

高保磁力ナノ粒子の化学合成 —酸化物および金属ナノ粒子について—

Chemical Synthesis of High Coercivity Magnetic Nanoparticles

B. ジャヤデワン・佐藤王高*・小川智之・久野誠一*・田路和幸・高橋 研 東北大学, *同和鉱業株式会社

B. Jeyadevan, K. Sato,* T. Ogawa,* S. Hisano,* K. Tohji, M. Takahashi, Tohoku University, and *Dowa Mining Co., Ltd.

First, the synthesis of cobalt ferrite particles by using the growth assisted (a) co-precipitation and (b) oxidation methods is described. In the coprecipitation method, the room temperature (RT) coercivity (H_c) was enhanced to 2.9 kOe for the seeded cobalt ferrite nanoparticles in contrast to the H_c of 1.31 kOe for the seed. On the other hand, in the case of oxidation method, particles ranging from 15 to 110 nm were synthesized by controlling the ratio of $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})$. The highest H_c of 2.02 kOe was recorded for particles with average diameter around 35 nm. Rotational hysteresis loss (W_r) analysis carried out particles synthesized by both methods suggested that the critical single domain size is about 40 nm with RT H_c as high as 4.65 kOe. Then, the synthesis of FePt particles with different crystal structures by using the 'polyol process' is described. Both superparamagnetic and ferromagnetic FePt particles were synthesized by regulating the reaction kinetics. FePt nanoparticles with diameters below 10 nm and fct in structure were obtained in the as-synthesized state. Mössbauer results show magnetic ordering at room temperature itself along with a superparamagnetic doublet. The degree of ordering was estimated to be around 60%. The magnetization and coercivity of these particles were 51 emu/g and about 2.1 kOe.

Key words: high coercivity, cobalt ferrite, FePt, oxidation method, coprecipitation, polyol process

1. 緒 言

近年の特徴ある光, 電気, 磁気的特性は, ナノ粒子自体を等方あるいは異方的に様に分散させた複合構造により導出されるものと大いに期待されている¹⁾. しかしこのようなナノ素材複合体の新しい応用を実現させるためにはナノ粒子の粒度分布, 結晶構造, および組成を精密に制御させることが必要であり, そのための物理的および化学的な材料合成技術の確立が強く求められている²⁾. 微粒子 (ナノ粒子) のサイズおよび形状の制御プロセスは化学的に複雑であり, 固体化学, 界面反応, 反応速度論, および溶液化学の相互関係の深い理解を必要とする. 微粒子自体は単結晶からなりかつ形状に異方性をもたせた粒子の製造技術

が確立しているとはいうものの, それらのサイズや形状, アスペクト比および結晶相や組成を高い精度と均一性で実現することは今なお困難である. この課題を工学的に克服するためには, ナノ粒子の成長に影響を及ぼす核生成および成長過程に関係するプロセス固有の反応条件の明確化とその厳密な制御が必要不可欠である. そこで, 本報では高保磁力材料として注目されているコバルトフェライト酸化物ナノ粒子と鉄・白金 (FePt) 金属ナノ粒子の合成およびそれらの磁気特性について筆者らが現在まで展開してきた結果を中心に報告する.

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ や Co ドープマグネタイトがすでに塗布型の磁気記録媒体として利用されているが³⁾, 最近コバルトフェライトやバリウムフェライトナノ粒子が, その高い機械的強度や化学的安定性に加えて, 高い一軸磁気異方性 (K_u), 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 といわれている^{4), 5)}. これまでにさまざまな作製法が提案されているにもかかわらず, 粒径は 10 nm 程度にとどまり, 高保磁力を有するコバルトフェライトナノ粒子はいまだに得られていないのが現状である. その理由としては, 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ことによる. したがって, コバルトフェライト粒子作製においては, 粒径の制御性が目下のところ一番重要となる.

一方, 将来の究極の磁気記録媒体として注目される自己組織化ナノ粒子パターンド媒体への応用を念頭に, 自己集合型, 単分散, および化学的に規則合金化された L_{10} FePt および CoPt ナノ粒子が注目されている. 本報では, FePt ナノ粒子の化学合成の現状の問題点と筆者らが新たに開発した合成法とその将来展望について述べてみたい^{2), 6)~8)}.

2. コバルトフェライト酸化物ナノ粒子の合成

2.1 はじめに

高保磁力のコバルトフェライトナノ粒子を得るには、単磁区粒径に近い粒子 (70 nm) の合成技術を要する。その方法としては2種類考えられ、一つは10 nm程度の種粒子を粒成長させる手法で、もう一つは、従来確立された大粒径粒子の合成手法を援用し、核生成過程を制御することで粒成長を抑制し所望の粒径を得る手法である。具体的にはそれぞれの手法として、 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種類が挙げられる。

基本となる反応手順は、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させる。未反応物の混入を避けるため反応時間は必要十分と思われる2時間程度とする。しかしながら、この標準的な共沈法により合成されたコバルトフェライトの平均粒径は約 10 nm にとどまり、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 であり、高保磁力材料として不十分である。そこで本報では、高保磁力を達成できる最高な単磁区粒径を得るために粒径を精密に制御プロセスを試みた。

2.2 種結晶導入型溶液反応プロセス

合成初期段階での粒径制御プロセスの確立は物理・工学的に非常に重要である。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およびその分布の精密制御を行うには核生成過程とその後の成長過程を独立に制御させる必要がある。これは言い換えれば、溶液の化学的条件および母溶液からの所望の金属析出条件に強く影響を受けるということになる¹⁷⁾。そこで筆者らは、(i) 反応温度・反応時間、(ii) アルカリ溶液への金属イオンの供給速度、および (iii) NaOH 添加量という三つの合成条件下において核生成と成長とがどのように各々変化するかについて検討してみた。また、さらに、コバルトフェライト種結晶存在下での粒成長による粒子径調製を試み、サイズ分級により、いくつかの粒径をもつ単分散粒子を得る試みについて述べる。Fig. 1(a) に種結晶導入型プロセスフローの概略図、また (b) に次節で述べる鉄酸化利用型プロセスフローの概略図を示す。

