

超微粒状 γ -酸化鉄に見られる飽和磁化の減少*

中島 健介**, 荒井 清和***, 岡本 祥一**

Decrease in Saturation Magnetization of very fine grained γ -Fe₂O₃

Kensuke NAKAJIMA, Kiyokazu ARAI, Shoichi OKAMOTO

Decrease in saturation magnetization of very fine particles of γ -Fe₂O₃ is studied on the basis of the presence of non magnetic surface layers with the mean depth, δ . It was revealed that all of magnetic data reported hitherto could be fitted very well on the assumption, $\delta=7.2\text{\AA}$. On the other hand, for very fine particles of γ -Fe₂O₃ prepared by dehydroxylation of γ -FeOOH, the saturation magnetization was observed to be 15% lower than the values expected if $\delta=7.2\text{\AA}$.

1. ま え が き

フェリ磁性を示す酸化物として γ -酸化鉄は良く知られている。そのイオン分布を含めた組成式は、 $(\text{Fe}^{3+}_A)_{(41/3)}(\text{Fe}^{3+}_B)_{(3)}\text{O}_4$ ({ } はスピネル構造のA位置, () はB位置を示す。)と示される。それ故、一分子式当りの飽和磁化は、 Fe^{3+} 一ケの飽和磁気モーメントを $5\mu_B$ として、 $3.3\mu_B$ と求められる。ところが従来知られている実測値はこの値よりもかなり低い。そして粒径が小さい程、飽和磁化も低下することが知られている。その原因として表面のスピンのキャンティング、あるいは表面層での Fe^{3+} の磁気モーメントの喪失などが考えられている¹⁾²⁾。しかしいずれも確実なものではない。特に後者の考えでは、イオン性結晶中の Fe^{3+} に局在するスピン磁気モーメ

ントが失われる理由は全く見当らない。本研究は表面の効果を一層明らかにするために、微粒状 γ -酸化鉄について表面積と飽和磁化との相関について検討を加えたものである。

2. 試料の作製と測定結果

試料としては次に示す2種類の γ -酸化鉄を用いた。一方は針状 γ -FeOOH を空气中で13時間、280℃で加熱脱水して作製した超微粒状 γ -酸化鉄で、これを Fine γ -Fe₂O₃ と記す。もう一方は一般に磁気テープ用として市販されている針状 γ -酸化鉄で、これを Standard γ -Fe₂O₃ と記す。

前報⁴⁾の図4(a)(b)に示した電子顕微鏡写真からわかるように、Standard γ -Fe₂O₃ は長軸約 $0.5\mu\text{m}$ 短軸約

表1 磁気測定の結果

	STANDARD γ -Fe ₂ O ₃	FINE γ -Fe ₂ O ₃
MAGNETIZATION (R. T., 10kOe)	74.3 (emu/g)	47.3 (emu/g)
SATURATION MAGNETIZATION (OK, H= ∞)	82.1 (emu/g) 3.13 (μ_B)*	58.0 (emu/g) 2.13 (μ_B)*
CURIE TEMP., T _c	675 (°C)	525 (°C)
COERCIVE FORCE H _c	340 (Oe)	77 (Oe)
SPECIFIC SURFACE AREA	15.0 (m ² /g)	84.4 (m ² /g)
MICROSTRUCTURE	ACICULAR PARTICLES 0.5×0.05×0.05 (μm)	POROUS ACICULAR PARTICLES 0.5×0.05×~0.01 (μm) (PRIMARY PARTICLE SIZE; ~30~100Å)

*per Fe_{8/3}O₄.

* 原稿受付 昭和57年4月23日

** 長岡技術科学大学 (長岡市上富岡町字長峰1603-1)

*** オリンパス光学工業(株)勤務 (東京都新宿区西新宿 1-22-2)

0.04 μm の針状粒子で, 内部にポーアを含んでいる。Fine $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は出発母体である針状 $\gamma\text{-FeOOH}$ の形状を残した形骸粒子にはなっており30~50 $\text{\AA}$ の超微細一次粒子により形成されているように観測される。

磁気測定は試料振動型磁力計 MODEL 155 (PRINCETON APPLIED RESEARCH 製) を用いて行なった。

磁気測定の結果, Standard $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の飽和磁化は温度 $T=0\text{K}$, $H=\infty$ への外挿値で Fe_3/sO_4 分子当り $3.13\mu_B$ と理論値 $3.33\mu_B$ より約6%小さく測定された。また Fine $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の飽和磁化は $2.13\mu_B$ と理論値より36%も小さく測定された。この磁気測定の結果と, 併せて BET 法による比表面積の測定結果を表1に示す。

