

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009～2010

課題番号：21860009

研究課題名（和文）Fe-Pt合金におけるマルテンサイト変態の抑制による新機能開発

研究課題名（英文）Development of new function by suppression of martensitic transition in Fe-Pt ally

研究代表者

藤枝 俊 (Fujieda Shun)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：60551893

研究成果の概要（和文）：fcc 構造の Fe-Pt 合金の微粒子を合成するために、多価アルコールを溶媒とした液相還元法に取り組んだ。Fe/Pt = 2.3 (約7/3)の投入金属塩モル比および403 K の反応温度において、粒径が数ナノの Fe-Pt 合金微粒子が得られた。また、その Fe 組成は50 at%程度であり、それは2.3 (約7/3)以上の投入金属塩モル比および403 K 以下の反応温度の条件では殆んど変化しなかった。比較的低い反応温度および比較的高い溶液中 Fe 濃度での Fe-Pt 合金粒子の合成において、等比組成の微粒子形成を促進する機構の存在が示唆された。

研究成果の概要（英文）：The reduction of Fe and Pt salts in the polyol solution has been examined to obtain the Fe-Pt alloy fine particles with a fcc structure. The fine particles of the Fe-Pt ally with fcc structure are obtained by the reduction of Fe and Pt salts with the molar ratio Fe/Pt = 2.3 at 403 K. Their Fe concentration is about 50 at %. Similar fine particles are obtained when the Fe and Pt metal salt with the molar ratio Fe/Pt > 2.3 is reduced below 403 K. These results suggest that the formation of Fe-Pt alloy fine particles with the Fe concentration of about 50 at % is enhanced by the reduction in relatively both low reaction temperature and high Fe concentration solution.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,080,000	324,000	1,404,000
2010年度	980,000	294,000	1,274,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,060,000	618,000	2,678,000

研究分野：磁性材料、材料物性

科研費の分科・細目：金属物性

キーワード：ポリオール法、ナノ粒子、Fe-Pt 合金

1. 研究開始当初の背景

従来、国内外において基礎物性研究の対象であった常磁性から強磁性への磁場誘起1次相転移である遍歴電子メタ磁性転移を

応用的観点から研究することで、極めて優れた機能性材料が得られる可能性がある。例えば、遍歴電子メタ磁性 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 型化合物は、転移が等方的な体積変化を伴うた

め従来必須であった組織制御が一切不要な新規巨大磁歪材料として期待できる。また、 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 型化合物の遍歴電子メタ磁性転移は大きな潜熱を伴うため、室温以下の広い温度領域において巨大磁気熱量効果を示す冷凍材料として有望である。

遍歴電子メタ磁性体の基礎物性は、典型的な強磁性体とは異なる特色を示す。例えば、Fe濃度の増加に伴い $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ の飽和磁気モーメントは増大するのに対し、キュリー温度は低下する。また、大きな自発体積磁歪を示す。さらに、静水圧の印加によりキュリー温度が顕著に低下するのに対し、飽和磁気モーメントの変化は比較的小さい。一方、本研究で着目する fcc 構造の Fe-Pt 合金においても Fe 濃度の増加に伴いキュリー温度は低下し、飽和磁気モーメントは増加する¹⁾。また、大きな自発体積磁歪およびキュリー温度の大きな圧力依存性も示す²⁾。つまり、遍歴電子メタ磁性転移の報告はないが、fcc 構造の Fe-Pt 合金は、遍歴電子メタ磁性体と同様の基礎物性の特色を示す。また、遍歴電子メタ磁性転移の発生はフェルミ面近傍における特異なバンド構造に起因するが、第一原理計算によると、 $\text{Fe}_{75}\text{Pt}_{25}$ ³⁾および $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ は類似したバンド構造を持つ。このことは、 $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ および $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ において、電子状態を反映した電子比熱係数および強磁場磁化率が、ほぼ同程度の値であることから明らかである^{4,5)}。つまり、 $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ は遍歴電子メタ磁性転移発生寸前の組成であることが推察され、さらなる Fe 高濃度領域において fcc 構造の Fe-Pt 合金が得られれば遍歴電子メタ磁性転移が発生することが期待される。

- 1) K. Sumiyama et al. J. Phys. F **8** (1978) 1281.
- 2) K. Hayashi et al. Solid State Commun. **38** (1981) 1057.
- 3) M. Podgórný Phys. Rev. B **43** (1991) 11300.
- 4) K. Sumiyama et al. J. Phys. Soc. Jpn. **40** (1976) 996.
- 5) O. Yamada et al. Proceedings of the International Symposium on High Field Magnetism (1983) 97.

