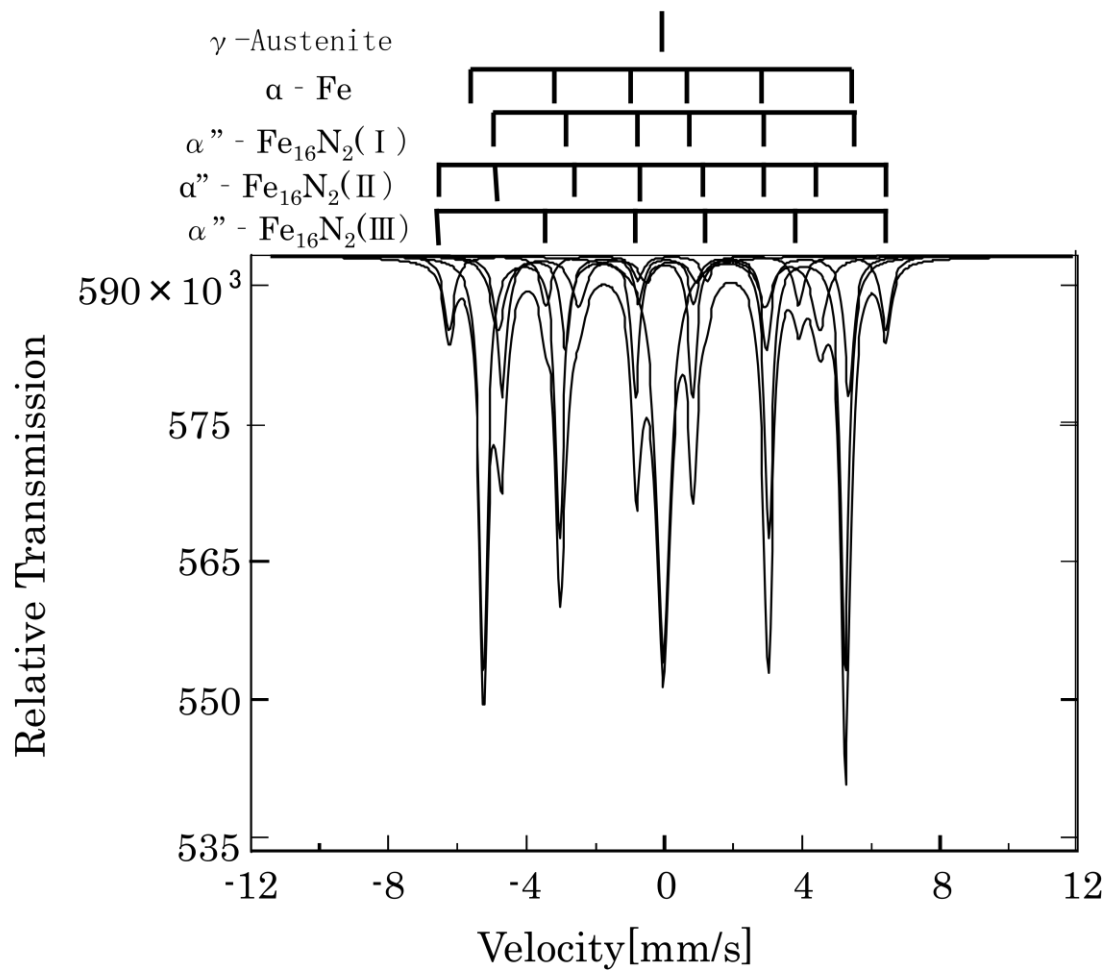


図 6-6 窒素プラズマ照射した鉄箔のメスバウアー・スペクトル (引張応力 2.5MPa)

