

鉄ベース合金ナノ粒子の X 線異常散乱を利用した 小角散乱および粉末回折精密測定

SAXS and powder XRD measurements using the anomalous X-ray dispersion effect on the iron-base alloy nanoparticles

篠田弘造^a、B. ジャヤデワン^b、鈴木 茂^a、奥井真人^c

Kozo Shinoda^a, Balachandran Jeyadevan^b, Shigeru Suzuki^a, Masato Okui^c

^a 東北大多元研、^b 東北大院環境科学、^c 神津精機株式会社

^aIMRAM, Tohoku Univ., ^bGrad. Sch. Env. Studies, Tohoku Univ., ^cKohzu Precision Co., Ltd.

液相還元法（ポリオールプロセス）により合成した bcc ベースの FeCo 合金ナノ粒子を対象として、その結晶格子中における各元素配列の order/disorder 状態、および粒子内の元素分布均一性を調べるために、SPring-8 BL15XU を利用した粉末 X 線回折および X 線小角散乱実験を実施した。Fe K 吸収端近傍低エネルギー側の複数のエネルギーでの単色 X 線を入射し、試料からの回折強度および小角散乱強度プロファイルを測定した。Fe の X 線原子散乱因子における異常分散効果を利用することにより、通常実験では不可能な、FeCo 超格子結晶構造形成の有無の判定および粒子内での Fe 分布均一性を知ることができる。試料は、粉末 X 線回折実験用として組成一定の as-synthesized およびその熱処理試料、小角散乱測定用として異なる組成の試料を用いた。結果、as-synthesized 試料では disordered-bcc (A2) 構造であったものが、熱処理により ordered-bcc (B2) 構造に転移していることを確認した。またどの試料においても、粒子内では Fe と Co は均一に分布していることが分かった。

The powder X-ray diffraction and the small-angle X-ray scattering measurements utilizing the anomalous dispersion effect of Fe were carried out on FeCo alloy nanoparticle samples synthesized by a liquid phase chemical method called the polyol-process at the BL15XU in the SPring-8. The results of the powder X-ray diffraction experiments indicated that the as-synthesized FeCo particle with disordered-bcc (A2) crystal structure transformed to ordered-bcc (B2), which is commonly referred to as 'superlattice structure', by heating to 600 °C or above. And from the results of the small-angle X-ray scattering utilizing the anomalous dispersion effect of Fe, it was confirmed that elemental distribution in the FeCo alloy particles was homogeneous.

研究背景および目的

鉄ベース合金ナノ粒子は磁性体としての応用をはじめ、磁気損失による発熱を利用した医療分野、低損失特性を利用した交流電子デバイス分野などへの幅広い応用が期待され

る。その開発においては、ナノレベルでの粒径、形態、組成、結晶構造の広いレンジでの精密制御が必須である。我々は、液相還元的手法のひとつであるポリオールプロセスを適用し、図 1 に示すような平均粒径 50~150nm、

