

元素間の混ざり方の違いを利用した前例のない結晶構造の安定化

Unprecedented crystal structure stabilized by inter-element miscibility

松本憲志

京都大学化学研究所

Kenshi Matsumoto

Institute for Chemical Research, Kyoto University

An infinite number of crystal structures in a binary alloy with a specific composition can be devised, which indicates that the alloy possesses the potential for drastically or finely tuning chemical and physical properties by changing crystal structures. Since only thermodynamically-stable phases can be formed (e.g., $A1$ and $L1_2$ phases in the FePd_3 alloy system), the formation of thermodynamically-unstable crystal structures is quite challenging. Here, we show the first example of a layer-structured pseudo-binary alloy with an unprecedented atomic arrangement, theoretically called $Z3$ -type $\text{Fe}(\text{Pd}, \text{In}^d)_3$. This $Z3$ -type structure consisting of an alternate $L1_0$ (CuAu-type)-PdFePd trilayer and Pd-In ordered alloy monolayer is obtained via nanoparticulate precursor powders. First-principles calculations strongly support that the specific inter-element miscibility of In, which is miscible with Pd but immiscible with Fe, stabilizes the thermodynamically-unstable $Z3$ - FePd_3 phase without significantly changing the original electron densities of states of the $Z3$ - FePd_3 phase. These results indicate the possibility that the specific inter-element miscibility works as a stabilizer of unexplored crystal structures and finely or drastically manipulates the material nature with a slight composition change.

1. はじめに

複数の金属元素からなる合金の化学的・物理的な特性は、その結晶構造に大きく依存するため [1], 新しい機能発現には前例のない結晶構造の安定化が極めて重要である。しかし、特定の組成比をもつ二元系合金に絞っても幾何学的には膨大な数の構造が許容される一方で、実際に安定に形成される構造はごくわずかしかな存在しない。例えば、fcc 骨格から考えられる二元系合金の層状構造のうち、実験的に形成された構造は $L1_0$ (CuAu 型), $L1_1$ (CuPt 型), $B2$ (CsCl 型), $\beta 2$ (MoSi₂ 型) のみである (図 1)。近年では、特殊環境下 (高压高温 [2], ナノサイズ [3], 格子ひずみ [4]) において様々な準安定相の形成が報告されているが、依然として新しい原子配列をもつ合金の形成はほとんど例がなく挑戦的な課題である。

そこで、我々は元素間の結合親和性に着目し、熱力学的に不安定な結晶構造をもつ合金相の安定化について検討した。例えば、 $A1$ -FeNi (fcc 骨格の固溶体合金) に N 原子を導入すると、N と Fe の高い親和性のため Fe 層中に N が侵入し、 $L1_0$ -FeNi 副格子をもつ結晶構造へと変態することが報告されている [5]。これは、二元系合金に対して一方の金属との結合親和性が大きい元素を第三元素として導入することで、結晶構造の変態が可能であることを示している。第三元素による結晶構造変態を進行させる上で我々が着目した指標が、二元系合金の相図から読み

取ることができる固溶可能／不可能という特徴（以下，元素間相溶性と表記）である．元素間相溶性を利用することにより，これまで熱力学的に安定な $L1_2$ (Cu_3Au 型) 構造，および $A1$ 構造のみ報告例のある FePd_3 合金に対し， Fe とは固溶できないが Pd とは固溶可能な In を微量導入することで，前例のない $Z3$ 型構造

