研 究

室温での高保磁力達成を目指した結晶成長アシストプロセスによる
コバルトフェライトナノ粒子の合成Balachandran Jeyadevan^{☆1}, Chinnaperuma Gaunden Puddhur Nallasamy Chinnasamy^{☆1},
Oscar Perales Perez^{☆2}, 篠田弘造^{☆1}, 田路和幸^{☆1}, 粕谷厚生^{☆2}^{☆1} 東北大学大学院工学研究科地球工学科, 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 01.^{☆2} 東北大学学際科学研究センター, 〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉.Auxiliary Aqueous Solution Processes for the Synthesis of Cobalt Ferrite
with High Coercivity at Room TemperatureBalachandran Jeyadevan^{☆1}, Chinnaperuma Gaunden Puddhur Nallasamy Chinnasamy^{☆1},
Oscar Perales Perez^{☆2}, Kozo Shinoda^{☆1}, Kazuyuki Tohji^{☆1} and Atsuo Kazuya^{☆2}^{☆1} Department of Geoscience and Technology, Tohoku University, Aramaki Aza-Aoba 01, Aoba-ku, Sendai 980-8579.^{☆2} Center for Interdisciplinary Research, Tohoku University, Aramaki aza Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8578.

Received October 8, 2002

SYNOPSIS

Here, we describe the growth assisted (a) co-precipitation and (b) oxidation methods to achieve CoFe_2O_4 nanoparticles with high coercivity (H_c) and moderate magnetization (M_s) at room temperature (RT). The particle size is closely related to the relative interdependence between the nucleation and growth steps, which can be manipulated by the solution chemistry and precipitation conditions. Based on this premise, the particles synthesized by optimizing reaction parameters such as, reaction temperature, NaOH concentration and feed rate of metal ion supply source into the alkali solution, was used as seed to prepare particles as large as 40 nm in diameter. On the other hand, by optimizing the reaction parameters such as, concentrations of NaOH and oxidizing agent KNO_3 , and the ratio of $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})$, particles ranging from 15 to 110 nm were synthesized using the oxidation method. The H_c was enhanced from 0.56 kOe to 2.29 kOe at RT for particles synthesized via growth-assisted coprecipitation method using 1.13 mol of NaOH, metal ion feed rate of 0.06 mol/h at 98 °C. Using the above single domain CoFe_2O_4 nanoparticles as seed during *in-situ* growth improved the H_c further to 2.9 kOe. On the other hand, among the particles synthesized with the growth assisted oxidation method, particles with diameter around 35 nm recorded the highest H_c of 2.02 kOe. The relation between H_c and particle diameter of CoFe_2O_4 synthesized using the above two methods was studied. The results suggested that size classified particles with 40 nm diameter obtained from the seeded particles showed the highest H_c of 4.3 kOe.

KEY WORDS

Growth-assisted coprecipitation, CoFe_2O_4 , Coercivity, Single domain, oxidation method

1 緒 論

マグヘマイトやCoをドーブしたマグヘマイトがすでに磁気記録媒体として利用されているが¹⁾, 最近コバルトフェライトやバリウムフェライトのナノ粒子が, その高い機械強度や化学的安定性に加えて, 大きな磁気異方性, 適度な飽和磁化(M_s), そして高い保磁力(H_c)といった注目すべき磁気的特性を有することから改めて注目されてきている. コバルトフェライトにおいては, 単磁区上限サイズおよび超常磁性出現境界サイズはそれぞれ70および10 nmである^{2,3)}. 従って, 特に優れた磁気特性を有すると考えられる粒径10から70 nmまでのコバルトフェライト粒子作製が求められる. しかし, これまでに様々な作製法が提案されているにも関わらず, 高保磁

力を有するコバルトフェライトナノ粒子は未だに得られていないのが現状である. それは, 従来の方法では単磁区サイズに近く, かつ結晶性が高い粒子を得ることが極めて困難であり, 粒径分布を精密に制御することができないためである. この問題を克服し, 高保磁力を有するコバルトフェライトナノ粒子を得る技術の一つとして, 液相中における精密な条件制御下での化学調製が挙げられる. ここでは, 種結晶を導入すること, あるいは Fe^{2+} から Fe^{3+} への酸化反応を導入することにより粒子形成速度を制御する2種類の低温調製プロセスを対象とし, その調製条件の検討によって高保磁力を有するコバルトフェライトナノ粒子の合成を試みた結果を述べる.

