

fcc-Feの作製の試みとその評価

前田浩二 (工学部技術部第一技術系第二班)

はじめに

金属内包フラーレン合成の研究過程で、炭化ランタンの単結晶超微粒子を閉じ込めた多層のグラファイト籠が発見された。この複合物質は数ナノメートル(nm)から数十nmのサイズをもち、外側のグラファイト層が三次元的に閉じた構造をもっている。また、炭素電極を用いたアーク放電蒸発法により、強磁性金属の超微粒子を炭素ナノカプセルに包み込む技術も開発された。このカプセルは球状の形をもち、外殻が多層の黒鉛層からなり、機密性に優れ、内部の金属微粒子を酸化や加水分解から保護する機能をもっている。この耐候性と材料の微細性、さらに黒鉛が本来もつ潤滑性を利用することにより、金属材料への応用が広がるものと期待されている。

本研究の目的

鉄は図1に示すように、温度の上昇と共に結晶構造が体心立方格子(bcc)から面心立方格子(fcc)へと変化し、またbcc構造へと変わる。この鉄の変態の中で910°Cから1400°Cの間のfcc鉄を一般に γ -Feと呼んでいる。 γ -Feは、反強磁性であるという特性を利用して、高密度磁気記録に用いられる巨大磁気抵抗(GMR)材料として期待されている。アーク放電法ではコバルトのみをカーボンナノカプセルに内包させた場合、Coの高温相であるfcc-Coのみが内包された⁽¹⁾。そこで今回は、酸化の問題がなく、高温相の状態をカーボンナノカプセルに入れる性質を利用して、Feの高温相で存在するfcc構造(常温でFeはbcc構造)をもった γ -Fe微粒子の作製を試みたので報告する。

γ -Fe内包カーボンナノカプセルの作製方法

γ -Fe微粒子の作製はアーク放電蒸発装置を用いて、Heガス中で行った。Fe微粒子を内包するカーボンナノカプセルの成長過程は図2に示す。まず陰極と陽極の間でアーク放電をさせると、陽極が高温になり、カーボンおよび陽極の穴に添加した鉄が蒸発す

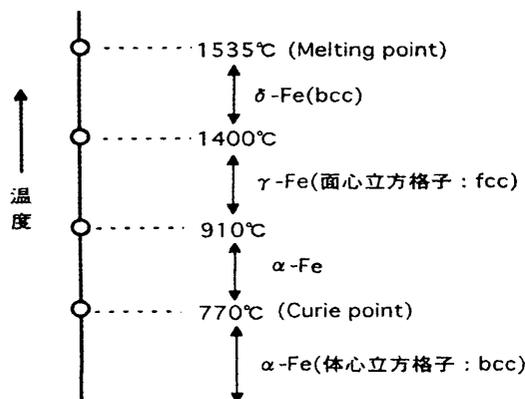


図1 鉄の変態

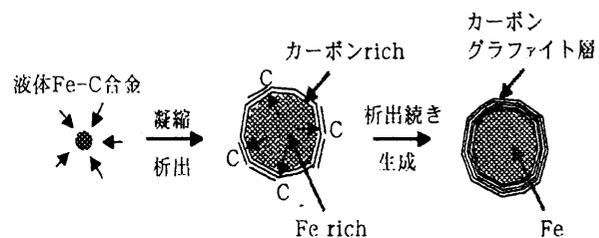


図2 Fe内包カーボンナノカプセルの成長機構図

る。その後Heガス雰囲気中で蒸発したカーボンおよび鉄が液体の合金を形成し、温度が低下するとカーボンの溶解度が低下し、黒鉛層が析出し黒鉛籠が外側に形成する。こうした黒鉛籠の形成を繰り返し、多層のグラファイト層で覆われたFe内包カーボンナノカプセルが形成する。

結果

Heガス圧500TorrでFeを内包させたカーボンナノカプセルを作製し、その形状と結晶構造を調べた。写真1の左に作製したナノカプセルのTEM像を示す。粒形は球状で、寸法は50nm程度である。写真1の右はナノカプセルの一部を拡大したものであり、間隔が約4Åの多層のグラファイトで覆われているのが確認できる。

図3に作製したFe内包カーボンナノカプセルのX線回折パターンを示す。ここで γ -Fe(111)と α -Fe(110)のピークが $2\theta=40^\circ \sim 50^\circ$ に存在し、また明らかにその他の γ -Feのピークも確認できた。図4は、 γ -Feの(111)と α -Feの(110)のピークの部分を拡大した図であり、この図より2つのピーク強度の比を求めると、fcc:bcc=15.6:100であった。ここでナノカプセルの作製に用いたFeのX線回折パターンを図5に示すが、このようにカーボンナノカプセルに内包させる前のFeは α -Feのピークしか認められず、fcc-Fe(γ -Fe)はアーク放電法により作製されたことがわかる。

