

HIP 法を用いた三元系遷移金属窒化物の合成とその機能探索

Synthesis of ternary transition metal nitrides using HIP method and their physical properties

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 助教 和氣 剛

Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Takeshi Waki

1. はじめに

金属窒化物は、機能性材料として注目されており多様な分野への応用またその期待がされている。例えば、高融点・高強度材料として第 4, 5, 6 族元素との単窒化物、青色発光ダイオードとして GaN、巨大磁化を有する磁性体として Fe_{16}N_2 などが挙げられる。また最近では、複数の種類の金属と窒素の複合化合物（複金属窒化物）における磁性や触媒能についても興味を持たれている。

興味深い特性を示す金属窒化物であるが、窒化物は窒素分子の安定性により、低温では金属と反応しない一方で、高温では生成物が不安定化するという合成上のジレンマが存在し、純粋なバルク体を得るのが困難な場合がある。そのため、いまなお試料の合成に関する研究が精力的になされ続けている。代表的な合成法としては、アンモニア等の反応性の高い試薬を用いて、低温で合成を行う方法や、CVD による手法等が考案されているが、これらの手法は反応が個別的で、元素の種類に応じて出発原料、反応条件が変わってしまう。物性探索の観点から言うと、できるだけ簡便な方法でかつ、汎用性の高い合成方法が望まれる。特に電子物性の探索の場合は、電子状態を変化させるために、金属の固溶・置換が重要になり系統的に合成できることが重要である。

我々は、複金属窒化物の電子物性探索を行ってきており、最近 η -カーバイド型窒化物 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ において興味深い電子物性を見出した。 η -カーバイド型化合物は立方晶で空間群が $Fd-3m$ に属し、一般式が $T_6M_6X_n$ (T : 3d 遷移金属、 M : 5, 6 族 4d, 5d 遷移金属、 X : C, N, O、

$n=1, 2$) と現される。 $n=1$ の時 η -6、 $n=2$ のとき η -12 と呼ばれている。 η -6 型の $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ は従来、反強磁性体^[1]と Pauli 常磁性体^[2]であるといった相異なる磁性が報告されていたが、我々の詳細な物性探索の結果、最低温度まで長距離秩序は存在しないが、磁氣的に増強された常磁性体であることが明らかとなった^[3]。また 14 T の磁場下で急激な磁化の増大が起こるメタ磁性転移が観測された。 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の Fe サイトを Co で置換することで強磁性が誘起されることも明らかにした^[4]。

$\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ の合成には Prior と Battle が見出した還元窒化法を用いた^[2]。これは、酸化物原料を水素-窒素混合ガス中で反応させ還元と窒化を行う手法で、比較的高温で反応させることができるため、物性測定に必要な結晶性の良いバルク試料を大量に合成することができる。しかしこの手法も、比較的還元されやすい金属に対してのみ有効であり、W 系の η -カーバイド型窒化物をこの手法で合成することは出来なかった。

結晶性の良い試料を得ようとするならば高温での熱処理は不可欠である。一方窒化物では高温での窒素の脱離が問題である。そこで我々は、高温で反応させかつ脱離を抑制する方法として、熱間等方圧加圧法 (Hot Isostatic Pressing; HIP) に着目し、加圧媒体として窒素ガスを使うことで、高压高温下で金属単体を直接窒化する、複金属窒化物の合成法の探索を行った。HIP 法による窒化物の合成は Mo_2N 等で試みられているが、これまでに複金属窒化物の合成に積極的に用いられている様子は無い。

本研究では、まず始めに既に別の手法により

合成されている $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{N}$ [5] を HIP 法により合成し、その評価を行うことを目標にした。

2. 実験方法

Fe 及び W の粉末金属単体を所定の量秤量(多くの場合物質量比にして 1:1) し、乳鉢で混合した後加圧成形し錠剤状にした後、高圧窒素ガス雰囲気下で 1~2 時間加熱し徐冷した。加圧、加温には同志社大学理工学研究科無機研究室のコベルコ社製 HIP 装置を用いた。最大加圧は 2000 気圧であった。合成した試料は RIGAKU 社の粉末 X 線回折計 Mini FLEX を用いて相同定を行った。また幾つかの試料については EPMA により成分分析を行った。物性評価として磁化測定を行った。磁化の温度依存性は QUANTUM Design 社製の SQUID 磁束計 MPMS を用いた。また、強磁場磁化測定には東京大学物性研究所国際超強磁場施設のパルス磁化測定装置を用いた。

