

Curie Temperature and Magnetic Exchange Interaction of $Mg_{1+x}Fe_{2-2x}Ti_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

T. Shimizu, T. Yoshimura, H. Asano and M. Matsui

Graduate School of Engineering, Nagoya Univ., 1 Furou-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

The magnetic properties of a low-Curie-temperature $Mg_{1+x}Fe_{2-2x}Ti_xO_4$ system, which could be used in magnetic induction hyperthermia, were investigated. The thermo-magnetization curves and magnetic susceptibilities at high temperatures for water-quenched and slow-cooled $Mg_{1+x}Fe_{2-2x}Ti_xO_4$ samples were measured. The Curie temperature decreased with increasing Ti concentration x and increasing cooling rate. Rietvelt analysis was performed to determine the site occupancy at A and B sites of the constituent atoms in the spinel structure. The exchange interactions, J_{AB} , J_{AA} , and J_{BB} , were then estimated by molecular field theory. The calculated Curie temperatures as a function of x and those for samples with different heat treatments were in good agreement with experimental data. The effect of the inter-atomic angle ϕ between Fe-O-Fe on the Curie temperature was also investigated under the super-exchange interaction regime. The reduction of the super-exchange interaction owing to the increase in angle ϕ contributes to the decrease of the Curie temperature.

Key words: exchange interaction, Curie temperature, hyperthermia,

$Mg_{1+x}Fe_{2-2x}Ti_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) のキュリー温度と磁気交換相互作用

清水利文・吉村 剛・浅野秀文・松井正顯

名古屋大学工学部・工学研究科, 名古屋市千種区不老町 (〒464-8603)

1. はじめに

著者らはこれまで癌の温熱療法の一つ、電磁誘導加温法に用いる磁性体の開発を行ってきた^{1) 2)}。電磁誘導加温法とは、癌組織内に磁性体を埋め込み、周囲より高周波磁界を印加して、磁性体に生じる渦電流損又はヒステリシス損により癌組織を加温し、これを壊死させる方法である³⁾。この方法は癌組織を内部から加温するため、癌を正確に加温でき、また磁性体の温度はキュリー温度(T_c)で制御されるため、温度の測定なしに安全に加温できるという特徴をもつ。温熱療法に必要なとされる温度は約 4 3℃とされているが、癌組織及び周囲の組織の血流量による放熱のため、電磁誘導加温法で用いる磁性体は 4 3℃から 6 0℃の間の低い T_c をもつことが要求される。しかし、このような低い T_c を持つ磁性体は少なく、 T_c を下げる工夫、例えば第三元素の添加などが必要となる。一般の磁性材料の使用目的においては、 T_c は高い方がよく、高い T_c を得るための研究は多くなされているが、 T_c を低くするための研究はあまり行われていない。また温熱療法に用いる磁性体は生体内に埋め込まれるため、磁性体の構成元素は生体に対して安全である、という制約を受ける。

これらの条件を満たす磁性体として、マグネシウムフェライトにチタンを添加した $Mg_{1+x}Fe_{2-2x}Ti_xO_4$ ^{4), 5) 6)} に着目した。このフェライトの T_c は Ti 添加によって、または熱処理方法(冷却速度)によって T_c が下がることが報告されている。これまで著者らは温熱療法に適した材料を得るために、Mg-Fe-Ti-O の組成と熱処理法の最適化をはかる研究を行ってきた。

そこで本研究では、このフェライトの T_c の下がる原因を

磁気物理学的に明らかにするために、X線構造解析で各元素のサイト占有率を求め、広い温度範囲にわたる磁化測定を行い、磁気交換相互作用の大きさを得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料作製

$Mg_{1-x}Fe_{2-2x}Ti_xO_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5$) は純度 99.99% の MgO , Fe_2O_3 , TiO_2 の粉末を目的の組成に秤量し、以下の手順により作製した。

まず、秤量した原料を乳鉢に入れて約2時間混合し、アルミナのボートに乗せて大気中、1003K(730℃)で 22 時間仮焼した。仮焼後、さらに 30 分間乳鉢の中で混合し、約 100Mpa の圧力で直径 18mm、厚さ約 1.5mm のペレットを作製した。これを電気炉(ケラマックス炉)にて大気中 1473K(1200℃)で6時間保持し、焼結した。焼結後、水中に急冷した試料(W.Q.)、および電気炉中で冷却した試料(S.C.)の2種類の試料を作製した。

