The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	強磁性窒化物α''-Fe16N2の結晶構造と電子状態に関する研究
Author(s)	田中, 啓文
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3155384
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

第 1 章

緒言

1-1. $Fe_{16}N_2$ に関する研究の背景

1971 年、 Kim と Takahashi は 窒素分圧を変化させた Fe 蒸着薄膜を作製し、その Fe 薄膜の磁気特性を系統立てて調べた [1]。その結果、彼らはこの薄膜が室温において、磁性体としては最高の大きさの 28.3kG という巨大飽和磁化を持つことを発見し、そしてこの巨大飽和磁化は Jack が見出した bct 構造の α"-$Fe_{16}N_2$ 相 [2]（以下α"相）によるものであると報告した。その後、Nakajima らの N イオン注入α-Fe のアニールで生成させたα" [3, 4, 5, 6, 7] や Komuro ら[8]の MBE 法により作製したα"の単結晶薄膜における巨大飽和磁化の報告が契機となり、近年α"相は磁性材料として再び注目を浴び、多くの研究者が様々な方法によって薄膜を作製し 〈後述：1-2 参照〉、或いは理論計算 〈後述：1-3 参照〉によって、その磁気特性を研究するに至っている。

金属学的には、α"相は窒素鋼マルテンサイトからの析出相として得られる。窒素鋼の状態図的研究は今世紀中頃に Jack [2, 9, 10, 11]によって進められた。Fig.1-1 に彼がまとめた Fe-N 系状態図[11]を示す。この状態図は Fe-C 系のものと類似している。彼は Fe-N 系の各相について粉末 X 線回折実験により構造解析を行なった。炭素鋼オーステナイトが急冷によって炭素鋼マルテンサイトに変態するように、窒素鋼オーステナイト (γ) も急冷によって炭素鋼マルテンサイトと類似の bct 構造を持つ相に変態する。この相は窒素鋼マルテンサイト (α') と呼ばれている。このγ→ α'の変態において N 原子の拡散は生じないとされている。この窒素鋼マルテンサイトの焼戻し過程で、 α'がαとγに分解する以前に、中間生成物としてα"が生成することが Jack によって発見された。 α"は bct 構造を有しており、α鉄単位格子の 2×2×2 格子を単位格子にした場合の (0, 0, 1/4) 及び (1/2 , 1/2, 3/4) 位置に窒素原子が侵入したものである。α"の格子定数は a = 5.72 Å、c=6.29 Å であると Jack により報告されている [2]。Fe-N 系の各相の結晶構造については 1-4 で述べる。

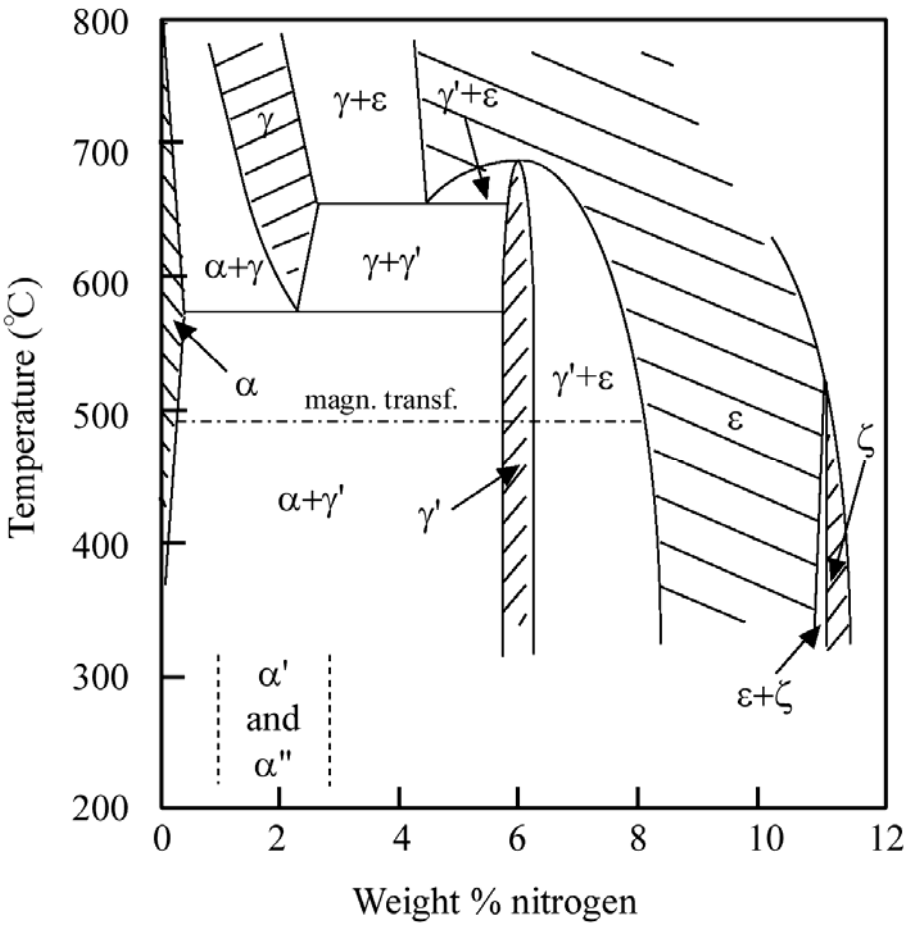


Fig.1-1; Fe-N 系状態図

1-2. $Fe_{16}N_2$ の合成と磁気測定に関するこれまでの研究

Fe, Co や Ni を主成分とする無秩序合金の多くは強磁性を示す。Fig.1-2 にこれらの合金の自発磁化を平均外殻電子数の関数として示す。この図から分かるように合金が周期表上お互いに接近した元素からできている場合には、自発磁化は構成元素によらずほぼ平均電子数の関数となっている。この自発磁化の曲線はスレーターポーリング曲線と呼ばれている。この曲線は $Fe_{70}Co_{30}$ の組成で最大となる。$Fe_{70}Co_{30}$ の場合で自発磁化は約 2.5T である。

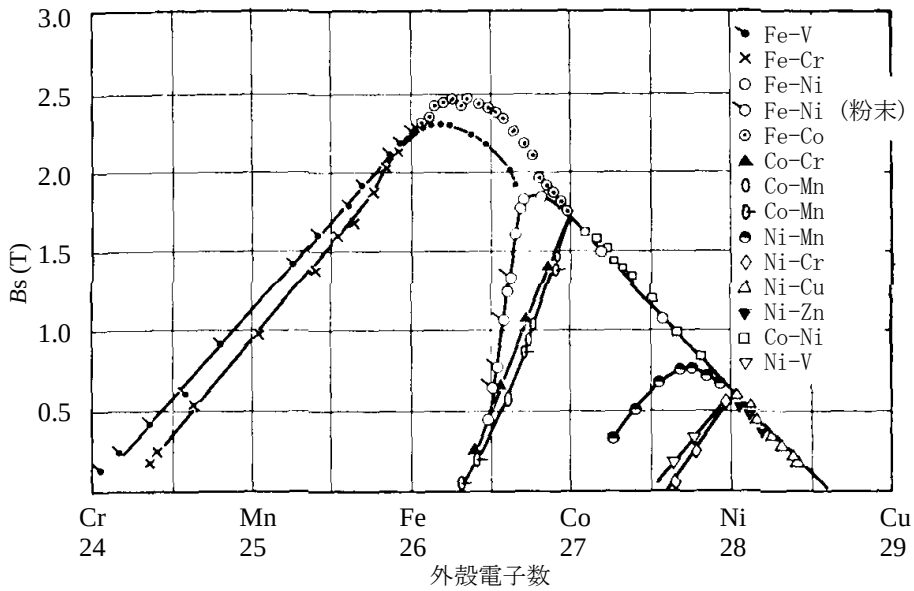


Fig.1-2; スレーター･ポーリング曲線

1971 年、 Kim と Takahashi は Fe-N 薄膜が室温において、磁性体としては最高の大きさの 28.3kG（2.83T）という巨大飽和磁化を有することを発見し、巨大飽和磁化はα"-$Fe_{16}N_2$ 相 [2] によるものであると報告したことは上述した。彼らの研究の詳細は以下の通りである。

Kim らは高真空中に窒素ガスを導入した雰囲気中で Fe 膜の蒸着を行なった。その結果 500Å の膜で N_2 分圧 5×10^{-3}torr において $Fe_{70}Co_{30}$ 合金を上回る飽和磁化を観測した。さらに 540℃までの熱処理に伴う飽和磁化の変化と、熱処理の後に薄膜に残存する相（α + α" + γ'）のうち､飽和磁化が既知であるα相とγ'相の体積分率よりα"相の飽和磁化が 28.3kG であると見積った。この値は磁気モーメントに換算すると 2.9μ_B/Fe atom であり、これまで知られる鉄系の物質では最高の飽和磁化として世間を騒がせた。

しかしながら､その後､多くの研究者ら[12, 13, 14, 15, 16, 17]がその実験を追試したが、大きな飽和磁化を再現することはできなかった。その理由として、α"-$Fe_{16}N_2$ は準安定相であり、薄膜を合成する方法が確立されておらず再現性のある画一的な試料が得られなかったためであることが考えられる。これまではα"-$Fe_{16}N_2$ の作製には比較的非平衡状態での窒化反応が期待できる反応性真空蒸着や反応性スパッタリングなどの真空成膜技術が用いられてきた。幾つかの報告の中には窒素含有量が少ない窒化鉄薄膜において飽和磁化の上昇を測定した例はあるものの[13, 14, 15, 16]、それがα"-$Fe_{16}N_2$ に起因するものか否かについては確認されていない。また薄膜法ではなく Jack のマルテンサイトを焼き戻す方法に基づいてα"-$Fe_{16}N_2$ の磁性を研究しようとした例[18]はあるものの､単結晶を得られないために他の

物質との体積分率を得られず、うまく測定されていないようである。これまでの代表的な報告例について Table1-1 にまとめる。この表は上からα"の飽和磁化の大きい順に配列してある。これら代表的な研究のうち、その後の $Fe_{16}N_2$ の研究に大きな影響を与えた幾つかの研究について詳細を以下に記す。

1990 年以降、日立グループ [8, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27]が MBE 法で GaAs 上にα"-$Fe_{16}N_2$ をエピタキシャル成長させることに初めて成功し、その飽和磁化の値が室温で 29kG (3.2 μ_B / Fe atom)、4.2K で 34kG（3.5μ_B / Fe atom）に達することを示した。さらにメスバウアー分光法により測定した内部磁場はサイト分裂を示さず 330kOe とα-Fe のものに等しいことを示した。しかし、この飽和磁化を実証した報告がなされた後、現在に至ってもなお、巨大飽和磁化の真贋については白熱した議論が続いており決着を見ていない。

1992 年高橋（研）ら[28, 29, 30, 31]は対向ターゲットスパッタ装置を用いて、Ar+N_2 雰囲気中で MgO｛100｝単結晶基板上に 3000Å のα-Fe + (α"+ α')-$Fe_{16}N_2$ の混晶状態の薄膜を形成させ、飽和磁化σ_s≒220emu/g を得た [32]。その後、高橋（秀）はα"相の飽和磁化は高々 240 emu/g であり、このときのα"相のメスバウアースペクトルは３つの Fe サイトに分裂していること、200℃付近でα"は分解し安定相であるα+γ'へと変態し、α"相の結晶格子の *a* 軸を含む X 線回折パターンは多結晶薄膜の試料にもかかわらずシャープになることおよび、$Fe_{16}N_2$ 相の N サイトの規則化に伴う飽和磁化の増加はわずかである [33]ことを報告した。しかしながら、これらの実験結果はα"相の単結晶薄膜であると報告している Komuro らの報告とは相容れない [34]と結論付けている。

その後、岡本ら[35, 36]は、Ar ビームスパッタにより作製したエピタキシャル Fe-N 膜を用い、α"相の磁気モーメントにおける大きなばらつきの原因は膜厚を変化させたときの格子体積の増減に起因することを見出した。また、α"-$Fe_{16}N_2$ の格子体積に依存した磁気モーメント変化を、γ-Fe で観測される high-spin 状態、low-spin 状態に対応付けると、メスバウアー分光における結果との対応から、high-spin 状態、low-spin 状態のα"-$Fe_{16}N_2$ の平均磁気モーメントは各々3.2μ_B、2.4μ_B であると結論付けている。

このような努力にもかかわらず、α"-$Fe_{16}N_2$ の磁性に関する物性値が明確に定まらないのには以下の理由が考えられる。 (i)熱処理を行なわない窒素鋼マルテンサイトにおいても窒素が規則化しているα"-$Fe_{16}N_2$ が存在していると結論付けている研究[1]もあり、生成 Fe-N 物質（α"-$Fe_{16}N_2$ など）の同定が充分になされていない。(ii)室温からの加熱、冷却処理を施した窒素鋼マルテンサイトでは、準安定相であるα"が一度分解してから再生成しているとの報告[1,20]があるが、準安定相が可逆変化で再生するとは考えることには無理があり、実

際に再生したα"-$Fe_{16}N_2$相を同定したものはいない。(iii)たとえα"が大きな飽和磁化を有するとしても、それが局所的な構造変化や窒素濃度変化に由来するのであるならば、X 線回折やメスバウア測定などの測定範囲の平均物性値しか示さないものでは検出不可能である。これらの大きな疑問点が解決されない限りα"-$Fe_{16}N_2$ の磁性の研究に進歩は見られないであろう。

また、α"-$Fe_{16}N_2$ の磁性には直接言及はしてはいないが、結晶構造についての詳細な報告もこれまでになされている。Jack が報告したα"-$Fe_{16}N_2$の結晶構造は、Fe(8*h*) の変位量についての考慮がなされておらず、剛体球モデルより Fe(8*h*)の位置パラメータを x=0.25（変位量 Δx=0）と推定している。それに対し我々の研究 [37]とほぼ同時期に、Genderen ら[38]は、バルクの窒素鋼マルテンサイトを焼戻す過程で、α"相中の窒素の 2 倍周期配列に起因する超格子反射の強度変化について X 線回折法で詳細に調べるとともに、α"-$Fe_{16}N_2$の結晶構造の再決定を行なっている。その結果、Fe(4*e*)の位置パラメータは z=0.297 (変位量Δz=0.047)、Fe(8*h*)の位置パラメータは x=0.2466 (変位量Δx=0.034)と報告している。ここでΔz, Δx は 0.25 からの変位量である。この論文ではΔx の値を$\Delta x=\Delta z/14$ と弾性論より仮定している為にΔx の値が正しく得られていない可能性がある。バンド計算によって Fe(8*h*)の x パラメータの曖昧さに言及した論文はそれまでにも存在した。しかしながら、実験的にそれについて言及したのは我々と Genderen らが初めてである。

Table 1-1; これまでの主要なα"相の飽和磁化の実測値

Authors	Year	Methods	Phases (method)	Magnetization	
				α"	net value
C. Gao *et al*. [39]	1993	RF sputtering	α'+α" (TEM)	315 emu/g (29.3 kG)	247 emu/g
M. Komuro *et al*. [8]	1991	MBE	α" (XRD)	29.0 kG	29.0 kG
X. Bao [40]	1994	rapid quenching (powder)	α'+α”+γ (XRD)	310 emu/g (28.9 kG)	170 emu/g
D. C. Sun *et al*. [41]	1996	DC sputtering	α'+α" (XRD)		28.7 kG
T. K. Kim *et al*. [1]	1971	vacuum evaporation	α+α'+α" (TEM)	28.3 kG	25.7 kG
W. E. Wallace *et al*. [42]	1994	rapid quenching (powder)	α'+α"+γ (XRD)	280 emu/g (26.2 kG)	189 emu/g
J. M. Coey *et al*. [43]	1994	rapid quenching (powder)	α'+α"+γ (Mö)	271 emu/g (25.2 kG)	205 emu/g
S. Okamoto *et al*. [35]	1996	IBS	α'+α"+γ (XRD)	25 kG	32 kG
C. Oritz *et al*. [44]	1994	RF sputtering	α'+α" (XRD)	260 emu/g (24.0 kG)	250 emu/g
K. Nakajima *et al*. [3]	1990	ion implantation	α+α'+α" (XRD)	257 emu/g (24.0 kG)	245 emu/g
M. Takahashi *et al*. [28]	1994	DC sputtering	α'+α" (XRD+ Mö)		240 emu/g (22.3 kG)
M. A. Brewer *et al*. [45]	1996	DC sputtering	α'+α" (XRD)		240 emu/g (22.3 kG)
H. Jiang *et al*. [46]	1994	ion assisted evaporation	α+α'+α" (XRD)		237 emu/g (22.1 kG)

※この表はα"相の飽和磁化の値の大きい報告順に配列してある。

1-3. $Fe_{16}N_2$ の磁性に関するこれまでの理論的研究

実験によるα"相の磁性研究が進められる一方で、理論的にバンド計算を用いてその巨大飽和磁化を解明しようという試みがなされている。Fe-B, C, N に対する磁性に関する定性的な説明は 1989 年に Kanamori [47]によってなされた。$Fe_{16}N_2$ に関するバンド計算は 1991 年の Sakuma [48]によって初めてなされた。バンド計算に関する概略は、5 章に述べる。これまでの計算による磁気モーメントの報告値を Table 1-2 に示す。（計算方法に付いては Table 1-2 を参照されたい。）*で示した報告以外は全て Jack のモデルに基づいて計算されたものである。これらの結果はお互いに良く似通っており、窒素原子に対して第一近接原子の Fe(4*e*)の局所磁気モーメントが一番小さく、第三近接原子の Fe(4*d*)の局所磁気モーメントが一番大きいという結果を与えている。鉄原子の平均磁気モーメントについては値は分布しているが、強相関補正項としてクーロン相互作用を局所密度近似に取り込む LDA+U という方法を用いた Lai らの報告値[49]が最も大きく 2.85μ_B であり、Dv-Xα法を用いた Miura らの報告値[50]が最も小さく 2.25μ_B である。

第一原理計算に基づくバンド計算では、原子番号と原子の空間配置以外には全くパラメータの入力を必要としないが、計算当初から格子定数などのパラメータを決めておいてその枠内での結果を導くことも可能である。*で示した Sawada らの報告[51]では、APW-force 法を用いて構造緩和を考慮に入れて、格子定数と原子サイトのみを与えておきその原子位置パラメータは第一原理的に求めている。その結果、各原子サイトの原子位置パラメータは Jack モデルとは微妙に異なり、Fe(8*h*)の x=0.243（Jack モデルでは x=0.25）、Fe(4*e*)の z=0.293（Jack モデルでは x=0.31）と報告している。しかし、鉄原子の平均磁気モーメントの値は Jack モデルでも Sawada らのモデルでも全く同じ 2.403μ_B であった。この報告の中では Fe(8*h*)の x パラメータの曖昧さが初めて言及され、x=0.25 から変位することを予言したことは $Fe_{16}N_2$ の研究にとって画期的なことである。

Table 1-2; バンド計算による $Fe_{16}N_2$ の各原子サイトにおける局所磁気モーメント

表中の Method 中の略記法は表下部に説明してある

Authors	Method	Fe(4*e*)	Fe(8*h*)	Fe(4*d*)	N(2*a*)	Ave. (μ_B)
A. Sakuma [48]	LMTO vBHJ	2.27	2.25	2.83	-0.07	2.39
B. I. Min [52]	LMTO vBHJ	2.13	2.50	2.85	0.06	2.50
S. Mater [53]	ASW	2.30	2.37	2.74	-0.01	2.42
S. Ishida *et al*. [54]	LMTO	1.96	2.41	2.91		2.42
R. Coehoorn *et al*. [55]	FLAPW	2.04	2.33	2.82	-0.03	2.37
J. M. Coey *et al*. [56]	LMTO-ASA	2.30	2.37	2.86		2.48
K. Miura [50]	Dv-Xα	1.98	2.09	2.82		2.25
H. Nakajima [57]	LDA+LAPW	1.98	2.28	2.89	-0.03	2.35
W. Y. Lai *et al*. [49]	LDA+U	2.36	2.75	3.53	-0.01	2.85
Sawada *et al*. [51]	APW force	2.043	2.295	2.759	-0.058	2.40
*		2.002	2.295	2.757	-0.043	2.40
K. Umino *et al*. [58]	FLAPW+SIC	1.96	2.48	2.73		2.39

LMTO: linear muffin-tin orbital method.

vBHJ: the local spin-density approximation as formulated by von Barth and Hedin [59]and parameterized by Janak [60].

ASW: augmented spherical wave.

LAPW: linearized augmented plane wave.

FLAPW: full-potential LAPW.

Dv-Xα: discrete variational Xα method.

LDA: local spin density approximation.

U: on-site Coulomb interaction addition.

1-4. Fe-N 系の各相の結晶構造と磁性

Fe-N 系の各相の構造研究は今世紀中ごろ Jack によってなされた。彼は各相の結晶構造研究を X 線回折法により決定し、それらはすでに Fig.1-1 に示した。Fig1-3 にα相、α'相、α"相、γ'相の結晶構造を示し、以下にこれらの各相の結晶構造について概説する [61, 62]。

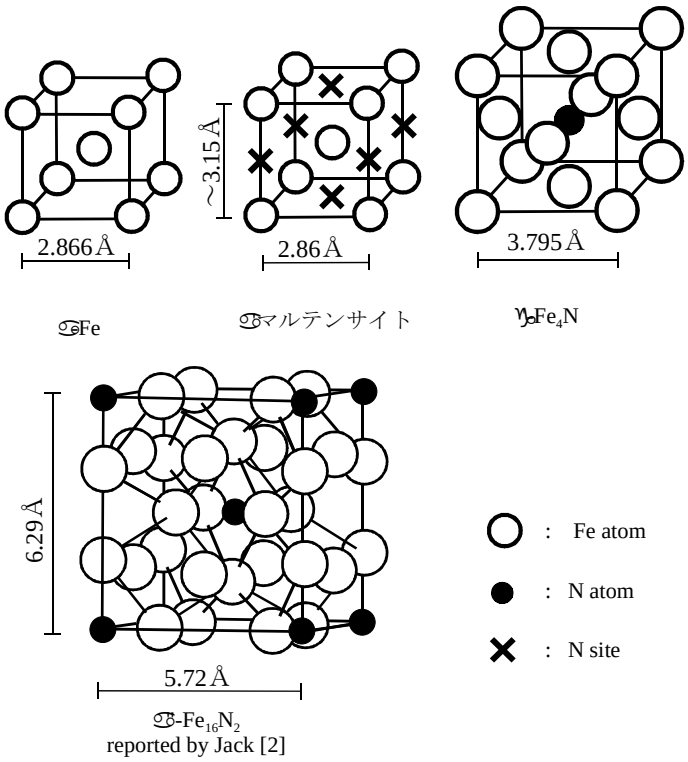


Fig.1-3; Fe-N 系の各相の結晶構造

α相は bcc 構造を有する。N 固溶限は 592℃で最大 0.40at%である。純鉄は 0K で 2.22μ_B / Fe atom を有し、室温では約 2.19μ_B / Fe atom を有する。キュリー点は 770℃である。γ相は fcc 構造を有し、その四面体隙間に確率的にランダムに窒素原子が固溶する。窒素の固溶限は 0.0at%N~10.3at%N である。γ相は 592℃以上の高温域で存在する。γ相を急冷すると準安定相の窒素鋼マルテンサイトα'が得られるが、その際に室温でも残留オーステナイトとしてγ相が同時に観測される場合がある[62]。窒素鋼マルテンサイトα'は bct 構造を有し、その八面体隙間の Oz サイトに確率的に窒素原子が占有する。その格子定数は窒素濃度により変化することが報告されており [63]、Fig.1-4 に格子定数と窒素濃度の関係を示す。

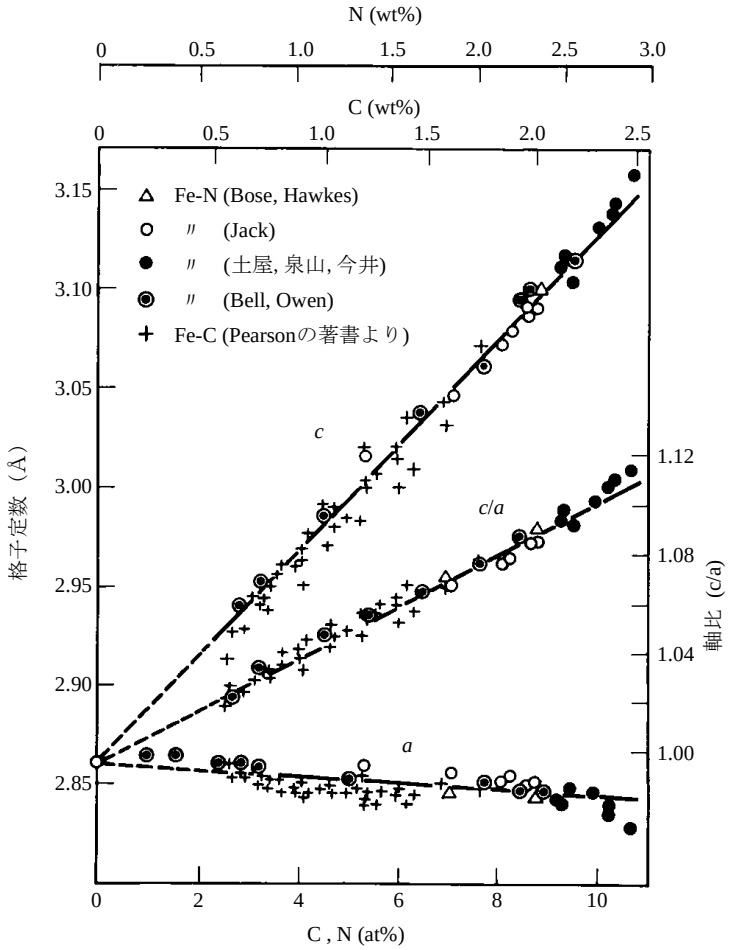


Fig.1-4; Fe-N マルテンサイトの格子定数と窒素濃度の関係 [63]

その格子定数の変化は窒素濃度 x at%N に対して、

$$c=2.866+0.025x \quad \text{Å} \tag{1.1}$$

$$a=2.866-0.003x \quad \text{Å} \tag{1.2}$$

$$c/a=1+0.0098\,x \tag{1.3}$$

に従う。

窒素鋼マルテンサイトα'の焼戻し過程で、 α'がαとγに分解する以前に、中間生成物として準安定物質のα"が生成する。 α"は bct 構造を有しており、空間群は *I*4/*mmm* に属し、2*a* サイトに N 原子が、4*e*, 8*h*, 4*d* サイトに Fe 原子が存在する。Jack の報告によると、 α"の格子定数は a = 5.72Å、c=6.29Å である。

γ'相は fcc-Fe の体心位置に窒素原子が存在する構造を有する。空間群は、$Pm\bar{3}m$ であり、1*a* サイトと 3*c* サイトに Fe 原子が、1*b* サイトに N 原子が存在する。格子定数は a=3.795Å

である。窒素の固溶限は 19.3at%N~20.0at%N である。20.0 at%N のとき Fe_4N となる。Fe_4N は強磁性 [64]で、Fe(1*a*)は約 3μ_B、Fe(3*c*)は約 2μ_B の局所磁気モーメントを有する [65]。300K で 2.25μ_B / Fe atom を有し、キュリー点は 761℃である。γ'相は低温域から 680℃まで安定に存在する。

1-5. 窒素鋼マルテンサイトの焼戻しの背景

本研究で得られるα"-$Fe_{16}N_2$ は窒素鋼マルテンサイトの焼戻しにより析出したものを用いている。この窒素鋼マルテンサイトの焼戻しは、炭素鋼マルテンサイトの焼戻しとの共通項が非常に多い。よってここで、炭素鋼マルテンサイトの焼戻しの現象について概説する。

炭素鋼マルテンサイトの焼戻し機構は古くから研究されていて、それには初期、第 1～第 3 の 4 つの段階があることが知られている。初期段階は焼き入れ温度から 90℃まで、第 1 段階は 100℃付近、第 2 段階は 280℃付近、第 3 段階は 300 から 500℃の温度範囲でそれぞれ起こるとされている。このうち、第 2 段階は残留オーステナイトの分解に対応し、その他はマルテンサイトの構造変化に対応している。長倉[66]らは電子顕微鏡観察によりこれらを以下のように解釈した。

初期段階では炭素原子の移動に起因するものである。そして、-120℃から-30℃では八面体隙間 Oz 以外に位置した炭素原子の Oz への移動、-30℃から室温までは炭素原子クラスターの形成、室温から 90℃では変調構造や炭素原子の長周期規則配列の形成が起こっている。

第 1 段階では初期段階終期の炭素原子クラスターを有する構造がη-Fe_2C と低炭素マルテンサイトα"に変わることに起因する。ここで初めて構造変化に鉄原子の移動が関与してくる。しかし、鉄原子の移動は長距離拡散によらず、主としてすべりによる。第 2 段階では残留オーステナイトが分解し、最終的にはθ'粒子とα-Fe が形成されている。ここでのθ'粒子も、第 3 段階後期と同様にθ-Fe_3C の形成に関与してくる。第 3 段階では、その初期(300℃以下)ではθ'粒子の形成に起因し、後期(300～500℃)ではこれがθ-Fe_3C の形成と母相の回復に起因する。ここでは鉄原子空孔の長距離拡散が活発に起きている。500℃以上ではθ-Fe_3C 粒子の合体成長が盛んに起きている。Fig.1-5 に長倉らがまとめた炭素鋼マルテンサイトの焼戻し過程の概略図[67]を示す。

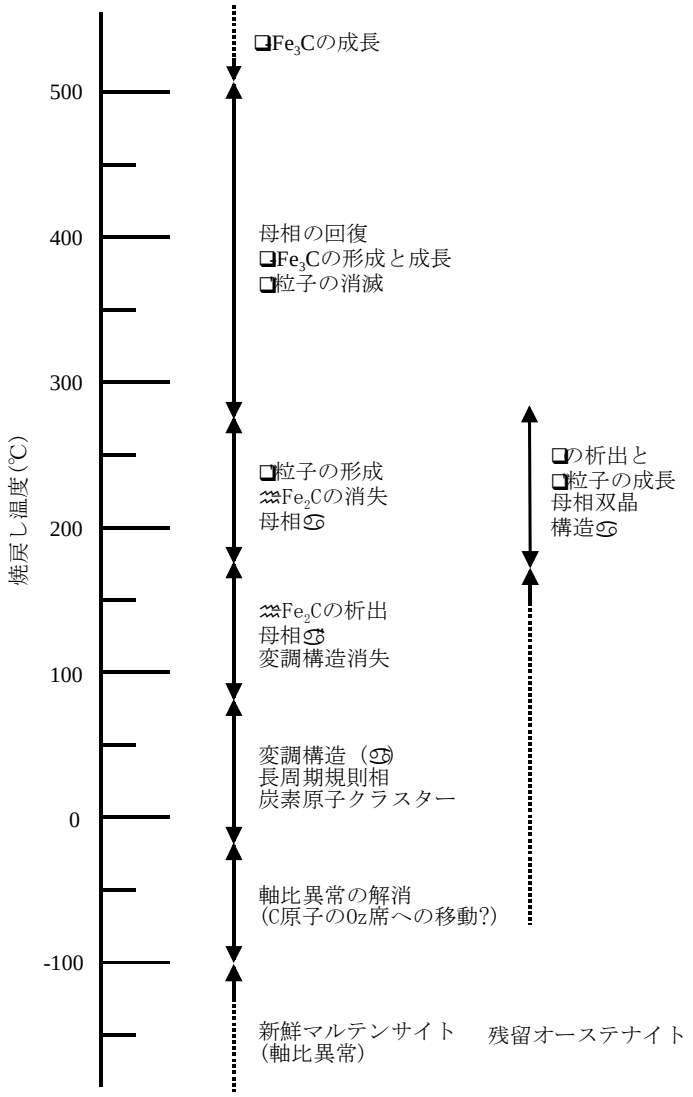


Fig.1-5; 炭素鋼マルテンサイトの焼戻し温度と内部構造変化 [67]
温度域は焼戻し時間や速度に依存して変わる

本論文の主題であるα''-$Fe_{16}N_2$ は析出段階からの対応からすれば、まさにη-Fe_2C に対応する。析出に至るマルテンサイトの構造変化や析出形態、散漫散乱の出現状況などには非常に類似点が多い。炭素鋼マルテンサイトの焼戻し時に起こる構造変化は極めて微視的な尺度で起きており、しかも X 線回折法では単結晶回折像が得られないという事情のため、その詳細は必ずしも明確ではなかった。高分解能電子顕微鏡と制限視野電子回折を用いる方法（以下電顕法と呼ぶ）は、こうした場合に最適な研究方法であるという理由で炭素鋼マルテンサイトの焼戻しの研究に用いられた。本論文では、上述した炭素鋼マルテンサイ

トの焼戻しの研究と全く同じ理由で、α"-$Fe_{16}N_2$の析出過程の研究や、析出形態の研究に電顕法を用いている。α"-$Fe_{16}N_2$の局所の構造変化や窒素濃度の局所的なストイキオメトリーからのずれなどが磁性に影響すると考えられ、これらの存在を調べるためにも電顕法は非常に有用である。

1-6. 用語の定義

「α"と $Fe_{16}N_2$」

これまでα"-$Fe_{16}N_2$ の研究は数多くなされてきたものの、その名前については厳密に定義されてこなかった。$Fe_{16}N_2$は物質名であり、α"は準安定相の名前である。α"相内には結晶構造が $Fe_{16}N_2$と同じであるが窒素の濃度が違う、即ち窒素サイトの占有率が厳密には 1 でない場合や、他のサイトに余剰窒素原子が存在する場合も含まれる。α"-$Fe_{16}N_2$ という表記の意味はα"相中に存在する $Fe_{16}N_2$という意味であり、α"= $Fe_{16}N_2$という意味ではない。多くの論文でα"= $Fe_{16}N_2$と誤解している表記が目立つ。本論文では窒素濃度と磁性の関係を議論する必要があるために、α"と $Fe_{16}N_2$とを厳密に区別する必要性に迫られている。したがって、以下窒素濃度のストイキオメトリーが $Fe_{16}N_2$と等しい場合には $Fe_{16}N_2$と表記し、そうでない場合にはα"と表記することとする。両者の区別がしづらい場合、する必要がない場合についてはα"-$Fe_{16}N_2$のように表記する。それでも誤解を招く恐れがある場合には注釈を用い、個々に説明することとする。

「ストイキオメトリーとノンストイキオメトリー」

一般にストイキオメトリーとは化学量論組成のことを指す。多くの無機化合物は、簡単な整数比率の成分元素からなり、定比例の法則（ドルトンの法則）に従う。このような物質の化学組成と諸性質との間の数量的な関係を論ずる物理化学の一分野が化学量論であり、化学組成と数量的に関係付けられる性質が化学量論性である。定比例の法則に従う化合物を化学量論組成（ストイキオメトリー）化合物、そうでないものを非化学量論組成（ノンストイキオメトリー）化合物と呼ぶ。本論文ではα"相の $Fe_{16}N_2$からの窒素濃度のずれを議論する際にこれらの語句を使用する。したがって窒素濃度が丁度 11.1at%N のときをストイキオメトリー、そうでない場合をノンストイキオメトリーとする。

1-7. 本論文の目的

近年α"相は磁性材料として非常に注目を浴び、多くの研究者がその研究を行っているのは上述の通りである。しかし、その磁性材料としての重要性にもかかわらず 1951 年の Jack によるα"相の発見以来、その構造に関する詳細な研究は行われていない。そこで本研究では、α"相の精密な結晶構造を電子顕微鏡・電子回折法を用いて調べること及びα"相内の局所的な窒素濃度の場所的変動を調べること及び、得られた結晶学的知見を基にα"相の巨大飽和磁化と結晶構造との関係を、FLAPW 法によるバンド計算を用いて明らかにすることなどを目的とするものである。その上で本論文がα"相の磁性の研究に対して問題点を提起し、α"相の磁性の研究が着実に前進するために寄与することを目指す。

本論文は以上を目的として、以下に示す 6 章で構成されている。

第 1 章「緒言」では、本研究の研究背景と目的について述べる。

第 2 章「窒素鋼マルテンサイトの焼戻しにより析出するα"-$Fe_{16}N_2$の電子顕微鏡･電子回折法による研究」では、窒素鋼マルテンサイトの焼戻しにより析出したα"相の析出形態の電子顕微鏡･電子回折法を用いた観察結果について述べる。窒素鋼マルテンサイトはα"相と低窒素マルテンサイトα'$_l$ 相に分解することやα"相が板状に析出し、その焼戻し母相と積層していることなどを示す。また、α"相内では、窒素原子の規則配列領域は分域に分かれ、境界は窒素原子分布に関して反位相境界となっていることを示す。さらにα"相の結晶構造の点群･空間群を決定する過程について述べる。

第 3 章「α"-$Fe_{16}N_2$の析出過程の高分解能電子顕微鏡法および電子回折法を用いた研究」では窒素鋼マルテンサイトからの $Fe_{16}N_2$ の析出過程を電子回折像および高分解能電子顕微鏡像から解析した結果を述べる。さらに高分解能観察によって得られた $Fe_{16}N_2$ の局所構造や窒素濃度のゆらぎの磁性に及ぼす影響について考察する。

第 4 章「イメージングプレートを用いた $Fe_{16}N_2$ の電子線構造解析」ではマルチスライス（multi-slice）法について概説するとともに、イメージングプレートを用いたα"相の電子線

構造解析の結果について述べる。高分解能電子顕微鏡写真より解析したα"相の析出のモデルを示す。また、α"相の構造と磁性の関係について実験的側面から考察する。

第５章「FLAPW を用いたバンド計算による $Fe_{16}N_2$ の電子状態と磁性評価」ではバンド計算の方法について概説するとともに、$Fe_{16}N_2$ の full-potential linearized augmented plane wave (FLAPW)法を用いたバンド計算による磁性の評価について述べる。その中で Fe(8*h*)と Fe(4*e*)の磁気モーメントは Fe(8*h*)の変位量Δx に非常に敏感に依存することを示す。また Fe(8*h*)の変位量Δx の増加に伴い各原子サイト部分状態密度が大きく変化することを示す。最後に $Fe_{16}N_2$ の構造と磁性の関係について理論的側面から考察する。

第 6 章「総括」では、本研究を総括するとともに今後の課題について検討を行う。

参考文献

[1] T. K. Kim and Minoru Takahashi, Appl. Phys. Lett., **20**, 492 (1972).

[2] K. H. Jack, 1951 b, Proc. Roy. Soc., **A208**, 216 (1951).

[3] K. Nakajima and S. Okamoto, Appl. Phys. Lett., **54**, 2536 (1989).

[4] K. Nakajima, S. Okamoto and T. Okada, Appl. Phys. Lett., **65**, 4357 (1989).

[5] K. Nakajima and S. Okamoto, Appl. Phys. Lett., **56**, 92 (1990).

[6] K. Nakajima, T. Yamashita, M. Tanaka and S. Okamoto, J. Appl. Phys., **70**, 6033 (1991).

[7] 中嶋健介、長岡技術科学大学博士学位論文 (1990).

[8] M. Komuro, Y. Kozono, M. Hanazono and Y. Sugita, J. Appl. Phys., **67**, 5126 (1990).

[9] K. H. Jack, Proc. Roy. Soc., **A195**, 34 (1948).

[10] K. H. Jack, Acta Met., **5**, 404 (1952).

[11] K. H. Jack, Proc. Roy. Soc., **A208**, 200 (1951).

[12] T. Hinomura and S. Nasu, Physica B, **237-238**, 557 (1997).

[13] N. Terada, Y. Hoshi, M, Naoe and S. Yamanaka, IEEE Trans. Magn., **MAG-20**, 1451 (1984).

[14] A. Morisako, K. Takahashi and M. Matsumoto, J. Appl. Phys., **63**, 3230 (1988).

[15] E. Jiang, C. Sun, J, Li and Y. Liu, J. Appl. Phys., **65**, 1659 (1989).

[16] A. Kano, N. S. Kazama, H. Fujimori and T. Takahashi, J. Appl. Phys., **53**, 8332, (1982).

[17] 吉武剛、谷本尚之、大越正敏、対馬國朗、日本応用磁気学会誌、**19**, 349 (1995).

[18] 樋野村徹、大阪大学博士学位論文 (1997).

[19] 小室又洋、小園裕三、華園雅信、杉田愃、日本応用磁気学会誌、**13**, 301 (1989).

[20] 小室又洋、小園裕三、華園雅信、杉田愃、日本応用磁気学会誌、**14**, 701 (1990).

[21] 小園裕三、小室又洋、華園雅信、杉田愃、日本応用磁気学会誌、**15**, 59 (1991).

[22] Y. Sugita, K. Mitsuoka, M. Komuro, Y. Kozono and M. Hanazono, J. Appl. Phys., **70**, 5977 (1991).

[23] Y. Sugita, H. Takahashi and M. Komuro, J. Appl. Phys., **76**, 6637 (1994).

[24] H. Takahashi, K. Mitsuoka, K. Komuro and Y.Sugita, J. Appl. Phys., **73**, 6060 (1993).

[25] Y. Sugita, H. Takahashi, M. Komuro, K. Mitsuoka and A. Sakuma, J. Appl. Phys., **76**, 6637 (1994).

[26] Y. Sugita, H. Takahashi, M. Komuro, M. Igarashi, R. Imura and T. Kambe, J. Appl. Phys., **79**, 5576 (1996).

[27] H. Takahashi, M. Komuro, M, Hiratani, M. Igarashi, Y. Sugita, J. Appl. Phys., **84**, 1493 (1998).

[28] Migaku Takahashi, H. Shoji, H. Takahashi, T. Wakiyama, M. Kinoshita and W. Ohta, IEEE Trans. Magn., **29**, 3040 (1993).

[29] Migaku Takahashi, H. Shoji, H. Takahashi and T. Wakiyama, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., **15B**, 839 (1994).

[30] Migaku Takahashi, H. Shoji, H. Takahashi, H. Nashi, T. Wakiyama, M. Doi and M. Matsui, J. Appl. Phys., **76**, 6642 (1994).

[31] H. Takahashi, H. Shoji and M. Takahashi: J. Magn. Magn. Mater., **174**, 57 (1997).

[32] 荘司弘樹、高橋秀行、国井誠、高橋研、脇山徳雄、日本応用磁気学会誌、**17**, 323 (1993).

[33] 藤田悦郎、東北大学修士学位論文 (1990).

[34] 高橋秀行、東北大学博士学位論文 (1996).

[35] S. Okamoto, O. Kitakami and Y. Shimada, J. Appl. Phys., **79,** 5250 (1996).

[36] 岡本聡、東北大学博士学位論文 (1997).

[37] H. Tanaka, S. Nagakura, Y. Nakamura and Y. Hirotsu, Acta Mater., **45**, 1401 (1997).

[38] M. J. van Genderen, A. Böttger and E. J. Mittemeijer, Metal. Mater. Trans., **28A**, 63 (1997).

[39] C. Gao, W. Doyle, M. Shamsuzzoha, J. Appl. Phys., **73**, 6579 (1993).

[40] X. Bao, R. M. Metzger and M. Crbucicchio, J. Appl. Phys., **75**, 5870 (1994).

[41] D. C. Sun, E. Y. Jiang, M. B. Tian, C. Lin and X. X. Zhang, J. Appl. Phys., **79**, 5440 (1996).

[42] W. E. Wallace and Q. Huang, J. Appl. Phys., **75**, 6648 (1994).

[43] J. M. Coey, K. O. Donnell, Q. Qinian, E. Touchas and K. H. Jack, J. Phys. Condens. Matter. **6**, L23 (1994).

[44] C. Oritz, G. Dumpich and A. H. Morrish, Appl. Phys. Lett., **65**, 2737 (1994).

[45] M. A. Brewer, K. M. Krishnan and C. Oritz, J Appl. Phys., **79**, 5321 (1996).

[46] H. Jiang, K. Tao and H. Li, J. Phys., Condens. Matter., **6**, L279 (1994).

[47] J. Kanamori, Proc. 10th International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications **Vol.1**, Kyoto,1 (1989).

[48] A. Sakuma, J. Magn. Magn. Mater., 102, 127 (1991).

[49] W. Y. Lai, Q. Q. Zheng and W. Y. Hu, J. Phys. Condens. Matter., **6**, L259 (1994).

[50] K. Miura, S. Imanaga and Y. Hayahuji, J. Phys. Condens. Matter., **5**, 9393 (1993).

[51] H. Sawada, A. Nogami, T. Matsumiya and T. Ogushi, Phys. Rev. B, **50**, 10004 (1994).

[52] B. I. Min, Phys. Rev. **B46**, 8232 (1992).

[53] S. Mater, S. Z. Phys., B87, 91 (1992).

[54] S. Ishida, K. Kitawatase, S. Fujii and S. Asano, J. Phys.: Condens. Matter, **4**, 765 (1992).