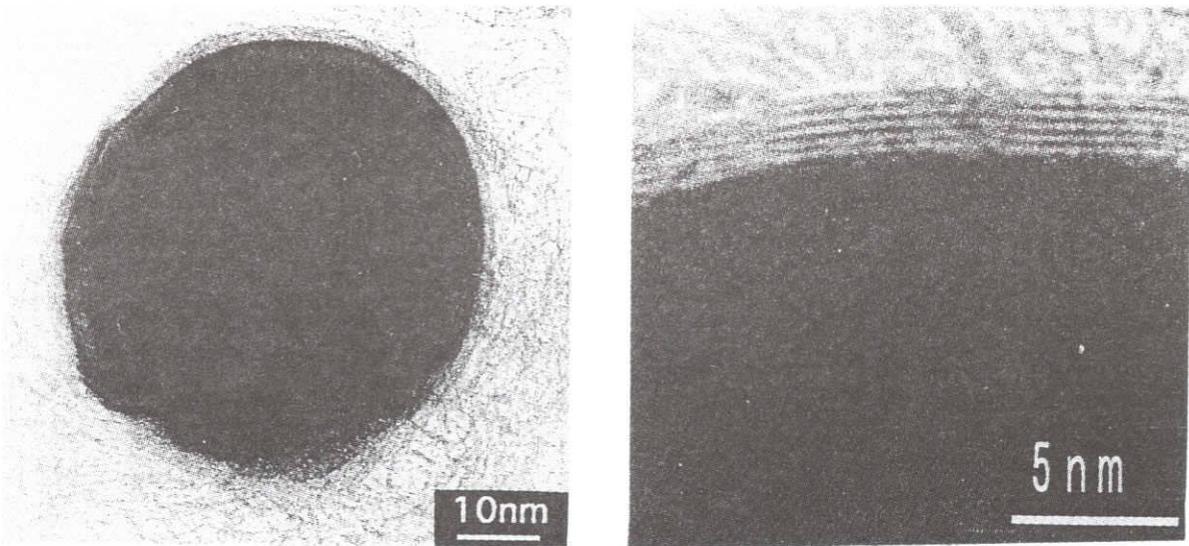


写真1 Fe内包カーボンナノカプセルのTEM像

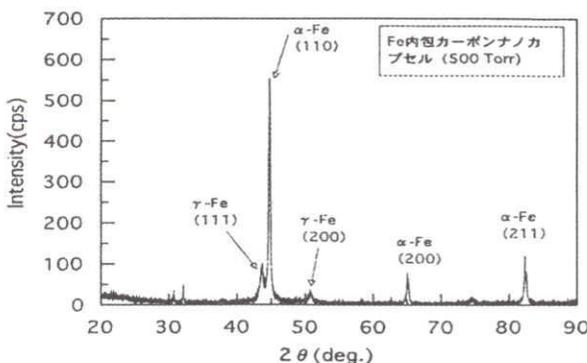


図3 Heガス圧500Torrで作製したFe内包カーボンナノカプセルのX線回折パターン

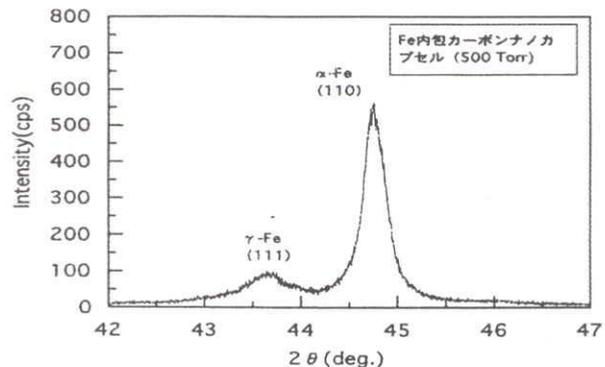


図4 γ -Fe(111)と α -Fe(110)のピーク

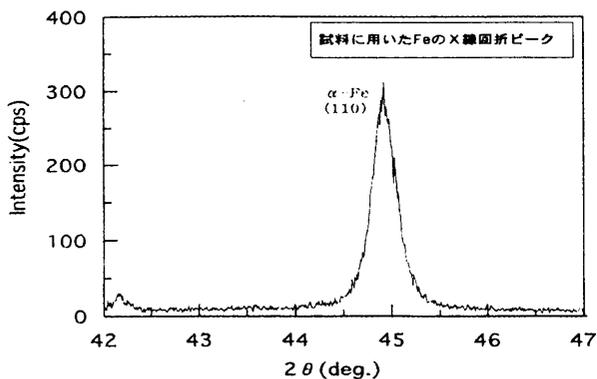


図5 作製に用いたFeのX線回折パターン

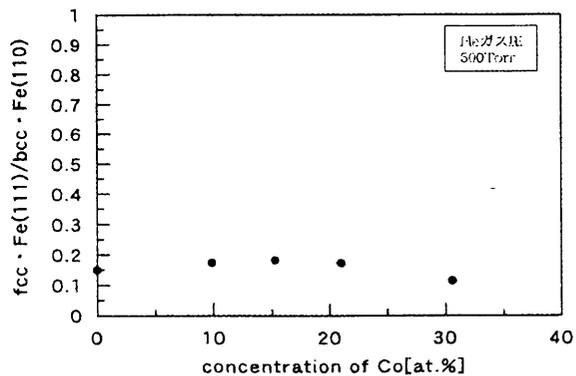


図6 CoFe内包ナノカプセルのCo組成と γ -Fe(111)/ α -Fe(110)面の強度比との関係

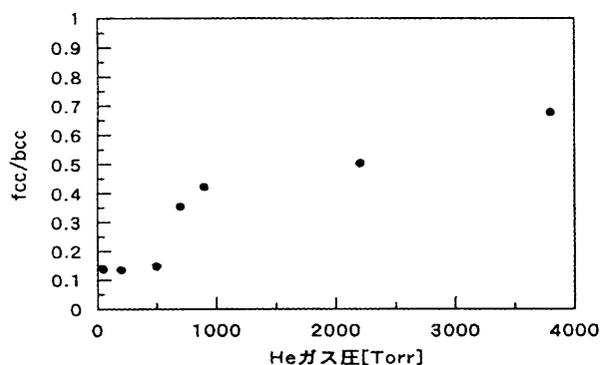


図7 He圧力を変化させた時のfcc-Fe(111)と bcc-Fe(110)の回折ピーク強度の比

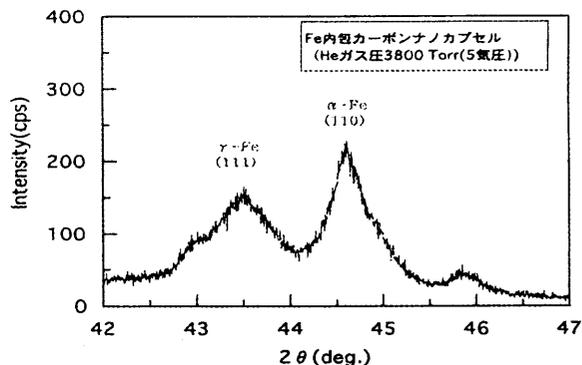


図8 Heガス圧5気圧で作製したFe内包ナノカプセルのX線回折パターン

そこでカーボンナノカプセルに内包される γ -Feの割合を増加させるための一つの手法として、Coの添加を考えた。すなわちfcc-Coがfcc-Feを誘導することを期待して行ったもので、添加したCoの量は、Feの原子比よりも少なくなるようにした。