2 実験

2.1 コバルトフェライトナノ粒子の作製

本研究においては、溶液反応を利用したコバルトフェライトナノ粒子の作製法として、 Fe^{3+} と Co^{2+} 水溶液中でのNaOHアルカリ共沈による方法、および Fe^{2+} と Co^{2+} 水酸化物中間体を介し Fe^{2+} から Fe^{3+} への酸化を利用する方法という2種類の手法を適用し、検討することにした。

2.2 実験方法

2.2.1 種結晶導入型溶液反応プロセス

基本となる反応手順では、通常の共沈法により0.11 molの Fe^{3+} および0.055 molの Co^{2+} を含む水溶液800 mlを、沸騰させた0.725 molのNaOHを含む水溶液1500 ml中に500 rpmで攪拌しながら連続的に添加する。フェライト粒子形成の状況は、反応時間中定期的な懸濁液のサンプリングによりモニターする。この反応段階において、フェライト形成は非磁性を示す褐色から強磁性を示す黒色への呈色変化で容易に確認することができる。中間体である水酸化物相からスピネル構造への変換に必要な脱水および粒子内での原子の再配列を完了するには、反応時間は2時間で十分である。この標準的な共沈法により調製されたコバルトフェライトナノ粒子における磁化および保磁力の最大値は、それぞれ63 emu/g および0.56 kOeにとどまり、この特性では実用には不十分である。そこで我々は、高保磁力を達成できる単磁区粒子となるよう粒径を精密に制御することを考えた。最初のアプローチとして、調製段階での粒径制御の可能性を探索することとした。よく知られているように、共沈法で得られる粒子のサイズは核生成および核成長間の相対的な独立性と密接な関係をもつ。これは言い換えれば、溶液化学的条件および析出条件に強く影響を受けるということである⁹⁾。この前提のもとに、(i) 反応温度、(ii) NaOH添加量、および(iii) アルカリ溶液への金属イオンの供給速度という3つの条件についてその効果を検討することとした。また、さらなる高保磁力達成を目指した次の段階として、コバルトフェライト種結晶存在下での粒成長による単磁区粒子調製を試み、さらに得られた粒子をサイズ分級して、いくつかの粒径をもつ単分散粒子を得ることにした。

2.2.2 鉄酸化利用型溶液反応プロセス

このプロセスはいわゆる酸化法であり、この手法によるコバルトフェライト作製の手順は以下のとおりである。まず所定量(0.5～1.12 mol)のNaOHを250 mlのガス入出力ノズルを備えた反応容器中の純水に加える。出力ノズルは純水を入れたもうひとつの250 ml反応容器に接続されている。つまり純水の総体積は500 mlである。ここに30分間窒素ガスをバブリングした後、 Fe^{2+} および Co^{2+} 硫酸塩を2:1の比率で混合したもの0.17 molを純水が入った反応容器に添加する。 Fe^{2+} および Co^{2+} 硫酸塩混合物の溶液とNaOH溶液を1000 mlの分離円筒容器内で混合する。適当量の KNO_3 を添加し、500 rpmで十分に連続攪拌する。そして $\text{Fe}(\text{OH})_2$ および $\text{Co}(\text{OH})_2$ が析出したところで反応容器をウォーターバスに移した後、窒素ガスをパージして Fe^{2+} の酸化を防ぎながら90℃以上まで加熱し、2時間

保持する。フェライト形成は、反応開始時の磁性をもたない暗緑色から高い磁性を示す黒色への大きな呈色変化で確認した。中間体の水酸化物相からフェライト構造への変化に対しては、2時間の反応時間で十分であった。

