

Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の磁気異方性エネルギーMagnetocrystalline Anisotropy Energy of Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>

鵜飼 武・内田聡史・河野和夫・関谷弘治

芝浦工業大学工学部, 東京都港区芝浦 3-9-14 (〒108-8548)

T. Ukai, S. Uchida, K. Kouno, and K. Sekiya

Faculty of Engineering, Shibaura Institute of Technology, 3-9-14 Shibaura, Minato-ku, Tokyo 108-8548, Japan

The magnetocrystalline anisotropy energy of Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> is calculated by the band model. The approximate energy bands of this material are formulated by Deegan's prescription and the formulas of Slater and Koster inclusive of the spin-orbit interaction and the exchange splitting, which is consistent with the experimental and calculated results of the magnetization. The anisotropy constants,  $K_1$  and  $K_2$ , are evaluated through a comparison of the electronic energies with the magnetization parallel to the [001], [100], and [101] directions. The calculated anisotropy constants obtained with the exchange splitting 0.109 Ry are much the same as the experimental ones. However, the calculated results obtained by using an exchange splitting greater than 0.117 Ry do not agree with the experimental ones in the approximate number of electrons for Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. The calculated constant  $K_0$  for Fe<sub>16</sub>C<sub>2</sub> inclusive of the exchange splitting 0.109 Ry agrees well with the experimental one.

**Key words:** Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, magnetocrystalline anisotropy energy, energy band, spin-orbit interaction, magnetic moment, exchange splitting

## 1. はじめに

鉄窒化物の飽和磁化が純鉄より大きい 2.200 emu/cm<sup>3</sup>(~3.0 μ<sub>B</sub>/Fe)に達することが 1972 年に Kim and Takahashi<sup>1)</sup>により発見され, その主因が α'-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>にあると報告されて以来, この物質に対して実験と理論の両面から多くの研究が行われてきた。しかし基本的な物性値の一つである飽和磁化の値は, 220-315 emu/g (2.27-3.25 μ<sub>B</sub>/Fe)とばらついている。この原因は, α'相が α'-Fe-N マルテンサイト相の焼鈍により得られる準安定相であるため同定が難しいこと, 生成物中の α'-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の体積分率の決定が容易でないこと, 試料表面の酸化の影響等にあると考えられている。

そのため Migaku Takahashi<sup>2)</sup>は, 注意深く作成された α'-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>薄膜を用いて詳細かつ系統的な研究を行い, 飽和磁化の大きさは高々 240 emu/g (2.47 μ<sub>B</sub>/Fe)であると結論づけた。

一方, 第一原理による Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>のエネルギーバンドの計算は Sakuma<sup>3)</sup>によって始めて行われ, Feの平均磁気モーメントは 2.39 μ<sub>B</sub>/Feと報告されている。

この物質の磁気異方性定数  $K_1$  の実験値も  $4.8 \times 10^5$  (erg/cm<sup>3</sup>)<sup>4)</sup>,  $6.6 \times 10^6$  (erg/cm<sup>3</sup>)<sup>5)</sup>,  $1.6 \times 10^7$  (erg/cm<sup>3</sup>)<sup>6)</sup>と違いが大きい。本研究はタイトバインディング近似を用い, これまでに報告された飽和磁化の幾つかを参照して, 単結晶 Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の磁気異方性エネルギーの算出を試み, これを実験値と比較することにより, この物質の磁気モーメントの大きさの程度について知見を得ることを目的とする。

## 2. 計算方法

2.1 Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の近似的なエネルギーバンド

遷移金属の磁気異方性エネルギーは  $d$ バンドが支配的であるから, Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>に対しても Y<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの場合<sup>7)</sup>と同様に, Feの  $d$ バンドと Nの  $p$ バンドを考慮したエネルギーバンドを用いれば良いと考えられる。そのためここでは Feの  $d$  軌道間, FeとNの  $d-p$ 軌道間, およびNの  $p-p$ 軌道間の行列要素を, SlaterとKosterが導出したエネルギー積分<sup>8)</sup>を用いて計算する。

