M 元素置換型ゲーサイトを出発原料とした還元窒化プロセスによる α "-(Fe, M) $_{16}$ N $_2$ ナノ粒子(M= Al, V, Cr, Mn, Ni)の作製

[°]飛世 正博, 斉藤 伸 (東北大学)

Synthesis of α "-(Fe, M)₁₆N₂ nanoparticles obtained by hydrogen reduction and subsequent nitrogenation starting from α -(Fe, M)OOH (M= Al, V, Cr, Mn, Ni) Masahiro Tobise, Shin Saito (Tohoku University)

はじめに 窒素侵入型化合物 α "-Fe $_{16}$ N $_2$ は高い飽和磁化 1680 emu/cm³ を有し、一軸結晶磁気異方性エネルギー 9.6×10^6 erg/cm³ を示すことからセミハード磁性材料として分類され、ギャップ磁石材料としての可能性を有している 1). 講演者らは水酸化鉄や酸化鉄を還元して得た Fe 粒子を窒化し α "-Fe $_{16}$ N $_2$ 粒子を合成するプロセスにおいて、 α "-Fe $_{16}$ N $_2$ 相の生成率を高めるために出発原料やプロセス条件を検討するとともに、 α "-Fe $_{16}$ N $_2$ 粒子およびその集合体の形態と磁気特性との関係について一連の研究を行っている $^{2)3}$). 今回はより高い結晶磁気異方性の発現を目指して Fe の一部を M 元素 (M= Al, V, Cr, Mn, Ni) で置換した α "-(Fe, M) $_{16}$ N $_2$ ナノ粒子の合成を検討した.

実験方法 出発原料には α -(Fe $_{0.95}$ M $_{0.05}$)OOH ナノ粒子を用いた。出発原料を $300\sim500$ $^{\circ}$ Cで 4 h 水素中還元し引き続き $150\sim180$ $^{\circ}$ Cで 5 h アンモニア中窒化を行った。生成相は X 線回折,磁気特性は VSM で評価した。 実験結果 これまで α -(Fe $_{0.95}$ M $_{0.05}$)OOH ナノ粒子を還元・窒化処理し α "-(Fe, M) $_{16}$ N $_{2}$ 相の合成を試みた結果, M=Mn,Al の場合に比較的高い保磁力が得られた。Fig. 1 に出発原料の TEM 像を示した。 α -FeOOH の形状はスピンドル状であるのに対して Mn 置換系は棒状,Al 置換系は球状であり,M 元素置換により形状が変化した。Fig. 2 にこれらを還元・窒化処理した後のナノ粒子集合体の保磁力 H_c を還元温度および窒化温度に対してプロットした。また α "-(Fe, M) $_{16}$ N $_{2}$ 相が生成した領域を影で示した。Mn 置換系は 400 $^{\circ}$ C以上の温度で Fe(Mn)

に還元され,窒化温度が 160 °Cのときのみ α "-(Fe, Mn) $_{16}N_{2}$ 相が生成した.窒化時間を 16 h まで延ばしたところ H_c は 480 Oe から 970 Oe まで高くなった.一方 Al 置換系は 340 °C以上で Fe(Al)に還元され窒化温度 $155\sim170$ °Cの広い範囲で α "-(Fe, Al) $_{16}N_{2}$ が生成した.さらに窒化温度 160 °Cにおいて窒化時間を 16 h まで延ばしたところ H_c は 1390 Oe から 2180 Oe まで高くなった.窒化温度を変えるよりも窒化時間を長くすることの方が H_c 向上に有効

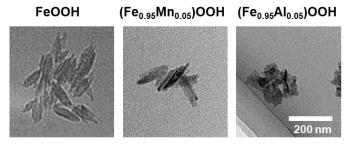


Fig. 1 TEM images of nanoparticles as starting materials.

であった. このように M 元素によって α "相が生成する還元・窒化温度が大きく変化した. 今後回転ヒステリシス損失法を用いて結晶磁気異方性を評価し α "-(Fe, M) $_{16}$ N_{2} ナノ粒子集合体の磁気特性との関係について検討した結果を報告する.

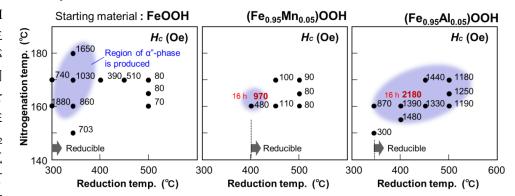


Fig. 2 Plots of H_c of nanoparticles as a function of reduction temp. and nitrogenation temp. for several starting materials.

<u>参考文献</u> 1) R. Skomski et al., *Scripta Mater.*, **112**, 3 (2016). 2) M. Tobise et al., *J. Magn. Soc. Jpn.*, **41**, 58 (2017). 3) M. Tobise et al., AIP Adv., **JMI2019**, 035233 (2019).