

窒素源に有機物を用いた磁性窒化金属の簡易合成と磁性

武藤 孝宜、*木田 孝則、*萩原 政幸、本多 善太郎
(埼玉大院理工、*阪大先端強磁場)

Simple synthesis method using organic nitrogen sources and magnetic properties of magnetic metal nitrides
Takasumi Muto, *Takanori Kida, *Masayuki Hagiwara, and Zentaro Honda
(Saitama Univ., *AHMF, Osaka Univ.)

研究背景

窒化金属は半導体から超硬材料まで様々な用途に利用されており、 Fe_{16}N_2 や Mn_4N がレアアースレス磁性材料の観点からも注目されている。既存の窒化金属合成法はアンモニアガスを用いたCVDが主であるが、高温($\sim 600^\circ\text{C}$)でのガス圧制御が必要である。我々はこれまでの研究で窒素を含む特定の有機物と金属粉を混合加熱すると、比較的低温($\sim 300^\circ\text{C}$)で金属粉の窒素化が進むことを明らかにしており、窒化金属の簡便な合成法として有望である。また、本方法では表面が炭素で被覆された窒化金属粒子が形成されるため、酸化抑制や炭素表面の有機物吸着能を利用した磁気分離材料としての応用も期待される。そこで磁性窒化金属である Mn_4N 等の生成条件を明らかにすることを目的に合成条件の検討及び生成物の磁性調査を行った。

実験方法

金属源には高純度化学製の粒径約 $1\ \mu\text{m}$ のMnおよびFe粉末を、窒素源にはテトラシアノベンゼン(TCB)、テトラシアノエチレン(TCNE)、テトラシアノキノジメタン(TCNQ)などのシアノ基を有する有機物を用いた。金属粉と各種有機物を所定のモル比で混合・プレス成型した後、シリカガラス管に減圧封入(2 Pa)し、電気炉で加熱した。加熱温度、加熱時間、有機原料を合成パラメーターとして検討し、各種反応生成物中に含まれる窒化金属の種類を粉末X線回折(XRD)法で同定し、磁気特性を超伝導量子干渉素子磁束計で計測した。また、粒子形状を走査型電子顕微鏡により観察した。

実験結果

Mn-有機物反応生成物をXRDで同定したところ、 300°C 以下の反応温度では目的の Mn_4N のみが生成した。一方、 350°C 以上の反応温度では、 Mn_3N_4 、 Mn_2N 等が生成し、反応温度により窒素化の制御が可能であった。Fig. 1にMnと各種有機原料を 300°C 、1週間反応させた生成物のXRDを示す。いずれも Mn_4N のみが生成しており、TCNEおよびTCNQ原料が良好であった。一方、TCBでは原料の残存が認められた。Fig. 2にこれら試料の温度 $300\ \text{K}$ における磁化曲線を示す。低磁場での急激な磁化の立ち上がりはフェリ磁性体である Mn_4N が原因と考えられ、自発磁化値はTCNE試料が最大であった。一方高磁場における磁化の線形増加は残存する原料Mnの磁性を示唆する。Fe粉末の窒素化の結果と合わせて当日詳細を報告する。

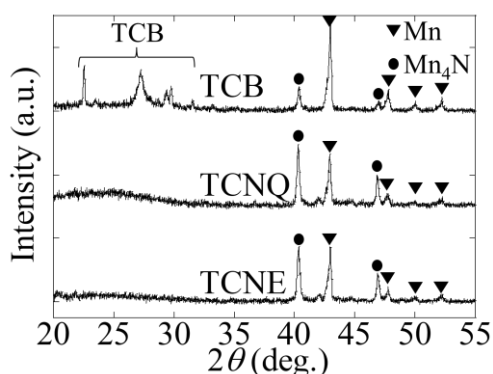


Fig. 1. XRD pattern of the nitrogenation reaction products.

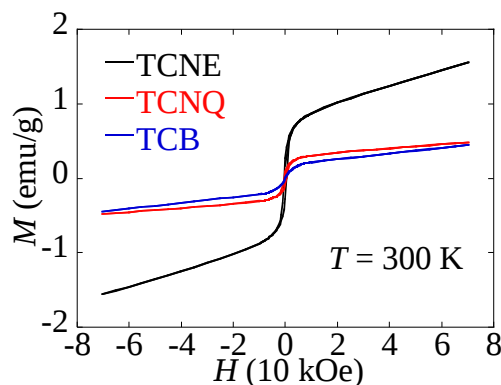


Fig. 2. Magnetization of the nitrogenation reaction products.

