

[原著論文]

Fe 粒子分散複合材料の透磁率・誘電率スペクトル

笠置 映寛¹⁾, 蔦岡 孝則²⁾, 山本 真一郎³⁾

1) 山陽小野田市立山口東京理科大学共通教育センター

2) 広島大学大学院教育学研究科

3) 兵庫県立大学大学院工学研究科

Complex Permeability and Permittivity Spectra of Fe Granular Composite Materials

Teruhiro KASAGI¹⁾, Takanori TSUTAOKA²⁾ and Shinichiro YAMAMOTO³⁾

1) Center for Liberal Arts and Sciences, Sanyo-Onoda City University

2) Graduate School of Education, Hiroshima University

3) Graduate School of Engineering, University of Hyogo

Abstract

Complex permeability and permittivity spectra of Fe granular composite materials have been studied in the RF to microwave frequency range. The Fe composites were prepared by embedding the spherical Fe particle in an appropriate resin. The composites with particle content of above 63 vol.% shows the metallic properties; the conductivity value of these composites was more than 10^{-1} S/cm. The negative permittivity spectrum caused by the low-frequency plasma oscillation of conduction electron in percolated Fe particle chains was observed in 68 vol.% composite; this complex permittivity spectrum can be described by the Drude model. Meanwhile, the negative permeability due to the magnetic resonances was also observed in 68 vol.% composite. Hence, in 68 vol.% composite, the double negative characteristic was obtained in the RF to microwave frequency range. The permeability spectrum of 62 vol.% composite was evaluated by the numerical fitting of actual measurement data to a resonance formula; the domain wall contribution was larger than the spin contribution.

KEY WORDS : Negative permeability, Negative permittivity, Fe composite, Magnetic resonance,
Low-frequency plasma

キーワード : 負の透磁率, 負の誘電率, Fe 複合材料, 磁気共鳴, 低周波プラズマ

1. はじめに

近年、透磁率と誘電率が同時に負の値 (DNG: Double negative) を示す媒質として、左手系材料に注目が集まっている。左手系材料は、負の屈折や逆ドップラー効果等、自然界では生じ得ない特異な電磁気現象を引き起こす¹⁾。このような左手系材料としては、負の透磁率 (MNG: Mu negative) を発現するスプリットリング共振器²⁾と、負の誘電率 (ENG: Epsilon negative) をもたらす金属細線³⁾とで構成される周期配列構造体が提案され、マイクロ波に対しては実際に負の屈折が観測されている^{4, 5)}。一方で、ENG, MNG, 及びDNG特性を、磁性体や誘電体、金属粒子を絶縁体中に分散させることで得られる粒子分散複合材料により実現する研究が行われている⁶⁻¹³⁾。例えば、S. T. Chuiらは、金属磁性ナノ粒子複合材料により実現される左手系特性 (DNG特性) について、理論的な検討を行っている⁷⁾。また、磁性粒子の磁気共鳴によりMNG特性を実現する金属磁性粒子複合材料^{8, 9, 12)}、金属粒子鎖を用いてENG特性を実現する金属粒子複合材料^{11, 13)}が開発され、報告されている。粒子分散複合材料は、周期配列構造体とは異なり、サイズや形状の制約を受けず、また等方的な特性の実現が期待できることから、高周波材料としての活用が高い関心が寄せられている。

我々はこれまで、電波吸収体や電磁遮へい材料への応用、左手系材料の実現を目的に、粒子分散複合材料のマイクロ波領域における電磁気特性について検討を行ってきた。その中で、粒子表面を酸化処理した金属磁性粒子を高濃度を含む複合材料において、磁気共鳴によるMNG特性が得られること^{8, 12)}、また、樹枝状Cu粒子を含む複合材料において、Cu粒子同士の電気的結合 (パーコレート) により低周波プラズマ状態が実現し、ENG特性がマイクロ波領域で実現されることを報告してきた¹¹⁾。さらに、磁性粒子によるMNG特性とCu粒子によるENG特性を複合材料中で組み合わせたハイブリッド複合材料により、DNG特性が得られることを見出した^{14, 15)}。

