

令和 4 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2021

課題番号：18K13989

研究課題名（和文）高性能磁性セラミックスの開発研究

研究課題名（英文）Development research on high performance magnetic ceramics

研究代表者

生井 飛鳥（Namai, Asuka）

東京大学・大学院理学系研究科（理学部）・准教授

研究者番号：40632435

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：高保磁力化や高周波化に対するニーズが高い磁性セラミックスについて、磁気異方性の大きいエプシロン酸化鉄をベース材料として、金属置換により高性能、新機能を実現することを目的として研究を行った。金属置換による保磁力の増大および、自然共鳴現象による高周波電磁波吸収の広帯域化、コンポジット化による吸収特性の高性能化等を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

磁性セラミックスは、最も多く身の回りで用いられている磁性材料であるが、一般に磁気異方性が金属磁性材料と比べると小さく、その向上は材料分野において重要な命題の一つである。本研究課題で開発した磁性セラミックスは、磁気異方性の増大によりハード磁性体としての性能向上につながるものである。また、利用が拡大している高い周波数での電磁波吸収特性の実現、吸収特性の広帯域化および外場制御は、電磁環境保全技術につながることで期待される。

研究成果の概要（英文）：In this project, magnetic ceramics, which are in high demand for high coercivity and high frequency, were studied with the aim of realizing high performance and new functions by metal substitution using epsilon iron oxide, which has large magnetic anisotropy, as a base material. An increase in coercivity by metal substitution, broadband absorption of high-frequency electromagnetic waves by natural resonance phenomenon, and high performance in absorption characteristics by compositing were achieved.

研究分野：物性化学

キーワード：磁性セラミックス ハード磁性 金属置換 磁気特性 電磁波吸収特性

1. 研究開始当初の背景

磁性セラミクスは、最も多く身の回りで用いられている磁性材料であるが、一般に保磁力が金属磁性材料と比べると小さく、その向上は材料分野において重要な命題の一つである。東京兎大学の太越らが見出したイプシロン酸化鉄 ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) は、ナノサイズで安定相として発現する酸化鉄 Fe_2O_3 の多形の一つであるが、既存の磁性セラミクスの保磁力の3倍以上もの大きな保磁力を示し、その値は希土類磁石にも匹敵する大きさであることから注目を集めている。また、この材料は最小ハード磁性セラミクスであることや、高周波電磁波吸収特性、強磁性-強誘電、非線形磁気光学効果、触媒特性など多様な機能性を示し、高い可能性を秘めた材料であることが明らかとなってきた。磁性セラミクスにおける高保磁力化や高周波化に対するニーズは高い。既存の磁性セラミクスの開発では、金属置換による性能向上に多大な技術開発がなされ今日に至っており、金属置換は最も有効な手段の一つである。

2. 研究の目的

本研究課題では、イプシロン酸化鉄をベースマテリアルとして、金属置換により高性能、新機能を実現することを目的として研究を行った。具体的には、保磁力の増大、磁性体最高周波数で起こる自然共鳴現象（バルク磁化の歳差運動と電磁波の共鳴現象）の広帯域化を目的とした物質開発を行った。

3. 研究の方法

本研究は、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をベースマテリアルとした高性能磁性セラミクスの開発のために、種々の金属イオンで鉄 (III) イオンを置換した物質の合成を行った。イプシロン相が安定相として発現するサイズ領域は、置換する金属によっては狭いことも予想されるため、なるべく粒子サイズ分布を小さく制御できる合成法が有効であると考えられる。そのため、近年開発した手法の一つで、粒子サイズ分布を20~30%に抑えられる手法である、酸化水酸化鉄ナノ粒子をシリカで被覆して焼成することで、イプシロン相を生成させる手法を中心に検討した。置換金属としては、一イオン異方性の大きな金属イオンを中心に検討することとした。X線回折による結晶構造解析を用いて、生成した相および置換サイトの同定を行う。また、粒子サイズおよびそのばらつきを調べるため、透過型電子顕微鏡を用いて形状観察を行うとともに、粒子ごとの組成分析を行った。超伝導量子干渉計を用いて、キュリー温度、飽和磁化、保磁力などを評価するとともに、テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) を用いてミリ波帯の電磁波吸収特性を調べた。