二次元ハニカム格子磁石のエピタキシャル製膜

山田 豊和, 石井 榛

(千葉大学大学院工学研究院・物質科学コース)

Epitaxial growth of a two-dimensional honeycomb lattice magnet

Toyo Kazu Yamada and Haruki Ishii

(Chiba Univ., Graduate School of Engineering, Department of Materials Science)

物質表面・界面では空間反転対称性が破れラシュバ分裂が生じ、また磁性物質による磁場は時間反転対称性も崩す。加えて、二次元ハニカム格子の 120 度対称性は、磁性原子に磁気スラストレーションを与え、量子スピン液体のような特異な磁気構造を持つ事が示唆される。このような二次元磁気格子は、これまで原子層物質を始め主としてバルク結晶合成で開発されてきた。

我々は、このような二次元量子スピン物質を、基板表面上に有機分子と磁性原子を蒸着し真空エピタキシャル成膜法を用いて実現したい。基板原子、磁性原子、有機分子の三者は融合するのか、それとも分離成長するのか慎重に研究を進めてきた [1-4]。これら技術の確立は超高密度媒体の量産化に向け重要である。

本実験は全て超高真空環境で、温度は低温から室温で実施した。四台の走査トンネル顕微鏡 (STM) 装置を用いた。基板として原子テラス幅 50 nm 以上を持つ清浄な Cu(111) 表面を使用した。

(a) 研究当初、有機素子に広く使用されるフタロシアン分子やポルフィリン分子を用いた。これらに、一個の磁性原子を吸着した。その結果、磁性原子は有機分子内に取れこまれず、分子下で凝集した [1]。単純に、有機分子と磁性原子を吸着しても二次元格子は実現しない事が分かった。

(b) 有機分子で磁性原子を捉えるため“トラップ”機能をもつクラウンエーテル (BrCR) 分子を用いた。Cu(111) 上で BrCR 分子に磁性原子を吸着した。各 BrCR 分子は磁性原子を数個ずつトラップし磁性ナノ粒子化した。しかし、ハニカム格子にはならなかった [2,3]。

(c) 二次元格子を実現するには、分子や原子同士が表面上で二次元的に結合しなくてはならない。そこで、臭素 (Br) を終端に持つ前駆体分子を表面合成し共有結合有機構造体 (COF) を作製し活用した。“ウルマン反応”を利用し数十 nm サイズの二次元ハニカム格子を完成した。これに磁性原子を吸着した。やはり磁性原子は COF とは結合せず、格子の穴の中で凝集し均一な大きさ (約 1.5 nm) の磁性金属ナノ粒子は作製できた [4]。磁性ナノ粒子のハニカム格子実現への道は拓けた。

(d) 二次元ハニカム格子磁石を実現するには、前駆体分子自身に工夫を凝らす必要がある。一次元有機分子の終端に磁性原子が優先的に吸着する“しかけ”を施した。その結果、基板表面全体に均一に広がる二次元ハニカム格子を作製できた。この格子は、基板原子ステップをまたぐように全表面に広がっていた。

参考文献

- [1] E. Inami, M. Yamaguchi, R. Nemoto, H. Yorimitsu, P. Krueger, and T. K. Yamada, *The Journal of Physical Chemistry C* 124, 3621-3631 (2020).
- [2] T. K. Yamada, R. Nemoto, F. Nishino, T. Hosokai, C.-H. Wang, M. Horie, Y. Hasegawa, S. Kera, and P. Krueger, *Journal of Materials Chemistry C*, 12, 874-883 (2024).
- [3] T. K. Yamada, R. Nemoto, H. Ishii, F. Nishino, Y.-H. Chang, C.-H. Wang, P. Krueger, M. Horie, *Nanoscale Horizons*, 9, 718 (2024).
- [4] T. K. Yamada, S. Kanazawa, K. Fukutani, S. Kera, *The Journal of Physical Chemistry C*, 128, 1477 (2024).

