研 究

 $(Y_{1-x}Sm_x)_2Fe_{14}B$ 化合物の自然共鳴と電磁波吸収

前田 徹, 手束 展規, 籠谷登志夫, 杉本 諭, 猪俣浩一郎

東北大学大学院工学研究科材料物性学専攻, 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉02.

Natural Resonance Phenomena and GHz-range Microwave Absorption
of the $(Y_{1-x}Sm_x)_2Fe_{14}B$ Compound

Toru Maeda, Nobuki Tezuka, Toshio Kagotani, Satoshi Sugimoto and Koichiro Inomata

Dept. Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aramaki-Aoba02, Aoba-ku, Sendai 980-8579.

Received September 2, 2002

SYNOPSIS

The RE-Fe-B (RE=Rare earth) compounds have a possibility to be used as electromagnetic (EM) wave absorption materials in the GHz range, because of their high saturation magnetization and large anisotropy field. This paper describes the natural resonance phenomena and the EM wave absorption properties of Sm-substituted $Y_2Fe_{14}B$ resin composites, which were measured in the GHz frequency range. The $(Y_{1-x}Sm_x)_2Fe_{14}B$ powders showed an uniaxial anisotropy in the samples of $x=0$ to 0.12, and their anisotropy fields decreased with increasing x value. However, the easy axis of magnetization changed to basal plane in the samples of $x>0.15$. The natural resonance frequency (f_r) of the sample with $x=0$, was calculated as 51.0 GHz from its anisotropy field. The calculated f_r value showed a tendency to decrease with increasing x value and exhibited a minimum value of 20.8 GHz in the sample of $x=0.15$. The magnetic resonance phenomenon were observed in the epoxy resin composites of these powders, and the resonance frequencies showed a good agreement with their calculated f_r values. The $x=0.10$ sample absorbed the EM wave over 99% at 22 GHz with the thickness of 0.69 mm, which is 30% thinner than that of the M-type ferrite/resin absorber. It can be considered that the sample can function as an electromagnetic wave absorber at frequencies around 22 GHz, where one kind of wireless LANs is now planned.

KEY WORDS

electromagnetic wave absorber, $Y_2Fe_{14}B$ compound, samarium, natural resonance, reflection loss

1 緒 言

近年, 携帯電話 (1.5, 2.0 GHz) や無線 LAN (2.45, 5.0 GHz) などの準マイクロ波帯 (300 MHz–3 GHz) 電磁波を利用した情報通信機器が急速に普及している。しかしながら, これらの電磁波が医療機器, コンピュータなどの電子機器の誤作動を引き起こす電磁干渉 (EMI: Electromagnetic Interference) が大きな問題となっている。この電磁干渉対策の一つとして電磁波吸収体があり¹⁾, 準マイクロ波帯では, スピネル型フェライトおよび鉄系軟磁性材料の樹脂複合体の磁気共鳴によって生じる磁性損失を利用した電磁波吸収体が報告されている。既に無線 LAN の使用周波数として 19.0, 22.0, 26.0, 60.0 GHz が割り当てられていることから, 今後はより大容量・多チャンネルのデータ伝送が可能となる 10~100 GHz といった高い周波数帯域の電磁波の利用が増加すると予想され, これに対応した

電磁波吸収体が必要になると考えられる。これまでにこの帯域で機能する電磁波吸収体として自然共鳴を利用した磁性損失型の M 型フェライト²⁻⁴⁾ や誘電損失型のカーボンゴム複合体¹⁾ が報告されている。両者を比較すると後者では誘電率のみでの制御となるため対応周波数帯域や吸収体の厚さがカーボン充填率で決まるのに対し, 前者では誘電率だけでなく材料の結晶磁気異方性の制御により, 共鳴周波数を調節できる。結果的に吸収特性制御の自由度が多くなり, 吸収帯域の広帯域化が可能となるなどメリットが多い。

M 型フェライトの一種である $BaFe_{12}O_{19}$ の自然共鳴周波数 f_r は, その異方性磁界 $H_A=1.35$ MA/m から計算すると 48 GHz となる。また Fe の一部を (TiMn) や Al などで置換することで f_r を 5~150 GHz の範囲で制御できる。この材料は焼結体として薄型吸収体となるが, 吸収帯域幅が狭い, 加工し難いとい

