研 究

TiZn 置換による Co_2Z 型フェライトの初透磁率の改善

神島 謙二, 伊藤 千昌, 柿崎 浩一, 平塚 信之

埼玉大学工学部, 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 255.

Improvement of Initial Permeability for Co_2Z Ferrite by Ti and Zn Substitution

Kenji Kamishima, Chiaki Ito, Koichi Kakizaki and Nobuyuki Hiratsuka

Faculty of Engineering, Saitama Univ., 255 Shimo-ohkubo, Saitama 338-8570, Japan.

Received May 11, 2005

SYNOPSIS

Ti-Zn substituted hexagonal ferrite samples $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{Zn}_x\text{Fe}_{24-2x}\text{O}_{41}$ with $0 < x < 4$ have been prepared by a conventional ceramic method. $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{Zn}_x\text{Fe}_{24-2x}\text{O}_{41}$ with $x = 0$ and 1 had a major phase of Z-type. However, other phases of M-type, Y-type, and spinel-type ferrites were observed for the samples with $x = 2$ and 4. For the specimens with $x = 0$ and 1, the initial permeability increased with an increase of the sintering temperature from 1250 to 1300°C. This may be attributed to the densification and the grain growth. For the specimens having x in the range from 0.0 to 1.0 sintered at 1250°C, the saturation magnetization was almost independent of x , the relative density took a maximum at $x = 0.85$, and the coercivity had a minimum around $x = 0.85$. Additionally, the maximum permeability of 24 was also attained at the composition. It was likely that these variations were related to the enhancement of the ferrite formation and densification with a partial substitution of Zn^{2+} - Ti^{4+} .

KEY WORDS

Z-type ferrite, initial permeability, conventional ceramic method

1 緒 言

プラナ型六方晶フェライトは1950年代に発明され, Y型($\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$), W型($\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$)およびZ型($\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$)が調べられた^{1,2)}. この中でも $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ (Co_2Z)は比較的高い初透磁率および1.5–3.5 GHzの高い共鳴周波数をもつので高周波用磁性材料として非常に重要なものである^{3–7)}.

最近になって電子機器の小型化, 高性能化のために電子部品の高機能化, およびそれらの高密度実装のための表面実装技術(surface-mounting technology, SMT)が急速に発達した^{8–10)}. 300–1000 MHzで使用する multi-layer chip inductor (MLCI) は実用化されているが多層チップコンデンサおよび抵抗に比べて小型実装化に大きく遅れをとっている.

スピネル型Ni-Cu-Znフェライトの初透磁率は100 MHz以上では減衰するため, 上述のMLCIには使用できない^{11,12)}. また Co_2Z フェライトは300–1000 MHzで初透磁率はほぼ一定であるが, その値は15程度と低く, 小型高性能化のための材料としては不十分である^{3,13–15)}. この周波数域での初透磁率を高

めること, およびできるだけ低い焼成温度で作製するために Co_2Z フェライトにおけるCoイオンを2価金属イオンで置換した試料が作製された. $\text{Co}_{2-x}\text{Cu}_x$ ¹⁶⁾, Co-Fe ¹⁷⁾, Co-Cu-Zn ¹⁸⁾, Co-Cu-Si , Co-Cu-Nb , Co-Mn ⁵⁾などはいずれも初透磁率が低下することが報告されている. しかし($\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x$)Zフェライトにおいては初透磁率は向上することが報告されている^{19–21)}.

そこで著者らは Co_2Z フェライトの初透磁率をさらに高めるためにFeイオンをTi-Znイオンで置換する実験を行った. Ti-Znイオン置換はM型フェライト($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)^{22–25)}において, またZn2-18H型六方晶フェライト²⁶⁾で報告されており, 飽和磁化値を保持したまま保磁力(H_c)が低下している. しかし, Ti-Znイオン置換を Co_2Z フェライトに適用した報告は著者が調査したところではない.

本研究においてZn-Tiイオン置換した Co_2Z フェライトの結晶構造および電磁気特性の置換量依存性および焼成条件を検討したところ著しい初透磁率の向上が実現したので報告する.

