研 究

軟磁性フェロックスプラナ型フェライトの高周波磁気特性

松浦 準^{☆1,2}, 河野 健二^{☆2}, 神島 謙二^{☆1}, 柿崎 浩一^{☆1}, 平塚 信之^{☆1}^{☆1} 埼玉大学大学院理工学研究科, 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 255.^{☆2} 太陽誘電(株), 〒370-3347 群馬県群馬郡榛名町中室田 5607-2.

High Frequency Properties of Soft Magnetic Ferroplana Type Ferrites

Hitoshi Matsuura^{1,2}, Kenji Kawano^{☆2}, Kenji Kamishima^{☆1}, Koichi Kakizaki^{☆1} and Nobuyuki Hiratsuka^{☆1}^{☆1} Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, 255 Shimo-ohkubo, Sakura-ku, Saitama 338-8570, Japan.^{☆2} Taiyo Yuden Co., Ltd, 5607-2 Nakamuroda, Haruna, Gunma 370-3347, Japan.

Received November 2, 2005

SYNOPSIS

Y-type ($\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$; Y), M-type ($\text{BaCo}_{1.1}\text{Ti}_{1.1}\text{Fe}_{9.8}\text{O}_{19}$; M_{CT}) and mixture of these hexagonal ferrites ($\text{Y} + x\text{M}_{\text{CT}}$; $x = 0 \sim 3$) were prepared by the conventional solid-state reaction approach. Samples were made with BaCO_3 , ZnO , CoO , TiO_2 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as starting materials. The frequency dependence of the initial permeability of all samples was measured using an impedance analyzer (HP4291B). The initial permeability of $\text{Ba}_3\text{Zn}_2\text{Co}_{1.1}\text{Ti}_{1.1}\text{Fe}_{21.8}\text{O}_{41}$ ($x = 1$) was 23 (at 100MHz), which is the highest value in this study and the Snoek's product of this sample has been reached to 14.7 GHz. This value is twice larger than that of Zn_2Y . The detailed analysis of frequency dependent permeability curves for these samples strongly suggests that this enhancement of the Snoek's product is due to the change of magnetic anisotropy caused by the substitution of Co^{2+} and Ti^{4+} ions for Fe^{3+} ions.

KEY WORDS

hexagonal ferrite, permeability, anisotropy

1 緒 言

電子機器の小型化, 高性能化に伴い, 使用される周波数域はGHz帯へ移行し, この周波数帯で使用できる新規な磁性材料の開発が要請されている. 積層チップインダクタ(MLCI)においては, 従来から使用されているNi-Cu-Znフェライトよりも高い初透磁率を超高周波帯域において維持できる材料が要求される.

この新規磁性材料として有望なのが六方晶系フェライトの中でも, c面を磁化容易面に持つフェロックスプラナ型フェライトである. これはすべてのY型フェライト($\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mg}$), 2価イオンがCoであるZ型フェライト($\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$) およびW型フェライト($\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$)が知られている. これらのフェライトは, スピネル型フェライトに代わる高周波用軟磁性フェライトとして期待されているが, 初透磁率が小さいこと, 結晶構造が複雑なため単相を得ることが難しいこと, および焼成温度が高いことが実用化するにあたっての課題となっている^{1,2)}.

一方, M型フェライト($\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$)は硬磁性フェライトとして知られており, その高い飽和磁化値および

磁気異方性により永久磁石として使用されている. しかし, このM型フェライトの Fe^{3+} イオンを Co^{2+} および Ti^{4+} イオンにより置換することにより, 磁気異方性および保磁力が減少するとの報告がある³⁻⁷⁾.

そこで本論文では, Fig.1に示すY型からM型までを結ぶ直線上の試料を作製するとともに, 六方晶型フェライトのM型ブロックの Fe^{3+} イオンを Co^{2+} および Ti^{4+} イオンにより置換し, 磁気異方性を変化させることによる初透磁率の向上を目指し, それらの透磁率の周波数依存性を検討した.

2 実験方法

試料は通常の固相反応法を用いて作製した. 出発原料として市販の BaCO_3 , ZnO , CoO , TiO_2 および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用いて, Co-Ti置換M型フェライト($\text{BaCo}_{1.1}\text{Ti}_{1.1}\text{Fe}_{9.8}\text{O}_{19}$, 以下 M_{CT} と称する)およびY型フェライト($\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, 以下Yと称する)の組成となるように秤量した. これらの粉末をボールミルで24時間混合した後, 成型し1150°Cで2時間大気中において仮焼成した. これらの試料を $\text{Y} + x\text{M}_{\text{CT}}$ ($x = 0 \sim 3.0$)の組成となるように秤量した粉末および M_{CT} を遊星ボールミルで15分間粉碎

Fig.1 Composition diagram of hexagonal ferrites (Me = Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mg).

