

## 多元金属置換型イプシロン酸化鉄ナノ粒子の合成と テラヘルツ分光法によるゼロ磁場下強磁性共鳴の観測

<sup>1</sup>東大院理

○絹川里奈<sup>1</sup>, 生井飛鳥<sup>1</sup>, 大越慎一<sup>1</sup>

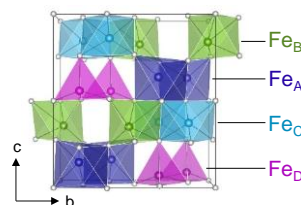
### Synthesis of multi-metal substituted epsilon $\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles and observation of zero-field ferromagnetic resonance using terahertz time-domain spectroscopy

○Rina Kinugawa<sup>1</sup>, Asuka Namai<sup>1</sup>, Shin-ichi Ohkoshi<sup>1</sup>

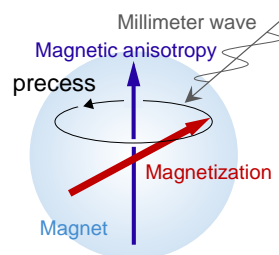
<sup>1</sup> Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo, Japan

**【Abstract】** Our laboratory have reported that epsilon iron oxide ( $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) exhibits high frequency millimeter wave absorption at 182 GHz due to a zero-field ferromagnetic resonance. The millimeter wave absorption properties have been reported to be tuned by substitution with trivalent metal ions such as  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ , and  $\text{Rh}^{3+}$ . In this study,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  substituted  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticle was synthesized using a sol-gel method, then its crystal structure and magnetic property were investigated. The obtained sample was pure epsilon phase with an orthorhombic crystal structure of  $Pna2_1$  space group. It was found to be a hard ferrite magnet exhibiting the coercive field value of 3.9 kOe at 300 K. Furthermore, natural resonance absorption was observed at 66 GHz by using terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS). The observed absorption spectrum was fitted well by Landau-Lifshitz equation.

**【序】** 当研究室ではイプシロン酸化鉄( $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (図 1)が、室温において金属酸化物磁性体中で最大の保磁力  $H_c > 20$  kOe を示し、その大きい磁気異方性のため磁性体最高周波数の 182 GHz において透磁率の周波数依存性に起因したゼロ磁場下強磁性共鳴(自然共鳴)によるミリ波吸収を示すことを報告している[1]。自然共鳴とは、磁界を加えない条件下で磁性体に電磁波を照射するとジャイロ磁気効果によって磁化が容易軸の周りを歳差運動し、物質固有の周波数を持つ電磁波が共鳴吸収される現象である(図 2)。そして、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  について、 $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Rh}^{3+}$ といった 3 価金属イオンによる  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの置換により、その磁気特性およびミリ波吸収特性を制御できることを報告している [1, 2]。また、2016 年には、 $\epsilon\text{-Ga}_{0.31}\text{Ti}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_{1.59}\text{O}_3$  の磁気特性の制御についても報告している[3]。本研究では  $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  を含む多元金属置換型  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  のミリ波吸収特性について検討したため、これを報告する。



**Figure 1.** Crystal structure of  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .



**Figure 2.** Schematic image of Gyromagnetic effect.

**【方法 (実験・理論)】** ゴル-ゲル法により多元金属置換型  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  を合成した。誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)、粉末 X 線回折(PXRD)、超伝導量子干渉磁束計(SQUID)を用いて、組成分析、結晶構造解析、磁化測定をそれぞれ行った。さらに、得られた試料をペレット状に成型加工し、テラヘルツ時間領域分光法(THz-TDS)によりミリ波帯の吸収特性について評価した。

**【結果・考察】** ICP-MS 測定結果より、得られた試料の組成式は  $\text{Ga}_{0.30}\text{Ti}_{0.04}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_{1.61}\text{O}_3$  であった。PXRD パターンの Rietveld 解析により、 $Pna2_1$  空間群の斜方晶構造を有する  $\epsilon$  相が単相で得られたことが分かった(図 3a)。結晶構造中には 4 つの非等価 Fe サイト(A-D サイト)がある(図 1)。得られたサンプルは主に D サイト(各占有率は  $\text{Ga}^{3+}$ : 48%,  $\text{Ti}^{4+}$ : 9%,  $\text{Co}^{2+}$ : 10%)、続いて C サイト ( $\text{Ga}^{3+}$ : 12%)が、金属置換されたことが結晶構造解析より示唆された。図 3b に得られた磁気ヒステリシスループを示す。保磁力は、3.9 kOe であった。なお、 $\text{Ga}^{3+}$ 組成  $x$  を 0.29 と 0.28 に変化させた試料についても同様に調べたところ、各保磁力は 4.1 kOe ( $x = 0.29$ )、4.3 kOe ( $x = 0.28$ )であり、 $x$  が減少するほど保磁力が増加する傾向が観測された。

