

異常分散を利用した X 線回折による FeCo 合金微粒子の  
規則—不規則結晶相解析  
**Thermal Order-Disorder Crystalline Phase Transition Analysis  
in FeCo Alloy Nanoparticles  
by X-ray Diffraction utilized Anomalous Dispersion of Fe**

篠田弘造<sup>1</sup>, 田 鈴培<sup>1</sup>, Balachandran Jeyadevan<sup>2</sup>, 鈴木 茂<sup>1</sup>  
Kozo Shinoda<sup>1</sup>, Gom-Bai Chon<sup>1</sup>, Balachandran Jeyadevan<sup>2</sup>, Shigeru Suzuki<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東北大学多元物質科学研究所, <sup>2</sup> 東北大学大学院環境科学研究科

<sup>1</sup>Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

<sup>2</sup>Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University

高周波シールド材への応用が期待される FeCo 合金ナノ粒子の、電気・磁気的特性に深く関わると考えられる結晶構造の熱挙動解析を試みた。低温で CsCl 型 B2 規則相、高温で A2 型不規則 bcc 相が安定であるが、液相合成 FeCo 合金微粒子では、低温でも不規則結晶構造を有する。その加熱時の構造変化挙動を調べるため、BL19B2 の Debye-Scherrer カメラを用い、Fe K 吸収端近傍のエネルギーをもつ X 線を入射することにより生じる Fe の異常分散現象を活用した B2 相形成由来の超格子回折ピークの検出と、そのピーク強度から規則度の算出を目指し実験を行った。結果、温度上昇とともに超格子回折ピーク強度の増加が認められたが、定量的な解析を行うには至らなかった。

キーワード：液相合成、熱誘起結晶相転移、微粒子合金酸化

【背景と研究目的】

近年電子機器で扱う電磁周波数はますます高く、GHz~THz 領域に達するとともに、電子回路の微細化も進み、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）を利用した合金ナノ粒子開発を推進する中で、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]。しかも、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]。

高温状態図によれば、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 (Fig.1)。一方液相法で得られる微粒子は、その合成プロセス的・サイズ的特徴から常温でも A2 構造を取ると予想され、すでにこれを確認している (2006B1634, BL15XU 利用課題)。A2 不規則相は規則相と異なる電磁特性発現が期待されるが、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。

B2 規則相が形成されれば、X 線回折パターンに超格子回折ピークが生じ、その強度から規則度を知ることができる。しかし Fe と Co は原子番号が隣りあい、X 線原子散乱因子の差で生ずる超格子ピーク強度が極めて微弱となる。そこで本研究では、吸収端近傍の

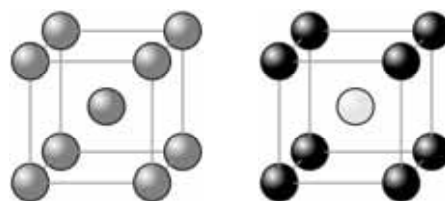


Fig. 1 (左) A2 不規則配列相および (右) B2 規則配列相の結晶構造

入射 X 線エネルギー領域で散乱強度が大きく変化する、異常分散現象を利用して Fe と Co の散乱因子差を拡大し、超格子回折ピークの定量的解析から、規則-不規則相転移挙動を明らかにすることを目的とする。本課題に先立ち、あらかじめ熱処理して規則構造相を形成させた試料を用いて、BL19B2 の Debye-Scherrer カメラを利用した予備実験を実施している (2007A1941)。

### 【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  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$  である。粉末合金試料を石英ガラス製のキャピラリーに  $\text{N}_2$  ガス充填封入し、BL19B2 の Debye-Scherrer カメラに設置する。高温  $\text{N}_2$  ガス吹きつけ試料加熱装置により約 800°C まで加熱しながら、イメージングプレート (IP) を記録媒体として X 線回折パターンを in-situ 測定する。入射 X 線エネルギーは Fe K 吸収端 (7111 eV) より 25 eV 低い 7086 eV を用いた。

