

M 元素置換型ゲーサイトを出発原料とした還元窒化プロセスによる α'' -(Fe, M)₁₆N₂ ナノ粒子 (M= Co, Al) の作製

○ 飛世 正博, 齊藤 伸 (東北大学)

Synthesis of α'' -(Fe, M)₁₆N₂ nanoparticles obtained by hydrogen reduction and subsequent nitrogenation starting from α -(Fe, M)OOH (M= Al, Co)

Masahiro Tobise, Shin Saito (Tohoku University)

はじめに α'' -Fe₁₆N₂ は高い飽和磁化 1680 emu/cm³ と一軸結晶磁気異方性エネルギー 9.6×10^6 erg/cm³ を示すことから希土類フリーギャップ磁石材料としての可能性を有している¹⁾。講演者らは水酸化鉄等を出発原料として還元窒化を行うことにより α'' -Fe₁₆N₂ 粒子を合成するプロセスにおいて, α'' -Fe₁₆N₂ 相の生成率を高めることにより, より高い結晶磁気異方性の発現を目指して原料組成やプロセス条件を変え, α'' -Fe₁₆N₂ 粒子およびその集合体の形態と磁気特性との関係について一連の研究を行っている^{2), 3)}。今回は Fe の一部を Co と Al で複合置換した α'' -(Fe, Co, Al)₁₆N₂ ナノ粒子の合成を検討した。

実験方法 出発原料には単独置換した α -(Fe_{1-x}M_x)OOH ナノ粒子 (M=Co, Al, x=0, 0.02, 0.05) および複合置換した α -(Fe_{0.95}Co_{0.02}Al_{0.03})OOH ナノ粒子を用いた。これらを 300~500 °C で 4 h 水素中還元し, 引き続き 150~180 °C で 5 h アンモニア中窒化を行った。生成相は X 線回折, 磁気特性は VSM (最大印加磁場: 15 kOe) で評価した。

実験結果 Fig. 1 に α -FeOOH, α -(Fe_{0.98}Co_{0.02})OOH, α -(Fe_{0.95}Al_{0.05})OOH, α -(Fe_{0.95}Co_{0.02}Al_{0.03})OOH を出発原料として還元窒化処理を行った後のナノ粒子集合体の磁化 M_{15k} , 保磁力 H_c を, 還元温度 T_r および窒化温度 T_n に対してプロットした。また α'' -(Fe, M)₁₆N₂ 相が生成した領域を示した。Co: 0.02 置換の場合, α'' 相が生成したのは T_r : 340 °C, T_n : 170 °C のときのみであった。このとき磁化 M_{15k} は 184 emu/g で置換なしの場合と同等であったが H_c は低下した。Co 量を増加し 0.05 とした場合, α'' 相は生成しなかった。一方 Al: 0.05 の場合は T_r : 400~500 °C, T_n : 150~170 °C の広い範囲にわたって α'' 相が生成した。このときの M_{15k} は 137~173 emu/g, H_c は 1180~1480 Oe を示した。Co 置換系は高い磁化が得られるものの生成条件は限られている。Al 置換系は生成条件の範囲が広く高い H_c が得られるが磁化が低い。そこで Co: 0.02 と Al: 0.03 の複合置換系を検討した。この系では T_r : 400~500 °C, T_n : 160~170 °C の範囲にわたって α'' 相が生成し M_{15k} は 150~175 emu/g, H_c は 1410~1850 Oe を示した。Table 1 に M_{15k} と H_c の代表的な値をまとめた。Co と Al の複合置換により α'' 相が生成する還元, 窒化条件の範囲が広くなるとともに, H_c は Co と Al それぞれの単独置換よりも高い値が得られ, 磁化は Al 単独置換よりも高くすることができた。講演では TEM 法による組織観察および回転ヒステリシス損失法による異方性磁界評価に基づき, α'' -(Fe, M)₁₆N₂ ナノ粒子集合体の構造と磁気特性との相関について報告する。