この式の二中心積分 ( $dd\sigma$ ), ( $dd\pi$ ) および ( $dd\delta$ ) は, Deegan<sup>9)</sup>の方法により, 彼の定めた Feの resonance parameter,  $W = 0.105$  Ry および  $E_d = 0.641$  Ry を用いて求められる。Deeganの方法は遷移金属の  $d$ バンドを対象にしたものであるが, Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の原子容 (11.43 Å<sup>3</sup>/atom) が bcc Fe (11.70 Å<sup>3</sup>/atom) と殆んど変わらないため, この方法を用いることが出来ると考えられる。なおNの  $p$ バンドに関する二中心積分 ( $dp\sigma$ ), ( $dp\pi$ ) および ( $pp\sigma$ ), ( $pp\pi$ ) は, Papaconstantopoulos<sup>10)</sup>によって与えられた bcc Feの値を参考に, 原子間距離に応じて決定する。

この Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の近似的なエネルギーバンドに, タイトバインディングの近似の基でスピン軌道相互作用<sup>11)</sup>を導入し, さらに磁気モーメントとコンシステントな exchange splitting を  $d$ バンドに与えれば, スピンの方向に依存した強磁性エネルギーバンドが計算される。なおスピン軌道相互作用の定数  $\lambda$  は, Feに対しては 0.0055 Ry<sup>12)</sup>, Nの  $p$ に対しては 0.002 Ry<sup>7)</sup>ととられる。

## 2.2 異方性エネルギー

Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>は Fig. 1 に示される体心正方構造をとり, <sup>13)</sup> Feには結晶学的に異なる 3 個のサイト, I (4e), II (8h), III (3d) が存在する。磁化容易方向は  $c$ 軸である。異方性定数は  $K_1$ <sup>4,6)</sup>,  $K_2$ <sup>5,6)</sup> および  $K_3$ <sup>6)</sup> が報告されている。しかし  $K_3$  は他の項に比べて非常に小さいので無視すると, 異方性エネルギー  $E_a$  は, 自発磁化と  $z$ 軸 ( $c$ 軸) のなす角を  $\theta$ , 磁化の  $xy$  面内への射影の  $x$  軸 ( $a$ 軸) からの偏角  $\phi$  を用いて,

$$E_a = E(\theta, \phi) \cong K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (1)$$

と表される。式 (1) より,

- ・スピンの  $c$  軸 ( $\theta=0, \phi=0$ ) に平行なとき,

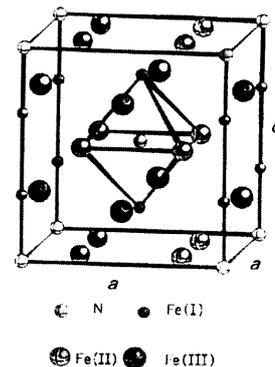


Fig. 1 Tetragonal crystal structure of Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (Refs. 13,14).

$$E(0, 0) = K_0. \tag{2}$$

• スピンが  $c$  面内 ( $\theta = \pi/2, \phi$ ) にあるとき,  
 $E(\pi/2, \phi) = K_0 + K_1 + K_2. \tag{3}$

• スピンが  $c$  軸から  $\pi/4$  の方向を向いているとき,  
 $E(\pi/4, \phi) = K_0 + K_1/2 + K_2/4. \tag{4}$

となるから, 式(2),(3),(4)より  
 $E(\pi/2, \phi) - E(0, 0) = K_1 + K_2 = K_0, \tag{5}$

$E(\pi/4, \phi) - E(0, 0) = K_1/2 + K_2/4. \tag{6}$

式(5), (6)に  $K_1, K_2$  の実験値を与えれば, 異方性エネルギーの実験値を知ることが出来る. また異方性エネルギーの計算値より, 異方性定数  $K_1, K_2$  が次式から算出される:

$$K_1 = 4[E(\pi/4, \phi) - E(0, 0)] - E(\pi/2, \phi) - E(0, 0), \tag{7}$$

$$K_2 = 2[E(\pi/2, \phi) - E(0, 0)] - 4[E(\pi/4, \phi) - E(0, 0)]. \tag{8}$$

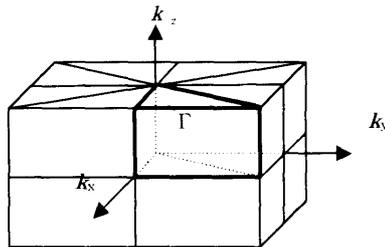


Fig. 2 Region of 1/16 in the Brillouin zone for a tetragonal structure.

Table 1 Spin directions and numbers of mesh points per 1/16 of the Brillouin zone for calculating the anisotropy energies of  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ .

