

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23510114

研究課題名(和文) 高配向窒化鉄ナノマグネット集合体の形成とその極限磁力発現

研究課題名(英文) Development of highly c-axis oriented iron-nitride nano-magnet assembly

研究代表者

緒方 安伸(Ogata, Yasunobu)

東北大学・未来科学技術共同研究センター・教育研究支援者

研究者番号：40509717

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)： 窒化鉄ナノマグネットの単相合成技術の構築、ならびに、ナノマグネット集合体の磁場中固化プロセスを行った。プロセス条件の最適化と表面酸化の抑制により、所望相である $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>相をほぼ単相で得ることに成功し、5Kの極低温で70kOeにおいて233emu/gの磁化を有することが分かった。また、集合体プロセスにおいて外部磁場の印加が磁氣的に異方性を付与することに有効であることを見出したものの、結晶軸の配向のみならずナノ組織の影響も併せて検討する必要があることが分かった。

研究成果の概要(英文)： Synthesis for single-phase formation of iron-nitride nano-magnet and fabrication of iron-nitride nano-magnet assembly using an applied external magnetic field during a solidification process were performed. By optimizing synthesis conditions and preventing surface from oxidation, iron-nitride nano-magnet with single-phase of  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> was successfully synthesized, and 233 emu/g of magnetization was obtained at 70 kOe and at 5 K. External magnetic field during the solidification process brought about magnetic anisotropy of the assembly. However, not only crystalline orientation but also nano-structure has to be taken into account for realizing high performance iron-nitride nano-magnet assembly.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：クラスター・微粒子 磁性ナノ粒子

## 1. 研究開始当初の背景

限られた資源環境を駆使し低環境負荷、二酸化炭素排出の大幅抑制を可能とする極低消費電力型電子デバイスや電気機器が切望されている。例えば、ボイスコイルモータ (VCM) などの小型デバイスや電気自動車に用いられる高トルク駆動用モータでは高性能永久磁石が必須であり、ナノサイズの磁石 (ナノマグネット) で構成されるバルク材料が必要不可欠となっている。つまり、磁石材料の結晶粒径が数十～数百 nm で、粒子間の磁氣的相互作用を断ち切った微細ナノ組織に制御し、かつ数 cm～数十 cm 程度の大きさを有するバルク状のナノマグネット集合体が必要となる。また、将来に渡るモータの更なる小型化および高出力化を実現するために、高飽和磁化を有するナノマグネット材料の開発が最大の鍵となる。

高飽和磁化ナノマグネットの一候補材料として、本研究では、巨大飽和磁化の可能性を秘めた窒化鉄に着目した。特に、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相では、 $10^7 \text{erg/cm}^3$  の結晶磁気異方性と  $240 \text{emu/g}$  ( $2.4 \text{T}$ ) の飽和磁化を有する。例えば、結晶粒径を単磁区臨界粒径である  $70 \text{nm}$  程度のナノマグネットとし、それを非磁性層で覆うことで粒子間の磁氣的相互作用を断ち切った微細ナノ組織とし、かつバルク状の高結晶軸配向高充填ナノマグネット集合体とすることができれば、高飽和磁化を有するこれまでにない新たな磁性材料となることが期待される。

## 2. 研究の目的

以上の背景を鑑み、本研究では、ナノマグネットを用いたデバイス・電気機器特性の向上を目指した高性能新規磁性材料の実現を念頭に、高飽和磁化窒化鉄ナノマグネットの単相安定合成のためのプロセスパラメータの最適化と、高配向窒化鉄ナノマグネット集合体の実現を目指す。

## 3. 研究の方法

### (1) 窒化鉄ナノマグネットの合成プロセスの最適化

飽和磁化は永久磁石材料の特性を大きく左右する重要な磁気物性値である。これまで本申請者が得られている値は  $160 \text{emu/g}$  程度であり、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相の薄膜の値 ( $240 \text{emu/g}$ ) と比べ  $30\%$  程度低く、「飽和磁化を低減させる相」の存在が示唆されているもののその原因は未解明であった。本研究では、まず、これまで検討してきた原材料粒子を出発原材料として、一連の合成プロセス、つまり、還元・窒化の中のどの段階で「飽和磁化を低減させる相」が形成されるのかを見極めた。これまで X 線回折法 (XRD) を用いて主に構造評価を行

