

令和 2 年 7 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06793

研究課題名（和文）次世代鉄系酸化物磁石開拓のための汎用強磁性核共鳴法実証機の開発

研究課題名（英文）Design of general-purpose ferromagnetic nuclear resonance spectrometer to develop hard ferrite magnets for future generation

研究代表者

中村 裕之（Nakamura, Hiroyuki）

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：00202218

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：既存の広幅広帯域NMRスペクトロメータの構成部品を一部置き換えて周波数高速可変型完全無同調 NMRスペクトロメータの原理の実証機を作製した。同装置を用いて、フェライト磁石母材の ^{57}Fe 強磁性核共鳴を測定し、周波数高速可変型完全無同調装置の強磁性核共鳴に対する有効性を確認した。さらにCo置換高性能フェライト磁石の ^{59}Co -NMR実験を国際共同研究として行い、強磁性核共鳴実験が局所磁気異方性を選択的に知るためプローブとして適することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

強磁性体のNMRは古典的な使い古された実験手法であるが、専用装置の開発が不十分であるため、その有効性が認識されていない。本研究では強磁性核共鳴に特化した周波数高速可変型完全無同調NMRスペクトロメータのコンセプトマシンの開発を行い、同装置の磁性材料開発研究での有用性を示すと同時に本格的な装置開発の必要性を強調した。

研究成果の概要（英文）：A demonstration machine of fast frequency-variable and non-tuned NMR spectrometer has been developed by modifying a conventional broad-linewidth and wide-band NMR spectrometer. It was applied to measure ^{57}Fe ferromagnetic nuclear resonance of the ferrite hard magnet to confirm the validity of the principle. In addition, ^{59}Co nuclear resonance experiments for the Co-substituted high-performance ferrite magnets were performed as an international collaborative work, which demonstrates that the ferromagnetic nuclear resonance is appropriate to probe selectively the local magnetic anisotropy in the Co-substituted ferrite magnets.

研究分野：磁性材料

キーワード：強磁性核共鳴 核磁気共鳴 フェライト磁石 磁気異方性

1. 研究開始当初の背景

永久磁石はエネルギー変換部をはじめとして電化製品の至る所に使われ、その高性能化・低価格化・安定供給は社会的意義が大きい。近年、様々な社会的要因により、永久磁石の高機能化や新素材開拓の機運が高まっている。そのためには、物質の磁性の原子・電子レベルでの理解、言い換えれば微視磁性の適切な評価法、が不可欠である。

磁石材の磁性の大部分は鉄に起因するため、結晶内の鉄原子の磁性の微視的評価は重要である。そのための優れた評価手法として、中性子回折、XMCD、共鳴磁気X線散乱などがあるが、これらは原子炉や加速器、放射光等の大型施設を必要としコストが高く、また物質開発現場でのリアルタイムの評価には向かない。そのため旧来研究室レベルでは ^{57}Fe メスバウア分光が簡便な手法として重宝されてきた。 ^{57}Fe メスバウア分光とは放射性的鉄(励起状態の鉄)が通常の鉄(基底状態)に減衰するとき放射されるガンマ線を試料に共鳴吸収させることを通じて、試料内の鉄原子の局所的な磁性を知る方法であり、実験が簡便であるため、汎用手法として定着している。しかし、永久磁石母材のように結晶学的に異なる鉄サイトが多数存在する物質ではメスバウア分光の欠点が目立つ。例えば、(1)鉄の励起状態の寿命で決まる分解能に限界があり、類似の磁気的環境を区別するのが困難である、(2)鉄の励起状態の核スピンの $3/2$ であり、いわゆる核四重極効果(電氣的相互作用)が共存するため、磁気的情報のみを純粋には引き出せない。等がある。実際、複数の鉄サイトがある結晶(例えばフェライト磁石母材のM型フェライトでは5つのFeサイトが存在)では、各サイトの信号が重なったスペクトルが観測され、各サイトの情報を引き出すには、数十個のパラメータフィッティングが必要となる。時にはそのような解析を経て得られた信頼性の低い情報が独り歩きすることもある。

