解説

多成分希土類永久磁石化合物メゾスコピック粒子の合成

T. Thuy TRINH*, Jungryang KIM, 佐藤 良太, 松本 憲志, 寺西 利治*

京都大学化学研究所, 〒611-0011 宇治市五ヶ庄.

Synthesis of Mesoscopic Particles of Multi-Component Rare Earth Permanent Magnet Compounds

T. Thuy TRINH*, Jungryang KIM, Ryota SATO, Kenshi MATSUMOTO and Toshiharu TERANISHI*

Institute for Chemical Research, Kyoto University, Gokasho, Uji 611-0011, Japan.

Received April 14, 2021; Revised August 5, 2021; Accepted August 5, 2021

ABSTRACT

Multielement rare earth (R)–transition metal (T) intermetallics are arguably the next generation of high-performance permanent magnetic materials for future applications in energy-saving and renewable energy technologies. Pseudobinary $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ and $(\text{R}, \text{Zr})(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ti})_{12}$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}$) compounds have the highest potential to meet current demands for rare-earth-element-lean permanent magnets (PMs) with ultra-large energy product and operating temperatures up to 200°C . However, the synthesis of these materials, especially in the mesoscopic scale for maximizing the maximum energy product $((BH)_{\text{max}})$, remains a great challenge. Nonequilibrium processes are apparently used to overcome the phase-stabilization challenge in preparing the R–T intermetallics but have limited control of the material's microstructure. More radical bottom-up nanoparticle approaches based on chemical synthesis have also been explored, owing to their potential to achieve the desired composition, structure, size, and shape. While a great achievement has been made for the $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, progress in the synthesis of $(\text{R}, \text{Zr})(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ti})_{12}$ magnetic mesoscopic particles (MMPs) and R–T/T exchange-coupled nanocomposites (NCMs) with substantial coercivity (H_c) and remanence (M_r), respectively, remains marginal.

KEY WORDS

multielement rare earth–transition metal intermetallics, permanent magnet, chemical synthesis, magnetic mesoscopic particle, exchange-coupled nanocomposite

1 緒 言

現在の高性能永久磁石である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($P4_2/mnm$) 化合物は、キュリー温度 T_c が 313°C と比較的低く^{1,2)}, その焼結磁石 ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$: 0.982 vol%, O_2 : 600 ppm, 結晶粒配向: 0.991) の室温 $(BH)_{\text{max}}$ 値 474 kJ m^{-3} は理論限界値 520 kJ m^{-3} に近づいているため³⁾, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ より高温動作 (通常は 200°C) で高効率電気モーターや発電機を駆動できる高性能永久磁石化合物が強く求められている⁴⁻⁸⁾. 一軸結晶磁気異方性を有する多元素 R–T 金属間化合物は、化合物本来のもっている極めて大きな intrinsic な磁気特性を有する唯一の候補であり、R 副格子の $4f$ 電子の強いスピン軌道相互作用 (SOC) が大きな

一軸異方性磁場 H_a と大きな磁気モーメントに、T 副格子の $3d$ 電子の強い交換相互作用が大きな飽和磁化 M_s と高い T_c に寄与している^{9,10)}. その中で、 R_2T_{17} ($\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型, $R-3m$) および RT_{12} (ThMn_{12} 型, $I4/mmm$) 化合物は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物を凌駕する優れた磁気特性を有しており、希薄希土類元素永久磁石に必要とされる条件を十分満たしている (Fig. 1)^{1,2,11-22)}.

マイクロ磁性として知られるメゾスコピック領域 ($\text{sub-}\mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$) の磁性には、微細構造等の合成過程に左右される多彩な extrinsic な挙動が見られる。 H_c は永久磁石において非常に重要な extrinsic な特性であり、Brown の逆説^{23,24)} “ H_c は欠陥により αH_a に減少する (α ($0 \leq \alpha < 1$) は微細構造の詳細を記述する因子²⁵⁻²⁹⁾)” に従い、材料の実際の構造で決まる。磁性メゾスコピック粒子、特に磁性ナノ粒子は、高性能な異方性永久磁石創製に用いることができる構成要素として重要であり³⁰⁻³²⁾, そのユニークな特徴として、粒径に

* Corresponding author, E-mail: trinh@sci.kyoto-u.ac.jp, teranisi@sci.kyoto-u.ac.jp

本論文のオリジナルの論文は“Science and Technology of Advanced Materials (STAM)”, Vol. 22, No. 1, pp. 37-54 に掲載済みである。

Fig. 1 Room-temperature intrinsic magnetic properties of up-to-date representative compounds. The $\text{Sm}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{12}$ and NdFe_{12}N compounds are in the form of thin film; the other compounds are in the form of micropowders. Data are incorporated with [1,11–22].

依存する保磁力が挙げられる。すなわち、結晶粒が強い立方異方性をもっている場合、単ドメインの H_c は超常磁性臨界サイズ (D_{sp}) 以上で $H_c \sim 1 - (D_{sp}/D)^{3/2}$ に従い増加し、 $D_{sd} \approx 72\sqrt{A_{ex}K_1}/\mu_0 M_s^2$ (A_{ex} : 交換ステイフネス, K_1 : 異方性定数) で与えられる単ドメイン臨界サイズ (D_{sd}) で最大となり、 $H_c \sim 1/D^3$ に従い減少する³³⁻³⁶。代表的な R_2T_{17} および RT_{12} 化合物の粒径依存保磁力の例を Fig. 2 に示す³⁷⁻⁵⁰。結晶相安定化の課題があるため、R-T 多元素材料の微細構造制御は依然として重要であるが、R-T 永久磁石材料は1960年代から開発されており⁵¹、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物が1984年の発見以来利用され続けている⁵²⁻⁵⁵。

多元素 R-T 金属間化合物、特に RT_{12} 化合物は、その複雑な結晶構造、狭い組成範囲かつ高温 (700–1200°C) で形成される結晶相、および大気下での低い化学的安定性のため、合成が非常に困難である⁵⁶⁻⁶⁰。一般に、平衡相 R-T 金属間化合物は、合金液体の低速冷却や casting ingot の長時間高温アニーリングなど、平衡状態図の枠組みでの平衡プロセスによって合成できる。金属間化合物を合成するには、アーク溶解法または誘導溶解法とそれに続くアニーリングを利用する後者のプロセスが有用である^{12,13,16-19,22,37,58,59,61}。しかし、単一相を生成させる厳密な平衡条件の実現は難しく、金属 R および T が異なる複数の平衡相を容易に形成するため、平衡プロセスではしばしば不純物が生成し、長時間高温アニーリングにより微細構造、特に粒径が制御しにくくなる。対照的に、非平衡プロセスは、限度はあるものの、準安定化合物だけでなく不純物を含まない望みの結晶構造と微細構造をもつ金属間化合物の合成に適している⁶¹。最初アモルファス相を形成させ、次に適切な温度でアニールする方法が最も一般的である^{14,40-50}。アニーリングにより、さまざまな極限非平衡条件で可能となる準安定相の形成と、自由エネルギー極小値に対応する準安定相–平衡相間の動的変換が促進される。相の結晶学的対称性により、相形成のための自由エネルギーの極小値には差異が生じる。もちろん、組成や原子間結合エネルギーなどの他の要因も、相の形成と安定性に重要な役割

Fig. 2 Grain size dependence of room-temperature coercivity. (a) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ compounds. (b) $\text{R}(\text{Fe},\text{M})_{12}\text{X}_x$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}$; $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Co}, \text{Mo}, \text{Al}, \text{Si}$; phase stabilizing elements; $\text{X} = \text{N}, \text{B}$) compounds. (a) Reprinted with permission from [39]. Copyright 2020 Elsevier. (b) Data are incorporated with [40–50].

を果たす。R-T 化合物がとる合金構造の結晶学的対称性は、アモルファス、 CaCu_5 型 ($P6/mmm$)、 TbCu_7 型 ($P6/mmm$)、 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型 ($P6_3/mmc$)、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型 ($P4_2/mmm$)、 ThMn_{12} 型 ($I4/mmm$)、 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型 ($R-3m$)、 $\text{Nd}_3(\text{Fe},\text{Ti})_{29}$ 型 (A_2/m) の順で低下する^{56,57,61}。合金組成や合成条件によっては、最後の五つの平衡相における生成自由エネルギーの極小値の差は非常に小さくなり、ある組成およびプロセス条件下では通常、一つの平衡相のみが形成される⁶¹。R-T 準安定相および平衡相の中で対称性が最も高い CaCu_5 型 ($P6/mmm$) 構造は、次のように R 原子をダンベルペアとして知られている T 原子ペアに置換することでさまざまな構造の R-T 化合物を得ることができる^{56,57}：

ほとんどの R-T 化合物では、準安定 CaCu_5 相は狭い温度範囲で形成されるため、実験的にはほとんど観察されない。 CaCu_5 相の形成は、非常に遅い加熱速度で短時間注意深くアニールすることで観察できるが⁴⁶、準安定 TbCu_7 相は十分に広い温度範囲で形成されるため、さまざまな合成プロセスで観察できる^{14,40,43}。実際には、準安定化合物は通常、アモルファス相の結晶化温度よりもわずかに高いアニール温度で結

晶化し、より高いアニール温度でさらに安定な化合物に動的に変態する⁶¹⁾。したがって、ある組成およびプロセス条件下で適切な焼成温度を選択することが、所望の金属間化合物形成を促進するために不可欠である。以下のプロセスは、上記の方法に基づくものである：メカニカルアロイング；高エネルギーボールミリング（HEBM）および界面活性剤支援ボールミリング（SABM）を含むメカニカルミリング；急冷凝固／溶融紡糸；水素化不均化脱水素再結合（HDDR）⁶¹⁾。これらのプロセスは、微粉末の大量合成に広く利用されているが、材料の微細構造の制御には限度がある。DC マグネトロンスパッタリング非平衡プロセスは、準安定 RT_{12} 膜の形成によく使われている^{15,20)}。他の二つの有力な非平衡プロセスとして固相および固体ガス反応が挙げられるが^{19,37-39)}、これらについては以下で説明する。ボトムアップ合成法の中で、化学合成は、磁性メゾスコピック粒子の組成、構造、粒径、形状を制御して合成できる最も汎用性の高い方法である^{30-32,62)}。磁性ナノ粒子の液相合成とそれに続く固相反応の最近の進歩により、R-T 金属間化合物合成における相安定化の課題が克服され、極めて大きな室温 H_c を示すいくつかの二元 R-T 金属間化合物磁性メゾスコピック粒子（ $SmCo_5$, Sm_2Co_{17} など）が合成されている^{62,63)}。ここでは、最も挑戦的な多元系擬二元 R_2T_{17} および RT_{12} 金属間化合物の化学合成に関する最近の進展のなかで、我々が進めている研究の概要を、粒径と組成制御に重点を置いて紹介する。この総説では、磁性メゾスコピック粒子の微細構造制御の前駆体としてのナノ粒子を用いる根拠を含め、 $Sm_2Fe_{17}N_3$ および $(R,Zr)(Fe,Co,M)_{12}$ ($R = Nd, Sm$; $M = Ti, V, Cr, Mn, Co, Mo, W, Al, Si, Ga$) 磁性メゾスコピック粒子に関する最近の研究成果を述べる。また、磁気硬磁性／軟磁性交換結合 R-T/T ナノコンポジット磁石の化学合成に関する研究についても紹介する。

