

共沈法とフラックス法による(Cu,Fe)Fe₂O₄ 微粒子の作製と特性評価

Hawa Latiff、岸本幹雄、柳原英人、Sonia Sharmin、喜多英治
筑波大学数理物質科学研究科

Characterization of (Cu,Fe)Fe₂O₄ nanoparticles obtained via coprecipitation and flux methods

H. Latiff, M. Kishimoto, H. Yanagihara, S. Sharmin, E. Kita
Institute of Applied Physics, University of Tsukuba

Introduction

Magnetic nanoparticles such as magnetite (Fe₃O₄) and transition metal doped ferrites in the form of MFe₂O₄ (M= Zn, Mn, Fe, Co, Ni etc.) are promising materials with intrinsic magnetism whose stoichiometry can be manipulated to tailor their properties for specific applications. Most spinel ferrites usually crystallize into a cubic lattice structure. Copper ferrite, CuFe₂O₄, may exist in cubic and tetragonal symmetries. The structural phase transition occurs as a result of the Jahn-Teller effect and is typically accompanied by a Jahn-Teller distortion in the structure. [1-2] This lattice distortion along with its effect on the realization of ferrimagnetism as a consequence of the Cu²⁺ cationic distribution is of fundamental importance. We aim to investigate the control of lattice distortion of Cu doped spinel ferrite particles. In this paper, we report the fabrication and characterization of Cu doped spinel ferrite nanoparticles obtained by co-precipitation and the flux treatment method.

Experimental procedures

The samples were prepared with the addition of Cu²⁺ of different molar ratios to FeFe₂O₄ (Cu_xFe_(1-x)Fe₂O₄ (x=0, 3, 13, 50%)). Aqueous solutions containing Cu²⁺, Fe²⁺, and Fe³⁺ were mixed with NaOH aqueous solution to form a precipitate. The precipitate was then mixed with KBr flux, and annealed at 850°C for 3 hours. The obtained particles were then rinsed with water a few times to remove the flux. Finally, the particles were reduced by in hydrogen gas at 380-530°C for 3 hours. X-ray Diffraction (XRD) and a vibrating sample magnetometer (VSM) were used to characterize the materials.

Results

Figure 1 (a) shows the XRD pattern obtained from the sample with x=3% before reduction with H₂ gas. The confirmed hematite corundum structure is due to oxidation during high annealing temperature. After reduction, a single spinel phase could be confirmed (Fig.1 (b)). Fig. 2 shows diffraction patterns after reduction for samples with increasing Cu content (x=0, 3, 13, and 50%). Single spinel phase was obtained for sample x=0, 3, 13%. A slight peak attributable to Cu is observed when the Cu content is increased to x=50%. The crystallite sizes calculated from Scherrer's equation were in the range of 30 – 50 nm. The saturation magnetization of the sample with x=3% is 37.4 emu/g and coercivity was 171 Oe. By using this fabrication method, we were able to dope up to 13% of Cu and obtain a single phase spinel structure. All samples were cubic spinel and we were not able to find any Jahn-Teller distortion. In this case, further control in the annealing condition is necessary.

References

- 1) H. A. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc.*, **A161**, 220-235 (1937)
- 2) T. Tanaka, S. Fukae, M. Chiba, H. Okimura and Y. Koizumi, *J. Magn. Soc. Jpn.* **20**, 265–268 (1996)ss

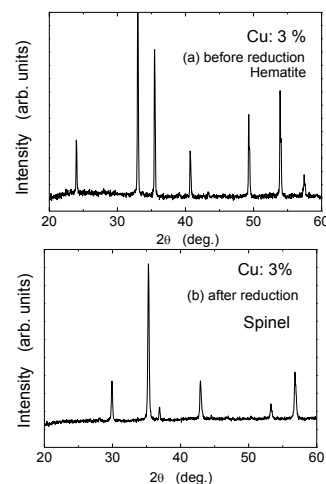


Fig.1. XRD patterns of sample x=3% (a) before and (b) after reduction with H₂ gas.

