

磁場に強く、電流も流れない、錆びない理想的なフェライト棒磁石の開発に成功 ーミリ波吸収塗料の作製と強力な磁石を観察できる顕微鏡プローブの開発ー

- 1. 発表者**
- | | | |
|-------|------------------------|-----------|
| 大越慎一 | (東京大学大学院理学系研究科化学専攻 | 教授) |
| 生井飛鳥 | (東京大学大学院理学系研究科化学専攻 | 助教) |
| 吉清まりえ | (東京大学大学院理学系研究科化学専攻 | 特任助教) |
| 井元健太 | (東京大学大学院理学系研究科化学専攻 | 特任助教) |
| 中川幸祐 | (東京大学大学院理学系研究科化学専攻 | 特任助教) |
| 奈須義総 | (東京大学大学院理学系研究科化学専攻 | 博士課程 3 年) |
| 所裕子 | (筑波大学数理解物質系 | 准教授) |
| 山岡武博 | (株式会社日立ハイテクサイエンス応用技術部) | |

2. 発表のポイント

- ◆ イプシロン型-酸化鉄($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$)からなる、巨大な保磁力を有するサブミクロンサイズの理想的なフェライト棒磁石の開発に成功しました。この棒磁石は、強磁場や電流に耐久性を持ち、錆びません。
- ◆ この $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ フェライト棒磁石の性質を利用して、磁気力顕微鏡用の探針(プローブ)の開発に成功しました。また、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ フェライト棒磁石は、高周波ミリ波吸収を示すことが明らかになったため、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ フェライトからなるミリ波吸収塗料の作製も行いました。
- ◆ $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 顕微鏡プローブは、従来測定が困難であった強力な磁石の表面や、強磁場下での磁性材料の測定に貢献することが期待されます。また、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ フェライトは、高周波ミリ波吸収材として IoT 社会に貢献する素材として注目されています。

3. 発表概要

東京大学大学院理学系研究科の大越慎一教授、筑波大学数理解物質系の所裕子准教授、日立ハイテクサイエンス(注 1)の山岡武博博士らの共同研究グループは、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 単結晶フェライト棒磁石を合成し、磁気力顕微鏡用の探針(プローブ)を開発しました。フェライト棒磁石はありふれた安価な物質からできており、玩具、固定用具、工芸品などに使われています。通常、フェライト棒磁石は、磁性粉を熱プレスすることによって製造されるため、単磁区構造(注 2)をとっていません。一方、本研究では、単磁区構造を有する理想的な単結晶ハードフェライト棒磁石を開発することに成功しました。この棒磁石は、強い外部磁界をかけてもその磁極が反転しにくい $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ からできたサブミクロンサイズの単結晶フェライト棒磁石で、強磁場環境や電流印加にも耐久性を持ち、錆びません。この性質を利用して、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を探針先端に固着した磁気力顕微鏡プローブの開発を行いました。この $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁気力顕微鏡プローブは、従来測定が困難であった強力な磁石の表面や、強磁場下での磁性材料の測定を可能にします。また、181 ギガヘルツ(GHz)という極めて高い周波数のミリ波吸収を示すことが明らかになり、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ フェライト棒磁石からなる塗布液とフィルムの開発も行いました。 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ フェライトは、高周波ミリ波吸収材として安全運転支援システムなどの IoT(注 3)に貢献する素材として注目されており、本年 7 月より英国立ロンドン科学博物館にて特別展示される予定です(注 4)。

本研究成果は、日本時間 2016 年 6 月 7 日(火曜日) 午後 6 時に Scientific Reports (サイエンティフィック・リポート) のオンライン版で公開されます。

