

2007A 期 重点産業利用課題報告書

課題番号 : 2007A 1941

実験課題名 : Fe 異常分散を利用した X 線回折測定による FeCo 合金ナノ粒子の超格子構造解析

実験責任者 : 東北大学 篠田弘造 (0005084)

使用ビームライン : BL19B2

実験結果 :

【背景と目的】

近年微細化・集積化が進む電子回路内での電磁波漏洩や干渉に対応可能な微粒子軟磁性高周波シールド材料として、Fe ベース合金ナノ粒子開発を推進している。その電気・磁気特性は、原子配列、結晶構造と密接に関連しており、その関係を明らかにすることは素材・材料開発において極めて重要である。近年、液相還元法（多価アルコールを溶媒・還元剤として用いるポリオールプロセス）を採用し、FeCo 合金ナノ粒子を 130°C

という低温で得ることに成功した。バルク合金においては、例えば等モル組成 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ における常温域の安定相は B2 超格子規則構造 (CsCl 型単純立方) であり、730°C 以上で A2 bcc 不規則構造、そして 985°C 以上では γ fcc 構造となる。しかし液相法で合成した微粒子はバルクとは大きく異なり、常温においても非平衡相である A2 不規則構造を取ると予想され、応用を考えると規則相に比べ相対的に高い軟磁特性発現が期待される。ただし、実用材料への二次的加工時や使用時に、温度に対する結晶構造の熱的安定性が問題となる。そこで、室温域での規則・不規則構造を明らかにし、規則相/不規則相転移に至る温度領域 (~700°C) での熱的結晶相変化挙動を明らかにするための基礎的知見を得ることを目的として、B2 相に特有の超格子回折ピーク出現の有無を指標とする粉末 X 線回折実験を実施することにした。具体的には、液相還元法により合成した $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ 合金微粒子を 850°C で熱処理し B2 規則相を形成させた試料に対して、30keV および Fe K 吸収端近傍のいくつかのエネルギーでの回折強度プロファイル測定、as-synthesized 試料の加熱実験と高温環境下での回折測定を試みた。

【実験方法】

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真空封入して測定した。入射 X 線エネルギーは、試料やキャピラリー、空気の吸収による影響を受けない高エネルギー (30keV)、および Fe の異常分散効果を最大限利用して超格子回折強度増大を図るため Fe K 吸収端近傍のエネルギー (6.8~7.2keV) を用いた。Fe と Co は原子番号が隣り合うので X 線原子散乱因子がほぼ等しい。完全な規則配列の場合でも超格子回折は極めて微弱である。入射 X 線エネルギーが 30keV のとき、110 通常反射と 100 超格子反射の回折ピーク強度比は、 $I_{100}/I_{110} \approx 10^{-4}$ 程度と極めて小さい。一方、Fe K 吸収端 (7.111keV) 近傍では Fe の異常分散効果により原子散乱因子が小さくなり、Co との差が拡大するため超格子反射強度が相対的に増大する。しかしながら低エネルギーでの測定となるため、試料による吸収、蛍光 X 線の放射によるバックグラウンドの増

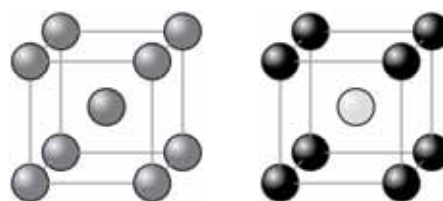


Fig. 1 (左) A2 不規則配列相および (右) B2 規則配列相の結晶構造

大が良好な回折パターン測定への妨げとなることが考えられる。本実験では、Fe K 吸収端近傍のエネルギー領域において吸収計数測定を実施し、これをもとに設定したいくつかのエネルギーで回折測定を行った。

また、高温窒素ガス吹き付け型試料加熱装置によりキャピラリーに封入した試料を直接加熱し、加熱温度の上限を確認するとともにいくつかの温度条件で in-situ 回折測定を試みた。

【実験結果】

高エネルギーでの回折実験

予め Ar 雰囲気中 850°C で熱処理した FeCo 微粒子試料を用い、B2 構造に起因する超格子回折の検出を試みた。完全な B2 構造を仮定した構造因子計算から、超格子 100 反射の強度は通常回折の 110 反射に対して 0.04% 程度と見積もられ、検出は困難と予想されたが、Fig.2 に示すように熱処理による粒子表面のスピネル酸化物ピークとあわせて、超格子 100, 111 反射を明確に検出できることが確認された。

Fe K 吸収端近傍エネルギーでの回折実験

Fe K 吸収端近傍では、Fe の原子散乱因子約 26 に対して異常分散の効果により 21~16 程度まで減少し、Co の原子散乱因子約 27 との差が拡大する。これより、B2 構造形成に伴う超格子回折強度が増大し検出が容易となる。ただし、使用 X 線エネルギーが Fe K 吸収端に近い場合には、試料による吸収の増大、バックグラウンドとなる蛍光 X 線の放射により測定データ品質が低下する。Fig.3 に示す Fe K 吸収端近傍での FeCo 合金粒子の吸収係数データから、Fe K 吸収端より 300 および 25eV 低い 6961 および 7086eV、そして吸収端近傍の 7110~7115eV のエネルギーを選び、Ar 中 850°C で熱処理した FeCo 粒子試料に対する X 線回折強度測定を行った。得られた回折強度プロファイルを Fig.4 に示す。30keV での測定データに比べ、Fe の異常分散効果により超格子回折ピーク強度がより増大し、入射 X 線エネルギーに応じて変化していることが分かる。一方、熱処理を行わない as-synthesized 試料に対して同様の測定を実施したが、超格子回折ピークは検出されず、液相還元法で合成された合金粒子は完全な不規則構造を形成していることが確認された。