スピントロニクスオーバー化合物の多機能性

中嶋悠人、関根良博、張 中岳、禪野 光、速水真也
(熊本大院先端)

Spin Crossover System with Multifunction

Yuto Nakashima, Yoshihiro Sekine, Zhongyue Zhang, Hikaru Zenno, Shinya Hayami
(Kumamoto Univ.)

Spin crossover (SCO) compounds with multi-functions are attracting attention because of its switching property. We have also investigated photo switching, thermochromism, luminescence, conductivity, gas adsorption, liquid crystal, ferroelectricity, single molecule magnet in SCO systems. Ferroelectrics that display electrically invertible polarization are attractive materials because of their potential for wide-ranging applications. To date, considerable effort has thus been devoted towards developing ferroelectric materials, particularly those comprising organic/inorganic compounds. In these systems, structural dynamics such as atomic displacement and reorientation of polar ions/molecules play a key role in the generation of reversible spontaneous polarization. Although there are many reports concerned with organic/inorganic ferroelectrics, ferroelectrics based on coordination metal complexes have been largely unexplored despite their often unique electronic and spin state properties. In this feature article, we discuss recent progress involving coordination metal complex-based ferroelectrics where the reversible polarization originates not only from structural dynamics (represented by proton transfer, molecular motion, and liquid crystalline behavior) but also from electron dynamics (represented by electron transfer and spin crossover phenomena) occurring at the metal center. Furthermore, unique synergy effects (i.e., magnetoelectric coupling) resulting from the structural and electron dynamics are described. Recently, we also focused on spin qubit behavior as a multi-functional SCO. In this presentation, I would like to discuss on multi-functional SCO.

Cu(II)錯体の $S=1/2$ 系磁気緩和特性

脇坂聖憲¹・山下正廣²

¹千歳科技大・²東北大

$S=1/2$ system magnetic relaxation properties of Cu(II) complexes

Masanori Wakizaka,¹ Masahiro Yamashita²

¹Chitose Institute of Science and Technology, ²Tohoku university

背景

金属有機フレームワーク (MOF) や分子鎖に、単一イオン磁石やスピン量子ビットを組み合わせることで、新しい量子磁性材料およびスピン材料が生み出されると期待される。本研究では、磁性金属イオンをドーピングするフレームワークとして反磁性の MOF を使用した新しい MOF と一次元 Cu(II)錯体鎖を示す (図 1)。

スピンドープ MOF

$S=3/2$ の Co(II)または $S=1/2$ の Cu(II)を、ドーピング量を変えて $[\text{CH}_6\text{N}_3][\text{Zn}^{\text{II}}(\text{HCOO})_3]$ の MOF にドーピングした。ドーピングされた Co(II)イオンは、ゼロ磁場分裂の正の D 項を持つ単一イオン磁性であり、静磁場下で遅い磁気緩和を示した。^[1]一方、ドーピングされた Cu(II)イオンも、静磁場下で遅い磁気緩和を示した。パルス電子スピン共鳴分光法によって、マイクロ秒を超えるハーンエコー減衰時間と $M_S = \pm 1/2$ スピンサブレベル間のラビ振動を伴うスピンコヒーレンス特性が明らかになった。^[2]

一次元 Cu(II)錯体鎖

$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{chxn})_2\text{I}]\text{I}$ ($\text{chxn} = 1\text{R}, 2\text{R}$ -ジアミノシクロヘキサン) からなるハイゼンベルグ型の弱い反強磁性分子鎖を新規合成した。Cu(II)はヨウ化物によって架橋されており、弱い磁気双極子相互作用による反強磁性相互作用 ($J = -0.5 \text{ cm}^{-1}$) を伴い、静磁場下で磁気緩和を示した。この Cu(II)分子鎖は、一次元状に結合したスピン量子ビットのモデルと考えることができる。これは一次元量子スピン系とスピンドYNAMIX系が融合した新しい量子磁性とみなせる。^[3]

