

審査の結果の要旨

氏名 桜井俊介

ϵ - Fe_2O_3 相は酸化鉄の中でも極めて稀な相である。この材料は室温において 20 kOe という巨大な保磁力を示すことに加え、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ている。本論文では、 ϵ - Fe_2O_3 相の合成プロセスおよびその磁気特性について検討を行い、さらなる高機能化への指針を示すことを目的としている。

本論文は以下の7章から構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景である金属酸化物磁性体の過去の研究概要、 Fe_2O_3 の各結晶構造とその特徴、 ϵ - Fe_2O_3 についての過去の研究の概要が紹介され、本研究の目的および概要について論じられている。

第2章では ϵ - Fe_2O_3 単相の合成法である逆ミセルゾルゲル法における合成プロセスの詳細な解析により、 ϵ - Fe_2O_3 ナノロッドの生成メカニズムの解明が試みられている。合成時に添加されるBaの量が増加することによって、ナノ微粒子の形状が球状からロッド状へ変化し、さらにアスペクト比の大きいワイヤ型へ変化することを見出している。 ϵ - Fe_2O_3 ナノワイヤの長さは最大で1.5 μm に達している。またBaイオンが ϵ - Fe_2O_3 結晶の(001)面又は(010)面に吸着することによって、 a 軸方向への異方的な成長を促していることが示されている。ナノワイヤ形の ϵ - Fe_2O_3 単結晶が得られたのは本研究が初めてである。

第3章では、酸化鉄ナノ微粒子の粒径制御を行うことにより、粒径と結晶構造との関係について研究されている。メソポーラス SiO_2 ナノ微粒子に FeSO_4 水溶液を含浸させ、乾燥後加熱することによって一連の酸化鉄ナノ微粒子が得られている。加熱温度の上昇に伴い平均粒子サイズは 5 ± 1 nm(900°C)から 45 ± 18 nm(1250°C)へと増加し、各試料の結晶構造がそれぞれ γ - Fe_2O_3 (加熱温度 900°C), ϵ - Fe_2O_3 (1100°C), β - Fe_2O_3 (1200°C), α - Fe_2O_3 (1250°C) と変化する様子を観測している。 Fe_2O_3 の結晶構造全て($\gamma, \epsilon, \beta, \alpha$ - Fe_2O_3)が、連続的に変化していく様子が観測されたのは本研究が初めてである。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察されている。

第4章では、 ϵ - Fe_2O_3 ナノロッドの配向体作製及びその磁気特性の向上を目指

した研究について述べられている。ε-Fe₂O₃ ナノロッドのコロイド水溶液に Si(OCH₃)₄ を混合し、20 kOe の磁場を印加することにより、SiO₂ 中に埋め込まれた ε-Fe₂O₃ ナノロッドの長軸 (*a* 軸) 方向への配向体を得られている。この配向体における保磁力は 23.4 kOe と観測され、金属酸化物最大の保磁力を更新している。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再現されている。

第 5 章では、ε-Fe₂O₃ ナノロッドの磁気特性の起源を明らかにするために、その温度依存性の測定結果について述べられている。磁化-温度曲線からは $T_C = 495$ K のフェリ磁性体であることが示されたが、さらに冷却することにより 154 K、及び 100 K を中心とした異常な磁化の減少を観測している。また 300 K で 20 kOe もの高い値を示した保磁力が、200 K で最大値 22 kOe を示した後、100 K で 0.6 kOe と異常な減少を示すことを明らかにしている。この保磁力の温度変化のメカニズムを、磁気双極子-双極子相互作用と一イオン異方性という二つの機構による磁気異方性が拮抗し、100 K 付近 (= T_p) で打ち消しあうと仮定することにより、定性的に説明している。これにより ε-Fe₂O₃ ナノロッドの室温高保磁力に磁気双極子双極子相互作用が大きく寄与していることが示されている。

第 6 章では、ε-Fe₂O₃ 相の金属置換による磁気特性制御を目的とした、ε-In_{*x*}Fe_{2-*x*}O₃ ナノ微粒子の合成及び磁気特性の評価について報告されている。逆ミセル法とゾルゲル法の組み合わせによって ε-In_{*x*}Fe_{2-*x*}O₃ ナノロッド ($x = 0, 0.08, 0.19$) が合成されている。異常な磁化の減少が観測された温度 T_p は 102 K ($x = 0$), 149 K ($x = 0.08$), 180 K ($x = 0.19$) と x に伴い増加した。また ε-In_{*x*}Fe_{2-*x*}O₃ ($x = 0.08, 0.19$) ナノ微粒子は、 $T > T_p$ において保磁力を伴う通常の強磁性ヒステリシスループを示したが、 $T < T_p$ においては ε-Fe₂O₃ ($x = 0$) では観測されない反強磁性的振る舞いを示すことが明らかにされている。ε-In_{*x*}Fe_{2-*x*}O₃ ($x = 0.08, 0.19$) は温度変化に伴い強磁性から反強磁性への転移を示す焦電性強磁性体の初めての例である。

第 7 章では本研究の総括と、今後の研究の展望が論じられている。

以上、本研究では ε-Fe₂O₃ ナノロッド/ナノワイヤの合成や、 $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -Fe₂O₃ 相変態の初観測に成功し、ε-Fe₂O₃ 相の発現における粒径制御の重要性を明らかにしている。また ε-Fe₂O₃ ナノロッド配向体を作製しその巨大保磁力を観測している。さらに In 置換体 ε-In_{*x*}Fe_{2-*x*}O₃ ナノロッドを合成し、フェリ磁性-反強磁性転移を観測している。本研究の成果から、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ことが期待される。

よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。