した。得られた粉末を0.5 ton/cm²でトロイダル状(外径9 mm^φ, 内径4.5 mm^φ, 厚さ2.5 mm)に成型した後, 1250℃で5時間, 大気中で焼成し, 炉内で放冷した。

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1.0 M~1.8 GHzの範囲で測定した。結晶構造の同定は, X線回折法で行った。焼結体表面の微細構造は, 走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。磁化値, 保磁力および見かけの異方性磁界は, 振動試料型磁力計(VSM)で測定した。

3 結果および考察

Fig.2は, 1250℃, 5時間焼成した各試料の初透磁率の周波数依存性を, また Fig.3は10 MHzにおける初透磁率の $x (=M_{CT}/Y)$ 依存性を示す。初透磁率はYでは15, M_{CT} では12となった。 $x=1$ の試料において初透磁率は最も大きく23となるが, x が増加するとともに初透磁率は減少する。M型フェライトは本来硬磁性であり, またBa₃Zn₂Fe₂₄O₄₁(以下Zn₂Z)はc面内に磁気異方性を持たないため, それぞれ大きな透磁率を持たないが, Fe³⁺イオンをCo²⁺およびTi⁴⁺イオンで置換した M_{CT} およびZ型組成の $x=1$ において初透磁率が増加した。このような

Fig.3 Dependence of initial permeability for Y + M_{CT} at 10 MHz.

Fig.2 The complex permeability spectra (real part (a) and imaginary part (b)) of Y + xM_{CT} .

結果となった要因を結晶相, 磁気異方性および飽和磁化値より検討する。

Fig.4は1250°Cで5時間焼成した試料のX線回折図を示す。作製した試料の内, 代表的な試料として $x = 0, 1.0$ および $\text{Co}^{2+}\text{Ti}^{4+}$ 置換 M 型フェライト M_{CT} を示す。 $x=0$ および M_{CT} の試料ではそれぞれ, Y 型および M 型フェライトの単相となっている。また, $x=1.0$ の試料では目的とする Z 型が主相であるが, 若干の M 型および Y 型からの回折線が見られた。これら 3 つの試料以外ではすべて Y 型, M 型および Z 型の混相となっていた。これは, $x=2$ での U 型フェライトでは Z 型フェライトと M 型フェライトの足し合わせという構造のため, 格子定数が a 軸 $5.88 \text{ \AA}$, c 軸 $113.2 \text{ \AA}$ と非常に異方的な構造となっていることにより, 生成に大きなエネルギーが必要なためと考えられる。これらのことより, 単相が得られた $x=0$ と M_{CT} および Z 型フェライトが主相である $x=1.0$ の試料において大きな初透磁率が得られた。しかし, そのほかの中間組成は六方晶型ではあるが大きな初透磁率は得られなかった。

次に, 初透磁率について考察する。初透磁率は以下の式のように示される。

$$\mu_i \propto \frac{M_s^2}{K} \quad (1)$$

M_s は飽和磁化値である。ここでの K は, 結晶磁気異方性, 磁気ひずみ, 内部応力などを含めた総括的な異方性定数である。実際には μ_i は磁壁移動や外部磁界, 反磁界の有無, 磁化回転, 焼結体の微細構造などにも影響を受けるため, 式1のように単純には示せない。しかし, 式(1)は μ_i の物理的な目安の概念を得るには有効であることから VSM による M_s および異方性磁界の測定を行った。

Fig.4 XRD patterns of hexagonal ferrites for $\text{Y} + x\text{M}_{\text{CT}}$ sintered at 1250°C for 5 h in air.

まず, 磁気異方性による影響を異方性磁界より検討した。多結晶体の異方性磁界を測定することはきわめて難しい。そのため, ここでは VSM によって測定した磁化曲線において磁化が飽和する磁界を見かけの異方性磁界 (H_A) と定義した。 Zn_2Y ($x=0$) の異方性磁界は 9.0 kOe と報告されており³⁾, 作製した $x=0$ での測定値は 9.2 kOe であった。したがって, この定義の信頼性が確認された。一般に M 型フェライトおよび Zn_2Z は面内の異方性を持たないため, 大きな初透磁率を持たず, H_A は無置換 M 型フェライトでは 17 kOe , 無置換 Zn_2Z では 13 kOe であると報告されている³⁾。作製した試料では M_{CT} で 4.9 kOe , Z 型フェライトの組成である $x=1.0$ の試料で 7.8 kOe とかなり減少した。この理由として, M_{CT} の組成においては, 置換により Fe^{3+} イオン間の磁氣的結合が弱まるため, c 軸方向の異方性磁界が 0 となり, 面内方向にわずかな異方性磁界を持つことが報告されている⁵⁾。今回作製した M_{CT} においては, その異方性磁界の大きさより c 軸方向の異方性磁界が存在すると推察されるが, Co の蒸発等による組成のずれが生じているためと考えられる。これは Co の蒸気圧が Fe , Ti と比較して高いことによると考えられるが, 蛍光 X 線による組成分析では, 明確な組成のずれは確認できなかった。