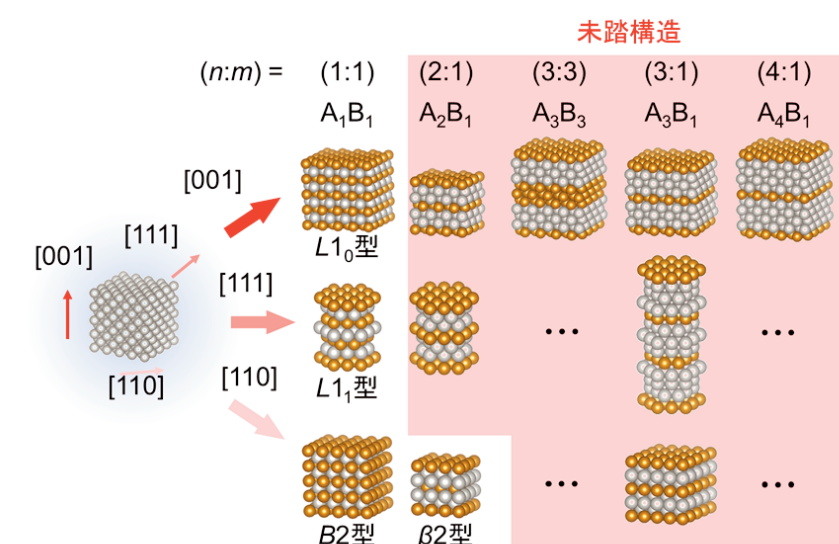


図1 fcc 構造単一金属をベースとした $[001]$, $[111]$, $[110]$ 方向に異なる積層構造をもつ二元系合金．

造を安定化することに成功した [6]．本研究ノートでは， $Z3$ 型構造の合成方法，構造安定化の駆動力，および新規構造により発現する物性について紹介する．

2. $Z3$ 型 $\text{Fe}(\text{Pd}, \text{In}^d)_3$ 合金の合成と結晶相の同定

Fe-Pd-In 三元系合金の合成を行う際， Fe と In が固溶しないため，それぞれの原子拡散が困難になり， Fe-Pd 合金／ Pd-In 合金などの相分離が起きやすい．そのため，三元素が原子レベルで混合された合金構造を形成させるためには，拡散経路の短い三元素混合ナノ粒子の形成が重要である．そこで，化学的な逐次合成法 (i) Pd ナノ粒子の合成，(ii) In との合金化，(iii) FeO_x 相の均一被覆) により，均一組成の単分散 $A1\text{-PdIn}_x@\text{FeO}_y$ コア @ シェルナノ粒子を合成した (図 2A)．次に， Pd/In/Fe 組成比

が 63/14/23 at.% の前駆体ナノ粒子を，4% H_2 / 96% Ar ガスフロー下で熱処理 (1073 K, 3 時間) (以下，還元熱処理と表記) することで形成された Fe-Pd-In 三元系合金について説明する．粉末 X 線回折 (XRD) パターンの Rietveld 解析，エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) による原子分解能元素マッピング，および X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定から得られる広域 XAFS (EXAFS) 振動の解析により，得られた結晶相は $L1_0$ 型 PdFePd 3 原子層と Pd-In 規則合金 1 原子層が

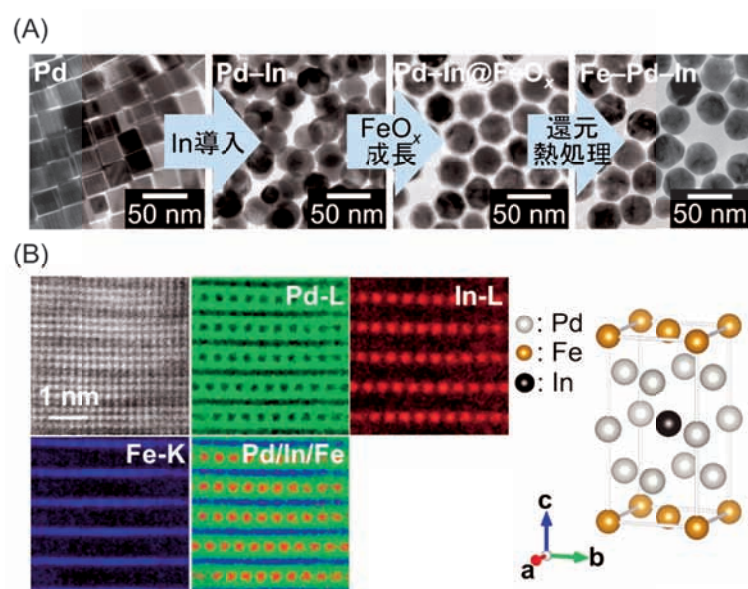


図2 (A) 化学的な逐次合成法により形成されたナノ粒子の TEM 像. (B) $Z3$ 型 $\text{Fe}(\text{Pd}, \text{In}^d)_3$ 構造をもつナノ粒子の高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 像，同視野での原子分解能 EDX 元素マップ図，およびその結晶構造のモデル図．

積層した結晶相 (原子座標 : Fe^{1a} (0, 0, 0), Fe^{1c} (0.5, 0.5, 0), Pd^{4i} (0.5, 0, 0.23), Pd^{1b} (0, 0, 0.5), In^{1d} (0.5, 0.5, 0.5), 空間群 : $P4/mmm$) と同定された (図 2B). In を Pd に置換すると $Z3\text{-FePd}_3$ 構造に相当するため, この構造を $Z3$ 型 $\text{Fe}(\text{Pd}, \text{In}^d)_3$ と表記する. $Z3$ 型構造の形成はすべての合金相を含めても報告例がなく, 本研究が初めての例となる.

