

窒素侵入型化合物 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 単結晶の磁気異方性Magnetic Anisotropy in Single Crystals of an Interstitially Modified Nitrogen Compound, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$

小山佳一・藤井博信・光藤誠太郎*・本河光博*・香嶋 純・安藤由和**・P. C. Canfield***

広島大学総合科学部, 東広島市鏡山 1-7-1 (☎739-0046)

*東北大学金属材料研究所, 仙台市青葉区片平 2-1-1 (☎980-8577)

**鳥取大学教育学部, 鳥取市湖山町南 4-101 (☎680-0945)

***アイオワ州立大学物理学部, アイオワ 50011-3020, U.S.A.

K. Koyama, H. Fujii, S. Mitsudo,* M. Motokawa,* J. Koujima, Y. Andoh,** and P. C. Canfield***

Faculty of Integrated Arts & Sciences, Hiroshima Univ., Higashi-Hiroshima 739-0046

*Institute for Materials Research, Tohoku Univ., Sendai 980-8577

**Faculty of Education, Tottori Univ., Tottori 680-0945

***59 Physics, Iowa State Univ., Ames, Iowa 50011-3020, U.S.A.

Single crystals of an interstitially modified nitrogen compound, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, were successfully synthesized for the first time by means of the high-pressure N_2 gas nitrogeneration technique. High-field magnetization curves along the rhombohedral principal axes for the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ single crystals at 4.2 K indicated strong anisotropic behaviors, which were analyzed on the basis of a single-ion Hamiltonian including the Zeeman energy, exchange energy, and crystalline electric field (CEF) effect. The results indicate that the second-order CEF coefficient A_2^0 reaches up to $-1.5 \times 10^3 \text{ K}/a_2^0$ at 4.2 K upon nitrogeneration, which is about three times as large as that for $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$.

Key words: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, high-pressure N_2 gas nitrogeneration technique, nitride single crystal, high-field magnetization, crystalline electric field

1. はじめに

R_2Fe_{17} (R=希土類) 金属間化合物は格子間位置に窒素原子 N を侵入させることによって, 結晶構造を変えることなく体積を約 6% 膨張させる。これに伴いキュリー温度は約 350 K 上昇し, 室温において磁気モーメントは約 50% 以上増大する¹⁾。特に, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ では, 室温において強い一軸異方性が出現し, 永久磁石化への応用研究が積極的に進められている。それと同時に, 窒素侵入型希土類-鉄化合物の磁気特性改善メカニズムの研究が理論, 実験の両面から進められている²⁾。しかしながら, 侵入型化合物はおもに, 気相-固相反応を利用して合成するため, これまで微粉末試料を用いた研究を余儀なくされてきた。そのため, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 化合物の強い一軸異方性の出現をはじめ, 窒素侵入に伴う R_2Fe_{17} 化合物の磁気特性改善の機構など未だ不明な点が多い。今回我々は高圧 N_2 ガス窒化法³⁾により, これまで不可能と考えられてきたバルク状窒化物単結晶 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の合成に成功した。そして, これらの強磁場磁化測定を行い, 結晶場効果を取り入れたシングル・イオン・ハミルトニアンを基にした解析から, 窒化侵入に伴う希土類サイトの 2 次の結晶場係数 A_2^0 の著しい増大を実験的に初めて明らかにした。

2. 実験方法

母合金単結晶 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ はフラックス法で育成した⁴⁾。単結晶の評価は粉末 X 線回折 (XRD) および電子プローブ・マイクロ・アナライザー (EPMA) を用いて行い, 試料はわずかに Nd-rich 相が含まれているものの, ほぼ単相の rhombohedral- $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型構造した結晶であることを確認した。母合金単結晶は背面ラウエ法によって, 結晶方位を決定した後, 約 2 mm 角の立方体に切り出された。切り出された母合金単結晶に対して高圧 N_2 ガス下での熱処理により, 侵入型単結晶を合成した。得られた侵入型単結晶は走査型電子顕微鏡 (SEM),