4. 発表内容

フェライト磁石は、紀元前 7 世紀にギリシャで発見されました。フェライト磁石(注 5)は、ありふれた安価な物質からできており、棒磁石、U 字磁石、玩具、固定用具、工芸品などに使われてきました(図 1)。また、工業的にも、モータ、磁性流体、薬物輸送などさまざまな用途で用いられています。通常フェライト磁石の保磁力(注 6)は、それ程大きくありませんが、2004 年に、イプシロン型-酸化鉄(注 4、図 2a)が大きな保磁力を示すことが発見されました。この $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は、現在、塗布型磁気記録材料やミリ波吸収材料として注目されています。

本研究では、サブミクロンサイズ(0.1~1 マイクロメートル)のロッド型 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 棒磁石(図 2b)を化学的に合成し、その磁気ドメイン構造を調べました。ロッド型 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の原子間力顕微鏡(AFM)像を図 2c に示します。観察されたロッド型 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 単結晶の長手方向は 820 nm、高さとは幅は 120 nm でした。同じ領域の磁気力顕微鏡(MFM)像を観測し、AFM 像と重ね合わせると、棒磁石の N 極と S 極が端に現れ(図 2c)、この $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 棒磁石が、一对の N 極と S 極のみからなる単磁区構造(注 2)を有していることが明らかとなりました。この棒磁石の長手方向は、結晶構造の a 軸方向に相当します。磁気測定の結果、棒磁石の長手方向で、25.2 キロエルステッド(kOe)という巨大な保磁力が観測されました(図 2d)。この 25.2 kOe という保磁力は、これまでに報告されている鉄と酸素のみからなる磁石の中で、最も大きい値です。このような単磁区構造を有するサブミクロンサイズのハードフェライト磁石は、これまでに報告例がありません。また、磁極の方向が棒磁石の長手方向である理由は、形状によるものではなく、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が a 軸方向に巨大な磁気異方性を有することに起因することが、本研究の分光学的なデータから示されています。

$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 棒磁石は、巨大な保磁力を有するため、もし磁気力顕微鏡のプロープとして用いれば、強い磁力をもつ磁石の表面も観測ができるようになります(図 3a)。そこで、本研究グループは、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用いた磁気力顕微鏡プロープの試作を行いました(図 3b)。 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を探針先端に固着して作製した $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁気力顕微鏡プロープを用いて、市販のコバルト磁性層からなるハードディスクの磁気記録ビットを観察した結果、ビットパターンの観測に成功しました(図 3c)。 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁気力顕微鏡プロープは、測定対象の磁性体や外部磁場からの強い磁力線の影響を受けにくいという特徴があり、これまで測定が困難であった強力な磁石の表面や、強磁場下での磁性材料の測定が可能になります(注 7)。

また、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 棒磁石の強誘電ヒステリシスループを測定した結果、強磁性のみならず強誘電性を合わせ持つ強誘電-強磁性体であることがわかりました(図 4a)。このような物質はマルチフェロイック物質と呼ばれています。結晶 a 軸方向に存在する磁気分極と、結晶 c 軸方向に存在する電気分極が相関することにより、非線形光学効果(注 8)が期待されます。そこで、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 棒磁石を樹脂中に固定したフィルムを作製し、フェライト棒磁石でできた光波長変換フィルムを開発しました(図 4b)。このフィルムは、磁性を利用して光波長変換を制御できる新しいタイプの非線形光学フィルムです。

上記のことに加えて、本研究グループは、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 棒磁石の基礎物性を評価するため、種々の分光法を用いて 75 ギガヘルツ (75×10^9 ヘルツ、波長 $\lambda = 4$ mm) から 750 テラヘルツ (750×10^{12} ヘルツ、 $\lambda = 400$ nm)におよぶ広い周波数範囲の光学スペクトルの測定と、第一原理計算、ファラデー効果(注 9)といった線形磁気光学遷移、フォノンモード(注 10)、キッテルモードマグノン(注 11)に関して調べました(図 5)。その結果、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 棒磁石の長手方向(結晶 a 軸方向)から光が照射されたときに、可視光領域でファラデー効果が現れることや、キッテルモードマグノンの共鳴周波数が 181 GHz (0.181 THz)と非常に高く、光学フォノンモード周波数(2.62 THz)の 1/14 の大きさにも達していたことを見出しました。観測されたキッテルモードマグノンの共鳴周波数は、大きな結晶磁気異方性に

