

杉本 諭

東北大学・大学院工学研究科・教授

結晶構造制御による Fe 基新規磁性化合物の探索

§ 1. 研究実施体制

(1)「杉本」グループ

- ① 研究代表者: 杉本 諭 (東北大学・大学院工学研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・材料ならびに作製技術の開発研究(薄膜技術、微粒子・粉末技術)

(2)「大谷」グループ

- ① 主たる共同研究者: 大谷 博司 (九州工業大学工学研究院、教授)
- ② 研究項目
 - ・計算科学を用いた状態図計算

(3)「亀川」グループ

- ① 主たる共同研究者: 亀川 厚則 (東北大学・大学院工学研究科・准教授)
- ② 研究項目
 - ・材料ならびに作製技術の開発研究(超高压技術)

(4)「山内」グループ

- ① 主たる共同研究者: 山内 美穂 (九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・准教授)
- ② 研究項目
 - ・材料ならびに作製技術の開発研究(微粒子・粉末技術)

§ 2. 研究実施内容

(1)「杉本」グループ

研究の概要

薄膜技術では、各種基板上に Fe 系合金膜を形成させ、基板拘束ならびに熱処理による磁気特性の変化を調べた。一方、粉末・微粒子技術では、まず、金属塩の還元などの化学的方法でナノ粒径・高飽和磁化のナノ粒子を作製した。また、ナノサイズオーダーにて高飽和磁化のソフト磁性相と高保磁力のハード相の 2 相を交換結合させることによって、高い磁気特性を示すナノコンポジット磁石を目指し、ボールミルなどの機械的粉碎法による高保磁力ナノ粒子の作製について検討した。さらに高保磁力を示す新たな相の探索も行った。

研究成果と進捗状況

① 薄膜技術

震災の影響もあってスパッタ装置の調整に時間を費やしたが、MgO 基板などの上に Fe 系合金薄膜を作製して XRD を行ったところ、エピタキシャル膜となっていることが判明し、その作製に成功した。

② 粉末・微粒子技術

i) ナノ粒子の作製:ポリオール法や金属塩の水素還元法により、Fe 系ナノ粉末の作製を試みた。金属塩水素還元法では、高飽和磁化(210 emu/g 超)Fe 系合金ナノ粒子(粒径 80 ~100 nm)の作製が可能になった。そのヒステレシス曲線を図1に示した。

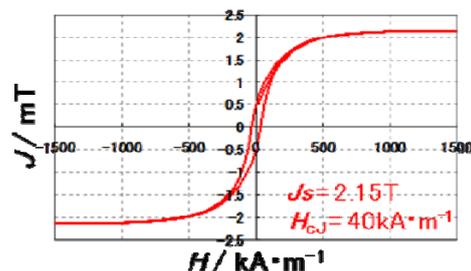


図1 金属塩水素還元法による Fe 系ナノ粒子のヒステレシス曲線

ii) ナノコンポジット磁石:ハード磁性相となる SmCo_5 をビーズミルにて粉碎することを試みた。その結果、23.8 kOe の高保磁力を示すサブミクロンオーダーで

厚さが 20 nm 程度のフレーク状の微粒子が作製できたが、粒子形状の扁平化や微粒子化に伴う磁気特性の劣化などの問題も残った。この SEM 組織を図2に示す。

iii) 新規高保磁力相の探索: Mn 系のバルク合金において、5~11 kOe と比較的高い保磁力が発現することが判明した。現在における主流の磁石が微粒子の磁氣的孤立化によって保磁力を発現させているものがほとんどであるのに対し、微粉碎していない破碎粉の状態でも保磁力が出るという結果は、これらの合金系が異なる保磁力発現機構を有する合金系であることを示唆していることがわかった。この破碎粉のヒステレシス曲線を図3に示す。