2.2.1 結晶相と粒径 共沈法を用いたコバルトフェラ

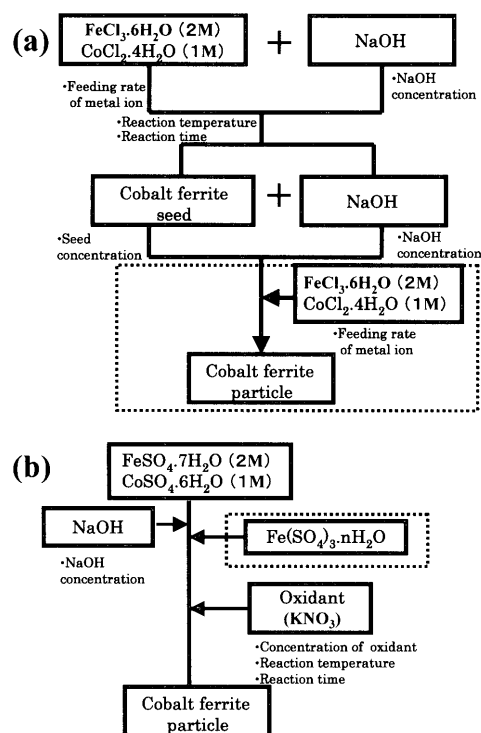


Fig. 1 Schematic synthesis flow-chart of (a) growth-assisted coprecipitation and (b) modified oxidation method.

イト形成において反応温度、NaOH 添加量、およびアルカリ溶液への金属イオンの供給速度を各々変化させた三つの場合についての結果を簡単に記述する。まず、2時間以上の反応時間で合成したコバルトフェライトナノ粒子は反応温度によらず、いずれも単相のスピネル構造を示した。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反応温度の上昇とともに 14 nm から 18 nm に増加した。一方、反応時間が短い場合には、 FeOOH 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ といった中間生成物が含まれる。したがって、常圧における最適温度および反応時間条件を 371 K、2時間とし、そのときの反応条件のさらなる最適化を目指してみた¹⁰⁾。

第2段階として、反応時間を2時間、反応温度を371 Kに固定したときの金属イオン供給速度の合成相の粒径への影響を調べた。粒子合成の際、金属濃度が新たな核生成可能な過飽和度レベルを下回ると、すでに形成されていた核が成長し、反応系全体に占める大粒子の割合が増加することから、金属イオン供給速度を最適制御する条件を探索してみた。合成過程では非常に小さな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、接触再結晶化機構⁹⁾によってより大きな粒子を形成する。さまざまな金属イオンの供給速度を変化させて合成を行った結果、XRDピーク半価幅より算出した平均粒径に大きな差異は見られなかったが、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た。このように 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が制御できることが明らかとなった。最終的に、粒径の最大値(40 nm)は金属イオン供給速度 0.06 mol/h のときに得られた。

次にはさらに、先に述べた反応温度・反応時間の最適化に加え、金属イオンの供給速度を 0.06 mol/h とし、NaOH 添加量の最適化について試みた結果について述べる。反応時間を 2 時間、反応温度を 371 K に固定したときの NaOH 添加量の違いによる相と粒径への影響を Table 1 に示す。今回設定した NaOH 添加量の条件下では、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。その他の濃度条件においては、フェライト単相と FeOOH 相との共存であった。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アグラム²⁰⁾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が示唆される。

さらに結晶性の向上および粒径の増大を図るために、最適条件である反応温度 371 K、金属イオンの供給速度 0.06 mol/h、NaOH 添加量 1.31 mol 下で 2 時間反応させて得られたコバルトフェライトナノ粒子を種として用いた同条件下で共沈プロセスを行ってみた。そこで得られた粉末を

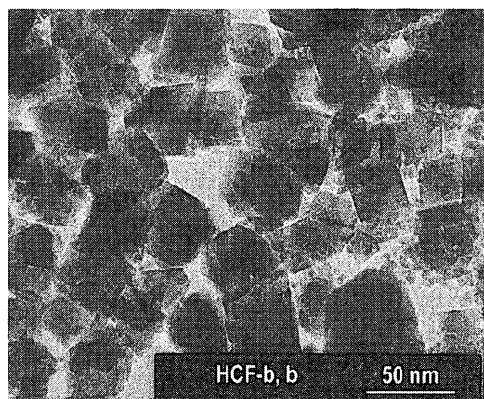


Fig. 2 TEM micrograph of 40 nm, single domain CoFe_2O_4 particles prepared by growth-assisted coprecipitation.

Table 1 The effect of NaOH concentration on the magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles prepared by coprecipitation method

NaOH (mol)	Phases present	Ave. grain 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

自己サイズ選択法を用いて分級した結果、Fig. 2 に示すような最大約 40 nm の均一粒径を有するコバルトフェライトナノ粒子が得られた。

2.2.2 磁気特性 Fig. 3 には、従来の共沈法、本報で紹介した共沈法および次節で紹介する酸化法で得られる粒子の保磁力と粒径の関係を示した。従来の共沈法で得られるコバルトフェライトナノ粒子では、15 kOe 印加時の室温における磁化および保磁力の値は反応温度とともに増加し 371 K でそれぞれ 63 emu/g および 0.56 kOe であった。Fig. 3 中●印で示した本報で扱った共沈法による粒子では、平均粒径が 20 nm 以下であり、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、保磁力は全体的に低い。ただし、前節で述べたような金属イオンの供給速度の最適化によって保磁力は約 1.3 kOe に達し、さらに、Table 1 に示すように NaOH 添加量の最適化によってその値を約 2.3 kOe まで改善できている。一方、さまざまな条件下で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¹³⁾。最適な種結晶濃度を用いて合成されたナノ粒子の保磁力は最大 2.9 kOe であった。この試料をサイズ分級¹²⁾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 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

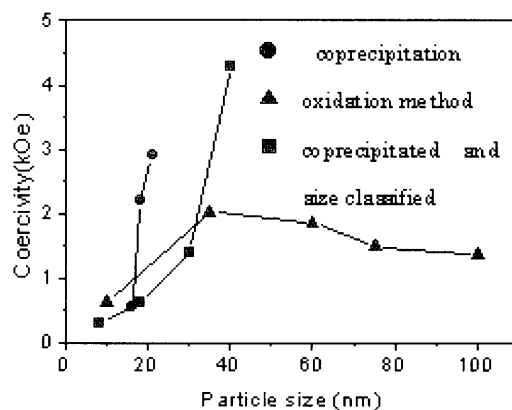


Fig. 3 The relationship between the coercivity and average particle sizes of CoFe_2O_4 nanoparticles at room temperature.

