

## 硬 X 線光電子分光による FeCo 合金微粒子表面の熱挙動分析 Surface Analysis of Annealed FeCo Alloy Nanoparticles by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

篠田弘造, 田 鈴培, 鈴木 茂

Kozo Shinoda, Gom-Bai Chon, Shigeru Suzuki

東北大学多元物質科学研究所

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

沸点の高い、多価アルコール（ポリオール）に金属イオンその他を溶解し、還元析出により金属や合金、酸化物等の微粒子を得る液相プロセスの一つポリオール法を適用により、大気中でも化学的に安定な FeCo 合金微粒子を得ることに成功した。この安定性の要因を探るため、BL46XU を利用し 8 keV の硬 X 線を利用した光電子分光測定を実施し、粒子表面の組成や化学状態を分析した。先にラボ実験で得ていた深さ 1~2 nm 程度の最表面領域に対する知見と比較し、300°Cでの不活性ガス雰囲気下熱処理と、その後ポリオール溶液中での反応における表面原子拡散挙動を詳細に考察した。結果として、as-synthesized 粒子においてはポリオールプロセス進行中の Fe 選択溶出によるものと予想される表面での低い Fe 存在比と Co 酸化物層による被覆、これが加熱によって内部からの Fe の外方拡散で組成変化するとともに、その後のポリオール中への投入でも変化しなかったことから、熱処理によるごく表面領域の合金組成制御が可能と考えられた。

キーワード： ポリオールプロセス、微粒子液相合成、表面合金組成

### 【背景と研究目的】

近年微細化・集積化が進む電子回路内での電磁波漏洩・干渉対策として、ナノレベルでサイズ・組成・構造制御した微粒子軟磁性高周波シールド材料の開発が急務である。現在本研究グループでは、多価アルコールを溶媒・還元剤とする液相還元法（ポリオールプロセス）を利用した機能性ナノ粒子開発を推進している。近年、組成・粒径制御可能な FeCo 合金ナノ粒子の、130°Cという低温での合成に成功した[1]。その高周波吸収特性は、バルク合金では不可能な超高周波数帯での共鳴吸収を示した[2]。このような物性は粒径に大きく依存すると考えられる。

等モル組成バルク FeCo 合金 (Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>) は、常温域で B2 超格子規則構造 (CsCl 型) 相が安定であり、730°C以上で初めて A2 bcc 不規則構造に相変態する。一方液相法で得られる微粒子は、その合成プロセス的・サイズの特徴から常温でも A2 構造を取ると予想され、これを確認した (2006B1634, BL15XU 利用課題)。A2 不規則相は規則相と異なる磁特性発現が期待されるが、二次的加工時や使用時の結晶構造の熱的安定性が問題となる。準安定構造の微粒子では、バルクより低温での原子移動・拡散が予想され、特に粒子表面での原子の移動・再配列挙動は、高温条件下での耐酸化性や不規則構造相の安定性に関連する重要な因子である。

本実験に先立ち、Mg K $\alpha$ を用いたラボ XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 測定を実施して粒子表面における極めて薄い酸化層および特異な合金組成を見出している[3]。本実験では、さらに深層の情報を得るため、8 keV の硬 X 線を用いた測定を実施することとした。

### 【実験】

FeCo 合金粒子試料は、エチレングリコール (EG) に Fe および Co 酢酸塩を溶解し、反応温度 130°Cで合成した。組成は Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub>である。これら as-synthesized 試料に対して、N<sub>2</sub> ガス雰囲気中 300°Cでの熱処理を施したもの、そしてさらに 130°Cの EG 中に投入したものを用意し、表面の組

