

共沈法を用いた $M_xM_yO \cdot Fe_2O_3$ 微粒子の作製と
特性評価

平成 18 年 度

三重大学大学院工学研究科
博士前期課程 機械工学専攻

原 田 雄 二 郎

修士論文

共沈法を用いた $M_xM_yO \cdot Fe_2O_3$ 微粒子の作製と
特性評価



平成 18 年度

三重大学大学院 工学研究科 博士前期課程

機械工学専攻

生体システム工学研究室

原田 雄二郎

目次

1 緒言	…1
2 理論	…2
2.1 磁性	…2
2.2 物質の磁気的特性	…3
3 試料作製	…14
3.1 材料設計	…14
3.2 試料作製方法	…18
4 評価方法	…28
4.1 磁気測定	…28
4.2 組成分析	…28
4.3 粒子観察	…29
5 結果	…36
5.1 M_x , M_y の組み合わせによる磁気特性変化	…36
5.2 共沈法の諸条件による磁気特性変化	…38
5.3 $Zn_{0.17}Co_xFe_{0.83-x}O \cdot Fe_2O_3$ 微粒子 ($x = 0.21$) の磁気特性	…47
6 考察	…50
6.1 M_x , M_y の組み合わせによる磁気特性変化	…50
6.2 共沈法の諸条件による磁気特性変化	…54
6.3 $Zn_{0.17}Co_xFe_{0.83-x}O \cdot Fe_2O_3$ 微粒子 ($x = 0.21$) の磁気特性	…73
7 結言	…74
参考文献	…76

1. 緒言

物質はサブミクロンサイズの微粒子まで小さくなると、粒子の表面効果、体積効果によりバルク材とは異なる物理的・化学的挙動を示すようになり、種々の特性を出現することが知られている。微粒子はこの特性を活かし、セラミックス、化粧品、電池、磁性材料など様々な分野での応用がなされている。特に、磁性材料はサイズが小さくなり多磁区構造から単磁区構造をとるようになるとバルクの物質より保磁力が著しく増大する⁽¹⁾ことや、それよりさらにサイズが小さくなると格子の熱的ゆらぎのために磁化全体がゆらいで強磁性体から常磁性体に変化することなどユニークな特性が報告されている。磁性微粒子はこういった特有の性質を活かして、HDD（ハード・ディスク・ドライブ）の防塵シール、比重差選別装置、磁性トナー、磁気共鳴画像（MRI）診断造影剤など、様々な用途に広く利用されている。他にもバイオ分野においては磁気を利用した薬物送達キャリアーや細胞の分離を行うアフィニティ磁性微粒子など、幅広い応用が期待された材料として注目をあびている。また、磁性微粒子は磁気記録媒体（フロッピーディスク、キャッシュカード、磁気テープなど）に使用されており、近年、デジタル化、IT化が進むにつれて、磁気記録媒体の需要が急速に高まっている。磁気記録では、データの長期保存（データの耐久性や安定性など）のために磁気特性の向上や粒子の形状や大きさの均一性が求められる。

こういった磁性微粒子材料のうち最も広く産業応用されているのが $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ （マグネタイト）微粒子や $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ （マグヘマイト）微粒子である。これらの微粒子は安価で優れた磁気特性を有するためこれまで広く用いられてきた。しかし、前述のような近年の新しい用途にはより高い磁気特性が求められており、従来の $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子や $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の磁気特性では不十分である。そこで、共沈法を用いて $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子をベースとした、より優れた磁気特性を有する新たな磁性微粒子の創製を目指した。具体的には、 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子単体では現在以上の磁気特性の向上が期待できないため、 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ に他の金属元素を添加することで磁気特性の改善を試みる。また試料作製に用いた共沈法は液相法による金属微粒子の代表的な製法の一つであり、合成時の条件によって比較的容易に微粒子の諸特性を制御でき化学的均一性の高い微粒子を得ることが可能である⁽²⁾。

本研究では、磁気特性の向上とその制御を目的としており、まず $\text{M}_x\text{M}_y\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の組み合わせにより種々の金属元素を添加したフェライト微粒子を作製し、その磁気特性を測定することで高い磁気特性を有する磁性微粒子の最適な組み合わせを探索、検討した。添加する金属元素として、 M_x 、 M_y の組み合わせには磁化の向上が期待される二価の遷移金属である Mn, Ni, Co, Zn, Fe を採用した。さらに、その最適な組み合わせの試料について共沈法の合成諸条件を変えて合成を行い、その諸条件が試料の磁気特性に与える影響について調査を行った。

2. 磁性体の理論

2.1 磁性

本研究で作製する $M_xM_yO \cdot Fe_2O_3$ 微粒子の重要な性質の一つに磁氣的性質(磁性)がある。磁石や磁気記録装置として広く利用されている磁石は強磁性体であるが、物質の磁性は以下のように分類できる。

(a) 反磁性(Diamagnetism)

反磁性物質では磁化率(Magnetic susceptibility)の値は小さく、負となる。つまり外部磁場が働いたときも磁場の方向とは逆の向きに磁化される。

(b) 常磁性(Paramagnetism)

外部磁場がないとき、磁気モーメントの配向は熱運動のために無秩序となり互いに打ち消しあい全体としてみると磁化を示さない。外部磁場が作用するときは全体として磁場の方向に磁化される。

(c) フェロ磁性(Ferromagnetism)

フェロ磁性体では物質中の磁気モーメントが平行に並んでおり、原子の磁気モーメントが互いに強く相互作用して、外部磁場がない場合でも自発的に並んでいる。

(d) フェリ磁性(Ferrimagnetism)

フェロ磁性とほぼ同じ磁気特性を示すが、フェロ磁性では磁気モーメントが平行に並んでいるが、フェリ磁性では磁気モーメントが逆平行となっている。そのためフェリ磁性の磁気モーメントはその差となり生じる。

(e) 反強磁性(Antiferromagnetism)

反強磁性体はフェリ磁性と同じく磁気モーメントが逆平行となって、その大きさが等しい物質である。

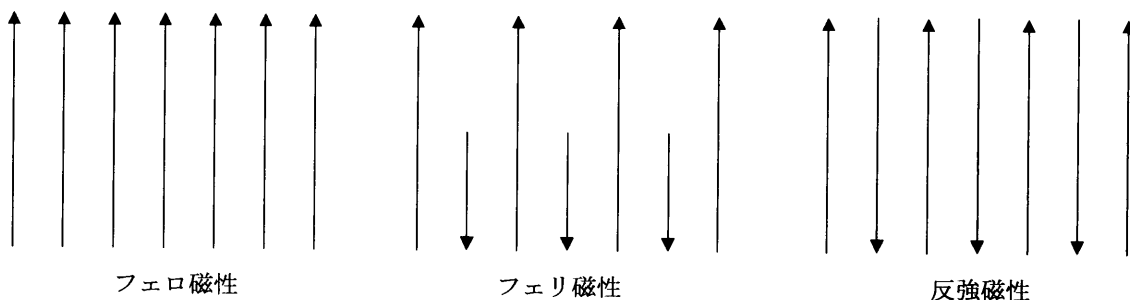


Fig.2.1 磁気モーメントの配列

2.2 物質の磁気的特性

(a) 磁石とは

釘は磁石にくっつく。この針をはずして方向磁針に近づけると針がふれる。磁石にくっつける前の釘を方向磁針に近づけても針は動かない。釘を磁石につけたことによって、釘の性質が変わる。磁石を近づけても方向磁針の針が動くから、釘も磁石になったのだと考えることが出来る。このことを釘は磁化されたという。

この現象は次のように説明されている。釘に限らず、常温付近の鉄は、その内部が Fig.2.2 のようにいくつかの小部分に分かれていて、各小部分は一つの磁石になっている。その小部分を磁区、境界領域を磁壁と呼ぶ。磁石にはN極とS極があるが、各磁区の端は、それぞれ、N極とS極で、Fig.2.2の矢印は、一つの磁区の中でS極からN極に向けてひいてある。

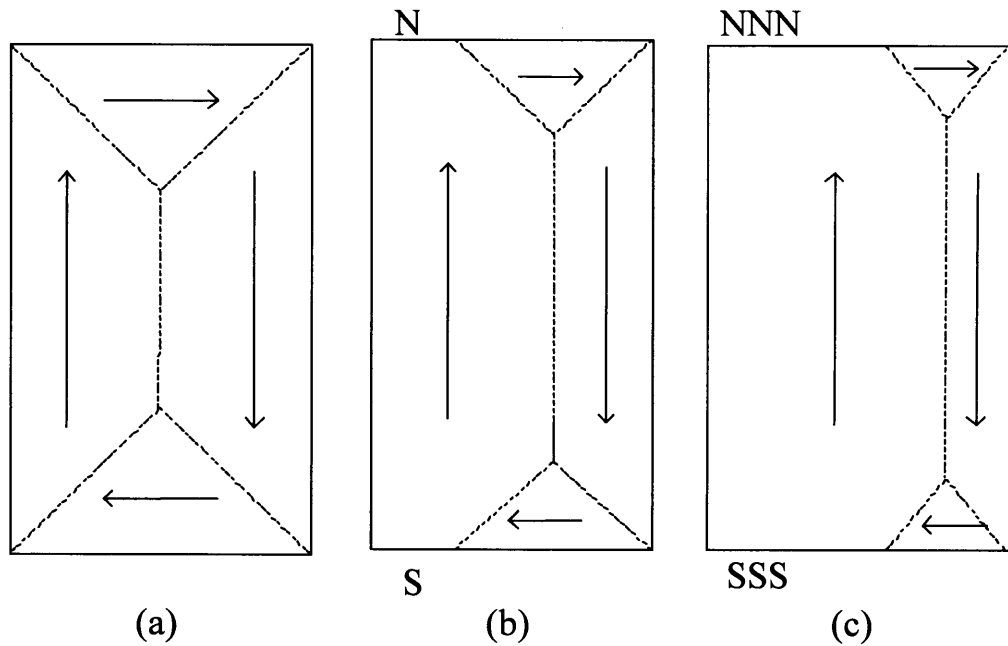


Fig.2.2 強磁性体の磁区構造

この Fig.2.2 のように、磁区ごとに磁石の向きが異なり、Fig.2.2(a)の試料では、試料の外表面には、磁極が現れない。したがって、この試料からは磁力線が外部にでておらず、方向磁針を近づけてもその針に何の変化もない。Fig.2.2(a)の試料に磁石を近づけるなどして外から磁場をかけると、磁壁が動き、磁区は Fig.2.2(b)(c)のように変わっていく。この過程で磁場に平行な向きの磁石をもつ磁区が増加し、同時に試料表面に磁極が現れる。こうして現れたS極は、方向磁針のN極を、N極は

方向磁針の S 極を引きつける。釘は、このようにして、磁化されるのである。磁石を遠ざけて、外からの磁場がなくなると、試料の元の Fig.2.2(a)の状態に戻ろうとするのであるが、磁壁が移動の途中で試料中の不純物や格子欠陥などにひっかかると、完全に元には戻れず、Fig.2.2(b)のような状態で止まってしまう。磁石から離れた直後の釘は、この状態になっており、まだ表面に磁極がのこっている。方向磁針を近づけるとその針が動くのである。このときの試料の磁石の強さを残留磁化という。この試料の磁区構造を Fig.2.2(a)の状態にまで戻すには、ある強さの反対向きの磁場をかけて、途中でひっかかっている磁壁を強引にもとの位置へ動かしてやらなくてはならない。このときの磁場の強さを保磁力という。

(b) 磁化曲線

釘を電磁石の磁場の中に入れて、磁場を変えながらその磁化の変化を測ると、それは Fig.2.3 のようになる。ここで磁化というのは、単位体積中の磁気モーメントのことであるが、要するに釘の磁石の強さのことである。始めに釘は磁石になっていなかったとして A から出発する。

この点は磁場も釘の磁化もゼロの点である。磁場をかけてしだいに強くすると、釘の磁化も増加し、①と記した曲線をたどっていく。やがて、磁場をいくら強くしてもそれ以上釘の磁化は増加しなくなる。このときの釘の磁化を「飽和磁化」という。そこで B までいったところで磁場を弱くしてゆく。このとき、釘の磁化は①に沿ってではなく、②の曲線のように減少していく。したがって磁場の値がゼロになっても、釘はなお磁化をもっている。このときの磁化 M_r が残留磁化である。磁壁がどこかにひっかかっている、元に戻れないのである。ここから、磁場の向きを逆転して、強くしていくと、保磁力 H_c のところで釘の磁化はなくなり、さらに磁場を強くしていくとやがて、釘の磁化は、先ほどとは反対向きに飽和する。C の点から再び磁場を弱くしていくと、釘の磁化は今度は③の曲線に沿って変動する。このような曲線を磁気ヒステリシスと呼ぶ。

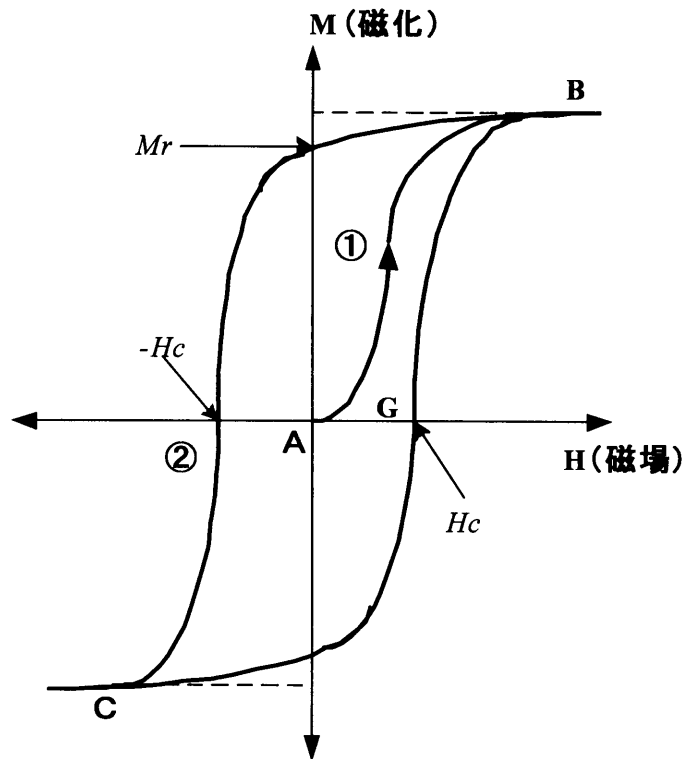


Fig.2.3 磁場による磁化曲線

(c) 軟磁性と硬磁性

磁性材料のなかでも最近、急に利用が盛んになってきたのが、ハードディスクドライブの防塵シールや、キャッシュカード、フロッピーディスク、カセットテープなどの磁気記憶媒体である。そこでは、マグネタイトやマグヘマイトが利用されているが、この場合の有用な磁性体とは、残留磁化が大きく保磁力・飽和磁化の大きいものである。実際、録音済みのカセットテープでは、鉄粉は磁化されて残っているのだから、これは残留磁化がテープにはりついているようなものである。再生時はこの残留磁化の信号を電気信号に変えるわけで、出力を大きくするためには残留磁化が強いほどよい。また、磁化された酸化鉄が内部につくる反磁場によって自分の磁化を消してしまわないためには、保磁力の大きいことが必要である。それに、保磁力が強ければ磁気転写もおこりにくい。磁気転写とは、リールにまいた磁気テープのある部分の作る磁場によって、巻き重ねた上下のテープの部分に、その部分の記録が転写されることをいう。

強磁性体は、その材料の種類によって、Fig.2.3 のような特有のヒステリシスループを描く。保磁力 H_c の大きいものは、硬磁性材料と呼ばれ、永久磁石に用いられる。一方、 H_c の小さいものは軟

磁性材料と呼ばれ、普通、透磁率が大きく、電力用変圧器、モータ、発電機に用いられる。

(d) 磁気モーメント

それぞれの磁区の中がどうなっているのか局在スピン模式図を用いて考える。この模式図では各原子が小さな磁石、すなわち磁気モーメントを持っていて、それはその原子に局在した内殻電子が担っていると考えるのである。Fig.2.4 の丸は、各原子に局在した内殻電子を、矢印はその磁気モーメントを表す。矢印の先端が N 極、尻尾が S 極である。

ある試料の中の内殻電子の磁気モーメントが Fig.2.4 (a)のように互いに勝手な方向を向いているとき、その試料はまったく磁石の性質をもたない。磁区構造もないのである。それに対し、釘の中ではとなりあう原子の磁気モーメントの間に互いに平行になろうとする力が作用し、大部分の磁気モーメントが Fig.2.4 (b)に示したように同じ向きに揃うようになる。この Fig.2.4 (b)では、他の方向を向いている磁気モーメントもあるが、大部分は上を向いている。したがって、この領域は、正味、上向きの磁石になっている。このような磁区の内部の単位体積あたりの磁気モーメントの和を自発磁化という。なお、大多数の磁気モーメントとは違う方向を向く磁気モーメントの数は、温度が下がるにつれて少なくなっていく、絶対零度では一つの磁区の中の磁気モーメントはすべて同じ方向を向いている。

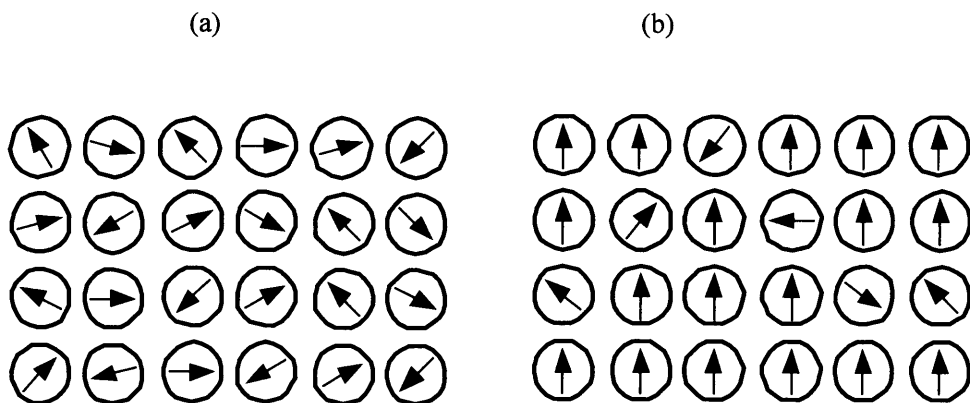


Fig.2.4 各原子に局在する内殻電子と磁気モーメントを示す局在スピン模式図

このように電子などのもつ磁気モーメントの向きが揃おうとする性質を強磁性といい、強磁性をもつ物質を強磁性体という。また、磁気モーメントを互いに平行にしようとする力を強磁性相互作用という。

(e) 磁区構造

Fig.2.5(a)のように、一つの鉄の塊の中ですべての磁気モーメントが全部同じ向きに揃っていたとする。内部で接近しているN極とS極は、合わせると磁極がないのと同じだから簡単化するために消してしまうと、Fig.2.5(b)のように、試料の両端に磁極が残る。こうして残ったN極から磁力線がでてS極にはいる。このうち、試料の中を通る磁力線と、Fig.2.5(a)の各磁気モーメントとは向きが反対である。このような磁場を反磁場という。ところで、ここで考えている内殻電子の磁気モーメントは、いつも磁力線と同じ向きになろうとする性質がある。それなのに、試料の両端からでる磁力線とは反対向きなので、これは大変「居心地」が悪く、なんとかして、もっと「居心地」をよくしようとして自ら向きをかえて、磁区構造ができるのである。

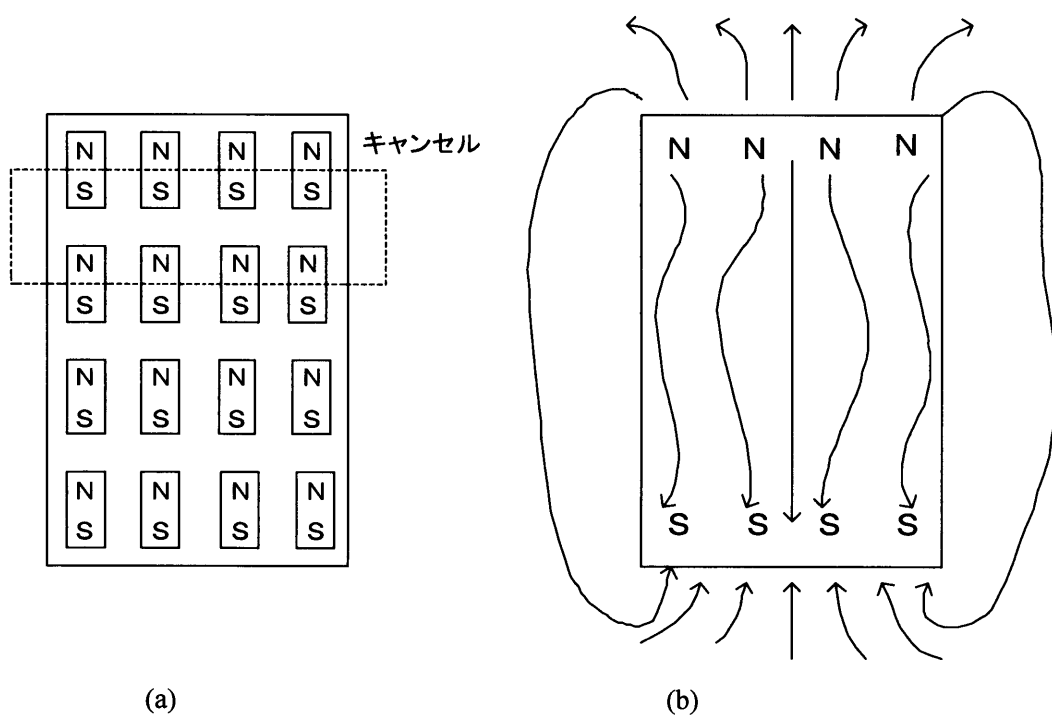


Fig.2.5 磁区構造ができる原理

(f) 超微粒子の単磁区構造

磁壁の両側にある原子の磁気モーメントの間に強磁性相互作用が働いて互いに平行となろうとするのだから、磁壁の中の磁気モーメントは、少しずつ向きを変えているはずである(Fig.2.6)。強磁性相互作用にとってはこの向きの変更はなるべくゆっくり行われたほうが良い。そのためには、磁壁は厚いほうがよさそうだが、磁壁は厚ければよいというものでもない。それは、固体中では結晶構造の異方性を反映して、磁気モーメントの向きやすい方向(これを磁化容易軸という)と向きにくい

方向があるからである。この異方性を磁気異方性という。例えば、Fig.2.6において上下方向が磁化容易軸で、磁気モーメントは、上か下を向きやすいとする。すると、磁壁の中の磁気モーメントは、どれも向きたくない方向に向くことを強いられていることになる。このような磁気モーメントの数をなるべく少なくしようとすると、磁壁は薄いほうが良い。

磁壁の厚さというのは、これら二つの相反する要請を妥協させるように決まる。その予想値は研究者により、また研究対象である物質によりばらばらであるが、100nm から、1000nm の間のようなものである。

粒径が磁壁の厚さ程度になると、その中に磁区をしきる磁壁のできる余地がなくなるので、このような微粒子は、単一の磁区をもつことになる。これを単磁区構造という。

単磁区構造になった微粒子では、その表面に N 極と S 極が現れることになる。従って超微粒子は、それ自身が一つの小さな磁石であり、磁化された砂鉄と似ている。磁石の上に紙を置き、その上に砂鉄を撒くと砂鉄の一粒一粒が磁石になり、それが磁力線に沿って並ぶ。このとき、一つの粒の N 極はとなりの粒の S 極にくっついて、こうして砂鉄は鎖状に並ぶのである。砂鉄の場合は磁区構造を持つので、磁石を近づけてはじめて磁化された砂鉄が鎖状に並ぶのだが、強磁性体超微粒子の場合は、磁場がなくとも磁石になっているのだから、外から磁場をかけなくても鎖状に並ぶことが期待される。

このような単磁区構造の超微粒子の保磁力は、バルクな物質より大きくなることが期待される。実際、実験によると、150nm の超微粒子の保磁力は、2000 nm の粒子の二倍強もある。ちなみに、鉄の超微粒子は、直径が 200 nm 程度よりも小さくなると単磁区構造になると考えられている。

単磁区構造の磁性体の保磁力が大きいのは、自発磁化の反転が粒子内の磁気モーメントの一斉回転によって起こるからである。反転する前も後も、自発磁化は磁化容易軸を向くのだが、回転の途中で、本来なら向きたくない方向を向かなくてはならない。いわば、磁気モーメントは異方性エネルギーという山を越えなくてはいけないわけである。バルクな磁性体の磁化は(磁場が極端に大きくない限り)、磁壁の移動によって起こる。このときも磁壁内部の磁気モーメントは異方性エネルギーの高い方を向いているが、それは磁場をかける前からそうだったのであって、磁壁の移動に際してエネルギーの高い磁気モーメントの数が増えるわけではない。それに対して、回転磁化の場合は、異方性エネルギーの山を越えるだけの活力を磁気モーメントに与えるために、強い磁場をかけなくてはならないのである。

この異方性エネルギーは、回転する磁気モーメントの数に比例するのだから、大きい粒子ほど回転しにくく、保磁力も大きい。逆に保磁力は、粒径が小さくなって磁気モーメントの数が小さくなるほど弱くなる。そうして、あるサイズ以下の微粒子の保磁力の大きさはゼロになる。これは、異方性エネルギーがなくなるからではない。異方性エネルギーの効果は磁気モーメントの向きが熱的ゆらぎによって弱められる。このために、ある大きさより小さい微粒子では絶対零度でない限り、異方性エネルギーの効果より熱的ゆらぎの効果が上回るようになる。したがって、見かけ上異方性エネルギーがなくなり、保磁力はゼロになる。