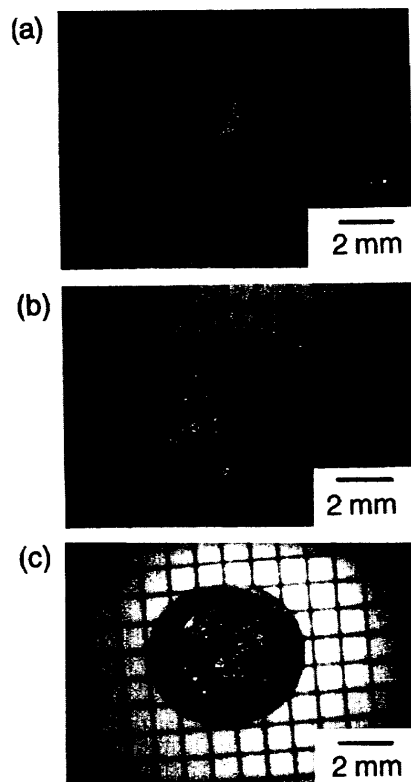


Fig. 1 Morphological photographs of the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ single crystals (a) before hydrogenation, (b) after hydrogenation, and (c) after nitrogeneration.

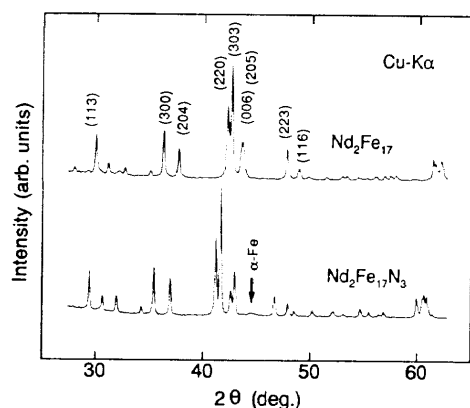


Fig. 2 XRD patterns of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ at room temperature.

Table 1 Structural data

Compounds	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	$\Delta V/V$ (%)
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$	8.58	12.49	796	---
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$	8.79	12.67	846	+6.3

EPMA, および熱磁気測定により, また単結晶の一部は粉末にして XRD 測定を行い, 結晶の評価を行った. 特に各結晶主軸が確認された良質な結晶を選別し, その結晶について強磁場磁化測定を行った.

3. 窒化処理過程

気相-固相反応により良質な窒化物試料を合成するには, 試料表面を新鮮に保つことが極めて重要である³⁾. そこで窒素侵入型単結晶の合成では, 窒化処理の前段階として hydrogen decrepitation (HD) 現象⁵⁾ を利用し, 水素化-脱水素化前処理および多段階の熱処理過程を施して新生面をつくった. つまり, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 母合金単結晶を 537 K, 1 MPa の高純度 H_2 ガス (99.99999%) 雰囲気中で 3 時間熱処理し, 新生面をつくった後 573~723 K で約 3 時間真空中熱処理を行って脱水素化し, つづいて 723 K, 6 MPa の高純度 N_2 ガス (99.99999%) 雰囲気中で 20 日間窒化処理を行い合成した. Fig. 1 に母合金, 水素化および窒化後の結晶の形態写真を示す. 図からわかるように, 水素化によって結晶がグラニューラになっており, 単結晶においても HD 現象が確認できた. そして窒化後の単結晶はさらに細くなっているものの, 最も大きいもので重さ約 2.1 mg の単結晶が得られた. 窒素侵入量は窒化前後の質量増加から 1 化学式量当たり 3 と見積もられた.

4. 結果および考察

4.1 結晶学的特性

Fig. 2 に $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の室温で XRD パターンを示す. 図中の窒化物においては, 窒化処理に伴う $\alpha\text{-Fe}$ の析出がごくわずかに現れているが, 未窒化相はなく, $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型構造の非常に良質な試料であることがわかる. Table 1 に見積もられた格子定数を示す窒素 (N) の格子間侵入によって結晶構造を変えることなく, 単位胞の体積が約 6.3% 増加した. これらの窒素侵入に伴う格子定数の変化は, 梶谷らの $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.9}$ 粉

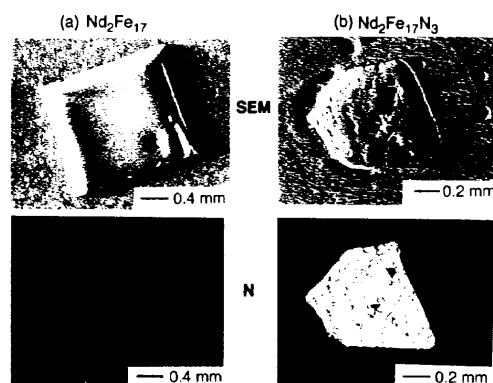


Fig. 3 SEM figures and EPMA image figures of the N element in the cross-sections of the (a) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ and (b) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ single crystals.

