

100 GHz超の高周波ミリ波吸収性を有する Ti-Co共置換型イプシロン酸化鉄ナノ粒子の合成法の検討

¹東大院理

○緒方惟栄¹, 生井飛鳥¹, 大越慎一¹

Study on synthesis method of Ti-Co substituted epsilon-iron oxide nano particles with millimeter wave absorption property above 100 GHz

○Koreyoshi Ogata¹, Asuka Namai¹, Shin-ichi Ohkoshi¹

¹ Department of chemistry, School of science, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】 Pure phase of epsilon iron oxide (ϵ -Fe₂O₃) nanoparticle synthesized by combination of reverse micelle method and sol-gel method has a large coercive field exceeding 20 kOe, and shows millimeter wave absorption property at 182 GHz due to zero-field ferromagnetic resonance. These properties are controlled by substitution with trivalent metal ion (e.g. Ga³⁺). Furthermore, we reported ϵ -Ga_{0.31}Ti_{0.05}Co_{0.05}Fe_{1.59}O₃ which suggested that Ti⁴⁺-Co²⁺ substitution has a significant effect in metal substitution[4]. In this study, we synthesized co-substituted ϵ -Fe₂O₃ with Co²⁺ and Ti⁴⁺, and investigated its magnetic properties and millimeter wave absorption properties. One of the synthesized samples exhibited millimeter wave absorption property at 140 GHz, which is one of the atmospheric window.

【序】 イプシロン酸化鉄は大きな磁気異方性を有し、室温で 20 kOe を超える保磁力と磁性体最高周波数の自然共鳴によるミリ波吸収特性を示す[1]。これらの特性は、Ga³⁺などの金属置換により制御可能であることを見出しており[2,3]、さらに、2016年に報告した ϵ -Ga_{0.31}Ti_{0.05}Co_{0.05}Fe_{1.59}O₃においてTi⁴⁺-Co²⁺共置換が大きな金属置換効果を有することが示唆された。本研究では、Ti⁴⁺-Co²⁺共置換型イプシロン酸化鉄 (ϵ -Ti_xCo_yFe_{2-x-y}O₃, 0 ≤ x ≤ 0.05)の合成を検討し、その磁気特性およびミリ波吸収特性測定を行い、Ti⁴⁺-Co²⁺共置換効果を調べたのでこれを報告する。

【方法 (実験・理論)】 本報告の前駆体合成において硝酸鉄(III)を出発物質とするゾル-ゲル法を用いた。得られた前駆体を 1100°C, 4 時間の焼成することで、SiO₂によって被覆された目的物を得た。これを NaOH 水溶液中で 24 時間攪拌することでエッチングを行い目的物を得た。本手法を用いて、([Ti]+[Co])/([Ti]+[Co]+[Fe])の比を 0, 0.015, 0.035, 0.050 とした試料 1-4 を合成した。得られた試料について、透過型電子顕微鏡(TEM)による粒径観察, 粉末 X 線回折(PXRD)による結晶構造解析, 誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)による組成分析, 超伝導量子干渉磁束計(SQUID)による磁気特性測定, テラヘルツ時間領域分光法(THz-TDS)によるミリ波吸収特性測定を行った。

【結果・考察】 組成分析の結果, 組成は Fe₂O₃(試料 1), Ti_{0.01}Co_{0.02}Fe_{1.97}O₃ (試料 2), Ti_{0.03}Co_{0.04}Fe_{1.93}O₃ (試料 3), Ti_{0.05}Co_{0.05}Fe_{1.90}O₃ (試料 4)であった。図 1 に試料 4 の PXRD パターンを示した。全ての試料でイプシロン相(斜方晶, 空間群 *Pna2*₁)が主相として生成していた(> 70%)。また, アルファ相(菱面体晶, *R3c*)が不純物相に含まれていた。各試料の室温における磁気ヒステリシスループを図 2 に示した。置換量の増加に伴い,

保磁力は 20.0 kOe(試料 1), 16.2 kOe(試料 2), 11.6 kOe(試料 3), 8.4 kOe(試料 4)と大きく変化することが分かった. この変化量はこれまでに報告している置換金属種の中で最も大きく, 例えば Ga^{3+} では Fe^{3+} を 5% 置換すると保磁力が 15.9 kOe に変化するが, Ti^{4+} - Co^{2+} 共置換では 8.4 kOe まで変化していた. 図 3 に試料 2 のミリ波吸収スペクトルを示した. ピーク周波数は Ti^{4+} - Co^{2+} により 182 GHz(試料 1), 162 GHz(試料 2), 140 GHz(試料 3), 125 GHz(試料 4)までシフトした. 観測された Ti^{4+} - Co^{2+} 共置換による保磁力と自然共鳴周波数の大きな減少は次のようなメカニズムによるものではないかと考えられる[4]. イプシロン酸化鉄における B サイトの鉄イオンは a 軸方向に高い磁気異方性を持つことが, 第一原理計算による電子状態計算から分かっている[5]. 金属置換によって D サイトに Co が置換されると, Co イオンが c 軸方向に高い磁気異方性を持ち, この二つの磁気異方性が直交するため磁気異方性が小さくなったと考えられる.

