MnZn 単結晶フェライトの磁気特性に及ぼす希土類金属酸化物添加効果

水嶋 隆夫^{☆1}, 牧野 彰宏^{☆2}金子 双男^{☆3}, 小林 敏志^{☆3}^{☆1} 新潟大学大学院自然科学研究科, 〒950-21 新潟市五十嵐二の町8050.^{☆2} アルプス電気(株)長岡工場, 〒940 長岡市東高見1-3-5.^{☆3} 新潟大学工学部, 〒950-21 新潟市五十嵐二の町8050.

Effects of Rare Earth Metal Oxides Addition on Magnetic Properties of MnZn Ferrite Single Crystals

Takao Mizushima^{☆1}, Akihiro Makino^{☆2}Futao Kaneko^{☆3} and Satoshi Kobayashi^{☆3}^{☆1} Graduate School of Science and Technology, Niigata University, 8050 Ikarashi 2nocho Niigata 950-21.^{☆2} Alps Electric Co. Ltd. Nagaoka Plant, 1-3-5 Higashitakami Nagaoka 940.^{☆3} Fac. Eng. Niigata University, 8050 Ikarashi 2nocho Niigata 950-21.

Received December 2, 1991

We found out that the addition of various rare earth metal oxides(Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Eu_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3) have improved both the saturation magnetization(σ_s) and the relative permeability(μ_r') of Mn-Zn ferrite single crystals. Especially, the σ_s shows the maximum value of $10.56 \times 10^{-3} \text{ Wbkg}^{-1}$ when 0.05mol% Er_2O_3 is added to $\text{Mn}_{0.54}\text{Zn}_{0.36}\text{Fe}_{2.10}\text{O}_4$. It is considered that the effect of the Er_2O_3 addition on magnetic properties is closely related to the dissolution of Er into the Mn-Zn ferrite. The Mn-Zn ferrite containing Er_2O_3 is expected to be used as magnetic head materials.

I 緒言

ソフトフェライトは、金属系磁性材料と比べ、固有抵抗が高いため高周波における軟磁気特性が良好であり、磁化損失も少ないことからトランス、インダクター用磁心材料に、また良好な耐摩耗性をあわせ持つため磁気記録用ヘッド材料に用いられてきた。¹⁻⁸⁾

一方、金属系材料よりも飽和磁束密度(B_s)が低いという欠点もあわせ持っており、トランス、インダクターの高性能化や磁気記録の高密度化に対して障害となっている⁹⁾。MnZnフェライトの場合、 MnO 、 ZnO 、 Fe_2O_3 の組成を調整することにより若干の磁束密度の向上は望めるが、同時に比透磁率(μ_r')の低下も引き起こしてしまう^{10,11)}。従って、 μ_r' の低下を招かず、 B_s の向上を実現することは、ソフトフェライトにおける重要な課

題と考えられる。

著者等は、ソフトフェライトにおける B_s と μ_r' の向上を実現する指針を得るために、現在VTR映像用磁気ヘッド材料として用いられているMnZnフェライト単結晶の磁気特性に及ぼす種々の希土類元素酸化物添加の影響を調べた。この結果、数種類の希土類元素酸化物をそれぞれ微量添加することにより、 B_s 及び μ_r' が向上することが判明したので報告する。

II 実験方法

所定量の Fe_2O_3 、 MnCO_3 、 ZnO および希土類元素酸化物の粉末を湿式混合した後、1573Kで4h仮焼したものをMnZn単結晶フェライト及び希土類元素酸化物添加MnZn単結晶フェライトの原料とした。ここで、添加し

た希土類元素酸化物は、すべて3価の酸化物として計算した。単結晶インゴットは、白金製るつぽを用いたブリッジマン法により作製した。得られたインゴットは、所定方位に切断し磁気特性測定用試料を作製した。各試料の組成は蛍光X線分析で求めた。また、結晶組織の観察並びに析出物の同定には、それぞれ光学顕微鏡、SEM及びXMAを用いた。

