

窒化脱窒素法による FeNi と FeNi 窒化物の規則化技術の開発およびその磁性と結晶構造に関する研究

後藤 翔

2021年 8月

筑波大学大学院博士課程

理工情報生命学術院

数理物質科学研究群博士論文

博士 (工学)

窒化脱窒素法による FeNi と FeNi 窒化物の規則化技術の開発およびその磁性と結晶構造に関する研究

後藤 翔

応用理工学学位プログラム

電子・物理工学サブプログラム

# 目次

1章 序論.....	5
1.1 はじめに.....	5
1.2 L1 <sub>0</sub> -FeNi 合金合成の課題.....	5
1.3 本研究の目的.....	6
1.4 本論文の構成.....	6
2章 FeNi 規則化手法の提案及び規則化処理装置の開発.....	11
2.1 FeNi を規則化させる手法 (NITE 法) の提案.....	11
2.1.1 トポタクティック反応を利用した規則構造の合成.....	11
2.1.2 トポタクティック反応を用いた L1 <sub>0</sub> -FeNi 合成の提案.....	11
2.2 FeNiN の合成手法.....	12
2.2.1 窒化手法の検討.....	12
2.2.2 ガス窒化法.....	12
2.2.3 塩浴窒化法.....	13
2.2.4 プラズマ窒化法.....	14
2.2.5 その他の窒化処理技術.....	14
2.2.6 窒化処理手法の選定.....	15
2.3 窒化処理設備の開発.....	15
2.4 2章のまとめ.....	15
3章 窒化反応による規則化 FeNi 窒化物の合成およびその物性に関する研究.....	21
3.1 FeNi 規則化窒化物に関する先行研究.....	21
3.2 本章の目的.....	21
3.3 窒素原子の挿入による FeNi 規則化技術開発.....	22
3.3.1 熱プラズマ法による原料粒子合成.....	22
3.3.2 窒化処理設備.....	22
3.3.3 窒化処理条件.....	23
3.4 評価方法.....	23
3.4.1 形態観察.....	23

3.4.2	結晶構造・磁気構造評価 .....	23
3.4.3	磁気物性評価.....	25
3.5	FeNi 窒化物の物性評価 .....	26
3.5.1	形態および結晶構造.....	26
3.5.2	磁気構造.....	27
3.5.3	磁気物性.....	27
3.5.4	メスバウアー測定を用いた FeNi 窒化物の磁気構造評価 .....	27
3.5.5	第一原理計算による FeNi 窒化物の結晶構造、磁気構造の計算 .....	28
3.5.6	考察 .....	28
3.6	まとめ.....	30
<b>4章</b>	<b>トポタクティック脱窒素反応を用いた L1<sub>0</sub>-FeNi の合成に関する研究 .....</b>	<b>41</b>
4.1	NITE 法におけるトポタクティック反応の概念 .....	41
4.2	本章の目的 .....	41
4.3	実験方法.....	41
4.4	実験結果.....	42
4.4.1	XRD による結晶構造解析.....	42
4.4.2	SEM による L1 <sub>0</sub> -FeNi の微細構造評価 .....	43
4.4.3	TEM-EDS による L1 <sub>0</sub> -FeNi の局所構造評価.....	43
4.4.4	VSM による磁気物性評価.....	43
4.5	考察 .....	44
4.5.1	NITE 法で作製した L1 <sub>0</sub> -FeNi 粒子の <i>K<sub>u</sub></i> の定量的評価 .....	44
4.5.2	NITE 法で作製した L1 <sub>0</sub> -FeNi 粒子の耐熱性評価 .....	45
4.5.3	L1 <sub>0</sub> -FeNi の磁石化に向けた展望 .....	46
4.6	まとめ.....	46
<b>5章</b>	<b>NITE 法による準安定 L1<sub>2</sub>-FeNi 相の合成およびその物性に関する研究.....</b>	<b>53</b>
5.1	NITE 法による準安定 L1 <sub>2</sub> -FeNi 相合成に関する概念 .....	53
5.2	本章の目的 .....	53
5.3	実験方法.....	53

5.4	実験結果および考察.....	54
5.4.1	NITE 処理で作製した $L_{12}$ -FeNi の構造評価.....	54
5.4.2	NITE 法で作製した $L_{12}$ -FeNi の磁気物性評価.....	55
5.5	まとめ.....	56
<b>6 章</b>	<b>NITE 法による正方晶 <math>Fe_2Ni_2N</math> の合成およびその物性に関する研究.....</b>	<b>61</b>
6.1	NITE 法による 正方晶 $Fe_2Ni_2N$ 合成に関する概念.....	61
6.2	$L_{10}$ -FeNi に対する N ドープに関する先行研究.....	61
6.3	本章の目的.....	61
6.4	実験方法.....	61
6.5	第一原理計算を用いた正方晶 $Fe_2Ni_2N$ の結晶構造磁気物性に関する予測.....	62
6.6	実験結果.....	62
6.6.1	XRD による結晶構造評価.....	62
6.6.2	XRD および TEM による粒子サイズおよび形態評価.....	63
6.6.3	VSM による熱的磁気物性評価.....	63
6.7	考察.....	63
6.7.1	飽和漸近則を用いた磁気異方性の推定.....	63
6.7.2	正方晶 $Fe_2Ni_2N$ の保磁力向上に向けた課題.....	64
6.8	6 章のまとめ.....	64
<b>7 章</b>	<b>総括.....</b>	<b>71</b>
	参考文献.....	77
	業績リスト.....	83
	謝辞.....	85
<b>付録</b>	<b>.....</b>	<b>87</b>
付録 A	FeNiN の中性子線回折測定.....	87
付録 B	FeNiN のメスバウアー分光測定.....	94
付録 C	第一原理計算による FeNiN の結晶構造、磁気構造の計算.....	100
付録 D	第一原理計算による正方晶 $Fe_2Ni_2N$ の結晶構造、磁気物性の計算.....	104



# 1章 序論

## 1.1 はじめに

規則合金に関する研究の歴史は古く、1919年には Tammann が合金の規則化について予見している [1]。Tammann は Cu-Au 固溶合金が 50%を境界として Cu 側と Au 側では硝酸に対する溶解性が全く異なるということから、fcc 格子中の Cu と Au の規則的原子配列を想像した。規則合金には様々な種類がある。図 1-1(a)~(c)に代表的な 2 元系規則合金の結晶構造モデルを示す [1][2]。

規則合金の例として、Cu-50%Zn 合金を挙げる。高温では通常の bcc 格子を組んだ  $\beta$  黄銅と呼ばれる合金で、各格子点はすべて 50%の確立で Cu か Zn によって占められている。規則合金はその特異な結晶構造に由来し、電気抵抗、比熱、熱起電力などに変化が現れる。このように規則合金は新たな機能性材料としての可能性を秘めた材料群である。

2 元系規則合金材料の一つに FeNi 系規則合金がある。L1<sub>0</sub>-FeNi は鉄隕石中にわずかに存在することが知られており [3][4]、図 1-2 に示すような結晶構造を持っている。図 1-3 は FeNi 系の合金状態図であり、L1<sub>0</sub>-FeNi は 320°C以下で安定的に存在すると言われている [5]。L1<sub>0</sub>-FeNi は、Fe や Ni という希少性の低い元素で構成されているにもかかわらず、その異方的な結晶構造を起源として高い一軸性磁気異方性 ( $> 1 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ ) を有している [6][7]。L1<sub>0</sub>-FeNi の飽和磁束密度は 1.6 T (154 A · m<sup>2</sup>/kg) である。また、キュリー温度は 550°C以上で、ネオジム磁石(311°C[8])やフェライト磁石(500°C[9])よりも高い値を示している [10]。表 1-1 に L1<sub>0</sub>-FeNi と代表的な磁石材料である Ne-Fe-B[8]との比較を示す。L1<sub>0</sub>-FeNi の異方性磁界  $H_a$  は、 $H_a = 2K_u/M_s$  として求めた値である。そのため、L1<sub>0</sub>-FeNi は永久磁石、特に高温環境下での応用が期待されており、その基本的な物性の評価や人工的な合成法の開発などの研究が進められている [6][7][11][12][13][14][15][16][17][18]。

## 1.2 L1<sub>0</sub>-FeNi 合金合成の課題

実用材料としてとらえた時の L1<sub>0</sub>-FeNi 合金の課題は、合成した合金の規則度が低いことである。表 1-2 に L1<sub>0</sub>-FeNi に関する先行研究をまとめたものを示す。この表からも分かるようにこれまでに報告された人工的に合成された L1<sub>0</sub>-FeNi バルク材料は、低規則度または低含有率なものばかりである。L1<sub>0</sub>-FeNi の磁化容易軸は  $c$  軸に対応しており、L1<sub>0</sub>-FeNi の磁気異方性定数 ( $K_u$ ) は、長距離秩序パラメータ ( $S$ ) と強い相関がある。[19]  $S$  は次のように定義される。

$$S = 2p_{\text{Fe}} - 1$$

ここで、 $p_{\text{Fe}}$  は Fe サイト (図 1-2 に赤で示す原子位置) における Fe の占有率である。高性能な L1<sub>0</sub>-FeNi を得るためには、L1<sub>0</sub>-FeNi の磁気異方性が最大になるように、高  $S$  の L1<sub>0</sub>-FeNi を合成することが不可欠である。さらに、単相の L1<sub>0</sub>-FeNi をバルクまたはバルク化可能な粉末として得られることが求められる。

ところが、L1<sub>0</sub>-FeNi は熱平衡相の存在領域が非常に狭く、かつ熱平衡状態における構造安定性が低いため、高  $S$  の単相バルク L1<sub>0</sub>-FeNi の合成が困難である。規則-不規則転移は一般に熱的に活性化されるプロセスであり、規則合金は不規則合金を規則-不規則転移温度  $T_\lambda$  以

下の温度で熱処理することによって得られる。 $L1_0$ -FeNi の  $T_\lambda$  は 200~320°C の範囲と推定されている [5][20][21]。図 1-4(a) は Mohri によって計算された  $L1_0$ -FeNi の規則-不規則境界を示す。(b) と (c) は 50 及び 60 at.% における  $S$  の温度依存性である [21]。図 1-4(b) を見ると、400K 付近から  $S$  が低下し、500K 付近ではほぼ 0 となっていることが分かる。したがって、高い規則度を有した  $L1_0$ -FeNi を得るためには、この範囲よりも十分に低い温度で熱処理を行う必要がある。しかし、このような温度では金属原子の拡散が極めて遅いため、 $L1_0$ -FeNi の合成には天文学的な時間が必要となる。このことは、Fe と Ni の相互拡散によって  $L1_0$  の形成を促し、 $L1_0$ -FeNi の構造安定性を規則化の駆動力とする従来の準平衡プロセスでは、高い規則度を有する  $L1_0$ -FeNi は現実的には得られないことを示している。以上のことから、 $L1_0$ -FeNi 規則合金については新たな考え方に基づいた合成方法の開発が不可欠である。

### 1.3 本研究の目的

$L1_0$ -FeNi は魅力的な磁性材料であるが、実用材料とするためには構造安定性を駆動力としない新たな規則化手法の開発が不可欠である。そこで、目指すべき規則化手法は以下の 3 要件を満たす必要があると考える。①  $L1_0$ -FeNi が高い規則度を有している。②  $L1_0$ -FeNi が高含有率で得られる。③ バルク化が可能な形態の試料が得られる。1.2 で述べたように、 $L1_0$ -FeNi の特性はその規則度に強く依存する。そのため、合成した試料の結晶構造、および磁気物性の評価を行うことで、本規則化手法の妥当性が検証可能になる。このような方針に基づいて、本研究では  $L1_0$ -FeNi の新たな規則化手法の開発を目的とする。さらに、 $L1_0$ -FeNi の周辺に存在する可能性のある未知の規則相の探索およびそれらの物性評価により、この規則化手法の有用性及びその潜在的な可能性を実証する。

### 1.4 本論文の構成

2 章では「FeNi 規則化手法の提案及び規則化処理装置の開発」としてトポタクティックな窒化脱窒素法 (NITE) という新しいコンセプトの元で FeNi の規則化を狙い、そのために必要となる装置開発について記す。3 章では「窒化反応による FeNi 窒化物の合成及びその物性に関する研究」として 2 章で開発した設備を用いた窒化処理による FeNi 窒化物の合成について述べる。合成された窒化物の結晶構造を調べることで、Fe と Ni が規則化していることを示す。また、窒化物について磁気構造や磁気物性等の基礎物性評価を合わせて示す。4 章では「トポタクティック脱窒素反応を用いた  $L1_0$ -FeNi の合成に関する研究」として、3 章で合成した FeNi 窒化物に対する脱窒素処理により  $L1_0$ -FeNi の合成について述べる。さらに合成した FeNi 合金の結晶構造評価を行い 2 章で提示した  $L1_0$ -FeNi 合成処理手法の実証を試みた。また、合成した FeNi 合金の磁気物性評価についても示す。5 章では「NITE 法による準安定  $L1_2$ -FeNi 相の合成およびその物性に関する研究」として、 $Fe_2Ni_2N$  に対する脱窒素処理により  $L1_2$ -FeNi 相の合成を狙った研究結果について記す。結晶構造中に Fe と Ni が 1:1 の比率で存在する  $L1_2$ -FeNi 相は合金相図に無い化合物であり、2 章で掲げた規則合金合成手法としての NITE 法の特異性および汎用性を示す一例としての意義がある。6 章では「NITE 法による正方晶  $Fe_2Ni_2N$  の合成およびその物性に関する研究」として、 $L1_0$ -FeNi に対する窒化処理による正方晶  $Fe_2Ni_2N$  の合成について記す。また、合成した正方晶  $Fe_2Ni_2N$  の結晶



構造解析により NITE 法の応用として規則化窒化物の合成が可能となることを示す。正方晶  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  の磁気物性評価を計算、実験両面から行い磁性材料としての可能性を検討する。最後に 7 章では「総括」として、本博士論文全体を総括し本研究で得られた結論を示す。

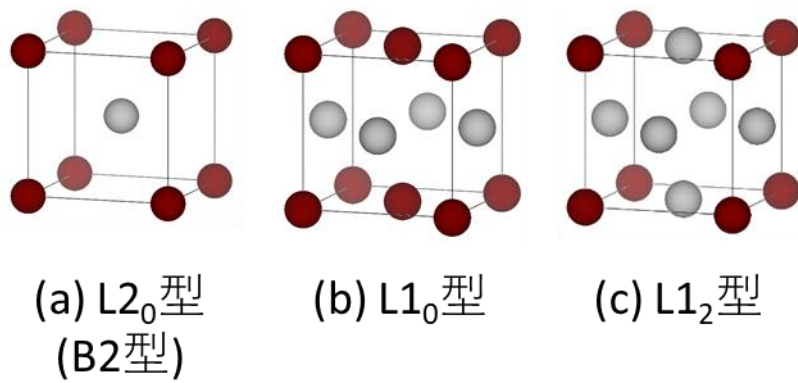


図 1-1 代表的な 2 元系規則合金の結晶構造モデル

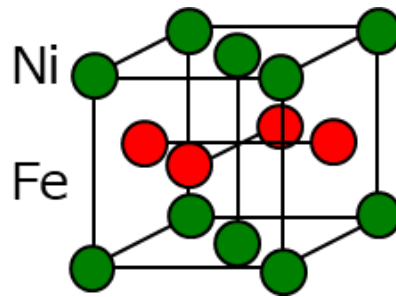


図 1-2  $L1_0$ -FeNi の結晶構造モデル. 赤は Fe 原子、緑は Ni 原子を表す

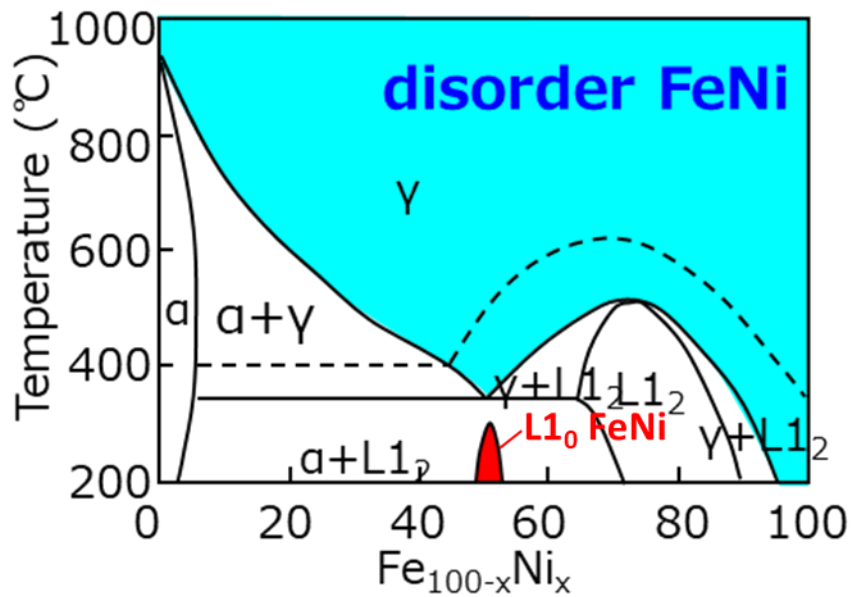


図 1-3 FeNi 合金の状態図[5]. 赤色でハッチを掛けた相が  $L1_0$  相.

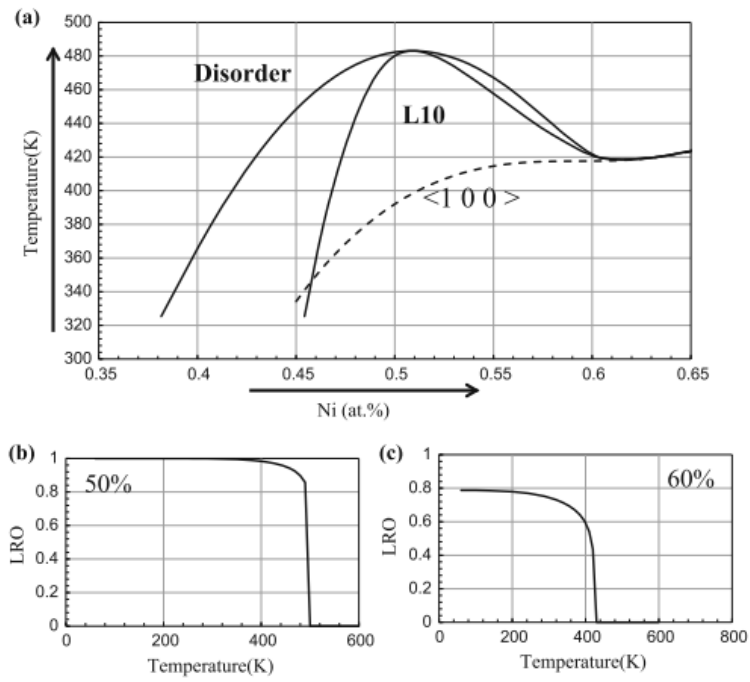


図 1-4 (a)規則-不規則相境界と<100>スピノーダル規則化温度の軌跡(破線)。(b)、(c)は50及び60 at.%における長距離秩序パラメータの温度依存性である。文献[21]より引用

表 1-1 L1<sub>0</sub>-FeNi および Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B の磁気物性

磁気特性	L1 <sub>0</sub> -FeNi	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B
飽和磁束密度 $M_s$ (T)	1.6	1.6
1 軸磁気異方性エネルギー $K_u$ (MJ/m <sup>3</sup> )	1.3	4.6
異方性磁界 $H_a$ (MA/m)	1.6	5.8
キュリー温度 (°C)	>550	312

表 1-2 L1<sub>0</sub>-FeNi の合成に関する先行研究

合成方法	形態	年	研究機関	規則度	体積分率(%)	文献
中性子照射	単結晶	1964	グルノーブル大	0.45	~60	[6]
MBE	薄膜	2007	東北大	0.6±0.2	-	[11]
MBE	薄膜	2011	東北大	0.395	-	[12]
塩化物還元法	ナノ粒子	2013	デンソー	-	~10	[13]
高圧歪加工	バルク	2014	九大、東北大	-	-	[14]
MBE	薄膜	2014	東北大	0.66	-	[15]
隕石抽出	薄片	2014	SPring-8 東北大	0.608±0.04	-	[4]
急冷結晶化	箔帯	2015	東北大	≥0.8	~1	[16]
メカニカルアロイ	粉末	2015	メリランド大	-	-	[17]

## 2章 FeNi 規則化手法の提案及び規則化処理装置の開発

### 2.1 FeNi を規則化させる手法 (NITE 法) の提案

#### 2.1.1 トポタクティック反応を利用した規則構造の合成

L1<sub>0</sub>-FeNi の合成手法としてトポタクティック反応の利用を検討した。トポタクティック反応とは、物質の基本骨格が保たれたまま、一部の元素が出入りする反応である。トポタクティック反応の例として、図 2-1 に示すように、リチウムイオン電池の電極反応[22][23]、層状水酸化物からの酸化物化反応[24][25]等がある。トポタクティック反応は、比較的低温で進み、熱力学的安定性よりも速度論的安定性が優先されることから非平衡相が生成すると言われている[26][27]。その理由について渡辺は、文献[27]中にて以下のように説明している。熱の効果を極力抑えた穏やかな条件下での物質合成では反応物の様々な化学的特性が効果的に働かなければ反応は起こりにくい。そのような条件下で合成された化合物は、局所的に歪を含んでいたりして化学的に不安定な状態となっており、熱処理などの外部刺激によって別の状態へ移行しやすくなっていると予想される。その際化合物はその温度での熱力学的安定状態に至るほど十分に活性化されないため準安定状態に移行すると考えられる。

以上のように、トポタクティック反応は準安定相の合成に適しており L1<sub>0</sub>-FeNi の合成にも有用な手法であると考えられる。

#### 2.1.2 トポタクティック反応を用いた L1<sub>0</sub>-FeNi 合成の提案

トポタクティック反応を用いた L1<sub>0</sub>-FeNi 合成手法の概型を図 2-2 に示す。本研究では、ランダム合金から直接 L1<sub>0</sub>-FeNi を合成するのではなく、第 3 元素の挿入に伴う Fe と Ni を規則化させる工程と、第 3 元素の脱離による L1<sub>0</sub>-FeNi を合成する工程の 2 段階に分けることで L1<sub>0</sub>-FeNi の合成を目指した。この反応が成立するためには、①第 3 元素の挿入が可能であること、②第 3 元素の挿入と同時に Fe と Ni が規則配列すること、③規則化した中間物質から第 3 元素の脱離が可能であること、④第 3 元素を脱離する際に規則構造が壊れないこと、以上 4 要件が必要である。このうち、要件①、③を満たすためには、侵入型固溶体を形成する必要がある、要件③、④を満たすためには原子半径が小さい必要があると推察される。また、酸素を第 3 元素として用いた場合にはニッケルフェライト系酸化物になってしまうことが分かっている。そこで第 3 元素の候補としてホウ素、炭素、窒素の 3 元素についてそれぞれ検討を行った。

Fe、Ni との 3 元系合金相図[28]や関連物質に関する先行研究調査を参考に、中間物質が生成するかどうか調べたところ、第 3 元素として B を用いた場合、安定な 3 元系化合物の合成は困難であることが分かった[28]。次に第 3 元素として C を用いた場合、(Fe,Ni)<sub>3</sub>C を形成するが、Fe と Ni はランダムに配列しており L1<sub>0</sub>-FeNi 合成に用いる中間物質としては有望でないことが確認された[28][29]。最後に第 3 元素として N を用いた場合、文献[28]によると Fe<sub>3</sub>NiN (図 2-3 左) という一部 Ni が規則的に配列した構造を持つことが分かった。Fe<sub>3</sub>NiN 中の Fe 及び Ni に着目すると L1<sub>2</sub> 構造 (図 1-1(c)参照) を持っている。さらに調査を進めると、文献[30][31]において、Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N および FeNiN (図 2-3 中央および右) という結晶相が存在することが報告されていた。Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N 中の Fe および Ni は Fe<sub>3</sub>NiN と同様にコーナーサイトが Ni で占有されており、面心位置に Fe と Ni が 3 対 1 の割合で占有されている L1<sub>2</sub> 構造を持っている。FeNiN 中の Fe と Ni は一原子ずつ交互積

層した L1<sub>0</sub>構造を持つことが分かった。N 原子の挿入により Fe、Ni 原子を規則化させることが可能であり、FeNiN は L1<sub>0</sub>FeNi 合成の中間物質として適した構造を持つことが分かった。FeNiN を中間物質として用いた時の L1<sub>0</sub>-FeNi 合成概念図を図 2-4 に示す。

## 2.2 FeNiN の合成手法

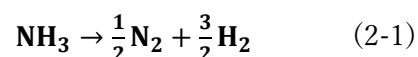
FeNiN の合成方法についてわかっている事は、参考文献[30]に記載してある次の 2 文のみであった。“At ratios Fe:Ni close to 1:1, from Fe<sub>0.92</sub>Ni<sub>1.03</sub> to Fe<sub>1.02</sub>Ni<sub>0.98</sub>, the  $\gamma'$  phase Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N can be further nitrided (350°C with a rapid stream of ammonia) to produce a new phase having the approximate composition FeNiN. The nitriding process requires approximately 70hr under these conditions.”また、FeNiN に関する報告は文献[30]及びその磁性について調査した続報である参考文献[31]のみであった。このように FeNiN については、これまでにほとんど調査されたことのない材料であり、当時の実験技術を鑑みると、その化合物の存在さえ疑われるような状況であった。そこでまずは FeNiN の合成に向けた窒化処理手法の検討から行う必要があった。FeNiN の合成において重要となるポイントは、FeNiN は L1<sub>0</sub>-FeNi 合成のための中間物質である、という点である。L1<sub>0</sub>-FeNi は最終的に磁石材料として用いることを想定しているため、FeNiN の合成にも制約が生じる。1 章で述べたが、理想的な L1<sub>0</sub>-FeNi を磁石化するためには、次の 3 要件を満たすことが必要条件である。①L1<sub>0</sub>-FeNi が高い規則度を有している。②L1<sub>0</sub>-FeNi が高含有率で得られている。③バルク化が可能な粉末である。L1<sub>0</sub>-FeNi がこれら 3 要件を満たすためには、前駆物質である FeNiN も 3 要件を満たす必要があり、上記 3 要件を FeNiN の合成にあわせると次のように書き直すことができる。①FeNiN が高い規則度を有している。②FeNiN が高含有率で得られている。③粉末状の物が得られる。これら 3 つの要件を満たすにはどのような窒化処理手法があるのか検討を行った。

### 2.2.1 窒化手法の検討

鉄の窒化処理に関する研究は古くからおこなわれており、19 世紀には赤熱した鉄がアンモニアを分解し、窒素を吸収し、その結果硬く、もろくまた割れやすくなることが分かっていた。20 世紀にはいと、鉄材料への窒化、合金成分が窒化に与える影響およびそこから導かれる特性に関する研究が始まった[32][33]。加えて、鉄窒化物が空気、湿度、塩およびアルカリ溶液の腐食に抵抗があることも分かった。この特性を利用して、鉄材料の窒化処理は表面硬化処理技術として長く研究されてきた[34][35]。窒化処理手法は大きく、ガス窒化処理、塩浴窒化処理、プラズマ窒化処理の 3 種類に分類される。以下でそれぞれの手法の特徴について述べる。

### 2.2.2 ガス窒化法

ガス窒化処理は、アンモニアガスおよび水素ガスの混合ガスを流して熱処理を行う手法である。その汎用性の高さから表面窒化処理技術としても広く用いられている。一般的に 450~590°C の範囲に温度を上昇させるとアンモニアの熱分解が次式に従って生じる。



この分解は反応炉内壁、治具および部品の鉄表面の触媒反応により支えられている。純粋な熱分解反応はおおよそ 700°C でありその重要性は窒化処理にとって低いといえる。これはアンモニアの分

解で自由になった活性な窒素原子は直ちに結合して窒素分子になってしまい窒化プロセスのために窒化部品表面で起きるべき反応には容易に利用できなくなるためである。そのため反応炉にアンモニアを常時流すことにより、触媒環境下では容易に熱分解するアンモニアを反応炉内で十分に高い濃度を維持させることが必要となる。

ガス窒化法の他の処理技術に対して優れた点として以下があげられる。

- ・要求に沿った窒化層組織の生成に対応する処理技術の多様性
- ・プロセス処理状況を監視し、層組織に関連する基本の値を計測することで品質の確保
- ・プロセスのステップ（前処理と後処理）や処理方法（たとえば前酸化、後酸化）を統合化
- ・多種多様な形状および寸法を持つ部品と治具の処理に対する設備技術の広範な対応力
- ・炉の熱源としてガス及び電気が選択可能
- ・自動熱処理ラインで一般的な水平ローディングへの設備構成へ対応性
- ・燃焼処理による汚染のない排ガス処理
- ・部品の形状に応じて窒化部品の多種の投入方法が利用可能
- ・バラに部品の熱処理にも有利（粉末の熱処理も可能）
- ・防窒材を部分的に塗布することで局所的な窒化可能
- ・表面粗さの増加が極めて少ないこと

一方、ガス窒化法の他の処理技術に対して劣った点には以下の点があげられる。

- ・炉の内容積に対する時間当たりの置換回数は最低でも2回以上といわれており、ガスの消費量が多いこと
  - ・材料表面での触媒反応性を確保するために、材料表面の清浄化が必要
- また、作業者の安全確保及び法令順守のために以下の項目を遵守しなければならない
- ・可燃ガスの利用により、安全な炉の操業のために必要不可欠な措置
  - ・安全及び健康を基本にしたアンモニアの漏れを防止（MAK 値 50 ppm）

### 2.2.3 塩浴窒化法

塩浴窒化処理は窒素源として溶融塩を用いる。処理する材料は溶融塩の中に浸漬され、主として窒素及びわずかな量の炭素が材料表面に放出される。

塩浴窒化法の他の処理技術に対して優れた点として以下があげられる。

- ・バッチ間の処理結果のバラつきが小さく、高い再現性
- ・短時間で均一な伝熱
- ・混合塩浴材の均一で高い窒素供給能力
- ・化合物層の高い窒化物濃度
- ・酸化冷却後の優れた耐食性
- ・注意する処理パラメータが少ないこと
- ・全鋼種および鋳鉄に処理が可能
- ・高価な前洗浄が不要
- ・材料の仕込み方が処理結果に与える影響は少ないこと

- ・高いチャージ密度
- ・極めて短い処理時間と工程時間

一方、塩浴窒化法が他の処理技術に対して劣った点には以下の点があげられる。

- ・部分処理は抑制だけが可能。塩浴材に防窒材は投入できないこと
- ・炭素拡散をせずに純粋に窒化することはできないこと
- ・化合物層厚さの拡散深さに対する比率の調整幅は小さいこと
- ・塩浴材に対して吸収性の高い材料を窒化処理した場合塩浴材の消費量が多くなってしまうこと

#### 2.2.4 プラズマ窒化法

プラズマは電氣的導電性を特徴とする気体である。気体を電氣伝導性にするためには電流が流れるように自由に電荷を運ぶ物が存在しなくてはならない。圧力を 0.1 bar 以下にすると約 800 K 以上の温度で初めてこの条件を満足する。圧力が 1 mbar に下がるとプラズマがより低い温度で発生するようになる。プラズマ熱処理ではこの効果を利用する。低圧プラズマ法は母材を低温のままで行う高温の表面化学を可能にし、広範な産業分野に適用する処理技術となった。プラズマを発生するためにワークと容器の壁との間を真空状態にして数百 V の電圧を印加する。使用するガスの電氣伝導率に依存して、印加した電圧に応じた電流密度が発生する。プラズマ窒化で使用する領域はグロー放電における異常放電域である。分子状態の窒素がグロー放電により直接活性窒素に転換し、窒化プロセスに利用される。

プラズマ窒化法が他の処理技術に対して優れた点には以下の点があげられる。

- ・局所的な熱処理技術により、昨日に関する大きな可能性を有すること
- ・チャージの層構造を極めてよく最適化する能力
- ・400°C以下の温度による窒化が可能
- ・処理結果が極めて優れた再現性と狭い交差
- ・メディアの消費量が少ないこと
- ・環境に与える負荷が小さいこと
- ・窒化処理材料の窒化特性に制限がないこと
- ・極めて優れた設備集積度
- ・装置の中での複合プロセスが可能
- ・焼結部品に対するプラズマでの処理は質量及び形状変化の安定性が最も期待できること
- ・昇温期間中に発生するガスを確実に排除することが可能

プラズマ窒化手法が他の処理技術に対して以下に列挙するような劣った点がある。

- ・プラズマ処理では材料のしっかりとした固定が必要であること（粉体への処理には不適）
- ・プラズマは 0.6~0.8mm より小さい隙間には入らないこと

#### 2.2.5 その他の窒化処理技術

そのほかの窒化処理技術に、窒化源としてアンモニア水溶液を用いた窒化[36]やカルシウムシアンナミド粉体を用いた窒化[35]などがある。いずれの手法も工業用の利用は現在ではほとんど用いられていない。



### 2.2.6 窒化処理手法の選定

ガス窒化、塩浴窒化、プラズマ窒化の特徴についてまとめたものを表 2-1 に示す。2.2 にて述べたように、FeNiN の合成手法として用いるには 3 つの要件がある。そのうち要件③粉末状の物が得られる、を満たすことができるのはガス窒化手法のみである。ガス窒化法の最大の懸念点は水素やアンモニアという可燃性ガス、毒性ガスを用いることである。作業者の安全を確保し、また環境汚染をしない安全機構を持つ実験環境を構築する必要がある。

### 2.3 窒化処理設備の開発

安全機構として考慮する必要があるのは、アンモニアガス、水素ガスの除害方法とガス漏洩が発生した際に作業者の安全を確保する方法の 2 つである。アンモニアガスを安全に除害する手法としてスクラバー式、燃焼除害式、触媒分解式などがある [37]。それぞれの手法の特徴を表 2-2 に示す。FeNiN の合成について筆者の調べた限り唯一記述のある参考文献 [30] には、FeNiN の合成には "rapid stream of ammonia" が必要であると記載されている。このため大量の未反応高濃度アンモニアガスの処理が可能な除害システムを用意する必要がある。そこで、高濃度ガスの処理が可能であり、設備コストが比較的安価である燃焼除害式を用いることとした。燃焼除害式であれば水素ガスについても安全に除害することが可能である。

ガス漏洩時の対策にはガス漏洩検知器と緊急遮断弁による安全機構を施した。これは、ガス検知器にてガス漏洩が発覚した際にガスシリンダーキャビネット内のガスボンベのバルブを閉じることでそれ以上のガス漏洩が起これないようにする機構である。実際に用いたガスシリンダーキャビネットの内部構造を図 2-5 に、上記の項目を考慮して構築した窒化処理設備の概略図を図 2-6 に示す。

### 2.4 2章のまとめ

L1<sub>0</sub>-FeNi の合成手法として、第 3 元素の挿入によって Fe と Ni を規則化させる工程と第 3 元素の脱離による L1<sub>0</sub>-FeNi を合成する工程の 2 段階処理を提案した。第 3 元素の挿入による Fe と Ni の規則化工程では、過去文献の調査により、第 3 元素として窒素を用いることで Fe と Ni の規則化が可能であることが分かった。さらに、FeNiN 中の Fe と Ni は 1 原子ずつ交互に積層した L1<sub>0</sub>-FeNi と同じ規則配列を持ち、L1<sub>0</sub>-FeNi 合成の中間体として理想的な構造を持つことが分かった。ただし、FeNiN の合成条件は不明であり、その物性もよくわかっていないため 3 章にて詳しく述べる。図 2-4 は FeNiN を中間体として用いた L1<sub>0</sub>-FeNi 合成の概念図である。本論文では以降窒素原子を用いた規則化技術およびトポタクティックな脱窒素処理による L1<sub>0</sub>-FeNi 合成プロセスを "Nitrogen Insertion and Topotactic Extraction method" (NITE) と呼ぶ。

NITE 法における懸念点は大きく次の 2 つである。

- ・ FeNiN の合成手法の詳細が不明
- ・ トポタクティック脱窒素に関する研究は行われておらず実現性が不明

上記 2 点を解消すべく、3 章では FeNiN の合成およびその物性調査、4 章では FeNiN に対する脱窒素処理により L1<sub>0</sub>-FeNi の合成が可能か検証していく。