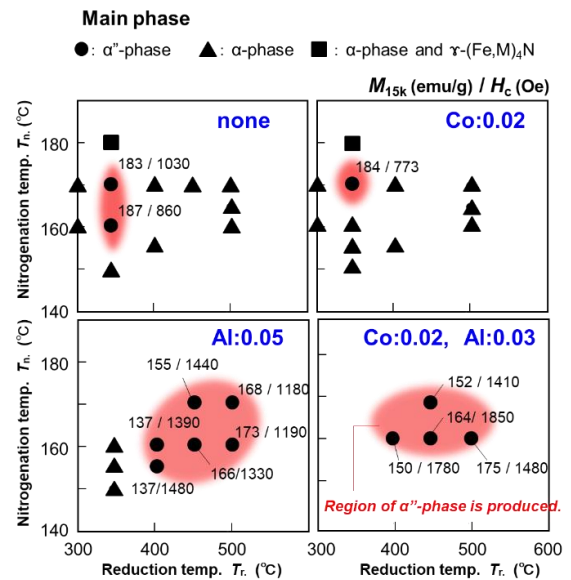


Fig. 1 Plots of M_{15k}/H_c of nanoparticles as a function of reduction temp. and nitrogenation temp. for several starting materials.

Table 1 M_{15k} and H_c of nanoparticles after reduction and nitrogenation for several starting materials.

Starting material	M_{15k} (emu/g)	H_c (Oe)
FeOOH	183	1026
(Fe _{0.95} Co _{0.02})OOH	184	773
(Fe _{0.95} Al _{0.05})OOH	137	1480
(Fe _{0.95} Co _{0.02} Al _{0.03})OOH	164	1850

参考文献 1) R. Skomski et al., *Scripta Mater.*, **112**, 3 (2016). 2) M. Tobise et al., *J. Magn. Soc. Jpn.*, **41**, 58 (2017). 3) M. Tobise et al., *AIP Adv.*, **JMI2019**, 035233 (2019).

異なる粒径を有する鉄および酸化鉄ナノ粒子 共凝集体の作製と磁気特性

小川智之,[○]小坂奈月, 山口恭周, 斉藤伸
(東北大院工)

Synthesis of Fe-Fe₃O₄ coagulated nanoparticle assembly with different nanoparticle diameter

T. Ogawa,[○] N. Kosaka, Y. Yamaguchi, S. Saito
(Eng. Tohoku Univ.)

はじめに

単磁区強磁性ナノ粒子の集合体では、粒子間に働く磁気双極子相互作用が顕著になり、スーパースピンングラスや超強磁性などのバルク体とは大きく異なる磁気特性が発現することが報告されている。これまで、鉄ナノ粒子と非磁性である金ナノ粒子の共凝集体において、粒子濃度を制御した場合における静的・動的磁気特性を詳細に調べ、磁気相図を得てきた[1,2]。本研究では、相互作用の変調を促進することを目的に、飽和磁化の異なる鉄 (Fe) ナノ粒子と酸化鉄 (Fe₃O₄) ナノ粒子について、Fe ナノ粒子に対して粒径が小さい Fe₃O₄ ナノ粒子を合成し、それらの共凝集体の作製、ならびにそれらの磁気特性の評価を行った。

実験方法

Fe ナノ粒子の合成は、加熱したドデカン溶媒中に Fe(CO)₅ とオレイルアミンの反応前駆体を投入し撹拌を行った。一定時間反応させたのち反応溶液を冷却し、アセトンで洗浄し真空乾燥によって粉末を得た。一方、Fe₃O₄ ナノ粒子の合成は、オレイルアミン溶媒中に Fe(CO)₅ とオレイン酸を投入し、一定温度下で一定時間反応させ、冷却後アセトンで洗浄して粉末を得た。また、総重量に占める Fe ナノ粒子の割合を 0% から 100% まで変化させた Fe-Fe₃O₄ ナノ粒子の複合粉末を作製し、トルエン中に再分散させエタノールを用いて分離し共凝集体を得た。作製したサンプルについて、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた構造評価および、振動試料型磁力計 (PPMS-VersaLab) を用いた磁化曲線ならびに交流磁化率測定装置 (SQUID, PPMS-ACMS) を用いた複素磁化率の評価を行った。