μ_r' の測定は、最も高い値が得られ¹²⁾かつVTR映像ヘッドに用いられている(111)面が表面となるように切断された板状試料から超音波加工により $\phi 5 \times \phi 3 \times 0.45$ tのリング状試料を作製し、0.4A/mmの測定磁界にてインピーダンス法により測定した。なお、測定前にリング状試料の加工時残留応力を除去するため、 N_2 雰囲気中1123Kで2h熱処理を行った。飽和磁化(σ_s)は、上述の板状試料から超音波加工により $\phi 4 \times 1$ tの円盤状試料を作製し、これを用いてVSM(理研電子製BHV-55)により800KA/mmの磁界を印加し測定した。 B_s は、 σ_s の値とアルキメデス法によって求められた比重から算出した。保磁力(Hc)は、上述の板状試料から超音波加工により $\phi 8 \times \phi 4 \times 1$ tのリング状試料を作製し、これを用いて直流B-Hループトレーサーにて測定した。なお、測定前にリング状試料を上述の条件で熱処理した。これらの測定は、全て室温にて行った。

III 結果と考察

III-1 種々の希土類元素酸化物を添加した場合の σ_s 及び μ_r' に及ぼす影響

Fig.1~2に、 $Mn_{0.54}Zn_{0.36}Fe_{2.10}O_4$ 単結晶に種々の希土類元素酸化物を0.05mol%添加した時の、添加した希土類元素のイオン半径と B_s 及び μ_r' との関係を示す。ただし、希土類元素のイオン半径は、3価のものを用いた。

B_s は、添加した希土類元素酸化物の種類により異なった傾向を示した。即ち、無添加のものと比較して、Ce, Pr, Eu, Dy, Ho, Er, Ybの酸化物を添加した場合には、無添加のものよりも大きな B_s を示した。しかし、これ以外の希土類元素酸化物を添加した場合には、無添加のものよりも小さな B_s となった。

また、5MHzの μ_r' は、いずれの希土類元素酸化物を添加した場合も、無添加のものよりも高い値を示すことが判った。

このように、添加した希土類元素イオンの種類により B_s 及び μ_r' は異なった傾向を示したが、添加した希土類元素のイオン半径と B_s 及び μ_r' の間には明瞭な関

Fig.1 Change in saturation magnetic flux density (B_s) of $Mn_{0.54}Zn_{0.36}Fe_{2.10}O_4$ single crystal as a function of the added rare earth metal ion radius.

Fig.2 Change in relative permeability(μ_r') of $Mn_{0.54}Zn_{0.36}Fe_{2.10}O_4$ single crystal as a function of the added rare earth metal ion radius.

係は得られなかった。

III-2 Er_2O_3 添加によるMnZn単結晶フェライトの磁気特性に及ぼす影響

Fig.1~2より、 Er_2O_3 を添加した場合に B_s が最大値を示し、 μ_r' も向上したことから、 Er_2O_3 の添加量と $Mn_{0.54}Zn_{0.36}Fe_{2.10}O_4$ フェライト単結晶の σ_s , μ_r' 及びHcとの関係を調べた。この測定結果をFig.3に示す。

Er_2O_3 の添加量が0.05mol%までは、添加量が増加するにつれて σ_s 及び μ_r' のいずれもが向上し、 Er_2O_3 の添加量が0.05mol%においていずれも極大値を示した。さらに添加量を増やすと、これらの値は徐々に低下した。Hcは、 Er_2O_3 の添加量が0.3mol%までは添加量に関わらず無添加のものと同等の値を示した。しかし、これより添加量が多くなると著しく大きな値を示した。 Er_2O_3 の

Fig.3 Changes in saturation magnetization(σ_s)(a), relative permeability(μ_r') at 5MHz(b) and coercive force(H_c)(c) of $Mn_{0.54}Zn_{0.36}Fe_{2.10}O_4$ single crystal by addition of Er_2O_3 .

$Mn_{0.54}Zn_{0.36}Fe_{2.10}O_4$ フェライト単結晶への添加の状態を調べるため、図3に示した組成の結晶組織を光学顕微鏡にて観察した。

Photo 1-aに見られるように、 Er_2O_3 添加量が0.3mol%以下の組成では結晶組織には特に異常は見られなかったが、Photo 1-bに示したように0.5mol%添加した組成のみに針状の析出物が観察された。これらは、(100)面に対し $\langle 011 \rangle$ 方向に見られた。XMAの定性分析において、この析出物からErが検出されたことから、Erを含む酸化物であると推測される。従って、 Er_2O_3 添加量0.5mol%の場合に H_c が著しく増大したのは、このような析出物の発生により、磁壁の移動が困難となったためと考えられる。