図6がその結果であり、作製したFeCo内包ナノカプセルのX線回折パターンより、 γ -Fe(111)面のピーク強度と α -Fe(110)面の強度との比をCo-Fe合金のCoの組成に対して求めたものである。この図において、強度のピーク比は、Coの組成にかかわらず割合が、0.15程度でほぼ一定となった。このことから、Coをアーク放電法でカーボンナノカプセルに内包する時にfcc-Coになるという特性を利用して、fcc-Feを誘導させるという方法は困難であるということがわかった。

Coの添加がうまくいかなかったので今度は、放電中の温度や微粒子が急冷される際に影響をおよぼすHeガスの圧力を変化させてナノカプセルを作製した。図7は各Heガス圧で作製したFe内包カーボンナノカプセルのfcc-Feの(111)面とbcc-Feの(110)面の回折ピーク強度の比をまとめたものである。図より、作製雰囲気中のガス圧が500Torr以下のところでは、fcc-Feの(111)面の回折ピーク強度とbcc-Feの(110)面のそれとの比はさほど変化はないが、700~900Torrでは大きく増加し、3気圧から5気圧にかけては増加率は小さくなったものの徐々にピーク比が増加し、5気圧でのbcc-Feに対するfcc-Feのピーク比は図8のX線回折パターンにも示すように約0.7であった。写真2はその時に作製された微粒子の電子回折パターンであり、fcc-Fe(γ -Fe)の回折パターンが観察され、 γ -Feの存在が確認できた。