[55] R. Coehoorn, G. H. O. Daalderop and H. J. F. Jansen, Phys. Rev. B, **48**, 3830 (1993).

[56] J. M. Coey, J. Appl. Phys., **76**, 6632 (1994).

[57] 中島裕之、椎木一夫、日本応用磁気学会誌学術講演概要集 **19**, 459 (1995).

[58] K. Umino, H. Nakajima and K. Shiiki, J. Magn. Magn. Mater., **153**, 323 (1996).

[59] U. von Barth and L. Hedin, J. Phys. **C5**, 1629 (1972).

[60] J. F. Janak, Solid State Commun., **25**, 53 (1978).

[61] 例えば、BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS, edited by Thaddeus B. Massalski, ASM International (1990).

[62] 近角聡信、大田恵造、安達健五、津屋昇、石川義和、磁性体ハンドブック、朝倉書店 (1975).

[63] 西山善次、マルテンサイト変態、基本編、丸善 (1971).

[64] 近角聡信、強磁性体の物理（上）、裳華房、250 (1988).

[65] B.C. Frazer, Phys. Rev., **112**, 751 (1958).

[66] 長倉繁麿、電子顕微鏡、**21**, 113 (1986).

[67] 長倉繁麿、金属、1989 年 11 月号、48 (1989).

第 2 章
窒素鋼マルテンサイトの焼戻しにより析出する α"-$Fe_{16}N_2$ の電子顕微鏡･電子回折法による研究

2-1. 緒言

近年α"- $Fe_{16}N_2$ は磁性材料として非常に注目を浴び、多くの研究者がその応用研究を行っている [1-29] のは 1 章に述べた通りである。しかし、磁性材料としての重要性にもかかわらず 1951 年の Jack によるα"相の発見以来、その構造解析などの基礎研究は行われていない。

窒素鋼マルテンサイトの焼戻しにより得られるα"相は、準安定相ながら薄膜合成法とは違い画一的に確実に得られる。さらに X 線回折実験では回折ピーク強度が非常に検出しづらい少量の体積しか析出しないものの、電子顕微鏡観察をするには充分に広い構造領域を有する。つまり電子顕微鏡観察に非常に適した試料形態である。そこで本研究の目的は、$Fe_{16}N_2$ を含む Fe-N 系物質の精密な結晶構造を電子顕微鏡・電子回折法を用いて調べ、得られた結果からα"の巨大飽和磁化と結晶構造との関係を明らかにすることである[30]。

2-2. 実験方法

実験方法の流れ図を Fig.2-1 に示し、以下に実験方法の詳細な説明を行う。

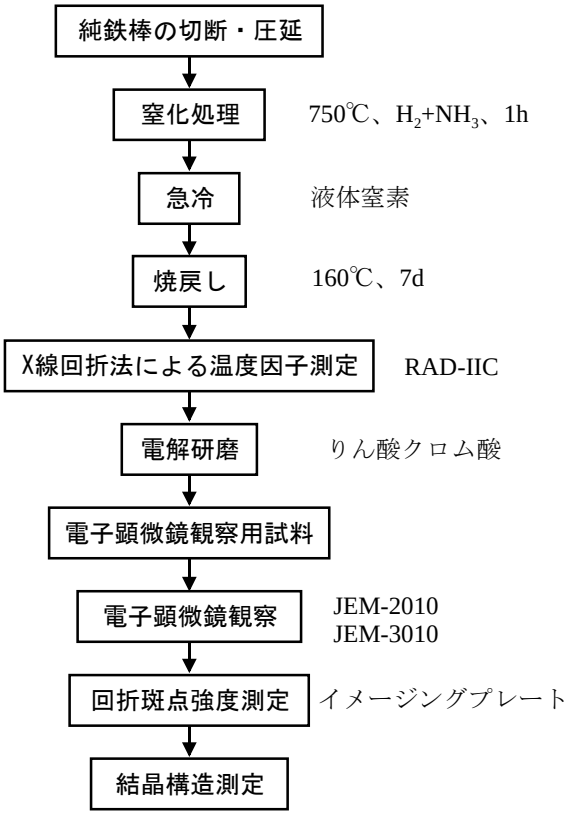


Fig.2-1; 実験方法の流れ図

2-2-1. 試料作製方法

本研究において、窒素鋼の試料作製は Fe 板状試料に窒化処理を施すことによって行った。そこでまず板状試料の作製方法について述べる。具体的には SHOWA DENKO K.K. 社製の高純度鉄の棒 (ϕ15×150、99.999%) を 1g 程度に切断し、プレス機で約 70 t/cm^2 の加圧により押しつぶした後、圧延機により厚さ 100μm 程度の薄板にした。その後アセトンで表面の脱脂を行い、さらに機械研磨にて表面を削り取った。これは純鉄内に、圧延時に付着した油からの炭素が薄板内に残留しないようにする為である。

Fig.1-1 の鉄-窒素系状態図から分かるようにα'およびα"を得るには一定の窒素濃度が必要となる。そこで本研究を行うに当たり Jack の行った方法[1, 2, 3]を参考にした。窒化に用いた実験装置の略図を Fig.2-2 に示す。本実験で行った窒化処理は次の通りである。まず用意した Fe 薄板を 750℃の炉中で加熱し、10 分間 H_2 ガスで還元した後、NH_3+H_2 混合ガス気流中で 1 時間窒化した。混合ガスの混合比は 3 : 7 でその流量は 500 ml/min である。得られた窒素鋼は高温から液体窒素温度への急冷により窒素鋼マルテンサイトα'に変態する。この時、

表面酸化を抑制させるため急冷は N_2 ガス雰囲気中で行った。使用した N_2 ガスは 600℃に熱したスポンジチタン中を通し、酸素除去を行ったものである。窒化の際に用いた装置の概略図を Fig.2-2 に示す。次にα'を 160℃で 7 日間焼戻した。焼戻し温度は示差熱曲線の結果より決定した。α'の窒素濃度は、窒化前後での試料を秤量し、その重量増加により決定した。

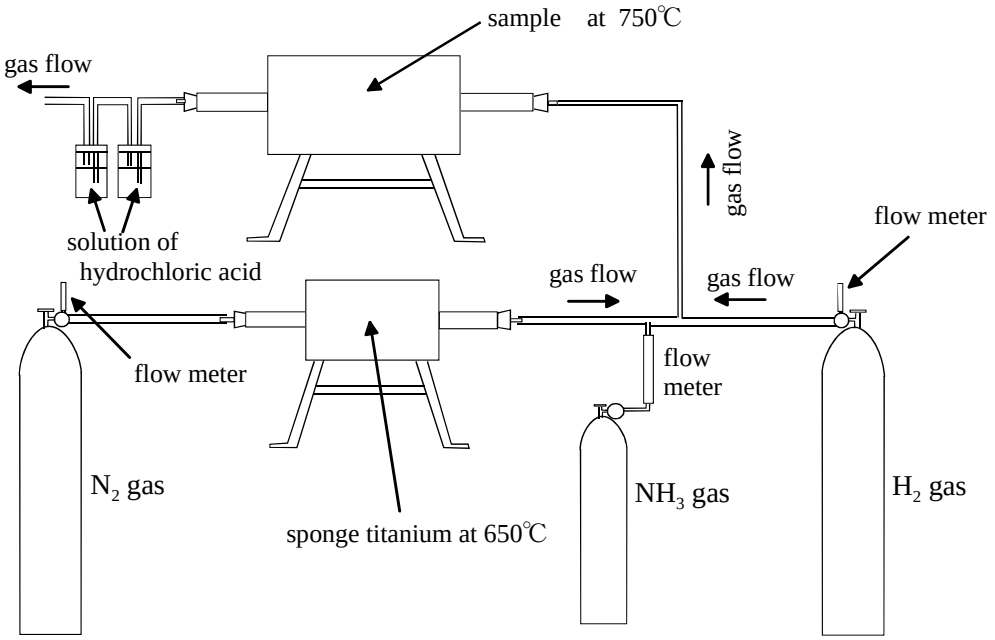


Fig.2-2; 窒化の際に用いた装置の概略図

透過型電子顕微鏡用の試料は電解研磨により作製した。電解研磨は窒化鉄薄板の縁をセメダインなどで絶縁し、それをピンセットで挟んだものを陽極に、アルミ板を陰極にして 1～2 時間、電圧 20 V、電流密度 2 A/cm^2 の条件下で行った。電解研磨溶液は、りん酸 100 ml にクロム酸 50 g を溶解したもので、液温は 20℃～70℃である。電顕観察には、電解研磨した試料を 2mm 角に切ったものをダブルメッシュシートに挟んで使用した。ここで Fe 系試料の電解研磨液は、一般に硝酸-メチルアルコール液などが用いられる。しかしこれらの電解液では試料の表面温度が上昇し易いため、焼き戻した窒素鋼を用いる本実験では、りん酸クロム酸の方が適している。一方、欠点としては電解研磨の最適条件を見つけるのは非常に困難で、電流量が多すぎると試料が均等に薄くならず、研磨液が 100 ℃を越えると試料内の窒素が抜けてしまうなどの弊害があり、研磨の際にこれらの点は充分に注意しなくてはならない。また電顕試料は 2 mm 角に切ったものを用いたが、磁性体の試料は電顕内レンズの磁場の影響を受けやすいのでなるべく小さい方が良いのは言うまでもない。

2-2-2. 電子顕微鏡法・電子回折法

作製した試料の微細組織及び結晶構造は電子回折及び、明・暗視野像法を用いて透過型電子顕微鏡によって調べた。使用した透過型電子顕微鏡は JEOL 製の JEM-3010 (加速電圧 300 kV)である。

電子回折像の解析の参考とする為に Jack によって提案された α"- $Fe_{16}N_2$ の結晶構造モデル [3]（Fig.1-3 参照）を基に構造因子 F を計算することにより求められた。このモデルを基に α"の構造因子を計算すると、

$$F(hkl) = \{1+\exp\pi i(h+k+l)\} \times [f_{Fe}\{4\cos 2\pi hx \cos 2\pi kx + \exp(\pi i l/2)\{\exp(\pi i h)+\exp(\pi i k)\}+2\cos 2\pi lz\}+f_N] \quad (2.1)$$

となる。ここで $z \fallingdotseq 0.31$, $x \fallingdotseq 0.25$ である。$z=0.25+\Delta z$ とすると式 (2.1) から

(a) h, k, l がすべて偶数で $h+k=4m$, $l=4n$ のとき

$$F = [12 + 4\cos 8\pi n\Delta z]\, f_{Fe}+2f_N \quad (2.2)$$

(b) h, k, l がすべて偶数で $h+k=2(2m+1)$, $l=2(2n+1)$ のとき

$$F = [-12 - 4\cos 2\pi l\Delta z]\, f_{Fe}+ 2f_N \quad (2.3)$$

(c) h , k の 1 つが奇数で 1 つが偶数で $l=4n\pm1$ のとき

$$F = [-8\pm 4\sin 2\pi l\Delta z]\, f_{Fe}+ 2f_N \quad (2.4)$$

(d) h , k が奇数で $l=4n$ のとき

$$F = [\, 4\cos 8\pi n\Delta z-4\,]\, f_{Fe}+2f_N \quad (2.5)$$

(e) h , k が奇数で $l=2(2n+1)$ のとき

$$F = [\, -4\cos 2\pi l\Delta z+4\,]\, f_{Fe}+2f_N \quad (2.6)$$

(f) h , k , l がすべて偶数で $h+k=2(2m+1)$, $l=4n$ のとき

$$F = [\, -4\cos 8\pi n\Delta z+4\,]\, f_{Fe}+2f_N \quad (2.7)$$

(g) その他のとき

$$F = 0 \quad (2.8)$$

であることがわかる。以上の計算によって求めた Jack の構造に基づく $Fe_{16}N_2$ の逆格子を Fig.2-3 に示す。

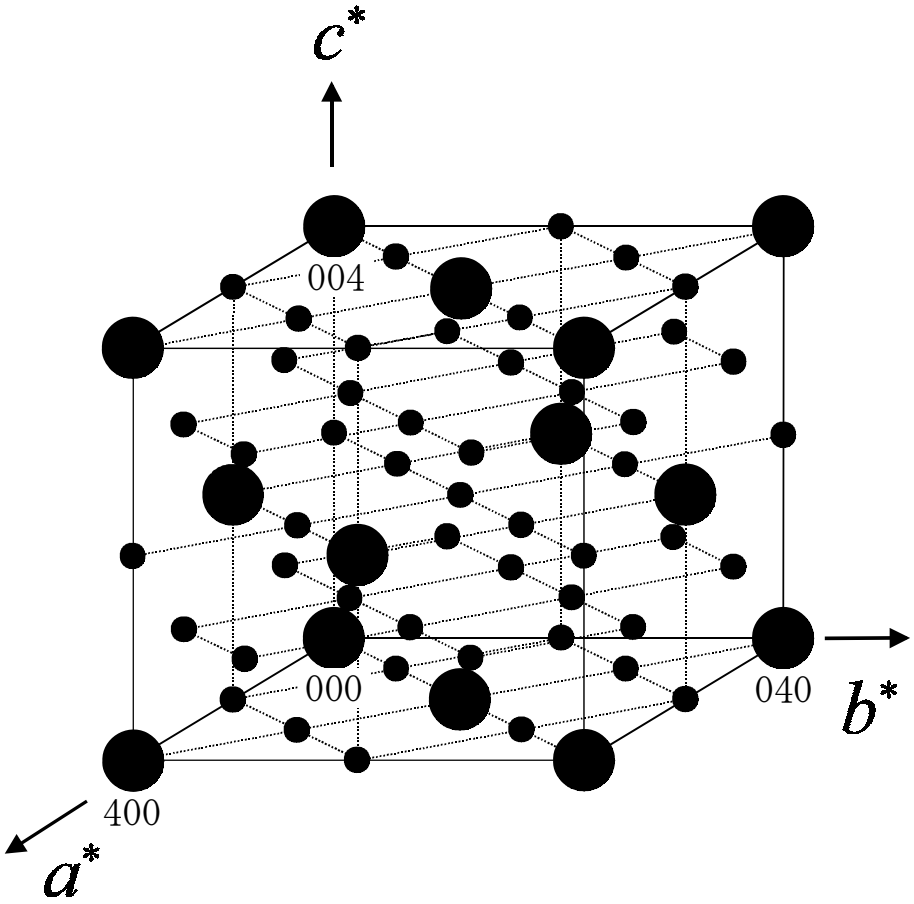


Fig.2-3; 計算によって求められたα"の逆格子
Jackによって提案されたα"- $Fe_{16}N_2$の結晶構造モデルを基に構造因子*F*を
計算することにより求めた。

ここで図中の黒丸の大きさは｜*F*｜^{2} の大きさの大小を定性的に表わしたものである。実際の観察の際にはこれらを踏まえ、明・暗視野像などとともに総合的に判断し、試料の結晶構造や微細組織を明らかにした。

2-3. 実験結果

焼戻しにより起こる試料の変化を定性的に知るために、2-2-1 に上述の試料作製法によって作製した試料の X 線回折プロファイルを Fig.2-4 に示す。

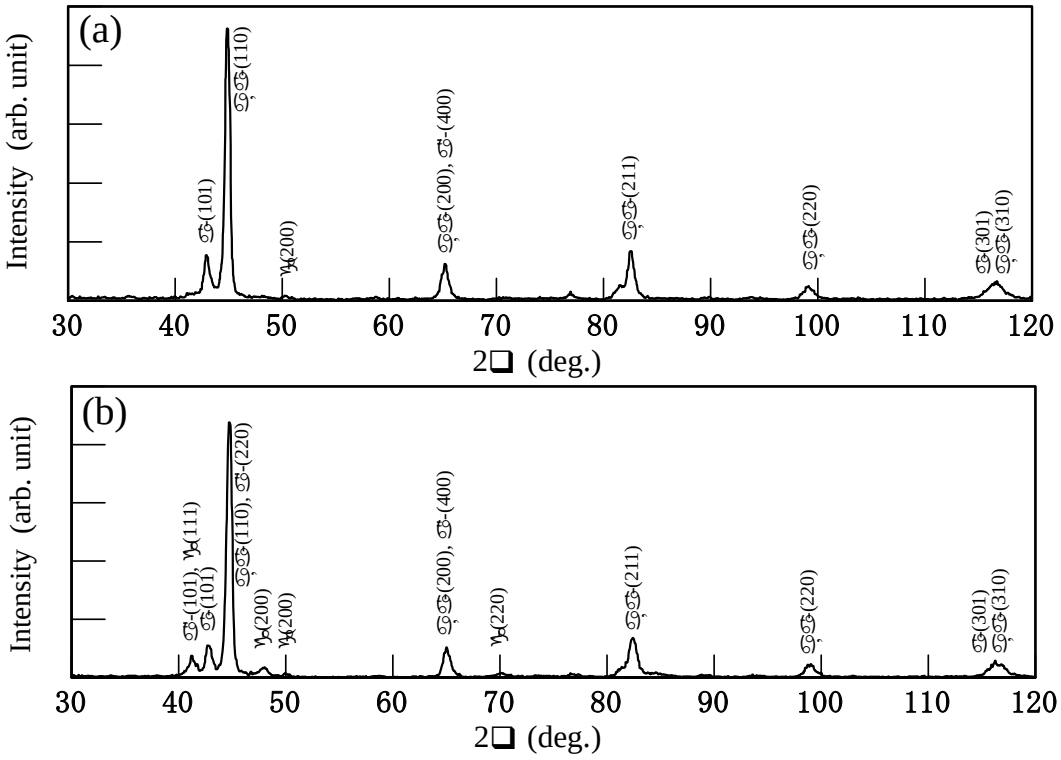


Fig.2-4; X 線回折プロファイル (a)急冷直後の試料　(b)試料(a)を焼戻した試料

(a) 及び (b) は各々、急冷直後の試料 、及びそれを焼戻した試料の粉末 X 線回折プロファイルである。解析からプロファイル (a) はα及び 1.5wt%N- α'による反射ピークからなること、プロファイル (b) はα、1.5wt%N- α'、 α"及びγ'からの反射ピークからなることが分かった。ここで、これらのプロファイルの低角側に注目すると、α'を焼戻したときの変化は、$101_{\alpha'}$反射強度の減少および、$101_{\alpha''}$、$111_{\gamma'}$、$200_{\gamma'}$等のピークの出現であることが分かる。またその他の反射ピークには大きな変化は見られなかった。

Fig.2-5 は窒素鋼マルテンサイトα'の示差熱分析曲線である。この曲線は窒素鋼マルテンサイトの焼戻しに三段階の状態変化が存在することを示している。第一段階は 140℃から 200℃にかけての約 0.15W/g の発熱を伴う状態変化であり、α"が生成していると考えられる。第二段階は 300℃から 450℃での約 0.35W/g の発熱を伴う変化であり、残留オーステナイトγの分解が起こっており、第三段階は 450℃から 530℃での約 0.20 W/g の発熱を伴う変化であり、α"の分解が起こっていると考えられる。この一連の反応は鉄-炭素マルテンサイトの焼戻しの場合と類似している [31, 32, 33]。

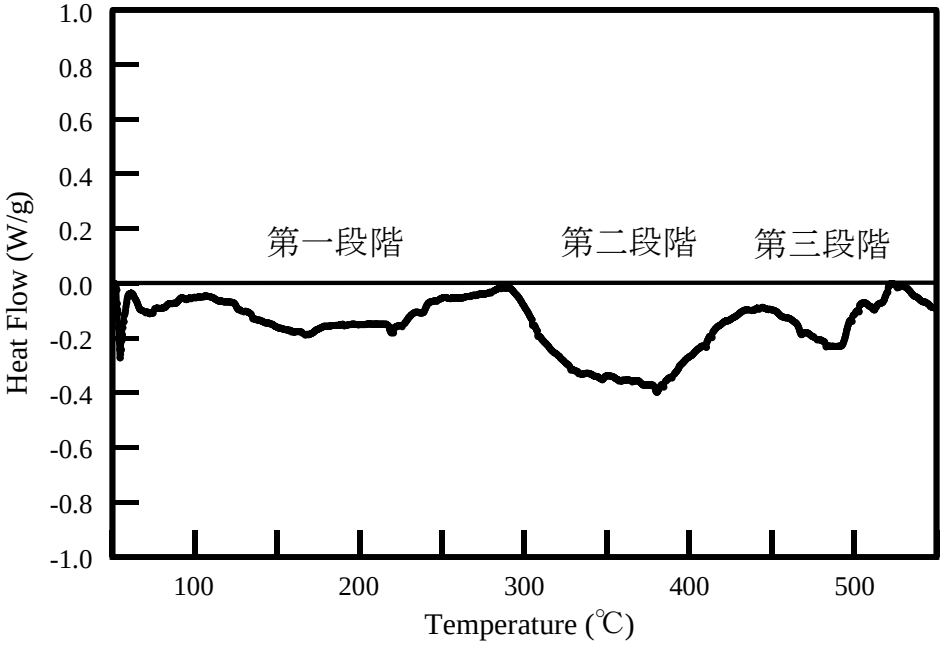


Fig.2-5; 示差熱分析の結果

この結果から、本実験では、窒素鋼マルテンサイトの焼戻し温度を 160℃と設定し、焼き戻しの第一段階における状態変化の特徴を調べた。

Fig.2-6 (a), (b), (c) 及び (d)は 70℃で 1 時間電解研磨した試料のα'の領域から得られた [010] 、 [$1\bar{1}0$] 、 [001] 及び [111] 入射の室温における回折写真である。写真 (a) 及び (b) において基本格子反射の形状が c^*軸方向に伸びた形をしており、各基本格子反射の中間の禁制反射位置に、弱い回折斑点が存在している。同様に写真 (c) 及び (d) の禁制反射位置にもその存在が確認される。写真(b)中には基本格子反射周りの散漫散乱は(114)*方向に伸びていることが観察される。写真(b')はこの散漫散乱を拡大したものである。似たような散漫散乱は炭素鋼マルテンサイトの焼戻しの際に、interstitial の炭素クラスターの形成時に観察されている [24, 25, 26]。

Fig.2-7 (a), (b), (c) 及び (d) は、α'を 160℃で 7 日間焼戻した試料の $[010]_{\alpha''}$、$[1\bar{1}0]_{\alpha''}$、$[001]_{\alpha''}$ 及び $[111]_{\alpha''}$入射の室温における回折写真である。写真 (a), (b) 及び (c) には母相とα"からの回折斑点が存在する。特に写真 (a) 及び (b) では母相とα"の基本格子反射に加えα"の基本格子反射の中間位置に超格子反射、さらに全ての斑点の周りには c^* 軸方向に伸びる散漫散乱が観測される。一方写真 (d)では $2n\ 2n\ 0$ 系統反射は母相のものと重なっているもの

の、その他の反射は全てα"からの回折斑点である。これら回折像の解析から、a^*軸と c^*軸のなす角及び c^*軸と (110)* 軸のなす角度は母相及びα"ともに 90 度である。また、回折斑点の位置からα"の a 軸と c 軸の軸比は c/a=1.11、母相の軸比は c/a =1.01 と求められた。従来、この母相はフェライトであると報告されていたが、 c/a =1.01 (0.26 mass%N) であったことから、低窒素マルテンサイトα'_l と呼ばれるべきものである。図中の指数は、大文字がα"のもの、小文字がα'_l のものを示す。よって写真 (c)はα"及びα'_l の [001] 入射の回折像であることが分かる。この方位の多くの写真を解析することにより α"の軸比 b/a の値を求めた。その結果、b/a の値は 1 の付近でわずかなゆらぎを有していた。

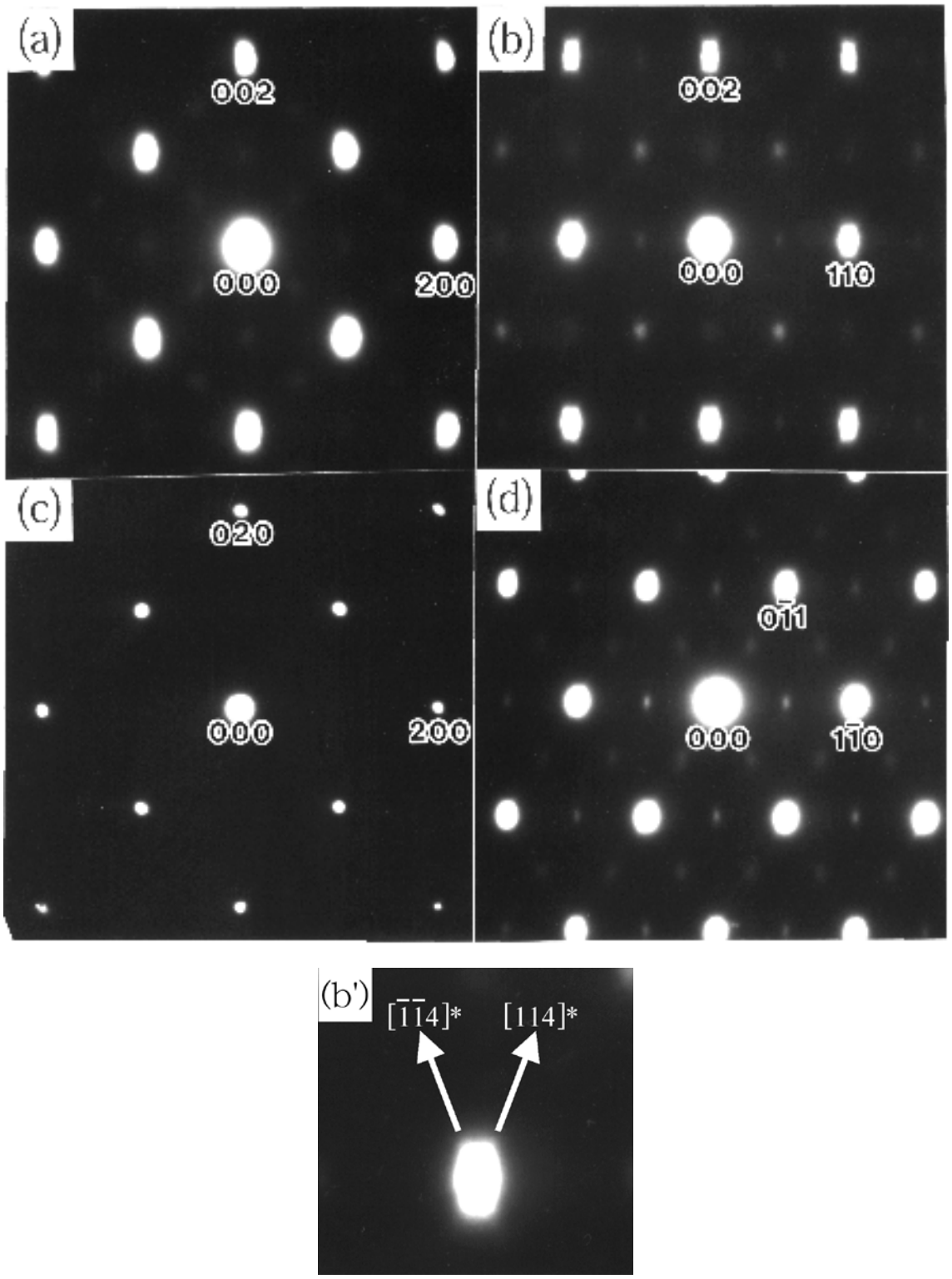


Fig.2-6; Fe-Nマルテンサイトα'の電子回折像

(a) beam // [010]α'

(b) beam // [1$\bar{1}$0]α' 70℃, 1hr

(c) beam // [001]α' 電解研磨

(d) beam // [111]α'

(b')は写真(b)の基本格子反射周りを拡大したもの

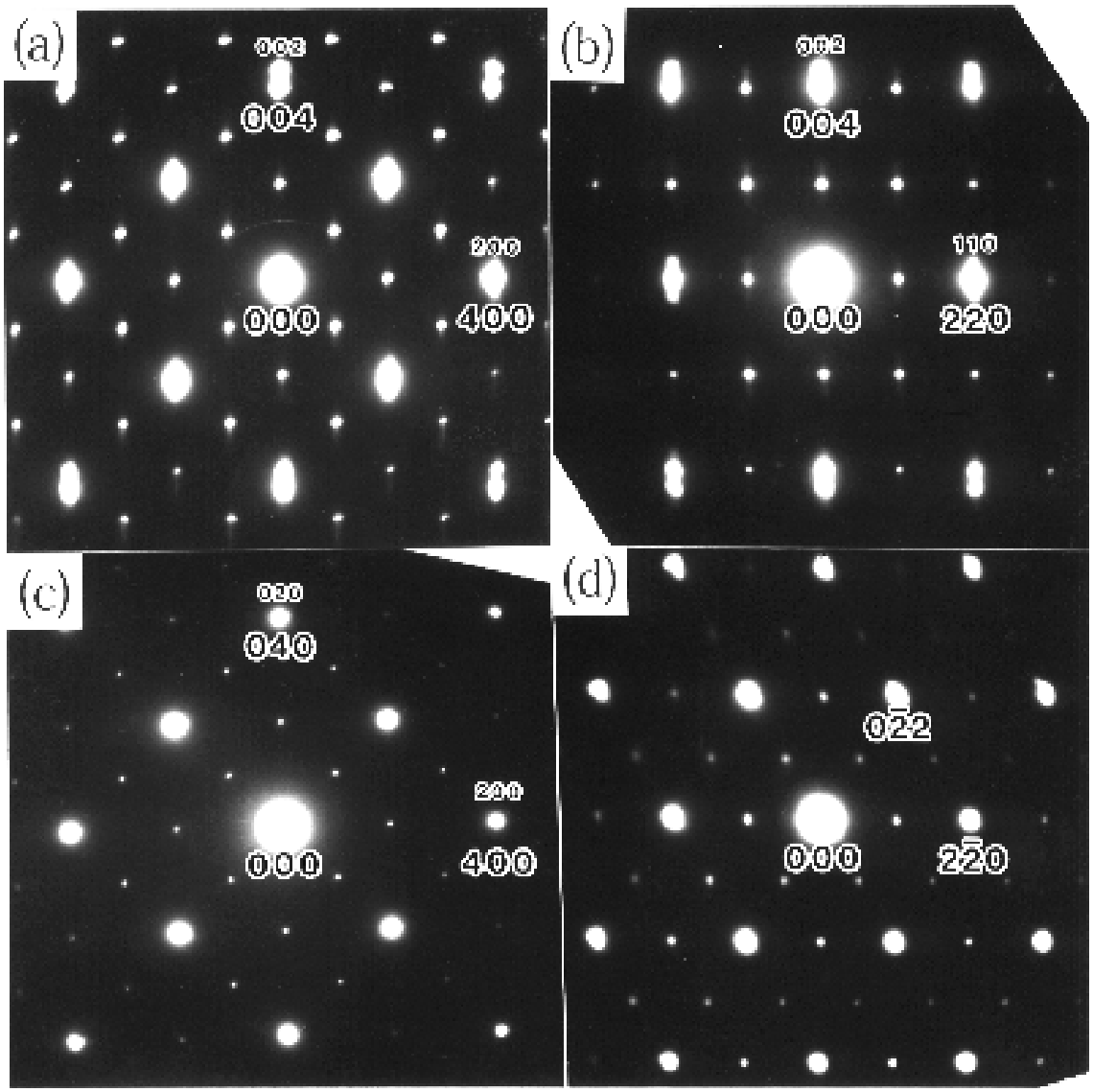


Fig.2-7;　α'を焼き戻した試料の電子回折像
(a) beam // $[010]_{\alpha'l}$　// $[010]_{\alpha''}$
(b) beam // $[110]_{\alpha'l}$　// $[110]_{\alpha''}$
(c) beam // $[001]_{\alpha'l}$　// $[001]_{\alpha''}$
(d) beam // $[111]_{\alpha''}$

Fig.2-8 にα"の *b*/*a* の値の観測頻度を示す。*b*/*a* の値は 1.000～1.032 の間に分布しており、

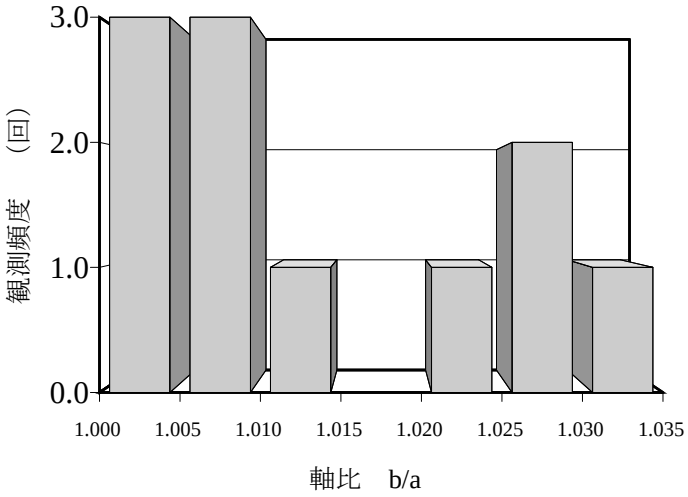


Fig.2-8; α"の b/a の値とその観測頻度の関係

a 軸と *b* 軸の軸比は *b*/*a* =1.016±0.016 であることが得られた。これらの回折写真から組み立てた逆格子を Fig.2-9 に示す。図中の黒丸はα"、灰色の丸はα'_lによる回折斑点を表わし、底面の二重丸は両者の回折斑点が重なっていることを表わしている。この逆格子は強度の比較は行なっていないものの、Jack の構造を基に作製した逆格子と形状として非常に良い一致を示す。強度の比較については 4 章に後述する。また、格子定数が既知（CsCl 構造、*a*=3.84270Å）の TlCl からの反射を基準にして、α"の格子定数を測定した結果 *a*=5.72 Å, *c*=6.31Åである。

Fig.2-10 にα'_l及びα"の $[1\bar{1}0]$ 入射の暗視野像を示す。写真(a), (b) 及び (c)は 各々$002_{\alpha''}$斑点 (矢印 a) 、$004_{\alpha''}$斑点 (矢印 b) 及び $002_{\alpha'l}$斑点(矢印 c)によって結像したものである。写真(a)及び(b)から、試料中にα"が帯状の析出物として存在することが観察される。また写真 (b)及び(c)のコントラストが完全に反転していることから､α"とα'_lが層状組織を形成していることがわかる。また、どの[110]入射の暗視野像もα"とα'_l が常に板状を呈しており、このことからα"層が細線として析出しているものではないことが伺える。これらのコントラスト及びその形状から、 α"は 10 nm 程度の厚さをもつ板状析出物で、*a*-*b* 軸に沿う板が *c* 軸方向に層状に積み重なった組織を形成していることが分かる。また、 α'_l はほぼ同じ厚さをもつが数 nm サイズの微細な結晶粒よりなっている。これらは互いに *c**軸方向に積層して生成することが分かる。 このことは、 α"とα'_lの 00*l* 反射が回折像上で一直線上に存在し

ていることからも裏づけられる。図中の帯の方向から析出物の整列方向は *c* 軸に垂直であり、析出物と母相の格子間関係は、$(001)_{\alpha''}$// $(001)_{\alpha'l}$, $[100]_{\alpha''}$// $[100]_{\alpha'l}$ であることも理解される。

Fig.2-11 に矢印の $1\bar{1}0$ 超格子反射によるα"の暗視野像を示す。電子線の入射は $[001]_{\alpha''}$方向である。像中には湾曲したコントラストが観測される。このコントラストについては後の考察で触れる。また、$[001]_{\alpha''}$入射の回折写真を調べると、まれに[110] 方向に 4 倍周期の存在を示す超格子反射が観察される。この一例を Fig.2-12 に示す。実際矢印で示す位置に 4 倍周期を示す回折斑点が存在する。また回折斑点の指数はα"に基づいている。

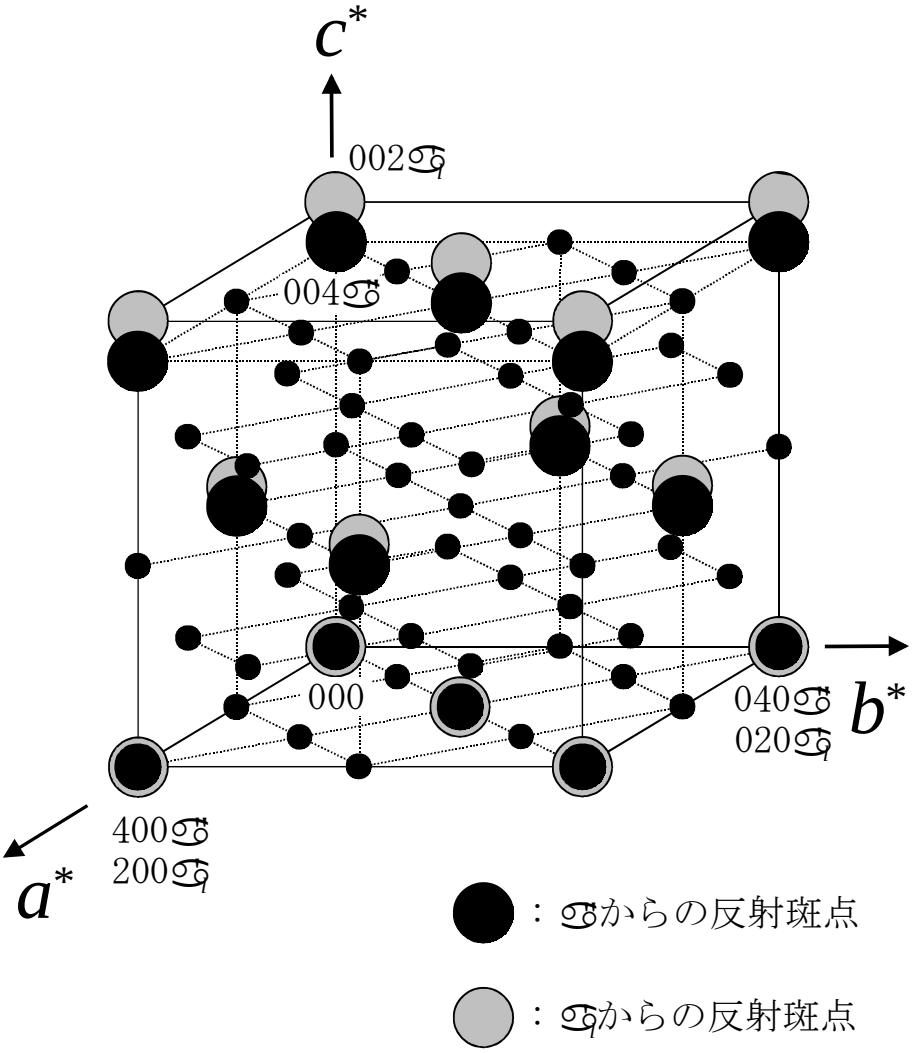


Fig.2-9; 電子回折実験より得られた逆格子

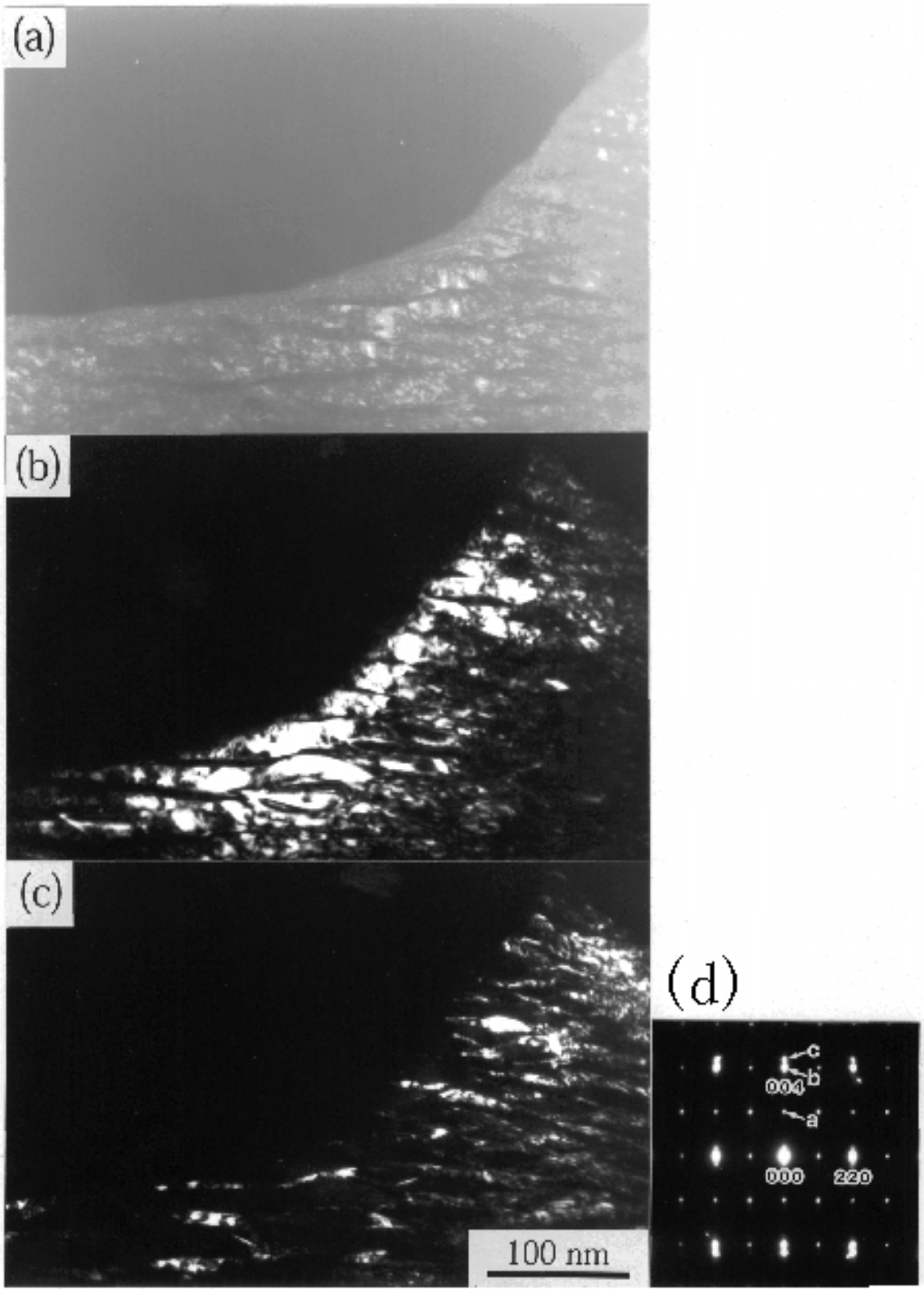


Fig.2-10; (a), (b)　α"の暗視野像
(c)　α'$_l$の暗視野像
電子線の入射方向は[1$\bar{1}$0]
各々の暗視野像は写真(d)中の矢印の反射斑点により結像された

