

論文の内容の要旨

論文題目 The study of metal substituted ϵ -iron oxide exhibiting large coercive field and millimeter wave absorption and magnetic rotation

(高保磁力および高周波ミリ波吸収物性を示す金属置換型 ϵ 酸化鉄の研究)

氏 名 生 井 飛 鳥

1. 緒言

酸化鉄 Fe_2O_3 は室温・常圧において4つの多形 (α , β , γ , ϵ 相) があることが知られているが、その中でイプシロン型酸化鉄 ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) は極めて稀な相である。 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の単相は、2004年の大越教授らによるナノ微粒子合成による報告が初めてであり、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が室温において20 kOe という金属酸化物磁性材料最大の保磁力を示すことが明らかにされた。また、当大越研究室では $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の鉄イオンの一部を他種の金属イオンで置換した $\epsilon\text{-M}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) の合成も報告しており、金属置換による磁気特性の制御(例 保磁力; 3 kOe~20 kOe)および磁性体最高となるゼロ磁場下強磁性共鳴(自然共鳴)周波数 (35~182 GHz)を見出している。本材料は高密度磁気記録材料や電磁波吸収材料等への応用も期待されている。本研究では、(1)更なる高保磁力化・自然共鳴周波数の高周波化を目的としてロジウム置換型 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3(\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3)$ の合成検討を行い、結晶構造、磁気特性、ミリ波吸収特性を調べた。また、(2)簡便なゾルゲル法を用いた $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ の合成検討を行った。さらに、 $\epsilon\text{-M}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$) について、(3)自然共鳴メカニズムを調べ、位相整合という観点から、自然共鳴による電磁波吸収量の制御を検討した。また、(4) $\epsilon\text{-M}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ の磁気異方性を明らかにするという観点から、低温領域における自然共鳴現象の測定を行った。

2. 内容

2.1. $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ の合成と室温巨大保磁力および高周波ミリ波吸収・ミリ波磁気回転の観測

【実験】メソポーラスシリカナノ粒子に $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ および $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ の混合水溶液を含浸させ、乾燥後得た粉末前駆体を大気中 1200°C で焼成した。その後 NaOH 水溶液により SiO_2 を除去し、試料を得た。誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)による組成分析、透過型電子顕微鏡(TEM)による形態観察、粉末 X 線回折(XRD)パターンの Rietveld 解析による結晶構造解析、超伝導量子干渉計(SQUID)による磁気特性測定により試料評価を行った。

【結果・考察】得られた試料は平均粒径が約 35 nm の球状のナノ微粒子で、組成分析および結晶構造解析の結果、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結晶構造(斜方晶, 空間群 $Pna2_1$)における4つの非等価鉄サイト ($\text{Fe}_A\text{-Fe}_D$ サイト)のうち、 Fe_C サイトの Fe イオンを Rh イオンが選択的に置換した $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.04, 0.07, 0.11, 0.14$) が得られたことが分かった(図 1a)。磁気特性測定の結果、室温における保

磁力はロジウム置換する巨大な保磁力を観測した。さらに、 $\epsilon\text{-Rh}_{0.14}\text{Fe}_{1.86}\text{O}_3$ ナノ粒子の結晶方向を揃えた配向試料は 31 kOe という保磁力を記録した(図 1b)。この保磁力はフェライト磁石の中で最大で、希土類磁石の保磁力(Sm-Co: 約 30 kOe, Nd-Fe-B: 約 25 kOe)に匹敵する値であった。

$\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ がこのような巨大な保磁力を示した理由としては、単磁区構造をとるような小さい粒子サイズであり、また結晶磁気異方性が大きかったことが考えられる。 $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ の電子状態についての第一原理計算によると、 Fe^{3+} と O^{2-} の間で軌道の混成がみられた。この混成による電荷移動によって鉄イオン上の軌道角運動量が生じて一イオン異方性が生じていると考えられる。また、Rh-O-Fe 間にも強い軌道の混成がみられ、酸素を介した Rh の軌道角運動量の寄与により、異方性が大きくなった可能性が示唆された。

