

α -(Fe, Co)OOH を出発原料とした還元窒化プロセスによる セミハード α'' -(Fe, Co)₁₆N₂ ナノ粒子作製の試み

飛世 正博, 斉藤 伸 (東北大学)

Challenge to the synthesis of semi-hard α'' -(Fe, Co)₁₆N₂ nanoparticles obtained
by hydrogen reduction and subsequent nitrogenation starting from α -(Fe, Co)OOH
Masahiro Tobise, Shin Saito (Tohoku University)

はじめに 窒素侵入型化合物 α'' -Fe₁₆N₂ は 226 emu/g の飽和磁化と 9.6×10^6 erg/cm³ の一軸結晶磁気異方性エネルギーを有することからセミハード磁性材料としての応用が期待されている¹⁾。講演者らは水酸化鉄および酸化鉄を還元して得た Fe 粒子を窒化し α'' -Fe₁₆N₂ 粒子を合成するプロセスにおいて、出発原料やプロセス条件と α'' -Fe₁₆N₂ 粒子形態との相関および粒子形態が磁気特性に及ぼす影響について一連の研究を行っている²⁾。今回は第一原理計算によって結晶磁気異方性の増大が予測されているものの薄膜では形成が難しい α'' -(Fe, Co)₁₆N₂ 相³⁾ について粒子での実現を目指すべく、Fe を Co で置換した出発原料からの還元窒化合成法を検討した。

実験方法 まず第一鉄塩水溶液の中和-湿式酸化法により、出発原料となる α -(Fe, Co)OOH ナノ粒子を合成した。原料として FeSO₄ と CoSO₄ を用い、目標とする合成物質を α -(Fe_{1-x}Co_x)OOH と表した場合の x が 0.02 および 0.05 となるよう配合した。中和するためのアルカリには Na₂CO₃ を用いた。次に出発原料を 300~500 °C で 4 時間 水素中還元し、引き続き 150~170 °C で 5 時間アンモニア中窒化を行った。粒子形態は TEM, 生成相は X 線回折, 磁気特性は VSM で評価した。

実験結果 Fig. 1 に合成した出発原料ナノ粒子の TEM 像を示す。 $x = 0$ および 0.02 の場合はスピンドル形状の粒子が形成されるが、0.05 では球形粒子が支配的に形成された。生成相は $x = 0$ および 0.02 の場合は α -(Fe, Co)OOH 単相であったが、0.05 では α -(Fe, Co)OOH と α -(Fe, Co)₂O₃ の混相であった。したがって今回の合成条件ではスピンドル形状粒子が (Fe, Co)OOH, 球状粒子が α -(Fe, Co)₂O₃ であり Co 含有量の増大により α -(Fe, Co)₂O₃ 相が形成されやすくなることが示唆される。続いて実施した還元プロセスの検討では、いずれの Co 濃度の試料も 340 °C 以上で還元され、 α -(Fe, Co) 単相粒子が生成されることを確認した。Fig. 2 に還元された α -(Fe, Co) ナノ粒子の結晶子径 D の Co 量依存性を示す。Co 含有量の増加にともない D は減少した。さらに得られた還元粒子に対して種々の条件で窒化処理を行ったところ、Co 含有試料では α'' -(Fe, Co)₁₆N₂ の単相試料は得られず、未窒化の α 相が残存した。Fig. 3 に種々の条件で還元窒化したナノ粒子集合体の H_c の Co 量依存性を示す。一例として還元温度 340 °C, 窒化温度 155 °C の場合に注目すると (●), $x = 0$ では α'' -Fe₁₆N₂ 粒子が形成され集合体の H_c は 1050 Oe を示したが、 x の増加にともない H_c は低下している。これは異方性の小さい未窒化 α -(Fe, Co)相が残存していることと対応している。講演では還元後の α 相からの α'' -(Fe, Co)₁₆N₂ 相の生成率を向上させるための窒化条件について詳細に報告する。

参考文献 1) R. Skomski, J. M. D. Coey, *Scripta Materialia.*, **112**, 3 (2016). 2) M. Tobise, T. Ogawa, and S. Saito, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **41**, 58 (2017). 3) X. Zhao, C. Wang, Y. Yao, and K. Ho, *Phys. Rev.*, **B94**, 224424 (2016).

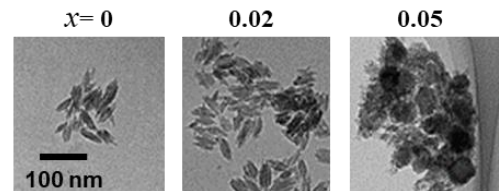


Fig. 1 TEM images of nanoparticles as starting materials synthesized by neutralizing and oxidation

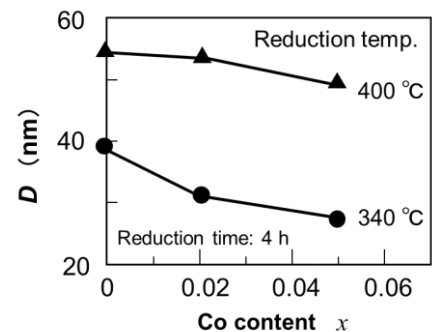


Fig. 2 The change of crystallite diameter D of reduced α -(Fe, Co) as a function of Co content for starting materials.

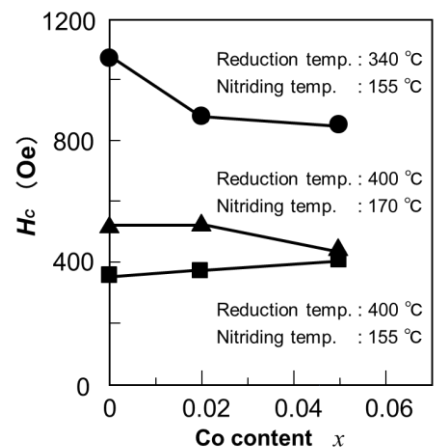


Fig. 3 H_c of nanoparticles obtained by hydrogen reduced α -(Fe, Co) nanoparticles and subsequent nitrogenation.