高周波領域で利用する磁性材料には、高透磁率、高共鳴周波数が必要とされる。一方で、金属粒子を含む複合材料では、その導電性の高さから渦電流による影響を無視することができない。こうしたことから、我々は、粒子表面を酸化処理した高透磁率を示すFe-Ni, Fe-Co合金を中心に、これらを含む複合材料について検討を行ってきた。今回、ミクロンオーダーの球

状Fe粒子を含むFe粒子分散複合材料を合成し、マイクロ波領域における複素誘電率、複素透磁率、及び電気抵抗率の測定をもとに、その電磁気特性について検討を行った。近年、高周波材料への応用を目的にFe粒子複合材料の研究が行われている^{16, 17)}。その中でS. Hussainは、扁平状Fe粒子複合材料により、10 GHz以上でMNG特性が得られることを報告している¹⁷⁾。ここで検討されているFe粒子複合材料は、電気的結合が生じるパーコレーション濃度よりも低い、すなわち渦電流による影響を受けない複合材料についてである。本研究では、球状Fe粒子複合材料によるMNG特性の実現可能性に加え、パーコレーション濃度を超える高濃度複合材料のENG特性についても検討したので報告する。

2. 実験

2.1 Fe粒子分散複合材料の作製

Fe粒子分散複合材料 (以下、Fe複合材料) は、図1 (a) に示す8 μm 以下に調整された市販の球状Fe粒子 ((株) レアメタリック, $-8 \mu\text{m}$) を、母材であるPPS (Polyphenylene Sulfide) 樹脂に分散させることにより作製した。まず、渦電流による影響を低減するために、Fe粒子を空気中で加熱処理 (300 $^{\circ}\text{C}$, 5時間) し、粒子表面を酸化させた。図2に、酸化処理前後のFe粒子の磁化曲線を示す。磁化測定は、試料振動型磁力計 (徳永らにより製作¹⁸⁾) を用いて行った。直流磁界17 kOeにおけるFe粒子の磁化は、処理前が202 emu/g, 処理後が159 emu/gであった。Fe複合材料は、酸化処理したFe粒子とPPS樹脂の混合物を金型に入れ、約30分間300 $^{\circ}\text{C}$ で加熱溶解した後、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。得られた複合材料は、複素透磁率・誘電率測定用試料 (35, 41, 52, 58, 62, 68 vol.%) として厚さ約1 mmのトロイダル状 (外形7.00 mm, 内径3.00 mm) に、そして、電気抵抗率用試料 (42, 54, 59, 63, 71 vol.%) として板状に整形した。図1 (b) に、Fe複合材料 (27, 47, 63, 71 vol.%) のSEM写真を示す。27 vol.%複合材料では、樹脂中に、孤立した球状Fe粒子と、図1 (a) でも見られる球状Fe粒子がクラスター状に結合した粒子が、ともに分散している様子が見られる。粒子濃度が増加するにつれ、孤立粒子と結合粒子がさらに大きなクラスターを形成し (47 vol.%)、63, 及び71 vol.%複合材料では、Fe粒子同士がSEM写真内全域にわたって接触している様子