2 ナノ構造前駆体の合成

R カチオンの大きな負の還元電位、R および T カチオンの還元電位の大きな差異、および R 金属の低い化学的安定性により、液相化学反応によって R-T 金属間化合物を直接合成することは不可能である。別の化学合成法として、まず化学的に安定で液相反応が容易なナノ構造前駆体を合成後、前駆体の還元拡散反応を行う方法がある。組成、粒径、形状が制御可能な単分散ナノ構造前駆体は、磁性メゾスコピック粒子の微細構造を決定する上で重要であり、コア@シェル、内包化、ドーブ、混合酸化物ナノ粒子などの構造様式により、それぞれ優位性がある。

T 金属または T 酸化物（T-O）コアと R 酸化物（R-O）シェルからなるコア@シェルナノ構造（以下 T/T-O@R-O ナノ粒子と表記）は、通常二段階反応で合成される：つまり、T または T-O ナノ粒子を合成後、ナノ粒子表面に R-O を堆積させて合成する。Sun らが報告しているように、粒径が 10 nm 未満の Co（ $Fm-3m$ ）やアモルファス Fe ナノ粒子は、 $Co_2(CO)_8$ や $Fe(CO)_5$ の熱分解により容易に合成できる^{64,65)}。長さ 200–300 nm、平均直径 20 nm の Co（ $P6_3/mmc$ ）ナノロッド

ドは、1,2-ブタンジオール中へキサデシルアミン存在下、Ru 触媒によるラウリン酸コバルトのソルボサーマル反応で合成できる⁶⁶⁾。Carpenter らは、クエン酸ナトリウム存在下、室温で $FeSO_4$ の $NaBH_4$ 還元により、粒径 200 nm のアモルファス Fe ナノ粒子を合成した⁶⁷⁾。約十–数百 nm の広い範囲で粒径制御可能な一連の Fe-O ナノ粒子が、以下の方法で合成されている。オレイン酸およびオレイルアミン存在下、 $Fe(acac)_3$ （ $acac$ = アセチルアセトナート）の還元熱分解で反応温度を制御することにより、ウスタイト FeO（ $Fm-3m$ ）ナノ粒子の粒径を 14–100 nm の範囲で制御できる⁶⁸⁾。立方体状マグネタイト Fe_3O_4 （ $Fd-3m$ ）ナノ粒子は、オレイン酸存在下、ベンジルエーテル溶媒中 290°C で $Fe(acac)_3$ を熱分解することで合成することができ⁶⁹⁾、Fig. 3 に示すように、オレイン酸濃度を変化させることにより 20–200 nm の範囲で粒径制御が可能である⁷⁰⁾。Hyeon らは、沸点の異なるさまざまな溶媒中でオレイン酸 Fe(III) 錯体を熱分解することにより、粒径 5–20 nm で制御可能な微細 Fe_3O_4 ナノ粒子の大量合成法を開発した⁷¹⁾。ナノ構造前駆体結晶面の表面エネルギーを考慮することで還元拡散反応における金属原子の相互拡散を決定できるため、さまざまな形状のナノ粒子を用いることで、還元拡散反応におけるナノ構造前駆体の反応性を調整できる。これまでに、Fig. 4 に示すように、CPC（CPC = 塩化セチルピリジニウム）濃度を変化させることにより、立方体から切頂六面体、立方八面体、切頂八面体、八面体まで、合理的

Fig. 3 Size evolution of Fe_3O_4 ($Fd-3m$) NPs. (a, c, e, g) Transmission electron microscopy (TEM) images and (b, d, f, h) size distributions. Reprinted with permission from [70]. Copyright 2020 Wiley VCH.

Fig. 4 Shape evolution of Fe_3O_4 ($Fd-3m$) NPs: (a–c) cubes, (d–f) truncated cubes, (g–i) cuboctahedra, (j–l) truncated octahedra, (m–o) octahedra with small size, and (p–r) octahedra with large size. (a, d, g, j, m, p) TEM images, (b, e, h, k, n, q) Scanning electron microscopy (SEM) images, and (c, f, i, l, o, r) size distributions. Insets show the $\{100\}$ and $\{111\}$ planes in red and blue, respectively. Reprinted with permission from [70]. Copyright 2020 Wiley VCH.

に形状制御された Fe_3O_4 ($Fd-3m$) ナノ粒子が合成されている⁷⁰⁾。Co のような遷移金属コアが合成されれば、Fig. 5a に示すように、1-オクタデセン中 300°C での $\text{Sm}(\text{acac})_3$ の熱分解により、アモルファス Sm–O シェルを堆積させることができる^{65,66)}。粒子状の Sm–O ナノ粒子の均一核形成を抑制するため、昇温速度を 2°C min^{-1} 程度に遅くする必要がある。この方法は、Fig. 5b に示すような $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sm–O}$ ナノ粒子合成に拡張することができ⁷²⁾、Fe/Sm モル比は $\text{Sm}(\text{acac})_3$ と Fe_3O_4 ナノ粒子の相対量を調整することで制御可能である。

T/T–O@R–O ナノ構造は、すでに確立されている溶液化学合成法により数 nm~1 μm のスケールで粒径を制御できるため、永久磁石創製には非常に魅力的である。ただし、この方法は二元 R–T 磁性メゾスコピック粒子合成ではかなり成功しているが^{65,66)}、合成プロセスには収率が低くなる

Fig. 5 Chemically-synthesized core@shell nanostructured precursors. (a, b) TEM images of $\text{Co}@ \text{Sm–O}$ (Co core: $Fd-3m$, 8 nm; Sm:Co = 1:4.3 at%) (a) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sm–O}$ (Fe_3O_4 core: $Fd-3m$, 79 nm; Sm:Fe = 1:11.5 at%) (b). (a) Reprinted with permission from [65]. Copyright 2020 Wiley VCH. (b) Reproduced with permission from [72]. Copyright 2020 the Chemical Society of Japan.

多段階反応が含まれ、R/T比が十分に制御されないため、二元素より多元素のR-T磁性メゾスコピック粒子には不適切であろう。より精密な組成制御と粒径制御のため、結晶またはアモルファスのR-OとT-Oが一つのナノ構造(RT-Oと表記)内に共沈した内包ナノ構造を前駆体として用いることが有用である。Fig. 6aに示すように、SunらによりSm(OAc)₃とCo(OAc)₂(OAc=アセテート)の熱分解によってSmCo-O(7 nm)ナノ粒子が合成されている⁷³⁾。これらに加えて、60–220 nmの範囲で粒径制御可能なさまざまな形態のSm(Co or Fe)-Oナノ粒子が、Sm(acac)₃およびCo/Fe(acac)₂の熱分解(Fig. 6b-j)⁷⁴⁾またはオレイン酸SmCo錯体の熱分解(Fig. 6k-s)⁷⁵⁾で直接合成されている。Sm(OH)₃-Coナノロット⁷⁶⁾やウニ様構造⁷⁷⁾、Sm(OH)₃-Co(OH)₂ナノフレイク^{78,79)}、SmCo-Oナノファイバー^{80,81)}などの形態をもつSmCo-Oナノ粒子が、超音波照射⁷⁶⁾、水熱/ソルボサーマル反応⁷⁷⁻⁷⁹⁾、電界紡糸法^{80,81)}によって合成できる。これら内包ナノ構造のR量が固溶体形成の臨界濃度以下の場合、上記と同様の方法で

RドーブT-Oナノ構造体を合成できる⁸¹⁻⁸⁵⁾。5 nm–1 μmの範囲でさまざまな形状・粒径をもつRドーブFe₂O₃やFe₃O₄(R = Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Y)ナノ粒子を、熱分解⁸²⁻⁸⁴⁾、水熱反応⁸⁵⁾、超音波照射⁸⁶⁾で得ることができる。R組成が20 at.%未満のこれら前駆体は、RT₁₂磁性メゾスコピック粒子の合成に適している。

多元素R-T磁性メゾスコピック粒子の組成制御に最も簡易で有用な手法は、R-OとT-Oの混合ナノ粒子(以下[T-O, R-O]ナノ粒子と表記)を合成することである。これは、化学量論が出発物質の仕込み比によって正確に決まるワンポット液相化学合成で前駆体を合成する手法である。通常、Sm₂O₃/Sm(OH)₃、Co/Co-O/Co(OH)₂/CoOOH、Fe/Fe-Oナノ粒子の混合物が、還元熱分解⁸⁷⁾、ソルボサーマル反応⁸⁸⁾、共沈⁸⁹⁻⁹⁶⁾、超音波処理⁹⁷⁾で得られる。ゾルゲル法、すなわち、高温でのポリネットワークゲルプロセスでのR-OゲルとT-Oゲルの混合物形成とその焼成処理により、超微細酸化物ナノ粒子の混合物を容易かつ効率的に生成させることがで

Fig. 6 Chemically-synthesized nanostructured precursors. (a) TEM image of Sm-O encapsulated CoO (*Fd-3m*) NPs (7 nm, Sm:Co = 1:3.6). (b–d) TEM images of Sm-O encapsulated CoO (*P6₃mc*) multipods (Sm:Co = 1:4.5): (b) $60 \pm 10 \times 10 \pm 3$ nm, (c) $110 \pm 20 \times 25 \pm 5$ nm, and $220 \pm 40 \times 45 \pm 5$ nm. (e) HRTEM (high-resolution TEM) image of an enlarged part of a nanorod (inserted). (f) HAADF-STEM (high-angle annular dark-field scanning TEM) image and (g–i) elemental mapping images of Sm (g), Co (h), and O (i) of the multipods shown in (c). (j) TEM image of the multipods (shown in (c)) embedded into a CaO matrix. (k–m) TEM images of Sm-O encapsulated CoO (*Fd-3m*) NPs: (k) 110 ± 8 nm, (l) 150 ± 12 nm, and (m) 200 ± 15 nm. (n) HRTEM image of a section of one 200 nm NP shown in (m), showing a mixture of smaller CoO and Sm-O NPs. (o) HAADF-STEM image and (p–r) elemental mapping images of Sm (p), Co (q), and O (r) of one representative 200 nm NP shown in (m). (s) TEM image of one 200 nm NP (shown in (m)) coated with a 10 nm layer of NGC (N-doped graphitic carbon). (t) SEM image of Fe₂O₃, NdFeO₃, and Fe₂(MoO₄)₃ mixed NPs (ca. 200 nm). (a) Reproduced with permission from [73]. Copyright 2020 The Royal Society of Chemistry. (b–j) Reprinted with permission from [74]. Copyright 2020 Wiley VCH. (k–t) Reproduced with permission from [75,98]. Copyright 2020 American Chemical Society.

