

博士論文
Doctoral Dissertation

磁場による 200 GHz 帯吸収体の共鳴周波数の制御
(Tuning of the resonance frequency of 200-GHz-band
absorbers by magnetic fields)

令和 3 年 1 2 月博士 (理学) 申請

A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy

December 2021

東京大学大学院理学系研究科化学専攻
Department of Chemistry, Graduate School of Science,
The University of Tokyo

塚本 聖哉
Seiya Tsukamoto

Abstract

1. 序論

イプシロン酸化鉄 ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) は、 Fe_2O_3 の相の一つで、ナノメートルサイズの領域で安定した相として得ることができる。その大きな磁気異方性により、ゼロ磁場強磁性共鳴で 182GHz にミリ波吸収を示すことが報告されている。また、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中の Fe^{3+} は他の金属カチオンで置換可能であり、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 置換、 Ti^{4+} - Co^{2+} 共置換では共鳴周波数が低く (35–182 GHz)、 Rh^{3+} 置換では周波数が高く (182–222 GHz) なるとの報告もある。IoT 時代を迎え、無線通信やセンシングの分野でミリ波 (30–300 GHz) という高周波の電磁波の利用が広がっている。ミリ波は次世代の高速無線通信や 6G (or 7G) での利用が期待されており、特に「大気窓」の一つである 220 GHz 付近が重要である。そのため 220 GHz 帯のミリ波吸収体であるロジウム置換イプシロン酸化鉄 ($\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$) は注目されている。金属酸化物磁石のような磁性体の固有の共鳴周波数は、磁場をかけるとゼロ磁場の場合よりも周波数がシフトすることが知られている。110 GHz 以下の周波数領域では、この磁場効果が知られている。よってこの原理により、220 GHz 帯のミリ波吸収体の共鳴周波数をシフトさせることは、「大気窓」の中で最も高周波数であるこの帯域の有意義な利用法となることが期待されている。

本研究では、シリカマトリックス中で水酸化鉄と水酸化ロジウムを焼結することにより $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($x = 0.13$ (サンプル 1)、 0.19 (サンプル 2)) を合成し、テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) により外部磁場印加によるミリ波吸収特性の変化を測定したのでこれについて報告する。

2. ロジウム置換型イプシロン酸化鉄におけるミリ波吸収と磁場効果

目的の物質である $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ナノ磁性体をゾル-ゲル法によって合成した。まず硝酸ロジウムと酸化水酸化鉄を純水に溶かし、25% アンモニア水とオルトケイ酸テトラエチル (TEOS) を滴下して金属水酸化物の周りにシリカマトリックスを形成させた。その後、混合物を攪拌し、溶液を遠心分離し、純水で数回洗浄した。乾燥後、乳鉢で粉砕し、前駆体粉末を得た。この前駆体粉末を大気中で 1140 °C (1) または 1120 °C (2) で 4 時間焼成し、その後室温まで冷却した。焼成後の試料を水酸化ナトリウム水溶液に加え、シリカマトリックスを除去した後、洗浄、乾燥し、黒褐色の粉末試料 1, 2 を得た。

得られた試料の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を撮影したところ、それぞれ平均粒子径 $d = 14.0 \pm 5.6$ nm (1) と 14.7 ± 6.1 nm (2) のナノ粒子から構成されていることが示された。次に粉末 X 線回折測定を Cu K 線源 ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) を用いて行った。1 は 93% のイプシロン相 (orthorhombic, $Pna2_1$) と 7% のアルファ相 (rhombohedral, $R\bar{3}c$) から構成されている一方、サンプル 2 は 83% のイプシロン相と 17% のガンマ相 (cubic, $Fd\bar{3}m$) から構成されていた。各試料のイプシロン相の格子体積を Rietveld 解析から計算すると、 $V = 425.11(5) \text{ \AA}^3$ (1),

425.57(7) Å³ (**2**) であった。誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) による元素分析の結果、全試料中の Rh³⁺イオン濃度[Rh]/([Rh]+[Fe])は **1**、**2** についてそれぞれ 0.080、0.12 であることが判明した。既報のε-Rh_xFe_{2-x}O₃ の格子定数と得られた試料の Rietveld 解析の結果から、**1** 及び **2** のイプシロン相の組成はそれぞれε-Rh_{0.13}Fe_{1.87}O₃ 及びε-Rh_{0.19}Fe_{1.81}O₃ と決定された。

次に自然共鳴周波数とその磁場効果を測定するために、THz-TDS 装置を用いてミリ波領域の透過測定を行った。磁場は永久磁石 (3.5 kOe) を設置し、ペレット試料の表面に対して垂直に印加した。ペレット試料は、粉末に圧力を加えて得たものである。このペレット試料に超伝導磁石を用いて 78 kOe の磁場を垂直に印加し、その後磁場をオフにして磁化ペレットを得た。磁化されたペレットを試料ホルダーにセットし、透過スペクトルを測定した。結果、**1** は 201 GHz に、**2** は 210 GHz に吸収ピークを示した。次に THz-TDS 装置に永久磁石を設置し、永久磁石から発生する外部磁場 (H_{ex}) 下で磁化ペレットの N 極側から THz パルスを照射し、外部磁場が磁化の向きと同じ方向にかかる条件 ($H_{ex} = +3.5$ kOe) と、外部磁場が磁化の向きと反対方向にかかる条件 ($H_{ex} = -3.5$ kOe) の 2 種類について透過スペクトルを測定した。**1** について、 $H_{ex} = +3.5$ kOe の場合は吸収ピークが高周波側にシフトして 207 GHz に観測され、 $H_{ex} = -3.5$ kOe の場合は吸収ピークが低周波数側にシフトして 197 GHz に観測されることがわかった。**2** の場合、 $H_{ex} = +3.5$ kOe では 214 GHz、 $H_{ex} = -3.5$ kOe では 206 GHz に吸収ピークが観測された。

3. Landau-Lifshitz-Gilbert 方程式を用いた定性的な強磁性共鳴シミュレーション

1 と **2** のミリ波吸収に対する磁場効果を理解するために、次に示す Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) 方程式を用いて磁化のダイナミクスを解析した。

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\frac{\gamma}{1+\alpha^2}\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}} - \frac{\gamma\alpha}{(1+\alpha^2)M_S}\mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}})$$

ここで \mathbf{M} は磁化、 γ はジャイロ磁気定数、 α は減衰定数、 M_S は飽和磁化、 \mathbf{H}_{eff} は有効磁場である。有効磁場は異方性磁界(H_a)、外部磁場 (H_{ex})、電磁波磁界($H_{em} = H_0 \cos(\omega t)$)のベクトル和で表現される。本報告では、 $\gamma = 2.8025 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}\text{T}^{-1}$ 、 $\alpha = 0.05$ 、 $H_a = 70 \text{ kOe}$ 、 $-10 \text{ kOe} \leq H_{ex} \leq +10 \text{ kOe}$ 、 $H_0 = 0.1 \text{ kOe}$ をパラメータとして代入し、静磁場中の電磁波照射時の磁化ダイナミクスをシミュレーションした。計算において、電磁波 (H_{em}) の磁場成分が x 軸に平行になるように設定し、外部磁場 H_{ex} を z 軸方向(ペレット面内と垂直な方向)に印加して計算した。

また、本報告のペレット試料では、磁化過程において一軸磁気異方性の方向が磁場方向に沿って半球方向にランダムに分布していると仮定している。ランダム配向の平均をとって計算することで、シミュレーション上では、外部磁場を +3.5 kOe と -3.5 kOe かけることで、共鳴周波数は元の値からそれぞれ +5 GHz と -6 GHz シフトすることが示された。サンプル **1** (-4 GHz と +6 GHz) とサン

プル 2 (-4 GHz と +4 GHz) で観測された共鳴周波数のシフトは、計算と定性的に一致した。

4. 結論

本研究では、 ϵ -Rh_{0.13}Fe_{1.87}O₃(**1**)と ϵ -Rh_{0.19}Fe_{1.81}O₃(**2**)のゼロ磁場強磁性共鳴によるミリ波吸収が、それぞれ 201 GHz と 210 GHz で観測された。 ϵ -Rh_{0.13}Fe_{1.87}O₃では、+3.5 kOe と -3.5 kOe の外部磁場印加により、共鳴周波数が 207 GHz と 197 GHz にシフトしていることが確認された。同様に、 ϵ -Rh_{0.19}Fe_{1.81}O₃ の共振周波数は、+3.5 kOe および -3.5 kOe を印加することにより、それぞれ 214 GHz および 206 GHz にシフトすることが確認された。これらの材料が吸収する高周波のミリ波は、様々なミリ波用途への応用が期待される。特に 220 GHz は「大気の窓」の最高周波数であり、6G や 7G といった無線通信のキャリア周波数として期待されている。また、コイル電流で発生させる程度の小さな外部磁場印加により、吸収周波数を調整することが可能であり、LLG モデルを用いた定性シミュレーションでもこのことが確かめられた。よって本研究は、ミリ波帯のアイソレータやサーキュレータといった用途の実現の助けになると期待される。

(以下英訳)

1. Introduction

Epsilon iron oxide (ϵ -Fe₂O₃) is a polymorph of Fe₂O₃, which can be obtained as a stable phase in the nanometer-size region. Due to its large magnetic anisotropy, it has been reported that ϵ -Fe₂O₃ exhibits millimeter-wave absorption at 182 GHz by zero-field ferromagnetic resonance. In addition, the Fe³⁺ ions in ϵ -Fe₂O₃ can be replaced by other metal cations. The Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺-substitutions, and Ti⁴⁺-Co²⁺ co-substitution result in lower resonance frequencies (35–182 GHz), and Rh³⁺-substitution result in higher resonance frequencies (182–222 GHz). As we enter the IoT (Internet of Things) era, the usage of high-frequency electromagnetic waves called millimeter waves (30–300 GHz), is expanding in the fields of wireless communication and sensors. Millimeter waves are expected to be used in the next generation of high-speed wireless communication and 6G (or 7G), and are especially important around 220 GHz, which is one of the “windows of air”. Therefore, rhodium-substituted epsilon iron oxide (ϵ -Rh_xFe_{2-x}O₃), a millimeter-wave absorber in the 220 GHz band, has attracted much attention. It is known that in the low-frequency region below 110 GHz, the natural resonance frequency of a magnetic material, such as a metal oxide magnet, shifts more when a magnetic field is applied than when the field is zero. Therefore, by this principle, shifting the resonance frequency of millimeter-wave absorbers in the 220 GHz band is expected to be a meaningful use of this band, which has the highest frequency in the “window of air”.

In this work, I report the synthesis of ϵ -Rh_xFe_{2-x}O₃ ($x = 0.13$ (**1**) and 0.19 (**2**)) by sintering iron oxide hydroxide with rhodium hydroxide in a silica matrix. The change in millimeter-wave absorption properties by application of an external magnetic field was measured using terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS).

2. Millimeter-wave absorption and magnetic field effect on ϵ -Rh_xFe_{2-x}O₃

The target compounds, ϵ -Rh_xFe_{2-x}O₃ nanomagnets, were synthesized by the sol-gel method. Firstly, rhodium nitrate and β -iron hydroxide oxide were dissolved in pure water, then 25% NH₃ aq. and tetraethyl orthosilicate were added dropwise to form a SiO₂ matrix around the metal hydroxide. The mixture was stirred, and the precursor was separated by centrifugation and washed several times with water. After drying and grinding in a mortar, the precursor was obtained. The precursors were sintered at 1140 °C (**1**) or 1120 °C (**2**) for 4 h in the air, and then cooled to room temperature. The sintered samples were added to a sodium hydroxide solution to remove the SiO₂ matrix, and then washed and dried to obtain blackish-brown powder samples **1** and **2**.

Transmission electron microscopy (TEM) images of the obtained samples showed that they consisted of nanoparticles with an average particle size of $d = 14.0 \pm 5.6$ nm (**1**) and 14.7 ± 6.1 nm (**2**), respectively. X-ray powder diffraction (XRD) patterns were measured using a Cu K α source ($\lambda = 1.5418$ Å). **1** consisted of 93% epsilon phase (orthorhombic, $Pna2_1$) and 7% alpha phase (rhombohedral, $R\bar{3}c$). On the other hand, **2** consisted of 83% epsilon phase and 17% gamma phase (cubic, $Fd\bar{3}m$). The lattice volume of the epsilon phase of each sample was calculated from Rietveld analysis, to be $V = 425.11(5)$ Å³ (**1**) and $425.57(7)$ Å³ (**2**), respectively. Elemental analysis by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) showed that the concentrations of the Rh³⁺ ions in the whole sample, $[Rh]/([Rh]+[Fe])$, were 0.080 and 0.12 for **1** and **2**, respectively. From the previously reported lattice parameters of ϵ -Rh_xFe_{2-x}O₃ and the results of Rietveld analysis for the obtained samples, the formula of the epsilon phases of **1** and **2** were determined to be ϵ -Rh_{0.13}Fe_{1.87}O₃ and ϵ -Rh_{0.19}Fe_{1.81}O₃, respectively.

To measure the natural resonance frequency and its magnetic field effect, transmission measurements in the millimeter-wave region were performed using a THz-TDS system. Pellet samples were obtained by adding pressure to the powder samples. To magnetize the pellets, an external magnetic field of 78 kOe was applied perpendicularly to the pellet samples using a superconducting magnet, and then the magnetic field was turned off. The magnetized pellets were set in a sample holder, and the transmission spectra were measured. **1** showed an absorption peak at 201 GHz, and **2** showed an absorption peak at 210 GHz. A permanent magnet (3.5 kOe) was installed in the THz-TDS system

and external magnetic field was applied perpendicular to the surface of the pellet samples. THz pulses were irradiated from the N-pole side of the magnetized pellets under an external magnetic field (H_{ex}) generated from the permanent magnet, and the transmission spectrum was measured for two conditions: one where the external magnetic field is applied in the same positive direction as the pellet magnetization ($H_{\text{ex}} = +3.5$ kOe), and one where the external magnetic field is applied in the opposite direction to the pellet magnetization ($H_{\text{ex}} = -3.5$ kOe). In the case of **1**, when $H_{\text{ex}} = +3.5$ kOe, the absorption peak shifts to a higher frequency and is observed at 207 GHz, and when $H_{\text{ex}} = -3.5$ kOe, the peak shifts to a lower frequency and is observed at 197 GHz. For **2**, the absorption peaks are observed at 214 GHz for $H_{\text{ex}} = +3.5$ kOe and 206 GHz for $H_{\text{ex}} = -3.5$ kOe.

3. Qualitative ferromagnetic resonance simulation using the Landau-Lifshitz-Gilbert equation

To understand the magnetic field effect on the millimeter-wave absorption of **1** and **2**, the magnetization dynamics were analyzed using the Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) equation:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\frac{\gamma}{1+\alpha^2}\mathbf{M}\times\mathbf{H}_{\text{eff}} - \frac{\gamma\alpha}{(1+\alpha^2)M_s}\mathbf{M}\times(\mathbf{M}\times\mathbf{H}_{\text{eff}})$$

where \mathbf{M} is magnetization, γ is gyromagnetic constant, α is damping factor, M_s is saturation magnetization, and \mathbf{H}_{eff} is an effective magnetic field, which is described by the vector summation of the anisotropic field (\mathbf{H}_a), external magnetic field (\mathbf{H}_{ex}), and magnetic field of electromagnetic wave ($\mathbf{H}_{\text{em}} = H_0 \cos \omega t$). Herein, the magnetization dynamics under electromagnetic irradiation in a static magnetic field were simulated, assuming the following parameters: $\gamma = 2.8025 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$, $\alpha = 0.05$, $H_a = 70$ kOe, $-10 \text{ kOe} \leq H_{\text{ex}} \leq +10 \text{ kOe}$, and $H_0 = 0.1$ kOe. In the calculation, the magnetic field component of electromagnetic wave (\mathbf{H}_{em}) was set parallel to the x -axis, and the external magnetic field \mathbf{H}_{ex} was applied in the z -axis direction (perpendicular to the pellet plane).

In the present pellet samples, the direction of uniaxial magnetic anisotropy is assumed to be randomly distributed in the hemisphere along the magnetic field direction during the magnetization process. By taking the average of random orientations, the simulations showed that the resonance frequency (f_r) shifts by +5 and -6 GHz from the original value by applying an external magnetic field of +3.5 kOe and -3.5 kOe respectively. The observed resonance frequency shifts of sample **1** (-4 and +6 GHz) and sample **2** (-4 and +4 GHz) qualitatively agree with the calculation.

4. Conclusion

In this study, millimeter-wave absorption by zero-field ferromagnetic resonance in ϵ -Rh_{0.13}Fe_{1.87}O₃ and ϵ -Rh_{0.19}Fe_{1.81}O₃, were observed at 201 GHz and 210 GHz, respectively. In the case of ϵ -Rh_{0.13}Fe_{1.87}O₃, the resonance frequency shifted to 207 and 197 GHz by application of an external magnetic field of + 3.5 kOe and -3.5 kOe, respectively. Similarly, the resonance frequency of ϵ -Rh_{0.19}Fe_{1.81}O₃ showed a shift to 214 GHz and 206 GHz by the application of +3.5 kOe and -3.5 kOe, respectively. The high-frequency millimeter-waves absorbed by these materials are expected to be applied to various millimeter-wave applications. In particular, 220 GHz is the highest frequency of the “windows of air” and is expected to be the carrier frequency for 6G or 7G wireless communications. In addition, the absorption frequency can be tuned by the application of an external magnetic field, as small as that generated by a coil current, and this was confirmed by using the LLG simulation qualitatively. Therefore, this study is expected to help to realize the application of millimeter-wave band isolators and circulators.

目次

第1章	序論	1
1.1.	ミリ波とその用途	1
1.2.	電磁波吸収体	1
1.3.	イプシロン酸化鉄	3
1.4.	LL 方程式と LLG 方程式	7
1.5.	本研究の目的	8
第1章の図表		9
第2章	ロジウム置換型イプシロン酸化鉄におけるミリ波吸収と磁場効果	16
2.1.	緒言	16
2.2.	実験	16
2.3.	結果・考察	20
2.5.	結論	23
第2章の図表		24
第3章	Landau-Lifshitz-Gilbert 方程式を用いた定性的な強磁性共鳴シミュレーション	42
3.1.	緒言	42
3.2.	計算	42
3.3.	結果・考察	46
3.4.	結論	46
第3章の図表		47
第4章	本研究のまとめ及び今後の展望	55
補遺		57
補遺の図表		64
参考文献		71
引用論文リスト		77
謝辞		78

第1章 序論

1.1. ミリ波とその用途

ミリ波とは、電界と磁界の振動が空間中を伝搬する物理現象である電磁波のうち、周波数帯域30–300 GHzの電磁波である。用途の広がりから、近年注目を受けている周波数帯域である。

例えばミリ波は無線通信のキャリアに用いられることが期待されており、従来キャリアに用いられていたマイクロ波に比べて周波数が高いために、送受信データの大容量化が可能であるため IoT (Internet of Things)時代を迎えた社会において、無線通信の分野で注目を受けている。図 1-1 に示すように、ワイヤレス・ギガビット(WiGig)の通信プロトコル、自動車用ミリ波レーダー、先進運転支援システム(ADAS)などにミリ波が使われている[1–5]。また、ミリ波は第6世代移動通信システム(6G)や7G [6,7]と呼ばれる次世代高速無線通信にも活用されることが期待されている。特に 35, 94, 140, 220 GHz といった特定の帯域は、「大気窓」と呼ばれる重要な周波数である。これらの周波数帯は、大気による吸収損失が少ないため、無線通信のキャリア電波として適している。

無線通信以外でも、集光型ミリ波アシスト磁気記録(F-MIMR: Focused Millimeter Wave-Assisted Magnetic Recording)と呼ばれる新磁気記録方式において、ミリ波の活用が研究されている[8]。この記録方式は、磁気記録ヘッドの磁気記録媒体への書き込みをミリ波の照射によりアシストするものであり、これによって磁気記録媒体における記録容量の限界問題を解決することが期待されている。熱安定性が高く磁気記録ヘッドのみでは記録しづらい磁性粒子に対しミリ波を照射することで磁化の反転を容易にすることが狙いである。

一方で、こういったミリ波の活用が広がるに伴い、電磁波同士の干渉ノイズ等を避けるために、ミリ波を吸収できる電磁波吸収材料の需要が高まっている。

1.2. 電磁波吸収体

近年我々の生活では、ラジオなどの通信に使われたり、電子レンジなどの電子機器から発振されるなどして様々な電磁波が飛び交っている。こういった電磁環境の中で、電磁波同士の干渉やノイズといった悪影響が起きる場合があり、電磁波障害として対策が必須である。

そのため、余分な電磁波同士の干渉ノイズを防ぐことが重要である。そのために用いられるのが、入射した電磁波のエネルギーを熱エネルギーに変換することによって電磁波を吸収する電磁波吸収体である。活用例としては、車載レーダーにおいて他の車や障害物により乱反射した電磁波による誤作動を防ぐこ

とを目的とした活用があげられる。電磁波吸収体は、その吸収メカニズムによっていくつかの種類に分けられ、吸収可能な周波数帯域も様々である。吸収メカニズムの一つについて以下に述べる。

強磁性体(詳しい説明は補遺 1 を参照)に電磁波を入射すると、電磁波の磁界成分によって磁化は強磁性体固有の異方性磁界ベクトルのまわりを図 1-2 のように歳差運動をはじめめる。その歳差運動は、特定の周波数電磁波に対し共鳴現象を起こし、結果として電磁波が吸収される。この吸収効果を、自然共鳴もしくはゼロ磁場下強磁性共鳴と呼び、強磁性共鳴の一種として知られる(強磁性共鳴については補遺 2 を参照)。一軸磁気異方性の強磁性体においては、自然共鳴における共鳴周波数 f_{ZFMR} は、磁性体固有の磁気異方性による異方性磁界 H_a と、磁気回転比 γ を用いて以下のように表せることが知られている[9]。

$$f_{\text{ZFMR}} = \gamma H_a \quad (\text{式 1-1})$$

また、一軸磁気異方性の材料では、異方性磁界 H_a は強磁性体の保磁力 H_c に比例するため、共鳴周波数 f_{ZFMR} と保磁力 H_c も同様に比例関係にあることが分かっている。そのため、磁気異方性が強く、保磁力の大きい磁性体ほど、より高い周波数でこの共鳴は発生し、吸収することができる。

自然共鳴および外部磁場下における強磁性共鳴は、磁化の動的な振る舞いにより生じる現象であるため、その解析においては磁化の時間ダイナミクスを記述する方程式から出発することとなる。特によく知られているのが Landau-Lifshitz 方程式、Landau-Lifshitz-Gilbert 方程式などであり、1.4 節で記述する。

一方、自然共鳴現象により電磁波を吸収する強磁性体としては、イットリウム鉄ガーネット($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)やスピネルフェライト(MFe_2O_4)、ヘキサフェライト($\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$)などの強磁性体がよく知られている。このうち、イットリウム鉄ガーネットやスピネルフェライトはマイクロ波(3–30 GHz)領域、ヘキサフェライトはマイクロ波領域からミリ波領域にかけて共鳴効果による吸収を持つ[10–38]ことが報告されている。これらの電磁波吸収材料の自然共鳴周波数は外部磁場の印加により制御できることが知られており、特にヘキサフェライトは高い結晶磁気異方性を持つために最高 110 GHz 付近まで自然共鳴による電磁波吸収と外部磁場による制御が報告されているマイクロ波及びミリ波吸収体である[33–38](他の電磁波吸収材料については補遺 2 を参照)。

また、より高周波数帯域のミリ波を吸収可能なミリ波吸収体としては、イプシロン酸化鉄という強磁性体が、自然共鳴効果により高周波数のミリ波領域の電磁波を広く吸収できる[39–45]ことから、今後のミリ波社会において重要な役割を担うことが期待されている。このイプシロン酸化鉄について次に述べる。

1.3. イプシロン酸化鉄

1.3.1. 無置換型イプシロン酸化鉄

イプシロン酸化鉄(ϵ -Fe₂O₃)は、酸化鉄Fe₂O₃の多形の一つであり、フェリ磁性を示す強磁性体である。他には α -Fe₂O₃, β -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, ζ -Fe₂O₃と名付けられている4つの相が現在確認されており、それぞれ異なる構造を持つ[46–50]ことが知られている(α -Fe₂O₃, β -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, ζ -Fe₂O₃の性質については補遺3を参照)。

ϵ -Fe₂O₃はForrestierらが1934年に初めてその存在を確認し[51]、ナノ粒子の状態安定相として生成することが知られている。2004年に、逆ミセル法とゾル-ゲル法を組み合わせた合成法により初めて単相で合成された[52]。結晶構造は斜方晶系(orthorhombic), 空間群 $Pna2_1$ をとり、図1-3のように単位格子中に非等価な4つのFe³⁺サイトを持つことが分かっている[49]。室温(300 K)で20 kOeを超える巨大保磁力を持つという特徴があり、金属酸化物中で最大級の保磁力を持つ。強い磁気異方性を持つため、超常磁性限界が7.5 nmと小さく、図1-4に示すようにナノサイズでも大きい保磁力を持つ磁性粒子[53]として、注目を受けている。

磁気異方性の起源について以下に述べる。 ϵ -Fe₂O₃の結晶構造中の4つの非等価なサイトは、図1-3のようにそれぞれ歪んだ6配位八面体型(FeO₆)のA, Bサイト、6配位八面体型(FeO₆)のCサイト、そして4配位四面体型(FeO₄)のDサイトに分類される。第一原理計算の結果から、これらのサイトに入ったFe³⁺は、B, Cサイトに入ったスピンは平行に配列し、A, Dサイトに入ったスピンは反平行に配列するため、その差し引きにより自発磁化を持つフェリ磁性体であることが分かっている。Dサイトまわりの配位数が少なく、働く超交換相互作用が弱いためDサイトの副格子磁化が他よりも少ないために、B, Cサイトの副格子磁化方向に自発磁化が発現する[54]。

また、 ϵ -Fe₂O₃が強い磁気異方性を持つ要因は、BサイトのFe³⁺の3d軌道におけるスピン軌道相互作用から導かれる。まず、スピン軌道相互作用エネルギー w は軌道角運動量 L 、スピン角運動量 S 、スピン軌道相互作用定数 λ により次のように表せる[55]。

$$w = \lambda L \cdot S \tag{式 1-2}$$

Fe³⁺の3d軌道においてはフントの法則を満たすようにスピンの5個入るため、3d軌道における軌道角運動量 L は0、スピン角運動量 S は5/2をとり、スピン軌道相互作用エネルギー $w = 0$ となる。一方で、第一原理計算から、BサイトにおけるO²⁻の2p軌道とFe³⁺の3d軌道(d⁵)とが混成しており、O²⁻の2p軌道からFe³⁺の3d軌道への電荷移動が起きている。これによりFe³⁺の3d軌道がd^{5+q}(q は移動してきた電荷量)となることで、d⁵の状態ではゼロであった軌道角運動量

L が、電荷 q が移動してきた影響で $L \neq 0$ となり、 $w \neq 0$ となる。そのため B サイトの Fe^{3+} はスピン軌道相互作用を通じて a 軸方向に磁気異方性を発現し、全体としても a 軸方向の強い結晶磁気異方性を持つ[56]。

また、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ はナノサイズ領域でのみ安定相として発現し、図 1-5 のように、酸化鉄は粒径によって相の安定性が変化することが報告されている[49]。この現象は、次のように表されるギブスエネルギー G により説明できる。

$$G = G_B + \frac{6V_m}{d} G_S \quad \text{式(1-3)}$$

(G_B : バルクの自由エネルギー、 V_m : モル体積、 d : 粒径、 G_S : 表面の自由エネルギー)

表面自由エネルギー G_S は粒径 d と反比例の関係にあり、粒径が大きければバルク自由エネルギーの影響が大きく、粒径が小さければ表面自由エネルギーの影響が大きくなるため、最安定相は粒径によって図 1-5 のように変化する。酸化鉄の 4 相について、バルクの自由エネルギーと表面の自由エネルギーをそれぞれ $G_B(x)$, $G_S(x)$ ($x = \gamma, \varepsilon, \beta, \alpha$) とすると、次のような関係性が成り立つとき、

$$\begin{aligned} G_B(\gamma) > G_B(\varepsilon) > G_B(\beta) > G_B(\alpha) \\ G_S(\gamma) < G_S(\varepsilon) < G_S(\beta) < G_S(\alpha) \end{aligned} \quad \text{(式 1-4)}$$

粒径が大きくなるに従って $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ と 4 相の間で相転移していく。その結果、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相はナノサイズの一定領域で安定となる[49]。

一方、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は、フェリ磁性体であるために自然共鳴により特定の電磁波を吸収する。その共鳴周波数は 182 GHz であり[39]、ミリ波吸収材料として強く期待されている。この高い共鳴周波数は、高い保磁力及び強い磁気異方性に由来する。また、その共鳴周波数は粒径によって変化し、粒径が小さいほど低周波数側にシフトすることも報告されている[57]。

また、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中の Fe^{3+} を他の金属イオン (Ga^{3+} , Al^{3+} , Rh^{3+} など) で置き換えることにより、磁気特性およびミリ波吸収特性が変化することが報告されている。これまでに様々な金属置換型イプシロン酸化鉄が報告されており(詳しくは補遺 4 を参照)、そのミリ波吸収特性は 35–222 GHz で制御可能である[39–45]。金属イオンの種類によって優先して置換する鉄サイトは異なり、それに伴い $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の磁性及びミリ波吸収特性に与える影響も異なる。特にロジウム置換型イプシロン酸化鉄 $\varepsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ は、182–222 GHz 領域に自然共鳴によるミリ波吸収を示す[44, 45]ことから、次世代高速無線通信への活用も期待される重要なミリ波吸収材料である。この $\varepsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ について次に説明する。

