

# NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> パウダーの作成

—マルチ・フェロイック・デバイスの開発の一環として—

柳沢 修実\*

## Preparation Of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Powder

-For development of multiferroic device-

Osami Yanagisawa\*

### Abstract

The multiferroic device caused by the coupling between ferroelectric, ferromagnetic, ferroelastic and etc are developed for industrial application. In this study, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powder are prepared by tow different methods. Coprecipitaion method in which Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O is coprecipitate in NaOH solution. Citric acid method in which Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O are dissolve in NaOH solution then citric acid is added for gelation. The sample are sintered at various temperature and time in air by electric furnace with programmable PID control. The sample are characterized by x-ray diffraction (XRD) for crystal structure, scanning electron microscopy (SEM) for microstructure, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) for chemical composition at room temperature. All sample are conformed as NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with spinel crystal structure by XRD, and good chemical composition by EDS. The sample prepared by citric acid method sintered at 750°C have average particle size of 56 [nm] and homogeneous microstructure conformed by SEM.

### 1. はじめに

従来は、磁場を掛けると磁化率が変化する強磁性、電場を掛けると誘電率が変化する強誘電性等、一つの物性現象を利用した機能性デバイスが用いられて来た。近年、強誘電体、強磁性体、強弾性体等の複数の強物性が相互作用することで生み出されるマルチ・フェロイック・デバイスが注目されている。例えば、磁場によって誘電率を制御する、電界によって磁化率を制御する等である。これらの新奇な物性は新たな機能性デバイスの可能性を生み出す。例えば、光磁気メモリーや高感度な磁気センサー等である。

本現象は単相物質で1960年代に発見された。しかし、発現温度が高価な液体ヘリウムによる冷却を必要とする10 K付近であった。この為、高温超電導と同様に実用性の面から研究が停滞していた。近年、複数の強物性を交互に薄膜化することで、常温でマルチ・フェロイック物性の出現に成功した。<sup>[1][2][3][4][5]</sup> この事から本現象が再び注目を浴びるように

成った。本現象を出現させるもう一つの方法はコア・シェル法と呼ばれ、強物性を持つ物質をもう一つ強物性を持つ物質で包み込む方法である。

強磁性体のNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>自体は我々の日常生活の中でありふれた物質である。しかし、粒径をナノスケールにする為には大きな困難が伴う。自身の持つ強い磁場により粒子がお互いに重合してしまい、作成が簡単な粉末法等で作成すると粒径がマイクロ程度になってしう。ナノスケールの粉末試料を作成す流方法として共沈法やクエン酸添加法等が知られている。共沈法では複数の金属イオンを水酸化ナトリウム水溶液中で同時に沈殿させる。クエン酸添加法ではゲル化剤のクエン酸を金属硝酸塩に添加する。

### 2. 実験

共沈法は硝酸ニッケル(II)・含水 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(高純度化学研究所、純度99.9%)と硝酸鉄(III)・含水 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O(高純度化学研究所、純

度 99.9%)をモル比で 1:2 になるように電子天秤で計量する。純水に水酸化ナトリウムを溶かした溶液に室温で攪拌器で攪拌しながらこれらを溶かし、さらに 1 時間攪拌を続ける。遠心分離機を用いて溶液と生成された沈殿物を分離する。水酸化ナトリウムを除去する為に、溶液を捨て純水を加え攪拌し、3 回沈殿物を洗浄する。最後にアセトンを用いて沈殿物を洗浄する。沈殿物を 100°C で乾燥させる。

熱重量測定(TG)を行い(図2)TGの変曲点を参考に、焼成プログラム検討を行った。精密に時間軸上でPID温度制御可能な電気炉を用いて空気雰囲気下で焼成を行った。焼成温度は 400°C、500°C、600°C を試みた。上昇と下降温度速度は 100°C/時間とした。焼成プログラムの一例を図 1 に示す。

