

「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」  
平成 24 年度採択研究代表者

H24 年度 実績報告
----------------

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」グループならびに「杉本」グループ2

① 研究代表者: 杉本 諭 (東北大学大学院工学研究科、教授)

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) (平成 24 年 9 月 30 日まで。その後、「杉本」グループ2の研究参加者)

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)
- ・ 材料ならびに作製技術の開発研究(超高压技術) (「杉本」グループ2)

(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)「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」グループならびに「杉本」グループ2

#### (1-1) 研究の概要

薄膜技術では、FeCo の結晶構造を制御することで、高い結晶磁気異方性を得ることを目的に Rh(100)基板上に FeCo-X 系合金膜を形成させ、基板拘束ならびに窒化処理など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、前年度、発見した MnSnCoN 系の保磁力と組織形態の関係について TEM や EPMA、XRD を用いて調査を行った。また、水素アークプラズマ法により MnBi 系ナノ粒子の作製を行った。

さらに、超高压技術を担当した杉本グループ2では、①水素を用いた合成法による Fe-Co 基新規化合物・合金の探索と、②超超高压合成法による高压窒化セルの構築高压を行った。

#### (1-2) 研究成果と進捗状況

##### ① 薄膜技術

N<sub>2</sub>混合ガス中成膜により、FeCo-X 薄膜において  $c/a$  の増加がみられた。また、X = Ti, Zr において、200 °C で熱処理することで、 $c/a = 1.06$  が得られた。

##### ② 微粒子技術

###### i) 新規高保磁力相の探索:

H23 年度、高保磁力が得られることが判明した MnSnCoN 系合金において、XRD と EPMA による析出相の調査を行った。900°C 窒化後急冷試料では、 $\beta$  Mn と  $\xi$  相の粗大な組織であるが、その試料を 500°C 窒素中で時効処理を行うことにより、 $\xi$  相が  $\beta$  Mn とペロブスカイト相の微細な組織に 2 相分離することが明らかになった。

###### ii) ナノ粒子の作製

水素アークプラズマ法を用いて MnBi のナノ粒子を作製した。その結果、粒径 70~700 nm の MnBi ナノ粒子が作製できた。熱処理と粉碎時の分散剤の添加により、 $\sigma_s = 71.0 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ 、 $H_{cJ} = 1090 \text{ kAm}^{-1}$ 、 $(BH)_{\max} = 105 \text{ kJm}^{-3}$  (13.1 MGOe) の磁気特性が得られた。また、上記の FeCo と MnBi ナノ粒子をボールミルで混合し、ナノコンポジット磁石の作製を試みたが、磁化曲線が 2 段化するなどの問題が生じていた。

##### ③ 超高压技術

###### i) 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

これまでに、GPa オーダーの高压水素による Fe 系および Co 系合金の高压水素処理した試料について、Fe-Cr 合金において規則相に関連する可能性が高いと考えられる回折ピークが観察された。これについて、更なる調査を行った。しかしながら、追試験による合成

実験の結果、再現性が得られず、高圧処理の方法および合金設計について、再検討が必要であることが分かった。

#### ii) 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

高圧合成において、試料セルに内部水素源を試料と共に配することによって GPa オーダーの高圧水素処理を試料に施すことができるが、高圧窒素などを用いて高圧雰囲気中における試料の窒化処理については、その手法を含めて報告がない。一方で、 $\alpha'$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 化合物は Fe を窒化することで結晶構造を異方的な対称性にし、高い磁化と磁気異方性が得られることから、高性能磁石材料への候補化合物として知られる。しかしながら、分解温度が低いことや、Fe 合金への窒化が難しいことなど課題がある。そこで、本研究では、高圧雰囲気下で Fe などの合金試料を窒化する為の高圧合成セルの設計を行い、高圧窒化セルの構築を検討した。

