

[研究ノート]

## 針状 FeCo ナノ粒子分散複合材料の高周波透磁率

<sup>1</sup> 笠置 映寛, <sup>2</sup> 合田 和矢, <sup>3</sup> 山本 真一郎

<sup>1</sup> 山陽小野田市立山口東京理科大学共通教育センター

<sup>2</sup> 山陽小野田市立山口東京理科大学工学部電気工学科

<sup>3</sup> 兵庫県立大学大学院工学研究科

## High Frequency Permeability of Acicular FeCo Nanoparticle Composite Materials

<sup>1</sup>Teruhiro KASAGI, <sup>2</sup>Kazuya GODA and <sup>3</sup>Shinichiro YAMAMOTO

<sup>1</sup>Center for Liberal Arts and Sciences, Sanyo-Onoda City University

<sup>2</sup>Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Sanyo-Onoda City University

<sup>3</sup>Graduate School of Engineering, University of Hyogo

### 要 約

電磁環境対策材への適用を目的に金属磁性粒子を樹脂中に分散させた粒子分散複合材料の電磁気特性について検討を行っている。分散粒子の形状は高周波電磁気特性に影響を与えることから、その機構を明らかにすることは電磁環境対策材を構成する上で重要な課題である。今回、異方的形状を有する針状 $\text{Fe}_{76}\text{Co}_{24}$ ナノ粒子とポリカーボネートを混合した針状 FeCo ナノ粒子分散複合材料の高周波透磁率について検討した。針状 FeCo ナノ粒子複合材料の比透磁率は 10 GHz 付近で周波数分散を示し、分散周波数は粒子濃度の低下とともに高周波へシフトした。比透磁率の粒子濃度依存についてマクスウェル-ガーネット近似 (MGA) を用いて解析した結果、高周波透磁率は、粒子内に生じる反磁界の影響を強く受けていることが分かった。

キーワード：複合材料, FeCo, 透磁率, MGA, 反磁界

## 1. はじめに

近年、情報通信技術の急速な発展に伴い、電磁波障害を低減するための電磁環境対策技術（EMC 技術）の重要性が高まっている<sup>1)</sup>。第 5 世代移動通信システム（5G）ではミリ波帯が利用されるように、EMC 技術が対象とする周波数の高周波化も進んでいる。そのような背景のもと、マイクロ波・ミリ波帯での利用を目的とした高機能な電磁環境対策材（電波吸収体、電磁遮蔽材等）の実現に向け、金属磁性粒子を樹脂等に分散させた粒子分散複合材料に関する研究が活発に行われている<sup>2-4)</sup>。

電磁環境対策材の一つである電波吸収体は、材料表面での反射を抑え、材料内部に侵入した電波のエネルギーを熱に変換することで吸収する。そのような電波吸収体を構成する材料の透磁率は、誘電率、導電率とともに必要なファクタであり、筆者らは、現在、透磁率特性の制御に分散粒子の形状効果を活用する検討を進めている<sup>5,6)</sup>。

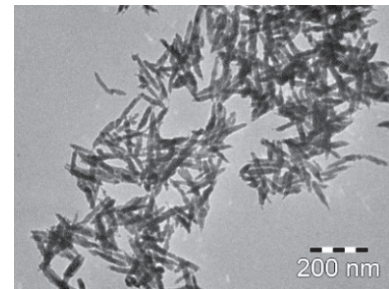
粒子分散複合材料において、粒子の形状に依存する反磁界は、複合材料の磁気共鳴周波数と透磁率に影響を与える<sup>7)</sup>。一方、磁性体の透磁率と磁気共鳴周波数の関係を与える snoek の法則を考慮すると、磁性粒子複合材料を高周波領域で利用するには、磁性粒子の高い飽和磁化が必要である<sup>8)</sup>。FeCo 合金 ( $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ ) の場合、スレーター-ポーリング曲線は約  $x = 0.3$  で最大になり、飽和磁化は遷移金属合金で最大となる<sup>9)</sup>。したがって、 $x = 0.3$  に近い組成を有する FeCo 合金は高い飽和磁化を有し、複合材料に利用する金属磁性粒子としての候補になり得る。そこで本研究では、針状  $\text{Fe}_{76}\text{Co}_{24}$  ナノ粒子をポリカーボネート中に分散させた粒子分散複合材料を作製し、そのマイクロ波領域における透磁率特性について検討を行った。磁性粒子分散複合材料の透磁率と粒子濃度との関係を与えるマクスウェル-ガーネット近似（MGA）を用いて、複合材料の透磁率特性、分散粒子の形状効果について解析したので報告する。