1.3.2. Rh 置換型イプシロン酸化鉄

$\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ は、2012 年にメソポーラスシリカを用いた合成法によって初めて合成された金属置換型イプシロン酸化鉄である。 Rh^{3+} は、金属置換の際に C サイトに優先的に置換していくことが報告されている [44, 45]。これは $\text{Rh}^{3+}(0.665 \text{ \AA})$ のイオン半径が $\text{Fe}^{3+}(0.645 \text{ \AA})$ とほぼ同じ大きさのために、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の 4 つの非等価な鉄サイトの中でも C サイトに優先して置換するためと考えられる。副格子磁化は主にサイトに存在するスピンの由来して増減するので、金属置換されたサイトのスピン量子数が変化することで飽和磁化の増減が起きる。 Rh^{3+} のスピン量子数は電子配置より $S = 0$ ($[\text{Kr}]4d^65s^0$) であり、 Fe^{3+} のスピン量子数 $S = 5/2$ ($[\text{Ar}]3d^54s^0$) に対し $S = 0$ であるため、C サイトのスピンが減少し、C サイトの持つ副格子磁化が小さくなる。 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は B, C サイトの副格子磁化と A, D サイトの副格子磁化の差し引きにより自発磁化を発現しているため、C サイトの副格子磁化が小さくなると、磁化が減少する(図 1-6)[44, 45]。

一方で、Rh 置換によって保磁力と共鳴周波数が増加することが報告されており、特に $\epsilon\text{-Rh}_{0.19}\text{Fe}_{1.81}\text{O}_3$ では保磁力が 28.1 kOe、共鳴周波数が 222 GHz にまでシフトする(図 1-7)[45]。第一原理計算の結果、この原因は C サイトに置換した Rh^{3+} イオンの 4d 軌道と A サイトの Fe^{3+} イオンの 3d 軌道の間で、 O^{2-} イオンの 2p 軌道を介した強い軌道混成が起こることによって磁気異方性が強くなったためと考えられている [44]。また、 Fe^{3+} イオン以外の金属イオンで置換することにより、サイト間の相互作用が弱まることが計算の結果示唆されており [54]、このため吸収ピークの線幅は Rh 置換量が増えることでブロード化する [44, 45]。他の原因としては、金属置換の不均一性や粒径の不均一性の影響も考えられる [57]。

以上から、大気窓(220 GHz)に近い周波数を吸収可能な高周波ミリ波吸収材料として Rh 置換型イプシロン酸化鉄は注目されている。

一方で、外部磁場の自然共鳴効果への影響についてはこれらの Rh 置換型イプシロン酸化鉄については報告されていない。また、Rh 置換によって図 1-5 で述べたイプシロン相の安定性が変化し、無置換型よりも単相で得やすい粒径範囲が狭くなっていることが示唆されている [45]。次に $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の合成法について述べる。

1.3.3. 合成法

$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は、ナノサイズの状態で焼結することにより、水酸化鉄などの鉄原料から $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相を経由して得られる。しかし焼結過程で粒成長が起きるため、ただ焼結するだけでは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相や $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相が得られてしまい単相合成は難しい。ナノサイズの粒子は凝集しやすく、そこに熱を加えると互いに衝突し、激しく粒成長してしまうため、とくに焼成中に粒子を衝突しづらくする工夫が重要である。複相で得られる合成法を含め合成手法は多種多様であり、ここでは

これまでに無置換型イプシロン酸化鉄およびRh置換型イプシロン酸化鉄を合成してきた合成法について述べる。

一つは、逆ミセル法とゾル-ゲル法を組み合わせた合成法で、これは2004年に初めて単相の無置換型イプシロン酸化鉄が合成された際に用いられた[52]。この手法では、界面活性剤を加えることで形成する逆ミセルを利用する。つまり、臭化セチルトリメチルアミン(CTAB)を反応溶液に加えることで、鉄水酸化物(Fe^{3+} イオンとアンモニアの反応物)を生成したナノサイズの逆ミセル中に取り込む。次にテトラエトキシシラン(TEOS)を加水分解することにより得られる二酸化ケイ素で逆ミセルごと被覆することにより、焼成時の粒子の動きを抑制し、粒成長を抑えるのである。この手法は前半部分が逆ミセル法、後半部分がゾル-ゲル法の手法を用いていることが特徴である[52]。

次に、2012年にRh置換型イプシロン酸化鉄の合成に用いられた[44]メソポーラスシリカを用いた合成法について述べる。細孔を持つ二酸化ケイ素であるメソポーラスシリカを粒成長の抑制に利用しているところが特徴である。界面活性剤を鋳型として用いたゾルゲル法により予め合成したメソポーラスシリカ[58, 59]と硝酸鉄(III)をメタノール溶媒中で混合することでメソポーラスシリカの細孔中に鉄原料を取り込み、乾燥後1200°C程度で焼成することで、粒成長を細孔中で抑制している。この手法では、平均粒径が35 nm、保磁力が22.5 kOeと他のウェットプロセスの手法より大きい粒径と保磁力を持つ単相 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が合成された[44]。

最後にゾル-ゲル法について述べる。 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の合成手法の一つであり、出発物質にアンモニア水を加えることで鉄水酸化物を生成し、そこにTEOSを加えて二酸化ケイ素により被覆してから焼結することで粒成長を抑制する手法である。二酸化ケイ素は他の合成法と同じくNaOH溶液と反応させることで除去できる。出発物質として異なる鉄原料を用いることで最終生成物の粒径や収量が大きく変わるのが特徴である。出発物質として硝酸鉄を用いた合成法が2013年のRh置換型イプシロン酸化鉄の合成報告[45]、粒径が6 nm以下の酸化水酸化鉄ナノ粒子ゾルを用いた合成法が2015年の無置換型イプシロン酸化鉄の合成報告[53]、四酸化三鉄(Fe_3O_4)ナノ粒子を用いる方法が2018年の無置換型イプシロン酸化鉄の合成報告[60]について報告されている。硝酸鉄を用いる合成法と酸化水酸化鉄ナノ粒子ゾルを用いる合成法は、出発物質に置換金属原料(硝酸塩など)を加えることにより容易に金属置換が行えるのが特徴である。また、硝酸鉄を用いる合成は粒径のばらつきが比較的大きいものの、比較的大量に合成することが可能である[45]。一方で酸化水酸化鉄ナノ粒子ゾルを用いる合成は、ここまで述べた合成法に比べて粒径のばらつきが比較的小さくイプシロン相を単相で得やすいといった特徴があり[53]、それぞれ目的に合わせて使い分けることが可能である。

以上より、本研究では、他の合成法と比較して、イプシロン相を単相で得やすい合成法である酸化水酸化鉄ナノ粒子ゾルを用いるゾル-ゲル法をRh置換型イプシロン酸化鉄の合成法として採用した。

1.4. LL 方程式と LLG 方程式

強磁性体中の磁化は、特に外部磁場が印加されていない状態では磁気異方性の方向、つまり異方性磁界の方向を向いている。しかしここに外部磁場などの磁界を加えると、磁化はその影響を受けて歳差運動し始める。これをジャイロ磁気効果といい、この時の磁化には歳差運動をしようとする力と、歳差運動を止めようとする力の二つが働く。1935年にこの磁化の運動方程式について提唱したのが Landau と Lifshitz であり、彼らは以下のような Landau-Lifshitz 方程式(LL 方程式)と呼ばれる式により、磁化の時間ダイナミクスを記述した[61]。

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}} - \lambda\mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}) \quad (\text{式 1-5})$$

ただし、 \mathbf{M} は磁化ベクトル、 γ は磁気回転比、 λ は制動定数(> 0)、 \mathbf{H}_{eff} は有効磁界である。有効磁界とは磁化に影響を与える磁界(異方性磁界、外部磁場、交換磁界、反磁界など)のベクトル和であり、磁化は実際にはこの有効磁界の周りを図 1-8 のように歳差運動する。LL 方程式において、右辺の第一項は磁化の有効磁界まわりの歳差運動、第二項は磁化運動の有効磁界方向への減衰(緩和)を示している。

1955年、Gilbert はこの第二項の磁化運動の緩和項を、時間に依存する項に書き換え、

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}} + \frac{\alpha}{M_S}\mathbf{M} \times \frac{d\mathbf{M}}{dt} \quad (\text{式 1-6})$$

以上のような式で磁化のダイナミクスを記述した[62]。ただし M_S は飽和磁化、 α はギルバート減衰定数である。この式は Landau-Lifshitz-Gilbert 方程式(LLG 方程式)と呼ばれ、減衰が十分強い磁化ダイナミクスについても記述することができる。

また、LLG 方程式に stochastic noise(確率論的ノイズ)を導入することで、温度効果を記述できるようになった stochastic Landau-Lifshitz-Gilbert 方程式(sLLG 方程式)を用いることにより、不均一な磁化系における時間発展スピンドイナミクスをシミュレーションした報告もある [8, 63–66]。

自然共鳴においては、磁化の歳差運動と電磁波が共鳴して吸収が起きるため、LL 方程式や LLG 方程式を用いて磁化の歳差運動を記述することで、自然共鳴をはじめとする強磁性共鳴による電磁波吸収の解析やシミュレーションを行えると考えられる。

1.5. 本研究の目的

強磁性体は、その磁気異方性に由来する強磁性共鳴効果により高い周波数の電磁波を吸収することができる。特に、イプシロン酸化鉄は、ナノ粒子の状態が高い保磁力を持つ強い磁気異方性を示す磁性体であるために、ゼロ磁場下強磁性共鳴により 182 GHz という高周波数ミリ波を吸収する[39]。さらに、中心金属の鉄を金属置換して磁気特性を制御することで、35–222 GHz の広い範囲で共鳴周波数を制御できる[39–45]。この周波数範囲は大気の窓と呼ばれる高速無線通信のキャリア周波数として期待される重要な周波数(35, 94, 140, 220 GHz)を含んでいるため、金属置換型イプシロン酸化鉄はミリ波吸収体として注目を集めている。特に $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ は、図 1-7 に示すように 182–222 GHz の大気の窓で最も高周波数である帯域を含む範囲に共鳴周波数を示す[44, 45]ため、6G や 7G といった次世代高速無線通信[6, 7]において重要な役割を果たすことが期待される。

一方で外部磁場を印加することで共鳴周波数が制御可能なことが分かっており、バリウムフェライトやイットリウム鉄ガーネットなどの様々な強磁性体において、マイクロ波領域だけでなく 30–110 GHz のミリ波領域でも様々な共鳴周波数制御の報告があった[12–16, 33–38]。

しかし、ミリ波の中でも比較的高周波数側の領域、特に 200 GHz 以上の帯域においては、外部磁場印加による共鳴周波数の制御の報告はいまだない。この帯域で、外部磁場を印加することで細かく共鳴周波数を制御できれば、今後のミリ波社会の発展の助けとなると考えられる。

そのため本研究では、200 GHz 帯に吸収を持つミリ波吸収材料として、過去にロジウム置換を行うことによって 222 GHz まで共鳴周波数が制御できることが報告されている[45]イプシロン酸化鉄に着目し、200 GHz 帯という次世代高速無線通信の採用が期待される帯域において、共鳴周波数に対する外部磁場の影響を調べることを目的とする。

第 2 章ではロジウム置換型イプシロン酸化鉄ナノ粒子の合成を、酸化水酸化鉄ナノ粒子を出発物質としたゾル-ゲル法[53]により行い、そのミリ波吸収特性を外部磁場下で測定し、その影響を検討した。

第 3 章では、共鳴周波数に対する外部磁場の影響について、Landau-Lifshitz-Gilbert 方程式[62]を用いた定性的なモデルで磁化ダイナミクスをシミュレーションし、その結果を第 2 章で測定した結果と比較することにより、実際の外部磁場下における共鳴現象のメカニズムの説明を試みた。

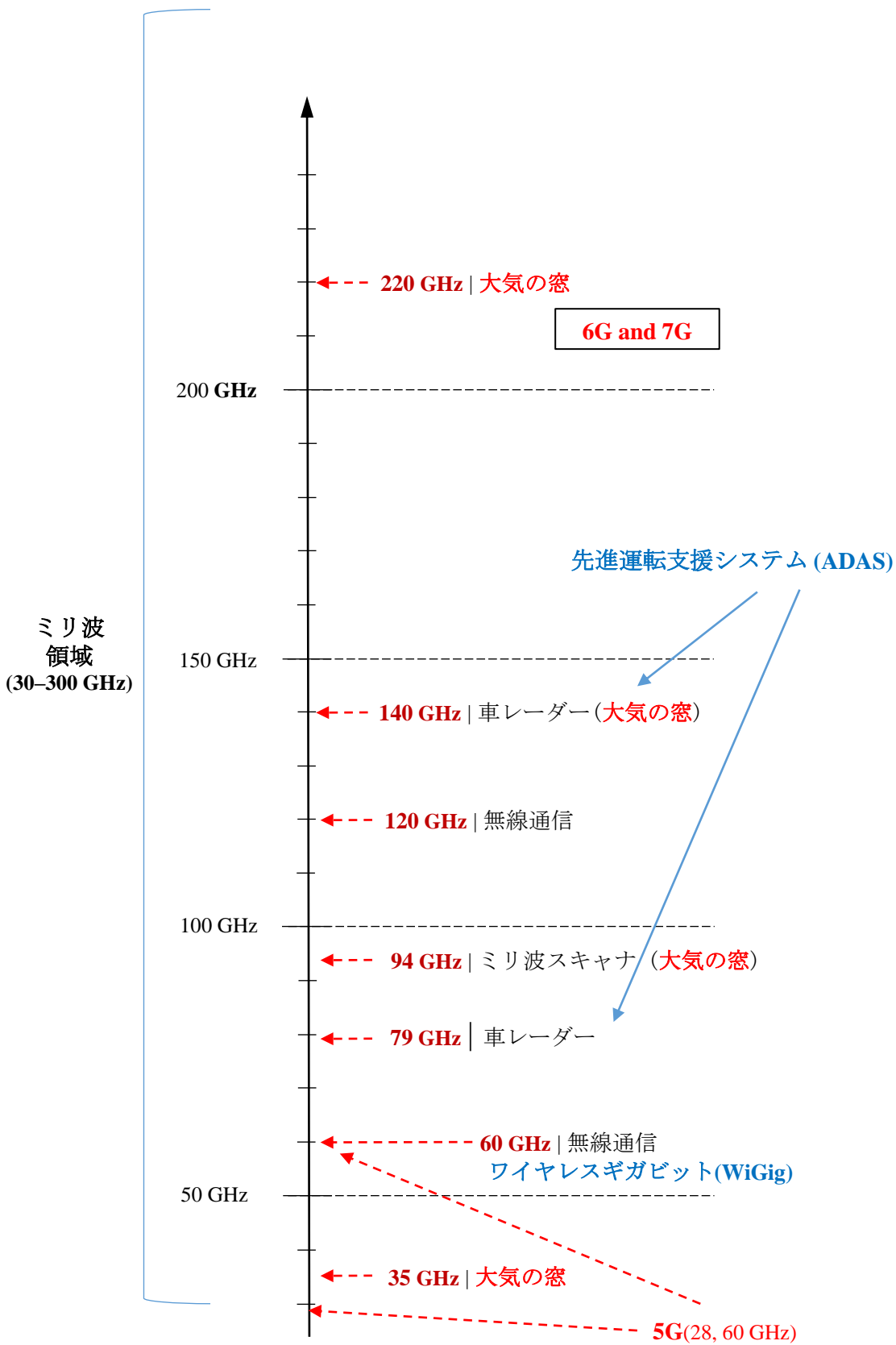


図1-1. ミリ波領域とミリ波アプリケーション[10-16]

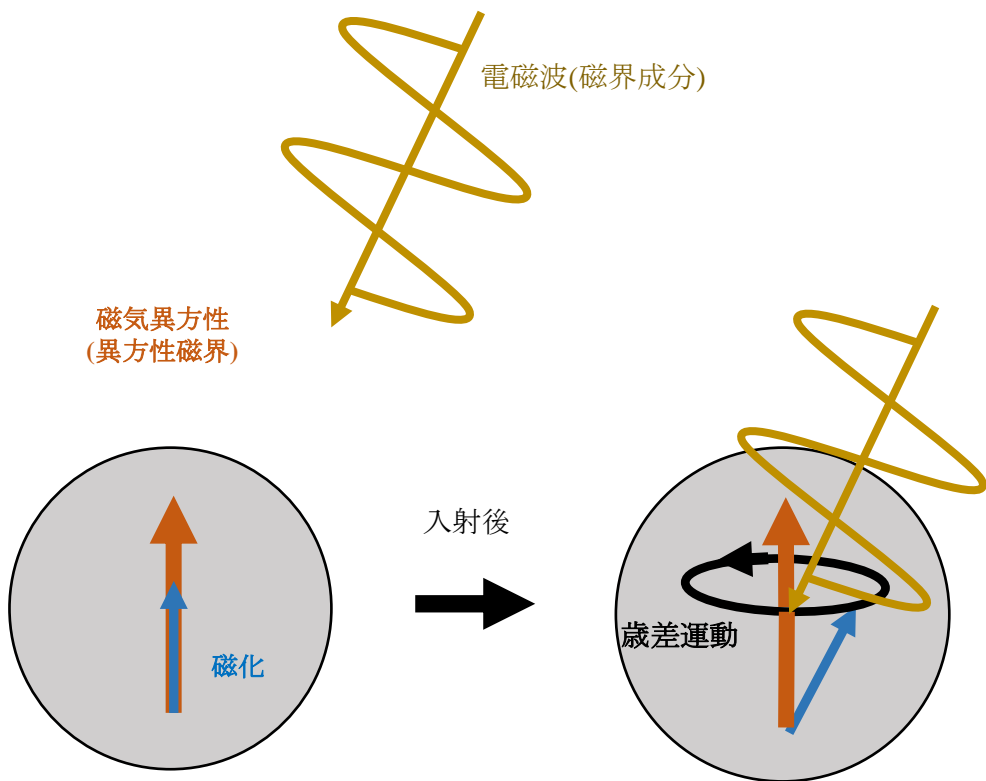
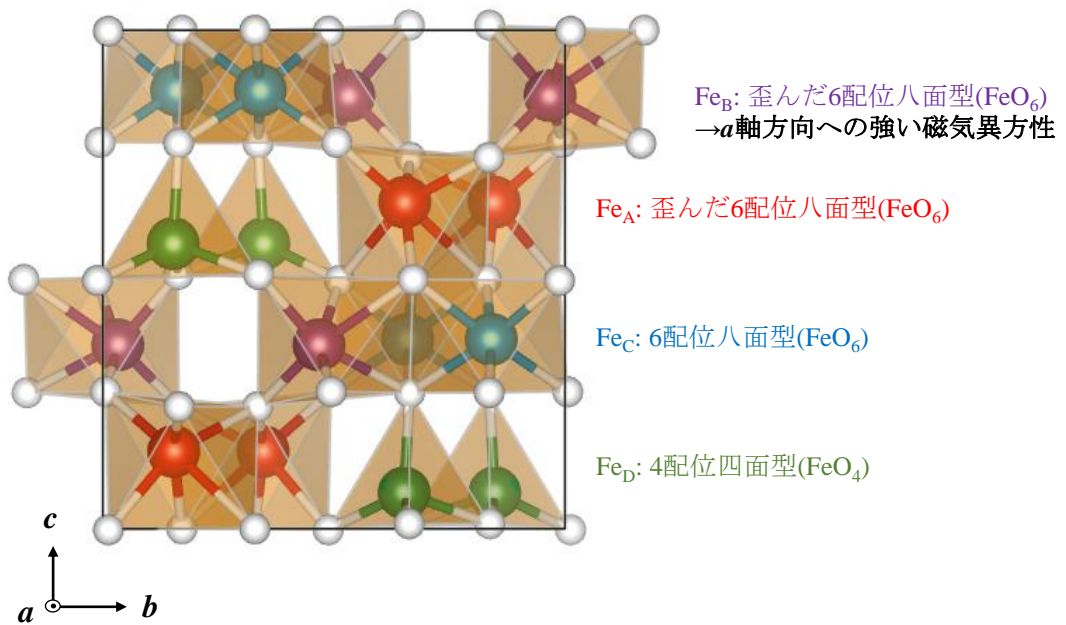
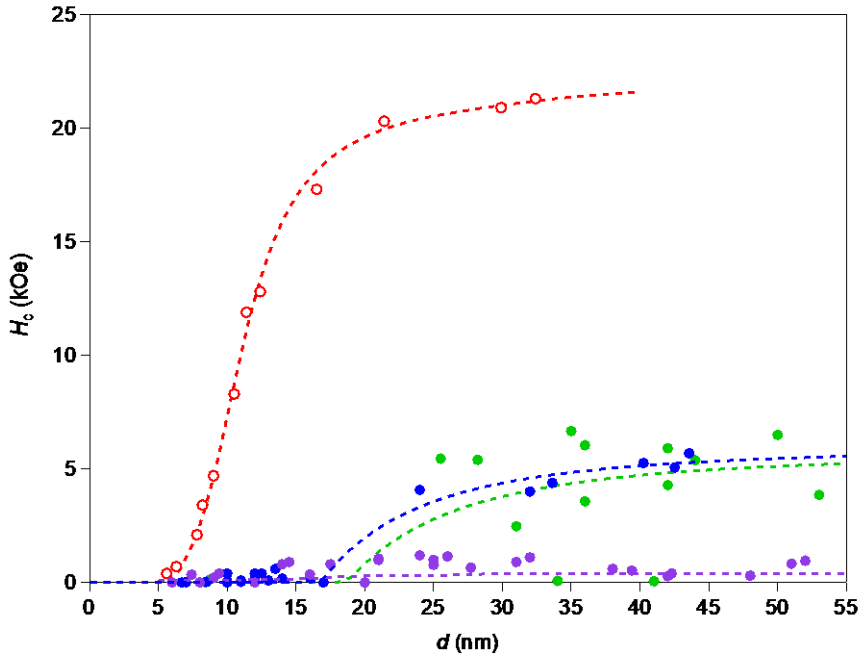


図1-2. 自然共鳴の模式図[9].



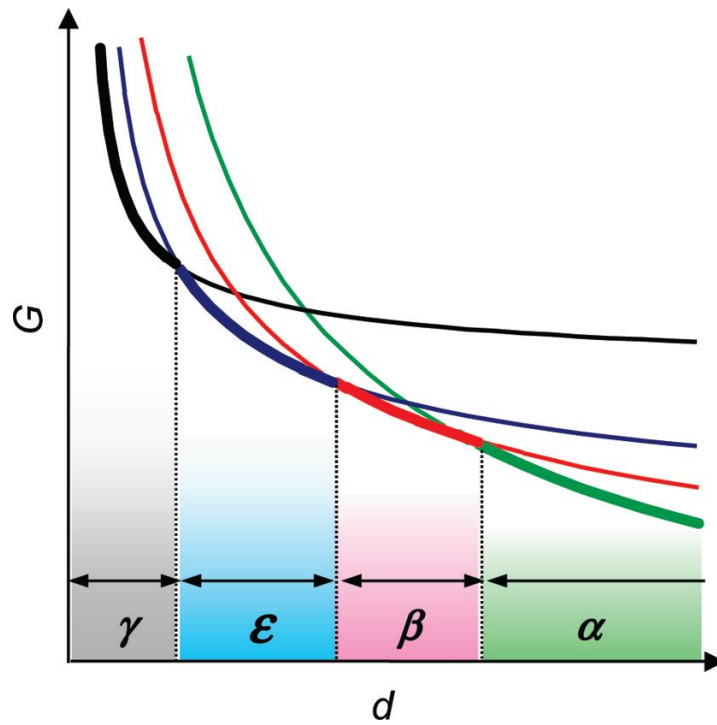
結晶構造	orthorhombic
空間群	$Pna2_1$
$a / \text{\AA}$	5.9035
$b / \text{\AA}$	8.7880
$c / \text{\AA}$	9.4758

図1-3. ϵ - Fe_2O_3 の結晶構造と格子定数. 白球は酸素原子, 赤球はAサイト, 紫球はBサイト, 青球はCサイト, 緑球はDサイトの鉄原子を表している[49].



Reprinted (adapted) with permission from (*Sci. Rep.* **2015**, 5, 14414.)
 Copyright © (2015) Creative Commons 4.0.

図1-4 : ϵ - Fe_2O_3 (赤), $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (青), $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (緑), CoFe_2O_4 (紫)
 の保磁力 (H_c) vs. 粒径 (d)プロット[53](点線はアイガイド).



Reprinted with permission from (*J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18299.)
 Copyright © (2009) American Chemical Society.

図1-5. Fe_2O_3 各相のギブスエネルギー(G) 対 粒径(d)の関係[49].
 (黒は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 青は $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 赤は $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 緑は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を表す)

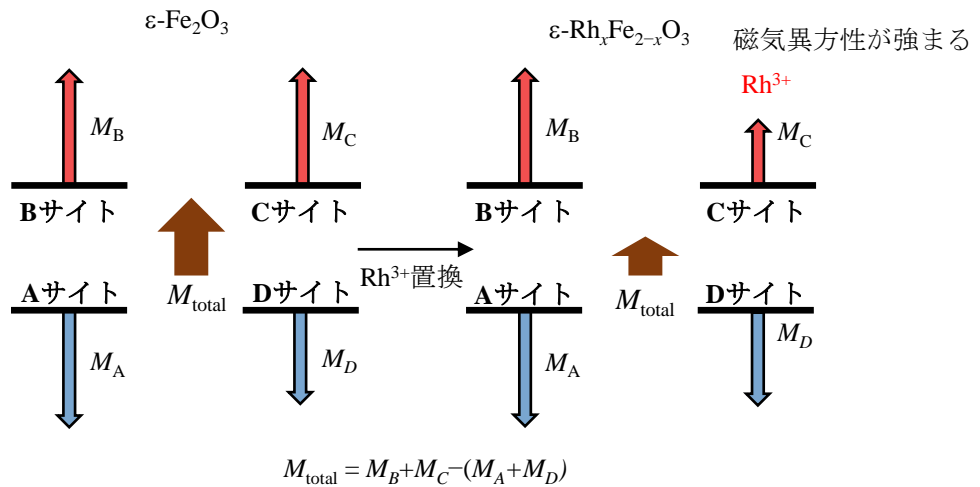
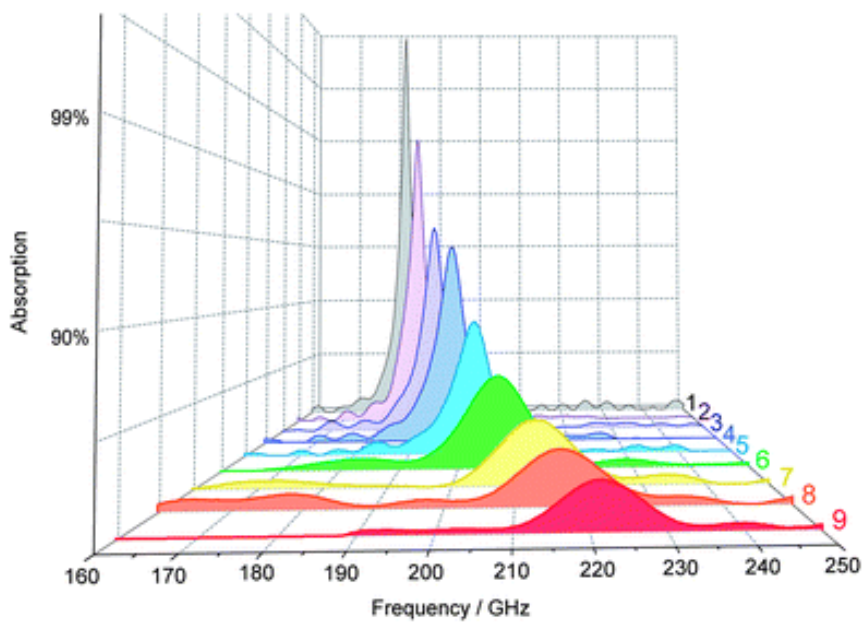
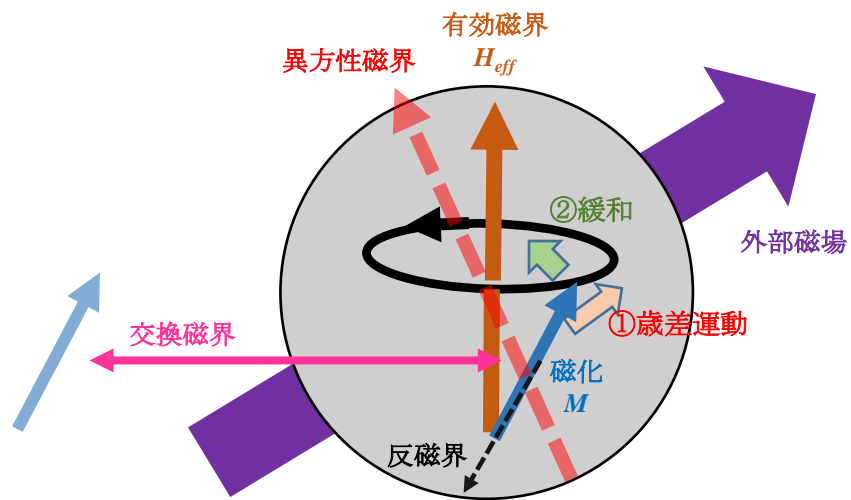


図1-6: Rh置換による磁化減少のメカニズム. スピン状態を模式的に表す. 赤色の矢印は α スピン, 青色の矢印は β スピン, 茶色の矢印は(飽和)磁化を表す[44, 45].