2.2 構造解析と磁化測定

格子定数、各構成元素の占有率は回転対陰極型のX線装置と回折線湾曲結晶モノクロメーター(Graphite (0002))からなる回折装置を用い、粉末ディフラクトメーター法でステップスキャン測定した回折パターンより、Rietveld 法⁸⁾により求めた。

磁化温度曲線の測定は SQUID 磁束計と試料振動型磁束計(VSM)を用いて行った。

3. 実験結果および考察

3.1 結晶構造とイオンの占有率

Fig. 1 に $Mg_{1+x}Fe_{2-2x}Ti_xO_4$ ($x=0.2$) の W.Q. の X 線回折パタ

ーを示す。図中に示した指数はスピネル構造から得られるもので、すべてのピークに指数を付けることができ、余分なピークが存在しないことから、単相の $Mg_{1+x}Fe_{2-2x}Ti_xO_4$ であることが確認された。図中の実線は Rietveld 解析によって得られたフィッティング曲線を示す。解析結果の精度を評価する S_R 値や RI 因子は共に小さい値を示し、十分に信頼できる結果が得られた。また、他の組成や S.C.の場合についても同様の結果が得られた。

スピネル構造では、酸素の4面体に囲まれた A-site と8面体に囲まれた B-site があり、陽イオン ($Mg^{2+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}$) が入る。この Rietveld 解析をもとに、各組成の格子定数と A-, B-site の陽イオンの占有率 (L_A, L_B) を求めた。W.Q. の試料の結果を Fig.2 に示す。B-site は A-site の2倍のイオンを含むため、B-site の占有率は2倍して示した。添加した Ti^{4+} は B-site に入り、B-site の Mg^{2+} はほぼ一定で x の増加と共に A-site の Mg^{2+} が増加する。 Fe^{3+} は A-site, B-site 共に、一様な減少を示す。S.C. の場合は W.Q. と比べると B-site の Mg^{2+} の量が多く、A-site と B-site の Fe^{3+} の差は小さくなったが、 x に対する占有率の変化は W.Q. と同様であった。

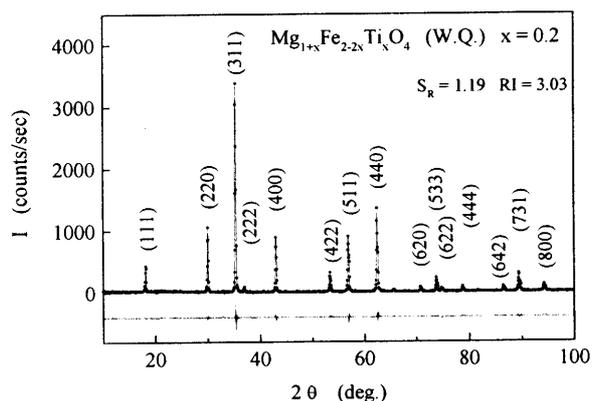


Fig. 1 XRD spectrum and Rietveld refinement of $Mg_{1+x}Fe_{2-2x}Ti_xO_4$ (W.Q., $x = 0.2$). The solid line is a fit to the data.

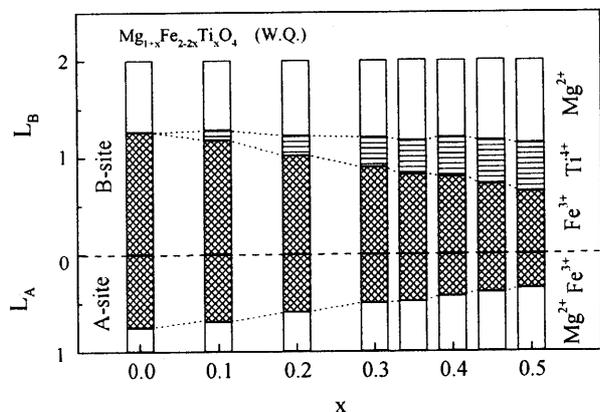


Fig. 2 Occupancy rate of Mg, Fe, and Ti at the A-site and B-site for $Mg_{1+x}Fe_{2-2x}Ti_xO_4$ (W.Q.). L_A and L_B are occupancy rate of A-site and B-site respectively.