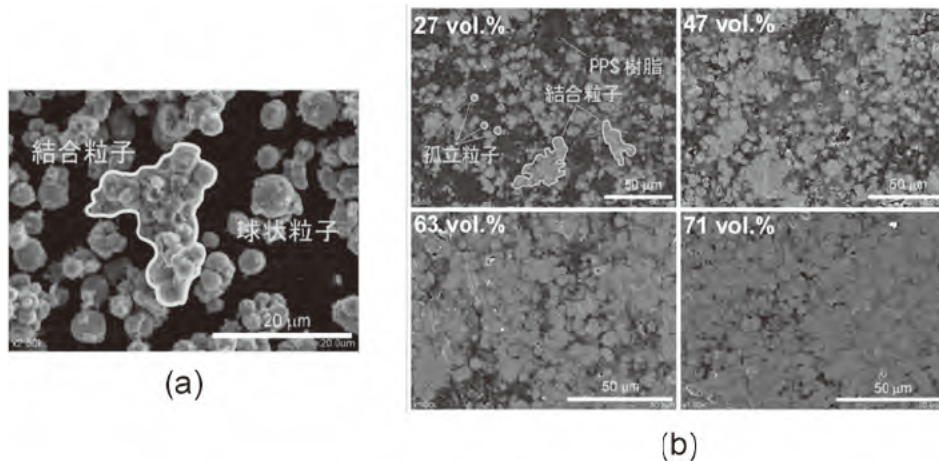


図1 球状 Fe 粒子 (a) とその複合材料 (b) の SEM 写真

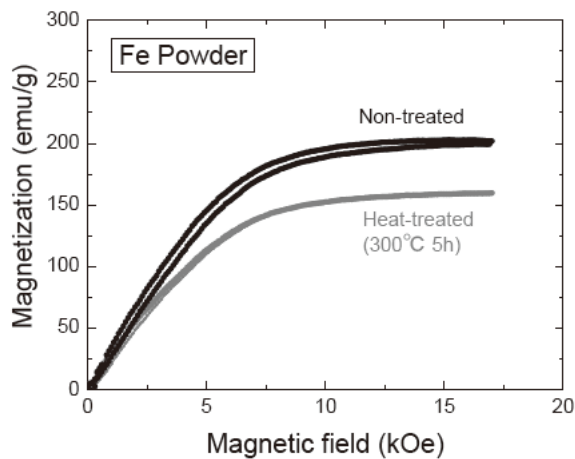


図2 Fe 粒子の磁化曲線

が確認できる。

2.2 測定

Fe 複合材料の電気抵抗率 ρ の測定は、周波数領域 100 Hz~40 MHz で 2 端子法 (HP4194A) により行った。複素比誘電率 ($\epsilon_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$)、及び複素比透磁率 ($\mu_r = \mu_r' - j\mu_r''$) は、トロイダル状の試料を同軸管内に隙間なく配置し、S パラメータ (10 MHz~10 GHz, Agilent E5071C) を測定することにより求めた。

3. 結果と考察

3.1 Fe 粒子分散複合材料の電気伝導率

図 3 (a) に、Fe 複合材料の電気伝導率 $\sigma (=1/\rho)$ の周波数スペクトルを示す。42 vol.% 複合材料の σ は、周波数の増加にともなって増加している。54, 59 vol.% 複合材料の σ は、低周波側で一定の値を示した

後、それぞれ 100 kHz, 10 MHz 付近より周波数に依存しはじめている。一方、63, 71 vol.% 複合材料については、測定周波数領域において σ はほぼ一定の値を示している。各複合材料の 100 Hz における σ の値を図 3 (b) に示す。粒子濃度の増加にともなって σ は増加し、 $\phi_c = 0.63$ (63 vol.%) 以上の複合材料では、 10^{-1} S/cm を超える値を示している。

Connor らは、カーボンブラックを樹脂中に分散させた導体-絶縁体複合材料の電気伝導率 σ の周波数特性について、導電性粒子の粒子濃度が、パーコレーション濃度 ϕ_c を境として、 σ の周波数特性が 2 つのタイプに分けられることを報告している¹⁹⁾。それによると、粒子濃度が ϕ_c より低い場合は、 σ は、対数-対数スケールでは一定の傾きで周波数に依存し、粒子濃度が ϕ_c に近い場合それより大きいときには、低周波では一定値を示すが、ある周波数以上では周波数に依存し、周波数の増加にともなって増加するとしている。このような σ の周波数特性の違いは、図 3 (a) に示す Fe 複合材料の σ の周波数スペクトルにおいても見られる。つまり、42 vol.% 複合材料の σ は、 ϕ_c より低い場合に対応し、 ϕ_c 以上の傾向は、54 vol.% 以上の複合材料において見られる。一方、我々のこれまでの金属粒子分散複合材料の研究において、 σ が 10^{-1} S/cm を超える複合材料では、複素誘電率の実数部 ϵ_r' が、低周波領域で負の値を示し、ある周波数以上で正となる誘電率特性を示した^{11,14)}。このような負の誘電率特性 (ENG 特性) は、金属において見られる特性であることから²⁰⁾、 10^{-1} S/cm を超える σ を示す金属粒子分散複合材料は、金属的電気特性を有すると考えられる。本研究における Fe 複合材料においても、63 vol.% 以上の複合材料は、 10^{-1} S/cm 以上の σ を示し、