きる⁹⁸⁻¹⁰⁰⁾。Fig. 6tに示すように、ゲル中のRイオンとTイオンの濃度を変えることにより、酸化物ナノ粒子の粒径を約10 nm～数百 nmの広い範囲で制御できる⁹⁸⁾。均一な組成をもち単分散で粒径制御可能なT/T-O@R-OおよびRT-Oナノ構造前駆体は、分散剤マトリックス(CaO, グラファイトなど)に埋め込むことができ(Fig. 6j)^{74,78,79)}、また、そのまま他の層(CaO, 酸化グラフェン(GO), 窒素ドーピンググラファイト状カーボンなど)で被覆しコア@シェル構造にすることができるため(Fig. 6s)^{73,75,76)}、R-T磁性メゾスコピック粒子の微細構造の最適化に極めて有用である。混合ナノ粒子戦略は、埋め込み法でのみ一部成功しているが、R-T磁性メゾスコピック粒子の微細構造の速度論的制御には限度がある^{88-92,100)}。混合ナノ粒子は粒径を制御しにくい組成制御が容易であるため、多元素R-T磁性メゾスコピック粒子の合成が可能である⁹⁸⁾。

3 多元素R-T磁性メゾスコピック粒子の合成

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, $(\text{Nd,Zr})(\text{Fe,Co,Ti})_{12}\text{N}$, $(\text{Sm,Zr})(\text{Fe,Co,Ti})_{12}$ に代表される、大きな H_a , 大きな M_s , 高い T_c をもつ多元素R-T金属間化合物は、現代の永久磁石応用において $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ に取って代わる最も有望な候補である(Fig. 1)。しかしながら、Rカチオンの大きな負の還元電位(例えば、 Sm^{3+} : -2.304 V, Nd^{3+} : -2.323 V)とR金属の非常に低い化学的安定性のため、それらの化学合成は依然として大きな課題となっている。一般に、RおよびTカチオンは、高温固相反応条件下で強力な還元剤(CaH_2 , Caなど)によって還元され、RおよびT原子の拡散によりR-T金属間化合物が形成される(還元拡散プロセス)。還元拡散プロセス前に、還元拡散プロセスでの炭化物やC格子間化合物の生成を回避するため、焼成によりナノ構造前駆体から有機物を除去する必要がある。場合によっては還元拡散プロセスを促進するため焼成前駆体の水素予備還元を行う必要があるだろう。このR-T磁性メゾスコピック粒子合成では、高温下還元拡散プロセスでの焼結や大気下での酸化という一般的な問題に我々は直面する。優れた方策としては、Section 2で述べたように、安定した材料でナノ構造前駆体を被覆することで、高温固相反応条件下で生成する磁性メゾスコピック粒子を安定化し、大気酸化を防ぐ方法がある。化学合成法では、単純な二元R-T磁性メゾスコピック粒子の合成に成功している。実際、数nm～数 μm の広い範囲で粒径制御可能な SmCo_5 や $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 磁性メゾスコピック粒子が合成されている^{65,66,73-78,80,81,87-93,97,99,100)}。得られた磁性メゾスコピック粒子は、一般的な溶媒に分散可能で^{74,75,91,100)}、永久磁性材料でこれまでに報告された最高の室温 $\mu_0 H_c = 7.2 \text{ T}$ ⁹¹⁾に達する極めて大きな H_c をもち、さらに高温での高い耐酸化性を有している⁷⁵⁾。 SmCo_5 磁性メゾスコピック粒子の化学合成は、以前の総説に詳しく記述されている⁶³⁾。このように、ナノ構造前駆体は、幅広い液相化学合成法によって容易に合成でき、化学合成された SmCo_5 磁性メゾスコピック粒子の興味深い結果が、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ や(R,Zr)(Fe,Co,M)₁₂ (R = Nd, Sm; M = Ti, V, Cr, Mn, Co, Mo, W, Al, Si,

Ga)化合物の化学合成の引き金となっている。これら化合物の磁性メゾスコピック粒子とそれらの室温磁気特性をTable 1にまとめる。

3.1 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁性メゾスコピック粒子

R_2T_{17} 金属間化合物を代表する $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ($\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型, $R-3m$)化合物は、比較的低い $\mu_0 M_s = 1.03 \text{ T}$, 非常に低い $\mu_0 H_a < 1 \text{ T}$, および非常に低い $T_c = 116^\circ\text{C}$ をもつ¹⁰⁰⁻¹⁰²⁾。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物に窒素原子を格子間ドーピングすると、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ ($\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型, $R-3m$)化合物が形成され^{19,101-103)}、その本質的な磁気特性は、 $\mu_0 M_s = 1.57 \text{ T}$, $\mu_0 H_a = 26 \text{ T}$, $T_c = 473^\circ\text{C}$ に大幅に増加し¹⁹⁾、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物よりも優れている(Fig. 1)。窒素原子が $9e$ 八面体サイトに格子間ドーピング(Fig. 7)されることにより、単位胞の体積拡大とFe-Fe交換相互作用の増加が起こり、その結果 M_s と T_c が増加する¹⁰²⁻¹⁰⁴⁾。 $\text{Sm}-f$ 電子状態と $N-p$ 電子状態が混成すると、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ の磁化容易面から $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の磁化容易 c 軸に磁化方向が変わり、バンドエネルギーが影響を受け、大きな一軸結晶磁気異方性が発現する¹⁰⁴⁾。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ は準安定物質であり、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ と窒素またはアンモニアとの気固反応で、または、メラミン($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$)との固相反応で窒化することにより合成される。実際には⁷²⁾、セクション2で説明した $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sm}-\text{O}$ ナノ粒子(約30 nm)(Fig. 5b)を、空气中 1000°C で1時間焼成し(Fig. 8a, b, g (i)), 900°C で1時間水素還元する(Fig. 8c, d, g (ii))。次に、得られたナノ粒子をアルゴン中 900°C で1時間のCa還元拡散反応により $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 磁性メゾスコピック粒子に変換し、続いて窒素中種々の温度で10時間*in situ*窒化(反応系外に取り出さずそのまま窒化)することにより、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁性メゾスコピック粒子に変換する(Fig. 8e, f, g (iii))。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁性メゾスコピック粒子の H_c は、Fig. 8に示すように窒化温度に依存するが、これは窒化プロセスの熱転移に関連している。つまり、気固反応での窒化は、比較的高温($250\text{--}500^\circ\text{C}$)でのみ進行し、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($0 < x \leq 3$)の窒素濃度は窒化温度の関数になるが、 600°C 以上では $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ は SmN_x とFeに分解する^{19,105,106)}。例えば、Fig. 8e, f, g (iii)およびFig. 9に示すように、 435°C での窒化により形成した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁性メゾスコピック粒子は、水洗浄前の等方性試料では $1.9 \pm 1.0 \mu\text{m}$ の粒径と1.3 Tの室温 $\mu_0 H_c$ を有する。

ナノ構造前駆体の観点から、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁性メゾスコピック粒子の粒径は、反応温度を注意深く操作することで熱力学的に制御することができる³⁹⁾。この目的のために、Section 2で説明したゾルゲル法によって調製されたFe-OとSm-Oナノ粒子の混合物を、焼成($500\text{--}1000^\circ\text{C}$)、水素予備還元($700\text{--}900^\circ\text{C}$)、Ca還元拡散($900\text{--}1000^\circ\text{C}$)処理し、 430°C での*in situ*窒化で合成を行った。得られた $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁性メゾスコピック粒子の粒径は、処理温度に大きく依存していた。低温で行われた最初の二つのプロセスは、次の還元拡散プロセスでの磁性メゾスコピック粒子の最終粒径を制御するために非常に重要である。これは、微細なナノ粒子を用いると低温でのCa還元拡散反応が促進され、微細な磁性メゾスコピック粒子を与えるためである。還元拡散反応温度が高いほ

Table 1 Synthetic details and room-temperature magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}$ and $(\text{R},\text{Zr})(\text{Fe},\text{Co},\text{M})_{12}$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}; \text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}$) MMPs synthesized by a reduction–diffusion (R–D) process. ^①T/T–O@R–O NPs: core@shell structure, RT–O NPs: encapsulation, and [T–O,R–O] NPs: mixture of oxide NPs. ^②Gas-solid nitridation. *High pressure. ^③Solid-state nitridation. ^④Dehydrogenation after the rinse with H_2O . ^⑤Slow-oxidation of Ca residue before the rinse with H_2O . A typical chemically-synthetic procedure for the synthesis of multielement R–T MMPs composed of calcination, pre-reduction by H_2 , and (R–D) process using Ca or CaH_2 as reductant.