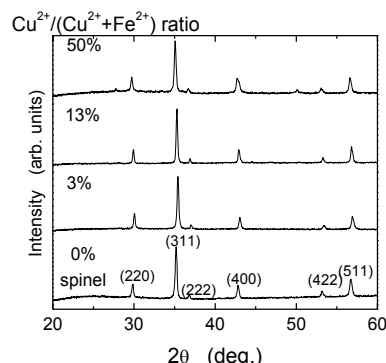


Fig.1. XRD patterns of samples x=0, 3, 13 and 50% after H₂ gas reduction.

磁性ナノ粒子分散体の交流磁化過程と発熱機構の解明

黒岩拓也,大田浩司,ハワアリマ,岸本幹雄,柳原英人,喜多英治,間宮広明^A
(筑波大学,NIMS^A)

Dynamic hysteresis loops and explication of heat generation mechanism
T.Kuroiwa,K.Ota,A.Hawa,M.Kishimoto,H.Yanagihara,E.Kita,H.Mamiya^A
(Univ.Tsukuba,NIMS^A)

はじめに

近年がんの治療法の一つとして、がんを選択的に加温する磁気温熱療法が注目されている。磁気温熱療法とは磁性ナノ粒子分散体をがんを集積させ、外部磁界の印加により発熱させ、がんを死滅させるというものである。しかし人体に印加可能な磁界の振幅には制限があるため、磁気温熱療法を実現するためには高効率に発熱するナノ粒子分散体を開発する必要がある。

液体中に分散した磁性ナノ粒子に交流磁界を印加した際の発熱機構には「磁気ヒステリシス損失」、超常磁性にみられる「ネール緩和」、粒子の回転運動による「ブラウン緩和」が考えられる。これらの発熱への寄与は印加磁界の振幅と周波数に依存する。そこで磁性ナノ粒子分散体として強磁性ナノ粒子を用い、高効率に発熱するための要員を解明する。ここでは開発した高周波磁界発生装置により計測した2種類の強磁性ナノ粒子の交流磁化過程について緩和の発熱に対する影響について議論する。

実験装置

本研究で開発した高周波磁界発生装置では、LC共振回路を用い、変圧器による入力インピーダンスの低減、また高周波装置であるためリッツ線（配線用）による導線抵抗の低減を行った。磁界発生部にはリッツ線を用いた巻数100のソレノイドコイル（径14mm,長さ30mm）を用いた。磁化検出には巻数25の8の字ピックアップコイルを用いた。検出された磁化信号をデジタルオシロスコープにより積分しMH曲線を再構築した。印加可能な磁界振幅は400kHz以下で600Oe、1MHz以下では300Oeである。¹⁾

実験結果

2種類の強磁性ナノ粒子として磁気異方性の起源の異なる、板状マグヘマイト粒子（DINP²⁾）、球状マグネタイト粒子（SCF3³⁾）のTEM写真を図1、図2に示す。板状マグヘマイト粒子は比較的粒径が大きく（30~50nm）異方的形状による磁気異方性があり、交流磁化は直流磁気ヒステリシスの影響が大きいと考えられる。一方、球状Co添加マグネタイト粒子は比較的粒径が小さく（22nm）、結晶磁気異方性が優勢で、発熱機構には緩和機構が影響していると判断される交流磁化過程を観測した。SCF2試料の高周波磁化過程の時間応答を変化させ、直流磁界でのMH曲線と比較すると、周波数による位相の遅れが影響していることが示唆された（図3）。二種の強磁性分散体の差を明らかにして、磁気緩和とブラウン緩和の寄与について議論する。

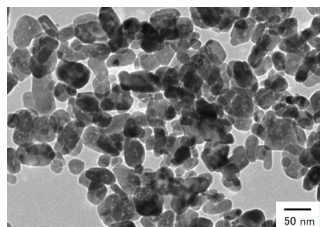


図1 楕円板状強磁性 Fe₃O₄ ナノ粒子 (DINP)

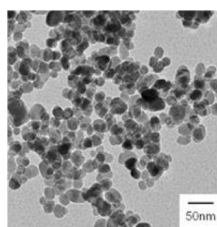


図2. 球状 Co 添加 Fe₃O₄ 強磁性粒子 (.SCF3)