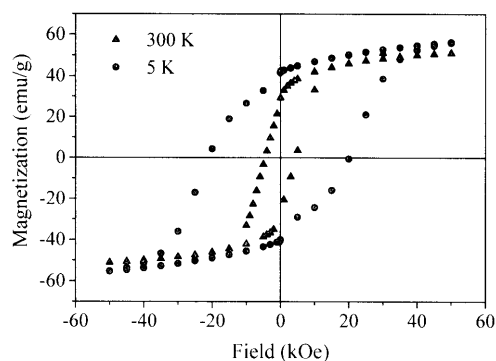


Fig. 4 Hysteresis loops of 40 nm, single domain CoFe_2O_4 particles measured at 300 and 5 K in 5 Tesla applied field.

保磁力が著しく高く、4.7 kOe (印加磁場 5 テスラ) となった。そのときの磁化曲線の一例を Fig. 4 に示す。硬質磁性材に特有の太った磁気履歴曲線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¹⁷⁾、相互作用が存在しないと仮定したときの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。

以上の種結晶を用いた合成では新たな核生成過程の完全抑制が不可能であり、必然的に小さな粒径の粒子が生成される。よって、高保磁力の粒子を合成するためには、大粒径粒子合成プロセスの一つである酸化法をベースとした新たな合成プロセスの開発を要する。次節では、通常の酸化法に新たな改良点を加えた手法を紹介する。

2.3 鉄酸化利用型溶液反応プロセス

酸化手法は 2.2 の種結晶導入型作製プロセスとは異なり、比較的容易に核濃度の制御が可能である。具体的な作製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一つの 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 を純水が入ったほうの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。その後 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 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 363 K 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する。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。

この反応過程に対して田村らは、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¹⁴⁾。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。つづ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、20 時間近く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そろ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。酸化物磁性粒子の保磁力増大の観点からは (単磁区粒子サイズの実現)、粒径 10~100 nm の単分散コバルトフェライト粒子を作製することにあるので、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。

2.3.1 結晶相と粒径 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。今回、筆者らが採用した作製プロセスでは、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+} 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も影響するものと考えられる。そのほかにも KNO_3 や NaOH 添加量の影響を検討し¹⁵⁾、 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。一方、 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、粒子の形態は異なっていた。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が、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。

したがって反応をさらに促進し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。すなわち、Fe の総量に対する 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が制御可能と思われる。 Fe^{2+} を全く用いずに、すべて 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

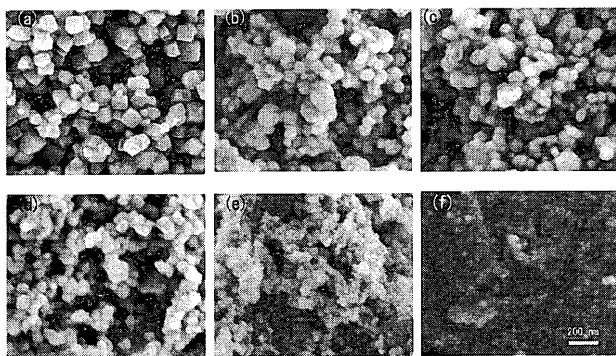


Fig. 5 The SEM micrographs of CoFe_2O_4 particles synthesized under various ferric ion concentrations. The $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratios are (a) 0, (b) 0.15, (c) 0.20, (d) 0.25, (e) 0.35, and (f) 0.5.

応ということになる¹⁶⁾. 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。

そこでこれを避けるため、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%に設定してみた。いずれの場合もFe:Coモル比は2:1に固定してある。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. 5に示すSEM写真からわかるように、 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+} イオン濃度条件下では、粒径は結晶子のサイズよりも大きかった¹⁵⁾。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。

2.3.2 磁気特性 上記のような Fe^{3+} イオン濃度の調整を考慮した酸化法で合成された粒子の保磁力は、超常磁性粒子および多結晶粒子の割合によって左右され、Table 2に示すように全体としてそれほど高い磁気特性を示さない。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、Fig. 3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等の粒径をもつものは、磁気特

Table 2 Room temperature magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles 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

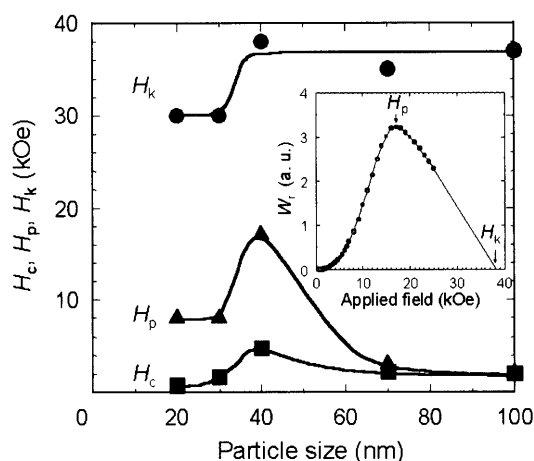


Fig. 6 The room temperature coercivity H_c , the peak field H_p and the magnetic anisotropy field H_k versus particle diameter of the CoFe_2O_4 nanoparticles. The inset shows the plot of rotational hysteresis loss, W_r versus applied magnetic field, H for the CoFe_2O_4 nanoparticles of 40 nm size (continuous line is a guide to the eye).

