

巨大磁化を持つ  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  のバルク試料の合成と結晶構造及び磁気性質

金 丸 文 一<sup>\*</sup>・辰 巳 佳 次<sup>\*</sup>  
 田 淵 光 治<sup>\*\*</sup>・戸 田 健 司<sup>\*\*\*</sup>

Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  with Giant Magnetization

Fumikazu Kanamaru, Keiji Tatsumi, Mituharu Tabuchi and Kenji Toda

Bulk sample of  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  was prepared by nitriding iron fine powders with diameters of about 40nm in ammonia gas at 120 °C. The crystal structure of  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  was refined by Rietveld method. On heating in  $\text{N}_2$  gas,  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  was converted to a mixture of  $\text{Fe}_4\text{N}$  and  $\alpha$ -Fe by disproportionation reaction at 210 °C, and the saturation magnetization of  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  at room temperature was larger by 17% than that of the mixture of  $\text{Fe}_4\text{N}$  and  $\alpha$ -Fe. The coercive force of  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  was 1500 Oe at room temperature.

## 1 緒言

窒化鉄は侵入型窒化物で、 $\text{Fe}/\text{N}$  の比が 1 から 8 にわたる多くの結晶相が知られている。その中で、 $\text{Fe}_3\text{N}$ 、 $\text{Fe}_4\text{N}$  および  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  は室温で強磁性を示し、特に  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  は巨大磁化を持つ化合物として注目されて来ている。1951 年に Jack<sup>1)</sup> は、窒素含有オーステナイトを急冷して得たマルテンサイト相を 100~150 °C で長時間アニールすることによって、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  を  $\alpha$ -Fe と共存する状態で見だし、その新しい結晶相が bct の結晶構造をもつことを報告した。この新しい窒化物は、しばらくの間興味を持たれなかったが、1972 年に Kim と高橋<sup>2)</sup>によって、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  が高い飽和磁化を持つ化合物であることが見いだされ、一躍多くの注目を浴びるようになった。その後、多くの研究者によって種々の方法で  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の合成が行われて来たが<sup>3-4)</sup>、何れも単一結晶相として得ることが困難であり、また、多くの試料が Fe などの基板上に作成された薄膜試料であったため、それぞれの試料について測定された磁気性質には大きな差異が見られている。他方、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の磁性に関する理論計算値も、正確な結晶構造が得られていない結果、計算値<sup>5-7)</sup>には大きなバラツキが見られている。このような背景から、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  を単一相のバルク試料として合成し、精密な結晶構造の解析ならびに磁気性質を解明する必要性が指摘されていた<sup>8)</sup>。金丸ら<sup>11)</sup>は、Fe 微粒子の低温直接窒化が可能であることを見だし、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  バルク粉末試料の合成に初めて成功した。しかし、この研究に用いた出発原料の Fe 微粒子は酸化防止剤として 5 wt% の Al が添加されており、添加した Al の低温窒化反応への影響の有無や磁気性質の低下に対する問題の解明が必要とされていた。本研究ではこの点に留意し、酸化防止剤の添加が不必要な出発原料として  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微粒子を選び、異種元素の添加なしに  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  を合成すること、ならびに生成物の磁性を明らかにすることを目的に研究を行った。

\* 応用理化学科 \*\* 産業技術総合研究機構近畿センター \*\*\* 新潟大学工学部

## 2 実験

### 2-1 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ 試料の合成

原料として 40nm 径のマグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 微粒子を用い、反応には急冷可能な開閉式環状炉を用いた。まず窒化反応に先だって、水素ガス気流中、500℃で  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を還元し、 $\alpha\text{-Fe}$  に変化した後、水素ガス気流中で室温まで冷却した。室温で試料を十分冷却した後、水素ガスをアンモニアガスに切り換え、アンモニア気流中でゆっくり 130℃まで昇温し、2～4日間反応させた。

アンモニア窒化反応では、アンモニアガス中に含まれる少量の水が Fe の酸化を促進するため、乾燥したアンモニアガスを用いる必要がある。そのため、アンモニアガス導入側ではゼオライトを通して水分を除去し、さらに、空気中の酸素および水蒸気の反応管中への進入を防ぐために、ガスの入り口と出口にそれぞれオイルトラップを設置した。