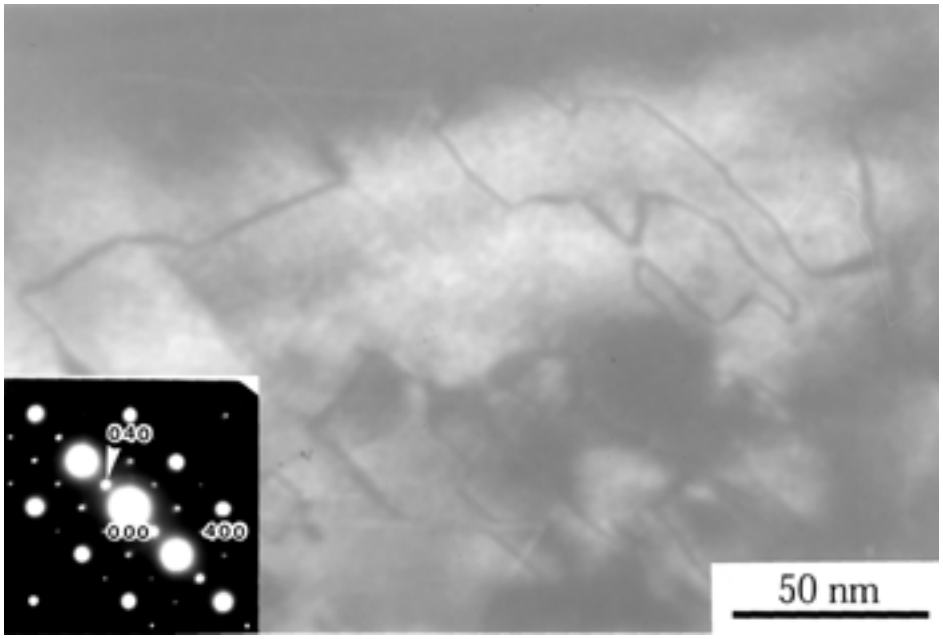


Fig.2-11;　α"の暗視野像
電子線の入射方向は[001]
結像は回折像中の矢印の反射斑点による

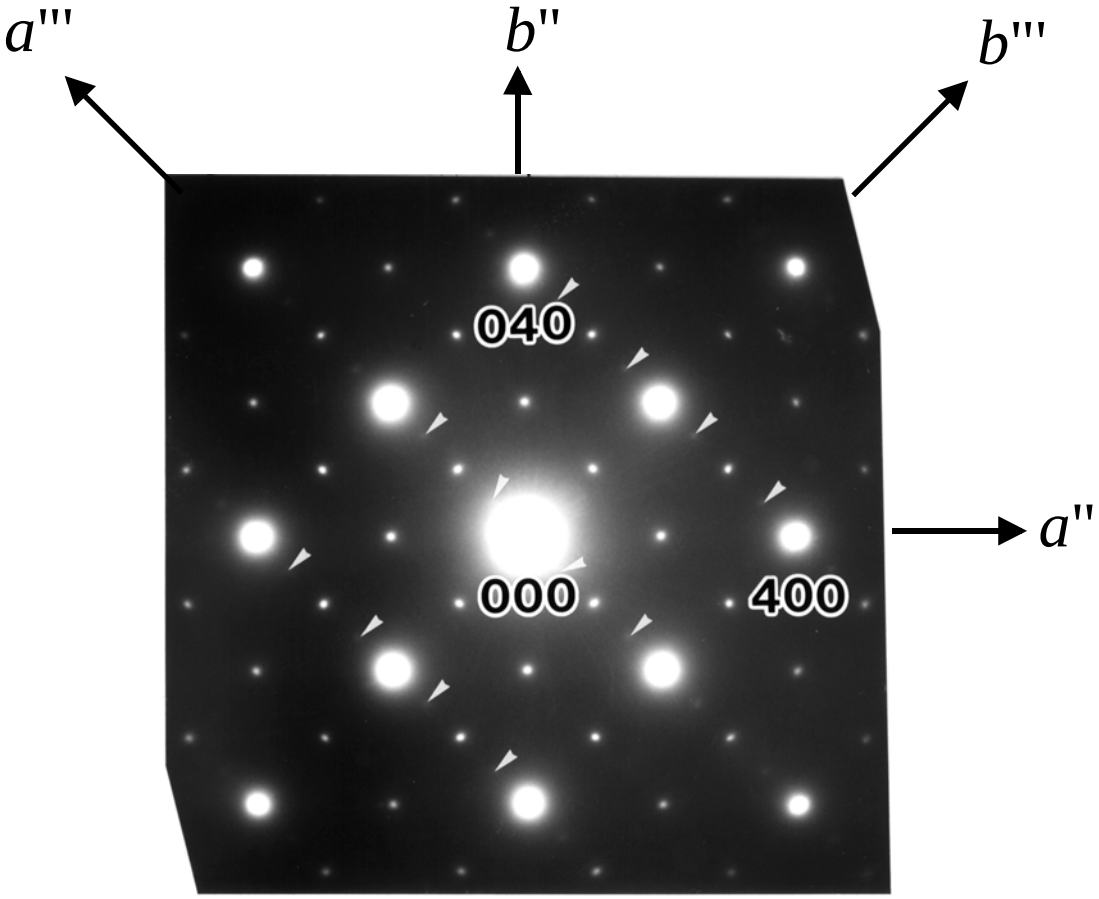


Fig.2-12; 4 倍周期を示す電子回折像の一例

2-4. 考察

2-4-1. 焼戻し初期の散漫散乱の出現

本章では α"が現れる 160℃よりも低温の 70℃において(114)*方向に伸びる散漫散乱の発現が観察され、焼戻しの初期現象が起こっていることが確認された。この散漫散乱の起源については 3 章において述べる。 α'を焼戻すと母相α'_lとα"に分解することが分かった。焼戻し後に生成する母相は従来報告されたフェライトαではなく、低窒素マルテンサイトα'_lであることが分かった。また、α"は正方晶から斜方晶にわずかに歪んでいたことが確認された。

ここで焼戻しの初期段階について述べる。 α'マルテンサイト中の窒素原子は不規則に分布していると考えられている。このため窒素の規則配列に関係する反射は出現しないはずである。しかしながら、Fig.2-6 の回折写真中には強度の弱い超格子反射が存在している。この原因としては、急冷直後から窒素原子が規則配列を取っていたとは考えにくいため、70℃の研磨液中で 1 時間電解研磨を行った際に、試料の温度が上がり焼戻し現象が起こり、窒素原子の規則化が局所的に起こったと考えるのが妥当である。また、基本格子反射の周りに見られる散漫散乱は、焼戻しの初期過程を特徴づけるものとして注目される。回折写真の解析から、 α'の構造は正方晶であることがわかる。さらにその内部で局所的に窒素原子の規則配列が存在するものの、全体的には完全な窒素規則相が形成されていないと考えられる。

2-4-2. 焼戻し後の生成物

焼戻し後の生成物について考察する。α'_l相の軸比が 1.01～1.03 の正方晶であることから、焼戻しで分解した母相内には窒素原子が残留していると考えられ、窒素濃度は 0.26～0.77 mass%であることが推測される。 α'_l 相の回折像には超格子反射は観測されないことから、窒素原子はα'_l 相の内部では不規則に存在すると考えられる。α"相の析出の際の母相との方位関係は、α"相とα'_l相の 00*l* 反射が回折像上で一直線上に存在していることおよび、(001)*面上のα"相の基本格子反射位置とα'_l 相反射位置が全く重なっていることから、エピタキシャルな方位関係にある。また Fig.2-10 のα'_l相及びα"相による暗視野像のコントラストから、両者は *c* 軸方向に幅 10nm 程度の板状形状を取って交互に積層していることが分かる。また

両者の間の (001) 境界では格子の整合性はほぼ完全だが、両者の c 軸の長さが 1.103 倍であることから{100}境界には 10%の不整合がある。これがα"相の板状成長の起源であると考えられる。

Fig.2-11 のコントラストは、その形状と超格子反射からの結像であることを考慮すると窒素の規則配列が半位相ずれた反位相境界であると考えられる。α"相の反位相境界(APB)ベクトルは、結晶構造から考えて $\boldsymbol{b}=\frac{1}{2}\boldsymbol{a}_{\alpha''}$, $\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})_{\alpha''}$, $\frac{1}{2}\boldsymbol{c}_{\alpha''}$ の 3 種類（等価なものは含めない）が存在する。図中の黒い曲線が反位相境界である。このモデルの一例を Fig.2-13 に示す。Fig.2-13 は鉄原子の作る体心正方格子の二倍周期の構造を持つ窒素原子相の 100 面を見たものである。

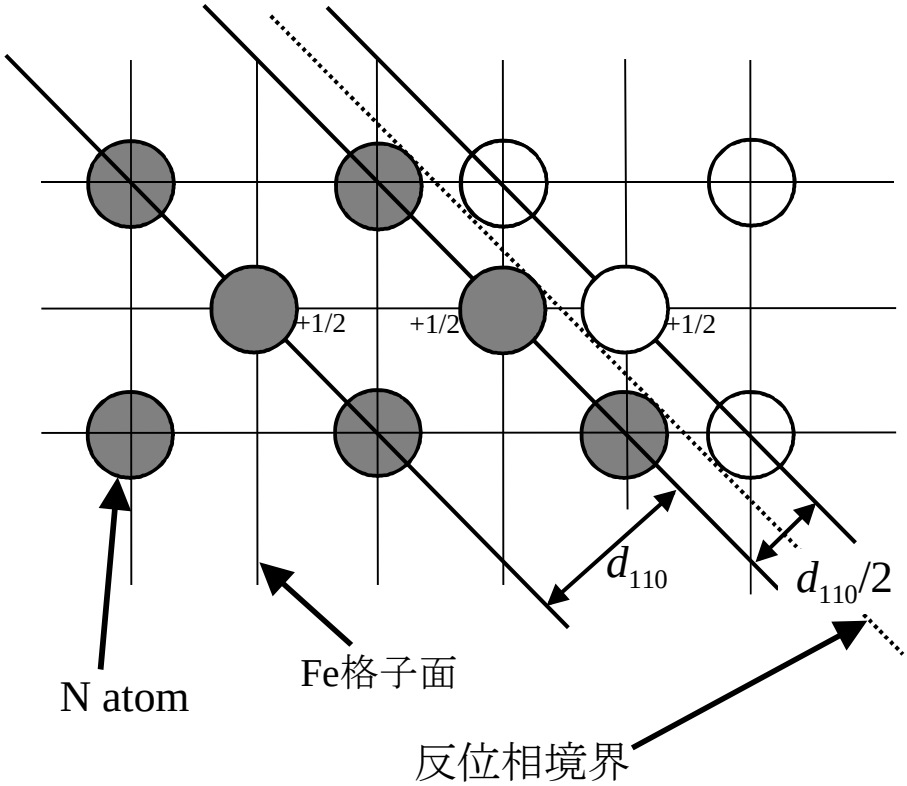


Fig.2-13; 反位相境界の模式図

図中の点線は鉄原子の単位格子を表わしており、色の違う丸印は異なる位相の窒素原子である。このずれた部分が黒いコントラストとなって現われる。Fig.2-11 は $1\bar{1}0$ 入射による結像であるので、反射ベクトルは $\boldsymbol{g}=<110>$ である。反位相境界のコントラストが消滅する

条件 $\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}=0$ には上記の 3 つの APB ベクトルは全て当てはまらない。よって Fig.2-11 では全ての APB が観測されているはずである。試料内のα'_l相とα"相の分布の模式図を Fig.2-14 に示す。

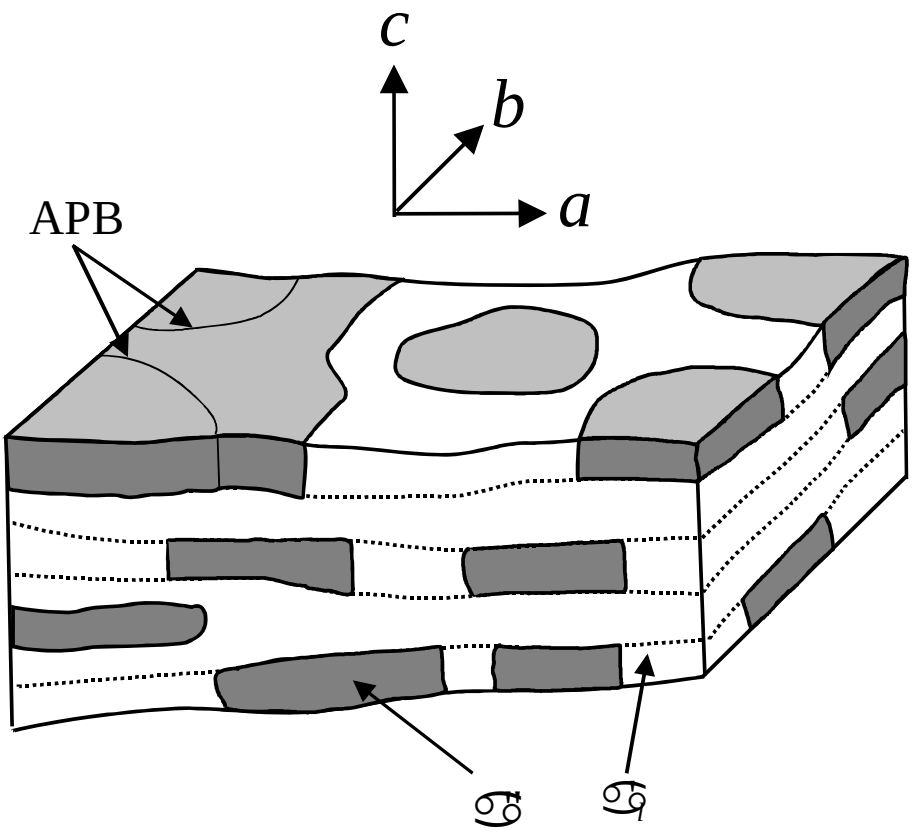


Fig.2-14; 試料内のα'_lとα"の分布の模式図

図中の灰色の部分がα"相、白い部分がα'_l相を表し、α"相内の実曲線が窒素の規則配列に関する反位相境界を示す。

α"相は窒素濃度組成に幅を有していると考えられる(Fig.1-1 参照)。余剰窒素が存在しない場合には、α"相は正方晶であると考えられる。しかし、余剰窒素が存在すると、α"相の Oy サイト (Fig.2-15 参照) に窒素原子が不規則に分布することにより *b* 軸が伸びて斜方晶として観察されるが、これは局所的なもので試料全体の平均構造を考えると正方晶になっていると考えられる。

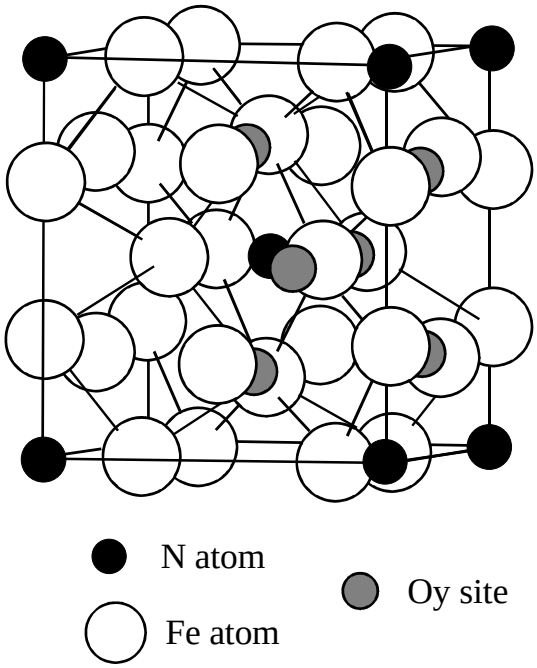


Fig.2-15; α"の Oy サイトの位置

また、前述したように[001]$_{\alpha''}$入射の回折写真を調べると、まれに[110] 方向に 4 倍周期の存在を示す超格子反射が観察された。多くの構造モデルを検討した結果、この回折像の特徴は $Fe_{16}N$ からの回折像と矛盾しないことがわかった。$Fe_{16}N$ の結晶構造モデルは 4 つのα"の単位格子からなる単位格子を有し、そこから□の位置の窒素原子を抜き取り、●の位置にのみ窒素原子が存在するものである。この構造モデルを Fig.2-16 に示す。

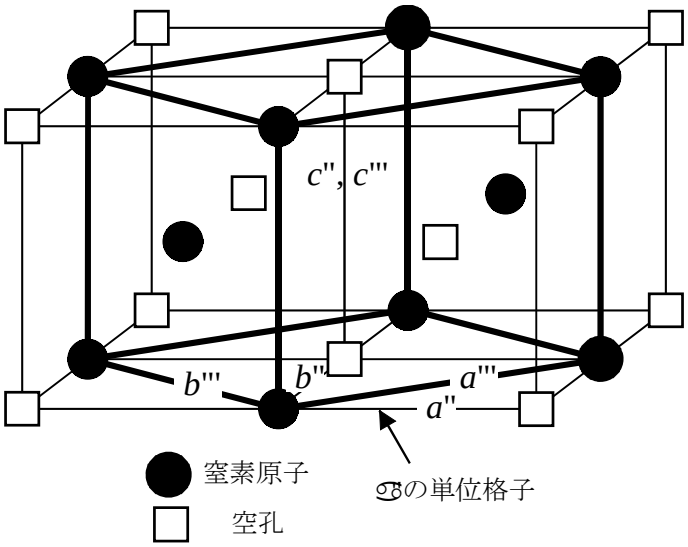


Fig.2-16; 回折像から考えられるモデル $Fe_{16}N$

本研究ではこの析出物をα'''相と名付ける。回折像からα'''相はα'$_l$相及びα''相と整合的に析出しているので、両者の窒素濃度の緩衝領域を形成していると考えられる。このことは 3 章に後述する母相とα''相の界面付近の窒素濃度ゆらぎとも密接な関係があると考えられる。

2-5. 結言

本研究では窒素鋼マルテンサイトの焼戻しにより析出するα''相を電子顕微鏡・電子回折法を用いて観察した。まとめると以下の通りとなる。

1. 窒素鋼マルテンサイトα'相はα''相と低窒素マルテンサイトα'$_l$ 相に分解する。 α''相は厚さ 10 nm、幅 100 nm 程度の板状析出物で *a*-*b* 面内に沿って板状に析出し、その母相が低窒素マルテンサイトα'$_l$ 相(*c*/*a*=1.01～1.03, 0.26～0.77 mass％N)である。α''相とα'$_l$ 相は互いに層状に *c* 軸方向に成長する。
2. α''相内では、窒素原子の規則配列領域は分域に分かれ、境界は窒素原子分布に関して反位相境界となっている。
3. α''相は空間群 *I*4/*mmm* に属す正方晶で格子定数は *a*=0.572 nm, *c*=0.631 nm である。
4. α''相内に余剰窒素が存在すると軸比 *b*/*a* は 1 からのずれを有する。測定の結果 *b*/*a* =1.016 ±0.016 である。
5. α''相内の窒素が $Fe_{16}N_2$ ストイキオメトリーから欠乏する場合、例えば 4 倍周期構造のように長周期の $Fe_{16}N$ 構造など形成する。
6. 窒素鋼マルテンサイトの 70℃1 時間の焼戻しで基本格子反射の周りに(114)*方向に伸びる散漫散乱の出現が確認された。

参考文献

[1] K. H. Jack , Proc. Roy. Soc., **A 195**, 34(1948).

[2] K. H. Jack , Proc. Roy. Soc., **A208**, 216 (1951).

[3] K. H. Jack, 1951 b, Proc. Roy. Soc., **A208**, 200 (1951).

[4] W. Pitsch, J. Inst. Metals, **87**, 444 **(**1959).

[5] W. Pitsch, Arch. Eisenh., **30**, 503 (1959).

[6] M.G. A. Biswas and I. Cood, J. Iron Steel Inst., **May**., 494 (1968).

[7] R. D. Garwood and G. Thomas, Metall. Trans., **4**, 225 (1973).

[8] A. S. Keh and H. A. Wriedt, Met. Soc. AIME, **224**, 506 (1962).

[9] K. Abiko and Y. Imai, Trans. Jap. Inst. Metals, **18**, 113 (1977).

[10] Santhof, G. and Pitsch, W., Phil. Mag., **B56**, 471 (1987).

[11] P. Fergason and K. H. Jack, Phil. Mag., **50**, 221 (1984).

[12] U. Dahmen, P. Fergason and K. H. Westmacott, Acta Metall., **35**, 1027 (1987).

[13] P. Fergason and K. H. Jack, Phil. Mag., **A52**, 509 (1985).

[14] T. K. Kim and Minoru Takahashi, Appl. Phys. Lett., **20**, 492 (1972).

[15] 小室又洋、小園裕三、華園雅信、杉田愃、日本応用磁気学会誌、**14**, 701 (1990).

[16] Y. Sugita, K. Mitsuoka , M. Komuro , H. Hoshiya , Y. Kozono and M. Hanazono, J. Appl. Phys., **70**, 5977 (1991).

[17] H. Takahashi, K. Mitsuoka, M. Komuro, H. Hoshiya, Y. Kozono and M. Hanazono, Appl Phys. Lett., **20**, 492 (1972).

[18] V. E. Wallace and Q. J. Huang, Appl. Phys., **76**, 6648 (1994).

[19] Migaku Takahashi, H. Shoji, H. Takahashi, H. Nashi and T. Wakiyama, J. Appl. Phys., **76**, 6648 (1994).

[20] A. Sakuma, J. Magn. Magn Mater., **102**, 127 (1991).

[21] S. Ishida, K. Kitawatase, S. Fujii and S. Asano , J. Phys.: Condens. Matter, **4**, 765 (1992).

[22] W. Y. Lai, Q. Q. Zheng and W. Y. Hu, J. Phys. Condens. Matter, **6**, L259 (1994).

[23] H. Sawada, A. Nogami, T. Matsumiya and T. Oguchi, Phys Rev. B, **50**, 10004 (1994).

[24] Y. Hirotsu and S. Nagakura, Acta Metall., **20**, 645 (1972).

[25] S. Nagakura, K. Shiraishi and Y. Hirotsu, Trans. Jap. Inst. Metals, **25**, 601 (1975).

[26] S. Nagakura, T. Suzuki and M. Kusunoki, Trans Jap. Inst. Metals, **22**, 699 (1981).

[27] M. Kusunoki and S. Nagakura, J appl. Crystallogr., **14**, 329 (1981).

[28] S. Nagakura, Y. Hirotsu, M. Kusunoki, T. Suzuki and Y. Nakamura, Metall. Trans., **14A**, 1025 (1983).

[29] Y. Nakamura, Y. Mikami and S. Nagakura, J. Jap. Inst. Metals, **26**, 494 (1962).

[30] H. Tanaka, S. Nagakura, Y. Hirotsu and Y. Nakamura, Acta Mater., **45**, 1401 (1997).

[31] S. Oketani, S. Hitomi and S. Nagakura, J. Jap. Inst. Metals, **26**, 494 (1962).

[32] G. Kurdjumov and L. Lyssak, J. Iron Steel Inst., **156**, 29 (1947).

[33] C. S. Roberts, B. L. Averbach and M. Cohen, Trans. Am, Soc. Metals, **47**, 576 (1953).

第 3 章
α"相の析出過程の高分解能電子顕微鏡法および電子回折法を用いた研究

3-1. 緒言

炭素鋼マルテンサイトでは焼戻しの際に特徴的なバタフライ形の散漫散乱が各逆格子点の周りに出現し、焼戻し時間が増加するに従い電子回折においては散漫散乱強度分布と形状が変化することが報告されている。炭素鋼マルテンサイトでこの種の電子回折像を最初に発見したのは V. I. Jzotov & L. M. Utevskiy [1]で、その後弘津[2]、豊島[3]、中村[4]などによって確認されている。炭素鋼マルテンサイトの場合、この散漫散乱は－30℃から 30℃位で出現し、焼戻しが進むにつれ衛星斑点に移行する。この散漫散乱の原因として M. A. Krivoglaz は static な原子変位中心がランダムに分布するモデルを計算し、弾性論的計算により説明している[5]。一方弘津[2]は、散漫散乱強度分布測定から炭素原子クラスターモデルを提唱した。しかしながら、室温付近で何が起こっているのかについては、いまだに答えは得られていない。窒素鋼マルテンサイトの焼戻しにおいて、炭素鋼マルテンサイトの焼戻し時に見られるものと非常に似た散漫散乱の出現が観測されることは 3 章に前述した。この散漫散乱を与える構造の解析は興味深い上、回折結晶学的にも大切な問題である。また、5 章のバンド計算により $Fe_{16}N_2$ の磁性はほんの少しの環境の変化で激変する事が予測されており、そのような領域が試料内に存在するかどうかを調べる事も非常に重要である。

焼戻し過程において Fe-C のごとく変調構造が出現するのかも不明である。また散漫散乱強度分布がどのように変化し、α"相の析出とどのように結びついていくかは大変重要であり、結晶学的にも、磁性の面からも興味のあるところである。本章では窒素鋼マルテンサイトの焼戻し時に出現する散漫散乱強度をイメージングプレート（IP）を用いて撮影し、またその状態での高分解能電子顕微鏡観察を行う。それにより析出過程における析出物や母相の構造の変化を解析し、磁性に及ぼす影響を考察する事を目的とする。

3-2. 方法

3-2-1. 実験方法

2 章で用いた窒素鋼マルテンサイトをオイルバス中で 70℃で焼き戻した。焼戻し時間は 15 分、30 分、60 分である。これらの試料と 160℃で 7 日間焼き戻した試料について高分解能電子顕微鏡観察および電子回折像の解析を行う。電子顕微鏡試料は電解研磨により作製した。研磨液は過塩素酸酢酸で研磨温度は約 10℃である。電解研磨を行なった試料は液体窒素温度で 1 時間 Ar イオンミリングを行なった。電流量は 3mA で試料に対する入射角は約 10°である。イオンミリングによる試料ダメージは観測されなかった。観察に使用した電子顕微鏡は JEM-2010 で加速電圧は 200kV である。高分解能像および電子回折像は IP を用いて記録された。なお、電子回折像撮影の際に用いた制限視野絞りの穴径は 5μm である。

3-2-2. 高分解能電子顕微鏡像の解析方法

高分解能像の解析にはフーリエ変換・逆フーリエ変換法を用いた。まず高分解能像をフーリエ変換することにより、その領域のパワースペクトルが得られる。次にそのパワースペクトルのうち原点と窒素の配列によるスポットのみを取り出して逆フーリエ変換を行う。逆フーリエ変換像には、窒素の配列による擬格子像が現れることから、窒素の配列の分布を知ることができる。このとき気を付けなくてはならないのが、逆フーリエ変換時にフーリエ級数の打ち切り効果により、余分な擬格子像が出現する可能性があることである。パワースペクトルの逆変換の際に選択する強度領域の範囲に充分な注意を払う必要がある。

3-3. 実験結果

Fig.3-1 に 70℃で 15 分間焼き戻した Fe-N マルテンサイトの電子回折像を示す。回折像からこの時点で焼戻しがすでに起こっていることを示している。Fig.3-1(a)の[010]*入射の回折像中に 001 や 100 禁制反射斑点が、同様に Fig.3-1(b)の[001]*入射の回折像中に 010 や 100

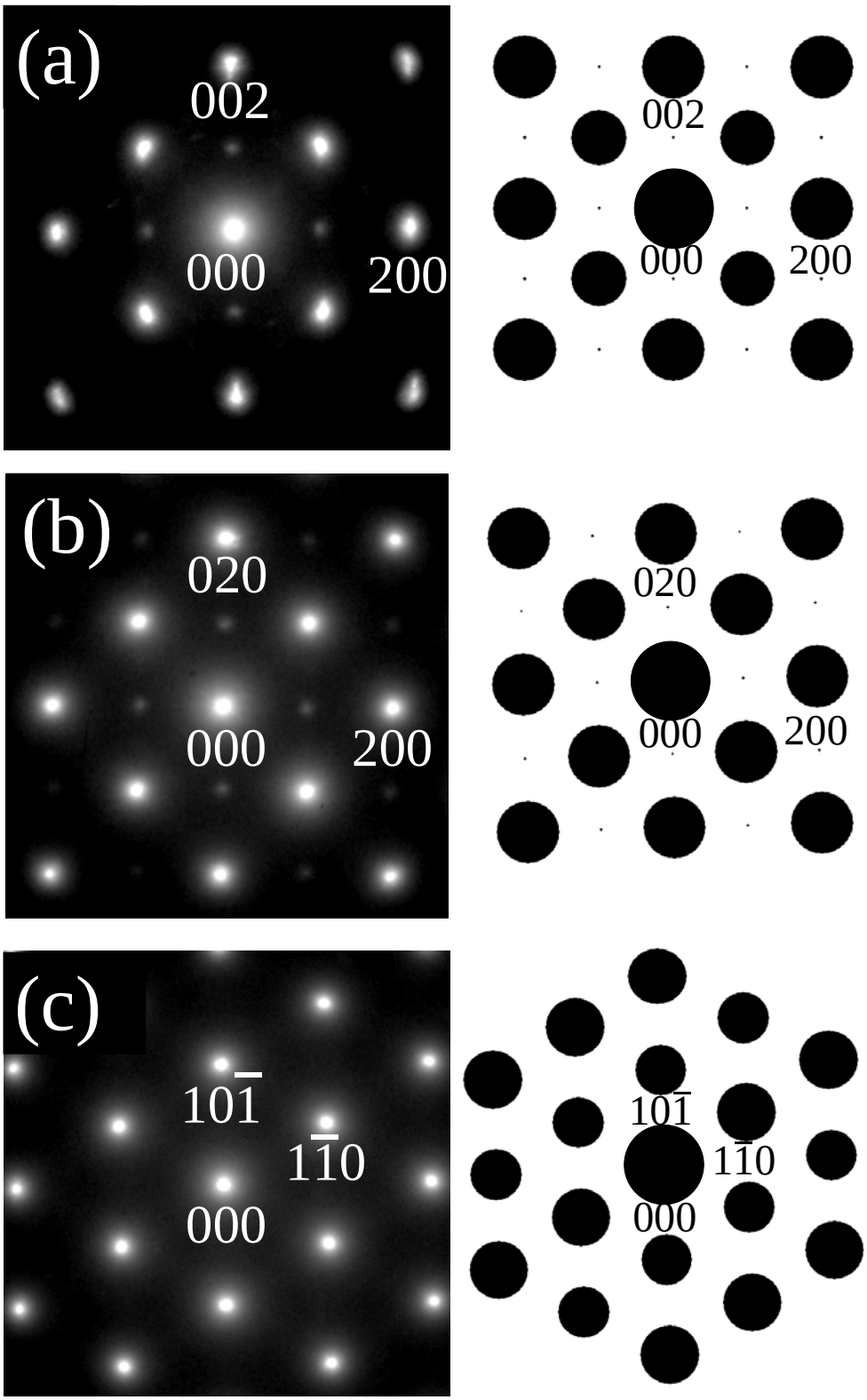


Fig.3-1; 70℃で15分間焼き戻した試料の電子回折像
(a) [010]入射　(b) [001]入射　(c) [111]入射
右側は各々のシミュレーションの結果
指数は窒素鋼マルテンサイトα'に基づく

禁制反射斑点が現れている。しかし Fig.3-1(c)の[111]*入射の回折像中には全く禁制反射斑点は現れていない。[010]*反射の回折像から測定した軸比 c/a は 1.07 であり、焼入れ直後の試料の軸比とほとんど変わらなかった。このことは、窒素鋼マルテンサイトα'中の Oz サイトに存在する N 原子の規則配列が起こっていることを示している。焼戻し中に窒素原子のみがマルテンサイト格子中で拡散することが可能である。逆格子を解析すると、N 原子が Oz サイトを周期的に占有することにより格子定数 $a_f=2a_{\alpha'}$、$c_f=2c_{\alpha'}$の fct 超格子が形成されている事がわかる。この fct 構造を Fig.3-2 に示す。Fig.3-1 の右側の図はこの構造 (N 原子の占有率=0.25) に基づいたシミュレーションの結果であり、回折像を非常に良く再現している。

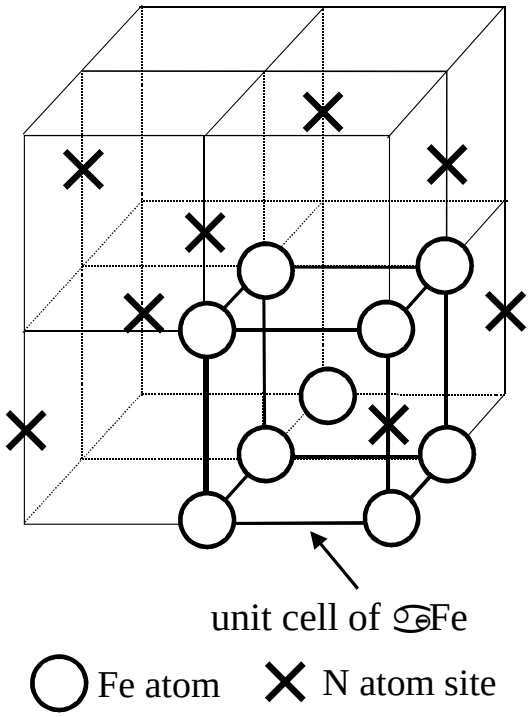


Fig.3-2; 70℃で 15 分間焼戻した際に出現する fct 超格子構造

Fig.3-3(a)は70℃で15分焼き戻した試料の高分解能電子顕微鏡像である。Fig.3-3(b)は各々、高分解能電子顕微鏡像中の番号付けされた円内の光学変換像、およびに制限視野回折像である。制限視野回折像中の矢印は窒素原子の規則配列による禁制反射を示している。光学変換像中の番号に丸が付いているものは、禁制反射が観測されたことを示している。禁制反射は場所により出現したりしなかったりで、しかも出現してもその強度はまちまちである為、この焼戻し時間では窒素原子の規則配列はきわめて局所的に起こっていることが分

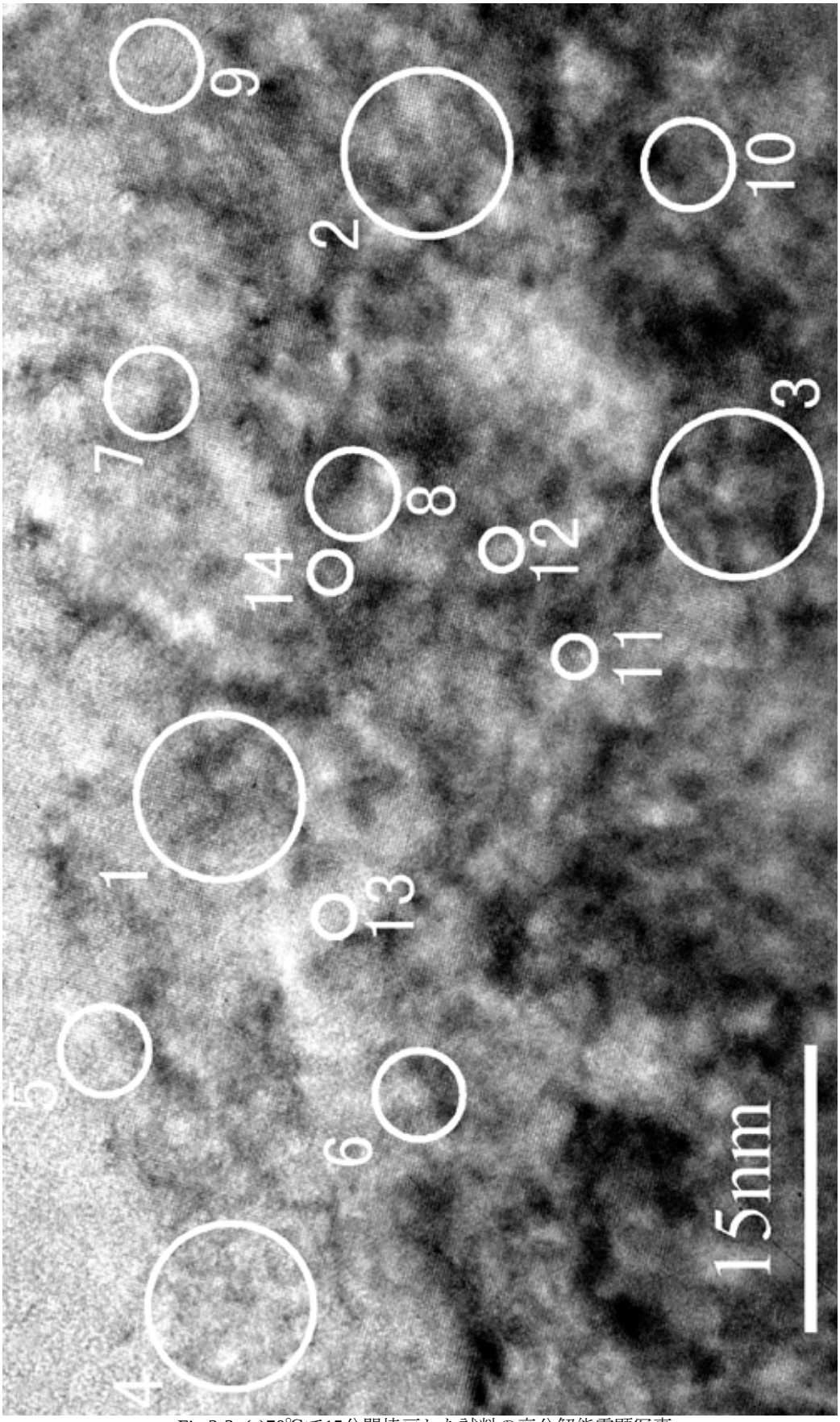


Fig.3-3; (a)70℃で15分間焼戻した試料の高分解能電顕写真

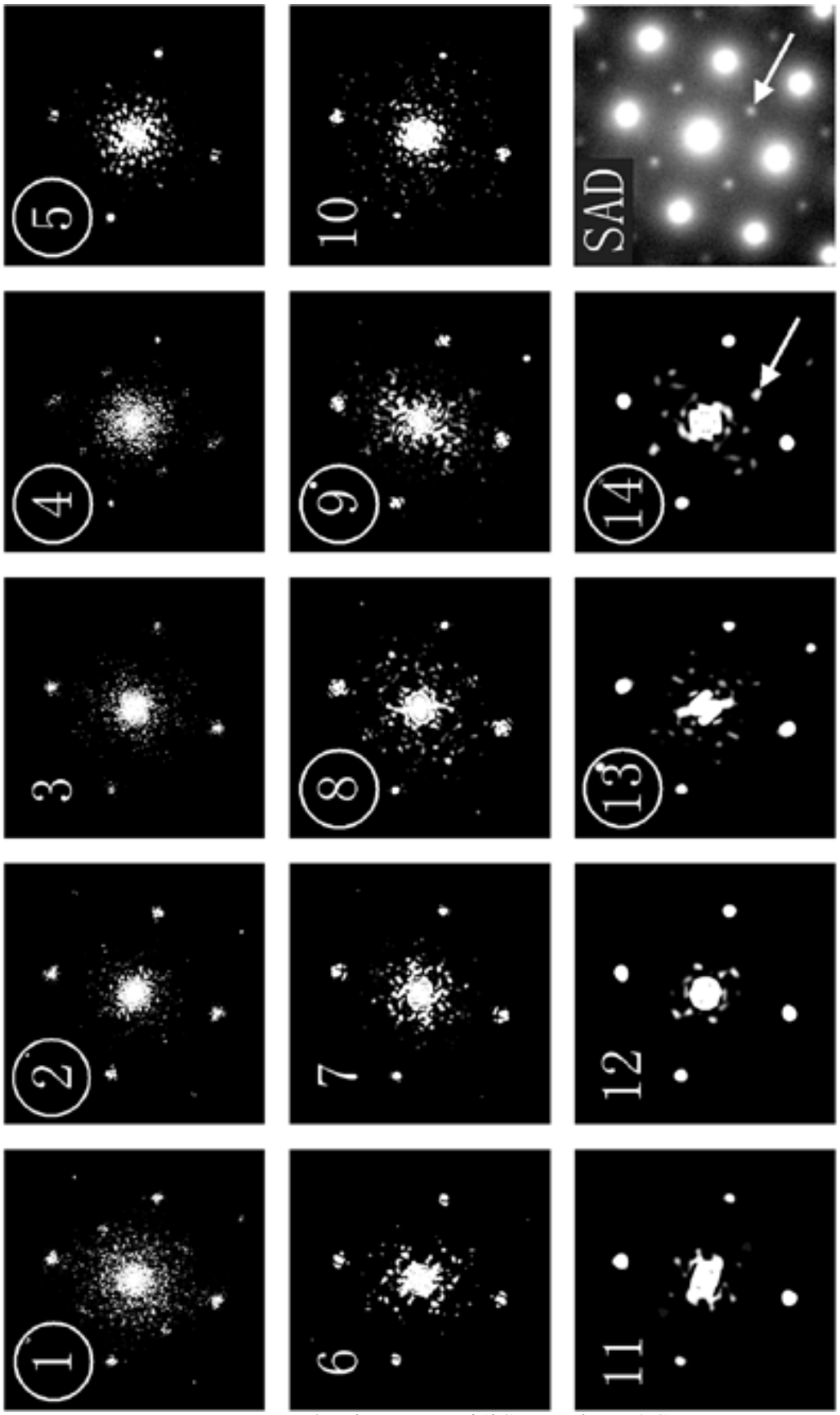


Fig.3-3; (b)(a)の各円内のフーリエ変換像と制限視野回折像

かる。この後、焼戻しを続けるとα"相のクラスターが析出する。このとき窒素原子は bct の 2 倍周期配列をするので、窒素原子の局所的な fct 配列は反位相境界の起源になると考えられる。

Fig.3-4(a)は 70℃で 30 分焼き戻した試料の高分解能電子顕微鏡像である。その場所で撮影した電子回折像を Fig.3-4(b)に示す。Fig.3-4(c) は高分解能像のフーリエ変換像、(d)は円で囲まれた 4 つの反射斑点と原点 1 ピクセルによる逆フーリエ変換像である。散漫散乱強度からα"相の析出はこの時点ですでに始まっていることが分かる。光学変換像から、α"クラスターの平均軸比が c/a=1.07 であり、α"の最終的な構造である c/a=1.10 よりも小さいことが分かった。しかもこの値はα'相の軸比 c/a とほぼ一致する。Fig.3-4(d)より窒素の規則化領域は最終的なα"に比してそれほど大きくなく、約 5nm 程度であることが分かる。これがα"のクラスターの大きさである。なお、c/a が最終の $Fe_{16}N_2$ 相の値より小さいのは、母相α'の拘束がこの段階で大きいためであろう。なお、Fig.3-4(a)は、そのフーリエ変換像から晶帯軸に励起があっていることが分かる。この条件ではポテンシャル情報に欠落がないため、クラスターの大きさの評価が可能である。回折像とフーリエ変換像の形状が異なるのは、回折像には 5μm の制限視野絞り内の全ての情報が反映されるのに対し、フーリエ変換像には約 20nm の範囲内の情報のみが反映されているためである。

焼戻し温度を 160℃まで上昇させると、α"のクラスターは板状に成長する。Fig.3-5(a),(b)は 160℃で 7 日間焼き戻した試料の高分解能電子顕微鏡像とその領域の電子回折像である。この時点で析出過程は終了している。Fig.3-5(c)は同じ領域のフーリエ変換像、(d),(e)はその逆フーリエ変換像である。(d)は 200, 002 超格子反射、(e)は 400, 004 基本格子反射によるフーリエ変換像であるため、(d)では窒素原子の配列、(e)で鉄原子の配列が主に見える。Fig.3-5(a)の高分解能像よりα"析出物はほとんど完全な結晶であることが分かる。光学変換像より軸比の平均値は c/a=1.10 であることが分かる。この値は $Fe_{16}N_2$ の最終的な構造のものと一致している。Fig.3-5(d)の逆フーリエ変換像から窒素原子の規則化は一様には起こっておらず、隣り合った窒素原子の規則化領域との間で APB の存在が確認される。APB の存在は、この領域の窒素濃度が $Fe_{16}N_2$ のストイキオメトリーよりも若干多いことを示している。つまり、析出過程が終了しても、ノンストイキオメトリーな領域が残留するのである。また、窒素の規則化が一様でないことから、窒素濃度が $Fe_{16}N_2$ のストイキオメトリーと同じあるいはそれより少し少なく、窒素が完全にランダムに配置している領域も存在する。そのような領域をα'-Fe_8N_{1-x} と呼ぶことにする。

Fig.3-6 にα"と焼き戻し母相α'_lの異相境界付近の高分解能電子顕微鏡像を示す。矢印の方

向が相境界に沿った部分である。この写真の領域を図のように 4 分割し、パワースペクトルを得るために各々の領域のフーリエ変換をおこなった。パワースペクトルを解析すると領域(a)，(c)，(d)の軸比 c/a はそれぞれ 1.02，1.07，1.10 となった。これから領域(a)は母相、領域(d)は $Fe_{16}N_2$ であることが分かる。つまり、異相界面の左上側が母相の領域で右下側がα"の領域である。また、領域(c)はα"相ではあるが軸比 c/a が 1.1 より小さいので、窒素濃度が $Fe_{16}N_2$ には満たない領域である。これらは析出がいまだ進行中であったことを示している。領域(b)はα"相と母相の混合領域であり、両者の光学変換像が重なって得られた。領域(c)と領域(d)は異相界面にほぼ沿った領域であり両者の間隔は数 nm である。一般に析出物と母相間にかかる弾性的な応力は異相界面が充分に広い場合は異相界面に垂直に働き、異相界面に沿う方向には一様に分布する。このことを考慮すると、領域(c)、(d)におけるα"の軸比 c/a の異なりは内部応力の変化によると考えるよりはむしろ、異相界面に沿う窒素濃度のゆらぎと考える方が適当であろう。以上の結果から、$Fe_{16}N_2$ と焼き戻し母相の境界付近には窒素濃度が $Fe_{16}N_2$ のストイキオメトリーからずれた領域が存在することが分かる。

5 章のバンド計算で詳しく述べるが、$Fe_{16}N_2$ の構造が全く変わらずに電子数が減少した場合には、モーメントが増大する傾向があることが DOS 分布の解析より得られている。このように窒素濃度がストイキオメトリーからずれた領域の存在が、物質中の電子数に影響を与えるのであるならば、飽和磁化の増大に影響を与えていることは充分に考えられる。多くの研究者のこれまでの報告では、α"の飽和磁化の大きさは作製条件・方法の違いによりまちまちである。α"の回折像は窒素濃度によって強度は変化するが、その形状は $Fe_{16}N_2$ と同じであることから、$Fe_{16}N_2$ と同じ回折像を示す試料において、ここで示した窒素濃度の $Fe_{16}N_2$ ストイキオメトリーからのずれや試料内での窒素濃度ゆらぎなど発生していることは充分に考えられる。このことが飽和磁化の増大に大きく影響している可能性が考えられる。