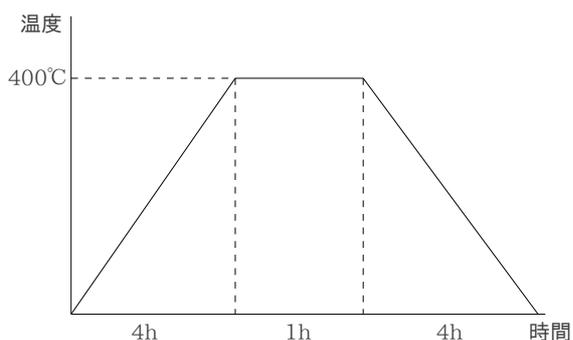


図1 焼成プログラム例 焼成温度が 400 度の場合

クエン酸添加法は  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  をモル比で 1:2 になるよう計量する。純水に室温で攪拌器で攪拌しながらこれらを溶かす。次に、クエン酸  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (高純度化学研究所、純度 99.9%) を加え 5 分間攪拌を続ける。さらに、温度を 200°C に保ち攪拌を続ける。生成物をゆっくりと燃焼させた後温度を下げる。所要時間約 5 時間。

TG を行い(図8)、焼成プログラム検討を行った。焼成温度は 500°C、750°C、1000°C を試みた。

作成試料を室温に於いて、X線回折(XRD)を用いて結晶構造解析、エネルギー分散型蛍光エックス線分析装置(EDS)を用いて成分分析、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて表面構造の観察を行った。

### 3. 結果

XRD を用いた構造解析の結果を図3、図4、図5、図9、図12、図14と図16 に示す。EDS を用いた成分分析

の結果を図2と図8に示す。SEM を用いた表面構造の結果を図10、図13、図15と図17 に示す。

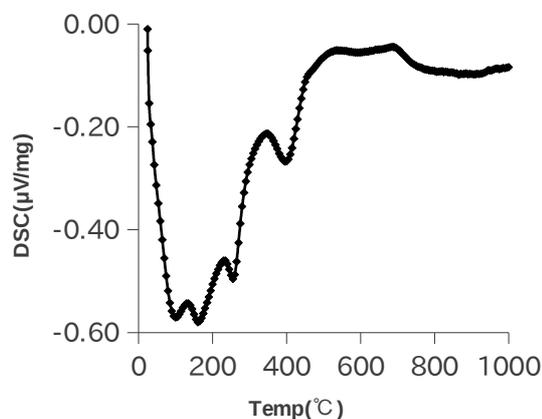


図2  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  の熱量分析 共沈法により作成

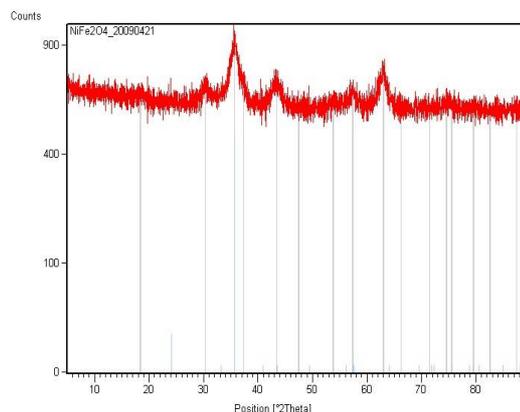


図3  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  の XRD 共沈法焼成温度 400 度で作成

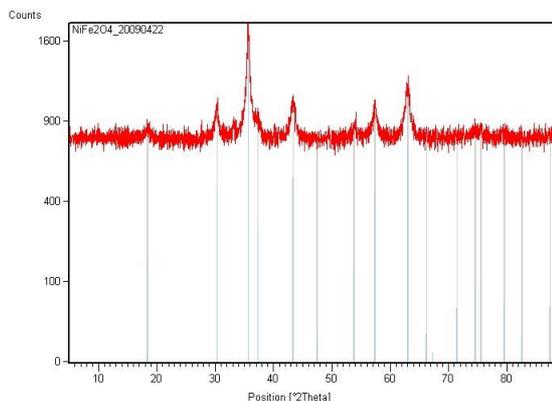


図4  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  の XRD 共沈法焼成温度 500 度で作成

