研 究

コバルト添加酸化鉄の異方性エネルギーの温度依存性*

岸本 幹雄**, 北岡 進**, 雨宮 政博**

Mikio Kishimoto, Susumu Kitaoka and Masahiro Amemiya: Temperature Variation of Magnetic Anisotropy Energy in Cobalt-Contained Iron Oxide Particles

To examine the kind and the origin of magnetic anisotropy in γ -Fe₂O₃ particles, cobalt-epitaxial iron oxides and cobalt-doped iron oxides, the temperature variation of coercivity and magnetic torque was measured for the magnetic sheets prepared by using the oxide particles. The magnetic anisotropy of γ -Fe₂O₃ particles was a uniaxial anisotropy due to the shape anisotropy. The main magnetic anisotropy of cobalt-epitaxial iron oxides was also uniaxial anisotropy, which was expected to be induced in cobalt-ferrite when the cobalt-ferrite was crystallized on the surface of γ -Fe₂O₃ particles. The coercivity of cobalt-doped iron oxides was nearly based on the crystalline magnetic anisotropy. The crystalline magnetic anisotropy energy showed a remarkable variation for temperature, compared with the uniaxial anisotropy energies of γ -Fe₂O₃ particles and cobalt-epitaxial iron oxides.

(Received October 29, 1982)

I ま え が き

コバルト添加酸化鉄は、コバルト添加量を増減させることにより、保磁力を容易に増減できる利点をもっており、現在、高性能オーディオテープや高密度ビデオテープ用の磁性粉として広く用いられている。著者らは、 γ -Fe₂O₃ 粒子を、Co²⁺ と Fe²⁺ を含むアルカリ溶液中で加熱反応させると、保磁力が著しく増加することを報告した^{1,2)}。そして、この保磁力の増加が、表面に形成された Co フェライトの磁気異方性に基いており、角型測定から、この磁気異方性が、主として一軸性の磁気異方性であると考えられることを報告した³⁾。

本報では、 γ -Fe₂O₃ 粒子と、 γ -Fe₂O₃ 粒子の表面に Co フェライトを形成させた酸化鉄 (Co エピタキシャル酸化鉄) およびこの Co エピタキシャル酸化鉄を加熱処理して、コバルトを酸化鉄内部に固溶させた酸化鉄 (Co ドープ酸化鉄) を用いて作製した磁気シートについて、保磁力および磁気トルクの温度依存性を測定した結果を報告する。また、これらの酸化鉄の磁気異方性の種類、および磁気異方性の発生の起源について検討した結果についても報告する。

II 実験方法

γ -Fe₂O₃ 粒子としては、粒子径 0.4 μ m、軸比 8、保磁力 350 Oe のものを用いた。Co エピタキシャル酸化鉄は、この γ -Fe₂O₃ 粒子を、Co²⁺/Fe²⁺=0.5 の割合で Co²⁺ と

Fe²⁺ を含むアルカリ溶液中、45°C で加熱反応させることにより作製した。この反応により、 γ -Fe₂O₃ の表面に Co フェライトが形成されると考えられる。Co ドープ酸化鉄は、この Co エピタキシャル酸化鉄を、空气中、450°C で 3 時間加熱処理することにより作製した。この加熱処理により、コバルトは、酸化鉄内部にほぼ均一に固溶すると考えられる。これらの Co 添加酸化鉄の保磁力は、Co 添加量を変えることにより調整した。

次に、これらの酸化鉄を用いて、磁性塗料を作り、ベースフィルム上に、磁場中塗布して磁気シートを作製した。保磁力および磁気トルクは、この磁気シートについて測定した。磁気トルクの測定には、この磁気シートから、直径 5 mm の円型に打ち抜いたシートを用いた。保磁力は VSM を用い、磁気トルクは高感度磁気トルク計を用いて、10 kOe の磁場中、-50°C から 150°C の温度範囲で測定した。

III 実験結果および検討

III-1 保磁力の温度依存性

Fig. 1 に、 γ -Fe₂O₃、Co 含有量が 5 wt% の Co エピタキシャル酸化鉄および Co ドープ酸化鉄の保磁力の温度依存性を示す。0°C における保磁力は、 γ -Fe₂O₃ で 360 Oe、Co エピタキシャル酸化鉄で 960 Oe、Co ドープ酸化