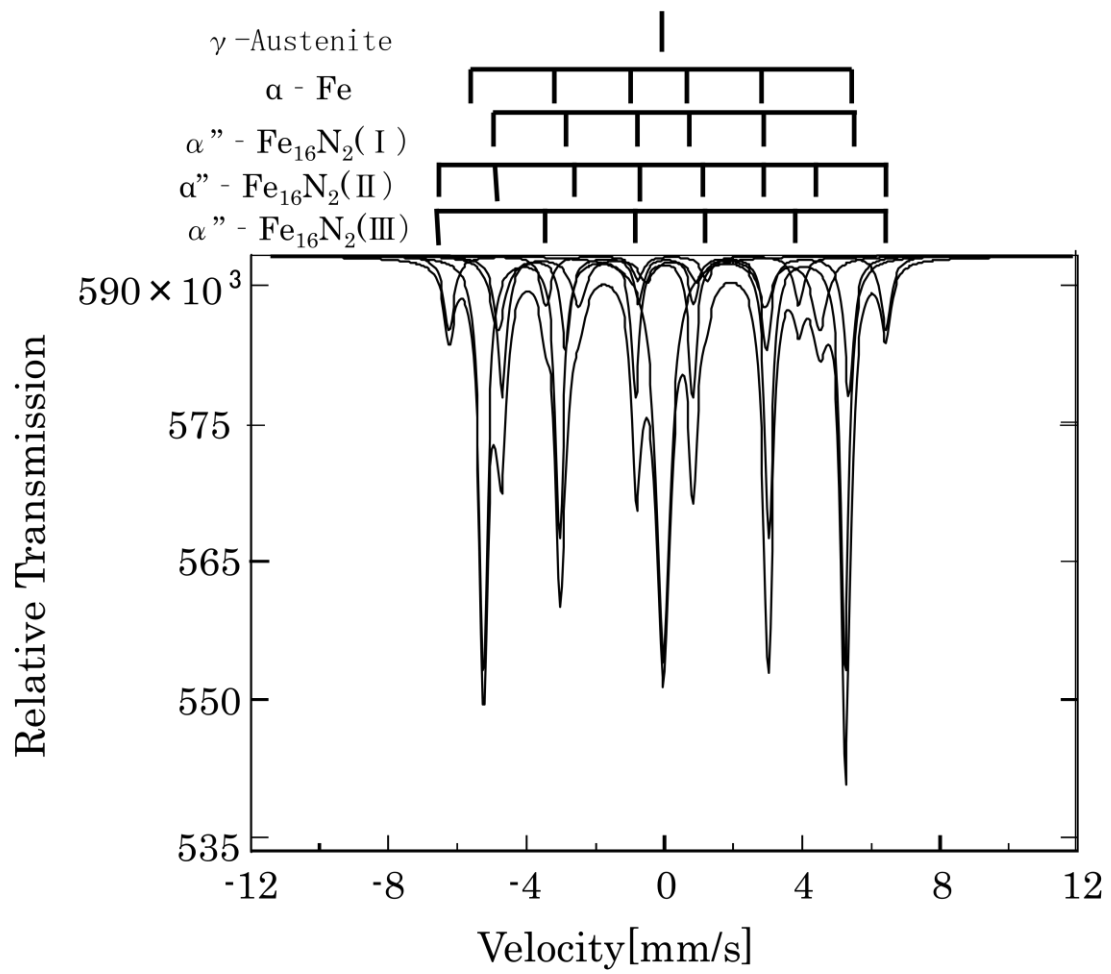


図 6-7 窒素プラズマ照射した鉄箔のメスバウアー・スペクトル (引張応力 25MPa)