ってきたが、「飽和磁化を低減させる相」に起因する回折線を得ることが出来ていなかった。このため、結晶構造や単結晶・多結晶などの構造敏感な磁気物性値に着目し、それぞれのプロセス段階で生成した試料に対し、磁化曲線、磁気トルク、メスバウアー分光、等様々な磁氣的評価を駆使し、飽和磁化、結晶磁気異方性、内部磁場から「飽和磁化を低減させる相」の同定を行った。

一方、所望相である窒化鉄相が得られる最大粒径の見極めを意図し、マイクロメートルから数百ナノメートルの原料粉末に対し、還元・窒化反応を同時並行的に促進する合成プロセスを行った。還元・窒化反応後に、マルテンサイト変態現象を促進し、所望相の獲得を目指した。

### (2) 窒化鉄ナノマグネット集合体の形成

合成した窒化鉄を用いて、個々の窒化鉄ナノマグネットの結晶軸を配向させた集合体の実現を念頭に、窒化鉄ナノマグネットと接着剤を適量混合し、室温で  $14 \text{kOe}$  の外部磁場中で約  $10$  分間静置した後、その外部磁場に平行方向と垂直方向に対する磁化曲線を得た。

## 4. 研究成果

### (1) 窒化鉄ナノマグネットの合成プロセスの最適化

還元条件および窒化条件を系統的に変化させた試料について、XRD による相同定と磁気測定による飽和磁化、および、メスバウアー分光を調べた結果、三種類の「飽和磁化を低減させる相」が存在することが明らかとなった。第一は、未窒化相 ( $\text{Fe}$ ) と過窒化相 ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) 等の不適正な合成条件により生成する相である。第二は、窒化後において酸素含有雰囲気との接触により生成する表面酸化相である。第一の相を低減するために、合成条件の厳密な最適化を行った。また、第二の相の低減のために、低酸素濃度に維持されたグローブボックスとつなげた合成装置を用いて、還元・窒化処理した後、表面酸化を極力抑制した試料を合成した。その結果、図 1 の X 線回折結果に示すように、所望相のほぼ単相の窒化鉄ナノマグネットの合成に成功した。また、図 2 に示す磁気測定の結果から、 $5 \text{K}$  の極低温で  $70 \text{kOe}$  において  $233 \text{emu/g}$  の磁化を有しており、従来の薄膜の結果とほぼ一致する。よって、高生成率で所望相の窒化鉄ナノマグネットの合成に成功した。ただし、この磁化の値は低温で高磁場を印加した時に得られるものであり、室温・低磁場での値は低下する傾向が観測される。このことから、第三の相の存在が示唆されている。その相は、粒子表面あるいは粒界に存在し、直接交換相互作用

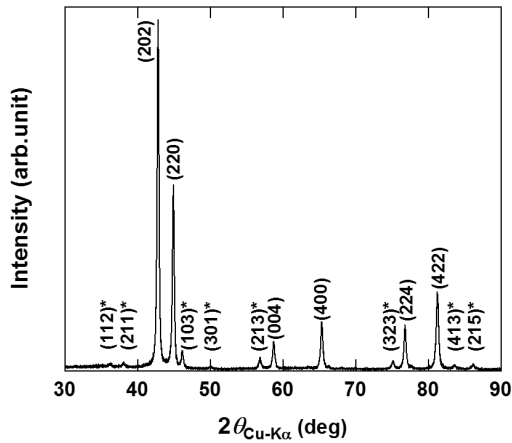


図 1. 合成した窒化鉄ナノマグネットの X 線回折結果.

