

侵入型化合物 $R_2Fe_{17}Z_3$ ($R = \text{希土類元素}$ 、 $Z = \text{水素または窒素原子}$)の磁性*

小山 佳一**

広島大学大学院生物圏科学研究科

Magnetic Properties of Interstitially Modified Compounds
 $R_2Fe_{17}Z_3$ ($R = \text{rare-earth}$, $Z = \text{H or N}$)

Keiichi KOYAMA

Graduate School of Biosphere Sciences, Hiroshima University,
Higashihiroshima 739, Japan

要 旨

近年、金属間化合物磁性体の格子間位置に、原子半径の小さな窒素 (N) や炭素 (C) など非金属原子を侵入させることによって、優れた機能を持った磁性体の開発研究が脚光を浴びている。1990年、トリニティー大学の Coey と Sun は、2-17希土類鉄化合物 Sm_2Fe_{17} の格子間位置に窒素を侵入させることによって、キュリー温度が350 K から750 K に上昇し、磁気モーメントは約20%増加、さらに一軸磁気異方性エネルギーが極めて大きくなることを発見した。現在、 $Sm_2Fe_{17}N_3$ の永久磁石化への応用研究と同時に、磁気特性の改善メカニズムの研究が理論、実験の両面から積極的に進められている。しかしながら、侵入型化合物は主に、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。このため、窒素の侵入サイトと窒素量、窒素侵入に伴う磁気モーメントの変化や結晶磁気異方性エネルギーなどの評価には、研究者によって大きなばらつきがあり、窒素侵入に伴う2-17希土類鉄化合物の磁気特性の改善機構について、未だ不明な点が多い。

本論文は、こうした現状を克服するため、モデル物質として、 Y_2Fe_{17} 、 $Y_2Fe_{17}N_{3.1}$ 粉末試料及び、 Nd_2Fe_{17} 、 $Nd_2Fe_{17}Z_3$ ($Z = \text{H, N}$) 単結晶試料を取り上げ、基礎磁性の面から総合的に研究した結果をまとめたものである。以下に、各研究の目的、実験結果ならびに検討結果を要約する。

1. Y_2Fe_{17} 及び $Y_2Fe_{17}N_{3.1}$ の中性子回折

窒素侵入型2-17希土類鉄化合物 $R_2Fe_{17}N_3$ の窒素原子の侵入する格子間位置 (サイト) ならびに窒素侵入に伴う鉄副格子の磁性の変化を微視的に調べるため、R に非磁性のYを用い、 Sm_2Fe_{17} と同じ Th_2Zn_{17} 型構造 (空間群、 $R\bar{3}m$) をとる Y_2Fe_{17} を作成し、更に高圧 N_2 ガス窒化法により良質な $Y_2Fe_{17}N_{3.1}$ 粉末試料を合成した。その試料について、温度10 K において中性子回折実験を日本原子力研究所 JRR-3 の高分解能粉末回折装置 (HRPD) を用いて行い、得られたデータの解析は、

広島大学総合科学部紀要Ⅳ理系編、第23巻 (1997)

*広島大学審査学位論文

口頭発表日: 1997年2月7日、学位取得日 1997年3月25日

**現在の所属: 東京大学物性研究所極限環境物性環境部門
中核的研究機関研究員

Rietvelt 解析プログラム RIETAN を用いて行った。その結果、以下のような事実を明らかにした。

- 1) N は、*c* 面内で Y のまわりを三角形で取り囲む 9*e* サイトに 99.5%、また 18*g* サイトに 3.9% 侵入し、このとき各サイトにおける窒素の占有率から求めた窒素量は、 Y_2Fe_{17} 1 モル当たり 3.2 (1) で、窒化前後の質量増加から見積もった窒素量 3.1 (1) とほぼ一致した。
- 2) N の格子間位置への侵入により、10K における格子定数 *a*, *c* はそれぞれ 2.0% 及び 2.4% 増加し、Fe-Fe 原子間距離は平均約 2% 増加した。
- 3) Fe は 4 つのサイト (6*c*, 9*d*, 18*f*, 18*h*) を占めているが、サイトの違いを反映して、Fe の磁気モーメント m_{Fe} の値が異なることを見出した。つまり、 Y_2Fe_{17} において、平均 Fe-Fe 原子間距離が短い 9*d*, 18*h* サイトの m_{Fe} は、Fe の 3*d* 電子雲同士の重なりの影響を強く受け、約 $1.9 \mu_{\text{B}}$ で最も小さい。他方、平均 Fe-Fe 原子間距離が最も長い 6*c* サイトの Fe は、3*d* 電子雲同士の重なりの影響は小さく、その m_{Fe} は約 $2.2 \mu_{\text{B}}$ で最も大きい。
- 4) 窒化により Fe の磁気モーメントは、1 学式当たり 33.0 から $38.6 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ へと増加した。このとき、窒素侵入に伴う Fe-Fe 原子間距離の増加によって 3*d* 電子雲同士の重なりが減少するため、9*e* サイトの N から遠い 6*c*, 18*h*, 9*d* サイトの Fe の m_{Fe} は、大きく増大した。特に、9*e* サイト N から最も遠い 6*c* サイトの m_{Fe} は、最も大きく $2.9 \mu_{\text{B}}$ に達した。一方、9*e* サイト N の最近接に位置する 18*f* サイトの Fe の m_{Fe} は $2.0 \mu_{\text{B}}$ で、他のサイトの m_{Fe} と比べ最も小さく、その 3*d* 電子と N の 2*p* 電子との混成による影響を強く受けていることを示唆する。全体としてみると、前者の効果が大きく作用するので、窒化により Fe の磁気モーメントは、約 17% も増加したものと結論した。

2. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 単結晶の結晶磁気異方性

次に、窒素侵入に伴う R 副格子の磁性への影響を調べるために、まず $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 単結晶を育成し、その磁気特性を研究した。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ は、他の軽希土類化合物と同様に、液体から固体への凝固反応ではなく包晶反応によって生成する化合物である。そのため、その単結晶の作成は難しく、これまで純粋な $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 単結晶を用いた磁性研究の報告はなかった。本研究では、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物の結晶磁気異方性の起源を調べる目的で、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 単結晶をフラックス法で作成し、6 T までの磁場中で 4.2 K から室温までの各結晶主軸方向の磁化測定を行い、以下の知見を得た。

- 1) 4.2 K での $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ の磁化容易方向は *b* 軸方向で、飽和磁気モーメントは $39.6 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ であった。磁化困難方向は *c* 軸方向であり、さらに *c* 面内の結晶磁気異方性も極めて大きいことを見いだした。
- 2) 結晶磁気異方性の解析は、4.2 K における *c* 軸方向の磁化曲線について、*c* 軸方向に磁場を印加したとき、Nd 副格子の磁気モーメント $M_{\text{Nd}} (= 6.54 \mu_{\text{B}})$ と Fe 副格子の磁気モーメント $M_{\text{Fe}} (= 33.1 \mu_{\text{B}})$ が各々異なった方向 (*c* 軸とのなす角がそれぞれ θ_{Nd} 及び θ_{Fe}) をとるとする分子場理論に基づいた Two-sublattice model で行った。その結果、4.2 K における Nd 副格子の結晶磁気異方性定数は、 $K_1^{\text{Nd}} = -55 \pm 3 \text{ MJm}^3$ 、 $K_2^{\text{Nd}} = 26 \pm 2 \text{ MJm}^3$ と評価された。これらの値は、Fe 副格子の結晶磁気異方性定数、 $K_1^{\text{Fe}} = -3.11 \text{ MJm}^3$ 、 $K_2^{\text{Fe}} = 0.255 \text{ MJm}^3$ と比べて 17 倍以上も大きく、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物の結晶磁気異方性は Nd 副格子の磁気異方性に強く支配されていることを示唆する。このような希土類

副格子による大きな結晶磁気異方性の起源は、非球形をした4f電子雲とその周りの結晶場とによるクーロン相互作用に起因している(シングル・イオン・モデル)と考えられる。

3) Nd_2Fe_{17} の異方性定数 $K_2^0 (= -2/3 \cdot (K_1^{Nd} + 8/7 \cdot K_2^{Nd}))$ の温度変化は、単一の局在磁気モーメントの熱揺動により異方性定数が変化するとしたCallen-Callenの理論値よりも急激に減少した。これは、主にNd副格子の磁気モーメントの熱揺動とFe副格子の磁気モーメントの熱揺動が異なっていることによるものと考えられる。そこで、 K_2^0 がNd副格子の磁気異方性に強く支配されているとして、Callen-Callenの理論を基にNd副格子の磁気モーメントの温度変化を求めると、希土類-遷移金属化合物の典型的な磁気モーメントの温度変化と定性的に一致した。

以上のことから、 Nd_2Fe_{17} の磁気特性について、その飽和磁気モーメントは主にFe副格子の磁性に起因し、他方、結晶磁気異方性はNd副格子のシングル・イオン異方性に強く支配されているものと考えられる。そして磁気異方性定数の温度に対する急激な減少は、主にNd副格子の磁気モーメントの熱揺動がFe副格子の磁気モーメントの熱揺動よりも激しいことに起源しているものと結論できる。