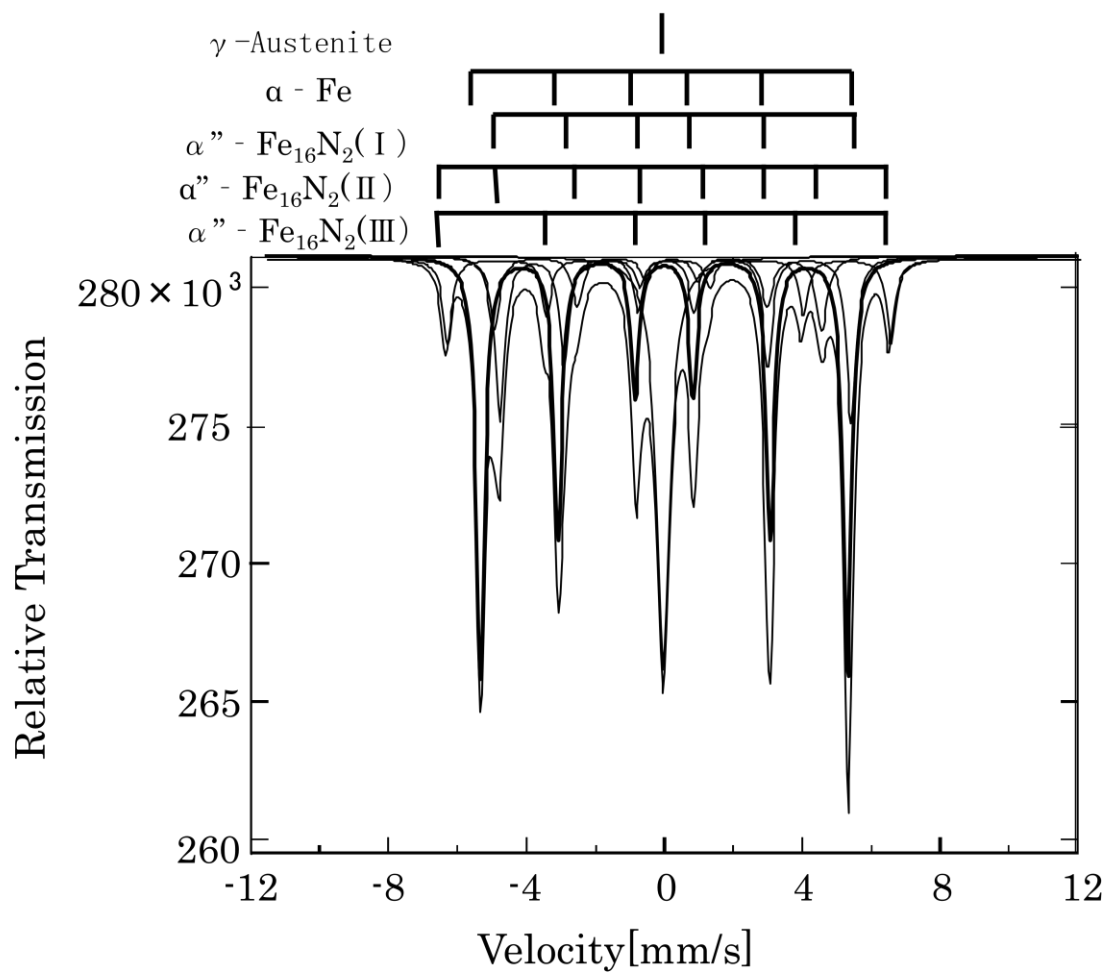


図 6-8 窒素プラズマ照射した鉄箔のメスバウアー・スペクトル (引張応力 37MPa)