性も同等の値を示した。

2.4 粒径と磁気特性の相関

コバルトフェライトの粒に形成された相がもつ本質的な一軸磁気異方性 K_u ならびに集合体としての磁氣的相互作用(分散状態に強く依存)を評価するためにトルク測定を行った。^{*1} Fig. 6に挿入された図は代表例として直径40 nmのコバルトフェライト粒子の回転ヒステリシス損失 W_r を印加磁場 H の関数としてプロットしたものである。ここで H_k は高磁場における W_r 曲線の直線部を $W_r=0$ に外挿して得られた値として定義される。磁場の増加とともに W_r は増加し17 kOeで最大値をもった。損失 W_r の極大値を示す磁場 H_p は平均スイッチング磁場とされ、その磁場をもって不可逆的な磁化反転が起こると考える。 H_p よりも高い磁場においては、 W_r がしだいに減少する。ここで推定 H_k は約38 kOe程度であった。また、結晶磁気異方性定数 K_u は、 $K_u=M_s H_k/2$ なる式で定義され、粒径40

^{*1} この磁気特性評価法はハードディスクメディアの H_k 測定において信頼性が高く確立された方法である¹⁸⁾。

nm のコバルトフェライト粒子においては M_s の値は常温で 53 emu/g であるから、この粒子がもつ K_u の値は 5.1×10^6 erg/cc となり、これはバルク粒子の値に近いものである。Fig. 6 には 20~100 nm 範囲でのコバルトフェライト微粒子の異方性磁場、 H_k およびスイッチング磁場 H_p を示す。磁気トルク解析の結果、 H_k および H_p は粒子径 40 nm 付近で最大値をとり、20~40 nm の粒径範囲においては H_p は H_c より大きい。一方、70~100 nm の比較的大きい粒子では H_p は H_c と同程度の値を示している。数値計算によると、磁化容易軸が不規則に配置された単磁区粒子集合体と考えた場合、磁氣的相互作用が低いという前提に基づけば H_p は H_c より大きい値をとる。ほぼ単分散の粒径 40 nm の粒子に対する δM プロット^{19), 20)}は陰性極大を示すことがわかっており、粒子間の直接的な交換相互作用は無視できる。このことから、 H_p が H_c より大きいということは粒径が 20~40 nm の範囲の粒子は単磁区粒子の集合体として存在しているものと推察できる。一方、粒径 70~100 nm の粒子の H_c が H_p と同等の値を示すことは、磁化反転が磁壁の移動に強く影響を受けていると仮定すれば説明できる。言い換えれば、これらの粒子は多磁区状態であることを意味する。今後、さらなる厳密な議論を行うには、個々のナノ粒子が分散した状態を実現し、磁気特性を評価する必要があると考える。

2.5 小まとめ

今回、最適化した共沈方法で作製した種結晶導入型溶液プロセス、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をベースとした鉄酸化利用型溶液反応プロセスという 2 種類の手法を適用し、平均粒径が約 10 nm から 100 nm をもつさまざまなコバルトフェライトナノ粒子を作製した。平均粒径 40 nm の保磁力は著しく高く 4.7 kOe となり、コバルトフェライト粒子の単磁区臨界直径は約 40 nm であることが確認できた。

3. FePt 金属ナノ粒子の合成

3.1 はじめに

化学的に原子配置が規則的な L1_0 相をもつ FePt 合金は高い結晶磁気異方性 (K_u) をもち、記録の基本ユニットとして直径 4~5 nm²¹⁾ の熱的に安定な粒子を得ることが可能である。合成直後の粒子は超常磁性で化学的に原子配置がランダムな fcc 構造であることが報告されている¹⁾。 L1_0 構造を得るためには粒子を 580°C の高温でアニールする必要がある。しかしながらアニールによりナノ粒子が焼結し、高記録密度が制限される。したがって、 L1_0 相の形成および粒子成長の両方の観点から相転移温度 (T_i) を下げることが重要である。これまで第 3 元素 (例えば、Cu, Sn, Pb, Sb, Ag, および Bi) を添加し表面偏析を引き起こすことにより T_i が下がるという報告例がある^{22), 23)}。しかしな

がら、上記方法による T_i の低減には限界があり 400°C 以下に下げることが今なお課題である。ナノ粒子においては全自由エネルギーの大きな部分を占める表面エネルギーが構造決定の重要な要素である。熱力学的効果に加えて、反応速度もサイズに強く依存する。さらに、非常に小さい粒子においては相転移のための活性化障壁は比較的低い²⁴⁾。これにより、粒内の相転移と粒成長が複雑にからみ合ったふるまいを示す。例えば、バルクのコバルトは 694.5 K の高温で fcc 相をもつことが知られている。筆者らは化学的ルート、つまり独自に改良したポリオールプロセス^{25)~28)}を用いたコバルト金属粒子の合成を行い、その結果、468 K の低温で化学的に合成された粒子がミクロンサイズで fcc 構造をもつこと、さらに、反応速度の上昇とともに粒子サイズはサブミクロンから数十 nm まで減少した。サイズの減少とともに、結晶構造はミクロンサイズ範囲における fcc 相からサブミクロンサイズ範囲における fcc 相と hcp 相の共存、そしてナノサイズ範囲においては ϵ 相および hcp 相コバルトと移行した²⁵⁾。サイズの減少および準安定な相の形成は速い反応速度がもたらした結果である。したがって、合成過程においてナノ粒子は準安定相の形成を経るため、反応速度に依存してさまざまな粒子サイズと結晶構造が実現されることとなる²⁹⁾。つまり、反応速度が遅ければ最も安定な相の形成が実現されるということになる。ここでは、反応速度を制御して得られた FePt ナノ粒子の構造と磁気特性について述べる。