Spin directions	No. of mesh points
$\theta = 0, \phi = 0.$	550
$\theta = \pi/2, \phi : 0, \pi/4, \pi/2, 3\pi/4$	2.200
$\theta = \pi/4, \phi : 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2.$	2.200

### 3. 計算結果と考察

正方晶のブリュアンゾーン(BZ)をFig. 2 のようにとり, その 1/16 の体積にTable 1 に示されるメッシュポイントをとって  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  のエネルギーバンドの計算を行う. スピンの向きが  $c$  軸に平行なときはすべての 1/16 の領域が等価になる. またスピンの  $xy$  面内 ( $\theta = \pi/2$ ) にあるときは, 1/16 の BZ において, スピンが  $\phi = 0, \pi/4, \pi/2, 3\pi/4$  の 4 方向のエネルギーバンドを用いて電子エネルギーを計算する必要がある. さらにスピンの  $\theta = \pi/4$  の方向を向いた場合は,  $\phi = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$  の 4 方向が等価でない. したがって 1/16 の BZ において,  $\Gamma$  点と  $k_x = \pi/a, k_y = \pi/a, k_z = \pi/c$  の間をそれぞれ 10 等分したときのメッシュポイントは, この表に示された個数になる. メッシュポイントをこれ以上多くとっても異方性エネルギーの計算値はほとんど変わらない(付録(3)).

各メッシュポイントで求められたエネルギー固有値は Gilat らの方法<sup>15)</sup>を用いて外挿を行い, Fig. 3 に示される状態密度が計算される.  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の単位胞あたりの電子数は, Asdente ら<sup>16)</sup>によって与えられた Fe の  $d$  電子数 7.0/Fe, および付録(1)で述べる N の  $p$  電子数 3.0/N から, 118.0 となる. この電子数を用いて近似的なフェルミ準位が決定され, 電子エネルギー(式(1))が算出される.

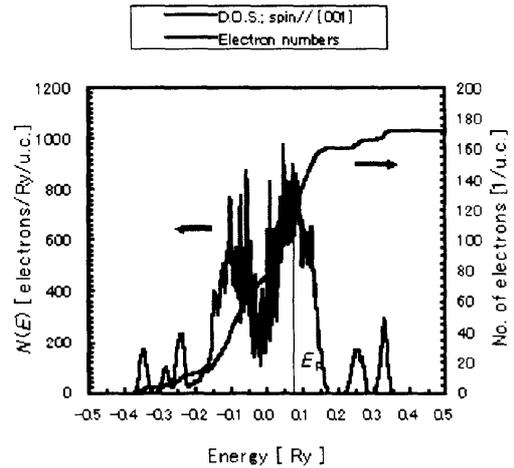


Fig. 3(1) Density of states (left-side ordinate) and the cumulative number of electrons per unit cell (right-side ordinate) for paramagnetic  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ . The spin direction is parallel to the  $c$  axis.

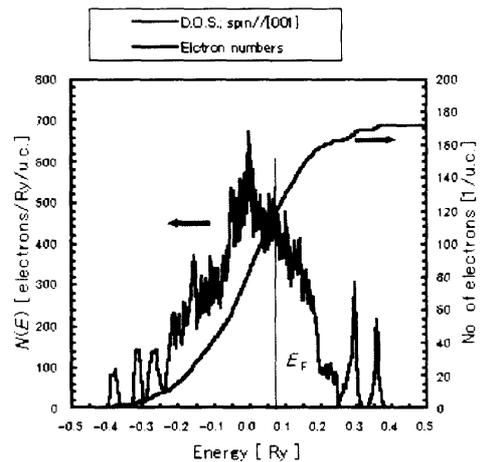


Fig. 3(2) Density of states (left-side ordinate) and the cumulative number of electrons per unit cell (right-side ordinate) for ferromagnetic  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ . The spin direction is parallel to the  $c$  axis and the exchange splitting is taken to be 0.109 Ry.

Table 2 Average magnetic moment of Fe,  $M_{AV}$ , for  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  and the exchange splitting,  $E_x$ , consistent with the  $M_{AV}$ .

$M_{AV} (\mu_B/\text{Fe atom})$	$E_x (\text{Ry})$
2.65 (Ref. 17)	0.143
2.47 (Ref. 18)	0.123
2.50 (Ref. 14)	0.127
2.39 (Ref. 3)	0.118
2.37 (Ref. 19)	0.117
2.27 (Ref. 20)	0.109

なお,  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の $d$ バンドに与えるexchange splitting,  $E_x$ , は, Table 2 に示されるFeの平均磁気モーメントを参照し, 付録(2)に示すモーメントの計算値から決定される.