う問題点から、樹脂などと複合化することが多い。ここで内藤⁹⁾によると、インピーダンス整合型電磁波吸収体における近似的な吸収体厚さは μ_r の値に反比例するとされており、また回転磁化の初透磁率は(1)式のように表される⁹⁾。

$$\mu_i = 1 + (2J_s) / (3\mu_0 H_A) \quad (1)$$

ここで I_s は有効飽和磁化、 H_A は異方性磁界である。すなわち初透磁率は磁化の値に比例しており、磁化が低下すると自然共鳴による磁性損失が低下してしまう。したがって複合化により吸収体の有効飽和磁化が低下し、吸収体厚さが大きくなってしまふことが問題となる。

そこでM型フェライトと同様GHz帯域で自然共鳴を示し、且つ飽和磁化の大きな金属系の材料が複合体用フィラー材料として有効であるといえる。 $Y_2Fe_{14}B$ 化合物⁷⁾は飽和磁化が $I_s = 1.42T$ とフェライト系の4~5倍の値である。また異方性磁界は $H_A = 1.60MA/m$ とM型フェライトと同等の一軸磁気異方性を示し、これより計算される自然共鳴周波数 f_r も56GHzとなる。ここで同じ結晶構造を有する $Nd_2Fe_{14}B$ 化合物では、NdのSm置換により一軸磁気異方性から面内異方性に移行する⁸⁾と報告されている。 $Y_2Fe_{14}B$ 系においても同様のSm置換の効果が期待され、組成制御により任意周波数での自然共鳴現象およびそれに伴う電磁波吸収が得られると考えられる。また金属材料であることから自然共鳴を起こさせるためにはフィラー粉末を表皮深さ(50GHzで約2 μm)程度にすることが必要となるが、この材料は脆性が高いことからボールミルなどを用いた機械粉碎によりこの粒子径を実現することが可能であるといえる。以上より高飽和磁化を有する $Y_2Fe_{14}B$ 化合物を用いGHz帯域で機能する電磁波吸収体の薄型化が達成可能であると考えられる。本研究では $(Y_{1-x}Sm_x)_2Fe_{14}B$ 化合物粉末の樹脂複合体を作製し、高周波帯域での自然共鳴現象および電磁波吸収特性を調べた。

2 試料作製および実験方法

イットリウム(純度99.9mass%), サマリウム(99.9mass%), 電解鉄(99.9mass%)およびクリスタルボロン(99.5mass%)を組

Fig.1 Sample shapes for the measurement with a network analyzer.

成 $(Y_{1-x}Sm_x)_{14.3}Fe_{80.0}B_{5.7}$ ($x=0\sim0.20$)で秤量し、アルゴン雰囲気中で高周波溶解、 castingインゴットを得た。得られたインゴットをアルゴン雰囲気中で1473 K、20時間の均質化処理後、63~500 μm に粗粉碎し、続いて遊星ボールミルで3 μm 程度に粉碎した。

得られた粉末の相の同定にはXRD(理学電機製RAD-C: Fe管球)、磁気特性の測定にはVSM(理研電子製BHV-30型: 最大印加磁界1.2MA/m)を用いた。VSM測定用試料は、ダイフロン製カプセル(内径6mm、深さ3mm)中に試料粉末とパラフィンを入れ、パラフィンを溶かした後0.96MA/mの磁界を印加させながらパラフィンを固化させて作製した。

次に得られた粉末を6mass%のシランカップリング剤で表面処理し、アセトンに溶かしたエポキシ樹脂と質量比8:2で混合した。その後373Kのホットプレート上でアセトンを攪拌しながら蒸発させ樹脂によって被覆された粉末を得た。これを圧粉後、453Kで熱硬化させた。この樹脂複合体をFig.1に示すように測定治具形状に合わせて加工し、電磁波吸収特性測定試料とした。

電磁波吸収特性は0.5~40GHzの帯域ではベクトルネットワークアナライザ(Agilent Technologies社製8722ES)を、50~75GHzではスカラーネットワークアナライザ(Agilent Technologies社製8757D)を用いて測定した。前者では試料を同軸管および導波管中に装填し、Sパラメータ(S_{11} , S_{21})の周波数分散を測定し、その測定結果より複素比透磁率 $\mu_r (= \mu_r' - j\mu_r'')$ および複素比透電率 $\epsilon_r (= \epsilon_r' - j\epsilon_r'')$ の周波数分散を算出した。後者での μ_r の周波数分散の導出フローチャートをFig.2に示

Fig.2 Estimation process of the frequency dependence of μ_r using a scalar network analyzer.

