

## サブミクロンサイズ Fe-Pt 粒子を用いたコア/シェル粒子の試作

林 禎彰、石山和志  
(東北大学 電気通信研究所)

Preparation of core/shell particles using sub-micron sized Fe-Pt particles

Y. Hayashi, K. Ishiyama

(Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University)

## はじめに

磁性相を磁氣的に孤立させた組織を持つグラニュー媒体のような材料は高保磁力を発現しており<sup>1)</sup>、このような組織の形成は磁石材料の高保磁力化にも貢献することが期待される。しかし、このような磁石材料は微細な組織制御を必要とするため、その形成が困難である。我々は、磁石相/非磁性相-コア/シェル粒子を応用し、微細な組織制御を果した磁石材料を形成することを検討している。これは、コア/シェル粒子を磁石材料の原材料として利用し、コア/シェル粒子のコアサイズやシェル厚み等を制御することで、形成される磁石材料の組織制御を行うものである。本研究では、目的とする磁石材料の原材料となるコア/シェル粒子の検討として、粒子径約 200nm のサブミクロンサイズ Fe-Pt 粒子を合成し、それを用いた L1<sub>0</sub> Fe-Pt/SiO<sub>2</sub>-コア/シェル粒子の試作を行った。

## 実験方法

サブミクロンサイズ Fe-Pt 粒子はポリオール法により合成した。エチレングリコール中に、Fe(acac)<sub>3</sub>、Pt(acac)<sub>2</sub>、ポリビニルピロリドン(PVP)、オレイルアミン、オレイン酸を溶解し、マグネチックスターラーによる攪拌をしながら沸点(198 °C)で 1 時間の反応を行うことで Fe-Pt 粒子を得た。また、Fe(acac)<sub>3</sub> と Pt(acac)<sub>2</sub> の投入量は、粒子の組成が概ね Fe : Pt = 50 : 50 (at.%) になるように調整した。次に、Fe-Pt 粒子表面上へ SiO<sub>2</sub> シェルの形成を Stöber 法により行った。エタノール中に Fe-Pt 粒子を分散させた分散液に、アンモニア水とオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)を加え、超音波による攪拌をしながら 2 時間の反応を行うことで Fe-Pt/SiO<sub>2</sub>-コア/シェル粒子を得た。作製したコア/シェル粒子は、その Fe-Pt コアを fcc 構造から L1<sub>0</sub> 構造へ規則化させるため、900 °C で 1 時間の H<sub>2</sub> ガス雰囲気中熱処理を施した。試作した粒子の磁気特性測定は VSM、観察は SEM、結晶構造解析は XRD、組成分析は EDX により行った。

## 実験結果

Fig.1 (a) に示す Fe-Pt 粒子の SEM(2 次電子)画像より、粒子径約 200 nm のサブミクロンサイズ粒子の合成が確認された。XRD より求めた結晶子径が約 2nm であることから、粒子径約 2nm の微粒子が凝集し、このサブミクロンサイズ粒子を形成していると考えられる。次に、Fig.1 (b) と Fig.1 (c) に熱処理前後のコア/シェル粒子の SEM(反射電子)画像をそれぞれ示す。熱処理前の粒子よりコア/シェル構造を確認でき、その粒子径が約 450 nm であることから、約 120~130nm の SiO<sub>2</sub> シェルが Fe-Pt 粒子表面に形成されていると考えられる。そして、熱処理後の粒子も、このコア/シェル構造を維持していることがわかる。また、その Fe-Pt コアが L1<sub>0</sub> 構造への規則化していることが XRD より確認された。

よって、L1<sub>0</sub> Fe-Pt/SiO<sub>2</sub>-コア/シェル粒子の形成が果たされていると考えられる。一方で、熱処理後の粒子にはシェル中でコアが分裂している粒子も観察された。これはシェル厚みに起因するものと考えており、この分裂の抑制にはシェル相の薄手化が必要であると考えている。最後に、熱処理後のコア/シェル粒子の M-H 曲線を Fig.1 (d) に示す。熱処理後の粒子は保磁力が 22kOe と高い値を示したが、その M-H 曲線には軟磁気的な振舞いも含まれていた。このため、熱処理による Fe-Pt コアの規則化が不十分であることや組成ずれを生じた Fe-Pt 粒子が存在していることなどが考えられる。今後は、微細組織の観察や熱処理条件の検討を行っていく予定である。

参考文献 1) T. Shima, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 2571 (2004).

