

論文の内容の要旨

論文題目 高保磁力を示す ε - Fe_2O_3 ナノ微粒子の合成及びその高機能化に関する研究

氏名 桜井 俊介

1. 緒言

ε - Fe_2O_3 相は酸化鉄の中でも極めて稀な相である。2004年に当研究室において初めてこの相の単相がナノ微粒子として得られ、室温において 20 kOe という巨大な保磁力を示すことを報告している。この材料は巨大な保磁力に加えて、安価であり化学的安定性にも優れていることから、高密度磁気記録材料や電磁波吸収材料などへの応用が期待される。本研究では、 ε - Fe_2O_3 相の合成及びその磁気特性のメカニズムを解明し、さらなる高機能化への指針を示すことを目的とした。その結果、(1) ε - Fe_2O_3 ナノロッド/ナノワイヤの成長メカニズムを明らかにした。(2) $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ - Fe_2O_3 相変態を初観測し、 ε - Fe_2O_3 相の発現メカニズムを明らかにした。(3) ε - Fe_2O_3 ナノロッド配向体を作製しその巨大保磁力を観測した。(4) In 置換体 ε - $\text{In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ナノロッドを合成し、フェリ磁性-反強磁性転移を観測した。

2. 逆ミセル-ゾルゲル法による ε - Fe_2O_3 ナノロッド/ナノワイヤの成長メカニズム

[実験] ε - Fe_2O_3 ナノ微粒子は、逆ミセル法とゾルゲル法の組み合わせを用いて合成された。まず $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ と $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の混合水溶液を含んだ逆ミセル溶液を調整し、 NH_3 水溶液を含んだ逆ミセル溶液と混合・反応させテトラエトキシラン($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$)を滴下した。24時間攪拌後、分離乾燥して得た粉末を約 1000°C 空气中で4時間焼成し、目的の粉末を得た。ミセル溶液の構造を小角 X 線散乱(SAXS)によって測定した。焼成後試料の観察を透過型電子顕微鏡(TEM)によって、結晶構造の同定を X 線回折(XRD)によって行った。

[結果と考察] SAXS によって測定された逆ミセル溶液の水相の直径は、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 及び $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ を含んだ溶液では 7.5 ± 2.1 nm であり、もう一つの NH_3 を含んだ溶液では 6.5 ± 2.0 nm であった。これら二つの溶液を混合することによって水相で $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ナノ微粒子が生成し、 $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ の加水分解重合反応によって生成した SiO_2 によって被覆された。TEM によって、 5 ± 1 nm のサイズにある $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ナノ微粒子が SiO_2 マトリックスに分散している様子が観測された。TEM 観察および XRD から、900 °C に加熱すると $\text{Fe}(\text{OH})_3$

は球状の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($Fd\bar{3}m$, $a = 8.35 \text{ \AA}$) にサイズを変えずに変化したことが示された。これは SiO_2 によって Fe_2O_3 粒子の凝集が妨げられているためである。さらに $1025 \text{ }^\circ\text{C}$ まで加熱すると, $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($Pna2_1$, $a = 5.10 \text{ \AA}$, $b = 8.78 \text{ \AA}$, $c = 9.47 \text{ \AA}$) ナノ微粒子へと変化した。Ba の量を増加することによって, ナノ微粒子の形状は球状からロッド状へ変化してさらにアスペクト比の大きいワイヤ型へ変化した。 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノワイヤの長さは $1.5 \text{ }\mu\text{m}$ に達した。 TEM-EDX の結果から, Ba イオンが $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 結晶の(001)面や(010)面に吸着することによって, $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノロッドの a 軸方向への異方的な成長を促していることが示唆される。 ナノワイヤ形の $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 単結晶が得られたのは初めてである。

3. 酸化鉄ナノ微粒子における $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相変態の観測

[実験] メソポーラス SiO_2 ナノ微粒子に FeSO_4 水溶液を含浸させ, 乾燥後得た粉末を空气中 4 時間目的の温度で加熱した。その後 NaOH 水溶液により SiO_2 を除去し, 酸化鉄微粒子を得た。 XRD により結晶構造の決定, TEM により粒子の観察を行った。

[結果と考察] 加熱温度 900°C の試料からはシリカのメソ孔径に対応する粒径 $5 \pm 1 \text{ nm}$ の粒子が観測された。加熱温度の上昇に伴い平均粒子サイズは $19 \pm 6 \text{ nm}$ (1100°C), $34 \pm 13 \text{ nm}$ (1200°C), $45 \pm 18 \text{ nm}$ (1250°C) と増加した。この粒径の増加は SiO_2 のガラス転移点 ($\approx 1000^\circ\text{C}$) 以上で加熱することにより, 粒子の凝集が加速されたためである。 XRD からは加熱温度に応じて, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (加熱温度 900°C), $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1100°C), $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1200°C), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1250°C) と異なる Fe_2O_3 の結晶構造に対応するパターンが観測された。 Fe_2O_3 の結晶構造として知られている 4 つの相全て ($\gamma, \varepsilon, \beta, \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) が, 連続的に変化していく様子を観測したのは初めてである。 ナノ微粒子においては表面エネルギーが自由エネルギーに大きく寄与するので, 最安定相が粒径に応じて変化して 4 種類の相が得られたものと考えている。