Reprinted with permission from (*J. Mater. Chem. C* **2013**, 1, 5200.)
 Copyright © (2013) Creative Commons 3.0.

図1-7. $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ のミリ波吸収特性[45]
 (奥から $x = 0, 0.03, 0.05, 0.08, 0.10, 0.14, 0.15, 0.18, 0.19$)



$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \underbrace{-\gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff}}_{\text{①歳差運動項}} - \underbrace{\lambda \mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff})}_{\text{②緩和項}}$$

図1-8. 磁化の歳差運動の模式図とLL方程式 [61].

第 2 章 ロジウム置換型イプシロン酸化鉄における ミリ波吸収と磁場効果

2.1. 緒言

当研究室では、過去に Ga^{3+} イオンや Al^{3+} イオンをはじめとする金属置換型イプシロン酸化鉄を合成し、ゼロ磁場下強磁性共鳴効果による共鳴周波数を 35-222 GHz の範囲[39–45]で報告してきた。中でも、200 GHz 帯に吸収を持つロジウム置換型イプシロン酸化鉄ナノ粒子[44, 45]は、大気の窓と呼ばれる 220 GHz 帯付近に共鳴周波数を持ち、次世代高速無線通信(6G, 7G)などの用途への活用が期待される。

また、外部磁界の印加による共鳴周波数の制御は重要であり、これまで数々の強磁性共鳴効果を示す強磁性体について外部磁界の効果が報告されてきた[12–16, 33–38]が、200 GHz 帯に吸収を示す強磁性体について外部磁界の効果は未だ報告されていない。

そのため本章では、200 GHz 帯に電磁波吸収を示す強磁性体であるロジウム置換型イプシロン酸化鉄ナノ粒子を、酸化水酸化鉄ナノ粒子を原料としたゾルゲル法[53]により合成し、その物性および外部磁場印加による光学特性への影響を評価したので報告する。

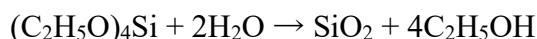
2.2. 実験

2.2.1. 合成

2.2.1.1. 前駆体合成

本合成では、以下の手順で 2 つのサンプルを合成した。図 2-1, 表 2-1 に、 $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ナノ粒子の合成過程であるゾル-ゲル法の合成スキームと合成条件を示す。

まず、 Rh^{3+} 原料として硝酸ロジウム溶液(1.2 g/mL) (0.9 mmol (サンプル 1), 1.2 mmol (サンプル 2))、そして Fe^{3+} 原料として酸化水酸化鉄ナノ粒子(粒径 6 nm 以下) (28.9 mmol (サンプル 1), 25.6 mmol (サンプル 2)) を 1.64 L の蒸留水に溶解し、70°C で攪拌しながら 25%アンモニア水溶液 76.7 mL をおよそ毎秒 1–2 滴の速度で滴下して加えた。次にそれぞれの溶液にオルトケイ酸テトラエチル (TEOS) (0.41 mol) を同じく毎秒 1–2 滴の速度で滴下して加え、この混合溶液を 20 時間加熱攪拌することで、以下に示す加水分解反応により二酸化ケイ素を Rh^{3+} や Fe^{3+} を包むように生成させた。



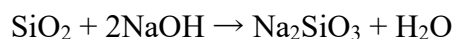
攪拌後、この溶液を 8 つの遠沈管に均等に分け、それぞれに過剰量(>10 g)の硫酸アンモニウムを加えることで、沈殿物を生じた。この沈殿物に対し遠心分離操作を行い、上澄みと沈殿を分離した。純水による洗浄後、ガラスシャーレ上に分離した沈殿物を移し、60 °Cで一晩乾燥させたものをメノウ乳鉢で粉砕することにより、乾燥した明褐色の粉末を得た。

2.2.1.2. 焼結

得られた明褐色粉末を巨大な SiC りつぽに敷き詰めるように入れ、電気炉を用いて大気雰囲気下で 1140 °C (サンプル 1) または 1120 °C (サンプル 2) で 4 時間焼結した。この際、室温から焼成温度までの昇温速度が 4 K/min, 焼成温度から室温までの降温速度が 5 K/min となるよう電気炉のプログラムを調整した。これにより、二酸化ケイ素中で前駆体粒子同士が反応し、二酸化ケイ素に被覆された状態の目的粒子の褐色粉末を得られた。

2.2.1.3. エッチング

焼結により得られた焼結粉末を濃度 6 mol dm⁻³ の水酸化ナトリウム溶液に加え、70 °Cのオイルバス中で 24 時間加熱攪拌することにより、目的の粒子を被覆していた二酸化ケイ素マトリックスを以下の反応により除去した。



最後に遠心分離により上澄みを除去、純水洗浄した上で 60 °Cで一晩乾燥させることにより、目的物である黒褐色の粉末サンプル 1、2 を得た。

2.2.2. 物性評価

2.2.2.1. 試料観察

粒子同士が凝集していない状態でサンプルを観察するために、以下の方法でサンプル粒子の分散液を調製した。まず、得られた粉末サンプルをごく少量 (0.3–0.5 mg) とり、メノウ乳鉢中で少量のヘキサンを加えながら 5 分間サンプルをすりつぶした。そこにヘキサンとオレイン酸を体積比にして 20:1 で混合した混合液を 0.1 mL 加え、さらに同様に 5 分間すりつぶしたところ、粉末サンプルとオレイン酸が混ざり、褐色の油滴のような状態になった。これに適量のヘキサンを加え、スクリー管に移して濃度を調整した分散液を 1, 2 滴取り、エラスチックカーボン支持膜付き Cu グリッド(グリッドピッチ 100 μm)に滴下し、大

気中で一晩乾燥させたものを観察試料とした。この観察試料を、透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope)(日本電子株式会社製、JEM-2000EXII)に挿入し、加速電圧 200 kV 下で試料観察及び写真の撮影を行った。フィルムに現像した写真中の各粒子を楕円形とみなし、その長軸長と短軸長を計測し、その平均を粒径とした。

2.2.2.2. 結晶構造解析

粉末サンプルを無反射板に表面が平滑となるよう充填し、粉末 X 線回折(PXRD: Powder X-ray Diffraction)装置(株式会社 Rigaku 製、Ultima IV、CuK α 線源、 $\lambda=1.5418$ Å)を用いて回折パターンを測定した。加えて、粉末サンプルの一部を取って適量の角度標準シリコンと混合し、同じく無反射板に充填して回折パターンを得た。統合粉末 X 線解析ソフトウェア PDXL2(株式会社 Rigaku 製)を用いた Rietveld 解析を行うことにより、角度標準シリコンとの混合試料の回折パターンから格子定数を、そしてサンプルのみの回折パターンから相分率及び金属置換位置を導出した。

2.2.2.3. 組成分析

サンプルを少量精秤し、濃塩酸および濃硝酸、更にフッ化水素酸を加えることで完全に溶解させ、ホウ酸溶液を加えて 100 mL に正確にメスアップすることで試料溶液を調製した。また、元素分析用標準溶液(濃度: ~1000ppm)を用いて Fe³⁺及び Rh³⁺を ppm 単位で正確に含有し、試料溶液と同量の濃塩酸、濃硝酸、フッ化水素酸、ホウ酸溶液を含む検量線溶液を調製した。加えて Y と In を規定の濃度で含有する内部標準溶液を、試料溶液と同量の濃塩酸及び濃硝酸を含有するように調製した。これら 3 種類の溶液を用いて、誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)装置(アジレント・テクノロジー株式会社製、Agilent 7700x ICP-MS)で測定することにより、サンプル全体の組成を求めた。

最後に ICP-MS の組成分析結果と、結晶構造解析により導出したサンプルの格子定数、相分率の 3 つのデータから、サンプル中の ϵ -Fe₂O₃ 相および他相(α -Fe₂O₃ 相、 γ -Fe₂O₃ 相)の組成を導出した。

2.2.2.4. 磁気特性評価

精秤したサンプルを、ポリメチルメタクリレート樹脂 (PMMA) を溶解させたクロロホルム溶液を滴下・乾燥させることでカプセル中に固定した。このカプセルをタコ糸でストロー内に固定したものを測定用試料とした。この測定用試料を、超伝導量子干渉素子を用いた磁気特性測定システム(SQUID-MPMS: Superconducting Quantum Interference Device-MPMS)装置(Quantum Design 社製)中に挿入し、温度 300K において外部磁場を ± 7 T の間で掃引することで磁化の変化を測定した。

2.2.2.5. ミリ波特性評価

2.2.2.5.1. 着磁ペレット作製

粉体サンプルを、ペレット成型機に充填し、真空引きしながら 20 kN の圧力を 5 分間かけることにより、直径 13 mm、厚み 2.709 mm(サンプル 1)、3.945 mm(サンプル 2)の無配向ペレットを得た。これらのペレットについて、超伝導マグネットを用いてペレット面に対し垂直方向に 78 kOe の外部磁場を 1 時間以上印加することにより、面内に対し垂直に磁化された状態のペレットを得た(図 2-2)。磁化の大きさは、N 極側を正とみたとき、それぞれおおよそ ± 20 G(サンプル 1)、 ± 10 G(サンプル 2)であった。これらのペレットの情報を表 2-2 に示す。

2.2.2.5.2. 着磁ペレットの真空乾燥

着磁ペレットについて、それぞれのサンプルペレットについて真空オーブン中で 65 °C、 -23 inHg の減圧下で 30 分以上真空乾燥を行い、ペレット中の水分を十分に除去した。この工程は、以下の 2.2.2.5.3.節のそれぞれの測定を行う直前に必ず行い、水分の影響を取り除いた上で測定した。

2.2.2.5.3. 透過スペクトル測定

室温下におけるテラヘルツ時間領域分光法(THz-TDS)による透過スペクトル測定を 30–2000 GHz (0.03–2 THz)の範囲で行うために、図 2-3 に示すように光学系をセットアップした。このシステムは、光伝導性アンテナである Si レンズを備えた Emitter と Detector、および 1550 nm ファイバーレーザーにより構成されている。ペレットをホルダにセットし、セットしたホルダをアイリスに張り付けることで固定して外部磁場(H_{ex})を印加しない条件($H_{ex} = 0$ kOe)での透過スペクトル測定を、ペレットの N 極側の面を Emitter に向けてセットし、THz 光をペレット面内に対し垂直に照射することで透過スペクトルを測定した。

次に、図 2-4 のような磁場強度分布を持つ永久磁石の中にペレットをセットしたホルダを挿入することで、ペレット面に対し垂直に約 3.5 kOe の外部磁場が印加された状態で透過スペクトルを測定した。このとき、ペレット内の残留磁化に対し正平行の方向に外部磁場を印加するように永久磁石を設置した条件を $H_{ex} = +3.5$ kOe、ペレット内の残留磁化に対し反平行の方向に外部磁場を印加するように永久磁石を設置した条件を $H_{ex} = -3.5$ kOe とし、この 2 条件について測定した。

2.3. 結果・考察

2.3.1. 試料形態

得られたサンプルの TEM 像及び粒径のヒストグラムを図 2-5 に示す。オレイン酸の効果により、サンプルナノ粒子が、凝集することなく配列している様子が観察できた。また、各サンプルについて、1000 個以上の粒子を計測したところ、平均粒径 $d = 14.0 \pm 5.6$ nm (サンプル 1) および 14.7 ± 6.1 nm (サンプル 2) の大きさのナノ粒子で構成されていることが分かった。

2.3.2. 結晶構造

サンプル 1 の測定された X 線回折パターンと Rietveld 解析結果を図 2-6 と表 2-3 に、サンプル 2 のものを図 2-7 と表 2-4 に示す。どちらも ϵ - Fe_2O_3 相を主相として得られたことが明らかとなっており、サンプル 1 は、93%の ϵ - Fe_2O_3 相 (orthorhombic, $Pna2_1$) と 7%の α - Fe_2O_3 相 (rhombohedral, $R\bar{3}c$) から構成されており、サンプル 2 は 83%の ϵ - Fe_2O_3 相と 17%の γ - Fe_2O_3 相 (cubic, $Fd\bar{3}m$) から構成されていることが分かった。

角度標準 Si を用いて解析した ϵ - Fe_2O_3 相の格子定数は、サンプル 1 について $a = 5.1052(4)$ Å, $b = 8.7961(7)$ Å, $c = 9.4667(5)$ Å, $V = 425.11(5)$ Å³ で、サンプル 2 について $a = 5.1110(5)$ Å, $b = 8.7996(9)$ Å, $c = 9.4624(7)$ Å, $V = 425.57(7)$ Å³ であった。

Rh³⁺イオンの Fe サイト置換位置解析を行った結果、各サイトへの Rh³⁺占有率はサンプル 1 において A サイト 0%, B サイト 3%, C サイト 24%, D サイト 0% であり、サンプル 2 において A サイト 0%, B サイト 0%, C サイト 38%, D サイト 0% であった。これらの結果は、C サイトで優先的に置換が起ることを示しており、過去のロジウム置換型イプシロン酸化鉄の報告[44, 45]とも一致していた。

2.3.3. 組成分析

ICP-MS 装置による組成分析の結果、サンプル全体 (ϵ - Fe_2O_3 相、 α - Fe_2O_3 相、 γ - Fe_2O_3 相) に置換しているトータルの Rh³⁺イオンの比率 $[\text{Rh}^{3+}]/([\text{Rh}^{3+}] + [\text{Fe}^{3+}])$ は、それぞれ 0.080 (サンプル 1)、0.12 (サンプル 2) であることが分かった。また、過去の当研究室が報告した、Rh 置換型イプシロン酸化鉄 ϵ -Rh_xFe_{2-x}O₃ の格子定数 a と Rh 置換量 x の間に成り立つ図 2-8 のような関係性から ϵ - Fe_2O_3 相の組成を導出し、トータルの組成と各相の相分率と合わせて各相の組成を表 2-5 のように導出した。以上により導出された ϵ - Fe_2O_3 相の組成は、 ϵ -Rh_{0.13}Fe_{1.87}O₃ (サンプル 1)、 ϵ -Rh_{0.19}Fe_{1.81}O₃ (サンプル 2) であった。

2.3.4. 磁気特性

図 2-9 は、各サンプルの 300 K における磁気ヒステリシス曲線である。各試料の詳細な磁気特性、すなわち保磁力 H_c 、 ± 7 T の外場での飽和磁化 M_s 、残留磁化 M_r の値を表 2-6 に示す。ロジウム置換型イプシロン酸化鉄 ϵ -Rh $_x$ Fe $_{2-x}$ O $_3$ は Rh 置換量 x が大きくなるほど磁気異方性が強くなるために保磁力が大きくなるとの報告がある[44, 45]一方で、本報告のサンプルの保磁力は減少の傾向を示している。

この理由としては、得られたサンプルが純粋な ϵ -Fe $_2$ O $_3$ 相のみではなく、 α -Fe $_2$ O $_3$ 相や γ -Fe $_2$ O $_3$ 相といった他の相が含まれていること、そして得られたサンプルの平均粒径が 14–15 nm と比較的小さいため、超常磁性限界よりも小さく保磁力を示さない粒子が多く含まれている影響により見た目の保磁力が減少していると考えられる。

2.3.5. ミリ波吸収特性

2.4.5.1. THz-TDS 透過スペクトル測定(強磁性共鳴測定)

着磁後の磁化ペレットサンプルについて、THz-TDS 装置を用いて各条件について測定された透過パルスの時間波形(Time domain)スペクトルを図 2-10, 11 のように得た。これらのスペクトルを一定の時間範囲で高速フーリエ変換(FFT)し、そこからバックグラウンドを差し引くことによって透過吸収スペクトルを得ることができる。ここで、サンプルなしで測定した THz パルスの時間波形において、装置由来のノイズが 200 psec 付近に見られたため、これらの影響を除くために、時間波形スペクトルに対する高速フーリエ変換の範囲を図 2-10, 11 に示すようにそれぞれの条件について制限した。これらの高速フーリエ変換の範囲は、サンプルの時間波形スペクトルとサンプルなしで測定した時間波形スペクトルを比較した上で、透過吸収スペクトルの形に影響を与えない範囲で定めた。

こうして範囲を制限した高速フーリエ変換の結果、図 2-12, 13 に示すように各条件についての吸収スペクトルの実測値を得た。各吸収スペクトルは、サンプルの強磁性共鳴に由来する吸収ピークと、サンプルペレット内の多重反射に由来する周期的な波形で構成されていた。周期的な波形について理解するため、まずはペレット内での多重反射を考える。強度 1 のミリ波が厚み d のペレットサンプルに入射したと仮定すると、図 2-14 のように何度もミリ波がペレット内部で反射するために、透過吸収量 A は反射係数 R と透過係数 T を用いて次のように書き表せる。

$$A = -20 \log_{10} \left| \sum_{k=0}^{\infty} (\Gamma^{2k} (1 - \Gamma^2) T^{2k+1}) \right|$$

$$\therefore A = -20 \log_{10} \left| \frac{(1 - \Gamma^2) T}{1 - \Gamma^2 T^2} \right| \text{ [dB]}$$

(式 2-1)

このとき、反射係数 Γ と透過係数 T は、以下のように書き表される。

$$\Gamma = \frac{\sqrt{\mu_r / \varepsilon_r} - 1}{\sqrt{\mu_r / \varepsilon_r} + 1}$$

$$T = \exp \left(-j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\varepsilon_r \mu_r} \right)$$

(式 2-2)

ここで、 d は試料の厚み、 c は光速、 f は任意の周波数、 ε_r はサンプルの複素比誘電率、 μ_r はサンプルの複素比透磁率である。ここで、サンプルの複素比誘電率 ε_r は周波数に依存せず一定と仮定した。一方で複素比透磁率 μ_r は、後述するような周波数依存性を持つことが分かっている。

次に強磁性共鳴効果における磁化ダイナミクスを記述する Landau-Lifshitz 方程式(LL 方程式)[60]を利用してこれらのスペクトルを解析した。LL 方程式より、複素比透磁率 $\mu_r = \mu' - j\mu''$ は周波数依存性を持ち、任意の周波数 f に対して以下のように書き表せる。

$$\mu' = \mu''_{\max} \cdot \sin \left(\tan^{-1} \frac{\Delta f}{2(f_r - f)} \right) \cdot \cos \left(\tan^{-1} \frac{\Delta f}{2(f_r - f)} \right)$$

$$\mu'' = \mu''_{\max} \cdot \sin^2 \left(\tan^{-1} \frac{\Delta f}{2(f_r - f)} \right)$$

(式 2-3)

ここで、 f_r は共鳴周波数、 μ''_{\max} は μ'' の最大値、 Δf は μ' の半値幅である。

これらの式を用いて各スペクトルをフィッティングした結果、図 2-12, 13 に示すように各吸収スペクトルの実測値に対し良いフィッティングを示した。LL 方程式による透磁率の周波数依存性を用いてスペクトルをよく再現できたことから、 $\varepsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ はミリ波帯の中で 200 GHz 帯という高い周波数領域に磁化の歳差運動による電磁波吸収、つまりゼロ磁場下強磁性共鳴を示すことが確認できた。

各サンプルについて、共鳴ピークの評価を行うため、 $\mu_r = 1 - 0j$ として計算した多重反射由来の周期的な波形のみを計算したスペクトルを元の計算スペクトルから差し引くことで、強磁性共鳴に由来するピークのみを求めた。各サンプルで外部磁場の影響を比較したものを図 2-15 に示す。外部磁場を印加することに

より、共鳴ピークがシフトしていることが分かった。

図 2-16 にフィッティング結果から導出した各サンプルについての共鳴周波数と外部磁場の関係を示す。結果として、サンプル 1 において、ゼロ磁場下強磁性共鳴ピークが 201 GHz に観測できた。また、外部磁場を印加した場合、 $H_{\text{ex}} = +3.5$ kOe のとき、201 GHz の吸収ピークが+6 GHz (207 GHz)、 $H_{\text{ex}} = -3.5$ kOe の場合、ピークが-4 GHz (197 GHz) シフトしていることがわかった。サンプル 2 においてもゼロ磁場下強磁性共鳴ピークが 210 GHz に観測できた。またこの吸収ピークは、 $H_{\text{ex}} = +3.5$ kOe の場合、+4 GHz (214 GHz) シフトしたのに対し、 $H_{\text{ex}} = -3.5$ kOe の場合、-4 GHz (206 GHz) シフトした。

フィッティングの結果得られた各サンプル、各条件におけるパラメータを表 2-7、また導出した複素比透磁率の実部及び虚部を図 2-17, 18 に示す。過去に報告された近い組成の $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ の共鳴周波数(207 GHz ($x = 0.14$), 222 GHz ($x = 0.19$))[45]と比較すると、本報告で合成したサンプルの共鳴ピークは低周波数側で観測された。サンプル 1, 2 は平均粒径が 14–15 nm であり過去の報告における粒径 19–32 nm[45]よりも小さく、無置換型イプシロン酸化鉄の場合[57]と同様に粒径が小さくなることで共鳴周波数が低周波数側にシフトしたためと考えられる。

2.5. 結論

ゾル-ゲル法を用いて合成したロジウム置換型イプシロン酸化鉄サンプル 1($\epsilon\text{-Rh}_{0.13}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_3$)と 2($\epsilon\text{-Rh}_{0.19}\text{Fe}_{1.81}\text{O}_3$)のゼロ磁場強磁性共鳴によるミリ波吸収が、それぞれ 200 GHz 帯で観測された。3.5 kOe と-3.5 kOe の外部磁場を印加すると、サンプル 1 の共鳴周波数はゼロ磁場の場合からそれぞれ+6 GHz と-4 GHz シフトした。同様に、サンプル 2 の共鳴周波数は、+3.5 kOe と-3.5 kOe を印加することで、それぞれゼロ磁場の場合から+4 GHz と-4 GHz シフトした。これにより、これまで報告がなかった 200 GHz 帯吸収体における外部磁場の共鳴周波数への影響を観測することができた。

これらのサンプルが吸収する 200 GHz 帯の高周波のミリ波は、さまざまなミリ波用途への応用が期待される上、これらの共鳴周波数は、例えばコイル電流で発生させた外部磁場を印加することでも制御することが可能である。そのため、本研究は、ミリ波吸収体以外にも、ミリ波アイソレータやサーキュレータなどへの応用の実現に役立つと考えられる。

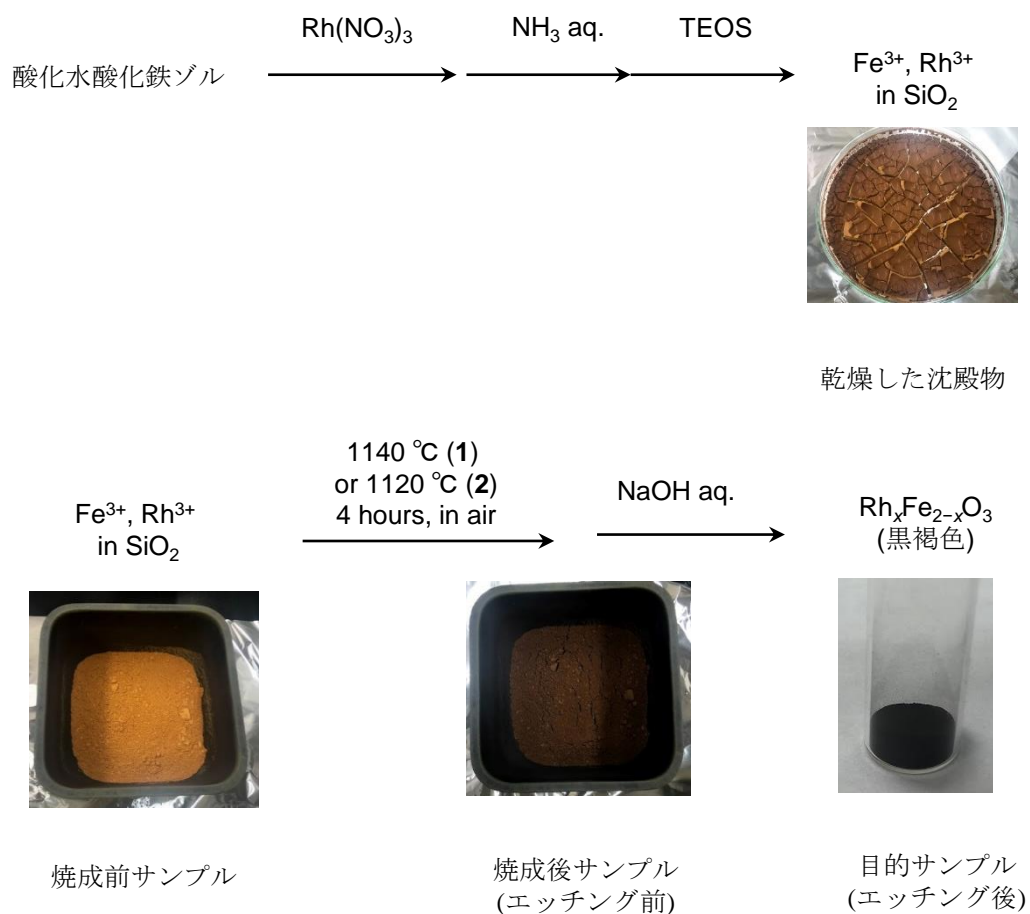


図2-1. ロジウム置換型イプシロン酸化鉄のゾル-ゲル法による合成スキームとその途中の様子.

表2-1. 各サンプルの合成条件.

Sample No.	[Fe+Rh] / [Si]	焼成温度 / °C	[Rh] / [Fe]
1	1 / 14	1140	0.03
2	1 / 15	1120	0.05

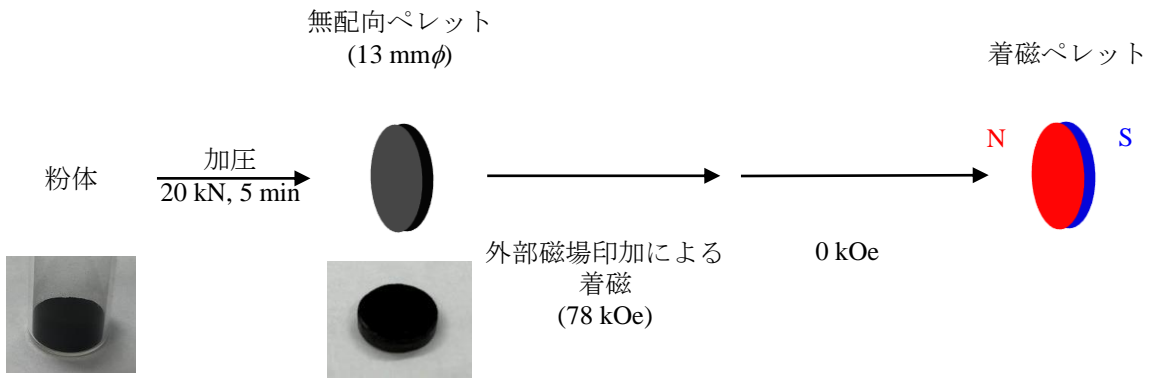


図2-2. ペレット成型及びペレット着磁の流れ.

表2-2. サンプル1、サンプル2の着磁ペレット情報.

Sample	1	2
厚み / mm	2.709	3.945
直径 / mm	13	13
磁化 / G	20	10
充填率 / vol%	63.4	61.5

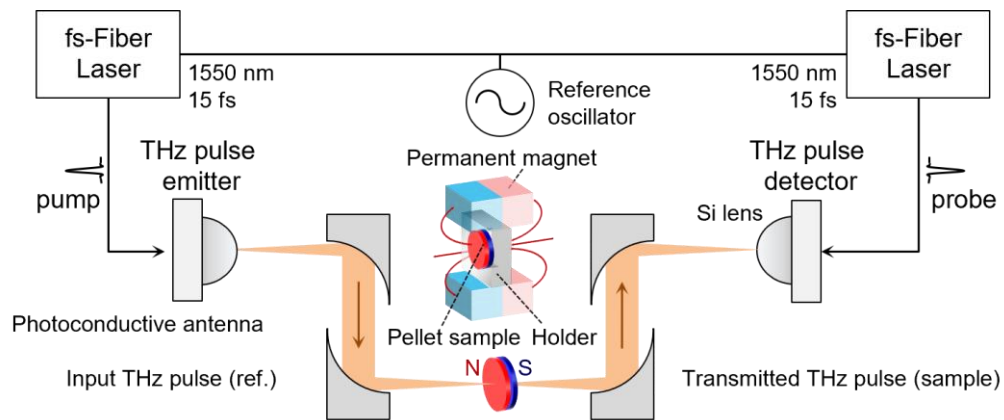


図2-3. 光学系でのTHz-TDS透過測定セットアップの模式図.