* 昭和57年5月 本協会春季大会にて発表，昭和57年10月29日受理

** 日立マクセル(株)技術研究所，〒618京都府乙訓郡大山崎町小泉1番地

鉄で 1220 Oe であるが, 100°C ではそれぞれ 330 Oe, 660 Oe, 420 Oe に減少する. 保磁力の減少割合 ($H_{c0} - H_{c100}$) / H_{c0} は, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ で 8%, Co エピタキシャル酸化鉄で 31%, Co ドープ酸化鉄で 66% である. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の保磁力は, 形状異方性に基いている. したがって, 保磁力の温度依存性は, 飽和磁化量の温度依存性に対応している. 室温付近での, Co エピタキシャル酸化鉄と Co ドープ酸化鉄の保磁力は, 同程度であるが, Co ドープ酸化鉄は, Co エピタキシャル酸化鉄に比べて極めて大きな保磁力の温度依存性を示す. Co ドープ酸化鉄の, この保磁力の大きな温度依存性は, Co ドープ酸化鉄の保磁力が, 主として結晶磁気異方性に基いているためであると考えられる^{4,5)}. Co エピタキシャル酸化鉄の保磁力の温度依存性は, この酸化鉄の保磁力が, Co ドープ酸化鉄とは異なる磁気異方性に基いているということを示している.

III-2 磁気トルクの温度依存性

Fig. 2 に Fig. 1 の測定に用いた試料の室温におけるトルク曲線を示す. トルクは, シートの面内で測定した. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のトルクは, $\sin 2\theta$ で変化する. Co エピタキシャル酸化鉄のトルクもほぼ $\sin 2\theta$ で変化するが, Co ドープ酸化鉄は, $\sin 2\theta$ のほかに, 明らかに他の成分も存在する. そこでこれらのトルク曲線を $\sin \theta$ から $\sin 6\theta$ まで, フーリエ展開した. その結果, $\sin 2\theta$ と $\sin 4\theta$ 成分以外は, 極めて小さいことがわかった. そこで, フーリエ展開後の $\sin 2\theta$ および $\sin 4\theta$ 成分についてのみ, 温

度依存性を調べた結果を報告する.

試料が一軸性の磁気異方性を有するとき, 磁気容易軸を含む面内でのトルクは, $T = -K_u \sin 2\theta$ で与えられる. 試料が立方晶の異方性を有するときは, 測定面によりトルクは異なり, (100) 面内では, $T = -K_1/2 \sin 4\theta$, (110) 面内では, $T = -(K_1/4 + K_2/64) \sin 2\theta - (3K_1/8 + K_2/16) \sin 4\theta + 3K_2/64 \sin 6\theta$ となり, (111) 面内では, $T = K_2/18 \sin 6\theta$ となる.

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の針状方向を [110] と考え⁶⁾, シートの面内で粒子が一方向に配向していると考えたと, シートの面内には, [110] を含むすべての面が現れることになり, トルク曲線は極めて複雑になる. しかし, 立方晶のトルクにおいて, 異方性エネルギー K_2 を無視すると, 立方晶のトルクは, $\sin 2\theta$ および $\sin 4\theta$ 成分から成り立ち, $\sin 4\theta$ 成分は $\sin 2\theta$ 成分より大きい. また一軸異方性のトルクは, $\sin 2\theta$ 成分のみである. そこで, トルク曲線の $\sin 2\theta$ 成分は, 主として一軸異方性に, $\sin 4\theta$ 成分は, 主として立方晶の異方性に基くものであると考えた.

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Fig. 3 に $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の $\sin 2\theta$ および $\sin 4\theta$ 成分の温度

Fig. 1 Temperature variation of coercivity of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles, cobalt-epitaxial iron oxides and cobalt-doped iron oxides.

Fig. 2 Magnetic torque curves for the magnetic sheets prepared using $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles, cobalt-epitaxial iron oxides and cobalt-doped iron oxides. Torque curves were measured in the plane of the sheets under the magnetic field of 10 kOe.

Fig. 3 Temperature variation of the components of $\sin 2\theta$ and $\sin 4\theta$ in torque curves and the product of coercivity (H_c) and saturation magnetization (I_s) for γ - Fe_2O_3 particles. The $H_c \cdot I_s$ was normalized by the value of $\sin 2\theta$ component at -50°C .

依存性を示す。縦軸は、フーリエ展開後の $\sin 2\theta$ および $\sin 4\theta$ 成分の値を示し、磁気シート中に含まれる酸化鉄の単位体積当りで換算した異方性エネルギーの値を示すが、シート中の酸化鉄の配向度合が異なると、異方性エネルギーの値も異なるため、本実験では、異方性エネルギーの絶対値よりも、温度依存性を問題にした。

Fig. 3 において、 $\sin 2\theta$ 成分に比べて、 $\sin 4\theta$ 成分は極めて小さい。 γ - Fe_2O_3 の異方性は、形状異方性に基づく一軸異方性であるため、 $\sin 2\theta$ 成分は、この形状異方性によるものであると考えられる。異方性エネルギーを K 、飽和磁化量を I_s とし、保磁力 H_c が K/I_s に比例すると考えると、 K は $H_c \cdot I_s$ に比例する。Fig. 3 において、点線で示す曲線は、Fig. 1 で示した保磁力と、別に

Fig. 4 Temperature variation of the components of $\sin 2\theta$ and $\sin 4\theta$ and the $H_c \cdot I_s$ for the cobalt-epitaxial iron oxides having the coercivity of about 870 Oe at room temperature. The $H_c \cdot I_s$ was normalized by the value of $\sin 2\theta$ component at -50°C .

