

鉄系超微粒子の X 線小角散乱 — X 線異常散乱法の適用 — Anomalous SAXS Analysis of Nano-scale Particles of Iron Alloys

篠田弘造^a, B. ジャヤデワン^b, 奥井真人^c, 井之上勝哉^a, 鈴木 茂^a
K.SHINODA^a, B. JEYADEVAN^b, M.OKUI^c, K.INOUE^a, S.SUZUKI^a

^a東北大学多元物質科学研究所、^b東北大学大学院環境科学研究科、^c神津精機(株)
Tohoku University^a IMRAM, ^b Graduate Scholl of Environmental Studies, ^c Kohzu Precision Co.Ltd.

大きな磁気異方性を持つ FePt 合金のナノ粒子の構造や形成過程に関する情報を得るために、BL15XU において Fe や Pt の吸収端直下での異常 X 線小角散乱測定を行った。X 線小角散乱のプロファイルから、プロセッシング条件によるナノ粒子の構造変化に関する知見が得られた。

Anomalous small angle X-ray scattering (SAXS) was used for charactering the nano-scale particles of FePt alloys, which show the high anisotropy of magnetic properties. The small angle X-ray scattering profiles have provided nano-scale structural information on the size and composition of the particles during processing.

背景

ナノテクノロジー材料の分野において、鉄系の超微粒子、特に FePt ナノ粒子は強磁性素材として注目されている。現在は FePt ナノ粒子の合成・応用の研究分野では薄膜の形態制御が主流であるが、ナノ粒子の FePt 合成においては、現在唯一といってよい手法[1]であっても毒性の強い鉄カルボニルを原料として使用しており、プロセスが複雑であるなどのために、実用化には程遠い。我々は液相合成法のひとつであるポリオールプロセスを適用し、合成条件に依存してサイズや構造、物性の異なる FePt ナノ粒子を得ることに成功した。この手法においては、グリコール等の多価アルコール（ポリオール）を反応溶媒・還元剤・分散剤として利用するが、ポリオールの還元

力、反応溶液組成や温度等の条件と得られる構造・物性との関連はもとより、反応メカニズムそのものがほとんど未解明である。そこで、今回の放射光利用実験では、磁気特性の異なる 2 種類の FePt ナノ粒子試料における構造情報を元素ごとに選択抽出し、実験室レベルの構造評価および物性評価の予備実験結果と組み合わせて、構造と物性の関連を解明することにより、ポリオール反応プロセス解明のための知見を得ることを目的とした。これらの合金ナノ粒子では、特定の元素周囲の構造情報を得ることが重要であり、それには高輝度放射光を用いた異常 X 線小角散乱法による構造解析が有望と考えられる。このため、構成元素である Fe や Pt 周囲の構造に着目するために、放射光の入射エネルギーを Fe の K

吸収端および Pt L_{III} 吸収端近傍のエネルギーにあわせて小角散乱測定を行った。

実験

小角散乱測定は、BL15XU、いわゆる WEBRAM(Wide Energy range Beam-line for Research in Advanced Materials) において行った。放射光の入射エネルギーは、Fe の K 吸収端より低いエネルギーおよび Pt L_{III} 吸収端より低いエネルギーの放射光を入射することにより、Fe や Pt の存在状態を反映した小角散乱プロファイルを得た。測定は粉末回折計で行い、散乱 X 線の強度をできるだけ低減するために、入射強度モニタ用のイオンチャンバー直後から試料を装着した 2θ 回転のゴニオメータの周辺までを真空中に排気した。検出器 (YAP) 直前のパスも真空中に引き、検出器周辺は鉛板を用いて遮蔽した。また入射ビームの広がりを抑えるために、チャンバー内の試料直前の入射ビーム側にスリットを入れることにより、試料の小角散乱による信号をできるだけ忠実に検出できるようにした。

試料は、200 および 300°C の反応温度でポリオール法により作製した 2 種類の FePt ナノ粒子である。これらをエタノールで洗浄した後乾燥して、粉末試料とした。これらの試料に対し、Fe K と Pt L_{III} 吸収端より低エネルギー側のそれぞれ 2 つの異なる入射 X 線エネルギーを用いて小角散乱測定を実施した。試料はアセテートフィルム粘着テープで挟み、当グループが BL15XU 常設の汎用回折計のために設計した小角散乱測定用真空試料チャンバーにそれらをセットして、散乱角 0.2~5° の範囲で散乱強度を測定した。測定においては、ダイレクトビームの試料による吸収も測