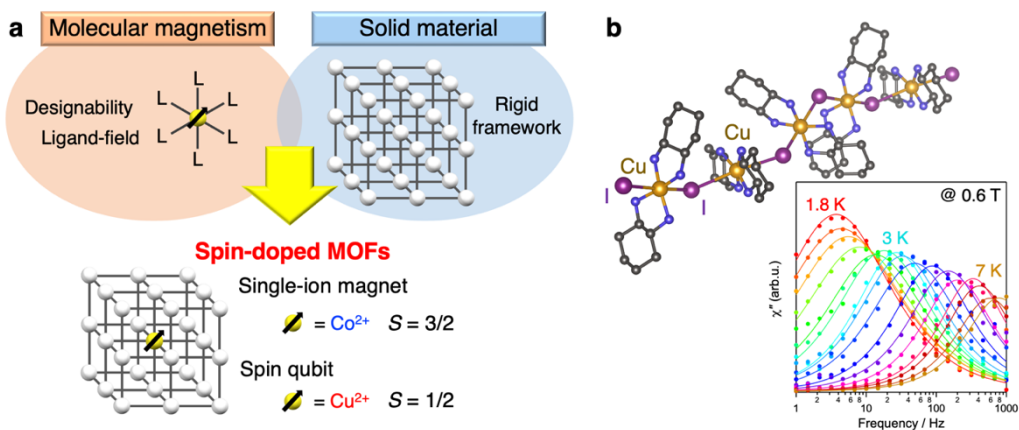


図 1. (a) スピンドープ MOF の概念図と (b) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{chxn})_2\text{I}]\text{I}$ の遅い磁気緩和。

謝辞

Dr. R. Ishikawa (福岡大)、Dr. H. Tanaka (千歳科技大)、Dr. S. Gupta (東北大)、Dr. M. Arczyński (東北大)、Dr. S. Takaishi (東北大)、Dr. Q. Wan (香港大)、Ms. H. Noro (大阪公大)、Prof. K. Sato (大阪公大) に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) M. Wakizaka, R. Ishikawa, H. Tanaka, S. Gupta, S. Takaishi, M. Yamashita, *Small*, **2023**, 19, 2301966.
- 2) M. Wakizaka, S. Gupta, Q. Wan, S. Takaishi, H. Noro, K. Sato, M. Yamashita, *Chem. Eur. J.* **2024**, 30, e202304202.
- 3) M. Wakizaka, M. Arczyński, S. Gupta, S. Takaishi, M. Yamashita, *Dalton Trans.* **2023**, 52, 10294.

水素結合を用いたニトロキシラジカル集積体の構築と低次元磁性

吉岡直樹、久富雄大、目見田捷俊、三浦洋平
(慶大理工)

Construction of nitroxyl radical self-assemblies using hydrogen bond and their low-dimensional magnetism

N. Yoshioka, Y. Hisatomi, H. Memida, Y. Miura
(Keio Univ.)

はじめに

有機結晶では、分子設計と結晶設計を階層的に行うことができるため多様な機能発現が期待される。分子磁性研究においては、個々の分子が磁気モーメントの基本単位となるので、分子の配列様式が結晶全体の磁気特性に大きく影響する。

当研究室では、ニトロニルニトロキシド (NN) のプロトンアクセプター性に着目し、NN の 2 位にベンゾイミダゾールを導入した **1** が分子内および分子間の分岐型水素結合により一次元積層カラム構造を形成し、カラム内で一次元強磁性的な相互作用を示すことを見出している。しかし、**1** にメチル基を導入した **2** では互変異性の影響で結晶が得られなかった。本研究では、**1** と同様の強磁性的な一次元積層カラム構造を形成し置換基位置を規定することが可能なインドール環を導入した **3** の 4 つの修飾位置に対してメチル基およびトリフルオロメチル基を導入した一連の誘導体を合成し、磁気特性に及ぼす周辺置換基の効果を議論した (Scheme 1)。

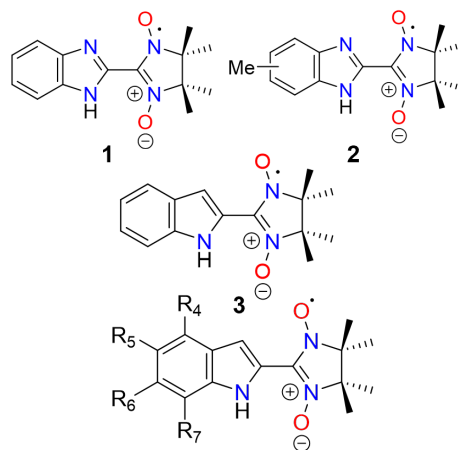
実験方法

溶媒蒸発法により単結晶を作製し X 線構造解析を行い磁気測定の結果と合わせて、結晶構造と磁性の相関を整理した。また、構造解析より得た結晶座標をもとに DFT 計算 (UB3LYP/6-31G(d)) を行い、エネルギー計算から J 値を推定した。