予備実験において、LiN の不均化反応を利用した内部窒素源については Fe を窒化できなかった為、窒化処理のプロセスガスとして知られるアンモニアを発生する化合物を用いることを検討した。アンモニアを発生し、Fe、Co、Ni などの磁性遷移金属と反応しないと知られる Li を構成元素であるリチウムアミド LiNH<sub>2</sub> の熱分解反応の利用に注目した。内部アンモニア源として LiNH<sub>2</sub> を用いて、Fe を窒化することに成功し、 $\alpha'$ -Fe<sub>8</sub>N 化合物を合成した。このほか常圧では窒化の難しい Co の窒素固溶体についても合成に成功したが、合成後常温常圧で保管することによって1週間後には含有する窒素はほぼ全てが放出され、化学分析によって Co の窒素含有量はほぼゼロとなった。

### (1-3) 今後の見通しと予定

#### ① 薄膜技術

窒化や添加元素 X = Ti, Zr において c/a が上昇したので、FeCo(-X, N) 層の膜厚依存性を調査する。また、他の添加元素についても調査を行う。

#### ② 粉末・微粒子技術

i) 新規高保磁力相の探索: MnSnCoN 系合金ではピニングサイトを特定するなど、保磁力発現の原因を調査する。

ii) ナノ粒子の作製: 水素プラズマ反応により作製した MnBi を FeCo 粒子との混合・分散方法の検討を行う。

#### ③ 超高压技術

高圧水素による FeNi や FeCo など Fe 基合金の規則化については、再検討を計画しているが、その方法については未検討である。また高圧アンモニア源については、高圧合成中にアンモニアが放出する温度や圧力について更なる調査を行い、窒素源と共に、新しい窒化方法として構築する予定である。

今後は、高圧合成法による新規磁性材料探索の為に、高圧窒化源による Fe 基新規合金

の探索や、既知の窒化磁性材料である $\alpha$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ 化合物や $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物のフルデ  
ンス磁石の合成、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ をベースとした $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{X}_n$ (RE:希土類、X 侵入型元素)磁性  
化合物の探索を行う予定である。

## (2)「大谷」グループ

### (2-1)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-Co<sub>2</sub> 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

### (2-2)研究成果と進捗状況

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、などについて検討した。

①については、前年度までに、Fe-Co 系合金における磁気特性向上のメカニズムを電子論  
的に解釈することができたことを踏まえて、高い磁気特性を有する候補物質の探索を行った。  
同様のメカニズムで考えると、bcc 格子の軸比  $c/a$  を何らかの方法で調整する必要があるため、  
系に軽元素を導入することで  $c/a$  を変化させて、磁気特性を電子論計算により検討した。例え  
ば Fe-Co 系に O を導入した場合や、Fe-Ni 系に N を導入した場合には結晶磁気異方性エネ  
ルギーが向上することを今回新しく発見した。

②は、本研究グループで進めているクラスター展開・変分法を用いた第一原理に基づく自由  
エネルギーの計算結果を、CALPHAD 法という柔軟性の高い状態図計算法に組み込むこと  
で、準安定相まで含めた新規磁性材料の探索を可能にするためのものである。従来はクラス  
ター展開・変分法の適用範囲が、④の成果で後述するような2元系合金が主なものであった。今  
年度は、現実の材料探索に用いるために3元系以上へ拡張することを行った。さまざまな3元  
系合金で得られた自由エネルギー値の妥当性を検討した結果、来年度以降 Fe 基合金への適  
用が可能になったと思われる。

③では、実験グループで進められている薄膜試料などの軸比を制御した系を対象にした、格  
子歪みを導入した系の電子状態計算、相安定性の検討を進めている。H24 年度は特に、杉本  
グループより7月末に行われたグループミーティングで報告された高い磁気特性を有するマン  
ガン窒化物についての電子論計算を中心に進めた。そのミーティングで報告された X 線回折

データからは格子が歪んでいることが示唆されたためである。実験で得られている高い磁気異方性エネルギーは、現在のところ計算ではうまく再現することができておらず、Mn、N 以外の固溶元素の効果など藻含めて今後検討すべき課題であると考えている。

④は、高圧合成グループとの連携を念頭に置き、高圧における状態図計算法の高精度化を行っている。具体的には、上述したクラスター展開・変分法に体積依存性を取り入れることで、圧力による自由エネルギーの変化を算出することができる。それを用いて相平衡を計算することにより、圧力下での状態図を描くことができる。H24 年度は Fe-Co2元系を対象として、10 GPa 程度までに予想される状態図変化の計算に成功した。クラスター展開に用いる各規則構造に対してエネルギーの体積依存性を計算する必要があるため、必要な計算量が大幅に増加することが本手法の一つの問題点としてあげられる。今後様々な系へ適用するには、計算時間短縮のための工夫が必要になると思われる。