Materials	Nanostructured precursors		Calcination temperature (°C)	H ₂ reduction temperature (°C)	R–D reaction (Nitridation) temperature (°C)	MMPs Size (μm)	T _c (°C)	M _s (emu g ⁻¹)	μ ₀ H _a (T)	M _r (emu g ⁻¹)	μ ₀ H _c (T)	Ref.
	Structural fashion ^①	Size (nm)										
R ₂ Fe ₁₇ (Th ₂ Zn ₁₇ , <i>R</i> -3 <i>m</i>)												
Sm ₂ Fe ₁₇ N		<i>ca.</i> 100	500	700	900(430 ^②)	0.7 ± 0.0	–	–	–	–	2.32	
	[Fe ₂ O ₃ ,Fe ₃ O ₄ ,SmFeO ₃]	–	800	900	900(430 ^②)	1.9 ± 0.8	–	–	–	–	<i>ca.</i> 1.8	[39]
		–	1000	900	1000(430 ^②)	3.5 ± 1.3	–	–	–	–	<i>ca.</i> 1.3	
	Fe ₃ O ₄ @Sm–O NPs	<i>ca.</i> 30	1000	900	900(435 ^③)	1.9 ± 1.0	–	–	–	–	1.3	[72]
	SmFe–O NPs	110 ± 20	185	N/A	850(600 ^②)	0.10 ± 0.02	–	127.9	–	–	1.54	[74]
				800	900(420 ^②)	0.47 ± 0.09	–	132	–	89	2.47 ^④	
				700	900(420 ^②)	0.6 ± 0.2	–	134	–	100	2.28 ^④	[95]
	[Fe–O,Sm–O] NPs	–	N/A		950(420 ^②)	0.9 ± 0.3	–	142	–	110	1.81 ^④	
					900(420 ^②)	0.6	–	–	–	–	2.78 ^⑤	
				600	950(420 ^②)	0.9	–	–	–	–	2.37 ^⑤	[96]
					980(420 ^②)	1.5	–	–	–	–	2.01 ^⑤	
RFe ₁₂ (ThMn ₁₂ , <i>I4/mmm</i>)												
NdFe ₁₀ Mo ₂	[Fe ₂ O ₃ ,NdFeO ₃ ,Fe ₂ (MoO ₄) ₃]	<i>ca.</i> 200	500	700	1010	3–8	–	–	–	–	–	[98]
NdFe ₁₀ Mo ₂ N	[Fe ₂ O ₃ ,NdFeO ₃ ,Fe ₂ (MoO ₄) ₃]	<i>ca.</i> 200	500	700	1010 (550–600 ^{②*})	3–8	360	–	–	–	0.35	[131]
NdFe ₁₀ Mo ₂							453	65	–	–	–	
NdFe ₁₀ Mo ₂ H _{<i>x</i>}							478	91	–	–	–	
NdFe ₁₀ Mo ₂ N _{<i>x</i>}							553	92	7.2	–	–	
NdFe _{10.25} Mo _{1.5} Ti _{0.25}							483	89	0.04	–	–	
NdFe _{10.25} Mo _{1.5} Ti _{0.25} H _{<i>x</i>}							488	93	0.04	–	–	
NdFe _{10.25} Mo _{1.5} Ti _{0.25} N _{<i>x</i>}							573	103	8.2	–	–	
NdFe _{10.5} MoTi _{0.5}							498	109	1.1	–	–	
NdFe _{10.5} MoTi _{0.5} H _{<i>x</i>}	[Fe ₂ O ₃ ,Nd ₂ O ₃ ,MoO ₃ ,TiO ₂]	–	500	700–800	1100 (550–600 ^{②*})	–	508	114	1.1	–	–	[135,136]
NdFe _{10.5} MoTi _{0.5} N _{<i>x</i>}							608	118	–	–	–	
NdFe _{10.75} Mo _{0.5} Ti _{0.75}							523	122	1.4	–	–	
NdFe _{10.75} Mo _{0.5} Ti _{0.75} H _{<i>x</i>}							533	125	1.4	–	–	
NdFe _{10.75} Mo _{0.5} Ti _{0.75} N _{<i>x</i>}							673	130	–	–	–	
NdFe ₁₁ Ti							533	124	1.6	–	–	
NdFe ₁₁ TiH _{<i>x</i>}							563	129	2.2	–	–	
NdFe ₁₁ TiN _{<i>x</i>}							693	127	8.0	–	–	

ど粒子の焼結により磁性メゾスコピック粒子が大きくなるため、Ca還元拡散プロセスにより $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁性メゾスコピック粒子の粒径が決まることになる。結果として、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁性メゾスコピック粒子は、0.7–3.5 μmの範囲で粒径制御され、異方性試料で1.3–2.32 Tの範囲の室温 $\mu_0 H_c$ を示した。焼成500°C、水素予備還元700°C、Ca還元拡散プロセス900°Cの最低温度で、最小粒径0.69 μmの $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁性メゾスコピック粒子が得られた。 H_c には明らかに粒径依存性があり、0.69 μmの最小粒径で2.32 Tの最大 $\mu_0 H_c$ が得られた (Fig. 2a, 青い長方形)。ただし、上記の合成では、Ca還元拡散反応中のSm蒸発を補償するために、2 : 17の化学量論に対して

25–30 at%過剰量のSmが必要である。Caの融点(845°C)を大きく超える温度でカルシウム熱還元を行う必要があるため、熱力学的制御ではさらに微細な粒径にすることができない。最近Sunらは、ナノ構造前駆体の巧みな処理による効果的な速度論的手法により、粒径と組成がより適切に制御された $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁性メゾスコピック粒子の形成に成功した⁷⁴⁾。この合成では、200°Cで $\text{Ca}(\text{acac})_2$ を熱分解することにより、立方体状SmFe–Oナノ粒子(110 nm)をCaOで完全に被覆後、185°Cで5時間焼成し、アルゴン中850°Cで30時間Ca還元することで $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 磁性メゾスコピック粒子を得た。次に、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 磁性メゾスコピック粒子を $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ と混合し、

Fig. 7 Crystal structure of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ ($\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, $R\text{-}3m$) compound.

アルゴン中 600°C で6時間アニールすることで、100 nm の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁性メゾスコピック粒子が生成した。全体の合成では、Sm 損失を補うために2:17の化学量論に対してわずかに2 at% だけ立方体状 SmFe-O ナノ粒子の組成を過剰にした。得られた $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁性メゾスコピック粒子は、通常の溶媒によく分散し、PEG (ポリエチレングリコール) に埋め込んだ異方性 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 試料で1.54 Tの室温 $\mu_0 H_c$ を示した。この H_c 値は、粒径 (100 nm) が $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の単ドメイン臨界サイズ (D_{sd} = 約390 nm) よりも小さいため、先に報告された値よりも小さくなった³⁶⁾。この方法では、前駆体の粒径を大きくすることで、 D_{sd} に近いより大きな粒径の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁性メゾスコピック粒子が生成し、非常に大きな H_c が得られるだろう。

Fig. 8 Structural analysis of chemically synthesized $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ MMPs ($R\text{-}3m$, $1.9 \pm 1.0 \mu\text{m}$). (a, c, e) SEM images, (b, d, f) energy-dispersive spectroscopy elemental maps (Fe K edge: purple, Sm L edge: yellow), and (g) Rietveld refinement XRD patterns of Fe_3O_4 @Sm-O NPs calcined at 1000°C for 1 h (a, b, g (i)), subsequently reduced by H_2 at 900°C for 1 h (c, d, g (ii)), and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ MMPs synthesized by Ca R-D at 900°C for 1 h in Ar and in situ nitridation at 435°C for 10 h in N_2 (e, f, g (iii)). Inset in (e) shows the grain size distribution of the $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ MMPs. Reproduced with permission from [72]. Copyright 2020 the Chemical Society of Japan.

Fig. 9 Room-temperature magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ MMPs ($R\text{-}3m$, $1.9 \pm 1.0 \mu\text{m}$) formed by in situ nitridation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ MMPs at various temperatures for 10 h. (a, b) M - H curves before (a) and after (b) the rinse with H_2O . (c) Nitriding-temperature dependence of coercivity (red rectangles: before the rise with H_2O , blue circles: after the rinse with H_2O). Replotted with permission from [72]. Copyright 2020 the Chemical Society of Japan.

Fig. 10 Crystal structure of RFe_{12} ($ThMn_{12}$, $I4/mmm$) compounds ($R = Sm, Nd$).

3.2 RT_{12} 磁性メゾスコピック粒子

$NdFe_{12}N$ ($ThMn_{12}$ 型, $I4/mmm$) および $Sm(Fe,Co)_{12}$ ($ThMn_{12}$ 型, $I4/mmm$) 化合物は、希土類元素希薄永久磁石で最も有望な候補である。というのも、その薄膜は、非常に大きな M_s と H_a (Fig. 1), $(BH)_{max}$ 理論限界値 550 kJ m^{-3} および 630 kJ m^{-3} , 高い T_c 値 550°C および 586°C をそれぞれ有しており、すべての特性が $Nd_2Fe_{14}B$ を上回っている^{15,20,107-109}。最近、アモルファスホウ素の結晶粒界をもつカラム状結晶粒 (40 nm) で構成される異方性 $Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{12}$ -B 膜が実現された。この膜は、1.2 T の大きな室温 $\mu_0 H_c$, 1.5 T の $\mu_0 M_s$, および非常に小さな温度依存 H_c を示し、 $T \geq 150^\circ\text{C}$ での優れた安定性が期待される¹¹⁰。残念ながら、それらは準安定相であるため、永久磁石の作製に必要なバルク体では実現されていない。バルク体合成のため、Fe を安定化元素 M ($M = Ti, V, Cr, Mn, Co, Mo, W, Al, Si, Ga$) で部分的に置換することができ、Fig. 10 に示すように、安定化元素に応じて 8f, 8i, 8j サイトが優先的に置換される。例えば、Ti, V, Mo では 8i, Co と Si では 8f と 8j, Ga では 8j サイトの Fe が置換される^{12,13,17,18,40-50,106,111-117}。Fig. 1 の Ti の例に示すように、高濃度の M で置換すると、Co を除いて M_s が大きく減少する。Co 置換すると、Slater-Pauling 曲線に基づき M_s が増加するが、これは、フェルミ準位より下の majority-spin 状態密度の増加で理解される^{114,117}。低 M 置換濃度の化合物を安定化し、 M_s を合理的に増加させるには、2a サイトで Sm または Nd を原子番号の小さい他の R 元素 (Zr, Y など) に置換することが考えられるが (Fig. 10), Fig. 1 に示すように、Zr の場合 H_a が減少する^{16,21,22,117-126}。置換化合物は、非常に高い温度でも安定であることが分かっている¹²⁷。置換による安定化は、軌道混成に不利な構造において原子間距離の局所的な不整合が減少することで理解でき¹²¹。置換化合物の生成エネルギーが低くなる^{114,126}。 $Nd(Fe,M)_{12}$ の 2b 八面体サイトへの格子間窒素ドーピング (Fig. 10) は、 M_s と H_a を増加させるために非常に重要であり、N-p (2b) と Fe-d (8j) の混成による磁気モーメントと結晶場パラメーター $\langle r^2 \rangle A_2^0$ の増加で説明できる^{128,129}。

