

FeCo 合金微粒子における規則-不規則相転移温度の粒径依存性 Particle Size Dependence of Order-Disorder Phase Transition Temperature in Fine Particles of FeCo Alloy

篠田 弘造^a, 田 鈴培^a, B. Jeyadevan^b, 鈴木 茂^a
Kozo Shinoda^a, Gom-Bai Chon^a, Balachandran Jeyadevan^b, Shigeru 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
^aInstitute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University,
^bGraduate School of Environmental Studies, Tohoku University

液相合成法を利用し合成した、粒子径の異なる FeCo 合金ナノ粒子について、室温から 800°C までの温度領域における結晶構造の規則・不規則変態を調べた。液相法による微粒子は、常温で A2 不規則構造を取り、加熱により B2 構造へ規則化するが、実験の結果、規則化開始温度が粒径に対応して異なる結果を得た。

キーワード： 液相微粒子合成、熱誘起規則・不規則結晶相転移、X 線異常分散効果

背景と研究目的：

FeCo 合金は、その磁気特性を利用した磁気材料や高周波特性を利用した電磁シールド材等への応用が期待されるが、近年各種デバイスの微細化・集積化の進行に伴い、素材合金粒子の微粒子化、サイズの単分散化が求められる。液相合成法は、求められるサイズのものを得る上で有用な手法である。FeCo 合金系においては通常、等モル組成バルク合金(Fe₅₀Co₅₀)においては、常温域では B2 超格子 bcc 規則構造(CsCl 型)が、730°C 以上で A2 bcc 不規則構造が、そして 985°C 以上では γ fcc 構造が安定相である。しかし液相法による微粒子は、常温でも非平衡相である A2 不規則構造を取る。多価アルコールを溶媒・還元剤として用いる液相微粒子合成法のひとつポリオールプロセスを利用し合成した FeCo 合金ナノ粒子について、室温から 800°C までの温度領域における結晶構造の規則・不規則変態を調べることとした。ポリオールプロセスでは、容易に粒径制御が可能である。不規則相から規則相への転移開始温度は粒径に対応して異なると予想され、焼結や粒成長挙動とともに重要な検討因子と考えられる。

実験：

粉末 X 線回折パターンにおいて、B2 相形成に起因する(100)超格子回折線強度の、(110)基本回折線強度に対する比から求めた長周期規則性パラメータ S を指標とする規則化度解析が可能である。ただし FeCo 合金系では、構成元素である Fe と Co の原子散乱因子の差が小さく、定量解析に堪える超格子回折線強度を得ることが困難である。Fe K 吸収端近傍のエネルギーを有する X 線を利用した回折測定実験を行うことにより、異常分散効果による原子散乱因子差の拡大を図り、超格子回折線をより明確に検出できる。液相合成 FeCo 合金粒子においては、室温で A2 不規則構造をもち、加熱により規則化が起こるが、その温度に対する変化は粒径に依存し異なると予想される。そこで本実験では、粒径の異なる 2 種の FeCo 合金微粒子を用意し、規則化度の温度依存性を調べた。

ポリオールプロセスによる FeCo 合金粒子合成は、以下の通りである。ポリオールとしてエチレングリコールを用い、Fe および Co の前駆体として FeCl₂·4H₂O および Co(CH₃COO)₂·4H₂O を必要量溶解し、さらに還元速度調整剤として NaOH、生成する粒子の分散剤としてポリビニルピロリドン(PVP)を添加して、反応温度 130°C で 1 時間、不活性ガス雰囲気中で反応させる。得られた粒子の走査電子顕微鏡による観察像を図 1 に示す。2 種類の異なる実験条件で合成した FeCo 合金粒子の平均粒径は、小粒径試料で約 80 nm、大粒径試料で約 170 nm であった。