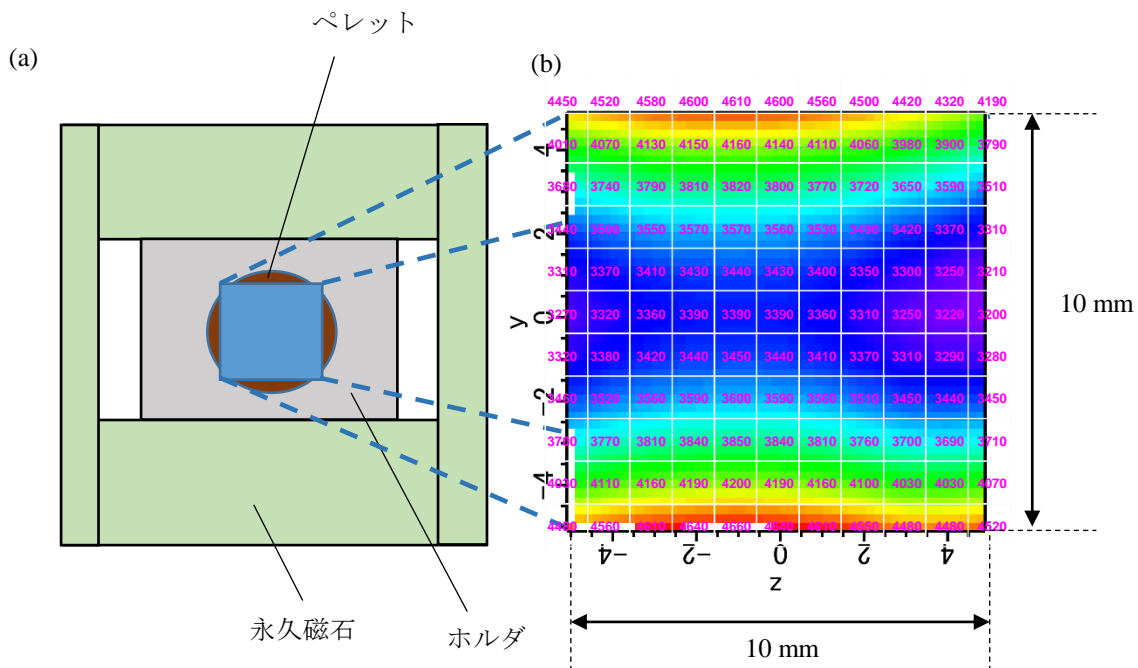
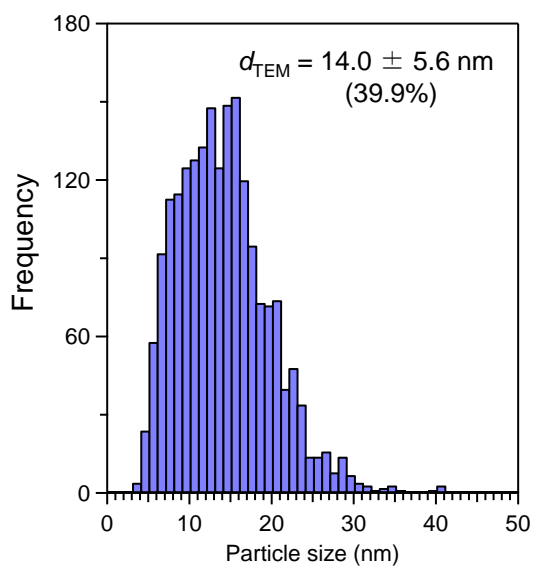
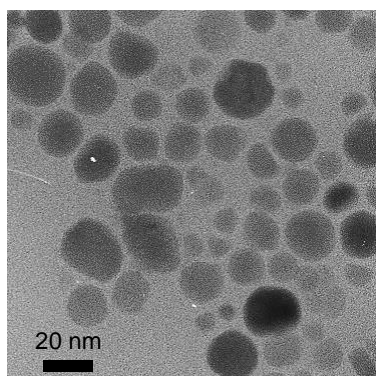


図2-4. (a) 3.5 kOe永久磁石にペレットを設置後、Emitter側から見たときの模式図 (b) (a)のペレット真ん中の10 mm × 10 mmエリア(青四角)の磁場強度分布(単位 : Oe)

1



2

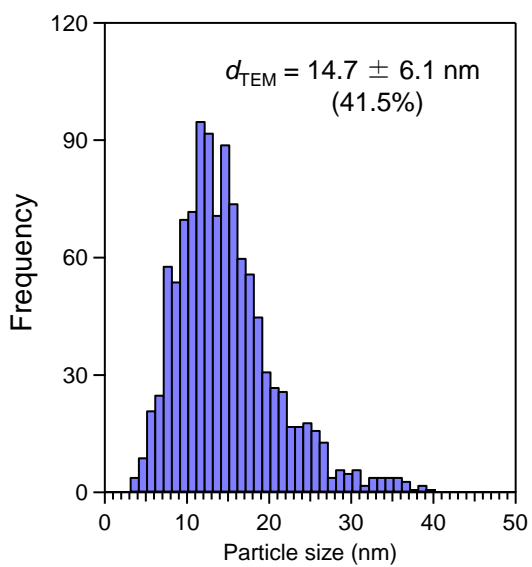
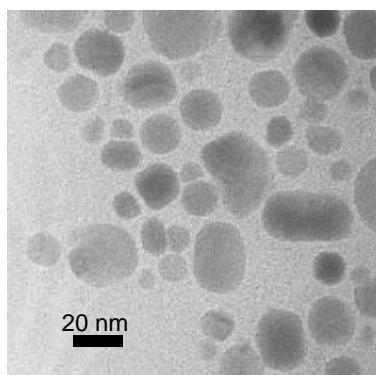


図2-5. サンプル1, 2のTEM画像、平均粒径とそのヒストグラム.

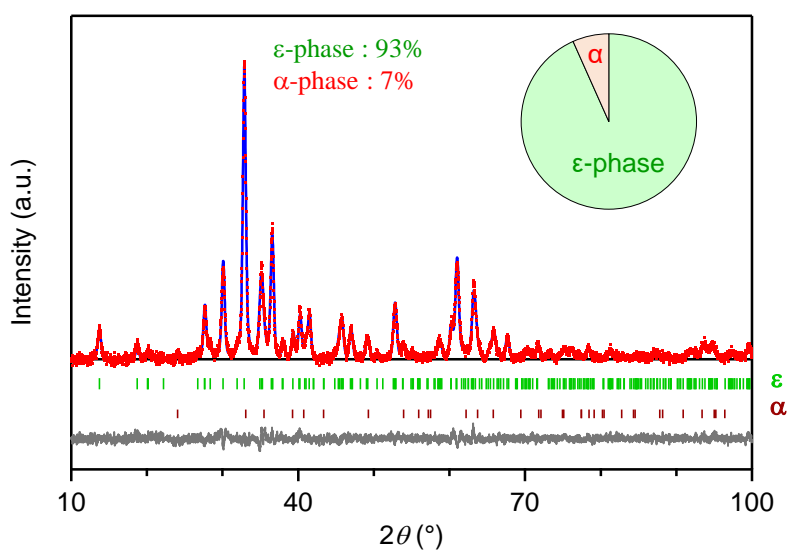


図2-6. サンプル1の粉末X線回折パターンとそのRietveld解析結果. 緑色、茶色のピークバーはそれぞれ ϵ - Fe_2O_3 相、 α - Fe_2O_3 相のBraggピーク位置を表す. 赤点、青線、灰線はそれぞれ測定データ、フィッティング結果、測定データとフィッティング結果の残差を表す.

表2-3. サンプル1のRietveld解析結果.

Sample	1	
ε-phase ratio / wt%	92.6(3)	
$a / \text{Å}$	5.1052(4)	
$b / \text{Å}$	8.7961(7)	
$c / \text{Å}$	9.4667(5)	
$V / \text{Å}^3$	425.11(5)	
	A site	0
Rh^{3+} occ. / %	B site	3(1)
	C site	24(1)
	D site	0
α-phase ratio / wt%	7.4(2)	
$a / \text{Å}$	5.056(2)	
$c / \text{Å}$	13.771(10)	
$V / \text{Å}^3$	304.9(3)	

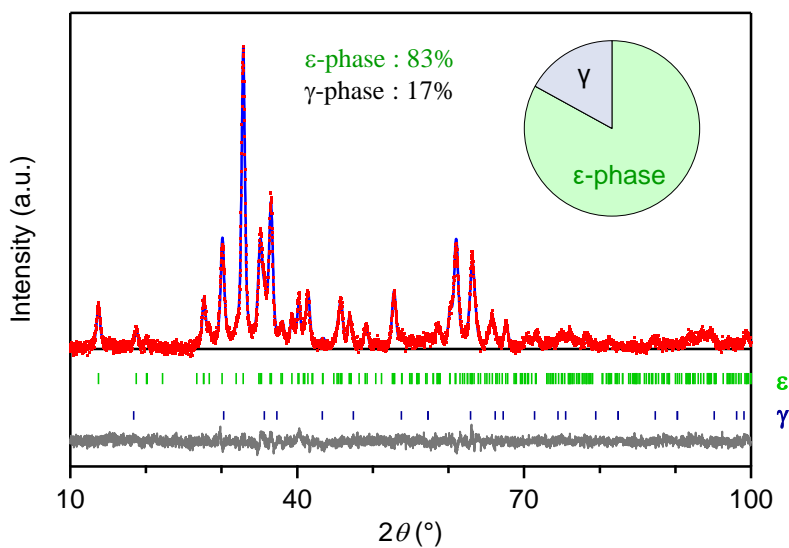


図2-7. サンプル2の粉末X線回折パターンとそのRietveld解析結果. 緑色、青色のピークバーはそれぞれ ϵ - Fe_2O_3 相、 γ - Fe_2O_3 相のBraggピーク位置を表す. 赤点、青線、灰線はそれぞれ測定データ、フィッティング結果、測定データとフィッティング結果の残差を表す.

表2-4. サンプル2のRietveld解析結果.

Sample	2	
ϵ -phase ratio / wt%	83.0(2)	
$a / \text{\AA}$	5.1110(5)	
$b / \text{\AA}$	8.7996(9)	
$c / \text{\AA}$	9.4624(7)	
$V / \text{\AA}^3$	425.57(7)	
Rh^{3+} occ. / %	A site	0
	B site	0
	C site	38(1)
	D site	0
γ -phase ratio / wt%	17.0(2)	
$a / \text{\AA}$	8.35(2)	
$V / \text{\AA}^3$	582(3)	

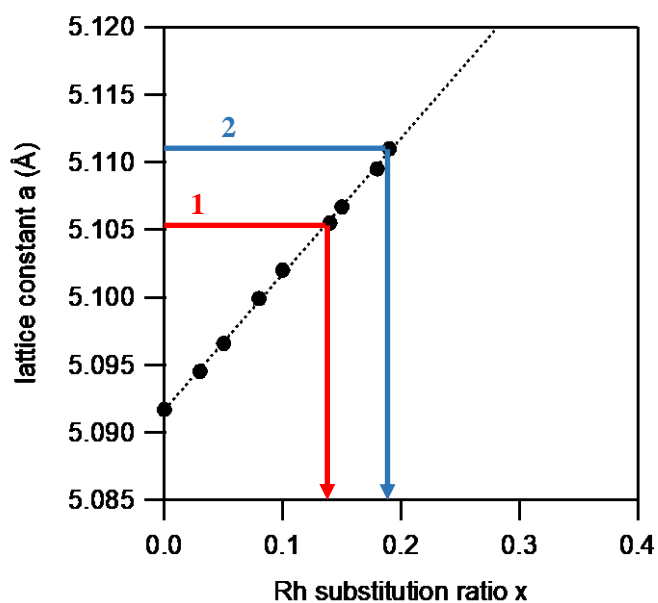


図2-8. 過去の報告から導出した ϵ - Fe_2O_3 相におけるRh置換量 x (ϵ - $\text{Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$)と格子定数 a の比例関係. 黒点、黒点線、赤線、青線はそれぞれ参考文献[45]における解析値とその回帰直線、サンプル1の格子定数 a 、サンプル2の格子定数 a をそれぞれ表す.

表2-5. サンプル1、サンプル2の組成分析結果

Sample	1	2
$x(\text{total})$	0.1598(1)	0.242(2)
$x(\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3)$	0.134(4)	0.192(6)
$x(\alpha\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3)$	0.48(6)	—
$x(\gamma\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3)$	—	0.49(2)

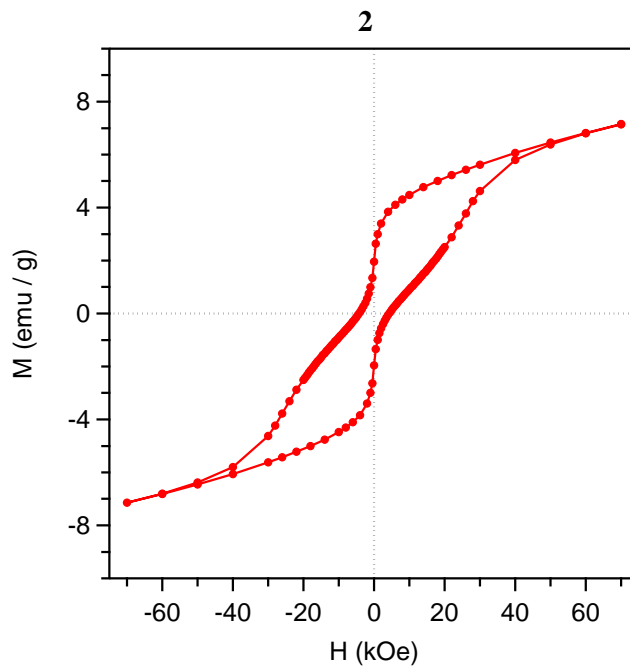
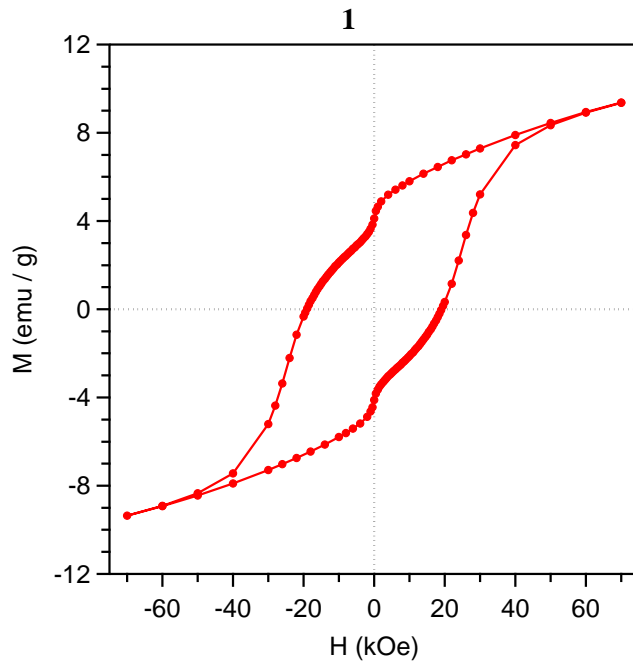


図2-9. サンプル**1,2**の磁気ヒステリシス

表2-6. サンプル**1,2**の磁気特性

Sample	H_c / kOe	M_S at 7T / emu g ⁻¹	M_r / emu g ⁻¹
1	19.1	9.36	4.12
2	4.3	7.14	1.96

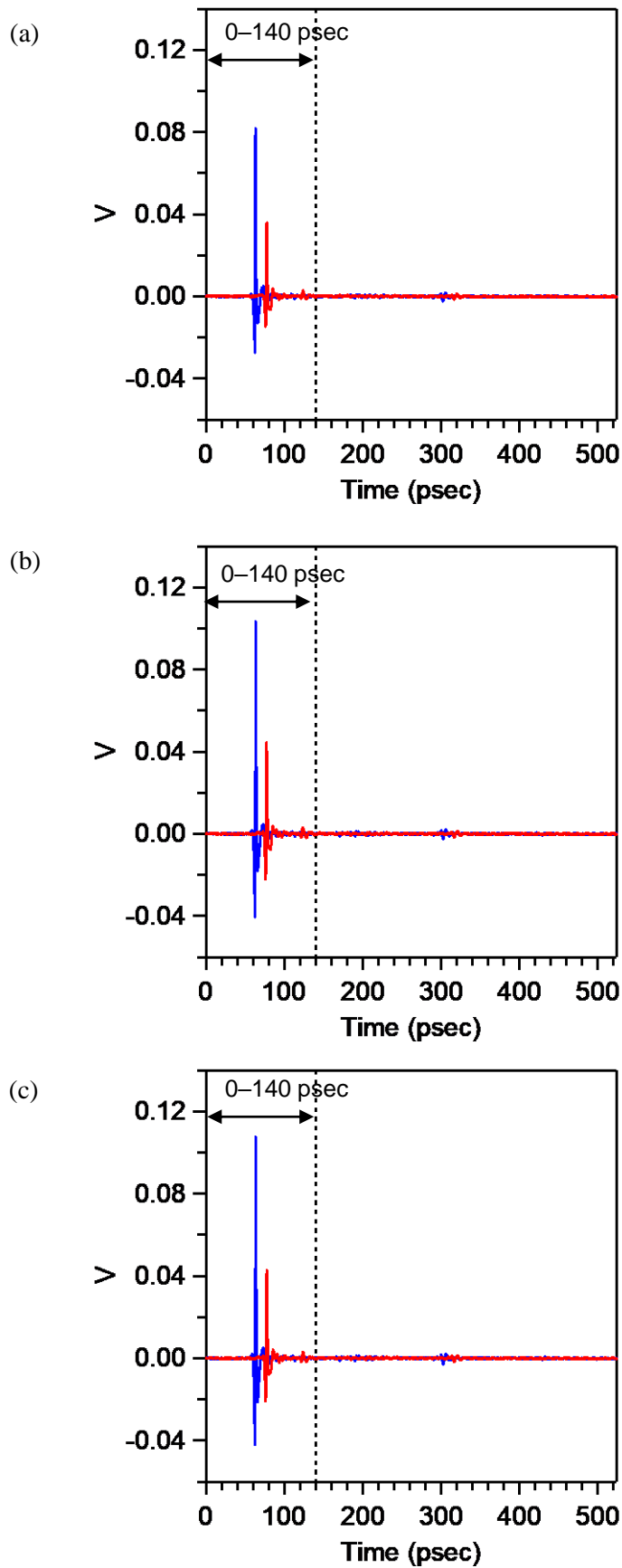


図2-10. 着磁ペレット1の外部磁場 H_{ex} = (a) 0 kOe, (b) +3.5 kOe, (c) -3.5 kOeにおける時間波形スペクトル. 赤線がサンプル、青線がサンプルなしで測定したTHzパルスの時間波形である。黒点線はフーリエ変換した範囲を表す。

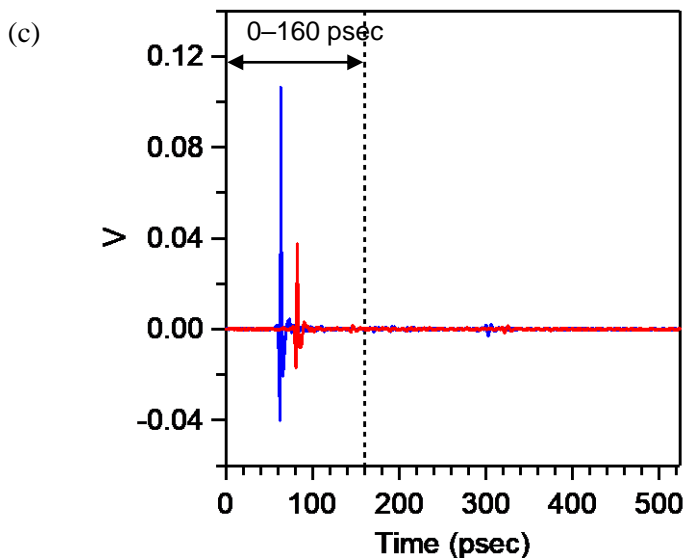
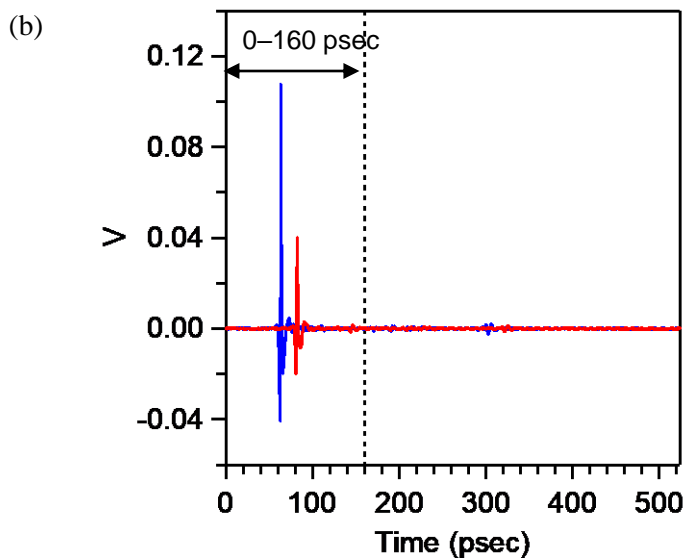
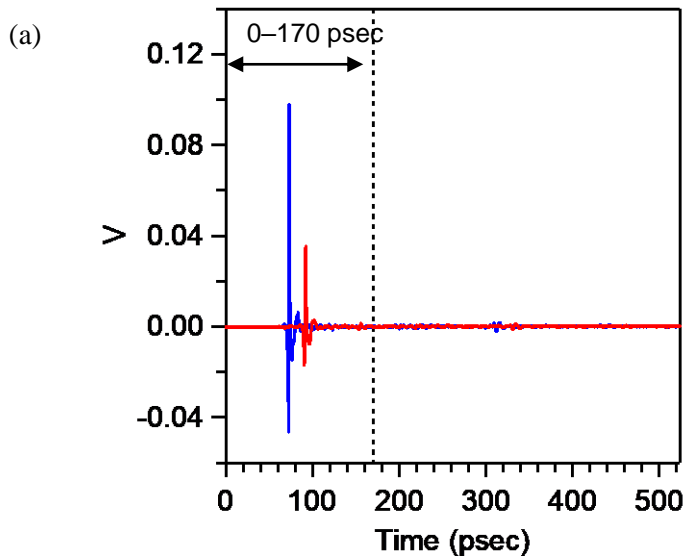


図2-11. 着磁ペレット2の外部磁場 H_{ex} = (a) 0 kOe, (b) +3.5 kOe, (c) -3.5 kOeにおける時間波形スペクトル. 赤線がサンプル、青線がサンプルなしで測定したTHzパルスの時間波形である。黒点線はフーリエ変換した範囲を表す。

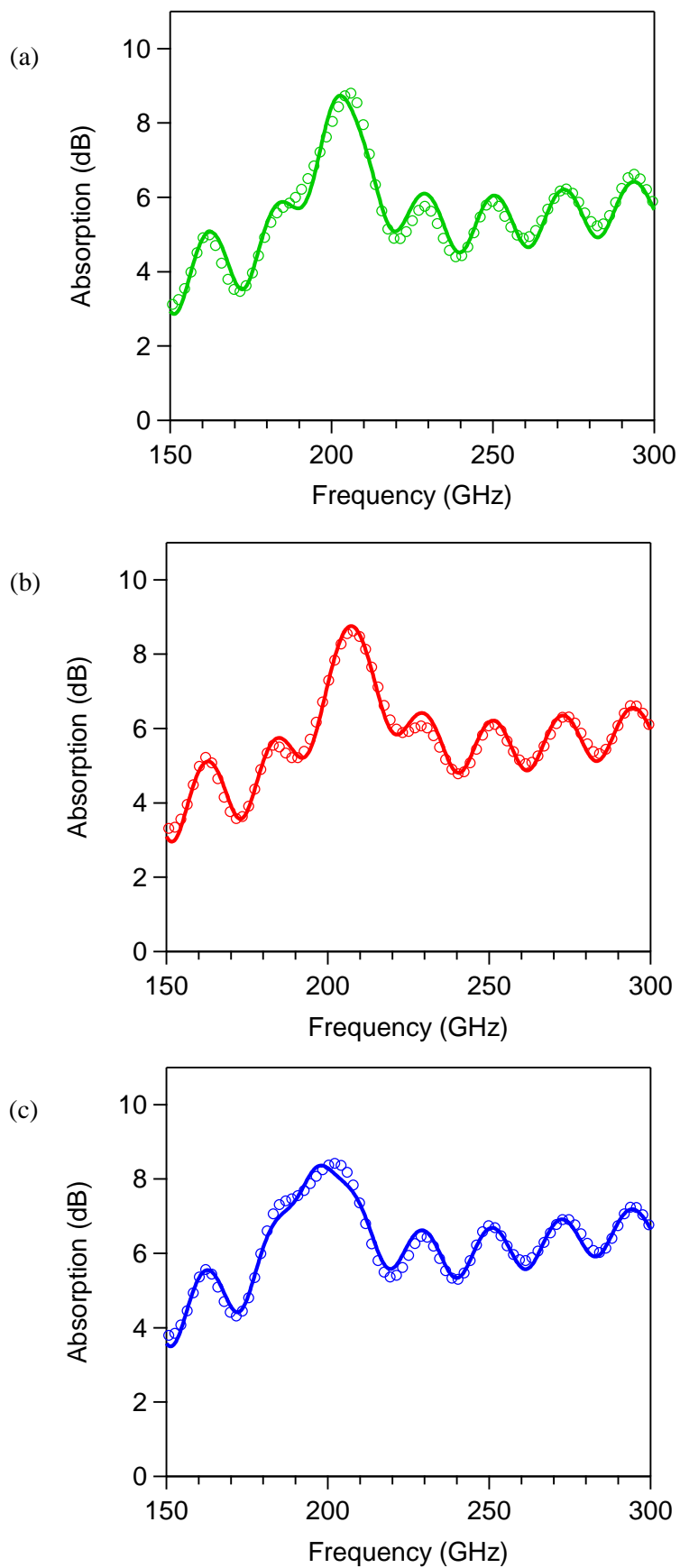


図2-12. 着磁ペレット**1**の外部磁場 H_{ex} = (a) 0 kOe, (b) +3.5 kOe, (c) -3.5 kOeにおける吸収スペクトルとそのフィッティング結果. 丸が実測値、実線が計算値を表す.