また、上述の観察結果から、 Er_2O_3 の $Mn_{0.54}Zn_{0.36}Fe_{2.10}O_4$ フェライト単結晶に対する固溶限は0.3mol%~0.5mol%であると考えられる。従って、0.3mol%以下の Er_2O_3 は、 $Mn_{0.54}Zn_{0.36}Fe_{2.10}O_4$ フェライト単結晶に固溶していると推察される。しかし、Fig.3において、 B_s 及び μ_r' とも Er_2O_3 の添加量が0.05mol%で最大値をとることから、上述したように0.3mol%以下の Er_2O_3 は固溶しているとする、 B_s と μ_r' の増大は、 Er_2O_3 の固溶量に対し単純な正の相関は認められないことになる。従って、 Er_2O_3 の固溶状態の詳細な検討が今後の課題であり、磁気特性に対する Er_2O_3 添加効果の原因の解明につながるものと考えられる。

(a)0.3mol% Er_2O_3 add. (b)0.5mol% Er_2O_3 add.

Photo 1 Optical micrographs revealing the structure on (100) plane $Mn_{0.54}Zn_{0.36}Fe_{2.10}O_4$ single crystals containing 0.3mol%(a) and 0.5mol%(b) Er_2O_3 respectively.

III-3 Er_2O_3 添加 Mn - Zn フェライト単結晶の σ_s 及び μ_r' の Fe_2O_3 - MnO - ZnO 組成依存性

Fig.4に Er_2O_3 を0.05mol%添加した時の σ_s 及び無添加の時の σ_s の Fe_2O_3 - MnO - ZnO 組成依存性を示す。 σ_s は、 Er_2O_3 の添加の有無に関わらず、 Fe_2O_3 及び MnO の濃度が高くなるほど大きくなる傾向にあった。 Er_2O_3 添加により、本研究で調査した全組成範囲で σ_s は増大するが、 MnO 濃度が25mol%付近の組成における増大の割合よりも、 MnO 濃度が32mol%付近での増大の割合が高く、Fig.4の等値線からは、最大で約7%程度の σ_s 増加が読み取れる。

Fig. 5に、 $Mn_{0.54}Zn_{0.36}Fe_{2.10}O_4$ 及び $Mn_{0.55}Zn_{0.33}Fe_{2.12}O_4$ 単結晶に Er_2O_3 を添加した場合の添加量と σ_s との関係を示す。

いずれの組成に Er_2O_3 を添加した場合にも、 Er_2O_3 添加量0.05mol%の場合に極大値を示し、これより添加量が増加すると両組成において σ_s が低下することが判る。また、極大値が得られる Er_2O_3 添加量0.05mol%では、 $Mn_{0.55}Zn_{0.33}Fe_{2.12}O_4$ 単結晶に添加した場合に σ_s の増大の割合が約2%程度であるのに対し、 $Mn_{0.54}Zn_{0.36}Fe_{2.10}O_4$ 組成単結晶に添加した場合には約5%程度増大しており、このことから、 Er_2O_3 の添加効果は MnO 及び Fe_2O_3 濃度が高い場合に大きいと言える。

Er^{3+} イオンは、 Mn^{2+} や Fe^{3+} イオンに比べ大きな飽和磁気モーメントを持つが³⁾、今回の実験では Er_2O_3 添加量0.05mol%であるため、仮に Mn^{2+} や Fe^{3+} イオンのサイトに Er^{3+} イオンが置換したとしても飽和磁化の約5%の増大の説明にはならず、今後検討する必要がある。

Fig.6に Er_2O_3 を0.05mol%添加した時の μ_r' 及び無添加の時の μ_r' の Fe_2O_3 - MnO - ZnO 組成依存性を示す。 μ_r' の Fe_2O_3 - MnO - ZnO 組成依存性は、 Er_2O_3 の添加の有無に関わらず Fe_2O_3 52.5mol%、 MnO 29.0mol%、

Fig.4 Compositional dependence of saturation magnetization(σ_s) for Fe_2O_3 -MnO-ZnO and Fe_2O_3 -MnO-ZnO-0.05mol% Er_2O_3 single crystals.

Fig.5 Changes in saturation magnetization(σ_s) of $\text{Mn}_{0.54}\text{Zn}_{0.36}\text{Fe}_{2.10}\text{O}_4$ and $\text{Mn}_{0.55}\text{Zn}_{0.33}\text{Fe}_{2.12}\text{O}_4$ single crystals by addition of Er_2O_3 .

