研 究

 α 鉄のアンモニア窒化による窒化鉄 Fe_xN (x : 2, 2~3, 4, 16/2) の合成と Fe_{16}N_2 バルク試料の磁性永富 晶^{☆1}, 吉川 信一^{☆2}, 樋野村 徹^{☆3}, 那須 三郎^{☆4}, 金丸 文一^{☆5}^{☆1}新潟大学大学院, 〒095-2102 新潟市五十嵐二の町 8050. ^{☆2}大阪大学産業科学研究所, 〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘 8-1.^{☆3}大阪大学大学院, 〒560-0043 豊中市待兼山 1-1. ^{☆4}大阪大学大学院基礎工学研究科, 〒560-0043 豊中市待兼山 1-1.^{☆5}新潟大学, [(現) 福井工業大学, 〒910-8505 福井市学園 3-6-1].Synthesis of Iron Nitrides Fe_xN (x : 2, 2~3, 4, 16/2) by Nitrogenizing α -Fe in Ammonia Gas, and Magnetic Properties of The Bulk Sample of Fe_{16}N_2 Akira nagatomi^{☆1}, Shinichi Kikkawa^{☆2}, Toru Hinomura^{☆3}, Saburo Nasu^{☆4} and Fumikazu Kanamaru^{☆5}.^{☆1}Graduate School, Niigata University, Ninomachi, Ikarashi, Niigata 950-2102. ^{☆2}ISIR, Osaka University, Mihogaoka, Ibaraki 567-0047.^{☆3}Graduate School, Osaka University, Machikaneyama, Toyonaka 560-0043. ^{☆4}Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Machikaneyama, Toyonaka 560-0043. ^{☆5}Niigata University, [Present Address: Fukui University of Technology, Gakuen, Fukui 910-8505.]

Received September 28, 1998

SYNOPSIS

Iron nitrides were prepared by nitrogenizing α -iron in ammonia gas at temperatures from 100°C to 700°C. In the case using iron foils as a starting material, Fe_{2-3}N and Fe_4N were formed as a main crystal phase at the temperature ranges of 450~700°C and 250~400°C, respectively. A crystal phase like to Fe_{16}N_2 was formed at 210°C, but its XRD and Mössbauer data were too insufficient to identify as Fe_{16}N_2 . While bulk Fe_{16}N_2 was formed by nitrogenizing iron fine powder with the diameter of about 20nm at 110°C for 10days, but small amounts of Fe_3N coexisted as a second phase with Fe_{16}N_2 at 120°C for 10days. Crystal structure of Fe_{16}N_2 was refined by Rietveld method. The average magnetic moment of three kinds of Fe atoms in Fe_{16}N_2 was evaluated to be $2.52\mu_B$ on the basis of its Mössbauer data, the value of which was larger by 15% than the magnetic moment of α -Fe. The saturation magnetization of the Fe_{16}N_2 powder was also larger by about 14% than that of the α -Fe powder before nitrogenizing.

KEY WORDS

synthesis of iron nitride, Fe_{16}N_2 , Mössbauer effect, magnetic property

1 緒 言

窒化鉄は侵入型窒化物で, N 対 Fe 比が 1 から 8 にわたる多くの結晶相が知られている. その中で Fe_3N , Fe_4N , Fe_{16}N_2 は室温で強磁性を示し, 特に Fe_{16}N_2 は巨大磁化を持つ化合物として興味を持たれている. 1951 年に Jack¹⁾ が, 窒素含有オーステナイトを急冷して得たマルテンサイト相をさらに 100~150°C で長時間アニールすることにより, Fe_{16}N_2 を α -Fe と共存する状態で見出し, bct の結晶構造を持つことを提示した. その後 20 年間, この化合物は殆ど興味を持たれなかったが, 1972 年に Kim と高橋²⁾ によって Fe_{16}N_2 が高い飽和磁化を持つ事が見出され, 一躍して多くの注目を浴びるようになった. その後, 種々の方法^{3,4)} で Fe_{16}N_2 の合成が行われてきたが, 何れも単一試料として得ることが困難であるため, それぞれ得られた試料について測定された磁気性質には大きな差が見られている. また, Fe_{16}N_2 の磁性に関する理論的な計算^{5,7)} に関しても, 正確な結晶構造が得られていないこともあり, いままで報告されている多くの計算結果には, やはり大きなバラ