## 2. 実験方法

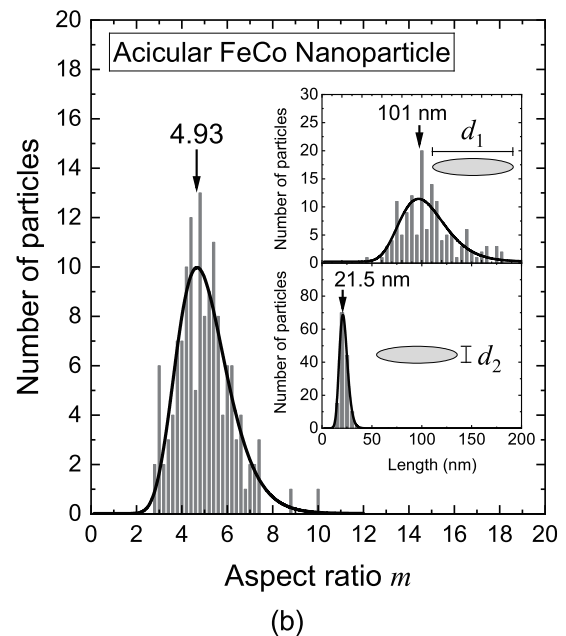
### 2.1 針状 FeCo ナノ粒子

図 1(a) に、使用した針状 FeCo ( $\text{Fe}_{76}\text{Co}_{24}$ ) ナノ粒子の TEM 写真を示す。粒子の形状は寸法比が比較的大きい針状であり、粒子の長手方向の長さ  $d_1$  とそれに垂直な方向の長さ  $d_2$  の平均値は、 $d_1, d_2$  の度数分布

が対数正規分布に従うものと仮定して求めたところ、それぞれ 101 nm, 21.5 nm であった（図 1 (b) 挿入図）。また、図 1 (b) に示すように針状粒子の寸法比を  $m = d_1/d_2$  とすると、その平均値は  $m = 4.93$  であった。



(a)



(b)

図 1 針状 FeCo ナノ粒子の (a) TEM 写真と (b) 寸法比  $m (=d_1/d_2)$  分布

### 2.2 針状 FeCo ナノ粒子分散複合材料の作製

針状 FeCo ナノ粒子分散複合材料は、針状 FeCo ナノ粒子を、PC (ポリカーボネート) 樹脂に分散させることにより作製した。まず、粒子と PC 樹脂の混合物を金型に入れ、約 30 分間 230 °C で加熱熔融した後、プレス器で加圧 (約 600 MPa) し、室温まで冷却することにより作製した。得られた複合材料の形状は、外径 7 mm、内径 3 mm、厚さ約 1 mm のトロイダル状である。

## 2.3 測定

複素比透磁率 ( $\mu_r = \mu_r' - j\mu_r''$ ) は、同軸管法により 100 MHz~15 GHz の周波数領域で測定した。トロイダル状の試料を同軸管内に充填し、S パラメータ (Agilent E5071C) を測定することにより透磁率を求めた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 針状 FeCo ナノ粒子分散複合材料の複素比透磁率スペクトル

図 2 に、針状 FeCo ナノ粒子分散複合材料の複素比透磁率スペクトル ((a) 実数部  $\mu_r'$ , (b) 虚数部  $\mu_r''$ ) を示す。母材である PC 樹脂 (0 vol.%) の複素比透磁率について、実数部  $\mu_r'$  と虚数部  $\mu_r''$  はどちらも測定周波数範囲でほぼ一定の値を示し、その値は、それぞれ約 1 と 0 である。48.8 vol.% 複合材料について、実数部  $\mu_r'$  の値は 100 MHz で約 1.7 で、3 GHz 付近から周波数とともに増加し、7.8 GHz で最大を示した後、急激に減少している。一方、虚数部  $\mu_r''$  は、9.1 GHz で鋭いピークを示している。他の複合材料についても、透磁率の周波数分散は 10 GHz 付近で観測され、 $\mu_r''$  のピークは、粒子の濃度の低下に伴って高周波へシフトしている。このように、針状 FeCo ナノ粒子分散複合材料の透磁率の周波数分散は、比較的高い周波数で生じる。

