

論文の内容の要旨

論文題目 Spectroscopic study of epsilon iron oxide nanoparticles in the millimeter- and terahertz-wave regions

(イプシロン酸化鉄ナノ粒子のミリ波およびテラヘルツ波領域の分光学的研究)

氏 名 吉 清 ま り え

1. 緒言

Fe_2O_3 の一種である $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は、赤錆として広く知られている。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は初期の磁気テープ材料として用いられていた代表的な磁性酸化物である。一方、イプシロン酸化鉄 ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) は人工的に合成される結晶相であり、2004年に初めて大越教授らが単相合成に成功した。 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は酸化物として最大の保磁力を有し、金属置換によりその磁気特性や分光学的特性を制御することが可能である。本研究では、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ およびその金属置換体($\epsilon\text{-M}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$)について、ミリ波領域からテラヘルツ波領域にまたがる分光学的性質を実験と理論の両面から調べると共に、磁気物性との相関を検証した(図 1)。第一章で研究背景を解説し、第二章および第三章で $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と $\epsilon\text{-Ga}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ のフォノンモード計算を行い、格子振動スペクトルとの比較を行なった。第三章では、磁気特性を詳細に調べ、そしてフォノンモードについて第一原理計算と赤外吸収スペクトルおよびラマンスペクトルの測定により格子振動を調べた。第四章および第五章では $\epsilon\text{-M}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ のミリ波領域での自然共鳴による吸収および磁気回転特性を観測し、磁気異方性への金属置換効果を調べた。

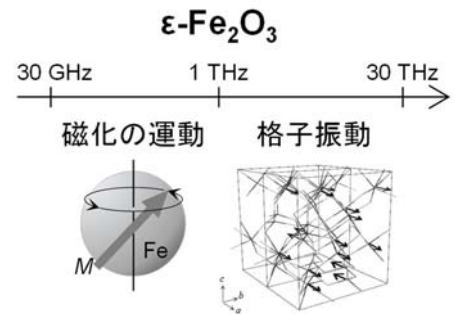


図 1. 本研究の概略図。

2. 内容

2.1. $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のフォノンモード計算と格子振動の観測

【実験・計算】 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (図 2)の格子振動を調べるために、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の第一原理フォノンモード計算を行った。原子位置の初期値としては、逆ミセル-ゾルゲル法により合成したロッド型 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉末 X 線回折(XRD)パターンの Rietveld 解析から得られたものを用い、構造最適化計算を行った上で、Phonon コードを用いて、 $2\times 1\times 1$ の超格子としてフォノンモードおよび熱力学関数の計算を行った。また、計算結果の妥当性を吟味するために、ロッド型 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 試料を用いて遠赤外吸収(far-IR)の測定を行った。

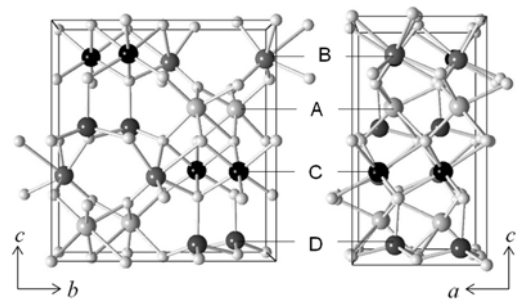


図 2. $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を a 軸方向(左)および b 軸方向(右)から見た結晶構造。

【結果・考察】図3に、 ϵ -Fe₂O₃のfar-IRスペクトルの低周波領域を示す。観測された格子振動によるピークの帰属をフォノンモード計算結果から行なった。 ϵ -Fe₂O₃には、3本の音響フォノンモードと117本の光学フォノンモードがあり、IR活性の光学フォノンモードからスペクトルをシミュレーションしたところ、図3下のスペクトルが得られ、実験結果をよく再現していた。最も低い周波数の格子振動である2.62 THzの吸収は、計算よりA₁対称のフォノンモードに対応しており、これは、重原子であるFeが結晶軸*a*軸方向に振動するモードであることが明らかになった。[*Sci. Rep.*, 6, 27212/1–10 (2016).]