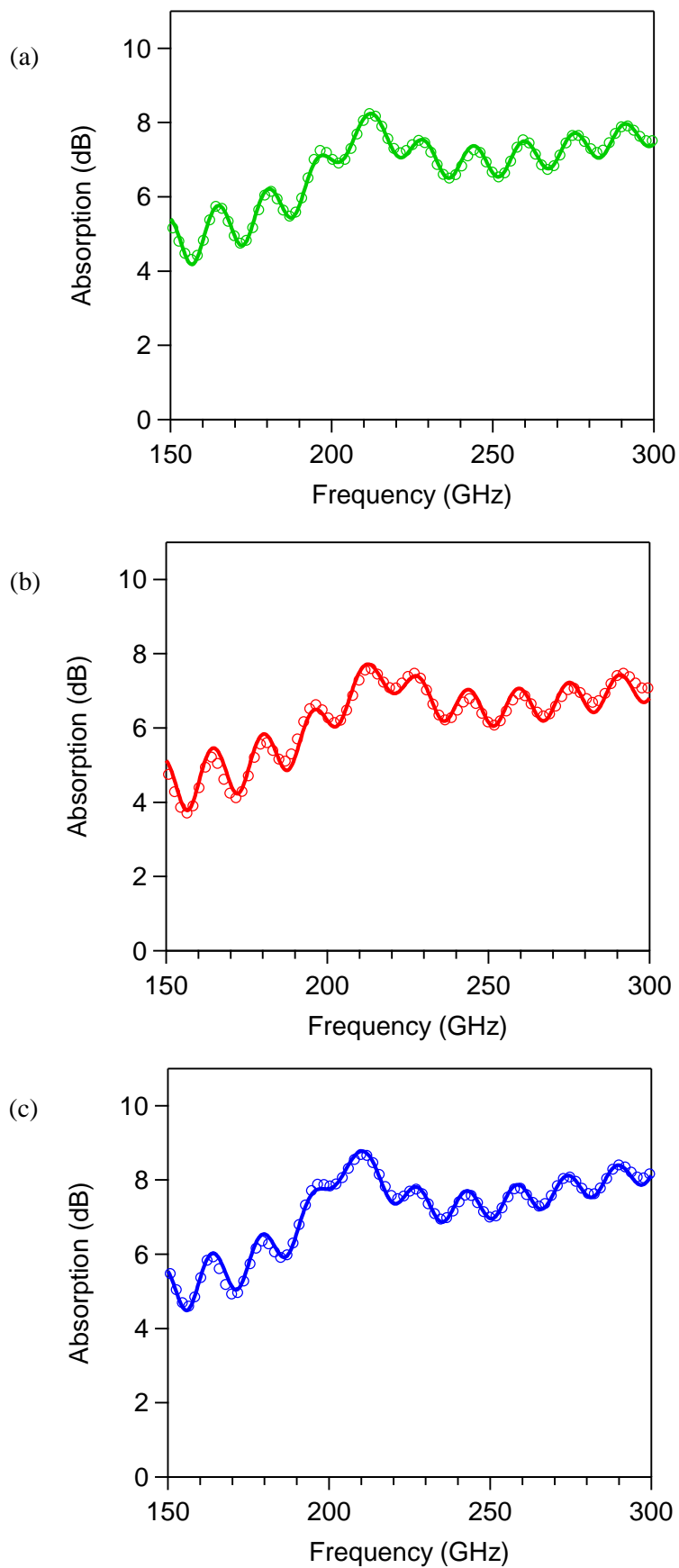
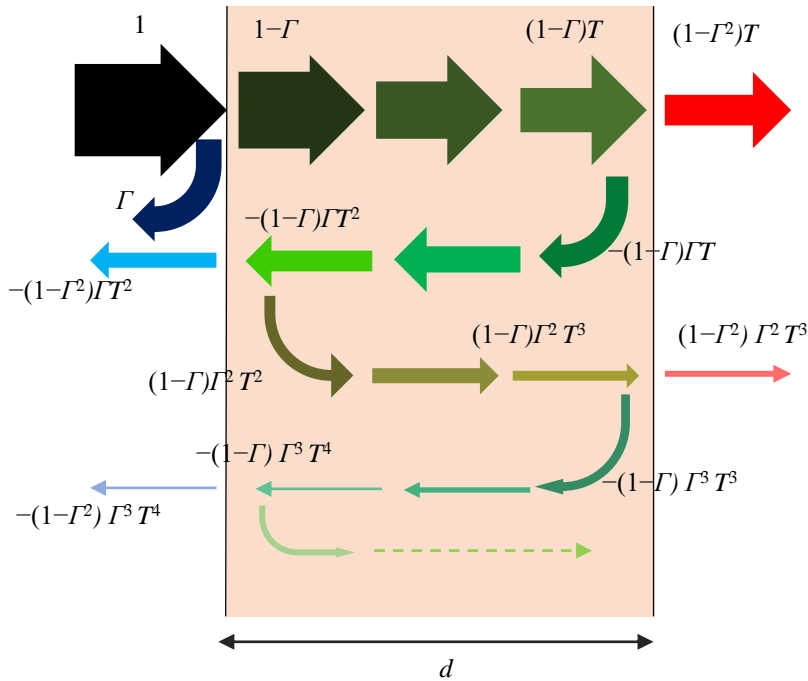


図2-13. 着磁ペレット2の外部磁場 H_{ex} = (a) 0 kOe, (b) +3.5 kOe, (c) -3.5 kOeにおける吸収スペクトルとそのフィッティング結果. 丸が実測値、実線が計算値を表す.



$$\text{透過吸収量 } A = -20 \log_{10} \left| \frac{(1-\Gamma^2)T}{1-\Gamma^2 T^2} \right| \text{ [dB]}$$

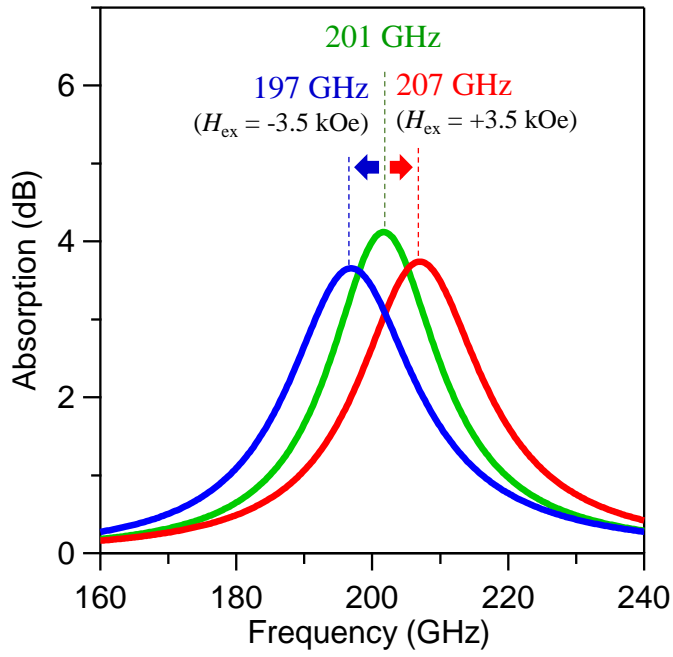
$$\text{反射係数 } \Gamma = \frac{\sqrt{\mu_r/\epsilon_r} - 1}{\sqrt{\mu_r/\epsilon_r} + 1}$$

$$\text{透過係数 } T = \exp(-j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\epsilon_r \mu_r})$$

c : 光速 f : 任意の周波数 ϵ_r : 複素比誘電率
 μ_r : 複素比透磁率 j : 虚数単位

図2-14. 厚み d のペレットにおける多重反射の模式図.

1



2

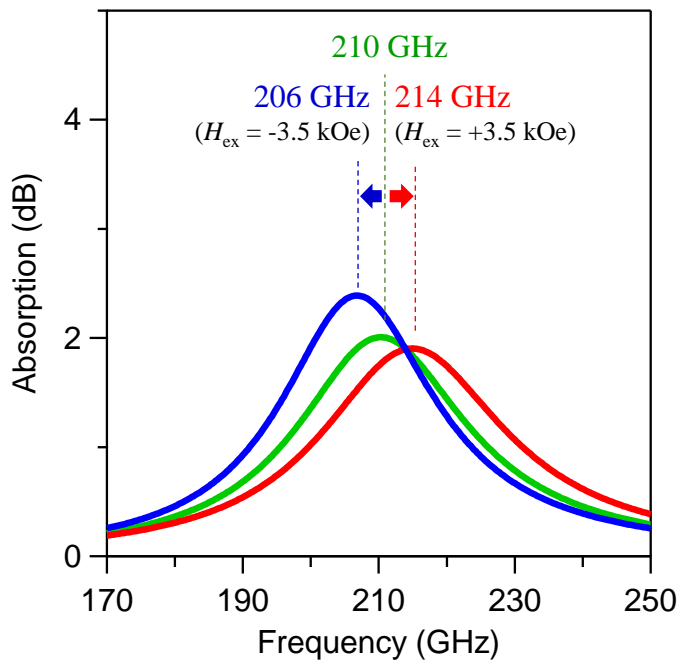


図2-15. サンプル1,2のフィッティング結果から計算した吸収ピークの重ね書き. 緑色の実線、青色の実線、赤色の実線がそれぞれ $H_{\text{ex}} = 0 \text{ kOe}$, -3.5 kOe , $+3.5 \text{ kOe}$ を表す.

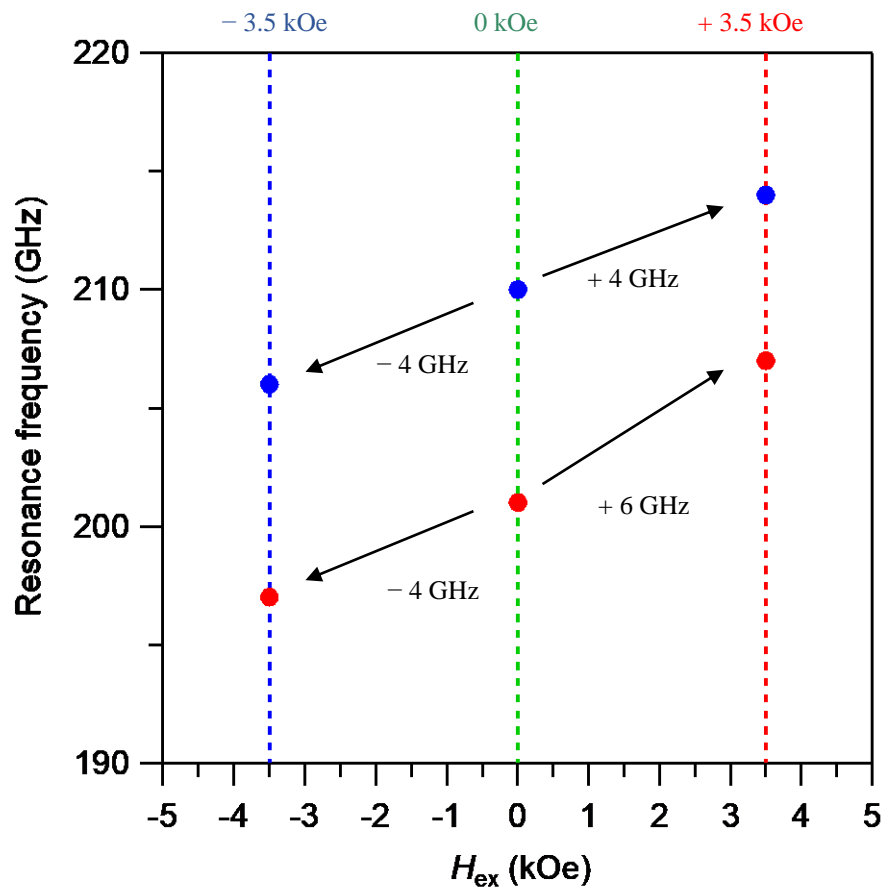


図2-16. LL方程式を用いたフィッティング結果から導出した着磁ペレット**1**, **2**の共鳴周波数vs. 外部磁場プロット. 赤丸がサンプル**1**の解析値、青丸がサンプル**2**の解析値であり、緑点線、赤点線、青点線はそれぞれ $H_{ex} = 0$ kOe, +3.5 kOe, -3.5 kOeを表す.

表2-7. サンプル**1, 2**の吸収スペクトルに対するLL方程式を用いたフィッティング結果.
FWHM : Full Width at Half Maximum (吸収ピークの半値幅)

Sample 1

H_{ex}	-3.5 kOe	0 kOe	+3.5 kOe
μ''_{max}	0.047(1)	0.051(2)	0.0455(10)
$\Delta f(\text{FWHM}) / \text{GHz}$	22.8(8)	20(1)	22.2(8)
f_r / GHz	196.6(2)	201.4(3)	206.7(2)
ε'	9.63(1)	9.67(2)	9.61(1)
ε''	0.263(2)	0.215(3)	0.223(2)

Sample 2

H_{ex}	-3.5 kOe	0 kOe	+3.5 kOe
μ''_{max}	0.0215(4)	0.0179(3)	0.0166(6)
$\Delta f(\text{FWHM}) / \text{GHz}$	27.7(9)	30.5(9)	33(2)
f_r / GHz	206.4(2)	209.8(2)	214.3(6)
ε'	8.978(8)	8.879(5)	8.90(1)
ε''	0.2398(9)	0.2205(7)	0.198(2)

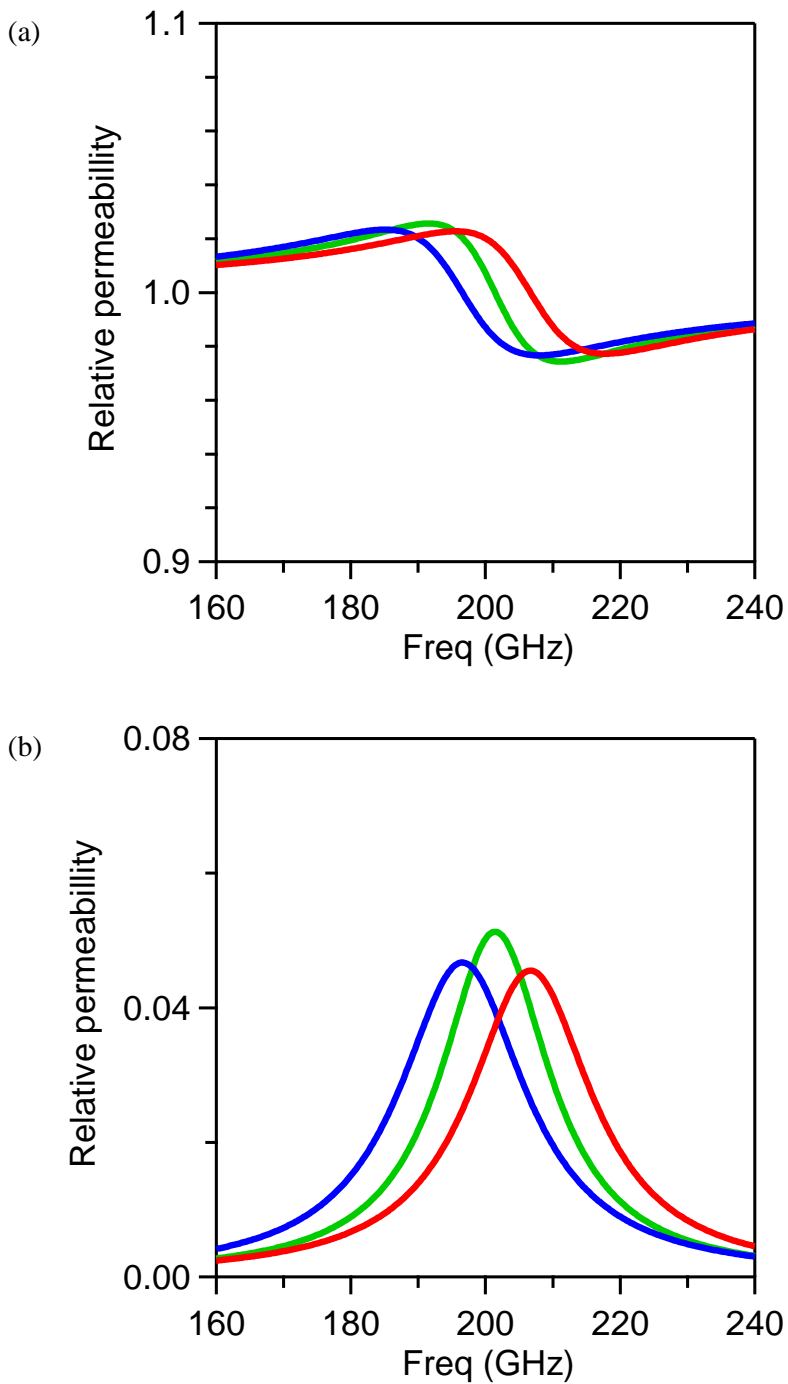


図2-17. LL方程式から推定されたサンプル1の複素比透磁率の(a)実部、(b)虚部. 緑色の実線、青色の実線、赤色の実線がそれぞれ $H_{ex}=0$ kOe, -3.5 kOe, $+3.5$ kOeを表す.

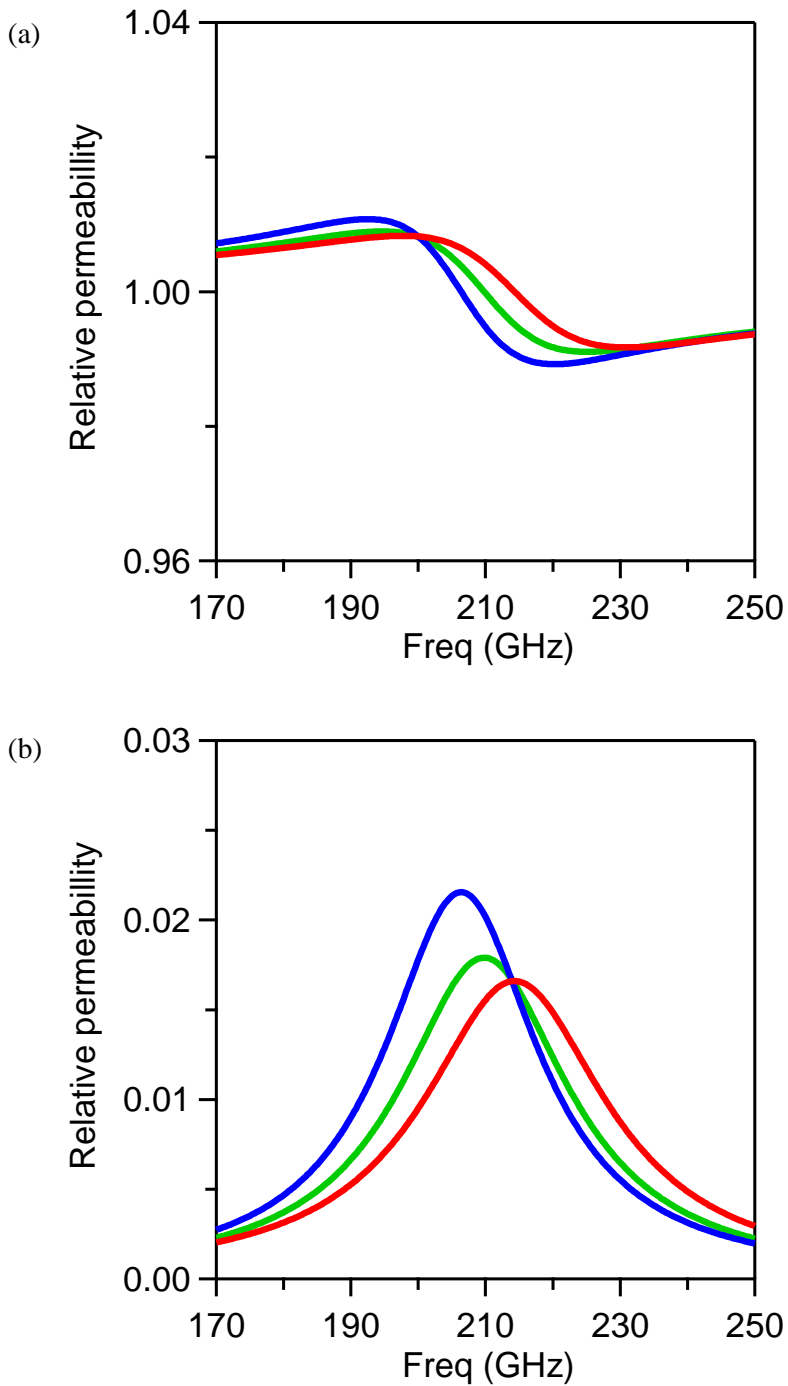


図2-18. LL方程式から推定されたサンプル2の複素比透磁率の(a)実部、(b)虚部. 緑色の実線、青色の実線、赤色の実線がそれぞれ $H_{ex} = 0$ kOe, -3.5 kOe, $+3.5$ kOeを表す.

第 3 章 Landau-Lifshitz-Gilbert 方程式を用いた 定性的な強磁性共鳴シミュレーション

3.1. 緒言

第 2 章では、酸化水酸化鉄ナノ微粒子を原料としたゾルゲル法によって合成したロジウム置換型イプシロン酸化鉄ナノ粒子について、これらの強磁性体が 200 GHz 帯に吸収を持つミリ波吸収体であることと、その共鳴周波数が外部磁場を印加することによってシフトする様子を観測した。

そのため本章では、その現象がどのような仕組みの下に起きているのかを説明するために、強磁性体における磁化ダイナミクスを記述する Landau-Lifshitz-Gilbert(LLG)方程式[62]を、第 2 章での測定条件に合わせたパラメータを導入しながら定性的なシミュレーションを行い、共鳴周波数のシフト量を推定、比較したので報告する。

3.2. 計算

3.2.1. LLG 方程式

一軸異方性の強磁性体に対し特定の周波数の電磁波を入射すると、磁性体中の磁化ベクトルは磁気異方性(異方性磁界)ベクトルの周りを図 3-1 のように歳差運動し、入射された電磁波は吸収される。これが(ゼロ磁場下)強磁性共鳴効果である。この磁化の歳差運動の様子を、外部磁場を考慮しながら計算するために、磁化の運動方程式として、LLG 方程式を導入した。LLG 方程式は、磁化ダイナミクスを記述するために Landau と Lifshitz が考案した Landau-Lifshitz(LL)方程式を、時間に対する減衰項を導入して Gilbert が拡張した方程式であり、一般には以下のように表される。

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}} + \frac{\alpha}{M_S}\mathbf{M} \times \frac{d\mathbf{M}}{dt} \quad (\text{式 3-1})$$

ここで \mathbf{M} は磁化、 γ は磁気回転比であり、 α はギルバート減衰定数、 M_S は飽和磁化、そして \mathbf{H}_{eff} は有効磁界を表す。この式の右辺において、第一項は磁化の歳差運動を表す項で、第二項は磁化の有効磁界方向への時間緩和を表す項である。

式 3-1 中の $d\mathbf{M}/dt$ を左辺にまとめると、以下のように変形できる。

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\frac{\gamma}{1+\alpha^2}\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}} - \frac{\gamma\alpha}{(1+\alpha^2)M_S}\mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}})$$

(式 3-2)

有効磁界 \mathbf{H}_{eff} は、異方性磁界だけではなく、以下のようにいくつかの磁界ベクトルの総和として表される。

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H}_{\text{ani}} + \mathbf{H}_{\text{ex}} + \mathbf{H}_{\text{em}} + \mathbf{H}_{\text{exc}} + \mathbf{H}_{\text{dem}} \quad (\text{式 3-3})$$

ここで、 \mathbf{H}_{ani} は異方性磁界、 \mathbf{H}_{ex} は外部磁場、 \mathbf{H}_{em} は入射した電磁波の磁場成分、 \mathbf{H}_{exc} は交換磁界、 \mathbf{H}_{dem} は反磁界を表す。本計算では、交換磁界 \mathbf{H}_{exc} と反磁界 \mathbf{H}_{dem} は十分小さく 0 と見なせると仮定する。

また、外部磁場は磁化ペレットの表面に垂直に印加し、電磁波はペレットの表面に垂直に入射する。そのため、ペレット表面方向を z 軸、電磁波の磁場成分を x 軸とみると、 $\mathbf{H}_{\text{ex}} \parallel z$ 軸、 $\mathbf{H}_{\text{em}} \parallel x$ 軸であり、

$$\mathbf{H}_{\text{ex}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ H_{\text{ex}} \end{pmatrix} \quad \mathbf{H}_{\text{em}} = \begin{pmatrix} H_0 \cos \omega t \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{式 3-4})$$

と表せる。 H_{ex} は印加した外部磁場の大きさ($H_{\text{ex}} = 0$ のときはゼロ磁場)、 H_0 はミリ波磁場の大きさ、 ω は入射した電磁波の周波数、 t は時間を表す。

また、sLLG 方程式を用いた過去のシミュレーションプログラム[8, 64]を参考に、異方性磁界 \mathbf{H}_{ani} を次のように定めた。

$$\mathbf{H}_{\text{ani}} = \begin{pmatrix} D_{xx} \cdot M_x + \frac{D_{xy} \cdot M_y}{2} + \frac{D_{xz} \cdot M_z}{2} \\ \frac{D_{xy} \cdot M_x}{2} + D_{yy} \cdot M_y + \frac{D_{yz} \cdot M_z}{2} \\ \frac{D_{xz} \cdot M_x}{2} + \frac{D_{yz} \cdot M_y}{2} + D_{zz} \cdot M_z \end{pmatrix} \quad (\text{式 3-5})$$

$D_{xx}, D_{xy}, D_{xz}, D_{yy}, D_{yz}, D_{zz}$ は異方性磁界の各成分であり、次のように表せる。

$$\begin{aligned} D_{xx} &= H_a \cdot D_x \cdot D_x \\ D_{xy} &= 2H_a \cdot D_x \cdot D_y \\ D_{xz} &= 2H_a \cdot D_x \cdot D_z \\ D_{yy} &= H_a \cdot D_y \cdot D_y \\ D_{yz} &= 2H_a \cdot D_y \cdot D_z \end{aligned}$$

$$D_{zz} = H_a \cdot D_z \cdot D_z \quad (式 3-6)$$

このとき、 H_a は異方性磁界の大きさである。 D_x, D_y, D_z は異方性磁界の方向を表し、次のように書ける。

$$\begin{aligned} D_x &= \sin\left(\frac{\pi}{180}\theta\right) \cdot \sin\left(\frac{\pi}{180}\phi\right) \\ D_y &= \sin\left(\frac{\pi}{180}\theta\right) \cdot \cos\left(\frac{\pi}{180}\phi\right) \\ D_z &= \cos\left(\frac{\pi}{180}\theta\right) \end{aligned} \quad (式 3-7)$$

ここで、 θ は異方性磁界ベクトルの極角であり、 ϕ は方位角である。また、 M_x, M_y, M_z は磁化ベクトル \mathbf{M} の各成分の初期値(=歳差運動していない状態)であり、その方向は異方性磁界の方向(D_x, D_y, D_z)と一致する。そのため、 M_x, M_y, M_z は以下のように書くことができる。

$$\begin{aligned} M_x &= D_x \cdot (M_S)^{1/2} = \sin\left(\frac{\pi}{180}\theta\right) \cdot \sin\left(\frac{\pi}{180}\phi\right) \cdot (M_S)^{1/2} \\ M_y &= D_y \cdot (M_S)^{1/2} = \sin\left(\frac{\pi}{180}\theta\right) \cdot \cos\left(\frac{\pi}{180}\phi\right) \cdot (M_S)^{1/2} \\ M_z &= D_z \cdot (M_S)^{1/2} = \cos\left(\frac{\pi}{180}\theta\right) \cdot (M_S)^{1/2} \end{aligned} \quad (式 3-8)$$

以上により、有効磁界 \mathbf{H}_{eff} は、簡潔に書くと、

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} D_{xx} \cdot M_x + \frac{D_{xy} \cdot M_y}{2} + \frac{D_{xz} \cdot M_z}{2} \\ \frac{D_{xy} \cdot M_x}{2} + D_{yy} \cdot M_y + \frac{D_{yz} \cdot M_z}{2} \\ \frac{D_{xz} \cdot M_x}{2} + \frac{D_{yz} \cdot M_y}{2} + D_{zz} \cdot M_z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ H_{ex} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} H_0 \cos \omega t \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (式 3-9)$$

と書ける。

よって、式 3-2 にこれらの式を代入し、各種パラメータを定めて計算することで、一本の磁化ベクトルの磁化ダイナミクス、つまり外部磁場下での図 3-1 のような磁化の歳差運動の様子を記述することができる。この歳差運動の振幅 A の大きさ A^2 を各周波数に対しプロットすることで、強磁性共鳴スペクトルを記

述することが可能である。

3.2.2. 磁化ベクトル

3.2.1.節に示した計算モデルでは、外部磁場は磁化に対し z 軸方向に印加される。そのため、初期状態での磁化の向き(極角 θ)は外部磁場の影響を考える上で重要である。実際のイプシロン酸化鉄は、その結晶構造において a 軸方向に磁気異方性を持つ単磁区粒子であるため、一軸異方性であると仮定すると、無配向粉体の状態では粒子ごとにバラバラの方向を向いている、すなわち磁化の向きはランダムである。

次に無配向粉体をペレット成型した時の磁化の様子について考える。この時、異方性磁界の方向、つまり初期磁化の向きは粉体の時と同様であり、図 3-2 に示す単位球上の赤い点のようにランダムに分布している。このため、全体としてペレットは磁化を打ち消し合う。この場合には、外部磁場を印加しても磁化への影響が打ち消しあうために共鳴周波数はほとんど変化しない。

次にペレットサンプルを超伝導磁石によって着磁した後について考える。この場合、磁化の方向は強力な外部磁場により図 3-3 のように磁化された方向、つまり上半球(N 極側)にのみランダムに分布するようになり、ペレット全体で見ると磁化を示すようになる。この状態での極角 θ の影響を見るために、 $H_{ex} = 0$ (ゼロ磁場)の条件で、極角 θ の値を $0 \leq \theta \leq 90$ 度と変化させて(他のパラメータは固定)それぞれについて計算した強磁性共鳴スペクトルの結果を図 3-4 に示す。この結果から、ゼロ磁場条件では、吸収強度が θ の値によって変化する一方で、共鳴ピークの位置は変化しないことが分かった。

次に図 3-3 のように分布している磁化ベクトルに外部磁場($// z$ 軸)を印加すると、外部磁場の影響を受けて磁化ベクトルの分布が図 3-5, 6 のように変化する。つまり、磁化方向に対しマイナスの向きの外部磁場を印加した場合は磁化の分布が下半球(S 極側)側にシフトし、プラスの外部磁場を印加した場合は磁化の分布が上半球側(N 極側)にシフトする。2つの場合を比較すると、プラスの外部磁場を印加した時とマイナスの外部磁場を印加した時とで磁化の分布が非対称になっているため、外部磁場が磁化の歳差運動に異なる影響を与えることが推察できる。

3.2.3. 計算

3.2.1.節で示した計算式に、3.2.2.節で示した磁化ベクトルの分布を導入することで、第 2 章と同条件での磁化ダイナミクスを計算した。つまり、図 3-3 において赤い点で表されている 5000 個の上半球(N 極側)にランダムに分布する初期磁化について 150-300 GHz のミリ波による磁化の歳差運動を計算し、その歳差運動の振幅の強さ A^2 (A は歳差運動の振幅)の総和を周波数に対しプロットした。計算に用いたパラメータを、表 3-1 に示す。印加する外部磁場の強さを、 $H_{ex} = 0$ kOe (=ゼロ磁場), ± 1 kOe, ± 2 kOe, ± 3.5 kOe, ± 5 kOe, ± 7 kOe, ± 10 kOe と変化させることで、外部磁場の影響について検討した。

3.3. 結果・考察

計算の結果、図 3-7、表 3-2 に示すように、各条件について共鳴スペクトルを得ることができた。外部磁場 H_{ex} を印加していくにつれて、共鳴周波数 f_r がゼロ磁場の値から ± 2 GHz ($H_{\text{ex}} = \pm 1$ kOe), ± 3 GHz (± 2 kOe), -6 GHz (-3.5 kOe) もしくは $+5$ GHz ($+3.5$ kOe), -9 GHz (-5 kOe) もしくは $+8$ GHz ($+5$ kOe), -12 GHz (-7 kOe) もしくは $+10$ GHz ($+7$ kOe), -19 GHz (-10 kOe) もしくは $+14$ GHz ($+10$ kOe) とシフトしていく結果が得られた。特に $H_{\text{ex}} = \pm 3.5$ kOe で計算した場合の共鳴周波数のシフトは、第 2 章で測定したロジウム置換型イプシロン酸化鉄サンプル **1**, **2** における実験結果を十分に再現しており、LLG 方程式によって磁化の歳差運動を記述することで、外部磁場の強磁性共鳴効果への影響を説明することができた。