テラヘルツ時間領域分光法(THz-TDS)を用いて、100 GHz 以上のミリ波領域における $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ の電磁波吸収特性を調べた。その結果、182 GHz ($x=0$), 186 GHz ($x=0.04$), 190 GHz ($x=0.07$), 198 GHz ($x=0.11$), 209 GHz ($x=0.14$) に電磁波吸収ピークが観測された(図 2a)。さらに、 $\epsilon\text{-Rh}_{0.14}\text{Fe}_{1.86}\text{O}_3$ ペレットに約 8T のパルス磁場を印加し磁化した試料を作製して、透過サブテラヘルツパルス波の偏光面を調べたところ、220 GHz で偏光面が大きく回転し、その回転方向は着磁試料の方向を変えることにより反転した(図 2b)。

観測された電磁波吸収特性は自然共鳴現象によるものである。磁性体に電磁波を照射するとジャイロ磁気効果により磁化の歳差運動が誘起され、この磁化の歳差運動と電磁波が共鳴することにより電磁波吸収が起こる。自然共鳴周波数は物質の異方性磁界に比例する。実際、 $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ において吸収ピーク周波数と保磁力の間には比例関係が見出された(図 2a 挿入図)。また、ジャイロ磁気効果により、偏光面の回転(磁気回転)が起ったと考えられる(図 2c)。観測された自然共鳴周波数は磁性体最高の値であり、 $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ の持つ大きな磁気異方性により達成されたと考えられる。

2.2. $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ のゾルゲル合成

【実験】硝酸鉄および硝酸ロジウムの混合水溶液にアンモニア水溶液を加え、 Fe^{3+} と Rh^{3+} イオンを含んだ金属水酸化物ゾルを生成させ、引き続き $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の加水分解

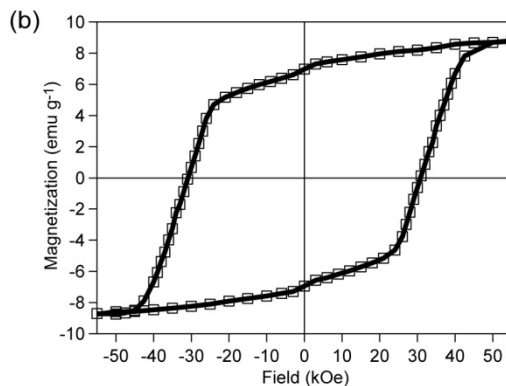
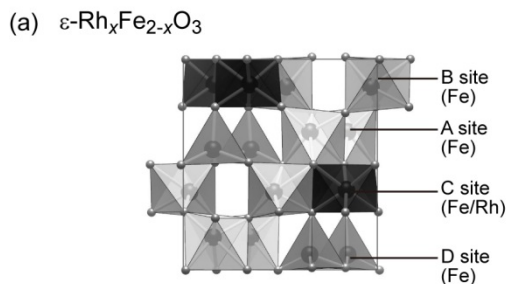


図 1. (a) $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ の結晶構造. (b) $\epsilon\text{-Rh}_{0.14}\text{Fe}_{1.86}\text{O}_3$ ナノ粒子配向体における磁気ヒステリシス (at 300 K).