2. 研究の目的

Fe-Pt 合金は高温の広い組成範囲で Fe と Pt が不規則に配置した fcc 構造であり、 $0.65 \leq x \leq 0.80$ では低温において規則(L1₂)的な原子配置の fcc 構造となる。しかし、遍歴電子メタ磁性転移の発現が期待される $x \geq 0.75$ の Fe 高濃度になると、bcc 構造へのマルテンサイト変態が生じるため、fcc 構造の Fe-Pt 合金を単相で得ることは困難となる。一方、本研究で対象とする Fe-Pt 合金と Fe 高濃度領域においてほぼ同様の状態図を示す Fe-Ni 合金では、マルテンサイト変態と粒径の関連が議論されている⁶⁾。例えば、 $\text{Fe}_{0.73}\text{Ni}_{0.27}$ は

バルクではマルテンサイト変態を示すため fcc 相と bcc 相の混相となるが、粒径がナノスケールになると fcc 単相となる。すなわち、粒径の減少に伴いマルテンサイト変態は抑制される。従って、Fe-Pt 合金の粒径をナノスケールに制御すれば、遍歴電子メタ磁性転移の発生と密接に関わる特異なバンド構造を保持した状態でマルテンサイト変態の抑制が期待される。そこで、本研究では液相法による fcc 構造の Fe-Pt 合金微粒子の合成に取り組んだ。

6) S. Kachi et al. J. J. Appl. Phys. **1** (1962) 307.

3. 研究の方法

Fe-Pt 合金微粒子の作製は、最近、Fe-Co 合金⁷⁾や Fe-Ni 合金⁸⁾などの微粒子の合成の報告がされているポリオールプロセスで行う。合成においては、溶媒としてエチレングリコール、投入金属塩として $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 、分散剤としてポリビニルピロリドン(PVP)を用いた。また、Fe-Co 合金粒子の合成において還元反応の促進効果が報告されている NaOH を添加して Fe-Pt 合金粒子の合成も試みた。生成物の結晶構造は、X線回折法により評価した。また、粒径および粒子形状を TEM により評価した。組成分析は ICP を用いて行った。

7) D. Kodama et al. Adv. Mater. **18** (2006) 3154-3159.

8) D. Kodama et al. J. Appl. Phys. **107** (2010) 09A320.

4. 研究成果

本研究では、fcc 構造の Fe-Pt 合金の微粒子を合成するために、ポリオールプロセスによる合成を試み、投入金属塩モル比および反応温度と生成粒子の関係を調べた。詳細を以下に示す。