また、プラス磁場とマイナス磁場を印加した場合で、計算結果の共鳴ピークがシフトしていく点とピークがブロード化していく点は同じであるが、共鳴ピークの形に違いが生じていることが分かった。この現象は、計算に用いた図 3-3 の磁化ベクトル分布に、外部磁場を印加すると、図 3-5, 6 のようにプラス磁場とマイナス磁場の場合で非対称に磁化ベクトルの分布が変化すると考えられることから、磁化ベクトルの歳差運動の総和である共鳴スペクトルも非対称にシフトしていくという理解が可能である。実際に第 2 章の実験結果においても、プラス磁場を印加した場合とマイナス磁場を印加した場合で共鳴ピークが異なる形を示す傾向にある。

加えて、図 3-8 のように、強い磁場をかけるに従い共鳴周波数のシフト量が大きくなることと、そのシフト量の増加はマイナス磁場をかけたときの方がプラス磁場をかけたときより大きいことが示唆された。

3.4. 結論

LLG 方程式を用いた磁化ダイナミクス計算の結果得られた共鳴スペクトルと外部磁場の関係性より、 $+3.5$ kOe と -3.5 kOe の外部磁場を印加すると、共鳴周波数はゼロ磁場の時からそれぞれ $+5$ GHz と -6 GHz シフトすることが示唆された。このシフト値は、第 2 章で測定したロジウム置換型イプシロン酸化鉄サンプル **1** の共鳴周波数のシフト (-4 および $+6$ GHz) とサンプル **2** の共振周波数のシフト (-4 および $+4$ GHz) 量を定性的に再現できている。よって強磁性体中の磁化の運動を記述する LLG モデルを利用した定性的な理論シミュレーションによって、 200 GHz 帯に強磁性共鳴吸収を持つミリ波吸収体における外部磁場下での共鳴周波数シフト現象を説明できた。

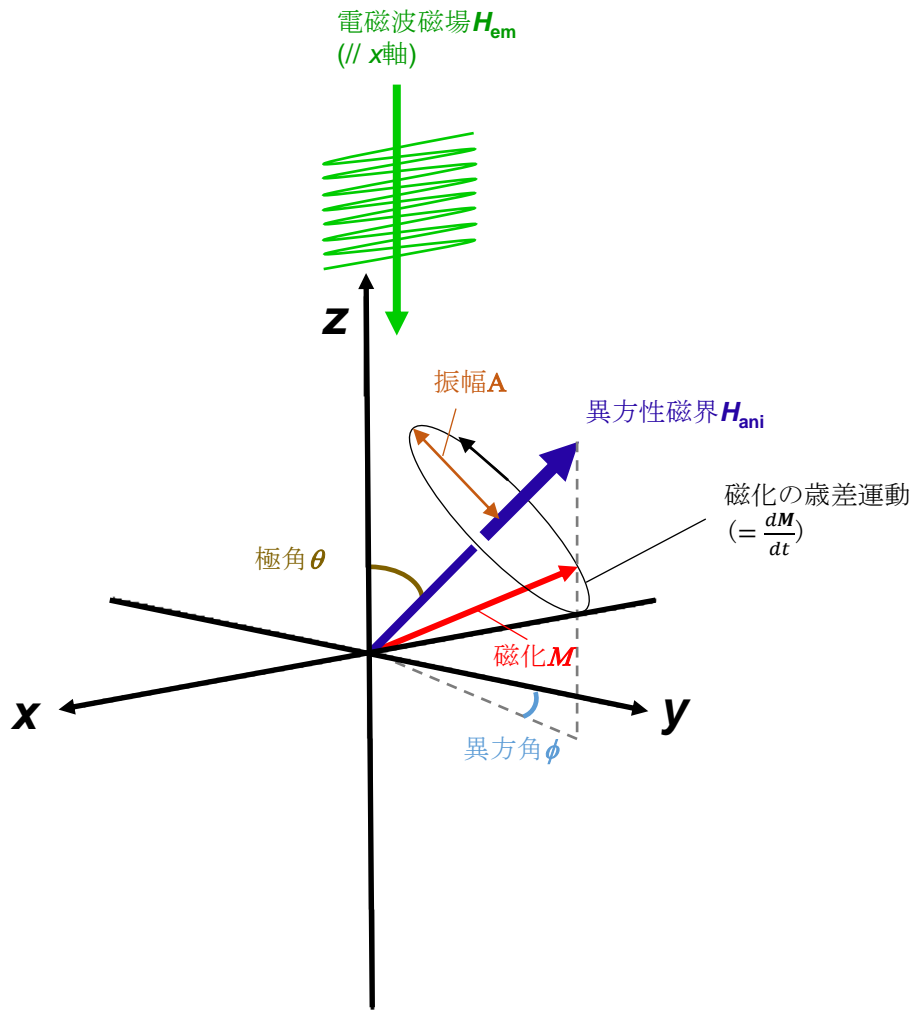


図3-1. 強磁性共鳴現象の模式図.

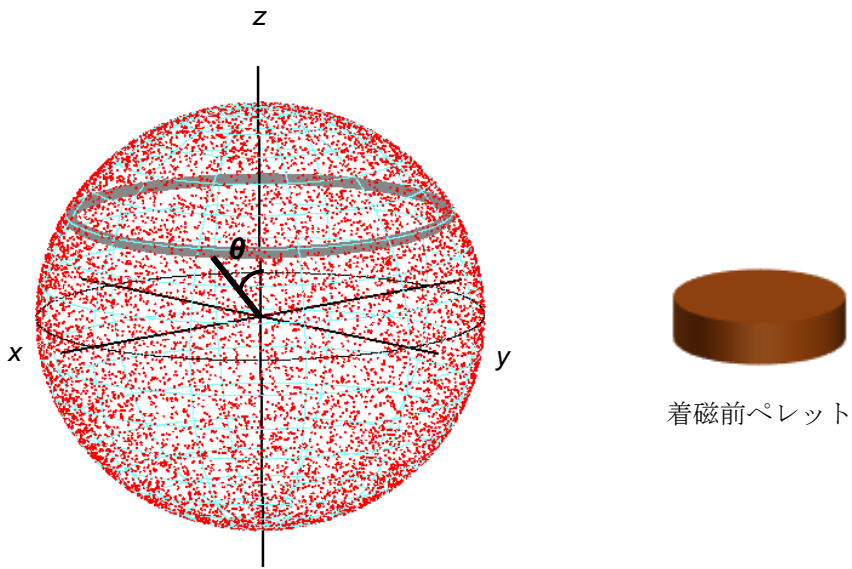


図3-2. 着磁前ペレットにおける磁化方向の分布を単位球上にプロットした図. 赤い点が磁化ベクトルの方向を表し、 θ は磁化ベクトルとz軸の間の角(極角)を表す.

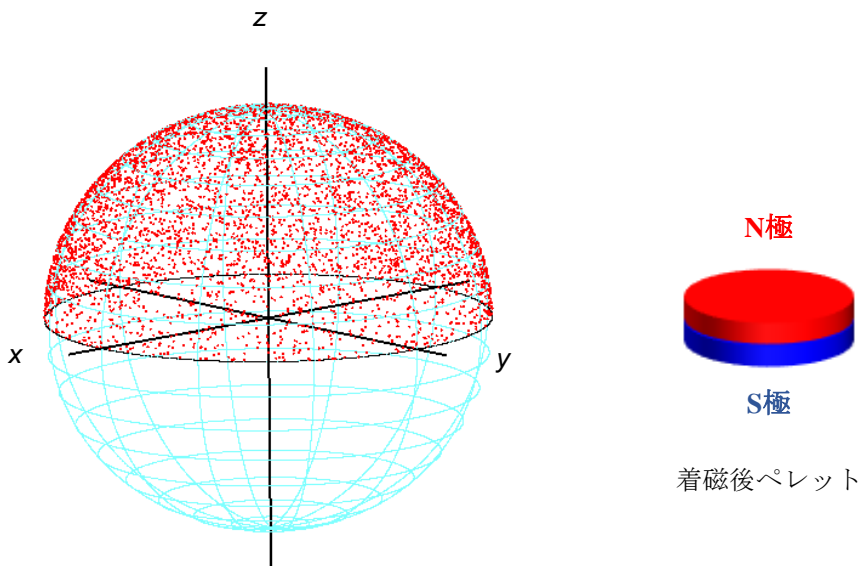


図3-3. 着磁後ペレットにおける磁化方向の分布を単位球上にプロットした図. 赤い点が磁化ベクトルの方向を表す.

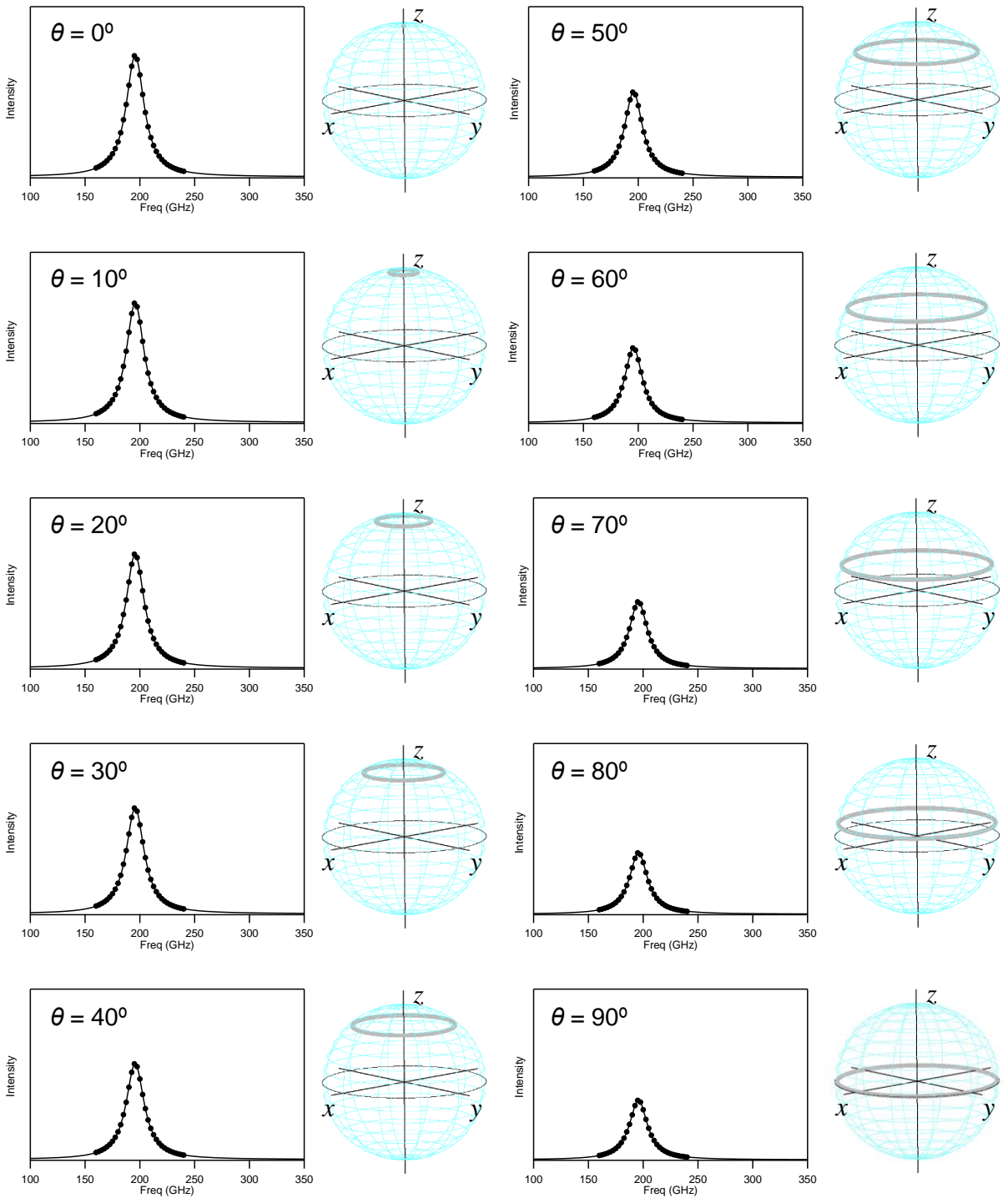


図3-4. 磁化方向に依存する共鳴スペクトルを、 $H_{\text{ex}} = 0$ kOeの条件で計算した結果。計算結果の右の単位球の灰色帯が、対応する極角 θ におけるランダムな磁化の分布を示す。

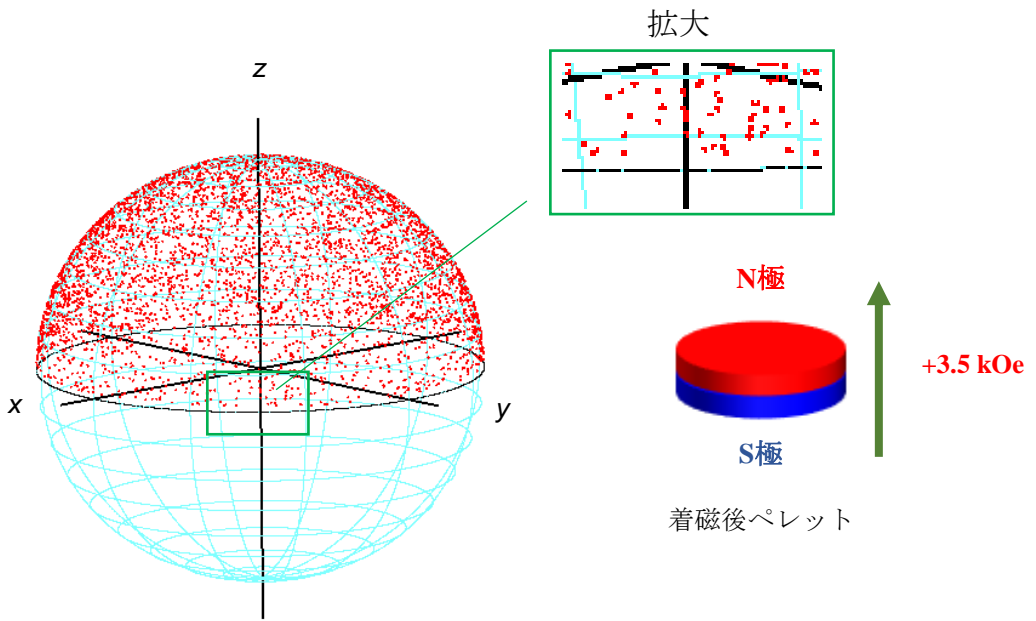


図3-5. 着磁後ペレットに、z軸方向に+3.5 kOeの磁場を印加した場合の磁化方向の分布を単位球上にプロットした図. 赤い点が磁化ベクトルの方向を表す.

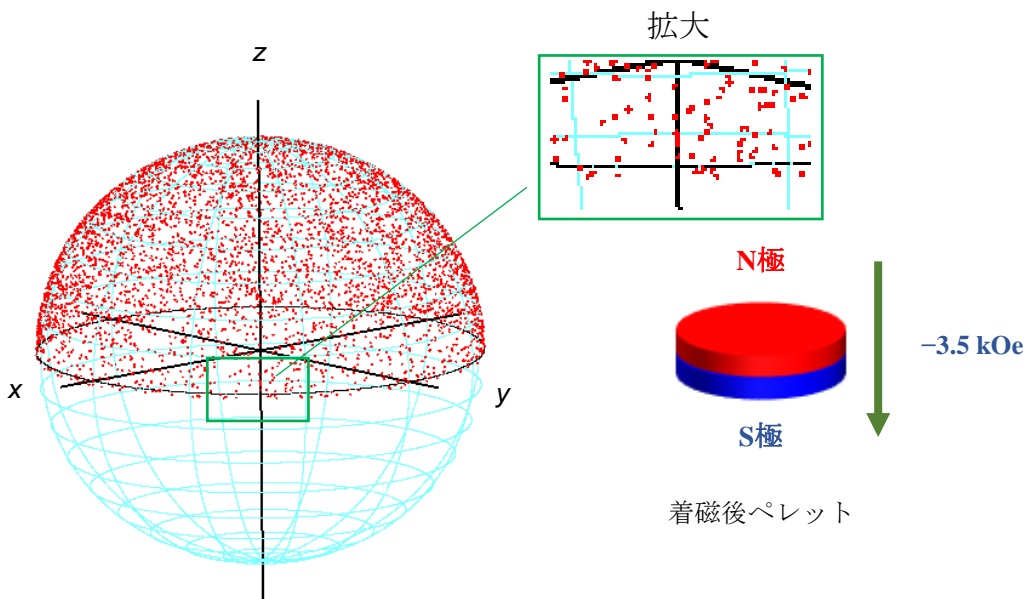


図3-6. 着磁後ペレットに、z軸方向に-3.5 kOeの磁場を印加した場合の磁化方向の分布を単位球上にプロットした図. 赤い点が磁化ベクトルの方向を表す.

表3-1. 磁化ダイナミクス計算に使用したパラメータ. 赤字のパラメータを変化させて13条件について計算した。

条件	$H_{\text{ex}} = 0 \text{ kOe}$	$H_{\text{ex}} = \pm 1 \text{ kOe}$	$H_{\text{ex}} = \pm 2 \text{ kOe}$
$\gamma / \text{s}^{-1}\text{T}^{-1}$	2.8025E+10	2.8025E+10	2.8025E+10
α	0.05	0.05	0.05
$H_{\text{ex}} / \text{kOe}$	0	± 1	± 2
H_{a} / T	7.0	7.0	7.0
H_0 / T	0.01	0.01	0.01
M_{S}	1	1	1
条件	$H_{\text{ex}} = \pm 3.5 \text{ kOe}$	$H_{\text{ex}} = \pm 5 \text{ kOe}$	$H_{\text{ex}} = \pm 7 \text{ kOe}$
$\gamma / \text{s}^{-1}\text{T}^{-1}$	2.8025E+10	2.8025E+10	2.8025E+10
α	0.05	0.05	0.05
$H_{\text{ex}} / \text{kOe}$	± 3.5	± 5	± 7
H_{a} / T	7.0	7.0	7.0
H_0 / T	0.01	0.01	0.01
M_{S}	1	1	1
条件	$H_{\text{ex}} = \pm 10 \text{ kOe}$		
$\gamma / \text{s}^{-1}\text{T}^{-1}$	2.8025E+10		
α	0.05		
$H_{\text{ex}} / \text{kOe}$	± 10		
H_{a} / T	7.0		
H_0 / T	0.01		
M_{S}	1		

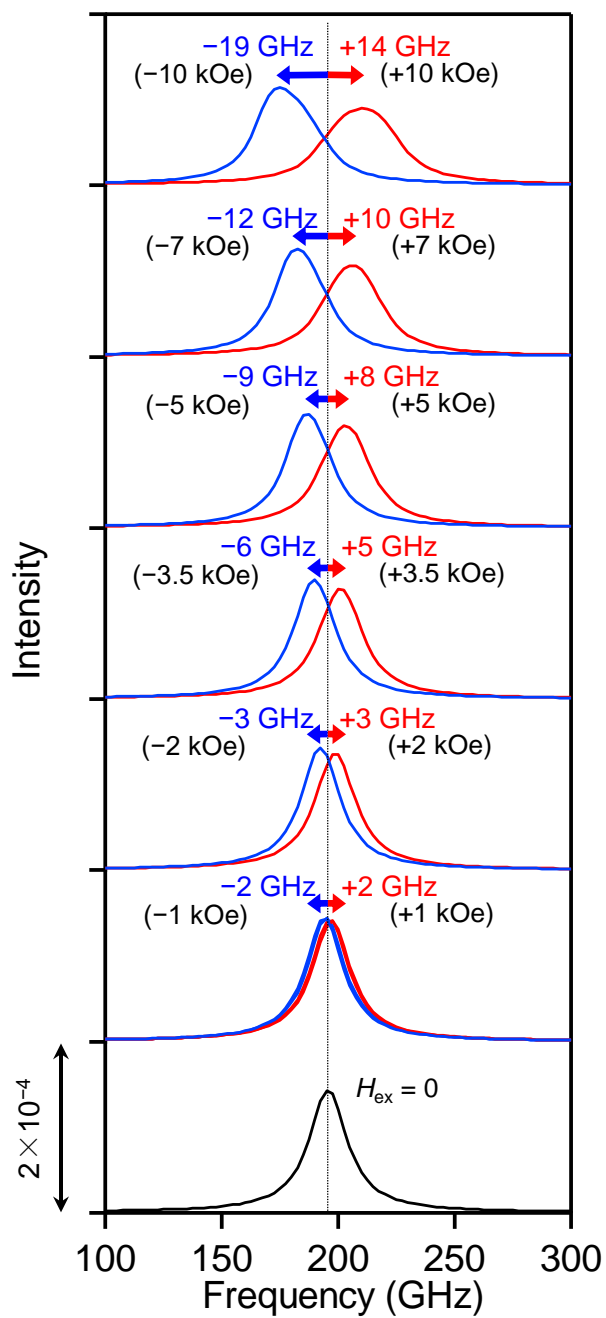


図3-7. 各条件ごとの計算結果. 黒線はゼロ磁場条件、赤線はプラス磁場を印加した条件、青線はマイナス磁場を印加した条件の計算結果を示す。

表3-2. LLG計算の結果得た外部磁場ごとの共鳴周波数(f_r)シフト量.

H_{ex} / kOe	$f_r \text{ shift} / \text{GHz}$
-10	-19
-7	-12
-5	-9
-3.5	-6
-2	-3
-1	-2
0	0
+1	+2
+2	+3
+3.5	+5
+5	+8
+7	+10
+10	+14

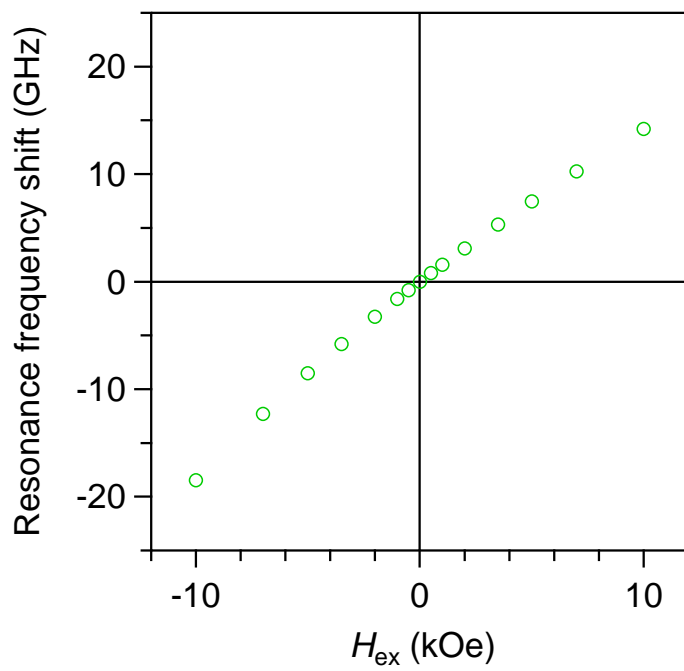


図3-8. LLG計算結果の共鳴周波数シフト量vs.外部磁場プロット.

第 4 章 本研究のまとめ及び今後の展望

本研究のまとめ

本研究では、200 GHz 帯吸収体であるロジウム置換型イプシロン酸化鉄 ϵ - $\text{Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ を合成し、ミリ波吸収特性への外部磁場の影響を測定した上で、その実測値を定性的に説明できる計算モデルを立て、計算値と実測値を比較した。

第 2 章において、酸化水酸化鉄ナノ粒子を原料とするゾル-ゲル法により、 ϵ - $\text{Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ を合成し、その各種物性と、ミリ波吸収特性への外部磁場の影響を検討した。結果、まず TEM 装置による粒径観察により得られたサンプル **1, 2** について、それぞれ平均粒径 $d = 14.0 \pm 5.6$ nm (**1**) および 14.7 ± 6.1 nm のナノ粒子で構成されていることが分かった。

次に測定した XRD パターンを Rietveld 解析した結果、サンプル **1, 2** がそれぞれ 93%、83% のイプシロン相から成っており、イプシロン相を主相として得られたことが分かった。Rietveld 解析の結果、サンプル **1, 2** について導出された格子定数から、当研究室が過去に合成した ϵ - $\text{Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ の組成と格子定数の関係性を用いて、得られたサンプルについてイプシロン相の組成がそれぞれ ϵ - $\text{Rh}_{0.13}\text{Fe}_{1.87}\text{O}_3$ (**1**)、 ϵ - $\text{Rh}_{0.19}\text{Fe}_{1.81}\text{O}_3$ (**2**) であることが明らかとなった。

次にミリ波吸収特性を調べるために、サンプルを加圧成型してペレットとし、超伝導マグネットを用いて 7.8 T もの強力な外部磁場を一時間以上印加した結果、磁化したペレットサンプルを得た。これらの磁化したペレットサンプルを 3.5 kOe の外部磁場中にセットし、THz-TDS 装置でミリ波吸収特性を測定して得られた吸収スペクトルを解析した。すると外部磁場を印加していない状態の共鳴周波数は 201 GHz (**1**)、210 GHz (**2**) であり、そこへ外部磁場を印加すると、サンプル **1** の共鳴周波数は ± 3.5 kOe の外部磁場によって +6 GHz、-4 GHz シフトしており、サンプル **2** の共鳴周波数は +4 GHz、-4 GHz シフトしていることが明らかとなった。

次に第 3 章において、磁化のダイナミクスを記述する Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) 方程式を用いて外部磁場下での強磁性共鳴効果の定性的な説明を目的として、計算モデルを組み立てた。まず、LLG 方程式において有効磁界を異方性磁界、外部磁場、入射するミリ波の磁界成分の 3 つのベクトル和とみて、これら 3 つのパラメータを代入して整理した。また、実際の測定結果を再現するために、ランダム配向の磁化が一方向に磁化され、N 極方向のランダム配向磁化となるモデルを考えた。これを磁化ベクトルの初期値として 5000 個の磁化について LLG 方程式でダイナミクスを計算し、5000 個の磁化の歳差運動の振幅の強度の総和を共鳴スペクトルとして各周波数に対しプロットした。

外部磁場を $H_{\text{ex}} = 0$ kOe, ± 1 kOe, ± 2 kOe, ± 3.5 kOe, ± 5 kOe, ± 7 kOe, ± 10 kOe の条件でそれぞれ計算したところ、印加する磁場が大きくなるほどシフト量が増えていく結果が得られた。特に、 $H_{\text{ex}} = \pm 3.5$ kOe で計算した場合の共鳴周波

数のシフトは、 -6 GHz および $+5\text{ GHz}$ であり、第 2 章の実験結果とそれほど離れていない結果となった。また、プラス磁場を印加した場合とマイナス磁場を印加した場合で共鳴ピークの形が異なるが、これは 5000 個の N 極方向にランダム配向している磁化に外部磁場を印加した場合の磁化の分布の変化がプラス磁場を印加した場合とマイナス磁場を印加した場合で非対称になることから説明できた。

以上により、 200 GHz 帯に吸収を持つミリ波吸収体について、磁場によって 200 GHz 帯の共鳴周波数がシフトすることを観測した。この実験結果は、LLG モデルを利用した理論シミュレーションにおいて十分に再現された。

今後の展望

本研究では、ロジウム置換型イプシロン酸化鉄を合成し、その 201 GHz 、 210 GHz といった高い共鳴周波数を磁場印加によって制御できることを示した。 200 GHz 帯に吸収を持つミリ波吸収体として、今回合成したサンプルは様々なミリ波用途への応用が期待されるものである。また、コイル電流で発生可能な程度の小さな外部磁場印加によって共鳴周波数を制御できることを示した本研究は、ミリ波アイソレータやサーキュレータといったデバイスの実現の助けになることが期待される。

補遺

補遺 1. 強磁性体

補遺 1.1. 磁化と磁区

磁性体中の磁気モーメントは、磁性原子、特に電子のスピンに由来するものとして考えられる。磁性体において磁気モーメントは独立したものではなく、互いに相互作用し、磁性体中で特定の方向に配列する。この磁気モーメントが同方向に配列した領域を磁区と呼ぶ。ふつうこの磁区は一粒子中に異なる向きのものが多数存在するが、十分小さい微粒子においては磁区を一つしかもたない単磁区構造を取る。

非単磁区構造において、異なる磁区の境目は磁壁と呼ばれる。磁性体に外部磁場を印加すると、磁気エネルギーが小さくなるように、磁場と同方向の磁区の体積が増え、一方で逆方向の磁区の体積が減る。つまり、磁壁が移動し、磁性粒子全体で、磁気モーメントの総和である磁化は外部磁場方向へ向く。この結果、磁場中で磁性体は磁化する[9, 55]。

補遺 1.2. 強磁性体

強磁性体外部磁場中で磁性原子の磁気モーメントは互いに相互作用し、特定の配列を磁性体中でとる。このときの配列の様子や、磁化の様子によって、磁性体はいくつかに分類できる。中でも外部磁場を印加すると強く磁化され、磁場を切ってもその磁化が自発磁化として維持される磁性体を強磁性体という。強磁性体は、磁気モーメントの配列の仕方によって強磁性体(フェロ磁性体)とフェリ磁性体に分類される。強磁性体(フェロ磁性体)は磁場中で磁気モーメントが強く相互作用し、同じ方向に配列するために総和として自発磁化を持つのに対し、フェリ磁性体は、2種類以上の大きさの異なる副格子磁化を持ち、それらが反平行に配列するため、差し引きの結果自発磁化を発現する [55]。