2 実験方法

出発原料は BaCO_3 , CoO , TiO_2 および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用いて $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{Zn}_x\text{Fe}_{24-2x}\text{O}_{41}$ ($x=0-4$) の組成になるように秤量した粉末をボールミルにて24時間湿式混合した。この混合粉を成型し、 1250°C で2時間、大気中で仮焼成した。遊星ボールミルで微粉碎した粉末をトロイダル状(外径10 mm ϕ , 内径5 mm ϕ , 厚さ2.5 mm)に 0.5 ton/cm^2 で成型した後、 $1250-1300^\circ\text{C}$ で2-8時間、大気中で焼成した。得られた焼結体の初透磁率の周波数依存性はベクトルインピーダンスアナライザ (HP4291B) で $0.001-1.8\text{ GHz}$ の範囲で測定した。結晶構造は粉末X線回折法で調べた。焼結体の表面構造は走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。飽和磁化値、保磁力は振動試料型磁力計 (VSM) で測定した。

3 実験結果および考察

Fig.1 は 1250°C で大気中2時間焼成した $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{Zn}_x\text{Fe}_{24-2x}\text{O}_{41}$ ($x=0-4$) の試料のX線回折図を示す。 $x=0$ および $x=1$ の試料はZ型フェライトが主相であるが、 $x=2$ および $x=4$ の試料ではZ相以外にM相、Y相、スピネル相などの異相が増加した。 $x=2$ および $x=4$ の試料ではZnイオンおよびTiイオンがZ相構造中に固溶しきれなかったため、構造的に安定なM相、Y相およびスピネル相が増加したと考えられる。

Fig.2は上記の試料の初透磁率の周波数依存性を示す。 $x=0$ の試料は自然共鳴型の周波数特性を示している。 $x=1$ の試料の初透磁率は $x=0$ よりも高くなるが緩和型になっている。

Fig.1 X-ray diffraction patterns for $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{Zn}_x\text{Fe}_{24-2x}\text{O}_{41}$ with $x=0-4$ sintered at 1250°C for 2 hours.

$x=2$ および $x=4$ の試料の初透磁率は著しく低下しており、Fig.1に示したように異相の存在が影響を与えている。

次にZ型が主相であった $x=0$ および $x=1$ の試料を 1250 , 1275 , 1300°C で焼成して結晶構造を調べた。すべての試料はFig.1に示したものと同様であった。Fig.3は 100 MHz で測定し

Fig.2 Frequency-dependent permeability of $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{Zn}_x\text{Fe}_{24-2x}\text{O}_{41}$ with $x=0-4$.

Fig.3 (a) Initial permeability vs. sintering temperature and (b) bulk density vs. sintering temperature of $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{Zn}_x\text{Fe}_{24-2x}\text{O}_{41}$ with $x=0$ and 1 .

た初透磁率およびバルク密度の焼成温度依存性を示す。いずれの試料も焼成温度が高くなると初透磁率が上昇する傾向を示す。また図にはアルキメデス法で測定したバルク密度の焼成温度依存性も示しており、初透磁率の変化と対応している。

Fig.4 は $x=0$ および $x=1$ の試料を 1250, 1275, 1300°C で焼成した試料の表面 SEM 像を示す。 $x=0$ の試料はいずれの焼成温度においても結晶粒子は細長い形状をしており、1250°C では粒子間に空隙が存在し、粒子径も小さい。焼成温度が高くなると粒子径は増大し緻密化する。 $x=1$ の試料では、六角板状粒子が多く存在し、焼成温度の上昇とともにその粒径は増大する。1300°C では粒子は過剰に成長し、異常粒が観察される。

次に初透磁率が向上した $x=0-1$ についての組成依存性を詳細に調べた。 $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 0.80, 0.85, 0.90, 1.0$ の各試料を 1275°C, 大気中 2 時間焼成した。これらすべての試料が Z 相単相であることを X 線回折図で確認した。

Fig.5 は、 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{24-2x}\text{O}_{41}$ ($x=0-1$) の初透磁率の周波数依存性を示す。初透磁率は x の増加とともに増大し、 $x=0.85$ において最大になり、それ以上の置換では減少している。また $x=0$ および $x=0.25$ の試料は共鳴型であるが置換量が増大すると緩和型になる。

初透磁率の変化を把握するために上記の試料の 100 MHz における値を Fig.6 (a) に示す。 $x=0$ の試料の初透磁率は 12.2 であるが x とともに増大し、 $x=0.85$ では 23.7 で最大になる。しかし、 $x=0.9$ および 1.0 ではそれより減少する。以下にこの初

透磁率が增大する要因について検討する。 Fig.6 (b) はバルク密度の x 依存性を示す。バルク密度の変化は初透磁率の変化とよく対応しており、焼結密度の向上が初透磁率の上昇に強

Fig.5 Frequency-dependent permeability of $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{Zn}_x\text{Fe}_{24-2x}\text{O}_{41}$ with $x=0-1$.