謝辞 VSM 測定(最大印加磁界:70kOe)にご協力頂いた榊玉川製作所に感謝致します。

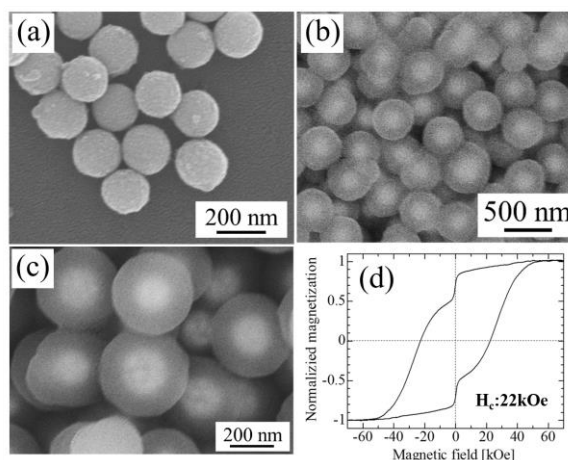


Fig. 1 (a) Secondary electron image of as-synthesized Fe-Pt nanoparticles. Low loss backscattered electron images of (b) as-prepared core/shell particles and (c) annealed core/shell particles. (d) M-H curve of annealed core/shell particles.

## 孤立したマグネタイトナノ粒子の磁気特性評価

間宮広明、福本浩哉\*、西垣淳平\*、クヤ ジョン\*、バラチャンドラン ジャヤデワン\*、  
(物質・材料研究機構、\*滋賀県立大学)

Magnetic characterization of well-isolated magnetite nanoparticles  
H. Mamiya, H. Fukumoto\*, J. Nishigaki\*, J. Cuya\*, and B. Jeyadevan\*  
(NIMS, \*The University of Shiga Prefecture)

### Introduction

In recent year, method for synthesizing magnetic nanoparticles has made remarkable progress. However, the true magnetic characteristics of the nanoparticles such as magnetic anisotropy is yet to be revealed due to interactions between nanoparticles. As a consequence, the application-oriented design of magnetic nanoparticles has become difficult. Thus in this study, we have prepared ideal interaction-free magnetite nanoparticle system by coating magnetite particles with silica of enough shell thicknesses and measured their magnetic properties to clarify the true magnetic anisotropy of individual magnetite nanoparticles.

### Experimental

First, magnetite particles with average diameters of 7.8 nm and 13.1 nm were synthesized. Then, these magnetite particles were coated with silica shell of thicknesses 20.8 and 28.9 nm, respectively. In the first-order reversal curve (FORC) diagrams (Fig. 1), we can find that interaction field disappears with coating. In other words, the magnetite nanoparticles are magnetically isolated by the silica-shell. This fact can be confirmed by the proportional relationship between isothermal remanent magnetization and DC demagnetization remanence.

### Results and discussion

Using these well-isolated magnetite nanoparticles, the magnetic measurements yield intriguing information as follows: (A) Remanent magnetization from the magnetic saturation is just equal to a half of the saturation magnetization, and magnetization curves can be explained as the superimposition of Stoner-Wohlfarth hysteresis loops considering the switching field distribution derived from the remanence analysis. These results clearly indicates that uniaxial magnetic anisotropy is predominant in the individual magnetite nanoparticles in spite of the cubic symmetry of their crystal. (B) Blocking temperature distributions calculated from thermal decay curves of isothermal remanent magnetization at various applied fields show that the coercivity significantly varies even for the same size, although their mean value becomes higher when the size is smaller. These results indicate that the magnetic anisotropy is not only correlated with the surface/volume ratio, but also considerably affected by the other factors such as crystallinity, lattice strain, or particle shape. Further discussion will also be reported.

