

## $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N の高圧下の磁性と結晶構造 Magnetic and crystal structure of $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N at high pressures

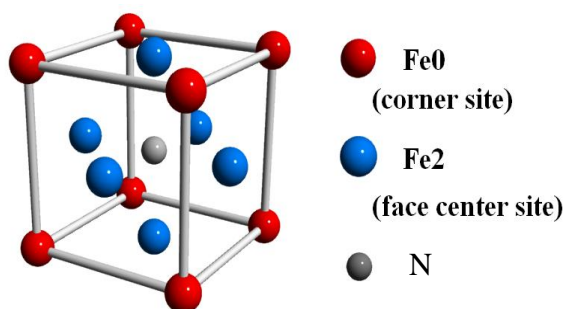
○徳道敬太<sup>1</sup>, 川上隆輝<sup>2</sup>, 高橋晶男<sup>3</sup>\*Keita Tokumichi<sup>1</sup>, Takateru Kawakami<sup>2</sup>, Masao Takahashi<sup>3</sup>

Abstract: Iron nitride,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, pressurized in a diamond-anvil cell was investigated by X-ray diffraction up to 46 GPa. It has been speculated that there is no change in Fe<sub>4</sub>N crystal structure up to 43 GPa with Mössbauer spectroscopy. It was confirmed that the structural phase transition was not observed until 46 GPa by X-ray diffraction. A bulk modulus of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N was calculated to be 180 GPa.

## 1. はじめに

$\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N は面心立方構造(fcc 構造)を持つ強磁性鉄窒化物である。窒化鉄は  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> や  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N などの様々な窒素濃度のものがあり, その中でも  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> は 3.0  $\mu_B$  を示す巨大な磁気モーメントを持つ。しかし, 安定した単層の試料合成が困難である。一方,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N は磁気モーメントが  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> ほど大きくないが純鉄よりも大きい。さらに  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N は化学的にも安定している。このような理由から  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N についても活発に研究がなされてきた。

$\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N は fcc 構造の Fe 格子中の体心位置に N が侵入することにより, 格子定数が  $\gamma$ -Fe の 3.55 Å から 3.80 Å へ大きくなる。結晶構造は最近接位置に N を持たない corner site の Fe0 と最近接位置に 2 つの N 原子を持つ face center site の Fe2 の 2 成分に分かれる(Fig. 1)。大気圧下での磁気モーメントは中性子回折より Fe0 が 2.98 $\mu_B$ 、Fe2 が 2.01 $\mu_B$  でその平均は 2.25 $\mu_B$  である [1]。

Fig. 1. Unit cell of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

理論計算では fcc-Fe の格子定数を 3.55 Å 以下として計算すると非磁性あるいは反強磁性とされ,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N と同じ 3.80 Å とすると強磁性となる[2]。このことから fcc-Fe の磁性は格子間隔に依存していると考えられ

ている。同構造の  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N も N の侵入によって格子定数が増加し, 強磁性が発現したと考えられる。このことから  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N の磁性と圧縮効果による格子定数の測定は興味深い。

先行研究のメスバウアー分光から  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N は 8 K, 43 GPa 下で磁気秩序を示さないという結果が得られている[3]。このことは格子定数と関係していると考えられるが, 高圧 X 線回折実験は室温下 32 GPa までしかおこなわれていない [4]。我々は磁気秩序を示さない 43 GPa での格子定数が理論計算から予想される 3.55 Å と比較することを目的とし,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N の高圧下 X 線回折実験をおこなった。

## 2. 実験方法

試料はガス窒化法によって合成された  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N を使用した。圧力発生装置にはダイヤモンドアンビルセルを用いた(Fig. 2)。

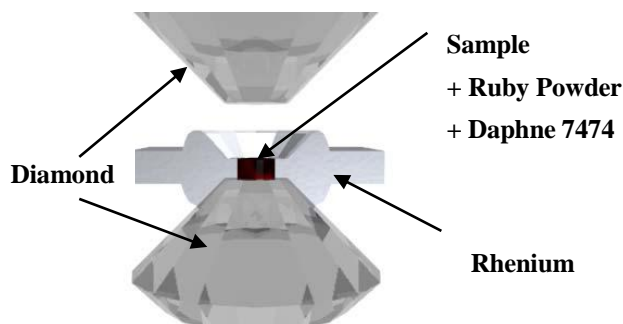


Fig. 2. Diamond anvil cell.