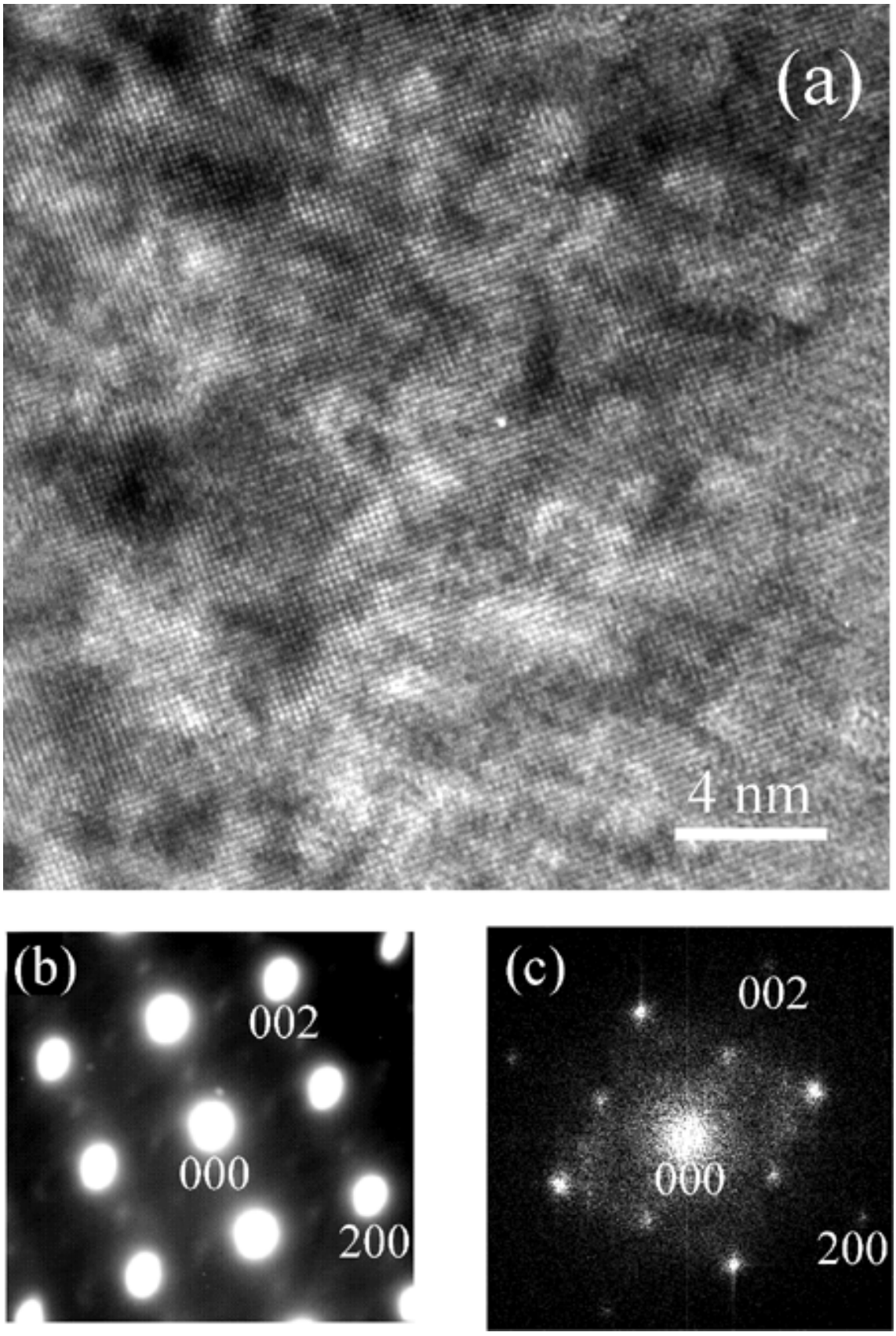
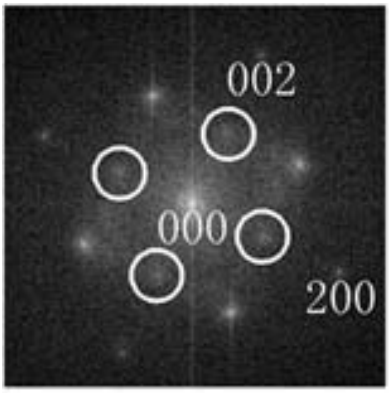


Fig.3-4; (a)70℃で30分間焼き戻した試料の高分解能電顕像
(b)制限視野回折像　(c)(a)のフーリエ変換像



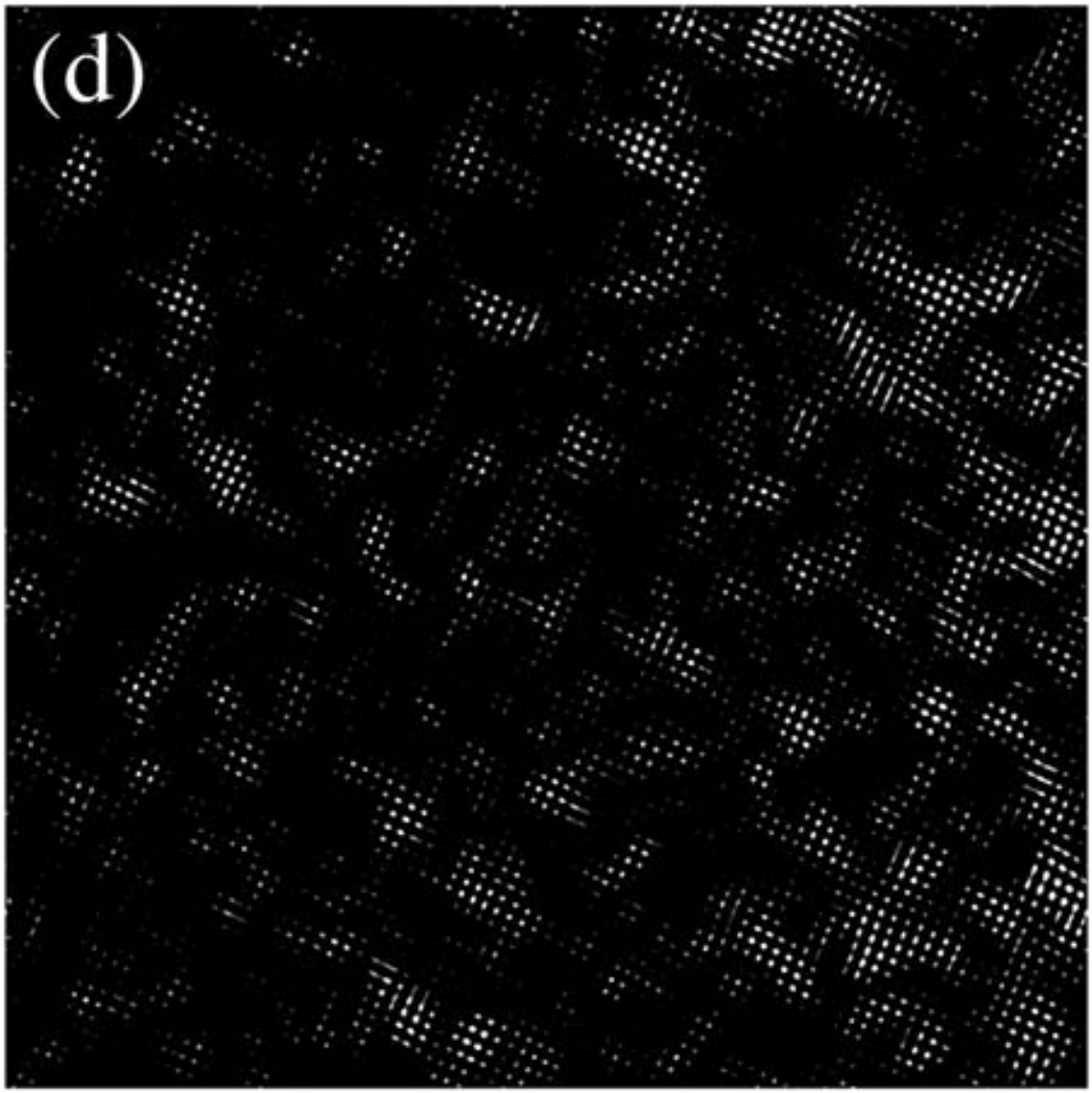


Fig.3-4; (d)(c)の逆フーリエ変換像（丸で囲んだ反射斑点と原点 1 ピクセルで結像）

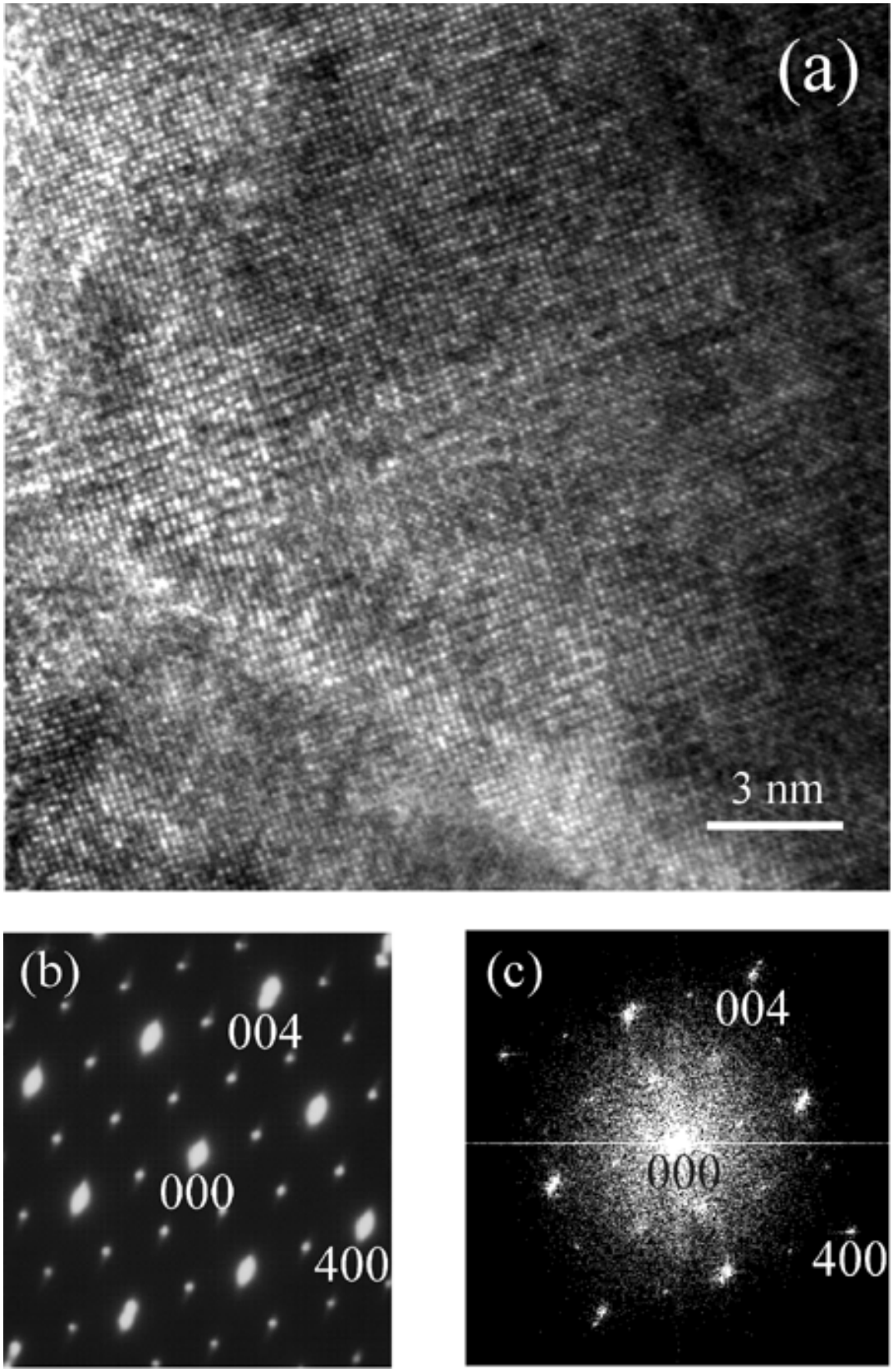


Fig.3-5; (a)160℃で7日間焼き戻した試料の高分解能電顕像
(b)制限視野回折像　(c)(a)のフーリエ変換像

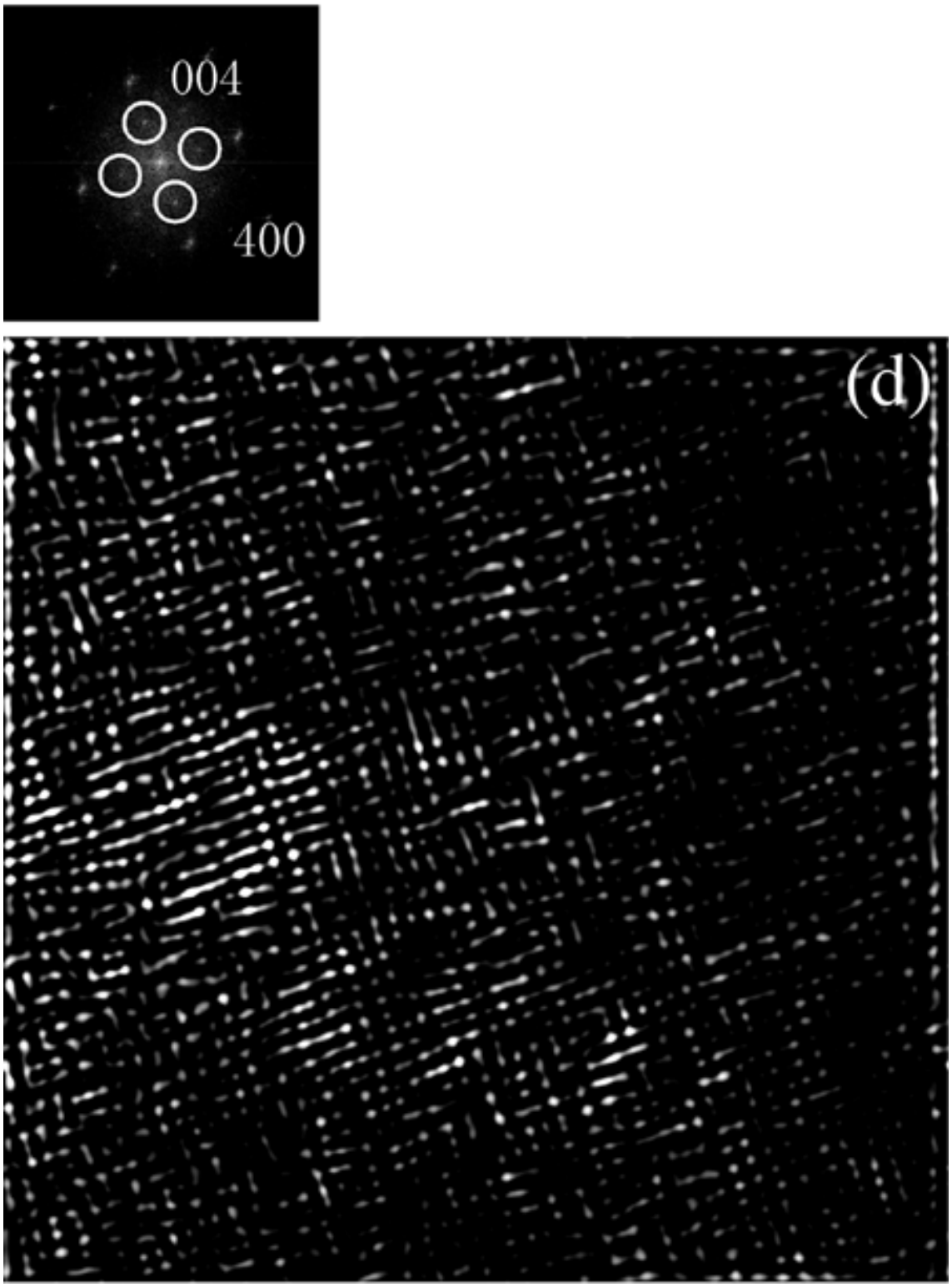


Fig.3-5; (d)(c)の逆フーリエ変換像（丸で囲んだ反射斑点と原点 1 ピクセルで結像）

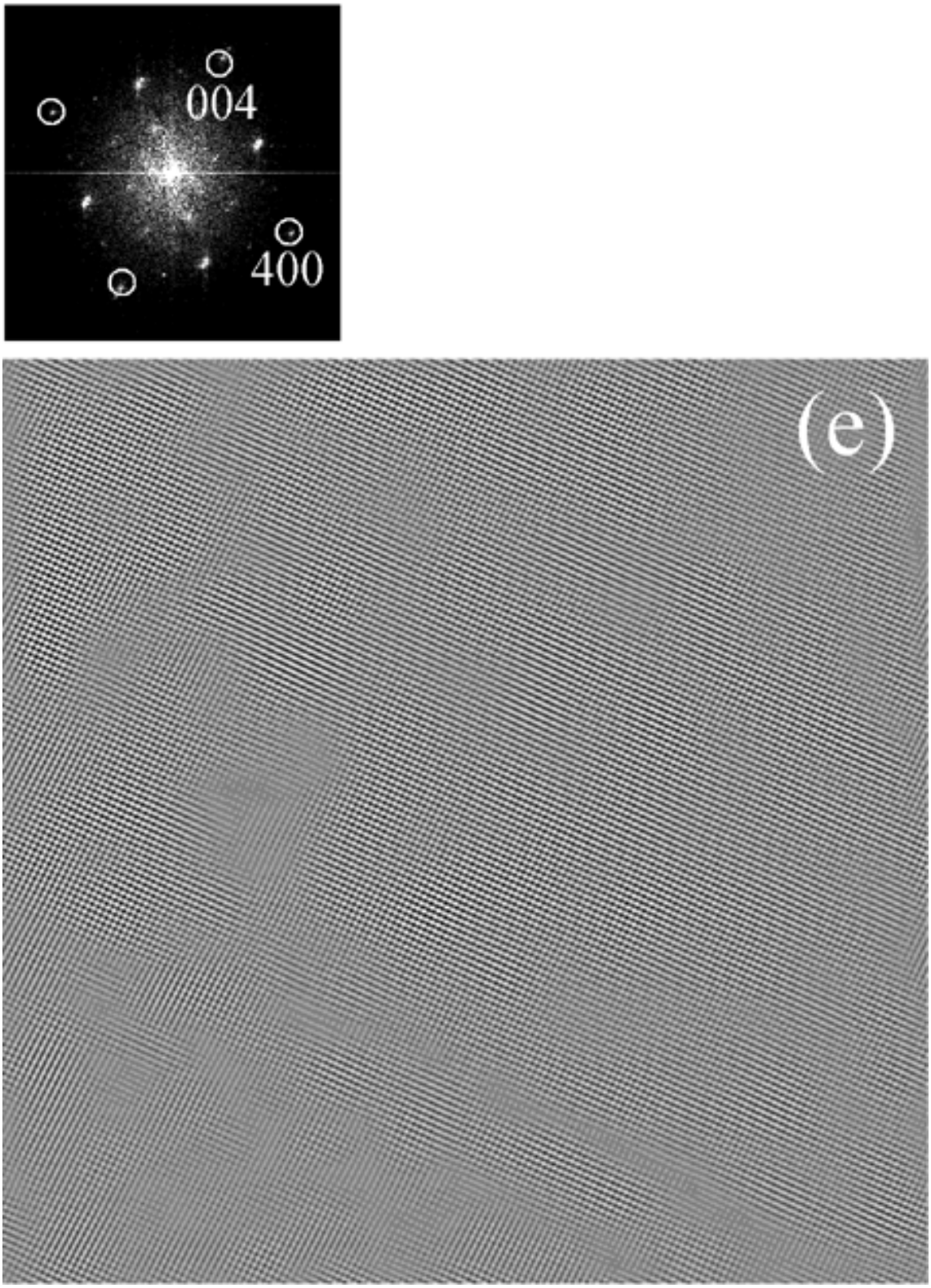


Fig.3-5; (e)(c)の逆フーリエ変換像（丸で囲んだ反射斑点と原点 1 ピクセルで結像）

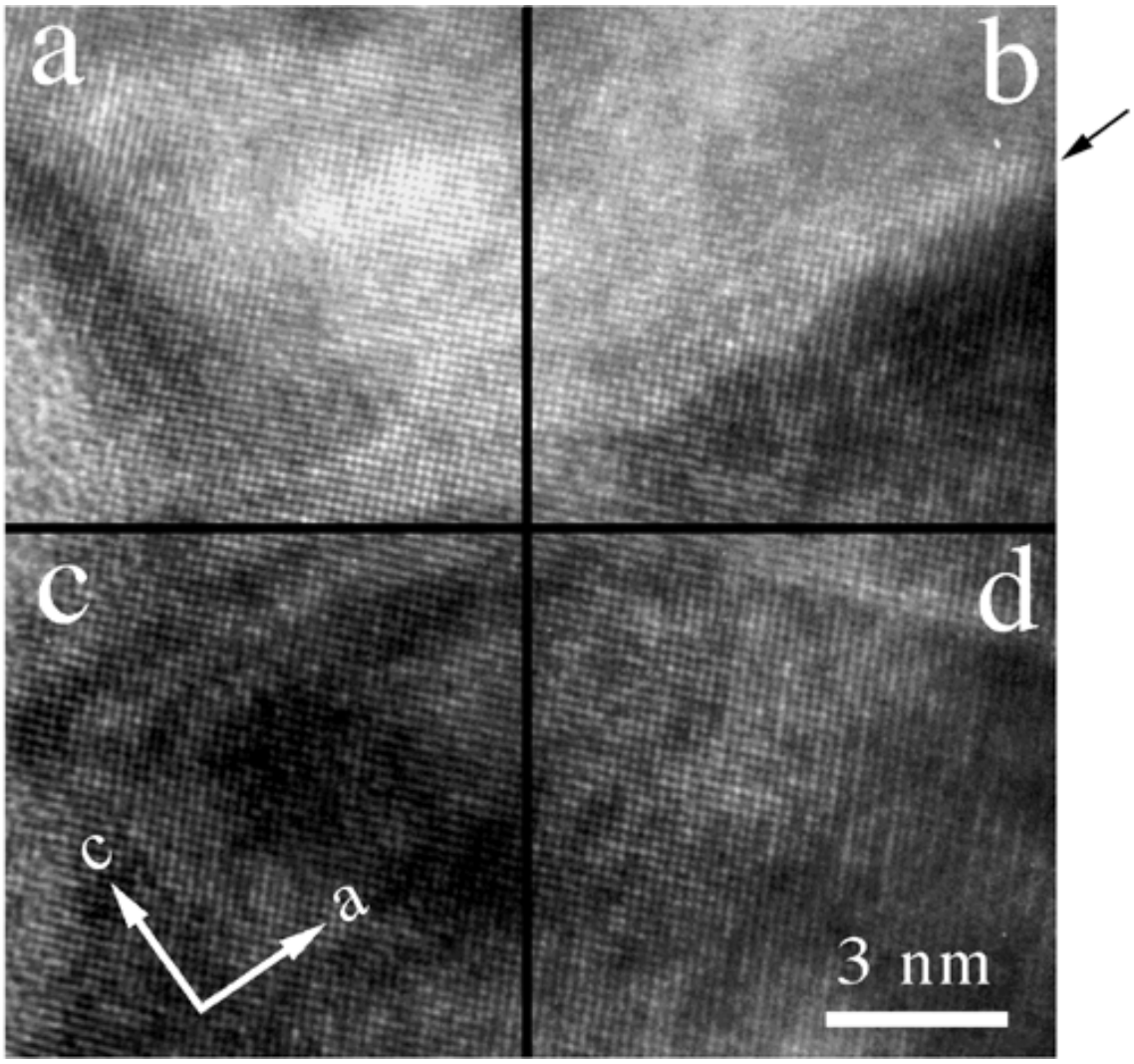


Fig.3-6; α"と母相α'$_l$の異相界面付近の高分解能電顕像
黒矢印は異相界面に沿った方向を示す

3-4. 考察

窒素鋼マルテンサイトでは、焼戻しを行なう以前に散漫散乱が出現する可能性は以前から指摘されていたが、今回の観察では急冷直後の試料からは散漫散乱の発現は見出されなかった。

70℃15 分の焼戻しでは、局所的に窒素原子が fct の 2 倍周期配列をすることが分かった。この後、焼戻しを続けるとα”相のクラスターが析出する。このとき窒素原子は bct の 2 倍周期配列をするので、窒素原子の局所的な fct 配列は反位相境界の起源になると考えられる。

焼戻し過程で析出物がどのような挙動をするかが高分解能電顕写真および電子回折像により得られた。Fig.3-7 に各焼戻し条件での電子回折像を示す。まず 70℃で 15 分の焼戻しから 2 倍周期の超格子反射の散漫散乱が出現した。しかし、基本格子反射は鋭いピークを示し、その周りには散漫散乱が観察されなかった。よってこの時点で発現している事象は窒素原子の拡散のみであり、鉄原子の拡散は全く超格子反射の散漫散乱の出現に寄与しない、即ちこの時点で鉄原子は変調を起こさないと考えられる。また、この時点では窒素原子の 2 倍周期配列は局所的に起こっている事が高分解能観察より得られた事は前述した。次に 70℃で 30 分の焼戻しから基本格子反射周りの散漫散乱が観察された。これは鉄原子格子が変調を起こしていると考えられ、軸比 c/a が 1.1 のα"相の析出がまさに始まる直前であると考えられる。この条件下での IFT 像より核生成の様子は前述した。70℃で 30 分の焼戻しした試料の電子回折像中でα"相の 2 倍周期を示す超格子反射斑点は鋭いピークになっておらずブロードである事から、α"相の結晶はまだ小さい事が伺える。しかし、この時点では回折像からは $Fe_{16}N_2$ の存在ははっきりとしており、結晶構造も最終的なものに非常に近い。そして、最終的には 160℃で 7 日間焼戻しを行なった試料のように低窒素マルテンサイトα'_lとα"相に分解するのである。以上の経時変化の概略図を Fig.3-8 に示す。経時変化は温度変化とも対応していると考えられ、温度を低温から上昇させた際にも同様の変化過程が観察されると考えられる。

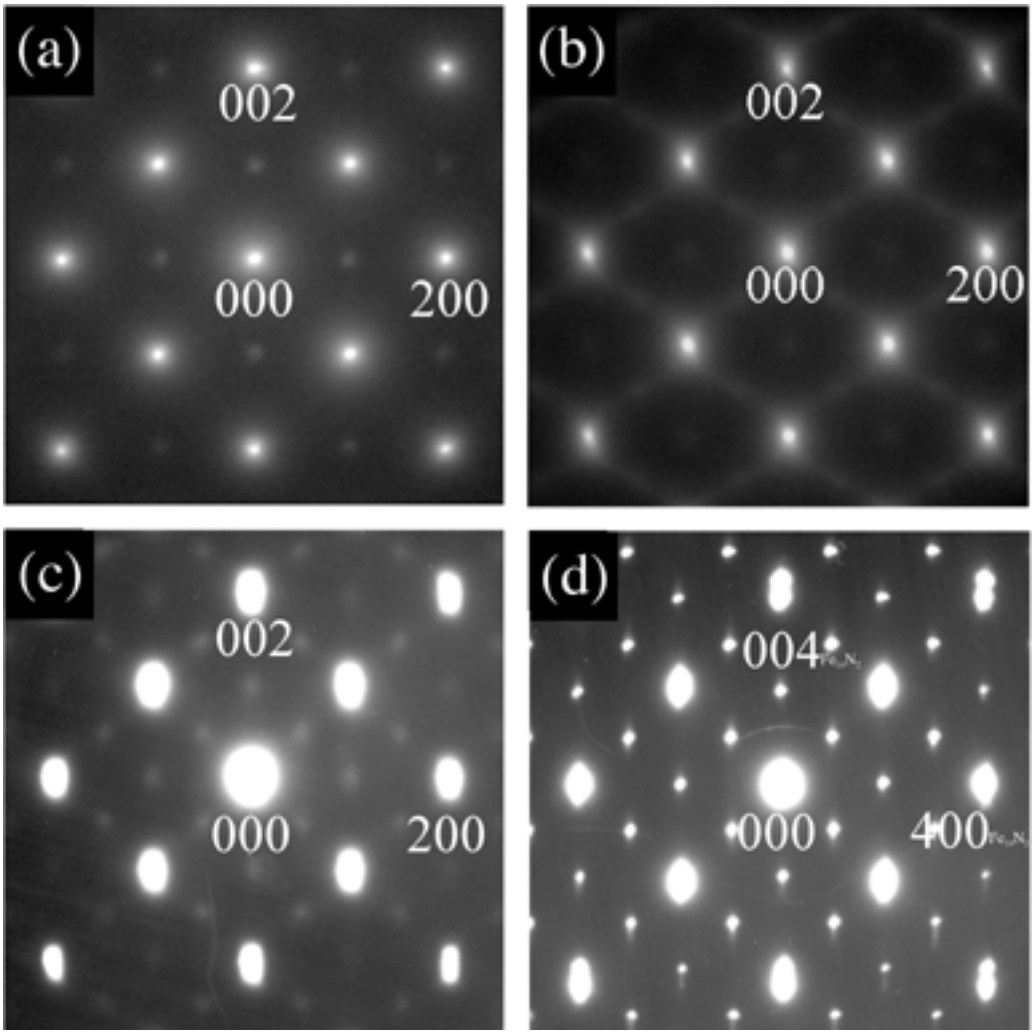


Fig.3-7; 各焼戻し条件における電子回折像の経時変化
(a) 70℃ 15分間 (b) 70℃30分間
(c) 70℃ 60分間 (d) 160℃ 7日間
電子線の入射方向[010]

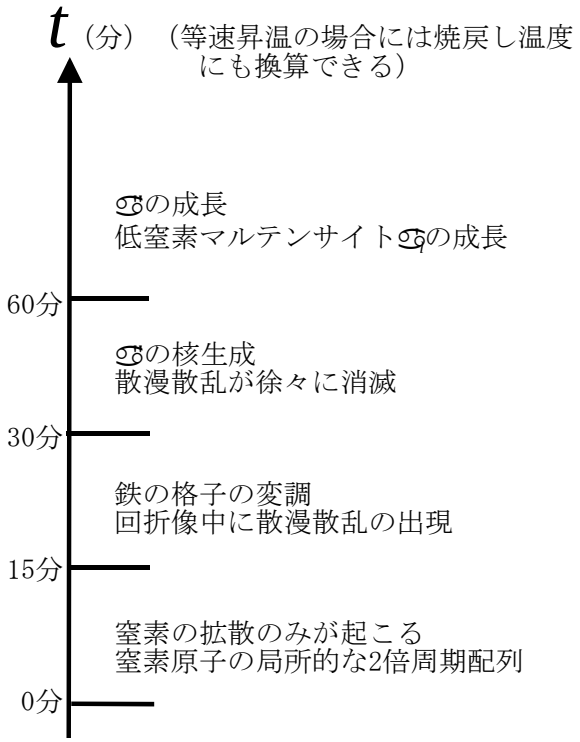


Fig.3-8; 70℃の焼戻しによる経時変化

Fig.3-6 のパワースペクトルを解析すると、軸比から領域(a)は母相の窒素鋼マルテンサイトの存在する領域である。領域(d)は最終的な $Fe_{16}N_2$ になっているものの、領域(c)では軸比が小さい。鉄窒素系の軸比は窒素濃度に比例すると考えられるので、領域(c)の窒素濃度は $Fe_{16}N_2$ よりわずかに少ないと考えられる。領域(c)は $Fe_{16}N_2$ の一番端部にあたり、この領域で析出がまさに起こっていると考えられる。このことは 4-5-2 で述べたα"の析出過程のモデルにおける、窒素濃度の少ない部分が存在することを証明している。そのような相の存在が、$Fe_{16}N_2$ の電子状態の変化を導く可能性はある。窒素鋼マルテンサイトを焼戻しにより析出したα"相の飽和磁化を測定した例はこれまでに見られないが、窒素濃度の変化が飽和磁化の増大に寄与している可能性は充分にある。

3-4. 結言

1. 70℃15 分の焼戻しでは、局所的に窒素原子が fct の 2 倍周期配列をするサイトに優先的に拡散する。
2. 70℃30 分の焼戻しでは、α"相の析出がすでに始まっていることが分かる。α"相クラスターの平均軸比が c/a=1.07 であり、α"相の最終的な構造である c/a=1.10 よりも小さかった。
3. 窒素濃度の少ないα"相の領域の存在がα"相とα'$_l$ 相の界面付近に見出された。この領域の存在は $Fe_{16}N_2$ からの電子状態の変化を導き、その飽和磁化の増大に寄与している可能性がある。
4. 窒素鋼マルテンサイトを焼き戻した際の析出の挙動の経時変化が得られた。それは、炭素鋼マルテンサイトの焼戻しの際に起こる変化と非常に多くの類似点が見られた。

参考文献

[1] V. I. Jzotov and L. M.Utevskiy, Fiz. Metal Metalloved., 26, 973 (1968).

[2] 弘津禎彦、東京工業大学博士論文 (1974).

[3] 豊島美智子、東京工業大学博士論文 (1980).

[4] 中村吉男、東京工業大学博士論文 (1985).

[5] M. A. Krivoglaz, Theory of X-ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals, Plenum Press (1965).

第 4 章
イメージングプレートを用いた
α"-$Fe_{16}N_2$ の電子線構造解析

4-1. 緒言

結晶構造解析にはこれまで X 線回折法が主に使用されてきた。これは X 線回折の精度が 5 桁に及び、他の手段（例えば中性子回折法や電子回折法）に比べて非常に正確であるからである。しかしながら、微少な析出物の結晶構造解析を行う場合には、充分な X 線回折強度が得られないために、結晶構造解析に X 線回折法を使用することは非常に困難である。このような場合には精度は X 線回折法に比べて精度は劣るものの電子回折強度を用いることが望ましい。近年開発されたイメージングプレート(IP)は電子回折強度を 5 桁のダイナミックレンジで測定でき、結晶構造解析という目的に非常に適した存在である。また、電子回折の場合には試料が厚くなると動力学的回折効果による多重散乱を起こすことから、理論回折強度は動力学的回折理論に基づいた計算を行ない決定しなくてはならない。

第 2 章ではα"相の結晶構造については空間群を決定するにとどまった。
本章では、IP を用いて電子回折法により電子回折強度を測定し、それを動力学的回折効果を考慮した理論強度と比較することによりα"相の各原子のサイトの位置パラメータを決定し、α"相の精密な結晶構造を決定することが目的である [1]。

4-2. イメージングプレート(IP)による電子回折強度測定法

電子回折像および電子顕微鏡像の記録には従来、乾板や写真フィルムが使われてきた。

これらは安価で高い分解能が得られる反面、感度や感度応答の面で問題がある。近年、日本電子（株）と富士フィルム（株）の共同開発により電子顕微鏡用のイメージングプレート（IP）と呼ばれる記録媒体が開発された。一般的な電子顕微鏡用の写真フィルムと比較すると次のような長所を挙げることが出来る。

(i)最高感度は約 1×10^{-14}C/cm^2、写真フィルムの約 1000 倍の感度を与える。

(ii) 電子線に対して 1×10^{-14}C/cm^2～2×10^{-9}C/cm^2 の 5 桁の動作範囲 (Fig.4-1)

(iii) 電子線に対する濃度（出力）が一定[2]である。

(iv) 検出結果を直接ディジタル値で読み出せるので処理が容易となる。

(v) 同一の IP を繰り返し用いることが出来るのでコストを抑制できる。

(vi) 現像処理などの条件のばらつきがないため、常に一定の条件で画像処理が出来る。

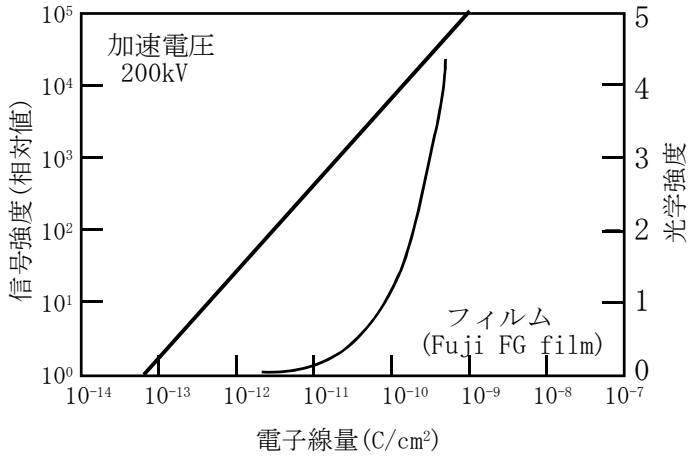


Fig.4-1; IP の感度特性[2]

しかし、IP を使うメリットが多い反面、短所がないわけではない。

(i) 粒子が写真フィルムに比べ粗いので、広範囲な高分解能観察には不向きである。

(ii) 画像データの容量が非常に大きく（1 枚約 20MB）、保存や読み出しに時間がかかる。

(iii) 記録強度は、記録してからの初めの 10 時間は急激に減少し、定常状態に至るまで 10 時間程度の Decay Time[3]が存在する。

上記の短所に十分注意すれば、IP は電子回折強度測定には非常に多くの利点を有している。このような多くの利点を有する記録媒体の使用は電子回折による構造解析法を容易にする

とともに、一段と精密に解析できると考えられる。

4-3.マルチスライス（multi-slice）法 [4]

試料中の電子線は試料が非常に薄い場合を除き、試料の中で多重散乱（動力学的回折効果）を起こす。そのため、高分解能電子顕微鏡像、電子回折像のシミュレーションを行う場合には、動力学的効果を考慮する必要がある。これには、Howie-Whelan によるコラム近似法[5,6]、Bethe による固有値法[7]、Cowley-Moodie による multi-slice 法[8]がある。その中で現在、multi-slice 法が最も良く用いられている。その理由は、multi-slice 法により得られた結果は現在のところ最も信頼の置ける近似解であるからである。本章の回折強度シミュレーションにおいても multi-slice 法を用いた。

multi-slice 法とは、物体を多くの薄い層に分割し、各層を伝播する電子の位相変化を逐次計算するものであって、動力学的効果を計算するのには非常に簡便な方法である。物体を n 枚の薄い層（slice）に分割し、この中で電子が点 S から点 T に伝播するとき（Fig.4-2）、slice が十分薄く、かつ散乱角が十分に小さければ、この経路上のポテンシャル V により位相のみが変化する。

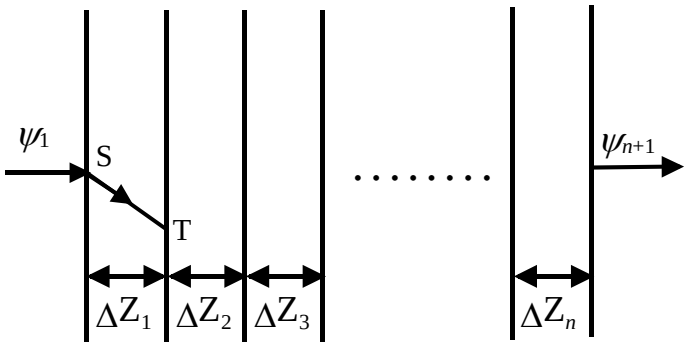


Fig.4-2; マルチスライス法の原理

その位相の変化を z 方向の関数として表すことが出来る。その位相変化を与えるポテンシャルは、一つの slice 内（厚さΔz）における全てのポテンシャルを電子の運動方向に沿って投

影した形の投影ポテンシャル $V_p(\boldsymbol{r})$である。

$$V_p(\boldsymbol{r}) = \int_0^{\Delta z} V(\boldsymbol{r}, z)dz \qquad (4.1)$$

このような二次元投影ポテンシャルの格子を位相格子と呼ぶ。位相格子の下では、各 slice の寄与は、ポテンシャルによる位相の変化と隣接する位相格子間の電子波の伝播として扱う。第 n+1 層の波動関数は、

$$\psi_{n+1}(\boldsymbol{r}) = \int [\psi_n(\boldsymbol{r}')\cdot q_n(\boldsymbol{r}')]\ p(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}$$

$$= [\psi_n(\boldsymbol{r}')\cdot q_n(\boldsymbol{r}')] * p_n(\boldsymbol{r}) \qquad (4.2)$$

と表すことが出来る。この式がマルチスライス法の基本式である。＊は convolution operation を表す。$q_n(\boldsymbol{r})$は透過関数と呼ばれ、電子波が 1 スライス中を透過する際の位相変化を表す関数である。$p_n(\boldsymbol{r})$は伝播関数と呼ばれ、電子波の散乱による光路の増分に対応して位相が変わることを表す関数である。各々次式のように表される。

$$q_n(\boldsymbol{r}) = \exp\left\{i\sigma\int_0^{\Delta z} V(\boldsymbol{r}, z)dz\right\} = \exp\{i\sigma V_p(\boldsymbol{r})\} \qquad (4.3)$$

$$p_n(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\Delta z}\frac{1}{\lambda i}\exp\left(i\sigma K\frac{\boldsymbol{r}^2}{\Delta z}\right) \qquad (4.4)$$

である。また、

$$K = K_\nu\sqrt{1+\frac{V}{E}} \cong K_\nu\left(1+\frac{V}{2E}\right) \qquad (4.5)$$

$$\sigma = \frac{\pi}{\lambda E}\frac{2}{1+\sqrt{1-\left(\frac{v_e}{c}\right)^2}} \qquad (4.6)$$

である。K、K_νはそれぞれ物体内と真空中の波数である。s は相互作用係数と呼ばれる。v_e：電子の速度、c：光速、E：加速電圧である。

n 枚の原子面からなる厚さ z （=$n\Delta z$）の平板結晶からの波$\psi_n(\boldsymbol{r})$は、

$$\psi_n(\boldsymbol{r}) = q_n(\boldsymbol{r})[[\cdots[q_2(\boldsymbol{r})[q_1(\boldsymbol{r})\psi_1(\boldsymbol{r})]* p_1(\boldsymbol{r})]* p_2(\boldsymbol{r})]\cdots]* p_n(\boldsymbol{r}) \qquad (4.7)$$

となる。

実際の計算では、演算速度を高めるために高速フーリエ変換（FFT 計算）を行う。実空間と逆空間計算を交互に行うことで(4.7)式の convolution 計算を避ける。これは convolution 計算が非常に煩雑で、計算に時間がかかる為である。FFT 計算の演算は次式で表される。

$$\Psi_0(\boldsymbol{u}) = \Im^{-1}[\Psi_0(\boldsymbol{u})]\cdot q_1(\boldsymbol{r}) = \psi_1(\boldsymbol{r})$$

$$\rightarrow \Im[\psi_1(\boldsymbol{r})]\cdot P_1(\boldsymbol{u}) = \Psi_1(\boldsymbol{u})$$

$$\rightarrow \Im^{-1}[\Psi_1(\boldsymbol{u})]\cdot q_2(\boldsymbol{r}) = \psi_2(\boldsymbol{r})$$

$$\rightarrow \Im[\psi_2(\boldsymbol{r})]\cdot P_2(\boldsymbol{u}) = \Psi_2(\boldsymbol{u})$$

……

$$\rightarrow \Im^{-1}[\Psi_{n-1}(\boldsymbol{u})]\cdot q_n(\boldsymbol{r}) = \psi_n(\boldsymbol{r})$$

$$\rightarrow \Im[\psi_n(\boldsymbol{r})]\cdot P_n(\boldsymbol{u}) = \Psi_n(\boldsymbol{u}) \tag{4.8}$$

ここで、$\Im[\ ]$はフーリエ変換を示す。

結晶が非常に薄く動力学的効果が無視できる場合には、弱位相物体近似が適用できる。その場合、結晶下面の波動場ψ_Wは

$$\psi_W = 1 + i\sigma V_p(r) \tag{4.9}$$

と近似できる。回折強度は、$\psi_W(\boldsymbol{r})$のフーリエ係数の絶対値の二乗で与えられる。

4-4. 実験方法（電子回折による $Fe_{16}N_2$ の構造解析）

$Fe_{16}N_2$ の精密な構造決定を行うために電子回折像の強度測定を行った。電子顕微鏡用の試料作製は 2 章と同様の方法で行った。回折強度はイメージングプレート(IP)を用いて記録した。記録した回折強度は IP リーダにより読み出され、画像データとしてコンピュータ上で取り扱った。

回折強度計算に先立ち、X 線ディフラクトメーター法により温度因子 B を定めた。使用した X 線ディフラクトメーターは RAD-IIC で、線源は CuKα、使用条件は 40 kV、40 mA である。測定に使用した試料は粉末の窒素鋼マルテンサイトである。具体的には、測定した窒素鋼の回折強度 I_{exp} と計算値 I_{cal} との比の対数 $\ln(I_{exp}/I_{cal})$ を縦軸に、 $(\sin\theta/\lambda)^2$ を横軸に取り、このグラフの傾きから-2B を求めた。構造解析は、得られた温度因子を考慮した一次元のマルチスライス法による構造因子を計算し、それを実測値を比較することにより行った。Table.4-1 にα"-$Fe_{16}N_2$ の各原子サイトの原子位置を示す。