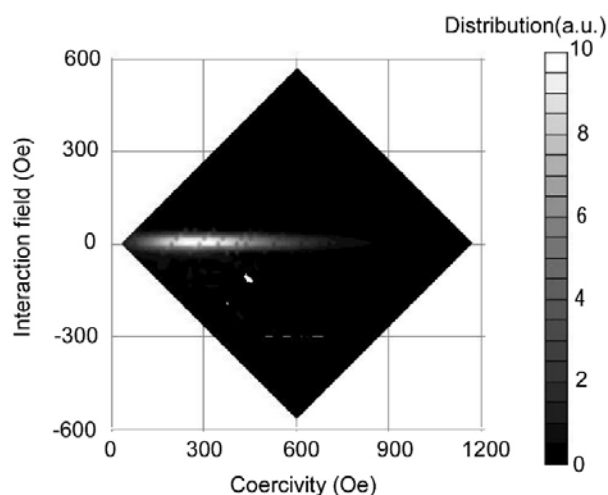


Fig. 1 FORC diagram for magnetite particles of 13.1 nm.

# Mn フェライト微粒子の作製と磁気特性評価

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

Synthesis and characterization of magnetic property of Mn ferrite nanoparticles

R. Shigesawa, H. Latiff, M. Kishimoto, E. Kita, and H. Yanagihara  
(Institute of Applied Physics, Univ. of Tsukuba)

## はじめに

スピネル構造の Co フェライト薄膜は、格子不整合等による正方歪みにより大きな垂直磁気異方性を示すことが知られている[1]。したがって正方歪みを導入したままバルク化できれば、新規な永久磁石材料となる可能性が開ける。そこで我々は微粒子化した Co フェライトに正方歪みを導入する手法の一つとして、ヤーン・テラー(JT)効果に着目した。JT イオンである  $\text{Cu}^{2+}$  をスピネルフェライトの B サイトの  $\text{Co}^{2+}$  と共存させることで、 $(\text{Cu},\text{Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$  微粒子に正方歪みを導入し、保磁力が増大することを確認した[2]。しかし、 $\text{Cu}^{2+}$  イオンは、 $1\mu_{\text{B}}$  の磁気モーメントしか持たないため、飽和磁化が小さく永久磁石材料として適当でない。これを改善するために  $\text{Mn}^{3+}(4\mu_{\text{B}})$  を JT イオンとして導入することを目指し、最初のステップとして Mn フェライト単相の合成条件と、結晶構造制御について検討した。

## 実験方法

試料は  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  イオン水溶液に NaOH 水溶液を投入し、難溶性塩として沈殿させる共沈法を用いて合成した。沈殿物として生成した Mn フェライト微粒子は、水熱法によって適切な粒径に粒成長させた後に水洗し、 $\text{pH}=7$  に調整した。 $\text{Mn}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の仕込み量  $n = \text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  を変化させ、 $n = 0.5, 0.67, 1, 1.3$  となる試料を作製した。試料評価方法には、透過型電子顕微鏡(TEM)での粒子形状観察、X 線回折(XRD)による結晶構造解析、振動試料型磁束計(VSM)を用いた室温における最大印加磁場 8 kOe での磁化測定を行った。

## 結果

Fig. 1 は  $n = 0.5, 0.67, 1.0, 1.3$  での XRD パターンである。いずれの組成でも主相として立方晶スピネルの回折線が観測された。特に  $n = 0.67, 1.3$  の組成では単相の試料が得られたことが示唆された。一方、 $n = 0.5$  の組成では  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Mn}^{3+}$  を含むコランダム構造の酸化物、 $n = 1$  で立方晶スピネルの  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  が微量に析出した。Fig. 2 にそれぞれの  $n$  での磁化曲線を示す。立方晶スピネル単相が生成されている  $n = 0.67$  の試料では、 $70 \text{ emu/g}$  程度の飽和磁化を示した。これは Mn フェライトの飽和磁化の概算値である  $117.5 \text{ emu/g}$  よりも小さな値であるが、いくつかの先行研究の値と同等かそれ以上であった[3][4]。講演では結晶構造と Mn の酸化数の制御に関する詳細な実験結果を報告する。

## 参考文献

- 1) T. Niizeki *et al.*, Appl. Phys. Lett, 103 162407 (2013).
- 2) H. Latiff *et al.*, IEEE Trans. Magn, accepted April 2017.
- 3) P. Iranmanesh *et al.*, J. Magn. Magn. Mater, 425 31-36 (2017).
- 4) Y. Köseoğlu *et al.*, Ceram. Int, 38 3625-3634 (2012).