そこで、単磁区構造の微粒子の、保磁力とサイズの関係を図示すると Fig.2.7 の実線のような

る。横軸は超微粒子の直径を現し、 D_p というのが保磁力がゼロになる時の直径である。後で分かるように、 D_p は温度に依存するが、実験によると、常温の鉄の場合には100 nm程度で、粒子のサイズが充分大きくなると、今度は保磁力はFig.2.7に点線で示したように減少していく。これは磁区構造が出来て、磁壁の移動による磁化反転が起こるからである。また、強磁性相互作用は、磁場と同じ働きをするという意味である。強磁性体での自発磁化とは、外からの磁場はなくても強磁性相互作用による磁場によって自発的にできた磁化という意味である。

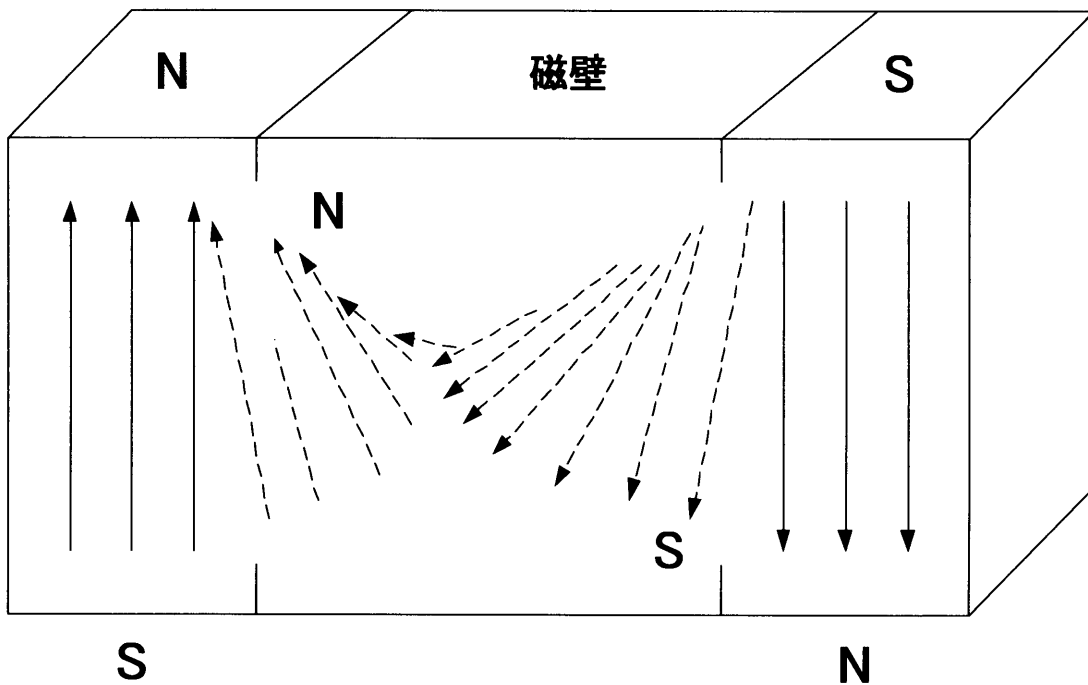


Fig.2.6 磁壁とその付近の磁気モーメント

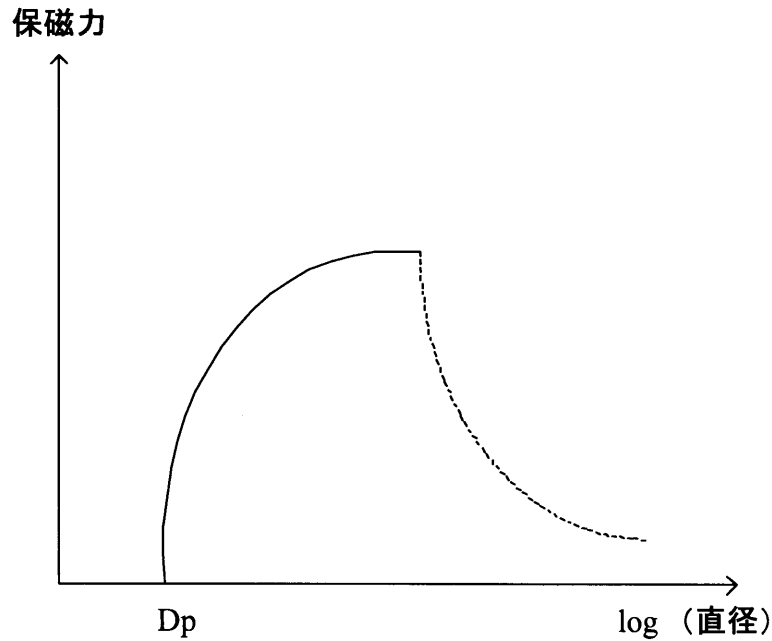


Fig.2.7 単磁区構造の強磁性微粒子の保磁力とサイズの関係

詳しい理論によると、一個のイオンの持つ磁気モーメントを μ ，単位体積中のイオン数を N として、磁化の値 M は、磁化 M として

$$M = N_{\mu} B_s \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right)$$

とすると

$$B_s(x) = \frac{2S+1}{2S} \operatorname{ctnh} \left(\frac{(2S+1)x}{2S} \right) - \frac{1}{2S} \operatorname{ctnh} \left(\frac{x}{2S} \right)$$

と定義されるブリルアン関数と呼ばれる関数を用いて表される。全ての磁気モーメントの向きが揃えば、全磁気モーメントの大きさは飽和値 $N\mu$ のなるはずだから、ブリルアン関数は、実際の磁化が飽和値よりどれだけ小さいかを表している。 S は、イオンの持つ電子スピン量子数と呼ばれ、イオンの元素によって $1/2, 1, 3/2, \dots$ という整数または奇数の半分の値をとる量である。スピン量子数が S の場合、磁気モーメントは $(2S+1)$ 種類の向きを向くことができる。

また、磁化は、磁場と温度に依存するが、この二つの量にばらばらに依存するのではなく、 (H/T) という組み合せたものの関数だということも重要である。また、 $B_S(X)$ という関数は、 $S \rightarrow \infty$ である関数 $L(X)$ に近づく。この関数はランジュバン関数と呼ばれ、磁化を古典統計力学で計算すると、 B_S の代わりにこの関数が出てくる。

$S \rightarrow \infty$ の時、

$$B_S(x) \rightarrow L(x) = \operatorname{ctnh} \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right) - \left(\frac{k_B T}{\mu H} \right)$$

……(ランジュバン関数の式)

常磁性体の試料に非常に強い磁場をかけると磁化は飽和し、そのとき試料中の全ての磁気モーメントは同じ方向を向く。磁化を飽和させて磁場を切ると、この試料の磁化は再びゼロとなる。これは、磁場がない時の常磁性体は、磁化のない状態が最も安定しているからである。実は磁化は、一度にゼロになるのではなく、ある一定の時間変化を経てゼロになる。この現象を磁気緩和現象(厳密には縦磁気緩和)という。

$$M(t) = M_0 \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right)$$

この緩和は、必ずしも磁化が飽和したところから始まる必要はなく、 M_0 は磁場をきる直前の、任意の磁化の値である。 τ は緩和時間と呼ばれ、試料の種類や温度に依存する。磁化は、磁気を切ってから τ 秒後に、初期値の $1/e$ となり、その後は、 τ 秒ごとに公比 $1/e$ で等比数列的に減少する。

磁気緩和は、磁気モーメントの熱的ゆらぎによって起こる。たとえば、全ての磁気モーメントを磁場の方向にそろえても、磁場を切ると個々の磁気モーメントは再び自由に向きを変え始める。

(g) 超微粒子の磁気緩和と超常磁性

ここでは、直径が Fig.2.7 の D_p より小さい単磁区構造の超微粒子について述べる。常温の鉄なら、数十 nm という小さい粒子である。ただし、個々の粒子は多数の磁性イオンを含んでいるが、イオンの持つ磁気モーメントの間の相互作用の影響は熱的なゆらぎに比べて充分強いため、イオンの磁気モーメントはそれぞれの粒子内部では向きが揃っている。すなわちそれぞれの粒子は、飽和値に近い自発磁化を持っている。しかし、これらの超微粒子は互いにある距離を置いていて、粒子同士の磁気的な相互作用はないと考える。すると、Fig.2.8(a)のように微粒子ごとに磁気の向きはバラバラになっているであろう。この Fig.2.8 ではイオンの磁気モーメントを矢印で表したが、その代りに各超微粒子のもつ磁気モーメントの和を矢印で示すと、もう少し簡単な Fig.2.8(b)になる。こうなると、あたかもランダムに配置されたイオンの常磁性状態と同じような図になる。ただし、一つの矢

印が意味するのは粒子中の全磁気モーメントであり、粒子中の磁性イオンの数の平均値を N_p 、一個のイオンの持つ磁気モーメントを μ として $N_p \mu$ 程度の量を表す。いわば、巨大な原子の持つ磁気モーメントが常磁性状態にあるようなもので、超微粒子のこのような磁気状態を超常磁性状態とよぶ。

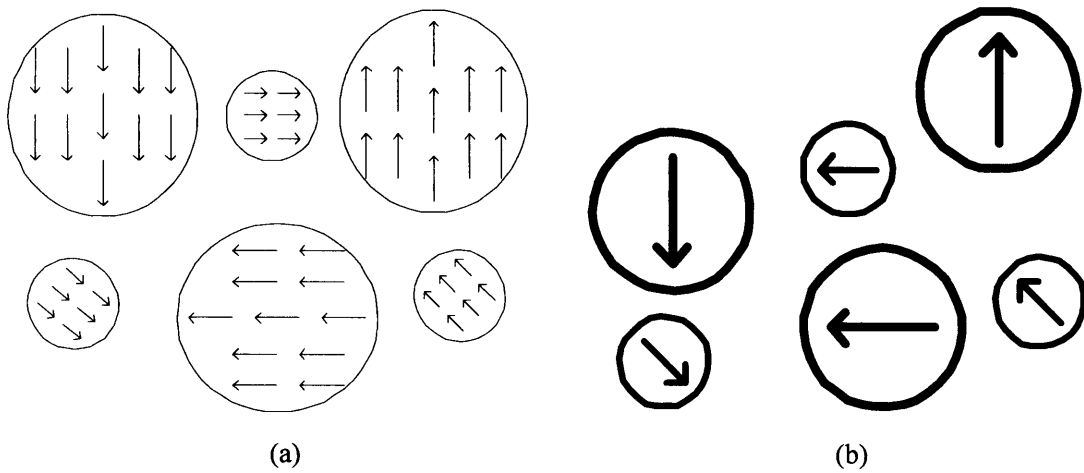


Fig.2.8 単磁区構造の超微粒子の集まり

超常磁性状態にある超微粒子を多数集めて実験試料を作り、磁場をかけると、その試料の磁気モーメントはどのようになるのであろうか。もし Fig.2.8(b)の各微粒子の磁気モーメントの向きが、熱的ゆらぎでランダムに方向を変えているのなら、一個のイオンの磁気モーメントの役割を担うのが、微粒子内の全磁気モーメントであるから、式(1)のイオンの磁気モーメント μ を $N_p \mu$ で置き換え、イオンの数 N を試料中の粒子数だと思えばよい。ところで、イオンの磁気モーメントが非常に大きくなると、ブリルアン関数はランジュバン関数になる。直径 50 nm の超微粒子でも数千個のイオンを含んでいるから、 $N_p \mu$ は非常に大きな数である。だから、超常磁性微粒子の磁化はランジュバン関数で表される。

ここで、これまでは Fig.2.7 の D_p より小さい粒子の話をしてきた。 D_p より大きい粒子は強磁性を示す。それでは、 D_p はどうやって決めるのか。

磁気モーメントが熱的にゆらいで、絶えずその向きを変えているという事は、常磁性イオンにありふれた現象であるが、それは一個のイオンだから起こりやすかったのである。超常磁性微粒子の磁気モーメントの向きが変わるためには、その構成要素の各イオンの磁気モーメントがほとんど一斉に向きを変えなくてははいけない。しかし、熱的にゆらいでいるのは個々のイオンの磁気モーメントで

あって、何千個もある磁気モーメントが一斉に向きを変えるということは非常にまれにしか起こらない。現実には起こることは、あるイオンの磁気モーメントが熱的ゆらぎによって下を向き、それがまだ上を向いたままの残りの磁気モーメントにひかれて再び熱的ゆらぎによって上向きに戻る前に、周囲にあるほかの磁気モーメントが下に向きをかえ、それがさらに周囲の磁気モーメントの向きを変えるというように、何段階もの反転が起こり、ついには全磁気モーメントが下向きになるということである。

ところが、ここにイオンの磁気モーメントの向きを妨げるものがある。異方性エネルギーである。Fig.2.7 の超微粒子の結晶軸は粒子ごとに異なり、そのために容易軸方向も格子ごとに異なるため、磁化の方向も粒子ごとにバラバラなのである。イオンの磁気モーメントが他の容易軸方向へ向きを変えるためには、異方性エネルギーのピークを越えなければならない。回転磁化の場合は、外からの磁場が異方性エネルギーのピークを越すのを助けたが、今度はそれぞれのイオン磁気モーメントは、外部からの助けを借りずに熱的にゆらぎながらこのピークを越えなくてはならない。

これより、熱的ゆらぎにより、全てのイオンの磁気モーメントが異方性エネルギーのピークを越す確率は、異方性エネルギーが大きいほど、また一つの微粒子中の磁気モーメントの数の大きいほど確率は小さくなる。従って、磁気モーメントをたくさん含む微粒子がその磁気モーメントの向きを変えるまでには、長い時間待たなくてはならない。すなわち、緩和時間が非常に長い。緩和時間は、前述の確率の逆数に比例するからである。緩和時間がどれほど強く微粒子の大きさに依存するかということを知るために、一つの例を示す。鉄微粒子の場合、常温において直径が 115 nm の場合の緩和時間は 10^{-1} 秒程度であるが、直径 150 nm になると 10^9 秒(約 30 年)になる。

超常磁性を観測するためには、タイムスケールに比べて、この緩和時間が短くならなくてはならない。緩和時間が長い微粒子は単磁区構造の強磁性体であり、その間にしばしば向きを変えるような緩和時間の短いものは超常磁性体である。

超常磁性の緩和時間は、粒子のサイズの他に、温度によっても変化する。温度が高いほど磁気モーメントは活性化され、異方性エネルギーのピークを越えやすい。すなわち、緩和時間が短いのである。いいかえれば、 D_p は温度が高いと大きくなり、温度が下がると小さくなる。

なお、これまで緩和時間は粒子のサイズや温度で決まると考えてきたが、粉体では緩和時間の長い粒子でも、液体に分散させコロイドにすると緩和時間を短くすることが出来る。その理由は、液体中では微粒子自体が回転できるからである。液体分子は絶えず超微粒子と衝突し、そのために超微粒子は絶えず動いている。これはブラウン運動と呼ばれる現象であるが、同時に向きも絶えず変わる。だから、磁化容易軸の向きが絶えず変動し、それに伴って超微粒子の自発磁化の向きが絶えず変わるのである。この場合、磁気モーメントの向きの変更に異方性エネルギーのピークを超える必要はないので、比較的大きい微粒子でもコロイドになれば超常磁性を示す⁽³⁾。

3. 試料作製

3.1 材料設計

本研究では、より優れた磁気特性を有する新たな磁性微粒子の創製を目指し、共沈法を用いて $M_xM_yO \cdot Fe_2O_3$ の組み合わせにより種々のフェライト微粒子を作製した。ここでは $M_xM_yO \cdot Fe_2O_3$ について述べる。

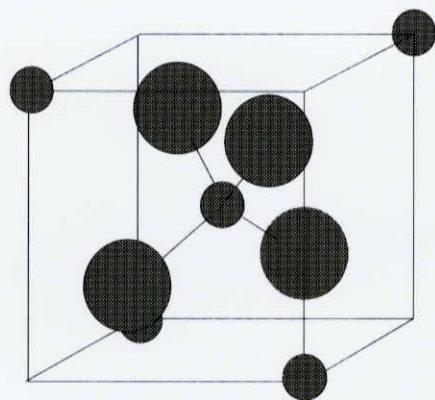
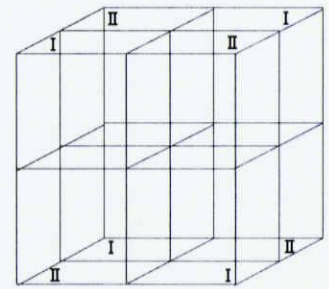
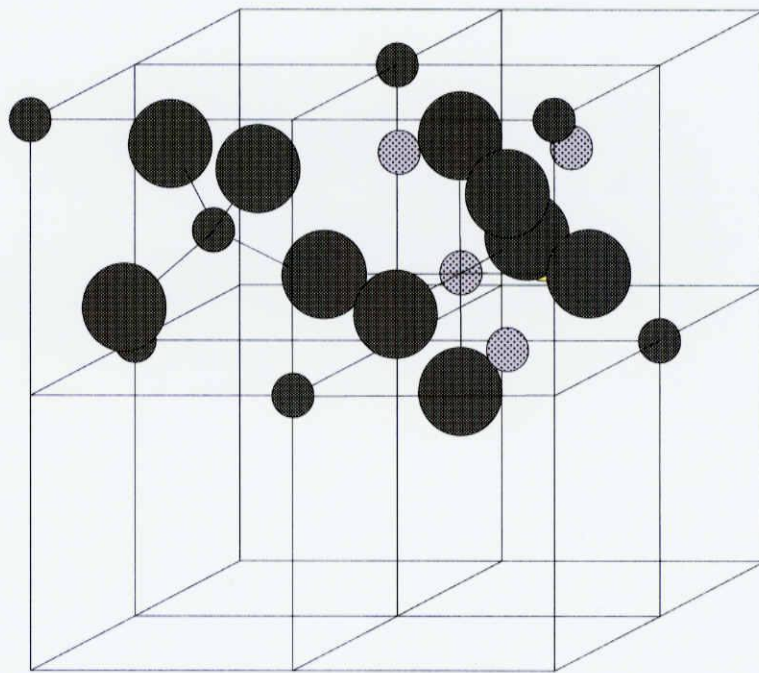
3.1.1 $M_xM_yO \cdot Fe_2O_3$

$M_xM_yO \cdot Fe_2O_3$ は $FeO \cdot Fe_2O_3$ を主成分とする磁性酸化物、フェライトの一種である。フェライトの組成は $M^{2+}O - Fe_2O_3$ または $M^{2+} - Fe_2O_4$ の一般式で表され、その結晶構造はスピネル型の立方晶系に属する、 M^{2+} には Fe の他に Mn, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, Cd, などがある。スピネル型構造の単位胞は 8 分子より成っている。すなわち上記の一般式の 8 倍の個数である 32 個の O^{2-} が面心立方最密充填構造を作り、8 個の M^{2+} と 16 個の Fe^{3+} は O^{2-} の間隙に入っている。これは O^{2-} のイオン半径が約 0.8 Å であり、 O^{2-} の方が大きいためである。Fig.3.1 にフェライトのスピネル型構造の単位胞を示す。

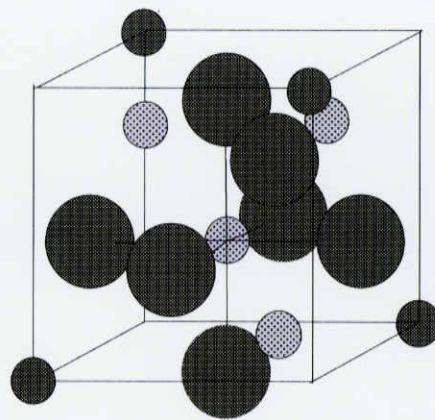
M^{2+} が Zn^{2+} または Cd^{2+} の時、 M^{2+} は 4 個の酸素に囲まれた格子点位置(A 位置)を占め、 Fe^{3+} は 6 個の酸素で囲まれた格子点位置(B 位置)を占める。このような金属イオン分布のフェライトを正スピネル型のフェライトと呼ぶ。

M^{2+} が Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , などの場合には、 M^{2+} は B 位置を占め、 Fe^{3+} の半数は B 位置を、残りの半数の Fe^{3+} は A 位置を占める。このようなフェライトを逆スピネル型のフェライトと呼ぶ。

スピネル型フェライトのうちで強磁性を示すのは逆スピネル型で、正スピネル型は常磁性を示す。逆スピネル型フェライトでは、A 位置を占める金属イオンと B 位置を占める金属イオンとの相互間に最も強力な超交換相互作用が働く。すなわち A, B 位置に存在する金属イオンの磁気モーメントを $\overline{Fe^{3+}} \left[\overline{M^{2+}} - \overline{Fe^{3+}} \right]$ のように互いに反平行に結合する作用であり、その結果両位置にある Fe^{3+} の磁気モーメントは打ち消され、B 位置に残存する M^{2+} だけが差し引きの自発磁化として現れる。これをフェリ磁性(ferrimagnetism)と呼ぶ。正スピネル型フェライトでは A 位置を非磁性体が占めるため、AB 間の超交換相互作用は存在せず、B 位置の 2 個の Fe^{3+} は $M^{2+} \left[\overline{Fe^{3+}} - \overline{Fe^{3+}} \right]$ のように互いに反強磁性結合をするため、磁気モーメントは完全に相殺されて自発磁化を示さない⁽⁴⁾。



A site



B site

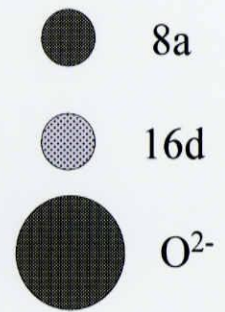


Fig.3.1 Spinel 構造

3.1.2 塩化物

$M_xM_yO \cdot Fe_2O_3$ は種々の塩化物を用い水溶液中で合成した。ここでは塩化マンガン、塩化鉄、塩化コバルト、塩化ニッケル、塩化亜鉛について述べる⁽⁵⁾。

塩化マンガン (II) ($MnCl_2$: manganese(II) chloride)

式量 125.84。無水物のほかに、二、四、六水和物が知られている。無水物は、金属マンガン塩化物を塩素気流中で熱するか、炭酸マンガン (II) あるいは塩化マンガン (II) 水和物を塩化水素気流中で熱すると得られる。あるいは酢酸マンガン (II) をベンゼン中で塩化アセチルと反応させても得られる。バラ赤色の三方晶系晶。潮解性。空気に触れると酸化されて褐色となる。融点 $652^{\circ}C$ 、沸点 $1190^{\circ}C$ 。密度 $2.98g \cdot cm^{-3}$ 。水 100g に 73.6g ($20^{\circ}C$) 溶ける。エタノールに易溶。塩化マンガン (II) 水溶液を $58^{\circ}C$ 以下で濃縮すると四水和物が得られる。四水和物 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ はバラ赤色の結晶。潮解性。密度 $2.01g \cdot cm^{-3}$ 。構造は *cis*- $[MnCl_2(H_2O)_4]$ 。 $87.6^{\circ}C$ で融解。水に易溶。エタノールに可溶、エーテルに不溶。真空中あるいは濃硫酸上で脱水すると二水和物 $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ が得られる。赤色の単斜晶系柱状晶。構造は *trans*- $[MnCl_4(H_2O)_2]$ の稜共有の重合体。六水和物は飽和水溶液を $-37^{\circ}C$ に過冷却して得られる。

塩化鉄 (II) ($FeCl_2$: ferric chloride)

式量 126.75。無水物のほかに一、二、四、六水和物も知られている。無水物は、鉄を乾燥塩化水素中で赤熱するか、水和物を塩化水素中で脱水すると得られる。淡緑色の六方晶結晶 (塩化カドミウム型構造)。密度 $2.99g/cm^3$ 屈折率 1.567。融点 $674^{\circ}C$ 。水、エタノールに易溶、アセトンに可溶、エーテルに不溶。湿った空気中では色が変わり、最後には赤褐色となる。水 100g に $10^{\circ}C$ で 64.4g、 $100^{\circ}C$ で 105.7g 溶ける。鉄、水酸化鉄 (II) あるいは炭酸鉄 (II) などを空気を断って塩酸に溶かすと水和物が得られる。ふつうには四水和物 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ がえられ、これは淡緑色の単斜晶系晶で、密度は、 $1.926g/cm^3$ で潮解性がある。エタノールに可溶。水 100g に $10^{\circ}C$ で 37.6g、 $70^{\circ}C$ で 45g 溶ける。

塩化鉄 (III) ($FeCl_3$: ferrous chloride)

式量 162.21。無水物のほかに水和物 $FeCl_3 \cdot nH_2O$ ($n=12, 2.5, 5.3, 5.6$) も知られている。無水物は、鉄粉を塩素気流中で熱するか、酸化鉄 (III) を塩化水素、塩化カルボニル、あるいは四塩化炭素などの中で熱すると得られる。また、水和物を濃硫酸上で脱水してもよい。透過光で紫赤色、反射光では暗緑色の六方晶系晶 (ヨウ化ビスマス (III) 型構造)。密度 $2.804g/cm^3$ ($11^{\circ}C$)。融点 $300^{\circ}C$ 、沸点 $317^{\circ}C$ 。溶液は、赤色、液体は赤色、気体は黄褐色。気体は $322 \sim 448^{\circ}C$ で Fe_2Cl_6 分子からなる。 Fe_2Cl_6 は四面体 Fe_2Cl_4 の稜共有の複核錯体。 $750^{\circ}C$ 以上では Fe_2Cl_3 となる。エタノール、エーテル、アセトンに易溶。有機溶媒中では単

量体として存在する。水 100g に 74.4g (0°C) , 535.8g (100°C) 溶ける。酸化鉄 (III) または水和酸化鉄 (III) を塩酸に溶かした溶液に塩化水素を飽和させると六水和物 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が得られる。六水和物は黄褐色の斜方晶系柱状晶または単斜晶系板状晶。潮解性。融点 36.5°C, 沸点 280°C。構造は *trans*- $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{-Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。水 100g に 246g (0°C) 溶ける。水溶液は強酸性でタンパク質凝固作用がある。その他の水和物として、 $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 赤色, 融点 73.5°C。 $\text{FeCl}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$: 暗赤褐色, 融点 56°C。 $\text{FeCl}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$: 暗褐色の単斜晶系晶, 融点 32.5°C。有機反応での酸化剤 (無水物), 写真製版などでの金属腐食剤, 媒染剤, 止血剤などに用いられる。