Table.4-1;　α"-$Fe_{16}N_2$ の各原子サイトの原子位置（空間群 *I*4/*mmm*）

原子サイト	原子座標
N (2*a*)	$000,\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
Fe(8*h*)	$xx0,\ \bar{x}\bar{x}0,\ x\bar{x}0,\ \bar{x}x0,\ \frac{1}{2}+x\ \ \frac{1}{2}+x\ \ \frac{1}{2},$ $\frac{1}{2}+\bar{x}\ \ \frac{1}{2}+\bar{x}\ \ \frac{1}{2},\quad \frac{1}{2}+x\ \ \frac{1}{2}+\bar{x}\ \ \frac{1}{2},\quad \frac{1}{2}+\bar{x}\ \ \frac{1}{2}+x\ \ \frac{1}{2}$ ただし本章では $x=\frac{1}{4}-\Delta x$ と置く
Fe(4*e*)	$00z,\ 00\bar{z},\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}+z,\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}+\bar{z}$ ただし本章では $z=\frac{1}{4}+\Delta z$ と置く
Fe(4*d*)	$\frac{1}{2}0\frac{1}{4},\ 0\frac{1}{2}\frac{1}{4},\ 0\frac{1}{2}\frac{3}{4},\ \frac{1}{2}0\frac{3}{4}$

第 2 章の電子回折像の解析より、 α"-$Fe_{16}N_2$ は軸比 *c*/*a*=1.1 の正方晶で空間群 *I*4/*mmm* に属し、窒素原子は鉄原子の 2 倍周期をとる位置に存在する事が明らかとなった。α"-$Fe_{16}N_2$ の構成原子の位置パラメータでこの時点で値が決まっていないのは 4*e* 位置の鉄原子 Fe(4*e*) の *z*、8*h* 位置の鉄原子 Fe(8*h*)の *x* の 2 つのパラメータである。また、Fig.4-3 に示すように、Fe(4*e*)の位置パラメータを *z*=1/4+Δ*z* とすると、Jack はその平衡位置からの変位Δ*z* を自由原子半径よりΔ*z*=0.06 と推定している。

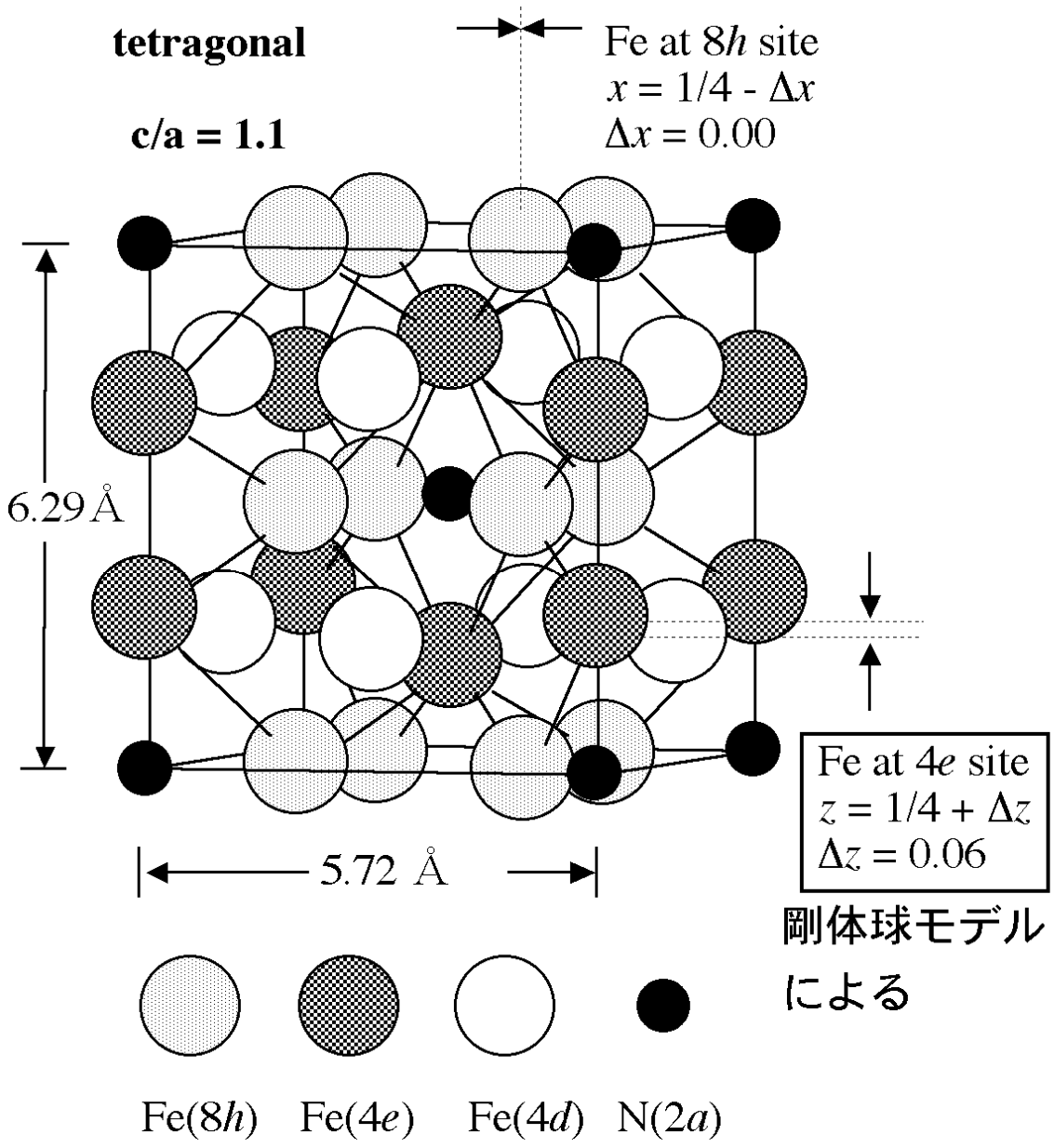


Fig.4-3; Jack により提案されたα''-$Fe_{16}N_2$ の結晶構造

そこで、この値の妥当性を明らかにするため c^*軸に沿って存在する 00l 回折斑点の強度を測定した。この理由は、回折強度が

$$(I_{00\,2n})^{1/2}=4\{2+(-1)^n+(-1)^n\cos 4\pi n\Delta z\,]\,f_{Fe}+2f_N \qquad (4.1)$$

と与えられ、Δz に対し敏感に変化するためである。次に同様にして Fe(8h)の 110 方向への

平衡位置からの変位を求めるため、 [110]*方向に沿って存在する *hh*0 の回折斑点の強度を測定した。これは Fe(8*h*)の位置パラメータを x=1/4-Δx とすると

$$(I_{hh0})^{1/2}=4\{2+(-1)^h+(-1)^h\cos 4\pi h\Delta x]\, f_{\mathrm{Fe}}+2f_{\mathrm{N}} \qquad (4.2)$$

となり、回折強度がΔx に対し敏感に変化するためである。回折強度を測定する際には、測定を行う軸を一軸励起させた回折像を使用した。これは多波効果を減少させるためである。次にその観測値と計算値を比較した。観測値はイメージングプレートにより測定した強度を、計算値にはマルチスライス法によりΔz またはΔx および試料の厚さを変数にして計算したものを用いた。比較の結果、最も R 因子の低くなった値をΔz, Δx の正しい値とした。但し *hh*0 反射の場合、 $Fe_{16}N_2$ の基本格子反射はα'_l の基本格子反射と重なっているため、 強度測定は超格子反射のみで行い、その結果から R 因子を計算した。R 因子とは

$$R=\frac{\|F_{\mathrm{obs}}|-|F_{\mathrm{cal}}\|}{|F_{\mathrm{obs}}|}\times 100\,(\%)$$

であり、数値が小さい方が正しい構造を示すことになる。ここで$|F_{\mathrm{obs}}|$は観測強度の平方根 $\sqrt{I_{\mathrm{obs}}}$ をとる。

4-5. 実験結果

Fig. 4-4 に窒素鋼マルテンサイトの温度因子を測定した結果を示す。グラフは縦軸に計算強度と実測強度の比の対数、横軸に $(\sin\theta/\lambda)^2$ を取ってあり、このため直線の傾きが-2B に相当する。この実験は同じ試料について２度行なわれ、両者の結果を合わせて最小二乗法により傾きを求めた。このグラフから温度因子 B は 0.679 と決定された。

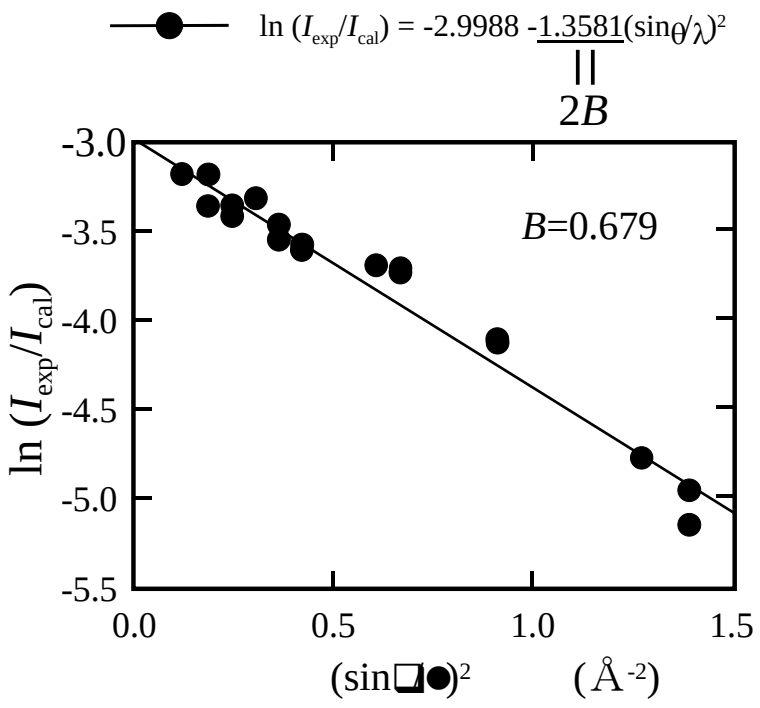


Fig.4-4; 温度因子測定の結果

今回、 $Fe_{16}N_2$ の c^*軸に沿った回折斑点の強度測定を行う際、Fig. 4-5 (a) の晶帯軸方位から Fig. 4-5 (b) に示す c^*軸を一軸励起させた回折像を使用した。これは多波効果の影響を減少させるためである。Fig. 4-5(c) には、Fig. 4-5 (b) 上の 00*l* 回折斑点の強度をイメージングプレートを用いて測定した結果を示している。グラフから分かるように励起のずれにより 00*l* と $00\bar{l}$の強度が非対称になっている。Fig. 4-6 に各々異なる 2 つの試料の 00*l* 反射強度の観測値とそれに対して *R* 因子の最も小さくなる計算値を示す。グラフの右肩の数値は計算値の変数である試料厚さ *t* と原子変位Δ*z* を示している。グラフから観測値と計算値はよく一致していることが分かる。*R* 因子の一番低い値を取るものが最良のモデルであることから Δ*z*=0.053 と決定される。この結果、*z*=0.303 であることが分かった。この場合の *R* 因子は 0.073 であった。　同様に、Fig. 4-7 に *hh*0 反射強度を測定した結果を示す。

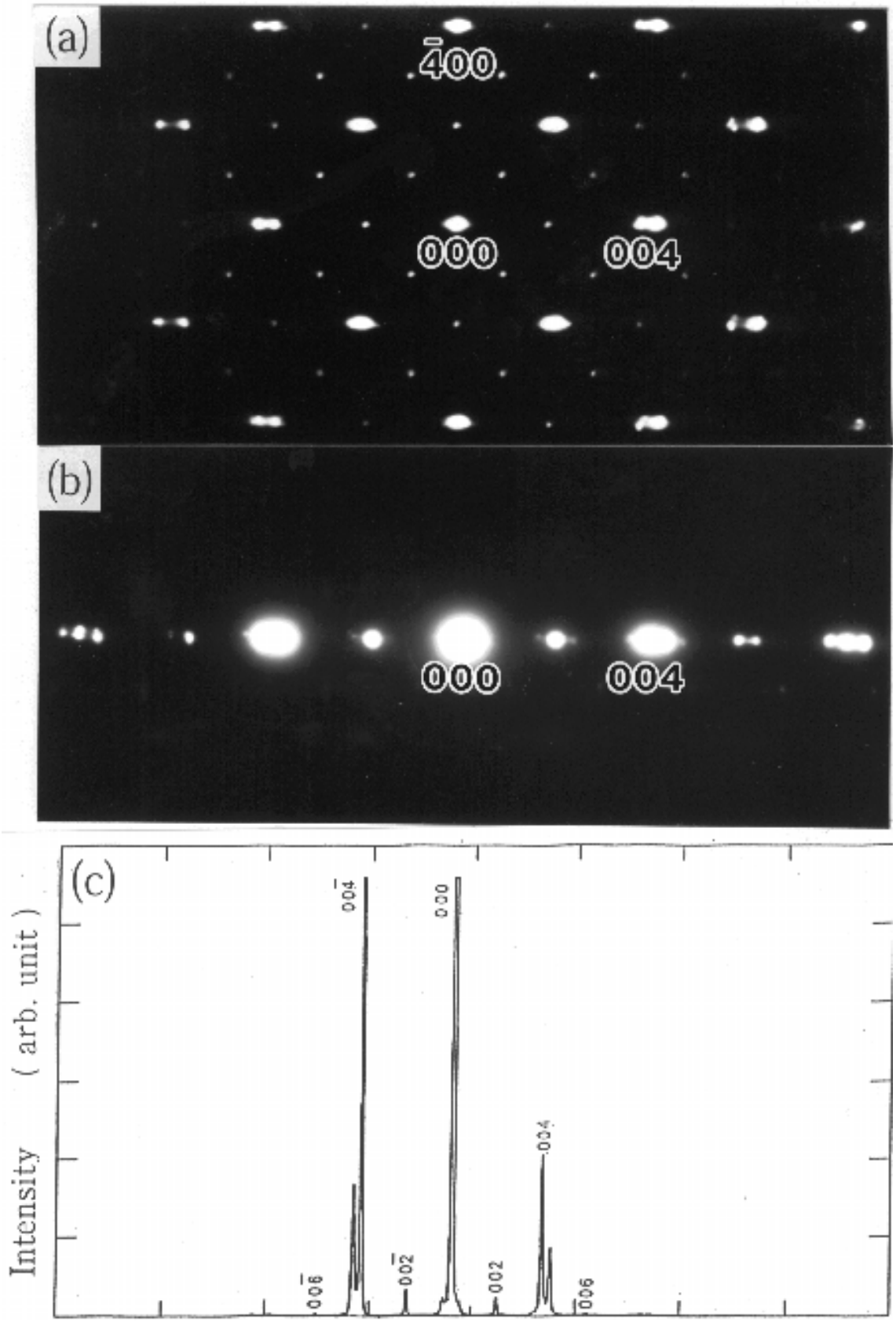


Fig.4-5; (a)晶帯軸方位 (b)*c**軸一軸励起 (c)回折斑点強度分布

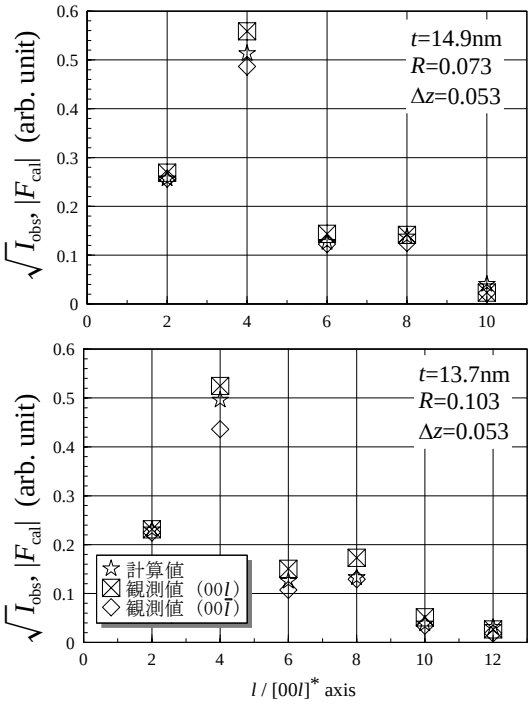


Fig. 4-6; 00*l* 反射強度の観測値と計算値の比較

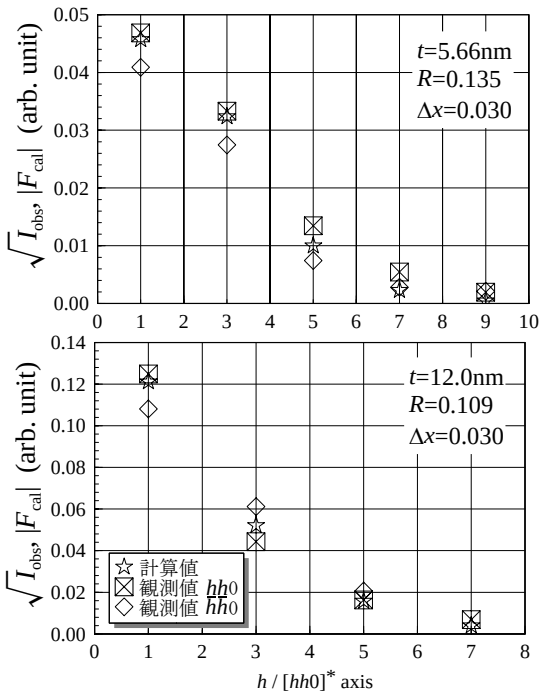


Fig. 4-7; *hh*0 反射強度の観測値と計算値の比較

これらからΔx=0.030、即ち x=0.220 であることが分かった。以上の構造解析により得られた結晶構造を Fig. 4-8 に示す。結局、$Fe_{16}N_2$ は *I*4/*mmm* に属する正方晶で、格子定数は a=0.572nm, c=0.631nm であり、Fe(4*e*)の位置パラメータは z=0.303、Fe(8*h*)の位置パラメータは x=0.220 であった。

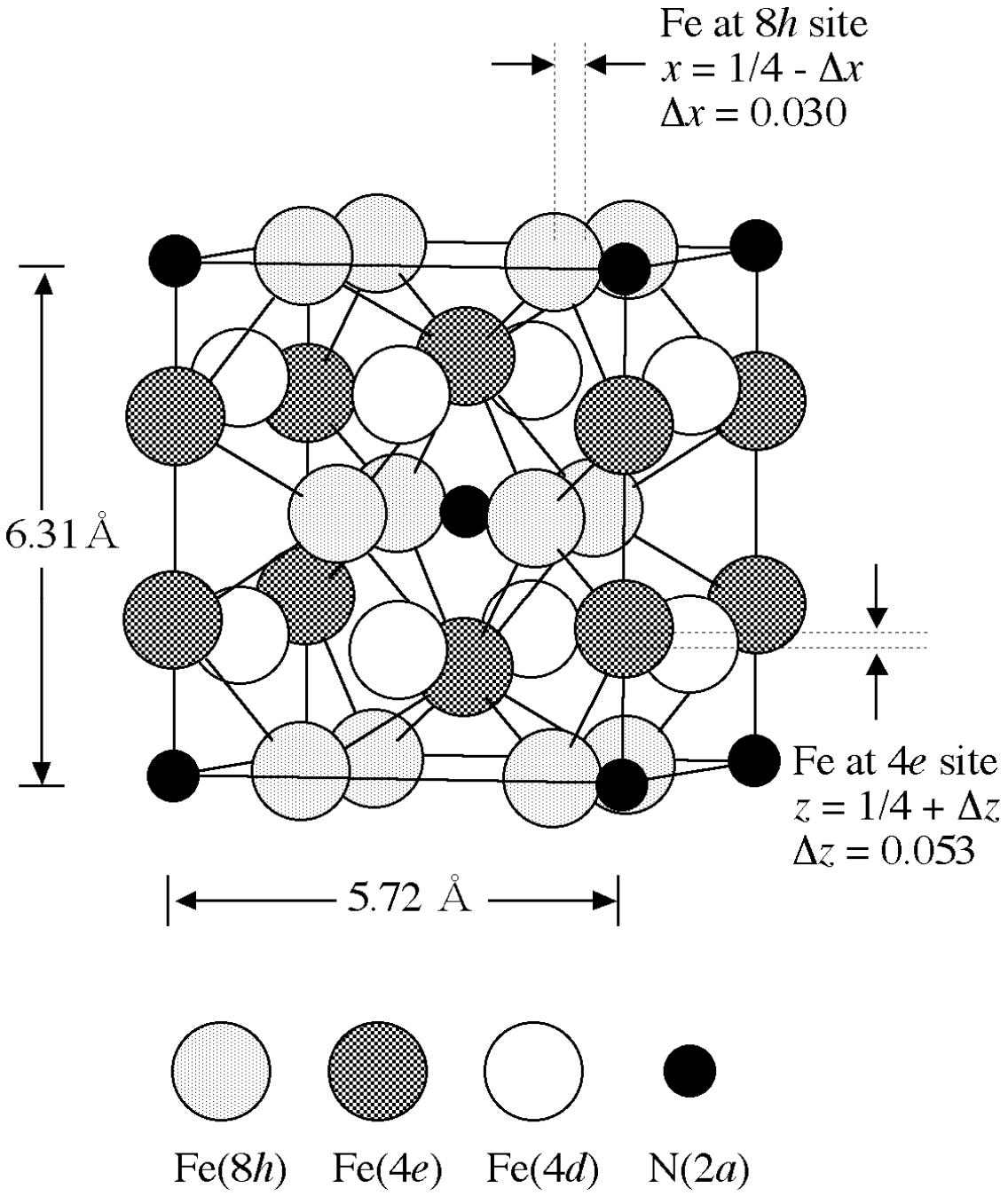


Fig.4-8; 構造解析の結果得られたα"-$Fe_{16}N_2$の結晶構造

4-6. 考察

4-6-1. $Fe_{16}N_2$ の構造と磁性の関係について

構造解析の結果、$Fe_{16}N_2$ の Fe(4*e*)の変位量Δz は、Jack が自由原子半径（剛体球モデル）より求めたΔz=0.06 [9] よりも小さく、Δz=0.053 であることが分かった。これは $Fe_{16}N_2$ 内の鉄原子、窒素原子は当然自由原子でなく、価電子軌道が混成しているために変位量が剛体球モデルよりも小さくなったと考えられる。価電子軌道の混成はバンド構造を変化させ、磁気モーメント等に影響を与える。また、Fe(4*e*)のように窒素原子を挟んだ鉄原子間に、超交換相互作用が存在することも考えられる。特に、Fe^{3+}イオン間の超交換相互作用のエネルギーは大きくなると言われている。そこで、Fe(4*e*)が Fe^{3+}イオンになり、窒素イオンを媒介として超交換相互作用が存在すると考えると、 $Fe_{16}N_2$ が巨大飽和磁化を有することについて説明がつく。

Fig. 4-9 に $Fe_{16}N_2$ の (110) 面の断面図を示す。Jack のモデルでは Fe(8*h*)は [001] 方向に一直線上に存在する。しかし、実際には図から分かるように $Fe_{16}N_2$ 内では平衡位置から窒素原子の存在する方向へ変位しており、c 軸に沿ってジグザグな配置をしていた。このことについて磁性への影響が考えられる。これらのことは、 $Fe_{16}N_2$ の磁性を吟味する上で非常に興味深いと考える。5 章ではこの Fe(8*h*)の変位と磁気モーメントの関係についてバンド計算を用いて考察を行う。

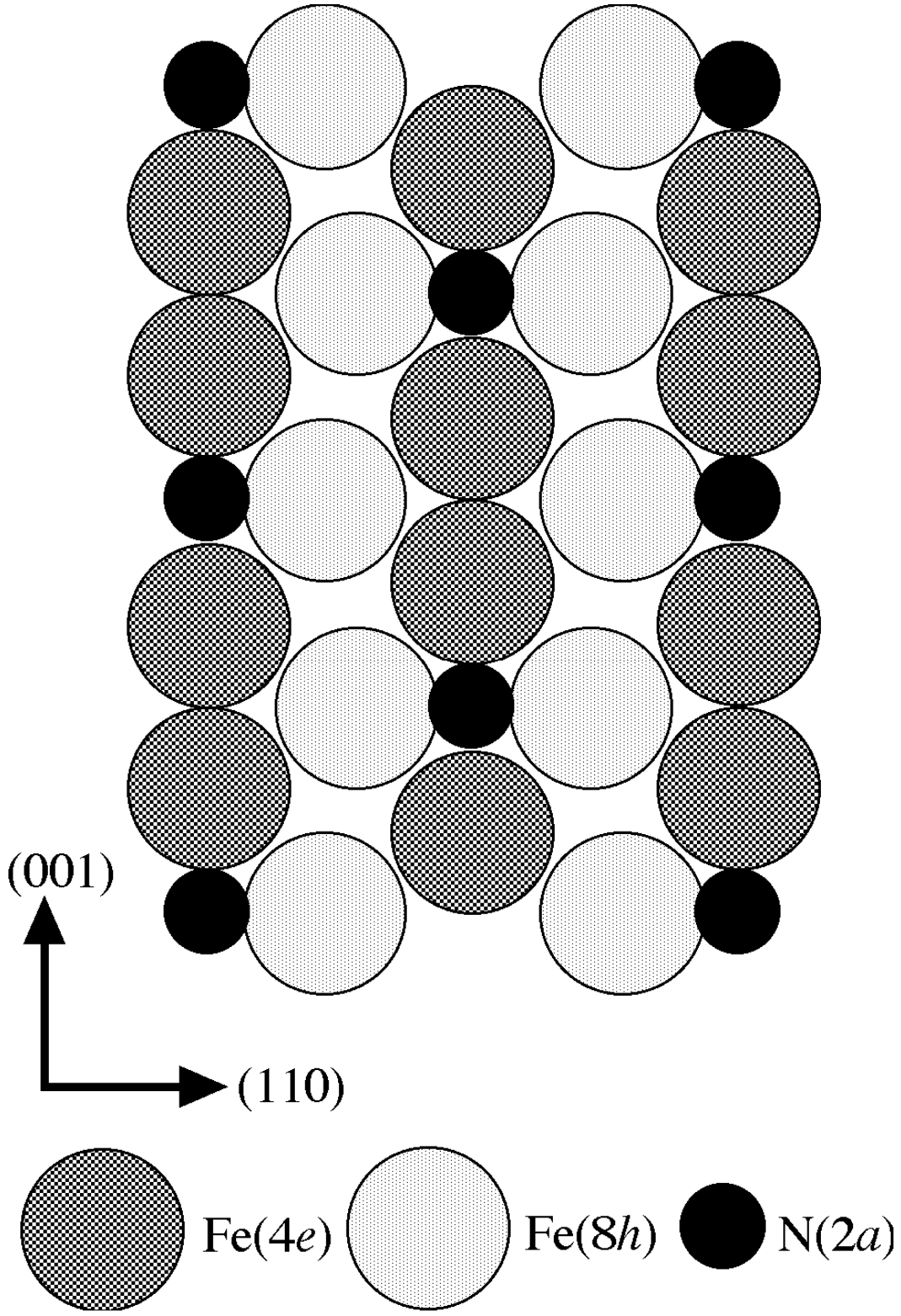


Fig.4-9; $Fe_{16}N_2$ の(110)断面

4-6-2.　$Fe_{16}N_2$ の結晶構造の従来の報告との比較

1997 年 Genderen らは Fe-N マルテンサイトの焼戻しにおける構造変化を X 線回折により調べ、$Fe_{16}N_2$ の結晶構造を提案した [10]。彼らの報告によると、焼戻し時間の増加によって $Fe_{16}N_2$ の 002 反射の半値幅β002 は増加し、004 反射の半値幅β004 は減少することが明らかとなった。最終的にβ004 はβ002 の 2 倍になるとしている。ここで半値幅が違うということは、004 の面間隔に等しい他の構造を有する物質の存在が示唆される。

そこで、Fe-N マルテンサイトの焼戻しのモデルを考えてみることにする。Fig.4-10 (a)-(d) に試料中の窒素濃度の場所的変化を図示する。

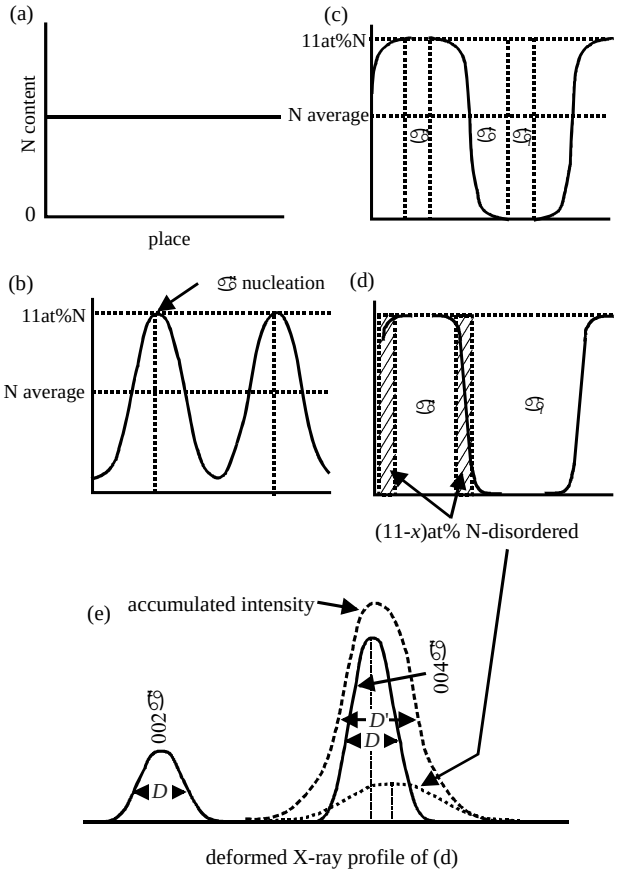


Fig.4-10; $Fe_{16}N_2$ 析出の模式図
（a）出発試料は窒素濃度が場所的に一様とする
（b）焼戻しを行なうと、窒素濃度にゆらぎが生じる
　11at%N 付近では $Fe_{16}N_2$ の核が生成
（c）さらに焼戻すと $Fe_{16}N_2$ が成長
　窒素濃度が 0 に近いところでは焼戻し母相α'_l が生成
(d)　析出過程終了。$Fe_{16}N_2$ と焼戻し母相の間には窒素濃度が 11%より低い場所が存在
（e）状態(d)の試料の X 線ピークの模式図

Fig.4-10(e)は(d)の条件下での予想される X 線プロファイルである。Fig.4-10(a)のように、まず窒素濃度が一様な Fe-N マルテンサイトを考える。

この試料を焼き戻すことにより Fig. 4-10(b)に示すように試料中の窒素濃度揺らぎが生じる。窒素濃度が 11at%に達するとその地点で $Fe_{16}N_2$ の核が生成する。さらに焼戻しを行なうことにより、 $Fe_{16}N_2$ が核の位置から成長し、窒素濃度の低くなったところは低窒素マルテンサイトα'_lに変化する。 $Fe_{16}N_2$ とα'_lの間には $Fe_{16}N_2$ に変化できなかった 11at%より少し窒素原子の少ない領域で不規則配列したマルテンサイトα'-Fe_8N_{1-x} が存在すると考えられる(Fig. 4-10(d))。Fig.2-16 における $Fe_{16}N$ などはα'-Fe_8N_{1-x} の存在と密接な関係があると考えられる。

α'-Fe_8N_{1-x} の 002 面と $Fe_{16}N_2$ の 004 面は各々ほとんど格子間隔が等しいので回折ピークは回折位置に出現するものの窒素原子の 11at%からの減少でマルテンサイトα'-Fe_8N_{1-x} の方がやや高角側に出現する(Fig. 4-10(e))。さらにα'-Fe_8N_{1-x} の粒径は非常に小さく $Fe_{16}N_2$ と不整合であるので、α'-Fe_8N_{1-x} の 002 反射の半値幅は $Fe_{16}N_2$ の 004 反射の半値幅 (図中の D)よりも大きくなる。それゆえに、両者が重なり合った見かけのピークの半値幅(図中の D')は D よりも大きくなり、高角側に偏った非対称なピークとなる。以上によって 004 反射の半値幅は実際よりも大きく見積もられている可能性がある。 $Fe_{16}N_2$ 中の窒素原子が不規則に分布しているとされるα'-Fe_8N の存在は岡本 [11]も指摘しているが、実際にはそれより窒素濃度が低い(11-x)at%のノンストイキオメトリックな領域も存在することに気を付ければ、回折ピークに対する上記の考察も妥当なものになるであろう。

本研究で行なった $Fe_{16}N_2$ の電子回折法による局所構造解析では、002 反射と 004 反射の半値幅が等しい領域からの制限視野回折データを用いたので、上記のような心配はないと考えられる。このような限られた領域の構造解析が可能であるのも、電子回折を用いた構造解析法の大きな利点である。

ところで 1994 年 Sawada らは APW force 法によるバンド計算を行い理想的な $Fe_{16}N_2$ の結晶構造を報告している[12]。その結晶構造パラメータを Table.4-2 に示す。これらの値を考察すると、実際の電子回折による構造解析によって得られた値よりも鉄原子の変位量が小さい傾向がある。これは 5 章のバンド計算のところでも後述するが、局所密度近似(LDA)をバンド計算に用いると、変位量を小さく見積もろうとする傾向がある。よってΔx, Δz とも変位は過小評価されるために、このような値になると考えられる。したがって実際にはもう少し変位量は大きいはずである。LDA 法の問題点は 5 章にて詳しく述べる。

Table.4-2;　Sawada らによって報告された理想的な $Fe_{16}N_2$ の結晶構造[12]

（空間群 *I*4/*mmm*）

原子サイト	原子座標
N (2*a*)	$000,\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
Fe(8*h*)	$xx0,\ \bar{x}\bar{x}0,\ x\bar{x}0,\ \bar{x}x0,\ \frac{1}{2}+x\ \frac{1}{2}+x\ \frac{1}{2},$ $\frac{1}{2}+\bar{x}\ \frac{1}{2}+\bar{x}\ \frac{1}{2},\quad \frac{1}{2}+x\ \frac{1}{2}+\bar{x}\ \frac{1}{2},\quad \frac{1}{2}+\bar{x}\ \frac{1}{2}+x\ \frac{1}{2}$ ただし $x=\frac{1}{4}-\Delta x$ と置き、x=0.007
Fe(4*e*)	$00z,\ 00\bar{z},\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}+z,\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}+\bar{z}$ ただし $z=\frac{1}{4}+\Delta z$ と置き、z=0.043
Fe(4*d*)	$\frac{1}{2}0\frac{1}{4},\ 0\frac{1}{2}\frac{1}{4},\ 0\frac{1}{2}\frac{3}{4},\ \frac{1}{2}0\frac{3}{4}$

4-7. 結言

本章では以下のことが得られた。

1. $Fe_{16}N_2$ の電子回折強度をイメージングプレートを用いて解析した。その結果極めて精度良く構造解析が行うことができた。
2. 電子線構造解析の結果、$Fe_{16}N_2$ は空間群 *I*4/*mmm* に属する正方晶で、その格子定数は a=5.72Å、c=6.31 Å である。また Fe(4*e*)の位置パラメータは z=0.303,　Fe(8*h*)位置パラメータは x=0.220 であった。
3. 変位量がΔx=0 と考えられていた Fe(8*h*)の変位が実際にはΔx=0.030 であった。Fe(8*h*)がα鉄の安定位置(Δx=0)から対称性を崩すことが分かった。この変位が磁性に与える影響が注目される。
4. 窒素鋼マルテンサイトの焼戻し過程における X 線回折実験での 00*l* 反射プロファイルの変化を説明できる $Fe_{16}N_2$ の析出のモデルを提案した。

参考文献

[1] H. Tanaka, S. Nagakura, Y. Hirotsu and Y. Nakamura, Acta Mater., **45**, 1401 (1997).

[2] 例えば、及川哲夫、日本分析化学会関東支部第 32 回機器分析講習会テキスト (1991).

[3] T. Oikawa, D. Shindo and K. Hiraga, J. Electron Micro., **43**, 402 (1994).

[4] 例えば、堀内繁雄、共立出版(株)、高分解能電子顕微鏡 (1988). などの教科書を参照されたい。

[5] A. Howie and M. J. Whelan, Proc. Eur. Reg. Conf. on Electron Microscopy, **1**, 194 (1960).

[6] A. Howie and M. J. Whelan, Proc. Roy. Soc., **A263**, 217 (1961).

[7] H. A. Bethe, Ann. Phys. Lpz., **87**, 55 (1928).

[8] J. M. Cowley and A. F. Moodie, Acta Cryst., **10**, 609 (1957).

[9] K. H. Jack, 1951 b, Proc. Roy. Soc., **A208**, 200 (1951).

[10] M. J. van Genderen, A. Bottger and E. J. Mittemeijer, Metall. and Mater. Trans., **28A**, 63 (1997).

[11] 岡本聡、東北大学博士論文 (1997).

[12] H. Sawada, A. Nogami, T. Matsumiya and T. Oguchi, Phys Rev., **B50**, 10004 (1994).

第 5 章
FLAPW 法を用いたバンド計算による
$Fe_{16}N_2$ の電子状態と磁性評価

5-1.緒言

従来バンド計算によって報告されている $Fe_{16}N_2$ の平均磁気モーメントは 2.2-2.5μ_B で、実験値として報告されている最大値の 3.5 μ_B とは大きくかけ離れた小さな値であった。しかしながらこれまでの全ての計算[1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9]は Jack が従来提案した結晶構造モデル[10]に沿ってなされたものである。Jack の構造モデルでは $Fe_{16}N_2$ の詳細な原子位置パラメータは正確には見積もられていなかった。それは $Fe_{16}N_2$ が熱的に準安定な物質であり、詳細な結晶構造解析がこれまで不可能であったからである。ゆえに 1951 年の Jack の報告以来 $Fe_{16}N_2$ の結晶構造に関する研究はなされていなかった。磁気モーメントの値は原子の変位に対して非常に敏感に変化するものであり、$Fe_{16}N_2$ の磁気特性を理解するためには、精密な $Fe_{16}N_2$ の構造解析が必要である。本論文では前章までに電子顕微鏡、電子回折法を用いて $Fe_{16}N_2$ の詳細な構造研究を行ない、その結晶構造を解析した。その結果 Fe-N マルテンサイトの焼戻しによって析出した $Fe_{16}N_2$ の結晶構造は Jack の提案によるものとわずかに異なっている。構造解析の結果明らかになった $Fe_{16}N_2$ の結晶構造は Fig. 4-8 に示されている。この中でも Fe(8*h*)の変位の磁性に与える影響が非常に注目される。本章の目的は以下の 3 つである。①前章の $Fe_{16}N_2$ の結晶構造解析の結果に基づいてバンド計算を行ない、$Fe_{16}N_2$ の磁気モーメントの大きさを議論する。②構造解析の結果、従来の報告と原子位置パラメータにおいて顕著な違いがあった Fe(8*h*)について、その変位の大きさが電子状態に与える影響を議論する。③その他バンド計算で得られた知見について考察する。

5-2. バンド計算の理論的背景[11, 12, 13, 14]

5-2-1. 密度汎関数法

固体内の電子の状態は量子力学によって支配されており、例えそれがアボガドロ数（~10^{23}）に近い値になろうとも電子の従う方程式は書き下すことができる。しかしながら、このような多電子系の方程式は本質的に多体問題であり、一般的には解くことは不可能である。バンド理論では、有効 1 電子ポテンシャルを用いて一体問題として電子の状態を求めている。多電子系の相互作用のうち、1 電子ポテンシャルである古典的な静電クーロン相互作用を越えて、交換効果や相関効果を含んだ有効 1 電子ポテンシャルをどのようにして求めるかがバンド計算の本質的な部分である。多電子系の基底状態の全エネルギーが電子密度の汎関数として表せる密度汎関数法は、局所密度近似を用いることによって実際に計算が可能となった。現在のバンド計算のほとんどは以下で述べる密度汎関数法に基づいて行われている。

外部ポテンシャル $U(r)$の中における多電子系の基底状態のエネルギーE を、電子密度 $n(r)$を用いて、次のように定義する。

$$E[n] = \int U(r)n(r)dr + F[n(r)] \tag{5.1}$$

密度汎関数法は、$n(r)$の普遍的な汎関数 $F[n(r)]$が存在し、この汎関数の関数形が得られれば、基底関数のエネルギーを求められることを示している。この一般論を具体的に計算可能にするために、$F[n(r)]$を以下のように分割する。

$$F[n] = Ts[n] + \frac{e^2}{2}\iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}drdr' + E_{\mathrm{xc}}[n] \tag{5.2}$$

ここで、右辺第 1 項は 1 電子密度が $n(r)$であるような電子間相互作用が無い仮想的な系の基底状態の運動エネルギーである。第 2 項は電子間クーロン相互作用であり、第三項は交換相関エネルギーと呼ばれる。交換相関エネルギーは交換エネルギーとここまで考慮されなかった相関エネルギーの和である。この $Ts[n]$の導入により、多電子系の問題を 1 電子系の問題に置き換えることができる。

多粒子の波動関数を一個のスレーター行列式で書けば、電子密度は

$$n(r)=\sum_{i=1}^{N}\left|\psi_i(r)\right|^2 \tag{5.3}$$

となる。ここで N は電子数を表す。$E[n]$の変分をとれば、

$$\left\{-\frac{h^2}{2m}\nabla^2+U(r)+e^2\int\frac{n(r')}{\left|r-r'\right|}dr'+\mu_{\mathrm{xc}}(c)\right\}\times\psi_i(r)=\varepsilon_i\psi_i(r) \tag{5.4}$$

という一体のシュレディンガー方程式を得る。ただし、

$$\mu_{xc}(r)=\frac{\delta E_{\mathrm{xc}}[n]}{\delta n(r)} \tag{5.5}$$

である。この 1 電子方程式はコーン[1]・シャム(Kohn-Sham)方程式と呼ばれている。コーン・シャム方程式中の軌道エネルギーε_iはコーン・シャム準位と呼ばれることがある。

コーン・シャム方程式は有効 1 電子問題であるが、$E_{\mathrm{xc}}[n]$ とその $n(r)$ に関する微分 $\delta n(r)$ が分からなければ実際の計算はできない。これらを一般に知ることは、多体問題を一般に解くことに相当し、困難である。しかし、特別な $n(r)$ の場合の $E_{\mathrm{xc}}[n]$ についてはよく調べられている。それは一様な密度を有する電子ガスの場合であり、従来からの解析的理論に加えて量子モンテカルロ法により詳しく調べられている。一様電子ガスの場合は、$n(r)$ は一定であるから、交換相関エネルギーは

$$E_{\mathrm{xc}}[n]=N\varepsilon_{\mathrm{xc}}(n) \tag{5.6}$$

と書ける。$\varepsilon_{xc}(n)$ は交換相関エネルギー密度である。空間的に電子密度が変化している場合でも、その変化が非常に緩やかであれば、局所的には一様電子ガスと見なすことができる。この場合、各点での交換相関エネルギー密度と電子密度の積を積分することにより、全体の交換相関エネルギーは、

$$E_{\mathrm{xc}}[n]=\int\varepsilon_{xc}(n(r))n(r)dr \tag{5.7}$$

となる。これを局所密度近似という。これから交換相関ポテンシャルは、

$$\mu_{xc}(r)=\varepsilon_{xc}(n(r))+n(r)\left.\frac{\delta\varepsilon_{xc}(n)}{\delta n}\right|_{n=n(r)} \tag{5.8}$$

となる。以上の議論はスピン分極のない場合であるが、スピン分極がある場合にも拡張され、磁性体のバンド理論には、局所密度近似が用いられている。

以上、密度汎関数法と局所(スピン)密度近似について述べた。これらには以下のような特

---

[1] 本年（1998 年）密度汎関数法の理論構築の業績を認められノーベル化学賞を受賞された。

徴がある。

1. 密度汎関数法の枠組みで保証しているのは基底状態の全エネルギーである。
2. 交換相関エネルギーについては、局所的に一様電子ガスと見なした近似を用いている。
3. 1 電子のコーン・シャム準位は全電子密度を求めるための便宜的なものであり、最高含有準位をのぞき物理的な意味がはっきりしていない。

5-2-2. 一般的なバンド計算法

1 電子方程式が得られたとしても、固体内の電子はアボガドロ数程度（~10^{23}）存在する。これだけの数の連立方程式を解くことは現状では不可能に近い。しかし、並進対称性を有している結晶内の電子の場合には、原子単位胞内の電子数の連立方程式に帰着させることができる。