種々の $E_x$ について行った磁気異方性エネルギー $K_0$  ( $E(\pi/2, \phi) - E(0, 0)$ )の計算結果を, Fig. 4 に示す. この図の横軸は単位胞当たりの電子数であり, 矢印( $\sim 118.0/\text{u.c.}$ )の位置が $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ となる. この電子数の近傍で実験値と交わる曲線のうち, 右下がりの曲線が合理的な計算値となる. その理由は, 温度が上昇すると異方性エネルギーが減少するためである. また, 第二異方性定数 $K_2$ の計算を考慮すると, 二つの異方性エネルギーが同時にこの電子数の近傍で実験値と合致する必要がある. これらの点から, 本計算では磁気トルク法を用いたM. Takahashi らの最近の実験結果 ( $K_1 = 8.1 \times 10^6$  (erg/cm<sup>3</sup>),  $K_2 = 1.6 \times 10^6$  (erg/cm<sup>3</sup>))<sup>21)</sup>を参照する.  $E_x = 0.109$  Ry ( $\sim 2.27$   $\mu\text{B}/\text{Fe}$ )を用いると, この電子数の近傍で彼らの実験値,  $K_0 = 9.7 \times 10^6$  (erg/cm<sup>3</sup>)に非常に近い結果が得られる.

この $E_x$ を用いて異方性エネルギー,  $E(\pi/4, \phi) - E(0, 0)$ の計算を行い, それらの結果をFig.5 に示す. 異方性エネルギー,  $E(\pi/2, \phi) - E(0, 0)$ および $E(\pi/4, \phi) - E(0, 0)$ は, それぞれ電子数 118.2/u.c. および 118.1/u.c.において, 実験値と一致する. このように電子数にわずかな違い(Fe原子当り約 0.02 個)が生ずるのは, 本計算で用いた近似的なエネルギーバンドによるものと思われる.

なおTanakaら<sup>22)</sup>によって提案された原子座標, 格子定数および磁気モーメントを用いて行った異方性エネルギーの計算値は, 付録(4)に示すように電子数 118.0/u.c.の近傍ではM. Takahashiらの実験値と合致しない.

また, NをCで置換した $\text{Fe}_{16}\text{C}_2$ の異方性エネルギーの計算を,  $\alpha$ '-Fe-Cに対するM. Takahashiらの実験結果を参照して行い,  $E_x = 0.109$  Ry ( $\sim 2.17$   $\mu\text{B}/\text{Fe}$ )をとったとき実験値に近い結果が得られた(付録(5)).  $\alpha$ '- $\text{Fe}_{16}\text{C}_2$ に対する異方性エネルギーの測定が待たれる.

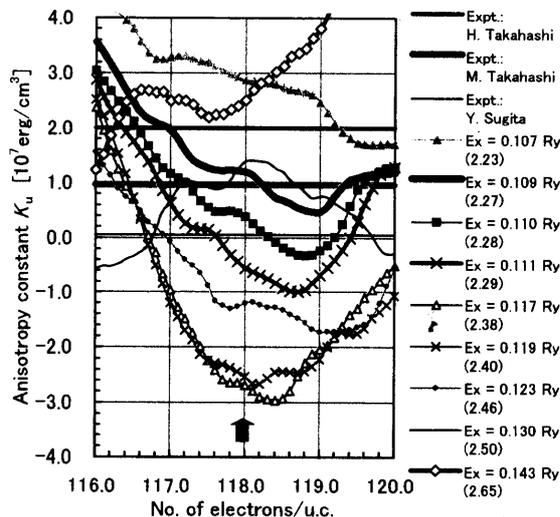


Fig. 4 Calculated uniaxial anisotropy constant  $K_0$  for  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  vs. the number of electrons per unit cell. The exchange splitting,  $E_x$ , is taken to be 0.107–0.150 Ry (2.23 – 2.65  $\mu\text{B}/\text{Fe}$ ). Figures in parentheses denote average magnetic moments in units of  $\mu\text{B}/\text{Fe}$ . The arrow indicates the number of electrons for  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ . Experimental values of  $K_0$  for  $\alpha$ '- $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  are denoted by thick horizontal lines.