3.2 ポリオールプロセスによる合成と結晶構造

ポリオールプロセスを用いた FePt ナノ粒子の合成では、Fe および Pt イオンは同時に還元されなければならない。Co の場合と比較して Fe のみの還元はポリオールでは困難と考えられる²⁶⁾。しかしながら、Pt 種結晶を用いた Co 粒子合成の場合にみられるように、Pt イオンが自身の金属への還元と同時に共存金属イオンの還元を誘導・促進する²⁵⁾現象が Fe イオンの場合にも期待できる。これにより、従来用いられた異なる合成プロセス工程の組合せ¹⁾に代わって、ポリオールプロセス単独で FePt 合金ナノ粒子を形成させ得る。一方、化学的ルートによって合成された FePt ナノ粒子は Fe と Pt がランダムに配置した fcc 構造であることが報告されている^{1), 8)}。Fe と Pt 原子が規則的に配列した fct 構造は安定相であり、合成直後で Fe と Pt がランダムに配置した fcc 構造をもった粒子は筆者らの Co 合成の結果より速い反応速度で合成した結果によるものと対応がつけられる。したがって、Fe と Pt 原子が規則的に配列した fct 構造を直接合成するためには反応速度を精密に制御することが不可欠と考えられる。そこで、Fe および Pt アセチルアセトナートを出発物質として用いて FePt ナノ粒子の合成を行った。標準合成手順は以下のとおりである：まず、規定量の Fe および Pt 塩を 100 mL のグリコールに溶解した。つづいてその溶液を還流器付きの

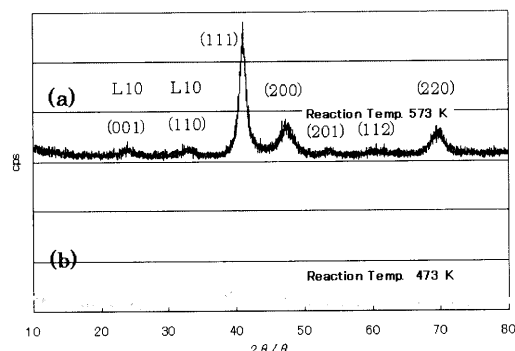


Fig. 7 The X-ray diffraction patterns of the FePt nanoparticles synthesized at (a) 573 K and (b) 473 K.

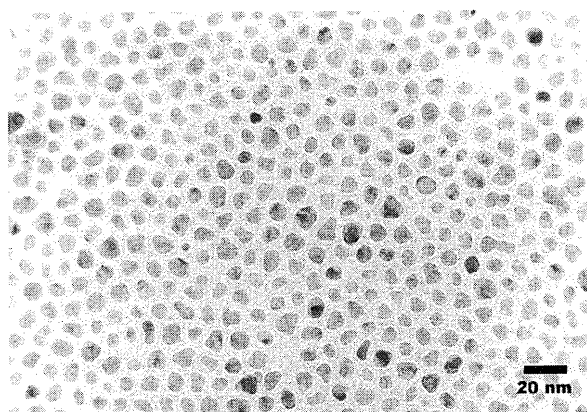


Fig. 8 The TEM micrograph of dispersed FePt nanoparticles synthesized at 563 K.

容器に移してオイルバスあるいはマントルヒーターにのせ攪拌しながら一定速度で緩やかに加熱した。グリコール沸点温度（例えばエチレングリコールの場合、468 K）に達した後約3時間反応させ FePt ナノ粒子を得た。

エチレングリコール (EG) 中で白金および鉄アセチルアセトナートを 473 K で還元することにより FePt ナノ粒子の合成に成功した。このとき、Fe および Pt アセチルアセトナートのモル比に応じて直径約 4 nm で Fe 組成が 40～60 at% の範囲の粒子が得られた。XRD パターンにより合成直後の粒子は Fe と Pt の配置がランダムな fcc 構造で平均粒径は 3～4 nm である。さらに、遅い反応速度によって結晶格子内の Fe と Pt の配置が規則化した FePt 粒子を与えるであろうという仮定に基づいて、反応温度および金属イオン濃度（ポリオール/Pt モル比）、ポリオール類のような反応パラメータを操作し合成を行った。その結果、この粒子の結晶格子中では Fe と Pt が一部規則的に配列し、特に FePt 粒子の T_c は金属イオン濃度（ポリオール/Pt モル比）に極めて敏感であることが見いだされた。結果として、EG を用いたときの最適条件下では T_c は約 573 K まで下がった⁶⁾次に、上記で最適化したポリオール/Pt モル比と反応温度 (473 K) を用いて、さまざまなポリオール類で合成を試み、得られた FePt ナノ粒子の T_c の評

価を行った。その結果、TEG 中で合成された FePt ナノ粒子の T_c は最も低く、553 K であった。しかし、TEG の沸点は 600 K と高いことから、553 K 以上の反応温度で合成を行えば溶液中での相転移が可能と考え、533～593 K の温度下で合成を行った。その結果、553 K 以上で合成された粒子は相転移を起こし、X 線回折のピークより $L1_0$ 相の超格子ピークが確認された。結果の一例として、反応温度 473 K および 573 K で合成した FePt 粒子の XRD パターンを Fig. 7 に示してある。試料 (a) の XRD プロファイルの超格子反射 (001) と (110) に対応する回折ピークの存在が正方晶である fct 相の存在を示している。粒子直径は反応温度と時間によって 5～10 nm の間で変動した。

FePt ナノ粒子の分散液を得るためには合成後の粒子の表面を界面活性剤で覆う必要がある。そこで、本方法で合成された粒子をポリオールから回収した後オレイン酸およびオレイルアミンで被覆し、ヘキササン中に分散させることに成功した。分散された粒子の TEM 写真を Fig. 8 に示す³⁰⁾。しかし、分散粒子の収率など未解決の問題があり、現在研究が継続されている。