定することにより透過率等も測定し、試料間で散乱強度を比較できるようにした。また、参照試料として Pt 微粒子等についても測定を行った。

結果および考察

Fig.1 は、300°C で作製した FePt ナノ粒子について、Pt L_{III} 吸収端と Fe K_I 吸収端より低エネルギー側で得られた X 線小角散乱プロファイルを示している。この試料においては、Fe K および Pt L_{III} 吸収端いずれにおいても全散乱強度と異常散乱による強度変化の差分強度のプロファイルが同様の形状をしていた。こ

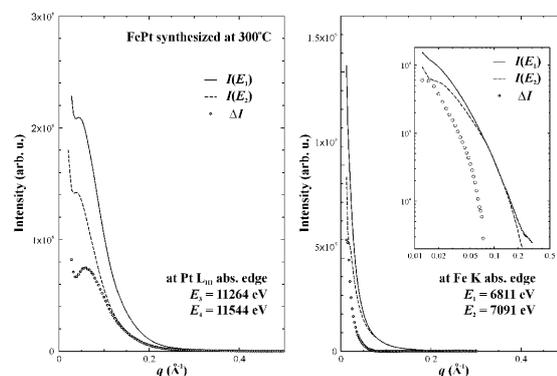


Fig.1 Small angle X-ray scattering intensity profiles for FePt particles synthesized at 573 K. They were measured at synchrotron radiations (a) below Pt L edge (left) and (b) below Fe K edge (right).

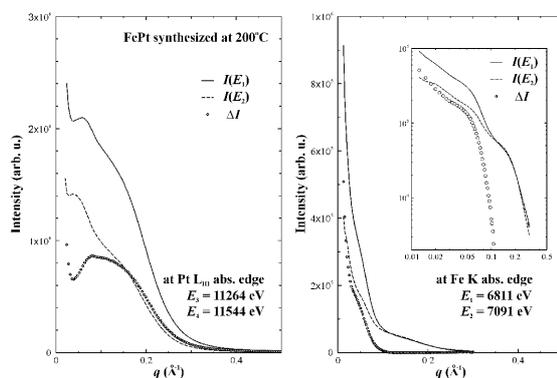


Fig.2 Small angle X-ray scattering intensity profiles for FePt particles synthesized at 473 K. They were measured at synchrotron radiations (a) below Pt L edge (left) and (b) below Fe K edge (right).

これらの結果から、Fe と Pt は同様に分布しており、比較的均一な粒度分布をもつことが示唆された。

これに対して、200°Cで作製した試料からの X 線小角散乱プロファイルを **Fig.2** に示した。これらの結果から、この試料ではナノスケールで粗粒と微粒の2つに大きく分かれており、具体的には Pt は 2 nm 程度、Fe は 8 nm 程度の平均粒径をもつことが明らかになった。すなわち、200°Cにおいて作製した試料中の各粒子では、Fe-rich な粒子が微小な Pt-rich 粒子を内包していると考えられる。これらの結果は、X 線回折法、XAFS 法による構造評価、透過電子顕微鏡観察の結果、および磁気特性評価等による実験室系での結果と概ね対応しており、詳細はさらに解析中である。これらの新たな知見は、ナノ粒子を構成する元素ここでは Fe と Pt が、ポリオール法ではナノスケールでも不均一に凝集していることが示唆しており、このプロセスによる FePt ナノ粒子の形成過程を明らかにする上で非常に有用である。特に、液相における合金ナノ粒子の合成法は新しいプロセスであり、その過程を評価し効率的にプロセス制御条件を把握する上で、異常 X 線小角散乱法は有効な方法であるといえよう。これらプロセス条件が確立すれば、複雑な酸化還元挙動についても解明が進むものと考えられる。

今後の課題

今回の実験では Fe と Pt 吸収端近傍での小角散乱測定のみを行ったが、まだ測定方法や条件等には吟味する余地がある。さらに、多成分系の試料に対する各元素の吸収端近傍のエネルギーでの系統的な測定結果が蓄積され

れば、本方法は有効な手法として確立するものと考えられる。

参考文献

- [1] S. Sun et al., Science, **287** (2000), 1989
- [2] B. Jeyadevan et al., Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, **42** (2003), L350 ; B. Jeyadevan et al., J. Appl. Phys., **93** (2003), 7574