磁性粒子分散複合材料の透磁率の周波数分散は、磁壁共鳴とジャイロスピ共鳴 (スピ共鳴) の重ね合わせにより表すことができる<sup>10</sup>。ミクロンオーダーの  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$  粒子を含む複合材料の  $\mu_r''$  では、磁壁共鳴

とスピ共鳴による 2 つのピークが観測される<sup>5)</sup>。一方、針状 FeCo ナノ粒子分散複合材料では、 $\mu_r''$  では 1 つのピークしか見られない (図 2 (b))。針状 FeCo ナノ粒子のサイズがナノオーダーであることを考慮すると、透磁率における磁壁の寄与は小さく、図 2 で見られる透磁率周波数分散はスピ共鳴によるものと考えられる<sup>11)</sup>。

### 3.2 比透磁率の分散粒子濃度依存とマクスウェル-ガーネット近似による解析

図 3 (a) に、針状 FeCo ナノ粒子分散複合材料の 100 MHz における比透磁率  $\mu_r$  の粒子濃度依存を示す。100 MHz では虚数部  $\mu_r''$  がほぼゼロであるため、比透磁率  $\mu_r$  は実数部  $\mu_r'$  の値に等しい。図 3 (a) に示すように、粒子濃度の増加に伴い比透磁率  $\mu_r$  の実測値 (黒丸) は増加している。これは、透磁率に寄与する粒子が増加することに起因する。

磁性粒子分散複合材料の比透磁率と粒子濃度との関係については、混合則として様々な検討がなされているが、ここではマクスウェル-ガーネット近似 (Maxwell-Garnet Approximation : MGA) を用いて解析を行う<sup>12)</sup>。MGA は、比較的低い粒子濃度の複合材料に適用され、分散磁性粒子の比透磁率を  $\mu_b$  とすると、複合材料の比透磁率  $\mu_r$  と粒子の体積分率  $\phi$  との関係は次のように表される<sup>13,14)</sup>。

$$\frac{\mu_r - 1}{\mu_r + 2} = \phi \frac{\mu_b - 1}{\mu_b + 2} \quad (1)$$

これより複合材料の  $\mu_r$  は、

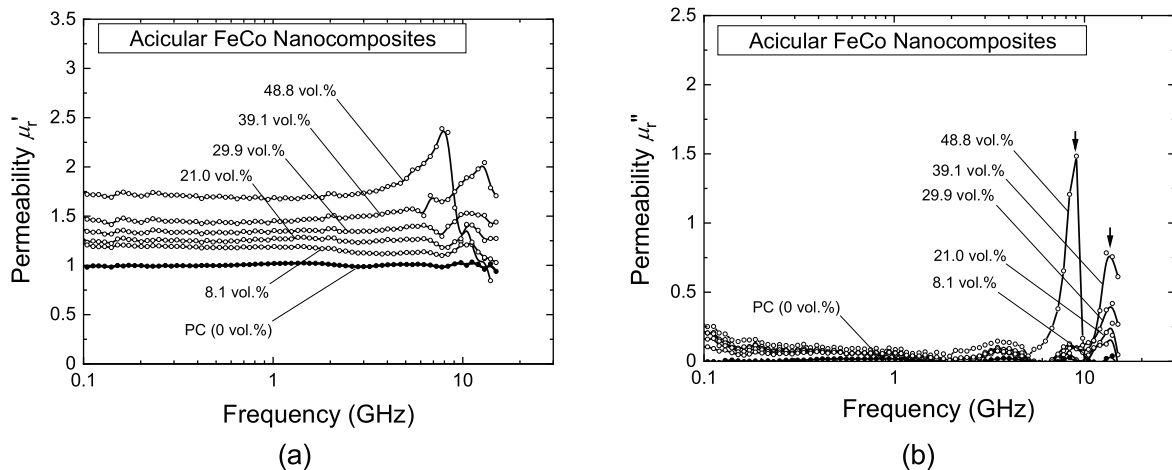


図 2 針状 FeCo ナノ粒子分散複合材料の複素比透磁率スペクトル ((a) 実数部, (b) 虚数部)