田村らは、コバルトフェライトの形成においては、以下のような段階をたどるものと考えた⁹⁾。NaOH溶液に金属イオンを加えたときに、まず緑色の不明瞭な固体物質が形成され、それが六方晶の平板結晶へと変換する。続いて熱処理を継続するうち、小さな離散した粒子が現れ、より大きな黒色の磁性粒子へと成長する。一方、金属イオンの添加濃度に関する詳細な研究がなされ、Fe/Co存在比に依存して数 μm から数百 μm にわたって粒径の異なる球形粒子が得られることが報告された。しかしこの場合、水酸化物からフェライトへ完全に変換するまでには、約20時間に及ぶ長い反応時間を要する。ただし、水酸化物懸濁液中の Fe^{2+} が徐々に Fe^{3+} に酸化されることによって形態のよく揃った単分散コバルトフェライト粒子が得られることが明らかとなり、その特性は反応物の濃度、pH、そして反応系における陰イオンと陽イオンの特質に大きく依存した。本研究の目的は粒径10～100 nmの単分散コバルトフェライトナノ粒子を作製することにあるため、核生成および核成長速度を酸化剤とNaOH添加量や Fe^{2+} に対する Fe^{3+} イオン濃度比といった作製初期条件により制御することを考えた。そこで、粒径の制御における(i) KNO_3 添加量、(ii) NaOH添加量、および(iii) Fe^{3+} 塩初期濃度の影響を詳細に検討することにした。

2.3 構造および磁気特性の評価

スピネル構造の形成はX線回折測定装置(XRD, リガク製Multiflex)を用いて確認した。またコバルトフェライト粒子の形態や粒径は走査型電子顕微鏡(SEM, 日立製作所S-4100)および透過型電子顕微鏡(TEM, 日立製作所HF-2000)により直接観察した。調製した粒子の集合体について、その磁化(M_s)および保磁力(H_c)の測定は、振動試料型磁力計(VSM, 玉川製作所製TM-VSM1230-HHHS)により、室温および最大印加磁場15 kOeの条件下で実施した。

3 結果および考察

3.1 種結晶導入型溶液反応プロセス

3.1.1 反応温度の影響

コバルトフェライト形成における反応温度の影響を、70, 90, 98℃の条件で調べた。コバルトフェライト単相粒子形成に必要な反応時間、X線回折パターンにおける回折ピークの半価幅から見積もった平均粒径、そして15 kOe印加時の室温における磁気特性測定結果をTable 1に示す。低温で調製された粒子はサイズが小さかった。Table 1に示す反応時間よりも短い時間では、 FeOOH 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ といった中間体を含んでいた。反応終了時には温度条件によらずいずれの生成物でもスピネル構造単相であることが確認された。短時間でのフェライト形成には、より高い反応温度条件が必要であることが確認された。磁化および保磁力の値は反応温度とともに増加してい

Table 1 Effect of reaction temperature on the magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles.

Reaction Temp., °C	Reaction Time, min.	Ave. Size, nm	Magnetization, emu/g	Coercivity, kOe
70	150	14	26	0.31
90	120	17	52	0.56
98	120	18	63	0.56

Table 2 The effect of NaOH concentration on the magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles.

NaOH, mol	Phases present	Ave. Size, nm	Magnetization, emu/g	Coercivity, kOe
0.73	CoFe_2O_4	16	63	0.56
1.13	CoFe_2O_4	19	33	2.29
1.5	CoFe_2O_4 , FeOOH	27	29	1.85
3.0	CoFe_2O_4 , FeOOH	20	36	1.49
6.0	CoFe_2O_4 , FeOOH	20	31	1.61

る。平均粒径もまた同様に、14から18nmへと増加していた。この平均粒径の増大が磁気特性に影響していることが考えられる。また、反応温度90および98°Cのサンプルの磁化値は、X線回折パターンにおける回折ピークの半価幅から見積もった平均粒径は同じでも粒度分布が異なるためと考える。我々は常圧における最適温度条件である98°Cを採用し、そのときの反応条件のさらなる最適化を目指すこととした。

3.1.2 NaOH 添加量の影響

反応時間を2時間、反応温度を98°Cに固定したときのNaOH添加量の違いによる磁気特性への影響をTable 2に示す。本実験で設定したNaOH添加量の条件では、コバルトフェライト単相が得られたのは0.73および1.13 molの場合のみであった。その条件下での物性の違いは、高アルカリ(1.13 mol)濃度でのコバルトフェライトの溶解および再結晶によるものと思われる。そのほかの濃度条件においては、フェライト単相ではなくFeOOH相も共存していた。これは、強アルカリ条件においてコバルトイオンの優先的な溶解により、過剰の鉄イオンがFeOOHとして析出するためと考えられる。コバルトおよび鉄に対する溶解度ダイヤグラム⁹⁾においても、強アルカリ条件のもとではコバルト水酸化物相の選択溶解が起きることを示唆している。保磁力の最大値は、Table 2に示すようにNaOH添加量1.13 molのとき室温において2.29 kOeであった。TEMによる観察からサイズの大きい粒子が多数存在することが確認され、我々はNaOH濃度条件もまた粒子サイズと保磁力増大に重要な役割を果たしていると結論付けた。