塩化コバルト (II) (CoCl₂ : cobalt(II) chloride)

式量 129.84。無水物と六水和物がよく知られている。無水物は三方晶系の青色葉状晶で潮解性がある。金属コバルト粉末に塩素を作用させるか, 六水和物を塩化水素中で脱水して製する。融点 735°C, 沸点 1049°C。密度 $3.37\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。湿った空気にさらすとピンク色に変わる。水, エタノール, アセトン, キノリン, エーテルなどに可溶。塩化水素気流中 500°C で昇華する。空气中で加熱すると 400°C で分解する。六水和物 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (式量 237.93) は単斜晶系の赤色柱状晶で, 少し潮解性がある。融点 87°C。密度 $1.92\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。八面体型 6 配置 $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の構造をとっている。水によく溶け, 赤色溶液となる。これに濃塩酸を加えるか, 溶液を加熱すると青色になる。エタノール, アセトンなどに可溶, エーテルに不溶。52~56°C で 4 分子の水を失い, 二水和物を生じる。

塩化ニッケル (II) (NiCl₂ : nickel(II) chloride)

式量 129.60。無水物はニッケル粉末を塩素気流中で加熱すると得られる。無水物の黄色結晶は密度 $3.55\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。塩化カドミウム (II) 型構造で, アンモニアを吸収し, 水に可溶である。水溶液を室温で濃縮すると六水和物が析出する。また, 40°C 以上では四水和物が, 75°C 以上では二水和物が析出する。最も得やすい六水和物は緑色で, 結晶格子内では *trans*- $[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ユニットがある。水溶液は酸性を示す。ほかに一および七水和物もある。

塩化亜鉛 (ZnCl₂ : zinc chloride)

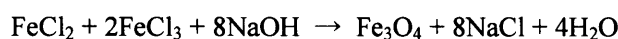
式量 136.30。白色の粉末, または塊状固体。吸湿性が極めて強い。無水物は塩化カドミウム型結晶構造の三方晶系晶。密度 $2.9\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。融点 283°C, 沸点 732°C。亜鉛を塩酸に溶かした溶液を蒸発濃縮して得られる。塩化水素ガスと亜鉛の反応を無水エーテル中で行わせるか, 28°C 以上の水溶液からは無水物が得られる。ほかに, 種々の水和物が知られている。水 100g に 432g (25°C), 615g (100°C) 溶ける。メタノール, エタノール, エーテル, アセトンなど含酸素有機溶媒や, ピリジン, アニリンにも易溶。水溶液はわずかに加水分解してクロロヒドロキソ亜鉛酸イオンを生じ, 溶液は酸性を示す。脱水剤, 防腐剤, 乾電池材料など, 医薬品など多くの用途がある。

3.2 試料作製方法

ここではまず、本研究の合成方法である共沈法について述べ、次に試料合成工程をフローチャートと併せて説明する。そして、 $M_xM_yO \cdot Fe_2O_3$ 微粒子の特性・挙動変化を知るために用いた種々の合成条件について説明する。

3.2.1 共沈法

共沈法は液相法による金属微粒子製法の一つである。共沈法の特徴として、大規模な実験装置を必要とせず比較的簡素な方法で合成を行うことが可能であり、短時間に大量生産が可能であることが挙げられる。本研究の合成装置を Fig.3.2 に示す。以下に、本研究における共沈法上の化学反応式を示す。



3.2.2 試料作製工程

以下に $M_xM_yO \cdot Fe_2O_3$ 微粒子の具体的な作製工程を示す。また、フローチャートを Fig.3.3 に示す。

i) M^{2+} (Mn, Co, Ni, Zn) と塩化鉄を混合した水溶液の作製

M^{2+} (Mn, Co, Ni, Zn) と Fe^{2+} , Fe^{3+} のモル比率を変化させ、合わせて 14[mmol]となるようにし、100[ml]の蒸留水に溶かす。この蒸留水は酸化を防ぐために Ar ガスを通付加した。また、 M_x , M_y の組み合わせやその混合モル比率は、後述する比率に設定する。

ii) 還流加熱

サーモマグネスターラ(Thermo magnestir: MGH-110, SHIBATA 社製)を用いて i) で作製した混合溶液を攪拌しながら 333[K]または 348[K]または 363[K]に加熱保持する。この混合溶液に 3 規定の NaOH 水溶液を適量添加することで pH 値を調整する。この状態を 60[min]保持しながら攪拌し、デジタル pH 計(pH meter-691, メローム社製)にて溶液の pH を測定する。なお、合成中に pH が暫時変化するため、NaOH を添加した直後の最大値を合成時 pH とする。

iii) 遠心分離

冷却後、遠心機(Centrifuge-5010, KUBOTA 社製) (Fig.3.4)により 3000[rpm]で 15[min]遠心分離を行い、沈殿物を得る。

iv) 洗浄

遠心分離によって得られた沈殿物を 2 回洗浄する。これにより、上式にある NaCl を洗い落とす。

v) 凍結乾燥

iv) で得た沈殿物を液体窒素に浸けて凍結し、凍結乾燥装置(FZ-1(77400)型, ラブコンコ(株)製)によって、試料の粉体を得る。

凍結乾燥とは水溶液及び水分を含む物質を急速に氷点下の温度で凍結させ、その凍結物の水

蒸気圧以下に減圧して水を昇華させて除去し、物質を乾燥させる方法である。凍結の際に急冷することで結晶は微細になる。特に生体試料の乾燥には適しており、凍結乾燥された試料は、形態的・機能的にもその生体試料が本来持っている性質をできるだけ失わずに保存できる利点がある。Fig.3.5 に水溶液の圧力-温度状態図、Fig.3.6 に凍結乾燥装法の概念図、Fig3.7 に凍結乾燥装置を載せる。

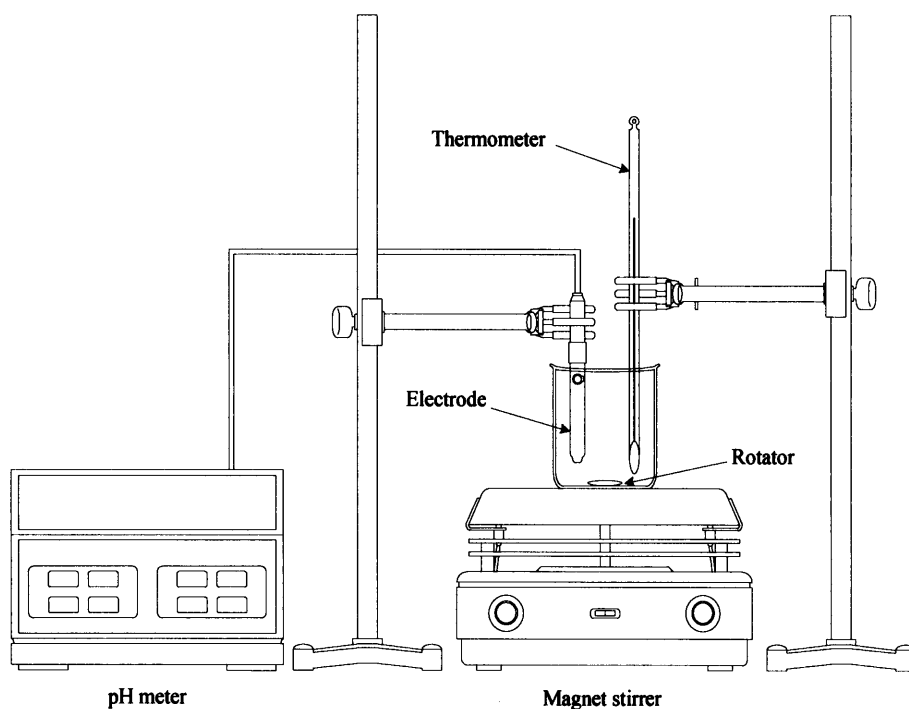


Fig.3.2 合成装置

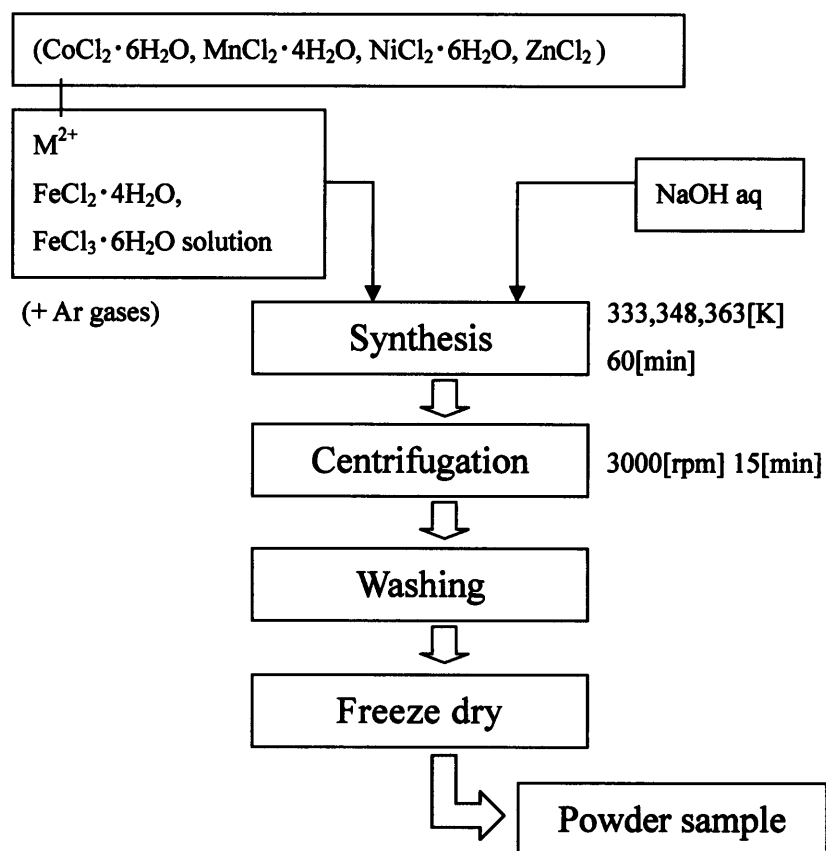


Fig.3.3 合成過程

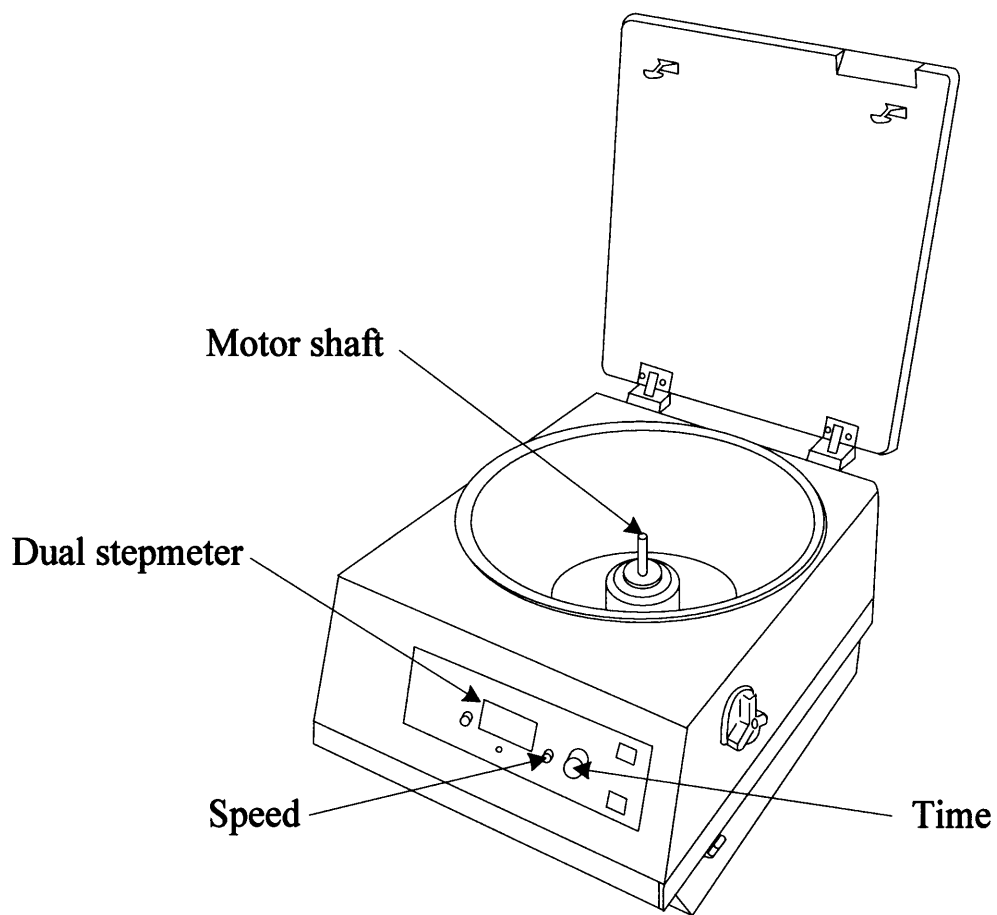


Fig.3.4 遠心分離機

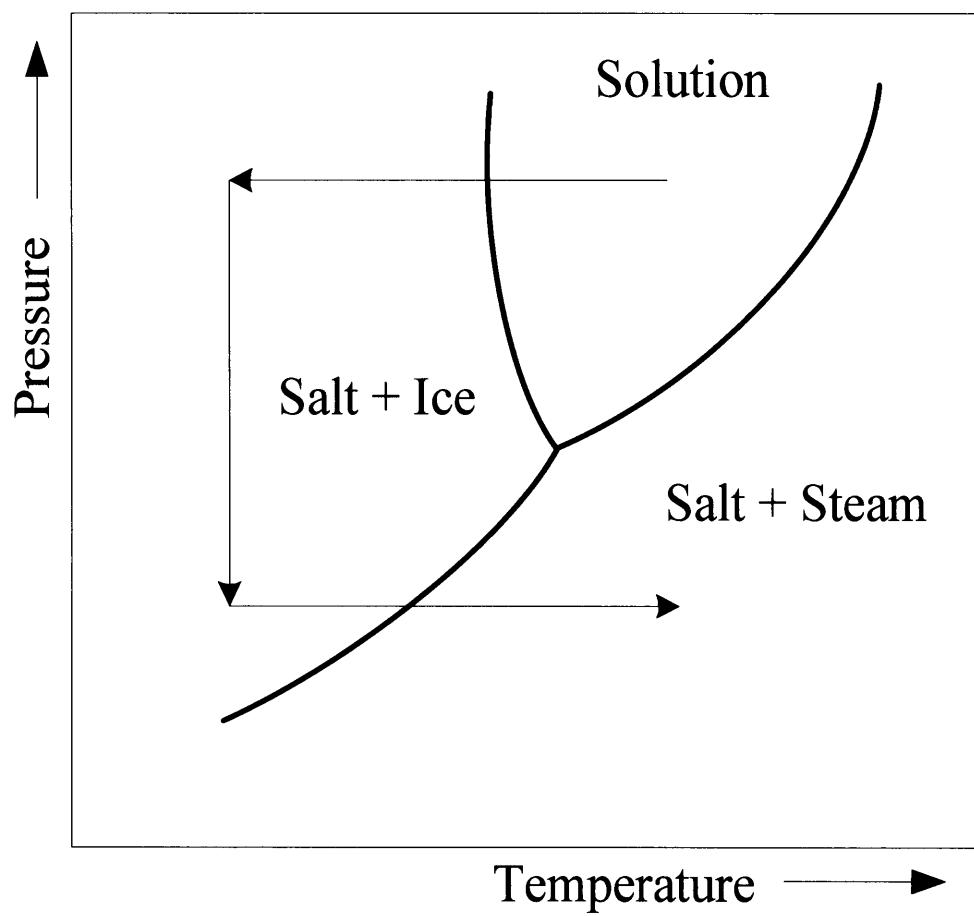


Fig.3.5 压力-温度状态图

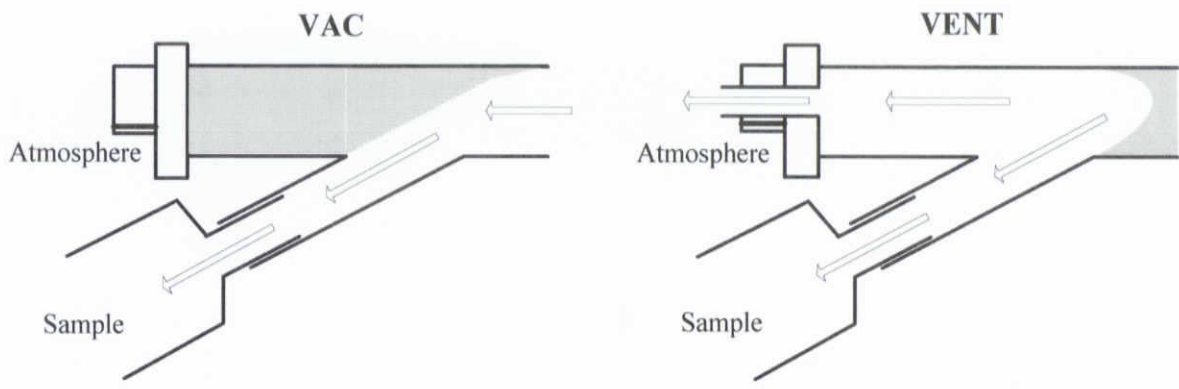


Fig.3.6 凍結乾燥



Fig.3.7 凍結乾燥装置

3.2.3 合成条件の設定

共沈法は液相法による金属微粒子の性質を考慮して本研究では様々な合成条件を与え、 $M_xM_yO \cdot Fe_2O_3$ 微粒子の特性の変化を調べた。以下に合成条件を述べる。

(1) M_x, M_y の組み合わせ

M_x, M_y の組み合わせを変えることで磁気特性にどのような影響を与えるかを調べた。Table 1 に示すような M_x, M_y の組み合わせに設定した。フェライトの逆スピネル構造より、二価と三価の金属の比率は 1:2 で高い飽和磁化値が期待できるため、二価 : 三価 = 1 : 2 に設定した。つまり $M_xM_yO \cdot Fe_2O_3$ とした。

(2) 混合モル比率

二価イオンと三価イオンの混合モル比率を変えることで飽和磁化値にどのような変化をもたらすのかを調べる。さらに、 Co^{2+} の混合モル比 (x とする) を変えることにより飽和磁化値にどのような影響をもたらすかを調べる。これにより、 $ZnCoFe \cdot Fe_2O_3$ の混合モル比の検討を行う。

(a) 過去の研究において、共沈法を用いて作製した $FeO \cdot Fe_2O_3$ (マグネタイト) 微粒子では二価イオン (Fe^{2+}) と三価イオン (Fe^{3+}) の混合モル比が二価 : 三価 = 1:2 で高い飽和磁化値を示した⁽⁷⁾。そこで、 Co^{2+}, Zn^{2+} を固溶させた際、二価イオンと三価イオンの混合モル比率を変えることで飽和磁化値にどのような変化をもたらすのかを調べた。

(b) Co^{2+} の混合モル比 (x とする) を変えることで飽和磁化値にどのような変化をもたらすのかを調べる。二価イオン ($Co^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}$) : 三価イオン (Fe^{3+}) = 1 : 2 と設定した。我々の過去の研究より、共沈法を用いて作製した $ZnFeO \cdot Fe_2O_3$ では $Zn_{0.17}Fe_{0.83}O \cdot Fe_2O_3$ で高い飽和磁化値を示したので、 Zn^{2+} と Fe^{3+} のモル比はこの値を採用した。つまり、 $Zn_{0.17}Co_xFe_{0.83-x}O \cdot Fe_2O_3$ とし、 x の値を $x = 0, 0.08, 0.21, 0.33, 0.42, 0.50, 0.63, 0.83$ と変化させた。これにより、高磁化が期待できる $0.17Co_xFe_{0.83-x}O \cdot Fe_2O_3$ 微粒子作製の混合モル比の検討を行う。

合成時における $Co^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}$ の混合モル比と、それに伴う蒸留水 100ml 当りの塩化コバルト、塩化亜鉛、塩化鉄(II)、塩化鉄(III)の具体的な投入量を Table.3.2 に示す。

(3) 合成時温度

$Fe(OH)_2$ は直接あるいは間接的に、反応温度によって Fe_3O_4 、 α または γ - $FeOOH$ のいずれかに変化する (Fig.3.8)。それぞれが生じる酸化温度は、出発懸濁液中のアルカリ添加比:R および $Fe(OH)_2$ 生成量によって決定され、 Fe_3O_4 の生成温度は $R=1.0$ で最も低くなる⁽⁶⁾。ここで、合成時温度の変化が $M_xM_yO \cdot Fe_2O_3$ 微粒子の特性にどのような影響を与えるかを調べるために、合成時温度を 333, 348, 363[K] に設定した。これは $FeO \cdot Fe_2O_3$ (マグネタイト) 微粒子を作製する場合、合成時の下限温度が 333[K] であること、また水溶媒の沸点付近である上限温度が 363[K] であること

により採用した。また、348[K]は333[K]と363[K]の中間の温度として採用した。

(4) 合成時 pH 条件

$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (マグネタイト) 微粒子において、塩化鉄(II)、塩化鉄(III)を用いた場合には、強アルカリによって $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ とした段階で、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が徐々に酸化されて $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (マグネタイト) が生じる。このときの酸化反応の条件により、化学組成や結晶構造が異なる (Fig3.9)⁽⁶⁾。 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の組成が溶液 pH 環境により変化することから、 $\text{M}_x\text{M}_y\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の特性も変化することを考慮して溶液 pH を変化させた。また本実験では、添加させる NaOH の量を設定し、pH 調整を行った。なお、合成中に pH が暫時変化するため、NaOH を添加した直後の最大値を合成時 pH とする。

Table 3.1 M_x , M_y の組み合わせ

$NiFeO \cdot Fe_2O_3$	$CoNiFeO \cdot Fe_2O_3$	$CoMnFeO \cdot Fe_2O_3$
$ZnFeO \cdot Fe_2O_3$	$CoFeO \cdot Fe_2O_3$	$CoZnFeO \cdot Fe_2O_3$
$MnFeO \cdot Fe_2O_3$	$MnZnFeO \cdot Fe_2O_3$	

Table 3.2 $Zn_{0.17}Co_xFe_{0.83-x}O \cdot Fe_2O_3$ における混合モル比 x とそれぞれの投入量

全混合量 14mmol

x	ratio of starting material (mol%)			material input (g)			
	Co	Zn	Fe	Co^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
0.00	0.00	5.56	94.44	0.00	0.11	0.77	2.52
0.08	2.78	5.56	91.67	0.09	0.11	0.70	2.52
0.21	6.94	5.56	87.50	0.23	0.11	0.58	2.52
0.33	11.11	5.56	83.33	0.37	0.11	0.46	2.52
0.42	13.89	5.56	80.56	0.46	0.11	0.39	2.52
0.50	16.67	5.56	77.78	0.56	0.11	0.31	2.52
0.63	20.83	5.56	73.61	0.70	0.11	0.19	2.52
0.83	27.78	5.56	66.67	0.93	0.11	0.00	2.52

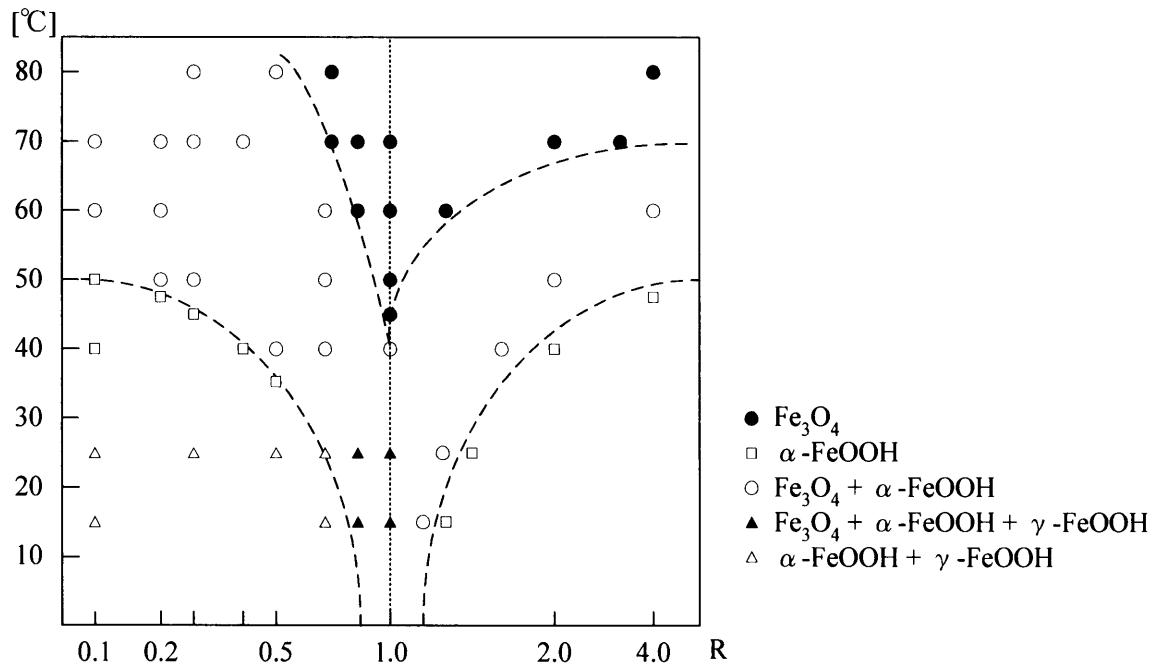


Fig.3.8 酸化条件と鉄酸化物の関係

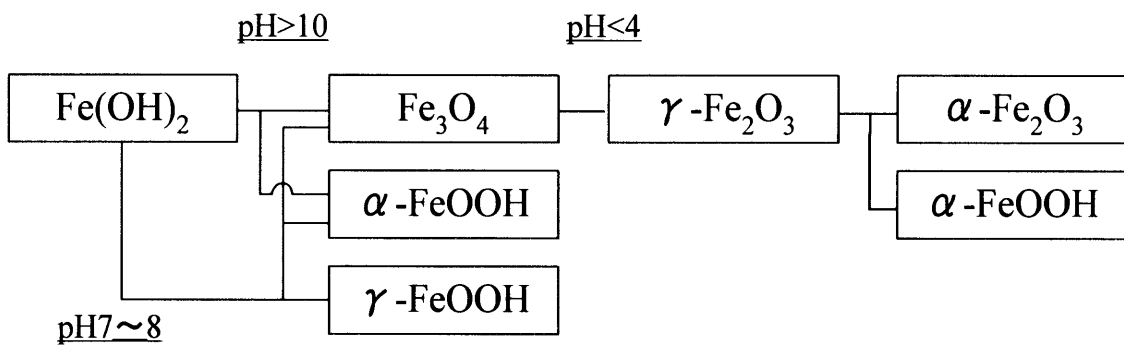


Fig.3.9 水酸化鉄(II)の変化

4. 評価方法

本研究で用いた試料の磁気特性，粒子径，組成は材料の作製条件により変化するものと考えられる．各測定を行うことにより，各試料の特性挙動について調べ，合成条件との関係を明らかにし，合成条件による材料特性制御を評価した．