次に, $\text{Pd/Fe} = 70/30$ at.% で固定し, In 導入量を変えた ($\text{Pd/In} = 89/11, 85/15, 83/17, 73/27$ at.%) 前駆体ナノ粒子を合成し, 還元熱処理 (1073 K, 3 時間) を行った. 粉末 XRD による構造解析を行ったところ, それぞれ In 含有 $L1_2\text{-FePd}_3$ 相 ($\text{Pd/In} = 89/11$ at.%), $Z3\text{-Fe}(\text{Pd}, \text{In}^d)_3$ 相 ($\text{Pd/In} = 85/15, 83/17$ at.%), 混合結晶相 ($A1\text{-Fe}_{60}\text{Pd}_{40}$, $Pnma\text{-PdIn}_2$, $I4/mmm\text{-Fe-Pd-In}$) ($\text{Pd/In} = 73/27$ at.%) であった. また, In 含有 $L1_2\text{-FePd}_3$ 相の EXAFS 解析を行ったところ, In は Fe 原子位置に選択的に置換されていることが確認された (以下, $L1_2$ 型 $(\text{Fe}, \text{In})\text{Pd}_3$ と表記). したがって, 限られた In 量の範囲でのみ $Z3\text{-Fe}(\text{Pd}, \text{In}^d)_3$ 構造が形成されることが分かった. ここで, $L1_2$ 型 $(\text{Fe}, \text{In})\text{Pd}_3$ 相と $Z3$ 型 $\text{Fe}(\text{Pd}, \text{In}^d)_3$ 相の In 置換位置に注目すると, どちらも Fe と隣接しない原子位置に配置されていることが分かる. この置換位置の選択性は, 二元系相図上読み取ることのできる Fe と In の固溶できない特徴を反映したものである.

3. $Z3$ 型 $\text{Fe}(\text{Pd}, \text{In}^d)_3$ 構造の形成駆動力の解明

$Z3$ 型 $\text{Fe}(\text{Pd}, \text{In}^d)_3$ 構造の形成要因として, 速度論的安定化 (準安定相の形成) やナノサイズ効果による相安定性の変化などが考えられる. まず, 速度論的安定化について検討するために, $A1\text{-PdIn}_x@FeO_x@SiO_2$ コア @ シェル @ シェルナノ粒子 ($\text{Pd/In/Fe} = 62/13/25$ at.%) に対して高温下 in-situ XRD 測定 (4% H_2 / 96% He ガスフロー下) を行った. ナノ粒子の SiO_2 被覆は, 粒子間融合による粒子の粗大化を抑制し, 加熱時間による相の変化のみを議論するためである. その結果, 1073 K に到達後 4 分以内に $Z3$ 型構造が形成され, 25 時間その回折パターンの変化は確