3.1.3 金属イオン供給速度の影響

NaOH溶液への金属イオンの供給速度を制御することによって、実質的に液相での飽和条件、すなわち核生成期と核成長期を制御することができる。そこで、90および98°Cにおける金属イオンの供給流量の影響を調べることにした。XRDパターンより算出した平均粒径に大きな差異は見られなかつ

たが、保磁力は供給速度の低下とともに増大し、0.06 mol/h.において最大値1.31 kOeに達した。ここでは、非常に小さい粒子が核として中間体水酸化物ゲル中に発生し、凝集した後、接触再結晶機構³⁾によってより大きな粒子を形成する。核生成速度が低い時には粒子間の凝集によりさらに大きな粒子へと成長する。金属イオン濃度が新たな核生成可能なレベルを下回ると、すでに形成されていた核が成長し、全体に占める大粒子の割合が増加する。これが保磁力増大の主たる要因であると考えられる。最終的に、保磁力の最大値は金属イオン溶液の供給速度0.06 mol/h, NaOH濃度1.13 molおよび反応温度98°Cのときに得られた。

さらに結晶性の向上および粒径の増大を図るために、最適条件で作製したコバルトフェライトナノ粒子を種として用いた共沈プロセスにより実験を行った。作製された粒子の磁気的性質の種粒子濃度依存性はChinnasamyらによって報告されている⁷⁾。結果として、室温での保磁力は最大2.9 kOeにまで増大した。Fig.1(a)および(b)は、それぞれ種粒子およびそれを用いて作製したコバルトフェライト粒子のSEM画像を示している。この粒子に対して、自己サイズ選択法⁸⁾を用いて、Fig.2(a)に示すような、ほぼ単分散の40 nm コバルトフェライト単磁区粒子を得た。この試料はFig.2(b)に示すように、室温で4.3 kOeという高い保磁力を示した。 CoFe_2O_4 の単相・単磁区粒子を考えた場合、保磁力の理論値は室温および5 Kにおいて5.3 および25.2 kOeである⁹⁾。5 Kでの保磁力が室温の場合の5倍になるのは、コバルトフェライト固有の異方性場(anisotropy field)の温度依存性によるものと考えられる。

3.2 鉄酸化利用型溶液反応プロセス

コバルトフェライトの作製の場合には、中間体の溶解とフェライトとしての再析出および結晶化を必要とする。我々が採用した作製プロセスにおいては、最初の析出物は Fe^{2+} 水酸化物であり、これがコバルトフェライト形成に必要な Fe^{3+}

Fig.1 The SEM micrographs of CoFe_2O_4 (a) seed synthesized under the optimum experimental condition, and (b) seeded particles produced using (a).

Fig.2 (a) TEM micrograph of 40 nm, single domain CoFe_2O_4 particles prepared by growth-assisted coprecipitation, and (b) hysteresis loops at 300 and 5 K in 5 Tesla applied field.

化合物へと酸化される。この Fe^{2+} から Fe^{3+} への酸化ステップでフェライト形成の反応速度が制御され、得られる粒子の形態に影響するものと考えられる。その他にも KNO_3 や NaOH 添加量の影響を検討することにした¹⁰⁾。 KNO_3 添加量を0.04 molとし、 NaOH 添加量を0.5から1.12 molまで変化させ合成を行った結果、その影響は小さくいずれの試料においても粒径は100 nm程度であった。また、 KNO_3 添加量の影響を調べた結果、コバルトフェライトの形成速度に対しては大きく影響することはなかったが、Fig.3に示すように粒子は立方体であり共沈法で得られる球状に近い粒子形と異なっていた。また、Table 3に示す磁気特性測定の結果とあわせて判断すると、最適条件は KNO_3 添加量が0.04 mol および NaOH 添加量が0.5 mol のときと考えられる。それでも粒径は単磁区上限を上回る100~110 nmと、比較的大きいものであった。これは KNO_3 や NaOH の添加量の変化のみでは反応を促進することが困難であることを示している。

従って反応速度をさらに促進させ粒径を小さくするためには、 KNO_3 を用いるだけでなく、あわせてより強い酸化剤を用

Fig.3 The morphology of cobalt ferrite particles synthesized under 0.04, mols of KNO_3 and 0.5 mol of NaOH .

