研 究

Fe³⁺ 置換による超高周波用 Co₂Z 六方晶フェライトの研究

池田 亮, 柿崎 浩一, 平塚 信之

埼玉大学理工学研究科, 〒 338-8570 浦和市下大久保 255.

Trivalent Iron Ion Substituted Co₂Z Hexagonal Ferrites for Ultra High Frequency Applications

Ryo Ikeda, Koichi Kakizaki and Nobuyuki Hiratsuka

Graduate School of Science and Engineering, Saitama Univ., 255 Shimo-ohkubo, Urawa 338-8570.

Received February 8, 1999

SYNOPSIS

Z-type hexagonal ferrites for ultra high frequency of gigahertz range were prepared by substitution of trivalent iron ions for various metal ions. Thereby improving a sintering process and the addition of 1wt.% BaCO₃ to calcined powder, single-phase Z-type ferrite was obtained even when we used the conventional ceramic techniques. Initial permeability of Z-type ferrites with composition of Ba₃Co₂Cu_{X/2}Si_{X/2}Fe_{24-X}O₄₁ (X=0) was 17.8 which was sufficiently larger than the value previously reported. Moreover, the limit of frequency was 0.635GHz which was as large as previously reported value. In spite of low bulk density (4.28g/cm³), initial permeability of Z-type ferrites with composition of Ba₃Co₂Cu_{X/2}Si_{X/2}Fe_{24-X}O₄₁ (X=1) was 9.51 and the limit of frequency was 1.5GHz which were useful and practical values as magnetic materials for ultra high frequency. When the amount of substitutional metal ions increased, initial permeability and resonance frequency were decreased. In substitution by Cu²⁺ ion and Nb⁵⁺ ion, initial permeability of Z-type ferrite with composition of Ba₃Co₂Cu_{2X/3}Nb_{X/3}Fe_{24-X}O₄₁ (X=1) was 8.1 and the limit of frequency was 1.2GHz which was less than the values of Ba₃Co₂Cu_{X/2}Si_{X/2}Fe_{24-X}O₄₁ (X=0, 1). Quantitative and qualitative analysis indicated that various substitutions have led to the formation of two hexagonal structures.

KEY WORDS

Ferroxplana, substitution, conventional ceramic techniques, ultra high frequency application, Z-type ferrite

1 緒 言

電子通信機器の小型化, 高性能化に伴い, 使用される信号および電波の周波数帯域も VHF・UHF の MHz 帯域から, より高速かつ大容量の信号処理が可能な GHz 帯域への移行が進んでいる。こうした中で高周波帯域で使用できる新規磁性材料の開発が要請されている。実装部品である積層チップインダクターにおいても, 初透磁率 10 程度で, GHz 帯域においても初透磁率が減衰しない特性が要求されている。このような特性を有する材料として, スピネル構造である Ni-Zn 系フェライトが以前から研究されている^{1,2)}。しかしながら "Sneek の限界"³⁾を単一のスピネル系フェライトで越えるものではなく, 積層した傾斜機能材料でわずかに越えるに留まっている⁴⁾。このように高周波化がさらに進行していく中で "Sneek の限界" は立方晶系フェライトでは越えられない壁になっている。ところで, "Sneek の限界" を越える周波数帯域まで初透磁率が減

衰しないフェライトに, 六方晶系フェライトがある。この結晶系のフェライトは, 結晶方位により異方性磁界が異なるため, 回転磁気共鳴の共鳴周波数 f_r および初透磁率 μ_i の関係は

$$f_r = \frac{|\gamma| \cdot MS}{3\pi(\mu_i - 1)} \left[\frac{1}{2} \sqrt{\frac{H_{A2}}{H_{A1}}} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{H_{A1}}{H_{A2}}} \right] \quad (1)$$

となる。ここで γ はジャイロ磁気定数, MS は飽和磁化, H_{A1} は c 軸方向の異方性磁界, H_{A2} は c 面方向の異方性磁界である。(1) 式より, 同じ飽和磁化 MS および初透磁率 μ_i をもつ立方晶フェライトに比べ, 異方性磁界の項の分だけ回転磁気共鳴周波数が高くなる。また六方晶フェライトで, 磁化容易軸が c 軸でなく c 面内の a 軸が磁化容易軸となるものがフェロックスプレーナであり⁵⁾, 二つの異方性磁界が $H_{A1} \neq H_{A2}$ となるため六方晶フェライトの中でもさらに透磁率を高周波まで維持することができる。六方晶系フェライトは, これらの条件を満た