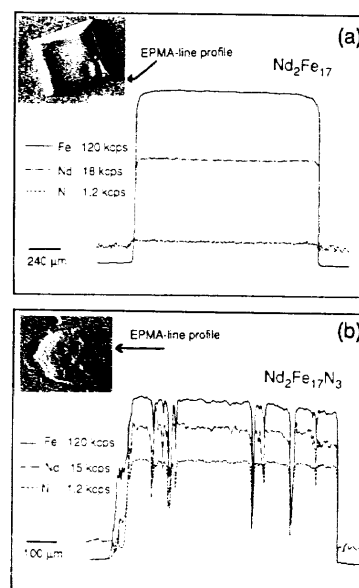


Fig. 4 EPMA line profiles of Nd, Fe, and N elements in the (a) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ and (b) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ single crystals. The insets show the corresponding SEM figure.

末試料についての中性子回折実験の結果と一致し, 彼らの報告によれば, このとき N は 9e サイトに 95(4)%, 18 g サイトに 1(2)% 侵入していることを示している⁶⁾. さらに, 高圧 N_2 ガス窒化法により合成した $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型構造の $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3.1}$ 粉末試料について我々が行った中性子回折実験の結果も, N は 9e サイトに 99.5% 侵入していることを示している⁷⁾. したがって $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 単結晶において, N はほぼ完全に 9e サイトを占めているものと考えて差し支えない.

4.2 単結晶中の窒素原子の分布

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 単結晶内の形態および窒素原子の分布を観察するために $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 単結晶について, その中心部断面の SEM-EPMA プロファイルを取った. Fig. 3(a) と (b) に $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 単結晶の SEM-EPMA イメージ像の写真を示す. SEM 写真からわかるように, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 単結晶は表面研磨による脱離が見られ, また結晶中に多くのマイクロ・クラックが生じている. 一方, 試料断面の EPMA イメージ像からは, N がバルク単結晶全体に, 均質に分布していることがわかる. さらに, N の濃度分布を調べるために,

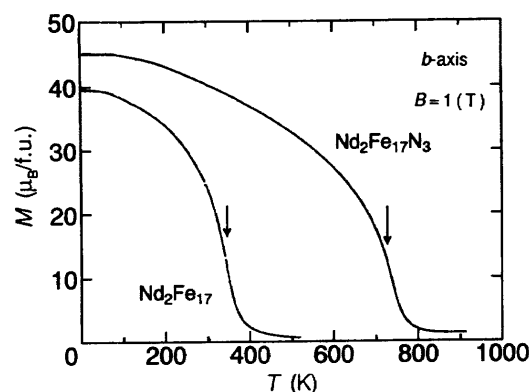


Fig. 5 Temperature dependence of the magnetic moment along the *b*-axis for the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ single crystals. The arrows indicate the Curie temperature.

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 単結晶について EPMA-line プロファイルを測定した (Fig. 4). $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 単結晶については、いくつか大きなクラックによる強度の跳びが見られるものの、N は単結晶の表面から中心部まではほぼ一定濃度で分布していることがわかった。以上の結果から、高圧 N_2 ガス窒化法によって得た単結晶は、N が均質に分布した良質のバルク窒化物単結晶 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ であることが確認された。

4.3 熱磁気測定

Fig. 5 に $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 単結晶の磁場 $B=1$ T における、*b* 軸（磁化容易軸）方向の磁化の温度変化を示す。図中 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の 800 K 以上で残留している磁化は $\alpha\text{-Fe}$ のものであり、900 K における磁化の値から、窒化に伴って $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 単結晶中に析出した $\alpha\text{-Fe}$ は約 3 wt% と見積もられた。これは、極めて良質な窒化物単結晶が得られたことを示している。また、粉末試料を用いた測定で見られるような、800 K 以上で、窒化物の分解に伴う $\alpha\text{-Fe}$ 相の急激な増加がないことから、窒化物単結晶は熱的にも安定であることがわかる。図中の矢印は、弱磁場 ($B=0.05$ T) での熱磁気測定により評価したキュリー温度 (T_c) である。窒化によって T_c は 348 K から 726 K に上昇している。