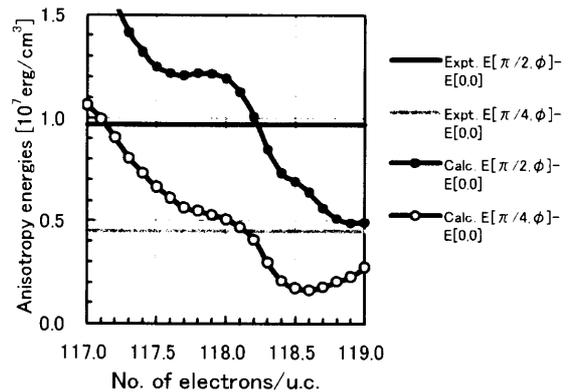


Fig. 5 Calculated anisotropy energies for  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  vs. the number of electrons per unit cell. The exchange splitting is taken to be 0.109 Ry.

#### 4. まとめ

Slater-Kosterの式およびDeeganの方法を用いて計算した $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の近似的なエネルギーバンドに, exchange splitting,  $E_x$ およびスピン軌道相互作用を導入し, スピンが $c$ 軸方向,  $c$ 面内,  $c$ 軸から $\pi/4$ の方向を向いた強磁性 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ のエネルギーバンドを計算した. これを用いて結晶磁気異方性エネルギーの算出を行い, 以下の結果を得た.

(1)  $E_x = 0.109$  Ry ( $\sim 2.27$   $\mu\text{B}/\text{Fe}$ )を用いて計算した異方性エネルギー,  $E(\pi/2, \phi) - E(0, 0)$ および $E(\pi/4, \phi) - E(0, 0)$ は, それぞれ電子数 118.2/u.c. および 118.1/u.c.においてM. Takahashiらの実験値と一致する.

(2)  $E_x$ が 0.107 Ry ( $\sim 2.23$   $\mu\text{B}/\text{Fe}$ )以下または 0.112 Ry ( $\sim 2.30$   $\mu\text{B}/\text{Fe}$ )以上になると,  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の異方性エネルギーの計算値は, 電子数 118.0/u.c.の近傍では実験値と合致しなくなる. このことから, ここで用いた近似的なエネルギーバンドからは, 平均磁気モーメントの大きさは 2.25–2.29  $\mu\text{B}/\text{Fe}$ 程度と推測される.

(3)  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ のNをCに置換した $\text{Fe}_{16}\text{C}_2$ の場合は,  $E_x$ を 0.109 Ry ( $\sim 2.17$   $\mu\text{B}/\text{Fe}$ )程度にとると,  $\alpha$ '-Fe-Cに対するM. Takahashiらの実験値,  $E(\pi/2, \phi) - E(0, 0) = -0.510 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup>に近い値が得られる.

(4) NをCに置換すると格子定数は $a$ 軸に比べ $c$ 軸の縮みが大きく, Cの $p$ 電子とFeの $d$ 電子とのmixingが大きくなるためFeのモーメントが減少し, 異方性エネルギーの符号が負になると考えられる.

#### 付録

##### (1) $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の磁化によるエネルギーの下がり

一般に磁性体は磁化すると電子エネルギーが低下する. これを利用して,  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の $2a$ サイトの $p$ 電子数 $n_p$ をN原子あたり1, 2, 3, 4と変えて磁化によるエネルギーの下がりを計算し, この下がりが最大になる電子数からNの $p$ 電子数を推定する.  $c$ 軸方向に $10^8$  Oe程度の磁場を加えた状態と常磁性状態とのエネルギー差は, Fig. A1 に示されるように $n_p = 3.0/N$ の近傍で極大となる. したがって本計算では $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の $p$ 電子数を単位胞あたり6個とする.

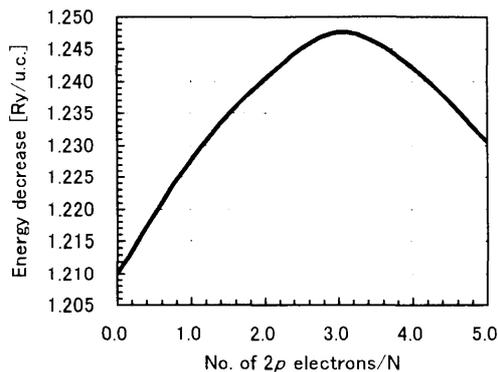


Fig. A1 Calculated energy decrease resulting from the application of a magnetic field of  $10^8$  Oe for  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ .