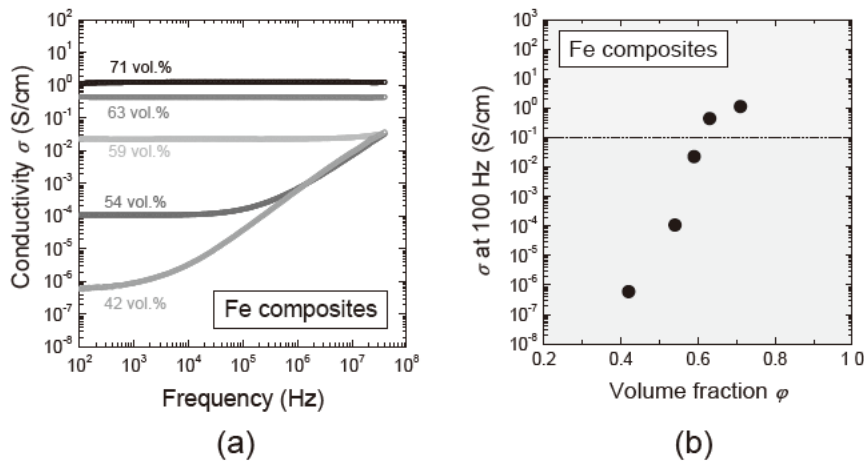


図3 Fe粒子分散複合材料の電気伝導率 σ の周波数スペクトル (a) と100 Hzにおける σ の粒子濃度依存 (b)

次節で示すように、68 vol.% 複合材料では、負の誘電率特性が観測された。また、図2 (b) の63 vol.% 以上の複合材料のSEM写真では、写真全体にわたる粒子同士の接触を確認することができる。以上のことから、粒子濃度が63 vol.% 以上のFe複合材料では、粒子同士の接触による電気的なパスが形成されており、金属的電気特性が実現されているものと考えられる。

3.2 Fe粒子分散複合材料の複素誘電率スペクトル

Fe複合材料の複素誘電率スペクトルを図4 ((a) 実数部 ϵ_r' , (b) 虚数部 ϵ_r'') に示す。粒子濃度の低い35 vol.% 複合材料では、 ϵ_r' は、10 MHzにおいて約32を示し、周波数増加にともなわずかに減少している。10 MHzにおいて約3を示す ϵ_r'' も、周波数に対してわずかに減少している。62 vol.% 以下の複合材料については、粒子濃度が増加すると、 ϵ_r' と ϵ_r'' はともに低周波領域の値が増加し、周波数の増加に対して

は、減少する傾向を示している。一方、68 vol.% 複合材料の ϵ_r' は、低周波領域で負の値を示し、特性周波数 f_0 ($=2.86 \times 10^9$ Hz) で値が負から正へと変化している。前節でも述べたように、これは金属的な誘電率特性であり、分散する金属粒子の接触に伴う電気的パスに起因するものである。

一般に、誘電率 ϵ_r' が負から正へと変化する周波数は、プラズマ周波数 f_p と呼ばれ、

$$f_p = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n_0 e^2}{m \epsilon_0}} \quad (1)$$

で与えられる²⁰⁾。ここで、 n_0 、 e 、 m は、それぞれ電子密度、電子の電荷、電子の質量である。金属では、電子密度が高いために、 f_p は紫外線領域に位置するが、電子密度が低下すると f_p も低下する。このように f_p が低周波化した状態は、低周波プラズマ状態と呼ばれる。図4に示す68 vol.% 複合材料もこのような