いるか、空気の導入を行うことが必要である。またフェライト形成促進のためには、反応の初期段階から Fe^{3+} イオンを一部添加しておくことも有効と考えられる。つまり、Feの総量

Table 3 Room temperature magnetic properties of CoFe_2O_4 nano-particles synthesized with various KNO_3 concentrations.

KNO_3 , mol	Magnetization, emu/g	Coercivity, kOe
0.03	59	1.11
0.04	71	1.36
0.05	72	1.31
0.06	64	1.11

Fig.4 The effect of ferric ion concentration on the morphology of cobalt ferrite particles: $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ ratios were (a) 0, (b) 0.20, and (c) 0.25.Table 4 Effect of ferric ion concentrations on the magnetic properties of CoFe_2O_4 at, 300 K.

$\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ ratio	Grain size (nm) From XRD	Particle size (nm) From SEM	Magnetization, emu/g	Coercivity, kOe
0	53	100-110	71	1.36
0.15	30	60-90	60	1.15
0.20	28	60-90	64	1.87
0.25	47	60-70	69	1.86
0.35	36	30-40	64	2.02
0.50	14	15-20	61	0.63

に対する Fe^{3+} イオンの添加比率をコントロールすることによって、フェライト形成の反応速度を制御可能である。 Fe^{2+} をまったく用いずに、全て Fe^{3+} イオンを用いる極端な条件の場合がいわゆる共沈反応ということになる⁸⁾。よく知られているように、共沈により得られるコバルトフェライトの粒子サイズは、反応速度が大きすぎるために5から25 nmと非常に小さい。このような粒子は、超常磁性粒子の割合が大きいためにそれほど高い磁気特性を示さない。

そこでこれを避けるために、コバルトフェライト作製時に Fe^{3+} イオンを加えることとし、その濃度をFeの総量に対して15, 20, 25, 35そして50%に設定した。いずれの場合もFe:Coモル比は2:1に固定した。また、NaOH添加量は、金属イオン混合物に対する化学量論的な必要量に設定した。得られた粒子はいずれの Fe^{3+} イオン濃度比率の場合においてもコバルト

フェライト単相であった。しかし、各試料の粒子サイズは、Fig.4に示すSEM写真から分かるように、 Fe^{3+} イオン濃度の増加に伴って小さくなっている。 Fe^{3+} イオンを添加することによって、粒径は100 nm以下に小さくなり、そのFe総量に対する濃度比率が50%のときには、粒径は通常の共沈法によるものと同等の約15 nmにまでなった。各 Fe^{3+} イオン濃度で作製した試料に対し、X線の(311)面回折ピークを用いてその半価幅から結晶子サイズを求めたところ、 Fe^{3+} イオン濃度が35および50%のときには粒径と結晶子のサイズはほぼ同等のものであったが、その他の Fe^{3+} イオン濃度の場合には、粒径は結晶子のサイズよりも大きかった¹⁰⁾。これは Fe^{3+} イオン濃度が高いときには単結晶粒子であるのに対し、低濃度の場合には多結晶粒子になることを示唆している。各試料に対して磁化測定を行った結果をTable 4に示す。この値の変化は、結晶子

Fig.5 Relationship between average particle size and Coercivity of CoFe_2O_4 nanoparticles, at room temperature