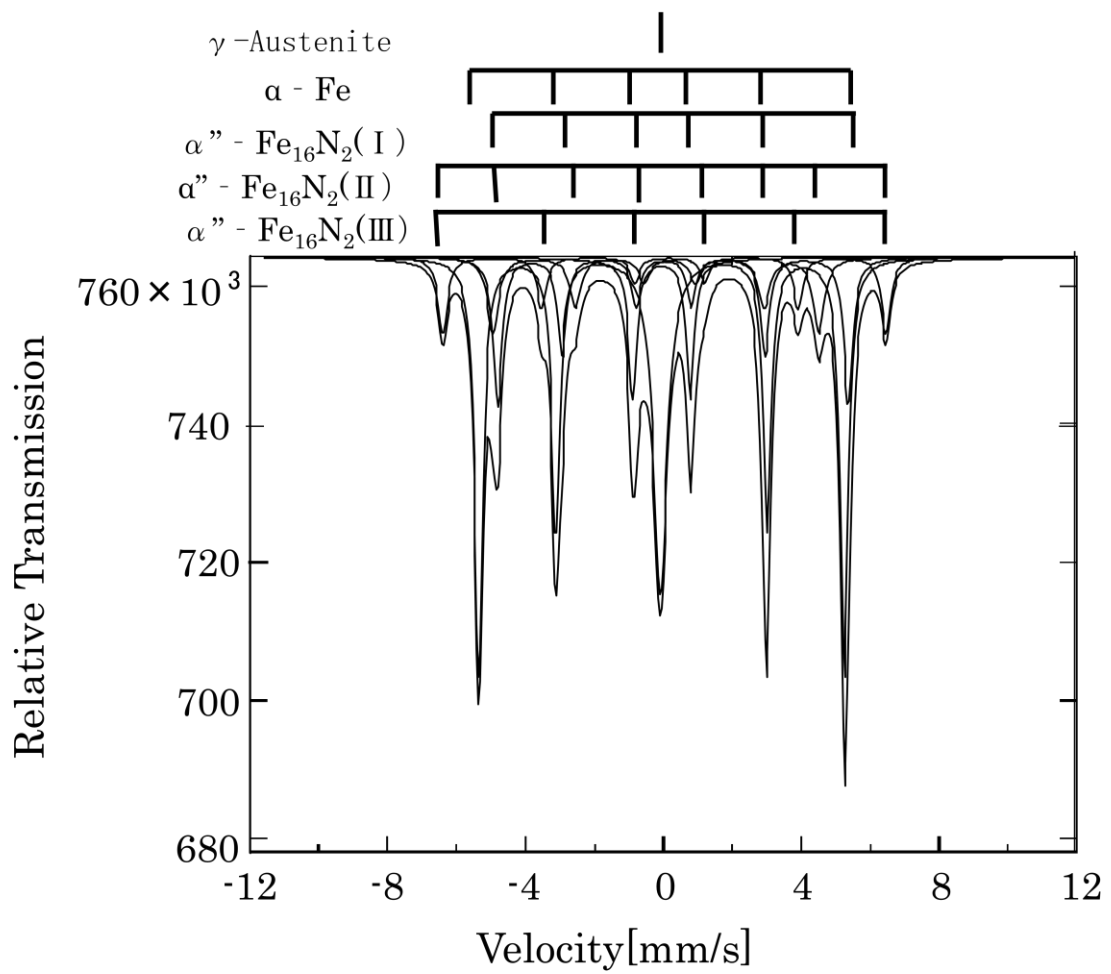


図 6-9 窒素プラズマ照射した鉄箔のメスバウアー・スペクトル (引張応力 63MPa)

表 6-1 窒素プラズマ照射した鉄箔のメスバウアー・スペクトルのフィッティング・パラメータ (応力印加なし)

Site	Hi(T)	Area(%)
$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2(\text{I})$	39.9	8.0
$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2(\text{II})$	31.4	14.0
$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2(\text{III})$	28.8	10.0
Singlet	-	13.0
$\alpha\text{-Fe}$	33.0	55.0

表 6-2 窒素プラズマ照射した鉄箔のメスバウアー・スペクトルのフィッティング・パラメータ (引張応力 2.5MPa)

Site	Hi(T)	Area(%)
$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2(\text{I})$	39.9	7.5
$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2(\text{II})$	31.7	14.4
$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2(\text{III})$	29.4	8.7
Singlet	-	28.5
$\alpha\text{-Fe}$	33.0	40.9

表 6-3 窒素プラズマ照射した鉄箔のメスバウアー・スペクトルのフィッティング・パラメータ (引張応力 25MPa)

Site	Hi(T)	Area(%)
$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2(\text{I})$	40.0	9.5
$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2(\text{II})$	31.6	19.3
$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2(\text{III})$	29.5	10.2
Singlet	-	17.3
$\alpha\text{-Fe}$	33.0	43.7

表 6-4 窒素プラズマ照射した鉄箔のメスバウアー・スペクトルのフィッティング・パラメータ (引張応力 37MPa)

Site	Hi(T)	Area(%)
$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2(\text{I})$	40.0	9.5
$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2(\text{II})$	31.7	16.4
$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2(\text{III})$	29.4	13.6
Singlet	-	18.0
$\alpha\text{-Fe}$	33.0	42.5

表 6-5 窒素プラズマ照射した鉄箔のメスバウアー・スペクトルのフィッティング・パラメータ (引張応力 63MPa)