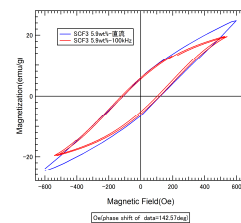


図3.SCF3(100kHz)の位相をずらしたMH曲線とDCでのMH曲線

参考文献

1)大田他 第38回磁気学会(2014)4aF-12、2) M. Kishimoto *et al.*, IEEE Mag.49 (2013)4756、3) E. Kita *et al.*, J. Phys. :D.43 (2010) 474011

ナノ強磁性粒における磁気ヒステリシス・スケーリング特性

佐藤琢磨、小林悟、X.L.Dong*、L.Zhang*、村上武
(岩手大工、中国・大連理工大学)

Magnetic hysteresis scaling for ferromagnetic nanoparticles

T. Sato, S. Kobayashi, X.L. Dong, L. Zhang, T. Murakami
(Iwate Univ., Dalian Univ. of Tech. *)

はじめに

強磁性体の磁気ヒステリシス・スケーリングは、材料特性評価や基礎物理学的観点で興味を持たれている。例えば、マイナーループのヒステリシス損失 W_F^* と残留磁束密度 B_R^* の間には、べき指数 1.4 のスケーリング則が成り立つ[1]。しかし、過去の研究では、磁化過程において磁壁の非可逆的移動が支配的なバルク材で確認されたのみである。本研究では、磁化回転が主な磁化機構であるナノ強磁性粒(粒子径~磁壁厚程度以下)のスケーリング特性を詳しく調べたので報告する。

実験方法

Fe, Co, Ni の 3 種類の強磁性遷移金属について、水素プラズマ金属反応法[2]を用いて、液体窒素急冷後(平均粒径 Fe:24±10nm (Fig.1), Co:54±9nm, Ni:41±11nm)及び水冷後(平均粒径 Fe:47±24nm, Co:94±30nm, Ni:16±4nm)の計 6 種類のナノ粒子試料を用意した。X線回折(CuK α 線)による結晶構造解析、TEM 観察、及び SQUID 磁束計による磁気マイナーループ測定(温度 10~300K)を行った。

実験結果

Fig.2 に、温度 300K のマイナーループ群から得た、各試料の残留磁束密度とヒステリシス損失の両対数グラフを示す。全ての試料で直線性を示し、両変数間にべきの関係があることが分かった。直線部を以下の式でフィットしたところ、全ての試料、温度範囲において、バルク材と同等のべき指数 $n_m=1.42\pm0.08$ を得た。

$$W_F^* = W_m^0 \left(\frac{B_R^*}{B_a} \right)^{n_m}$$

W_F^* : ヒステリシス損失
 W_m^0 : マイナーループ係数
 B_R^* : 残留磁化 B_a : 任意定数 n_m : べき指数

この結果は、ナノ強磁性粒においても普遍的スケーリング則が成立することを示している。

Fig.3 に Fe 試料におけるマイナーループ係数 W_m^0 の温度依存性を示す。低温で W_m^0 が顕著な増加を示すこと、液体窒素冷却後試料(粒子径が小)では W_m^0 が約 30% 大きいことを見出した。同様な温度依存性は Ni, Co 試料でも観測された。一方、保磁力 H_c は、Fe 及び Ni 試料では特に粒子径が大きい試料で増大が見られた。以上の W_m^0 及び H_c の結果は、磁気異方性、粒子径、粒子形態の観点から定性的に説明できると考えられる。

参考文献

- [1] S. Kobayashi, Phys. Rev. Lett. Vol. 106 (2011) 057207.
- [2] X.L. Dong etc.: J. Mater. Res., Vol.14 (1999) 398.

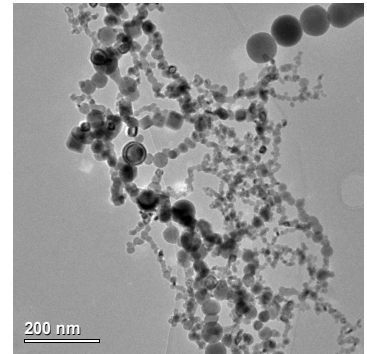


Fig.1 Transmission electron micrograph of Fe nanoparticle, obtained after Liq.N₂ cooling.

