

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2012～2013

課題番号：24850004

研究課題名(和文)次世代ミリ波磁気光学効果を実現するための新規磁性酸化物の研究

研究課題名(英文)The study of novel magnetic metal oxide exhibiting next-generation millimeter wave magneto-optic effect

研究代表者

生井 飛鳥(Namai, Asuka)

東京大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：40632435

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円、(間接経費) 690,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、高性能ミリ波吸収材料の創製を目的として、ミリ波吸収周波数の広域制御を狙い、化学的合成法を用いた磁性ナノ粒子の開発を行った。ゾルゲル法など化学的な金属酸化物ナノ粒子合成法により合成を行い、得られた試料の形態観察、結晶構造解析、磁気特性および電磁波吸収特性の評価を行った。得られた試料の中でも斜方晶三酸化二鉄の金属置換試料は、室温で大きな磁気ヒステリシスを示し、2テスラを超える室温保磁力を示した。ミリ波吸収特性を調べたところ、0.2テラヘルツを超える高周波ミリ波領域に電磁波吸収特性を有することが観測された。磁気異方性制御により、電磁波吸収の高周波化が実現できたと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In the present research project, chemical synthesis of magnetic nanoparticle was investigated in the purpose of developing a novel magnetic material enabling control of millimeter wave absorption frequency. By chemical nanoparticle synthesis method such as sol-gel method, a series of novel magnetic metal oxide were synthesized, and the morphology, crystal structure, magnetic properties, and millimeter wave absorption properties were investigated. Among the obtained materials, a metal-substituted orthorhombic diiron trioxide shows a large magnetic anisotropy, where the coercive field exceeds 2 tesla at room temperature. Millimeter wave absorption property measurement using terahertz spectroscopy shows that this material exhibits electromagnetic wave absorption peak in the high frequency millimeter wave region above 0.2 terahertz.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：物理化学

キーワード：金属酸化物 ナノ微粒子 高周波特性

1. 研究開始当初の背景

電子機器や通信放送の発達に伴い、不要な電磁波を吸収して電磁干渉問題を防止する電波吸収体の需要は伸びてきており、マテリアルサイエンスにおいても、その物質探索が重要な課題となってきた。電磁波吸収材料には、磁性損失によって電磁波を吸収する磁性フェライトが広く用いられているが、その周波数は物質固有の磁気異方性により決まっており、磁性フェライトの磁気異方性は一般に小さく、吸収周波数の高周波化のために大きな磁気異方性を有する磁性フェライトの開発が求められていた。

2. 研究の目的

本研究課題では、高性能ミリ波吸収材料の創製を目的として、化学的合成法を用いて、大きな磁気異方性を有する磁性フェライトナノ粒子の開発を行った。

3. 研究の方法

ゾル-ゲル法など化学的な金属酸化物ナノ粒子合成法により新規磁性金属酸化物の合成を行った。例えば、金属塩水溶液に塩基性水溶液を混合し、金属水酸化物ゾルを生成させた後、ケイ素アルコキシドの加水分解・重縮合反応により、ガラスとのコンポジットを生成させ、これを高温焼成することによりシリカマトリックス中に金属酸化物ナノ微粒子を生成させた。得られた試料の形態観察、結晶構造解析、磁気特性および電磁波吸収特性の評価を行った。

4. 研究成果

ゾル-ゲル法などの化学的ナノ微粒子合成法を用い、鉄酸化物を中心とする金属酸化物ナノ粒子の合成を検討した。金属酸化物ナノ粒子といったナノサイズの金属酸化物前駆体を、シリカマトリックス中に形成させ、これを大気下で高温処理することにより、金属酸化物ナノ粒子を得た(図1)。

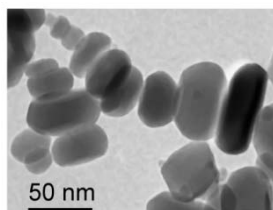


図1. 斜方晶三酸化二鉄金属置換体ナノ粒子の透過型電子顕微鏡像。

三酸化二鉄ナノ粒子の合成において、ガラス転移温度前後で焼成温度を変えて生成物を調べたところ、焼成温度が上がり粒径が増大するに伴い、立方晶のスピネル構造(ガンマ相)から、 κ - Al_2O_3 と同形の斜方晶構造(イプシロン相)、そして菱面体晶のコランダム構造(アルファ相)へと相変態することが分かった(図2)。斜方晶三酸化二鉄の鉄イオンを一部他種の金属イオンで置換した試料の合成を検