### 2-2 反応生成物 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の特性付け

生成した窒化鉄は粉末 X 線回折装置を用いて結晶相を同定し、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の生成を確認した。さらに、X 線回折データについて RIETAN 94<sup>9)</sup> を用いて Rietveld 解析を行い結晶構造を精密化した。 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の粉末試料について、振動容量型磁気測定装置を用いて液体窒素温度から 500℃までの温度範囲で磁化の温度依存性を測定した。また、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  微粒子を窒素ガス中-500℃で熱処理して得た  $\text{Fe}_2\text{N}$  微粒子と  $\alpha\text{-Fe}$  微粒子の混合試料、ならびに  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  微粒子について、それぞれ磁化の磁場依存性を室温で測定し、室温での保磁力の値を求めた。

## 3 結果と考察

### 3-1 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を還元して得た $\alpha\text{-Fe}$ のアンモニア窒化

40nm 径の球状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を水素ガス気流中 500℃-4 時間の還元処理によって得られた  $\alpha\text{-Fe}$  を、水素ガス気流中で室温まで冷却した後、水素ガスをアンモニアガスに切り替え、アンモニアガス気流中で約 2℃/min. の昇温速度で 130～150℃まで加熱、その温度で 2日～3日間窒化反応を行った。反応後アンモニアガス気流中で室温まで冷却し、アンモニアガスを窒素ガスで充分置き換えた後に試料を空気中に取り出した。アンモニアガス中における  $\alpha\text{-Fe}$  の窒化では、500℃での還元反応後、130℃まで降温し、直ちに水素ガスをアンモニアガスに切り替えると、窒化反応が急速に進行して、いわゆる自己燃焼反応で試料温度が上昇し、通常 600℃以上の高温での反応生成物である  $\text{Fe}_2\text{N}$  が生成した。これは、上記還元反応で得た  $\alpha\text{-Fe}$  が微粒子で表面積が極めて大きいため、自己燃焼反応を抑えて  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  を合成するには、窒化初期において  $\alpha\text{-Fe}$  微粒子表面の急激な窒化反応を避けなければならない、上述の熱処理のように、微粒子の表面層を緩やかに窒化する必要があった。また、 $\alpha\text{-Fe}$  のアンモニアガス気流中での反応では、アンモニアガスへの酸素の混入は勿論、ガス中に水分が含まれていても窒化反応に先行して酸化反応が生じ、窒化物の生成が妨げられる。本実験では、ゼオライトによるアンモニアガスの乾燥やオイルトラップの使用によって、 $\alpha\text{-Fe}$  の酸化を防止することができた。しかし、後述のように結晶性の悪い酸化鉄の混入がわずかに検出されるが、この酸化鉄は、室温で試料を反応炉から取り出した時に空

気酸化によって試料表面に形成された約 1nm 厚さの酸化鉄層に対応するものと考えられる。

### 3-2 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の結晶構造

アンモニア窒化後の試料について測定した X 線回折図形を図 1 に示す。  $2\theta = 36^\circ$  近辺のブロードな回折線以外の全回折線は  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  として指数付けができ、空間群が  $I4/mmm$ 、格子定数は、 $a=0.5710(3)\text{nm}$ 、 $c=0.6283(3)\text{nm}$  などの正確な結晶学データを求めることが出来た。