(1) ポリオール法による Fe-Pt 合金微粒子の合成

Fe/Pt = 2.3 (7/3)の投入金属塩モル比および

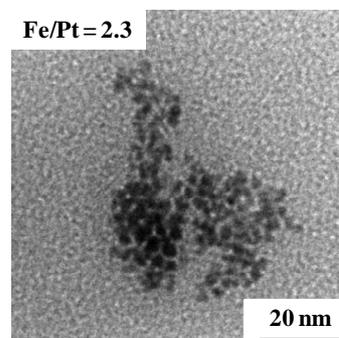


図1 Fe/Pt = 2.3 (7/3)の投入金属塩モル比および403 K の反応温度で作成した粒子の TEM 像。

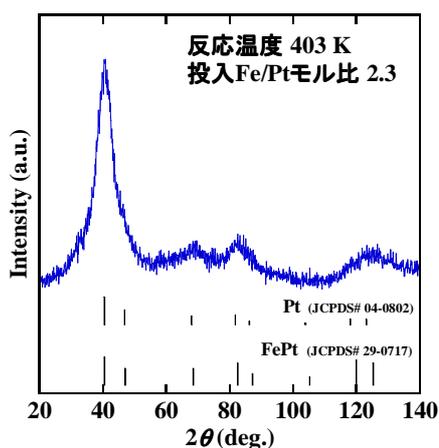


図2 Fe/Pt = 2.3 (7/3)の投入金属塩モル比および403 Kの反応温度で作成した粒子のX線回折パターン。黒棒はfcc構造の純Pt金属とfcc構造のFe-Pt合金のブラック反射の位置を表す。

403 Kの反応温度で微粒子の合成を試みた。図1に合成した生成物のTEM像を示す。生成物は、粒径が数ナノメートルの分散した粒子であった。また、図2に生成粒子のX線回折パターンを示す。下の黒棒はfcc構造の純Pt金属とfcc構造のFe-Pt合金のブラック反射の位置を表す。生成粒子の回折パターンはfcc構造で指数付けすることが出来る。また、回折パターンは純Pt金属のパターンより高角側に位置している。このことは、Ptの一部が原子半径の小さなFeで置換されており、FeとPtが合金を形成していることを意味する。ICP分析の結果、生成粒子のFe濃度は50 at%であった。つまり、反応溶液中のFeとPtのモル比と大きく異なる組成の微粒子が生成されることが明らかになった。

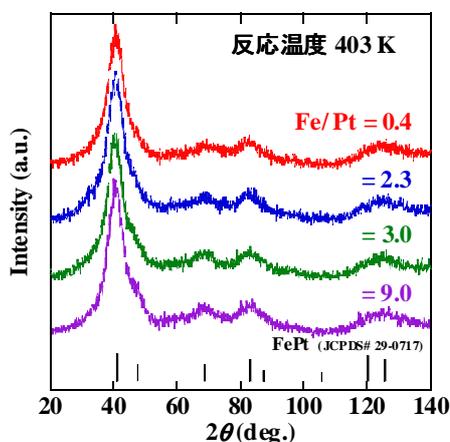


図3 異なる投入金属塩モル比で作製した生成粒子のX線回折パターン。

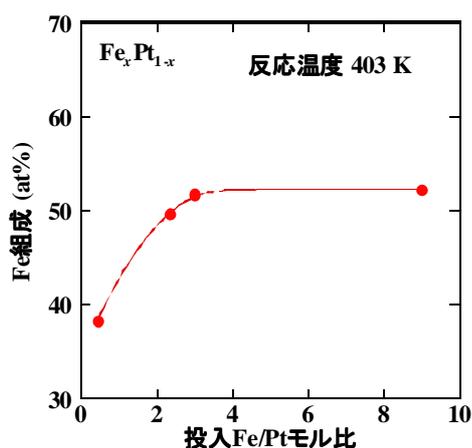


図4 異なる投入金属塩モル比で作製した生成粒子のFe組成。

(2) Fe-Pt合金粒子の組成に及ぼす投入金属塩モル比の影響

403 Kの合成温度で、投入金属塩モル比がFe-Pt合金微粒子の組成に及ぼす影響を詳細に調べた。図3に異なる投入金属塩モル比で作製した生成粒子のX線回折パターンを示す。投入金属塩モル比を変化させても、粒子はfcc構造であった。また、TEM観察の結果、投入金属塩モル比を変化させても、生成粒子の粒径は数ナノメートルであった。図4に生成粒子のFe濃度の投入金属塩モル比依存性を示す。Fe-Pt合金粒子のFe濃度は投入金属塩モル比Fe/Ptの増加に伴い増加するが、Fe/Ptが2.3 (7/3)以上の条件では、投入金属塩モル比に殆んど依存せずFe組成は50 at%程度であった。つまり、比較的高いFe濃度の溶液中では等比組成のFe-Pt合金粒子の形成が促進されることが明らかになった。