す。まずスカラーネットワークアナライザにより金属板で裏打ちした試料の反射係数 Ref の周波数分散を測定する。また本研究で用いた樹脂複合体では、10GHz以上の帯域で ϵ_r はほぼ一定であると考えられることから、40GHz以下の測定値を参照する。ここで Ref は μ_r , ϵ_r のほか周波数 f , 試料厚さ d によって決まるため、 f , d を決めると測定された Ref を満たす μ_r' と μ_r'' の組み合わせ (円状の Cole-Cole プロット) が得られる。3つ以上の厚さの異なる試料で測定することで Cole-Cole プロットの交点が得られ、それを正味の μ_r' と μ_r'' とした。これを各周波数で行うことにより μ_r の周波数分散を得た。電磁波吸収特性は μ_r および ϵ_r から式(2), (3)¹⁾により算出される反射減衰量 (R.L.) を用いて評価した。

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\mu_r / \epsilon_r} \tanh(j(2\pi f d / c) \sqrt{\mu_r \epsilon_r}) \quad (2)$$

$$R.L. = 20 \log \left| \frac{(Z_{in} - 1)}{(Z_{in} + 1)} \right| \quad (3)$$

ここで、 Z_{in} は吸収体前面の入力インピーダンス、 Z_0 , c は真空のインピーダンスおよび光速である。

3 (Y_{1-x}Sm_x)₂Fe₁₄B 粉末の磁気特性

まず $x=0.12$ の試料の均質化後およびミル粉碎後の X 線回折パターンを Fig.3 に示す。どちらの試料についても正方晶 2-14-1 型の回折パターンが得られている。ただしミル粉碎後の試料の $2\theta=57^\circ$ 付近 (α -Fe 相の (110) 面および 2-14-1 相の (314), (331) の回折角) のピーク相対強度比が微増していることから、粉碎時に酸化が進行し α -Fe が出現した可能性が高いと考えられる。なお Sm 置換量の異なる試料についても同様の傾向が見られた。

続いて各ミル粉碎粉末を配向した試料について VSM で磁化

曲線を測定した。各試料の飽和磁化は 1.15~1.25 T であった。これらの値は Y₂Fe₁₄B の理論値である 1.42 T に比べ 10~20% 程度低いが、これは出発組成を α -Fe 析出抑制のために希土類リッチ組成としたためであると考えられる。Fig.4 に飽和磁化で規格化した磁化曲線を示した。太線が配向方向に平行に、細線が配向方向に垂直に磁界を印加した時の磁化曲線である。Sm 置換量 x が増加するに従い垂直方向の磁化曲線が平行方向の曲線に近づいていき、 $x=0.12$ で最も近づいた。それ以上の置換量では逆に離れていった。このことから $x=0.12$ 付近で結晶磁気異方性が一軸から面内に変化したものと考えられる。そこで $x=0 \sim 0.12$ の試料については一軸磁気異方性、 $x=0.15 \sim 0.20$ の試料については面内磁気異方性と仮定し、異方性磁界の算出を試みた。一軸磁気異方性の試料に関しては SPD 法を用いた。また面内異方性の試料については、2-14-1 相が正方晶であり c 面内の困難軸が 4 回対称 ([110] 方向が面内困難軸⁹⁾) であることを利用して以下のように導出した。まず配向方向と平行・垂直方向に加え 45° 方向の磁化曲線も測定し SPD 法を用いて 45° 方向 ($H_A(45)$) および 90° 方向 ($H_A(90)$) の異方性磁界を導出する。ここで Fig.5 のような座標系を考える。 x 軸が配向方向 (平行の測定方向)、 y 軸が垂直の測定方向である。また粉末の面内容易軸を α_0 ([100] 方向)、面内、 c 軸の困難軸をそれぞれ α_1 ([110] 方向)、 α_2 ([001] 方向) とし、さらにそれぞれ困難軸の異方性磁界を H_{A1} , H_{A2} とする。このとき測定カプセル中での粉末において配向が完全であると仮定すると、 α_0 は常に x 軸方向、 α_2 は常に yz 面内方向となり α_1 は x 軸を母線とした円錐面方向となる。 α_1 は 4 回対称、 α_2 は 2 回対称であるから $H_A(45)$ には H_{A1} , H_{A2} 共に寄与するが、 $H_A(90)$ には H_{A1} は

Fig.3 X-ray diffraction patterns of the (Y_{0.88}Sm_{0.12})_{14.3}Fe_{80.0}B_{5.7} powders.