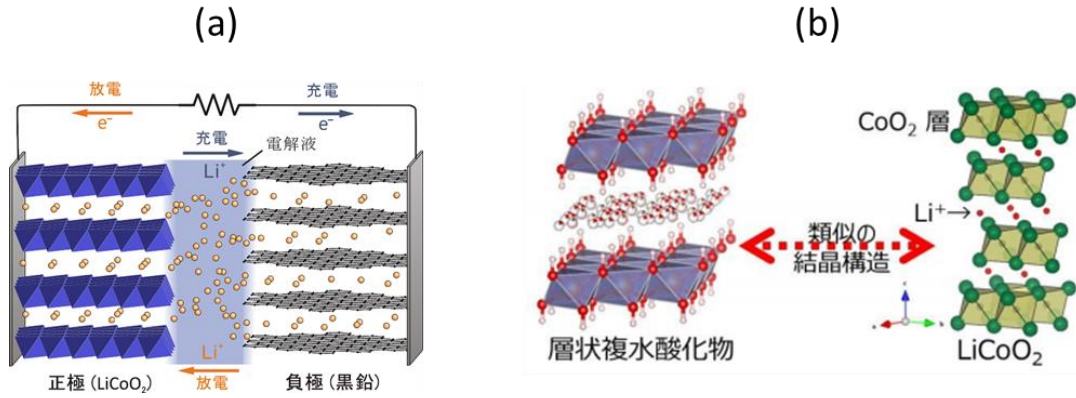


図 2-1 代表的なトポタクティック反応の模式図。(a)リチウムイオン電池の電極反応[22][23]、(b)層状水酸化物からの酸化物化[24][25]。どちらも物質の基本骨格を保ったまま一部の元素が入り込んでいる。(a)は文献[23]から、(b)は文献[25]から引用

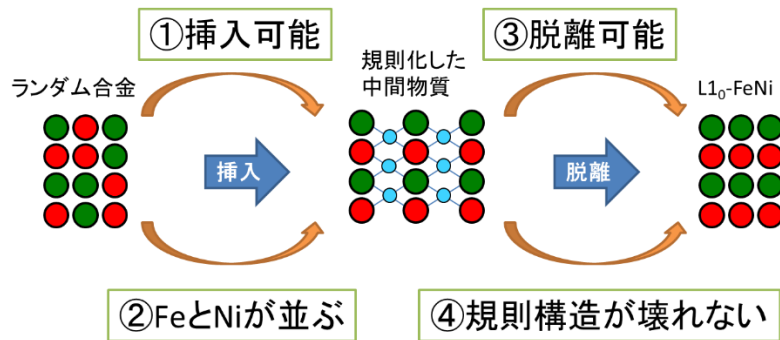


図 2-2 トポタクティック反応を用いた  $L1_0$ -FeNi 合成手法の概型

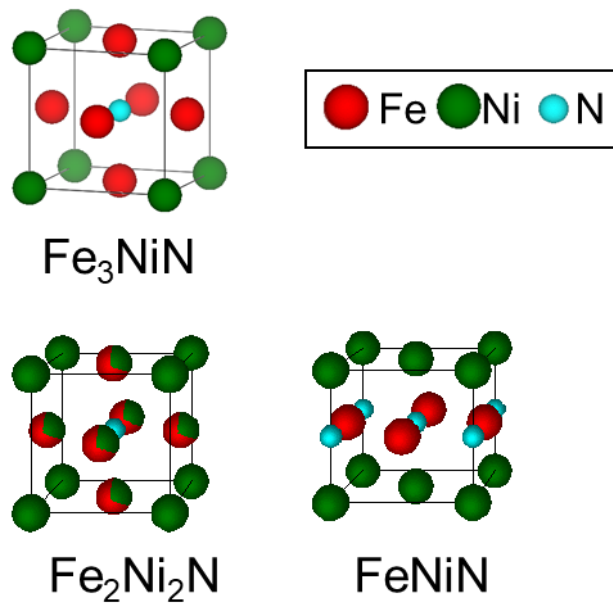


図 2-3  $Fe_3NiN$ (左上)、 $Fe_2Ni_2N$ (左下)および  $FeNiN$ (右下)の結晶構造モデル。 $Fe_2Ni_2N$  中の面心位置に存在する原子は  $Fe : Ni = 2 : 1$  の割合で占有瀕れていることを表している。

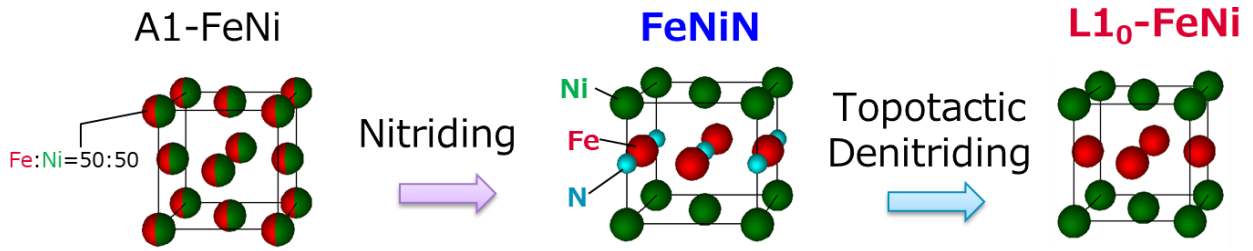


図 2-4 FeNiN を中間物質として用いた L1<sub>0</sub>-FeNi の合成の流れ



図 2-5 ガスシリンダーキャビネットの内部構造

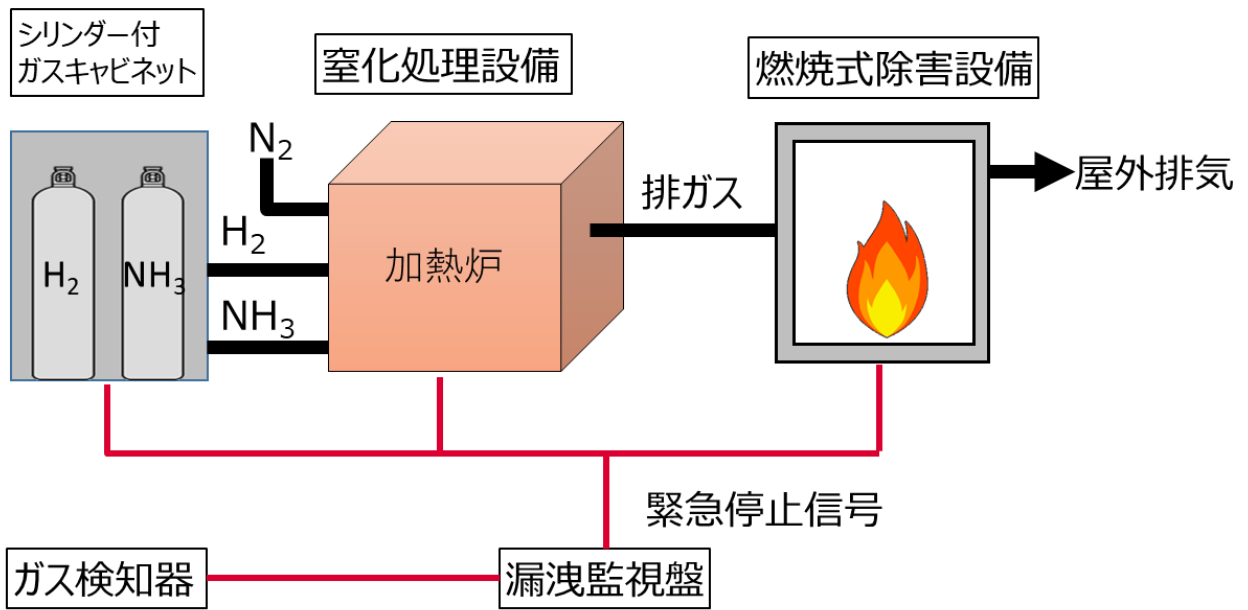


図 2-6 開発した窒化処理装置の概略図

表 2-1 一般的な窒化処理技術の特徴

窒化手法	概要	長所	短所
ガス窒化	アンモニア+水素ガス中の熱処理	材料の形状によらず窒化可能 処理技術が多様 求められる窒化物相に応じた処理が可能	可燃ガス・毒ガスの処理設備が必要 処理ガスの消費量が多い 表面活性化前処理が必要
塩浴窒化	溶融塩中での熱処理	窒素供給能力が高い	炭素の拡散を伴い、純粋な窒化には不適 粉末に対する処理は難しい
プラズマ窒化	窒素プラズマ中での熱処理	再現性に優れる 局所的な処理が可能	プラズマは0.6mmより小さい隙間には入らない 粉末に対する処理は難しい

表 2-2 アンモニア除害方式の比較

	スクラバー式	燃焼除害式	触媒分解式
処理能力	高濃度ガス 処理不向き	高濃度ガス 可	高濃度ガス 可
設備コスト	安価	比較的安価	高い
設備サイズ	大きい	中程度	大きい
消費電力	小さい	中程度	大きい
排出ガス (CO <sub>2</sub> )	0	LNG 燃焼時発生	0
排出ガス (NOX)	0	燃焼温度で発生	処理温度で発生



## 3章 窒化反応による規則化 FeNi 窒化物の合成およびその物性に関する研究

### 3.1 FeNi 規則化窒化物に関する先行研究

FeNi 系窒化物に関する先行研究は古くからおこなわれているものの、その報告例はあまり多くはない。鉄合金系の様々な化合物についてまとめられた文献[28]の中では以下のように 10 行ほどの記述があるのみであった。“H. Hahn ら、G.W. Wiener らは Fe-Ni 合金の広い組成範囲にわたり、X 線回折により N の溶解度を調べている。H. Hahn は母材として還元鉄と純ニッケル線を用い、水素雰囲気下で 1500~1600°C でタンマン炉により溶解した試料をアンモニア気流中、300~1000°C で 24 時間保持し窒化を施した。Fe 濃度 10~70 at% かつ 5 wt%N 以下の組成では、2 種類の fcc 相の混相であった。そのうち一つは Fe の窒化物で、Fe の一部が Ni により置換しているものである。N が 5 wt% 以上になると、10~70 wt%Fe 合金の場合、fcc 窒化物相のみが見出された。80 at%Fe 以上、3 wt%N までの合金では N をほとんど溶解しない bcc の  $\alpha$ -Fe、および Ni がごくわずかしか置換しない、六方晶の窒化物である  $\text{Fe}_2\text{N}$  が出現する。G.W. Wiener らは複合化合物  $\text{Fe}_3\text{NiN}$  の存在を報告している。 $\text{Fe}_3\text{NiN}$  は規則 fcc 構造であることが確かめられている。単位胞は 5 原子からなり、N 原子は格子の中央の八面体格子間位置を占める。磁気天秤による測定から  $\text{Fe}_3\text{NiN}$  の飽和磁化を求めたところ 1g 辺り 166emu が得られた。キュリー点は 487°C であった。”

このように、FeNi 系窒化物に関する研究はあまり広く行われていなかったが、1955 年には G.W. Wiener らによって Fe および Ni が規則構造を作ることが報告された。その後、1959 年には R.J. Arnott らによって  $\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{N}$  および  $\text{FeNiN}$  についての研究が報告されている[30]。この中で Arnott らは X 線回折の結果から  $\text{Fe}_3\text{NiN}$  のコーナーサイトが Ni に占有され、面心位置が Fe に占有される (図 2-3 左下) ことを示している。また、FeNi の比率が、 $\text{Fe}_{0.97}\text{Ni}_{1.03}$  から  $\text{Fe}_{1.02}\text{Ni}_{0.98}$  の 1 : 1 に近い非常に狭い範囲において、アンモニア高速気流中での窒化処理を行うことで  $\text{FeNiN}$  が得られると報告している。X 線回折の結果から  $\text{FeNiN}$  中の Fe と Ni は 1 原子層ずつ交互に積層した構造を持ち、N は Fe 原子層に分布する構造を有する (図 2-3 右下) と報告している。その時の窒化条件は、350°C でアンモニア高速気流中での処理であった。 $\text{FeNiN}$  に関する続報である文献[31]の中で J.B. Goodenough らは  $\text{FeNiN}$  が室温において常磁性であると報告している。これまで  $\text{FeNiN}$  に関する磁性を中心とした物性についてほとんど報告がないのは、 $\text{FeNiN}$  が磁石材料としてのポテンシャルを有していなかったために長らく研究されていなかったためではないかと推察される。我々は  $\text{FeNiN}$  の磁気物性ではなく、Fe と Ni が 1 原子ずつ交互に積層した構造を持つという特徴に着目し、この材料に関する研究に取り組んだ。

### 3.2 本章の目的

A1-FeNi 合金から  $\text{FeNiN}$  を経由し高規則度な  $\text{L1}_0$ -FeNi を合成するためには、 $\text{FeNiN}$  の結晶構造および磁気構造を理解することが重要であるが、この点に関する知見は不足している。そこで本章では、高品質な  $\text{FeNiN}$  の合成方法の確立し、さらにその物理的特性を、構造と磁性の両面から調べることで、 $\text{L1}_0$ -FeNi 合成の前駆物質としての  $\text{FeNiN}$  の有用性を明らかにすることを目的としている。

### 3.3 窒素原子の挿入による FeNi 規則化技術開発

#### 3.3.1 熱プラズマ法による原料粒子合成

FeNiN が合成可能な組成比は FeNi の比率が、 $\text{Fe}_{0.97}\text{Ni}_{1.03}$  から  $\text{Fe}_{1.02}\text{Ni}_{0.98}$  の 1 : 1 に近い非常に狭い範囲である[30]。原料粒子にはこの組成範囲内に収まった粒子が必要となる。また、NITE 法の反応促進を狙って、原料粒子はナノ粒子を用いることとした。ナノ粒子を合成するにはブレイクダウン方式とビルドアップ方式がある。機械的粉碎法などのブレイクダウン方式ではナノメートルオーダーの微粒子を効率的に合成することは難しく、一般的にビルドアップ法が用いられる。ビルドアップ法は、分子レベルの核から微粒子を生成させる方法で、粒子を生成させる場によって気相法と液相法に大別される。液相法では液体中に溶解させた原料物を中和等の化学反応により析出させて粒子を生成する。Fe と Ni のイオン化傾向の差から、液相法の場合 FeNi 比率を 1 対 1 に近づけることは困難である。気相法では何らかの熱源で気化させた原料蒸気を化学反応や物理的冷却によって凝縮させて粒子を生成するが、液相法と比べて圧力や反応雰囲気制御が容易である。そこで、気相法の中でも特に組成制御性に優れる高周波熱プラズマ法を用いて原料粒子の作製することにした[38][39][40]。高周波熱プラズマ法によるナノ粒子合成の概要を図 3-1 に示す。原料粒子の作製は日清エンジニアリング株式会社に依頼した。

高周波熱プラズマ法は、およそ 1000 K 以上、最高約 10000 K の反応場を用いた気相法であるため、比較的原料の形態を問わない。また燃焼ガスや電極を用いないことからコンタミネーションの少ない製造が可能となる。この手法では、表面被覆金属、酸化物、窒化物、弗化物、炭化物、合金、複合酸化物、コアシェル型合金など、様々な種類のナノ粒子を製造することができる。複数原料を同時に供給することによる複合ナノ粒子、原料粉末の球状化処理も可能である[38][39][40]。プラズマ炎の広い範囲で 1000 K 以上、最高約 10000 K の高温になっており、原料は瞬時に蒸発する。そしてトーチの下方から導入される冷却ガスにより冷却・凝縮されナノ粒子となる。高速急冷効果で非平衡相や準安定相のナノ粒子を生成することができる。また、装置内圧と冷却速度などのコントロールにより粒子径の調整ができる。分級機構を付随することで強固な凝集体などの粗大粒子は除去可能である。

金属ナノ粒子は、非常に活性な状態にあり大気中では酸素と結合し赤熱・発火することがある。FeNi ナノ粒子の場合にも大気中で発火する危険性が高いため安定化処理として表面酸化処理を施した。これにより表面 1~2 nm 程度の酸化膜が形成し大気中においても安定して存在することが可能となる。

#### 3.3.2 窒化処理設備

FeNi 粒子に対する窒化処理により FeNiN の合成を狙う。FeNi とアンモニアガスの反応は次の反応式に沿って進行する。



この式からわかるように、FeNiN は水素ガスと反応して  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  や FeNi に還元する可能性がある。中間状態である  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  で反応が停止しないようにするには、熱処理温度や時間の最適化に加え、 $\text{H}_2$  の除去が必要となる。Arnott らが高速気流が必要である[30]と記していた理由もこれに由来すると推察される。毒性ガスであるアンモニアガスの高速気流中での熱処理には危険が伴う。



その際の安全設計については 2.3 章に記載しており、そこで開発した設備を用いて窒化処理を行った。この装置では最大 10 L/min のアンモニアガスをフローすることが可能であり、これにより新鮮なアンモニアガスを大量に炉内に供給可能となる。アンモニアガスは粒子表面以外にも炉内壁等で分解する。アンモニアの分解により発生した窒素原子はすぐに他の窒素原子と結合し窒素分子を形成する。大気中の主成分が窒素分子であることから分かるように窒素は非常に安定な化合物でありこれを分解して窒化処理に用いることは困難である。つまり、粒子の窒化に用いられる窒素は粒子表面で分解したアンモニアより発生した窒素原子のみである。このような理由により、常に新鮮なアンモニアガスを粒子表面に供給し続けることは、FeNiN の形成を行う窒化処理において非常に重要であると考えられる。

### 3.3.3 窒化処理条件

2.2.2 に記載したようにガス窒化処理には前処理として、表面活性化処理が必要となる。今回用いた原料粒子においても、粒子表面に酸化膜が形成しているため前処理が必要となる。そこで、1 L/min の水素ガスフロー下で 400°C、2 時間の熱処理を施した。100 mg/batch の FeNi ナノ粒子を石英ボートに入れて熱処理した。これにより活性表面が析出し窒化しやすい状態となる。用いた水素ガスの純度は 99.999% 以上であった。続いて、表面活性化処理を施した粒子に対しアンモニアガスをフローし、窒化処理を行った。10 L/min のアンモニアフロー下で 300°C、50 時間の窒化処理を施すことにより、FeNi 窒化物の合成を試みた。表面活性化処理および窒化処理時の温度チャートを図 3-2 図 3-1 に示す。表面活性化処理と窒化処理は空気に触れることなく、連続して行われた。

## 3.4 評価方法

合成したサンプルの評価に用いた分析手法を以下に示す。

### 3.4.1 形態観察

粒子の形態観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。用いた SEM は日本電子製の型式: JSM-7100F である。試料はカーボンテープによりサンプル台に張り付けた。25~50,000 倍の倍率で観察をおこなった。また、ナノ粒子のより詳細な形態観察には日本電子製の原子分解能分析用 STEM (JEM-ARM200F Dual-X) を用いて、高角度環状暗視野 (HAADF) 画像および元素マッピング画像を取得した。EDX 検出器には、日本電子製の JED-2300 を用いた。STEM 試料は、市販の支持フィルム付きグリッドを用意し、超音波でエタノール中に拡散させた FeNi 粒子粉末をグリッド上に滴下した後、エタノールを蒸発させて作製した。

### 3.4.2 結晶構造・磁気構造評価

#### 3.4.2.1 X 線回折測定

結晶構造の決定には粉末 X 線回折法を用いた。結晶に X 線をあてると、結晶中の各原子からの散乱 X 線が加え合わされる。X 線が単色の場合、各原子による散乱 X 線が干渉し、特定の方向に強い回折 X 線を生じる [41]。第 1 面と第 2 面との X 線の干渉には第 1 面と第 2 面との間隔による行路差だけが問題となる。第 1 面と第 3 面その他の平行な面での干渉も同じように面間隔による行路

差だけが問題となる。第 1 面と第 2 面の行路差は  $2d\sin\theta$  となり、波長の整数倍の時に強め合う、ブラッグの公式に従う。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3-1)$$

ただし、 $d$ ：原子網面の間隔（格子面間隔）、 $\theta$ ：ブラッグ角、 $\lambda$ ：使用した X 線の波長、 $n$ ：反射次数である。サンプルホルダーにはシリコン製の無反射板を用いた。結晶構造は回折パターンより推定した。用いた X 線回折測定装置は、リガク製の全自動特殊波長 X 線回折装置で、型式：SmartLab である。X 線源には Fe の  $k\text{-}\beta$  線(波長 1.75653 Å)を用いた。これは X 線の異常散乱を利用することで超格子回折強度を高めるためである。

#### 3.4.2.2 中性子線回折測定

結晶構造および磁気構造の決定には中性子回折測定を用いた。中性子は電荷をもたない素粒子で、そのため物質中のイオンや電子の存在に煩わされずに物質中を透過することができるが、 $-1.913M_N$  の磁気モーメントを持っているため、物質中にある磁気モーメントとの相互作用のため散乱が生じる。ここで  $M_N$  は核磁子モーメントを表す。これを利用して磁性体の磁気構造や、磁気モーメントの決定が行われる。[41] 中性子回折では原子スケールで結晶構造や磁気構造結晶磁気異方性の起源を微視的に明らかにするとともにナノメートルからマイクロメートルにわたるスケールで微細組織と磁気特性との相関について評価・解析可能である。[42] 中性子の特徴には透過性が高い、軽減素への感度が高い、磁気への感度が高い、エネルギーが低くフォノンやマグノンなどの素励起を観察することに適していることがあげられる。NITE 法において、軽減素への感度が高いことは窒素の観察が可能であることを意味し、XRD では決定できなかった結晶構造中の窒素原子の位置を決めることが可能となる。また、中性子がスピンをもつ粒子であるため、中性子線回折により磁性体の磁気構造や磁気微細構造を決定することができる。磁気構造解析はほかの手法では困難であるため、事実上中性子散乱を使うことが不可欠である。中性子回折実験は Japan Proton Accelerator Research Complex 大強度陽子加速器施設 (J-PARC) 内にあるビームライン番号 BL21、高強度全散乱装置 (NOVA) にて  $T=50\sim 300$  K の温度範囲で中性子粉末回折 (NPD) 実験を行った。試料は内径 3 mm  $\Phi$  のバナジウムセルに入れた。中性子データからの構造及び磁気の精密化は、FullProf[43]を用いて行った。

#### 3.4.2.3 メスバウアー分光測定

メスバウアー分光測定とは、特定の原子核による  $\gamma$  線 (X 線) の吸収スペクトルを測定することによって原子核を取り囲む電子 (or フォノン) の状態を探る実験方法である。メスバウアー分光測定では大きく 4 つの情報が得られる。すなわち、原子核プローブ位置での電子密度から原子化に関する局所成功、電場の勾配から結晶の対称性に関する局所成功、有効磁場から磁性に関する局所情報、そして  $\gamma$  線反跳エネルギーからフォノンに関する局所情報である。さまざまな核種においてメスバウアー効果が生じるが、分析手法として最も普及している  $^{57}\text{Fe}$  のメスバウアー効果を例にとり簡単に原理を説明する[44]。人工の放射性同位元素である  $^{57}\text{Co}$  は約 270 日の半減期で崩壊し  $^{57}\text{Fe}$  になる。このとき、いったん  $^{57}\text{Fe}$  の励起状態に遷移するが 2 段階の  $\gamma$  線放射により基底状態の  $^{57}\text{Fe}$  に落ち着く。自然鉄は約 2% の  $^{57}\text{Fe}$  同位元素を含むので、鉄を含む試料にこの  $\gamma$  線をあてると原子

核が共鳴吸収を起こすことになる。放射される $\gamma$ 線の線幅は極めて小さい。そのためスペクトルの分解能が高く原子核と周りの電子との相互作用によって生じる微小なエネルギー順位の分裂が検出可能となる。線源 $\gamma$ 線のエネルギーを変化させるのには、線源を動かすことによるドップラー効果が使われ、横軸に線源速度を、縦軸に $\gamma$ 線検出器の出力の内 14.4 keV  $\gamma$ 線に相当する波高のパルス数をプロットすることによりスペクトルが得られる。スペクトルから得られる情報は、アイソマーシフト、四極子分裂、磁気分裂である。

アイソマーシフトは原子核位置での電子の濃度を反映しており、Fe のイオン価数を推定する手段となる。四極子分裂は原子核位置に電子が作る電場（勾配）を反映している。 $^{57}\text{Fe}$  の場合励起状態のエネルギー順位が $\pm 1/2$ 、 $\pm 3/2$  の 2 つの順位に分裂し、内部磁場 (hyperfine field)  $H_{\text{hf}}=0$  の場合は 2 本のスペクトルが観測され、 $H_{\text{hf}}\neq 0$  の場合 6 本の吸収線が左右非対称になる。なお、核位置が立方対称の環境にあれば電場勾配が 0 となり、四極子分裂は観測されない。磁気分裂は原子核位置に電子が作る有効磁場を反映しており磁性分野で最も注目される部分である。 $^{57}\text{Fe}$  は基底状態で  $I=1/2$ 、励起状態では  $I=3/2$  の核スピン運動量を持つ。したがって磁場中では図 3-3(a) (文献[44]より抜粋) に示すように基底状態は  $I_z=m=+1/2$ 、 $-1/2$  の 2 つの、励起状態は  $I_z=m=-2/3$ 、 $-1/2$ 、 $+1/2$ 、 $+3/2$  の 4 つのエネルギー順位に分裂する、すなわちゼーマン分裂を起こす。遷移は  $\Delta m=0$ 、 $\pm 1$  の場合のみが許されるので 6 つの異なったエネルギー差を持つ状態間で遷移が起こりメスバウアースペクトルは図 3-3(b) に示すような 6 本の吸収線となる。エネルギー間隔は核の位置での磁場に比例するので、スペクトルの間隔から核の感じるハイパーファインフィールド  $H_{\text{hf}}$  が求まる。 $H_{\text{hf}}$  は核の周りの電子との相互作用で生じるものであり、ほぼ鉄原子の磁気モーメントに比例し、経験則から磁気モーメントの大きさが推定できる。ただし、ある一定時間の平均値を感じる所以の大きさは強磁性体の場合は自発磁化に、反強磁性体の場合は 副格子磁化に比例し、常磁性状態では 0 となる。したがって、キュリー温度やネール温度の決定にも使える [44]。

$^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光測定は筑波大学の WissEL トランスデューサーを用いた標準的な加速度装置で行った。サンプルの温度は、室温から 4.2 K の範囲であった。オックスフォード社製の SpectroMAG システムを用いて、4.0 MA/m (50 kOe) の外部磁場  $H_{\text{ext}}$  を励起方向と平行に印加した。磁場の方向は $\gamma$ 線の入射方向と平行にした。速度とアイソマーシフト (IS) は、室温で記録した天然の Fe 箔のスペクトルに対して校正した。データの解析には、市販の最小二乗法フィッティングプログラム「MossWinn4.0」を用いた [45]。試料は、直径 10 mm の穴を開けた厚さ 1 mm の鉛板上に作製した。 $^{61}\text{Ni}$  メスバウアー分光測定は、KURRI-LINAC を用いて調整した  $^{61}\text{Co}$  を $\gamma$ 線源として用いた。白金ターゲットに電子ビームを照射し  $^{62}\text{Ni}(\gamma, p)^{61}\text{Co}$  の反応にターゲットからの高エネルギー制動放射 X 線の影響を与えた [46]。原料は  $^{62}\text{Ni}$ -14at.%合金で、 $^{61}\text{Ni}$  メスバウアースペクトルの単一ピークとして見える [47]。メスバウアー測定中、試料と線源の温度は 50 K に保たれた。

### 3.4.3 磁気物性評価

試料の帯磁率や磁化などの磁気特性評価には振動試料型磁力計 (VSM) を用いた。磁化した試料を振動させ検出コイルに発生する交流誘導起電力を測定する。振動に同期した交流振動のみを増幅するので高いシグナル/ノイズ比が得られやすく、弱い磁性体から強磁性体までの広い範囲の磁化を測定するのに適している。用いた磁気測定装置は Quantum Design 社の物理特性測定システム

(PPMS) に搭載された VSM を用いて行った。8.95 mg の粉末をプラスチック容器に封入したサンプルを用いた。7.2 MA/m (90 kOe) までの様々な磁場で、5~400 K の温度依存性磁化 ( $M$ - $T$ ) 測定を行った。

### 3.5 FeNi 窒化物の物性評価

#### 3.5.1 形態および結晶構造

合成した FeNi ナノ粒子を SEM により観察した画像を図 3-4 に示す。20~60 nm サイズの粒子が分布していることが分かる。比表面積測定(BET)法により求めた平均粒径は 52.3 nm であった。また、蛍光 X 線(XRF)により測定した FeNi の組成比は、Fe:Ni = 49.5:50.5 であった。この組成であれば FeNiN の合成が可能であると判断しこの粒子を用いて NITE 法の検討を進めることとした。窒化処理後に得られた粒子の形態を図 3-5 に示す。窒化処理後の粒子の大きさは、数十 nm から 100 nm の範囲であった。窒化処理後に、一部の粒子にネック成長が見られたが、激しい焼結は見られなかった。窒化処理前後の XRD パターンを、正方晶 FeNiN と A1-FeNi の理想的な XRD パターンとともに図 3-6 に示す。これらのプロファイルから、粉末の主要な相は FeNiN であり、その他の相は析出していないことがわかる。XRD の半値幅から Scherer の式で計算した結晶子径は 33 nm であった。熱処理時間が短いと (Fe,Ni)<sub>4</sub>N が得られるが、これは Arnott らの報告と同じ結果である。さらに、処理温度が低いと (Fe,Ni)<sub>4</sub>N が析出し、処理温度が高いと Fe<sub>3</sub>N が析出した。粒子径が 100 nm 以上になると、窒素が十分に拡散できないため、粒子内部が十分に窒化されずに (Fe,Ni)<sub>4</sub>N になる。今回の試料の長距離秩序パラメータを推定するために、XRD パターンにおける FeNiN の 100 回折強度と 101 の回折強度比、 $I_{100}/I_{101}$  を計算した。実験的に求めた  $I_{100}/I_{101}$  は 0.0893 であった。FeNiN の長距離秩序パラメータは、L1<sub>0</sub>-FeNi の長距離秩序パラメータの求め方[15]に準じて、以下の式を用いて算出した。

$$S = \sqrt{\frac{(I_{100}/I_{101})^{obs}}{(I_{100}/I_{101})^{cal}}}$$

ここで、 $(I_{100}/I_{101})^{obs}$  および、 $(I_{100}/I_{101})^{cal}$  は、それぞれ実験結果および RIETAN-FP を用いて算出した回折強度比である。この時の X 線の波長は 0.1757 nm とした。計算の結果、結晶構造の原子数は Fe:Ni:N=1:1:1 と決定され、 $S=0.89$  という高い規則性を有することが分かった。

次に、中性子線回折の結果からも結晶構造の推定を行った。中性子回折実験は、KEK 本田孝志助教のご協力のもと実施した。ここでは要約を記し、詳細は付録 A に記載する。50~300 K の各温度における NPD の結果を図 3-7 に示す。すべての解析結果から、核構造は報告されている対称空間群の P4/mmm (No.123) [30] に対応しており、これは XRD の結果とも一致している。核構造は、図 3-8 (a) に示すように、 $c$  軸に沿って交互に積層された Ni 層と FeN 層から構成されている。表 3-1 は、特定の温度 ( $T=50$  K および 300 K) で精製した構造パラメータを示している。構造精密化を行うにあたり、Fe と Ni の両方の完全な規則サイトを仮定した。

以上の結果より、FeNiN 中の Fe および Ni は非常に高い長距離秩序度を有しており、また、N は Fe 原子層に存在していることが分かった。合成した FeNiN の結晶構造は L1<sub>0</sub>-FeNi の前駆物質と

して理想的な構造を有することが分かった。

### 3.5.2 磁気構造

図 3-7 の挿入図に見られるように、 $T \approx 175$  K 以下では、 $Q = 1.58 \text{ \AA}^{-1}$  および  $2.3 \text{ \AA}^{-1}$  付近に、それぞれ (100) および (101) に対応するいくつかの追加のブラッグピークが現れている。高温で観測されたブラッグピークの位置と強度は温度に関係なく同じであったため、これらの追加構造の出現は、 $T = 175$  K 付近に磁気相転移が存在することを示している。

$P4/mmm$  の群対称性と既約表現を考慮して、図 3-8(b) に示すような FeNiN の  $T \approx 175$  K 以下の磁気構造を得た。磁気モーメントは Fe サイトにのみ存在し、その振幅は  $1.91(5) \mu_B$  で、 $c$  軸に平行である。Fe-N 面では、最近接 (NN) にある Fe の磁気モーメントが反平行に並んでいる。一方、 $c$  軸方向では、Fe の磁気モーメントは強磁性的に整列している。

### 3.5.3 磁気物性

図 3-9 は、様々な磁場における質量磁化の温度依存性を示しており、磁気モーメントを試料の全質量で割って得られたものである。ネール温度以上でキュリーワイス解析を行うためには、混合  $M$ - $H$  曲線からわずかに含まれた常磁性成分を除去する必要がある。強磁性成分は比較的低磁場で容易に飽和するため、高磁場領域で決定される磁化の傾き (帯磁率) は、純粋にネール温度以上の FeNiN の常磁性の寄与である。内挿法を用いて、 $M$ - $T$  曲線から 0.2 K 間隔で  $M$ - $H$  曲線を再プロットした。その後、非強磁性成分の高い磁化率と少量の強磁性成分の磁化率を区別するために、線形回帰計算を行った。その結果、帯磁率と飽和モーメントともに、0.4-7.2 kA/m (5-90 kOe) の範囲の等温データから最もよいフィッティング結果が得られた。

図 3-10 は、分離した帯磁率と強磁性成分を温度の関数としてプロットしたものである。NPD の結果を考慮すると、177.6 K における帯磁率の異常は、FeNiN 反強磁性の磁気転移点として理解できる。

一方、強磁性成分は温度とともに単調に減少するが、400 K でも残存している。これは、少量の強磁性体であっても、キュリー温度が  $T = 400$  K よりもわずかに高いことを示している。FeNi 合金のキュリー温度は Ni の組成によらず低くとも 600 K であり [48]、Ni フェライトのキュリー温度も 400 K よりもはるかに高いことから、残った強磁性成分は  $(\text{Fe,Ni})_4\text{N}$  のような FeNi の窒化物であると考えられる。なお、第二相の体積分率は 1% 未満と推定されており、定量的な推定は、本研究で実施した他の実験手法では検出が困難であると思われる。

### 3.5.4 メスバウアー測定を用いた FeNi 窒化物の磁気構造評価

Fe のメスバウアー測定及び解析は筑波大学の喜多英治特任教授のご協力のもと、Ni のメスバウアー測定及び解析は京都大学の小林康浩助教のご協力のもと実施した。ここでは要約を記載し詳細は付録 B に示す。

図 3-11(a) は、室温で記録した FeNiN ナノ粒子の Fe メスバウアースペクトルである。この温度では、強磁性や反強磁性成分の痕跡は見られず、常磁性の磁気状態である。3.4.3 に記載のとおり磁気測定とその結果の分析によると、このサンプルには 1% 以下の強磁性成分が含まれていることが

分かっている。しかし、この程度の量の強磁性成分は、メスバウアー法では検出できないことを付け加えておく。

77 K と 10 K で記録されたスペクトルを図 3-12 に示す。室温とは異なり、77 K と 10 K ではシックスレットで構成されており、強磁性や反強磁性などの磁氣的に規則性のある状態を示している。この結果は、室温と 77 K の間に磁気転移温度が存在することを証明している。図 3-12 のスペクトルに対する外部磁場効果は、4.0 MA/m (50 kOe) の外部磁場を印加することにより、10 K および 77 K で確認された。77 K と 10 K で得られたスペクトルは、類似した磁気秩序のプロファイルを示し、ハイパーファインフィールドは温度の低下とともに 16 MA/m(206 kOe) から 17 MA/m(213 kOe) までわずかに増加した。外部磁場  $H_{\text{ext}}$  の値が  $H_{\text{ext}} = 4.0 \text{ MA/m (50 kOe)}$  および  $H_{\text{ext}} = 0$  のハイパーファインフィールド分布を、図 3-13 に示す。無視できるほどの温度依存性が小さいため、10~77 K の間では、磁気構造に大きな変化はないと結論づけられる。

$H_{\text{ext}}$  を変化させた場合のスペクトルの最も大きな特徴は、ハイパーファインフィールドが同じであるにもかかわらず、第 2-5 ピークと第 3-4 ピークの面積比、 $A_{25}/A_{34}$  に現れている。この比は、磁化が  $\gamma$  線の伝搬方向に垂直な場合は 4 と 0、平行磁化の場合は 0 となる [49]。単純な強磁性体の場合、外部磁場をかけても磁気モーメントは磁場に平行なままであり、ハイパーファインフィールドは減少する。今回のケースでは、 $A_{25}/A_{34}$  比は、 $H_{\text{ext}}=0$  で 2.29、 $H_{\text{ext}}=4.0 \text{ MA/m (50 kOe)}$  で 3.42 となっている。粒子の磁気モーメントは、外部磁場がない状態ではランダムに配向し、 $H_{\text{ext}} = 4.0 \text{ MA/m (50 kOe)}$  の外部磁場に対しては垂直に整列する。これらの事実は、FeNiN の磁気状態が、強磁性体やフェリ磁性体ではなく、鉄の磁気モーメントが反平行に配列した反強磁性体であることを示唆している。

続いて 50 K で観測された  $^{61}\text{Ni}$  のメスバウアースペクトルを図 3-11(b) に示すが、明確な磁気分裂が見られないことから、Ni 原子の磁気モーメントが小さい、あるいは全くないことがわかる。また、このスペクトルは非対称な形状をしている。 $^{61}\text{Ni}$  メスバウアー分光法の IS は非常に小さいので、非対称性は生じない。この非対称性は QS に起因するもので、QS の存在は FeNiN の結晶構造と一致している。

