

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810045

研究課題名(和文) イプシロン酸化鉄を用いた高性能ミリ波吸収体の創製

研究課題名(英文) Development of millimeter wave absorber based on orthorhombic iron oxide

研究代表者

生井 飛鳥 (NAMAI, ASUKA)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・助教

研究者番号：40632435

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、斜方晶酸化鉄が極めて高い周波数領域で示す共鳴吸収現象に着目し、高周波の電磁波吸収性能および回転性能を実現することを目的として研究を推進した。吸収スペクトルの解析により、共鳴における磁化のダイナミクスの解明を行うとともに、磁化の方向を揃えた試料を作製し、電磁波回転性能を観測することができた。また、本材料の持つ高い共鳴周波数の起源を解明するとともに、金属置換による更なる異方性磁界の向上を実現した。

研究成果の概要(英文)：In this research project, we focused on the high-frequency electromagnetic wave resonance phenomenon in the orthorhombic iron oxide, and promoted the research with the aim of realizing high frequency electromagnetic wave absorption and rotation property. The dynamics of magnetization in resonance was investigated by analyzing the absorption spectrum. The electromagnetic rotation was observed in the sample where the magnetization direction was aligned in one direction. In addition, we clarified the origin of the high resonance frequency of this material and realized further magnetic anisotropy field improvement by metal substitution.

研究分野：物性化学

キーワード：酸化鉄 異方性磁界 電磁波

1. 研究開始当初の背景

研究代表者らは、化学的合成法を駆使した斜方晶酸化鉄の合成を行い、この材料が、磁化歳差運動と電磁波の共鳴現象（自然共鳴現象）により磁性体最高の共鳴吸収（ $\sim 1.8 \times 10^{11}$ Hz）を示すことを見出した。ガリウム(III)イオンなどの他種金属イオンで置換することにより、 0.35×10^{11} Hz まで共鳴吸収周波数が制御可能であることを見出しており、更には、ロジウム(III)イオンで置換すると、 2.2×10^{11} Hz まで共鳴吸収周波数が高くなることを報告している。これは、これまでの鉄系酸化物磁性材料で見出されている共鳴吸収周波数の3倍以上であり、鉄系酸化物磁性材料の新しい可能性を示すものとして期待された。

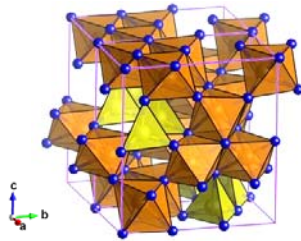


図1. 本研究で対象とした斜方晶酸化鉄の結晶構造。青い球は酸素イオン、橙色の多面体は FeO₆ サイト、黄色の多面体は FeO₄ サイトを示している。

2. 研究の目的

本研究では、斜方晶酸化鉄が極めて高い周波数領域で示す共鳴吸収現象に着目し、共鳴周波数において、磁化が電磁波とどのように相関するのか、そのダイナミクスを明らかにし、その知見を基に試料を作成して電磁波回転性能を観測することを目的とした。また、高い共鳴周波数のメカニズムを理解し、これを制御することを目的とした。

3. 研究の方法

研究目的を達成するため、次のような段階を踏んで研究を行った。(1) 共鳴吸収スペクトルの測定・解析と、共鳴現象を利用した電磁波回転性能の観測、(2) 磁気特性および電磁波吸収特性をベースにした高い吸収周波数のメカニズムの解明、(3) 共鳴周波数制御を念頭に置いた金属置換体の合成。

4. 研究成果

4.1. 共鳴吸収スペクトルの測定・解析と、共鳴現象を利用した電磁波回転性能の観測
大量合成に適したアルミニウム置換型斜方晶酸化鉄をゾル-ゲル法により合成した。得られた粉末試料をペレット状に成型し、直線偏光のパルス電磁波を照射し、時間波形を測定し、これをフーリエ変換することで、透過

スペクトルを観測した。合成したアルミニウム置換型斜方晶酸化鉄 (Al:Fe=0.47:1.53) は、 1.0×10^{11} Hz を中心とする電磁波吸収を示した。図2左に、ペレット試料における透過率の周波数依存性を示す。吸収ピークとは別に、ベースラインの周期的な変動が観測された。ペレット状試料の厚みを変えて測定したところ、吸収ピークは試料厚みの増大に応じて大きくなり、ベースラインの周期的な変動は周期が狭まった。この透過スペクトルを、多重反射を考慮するニコルソン-ロス-ワイヤーモデルを用いてフィッティング解析を行ったところ、複素透磁率がランダウ-リフシッツの運動方程式

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\nu(\mathbf{M} \times \mathbf{H}) - \frac{4\pi\mu_0 f_{rel}}{M^2} (\mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{H}))$$