以上のような欠点を回避できる実験手法として本研究では ^{57}Fe 核の強磁性核共鳴(強磁性体のNMR)を提案する。強磁性核共鳴法はメスバウア分光と同等な情報を与えるが、(1)メスバウア分光と異なり、基底状態の核の準位のみが関与するので、分解能が格段に高い、(2)基底状態の核スピンの $1/2$ であるため、核四重極効果が関与せず、磁氣的相互作用のみを純粋に抽出できる、といったメリットがある。強磁性NMRの特殊性(例えば、磁壁と磁区の信号の共存)から、その有用性に否定的な意見を持つ研究者もいるが、それはほとんど誤解に基づくものである。いずれにせよ、強磁性核共鳴法が汎用手法となり得なかったのは、強磁性体では異なる鉄サイトの磁性(内部磁場)が広く分布し、広い周波数(エネルギー)範囲のスキャンが必要で、多大な労力と時間および熟練と専門的知識を要するためである。実はこの欠点は極めて単純な発想の転換で克服できる。

一般に、強磁性体では、原子核位置での内部磁場の分布に伴い、NMR信号が広い周波数範囲に分布する。NMRはラジオ波領域の電磁波を用いた共鳴実験なので、ある周波数で信号を観測するには、通常はその周波数で共振回路の同調をとる。現在国内で流通している固体NMR装置を用いて必要なS/N比を得るには、この同調操作を全周波数点で行う必要があり、そのことが強磁性体のNMR実験を極端に複雑にしている。この複雑さを避ける最も単純な方法は装置全体を無同調化することである(最近のスペクトロメータの送受信部は既にワイドバンド化されているので、実際にはプローブヘッドのみを無同調化すればよい)。しかし一方で、広帯域測定での無同調化は回路のQ値を意図的に下げることの意味し、それは同時に感度を著しく劣化させる。従って、無同調式には、一見、全くメリットがないように見える。感度の劣化を補いS/N比を上げる唯一の方法は統計精度を上げること、すなわち積算を増やすことであるが、一般には核スピン系の緩和時間より十分長い待機時間が必要であるため、積算の高速化(くりかえし時間の短縮)には限界がある。感度の劣化を補うに十分な積算を行うには膨大な測定時間が必要であり現実的でない。しかし、この困難は、周波数領域に広がったスペクトルを観測する場合に限り、以下の通り克服可能である。すなわち、従来法ではある周波数で同調をとり、その周波数で多数回の信号積算を行い、次に別の周波数に移って再び同調をとりまた積算を行う、という作業を繰り返す。これに対して、測定ごとに周波数を別の周波数に変更すればよい。実際には隣接点への移動ではなく、十分に離れた点へのジャンプを繰り返す。この場合、ある特定の周波数の共鳴を担っている核スピンと別の周波数の共鳴を担っている核スピンの間の相互作用が無視できるため、原理的には緩和時間分の待機時間が不要になり、結果的に従来法に比べて極めて高速のくり返し積算が可能になる。また、同調に要する時間ロスもなくなる。以上2つの効果により「周波数領域に広がった共鳴の測定では」同一測定時間でのS/N比は従来法より無同調法に軍配が上がるのである。プローブヘッドの同調を機械化したスペクトロメータを用いてフェライト磁石母材のSrフェライトの ^{57}Fe スペクトルを測定すると1日以上かかるが、周波数高速可変機構を用いてくり返し時間を極限まで短縮すれば、同程度のS/N比を得るのに1桁程度(あるいはそれ以上)の時間短縮が期待できる。

将来的な目標は、十分なスイッチング速度を持つ周波数高速可変型完全無同調NMRスペクトロメータを開発し、強磁性核共鳴法を磁性材料開発のための汎用手法として提示することである。従来機からの改変点はRF信号の発生と観測信号の演算処理を一体化して高速化することであるが、十分な高速化を実現するには構成装置間データ伝送の高速化が必須でマイクロプロセッサを組み込んだ一体的なデジタル信号処理が必要である(装置メーカーと開発を協議中)。本研究では、その準備段階として(極端な高速化は追求せず)原理の実証機を汎用装置の組合せで実現する。すなわち、市販の計測機器(RF信号発生器等)と送受信系のアナログ

回路部分（メーカー特注品）を組み合わせてシステムを作製し、同時に計測ソフトウェアを開発する。同調型の従来機と同程度のパフォーマンス（S/N 比）を持つ装置の開発を想定する。同装置を用いて、我々が研究対象としているフェライト磁石母材の ^{57}Fe -NMR を測定し、手法の有効性を確認する。

2. 研究の目的

本研究では、国内で流通している固体 NMR スペクトロメータとは測定法・データ処理法が異なり、特に周波数領域に広がったスペクトルの観測に適した「周波数高速可変型完全無同調装置」を開発し、強磁性核共鳴法の著しい簡便化・汎用化を目指す。将来的には装置メーカーとの商品開発展開を想定するが、本研究では汎用品の組合せで可能な範囲で実証機を作製し、手法の有用性を関連分野の研究者・開発者にアピールする。それをもって ^{57}Fe メスバウア分光に勝る汎用微視磁性評価法とし、鉄系酸化物磁石の母材開拓・高機能化を加速する。