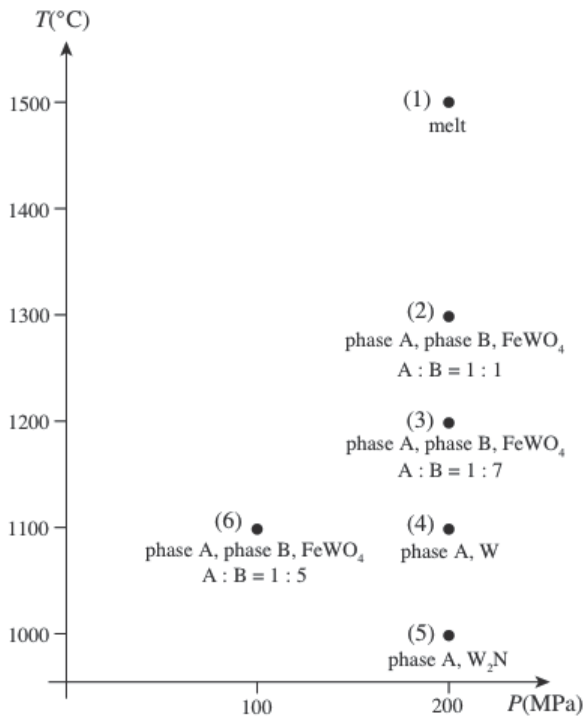


図 1

3. 実験結果

3.1 相同定

HIP 法による Fe-W 系の η -カーバイド型窒化物の合成の試みは本研究が初めてであり、まず、反応条件の決定が重要である。そこで、様々な温度圧力下で試料の合成を試みた。行った条件及び得られた結果を図 1 に示す。後述するように、本研究では二種類の η -カーバイド相が HIP 法により得られることがわかった。比を示してあるものは、 η -カーバイド相 A と相 B の存在比を X 線のメインピークの大きさから概算したものである。

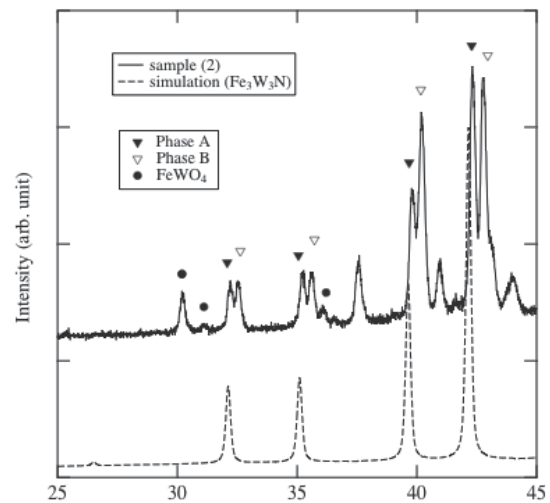


図 2

図 2 に典型例として、1300°C -200 MPa の条件下 (図 1 (2)) で 1 時間熱処理した試料の粉末 X 線回折パターンと、Weil らによって報告されている $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{N}$ のシミュレーションを示す [5]。これが本研究において最初に反応で得られた試料である。合成後の試料には η -カーバイド型構造に特徴的なピークが二組確認された。便宜的に格子定数の大きい方(低角側のピーク▼)を相 A、小さい方を相 B (高角側のピーク▽) と呼ぶ。それぞれの格子定数を見積もったところ相 A は 11.04 Å、相 B は 10.98 Å となった。また不純物として FeWO_4 (図中●)、未反応の Fe_7W_6 が確認された。このように、不純物は含まれるものの、HIP 法で金属単体から直接的に複金属窒化物が合成できることがわかった。