ダイヤのキュレット径は 600  $\mu\text{m}$  を使用し, ガスケットには Re を用いた。試料室内には  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, ルビー粉末, 圧力媒体にはダフニー7474 を入れて封入した。圧力校正にはルビー蛍光法を用い 1.2 GPa から 46 GPa の圧

力範囲で室温にて測定した。

高圧 X 線回折実験は日本大学文理学部の高輝度 X 線発生装置にておこなった。管球には Mo を使用し、波長は  $\lambda = 0.7103 \text{ \AA}$  を使用した。

解析ソフトには IP Analyzer 及び PDIndexer を使用し格子定数を決定した。

### 3. 結果と考察

今回の実験では 1.2 GPa から約 2 GPa ずつ圧力を加えて 46 GPa まで測定をおこなった。Fig. 3. に各圧力で測定した回折パターンを示す。46 GPa まで圧力を加えても構造相転移を示すような回折のピークの変化は観測できなかった。

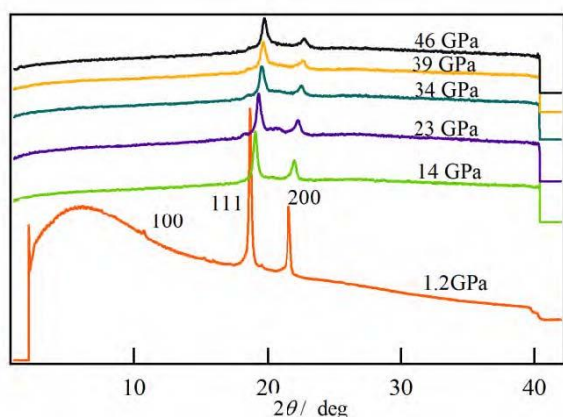


Fig. 3. Pressure variation of XRD profile of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

Fig. 4. に今回の実験で得られた室温における  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N の圧力 - 体積のグラフを示す。実験から得られた圧力 - 体積データを Birch-Murnaghan の状態方程式

$$P = \frac{B_0}{B_0'} \times \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{B_0'} - 1 \right] \quad (1)$$

を用いて大気圧の体積  $V_0 = 54.7 \text{ \AA}^3$  としてフィッティングした結果、体積弾性率  $B_0 = 180 \text{ GPa}$ 、圧力微分  $B_0' = 4.3$  と求められた。理論値の体積弾性率は 195 GPa であり [5]、石松氏の先行研究では体積弾性率は 141 GPa と求められている。先行研究では圧力媒体にメタノールとエタノールの混合溶液を用いている。この混合溶液は 10 GPa まで固化しないが、10 GPa 以上では静水圧

性が悪くなり圧力分布が大きく発生する。今回の実験で用いたダフニー7474 は 3.7 GPa で固化してしまうがそれ以上の圧力でも静水圧性が高く比較的圧力分布が小さいという特徴がある。このことから今回の実験ではより理論値に近い値が求められたと考えられる。

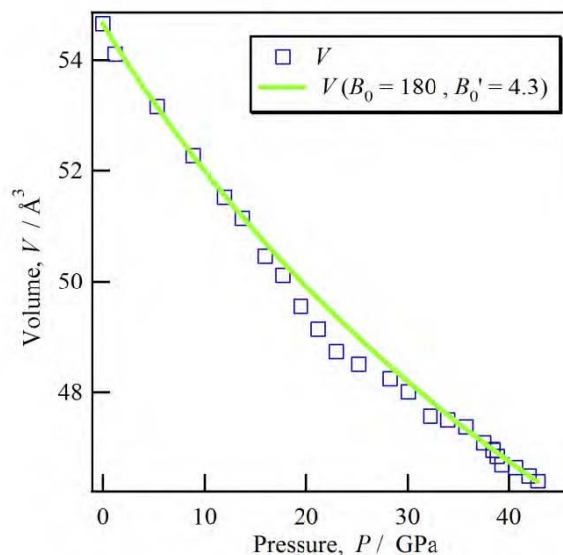


Fig. 4. Volumes of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N with pressure changes.

低温メスバウアー分光で磁気転移があった 43 GPa の格子定数は 3.59  $\text{\AA}$  と求められた。この値は理論計算で非磁性あるいは反強磁性となる 3.55  $\text{\AA}$  に近い値である。

以上の結果より  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N は圧力の印加によって格子定数が減少し 3.55  $\text{\AA}$  に近づくと強磁性から非磁性あるいは反強磁性へと磁性が変化することが示され、理論計算と実験の結果がほぼ一致し、格子定数と磁気構造に関係があることが明らかになった。

### 4. 参考文献

- [1] B.C.Frazer, *Phy. Rev.*, **112** 751 (1958)
- [2] 佐久間昭正, *日本応用磁気学会誌*, **17** 741 (1993)
- [3] 小林裕和, 2008 年度修士論文, (2008)
- [4] N. Ishimatsu *et al.*, *J. Phy. Soc. Jpn.*, **72** 372 (2003)
- [5] Eitel L. Peltzer y Blanca *et al.*, *Phys. Stat. Sol. B.*, **246** 909 (2009)