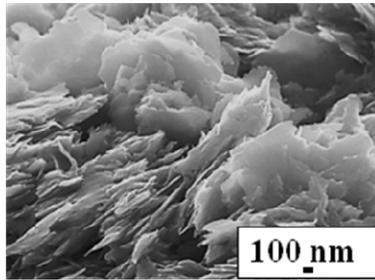


図2 SmCo₅ ナノフレークの SEM 組織

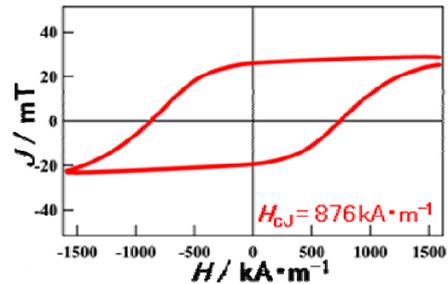


図3 高保磁力を示した Mn 系合金破砕

今後の見通しと予定

① 薄膜技術

現在の研究を継続して作製条件の最適化を行って Fe 系エピタキシャル膜の作製を目指す。また、基板やバッファ層を変えて薄膜を作製し、XRD や VSM にて評価を行って結晶構造の変化と磁気特性の関係を調査する。さらに、侵入型元素または添加元素の効果などについて検討する。

② 粉末・微粒子技術

- i) ナノ粒子の作製: 噴霧還元法なども含めて作製方法の検討を行い、粒径 50nm 以下で高保磁力のナノ粒子の作製を押し進める。また、異方性を発現するような添加元素、窒化などの侵入型元素なども視野に入れながら、高性能なナノ粒子の作製を検討する。
- ii) ナノコンポジット磁石: SmCo 粒子の粉砕の最適条件のさらなる検討を押し進める。また、Fe 系ナノ粒子と実際に混合し、コンポジット化を開始する。これらのコンポジット化においては、ソフト磁性ナノ粒子とハード磁性ナノ粒子の混合方法や、コア部にソフト相、表面のシェル部にハード相が存在するようなコアシェル型ナノコンポジット粒子の作製も試みる。
- iii) 新規高保磁力相の探索: Mn 系合金における保磁力発現の原因を調べるとともに、他の系における調査も継続する。

(2)「大谷」グループ

研究の概要

大谷グループでは、Fe 基新規磁性材料開発における合金元素選択のクライテリアを確立するために、電子論と熱力学を基盤にした以下の研究項目を実施した。

- ① Fe-Co 合金における磁気特性向上のメカニズムの電子論的解明
- ② Fe-Co₂ 元系状態図の理論的検討
- ③ 基板に弾性拘束された薄膜の相平衡の熱力学的計算
- ④ 高圧下での物質の熱力学的安定性と磁気特性の評価

研究成果と進捗状況

項目①においてはFe-Co基bcc(B2)構造の高い結晶磁気異方性エネルギー発現のメカニズムについてKKR-CPA法による第一原理計算によって考察した。その結果d電子の x^2-y^2 と xy の2つの電子軌道の混成から磁気異方性が生じ、それらの電子軌道のエネルギーがフェルミエネルギーと一致した時に最大の異方性エネルギーが得られることが明らかになった。項目②では、項目①で対象としたFe-Co₂元系bcc構造の熱力学的性質をクラスター展開法により評価する手法を確立した。項目③では、基板に拘束された合金層が受ける弾性歪の影響を計算する手法を新たに開発した。すなわち、組成や温度が異なる様々な合金における弾性定数を電子論に基づいて計算する。さらにその結果を弾性エネルギーとして熱力学計算に導入し、弾性拘束下での相平衡を計算する方法を確立した。項目④では、基底状態における生成エネルギーの圧力依存性を計算した。さらに項目②で用いているクラスター展開法において圧力項を導入できることを確認した。