4.1 磁気測定

測定装置は試料振動型磁力計(Vibrating Sample Magnetometer : VSM-5, 東英工業(株)製)(Fig.4.1.(a))を用いた．試料を一定の振動数で振動させることにより，試料の持つ磁気能率が空間的に振動し，それが検出コイル内で磁気能率に比例し，振動周波数と同一周波数の信号を誘起することを利用する．この装置は磁気能率を直接測定するので，外磁場は試料を磁化するためのみに用いられるのであって，残留磁気も測定できる．そのほかにも，比較的丈夫で扱いやすいこと，試料を固定して異方的な性質をはかれること，強い磁性から弱い磁性まで電気的な回路の調節のみで数桁の範囲をカバーできること等，多くの特徴を有している．

測定の前準備として凍結乾燥で得られた粉体をシリンダー型のサンプル容器に隙間なく詰め込み，試料の質量を測定する．Ni 標準試料($M_s=5.0[\text{emu}]$ ，東英工業(株)製)を用いて装置の校正を行った後，室温中で $M_xM_yO \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粉体試料の測定を行い，M-H 曲線を描く．最大印加磁場 $16[\text{kOe}]$ における試料の飽和磁化値を求め，あらかじめ求めておいた質量で除することにより，単位質量あたりの飽和磁化を得る．Fig.4.1.(b)に VSM の概念図を示す．

4.2 組成分析

4.2.1 EPMA

電子線プローブマイクロアナライザ(EPMA, JEOL 製 JXA8900R WD/ED COMBINED MICROANALYZER[Fig.4.2])を用いて本試料の定性分析を行った．測定に用いた試料は，凍結乾燥により得られた粉末試料である．

4.2.1 原子吸光分光分析

原子吸光分光分析装置(ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETER, Thermo electron corporation 製 SOLAAR S series S2 [Fig.4.3])を用いて本試料の定性分析を行った．測定に用いた試料は，凍結乾燥により得られた粉末試料である．

4.2.3 X線回折解析

X線回折装置(X-Pert MPD型 Phillips製[Fig.4.4.(a)])を用いて本試料の定性分析を行った。測定に用いた試料は、凍結乾燥により得られた粉末試料及び標準試料として Fe_3O_4 , Fe_2O_3 である。X線回折装置は単結晶または粉末試料による単色X線の回折角を変えながら回折線の強度を計数管で測定し、強度と角度を自動的に記録する装置である。封入管のX線管を用い、スリットを組み合わせて、適当な開き角のビームをつくる。試料と計数管を連動するゴニオメーターが試料を Fig.4.4.(b)のように角運動： ω で回転すると同時に計数管を 2ω で回転し、その回転軸と平行な線焦点を用いて、回折線を計数管の直前で集める。これらの回折ピークからコア粒子の組成を定性的に求めることができる。X-Pert MPD型は試料を水平に設置して測定を行うことができ、従来の装置では測定が困難な試料も測定可能である。

4.3 粒子観察

4.3.1 観察装置

共沈法により作製した試料を電子顕微鏡観察し、その直径を求める。測定には透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope : TEM-H-9000, 日立(株)製)(Fig.4.5.(a))を用いた。電子顕微鏡用試料として試料溶液にコロジオン膜張り銅メッシュを浸漬後、乾燥したものをを用いた。ゾルや沈殿などの粒子懸濁液を顕微鏡観察するときは、支持膜を張ったメッシュ上によく攪拌した試料懸濁液を一滴乗せて乾燥する。そのときに予め減圧濃縮により適当な粒子濃度にしておく必要がある。また、粒子同士の凝集を防ぐために超音波振動装置による分散を行うほか、乾燥時における凝集を防ぐために凍結乾燥することもある。Fig.4.5.(b)に TEM の構造を示す。

4.3.2 粒子径測定方法

透過型電子顕微鏡より得られた画像から Fig.4.6 のように各微粒子の粒子径を測定し、次式のように平均粒子径を算出した⁽⁷⁾。 $n \simeq 400$ とした。

$$d_i = \frac{a_i + b_i}{2} \quad \left(\begin{array}{l} a: \text{長軸径} \\ b: \text{短軸径} \end{array} \right)$$

$$\text{平均粒子径} \quad \bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i$$



Fig.4.1.(a) VSM(VSM-5)

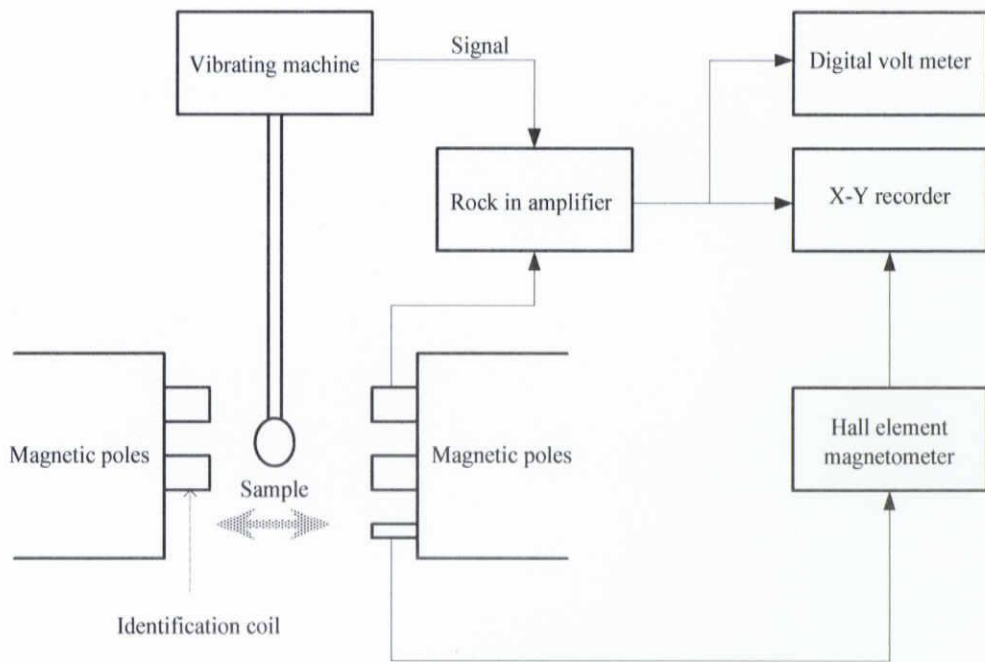


Fig.4.1.(b) VSM 概念図



Fig.4.2 EPMA 装置

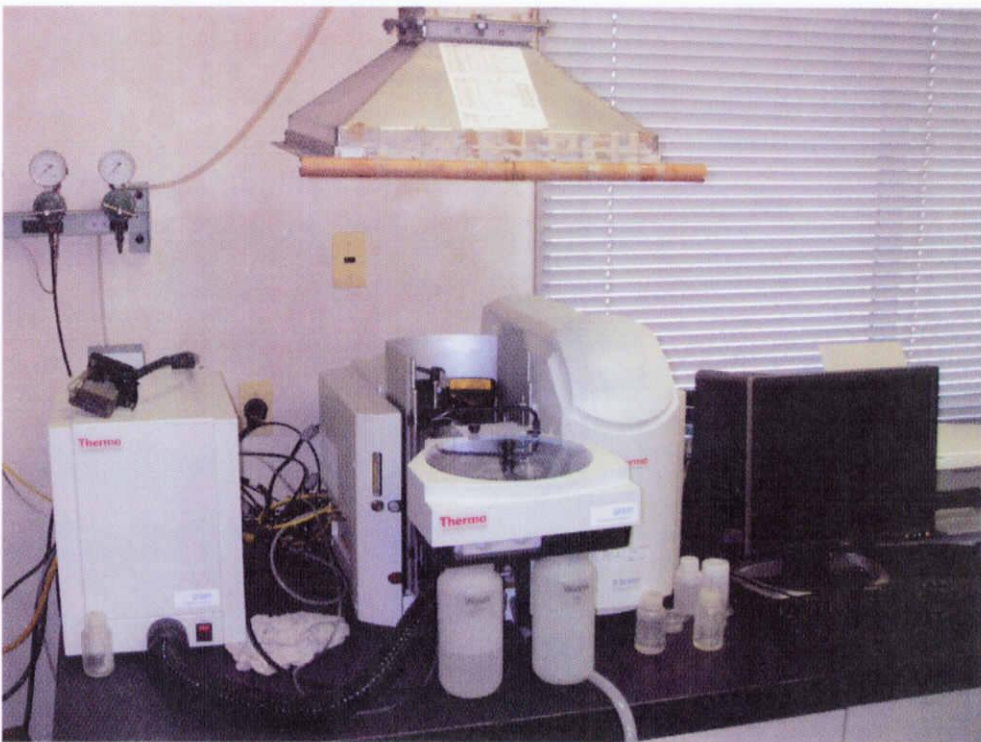


Fig.4.3 原子吸光分光分析装置



Fig.4.4.(a) X-Pert MPD 型

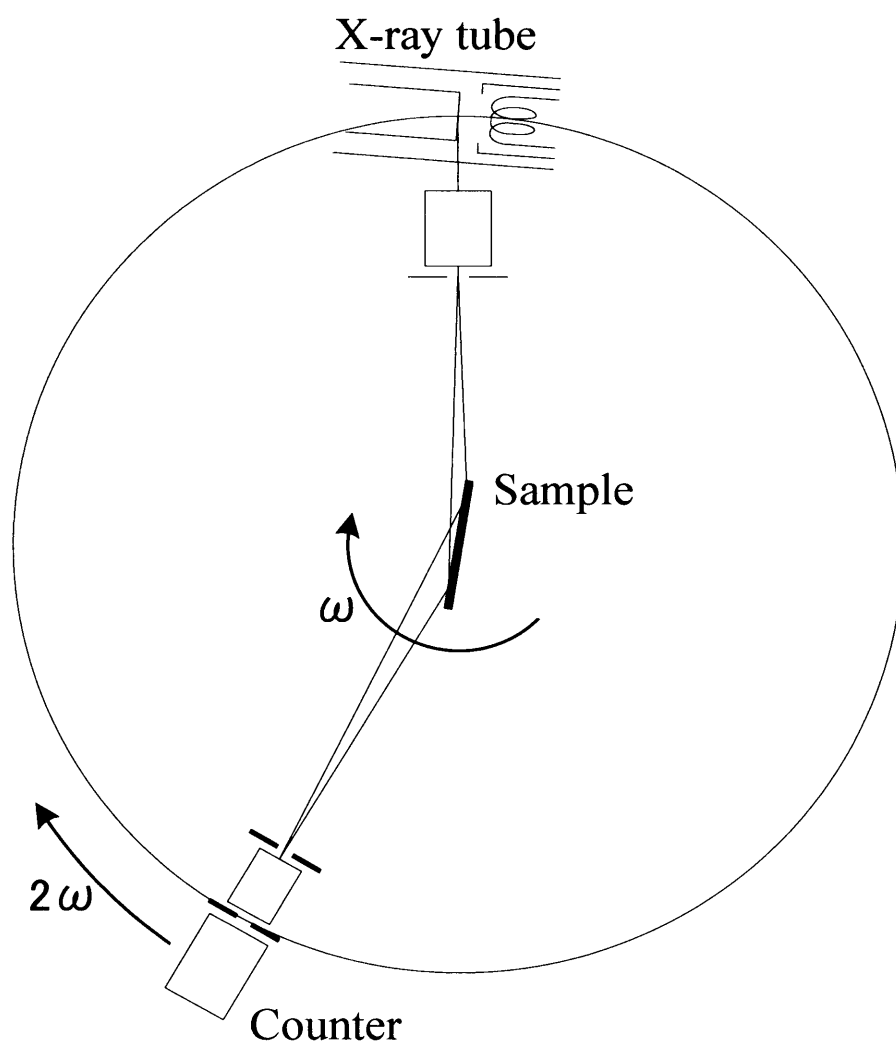


Fig.4.4.(b) X線回折



Fig.4.5.(a) TEM (H-9000)

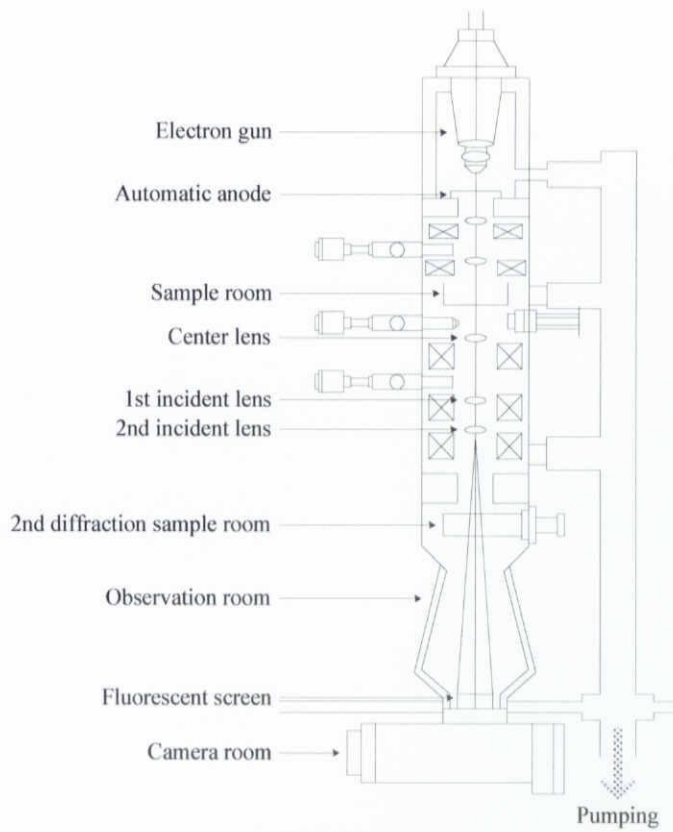


Fig.4.5.(b) TEM 概略図

例) $x = 0.33$, pH 9

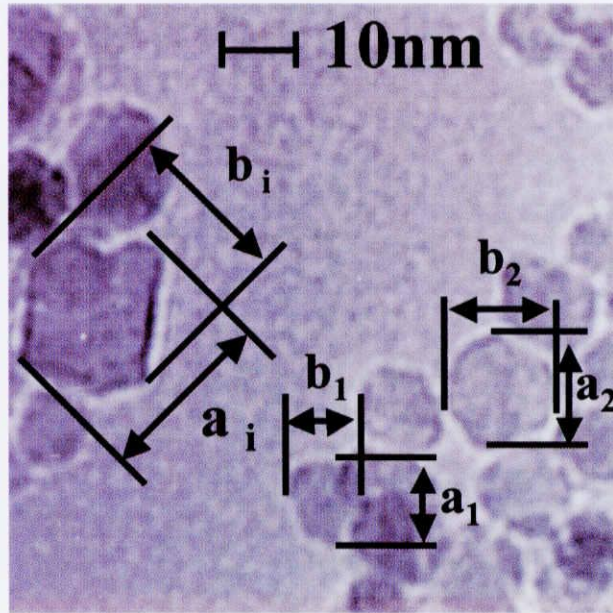


Fig.4.6 粒子径測定

5. 結果

5.1 M_x, M_y の組み合わせによる磁気特性変化

まず $M_xM_yO \cdot Fe_2O_3$ 微粒子作製時の M_x, M_y の組み合わせを変化させることにより、磁気特性にどのような変化が起きるかを実験的に明らかにする。

共沈法を用いて作製した $M_xM_yO \cdot Fe_2O_3$ の飽和磁化の最大値を比較した (Fig.5.1)。同じく共沈法で作製した $FeO \cdot Fe_2O_3$ (マグネタイト) 微粒子の飽和磁化値は63.8[emu/g]であり、全ての試料において $FeO \cdot Fe_2O_3$ 微粒子より高い飽和磁化値を示した。それぞれの最大飽和磁化値は $NiFeO \cdot Fe_2O_3$ で67.5[emu/g], $CoMnFeO \cdot Fe_2O_3$ で67.1[emu/g], $CoNiFeO \cdot Fe_2O_3$ で69.3[emu/g], $ZnFeO \cdot Fe_2O_3$ で78.1[emu/g], $MnFeO \cdot Fe_2O_3$ で66.1[emu/g], $MnZnFeO \cdot Fe_2O_3$ で71.8[emu/g], $CoFeO \cdot Fe_2O_3$ で68.3[emu/g], $CoZnFeO \cdot Fe_2O_3$ で83.3[emu/g]であった。 Zn^{2+} を添加した試料は飽和磁化が増加しているのがわかる。中でも $ZnCoFeO \cdot Fe_2O_3$ は最も高い飽和磁化値を示した。

材料設計として、最も高い飽和磁化値を示している $ZnCoFeO \cdot Fe_2O_3$ の合成時諸条件を変化させることで、より高い飽和磁化値を有するフェライト微粒子の作製を試みており、本研究ではこれ以下、 $ZnCoFeO \cdot Fe_2O_3$ 微粒子の特性について調査を行った。

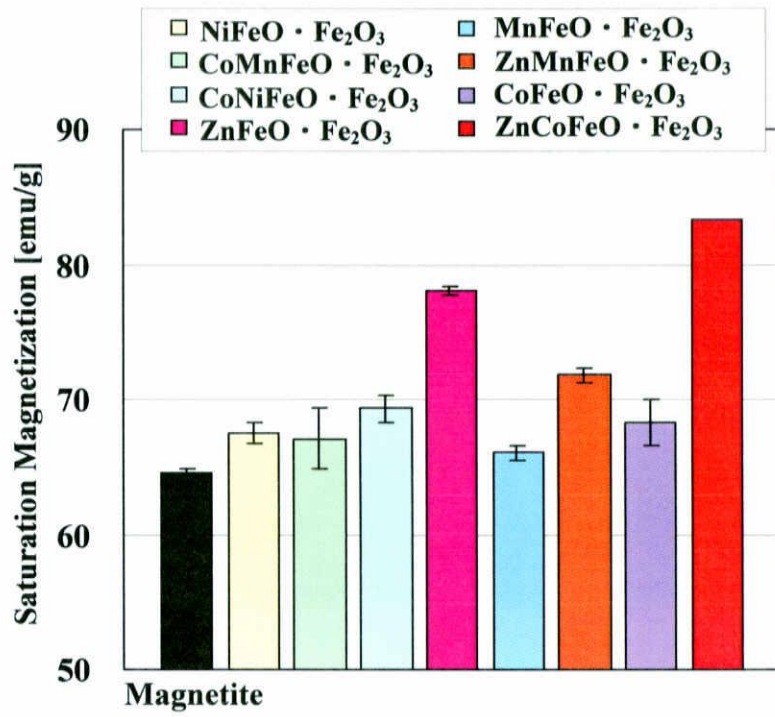


Fig.5.1 $M_xM_yO \cdot Fe_2O_3$ における飽和磁化の最大値の比較

5.2 共沈法の諸条件による磁気特性変化

前節の5.1の実験結果より、 $\text{ZnCoFeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子を採用した。そこで、共沈法における諸条件を変化させることにより、磁気特性にどのような変化が起きるかを実験的に明らかにする。

5.2.1 混合モル比率 (Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) による磁気特性変化

(a) 二価イオンと三価イオンの混合モル比による磁気特性変化

共沈法を用いて作製した $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (マグネタイト) 微粒子では、二価イオン(Fe^{2+})と三価イオン (Fe^{3+}) の混合モル比が1:2で高い飽和磁化値を示した⁽⁸⁾。 $\text{ZnCoFeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子はそのマグネタイトに Co^{2+} , Zn^{2+} を固溶させたフェライトである。今回、共沈法を用いて $\text{Zn}_0\text{CoFeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子を作製する場合においても二価イオン (Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}) と三価イオン (Fe^{3+}) の混合モル比が1:2で高い飽和磁化値を示すと予想した。そこで本研究では、①二価イオン (Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}) と三価イオン (Fe^{3+}) の混合モル比が1:2の試料と、1:2よりも三価イオンの混合モル比を低くした (Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}): Fe^{3+} =3:1, 2:1, 1:1, 2:3, ②二価イオン (Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}) と三価イオン (Fe^{3+}) の混合モル比が1:2の試料と、1:2よりも三価イオンの混合モル比を高くした (Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}): Fe^{3+} =1:3, 1:4の試料を比較した。

①二価イオン (Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}) と三価イオン (Fe^{3+}) の混合モル比が1:2の試料と、1:2よりも三価イオンの混合モル比を低くした (Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}): Fe^{3+} =3:1, 2:1, 1:1, 2:3の試料を比較した。二価と三価の混合モル比の変化における合成時pHと飽和磁化の関係を示す (Fig.5.2(a))。このグラフは横軸にpHを、縦軸に飽和磁化値を表す。また、合成時pH7~9における最大飽和磁化値を示す (Fig.5.2(b))。合成時温度はすべて363[K]である。全ての試料において、合成時pH 7~9のアルカリ領域で高い飽和磁化値を示し、pH 5付近の酸性領域、pH 13付近の高アルカリ領域で飽和磁化値の低下を示した。二価 (Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}):三価 (Fe^{3+}) =1:2の最大飽和磁化値は83.3[emu/g]であった。また、二価:三価=3:1, 2:1, 1:1, 2:3の最大飽和磁化値はそれぞれ36.5, 55.6, 70.4, 72.7[emu/g]であった。つまり、(Zn^{2+} , Fe^{2+}): Fe^{3+} =1:2より三価イオンの混合モル比を低くしても高い飽和磁化値が得られないということである。

②二価イオン (Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}) と三価イオン (Fe^{3+}) の混合モル比が1:2の試料と、1:2よりも三価イオンの混合モル比を高くした (Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}): Fe^{3+} =1:3, 1:4の試料を比較した。混合モル比の変化における合成時pHと飽和磁化値の関係を示す (Fig.5.3(a))。このグラフは横軸にpHを、縦軸に飽和磁化値を表す。また、合成時pH7~9における最大飽和磁化値を示す (Fig.5.3(b))。合成時温度はすべて363[K]である。①と同様に全ての試料に

において、合成時pH 7~9のアルカリ領域で高い飽和磁化値を示し、pH 5付近の酸性領域、pH 13付近の高アルカリ領域で飽和磁化値の低下を示した。二価：三価=1：3，1：4の最大飽和磁化値はそれぞれ40.3，23.9 [emu/g]であった。つまり， $(\text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}) : \text{Fe}^{3+} = 1 : 2$ よりも三価イオンの比率を高くしても高い飽和磁化値が得られないということである。

以上の結果から， $(\text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}) : \text{Fe}^{3+} = 1 : 2$ より三価イオンの混合モル比を高くしても低くしても飽和磁化値の高い $\text{ZnCoFeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の合成には至らないことがわかった。混合モル比は $(\text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}) : \text{Fe}^{3+} = 1 : 2$ で高い飽和磁化値が得られることが実験的に確かめられた。

(b) Co^{2+} の混合モル比による磁気特性変化

共沈法を用いて種々の x (Co^{2+} のモル比) で $\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子を作製し， x (Co^{2+} のモル比) の磁気特性に与える影響を調べた。ここで(a)の①，②より，二価イオンと三価イオンの混合モル比を1：2とした。 x (Co^{2+} のモル比) の値と飽和磁化値の関係を示す (Fig.5.4)。このグラフは横軸に x (Co^{2+} のモル比) の値を，縦軸に飽和磁化値を表す。 $x=0.21$ で飽和磁化の最大値をとっており，その値は83.3[emu/g]を示した。同じく共沈法で作製した $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (マグネタイト) 微粒子の飽和磁化値は63.8[emu/g]であり， Co^{2+} ， Zn^{2+} を添加することで $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子より約31%もの飽和磁化の増加となった。その他の飽和磁化値は $x = 0.00$ で78.1[emu/g]， $x = 0.08$ で78.4[emu/g]， $x = 0.33$ で75.8[emu/g]， $x = 0.42$ で77.4[emu/g]， $x = 0.50$ で65.7[emu/g]， $x = 0.63$ で44.0[emu/g]， $x = 0.83$ で2.6[emu/g]であった。 $x = 0.00 \sim 0.50$ で $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (マグネタイト) 微粒子より高い飽和磁化値を示した。また， $x = 0.50$ から飽和磁化値は減少しており， $x = 0.63$ ， 0.83 では著しく飽和磁化値が減少した。