(2)  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の磁気モーメントの計算結果

タイトバインディングの近似を用い、電子数 118.0/u.c. の条件の下で、種々のexchange splitting,  $E_x$ , に対して行ったFeの平均磁気モーメント $M_{av}$ の計算結果をFig. A2 に示す。また $M_{av} = 2.4 \mu_B/\text{Fe}$ となる $E_x = 0.119$  Ryを用いて計算されたローカルモーメントは、Table A1 に示される。なお、これらのモーメントは大部分がスピンによるものであり、軌道の寄与は非常に小さい。

このとき、N原子から4Å以内にあるFe原子の距離および個数はTable A2 に示され、Nに最も近い4eサイトのモーメントが最小、Nから最も遠い4dサイトのものが最大、Nに近い原子と遠い原子を4個ずつ持つ8hサイトのモーメントは、その他のサイトのモーメントの中間の値となる。この結果は、第一原理計算による磁気モーメント<sup>14, 19, 20, 22</sup>)と傾向は一致している。

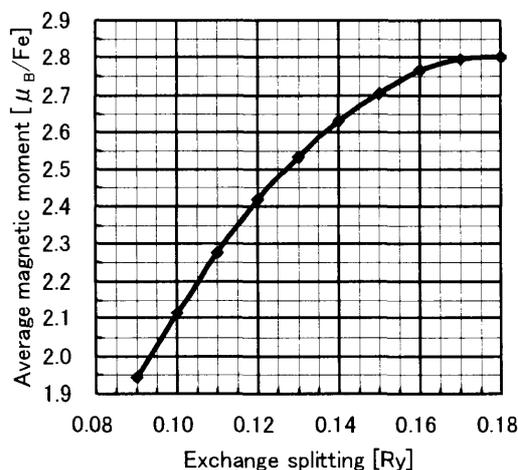


Fig. A2 Calculated average magnetic moment of  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  as a function of the exchange splitting applied to the  $d$  bands.

Table A1 Calculated local moments of  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  in units of  $\mu_B/\text{Fe}$  with the exchange splitting 0.119 Ry.

Site	Fe(4e)	Fe(8h)	Fe(4d)	N(2a)	Av.
Moment	2.30	2.38	2.54	-0.12	2.40

Table A2 Atomic distances less than 4 Å between N and Fe atoms in  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ .

	Atomic distance between N and Fe			
	1.95 Å	2.02 Å	3.26 Å	3.74 Å
No. of atoms	2	4	4	4
Site	4e	8h	4d	8h

(3)  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の異方性エネルギーのメッシュポイント依存性

$\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の異方性エネルギー $K_u$ の計算値は、メッシュポイントに対してFig. A3のように変化する。メッシュポイントをBZの1/16あたり550個程度とれば、異方性エネルギーの計算値はメッシュの数に依存しなくなることが分かる。

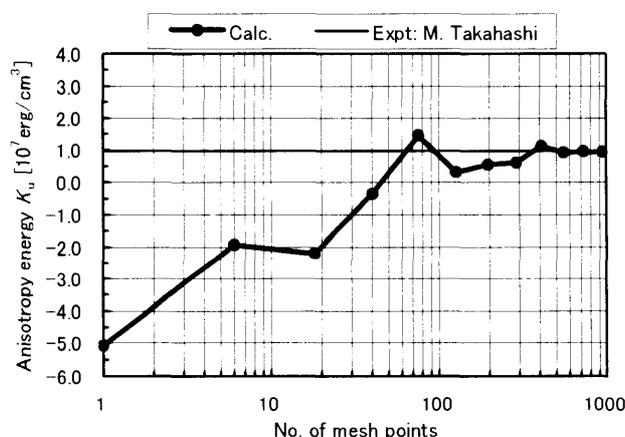


Fig. A3 Mesh point dependence of the calculated anisotropy energy  $K_u$  for  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ . Exchange splitting is taken to be 0.109 Ry.