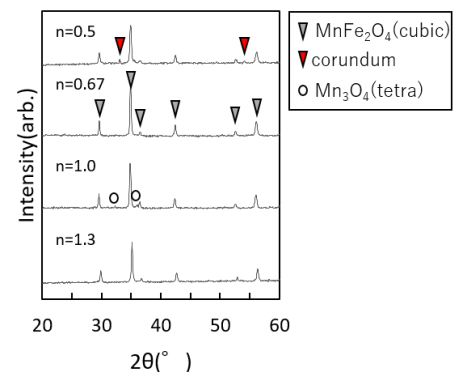


Fig. 1 XRD patterns of samples with  $n=0.5, 0.67, 1.0, 1.3$ .

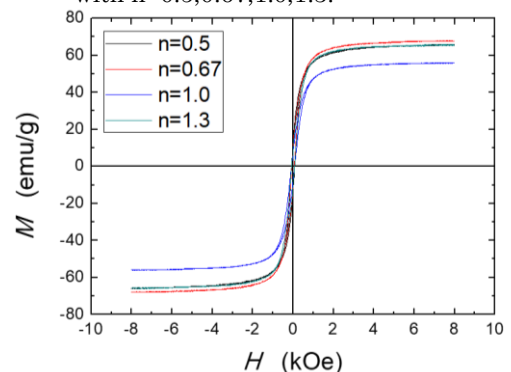


Fig. 2 MH loops for  $n=0.5, 0.67, 1.0, 1.3$ .

# SiO<sub>2</sub> で表面被覆した $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> ナノ粒子の回転ヒステリシス損失解析

○飛世 正博, 斉藤 伸 (東北大学)

Rotational hysteresis loss analysis for SiO<sub>2</sub> coated  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> nanoparticles  
Masahiro Tobise, and Shin Saito (Tohoku University)

## はじめに

窒素侵入型化合物  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> は約 226 emu/g の飽和磁化と  $9.6 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> 以上の一軸結晶磁気異方性エネルギーを有することから、ハードあるいはセミハード磁性材料としての応用が期待されている<sup>1)</sup>。講演者らは酸化鉄や水酸化鉄を還元した Fe 粒子を窒化することによって  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 粒子を合成するプロセスにおいて、出発原料やプロセス条件による  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 粒子の形態変化、およびそれらが磁気特性に与える影響について一連の研究を行っている<sup>2)</sup>。課題は  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> ナノ粒子の異方性磁界を高めるとともに、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を向上させることである。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から、ナノ粒子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種々の特性磁界を場の次元で評価することが適切であろうと考えている。今回、粒子間の磁氣的相互作用を低減するために、 $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> ナノ粒子表面に SiO<sub>2</sub> を被覆し、トルクメータを用いた回転ヒステリシス損失解析によって種々の特性磁界を評価したので報告する。

## 実験方法

出発原料には Nanotek 社製の球状  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ粒子を用いた。300~380 °C で水素中 2 時間の還元処理、引き続き 135~170 °C でアンモニアガス中 4 時間の窒化処理を行った。次に TEOS (Tetraethyl orthosilicate) を用いて攪拌しながら反応させ  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> ナノ粒子表面に SiO<sub>2</sub> を被覆させた。SiO<sub>2</sub> の厚さは TEOS 量および反応時間を変えて制御した。回転ヒステリシス損失  $W_r$  が 0 となる磁界  $H_{Wr=0}$ 、 $W_r$  が最大となる磁界  $H_p$  を磁気トルクメータで、 $H_c$  を VSM で測定した。