3. 研究の方法

既存の広幅広帯域 NMR スペクトロメータの構成部品を一部置き換え「周波数高速可変型完全無同調 NMR スペクトロメータ」の原理の実証機を作製する。すなわち、市販の計測機器（RF 信号発生器、パルス発生器、A/D コンバータ等）と送受信系のアナログ回路部分（メーカー特注品）を組み合わせてシステムを構築する。同時に、無同調ハイパス型のプローブヘッドを自作し、計測ソフトウェアを開発する。同装置を用いて、鉄系酸化物磁石母材の ^{57}Fe -NMR を測定し、周波数高速可変型完全無同調装置の強磁性核共鳴に対する有効性を確認し、さらには同手法の磁性材料開発分野での有用性をアピールする。

4. 研究成果

周波数高速可変型無同調NMRスペクトロメータ実証機の開発・検証として、(1) 暫定的なスペックを想定した従来品スペクトロメータ本体ハードウェアの改造、(2) 改造した現有既製品スペクトロメータの測定手順変更による全自動測定、および (3) 無同調測定用プローブヘッドの作製、を行った。(1) の具体的な内容は、送受信機内の一部のコンポーネント（アナログおよびデジタルコントロール部）の置き換えおよび増設であり、インターフェースを現行の USB2.0 とは別により高速の USB3.0 を加え、それに合わせてデータの吐き出し方式を変更したこと、および RF 信号を外部から入力できるようにしたことである。受信機の改造は従来機のメーカーに依頼し行った。(2) に関しては、測定プログラムの開発を行い、周波数高速可変型無同調測定を永久磁石母材の M 型フェライトの ^{57}Fe -NMR に適用し、その有用性を実際に検証した。(3) に関しては、ハイパス型の無同調プローブヘッドを自作した。実証機の開発・検証の過程は学会や研究会等で公表し、磁性材料開発分野での無同調 NMR の有用性をアピールした [1]。

^{57}Fe 核の強磁性スペクトルを想定した 200 MHz 付近までの測定では、当初の予定通り原理が検証されたため、本来の目的に加えて、新たに ^{59}Co 核共鳴を想定した 600 MHz 付近まで周波数拡張を目指した。その場合のボトルネックはその周波数域をカバーするワイドバンドアンプの導入である。それを既製品として購入しようとするると1000万円弱の予算が想定され、本研究申請時点では全く想定外であった。しかし、試みとして、海外で流通しはじめている安価な通信用汎用ユニットアンプを流用して、ワイドバンドパワーアンプを作製することを検討した。通信用ユニットアンプの中古品を海外の業者より手に入れ、それを日本の高周波装置メーカーに依頼し NMR 用パルスアンプに改造した。その結果、十分実用に耐えうる広帯域パワーアンプを低コストで開発できた。このことは低予算で強磁性 Co の核共鳴が可能であることを意味し、今後の Co-NMR を想定した実機開発に役立つと考えられる。

以上の成果をもとに、今後は、データ演算部ハードウェアを高周波機器メーカーとともに開発し最終的な汎用装置の実用化を目指す。

ところで、Co 置換 M 型フェライト磁石の異方性増強機構を解明するためには Co-NMR が有効である。しかし、Co の強磁性 NMR はその周波数域が広いため、既存の装置や本研究で開発した装置では対応できない。そこで、装置開発と合わせて、フランス・ストラスブールの無同調 NMR 装置を用いた国際共同研究を行った。その結果、Co のサイト占有率や局所異方性や軌道磁気モーメントの試料依存性に関して極めて有用な実験結果が得られ、Co 占有サイトと磁気異方性の関連を明確に示すことができた。このことは希少金属である Co の効率利用に繋がる情報を与え、次世代鉄系酸化物磁石開発における意義は大きい。その結果を原著論文 [2] や日本語の解説記事 [3] として公開し、局所異方性プローブとしての強磁性核共鳴の有用性や無同調周波数高速可変核共鳴装置の開発の意義をアピールした。

[1] 例えば、JST 新技術説明会 「磁性材料の評価手法としての強磁性NMRとその汎用化の試み」 https://shingi.jst.go.jp/list/kyousou/2017_kyousou.html

[2] H. Nakamura et al., J. Phys.: Mater. 2, 015007 (2019).