すものとして以前に研究されたが、組成および結晶構造が類似しているものが非常に生成しやすく、単相を得ることが難しい¹⁰⁾。そこでこれらの生成相の単相化および組成の制御ができれば、超高周波用磁性材料としての使用が可能であると考えた。

したがって本研究では、高周波用材料として有望な Co₂Z (Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁)¹¹⁾において、先に述べた課題を解決するとともに、高周波帯域において tanδ の増加による試料の温度上昇を、Ms の温度係数を小さくすることにより、超高周波帯域においても初透磁率を維持しようと考えた。そのために、Co₂Z の Fe³⁺ イオンを種々のイオンで置換することにより初透磁率 μ_i 、および共鳴周波数 f_r の向上を目指し、初透磁率の周波数特性などの磁気特性、および微細構造について検討した。

2 実験方法

試料は通常の固相反応法を用いて作製した。Z 型フェライトの Fe³⁺ イオンを置換するために、イオン半径および電荷補償を考慮して Cu²⁺ と Si⁴⁺ および Cu²⁺ と Nb⁵⁺ を選択した。出発原料に BaCO₃、CoO、Fe₂O₃、CuO、SiO₂、Nb₂O₅ を用い、所定の組成に秤量した。これらの粉体をボールミルで 10 時間混合し 1300°C で 2 時間、大気中で仮焼成を行った後、遊星ボールミルで 1 時間粉砕し粒径 1 μm 以下の微粉末にした。この際、化学量論組成にするために BaCO₃ を少量添加した。こうして得られた仮焼粉をトロイダル状に成型した後、仮焼成温度より低い 1150°C ~ 1300°C で 2 時間、大気中で本焼成した。焼結体

の結晶構造の同定は X 線回折法 (XRD) で行った。焼結体の表面の微細構造は走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。仮焼成時の試料の組成は、エネルギー分散型蛍光 X 線分析 (EDS) で行なった。磁化の温度特性は 5kOe の磁界を印加して振動試料型磁力計 (VSM) で測定した。初透磁率の周波数依存性はインピーダンスアナライザ (HP4285A, 16454A) で 0.001 ~ 1.8GHz まで測定した。

3 実験結果および考察

3.1 Ba₃Co₂Cu_{x/2}Si_{x/2}Fe_{24-x}O₄₁ の諸特性

初めに、Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁ の生成過程を調べた。Fig.1 は、各仮焼成温度において作製した Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁ の結晶相の X 線回折図を示す。なお、各焼成温度における保持時間は 2 時間とした。1150°C で焼成した試料は、M 相および Y 相の混相状態になっており結晶性も良くない。1200°C で焼成すると Z 相が生成し同時に W 相も生成し混相状態になっている。1250°C で焼成した試料は、W 相も存在するが Z 相が多く存在し、結晶性も良いことが認められる。このように各焼成温度において結晶相が異なっているのは、結晶中に含まれる Ba イオン量が減少しているのではないかと考え、EDS による組成分析を行った。

Fig.2 は、1150°C ~ 1300°C で仮焼成した試料中に存在する Ba 量の焼成温度依存性を示す。1150°C で 15.6mol.% あった Ba 量が 1300°C では 5.6mol.% となり、焼成温度が 150K 上昇しただけで約 10mol.% 減少した。これは Ba イオンが高温で蒸発しやすいためである。

以上の結果より、Z 相は組成および焼成温度によって、敏感に構造が変化することから、仮焼成段階での組成調整が必要となる。そこで仮焼成粉の粉砕の過程で BaCO₃ を 1wt.% 添加し

Fig.1 X-ray diffraction patterns of Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁ sintered at 1150°C ~ 1300°C for 2h in air : ★ M-type, ▲ Y-type, ■ W-type, ● Z-type.

Fig.2 Temperature dependence of Ba content for Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁ sintered at 1150°C ~ 1300°C for 2h in air.