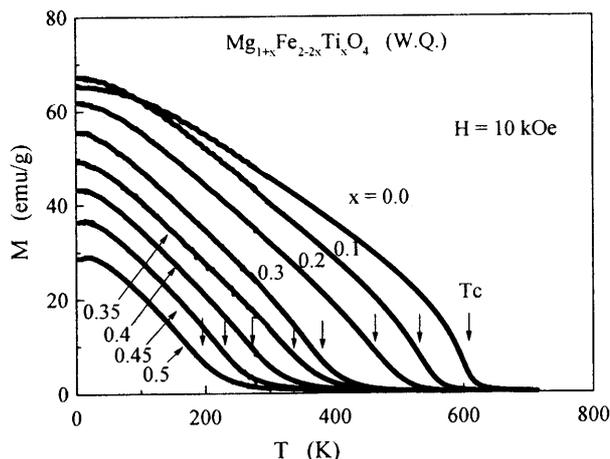


Fig. 3 Temperature dependence of the magnetization at $H = 10$ kOe for $Mg_{1+x}Fe_{2-2x}Ti_xO_4$ (W.Q.). The arrows indicate the Curie temperature T_c .

3.2 磁気温度曲線

W.Q. の場合の磁化の温度変化を Fig.3 に示す。図中の矢印は T_c で、磁化 (M) の2乗対温度 (T) のプロットから求めた。 T_c は $x=0$ の 619K から $x=0.5$ の 203K へと直線的減少する。温熱療法で必要とされる T_c (316~333K) は $x=0.35\sim 0.4$ で得られた。S.C. の T_c は W.Q. よりも約 50 度高く ($x=0$ で $T_c=666$ K), W.Q. の T_c の変化とはほぼ同様に減少した。

$Mg_{1+x}Fe_{2-2x}Ti_xO_4$ は A-site 及び B-site の両副格子の磁化の差によって強磁性を示すフェリ磁性である⁴⁾⁵⁾⁶⁾。4.4K の飽和磁化の値は Rietveld 解析から求めた A-, B-site の両副格子にある Fe イオンの占有率 (L_A, L_B) の差から、Fe イオンのモーメントを $5\mu_B$ と仮定して求めた値とほぼ一致した。そこで、以後の計算では Fe イオンのスピンとして、 $S=5/2$ を用いた。

3.3 磁化率の温度変化

磁気温度曲線から求めた磁化率の逆数 $1/\chi$ を Fig.4 に示す。W.Q. と S.C. を比較すると、 $1/\chi - T$ 曲線はフェリ磁性特有の温度変化を示し、キュリー温度 (θ) は W.Q. の方が低い。また、この図で W.Q. と S.C. の $1/\chi$ が高温側で近づいていく

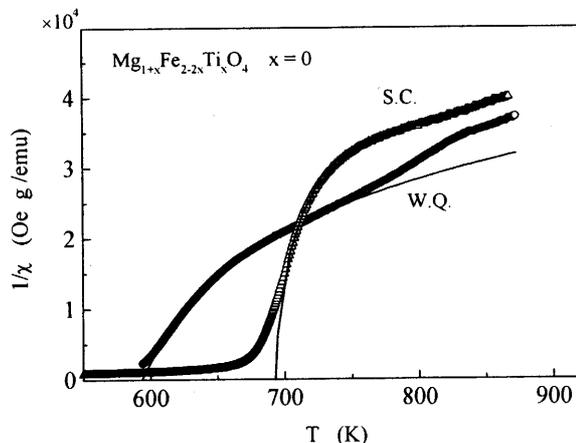


Fig. 4 Inverse magnetic susceptibility of W.Q. and S.C. samples of $Mg_{1+x}Fe_{2-2x}Ti_xO_4$. The solid lines are fitted to the data, as described in the text.

ことがみられる. なお, W.Q.の $1/\chi$ は図のように2段階の変化を示した.750K付近から始まるこの変化はGraveらの熱膨張の測定結果⁷⁾にも見られ,不純物などによるものとは考えられず,試料に固有の性質と思われる.

