

鉄窒化物ナノ粒子の XAFS

○中川貴^{1,*}、加納正孝¹、小薄孝裕¹、山本孝夫¹、江村修一²

¹大阪大学大学院工学研究科、²大阪大学産業科学研究所

nakagawa@nucl.eng.osaka-u.jp

はじめに 鉄-窒素系の化合物は数多く報告されていて、磁性材料として様々な分野での応用が期待されている。安定したバルクの鉄窒化物としては γ -Fe₄N、 ϵ -Fe_{2.4}N、 ζ -Fe₂Nが存在し、そのうち γ -Fe₄Nと ϵ -Fe_{2.4}Nは強磁性体で、鉄金属に匹敵する磁気モーメントを有する。液体窒素以上の高温でも作動する磁気冷凍システムの冷凍物質として、非磁性マトリクスに強磁性ナノ粒子を分散させた超常磁性ナノコンポジットが検討されている。本研究グループでは、 γ -Fe₄Nと ϵ -Fe_{2.4}Nのナノ粒子の合成、銀マトリクスにこれらの窒化物を分散させた超常磁性ナノコンポジットの作成、また、それらの物質の磁気特性に関する研究を行っている。第2回本討論会では、Fe K吸収端のXANESから、銀に数%鉄窒化物分散させたナノコンポジット中の鉄窒化物相を同定したことについて発表した^[1]。今回は鉄窒化物ナノ粒子のFe K端吸収スペクトルに現れるサイズ効果について検討する。

試料の合成 2種類のナノサイズの窒化物と、比較する標準試料として4種類の粗粒の鉄窒化物を合成した。ナノ窒化物は、不活性ガス凝集法で合成したナノ鉄酸化物を水素還元し、723Kでアンモニア窒化することで合成した。生成物は透過型電子顕微鏡で観察し、その粒径を測定した。粗粒窒化物の ϵ -Fe_{2.4}Nと ζ -Fe₂Nについては、市販の粒径2 μ mの鉄酸化物をアンモニア気流で温度と流量を調整して還元・窒化した。得られた生成物の窒素含有量を窒素酸素分析装置で測定した。また、粗粒の γ -Fe₄Nは市販の鉄粉末(1 μ m)をアンモニアと水素の混合ガスで窒化して合成した。X線回折から、いずれの生成物も単相の窒化物が得られていることを確認した。表1に試料の組成と構造パラメータをまとめる。

XAFS測定 XAFS測定はPFのBL7Cで通常の室温透過法で行った。Si(111)面で単色化し、ビーム強度を60%にデチューニングして高調波を除去した。粉末窒化物試料をスコッチテープに均一に塗布し、吸収端でのジャンプが適切な値になるようにテープの枚数を調整した。X線のエネルギーはCu金属のCuK吸収端のプリ

表1 合成した鉄窒化物の組成と構造パラメータ

試料*	相**	組成 x in Fe _x N	粒径 Å	格子定数(Å)		
				a	b	c
N1- ϵ	ϵ	3.3 [#]	200~300	4.666	---	4.372
N2- γ	γ	4.0 [#]	200~300	3.794	---	---
C1- ζ	ζ	1.99 ^{##}	>20000	4.832	5.526	4.429
C2- ϵ	ϵ	2.07 ^{##}	>20000	4.787	---	4.420
C3- ϵ	ϵ	2.23 ^{##}	>20000	4.772	---	4.418
C4- γ	γ	4.0 [#]	>10000	3.791	---	---

*Nはナノ粒子、Cは粗粒を意味する ** ζ -Fe₂N:斜方晶(*Pbcn*)、 ϵ -Fe_{2.4}N:六方晶(*P6₃22*)、 γ -Fe₄N:立方晶(*Fm3m*)