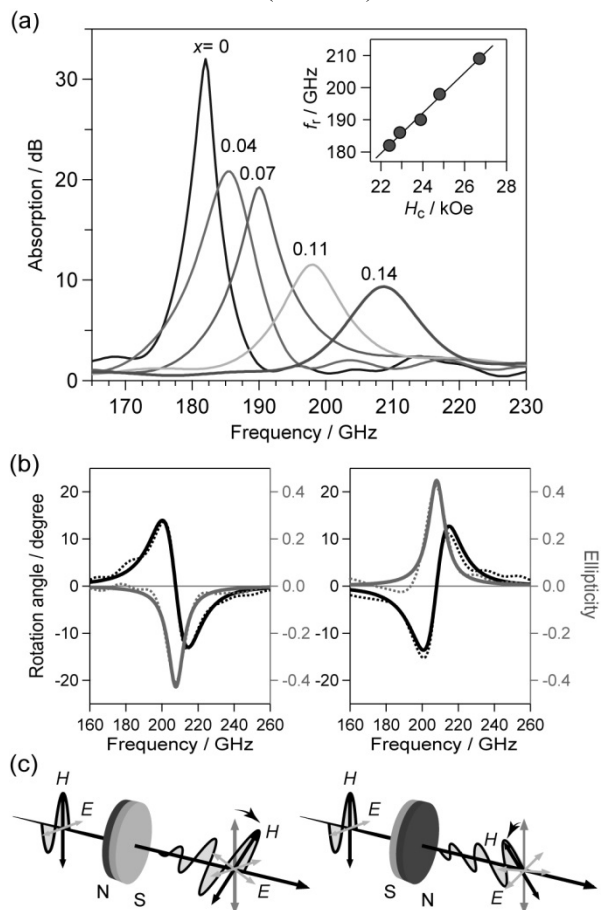


図 2. (a) $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ のミリ波吸収スペクトル. 挿入図は室温における共鳴周波数と保磁力の関係. (b) 着磁 $\epsilon\text{-Rh}_{0.14}\text{Fe}_{1.86}\text{O}_3$ ペレットにおけるミリ波回転特性と(c)その模式図.

により、シリカゾルとの複合ゲルを得た。乾燥試料を大気下 1020°C~1300°C で焼成した後、NaOH 水溶液により、SiO₂ を除去し、試料を得た。ICP-MS による組成分析、TEM 観察、XRD パターンの Rietveld 解析による結晶構造解析、THz-TDS によるミリ波吸収特性測定、SQUID による磁気特性測定により得られた試料の評価を行った。

【結果・考察】得られた試料は、平均長軸長が約 30 nm、平均短軸長が約 20 nm の棒状ナノ微粒子であった。XRD による結晶構造解析により、 $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.19$) が得られたことが分かった。また、Rh 置換量の増大に伴い、 γ 相や α 相が生成しやすくなることが分かった。 $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ナノ粒子が生成した理由としては、ナノ粒子が大きな表面積を持つため、ギブス自由エネルギーにおける表面エネルギーの寄与が増大し、通常バルクで得られる α 相や γ 相とは異なる ϵ 相が得られたと考えられるが、Rh 置換により $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ の化学ポテンシャルが増大したために、高置換試料では γ 相や α 相が生成しやすくなったと考えている。また、 $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ 粒子が棒状に成長した理由としては、シリカゾルに含まれる少量の金属イオンのために、ガラス転移温度が低下してシリカ中における $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ 粒子の凝集が進み、結晶化度が上がって棒状粒子が生成したのではないかと考えられる。

電磁波吸収特性を測定したところ、自然共鳴周波数がロジウム置換によって、182 GHz ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) から 222 GHz ($\epsilon\text{-Rh}_{0.19}\text{Fe}_{1.81}\text{O}_3$) へと高くなることが観測された。 $\epsilon\text{-Rh}_{0.19}\text{Fe}_{1.81}\text{O}_3$ の保磁力は 28 kOe と見積もられ、より高いロジウム置換により大きな磁気異方性が実現し、高い自然共鳴周波数が観測されたと考えられる。

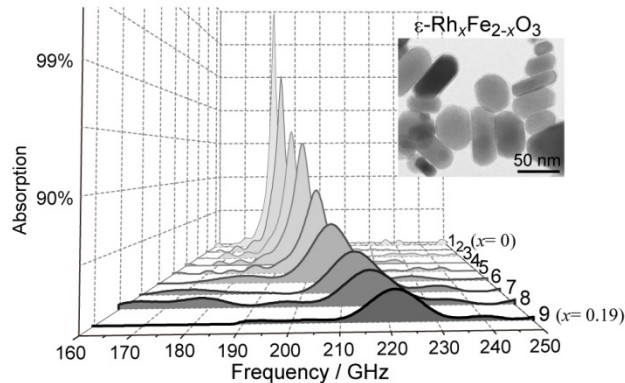


図 3. ゼルゲル合成により得られた $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ の TEM 像とミリ波吸収スペクトル。