### (2-3) 今後の見通しと予定

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)

Fe-Co 二元系に第三元素 X を加えた、Fe-Co-X 三元系における様々な規則構造に対する生成エネルギー、磁気特性を第一原理計算により明らかにする。X として考慮する元素は、C、N などの軽元素および、V、Cr、Mn、Ni 等の遷移金属元素とする。軽元素は bcc、fcc 構造の interstitial site に入り、遷移金属元素は Fe や Co と置換するものとする。軽元素は c/a の値を調整する役割を担うことを期待し、これによる結晶磁気異方性エネルギーが向上する可能性について検討する。また遷移金属元素による固溶は、Fe-Co 二元系が本来安定な bcc 構造から、fcc 構造への安定化を促す可能性を有する。これによる磁気特性向上の可能性について検討する。

また、これまでの計算結果では、高い磁気異方性を得る為には結晶構造を歪ませて対称性を落とすことが必須となっており、バルク体の磁性材料創出の障壁となっている。そこで H25 年度は、バルクで機能するハード磁性材料探索を目的として、以下の磁気特性評価を第一原理計算から進める。(1)三方晶等の Fe 系の 2-3 元合金を対象とし、元来の構造が一軸方向に異方的な系での磁気特性を評価する。(2)bcc や fcc-Fe の格子間隙に軽元素が入ることで構造が異方的になる合金をクラスター展開による基底状態探索から洗い出し、その磁気特性を評価する。

② CALPHAD 法を用いた準安定平衡状態図の作成

①で求められた様々な第一原理計算による生成エネルギーを CALPHAD 法による状態図計算へ導入し、準安定状態を含めた相平衡を考慮した新たな計算状態図の作成を行う。これにより磁石材料開発データベースとしての充実化を図る。

③ 板に弾性拘束された薄膜の相平衡の熱力学的計算

④ 圧下での物質の熱力学的安定性と磁気特性の評価

六方晶系では Fe-Co 系よりも小さな歪みで磁気特性の向上が見られる可能性が最近指摘されている。このことに着目し、六方晶系を対象とした第一原理計算による生成エネルギー計算、磁気特性評価にも取り組んでいく。このように小さな歪みは、高圧合成や基板による影響で歪みを持った薄膜などで実現できる可能性があり、実験グループとの連携を検討しながらより実現性の高い候補物質の提案を行っていく予定である。

### (3)「山内」グループ

#### (3-1)研究の概要

H23 年度には、これまでの二元遷移金属合金の中で最大の飽和磁化を示す Fe-Co ナノ合金の作製に成功した。H24 年度からは、高飽和磁化を有するナノ合金と高保磁力を有するナノ材料を複合化により、大きなエネルギー積を発現するナノ材料の開発に着手した。

#### (3-2)研究成果と進捗状況

##### ①非磁性材のシリカ(SiO<sub>2</sub>)と Fe-Co ナノ合金の複合体(Fe-Co/SiO<sub>2</sub>)

H23 年度作製した Fe-Co ナノ合金では粒子間の相互作用によりナノ合金が凝集していることがわかった。今後、ナノ複合体を作製するためには、ナノ合金粒子を分散させる必要がある。そこで、非磁性であるシリカ(SiO<sub>2</sub>)を Fe-Co ナノ合金の粒子間に挿入することで、Fe-Co ナノ合金の分散性の向上をはかった。