測定した飽和磁化量の温度依存性から $H_c \cdot I_s$ を求め、 -50°C における $\sin 2\theta$ 成分の値で規格化した結果である。 $\sin 2\theta$ 成分と $H_c \cdot I_s$ は、ほぼ一致する。これは、 γ - Fe_2O_3 の保磁力が、異方性エネルギーの $\sin 2\theta$ 成分、すなわち形状異方性に基づいていることを示している。

Co エピタキシャル酸化鉄

Fig. 4 に Fig. 1 の測定に用いた Co エピタキシャル酸化鉄の $\sin 2\theta$ および $\sin 4\theta$ 成分の温度依存性を示す。 $\sin 4\theta$ 成分に比較して、大きな $\sin 2\theta$ 成分を有し、 25°C における $\sin 2\theta$ 成分と $\sin 4\theta$ 成分の比は、約 1:0.08 である。これは、Co エピタキシャル酸化鉄の異方性が、 γ - Fe_2O_3 と同様に主として一軸異方性であることを示している。 $\sin 2\theta$ 成分の -50°C における値で規格化した $H_c \cdot I_s$ は、 $\sin 2\theta$ 成分とよく似た温度依存性を示すが、 $\sin 2\theta$ 成分よりもやや大きい温度依存性を示す。この結果から、Co エピタキシャル酸化鉄の保磁力は、主として一軸性の異方性エネルギーに基づいているが、 $\sin 4\theta$ 成分、すなわち立方晶の異方性エネルギーも、ある程度保磁力に寄与していると考えられる。

Fig. 5 に、 25°C における保磁力が 1120 Oe の Co エピタキシャル酸化鉄の $\sin 2\theta$ および $\sin 4\theta$ 成分の温度依

Fig. 5 Temperature variation of the components of $\sin 2\theta$ and $\sin 4\theta$ for the cobalt-epitaxial iron oxides having the coercivity of about 1120 Oe at room temperature.

存性を示す。Fig. 4 に示した、25°C における保磁力が 870 Oe の Co エピタキシャル酸化鉄に比べて、保磁力が増加したために、各成分の値は増加するが、20°C における $\sin 2\theta$ 成分と $\sin 4\theta$ 成分の比は約 1:0.08 であり、保磁力 870 Oe の Co エピタキシャル酸化鉄と同様の傾向を示す。

Co ドープ酸化鉄

Fig. 6 に、Fig. 1 の測定に用いた Co ドープ酸化鉄の $\sin 2\theta$ 成分および $\sin 4\theta$ 成分の温度依存性を示す。25°C における $\sin 2\theta$ 成分と $\sin 4\theta$ 成分の比は約 1:0.60 であり、Co エピタキシャル酸化鉄に比べて、極めて大きな $\sin 4\theta$ 成分を有する。 $H_c \cdot I_s$ の温度依存性は、 $\sin 4\theta$ 成分の温度依存性とほぼ一致し、Co ドープ酸化鉄の保磁力が、ほとんど立方晶の磁気異方性、すなわち結晶磁気異方性に基づいていることを示している。

Fig. 7 に、25°C における保磁力が 1080 Oe の Co ドープ酸化鉄の $\sin 2\theta$ 成分および $\sin 4\theta$ 成分の温度依存性を示す。25°C における $\sin 2\theta$ と $\sin 4\theta$ 成分の比は約 1:0.77 であり、保磁力が増加すると、 $\sin 4\theta$ 成分、すなわち結晶磁気異方性の寄与が増加することを示して

Fig. 6 Temperature variation of the components of $\sin 2\theta$ and $\sin 4\theta$ and the $H_c \cdot I_s$ for the cobalt-doped iron oxides having the coercivity of about 900 Oe at room temperature. The $H_c \cdot I_s$ was normalized by the value of $\sin 4\theta$ component at the temperature of -50°C.

Fig. 7 Temperature variation of the components of $\sin 2\theta$ and $\sin 4\theta$ for the cobalt-doped iron oxides having the coercivity of about 1080 Oe at room temperature.