### 【結果および考察】

Fig.2 に、 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$  合金微粒子の in-situ 加熱に伴う X 線回折パターンの変化を示す。as-synthesized 試料の室温でのパターンには図に示した領域には回折ピークは見られず、完全な不規則相であることが分かる。加熱により一部酸化してスピネル酸化物を形成するが、600°C まで加熱したときに規則相由来の (100) 超格子回折ピークが現れる。そしてバルク合金で規則-不規則転移温度である 730°C を超えると、再び不規則相へと変化し超格子回折ピークは消滅する。

高温ガス吹きつけ加熱装置は、X 線を照射するごく限られた範囲のみ加熱するため、キャピラリー内ガスの膨張により試料粒子が加熱位置から逸脱することに起因して、回折強度の低下がみられ、定量的な解析に堪える品質のデータを得ることができなかった。また、Fig.3 に示すように封入が不十分な場合には、試料がほぼ完全に酸化してしまった。図に示した試料の場合、おそらく粉末試料封入時に混入した酸素の量が比較的多かったため、加熱開始後 300°C の時点ですでに酸化し始めた。ただし、図のパターンに示されるように、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetite) あるいは  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (cobalt ferrite) スピネル酸化物以外に、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  とみられる格子定数の異なるスピネル酸化物の形成が認められた。また、これら組成の異なる酸化物相は結晶子径も異なっている。おそらく、酸素の存在量や加熱時の昇温速度等の条件により酸化物相の種類や比率、結晶子径等も異なるものと思われる。また、異なる酸化物が層状に、あるいは内部に金属相を残した core-shell 粒子が得られる可能性も期待できる。粒子表層で選択的に一方の合金元素のみを酸化させることができれば、内部からの外方拡散により粒子の粒径方向に合金組成の傾斜を有するユニークな機能性粒子が実現する可能性もある。

試料の封入、加熱方法など、改善の余地はまだあり、引き続き当該研究を推進する所存である。

### 【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).

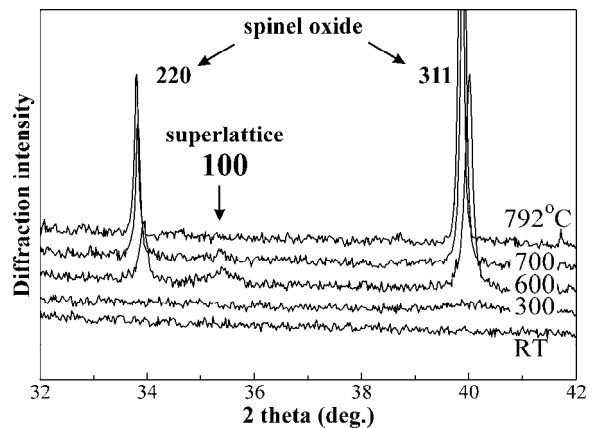


Fig. 2 7086eV X 線入射時の  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$  合金微粒子試料の X 線回折パターン温度依存性

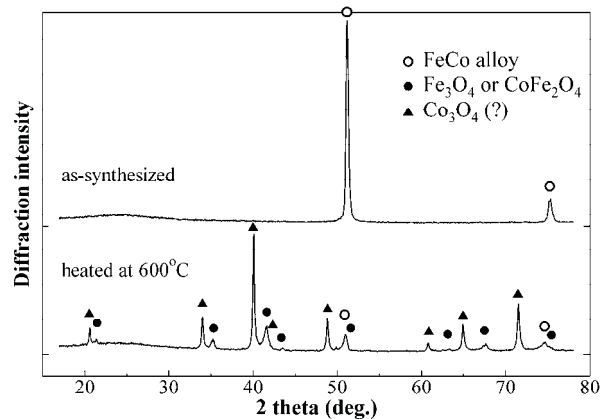


Fig. 3 キャピラリー封入が不十分な試料を 600°C まで加熱したときの X 線回折パターン