3.3 磁気特性

Fe, Pt が規則配列した fct 相の存在を確かめるために、上記試料の一軸磁気異方性場 H_k の固有値を回転ヒステリシス損失分析法を用いて評価した。反応温度 533 K から 593 K において合成された試料の回転ヒステリシス損失 W_r を印加磁場 H の関数としてプロットし、 H_k を求めた。ここで H_k は高磁場における W_r 曲線の直線部を $W_r=0$ に外挿して得られた磁場として定義される。反応温度 553 K 以下の場合の試料に対する H_k はわずか 5 kOe 以下であったが、553 K 以下で合成された試料は約 30 kOe という高い値を示した³¹⁾。TEG 中のさまざまな反応温度下で合成された FePt 微粒子の H_k を Fig. 9 に示す。反応温度 583 K での合成直後の試料に対する H_k は 35 kOe であり、 H_k は反応温度に敏感であることを意味する。また、X 線構造解析の結果、高保磁力相 ($L1_0$) の存在は反応温度 553 K 以上のすべての温度で実現できていることが確認できた。完全に配列した 50:50 の化学量論組成をもつ $L1_0$ FePt の H_k は 116 kOe と報告されていることから²¹⁾、この結果は顕著に高い異方性をもつ部分的に配列した fct 構造をもつ FePt 粒子が合成されていることを意味している。

反応温度 573 K において合成された試料の磁気ヒステリシスループの一例を Fig. 10 に示す。飽和磁化は 51 emu/g と高いが 573 K で合成された粒子の室温における保磁力は fct 相の存在にもかかわらず 2.1 kOe にすぎない。これは粒子間の強い静磁場相互作用による。反応温度 573 K で合成された試料の δM プロットは負の極大を示しており、粒子間の静磁気相互作用が大きい可能性を支持している。静磁気相互作用の程度は粒子サイズの逆数の 3 乗に比例し、実際の FePt 試料の粒子サイズが非常に小さ

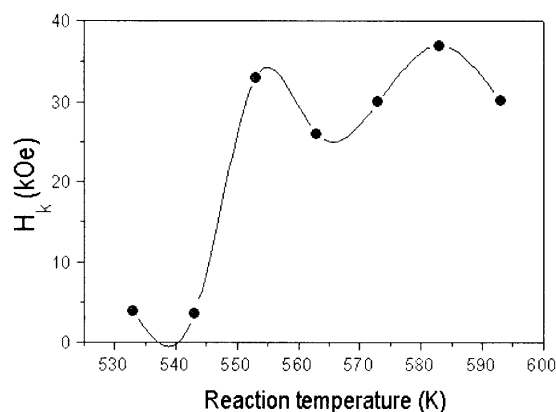


Fig. 9 The anisotropy field H_k of FePt nanoparticles synthesized at various reaction temperature.

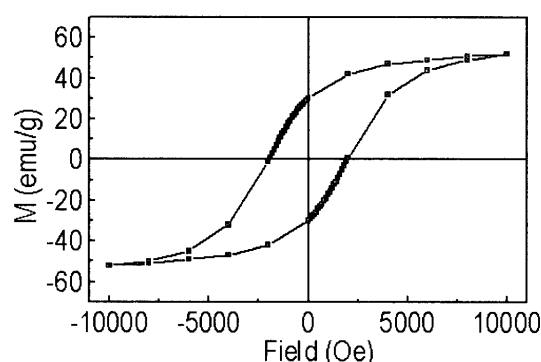


Fig. 10 The RT hysteresis loop for the FePt nanoparticles synthesized at 573 K.

いという事実を考慮すると、この試料中における静磁気相互作用は極めて大きいと思われる。

一方、通常、合成直後の FePt 粒子は常磁性であるのに対し、本法で作製された粒子は強磁性を示すことから、結晶格子中の Fe および Pt 配置の規則性の度合いをメスbauer測定により評価することにした³²⁾。Fig. 11(a) に 533 K で合成した FePt 粒子の室温および 16 K で測定したメスbauerアスペクトルを示す。室温でのメスbauerアスペクトルには 0.33 mm/s 四極子分裂とセンターシフト 0.25 mm/s をもったダブルレットが観測され長範囲の磁気秩序構造をもたないことが確認できた。四極子分裂ダブルレットは常温での常磁性によるものと考えられる。しかしながら、IBM 法で合成された試料においては³³⁾ 185 K で四極子分裂ダブルレットは観測されていない。一方、本方法で合成された粒子の 16 K のメスbauer分光分析の結果幅広いダブルレットとともにシックステットが観測された。これは Fe の磁気モーメントが完全に長距離秩序構造を示していないことを意味し、一部の強磁性粒子のブロック温度は 16 K 以下であると言える。84 kOe と低い超微細磁場と広い線幅が低磁場成分の存在を示している。さらに、回転ヒステリシス損失から観測された異方性磁場 H_k は 3.7 kOe となり、 $L1_0$ 型の FePt が存在しないことを示している。

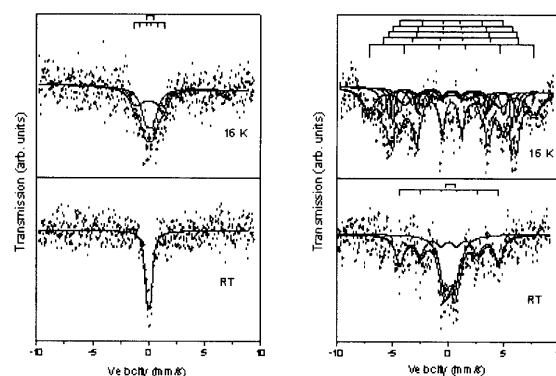


Fig. 11 The Mössbauer spectra of FePt nanoparticles synthesized at 533 and 573 K.