[3] 中村裕之, 粉体および粉末冶金 67, 78 (2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 H. Nakamura, T. Waki, Y. Tabata, C. Meny	4. 巻 2
2. 論文標題 Co site preference and site-selective substitution in La-Co co-substituted magnetoplumbite-type strontium ferrites probed by ⁵⁹ Co nuclear magnetic resonance	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Phys.: Mater	6. 最初と最後の頁 015007/1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/2515-7639/aaf540	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 中村裕之	4. 巻 67
2. 論文標題 Co置換M型フェライト磁石中のCoの役割： ⁵⁹ Co-NMRによる研究	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 粉体および粉末冶金	6. 最初と最後の頁 78-83
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2497/jjspm.67.78	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 J. Inoue, H. Nakamura, H. Yanagihara	4. 巻 3
2. 論文標題 Local strain dependence of uniaxial magnetic anisotropy in M-type ferrites	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 T. Magn. Soc. Jpn. (Special Issues)	6. 最初と最後の頁 12-18
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 0.20819/msjtmsj.19TR303	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 9件／うち国際学会 5件）

1. 発表者名 H. Nakamura
2. 発表標題 Science for industry: Recipe for low-cost magnet
3. 学会等名 The 6th International Conference for Young Researchers for Basic and Applied Science（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村裕之, 和氣剛, 田畑吉計, C. Meny
2. 発表標題 La-Co共置換M型Srフェライトにおけるサイト選択Co置換:59Co-NMRによる研究
3. 学会等名 第42回日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高尾健太, 和氣剛, 田畑吉計, 中村裕之
2. 発表標題 永久磁石材料の微視的評価に向けた強磁性無同調NMRシステムの開発
3. 学会等名 第41回日本磁気学会学術講演会(大学伊都キャンパス)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中村裕之
2. 発表標題 La-Co置換M型フェライトの構造と磁性:基礎研究の立場から
3. 学会等名 日本バンド磁性材料協会第91回技術例会(東京)(招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中村裕之
2. 発表標題 磁性材料の評価手法としての強磁性NMRとその汎用化の試み
3. 学会等名 JST産学共創基礎基盤研究プログラム 磁石 新技術説明会 ~解析・分析技術~(招待講演)
4. 発表年 2018年

1 . 発表者名 H. Nakamura
2 . 発表標題 Origin of magnetic anisotropy enhancement in ferrite magnet
3 . 学会等名 International Conference on Materials Science and Engineering Recent Advances and Challenges (ICMSE-RAC), Alexandria, Egypt (招待講演)(国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 H. Nakamura, S. Okazaki, T. Waki, Y. Tabata, M. Kato and K. Hirota
2 . 発表標題 Control of cobalt content in La-Co co-substituted magnetoplumbite-type strontium ferrite
3 . 学会等名 JSPM International Conference on Powder and Powder Metallurgy (JSPMIC2017), Kyoto, Japan (招待講演)(国際学会)
4 . 発表年 2017年

1 . 発表者名 H. Nakamura, T. Waki, Y. Tabata et al.
2 . 発表標題 Renewed basic aspects of magnetoplumbite-type ferrites as base materials of the permanent magnet
3 . 学会等名 International Union of Materials Research Societies - The 15th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM2017), Kyoto, Japan (招待講演)(国際学会)
4 . 発表年 2017年

1 . 発表者名 H. Nakamura
2 . 発表標題 Renewed basic aspects of hexagonal ferrites as base materials of the iron-based permanent magnet
3 . 学会等名 One Day Joint Seminar "Materials Science and Engineering: Applications and Fabrication", Assiut, Egypt (招待講演)
4 . 発表年 2017年

1. 発表者名 H. Nakamura, T. Waki, Y. Tabata, C. Meny
2. 発表標題 Guiding principle for high-performance Co-doped ferrite magnet
3. 学会等名 Joint European Magnetic Symposia (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村裕之, 西田浩紀, 和氣剛, 田畑吉計, C. Meny
2. 発表標題 Co置換M型フェライトにおける Co のサイト選択性: 59Co-NMR による研究
3. 学会等名 第43回日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村裕之, 和氣剛, 田畑吉計
2. 発表標題 物性科学視点のフェライト磁石高性能化指針
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2019年度春季大会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村 裕之, 和氣 剛, 田畑 吉計, 太田 寛人
2. 発表標題 Co置換M型フェライトのCoの役割とサイト選択Co置換
3. 学会等名 日本金属学会第166会講演大会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

JST 新技術説明会 発表技術アーカイブス
産学共創基礎基盤研究プログラム 磁石 新技術説明会 ~解析・分析技術~
「磁性材料の評価手法としての強磁性NMRとその汎用化の試み」

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	和氣 剛 (WAKI Takeshi)		