実験結果

Fe および Fe₃O₄ ナノ粒子の TEM 像をそれぞれ Fig.1,2 に示す。これより、Fe および Fe₃O₄ ナノ粒子の平均粒径はそれぞれ 12.5 nm および、3.4 nm となった。Fe, Fe₃O₄, 共凝集体について磁化曲線を測定した結果を Fig.3 に示す。Fe および Fe₃O₄ ナノ粒子の飽和磁化はそれぞれ 113.1 emu/g, 56.1 emu/g となった。また、共凝集体の飽和磁化は Fe および Fe₃O₄ ナノ粒子複合比によって、系統的に変化することが分かった。当日は、複素磁化率の温度依存性と磁気相図との関係について議論を行う。

参考文献

- 1) K.Hiroi *et al.*, *J. Phys: Cond. Mat.* **26**, 176001 (2014).
- 2) 蔵裕彰 等, *日本磁気学会誌* **35**, 203-210 (2011)

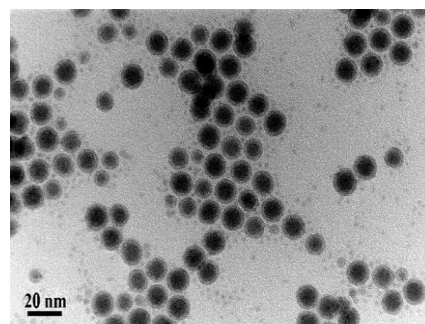


Fig. 1 TEM image of Fe NPs.

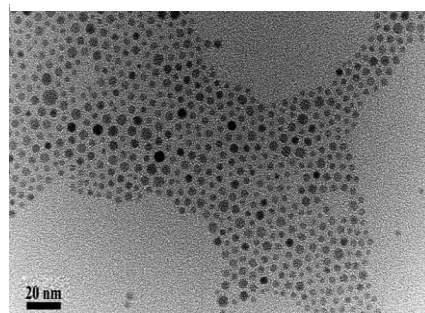


Fig. 2 TEM image of Fe₃O₄ NPs.

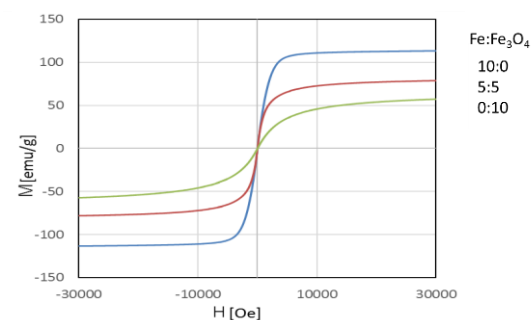


Fig. 3 Magnetization curves of Fe-Fe₃O₄ NPs.

針状 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ナノ粒子の合成と磁気特性

山田壮太、岸本幹雄、柳原英人
(筑波大学)

Synthesis and magnetic properties of needle shaped $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanoparticles

S. Yamada, M. Kishimoto, and H. Yanagihara

(Univ. of Tsukuba)

はじめに

コアシェル構造を持たせた磁性粒子は、膨大なコア・シェル材料の組み合わせやシェル厚さの制御に加えて、異なる材料界面の相互作用により、新たな機能性を持つ材料設計を可能とする^[1]。薄膜を用いた我々の先行研究では、Co フェライト薄膜に MgO 基板との格子不整合による歪みを導入することで、大きな一軸磁気異方性を発現することを確認している^[2]。しかし、磁石材料としてバルク化が困難であることから、この格子不整合によって誘導される大きな磁気異方性を微粒子試料において発現させることを目指している。そこで、磁気記録材料として広く生産されている針状 Co エピタキシャル酸化鉄に注目し、この Co フェライトとマグネタイトとの間に大きな格子定数を持つ Mn フェライトを挟むことで、Co フェライトにエピタキシャル歪みを導入させることを最終目標としている。今回の研究では、針状 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ナノ粒子の合成方法の確立と、結晶構造および磁気特性について検討した。