起因していることが明らかになりました。この高周波ミリ波領域にある共鳴を利用して、高周波ミリ波吸収塗料も開発しました。

5. 発表雑誌

雑誌名: **Scientific Reports** (サイエンティフィック・リポーツ)
論文タイトル: **Mesoscopic bar magnet based on ϵ -Fe₂O₃ hard ferrite**
論文タイトル訳: ϵ -Fe₂O₃ハード磁石からなるメゾスコピック(サブミクロンサイズ)棒磁石
著者: Shin-ichi Ohkoshi,* Asuka Namai, Takehiro Yamaoka, Marie Yoshikiyo,
Kenta Imoto, Tomomichi Nasu, Shizuka Anan, Yoshikazu Umetsu,
Kosuke Nakagawa, Hiroko Tokoro
DOI 番号: 10.1038/srep27212

6. 問い合わせ先

(研究に関すること)

東京大学大学院理学系研究科化学専攻
教授 大越慎一 (オオコシ シンイチ)

筑波大学数理物質系
准教授 所裕子 (トコロ ヒロコ)

株式会社日立ハイテクサイエンス 応用技術部東京応用技術二課
課長 山岡武博 (ヤマオカ タケヒロ)

(報道に関すること)

東京大学大学院理学系研究科・理学部広報室
広報室長/教授 山内薫(ヤマノウチ カオル)、特任専門職員 武田加奈子(タケダ カナコ)
TEL : 03-5841-0654 E-mail : kouhou@adm.s.u-tokyo.ac.jp

筑波大学広報室
TEL : 029-853-2039, FAX : 029-853-2014, E-mail : kohositu@un.tsukuba.ac.jp