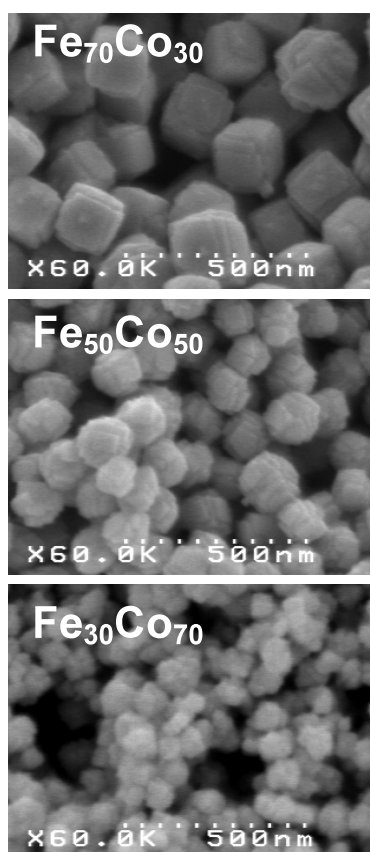


Fig. 1 SEM images of the FeCo alloy particle samples

平均結晶子径約 20nm の多結晶 FeCo 合金ナノ粒子を得た¹⁾。Fe₅₀Co₅₀ 合金においては、およそ 980 °C 以下の温度領域では bcc 構造を基本として条件により ordered B2 型超格子構造あるいは disordered A2 構造をとるとされている²⁾。FeCo 合金の電磁気特性は組成とともに結晶構造に大きく依存するので、その詳細な把握は特に重要である。しかし現状の FeCo 合金に関する構造・物性情報はバルク材に対するものであり、液相還元により合成されたナノ粒子形態試料に関する知見はほとんど得られていない。今回は、ポリオールプロセスにより合成した FeCo 合金ナノ粒子およびその熱処理試料に対して、Fe K 吸収端近傍のエネルギー領域における X 線原子散乱因子異常分散項の変化、いわゆる異常散乱現象

を利用した粉末 X 線回折実験を実施し、通常は Fe と Co の原子散乱因子差が極めて小さいため不可能な、超格子構造由来の回折ピークの有無からの order/disorder 判定および結晶相への熱処理の影響調査を試みた。また、試料中 Fe, Co 各元素の分布の揺らぎを調べるために、Fe K 吸収端近傍での異常小角散乱測定をあわせて実施した。

実験

一連の放射光利用実験は BL15XU の高分解能粉末回折装置を利用して実施した。回折測定実験においては、粉末試料を 0.3mm 径のガラスキャピラリーに充填して使用し、Fe K 吸収端 (7111eV) より 300, 150 および 25eV 低エネルギー側の 6811, 6961 および 7086eV の入射ビームエネルギーを利用して B2 構造に由来する超格子回折ピーク (面指数 100 および 111) 前後の回折強度プロファイルを測定した。異なる入射エネルギー間での相対的な回折強度規格化には、測定エネルギー領域において回折強度にエネルギー依存性を有しない標準 Si 粉末の実測値を用いた。実験に用いた試料は、ポリオールプロセスにより合成した Fe₅₀Co₅₀ 合金粒子およびこれを N₂ 雰囲気下で 600°C、Ar 雰囲気下で 850°C まで熱処理したものである。一方小角散乱測定実験においては、図 2 に示すように空気散乱によるバックグラウンドを抑制するためビームパス中に設置した専用の真空チャンバー内に試料を置いて、6811 および 7086eV の入射ビームエネルギーにおける小角 X 線散乱強度プロファイルを測定した。各入射エネルギー条件間での散乱強度相対値を規格化するために、グラフィット粉末ペレットからの小角散乱強度実

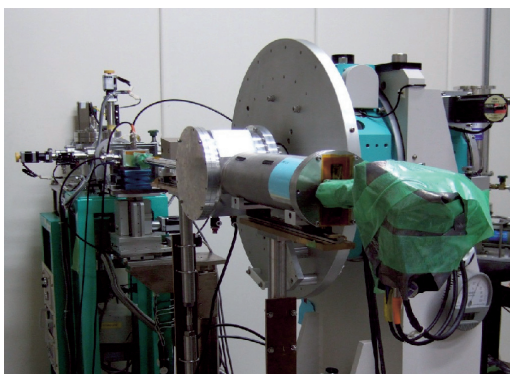


Fig. 2 The experimental setup for small-angle X-ray scattering measurement at BL15XU in SPring-8.