今後の見通しと予定

以上の研究成果を踏まえH24年度は、Fe基新規磁性材料開発における合金元素選択のクライテリアを確立するために、電子論と熱力学を基盤にした、①準安定領域における自由エネルギーの電子論計算(Fe基合金における磁気特性向上のメカニズムの電子論的解明)、②CALPHAD法を用いた準安定平衡状態図の作成、③基板に弾性拘束された薄膜の相平衡の熱力学的計算、④高圧下での物質の熱力学的安定性と磁気特性の評価、などについて検討する。項目①では、Fe基新規磁性材料開発における合金元素選択のクライテリアを確立するために、異方性エネルギーに対する合金元素の効果、軸比、構造、規則度依存性などについてさらに検討する。具体的にはH23年度に行った3d遷移金属元素の発現メカニズムに及ぼす窒素などの侵入型元素の影響について電子論計算を行い、大きな磁気異方性エネルギーが得られる条件を絞り込む。項目②では、H23年度に手法を確立したクラスター展開によって、Fe-Co₂元系bcc構造をはじめとする各相の自由エネルギーを評価する。この結果を用いてFe-Co₂元系固体相間の理論状態図を精密化する。項目③では、Fe-Co系bccをはじめfccやhcpの固相の相平衡に及ぼす弾性拘束の影響を状態図計算に取り入れ、薄膜が安定に成長する条件を調査する。項目④では、Fe-Co系のbcc相の自由エネルギーに対する圧力の影響を、格子振動の影響も加味しながら、より精密に評価する。

(3)「亀川」グループ

研究の概要

亀川グループでは以下の項目について研究を行った。

- ① 超高压合成法によるFe-Co基新規化合物・合金の探索
- ② 超高压水素を用いた合成法によるFe-Co基新規化合物・合金の探索
- ③ 超高压窒素源の開発と超高压窒素合成法によるFe-Co基新規化合物・合金の探索

研究成果と進捗状況

- ①超高压合成法によるFe-Co基新規化合物・合金の探索

- i) Fe, Co-ニクトゲン系新規化合物(ニクトゲンとして、P, Sb)の探索を行った。
- ii) Fe, Co-P 系および Fe-Sb 系においては、超高压合成条件 6GPa、1737K、8h で探索を行ったが、新しい化合物は合成されなかった。
- iii) Co-x at%Sb については、x = 5- 45 の組成範囲で超高压合成を行ったところ、平衡状態図にはない2種類の未同定による X 線回折パターンが観察された。未同定相の結晶構造などを現在調査中であるが、FCC 構造の対称性が低くなった構造であると考えられる。
- iv) FeCo-x at%Sb について x = 5- 40 の組成範囲で超高压合成を行ったところ、平衡状態図にはない 2 種類の未同定による X 線回折パターンが観察された。未同定相の結晶構造などを現在調査中であるが、Co-Sb 系と同様に FCC 構造の対称性が低くなった構造であると考えられる。

②超高压水素を用いた合成法による Fe-Co 基新規化合物・合金の探索

- i) 300～500℃以下の比較的低温領域で規則化が予想されている固溶体合金について、超高压水素を用いて Fe 基合金の構成元素の自己拡散係数および相互拡散係数を向上させ、規則合金や新規金属間化合物など合金を得ることを目的として検討を開始した。
- ii) 超高压水素源とともに、Fe-Cr-Ni 組成のステンレス鋼、Fe-Ni 合金、Fe-Co 合金などについて、6GPa で2～24h で超高压水素処理を行った。未検討ながらも、d 値が0.3～0.43 程度の比較的強いピークのほか、これに関係すると考えられるマイナーピークが確認され、規則合金など短距離で秩序をもった結晶構造を有する相が得られているなど期待される。

③超高压窒素源の開発と超高压窒素合成法による Fe-Co 基新規化合物・合金の探索

- i) 当初計画より前倒しで、超高压窒素源の開発を開始した。超高压試料内部のダミー試料を用いて、これを窒化することができる窒素源の候補材料の検討を行っている。

今後の見通しと予定

① 超高压合成法による Fe-Co 基新規化合物・合金の探索

引き続き、Fe, Co- X 系について超高压合成法による探索を行う予定である。このほか、10GPa 以上の性能を得るために、東北大学工学研究科・マテリアル開発系で新しく導入した 1500ton プレス機を超高压合成装置として立ち上げ、これまで以上の超高压力を用いた Fe 系など新規磁性化合物の探索を開始する予定である。