ツキが見られる. この様な事情を背景に, Fe_{16}N_2 を単一相のバルク試料として合成し, その試料で精密な結晶構造の解析ならびに磁気的な性質を解明する必要が指摘されている⁸⁾. 本研究では先ず, α -Fe のアンモニア窒化で生成する窒化鉄の結晶相と窒化温度の関係を明らかにすると共に, 200°C 程度の低温領域における窒化鉄の生成速度ならびに α -Fe 中の窒素の拡散現象を X 線光電子分光 (XPS) により検討した. この様なデータに基づいて, α -Fe 微粒子のアンモニア窒化を行い, Fe_{16}N_2 のバルク試料の作製に始めて成功した. 本論文では, その試料のメスバウア効果ならびに磁気性質の測定結果についても併せて報告する.

2 試料および実験方法

アンモニア窒化反応には, α -Fe 箔 (厚さ 0.10mm) および α -Fe 微粒子を用いた. α -Fe 箔は 15×18mm の大きさに切り出し, トリクロロエチレン中で超音波洗浄した後, アンモニアガス気流中で 200~600°C の温度範囲で所定の反応時間の窒化を

行った。 α -Fe 微粒子は、針状(長さ 200nm, 径 20nm)の酸化鉄を 500°C で水素還元して得たもので、約 20nm の粒子径を持つ球状 α -Fe 粒子が、上記の針状の形骸粒子を保持するように凝集し、大きな表面積を持っている。そのため高い活性を持ち、純粋な α -Fe では還元雰囲気から空気中に取り出すと赤熱して酸化されるので、酸化防止のために Table 1 に示す様に、Al 元素などが添加されている。また、この α -Fe 微粉末試料は酸化被膜で覆われているため、先ず、微粉末原料を水素気流中、500°C で 4hr 加熱処理し、酸化被膜を充分還元した後室温まで炉中冷却した。室温で充分冷却した後、水素ガスをアンモニアガスに切り替え、アンモニア気流中で所定の温度までゆっくり昇温、所定の時間反応を行った。アンモニア窒化では、アンモニアガス中に含まれる少量の水蒸気でも試料の酸化を促進するため、乾燥したアンモニアガスを用いる必要がある。そのため、アンモニアガス導入側では、ゼオライト(水澤化学工業, SILTON B)を通して水分を取り除き、また、空気中の酸素および水蒸気の反応官中への侵入を防ぐために、ガスの出口にオイルトラップを設置した。生成した窒化鉄に関しては、炉から直接空気中に出すと赤熱して酸化鉄に変化するため、所定温度で反応後、アンモニアガス気流中で室温まで冷却、充分冷却した後アンモニアガスを窒素ガスに切り換え、窒素ガス気流中で試料を反応管の入り口まで引き出した後、素早くシリコンオイルに浸して酸化を防いだ。生成試料の特性付けに当たっては、各測定前にトリクロロエチレンで洗浄してシリコンオイルを除去した。シリコンオイルを除去した試料は、後述するように表面層が酸化鉄の薄膜で覆われているため、それ以上の酸化に対しては安定で、数ヶ月の長期間大気中に放置しても、各種の測定において経時変化は見られなかった。生成した窒化鉄は、粉末 X 線回折装置(理学電気製ガイフレックス)を用いて同定し、さらに、本研究で初めて合成された Fe_{16}N_2 について、その X 線回折データを基に、RIETAN94⁹⁾を用いて Rietveld 解析を行い結晶構造を決定した。窒化鉄の生成過程における窒素の拡散に関する知見を得るために、鉄箔を種々の時間窒化した後の試料について、深さ方向の Fe, O, N 各元素の濃度分布を X 線光電子分光(XPS)の測定から求めた。測定には日本分光製 JPS-9000 を用い、高速アルゴンイオンで段階的にエッチングしながら各元素の XPS の相対強度を測定した。結合エネルギーの測定値は、測定前に蒸着した金を標準試料として補正した。 Fe_{16}N_2 のバルク試料の室温でのメスバウア効果を ^{57}Co を線源とした透過法で測定し、標準物質としては α -Fe を用いた。また、 Fe_{16}N_2 のバルク試料の磁化の測定には Quantum Design 社製 SQUID