株式会社日立ハイテクノロジーズ CSR・コーポレートコミュニケーション部
佐野祥太 (サノ ショウタ)
TEL : 03-3504-3933

7. 用語解説

- (注 1) 株式会社日立ハイテクサイエンスは株式会社日立ハイテクノロジーズの 100%子会社で、分析計測装置を製造販売している。
- (注 2) **単磁区構造**：磁性体が一对の N 極と S 極からなる場合を単磁区構造という。磁壁があって磁区が分割されてしまっている構造を多磁区構造という。
- (注 3) **IoT**：物と物とがインターネットで接続され、相互に制御する仕組みのこと。
- (注 4) **イプシロン型-酸化鉄 ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$)**：大越慎一教授らはナノ粒子合成法を駆使することで、2004 年に、イプシロン型 - 酸化鉄 ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) が、フェライト磁石として最高の保磁力 (20 キロエルステッド, kOe)を示すことを世界で初めて発見した。また、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が世界最小のハードフェライト磁石であることや、高周波ミリ波吸収を示すことなどを報告している。 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とその金属置換体は、大容量データストレージ用の次世代塗布型磁気メモリ材料や、自動運転支援システムなどのミリ波吸収用部材への応用が期待されており、ビッグデータや IoT などの未来社会に有用な新素材として注目されている。 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ フェライト磁性粉とその塗料が、2016 年 7 月 15 日より、英国立ロンドン科学博物館(**Science Museum, London**)にて特別展示される予定である。
- http://www.sciencemuseum.org.uk/visitmuseum/Plan_your_visit/exhibitions/our-lives-in-data
- (注 5) **フェライト磁石**：鉄の酸化物を主成分とする磁性材料の総称。金属の磁性体と異なり、電気が流れにくい絶縁体(あるいは半導体)である。マグネタイト(Fe_3O_4)などが挙げられる。
- (注 6) **保磁力(H_c)**：ある方向に磁化された磁石を、磁化されていない状態に戻すために必要な反対向きの外部磁場の大きさ。
- (注 7) **磁気力顕微鏡プローブ**：従来の磁気力顕微鏡プローブは、シリコン製カンチレバーに磁性薄膜をコートして作製した多磁区構造を持つプローブであるため、測定対象の磁性材料との相互作用は複雑になっていた。 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁気力顕微鏡プローブは、磁気力顕微鏡プローブとしては理想的なシンプルな単磁区構造と巨大な保磁力を兼ね備え、測定対象の磁性材料との相互作用もシンプルで、強力な磁石の表面や強磁場下での測定も可能である。
- (注 8) **非線形光学効果と磁化誘起第二高調波発生(MSHG)**：物質に光を当てたときに起こる光学効果の大きさが、入射光強度(光の電場の大きさ)に比例しない効果のことを非線形光学効果といい、入射光電場の大きさの 2 乗に比例する光学効果を二次の非線形光学効果と呼ぶ。中でも、物質にある波長の光を当てたとき、その半分の波長の光が物質から出射される現象は第二高調波発生(Second Harmonic Generation: SHG)と呼ばれ、反転対称性の破れにより生じる。磁気秩序による反転対称性の破れから発生する SHG は、磁化誘起第二高調波発生(Magnetization-induced Second Harmonic Generation: MSHG)と呼ばれる。
- (注 9) **ファラデー効果**：磁気光学効果の一つで、磁場に平行な直線偏光を物質に透過させたときに偏光面が回転する現象のこと。
- (注 10) **フォノンモード**：量子化された格子振動のことで、隣同士の原子がお互いに近づいたり遠ざかったりするモード(光学モード)と、原子間距離はあまり変えずにほぼ同じ方向に動くモード(音響モード)に分けられる。
- (注 11) **キッテルモードマグノン**：量子化されたスピン波(磁気の波)をマグノンといい、その中でも波数がゼロ($k=0$)のマグノンはキッテルモードのマグノンと呼ばれる。電磁波を磁性体

に照射すると、磁化の歳差運動が誘起され（この効果はジャイロ磁気効果と呼ばれる）、キッテルモードのマグノンが生じる。このとき物質固有のある周波数の電磁波が吸収される。