測プロファイルを用いてスケール因子を求めた。試料は、図 1 に示した $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ 、 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ 、 $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ と組成の異なる 3 種の合金粒子である。

結果および考察

Fe および Co K 吸収端近傍の入射 X 線エネルギーに対する X 線原子散乱因子の異常分散項実部 f' および虚部 f'' と、そのときの (100) 超格子回折に対する構造因子の変化を図 3 に示す。原子番号が隣同士である Fe と Co の原子散乱因子の差は小さく、例えば Cu K α 線を用いた通常の回折実験では B2 構造を形成していても超格子回折ピークを検出することはできないが、Fe あるいは Co K 吸収端近傍における異常分散項の変化を積極的に利用することによって原子散乱因子差を拡大し、超格子構造形成の有無を敏感に検知できる。図 4 に、(100) 超格子回折ピークの実測プロファイルを示す。これより、合成時には disordered A2 構造であったものが 600°C 以上の熱処理によって B2 超格子構造に転移することが分かった。また高温での熱処理により焼結に伴う結晶子サイズの粗大化がみられる。

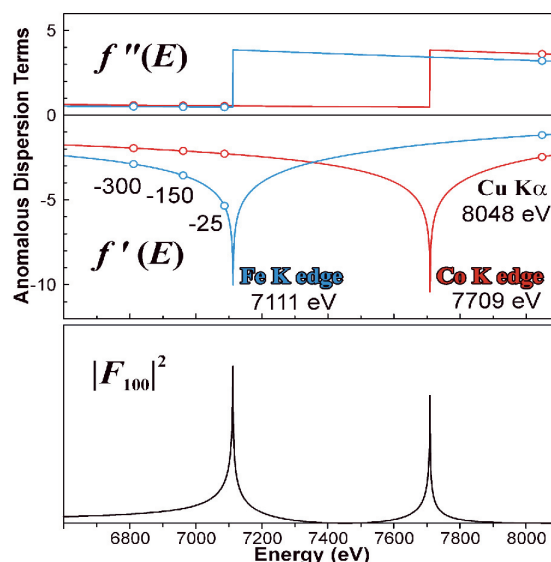


Fig. 3 Anomalous dispersion terms of Fe and Co, and the square of structure factor for (100) superlattice reflection in case of forming B2 structure.

図 3 において、Fe K 吸収端より低い入射 X 線ビームエネルギー領域では、Fe, Co ともに異常分散項虚部の値がゼロに近くほぼ等しい。一方異常分散項実部においては Co はほぼ一定であるのに対して Fe はエネルギーに対応して著しい変化を示すことが分かる。従って、Fe K 吸収端より 25 および 300eV 低いエネルギーを用いた X 線小角散乱強度プロファイルの差を取ると、Co からの寄与を相殺し Fe に関する情報のみを抽出することになる。組成の異なる各試料に対する測定結果を図 5 に示す。各入射ビームエネルギーでの散乱強度プロファイルと、それらの強度差プロファイルに大きな差異がみられないことから、いずれの試料においても合金粒子内の Fe 元素分布は均一であるといえる。またこの図は両対数プロット (Porod プロット) で示しているが、いずれの試料においてもほぼ直線となっており、その傾き α は 3.1~3.3 程度となっている。測定した波数領域はおおよそ $0.2 < q < 1.2 \text{ nm}^{-1}$ であり、電顕観察による粒子

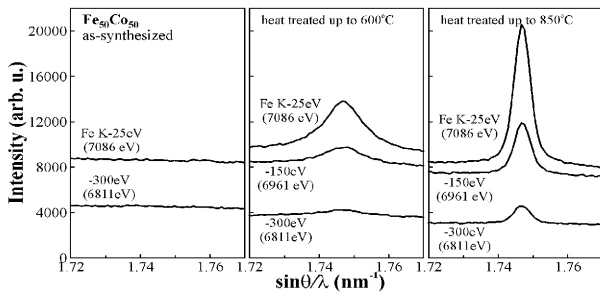


Fig. 4 Diffraction peak intensity profiles for (100) superlattice reflection at incident beam energies of 25, 150 and 300eV below the Fe K absorption edge.

