

# ナノフェライト新素材~イプシロン酸化鉄

Novel Nano Ferrite Material ~ Epsilon Iron Oxide

東京大学大学院 大越慎-理学系研究科化学専攻 Shin-ichi Ohkoshi 教授

東京大学大学院 理学系研究科化学専攻

生井飛鳥 助教 Asuka Namai

#### $\langle \mathbf{I} \rangle$ 諸言

鉄酸化物からなるフェライト磁性体は、その起源を紀元 前7世紀の磁鉄鉱 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)の発見まで遡る長い歴史を持 つ。鉄のみを金属元素に含む酸化物としては、FeO (Fe<sup>II</sup>O)、  $Fe_3O_4$  ( $Fe^{II}Fe^{III}_2O_4$ )、 $Fe_2O_3$  ( $Fe^{III}_2O_3$ ) がある。中でも $Fe_2O_3$ には様々な多形があり、自然界に存在するものとしては、  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (鉱物名:hematite)、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemite) があ り、α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はコランダム構造の弱強磁性体で赤色顔料や研 磨剤として、γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はスピネル構造のフェリ磁性体で磁気 記録媒体等として用いられてきた。一方、人工的に合成され

る相として、 $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が報告されているが、 詳細な物性は明らかにされていなかった。

筆者らは2004年に化学的ナノ微粒子合成法によって ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を初めて単相で得ることに成功し、室温において20キロエ ルステッド (kOe) を超える大きな保磁力を示すハードフェ ライトであることを見出した (図1)<sup>1,2)</sup>。この保磁力の大きさ は、既存のフェライト磁性体の4倍もの大きさに相当する。 ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は大きな磁気異方性を有するため、ハードフェライ トの新しい可能性を示す材料として期待されている。本稿で は、この新しいハードフェライトである ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>について、 合成法、磁気特性と金属置換効果、および電磁波吸収特性の



図1 巨大な室温保磁力を示す ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の発見。(上図)酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の相変態。バルクでは 焼結温度の上昇に伴って、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に相変態するが、化学的合成により得ら れたナノ微粒子では、バルクとは異なり  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が安定相として現れた。(下図)  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶構造および室温における磁気ヒステリシス曲線。[Adapted with permission from Scientific Reports, 6, 27212 (2016) . © 2016 Nature Publishing Group]

観点から紹介する。



上述したように酸化鉄Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、バルクでは $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とが存在し、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を昇温すると $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に相 変態するように、他の相は生成されない。一方、ナノ微粒子 で $Fe_2O_3$ を合成することにより、 $\gamma$ - $Fe_2O_3$ や $\alpha$ - $Fe_2O_3$ とは 異なる ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が安定相として発現することが分かってき た<sup>1)</sup>。2004年に筆者らが ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を単相で合成することに成 功した手法は、ナノサイズの逆ミセル中で前駆体である水酸 化鉄を生成させる逆ミセル法と、生成した水酸化鉄ナノ粒子 をSiO2で被覆するゾル-ゲル法を組み合わせた手法である。 ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の合成法に関しては、これまでに様々な合成手法が 開発されてきており、ウェットプロセスでは、ゾル-ゲル法、 熱分解法、メソポーラスシリカを用いた含浸法などがあり、 ドライプロセスでは化学気相蒸着法 (CVD)、パルスレーザー 堆積法 (PLD)、スパッタ法などが報告されている。単相の ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を得るという観点からは、逆ミセル法とゾル-ゲル 法の組み合わせ法、メソポーラスシリカを用いた含浸法と、 近年開発した酸化水酸化鉄をSiO。で被覆して焼成する手法 とが有効である。本稿では、逆ミセル法とゾルーゲル法の組 み合わせ法<sup>21</sup>と、酸化水酸化鉄ナノ微粒子をSiO<sub>2</sub>で被覆して 焼成する手法<sup>3)</sup>について紹介する。