強磁性体に外部磁場を印加すると、スピンの外部磁場の方向と平行に整列し、最終的に外部磁場方向に完全に配列した状態となる。この状態を磁氣的に飽和したと言い、その自発磁化の大きさを飽和磁化(M_s)という。一度磁化した強磁性体は、外部磁場を弱めていっても自発磁化を維持する。これはスピン同士の相互作用によって磁化の配列が維持されるためである。この磁化の配列を維持し、特定の方向を向こうとする働きを磁気異方性という。また、強磁性体の自発磁化が結晶中で特定の一つの結晶軸方向に向こうとすると、その強磁性体は一軸磁気異方性を持つという。

また、一度強力な外部磁場を印加して磁化を飽和させたのち、外部磁場をゼロにした時の自発磁化を残留磁化 (M_r) と呼び、一度飽和した自発磁化を打ち消

して全体の磁化をゼロにするために必要な外部磁場の大きさを保磁力 (H_c) と呼ぶ[9]。

補遺 2. 電磁波吸収材料

電磁波吸収体を構成する電磁波吸収材料には、大きく分けて抵抗性吸収材料、誘電性吸収材料、磁性吸収材料の 3 種類が存在し、周波数などの条件によって使い分けられている。

補遺 2.1. 抵抗性電磁波吸収材料

導電率(σ)が有限な物質に電磁波が入射されることで、物質内部に伝導電流が流れる。これにより電磁波のエネルギーが熱エネルギーとして吸収される。ITO 抵抗皮膜などが代表的である[67, 68]。

補遺 2.2. 誘電性電磁波吸収材料

電磁波の電界成分によって誘起される物質中の誘電分散により、電磁波のエネルギーが熱に変換されることで吸収される。導電性材料と絶縁体との混合割合や形状によって広い周波数範囲に対応できる。カーボン等の導電性材料を分散させたポリマーが電磁波吸収体として用いられる[69, 70]。

補遺 2.3. 磁性電磁波吸収材料

磁性体中において、磁区と磁区間の磁壁は、外部磁場の印加により移動するという特徴がある。一方で電磁波は磁界成分を持つため、電磁波を入射することでも外部磁場を印加した時同様磁壁の移動が起こる。しかし、電磁波の磁界は時間と共にその強度と向きが周波数に合わせて図 A-1 のように周期的に変化するため、磁壁はそれに伴い周期的に移動=振動することになる。このときの磁壁が平衡位置から x だけ移動したときの磁壁の運動は、強制減衰調和振動子モデルを用いて以下のように表せる[71]。

$$m_w \frac{d^2x}{dt^2} + \beta_w \frac{dx}{dt} + \alpha_w x = 2M_S H_{ac} \cos(\omega t) \quad (\text{式 A-1})$$

このとき m_w は磁壁の単位面積あたりの有効質量、 β_w は制動係数、 α_w は復元力係数、 M_S は飽和磁化、 $H_{ac} \cos(\omega t)$ は電磁波の磁場成分である。左辺の第一項が磁壁の運動、第二項と第三項がそれぞれ磁壁運動による減衰力と平衡位置への復元力を表す。

この磁壁の運動は、ある特定の周波数 $\omega = f_{DW}$ の電磁波を入射した時、磁壁共鳴と呼ばれる共鳴を起こし、電磁波のエネルギーが磁壁の運動(磁気モーメントの反転運動)エネルギーとして吸収、熱エネルギーに変換される。これを磁壁共鳴といい、このとき磁壁共鳴周波数 f_{DW} は、 m_w と α_w を用いて、

$$f_{DW} = \frac{\sqrt{\alpha_w/m_w}}{2\pi} \quad (\text{式 A-2})$$

で与えられる[71, 72]。後述の強磁性共鳴に比べて、低い周波数の電磁波に対し発生する吸収である[9, 71-74]。

次に、強磁性共鳴について説明する。これは強磁性体において見られる共鳴現象であり、1946年に Griffiths によりその存在が確認された[75]。強磁性体に、一定方向の直流磁場を印加した状態で、直流磁場と垂直な面内に交流磁場を印加すると、磁化は直流磁場と交流磁場の影響を受けてジャイロ磁気効果により印加された直流磁場ベクトルのまわりを歳差運動し始める。これをラーモアの歳差運動といい、この歳差運動の角周波数と同じ周波数 f_{FMR} の電磁波を入射すると、電磁波と磁化の歳差運動が共鳴を起こして電磁波のエネルギーが熱エネルギーとして吸収される。この現象を強磁性共鳴という。

Kittel は磁性体形状が一般的な楕円体をとると仮定し、z 軸方向に直流磁場を印加した状態で、反磁界を考慮することで共鳴を起こす周波数 f_{FMR} を次のように表せるとした[76]。

$$f_{FMR} = \gamma \left[\{H_z + (N_y - N_z)M_z\} \times \{H_z + (N_x - N_z)M_z\} \right]^{1/2} \quad (\text{式 A-3})$$

このとき、 γ は磁気回転比、 H_z は外部から印加した直流磁場、 N_x, N_y, N_z は $N_x + N_y + N_z = 4\pi$ を満たす反磁界係数である。右辺を有効磁界 H_{eff} を用いて、簡単に

$$f_{FMR} = \gamma H_{eff} \quad (\text{式 A-4})$$

と書くこともある。例えば磁性体形状が球形($N_x = N_y = N_z = 4\pi/3$)のとき、 $H_{eff} = H_z$ と表せ、磁性体形状が薄膜状($N_x = N_z = 0, N_y = 4\pi$)のとき、 $H_{eff} = (BH_z)^{1/2}$ と表せる。 B は試料中の磁束密度である。また、強磁性共鳴の一種として、第1章で述べた自然共鳴(ゼロ磁場下強磁性共鳴)現象がある。

一方、磁性電磁波吸収材料として、イットリウム鉄ガーネットやスピネルフェライトなどのフェライト磁石は、強磁性共鳴により選択的に特定周波数の電

磁波を吸収可能である。金属置換による組成の制御をはじめとして様々にその吸収特性は制御され、周波数に応じた電磁波吸収体が報告されてきた[10, 11]。

補遺 2.3.1. イットリウム鉄ガーネット ($Y_3Fe_5O_{12}$)

イットリウム鉄ガーネット(YIG)はいわゆるガーネット構造(空間群 $Ia\bar{3}d$)をとり、副格子磁化を有するフェリ磁性体である[10]。薄膜の状態では吸収材料として使用されることが多く、印加する外部磁場強度を制御することでその電磁波吸収特性をマイクロ波領域で制御できるため、マイクロ波吸収薄膜として用いられる。また、強磁性共鳴によるスピンの歳差運動を利用したマグノニクスデバイスとしての活用も期待されている[12–16]。

補遺 2.3.2. スピネルフェライト (MFe_2O_4)

基本的には磁化が大きい保磁力が小さいフェリ磁性ソフトフェライトであり、スピネル構造(空間群 $Fd\bar{3}m$)をとる[10]。M の位置に Fe^{2+} が入った Fe_3O_4 (magnetite)はいわゆる黒錆として知られる鉄酸化物であり、1–10 GHz [17, 18]に自然共鳴周波数を持つ。また、単体以外にも、Ni と Co が共ドーピングした $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ [19]、 $NiFe_2O_4$ と天然ゴムの複合体[20]、 $MnFe_2O_4$ と還元型酸化グラフェンの複合体[21]など、様々な組成や形態でマイクロ波領域での自然共鳴による吸収が報告されている[22–26]。

補遺 2.3.3. ヘキサフェライト($MFe_{12}O_{19}$)

ヘキサフェライトの名の通り、六方晶フェライトであるが、その構造は様々である[27]。高い結晶磁気異方性を持つために YIG やスピネルフェライトに比べ大きな保磁力を持ち、特にバリウムフェライト $BaFe_{12}O_{19}$ やストロンチウムフェライト $SrFe_{12}O_{19}$ は M 型フェライトと呼ばれる構造(空間群 $P6_3/mmc$)はミリ波領域の電磁波も自然共鳴により吸収可能である[28–32]。外部磁場を印加することでその吸収領域は更に広がり、下はマイクロ波領域から、上は 110 GHz 付近まで報告されている[33–38]。

補遺 3. 酸化鉄

補遺 3.1. α - Fe_2O_3

α - Fe_2O_3 は、自然界に広く分布する酸化鉄の相の一つであり、赤鉄鉱(hematite)とも呼ばれる。図 A-2 に示すように菱面体晶系(rhombohedral)、空間群 $R\bar{3}c$ のコランダム構造を持つ安定相であり[46]、室温で弱強磁性と呼ばれる磁気特性を示す。この状態では、モーリン温度 $T_M = 260$ K 付近で再配向した結晶構造中のスピンの完全な逆向き配列からわずかに(約5度)に傾いているために、磁

化が完全に打ち消されず、弱い自発磁化を示す[77]。低温ではモーリン温度以下で反強磁性を示し、高温ではネール温度 $T_N = 950$ K 以上で常磁性を示すという特徴も持つ。また、Ir 置換型 α - Fe_2O_3 においてモーリン温度が 400 K にまで上昇する報告がある [78]。

補遺 3.2. β - Fe_2O_3

β - Fe_2O_3 は Fe_2O_3 の天然には存在しない相の一つであり、人工的にのみ合成できる立方晶系(cubic)、空間群 $Ia\bar{3}$ の結晶構造を持つ準安定相である(図 A-3)[47]。高温では不安定で、容易に α - Fe_2O_3 へと相転移する[79]。反強磁性を示すが、ネール温度が $T_N = 100$ – 119 K と低いために、室温では常磁性である [77]。

補遺 3.3. γ - Fe_2O_3

γ - Fe_2O_3 は自然界においては磁赤鉄鉱(maghemite)としても知られる準安定相で、磁化が大きく、保磁力の小さい軟磁性体に属し、フェリ磁性を示す($T_c = 918$ K) [80, 81]。また、その構造が特殊であることで知られている。鉄原子は酸素原子の配位数によって異なるサイトに入り、四面体型(4個配位)の A サイトと八面体型(8個配位)の B サイトが存在する。その構造は逆スピネル構造であるが、B サイトに空隙があるために、空隙を \square で表して正確に組成を記述すると、 γ - $\text{Fe}^A(\text{Fe}_{5/3}\square_{1/3})^B\text{O}_4$ のような構造を取る[77]。そのため空孔がランダムな立方晶系(cubic)、空間群 $Fd\bar{3}m$ の結晶構造(図 A-4)[48]、空孔が配列した立方晶系(cubic)、空間群 $P4_332$ もしくは $P4_132$ [77, 82]、あるいは c 軸方向が 3 倍の長さの正方晶系(tetragonal)、空間群 $P4_12_12$ もしくは $P4_32_12$ [82, 83] の構造の 3 つが報告されている。

補遺 3.4. ζ - Fe_2O_3

ζ - Fe_2O_3 は 2015 年に初めて報告された単斜晶系(monoclinic)、空間群 $I2/a$ の相である(図 A-5)。 β - Fe_2O_3 に約 30–70 GPa の高い圧力を印加することにより得られる一度生成すれば常圧下で安定な反強磁性体($T_N = 69$ K)である [50]。

補遺 4. 金属置換型 ε - Fe_2O_3

補遺 4.1. ε - $\text{Ga}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$, ε - $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ (D サイト置換)

Ga^{3+} 及び Al^{3+} は、 ε - Fe_2O_3 の 4 つの非等価な鉄サイトの中でも D サイト(四面体型サイト)に優先的に置換していくことが報告されている[39, 40]。このサイト選択性は、 Ga^{3+} (0.620 Å), Al^{3+} (0.535 Å) のイオン半径が Fe^{3+} (0.645 Å) と比較すると小さいためと考えられる。

Ga^{3+} 、 Al^{3+} のスピ量子数はそれぞれ $S = 0$ ($[\text{Ar}]3d^{10}4s^0$)、 $S = 0$ ($[\text{Ne}]3s^03p^0$)であり、 Fe^{3+} のスピ量子数 $S = 5/2$ ($[\text{Ar}]3d^54s^0$)に対し $S = 0$ であるため、D サイトのスピが減少し、磁化が増大する(図 A-6)[39, 40, 54]。また、磁気異方性は磁化と反比例の関係がある[9]ため、保磁力が減少し、共鳴周波数が低周波数側にシフトする。 $\varepsilon\text{-Ga}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ においては保磁力 H_c 、飽和磁化 M_S 、共鳴周波数 f_r がそれぞれ $H_c = 15.9 \text{ kOe}$, $M_S = 14.9 \text{ emu g}^{-1}$, $f_r = 147 \text{ GHz}$ ($x = 0.10$)から $H_c = 2.1 \text{ kOe}$, $M_S = 30.1 \text{ emu g}^{-1}$, $f_r = 35 \text{ GHz}$ ($x = 0.67$)まで変化し[40]、 $\varepsilon\text{-Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ においては $H_c = 22.5 \text{ kOe}$, $M_S = 14.9 \text{ emu g}^{-1}$, $f_r = 182 \text{ GHz}$ ($x = 0$)から $H_c = 10.2 \text{ kOe}$, $M_S = 19.7 \text{ emu g}^{-1}$, $f_r = 112 \text{ GHz}$ ($x = 0.40$)まで制御できることが報告されている[39]。

補遺 4.2. $\varepsilon\text{-Ti}_x\text{Co}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_3$, $\varepsilon\text{-Ga}_x\text{Ti}_y\text{Co}_y\text{Fe}_{2-x-2y}\text{O}_3$ (D サイト共置換)

Ti^{4+} と Co^{2+} の場合は、価数がそれぞれ4価と2価であるため、価数バランスをとるために Ti^{4+} と Co^{2+} がそれぞれ等量置換する。 Ti^{4+} イオン(0.605 \AA)が Fe^{3+} より小さく主に D サイトに優先的に置換するので、 Co^{2+} も価数のバランスをとるために同じサイトに置換する[41]。 Ti^{4+} ($[\text{Ar}]3d^04s^0$, $S = 0$)と Co^{2+} ($[\text{Ar}]3d^74s^0$, $S = 3/2$)が置換することにより、差し引きで全体としては飽和磁化が増加する(図 A-7)。また、 Co^{2+} はDサイトに置換されると c 軸方向に磁気異方性を示し、 a 軸方向の磁気異方性を弱めることが分子軌道計算により示唆されており[83]、保磁力が減少し、共鳴周波数が低周波数側にシフトする。 $\varepsilon\text{-Ti}_{0.048}\text{Co}_{0.048}\text{Fe}_{1.904}\text{O}_3$ において、保磁力は 8.4 kOe まで減少し、共鳴周波数は 121 GHz までシフトすることが報告されている[41]。

Ti と Co に加えて3価の金属イオンである Ga を置換した多元置換型 $\varepsilon\text{-Ga}_x\text{Ti}_y\text{Co}_y\text{Fe}_{2-x-2y}\text{O}_3$ として合成する場合もある。 $\varepsilon\text{-Ga}_{0.31}\text{Ti}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_{1.59}\text{O}_3$ では保磁力が 2.7 kOe まで減少し[84]、 $\varepsilon\text{-Ga}_{0.21}\text{Ti}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_{1.69}\text{O}_3$ では共鳴周波数が 77 GHz までシフトすることが報告されており[42]、磁気テープとミリ波吸収フィルムに適した性能を持っている。

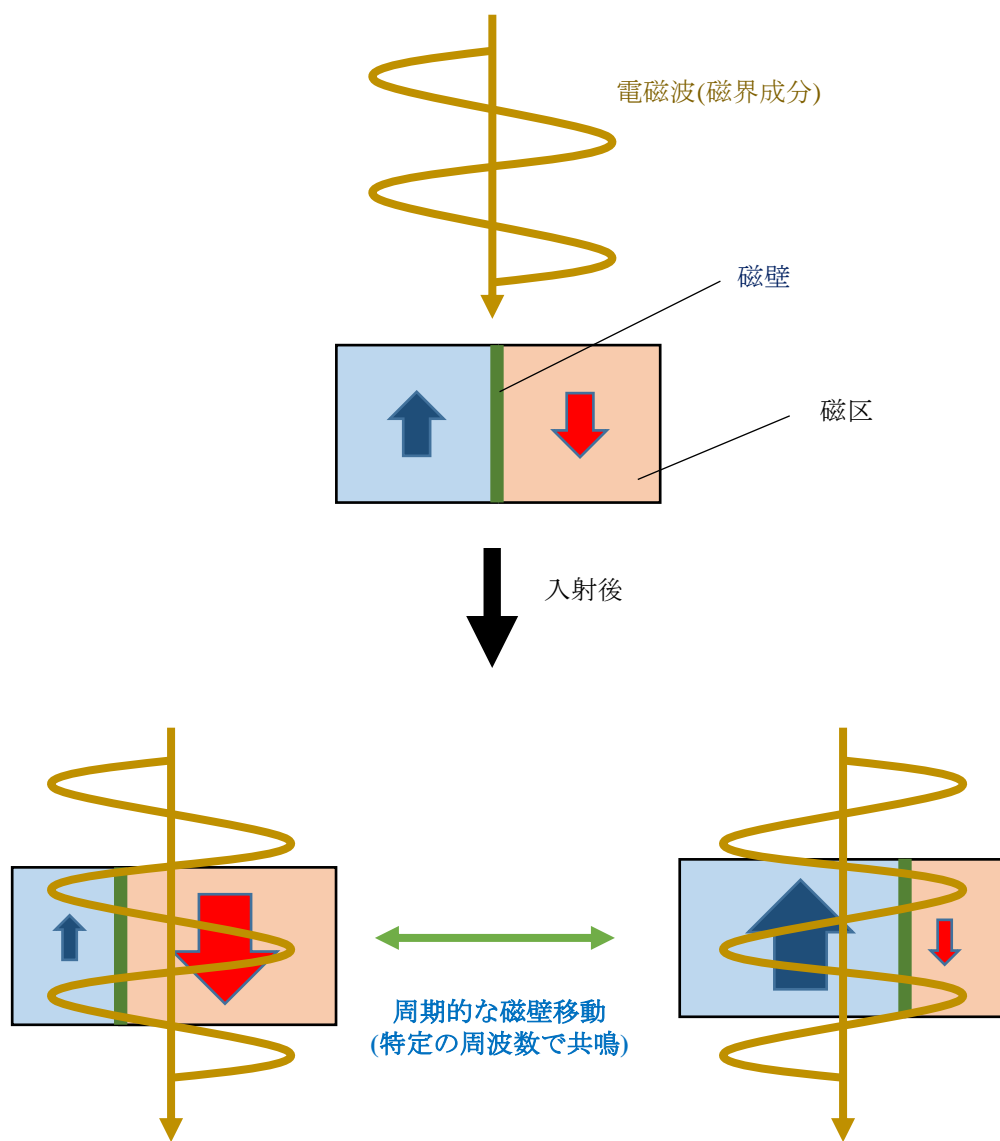
補遺 4.3. $\varepsilon\text{-Ru}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ (C サイト置換)

Ru^{3+} イオン($[\text{Kr}]4d^55s^0$, $S = 1/2$)はイオン半径 0.68 \AA と Fe^{3+} (0.645 \AA)とほとんど同じ大きさのため、 Rh^{3+} イオン同様に図 A-8 のように C サイトへ置換することが確認されており、保磁力が置換前よりも増加し、飽和磁化が減少することが報告されている[85]。

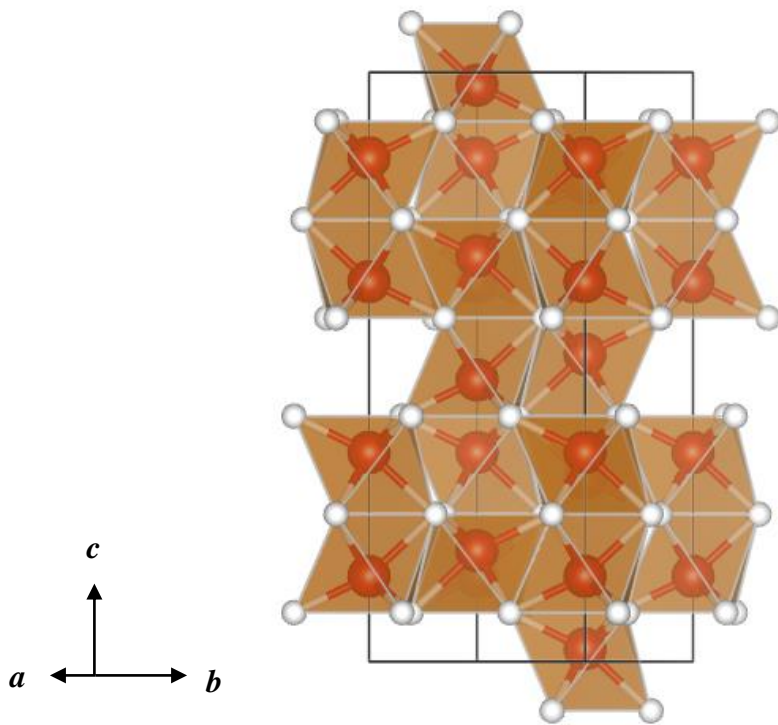
補遺 4.4. $\varepsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ (A・B サイト置換)

In^{3+} ($[\text{Kr}]4d^{10}5s^05p^0$, $S = 0$)イオンは、そのイオン半径が 0.800 \AA と Fe^{3+} に比べ大きいこと、これまでのイオンと異なり六配位の A と B サイトに置換しやすく、図 A-9 に示すように B サイトに置換することで B サイトの磁化が小さくなるため、飽和磁化が小さくなる。また、 a 軸方向の磁気異方性は B サイトの Fe^{3+} イ

オンが大きく寄与しているので、 Fe^{3+} が In^{3+} に置換されることで磁気異方性が小さくなり、 $\epsilon\text{-In}_{0.18}\text{Fe}_{1.82}\text{O}_3$ では保磁力が 5.9 kOe まで減少し、共鳴周波数が 110 GHz までシフトする [43, 86]。

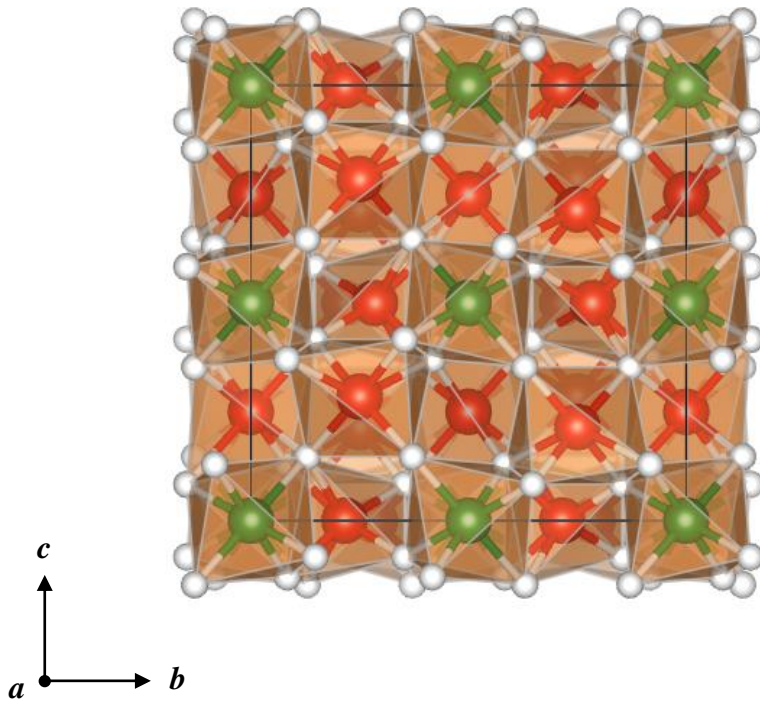


図A-1. 磁壁共鳴の模式図[9, 71-74].



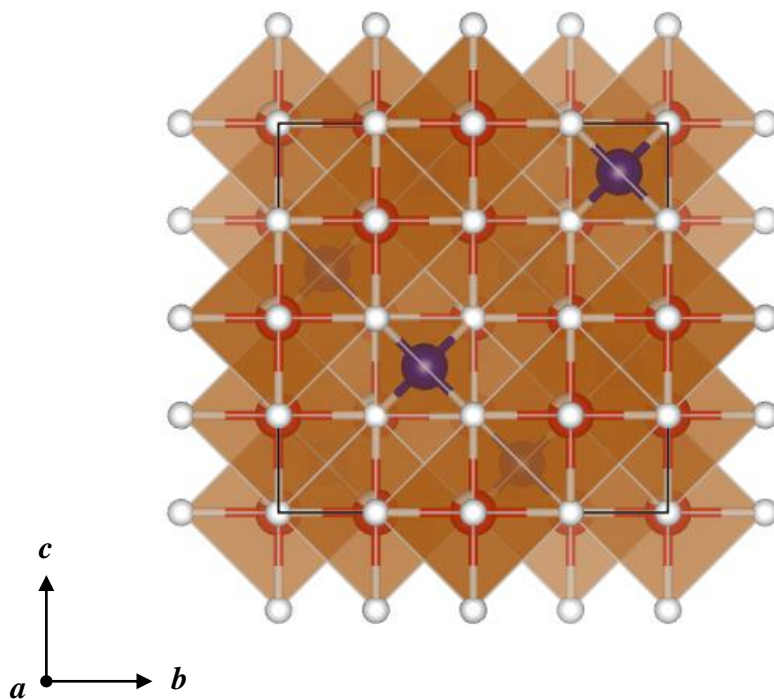
結晶系	rhombohedral
空間群	$R\bar{3}c$
$a / \text{\AA}$	5.0143
$c / \text{\AA}$	13.6733

図A-2. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結晶構造と格子定数. 白球は酸素原子, それ以外の球は鉄原子をそれぞれ表す[46].



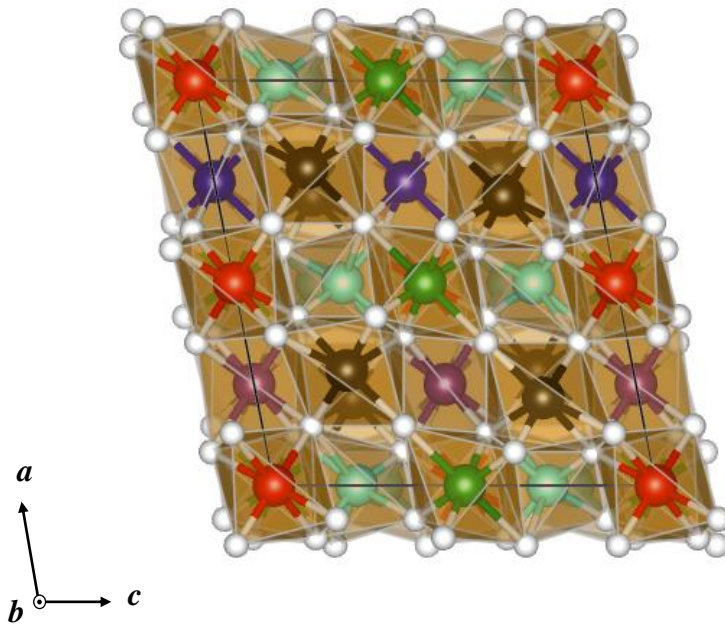
結晶系	cubic
空間群	$Ia\bar{3}$
$a / \text{\AA}$	9.393

図A-3. $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結晶構造と格子定数. 白球は酸素原子, それ以外の赤と緑の球は鉄原子をそれぞれ表す[47].



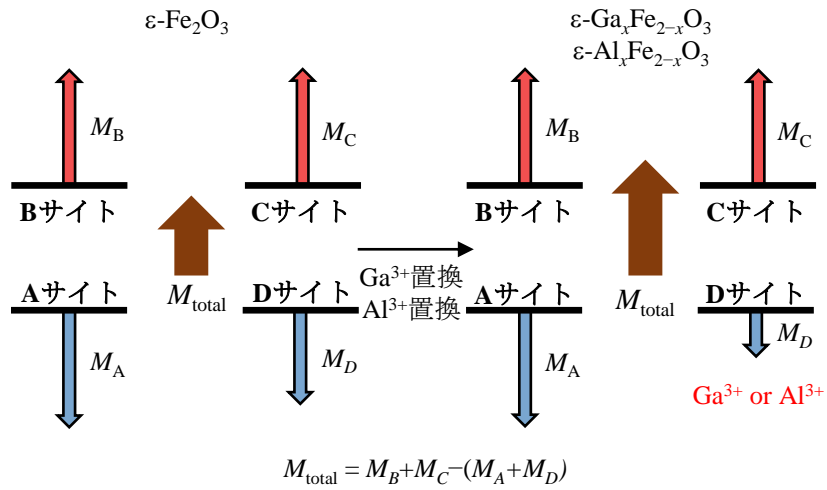
結晶系	cubic
空間群	$Fd\bar{3}m$
$a / \text{\AA}$	8.33

図A-4. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結晶構造と格子定数 (空間群 $Fd\bar{3}m$ の場合). 白球は酸素原子, 青球はAサイト, 赤球はBサイトの鉄原子を表す[48].