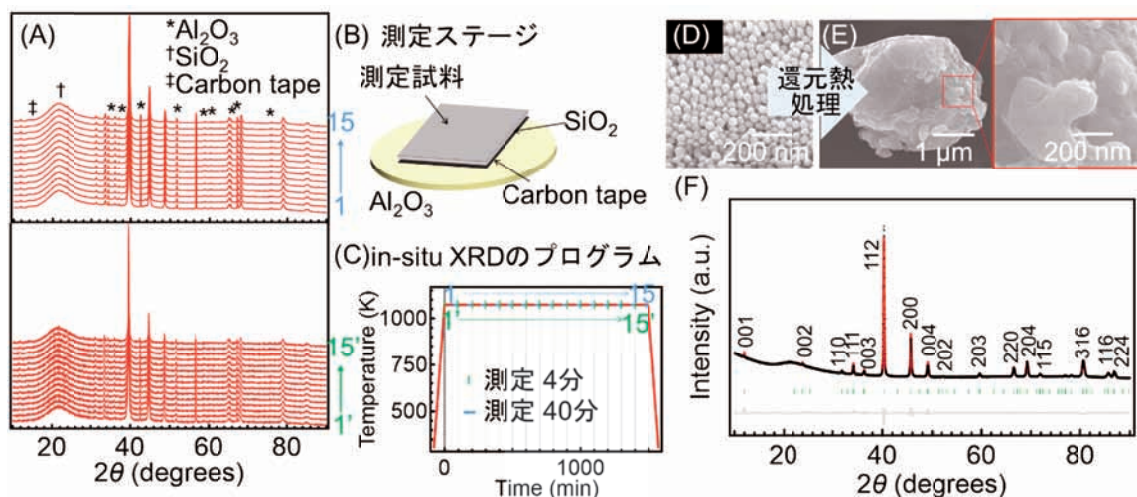


図 3 (A–C) 高温下 in-situ 粉末 XRD 測定で得た回折パターン (A), 測定ステージ (B), およびそのプログラム (C). (D, E) 573 K, 3 時間での空気下焼成後 (D) と 1073 K, 3 時間での還元熱処理後 (E) の SEM 像. (F) E の粉末 XRD パターンに対する Rietveld 解析の結果 ($Z3$ 型 $\text{Fe}(\text{Pd}, \text{In}^d)_3$ 単相で $R_{wp} = 3.35\%$, $GOF = 1.93$). ここで, 黒点は実測データ, 赤色線はフィッティング曲線, 緑色線は $Z3\text{-Fe}(\text{Pd}, \text{In}^d)_3$ 構造の各回折パターンのピーク位置, 灰色線はフィッティング結果と実測データの差を意味する.

認められなかった (図 3A-C). すなわち, 1073 K 以下では, Z3 型構造は熱力学的に安定な相であることが分かった.

次に, ナノサイズ効果による構造安定化について検討した. バルクとは異なり, ナノ粒子では粒径減少に伴う凝集エネルギー, 融点, デバイ温度の降下, および表面エネルギーの増加による相安定性の劇的な変化が知られている [7, 8]. そのため, ナノサイズ効果による構造安定化について議論するために, 粒径の大きな Z3 型 $\text{Fe}(\text{Pd}, \text{In}^d)_3$ 構造を形成する必要がある. そこで, 還元熱処理過程での $\text{Al-PdIn}_x\text{@FeO}_y$ コア @ シェルナノ粒子 ($\text{Pd/In/Fe} = 61/11/28 \text{ at.}\%$) の粒子間融合による粒子の粗大化を行った. 単分散ナノ粒子を合成するために使用した有機配位子 (オレイルアミンおよびオレイン酸) は還元熱処理下では炭素膜となり粒子間の融合を抑制する働きがある [9, 10]. そのため, 空気下 573 K で 3 時間熱処理を施すことで有機配位子を除去した後に, 1073 K で 3 時間還元熱処理を行った. その結果, Z3 型 $\text{Fe}(\text{Pd}, \text{In}^d)_3$ 構造のマイクロ粒子が形成されていることを走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察, および粉末 XRD 測定から確認した (図 3D-F). 一方, Pd@FeO_x コア @ シェルナノ粒子と In マイクロ粒子の混合物 ($\text{Pd/In/Fe} = 64/14/22 \text{ at.}\%$) を, 1073 K で 3 時間還元熱処理した場合, 混合結晶相 ($L_{12}\text{-FePd}_3$, $Pmna\text{-Pd}_2\text{In}$, $I4/mmm\text{-Fe-Pd-In}$) が形成された. これらの結果は, ナノサイズ効果は Z3 型 $\text{Fe}(\text{Pd}, \text{In}^d)_3$ 構造の安定化に寄与しないが, Fe, Pd, In のナノレベルでの混合は Z3 型 $\text{Fe}(\text{Pd}, \text{In}^d)_3$ 構造を形成する上で重要であることを意味している.