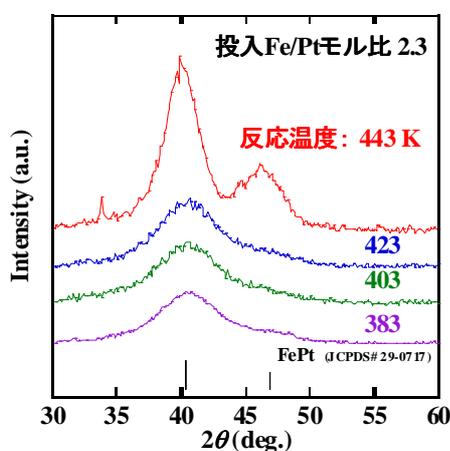


図5 異なる反応温度で作製した生成粒子のX線回折パターン。

(3) Fe-Pt 合金微粒子の組成におよぼす反応温度の影響

投入金属塩モル比 Fe/Pt が2.3 (7/3)の条件で、反応温度が Fe-Pt 合金微粒子の組成に及ぼす影響を調べた。図5に X 線回折パターンを示す。反応温度の低下に伴い回折ピークはブロードになるが、生成粒子は全て fcc 構造であった。また、回折ピークは反応温度が443 K から423 K 程度まで低下すると高角側へシフトした。図6に生成粒子の Fe 濃度の反応温度依存性を示す。反応温度の低下に伴い粒子の Fe 組成は増加するが、403 K 以下の反応温度では Fe 濃度は殆んど変化せず、50 at%程度であった。つまり、比較的低い反応温度も等比組成の Fe-Pt 合金粒子の形成を促進することが明らかになった。

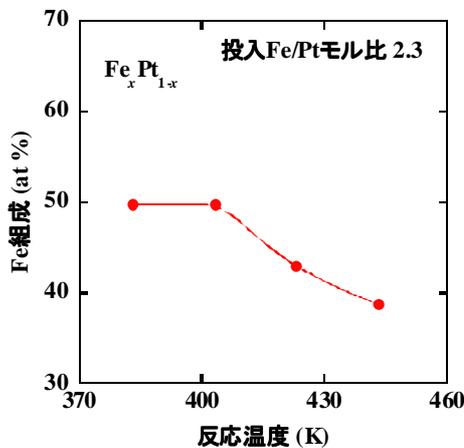


図6 異なる反応温度で作製した生成粒子の Fe 組成。

以上の結果より、比較的高い溶液中 Fe 濃度および比較的低い反応温度でのポリオールプロセスによる Fe-Pt 合金粒子の合成において、fcc 構造の等比組成の微粒子の形成を促進する機構の存在が示唆された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 6件)

- ① 篠田弘造、藤枝 俊、鈴木茂、バラチャンドラ ジャヤデワン、ポリオールプロセスによるNi粒子合成と構造評価、日本金属学会秋期大会、2010年9月26日、札幌
- ② 鈴木茂、藤枝 俊、篠田弘造、液相法により合成したFeCo合金の構造と磁気的性質、日本金属学会秋期大会、2010年9月26日、

札幌

- ③ 藤枝 俊、篠田弘造、鈴木茂、藤田麻哉、深道和明、ポリオール法で作製したNi₃C型粒子のスピングラステクニク、日本金属学会秋期大会、2010年9月25日、札幌
- ④ 藤枝 俊、篠田弘造、藤田麻哉、深道和明、鈴木茂、分散剤を添加してポリオール法により作製したNi₃Cタイプ微粒子の結晶構造と磁場中冷却効果、日本磁気学会、2010年9月5日、つくば
- ⑤ 藤枝 俊、久保庭拓也、篠田弘造、鈴木茂、ポリオール法による Ni 微粒子の合成における分散剤の影響、日本金属学会、2010年3月30日、つくば
- ⑥ 久保庭拓也、藤枝 俊、篠田弘造、鈴木茂、分散剤を用いてポリオール法により作製した Ni 微粒子の結晶構造、日本金属学会東北支部研究発表大会、2009年12月5日、盛岡

[その他]

<http://db.tagen.tohoku.ac.jp/php/db/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤枝 俊 (Fujieda Shun)

東北大学 多元物質科学研究所・助教

研究者番号：60551893

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：