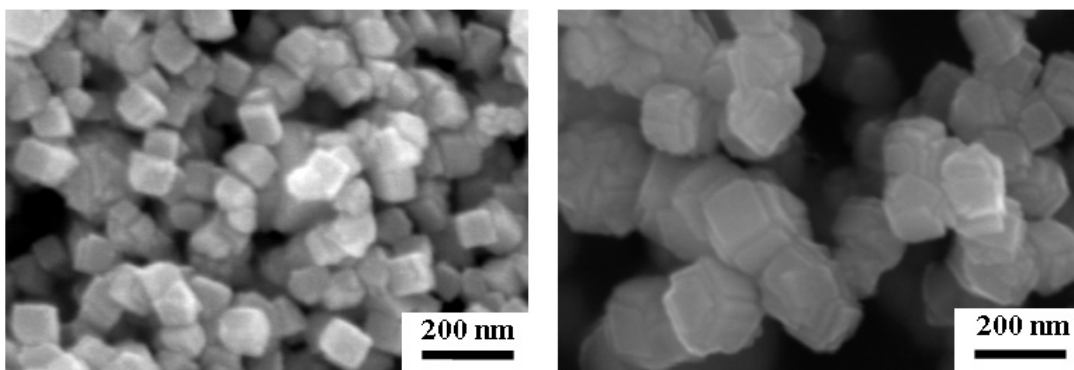


図1. ポリオールプロセスで得られた FeCo 合金粒子の SEM 像。
平均粒径は 80 nm (左) および 170 nm (右)。

粒径の異なる各試料に対して結晶子サイズを求めたところ、いずれも 30 nm 前後と大きな差はなく、これらの試料が多結晶粒子からなることを確認した。

BL19B2 の Debye-Scherrer カメラと高温窒素ガス吹き付け型試料加熱装置を利用し、試料粉末を石英ガラス製キャピラリーに窒素ガス封入して測定した。入射 X 線エネルギーは、試料による吸収や蛍光 X 線によるバックグラウンドを避け、Fe の異常分散効果を最大限利用して超格子回折線強度増大を図るため Fe K 吸収端より 25eV 低い 7086eV を用いた。

結果および考察：

平均粒径の異なる 2 種類の粉末合金試料に対して、室温から 800°C まで加熱したときの、(100) 超格子回折線強度の(110)基本回折線強度に対する比から求めた長範囲規則性パラメータ S の加熱温度に対する変化を図 2 に示す。

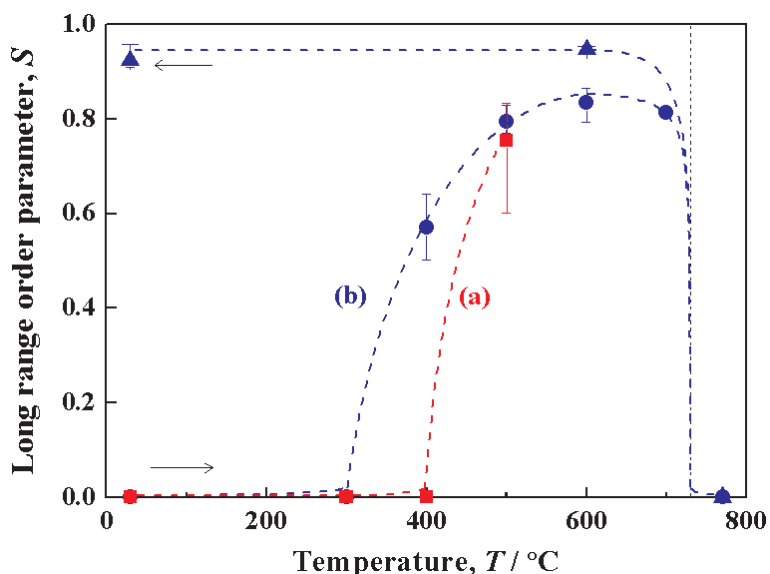


図2. 小粒径試料(a)および大粒径試料(b)に対する加熱・冷却時の長周期規則性パラメータ S 変化

大粒径試料では、室温から 300°C を超えたところで規則化を開始して約 0.8 に達した後、バルク $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ 合金の規則・不規則遷移温度 (T_C) である 730°C 付近で急激に不規則化、800°C では完全な不規則相となっている。さらにそのまま冷却すると、 T_C で再び規則化し、室温まで戻った際にはほぼ完全な規則相となることがわかる。これに対し、比表面積の大きい小粒径試料では表面での原子の拡散がより低温で起こりうると考えられるために、相対的に低温で規則化を開始すると予測された。しかし実際には、加熱時の規則化開始温度が大粒径試料よりも数十°C から 100°C 程度高いことがわかった。

この結果を説明するためには、温度に対する原子の拡散だけでなく、結晶格子内の欠陥や結晶構造の歪み、応力など他の要素も考慮した考察が必要であると考えられる。規則相は不規則相と

比較して格子定数がわずかに大きく、規則化に伴って格子体積が増加することを考慮すると、ほぼ等しい結晶子サイズだが粒径の大きく異なる2つの試料間で、格子膨張に対する何らかの影響の作用のしかたが異なるのかもしれない。

今後の課題：

粒径の異なる試料に対して、規則化温度の差異がみられたが、実験前の予測に反して小粒径の試料のほうが相対的に高い温度まで不規則構造を維持するという結果となった。これを説明するためには、格子定数や格子歪みの精密測定および解析が必要である。