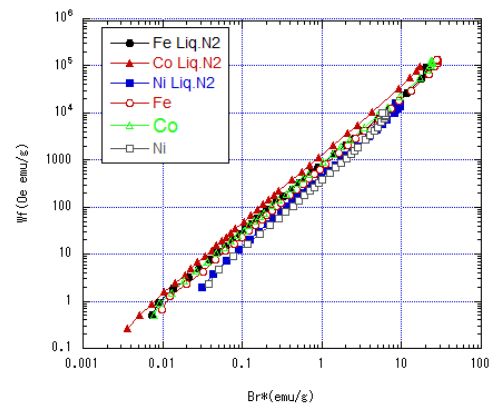


Fig.2 Relation between hysteresis loss and remanence of minor loops taken at 300K

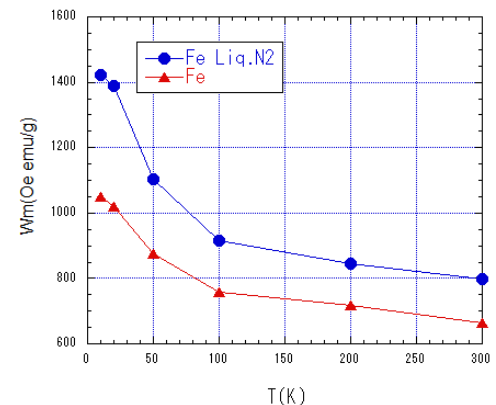


Fig.3 Temperature dependence of minor-loop coefficient for Fe samples

Fe ナノ粒子集合体のコアロス特性

金甫根、藏裕彰、渡辺弘紀、林靖、小川智之*
((株) デンソー、*東北大院工)

Core loss properties of Fe nanoparticle assembly
M. Kin, H. Kura, H. Watanabe, Y. Hayashi, T. Ogawa*
(DENSO CORPORATION, *Eng. Tohoku Univ.)

はじめに

Fe ナノ粒子集合体(FNA)は軟磁性材料等への応用が期待される材料である¹⁾。これまでFNAのコアロス特性に関する報告はなく、FNAの超常磁性や超強磁性といった磁気挙動がコアロス特性に与える影響についての議論は全くなされていない。本研究では粒径を変化させたFeナノ粒子を加圧成形することによってリング形状のFNA試料を作製し、その交流磁化測定をとおしてFNAの磁気挙動がコアロス特性に及ぼす影響について評価を行った。

実験方法

Fe ナノ粒子は $\text{Fe}(\text{CO})_5$ と界面活性剤を反応させた前駆体を溶媒中で熱分解することによって合成した²⁾。合成条件を調整することで、粒径4.0 nmと6.5 nmのFe粒子をそれぞれ作製した。作製したナノ粒子に対し減圧熱処理($\sim 10^{-2}$ Torr, 200 °C)を行い余分な界面活性剤や有機物を除去したものを成型用粉末とした。この粉末を加圧成形することでリング形状試料を作製した(図1)。以上の作業はFeナノ粒子の酸化を防ぐため、酸素濃度と水分濃度が共に1.0 ppm以下のArガス雰囲気グローブボックス中で行った。超伝導量子干渉磁力計を用いて、粉末のFNAの磁化率の温度依存性を評価した。B-Hアナライザ(岩通計測製)を用いて成形体のFNAの交流磁化曲線とコアロス进行评估した。