図2aに逆ミセル法とゾル-ゲル法の組み合わせ法のプロ セスを示した。この手法では、ナノメートルサイズ (~7 nm) の逆ミセル中で水酸化鉄ナノ微粒子を合成した後 (逆ミセル 法)、生じた水酸化鉄ナノ微粒子をシリカガラスで被覆し (ゾ ル-ゲル法)、これを大気下で焼成する手法である。水酸化鉄 ナノ微粒子はシリカガラスで被覆された状態で加熱処理さ れるため、シリカマトリックス中でサイズ成長が抑制された 状況で焼成される。ガラス軟化点以下では完全に粒子成長が 抑えられた状態で $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ微粒子が得られるが、1000<sup>°</sup> 付近まで昇温することにより、粒子成長が進み $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ 微粒子が生成する。なお、焼成温度をさらに上げていくと $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相ができることが分かっている。また、筆者らは最近、 より簡便で大量合成に適した手法を開発した。これは、酸化 水酸化鉄のナノ微粒子を、テトラエチルオルトシランを加え て加水分解させることにより表面をシリカで被覆し、大気下 で焼成する手法である(図2b)。

種々の  $\epsilon$  -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相の合成法に共通して言えることは、粒子 サイズを制限する合成法であることである。これは、ナノサ イズで焼成することで、相変態の熱力学的過程において表面 エネルギーが寄与し、最安定相として  $\gamma$  -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と  $\alpha$  -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の 中間の相にあたる  $\epsilon$  -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が現れたと考えている。

### 3 ε-Fe2O3の磁気特性

 $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ粒子は室温にて20 kOeを超える保磁力を示 し、大きな磁気異方性を有するハードフェライトである。この ように磁気異方性の大きな物質では、粒径を小さくしても磁 気秩序が失われず強磁性が保たれることが期待できる。我々 が開発した酸化水酸化鉄をSiO<sub>2</sub>で被覆して焼成する合成法で は、5 nmまでの小さな粒径で $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を単相で合成できるた め、サイズの異なる $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ微粒子を合成し、その磁気 特性を調べた。得られた試料の保磁力を平均粒径に対してプ ロットした図を図3aに示した。その結果、 $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ粒子 は10 nmを切るシングルナノサイズ領域においても強磁性秩 序が失われず、超常磁性限界が7.5 nmであることが分かった。 図3bに平均粒径8.2 nmの $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ粒子の磁気ヒステリ



図2 イプシロン酸化鉄の単相合成法の例。(a) 逆ミセル法とゾルーゲル法の組み合わせ法<sup>2)</sup> と、(b) "酸化水酸化鉄を SiO<sub>2</sub> で被覆 して焼成する手法<sup>\*3)</sup>。



図3 "酸化水酸化鉄包んで焼くだけ法"で合成したイプシロン酸化鉄における、保磁力の粒径依存性と磁気ヒス テリシス<sup>3)</sup>。(a)保磁力の粒径依存性。(b)粒径8.2 nmの試料の磁気ヒステリシス。挿入図は試料のTEM像。 [Adapted with permission from Scientific Reports, 5, 14414 (2015). © 2015 Nature Publishing Group]

シスを示した<sup>3)</sup>。300 Kにおける保磁力の値は5.2 kOeであっ た。観測された超常磁性限界はこれまで報告されているハー ドフェライトの中で最も小さい値であり、ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の持つ大 きな磁気異方性によるものと考えられる。このようにε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は磁気秩序を保ったまま粒径を小さくすることができるため、 高密度磁気記録媒体としての可能性が期待されている。

 $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の磁気異方性の起源については、次のような要因が 考えられている。(1)  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が反転対称の破れた対称性の低 い結晶構造を有しているため磁化の安定方向が一方向に制限さ れること、(2)  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がナノ粒子であり、保磁力が低減する要 因の一つである磁壁が生じておらず、単磁区構造をとっているこ と、(3) 鉄イオン周りの配位構造の歪みによる鉄と酸素の軌道混 成に起因して、鉄イオン上に軌道角運動量が生じ、スピン軌道相 互作用を通じて磁気異方性が生じていることが挙げられる<sup>4,5</sup>。