8. 添付資料

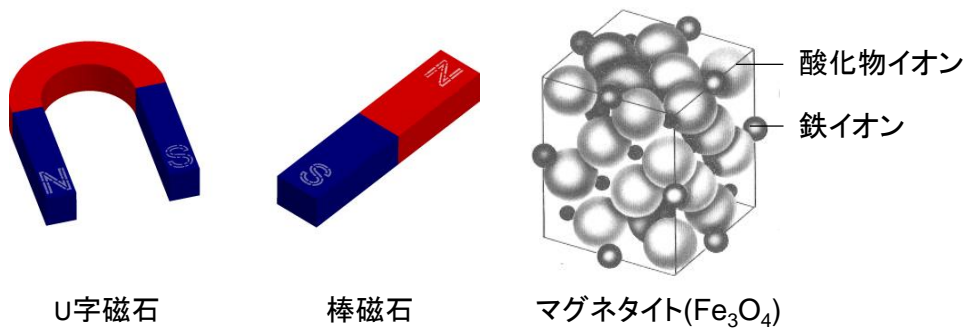


図 1. 古くから使われてきたフェライト磁石とその結晶構造の例。

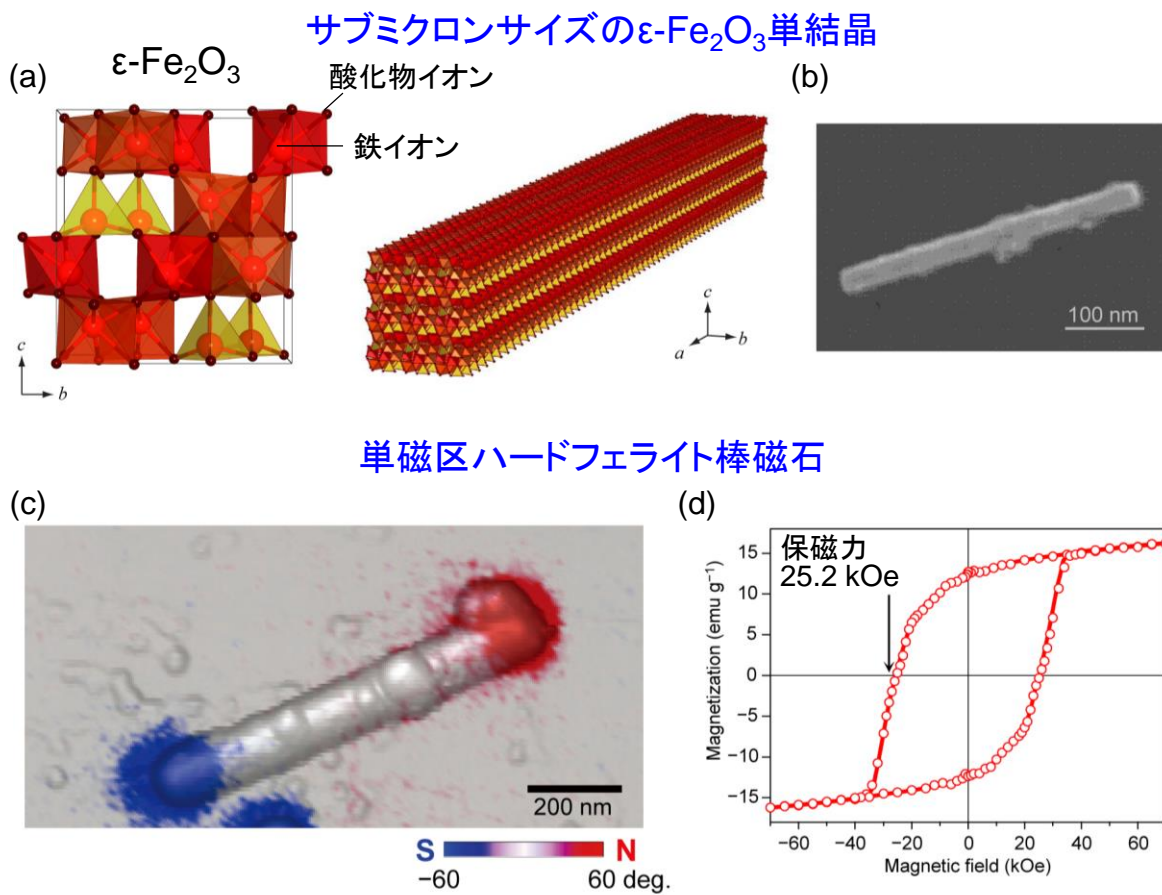
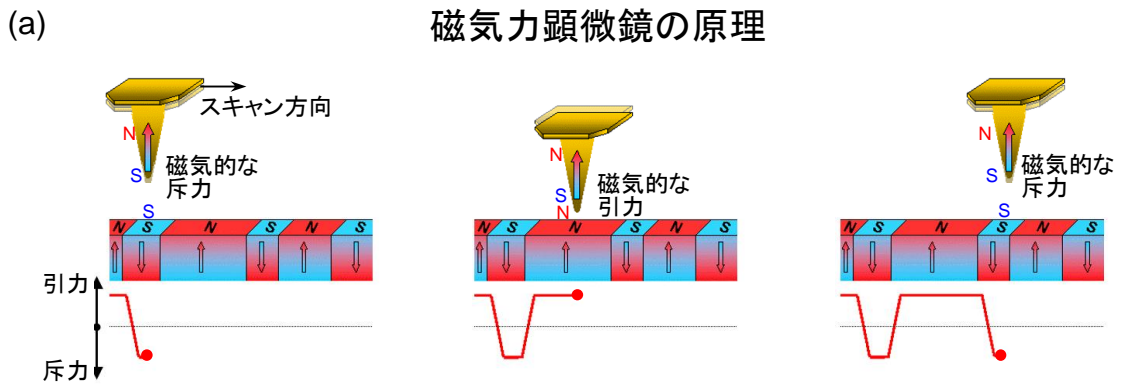
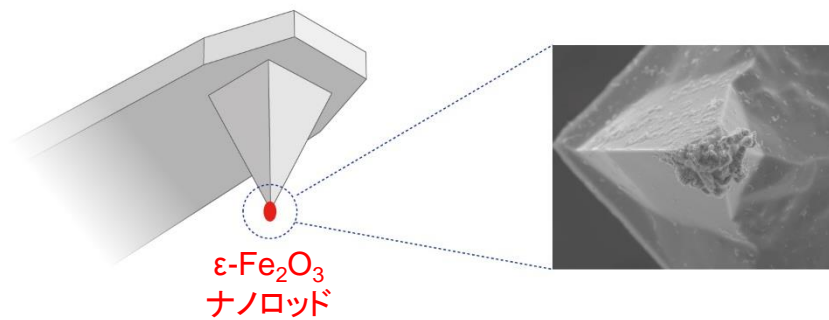