Magnetometer MPMSR2 を用い、0.1T の磁場中で室温から液体 He 温度までの温度範囲で測定した。

3 実験結果と考察

3.1 Fe 箔の窒化における反応温度と結晶相

Fe 箔をアンモニアガス気流中、各反応温度で所定時間窒化した試料の XRD 測定の結果を Fig.1 に示す。500°C では Fe_2N 相が生成し、450~400°C では主に Fe_{2-3}N 相が生成した。両者はいずれも Fe の六方最密充填を基本構造とするので非常に近い単位格子をしている。しかし、後者は六方晶系に属し、窒素原子は 6 配位々置に無秩序に配列するが、窒素量が増加して行くと共に格子定数が増加し、6 配位々置の半分が窒素原子で充填されると窒素原子は規則配列を取り斜方晶系の格子になる。 Fe_{2-3}N 相は 400~300°C の温度範囲でも第 2 相として生成するが、 Fe_{2-3}N が生成する 450°C から 300°C の全温度範囲で、反応温度が低下するにつれて、格子定数の値の減少を伴って窒素含有量が減少した。 Fe_3N 相は 400~250°C の温度範囲で生成し、特に 350°C 以下では反応生成物の主成分相として得られた。図の生成物と α -Fe の回折線の相対強度から分かるように、窒化反応は温度の低下と共に遅くなり、250°C 以下では窒化鉄が薄い表面層として形成されるため、生成物の X 線回折線の数少なく結晶相の同定が困難であった。210°C で窒化した試料の XRD 図形には、 Fe_3N および Fe_4N に対応する回折線は無く、代わりに 2θ が 43° および 59° 近傍に弱い回折線が観測される。これらの回折線は、それぞれ Fe_{16}N_2 の 202 および 004 回折線に対応し、 Fe_{16}N_2 はそれに近い窒化物の生成が示唆される。しかし、X 線回折線が少なく、また、同試料

Fig.1 XRD patterns of the samples prepared by heating α -Fe foils at a temperature range between 210°C and 600°C in NH_3 gas. ○: Fe_{2-3}N , ▼: Fe_3N , ▽: Fe_{16}N_2 (?), ●: α -Fe.

Table 1 Impurity content in the Fe powder used as a starting material.

Element	Al	Ni	Mn	Si	Na
wt %	5	0.5	0.3	0.3	0.3

の電子変換型メスバウア分光スペクトルでも、 α -Feのスペクトル以外の吸収線が極めて弱く、現時点では、 α -Fe 箔の210°Cでのアンモニア窒化で得られた結晶相が Fe_{16}N_2 であるかどうかを結論付けることは出来なかった。

以上の結果をまとめると、 α -Feのアンモニア窒化反応では、反応温度の低下と共に窒素含量の少ない窒化鉄が生成すること、また、 Fe_{16}N_2 の生成は210°C以下の低い温度範囲であることなどが分かった。

3.2 α -Fe 箔を210°Cで窒化した試料のX線光電子分光

上述の実験結果から、アンモニア窒化による Fe_{16}N_2 の生成は少なくとも約210°C以下の温度範囲であることが分かった。この様な200°C程度の低い温度範囲における窒素原子の拡散状態を検討するために、210°Cで反応時間を変化させて窒化した試料について深さ方向のXPS測定を行った。Fig.2は、それぞれ1, 7および10日間窒化させた各試料と窒化前の α -Fe箔の測定結果で、表面から深さ方向への窒素と酸素の分布状態を示している。何れの試料においても試料の表面では酸素濃度が高いが、約10nm以上の試料内部には酸素は観測されないで、薄い酸化被膜が箔の表面のみに形成されていると考えられる。また、比較のために示す α -Feの窒素濃度はバックグラウンドの窒素によるものである。窒化後の試料では、表面側で窒素濃度が一定な層が存在し、その層から内部にかけては窒素濃度が連続的に減少する。窒素濃度が一定な層は、定比組成の窒化鉄の層と考えられ、この生成層の厚さが時間と共に厚くなっていることが分かる。しかし、生成層の成長速度は極めて遅く、10日の反応でも60nm程度の厚さしかなく、さらに低い温度での窒化処理を考えると、 Fe_{16}N_2 のバルク試料を合成するためには、直径が数10nm以下の微粒子の α -Feを出発原料として用いる必要があることが分かった。