(a)，(b)の結果より，それぞれの混合モル比を変化させた場合，二価イオン (Co^{2+} ， Zn^{2+} ， Fe^{2+})：三価イオン (Fe^{3+}) = 1：2 の $\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ としたときに $x = 0.21$ で最も高い磁気特性を有する微粒子を作製できることが実験的に明らかとなった。それゆえ，5.2.2節以降ではこの $\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($x = 0.21$) 微粒子試料を用いて評価している。

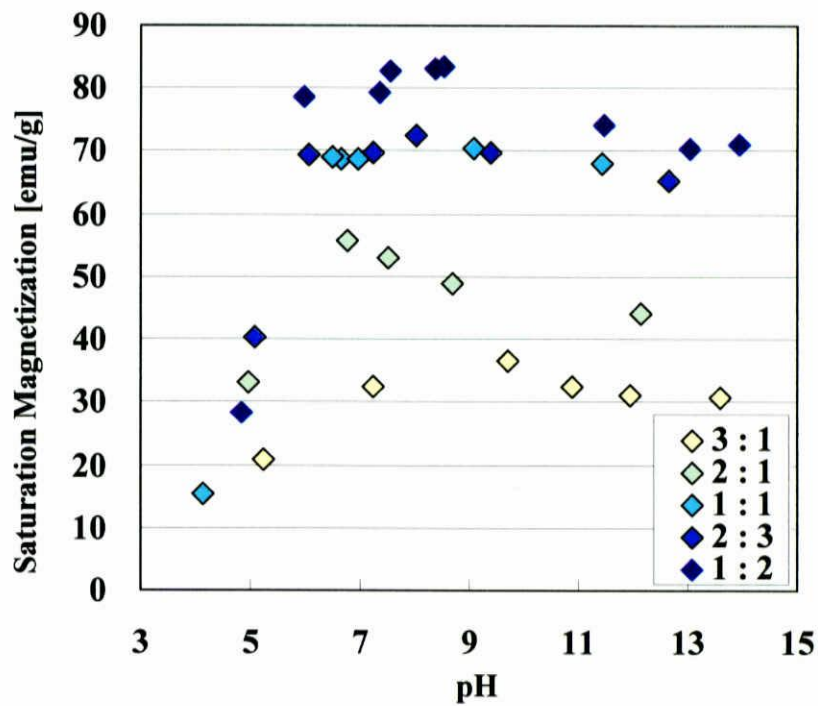


Fig.5.2(a) 二価：三価の合成比率と飽和磁化

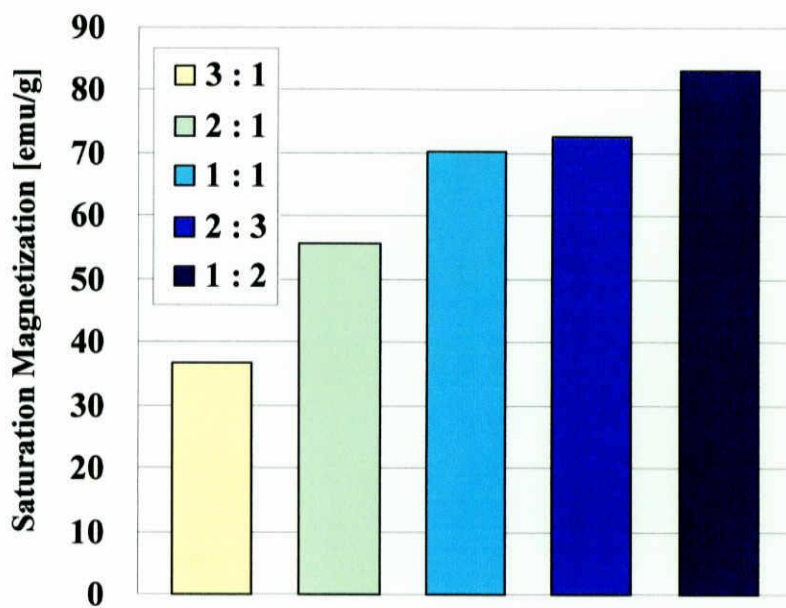


Fig.5.2(b) 最大飽和磁化値の比較

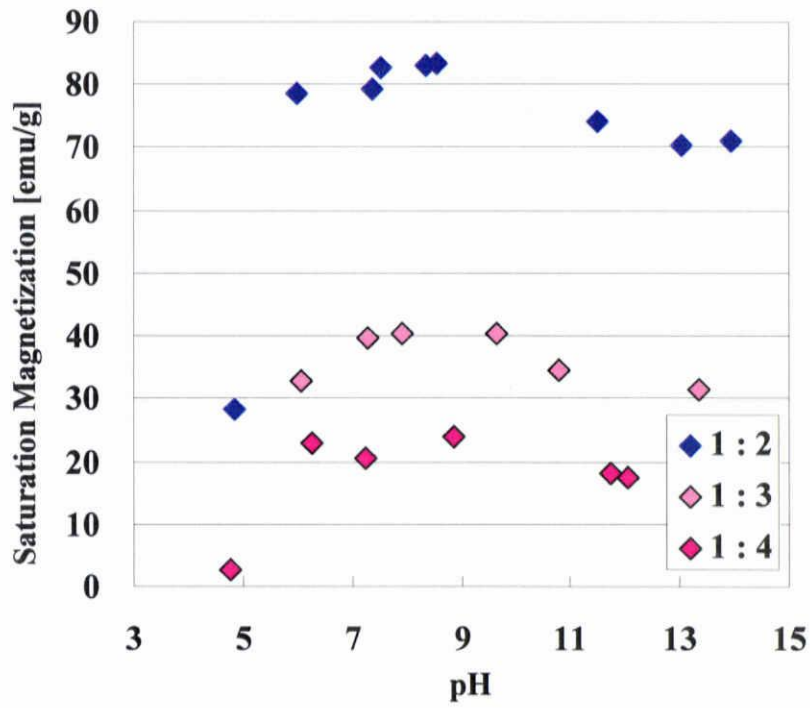


Fig.5.3(a) 二価：三価の合成比率と飽和磁化

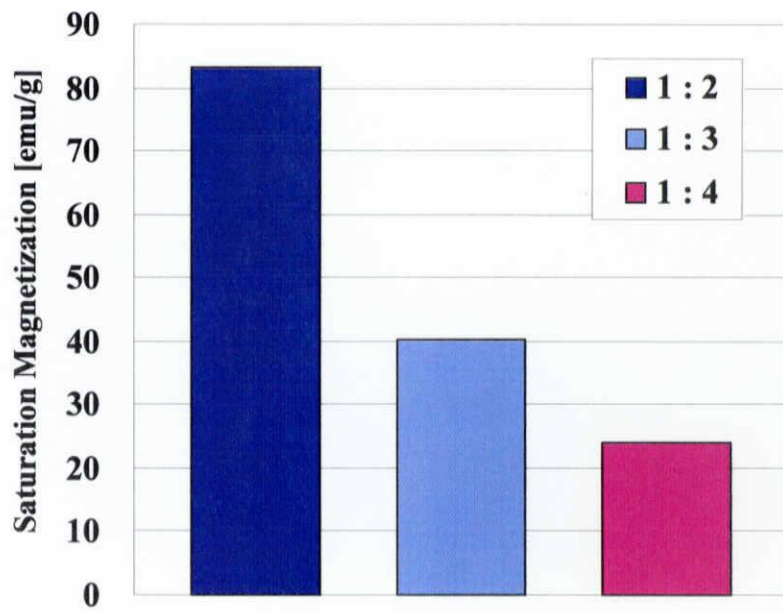


Fig.5.3(b) 最大飽和磁化値の比較

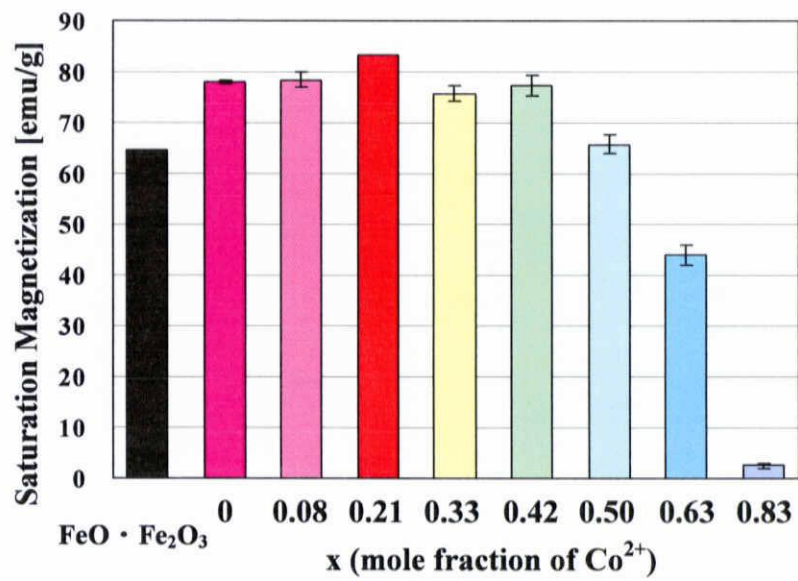


Fig.5.4 x (Co^{2+} モル比) と飽和磁化値の関係

5.2.2 合成時温度による磁気特性変化

共沈法を用いて合成時温度 333, 348, 363[K]で $\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子 ($x = 0.21$) を作製し, 合成時温度の磁気特性に与える影響を調べた. 合成時温度における pH と飽和磁化値の関係を示す (Fig.5.5(a)). グラフは横軸に pH を, 縦軸に飽和磁化値を表す. また, 333, 348, 363[K]の最大飽和磁化値を示す (Fig.5.5(b)). 合成時温度 333, 348, 363[K]の最大飽和磁化値はそれぞれ 77.3, 78.5, 83.3[emu/g]であった. 合成時温度 363[K]で高い飽和磁化を示した. また, 合成時温度 333[K]の試料は 348, 363[K]の試料に比べて $\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子 ($x = 0.21$) の生成量が非常に少なかった.

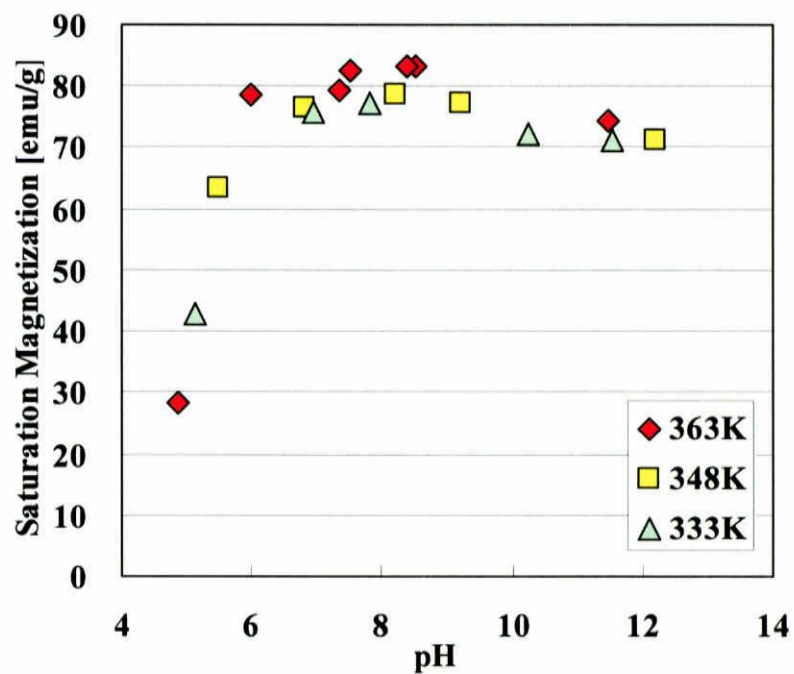


Fig.5.5(a) 合成温度と飽和磁化

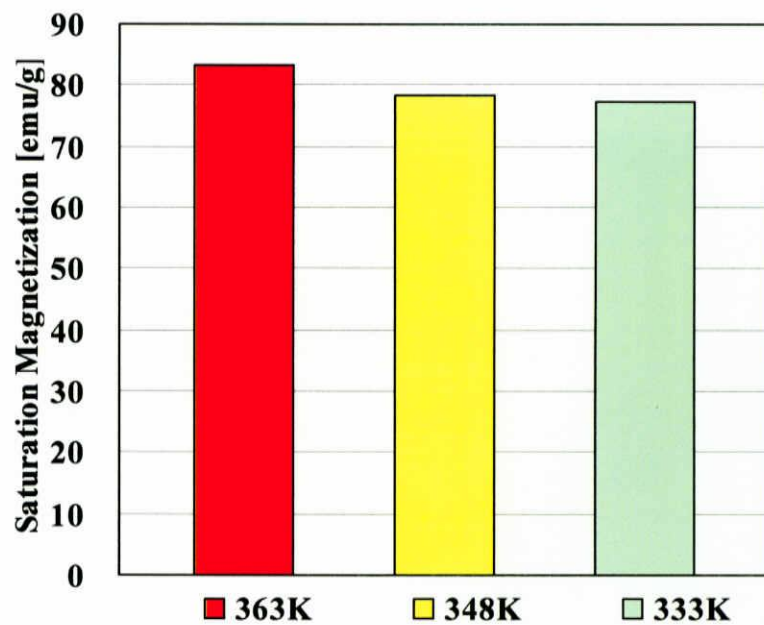


Fig.5.5(b) 最大飽和磁化値の比較

5.2.3 合成時 pH 条件による磁気特性変化

共沈法を用いて種々の pH 中で $\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子 ($x = 0.21$) を作製し、合成時 pH の磁気特性に与える影響を調べた。合成時 pH と飽和磁化値の関係を示す (Fig.5.6)。このグラフは横軸に pH を、縦軸に飽和磁化値を表す。この試料の混合モル比は $\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_{0.21}\text{Fe}_{0.62}\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($x = 0.21$) であり、合成時温度は 363[K] である。Fig.5.6 より、合成時 pH 7~9 付近のアルカリ領域で飽和磁化値は最大となり、その最大飽和磁化値は 83.3[emu/g] となった。強酸性領域の合成時 pH 5 のときの飽和磁化値は 28.3[emu/g] であり、pH 7~9 の試料と比べると、磁化を示さなかった。また、高アルカリ領域の合成時 pH 13 のときの飽和磁化値は 70.5[emu/g] であった。高アルカリ領域では酸性領域ほどではないが、最大値を示した pH 7~9 の試料の飽和磁化値の約 15% の減少がみられた。

$\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子との比較のために、同じく共沈法により作製した $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の合成時 pH と飽和磁化値の関係を示す (Fig.5.7)。このグラフは横軸に pH を、縦軸に飽和磁化値を表す。この試料の混合モル比は $\text{Fe}^{2+};\text{Fe}^{3+} = 1:2$ であり、合成時温度は 363[K] である。 $\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子 ($x = 0.21$) と同様、 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子においても合成時 pH 7~9 付近のアルカリ領域で飽和磁化値は最大となり、その最大飽和磁化値は 63.8[emu/g] であった。 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子も $\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子 ($x = 0.21$) と似た飽和磁化値の近似曲線を描いた。強酸性領域の合成時 pH 5 のときの飽和磁化値は 6.9[emu/g] であり、pH 7~9 の試料に比べると、磁化を示さなかった。また、高アルカリ領域の合成時 pH 13 のときの飽和磁化値は 50.6[emu/g] であった。高アルカリ領域では酸性領域ほどではないが、飽和磁化値の減少がみられた。混合モル比 $x = 0.21$ 、合成時温度 363[K] の $\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子 ($x = 0.21$) は $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子より、ほぼすべての合成時 pH で平均的に約 30~40% も飽和磁化値が増加していることがわかった。

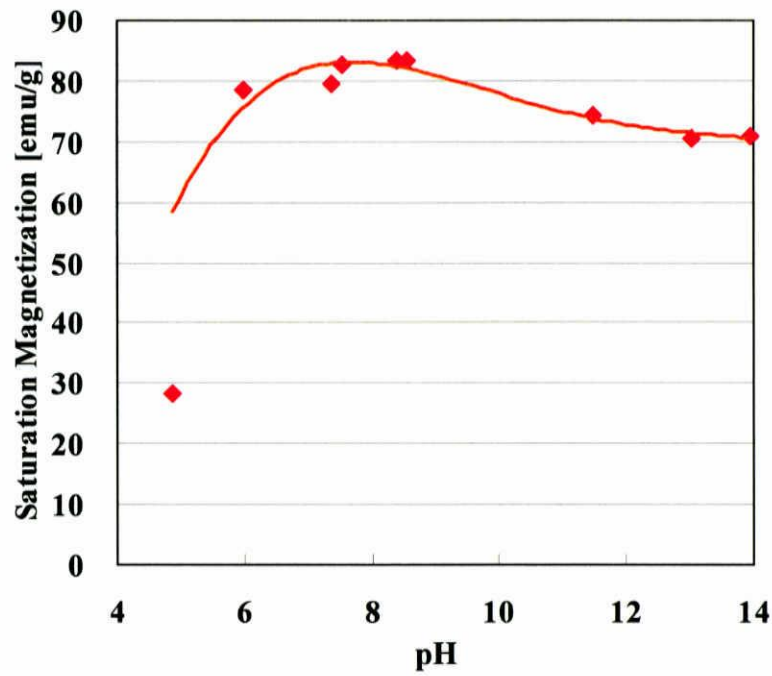


Fig.5.6 合成時 pH と飽和磁化値 ($\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子 ($x = 0.21$))

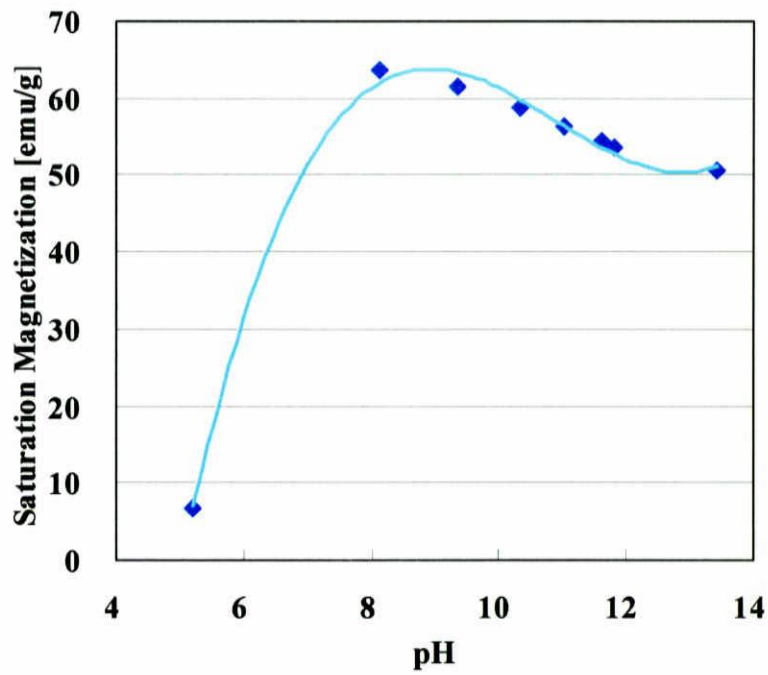


Fig.5.7 合成時 pH と飽和磁化値 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子)

5.3 $\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子 ($x = 0.21$) の磁気特性

共沈法を用いて作製した $\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($x = 0.21$) の磁化曲線を示す (Fig.5.8). グラフは横軸に磁場の強さ [H] を, 縦軸に磁化値 [M] を示している. また, 比較のために同じく共沈法を用いて作製した $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (マグネタイト) 微粒子の磁化曲線を示す (Fig.5.9). ここで, どちらのグラフも 4.1 で指定したとおりに測定しているが, 原点周辺を見やすくするために横軸の範囲を $-5 \sim 5$ [kOe] とした. Fig.5.8 より, $\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($x = 0.21$) の磁化曲線は, 残留磁化, 保磁力を有しており, 超常磁性を示さない. その保磁力は 3.3×10^2 [Oe] であった. Fig.2.3 で示すような磁化曲線を示しているのがわかる. 一方, Fig.5.9 より, $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の磁化曲線は原点を通っており, 残留磁化, 保磁力をもたない超常磁性を示した. また, x (Co^{2+} のモル比) の値と保磁力の関係を示す (Fig.5.10). 5.1.4(b) の飽和磁化値と同様に $x = 0.21$ で最大保磁力 $H_c = 3.3 \times 10^2$ [Oe] を示した. 他の保磁力はそれぞれ, $x = 0$ で $H_c = 0.0$ [Oe], $x = 0.08$ で $H_c = 0.6 \times 10^2$ [Oe], $x = 0.33$ で $H_c = 1.7 \times 10^2$ [Oe], $x = 0.42$ で $H_c = 2.8 \times 10^2$ [Oe], $x = 0.50$ で $H_c = 2.2 \times 10^2$ [Oe], $x = 0.63$ で $H_c = 3.1 \times 10^2$ [Oe], $x = 0.83$ で $H_c = 0.0$ [Oe] を示した. $x = 0.21$ で最大値を示しているが, x の増加に伴い保磁力も増加している.

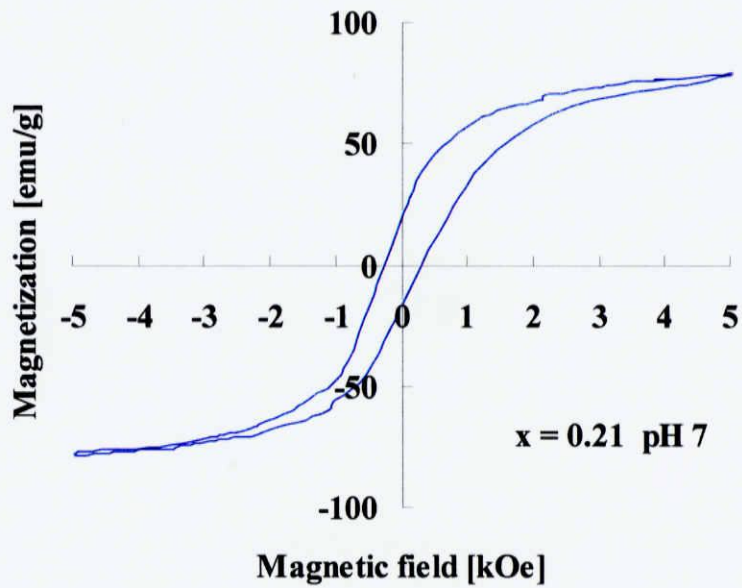


Fig.5.8 $Zn_{0.17}Co_xFe_{0.83-x}O \cdot Fe_2O_3$ ($x = 0.21$) の磁化曲線

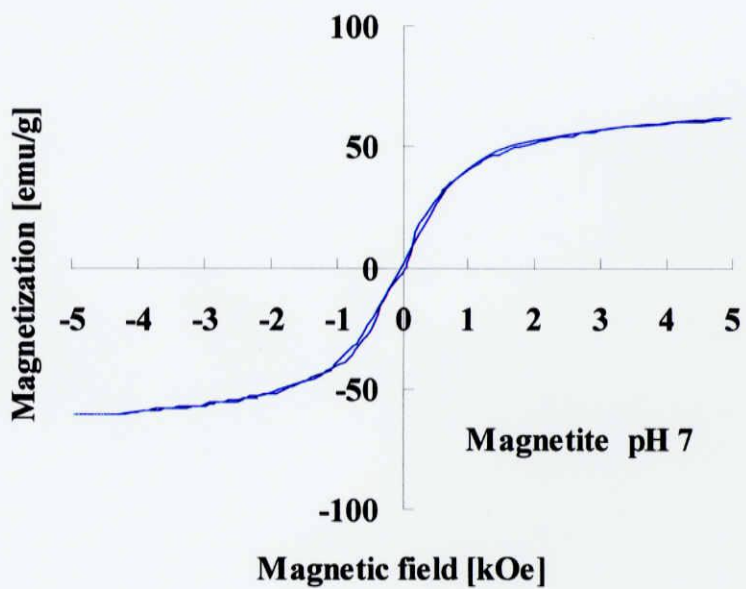


Fig.5.9 $FeO \cdot Fe_2O_3$ の磁化曲線

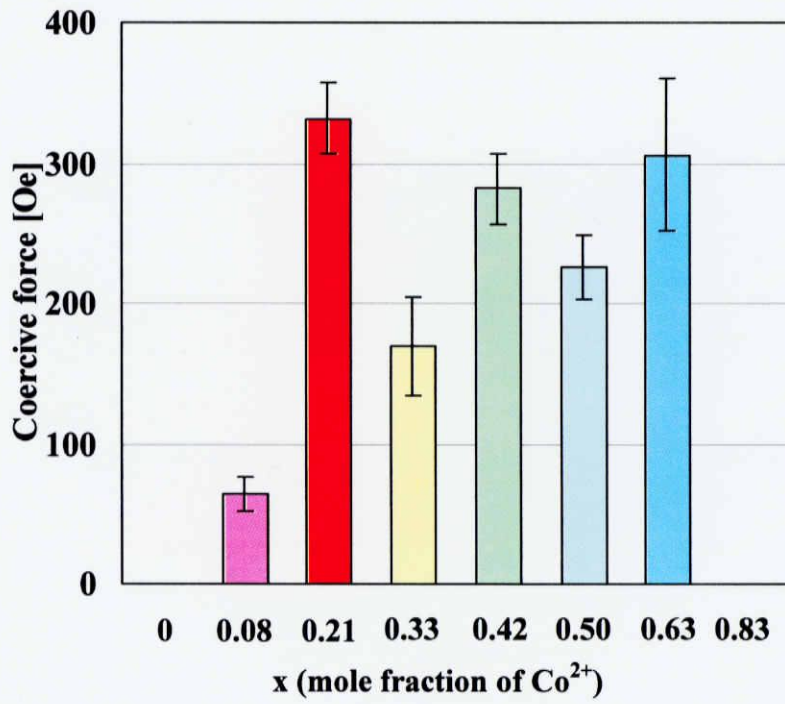


Fig.5.10 x (Co^{2+} のモル比) と保磁力の関係

6. 考察

合成時に諸条件で作製した試料をX線回折装置, EPMA, 原子吸光分光装置, TEMを用いて調査した.