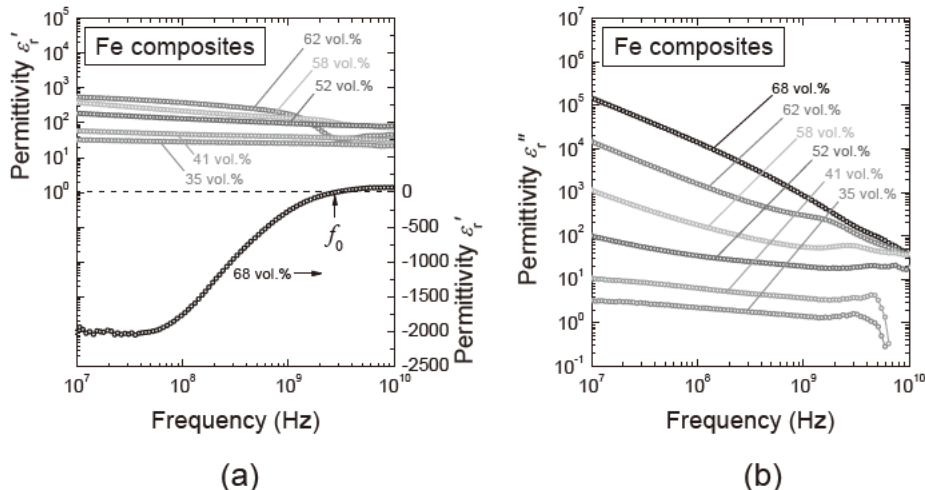


図4 Fe粒子分散複合材料の複素誘電率スペクトル ((a) : 実数部, (b) : 虚数部)

状態にあると考えられる。

低周波プラズマ状態にある複合材料の複素誘電率スペクトル ϵ_r は、Drude モデルを用いて以下のように表すことができる^{11,14,15)}。

$$\epsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - j\Gamma_D \omega} \quad (2)$$

ここで、 Γ_D 、 ω_p はそれぞれ減衰定数、プラズマ角周波数である。図 5 に、68 vol.% 複合材料の複素誘電率スペクトル ((a): 実数部, (b): 虚数部) を示す。実線は、式 (2) で示す誘電率の周波数分散式を用いて、測定で得た誘電率データに数値フィットして得

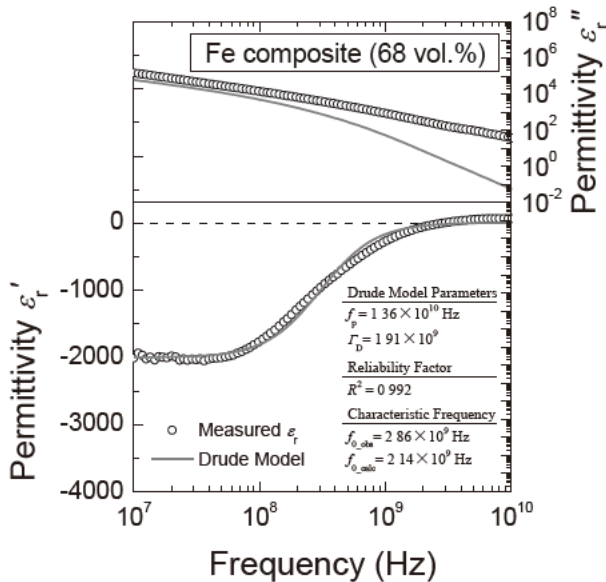
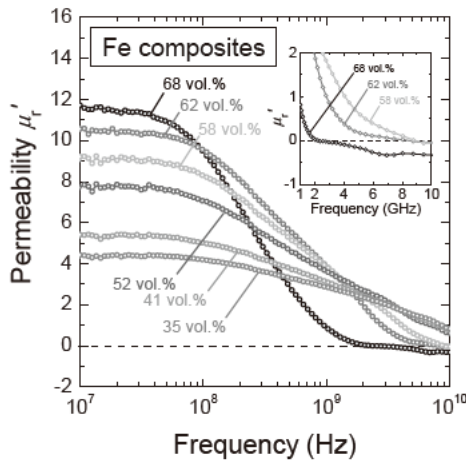
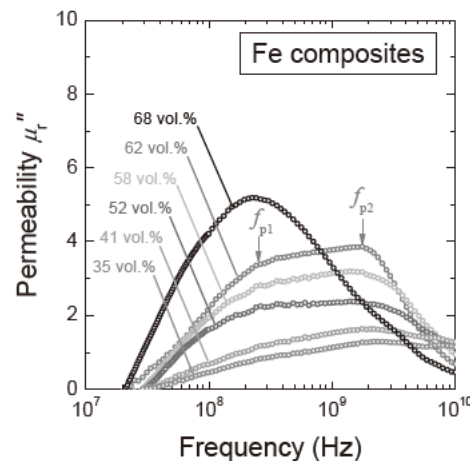


図5 68 vol.% 複合材料の複素誘電率スペクトル



(a)



(b)

