

## 独自の高压合成手法により 新しい二元系の強磁性窒化鉄と強磁性窒化コバルトの発見に成功 —磁性材料開発の新しい可能性—

この度、名古屋大学大学院工学研究科(研究科長:新美 智秀)の長谷川 正(はせがわ まさし)教授, 丹羽 健(にわ けん)准教授, 曾田 一雄(そだ かずお)教授らの研究グループは, 独自に開発した高压合成手法と放射光 X 線構造解析および第一原理電子構造計算を用いて, 新しい二元系の強磁性窒化鉄と強磁性窒化コバルトを発見することに世界で初めて成功しました。

鉄やコバルトなどの強磁性金属の窒化物は, 磁気メモリーやモーター用などの新しい磁性材料として期待されています。特に, 鉄の窒化物はレアアースフリーの安価で新しい磁性材料として期待されてきました。そのため, 鉄やコバルトの全く新しい窒化物の合成を目指して, 長年研究がなされてきました。私たちは, 独自に開発した高压合成手法を用いて, 鉄とコバルトを高压高温超臨界窒素流体と反応させると, 窒素を多量に含んだ新しい二元系の窒化鉄と窒化コバルト(ヒ化ニッケル型の  $\text{FeN}$  と  $\text{CoN}$  およびマーカサイト型  $\text{CoN}_2$  等)を形成することを発見しました。さらに, あいちシンクロトロン光センターでの放射光 X 線回折測定を用いた結晶構造解析と第一原理計算による電子構造解析の結果, これらの窒化鉄と窒化コバルトが強磁性を示すことを見出しました。二元系の全く新しい強磁性窒化鉄と強磁性窒化コバルトの発見は, 今後の新しい磁性材料の開発と新しい遷移金属窒化物の創製につながり, この成果によって, 基礎・応用両面でこれらの分野における新しい展開が期待されます。

この研究成果は, 平成 29 年 5 月 16 日付(米国東部時間)米国科学雑誌『Inorganic Chemistry(インオーガニック ケミストリー)』電子版に掲載されました。

なお, この研究は, 日本学術振興会・科学研究費補助金の支援のもとでおこなわれたものです。

## 【ポイント】

- 磁性材料に必要な強磁性元素である鉄とコバルトの全く新しい窒化物の発見
- 二元系というシンプルな化合物で窒素に富む新しい電気伝導性強磁性金属窒化物の発見
- 高温高压窒素超臨界流体と金属との化学反応という新しい独自の合成手法
- 新しい磁性材料の開発を目指すための新たな展開

## 【研究背景と内容】

次世代自動車向けの高効率モーター用磁性材料や大量データストレージ・低消費電力型磁気メモリ用磁性材料など、高性能な磁性材料の開発は省エネでサステナブルな情報社会の実現には欠かせません。そのため、様々な手法で新しい磁性材料の研究開発が基礎・応用の両面から進められています。磁性材料のほとんどは、強磁性元素である鉄やコバルトを含んだ化合物から成っています。そのため、鉄やコバルトを含んだ新しい強磁性体、特に単純組成の化合物の発見は磁性材料開発の新しい展開を生み出す上で重要となります。

鉄やコバルトの酸化物は古くから磁性材料として知られ、膨大な研究がなされてきました。一方で、これらの窒化物は注目されながらも酸化物に比べてそれほど研究が進展していません。その理由はこれらの窒化物の合成が容易ではないからです。特に、二元系の単純な新しい窒化鉄や窒化コバルトの発見は近年なされていません。酸化物やハロゲン化合物は自然界において鉱物として多く存在するのに対し、大気の約8割を占める窒素と金属の化合物である金属窒化物は天然にはほとんど存在しません。そのため、二元系の新しい窒化鉄や窒化コバルトを創製するには、新しい合成手法を開発する必要があります。

我々は、高温高压超臨界流体を利用した高压合成法を独自に開発し、金属と窒素のみを直接反応させるといった単純な化学反応を用いて難窒化金属を容易に窒化させることに成功しました。この手法を金属鉄と金属コバルトに適用したところ、窒素を多量に含んだ新しい二元系の窒化鉄と窒化コバルト（ヒ化ニッケル型の  $\text{FeN}$  と  $\text{CoN}$  およびマーカサイト型  $\text{CoN}_2$  等）を形成することを発見しました。さらに、あいちシンクロトロン光センターでの放射光 X 線回折測定を用いた精密結晶構造解析と第一原理計算による電子構造解析の結果、これらの窒化鉄と窒化コバルトは窒素に富む化合物であるにもかかわらず電気伝導性であり、それぞれ  $3.4\mu_B$ 、 $0.6\mu_B$ 、 $1.2\mu_B$  の磁気モーメントを有する強磁性を示すことを明らかにしました（図1、図2、図3）。