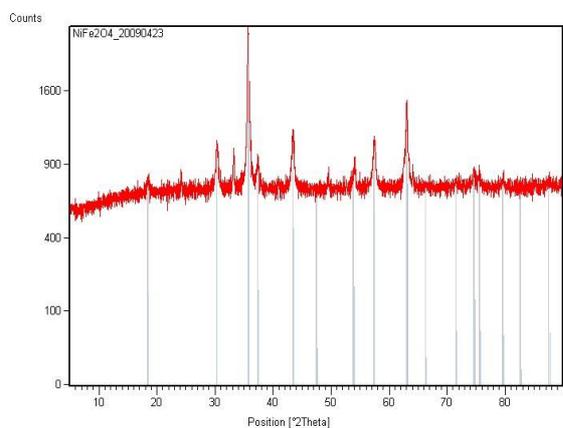
NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> パウダーの作成

図5 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のXRD 共沈法焼成温度 600 度で作成

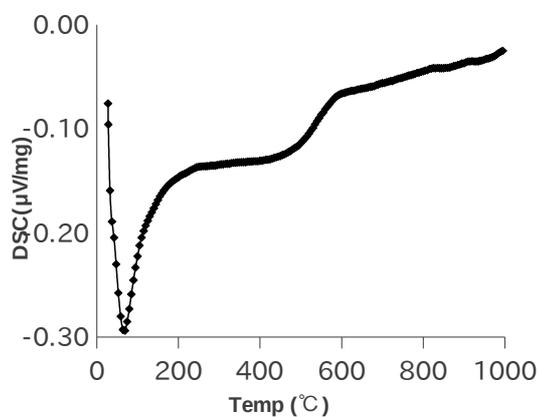


図8 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のTG クエン酸添加法で作成

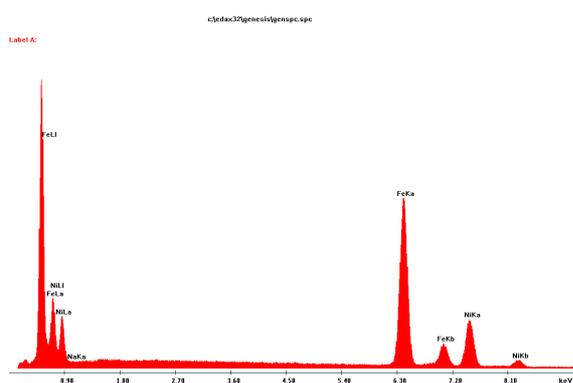


図6 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のEDS 共沈法焼成温度 600 度で作成

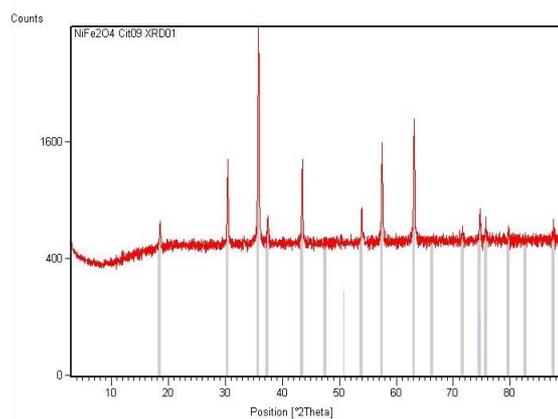


図9 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のXRD クエン酸添加法焼成温度 500 度で作成