最後に, Z3 型構造が形成されやすい原因を特定するため, 第一原理計算に基づいて L_{12} 型構造および Z3 型構造の $\text{Fe}_x\text{Pd}_y\text{In}_z$ ($(x, y, z) = (2, 6, 0), (1, 6, 1), (2, 5, 1)$) の生成エネルギー (E_{form}) を,

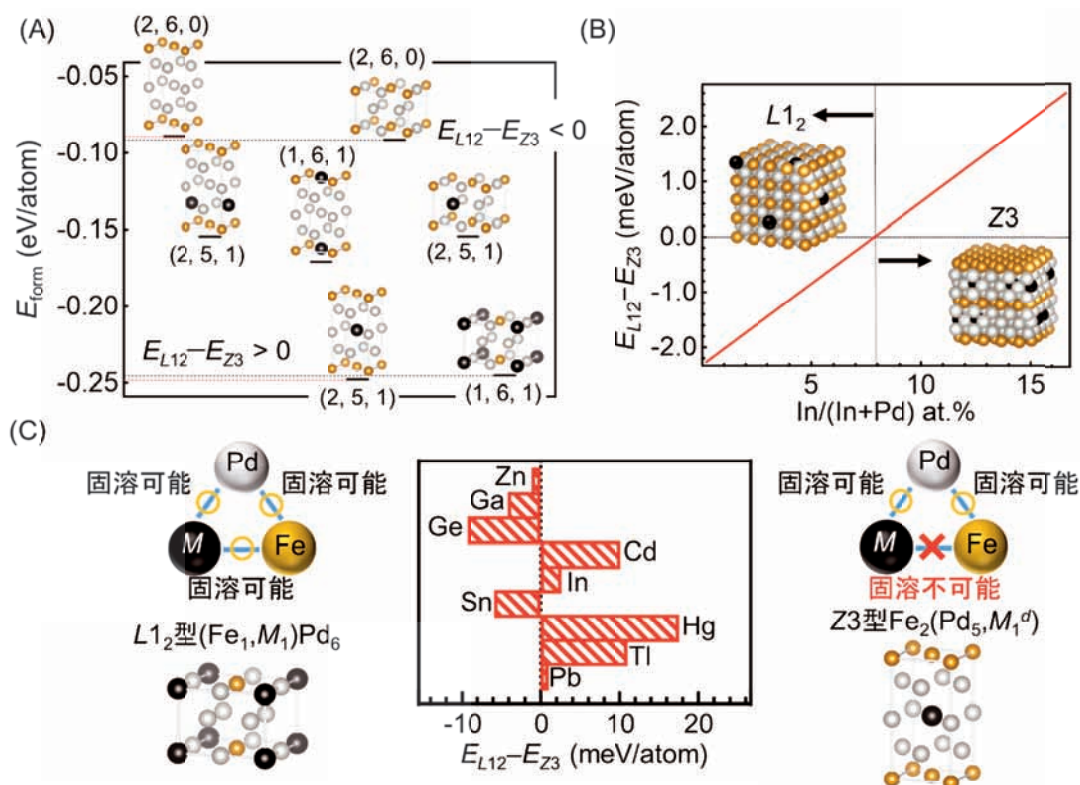


図 4 (A) Z3 型構造および L_{12} 型構造の $\text{Fe}_x\text{Pd}_y\text{In}_z$ ($(x, y, z) = (2, 6, 0), (1, 6, 1), (2, 5, 1)$) における生成エネルギー. (B) In 導入量変化に伴う L_{12} 型 (Fe, In) Pd_3 構造と Z3 型 $\text{Fe}(\text{Pd}, \text{In}^d)_3$ 構造の生成エネルギーの差. (C) 第一原理計算により得られた $L_{12}\text{-(Fe}_1, \text{M}_1)\text{Pd}_6$ 構造と $Z3\text{-Fe}_2(\text{Pd}_5, \text{M}_1^d)$ 構造の生成エネルギーの差 ($M = \text{Zn}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Cd}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Hg}, \text{Tl}, \text{Pb}$).

式 1 により求めた.

$$E_{\text{form}} = E[\text{Fe}_x\text{Pd}_y\text{In}_z] - (x \times \mu[\text{Fe}] + y \times \mu[\text{Pd}] + z \times \mu[\text{In}]) \quad (1)$$