不純物として FeWO_4 が存在するが、意図せず酸素が混入したものと考えられる。由来として、原料の表面に存在する酸化膜、反応窒素ガスに含まれる酸素、圧力容器内に残存する大気等と予想された。そこで、 η -カーバイド相 A 及び B の単相化のための最適条件を探索するとともに、酸化物不純物の軽減のため次のことに取り組んだ。(i) 原料由来の酸素をなくすため、金属原料を混合・成形した後、HIP 前に 1000°C で 48 時間かけ水素還元する。(ii) HIP 用の加圧窒素中に若干存在すると考えられる酸素等を除去するため Ti ゲッターを試料とともにセットする。(iii) 加熱用カーボンヒーターから飛散する炭素及び試料表面に析出する不純物を削り取る。(iv) 試料及び窒素ガスをパイレックスガラスに封入し、外気と隔離した状態で高温高圧を加える (カプセル HIP)。現在のところ、一回の反応で単相化するには至っていないが、(i) と (iv) の工夫を組み合わせ、適切な反応圧力・温度条件により比較的純良な試料が得られるようになってきている。

反応条件の最適化について話を戻す。 η -カーバイド型化合物には、 η -6 型と η -12 型が存在する。これらは、窒素の量と専有サイトの違いによるものであるが、一般的に、構成する金属元素が同じ場合は、 η -6 型の方が η -12 型に比べ 1% 程度格子定数が大きい。そのため、相 A が η -6 型、相 B が η -12 型と考えられる。これまでに Fe-W 系の η -6 型窒化物として $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{N}$ 及び $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{N}$ の存在が報告されている。これらの格子定数は前者が 11.110 \AA [5]、後者が 11.081 \AA [6] で、相 A のものとはほぼ一致する。Fe-W 系の η -6 型炭化物では $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$ から $\text{Fe}_2\text{W}_4\text{C}$ までの固溶体の存在が知られている [7] ため、この段階では相 A における Fe と W の比率は限定しきれない。また、相 B は η -12 型と考えられるが、これまでに η -12 型の F-W 系窒化物の合成報告は無い。 η -12 型炭化物 $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ が存在することを考えると、相 B は η -12 型の新規 Fe-W 系窒化物の可能性があり、ここでは暫定的に $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{N}$ と称する。

図 1 に示した、温度圧力条件と生成物の関係

について検討を行う。条件 (1) では試料が溶けてしまい、 η -カーバイド相は確認できなかった。条件 (2), (3), (6) では、相 A と相 B が共存し、条件 (4), (5) では相 A と未反応の W もしくは W_2N が確認できた。条件 (4), (5) の結果から、相 B は低温高圧条件では生成しないことが分かる。相 A の比率が条件 (3) に比べ条件 (2) の方が大きいことから、今回の熱処理の過程では、熱力学的なそのまま室温まで保持されているとは考えにくく、高圧下では、高温で相 B、低温で相 A が安定相であり、条件 (2), (3) では、冷却過程において、相 A が出現したものと考えられる。

以上の結果から相 A の単相化には条件 (4), (5) が適当と考えられる。しかし条件 (4), (5) では W や W_2N が存在しており、 η -6 型窒化物が、当初想定していた $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{N}$ の組成からずれている可能性がある。そこで 1100°C - 200MPa において Fe と W を物質量比 2 : 1 で混ぜた試料を熱処理した。

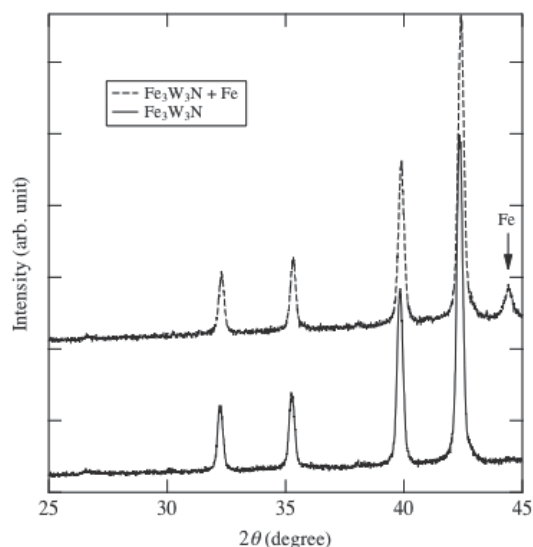


図 3

粉末 X 線回折の結果を図 3 に示す。合成後表面を削り取った試料の XRD を点線で示してある。この条件下では相 A 及び Fe のみが確認された。そこで、試料を希塩酸に浸し Fe を除去した試料を再び測定を行った (実線)。試料に含まれる Fe をかなり減らすことに成功した。そこでこの試料を用いて、X 線マイクロアナラ