このように作製した γ -Feを内包したカーボンナノカプセルの温度に対する依存性を、 γ -Feのピーク比が最も大きかったHeガス圧5気圧で作製したナノカプセルを用いて調

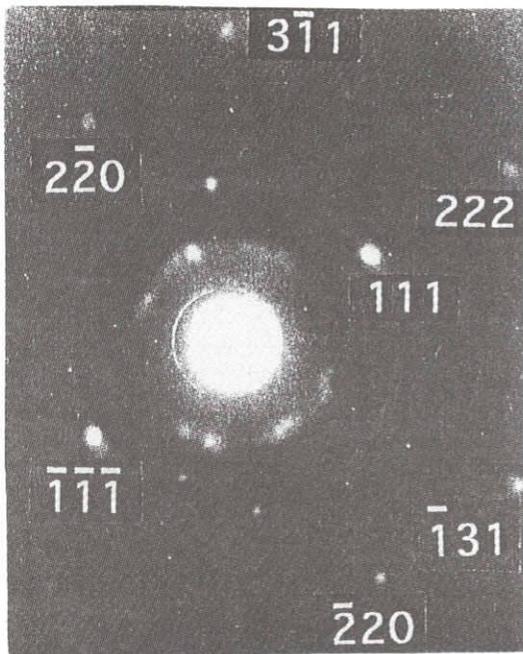


写真2 γ -Fe内包ナノカプセルの電子回折パターン

べた. 図9にFe内包のナノカプセルの飽和磁化と保磁力の温度依存性を示す. 保磁力の昇温過程では150°C~250°C付近にかけて上昇し, その後温度が上昇するとともに減少していった. また降温過程では単調に増加し, 室温では昇温過程での最高値よりも小さな値であったが, 初めの保磁力の値とほぼ同様になった. このことはナノカプセルが温度に対しての影響を受けず, 元のままの形状を維持していることを示す. 一方飽和磁化の昇温過程においては室温から200°Cまでは単調に減少してきたが, 200°Cから500°Cまではほぼ一定の値をとり, その後急激に増加して600°Cをピークに下がりはじめた. 降温過程では単調に増加し, 室温においては初めの値よりかなり大きな値を示した. このようにナノカプセルの飽和磁化が昇温過程において増大する要因は, ナノカプセル内にある Fe_3C のFeとCへの分離が考えられる. そこでナノカプセルの Fe_3C がどの温度で分離しやすくなるかを図10に示す. 200°Cと400°Cでは時間の経過に対して, 飽和磁化の増加は少ししかなく, FeとCの分離はあまり進まない. しかし500°Cになると短い時間に飽和磁化が増加し, 多くの Fe_3C が分離することがわかる. 図11は図9の降温過程を終えたナノカプセルのX線回折パターンである. fcc-Fe(111)面の回折ピークは完全に無くなり, bcc-Fe(110)面の回折ピークだけが残った. このこと

