Fe₃O₄ 超微粒子の磁気相転移点の粒径依存性

Dependence of the Curie temperature on the Diameter of Fe₃O₄ Ultra-fine Particles

バイセンサディック
拜山沙徳克・土井正晶・清水利文・松井正顯

名古屋大学大学院工学研究科, 名古屋市千種区不老町(〒464-8603)

B. Sadeh, M. Doi, T. Shimizu and M. Matsui

Department of Materials Science and Engineering, Nagoya University,

Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603, Japan

(1999 年 10 月 29 日受理, 2000 年 1 月 25 日採録)

The Curie temperature (T_C) of magnetite (Fe₃O₄) ultra-fine particles prepared by the co-precipitation method was investigated. The sizes of particles, which are controlled by the ratio of FeSO₄·7H₂O and NaNO₂, ranged from 5 nm to 50 nm. The Curie temperature (T_C) is determined by the relationship $M \sim (1-T/T_C)^{\beta}$. The temperature (T_C) decreased with the size of Fe₃O₄ particles. It is considered that the Curie temperature can be controlled by varying the size of ultra-fine particles. On the other hand, when the particles were heated at high temperature, the particle size became large on account of the sintering effect. This caused an apparent increase in the Curie temperature.

Key words: Curie temperature, Fe₃O₄, ultra-fine particles, finite-size scaling, co-precipitation method.

1. はじめに

微粒子磁性材料は高密度磁気記録, 磁気デバイス, 磁性流体, 磁気テープ, 癌の温熱療法¹⁾などへの応用が考えられ盛んに研究されている。応用の際, 磁性材料を超微粒子化することによる磁気相転移点 (T_C) の変化が重要な課題となる。今までにキュリー温度について様々な理論的, 実験的研究が行われた。例えば理論では擬 2 次元磁性体の理論から計算された Myron Bander and D.L.Mills²⁾らの磁性層の厚さが薄くなるに従って T_C が減少するという報告がある。実験では Ni/Cu(100)³⁾多層膜では磁性層の層厚が 3 ML ~ 16 ML で $T_C = 210 \text{ K} \sim 540 \text{ K}$, Gd/Y(0001)⁴⁾多層膜では磁性層の層厚が 1 ML ~ 9 ML で $T_C = 157 \text{ K} \sim 280 \text{ K}$ など^{5)~11)}の報告がある。我々は $[\gamma\text{-Fe/Cu}]^{12)}$ 人工格子では Fe の層厚が 0.8 ML ~ 5.9 ML に対して $T_C = 280 \text{ K} \sim 580 \text{ K}$, $[\alpha\text{-Fe/Au}]^{13)}$ では Fe の層厚が 1.3 ML ~ 9.6 ML に対して $T_C = 390 \text{ K} \sim 684 \text{ K}$ であることを報告した。このような薄膜試料では層厚の低下によりキュリー温度は低下することが分かっている。上述の薄膜試料とは異なる, 超微粒子においては今までに T_C の粒径依存性についての研究報告例がなく, 微粒子化に

よるキュリー温度の変化に非常に興味もたれる。そこで, 本研究では磁性材料としてよく使われているマグネタイト (Fe₃O₄) 超微粒子の T_C に着目し, 異なる粒径の Fe₃O₄ 超微粒子を作製し, その磁性について検討することを目的として実験を行った。