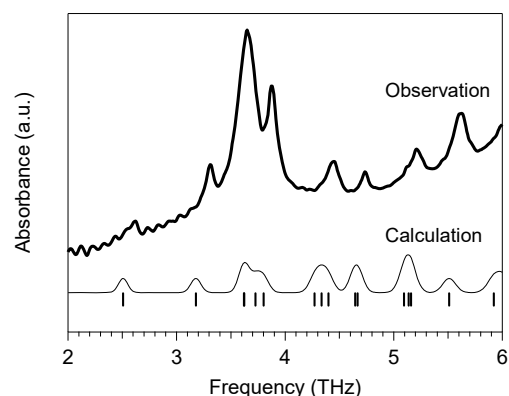


図3. ϵ -Fe₂O₃のfar-IR実測スペクトル(上)およびフォノンモード計算結果(下)。

2.2. ガリウム置換型 ϵ -Fe₂O₃ (ϵ -Ga_xFe_{1-x}O₃)のフォノンモード計算と格子振動の観測

【実験・計算】Ga置換型 ϵ -Fe₂O₃の格子振動を調べるために、 ϵ -Ga_{0.5}Fe_{1.5}O₃の第一原理フォノンモード計算を行った。まずは原子位置の最適化計算を行い、Phononコードを用いて、2×1×1の超格子としてフォノンモードおよび熱力学関数の計算を行った。一方、実験的にはゾルゲル法により ϵ -Ga_xFe_{1-x}O₃を合成し、 ϵ -Ga_{0.45}Fe_{1.55}O₃を用いた磁場配向フィルムにより磁気特性を調べた。また、フォノンモード計算結果の妥当性を吟味するために、 ϵ -Ga_{0.48}Fe_{1.52}O₃を用いてfar-IR、赤外吸収(mid-IR)、ラマン、熱容量の測定を行った。

【結果・考察】作製した ϵ -Ga_{0.45}Fe_{1.55}O₃磁場配向フィルムについてXRD測定を行った結果、200面の反射に由来するピークが著しく強くなっており、面外方向に*a*軸が揃った配向膜となっていることがわかった。また磁化測定の結果、角型のヒステリシスが得られ、保磁力が無配向状態の7.9 kOeから9.7 kOeまで向上した。一方、 ϵ -Ga_{0.5}Fe_{1.5}O₃のフォノンモード計算の結果、重原子であるFeとGaの動きが主となっているフォノンモードは20–370 cm⁻¹の低エネルギー領域に存在し、軽元素であるOの動きに起因するフォノンモードは370–720 cm⁻¹の高エネルギー領域に存在することがフォノン状態密度から明らかとなった(図4)。

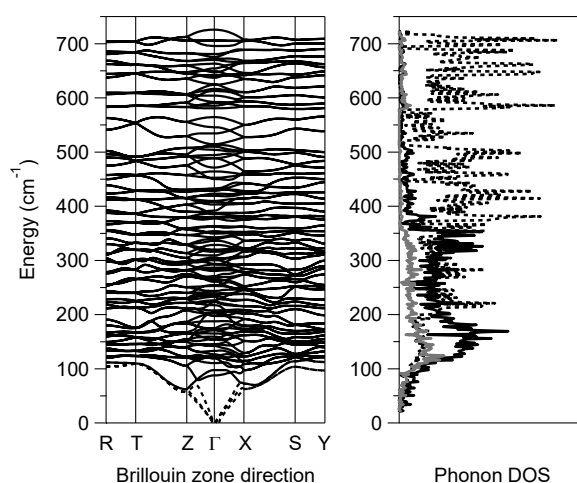


図4. ϵ -Ga_{0.5}Fe_{1.5}O₃のフォノン分散(左)およびフォノン状態密度(右)。黒実線はFe、灰色実線はGa、黒点線はOを示す。

これらのフォノンモードを実験的に観測するために、 ϵ -Ga_{0.48}Fe_{1.52}O₃のfar-IR、Mid-IR、およびラマンスペクトルを測定したところ、第一原理フォノンモード計算により得られたスペクトルと良い一致を示していた。加えて、フォノンモード計算により、内部エネルギー(*U*)、振動エントロピー(*S*_{vib})、ヘルムホルツエネルギー(*A*)、格子比熱(*C*_{vib})を計算した。 ϵ -Ga_{0.48}Fe_{1.52}O₃の熱容量測定結果と定量的にも一致する計算結果となっていた。

[*J. Phys. Chem. C*, 121, 5812–5819 (2017), *Eur. J. Inorg. Chem.*, 857–851 (2018).]