Baイオン量の減少にともなう組成ずれを解消し化学量論組成の試料を得た。また、飽和磁化の低いY相を完全に取り除くため、仮焼成を比較的高い1300°Cとし完全なZ相粒子を得た後、本焼成を仮焼成温度よりも低い1250°Cとした。

Fig.3は、こうして得られた $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cu}_{X/2}\text{Si}_{X/2}\text{Fe}_{24-X}\text{O}_{41}$ の初透磁率の周波数依存性を示す。以下の実験において、低周波帯における一定な初透磁率から3dB減衰したときの周波数を限界周波数とした。初透磁率は、Xの増加に伴い減少する。これは非磁性であるSiイオンおよびCuイオンが固溶するため磁化値が減少したと考えられる。置換していないX=0の Co_2Z は初透磁率が17.8で、限界周波数は0.635GHzとなりBarden等が報告した等方性 Co_2Z の値⁷⁾に比べて、初透磁率が5上昇し限界周波数もほぼ同一の値となった。これは仮焼成後の組成調整、および焼成条件を制御したことによる。またX=1では焼結密度が 4.28g/cm^3 と低いにも関わらず初透磁率が9.51で、限界周波数が1.5GHzであり、実用上使用可能な値であっ

Fig.3 Frequency dependence of initial permeability for $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cu}_{X/2}\text{Si}_{X/2}\text{Fe}_{24-X}\text{O}_{41}$ (X=0, 1, 2) sintered at 1250°C for 2h in air.

Fig.4 SEM photograph of Z-type ferrite $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{Fe}_{23}\text{O}_{41}$ sintered at 1250°C for 2h in air.

た。しかし0.8GHz付近での共鳴が大きく今後の課題である。

次に、この試料の微細構造を調べるためにSEMによる観察を行なった。Fig.4は、1250°Cで焼成した試料の表面SEM像を示す。結晶粒子は、 $5\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ の広い粒度分布を持つ。結晶粒子は六角板状に成長したものも存在するが、全体的に形状は一様でない。

ところでCuイオンは、結晶粒界に偏析し結晶に内部応力を与え、軟磁性材料には好ましくない保磁力を増加させることがある¹²⁾。しかしEDSによる組成分析によりCuイオンおよびSiイオンの偏析はなく、これらは六方晶構造中に固溶していることが確認された。

Fig.5は、これらの試料の $\tan\delta$ の周波数依存性を示す。高周波帯域において、 $\tan\delta$ が残留損失の増加にともない増加する。 $\tan\delta=1$ すなわち $Q=1$ において、使用限界に達するが、X=0では0.63GHz、X=1では1.14GHzとなり目的を達成する値が得られた。

Fig.6は、 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cu}_{X/2}\text{Si}_{X/2}\text{Fe}_{24-X}\text{O}_{41}$ (X=0, 1)の磁化の温度依存性を示す。これらの曲線よりZ相が単相であることが判断される。またキュリー温度は、X=0で428.7°C、X=1で381.0°Cとなり、超高周波用磁性材料の使用に耐え得る値となった。また置換した試料のキュリー温度が置換されていない試料のそれより約48K減少したことは、 Fe^{3+} イオンが Cu^{2+} イオンと Si^{4+} イオンに置換され、結晶構造は変わらないが磁気的構造が異なったことを示唆している。

3.2 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cu}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{Fe}_{23}\text{O}_{41}$ の諸特性

3.1の結果より Fe^{3+} の置換量、すなわちXを1から2とすると、鉄イオンの減少に伴い磁気特性が著しく劣化するため、以後の実験の置換量をX=1とした。

Fig.7は、 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cu}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{Fe}_{23}\text{O}_{41}$ の本焼成温度における初透磁率の周波数依存性を示す。1200°Cで焼成した試料の特性が最も良好であり、初透磁率が8で、限界周波数が1.2GHzで

Fig.5 Frequency dependence of $\tan\delta$ for $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cu}_{X/2}\text{Si}_{X/2}\text{Fe}_{24-X}\text{O}_{41}$ (X=0, 1, 2) sintered at 1250°C for 2h in air.

あった。また、焼成温度の上昇に従い、初透磁率が減少する。また1150°Cで焼成した試料の初透磁率は、最も低い値となった。

Fig.8は、これらの試料のX線回折図を示す。1150°Cでは主にM相、S相およびY相が生成するが結晶性はあまり良くない。1200°CになるとZ相が生成し単相となる。また1250°Cでは、W相が生成し始め、Z相と混相を形成する。このように、Fig.7において本焼成温度が高温になるにしたがい初透磁率が低下したことは、結晶相の相違であると考えられる。また、前述のCuイオンとSiイオンによる置換した系に比べ、Z相の生成温度が低下したことは、Nb₂O₅の添加効果によるものと考えられる。

