

北海道大学工学部 ○美濃谷学 浜田弘一 廣田榮一 岡田亜紀良
石田 巖 谷脇雅文
京大原子炉 義家敏正

要 旨

鉄および金属間化合物 R_2Fe_{17} の窒化处理と生成する窒化物について、その生成過程の条件と構造および磁性の関係を明らかにする。

1. 序 論

最近鉄および鉄-希土類からなる金属間化合物の窒化物が注目されている。特に $Fe_{16}N_2$ の組成の鉄窒化物は室温でSlater-Pauling曲線を超える大きな磁化をもつ事が確認され¹⁾、また $Sm_2Fe_{17}N_3$ も室温で15T程度のきわめて大きな異方性磁界をもつと推定されており²⁾、かかる鉄窒化物は新しい磁性材料として極めて有望である。しかしこれらの物質はその生成条件が十分把握されておらず、再現の良い作製方法は確立されていない。この研究はこの鉄および鉄化合物の窒化条件と生成する物質の磁性を検討する事を目的としている。

$Fe_{16}N_2$ は鉄の表面窒化处理の過程で生成する事が知られている。温度で NH_3 -雰囲気中で熱処理し、急冷した窒素マルテンサイトを150°C程度の低い温度で熱処理することにより $Fe_{16}N_2$ が生成し、母体のFe結晶に対する生成の結晶学的相関が調べられているが、純粋な状態で $Fe_{16}N_2$ が分離出来ないため磁性の検討は行われていない。800°C程度のこの物質の飽和磁束密度Bsが室温で 2.9×10^4 Gである事を確認したのは、日立の研

究グループで、MBE装置を用いGaAs等の単結晶基板上に NH_3+H_2 などの雰囲気中でエピタキシャル成長させた薄膜についてである。

その後いろいろな作製の試みがなされたが再現よくこの物質を作製する事は難しい。鉄の表面に N_2 または N^- イオンの打ち込み法によって生成する事が確認され、磁性などの測定が行われているのみである。この困難さの原因はこの物質が400°C以上では分解すること、また300°C以上では Fe_4N 、 Fe_3N 等の他の安定層が生成し $Fe_{16}N_2$ の生成温度が100~300°Cと比較的低温である点にあると思われる。この研究では長さ0.2 μ m程度の微細な針状鉄微粒子を窒化处理する事により、 $Fe_{16}N_2$ 、 Fe_4N 、 Fe_3N の生成条件および生成における結晶学的相関(topotaxy)と磁性の検討を行う事を目的としている。

また $Sm_2Fe_{17}N_3$ は Sm_2Fe_{17} の窒化によって作製されるが、この物質は極めて酸化されやすく、また700°C以上の高温ではSmの蒸発によっていずれの場合も α -Feの分解析出が起こるので作製に課題を残している。し

物質	結晶構造		磁性			生成条件
	結晶格子	格子定数 (Å)	飽和磁化(G)	内部磁界 (kOe)	Tc(K)	
α -Fe	bcc	a=2.864	1707	330	1044	γ -FeOOHの熱分解, $\geq 200^\circ\text{C}, H_2$
α'' - $Fe_{16}N_2$	bct	a=5.72 c=6.29	2200	—	810	" , 200~350°C NH_4+H_2
γ' - Fe_4N	fcc	a=3.795	1390	Fe-I 215 Fe-II 335	—	" " , $\geq 350^\circ\text{C}$
ϵ - Fe_3N	hcp	a=2.69 c=4.36	<1100	—	—	" " , $\sim 700^\circ\text{C}$ "
Sm_2Fe_{17}	rhomb	a=8.57 c=12.44	820	—	389	真空溶解, 鋳造, 溶体化(1100°C)
$Sm_2Fe_{17}N_3$	rhomb	a=8.73 c=12.66	1225	—	743	NH_4+H_2, N_2+H_2 窒化处理: 400~1400°C