イザ (Electron Probe Micro-Analysis, EPMA) による組成分析を行った。ここでは標準試料により Fe の $K\alpha$ 線及び W の $M\alpha$ 線から、両者の存在比を定量評価した結果を表 1 に示す。幾つかの領域について定量分析を行った結果、測定領域により多少のばらつきはあるものの、Fe と W がほぼ 1:1 で含まれていることが分かり、相 A は $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{N}$ と考えられる。現在のところ、相 B については単相化出来ていないため組成の詳細は不明である。

表 1 EPMA による相 A の組成分析結果

	Fe (atomic%)	W (atomic%)
領域 1	52.794	47.206
領域 2	53.058	46.942
領域 3	50.423	49.577

3.2 磁気測定

Fe を希塩酸で除去した $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{N}$ の試料の、帯磁率の温度依存性を示す (図 4)。高温ではキュリーワイス (CW) 則に従う温度依存性を示すが、110 K あたりから温度を下げるに従い急激に磁化が増大した。このことより $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{N}$ は $T_c=110$ K の強磁性体であることがわかった。130 K 以上の部分について CW 式を用いてフィッティングを行ったところ、有効ボーア磁子数 $p_{\text{eff}} = 3.4 \mu_B/\text{Fe}$ と見積もられた。Fe イオンの有効ボーア磁子数は Fe^{2+} で $4.90 \mu_B$ 、 Fe^{3+}

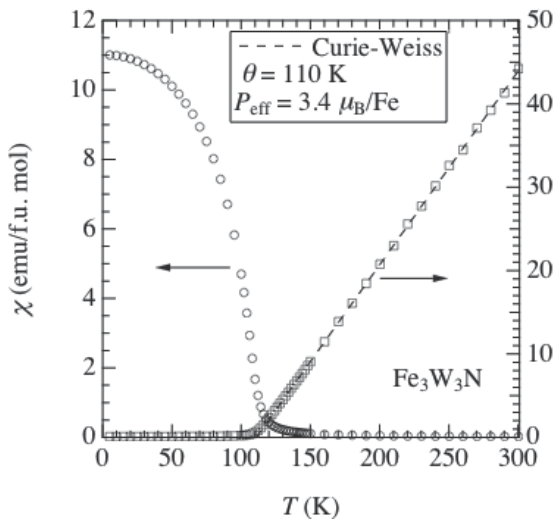


図 4

で $5.92 \mu_B$ であり、実験値はこれらに比べて小さい。また最低温度での磁化曲線より飽和磁化を見積もったところ $p_S = 0.76 \mu_B/\text{Fe}$ となった。 $p_{\text{eff}}/p_S = 4.5 > 1$ であり、遍歴電子磁性体に特徴的な振る舞いが見られた。

条件 (3) で合成した試料は単相化出来ていないが、主相が $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{N}$ と考えられるため、この試料についても磁化測定を行った。ただし、この試料には強磁性を示す不純物が含まれているため、各温度での磁化曲線を測定し、その高磁場部分の傾きから磁化率を求める、Honda-Owen プロットをすることで、強磁性成分を差し引いた帯磁率を見積もった (図 5)。磁化率の絶対値については問題が残るが、帯磁率は高温では温度を下げるに従い $1/T$ に比例する CW 的な振る舞いが見られ、75 K 付近で急激に減少し、反強磁性相への相転移を想起させる振る舞いが見られた。 η -カーバイド型構造の中で Fe イオンはフラストレート格子を形成しており、反強磁性秩序が起こっているとすると、その秩序パターンは自明でなく非常に興味深い。