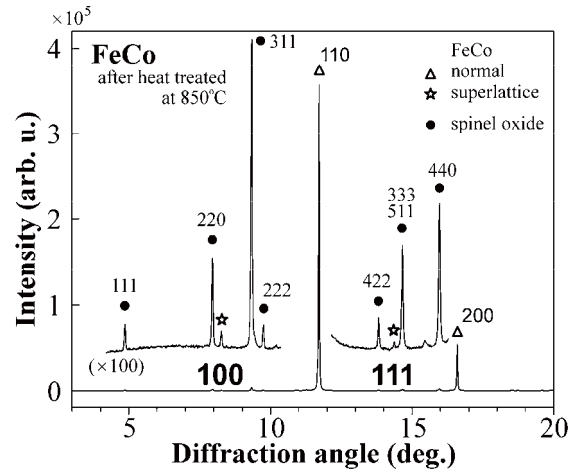


Fig.2 入射 X 線エネルギー 30keV で測定した、B2 構造を有する Fe₅₀Co₅₀ 合金粒子の 850°C 加熱試料の回折パターン

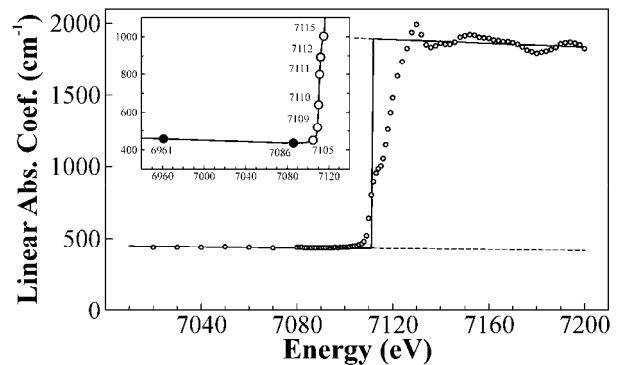


Fig.3 Fe K 吸収端近傍における Fe₅₀Co₅₀ 合金粒子の X 線吸収測定データから求めた実測吸収係数

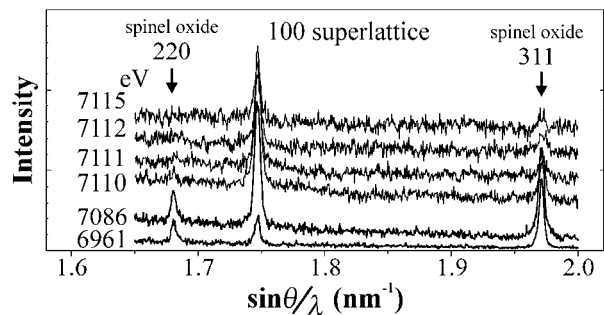


Fig.4 Fe K 吸収端近傍のいくつかのエネルギーにおける Fe₅₀Co₅₀ 合金 850°C 加熱試料の 100 超格子回折ピーク周辺の回折強度プロファイル

in-situ 加熱実験

高温窒素ガス吹き付け型試料加熱装置を用い、石英ガラスキャピラリーに封入した **FeCo** 合金微粒子試料の加熱を試みた。その結果、等モル組成バルク合金での規則相－不規則相転移温度 (**730°C**) をカバーする **738°C**まで加熱可能であることを確認した。引き続き、**300°C**から **738°C**までのいくつかの温度条件での **in-situ** 回折測定を試みようとしたが、残念ながら試料粉末のガラスキャピラリーへの真空封入不良のため、加熱時に試料が酸化し、高温条件下での **in-situ** 測定実験で良好なデータが得られなかった。

【考察および結論】

入射 **X** 線エネルギー**30keV** の条件であっても、微弱な超格子回折ピーク検出が可能であることが確認された。これは極めて強力な入射 **X** 線強度と、検出媒体にイメージングプレートを用いたことによる極めて高いダイナミックレンジ特性による。ただし、全体に占める規則構造の比率が小さく超格子回折強度がさらに微弱な場合、あるいは結晶子サイズが小さく回折ピークがブロードになる場合には、適用が困難となることも考えられる。

一方、**Fe K** 吸収端近傍での測定の結果、異常分散効果により超格子回折反射がより明確に検出された。ただし、吸収端に近い入射エネルギー条件では、超格子回折ピーク強度は増大するはずであるが、試料の吸収係数増加に伴って実測強度はむしろ減少しており、蛍光 **X** 線によるバックグラウンド増加と **S/B** 比低下を考えると、測定条件としては吸収端より **25eV** 程度低いエネルギーが適切と考えられる。

熱処理を行わない **as-synthesized** 試料では超格子回折は全く検出されず、合成時は **A2** 不規則構造を有することが分かった。試料粉末の真空封入法を改善して酸化を最大限抑制できれば、加熱に伴う結晶構造変化を観測することは十分可能と判断される。高温窒素ガス吹き付け型加熱装置を用いれば、試料を最高 **738°C**まで昇温可能であることを確認した。これは規則相／不規則相転移温度をカバーしており、本研究課題遂行には全く問題ない。次回以降の利用実験が大いに期待される。