結果

4-CH₃、**6-CH₃**、**6-CF₃**、**7-CH₃**、**7-CF₃** においては、分岐型水素結合により **1**、**3** と同様な一次元積層カラム構造が形成された (Fig. 1)。結晶中の分子間の最接近した二原子は、節である炭素原子とニトロキシル酸素原子であった。磁気測定よりこれらの誘導体では、分子間に強磁性的相互作用が観測された (Fig. 2)。これは NN の SOMO 間の重なり積分が小さくなり、分子間で強磁性的相互作用が発現したためと考察した。 $\chi_M T$ 値の温度依存性は鎖間の分子場を考慮した Heisenberg 一次元強磁性鎖モデルで解析することができた。低温域においては、**6-CH₃** (空間群 *Pbca*) の $\chi_M T$ 値が著しく大きかった。興味深いことに積層カラムの向きが反転した **6-CF₃** (空間群 *Pccn*) では $\chi_M T$ 値の著しい増大は認められず、積層カラム間に弱い反強磁性的な相互作用がはたらいっていることが示唆された。

積層カラム構造が形成されなかった誘導体では、分子間に反強磁性的な相互作用がはたらき、分子配列様式が磁気特性に大きく影響していた。



Compound	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇
4-CH₃	CH ₃	H	H	H
4-CF₃	CF ₃	H	H	H
5-CH₃	H	CH ₃	H	H
5-CF₃	H	CF ₃	H	H
6-CH₃	H	H	CH ₃	H
6-CF₃	H	H	CF ₃	H
7-CH₃	H	H	H	CH ₃
7-CF₃	H	H	H	CF ₃

Scheme 1

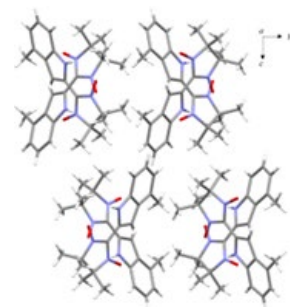


Fig. 1 Crystal structure of **4-CH₃**.

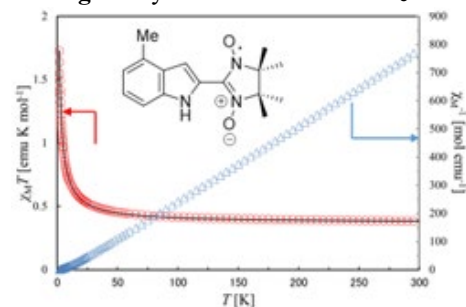


Fig. 2 Temperature dependence of $\chi_M T$ and χ_M^{-1} for **4-CH₃** at 1.8~300 K.

金属イオン間電子移動を示す磁気スイッチング分子の創出

関根 良博、福島 陸、速水 真也
(熊本大学)

Construction of Magnetic Switching Molecules Exhibiting Metal-to-Metal Electron Transfers

Yoshihiro Sekine, Riku Fukushima, Shinya Hayami

(Kumamoto University)

はじめに

固体状態で分子内・分子間電子移動を示す物質群の開拓は、構造や電子状態・スピン状態の変化に伴う諸物性の発現のみならず、外部刺激に応答し物性が可逆にスイッチングする機能性分子へと展開できるため、物質科学において重要なテーマの一つである。分子性化合物、特に金属錯体は、配位子の分子設計によりスピン状態・酸化還元状態の制御が可能であり、さらに構造的・電子的柔軟性に基づく特異的な外場応答性を示すことから、有用な物質群といえる。^[1,2]我々は先に、シアン化物イオン架橋 Co_2Fe_2 環状四核錯体が、固体状態では温度変化や光照射を外部刺激とした金属イオン間電子移動を示すことを見出した。また、孤立分子 (0 次元) である Co_2Fe_2 四核錯体と架橋性プロトンドナー分子との反応により、分子の集積構造を制御できることを見出した。^[3]本発表では、 CoFe 二核錯体分子における磁気スイッチング挙動について報告する。