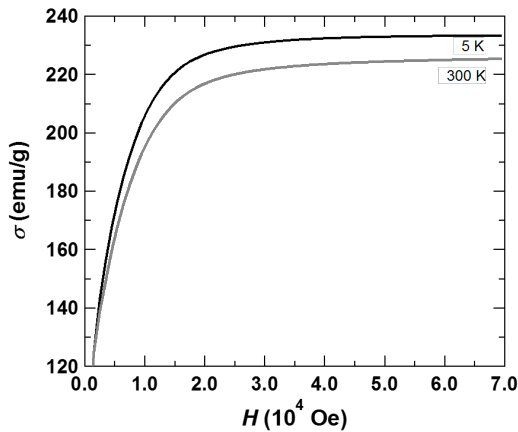


図 2. 窒化鉄ナノマグネットの磁化曲線.

がナノマグネット内部の原子に比較して弱い原子の集合体ではないかと推察しているが、その明確な同定には至らなかった。今後、高い空間分解能と磁気検出分解能を併せ持つ新たな評価方法の検討が必要と考えている。以上の検討結果から、高生成率で所望相の窒化鉄ナノマグネットの合成に成功したと結論付けた。

一方、マイクロメートルの原料粉末に対し、還元・窒化反応を同時並行的に促進する合成プロセスでは、比較的窒化反応を促進するプロセス条件において、鉄格子間に窒素原子を含んだ面心立方( $\gamma$ )相の生成を確認したものの、過窒化相や未窒化相も同時に確認されており、 $\gamma$ 相単相で得ることが難しかった。また、数百ナノメートルサイズの原料では、上記と同じ還元・窒化反応により、図 3 に示す X 線回折結果のように、わずかに未窒化相( $\alpha$ -Fe)を残しているものの $\gamma$ 相ほぼ単相を得ることに成功した。過去の文献と比較すると、格子定数から $\gamma$ 相中に含まれる窒素濃度は 8~9at.%と見積もられた。以上の結果から、所望相の窒化鉄相を得るための前駆体となる $\gamma$ 相の生成には、原料に最適な粒径があること

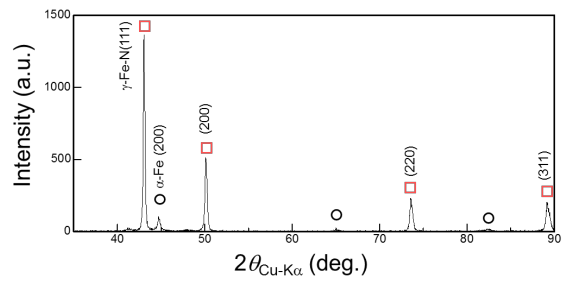


図 3. 合成した窒化鉄ナノマグネットの X 線回折結果.

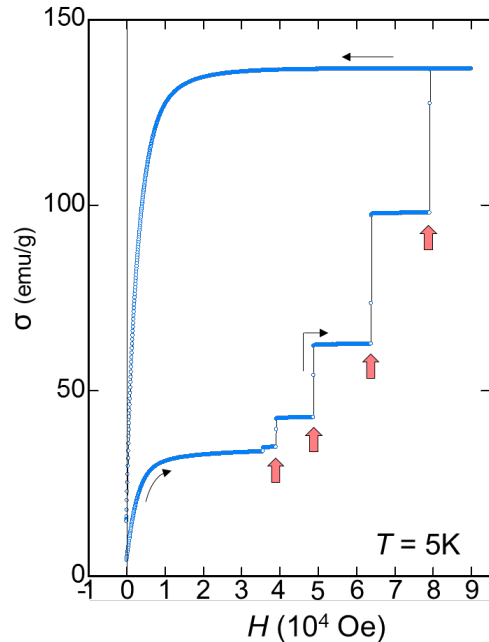


図 4. 窒化鉄ナノマグネットの 5K における磁化曲線.