4. 研究成果

1) 一イオン異方性を有する金属イオン置換による保磁力の向上と自然共鳴現象の広帯域化

一イオン異方性を有する Ru (III) イオンでイプシロン酸化鉄の鉄 (III) イオンを置換した磁性セラミクスの合成を行った。酸化水酸化鉄ナノ粒子と水酸化ルテニウムがシリカマトリックス中に分散した前駆体試料をゾルゲル法により合成し、大気中で焼成したのち、シリカマトリックスを化学エッチングで除去することにより試料を得た。誘導結合プラズマ質量分析、および透過型電子顕微鏡のエネルギー分散型X線分光法によって物性評価を行った。

透過型電子顕微鏡による形態観察から得られた試料は平均粒径20ナノメートルのナノ粒子であることが分かった。X線回折パターンはルテニウム置換型イプシロン酸化鉄が、斜方晶系の結晶構造（空間群： $Pna2_1$ ）であることを示した。X線回折パターンのリートベルト解析により、ルテニウムイオンが、結晶構造中の4つの非等価鉄サイト（A、B、C、Dサイト）のうち、正八面体に近いCサイトを選択的に置換することを示唆していた。これは第一原理計算による予測

とも一致していた。磁気ヒステリシス測定により、0.7%のルテニウム置換で、室温における保磁力が15%増大することを観測した。これはルテニウムイオンの一イオン異方性に起因していると考えられる。

次に、強い一イオン異方性を持つコバルトイオンに着目した。電荷補償のために平均価数が3価になるよう共置換を行った。合成には、前述の酸化水酸化鉄ナノ粒子と置換金属の水酸化物がシリカマトリックス中に分散した前駆体試料を合成する方法と、金属塩水溶液の中和により金属水酸化物がシリカマトリックス中に分散した前駆体試料を合成する方法を検討した。大気中で焼成したのち、シリカマトリックスを化学エッチングで除去することにより試料を得た。いずれの合成法でもTi-Co共置換型イプシロン酸化鉄が得られたことが、XRDパターンから確認された。リートベルト解析によりTiとCoはイプシロン酸化鉄の四配位Dサイトを置換していることが示唆された。室温で磁気ヒステリシスを示し、保磁力は置換量の増加とともに20kOe(無置換)から8kOe(5%置換)まで変化した。自然共鳴によるミリ波吸収特性に関してはTHz-TDSで測定を行った。3%置換試料ではピーク周波数は140GHzで半値全幅は15GHzであり、5%置換試料ではピーク周波数は121GHzで半値全幅は24GHzであった。観察された保磁力および共鳴周波数の減少は、Ti-Co置換による磁気異方性の減少によると考えられる。Coの一イオン磁気異方性の方向が、イプシロン酸化鉄の磁気異方性の方向とほぼ直交しているために、系の磁気異方性を相殺していることが分子軌道計算から示唆されている。また、Ti-Co置換が、隣接Feイオン上のスピンの作用する磁気異方性に違いを生じさせ、共鳴吸収の起源であるスピンの歳差運動に差異が生じて共鳴線幅が広がったと考えられる。なお、本材料の様にブロードな共鳴吸収を示す磁性材料は広い周波数範囲でノイズ抑制効果を達成できるためミリ波吸収体としての可能性がある。

2) 伝導性材料とのコンポジット化による高性能ミリ波吸収特性の実現

金属置換型イプシロン酸化鉄(絶縁体)に、電気伝導性を示すセラミクスをコンポジット化することによる高性能化を検討した。(1)の成果より、二価コバルトイオンを置換金属に含み、ブロードバンドなミリ波吸収特性を示す多元金属置換型イプシロン酸化鉄を用いた。伝導性セラミクスとしては、マグネリ型酸化チタンに着目した。マグネリ型酸化チタンは二酸化チタンを還元焼成することにより得られ、約2 μm の大きさのサンゴ状の粒子の中に十数nmのサイズのドメインが観察された。このマグネリ型酸化チタンの、その表面を多元金属置換型イプシロン酸化鉄で被覆することにより、ミリ波帯域で高誘電特性を発現することを見出した。金属置換型イプシロン酸化鉄によりマグネリ型酸化チタン粒子間のパーコレーションを抑制できたこと、マグネリ型酸化チタンにおけるナノサイズのドメイン形成によりキャリアの移動が抑制されたことで、高誘電特性が発現したと考えられる。また、位相整合を利用することにより、200 μm 以下の厚みの試料で99%の吸収が実現できることを見出した。