このようなTiの増加と熱処理の違いによる θ_f の変化を理解するために, θ_f と密接な関係を持つ交換相互作用の大きさ(A-, B-site間の交換積分 J_{AB})をサイト占有率と $1/\chi$ の温度変化から見積もった.

3.4 磁化率のフィッティング

$1/\chi$ の実験値を,フェリ磁性のネールの式としてよく知られている(1)~(3)式を用いてフィッティングを行い,以下の方法で J_{AB} を求めた.

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{C_A + C_B} \left(T - \theta_p - \frac{T_2^2}{T - T_1} \right) \quad (1)$$

$$C_A = N_A g^2 \mu_B^2 \frac{S_A(S_A + 1)}{3k_B} \quad (2)$$

$$C_B = N_B g^2 \mu_B^2 \frac{S_B(S_B + 1)}{3k_B} \quad (3)$$

ここで, C_A, N_A, S_A と C_B, N_B, S_B はそれぞれA-siteとB-siteのキュリーワイス定数, Feイオンの数, Feイオンのスピンである. N_A, N_B はRietveld解析から求めた占有率から得られた値を用いた.また, g はランダウの g 因子, μ_B はBohr磁子, θ_p は常磁性キュリー温度, T_1, T_2 は定数で,それぞれ(4),(5),(6)式で示される.

まず,フィッティングの結果をFig.4に実線で示す.W.Q.の場合,前述のように,高温側で,2段階に変化する異常が見られるので,フィッティングには750K以下の値を用いた.図のようにフィッティング曲線は実験点と良好一致を示した.そして,フィッティングから得られた, θ_p, T_1, T_2 の値を用い,次の(4),(5),(6)式より,A-B site間の分子場係数 w_{AB} 及び α, β を求めた.

$$\theta_p = \frac{-w_{AB}(2C_A C_B - \alpha C_A^2 - \beta C_B^2)}{C_A + C_B} \quad (4)$$

$$T_1 = \frac{w_{AB} C_A C_B (2 + \alpha + \beta)}{C_A + C_B} \quad (5)$$

$$T_2 = \frac{w_{AB} \sqrt{C_A C_B} \{C_A(1 + \alpha) - C_B(1 + \beta)\}}{C_A + C_B} \quad (6)$$

なお, α, β はA-A間及びB-B間の分子場係数 w_{AA}, w_{BB} とA-B間の分子場係数 w_{AB} を関係づける係数で,次の(7),(8)式で示される.

$$w_{AA} = \alpha w_{AB} \quad (7)$$

$$w_{BB} = \beta w_{AB} \quad (8)$$

このようにして求めた w_{AB}, w_{AA}, w_{BB} をFig.5に示す.最も大きな分子場はA-B間に働き,A-A間はA-B間と逆符号で約半分の大きさであり,B-B間には非常に弱い分子場が働いていることが分かる.したがって,キュリー温度を主に支配しているのはA-B間の交換相互作用の大きさ(交換積分 J_{AB})であると考え,次の分子場の式(9)より J_{AB} を求めた.

$$w_{AB} = -\frac{2Z_{AB}J_{AB}}{Ng^2\mu_B^2} \quad (9)$$

ここで, N は単位体積あたりの分子数, Z_{AB} はA-B間の最隣接原子数である.その結果をFig.6に示す. J_{AB} は負で,その絶対値は,水冷した試料(W.Q.)の方が炉冷した試料(S.C.)よりも小さく,またTi濃度 x に対しては $x=0$ の値が低いものの, $x=0.2$ 以上では x の増加と共に小さくなった.この傾向は T_c が x と共に減少し,W.Q.の方がS.C.よりも低いということを定性的に説明している.

さて, J_{AB} は陰イオン(O)を介して超交換相互作用する磁性イオン(Fe)との距離(l) O-Feと,角度(ϕ) Fe-O-Feに依存する⁹⁾.Graveら⁷⁾は,Mg-Fe-Ti-O系で,酸素の座標 u が組成 x により大きく変化することを報告している.そこで,本研究では J_{AB} と ϕ の関係を調べた.Fig.7にA-B間の最隣接イオンと酸素イオンの位置関係を示す.なお, p はBサイトのFeと酸素の距離, q はAサイトのFeと酸素の距離, c はA-Bサイト間距離である. p, q, c は格子定数 a に依存するが, ϕ は u のみの関数となり, a には依存しない.