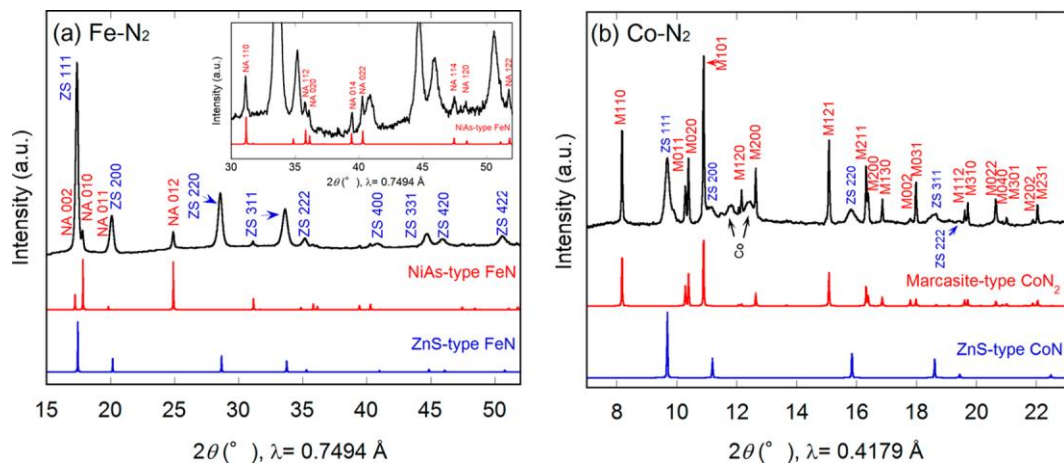


図1 合成された試料の放射光 X 線回折測定結果  
 図中の NA, ZS, M はそれぞれヒ化ニッケル型，硫化亜鉛型，  
 マーカサイト型の各窒化物の回折ピークを示している。  
 (a) 鉄-窒素系， (b) コバルト-窒素系

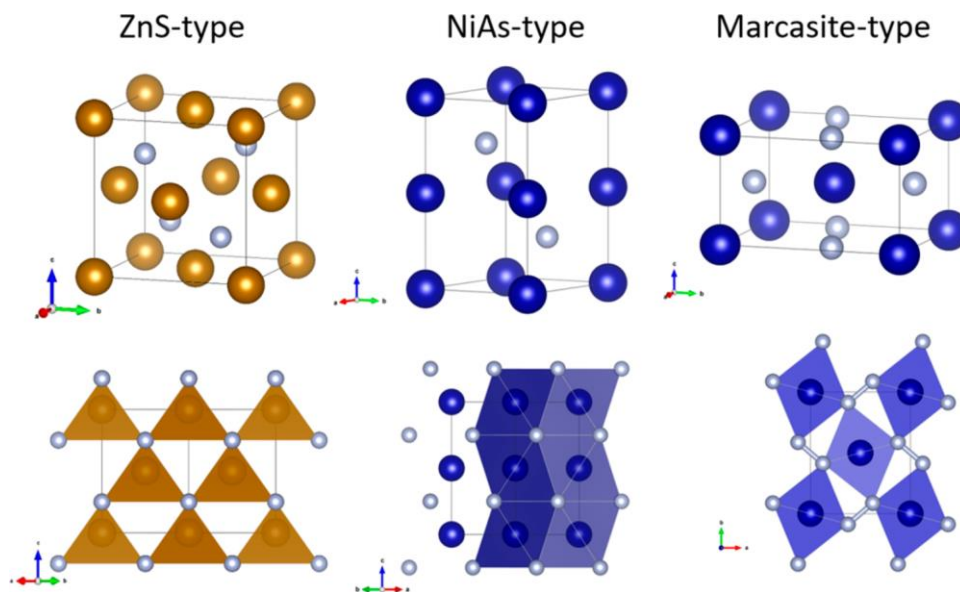


図2 合成された金属窒化物の結晶構造とその特徴  
 図中の ZnS-type, NiAs-type, Marcasite-type は、それぞれ硫化亜鉛型，  
 ヒ化ニッケル型， マーカサイト型を示している。