ここで, $E[\text{Fe}_x\text{Pd}_y\text{In}_z]$ は $L1_2$ 型構造あるいは $Z3$ 型構造の $\text{Fe}_x\text{Pd}_y\text{In}_z$ の全エネルギー, $\mu[\text{Fe}]$, $\mu[\text{Pd}]$, $\mu[\text{In}]$ はそれぞれ Fe, Pd, In の化学ポテンシャルである. この結果, いずれの構造においても In の置換位置が Fe と隣接しないとき最安定となり, 実験と同様の結果が得られたのに加え, In の導入前後で $L1_2$ 型構造から $Z3$ 型構造に安定構造が変化することが分かった (図 4A). さらに, 式 2 および 3 にしたがって, In 導入量変化に伴う $L1_2$ 型構造と $Z3$ 型構造の生成エネルギーの差 ($E_{L1_2} - E_{Z3}$) を算出したところ, $\text{In}/(\text{In} + \text{Pd}) = 8 \text{ at.}\%$ を境に $Z3$ 型構造が安定になることが分かり (図 4B), 実験と良い一致を示した.

$$E_{L1_2} = n \times E[L1_2-(\text{Fe}_1, \text{In}_1)\text{Pd}_6] + (1 - n) \times E[L1_2-\text{Fe}_2\text{Pd}_6] + n \times \mu[\text{Fe}] \quad (2)$$

$$E_{Z3} = n \times E[Z3-\text{Fe}_2(\text{Pd}_5, \text{In}_1^d)] + (1 - n) \times E[Z3-\text{Fe}_2\text{Pd}_6] + n \times \mu[\text{Pd}] \quad (3)$$

この計算では, 境界条件を定めないバルクで計算を行ったにもかかわらず実験結果と良い一致を示しており, 計算結果からもナノサイズ効果は $Z3$ 型構造の安定化に関与しておらず, In の導入が $Z3$ 型構造の形成駆動力であることが強く示唆された.

では, In の元素間相溶性が $Z3$ 型構造の形成に寄与しているのだろうか?そこで, 周期表上 In の周辺にある 12 ~ 14 族の金属元素 M ($M = \text{Zn, Ga, Ge, Cd, Sn, Hg, Tl, Pb}$) を In の代わりに置換した際の生成エネルギーについても上記と同様に計算した. 興味深いことに, Fe および Pd 双方と固溶可能な元素 (Zn, Ga, Ge, Sn) では, 導入前後で依然として $L1_2$ 型構造が安定であったのに対し, Fe とは固溶できないが Pd とは固溶可能な元素 (Cd, Hg, Tl, Pb) を導入した場合は, $Z3$ 型構造の方が安定になることが分かった (図 4C). 本計算では, 網羅的にすべての結晶相を考慮して計算していないため, $Z3$ 型構造が $L1_2$ 型構造に比べて安定であることは言えるが, $Z3$ 型構造が形成可能かは不確かである. しかし, In の代わりに Pb を同様の方法で置換元素として導入し還元熱処理を行うと, $Z3$ 型 $\text{Fe}(\text{Pd, Pb}^d)_3$ 構造が形成したことから, 計算的にも実験的にも第三元素の元素間相溶性こそが $Z3$ 型構造の形成駆動力であることが強く示唆された.

4. $Z3$ 型 $\text{Fe}(\text{Pd, In}^d)_3$ 構造の物性

$Z3$ 型 $\text{Fe}(\text{Pd, In}^d)_3$ の結晶構造は, $L1_0$ -FePd 構造と bct-Pd₃In 構造を副格子に含んでいる. それぞれの相は, 高い結晶磁気異方性エネルギーをもつ永久磁石の性質 [10] と水素吸蔵特性 [11] を単相で有するため, 直感的には $Z3$ 型 $\text{Fe}(\text{Pd, In}^d)_3$ 構造はこの二つの物性を示す可能性がある. そこで, まず磁気特性について検討するため, 振動試料型磁力計 (VSM) により, 室温下で $L1_2$ -(Fe, In)Pd₃ ナノ粒子 (Pd/In/Fe = 64/8/28 at.%) と $Z3$ -Fe(Pd, In^d)₃ ナノ粒子 (Pd/In/Fe = 61/13/26 at.%) の M - H 曲線を測定した. その結果, どちらも同程度の飽和磁化をもつ強磁性体であったが, $Z3$ 型構造の方が $L1_2$ 型構造に比べて 15 倍ほど高い保磁力を示した. また, この保磁力の差は, 結晶構造の結晶磁気異方性エネルギーの差 ($L1_2$ 型構造: $-1.38 \text{ } \mu\text{eV/atom}$, $Z3$ 型構造: -0.213 meV/atom) に起因することが第一原理計算により確認され, $L1_0$ -FePd 構造に類似の磁気特性を示すことが分かった. ここで, 保磁力は結晶磁気異方性エネルギーに基づく異方性磁場が理論値となるが, 種々の外的因子 (粒径, 粒界, 欠陥, 表面, 粒子間の磁気的な相互作用など) のために理論値よりも大きく減少することが知られている [10].