## 実験結果

Fig. 1 に SiO<sub>2</sub> で被覆された  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> ナノ粒子の TEM 像を示した。被覆層の平均厚さは TEM 像から求めた。Fig. 2 に  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ粒子を出発原料として SiO<sub>2</sub> 被覆層の厚さを覚えて作製した  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> ナノ粒子の  $H_{Wr=0}$ 、 $H_p$ 、 $H_c$ 、および  $H_p/H_{Wr=0}$  の変化を示した。5nm 以上の SiO<sub>2</sub> で被覆することにより  $H_{Wr=0}$  は 12.4 kOe から 11.5 kOe 程度に低下した。 $H_c$  は 2050 Oe から 2300 Oe 程度に、 $H_p$  は 3700 Oe から 4200 Oe 程度に高くなった。 $H_p/H_{Wr=0}$  は、0.30 から 0.37 程度となり、磁氣的相互作用がない場合の理論計算値 0.51 の 60% から 76% まで向上した。SiO<sub>2</sub> で被覆することにより磁性粒子の孤立性は高まったと考えられる。

参考文献 1) R. Skomski and J. M. D. Coey, *Scripta Mater.*, **112** (2016) 3. 2) M. Tobise, T. Ogawa, and S. Saito, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **41** (2017) 58.

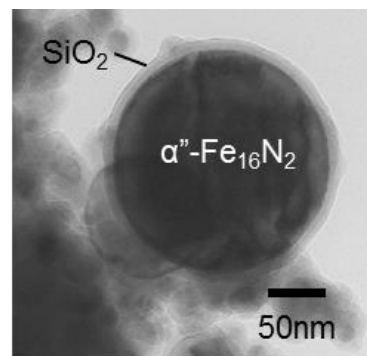


Fig. 1 TEM image of  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> nanoparticles coated with SiO<sub>2</sub>

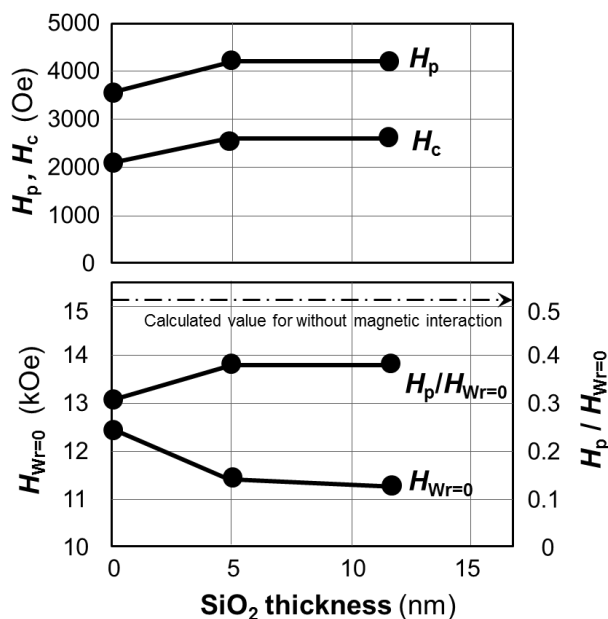


Fig. 2  $H_{Wr=0}$ ,  $H_p$  and  $H_p/H_{Wr=0}$  changes as a function of SiO<sub>2</sub> thickness.

# 外部磁界と外部電界を用いた窒化鉄ナノ粒子柱状集合体の作製とその静的・動的磁気特性

○小川智之<sup>1,2</sup>、本波優介<sup>1</sup>、遠藤恭<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>東北大院工、<sup>2</sup>東北大 RaMGI)

Columnar-structured assembly of iron-nitride nanoparticles fabricated by external magnetic and electric fields and its static and dynamic magnetic properties

○T. Ogawa<sup>1,2</sup>, Y. Honnami<sup>1</sup>, Y. Endo<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Eng., <sup>2</sup>RaMGI, Tohoku Univ.)

## はじめに

我々は、磁性ナノ粒子集合体を GHz 帯域で駆動させるひとつの手法として、高飽和磁化ナノ粒子を一方に並べることで集合体中の内部磁界を揃え形状異方性を付与することを提案している<sup>1)</sup>。これまで、純鉄ナノ粒子を用いて外部磁界を印加しながら母材を固化することで柱状集合体を実現してきた。しかし、この手法ではナノ粒子の配列が不十分・不均一であった。そこで、本研究では、高飽和磁化ナノ粒子として窒化鉄 ( $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>) ナノ粒子を用い、更に、外部磁界と同時に外部電界を印加することで、粒子配列と同時に母材料の配列を促し柱状集合体形状の積極制御を試みた。また、得られた集合体の反磁界係数および高周波磁気特性の評価を通して、GHz 帯域駆動の検証を行った。