が示唆され、マイクロメートル以下であることが分かった。また、 $\gamma$ 相ほぼ単相で得られた試料に対し、極低温下において外部磁場を最大で 90kOe まで印加し、マルテンサイト変態を促進することで所望相の窒化鉄相の生成を試みた。図 4 に 5K における磁化曲線を示す。この結果、外部磁場の増大とともに磁化は増加し、30kOe を超えるある磁場では磁化が階段状で増加し (図 4 中太矢印) 外部磁場を減少させても不可逆的に変化することが観測された。これは、反強磁性である $\gamma$ -Fe-N から所望相である強磁性 $\alpha'$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> へのマルテンサイト変態を示唆しており、強磁場によりマルテンサイト変態が促進されることが確認できた。しかしながら、強磁場印加処理後の試料の X 線回折結果から、 $\gamma$ -Fe-N 相および $\alpha'$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 相のみならず、 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 相および $\alpha$ -Fe 相も混在しており、 $\alpha'$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 相を単相で得るには至らなかった。

## (2) 窒化鉄ナノマグネット集合体の形成

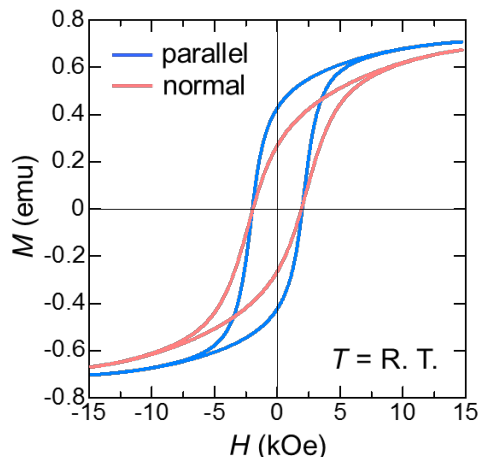


図 5. 窒化鉄ナノマグネット集合体の磁化曲線.

窒化鉄ナノマグネットと接着剤の混合物を固化した際に印加した外部磁場に対し平行方向と垂直方向について、磁化曲線を図 5 に示す。二つの磁化曲線を比較した結果、固化時の外部磁場に平行な磁化曲線における残留磁化は垂直の場合に比べ大きいことが分かった。また、保磁力は 2kOe 程度で平行と垂直の場合で差異はほとんど認められなかった。一方、窒化前の鉄粉末を用いて同様の実験を行った結果、外部磁場に平行と垂直の場合の残留磁化および保磁力は窒化鉄粉末と同様の振る舞いが観測された。これらの結果から、窒化鉄ナノマグネット集合体では、形成プロセス中に外部磁場方向に個々の窒化鉄ナノマグネットの結晶 c 軸が揃うばかりでなく、複数の窒化鉄ナノマグネットが静磁気エネルギーを低減するように、集合ナノ組織が大きく影響を受けていることが推察さ

れる。今後、結晶 c 軸を配向させた集合体の実現をするためにはナノ組織制御が重要となり、窒化鉄ナノマグネットの表面処理や集合体の母材となる材料の最適化、ならびに、ナノマグネット間で働く磁気双極子相互作用を決める窒化鉄ナノマグネットの充填率制御が鍵を握ると考えられる。

## 5 . 主な発表論文等

[ 雑誌論文 ] ( 計 2 件 )

1. Shinpei Yamamoto, Ruwan Gallage, Yasunobu Ogata, Yoshihiros Kusano, Naoya Kobayashi, Tomoyuki Ogawa, Naoaki Hayashi, Kaori Kohara, Migaku Takahashi, and Mikio Takano, "Quantitative understanding of thermal stability of  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ ", Chem. Commun., 査読有, 49 (70), 7708-7710 (2013). DOI: 10.1039/c3cc43590c
2. Tomoyuki Ogawa, Yasunobu Ogata, Ruwan Gallage, Naoya Kobayashi, Naoaki Hayashi, Yoshihiro Kusano, Shinpei Yamamoto, Kaori Kohara, Masaaki Doi, Mikio Takano, and Migaku Takahashi, "Challenge to the Synthesis of  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  Compound Nanoparticle with High Saturation Magnetization for Rare Earth Free New Permanent Magnetic Material", Applied Physics Express, 査読有, 6 (7), 073007-1-073007-3 (2013). <http://dx.doi.org/10.7567/APEX.6.073007>

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

緒方 安伸 (OGATA, YASUNOBU)  
 東北大学・未来科学技術共同研究センター・教育研究支援者  
 研究者番号 : 40509717