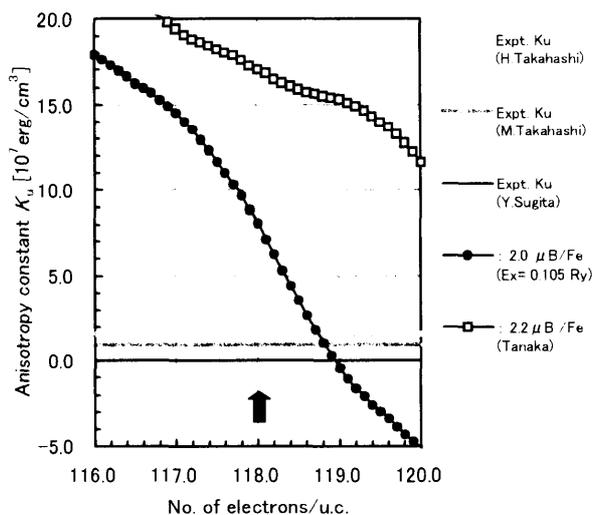


Fig. A4 Calculated anisotropy constant  $K_u$  using the atomic configurations proposed by Tanaka *et al.* The arrow indicates the number of electrons for  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ .

Table A3 Atomic configurations proposed by Tanaka *et al.* and those given by Jack.

Tanaka <i>et al.</i>			Jack	
Lattice constant	$a = 5.72 \text{ \AA}$	$c = 6.31 \text{ \AA}$	$a = 5.72 \text{ \AA}$	$c = 6.29 \text{ \AA}$
Atom position	$+(0,0,0)$	$+(1/2, 1/2, 1/2)$	$+(0,0,0)$	$+(1/2, 1/2, 1/2)$
	N(2a)	0,0,0	N(2a)	0,0,0
	Fe(4e)	0,0,z	Fe(4e)	0,0,z
	Fe(8h)	$x, x, 0$ $\bar{x}, x, 0$ $x, \bar{x}, 0$ $\bar{x}, \bar{x}, 0$	Fe(8h)	$x, x, 0$ $\bar{x}, x, 0$ $x, \bar{x}, 0$ $\bar{x}, \bar{x}, 0$
	Fe(4d)	0, 1/2, 1/4 1/2, 0, 1/4	Fe(4d)	0, 1/2, 1/4 1/2, 0, 1/4
Position parameter	Fe(4e) with $z = 0.303$		Fe(4e) with $z = 0.31$	
	Fe(8h) with $x = 0.220$		Fe(8h) with $x = 0.25$	

#### (4) H. Tanakaらの $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の原子座標と異方性エネルギー

Tanakaら<sup>22)</sup>は第一原理バンド計算に基づいた電子エネルギーの比較から、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の8hおよび4eサイトのFe原子の位置がJackのものとはわずかに異なる原子座標を提案した(Table A3)。そこで彼らが報告した格子定数 $a = 5.72 \text{ \AA}$ 、 $c = 6.31 \text{ \AA}$ 、および平均磁気モーメント $2.20 \mu_B/\text{Fe}$ を用いて異方性エネルギーの計算を行い、M. Takahashiらの実験値 $K_u$ と比較を行った。Fig. A4に示すように実験との一致はあまり良くない。仮に $E_x = 0.105 \text{ Ry}$ ( $\sim 2.0 \mu_B/\text{Fe}$ )にとると計算結果は図のように実験値に近づく。

#### (5) $\text{Fe}_{16}\text{C}_2$ の異方性エネルギーについて

M. TakahashiらはNをCで置換した $\alpha$ - $\text{Fe-C}$ に対して詳細な磁気測定を行い、平均磁気モーメント $M_{av} = 2.1 \mu_B/\text{Fe}$ 、異方性定数 $K_1 = -7.0 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ 、 $K_2 = 6.5 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ を得た<sup>9)</sup>。これらの結果は $\alpha$ - $\text{Fe}_{16}\text{C}_2$ の場合では異なるであろうが、余り大きな違いはない<sup>21)</sup>と仮定し、彼らの結果を参照して $\text{Fe}_{16}\text{C}_2$ の異方性エネルギーの計算を行った。結果を実験値と共にFig. A5に示す。ここで $E_x = 0.108 - 0.109 \text{ Ry}$ ( $\sim 2.17 - 2.19 \mu_B/\text{Fe}$ )程度にとれば、異方性エネルギーは彼らの実験結果に近付くことが分かる。

この物質では、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の格子定数と比べ $c$ 軸方向の縮みが大きく、CとFeの原子間距離が $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ より小さくなるため(Table A4)、 $p$ - $d$ mixingはより強くなるであろう。その結果バンド幅が広がり状態密度が下がるため、モーメントが小さくなり、 $K_1$ は負になると考えられる。