結晶の原子核は静止していると仮定して、電子密度とそこから求められる有効 1 電子ポテンシャルは、並進対称性を有している。しかしながら、1 電子波動関数は並進対称性を有してはいない。しかし、有効ポテンシャルを含めた系の 1 電子ハミルトニアンは並進ベクトルに関する対称操作と可換であるから、並進群における k 番目の既約表現の基底関数 $\psi_k(r)$ は、

$$\psi_k(r) = e^{ik\cdot r} u_k(r) \tag{5.9}$$

と書ける。$u_k(r)$ は結晶格子と同じ周期性を有する関数である。これはブロッホの定理として知られる。方程式は k で表される並進群の既約表現の数ごとに変数分離することができる。変数分離したあとの方程式は、たかだか原子単位胞内における電子の数の連立方程式にしか過ぎないので、各 k ごとに方程式を解くことができる。通常 k は逆格子空間の第一ブリルアンゾーン内に取る。バンド理論は単位胞内のポテンシャル $v(r)$ と基底関数 $u_k(r)$ を用意して、コーンシャム方程式を解くことに帰着する。ブリルアンゾーンの対称性の高い k 点においては、k 点群を用いて $u_k(r)$ を対称化して、さらに方程式を簡単にすることができる。

結晶中の 1 電子状態は、結晶中に広がった平面波に近いものから、原子核近傍に束縛された原子軌道関数に近いものまで様々である。実際に精度良く数値計算を実行するためには、基底関数 $u_k(r)$ としてなるべくふさわしいものを用意しておく必要がある。良く用いられている方法は、擬ポテンシャル法、APW(Augmented Plane Wave) 法、KKR(Korringa-Kohn-Rostoker)法、LAPW(Linear APW)法、LMTO(Linear Muffin-Tin Orbital)

法である。このうち擬ポテンシャル法はカー・パリネロ(Car-Parrinello)の方法と組み合わせて、第一原理分子動力学法として電子状態と安定原子配置を求める方法として広く使われている。これは価電子に対する擬ポテンシャルを導き出すのでこう呼ばれているが、空間的な変動が緩やかな波動関数に対しては計算の効率がいいので、主に *sp* 電子系に対し良く用いられている。一方、APW 法と KKR 法は原子核近傍で波動関数の変動が大きい価電子を有する系にも有効な方法であるが、複雑な結晶構造を有する系に対して数値計算を実行する上で困難な点がある。これに代わる線形バンド計算の手法が LAPW 法と LMTO 法であり、現在は *d* 電子系や *f* 電子系に対して良く用いられている。

以上は基底関数による手法の分類であるが、APW 法などでは、ポテンシャルの形状を仮定する近似が長年使用されてきた。MT 近似がその代表例である。この近似の場合、原子核近傍にある大きさの球を仮定し、その球内でのポテンシャルは球対称であり、球間ではポテンシャルは一定であると近似している。計算機の性能向上と数値計算手法の開発によって、現在ではこのようなポテンシャルの形状に近似を用いずともコーン・シャム方程式を解くことが可能となってきた。それらは、フルポテンシャルの方法と呼ばれている。KKR 法、LAPW 法、LMTO 法ではフルポテンシャルの方法でも計算が行われている。

5-2-2-1. LAPW 法と FLAPW 法の概要

そこで本章ではバンド計算に FLAPW(full-potential LAPW)法を用いることとし、以下にその概略を述べる。

バンド計算は、電子がイオンと他の電子が作る平均的な場（1 電子有効ポテンシャル）の中を独立に運動しているという一体近似に基づいている。このような 1 電子有効ポテンシャルをどのように与えるかは重要な問題の一つであるが、ここで取上げる計算方法はいずれも 1 電子有効ポテンシャルを前述の密度汎関数理論に基づく局所密度近似を用いることにより構成している。以下では電子質量 m=1/2、電荷素量の二乗 e^2=2、プランク定数を 2π で割った $\hbar=h/2\pi=1$ とする Rydberg 原子単位系を用いる。

5-2-2-2. LAPW 法

結晶の 1 電子ポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$は結晶の格子ベクトル $\boldsymbol{R}$ についての周期関数 $V(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}) = V(\boldsymbol{R})$

であるから、解となる波動関数$\varphi_{k_i}(r)$は次のブロッホ条件

$$\varphi_{k_i}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}) = \exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R})\ \varphi_{k_i}(\boldsymbol{r}) \tag{5.10}$$

を満たさなければならない。結晶内の電子状態は、波数ベクトル$\boldsymbol{k}$によって指定される。

結晶内におけるポテンシャルの形状の近似として、各原子を中心とした互いに重ならない半径r_sのマフィンティン（MT）球を考え、ポテンシャルをMT球の外部では一定値V_0、MT球の内部では球対称とするMT近似を用いる。

基底関数は次のようにMT球の内部と外部で別々に与えられる。

$$\varphi_{k_i}(r) \begin{cases} = e^{ik_i\cdot r} \quad , \quad |\boldsymbol{r}_n| > r_s \\ = 4\pi e^{i\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{R}_n}\sum_l i^l R_l(r_n)\sum_{m=-l} Y^*_{lm}(\hat{\boldsymbol{k}}_i)Y_{lm}(\hat{\boldsymbol{r}}_n) \quad , \quad |\boldsymbol{r}_n| < r_s \end{cases} \tag{5.11}$$

$$\boldsymbol{k}_i = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{G}_i$$

$$\boldsymbol{r}_n = \boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_n$$

$\boldsymbol{R}_n$: 単位胞内のn原子への位置ベクトル

$Y_{lm}(\hat{\boldsymbol{r}}_n)$: 球面調和関数

(5.11)で定義された関数は、ブロッホ条件(5.10)を満たしている。ここで$\boldsymbol{k}_i$は第一ブリルアンゾーンの中の波数ベクトル$\boldsymbol{k}$に逆格子ベクトル$\boldsymbol{G}_i$を加えたものである。$R_l(r)$は、二つのエネルギーE_{l1}、E_{l2}に対する動径波動方程式

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{l(l+1)}{r^2}\right\}R_{l\tau}(r) = E_{l\tau}R_{l\tau}(r) \quad , \quad \tau=1, 2 \tag{5.12}$$

の解の線形結合

$$R_l(r_n) = A_{l1i}R_{l1}(r_n\,;E_{l1}) + A_{l2i}R_{l2}(r_n\,;E_{l2}) \tag{5.13}$$

で表したものである。

係数A_{l1i}、A_{l2i}は$R_l(r)$が平面波の部分波展開

$$e^{i\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r}} = 4\pi e^{i\boldsymbol{k}_i\bullet\boldsymbol{R}_n}\sum_l i^l j_l(k_i r_n)\sum_{m=-l}^{l} Y^*_{lm}(\hat{\boldsymbol{k}}_i)Y_{lm}(\hat{\boldsymbol{r}}_n) \tag{5.14}$$

$j_l(kr)$: l位の球ベッセル関数

の各成分にMT球面上で一次微分まで連続につながるように決める。

基底関数の総数をNとすると波動関数は

$$\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{N} c_{\boldsymbol{k}_i} \varphi_{\boldsymbol{k}_i} \tag{5.15}$$

となり、変分原理から

$$\sum_{j=1}^{N} \left[H_{ij} - O_{ij} E(\boldsymbol{k}) \right] c_{\boldsymbol{k}_i} = 0 \tag{5.16}$$

が得られる。

ハミルトン行列要素は、MT 球の外部と内部では独立して計算される。

MT 球外のハミルトニアン行列要素 $H_{ij}^{outside}$ は

$$H_{ij}^{outside} = \int_{outside} e^{-i\boldsymbol{k}_i \cdot \boldsymbol{r}} \left[-\nabla^2 + V_0 \right] e^{i\boldsymbol{k}_j \cdot \boldsymbol{r}} d\boldsymbol{r} \tag{5.17}$$

MT 球内のハミルトニアン行列要素 H_{ij}^{inside} は

$$H_{ij}^{inside} = \int_{inside} \varphi^*{}_{\boldsymbol{k}_i}(r) \left[-\nabla^2 + V(r) \right] \varphi_{\boldsymbol{k}_i}(r) d\boldsymbol{r} \tag{5.18}$$

$$=(4\pi)^2 \times$$

$$e^{i(\boldsymbol{k}j - \boldsymbol{k}_i)\cdot \boldsymbol{R}_n} \sum_{lm} (E_{l1} A_{l1i}^* A_{l1j} + E_{l2} A_{l1i}^* A_{l2j} \int_0^{r_s} R_{l1} R_{l2} dr + E_{l1} A_{l2i}^* A_{l1j} \int_0^{r_s} R_{l2} R_{l1} dr + E_{l2} A_{l2i}^* A_{l2j}) Y_{lm}(\hat{\boldsymbol{k}}_i) Y_{lm}^*(\boldsymbol{k}_j)$$

となり、MT 球内のポテンシャルの寄与は全て係数に含まれることになる。

オーバーラップ行列要素 O_{ij} は

$$O_{ij} = \int_{unitcell} \varphi_{k_i}^*(r) \varphi_{\boldsymbol{k}_j}(r) d\boldsymbol{r} \tag{5.19}$$

で与えられる。(2.15)は直交していないので、O_{ij} は非対角要素にも値を持つことになる。

(5.16)を解くことによりエネルギー固有値 $E(\boldsymbol{k})$と固有ベクトル $c_{\boldsymbol{k}_j}$ が求まる。さらに(5.15)から波動関数 $\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ が求まるので、これから球対称な電荷密度分布を求め、密度汎関数法に基づく局所密度近似の手順に従いポテンシャルを再構成し、セルフコンシステントなポテンシャルが得られるまで計算を繰り返す。

最後に LAPW 法の注意点を述べる。LAPW 法は APW 法に比べて一般により多くの基底関数が必要である。それは、APW 法では MT 球内の波動関数として求められるべき固有エネルギーのものがあらかじめ基底関数に組み込まれているからである。

しかし計算機の発達、とくに大次元行列に対して威力を発揮するスーパーコンピューターにおいては LAPW 法はより効果的である。近年はベクトル並列処理が出来るものが登場

し、大次元行列に対する演算はかなり高速化されている。ただ、注意しなければならないのはMT球内における波動関数の処理の仕方によっては、あまり広いエネルギー領域はカバーできないということである。もし、広いエネルギー領域を扱おうとするならば、それを1Ry程度のいくつかの領域に分け各領域を代表するエネルギー*En*の波動関数とそのエネルギー微分を用いてそれぞれのエネルギー領域でMT球内波動関数を処理しなくてはならない。それを怠るとしばしば「ゴースト･バンド」と呼ばれる物理的に実態のないバンドが出現する。

5-2-2-3. FLAPW法

MT近似やASA（atomic sphere approximation : 原子球近似）では、結晶のポテンシャルの形状に制限をつけている。そうした制限を除いて一般の形状のポテンシャルを扱うようにLAPW法を拡張した方法がFLAPW法である。

SiやGeなどのように化学結合の方向性の強い物質ではMTモデルやASAがすでに不満足な結果しか与えないことが知られている。低次元物質、固体表面などのように対称性の低いものではなおの事である。LMTO法やASA法は格子間領域の扱い方が本質的に不充分であるので、原子の詰まり方が稠密でない物質を扱う事は難しい。（これらの方法をより一般のポテンシャルの場合にも使えるように拡張する試みは当然あるが精度の面から言えば、あまり良くないのが現状である。ただ、議論の対象によってはあまり精度が必要とされない場合もあるのでこうした試みは必要である。）一方、LAPW法では、格子間領域を平面波で展開しているので、格子間領域がいくら大きくてもまたその領域でのポテンシャルがかなり急激な変化をしていても、原理的に問題はない。さらにはまた、MT球内のポテンシャルが球対称性を有しない場合でも基底関数を多く使えば正しく扱える。

ごく一般の形状のポテンシャルが与えられた場合、

(i) 適当な半径のMT球を考え、その内部ではポテンシャルの球対称成分についてシュレディンガー方程式を解き、基底関数を作る。

(ii) 与えられた一般の形状のポテンシャルを有するハミルトニアンに対して、(i)で得られた基底関数に関する行列要素を求め、固有値問題を解く。

基底関数はMT球内で、ポテンシャルの球対称成分だけを用いて解いたものを用いても、(ii)のプロセスの後に得られた固有状態の波動関数から得られる電子分布は、球内の正しいポ

テンシャルの形を反映したものになる。

実際の計算上、面倒なのはセルフコンシステントな計算を行う上で

(i)　　求められた一般の形の電荷分布についてポアソン方程式を解く、

(ii)　　電荷分布について非線形的な交換･相関ポテンシャルを求める、

(iii)　　得られたポテンシャルの LAPW に関する行列要素の計算、

などである。基底関数の数も増加するため、大次元行列を扱わなくてはならなくなり、スーパーコンピューターが不可欠である。

FLAPW 法の具体的な計算法は以下の通りである。前述のように FLAPW 法は電荷密度分布の異方性に伴うフルポテンシャルに対し計算出来るように LAPW 法を拡張したものである。FLAPW 法ではポテンシャルの形状に対する近似は行わない。Fig.5-1 に MT ポテンシャルとフルポテンシャルの違いを示す。

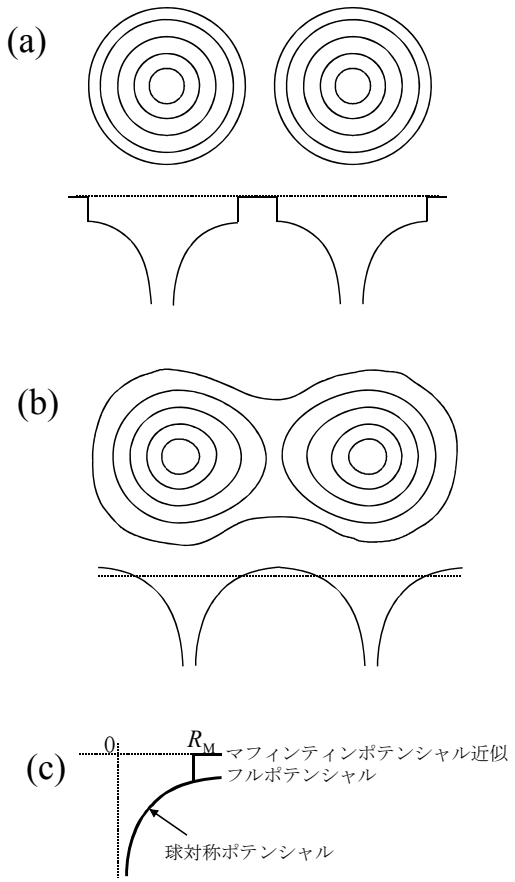


Fig.5-1; 計算に用いるポテンシャルの説明
(a)MTポテンシャル(b)フルポテンシャル
(c)MTポテンシャルとフルポテンシャルの違い

基底関数には LAPW 法と同じ物を用いる。最近、フルポテンシャルの効果を摂動として扱

わないような基底関数を用いる方法が提唱されている[15]が、本論文ではフルポテンシャルの効果は摂動として扱っている。

各 MT 球内のポテンシャルは、球面調和関数とそれにかかる数値的な動径関数の和で与えられる。

$$V(\boldsymbol{r}) = \sum_l v_l(r) \sum_m c_{lm} Y_{lm}(\hat{\boldsymbol{r}})$$

$$= V_{l=0}(r) + V_{l\neq 0}(\boldsymbol{r}) \tag{5.20}$$

c_{lm} は格子調和関数の結合係数である。このように展開することにより、各 MT 球内のポテンシャルは常に球対称成分と非球対称成分に分けることができる。ポテンシャルの球対称成分に対する動径シュレディンガー方程式を二つのエネルギーE_{l1}, E_{l2} に対して求められた $A_{l1}R_{l1}(|r\text{-}R_n|;E_{l1})$, $A_{l2}R_{l2}(|r\text{-}R_n|;E_{l2})$の線形結合で表された動径波動関数 $R_l(|r\text{-}R_n|)$と、球面調和関数 $\hat{Y_{lm}}(r-R_n)$とを用いて部分波展開したものを基底関数として、固有関数を展開する。係数 A_{l1}, A_{l2} は基底関数が MT 球面上において 1 次微分まで連続であるとする境界条件により求められる。この基底関数は LAPW 法における(5.11)と同型のものである。

MT 球の外部の領域（格子間領域）におけるポテンシャルは、MT 球内の電荷密度を多重極モーメントの等しい偽電荷密度で置き換えて周期的なポアソン方程式を解くことによりよって得られる。格子間領域は結晶を構成する原子と原子との中間領域であり、ポテンシャルは比較的緩やかに変化しているので、平面波 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$ を基底関数に用いる。ポテンシャル $V_{outside}(r)$はフーリエ級数に展開される。

$$V_{outside}(r) = \sum_{\boldsymbol{G}_i} v\boldsymbol{G}_i e^{i\boldsymbol{G}_i\cdot\boldsymbol{r}} \tag{5.21}$$

LAPW 法と同様に、基底関数の総数を N として固有関数を

$$\psi_{k_i}(r) = \sum_{i=1}^{N} c_{k_i} \varphi_{k_i}(r) \tag{5.22}$$

と展開し、変分原理から

$$\sum_{j=1}^{N} \left[H_{ij} - O_{ij} E(\boldsymbol{k}) \right] \; c_{k_j} = 0$$

が得られる。

ハミルトニアン行列要素は

$$H_{ij}^{inside} = \int_{inside} \varphi^*{}_{\boldsymbol{k}_i}(r) \left[-\nabla^2 + V_{l=0}(r) \right] \; \varphi_{\boldsymbol{k}_j}(r) d\boldsymbol{r} + \int_{inside} \varphi^*{}_{\boldsymbol{k}_i}(r) V_{l\neq 0}(r) \varphi_{\boldsymbol{k}_j}(r) d\boldsymbol{r} \tag{5.23}$$

$$H_{ij}^{outside} = \int_{outside} e^{-i\boldsymbol{k}_i \cdot \boldsymbol{r}} \left[-\nabla^2 + V_{outside}(r) \right] e^{i\boldsymbol{k}_j \cdot \boldsymbol{r}} d\boldsymbol{r}$$

$$= \frac{1}{2}\left(|\boldsymbol{k}_i|^2 + |\boldsymbol{k}_j|^2 \right) + v\boldsymbol{G}_j - \boldsymbol{G}_i \tag{5.24}$$

で与えられる。

各行列要素は、MT 球内では A_{l1},A_{l2} と E_{l1},E_{l2} で表される球対称ハミルトニアン行列要素とポテンシャルの非対称成分の摂動項によって、MT 球外では平面波によるフーリエ成分の項によって表される。(5.23)、(5.24)それぞれの第 2 項がフルポテンシャルを考慮することにより付け加えられることになる。

(5.22)からエネルギー固有値 $E(\boldsymbol{k})$と固有ベクトル $c_{\boldsymbol{k}_j}$ を求める部分は LAPW 法と同じである。さらに(5.21)から電荷密度分布を求め、それに伴うフルポテンシャルを得る。(5.23)の第 2 項の MT 球内におけるポテンシャルの非球対称成分の摂動項の計算は平面波の数と単位格子内の原子の個数に直接依存しているので、低対称な系の計算を行う際には計算時間が非常にかかることになる。

5-3. 計算条件

本章における電子バンド構造の計算には LAPW 法および FLAPW 法を用い、スピン軌道相互作用を考慮して行った。LAPW 法および FLAPW 法のプログラムは Yanase, Harima により開発された Kansai-94 を用いた。また、対称化に用いた空間群のプログラム TSPACE[16] は Yanase により開発されたものである。局所スピン密度近似については von Barth と Hedin によって作られたパラメータ [17] を用いた。

計算時間を短縮するために、まず LAPW 法により電子構造を計算した。さらに、得られたポテンシャルを用いて FLAPW 法により電子構造を計算した。磁気モーメントを得るためには第 1 ブリルアンゾーン内の 6^3 点のサンプル点を用いた。角運動量のカットオフ値は l=7、平面波のカットオフ値 $k_{\max}$=7.10×(2π/a)である。ここで a は a 軸の格子定数を表す。これは磁気モーメントが 1.0_10^{-3} μ_B 以内に収束するための十分な値である。N と Fe 原子の局所磁気モーメントは各々MT 半径 0. 74 Å と 1.16Å の球内でスピン密度を積分することにより得

られた。この MT 半径は空間を最も占有するように両者の半径を決め、さらにそれを 95% にしたものを用いた。こうすることにより、MT 球間に空間を設けることにより部分波展開の際に非常に短い波長を有した平面波を用意することなしに MT 内外を接続し、短時間で計算精度を上げることが可能になる。展開平面波数は求めるエネルギー固有値数の約 5 倍以上にすると、計算精度に相違は見られなくなる。実際の計算には求めるエネルギー固有値 60 個に対し、展開平面波数は 850 に設定した。これは、鉄-窒素間の深いポテンシャルを平面波展開するには、通常よりも多くの平面波が必要だからである。このようにして得られたエネルギー固有値のうちスピン－軌道相互作用を考慮して得られた値から状態密度、バンド図、磁気モーメントを求めた。状態密度は四面体内挿法により求めた。

バンド図はエネルギー固有値をスプライン補間することにより得られた。ただし、スプライン補間により求められた点間は線形補間により描画した。これにより、4～6 点間隔で FLAPW 法で得られたエネルギー固有値に対応する $\boldsymbol{k}$ 点を通ることになるが、本計算法においてこれ以上この間隔を縮める、即ち FLAPW 法で計算する $\boldsymbol{k}$ 点を増やすことは計算精度としての大差はない。したがって、計算時間および計算資源の制限上 $\boldsymbol{k}$ 点の数はこれ以上増やさなかった。計算は Fe(8*h*)の原子位置パラメータ $x=1/4-\Delta x$ の変位量$\Delta x=0.000$ から 0.030 まで 0.005 間隔で変化させたものについてそれぞれ行なった。これは、このΔx が磁性に与える影響が非常に注目されるからである。$\Delta x=0.030$ のとき結晶構造は正確に前章で得られた構造モデル [18] と一致し、$\Delta x=0.000$ のときは Jack モデル [10] とほぼ一致する。結晶構造データは Table 5-1 に示す。

Table5-1; バンド計算に使用した $Fe_{16}N_2$ の結晶構造データ

空間群	*I*4/*mmm*
格子定数	*a*=5.72Å,　*c*=6.31Å
MT 半径	Fe: 1.13Å,　N: 0.51 Å

原子サイト	原子座標
N (2*a*)	$000,\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
Fe(8*h*)	$xx0,\ \bar{x}\bar{x}0,\ x\bar{x}0,\ \bar{x}x0,\ \frac{1}{2}+x\ \ \frac{1}{2}+x\ \ \frac{1}{2},$ $\frac{1}{2}+\bar{x}\ \ \frac{1}{2}+\bar{x}\ \ \frac{1}{2},\quad \frac{1}{2}+x\ \ \frac{1}{2}+\bar{x}\ \ \frac{1}{2},\quad \frac{1}{2}+\bar{x}\ \ \frac{1}{2}+x\ \ \frac{1}{2}$ ただし $x=\frac{1}{4}-\Delta x$ として Δx =0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020, 0.025, 0.030 の 7 種類を計算
Fe (4*e*)	$00z,\ 00\bar{z},\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}+z,\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}+\bar{z}$ ただし $z=\frac{1}{4}+\Delta z$ として Δz =0.053 を代入
Fe(4*d*)	$\frac{1}{2}0\frac{1}{4},\ 0\frac{1}{2}\frac{1}{4},\ 0\frac{1}{2}\frac{3}{4},\ \frac{1}{2}0\frac{3}{4}$

5-4. 計算結果

まず、結果を示す前に本章の研究の参考になるα-Fe (bcc)およびγ-Fe (fcc)の全状態密度Fig.5-2(a)(b)に示す。

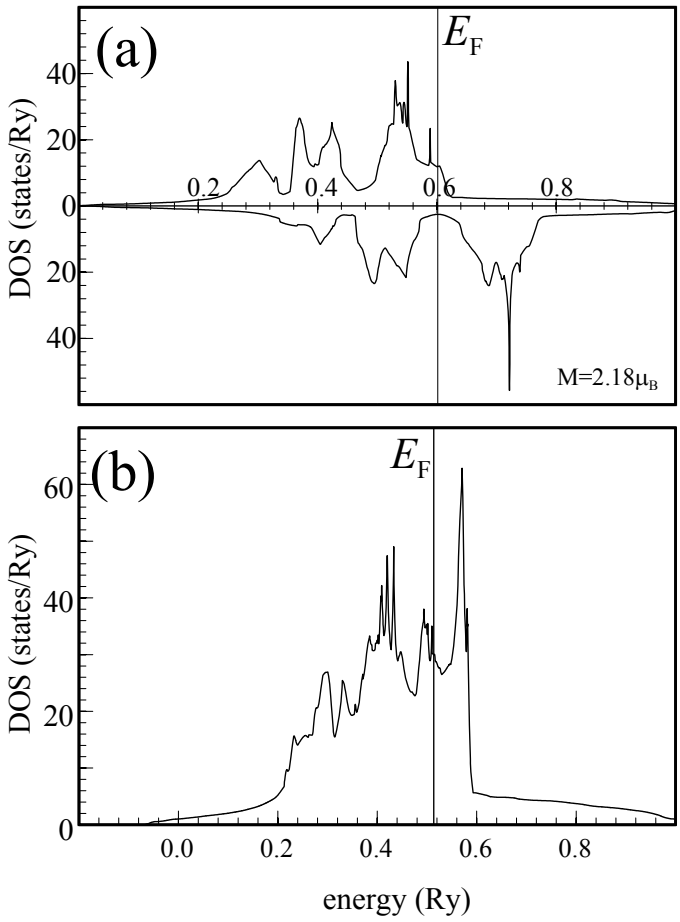


Fig.5-2; 全状態密度
(a)α-Fe（強磁性）(b)γ-Fe（常磁性）

α-Fe の全状態のうちのほとんどは *d* 状態である。Fig.5-2(a)にα-Fe の *d* 軌道の部分状態密度を示す。α-Fe の *d* 状態は 5 つあり、部分状態密度では 2 重縮退した dγ（高エネルギー側のこぶ）と 3 重縮退した dε（低エネルギー側のこぶ）のふたこぶ形を取ることになる。γ-Fe の状態密度は bcc に比べ dγと dεの間隔が狭まり、さらに配位数が増えることからバンドが広がるので状態密度のピークはかなりブロードになる。

Fig. 5-3(a), (b), (c)にΔx=0.000, Δx=0.010 およびΔx=0.030 における Fe 原子及び N 原子の部分状態密度を示し、Fig. 5-4 にΔx を 0.000 から 0.030 まで 0.005 おきに変化させたときの 7 点の

全状態密度を示す。

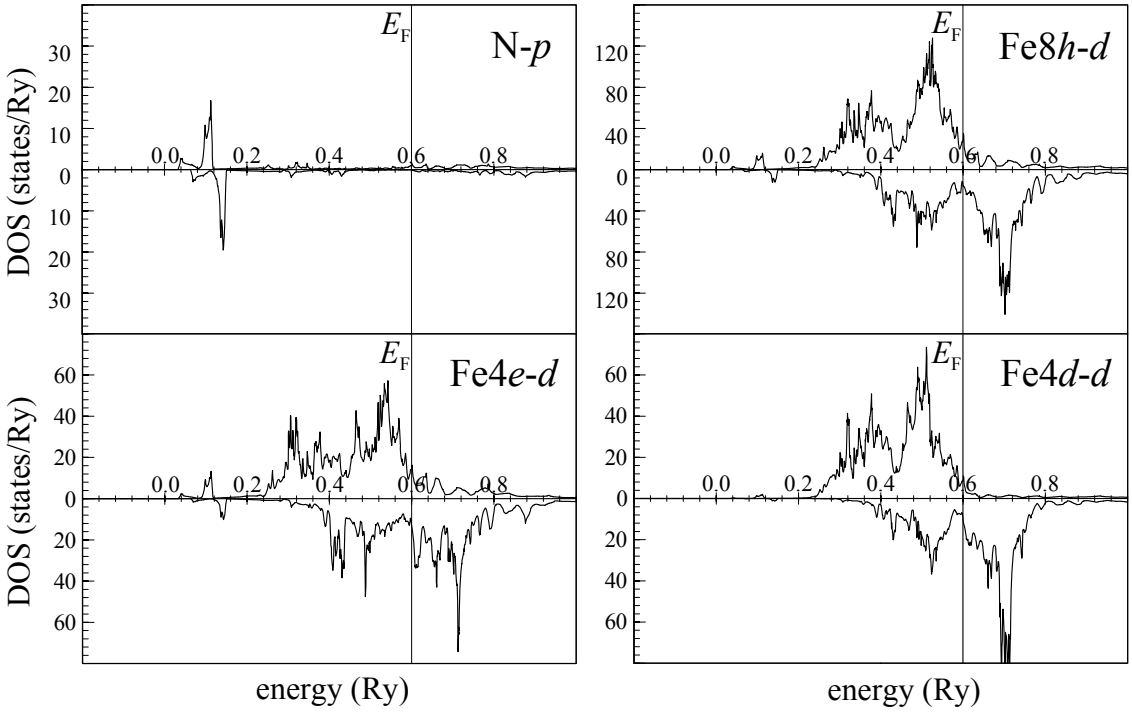


Fig.5-3; $Fe_{16}N_2$の部分状態密度　　(a) Δx=0.000

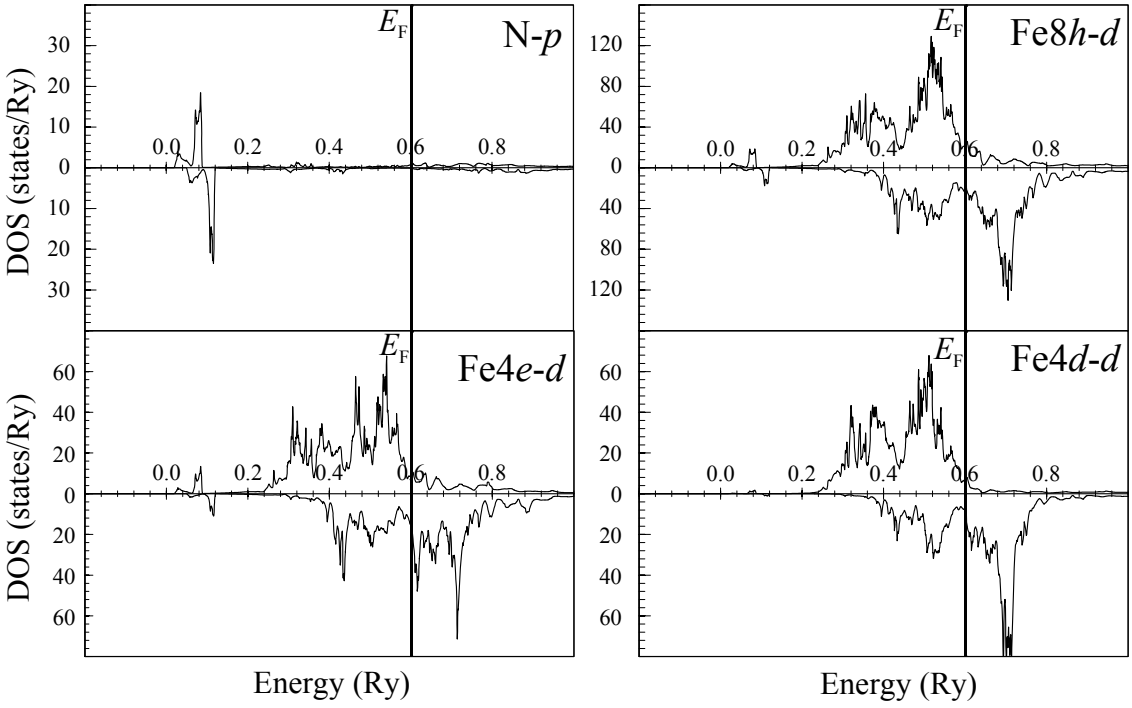


Fig.5-3; $Fe_{16}N_2$の部分状態密度　　(b) Δx=0.010

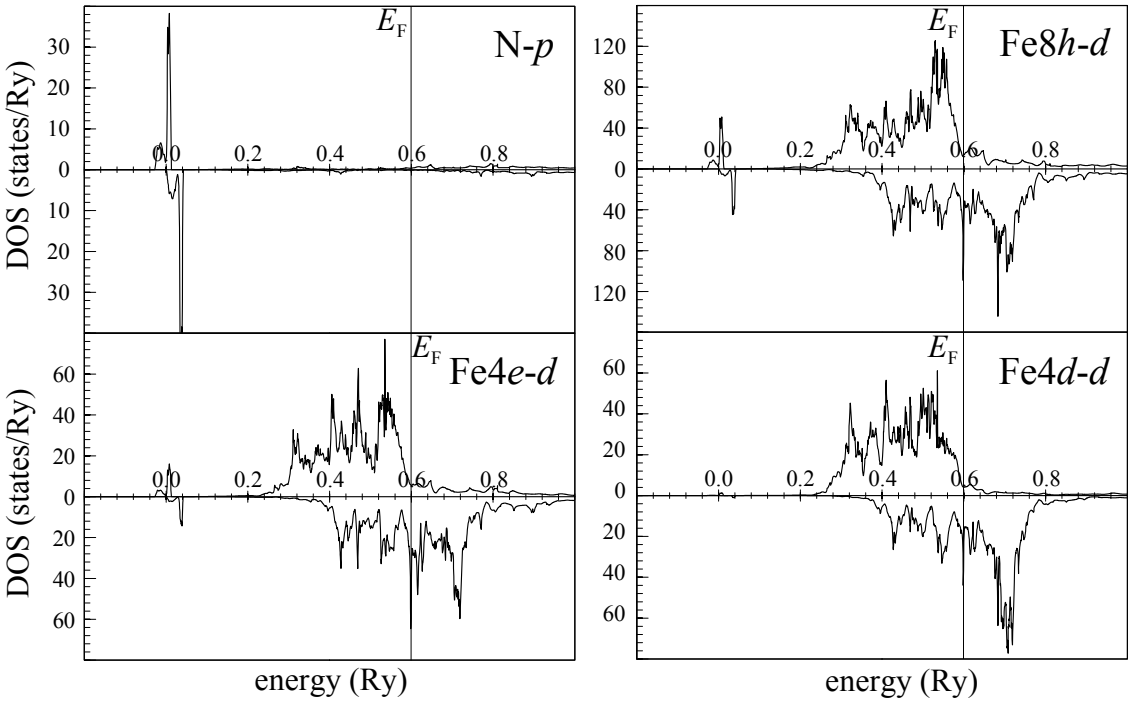


Fig.5-3; $Fe_{16}N_2$の部分状態密度　　(c) Δx=0.030

N、Fe(8*h*)および Fe(4*e*)の部分状態密度には 0.0Ry 付近に鋭いピークが出現しており、Δx の増加に伴いこのピークが増大している事が分かる。Fe(8*h*)と Fe(4*e*)の DOS の形状はお互いに良く類似しており、α-Fe の DOS の形状とも類似していた。 Fe(8*h*)および Fe(4*e*)の up-spin（以下 majority を up-spin、minority を down-spin と呼ぶ）の状態密度は、フェルミ準位 E_F よりも高エネルギー側にテールを引いており、状態が存在する事を示している。一方、Fe(4*d*)の部分状態密度は E_F よりも高エネルギー側にほとんど状態が存在しないことを示している。これは Fe(4*d*)のバンド幅が狭まっていることによる。従って、Fe(4*d*)の磁気モーメントは 2.7μ_B となり他の鉄原子の磁気モーメントよりも大きくなっている。また、鉄原子の部分状態密度の形状に注目すると、Δx=0.000 の時には bcc のふたこぶ形が残っていたのに対し、Δx=0.030 では完全にふたこぶ形は崩れて、bcc 的な状態密度分布と fcc 的な状態密度分布の中間的なものに変化した。このことは bct 鉄から Fe_4N 的に変化する中間段階として $Fe_{16}N_2$ が存在することに符合する。岡本は $Fe_{16}N_2$ について鉄原子の環境は fcc 的であるという報告[19]をしており、この件に関しては 5-5-1 に考察する。

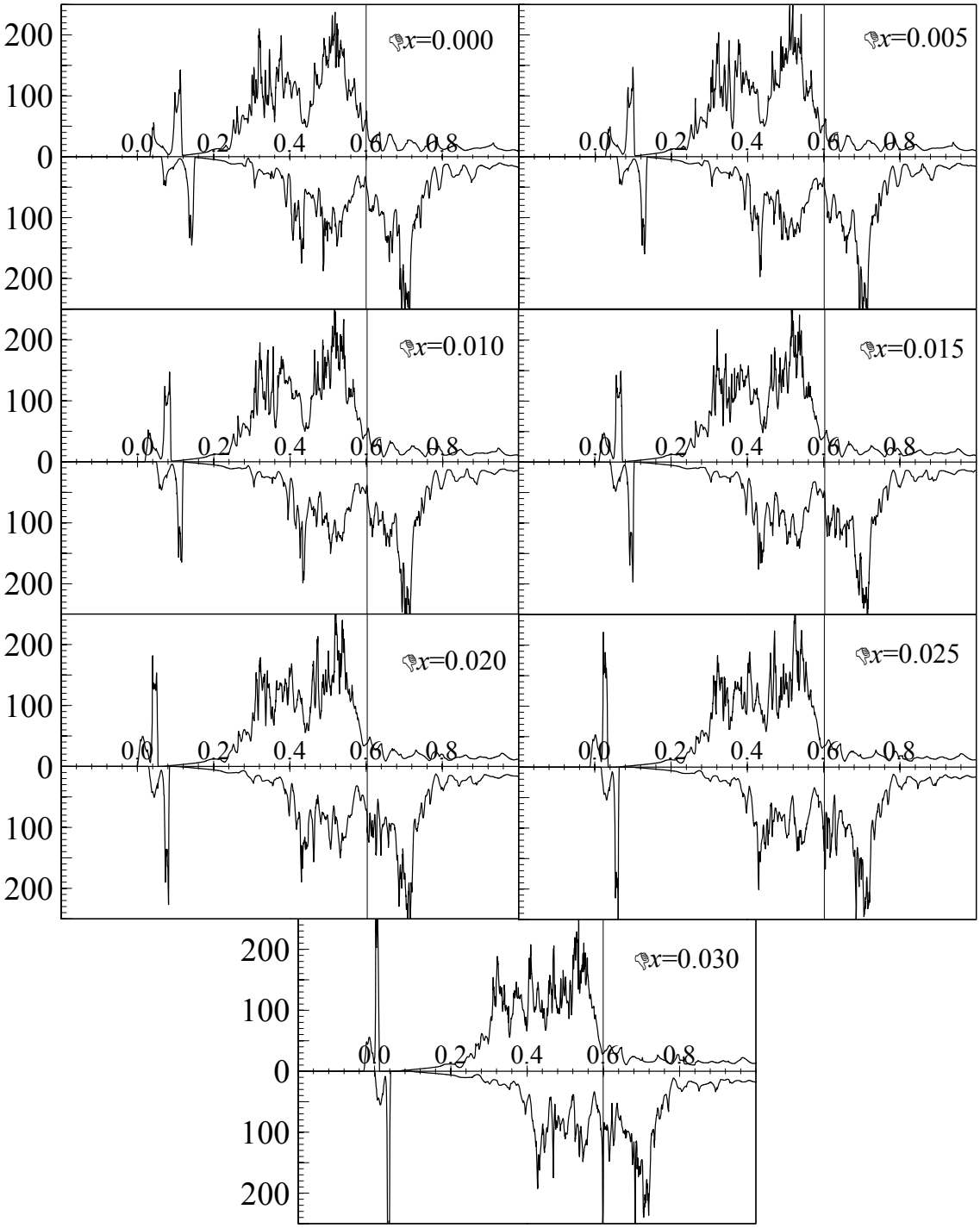


Fig.5-4; Δx を変化させたときの $Fe_{16}N_2$ の全状態密度

Fig.5-5 から Fig.5-11 にΔx=0.000 からΔx=0.030 の各々の分散関係を示すとともに Fig.5-12 に正方晶のブリルアン･ゾーン内の各点の名称を示す。