THz-TDS で測定した  $\epsilon\text{-Ga}_{0.30}\text{Ti}_{0.04}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_{1.61}\text{O}_3$  の吸収スペクトルを図 4a に示す。このスペクトルは 66 GHz の吸収ピークと約 35 GHz 周期の波形から成っていた[4]。そこで、磁化歳差運動を記述する Landau-Lifshitz 方程式と試料内の多重反射を考慮してスペクトルの解析を行った。周波数  $f$  における複素比透磁率  $\mu_r = \mu' - j\mu''$  は

$$\mu' = \mu''_{\max} \sin \phi \cos \phi + 1$$

$$\mu'' = \mu''_{\max} \sin^2 \phi$$

$$\phi = \tan^{-1}(\Delta f / 2(f_r - f))$$

( $f_r$ : 自然共鳴周波数,

$\mu''_{\max}$ :  $\mu''$  最大値,  $\Delta f$ :  $\mu'$  の半値幅)

のように書き表される。また、以下の式により多重反射を考慮して吸収量  $A$  (absorption) を算出した。ここで、試料の複素比誘電率を一定であると仮定した。

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

$$\Gamma = \left( \frac{\sqrt{\mu_r / \epsilon_r} - 1}{\sqrt{\mu_r / \epsilon_r} + 1} \right)$$

$$T = \exp \left( -j2\pi f d \sqrt{\epsilon_r \epsilon_0 \mu_r \mu_0} / c \right)$$

( $\Gamma$ : 反射係数,  $T$ : 透過係数,

$d$ : 試料厚,  $\epsilon_r$ : 複素比誘電率,

$\epsilon_0$ : 真空の誘電率,

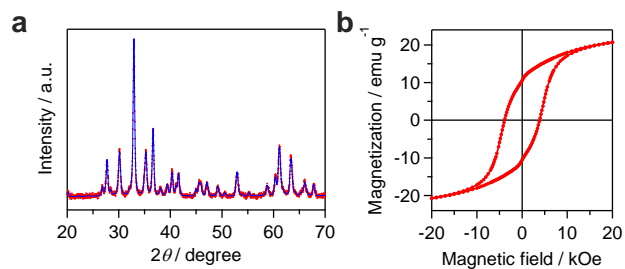
$\mu_0$ : 真空の透磁率,  $c$ : 光速)

解析の結果、図 4a に示すようにスペクトルをフィッティングすることが出来た。図 4b に複素比透磁率の周波数依存性を示す。 $\epsilon\text{-Ga}_{0.30}\text{Ti}_{0.04}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_{1.61}\text{O}_3$

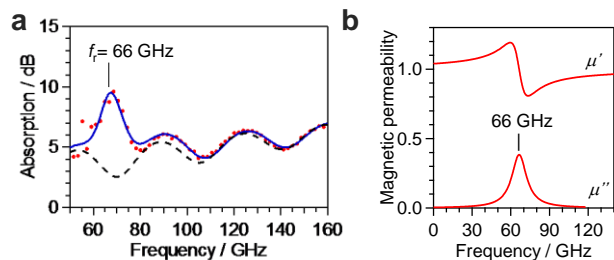
のミリ波吸収特性は共鳴周波数が 66 GHz で、磁化歳差運動の共鳴によるものであることが確かめられた。

## 【参考文献】

- [1] A. Namai, S. Sakurai, M. Nakajima, T. Suemoto, K. Matsumoto, M. Goto, S. Sasaki, and S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 1170 (2009).
- [2] S. Ohkoshi, S. Kuroki, S. Sakurai, K. Matsumoto, K. Sato, and S. Sasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 8392 (2007).
- [3] S. Ohkoshi, A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Imoto, K. Tamasaki, K. Matsuno, O. Inoue, T. Ide, K. Masada, M. Goto, T. Goto, T. Yoshida, and T. Miyazaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 11403 (2016).
- [4] S. Ohkoshi, A. Namai, T. Yamaoka, M. Yoshikiyo, K. Imoto, T. Nasu, S. Anan, Y. Umetsu, K. Nakagawa, and H. Tokoro, *Sci. Rep.*, 6, 27212 (2016).



**Figure 3.** (a) XRPD pattern of the sample. Red dots and blue line represent the observed and calculated patterns, respectively. (b) Magnetic hysteresis loop of the sample ( $x = 0.30$ ) measured at 300 K.



**Figure 4.** (a) Millimeter wave absorption spectra. Red dots, blue line, and dotted line represent the observed, fitted, and multiple reflection spectra, respectively. (b) Relative magnetic permeability calculated from the result of THz-TDS.