実験結果

単結晶 X 線構造解析の結果、化合物 **1** はシアン化物イオンによって Fe イオンと Co イオンが架橋された二核構造からなることが分かった (図 1a)。化合物 **1** とキラルジカルボン酸を共結晶化させることで得られた化合物 **3** は、 $[\text{CoFe}]$ 二核錯体が水素結合によって擬一次元鎖状に配列することで結晶格子を構築していた。温度可変測定の結果、**3** では配位結合長が変化したことから金属イオンの電子状態およびスピン状態が変化することが示唆された。一方で、**3** と同一の磁性ユニットを有する **1** ではこの変化は観測されなかった。化合物 **3** の磁化率の温度依存測定の結果、室温近傍で磁化率の急激な変化が起こり、ヒステリシス温度を伴いながら常磁性と反磁性を可逆に変換可能であることが明らかとなった。メスバウアー分光法測定の結果、このスピン状態変化は、 Fe イオンと Co イオン間での電子移動と Co イオンのスピン転移が協奏的に生じる現象によって引き起こされたものである (図 1b)。また、磁気相転移温度 $T_{1/2}$ は、配位子の化学修飾によって制御可能であり、同形構造で異なるスイッチング分子を合成可能であることが分かった。

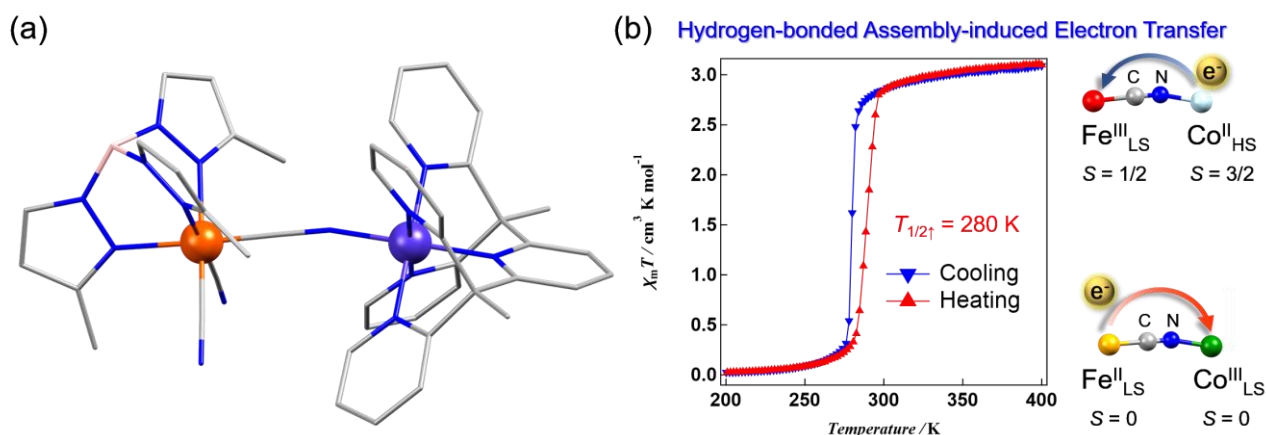


図 1. (a) 化合物 **3** の $[\text{CoFe}]$ コア構造. (b) 化合物 **3** の温度依存磁気測定.

参考文献

- 1) J. Chen, Y. Sekine, Y. Komatsumaru, S. Hayami, H. Miyasaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 12043-12047 (2018).
- 2) J. Chen, Y. Sekine, A. Okazawa, H. Sato, W. Kosaka, H. Miyasaka, *Chem. Sci.* **11**, 3610-3618 (2020).
- 3) Y. Sekine, M. Nihei, H. Oshio, *Chem. Eur. J.* **23**, 5193-5197 (2017).

Cu-Co フェライト単結晶の磁歪特性

小杉静花¹、久松美佑¹、藤枝俊^{2,3}、寺井智之¹、大石佑治¹、牟田浩明¹、清野智史^{1,2}、中川貴^{1,2}
(¹大阪大工、²大阪大 OTRI-SPIN、³島根大 先端マテリアル研究開発協創機構)

Magnetostrictive properties of Cu-Co ferrite single crystals

S. Kosugi¹, M. Hisamatsu¹, S. Fujieda^{2,3}, T. Terai¹, Y. Ohishi¹, H. Muta¹, S. Seino^{1,2}, T. Nakagawa^{1,2}
(¹Graduate School of Engineering, Osaka Univ., ²OTRI-SPIN, Osaka Univ., ³IAMR&D, Shimane Univ.)