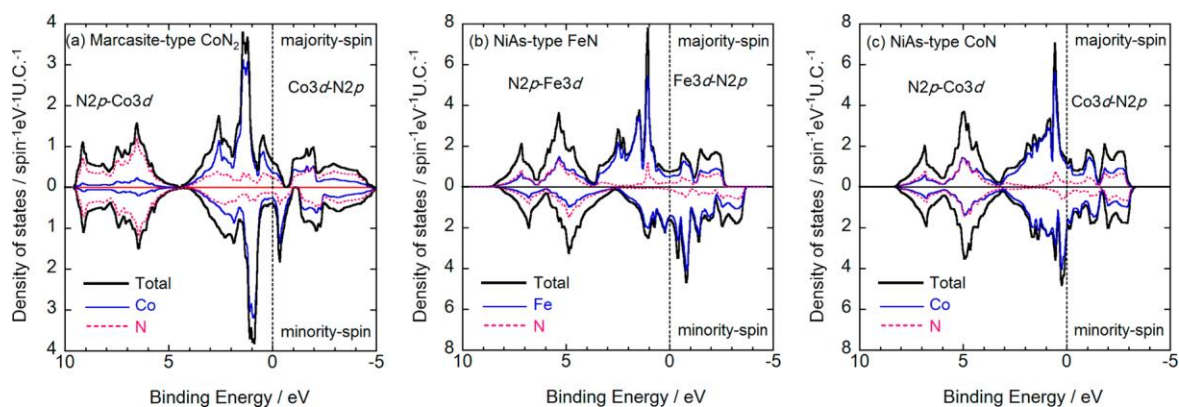


図3 第一原理計算によって得られた新しい金属窒化物の電子構造の計算結果

- (a) マーカサイト型窒化コバルト  $\text{CoN}_2$
- (b) ヒ化ニッケル型窒化鉄  $\text{FeN}$
- (c) ヒ化ニッケル型窒化コバルト  $\text{CoN}$

### 【成果の意義】

金属窒化物は、金属元素の種類（遷移金属、希土類金属、アルカリ・アルカリ土類金属など）によって、金属元素と窒素間の結合が共有結合性、金属結合性、イオン結合性といった多様性を示すため、磁性、超伝導、半導体、イオン伝導性、触媒能、超硬質、耐摩耗性などの多彩な興味深い特性を示し、応用上も磁性・電子材料、電極材料、触媒材料、工具材料等として重要です。遷移金属窒化物の研究は、同様に興味深い特性を示す遷移金属酸化物に比べると、報告例はかなり限定されています。その理由は、遷移金属酸化物に比べて、常圧での合成が容易ではないためです。なぜならば、窒素  $\text{N}_2$  は  $941 \text{ kJ/mol}$  という高い結合エネルギーを有しているため、遷移金属窒化物の合成には高温が必要ですが、一方で、これらは常圧高温で容易に分解してしまうからです。本研究は、金属窒化物の新しいユニークな物質合成手法を開発することによって新しい金属窒化物を発見し、金属窒化物磁性材料の開発における新展開を目指すものです。本研究で得られた二元系の全く新しい強磁性窒化鉄と強磁性窒化コバルトの発見は今後の新しい磁性材料の開発につながることを期待されます。そればかりか、新しい金属窒化物や金属酸窒化物全般の創製にも広く展開され、磁性材料のみならず高融点高硬度窒化物セラミックス、超伝導金属窒化物材料、新規触媒材料に関する基礎・応用両面の研究においても新しい展開を期待することができます。さらに、本研究で適用した高圧発生技術と様々な化学反応を

組み合わせた新しい物質創製手法が、多種多様な材料開発の新たな道を切り拓くことが期待されます。

## 【用語説明】

### 超臨界流体

臨界温度および臨界圧力を超えた非凝縮性の高密度流体であり、液体に比べて低粘性かつ高拡散性という特性を持っています。実用例として、超臨界二酸化炭素流体はコーヒー豆からの脱カフェイン抽出に利用され、超臨界水は反応性が非常に高くダイオキシンなどの有害物質の分解に使用されています。

### 放射光X線回折測定

放射光とは高輝度・高強度という特徴を持つ広いエネルギー領域を持つ電磁波であり、通常の実験室で使用されるX線管球ではほぼ利用が不可能な高エネルギーX線を利用した回折測定が可能です。

### 第一原理計算

第一原理計算とは、物質の構成元素の原子番号と結晶構造をパラメータとして、なんら実験データや経験パラメータを使わないで電子状態を求める計算手法です。

## 【論文名】

- 掲載誌：Inorganic Chemistry
- 論文名：Highly Coordinated Iron and Cobalt Nitrides Synthesized at High Pressures and High Temperatures
- DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00516