### 3.5.5 第一原理計算による FeNi 窒化物の結晶構造、磁気構造の計算

第一原理計算は東北大学の白井教授、辻川助教のご協力のもと実施した。詳細は付録 C に記載し、ここではその要約を記載する。構造最適化によって得られた格子定数は、 $a=3.95 \text{ \AA}$ 、 $c=3.73 \text{ \AA}$  であり、表 3-1 に示す NPD 実験によって得られた値に近い値であった。図 3-14(b) は、SS 波動ベクトル  $\mathbf{q}$  が高対称線に沿っている場合の SS 状態と FM 状態の形成エネルギー差を示している。エネルギーの最小値は、M 点 [ $\mathbf{q}=2\pi/a(0.5,0.5,0)$ ] に見られ、この点では、面内最近接 Fe が反強磁性的に配列し、反強磁性 Fe 層が  $c$  軸に沿って強磁性的に配列している。この M 点での反強磁性構造は 11.5 meV/f.u. と、FM 状態に比べて安定していた。

### 3.5.6 考察

XRD と NPD の解析結果から、FeNiN の結晶構造は以前に報告された  $P4/mmm$  空間群に属する正方晶であり、四角い Fe-N 層と Ni 層が交互に  $c$  軸方向に積層していることがわかった。さら

に、 $T \approx 175$  K での NPD スペクトルと、10 および 77 K で  $H=4$  MA/m (50 kOe) の下で測定した  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルの両方が、FeNiN が反強磁性であることを明確に示している。面内のスピン配置は G タイプの反強磁性構造を持ち、 $c$  軸方向には強磁性的な結合鎖が発達している。FeNiN の磁気対称性を考慮すると、Fe は磁気モーメントを持っているが、Ni は持っていないと結論づけることができる。この結果は、 $^{61}\text{Ni}$  のメスバウアー実験でも検証されている。第一原理計算は、NPD 分析によって決定されたスピン構造と一致している。

図 3-15 には帯磁率の逆数をプロットしている。ワイス温度  $\theta_p$  は正で、 $\approx 100$  K と高い。磁気異方性を無視すると、ハイゼンベルグモデルのハミルトニアンは、 $\mathcal{H} = -\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$  と表される。ここで、 $J_{ij}$  と  $\mathbf{S}_i$   $i$  サイトにスピンが配置されている  $i$  サイトと  $j$  サイトの交換結合を表す。分子場理論では、 $\theta_p$  と  $T_N$  は、以下のように、 $i$  サイトとその隣の  $j$  サイトとの交換相互作用  $J_{ij}$  で表される [50][51][52]。

$$\theta_p = \frac{S(S+1)}{3k_B} \sum_j J_{ij},$$

$$T_N = \frac{S(S+1)}{3k_B} \sum_j J_{ij} \cos \phi_{ij}.$$

ここで、 $k_B$  はボルツマン定数、 $S$  と  $\phi_{ij}$  はそれぞれ、磁性イオンのスピンの、サイト  $i$  と  $j$  に位置する 2 つのスピンの間の角度を表す。FeNiN では  $\theta_p$  が正であることが観測されていることから、Fe サイト間の交換相互作用は正（強磁性）が支配的である。図 3-16 は、SS エネルギーのフーリエ変換から得られた Fe 原子間の交換結合定数を  $q$  点の関数として表したものである。最近接 (NNs) の  $J_1$  と次近接 (NNNs) の  $J_2$  の間の  $J_{ij}$  は、正の符号 (強磁性) である。興味深いことに、第 4 近接の  $J_{ij}$  は、負の符号でまだ大きく (反強磁性)、この交換結合により、最近接の交換は強磁性のままだが、反強磁性構造が安定化する。 $\theta_p$  は、計算された  $J_{ij}$  から 15K と推定される。この値は、実験で決定された値に比べて小さいが、観測された正の  $\theta_p$  は、計算によって定性的に説明される。 $J_1$  と  $J_2$  の絶対値はともに  $J_4$  よりも大きい。しかし、それらの Fe の NN 原子の数は、第 4 近接の原子数よりも少ない。したがって、 $J_4$  の寄与が全体の磁気構造に対して支配的となることが理解できる。

続いてこの反強磁性構造のネール温度について考察する。まず、平均場近似 (MFA) [53] に基づいてネール温度を次のように推定した。

$$T_N^{\text{MFA}} = \frac{2}{3k_B} \frac{1}{N} \sum_q \Delta E(q),$$

ここで、 $E(q)$  は  $q$  点と反強磁性基底状態の間のエネルギー差、 $N$  は  $q$  点の総数 ( $N=4096$ ) である。ランダム位相近似 (RPA) [54] に基づく他の方法では、ネール温度は次のようにして求められる。

$$T_N^{\text{RPA}} = \frac{2}{3k_B} \left[ \frac{1}{N} \sum_q \frac{1}{\Delta E(q)} \right]^{-1}$$

MFA は RPA に比べてネール温度を過大評価する傾向がある。MFA と RPA に基づいて推定した FeNiN のネール温度は、それぞれ 207K と 154K となった。いずれの温度も、実験で得られた値 (177 K) に十分近い値である。

最後に、NPD で求めた Fe あたりのスピン値は、キュリー定数から求めた値よりも小さい。キュリー定数から求めたスピン値は  $S = 1.14$  で、これは  $2.28 \mu_B/\text{Fe}$  に相当し、計算結果 ( $2.22 \mu_B/\text{Fe}$ ) に十分に近い値である。以上のように、FeNiN の磁気パラメータの大部分は、第一原理計算によって十分に良

く説明することができた。

### 3.6 まとめ

1960年に開発された合成技術を踏襲し、単相のFeNiN粒子を得ることに成功した。図3-9によると、観測された強磁性成分のキュリー温度は $(\text{Fe,Ni})_4\text{N}$ に相当し、反強磁性・非磁性FeNiNに対する強磁性相の重量比はわずか1%以下であると結論づけられる。一方、XRD、NPD、メスバウアー分光などの実験手法によると、 $(\text{Fe,Ni})_4\text{N}$ 相の証拠はなく、この材料は本質的に単一の相として存在しているといえる。中性子回折により試料の99%はFeNiNであり、反強磁性であることが確認された。実験データと計算データを組み合わせて、正方晶系の非磁性層状窒化物として報告されているFeNiNの磁気特性を総合的に調べた。FeNiNの*M-T*曲線は、 $T_N \approx 178\text{K}$ で反強磁性相転移に伴う変曲点を示し、ワイス温度は $\theta_p \approx 100\text{K}$ の正の値を示した。NPD解析では、*c*軸方向に強磁性的に結合したFeと非磁性的なNiからなるG型反強磁性スピン構造が示された。また、 $^{57}\text{Fe}$ と $^{61}\text{Ni}$ の両原子核のメスバウアー分光測定結果は、中性子回折解析の結論と一致した。計算では、スピン構造、 $T_N$ 、Feスピンの大きさなど、ほとんどの磁気特性が十分に説明できた。計算された $J_{ij}$ は、実験で観測された正の $\theta_p$ を説明している。強磁性成分を解析的に除外した図3-15に示す $1/\chi$ -*T*解析は、うまく機能しているように見える。また、前述の通り、我々のサンプル体積の99%は反強磁性のFeNiNで構成されている。したがって、観測された正のワイス温度は適切であり、わずかに含まれる強磁性体成分はこの結論に影響しない。

計算によると、4番目のNNまでの $J_{ij}$ の絶対値は比較的大きく、 $J_{ij}$ はサイト距離 $r_{ij}$ に応じて両符号を示す。これらの $J_{ij}$ の一部を、FeやNiを別の遷移金属で置き換えることで調整できれば、FeNiN型窒化物は機能的な強磁性磁性材料になる可能性がある。

FeNiNは、N原子の存在を除いて $\text{L1}_0$ -FeNiと同様の原子位置を持っており、 $\text{L1}_0$ -FeNiの前駆体として理想的な構造を持つことがしめされた。 $\text{L1}_0$ -FeNiの磁性と、FeNiNからFeNiへのトポクティックな構造変化の両方を理解するには、FeNiNの詳細な研究が必要である。



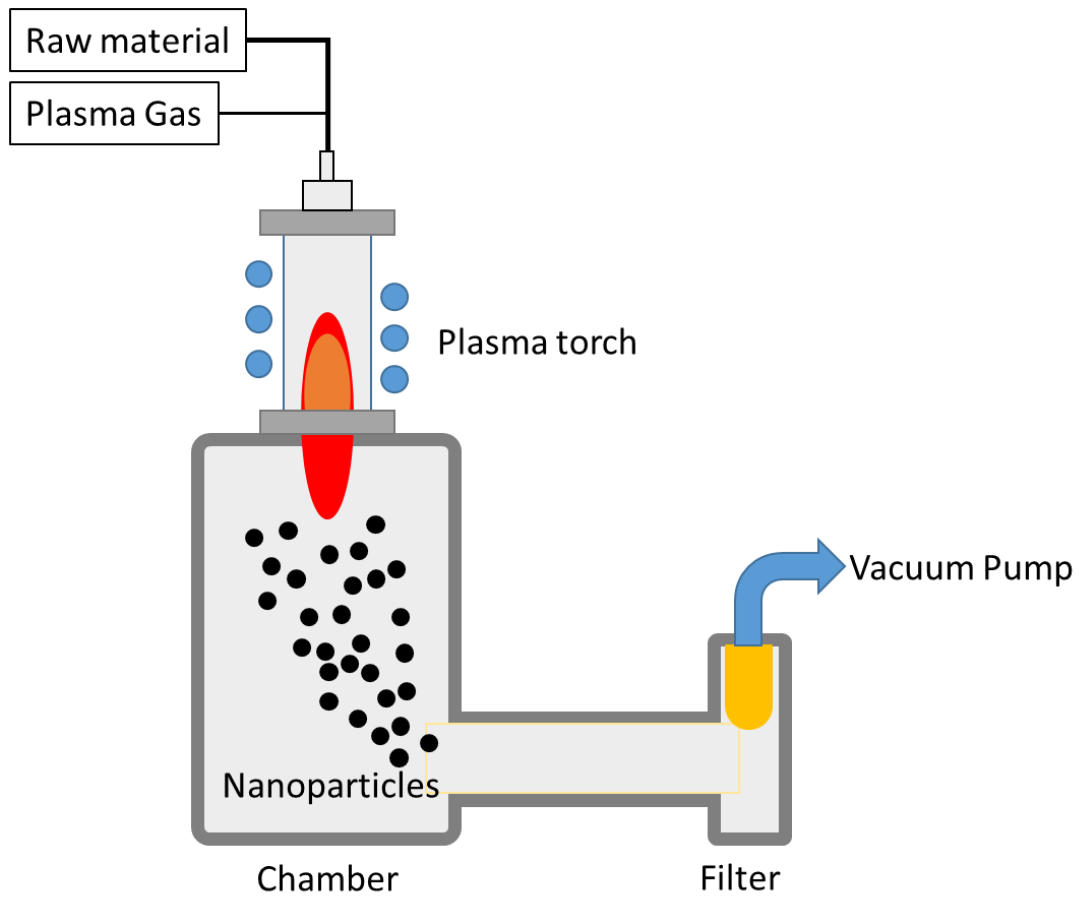


図 3-1 高周波熱プラズマ法によるナノ粒子合成の概要

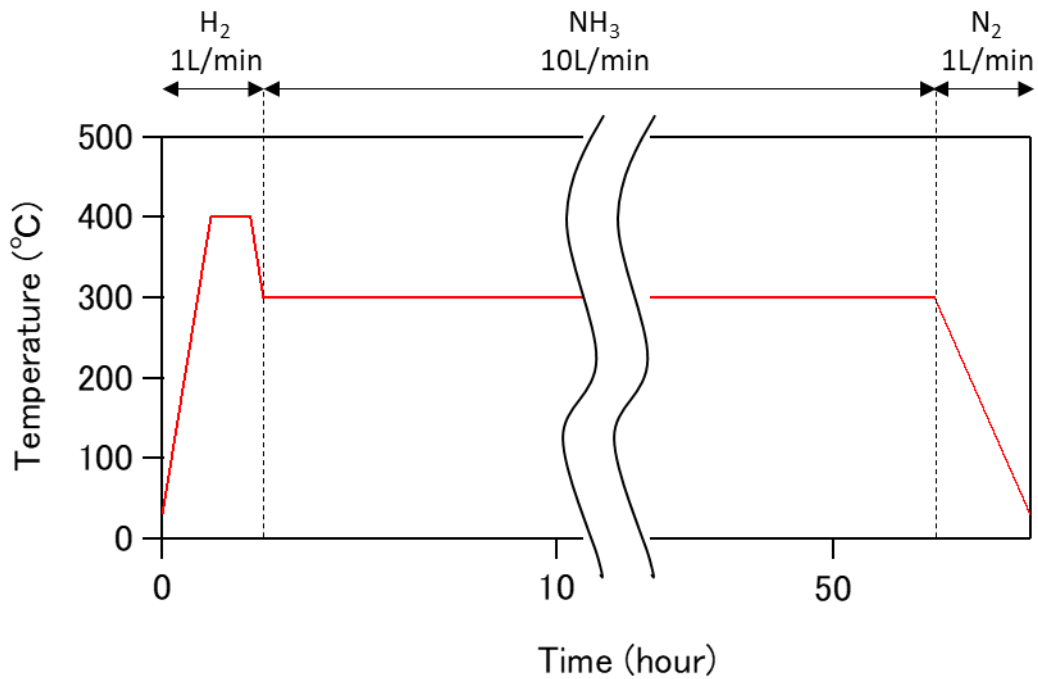


図 3-2 表面活性化処理および窒化処理の温度チャート

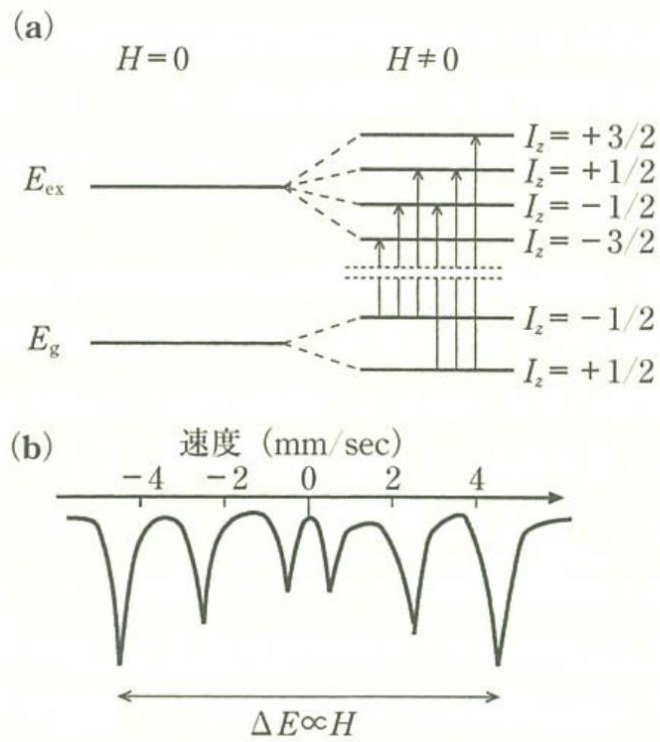


図 3-3 (a)磁場による  $^{57}\text{Fe}$  のエネルギー順位の分裂 (ゼーマン分裂) および許される推移と、(b) この時のメスバウアースペクトル (参考文献[44]より抜粋)

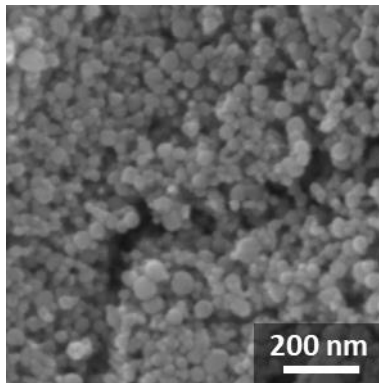


図 3-4 熱プラズマ法により作製した FeNi ナノ粒子の SEM 画像.

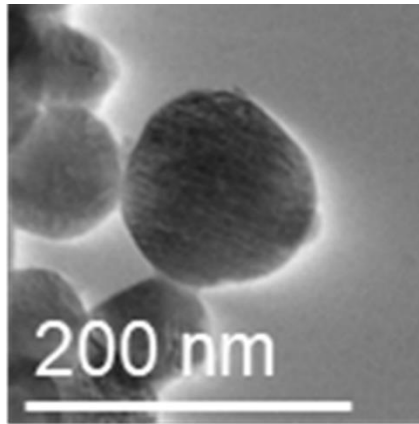


図 3-5 窒化処理後に得られた粒子の形態

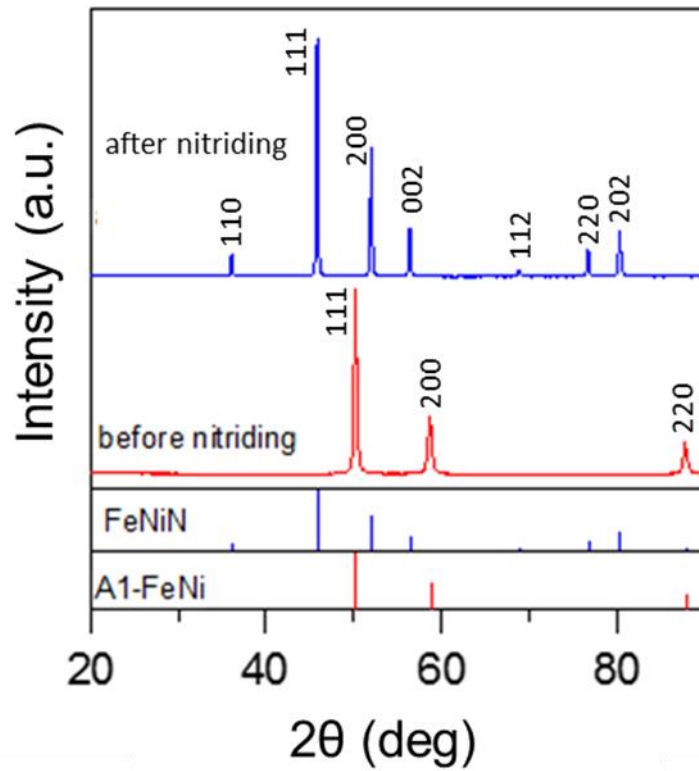


図 3-6 前駆体と窒化物の XRD パターン。下段に示すのは FeNiN および A1-FeNi のリファレンスデータ。前駆体のパターンは A1-FeNi のもの、窒化物のパターンは FeNiN のリファレンスと同じ回折パターンを示している。

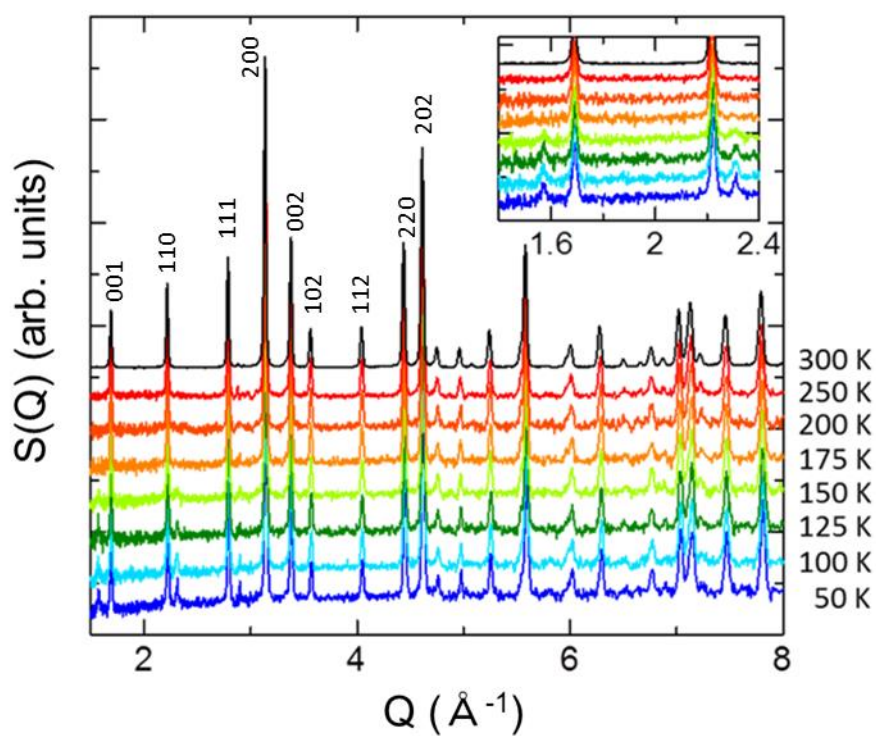


図 3-7 各温度における FeNiN の NPD パターン。挿入図は、磁気ブラッグピークの変化を示している。

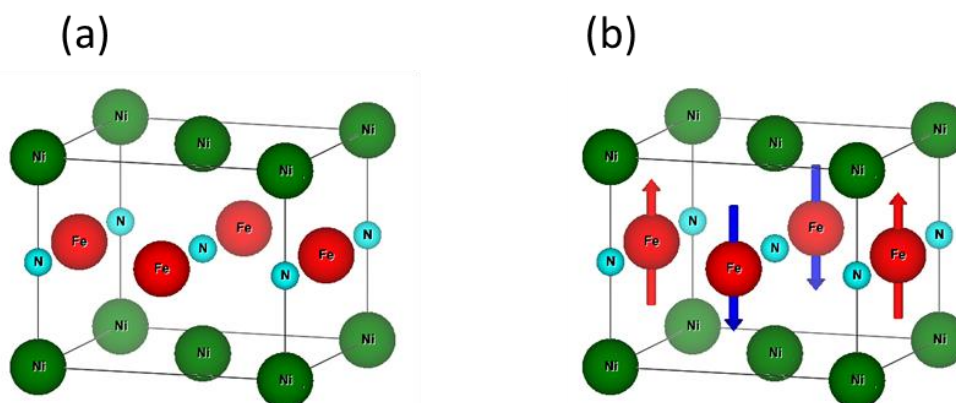


図 3-8 (a) 規則化した FeNiN の結晶構造と (b) 磁気構造。結晶構造は正方晶であり、空間群対称性は  $P4/mmm$  (No.123) である。 $T \approx 175\text{K}$  以下では、FeNiN は反強磁性になる。NPD、 $^{57}\text{Fe}$ 、 $^{61}\text{Ni}$  のメスバウアー実験、および第一原理計算により、Ni は非磁性、Fe 原子は磁気モーメントを持つことがわかった。

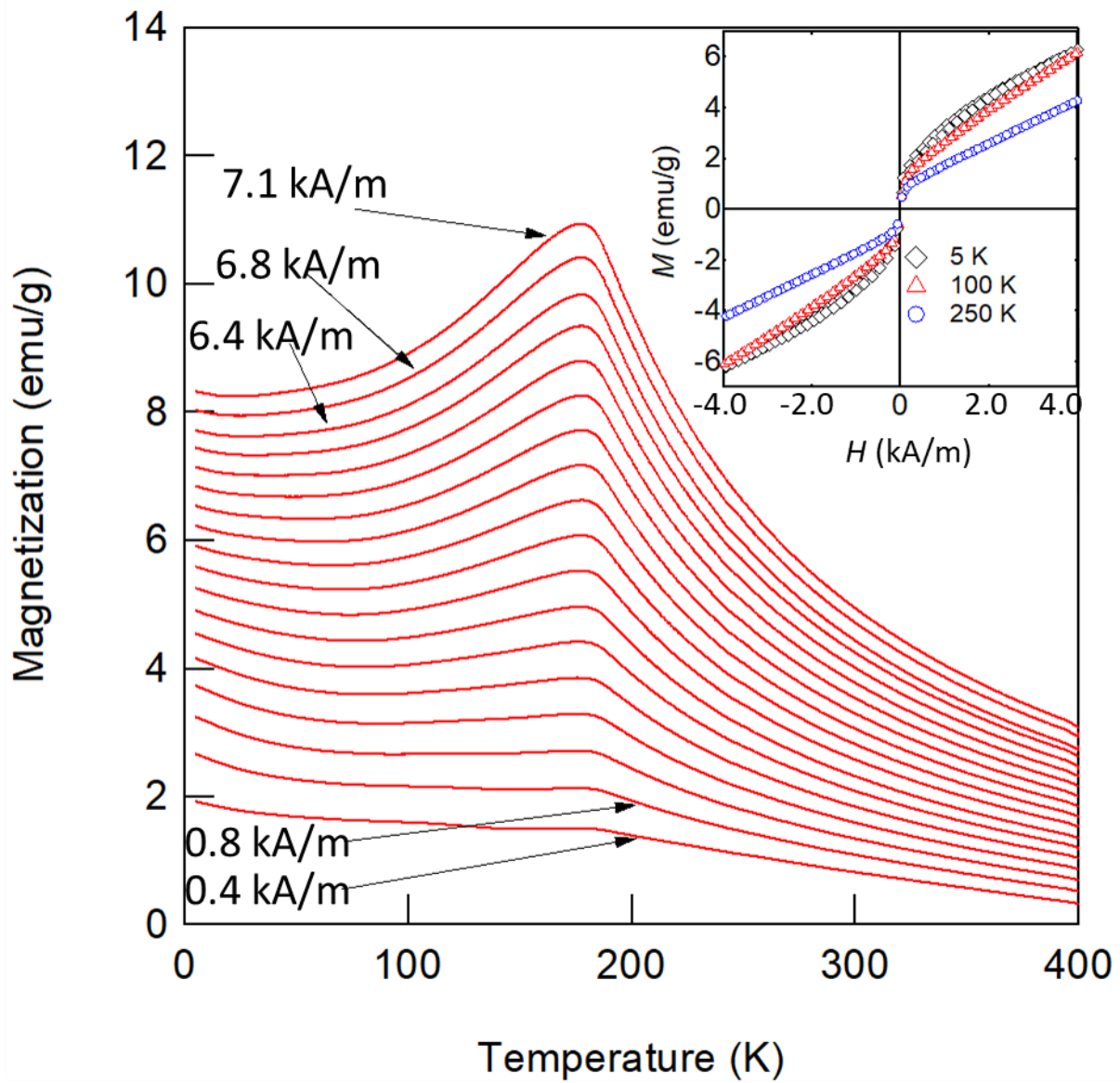


図 3-9 異なる磁場下での  $M-T$ カーブ図。右上の挿入図は 5,100,250K での  $M-H$ 曲線である。

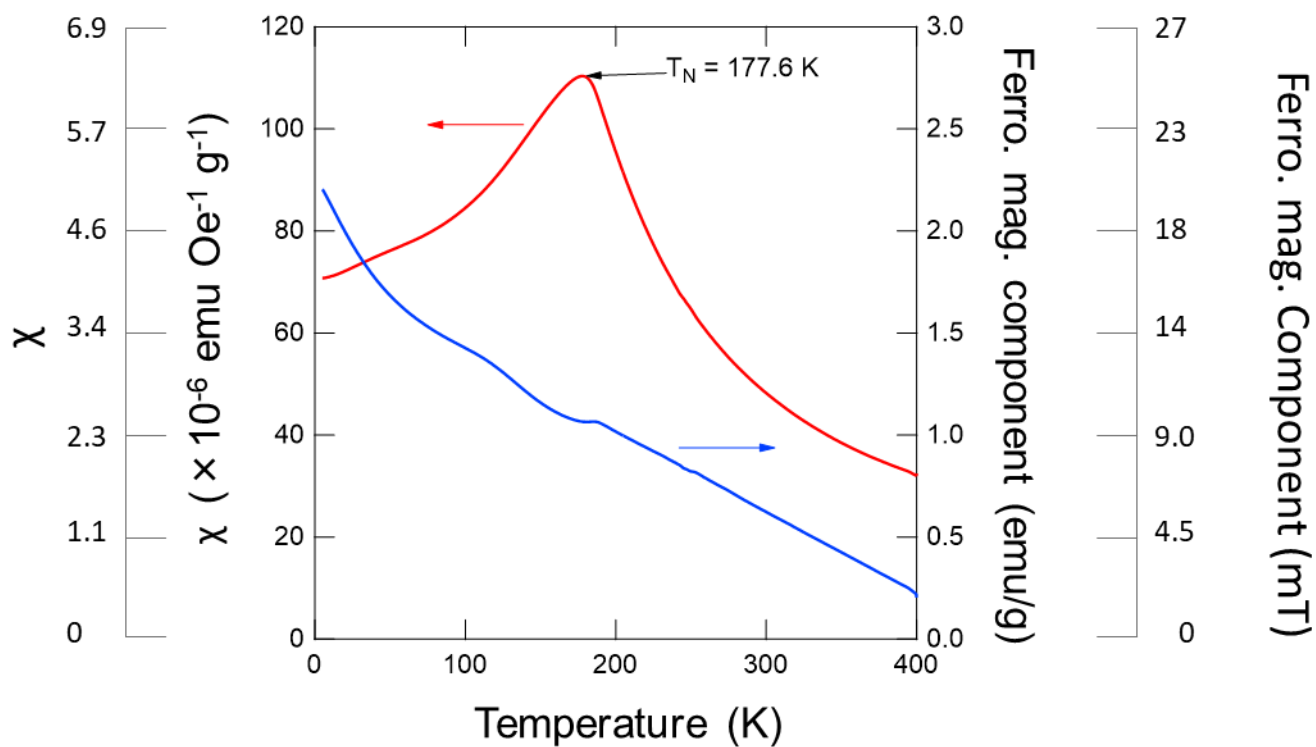


図 3-10 図 3-9 から得られた帯磁率と強磁性体成分の温度依存性

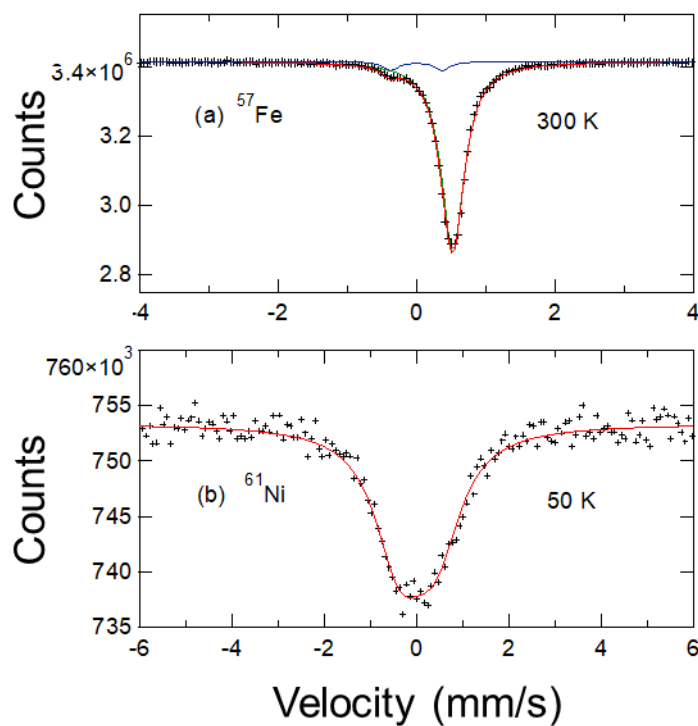


図 3-11 FeNiN の  $^{57}\text{Fe}$  および  $^{61}\text{Ni}$  メスバウアースペクトル：(a)300K での  $^{57}\text{Fe}$ 、(b)50K での  $^{61}\text{Ni}$ 、実線はフィッティング結果を示す。

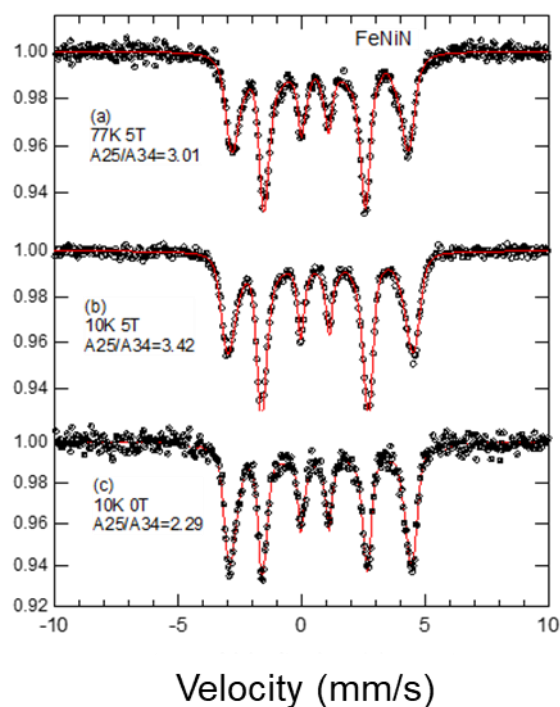


図 3-12 (a) 4.0 kA/m (50 kOe)の外部磁場をかけて 77K (b) 4.0 kA/m (50 kOe)の外部磁場をかけて 10 K (c) 外部磁場をかけずに 10 K で測定した FeNiN ナノ粒子のメスバウアースペクトル。

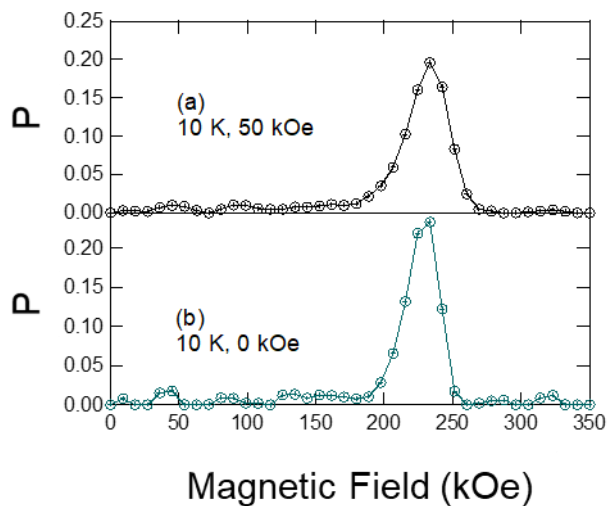


図 3-13 4.0 kA/m (50 kOe)の外部磁場をかけて 10K で記録した FeNiN ナノ粒子のメスバウアースペクトルのハイパーファインフィールド分布 (a) と、外部磁場をかけずに 10 K で記録した FeNiN ナノ粒子のメスバウアースペクトルのハイパーファインフィールド分布 (b)。

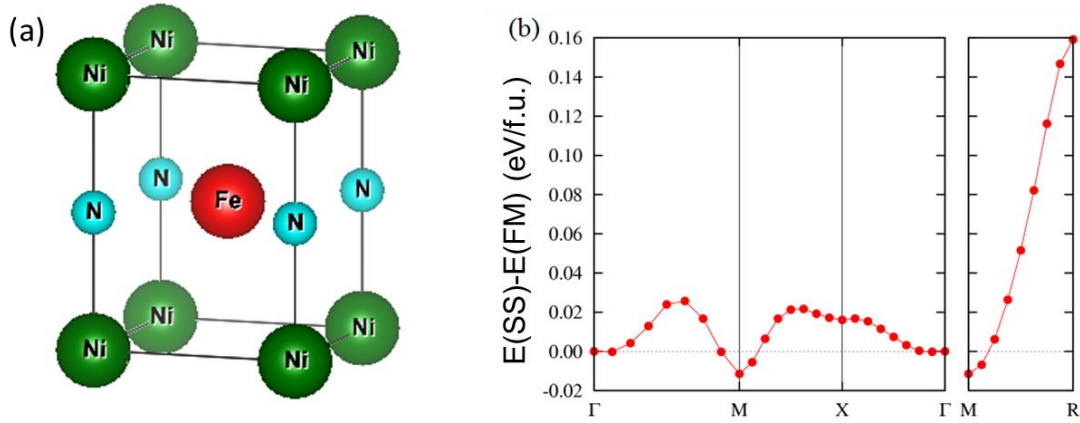


図 3-14 (a)スピンスパイラル計算のためのユニットセル、(b)  $\Gamma$ -M-X- $\Gamma$  と M-R 線に沿ったスピンスパイラル波動ベクトル  $q$  のスピンスパイラル状態と強磁性状態の形成エネルギー差