図6 Fe 粒子分散複合材料の複素透磁率スペクトル ((a): 実数部, (b): 虚数部)

たものである。この数値解析から、プラズマ周波数 $f_p (= \omega_p/2\pi)$ 、特性周波数 $f_0 (= \sqrt{\omega_p^2 - \Gamma_D^2}/2\pi)$ 、及び減衰定数 Γ_D は、それぞれ 1.36×10^{10} Hz、 2.14×10^9 Hz、及び 1.91×10^9 と見積もられた。

3.3 Fe 粒子分散複合材料の複素透磁率スペクトル

図 6 に、Fe 複合材料の複素透磁率スペクトル ((a): 実数部 μ_r' , (b): 虚数部 μ_r'') を示す。62 vol.% 複合材料について、 μ_r' が 10 MHz で約 10.6 の値を示した後、100 MHz 付近より減少し始め、10 GHz で $\mu_r' = 0$ となっている。 μ_r'' は、それぞれ f_{p1} 、 f_{p2} で示される 300 MHz、2 GHz 付近で、2 つのピークを示している。10 MHz における μ_r' 値、また μ_r'' の最大値は、粒子濃度の減少とともに低下している。62 vol.% 以下の複合材料における μ_r' は、10 GHz までの周波数領域では正の値を示し、負の透磁率特性 (MNG 特性) は得られていない。一方、68 vol.% 複合材料の μ_r' は、数 10 MHz 付近から急激に減少し始め、2.38 GHz 付近から負の値を示し、MNG 特性が得られている (図 6 (a) 挿入図)。この比較的低い周波数からの μ_r' の減少は、68 vol.% 複合材料の電気伝導率 σ 、複素誘電率 ϵ_r を考慮すると、導電性の高さ起因する渦電流効果によるものと考えられる。 μ_r'' は、2 GHz 付近で約 5.2 の最大値を示している。

磁性粒子分散複合材料の複素透磁率の周波数分散は、磁壁共鳴とジャイロスピ共鳴 (スピン共鳴) の重ね合わせにより表すことができる²⁰⁾。

$$\mu_r = 1 + \frac{\chi_{d0}\omega_d^2}{\omega_d^2 - \omega^2 + j\omega\beta} + \frac{\chi_{s0}\omega_s(\omega_s + j\omega\alpha)}{(\omega_s + j\omega\alpha)^2 - \omega^2} \quad (3)$$

ここで、 χ_{d0} , χ_{s0} , 及び ω_d , ω_s は、磁壁共鳴、スピン共鳴の直流磁化率、及び共鳴角周波数である。また、 α , β は、それぞれ磁壁、及びスピンの運動に対する減衰項（ダンピング）を表す。この式（3）を、62 vol.% 複合材料の透磁率データにフィットすることで、その複素透磁率スペクトルにおける磁壁共鳴、及びスピン共鳴の寄与を見積もった。図7に示す破線、及び一点鎖線は、それぞれフィッティングから得られたパラメータをもとに計算した磁壁共鳴、及びスピン共鳴の透磁率分散曲線で、実線はそれらを足し合わせたものである。直流磁化率について、磁壁成分が $\chi_{d0} = 5.7$ 、スピン成分が $\chi_{s0} = 4.8$ となり、62 vol.% Fe 複合材料の透磁率では、磁壁の寄与の方が大きいことが明らかとなった。一方、共鳴周波数については、磁壁成分が $f_d (= \omega_d/2\pi) = 1.43 \times 10^9$ Hz、スピン成分が $f_s (= \omega_s/2\pi) = 3.05 \times 10^9$ Hz となり、スピン共鳴の方が高くなる結果となった。そのため、 μ_r'' の分散曲線におけるスピン成分が示すピークの方が、磁壁成分によるものより高周波に位置している（図7）。この結果から、62 vol.% 複合材料の μ_r'' スペクトルにおいて f_{p1} , f_{p2} で示されるピークは（図6（b））、それぞれ磁壁共鳴、スピン共鳴によるものと考えられる。また、図7に示す μ_r' の分散曲線について、磁壁成分が1 GHz 付近から負の値を示すのに対し、スピン成分は20 GHz まで負の値をとっていない。この結果は、Fe 粒子分散複合材料における数 GHz 付近の MNG 特性は、磁壁共鳴に起因することを示唆している。このことか