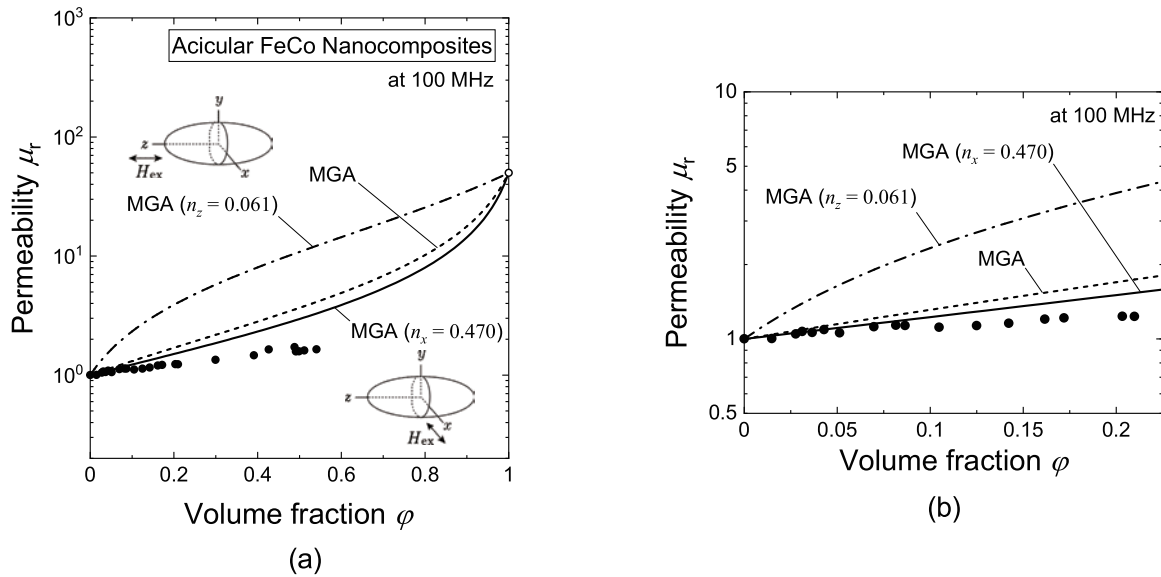


図3 針状 FeCo ナノ粒子分散複合材料の 100MHz における比透磁率  $\mu_r$  の粒子濃度依存 ((a)  $\phi = 0 \sim 1$ , (b)  $\phi = 0 \sim 0.23$  (低濃度領域))

$$\mu_r = \frac{\mu_b(1+2\phi) + 2(1-\phi)}{\mu_b(1-\phi) + (2+\phi)} \quad (2)$$

で与えられる。このように、分散粒子の比透磁率  $\mu_b$  と体積分率 (粒子濃度)  $\phi$  を与えることで、複合材料の比透磁率  $\mu_r$  を見積もることができる。式 (1), (2) で表される MGA では、複合材料中の粒子形状を球と仮定している。一方で、異方的形状粒子を考慮した MGA も検討されており、その場合、式 (2) は以下のように書き換えられる<sup>14)</sup>。

$$\mu_r = 1 + \frac{(\mu_b - 1)\phi}{1 + (\mu_b - 1)(1 - \phi)n} \quad (3)$$

ここで  $n$  は形状係数で、回転楕円体を仮定し、その値は磁化方向によって異なる。球状粒子の場合、形状係数  $n$  はどの方向に対しても  $n = 1/3$  で、式 (3) は式 (2) に一致する。一方、図 3(a) の挿入図に示すように、 $x, y, z$  軸を持つ回転楕円体の長軸方向 ( $z$  軸方向)、及び短軸方向 ( $x$  軸方向) に磁化した場合の形状係数  $n_z, n_x (= n_y)$  は、それぞれ、

$$n_z = \frac{1}{m^2 - 1} \left[ \frac{m}{\sqrt{m^2 - 1}} \ln(m + \sqrt{m^2 - 1}) - 1 \right] \quad (4)$$

$$n_x = 1 - 2n_z \quad (5)$$

で表される。ここで  $m$  は寸法比であり、回転楕円体の長軸方向、短軸方向の長さをそれぞれ  $z, x$  とすると、 $m = z/x$  で与えられる。そこで、針状 FeCo ナノ粒子を

回転楕円体と仮定し、2.1 で示した針状粒子の寸法比 ( $m = 4.93$ ) を用いて形状係数を求めると、粒子の長軸方向と短軸方向の形状係数は、それぞれ  $n_z = 0.061$ ,  $n_x = 0.470$  となる。