## 実験方法

合成した  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> ナノ粒子と液状エポキシ系樹脂を混合しテフロンチューブに詰めた後、磁気回路中で DC 磁界 ( $H_{\text{fix}} = 4.5 \text{ kOe}$ ) とそれに平行して DC 電界 ( $E_{\text{fix}} = 50 \text{ V/cm} \sim 8 \text{ kV/cm}$ ) を印加しながら 100°C に加熱して樹脂を固めて集合体とした。試料振動型磁力計 (VSM)、および、面内高周波プローバを用いて、得られた集合体の静的・動的特性を評価した。

## 実験結果

作製した円盤状試料の各方向 (x, y, z) の磁化曲線から算出した反磁界係数を用いて得られる面内形状異方性指数  $m (=N_y/N_x)$  の充填率依存性を Fig.1 に示す。これより、今回用いた低粘性のエポキシ樹脂の適用と外部磁界に加え外部電界を同時印加することにより、 $m$  は最大で 35 程度まで大きくなり、これは窒化鉄ナノ粒子集合体の柱状構造が促進していることを示唆する。Fig.2 に、S パラメータの  $S_{11}$  実数成分の周波数依存性を示す。図中矢印で示すスペクトルの極大位置は強磁性共鳴周波数を示し、 $m$  が 16 から 30 まで増加するとともに、11.7GHz から 19.1GHz まで増大していることが分かった。これは窒化鉄ナノ粒子集合体の柱状構造の促進により集合体中の内部磁界が大きくなり、結果として、高周波駆動化に繋がったものと考えられる。

## 参考文献

- 1) 小川智之、まぐね **12**, No. 3, 115 (2017).

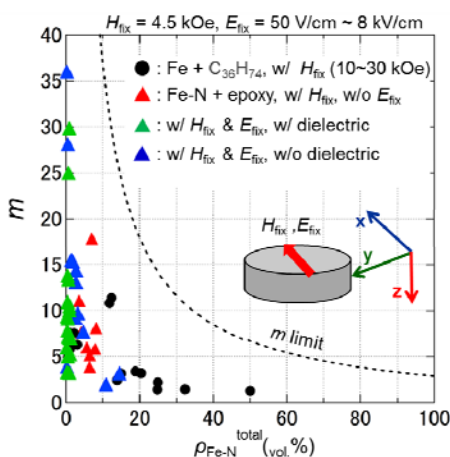


Fig.1  $m$  v.s.  $\rho_{\text{Fe-N}}^{\text{total}}$  for Fe-N assemblies fabricated by w/  $H_{\text{fix}}$  and w/ or w/o  $E_{\text{fix}}$ .

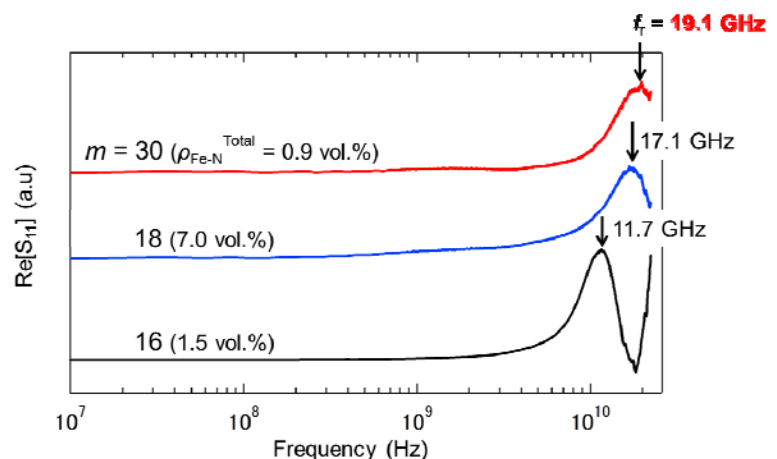


Fig.2 Frequency dependence of real part of  $S_{11}$  for Fe-N columnar structured assemblies with different  $m$ .