サイズと粒子形態の違い(単磁区と多磁区)によるものと考えられる。

ここで、2種類の合成法を用いて作製した粒子に対して、粒子径と保磁力の関係をまとめてFig.5に示す。図中●印で示した共沈法による粒子では、平均粒径が小さく、粒度分布も広いので、超常磁性粒子を多く含むと考えられ、保磁力は低い。ただし、NaOH添加量の最適化により、その値を2.29 kOeまで改善できた。この粒子を種結晶とした溶液反応プロセスにより得られたコバルトフェライト粒子では、粒径の増大によりさらに保磁力が向上し、2.9 kOeに達した。この試料をサイズ分級することによって、図中■印で示すように粒径に依存した保磁力の変化が得られた。特に、Fig.2(a)に示した40 nm単分散粒子においては、それ以下の分級粒子あるいは分級前の粒子に比べて保磁力が著しく高く、4.3 kOeとなった。これは、保磁力の低い小粒子や超常磁性粒子が除かれたことによるものと考えられ¹¹⁾、4.3 kOeという値は、相互作用を無視した立方単磁区粒子系を考えたときの計算値である5.3 kOeに近いものである。酸化法で得られる粒子径をより小さくするために Fe^{3+} イオンを反応開始時から添加する溶液反応プロセスを用いた場合、 Fe^{3+} の添加量に応じて粒径が変化し、図中▲印で示すように平均粒径35 nmのときを最大として、保磁力の値が変化した。この手法で得られた粒子のうち、共沈法によるものと同様の粒径を持つものは、磁気特性も同等の値を示した。

4 結 論

室温で必要十分な保磁力をもつコバルトフェライトナノ粒子を得るために、種結晶を用いる方法および酸化法を改良することにより粒成長アシスト型溶液反応プロセスの開発に成功した。また、これにより数十から百 nmの直径を持ったコバ

ルトフェライト粒子の合成に成功した。粒子径と保磁力の関係を調べた結果、単磁区粒子の上限は40 nm付近であり、このとき室温下で4.3 kOeという最高保磁力を示した。ただし、現状では種結晶を導入した共沈プロセスで得られた粒子には多くの超常磁性粒子が含まれてしまうので、さらなる粒径制御と高保磁力化を目指す場合には、酸化法の改良による手法の最適化を行うことが望ましい。

謝 辞

本研究の一部は文部科学研究費(基盤(S)14103016, 13852016)および厚生研究費(課題 H14- ナノ-021)によることを記し、謝意を表します。また、本研究を遂行するに当たり、電子顕微鏡の観察に貴重なご支援を頂いた本宮憲一技官に謝意を表します。

文 献

- 1) A.Goldman: Modern Ferrite Technology, Van Nostrand Reinhold, New York, (1990).
- 2) A.E.Berkowitz and W.J.Schuele: "Magnetic properties of some ferrite micropowders", J. Appl. Phys., **30**(1959)134S-136S.
- 3) D.J.Dunlop: "Hyteretic prperties of synthetic and natural monodomain grains", Philos. Mag., **19**(1969)329-338.
- 4) T.Sugimoto and E.Matijevic: "Formation of uniform spherical magnetic particles by crystallization from Hydroxide gels", J. Colloid and Interface Sci., **74**(1980)227-243.
- 5) H.Tamura and E.Matijevic: "Precipitation of Cobalt ferrite", J. Colloid Interface Sci., **90**(1982)101-108.
- 6) D.G.Brookins: Eh-pH diagrams for Geochemistry, 1st ed., Springer-Verlag: New York, (1988)71-75.
- 7) C.N.Chinnasamy, B.Jeyadevan, O.P.Perez, K.Shinoda, K.Tohji and A.Kasuya: "Growth dominant co-precipitation process to achieve high coercivity at room temperature in CoFe_2O_4 nanoparticles", IEEE Trans. Mag., **38**(2002)2640-2642.
- 8) 佐々木英明, O.J.Perales-Perez, B.Jeyadevan, 田路和幸, 粕谷厚生: " Fe_3O_4 ナノ粒子サイズ選別と磁気特性", 粉体および粉末冶金, **49**(2002)135-140.
- 9) M.Grigorova, H.J.Blythe, V.Blaskov, V.Rusanov, V.Petkov, V.Masheva, D.Nihtianova, L.I.M.Martinez, J.S.Munoz and M.Mikov: "Magnetic properties and Mössbauer spectra of nanosized CoFe_2O_4 ", J. Magn. Magn. Mat., **183**(1998)163-172.
- 10) C.N.Chinnasamy, M.Senoue, B.Jeyadevan, O.P.Perez, K.Shinoda and K.Tohji: "Synthesis of Size Controll CoFe_2O_4 Particles with High Coercivity and Squareness Ratio", J. Colloid and Interface Sci., submitted.
- 11) C.P.Bean: "Hysteresis loop of mixtures of ferromagnetic micropowders", J. Appl. Phys., **26**(1955)1381-1383.