Fig.4 Variation of normalized magnetization curves in (Y_{1-x}Sm_x)_{14.3}Fe_{80.0}B_{5.7} powders ($x=0 \sim 0.20$) vs Sm content (x).

Fig. 5 The coordinate system for the estimation of anisotropy field.

Fig. 6 Variation of resonance frequency (calculated from anisotropy field, f_r^{calc} : white circle, estimated from μ_r -f curves, f_r^{meas} : black circle) with the Sm content (x) in $(Y_{1-x}Sm_x)_{14.3}Fe_{80.0}B_{5.7}$ powders ($x=0\sim0.20$).

寄与せず H_{A2} のみで決まる。 α_2 と 90° 測定方向 (y 軸) との成す角を ϕ とし、また α_1 および α_2 と 45° 測定方向の成す角をそれぞれ ϕ_1 , ϕ_2 と置くと $H_A(45)$, $H_A(90)$ は H_{A1} , H_{A2} を用いて (4), (5) 式のように書ける。

$$H_A(45) = (1/2\pi) \left(\int H_{A1} \cos \phi_1 d\phi_1 + \int H_{A2} \cos \phi_2 d\phi_2 \right) \quad (4)$$

$$H_A(90) = (1/2\pi) \int H_{A2} \cos \phi d\phi \quad (5)$$

これらの式を用いて面内異方性の異方性磁界を求めた。また自然共鳴周波数 f_r は異方性磁界を用いて (6), (7) 式¹⁰⁾ のように与えられる。

$$f_r = (\gamma/2\pi) H_A \quad (\text{一軸異方性}) \quad (6)$$

$$f_r = (\gamma/2\pi) \sqrt{H_{A1} H_{A2}} \quad (\text{面内異方性}) \quad (7)$$

Fig. 7 Frequency dependence of μ_r'' of $(Y_{1-x}Sm_x)_{14.3}Fe_{80.0}B_{5.7}$ ($x=0\sim0.20$) resin composites.

ここで γ は磁気回転比である。 Fig. 6 に異方性磁界および (6), (7) 式から計算された f_r の Sm 置換量 x に対する依存性を図中の白丸にて示した。これより f_r は x と共に直線的に低下し、 $x=0.15$ で極小値 20.8 GHz をとり $x=0.20$ では再び増加することがわかる。

4 自然共鳴現象と電磁波吸収特性

続いて得られた磁性粉末のエポキシ樹脂複合体を作製し、ネットワークアナライザで μ_r , ϵ_r の周波数分散を測定した。これらの複合体試料における体積充填率は 23 vol% であった。40 GHz 以下の帯域で、これらの複合体試料の複素比誘電率は $\epsilon_r' = 14\sim18$, $\epsilon_r'' = 0.5\sim1.5$ と絶縁性が十分であり、また周波数に対しほぼ一定値となった。 Fig. 7 に磁性損失項 (μ_r'') の周波数分散の測定結果を示す。それぞれの試料において μ_r'' のブロードなピークが見られる。 x の値が大きくなると共に中心周波数 f_r^{meas} は低下していき、 $x=0.15$ の試料で最小値 18.5 GHz となった。 $x=0.20$ では逆に f_r^{meas} は上昇した。この f_r^{meas} を Fig. 6 中に示した (黒丸) ところ、異方性磁界からの算出値とよく一致した。従ってこれらの μ_r'' のピークは自然共鳴によるものといえる。傾向としては高周波側のピークほど強度が小さくなっていくが、これは高周波側ほど表皮厚さが小さくなり渦電流による励起磁化の低下が大きくなったためと考えられる。