2.3. $\epsilon\text{-Ga}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ の自然共鳴現象における位相整合による電磁波吸収量の制御の検討

【インピーダンス整合計算】金属板で裏打ちした電磁波吸収体を考えると、試料表面の反射波と、金属板表面の反射波の干渉が起こる。このとき、伝送理論により、周波数(f)において厚み(d)の電磁波吸収体のインピーダンス(Z_{in})は、 $Z_{in} = \sqrt{\mu_r/\epsilon_r} \tanh(2\pi f d j \sqrt{\epsilon_0 \epsilon_r \mu_0 \mu_r})$ のように表される。ここで、 ϵ_0 および μ_0 は真空における誘電率および透磁率である。反射減衰量(RL)は、 $RL = 20 \log |(Z_{in} - 1)/(Z_{in} + 1)|$ と表せる。これまでに報告した $\epsilon\text{-Ga}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ の自然共鳴周波数近傍における誘電率(ϵ_r)と透磁率(μ_r)、ランダウーリフシッツの式を用いて解析し、任意の組成における $\epsilon\text{-Ga}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ の複素透磁率を求め、計算に用いた。

【結果・考察】217.2 μm 厚の $\epsilon\text{-Ga}_{0.537}\text{Fe}_{1.463}\text{O}_3$ シートが、60 GHz において完全吸収を示し、

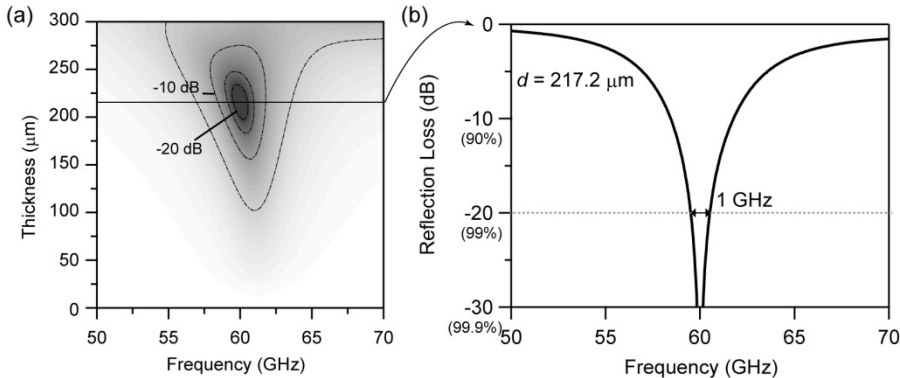


図 4. インピーダンス整合計算により得られた $\epsilon\text{-Ga}_{0.537}\text{Fe}_{1.463}\text{O}_3$ シートの (a) シート厚みおよび周波数に対する反射吸収量分布と (b) 217.2 μm 厚シートの反射減衰量の周波数依存性。

201–233 μm 厚のシートが 99% の反射減衰量が得られることが示された。反射減衰量の周波数依存性からは、90% の反射減衰量が 1 GHz (59.5–60.5 GHz) の広い周波数領域で達成できることが示された。

2.4. 金属置換型 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ における自然共鳴現象の低温挙動

【実験】 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の Fe^{3+} イオンをアルミニウムイオンで置換した $\epsilon\text{-Al}_{0.06}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_3$ ナノ磁性体について自然共鳴現象の低温挙動について調べた。 $\epsilon\text{-Al}_{0.06}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_3$ ナノ磁性体は逆ミセル法とゾルゲル法の組み合わせにより合成した。ICP-MS による組成分析、TEM 観察、XRD パターンの Rietveld 解析による結晶構造解析、THz-TDS によるミリ波吸収特性測定、SQUID による磁気特性測定により得られた試料の評価を行った。