4.4 強磁場磁化測定

Fig. 6 には 4.2 K における (a) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ と (b) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 単結晶の各結晶主軸方向の強磁場磁化曲線を示してある^{9), 10)}。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の磁化容易方向は *b* 軸方向で、窒化によって変化しない。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ の飽和磁気モーメント M_s は $39.6 \mu_B/\text{f.u.}$ で、N の格子間位置への侵入により約 14% 増加し、 $45.3 \mu_B/\text{f.u.}$ に達する。このような窒素侵入による M_s の増加は、おもに窒素侵入に伴う大きな体積膨張 ($\Delta V/V \sim 6\%$) による Fe-3d 電子雲同士の重なり減少と N-2p 電子と Fe-3d 電子との混成に起因していると考えられている^{7), 8), 11)}。つまり、前者は体積膨張による 3d バンド幅の減少による磁化の増加を意味している。また後者は、↑スピン・バンドでは N2p-Fe3d 混成による反結合バンドが Fe の 3d 状態の E_F 直下に形成され、一方、↓スピン・バンドでは反結合バンドが E_F 以上に形成される。その結果、Fe の 3d バンドは窒化によって分極が増し、磁気モーメントの増大に導く。このような 2p-3d 混成

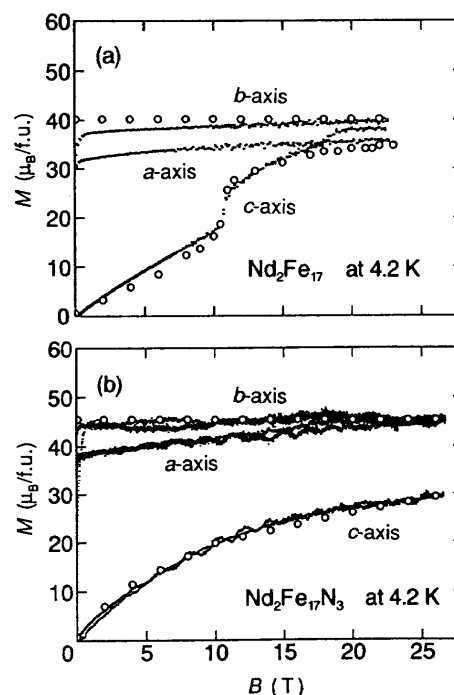


Fig. 6 High-field magnetization curves along the three principal axes for the (a) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ and (b) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ single crystals at 4.2 K.^{9), 10)} The open circles show the calculated magnetization.

の寄与はホウ素、炭素、水素の侵入では反結合バンドが E_F から離れた位置に形成されるため、考えられない。これが、窒素侵入型化合物の利点である。

また $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ の磁化困難軸である *c* 軸方向の磁化過程において、磁場 10 T と 18 T で 2 段の磁化の跳びがみられるが、窒化すると磁化の跳びが見られなくなると同時に *c* 面内の異方性が減少しているのが特徴的である。

窒化侵入による R_2Fe_{17} の R サイトの結晶場への影響を調べるため、分子場近似で与えた交換相互作用、結晶場効果¹²⁾、ゼーマン・エネルギーを取り入れた two-sublattice モデル¹³⁾、を基に磁化過程の解析を行った。

Two-sublattice モデルにおいて、系の全自由エネルギーは、

$$F(H, \theta) = -2\kappa T \ln Z + 17 K_{\text{Fe}} \sin^2 \theta - 17 m_{\text{Fe}} \cdot H \quad (1)$$

で与えられると仮定する。ここで、 Z は Nd 副格子のハミルトニアン $\mathcal{H}_{\text{Nd}}$ の固有値から求められる分配関数で、 K_{Fe} と m_{Fe} はそれぞれ Fe 副格子の Fe 1 個当たりの結晶磁気異方性定数と Fe の磁気モーメントである。また、 κ , T , H はそれぞれボルツマン定数、温度、印加磁場で、 θ は *c* 軸と m_{Fe} となす角である。さらにシングル・イオン・モデルにおいては、 $\mathcal{H}_{\text{Nd}}$ は、

$$\mathcal{H}_{\text{Nd}} = \mathcal{H}_{\text{CEF}} + 2(g_J - 1) \mathbf{J} \cdot \mathbf{H}_m + g_J \mathbf{J} \cdot \mathbf{H} \quad (2)$$

で表される。ここで $\mathcal{H}_{\text{CEF}}$ は結晶場ハミルトニアン、 g_J はランダウの g 因子、 $\mathbf{J}$ は Nd の全角運動量である。また $\mathbf{H}_m$ は Nd-Fe 交換相互作用による Fe 副格子からの分子場で、分子場理論¹⁴⁾によりキュリー温度から計算できる。 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型構造における Nd(6c) サイトの対称性は D_{3d} なので、基底 $\mathbf{J}$ 多重項について $\mathcal{H}_{\text{CEF}}$ は、