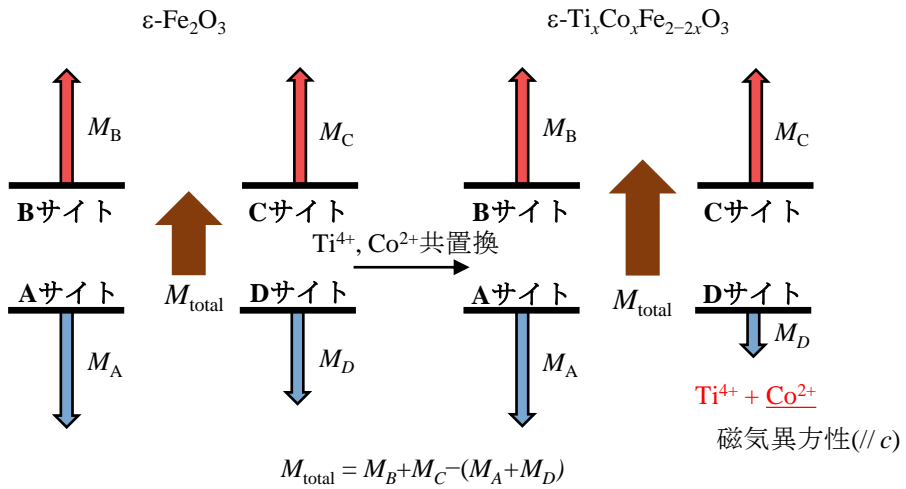


結晶構造	monoclinic
空間群	$I2/a$
$a / \text{\AA}$	9.683
$b / \text{\AA}$	10.00
$c / \text{\AA}$	8.949
α / deg	90
β / deg	101.10
γ / deg	90

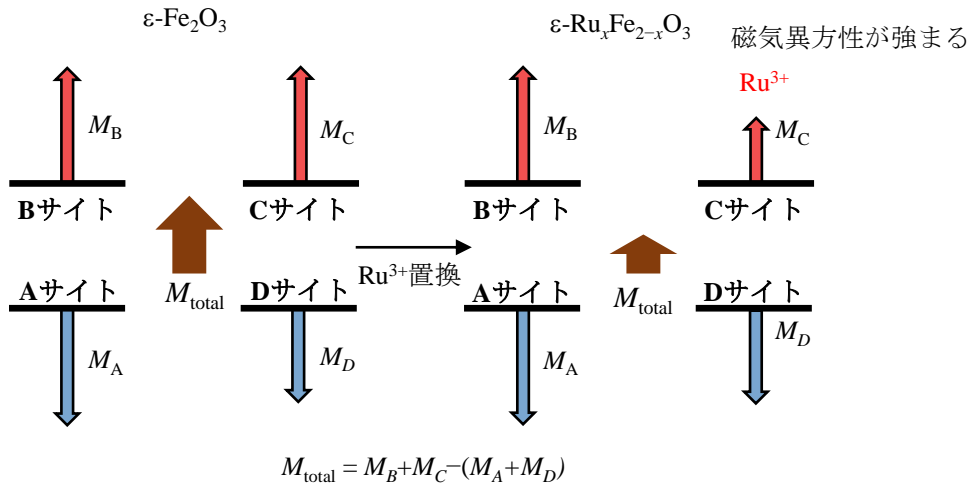
図A-5. ζ - Fe_2O_3 の結晶構造と格子定数. 白球は酸素原子を, それ以外の球は鉄原子を表す[50].



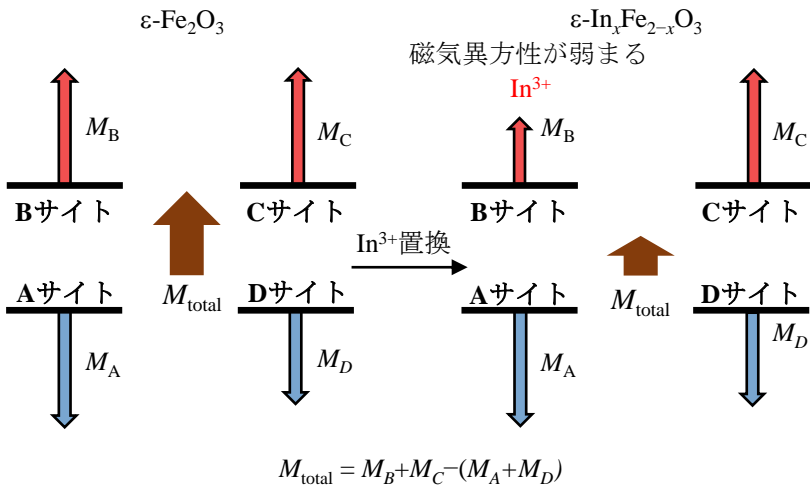
図A-6: Ga, Al置換による磁化上昇のメカニズム. スピン状態を模式的に表す. 赤色の矢印は α スピン, 青色の矢印は β スピン, 茶色の矢印は(飽和)磁化を表す[39, 40, 54].



図A-7: TiCo共置換による磁化上昇のメカニズム. スピン状態を模式的に表す. 赤色の矢印は α スピン, 青色の矢印は β スピン, 茶色の矢印は(飽和)磁化を表す[41, 42, 84].



図A-8: Ru置換による磁化減少のメカニズム. スピン状態を模式的に表す. 赤色の矢印は α スピン, 青色の矢印は β スピン, 茶色の矢印は(飽和)磁化を表す[85].



図A-9: In置換による磁化減少のメカニズム. スピン状態を模式的に表す. 赤色の矢印は α スピン, 青色の矢印は β スピン, 茶色の矢印は(飽和)磁化を表す[43, 86].

参考文献

-
- [1] J. Ma, R. Shrestha, J. Adelberg, C.-Y. Yeh, Z. Hossain, E. Knightly, J. M. Jornet, D. M. Mittleman, “Security and eavesdropping in terahertz wireless links”, *Nature* **2018**, 563, 89.
- [2] S. Koenig, D. Lopez-Diaz, J. Antes, F. Boes, R. Henneberger, A. Leuther, A. Tessmann, R. Schmogrow, D. Hillerkuss, R. Palmer, T. Zwick, C. Koos, W. Freude, O. Ambacher, J. Leuthold, I. Kallfass, “Wireless sub-THz communication system with high data rate”, *Nat. Photonics* **2013**, 7, 977.
- [3] S. Rangan, T. S. Rappaport, E. Erkip, “Millimeter-Wave Cellular Wireless Networks: Potentials and Challenges”, *Proc. IEEE* **2014**, 102, 366.
- [4] Y. Yan, G. Xie, M. P. J. Lavery, H. Huang, N. Ahmed, C. Bao, Y. Ren, Y. Cao, L. Li, Z. Zhao, A. F. Molisch, M. Tur, M. J. Padgett, A. E. Willner, “High-capacity millimetre-wave communications with orbital angular momentum multiplexing”, *Nat. commun.* **2014**, 5, 4876.
- [5] Y. Sasaki, F. Shang, S. Kidera, T. Kirimoto, K. Saho, T. Sato, “Three-Dimensional Imaging Method Incorporating Range Points Migration and Doppler Velocity Estimation for UWB Millimeter-Wave Radar”, *IEEE Geosci. Remote Sens. Lett.* **2017**, 14, 122.
- [6] J. Federici, L. Moeller, “Review of terahertz and subterahertz wireless communications”, *J. Appl. Phys.* **2010**, 107, 111101.
- [7] I. F. Akyildiz, A. Kak, S. Nie, “6G and Beyond: The Future of Wireless Communications Systems”, *IEEE Access* **2020**, 8, 133995.
- [8] S. Ohkoshi, M. Yoshikiyo, K. Imoto, K. Nakagawa, A. Namai, H. Tokoro, Y. Yahagi, K. Takeuchi, F. Jia, S. Miyashita, M. Nakajima, H. Qiu, K. Kato, T. Yamaoka, M. Shirata, K. Naoi, K. Yagishita, H. Doshita, “Magnetic-Pole Flip by Millimeter Wave”, *Adv. Mater.* **2020**, 32, 2004897.
- [9] 近角聡信, “強磁性体の物理(下) 磁気特性と応用(物理学選書 18)“, 裳華房 **1984**.
- [10] V. G. Harris, “Modern Microwave Ferrites”, *IEEE Trans. Magn.* **2012**, 48, 1075.
- [11] M. Pardavi-Horvath, “Microwave applications of soft ferrites”, *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, 215, 171.
- [12] K. An, A. N. Litvinenko, R. Kohno, A. A. Fuad, V. V. Naletov, L. Vila, U. Ebels, G. de Loubens, H. Hurdequint, N. Beaulieu, J. Ben Youssef, N. Vukadinovic, G. E. W. Bauer, A. N. Slavin, V. S. Tiberkevich, O. Klein, “Coherent long-range transfer of angular momentum between magnon Kittel modes by phonons” *Phys. Rev. B* **2020**, 101, 060407.
- [13] A. A. Serga, A. V. Chumak, B. Hillebrands, “YIG magnonics”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2010**, 43, 264002.

- [14] C. L. Jermain, S. V. Aradhya, N. D. Reynolds, R. A. Buhrman, J. T. Brangham, M. R. Page, P. C. Hammel, F. Y. Yang, D. C. Ralph, “Increased low-temperature damping in yttrium iron garnet thin films” *Phys. Rev. B* **2017**, *95*, 174411.
- [15] Y. K. Fetisov, G. Srinivasan, “Electric field tuning characteristics of a ferrite-piezoelectric microwave resonator” *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 143503.
- [16] H. Chang, P. Li, W. Zhang, T. Liu, A. Hoffmann, L. Deng, M. Wu, “Nanometer-Thick Yttrium Iron Garnet Films With Extremely Low Damping”, *IEEE Magn. Lett.* **2014**, *5*, 6700104.
- [17] R. Han, W. Li, W. Pan, M. Zhu, D. Zhou, F. Li, “1D Magnetic Materials of Fe₃O₄ and Fe with High Performance of Microwave Absorption Fabricated by Electrospinning Method” *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 7493.
- [18] F. Wang, J. Liu, J. Kong, Z. Zhang, X. Wang, M. Itoh, K. Machida, “Template free synthesis and electromagnetic wave absorption properties of monodispersed hollow magnetite nano-spheres”, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4314.
- [19] K. Khan, “Microwave Absorption Properties of Radar Absorbing Nanosized Cobalt Ferrites for High Frequency Applications”, *J. Supercond. Novel Magn.* **2014**, *27*, 453.
- [20] V. Sunny, P. Kurian, P. Mohanan, P. A. Joy, M. R. Anantharaman, “A flexible microwave absorber based on nickel ferrite nanocomposite”, *J. Alloys Compd.* **2010**, *489*, 297.
- [21] X.-J. Zhang, G.-S. Wang, W.-Q. Cao, Y.-Z. Wei, J.-F. Liang, L. Guo, M.-S. Cao, “Enhanced Microwave Absorption Property of Reduced Graphene Oxide (RGO)-MnFe₂O₄ Nanocomposites and Polyvinylidene Fluoride”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 7471.
- [22] W. Fu, S. Liu, W. Fan, H. Yang, X. Pang, J. Xu, G. Zou, “Hollow glass microspheres coated with CoFe₂O₄ and its microwave absorption property” *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *316*, 54.
- [23] R. K. Selvan, V. Krishnan, C. O. Augustin, H. Bertagnolli, C. S. Kim, A. Gedanken, “Investigations on the Structural, Morphological, Electrical, and Magnetic Properties of CuFe₂O₄-NiO Nanocomposites”, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 429.
- [24] N. Aggarwal, S. B. Narang, “Microwave absorption analysis of Mg-Zr-substituted Ni-Zn spinel ferrites in the X-band”, *J. Phys. Chem. Solids* **2021**, *159*, 110289.
- [25] X. Huang, J. Zhang, M. Lai, T. Sang, “Preparation and microwave absorption mechanisms of the NiZn ferrite nanofibers”, *J. Alloys Compd.* **2015**, *627*, 367.
- [26] H. Liu, M. Zhang, Y. Ye, J. Yi, Y. Zhang, Q. Liu, “Porous cobalt ferrite microspheres decorated two-dimensional MoS₂ as an efficient and wideband microwave absorber”, *J. Alloys Compd.* **2021**, *892*, 162126.
- [27] R. C. Pullar, “Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics”, *Prog. Mater. Sci.* **2012**, *57*, 1191.
- [28] S. Sugimoto, S. Kondo, K. Okayama, H. Nakamura, D. Book, T. Kagotani, M. Homma, H. Ota, M. Kimura, R. Sato, “M-type ferrite composite as a microwave absorber with wide bandwidth in the GHz range”, *IEEE Trans. Magn.* **1999**, *35*, 3154.

- [29] Y. Chen, T. Sakai, T. Chen, S. D. Yoon, A. L. Geiler, C. Vittoria, V. G. Harris, "Oriented barium hexaferrite thick films with narrow ferromagnetic resonance linewidth", *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 062516.
- [30] A. Kumar, V. Agarwala, D. Singh, "Effect of particle size of BaFe₁₂O₁₉ on the microwave absorption characteristics in X-band", *Progress In Electromagnetics Research M* **2013**, 29, 223.
- [31] M. N. Afsar, W. Quan, "Nano-Size Hexagonal Ferrites for Microwave and Millimeter-Wave Devices", *IEEE Trans. Magn.* **2020**, 56, 6702709.
- [32] N. Rosdi, R. S. Azis, M. S. Mustafa, N. H. Abdullah, S. Sulaiman, T. T. Ling, "Synthesis and characterization of Mg-Ti substituted barium hexaferrite (BaMg_{0.6}Ti_{0.6}Fe_{10.8}O₁₉) derived from millscale waste for microwave application", *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2019**, 30, 8636.
- [33] Y.-Y. Song, C L. Ordóñez-Romero, M. Wu, "Millimeter wave notch filters based on ferromagnetic resonance in hexagonal barium ferrites", *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95, 142506.
- [34] M. Popov, I. Zavislyak, A. Ustinov, G. Srinivasan, "Sub-Terahertz Magnetic and Dielectric Excitations in Hexagonal Ferrites", *IEEE Trans. Magn.* **2011**, 47, 289.
- [35] K. A. Korolev, L. Subramanian, M. N. Afsar, "Complex permittivity and permeability of strontium ferrites at millimeter waves", *J. Appl. Phys.* **2006**, 99, 08F504.
- [36] Z. Wang, Y.-Y. Song, Y. Sun, J. Bevivino, M. Wu, V. Veerakumar, T. J. Fal, R. E. Camley, "Millimeter wave phase shifter based on ferromagnetic resonance in a hexagonal barium ferrite thin film", *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 97, 072509.
- [37] T. J. Fal, R. E. Camley, "Hexagonal ferrites for use in microwave notch filters and phase shifters", *J. Appl. Phys.* **2008**, 104, 023910.
- [38] K. A. Korolev, S. Chen, R. Barua, M. N. Afsar, Y. Chen, V. G. Harris, "Millimeter wave transmittance/absorption measurements on micro and nano hexaferrites", *AIP Adv.* **2017**, 7, 056101.
- [39] A. Namai, S. Sakurai, M. Nakajima, T. Suemoto, K. Matsumoto, M. Goto, S. Sasaki, S. Ohkoshi, "Synthesis of an Electromagnetic Wave Absorber for High-Speed Wireless Communication", *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1170.
- [40] S. Ohkoshi, S. Kuroki, S. Sakurai, K. Matsumoto, K. Sato, S. Sasaki, "A Millimeter-Wave Absorber Based on Gallium-Substituted ϵ -Iron Oxide Nanomagnets", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8392.
- [41] A. Namai, K. Ogata, M. Yoshikiyo, S. Ohkoshi, "Broadband-Millimeter-Wave Absorber Based on ϵ -(Ti^{IV}Co^{II})_xFe^{III}_{2-2x}O₃ for Advanced Driver Assistance Systems", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, 93, 20.
- [42] R. Kinugawa, K. Imoto, Y. Futakawa, S. Shimizu, R. Fujiwara, M. Yoshikiyo, A. Namai, S. Ohkoshi, "Highly Efficient Broadband Millimeter-Wave-Absorbing Ultrathin Films", *Adv. Eng. Mater.* **2021**, 23, 2001473.

- [43] M. Yoshikiyo, A. Namai, M. Nakajima, K. Yamaguchi, T. Suemoto, S. Ohkoshi, “High-frequency millimeter wave absorption of indium-substituted ϵ -Fe₂O₃ spherical nanoparticles (invited)”, *J. Appl. Phys.* **2014**, *115*, 172613.
- [44] A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Yamada, S. Sakurai, T. Goto, T. Yoshida, T. Miyazaki, M. Nakajima, T. Suemoto, H. Tokoro, S. Ohkoshi, “Hard magnetic ferrite with a gigantic coercivity and high frequency millimetre wave rotation”, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1035.
- [45] A. Namai, M. Yoshikiyo, S. Umeda, T. Yoshida, T. Miyazaki, M. Nakajima, K. Yamaguchi, T. Suemoto, S. Ohkoshi, “The synthesis of rhodium substituted ϵ -iron oxide exhibiting super high frequency natural resonance”, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 5200.
- [46] L. W. Finger, R. M. Hazen, “Crystal structure and isothermal compression of Fe₂O₃, Cr₂O₃, and V₂O₃ to 50 kbars”, *J. Appl. Phys.* **1980**, *51*, 5362.
- [47] L. Ben-Dor, E. Fischbein, Z. Kalman, “Concerning the β phase of iron(III) oxide”, *Acta Cryst.* **1976**, *B32*, 667.
- [48] C. Pecharrmán, T. González-Carreño, J. E. Iglesias, “The Infrared Dielectric Properties of Maghemite, γ -Fe₂O₃, from Reflectance Measurement on Pressed Powders”, *Phys. Chem. Minerals* **1995**, *22*, 21
- [49] S. Sakurai, A. Namai, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, “First Observation of Phase Transformation of All Four Fe₂O₃ Phases ($\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -phase)”, *J. Am. Chem Soc.* **2009**, *131*, 18299.
- [50] J. Tuček, L. Machala, S. Ono, A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Imoto, H. Tokoro, S. Ohkoshi, R. Zbořil, “Zeta-Fe₂O₃—A new stable polymorph in iron(III) oxide family”, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 15091.
- [51] H. Forestier and G. Guiot-Guillain, “New ferromagnetic variety of ferric oxide”, *C. R. Acad. Sci.* **1934**, *199*, 720.
- [52] J. Jin, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, “Giant Coercive Field of Nanometer-sized Iron Oxide”, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 48.
- [53] S. Ohkoshi, A. Namai, K. Imoto, M. Yoshikiyo, W. Tarora, K. Nakagawa, M. Komine, Y. Miyamoto, T. Nasu, S. Oka, H. Tokoro, “Nanometer-size hard magnetic ferrite exhibiting high optical-transparency and nonlinear optical-magnetoelectric effect”, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 14414.
- [54] S. Ohkoshi, A. Namai, S. Sakurai, “The Origin of Ferromagnetism in ϵ -Fe₂O₃ and ϵ -Ga_xFe_{2-x}O₃ Nanomagnets”, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11235.
- [55] 近角聡信, “強磁性体の物理(上) 物質の磁性(物理学選書 4)”, 裳華房 **1978**.
- [56] M. Yoshikiyo, K. Yamada, A. Namai, S. Ohkoshi, “Study of the Electronic Structure and Magnetic Properties of ϵ -Fe₂O₃ by First-Principles Calculation and Molecular Orbital Calculations”, *J. Phys. Chem.* **2012**, *116*, 8688.

- [57] E. Gorbachev, M. Soshnikov, M. Wu, L. Alyabyeva, D. Myakishev, E. Kozlyakova, V. Lebedev, E. Anokhin, B. Gorshunov, O. Brylev, P. Kazin, L. Trusov, "Tuning the particle size, natural ferromagnetic resonance frequency and magnetic properties of ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles prepared by a rapid sol-gel method", *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 6173.
- [58] K. Möller, J. Kobler, T. Bein, "Colloidal Suspensions of Nanometer-Sized Mesoporous Silica", *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 605.
- [59] C. E. Fowler, D. Khushalani, B. Lebeau, S. Mann, "Nanoscale Materials with Mesoscale Interiors", *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 649.
- [60] H. Tokoro, W. Tarora, A. Namai, M. Yoshikiyo, S. Ohkoshi, "Direct Observation of Chemical Conversion from Fe₃O₄ to ϵ -Fe₂O₃ by a Nanosize Wet Process", *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 2888.
- [61] L. Landau, E. Lifshitz, "On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies", *Phys. Zeitsch. der Sow.* **1935**, *8*, 153.
- [62] T. L. Gilbert, "A Lagrangian formulation of the gyromagnetic equation of the magnetization field", *Phys. Rev.* **1955**, *100*, 1243.
- [63] Y. B. Bazaliy, B. A. Jones, S.-C. Zhang, "Modification of the Landau-Lifshitz equation in the presence of a spin-polarized current in colossal- and giant-magnetoresistive materials", *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, R3213.
- [64] Y. Gaididei, T. Kamppeter, F. G. Mertens, A. Bishop, "Noise-induced switching between vortex states with different polarization in classical two-dimensional easy-plane magnets", *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 7010.
- [65] S. Ohkoshi, K. Imoto, A. Namai, M. Yoshikiyo, S. Miyashita, H. Qiu, S. Kimoto, K. Kato, M. Nakajima, "Rapid Faraday Rotation on ϵ -Iron Oxide Magnetic Nanoparticles by Visible and Terahertz Pulsed Light", *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1775.
- [66] M. Nishino, S. Miyashita, "Realization of the thermal equilibrium in inhomogeneous magnetic systems by the Landau-Lifshitz-Gilbert equation with stochastic noise, and its dynamical aspects", *Phys. Rev. B* **2015**, *91*, 134411.
- [67] K. Takizawa, O. Hashimoto, "Transparent Wave Absorber Using Resistive Thin Film at V-Band Frequency", *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **1999**, *47*, 1137.
- [68] S.-W. Jan, S.-C. Lee, "Preparation and Characterization of Indium-Tin-Oxide Deposited by Direct Thermal Evaporation of Metal Indium and Tin", *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 2056.
- [69] R. Yanagi, T. Segi, A. Ito, T. Ueno, K. Hidaka, "Carbon-nanotube-based ultralight materials for ultrabroadband electromagnetic wave shielding and absorption", *Jpn. J. Appl. Phys.* **2021** *60*, 087003.
- [70] S. P. Pawar, S. Biswas, G. P. Kar, S. Bose, "High frequency millimetre wave absorbers derived from polymeric nanocomposites" *Polymer* **2016**, *84*, 398.
- [71] G. F. Dionne, "Magnetic Relaxation and Anisotropy Effects on High-Frequency Permeability", *IEEE Trans. Magn.* **2003**, *39*, 3121.

- [72] T. Watanabe, N. Kakuho, T. Furuno, M. Ohkoshi, M. Munakata, “Characteristics of Domain Wall Motion in CoFeB Films with Inplane Uniaxial Magnetic Anisotropy”, *J. Magn. Soc. Jpn.* **2008**, *32*, 317.
- [73] E. Saitoh, H. Miyajima, T. Yamaoka, G. Tatara, “Current-induced resonance and mass determination of a single magnetic domain wall”, *Nature* **2004**, *432*, 203.
- [74] J. Xie, M. Han, L. Chen, R. Kuang, L. Deng, “Microwave-absorbing properties of NiCoZn spinel ferrites”, *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *314*, 37.
- [75] J. H. E. Griffiths, “Anomalous High-frequency Resistance of Ferromagnetic Metals”, *Nature* **1946**, *158*, 670.
- [76] C. Kittel, “On the Theory of Ferromagnetic Resonance Absorption”, *Phys. Rev.* **1948**, *73*, 155.
- [77] R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis, “Iron(III) Oxides from Thermal Processes—Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization, and Applications”, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 969.
- [78] N. Shimomura, S. P. Pati, Y. Sato, T. Nozaki, T. Shibata, K. Mibu, M. Sahashi, “Morin transition temperature in (0001)-oriented α -Fe₂O₃ thin film and effect of Ir doping”, *J. Appl. Phys.* **2015**, *117*, 17C736.
- [79] T. Danno, D. Nakatsuka, Y. Kusano, H. Asaoka, M. Nakanishi, T. Fujii, Y. Ikeda, J. Takeda, “Crystal Structure of β -Fe₂O₃ and Topotactic Phase Transformation to α -Fe₂O₃”, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 770.
- [80] Ö. Özdemir, “High-temperature hysteresis and thermoremanence of single-domain maghemite”, *Phys. Earth Planet. Inter.* **1990**, *65*, 125.
- [81] D. Vollath, D. V. Szabó, R. D. Taylor, J. O. Willis, “Synthesis and magnetic properties of nanostructured maghemite”, *J. Mater. Res.* **1997**, *12*, 2175.
- [82] K. Kelm, W. Mader, “The Symmetry of Ordered Cubic γ -Fe₂O₃ Investigated by TEM”, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **2006**, *61*, 665.
- [83] C. Greaves, “A Powder Neutron Diffraction Investigation of Vacancy Ordering and Covalence in γ -Fe₂O₃”
- [84] S. Ohkoshi, A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Imoto, K. Tamazaki, K. Matsuno, O. Inoue, T. Ide, K. Masada, M. Goto, T. Goto, T. Yoshida, T. Miyazaki, “Multimetal-Substituted Epsilon-Iron Oxide ϵ -Ga_{0.31}Ti_{0.05}Co_{0.05}Fe_{1.59}O₃ for Next-Generation Magnetic Recording Tape in the Big-Data Era”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11403.
- [85] A. Namai, S. Ohkoshi, “Crystal Structure and Magnetic Properties of ϵ -Ru_xFe_{2-x}O₃ Nanosize Hard Ferrite”, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 11880.
- [86] K. Yamada, H. Tokoro, M. Yoshikiyo, T. Yorinaga, A. Namai, S. Ohkoshi, “The phase transition of ϵ -In_xFe_{2-x}O₃ nanomagnets with a large thermal hysteresis loop (invited)”, *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 07B506.

引用論文リスト

(1)

”Resonance frequency tuning of a 200 GHz band absorber by an external magnetic field”

S. Tsukamoto, Y. Oki, K. Imoto, A. Namai, M. Yoshikiyo, and S. Ohkoshi.

Advanced Photonics Research, **2022**, 2100319. (DOI: 10.1002/adpr.202100319)

上記論文は第 2 章及び第 3 章に該当する。

謝辞

本研究を進める上で最高の設備と環境をご提供してくださいました大越慎一教授に感謝いたします。大越先生には、論文執筆の際に数多くの議論の機会を設けていただき、たくさんのご助言をいただきました。自分が研究で行き詰った時にも、大越先生の的確なご意見をおかげで、自分を見失うことなく研究に取り組むことができました。大越先生ご自身も日々ご多忙の中、何度も貴重な時間を割いてくださったことを心より感謝いたします。

生井飛鳥准教授には、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ グループの先生として、研究の進行や方針などについて何度も議論の時間をとっていただき、ご助力をいただきました。また、投稿論文及び博士論文の執筆の折も、ご多忙の中、貴重なお時間を割いていただき、無事完成させることができましたことを深く感謝いたします。

同じく、同グループの先生として、吉清まりえ特任助教には日頃から研究や実験について様々なご指導を頂きました。常日頃よりデータ解釈から論文執筆に至るまで様々なアドバイスをいただき、遂には論文完成に至りましたことを深く感謝いたします。

井元健太特任助教には、複雑な計算の解釈や、実験に必要な器具について何度もご相談させていただき、その度に丁寧にご教授いただきました。そのおかげで、論文を完成させることができましたことを深く感謝いたします。

研究室のスタッフであります、中林耕二助教、中川幸祐特任助教、Olaf Stefanczyk 特任助教には、研究への姿勢から実験の手法に至るまで多くのことを学ばせていただきました。また、自分たち学生が研究に集中できる環境を整えて下さったことを深く感謝いたします。

所裕子筑波大学教授には、度々実験のご相談に乗っていただきました。東京と筑波の行き来で日々ご多忙の中、手厚いご助力をいただけましたことを深く感謝いたします。

同期の武田拓真さんには、自分の至らぬところをよく見ていただき、実験技術から研究者としての心得に至るまで様々な助言をいただけましたことを深く感謝いたします。

王駿豪さんには、常日頃より研究や生活について気にかけていただきました。あらゆる面で助言やサポートしていただきましたことに深く感謝いたします。

同期である菅野武文君、賈方達君、Kunal Kumar 君には、自分の研究や生活で困ったときには相談に乗っていただきながらも、お互い切磋琢磨してきました。お蔭様で自分の研究を完成させられたことを感謝いたします。

また、後輩である池田侑典君、清水翔馬君、辛悦君、Qinyu Song 君、Jessica Macdougall さん、大木裕理絵さん、豊崎雄樹君、永根悠伍君、中村一輝君、白婷云さん、峯尾侑希さん、田中万由子さん、村上周平君、Li Guanping 君、Wang Yuxin 君、坂口大輝君、下拂瞭太君、続麻優菜さん、赤木慎太郎君、長島俊太郎君、藤澤聖斗君、川口泰史君、小林将大君、大野達也君、大川将志君、清木陸君、横井文吉君には、普段の研究生活において様々な面で大変良い刺激を頂き、研究に励む力を貰えましたことを感謝いたします。

フォトンサイエンスリーディング大学院(ALPS)プログラムのサポートに深く感謝いたします。また、ALPS プログラムの副指導教員であります小澤岳昌教授には、熱心な議論と丁寧なサポートをいただき、研究に励むことができましたことを深く感謝いたします。

工学部総合研究機構ナノ工学センターの掛川様、伊藤様、押川様には透過型電子顕微鏡による試料観察において大変お世話になりました。特に掛川様と押川様には、透過型電子顕微鏡の使い方について懇切丁寧にご指導いただいたことを感謝いたします。

最後に、生活が大変な中、自分の選んだ道を応援し続けてくれた家族に感謝します。

2021年12月 塚本 聖哉