径が 100nm 前後であることを考えると、これは粒子表面の平滑性に関係するいわゆる Porod 領域である。 $D_s = 6 - \alpha$ で与えられる表面フラクタル次元 D_s は 2.7~2.9 となり、粒子表面は平滑というよりはむしろ 3 次元的な凹凸をもっているという結果が得られた。

今後の課題

異常散乱効果を利用した粉末 X 線回折実験の結果から、液相還元法のひとつポリオールプロセスを適用して合成したナノ粒子形態を有する FeCo 合金では、disorder-bcc (A2) 構造を形成しているが、600°C の不活性ガス雰囲気中での熱処理時に order-bcc (B2) 構造へと転移し、さらに高温では焼結・結晶粒成長を生ずることが分かった。一方、Ar 雰囲気中 850°C までの示差走査熱量測定 (differential scanning calorimetry, DSC) 結果から、 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ は 730°C で B2/A2 構造転移によるものと思われる吸熱ピークを示し、これはバルク材料と同様であるが、より低温域でも複雑な急発熱ピークを示している。これと今回の回折実験結果をあわせて考えると、合成時に形成した A2 構造が加熱に伴って複雑な変化履歴を辿りながら ordering して B2 構造を形成した後、

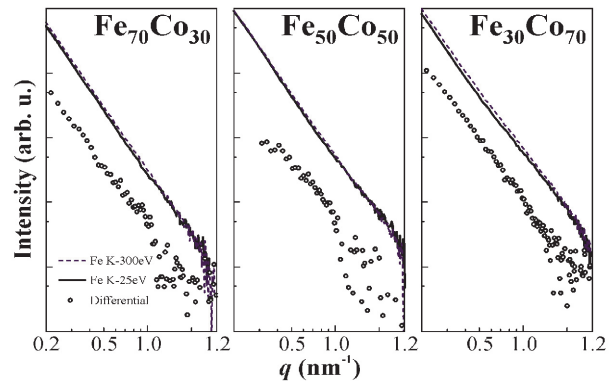


Fig. 5 Small-angle X-ray scattering intensity profiles measured at 300 and 25 eV below the Fe K absorption edge and their differential intensity profiles for the FeCo alloy particles with different composition.

焼結・結晶粒成長と disordering して 850°C に達してから、冷却過程では再び約 730°C で B2 構造へと転移したものと考えられる。今後さらに、焼結を起こさないより低温域での加熱条件下における結晶構造の詳細な追跡が必要である。また、ポリオール法で合成された合金粒子は、100nm 前後というサイズにもかかわらず大気中でも安定であり、比較的高い耐酸化性を示すという特長を有する。その要因が粒子表面領域での特異な組成あるいは構造のいずれかにあるものと予想されたが、今回の異常散乱効果を利用した小角 X 線散乱測定結果より、粒子内における元素分布はほぼ均一であることが分かった。従って、表面での組成特異性というよりも、最表面の原子配列の特異性に起因するものと考えられる。しかしその詳細については XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 等表面分析や高分解能透過電子顕微鏡 (HR-TEM) による観察などの結果とあわせて、さらなる考察が必要である。

今回の実験では、単一組成試料の結晶構造に対する熱処理効果解明の基礎的実験とし

て異常散乱を利用した粉末 X 線回折測定を、また異なる組成の試料に対する粒子内元素分布均一性調査のために X 線異常小角散乱測定を実施し、有用な知見を得た。これらの手法をさらに条件の異なる試料に対して適用するとともに、表面分析等他の評価手法を用いた結果とあわせた詳細かつ総合的な検討を通じて、ポリオールプロセスによる合金ナノ粒子の構造・特性評価を進めたい。

参考文献

- 1) D. Kodama, K. Shinoda, R. J. Justin, T. Matsumoto, K. Sato, B. Jeyadevan and K. Tohji, IEEE Trans. Mag. **42** (2006) 2796. / D. Kodama, K. Shinoda, K. Sato, Y. Konno, R. J. Joseyphus, K. Motomiya, H. Takahashi, T. Matsumoto, Y. Sato, K. Tohji and B. Jeyadevan, Adv. Mater. **18** (2006) 3154.
- 2) 改訂 4 版 金属データブック, 日本金属学会編, 丸善, 2004.

成果報告・発表予定

篠田弘造, 鈴木 茂, 兒玉大介, 田路和幸,
B. ジャヤデワン, 日本金属学会 2007 年春期
講演大会 (口頭発表)
その他現在投稿論文準備中