によく従う周波数依存性を示し、吸収スペクトルをよく再現できることが分かった。

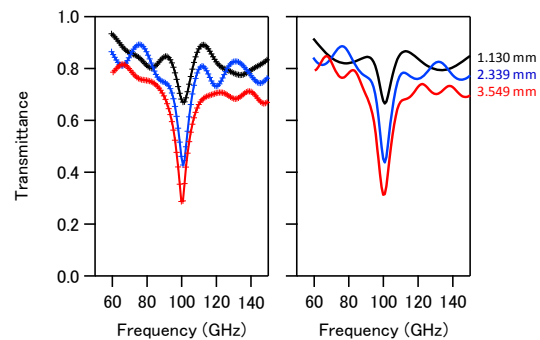


図2. 厚みの異なる3試料の透過率の周波数依存性(黒:1.130 mm、青:2.339 mm、赤:3.549 mm)。左図は観測値、右図はフィッティング解析による計算値。

磁化がジャイロ磁気効果により歳差運動を行い、その歳差運動の周波数に一致する電磁波と共鳴して電磁波吸収が起きていることを示している。共鳴周波数においては、磁化 \mathbf{M} と、電磁波の回転磁界 \mathbf{H} の位相が 90° ずれた動きを行い、電磁波エネルギーが消費されている。

ペレット試料では、磁化 \mathbf{M} の方向がランダムとなっているため、入射した電磁波に含まれる右および左の回転磁界のいずれも吸収され、偏光特性はない。そこで、磁場印加により磁化 \mathbf{M} の方向を揃えた試料を作製した。測定系にワイヤーグリッド偏光子を組み込むことにより、平行偏波および垂直偏波を測定することにより、楕円率および回転角の周波数依存性を調べた。図3に測定結果を示す。N極側からパルス電磁波を照射した場合、透過波に回転が生じ、 1.0×10^{11} Hz において $+20^\circ$ の回転角が観測された。回転角の周波数依存性は共鳴周波数を中心とする分散を示し、回転角の最大値は 1.02×10^{11} Hz で $+24^\circ$ 、最小値

は 0.97×10^{11} Hz で -25° であった。楕円率は f_r を中心とするピーク型の周波数分散を示し、 1.00×10^{11} Hz で -0.7 であった。ペレットの磁極をひっくり返すと、回転角および楕円率の符号が反転した。観測された偏光特性は、残留磁化により生じており、その方向に依存していることが確かめられた。本材料は、高周波電磁波吸収材料としてのみならず、アイソレータなどのデバイス用磁性材料としての可能性も有することが分かった。

[*IEEE Magn. Lett.*, 7, 5506704 (2016).]

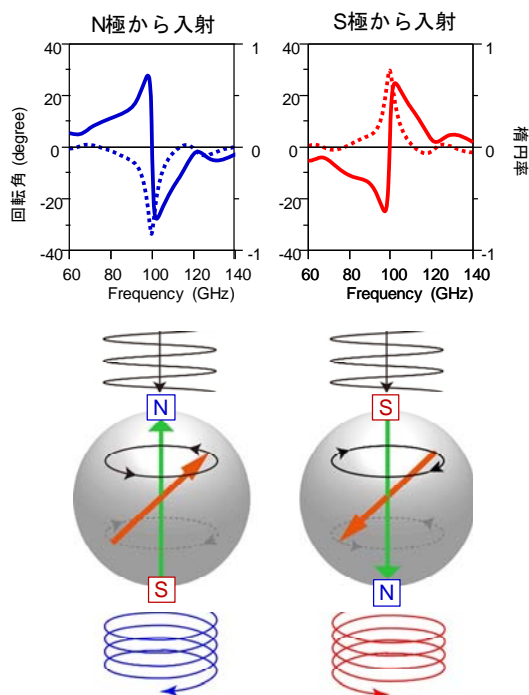


図3. 回転角及び楕円率の周波数依存性 (上図)と電磁波回転のメカニズムの模式図 (下図)。

4. 2. 高い吸収周波数のメカニズムの解明
斜方晶酸化鉄の結晶方向を一方に揃えた試料の室温保磁力と電磁波吸収周波数から、本材料の磁気異方性について調べた。その結果、本材料の異方性磁界が 40 kOe を超えるような非常に大きい値であり、一般的なハードフェライト磁性材料に多い一軸磁気異方性ではなく、斜方磁気異方性であるため、 1.8×10^{11} Hz という極めて高い共鳴周波数が実現されたことが明らかになった。

[*Scientific Reports*, 5, 14414 (2015)]

4. 3. ルテニウム置換による異方性磁界の向上

更に共鳴周波数の大きな材料の開発のため、異方性磁界の向上を試みた。これまで、異方性磁界の向上はロジウム置換にのみ実現できているが、ルテニウム置換によっても異方性磁界が大きくなることが観測された。また、置換量当たりの保磁力増大効果は