このような魅力的な H_a 値と精力的な研究にもかかわらず、十分な H_c をもつ RT_{12} 磁性メゾスコピック粒子はまだ実現されておらず、報告されている H_c 値は対応する H_a の 10% 未満である^{40-50,111,112,124}。以下の重大な問題により、 RT_{12} 化合物の硬磁性体としての実現性が低くなっている。まず、Fig. 2b に示すように、 RT_{12} 磁性メゾスコピック粒子の粒径と形状が、

特に sub- μm の範囲で十分に最適化されていない^{40-50,111,112,124}。第二に、典型的な RT_{12} 相とともに形成される平衡相は強磁性であるため、Nd 相との共晶反応によって結晶粒界がうまく形成される $Nd_2Fe_{14}B$ とは異なり、従来の方法では適切な非磁性結晶粒界相を導入できない^{8,21,111,130}。最後に、 RT_{12} 化合物は通常、比較的高温で溶融するため、液相焼結によって異方性磁石を製造することが困難である^{8,21,111,130}。化学合成された最適微細構造をもつ RT_{12} 磁性メゾスコピック粒子は、十分緻密な異方性磁石への焼結に適しているかもしれないが、合成が非常に困難である。典型的な合成では、Section 2 で記述したように、 Fe_2O_3 ($P4_212$, $R-3c$), $NdFeO_3$ ($Pnma$), $Fe_2(MoO_4)_3$ ($P2_1/c$, $Pbcn$) ナノ粒子 (約 200 nm) の混合物 (Fig. 6t) を、 700°C での水素還元で $Fe(Mo)$ 合金 ($Im-3m$) および Nd_2O_3 ($C2/m$, $P-3m1$) ナノ粒子に変換し、その後 1010°C で 4 時間の CaH_2 還元拡散により $NdFe_{10}Mo_2$ ($I4/mmm$) 磁性メゾスコピック粒子 (約 3–8 μm) に変換する (Fig. 11a, b)⁹⁸。酸化物ナノ粒子の粒径は、 $NdFe_{10}Mo_2$ 磁性メゾスコピック粒子の粒径を制御する上で重要である。つまり、微細な酸化物ナノ粒子 (約 50 nm) では、 CaH_2 還元拡散反応が低温 (例えば 960°C) かつ短時間で行えるため、微細な $NdFe_{10}Mo_2$ 磁性メゾスコピック粒子が得られることになる^{98,131}。 $NdFe_{10}Mo_2$ は、より高い反応温度 ($550\text{--}600^\circ\text{C}$) 以外は、Section 3.1 で説明した $Sm_2Fe_{17}N_3$ の合成と同じ手順で窒化することができ、得られた $NdFe_{10}Mo_2N$ 磁性メゾスコピック粒子 (約 3–8 μm) は 0.35 T の室温 $\mu_0 H_c$ を示した¹³¹。Table 1 に示すように、この方法は、一連の三元、四元、五元 $R(Fe,M)_{12}X$ ($R = Nd, Y, Nb, Tb, Er$; $M = Ti, Mo, W, Si$; $X = N, H$) 磁性メゾスコピック粒子の合成に適用できる¹³¹⁻¹³⁶。Fe や $TiFe_2$ 相などの不純物をほとんど含まない $Sm(Fe,M)_{12}X$ 相を形成するには、Ca 還元拡散プロセスでの Sm 蒸発を補償するために、1:12 の化学量論を 2–10 at% 過剰にする必要がある。 $R(Fe,M)_{12}X$ 相の形成には、非常に高い温度 ($960\text{--}1100^\circ\text{C}$) で長時間 (4–8 時間) 反応する必要があるため、得られる磁性メゾスコピック粒子の粒径は 3–8 μm となる。 $Sm_2Fe_{17}N_3$ に適用できる熱力学的粒径制御は、このような高温反応におけるメゾスコピックスケールの RT_{12} にはもはや使用できない。磁性メゾスコピック粒子の焼結を抑制するため混合酸化物ナノ粒子を分散剤マトリックス (CaO , GO など) に埋め込むような速度論を通して、粒径をある程度制御することができる。より効果的な速度論的アプローチとして、全元素を均一組成の単一ナノ粒子に組み入れた内包ナノ構造を前駆体として利用する方法が挙げられる (Fig. 6a-s)。我々は、Section 2 で述べた $Sm-O$, $Zr-O$, $Ti-O$ 内包 $CoFe_2O_4$ ($Fd-3m$) ナノ粒子 (5 nm) を用いた五元 $(Sm,Zr)(Fe,Co,Ti)_{12}$ 磁性メゾスコピック粒子の合成にこの方法を適用した。その結果、部分的に粒径制御できる超微細 $(Sm,Zr)(Fe,Co,Ti)_{12}$ 磁性メゾスコピック粒子の合成に成功した。得られた $(Sm,Zr)(Fe,Co,Ti)_{12}$ 磁性メゾスコピック粒子は、磁場配向に対し比較的大きな室温 H_c と高い磁化率を示し、大きな $(BH)_{max}$ をもつ異方性バルク磁石が創製できた。これらの可能性を考慮すると、前駆体

Fig. 11 Structural analysis and room-temperature magnetic properties of chemically synthesized $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$ and $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2\text{N}$ MMPs ($I4/mmm$, 3–8 μm). (a) SEM image and (b) XRD patterns of $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$ MMPs synthesized using CaH_2 R-D at 1010°C for 4 h. (c) M-H curve of $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2\text{N}$ MMPs synthesized by nitridation of $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$ MMPs, showing $\mu_0 H_c$ of 0.35 T. (a, b) Reproduced with permission from [98]. Copyright 2020 American Chemical Society. (c) Reprinted with permission from [131]. Copyright 2020 Elsevier.

として内包ナノ構造を用いることによる速度論的粒径制御を一步前進させることで、1 μm 未満の粒径を達成することができる。

3.3 R-T 磁性メゾスコピック粒子の酸化と水素化

R-T 磁性メゾスコピック粒子の化学合成にはカルシウム熱還元が含まれるため、副生成物 (CaO , CaCO_3 など) の生成と還元剤 (CaH_2 , Ca など) の残存が不可避である。したがって、精製プロセスが必要となるが、R-T 磁性メゾスコピック粒子を高純度化し磁気特性を改善することは依然として困難な問題である。精製の洗浄剤として水溶液を使用すると、副生成物が生成することが分かっており、合成直後の R-T 磁性メゾスコピック粒子の磁気特性にある程度影響を及ぼすことになる⁸¹⁾。一般に、水洗による R-T 磁性メゾスコピック粒子の酸化と水素化は不可避の副反応である。R-T 磁性メゾ

スコピック粒子が一度大気下、特に酸性溶液に晒されると、R 元素はイオン化ポテンシャルが低いいため容易に酸化され表面酸化物を形成し、磁気性能が減少する。最近、Sm-Co および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁性メゾスコピック粒子を非常に効果的に精製し耐酸化性を向上させる新しい洗浄プロセスが、Choa らによって報告された⁸¹⁾。この手法では、 NH_4Cl のメタノール溶液が洗浄剤として使用されており、Ca と CaO が NH_4Cl と反応し NH_3 とメタノール可溶性 CaCl_2 を形成する。その結果、HRTEM 測定から磁性メゾスコピック粒子の表面酸化やダメージは観察されず、Sm-Co 磁性メゾスコピック粒子の M_s 理論値に近い値まで M_s が大幅に改善された。大気の影響を受けやすいナノスケール R-T 磁性メゾスコピック粒子の場合、状況は高温でより深刻になる。長期にわたる激しい酸化に対する表面保護は、実際の応用、特に高温での応用にとって非常に重要である。最近 Sun らは、広い温度範囲での高性能ナノ磁石応用に向けた SmCo_5 ナノ粒子の化学合成と安定化に関する新しい手法を実証した⁷⁵⁾。特に、 Sm_2O_3 と CoO からなる SmCo-O ナノ粒子を窒素ドーブグラファイト状炭素 (NGC) 層で被覆し (Fig. 6s), CaO マトリックスに埋め込み、 850°C で Ca 還元することで、 $\text{SmCo}_5@\text{NGC}$ 磁性メゾスコピック粒子が生成した。得られた $\text{SmCo}_5@\text{NGC}$ 磁性メゾスコピック粒子は酸化に対して非常に安定であり、室温で 5 日間または 100°C で 48 時間大気暴露した後でも、それぞれ 99.2% または 98.3% の磁化を維持できた。酸化による分解を防ぐためにも、R-T 磁性メゾスコピック粒子を酸化から保護することが必要である。 $(\text{Sm}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_{11.5}\text{Ti}_{0.5}$ 相は、ほぼ無酸素雰囲気 ($P_{\text{O}_2} < 10^{-15} \text{ Pa}$) で少なくとも 1100°C までは安定しているが、比較的高い酸素分圧下 ($P_{\text{O}_2} > 10 \text{ Pa}$) では 427°C 以上で分解されることが分かった¹²⁷⁾。

水溶液を使用した洗浄プロセスでの残留 Ca と H_2O の発熱反応で R-T 磁性メゾスコピック粒子が水素化されると、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁性メゾスコピック粒子の H_c が大幅に低下することが分かっている^{72,95,96)}。Fig. 9 に見られるように、蒸留水で洗浄した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁性メゾスコピック粒子の H_c は、合成直後の試料の 40–80% 減少する。これは、H 原子が 18g 四面体サイト (Fig. 7) に侵入し、 H_a の減少を引き起こすためと考えられる^{137,138)}。真空中でのアニーリングにより水素ドーブ $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁性メゾスコピック粒子を脱水素しても、 H_c は回復しないことも明瞭に観察されている⁹⁵⁾。その結果、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁性メゾスコピック粒子 (0.6 μm) は、合成直後、蒸留水での洗浄後、洗浄と 200°C 減圧下での脱水素後の異方性試料で、2.8 T, 1.56 T, 2.28 T の室温 $\mu_0 H_c$ を示した。水素のその場生成を回避するために、洗浄前に残留 Ca を CaO へゆっくりと酸化させると、合成直後の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁性メゾスコピック粒子の H_c が保持された⁹⁶⁾。しかしながら、酸化により水に不溶の Sm_2O_3 や CaCO_3 不純物も生成され、 M_s が低下する。先に述べたように⁸¹⁾、 NH_4Cl /メタノール溶液を用いて精製すると、不純物を選択的に洗浄し、水素のその場生成を回避することができ、これは分散可能な $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁性メゾスコピック粒子の合成にも拡張できる⁷⁴⁾。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$

化合物で観察されたものとは異なり, RT_{12} 化合物の $2b$ 八面体サイトへ優先的に水素が格子間ドーピングされると (Fig. 10), M_s , H_a , および T_c が大きくなることが分かっている^{132-135,139-147}). 水素が格子間ドーピングされると, H_a は結晶場の増加と c 軸に沿った $4f$ 電子殻の局所対称性の変化により増大し, M_s と T_c はそれぞれ単位胞の体積膨張と強い Fe-Fe 交換相互作用により増大する¹³⁹⁻¹⁴⁷).

