

2C14

メスbauer分光法を用いたアルミニウム置換型イプシロン酸化鉄の研究
(東大院・理¹, CREST²) 山田佳奈¹, 吉清まりえ¹, 生井飛鳥¹, 大越慎一^{1,2}

Study of the electronic structure of epsilon-iron oxide by first-principles calculation
and molecular orbital calculation

(The Univ. of Tokyo,¹ CREST²) Kana Yamada¹, Marie Yoshikiyo¹, Asuka Namai¹,
Shin-ichi Ohkoshi^{1,2}

【序】当研究室では近年、酸化鉄 Fe_2O_3 の希少相であるイプシロン酸化鉄($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$)を単相で合成することに初めて成功し、その保磁力が室温で 20 kOe という巨大な値を示すことを見出している(図 1). また、その大きな磁気異方性により、磁性体最高の 182 GHz にゼロ磁場強磁性共鳴吸収を示す[1]. この磁気特性や電磁波吸収特性は、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の Fe^{3+} イオンを他の金属イオン (In^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} など) で置換することにより幅広く制御することができる[1,2]. 例えば Al^{3+} を用いた置換体($\epsilon\text{-Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$)では、アルミニウム置換によりゼロ磁場強磁性共鳴周波数が 182 GHz ($x=0$)から 112 GHz ($x=0.40$)まで大きく変化する. 本研究では、このような金属置換による物性の変化を理解するために、メスbauer分光法によりその置換効果を調べたのでこれを報告する[3].

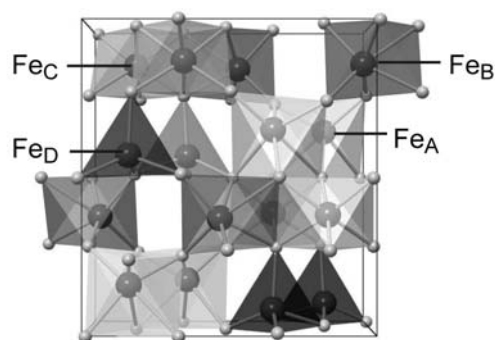


図 1. $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結晶構造.

【実験】逆ミセル法とゾルゲル法を組み合わせたナノ粒子合成法、あるいはメソポーラスシリカを鋳型に用いた合成法を用いて、 $\epsilon\text{-Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ の球状ナノ微粒子(平均粒径 24–54 nm)を得た. 誘導結合プラズマ質量分析計により組成を決定し、粉末 X 線回折(XRD)により結晶構造解析を、透過型電子顕微鏡により形状観察を、超伝導量子干渉計により磁化測定を行った. ^{57}Fe メスbauer測定は室温で行い、サンプルは無配向の粉末を使用した. 線源には $^{57}\text{Co/Rh}$ を用いた.

【結果と考察】磁気特性を測定したところ、Al 置換量の増加に伴い、キュリー温度は 500 K ($x=0$)から 448 K ($x=0.40$)へと減少した. 図 2 に磁化測定により得られた磁化-外部磁場依存性を示す. Al 置換量の増加に伴い、300 K における保磁力は 22.5 kOe ($x=0$)から 10.2 kOe ($x=0.40$)へと減少し、飽和磁化は 15 emu g^{-1} ($x=0$)から 20 emu g^{-1} ($x=0.40$)へと増加した.

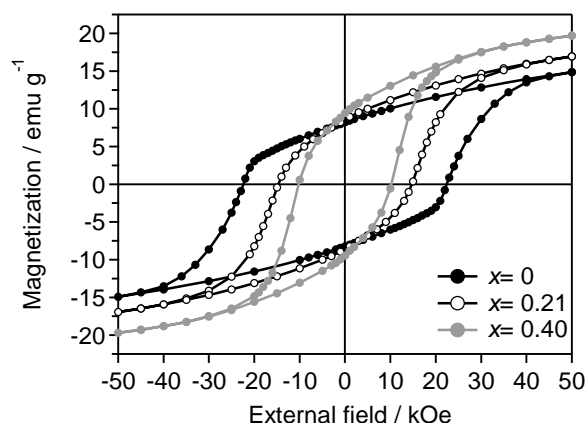


図 2. $\epsilon\text{-Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ の磁気ヒステリシス.