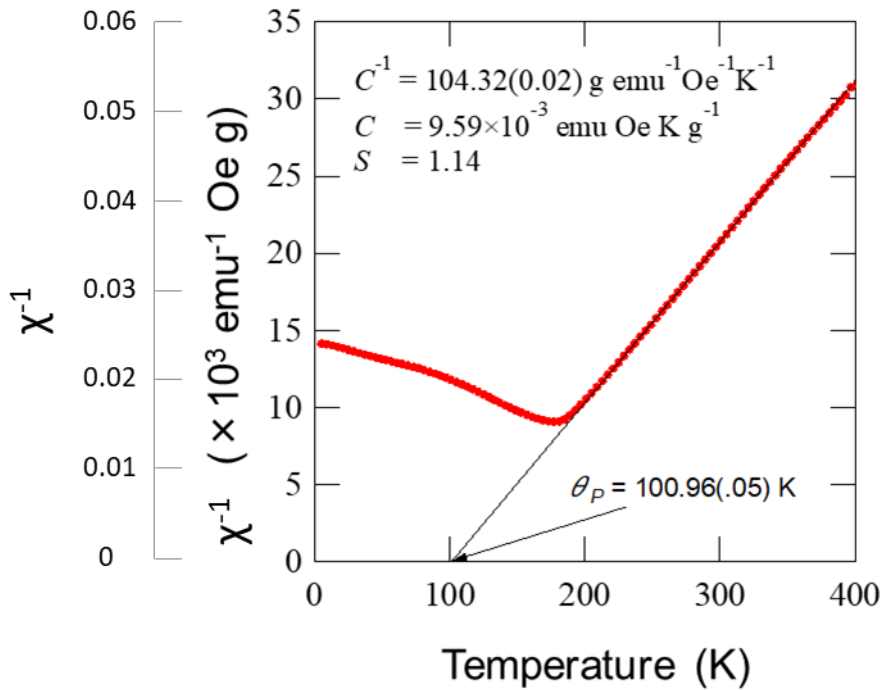
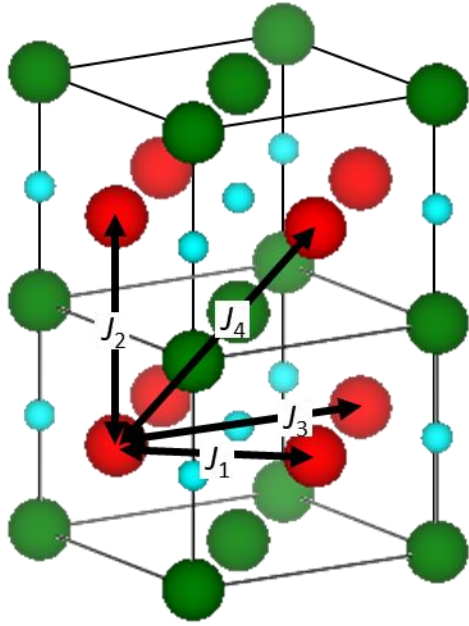


図 3-15 FeNiN の逆帯磁率の温度依存性。



(a)



(b)

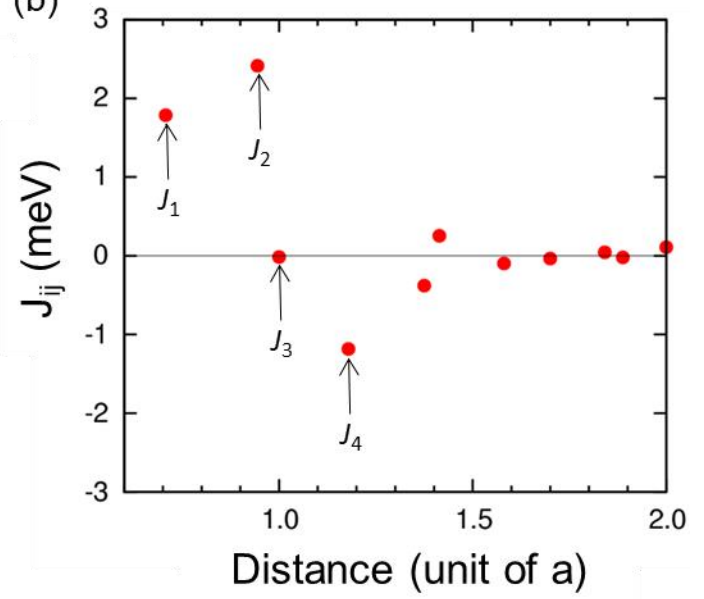


図 3-16 (a) FeNiN における Fe 原子間の交換結合の模式図。(b) Fe-Fe 距離の関数としての交換結合定数。

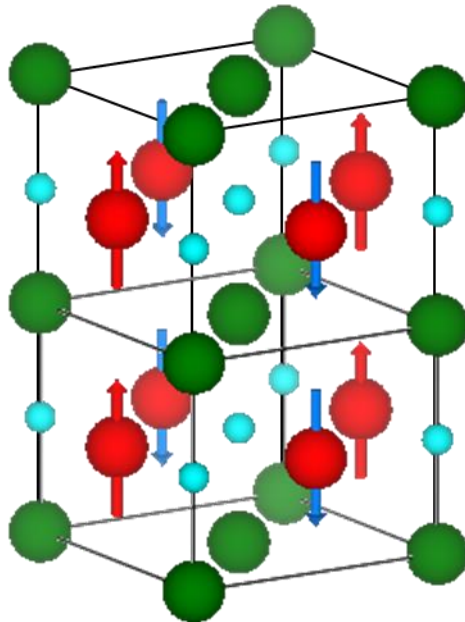


図 3-17 FeNiN の磁気構造モデル

**表 3-1** 中性子粉末回折実験から得られた、特定の温度における FeNiN の格子定数。すべての温度において、空間群は P4/mmm 対称性と一致している。原子位置は、a 軸と c 軸の格子定数の分数として書かれている。単位胞内の原子サイトは Ni1 (1a) (0, 0, 0)、Ni2 (1c) (1/2, 1/2, 0)、Fe (2e) (0, 1/2, 1/2)、N1 (1b) (0, 0, 1/2)、N2 (1d) (1/2, 1/2, 1/2)。B は等方性の熱パラメータで Å<sup>2</sup> 単位で表し、R<sub>p</sub> と R<sub>wp</sub> は標準的な信頼性係数である。

		<i>T</i> = 300 K	<i>T</i> = 50 K
<b><i>a</i></b> (Å)		4.00473(3)	3.99609(4)
<b><i>c</i></b> (Å)		3.71746(4)	3.71500(7)
<b>Ni1</b>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )	0.57(4)	0.26(7)
<b>Ni2</b>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )	0.57(4)	0.27(7)
<b>Fe</b>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )	0.42(2)	0.11(4)
<b>N1</b>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )	0.53(4)	0.43(7)
<b>N2</b>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )	0.52(4)	0.43(7)
<b><i>R<sub>p</sub></i></b> <b>(%)</b>		2.47	1.29
<b><i>R<sub>wp</sub></i></b> <b>(%)</b>		3.39	1.48

## 4章 トポタクティック脱窒素反応を用いた L1<sub>0</sub>-FeNi の合成に関する研究

### 4.1 NITE 法におけるトポタクティック反応の概念

2章でも述べたが、トポタクティック反応とは、物質の基本骨格が保たれたまま、一部の元素が出入りする反応である。規則-不規則転移は一般に熱的に活性化されるプロセスであり、規則合金は不規則合金を規則-不規則転移温度  $T_{\lambda}$  以下の温度で熱処理することによって得られる。L1<sub>0</sub>-FeNi の  $T_{\lambda}$  は 200~320°C の範囲と推定されている [5][20][21]。したがって、高  $S$  の L1<sub>0</sub>-FeNi を得るためには、この範囲よりも十分に低い温度で熱処理を行う必要がある。しかし、このような温度では原子の拡散が極めて遅いため、L1<sub>0</sub>-FeNi の合成には天文学的な時間が必要となる。このことは、Fe と Ni の相互拡散によって L1<sub>0</sub> の形成を促し、L1<sub>0</sub>-FeNi の構造安定性を規則化の駆動力とする従来の準平衡プロセスでは、高  $S$  の L1<sub>0</sub>-FeNi は得られないことを示している。

以上のことから、L1<sub>0</sub>-FeNi の安定性の低さを駆動力としない規則化方法として開発したプロセスが、NITE (Nitrogen insertion and topotactic extraction) 法である。この方法では、窒化をトリガーとした FeNi の規則化とトポタクティック脱窒素を組み合わせることで、金属原子の配置を壊すことなく FeNi 窒化物から窒素原子を抽出することができる。この方法は、従来の熱活性化プロセスとは大きく異なり、脱窒素によって直接規則合金を合成することができる。

### 4.2 本章の目的

NITE 法とは、ランダムな FeNi 合金に対し窒化処理を施すことで Fe と Ni を規則化させる工程と、トポタクティックな脱窒素反応により L1<sub>0</sub>-FeNi を合成する工程の 2 つからなる新たな規則合金合成手法案である。2章で述べたように NITE 法を成立させるためには大きく 2 つの課題がある。中間物質である FeNiN の合成手法が確立していない事と、FeNiN に対するトポタクティック脱窒素処理に関する知見が皆無である事、の 2 点である。3章にて、FeNiN が窒化処理によって合成可能であること、さらに L1<sub>0</sub>-FeNi 合成の前駆物質として期待した通りの理想的な結晶構造を持つことが明らかになった。4章では FeNiN に対するトポタクティック脱窒素処理が可能か検討していく。

### 4.3 実験方法

3章で述べたように、FeNiN の合成は以下の反応式に沿って進行する。



FeNiN から FeNi を合成するには逆反応が進行すればよいので、H<sub>2</sub> ガスによる還元反応が有効であると考えられる。2章で作製した設備を用いた水素ガス中熱処理を行った。詳細な脱窒素条件を以下に示す。3章で作製した FeNiN 粒子に対し水素ガスをフローし、脱窒素処理を行った。1 L/min の水素ガスフロー下で 250°C、4 時間の脱窒素処理を施すことにより、L1<sub>0</sub>-FeNi 窒化物の合成を試みた。脱窒素処理時の温度チャートを図 4-1 に示す。用いた水素ガスの純度は 99.999% 以上であった。

脱窒素処理した FeNi 粒子に対し、以下の分析を行った。FeNi 粉末の形態観察は、日本電子製の電界放電型走査電子顕微鏡 FE-SEM (JSM-7100F) を用いて行った。SEM 測定用の試料は、試料ホルダーに導電性両面テープを貼り付け、その接着面に FeNi 粉末を直接付着させて作製した。結晶

構造の評価は、リガク社製の粉末 X 線回折装置 (SmartLab) を用いて行った。線源には Fe-K $\beta$  (波長=0.175653nm) を用いた。この波長による Fe と Ni の異常散乱の差を利用して、L1<sub>0</sub>-FeNi の極めて小さい超格子回折線の強度を増幅させた[55]。シミュレーションに用いた Fe および Ni の異常散乱係数については、文献データ[56]を参照した。日本電子製の原子分解能分析用 STEM (JEM-ARM200F Dual-X) を用いて、高角度環状暗視野 (HAADF) 画像および元素マッピング画像を取得した。EDX 検出器には、日本電子製の JED-2300 を用いた。STEM 試料は、市販の支持フィルム付きグリッドを用意し、超音波でエタノール中に拡散させた FeNi 粒子粉末をグリッド上に滴下した後、エタノールを蒸発させて作製した。結晶格子の CG 画像は VESTA で作成した[57]。磁力測定は、Quantum Design 社製の VSM (Versalab) を用いて行った。VSM 測定用の試料は、2 mm $\Phi$  × 1.5 ~ 2 mmh の円柱状の圧粉体を測定用カプセルに封入して作製した。

## 4.4 実験結果

### 4.4.1 XRD による結晶構造解析

原料粒子、窒化処理後、脱窒素処理後の XRD 粉末パターン変化を図 4-2 に示す。L1<sub>0</sub> 構造はその規則性に由来する、超格子回折が出現する。図中に黄色でハイライトを付けたピークは、L1<sub>0</sub>-FeNi の超格子構造に由来する回折パターンである。原料粒子では超格子回折は見られないが、窒化処理により超格子構造に由来する 110 回折が出現し、脱窒素処理後も超格子回折が確認できる。NITE 処理前には見えていなかった超格子回折が NITE 処理後には見えており、NITE 処理により FeNi の規則化が起こっていることが分かる。さらに、これらのプロファイルでは、図 4-2(b) で見えた窒化物からの回折線がすべて消失しており、格子定数は出発原料のものと同じ  $a=0.358\text{nm}$  となっている。これらの結果は、窒素が材料から完全に離脱したことを示している。NITE 処理前の回折パターンでは、 $2\theta=41^\circ$  付近にブロードなピークが観測され、これは Ni<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> のミラー指数 311 面上の回折ピークの出現位置と一致していた。この酸化物は、表面酸化膜の存在を示す物と考えている。L1<sub>0</sub>-FeNi の長距離規則度  $S$  は、001 超格子回折線と 111 基本回折線の積分強度比  $I_{001}/I_{111}$  を用いて、以下のように計算することができる。

$$S = \frac{(I_{001}/I_{111})^{obs}}{\sqrt{(I_{001}^{L1_0}/I_{111}^{L1_0})^{cal}}}$$

ここで、分母は、計算によって得られた  $S=1$  の L1<sub>0</sub>-FeNi の積分強度比である。分子は、XRD の結果から実験的に得られた積分強度比である。理想的な FeNiN の完全トポクティック脱窒素によって得られた FeNi 規則合金の規則度は 1.0 である。一方、実験的に得られた規則度は 0.71 であった。3 章で得られた窒化物の規則度が 0.91 であったのに対し、L1<sub>0</sub>-FeNi の規則度が低いのは、脱窒素時に Fe と Ni が相互に拡散したことにより、部分的に規則構造の乱れが生じたためであると考えられる。しかし、 $S=0.71$  はこれまでの報告と比べても非常に高い値であり、前駆体として FeNiN を用いた場合、窒化物の原子配列は脱窒素後も引き継がれていると推定され、NITE 法の基本的な考え方が正しかったことを示している。繰り返しになるが、原子拡散によって規則化する従来のプロセスでは、原子拡散の遅さや平衡状態の規則性の低さなどの問題から、規則度の値を大きくすることには限界がある。一方 NITE 法では、規則度の高い窒化物から直接、規則化した合金が得られるため、そのような制約はない。その結果、高い規則度を持つ L1<sub>0</sub>-FeNi が得られたと考え

られる。隕石中の  $L1_0$ -FeNi や従来の方法で合成された  $L1_0$ -FeNi は、材料の大部分を占める不規則な FeNi との混合物として得られたが、窒化物は単一の相で得られたため、FeNi 規則合金は単一の相で得られたと考えられる。したがって、NITE は高い規則性を持った単相の  $L1_0$ -FeNi を得るための有効な方法であると言える。

#### 4.4.2 SEM による $L1_0$ -FeNi の微細構造評価

3章で述べたように、窒化処理前の原料として熱プラズマ法を用いて作製した平均直径 30nm の FeNi ナノ粒子を出発材料として選択した。これは NITE プロセスでの反応を促進するためである。図 4-3(a)に、水素で熱処理する前処理前後の出発原料（プレ FeNi）の代表的な走査型電子顕微鏡（SEM）像と、NITE プロセス後の FeNi 粉末の SEM 像を示す。また、その時の粒度分布を図 4-4 に示す。これらの粒子では、前処理で焼結したために成長とネッキングが生じた。焼結後のモード径は約 90 nm であった。その後に行った NITE 処理では、粒子径の変化はほとんどなく、焼結はそれ以上進んでいない。

#### 4.4.3 TEM-EDS による $L1_0$ -FeNi の局所構造評価

図 4-5 は、STEM エネルギー分散型分光法（STEM-EDS）を用いて原子分解能で元素マッピングを行い、NITE 処理により作製した  $L1_0$ -FeNi 粒子の微視的な規則状態を観察した結果である。評価は、結晶の向きが異なる 2 つの視点から行った。図 4-5(a)および(b)の重ね合わせ画像の挿入部分は、 $[001]$ 方向および $[110]$ 方向に  $S=1$  の  $L1_0$ -FeNi を観測したときの格子のコンピュータグラフィックス（CG）画像を示している。2 つの観察方向の Fe と Ni のマッピング画像は CG と非常によく一致しており、NITE 法で合成した粒子が  $L1_0$ 相であることが明らかになった。これは、 $L1_0$ -FeNi の形成の可視化に初めて成功したものである。STEM-EDS による Fe および Ni 元素の分離評価は、NITE 法で得られた  $L1_0$ -FeNi が高い規則度を持っていたことによって可能になったと考えられる。以上のように、NITE 法はトポタクティック脱窒素処理が鍵となり、窒化物の原子配列を引き継ぐことで、従来とは全く異なる概念により規則合金を形成することができる手法である。

#### 4.4.4 VSM による磁気物性評価

FeNi の磁気特性は、規則構造の形成によって大きく変化していることが予測されている。図 4-6 は、VSM を用いて測定した、300 K における NITE 処理前後の  $M-H$  曲線である。すべてのプロットは、バックグラウンドを除去して補正したデータに基づいている。印加磁場が 2.4 MA/m における磁化は、それぞれ  $144 \text{ Am}^2/\text{kg}$  (1.49 T, 密度  $8.29 \text{ g}/\text{cm}^3$  として換算)、 $139 \text{ Am}^2/\text{kg}$  (1.44 T) であった。過去の報告[7]では、 $L1_0$ -FeNi の飽和磁化は  $154 \text{ Am}^2/\text{kg}$  (1.59 T) と推定されている。これに比べて NITE 法で作製した  $L1_0$ 相の飽和磁化は約 10 %小さくなっている。この減少の理由としては、粒子表面の酸化による減少と、 $L1_0$ 相の形成に伴う磁気異方性の増大により、測定時の印加磁場では飽和に至っていないことが挙げられる。これについては、4.5.1.3 にて後述する。

保磁力  $H_c$  を比較すると、原料粒子の  $H_c$  は  $14.5 \text{ kA}/\text{m}$  であった。原料粒子は A1 相であるため、結晶磁気異方性や保磁力が小さい。DN-FeNiN の  $H_c$  は  $142 \text{ kA}/\text{m}$  であった。 $L1_0$ -FeNi の形成により磁気異方性が改善され、 $H_c$  は原料粒子に比べて約 10 倍に増加した。

## 4.5 考察

### 4.5.1 NITE 法で作製した L1<sub>0</sub>-FeNi 粒子の Ku の定量的評価

NITE 法で作製した L1<sub>0</sub>-FeNi は、上述のように高い保磁力を示し、2.4 MA/m の印加磁界下でも磁化が飽和しなかった。このことは、L1<sub>0</sub>-FeNi の磁気異方性が極めて高いことを示唆している。ちなみに、中性子照射下で熱処理して得られた L1<sub>0</sub>-FeNi の磁化容易軸に沿った磁化は、約 1 MA/m で飽和した[6][7]。この結果と比較すると NITE 法で得られた L1<sub>0</sub>-FeNi は、これまでに報告されたものよりも明らかに高い Ku を持っていると期待される。NITE 法で得られた L1<sub>0</sub>-FeNi の Ku は、図 4-3(c) に示すように粒子間で焼結しているため、定量的に見積もることができない。Ku を評価するには単結晶バルクまたは薄膜が必要である。粒子の Ku を評価することは難しいが、*S* と Ku の関係性、トルクロス評価、飽和漸近則解析を用いて Ku の予測を行った。

#### 4.5.1.1 規則度 *S* と Ku の関係式からの予測

第一原理計算の結果から L1<sub>0</sub> 型規則合金の Ku は、*S* の 1.6~2.4 乗に比例して増加することが知られている[19][58]。以前の研究では、バルクで *S*=0.41 の L1<sub>0</sub>-FeNi と薄膜で *S*=0.5 の L1<sub>0</sub>-FeNi の Ku は、それぞれ  $1.37 \times 10^6$  J/m<sup>3</sup> [7] と  $0.7 \times 10^6$  J/m<sup>3</sup> [58] と見積もられていた。NITE 法による L1<sub>0</sub>-FeNi の *S* は 0.71 であり、前述の *S* と Ku の関係を反映させると、L1<sub>0</sub>-FeNi の Ku は  $1.4 \times 10^6$  J/m<sup>3</sup> から  $3 \times 10^6$  J/m<sup>3</sup> に達すると予想される。この Ku は Nd-Fe-B の Ku ( $4.9 \times 10^6$  J/m<sup>3</sup>[8]) よりも小さいが、希土類元素を含まないことを考えると非常に高い値であるといえる。

#### 4.5.1.2 回転ヒステリシス損による Ku 推定

粒子の磁気異方性評価手法として、トルクロス測定がある。一般に、トルク磁力計を用いた磁気異方性の評価とは、強磁性体の円板状または球状試料を強い磁界で飽和まで磁化しておき、試料に作用する力のモーメントを磁界の向きに関する関数として測定する。磁化は強い磁界によってほぼその方向に向けられているが、もしその近くに磁化容易軸があれば、試料の方が回転して容易軸を自発磁化の方向に近づけようとするためにトルクが働く[59]。

自発磁化がある面内で  $\theta$  の増す方向に  $\delta\theta$  だけ回転したとき、異方性エネルギーが  $\delta E(\theta)$  だけ増したとすると、自発磁化には  $\theta$  の減少する方向に単位体積当たり  $-L(\theta)$  のトルクが働き、

$$\begin{aligned} -L(\theta)\delta\theta &= \delta E(\theta) \\ L(\theta) &= -\frac{\delta E(\theta)}{\delta\theta} \end{aligned}$$

の関係が得られる。磁気異方性は一般に次式にて表される。

$$E_a = A_2 \cos 2\theta + A_4 \cos 4\theta + A_6 \cos 6\theta + \dots$$

$\theta$  の増加する方向に磁化を回転する時のトルクは以下となる。

$$L(\theta) = -2A_2 \sin 2\theta - 4A_4 \sin 4\theta - 6A_6 \sin 6\theta - \dots$$

しかし、今回合成した L1<sub>0</sub>-FeNi 粒子は、図 4-3 に示すようにネッキング構造を持っている。そのため、粒子内部の磁化容易軸は非一様に分布しており上記の関係が成立しないため、正確な磁気異方性を求めることはできない。そこでここでは、磁気トルクの検出可否から L1<sub>0</sub>-FeNi の磁気異方性を推定した。異方性磁界よりも小さい外部磁場を印加した場合には磁気トルクが発生する。さらにトルク測定の際の試料の回転方向を変えることで、磁場印加角度—磁気トルク曲線にヒステリシス（回転ヒステリシス）が現れる。一方磁気異方性よりも大きな外部磁場を印加した場合は磁気

トルクが消失する。そこで、外部磁場を変えながら磁気トルクの測定を行い、磁気トルクがなくなる外部磁場の大きさを磁気異方性とした。図 4-7 にトルク測定結果を示す。左図は各外部磁場における回転ヒステリシス損をプロットしたものである。これを見ると、1.0 MA/m(13 kOe)付近まで回転ヒステリシスが発生していることが分かる。トルクが発生している最大値を決めるために、磁場の逆数を取ってプロットしなおしたものが右図である。図中の黒線は 0.47~1.0 MA/m(6~13 kOe)の範囲でフィッティングした近似直線である。この直線が横軸と交わる点から見積もられた異方性磁界  $H_a$  は 0.97 MA/m(12.3 kOe)であった。  $K_u = H_a \times \mu_0 M_s / 2$ 、 $\mu_0 M_s = 1.5 \text{ T}$  とすると、 $K_u$  は  $0.15 \text{ MJ/m}^3$  と求められた。

#### 4.5.1.3 飽和漸近則解析による $K_u$ 予測

無配向試料の磁気異方性を評価する指標の一つに飽和漸近則がある。強磁性飽和漸近則 (law of approach to ferromagnetic saturation : LAS) 法を適用して  $H_a$  を評価することができると考えられる [60][61][62]。強磁性体は十分強い磁界のもとでは磁化が飽和に達するが、このような強い磁界のもとではほとんどすべての磁壁移動は完了し、回転磁化も最終状態に近づいている。このような領域では、LAS は次式のように表される。

$$M(H) = M_s \left( 1 - \frac{a_1}{H} - \frac{a_2}{H^2} \right) + \chi_{hf} H$$

ここで  $\chi_{hf}$  は磁場の印加による自発磁化の増加に起因する強磁場帯磁率を意味し、 $a_1$   $a_2$  は多項式の係数である。ここでは、LAS の適用範囲である  $M \geq 0.95 M_s$  の飽和過程を考えた [62]。この範囲では、 $a_2 M_s / H^2$  の第 3 項が支配的で、第 2 項の影響は無視できる [62]。そのため、磁化過程は近似的に  $M = M_s (1 - \frac{a_2}{H^2})$  で記述できる。

第一原理計算で得られる  $K_u$  と比較するために、熱揺らぎの影響の無視できる 10K において 9T までの磁化過程を測定した。図 4-8 に、10 K で得られた  $M$  対  $1/H^2$  の LAS プロットを示す。青線は、この領域での  $M$  と  $1/H^2$  の間に直線関係があることを示している。 $\mu_0 M_s$  の推定値は 1.5 T (149 Am<sup>2</sup>/kg、密度 8.29 g/cm<sup>3</sup> として換算)、 $a_2$  は  $8.6 \times 10^4 \text{ (kA/m)}^2$  である。一軸性の磁気異方性を持つ結晶の場合、 $a_2$  と  $K_u$  の関係は、次式であらわされる [62]。

$$a_2 = \frac{4 K_u^2}{15 M_s^2}$$

これより、10 K における  $K_u$  は  $0.87 \text{ MJ/m}^3$  と推定できる。これは第一原理計算で求められた  $K_u = 0.63 \text{ MJ/m}^3$  および、回転ヒステリシス損から推定した  $K_u = 0.15 \text{ MJ/m}^3$  に近い値となっている。このことから NITE 法で合成した L1<sub>0</sub>-FeNi は大きな  $K_u$  を持っているものと推察される。なお、300 K において同様の評価を行った結果、 $K_u$  は  $0.86 \text{ MJ/m}^3$  と推定された。

#### 4.5.2 NITE 法で作製した L1<sub>0</sub>-FeNi 粒子の耐熱性評価

NITE 法で作製した粒子の高温安定性を評価するために飽和磁化及び保磁力の温度依存性を調べた結果を図 4-9 に示す。NITE 法により高い規則度を有する L1<sub>0</sub>-FeNi が形成されると、低温では拡散が極端に遅くなり、結晶中の規則度が維持されることが分かった。NITE 法で作製した L1<sub>0</sub>-FeNi は、400 °C までは規則構造を維持していたが、450 °C になると不規則相へと変化した。隕石から採取した L1<sub>0</sub>-FeNi の乱れが進行するのに必要な温度は 480 °C 以上であることが報告されている

[10]。

#### 4.5.3 L1<sub>0</sub>-FeNi の磁石化に向けた展望

L1<sub>0</sub>-FeNi を磁石材料としての実用化するには、以下のようないくつかの課題がある。高規則度の L1<sub>0</sub>-FeNi は磁石として高いポテンシャルを持っているが、図 4-3(c)に示すような粒子間の焼結や無配向の結晶構造のために、物質の本質的なポテンシャルから期待される大きな保磁力の発現には至っていない。永久磁石として応用するためには、L1<sub>0</sub>-FeNi 粒子を磁氣的に分離し、磁化容易軸に沿って配向させることで、保磁力と残留磁化を改善することが重要である。また、今回作製した L1<sub>0</sub>-FeNi の規則度は 0.71 であった。トポタクティック脱窒素反応を最適化することで、 $K_u$  をさらに向上させる余地が残されている。規則度を 0.71 から 1.0 に高めることができれば、約 2 倍の  $K_u$  値が期待できる。今後は、トポタクティック脱窒素のメカニズムを解明することで、規則度の低下を防ぐ脱窒素条件を検討する。また、今回作成した粒子は 450°C 付近まで磁氣的性能が低下しないため、実用上十分な熱安定性を有することが分かった。さらに高性能な L1<sub>0</sub>-FeNi 磁石を作製するためには成形手法の検討も必要となり、450°C 以下で高密度成形する方法が不可欠となる。

#### 4.6 まとめ

L1<sub>0</sub>-FeNi の合成手法として、窒素原子の挿入による規則化工程とトポタクティックな反応による脱窒素工程の 2 段階に分けた NITE 法を提案し、それが L1<sub>0</sub>-FeNi の作製に有効な方法であることを示した。NITE 法で合成した L1<sub>0</sub>-FeNi 粒子の規則度は 0.71 とこれまで報告されてきた他の合成手法と比べて非常に高い値を示した。NITE 法で合成した L1<sub>0</sub>-FeNi 粒子の 10 K における磁場磁化測定結果から飽和漸近則により  $K_u$  を見積もったところ、0.87 MJ/m<sup>3</sup> となった。これは第一原理計算で求められた  $K_u = 0.63$  MJ/m<sup>3</sup> と近い値であった。NITE 法で合成した L1<sub>0</sub>-FeNi は大きな  $K_u$  を持っているものと推察される。

また、NITE 法の非平衡過程による規則相の形成は、FeNi 以外の規則合金の規則度を高めるために拡張できる可能性がある。NITE 法は、窒素以外の元素 (C や B など) のトポタクティックな脱離による L1<sub>2</sub> 相の形成など、平衡状態では存在し得ないような規則合金を導き出す可能性を秘めている。今後、NITE 法がさらに発展して、磁性、韌性、触媒性能などの特性に優れた全く新しい規則性のある合金の導出が可能になることを期待している。



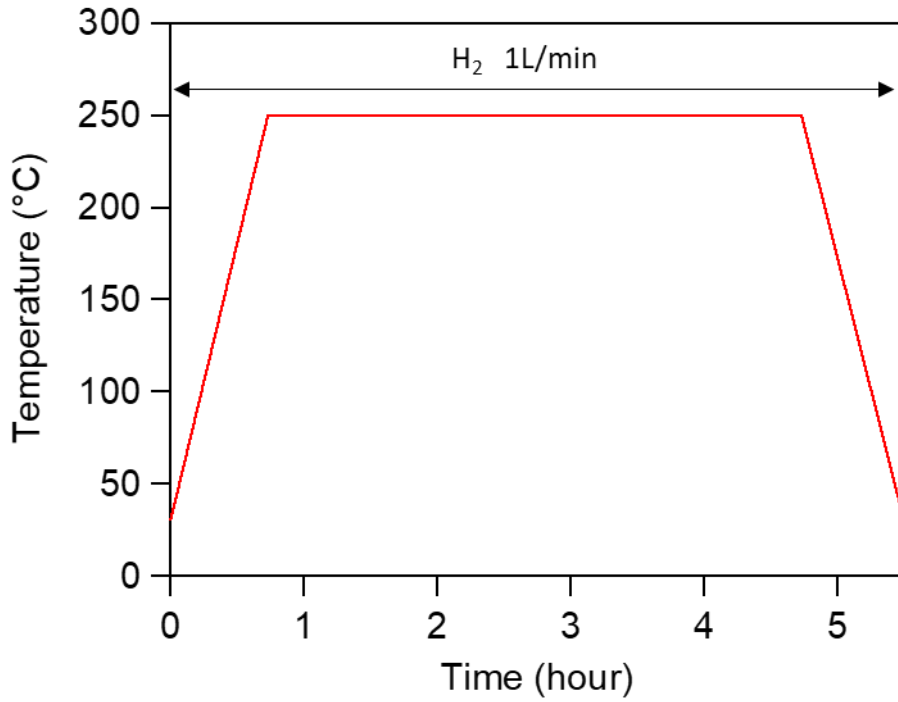


図 4-1 脱窒素処理の温度チャート

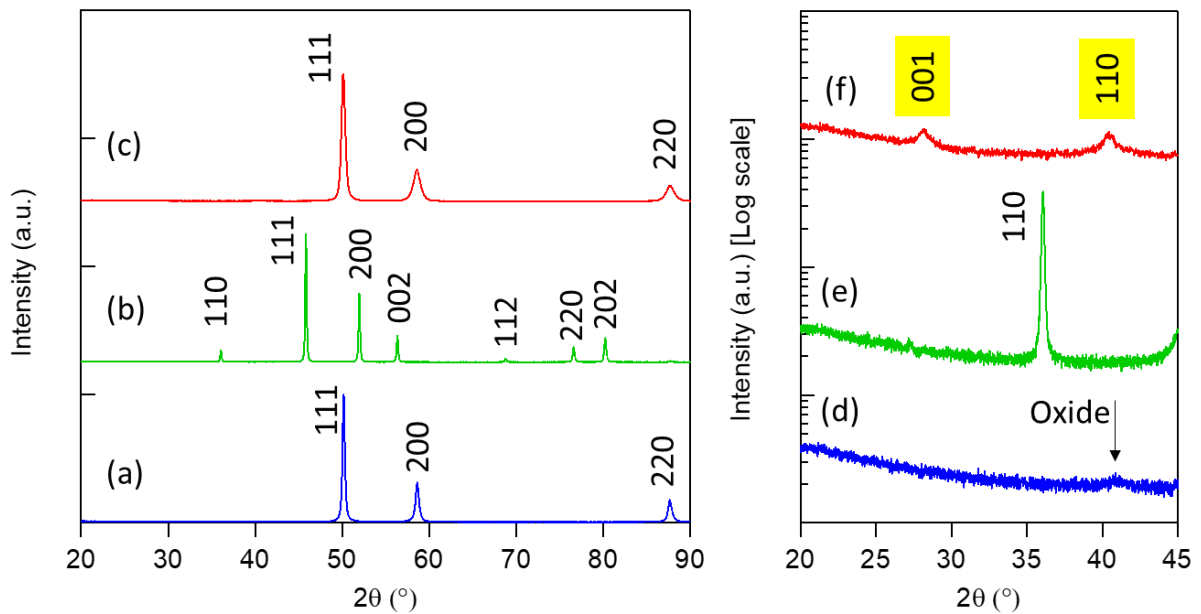


図 4-2 (a)原料粒子、(b)窒化処理後、(c)脱窒素処理後の XRD パターン. (d)~(f)は 20~45° の拡大図である。また、右図の縦軸は Log スケールになっている。(f)の黄色でハッチングした回折は  $L1_0$ -FeNi の超格子由来の回折ピークである。

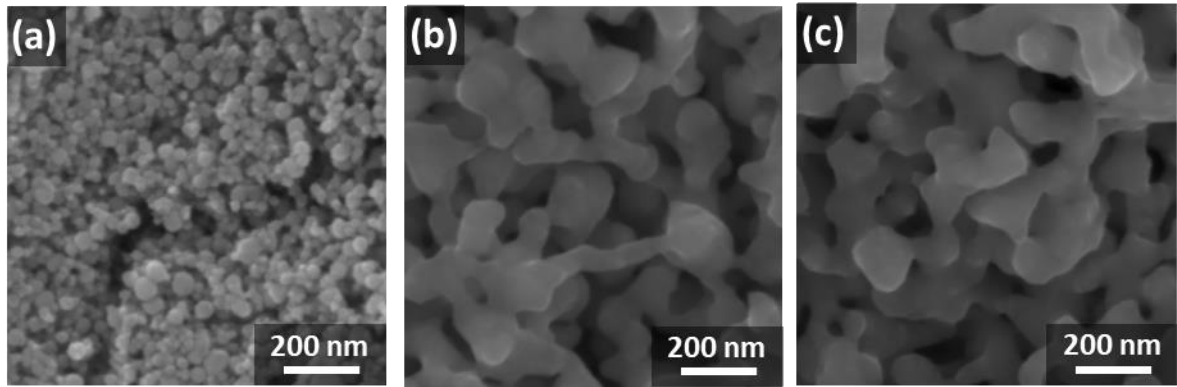


図 4-3 NITE 処理における FeNi 粒子の形態変化 (a)熱プラズマ法で作製した FeNi 粉末の出発材料、(b)酸化膜除去後の FeNi 粉末、(c)NITE 処理後の FeNi 粉末の SEM 画像. 酸化膜を除去する際に、粒子の焼結、成長、ネッキングが発生していた. 窒化処理工程および脱窒素処理工程では粒子形状の変化は見られなかった.

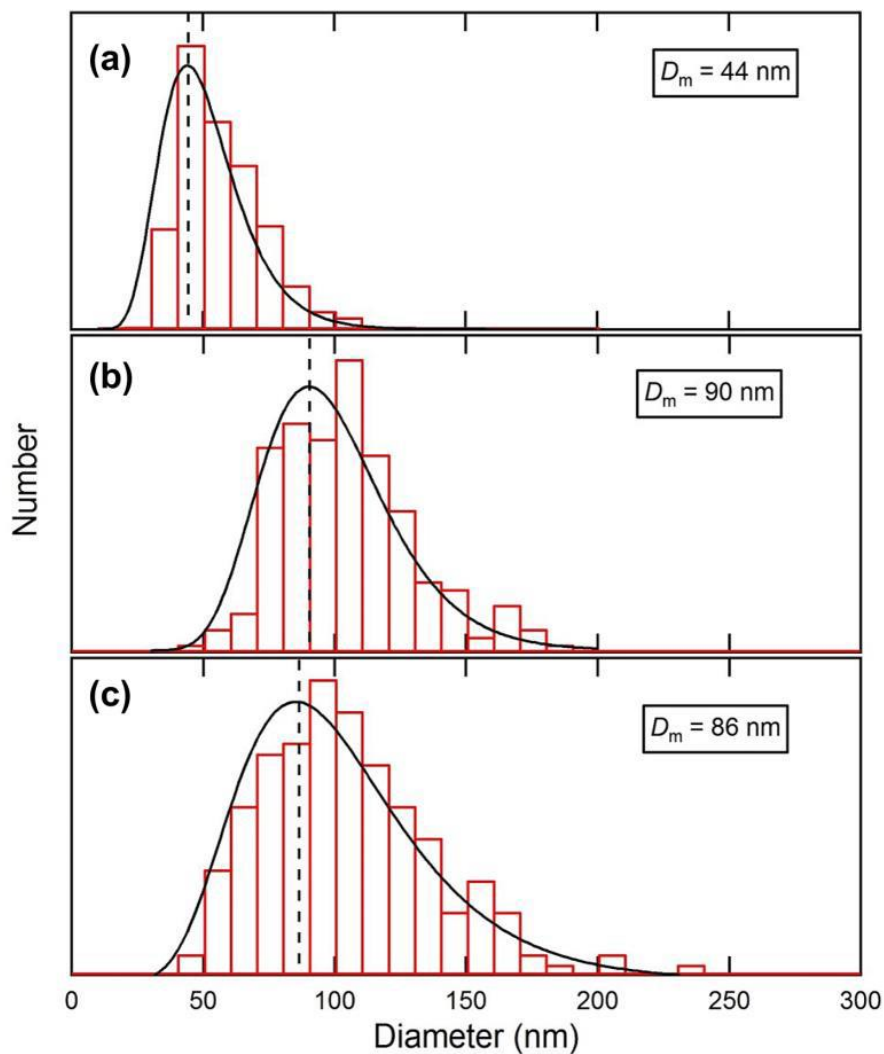


図 4-4 (a)FeNi 粉末の出発原料、(b)酸化膜除去後の FeNi 粉末、(c)NITE 処理後の FeNi 粉末の粒度分布. 各ヒストグラムは対数正規関数でフィッティングされている. 点線はモード径  $D_m$  を表す.