6.1 M_x, M_y の組み合わせによる磁気特性変化

著者らの過去の研究から, Zn^{2+} の添加により, $FeO \cdot Fe_2O_3$ (マグネタイト) と比較して $ZnFeO \cdot Fe_2O_3$ の飽和磁化値が増加した. $Zn_xFe_{1-x}O \cdot Fe_2O_3$ とし, x (Zn^{2+} の混合モル比) = 0.17 のとき最大飽和磁化値 $M_s = 78.1$ [emu/g] を示した. そのときのX線回折結果をFig.6.1に示す. またそのときのTEM観察によって得られた画像より算出した平均粒子径の結果をFig.6.2に示す. X線回折結果から回折強度や回折ピーク角に違いはみられないことがわかる. このことから Zn^{2+} を添加した試料も $FeO \cdot Fe_2O_3$ 微粒子と同様のスピネル構造をとるということが示唆される. またTEM観察から算出した平均粒子径の結果から $FeO \cdot Fe_2O_3$ と $ZnFeO \cdot Fe_2O_3$ の平均粒子径にほぼ違いがないことがわかる. つまり Zn^{2+} の添加によって平均粒子径が増大し, それが飽和磁化の増大に繋がったということではない. よって飽和磁化増大の原因として次のように考える. 通常, $FeO \cdot Fe_2O_3$ や $M_xM_yO \cdot Fe_2O_3$ など, フェライトはスピネル型結晶構造のフェリ磁性体 (Fig.2.1) であり, このフェリ磁性は大きさの異なった磁気モーメントが逆方向に並んでいる. フェリ磁性はその磁気モーメントの差によって磁化が生じる (Fig.6.3(a)). Zn^{2+} を添加した試料の飽和磁化の増加の原因として, Zn^{2+} は磁気モーメントをもっておらず, Aサイトに配置する Zn^{2+} をフェライトに固溶させると, Zn^{2+} が存在するところは磁気モーメントが打ち消しあうことがなくなる. そのために, Zn^{2+} を添加した試料の飽和磁化値は $FeO \cdot Fe_2O_3$ 微粒子の飽和磁化値よりも高くなったと考える (Fig.6.3(b)).

ゆえに, $ZnCoFeO \cdot Fe_2O_3$, $ZnMnFeO \cdot Fe_2O_3$ も Zn^{2+} を添加していない試料より高い飽和磁化値を示したと考える.

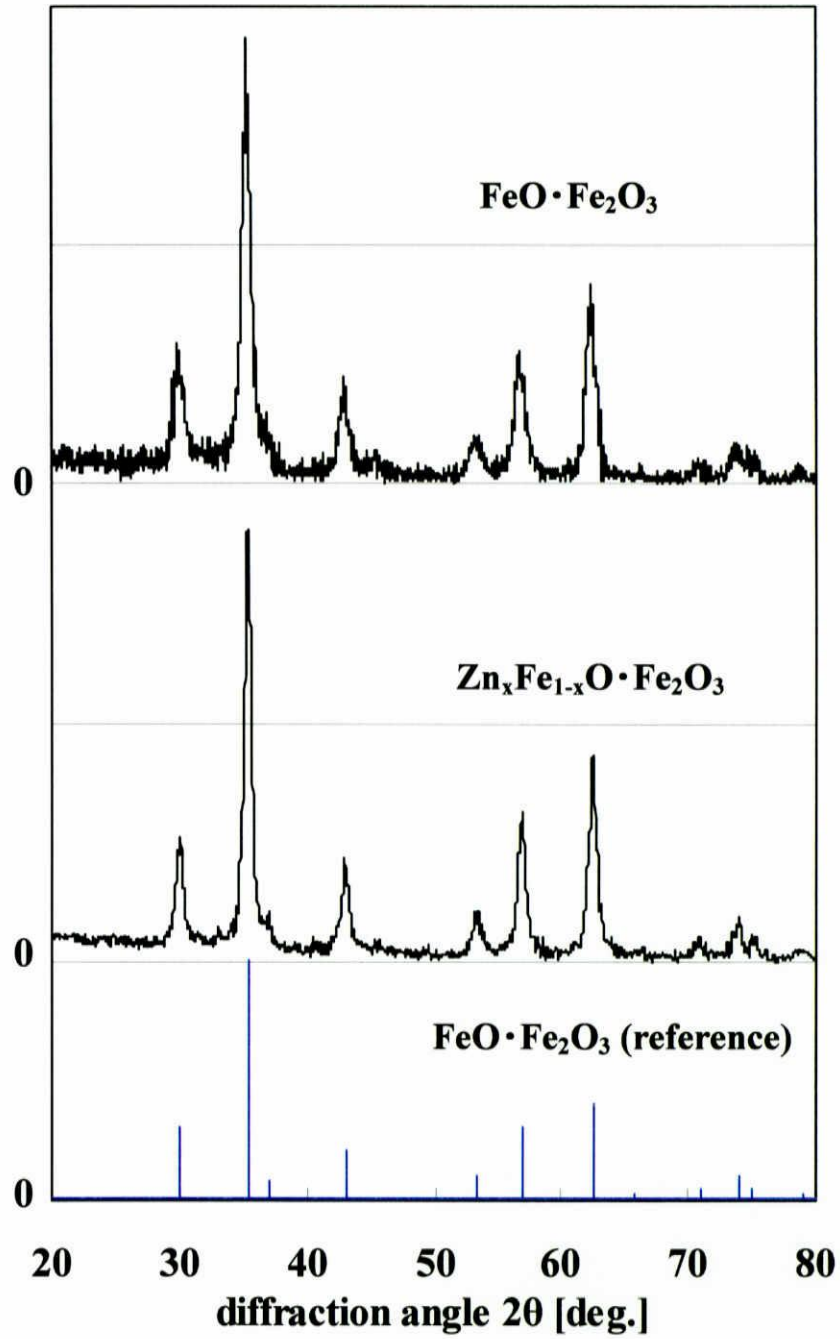


Fig.6.1 X 線回折結果

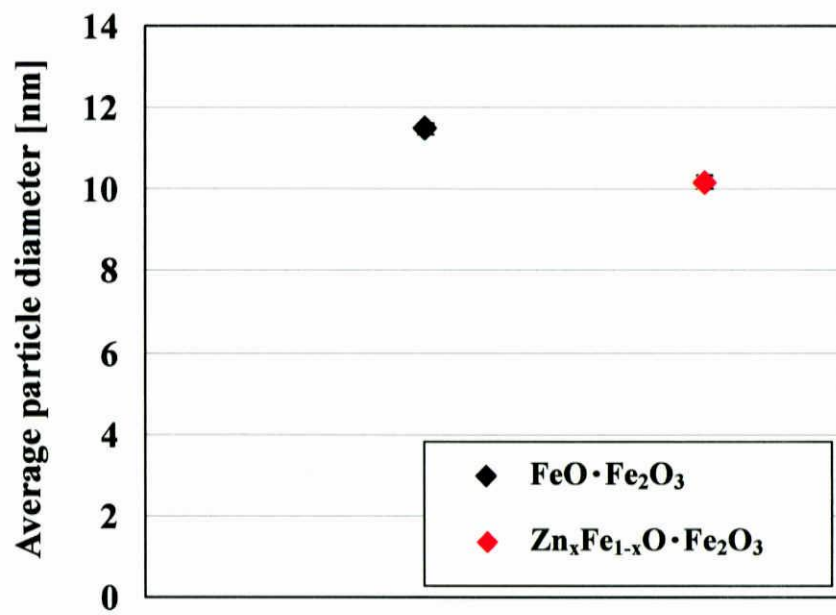


Fig.6.2 平均粒子径の比較

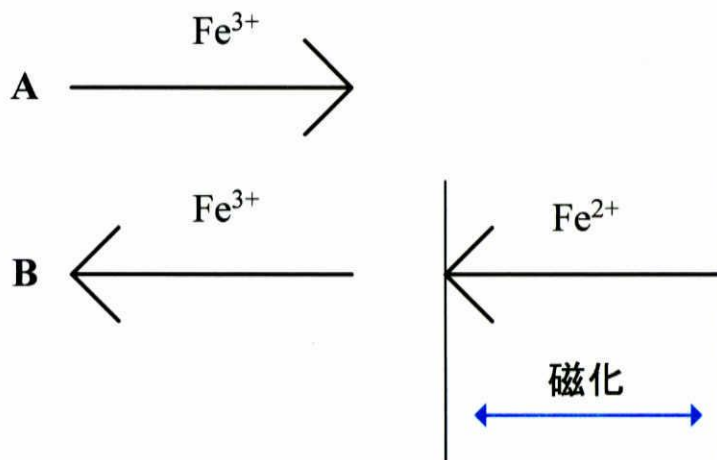


Fig.6.3(a) $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の原子配置

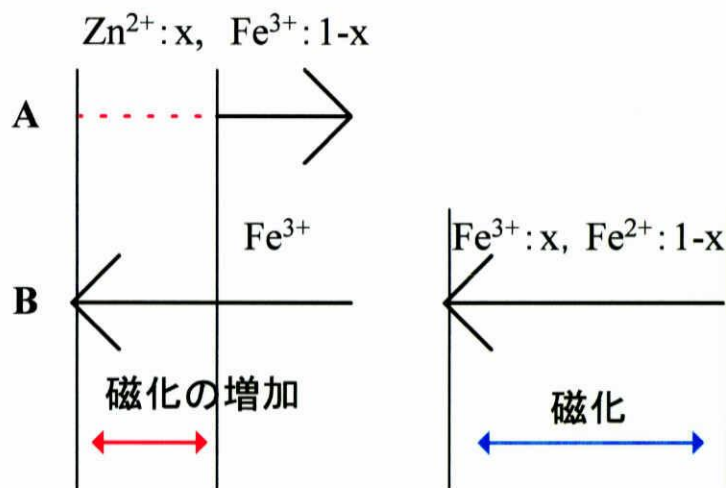


Fig.6.3(b) $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の原子配置

6.2 共沈法の諸条件による磁気特性変化

6.2.1 混合モル比率 (Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) による磁気特性変化

(a) 二価イオンと三価イオンの混合モル比による磁気特性変化

混合モル比により、生成される $\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の組成、粒子径への影響を考慮し、それぞれの混合モル比の試料において X 線回折解析, TEM 観察を行った. Fig.6.4 に pH 7~9 で合成し最大飽和磁化値を示した試料の X 線回折結果を比較する. また, Fig.6.5 に TEM 観察によって得られた画像より算出した平均粒子径のグラフを示す. 平均粒子径は 3:1 で 8.2[nm], 2:1 で 9.4[nm], 1:1 で 10.3[nm], 2:3 で 10.7[nm], 1:2 で 10.8[nm], 1:3 で 8.5[nm], 1:4 で 7.8[nm] であった. Fig.6.4 より, 二価イオン:三価イオン=1:2 以外の試料は, 1:2 の試料に比べ, 回折強度は低く, また回折ピークがブロードになっている. また, Fig.6.5 より, 二価イオン:三価イオン=1:2 以外の試料は 1:2 の試料に比べ, 平均粒子径は小さくなっていた. 一般に, 微粒子はその粒子径が約 50nm 以下になると, 粒子径の減少に伴い飽和磁化値も減少することが知られている⁽⁹⁾. このことにより回折ピークはブロードとなり, 飽和磁化値が減少したと考えられる. すなわち, 二価イオン:三価イオン=1:2 以外の試料は, 二価イオンと三価イオンの混合モル比による平均粒子径の微細化のため飽和磁化値が減少したと考えられる.

(b) Co^{2+} の混合モル比による磁気特性変化

まず今回, 共沈法を用いて作製した試料では何が生成されているか, その組成を調べるために X 線回折解析を用いて試料を調査した. X 線回折では試料の回折強度を測定し, 回折ピークから試料の組成を定性的に求めた. 合成時温度 363[K], 合成時 pH 9, 混合モル比 $x = 0.21$ の $\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の X 線回折結果を示す (Fig.6.6). Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 の reference の回折ピーク角は非常に似ておりどちらができているのか X 線回折結果からははっきりと区別できない.

今回作製した試料は $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (マグネタイト) 微粒子の飽和磁化値 (63.8[emu/g]) よりも高い飽和磁化値 (83.3[emu/g]) を示していることから, $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (マグネタイト) 微粒子ではなく, $\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子が生成されている可能性が高いと考える.

前節 5.2.1 の実験結果より, $\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の磁気特性は x (Co^{2+} のモル比) の値に依存していた (Fig.5.4). そこで EPMA, 原子吸光分光を用いて $\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子試料の組成比率を測定した. Table 6.1 に EPMA の結果を示す. 全ての試料において Zn, Co, Fe の仕込み量とほぼ同じ組成比率を示している. Table 6.2 に原子吸光分析の結果を示す. EPMA と同様に, 全ての試料において Zn, Co, Fe の仕込み量とほぼ同じ組成比率を示している. EPMA, 原子吸光分光によって, 仕込み時の組成比率とほぼ同じ組成比率の試料が生成されていることが実験的に明らかとなった. また, 前述の X 線回折結果 (Fig.6.6) から回折ピークが単相しか示していなか

ったことを考慮すると、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} が $FeO \cdot Fe_2O_3$ 微粒子に固溶した $Zn_{0.17}Co_xFe_{0.83-x}O \cdot Fe_2O_3$ 微粒子が生成され、そのために飽和磁化の増加につながったものと考えられる。

次に、飽和磁化値の増減の原因をX線回折、TEM観察を用いて明らかにする。①まず $x = 0.50 \sim 0.83$ における飽和磁化値の減少の原因を調査する。②次に、 $x = 0.08 \sim 0.42$ における飽和磁化値の増加の原因を調査する。各々、 x (Co^{2+} のモル比)の値による組成、粒子径への影響をX線回折、TEMを用いて調査した。

① $Zn_{0.17}Co_xFe_{0.83-x}O \cdot Fe_2O_3$ 微粒子の $x = 0.21$ 、 $0.50 \sim 0.83$ におけるX線回折結果を比較した (Fig.6.7)。飽和磁化値は $x = 0.21$ で83.3[emu/g]、 $x = 0.50$ で65.7[emu/g]、 $x = 0.63$ で44.0[emu/g]、 $x = 0.83$ で2.6[emu/g]を示した。 x (Co^{2+} のモル比)の値と $Zn_{0.17}Co_xFe_{0.83-x}O \cdot Fe_2O_3$ の平均粒子径の関係を示す (Fig.6.7)。平均粒子径は $x = 0.21$ で10.8[nm]、 $x = 0.50$ で11.3[nm]、 $x = 0.63$ で10.0[nm]、 $x = 0.83$ で7.8[nm]となった。 $x = 0.50 \sim 0.83$ ではFig.6.7より、 x の値が増えるにつれて回折ピークがブロードになっている。またFig.6.8より、 x の値が増えると平均粒子径は小さくなっている。(a)のときと同様、粒子径の低下により回折ピークはブロードとなり、飽和磁化値が減少したと考えられる。すなわち $x = 0.50 \sim 0.83$ では、 x の値による平均粒子径の微細化のため飽和磁化値が減少したと考えられる。

② $Zn_{0.17}Co_xFe_{0.83-x}O \cdot Fe_2O_3$ 微粒子の $x = 0.00 \sim 0.42$ におけるX線回折結果を比較した (Fig.6.9)。飽和磁化値は $x = 0$ で78.1[emu/g]、 $x = 0.08$ で78.4[emu/g]、 $x = 0.21$ で83.3[emu/g]、 $x = 0.33$ で75.8[emu/g]、 $x = 0.42$ で77.4[emu/g]を示した。また、平均粒子径は $x = 0.00$ で11.2[nm]、 $x = 0.08$ で10.9[nm]、 $x = 0.21$ で10.8[nm]、 $x = 0.33$ で10.8[nm]、 $x = 0.42$ で11.1[nm]となった。Fig.6.8より、 x の値と平均粒子径に相関はなく、飽和磁化値の増加の原因が粒子径によるものではないことがわかる。また、Fig.6.9より、回折ピークに違いはなく、結晶性、結晶構造の違いもない。通常、フェライトの逆スピネル構造より $FeO \cdot Fe_2O_3$ の場合、A、Bサイトにある Fe^{3+} の磁気モーメントが相殺され、 Fe^{2+} の磁気モーメントが飽和磁化値となって現れる (Fig.6.10(a))。 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} のスピンの磁気モーメント量 (ボーア磁子量)はそれぞれ4[MB]、5[MB]であるので、 $FeO \cdot Fe_2O_3$ 微粒子の総スピン磁子モーメント量は、 $(Fe_B^{3+}) + (Fe_B^{2+}) - (Fe_A^{3+}) = 5 + 4 - 5 = 4$ [MB]となる。今回、 Zn^{2+} と Co^{2+} を添加した $Zn_{0.17}Co_xFe_{0.83-x}O \cdot Fe_2O_3$ 微粒子が $FeO \cdot Fe_2O_3$ 微粒子の飽和磁化値より大きくなった原因として、Fig.6.10(b)に示すように、 Fe^{3+} よりもスピンの磁気モーメント量の小さい Co^{2+} がAサイトに入り、 $FeO \cdot Fe_2O_3$ のようにBサイトにある Fe^{3+} とAサイトのスピンの磁気モーメントが完全に相殺されなかったために飽和磁化値が増加したものと考えられる。 Zn^{2+} 、 Co^{2+} のスピンの磁気モーメント量はそれぞれ 0 [MB]、3[MB]であるので、 $Zn_{0.17}Co_{0.21}Fe_{0.62}O \cdot Fe_2O_3$ 微粒子の場合、その総スピン磁気モーメント量は、 $(Fe_B^{3+}) + (Fe_B^{3+} \times 0.38) + (Fe_B^{2+} \times 0.62) - \{(Zn_A^{2+} \times 0.17) + (Co_A^{2+} \times 0.21) + (Fe_A^{3+} \times 0.62)\} = (5) + (5 \times 0.38) + (4 \times 0.62) - \{(0 \times 0.17) + (3 \times 0.21) + (5 \times 0.62)\} = 5.65$ [MB]となる。このような原子配置になったことで総スピン磁気モーメント量が増大し、その結果、飽和磁化の増大に繋がったものと考えられる。

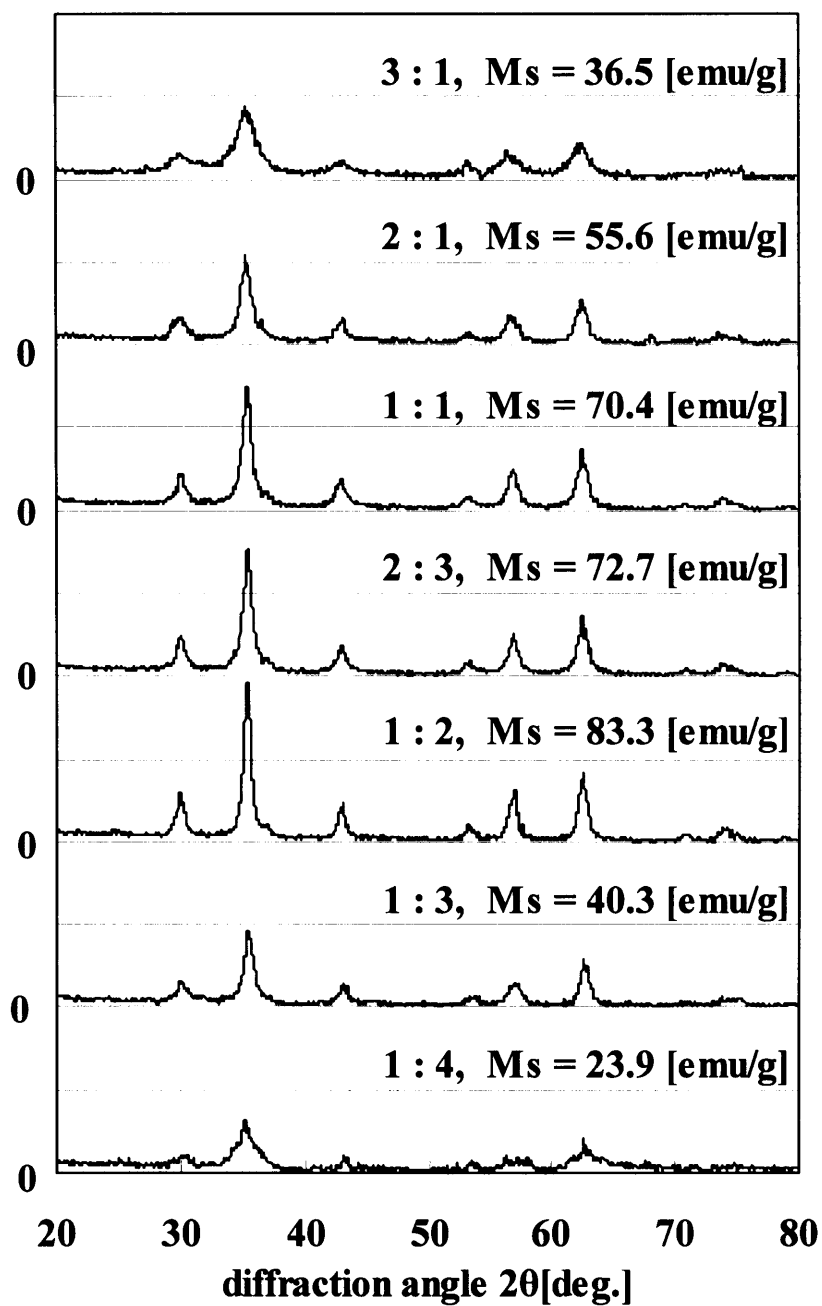


Fig.6.4 二価:三価の変化におけるX線回折結果

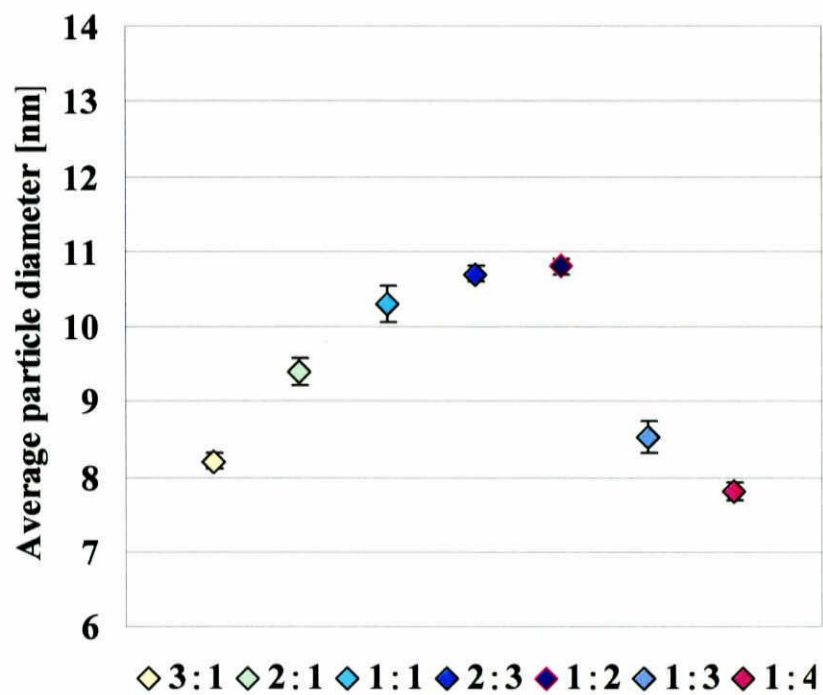


Fig.6.5 二価:三価の混合モル比と平均粒子径の関係

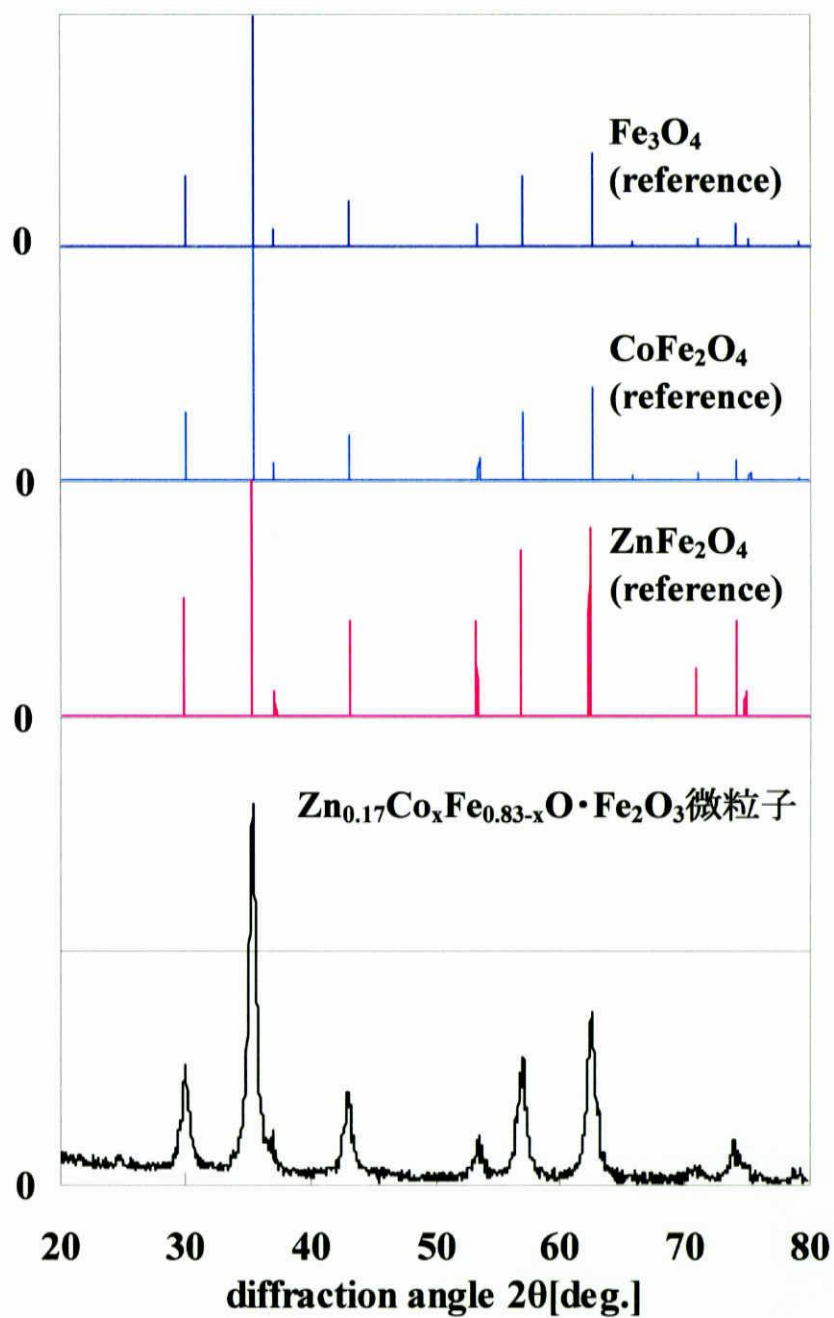


Fig.6.6 X 線回折結果

Table 6.1 EPMA 結果

x	ratio of starting material mol%			EPMA mol%		
	Co	Zn	Fe	Co	Zn	Fe
0.00	0.00	5.56	94.44	0.00	4.29	95.71
0.08	2.78	5.56	91.67	2.59	6.24	91.18
0.21	6.94	5.56	87.50	6.32	5.79	87.90
0.33	11.11	5.56	83.33	7.63	4.90	87.47
0.42	13.89	5.56	80.56	10.87	5.17	83.96
0.50	16.67	5.56	77.78	13.57	6.23	80.20
0.63	20.83	5.56	73.61	20.46	5.94	73.60
0.83	27.78	5.56	66.67	28.18	4.21	67.61