Fig. 11(b) に 573 K で合成した FePt 粒子の室温および 16 K で測定したメスbauer分光分析の結果を示す。常温でのメスbauer分光分析の結果、幅広いダブルレットとともにシックステットが観測された。観測ノイズが大きいとはいえ、シックステットの存在は明らかであり、フィッティングの結果超微細磁場は 274 kOe と高い値を得た。常温で観測されたシックステットは fct 相での配向した磁気モーメントの存在によるものと考えられる。また、274 kOe の超微細磁場は Goto ら³⁴⁾によって報告された理想的な FePt 合金の値にほぼ一致する。一方、四極子分裂ダブルレットは粒径が小さいことによる常温での常磁性によるものとする。

さらに、上記磁氣的測定から反応温度 573 K において合成された試料の K_u は 1.4×10^7 erg/cc と評価された。したがって、粒子の直径を 7 nm と仮定すると、 KV/kT の値は 60 程度となる。これは低い保磁力が超常磁性によるものではなく、強い粒子相互作用によるものであると推測される。これは 10 K における粒子の保磁力が約 1.7 kOe にすぎないという事実によっても支持される。したがって、これら粒子を磁気記録媒体に応用するためには単分散化が必要となる。

3.4 小まとめ

ポリオール中の白金イオン濃度が還元過程の反応速度を非常に効果的に減少させるパラメータの一つであることが見いだされ、反応速度の精密制御で FePt ナノ粒子の T_1 を低下させることが可能であることを示した。最適条件下で合成された FePt ナノ粒子は直径 5~10 nm であり室温で約 30 kOe の異方性磁場をもつ fct 相をかなりの割合で含んでいることが明らかとなった。

4. まとめと展望

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方法を適用し、粒成長アシスト型溶液反応プロセスを開発し、数十から百 nm の直径をも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 4.65 kOe という最高保磁力を示した。室温における磁気異方性磁場 (H_k) および一軸異方性定数 (K_u) は 38 kOe および 5.1×10^6 erg/cc であった。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るため、さらなる粒径制御と高保磁力化を目指すには、今回筆者らが紹介した鉄酸化利用型溶液反応プロセスの最適化が望ましい。

ポリオール中の白金イオン濃度が還元過程の反応速度を非常に効果的に遅らせるパラメータの一つであることが見いだされた。最適条件下で調製された FePt 粒子は直径 5 ~ 10 nm であり室温で約 30 kOe の異方性場をもつ fct 相をかなりの割合でもっている。しかし、完全に規則化された $L1_0$ FePt の H_k は 116 kOe と高くそれらの直接合成技術が求められる。一方で、合成直後の粒子が強磁性を示すことを利用した結晶方位のそろった磁性ナノ構造物の合成が可能になると同時に比較的低温で完全規則化が実現できる可能性を秘めている。このように、fct-FePt 粒子の直接合成は高い記録密度への関心と努力をよみがえらせて、1 Tb/in² 以上の超高記録密度が本材料と材料合成技術をもとに発展することを期待する。

謝 辞 本研究を遂行するに当たり、メスバウアー測定および解析に貴重なお支援をいただいたマドラス大学教授ナラヤナサーミおよび電子顕微鏡の観察に貴重なお支援をいただいた本宮憲一様に謝意を表します。

References

- 1) S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser: *Science*, **287**, 70 (2000).
- 2) M. Ozaki: *MRS Bull.*, **12**, 35 (1989).
- 3) A. Goldman: "Modern Ferrite Technology," Van Nostrand Reinhold, New York (1990).
- 4) A. E. Berkowitz and W. J. Schuele: *J. Appl. Phys.*, **30**, 134 S (1959).
- 5) D. J. Dunlop: *Philos. Mag.* **19**, 329 (1969).
- 6) B. Jeyadevan, A. Hobo, K. Urakawa, C. N. Chinnasamy, K. Shinoda, and K. Tohji: *J. Appl. Phys.*, **93**, 7574 (2003).
- 7) C. N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, K. Shinoda, and K. Tohji: *J. Appl. Phys.*, **93**, 7583 (2003).
- 8) M. Chen and D. E. Nikles: *J. Appl. Phys.*, **91**, 8477 (2002).
- 9) T. Sugimoto and E. Matijevic: *J. Colloid & Interface Sci.*, **74**, 227 (1980).
- 10) B. Jeyadevan, C. N. Chinnasamy, O. P. Perez, K. Shinoda, K. Tohji, and A. Kasuya: *J. Powder & Powder Metallurgy*, **50**, 114 (2003).
- 11) D. G. Brookins: "Eh-pH diagrams for Geochemistry," 1st Ed., Springer-Verlag, New York (1988), pp. 71-75.
- 12) H. Sasaki, O. J. Perales-Perez, B. Jeyadevan, K. Tohji, and A. Kasuya: *J. Powder & Powder Metallurgy*, **49**, 135 (2002).
- 13) C. N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, O. Perales-Perez, K. Shinoda, K. Tohji, and A. Kasuya: *IEEE Trans. Magn.*, **38**, 2640 (2002).
- 14) H. Tamura and E. Matijevic: *J. Colloid & Interface Sci.*, **90**, 100 (1982).
- 15) C. N. Chinnasamy, M. Senoue, B. Jeyadevan, O. P. Perez, K. Shinoda, and K. Tohji: *J. Colloid & Interface Sci.*, **263**, 80 (2003).
- 16) T. Sato: *IEEE Trans.*, **MAG-6**, 295 (1970).
- 17) C. P. Bean and J. D. Livingston: *J. Appl. Phys.*, **30** (Suppl.), 120S (1959).
- 18) M. Takahashi, T. Shimatsu, M. Suekane, M. Miyamura, K. Yamaguchi, and H. Yamasaki: *IEEE Trans. Magn.*, **28**, 3285 (1992).
- 19) C. N. Chinnasamy and B. Jeyadevan: unpublished results.
- 20) C. N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, K. Shinoda, K. Tohji, D. J. Djayaprawira, M. Takahashi, R. J. Justin, and A. Narayanasamy: *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2862 (2003).
- 21) D. Weller, A. Moser, L. Folks, M. E. Best, W. Le, M. F. Toney, M. Schwickert, J. U. Thiele, and M. F. Doerner: *IEEE Trans. Magn.*, **36**, 10 (2000).
- 22) O. Kitakami, Y. Shimada, K. Oikawa, H. Daimon, and F. Fukamichi: *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1104 (2001).
- 23) S. Kang, J. W. Harrell, and D. E. Nikles: *Nano Lett.*, **2**, 1033 (2002).
- 24) A. A. Gribbs and J. F. Banfield: *Am. Mine.*, **82**, 717 (1997).
- 25) B. Jeyadevan, C. N. Chinnasamy, O. P. Perez, K. Shinoda, K. Tohji, and A. Kasuya: *J. Powder and Powder Metallurgy*, **50**, 114 (2003).
- 26) G. Viau, F. Fievet-Vincent, and F. Fievet: *J. Mater. Chem.*, **6**, 1047 (1996).
- 27) O. Perales-Perez, B. Jeyadevan, N. Chinnasamy, K. Tohji, and A. Kasuya: Proc. Int. Symp. on Cluster Assembled Mater., IPAP Conf. Series 3, p. 105 (2001).
- 28) B. Jeyadevan, O. P. Perez, C. N. Chinnasamy, K. Shinoda, and K. Tohji: MMIJ Meeting, p. 133 (2002).
- 29) T. Hinotsu, B. Jeyadevan, C. N. Chinnasamy, K. Shinoda, and K. Tohji: *J. Appl. Phys.*, **95**, 7477 (2004).
- 30) K. Sato, B. Jeyadevan, and K. Tohji: Int. Conf. on Magnetic Fluid, Guarujá, São Paulo, Brazil, August, 2004.
- 31) B. Jeyadevan, K. Urakawa, A. Hobo, N. Chinnasamy, K. Shinoda, K. Tohji, D. D. Djayaprawira, M. Tsunoda, and M. Takahashi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L350 (2003).
- 32) R. J. Justin *et al.*: submitted to *JMMM*.
- 33) Stahl, J. Ellrich, R. Theissmann, M. Ghafari, S. Bhattacharya, H. Hahn, N. S. Gajbhiye, D. Kramer, R. N. Viswanath, J. Weissmüller, and H. Gleiter: *Phys. Rev. B*, **67**, 014422 (2003).
- 34) T. Goto, H. Utsugi, and K. Watanabe: *Hyperfine Interact.*, **54**, 539 (1990).