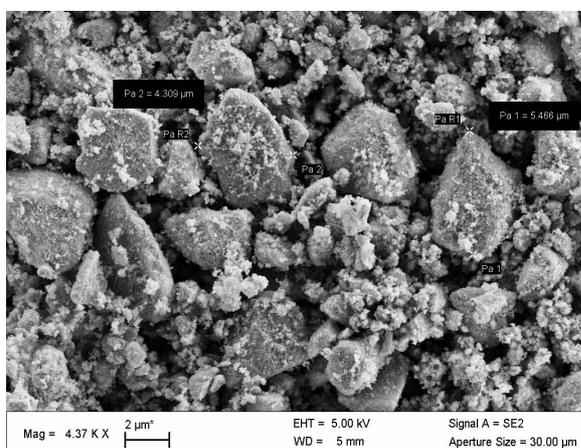


図7 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のSEM 共沈法焼成温度 450 度で作成

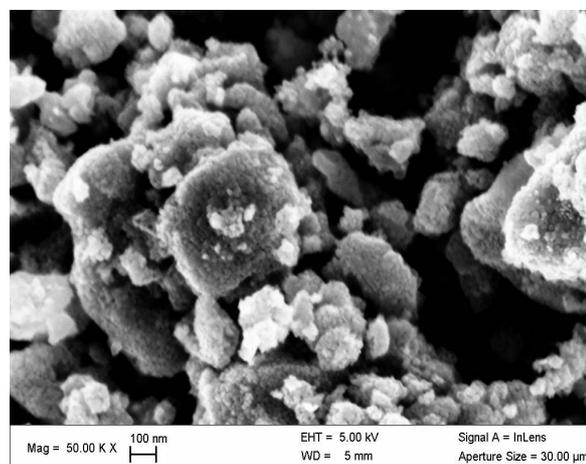


図10 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のSEM クエン酸添加法焼成温度 500 度で作成

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	37.83	68.38	0.2069	1.0878	0.5019	1.0016
FeK	39.47	20.44	0.3873	0.9265	1.0064	1.0524
NiK	22.70	11.18	0.2046	0.9414	0.9574	1.0000
Total	100.00	100.00				

図11 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のEDS クエン酸添加法焼成温度750度で作成

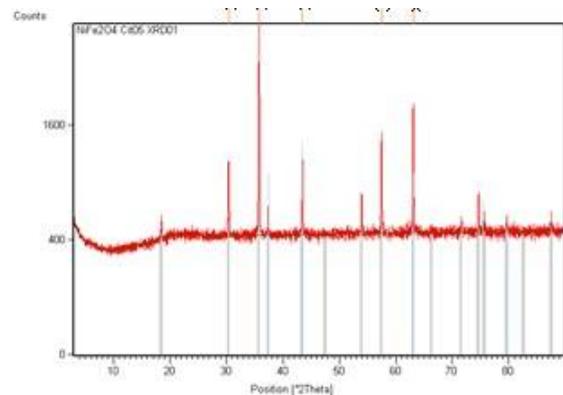


図14 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のXRD クエン酸添加法焼成温度1000度で作成

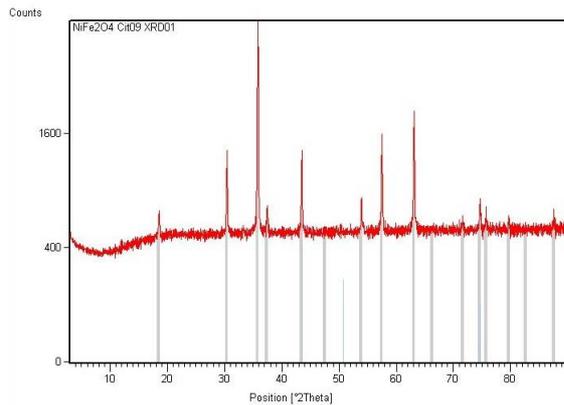


図12 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のXRD クエン酸添加法焼成温度750度で作成

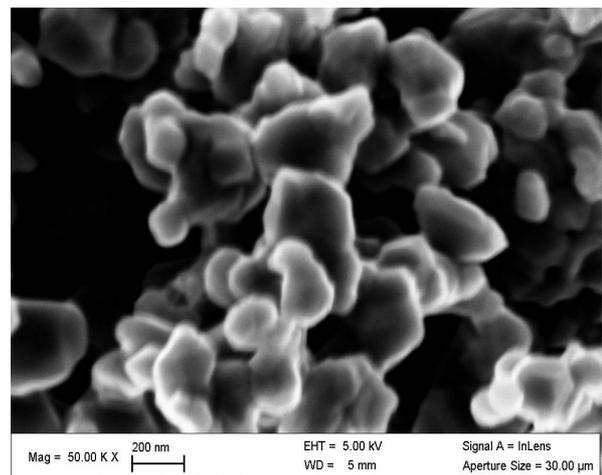


図15 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のXRD クエン酸添加法焼成温度1000度で作成