実験方法

コアとなる出発原料には、前駆体 $\alpha\text{-FeOOH}$ を水素還元して作った針状 Fe_3O_4 を用いた。第一段階として、針状 Fe_3O_4 および Fe^{2+} 、 Mn^{2+} イオンを含む水溶液に NaOH 水溶液を混合することで共沈させ、これをオートクレーブ内にて高温高压下で反応させた。沈殿物を数回水洗し中性にした後、乾燥させて粉末状の試料とした。ここで、生成する MnFe_2O_4 が針状 Fe_3O_4 に対し、質量比率 5~30% の範囲となるよう調製した。第二段階として、その生成物と Fe^{2+} 、 Co^{2+} イオンを含む水溶液で、同様に水熱合成を行った。ここで、 CoFe_2O_4 が前段階の生成物に対し、質量比率 30% となるようにした。作製した試料の評価として、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)による磁化測定を行った。

実験結果

Fig.1 に針状 Fe_3O_4 および第一段階で作製した各試料の XRD パターンを示す。いずれの XRD パターンでも立方晶スピネル構造の回折線が観測された。格子定数は針状 Fe_3O_4 で 8.393 Å、 Mn^{2+} イオンを含む水溶液で合成した試料では質量比率が増加するほど大きくなり、質量比率 30% の試料で 8.408 Å である。Fig.2 に第二段階で作製した各試料の磁化曲線を示す。飽和磁化、保磁力ともに質量比率 10% で最大値を示し、それぞれ $M_s = 83.4 \text{ emu/g}$ 、 $H_c = 1100 \text{ Oe}$ であった。講演では、合成条件や結晶構造、表面状態の観察について詳細な実験結果を報告する。

参考文献

- [1] Q. Song, Z.J. Zhang, J. Am. Chem. Soc. **134**, 10182-10190 (2012)
[2] T. Niizeki *et al.*, Appl. Phys. Lett., **103** 162407 (2013)

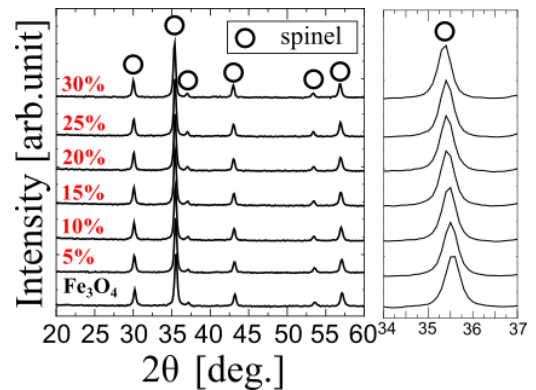


Fig. 1 XRD patterns of needle shaped Fe_3O_4 and samples ranging from 5 to 30% in the mass ratio.

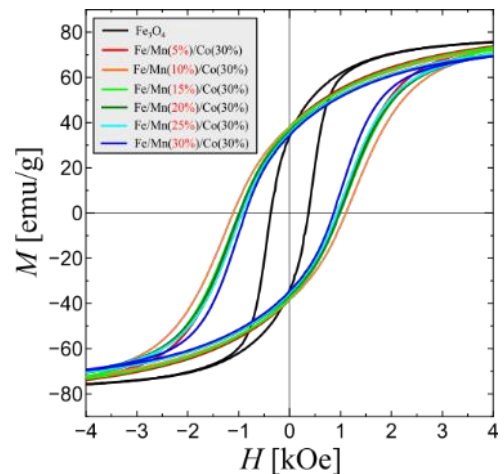


Fig. 2 Magnetic hysteresis loops for each sample prepared in the second stage.

置換反応による針状 CoFe_2O_4 および針状 MnFe_2O_4 ナノ粒子の合成と磁気特性評価

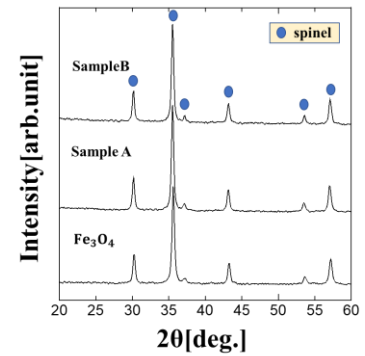
廣瀬大地、山田壮太、岸本幹雄、柳原英人 (筑波大学)

Synthesis and measurements of magnetic properties of needle-shaped nanoparticles of CoFe_2O_4 and MnFe_2O_4 by substitution reaction