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^3 O_4^3 + B_6^0 O_6^0 + B_6^3 O_6^3 + B_6^6 O_6^6 \quad (3)$$

Table 2 Summary of the CEF analysis for Nd₂Fe₁₇ and Nd₂Fe₁₇N₃ single crystals at 4.2 K

Compounds	Crystal-field coefficients						m_{Fe} (μ_B)	K_{Fe} (K)	H_m (K)
	$A_2^0(Ka_0^{-2})$	$A_4^0(Ka_0^{-4})$	$A_4^3(Ka_0^{-4})$	$A_6^0(Ka_0^{-6})$	$A_6^3(Ka_0^{-6})$	$A_6^6(Ka_0^{-6})$			
Nd ₂ Fe ₁₇	-5.0×10^2	-18	2.6	-6.0	-13	1.2×10^2	2.0 ⁷⁾	-3.4 ¹⁷⁾	290
Nd ₂ Fe ₁₇ N ₃	-1.5×10^3	-17	-5.5	5.6	7.9	-7.7	2.3 ⁷⁾	-2.6 ¹⁸⁾	360

で与えられる。ここで O_n^m は Stevens の等価演算子¹⁵⁾で、 B_n^m は結晶場パラメーターである。さらに B_n^m は、

$$B_n^m = \theta_n \langle r^n \rangle A_n^m \quad (4)$$

と表せられ、 A_n^m は結晶場係数で、希土類 4f は周りの電荷分布できる結晶電場を表している。また、 θ_n と $\langle r^n \rangle$ はそれぞれ、 n 次の Stevens 係数 ($\alpha_J, \beta_J, \gamma_J$)¹⁵⁾ と 4f 軌道の n 乗平均であり、これらは R³⁺ イオンについて Freeman と Watson¹⁶⁾ によって計算された値を用いた。そして (1) 式の全自由エネルギー最小の条件の下で、磁化の実験値の差の二乗 $J = \sum (M_{exp} - M_{cal})^2$ が最小となるように A_n^m を決定した。

上記の解析により見積もられた A_n^m 、および解析に用いた m_{Fe} ⁷⁾, K_{Fe} ^{17), 18)} を Table 2 に示す。これらの値を用いて計算した磁化を Fig. 6 中で白丸で示しており、実験結果とよく一致していることがわかる。N の格子間位置への侵入によって、Nd₂Fe₁₇ の 2 次の結晶場係数 A_2^0 は約 3 倍も強められ、 -1.5×10^3 K/ a_0^2 に達する。最近の Gd₂Fe₁₇ と Gd₂Fe₁₇N₃¹⁹⁾ や、Sm₂Fe₁₇ と Sm₂Fe₁₇N₃²⁰⁾ についてのバンド計算によれば、負の A_2^0 が窒素侵入により約 3~6 倍増強すると報告されており、我々の実験結果と定性的に一致している。

Coehoorn²¹⁾ によれば、R を含む金属間化合物の結晶はおもに R の価電子の電荷分布の非対称性に起因し、そして負の A_2^0 は量子化軸（この場合 c 軸）と垂直な方向に価電子の軌道が伸びていることを意味する。もし、この考えを取り入れれば、窒化による負の A_2^0 の増強は、N が c 面内で R を取り囲む 9e サイトへ侵入することによって、R の価電子の一部が N-2p 電子との強い異方的混成により、 c 面内の R と N との中間に電子密度が増大したことを示唆している。したがって、R の 4f 電子雲はクーロンエネルギーを損しないようにこれを避けるように配置するので、磁気モーメントの方向と垂直にパンケーキ型の電子雲 ($\alpha_J < 0$) をもつ Nd 化合物の場合、磁気モーメントは c 面内 (b 軸方向) に強く固定される。一方、磁気モーメントの方向と平行に葉巻型の電子雲 ($\alpha_J < 0$) をもつ Sm 化合物の場合、磁気モーメントは c 軸方向に強く固定され、これが Sm₂Fe₁₇N₃ における c 軸方向の強い一軸異方性の起源であると考えられる。

5. ま と め

本研究において、これまで不可能とされていたバルク状単結晶 Nd₂Fe₁₇N₃ の合成に成功し、これらの強磁場磁化を 4.2 K で測定し、その磁化過程が結晶場を取り入れたシングル・イオン・ハミルトニアンを基に解析された。