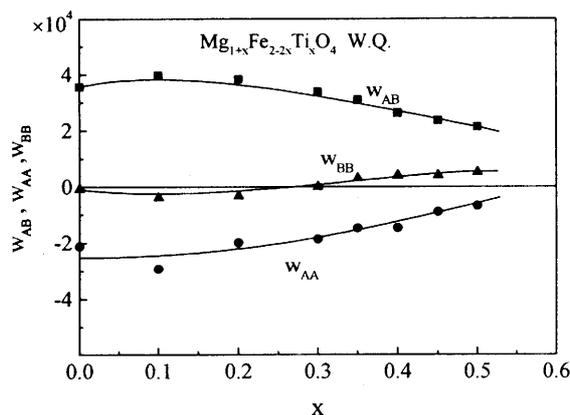


Fig. 5 Concentration x dependence of the molecular field factors $w_{AB}, w_{AA},$ and w_{BB} of $Mg_{1+x}Fe_{2-2x}Ti_xO_4$ (W.Q.). The solid lines are guides for the eye.

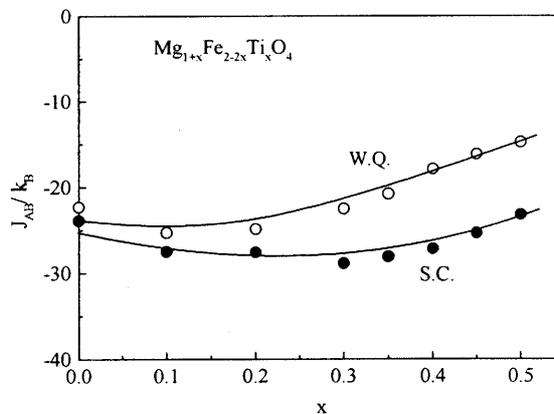


Fig. 6 Exchange interaction as a function of the concentration x for W.Q. and S.C. $Mg_{1+x}Fe_{2-2x}Ti_xO_4$. The solid lines are guides for the eye.

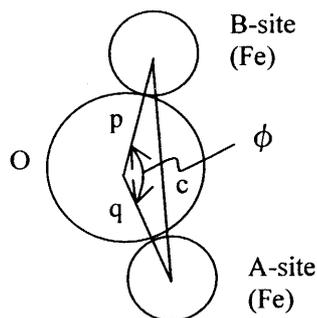


Fig.7 Configuration of the nearest-neighbor Fe-O-Fe between A-site and B-site.

ここで、 p, q, c より求めた ϕ をFig.8に示す。同図に見られるように、Ti濃度 x の増加と共に ϕ は小さくなり、またW.Q.の方がS.C.より小さい。このことはFig.6の J_{AB} の変化と同様で、 ϕ が J_{AB} に影響を及ぼしていることがわかる。

この ϕ の減少の理由は、B-siteにTiが入った場合、Tiのイオン半径は他の二つのイオン半径よりも大きいので($Ti^{4+} > Mg^{2+} > Fe^{3+}$)、 p が長くなって ϕ が小さくなるからで、S.C.の方がW.Q.より ϕ が大きいのはA-siteにイオン半径の小さいFeイオンが多くはいる q が小さくなるためであると考えられる。従って、Fig.4で観測された、W.Q.の $1/\chi$ の2段階変化の異常は、W.Q.の状態では Fe^{3+} と Mg^{2+} イオンが熱平衡位置になく、高温でS.C.の平衡位置へ移動するためと考えられる。

また、 J_{AB} は、FeイオンとOイオン間の距離にも依存する。 p, q, c と ϕ がどの程度 J_{AB} に寄与しているかを、定量的に評価することは困難である。しかし、W.Q.とS.C.の格子定数がほぼ等しい $x=0.5$ でも J_{AB} には差があり、 ϕ の変化は J_{AB} の変化に大きな寄与があることは間違いないといえる。