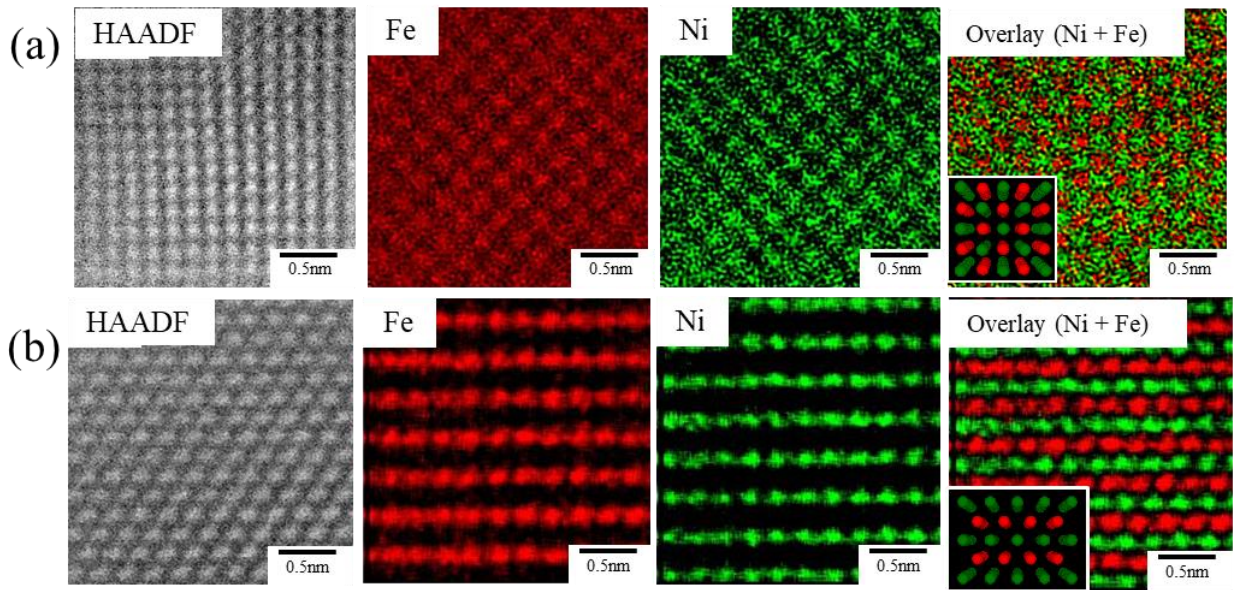
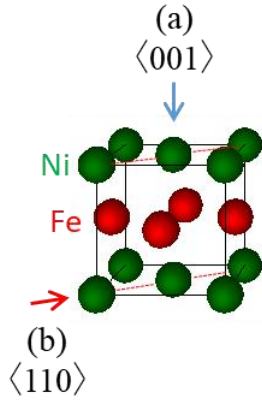


図 4-5 原子分解能解析 STEM を用いて 2 方向から観察した DN-FeNiN の HAADF イメージング、Fe 元素マッピング、Ni 元素マッピング、Fe と Ni の元素マッピングオーバーレイの結果. 上図は観察方向の模式図. オーバーレイ画像の挿入図は、 $L1_0$ -FeNi に対して  $\langle 001 \rangle$  から観察した格子の CG 画像 ((a)) と  $\langle 011 \rangle$  から観察した格子の CG 画像 ((b)).

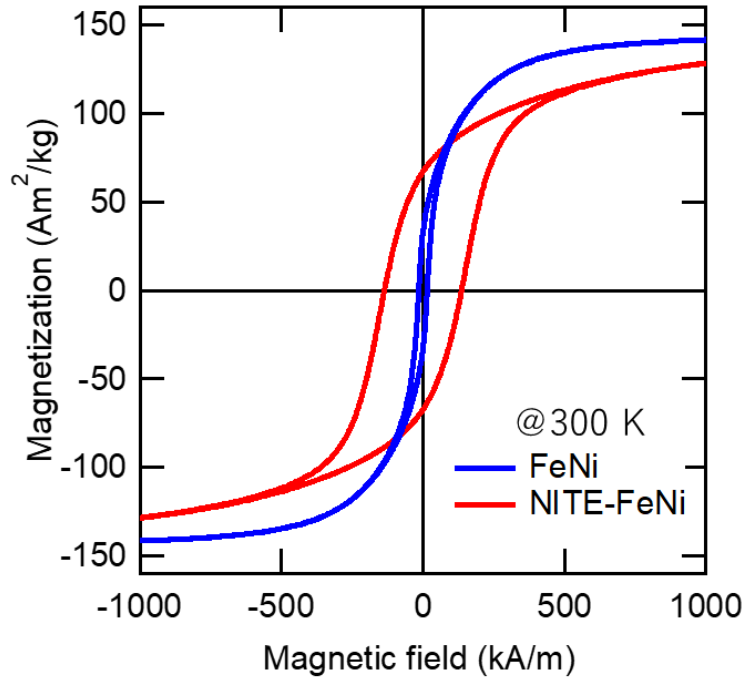


図 4-6 NITE 処理前後のヒステリシスカーブ

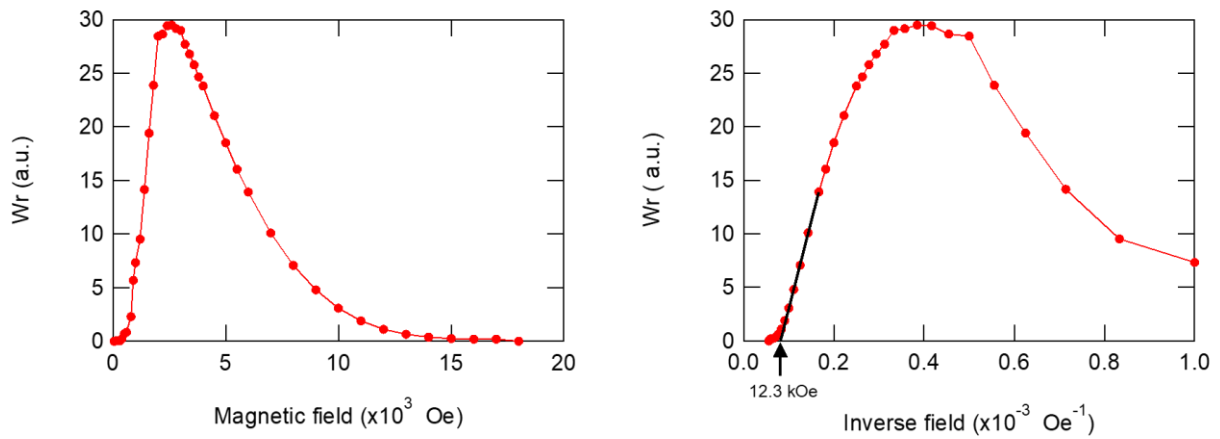


図 4-7 NITE 法で作製した粒子の磁気トルク測定結果。(左)各外部磁場における回転ヒステリシスロスおよび(右)外部磁場の逆数に対する回転ヒステリシスロスのプロット

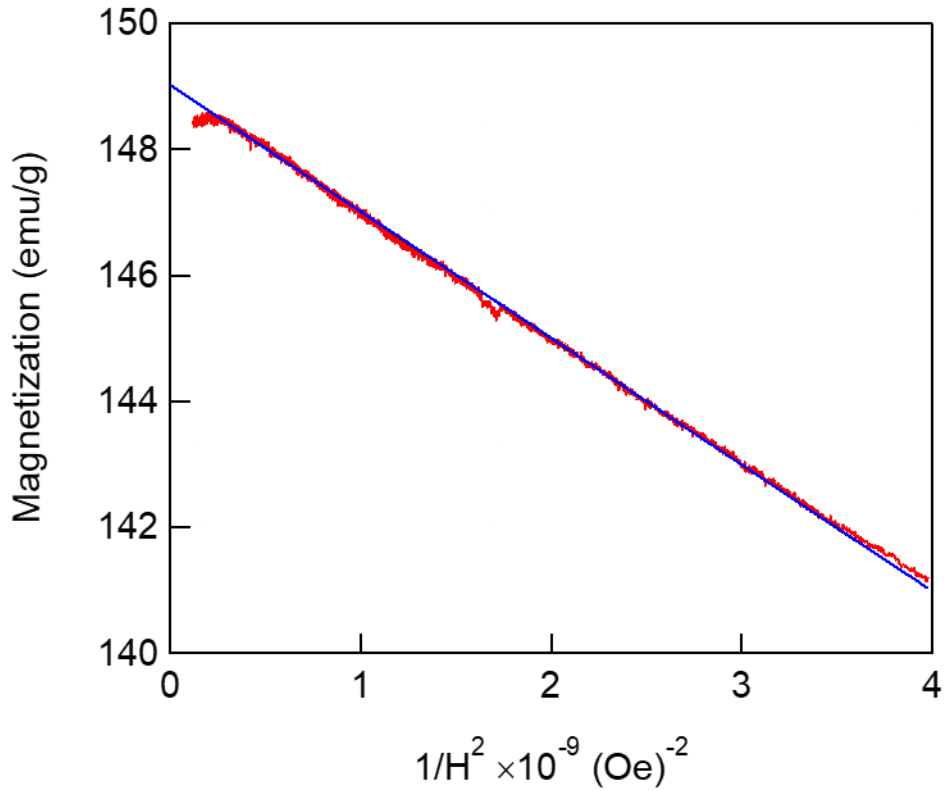


図 4-8 NITE 法で作製した  $L1_0$ -FeNi 粒子の 10 K における飽和漸近則プロット

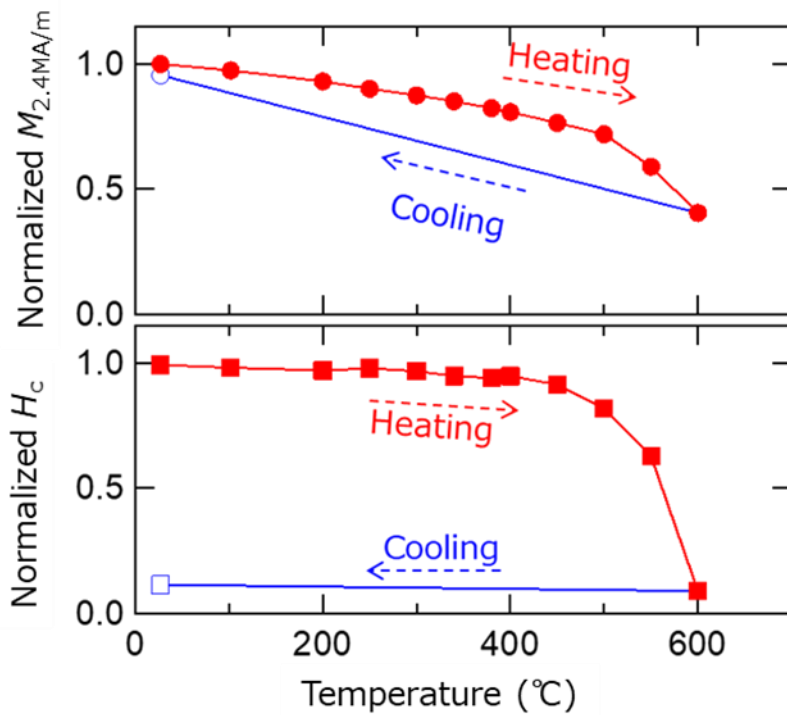


図 4-9 NITE 法で作製した  $L1_0$ -FeNi 粒子の磁化および保磁力の温度依存性  
磁化は 25 °C、2.4 MA/m 印加時の磁化の値で保磁力は 25 °C の時の値でそれぞれ規格化している



## 5章 NITE 法による準安定 $L_{12}$ -FeNi 相の合成およびその物性に関する研究

### 5.1 NITE 法による準安定 $L_{12}$ -FeNi 相合成に関する概念

これまでに、NITE 法を用いることで、594 K という低い構造転移温度を持つ  $L_{10}$ -FeNi の規則合金が合成可能であることを示してきた。NITE 法とは、1) 不規則な合金の粒子を窒化して規則的な窒化物化合物を合成した後、2) 他の元素の相対的な原子位置を維持したまま、トポタクティックに窒素を除去するという 2 つのステップからなる。この方法により、中間窒化物が FeNiN であれば、高純度の  $L_{10}$ -FeNi 粒子が得られる。この構造では、Fe、N 層と Ni 層が [001] 方向に沿って交互に積層されているが、これは Fe-N に対する親和性が Ni-N に対する親和性よりも高いためと考えられる。一方、FeNiN と  $L_{10}$ -FeNi における原子の相対的な位置の違いは、Fe 原子の間に窒素原子が位置するかないかだけである。したがって、 $L_{10}$ -FeNi は FeNiN の窒素原子の数を減らすことで合成される。このように、NITE 法は出発物質となる合金の組成や中間生成物の窒化の割合を変えることで、窒化物相を介してさまざまな規則合金を合成できる可能性がある。NITE 法では、従来の冶金法とは異なり、化学プロセスを用いて合金を合成する手法であると言える。NITE 法で合成された金属化合物は、 $L_{10}$ -FeNi 以外にも様々な応用が考えられる。Fe-Ni-N 系にはいくつかの異なる相が報告されている。 $Fe_2Ni_2N$ [30][63][64] は、FeNiN よりも窒化度が低い FeNi 窒化物系である。 $Fe_2Ni_2N$  は、図 5-1(a) に示すようなペロブスカイト構造をしている。この系では、コーナーサイトが完全に Ni 原子で占められ、面心サイトは Fe 原子と Ni 原子が 2:1 の割合で占められている。さらに、体心位置は N 原子が占めている。したがって、 $Fe_2Ni_2N$  に脱窒素処理を施しても、Ni 原子と Fe 原子の両方が元の位置に残っていれば、規則合金を得ることができる。 $Fe_2Ni_2N$  を脱窒素処理して得られる FeNi 規則合金の予想結晶構造を図 5-1 (b) に示すが、これは FeNi 合金の  $L_{12}$  相である。図 5-2 に示すように、このような規則相は、Ying - Yu Chang らが報告した Fe-Ni 系の相図には見られないものである[65][66][67]。この構造は、Fe と Ni の組成比を除けば、 $Fe_3Ni$  の構造 (図 5-1(c)) と類似している。

### 5.2 本章の目的

5 章では、NITE 法を用いて  $L_{12}$ -FeNi の合成を狙う。 $L_{12}$ -FeNi 相は状態図に示されておらず、非平衡相もしくは準安定相であると考えられる。 $L_{12}$ -FeNi の合成に成功すれば、NITE 法の特異性が示され、規則合金合成手法としての応用範囲が広がることが期待される。

### 5.3 実験方法

$Fe_2Ni_2N$  の調製方法は以下の通りである。日清エンジニアリングから供給された平均粒径 30 nm と 60 nm の 2 種類の FeNi ナノ粒子を出発原料として、熱プラズマ法により合成した。平均粒径 60 nm の粒子を用いた窒化処理では、 $Fe_2Ni_2N$  の単一相が得られたが、30 nm の粒子を用いた実験では、第 2 相として FeNiN が生じることがあった。そのため、その後の実験は直径 60 nm の粒子を用いて行った。蛍光 X 線分析装置 (XRF) で測定した原料の Fe と Ni の組成比は、 $Fe_{49.7}Ni_{50.3}$  であった。窒化処理は、アンモニア雰囲気中で熱処理できる電気炉で行った。約 1 g の FeNi ナノ粒子を石英ボートにのせ、炉に入れる。アンモニアガスを 1 L/min で流しながら、300°C で 10 時間の熱処理を行った。次に、水素ガスを 1 L/min で流しながら、300°C で 1 時間の熱処理を行い、脱窒素処

理を行った。窒化工程で使用したアンモニアガスと脱窒素工程で使用した水素ガスの純度は、いずれも 99.999%以上であった。これらのプロセスは、L1<sub>2</sub>-FeNi ナノ粒子の単相形成のために最適化されたものである。結晶構造解析には、リガク社製の X 線回折装置 (XRD) を用いた。X 線源には、Fe と Ni の区別を容易にするために Fe-K $\beta$  ( $\lambda = 1.75653 \text{ \AA}$ ) を用いた。結晶構造の原子マッピングは、エネルギー分散型 X 線分光器付き透過型電子顕微鏡 (TEM-EDX) を用いて行った。磁気特性を調べるために、振動試料型磁力計 (VSM) を用いて、室温で磁化測定を行った。

## 5.4 実験結果および考察

### 5.4.1 NITE 処理で作製した L1<sub>2</sub>-FeNi の構造評価

#### 5.4.1.1 XRD による結晶構造評価

NITE 処理前後の粒子の XRD 測定結果を図 5-3 に示す。上段に実験で得られた XRD パターンを、下段にリファレンスを示す。Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N の XRD パターンの計算に用いた結晶構造は、Arnot らの報告によるものである [30]。A1-FeNi については、無機結晶構造データベースのコレクションコード (ICSD) #103556 を参照した。L1<sub>2</sub>-FeNi の結晶構造は報告されていないため、A1 合金と同じ格子定数  $a=0.358 \text{ nm}$  の規則 fcc 構造を仮定して、ブラッグ位置と強度の両方を計算した。図 5-3 の左側の挿入図は、 $2\theta=24^\circ$  から  $44^\circ$  の間の角度に対応するプロットの拡大図である。図 5-3(a)、(b)に示すように、FeNi 合金の回折線の位置と強度は窒化処理によって変化している。38° 付近に見られる回折ピークは、NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(311)に割り当てられる。この酸化相は、合金を炉から取り出す際に起こる表面酸化反応によるものと考えられる。得られた回折線は文献[30]に示されている Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N と非常によく一致することから、窒化処理によって Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N の単相が合成されたと結論づけることができる。観測された (Fe,Ni)-N 合金の格子定数を Vegard 則に則って考慮すると、(Fe,Ni):N の組成比が 4:1 であると推察される。Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N のサイト占有元素を推定するために、 $hkl=001$ と $hkl=111$ のピークの回折強度 $I_{hkl}$ を比較した。計算には以下の式を用いた。

$$I_{hkl} \propto L_p(\theta) \cdot |F_{hkl}|^2$$

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \exp(2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n))$$

$$f = f_0 + f' + if''$$

ここで、 $\theta$  : ブラッグ角、 $L_p$  : ローレンツ偏光係数、 $F$  : 結晶構造因子、 $f_n$  : 単位胞内の  $n$  番目の原子の原子散乱係数、 $(x_n, y_n, z_n)$ :  $n$  番目の原子の座標、 $(h, k, l)$  : XRD インデックス、 $f_0$  : 原子内の電子の結合力を無視した原子散乱係数、 $f', f''$  : 異常散乱係数、を示すパラメータである。

Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N の回折強度比計算結果を図 5-4(a)に示す。完全に規則化した Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N の計算結果は、 $I_{001}/I_{111} = 0.0367$ であり、実験で得られた比率は $I_{001}/I_{111} = 0.036$ であった。これらの結果は、コーナーサイトが Ni 原子に優先的に占有されている理想的な Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N 構造の結果に非常に近いものであることを示している。

続いて、脱窒素処理後のサンプルの XRD 結果を図 5-3(c)に示す。出発原料である A1-FeNi と同



じ位置にブラッグピークが現れていることから、脱窒素処理によって  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  から窒素原子が完全に除去され、FeNi 合金が再現されていることがわかる。なお、脱窒素処理後に表面酸化処理を行ったが、酸化物のピークは観測されなかった。これは、水素中での熱処理により酸化物が還元されたことと、粒子の焼結により酸化膜の表面積が減少し、酸化膜の体積比が減少したためと考えられる。以下、脱窒素処理品を DN-FeNi と呼ぶ。なお、DN-FeNi の回折線では、 $2\theta = 28.3^\circ$  と  $2\theta = 40.4^\circ$ 、付近に、不規則な FeNi ではこれらの位置に見られない追加のピークが見られることがわかった。L1<sub>0</sub>-FeNi の製造に用いられた脱窒素プロセスの場合、Fe と Ni の両方の原子が脱窒素プロセス中に原子拡散を伴わずに同じ格子位置に残っている。 $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  粒子の脱窒素処理で同様のプロセスが起これるとすれば、DN-FeNi は単純な不規則 fcc (A1) 構造ではなく、Ni が優先的にコーナーサイトを占有する規則 fcc 構造、すなわち L1<sub>2</sub> 構造、を有していることが予想される。DN-FeNi のコーナー/面心位置での Ni/Fe のサイト分布を評価するために、コーナーサイトでの Ni 占有率と XRD の強度の関係を計算した。ここでは、強度比の計算に RIETAN - 2000 を使用した。原子散乱係数と以上散乱係数は Sasaki Table[56]を参照した。Sasaki Table には、核種と波長ごとに、原子散乱係数に関連する異常散乱係数が記載されている。得られた値は、 $\lambda = 1.75653 \text{ \AA}$  で  $f' = -4.6259$ 、 $f'' = 0.4742$  であった。計算結果を図 5-4(b)に示す。縦軸は 001 と 111 の回折強度比、横軸はコーナー位置の Ni 占有率に対応している。図 5-3(c)の結果から、 $I_{001}/I_{111}$  は 0.47 であることがわかった。この値は、コーナー位置での Ni 占有率が 96%と推定されることを示している。この結果は、脱硝処理の前後で、結晶構造中の金属の位置が顕著に変化していないことを示している。XRD 分析の結果から、DN-FeNi は L1<sub>2</sub>-FeNi であると結論づけられる。

#### 5.4.1.2 TEM-EDS による局所構造評価

DN-FeNi の TEM-EDS による原子マッピングを図 5-5 に示す。この画像は(001)方向から観察したものである。Fe と Ni のコントラストがはっきりしており、Fe も Ni も優先的占有しているサイトがあることがわかる。Fe の分布は市松模様のものであり、Ni の分布は正方格子のものである。観察された分布は、L1<sub>2</sub>型の結晶構造特有のパターンであり[68]、コーナーサイトが Ni のみで占められ、面心サイトが Fe または Ni で占められていることを示す。TEM 観察においても、XRD の結果同様 L1<sub>2</sub>-FeNi が合成できていることが確認された。

#### 5.4.2 NITE 法で作製した L1<sub>2</sub>-FeNi の磁気物性評価

得られた DN-FeNi の磁気特性を評価するために、VSM を用いた磁気測定を室温で行った。その結果を図 5-6 に示す。原料と DN-FeNi の間に保磁力の変化はほとんど見られなかった。正方晶の L1<sub>0</sub>-FeNi と異なり、A1-FeNi と DN-FeNi はいずれも立方晶の結晶構造を持っているため、大きな磁気異方性は期待できない。また、L1<sub>2</sub> 構造は一般に磁気異方性が小さいことが知られており、その例として L1<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>Pt が挙げられる[69]。DN-Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N も同様の理由で低い保磁力を示したと考えられる。このため、規則化の有無による保磁力の大きな変化はなかったと考えられる。なお、DN-FeNi の磁化は、原料の磁化よりも若干高い。4.0 MA/m (5kOe)における DN-FeNi の磁化は 1.46 T (140 emu/g)、原料の磁化は 1.34 T (129 emu/g)であった。NITE プロセスでは、Fe と Ni の組成比は変化しないと考えられる。したがって、この磁化の違いは、表面の酸化状態の違いであると

考えられる。また、室温での磁化過程では変化がなかったが、キュリー温度には、一方が規則的な合金であり、他方がランダムな合金であるため、違いが生じる可能性があるため、今後検証していく必要がある。

## 5.5 まとめ

XRD と TEM-EDS の測定結果から、図 5-1 (b) に示すような  $L1_2$ -FeNi 合金が合成されたことを確認した。FeNi の組成比は 1:1 であり、XRD の回折強度比の解析から、コーナーサイトは Ni 原子のみで占められていることがわかった。したがって、面心位置は、Fe または Ni が 2:1 の分布でランダムに占有されている。この Fe と Ni の配置は、 $Fe_2Ni_2N$  の原子分布と同じであり、トポタクティック脱窒素処理が  $Fe_2Ni_2N$  にも FeNiN と同じように作用していることがわかる。A1-FeNi と  $L1_2$ -FeNi の磁化曲線を比較すると、飽和磁化と保磁力のいずれにも大きな違いはなかった。今回見出した  $L1_2$ -FeNi 相は、これまで報告されていないものであり、相図に載っていないような準安定である。NITE 法は、トポタクティック反応を用いることで非平衡相の合成も可能になる、新しい規則合金合成手法であり、規則性のある合金合成法として広く使われることが期待できる。

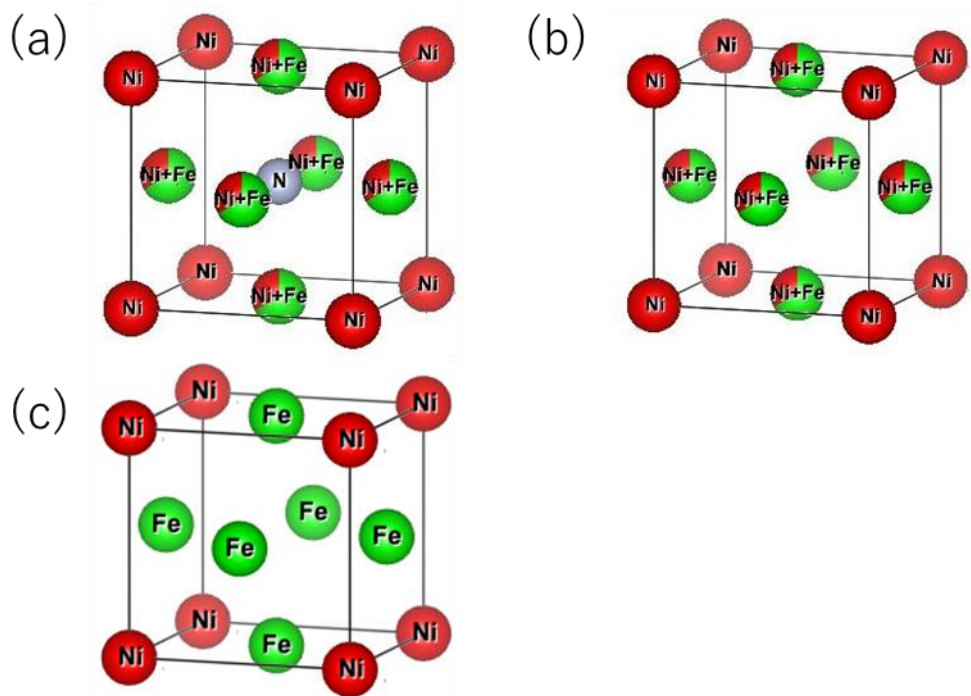


図 5-1 (a) $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$ 、(b) $\text{L1}_2\text{-FeNi}$ 、(c) $\text{L1}_2\text{-Fe}_3\text{Ni}$  の結晶構造モデル。結晶構造の描画には VESTA を使用した。ここではほかの章と違い、TEM-EDS 像との整合性を持たせるために Fe を緑、Ni を赤で示している。

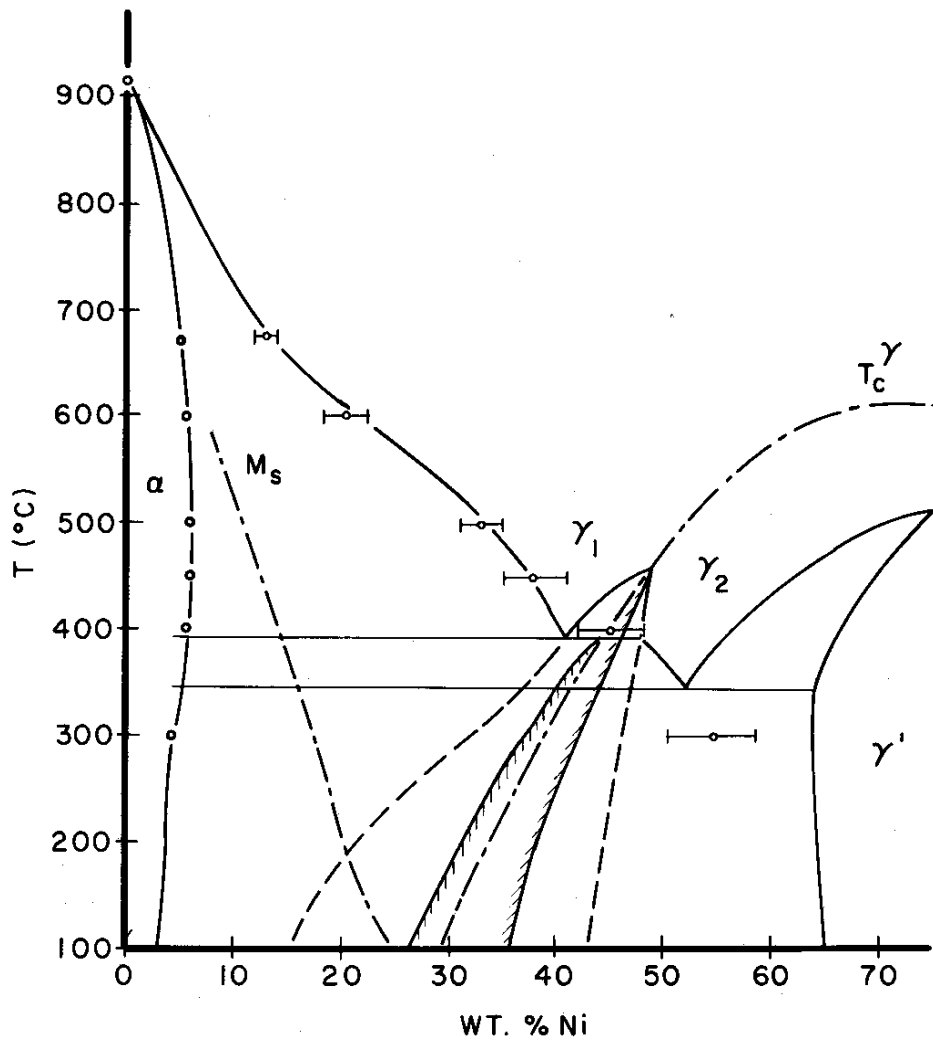


図 5-2 K.B. Reuter らが計算した Fe-Ni の相図. [65]より抜粋

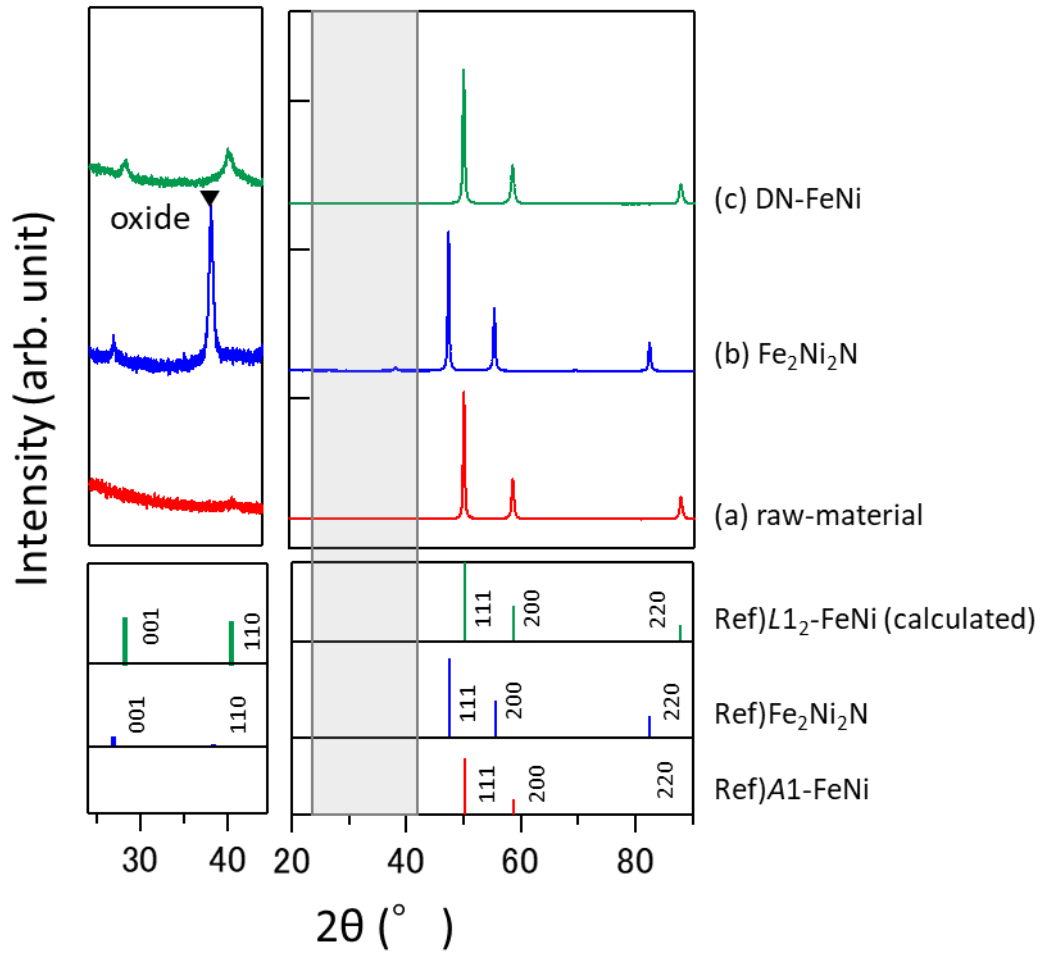


図 5-3 (a)原料、(b)窒化処理、(c)脱窒処理を施した試料の XRD パターン

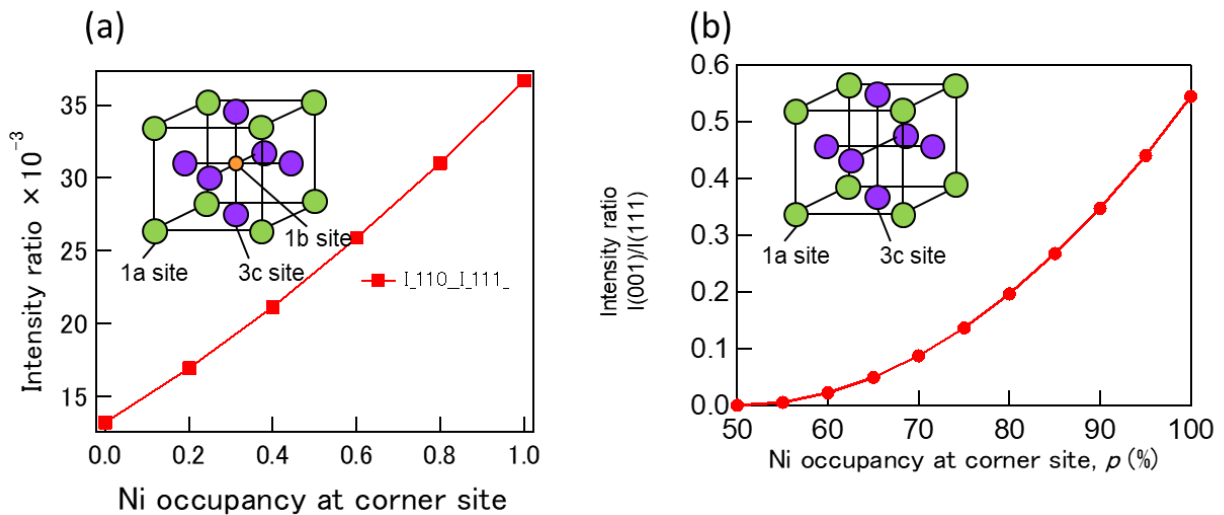


図 5-4 (a)Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N および(b)DN-FeNi のコーナーサイトの Ni 占有率と(001)と(111)の強度比の関係をシミュレーション。挿入図は計算に用いた結晶構造モデル