Fig.9は、1200°Cで焼成した試料の表面SEM像を示す。結晶粒子は2μm~15μmの広い粒度分布を持つ。結晶粒子は六角

板状に成長したものと、柱状に成長した粒子が認められる。これらの粒子を同一の形状、同一の大きさに揃えることができれば、さらに初透磁率および限界周波数の向上が期待できる。

4 ま と め

初透磁率の高周波特性を向上させるために、Fe³⁺イオンを他の金属イオンで置換したCo₂Zフェライトを作製し、初透磁率の高周波特性および微細構造を調べた。

(1) 作製時における組成調整および焼成条件の制御により、置換していないCo₂Zの初透磁率が17.8で限界周波数は

Fig.6 Temperature dependence of magnetization measured in magnetic field of 5kOe for Ba₃Co₂Cu_{X/2}Si_{X/2}Fe_{24-X}O₄₁ (X=0, 1, 2) sintered at 1250°C for 2h in air.

Fig.7 Frequency dependence of initial permeability for Ba₃Co₂Cu_{2/3}Nb_{1/3}Fe₂₃O₄₁ sintered at 1250°C for 2h in air.

Fig.8 X-ray diffraction patterns of Ba₃Co₂Cu_{2/3}Nb_{1/3}Fe₂₃O₄₁ sintered at 1150°C~1300°C for 2h in air : ★ M-type, ▲ Y-type, ■ W-type, ● Z-type, ◆ S-type.

Fig.9 SEM photograph of Z-type ferrite; Ba₃Co₂Cu_{2/3}Nb_{1/3}Fe₂₃O₄₁ sintered at 1200°C for 2h in air.

0.635GHzとなり, Barden等が報告した等方性 Co_2Z の値に比べて, 初透磁率が5上昇し限界周波数もほぼ同一の値となった.

- (2) $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cu}_{x/2}\text{Si}_{x/2}\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$ において $x=1$ では焼結密度が 4.28 g/cm^3 と低いにも関わらず初透磁率が9.51で限界周波数が1.5GHzであり, 実用上使用可能な値であった. また, 置換されていない試料と比べてキュリー温度が48K低く, Fe^{3+} イオンが Cu^{2+} イオンと Si^{4+} イオンにより置換されていることが示唆された.
- (3) $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cu}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{Fe}_{23}\text{O}_{41}$ において初透磁率が8で, 限界周波数が1.2GHzであった. しかし, 微細構造を制御することにより, さらに初透磁率および限界周波数の向上が期待できる.

以上のように Fe^{3+} イオンを2価と4価のイオンで置換することにより従来より高い初透磁率およびGHzオーダーの限界周波数を持つ新しい超高周波磁性材料を開発することが可能となった.

文 献

- 1) M.Shinagawa and T.Yamaguchi: "Effect of microstructure and density on stress behavior in Ni-Cu-Zn ferrite-glass composites" Proc. of ICF6, (1992)105-108.
- 2) T.Araki et al.: "Low loss Ni-Zn-Cu ferrite for deflection yoke" Proc. of ICF6, (1992)1185-1187.
- 3) A.Nakano, H.Momoi and T.Nomura: "Effect of Ag on the microstructure of the low temperature sintered NiCuZn ferrite" Proc. of ICF6, (1992)1225-1228.
- 4) T.Nomura: "Micro- and nano-structure-property relationships in soft ferrites" Proc. of ICF6, (1992)65-70.
- 5) J.H.Nam et al.: IEEE Trans. on Magn., 31, 6(1995)3985-3987.
- 6) J.L.Snoek: Physica, 14(1948)207-217.
- 7) R.A.Braden, J.Gordon and R.L.Harvey: IEEE Trans. MAG-2(1966)43.
- 8) 平塚信之, 中村陽平, 柿崎浩一, 小林秀彦: "高周波用異方性傾斜 Ni-Zn フェライト", 粉体および粉末冶金, 45(1998)248-252.
- 9) J.Smit and H.P.J.Wjin: "Ferrite", Philips Technical Library, Eindhoven, The Netherlands, (1959)278.
- 10) E.Neckebürger, H.Severin, J.K.Vogel and G.Winkler: Z. Angew. Phys., 18(1964)65.
- 11) 木村 修, 松本雅史, 板倉光男: "超高周波用 Sr置換 Co_2Z マグネトプランバイトの磁気特性", 粉体および粉末冶金, 42(1995)27-33.
- 12) 中野敦之, 佐藤高弘, 野村武史: "低温焼結 NiCuZn フェライトの電磁気特性に…", 粉体および粉末冶金, 41(1994)681-685.