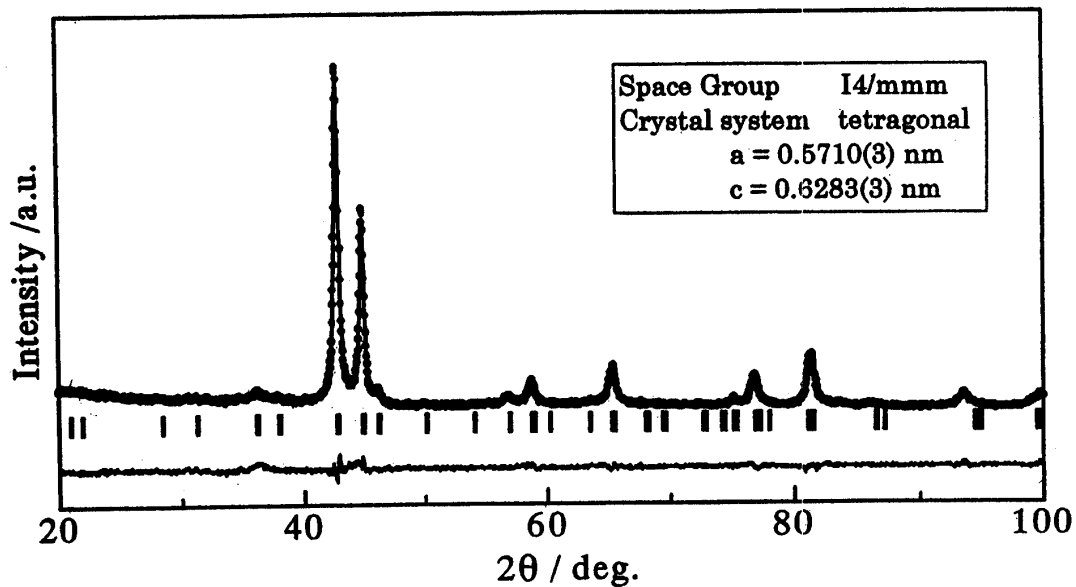


図 1  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の X 線回折パターン (Cu-K  $\alpha$ )

表 1  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の X 線回折データ

hkl	d	$I_{\text{obs}}$	$I_{\text{cal}}$	hkl	d	$I_{\text{obs}}$	$I_{\text{cal}}$
101	4.226	<1	-	420	1.277	<1	-
110	4.087	<1	-	323	1.263	2	2
002	3.142	1	-	224	1.240	13	13
200	2.854	4	2	332	1.237	<1	-
211	2.366	1	1	105	1.228	1	1
202	2.113	100	100	314	1.185	<1	-
220	2.019	52	51	422	1.183	24	24
103	1.967	4	4	413	1.155	1	1
301	1.822	1	1	215	1.128	2	1
310	1.806	<1	-	431	1.124	<1	-
222	1.700	<1	-	501	1.124	<1	-
213	1.620	3	3	510	1.112	<1	-
004	1.571	8	8	404	1.057	8	8
312	1.566	<1	-	512	1.055	<1	-
321	1.536	<1	-	305	1.049	1	1
114	1.464	<1	-	006	1.047	<1	-
400	1.428	15	14	521	1.046	<1	-
303	1.409	1	-	334	1.022	<1	-
204	1.377	<1	-	116	1.014	<1	-
411	1.352	<1	-	440	1.010	4	4
330	1.346	<1	-	433	1.003	<1	-
402	1.300	<1	-	503	1.003	<1	-

他方、上述の  $36^\circ$  の回折線は、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  微粒子表面に形成された酸化鉄に対応するものと考えられ、その酸化物層の厚さは、X線回折線の強度比やメスバウア効果の結果<sup>11)</sup> などから 1 nm 程度と推測される。

図2は Rietveld 法で解析した  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の結晶構造図形で、N 原子は6ヶの Fe 原子で囲まれた八面体席(2a) を占め、Fe 原子は、N 原子と結合する2種類の Fe (4e 席および 8h 席) と、N 原子とは直接結合しない Fe (4d 席) の3種類の格子席に1:2:1の比率で分布している。各格子席の Fe 原子の磁気能率の値は、メスバウア効果の測定値<sup>11)</sup> と Coey の解析手法<sup>10)</sup> から計算すると、窒素原子に直接結合する Fe 原子は、N 原子からの距離、即ち N-Fe 原子間距離の増加に伴って増加し、8h 席の Fe 原子( $2.27 \mu_B$ )より 4e 席の Fe 原子( $2.41 \mu_B$ )の磁気能率が  $0.14 \mu_B$  大きくなった。また、N 原子に直接結合しない 4d 席の Fe 原子の磁気能率は  $2.99 \mu_B$  と  $\alpha\text{-Fe}$  の  $2.2 \mu_B$  に比較して極めて大きな値を持つことが分かった。

