

氏 名（本 籍）	林 兼輔（長野県）
学 位 の 種 類	博 士（工学）
学位授与番号	甲第589号
学位授与日付	令和2年9月30日
専 攻	電子情報システム工学専攻
学位論文題目	コバルト系スピネル酸化物の配向制御と磁性 / 鉄系コランダム酸化物の反強磁性共鳴とモーリン温度の組成依存性 (Texture control and magnetism in cobalt-based spinel oxides/Compositional dependence of antiferromagnetic resonance and Morin temperature in iron-based corundum oxides)
学位論文審査委員	(主 査) 教授 大矢 豊 (副 査) 教授 伴 隆幸 教授 嶋 睦宏

論 文 内 容 の 要 旨

高速で省エネである不揮発性の次世代型記録媒体には強誘電体や磁性体が使われており、誘電または磁気分極によって“1”，“0”を作ることにより情報を記録している。そのため、物質の分極をコントロールすることが非常に重要であり、物質の分極は物質の結晶方向に大きく依存するため、結晶の配向性をコントロールする研究が盛んに行われている。本研究では1つ目のテーマとして、磁性体であり、強誘電体でもある $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) を化学的に合成し、配向させる機構について報告する。

現在、第5世代移動通信システム(5G)の導入が世界的に行われており、基礎研究では5Gの次にあたる6Gの研究がすでに始まっている。6Gで利用される電波は30 GHz~3 THzの「ミリ波/テラヘルツ波」と呼ばれる電波で、ほとんどの物質に吸収されない特徴を持っている。電波の応用考えた時、その電波を吸収する材料が必要であり、本研究室ではミリ波/テラヘルツ波を吸収する現象である反強磁性共鳴(AFMR)に注目し、京都大学と共同でAFMRを利用したミリ波/テラヘルツ波吸収体の作製を行なった。本研究では2つ目のテーマとして、鉄系コランダム酸化物($\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$) ($\text{M} = \text{Al}, \text{In}, \text{Rh}$)のAFMRを利用したミリ波/テラヘルツ波吸収体の作製について報告する。

本研究で得られた主たる知見は以下の通りである。

- ・ $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ の前駆体を共沈法で作製した際に、作製された前駆体がアモルファスから $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ に変化すると $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ が(111)配向することから[1]，前駆体の状態が生成物の配向に大きく影響することが見出された。この結果を受けて、均一沈殿法で $\alpha, \beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 前駆体を作製し、前駆体が(001)配向したものを焼成すると(111)配向の Co_3O_4 が作製できることが示された。この配向機構は焼成体の配向が前駆体の配向に依存するトポタクティック変化であることが解明され、この機構を利用し(111)配向の $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) が合成された。

- ・ 上記の(111)配向の $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ を合成していく過程で、 $\beta\text{-Co}_{1-x}\text{Ni}_x(\text{OH})_2$ を使用すると準安定物質で合成が困難であるニッケル組成 x が 1.0 以上の $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ が合成出来る事を見出した。この結果を受けて、 $x \leq 1.28$ の範囲で $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ が単相で作製できることが示され、SQUIDによる磁気測定によりその磁気物性が解明された。また、磁気測定の結果から、 $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ 内のカチオン分布も見積もられた。

- ・ 今までの AFMR に関する研究は単結晶試料を用いるのが一般的であったが、本研究室と京都大学の共同研究により、多結晶ペレットでも[2,3]，金属粒子が混在する2相系においても[4]，AFMRを観測できることが見出された。この結果を受けて、固相法で $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$ を作製し、ドーパントを加えることでモーリン温度を変化させ、AFMRの共鳴周波数 ω_r を変調できる事を示した。ドーパントが Al, In の時 ω_r が増加し、ドーパントが Rh の時 ω_r が減少する。

論文審査結果の要旨

この論文では、磁性体かつ強誘電体の $\text{Co}_{3-X}\text{M}_X\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 結晶の化学合成と配向機構、および鉄系コランダム酸化物($\alpha\text{-Fe}_{2-X}\text{M}_X\text{O}_3$) ($\text{M} = \text{Al}, \text{In}, \text{Rh}$) ミリ波/テラヘルツ波吸収体の作製について検討を行っている。その結果、 $\text{Co}_{3-X}\text{M}_X\text{O}_4$ 結晶の配向機構がトポタクティク変化であることを解明し、鉄系コランダム酸化物では多結晶ペレットや金属粒子が混在する 2 相系でも反強磁性共鳴を観測できることを確認した。このように、この論文は特に酸化物結晶薄膜の化学合成法や配向制御性解明に新たな知見を付与した点で優れている。したがって、学位審査委員会は審査の結果、この論文を学位論文に値するものと判定した。

最終試験結果の要旨

学位審査委員会は、提出された論文の主要部分が、下記に示す既発表の 4 編の審査付き論文から構成されていることを確認するとともに、令和 2 年 8 月 27 日に開催された学位論文公聴会における質疑応答と口頭試問などに基づいて審査を行い、最終試験に合格と判定した。

発表論文（論文名、著者、掲載誌名、巻号、ページ）

[1] Compositional dependence of magnetic anisotropy in chemically synthesized $\text{Co}_{3-X}\text{Fe}_X\text{O}_4$ ($0 \leq X \leq 2$), *Japanese Journal of Applied Physics*, **57**, 01AF02 1-5 (2018).

K. Hayashi, K. Yamada, M. Shima

[第 1 章-1.1、第 2 章-2.3.3、第 3 章-3.1.1 に掲載]

[2] Intrinsic and extrinsic antiferromagnetic damping in NiO, *Physical Review Materials* **3**, 051402 1-5 (2019).

T. Moriyama, K. Hayashi, K. Yamada, M. Shima, Y. Ohya, T. Ono

[第 1 章-1.2、第 2 章-2.6 に掲載]

[3] Tailoring THz antiferromagnetic resonance of NiO by cation substitution, *Physical Review Materials* **4**, 074402 1-6 (2020).

T. Moriyama, K. Hayashi, K. Yamada, M. Shima, Y. Ohya, T. Ono

[第 1 章-1.2、第 2 章-2.6 に掲載]

[4] Enhanced antiferromagnetic resonance linewidth in NiO/Pt and NiO/Pd, *Physical Review B* **101**, 060402 1-6 (2020).

T. Moriyama, K. Hayashi, K. Yamada, M. Shima, Y. Ohya, Y. Tserkovnyak T. Ono

[第 1 章-1.2 に掲載]