D.Hirose, S.Yamada, M.Kishimoto, H.Yanagihara (Univ. of Tsukuba)

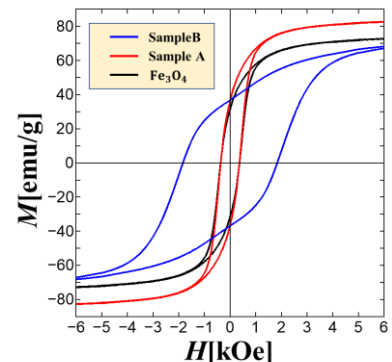
はじめに

針状の酸化鉄ナノ粒子は、その形状磁気異方性による高い保磁力を持つことから磁気記録材料として広く生産されている[1]。なかでも CoFe_2O_4 は、大きな磁気弾性効果を示すことで知られており、先行研究では MgO (001) 基板上で CoFe_2O_4 薄膜をエピタキシャル成長させると、基板と薄膜との格子不整合によって歪が生じ、大きな磁気異方性が発現することが報告されている[2]。そこでバルク材料への展開が可能な微粒子形態で適用を考え、格子不整合に伴う格子歪を導入させる材料として、針状の酸化鉄ナノ粒子に注目した。このナノ粒子の格子定数が調節可能となれば格子不整合を引き起こす材料の幅が広がる。そこで針状 Fe_3O_4 を出発原料として針状 CoFe_2O_4 、針状 MnFe_2O_4 を作製することを目指し、本研究では置換反応による針状 CoFe_2O_4 、針状 MnFe_2O_4 ナノ粒子の合成条件、結晶構造、磁気特性について検討した。

Fig.1 XRD patterns of needle-shaped Fe_3O_4 , sample A, and sample B

実験方法

出発原料として保磁力 3700e、飽和磁化 78emu/gの針状 Fe_3O_4 を用いた。まず針状 Fe_2O_4 、 Co^{2+} もしくは Mn^{2+} を含む水溶液とポリエチレングリコールを混合した。次に二種類の手法で微粒子を合成した。一つ目の手法では、混合溶液を高温下で一定時間攪拌し反応させた。二つ目の手法では、混合溶液をオートクレーブ中に入れ高温高圧下で反応させた。いずれの手法で反応させた試料も沈殿させ水洗することで余分なイオンや溶液を取り除き、 60°C で乾燥させることで完成する。ここで反応時間、温度、金属イオンの仕込み量を変化させて合成条件の最適化を行った。完成した試料の評価方法として結晶構造解析にXRD、磁気特性評価にVSMを使用した。

Fig.2 Magnetic hysteresis loops of needle-shaped Fe_3O_4 , sample A, and sample B

実験結果

Fig.1に針状 Fe_3O_4 、CoとFeの物質質量比55:45で作製した試料A、MnとFeの物質質量比59:41で作製した試料BのX線回折パターンを示す。試料A、試料Bともに立方晶スピネル構造を示す回折線が観測された。また、針状 Fe_3O_4 、試料Bの格子定数はそれぞれ 8.382\AA 、 8.403\AA となっておりMnを導入することで格子定数が0.25%増加している。続いてFig.2に針状 Fe_3O_4 、試料A、試料Bの磁化曲線を示す。それぞれの試料の保磁力は3700e、18400e、3600eとなった。講演では、各試料の合成条件、表面状態の観察、結晶構造や磁気特性に関する詳細な実験結果を報告する。

参考文献

[1] A.H.Morrish and L.A.K.Watt, *J.Appl.Phys.*, 29, 1029 (1958) [2] T.Niizeki et al., *Appl. Phys. Lett.*, 103, 162407 (2013)

偏極中性子小角散乱による中空 Fe₃O₄ 粒子の磁化解析

野村英志, 松尾咲琴, 小林悟, J. Manjanna¹, 河村幸彦², 鈴木淳市², 大石一城², 廣井孝介³
(岩手大理工, ¹Rani Channamma Univ., ²CROSS, ³JAEA)

Magnetization analysis of hollow Fe₃O₄ particles by polarized small angle neutron scattering