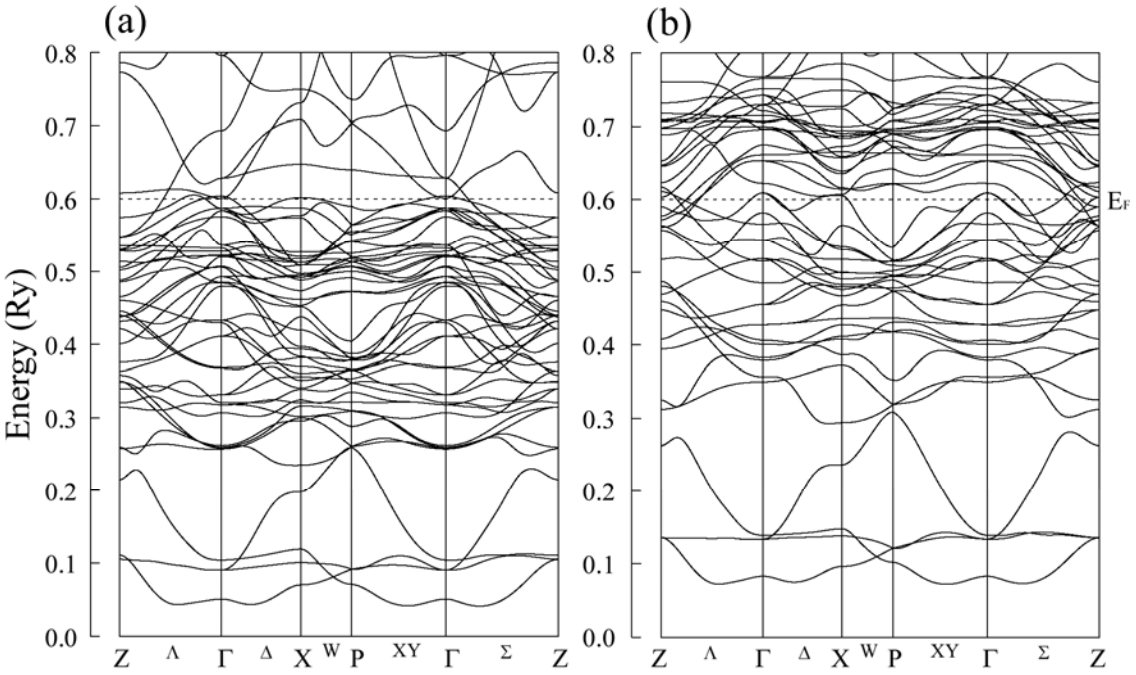


Fig.5-5; Δ*x*=0.000 の分散関係
(a) up spin (b) down spin

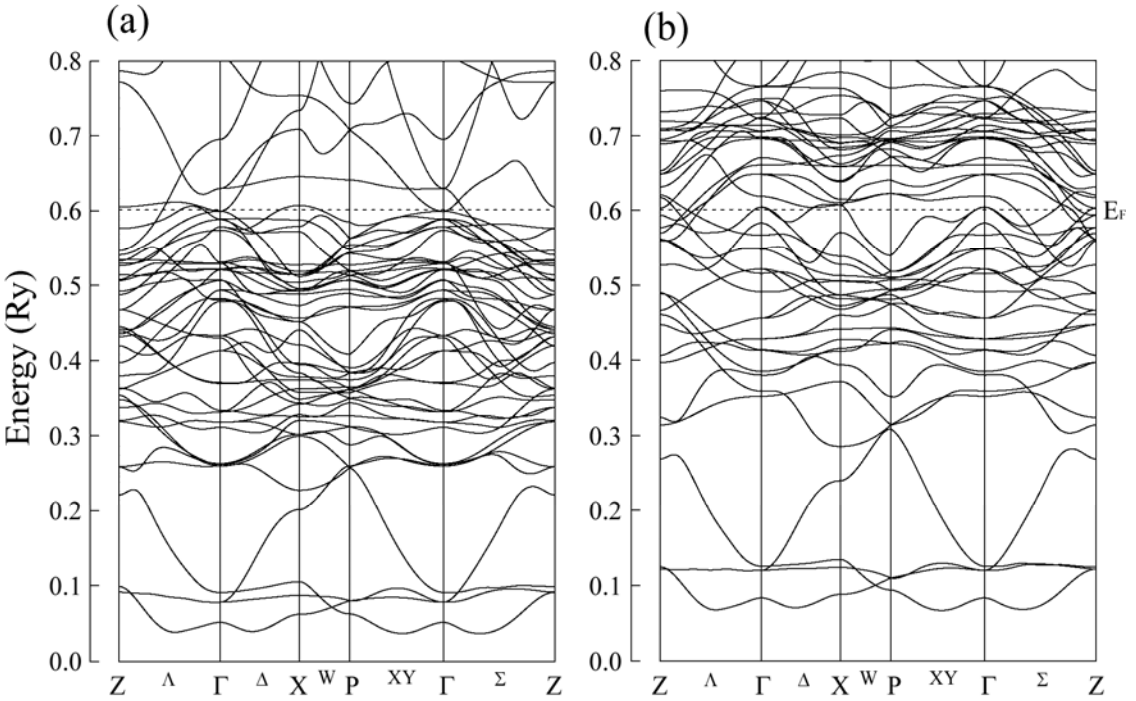


Fig.5-6; Δ*x*=0.005 の分散関係
(a) up spin (b) down spin

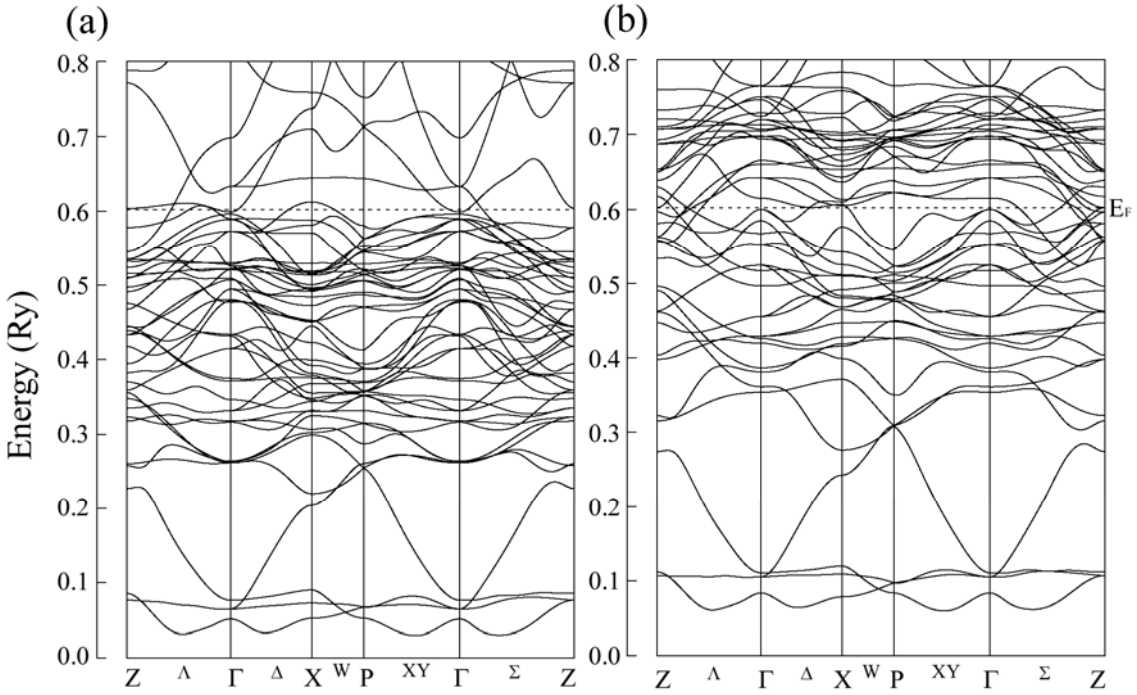


Fig.5-7; Δ*x*=0.010 の分散関係
(a) up spin (b) down spin

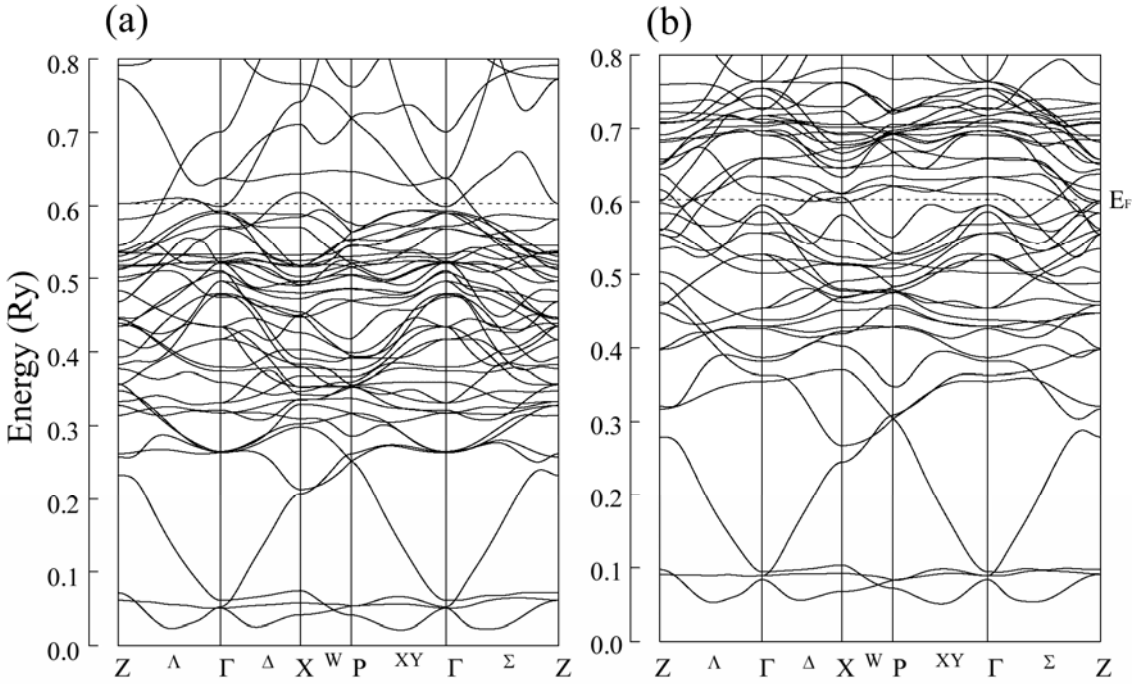


Fig.5-8; Δ*x*=0.015 の分散関係
(a) up spin (b) down spin

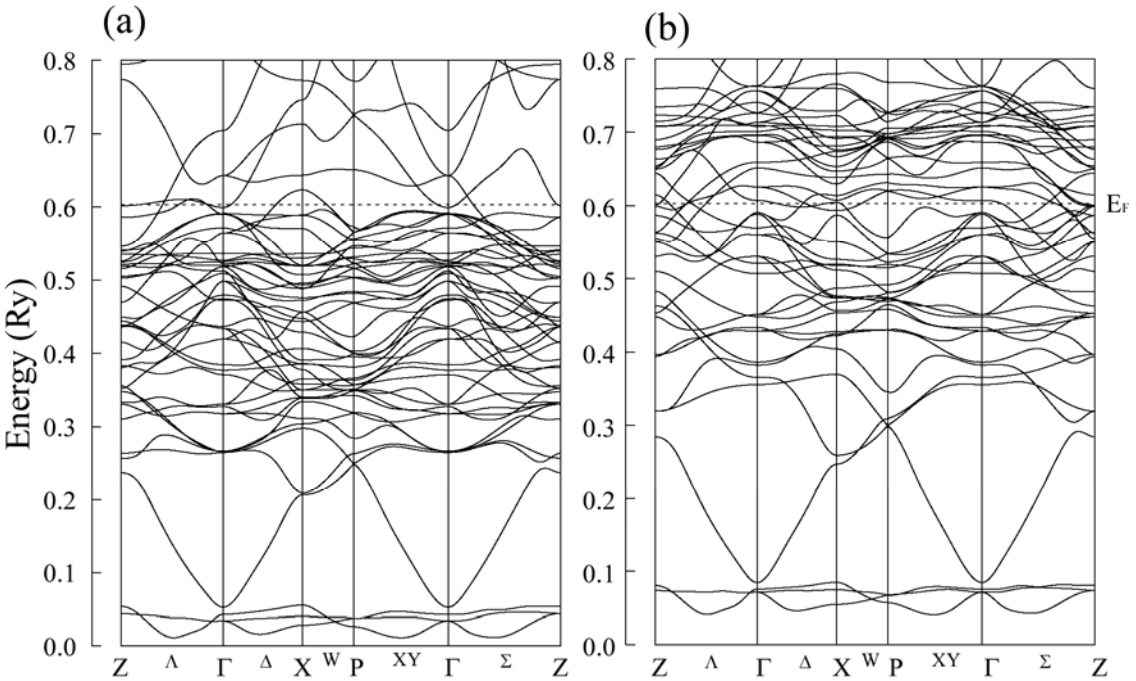


Fig.5-9; Δ*x*=0.020 の分散関係
(a) up spin (b) down spin

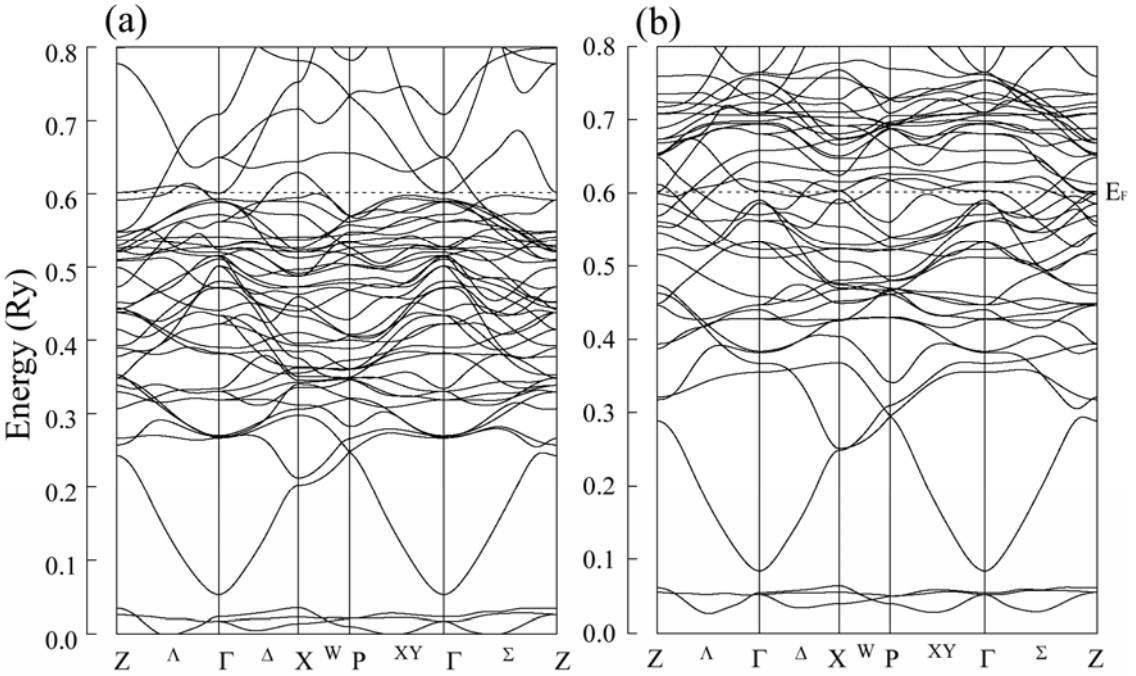


Fig.5-10; Δ*x*=0.025 の分散関係
(a) up spin (b) down spin

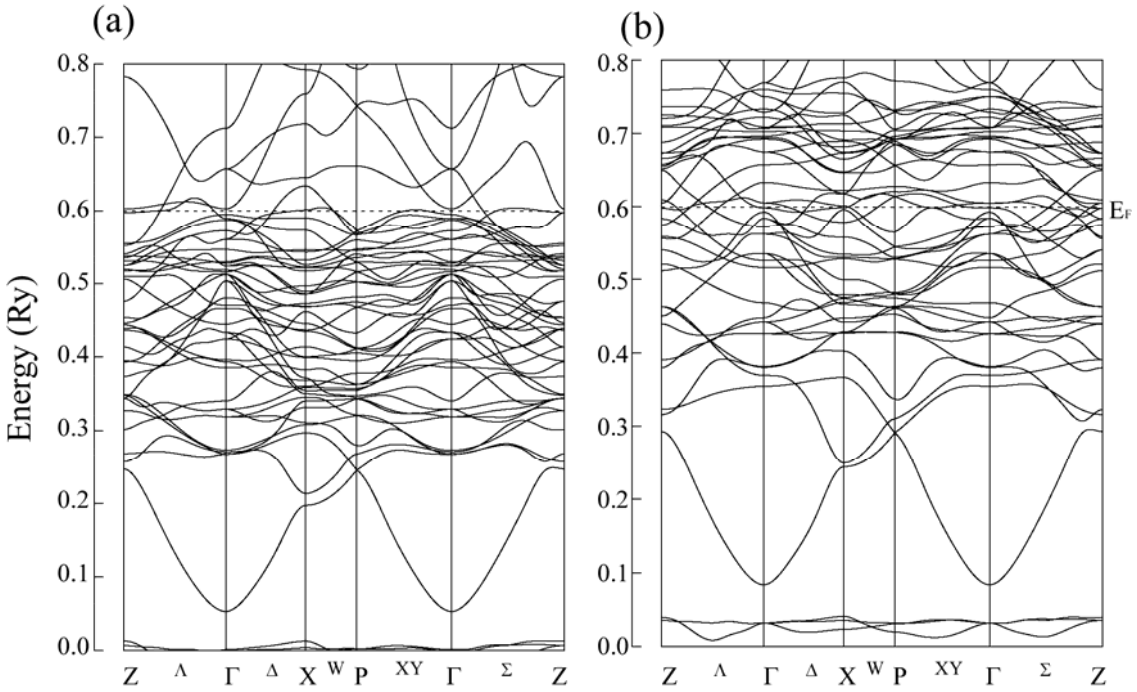


Fig.5-11; Δ*x*=0.030 の分散関係
(a) up spin (b) down spin

これらの分散関係から、0.0Ry 付近の N 原子の 2*p* 軌道と Fe(8*h*)、Fe(4*d*)の 3*d* 軌道の混成の様子がわかる。Δ*x*=0.000 からΔ*x*=0.015 では両者のバンドは交じり合っているものの、変位量がΔ*x*=0.020 より大きくなると、両者のバンドは全く分離していることが分かる。Δ*x*=0.000 とΔ*x*=0.030 の分散関係を比較すると、両者の間でもっとも顕著な相違点はフェルミ準位付近の *X* 点および *Z* 点における分散関係の形状である。Fe(8*h*)の変位によってこの両点におけるフェルミ面の形状に著しい変化が現れていることを示している。分散関係中の 0.0Ry 付近のバンドに注目すると、Fe(8*h*)の変位Δ*x* が増加するにしたがって Fe と N の間の混成が無くなってバンドが上下に分かれていく様子が伺える。Fig. 5-13 に FLAPW 法により計算したΔ*x* と格子の自由エネルギーの関係を示す。Δ*x* =0.008 で自由エネルギーが最小値を取る。最小値をとるΔ*x* の値は平面波数が 650 のときもほぼ同じ値であったことから、平面波数に対する自由エネルギー収束は充分である。

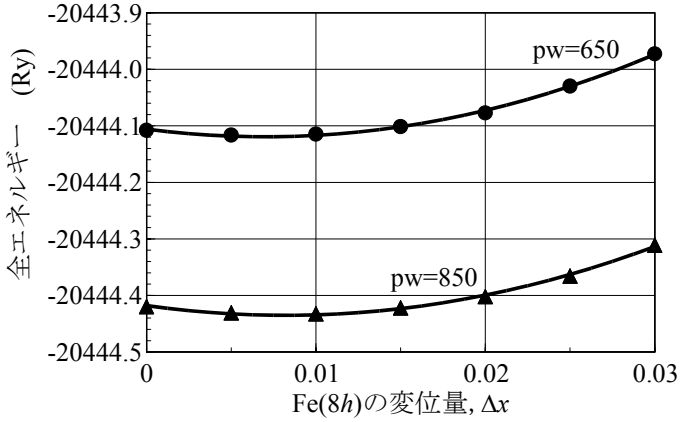


Fig5-13; Fe(8*h*)の変位量Δ*x*と全エネルギーの関係
上：平面波数 650　下：平面波数 850

Fig. 5-14 に Fe(8*h*)の変位量Δ*x* に対する局所磁気モーメントの FLAPW 法による計算値の変化の様子を示す。変位量Δ*x* の増加に伴って Fe(4*e*)の局所磁気モーメントは増加し、Fe(8*h*)の局所磁気モーメントは減少する。Δ*x*=0.000 のとき局所磁気モーメントは Fe(4*e*)、Fe(8*h*)、Fe(4*d*)の順に大きい。一方、Δ*x*=0.030 のときは Fe(8*h*)、Fe(4*e*)、Fe(4*d*)の順である。Fe(8*h*)と Fe(4*d*)の局所磁気モーメントの大きさはΔ*x*=0.015 あたりで逆転する。これは、Δ*x* が 0.014 よりも大きくなった時に Fe(8*h*)が N 原子の第二近接原子から第一近接原子になり、Fe(4*d*)が第一近接原子から第二近接原子になるためである。Fe(4*d*)の局所磁気モーメントは Δ*x* の大きさに関わらず常に2.7μ_Bと他の鉄原子サイトの局所磁気モーメントに対し大きい値を示す。鉄原子あたりの平均磁気モーメントの計算値は、これまでに報告された実験値ほど大きくなく、2.2 μ_B であった。これはα-Fe の平均磁気モーメントと非常に近い値である。

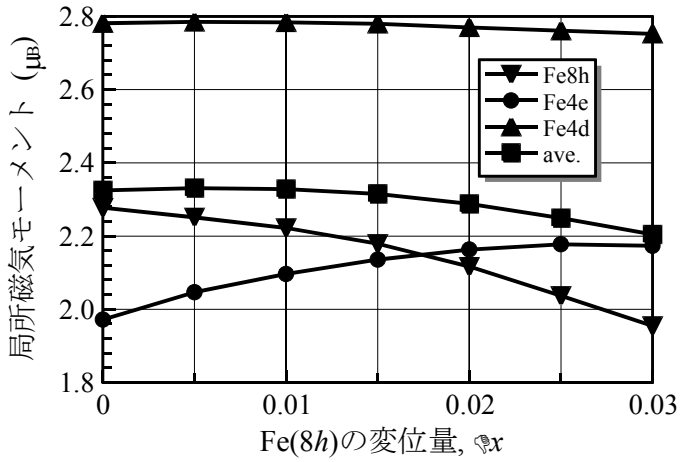


Fig. 5-14; Fe(8*h*)の変位Δ*x*と各サイトの局所磁気モーメントの関係

Fig.5-15 に変位量Δx と $Fe_{16}N_2$ の各サイトにおける価電子の up-spin、down-spin の電子数、全価電子数の関係をそれぞれ示す。Fe(8*h*)の変位量Δx の増加に伴い Fe(4*e*)から N 原子および Fe(8*h*)に down-spin が移動する様子が伺える。それに対し、Fe(4*d*)の電子数は Fe(8*h*)の変位量Δx によらないことが分かる。鉄原子の平均磁気モーメントを減少させている直接的な原因は Fe (4*e*)から N 原子および Fe(8*h*)への電荷移動である。

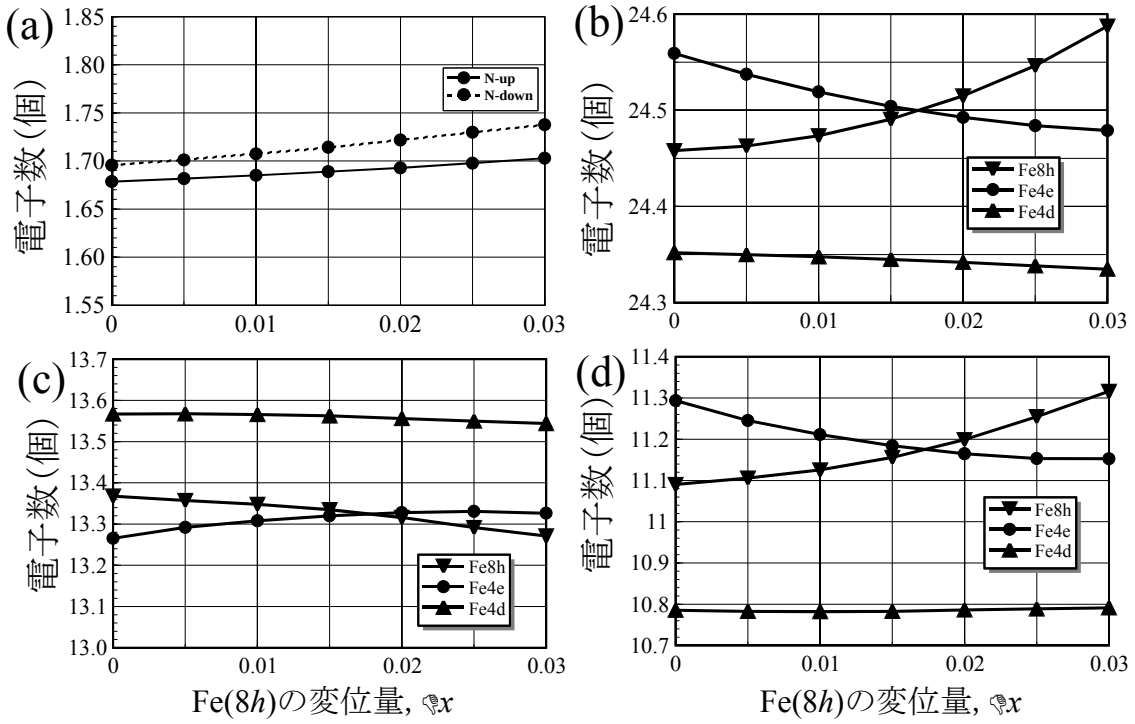


Fig. 5-15; Fe(8*h*)の変位Δxと各サイトの価電子数の関係
(a)N原子のアップスピン・ダウンスピン数
(b)Fe原子の価電子総数
(c)Fe原子のアップスピン数
(d)Fe 原子のダウンスピン数

5-5. 考察

5-5-1. $Fe_{16}N_2$ の磁性

Table 5-2 に $Fe_{16}N_2$ の磁気モーメントの値として Coehoorn *et al.*による計算結果、Nakajima *et al.*による実験結果及び本論文の計算結果(Δx=0.000, 0.030)を示す。

Table 5-2;　$Fe_{16}N_2$ 内の各原子サイトの磁気モーメント

	磁気モーメント（μ_B）				
	N(2*a*)	Fe(8*h*)	Fe(4*e*)	Fe(4*d*)	Average / atom
Coehoorn *et al*.	-0.03	2.33	2.04	2.82	2.37
Nakajima *et al*.		2.5	1.3	3.8	2.5
this work (Δx=0.000)	-0.02	2.28	1.97	2.78	2.32
this work (Δx=0.030)	-0.03	1.95	2.17	2.74	2.20

鉄原子の平均磁気モーメントはどちらの結果ともほとんど同じで 2.2-2.3μ_B であった。実験で報告されている大きな磁気モーメントはここでは確認されなかった。両結果で Fe(8*h*)と Fe(4*e*)の磁気モーメントの大小が入れ替わっている。Coehoorn *et al*.が用いた Jack の構造モデルに対し、構造解析の結果では Fe(8*h*)の変位によって窒素の第一近接原子が Fe(4*e*) から Fe(8*h*)に変わる。よって、Fe(8*h*)と Fe(4*e*)の電子状態が大幅に変化したため Fe(8*h*)と Fe(4*e*)の磁気モーメントの大小が入れ替わったと考えられる。具体的には 5-5-2 に述べるように、Fe(8*h*)と Fe(4*e*)で窒素原子に対し第一近接と第二近接が入れ替わることが直接的な原因である。

Fig5-4 のΔx=0.030 における全状態密度によると、フェルミ準位付近の $Fe_{16}N_2$ の down-spin の状態はブロードでかつピークが多いため、何らかの環境の変化でフェルミ準位が下がる方向に向かうと磁気モーメントが上昇すると予測される。Fig.5-3 の部分状態密度分布で N、Fe(8*h*)および Fe(4*e*)の部分状態密度分布には 0.0Ry 付近に鋭いピークが出現している。このピークは Fe(8*h*)の変位量が大きくなるに連れて増大する。Fe(8*h*)の変位量が大きくなるに連れて窒素の価電子は微増するものの大きな変化は見られない。それに比べ、Fe(4*e*)の down-spin は減少し、Fe(8*h*)の down-spin は増加する。よって N の *p* 軌道と Fe の *d* 軌道の混成を示すものであると考えるより、Fe(8*h*)が Fe(4*e*)から遠ざかることにより両者の相関が弱くなることに起因すると考えられる。

Table.5-2 に示すように、従来の実験の報告で局所磁気モーメントが得られているのは Nakajima *et al*.が行なったメスバウアー分光法[20]によってである。Nakajima *et al*.の結果は Fe(8*h*)と Fe(4*e*)の局所磁気モーメントの大小が本論文の計算結果と入れ替わっている事から、

変位量Δx<0.015 と見積もる事が出来る。しかしながら各局所磁気モーメントの絶対値が Fe(4*e*) と Fe(4*d*)の比が 3 倍程度と非常に大きく見積もられている。本論文の結果で最もその比が大きくなっているΔx=0.000 においても Fe(4*e*)は 1.97μ_B で、Fe(4*d*)では 2.78μ_B と見積もられており、その比はせいぜい 1.4 倍である。この不一致は実験結果の解析の仕方に問題があると考えられる。彼らは、メスバウアーピークの面積と局所磁気モーメントの積の総和が試料全体の磁気モーメントになると仮定している。しかしながらメスバウアー測定で直接的に測定しているものは内部磁場であり、磁気モーメントとは直接的な関係のない量である。なお、本論文の磁気モーメントの計算は、アップスピンとダウンスピンの差を計算の当初に設定した MT 球内において積分したものである。

5-5-2. Fe(8*h*)の変位が $Fe_{16}N_2$ の磁性に与える影響

Fig.5-13 においてΔx =0.008 で全エネルギーが最小値を取った。このことからΔx =0.008 のとき理論上安定な結晶構造と言える。実験結果（Δx=0.030)との差異が大きい理由は、計算に LDA（local density approximation：局所密度近似）を用いているためであろう。LDA の問題点に付いては 5-5-3 に後述する。よって、実際にΔx =0.008 の場合にこの系がもっとも安定になるとは断言しづらいが、Fe(8*h*)が対称性の高い変位量Δx=0 の位置から変位し、対称性を落とす傾向にあることは明らかとなった。

Fig.5-3 の部分状態密度を見ると、Fe(4*e*)と Fe(8*h*)において、Δx の増加に伴いΔx =0.000 では bcc のふたこぶ形が見られたが、Δx =0.030 ではふたこぶ形が崩れ bcc 的な状態密度と fcc 的な状態密度の中間的な状態密度に変化した。つまりΔx =0.030 では Fe(4*e*)と Fe(8*h*)の周りの環境が fct と bct の中間的な状態になっていると考えられる。Fig.5-16 に $Fe_{16}N_2$(Δx =0.030)と Fe_4N の窒素の周りの鉄の配位環境を示す。

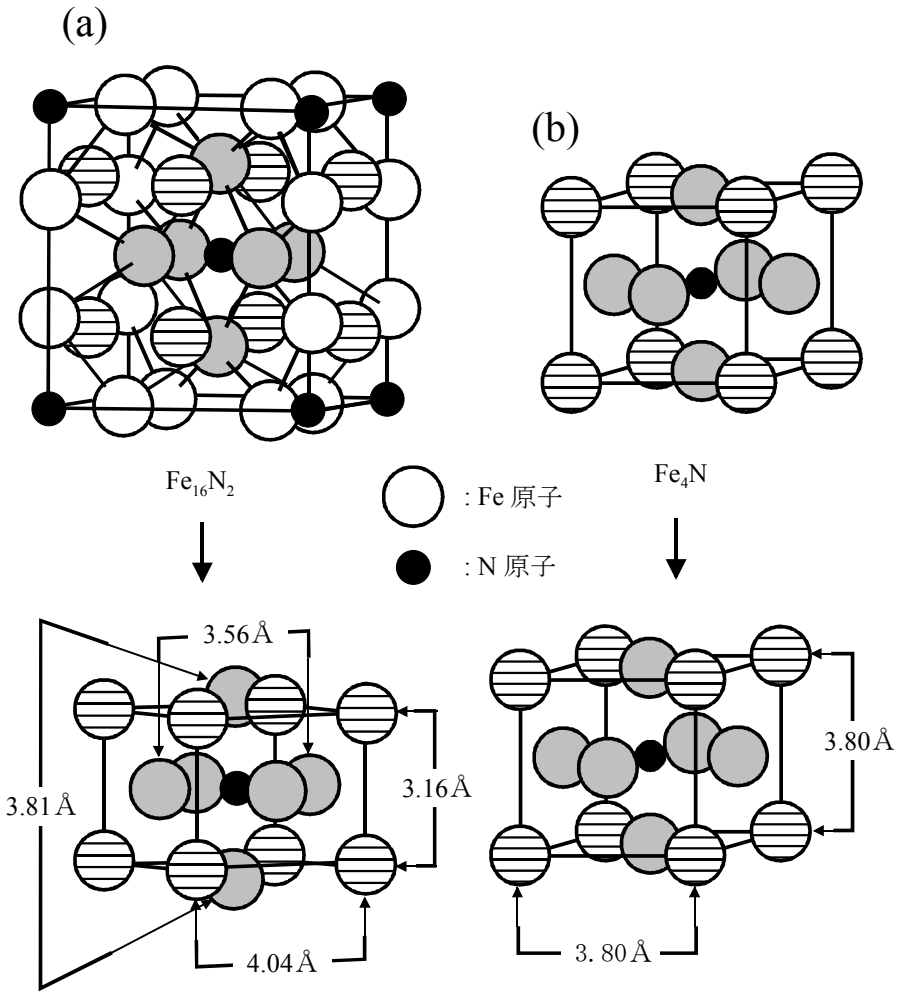


Fig.5-16; 窒素の近接原子の様子
(a) $Fe_{16}N_2$ (b) Fe_4N

この図から $Fe_{16}N_2$ の窒素周りの環境は Fe_4N のものと非常に似ていることが分かる。特に *a* 軸方向の横線の原子の原子間距離(4.04Å)と灰色の原子のそれ(3.56Å)の平均値は 3.80Å となり、Fe_4N の格子定数に非常に近くなる。また。また、*c* 軸方向の灰色の原子の原子間距離は 3.81Å で Fe_4N の格子定数に非常に近い。$Fe_{16}N_2$ は Fe_4N が析出する前に過渡的に生成される準安定物質であることを考えると、状態密度が bcc 的なものから fcc 的なものへ遷移していく中間段階を呈していることは非常に興味深い。

また、Δx=0.030 の全状態密度に注目するとΔx=0.000 のときに比べブロードになっていることから、わずかにフェルミ準位が減少するだけで磁気モーメントが増大するように伺える。つまり、ほんの少しの環境の変化により磁気モーメントの増大の可能性がある。環

境の変化とは析出の際に蓄えられた弾性歪、不純物による価電子制御、窒素濃度のゆらぎなどの今まで考慮されなかったものによる可能性もある。

5-5-3. 結晶場とバンド幅の関係の理論的考察

以下分散関係$\varepsilon(\boldsymbol{k})$の結晶依存性についてタイトバインディング近似を用いて議論する。まず軌道関数$\phi(\boldsymbol{r})$を有する自由原子はそのポテンシャルエネルギー$U(r)$の元に、

$$\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi(\boldsymbol{r})+(\varepsilon_0-U(r))\phi(\boldsymbol{r})=0 \tag{5.25}$$

を満たし、固有エネルギーをε_0とする。$\varepsilon(\boldsymbol{k})$は$\psi_k(\boldsymbol{r})$の形がすでに与えられているので、$V(\boldsymbol{r})$を結晶の周期ポテンシャルとして、$-(\hbar^2/2m)\nabla^2+V(\boldsymbol{r})$の期待値を求めれば良い。

$$\begin{aligned}\varepsilon(\boldsymbol{k})&=\int_{V_0}\psi_k^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)(-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r}))\psi_{k'}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)d\boldsymbol{r}\\&=N|C|^2\sum_l\exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l)\cdot t_l\end{aligned} \tag{5.26}$$

ここで、$\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{k}'$の直交性と$\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_n=\boldsymbol{R}_l$を用いた。$t_l$は Fig.5-17 に見られるように第1近接との波動関数の重なりと U と V とのポテンシャルの差（即ち $V=U+V-U$ とを用いた）の積の積分で表される。

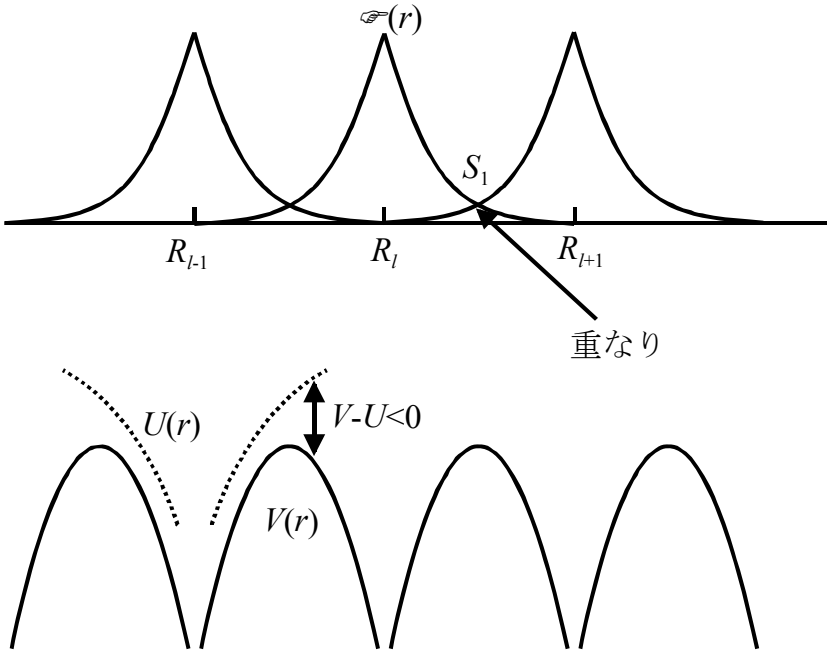


Fig.5-17; 結晶ポテンシャル V と原子ポテンシャル U と波動関数の重なり

t_0をt_lとして

$$\left.\begin{aligned} t_0 &= \varepsilon_0 + \int_{V_0} \phi^*(\boldsymbol{r})[V(\boldsymbol{r}) - U(\boldsymbol{r})]\phi(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \quad (l=0) \\ t_l &= \varepsilon_0 S_l + \int_{V_0} \phi^*(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R_l})[V(\boldsymbol{r}) - U(\boldsymbol{r})]\phi(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \end{aligned}\right\} \tag{5.27}$$

を得る。V-U<0 であるから t_0はϕとして s 波動関数を用いるとき準位ε_0の低下を意味する。$\varepsilon(\boldsymbol{k})$の $\boldsymbol{k}$ 依存性は近接原子の配置$\sum_l \exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l)$と振幅を与える t_lによって決まる。バンドの幅を与える$l \neq 0$の t_lは飛び移り積分と呼ばれる。一例として bcc における s 関数の作るバンドを求めてみる。

$$\varepsilon(\boldsymbol{k}) = \varepsilon_0 \mid t_0 \mid - \frac{z_1}{3} \mid t_1 - t_0 S_1 \mid (\cos k_x a \cos k_y a + \cos k_y a \cos k_z a + \cos k_z a \cos k_x a) \tag{5.28}$$

このように$\varepsilon(\boldsymbol{k})$は三角関数だけで表される。$t_l$, S_lは原子間距離に強く依存する。遷移金属のタイトバインディング(TB)近似によるバンドの構造の表現は、5 種の d 波動関数に対する t_0と t_lを 2 原子の位置、両波動関数の符号を直交性を考慮して得られる。その際 2 原子分子の分子軌道に対する記号がしばしば用いられる。それには 2 原子の中点を含む軸に垂直な面内の角度φに対する量子数が必要になる。極座標や共焦点楕円座標を用い、角度φの部分の波動関数$\Phi(\varphi)$の満たす$d^2\Phi/d\varphi^2 = -\lambda\Phi$の与える量子数λ=0,±1,±2,±3…に対し、σ, π, δ, …の分子軌道記号と両原子の波動関数を用い ddσ, ddπ, ddδのように表すものとする。

d の波動関数を有する bcc および fcc を取り上げ重なり積分は最隣接原子対のみとする。波動関数は$|3z^2 - r^2>=|1>$、$|x^2 - y^2>=|2>$、$|xy>=|3>$、$|yz>=|4>$、$|zx>=|5>$の５つがとられる。単位胞には 1 個の原子が存在すると考えると、5 枚のバンドがエネルギーマトリックスから得られる。

$$\begin{array}{c} \\ <1| \\ <2| \\ <3| \\ <4| \\ <5| \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{ccccc} |1> & |2> & |3> & |4> & |5> \end{array} \\ \begin{pmatrix} H_{11} & 0 & H_{13} & H_{14} & H_{15} \\ 0 & H_{22} & 0 & H_{24} & H_{25} \\ H_{31} & 0 & H_{33} & H_{34} & H_{35} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} & H_{45} \\ H_{51} & H_{52} & H_{53} & H_{54} & H_{55} \end{pmatrix} \end{array}$$

ただし、$\xi = k_x a,\ \eta = k_y a,\ \zeta = k_z a$ とすると

$$H_{11} = H_{22} = d_0 + [\frac{16}{3}(\mathrm{dd}\pi) + \frac{8}{3}(\mathrm{dd}\delta)]\cos\xi\cos\eta\cos\zeta$$

$$H_{13} = \frac{16}{3\sqrt{3}}[(\mathrm{dd}\pi) - (\mathrm{dd}\delta)]\sin\xi\sin\eta\cos\zeta$$

$$H_{14} = \frac{16}{3\sqrt{3}}[(\mathrm{dd}\pi) - (\mathrm{dd}\delta)]\sin\xi\sin\eta\sin\zeta$$

$$H_{15} = -\frac{8}{3\sqrt{3}}[(\mathrm{dd}\pi) - (\mathrm{dd}\delta)]\sin\xi\cos\eta\sin\zeta$$

$$H_{24} = [-\frac{8}{3}(\mathrm{dd}\sigma) + \frac{8}{9}(\mathrm{dd}\pi) + \frac{16}{9}(\mathrm{dd}\delta)]\cos\xi\sin\eta\sin\zeta$$

$$H_{25} = -\frac{8}{3}[(\mathrm{dd}\pi) - (\mathrm{dd}\delta)]\sin\xi\cos\eta\sin\zeta$$

$$H_{34} = [-\frac{8}{3}(\mathrm{dd}\sigma) + \frac{8}{9}(\mathrm{dd}\pi) + \frac{16}{9}(\mathrm{dd}\delta)]\cos\xi\sin\eta\sin\zeta$$

$$H_{35} = [-\frac{8}{3}(\mathrm{dd}\sigma) + \frac{8}{9}(\mathrm{dd}\pi) + \frac{16}{9}(\mathrm{dd}\delta)]\cos\eta\sin\zeta\sin\xi$$

$$H_{45} = [-\frac{8}{3}(\mathrm{dd}\sigma) + \frac{8}{9}(\mathrm{dd}\pi) + \frac{16}{9}(\mathrm{dd}\delta)]\cos\zeta\sin\xi\sin\eta$$

$$H_{33} = H_{44} = H_{55} = [\frac{8}{3}(\mathrm{dd}\sigma) + \frac{16}{9}(\mathrm{dd}\pi) + \frac{32}{9}(\mathrm{dd}\delta)]\cos\xi\cos\eta\cos\zeta$$

となる。Γ点の議論のみを行なう場合、$\xi = 0,\ \eta = 0,\ \zeta = 0$ となるので

エネルギーマトリックスは、

$$\begin{array}{c} \\ <1| \\ <2| \\ <3| \\ <4| \\ <5| \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{ccccc} |1> & |2> & |3> & |4> & |5> \end{array} \\ \begin{pmatrix} H_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{33} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{33} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{33} \end{pmatrix} \end{array}$$

となる。H_{11} と H_{33} はそれぞれ 2 重縮退した dγと 3 重縮退した dεと呼ばれる準位となる。

一般に $(\mathrm{ddm}) = \eta_{\mathrm{ddm}} \dfrac{\hbar^2 r_d^3}{md^5}$　ただし、r_d^3:原子半径、d:原子間距離である。

また理論的には $\eta_{\mathrm{dd}\sigma} = -\dfrac{45}{\pi}$、$\eta_{\mathrm{dd}\pi} = \dfrac{30}{\pi}$、$\eta_{\mathrm{dd}\delta} = -\dfrac{15}{2\pi}$ と与えられる。$\dfrac{\hbar^2 r_d^3}{\pi m} = A$

とおき、d_α をα-Fe の原子間距離とすると

$$H_{11} = d_0 + \frac{180}{d_\alpha^5}A、H_{33} = d_0 - \frac{380}{3d_\alpha^5}A、\Delta_\alpha = H_{11} - H_{33} = \frac{920}{3d_\alpha^5}A$$

となる。なお、このΔ_αの値とα-Fe のバンドからAの値を求めることができる。

同様に fcc の計算をすると bcc の場合と同様に H_{11} と H_{33} はそれぞれ 2 重縮退した dγと 3 重縮退した dεになる。ただし、

$$H_{11} = H_{22} = d_0 + \frac{3}{2}(\mathrm{dd}\sigma) + 6(\mathrm{dd}\pi) + \frac{9}{2}(\mathrm{dd}\delta)$$

$$H_{33} = H_{44} = H_{55} = d_0 + 3(\mathrm{dd}\sigma) + 4(\mathrm{dd}\pi) + 5(\mathrm{dd}\delta)$$

である。$\frac{\hbar^2 r_d^3}{\pi m} = A$ とおき、d_γ をγ-Fe の原子間距離とすると

$$H_{11} = d_0 + \frac{315}{4d_\gamma^5}A、H_{33} = d_0 - \frac{105}{2d_\gamma^5}A、\Delta_\gamma = H_{11} - H_{33} = \frac{525}{2d_\gamma^5}A$$

となる。よってバンド幅の比は、$\Delta_\alpha / \Delta_\gamma = 1.21$となる。つまり、fcc になると bcc に比べて dγと dεの結晶場分裂の幅が小さくなることが分かる。また、bcc から fcc に近づくに連れ鉄原子の周りの配位数は増加するので、バンド幅は広がり、状態密度のピーク幅が広がる。つまり、bcc の場合に状態密度において観察されるふたこぶ形が、fcc になると無くなり一つのブロードなピークになる理由の一つとして、dγと dεのピークが近づき両者の状態が混在する為であることが分かる。

5-5-4. LDA の問題点

LDA は交換相間相互作用を電子ガスが一様に分布するもので近似したものである。LDA を用いると電荷分布に場所ごとに偏りがある場合でも、一様な電子ガスのもので近似してしまうため、窒素と鉄の間隔が非常に狭く電子が局在しているような場合、エネルギーを高く見積もる傾向にある。また、電子間の相間相互作用は取り入れられているので、電子間の相関作用の強い場合には破綻する。

従って、一般に強相関電子系に対しては LDA は完全に破綻する事が知られている。また、強相関電子系ほどに深刻でなくても LDA が不充分である事は幾つかの例で知られている。それらを列挙すると、

(i) 半導体や絶縁体のバンドギャップが、LDA では実験値のせいぜい 2/3 程度である。こ

れは LDA では占有最高準位には物理的意味はあるが、非占有最低準位には物理的意味はないことによる。

(ii) LDA では凝集エネルギーが一般に過大評価され、格子定数が過小評価される傾向にある。

(iii) LDA では Fe や Co などの 3*d* 遷移金属の基底状態が正しく与えられない。

などである。つまり、格子定数の定量的な評価をするには LDA に問題がある。本論文には(ii)が該当すると考えられ、全エネルギーの評価に付いては格子定数を実験結果に固定している為に、全エネルギーの最小になるΔx の値に誤差を生じている可能性が存在する。

5-6. 結言

FLAPW 法による計算により以下の結果が得られた。

1. Fe(8*h*)と Fe(4*e*)の磁気モーメントは Fe(8*h*)の変位量Δx に非常に敏感に依存する。Fe(8*h*)の変位量Δx の増加に伴い各原子サイト部分状態密度が大きく変化した。
2. 鉄原子の部分状態密度の形状は、Δx=0.000 の時には bcc のふたこぶ形が残っていたのに対し、Δx=0.030 では完全にふたこぶ形は崩れて、bcc と fcc の中間的なものに変化した。このことから、Fe(8*h*)の変位が増大するに連れ、鉄原子の周りの環境が bcc と fcc の中間的な状態に変化したことを示している。
3. $Fe_{16}N_2$ の Fe 原子の平均磁気モーメントは 2.2 μ_B であり、α-Fe の磁気モーメントと同じ値であった。平均磁気モーメントの値は Fe(8*h*)の変位量Δx が変化しても大きく変わらない。
4. Δx=0.030 の全状態密度に注目すると、わずかにフェルミ準位が減少するだけで磁気モーメントが増大するように伺える。つまり、ほんの少しの環境の変化により磁気モーメントの増大の可能性がある。Fe-N 系の巨大磁気モーメントの源は、析出の際に蓄えられた弾性歪、不純物による価電子制御、窒素濃度のゆらぎによる電子状態変化などの今まで考慮されなかった理由を探求する必要がある。

参考文献

[1] A. Sakuma, J. Magn. Magn. Mater. **102**, 127 (1991).