【結果と考察】磁化-温度曲線からは、キュリー温度 ($T_c = 496 \text{ K}$) 以下で自発磁化が発現し、温度低下とともに単調に増加するが、131 K において減少に転じた。これはスピン再配列現象によるものと考えられる。また、300 K における H_c は 19.1 kOe であった。図 5 に各温度における $\epsilon\text{-Al}_{0.06}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_3$ の電磁波吸収スペクトルを示す。室温においては、172 GHz という高周波領域に電磁波吸収が観測された。温度の低下に伴い、 f_r 値は初め 186 GHz まで上昇するが、130 K 付近で急激に減少した。一方、スペクトルの半値全幅 (Δf) は、約 130 K を中心としてシグモイド状に増大していた。観測されたゼロ磁場強磁性共鳴の異常な振る舞いを理解するため、磁気特性の温度依存性を調べた。 H_c 値は、磁化が減少に転じる $T_p = 131 \text{ K}$ を中心として、シグモイド状に減少することが分かった。一方、磁化率 (χ) は Δf と同様の温度依存性を示した。ゼロ磁場強磁性共鳴では f_r 値は異方性磁界に比例し、 H_c は異方性磁界に依存することから、 H_c の温度変化により f_r 値が変化すると理解される。すなわち、スピン再配列現象による磁気異方性の喪失により、 f_r 値が急激に減少したと考えられる。一方、スピン再配列現象によるスピン揺らぎにより、 Δf および χ の増大が起こったと考えられる。

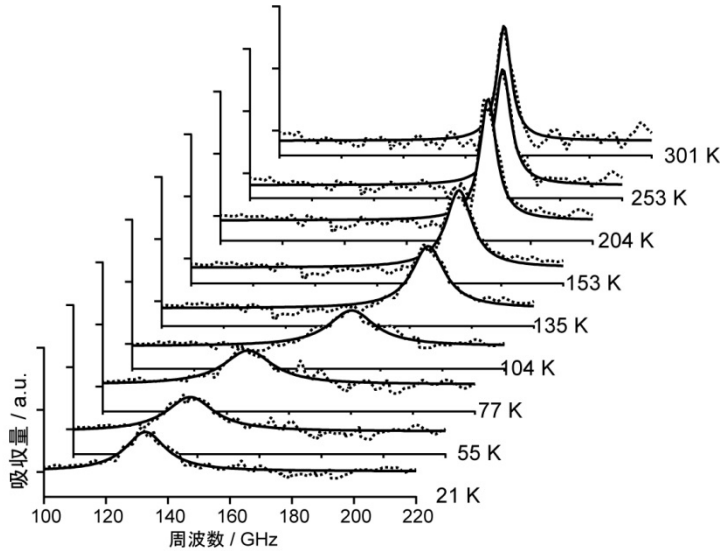


図 5. $\epsilon\text{-Al}_{0.06}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_3$ の電磁波吸収スペクトルの温度依存性。

3. まとめ

本研究では $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ を合成し、室温巨大保磁力および高周波ミリ波吸収・ミリ波磁気回転を観測した。大きな磁気異方性を有する本物質は、保磁力を保ったままさらに粒径を小さくすることが可能であり、次世代の高密度磁気記録材料としての可能性を秘めている。また、磁性体としては最も高い周波数のミリ波を吸収するため、ミリ波吸収材料としての応用展開が期待される。ミリ波通信は高画質テレビ通話や基板内無線通信において期待されており、また、本物質で磁気回転が起こる周波数は“大気窓”の中でも最も高い周波数 (220 GHz) にあたっているため、高周波ミリ波の吸収体や磁気回転素子として有望であると考えられる。また、 $\epsilon\text{-M}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$) について、自然共鳴周波数近傍の透磁率の解析を行い、伝送理論に基づく計算により、位相整合によって数百 μm の薄さで非常に強い電磁波吸収特性を実現できることを示した。また、 $\epsilon\text{-Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ が低温領域においてスピン再配列現象を示すことを見出した。