Site	Hi(T)	Area(%)
$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2(\text{I})$	40.1	9.5
$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2(\text{II})$	31.7	17.9
$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2(\text{III})$	29.5	11.3
Singlet	-	15.6
$\alpha\text{-Fe}$	33.0	45.7

第5節 まとめ

鉄箔に引張応力を印加しながら、オーステナイト化温度を超える比較的高温でプラズマ照射し、その後急冷することにより $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成を試みた。結果をまとめると次の通りである。

- (1) X線回折結果から、引張応力を印加し窒化処理を施した試料は、 α'' 相、 γ 相、 γ' 相および $\alpha\text{-Fe}$ の混相状態である。
- (2) VSMによる磁気特性の測定から、引張応力の増加に伴う M_s の増加は、反強磁性である残留した γ 相の減少および α'' 相の生成割合の増加によるものである。
- (3) 飽和磁化の温度依存性から、 α'' 相と γ 相は 513K 付近の温度で γ' 相と $\alpha\text{-Fe}$ に相変化する。
- (4) メスバウアー・スペクトルからのフィッティング・パラメータより、引張応力の増加に伴い、 α'' 相の生成割合は増加し最大で 39.5% となり、無負荷の試料と比較して約 10% 上昇した。また、窒化されていない $\alpha\text{-Fe}$ の割合は約 10% 減少し、引張応力の印加により窒化が促進されることが分かった。
- (5) α'' 相の内部磁界は引張応力を印加しても変化しなかった。

第7章 結論

本研究は、鉄薄膜および鉄箔に窒素プラズマを照射することにより、高飽和磁化を有する α' -マルテンサイト相もしくは α'' - Fe_{16}N_2 を生成することを目的としたものである。

以下に各章で得られた結論を述べる。

第3章では、鉄薄膜へのプラズマ照射と窒化鉄の形成について記述した。

飽和磁化 1.70×10^3 emu/cc の鉄多結晶薄膜に、窒素ガス圧 4.5×10^{-2} Torr のもとで 60 分間の処理を施すと飽和磁化は 2.06×10^3 emu/cc となり 21.2%増加する。X 線回折結果から、窒化処理により飽和磁化が増加した薄膜では、 α'' - Fe_{16}N_2 もしくは α' -マルテンサイト相が生成され、他方、窒化処理により飽和磁化が減少した薄膜では、鉄よりも飽和磁化の低い γ' - Fe_4N 、 ϵ - Fe_{2-3}N および常磁性の ζ 相が生成していることを確認した。X 線回折による回折線の積分強度比から、薄膜中の窒化鉄の割合を求め、その結果から算出した α'' - Fe_{16}N_2 もしくは α' -マルテンサイト相の飽和磁化値は、それらの生成量により異なり、2.21 あるいは 1.71×10^3 emu/cc となる。

第4章では、鉄箔へのプラズマ照射と窒化鉄の形成について記述した。

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' 相の形成が確認され、箔の厚さ方向全体に窒化鉄が形成される。処理後の鉄箔の表面付近には γ' 相および ϵ 相が形成され、内部には α' 相が形成される。13 時間の処理により形成した α' 相の

飽和磁化は 223 emu/g (α -Fe : 218emu/g) である。本方式により形成した、 α' 相の格子定数から見積もった窒素濃度は 0.5 at% である。

第 5 章では、窒化鉄の形成に及ぼす急冷処理の影響について記述した。

693 K の温度で処理し急冷した α'' 相の格子定数は、 $a=5.709\text{\AA}$ 、 $c=6.281\text{\AA}$ および $c/a=1.10$ となった。格子定数と窒素濃度の関係から、窒素濃度を求めると 11.0 at% である。飽和磁化の温度依存性から、 α'' 相と γ -オーステナイト相は 513K 付近の温度で γ' 相と α -Fe に相変化する。メスバウアー・スペクトルによる α'' 相の生成割合は 30.3 % となった。 α'' 相の内部磁界 H_i の平均値は、33.5 T となり α -Fe の値 (33.0 T) とほぼ同値となった。