実験結果

磁化率の温度依存性から、粒径4.0 nmのFNAでは150 Kにおいて超常磁性転移温度(T_f)が観測され、室温では超常磁性的な振舞いを示した。一方、粒径6.5 nmのFNAでは400 K以下の温度範囲において T_f が確認されず、室温では超強磁性的な振舞いを示した。図2に成形体のFNAの交流磁化曲線($B_{\text{max}}=50$ mT, 周波数1, 100 kHz)を示す。共に交流磁化曲線の周波数依存性が小さいことから、渦電流損失はほぼ生じていないことが示唆された。これはナノ粒子表面に残存する界面活性剤がナノ粒子間を電気的に絶縁しているためであると考えられる。粒径6.5 nmのFNAでは強磁性由来のヒステリシスが観測され、コアロスは100 kHzで1488 kW/m^3 であった。一方、粒径4.0 nmのFNAの交流磁化曲線は100 kHzにおいてもヒステリシスが観測されずコアロスは測定限界以下であった。これらの結果より、超常磁性状態のFNAでは損失の非常に小さいコアを作製できることが明らかになった。

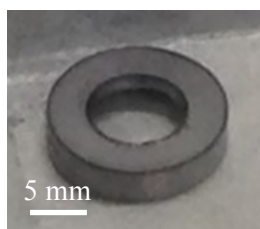


Fig.1 A ring-shaped specimen by molding FNA.

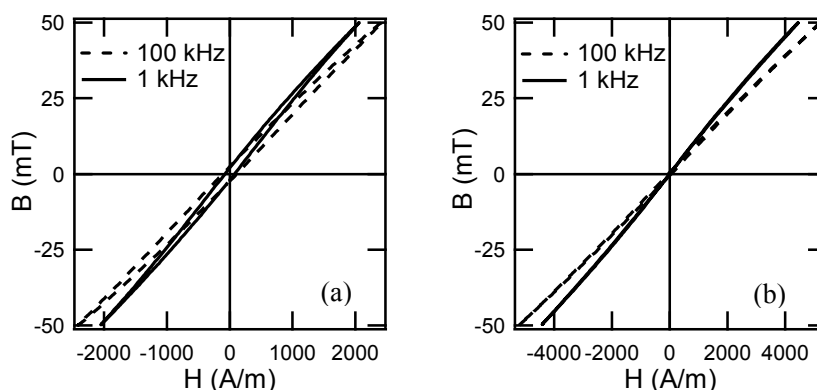


Fig.2 AC hysteresis curves of FNA with (a) 6.5 nm and (b) 4 nm in diameter.

参考文献

- 1) H. Kura *et. al.*, J. Magn. Soc. Jpn., 35, 203 (2011).
- 2) H. Kura *et. al.*, J. Phys. Chem. C 114, 5835 (2010).

オレイルアミン被覆型鉄ナノ粒子を用いた窒化鉄ナノ粒子の合成

小川智之、[○]本波優介

(東北大院工)

Synthesis of α'' -Fe₁₆N₂ nanoparticles by using Fe nanoparticles covered by oleylamineT. Ogawa、[○]Y. Honnami

(Eng. Tohoku Univ.)

はじめに

窒化鉄(α'' -Fe₁₆N₂)は高飽和磁化(高 M_s :226 emu/g)、高結晶磁気異方性磁界(11.8 kOe)といった特性を持つことから、界面活性剤で覆われた α'' -Fe₁₆N₂ ナノ粒子およびその集合体は様々な応用が期待されている。これまで α'' -Fe₁₆N₂ 粒子は酸化鉄を出発材料として作製されてきた¹⁾。しかし、この方法で作製された粒子は粒径のばらつきが大きく、粒子凝集が生じてしまう問題がある。そこで本研究では、界面活性剤(オレイルアミン(OAm))で覆われ、かつ、均一粒径の Fe ナノ粒子²⁾に着目し、それを出発材料とし、 α'' -Fe₁₆N₂ ナノ粒子の作製を試みた。

実験方法

Fe(CO)₅ と OAm の混合前駆体を Dodecane 溶媒中で熱分解することにより Fe ナノ粒子を得た²⁾。得られた Fe ナノ粒子を H₂ ガス中で熱処理を行った。その後、NH₃ ガスを用いた窒化処理を行い α'' -Fe₁₆N₂ を作製した。試料振動型磁力計(VSM)、X線回折装置(XRD)、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、ナノ粒子の磁気特性、結晶構造および粒径を評価した。