3.3 α -Fe 微粒子のアンモニア窒化における反応温度と生成相

3.1の実験結果から、 α -Fe微粒子のアンモニア窒化においても Fe_{16}N_2 の生成は約200°C以下の窒化温度と考えられるが、

生成相に対する温度の影響を見るため、まず、300°Cおよび200°Cで窒化反応を行った所、いずれの温度でも生成相は Fe_2N であることが分かった。 α -Fe箔のアンモニア窒化では500°C以上の反応温度で得られる Fe_2N が、微粒子の場合には200°Cあたりの低い温度で生成したのは、表面積の大きい鉄微粒子の激しい窒化反応によって、自己燃焼的に試料温度が上昇したためと考えられる。そこで、急激な窒化反応を抑えるため、さらに低い温度の窒化反応を行い、 Fe_{16}N_2 相の生成条件を検討した。Fig.3に示すように、150°C窒化の主生成相として Fe_{16}N_2 が得られるが Fe_3N が共存し、その相対量は反応時間とともに増加した。120°Cではほぼ単一相として Fe_{16}N_2 が生成するが、 α -Feを無くするために反応時間を長くすると、少量の Fe_3N 相が生成した。他方、100°Cの反応では Fe_{16}N_2 以外の窒化鉄の生成は認められなかったが、反応が遅く、10日程度の反応では、未反応の α -Feを無くすることが出来ず、 α -Feの110回折線と重なる Fe_{16}N_2 の220回折線の見かけの強度が、202, 022回折線の強度の半分よりも高い値を示した。両温度の間である110°Cで10日間窒化した試料のXRD図形には、 Fe_{16}N_2 以外の窒化鉄は観測されず、また、202, 022回折線と220回折線との強度比も2対1の理論値と一致し、単一の窒化鉄の相として Fe_{16}N_2 のバルク試料を合成出来たことが分かる。ただ、注意しなければならないのは、Fig.3の各XRD図形において、38°近傍にブロードな回折線が観測されることである。この測定結果に加え、後述のメスバウア効果や前述のXPSの結果などを考え併せると、窒化後の試料表面が薄い非晶質状態に近い酸化鉄層で覆われているものと考えられる。

Fig.4は110°Cで10日間窒化した試料についてRietveld解析した結果で、実測強度と計算値との良い一致が見られた。空間群はI4/mmm、格子定数は $a=0.571\text{nm}$, $c=0.628\text{nm}$ 、信頼度因子として $R_{wp}=7.81$ の値が得られた。結晶構造はJack¹⁾によって提案された構造と基本的には変わらないが、今回初めてバルク試料について精密構造解析を行うことが出来、Table 2に示す正確な原子座標が求められた。

Fig.2 Depth profiles of both N and O atoms for the α -Fe foil and the samples prepared by heating the α -foil at 210°C for several days in NH_3 gas.

Fig.3 XRD patterns of the samples prepared by heating α -Fe powders at a temperature range between 100°C and 150°C in NH_3 gas. ○: Fe_3N , ▽: Fe_{16}N_2 , ●: α -Fe

Fig.4 Result of pattern fitting by Rietveld method for Fe_{16}N_2 prepared at 110°C for 10 days in NH_3 gas.

Table 2 Atomic parameters of Fe_{16}N_2 .

atom	x	y	z	B/A2
Fe1 (4e)	0.0	0.0	0.2898 (1)	0.1 (2)
Fe2 (8h)	0.2449 (5)	0.2449 (5)	0.0	0.3 (1)
Fe3 (4d)	0.0	0.5	0.25	0.6 (3)
N (2a)	0.0	0.0	0.0	1.0

3.4 Fe_{16}N_2 バルク試料の磁気的性質

従来種々の方法で合成された Fe_{16}N_2 の磁性について多くの研究が行われているが、それらの測定結果については大きなバラツキが見られる。その原因の一つは、試料が異種化合物の基盤上に析出した薄膜であったり、 $\alpha\text{-Fe}$ が共存する試料であったなど、 Fe_{16}N_2 の単一試料が得られていないことにある。本研究では、上述の様に Fe_{16}N_2 のバルク試料が得られたので、従来の測定値に比べ、より正確な磁気的評価が得られることを期待し、同バルク試料の磁気測定を行った。Fig.5 は 110°C で10日間アンモニア窒化して得た Fe_{16}N_2 の室温におけるメスバウアスペクトルを示す。スペクトルは3種類のFeに対応する3組の超微細スペクトルと2本の常磁性成分を含んでいる。常磁性成分は全鉄原子の約20%で、試料表面に形成された酸化物や超微粒窒化鉄などによる超常磁性に起因するものと考えられるが、その確認のために、液体He温度におけるメスバウア効果を現在測定中である。3種類のFeに対応する各磁気分裂したスペクトルは、明確にそれぞれを分離することが出来、N原子に対して第一近接(4e)、第二近接(8h)および第三近接(4d)の各Fe原子の内部磁場が精度良く求められた。Table 3に、各格子席のFe原子の内部磁場の値ならびにスペクトルの面積比を示す。内部磁場(H_{int})から磁気モーメントを求める経験式 $H_{\text{int}} = A\mu_{\text{Fe}}$ のAについて、Coey¹⁰⁾は、 Fe_4N のFe(1a)およびFe(3c)と $\alpha\text{-Fe}$ との各Aの値から内挿し、 Fe_{16}N_2 の各格子席のFeに対し、Fe(4e)およびFe(8h)では $A=13.15$ 、Fe(4d)には $A=13.5$ と、それぞれのAの値を推定した。これらの値を用い、