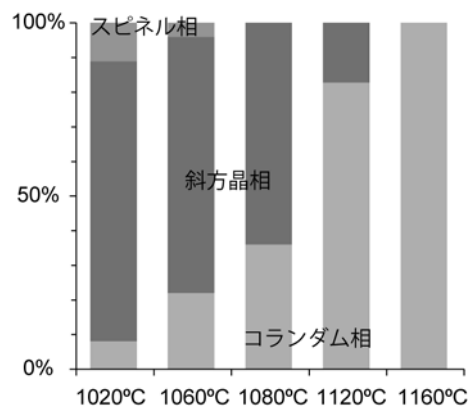


図2. 生成相の相分率における焼成温度の影響。

討した。その結果、例えばロジウム置換による生成相への影響を検討したところ、ロジウム置換量が多くなるほど、斜方晶相の生成が確認された一方で、スピネル相、コランダム相の生成量の増大も見られた。この斜方晶三酸化二鉄は通常バルクでは得られない結晶相であるが、本合成法においてナノ微粒子として合成することにより、表面エネルギーが寄与して、ある粒径範囲で、通常得られない相が得られたと考えられる。ここで、ロジウム置換に伴ってコランダム相やスピネル相が生成しやすくなった理由としては、斜方晶

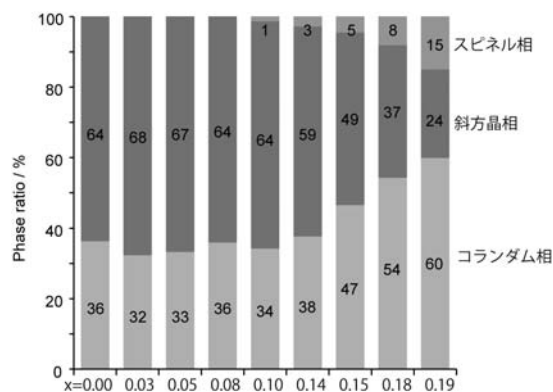


図3. $\text{Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ナノ粒子の生成相の相分率における金属置換の影響。

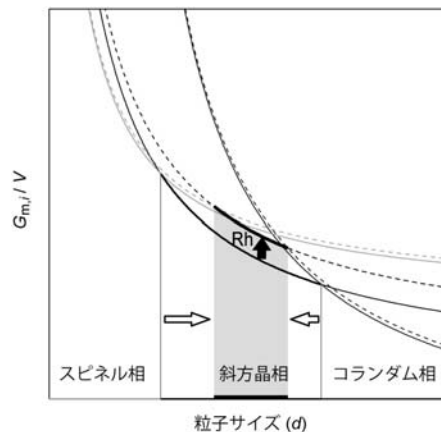


図4. ギブス自由エネルギーの粒径依存性の概念図。金属置換により斜方晶相の化学ポテンシャルが相対的に増大すると考えられる。

相の化学ポテンシャルが他の2相よりも増大し、斜方晶相が最安定となる粒子サイズの範囲が狭まったためであると考えられる。

得られた斜方晶相は、室温で大きな磁気ヒステリシスを示した。コランダム相やスピネル相の寄与を補正したところ、斜方晶相の保磁力はロジウム置換に伴い増大し、3テスラ近い大きな室温保磁力を示すことが分かった。これは、金属酸化物最大の保磁力である。この試料について、テラヘルツ分光法を用いてミリ波吸収特性を調べたところ、0.2 テラヘルツを超える高周波ミリ波領域に電磁波吸収ピークを有することが観測された。吸収周波数と保磁力の相関を見ると、吸収周波数は保磁力の増大に伴い単調に増大していた。本材料の大きな磁気異方性により、このような高周波数の電磁波吸収が達成できたと考えられる。

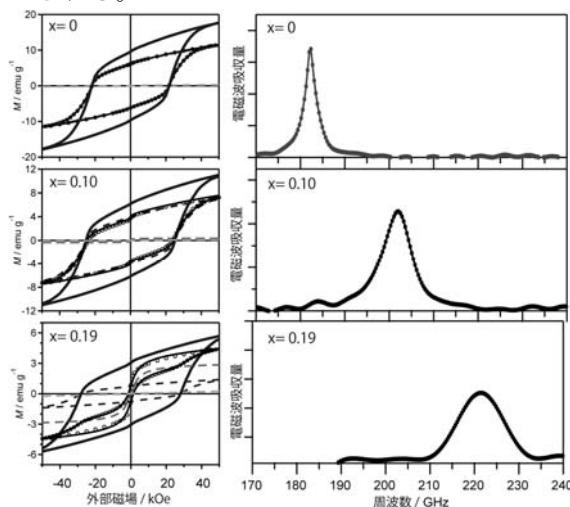


図 5. 金属置換型イプシロン酸化鉄の磁気ヒステリシスと電磁波吸収スペクトル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 2 件)

原著論文(査読有)

- (1) “High-frequency millimeter wave absorption of indium-substituted ϵ - Fe_2O_3 spherical nanoparticles”
M. Yoshikiyo, A. Namai, M. Nakajima, K. Yamaguchi, T. Suemoto, and S. Ohkoshi
J. Appl. Phys., 115, 172613/1-5 (2014).
DOI: 10.1063/1.4870168
- (2) “The synthesis of rhodium substituted ϵ -iron oxide exhibiting super high frequency natural resonance”
A. Namai, M. Yoshikiyo, S. Umeda, T. Yoshida, T. Miyazaki, M. Nakajima, K. Yamaguchi, T. Suemoto, and S. Ohkoshi
J. Mater. Chem. C, 1, 5200–5206 (2013).
DOI: 10.1039/c3tc30805g

〔学会発表〕 (計 9 件)

招待講演

- (1) “High frequency millimeter wave absorption and rotation in rhodium substituted ϵ -iron oxide”, A. Namai, M. Yoshikiyo, T. Yoshida, T. Miyazaki, M. Nakajima, T. Suemoto, H. Tokoro, S. Ohkoshi, 58th Annual conference on magnetism and magnetic material, Denver (USA), Nov., 2013.