実験結果

最適な条件下で窒化処理を行ったナノ粒子の XRD の結果を Fig.1 に示す。これより、所望の α'' -Fe₁₆N₂ 相の他に α -Fe 相や ϵ -Fe₃N 相が混在していることが分かる。Rietveld 解析の結果、 α'' -Fe₁₆N₂ が 70%、 α -Fe が 10%、 ϵ -Fe₃N が 20%生成していた。各生成相割合と各相の M_s の文献値をもとに試料の M_s を計算すると、205 emu/g であった。一方、VSM から得られた M_s の値は 209 emu/g であり、この結果は実験誤差の範囲内で Rietveld 解析の結果と一致した。以上のことから、合成した試料は多相であることが分かった。窒化処理前後の粒子の TEM 像を Fig.2 に示す。窒化処理前後の平均粒径はそれぞれ 10.6 nm、10.5 nm であり、ほとんど変化がなく粒子凝集も起きていないことが分かった。

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託事業未来開拓研究プログラム「次世代自動車向け高効率モーター用磁性材料技術開発」の結果得られたものです。

参考文献

- 1) T. Ogawa *et al.*, Appl. Phys. Express, **6**, 073007(2013).
- 2) H. Kura *et al.*, J. Phys. Chem. C **114**, 5835 (2010).

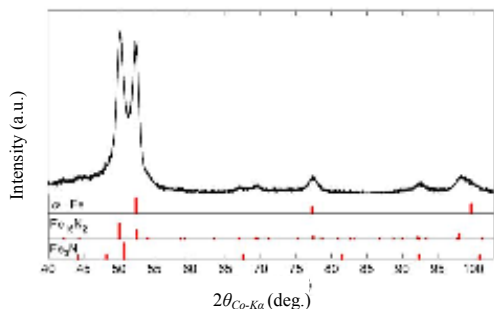


Fig.1 XRD pattern of Fe-N nanoparticles.

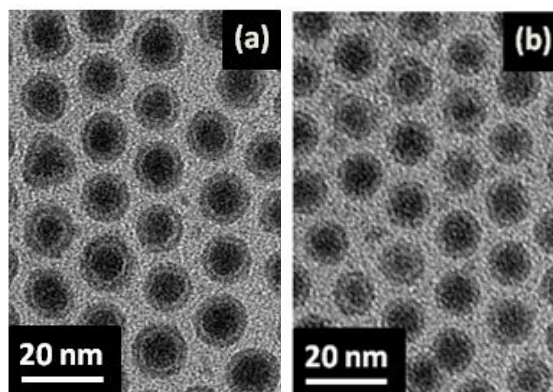


Fig.2 TEM images of nanoparticles (a) before and (b) after nitridation process.

無配向 α'' -Fe₁₆N₂ ナノ粒子集合体の回転ヒステリシス損失解析

○飛世 正博, 小川 智之, 斉藤 伸 (東北大学)

Rotational hysteresis loss analysis for randomly oriented α'' -Fe₁₆N₂ nanoparticles assembly

Masahiro Tobise, Tomoyuki Ogawa and Shin Saito (Tohoku University)

はじめに

窒素侵入型化合物 α'' -Fe₁₆N₂ は室温において約 1620 emu/cm³ の飽和磁化と 10⁶ erg/cm³ 以上の一軸結晶磁気異方性エネルギーを有することが薄膜の研究から知られており¹⁾, 等方性高飽和磁化ハード磁性材料として期待されている²⁾. α'' -Fe₁₆N₂ 無配向試料を得る研究としては, Fe 酸化物あるいは水酸化物のナノ粒子を還元して Fe を作製し, 引き続き窒化することによって集合体を作製する試みがいくつか報告³⁻⁴⁾ されている. 課題は α'' -Fe₁₆N₂ ナノ粒子の異方性磁界 H_k^{ptc} を高めるとともに, 集合体中での粒子間に働く磁氣的相互作用を低減させて保磁力 H_c を向上させることである. しかしながら α'' -Fe₁₆N₂ ナノ粒子の磁気異方性や集合体中での磁氣的粒間相互作用についての定量的な報告は少なく, 無配向試料の H_c 発現起源の磁気物性に基づく理解には至っていない. 我々は Fe 系ナノ粒子では酸化部や充填率の影響で体積を正確に評価することが困難であることを鑑み, 磁性ナノ粒子ならびにその集合体の磁気特性を場の次元で評価することが適切であろうと考えた. 本講演では, α'' -Fe₁₆N₂ ナノ粒子集合体の回転ヒステリシス損失(磁界を正回転, 負回転させた際に得られる磁気トルク曲線の差)を測定することによって, 無配向 α'' -Fe₁₆N₂ ナノ粒子集合体の種々の特性磁界の評価を試みた結果を報告する.