3. 考 察

図1のように磁性体を半径 r_0 の球とする。 H_0 は外部印加磁界, M は座標 (r, θ, φ) にある微小体積 Δv の持つ単位体積当りの磁気モーメントである。また磁性体は温度 $T=0\text{K}$, $H_0=\infty$ の状態にあるものとする。 M は r, θ, φ に関して連続であるとする。外部印加磁界方向の θ, φ に関する M の平均値 $\bar{M}(r)$ は次式のように表わせる。

$$\bar{M}(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} M(r, \theta, \varphi) d\theta d\varphi \quad (1)$$

球状磁性体全体での平均の単位体積当りの磁気モーメント m_v は

$$m_v = \frac{3}{4\pi r_0^3} \int_0^{r_0} \bar{M}(r) 4\pi r^2 dr \quad (2)$$

ここで

$$\bar{\sigma}(r) = \bar{M}(r) / d \quad (3)$$

ここに $\bar{\sigma}(r)$ は単位質量当りの磁気モーメント, d は磁性体の巨視的な密度である。

(2)式と(3)式とから磁性体全体での平均の単位質量当りの磁気モーメント m_g は次のように表わせる。

$$m_g = \frac{3}{4\pi r_0^3} \int_0^{r_0} \bar{\sigma}(r) 4\pi r^2 dr \quad (4)$$

酸化物磁性体では, その表面は酸素イオンで覆われているものとする。酸素イオンは磁気モーメントを持たないから $\bar{\sigma}(r_0) = 0$ において良いだろう。ここでは $\bar{\sigma}(r)$ は図2のように粒子内部に入るに従って, 指数関数的に増加し, $r=0$ では $\bar{\sigma}(0) = \sigma_s$ となると仮定する。したがって $\bar{\sigma}(r)$ は次式のように表わせる。

$$\bar{\sigma}(r) = \sigma_s (1 - e^{-\frac{r_0-r}{\delta}}) \quad (5)$$

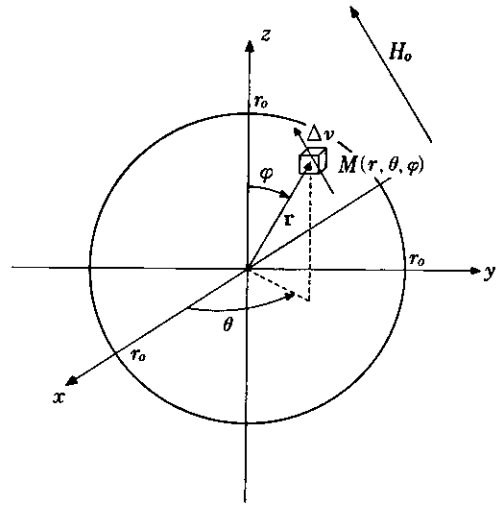


図1 球状磁性体モデル

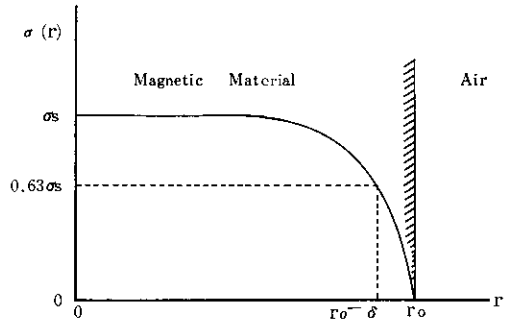


図2 $\bar{\sigma}(r)$ の指数関数による近似

ここに δ は, $\bar{\sigma}(r) = 0.63\sigma_s$ となる点の粒子表面からの距離である。

(5)式を(4)式に代入して次式を得る。

$$\begin{aligned} m_g &= \frac{3}{4\pi r_0^3} \int_0^{r_0} \sigma_s (1 - e^{-\frac{r_0-r}{\delta}}) 4\pi r^2 dr \\ &= \sigma_s \left\{ 1 - 3\frac{\delta}{r_0} + 6\left(\frac{\delta}{r_0}\right)^2 - 6\left(\frac{\delta}{r_0}\right)^3 \cdot (1 - e^{-\frac{r_0}{\delta}}) \right\} \end{aligned} \quad (6)$$

球状磁性体の比表面積 S は

$$S = \frac{4\pi r_0^2}{4\pi r_0^3 d/3} = \frac{3}{r_0 d} \quad (7)$$

と表わせる。そこで(7)式を(6)式に代入して次式を得る。

$$m_g = \sigma_s \left\{ 1 - aS + \frac{2}{3}(aS)^2 - \frac{2}{9}(aS)^3 (1 - e^{-\frac{3}{aS}}) \right\} \quad (8)$$