2. 試料の作製および実験方法

本研究では, 異なる粒径 5 nm ~ 50 nm の Fe₃O₄ 超微粒子を作製し, その磁性について測定を行った。試料の作製には共沈法を用いた。まず硫酸鉄 (FeSO₄·7H₂O) 溶液に亜硝酸ナトリウム (NaNO₂) 溶液を加え, 次に濃アンモニア (NH₃) 水を激しく攪拌しながら加えた後, 40°C で 30 分間熟成した。この方法により得た水酸化鉄を遠心分離機により脱水することで Fe₃O₄ 超微粒子を作製した。この際, 亜硝酸の濃度を変えることによって粒径を制御することができる。例えば FeSO₄·7H₂O と NaNO₂ の割合が 3:1 であるときは粒径が 5 nm であり, 6:1 のときは 10 nm である。粒径を走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により測定した結果, 粒径分布が約 ± 2 nm であった。結晶構造は X 線回折装置 (Cu-K α) を用いて評価した。磁性の測定にはおもに試料振動型磁力計 (VSM: 最大印加磁場 13 kOe) を使用し, 4.2 K での測定には超伝導量子干渉磁力計 (SQUID) を用いた。VSM の測定際に, 10 ~ 15 mg の粉末試料を石英ガラスカップセルに入れて石英綿で固定し, 試料ホルダーにセットした。高温測定中の酸化を防ぐために, 4×10^{-6} Torr までの真空に引いて, 次にアルゴン水素 (H₂: 2%) 混合ガスを 5 ~ 10 Torr 程度に制御しながら導入し, (Ar+H₂) 雰囲気中で測定を行った。高温測定後に酸化が起っていないことを確認した。

3. 実験結果および考察

3.1 超微粒子の粒径評価

作製した Fe₃O₄ 超微粒子において X 線回折を行った結果, X 線回折パターンから Fe₃O₄ の結晶構造に相当するピーク

Table 1 Diameter of the fine particles of Fe_3O_4 .

Name	Nominal (nm)	Measured (nm)
a	5	5
b	10	7
c	15	14
d	20	17
e	25	19
f	30	25
g	35	31
h	45	35
i	50	43

のみが観察された。またピーク線幅は粒径が小さい試料で広がっており、大きい試料で狭くなっていることが分かった。全ての試料について X 線回折の半値幅を見積り、Scherrer の式を用いて粒径を計算した。その平均粒径値と公称値を Table 1 に示す。Table 1 より、粒径が小さい試料では両値がよく一致していることが分かり、大きい試料ではばらつきがあることが分かった。Scherrer の式を用いて計算した粒径は SEM 観察により測定した粒径とほぼ一致した。粒径分布を見積もった結果、10 nm では約 ± 2 nm 程度であった。そこでデータの解析には Scherrer の式で得られた平均粒径値を使用した。ここで磁気測定の際、微粒子の接触による磁氣的相互作用への寄与を考慮する必要があると考えられる。従って、本論文の磁気特性の評価は厳密に言えばそれぞれの粒径の微粒子が凝集した効果を含む結果である。

3. 2 キュリー温度の粒径依存性

強磁性体を粒径が数 10 nm 以下の微粒子にすると単磁区構造になり¹⁴⁾、さらに粒径が小さくなると超常磁性を示すことが報告¹⁵⁾されている。しかし、室温の磁化曲線を見ると本研究で使用した平均粒径が 5 nm と 10 nm の試料はいずれも Fig. 1 に示すように強磁性的であり、ランジュバン関数には一致せず、Fig. 1 の挿入図に示すように残留磁

Fig. 1 Magnetization curve of Fe_3O_4 (5 nm) measured at room temperature. The M-H behavior in a lower applied field is shown in the inset.

Fig. 2 Magnetization of Fe_3O_4 as a function of the temperature for diameters of 5 nm to 35 nm at 10 kOe.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns before annealing (a) and after annealing at 600 K (b) and 973 K (c).

Fig. 4 Log (M) vs. log ($1-T/T_c$) plot for fine particles of Fe_3O_4 . The Curie temperature was deduced by choosing the maximum straight-line fit in the plot.