第 6 章では、窒化鉄の形成に及ぼす引張応力の影響について記述した。

鉄箔に引張応力を印加し処理することにより、 α'' 相の生成割合は増加し、最大で 39.5 % となった。なお、 α'' 相の内部磁界は、引張応力を印加しても変化しなかった。

以上、本研究で得られた結果を総括すると、以下のものである。

(1) 鉄薄膜へのプラズマ照射から、 α -Fe を上回る飽和磁化を有する α' もしくは α'' 相と α -Fe と同程度の値を有する α' もしくは α'' 相が存在する。

(2) 鉄箔へのプラズマ照射から、5 時間以上の処理により α' が形成されるが、窒素濃度は 0.5 at% である。さらに、その飽和磁化は α -Fe と同程度である。

(3) 急冷処理による検討から、693 K の温度で処理し急冷して得られた α'' 相の窒素濃度は 11.0 at% であり、ほぼ α'' 相のストイキオメトリとなった。ただし、

メスバウアーによる内部磁界は α -Feと同値である。

(4) 応力印加による検討から、引張応力を印加しながら処理することにより、 α ”相の形成量は増加したが、内部磁界は変化しなかった。

従来の作製法で得られる α ”相は、薄膜状か粉末状がほとんどであり、箔の状態では α ”相を40%形成できたことは、磁性材料としての応用を考えた場合、工学的に有用な成果である。

今後の課題は、薄膜において高飽和磁化を有する相と α -Feと同程度の値を有する相が形成される原因の解明、ならびに安定的に高飽和磁化を有する相を形成するための手法を確立することである。さらに、バルクにおいて高飽和磁化を有する相の形成を実現することである。

参考文献

- 1) K.H.Jack, Proc. Roy. Soc., A 200(1951).
- 2) T.K.Kim and M.Takahashi, Appl. Phys. Lett., 20, 492(1972).
- 3) 山中久彦, イオン窒化法, 日刊工業新聞社(1976).
- 4) A.Kano, N.Kazama and H.Fujimori, J. Appl. Phys., 53, 8332(1982).
- 5) N.Terada, Y.Hoshi, M.Naoe and S.Yamanaka, IEEE Trans. Magn., MAG-20, 1451(1984).
- 6) A.Morisako, K.Takahashi and M.Matsumoto, J. Appl. Phys., 63, 3230(1988).
- 7) K.Nakajima and S.Okamoto, Appl. Phys. Lett., 56, 92(1990).
- 8) M.Komuro, Y.Kozono, M.Hanazono and Y.Sugita, J. Appl. Phys., 67, 5126(1990).
- 9) H.Takahashi, H.Shoji, Migaku Takahashi, J. Magn. Magn. Mater., 174, 57(1997).
- 10) S.Okamoto, O.Kitakami and Y.Shimada, J. Magn. Magn. Mater., 208, 102(2000).
- 11) C.Gao and W.D.Doyle, J. Appl. Phys., 73, 6579(1993).
- 12) M.Satoh, A.Morisako, M.Matsumoto, Digest of 17th Annual Conference on Magnetism in Japan, 1993, p142.
- 13) M.Q.Huang, W.E.Wallace, S.Simizu, A.T.Pedziwiatr, R.T.Obermyer, S.G.Sankar, J. Appl. Phys., 75, 6574(1994).
- 14) H.Jiang, K.Tao, H.Li, J. Phys. Condens. Mater., 6, L279(1994).
- 15) C.Ortiz, G.Dumpich, A.H.Morrish, Appl. Phys. Lett., 65, 2737(1994).
- 16) D.C.Sun, E.Y.Jiang, M.B.Tian, C.Lin, X.X.Zhang, J. Appl. Phys., 79, 5440(1996).
- 17) H.Shinno, M.Uehara, K.Saito, J. Mater. Sci., 32, 2255(1997).
- 18) X.Z.Ding, F.M.Zhang, J.S.Yan, H.L.Shen, X.Wang, X.H.Liu, D.F.Shen, J. Appl. Phys., 82, 5154(1997).
- 19) M.A.Brewer, C.J.Echer, K.M.Krishnan, T.Kobayashi, A.Nakanishi, J. Appl. Phys., 81, 4128(1997).
- 20) J.M.D.Coey, H.O'Donnell, Q.Qinian, E.Touchais, K.H.Jack, J. Phys. Condens. Mater., 6, L23(1994).
- 21) X.Bao, R.M.Metzger, M.Carbucicchio, J. Appl. Phys., 75, 5870(1994).
- 22) NEDO (独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構) 2011年3月