口頭発表

- (2) “The study of rhodium substituted ϵ -iron oxide nanomagnets exhibiting gigantic coercive field, high frequency millimeter wave absorption”, A. Namai, M. Yoshikiyo, T. Yoshida, T. Miyazaki, M. Nakajima, T. Suemoto, H. Tokoro, S. Ohkoshi, Materials Science-2013, Las Vegas (USA), Oct., 2013.
- (3) “超高周波ミリ波吸収を示すロジウム置換型イプシロン酸化鉄の新規合成法”, 生井飛鳥, 吉清まりえ, 梅田小矢佳, 吉田貴行, 宮崎達郎, 中嶋誠, 山口啓太, 末元徹, 大越慎一, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 徳島大学, 2013 年 9 月.
- (4) “ロジウム置換型イプシロン酸化鉄における超高周波ミリ波吸収の観測”, 生井飛鳥, 吉清まりえ, 桜井俊介, 後藤崇, 吉田貴行, 宮崎達郎, 中嶋誠, 末元徹, 大越慎一, 日本物理学会第 68 回年次大会, 広島大学, 2013 年 3 月.
- (5) “High magnetic permeability and impedance matching calculation of ϵ - $\text{Ga}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ in the 60 GHz-band”, A. Namai, S. Kurahashi, T. Goto, and S. Ohkoshi, 12th Joint MMM intermag conference, Chicago (USA), Jan., 2013.
- (6) “メスバウアー分光法を用いたアルミニウム置換型イプシロン酸化鉄の研究” 山田佳奈, 吉清まりえ, 生井飛鳥, 大越慎一, 第 6 回分子科学討論会 2012 東京, 東京大学, 2012 年 9 月.
- (7) “High frequency zero-field ferromagnetic resonance in ϵ - $\text{M}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ”, A. Namai, S. Ohkoshi, International Magnetism Conference, INTERMAG 2012, Vancouver (Canada), May, 2012.

ポスター発表

- (8) “The study of magnetic properties and high frequency zero-field ferromagnetic resonance in ϵ - $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ”, A. Namai, M. Yoshikiyo, and S. Ohkoshi, International School & Symposium on Molecular Materials & Devices (ISSMMD2012), Darum (UK), Sep., 2012.
- (9) “イプシロン型酸化鉄のサブテラヘルツ帯無磁場下強磁性共鳴とその低温挙動”, 生井飛鳥, 吉清まりえ, 中嶋誠, 末元徹,

大越慎一, 第6回分子科学討論会 2012
東京, 東京大学, 2012年9月.

〔図書〕(計4件)

総説・分筆著書

- (1) “巨大保磁力および超高周波電磁波吸収を示すイプシロン型酸化鉄”
生井飛鳥, 吉清まりえ, 大越慎一
セラミックス誌, 日本セラミックス協会,
in press.
- (2) “ ϵ -iron oxide exhibiting high-frequency millimeter wave absorption”
M. Yoshikiyo, A. Namai and S. Ohkoshi
Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, S280-S284 (2014).
- (3) “Development of a hard magnetic ferrite exhibiting a gigantic coercivity and high frequency millimeter wave rotation”
A. Namai and S. Ohkoshi
Activity Report 2012, The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 43–44 (2013).
- (4) “Unusual temperature dependence of zero-field ferromagnetic resonance in millimeter wave region on Al-substituted ϵ -Fe₂O₃”
M. Yoshikiyo, A. Namai, and S. Ohkoshi
Ferromagnetic Resonance: Theory and Applications, Intech, Ch. 8, 195–210 (2012).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計1件)

名称: イプシロン型酸化鉄の保磁力向上方法
およびイプシロン型酸化鉄

発明者: 大越慎一, 生井飛鳥, 他5名

権利者: 国立大学法人東京大学, DOWA エレクトロニクス株式会社

種類: 登録特許

番号: 特許第05408593号

取得年月日: 2013/11/15

国内外の別: 国内

〔その他〕

アウトリーチ活動 (1件)

第24回東京大学理学部公開講演会 2013年
4月26日、東京大学安田講堂、700人.



6. 研究組織

(1)研究代表者

生井 飛鳥 (NAMAI, Asuka)

東京大学・大学院理学系研究科・助教

研究者番号: 40632435