また, $x=1.0$ において異方性磁界が減少する理由として, $\text{Co}^{2+}\text{Ti}^{4+}$ 置換 M 型フェライト M_{CT} をその構造中に含むことにより, M_{CT} と同様の理由から c 軸方向の磁気異方性が減少したと推察される。さらに, $x=1$ では, 構造中の Y 型フェライトからの面内磁気異方性が存在するため, 高周波においても大きな初透磁率を示す。このことから, 異方性磁界の低下が M_{CT} および $x=1$ において大きな初透磁率が得られた理由のひとつであるといえる。

次に, 飽和磁化より考察を行う。Fig.5は各組成における飽和磁化および保磁力を示す。 $x=0$ (Y) では報告されている磁化値とほぼ同じ値が得られているが, M_{CT} では無置換の M 型フェライトと比較し, 磁化値が減少していた。これは, M 型

Fig.5 Saturation magnetization and coercivity for $\text{Y} + x\text{M}_{\text{CT}}$.

フェライトの Fe^{3+} が Co^{2+} および Ti^{4+} で置換されたためである。一方、これらの中間の組成($x=1, 2$)において $x=0$ および M_{CT} よりも大きな磁化値となった。これは、Y型フェライト内の Zn^{2+} イオンおよびM型フェライト内の Co^{2+} イオンが、焼成時に拡散し、M型フェライト部に Zn^{2+} イオンが固溶したためと推察される。 $x=1.0$ および 2.0 において保磁力が大きくなっていることからこの推察を説明できる。したがって、 $x=1.0$ で大きな初透磁率が得られたのは、 Co^{2+} および Ti^{4+} の置換による磁気異方性の低下および磁化値の増加によるものと考えられる。

VSMの結果から M_s および磁気異方性が得られ、(1)式を用いて各試料の初透磁率を定性的に議論できることをここまでに示した。しかしながら、初透磁率の周波数特性には、Fig.2に示すように μ' および μ'' が2段階で減少している試料がみられた。Yangらにより報告されているY型フェライトにおいても同様の挙動が見られる⁸⁾が、その原因については明確にはなっておらず、これらの透磁率の周波数特性について解析する必要がある。透磁率は磁壁移動と回転磁化成分に分けて、以下の式から説明できることが一般に知られている⁹⁾。

$$\mu(w) = 1 + \chi_{\text{spin}}(w) + \chi_{\text{dw}}(w), \quad (2)$$

$$\chi_{\text{spin}}(w) = \frac{K_s}{1 + i(w/w_{\text{spin}})}, \quad (3)$$

$$\chi_{\text{dw}}(w) = \frac{K_{\text{dw}} w_{\text{dw}}^2}{w_{\text{dw}}^2 - w^2 + i\beta w}, \quad (4)$$

ここで、 $\chi_{\text{spin}}(w)$ および $\chi_{\text{dw}}(w)$ は回転磁化および磁壁移動成分を示す。 K_s 、 K_{dw} は回転磁化および磁壁移動の静的磁化率である。 w_{spin} および w_{dw} は回転磁化および磁壁移動による共鳴周波数で、 β は磁壁移動における減衰係数である。これらの式を用いて実験結果をフィッティングにより解析し、各パラ

メータの値を決定した。Fig.6に $x=0$ (a)と $x=1$ (b)の解析結果を、実験結果とともに示す。図が示すように、解析結果は実験結果を比較的良好に記述していることが分かる。解析によって得られた、各パラメータの値は $x=0$ の場合、 $K_s=11.2$ 、 $w_{\text{spin}}=525$ MHz、 $K_{\text{dw}}=1.6$ 、 $w_{\text{dw}}=78$ MHz、 $\beta=100$ MHzおよび $x=1$ の場合、 $K_s=20.0$ 、 $w_{\text{spin}}=699$ MHz、 $K_{\text{dw}}=2.76$ 、 $w_{\text{dw}}=355$ MHz、 $\beta=356$ MHzとなった。