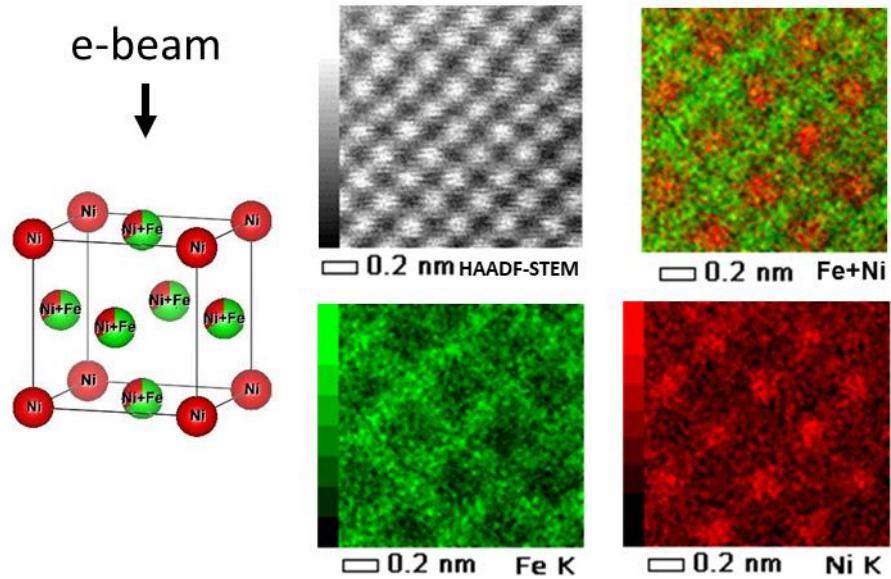


図 5-5 DN-FeNi の TEM 観察。画像は(a)HAADF 像と、(b)Fe、(c)Ni、(d)Fe と Ni のオーバーレイの元素マッピング像

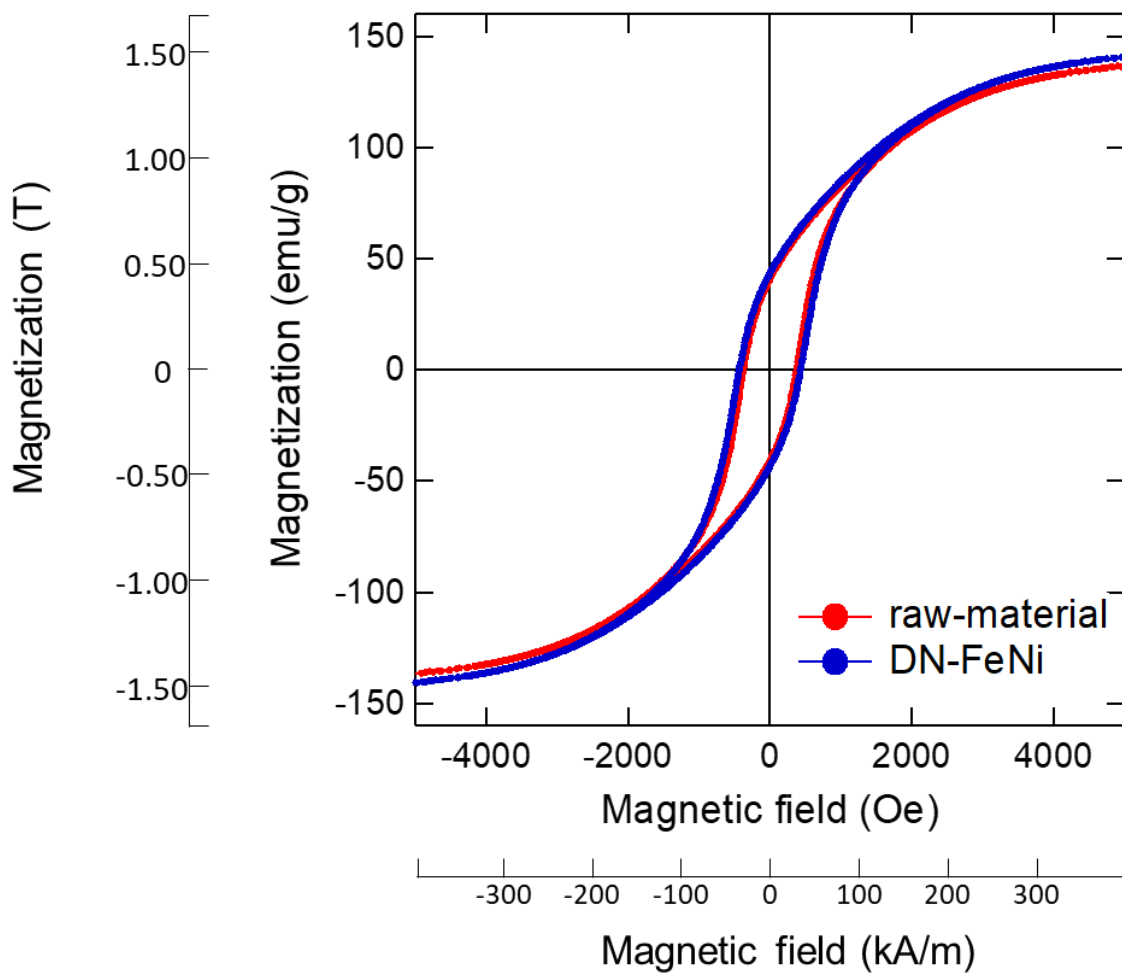


図 5-6 原料の FeNi 合金と DN-FeNi 合金のヒステリシス曲線

## 6章 NITE 法による正方晶 $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$ の合成およびその物性に関する研究

### 6.1 NITE 法による 正方晶 $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$ 合成に関する概念

これまでに NITE 処理による規則合金合成について報告してきた。NITE 法では窒化物の結晶構造を引き継いだ規則合金が合成可能であるため、高い規則度を持った FeNi 合金の合成が可能となる。しかしながらその保磁力はいまだ小さく、永久磁石として用いろうためには特性向上が求められる。永久磁石の基本的な性能基準である最大エネルギー積(BH)max を大きくするためには[70]、保磁力  $H_c$  を大きくする必要がある。 $H_c$  の最大値は磁性材料の磁気異方性によって制限されるため[71]、永久磁石に適した候補材料は、高い磁気異方性を持つことが最低条件となる。磁気異方性は結晶の対称性と直接関係するため、結晶の対称性が低い磁性材料が良い候補となる。実際、正方晶系の  $L1_0$ -FeNi は大きな磁気異方性が期待できる材料の一つであり、一方、面心立方系の A1-FeNi は典型的な軟磁性体である。

窒素によるトポタクティック反応プロセスは、 $L1_0$ -FeNi や  $L1_2$ -FeNi といった従来のプロセスではほとんど作られなかった規則性のある合金や窒化物を合成するための非常に興味深く有望な方法である。実際、上述のトポタクティック反応プロセスを考慮すると、窒化と脱窒の後にさらに窒化を行うプロセスでは、図 6-1 (a) に示すように、正方晶  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  のような低い結晶対称性を持つ完全に規則化された FeNi 窒化物を生成することができると考えられる。この正方晶  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  構造は、Fe 原子と Ni 原子が c 軸方向に交互に積層された  $L1_0$  構造になっており、N 原子が Fe 原子と並んで配置されている。そのため、 $L1_0$ -FeNi との類似性から、大きな磁気異方性も期待できる。なお、図 6-1(b)のように Fe 原子と Ni 原子が部分的に並んでいる場合、結晶構造は立方体となり[30][64]、大きな磁気異方性は期待できない。

### 6.2 $L1_0$ -FeNi に対する N ドープに関する先行研究

高田らは、FeNiN 膜を脱窒して形成した、Fe 原子と Ni 原子の規則構造を持つ  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  膜を報告しているが、正方晶に規則化された  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  については、室温で強磁性を示すこと以外、何も知られていない[72][73]。さらに、Rani らは最近、N をドープした  $L1_0$ -FeNi の結晶構造を用いて、正方晶に歪んだ  $\text{Fe}_n\text{Ni}_n\text{N}$  ( $n = 16, 8, 4$ ) の磁気を計算した。彼らは、磁気異方性が  $n$  の減少とともに増強されることを発見した[74]。これは、 $n = 2$  に相当する正方晶  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  が大きな磁気異方性を示すことを示唆している。

### 6.3 本章の目的

本章では  $L1_0$ -FeNi よりもさらに磁気異方性の大きな材料となる可能性が期待される正方晶  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  の合成を目指し、その結晶構造および磁気特性の評価を行う。正方晶  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  はこれまでに報告例のない結晶相であり、合成に成功すれば規則合金合成手法としての NITE 法の有用性および特異性を示すものになる。また、正方晶  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  の磁気異方性が期待通り大きな値となっていれば新たな磁石材料の候補としても期待できる物となる。

### 6.4 実験方法

$L1_0$ -FeNi の合成に続き、 $L1_0$ -FeNi の窒化処理を行うという 2 段階のプロセスで、正方晶  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$

の合成を試みた。前駆体である L1<sub>0</sub>-FeNi の調製方法は、4 章に記載のとおりである。質量 1.0 g の L1<sub>0</sub>-FeNi ナノ粒子を石英製のボートに入れて炉に入れ、アンモニアガスを 1 L/min で流しながら 225 °C で 4 時間熱処理を行った。使用したガスの純度は 99.999% 以上であった。また、比較のために、同じ手順で A1-FeNi 合金ナノ粒子の窒化処理を行い、立方体の Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N を得た。

窒化 FeNi ナノ粒子の結晶構造解析には、X 線回折 (XRD; Rigaku, Smart Lab, Japan) を用いた。X 線源には Fe-K $\beta$  (波長  $\lambda = 1.75653 \text{ \AA}$ ) を用いた。結晶構造解析用ソフトウェア「Rigaku PDXL」を用いてリートベルト解析を行った。磁化の磁場依存性 ( $M(H)$ ) を測定して  $H_c$  および、飽和磁化 ( $M_s$ ) を、磁化の温度依存性 ( $M(T)$ ) を測定してキュリー温度 ( $T_c$ ) を求めるために、振動試料型磁力計 (VSM: Quantum Design, Inc.) を用いた。

## 6.5 第一原理計算を用いた正方晶 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N の結晶構造磁気物性に関する予測

第一原理計算は東北大学の白井教授、辻川助教のご協力のもと実施した。詳細は付録 D に記載し、ここではその要約を記載する。第一原理計算により、正方晶系の Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N の結晶構造、 $M_s$ 、 $K_u$  を求めた。比較のため、L1<sub>0</sub>-FeNi および部分的に規則化された立方体 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N の格子定数、 $M_s$ 、 $K_u$  の計算も行った。VASP を用いて計算した磁気異方性エネルギー、飽和磁化、および格子定数の結果を表 6-1 に示す。正方晶 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N では、L1<sub>0</sub>-FeNi に比べて体積が約 16% 拡大し、わずかに正方晶系の歪みが見られる ( $c/a = 0.989$ )。正方晶 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N は、L1<sub>0</sub>-FeNi の 3 倍以上の  $K_u$  を持つと予測された。一方、 $M_s$  は L1<sub>0</sub>-FeNi に比べて約 20% 低い。また、異方性磁場  $H_a$  は、式  $K_u = (\mu_0 H_a M_s) / 2$  を用いて 2.8 MA/m と推定された。正方晶 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N と立方晶系 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N のエネルギー差と、SQS 法を用いて算出した平均磁気モーメントを表 6-2 にまとめた。エネルギー差は非常に小さく、約 6.7 meV/atom である。また、磁気モーメントは、正方晶系の Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N と立方晶系の Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N でほぼ同じである。

## 6.6 実験結果

### 6.6.1 XRD による結晶構造評価

原料の A1-FeNi、窒化処理した A1-FeNi、L1<sub>0</sub>-FeNi、窒化処理した L1<sub>0</sub>-FeNi 粒子の XRD パターンを、それぞれ図 6-2 (a) ~ (d) に示す。図中の (e) と (f) は、それぞれ (b) と (d) の 111 ピークと 200 ピーク付近の拡大図である。A1-FeNi と L1<sub>0</sub>-FeNi に窒素が挿入されたことで、格子が拡大していることがわかる。図 6-2 (d) と (f) では、56° と 82° のピークが分かれていることから、窒化された L1<sub>0</sub>-FeNi は立方体ではなく、正方晶であることがわかる。PDXL を用いたリートベルト解析の結果、合成された正方晶 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N の格子定数は、 $a = 3.80 \text{ \AA}$ 、 $c = 3.76 \text{ \AA}$  であった。一方、図 6-2 (b) では、回折線は単純立方格子の Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N で指数付けされ、格子定数は  $a = 3.77 \text{ \AA}$  と見積もられた。窒化処理された L1<sub>0</sub>-FeNi と A1-FeNi の単位格子体積はともに非常に近いため、観察された結晶系の違いは、Fe 原子と Ni 原子の優先的な占有位置の違いによるものであると考えられる。XRD の結果と第一原理計算がよく一致していることから、図 6-1 (a) に示すように、L1<sub>0</sub>-FeNi の窒化物粒子は正方晶系かつ規則化したものであると結論づけることができる。正方晶 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N の存在は、L1<sub>0</sub>-FeNi の窒化プロセスにおいてもトポクティブな反応が起こっていることを示唆している。また、図 6-2 中段の 47° に見られる 111 ピークには、低角度に小さな肩があり、FeNiN 相の存在



を示唆している。Reference Intensity Ratio 法を用いた解析により、FeNiN 相の量はおよそ 4wt% と推定された。また、文献[73]に示されている方法で FeNiN 粒子を脱窒素処理して、正方晶系の Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N の合成を試みた。しかし、目的の相は得られず、脱窒素条件によって、FeNiN と L1<sub>0</sub>-FeNi の混合物、または立方体の Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N と A1-FeNi の混合物が得られた。

### 6.6.2 XRD および TEM による粒子サイズおよび形態評価

XRD の結果から 111 ピークの半値幅をもとに正方晶 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N のシェラー径を求めたところ 6 nm であった。図 6-3 に正方晶 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N の TEM 画像を示す。原料の L1<sub>0</sub>-FeNi の平均粒径は 100 nm で、その形状はネッキング構造を持つ (図 4-3 参照)。正方晶 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N 粒子もその形状を引き継いで、ネッキング構造の多結晶となっていることが分かった。

### 6.6.3 VSM による熱的磁気物性評価

図 6-4 は、10~350 K で 5.6 MA/m の磁場をかけた場合 (図 6-4(a)) と、400~700 K で 8.0 kA/m の磁場をかけた場合 (図 6-4(b)) の  $M(T)$  曲線である。図 6-4(b) の  $M(T)$  曲線の変曲点は約 441 K であり、これは正方晶 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N の  $T_C$  である。なお、高温まで  $M(T)$  を測定した後の試料の XRD パターンは、図 6-5 に示すように L1<sub>0</sub>-FeNi ではなく A1-FeNi が観察された。これは、正方晶 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N が熱分解して FeNi になるためである。正方形に配列された Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N の分解温度は約 667 K であった。

## 6.7 考察

### 6.7.1 飽和漸近則を用いた磁気異方性の推定

正方晶 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N と立方晶 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N の 10 K における  $M(H)$  曲線を図 6-6 に示す。正方晶 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N には、FeNiN が 4wt% 含まれていることが XRD の結果から判明している。3 章で示したように、FeNiN は 10 K で反強磁性を示しており、その時の磁化率は  $\chi = 40 \mu_0$  [75] である。そこで、生データから反強磁性の寄与を取り除いた。この補正は以降の結果に実質的に大きな影響を与えるものではない。 $H = 7.2 \text{ MA/m}$  ( $\mu_0 H = 9 \text{ T}$ ) における正方晶 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N の  $M_s$  は 1070 kA/m、 $H_c$  は 40 kA/m であることがわかった。第一原理計算では、正方晶 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N は大きな  $K_u$  を持つと予想されたが、実験では大きな  $H_c$  は観測されなかった。しかし、強磁場における正方晶 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N の磁化過程は、立方晶系 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N の磁化過程に比べてほとんど飽和しにくくなっているように見えることから、正方晶系 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N が大きな磁気異方性を持っていることが示唆される。

第一原理計算で求めた  $K_u = 1.96 \text{ MJ/m}^3$  と、 $M(T)$  曲線で求めた  $T_C$  を考慮すると、交換長  $L_{\text{ex}} = \sqrt{A/K_u}$  が推定できる [76]。ここで、 $A = nJS^2/a$  は交換剛性定数を表し、 $n$  は結晶格子中の原子数、 $J$  は磁気モーメント、 $S$  はスピン、 $a$  は格子定数をそれぞれ表す。ここでは簡単のために、面心立方構造を仮定し、スピン  $S = 1/2$  とした。 $L_{\text{ex}}$  は 2.0 nm と評価され、XRD から推定される結晶サイズ ( $\approx 6 \text{ nm}$ ) よりも短いことから、強磁性飽和漸近則 (law of approach to ferromagnetic saturation : LAS) 法を適用して  $H_a$  を評価することができると考えられる [60][61][62]。

LAS は次式のように表される。

$$M(H) = M_s \left( 1 - \frac{a_1}{H} - \frac{a_2}{H^2} \right) + \chi_{hf} H$$

ここで $\chi_{hf}$ は磁場の印加による自発磁化の増加に起因する強磁場帯磁率を意味し、 $a_1$   $a_2$ は多項式の係数である。ここでは、LASの適用範囲である $M \geq 0.95M_s$ の飽和過程を考えた[62]。この範囲では、 $a_2 M_s/H^2$ の第3項が支配的で、第2項の影響は無視できる[62]。この範囲では、磁化過程は近似的に $M = M_s(1 - \frac{a_2}{H^2})$ で記述できる。

図 6-7 は、10 K で得られた  $M$  対  $1/H^2$  の LAS プロットである。黒線は、この領域での  $M$  と  $1/H^2$  の間に直線関係があることを示している。 $M_s$  の推定値は 1.05 MA/m、 $a_2$  は  $0.35 (\text{MA/m})^2$  である。一軸性の磁気異方性を持つ結晶の場合、 $a_2$  と  $K_u$  の関係は、次式であらわされる[62]。

$$a_2 = \frac{4}{15} \frac{K_u^2}{(\mu_0 M_s)^2}$$

これより、 $K_u$  は  $1.51 \text{ MJ/m}^3$  と推定できる。これは第一原理計算で求められた  $K_u = 1.96 \text{ MJ/m}^3$  に近い値である。続いて、室温で得られた  $M(H)$  曲線についても同様の解析を行ったところ、 $K_u$  は  $0.38 \text{ MJ/m}^3$  と推定された。このように  $K_u$  の温度依存性が大きいのは、 $T_c$  が 411 K と室温に近いためであると考えられる。

### 6.7.2 正方晶 $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$ の保磁力向上に向けた課題

今回合成した正方晶  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  は高い  $K_u$  を有することが示唆された。しかしながらその保磁力は小さく、10 K では、 $H_c = 40 \text{ kA/m}$  で、 $H_a$  の約 50 分の 1 である。ネオジム磁石のような高特性永久磁石の場合、 $H_c/H_a$  は約 0.20 である[77]。ところが、正方晶  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  では図 6-3 に示すように、微細構造が制御されていないために  $H_c/H_a$  が非常に小さくなっている。 $H_c$  を向上させるためには、結晶サイズを大きくしたり、 $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  の単結晶ドメイン間の交換相互作用を制御したり、粒子を整列させたりする方法を開発するなど粒子の微細構造の制御が必要であると推察される。

## 6.8 6章のまとめ

6章では、 $\text{L1}_0\text{-FeNi}$  を窒化して合成した正方晶  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  の磁気異方性を調べた。XRD の結果から得られた格子定数と第一原理計算で得られた格子定数はほぼ一致した。 $T_c$  および熱分解温度はそれぞれ 411、667 K であった。また、LAS 法により、10 K での  $K_u$  は  $1.51 \text{ MJ/m}^3$  と推定され、これは第一原理計算の結果 ( $1.96 \text{ MJ/m}^3$ ) と同程度であった。合成された正方晶  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  の  $H_c$  は非常に低いが (10 K で  $40 \text{ kA/m}$ )、 $K_u$  が大きい可能性があるため、材料の微細構造を最適化することで増加させることが期待される。

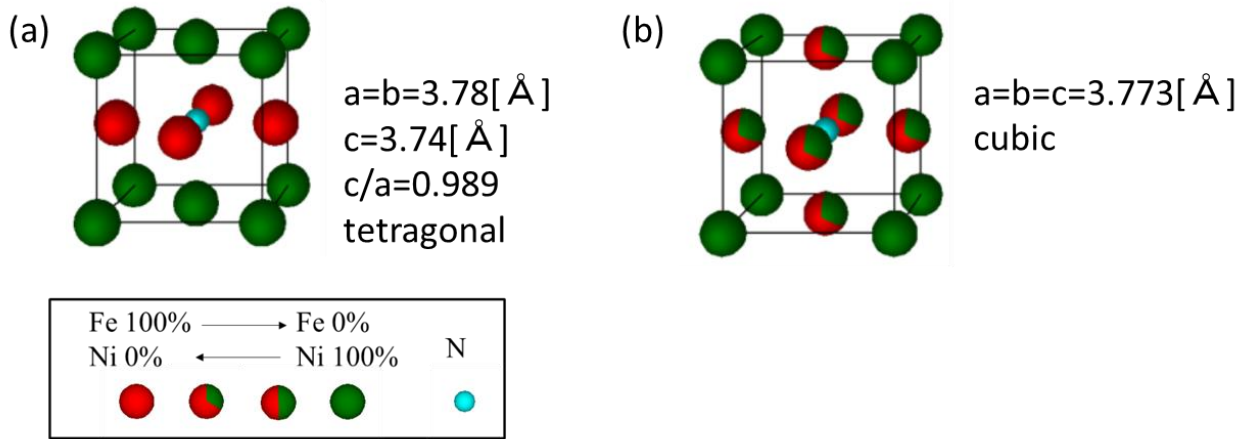


図 6-1 (a) 正方晶  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  と(b)立方晶系  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  の結晶構造モデル。結晶構造の描画には VESTA を使用した。(a)の格子定数は第一原理計算により決定し、(b)の格子定数は文献[30]から引用した。

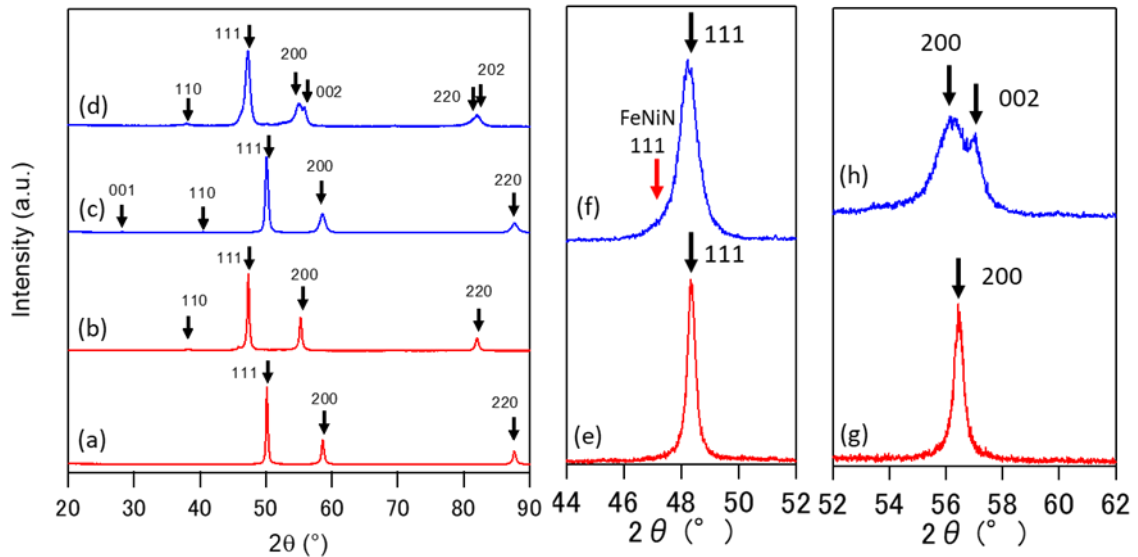


図 6-2 (a) A1-FeNi、(b)A1-FeNi に窒化処理した試料、(c)L10-FeNi、(d)L10-FeNi を窒化処理した試料の XRD パターン。(e)、(f)は(b)、(d)の 111 ピーク付近の拡大図、(g)、(H)は(b)と(d)の 200/002 ピーク付近の拡大図である。(h)の  $56^\circ$  付近および  $82^\circ$  に見える分離したピークは結晶構造が正方晶であることを示している。

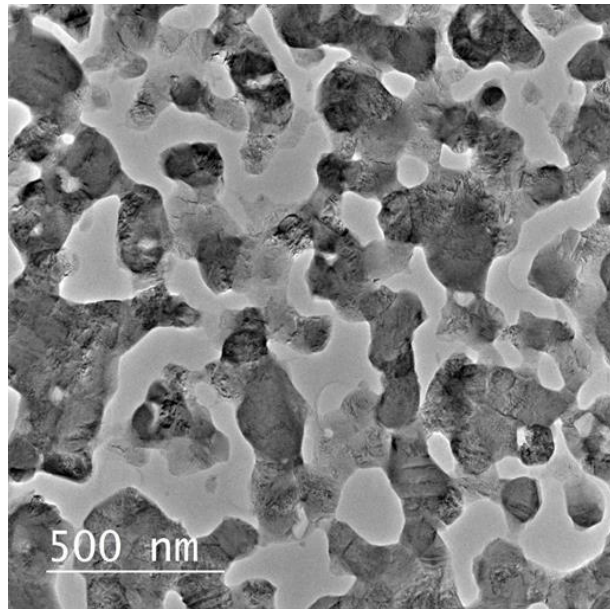


図 6-3 正方晶 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N の TEM 画像

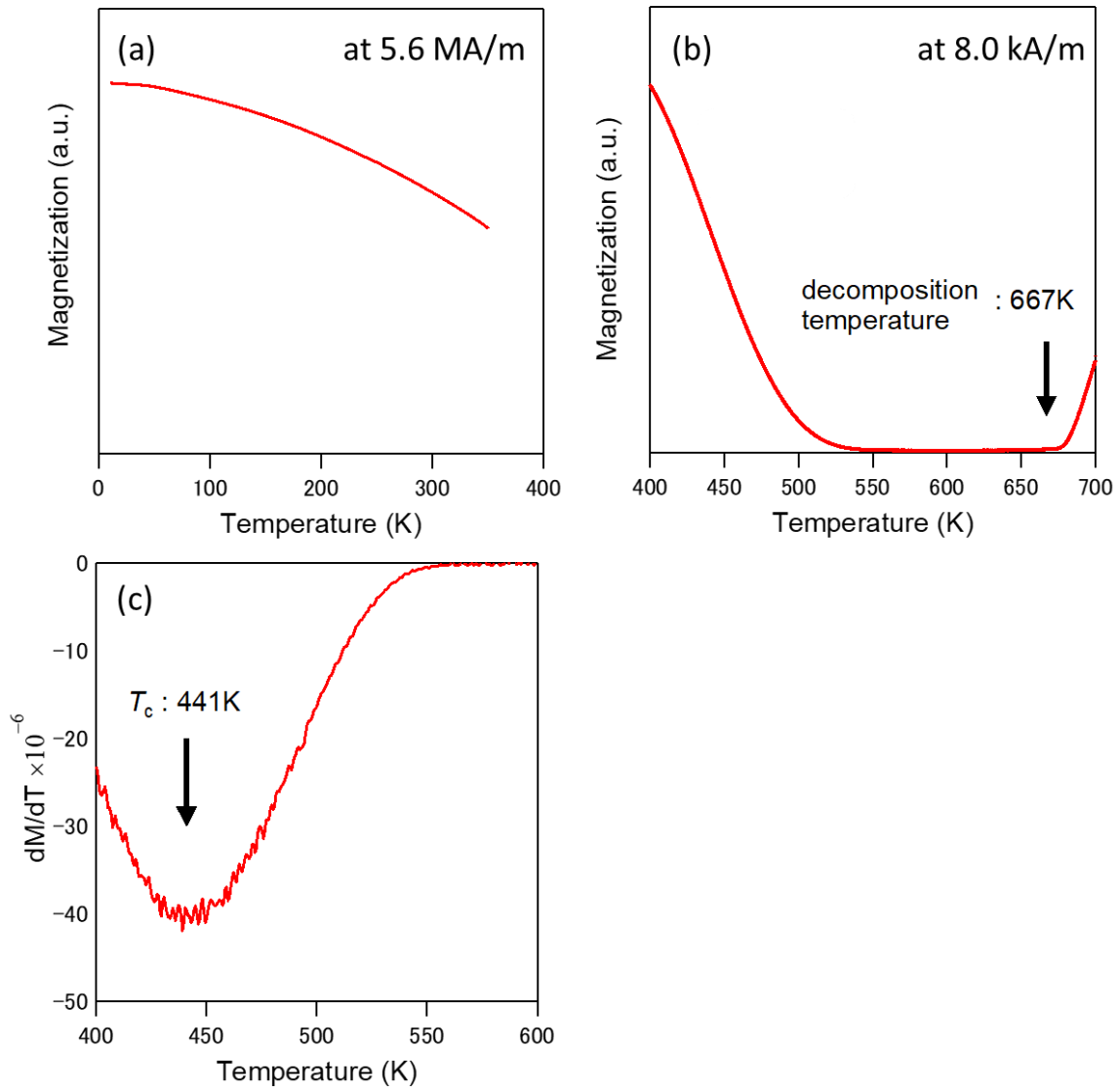


図 6-4 正方形に配列された  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  の (a) 10-350K ( $H = 5.6 \text{ MA/m}$ ) および (b) 400-700K ( $H = 8.0 \text{ kA/m}$ ) の温度範囲における磁化の温度依存性、および (c) 400~600K における磁化の温度微分値。(b)と(c)の矢印は、それぞれ  $T_c$  と分解温度を示す。

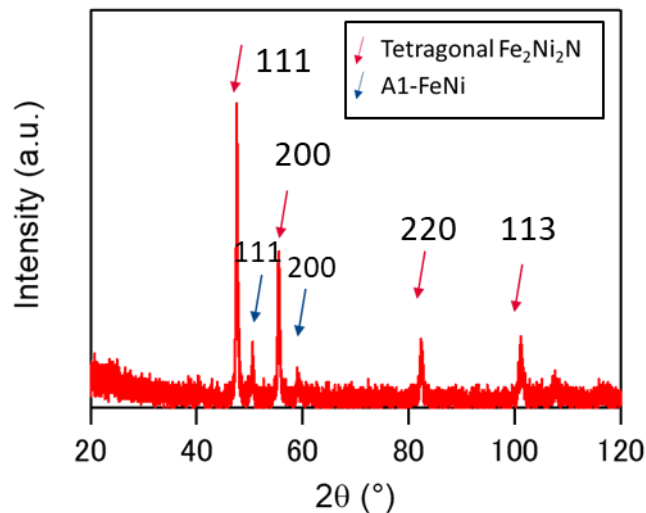


図 6-5 磁化の温度依存性測定で 700K まで昇温しその後室温に戻したサンプルの XRD 測定結果

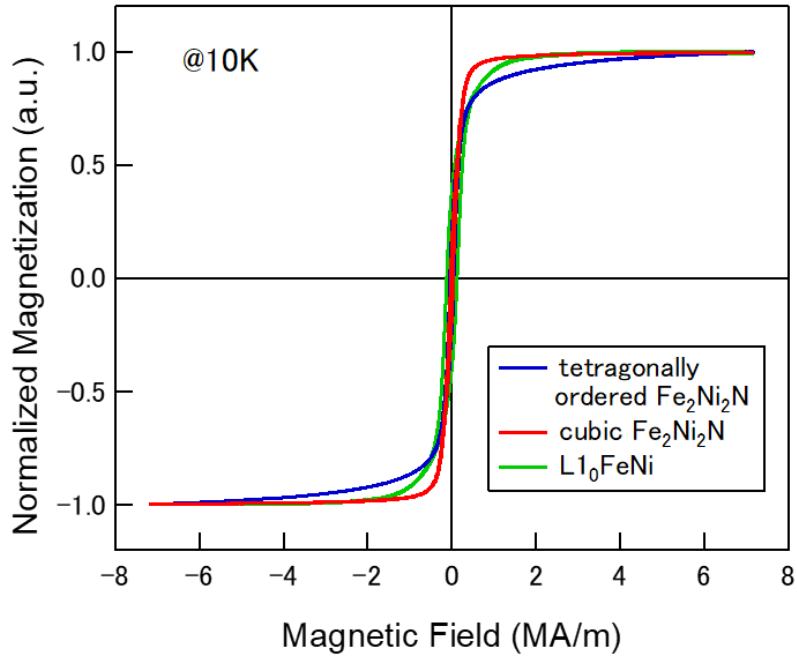


図 6-6 正方晶  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$ 、立方晶  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$ 、 $\text{L1}_0\text{-FeNi}$  の 10K における磁化曲線。縦軸は  $H=7.2$  MA/m での磁化で規格化されている。

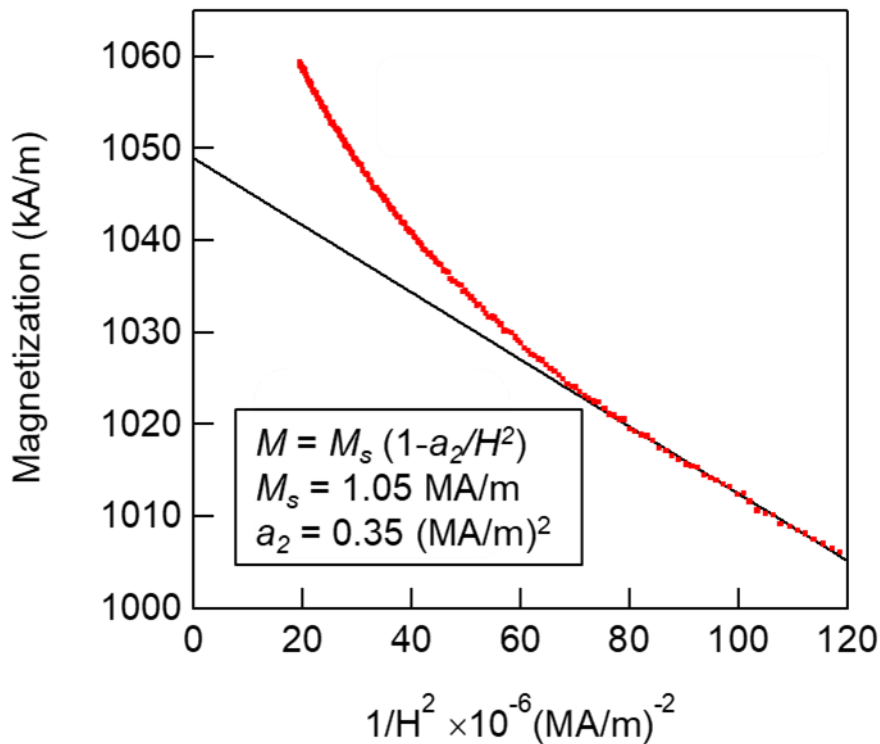


図 6-7 10K での磁場磁化測定に基づく、正方晶  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  の飽和漸近則プロット。H = 2.9-3.6MA/m の範囲の結果から漸近線を引いた。

表 6-1 第一原理計算により求めたL1<sub>0</sub>-FeNiと正方晶 FeNiNの磁気異方性エネルギー  $K_u$ 、飽和磁化  $M_s$ 、および格子定数

	$K_u$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	$M_s$ [kA/m]	Lattice parameter		
			$a$ [Å]	$c$ [Å]	$c/a$
L1 <sub>0</sub> -FeNi	0.63	1340	3.58	3.61	1.007
正方晶 Fe <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> N	1.96	1070	3.78	3.74	0.989

表 6-2 正方晶 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N と立方晶系 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N の形成エネルギー差と SQS 法による磁気モーメントの計算結果.

