

$L1_0$ -FePd/ α -Fe ナノ粒子に生ずる二種類の交換結合の可視化

松本憲志¹、佐藤良太²、チュイン・タン・トゥイ²、佐久間紀次³、寺西利治²

(¹京大院理、²京大化研、³トヨタ自動車)

Visualized Two Types of Exchange Coupling in $L1_0$ -FePd/ α -Fe Nanocomposite Magnets

Kenshi Matsumoto, Ryota Sato, Thang Thuy Trinh, Noritsugu Sakuma[†], Toshiharu Teranishi

(Kyoto Univ., [†]Toyota Motor Corp.)

【研究背景】 軟/硬磁性相間に働く交換結合は、ナノレベルで構造設計することにより軟磁性相の磁化反転を抑制することが可能であり、あたかも高磁化・高保磁力を有する単相磁石として振る舞うナノコンポジット磁石 (Nanocomposite magnet: NCM) が形成できると期待されてきた^[1]。ところが、様々な組み合わせの NCM がこれまで報告されてきたものの、単相磁石に比べて異方性磁場から保磁力を引き出すことが困難であった^[2]。さらに、NCM の保磁力は磁区間の相互作用、結晶子径、形状だけでなく軟/硬磁性相間の界面応力、体積比、相分離形態などが支配因子になりうるため^[2,3]、NCM の保磁力が引き出せない要因が不明瞭のままであった。そこで我々は、相図上共存が可能な $L1_0$ -FePd と α -Fe からなる NCM の単磁区ナノ粒子をターゲットにして、粒径、体積比、相分離形態を制御することにより NCM の保磁力支配因子の解明を試みた。

【実験方法】 単分散なナノ粒子を形成するために、(1) 立方体 Pd ナノ粒子 (平均稜長 14, 19, 23, 26 nm) の合成 (図 1a)、(2) Pd ナノ粒子への FeO_x 相の均一被覆 ($\text{Fe}/\text{Pd} = 53/47, 62/38, 66/34, 73/27, 75/25$ at%) (図 1b)、(3) 還元雰囲気下、530 ~ 590 °C、1 ~ 25 h での熱処理 (図 1c) の逐次合成で $L1_0$ -FePd/ α -Fe NCM を合成した。得られた試料は TEM 観察、粉末 XRD 測定、EDX 元素マッピング、XRF 測定により同定した。また、軟/硬磁性相間の交換結合の有無は 300 K における SQUID による FORC 測定から判断した。

【実験結果】 Pd/ FeO_x コア/シェルナノ粒子 (19 nm Pd、 $\text{Fe}/\text{Pd} = 66/34$ at%) を水素雰囲気下で 540 °C、5、10、15、20、25 h で熱処理を施したところ、熱処理時間の増加に伴い保磁力の単調減少が見られた。ところが、粉末 XRD パターンから算出された $L1_0$ -FePd 相の規則化度は単調に増加し、Fe の結晶子径は変化しなかった。さらに、1 h と 25 h の熱処理で得られた NCM の相分離形態はコアシェル構造からヤヌス構造へ変態することが元素マッピングにより確認されたが、5 ~ 25 h の熱処理で得られた試料の構造変態を視覚的に区別することは困難であった (図 1d,e)。つまり、電子顕微鏡観察で統計的に議論できない極わずかな相分離形態変化が NCM の保磁力減少に強く寄与していることが示された。ここで興味深いことに、FORC 解析を行ったところ 5 ~ 25 h の熱処理で得られた試料はすべて高保磁力の NCM と低保磁力の NCM で構成され、熱処理時間の増加に伴い低保磁力 NCM の割合が増加することが分かった (図 1f)。これは、合成過程から考えられるわずかな相分離形態変化に伴う微少 Fe 厚増加がある臨界厚を境に $L1_0$ -FePd/ α -Fe 間の交換結合を劇的に弱くすることを示唆している。さらに、異なる Pd 粒径、異なる Fe/Pd 組成比から形成された NCM に対しても同様に二種類の交換結合の割合が保磁力を支配することが分かり、NCM の保磁力は極めて敏感に Fe 相の厚みに依存することが明らかになった^[4]。

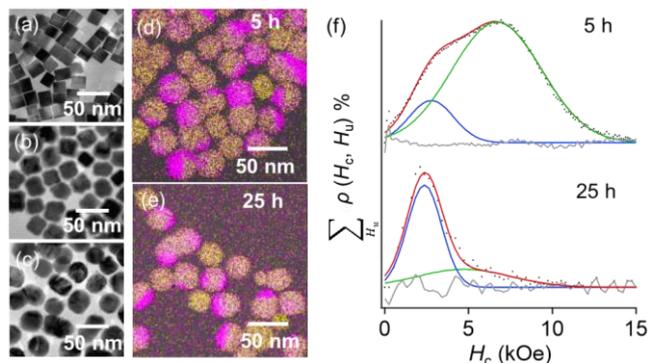


図1. (a) 19 nmのPdナノ粒子、(b) $\text{Fe}/\text{Pd} = 66/34$ at%のPd/ FeO_x コア/シェルナノ粒子、(c) b)に対する5 h、540 °Cの熱処理後のTEM像。また、(d) 5 hまたは(e) 25 h、540 °Cで熱処理した場合でのEDX元素マッピング像(黄: Pd、紫: Fe)と(f) それぞれのFORC解析から得られた保磁力分布(黒点: 実測値、赤・青・緑: フィッティング曲線、灰: 実測とフィッティングの残差)。

参考文献

- [1] R. Skomski *et al.*, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 15812. [2] N. Sakuma *et al.*, *ACS Nano* **2011**, *5*, 2806. [3] Q. Song *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6164. [4] K. Matsumoto *et al.*, *Nanoscale Adv.*, in press.