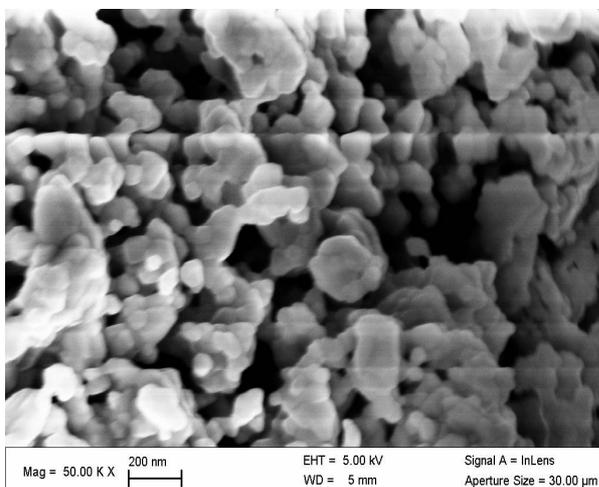


図13 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のXRD クエン酸添加法焼成温度750度で作成

XRD プロファイルのピークパターンマッチングを行った結果、全ての作成試料は単相のスピネル結晶構造を持つNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と同定された。しかし、TGの変曲点よりも低い温度で焼成された試料はXRDプロファイルのピークが小さく、未反応の出発物質が残っている懸念がある。

XRD プロファイルのピーク線幅の解析より作成試料の平均粒径を求めた。低い温度で焼成された試料は平均粒径は小さく、焼成が上がるにしたがい結晶成長が進み平均粒径は大きくなる。

EDSで組成分析を行った結果、全ての作成試料はNi:Fe:O=1:2:4でNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の組成比と良く一致した。焼成時の雰囲気によるOの過剰・不足は本物質では見られなかった。また水酸化ナトリウムを作成過程で使用する共沈法で作成された試料に於い

### NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> パウダーの作成

では、EDS によりナトリウムが検出されなかったので、ナトリウムは洗浄により完全に除去されている事が確かめられた。

SEM で表面観察を行った結果、共沈法よりもクエン酸法で作成した試料が、クエン酸法の中でも、温度750°Cで焼成された試料が、試料表面が揃っており平均粒径が56[nm]と小さかった。

#### 4. まとめ

クエン酸法で温度750°Cで焼成された作成試料が、本研究で得られた試料の中で最良の試料であった。

更なる試料の合成方法と焼成条件の改善を通して、試料の同質性の向上と平均粒径を小さくすることが必要である。

また、磁気モーメント温度依存性測定し作成試料の物性確認も次の研究で行って行きたい。

#### 5. 謝辞

本研究の実験は在外研究中にフランスカーン大学の研究施設を用いて行われました。受入担当のChristelle Harnois 教授を初め職員の方々に感謝の意を表します。

#### 参考文献

- [1] A. Testino et.al : Preparation of multiferroic composites of BaTiO<sub>3</sub>-Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramics, Journal of the European Ceramic Society (26), 3031-3036, (2006)
- [2] R. Grossinger et.al : The physics of magnetoelectric composites , Journal of Magnetism and Magnetic Materials (320) 1972-1977 , (2008)
- [3] R. Grossinger et.al : Effect of structure on magnetoelectric properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-BaTiO<sub>3</sub> multiferroic composites , Journal of Magnetism and Magnetic Materials (310) e361-e363, (2007)
- [4] Q.H. Jiang et.al : Magnetoelectric composites of nickel ferrite and lead

zirconate titanate prepared by spark plasma sintering , Journal of the European Ceramic Society (27) 279-284 , (2007)

- [5] S.A. Lokare et.al : Electrical conduction, dielectric behavior and magnetoelectric effect in (x)BaTiO<sub>3</sub>+(1-x) Ni<sub>0.94</sub>Co<sub>0.01</sub>Mn<sub>0.05</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ME composites , Materials Research Bulletin (43) 326-332 , (2008)