3. 侵入型化合物 $Nd_2Fe_{17}Z_3$ ($Z = H, N$) 単結晶の強磁場磁化測定

本研究における最大の特徴は、良質な窒化物試料作成に優れている高圧 N_2 ガス窒化法を用いることに加え、その前段階として水素化前処理及び多段間の熱処理プロセスを施すことによって、大きさ約1mm角の窒素侵入型化合物単結晶 $Nd_2Fe_{17}N_3$ の合成に初めて成功したことである。更に、母合金 Nd_2Fe_{17} ならびに、侵入型化合物 $Nd_2Fe_{17}Z_3$ ($Z = H, N$) 単結晶の4.2Kにおける強磁場磁化測定を行い、以下の新しい知見を得た。

1) 4.2Kにおいて、 $Nd_2Fe_{17}H_3$ と $Nd_2Fe_{17}N_3$ の磁化容易方向はb軸方向で、水素化ならびに窒化によって変化しない。そして、 Nd_2Fe_{17} の飽和磁気モーメントは $39.6 \mu_B f.u.$ で、Hの格子間位置への侵入によっても $39.5 \mu_B f.u.$ と殆ど変化しないが、Nの格子間位置への侵入により約14%増加し、 $45.3 \mu_B f.u.$ に達する。

2) Nd_2Fe_{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10Tと18Tで2段の磁化の跳びが見られ、水素化によりその跳びが1段(6T)に変わり、更に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た。

3) 得られた強磁場磁化過程について、分子場近似で与えた交換相互作用、結晶場効果、ゼーマン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解析を行った結果、4.2Kにおける Nd_2Fe_{17} の2次の結晶場係数 A_2^0 (Rイオンの周りの電場分布に相当する) は、Hの格子間位置への侵入により、 $-5.0 \times 10^2 \text{ K}/a_0^2$ から $-4.8 \times 10^2 \text{ K}/a_0^2$ とわずかに減少する。一方、Nの格子間位置への侵入によって、 Nd_2Fe_{17} の A_2^0 は、約3倍も強められ、 $A_2^0 = -15 \times 10^2 \text{ K}/a_0^2$ に達する。このような負の A_2^0 の増強は、Nがc面内でRを取り囲むの9eサイトへの侵入する事によって、Rのd電子とs電子の一部が電気陰性度のより大きいNの方に移動し、結果的にRサイトの周りに負の電荷密度が増大したことを示唆している。そして、Rの4f電子雲はこれを避けようと配置するので、葉巻型の4f電子雲をもつ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 $Sm_2Fe_{17}N_3$ におけるc軸方向の強い一軸異方性出現の起源であると考えられる。これらの結果は、

山口と浅野のフル・ポテンシャルによるバンド計算の結果と定性的に一致した。

5. 結論

以上、 Y_2Fe_{17} 、 $Y_2Fe_{17}N_{3.1}$ 粉末試料及び、 Nd_2Fe_{17} 、 $Nd_2Fe_{17}Z_3$ ($Z = H, N$) 単結晶試料について中性子回折及び磁化測定の実験を行い、それらの実験結果について以下の新たな知見を得た。

(1) Y_2Fe_{17} と $Y_2Fe_{17}N_{3.1}$ について中性子回折実験結果から、窒化により N が 9e サイトにはほぼ完全に侵入し、Fe 副格子の飽和磁気モーメントを約 17% 増大させることが分かった。更に、Fe の磁気モーメントと Fe-Fe、N-Fe 原子間距離とは強い相関があることを初めて実験的に見出し、窒化物において、N の最近接に位置する Fe の磁気モーメントは最も小さく $2.0 \mu_B$ であるのに対し、N から最も遠い 6c サイトの Fe の磁気モーメントは最も大きく $2.9 \mu_B$ に達することを実験的に明らかにした。(2) 一方、Nd 副格子の異方性定数と Fe 副格子の異方性定数との比較により、 R_2Fe_{17} 、 $R_2Fe_{17}N_3$ の大きな結晶磁気異方性が R 副格子の磁性によることを示した。更に、バルク状の侵入型単結晶 $Nd_2Fe_{17}Z_3$ ($Z = H, N$) の合成に初めて成功し、N の格子間侵入によって R サイトの 2 次結晶場パラメータ A_2^0 が $-5.0 \times 10^2 \text{ K/a}_0^2$ から $-15 \times 10^2 \text{ K/a}_0^2$ に変化する事を定量的に評価し、これまで理論的に予想された結晶場パラメータの変化と定性的に一致していることを示した。

このように本研究は、中性子回折実験によって Fe 副格子の磁性の微視的な変化を研究し、更に単結晶試料を用いた強磁場磁化測定によって結晶磁気異方性の起源である R 副格子の結晶場の変化を調べることにより、希土類鉄金属間化合物 R_2Fe_{17} の窒素侵入による磁気特性の改善機構を実験的に明らかにしたものである。