2.3. インジウム置換型 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\epsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$)のゼロ磁場強磁性共鳴の観測

【実験】インジウム置換型イプシロン酸化鉄($\epsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$, $x = 0, 0.04, 0.09, 0.13, 0.18$)の合成には、逆ミセル法とゾルゲル法とを組み合わせた手法を用いた。組成分析には、誘導プラズマ結合質量分析(ICP-MS)装置を用い、ナノ粒子の形状・粒径観察には透過型電子顕微鏡(TEM)を使用した。結晶構造は XRD 測定により調べた。磁気特性は、超伝導量子干渉素子(SQUID)磁力計で測定した。電磁波吸収特性はテラヘルツ時間領域分光法(THz-TDS)により測定した。

【結果・考察】得られた試料について TEM で形状・粒径を観察したところ、 $\epsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ としてはこれまでに報告が無い平均粒径が約 20 nm の球状ナノ微粒子であった。XRD パターンから、得られた試料はいずれも $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と同様に斜方晶系の結晶構造であることがわかり、XRD パターンの Rietveld 解析から、In 置換に伴い格子定数が増加する傾向が見られた。これは、インジウムのイオン半径(0.80 Å)が鉄(0.65 Å)よりも大きいことに起因していると考えられる。また、In イオンは 4 種類ある鉄サイトのうち特に B サイトを選択的に置換することが明らかになった。磁気特性を調べたところ、In 置換量の増加に伴い保磁力は 21.9 kOe ($x = 0$) から 5.9 kOe ($x = 0.18$)へと減少した。また、テラヘルツ時間領域分光法により電磁波吸収特性を調べたところ、インジ

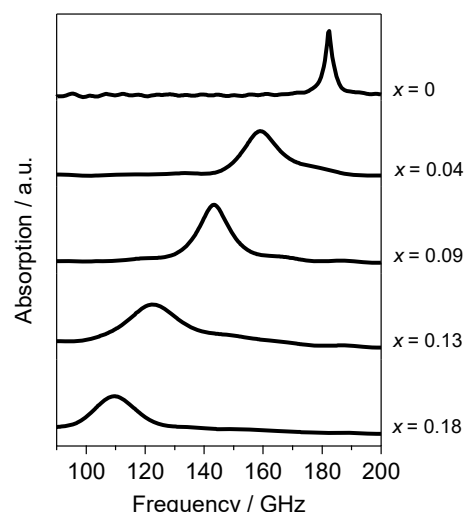


図 5. $\epsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ の電磁波吸収スペクトル。

ウム置換によりその吸収周波数(f_r)は、182 GHz ($x = 0$)、160 GHz ($x = 0.04$)、143 GHz ($x = 0.09$)、123 GHz ($x = 0.13$)、110 GHz ($x = 0.18$)と減少した(図 5)。このような $\epsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ における保磁力および f_r に対するインジウム置換効果については、磁気異方性に寄与しているとされる Fe_B サイトを選択的に非磁性イオンであるインジウムで置換しているために、磁気異方性が失われ、保磁力および f_r が減少したと考えられる。[*J. Appl. Phys.*, 115, 172613/1–5 (2014).]

2.4. アルミニウム置換型 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\epsilon\text{-Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$)におけるミリ波磁気回転現象の観測

【実験】ゾルゲル法を用いてアルミニウム置換型イプシロン酸化鉄 $\epsilon\text{-Al}_{0.47}\text{Fe}_{1.53}\text{O}_3$ を合成した。誘導結合プラズマ蛍光分光分析法(ICP-AES)による組成分析、TEM による粒径・形状観察、XRD 測定による結晶構造解析、SQUID による磁気特性測定により試料の評価を行った。電磁波吸収および回転特性の測定には THz-TDS を用いた。粉末試料を 13 mmφ のペレット状に成形して測定に用いた。回転特性の測定では、まず約 8 テスラのパルス磁場を印加し、 $\epsilon\text{-Al}_{0.47}\text{Fe}_{1.53}\text{O}_3$ ペレット試料を着磁させた。THz-TDS 装置にワイヤグリッド偏光子を組み入れ、平行偏波および垂直偏波を測定することにより、楕円率および回転角の周波数依存性を調べた。また、対照実験として、可視光領域での光ファラデー効果の測定を行うため、透明な $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜の作製を行った。出発原料の酸化水酸化鉄($\beta\text{-FeO}(\text{OH})$)ナノ粒子をシリカマトリックスで覆った水分散液を用意し、石英基板上にスピンコートした上で、基板ごと 1000°C で大気下焼成した。薄膜についてファラデー楕円率・回転角の測定を行った。

