研 究

マンガン亜鉛フェライト膜の作製および磁気特性

平塚 信之, 宮村 猛史, 柿崎 浩一

埼玉大学理工学研究科, 〒338 浦和市下大久保255.

Preparation of Manganese Zinc Ferrite Films and their Magnetic Properties

Nobuyuki Hiratsuka, Takeshi Miyamura and Koichi Kakizaki

Graduate School of Science and Engineering, Saitama Univ., 255 Shimo Ohkubo, Urawa 338.

Received August 28, 1995

SYNOPSIS

$\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) films were prepared by using a dual source evaporation apparatus added with an r.f.generator of 13.56MHz. When as-deposited films were annealed in a reduced atmosphere at 900°C for 5 hours, spinel-type ferrite films with single phase were formed. The films were crystal-oriented to $\langle 110 \rangle$ direction of the spinel structure. $\text{Mn}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ film had the value of saturation magnetization of 485 emu/cc (0.61 Wb/m^2), coercive force of 30 Oe (2.4 kA/m) and initial permeability of 550 respectively. The μ -T curve of the $\text{Mn}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ film was appreciably different from that of the bulk Mn-Zn ferrite, because it was a solid solution composed of Mn-Zn ferrite and magnetite.

KEY WORDS

Mn-Zn ferrite films, annealing temperature, initial permeability, magnetic anisotropy

1 緒 言

電子機器の高性能化・小型化に伴い, 磁性部品, 例えば薄膜磁気ヘッドおよび薄膜トランスなどのデバイスに見られるように, 薄膜化による小型化が追求されている。しかしながら, 高周波域でも使用できる酸化物磁性薄膜の研究は少ないので, 優れた磁気特性を持つフェライト薄膜の開発および作製技術の確立が期待されている。著者等は, 以前, 高周波域においても高い初透磁率を有するニッケル亜鉛フェライトの, 薄膜の作製法およびその軟磁気特性に関して報告している¹⁾。この研究においては, スピネル相以外の異相の生成, Znイオンの蒸発, 熱処理温度の低温化などの課題があり, これらを解決して薄膜を作製

した。しかし, ニッケル亜鉛フェライトよりも優れた高初透磁率, 高飽和磁束密度および低損失の特長を持つマンガン亜鉛フェライトは, パルクや粉末については盛んに研究されているが, その膜に関しては報告が少ない。それは, Mnの価数が熱的に変動しやすく, 不安定であるため, 安定なスピネル構造が形成できない²⁾ことに因る。本研究では, 優れた軟磁気特性を目途して, 抵抗加熱型真空蒸着法によりマンガン亜鉛フェライト膜を作製し, その基本的な磁気的性質について調べたので報告する。

2 実験方法

成膜には, 13.56MHzの高周波プラズマを印加でき

る抵抗加熱型二源真空蒸着装置を使用した。蒸着時には、酸素圧を5mTorr, プラズマパワーを300W一定とした。基板にはセラミックス基板を使用し、それを蒸着時に加熱し、300℃一定とした。膜厚が3μm程度となるように、出発原料であるMn, ZnおよびFeの粉末の量を調整し、それらをタングステンボート上に置き、加熱することにより基板上に蒸着した。Mn:Zn:Fe=1-X:X:2(0≤X≤1)の組成比において、MnおよびZnのモル比を変化させて成膜した。成膜後の膜は結晶性が悪いため、各種の雰囲気中、600—900℃で5時間の熱処理を行い、マンガン亜鉛フェライト膜を作製した。作製した膜のヒステリシス曲線は振動試料型磁力計(VSM)で、また初透磁率の周波数依存性は100Hz—100MHzの範囲でベクトルインピーダンスメーターでそれぞれ測定した。初透磁率の測定の際は、Fig.1に示すように、膜を含む基板にコイルとしてエナメル線(0.225φ)を巻き、その上に、コイルに直交してMn-Znフェライトコアをマウントさせることにより閉磁路を形成した。初透磁率は、はじめに

$$L = Z \cdot \sin \delta / 2\pi f \quad (1)$$

によりインダクタンスL[H]を求め、これを

$$\mu = \frac{d \cdot (L_{\text{sample}} - L_{\text{substrate}})}{\mu_0 \cdot n^2 \cdot S \cdot 10^3} \quad (2)$$