いる。

III-3 異方性エネルギーの温度依存性の比較

Fig. 8 に、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、Co エピタキシャル酸化鉄、Co ドープ酸化鉄の保磁力に寄与する主要な異方性エネルギーの温度依存性を、-50°C における値で規格化して比較した結果を示す。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の $\sin 2\theta$ 成分は、形状異方性に基づく異方性エネルギーであるため、 I_s^2 に比例すると考えられる。2種類の Co エピタキシャル酸化鉄の $\sin 2\theta$ 成分の温度依存性は一致するが、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の $\sin 2\theta$ 成分に比べて、大きな温度依存性を示す。Co ドープ酸化鉄の $\sin 4\theta$ 成分は、主として結晶磁気異方性に基づくものであり、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および Co エピタキシャル酸化鉄の $\sin 2\theta$ 成分に比較して、極めて大きな温度依存性を示す。

Co エピタキシャル酸化鉄の一軸性の異方性エネルギーの発生の原因は明らかではないが、次のように予想している。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子は、一個の永久磁石と考えられる。したがって、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の表面には、かなり強い磁界が存在すると考えられる。Co エピタキシャル酸化鉄の加熱反応過程において、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の表面に Co フェライトの核が生成し、Co フェライトの薄膜が成長するときに、この磁界の影響を受けることが考えられる。その結果、磁界の方向、つまり粒子の針状方向に異方性が誘起されるように Co フェライトが成長し、一軸性の異方性エネルギーが発生したと予想している。

Fig. 8 Comparison of temperature variation of main magnetic anisotropy energy for $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles, cobalt-epitaxial iron oxides and cobalt-doped iron oxides.

IV ま と め

γ -Fe₂O₃, Co エピタキシャル酸化鉄および Co ドープ酸化鉄について、保磁力および磁気トルクの温度依存性を調べ、これらの酸化鉄の磁気異方性の種類およびその磁気異方性の発生の起源について検討した。得られた結果は次の通りである。

- 1) γ -Fe₂O₃ の磁気異方性は、形状異方性に基づく一軸異方性である。
- 2) Co エピタキシャル酸化鉄の磁気異方性は、 γ -Fe₂O₃ と同じく一軸異方性であり、この酸化鉄の保磁力は、主としてこの一軸異方性に基づいている。この一軸異方性エネルギーは、形状異方性エネルギーよりも大きな温度依存性を示すが、結晶磁気異方性エネルギーほど顕著な温度依存性を示さない。この一軸異方性は、 γ -Fe₂O₃ 表面に Co フェライトが成長するときに、Co フェライトに誘起されたと考

えられる。

- 3) Co ドープ酸化鉄の保磁力は、ほとんど結晶磁気異方性に基づいており、極めて大きな温度依存性を示す。

文 献

- 1) 岸本, 末吉, 北岡, 若居, 雨宮: 粉体および粉末冶金, **26** (1979), 149.
- 2) 岸本, 角谷, 雨宮, 端山: 粉体および粉末冶金, **27** (1980), 1.
- 3) M. Kishimoto, S. Kitaoka, H. Andoh, M. Amemiya and F. Hayama: IEEE Trans. Magn., **MAG-17** (1981), 3029.
- 4) D. E. Speliots, J. R. Morrison, and G. Bate: International Conf. on Magnetizm Nottingham, (1963), 623, Inst. Phys. and Phys. Soc. London.
- 5) D. F. Eagle and J. C. Mallinson: J. Appl. Phys, **38** (1967), 995.
- 6) G. W. van Oosterhout: Acta Cryst., **13** (1960), 932.

会 告

第23回シンポジウム「新しい材料・新しい加工技術」

日 時: 昭和58年8月26日(金)

場 所: 機械振興会館 研修2号室 地下3階

<プログラム>

9:30~9:40	開会の挨拶	西村 尚	14:50~15:00	休 憩
9:40~10:50	新しい金属材料における複合加工技術		15:00~15:55	融体加工と溶湯成形
	長岡技術科学大学 宮川 松男			大阪大学工学部 福迫 達一
10:50~12:00	これからの超塑性応用技術		15:55~16:50	アルミニウム基複合材料の諸特性と加工技術
	東北大学金属材料研究所 和泉 修			関西大学工学部 村上陽太郎
12:00~13:00	昼 食		16:50~17:00	閉会の挨拶
13:00~13:55	急冷凝固アルミニウム合金の特性			本村 貢
	大阪大学工学部 堀 茂徳			注) 各時間枠のうち約10分間は質疑応答にあてます。
13:55~14:50	アルミニウム合金粉末の加工技術			世話人 西村 尚
	東京大学工学部 鈴木 寿			本村 貢

申込先: 〒103 東京都中央区日本橋2丁目1番3号

(日本橋朝日生命館 社団法人軽金属協会内)

軽 金 属 学 会

(電話 (03) 273-3041)