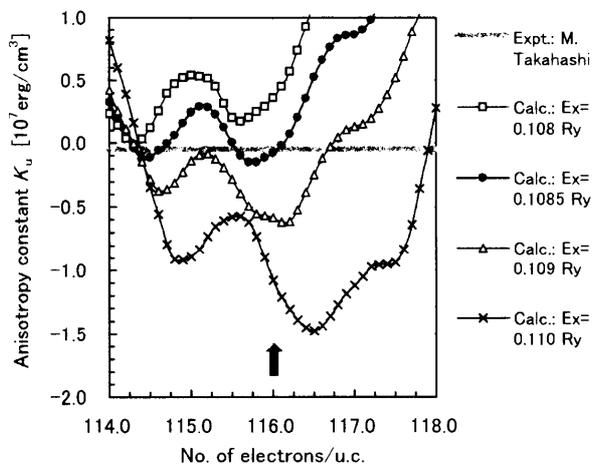


Fig. A5 Calculated anisotropy constant,  $K_u$  of  $\text{Fe}_{16}\text{C}_2$  for the exchange splitting,  $0.108\text{Ry} \sim 0.110\text{Ry}$  ( $2.17 \sim 2.19 \mu_B/\text{Fe}$ ). The arrow indicates the no. of electrons for  $\text{Fe}_{16}\text{C}_2$ .

Table A4 Atomic distances less than 4 \AA between C and Fe atoms in  $\text{Fe}_{16}\text{C}_2$ .

	Atomic distance between C and Fe			
	1.92 \AA	2.00 \AA	3.22 \AA	3.68 \AA
No. of atoms	2	4	4	4
Site	4e	8h	4d	8h

**謝辞** 本研究を行うにあたり、実験結果についてのご教示と有益な議論をいただきました、東北大学大学院工学研究科の高橋 研 教授ならびに佐久間 昭正 教授に深く感謝いたします。また、異方性定数の実験値について詳細に教えて下さった東北大学大学院工学研究科、博士課程の須永 和 晋 氏に厚く御礼申し上げます。

#### References

- 1) T. K. Kim and Minoru Takahashi, Appl. Phys. Lett., **20**, 492 (1972).
- 2) Migaku Takahashi and H. Shoji, J. Magn. Magn. Mater., **208**, 145 (2000).
- 3) A. Sakuma, J. Magn. Magn. Mater., **102**, 127 (1991).
- 4) Y. Sugita *et al.*, J. Appl. Phys., **70**, 5977 (1991).
- 5) M. Takahashi *et al.*, J. Magn. Magn. Mater., **239**, 479 (2002).
- 6) H. Takahashi *et al.*, IEEE Trans. Magnetics, **35**, 2982 (1999).
- 7) T. Ukai *et al.*, J. Appl. Phys., **69**, 4662 (1991).
- 8) J. C. Slater and G. F. Koster, Phys. Rev., **94**, 1498 (1954).
- 9) R. A. Deegan, Phys. Rev., **171**, 659 (1968).
- 10) D.A. Papaconstantopoulos, *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids* (Plenum Press, New York, 1986), pp.95-109.
- 11) E. Abate and M. Asdente, Phys. Rev., **140**, A1303 (1965).
- 12) J. Friedel, P. Lenglard and G. Leman, J. Phys. Chem. Solids, **25**, 781 (1964).
- 13) K. H. Jack, Proc. Roy. Soc., **A208**, 216 (1951).
- 14) B. Min, Phys. Rev., **B46**, 8232 (1992).
- 15) L. J. Raubenheimer and G. Gilat, Phys. Rev., **157**, 586 (1967).
- 16) M. Asdente and J. Friedel, Phys. Rev., **124**, 384 (1961).
- 17) K. Nakajima *et al.*, Appl. Phys. Lett., **54**, 2536 (1989).
- 18) M. Takahashi *et al.*, IEEE Trans. Magn., **29**, 3040 (1993).
- 19) R. Coehoorn *et al.*, Phys. Rev., **B48**, 4830 (1993).
- 20) K. Miura *et al.*, J. Phys., Condens. Matter, **5**, 9393 (1993).
- 21) M. Takahashi, (private communication).
- 22) H. Tanaka *et al.*, Phys. Rev. B, **62**, 15042 (2000).

2004年10月5日受理, 2005年1月14日採録