化も観測された。また、低温(4.2 K)における飽和磁化はすべての試料で約 97 emu/g であり、 Fe_3O_4 バルクの値 98 emu/g¹⁰⁾とほぼ一致した。これらのことから判断して、本研究の試料はすべて室温では強磁性である。しかし、熱擾乱による超常磁性的振る舞いの起こる臨界粒径は磁気異方性数を使用して計算すると室温で約 7 nm となる。従って粒径の小さい 5 nm や 10 nm の試料では強磁性と超常磁性が共存している可能性がある。Fig. 2 に磁場 10 kOe での高温磁化温度曲線を示す。この図より、粒径が小さくなるに従って T_c が減少していることが分かる。また温度が上昇すると粒径が小さい試料では約 600 K ~ 700 K 付近で T_c による磁化の減少が見られた後、磁化が一旦増加し、860 K 付近で再び減少していることが観察される。これらの原因を明らかにするために微粒子の相変化の観点から検討した。まず、平均粒径が 5 nm の試料においては室温と 600 K、973 K に昇温した試料について X 線回折を行った。その結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 (a) に示す室温での X 線回折パターンでは Fe_3O_4 の結晶構造に相当するピークのみが観察される。Fig.

Fig. 5 Curie temperature T_c of fine particles of Fe_3O_4 as a function of the diameter d . The dashed lines are finite-size scaling fits to Eq. (3) in the text.

3 (b) に示す 600 K まで昇温した試料の X 線回折パターンではピークの位置や半値幅が室温でのそれとほぼ同じであることが観察される。Fig. 3 (c) に示す 973 K まで昇温した試料の X 線回折パターンでも Fe_3O_4 の結晶構造に相当するピークのみが観察され、相変化は起こっていないことがわかる。また半値幅が狭くなっていることがわかる。そこで半値幅から粒径を計算した結果、平均粒径が 5 nm の試料は 33.6 nm と大きくなっていることが分かった。これらの実験結果から磁化測定の昇温過程の際に粒径が小さい試料は 600 K 以上になると焼結が起こり粒径が大きくなり見かけ上 T_c が増加したものであると考えられる。さらに平均粒径が 5 nm の試料において、600 K まで昇温した後に冷却したときの磁化曲線が可逆的であったことから 600 K までは焼結が起こっていないと考えられる。ところで、粒径の小さい試料は前述のように強磁性と超常磁性が共存している可能性があり、強磁性成分自身も温度上昇に伴って超常磁性に変化する可能性もある。また微粒子が磁氣的に結合して強磁性的になっている可能性もある。しかし、いずれの場合も温度上昇に伴って磁化は漸減するものと考えられ、Fig. 2 に見られるような 600 K ~ 700 K 付近の磁化の急激な減少には相当しないと考えられる。従って磁化の急激な変化の起こっている温度付近が試料の T_c に相当すると考え、次のように T_c を決定した。

一般にキュリー温度近傍の磁化(M)は

$$M \sim (1-T/T_c)^\beta. \quad (1)$$

で表される。ここで β は臨界指数である。実験データを(1)式の関係を用いて Fig. 4 に示す log (M) vs. log ($1-T/T_c$) によるプロットを行い、 T_c を 1 K 間隔で変化させ、最も直線部分の長い温度を T_c として決定した。その直線の傾きから

臨界指数 β を見積もった。その結果は平均粒径が 5 nm ~ 43 nm では $\beta = 0.11 \pm 0.02 \sim 0.38 \pm 0.02$ であった。Fig. 5 に T_c の粒径依存性を示す。この図より、粒径が小さくなるに従って T_c が減少していることが分かる。この原因を強磁性体の相関距離を考えることで考察した。

まず、強磁性体の相関距離 $\xi(T)^{17)}$ は

$$\xi(T) \sim (T/T_c - 1)^{-\nu} \quad (2)$$

で表される。ここで $\nu (= 1/\lambda)$ は相関距離の臨界指数、 λ はシフト臨界指数である。(2) 式から導かれる有限サイズスケリング式¹⁸⁾は

$$[T_c(\infty) - T_c(d)] / T_c(\infty) \sim d^{-\lambda} \quad (3)$$

で表される。ここで $T_c(\infty)$ はバルクのキュリー温度、 d は超微粒子の平均粒径、 $T_c(d)$ は粒径 d のキュリー温度である。(3) 式を用いて $\log \{ [T_c(\infty) - T_c(d)] / T_c(\infty) \}$ vs. $\log(d)$ プロットにより λ を見積もった。その結果は粒径が 5 nm ~ 15 nm では $\lambda = 0.95$ 、粒径が 20 nm ~ 43 nm では $\lambda = 1.57$ であった。次に、これらの値を用いて(3)式で実験データをフィットした結果が Fig. 5 の点線である。この図のように実験データとフィットの結果がよく一致していることから、粒径が小さくなることは相関距離の減少に対応しており、有限サイズスケリング式に従い T_c が減少すると考えられる。従って、超微粒子のサイズを制御することによってキュリー温度を制御できると考えられる。