Table 6.2 原子吸光分光分析結果

x	ratio of starting material mol%			原子吸光 mol%		
	Co	Zn	Fe	Co	Zn	Fe
0.00	0.00	5.56	94.44	0.00	6.26	93.74
0.08	2.78	5.56	91.67	2.70	8.17	89.13
0.21	6.94	5.56	87.50	6.93	8.08	84.99
0.33	11.11	5.56	83.33	8.17	6.75	85.09
0.42	13.89	5.56	80.56	11.81	7.52	80.68
0.50	16.67	5.56	77.78	15.73	6.12	78.15
0.63	20.83	5.56	73.61	20.40	7.21	72.38
0.83	27.78	5.56	66.67	26.66	7.37	65.98

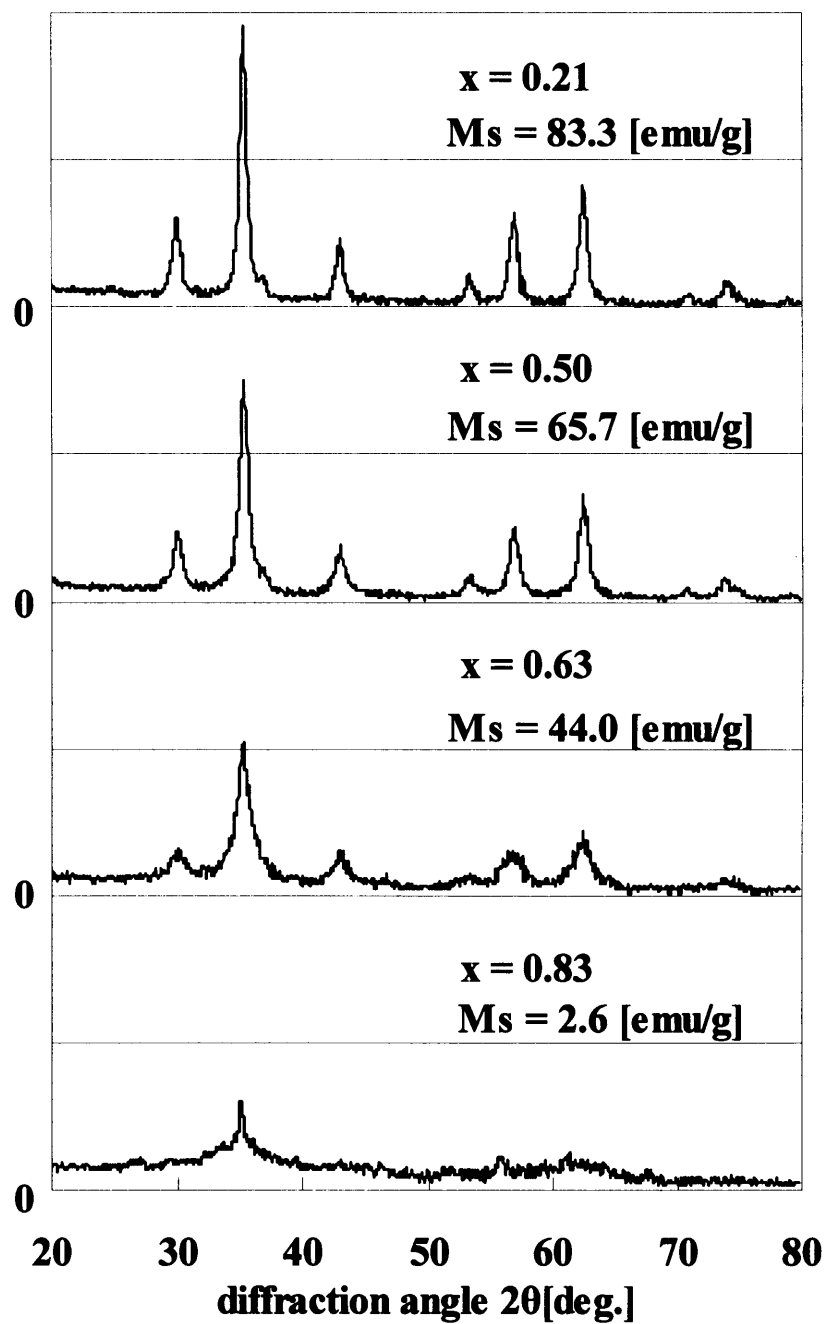


Fig.6.7 XRD of $\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($x = 0.21, 0.50 \sim 0.83$)

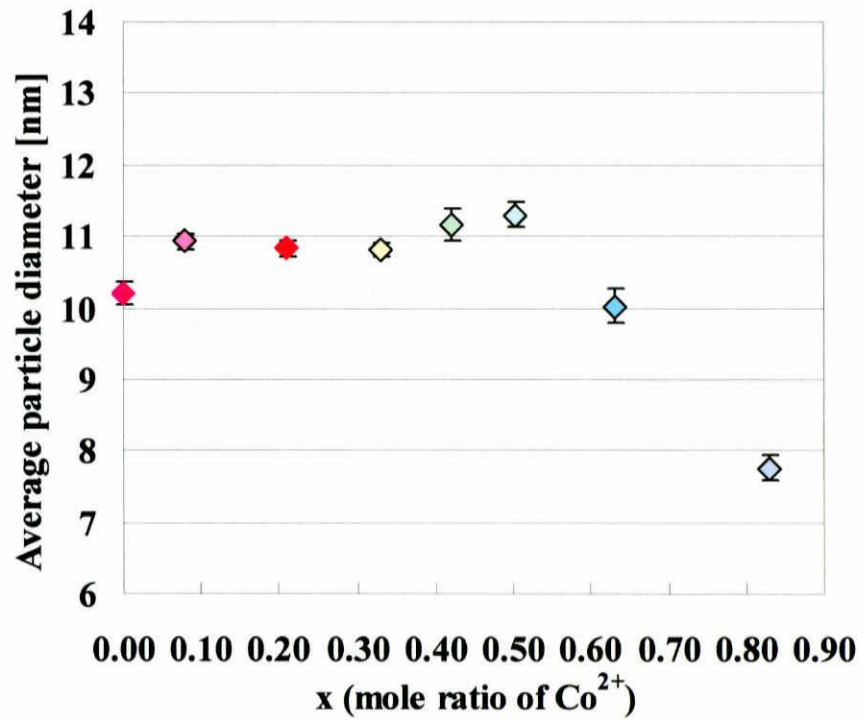


Fig.6.8 x の値と平均粒子径の関係 ($Zn_{0.17}Co_xFe_{0.83-x}O \cdot Fe_2O_3$ 微粒子)

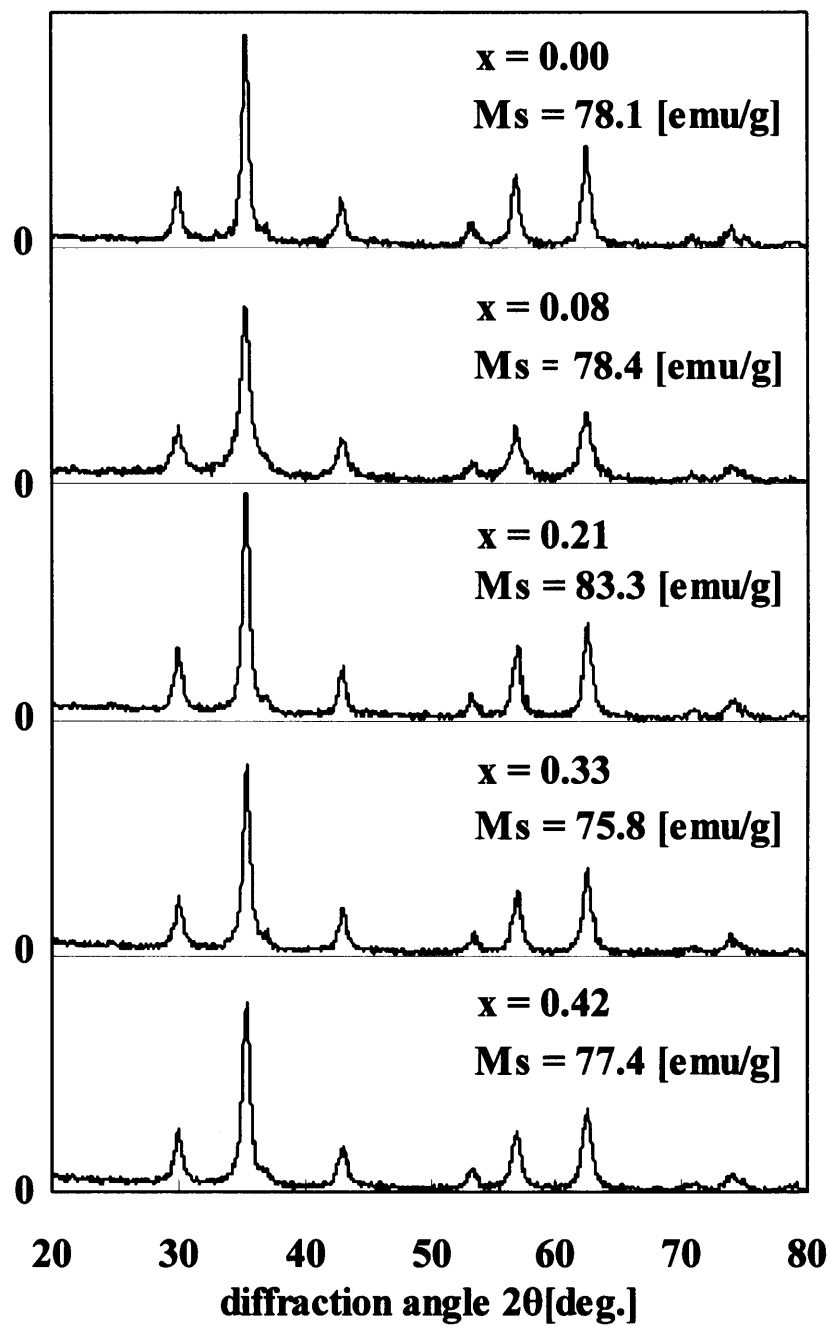
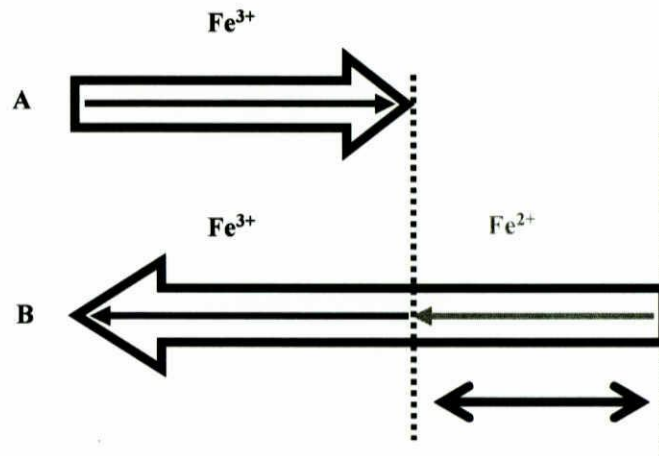


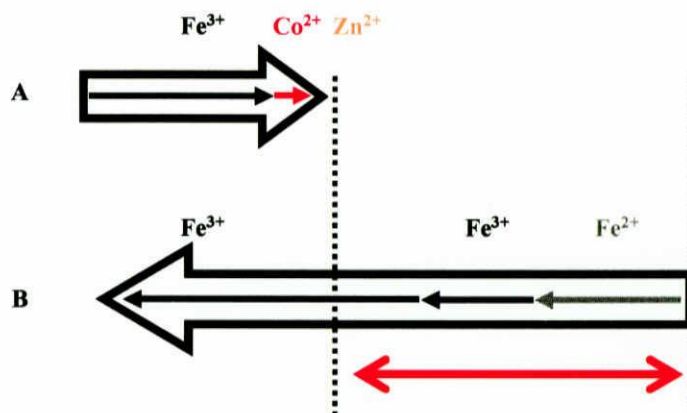
Fig.6.9 XRD of $\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($x = 0.00 \sim 0.42$)



総スピン磁気モーメント量

$$\begin{aligned}
 & (\text{Fe}_B^{3+}) + (\text{Fe}_B^{2+}) - (\text{Fe}_A^{3+}) \\
 & = 5 + 4 - 5 = 4 \text{ [Mb]}
 \end{aligned}$$

Fig.6.10(a) FeO·Fe₂O₃ の原子配置



総スピン磁気モーメント量

$$\begin{aligned}
 & (\text{Fe}_B^{3+}) + (\text{Fe}_B^{3+} \times 0.38) + (\text{Fe}_B^{2+} \times 0.62) \\
 & - \{(\text{Fe}_A^{3+} \times 0.62) + (\text{Co}_A^{3+} \times 0.21) + (\text{Zn}_A^{2+} \times 0.17)\} \\
 & = 5 + (5 \times 0.38) + (4 \times 0.62) \\
 & - \{(5 \times 0.62) + (3 \times 0.21) + (0 \times 0.17)\} = 5.65 \text{ [Mb]}
 \end{aligned}$$

Fig.6.10(b) Zn_{0.17}Co_{0.21}Fe_{0.62}O·Fe₂O₃ の予想される原子配置

6.2.2 合成時温度による磁気特性変化

合成時温度の違いによって $\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子 ($x = 0.21$) の最大飽和磁化に差が生まれた (Fig.5.5(a)). 合成時温度によって生成される $\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子 ($x = 0.21$) の組成や結晶性が変化する可能性を考慮し, 合成時温度333, 348, 363[K]で合成した試料についてX線回折を行った (Fig.6.11). X線回折結果から回折ピーク, 回折強度に違いはみられなかった. 合成時温度と飽和磁化の関係であるが, X線回折結果より試料の組成, 結晶性に相関はみられなかった.

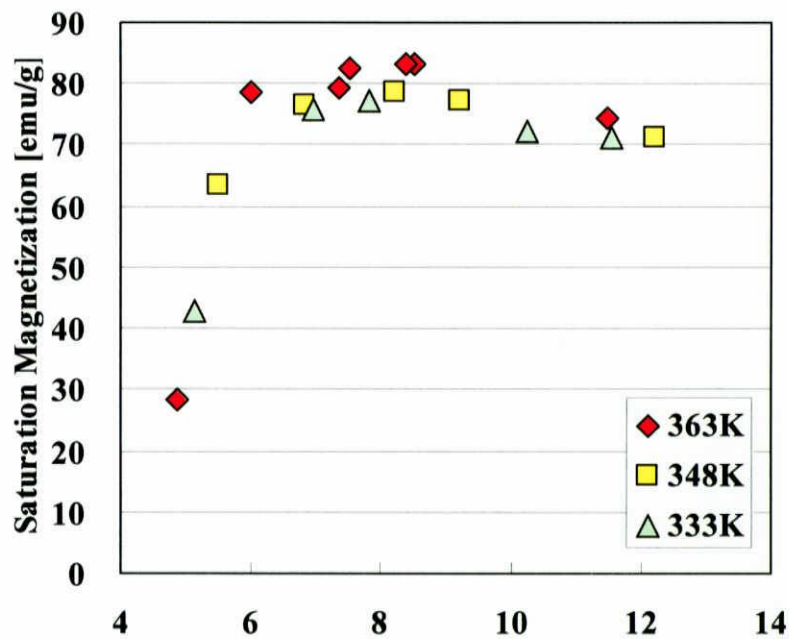


Fig.5.5(a) 合成温度と飽和磁化

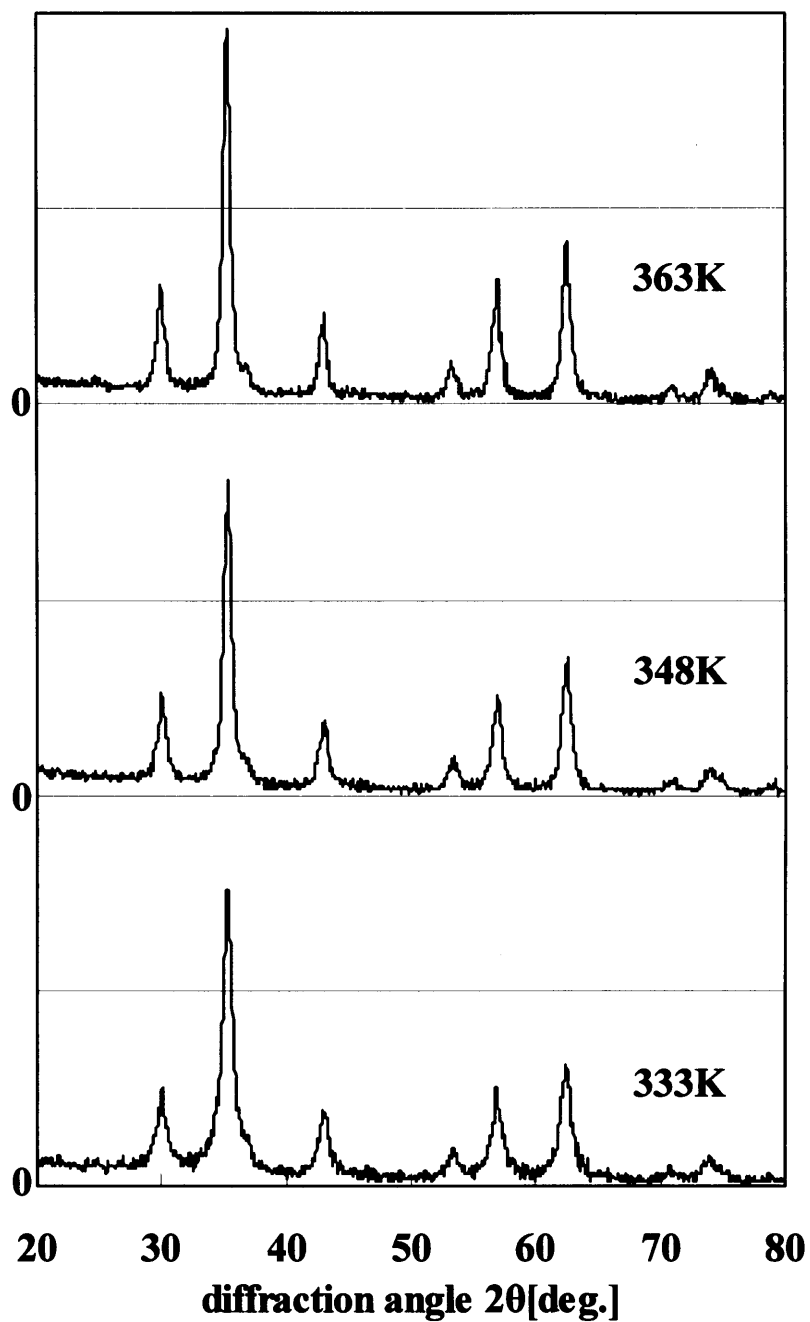


Fig.6.11 合成温度によるX線回折結果の比較

6.2.3 合成時 pH 条件による磁気特性変化

FeO・Fe₂O₃微粒子の場合、共沈法による化学合成反応式は厳密には



のように中間に 2Fe(OH)₃ (水酸化鉄) が合成され、この水酸化鉄が酸化されることによって FeO・Fe₂O₃ 微粒子が得られる⁽¹⁰⁾。この事から合成時 pH 7~9 で合成された試料は FeO・Fe₂O₃ 微粒子の熟成が進んだと考える。高アルカリ領域では水酸化鉄から FeO・Fe₂O₃ への反応を抑制し、その組成に影響を与え飽和磁化が低くなり、酸性領域でもその組成に影響を与えたために非磁性物質ができ飽和磁化値が低くなったと考える。これより、合成時 pH 7~9 付近で飽和磁化値が最大になったと思われる。Zn_{0.17}Co_xFe_{0.83-x}O・Fe₂O₃ 微粒子も FeO・Fe₂O₃ 微粒子と同様に、合成時 pH 7~9 付近のアルカリ領域で合成された試料は酸化されることにより Zn_{0.17}Co_xFe_{0.83-x}O・Fe₂O₃ 微粒子 (x = 0.21) の熟成が進み、pH 5 付近の酸性領域、pH 13 付近のアルカリ領域において FeO・Fe₂O₃ 微粒子と同じように非磁性物質ができたために、飽和磁化値が低くなったと考える。したがって合成時 pH 7~9 付近で飽和磁化値が最大になったと推定する。そこで X 線回折解析を用いて試料の回折強度を測定し、回折ピークから試料の組成を定性的に求めた。

前節 5.2.3 の実験結果より、FeO・Fe₂O₃ 微粒子の磁気特性は合成時 pH への依存が大きい (Fig. 5.7)。また、Zn_{0.17}Co_xFe_{0.83-x}O・Fe₂O₃ 微粒子も FeO・Fe₂O₃ 微粒子と同様の傾向を示し、合成時 pH に依存する (Fig. 5.6)。合成時 pH によって飽和磁化値が下がった原因として、その組成が変化して非磁性物質ができたと考えた。そこで、実際に合成時 pH によって生成される FeO・Fe₂O₃ 微粒子と Zn_{0.17}Co_xFe_{0.83-x}O・Fe₂O₃ 微粒子の組成が変化する可能性を考慮し、酸性領域、中性領域、高アルカリ領域で合成した試料について X 線回折を行った。本研究では、①混合モル比 Fe²⁺:Fe³⁺ = 1:2、合成時温度 363[K] の FeO・Fe₂O₃ 微粒子の合成時 pH 5, 9, 13 について、②混合モル比 x = 0.21、合成時温度 363[K] の Zn_{0.17}Co_xFe_{0.83-x}O・Fe₂O₃ 微粒子の合成時 pH 5, 9, 13 について X 線回折をそれぞれ行った。なお各グラフ中の「reference」の回折ピーク角、回折強度は JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) のデータベースから引用したものである。

① FeO・Fe₂O₃ 微粒子の合成時 pH 5 と pH 9 における X 線回折結果を比較した (Fig. 6.12)。合成時 pH 5, 9 の試料の飽和磁化値は、それぞれ 6.9, 63.8 [emu/g] であった。合成時 pH 5 の試料は α-Fe₂O₃ (ヘマタイト) と呼ばれる磁性を示さない物質ができており、そのために飽和磁化値が下がったと考えられる。次に、FeO・Fe₂O₃ 微粒子の合成時 pH 9 と pH 13 における X 線回折結果を示す (Fig. 6.13)。合成時 pH 9, 13 の試料の飽和磁化値は、それぞれ 63.8, 50.6 [emu/g] であった。合成時 pH 9, 13 のピーク角は Fe₃O₄ と似ている。しかし、合成時 pH 13 の試料は pH 9 に比べて回折強度が約半分であり、結晶性の低下が示唆される。そのために飽和磁化値が下がったことと相関があると考えられる。

② $\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子 ($x = 0.21$) の合成時pH 5とpH 9におけるX線回折結果を比較した (Fig.6.14). 合成時pH 5, 9の試料の飽和磁化値は, それぞれ 28.3, 83.3[emu/g]であった. 合成時pH 5の試料は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ヘマタイト) と呼ばれる磁性を示さない物質ができており, そのため飽和磁化値が下がったと考えられる. 次に, $\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子 ($x = 0.21$) の合成時pH 9とpH 13におけるX線回折結果を示す (Fig.6.15). 合成時pH 9, 13の試料の飽和磁化値は, それぞれ83.3, 70.5[emu/g]であった. 合成時pH 13の試料は合成時pH 9の試料とほぼ同じピーク角を示している. しかし, pH 9に比べpH 13の回折強度は低くなっており, 結晶性が低下しており, また回折角が 50° と 60° のところに磁性を示さない ZnO_2 (二酸化亜鉛) のピークがでていることがわかる. 結晶性の低下と, 磁性を示さない ZnO_2 と混相になったために飽和磁化値が下がったと考えられる.