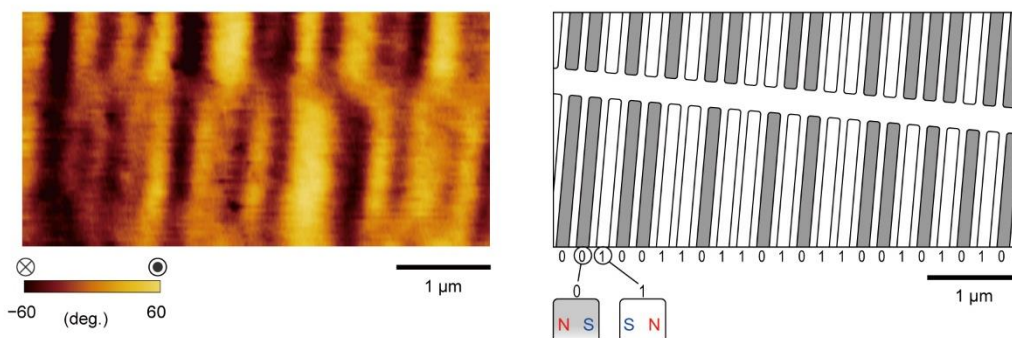
図2. (a)サブミクロンサイズの ϵ -Fe₂O₃の結晶構造と、(b)走査型電子顕微鏡像、および、(c)原子間力顕微鏡像(白黒)と磁気力顕微鏡像(赤青)を重ね合わせた像。赤色及び青色はそれぞれ N 極および S 極を示している。(d)室温において測定した ϵ -Fe₂O₃ロッド配向膜の面内磁化 vs 外部磁場プロット。



(b) 探針先端に ϵ - Fe_2O_3 棒磁石を固着した磁気力顕微鏡プローブ



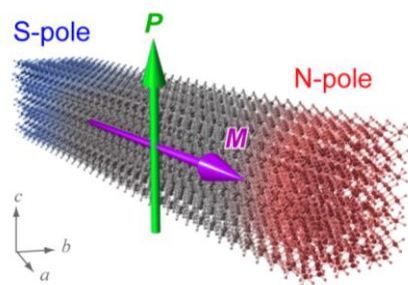
(c) 市販HDD



磁気記録ビットを観察

図 3. (a)磁気力顕微鏡の原理、(b) ϵ - Fe_2O_3 棒磁石を探針先端に固着した磁気力顕微鏡プローブの模式図(左図)と先端部の走査型電子顕微鏡像(右図)、(c)作製したプローブで市販のハードディスクを観測し、得られた磁気力顕微鏡像(左図)と観測箇所の磁気記録セルの概略図(右図)。灰色と白色の箇所は、磁気記録セルの磁気分極の向きを示しており、それぞれ 0 および 1 を表わす。