	Energy difference with respect to 正方晶 Fe <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> N [meV/atom]	Spin magnetic moment [ $\mu_B$ ]		
		Ni	Ni	Fe
		(corner)	(face center)	
正方晶 Fe <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> N	0.0	0.78	0.40	2.50
立方晶系 Fe <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> N	6.7	0.78	0.37	2.46





## 7章 総括

本論文では FeNi の構造安定性を原動力としない Fe, Ni 規則化手法の開発を行った。規則合金を得るためのコンセプトとしてトポタクティック反応を用いた。ランダム合金から直接 L1<sub>0</sub>-FeNi を合成するのではなく、窒素原子の挿入に伴う Fe と Ni を規則化させる工程と、窒素原子の脱離による L1<sub>0</sub>-FeNi を合成する工程の 2 段階に分けることで L1<sub>0</sub>-FeNi の合成を行った。本論文ではこの手法を Nitrogen Insertion and Topotactic Extraction method (NITE 法) と名付けた。NITE 法の成立性検証のために以下の検討を行った。

### 1. 窒化反応による規則化した FeNi 窒化物の合成

FeNi 窒化物の研究は古くからおこなわれており、窒化物中の FeNi が規則化していることが知られていた。1959 年には R.J. Arnott らによって Fe<sub>4-x</sub>Ni<sub>x</sub>N および FeNiN についての研究が報告されている [30]。ところが、それ以降この系に関する報告例はほとんどなく、深く研究されることのない材料であった。我々は改めてその結晶構造に着目し NITE 法の間接物質として FeNiN の合成に取り組んだ。結果、アンモニアガスを用いた窒化処理により単相の FeNiN を得ることに成功した。得られた FeNiN の規則度は 0.91 であった。窒化処理により FeNi の規則化が起こっていることが分かる。また、FeNiN の物性を調べたところ、これまで言われていたような非磁性体ではなく、反強磁性体であることが分かった。その磁気構造は c 軸方向に強磁性的に結合した Fe と非磁性的な Ni からなる G 型反強磁性スピン構造であった。

### 2. トポタクティック脱窒素反応を用いた L1<sub>0</sub>-FeNi の合成

FeNiN に対し水素ガスを用いた脱窒素処理を行ったところ、L1<sub>0</sub>-FeNi の合成に成功した。得られた L1<sub>0</sub>-FeNi の規則度は 0.71 であった。脱窒素工程にて若干規則度の低下がみられたが、従来の方法では得られたことのないほど高い規則度かつ含有率を有する材料の合成に成功した。これは規則合金合成手法としての NITE 法の有用性を示すものであるといえる。磁気測定の結果、保磁力は 142 kA/m であった。第一原理計算で求められた Ku が 0.63 MJ/m<sup>3</sup> であることであることを考えると、この保磁力は予想よりも小さい。一方、飽和漸近則より予想される Ku は 0.87 MJ/m<sup>3</sup> と計算値に近い値となっている。粒子の形状制御によりさらなる保磁力向上が期待される。

NITE 法で合成された L1<sub>0</sub>-FeNi は図 4-9 に示したように、室温から 400°C まで保磁力がほとんど変化しないという温度特性を持つことが示された。これはモータに使用することを想定した際に非常に重要な要素になる。図 7-2 は既存のネオジム焼結磁石、ネオジムボンド磁石、フェライト磁石の温度特性 [78] と、期待される L1<sub>0</sub>-FeNi 磁石の温度特性を示した図である。ここでは、L1<sub>0</sub>-FeNi 磁石の残留磁束密度は充填率 70vol% のボンド磁石と仮定し、保磁力は表 1-1 に記載の異方性磁界 1.6 MA/m の 35% と仮定して計算した。L1<sub>0</sub>-FeNi は保磁力、残留磁束密度の温度変化がほとんどないため、150°C の高温域においてネオジム焼結磁石を上回る性能を発揮することが期待される。したがって、高温下でも磁力が低下しないため、モータに使用した際に室温と同程度のトルクを発揮することが期待される。また、ここで想定している L1<sub>0</sub>-FeNi 磁石はボンド磁石であることから、形状の自由度を高めた新たなアイデアに基づくモータの設計が可能である。L1<sub>0</sub>-FeNi を磁石材料として実用化するには、他の磁石同様、形状制御、配向技術開発、成形技術開発が必要であるこ

とに加えて、粒子の規則度低下メカニズムの解明したうえで規則度の改善が必要であり、今後も多くの課題が残されている。これらの課題が克服されたときに、ネオジム焼結磁石と比較して優位性が顕在化する。L1<sub>0</sub>-FeNi の魅力的な特性が活かされ、新規磁性材料として実用化されるよう今後の研究開発が望まれる。

また、NITE 法の応用として、L1<sub>0</sub>-FeNi 以外の規則相に関して以下の検討を行った。

### 3. L1<sub>2</sub>-FeNi 相の合成

FeNi の窒化処理では窒化の度合いにより FeNi の規則性に変化が生じることが分かっている。Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N ではコーナー位置が Ni で占有され、面心位置は Fe と Ni が 2:1 の割合で占有している。この物質を NITE 法の間体として用いた場合にどのような結晶構造が得られるのか調査した。XRD と TEM-EDS の測定結果から、L1<sub>2</sub>-FeNi 合金が合成されたことを確認した。FeNi の組成比は 1:1 であり、XRD の回折強度比の解析から、コーナーサイトは Ni 原子のみで占められていることがわかった。したがって、面心位置は、Fe または Ni が 2:1 の分布でランダムに占有されている。この Fe と Ni の配置は、Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N の原子分布と同じであり、トボクティック脱窒素処理が Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N にも FeNiN と同じように作用していることがわかる。今回報告した L1<sub>2</sub>-FeNi 相は、これまで他では報告されていないものであり、NITE 法は、規則合金の新しい合成法として広く使われることが期待できる。

### 4. 正方晶 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N の合成

NITE 法で合成した L1<sub>0</sub>-FeNi に対し再度窒化処理を行うことによって磁気特性にどのような変化が生じるか調べた。L1<sub>0</sub>-FeNi の結晶を歪ませることによる磁気性能の向上に期待し、正方晶 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N の合成に取り組んだ。実験と計算で得られた格子定数はほぼ一致したため、得られた窒化物は正方晶 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N と推定された。磁化の温度依存性解析の結果、T<sub>c</sub> は約 411 K、熱分解温度は 667 K と決定された。また、LAS 法により、10 K での K<sub>u</sub> は 1.51 MJ/m<sup>3</sup> と推定され、これは第一原理計算の結果 (1.96 MJ/m<sup>3</sup>) と同程度であった。合成された正方晶 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N の保磁力は非常に低いが (10 K で 40 kA/m)、K<sub>u</sub> が大きい可能性があるため、材料の微細構造を最適化することで増加させることが期待される。

本研究で取り扱った NITE 処理による結晶構造変化を図 7-1 にまとめた。このように NITE 法では、窒化の程度により FeNi の規則化の度合いを制御可能であり、さらに磁気的な性質も大きく変化することを示せた。NITE 法で必要となる処理は、アンモニアガスもしくは水素ガスを用いたガス雰囲気下での熱処理のみである。スケールアップ性に優れていることから、NITE 法は FeNi 系規則化合物を大量合成する手法として有望である。

本論文では、FeNi に対し N 原子を用いた反応について研究を行ったが、それ以外の元素に対しても同様の規則化手法が適用可能であると考えている。本学位論文でその一例を示したように、窒化物などの中間化合物を経ることによって準熱平衡プロセスでは到達しえないような規則合金相や非平衡化合物相が合成可能であると考えている。このように、この手法は、熱平衡状態から大き

く離れた未知の規則合金を合成する可能性を秘めている。NITE 法により規則合金の探索空間が大きく広がり、その中から磁性に限らず、触媒機能などの特性に優れた新規規則合金材料が発見されることを期待している。

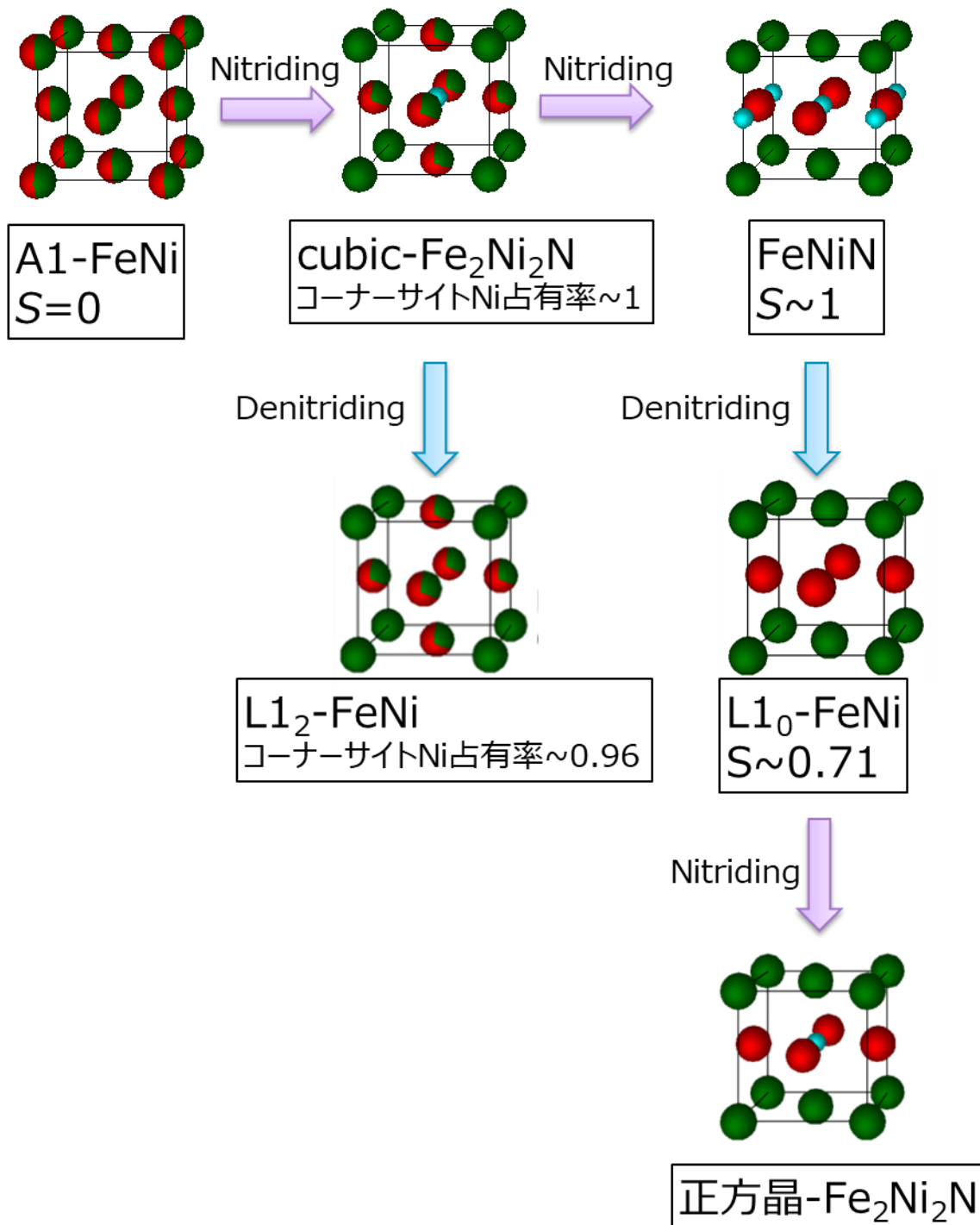


図 7-1 NITE 法による結晶構造変化.

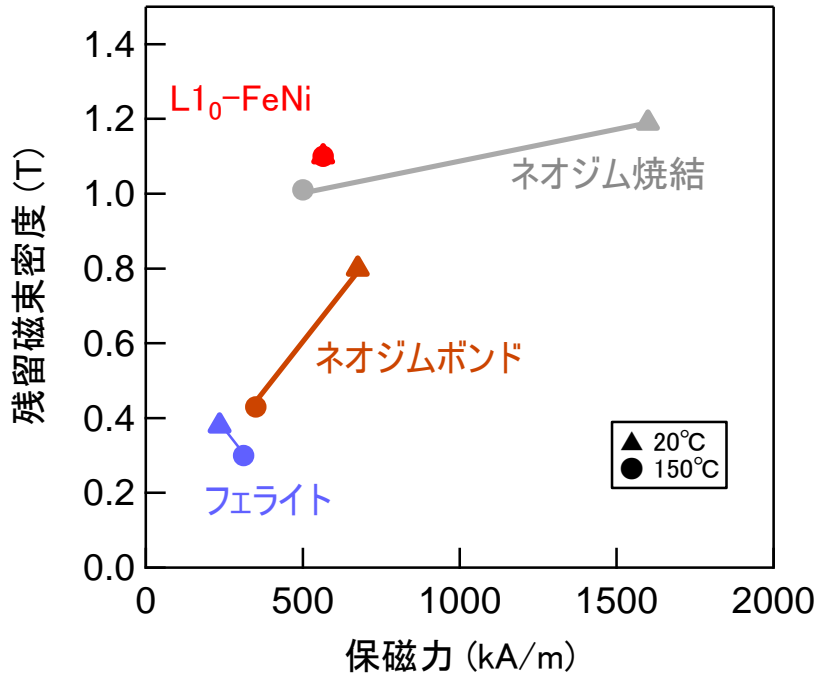


図 7-2 既存のネオジム焼結磁石、ネオジムボンド磁石、フェライト磁石の 20°C及び 150°Cの特性データ [78] と、理想の L1<sub>0</sub>-FeNi ボンド磁石の性能比較。



## 参考文献

- [1] 藤田英一, 規則格子, in: 金属物理—材料科学の基礎—, 1996: p. 45.
- [2] 隆幸高杉, 金属間化合物の粒径構造と強度特性, 日本金属学会開放. 25 (1986) 595.
- [3] J.F. Petersen, M. Aydin, J.M. Knudsen, Mössbauer spectroscopy of an ordered phase (superstructure) of FeNi in an iron meteorite, *Phys. Lett. A.* 62 (1977) 192–194. doi:10.1016/0375-9601(77)90023-8.
- [4] M. Kotsugi, C. Mitsumata, H. Maruyama, T. Wakita, T. Taniuchi, K. Ono, M. Suzuki, N. Kawamura, N. Ishimatsu, M. Oshima, O. Watanabe, M. Taniguchi, Novel magnetic domain structure in iron meteorite induced by the presence of L10-FeNi, *Appl. Phys. Express.* 3 (2010). doi:10.1143/APEX.3.013001.
- [5] M. Uehara, J. Gattacceca, H. Leroux, D. Jacob, C.J. Van Der Beek, Magnetic microstructures of metal grains in equilibrated ordinary chondrites and implications for paleomagnetism of meteorites, *Earth Planet. Sci. Lett.* 306 (2011) 241–252. doi:10.1016/j.epsl.2011.04.008.
- [6] L. Néel, J. Pauleve, R. Pauthenet, J. Laugier, D. Dautreppe, Magnetic properties of an iron - nickel single crystal ordered by neutron bombardment, *J. Appl. Phys.* 35 (1964) 873–876. doi:10.1063/1.1713516.
- [7] J. Paulevé, A. Chamberod, K. Krebs, A. Bourret, Magnetization curves of FeSingle Bond signNi (50-50) single crystals ordered by neutron irradiation with an applied magnetic field, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 989–990. doi:10.1063/1.1656361.
- [8] J.F. Herbst, Neodymium-iron-boron permanent magnets, *J. Magn. Magn. Mater.* 100 (1991) 57–78.
- [9] 正昭浜野, 永久磁石の現状と未来, 計測と制御. 30 (1991) 519.
- [10] P. Wasilewski, Magnetic characterization of the new magnetic mineral tetrataenite and its contrast with isochemical taenite, *Phys. Earth Planet. Inter.* 52 (1988) 150–158. doi:10.1016/0031-9201(88)90063-5.
- [11] T. Shima, M. Okamura, S. Mitani, K. Takanashi, Structure and magnetic properties for L10-ordered FeNi films prepared by alternate monatomic layer deposition, *J. Magn. Magn. Mater.* 310 (2007) 2213–2214. doi:10.1016/j.jmmm.2006.10.799.
- [12] T. Kojima, M. Mizuguchi, K. Takanashi, L10-ordered FeNi film grown on Cu-Ni binary buffer layer, *J. Phys. Conf. Ser.* 266 (2011) 0–5. doi:10.1088/1742-6596/266/1/012119.
- [13] Y. Hayashi, S. Gotou, M. Mizuguchi, M. Kotsugi, Y. Kitou, E. Okuno, K. Takanashi, Synthesis and Characterization of L10-FeNi Powders, *J. Magn. Soc. Japan.* 37 (2013) 198–201. doi:10.3379/msjmag.1303r019.
- [14] S. Lee, K. Edalati, H. Iwaoka, Z. Horita, T. Ohtsuki, T. Ohkochi, M. Kotsugi, T. Kojima, M. Mizuguchi, K. Takanashi, Formation of FeNi with L10-ordered structure using high-pressure torsion, *Philos. Mag. Lett.* 94 (2014) 639–646. doi:10.1080/09500839.2014.955546.
- [15] T. Kojima, M. Ogiwara, M. Mizuguchi, M. Kotsugi, T. Koganezawa, T. Ohtsuki, T.Y. Tashiro, K. Takanashi, Fe-Ni composition dependence of magnetic anisotropy in artificially fabricated L10-ordered FeNi films, *J. Phys. Condens. Matter.* 26 (2014). doi:10.1088/0953-8984/26/6/064207.
- [16] A. Makino, P. Sharma, K. Sato, A. Takeuchi, Y. Zhang, K. Takenaka, Artificially produced rare-earth free cosmic magnet, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–8. doi:10.1038/srep16627.
- [17] Y. Geng, T. Ablekim, M.A. Koten, M. Weber, K. Lynn, J.E. Shield, Defect generation and analysis in mechanically alloyed stoichiometric Fe-Ni alloys, *J. Alloys Compd.* 633 (2015) 250–255. doi:10.1016/j.jallcom.2015.02.038.

- [18] K. Takanashi, M. Mizuguchi, T. Kojima, T. Tashiro, Fabrication and characterization of L10-ordered FeNi thin films, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 50 (2017). doi:10.1088/1361-6463/aa8ff6.
- [19] C. Mitsumata, Y. Kota, A. Sakuma, M. Kotsugi, Magnetic Anisotropy in Ordered L10 type NiFe Alloy, *J. Magn. Soc. Japan.* 35 (2011) 52–55. doi:10.3379/msjmag.1101r010.
- [20] J.F. Albertsen, J.M. Knudsen, N.O. Roy-Poulsen, L. Vistisen, Meteorites and thermodynamic equilibrium in f.c.c. iron-nickel alloys (25-50% Ni), *Phys. Scr.* 22 (1980) 171–175. doi:10.1088/0031-8949/22/2/014.
- [21] T. Mohri, First-principles calculations of stability and phase equilibria in the Fe–Ni system, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 7705–7712. doi:10.1007/s10853-015-9337-x.
- [22] N. Yabuuchi, M. Nakayama, M. Takeuchi, S. Komaba, Y. Hashimoto, T. Mukai, H. Shiiba, K. Sato, Y. Kobayashi, A. Nakao, M. Yonemura, K. Yamanaka, K. Mitsuhara, T. Ohta, Origin of stabilization and destabilization in solid-state redox reaction of oxide ions for lithium-ion batteries, *Nat. Commun.* 7 (2016) 1–10. doi:10.1038/ncomms13814.
- [23] N. Yabuuchi, No Title, Tokyo Denki Univ. (2016) <https://www.dendai.ac.jp/news/2016/20161224-01.htm>.
- [24] T. Takei, N. Muraki, N. Xu, A. Miura, N. Kumada, Anodic hybridization of fluorinated layered perovskite nanosheet with polyaniline for electrochemical capacitor, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 459 (2014) 186–193. doi:10.1016/j.colsurfa.2014.07.001.
- [25] T. Takei, No Title, (2015). <https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PROJECT-24560822/24560822seika.pdf%0A>.
- [26] H. Ogino, S. Researcher, T. Electronics, K. Kishio, T. Kitamura, Y. Chiba, J. Shimoyama, トポタ クテ ィ ック反応を用いた新規層状化合物超伝導体の開発, (2017) 74–76.
- [27] 渡辺遵, ソフト化学的物質合成と材料研究への展開, *Inorg. Mater.* 1 (1994) 571. <http://library1.nida.ac.th/termpaper6/sd/2554/19755.pdf>.
- [28] バニフ O,A, 江南和幸, 長崎誠三, 西脇醇, 鉄合金状態図集 二元系から七元系まで, n.d.
- [29] A.D. Romig, J.I. Goldstein, Determination of the Fe-rich portion of the Fe-Ni-C phase diagram, *Metall. Trans. A.* 9 (1978) 1599–1609. doi:10.1007/BF02661942.
- [30] R.J. ARNOTT, A. WOLD, The preparation and crystallography of FeNiN and the series Fe<sub>4-x</sub>Ni<sub>x</sub>N, *J. Phys. Chem. Solids.* 15 (1960) 152–156.
- [31] J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnett, Interpretation of the Magnetic and Crystallographic Properties of Several Iron, Nickel, and Iron-Nickel Nitrides, *J. Appl. Phys.* 31 (1960) 342S.
- [32] A. Fry, The theory and practice of nitrogen case hardening, *J. Iron Steel Inst.* 135 (1932) 192–222.
- [33] J.H. Andrew, Iron and Nitrogen, *J. Iron Steel Inst.* 86 (1912) 210–226.
- [34] L. Dieter, B. Ulrich, B. Joachim, H. Uwe, H. Klumper, W. Lerche, S. Heinz-Joachim, 鉄の窒化と軟窒化, アグネ技術センター, 2011.
- [35] E.J. Mittemeijer, M. Planck, I. Systems, Fundamentals of Nitriding and Nitrocarburizing, *Steel Heat Treat. Fundam. Process.* 4 (2018) 619–646. doi:10.31399/asm.hb.v04a.a0005818.
- [36] Y. Liao, Z. Chen, J.W. Connell, C.C. Fay, C. Park, J.W. Kim, Y. Lin, Chemical sharpening, shortening, and unzipping of boron nitride nanotubes, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 4497–4506. doi:10.1002/adfm.201400599.
- [37] M. Masatoshi, C. Hiraiwa, A. Yamaguchi, A. Fukunaga, T. Awazu, T. Ueda, K. Nishizuka, F. Mitsuhashi, アンモニア除外装置の開発, 住友電工テクニカルレビュー. (2012) 93–96.



- [38] K. Nakamura, K. Yubuta, The powder processing technologies by thermal plasma method, *J.Soc.Powder Technol.* 48 (2008) 30–38.
- [39] 日清エンジニアリング粉体加工・受託加工事業, (n.d).  
[https://www.magnetics.jp/publication/mag\\_2019\\_14\\_03/](https://www.magnetics.jp/publication/mag_2019_14_03/).
- [40] 秋山聡, 高周波熱プラズマ法によるナノ粒子製造技術, *工業材料*. (2013) 28–31.
- [41] 聰信近角, 中性子回折, in: *強磁性体の物理 (上)*, 1978: pp. 101–109.
- [42] 小野寛太, 中性子による磁性材料研究, *Magn. Japan*. 14 (2019) 133–139.
- [43] J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Phys. B Condens. Matter*. 192 (1993) 55–69. doi:10.1016/0921-4526(93)90108-I.
- [44] 志賀正幸, メスバウアー効果, in: *磁性入門*, 2007: pp. 126–129.
- [45] Z. Klencsár, MossWinn—methodological advances in the field of Mössbauer data analysis, *Hyperfine Interact.* 217 (2013) 117–126. doi:10.1007/s10751-012-0732-2.
- [46] J.J. Spijkerman, Mössbauer spectroscopy of 61 Ni, *Symp. Faraday Soc.* 1 (1967) 134–140. doi:10.1039/SF9670100134.
- [47] J.E. Tansil, F.E. Obenshain, G. Czjzek, Ni61 Mössbauer Effect in Ni-Pd Alloys, *Phys. Rev. B*. 6 (1972) 2796–2808. doi:10.1103/PhysRevB.6.2796.
- [48] T.B. Massalski, ed., *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., ASM International, Materials Park, OH, 1990.
- [49] N.N. Greenwood, T.B. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman & Hall, London, 1971.
- [50] R.J. Goetsch, V.K. Anand, D.C. Johnston, Antiferromagnetism in EuNiGe<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B*. 87 (2013) 064406. doi:10.1103/PhysRevB.87.064406.
- [51] D.C. Johnston, R.J. McQueeney, B. Lake, A. Honecker, M.E. Zhitomirsky, R. Nath, Y. Furukawa, V.P. Antropov, Y. Singh, Magnetic exchange interactions in BaMn<sub>2</sub>As<sub>2</sub>: A case study of the J<sub>1</sub>-J<sub>2</sub>-J<sub>c</sub> Heisenberg model, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 84 (2011) 1–43. doi:10.1103/PhysRevB.84.094445.
- [52] D.C. Johnston, Magnetic Susceptibility of Collinear and Noncollinear Heisenberg Antiferromagnets, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 077201. doi:10.1103/PhysRevLett.109.077201.
- [53] J. Jensen, A.R. Mackintosh, *Rare Earth Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, 1991.
- [54] S.V. Tyablikov, *Methods in the Quantum Theory of Magnetism*, Springer US, Boston, MA, 1967. doi:10.1007/978-1-4899-7182-1.
- [55] M. Mizuguchi, T. Kojima, M. Kotsugi, T. Koganezawa, K. Osaka, K. Takanashi, Artificial Fabrication and Order Parameter Estimation of L1<sub>0</sub>-ordered FeNi Thin Film Grown on a AuNi Buffer Layer, *J. Magn. Soc. Japan*. 35 (2011) 370–373. doi:10.3379/msjmag.1106r008.
- [56] S. Sasaki, Numerical Tables of Anomalous Scattering Factors Calculated by the Cromer and Liberman's Method, *KEK Rep.* 88–14 (1989) 1–136.
- [57] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimension visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272–1276. doi:10.1107/S0021889811038970.
- [58] T. Kojima, M. Mizuguchi, T. Koganezawa, K. Osaka, M. Kotsugi, K. Takanashi, Magnetic anisotropy and chemical order of artificially synthesized L1<sub>0</sub>-ordered FeNi films on Au-Cu-Ni buffer layers, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51 (2012) 0–3. doi:10.1143/JJAP.51.010204.
- [59] 近角聰信, 結晶磁気異方性, in: *強磁性体の物理 (下)*, 1984: p. 10.
- [60] 近角聰信, 飽和漸近則, in: *強磁性体の物理 (下)*, 1984: p. 263.

- [61] H. Kronmüller, *Micromagnetism and the microstructure of ferromagnetic solids*, Cambridge Univ. Press, 2009.
- [62] S. V. Andreev, M.I. Bartashevich, V.I. Pushkarskya, V.N. Maltsev, L.A. Pamyatnykh, E.N. Tarasov, N. V. Kudrevatykh, T. Goto, Law of approach to saturation in highly anisotropic ferromagnets application to Nd-Fe-B melt-spun ribbons, *J. Alloys Compd.* 260 (1997) 196–200. doi:10.1016/S0925-8388(97)00127-8.
- [63] C. S.K, J. S., K. G.W., T. T.H., D.W. Johnson, E.M. Gyorgy, Synthesis of magnetic properties of Fe<sub>4</sub>N and (Fe,Ni)<sub>4</sub>N sheets, *J. Magn. Magn. Mater.* 110 (1992) 65–72.
- [64] X. G. Diao, A.Y. Takeuchi, F. Garcia, R.B. Scorzelli, Magnetic properties of perovskite-type Fe – Ni nitrides, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 4485–4487.
- [65] K.B. Reuter, D.B. Williams, J.I. Goldstein, Determination of the Fe-Ni phase diagram below 400° C, *Metall. Trans. A.* 20 (1989) 719–725. doi:10.1007/BF02667589.
- [66] Y.G.Y. Chuang, Y.A. Chang, R. Schmid, J.C. Lin, Magnetic contributions to the thermodynamic functions of alloys and the phase equilibria of Fe-Ni system below 1200 K, *Metall. Trans. A.* 17 (1986) 1361–1372. doi:10.1007/BF02650117.
- [67] J.K. Van deen, F. Van Der Woude, Phase diagram of the order-disorder transition in Ni<sub>3</sub>Fe, *Acta Metall.* 29 (1981) 1255–1262. doi:10.1016/0001-6160(81)90016-X.
- [68] M.D. Rossell, R. Erni, M. Asta, V. Radmilovic, U. Dahmen, Atomic-resolution imaging of lithium in Al<sub>3</sub>Li precipitates, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 80 (2009) 3–8. doi:10.1103/PhysRevB.80.024110.
- [69] T. Sasaki, S. Chikazumi, Magnetic properties of Fe<sub>3</sub>Pt invar alloy, *J. Phys. Soc. Japan.* 46 (1979) 1732–1739. doi:10.1143/JPSJ.46.1732.
- [70] 近角聰信, 最大エネルギー積, in: *強磁性体の物理 (上)*, 1978: p. 34.
- [71] H. Kronmüller, K.D. Durst, M. Sagawa, Analysis of the magnetic hardening mechanism in RE-FeB permanent magnets, *J. Magn. Magn. Mater.* 74 (1988) 291–302. doi:10.1016/0304-8853(88)90202-8.
- [72] F. Takata, K. Ito, Y. Takeda, Y. Saitoh, K. Takanashi, A. Kimura, T. Suemasu, Preferred site occupation of 3d atoms in Ni<sub>x</sub>Fe<sub>4-x</sub>N (x=1 and 3) films revealed by x-ray absorption spectroscopy and magnetic circular dichroism, *Phys. Rev. Mater.* 2 (2018) 1–5. doi:10.1103/PhysRevMaterials.2.024407.
- [73] F. Takata, K. Ito, T. Suemasu, Fabrication of ordered Fe–Ni nitride film with equiatomic Fe/Ni ratio, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57 (2018) 0–3. doi:10.7567/JJAP.57.058004.
- [74] P. Rani, M.K. Kashyap, R. Singla, J. Thakur, A.H. Reshak, Magnetism and magnetocrystalline anisotropy of tetragonally distorted L1<sub>0</sub>-FeNi: N alloy, *J. Alloys Compd.* 835 (2020) 155325. doi:10.1016/j.jallcom.2020.155325.
- [75] S. Goto, H. Kura, H. Yanagihara, E. Kita, M. Tsujikawa, R. Sasaki, M. Shirai, Y. Kobayashi, T. Honda, K. Ono, Positive Weiss Temperature in Layered Antiferromagnetic FeNiN for High-Performance Permanent Magnets, *ACS Appl. Nano Mater.* 2 (2019) 6909–6917. doi:10.1021/acsanm.9b01405.
- [76] G. Herzer, V. GmbH, D.- Hanau, F.R. Germany, GRAIN SIZE DEPENDENCE OF COERCIVITY AND PERMEABILITY, 26 (1990) 1397–1402.
- [77] K. Hono, Strategy for high-coercivity Nd – Fe – B magnets, *Scr. Mater.* 67 (2012) 530–535. doi:10.1016/j.scriptamat.2012.06.038.
- [78] NeoMag, 磁石ナビ-磁石の減磁曲線集, (n.d.).

[https://www.neomag.jp/mag\\_navi/mames/mame\\_bhcurves\\_top.html](https://www.neomag.jp/mag_navi/mames/mame_bhcurves_top.html).



## 業績リスト

### ・ 発表論文リスト

1. Synthesis of single-phase  $L1_0$ -FeNi magnet powder by nitrogen insertion and topotactic extraction. S. Goto, H. Kura, E. Watanabe, Y. Hayashi, H. Yanagihara, Y. Shimada, M. Mizuguchi, K. Takanashi, E. Kita: Sci. Rep.7, 1 (2017)
2. Positive Weiss Temperature in Layered Antiferromagnetic FeNiN for High-Performance Permanent Magnets. S. Goto, H. Kura, H. Yanagihara, E. Kita, M. Tsujikawa, R. Sasaki, M. Shirai, Y. Kobayashi, T. Honda, K. Ono, Appl. Nano Mater. 11, 6909 (2019).
3. Synthesis of  $L1_2$ -FeNi nanoparticles by nitrogen insertion and topotactic extraction method. S. Goto, H. Kura, and H. Yanagihara, J. Magn. Soc. Jpn. 44. 75 (2020)
4. Synthesis and magnetic properties of tetragonally ordered  $Fe_2Ni_2N$  alloy using topotactic reaction. S. Goto, H. Kura, M. Tsujikawa, M. Shirai, K. Ito, T. Suemasu, K. Takanashi, H. Yanagihara, J. Alloy. Compd. 885. 161122 (2021)
5. Synthesis and Characterization of  $L1_0$ -FeNi Powders. Y. Hayashi, S. Gotou, M. Mizuguchi, M. Kotsugi, Y. Kitou, E. Okuno, K. Takanashi. J. Magn. Soc. Jpn. 37, 198-201 (2013)
6. Epitaxial  $L1_0$  FeNi films with high degree of order and large uniaxial magnetic anisotropy fabricated by denitriding FeNiN films. K. Ito, M. Hayashida, H. Masuda, T. Nishio, S. Goto, H. Kura, T. Koganezawa, M. Mizuguchi, Y. Shimada, T.J. Konno, H. Yanagihara, K. Takanashi, Appl. Phys. Lett. 116, 24, 242404 (2020)

### ・ 学会発表

1. A New Route to Synthesize  $L1_0$ -type FeNi Alloy Powder  
S. Goto, Y. Hayashi, E. Watanabe, H. Kura, H. Yanagihara, M. Mizuguchi, K. Takanashi, E. Kita  
日本磁気学会、第40回学術講演会、金沢大学角間キャンパス、8pA-9、2016年9月8日
2. トポタクティック反応による高規則度  $L1_0$ -FeNi 粉末の創製  
後藤翔、藏裕彰、林靖  
第 74 回ナノマグネティックス専門研究会、東京大学理学部化学本館、招待講演、2016 年 12 月 2 日
3.  $(Fe,Ni)_2N$  微粒子の作製と磁気特性  
柳原英人、喜多英治、後藤翔  
環境調和セラミック材料研究会第 2 回磁性材料・磁性薄膜研究会「窒化物磁性材料の新展開」、名古屋工業大学 21 号館、招待講演、2017 年 2 月 20 日
4. トポタクティック反応による高規則度  $L1_0$ -FeNi 粉末の創製  
後藤翔、藏裕彰、林靖、渡部英治、柳原英人、嶋田雄介、水口将輝、今野豊彦、高梨弘毅、喜多英治  
日本金属学会 2017 年春期 (第 160 回) 講演大会、招待講演、2017 年 3 月 16 日
5.  $L1_0$  型 FeNi, FeNiN 系規則合金の構造と特性  
後藤翔  
茨城県中性子利用促進研究会平成 29 年度磁石材料分科会、S1.1、招待講演、2017 年 11 月 20 日
6. Enhancement of magnetic anisotropy of  $L1_0$ -FeNi nanoparticles and the related compounds for realization of rare-earth free magnet  
S. Goto, E. Watanabe, Y. Hayashi, T. Nishio, H. Kura, T. Suemasu, H. Yanagihara, E. Kita, T. Honda, K. Ito, Y. Shimada, M. Tsujikawa, M. Mizuguchi, M. Shirai, T. Konno, K. Takanashi  
日本磁気学会、第 44 回学術講演会、オンライン開催、16aA-2、招待講演、2020 年 12 月 16 日

### ・ 依頼原稿

1. 自動車駆動用磁石 希土類フリー新規高耐熱磁石の開発  
後藤翔  
工業材料、2018年、66、840-44
2. 完全非希土類磁石を目指した L1<sub>0</sub>-FeNi 規則合金の研究・開発、  
高梨弘毅、水口将輝、藏裕彰、後藤翔、  
磁性材料・部品の最新開発事例と応用技術、2018年、52-59
3. 完全レアアースフリーFeNi 磁石の開発  
柳原英人、後藤翔  
次世代永久磁石の開発最前線、2019年、261-268
4. FeNi 超格子磁石材料の開発とその可能性  
藏裕彰、後藤翔、渡部英治、篠崎良太、渡辺弘紀、林靖  
デンソーテクニカルレビュー、2019年、24、81-86

## 謝辞

- 本研究の遂行ならびに本論文の執筆にあたりまして、終始懇切なご指導とご教鞭を賜りました筑波大学大学院数理物質科学研究群、柳原英人教授に心から深く感謝を申し上げます。
- 本論文の審査にあたりまして、物質・材料研究機構フェロー筑波大学、宝野和博教授には多くの有益なご助言とご指導を頂きました。深く感謝いたします。
- 本論文の審査にあたりまして、筑波大学末益崇教授、には多くの有益なご助言とご指導を頂きました。深く感謝いたします。
- 本論文の審査にあたりまして、東北大学・金属材料研究所高梨弘毅教授、には多くの有益なご助言とご指導を頂きました。深く感謝いたします。
- 本研究の遂行にあたり多くのご助言とご指導並びに、メスバウアー分光測定および解析を行うにあたり御協力をいただきました筑波大学数理物質科学研究科の喜多英治特任教授に深く感謝いたします。
- 本研究の遂行にあたり多くのご助言とご指導をいただきました筑波大学数理物質科学研究科の岸本幹男特任研究員に深く感謝いたします。
- 本研究の実験や分析を進めるにあたり多大なご協力を賜りました筑波大学数理物質科学研究科の関戸尊子さんに深く感謝いたします。
- 本研究における理論計算を行うにあたり御協力をいただきました東北大学電気通信研究所 白井正文教授、辻川雅人助教に深く感謝いたします。
- 本研究における中性子線回折測定および解析を行うにあたり御協力をいただきました大阪大学大学院工学研究科小野寛太准教授に深く感謝いたします。
- 本研究における中性子線回折測定および解析を行うにあたり御協力をいただきました高エネルギー加速器機構本田孝志助教に深く感謝いたします。
- 本研究にあたり、貴重なご意見と多大なご協力をいただきました株式会社デンソーの藏担当課長に深く感謝いたします。
- 本研究の動機付けとなり、プロジェクトの立ち上げ時から多大なご協力をいただきました株式会社デンソーの林靖担当課長に深く感謝いたします。
- 本研究の発表にご理解とご支援をいただきました、株式会社デンソーの伊藤みほ先端研究所所長、平松秀彦担当次長、保井秀彦室長、青木哲也課長に深く感謝いたします。
- 最後に、あたたかい励ましをいつも送り続け、終始支えてくれた家族に対し深く感謝します。