4. $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノロッド配向体の作製とその巨大保磁力

[実験] $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノロッドを被覆している SiO_2 層を NaOH 水溶液及び HCl 水溶液により除去し, 沈殿を水中に分散させることで $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノロッドのコロイド水溶液を得た。この水溶液に $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ を混合し, 20 kOe の磁場を印加, 24 時間静置した。 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ の加水分解反応によって溶液をゲル化させ, さらに乾燥させることにより, SiO_2 中に埋め込まれた $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノロッド磁場配向体を得た。配向状態を XRD および TEM により測定した。磁気特性を超伝導量子干渉計(SQUID)により測定した。

[結果と考察] 配向後試料の $2\theta/\theta$ 法による XRD パターンからは, (200)面に対応するピークが強く観測された。また TEM 像からは $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノロッドがマトリックス中で一方向に配向している様子が観測された。このことから $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノロッドが印加磁場方向に対し, 長軸かつ磁化容易軸である a 軸にそって配向していることが示された。 300 K における磁場配向体の磁気特性を測定した。 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノロッド長軸(a 軸)配向方向に沿っ

て測定したヒステリシス曲線の角型性が向上し、保磁力は 23.4 kOe と金属酸化物最大の保磁力を更新した。一方、*a* 軸に垂直な方向では 16.7 kOe と保磁力は減少した。この保磁力の増大は、一軸異方性に基づく磁化回転過程を考慮したシミュレーションによりよく再現された。

5. ϵ - $\text{In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ナノロッドにおける強磁性-反強磁性転移

[実験] ϵ - $\text{In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($x=0, 0.08, 0.19$) ナノロッドの合成は、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_3$ の混合水溶液を用いた逆ミセル-ゾルゲル法で行った。

[結果と考察] XRD から結晶構造はいずれの試料も斜方晶(空間群: $Pna2_1$)であり、*c* 軸方向に電気分極を有する焦電性結晶であった。TEM 像からはロッド型のナノ微粒子が観測され、そのサイズは $20\pm 10 \times 80\pm 40$ nm ($x=0$), $30\pm 10 \times 70\pm 30$ nm ($x=0.08$), $30\pm 10 \times 80\pm 40$ nm ($x=0.19$)であった。 $x=0, x=0.08, x=0.19$ についての磁化温度曲線を測定した。それぞれキュリー温度 $T_C = 495$ K ($x=0$), 456 K ($x=0.08$), 414 K ($x=0.19$)において、常磁性からフェリ磁性への転移による磁化の立ち上がりが観測された。さらに冷却すると、 $T_p = 102$ K ($x=0$), 149 K ($x=0.08$), 180 K ($x=0.19$)における磁化の大きな減少が各試料について観測された。さらに $x=0.08$ および $x=0.19$ は、 T_p 以下において反強磁性的な磁気ヒステリシス曲線を示した。つづいて各試料の保磁力の温度依存性を測定した。各試料ともに、 T_C 以下で冷却とともに H_c は上昇したが、その後 T_p 付近で急激に減少した。 $x=0$ の保磁力は 21 kOe (200 K) から 0.6 kOe (100 K)まで減少した。この保磁力の減少を伴う磁気相転移は、磁気双極子-磁気双極子相互作用と一イオン異方性の拮抗によって起こるスピン再配列現象と考えられる。また ϵ - $\text{In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($x=0.08, 0.19$) ナノロッドにおけるフェリ磁性から反強磁性への転移は、4 配位サイトである Fe4 における副格子磁化が T_p 以下で大きく変化したためと考えられる。一連の ϵ - $\text{In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ はフェリ磁性から反強磁性へ転移を示す最初の焦電性磁性体の最初の例である。

[まとめ]

本研究では ϵ - Fe_2O_3 ナノロッド/ナノワイヤの合成や、 $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ - Fe_2O_3 相変態の初観測に成功し、 ϵ - Fe_2O_3 相の発現における粒径制御の重要性を明らかにした。また ϵ - Fe_2O_3 ナノロッド配向体を作製しその巨大保磁力を観測したことにより、この材料が磁気記録材料として有力であることを示唆した。また In 置換体 ϵ - $\text{In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ナノロッドを合成し、フェリ磁性-反強磁性転移を観測した。この結果は合成が困難とされてきた相においても金属置換が可能であることを示すと同時に、金属置換が ϵ - Fe_2O_3 相の高機能化に有力な手法であることを示している。今後さらに優れた磁気特性や機能性を有する金属置換体が見出されると期待される。