### ▲ 金属置換と磁場配向

筆者らは、 $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の鉄イオンの一部を他種の金属イオ ンで置換することにより磁気特性の制御が可能であること を報告している。金属置換型 $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\varepsilon$ -M<sub>x</sub>Fe<sub>2x</sub>O<sub>3</sub>)ナノ粒 子は、第2節で紹介した逆ミセル法とゾルーゲル法の組み合 わせ法や、メソポーラスシリカを用いた含浸法により合成す ることができる<sup>57)</sup>。興味深いことに、置換する金属の種類に よって、 $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶構造中に4つある非等価な鉄サイト の選択性が異なっている。例えば、アルミニウムイオンやガ リウムイオンは4配位のFe<sub>D</sub>サイトを置換し、インジウムイ オンは六配位のFe<sub>c</sub>サイトを置換し、ロジウム イオンは六配位のFe<sub>c</sub>サイトを置換している。金属置換によ り $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の物性を大きく制御することが可能である。例え ば、ガリウム置換により、保磁力は20 kOe から3 kOe まで変 化し, 磁化の大きさは2倍以上増大させることが可能である。 ロジウム置換を行うと、保磁力は大きく増大し、27 kOeまで 大きくなることを見出している<sup>5)</sup>。

これまで保磁力などの物性は粉末状試料、すなわち粒子の 結晶方位がランダムになっている試料を用いて測定を行っ ていた。最近、このロジウム置換型 ε 酸化鉄 (ε-Rh,Fe<sub>2,r</sub>O<sub>3</sub>) ナノ微粒子の結晶配位を高度に配向させた試料の作製に成 功している。ε-Rh<sub>014</sub>Fe<sub>186</sub>O<sub>3</sub>ナノ微粒子を分散させた塗布 液を調整し、これをPENフィルム上に展開し、外部磁場印加 中で乾固させることにより配向フィルムを作製した。X線回 折パターンを測定すると、粉末試料では様々な結晶面からの ブラッグ反射により、数十本の反射ピークが観測されるのに 対し、磁場配向 ε-Rh<sub>014</sub>Fe<sub>186</sub>O<sub>3</sub>フィルムでは200反射のピー クと、わずかなサイドピークが観測された(図4a)。これは ε-Rh<sub>0.14</sub>Fe<sub>1.86</sub>O<sub>3</sub>ナノ粒子のa軸方向が、フィルムの面外に高 度に配向していることを示している。さらにこの配向フィ ルムを用いて磁気ヒステリシスを測定したところ、室温に おいて35 kOeという巨大な保磁力が観測された<sup>8</sup>。これは ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の持つハードフェライト材料の保磁力の記録を更 新するものである。観測された保磁力は希土類磁石にも匹敵 する、あるいは上回るような大きさであり、それまで希土類 磁石に比べると保磁力が低いとされていたハードフェライト 材料の可能性を拡げる研究成果であると注目されている。



フェライト磁性体のような絶縁性磁性材料の大きな役割の ひとつは電磁波吸収体としての役割である。磁性材料は低周 波領域では磁壁共鳴,高周波領域では自然共鳴現象により電



図4 金属置換型イプシロン酸化鉄ナノ粒子の結晶方位配向フィルムの特性<sup>®</sup>。(a) 結晶方位配向フィルムのX線回折パターンと、(b) 室温における磁気ヒステリシスループ。[Adapted with permission from J. Am. Chem. Soc., 139, 13268 (2017). © 2017 ACS Group]



図5 金属置換型 ε -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の電磁波吸収スペクトル。[Adapted with permission from Angew. Chem. Int. Ed., 46, 8392 © 2007 WILEY-VCH, J. Am. Chem. Soc., 131, 1170 (2009) © 2009 American Chemical Society, Nature Communications, 3, 1035 (2012) © 2012 Nature Publishing Group]

磁波吸収を示す。自然共鳴現象とは、磁性体に電磁波が照射 されると、ジャイロ磁気効果によって磁化の歳差運動(すり こぎ運動)が誘起され、歳差運動と電磁波(の磁場成分)が共 鳴することで、電磁波吸収が起こる現象である。この共鳴周 波数は、磁気異方性に比例しており、 $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>や金属置換型  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のような保磁力が大きい絶縁性磁性材料では、既存 の磁性材料では実現できない100 GHzを超える高周波領域 に自然共鳴を示すことが期待された。