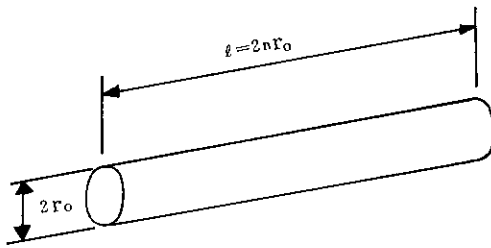


図3 円柱状磁性体モデル

ただし

$$a = \delta d \quad (9)$$

(8)式は、この球状磁性体の飽和磁化が比表面積 S によって変化することを意味している。同式から磁性体がバルクならば $aS \ll 1$ となり

$$m_g \approx \sigma_s (1 - aS) \quad (10)$$

となる。

同様に示す図3に示すような円柱状の磁性体について考えると単位質量当りの磁化は次式で求められる。

$$m_g = \sigma_s \left\{ 1 - aS' + \frac{1}{2} (aS')^2 (1 - e^{-\frac{2}{aS'}}) \right\} \quad (11)$$

ただし

$$S' = S / \left(1 + \frac{1}{2n} \right) \quad (12)$$

$$n = \ell / 2r_0 \quad (13)$$

この場合も粒子がバルクであれば $aS' \ll 1$ となって

$$m_g \approx \sigma_s (1 - aS') \quad (14)$$

が成り立つ。

図4は(8)式で $d = 4.86 \text{ g/cm}^3$ として図示したものである。この図から比表面積 S が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度では飽和磁化 m_g はほぼ一定であるが、 S の増加に伴って m_g は低下し、かつ低下の割合は δ の値の大きいほど著しいことがわかる。表2は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ における粒子半径 r_0 、比表面積 S 、飽和磁化 m_g の文献値をまとめたものである²⁾。

図5に表2での m_g の値を S に対して図示し、併せて Standard $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と Fine $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の測定値も図示した。なお実線は(8)式で $\sigma_s = 87.4 \text{ emu/g}$ 、 $d = 4.86 \text{ g/cm}^3$ 、 $\delta = 7.2 \text{ \AA}$ とした場合の計算値を示す。図5から各測定値が Fine $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を除いて計算値に良く一致することがわかる。このことは γ -酸化鉄のような氧化物磁性体での、比表面積の増大に伴う飽和磁化の減少は磁性体表

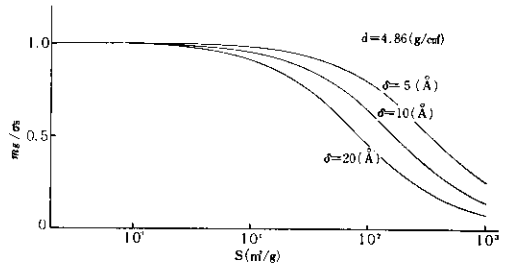


図4 球状モデルにおける比表面積と飽和磁化の関係

表2 γ -酸化鉄の飽和磁化(文献値)

r_0 (Å)	S (m ² /g)	m_g (emu/g)
40	153	53.04
60	101.8	65.25
310	19.7	82.1

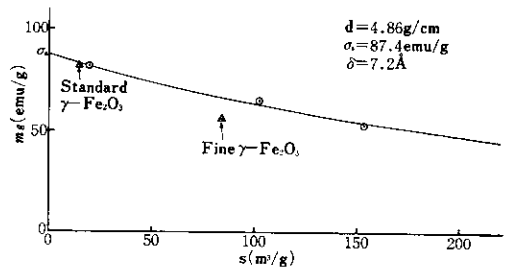


図5 γ -酸化鉄の比表面積に対する飽和磁化の変化

面付近での磁化の低下である程度説明できることを示唆する。同様に、Standard $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の飽和磁化が理論値より約6%低く測定されることは、粒子表面付近での磁化の低下で説明し得ることがわかる。しかし Fine $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の飽和磁化の測定値は計算値よりさらに約15%も低く、粒子表面での磁化の減少だけではこの飽和磁化の減少は説明できないと考えられる。この Fine $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ での飽和磁化の大幅な減少の原因としては、表面での磁化の低下以外に前報¹⁾で示したような結晶構造の何らかの不整が関与しているものと思われる。目下この点について検討中である。

4. 結 論

1. 粒子表面で磁化が低下するような磁性体モデルを考え、その比表面積と飽和磁化の関係を明らかにした。
2. γ -酸化鉄のような氧化物磁性体での、粒子の微細化による飽和磁化の減少は、粒子表面での磁化の低下によってある程度説明され得ることを示した。

3. 超微粒状 γ -酸化鉄の飽和磁化の測定値は、粒子表面での磁化の低下を考慮して求めた計算値よりさらに約15%も低く、飽和磁化の減少に粒子表面以外に何らかの結晶構造の不整が関与しているものと考えられた。

謝 辞

本研究は赤井奨学金の援助によって行なわれました。
ここに深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) J. M. D. Coey, Phys. Rev. Lett: 27, 1140, (1971)
- 2) A. Cecchetti et al. IEEE Trans. Mag. 16, 86, (1980)
- 3) P. Mollard et al, Physica, 86-88B (1977)
- 4) 中島健介, 荒井清和, 岡本祥一; “超微粒状 γ -Fe₂O₃ におけるX線回折線の半値巾増大に関する解析”, 長岡技術科学大学研究報告 第4号