4 R-T/T 交換結合ナノコンポジット磁石

硬磁性/軟磁性交換結合ナノコンポジット磁石は, 硬磁性成分と軟磁性成分に対応する大きな H_a と M_s に起因する大きな $(BH)_{\max}$ をもつことができるため, 長い間高性能永久磁石の潜在的な候補であった^{148,149}). R 元素危機の中, ナノコンポジット磁石には, 現在必要とされている大きな $(BH)_{\max}$ と 150–200°C の動作温度をもつ R 元素希薄永久磁石という条件を満たす可能性がある. 微細構造係数 α ²⁵⁻²⁹) で表される交換結合相互作用の有効性は, D_s/δ_w に反比例する. ここで, D_s は軟磁性相のサイズであり, $\delta_w = \pi\sqrt{A_{\text{ex}}/K_1}$ は, 硬磁性相の磁壁幅である^{148,149}). 効果的な交換結合相互作用には, 軟磁性相サイズが十分に小さく (異方性バルクナノコンポジット磁石の場合は $D_s < 2\delta_w$), 硬磁性相サイズが軟磁性相の交換長 (l_{ex}) に近い必要がある¹⁴⁸⁻¹⁵¹). これらの原理を考慮すると, 硬磁性材料を用いる交換結合ナノコンポジット磁石の開発には次の二つのアプローチがある. 一つは, $L1_0$ -FePt¹⁵², $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ^{153,154}, SmCo_5 ^{87,155-158}, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ ¹⁵⁰ など, K_1 が大きく δ_w が小さい材料を用いるアプローチである. というのも, これらの大きな H_a が小さな D_s ($D_s < \text{約 } 10 \text{ nm}$) に対応する小さな M_s を補償するからである^{148,149}). もう一つは, $L1_0$ -FePd¹⁵⁹⁻¹⁶¹) や HfCo_7 ¹⁶²) など, 中程度の K_1 と比較的大きな δ_w をもつ材料を用いるアプローチである. これらは, α と D_s に利得があり, 大きな D_s ($D_s < \text{約 } 20 \text{ nm}$) に対応する大きな M_s は, 中程度の H_a を補償できる^{148,149,161,162}). 後者のアプローチでは, α の利得に比べ H_a の減少が大き過ぎるため, 通常は用いられない.

上記の微細構造の問題とは別に, R-T/T ナノコンポジット磁石の合成で明らかに障害となるのは, R および T 金属が多く平衡相および準安定相を形成する可能性があるため, 望ましくない相が形成されることである. 一つの解決法として, $L1_0$ -FePd/Fe ナノコンポジット磁石合成で有効であることが証明されたように¹⁵⁹⁻¹⁶¹), 硬磁性相の平衡相としての軟磁性相が生成する硬磁性/軟磁性交換結合ナノコンポジット磁石を設計することである. R-T/T ナノコンポジット磁石の化学合成では, これまでのところあまり大きな $(BH)_{\max}$ を得ることができていない. $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の K_1 は 16.2 MJ m^{-3} であり¹⁹), $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3(2.4 \text{ nm})/\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}(9 \text{ nm})$ の交互多層異方性ナノコンポジット磁石は, 1 MJ m^{-3} (120 MG Oe) の巨大な $(BH)_{\max}$ をもつと理論予想されている¹⁴⁹). にもかかわらず, 大きな H_c と M_r を達成できる 10 nm オーダーの結晶粒径をもつそのようなバルク材料がまだないため, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ ナノコンポジット磁石の大きな $(BH)_{\max}$ は実現されていない^{150,151}).

この粒径範囲での準安定 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の合成は非現実的であるため, これまでのところ $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ ナノコンポジット磁石はほとんど注目されていない. 17.2 MJ m^{-3} の巨大な K_1 , 1.07 T の比較的小さい $\mu_0 M_s$ ³⁶) をもち, R-T 金属間化合物の中では容易に化学合成できることから, SmCo_5 は硬磁性相としてかなりの注目を集めている^{87,155-158}). 一般に, SmCo_5/Fe ナノコンポジット磁石は, 混合酸化物ナノ粒子の同時 Ca 還元拡散によって合成されるが^{87,155,156}), その M_r は非常に小さく, したがって $(BH)_{\max}$ も非常に小さい. SmCo_5/Fe ナノコンポジット磁石で $(BH)_{\max}$ が小さくなる主な理由は, 硬磁性 SmCo_5 相の容易軸が整列していないためである. 異方性 $\text{FePt}/\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ ナノコンポジット磁石は, 等方性ナノコンポジット磁石の $224\%(BH)_{\max}$ を向上させられることが実証されている¹⁶³). したがって, $L1_0$ -FePd/Fe ナノコンポジット磁石¹⁶¹) や $\text{HfCo}_7/\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ ナノコンポジット磁石¹⁶²) での効果が証明されている粒子状ナノコンポジット磁石を化学合成することは, 巨大 $(BH)_{\max}$ を示す異方性ナノコンポジット磁石の製造に非常に重要である. 典型的な合成¹⁵⁷) では, 粒子状 SmCo_5/Co 磁性メゾスコピック粒子 (200 nm , Co-軟磁性相: $4 \text{ wt.}\%$) が, 960°C での $\text{Sm}[\text{Co}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}@\text{GO}$ 磁性メゾスコピック粒子と $\text{Co}(\text{acac})_2$ 添加剤の Ca 還元拡散により合成された. その等方性試料は, 2.07 T の室温 $\mu_0 H_c$, 0.75 の M_r/M_s , 80 kJ m^{-3} (10 MG Oe) の $(BH)_{\max}$ を示した. この小さな $(BH)_{\max}$ は, 軟磁性 Co 相の割合が低いこと ($4 \text{ wt.}\%$) や, 硬磁性 SmCo_5 相の結晶粒径が大きすぎる (約 200 nm) で, 効果的な交換結合が生じなかったためである¹⁴⁸⁻¹⁵¹). 粒子状 SmCo_5/Co 磁性メゾスコピック粒子は, 磁気整列で異方性ナノコンポジット磁石を形成させられるため, $(BH)_{\max}$ の大幅な増加が見込まれる. SmCo_5/Fe (または Co) ナノコンポジット磁石において, 軟磁性相フラクションが増加すると他の相が形成される可能性があるため, 軟磁性相の割合を高くすることは大きな課題である^{155,157}). この合金化の問題を回避する効果的な化学合成として, 文献に記載されているように¹⁵⁶), SiO_2 被覆 Fe ナノ粒子を SmCo_5 マトリックスに分散させることが挙げられる. 見通しとしてはおそらく, T が高フラクションのとき RT_{12} 相の唯一の平衡相であるような RT_{12}/T ナノコンポジット磁石がよいだろう. 残念ながら, RT_{12}/T ナノコンポジット磁石に関する報告はまだない.

5 結論と展望

多元素あるいは多相材料である多成分 R-T 永久磁性材料は, この数十年の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁石の時代の後に $(BH)_{\max}$ を「ムーアの法則」に戻すと期待されている. というのも, 理論上の $(BH)_{\max}$ の限界値は $\mu_0 M_s/4$ で与えられるが, M_s はさらに増加する可能性があるからである (Fig. 1). しかし, 近年の理論計算による大きな intrinsic 特性を備えた高性能磁性材料, 特に $(\text{R}, \text{Zr})(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ti})_{12}$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}$) 化合物の探索は驚くべき成果 (Fig. 1) を出しているが, 対応する磁石の製造との間に大きなギャップが残っている. この遅れの原因は, 実用上適切な extrinsic 特性を最大にするためにメゾスコピッ

ク領域での最適な微細構造をもつ化合物の合成と、異方性磁石の製造に適切な結晶粒界の導入が困難であるからである。磁性材料粉末の製造で一般的な従来の合成技術ではまだ不十分であるが、ナノ構造前駆体の液相合成とそれに続く固相反応で最近進歩を見せている化学合成法は、この課題を克服するのに適しているかもしれない。ナノ構造前駆体を用いられるため、化学的手法は熱力学と速度論で決まる微細構造の制御範囲を広げることができる。残念ながら、熱力学は、高温が必要な RT_{12} 金属間化合物の粒径制御に限界がある。固相反応に向けたナノ構造前駆体の適切なエンジニアリングが重要な鍵となる速度論制御にのみ、展望がありそうである。理想的なナノ構造前駆体は、すべての成分で構成される粒子状ナノ粒子であり、単分散で組成が均一である必要がある。R-T 金属間化合物の合成におけるこれまでの課題に加え、R-T/T ナノコンポジット磁石の合成は、効果的な交換相互作用のために 10 nm オーダーの粒径で R-T 相を達成すること、および、T フラクションの増加に伴う望ましくない相が形成することなど、新しい問題に直面している。結果として、よく粒径制御され非常に大きな H_c をもつ単分散 $Sm_2Fe_{17}N_3$ 磁性メゾスコピック粒子が異方性磁石製造のために合成されているが、 $(R,Zr)(Fe,Co,Ti)_{12}$ 磁性メゾスコピック粒子と R-T/T ナノコンポジット磁石の開発はほとんど進展していない。最適な微細構造をもつ磁性メゾスコピック粒子が合成されれば、その異方性磁石は、従来の液相焼結の代わりに、急速低温電流焼結法¹⁶⁴⁾や浸透処理¹⁶⁵⁾によって製造できる。