(a) マルチフェロイック特性



(b) 磁化誘起第二高調波発生

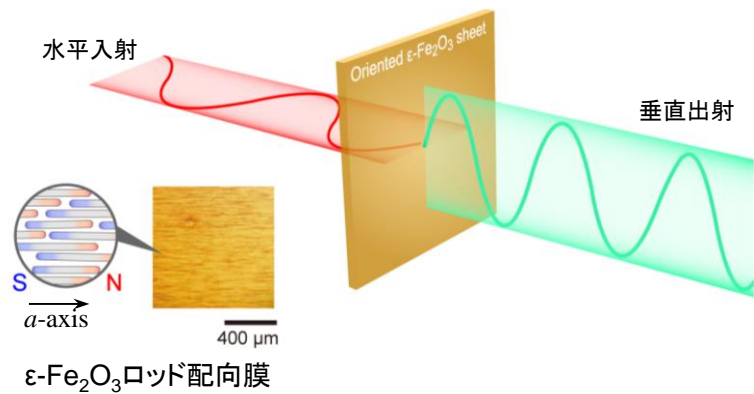
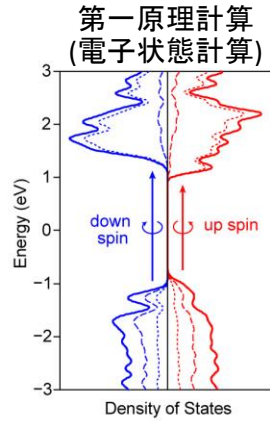
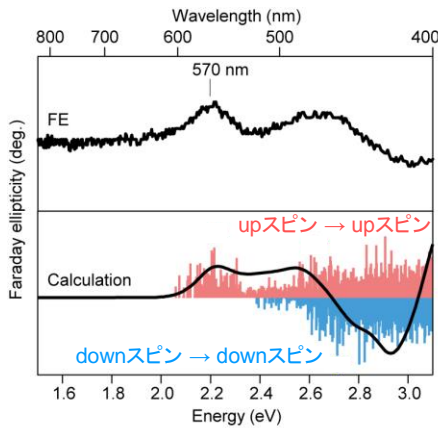
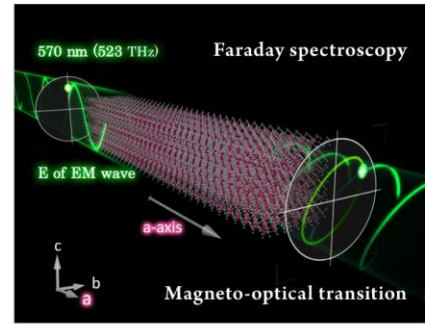


図 4. (a) 単磁区構造を持つサブミクロンサイズの $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ロッド。磁気分極 (M) は結晶 a 軸方向 (赤紫矢印) にあり、ロッドの長手方向と一致しているのに対し、電気分極 (P) は結晶 c 軸に平行である (緑矢印)。(b) $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ロッド配向膜における磁気光学非線形ファラデー効果の概略図。水平方向に偏光した 775 nm の基本光を入射すると、垂直方向に偏光した 388 nm の第二高調波が出射することが、出射光の角度依存性測定により明らかになった。