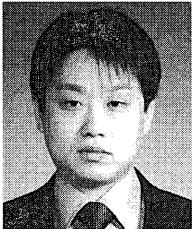
(2004 年 5 月 26 日受理)



Balachandran Jeyadevan バラチャンドラン ジャヤデワン

昭 55. 9 モラトワ大学工学部資源工学科卒業, 昭 56. 3 スリランカ国立研究所入所, 昭 62. 5 モラトワ大学大学院工学研究科資源工学専攻前期課程修了, 昭 62. 9 スウェーデン ルーリョウ大学在外研究員, 平 6. 3 東北大学大学院工学研究科資源工学専攻博士課程修了, 平 6. 4 東北大学工学部助手, 平 8. 7 秋田大学鉱山学部講師, 平 11. 10 東北大学大学院工学研究科助教授, 平 15. 4 東北大学大学院環境科学研究科助教授, 現在に至る.

専門 材料工学, 超微粒子磁性, 界面化学, 磁性流体工学 (工博)



佐藤王高 さとう きみたか

平 9 山口大学大学院工学研究科機能材料工学専攻博士前期課程修了, 同年 同和鉱業株式会社入社, 磁性材料研究所研究員, 現在に至る.

専門 磁性材料, 粉体材料



小川智之 おがわ ともゆき

平 14. 3 慶應義塾大学大学院理工学研究科計測工学専攻後期博士課程修了, 平 14. 4 科学技術振興事業団さきがけ研究 21 博士研究員, 平 15. 10 東北大学大学院工学研究科電子工学専攻助手, 現在に至る.

専門 磁性微粒子 (工博)



久野誠一 ひさの せいいち

昭 44 熊本大学工学部工業化学科卒, 同年 同和鉱業(株)入社, 岡山工場, 中央研究所他で磁性材料, 機能性粉体材料ほかの研究開発, 事業化に従事, 平 9 中央研究所長, 平 12 EM カンパニープレジデント, 平 15 CTO (最高技術責任者), 現在に至る.

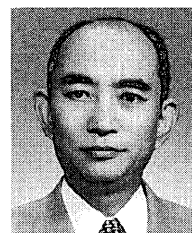
専門 磁気記録材料, 磁石材料, 粉体材料, プロセス



田路和幸 とうじ かずゆき

昭 52. 3 学習院大学理学部化学科卒業, 昭 54. 3 学習院大学大学院自然科学研究科化学専攻修士課程修了, 昭 56. 8 学習院大学大学院自然科学研究科化学専攻博士課程退学, 昭 56. 9 岡崎国立共同研究機構分子科学研究所文部技官, 昭 59. 11 岡崎国立共同研究機構分子科学研究所文部教官助手, 昭 61. 3~9 米国ニューヨーク州立大学ストーニーブルック校博士研究員, 平 3. 3 東北大学工学部助教授, 平 6. 8~平 7. 6 米国スタンフォード研究所客員研究員, 平 9. 4 東北大学大学院工学研究科助教授に配置換, 平 11. 4 東北大学大学院工学研究科教授, 平 15. 4 東北大学大学院環境科学研究科教授に配置換, 現在に至る.

専門 炭素ナノ材料, 磁性材料, 分光学 (理博)



高橋 研 たかはし みがく

昭 51 東北大学大学院工学研究科博士課程修了, 同年 東北大学工学部助手, 昭 55~57 ドイツ・レーゲンスブルグ大学客員研究員, 昭 60 東北大学工学部助教授, 平 7 東北大学大学院工学研究科教授を経て, 平 14 東北大学未来科学技術共同研究センター教授, 現在に至る.

専門 磁性材料の物理 (工博)