に代入して計算した。ここで、Zはインピーダンス[Ω], δは位相角[°], fは周波数[Hz], dはコアの凹部分の幅(3mm), L_{sample}は試料全体のL[nH], L_{substrate}は基板のL[nH], μ₀は真空の透磁率(4π×10⁻⁷H/m), nはコイルの巻数(8回), Sは試料の断面積[μm×mm]である。膜の結晶相は、X線回折法(XRD)により解析した。膜の表面は、走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。膜の組成比は、熱処理後の膜を蛍光X線分析(XRF)による定量法で決定した。

3 実験結果および検討

マンガン亜鉛フェライト膜の作製条件、すなわち、熱処理雰囲気、熱処理温度および組成比について検討した。

Fig.2は、Mn:Zn:Fe=0.7:0.3:2の組成比の膜を、大気中、窒素雰囲気中および減圧中で、900℃、5時間の熱処理を行った場合の、結晶相の変化を示す。大気中および窒素雰囲気中の熱処理では、スピネル相とともに、不純物であるα-Fe₂O₃相が共存するが、減圧中で熱処理を行うことにより、α-Fe₂O₃相がスピネル相

中に固溶し、スピネル単相が得られる。以上の結果から、マンガン亜鉛フェライト膜を作製する際の熱処理は、減圧中で行うことが適していると判断した。

Fig.3は、as-depo.膜、および成膜後、減圧中、600—900℃で5時間熱処理を行った、Mn:Zn:Fe=0.7:0.3:2の組成比の膜における結晶相の変化を示す。as-depo.膜は、全体的には非晶質ないし微結晶の状態であり、少量のスピネル相およびα-Fe相が存在する。減圧中の熱処理温度が600℃になると、

Fig. 1 Arrangement for measuring initial permeability.

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Mn_{0.7}Zn_{0.3}Fe₂O₄ films annealed at 900℃ for 5 hours in various atmospheres.

スピネル相および不純物である α - Fe_2O_3 相が生成する。熱処理温度の上昇に伴い、スピネル相中に α - Fe_2O_3 相が固溶することにより、 α - Fe_2O_3 相が減少し、スピネル相が増加する。これら一連の試料のX線回折を測定したところ、熱処理温度の上昇とともに、スピネル相の格子定数が低下した。これは、スピネル相中に Fe_3O_4 が固溶していったことを示唆する。減圧中、 900°C の熱処理により、単相のスピネル型フェライト膜が作製できた。

Fig.4 は、 $\text{Mn}:\text{Zn}:\text{Fe}=1-X:X:2$ の組成比の膜において、Znの比率Xを変化させた時の、結晶相のX線回折図を示す。それぞれの膜は、減圧中、 900°C で5時間の熱処理を行った。いずれの組成比の膜においてもスピネルの単相が得られている。これらの膜において、(220)面および(440)面のピークが等方性フェライトよりも大きいことから、 $\langle 110 \rangle$ 方向に配向性が強いことも確認される。これらの膜のスピネル相中にZnが固溶していることを確認するために、次にスピネル相の格子定数を調べた。

Fig.5は、 $\text{Mn}:\text{Zn}:\text{Fe}=1-X:X:2$ の組成比の膜における、格子定数のZnの比率X依存性を示す。参照のため、図中にマンガンフェライトおよび亜鉛フェライトのバルクの格子定数を示す。膜中のZnの組成比が増加すると共にスピネル相の格子定数が直線的に低下する。このことからZnがスピネル相中に固溶していることが確認できる。また、作製した膜における、格子定数

X依存性は、バルクの場合とほぼ一致している。

次に、作製した膜の磁気的性質を調べた。

Fig.6は、 $\text{Mn}-\text{Zn}-\text{Fe}$ 3元系酸化物膜における飽和磁化値を示す。すべての膜は、減圧中、 900°C で5時間の熱処理を行った。 $\text{Mn}:\text{Zn}:\text{Fe}=0.7:0.3:2$ の組成比(図中●)の膜において、飽和磁化値は最大値、 $485\text{emu/cc}(0.61\text{Wb/m}^2)$ となり、その周囲の組成では徐々に低下する。また、図には示さないが、保磁力は、膜中のZnが増加する、およびMnが減少するとともに低下する傾向にあった。飽和磁化値が最大である組成比において、保磁力は $30\text{Oe}(2.4\text{kA/m})$ であつ

Fig.4 X-ray diffraction patterns of $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ films annealed at 900°C for 5 hours under a reduced atmosphere.

Fig.3 X-ray diffraction patterns of $\text{Mn}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ films annealed at various temperatures for 5 hours under a reduced atmosphere.

Fig.5 Dependence of lattice constant on X for $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ films.

た. この値は軟磁性材料としてはかなり大きいので, 膜中の欠陥の除去, 結晶磁気異方性, 磁歪などを検討する必要がある.