図5に我々が調べた  $\epsilon$  -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および金属置換型  $\epsilon$  -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の 電磁波吸収スペクトルを示す。 $\epsilon$  -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は182 GHzに電磁波 吸収ピークを示した。また、金属置換により35 GHzから222 GHzに至る広い周波数帯域で、周波数選択的に電磁波吸収 ピークを示すことが観測された<sup>571</sup>。  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および金属置換型 $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は,近い将来に普及が 予想されるミリ波 (30–300 GHz)を用いた高速無線通信にお いて、キャリア周波数として期待されている 60 GHz帯、76 GHz帯、および大気の窓と呼ばれる電磁波の伝搬に適した周 波数帯 (35, 94, 140, 220 GHz)のすべてをカバーしており、 本物質はミリ波通信において電磁干渉を防ぐミリ波吸収体と しての応用展開が期待されている。

## **\_6\_** まとめ

本稿では、筆者らが化学的合成法により単相合成に成功した  $\epsilon$  -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>という、新しいハードフェライト材料について報告した。 $\epsilon$  -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は大きな磁気異方性を有することから、室温

で大きな保磁力を示し、磁気秩序を保ったままシングルナノ 領域まで粒径を小さくすることができる。そのため、高密度磁 気記録媒体としての展開が期待されている。特に、磁気テープ においての展開が期待されており、業界ロードマップにも紹 介されている。磁気テープは、近年、大容量アーカイブ記録メ ディアとして果たす役割が大きくなってきており、Google等 多くの企業で業務用大容量アーカイブ記録に使用されている。 金属型 $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた磁気テープが優れた性能を有するこ とも明らかとなってきている<sup>9)</sup>。また、 $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびその金 属置換体が高周波電磁波吸収特性を示すことを紹介した。本 材料は化学的安定性、絶縁性、取り扱いが容易といった点でも 優れており、実用に適した材料として可能性を有している。酸 化鉄からなる単純な磁性材料から、これまでにない巨大な保 磁力や高周波ミリ波吸収特性が実現でき、ハードフェライト の新しい可能性を拓く新素材として期待される。

#### 参考文献

 S.Ohkoshi and H.Tokoro:Bull. Chem. Soc. Jpn., 86 (2013), 897; S.Sakurai, A.Namai, K.Hashimoto and S.Ohkoshi: J. Am. Chem. Soc., 131 (2009), 18299; J.Tuček, R.Zbořil, A.Namai and S.Ohkoshi: Chem. Mater., 22 (2010), 6483; S.Ohkoshi, A.Namai, T.Yamaoka, M.Yoshikiyo, K.Imoto, T.Nasu, S.Anan, Y.Umeta, K.Nakagawa and H.Tokoro: Scientific Reports, 6 (2016), 27212.

- J.Jin, S.Ohkoshi and K.Hashimoto : Adv. Mater., 16 (2004), 48.
- 3) S.Ohkoshi, A.Namai, K.Imoto, M.Yoshikiyo, W.Tarora, K.Nakagawa, M.Komine, Y.Miyamoto, T.Nasu, S.Oka and H.Tokoro, Scientific Reports, 5 (2015), 14414.
- 4) M. Yoshikiyo, K. Yamada, A. Namai and S. Ohkoshi : J. Phys. Chem. C, 116 (2012), 8688.
- 5) A.Namai, M.Yoshikiyo, K.Yamada, S.Sakurai, T.Goto, T.Yoshida, T.Miyazaki, M.Nakajima, T.Suemoto, H.Tokoro and S.Ohkoshi : Nature Communications, 3 (2012), 1035.
- 6) A.Namai, S.Sakurai, M.Nakajima, T.Suemoto,
  K.Matsumoto, M.Goto, S.Sasaki and S.Ohkoshi : J.
  Am. Chem. Soc., 131 (2009), 1170.
- 7) S.Ohkoshi, S.Kuroki, S.Sakurai, K.Matsumoto, K.Sato and S.Sasaki : Angew. Chem. Int. Ed., 46 (2007), 8392.
- S.Ohkoshi, K.Imoto, A.Namai, S.Anan, M.Yoshikiyo and H.Tokoro : J. Am. Chem. Soc., 139 (2017), 13268.
- 9) S.Ohkoshi, A.Namai, M.Yoshikiyo, K.Imoto, K.Tamasaki, K.Matsuno, O.Inoue, T.Ide, K.Masada, M.Goto, T.Goto, T.Yoshida and T.Miyazaki : Angew. Chem. Int. Ed., 55 (2016), 11403.

(2017年10月16日受付)