合成は、本プロジェクトで開発した Fe-Co ナノ合金に TEOS を混合し、アルカリ条件下で加水分解することで Fe-Co ナノ合金周辺にシリカを析出させた。作製した試料の粉末 XRD 測定を行ったところ、合成に使用した Fe-Co ナノ合金からの回折に加え、シリカからの回折が観測された。この結果、Fe-Co とシリカの複合体(Fe-Co/SiO<sub>2</sub>)が生成したことがわかった。Fe-Co/SiO<sub>2</sub> の TEM 像を図1に示す。Fe-Co ナノ合金のみの場合は、粒子間の凝集が観られたが(図1(a))、Fe-Co/SiO<sub>2</sub> では、Fe-Co ナノ合金が SiO<sub>2</sub> マトリックスに良く分散して存在することが明らかとなった(図1(b))。さらに、Fe-Co/SiO<sub>2</sub> の磁化過程をしらべると、Fe-Co ナノ合金の保磁力は 265 Oe であったのに対し、Fe-Co/SiO<sub>2</sub> では、840 Oe と増大したことが明らかとなった。これは、Fe-Co/SiO<sub>2</sub> では、Fe-Co ナノ合金粒子間の磁気双極子-磁気双極子相互作用による磁化の消失が抑制されたためであると考えられる。一方、飽和磁化は非磁性であるシリカの含有量が多いために Fe-Co ナノ合金よりも大きく減少した。今後は、Fe-Co ナノ合金に数層のシリカ相を析出させる条件を探索し、磁性ナノ複合体の基本粒子を完成させるつもりである。

##### ② 強磁性 Co スピネルナノ粒子の作製

Fe-Co ナノ合金に保磁力を付与するために、強磁性を示す Co スピネルとの複合化を行う。材

料の保磁力は、その結晶性とドメインサイズに大きく依存することが知られている。そこで、本研究では、数十ナノメートル程度の結晶性の高い Co スピネルナノ粒子と Fe-Co ナノ合金との複合体の作製を行う。H24 年度は、水系(マイクロエマルジョン法)および非水系溶媒を用いた合成を試みた。

マイクロエマルジョン法により作製したナノ粒子の粉末 XRD 回折はブロードであり、結晶性の乏しい粒子が生成していることがわかった。この試料を空气中で焼成したものは Co フェライトの回折パターンを示したため、合成後の処理で酸化物の結晶性を制御出来ることがあきらかとなった。一方、非水系溶媒をもちいて合成すると直径  $6.4 \pm 1.2$  nm のサイズのそろった粒子が得られた。この試料は明瞭な Co フェライトの回折パターンをしめし、結晶性が高いことがわかった。今後、得られた酸化物ナノ粒子と FeCo ナノ合金と複合化を行い、高エネルギー積材料の開発を行う。

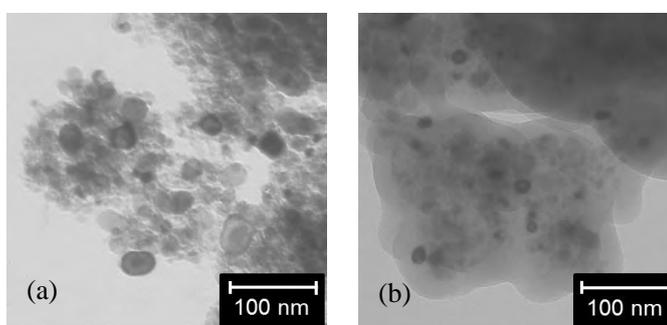


図1 (a)FeCo ナノ合金と(b)FeCo/SiO<sub>2</sub> ナノ合金の TEM 像.

### (3-3) 今後の見通しと予定

H24 年度に引き続き、高い飽和磁化材料と複合化させる高保磁力材料の探索を継続する。特に、酸化物材料の結晶性、結晶子サイズ、組成等の最適化を行うつもりである。また、Fe-Co ナノ合金の保磁力を増大させるために、窒化法の開発を行う。高保磁力材料を得ることが出来た場合、高飽和磁化材料との複合化を速やかに行うつもりである。

## §3. 成果発表等

### (3-1) 原著論文発表

- 論文詳細情報

1. Md Jafar Sharif, Miho Yamauchi, Shoichi Toh, Syo Matsumura, Shin-ichiro Noro, Kenichi Kato, Masaki Takata, and Tatsuya Tsukuda, *Nanoscale*, 5(4), 1489-1493

(2013). (DOI: DOI:10.1039/C2NR33467D).

(3-2) 知財出願

① 平成 24 年度特許出願件数(国内 1 件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 2 件)