3) 磁場による自然共鳴周波数の制御

ロジウム置換型イプシロン酸化鉄ナノ磁性体を合成し、THz-TDSを用いてミリ波吸収特性における外部磁場印加効果を測定した。試料は酸化水酸化鉄と硝酸ロジウムを出発原料としたゾルゲル法により合成した。THz-TDSによる透過測定から、得られた試料が200GHz超のミリ波吸収周波数を有することを観測した。次に、コイル電流でも発生可能な大きさの磁場を印加することで、4-6GHzの自然共鳴周波数のシフトを達成した。また磁場の向きを反転させると、周波数シフトの符号もスイッチングすることを観測した。このように、外場によるミリ波吸収性能のスイッチングの可能性を見出すに至った。

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 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kinugawa Rina, Imoto Kenta, Futakawa Yuhei, Shimizu Shoma, Fujiwara Rei, Yoshikiyo Marie, Namai Asuka, Ohkoshi Shin-ichi	4. 巻 23
2. 論文標題 Highly Efficient Broadband Millimeter Wave?Absorbing Ultrathin Films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Engineering Materials	6. 最初と最後の頁 2001473 ~ 2001473
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adem.202001473	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 Asuka Namai, Koreyoshi Ogata, Marie Yoshikiyo, and Shin-ichi Ohkoshi	4. 巻 93
2. 論文標題 Broadband-Millimeter-Wave Absorber Based on $(\text{TiIVCoII})\text{xFeIII}2 - 2\text{xO}3$ for Advanced Driver Assistance Systems	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 20-25
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190254	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 Namai Asuka, Ohkoshi Shin ichi	4. 巻 24
2. 論文標題 Crystal structure and magnetic properties of $\text{-RuxFe}2\text{-xO}3$ nanosize hard ferrite	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 11880 ~ 11884
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201802771	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5件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 A. Namai, M. Yoshikiyo, S. Ohkoshi
2. 発表標題 Broadband-millimeter-wave absorber based on Ti-Co substituted -iron oxide
3. 学会等名 65th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Material (MMM2020) (国際学会) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 生井飛鳥, 大越慎一
2. 発表標題 イプシロン酸化鉄の磁気特性と高周波ミリ波吸収特性
3. 学会等名 高周波磁性材料の実用化のための技術動向調査専門委員会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Asuka Namai, Marie Yoshikiyo, Shin-ichi Ohkoshi
2. 発表標題 Coercive field enhancement effect by ruthenium substitution in ϵ -iron oxide nanomagnet
3. 学会等名 Phase Transition and Dynamical Properties of Spin Transition Materials (PDSTM2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Asuka Namai, Shin-ichi Ohkoshi
2. 発表標題 Large coercive field of ruthenium substituted ϵ -iron oxide nanomagnet
3. 学会等名 2019 Joint MMM-Intermag Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 生井飛鳥, 吉清まりえ, 大越慎一
2. 発表標題 イプシロン酸化鉄ハード磁性フェライトの金属置換サイト位置効果
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 大越慎一, 生井飛鳥	4. 発行年 2020年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 252
3. 書名 最新ミリ波吸収, 遮蔽, 透過材の設計・実用化技術	

1. 著者名 二川優平, 生井飛鳥, 大越慎一	4. 発行年 2020年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 318
3. 書名 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 -	

1. 著者名 大越慎一, 生井飛鳥	4. 発行年 2019年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 9
3. 書名 高周波対応部材の開発動向と5G、ミリ波レーダーへの応用	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>参考URL https://researchmap.jp/Asuka_NAMAI https://www.researchgate.net/profile/Asuka-Namai-2</p>
--

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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------