一方, 300 K と 330 K における $Z3$ -Fe(Pd, In^d)₃ ナノ粒子 (Pd/In/Fe = 58/11/31 at.%) の水素吸蔵特性を, 高圧ガス吸着量測定装置 (BELSORP-HP) を用いて測定した. 結果として, 水素吸蔵挙

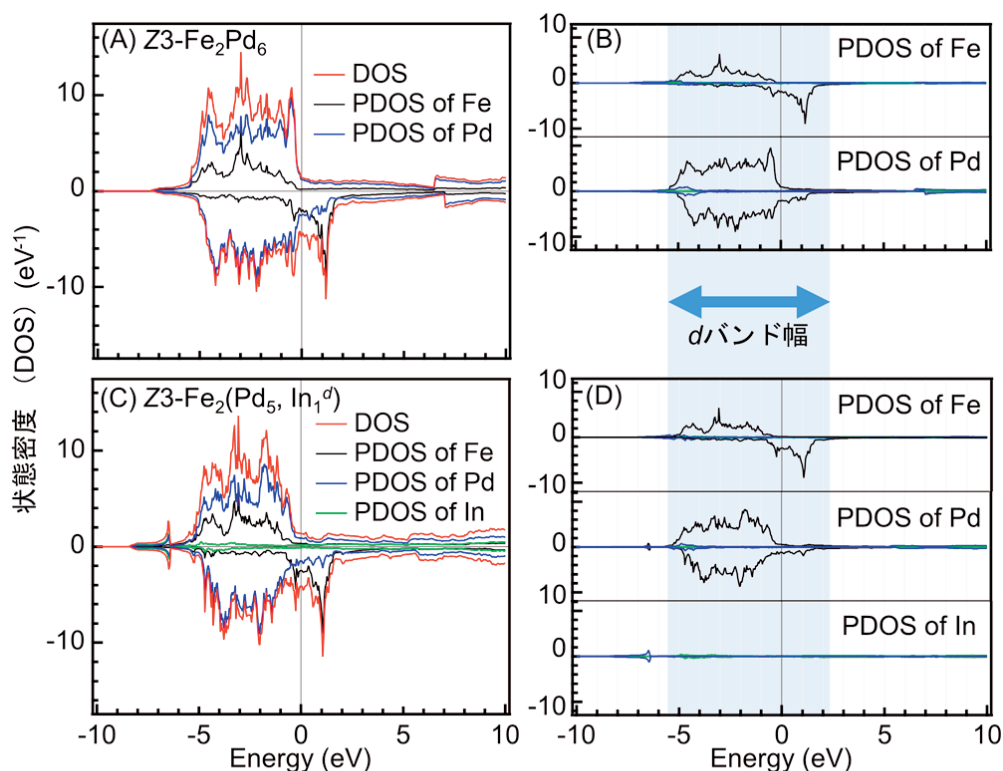


図5 (A–D) $Z3\text{-Fe}_2\text{Pd}_6$ 構造 (A, B) と $Z3\text{-Fe}_2(\text{Pd}_5, \text{In}_1^d)$ 構造 (C, D) の DOS, および各軌道の DOS (PDOS) .

動は確認されなかった．そこで，第一原理計算から得られた $Z3$ 型 $\text{Fe}(\text{Pd}, \text{In}^d)_3$ 構造の状態密度 (DOS) を確認したところ, Pd の $4d$ 軌道の大部分に電子が占有されていることが分かった (図4) . Pd 系合金の水素吸蔵特性は, Pd の $4d$ 軌道のホール量の減少に伴って水素吸蔵量が減少することが報告されているため [12], $Z3$ 型 $\text{Fe}(\text{Pd}, \text{In}^d)_3$ 構造においても Pd の $4d$ 軌道の電子占有状態が起因して水素吸蔵特性が発現しなかったと考えられる．