Fig.5 Mössbauer spectrum of the Fe_{16}N_2 powder prepared at 110°C for 10 days in NH_3 gas.

Table 3 Mössbauer parameter of the Fe_{16}N_2 powder prepared at 110°C for 10 days in NH_3 gas.

	H_{int} (T)	I. S. (mm/s)	Q. S. (mm/s)	area ratio
Fe (4e)	29.8	0.057	-0.413	1.03
Fe (8h)	31.7	0.182	0.206	2.18
Fe (4d)	40.3	0.162	-0.157	1.00

Table 4 Internal magnetic field and magnetic moment of Fe_{16}N_2 .

	Fe (4e)	Fe (8h)	Fe (4d)	average
$H_{\text{int}}(\text{T})$	29.8	31.7	40.3	33.4
$\mu (\mu_{\text{B}})$	2.27	2.41	2.99	2.52

本実験で得られた各Fe原子の内部磁場から磁気モーメントを計算すると、Fe(4e)、Fe(8h)およびFe(4d)のそれぞれに対し、2.27、2.41および2.99 μ_{B} の値が得られ、全Feの平均値として2.52 μ_{B} が求められた。これらの値は、それぞれ対応する各Fe原子の理論計算値の平均¹⁰⁾、2.16、2.32および2.85 μ_{B} と比較して、いずれも大きな値を示している。全Feの平均磁気モーメントに関しても、理論計算の平均値2.41 μ_{B} ¹⁰⁾に対して2.52 μ_{B} と大きく、また、 $\alpha\text{-Fe}$ の磁気モーメント、2.2 μ_{B} と比較して約15%も大きい値を持つことが分かった。

メスバウア効果を測定した試料(110°C -10日間窒化)のSQUIDによる磁化測定の結果をFig.6に示す。比較のために示した $\alpha\text{-Fe}$ は、出発原料を 500°C -4時間水素気流中で還元処理した試料であり、その4Kの磁化値151 emu/gは、純粋の $\alpha\text{-Fe}$ の220 emu/gに比較して小さな値であった。その理由として、非磁性元素のAlの添加や針状の形態粒子による効果などが考えられる。他方、同じ原料から合成された Fe_{16}N_2 の磁化値は、

Fig.6 Temperature dependence of magnetization for both the α -Fe powder and the Fe_{16}N_2 powder prepared at 110°C for 10 days in NH_3 gas.

室温で 162 emu/g, 4K では 172 emu/g となり, 還元処理した α -Fe 針状試料より約 14% 大きな値を示した. 前述の様に, 本測定に用いた α -Fe および Fe_{16}N_2 は微粒子の粉体で, いずれも粒子表面が酸化鉄の薄層(厚さ: 約 0.7 nm)で被膜されている. それぞれにおける酸化鉄の量を正確に求めているので, 14% の値を議論することには問題があるが, 上述のメスバウア効果の測定から推測された Fe_{16}N_2 の平均の磁気モーメントが, α -Fe の値より 15% 大きな値であることと良く対応しており, 約 14% の数値は意味のある値と考えている. 現在, Fe_{16}N_2 の各 Fe 原子の磁気モーメントを直接決定するために, バルク試料の中性子線回折の実験を進めている. また, 不純物添加の無い球状 α -Fe の窒化に関する研究も新潟大学で継続されており, 戸田¹¹⁾は, Al 無添加の α -Fe のアンモニア窒化で Fe_{16}N_2 が合成出来ることを既に確認している.

4 ま と め

α -Fe 箔および α -Fe 微粒子粉末について, アンモニアガス雰囲気下の窒化反応を検討するとともに, 始めてバルク試料として合成された Fe_{16}N_2 の磁気的性質の評価を行い, 以下の結果が得られた.