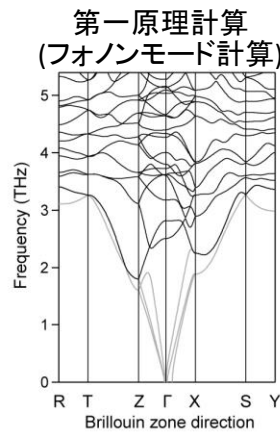
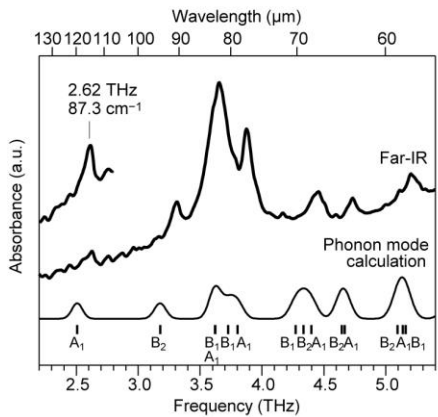
(a) ファラデー楕円率



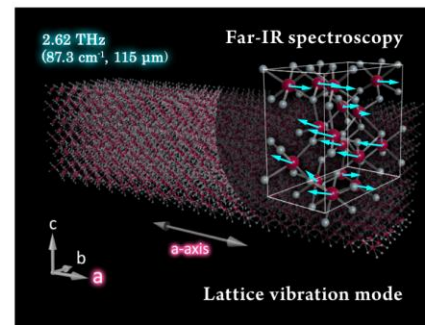
ファラデー効果



(b) 遠赤外(Far-IR)スペクトル

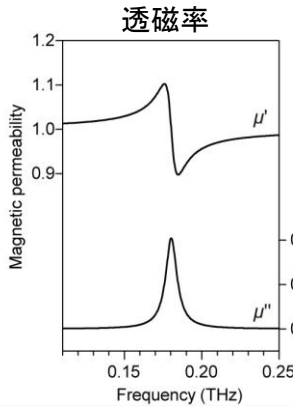
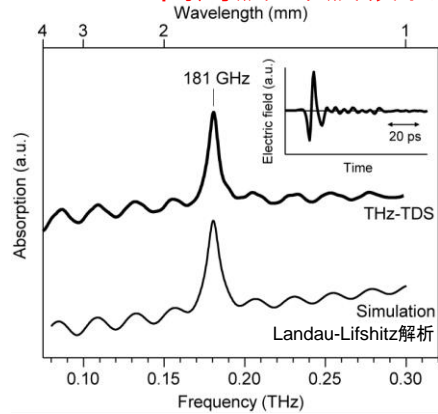


フォノンモード



(c) キittelモードマグノンスペクトル

高周波ミリ波吸収 (181 GHz)



キittelモードマグノン

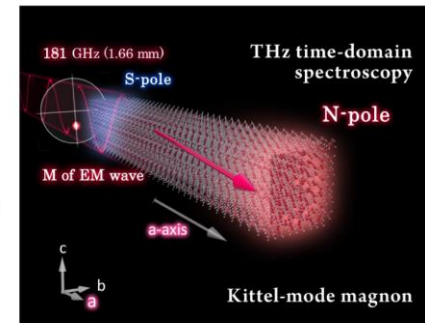


図 5. サブミクロンサイズ $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のファラデー効果、フォノンモード、キittelモードマグノンの観測。(a)ファラデー楕円率の実測(左上)と、第一原理計算により計算された磁気光学遷移確率(左下)および電子状態の状態密度図(中央)。長手方向(結晶 a 軸方向)の光学遷移により、直線偏光が楕円偏光に変換され、ファラデー効果が観測された(右図)。(b)遠赤外スペクトル(左図)、フォノンモード計算により得られたフォノン分散(中央)、および最低周波数の光学フォノンモード(2.62 THz, A_1 対称)における原子運動(右図)。(c)THz 時間領域分光法によって測定された $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ロッドのキittelモードマグノンスペクトルとランダウ-リフシッツ解析によるフィッティング曲線(左図)、得られた透磁率(中央図)、磁気容易軸(ロッド長手方向)周りに歳差運動するバルク磁化によって生じたキittelモードマグノン(右図)。