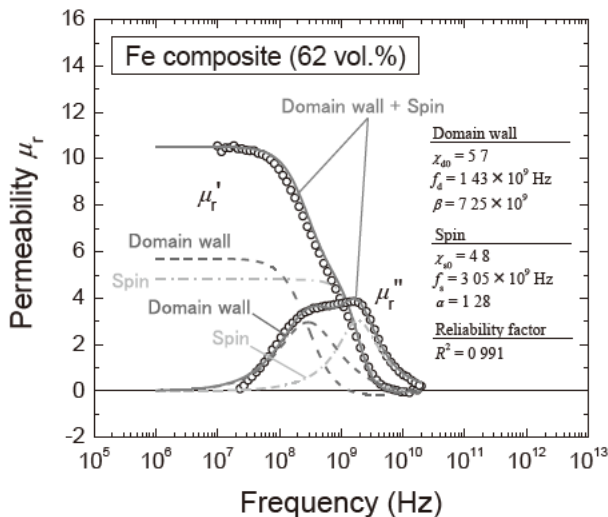


図7 62 vol.% 複合材料の複素透磁率スペクトル

ら、68 vol.% 複合材料で見られる負の透磁率スペクトルは（図6（a）挿入図）、磁壁共鳴によるものと考えられる。このように、68 vol.% 複合材料は導電性が高く、高周波領域における透磁率は渦電流による影響を受けるが、高周波磁界が侵入できる表皮深さの領域では磁壁共鳴が生じ、それにより GHz 領域で MNG 特性が得られているものと考えられる。

3.4 Fe 粒子分散複合材料による負の誘電率・透磁率スペクトル

図8に、68 vol.% 複合材料の複素誘電率、及び複素透磁率の実数部 ϵ_r' , μ_r' の周波数スペクトルを示す。2.86 GHz 以下で ENG ($\epsilon_r' < 0$) 特性が得られ、2.38 GHz 以上で MNG ($\mu_r' < 0$) 特性が得られている。以上のことから、低周波プラズマ状態にある68 vol.% Fe 複合材料において、狭帯域ではあるが、2.38~2.86 GHz の周波数領域で DNG ($\epsilon_r' < 0$, $\mu_r' < 0$) 特性が実現可能であることが明らかとなった。

4. まとめ

球状 Fe 粒子を含む Fe 粒子分散複合材料のマイクロ波領域における電磁気特性について検討を行った。粒子濃度が63 vol.% 以上の Fe 複合材料では、低周波プラズマ状態が実現し、金属的電気特性を示すことが明らかとなった。この低周波プラズマ状態にある68 vol.% 複合材料の複素誘電率の実数部 ϵ_r' は、特性周波数 $f_0 = 2.86 \times 10^9$ Hz 以下で負の値（ENG 特性）を示し、その周波数スペクトルは、Drude モデルにより記述することができる。また、68 vol.% 複合材料にお

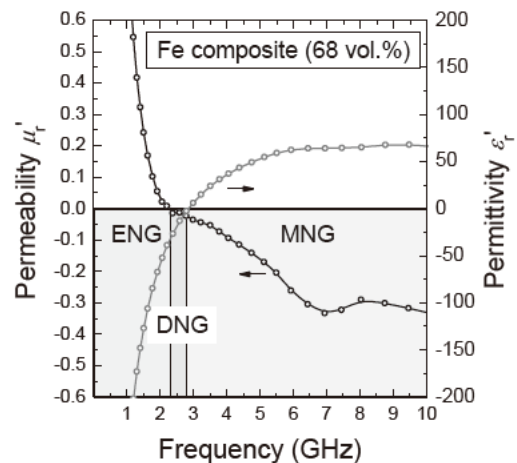


図8 Fe 粒子分散複合材料 (68vol.%) による DNG ($\epsilon_r' < 0$, $\mu_r' < 0$) スペクトル

いては、磁壁共鳴による負の透磁率 (MNG 特性) スペクトルが 2.38 GHz 以上で観測され、それにより、2.38~2.86 GHz の周波数領域で DNG ($\epsilon_r' < 0$, $\mu_r' < 0$) 特性が得られた。62 vol.% 複合材料の複素透磁率スペクトルは、磁壁共鳴、及びスピン共鳴をもとにした透磁率分散式により記述でき、スピンより磁壁の寄与の方が大きいことが分かった。