Fig.6 (a) Initial permeability vs. substitution degree and (b) bulk density vs. substitution degree of $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{Zn}_x\text{Fe}_{24-2x}\text{O}_{41}$.

Fig.4 SEM images for $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{Zn}_x\text{Fe}_{24-2x}\text{O}_{41}$ with $x=0$ and 1.0 sintered at 1250, 1275 and 1300°C.

Fig.7 Variations of magnetization and coercivity with the substitution degree for $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{Zn}_x\text{Fe}_{24-2x}\text{O}_{41}$ sintered at 1275°C .

く関係していると判断される。また, SEMにより試料表面を観察したところ, x が増加すると細長い形状から六角板状が多くなる。この細長い形状の粒子は, それ自体が六方晶型フェライト単相で構成されているとX線回折結果から判断できる。また, 置換量が増加するとともに結晶粒子径が大きくなることが確認された。

以上のことより, 置換量 $x=0.85$ まではTi-Znイオン置換によりZ型フェライトの結晶構造が生成する焼結反応が促進され, 空孔, 空隙が減少するとともに粒径が増大し, 緻密化することが確認された。スピネル型フェライトにおいてZnイオンが含有すると, Ni, Mn, Cuなどのスピネル型フェライト単体よりも焼成時にスピネル相が低温から生成することが知られており, Znイオンはフェライト化促進効果がある²⁷⁾。また, Tiイオンはスピネル型およびM型フェライトにおいても結晶粒子径を増大させるのに大きな効果をもたらすことが報告されている^{28,29)}。これらのことから本実験においても, $x=0\sim0.85$ までの置換量でその効果が現れている。それ以上の置換量になると, Z相のX線回折強度と密度が低減していることから, 異相および空孔が生成し始めているものと考えられる。

Fig.7は 1275°C で大気中2時間焼成した試料の磁化値および保磁力のTi-Znイオン置換量 x 依存性を示す。 x が0から増加しても, 磁化値はほぼ一定である。閉殻で非磁性の Zn^{2+} , Ti^{4+} イオン量が増加するのにも関わらず, 磁化値がほぼ一定であるのは, 全体の磁化方向と逆方向のモーメントをもつ Fe^{3+} イオンサイトも置換しているためと考えられる³⁰⁾。M型フェライト($\text{BaCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$)においてもTi-Znイオン置換にともない磁化値は若干低下することが報告されている²⁹⁾。このM型フェライトにおいては, Ti-Znイオン置換量の増加に伴い $4f_1$ および $4f_2$ のFeイオンが置換されていく³¹⁾。Z型フェライトにおいても同様に, 分子式あたりの磁気モーメントや結晶磁気異相性が置換サイトに依存して変化すると考えられ

るが, 本研究においては現在のところ検討中である。保磁力は x が0から0.85までほぼ直線的に減少し, 軟磁性化する。保磁力と異方性定数は相関があり, 初透磁率 μ は $\mu \propto M^2/K$ の関係式がある。したがって, 磁化 M はほぼ一定で保磁力(異方性定数)が低下したので μ が最大になったと考えられる。しかし, $x=0.90$ および 1.0 の試料では保磁力がかえって増大する。それでも $x=0$ の保磁力よりは低下している。これらの試料のX線回折図はZ型フェライトが主相であるもののZ相のピーク強度自体は減少し始めている。また, Fig.1の通り, $x=1$ 以上になると異相の生成が露わになってくる。従って, $x=0.90$ および 1.0 の試料において, X線回折で検知できる μm オーダーでは異相の生成は起きていないが, もっと小さいスケールでは異相の生成が開始している可能性がある。また, これらの組成では, 粒径が異常に増大している反面, 密度が減少している。これは空孔や空隙が出来ていることを示している。前述したようにZnイオンおよびTiイオンはフェライト化反応を促進する効果があるが, ある組成以上になるとZ相以外の異相の生成が開始し, 空孔や空隙を伴う異常粒が生成すると考えられる。このことが保磁力の増大の原因と考えられる。