[2] S. Ishida, K. Kitawatase, S. Fujii and S. Asano, J. Phys.: Condens. Mater, **4**, 765 (1992).

[3] R. Coehoorn, G. H. O. Daalderop and H. J. F. Jansen, Phys. Rev. B, **48**, 3830 (1993).

[4] H. Sawada, A. Nogami, T. Matsumiya and T. Oguchi, Phys. Rev. **B50**, 10004 (1994).

[5] D. C. Sun, E. Y. Jiang, M. B. Tian, C. Lin and X. X. Zhang, J. Appl. Phys., **79**, 5440 (1996).

[6] W. E. Wallace and Q. Huang, J. Appl. Phys., **75**, 5870 (1994).

[7] J. M. Coey, K. O. Donnell, Q. Qinian, E. Touchas and K. H. Jack, J. Phys. Condens. Matter. **6**, L23 (1994).

[8] C. Oritz, G. Dumpich and A. H. Morrish, Appl. Phys. Lett., **65**, 2737 (1994).

[9] M. A. Brewer, K. M. Krishnan and C. Oritz, J Appl. Phys., **79**, 5321 (1996).

[10] K. H. Jack, Proc. Roy. Soc. **A208**, 200 (1951).

[11] 例えば、金森順次郎、米沢富美子、川村清、寺倉清之：「固体―構造と物性」岩波書店、1994.

[12] 播磨尚朝、固体物理、1998、**33**、263.

[13] 別役潔、大阪府立大学修士論文、1996.

[14] 寺倉清之・浜田典昭、固体物理、1984、**19**、448.

[15] Kiyoshi Betsuyaku, Hisatomo Harima and Akira Yanase, J. Magn. Magn. Mater., **177-181** (1998) 1405.

[16] 柳瀬章：「空間群のプログラム」裳華房 (1994).

[17] U. von Barth and L. Hedin, J. Phys. C, **5**, 1629 (1972).

[18] H. Tanaka, S. Nagakura, Y. Nakamura and Y. Hirotsu, Acta Mater. **45** (1997) 1410.

[19] 岡本聡、東北大学博士学位論文 (1997).

[20] K. Nakajima, T. Yamashita, M. Tanaka and S. Okamoto, J. Appl. Phys., **70** (1991) 6033.

第 6 章
総括

6-1. 総括

α"-$Fe_{16}N_2$ は巨大飽和磁化を有する物質として報告されているが、今世紀の中頃に発見されて以来その結晶学的研究はほとんどなされていなかった。また、巨大和磁化の起源についても全く明らかになっていなかった。そこで本論文ではα"-$Fe_{16}N_2$ をバルク中での作製、電子顕微鏡でその析出形態の観察、電子回折法による結晶構造解析、構造解析結果に基づいたバンド計算による磁性評価という系統だった研究を行ない、今後なされるα"-$Fe_{16}N_2$ の磁性研究に寄与することを目指す。本論文で得られた結果の概要は以下の通りである。

第 1 章は緒言であり、α"-$Fe_{16}N_2$ に関する研究の歴史、用語の定義などについて触れたのち、本論文の目的について述べた。

第 2 章では窒素鋼マルテンサイトを 170℃で 7 日間焼き戻した試料の電子顕微鏡観察を行なった。窒素鋼マルテンサイトα'はα"と低窒素マルテンサイトα'_lに分解した。 α"は厚さ 10 nm、幅 100 nm 程度の板状析出物で *a*-*b* 面内に層状に析出し、その焼戻し母相が低窒素マルテンサイトα'_l (*c*/*a*=1.01～1.03, 0.26～0.77 mass％N)であった。α"相内では、窒素原子の規則配列領域は分域に分かれ、境界は窒素原子分布に関して反位相境界となっていた。α"は空間群 *I*4/*mmm* に属す正方晶で格子定数は *a*=0.572 nm, *c*=0.631 nm であった。α"内に余剰窒素が存在すると局所的に軸比 *b*/*a* は 1 からのずれを有する。測定の結果 *b*/*a* =1.016±0.016 であった。実際には *b* と *a* を区別するとこの値は 1.000 に関して対称的に分布すると考えられる。

第 3 章ではα"-$Fe_{16}N_2$ の析出過程の高分解能電子顕微鏡観察を行なった。70℃15 分の焼戻しでは、窒素原子のみが拡散し、bct 鉄の八面体隙間に 2 倍周期に fct 配列をするように確率的に分布した。70℃30 分の焼戻しでは、鉄原子が変調していることが確認された。70℃60 分の焼戻しでは、α"-$Fe_{16}N_2$ がクラスターとして析出し始めていることが確認された。160℃7 日間の焼戻しではα"-$Fe_{16}N_2$ の析出は終了しており、その中で窒素濃度の少ないα"相の存在が、$Fe_{16}N_2$ からの電子状態の変化を導き、その飽和磁化の増大に寄与している可能性

があることを提唱した。最終的に、窒素鋼マルテンサイトを焼き戻した際の析出の挙動の経時変化が得られた。それは、炭素鋼マルテンサイトの焼戻しの際に起こる変化と非常に多くの類似点が見られた。

第 4 章では $Fe_{16}N_2$ の IP を用いた電子線構造解析を行なった。$Fe_{16}N_2$ の電子回折強度をイメージングプレートを用いて解析した。結果きわめて精度良く構造解析が行うことが可能であった。電子線構造解析の結果、Fe(4*e*)の原子位置パラメータは z=0.303,　Fe(8*h*)の原子位置パラメータは x=0.220 であった。変位量がΔx=0 と考えられていた Fe(8*h*)の変位が実際にはΔx=0.030 であった。この変位が磁性に与える影響が今後とも注目される。また、$Fe_{16}N_2$ の析出のモデルを提案した。

第 5 章では FLAPW を用いたバンド計算による $Fe_{16}N_2$ の磁性の評価を行なった。Fe(8*h*)と Fe(4*e*)の磁気モーメントは Fe(8*h*)の変位量Δx に非常に敏感に依存する。Fe(8*h*)の変位量Δx の増加に伴い各原子サイト部分状態密度が大きく変化した。Fe(8*h*)の変位量Δx の増加に伴い Fe(8*h*)と Fe(4*e*)の間の相互作用が弱まったために、Fe(8*h*)の変位が増大するに連れ、鉄原子の周りの環境が bcc と fcc の中間的なものに変化した。$Fe_{16}N_2$ の Fe 原子の平均磁気モーメントは 2.2 μ_B であり、α-Fe の磁気モーメントとほぼ同じ値であった。平均磁気モーメントの値は Fe(8*h*)の変位量Δx が変化しても大きく変わらなかった。$Fe_{16}N_2$ の全状態密度からフェルミ準位が微減すると磁気モーメントが上昇することが予測された。このことから $Fe_{16}N_2$ が少しの環境の変化で磁気モーメントが増大する可能性が提言された。また、$Fe_{16}N_2$ の状態密度の形状は bcc と fcc の中間的なものになっており、$Fe_{16}N_2$ がマルテンサイト(bct)から Fe_4N(fcc)に変化する際に、その鉄原子が fcc と bcc の中間的構造を有して存在することと整合する。Fe-N 系の巨大飽和磁化の起源については、析出の際に蓄えられた弾性歪、不純物による価電子制御、窒素濃度のゆらぎによる電子状態変化などの今まで考慮されなかった理由を探求しなくてはならないと結論された。

第 6 章では本論文で得られた結果を総括し、本論文を締めくくった。

以下、本論文を全体的に総括する。従来の実験で、Fe-N 系で高飽和磁化を出す物質は必ず存在することは明らかである。しかもそれはα"の構造を有している事も過去の報告から容易に想像がつく。しかしながら、本論文の結果より、完全な $Fe_{16}N_2$ の結晶構造を有した物質からは大きな飽和磁化は期待されない。つまり、高飽和磁化を有する物質は、完全な $Fe_{16}N_2$ の結晶構造を有してはいないと予想された。多くの磁性研究者が磁性に関する理論を駆使してもその原因がわからないとすると、残る理由として考えられるのは、金属組織学

的な問題であろう。そこから容易に思いつくのは、析出の際に蓄えられる弾性歪による格子の変形や窒素濃度ゆらぎに伴う電子構造の変化などであり、今後これらの点に留意すればα"の磁性研究が進展する可能性が充分にあると結論付けられた。

6-2. 今後の課題

電子顕微鏡観察における今後の課題を述べる。α"の析出過程についてはある程度の観察がなされたが、分解過程については全く観察がなされなかった。α"を磁性材料として実用化するためには熱安定性の観点からも分解過程の電子顕微鏡観察が不可欠と考えられる。また、高飽和磁化を呈する薄膜試料そのものの構造解析と、その結果に基づいたバンド計算も必要であろう。バンド計算における今後の課題は、窒素濃度ゆらぎを加味した結晶構造についての計算である。本論文では窒素濃度が $Fe_{16}N_2$ のストイキオメトリーのもののみ計算を行なった。しかしながら、今後は窒素濃度がストイキオメトリーからずれることによる磁性への影響を考慮する必要があることが 3 章の高分解能観察から得られた。また、Fe 原子を他の遷移金属に置換することや N 原子を B 原子や C 原子に置換することによる磁性への影響を計算し、さらに大きな磁気モーメントを有する理想的な磁性材料を見出すことも重要である。磁性に関する今後の課題は、バルク中に析出したα"の飽和磁化、磁気モーメントの直接測定である。これらのことはα"の研究を飛躍させるであろうと考える。母相など他の物質の影響を受ける状態であると体積分率を見積もることが非常に難しい。しかしながら現在のところ、母相など他の物質の影響を全く受けない状態で、α"の磁性を測定する方法は皆無といっても過言ではない。

Appendix　A.

散漫散乱の解析方法

本論文では 3 章で扱った散漫散乱の詳細な解析は 3 次元的強度分布の測定が容易でない為に行なわなかった。以下その解析方法を示す。

基本格子反射は動力学的回折効果を受けるが、diffuse 散乱が fundamental に跳ね返る確率は、その消衰距離が非常に長く強度も非常に弱い為に十分に小さい。よって diffuse scattering の強度分布を正確に IP で測定できれば、後は Kinematical theory で解析を進めることが出来る。電子回折強度測定は従来フィルムを使用している場合には不可能であったが、IP を使用することによって可能になった。従来の報告によると炭素鋼マルテンサイトの場合 diffuse の分布は Fig.A-1 のようになっている。

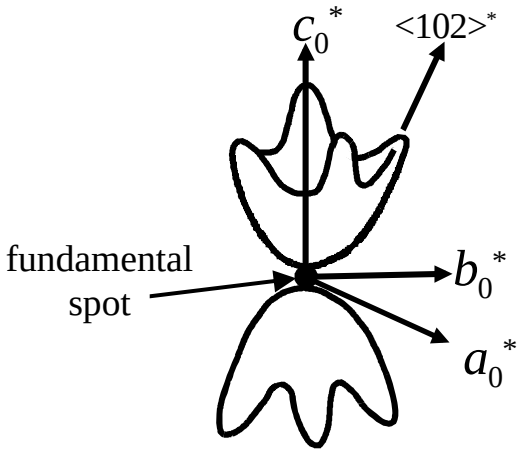


Fig. A-1; 炭素鋼マルテンサイトのdiffuseの分布

窒素鋼マルテンサイトの場合にspikeの伸びは炭素鋼の場合の<102>*であるかどうかは不明であるが、spike は似た方向に伸びており、しかも逆格子点では（Fig.A-1 のように逆格子点で diffuse 強度=0 かどうかは不明だが）明らかに強度が弱くなっている。

散漫散乱の強度測定方法：測定強度から background の除去、fundamental spot の強度を正確に行なうことが必要である。使用する反射は 002α'反射である。1 つの逆格子点を取り巻く Brillouin zone 内の各点の強度を求める。diffuse の強度 $I_d(\boldsymbol{h})$が求まったらこれをフーリエ変換すると Patterson 関数 $P(\boldsymbol{u})$が得られる。

$$P(\boldsymbol{u})=\int I_d(\boldsymbol{h})\cos 2\pi \boldsymbol{hu}\cdot \mathrm{d}u \qquad \propto \int \langle \Delta V(\boldsymbol{r})\rangle\langle \Delta V(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{u})\rangle\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$\Delta V(\boldsymbol{r})$:平均ポテンシャルからのポテンシャルゆらぎ：($\Delta V(\boldsymbol{r}) = \langle V(\boldsymbol{r})\rangle + \Delta V(\boldsymbol{r})$)

⇔2 体分布関数

$P(\boldsymbol{u})$が得られたら、ここから$\Delta V(\boldsymbol{r})$を推定する。推定した$\Delta V(\boldsymbol{r})$から $I_d(\boldsymbol{h})$を計算し、これを $I_d(\boldsymbol{h})$の実測値と比較する。

一例として一次元の場合を想定する。

Fig.A-2 のように(00l)*軸上の強度分布を以下のように仮定する。

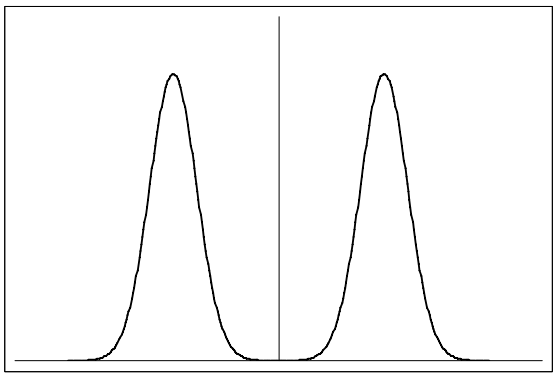


Fig. A-2; 00l軸上の強度分布

$$I_d = A\exp[-\alpha(l-l_0)^2]$$

$$P(u) = A \propto \int \exp[-\alpha(l-l_0)^2]\exp[-2\pi i l u]\mathrm{d}l$$

$$= A \propto \int \exp[-\alpha(l-l_0)^2]\exp[-2\pi i(l-l_0)u]\exp[-2\pi i l_0 u]\mathrm{d}l$$

$$= A \propto \int \exp[-\alpha(l-l_0)^2]\cos 2\pi(l-l_0)u\,\mathrm{d}(l-l_0) \times \cos 2\pi i l_0 u$$

$$= A\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\ \exp[-\frac{\pi^2}{\alpha}u^2]\cos 2\pi l_0 u$$

この図を Fig.A-3 に示す。

濃度ゆらぎに起因する散漫散乱強度は$I_{total}(u)$-$I_{bragg}(u)$である。$\Delta V(\boldsymbol{r})$は平均からのゆらぎであるので、Fig.A-3 で $P(u)$は必ず負の値を有する。1 番最初に 0 になる所は cluster の外形を反映し、主極大と第一極大との間隔は cluster の平均間隔を反映する。以上は一次元の解析であるが、これを 2 次元に拡大し、複数の方向の回折強度について解析を行なうと試料内の cluster の形状と分布状況が分かる。

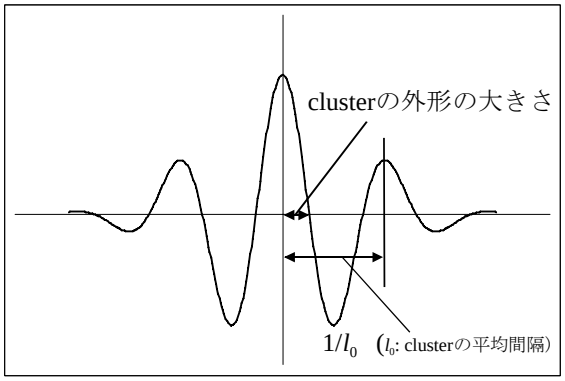


Fig. A-3; Fig.A-2のフーリエ変換関数

あとは cluster の内部構造を推定して、構造模型を作製し、回折強度を計算する。注意すべき点は、回折像には方位の異なった cluster の重なりが存在することである。

Appendix　B.

$Fe_{16}N_2$ の規準振動モードの導出

柳瀬によって開発された TSPACE[1]によって規準振動モードの導出も可能である。各原子の振動様式を知る事は、その物質の物性を知る上で重要な場合もある。ここでは基準振動モードの導出の手順について述べる。

Sawada らは $Fe_{16}N_2$ 中の optical mode を

$$2A_{1g}+A_{2g}+3A_{2u}+B_{1g}+2B_{2g}+B_{2u}+3E_g+4E_u$$

と報告している [2]。しかしこの導出は必ずしも単純なものではない。

$Fe_{16}N_2$ 中の原子の番号を Fig.B-1 の上部のように便宜的に付ける。各原子の名前のつけ方を Fig.B-1 の上部に示す。規準座標 Q は各変位の線形結合で表されるとともに既約表現の基底となる。以下、点群 4/*mmm* の各対称操作に対して可約表現を作成し、それを簡約化して既約表現に分割し、各既約表現に対し対応する規準振動モードを求める[3]。Table B-1 に各変位の対称操作による動向と各対称操作の指標を示す。

Table B-1; 各変位の対称操作による動向と各対称操作の指標

	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
(1*x*)	**(1*x*)**	-(1*y*)	**-(1*x*)**	**(1*x*)**	(1*y*)	**-(1*x*)**	(1*y*)	**(1*x*)**	**-(1*x*)**	-(1*y*)
(1*y*)	**(1*y*)**	(1*x*)	**-(1*y*)**	**-(1*y*)**	(1*x*)	**-(1*y*)**	-(1*x*)	**(1*y*)**	**(1*y*)**	-(1*x*)
(1*z*)	**(1*z*)**	**(1*z*)**	**(1*z*)**	**-(1*z*)**	**-(1*z*)**	**-(1*z*)**	**-(1*z*)**	**-(1*z*)**	**(1*z*)**	**(1*z*)**
(2*x*)	**(2*x*)**	-(3*y*)	-(4*x*)	(5*x*)	(4*y*)	-(4*x*)	(5*y*)	**(2*x*)**	-(3*x*)	-(2*y*)
(2*y*)	**(2*y*)**	(3*x*)	-(4*y*)	-(5*y*)	(4*x*)	-(4*y*)	-(5*x*)	**(2*y*)**	(3*y*)	-(2*x*)
(2*z*)	**(2*z*)**	(3*z*)	(4*z*)	-(5*z*)	-(4*z*)	-(4*z*)	-(5*z*)	**-(2*z*)**	(3*z*)	(2*z*)
(3*x*)	**(3*x*)**	-(4*y*)	-(5*x*)	(4*x*)	(3*y*)	-(5*x*)	(2*y*)	**(3*x*)**	-(2*x*)	-(5*y*)
(3*y*)	**(3*y*)**	(4*x*)	-(5*y*)	-(4*y*)	(3*x*)	-(5*y*)	-(2*x*)	**(3*y*)**	(2*y*)	-(5*x*)
(3*z*)	**(3*z*)**	(4*z*)	(5*z*)	-(4*z*)	**-(3*z*)**	-(5*z*)	-(2*z*)	**-(3*z*)**	(2*z*)	(5*z*)
(4*x*)	**(4*x*)**	-(5*y*)	-(2*x*)	(3*x*)	(2*y*)	-(2*x*)	(3*y*)	**(4*x*)**	-(5*x*)	-(4*y*)
(4*y*)	**(4*y*)**	(5*x*)	-(2*y*)	-(3*y*)	(2*x*)	-(2*y*)	-(3*x*)	**(4*y*)**	(5*y*)	-(4*x*)
(4*z*)	**(4*z*)**	(5*z*)	(2*z*)	-(3*z*)	-(2*z*)	-(2*z*)	-(3*z*)	**-(4*z*)**	(5*z*)	**(4*z*)**
(5*x*)	**(5*x*)**	-(2*y*)	-(3*x*)	(2*x*)	(5*y*)	-(3*x*)	(4*y*)	**(5*x*)**	-(4*x*)	-(3*y*)
(5*y*)	**(5*y*)**	(2*x*)	-(3*y*)	-(2*y*)	(5*x*)	-(3*y*)	-(4*x*)	**(5*y*)**	(4*y*)	-(3*x*)
(5*z*)	**(5*z*)**	(2*z*)	(3*z*)	-(2*z*)	**-(5*z*)**	-(3*z*)	-(4*z*)	**-(5*z*)**	(4*z*)	(3*z*)
(6*x*)	**(6*x*)**	-(6*y*)	**-(6*x*)**	(7*x*)	(7*y*)	-(7*x*)	(7*y*)	(7*x*)	**-(6*x*)**	-(6*y*)
(6*y*)	**(6*y*)**	(6*x*)	**-(6*y*)**	-(7*y*)	(7*x*)	-(7*y*)	-(7*x*)	(7*y*)	**(6*y*)**	-(6*x*)
(6*z*)	**(6*z*)**	**(6*z*)**	**(6*z*)**	-(7*z*)	-(7*z*)	-(7*z*)	-(7*z*)	-(7*z*)	**(6*z*)**	**(6*z*)**
(7*x*)	**(7*x*)**	-(7*y*)	**-(7*x*)**	(6*x*)	(6*y*)	-(6*x*)	(6*y*)	(6*x*)	**-(7*x*)**	-(7*y*)
(7*y*)	**(7*y*)**	(7*x*)	**-(7*y*)**	-(6*y*)	(6*x*)	-(6*y*)	-6*x*)	(6*y*)	**(7*y*)**	-(7*x*)
(7*z*)	**(7*z*)**	**(7*z*)**	**(7*z*)**	-(6*z*)	-(6*z*)	-(6*z*)	-(6*z*)	-(6*z*)	**(7*z*)**	**(7*z*)**
(8*x*)	**(8*x*)**	-(9*y*)	**-(8*x*)**	(9*x*)	(8*y*)	-(9*x*)	(8*y*)	(9*x*)	**-(8*x*)**	-(9*y*)
(8*y*)	**(8*y*)**	(9*x*)	**-(8*y*)**	-(9*y*)	(8*x*)	-(9*y*)	-(8*x*)	(9*y*)	**(8*y*)**	-(9*x*)
(8*z*)	**(8*z*)**	(9*z*)	**(8*z*)**	-(9*z*)	**-(8*z*)**	-(9*z*)	**-(8*z*)**	-(9*z*)	**(8*z*)**	(9*z*)
(9*x*)	**(9*x*)**	-(8*y*)	**-(9*x*)**	(8*x*)	(9*y*)	-(8*x*)	(9*y*)	(8*x*)	**-(9*x*)**	-(8*y*)
(9*y*)	**(9*y*)**	(8*x*)	**-(9*y*)**	-(8*y*)	(9*x*)	-(8*y*)	-(9*x*)	(8*y*)	**(9*y*)**	-(8*x*)
(9*z*)	**(9*z*)**	(8*z*)	**(9*z*)**	-(8*z*)	**-(9*z*)**	-(8*z*)	**-(9*z*)**	-(8*z*)	**(9*z*)**	(8*z*)
指標	27	3	-5	-1	-5	-3	-3	5	5	5

※　　太字は直接指標に影響する部分である。

	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
指標×位数	27	6	-5	-2	-10	-3	-6	5	10	10

ここで求まった指標の表現は可約表現である。次に点群 4/*mmm* の指標表を用いて大直交定理を用いて、上で求めた可約表現を簡約化して既約表現にする。Table B-2 に点群 4/*mmm* の指標表を示す。

Table B-2; 点群 4/*mmm* の指標表

	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	[4/*mmm*]	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	$\mathbf{R}_z$	
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	$(\mathbf{R}_x, \mathbf{R}_y)$	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)	

直交定理を用いることにより各々の表現がいくつ含まれるかを調べることができる。

A_{1g}: [27+6+(-5)+ (-2)+ (-10)+(-3)+ (-6)+5+10+10]/16=2

A_{2g}: [27+6+(-5)- (-2)- (-10)+(-3)+ (-6)+5-10-10]/16=1

B_{1g}: [27-6+(-5)+ (-2)- (-10)+(-3)- (-6)+5+10-10]/16=2

B_{2g}: [27-6+(-5)- (-2)+ (-10)+(-3)- (-6)+5-10+10]/16=1

E_g: [2×27-2×(-5)+2×(-3)-2×5]/16=3

A_{1u}: [27+6+(-5)+ (-2)+ (-10)-(-3)- (-6)-5-10-10]/16=0

A_{2u}: [27+6+(-5)- (-2)- (-10)-(-3)- (-6)-5+10+10]/16=4

B_{1u}: [27-6+(-5)+ (-2)- (-10)-(-3)+ (-6)-5-10+10]/16=1

B_{2u}: [27-6+(-5)- (-2)+ (-10)-(-3)+ (-6)-5+10-10]/16=0

E_u: [2×27-2×(-5) -2×(-3) +2×5]/16=5

よって既約表現は

$$\Gamma = 2A_{1g} + A_{2g} + 2B_{1g} + B_{2g} + 3E_g + 4A_{2u} + B_{1u} + 5E_u$$

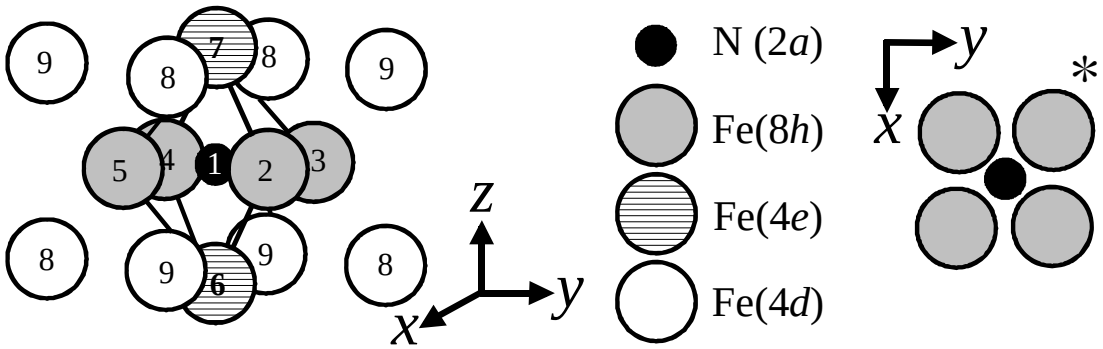
となる。音響フォノンモードは$\Gamma = A_{2u} + E_u$であるので、光学フォノンモードは

$$\Gamma = 2A_{1g} + A_{2g} + 2B_{1g} + B_{2g} + 3E_g + 3A_{2u} + B_{1u} + 4E_u$$

となる。

規準座標Qは各変位の線形結合で表され各対称操作の指標から振動モードを導出できる。各々の表現に対する振動モードを Fig. B-1 に図示する。各々の振動様式は矢印で示す。矢印の長さは振幅を表す。2 次元表現の際に縮退が生じる場合は、便宜的に点線矢印で示す。E_u 表現のうち四角で囲んだものは組をなしており、お互いの線形結合が表現をなす。

群論で導出できるのは各振動の表現に対する振動の方向と相対的な振幅のみであり、各振動の振動数などは群論からは導出できない。よって理論計算から振動数を求めるには各原子にかかる力からバネ定数を求める方法が一般的である。



※スペースの関係上Fe(4*d*)が振動モードに寄与しない場合は省略してある。
＊印のついた振動モードは*z*軸方向の投影図である。
点線矢印は2次元の表現の縮退を表す。

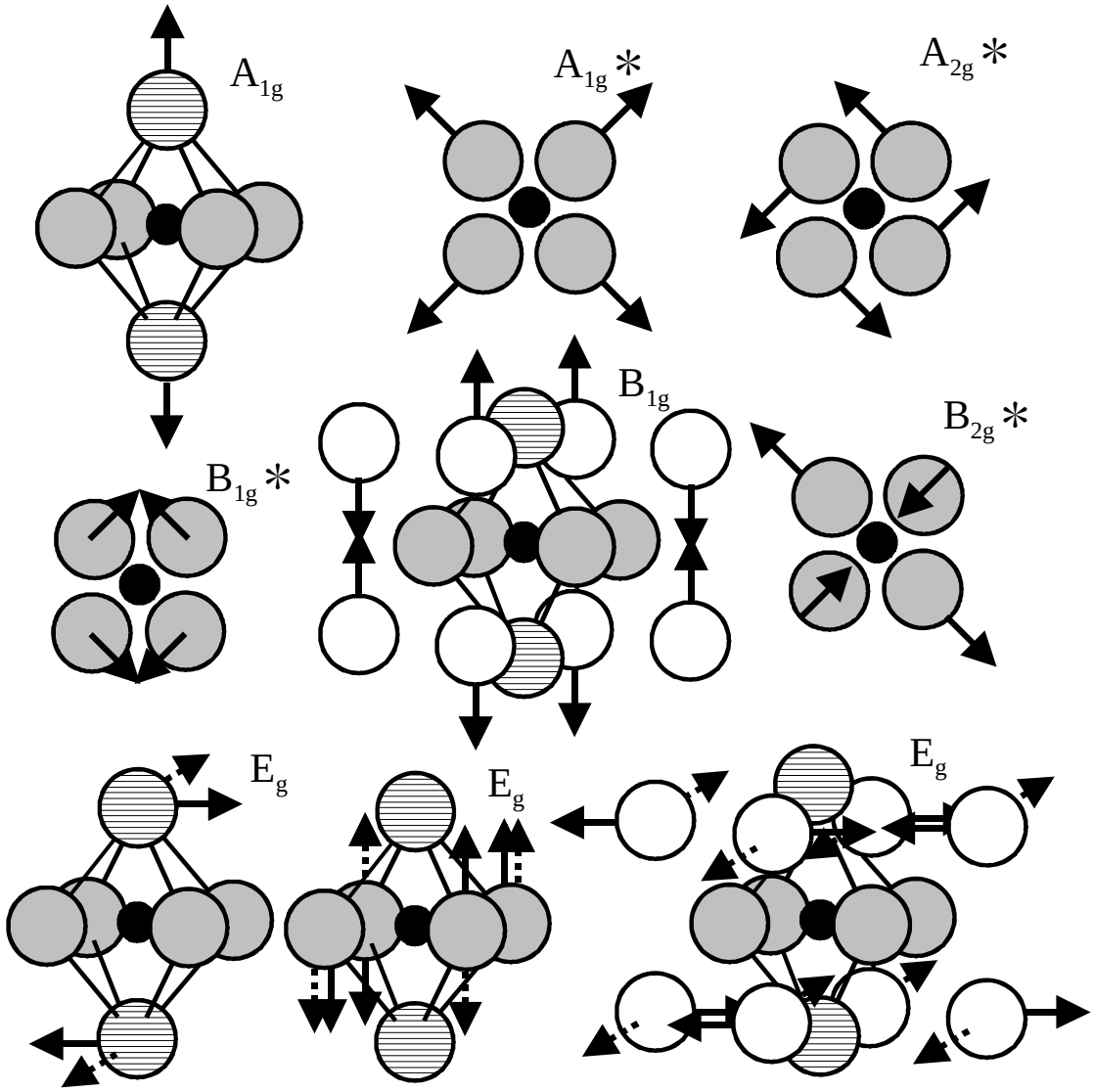


Fig.B-1; $Fe_{16}N_2$ の各既約表現に対する規準振動モード

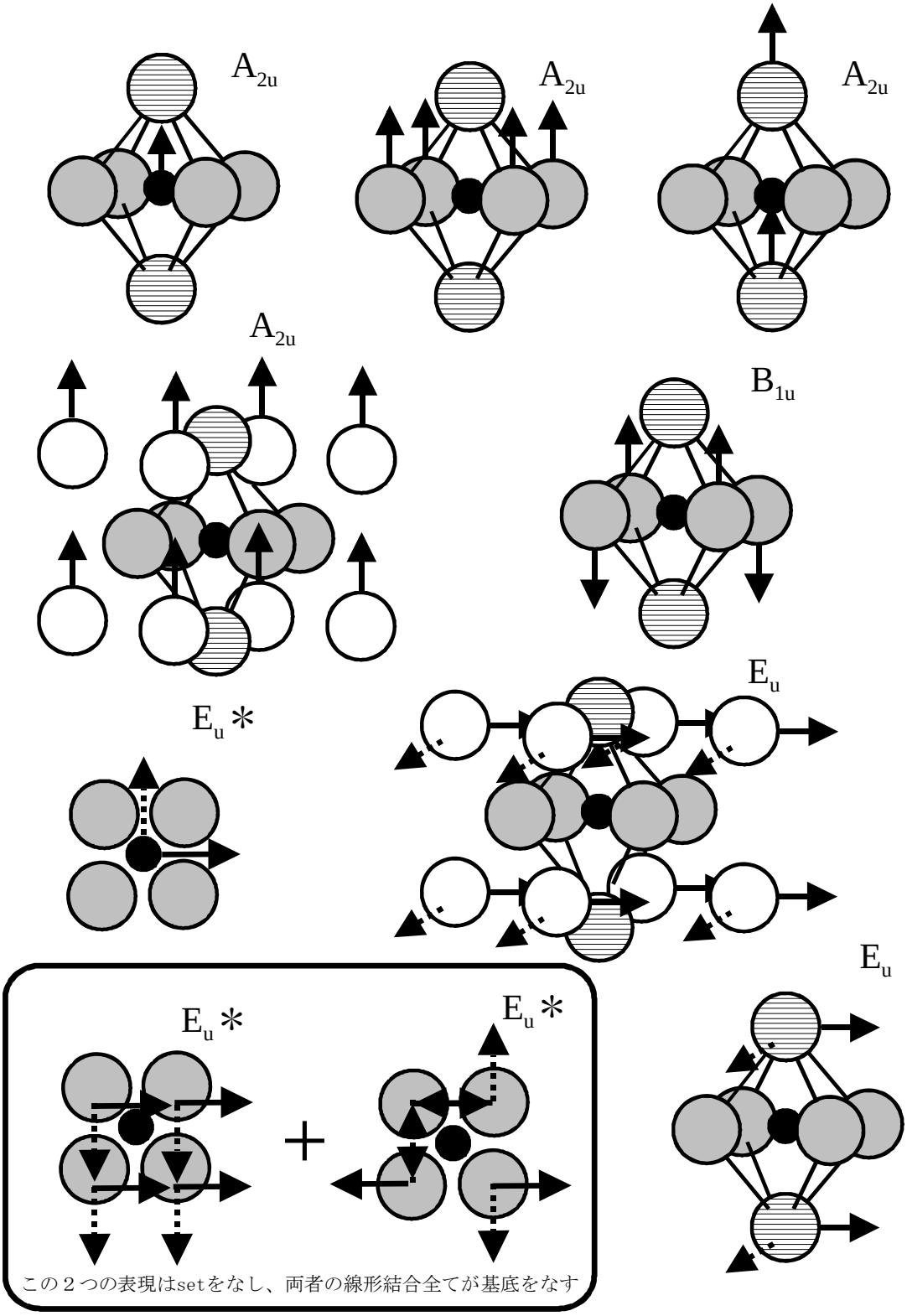


Fig.B-1; continued

参考文献

[1] 柳瀬章、「空間群のプログラム」、裳華房　(1994).

[2] H. Sawada, A. Nogami, T. Matsumiya and T. Oguchi, Phys. Rev. B**, 50**, 10004 (1994).

[3] 群論に関する記述は
G.バーンズ著、中村輝太郎・澤田昭勝共訳、「群論入門」、培風館 (1983).
などの教科書を参照されたい。

本論文に関わる研究発表

投稿論文

1. H. Tanaka, S. Nagakura, Y. Nakamura and Y. Hirotsu, Acta Materialia, **45**, 1401 (1997). ”ELECTRON CRYSTALLOGRAPHY STUDY OF TEMPERED IRON-NITROGEN MARTENSITE AND STRUCTURE REFINEMENT OF PRECIPITATED α"-$Fe_{16}N_2$”

2. H. Tanaka, H. Harima, T. Yamamoto, H. Katayama-Yoshida, Y. Nakata and Y. Hirotsu, J. Magn. and Magn. Mater., **177-181**, 1468 (1998). ”Theoretical Study of Electronic Band Structure and Magnetic Property of $Fe_{16}N_2$ Based on FLAPW Calculations ”

3. H. Tanaka and Y. Hirotsu, Electron Microscopy 1998, Paper presented at ICEM14, Cancun, Mexico, 31 August to 4 September 1998, Symposium X, volume II. ”High-resolution electron microscope observation of $Fe_{16}N_2$ precipitates during tempering of iron-nitrogen martensite”

4. 田中啓文、弘津禎彦、日本応用磁気学会誌、**23**, (1999). (採録、第 3 号に掲載予定)
「強磁性窒化物 $Fe_{16}N_2$ の電子顕微鏡・電子回折法による研究とバンド計算による磁性評価」

5. H. Tanaka, H. Harima, T. Yamamoto, H. Katayama-Yoshida, Y. Nakata and Y. Hirotsu, submitted to Phys. Rev. B, ” Electronic Band Structure and Magnetic Property of $Fe_{16}N_2$ by FLAPW method”

6. H. Tanaka and Y. Hirotsu, submitted to J. J. Appl. Phys. ” On $Fe_{16}N_2$ precipitates during tempering of iron-nitrogen martensite with high-resolution electron microscopy”

学会発表

1. 日本金属学会春期大会（第 114 回）大会　東京工業大学 1994 年 4 月
「Fe - N マルテンサイト α' からの α" の生成・電顕観察」

2. 日本金属学会秋期大会（第 115 回）大会　九州大学　1994 年 10 月

シンポジウム講演

「鉄-窒素マルテンサイトの焼戻しの電子顕微鏡・電子回折による研究」

3.日本金属学会春期大会（第 116 回）大会　東京理科大学　1995 年 4 月

「 鉄-窒素マルテンサイトの焼戻しの電子顕微鏡・電子回折による研究 (II) 」

4.日本結晶学会平成 7 年度年会　　名古屋大学　1995 年 10 月

「マルテンサイト窒素鋼から析出した強磁性窒化鉄 α"- $Fe_{16}N_2$ の電子回折による構造研究」

5.日本金属学会秋期大会（第 117 回）ハワイ大会　ヒルトン・ハワイアン・ヴィレッジ（ホノルル・ハワイ）　1995 年 12 月

「Structural Study of α"- $Fe_{16}N_2$ Precipitated from Tempered Iron-Nitrogen Martensite by Electron Microscopy and Diffraction」

6.日本金属学会秋期大会（第 119 回）大会　北海道大学　1996 年 9 月

「イメージングプレートを利用した強磁性窒化物 α"-$Fe_{16}N_2$ の電子線構造解析」

7.日本金属学会秋期大会（第 119 回）大会　北海道大学　1996 年 9 月

「強磁性窒化物 α"- $Fe_{16}N_2$ の LAPW 法によるバンド計算」

8.日本結晶学会平成 8 年度年会　　姫路工業大学　1996 年 11 月

「α"- $Fe_{16}N_2$ の構造と磁性」

9.日本金属学会春季大会（第 120 回）大会　東京理科大学　1997 年 3 月

「FLAPW 法による $Fe_{16}N_2$ のバンド計算」

10.日本応用物理学会春期大会（第 44 回）大会　日本大学　1997 年 3 月

「$Fe_{16}N_2$ の結晶構造と磁性」

11.日本電子顕微鏡学会（第 53 回）大会 尼崎市総合文化センター 1997 年 5 月
「イメージングプレートを利用した $Fe_{16}N_2$ の電子線構造解析」

12.International Conference on Magnetism,Cairns Convention Centre, Cairns, Australia,1997 年 7 月
「Structure and Magnetic Property of $Fe_{16}N_2$ Precipitated from Tempered Iron-Nitrogen Martensite」

13.日本金属学会秋季（第 121 回）大会　東北大学　1997 年 9 月
「$Fe_{16}N_2$ の析出過程の高分解能電子顕微鏡観察」

14.日本電子顕微鏡学会（第 54 回）大会　仙台国際センター　1998 年 5 月
「$Fe_{16}N_2$ の析出過程の高分解能電顕像を用いた解析」

15.International Conference on Electron Microscopy,　Cancun Convention Center, Cancun, Mexico, 1998 年 8 月
「High-resolution electron microscope observation of $Fe_{16}N_2$ precipitates during tempering of iron-nitrogen martensite」

16.日本応用磁気学会講演会　北海道大学　1998 年 9 月
招待講演
「強磁性窒化物 $Fe_{16}N_2$ の電子顕微鏡法・電子回折法による研究とバンド計算による磁性評価」

17.日本金属学会秋季大会（第 123 回）　愛媛大学　1998 年 9 月
「強磁性窒化物 $Fe_{16}N_2$ の析出に伴う散漫散乱強度変化のイメージングプレートを用いた観察」

謝辞

α''-$Fe_{16}N_2$ に関する研究は、私が早稲田大学の 4 年次に材料工学科の長倉研究室に配属された際に始めたものです。その後早稲田大学大学院修士課程では小山研究室、大阪大学大学院博士後期課程では産業科学研究所・弘津研究室と所属を変えつつもテーマを一貫して参りました。そのために多くの方々にお世話になってしまう結果となりました。以下個々に御礼申し上げます。

まず、本研究は一部、三菱マテリアル(株)、日本電子(株)、日本学術振興会特別研究員奨励費、風戸科学振興財団よりご支援をいただきました。心より御礼申し上げます。

大阪大学産業科学研究所の弘津禎彦教授には私の研究全般に対し、親身になって下さった上、終始ご丁寧なご指導を賜りましたことに心から感謝の意を表し、厚く御礼を申し上げます。特に私の研究テーマに興味と理解を示して頂き、博士課程学生としてテーマごと受け入れていただいたことに感謝申し上げます。同・中田芳幸助手、大久保忠勝助手、卞波助手には具体的な研究の進め方を適切にアドバイス頂きましたことに感謝いたします。本論文をまとめるに当たり、貴重なご意見と適切なご教示を賜りました大阪大学産業科学研究所の吉田博教授、中嶋英雄教授、大阪大学超高圧電子顕微鏡センターの森博太郎教授、大阪大学工学部の山本雅彦教授に心から感謝の意を表します。

私に本研究テーマを与えてくださった早稲田大学前客員教授、現同大学各務記念材料技術研究所客員研究員である長倉繁麿東京工業大学名誉教授・長岡技術科学大学名誉教授に心より深く感謝申し上げます。先生には学部三年次仮配属以来、研究実験の進め方のみならず、ものの見方考え方に始まり、日常生活における知恵、人生に対する know how までもお教え頂きました。先生の奇抜な御意見には時々驚かされることもありましたが有意義なディスカッションができたと思っております。先生に教わったこと全てが現在の研究生活の基礎になっていることは言うまでもありません。

修士課程在学中、私の研究遂行を暖かく見守って下さった早稲田大学理工学部の小山泰正教授に心より感謝致します。先生には実験に関しての具体的なアドバイスを頂き、ありがたく存じます。また実験がうまく行かないときに励まして下さったことは現在も心に残っております。

東京工業大学工学部の中村吉男助教授には主に電子顕微鏡等の学術的な助言、助力を賜りましたことに感謝致します。日本電子（株）の及川哲夫博士及び松下光英博士にはイメ

ージングプレートのデータ解析に貴重な時間を割いて頂いたことに感謝申し上げます。

大阪大学産業科学研究所の播磨尚朝助教授には FLAPW 法によるバンド計算を一から丁寧にお教えいただき、さらに有用なディスカッションを賜りましたことに感謝致します。また、大阪大学大学院基礎工学研究科の大学院生、別役潔氏にはバンド計算の際に細かい相談に乗っていただきましたことに感謝いたします。Appendix の格子振動について丁寧なご助言を賜りました大阪大学産業科学研究所研究支援推進員の柳瀬章大阪府立大学名誉教授に謝意を表します。なお、本研究におけるバンド計算には東京大学物性研究所の大型計算機センターを利用しました。

$Fe_{16}N_2$ の磁性に関する有用なディスカッションを賜りました東北大学科学計測研究所の北上修助教授、岡本聡助手、東北大学電気通信研究所の杉田愃教授、日立製作所(株)中央研究所の星屋裕之氏ならびに高橋宏昌氏、日立金属（株）の佐久間昭正博士、ジャパンエナジー(株)の高橋秀行博士、東北大学大学院の高橋（旧姓河野）有紀子氏、旭化成(株)中央研究所の山本哲也博士、大阪大学基礎工学部の那須三郎教授、窒素鋼の焼戻しに関するご助言を頂きました日本ファインセラミックスセンターの楠美智子博士に心よりお礼申し上げます。

平成 10 年 9 月に北海道大学にて行なわれた日本応用磁気学会学術講演会にて招待講演をさせていただきました。私のような若輩者をご招待下さいました学会の関係者の方々に深くお礼申し上げます。

大阪大学産業科学研究所リサーチアシスタント(1997)、日本学術振興会特別研究員(1998)の両制度には給与により生活を支えていただきました。経済的に厳しい中、これらのご支援がなければ私は、今ごろはどうなっていたか分かりません。深く深くお礼申し上げます。

私とともに学び、笑い、苦しみながら日々の研究生活を過ごした早大・旧長倉研究室、小山研究室そして阪大産研・弘津研究室の OB、OG を含む学生諸氏に謝意を表します。最後に、私を影ながら支えてくれました両親に謝意を表して、この論文の末尾とさせていただきます。

平成１１年１月　著者

春夏冬二升五合