得られた μ_r , ϵ_r から R.L. を計算した結果を Fig. 8 に示す。なお吸収体厚さは共鳴周波数付近で最高の電磁波吸収特性が得られる厚さとした。電磁波吸収の得られる周波数は Fig. 6 に示した共鳴周波数に近く、 $x=0.15$ の試料では約 15 GHz の吸収中心周波数となった。たとえば将来の無線 LAN が使用を予定している周波数の一つである 22 GHz 近傍に着目すると、 $x=0.10$

Fig.8 Frequency dependence of R.L. of (Y_{1-x}Sm_x)_{14.3}Fe_{80.0}B_{5.7} (x=0 ~0.20) resin composites.

の試料で吸収体厚さ 0.69 mm において R.L. = -20.2 dB と十分な吸収が得られている。この値は太田¹¹⁾が BaM 型フェライト樹脂複合体において報告している 22 GHz での吸収体厚さ 1.1 mm と比較すると 30% 小さい値である。十分な吸収の得られなかった試料に対しても、樹脂の種類や充填率を調整して μ_r , ϵ_r の周波数分散を制御すれば電磁波吸収特性が改善される可能性があり、(Y_{1-x}Sm_x)₂Fe₁₄B 化合物を用いて 15 ~ 60 GHz の範囲で任意周波数に対応した電磁波吸収体の設計が可能であるといえる。

5 結 論

本研究ではマイクロ波帯域用電磁波吸収体として希土類-鉄-ボロン系化合物の利用を検討し、以下の結論を得た。

- (1) (Y_{1-x}Sm_x)₂Fe₁₄B 化合物 (x=0 ~ 0.20) において、Sm 置換量 x の増加と共に一軸磁気異方性が減少し、x=0.12 付近で面内磁気異方性に変化した。また異方性磁界から計算される共鳴周波数は x=0.15 のとき 20.8 GHz と最小となった。
- (2) 充填率 80 mass% (23 vol%) の樹脂複合体において、それぞれ異方性磁界から求められた共鳴周波数付近で磁性損失の増大が確認された。
- (3) Sm 置換量を変えることで 15 ~ 60 GHz の範囲で電磁波吸収のピークが観察された。特に x=0.10 の試料では 22 GHz における電磁波吸収に際し、吸収体厚さが M 型フェライト試料に比べて約 30% 薄くなった。

文 献

- 1) 橋本修: "電波吸収体入門", 森北出版, 東京, (1997).
- 2) 岡山克己ほか: "BaFe_{12-x}(Ti_{0.5}M_{0.5})_xO₁₉ (M=Co, Ni, Zn, Mn, Cu) の電磁波吸収特性", 日本応用磁気学会誌, 22(1998)297-300.
- 3) S.Sugimoto et al.: "Barium M-type Ferrite as an Electromagnetic Microwave absorber in the GHz Range", Mater. Trans. JIM, 39 (1998)1080-1083.
- 4) S.Sugimoto et al.: "M-TYPE FERRITE COMPOSITE AS A MICROWAVE ABSORBER WITH WIDE BANDWIDTH IN THE GHz RANGE", IEEE Trans. Magn., 35(1999)25-27.
- 5) 内藤喜之: "フェライト吸収壁の厚さについて", 電子通信学会論文誌, 52-B(1969)21-25.
- 6) 太田恵造: "磁気工学の基礎II", 共立出版, 東京, (1973)345.
- 7) 佐川真人ほか: "Nd-Fe-B 系永久磁石材料", 固体物理, 21(1986)37-43.
- 8) Y.Yang et al.: "MAGNETOCRYSTALLINE ANISOTROPY OF (Nd_{1-x}Sm_x)₂Fe₁₄B AND (Nd_{1-x}Pr_x)₂Fe₁₄B", J. Magn. Magn. Mater., 54-57(1986)895-897.
- 9) H.Hiroyoshi et al.: "MAGNETIC ANISOTROPY OF Sm₂Fe₁₄B SINGLE CRYSTAL", Solid State Comm., 54(1985)41-43.
- 10) 金子秀夫, 本間基文: "磁性材料", 日本金属学会, 仙台, (1977)123.
- 11) 太田博康ほか: 2000年電子情報通信学会ソサエティ大会講演論文集, B-7-9(2000).