[#]格子定数より決定 ^{##}化学分析により決定

表2 EXAFS 解析で得られた局所構造パラメータと X 線回折で求めた原子間距離

Sample	EXAFS						XRD		
	ΔE_0 (eV)	σ^2 (10^{-3}\AA^2)	R-factor %	1st shell (N)		2nd shell (Fe)	x in Fe_xN^*	R_{1st} (\AA)	R_{2nd} (\AA)
				CN	R_{1st} (\AA)	R_{2nd} (\AA)			
N1- ϵ	4.6	12.5	1.9	4.3	1.94	2.76	1.40	1.904 [#]	2.689 [#]
N2- γ'	2.7	14.2	2.4	3.3	1.92	2.69	1.82	1.897	2.683
C1- ζ	4.5	8.1	1.9	3.1	1.95	2.76	1.94	1.948 [#]	2.755 [#]
C2- ϵ	4.8	9.4	1.8	2.9	1.94	2.75	2.07	1.941 [#]	2.745 [#]
C3- ϵ	4.7	9.7	2.4	2.6	1.93	2.74	2.31	1.937 [#]	2.739 [#]
C4- γ'	2.7	9.3	1.5	1.5	1.89	2.69	4.00	1.896	2.681

* 2nd shell の鉄原子が12個として、1st shell の配位数から算出 # 平均距離

エッジを基準に補正し、マシンタイム中は Fe 金属の K 端 XANES を定期的に測定してずれのないことを確認した。測定エネルギー範囲は 7.0~7.8 keV である。

結果と考察 紙面の都合上 EXAFS 解析についてのみ報告する。 ζ -Fe₂N、 ϵ -Fe_{2.4}N、 γ' -Fe₄N は、それぞれ異なる結晶構造をとるが(表1注参照)、鉄原子を中心とした局所構造は非常に似ている。いずれの窒化物もおよそ 1.9 Å に窒素濃度に対応した 1st shell があり、2.7 Å 付近に 12 個の鉄からなる 2nd shell を形成している。EXAFS 解析に用いたプログラムは FEFFIT で、X 線回折で得られたそれぞれの窒化物の格子定数 (ϵ 相については文献値を用いた^[2]) をもとに、FEFF7 で理論パラメータを算出し、1st shell と 2nd shell の単散乱 path をフィッティングに使用した。解析した k の範囲はすべての試料でおよそ 2.0~13.3 Å⁻¹、逆フーリエ変換の範囲は、位相補正なしの値でおよそ 0.7~2.6 Å である。フィッティングパラメーターはエネルギーシフト ΔE_0 、デバイワラー因子 σ^2 、原子間距離 R_{1st} 、 R_{2nd} 、1st shell の窒素の配位数 CN、及び減衰定数 S_0^2 で、ナノ粒子の場合この減衰定数は粗粒で得られた値に固定した。表2に EXAFS 解析の結果を示す。いずれの解析でも R-factor は 2.4% 以下になった。標準試料である粗粒窒化物の EXAFS 解析の結果と、化学分析などで求めた組成や、X 線回折の結果から算出した原子間距離を比較すると非常によく一致していることがわかる。このことは、XAFS 測定と解析の正しさを裏付けている。ナノ粒子と粗粒の結果を比較すると、同じ相同士のエネルギーシフトはほとんど変わらない。しかし、ナノ粒子のデバイワラー因子は大きくなっていることがわかる。これは粒子が小さいために格子の乱れが大きくなっていることに起因する。ナノ粒子の組成をみると、EXAFS 解析では、どちらの場合でも窒素濃度が高い方にシフトしている。これは、粒子表面が Fe ではなく N で覆われており、表面付近の Fe 原子は 2nd shell の配位数が 12 よりも少なくなる効果が現れていると考えられる。直径 20nm の球の Fe₃N を考え、その中の原子を数えると Fe はおよそ 30 万個で、7.2% の 2 万 2 千個は表面付近に配置している。また、表面付近の Fe 原子の octahedral site にはすべて N 原子が配位していると仮定すると、N 原子は約 11 万 7 千個で組成 x は 2.57 まで減少する。構成する Fe 原子の数が同じならば球が最も表面付近の原子が少なくなるので、実際は組成 x はもう少し小さな値になると考えられる。それでもなお EXAFS 解析で得られた値とは隔たりがあるが、ナノ粒子の EXAFS 解析ではこの様な点に留意しなければならない。

参考文献

- [1] 西牧他、第2回 XAFS 討論会講演要旨集、2P10 : K. Nishimaki *et al. Jpn. J. App. Phys.* **39**(2000)225.
 [2] H. Jacobs *et al. J. Alloys Comp.* **235**(1996)15.