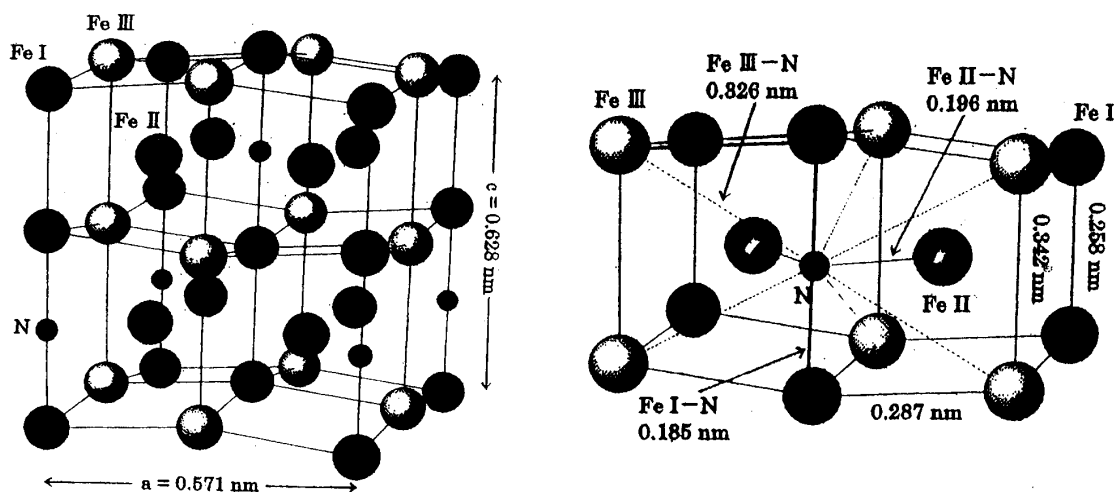


図2  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の結晶構造と原子間距離

### 3-3 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の磁気性質

$\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の磁化の温度変化を図3に示す。印可磁場の強さは 0.5T、試料を窒素雰囲気中で液体窒素温度から  $500^\circ\text{C}$  まで  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  の昇温速度で加熱後、室温まで降温しながら連続的に磁化を測定した。昇温過程の  $210\sim 270^\circ\text{C}$  の温度範囲で観測される磁化-温度曲線における異常は、不均化反応によって  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  が  $\text{Fe}_4\text{N}$  と  $\alpha\text{-Fe}$  に変化することに対応するもので、この変化は、別途  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  を  $300^\circ\text{C}$  で加熱した試料の X 線回折から確認している。この不均化反応は不可逆で、 $\text{Fe}_4\text{N}$  と  $\alpha\text{-Fe}$  に変化した後は  $200^\circ\text{C}$  以下の温度でも  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  への逆反応は生じない。

また、昇温過程と降温過程で、室温における磁化の値に約 17% の差が観測される。 $500^\circ\text{C}$  以下の測定温度範囲で、微粒子表面の酸化物層に関して量的変化がないことを X 線回折から確認できたことや、 $\text{Fe}_4\text{N}$  の室温での磁化の値は  $\alpha\text{-Fe}$  の磁化より僅かに小さいが、ほぼ等しい値とみれることなどから、本実験で得られた、昇温時と降温時の磁化が 17% 異なると云う結果は、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  が  $\alpha\text{-Fe}$  より約 15% も大きい磁化を持つと言う金丸ら<sup>11)</sup> の報告を強く支持するものと考えられる。