はじめに

最近、我々は立方晶スピネル構造の CoFe_2O_4 の多結晶において、Co の Cu 部分置換により磁歪特性が向上することを明らかにした¹⁾。最適組成である $\text{Cu}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の多結晶では、磁歪材料として市販されている Galfenol (Fe-Ga 合金) を凌駕する 511 ppm の最大歪み量が得られる¹⁾。 CoFe_2O_4 の磁歪特性は結晶方位に強く依存し、 $\langle 100 \rangle$ 方向で最も大きな歪み量が報告されている²⁾。したがって、 $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系 (Cu-Co フェライト) の単結晶における磁歪特性に興味を持たれる。そこで、本研究ではフラックス法により Cu-Co フェライトの単結晶の育成を試み、その歪み量を明らかにすることを目的とする。

実験方法

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、CoO および Cu_2O の粉末試薬を出発原料として使用し、化学組成が $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ になるように秤量した。それらをフラックス ($\text{NaB}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) と共に混合し、白金るつぼに入れ、電気炉 (1350 °C) にて溶解および凝固させた。その後、白金るつぼを硝酸に入れ、フラックスを除去して塊状の Cu-Co フェライト試料を得た。試料の結晶方位の評価には Laue カメラを用いた。また、試料を溶解した溶液の ICP-AES 分析により組成を評価した。磁歪特性の評価は歪みゲージ法で行った。

実験結果

フラックス法により得られた Cu-Co フェライト試料の外観を Fig. 1 に示す。試料の大きさは 5 mm × 5 mm × 4 mm 程度であった。Fig. 1(a) に観察されるように、試料は単結晶の特徴であるファセットを示す。また、Laue 写真により試料が単結晶であることを確認した。さらに、ICP 分析の結果、得られた試料中の Cu、Co および Fe のモル比は、0.3 : 0.6 : 2.1 であった。つまり、歪みが測定可能な大きさの Cu-Co フェライトの単結晶の育成に成功した。

Cu-Co フェライト単結晶試料の $\langle 100 \rangle$ 方向に対する歪み $\Delta L/L$ の測定を行った。測定方向に平行な $\langle 100 \rangle$ 方向に対し、平行および垂直方向に磁場を印加した。印加磁場方向を平行 ($H_{\parallel}$) から垂直 ($H_{\perp}$) に変化した際に得られる最大歪み量 $|\Delta L/L(H_{\parallel}) - \Delta L/L(H_{\perp})|$ の印加磁場依存性を Fig. 2 に示す。 $|\Delta L/L(H_{\parallel}) - \Delta L/L(H_{\perp})|$ は 4 kOe 程度で値がほぼ飽和する。また、25 kOe における $|\Delta L/L(H_{\parallel}) - \Delta L/L(H_{\perp})|$ は、最適組成の Cu-Co フェライトの多結晶の値よりも遥かに大きい 860 ppm に達することが明らかになった。

参考文献

- 1) S. Kosugi, M. Hisamatsu, Y. Ohishi, H. Muta, S. Seino, T. Nakagawa and S. Fujieda., *Mater. Trans.* **64** (2023) 2014-2017.
- 2) R. M. Bozorth, Elizabeth F. Tilden and Albert J. Williams, *Phys. Rev.*, **99** (1955) 1788-1798.

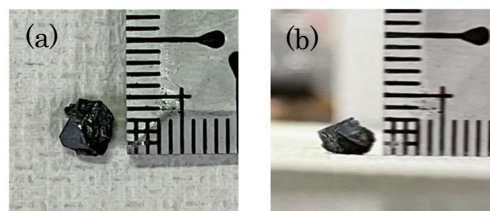


Fig.1 Photographs of the (a) top and (b) side of a Cu-Co ferrite single crystal

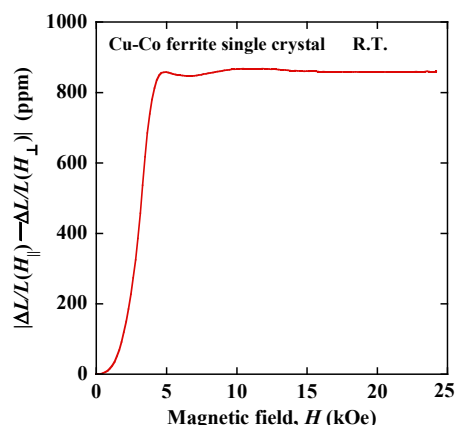


Fig.2 Magnetic field dependence of $|\Delta L/L(H_{\parallel}) - \Delta L/L(H_{\perp})|$ of the Cu-Co ferrite single crystal.