謝 辞

本研究は、文部科学省元素戦略磁性材料研究拠点 (ESICMM) プロジェクトの支援により実施された。

文 献

- 1) S. Hirosawa, Y. Matsuura, H. Yamamoto, et al.: J. Appl. Phys., **59** (1986) 873-879.
- 2) M. Sagawa, S. Hirosawa, H. Yamamoto, et al.: Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987) 785-800.
- 3) Y. Matsuura: J. Magn. Magn. Mater., **303** (2006) 344-347.
- 4) O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, et al.: Adv. Mater., **23** (2011) 821-842.
- 5) S. Sugimoto: J. Phys. D: Appl. Phys., **44** (2011) 064001.
- 6) S. Hirosawa: J. Mag. Soc. Jpn., **39** (2015) 85-95.
- 7) S. Hirosawa, M. Nishino, S. Miyashita: Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol., **8** (2017) 013002.
- 8) J. M. D. Coey: Perspective and prospects for rare earth permanent magnets. Engineering, **6** (2020) 119-131.
- 9) T. Miyake, H. Akai: J. Phys. Soc. Jpn., **87** (2018) 041009.
- 10) H. Akai: Scripta Materialia, **154** (2018) 300-304.
- 11) D. Weller, A. Moser, L. Folks, et al.: IEEE Trans. Magn., **36** (2000) 10-15.
- 12) Y. C. Yang, X. D. Zhang, S. L. Ge, et al.: J. Appl. Phys., **70** (1991) 6001-6005.
- 13) M. Akayama, H. Fujii, K. Yamamoto, et al.: J. Magn. Magn. Mater., **130** (1994) 99-107.
- 14) S. Sakurada, A. Tsutai, T. Hirai, et al.: J. Appl. Phys., **79** (1996) 4611-4613.
- 15) Y. Hirayama, Y. K. Takahashi, S. Hirosawa, et al.: Scripta Materialia, **95** (2015) 70-72.
- 16) S. Suzuki, T. Kuno, K. Urushibata, et al.: J. Magn. Magn. Mater., **401** (2016) 259-268.
- 17) K. Ohashi, Y. Tawara, R. Osugi, et al.: J. Appl. Phys., **64** (1988) 5714-5716.
- 18) S. F. Cheng, V. K. Sinha, Y. Xu, et al.: J. Magn. Magn. Mater., **75** (1988) 330-338.
- 19) T. Iriyama, K. Kobayashi, N. Imaoka, et al.: IEEE Trans. Magn., **28** (1992) 2326-2331.
- 20) Y. Hirayama, Y. K. Takahashi, S. Hirosawa, et al.: Scripta Materialia, **138** (2017) 62-65.
- 21) M. A. Gabay, G. C. Hadjipanayis: Scripta Materialia, **154** (2018) 284-288.
- 22) P. Tozman, H. Sepehri-Amin, Y. K. Takahashi, et al.: Acta Materialia, **153** (2018) 354-363.
- 23) A. Aharoni: Rev. Mod. Phys., **34** (1962) 227-238.
- 24) W. F. Brown: Micromagnetics, (1963) New York: Wiley.
- 25) H. Kronmüller: Phys. Stat. Sol. (b), **144** (1987) 385-396.
- 26) H. Kronmüller, K.-D. Durst, M. Sagawa: J. Magn. Magn. Mater., **74** (1988) 291-302.
- 27) J. M. D. Coey: Rare-earth iron permanent magnets, (1996) Oxford: Oxford University Press.
- 28) D. Givord, M. Rossignol, V. M. T. S. Barthém: J. Magn. Magn. Mater., **258-259** (2003) 1-5.
- 29) R. Skomski: J. Phys.: Condens. Matter., **15** (2003) R841-R896.
- 30) B. Balamurugan, D. J. Sellmyer, G. C. Hadjipanayis, et al.: Scripta Materialia, **67** (2012) 542-547.
- 31) N. Poudyal, J. P. Liu: J. Phys. D: Appl. Phys., **46** (2013) 043001.
- 32) M. Yue, Z. Zhang, J. P. Liu: Nanoscale, **9** (2017) 3674-3697.
- 33) C. Kittel: Phys. Rev., **70** (1951) 965-971.
- 34) C. Kittel: Rev. Mod. Phys., **21** (1949) 541-583.
- 35) R. C. O'Handley: Modern Magnetic Materials: Principles and Applications, (200) Weinheim: Wiley-VCH.
- 36) J. M. D. Coey: Magnetism and Magnetic Materials, (2010) Cambridge, U.K.: Cambridge University Press.
- 37) N. Imaoka, T. Iriyama, S. Itoh, et al.: J. Alloys Compd., **222** (1995) 73-77.
- 38) S. Tada, T. Tomimoto, M. Kume: REPM'12 Proc., (2012) 48-53.
- 39) Y. Hirayama, A. K. Panda, T. Ohkubo, et al.: Scripta Materialia, **120** (2016) 27-30.
- 40) J. Stmieszewski, Y. Z. Wang, E. W. Singleton, et al.: IEEE Trans. Magn., **25** (1989) 3309-3311.

- 41) M. Okada, K. Yamagishi, M. Homma: *Mater. Trans. JIM*, **30** (1989) 374-377.
- 42) H. Sun, Y. Otani, J. M. D. Coey: *J. Appl. Phys.*, **67** (1990) 4659-4661.
- 43) Y. Wang, G. C. Hadjipanayis, A. Kim, et al.: *J. Appl. Phys.*, **67** (1990) 4954-4956.
- 44) S. Sugimoto, A. Kojima, M. Okada, et al.: *Mater. Trans., JIM*, **32** (1991) 1180-1183.
- 45) S. Suzuki, N. Inoue, T. Miura: *IEEE Tran. Magn.*, **28** (1992) 2005-2009.
- 46) L. Bessais, C. Djega-Mariadassou: *Phys. Rev. B*, **79** (2001) 054412.
- 47) W. Gong, G. C. Hadjipanayis: *IEEE Trans. Magn.*, **28** (1992) 2563-2565.
- 48) F. E. Pinkerton, D. J. Van Wingerden: *IEEE Trans. Magn.*, **25** (1989) 3306-3308.
- 49) E. W. Singleton, J. Strzeszewski, J. C. Hadjipanayis, et al.: *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) 5717-5719.
- 50) E. W. Singleton, J. Strzeszewski, G. C. Hadjipanayis: *Appl. Phys. Lett.*, **54** (1989) 1934-1936.
- 51) K. Strnat, G. Hoffer, J. Olson, et al.: *J. Appl. Phys.*, **38** (1967) 1001-1002.
- 52) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, et al.: *J. Appl. Phys.*, **55** (1984) 2083-2087.
- 53) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, et al.: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-20** (1984) 1584-1589.
- 54) J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, et al.: *J. Appl. Phys.*, **55** (1984) 2078-2082.
- 55) J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, et al.: *Appl. Phys. Lett.*, **44** (1984) 148-149.
- 56) F. J. Cadieu: *International Materials Reviews*, **40** (1995) 137-148.
- 57) K. V. S. Rama Rao, G. Markandeyulu, K. G. Suresh, et al.: *Bull. Mater. Sci.*, **22** (1999) 509-517.
- 58) A. Müller: *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) 249-251.
- 59) T. S. Jang, H. H. Stadelmaier: *J. Appl. Phys.*, **67** (1990) 4957-4959.
- 60) W. Suski: *Powder Metall. Met. Ceram.*, **36** (1997) 231-241.
- 61) Y. Liu, D. J. Sellmyer, D. Shindo: *Handbook of Advanced Magnetic Materials*, (2006) New York: Springer.
- 62) L. Wu, A. Mendoza-Garcia, Q. Li, et al.: *Chem. Rev.*, **116** (2016) 10473-10512.
- 63) B. Shen, S. Sun: *Chem. Eur. J.*, **26** (2020) 6757-6766.
- 64) S. Peng, C. Wang, J. Xie, et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006) 10676-10677.
- 65) Y. Hou, Z. Xu, S. Peng, et al.: *Adv. Mater.*, **19** (2007) 3349-3352.
- 66) Q. Wu, L. Cong, M. Yue, et al.: *Nanoscale*, **12** (2020) 13958-13963.
- 67) K. J. Carroll, D. M. Hudgins, S. Spurgeon, et al.: *Chem. Mater.*, **22** (2010) 6291-6296.
- 68) Y. Hou, Z. Xu, S. Sun: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46** (2007) 6329-6332.
- 69) D. Kim, N. Lee, M. Park, et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 454-455.
- 70) W. Ge, R. Sato, H. L. Wu, et al.: *ChemPhysChem*, **16** (2015) 3200-3205.
- 71) J. Park, K. An, Y. Hwang, et al.: *Nat. Mater.*, **3** (2004) 891-895.
- 72) J. Kim, H. L. Wu, S. Hsu, et al.: *Chem. Lett.*, **48** (2019) 1054-1057.
- 73) H. Zhang, S. Peng, C. Rong, et al.: *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) 16873-16876.
- 74) B. Shen, C. Yu, A. A. Baker, et al.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58** (2019) 602-606.
- 75) Z. Ma, M. Yue, H. Liu, et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **142** (2020) 8440-8446.
- 76) B. Shen, C. Yu, D. Su, et al.: *Nanoscale*, **10** (2018) 8735-8740.
- 77) C. Li, Q. Wu, Z. Ma, et al.: *J. Mater. Chem. C*, **6** (2018) 8522-8527.
- 78) N. Yue, C. Li, Q. Wu, et al.: *Chem. Eng. J.*, **343** (2018) 1-7.
- 79) W. B. Ali, Q. Wu, Z. M., et al.: *J. Magn. Magn. Mater.*, **499** (2020) 166205.
- 80) J. Lee, T. Y. Hwang, M. K. Kang, et al.: *Front Chem.*, **6** (2018) 18.
- 81) J. Lee, T. Y. Hwang, H. B. Cho, et al.: *Sci. Rep.*, **8** (2018) 15656.
- 82) C. R. D. Silva, S. Smith, I. Shim, et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 6336-6337.
- 83) L. Yang, Z. Zhou, H. Liu, et al.: *Nanoscale*, **7** (2015) 6843-6850.
- 84) K. P. Rice, S. E. Russek, R. H. Geiss, et al.: *Appl. Phys. Lett.*, **106** (2015) 062409.
- 85) H. Wan, P. Rong, X. Liu, et al.: *Adv. Funct. Mater.*, **27** (2017) 1606821.
- 86) P. Kowalik, J. Mikulski, A. Borodziuk, et al.: *J. Phys. Chem. C*, **124** (2020) 6871-6883.
- 87) G. S. Chaubey, N. Poudyal, Y. Liu, et al.: *J. All. Comp.*, **509** (2011) 2132-2136.
- 88) Z. Ma, S. Yang, T. Zhang, et al.: *Chem. Eng. J.*, **304** (2016) 993-999.
- 89) Z. Ma, T. Zhang, C. Jiang: *Chem. Eng. J.*, **264** (2015) 610-616.
- 90) Z. Ma, M. Yue, Q. Wu, et al.: *Nanoscale*, **10** (2018) 10377-10382.
- 91) Y. Dong, T. Zhang, X. Xia, et al.: *Nanoscale*, **11** (2019) 16962-16967.
- 92) S. Palaka, M. Yue, Z. Ma, et al.: *J. All. Comp.*, **812** (2020) 151674.
- 93) H. Tang, M. A. H. Mamakhel, M. Christensen: *J. Mater.*