またTEMを用いて, pH 5, 9における $\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子 ($x = 0.21$) 試料を観察した (それぞれFig.6.16(a), Fig.6.16(b)). Fig.6.16(b)に示すpH 9では球状の試料が生成されているのに対して, Fig.6.16(a)に示すpH 5では粗大な針状の試料が生成されており, これが磁性を示さない $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ヘマタイト) であると考えられる.

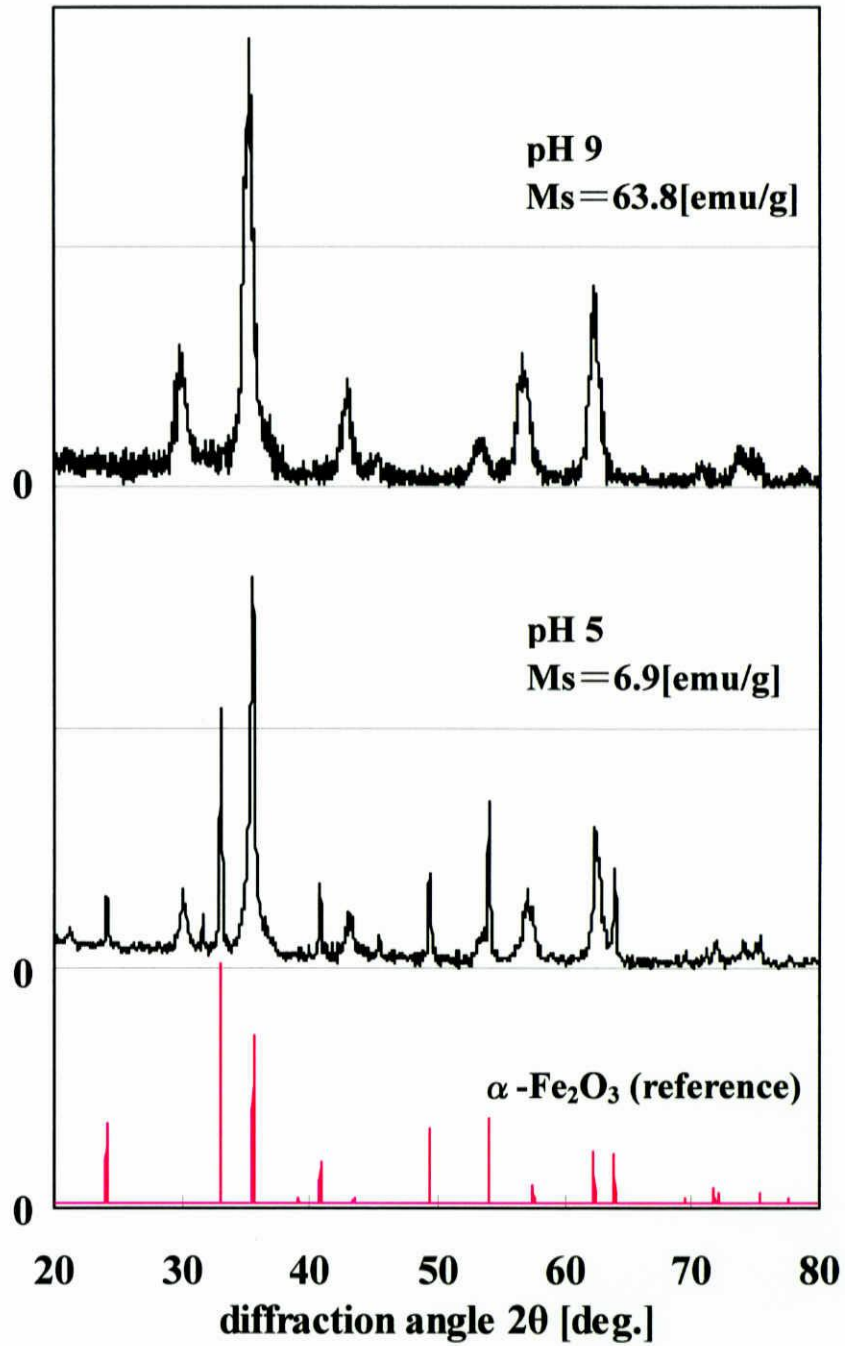


Fig.6.12 合成時 pH 9 と pH 5 のX線回折結果の比較 (FeO·Fe₂O₃ 微粒子)

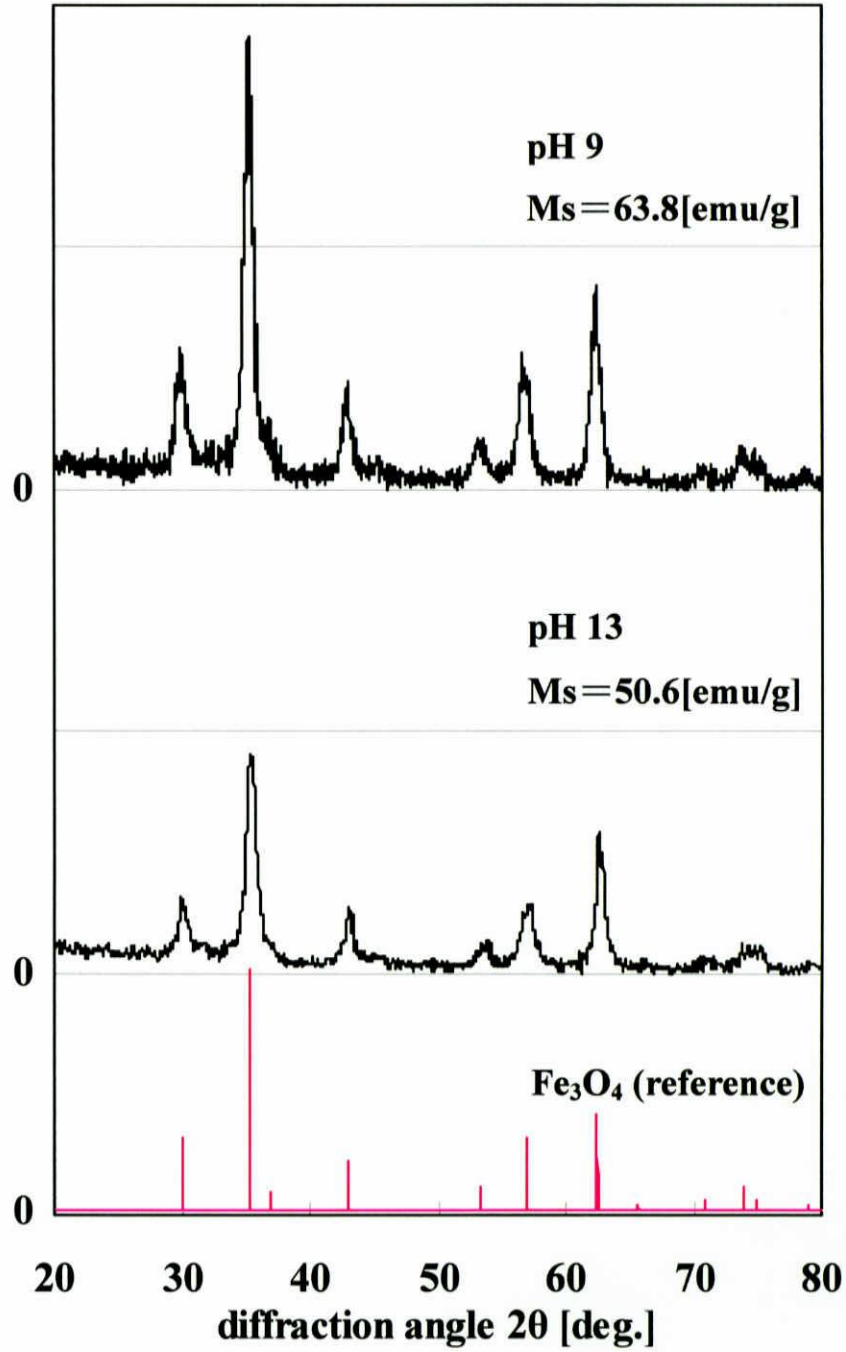


Fig.6.13 合成時 pH 9 と pH 13 の X 線回折結果の比較 (FeO·Fe₂O₃ 微粒子)

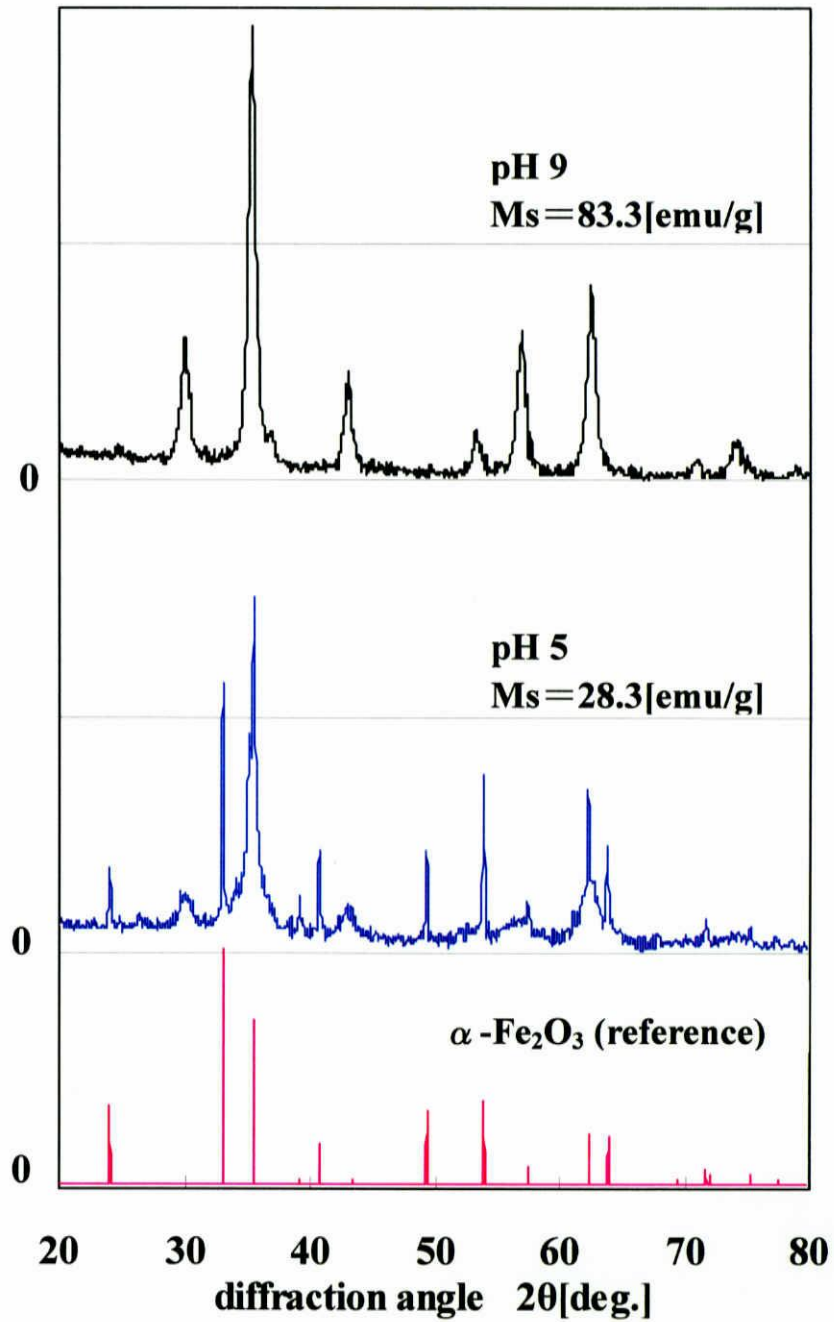


Fig.6.14 合成時 pH 5 と pH 9 の X 線回折結果の比較 ($Zn_{0.17}Co_xFe_{0.83-x}O \cdot Fe_2O_3$ 微粒子 ($x = 0.21$))

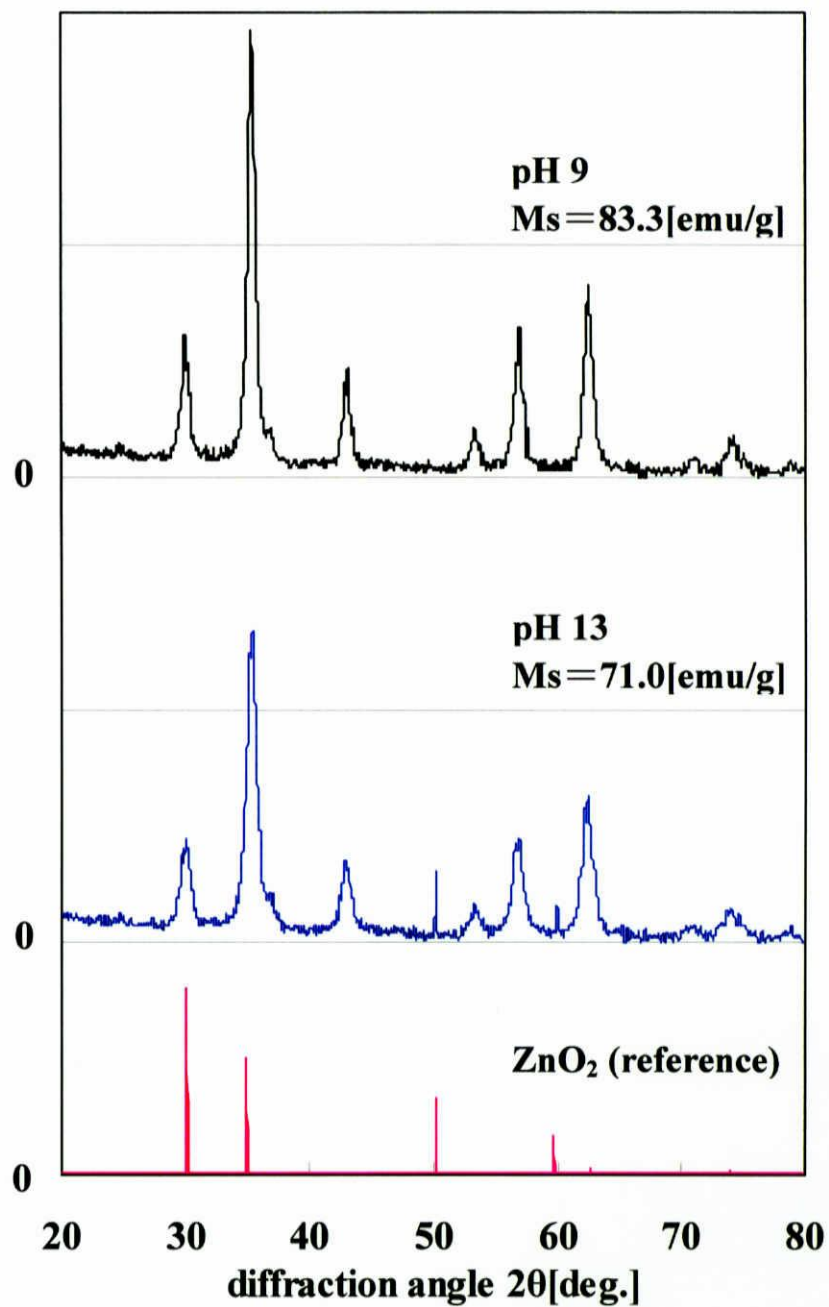
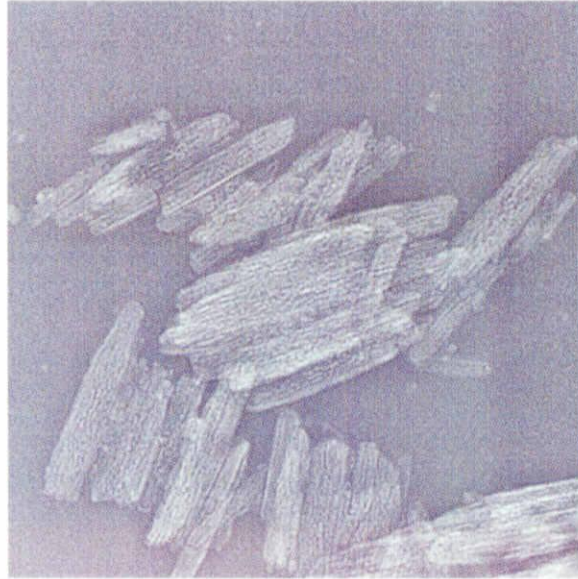
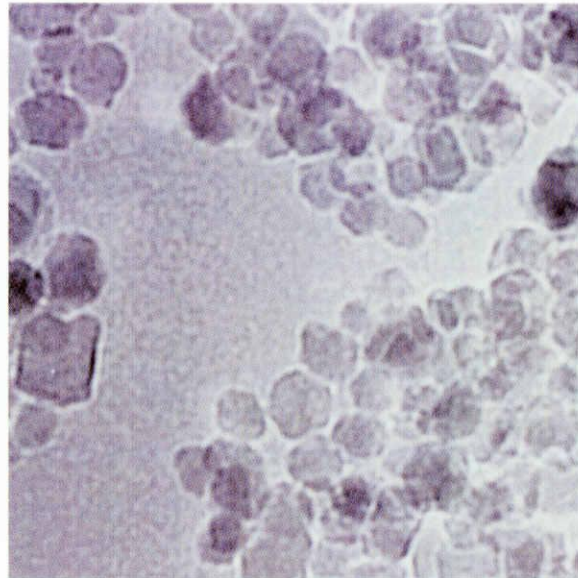


Fig.6.15 合成時 pH 9 と pH 13 のX線回折結果の比較
 ($\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子 ($x = 0.21$))



┃┃ 20nm

Fig.6.16(a) TEM 画像(pH 5)



┃┃ 10nm

Fig.6.16(b) TEM 画像(pH 9)

6.3 $\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子 ($x = 0.21$) の磁気特性

Fig.5.8 に示すように $\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子 ($x = 0.21$) の磁化曲線が保磁力を示す理由として、 Co^{2+} の固溶によるものだと考えられる。それは Table 1 の EPMA 結果、Table 2 の原子吸光分光解析結果より、 Co^{2+} の固溶がみてとれる。 Co は六方晶の結晶構造をもつため磁気異方性が高く、そのために $\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子は保磁力を発現したと考える。しかし、通常、微粒子はその粒子径が十数 nm になると、Fig.2.7 でも示したように、超常磁性を示し保磁力は持たなくなる。それゆえ、同じく共沈法で作製した $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (マグネタイト) 微粒子 (平均粒子径は約 11.5[nm]) は、保磁力をもたず超常磁性を示している。それにもかかわらず、平均粒子径が 10.8[nm] の $\text{Zn}_{0.17}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.83-x}\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子 ($x = 0.21$) は、残留磁化、保磁力を持ち超常磁性を示さない。これらの原因を探るため、X 線回折解析による組成への影響、TEM 観察による粒子径や粒子形状への影響を調べたが、それぞれ違いは見られなかった。また、 x (Co^{2+} のモル比) の値と保磁力の関係であるが、組成や結晶性、粒子径に相関は見られず、現段階では、その原因を明らかにすることはできなかった。

7. 結言

本研究では、磁気特性の向上とその制御を目的とし、 $M_xM_yO \cdot Fe_2O_3$ の組み合わせにより種々の金属元素を添加したフェライト微粒子を作製し、さらに共沈法での合成諸条件がその特性に与える影響について調査を行った。その中で最も磁気特性が優れていた $ZnCoFeO \cdot Fe_2O_3$ 微粒子の合成方法と磁化制御について実験的に検討するとともに、合成された試料の磁気的特性について評価を行った。その結果、以下のことが判明した。

(1) M_x, M_y の組み合わせ

本実験において、 $FeO \cdot Fe_2O_3$ に二価の遷移金属元素 (Mn, Ni, Co, Zn) を添加することで $FeO \cdot Fe_2O_3$ よりも優れた磁気特性を示す磁性微粒子材料を作製することに成功した。 Zn^{2+} 元素の添加により飽和磁化は増加し、中でも $ZnCoFeO \cdot Fe_2O_3$ 微粒子は最も高い磁化を示した。

(2) 飽和磁化制御

$ZnCoFeO \cdot Fe_2O_3$ 微粒子の合成と飽和磁化制御に以下の3つの要素が必要となる。

- (a) 塩化亜鉛, 塩化コバルト, 塩化鉄 (II), 塩化鉄 (III) の混合モル比
- (b) 合成時の温度環境
- (c) 合成時の pH 条件

(a) $Co^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}$ 元素の混合モル比による飽和磁化値への影響

$Co^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}$ 元素の混合モル比は、混合モル比 ($Co^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}$) : Fe^{3+} = 1 : 2 で最も高い飽和磁化を示し、二価イオン ($Co^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}$) と三価イオン (Fe^{3+}) のどちらの比率が増えても高い飽和磁化を有する試料はできなかった。また $Zn_{0.17}Co_xFe_{0.83-x}O \cdot Fe_2O_3$ の組み合わせの場合、 $x = 0.21$ で最も高い飽和磁化値を示した。その値は 83.3[emu/g]であり、 $FeO \cdot Fe_2O_3$ 微粒子に比べ約 31%もの飽和磁化の増加がみられた。

(b) 合成時の温度による飽和磁化値への影響

合成時温度によって飽和磁化値に大きな違いは見られないが、合成時温度 333[K]では、 $ZnCoFeO \cdot Fe_2O_3$ 微粒子の生成量が少なかった。合成温度には最大飽和磁化値を示した 363[K]が適しているといえる。

(c) 合成時pH条件による飽和磁化値への影響

合成時 pH 5 付近の酸性領域, pH 13 付近の高アルカリ領域では、 $ZnCoFeO \cdot Fe_2O_3$ 微粒子合成時に組成への影響がある。それゆえ飽和磁化値が低下する。したがって、高い飽和磁化値を得るためには、 $ZnCoFeO \cdot Fe_2O_3$ 微粒子合成時 pH は、pH 7

～9 のアルカリ領域が適しているといえる。

(3)磁気特性

$Zn_{0.17}Co_xFe_{0.83-x}O \cdot Fe_2O_3$ 微粒子はその磁化曲線より、残留磁化、保磁力を有する微粒子であった。また $Zn_{0.17}Co_xFe_{0.83-x}O \cdot Fe_2O_3$ 微粒子は、平均粒子径が 10.8[nm]となった。これは $FeO \cdot Fe_2O_3$ 微粒子の場合、超常磁性を発現する大きさであるにも関わらず、 3.3×10^2 [Oe] もの保磁力を有しており、興味深い知見である。

(2)の(a), (c)で述べたように、合成時の混合モル比の変化によって、飽和磁化が増減し、 $x=0.50 \sim 0.83$ では飽和磁化は減少した。これは X 線回折、TEM 観察により、結晶性の低下と粒子径の減少が観察され飽和磁化が減少したと思われる。 $x=0.08 \sim 0.42$ では飽和磁化は増加した。それにもかかわらず X 線回折、TEM 観察の結果からは判断できず、結晶性、粒子径に変化はなかった。また合成時 pH による飽和磁化値への影響は、X 線回折によって組成の変化、結晶性の低下を伴っているということがわかった。今後飽和磁化増加のメカニズムを定量的に解明する必要がある。また、(3)で述べたように、今回作製した試料は平均粒子径が 10.8[nm]であるにも関わらず、残留磁化、保磁力の特徴を有する。

本研究より得られた結果が、工学の発展に繋がることを期待するとともに、磁性微粒子の可能性の更なる飛躍を期待するものである。

参考文献

- (1) 林, 上田, 田崎; 超微粒子---創造科学技術---
- (2) 加藤, 荒井; 超微粒子---その化学と機能--- 朝倉書店 (1993)
- (3) 川村; 超微粒子とは何か 丸善 (1992)
- (4) 未踏加工技術協会編; 新時代の磁性材料 工業調査会
- (5) 大木, 大沢, 田中, 千原; 化学辞典 東京化学同人社
- (6) M.kiyama; Bull.Chem.Soc.Jap.47(1974)p.1646
- (7) 日本粉体工業技術協会編集; 微粒子工学一分散の基礎と応用(1998)
- (8) 大宮; 卒業論文(三重大)フェライト微粒子の磁力評価(2001)
- (9) 精密制御用ニューアクチュエータ便覧---フェライト磁性流体--- フジ・テクノシステム (1994)
- (10) 福田; 修士論文(三重大)
多糖合成コロイド磁性微粒子の製法と磁気的特性に関する研究(1997)

謝辞

本研究を遂行するにあたり，終始懇切丁寧にご指導いただいた東京保健科学大学 八木一夫教授に深く感謝致します。そして，幅広い分野から本研究の弱い部分に的確な指導をしていただいた徳田正孝教授，稲葉忠司助教授に心より感謝致します。様々な機器の操作についてご助言，ご協力いただいた中村昇二技官に深く感謝致します。

本研究は磁気工学や生体材料工学等の境界分野に属し，多くの研究者の方々に協力していただきました。振動試料型磁力計を使用させていただいた本学物理工学科 ナノエレクトロニクス講座の塩見教授，前田技官に深く感謝致します。透過型電子顕微鏡を使用させていただき，装置の操作について懇切丁寧にご助言いただいた三重大学大学院医学系研究科医学部電子顕微鏡室の小川覚氏に深く感謝致します。X線回折測定装置を使用させていただき，装置の操作について懇切丁寧にご助言いただいた三重県科学技術振興センターの前川明弘氏に深く感謝致します。

未熟者であった私に指導してくださった杉本聖一様に深く感謝致します。共同研究者として苦楽をともにした宇佐美敦視君に深く感謝致します。また，本研究を立ち上げられた福田紀之様，それを踏襲し発展された小林崇幸様，木下智守様には本研究の地盤を築いていただき深く感謝致します。研究室での学生生活をともに過ごした上田典幸君，林浩二君，安岡賢二君，柳澤一之君に心より感謝致します。

最後に，私がこの学生生活を何不自由なく送れるよう支えてくれた両親や家族に心から感謝するとともに，私がこれまで出会った人たちに対し，この場を借りて厚く御礼申し上げます。

平成 18 年如月吉日

原田 雄二郎