最後に, $Z3$ 型構造における In の有無による DOS の違いについて, 第一原理計算の結果を基に考察した．非常に興味深いことに, $Z3\text{-Fe}_2\text{Pd}_6$ と $Z3\text{-Fe}_2(\text{Pd}_5, \text{In}_1^d)$ の間には, d バンド幅や d バンド中心, およびフェルミ準位近傍の DOS に大きな差がないことが確認された (図5) . 触媒特性や水素吸蔵特性など多くの化学的・物理的特性を説明する上で DOS は重要な指標となるが, In が微量導入された $Z3$ 型 $\text{Fe}(\text{Pd}, \text{In}^d)_3$ が $Z3\text{-FePd}_3$ 構造とほぼ同じ DOS を有することは極めて意義深い．

5. さいごに

本研究では, 新しい原子配列を形成する方法として元素間相溶性に着目し, すべての合金相を含めても前例のない $Z3$ 型 $\text{Fe}(\text{Pd}, \text{In}^d)_3$ 構造の形成に成功した． $Z3$ 型構造形成には, Fe, Pd, In を含む前駆体ナノ粒子の還元熱処理が有効であり, さらに In の元素間相溶性こそが $Z3$ 型構造の安定化を可能にすることが実験と理論の両面から明らかになった．また, $Z3$ 型 $\text{Fe}(\text{Pd}, \text{In}^d)_3$ 構造と $Z3\text{-FePd}_3$ 構造では, d バンド幅やフェルミ準位近傍の DOS に大きな差がなく, 疑似的な $Z3\text{-FePd}_3$ 構造の形成が実現していることも確認された．この成果は, 一部の研究者による大規模計算に基づく新規構造の探索に頼ることなく, すべての研究者が手軽に調べることのできる

二元系相図を基に新規構造の探索が可能であることを意味しており，様々な応用面で新規材料の開発が喫緊の課題である現代社会において大きなブレイクスルーを与えることができると期待している．

謝辞

本研究ノートで紹介した研究は，寺西利治教授，佐藤良太特定助教，高畑遼助教，治田充貴准教授，倉田博基教授（京都大学化学研究所），立津慶幸准教授（名桜大学），山添誠司教授（東京都立大学），山内美穂教授，稲垣祐次助教，工藤昌輝氏，鳥山誉亮氏，阿内三成氏（九州大学），堀部陽一准教授（九州工業大学）との共同研究で得られた成果である．また，文部科学省 JSPS 科学研究費助成事業基盤研究 (S, B, C)，挑戦的研究 (萌芽)，特別研究員奨励費，ナノテクノロジープラットフォーム事業 (課題番号：JPMXP09A18KU0274, JPMXP09A20KU0357)，高輝度光科学研究センター (課題番号：2018A1666, 2018A0910, 2018B1119, 2018B1422)，東京大学物性研究所，京都大学化学研究所国際共同利用共同研究拠点事業 (課題番号：2021-22) の支援を受けて行われたものである．

参 考 文 献

- [1] Z. Fan *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **45**, 63 (2016).
- [2] S. Clarke *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **15**, 13446 (2016).
- [3] H. Kobayashi *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **48**, 1551 (2015).
- [4] H. Sato *et al.*, *J. Appl. Phys.* **103**, 07E114 (2008).
- [5] S. Goto *et al.*, *Sci. Rep.* **7**, 13216 (2017).
- [6] K. Matsumoto *et al.*, *Nat. Commun.* **13**, 1047 (2022).
- [7] D. Holec *et al.*, *Nanomaterials* **10**, 484 (2020).
- [8] Y. D. Qu *et al.*, *Phys. Met. Metallogr.* **118**, 528 (2017).
- [9] Z. He *et al.*, *Chem. Mater.* **23**, 5379 (2011).
- [10] K. Matsumoto *et al.*, *Nanoscale Adv.* **1**, 2598 (2019).
- [11] K. Kohlmann *et al.*, *J. Solid State Chem.* **183**, 2461 (2010).
- [12] S. Dekura *et al.*, *Chem. Phys. Chem.* **20**, 1158 (2019).

著者略歴



松本憲志 (Matsumoto Kenshi)

京都大学化学研究所 特定助教

2014 年 3 月 京都大学理学部 卒業

2016 年 3 月 京都大学大学院理学研究科化学専攻 修士課程 修了

2019 年 11 月 京都大学大学院理学研究科化学専攻 博士後期課程 修了
博士 (理学) 取得

2019 年 12 月より現職