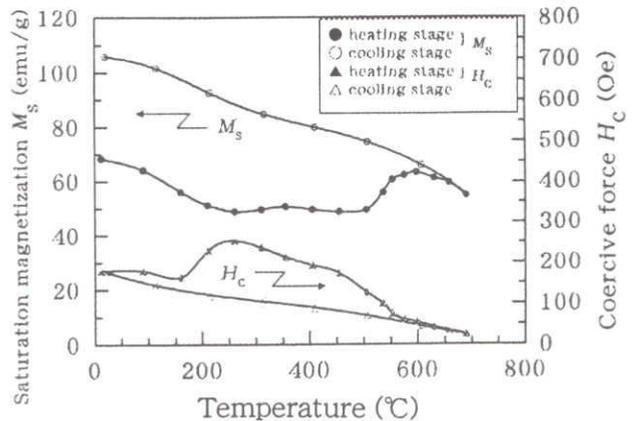


図9 Fe内包ナノカプセルの飽和磁化と保磁力の温度依存性

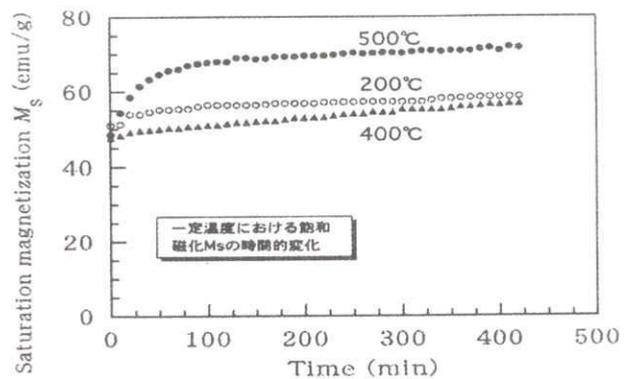


図10 一定温度における飽和磁化の時間的変化

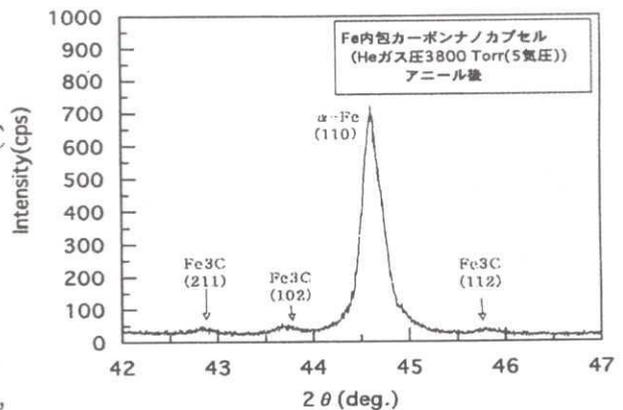


図11 昇温後のFe内包ナノカプセルのX線回折パターン

からFe内包カーボンナノカプセルに内包されている γ -Feは、温度を上げると α -Feへ相変化することがわかった。そこで図12に示すように、ナノカプセルの温度を変化させて γ -Feの(111)面の回折ピーク強度と α -Feの(110)面の回折ピーク強度の比を求めた。その結果、2つの回折ピーク強度比は、温度が上昇すると室温から約400℃までは直線的に減少し、それ以降温度を上げていくと急激に減少した。

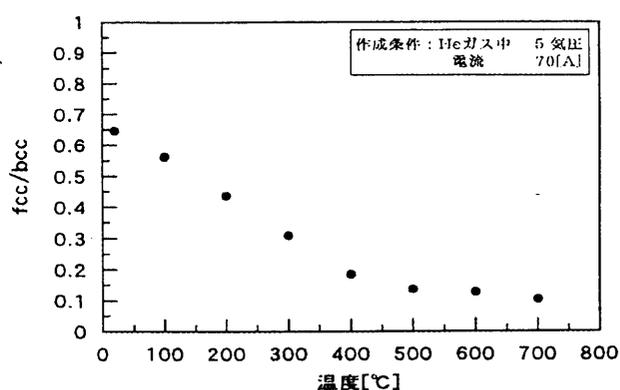


図12 γ -Fe(111)と α -Fe(110)面の回折ピーク強度比の温度依存性

まとめ

Feの高温相に存在するfcc構造の γ -Feを内包するカーボンナノカプセルの作製を試みた。その結果、Heガス圧が高い程、より多くの γ -Feが生成されることがわかった。その要因として、Heガス圧が高いとアーク放電付近の温度が上がり、この状態で、FeとCがアーク放電により蒸気になり、それがアーク放電付近で凝縮すると、高温相のfcc-Feとして凝縮される。そして凝縮し始めたFeとCがアーク放電から離れた位置に放出されるとfcc-Feのまま急冷される。その結果カーボンナノカプセル内のfcc-Feはbcc-Feに相変化せず、 γ -Feを内包したカーボンナノカプセルが作製されるものと思われる。

次にこの γ -Feの結晶性および磁気的特性の温度に対する依存性を調べた結果、温度を上げて行くと、fcc-Feの割合が徐々に減少して、bcc-Feに相変化した。この要因としては、カーボンナノカプセル内のfcc-Feが、熱処理の効果によって、より安定的なbcc構造に相変化したためである。また飽和磁化が500℃を越えたあたりで増加する原因は、カーボンナノカプセルの急冷によりFeとCが完全に分離できなく Fe_3C となってカプセル内に残っていたものが、この温度付近でFeとCに分離するためである。

今回は以上のような結果を得ることができたが、この報告が今後の γ -Fe微粒子の研究にわずかながらでも参考になれば幸いである。

【参考文献】

- (1)前田浩二：コバルト単結晶微粒子内包カーボンナノカプセルの合成とその磁気特性 (三重大学技術報告集, 1996)