謝 辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 JP16K06758, JP17H00820 の助成を受けて行われた。

参考文献

- 1) V. G. Veselago: The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of ϵ and μ , *Sov. Phys. Usp.*, 10, 509-514 (1968).
- 2) J. B. Pendry, A. J. Holden, D. J. Robbins and W. J. Stewart: Magnetism from conductors and enhanced non-linear phenomena, *IEEE Trans. Microwave Theory and Tech.*, 47 (11), 2075-2084 (1999).
- 3) J. B. Pendry, A. J. Holden, W. J. Stewart and I. Youngs: Extremely low frequency plasmons in metallic mesostructures, *Phys. Rev. Lett.*, 76, 4773-4776 (1996).
- 4) D. R. Smith, W. J. Padilla, D. C. Vier, S. C. Nemat-Nasser and S. Schultz: Composite medium with simultaneously negative permeability and permittivity, *Phys. Rev. Lett.*, 84, 4184-4187 (2000).
- 5) R. A. Shelby, D. R. Smith and S. Schultz: Experimental verification of a negative index of refraction, *Science*, 292, 77-79 (2001).
- 6) A. N. Lagarkov, S. M. Matytsin, K. N. Rozanov and A. K. Sarychev: Dielectric properties of fiber-filled composites, *J. Appl. Phys.*, 84, 3806-3814 (1998).
- 7) 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).
- 8) T. Kasagi, T. Tsutaoka and K. Hatakeyama: Negative permeability spectra in Permalloy granular composite materials, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 172502-1 - 172502-3 (2006).
- 9) C. Mitsumata, S. Tomita: Negative permeability of magnetic nanocomposite films for designing lefthanded metamaterials, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 223104-1 - 223104-3 (2007).
- 10) 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).
- 11) T. Tsutaoka, T. Kasagi, S. Yamamoto and K. Hatakeyama: Low Frequency plasmonic state and negative permittivity spectra of coagulated Cu granular composite materials in the percolation threshold, *Appl. Phys. Lett.*, 102, 181904-1 - 181904-4 (2013).
- 12) 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).
- 13) Q. Hou, K. -L. Yan, R. -H. Fan, Z. -D. Zhang, M. Chen, K. Sun and C. -B. Cheng: Experimental realization of tunable negative permittivity in percolative Fe₇₈Si₉B₁₃/epoxy composites, *RSC Adv.*, 5, 9472-9475 (2015).
- 14) T. Tsutaoka, K. Fukuyama, H. Kinoshita, T. Kasagi, S. Yamamoto and K. Hatakeyama: Negative permittivity and permeability spectra of Cu/yttrium iron garnet hybrid granular composite materials in the microwave frequency range, *Appl. Phys. Lett.*, 103, 261906-1 - 261906-5 (2013).
- 15) H. Massango, T. Tsutaoka, T. Kasagi, S. Yamamoto and K. Hatakeyama: Coexistence of gyromagnetic resonance and low frequency plasmonic state in the submicron Ni granular composite materials, *J. Appl. Phys.*, 121, 103902 -1 - 103902 - 4 (2017).
- 16) X. Zhang, T. Ekiert, K. M. Unruh, J. Q. Xiao, M. Golt and R. Wu: High frequency properties of polymer composites consisting of aligned Fe flakes, *J. Appl. Phys.*, 99, 08M914-1 - 08M914-3 (2006).
- 17) S. Hussain: Negative permeability from random

-
- particle composites, *J. Magn. Magn. Mater.*, 428, 1 - 5 (2017).
- 18) 徳永俊彦, 福田秀隆, 笠置映寛, 蔦岡孝則, 門松秀興: 低温用磁化測定装置の開発, 広島大学学校教育学部紀要, II, 19, 103-107, (1997).
- 19) Connor, M. T., Roy, S., Ezquerra, T. A. and Calleja, F. J. B.: Broadband ac conductivity of conductor-polymer composites, *Phys. Rev. B*, 57, 2286-2294, (1998).
- 20) 村尾 剛: 固体物理学, 共立出版, p196, (1985).
- 21) 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).