ZnO 18.5mol% をピーク値にとり、その点から Fe_2O_3 量がずれるほど小さくなる傾向が認められたが Er_2O_3 の添加により、 μ_r' は測定した全組成領域で高くなることが判る。

Fig.4及びFig.6から、MnZn単結晶フェライトに Er_2O_3 を添加することで σ_s 及び μ_r' が向上することが判明したので、定量的に示すために、Fig.7を作成した。●は Er_2O_3 を0.05mol%添加した場合、○は無添加の場合である。

Fig.7から、 Er_2O_3 添加の有無に関わらず B_s と μ_r' とは両立しない関係にあることが判る。即ち、 B_s が高くな

Fig.6 Compositional dependence of relative permeability(μ_r') for Fe_2O_3 -MnO-ZnO and Fe_2O_3 -MnO-ZnO-0.05mol% Er_2O_3 single crystals.

Fig.7 Relation between B_s and μ_r' for Fe_2O_3 -MnO-ZnO and Fe_2O_3 -MnO-ZnO-0.05mol% Er_2O_3 single crystals.

ると μ_r' は下がり、また、 μ_r' を上げると B_s は下がる傾向が認められる。しかし、 Er_2O_3 を添加すると、無添加の場合と比較してプロットが右上に移動することから、 Er_2O_3 添加により、高い B_s と高い μ_r' が実現され易くなることが判る。

従って、MnZn単結晶フェライトは高い B_s と高い μ_r' を兼備しているため、優れたVTR用磁気ヘッド材料としての素地をもつと考えられる。

また、単結晶フェライトのみならず、MnZn多結晶フェライトにおいても、同様の Er_2O_3 添加効果が得られる可能性があるものと考えられる。

IV まとめ

文 献

MnZn単結晶フェライトの磁気特性を向上させるため、様々な種類の希土類元素酸化物を添加し、以下の知見を得た。

- (1) $\text{Mn}_{0.54}\text{Zn}_{0.36}\text{Fe}_{2.10}\text{O}_4$ フェライト単結晶に Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Eu_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 をそれぞれ単独に0.05mol%添加することにより、Bsの増大が確認され、この効果は Er_2O_3 を添加した場合に最も大きいことが見い出された。 μ_r' は、いずれの希土類元素酸化物を添加した場合にも、無添加のものよりも高い値を示した。
- (2) $\text{Mn}_{0.54}\text{Zn}_{0.36}\text{Fe}_{2.10}\text{O}_4$ 単結晶の σ_s 並びに μ_r' に及ぼす Er_2O_3 添加量との関係を調べた結果、 Er_2O_3 の添加量が0.05mol%の場合に σ_s 並びに μ_r' の両方が極大値を示した。これは、Erイオンが結晶中に固溶することに起因するものと考えられる。
- (3) 0.05 mol% Er_2O_3 添加材における σ_s の Fe_2O_3 -MnO-ZnO組成依存性は、無添加のものと同様に Fe_2O_3 , MnO濃度の上昇と共に増大するが、 Fe_2O_3 及びMnOの濃度が高い領域において、 Er_2O_3 添加による σ_s 増大の効果が大きい。
- (4) 0.05mol% Er_2O_3 添加材における μ_r' の Fe_2O_3 , MnO, ZnO組成依存性は、無添加材と同様な傾向を示し、その値は Er_2O_3 添加材の方が高い。

- 1) 五十嵐善司:鉄鋼界, vol39, No.2(1989), 54.
- 2) 三井貴正, 守田章:電子技術, vol29, No.11(1987), 168.
- 3) D. Graetzer: J. Mag. Mag. Mater., vol19, No. 1/3 (1978)91
- 4) J.W. Chamberlayne, A.D. Giles: IEE Conf. Publ., No.142(1976), 17.
- 5) 奥谷克伸:電気学会マグネティックス研究会資料, vol. Mag-89, No.141-155(1989), 121.
- 6) 松尾秀治:エレクトロニクス, vol134, No.6(1989), 81.
- 7) 広田栄一, 釘宮公一:National Technical Report vol.22, No 6 (1976), 753.
- 8) H. Eiichi, K. Hirota, K. Kugimiya: Ferrites: Proc. Inter. Conf., (1980), 667.
- 9) 平賀貞太郎, 奥谷克, 尾島輝彦:「電子材料シリーズ フェライト」, 丸善(1986).
- 10) Y. Shichijo: Trans. JIM, vol12(1961), 204.
- 11) T. Iimura, T. Shinohara, M. Kudo, Proc. Inter. Conf., (1980), 726.
- 12) 石井鎌三, 佐々木勇, 後藤博仁:電子通信学会磁気記録研究会資料MR74-8, (1974).
- 13) 例えば 近角聡信著:「強磁性体の物理(上)」, 裳華房(1978).