【結果・考察】 $\epsilon\text{-Al}_{0.47}\text{Fe}_{1.53}\text{O}_3$ の磁気特性を 300 K で測定したところ、その保磁力は 10.4 kOe であった。図 6a に 3 種類のペレット試料の電磁波吸収スペクトルを示す。いずれの厚みの試料でも、100 GHz に吸収ピークが観測された。なお、ベースラインの周期的なうねりは、 $\epsilon\text{-Al}_{0.47}\text{Fe}_{1.53}\text{O}_3$ ペレット試料の端面での多重反射に由来するフリンジパターンである。最大吸収量は、 $d=1.130$ mm, 2.339 mm, 3.549 mm のペレットでそれぞれ 5.4 dB (100.5 GHz)、12.8 dB (100.5 GHz)、19.3 dB (100.3 GHz) であった。この吸収量は、 $\epsilon\text{-Al}_{0.47}\text{Fe}_{1.53}\text{O}_3$ 試料の厚みに対して線形の関係にあり、100 % 充填の 1 mm あたりの吸収量は 10 dB であった(図 6a 挿入図)。次に、着磁した 2.339 mm ペレットを用いて、回転特性の測定を行った。100 GHz において $+20^\circ$ の回転角が観測された。回転角の周波数依存性は共鳴周波数を中心とする分散を示し、回転角の最大値は 102.2 GHz で $+24^\circ$ 、最小値は 97.0 GHz で -25° であった(図 6b)。楕円率は共鳴周波数を中心とするピーク型の周波数分散を示し、99.6 GHz で -0.7 であった。また、ペレットの磁極を逆向きにすると、回転角および楕円率の符号が反転したことから、観測されたミリ波回転特性は、残留磁化により生じていることが確かめられた。一方、対照実験として可視部におけるファラデー効果の測定を行うため、厚み 570 nm の $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / SiO_2 薄膜の作製を行い、可視光領域においてファラデー回転角を観測した。また、外部磁場依存性を調べたところ、保磁力 3.2 kOe のヒステリシスが観測された。この可視部ファラデー効果は、光・電磁波の電場成分による遷移が起因しているが、本論文で観測されたミリ波領域における磁気回転は、電磁波の磁場成分による回転である。

[*IEEE Magn. Lett.*, 7, 5506704/1–4 (2016), *AIP Adv.*, 7, 056218/1–6 (2017).]

3. まとめ

本研究では、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ およびその金属置換体について、ミリ波、テラヘルツ波、および遠赤外領域における分光学的特性を探索した。テラヘルツ、遠赤外領域における $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の格子振動の観測および第一原理フォノンモード計算を行い、実測のスペクトルを帰属することができることを明らかにした。フォノンモード計算から、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の最も低周波数の格子振動が Fe 原子の a 軸方向への振動モードに帰属されることが明らかとなった。また、 $\epsilon\text{-Ga}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ について磁場配向膜を作製し角型の磁気ヒステリシスを観測したと共に、第一原理フォノンモード計算によりその格子振動を詳細に調べ、far-IR、IR、ラマンスpektrルの測定により格子振動を捉え、熱力学的状態量についても評価を行うことが可能であることを示した。また、サブテラヘルツ波、ミリ波領域において、金属置換型 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\epsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ および $\epsilon\text{-Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$) について自然共鳴に起因する吸収特性を調べ、また、ミリ波磁気回転現象を観測した。

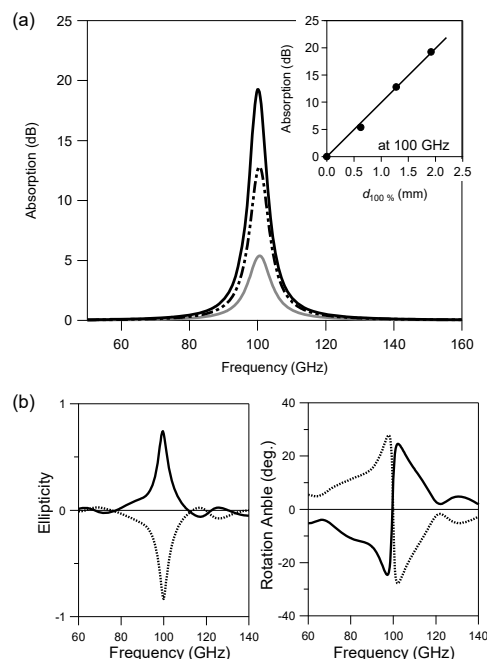


図 6. (a) $\epsilon\text{-Al}_{0.47}\text{Fe}_{1.53}\text{O}_3$ の電磁波吸収スペクトルと吸収強度プロット(挿入図)。(b) $d=2.339$ mm における楕円率(左)および(回転角)。N 極(実線)および S 極(点線)から入射した場合のスペクトルを示す。