E. Nomura, S. Matsuo, S. Kobayashi, J. Manjanna¹, Y. Kawamura², J. Suzuki², K. Ohishi², K. Hiroi³
(Iwate Univ. ¹Rani Channamma Univ., ²CROSS, ³JAEA)

はじめに

近年、磁気ハイパーサーミアの新たな応用可能性として、ナノ・サブミクロン強磁性粒子が示すスピン・ボルテックス構造(SV)が注目されている¹⁾。我々は、中空 Fe₃O₄ サブミクロン粒子の磁気一次反転曲線(FORC)測定を行い、SV がゼロ磁場近傍で形成し、 $T = 10 \sim 300$ K の広温度範囲で安定的に存在することを見出した²⁾。本研究では、最近の中性子小角散乱実験結果³⁾を踏まえ、偏極中性子を用いて中空 Fe₃O₄ 粒子の SV 形成過程を再調査したので報告する。

実験方法

中空 Fe₃O₄ サブミクロン粒子(平均粒径: 417 nm, 平均孔径: 211 nm)について、大強度陽子加速器施設(J-Parc)の中性子小角・広角散乱装置を用いて、温度 $T = 10, 300$ K, 印加磁場 $B = 1$ T \sim -1 T の条件で偏極中性子小角散乱実験を行った。中性子の入射方向に対して垂直方向に磁場を印加し、磁場に対して垂直方向の磁気散乱強度 $I(q)_{V,mag}$ と平行方向の磁気散乱強度 $I(q)_{H,mag}$ を観測した。

実験結果

Fig.1(a), (b)に $T = 10$ K における $I(q)_{V,mag}$, $I(q)_{H,mag}$ の磁場依存性をそれぞれ示す。飽和状態の $B = 1$ T から磁場を減少すると、SV の形成開始磁場 ($B \sim 0.03$ T) で $I(q)_{V,mag}$ が急激に減少し始め、保磁力近傍の $B = -0.03$ T で最小を示すことが分かった。一方、 $I(q)_{H,mag}$ は磁場の減少とともに増加し、SV の形成磁場近傍で、 $I(q)_{V,mag}$ と同程度以上の散乱強度を示すことが分かった。この結果は、中空粒子内において、磁場方向に垂直な強磁性的な磁気モーメント成分の増大を示唆しており、SV 形成を示唆する FORC 測定結果と矛盾しない。

謝辞

本中性子散乱実験はユーザープログラム (課題番号 2020A0014) のもと、J-PARC 物質・生命科学実験施設で実施した。

参考文献

- 1) N.A. Usov *et al.*, Scientific Reports, vol.8, 1224 (2018).
- 2) M. Chiba *et al.*, J. Mag. Mag. Mater., **512**, 167012 (2020)
- 3) M. Chiba *et al.*, 27aD-4, 第43回日本磁気学会学術講演会概要集

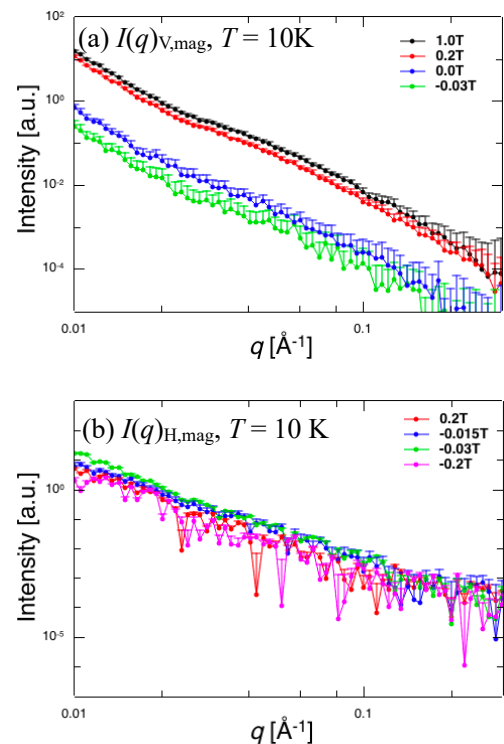


Fig.1 Magnetic field dependence of magnetic scattering Intensity in the (a) vertical and (b) horizontal directions at $T = 10$ K.