無置換の ϵ - Fe_2O_3 について、そのメスバウアースペクトルを図 3a に示す。このメスバウアースペクトルには 4 種類の 6 本に分裂したスペクトル(強度比 3:2:1:1:2:3)が観察された。これは ϵ - Fe_2O_3 の 4 種類の非等価な Fe サイト(Fe_A , Fe_B , Fe_C , Fe_D)の Fe^{3+} イオンに帰属される。最小二乗法による解析から、 Fe_A , Fe_B , Fe_C , Fe_D の内部磁場(HS)は、それぞれ 45.3, 46.0, 40.1, 26.6 T であり、異性体シフトは(IS)は 0.35, 0.39, 0.37, 0.19 mm/s, 四極子分裂(QS)は -0.23, -0.22, 0.00, -0.17 mm/s であった。これらのメスバウアーパラメーターは報告値と一致していた[4]。

Al 置換型 ϵ - Fe_2O_3 については、Al 置換量の増加に伴って、D サイトの Fe^{3+} による吸収強度が減少していった(図 3b,c)。これは、 Al^{3+} イオンが四配位サイトである Fe_D を選択的に置換していくことを示しており、結晶構造解析結果とも一致した。また、各 Fe サイトの内部磁場は金属置換量の増加に伴い減少した。例えば、A サイトの内部磁場は、 ϵ - Fe_2O_3 の 45 T から ϵ - $\text{Al}_{0.30}\text{Fe}_{1.70}\text{O}_3$ の 42 T まで減少しており、他のサイトについても同様な傾向を示した。また、金属置換に伴うスペクトルのブロード化も見られた。内部磁場の減少は、D サイトの Fe^{3+} を Al^{3+} が置換することにより、 Fe-O-Fe 間の超交換相互作用のパスが減少するためであると考えられる。また、ピークがブロード化している理由として、Fe サイトによって最近接の Fe^{3+} イオンの存在量に分布があることが挙げられ、複数の 6 本磁気分裂スペクトルが重ね合わさることによりブロード化したスペクトルになると理解できる。

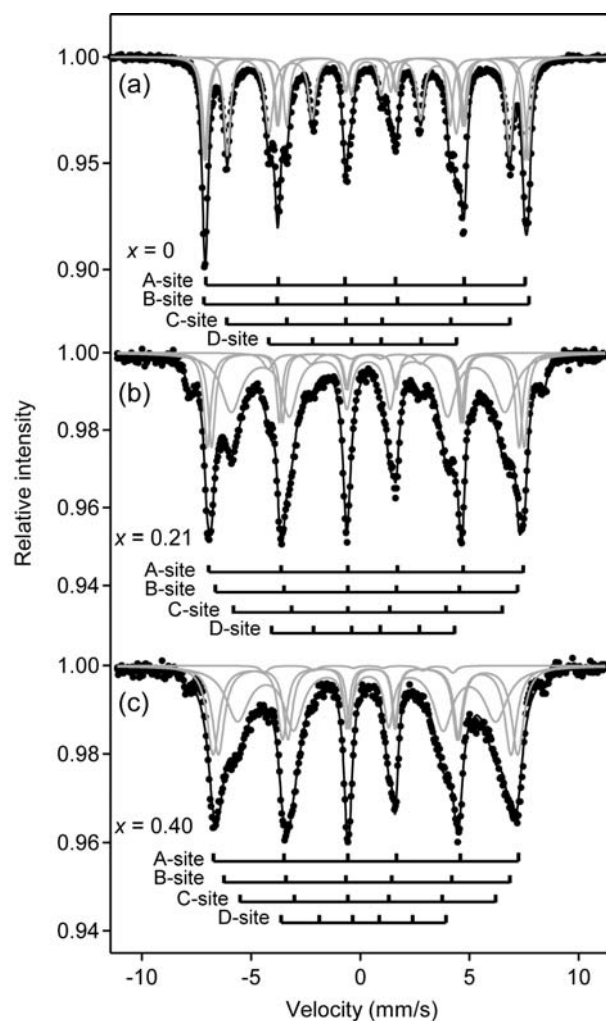


図 3. ϵ - $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ メスバウアースペクトル。(a) $x = 0$, (b) $x = 0.21$, (c) $x = 0.40$.

- [1] A. Namai, S. Sakurai, M. Nakajima, T. Suemoto, K. Matsumoto, M. Goto, S. Sasaki, and S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 1170 (2009).
- [2] S. Ohkoshi, S. Kuroki, S. Sakurai, K. Matsumoto, K. Sato, S. Sasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 8392 (2007).
- [3] K. Yamada, M. Yoshikiyo, A. Namai, S. Ohkoshi, *Hyperfine Interact.*, 205, 117 (2012).
- [4] J. Tuček, R. Zbořil, A. Namai, and S. Ohkoshi, *Chem. Mater.*, 22, 6483 (2010)