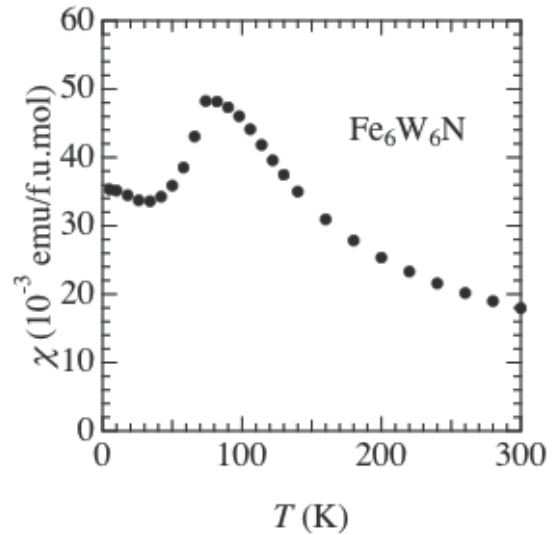


図 5

また、図 6 に $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{N}$ の強磁場磁測定の結果を示した。低磁場で急激な立ち上がりが見られるが、これは強磁性の不純物の寄与である。20 T 付近で磁化の急激な増大が見られ、大きなヒステリシスを伴う磁化の異常が観測された。このメタ磁性転移は、反強磁性体のスピントリッ

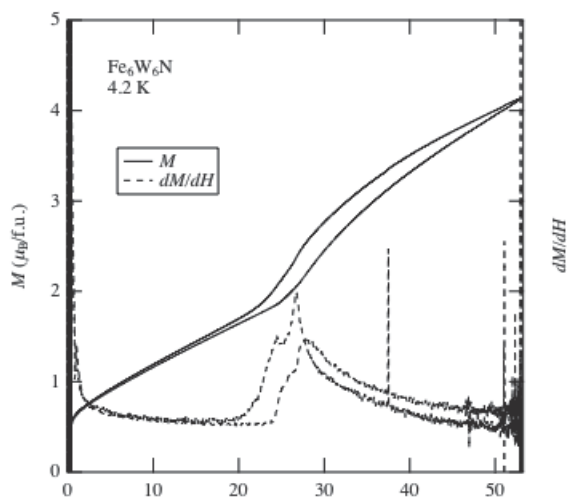


図 6

ブ現象であると考えられる。

4. まとめ

本研究により HIP 法を用いることで、 η -カーバイド型窒化物 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{N}$, $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{N}$ が金属単体から直接的に得られることが明らかとなった。 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{N}$ の最適な合成条件は $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ 、 200 MPa 程度と考えられる。 $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{N}$ は現在のところ单相化出来ていないが、高温状態をクエンチすることによって得られる可能性が考えられる。 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{N}$ は $T_C=110 \text{ K}$ の遍歴電子強磁性体で、 $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{N}$ は $T_N=75 \text{ K}$ の遍歴電子反強磁性体と考えられる。

謝辞

本研究は京都大学大学院材料工学専攻の寺澤慎祐氏、田畑吉計准教授、中村裕之教授、同志

社大学理工学部の村瀬康氏、加藤将樹准教授、廣田健教授との共同研究です。また、本研究を援助していただいた財団法人近畿地方発明センターに感謝致します。

参考文献

- [1] R. N. Panda and N. S. Gajbhiye, *J. Alloys Compd.* **256**, 102 (1997).
- [2] T. J. Prior and P. D. Battle, *J. Solid State Chem.* **172**, 138 (2003).
- [3] T. Waki *et al.* *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 043701 (2010).
- [4] T. Waki *et al.* *EPL* **94**, 37004 (2011).
- [5] K. S. Weil and P. N. Kumta, *Acta Cryst.* **C53**, 1745 (1997).
- [6] K. S. Weil and P. N. Kumta, *J. Solid State Chem.* **134**, 302 (1997).
- [7] C. B. Pollock and H. H. Stadelmaier, *Metall. Trans.* **1**, 767 (1970).

研究成果発表

- 1) T. Waki, International and Interdisciplinary Workshop on Novel Phenomena in Integrated Complex Sciences : from Non-living to Living Systems (IIW2010), PS-3, October 11-14 (2010).
- 2) 和氣剛、寺澤慎祐、田畑吉計、中村裕之、村瀬康、加藤将樹、廣田健、粉体粉末冶金協会 平成 22 年度秋季大会 2-54A
- 3) T. Waki *et al.* *J. Alloys Compd.* submitting.