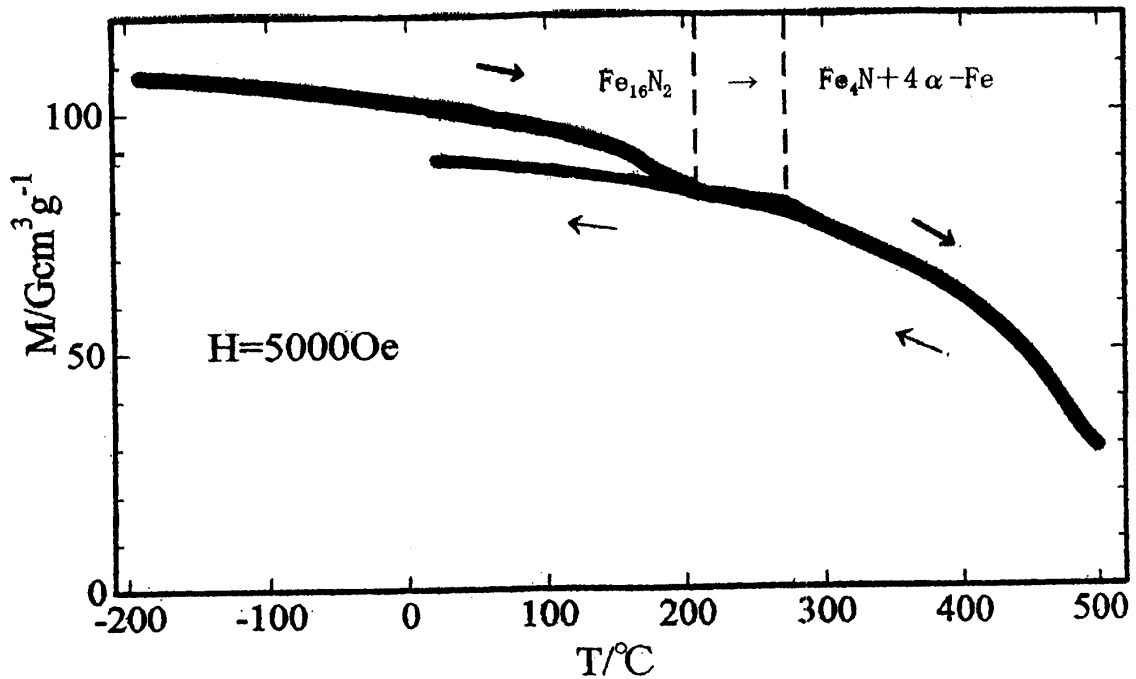


図3  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  および不均化反応生成物の磁化の温度依存性

$\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の磁化と磁場との関係を降温後の試料 ( $\text{Fe}_4\text{N}$  と  $\sigma\text{-Fe}$  の共存試料) と比較して図4に示す。室温と液体窒素温度で保磁力の差は小さく、室温の値は 1500 Oe であった。この大きな値は  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  が微粒子で単磁区構造を持つことによる所が大きいと考えられるが、粒径がより小さく、