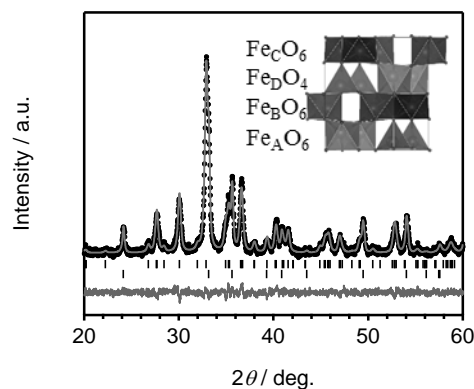


Fig. 1. PXRD pattern of $(\text{CoTi})_{0.05}\text{Fe}_{1.90}\text{O}_3$. the structure of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is shown in inset.

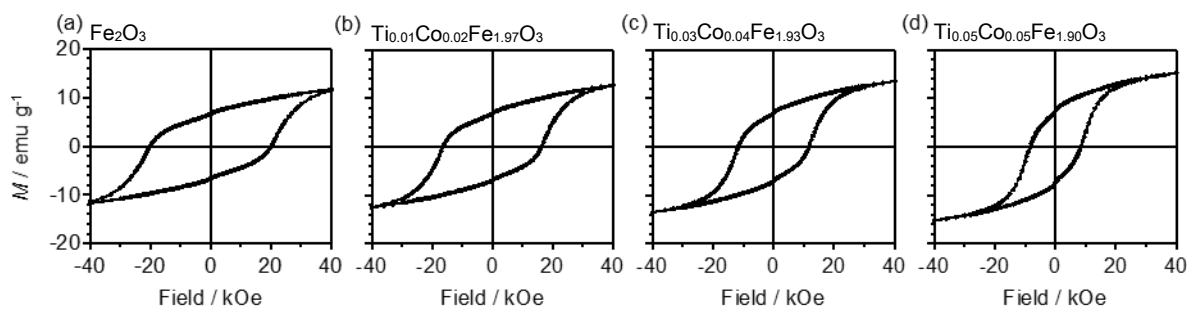


Fig. 2. MH loops of $\epsilon\text{-Fe}_{2-2x}(\text{CoTi})_x\text{O}_3$ measured at 300K.

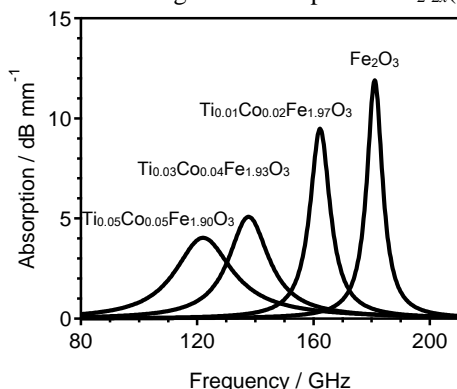


Fig. 3 Millimeter absorption properties of $\epsilon\text{-Ti}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{2-x-y}\text{O}_3$.

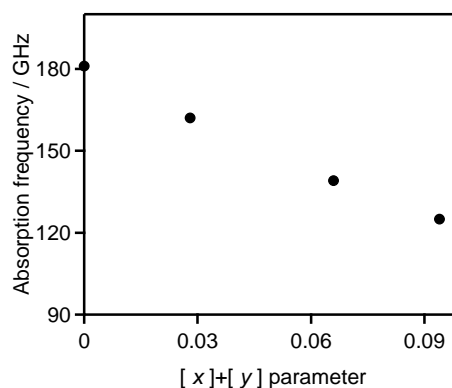


Fig. 4 x parameter vs Absorption frequency plots of $\epsilon\text{-Ti}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{2-x-y}\text{O}_3$.

【参考文献】

- [1] J. Jin, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *Adv. Mater.* 16, 48 (2004).
- [2] A. Namai, S. Sakurai, M. Nakajima, T. Suemoto, K. Matsumoto, M. Goto, S. Sasaki, S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 1170 (2009).
- [3] S. Ohkoshi, H. Tokoro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 86, 897 (2013).
- [4] 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, *Angew. Int. Ed.* 55, 11403 (2016).
- [5] M. Yoshikiyo, K. Yamada, A. Namai, S. Ohkoshi, *J. Phys. Chem. C.* 116, 8688 (2012)