Fig.7 は, $\text{Mn}:\text{Zn}:\text{Fe}=1-X:X:2$ の組成比の膜における, Zn の比率 X の異なる 3 種類の試料の, 初透磁率の周波数依存性を示す. $X=0.3$ の組成の膜が, 最も高い初透磁率 550 を示す. バルクのものは一般に 1000 以上の初透磁率を示すので, この膜の初透磁率はバルクのものと比較して低い. これは, 成膜に使用しているセラミックス基板の表面の荒れによる膜の歪み, および膜自体の空洞, 結晶磁気異方性, 磁歪などが原因と考えられる.

Fig.8 は, $\text{Mn}:\text{Zn}:\text{Fe}=0.7:0.3:2$ の組成比の膜における, 初透磁率の温度依存性を示す. 参照のため, 図中に同じ組成比のバルクにおける, 初透磁率の温度依存性を破線で示す³⁾. 膜の初透磁率の測定は, 周波数 1kHz において行った. 作製した膜(実線)では, 温度の上昇に伴う膜の結晶磁気異方性定数の減少, すなわち, ホブキンソン効果によって現れる第一ピークが 270°C 付近に, また, 膜の結晶磁気異方性定数の符号が逆転することによって生じる第二ピークが -10°C 付近に現れた. 作製した膜の第二ピークは, バルクのものと比較すると大きい. 第二ピークは, 負の結晶磁気異方性定数を示す Mn^{2+} , Zn^{2+} および Fe^{3+} と, 正の結晶磁気異方性定数を示す Fe^{2+} の相互関係により現れる

Fig.6 Dependence of saturation magnetization on amounts of component oxides in the ternary system for Mn-Zn ferrite films. ●; $\text{Mn}:\text{Zn}:\text{Fe}=0.7:0.3:2$

ことが知られている^{4,5)}. このことから, 作製した膜には, 組成の一部に Fe_3O_4 のような, Fe^{2+} を含むスピネル型フェライトが固溶していると考えられる. また, 膜の第一ピークが, バルクのものと比較して高温側にシフトし, キュリー温度が高くなっていることから, マンガン亜鉛フェライト膜中に Fe_3O_4 が固溶していることが考えられる. さらに, 第一ピークが大きく現れていることから, 膜の結晶磁気異方性定数はかなり大きいことが推定される.

Fig.7 Dependence of initial permeability on frequency for Mn-Zn ferrite films with $X=0, 0.3$ and 0.5 .

Fig.8 Dependence of initial permeability on temperature for $\text{Mn}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ film and bulk with the same composition.

4 まとめ

マンガン亜鉛フェライト膜の作製法を検討するとともに、その結晶構造および磁気的性質を調べた。その結果、以下のことが分かった。

(1)抵抗加熱型真空蒸着法により成膜した後、減圧中、900℃で5時間の熱処理を行うことにより、単相のマンガン亜鉛フェライト膜が作製できた。

(2) $\text{Mn}:\text{Zn}:\text{Fe}=0.7:0.3:2$ の組成比のマンガン亜鉛フェライト膜の飽和磁化値は 485 emu/cc (0.61 Wb/m^2)、保磁力は 30 Oe (2.4 kA/m)、初透磁率は550であった。

(3)作製した膜は、組成の一部に Fe_3O_4 のような、 Fe^{2+} を含むスピネル型フェライトが固溶していると考えられる。その理由として、膜の初透磁率の温度依存性において、バルクと比較して、第二ピークが大きいこと、および第一ピークが高温側にシフトしていることが挙げられる。

(4)作製した膜の軟磁気特性は、バルクのそれと比較

して劣った。この原因として、成膜に使用しているセラミックス基板の表面の凹凸による膜の歪み、および膜自体の空孔、結晶磁気異方性、磁歪などが考えられる。今後、成膜に使用する基板の検討や、空孔などの欠陥の除去の方法の検討が必要である。

文 献

- 1) 平塚信之, 清水理夫, 藤田実, 杉本光男 : 粉体および粉末冶金, **39** (1992) 152.
- 2) H.H.Kedesdy, A.Tauber : J. Am. Ceram. Soc., **39** (1956) 425.
- 3) C.Guilland : Proc. Inst. Electr. Eng. B Suppl, **104** (1957) 165.
- 4) L.R.Bickford, J.M.Brownlow, R.F.Penoyer : Proc. Inst. Electr. Eng. B, **104** (1957) 238.
- 5) U.Enz : Physica, **24** (1958) 609.