成および化学状態分析を実施した。

BL46XU における XPS 測定実験では、励起 X 線エネルギーを 7957 eV とし、試料粉末をインジウム金属中に加圧埋込みして測定に供した。

#### 【結果および考察】

Fig.1 に、ポリオール法により合成した  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$  粒子の Fe 2p および Co 2p XPS プロファイルを示す。as-synthesized 試料においては、Fe, Co とともに金属と少量の酸化物が混在することが、主ピーク低エネルギー側の鋭いピークとその高エネルギー側の肩の存在から分かる。ラボ測定による最表面領域の分析結果と比べ、金属量が多かった。N<sub>2</sub> ガス中 300°C の低温で熱処理した後は、処理前に比べ Fe, Co とともに酸化物由来の肩が減少し、金属量の増加が認められる。ラボ測定結果から求めた表面合金組成によれば、as-synthesized 試料表面で Fe 存在比が平均から大きく減少しており、液相還元反応による合金粒子析出の際に、Fe のみが再溶解したものと予想された。また、熱処理後は Fe 存在比の増加が見られ、内部からの外方拡散によるものと考えられた。この熱処理粒子試料を、再び Fe, Co 塩以外を含む EG 反応液に投入し、反応温度で 1 時間熱処理した場合は、再び Fe が溶出し表面合金組成に変化が起こることが予想されたが、Fig. 1 を見る限り処理前から大きく変化していない。

ポリオールプロセスにおいては、生成した微粒子の凝集防止と粒度分布制御の観点から、界面活性剤として PVP (ポリビニルピロリドン) を反応液に添加する。その影響を調べるため、PVP 添加の有無のみ合成条件の異なる  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$  粒子に対して XPS スペクトルを測定した。結果を Fig.2 に示す。PVP を添加した場合のほうが、Fe, Co とともに表面の酸化が抑制されている。

ラボ測定では、Co は常に酸化物状態として観測され、その酸化層の厚さは不明であった。本実験の結果から、as-synthesized 試料においても金属状態の Co が一部観測され、酸化物層の厚さはラボで観測される 1~2nm よりも厚いが 8 keV 硬 X 線で観測される 5~6nm 程度よりは薄いと見積られる。このような薄い表面層における合金組成の調整が、比較的低い温度での熱処理で可能であり、その後の化学的安定性も有することが示唆された。

#### 【参考文献】

- [1] D. Kodama, K. Shinoda, K. Sato, B. Jeyadevan et al., *Advanced Materials* 18, 3154 (2006).
- [2] 兒玉大輔, B. ジャヤデワン et al., 第 30 回日本応用磁気学会学術講演会(2006).
- [3] G.-B. Chon, D. Kodama, K. Shinoda, S. Suzuki, B. Jeyadevan, 10th Int. Symp. Multiscale Multifunc. Func. Grad. Mater. (MM & FGMs 2008).

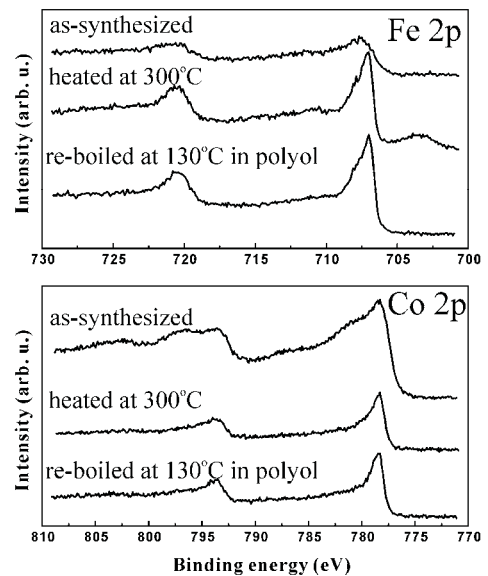


Fig. 1  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$  試料の Fe 2p および Co 2p 硬 X 線光電子分光測定結果

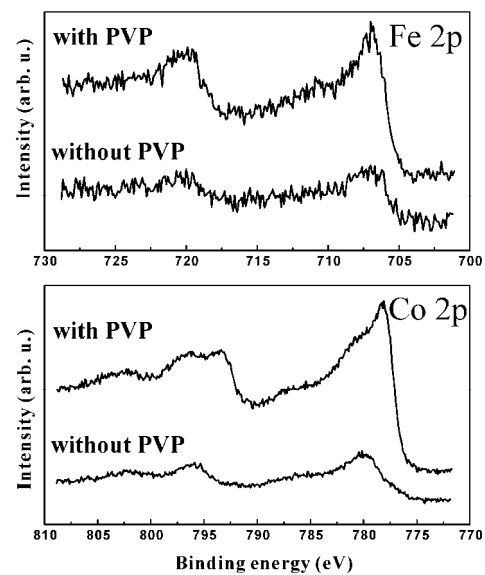


Fig. 2 界面活性剤 PVP 使用の有無が異なる as-synthesized  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$  試料の Fe 2p および Co 2p 硬 X 線光電子分光測定結果