図 3(a) に MGA の式 (2)、及び (3) を用いて計算した針状 FeCo ナノ粒子複合材料の比透磁率  $\mu_r$  曲線を示す。破線は式 (2) から得られた  $\mu_r$  曲線で、一点鎖線、及び実線は、式 (3) より形状係数をそれぞれ  $n_z = 0.061$ ,  $n_x = 0.470$  として求めた  $\mu_r$  曲線である。ここで、 $\phi = 1$  の  $\mu_r$  値 (針状  $\text{Fe}_{76}\text{Co}_{24}$  ナノ粒子の  $\mu_r$  値) は、 $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{50}$  合金の低周波での  $\mu_r$  測定値 ( $\mu_r = 51.4$ ) をもとに 50 と仮定した<sup>5)</sup>。

図 3(a) に示すように、針状 FeCo ナノ粒子複合材料の比透磁率  $\mu_r$  の実測値 (黒丸) は、球状粒子を仮定した MGA が予測する  $\mu_r$  値 (破線) より小さいことが分かる。粒子形状を考慮した MGA (式 (3)) による計算値との比較において、 $\mu_r$  の実測値は、長軸方向に磁化した場合の  $\mu_r$  曲線 (一点鎖線) からは大きくずれ、短軸方向に磁化した場合の  $\mu_r$  曲線 (実線) に従う傾向にあり、 $\phi = 0.1$  (10 vol.%) より低濃度では実測値とほぼ一致している (図 3 (b))。

MGA から得られる複合材料の比透磁率  $\mu_r$  は形状係数  $n$  に依存する。これは、外部磁界  $H_{\text{ex}}$  によって分散粒子内に誘起される反磁界の大きさが粒子形状 (寸法) によって変化し、その反磁界が  $\mu_r$  に影響を及ぼす形状磁気異方性を表している<sup>5,6,14)</sup>。反磁界が大きい場合、複合材料の実効透磁率  $\mu_{\text{eff}}$  は小さくなる<sup>5,15)</sup>。

つまり、図 3 において MGA から求められる短軸方向に磁化した場合の  $\mu_r$  が小さくなる傾向にあるのは、粒子内に生じる反磁界が大きく、それによって  $\mu_{\text{eff}}$  が抑えられていることを示唆している。以上を考慮すると、この短軸方向に磁化した場合の  $\mu_r$  曲線（実線）に従う傾向にある針状 FeCo ナノ粒子複合材料の比透磁率  $\mu_r$  は、針状粒子の短軸方向に生じる大きい反磁界の影響を強く受けていると考えられる。

一方で、反磁界はスピン共鳴周波数にも影響を与える<sup>16)</sup>。反磁界が大きくなると、スピン共鳴周波数は高まり、透磁率の周波数分散が生じる周波数は高周波へシフトする。図 2 (b) に見られるように、針状 FeCo ナノ粒子複合材料の虚数部  $\mu_r''$  のピークは、比較的高い 10 GHz 付近に位置している。これも反磁界の影響によるものと考えられる。

比透磁率  $\mu_r$  の実測値は、 $\phi = 0.1$  以上の粒子濃度において、MGA が予測する  $\mu_r$  より小さくなる傾向にある（図 3 (b)）。単磁区磁性ナノ粒子の集合体では、粒子間にはたらく磁気双極子相互作用が発現し、実効透磁率やスピン共鳴周波数に影響を及ぼすことが報告されている<sup>17, 18)</sup>。針状 FeCo ナノ粒子の短軸方向の長さが数 nm～数 10nm であること、そして粒子濃度の増加とともに分散する粒子同士の間隔が狭まることを考慮すると、針状 FeCo ナノ粒子複合材料の  $\mu_r$  が磁気双極子相互作用の影響を受けている可能性があると考えられる。

#### 4. まとめ

針状 FeCo ナノ粒子分散複合材料のマイクロ波領域における透磁率特性について検討を行った。針状 FeCo ナノ粒子複合材料の比透磁率  $\mu_r$  は、10 GHz 付近の比較的高い周波数領域でスピン共鳴による周波数分散を示した。分散粒子濃度の低下とともに、 $\mu_r$  は減少し、透磁率分散を示す周波数は高周波へシフトした。針状 FeCo ナノ粒子複合材料の  $\mu_r$  と粒子濃度との関係について、粒子形状効果を考慮したマクスウェル-ガーネット近似(MGA)を用いて解析した。その結果、低粒子濃度の針状 FeCo ナノ粒子複合材料の  $\mu_r$  は、MGA により表すことができることが分かった。また、針状 FeCo ナノ粒子複合材料の  $\mu_r$  では、分散粒子内に誘起する反磁界の影響が大きく、それによって  $\mu_r$  が抑えられ、スピン共鳴周波数が高まる傾向にあることが明らかとなった。