- Chem. C, **8** (2020) 2109-2116.
- 94) S. Okada, K. Takagi, K. Ozaki: J. Alloys and Compounds, **663** (2016) 872-879.
- 95) S. Okada, K. Suzuki, E. Node, et al.: J. Alloys and Compounds, **695** (2017) 1617-1623.
- 96) S. Okada, E. Node, K. Takagi, et al.: Journal of Alloys and Compounds, **804** (2019) 237-242.
- 97) T. Y. Hwang, J. Lee, M. K. Kang, et al.: Applied Surface Science, **475** (2019) 986-989.
- 98) S. F. Liu, J. H. Lin, X. L. Qian, et al.: Chem. Mater., **8** (1996) 2545-2547.
- 99) B. G. Kelly, K. M. Unruh: IEEE Transactions on Magnetics, **49** (2013) 3349-3352.
- 100) Z. Ma, J. Liang, W. Ma, et al.: Nanoscale, **11** (2019) 12484-12488.
- 101) J. M. D. Coey, H. Sun: J. Magn. Magn. Mater., **87** (1990) L251-L254.
- 102) H. Sun, J. M. D. Coey, Y. Gtani, et al.: J. Phys. Condens. Matter, **2** (1990) 6465-6470.
- 103) Y. Otani, D. P. F. Hurley, H. Sun, et al.: J. Appl. Phys., **69** (1991) 5584-5589.
- 104) M. Ogura, A. Mashiyama, H. Akai: J. Phys. Soc. Jpn., **84** (2015) 084702.
- 105) C. N. Christodoulou, T. Takeshita: J. Alloys and Compounds, **202** (1993) 173-182.
- 106) K. H. J. Buschow: Rep. Prog. Phys., **54** (1991) 1123-1213.
- 107) T. Sato, T. Ohsuna, M. Yano, et al.: J. Appl. Phys., **122** (2017) 053903.
- 108) H. Hegde, R. Rani, A. Navarathna, et al.: J. Appl. Phys., **70** (1991) 6345-6347.
- 109) F. J. Cadieu, H. Hegde, A. Navarathna, et al.: Appl. Phys. Lett., **59** (1991) 875-877.
- 110) H. Sepehri-Amin, Y. Tamazawa, M. Kambayashi, et al.: Acta Materialia, **194** (2020) 337-342.
- 111) I. Dirba, J. Li, H. Sepehri-Amin, et al.: J. Alloys and Compounds, **804** (2019) 155-162.
- 112) I. Dirba, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, et al.: Acta Materialia, **165** (2019) 373-380.
- 113) I. Dirba, Y. Harashima, H. Sepehri-Amin, et al.: J. Alloys and Compounds, **813** (2020) 152224.
- 114) Y. Harashima, K. Terakura, H. Kino, et al.: J. Appl. Phys., **120** (2016) 203904.
- 115) N. X. Chen, S. Q. Hao, Y. Wu, et al.: J. Magn. Magn. Mater., **233** (2001) 169-180.
- 116) O. Moze, L. Pareti, M. Solzi, et al.: Solid State Commun., **66** (1988) 465-469.
- 117) M. Matsumoto, T. Hawaii, K. Ono: Phys. Rev. Applied, **13** (2020) 064028.
- 118) S. Suzuki, T. Kuno, K. Urushibata, et al.: AIP Advances, **4** (2014) 117131.
- 119) N. Sakuma, S. Suzuki, T. Kuno, et al.: AIP Advances, **6** (2016) 056023.
- 120) M. Gjoka, V. Psycharis, E. Devlin, et al.: J. Alloys and Compounds, **687** (2016) 240-245.
- 121) K. Kobayashi, S. Suzuki, T. Kuno, et al.: J. Alloys and Compounds, **694** (2017) 914-920.
- 122) M. Hagiwara, N. Sanada, S. Sakurada: J. Magn. Magn. Mater., **465** (2018) 554-558.
- 123) T. Kuno, S. Suzuki, K. Urushibata, et al.: AIP Advances, **6** (2016) 025221.
- 124) T. Kuno, S. Suzuki, K. Urushibata, et al.: Materials Transactions, **60** (2019) 1697-1706.
- 125) P. Tozman, Y. K. Takahashi, H. Sepehri-Amin, et al.: Acta Materialia, **178** (2019) 114-121.
- 126) Y. Harashima, T. Fukazawa, H. Kino, et al.: J. Appl. Phys., **124** (2018) 163902.
- 127) K. Kobayashi, D. Furusawa, S. Suzuki, et al.: Mater. Trans., **59** (2018) 1845-1853.
- 128) T. Miyake, K. Terakura, Y. Harashima, et al.: J. Phys. Soc. Jpn., **83** (2014) 043702.
- 129) Y. Harashima, K. Terakura, H. Kino, et al.: Phys. Rev. B, **92** (2015) 184426.
- 130) G. C. Hadjipanayis, A. M. Gabay, A. M. Schönhöbel, et al.: Engineering, **6** (2020) 141-147.
- 131) M. Z. Su, S. F. Liu, X. L. Qian, et al.: J. Alloys Compd., **249** (1997) 229-233.
- 132) Q. M. Cheng, J. H. Lin, M. Z. Su: Solid State Commun., **106** (1998) 455-458.
- 133) Q. M. Cheng, J. H. Lin, M. Z. Su: J. Alloys Compd., **269** (1998) 297-300.
- 134) Q. M. Cheng, J. H. Lin, M. Z. Su: J. Alloys Compd., **272-277** (1998) 6-9.
- 135) Q. M. Cheng, J. H. Lin, M. Z. Su: J. Alloys Compd., **280** (1998) 310-313.
- 136) Q. M. Cheng, J. H. Lin, M. Z. Su: App. Phys. Lett., **73** (1998) 2500-2502.
- 137) C. N. Christodoulou, T. Takeshita: J. Alloys Compd., **198** (1993) 1-24.
- 138) C. N. Christodoulou, N. Komada: J. Alloys Compd., **222** (1995) 92-95.
- 139) O. Isnard, M. Guillot, S. Miraglia, et al.: J. Appl. Phys., **79** (1996) 5542-5544.
- 140) O. Isnard, S. Miraglia, M. Guillot, et al.: J. Alloys Compd., **275-277** (1998) 637-641.
- 141) M. Morales, M. Bacmann, P. Wolfers, et al.: J. Magn. Magn. Mater., **236** (2001) 83-92.
- 142) O. Isnard: J. Alloys Compd., **356-357** (2003) 17-21.
- 143) C. Piquer, F. Grandjean, O. Isnard, et al.: J. Appl. Phys., **95** (2004) 6308-6316.
- 144) O. Isnard, V. Pop: J. Alloys Compd., **509S** (2011) S549-S554.

- 145) I. S. Tereshina, S. A. Nikitin, N. Y. Pankratov, et al.: *J. Magn. Magn. Mater.*, **231** (2001) 213-218.
- 146) I. S. Tereshina, N. Y. Pankratov, E. A. Tereshina, et al.: *Phys. Met. Metallogr.*, **99** (2005) S46-S49.
- 147) I. S. Tereshina, N. V. Kostyuchenko, E. A. Tereshina-Chitrova, et al.: *Sci. Rep.*, **8** (2018) 3595.
- 148) E. F. Kneller, R. Hawig: *IEEE Trans. Magn.*, **27** (1991) 3588-3600.
- 149) R. Skomski, J. M. D. Coey: *Phys. Rev. B*, **48** (1993) 15812-15816.
- 150) K. O'Donnell, J. M. D. Coey: *J. Appl. Phys.*, **81** (1997) 6310-6321.
- 151) T. Schrefl, R. Fischer, J. Fidler, et al.: *J. Appl. Phys.*, **76** (1994) 7053-7058.
- 152) H. Zeng, J. Li, J. P. Liu, et al.: *Nature*, **420** (2002) 395-398.
- 153) L. Yu, C. Yang, Y. Hou: *Nanoscale*, **6** (2014) 10638-10642.
- 154) L. Q. Yu, Y. P. Zhang, Z. Yang, et al.: *Nanoscale*, **8** (2016) 12879-12882.
- 155) Y. Hou, S. Sun, C. Rong, et al.: *Appl. Phys. Lett.*, **91** (2007) 153117.
- 156) B. Shen, A. Mendoza-Garcia, S. E. Baker, et al.: *Nano Lett.*, **17** (2017) 5695-5698.
- 157) C. Yang, L. Jia, S. Wang, et al.: *Sci. Rep.*, **3** (2013) 3542.
- 158) Z. Ma, T. Zhang, C. Jiang: *RSC Adv.*, **5** (2015) 89128-89132.
- 159) T. Teranishi, A. Wachi, M. Kanehara, et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 4210-4211.
- 160) N. Sakuma, T. Ohshima, T. Shoji, et al.: *ACS Nano*, **5** (2011) 2806-2814.
- 161) K. Matsumoto, R. Sato, T. T. Trinh, et al.: *Nanoscale Adv.*, **1** (2019) 2598-2605.
- 162) B. Balasubramanian, P. Mukherjee, R. Skomski, et al.: *Sci. Rep.*, **4** (2014) 6265.
- 163) X. Liu, S. He, J. M. Qiu, et al.: *Appl. Phys. Lett.*, **98** (2011) 222507.
- 164) K. Takagi, H. Nakayama, K. Ozaki, et al.: *J. Magn. Magn. Mater.*, **324** (2012) 1337-1341.
- 165) D. Ogawa, X. D. Xu, Y. K. Takahashi, et al.: *Scripta Materialia*, **164** (2019) 140-144.