γ -Fe₂O₃ を含むポーラスシリカガラスの磁性及び光透過特性

佐藤 陽斗、*木田 孝則、*萩原 政幸、本多 善太郎

(埼玉大院理工、*阪大先端強磁場)

Magnetic properties and optical transmission spectra of γ -Fe₂O₃ containing porous silica glass

Akito Sato, *Takanori Kida, *Masayuki Hagiwara, and Zentaro Honda

(Saitama Univ., *AHMF, Osaka Univ.)

研究背景

透明磁性体はその磁気光学特性により光アイソレーターなどに用いられているが、その種類は少なく、材料開発が望まれている。磁性体に光透過性を付与する方策としては光透過性マトリックス中に磁性ナノ粒子を分散させる方法が一般的であり、可視光透過性マトリックスには有機ポリマーやゾルゲル法で作製されたポーラスガラスが広く用いられている。ポーラスガラスにはゾルゲルガラスのほかに分相法ガラスがあり、その構造上の特徴である両端貫通した細孔により、溶液への浸漬により容易にイオンを取り込むことが可能である。今回我々は磁性体である γ -Fe₂O₃ を分相法ガラスの細孔内に合成し、磁性と光透過性を併せ持つ材料を得ることを目的とし、目的の性質を持つガラスを得たので報告する。

実験方法

分相法ガラスは平均細孔径 2 nm のシリカ主成分のものを用いた。硝酸鉄の飽和水溶液に直径 3 mm の円柱形状分相法ガラスを 1 日浸漬させ、空气中 50 °C で乾燥後に 400 °C で加熱した。次に環状炉を用いて混合ガス(N₂ 97 %、H₂ 3 %)中 400 °C で加熱後に空气中 240 °C で加熱し、細孔内に γ -Fe₂O₃ を形成した。反応後分相法ガラスの磁気特性を超伝導量子干渉素子磁束計により、可視吸収スペクトルを分光光度計により測定した。

実験結果

γ -Fe₂O₃ を細孔に導入した分相法ガラスは透明感のある褐色を呈し、室温でネオジム磁石に引き寄せられた。その磁気特性を Fig.1 に示す。磁化の立ち上がりは緩やかであり、磁化の温度依存性を測定したところ、超常磁性的な温度依存を示した。 γ -Fe₂O₃ を細孔に導入したガラスの可視吸収スペクトルを Fig.2 に示す。長波長域で光透過を示し、 γ -Fe₂O₃ 純物質と類似したスペクトル特性であった。ガラス細孔中の γ -Fe₂O₃ が超常磁性を示した原因として平均細孔径が 2 nm と極めて小さいため、 γ -Fe₂O₃ の十分な粒成長が起こらなかったことが考えられる。当日詳細を報告する。

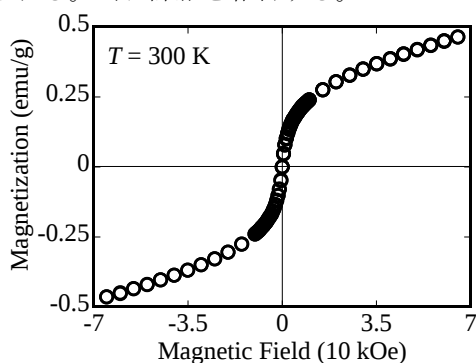


Fig. 1. Magnetization of γ -Fe₂O₃ containing porous glass.

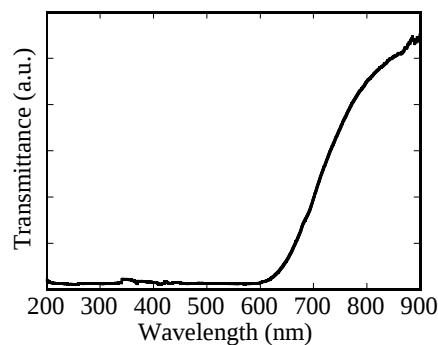


Fig. 2. UV-vis transmission spectra of γ -Fe₂O₃ containing porous glass.