# 付録

## 付録 A FeNiN の中性子線回折測定

まず、中性子線回折測定結果から結晶構造解析を行う。50~300K の各温度における NPD の結果を図 A-1 に示す。すべての解析結果から、核構造は報告されている空間群対称の P4/mmm (No.123) [A-1] に対応しており、これは XRD の結果とも一致している。核構造は、図 A-2(a) に示すように、*c* 軸に沿って交互に積層された Ni 層と FeN 層から構成されている。表 A-1 は、特定の温度 ( $T = 50\text{K}$  および  $300\text{K}$ ) で精製した構造パラメータを示している。構造精密化を行うにあたり、Fe と Ni の両方の完全な規則サイトを仮定した。

以上の結果より、FeNiN 中の Fe および Ni は非常に高い長距離秩序度を有しており、また、N は Fe 原子層に存在していることが分かった。合成した FeNiN の結晶構造は  $L1_0$ -FeNi の前駆物質として理想的な構造を有することが分かった。

続いて中性子線回折測定結果から磁気構造解析を行う。図 A-1 の挿入図に見られるように、 $T \approx 175\text{K}$  以下では、 $Q = 1.58\text{\AA}^{-1}$  および  $2.3\text{\AA}^{-1}$  付近に、それぞれ (1 0 0) および (1 0 1) に対応するいくつかの追加のブラッグピークが現れている。高温で観測されたブラッグピークの位置と強度は温度に関係なく同じであったため、これらの追加構造の出現は、 $T = 175\text{K}$  付近に磁気相転移が存在することを示している。FeNiN の磁気構造を決定するために、磁気対称性解析を用いて構築した磁気構造モデルに対して、中性子散乱のプロファイルを計算した。整合的な磁気構造の対称性解析は、標準表現解析を用いて行われた。解析に必要な初期情報は、伝搬ベクトル、空間群対称性、単位胞内の磁性原子の位置などである。磁気対称性解析のための重要な情報は、空間群 P4/mmm の 16 の対称要素を含んでおり、表 A-2 に示す。表 A-3 では、ユニットセル内の 4 つの磁性イオンの位置を両方ともラベル付けして明示している。P4/mmm の群対称性と既約表現を考慮して、図 A-2 (b) に示すような FeNiN の  $T \approx 175\text{K}$  以下の磁気構造を得た。磁気モーメントは Fe サイトにのみ存在し、その振幅は  $1.91(5)\mu_B$  で、*c* 軸に平行である。Fe-N 面では、最近接 (NN) にある Fe の磁気モーメントが反平行に並んでいる。一方、*c* 軸方向では、Fe の磁気モーメントは強磁性的に整列している。波動ベクトル  $Q = (0, 0, 0)$  の磁気構造に対して、対称性を許容する磁気構造モデルを標準的な表現解析を用いて計算した。モデルは、SARAh プログラム [A-2] を用いて既約表現を計算することで構築される。表 A-4 に 10 種類の一次元イレギュラーを示し、表 A-5 に Ni および Fe サイトに許容される基底ベクトルをまとめた。 $T = 50\text{K}$  において、中性子回折パターンは  $\Gamma_7$  スピン構造に基づいて最もよく精密化された。精密化の品質は信頼性係数  $R_B = 5.69$  で与えられる。ここで、 $R_B = 100 \sum_i |I_i^o - I_i^c| / \sum_i I_i^o$ ,  $I_i^o$  ( $I_i^c$ ) は観測 (計算) された積分強度である。Fe サイトの洗練された irrep モードの振幅は以下となる。

$$\mathbf{m}_{Fe} = (0, 0, 1.91(5))$$

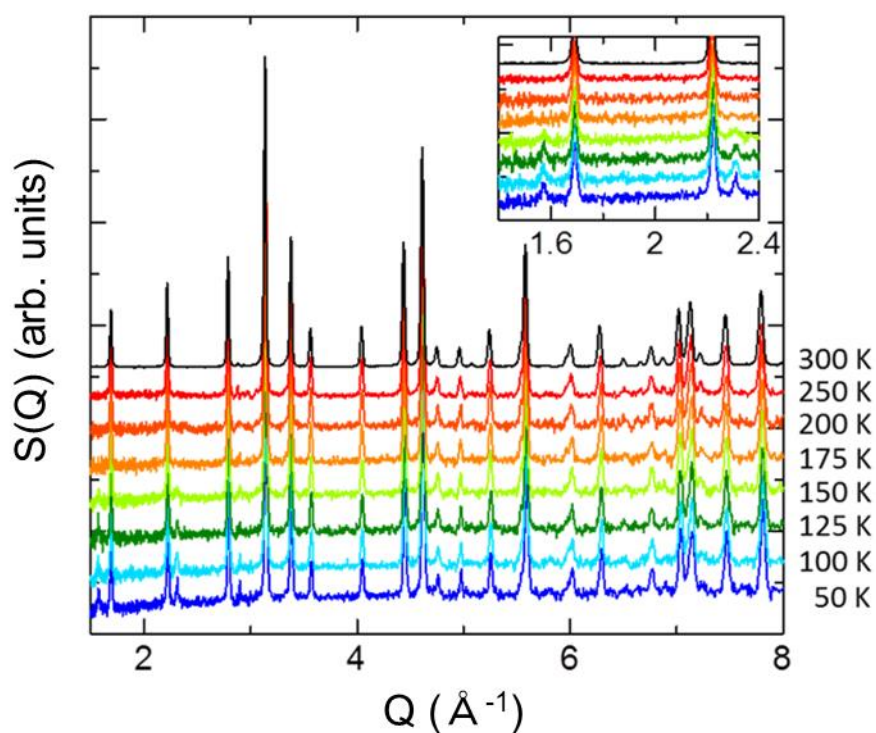


図 A-1 各温度における FeNiN の NPD パターン。挿入図は、磁気ブラッグピークの変化を示している。

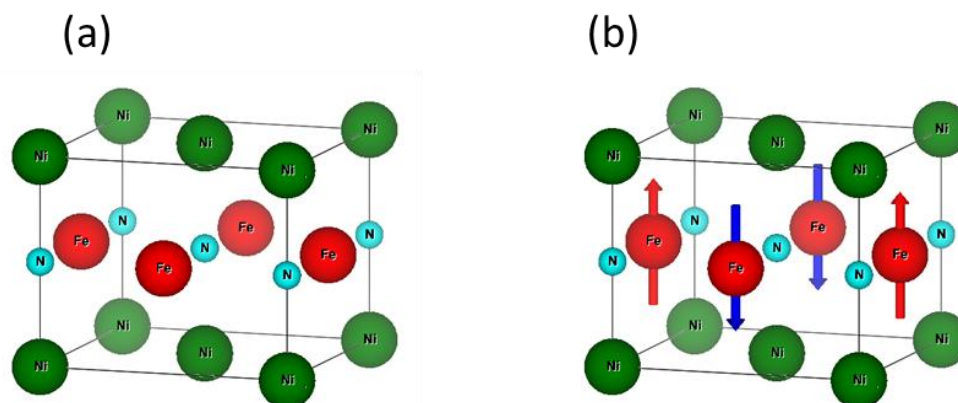


図 A-2 (a) 規則化した FeNiN の結晶構造と (b) 磁気構造。結晶構造は正方晶であり、空間群対称性は  $P4/mmm$  (No.123) である。 $T \approx 175\text{K}$  以下では、FeNiN は反強磁性になる。NPD、 $^{57}\text{Fe}$ 、 $^{61}\text{Ni}$  のメスバウアー実験、および第一原理計算により、Ni は非磁性、Fe 原子は磁気モーメントを持つことがわかった。

表 A-1 中性子粉末回折実験から得られた、特定の温度における FeNiN の格子定数。すべての温度において、空間群は P4/mmm 対称性と一致している。原子位置は、a 軸と c 軸の格子定数の分数として書かれている。単位胞内の原子サイトは Ni1 (1a) (0, 0, 0)、Ni2 (1c) (1/2, 1/2, 0)、Fe (2e) (0, 1/2, 1/2)、N1 (1b) (0, 0, 1/2)、N2 (1d) (1/2, 1/2, 1/2)。B は等方性の熱パラメータで Å<sup>2</sup> 単位で表し、R<sub>p</sub> と R<sub>wp</sub> は標準的な信頼性係数である。

		<b><i>T</i> = 300 K</b>	<b><i>T</i> = 50 K</b>
<b><i>a</i></b> (Å)		4.00473(3)	3.99609(4)
<b><i>c</i></b> (Å)		3.71746(4)	3.71500(7)
<b>Ni1</b>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )	0.57(4)	0.26(7)
<b>Ni2</b>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )	0.57(4)	0.27(7)
<b>Fe</b>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )	0.42(2)	0.11(4)
<b>N1</b>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )	0.53(4)	0.43(7)
<b>N2</b>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )	0.52(4)	0.43(7)
<b><i>R<sub>p</sub></i></b> (%)		2.47	1.29
<b><i>R<sub>wp</sub></i></b> (%)		3.39	1.48

表 A-2  $P4/mmm$  空間群の対称操作と、ユニットセル内の一般的な位置に対する作用。1 は恒等式、 $I$  は原点の反転、 $2_a$  と  $4_a(\bar{4}_a)$  はそれぞれ 2 回の回転と 4 回の回転の軸に対応する。一方、 $m_a$  は軸に垂直な鏡面である。

$1 = (x, y, z)$
$2_c = (-x, -y, z)$
$4_c^+ = (-y, x, z)$
$4_c^- = (y, -x, z)$
$2_b = (-x, y, -z)$
$2_a = (x, -y, -z)$
$2_{110} = (y, x, -z)$
$2_{1\bar{1}0} = (-y, -x, -z)$
$I = (-x, -y, -z)$
$m_c = (-x, -y, -z)$
$\bar{4}_c^+ = (y, -x, -z)$
$\bar{4}_c^- = (-y, x, -z)$
$m_b = (x, -y, z)$
$m_a = (-x, -y, -z)$
$m_{110} = (-y, -x, z)$
$m_{1\bar{1}0} = (y, x, z)$

表 A-3 単純格子内の Ni1(1a)、Ni2(1c)、Fe(2e) サイトの原子位置。各成分は、関連する格子定数の割合で表されている。

$\mathbf{r}_{\text{Ni1}}$	$(0, 0, 0)$
$\mathbf{r}_{\text{Ni2}}$	$(1/2, 1/2, 0)$
$\mathbf{r}_{\text{Fe}}^1$	$(0, 1/2, 1/2)$
$\mathbf{r}_{\text{Fe}}^2$	$(1/2, 0, 1/2)$

表 A-4 P4/mmm 空間群の標準的な既約表現と、整合伝播ベクトル  $Q = (0, 0, 0)$

	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_3$	$\Gamma_4$	$\Gamma_5$	$\Gamma_6$	$\Gamma_7$	$\Gamma_8$	$\Gamma_9$	$\Gamma_{10}$
1	1	1	1	1	1	1	1	1	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
$2_c$	1	1	1	1	1	1	1	1	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$
$4_c^+$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$
$4_c^-$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$
$2_b$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
$2_a$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$
$2_{110}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$
$2_{1\bar{1}0}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$
$I$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$
$m_c$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
$\bar{4}_c^+$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$
$\bar{4}_c^-$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$
$m_b$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$
$m_a$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
$m_{110}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$
$m_{1\bar{1}0}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$

表 A-5 空間群 P4/mmm の選択された既約表現と、整合伝搬ベクトル  $Q=(0, 0, 0)$ 。

	$\Gamma_3$	$\Gamma_7$	$\Gamma_9$
$\mathbf{m}_{Ni1}$	0		$m_{Ni1}^a$
	0		$-m_{Ni1}^b$
	$m_{Ni1}^c$		0
$\mathbf{m}_{Ni2}$	0		$m_{Ni2}^a$
	0		$-m_{Ni2}^b$
	$m_{Ni2}^c$		0
$\mathbf{m}_{Fe}^1$	0	0	$m_{Fe}^a$
	0	0	$m_{Fe}^b$
	$m_{Fe}^c$	$m_{Fe}^c$	0
$\mathbf{m}_{Fe}^2$	0	0	$-m_{Fe}^a$
	0	0	$-m_{Fe}^b$
	$m_{Fe}^c$	$-m_{Fe}^c$	0

参考文献

- [A-1] R.J.ARNOTT, A.WOLD, The preparation and crystallography of FeNiN and the series Fe<sub>4-x</sub>Ni<sub>x</sub>N, J. Phys. Chem. Solids. 15 (1960) 152–156.
- [A-2] A.S. Wills, New protocol for the determination of magnetic structures using simulated annealing and representational analysis (SARAh), Phys. B Condens. Matter. 276–278 (2000) 680–681. doi:10.1016/S0921-4526(99)01722-6.

## 付録 B FeNiN のメスバウアー分光測定

Fe メスバウアー測定は筑波大学の喜多英治特任教授に実験及び解析を実施していただいた。図 B-1 (a)は、室温で記録した FeNiN ナノ粒子の Fe メスバウアースペクトルである。この温度では、観測されたスペクトルは、シングレットなサイト S1 とダブルレットなサイト D1 の組み合わせでフィッティングされた。フィッティングの結果を表 B-1 にまとめた。サイト S1 は、IS が 0.524 mm/s と比較的大きなシングレットにフィットしている。また、S1 は、四重極分裂 (QS) が 0.15 mm/s、線幅が 0.34 mm/s と小さいダブルレットサイトにもフィットすることがわかった。このダブルレットは面積が 5 % と小さく、Fe 原子の欠陥や配列の乱れなど、試料の欠陥に起因するものと推測される。D1 成分を正確に特定することはできなかったが、このことは結論に影響しない。また、強磁性や反強磁性成分の痕跡は見られず、室温では常磁性の磁気状態である。前述のとおり我々の磁気測定と分析によると、このサンプルには 1%以下の強磁性成分が含まれている。しかし、この量の強磁性成分はメスバウアー法では検出できなかった。一方、今回のサンプルは粒子状であるため、表面効果を考慮する必要があるかもしれない。また、サンプルには格子の歪みが存在する可能性がある。そのため、メスバウアー分析にはわずかな分布を導入している。大部分の Fe 核サイトは、線幅の狭い singlet-like サブスペクトルに寄与しており、Fe 原子の環境が非常に似ていることを示しているこの singlet-like サブスペクトルは、IS≒0.50 mm/s と比較的大きな振幅を持ち、Fe の窒素隣接原子の数が多いことを示している [B-1][B-2]。

77K と 10K で記録されたスペクトルを図 B-2 に示す。室温とは異なり、77K と 10K ではシックスレットで構成されており、強磁性や反強磁性などの磁氣的に規則性のある状態を示している。この結果は、室温と 77K の間に磁気転移温度が存在することを証明している。この磁気秩序スペクトルは、ハイパーファインフィールドが分布した磁気 6 重項にフィッティングされた。その結果、得られたパラメータを表 B-2 にまとめた。

図 B-2 のスペクトルに対する外部磁場効果は、50 kOe の外部磁場を印加することにより、10K および 77K で確認された。77 K と 10 K で得られたスペクトルは、類似した磁気秩序のプロファイルを示し、ハイパーファインフィールドは温度の低下とともに 206 から 213 kOe までわずかに増加した。 $H_{\text{ext}} = 50 \text{ kOe}$  および  $H_{\text{ext}} = 0$  のハイパーファインフィールド分布を、図 B-3 に示す。無視できるほどの温度依存性から、77~10 K の間では、磁気構造に大きな変化はないと結論づけられる。

$H_{\text{ext}}$  を変化させた場合のスペクトルの最も大きな特徴は、ハイパーファインフィールドが同じであるにもかかわらず、第 2-5 ピークと第 3-4 ピークの面積比、 $A_{25}/A_{34}$  に現れている。この比は、磁化が  $\gamma$  線の伝搬方向に垂直な場合は 4 と 0、平行磁化の場合は 0 と定められている [B-3]。単純な強磁性体の場合、外部磁場をかけても磁気モーメントは磁場に平行なままであり、ハイパーファインフィールドは減少する。今回のケースでは、 $A_{25}/A_{34}$  比は、 $H_{\text{ext}}=0$  で 2.29、 $H_{\text{ext}}=50\text{kOe}$  で 3.42 となっている。その後、粒子の磁化は、外部磁場がない状態ではランダムに配向し、 $H_{\text{ext}} = 50 \text{ kOe}$  の外部磁場に対しては垂直に整列する。これらの事実は、FeNiN の磁気状態が、強磁性体やフェリ磁性体ではなく、鉄の磁気モーメントが反平行に配列した反強磁性体であることを示唆している。

磁気モーメントと外部磁場の間の平均化された角度は、次の式で与えられる [B-3]。

$$A_{25}/A_{34} = \frac{4\sin^2\theta}{1 + \cos^2\theta}$$



50kOe の外部磁界があるとき、 $A_{25}/A_{34}$  は 3.42 となる。このとき、 $A_{25}/A_{34}$  は 3.42 となり、 $73.8^\circ$  と推察されるが、これは法線角度 ( $90^\circ$ ) よりも小さい。逆に、振幅 2.29 は 2 に近く、これは外場のない磁化のランダムな配向に由来するものであり、粒子の磁化がランダムに配向していることを示唆している。

Ni メスバウアー測定は京都大学の小林康浩助教に実験及び解析を実施していただいた。50K で観測された  $^{61}\text{Ni}$  のメスバウアースペクトルを図 B-1 (b) に示すが、明確な磁気分裂が見られないことから、Ni 原子の磁気モーメントが小さい、あるいは全くないことがわかる。また、このスペクトルは非対称な形状をしている。 $^{61}\text{Ni}$  メスバウアー分光法の IS は非常に小さいので、非対称性は生じない。この非対称性は QS に起因するもので、QS の存在は FeNiN の結晶構造と一致している。

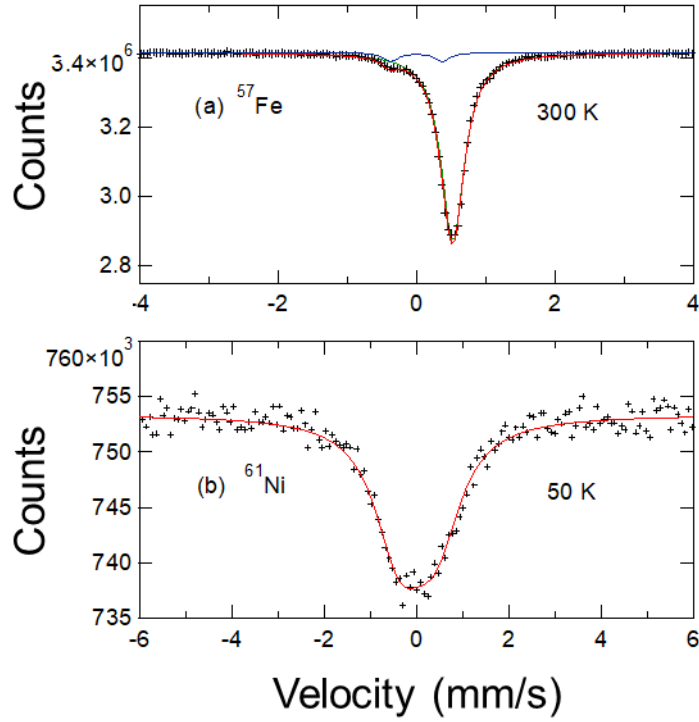


図 B-1 FeNiN の  $^{57}\text{Fe}$  および  $^{61}\text{Ni}$  メスバウアースペクトル：(a)300K での  $^{57}\text{Fe}$ 、(b)50K での  $^{61}\text{Ni}$ 、実線はフィッティング結果を示す。

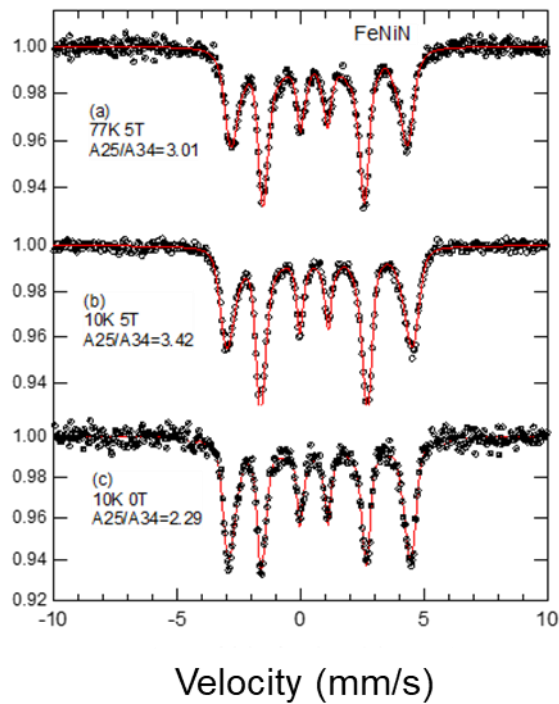


図 B-2 (a) 4.0 kA/m (50 kOe) の外部磁場をかけて 77K (b) 4.0 kA/m (50 kOe) の外部磁場をかけて 10 K (c) 外部磁場をかけずに 10 K で測定した FeNiN ナノ粒子のメスバウアースペクトル。

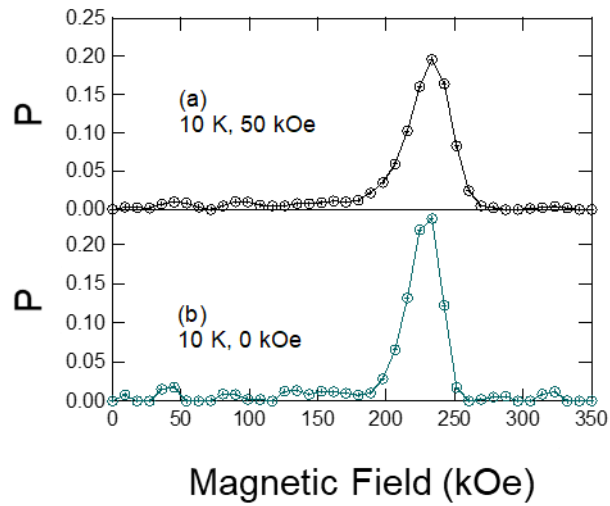


図 B-3 4.0 kA/m (50 kOe)の外部磁場をかけて 10K で記録した FeNiN ナノ粒子のメスバウアースペクトルのハイパーファインフィールド分布 (a) と、外部磁場をかけずに 10 K で記録した FeNiN ナノ粒子のメスバウアースペクトルのハイパーファインフィールド分布 (b)。

表 B-1 室温で測定した FeNiN のメスバウアーパラメータ

Site	Type	Hhf (kOe)	IS* (mm/s)	QS* (mm/s)	LW (mm/s)	Area (%)
S1	Singlet	-	0.524	-	0.404	94.5
D1	Doublet	-	0	0.746	0.256	5.5

\*with respect to  $\alpha$ -Fe at room temperature.

表 B-2 低温で測定した FeNiN のメスバウアーパラメータ

Temperature	Site	Hhf (kOe)	IS* (mm/s)	QS* (mm/s)	LW**	A25/A34
77 K (50 kOe)	F-dis	206	0.6595	0.2261	0.53	3.01
10 K (0 Oe)	F-dis	212	0.657	0.2407	0.41	2.29
10 K (50 kOe)	F-dis	213	0.6595	0.2261	0.40	3.42

\*with respect to  $\alpha$ -Fe at room temperature.

表 B-3 磁気モーメント、ハイパーファインフィールド( $H_{hf}$ )、アイソマーシフト(IS)、四重極分裂(QS)の計算結果。IS は  $\alpha$ -Fe に対する相対値。

	Magnetic moment ( $\mu_B$ )	$H_{hf}$ (kOe)	IS (mm/s)	QS (mm/s)
FeNi	2.67	- 205.1	0.33	0.21
FeNiN	2.22	- 236.5	0.65	0.43

## 参考文献

- [B-1] H. Nakagawa, S. Nasu, H. Fujii, M. Takahashi, F. Kanamaru,  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer study of  $\text{FeN}_x$  ( $x=0.25\sim 0.91$ ) alloys, *Hyperfine Interact.* 69 (1992) 455–458. doi:10.1007/BF02401863.
- [B-2] S. Nasu, T. Hinomura, No Title, *Mater. Japan.* 39 (1998) 700
- [B-3] N.N. Greenwood, T.B. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman & Hall, London, 1971.

## 付録 C 第一原理計算による FeNiN の結晶構造、磁気構造の計算

第一原理計算は東北大学の白井教授、辻川助教に実施していただいた。

計算手法を以下に示す。Vienna ab initio Simulation Package (VASP)[C-1]に実装されている一般化ブロッホ法[C-2]に基づくスピン・スパイラル (SS) 法を用いて、FeNiN の安定した磁気構造を決定した。交換相関エネルギーの評価には、Perdew、Burke、Ernzerhof によってパラメータ化された一般化勾配近似法を用いた[C-3]。波動関数は、600 eV のカットオフ運動エネルギーまで設定された平面波ベースで展開された。図 C-1 (a)に示すように、ユニットセルの SS 計算を行った。磁気グラウンド状態の探索には、 $16 \times 16 \times 16$  SS 波動ベクトル  $q$  メッシュを用いた。

また、WIEN2k コード[C-1]に実装されている全ポテンシャル線形化拡張平面波法を用いて、FeNiN のハイパーファインフィールド、IS, QS を推定した。カットオフパラメータ RKmax と Gmax はそれぞれ 9.0 と 16.0 に設定した。ここで、R はマフィンティンの最小半径、Kmax は平面波基底セットのカットオフ波ベクトル、Gmax は電荷密度フーリエ展開における最大ベクトルの大きさを表している。図 C-1(a)の単位胞の第 1 ブリルアンゾーンの積分には、 $12 \times 12 \times 13$  の  $k$  メッシュを用いた。Fe, Ni, N の原子球半径は、それぞれ 2.25, 2.25, 1.34 a.u.とした。IS は  $IS = \alpha(\rho_A - \rho_S)$  で与えられた。 $\alpha$  は核定数、 $\rho_A$  と  $\rho_S$  はそれぞれ吸収体と線源の原子核上の電子密度である。本研究では、キャリブレーション[C-4]によって推定された  $\alpha = -0.291(\text{a.u.})^3 \text{ mm/s}$  を用いた。QS は、次式で与えられる。

$$QS = \frac{1}{2} eQV_{zz} ,$$

ここで、 $V_{zz}$  は電界勾配 (EFG)、 $Q$  は  $^{57}\text{Fe}$  の核四重極モーメントである。EFG は Blaha, Schwarz, Herzig[C-5]が開発した方法に基づいて計算した。EFG に基づく QS の推定には  $Q=0.1638$  を用いた。

続いて計算結果を示す。構造最適化によって得られた格子定数は、 $a=3.95\text{\AA}$ 、 $c=3.73\text{\AA}$  であり、表 C-1 に示す NPD 実験によって得られた値に適度に近い値であった。

図 C-1 (b)は、SS 波動ベクトル  $q$  が高対称線に沿っている場合の SS 状態と FM 状態の形成エネルギー差を示している。エネルギーの最小値は、M 点 [ $q=2\pi/a (0.5,0.5,0)$ ]に見られ、この点では、面内最近接 Fe が反強磁性的に配列し、反強磁性 Fe 層が  $c$  軸に沿って強磁性的に配列している。この M 点での反強磁性構造は 11.5 meV/f.u.と、FM 状態に比べて安定していた。

FeNi および FeNiN の磁気モーメントとメスバウアーパラメータの計算結果を表 C-2 に示す。ここに示した超微細磁場と IS の計算値は、それぞれ 236.5 kOe と 0.65 mm/s であり、付録 B に示したメスバウアー分光法で測定したパラメータとよく相関していた。FeNiN の IS は、 $L1_0\text{FeNi}$  よりも計算上大きくなったが、これは FeNiN では N-2p 状態への電荷移動により Fe-4s 電子の数が FeNi に比べて少なくなっているためである。また、実験で得られた FeNiN の四重極分裂 QS は 0.15 mm/s で、低温で計算した 0.43 mm/s よりも低く、四重極分裂の温度依存性が示唆された[C-6]。

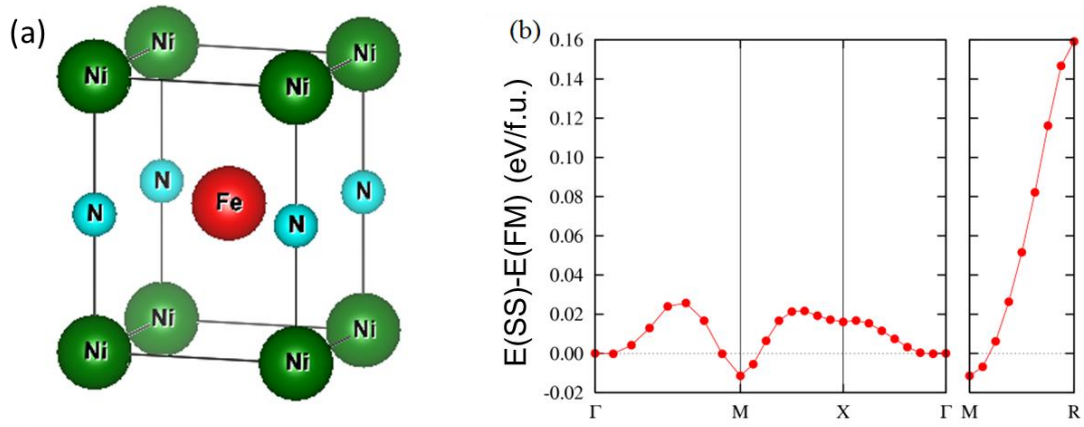


図 C-1 (a)スピンスパイラル計算のためのユニットセル、(b)  $\Gamma$ -M-X- $\Gamma$  と M-R 線に沿ったスピンスパイラル波動ベクトル  $q$  のスピンスパイラル状態と強磁性状態の形成エネルギー差

表 C-1 中性子粉末回折実験から得られた、特定の温度における FeNiN の格子定数。すべての温度において、空間群は P4/mmm 対称性と一致している。原子位置は、a 軸と c 軸の格子定数の分数として書かれている。単位胞内の原子サイトは Ni1 (1a) (0, 0, 0)、Ni2 (1c) (1/2, 1/2, 0)、Fe (2e) (0, 1/2, 1/2)、N1 (1b) (0, 0, 1/2)、N2 (1d) (1/2, 1/2, 1/2)。B は等方性の熱パラメータで Å<sup>2</sup> 単位で表し、R<sub>p</sub> と R<sub>wp</sub> は標準的な信頼性係数である。

		<i>T</i> = 300 K	<i>T</i> = 50 K
<b><i>a</i></b> (Å)		4.00473(3)	3.99609(4)
<b><i>c</i></b> (Å)		3.71746(4)	3.71500(7)
<b>Ni1</b>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )	0.57(4)	0.26(7)
<b>Ni2</b>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )	0.57(4)	0.27(7)
<b>Fe</b>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )	0.42(2)	0.11(4)
<b>N1</b>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )	0.53(4)	0.43(7)
<b>N2</b>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )	0.52(4)	0.43(7)
<b><i>R<sub>p</sub></i></b> (%)		2.47	1.29
<b><i>R<sub>wp</sub></i></b> (%)		3.39	1.48

表 C-2 磁気モーメント、ハイパーファインフィールド(*H*<sub>hf</sub>)、アイソマーシフト(IS)、四重極分裂(QS)の計算結果。IS は α-Fe に対する相対値。

	<b>Magnetic moment</b> ( <i>μ<sub>B</sub></i> )	<b><i>H</i><sub>hf</sub></b> (kOe)	<b>IS</b> (mm/s)	<b>QS</b> (mm/s)
<b>FeNi</b>	2.67	- 205.1	0.33	0.21
<b>FeNiN</b>	2.22	- 236.5	0.65	0.43



## 参考文献

- [C-1] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev. B.* 47 (1993) 558–561. doi:10.1103/PhysRevB.47.558.
- [C-2] L.M. Sandratskii, Symmetry analysis of electronic states for crystals with spiral magnetic order. I. General properties, *J. Phys. Condens. Matter.* 3 (1999) 8565–8585. doi:10.1088/0953-8984/3/44/004.
- [C-3] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [C-4] U.D. Wdowik, K. Ruebenbauer, Calibration of the isomer shift for the 14.4-keV transition in  $^{57}\text{Fe}$  using the full-potential linearized augmented plane-wave method, *Phys. Rev. B.* 76 (2007) 155118. doi:10.1103/PhysRevB.76.155118.
- [C-5] P. Blaha, K. Schwarz, P. Herzig, First-Principles Calculation of the Electric Field Gradient of  $\text{Li}_3\text{N}$ , *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 1192–1195. doi:10.1103/PhysRevLett.54.1192.
- [C-6] T.P. Sinha, Vibronic coupling effect on  $\text{Fe}^{2+}$  Mössbauer quadrupole splitting in  $\text{CsCoCl}_3$ , *J. Phys. Condens. Matter.* 13 (2001) 7465–7472. doi:10.1088/0953-8984/13/33/325.

## 付録 D 第一原理計算による正方晶 $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$ の結晶構造、磁気物性の計算

第一原理計算は東北大学の白井教授、辻川助教に実施していただいた。第一原理計算により、正方晶系の  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  の結晶構造、 $M_s$ 、 $K_u$  を求めた。計算ソフトには、Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) を使用した[D-1]。疑似ポテンシャルの取得には、平面波に加えてプロジェクターを用いたオーグメンテーション波を用いた。交換相関は、Perdew らによって開発された一般化された勾配近似を用いて計算した[D-2]。格子定数、 $M_s$ 、 $K_u$  の計算には、平面波のカットオフエネルギーとして 500eV を用い、ブリルアンゾーンのサンプリングには  $24 \times 24 \times 24$  の k 点メッシュを用いた。比較のため、 $L1_0$ -FeNi および部分的に規則化された立方体  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  の格子定数、 $M_s$ 、 $K_u$  の計算も同じ手法で行った。立方晶  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  の生成エネルギーと磁気モーメントの計算には、特殊な準ランダム構造 (SQS) を用いた[D-3]。SQS 構造の構築には、合金理論自動化ツールキット[D-4]を用い、60 原子の  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  からなる SQS モデルを用いて計算を行った。

VASP を用いて計算した磁気異方性エネルギー、飽和磁化、および格子定数の結果を表 D-1 に示す。正方晶  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  では、 $L1_0$ -FeNi に比べて体積が約 16% 拡大し、わずかに正方晶系の歪みが見られる ( $c/a = 0.989$ )。正方晶  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  は、 $L1_0$ -FeNi の 3 倍以上の  $K_u$  を持つと予測された。一方、 $M_s$  は  $L1_0$ -FeNi に比べて約 20% 低い。また、異方性磁場  $H_a$  は、式  $K_u = (\mu_0 H_a M_s) / 2$  を用いて 2.8 MA/m と推定された。正方晶  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  と立方晶系  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  のエネルギー差と、SQS 法を用いて算出した平均磁気モーメントを表 D-2 にまとめた。エネルギー差は非常に小さく、約 6.7 meV/atom である。また、磁気モーメントは、正方晶系の  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  と立方晶系の  $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$  でほぼ同じである。

表D-1 第一原理計算により求めたL1<sub>0</sub>-FeNiと正方晶Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Nの磁気異方性エネルギーKu、飽和磁化Ms、および格子定数

	Ku [MJ/m <sup>3</sup> ]	Ms [kA/m]	Lattice parameter		
			a [Å]	c [Å]	c/a
L1 <sub>0</sub> -FeNi	0.63	1340	3.58	3.61	1.007
正方晶 Fe <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> N	1.96	1070	3.78	3.74	0.989

表D-2 正方晶 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N と立方晶系 Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N の形成エネルギー差と SQS 法による磁気モーメントの計算結果

	Energy difference with respect to 正方晶 Fe <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> N [meV/atom]	Spin magnetic moment [ $\mu_B$ ]		
		Ni (corner)	Ni (face center)	Fe
正方晶 Fe <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> N	0.0	0.78	0.40	2.50
立方晶系 Fe <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> N	6.7	0.78	0.37	2.46

## 参考文献

- [D-1] G. Kresse, J. Furthmuller, Vienna Ab-initio Simulation Package, University of Wien, 2001.
- [D-2] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple (vol 77, pg 3865, 1996), Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 1396–1396.  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22502509><http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10062328><http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [D-3] Z. Alex, W. S.-H, F. L.G, B. James E, Special quasirandom structures, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 353–356. doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.65.353>.
- [D-4] A. Van De Walle, P. Tiwary, M. De Jong, D.L. Olmsted, M. Asta, A. Dick, D. Shin, Y. Wang, L.Q. Chen, Z.K. Liu, Efficient stochastic generation of special quasirandom structures, Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. 42 (2013) 13–18. doi:[10.1016/j.calphad.2013.06.006](https://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.06.006).