- (1) α -Fe 箔の窒化反応では, 反応温度の低下とともに窒素含有量の少ない窒化鉄の結晶相が生成した. 即ち, 450°C 以上では斜方晶および六方晶の $\text{Fe}_{2.3}\text{N}$, 400 $\sim$ 250°C の温度範囲では Fe_4N がそれぞれ主成分相として生成し, また, 六方晶 $\text{Fe}_{2.3}\text{N}$ 相においても温度の低下とともに格子体積の減少を伴って窒素含有量が減少した.
- (2) α -Fe 箔の窒化反応では, Fe_{16}N_2 の生成は約 200°C 以下であることが分かった.
- (3) α -Fe 微粒子のアンモニア窒化では, 200°C 以上で Fe_2N が生成した. これは急激な窒化反応が起こり試料温度が上昇したためと考えられる.
- (4) α -Fe 微粒子の 100°C から 150°C の温度範囲の窒化反応で Fe_{16}N_2 が生成した. 150°C では Fe_3N が共存し, 120°C でも 10 日間の長時間の窒化反応では少量の Fe_3N が共存するが,

110°C の反応温度では, 単相の窒化鉄として Fe_{16}N_2 のバルク試料を合成することが出来た.

- (5) Fe_{16}N_2 のメスバウア効果の測定結果から, 3 種類の Fe 原子の磁気モーメントの平均値として 2.52 μ_B が求められた. 此の値は α -Fe の磁気モーメントより約 15% 大きな値である.
- (6) 本実験で使用した α -Fe 微粒子は, 非磁性元素の Al を 5 wt% 含んだ針状の形骸粒子であり, また, 薄い酸化鉄被膜が存在するため, Fe_{16}N_2 の真の飽和磁化値を求めることが出来なかったが, 窒化前の α -Fe 微粒子に比較して約 14% 大きな磁化の値を示した.

謝 辞

本研究を進めるに当たり, XRD 測定ならびに窒化反応で種々協力頂いた新潟大学工学部, 佐藤峰夫教授, 堀田憲康助教授, 戸田健司助教授, 坂井俊彦技官, 上松和義技官をはじめ, 試料調整で助言を頂いた石原産業, 森山斉昭氏の各位に感謝致します.

文 献

- 1) K.H.Jack: "The Occurrence and the Crystal Structure of α' -Iron Nitride, A New Type of Interstitial Alloy Formed during the Tempering of Nitrogen-Martensite", Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 208(1951)216-224.
- 2) T.K.Kim and M.Takahashi: "New Magnetic Material Having Ultrahigh Magnetic Moment", Appl. Phys. Lett., 20(1972)492-494.
- 3) K.Nakajima and S.Okamoto: "Large Magnetization Induced in Single Crystalline Iron Films by High-dose Nitrogen Implantation", Appl. Phys. Lett., 56(1990)92-94.
- 4) M.Takahashi, H.Shoji, H.Takahashi, T.Wakiyama, M.Kinoshita and W.Ohta: "Synthesis of Fe_{16}N_2 Films by Using Reactive Plasma", IEEE Trans. Magn., 29(1993)3040-3045.
- 5) Y.Sugita, H.Takahashi, M.Komuro, K.Mitsuoka and A.Sakuma: "Magnetic and Mössbauer Studies of Single-crystal Fe_{16}N_2 and Fe-N Martensite Films Epitaxially Grown by Molecular Beam Epitaxy", J. Appl. Phys., 76(1994)6637-6641.
- 6) A.Sakuma: "Self-consistent Calculations for the Electronic Structures of Iron Nitrides, Fe_3N , Fe_4N and Fe_{16}N_2 ", J. Magn. and Magn. Materials, 102(1991)127-134.
- 7) R.Coehvon, G.H.O.Daolderop and H.J.F.Jansen: "Full Potential Calculations of the Magnetization of Fe_{16}N_2 and Fe_4N ", Phys. Rev., B, 48(1993)3830-3834.
- 8) K.H.Jack: "The Synthesis, Structure and Characterization of α' - Fe_{16}N_2 ", J. Appl. Phys., 76(1994)6620-6625.
- 9) 泉 富士夫: "X 線および中性子回折図形の Rietveld 解析システム", 日本結晶学会誌, 27(1985)23-31.
- 10) J.M.D.Coey: "The Magnetization of α' - Fe_{16}N_2 ", J. Appl. Phys., 76(1994)6632-6636.
- 11) 戸田健司, 私信.