解析結果から、2つの試料ともに回転磁化による透磁率への寄与が大きく、磁壁移動の影響が小さいこと、また、両者の共鳴周波数が異なり、特に $x=0$ の場合には、低周波側で共鳴する磁壁の影響で透磁率の周波数特性が2段階になることが示されている。 $x=1$ の場合、磁壁の共鳴周波数が $x=0$ よりも高い。Fig.7に示すように、2つの試料で粒径が異なり、 $x=1$ の方が粒径が小さい。磁壁は粒界でもピンニングされることから、粒径が小さいほど磁壁がピンニングされやすくなり、透磁率は低下するが、共鳴周波数自体は高周波化するものと考えられる。いずれにしても、解析結果が示すように、測定された値は回転磁化の寄与が大きいため、作製した六方晶フェライトの初透磁率は、微細構造よりも組成による影響が大きいといえる。

$x=0$ の試料のSnoek積は6.4 GHzとなり、スピネル系フェライトの限界である5.6 GHzを超える値が得られている¹⁰⁾。一方、 $x=1$ の試料のSnoek積は14.7 GHzとなり、 $x=0$ を2倍以上上回る値が得られた。これは $\text{Co}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ 置換によるc軸方向の磁気異方性の減少に加え、M型フェライトおよびZnイオンに由来する大きな磁化値によるものと考えられる。このことから、本来c面内に磁気異方性を持たないCo以外の2価のイオンにより構成されたZ型フェライトにおいても、c軸磁気異方性を減少させることにより、初透磁率の改善が可能ことが示された。

Fig.6 Complex permeability and simulated permeability spectra of $x=0$ (a) and $x=1$ (b).

Fig.7 SEM images of $x=0$ (a) and $x=1$ (b).

4 ま と め

Y型フェライト, $\text{Co}^{2+}\text{Ti}^{4+}$ 置換M型フェライトおよびそれらを足し合わせた組成の試料を作製し, 以下の結果を得た.

- (1) 本来硬磁性であるM型フェライトおよび面内に磁気異方性を持たない Zn_2Z において, Fe^{3+} を Co^{2+} および Ti^{4+} により置換することにより, 12および23と大きな初透磁率が得られた.
- (2) Z型組成において大きな初透磁率が得られた原因は, $\text{Co}^{2+}\text{Ti}^{4+}$ 置換M型フェライトを含む六方晶では, 磁気異方性が減少するためである.
- (3) 作製したY型およびZ型試料の透磁率は磁壁移動と比較して, 回転磁化の寄与が大きいと考えられる. したがって, 透磁率の変化には組成のコントロールが有効と考えられる.

文 献

- 1) H.Zhang, J.Zhou, Y.Wang, L.Li, Z.Yue and Z.Gui: "The effect of Zn ion substitution on electromagnetic properties of low-temperature fired Z-type hexaferrite", *Ceramics International*, **28**(2002)917-923.
- 2) X.Wang, L.Li, Z.Yue, S.Su, Z.Gui and J.Zhou: "Preparation and magnetic characterization of the ferroplana ferrites $\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ", *JMMM*, **246**(2002)434-439.
- 3) J.Smit and H.P.J.Wijn: "Ferrites", *Philips Technical Library*, (1959)177-211.
- 4) H.Kojima: "Ferromagnetic materials", ed. E.P.Wolfarth, North-Holland Pub., **3**(1982)305.
- 5) J.Kreisel, H.Vincent, F.Tasset, M.Pate and J.P.Ganne: "An investigation of the magnetic anisotropy change in $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_{19}$ single crystals", *JMMM*, **224**(2001)17-29.
- 6) K.Kakizaki and N.Hiratsuka: "Magnetic Properties of Crystal Structures of Acicular Barium Ferrite Particles", *J. Magn. Soc. Japan*, **22**(1998)129-131.
- 7) K.Kakizaki, N.Hiratsuka and T.Namikawa: "Fine Structure of Acicular $\text{BaCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ Particles and Their Magnetic Properties", *JMMM*, **176**(1997)36-40.
- 8) Y.Bai, J.Zhou, Z.Gui and L.Li: "Frequency dispersion of complex permeability of Y-type hexagonal ferrites", *Materials Letters*, **58**(2004)1602-1606.
- 9) T.Tsutaoka: "Frequency dispersion of complex permeability in Mn-Zn and Ni-Zn spinel ferrites and their composite materials", *J. Appl. Phys.*, **93**(2003)2789-2796.
- 10) J.L.Snoek: "Dispersion and absorption in magnetic ferrites at frequencies above one Mc/s", *Physica*, **14**(1948)207-217.