#### 謝 辞

本研究を進めるにあたり、TEM 撮影において御協力頂いた山陽小野田市立山口東京理科大学工学部応用化学科白石研究室（白石幸英 教授）に感謝の意を表します。本研究は、山陽小野田市立山口東京理科大学研究推進機構（先端工学研究部門）、並びに JSPS 科研費 JP20K05013 の助成を受けて行われた。

#### 参考文献

- 1) 橋本 修：電波吸収体・電磁波シールド材料の最新研究動向について，監修 橋本 修，電波吸収体・電磁波シールド材の開発最前線-5G に向けた設計と高性能化-，シーエムシー出版，3-23 (2020).
- 2) S. T. Chui and L. Hu: Theoretical investigation on the possibility of preparing left-handed materials in metallic magnetic granular composites, *Phys. Rev. B*, **65**, 144407-1 - 144407-6 (2002).
- 3) C. Mitsumata and S. Tomita: Negative permeability of magnetic nanocomposite films for designing lefthanded metamaterials, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 223104-1 - 223104-3 (2007).
- 4) Z. C. Shi, R. H. Fan, K. L. Yan, K. Sun, M. Zhang, C. G. Wang, X. F. Liu and X. H. Zhang: Preparation of iron networks hosted in porous alumina with tunable negative permittivity and permeability, *Adv. Func. Mat.*, **23**, 4123-32 (2013).
- 5) T. Kasagi, T. Tsutaoka and K. Hatakeyama: Electromagnetic properties of Permendur granular composite materials containing flaky particles, *J. Appl. Phys.*, **116**, 153901-1 - 153901-10 (2014).
- 6) T. Kasagi, H. Massango, T. Tsutaoka, S. Yamamoto and K. Hatakeyama: Electromagnetic properties of Fe-Co granular composite materials containing acicular nanoparticles, *Mater. Res. Express.*, **5**, 036107-1 - 036107-12 (2018).
- 7) S. Yoshida, M. Sato, E. Sugawara and Y. Shimada: Permeability and electromagnetic-interference characteristics of Fe-Si-Al alloy flakes-polymer composite, *J. Appl. Phys.*, **85** (8), 4636-4638 (1999).
- 8) 近角 聰信：強磁性体の物理（下），裳華房，325 (1984).
- 9) 近角 聰信，太田 恵造，安達 健五，津屋 昇，石川

- 義和: 磁性体ハンドブック, 朝倉書店, 317 (1975).
- 10) T. Tsutaoka: Frequency dispersion of complex permeability in Mn-Zn and Ni-Zn ferrites and their composite materials, *J. Appl. Phys.*, **93** (5), 2789-2796 (2003).
  - 11) T. Kasagi, K. Kono, T. Tsutaoka and S. Yamamoto: Analysis of permeability spectra of acicular Fe-Co nanoparticle composite materials, *Proceedings of EMC Sapporo & APEMC 2019*, 11-14 (2019).
  - 12) J. C. Maxwell Garnet: Colours in metal glasses and in metallic films, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A*, **203**, 385-420 (1904).
  - 13) K. N. Rozanov, Z. W. Li, L. F. Chen and M. Y. Koledinstseva, Microwave permeability of Co<sub>2</sub>Z composites: *J. Appl. Phys.*, **97**, 013905-1 - 013905-7 (2005).
  - 14) A. N. Lagarkov and K. N. Rozanov: High-frequency behavior of magnetic composites, *J. Magn. Magn. Mater.*, **321**, 2082 - 2092 (2009).
  - 15) 太田 恵造: 磁気工学の基礎 I, 共立出版, 40 (1973).
  - 16) 太田 恵造: 磁気工学の基礎 II, 共立出版, 352 (1973).
  - 17) D. Hasegawa, H. Yang, T. Ogawa and M. Takahashi: Challenge of ultra high frequency limit of permeability for magnetic nanoparticle assembly with organic polymer-Application of superparamagnetism, *J. Magn. Magn. Mater.*, **321** (7), 746-749 (2009).
  - 18) T. Ogawa, H. Kura, R. Tate, T. Oikawa and K. Hata: Fast magnetic response in gigahertz-band for columnar-structured Fe nanoparticle assembly, *J. Appl. Phys.*, **115**, 17A512-1 - 17A512-3 (2014).