その結果、(1) 4.2 K において、Nd₂Fe₁₇ の飽和磁気モーメントは窒化により 39.6 μ_B /f.u. から 45.3 μ_B /f.u. へと約 14% 増加した。これは窒素侵入による体積増大と Fe の 3d 電子と

N の 2p 電子との混成効果に起因される。(2) 4.2 K における Nd₂Fe₁₇ の 2 次の結晶場係数 A_2^0 は、N の格子間侵入によって約 3 倍も強められ、 -1.5×10^3 K/ a_0^2 に達した。このように、N の格子間侵入による負の A_2^0 の大きな増大は、R の価電子と N の 2p との異方的混成効果により生じたものであり、Sm₂Fe₁₇N₃ の強い一軸異方性出現の起源であることを実験的に初めて明らかにした。

謝 辞 本研究の強磁場磁化測定は東北大学金属材料研究所強磁場超伝導研究センターとの共同研究で行われた。また、本研究は平成 8 年度文部省科学研究費（課題番号 08640459）およびアメリカ基礎エネルギー科学研究補助金の補助で行われた。

文 献

- 1) J. M. D. Coey and H. Sun: *J. Magn. Magn. Mat.*, **87**, L251 (1990).
- 2) H. Fujii and H. Sun: Handbook of Magnetic Materials, ed. by K. H. J. Buschow, p. 303 (North-Holland, Amsterdam).
- 3) H. Fujii, K. Tatami, and K. Koyama: *J. Alloys Comp.*, **236**, 156 (1996).
- 4) K. Koyama, H. Fujii, and P. C. Canfield: *Physica B*, **226**, 363 (1996).
- 5) S. Sugimoto, H. Nakamura, M. Okada, and M. Homma: Proc. 6th Int. Conf. on Ferrites, ICF6, p. 1145 (Tokyo and Kyoto).
- 6) T. Kajitani, Y. Morii, S. Funahashi, T. Iriyama, K. Kobayashi, H. Kato, Y. Nakagawa, and K. Hiraya: *J. Appl. Phys.*, **73**, 6032 (1993).
- 7) K. Koyama, T. Kajitani, Y. Morii, H. Fujii, and M. Akayama: *Phys. Rev. B*, **55**, 11414 (1997).
- 8) S. S. Jaswal, W. B. Yelon, G. C. Hadipanayis, Y. Z. Wang, and D. J. Sellmyer: *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 644 (1991).
- 9) K. Koyama, H. Fujii, S. Mitsudo, M. Motokawa, J. Koujima, Y. Andoh, and P. C. Canfield: *Physica B*, **237-238**, 548 (1997).
- 10) H. Fujii, K. Koyama, K. Tatami, S. Mitsudo, M. Motokawa, J. Koujima, Y. Andoh, and P. C. Canfield: *Physica B*, **237-238**, 534 (1997).
- 11) 浅野慎郎, 山口正剛: 日本応用磁気学会誌, **17**, 706 (1993).
- 12) M. T. Hutchings: *Solid State Physics*, **16**, 227 (1964).
- 13) M. Yamada, H. Kato, H. Yamamoto, and Y. Nakagawa: *Phys. Rev. B*, **38**, 620 (1988).
- 14) E. Belorizky, M. A. Fremy, J. P. Gavigan, D. Givord, and H. S. Li: *J. Appl. Phys.*, **61**, 3971 (1987).
- 15) K. W. H. Stevens: *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **A65**, 209 (1952).
- 16) A. J. Freeman and R. E. Watson: *Phys. Rev.*, **127**, 2058 (1962).
- 17) B. Matthaei, J. J. Franse, S. Sinnema, and R. J. Radwanski: *J. Phys. (Paris)*, **49**, C8-533 (1988).
- 18) S. Brennan, R. Skomski, O. Cugat, and J. M. D. Coey: *J. Magn. Magn. Mat.*, **104-107**, 1381 (1995).
- 19) M. Yamaguchi and S. Asano: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, 1071 (1994).
- 20) L. Steinbeck, M. Richter, U. Nitzsche, and H. Eschrig: *Phys. Rev. B*, **53**, 7111 (1996).
- 21) R. Coehoorn: *Phys. Rev. B*, **39**, 13072 (1989).

1997 年 10 月 23 日受理, 1997 年 12 月 18 日採録