4. ま と め

Fe_3O_4 超微粒子を作製し、その磁気測定を行い磁気相転移点の粒径依存性について調べた。

Fe_3O_4 においては、粒径が小さくなるに従ってキュリー温度が低下し、平均粒径が 43 nm で 858 K、5 nm で 620 K であった。こうした挙動は、有限サイズスケリング式を考慮することで説明できる。また、超微粒子のサイズを制御することによって磁性体のキュリー温度を制御できると考えられる。一方、微粒子化した Fe_3O_4 は高温になると焼結が起こり、粒径が大きくなるに従い見掛け上 T_c が増加することが分かった。

謝 辞 本研究の一部は文部省科学研究費、創成的基礎研究「表面、界面構造の解析と制御」(09NP1201)、および重点領域研究「微小領域磁性」(09236103)の援助により行った。

文 献

- 1) 新海政重, 松井正顯, 小林猛: 日本ハイパーサーミア学会誌, **10** (2) 168, (1994).
- 2) Myron Bander and D. L. Mills: *Phys. Rev. B* **49**, 3962 (1994).
- 3) F. Huang, M. T. Kief, G. J. Mankey, and R. F. Willis: *Phys. Rev. B* **38**, 12015 (1998), **43**, 11527 (1991).
- 4) M. Gajdzik, T. Trappmann, S. Surgers, and H. v. Lohneysen: *Phys. Rev. B* **57**, 3525 (1997).
- 5) S. F. Alvarado, M. Campagna, F. Ciccacci, and H. Hopster: *J. Appl. Phys.* **53**, 7920 (1982).
- 6) C. Liu and S. D. Bader: *J. Appl. Phys.* **67**, 5758 (1990).
- 7) F. Huang, M. T. Kief, G. J. Mankey, and R. F. Willis: *Phys. Rev. B* **49**, 3962 (1994).
- 8) J. A. Davis: *J. Appl. Phys.* **36**, 3520 (1965).
- 9) J. Kohlhepp, H. J. Elmers, S. Cordes, and U. Gradmann: *Phys. Rev. B* **45**, 12287 (1992).
- 10) E. Kisker, K. Schröder, W. Gudat, and M. Campagna: *Phys. Rev. B* **31**, 329 (1985).
- 11) W. Dürr, M. Taborrelli, O. Paul, R. Germar, W. Gudat, D. Pescia, and M. Landolt: *Phys. Rev. Lett.* **62**, 206 (1989).
- 12) Y. Yamada, B. Sadeh, C. Lee, M. Doi, and M. Matsui: *J. Magn. Soc. Jpn.* **23**, 575 (1999).
- 13) 拜山沙德克, 山田保誠, 近藤康寛, 土井正晶, 松井正顯: 日本応用磁気学会誌, **23**, 1349-1352 (1999).
- 14) S. Matsuo, H. Sugiura and S. Noguchi: *J. Low Temp. Phys.* **15**, 481 (1974).
- 15) I. S. Jacobs and C. P. Bean: *Magnetism* (Academic Press, London and New York, 1963) vol. **III**, p. 271, Chap. 6.
- 16) K. H. j. Buschow: *Handbook of Magnetic Materials*, vol. **8** (1995).
- 17) スタンレー著 (松野孝一郎訳): 相転移と臨界現象 p. 35-46, (東京図書, 1974).
- 18) M. E. Fisher: "The Theory of Critical Point Singularities", in *Critical Phenomena, Course 51 of the International School of Physics, "Enrico Fermi"*, edited by M. S. Green, Academic Press, New York, p. 1-99, (1971).