4 ま と め

六方晶 Co_2Z フェライトにおいてはFeイオンをTiイオンおよびZnイオンで置換した $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{Zn}_x\text{Fe}_{24-2x}\text{O}_{41}$ ($x=0-4$)の試料を作製したところ以下の結果が得られた。

- (1) 1250°C , 2時間大気中焼成した $x=0$ および $x=1$ の試料はZ相単相であったが, $x=2$ および $x=4$ の試料ではZ相以外にM相, Y相, スピネル相の異相が生成した。
- (2) Z相単相となった $x=0$ および $x=1$ の試料を $1250, 1275, 1300^\circ\text{C}$ で焼成したところ焼成温度が高くなるにしたがい初透磁率は増大した。これはバルク密度および結晶粒子径の増大に因ると考えられる。
- (3) 初透磁率が向上した $x=0-1$ の試料の組成依存性を詳細に調べた。初透磁率は x の増加とともに増大し, $x=0.85$ において最大値23.7となった。しかし, それ以上の x が増加すると初透磁率はかえって低下した。 μ - f 特性は, $x=0$ および $x=0.25$ の試料は自然共鳴型の形状であるが置換量が増大すると緩和型の形状になる。
- (4) $x=0.85$ において初透磁率が最大になった原因を調べた。磁化値は置換量に関わらず一定であるが, $x=0.85$ において保磁力は最小となり, 密度は最大となった。したがって, $\mu \propto M^2/K$ の関係と密度が高くなった効果が重なり, 初透磁率が最大になった。また, 置換量が増加しても磁化値がほぼ一定であるのは, 全体の磁化方向と逆方向のモーメントをもつ Fe^{3+} イオンサイトもTi-Znイオンが置換しているためと考えられる。

文 献

- (1) G.H.Jonker, H.P.J.Wijn and P.B.Braun: "Ferroxplana, hexagonal ferromagnetic iron-oxide compounds for very high