ロジウムよりも大きいことが分かっており、本材料の持つ共鳴周波数をさらに高周波化できる可能性を明らかにすることができた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① M. Yoshikiyo, A. Namai, K. Nakagawa, and S. Ohkoshi, “Magnetic glass-film based on single-nanosize ϵ - Fe_2O_3 nanoparticles” *AIP Advances*, 7, 056218/1–6 (2017). DOI: 10.1063/1.4974976 (査読有)
- ② A. Namai, M. Yoshikiyo, and S. Ohkoshi, “Millimeter wave rotation in ϵ - $\text{Al}_{0.47}\text{Fe}_{1.53}\text{O}_3$ at one hundred gigahertz”, *IEEE Magn. Lett.*, 7, 5506704/1–4 (2016). DOI: 10.1063/1.3554250 (査読有)
- ③ S. Ohkoshi, A. Namai, K. Imoto, M. Yoshikiyo, W. Tarora, K. Nakagawa, M. Komine, Y. Miyamoto, T. Nasu, and H. Tokoro, “Single-nanosize hard magnetic ferrite exhibiting high optical-transparency and nonlinear optical-magnetolectric effect” *Scientific Reports*, 5, 14414/1–9 (2015). DOI: 10.1038/srep14414 (査読有)
- ④ J. Tuček, L. Machala, S. Ono, A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Imoto, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and R. Zbořil, “Zeta- Fe_2O_3 – A new stable polymorph in iron(III) oxide family” *Scientific Reports*, 5, 15091/1–11 (2015). DOI: 10.1038/srep15091 (査読有)
- ⑤ K. Tanaka, T. Nasu, Y. Miyamoto, N. Ozaki, S. Tanaka, T. Nagata, F. Hakoe, M. Yoshikiyo, K. Nakagawa, Y. Umetsu, K. Imoto, H. Tokoro, A. Namai, and S. Ohkoshi “Structural phase transition between γ - Ti_3O_5 and δ - Ti_3O_5 by breaking of one dimensionally conducting pathway” *Crys. Growth & Des.*, 15, 653–657 (2015). DOI: 10.1021/cg5013439 (査読有)

[学会発表] (計 7 件)

- ① 生井飛鳥, 吉清まりえ, 大越慎一, “イプシロン酸化鉄のゼロ磁場強磁性共鳴における複素透磁率とその金属置換効果”, 第97春季年会, 2017年3月17日, 慶応義塾大学日吉キャンパス(神奈川県、横浜市). 口頭発表
- ② A. Namai, M. Yoshikiyo, S. Ohkoshi, “THz-TDS measurement of millimeter wave absorption properties on gallium substituted epsilon-iron oxide”, 61st Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, 2016年11月4日, New Orleans (USA). 口頭発表
- ③ 生井飛鳥, 吉清まりえ, 大越慎一, “イプシロン酸化鉄のゼロ磁場下強磁性共鳴における誘電率と透磁率”, 日本物理学会第71回年次大会, 2016年3月22日, 東北学院大学泉キャンパス(宮城県、仙台市). 口頭発表

- ④ A. Namai, M. Yoshikiyo, S. Ohkoshi, “ ϵ -iron oxide nanoparticle exhibiting zero-field ferromagnetic resonance”, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2016年12月17日, Honolulu (USA). 口頭発表
- ⑤ A. Namai, M. Yoshikiyo, S. Ohkoshi, “Synthesis of rhodium substituted ϵ -iron oxide exhibiting large magnetic anisotropy and its natural resonance phenomenon”, The IEEE International Conference on Microwave Magnetics 2016, 2016年6月6日, Alabama (USA). **招待講演**
- ⑥ 生井飛鳥, 吉清まりえ, 大越慎一, “巨大保磁力および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ナノ微粒子の合成”, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月27日, 日本大学船橋キャンパス (千葉県, 船橋市). 口頭発表 **第95春季年会 優秀講演賞(学術)**
- ⑦ A. Namai, M. Yoshikiyo, T. Yoshida, T. Miyazaki, M. Nakajima, T. Suemoto, H. Tokoro, S. Ohkoshi, “The synthesis of rhodium substituted ϵ -iron oxide exhibiting super high frequency natural resonance”, 57th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, 2014年11月6日, Honolulu (USA). 口頭発表

〔図書〕 (計1件)

- ① 生井飛鳥, 大越慎一, シーエムシー出版, イプシロン型酸化鉄からなる高周波ミリ波吸収材料 ~ 電磁波吸収・シールド材料の設計、評価技術と最新ノイズ対策, 2016, 247 (pp. 52-61).

〔その他〕

アウトリーチ活動

第 25 回東京大学理学部公開講演会、生井飛鳥、“鉄さびの仲間で創る高性能磁石”、2014年4月27日、東京大学法文2号館、700人
<http://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/event/public-lecture25/>

研究室ホームページ

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/ssphys/index.html>

授賞

第 32 回井上研究奨励賞を受賞

<http://www.inoue-zaidan.or.jp/b-01.html?eid=00027>

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