フェリ磁性体では、(1)式で $1/\chi$ が0となる温度がキュリー温度(θ_f)に相当し、次式で与えられる。

$$\theta_f = \frac{w_{AB}}{2} \left\{ C_A + C_B + \sqrt{(C_A - C_B)^2 + 4C_A C_B} \right\} \quad (10)$$

Fig.9は(10)式より求めたキュリー温度 θ_f とFig.3から求めた実験値 T_c とを比較したもので、ほぼ一致している。

4. まとめ

1. Reitverd解析からA-siteとB-siteの各イオンの占有率を求めた結果、
 - (1). Ti^{4+} はB-siteにはいることが分かった。
 - (2). B-siteを占有する Mg^{2+} イオンは x には依存せず、ほぼ一定で、 x と共に添加した Mg^{2+} はA-siteにはいることが分かった。
2. J_{AB} の大きさはA-B間の角度 ϕ に依存しており、定性的に T_c の変化を説明できる。
3. W.Q.の逆帯磁率 $1/\chi$ の異常な2段階変化は Fe^{3+} と Mg^{2+} イオンが高温で熱平衡位置移動することによって考えられる。

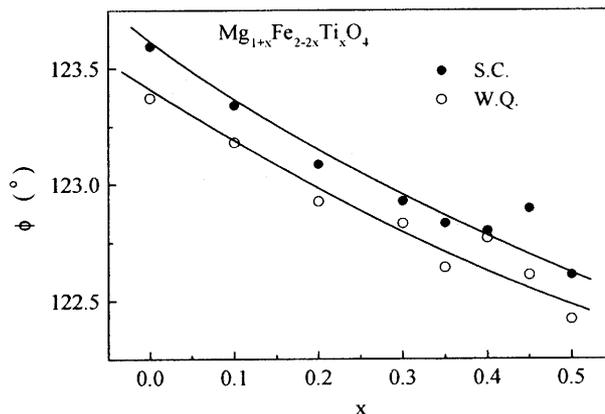


Fig. 8 Angle ϕ between Fe-O-Fe atoms as a function of the concentration x and lattice parameter a in the inset. The solid lines are guides for the eye.

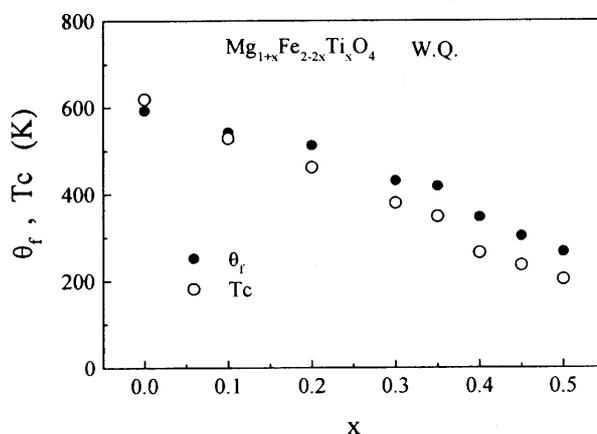


Fig. 9 Concentration dependence of T_c and θ_f . T_c is the experimental value, while θ_f is the estimated value, as described in the text.

References

- 1) T.Shimizu and M.Matsui: Pro. Inter. Conf. Solid-solid Phase Transformations '99(JIMIC-3) 1653 (1999)
- 2) T.Shimizu and M.Matsui: Science Technology of Advanced Materials, 4, 469 (2003)
- 3) Kobayashi, T.Tanaka, Y.Kida, M.Matsui and T.Ikeda: Journal of Neuro-Oncology, 7, 201(1989)
- 4) C.J.Kriessman and S.E.Harrison: Phys. Rev., 130, 857 (1956)
- 5) S.Unnikrishnan and D.K.Chakrabarty: Phys.stat.sol. 121, 265 (1990)
- 6) J.C.Tellier and M.Lensen: BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE, 8, 2502 (1966)
- 7) E.De.Grave, J.De.Sitter and R.Vandenberghe: Appl. Phys. 7, 80 (1975)
- 8) F.Izzumi and T.Ikeda, Mater.Sci. Forum. 321(2000) 198
- 9) E.W.Goter: Philips Res. Rep. 9, 331 (1954)

2005年10月19日受理、2006年1月16日採録