②超高压水素を用いた合成法による Fe-Co 基新規化合物・合金の探索

引き続き超高压水素を用いた Fe 基合金の規則化を行う。H24 年度は、未同定ピークの詳細な結晶構造および、磁気特性の評価を行い、未同定相の調査を行う。

③超高压窒素源の開発と超高压窒素合成法による Fe-Co 基新規化合物・合金の探索

窒素源となる材料の選定を行い、窒化により磁気特性の向上が期待される化合物について超高压窒素処理の検討を開始する。

(4)「山内」グループ

研究の概要

これまでに報告されている直径数十ナノメートル程度のFe-Coナノ合金は、合金組成の不均一性および結晶性の低下によりバルク合金よりも小さい飽和磁化を示す。特に、湿式法では、成分金属の酸化還元電位の相違から、均一に混合した固溶体を作製するのは困難である。そこで、本研究では、湿式法および水素還元法の併用により、成分金属の混合状態を改善することで、Fe-Coナノ合金の磁気特性の向上を試みた。

研究成果と進捗状況

金属錯体-ポリオール溶液に還元剤を加えて、原子レベルで固溶した合金あるいは酸化物混合体を作製した。この酸化物混合体を水素気流中で焼成することでFeCoナノ合金を得た。

ポリマーの分解の温度や残留物はポリマーの種類によって異なるため、ポリマーを混合することで粒子凝集の程度をコントロールできる。また、焼成によりポリマーの大部分を排除出来るため、金属含有率の高い材料を作製出来る。同様な方法により $\text{Fe}_x\text{Co}_{(1-x)}$ ($0 < x < 100$)ナノ粒子試料を作製した。得られた試料のTEM像とXRD測定結果から、直径10-100nm程度の $\text{Fe}_x\text{Co}_{(1-x)}$ ($0 < x < 100$)が作製されたことが明らかとなった。

得られたFeCoナノ合金の飽和磁化は $x=70$ 、保磁力は $x=50$ の時に最大となることがわかった。 $x=70$ の飽和磁化はFeCo合金として最大の値(2.63BM)を示し、バルクのFe, Co, FeCoよりも大きいことが明らかとなった。これらのナノ合金の磁化曲線を図4に示す。TEMおよびEDS観察

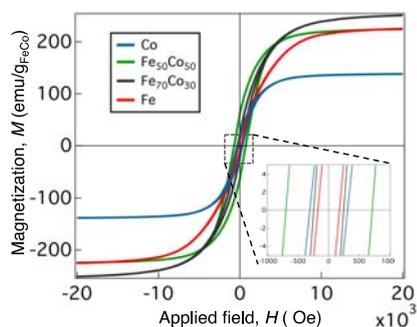


図4 Co, Fe₅₀Co₅₀, Fe₇₀Co₃₀, Fe ナノ粒子の300 Kにおける磁化曲線

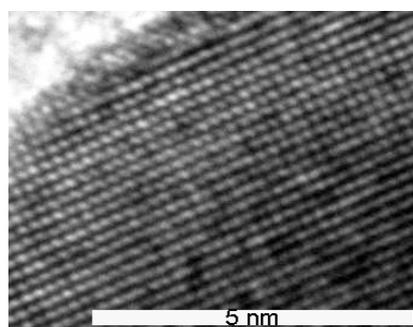


図5 Fe₅₀Co₅₀ ナノ合金のTEM像

より作製したナノ合金の結晶性は高く、単一粒子内の組成も出発原料の組成と等しいことがわかった。このTEM像を図5に示す。以上の結果より、本研究で作製したFe-Coナノ合金は組成が均一でかつ結晶性が高いために、高い飽和磁化を示したと考えられる。

今後の見通しと予定

Fe-Coナノ合金に不純物元素をドーピングすることでFe-Coナノ合金における結晶磁気異方性の実現を目指す。H23年度に整備したリアクターチャンバーを用いて、窒素源であるアンモニアとナノ合金の反応による構造変化をin-situXRD測定により追跡するつもりである。

§ 3. 成果発表等

(3-1) 知財出願

- ① 平成 23 年度特許出願件数(国内 1 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 1 件)