3日プレスリリース記事。

- 23) K.Niizuma, Y.Shato and Y.Utsushikawa, Proc. 35th Jpn. Cong. on Mater. Res., 95(1992).
- 24) 新妻清純,社藤康弘,移川欣男,日本応用磁気学会誌,18,295(1994).
- 25) Y.Utsushikawa, K.Niizuma, J. Alloys and Compounds, 222, 188(1995).
- 26) 下拾石宏,新妻清純,移川欣男,電気学会論文誌 A,114,11,791(1994).
- 27) 新妻清純,長山勝志,移川欣男,日本応用磁気学会誌,22,1273(1998).
- 28) K.Niizuma and Y.Utsushikawa, Materials Science Forum, 308, 573(1999).
- 29) K.Niizuma, Y.Utsushikawa, Vacuum, 59, 260(2000).
- 30) K.Niizuma, Y.Utsushikawa, Vacuum, 73, 499(2004).
- 31) K.Niizuma, Y.Utsushikawa, Smart Processing Technology, 1, 49(2006).
- 32) G.G.Tibbetts, J. Appl. Phys., 45, 5072(1974).
- 33) 中島健介,長岡技術科学大学 博士学位論文(1990).
- 34) 小室又洋,小園祐三,華園雅信,杉田愷,日本応用磁気学会誌,14,547(1990).
- 35) 小室又洋,小園祐三,華園雅信,杉田愷,日本応用磁気学会誌,14,701(1990).
- 36) 中島健介,岡本祥一,日本応用磁気学会誌,14,271(1990).
- 37) 荘司弘樹,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).
- 38) 西山善次,マルテンサイト変態 基本編,p.14,丸善(1979).
- 39) M.Takahashi, H.Shoji, H.Takahashi, H.Nashi, T.Wakiyama, M.Doï and M.Matsui, J. Appl. Phys., 76, 6642(1994).
- 40) K.Mitsuoka, H.Miyajima, H.Ino and S.Chikazumi, J.Phys.Soc. Jpn., 53, 2381(1984).
- 41) 日本金属学会編,金属便覧,p.399,丸善(1982).
- 42) 高橋秀行,東北大学 博士学位論文(1996).
- 43) 高橋有紀子,東北大学 博士学位論文(2001).

謝 辞

磁性材料の研究については、日本大学生産工学部電気電子工学科の移川欣男元教授に初歩からご指導いただきました。また、本研究を進めるにあたり、日々応援していただきました。ここに深甚なる感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり、日本大学理工学部電子工学科の山本寛教授、中川活二教授、岩田展幸准教授には直接にご指導をいただきました。不勉強な著者が本論文をまとめられたのは、山本先生、中川先生と岩田先生のご指導のおかげであります。ここに、深い感謝の意を捧げます。

メスバウアー分光の測定をしていただきました筑波大学物理工学系喜多英治教授に深く感謝致します。本研究を進めるにあたりご討論ご助言いただきました東北大学工学部電子工学科高橋研元教授に深く感謝致します。

蒔田鐵夫教授をはじめとする日本大学生産工学部電気電子工学科の諸先生方には、日頃からご指導をいただいております。また、著者が本研究をまとめられたのは、先生方のご理解とご協力によるものです。ここに御礼申し上げます。

実験装置の製作に御助力いただいた日本大学生産工学部電気電子工学科の吉野正一技術員、磯部貞夫技術員、鈴木文雄技術員、渋谷正技術員、清水一義技術員、金塚茂技術員の方々に感謝致します。

最後に、移川研究室、移川・新妻研究室、新妻研究室の卒業研究生ならびに大学院生の諸君には、多くの時間をかけて貴重なデータを蓄積していただきました。ここに感謝致します。