たがって現在は微粉末で400~500℃の温度で窒化処理が行われ、磁性材料として本来期待される性能は実現していない。

2. 試料の作製と窒化処理

(2-1) Fe_{16}N_2 , Fe_4N , Fe_3N の作製

針状微結晶 $\gamma\text{-FeOOH}$ (長さ0.23 μm) を水素還元して $\alpha\text{-Fe}$ の微結晶を作ると約150 \AA の単結晶粒子からなる針状形微粒子が得られる。この $\gamma\text{-FeOOH}$ の脱水と還元過程で雰囲気ガスを $\text{H}_2 + \text{NH}_3$ 若しくは $\text{H}_2 + \text{N}_2$ とし、反応温度を 100~800℃の範囲で、鉄および窒化鉄の生成条件と形状、結晶相関と磁性を調べた。

(2-2) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の作製

Sm , Fe を真空溶解し1100℃で均一化処理を行って $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ を作製し、400~1200℃の温度範囲で $\text{NH}_4 + \text{H}_2$ または $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 雰囲気中で窒化処理を行い $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ を作製し、窒化処理の条件と窒化の状態 (X-値) および生成物の結晶構造と磁性を調べる。

3. Fe, Fe-窒化物の生成と物性

(3-1) Feの窒化過程でN-原子はbccの $\alpha\text{-Fe}$ の間隙位置に入り結晶を広げてbcc \rightarrow bctへと転移する。

(窒素マルテンサイト: $\alpha''\text{-Fe}_x\text{N}$ ($x > 2\text{at}\%$), $a = 2.8664 - 0.003x$, $c = 2.8664 + 0.025x$)。N-間隙位置の1/4に窒素の入った秩序状態が $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ で図(a)の結晶構造をもち、Fe-原子は3種の異なる格子位置に入る。さらに窒化が進みすべてのN-間隙位置にNが入れば結晶は $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ のfcc格子に移り、格子定数はbccの $\alpha\text{-Fe}$ のほぼ $\sqrt{2}$ 倍となり、2種の異なるFe-格子位置をもつ結晶構造図(b)となる。 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ の生成は300℃以上の温度である。反応温度が500℃以上になると新しい層に拡移する。このような生成過程における出発物質の $\gamma\text{-FeOOH}$ と生成物質の結晶相関および磁性物質として興味がある $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ と $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ の相について磁性、特に内部磁界に関する検討を行い、大きな磁化の原因を検討したい。

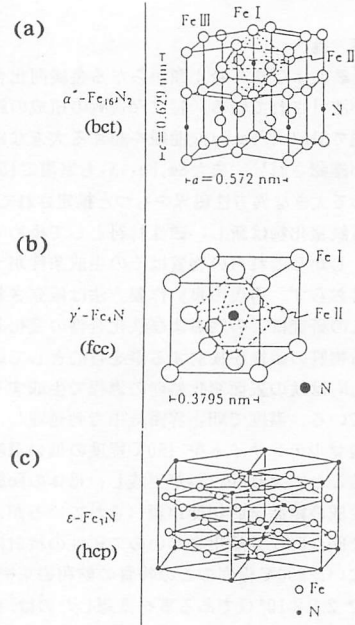
(3-2) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ を N_2 , NH_3 または $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ 雰囲気中で400~1200℃の温度範囲で窒化処理を行い、生成する物質の結晶構造と磁性の関係を検討する。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の結晶構造は図(d)に示すようにfcc構造(菱面体構造)で異なる3種のFe-格子位置をもつ。この物質についても窒化の実験により内部磁界をmössbauer効果の実験により明らかにしたい。

4. 考察

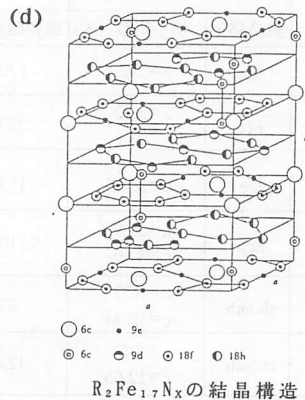
表1にはFe, Fe化合物の窒化物のこの研究における生成条件と磁性を示した。実験は現在進行中で詳細は講演の際に報告する。

(文献)

1. Y. Sugita et al., J. Appl. Phys. 70(1991)5977.
2. J. M. D. Coey et al., J. Magn. Magn. Met. 87(1990) L251.



窒化鉄の結晶構造



$\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ の結晶構造