- frequencies", Philips. Technische Rundschau, 18(1957)249-258.
- 2) J.J.Went, G.W.Rathenau, E.W.Gorter and G.W.Van Oostehaut: "Ferroxdure, a class of permanent magnetic materials", Philips. Tech. Rev., 13(1952)194-208.
 - 3) J.Smit and H.P.Wijn: "Ferrites", Philips Technical Library, (1959)278.
 - 4) O.Kimura, M.Matsumoto and M.Sakakura: "Magnetic Properties of Sr Substituted Co₂Z Magnetoplumbite for Ultra High Frequency Uses", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 42(1995)27-33.
 - 5) N.Hiratsuka, R.Ikeda, R.Wada and K.Kakizaki: "Effect of Substitution on High Frequency Characteristics for Co₂Z Hexagonal Ferrite", Proc. of ICF8, (2000)939-941.
 - 6) G.Albanese, A.Deriu and S.Rinaldi: "Sublattice magnetization and anisotropy properties of barium cobalt iron oxide (Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁) hexagonal ferrite", J. Phys. C Solid State Phys., 9(1976)1313-1323.
 - 7) Y.Takada, T.Tachibana, T.Nakagawa, T.A.Yamamoto, T.Shimada and S.Kawano: "Estimation of Magnetic Structures of Z-type Ferrites: (Ba,Sr)₃Co₂Fe₂₄O₄₁ by Neutron Diffraction", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 50(2003)618-625.
 - 8) T.Nakamura: "Low-temperature sintering of Ni-Zn-Cu ferrite and its permeability spectra", J. Magn. Magn. Mater., 168(1997)285-291.
 - 9) M.Endo and A.Nakano: "Low Temperature Sintering and Electro Magnetic Properties of Z-type Hexagonal Ferrites", Proc. of ICF8, (2000)1168-1170.
 - 10) J.Y.Park and M.G.Allen: "Packaging-compatible microinductors and microtransformers with screen-printed ferrite Using low temperature processes", IEEE. Trans. Magn., 34(1998)1336-1368.
 - 11) J.L.Snoek: "Dispersion and absorption in magnetic ferrites at frequencies above one Mc/second", Physica, 14(1948)207-217.
 - 12) E.W.Gorter: "Some properties of ferrites in connection with their chemistry", Proc. IRE, 43(1955)1945-1973.
 - 13) I.-G.Chen, S.-H.Hsu and Y.H.Chang: "Preparation and magnetic properties of Ba-Co₂Z and Sr-Zn₂Y ferrites", J. Appl. Phys., 87(2000)6247-6249.
 - 14) Y.Matsuo and M.Inagaki: "Preparation and Magnetic Properties of Z-type Magnetoplumbite Ferrite Using Lamination Techniques", Proc. ICF8, (2000)945-947.
 - 15) T.Nakamura and E.Hankui: "Control of high-frequency permeability in polycrystalline (Ba,Co)-Z-type hexagonal ferrite", J. Magn. Magn. Mater., 257(2003)158-164.
 - 16) X.Wang, T.Ren, L.Li, Z.Gui, S.Su, Z.Yue and J.Zhou: "Synthesis of Cu-modified Co₂Z hexaferrite with planar structure by a citrate precursor method", J. Magn. Magn. Mater., 234(2001)255-260.
 - 17) T.Tachibana, K.Izumi, M.Kanoh, T.Nakagawa, T.A.Yamamoto, T.Shimada and S.Kawano: "The Cation Distribution and Magnetic Structure of Z-type Hexagonal Ferrite: Ba₃Co_{2-x}Fe_{24+x}O₄₁ by Neutron Diffraction", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 49(2002)677-684.
 - 18) H.Zhang, L.Li, J.Zhou, Z.Ma, P.Wu, Z.Yue and Z.Gui: "Magnetic behavior of different modifications in low-fired Z-type polycrystalline hexaferrite", Materials Letters, 46(2000)315-319.
 - 19) F.K.Lotgering, U.Enz and J.Smit: "Influence of Co(II) ions on the magnetic anisotropy of ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures", Philips Res. Rep., 16(1961)441-454.
 - 20) W.H.Gerling: "Uniaxial anisotropy in polycrystalline material", IEEE Trans. Magn., 6(1970)737-741.
 - 21) X.Wang, L.Li, Z.Yue, S.Su, Z.Gui and J.Zhou: "Preparation and magnetic characterization of the ferroplana ferrites Ba₃Co_{2-x}Zn_xFe₂₄O₄₁", J. Magn. Magn. Mater., 246(2002)434-439.
 - 22) S.Dixon Jr., T.R.AuCoin and R.O.Savage: "Microwave resonance linewidths in substituted single-crystal barium ferrite", J. Appl. Phys., 42(1971)1732-1733.
 - 23) J.G.Rensen, J.A.Schulkes and J.S.Van Wieringen: "Moessbauer effect in BaFe₁₂O₁₉ substitutions and anisotropic thermal movement", J. Phys. Colloque, Paris, 32(1)(Pt. 2)C1(1971)924-925.
 - 24) P.Wartewig, M.K.Krause, P.Esquinazi, S.Rosler and R.Sonntag: "Magnetic properties of Zn- and Ti-substituted barium hexaferrite", J. Magn. Magn. Mater., 192(1999)83-99.
 - 25) A.Tauber, R.O.Savage Jr. and M.D.Grebenau: "Magnetic properties of a unique 18-layer hexagonal ferrite", J. Appl. Phys., 42(1971)1738-1740.
 - 26) J.A.Kohn and D.W.Eckart: "Cell, symmetry, and basic structure of a new ferrimagnet, Ba₅Zn₂Ti₃Fe₁₂O₃₁", Mat. Res. Bull., 6(1971)743-747.
 - 27) T.Yamaguchi: "The discussion on a ferrite system phase diagram", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 15(1968)341-350.
 - 28) M.F.Yan and D.W.Johnson Jr.: "Impurity-induced exaggerated grain growth in manganese-zinc ferrites", J. Am. Ceram. Soc., 61(1978)342-349.
 - 29) K.Kakizaki, N.Hiratsuka and T.Namikawa: "Fine structure of acicular BaCo_xTi_xFe_{12-2x}O₁₉ particles and their magnetic properties", J. Magn. Magn. Mater., 176(1997)36-40.
 - 30) E.W.Gorter: "Saturation magnetization and crystal chemistry of ferrimagnetic oxides. I. II. Theory of ferrimagnetism", Philips Res. Rep., 9(1954)295-320,321-65.
 - 31) E.Kreber and U.Gonser: "Determination of cation distribution in titanium (4+) and cobalt (2+) substituted barium ferrite by Moessbauer spectroscopy", Appl. Phys., Berlin, 10(1976)175-180.