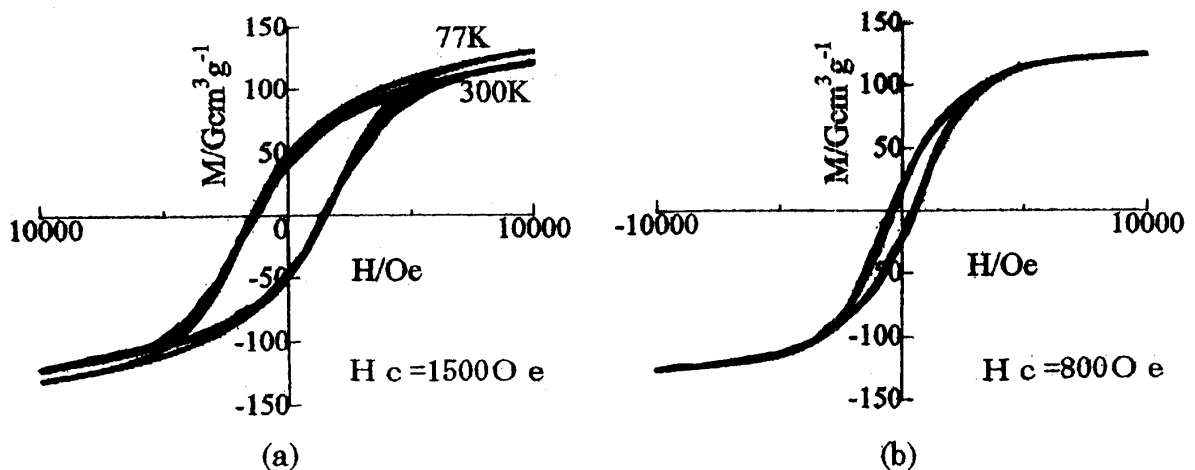


図4  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  および不均化反応生成物の磁化の磁場依存性

(a)  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の液体窒素温度および室温の M-H 曲線

(b) 不均化反応生成物 ( $\text{Fe}_4\text{N}$  と  $\alpha\text{-Fe}$  の混合試料) の室温の M-H 曲線

表面酸化鉄層の厚さがほぼ同じである降温後の試料の値、800Oe に比較しても約2倍大きい値である。 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  が  $\sigma\text{-Fe}$  より 15% 大きな飽和磁化値や優れた耐酸化性を持つことなどを考え合わせると、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の高密磁気記録媒体としての利用に大きな期待がもたれる。

#### 4 まとめ

本研究では、添加元素を用いない  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の合成と、純粋な  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の磁気性質を明らかにするため、酸化防止剤の添加を必要としない酸化鉄 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) を出発試料とし、それを 500 °C-4h の条件で水素還元して作製した  $\alpha\text{-Fe}$  の窒化反応と反応生成物の特性付けを行い、以下の結果を得た。

- (1)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を還元して得た  $\alpha\text{-Fe}$  微粒子を 110~130 °C の温度範囲でアンモニア窒化し、純粋な  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  バルク試料を合成することに成功した。
- (2)  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の X 線回折測定から、正確な粉末 X 線回折データを求めることが出来、空間群は  $I4/mmm$ 、格子定数として、 $a=0.5710(3)\text{nm}$ 、 $c=0.6283(3)\text{nm}$  の値が得られた。
- (3) Rietveld 法により  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の結晶構造の精密化を行い、正確な各原子座標および各原子間距離の値を求めることが出来た。
- (4)  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  は 210 °C 以上で不均化反応を起こし、 $\text{Fe}_4\text{N}$  と  $\alpha\text{-Fe}$  の混合物に変化することが分かった。
- (5) 室温において、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の磁化は同試料を窒素中 500 °C まで加熱した試料 ( $\alpha\text{-Fe}$  と  $\text{Fe}_4\text{N}$  の混合物) の磁化より 17% 大きい値を持つことが分かった。
- (6)  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の室温における保磁力は 1500Oe で、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の不均化反応で得られた  $\text{Fe}_4\text{N}$  や  $\alpha\text{-Fe}$  の室温の保磁力に比較して約2倍の大きな値であった。

#### 参考文献

- 1) K.H.Jack , Proc. Roy. Soc. London, Ser.A, **208**(1951)216.
- 2) T.K.Kim and M.Takahashi, Appl. Phys. Lett., **20**(1972)493.
- 3) K.Nakajima and S.Okamoto, Appl. Phys. Lett., **56**(1990)92
- 4) M.Takahashi, H.Shoji, H.Takahashi, T.Wakiyama, M.Kinoshita and W.Ohta, IEEE Trans. Magn. **29**(1993)3040.
- 5) Y.Sugita, H.Takahashi, M.Kumuto, K.Misuoka and A.Sakuma, J. Appl. Phys. **76**(1994)6637
- 6) A.Sakuma, J. Magn. and Magn. Materials, **102**(1991)127-134.
- 7) R.Coehvon, G.H.O.Daalderop and H.J.F.Janson, Phys. Rev, **B,48**(1993)3830.
- 8) K.H.Jack, J. Appl. Phys., **76**(1994)3830.
- 9) 泉 富士夫、日本結晶学会誌, **27**(1985)23.
- 10) J.M.D.Coey, J. Appl. Phys. **76**(1994)6632.
- 11) 永富晶、吉川信一、樋野村徹、那須三郎、金丸文一、粉体および粉末冶金, **46**(1999)151

(平成13年12月4日受理)