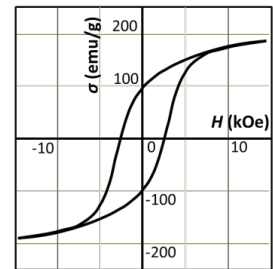


Fig. 1 Hysteresis loop of α'' -Fe₁₆N₂ nanoparticles

実験方法

α'' -Fe₁₆N₂ ナノ粒子は, 酸化鉄を還元・窒化して合成し無配向試料とした. 粉末 X 線回折の結果から, 合成したナノ粒子の 90 % は規則化していることを確認している. 透過電子顕微鏡観察から求めたナノ粒子の粒径を用いて計算した $K_u V/kT$ は (K_u : 磁気異方性エネルギー, V : 体積, k : ボルツマン定数, T : 絶対温度) は 20000 以上であり, 今回合成したナノ粒子では特性評価における熱擾乱の影響は無視できることを確認した. 無配向試料の H_c は VSM (最大印加磁界: 14 kOe) により, H_k^{ptc} (外挿によって求められる回転ヒステリシス損失が 0 となる磁界) と H_p (回転ヒステリシス損失が最大となる磁界) はトルク磁力計 (最大印加磁界: 20 kOe) により測定した.

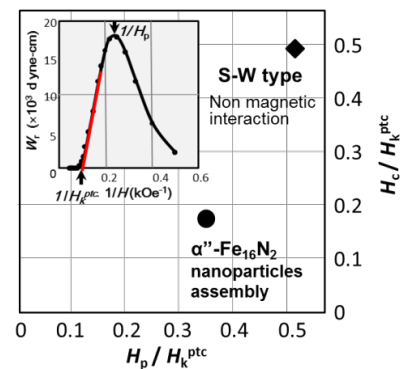


Fig. 2 Relationship between H_c/H_k^{ptc} and H_p/H_k^{ptc} of α'' -Fe₁₆N₂ nanoparticles assembly

実験結果

Fig. 1 に無配向 α'' -Fe₁₆N₂ ナノ粒子集合体の磁化曲線を, Fig. 2 の挿入図にその回転ヒステリシス損失曲線を示した. 今回合成した α'' -Fe₁₆N₂ ナノ粒子集合体の H_k^{ptc} は 11.0 kOe, H_p は 3.9 kOe, H_c は 1.9 kOe であった. 薄膜で報告¹⁾ されている H_k の値 (K_u の測定値から $H_k = 2K_u/M_s$ の式を用いて算出) が 6.2 kOe であったことを考慮すると, ナノ粒子の異方性磁界は薄膜のそれよりも高い. このことは集合体が規則度の高い α'' 相ナノ粒子から構成されていることを示唆している. 集合体としての磁気特性解析をするために, Fig. 2 に無配向試料の H_p/H_k^{ptc} 対 H_c/H_k^{ptc} のグラフを示した. 丸 ● (0.35, 0.18) は実験値, 菱形 ◆ (0.51, 0.48) は磁氣的相互作用が無い場合の理論値である. 本稿に示した集合体試料の場合, ナノ粒子の磁氣的孤立性を高める方策により H_c は 2.7 倍向上の余地があることがわかる.

参考文献 1) M. Takahashi et al., *J. Magn. Magn. Mat.*, **239**, 479 (2002). 2) T. Ogawa et al., *Appl. Phys. Express*, **6**, 073007 (2013). 3) E. Kita et al., *J. Magn. Magn. Mat.*, **310**, 2411 (2007). 4) S. Yamashita et al., *J. Solid State Chem.*, **194**, 76 (2012).