研 究

Mn 置換 Z 型ヘキサゴナルフェライトの結晶相および高周波磁気特性

和田 龍一, 柿崎 浩一, 平塚 信之

埼玉大学大学院理工学研究科, 〒338-8570 浦和市下大久保 255.

Crystal Phase and High Frequency Characteristics of Manganese Substituted Z-type Hexagonal Ferrites

Ryuichi Wada, Koichi Kakizaki and Nobuyuki Hiratsuka

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

Received February 28, 2000

SYNOPSIS

A series of room-temperature ferromagnetic mixed oxides, $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$, with z-type structure, has been synthesized by high temperature solid-state reaction. $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$ was made from BaCO_3 , CoO , Mn_2O_3 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The structure was determined by x-ray diffraction method; single phase with z-type structure was obtained for $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$ ($x=0, 1, 2$). Frequency dependence of initial permeability of all samples was investigated. The initial permeability of $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Mn}_1\text{Fe}_{23}\text{O}_{41}$ was 13 (at 0.1 MHz), which was highest of all samples. One of the reasons is due to the change of magnetocrystalline anisotropy which caused by Mn ions and Fe ions. The other is decrease of the magnetostriction caused by Jahn-Teller effects which induced by Mn^{3+} ions.

KEY WORDS

Ferroxplana, substitution, Z-type ferrite, Initial permeability, Jahn-Teller effects

1 緒 言

近年,様々な電子機器のデジタル化および高性能化が進み,各種デバイスに要求される周波数がMHz帯からGHz帯へ移行している。これに伴い,これまで使用されてきたNi-Znフェライトに代表される立方晶系フェライトのインダクター材料では, Snoekの限界則¹⁾により高周波帯での損失が増加するため対応できない。また,ノート型パソコンのCPU等の動作周波数の高周波化に伴うEMI問題も重要な課題となったきており,これまで使用されてきた立方晶系のフェライトの許容周波数を超えるノイズ対策用材料が必要である。そこでこれらの要請に応え得る材料として,c軸方向とc面方向の異方性磁界の大きさが異なるため Snoek の限界を越える特性を持つ六方晶系のフェライトが検討されてきた。これらの中でも $\text{Co}_2\text{Z}(\text{Ba}_2\text{Co}_3\text{Fe}_{24}\text{O}_{41})^{2,3)}$ は,c面内に磁化容易軸があるため透磁率が比較的高いことが知られている。しかし,単相が得にくいこと,初透磁率の温度係数が大きいこと,および高い焼成温度を要する等の原因により,実用化された例は少ない。

ところで,上述のZ型フェライトに類似した構造である六

方晶系M型バリウムフェライト($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)^{4,5)}において Fe^{3+} を Mn^{3+} で置換することによりc軸方向の異方性磁界が増大すると報告されている^{6,7)}。そこで,著者等はZ型フェライトにおいても Fe^{3+} を他の金属イオンで置換することにより,M型フェライトと同様の効果をZ型フェライトにも期待し,初透磁率の限界周波数を高くすることを検討した⁸⁾。 Mn イオンは様々な価数を取り得るため,複雑な電子構造のZ型フェライトの電荷バランスがとりやすく,単相の生成が容易になる可能性があると考えた。さらに,立方晶系のMnフェライトにおいては Mn^{2+} イオンが4面体位置に80%入り,中間型スピネル構造となることが知られており⁹⁾,Z型フェライトにおいても Fe^{3+} イオン, Mn^{2+} イオン, Mn^{3+} イオンおよび Mn^{4+} イオンが配位する状態によって磁化値および磁気異方性に影響を与えると考えられる。

したがって,本研究では,高周波材料として有望な Co_2Z の Fe^{3+} イオンを Mn^{3+} イオンで置換することにより,初透磁率の周波数特性の改善およびZ相の容易な生成を目指すとともに,それらの磁気特性について検討した。

2 実験方法

試料は通常のフェライトバルク作製法を用いた。出発原料に BaCO_3 , CoO , Mn_2O_3 および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用い, $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$ ($x=0\sim 2.0$) 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 1250°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 20 分粉碎した。こうして得られた仮焼成粉をトロイダル状に成型した後, 再び 1250°C で 2 時間, 大気中で本焼成した。焼結体の結晶構造は, X 線回折法 (XRD) で同定した。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。磁化値およびその温度依存性は振動試料型磁力計 (VSM) で測定した。初透磁率の周波数特性はインピーダンスアナライザ (HP4284A) で $0.001\sim 1.8\text{GHz}$ まで測定した。また, 試料の Fe および Mn のイオン状態は ESCA により決定した。

3 実験結果および考察

3.1 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$ の結晶相

Fig.1 は 1250°C で本焼成した置換量 $x=0, 1, 2$ の試料の X 線回折図を示す。 $x=0, 1, 2$ のいずれの試料においても Z 型フェライトの単相が得られた。次に, Fig.2 は $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ の試料の初透磁率の周波数依存性を示す。 $x=0$ および 0.5 では初透磁率が 11 である。置換量が $x=1$ に増加すると初透磁率は 13 となる。しかし, さらに置換量の多い $x=1.5$ および 2 では初透磁率は 9 となり, $x=0$ に比較して減少する。Fig.3 は, 100MHz における初透磁率および限界周波数の x 依存性を示す。ここで, 限界周波数は $Q=1$ のときの値と定義した。 $x=1$ のように初透磁率の高い組成ほど限界周波数が低く, 逆に限界周波数が高い組成は初透磁率が低くなる傾向がある。また,

Fig.1 X-ray diffraction diagrams for $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$ sintered at 1250°C .

$x=1$ の組成のように初透磁率が上昇する要因を挙げると, 粒径の増大, 密度の向上, 磁化値の上昇, 結晶配向の寄与および磁気異方性の低下がある。従ってこれらの要因について順次検討した。

3.2 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Mn}_1\text{Fe}_{23}\text{O}_{41}$ の磁気特性および微細構造

Fig.4 は, 室温における磁化値の Mn イオン置換量 x 依存性を示す。置換量が増加するに従い磁化値が減少する。また, $x=1$ の磁化値は, $x=0$ より小さい値であるため, $x=1$ における初透磁率の上昇は, 磁化値は直接的には対応していないと思われる。

Fig.5 は, $x=0$ および 1 の試料の表面 SEM 写真を示す。 $x=0$ および 1 の結晶粒径はともに $2\sim 10\mu\text{m}$ で同様な六角板状の粒

Fig.2 Frequency dependence of initial permeability for $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) sintered at 1250°C for 2 h in air.

Fig.3 Composition dependence of initial permeability (at 100MHz) and frequency limit ($Q=1$).

子形態である。X=1の粒子表面に見られるステップ状の縞模様は粒成長の途中段階であると推察される。また、アルキメデス法により、これら試料の焼結密度を測定した。各々の密度はX=0が4.55g/cm³、X=1が4.44g/cm³であり、逆に初透磁率の高いX=1の密度の方が低い値となった。従って、これら試料の粒径および密度は初透磁率の差異に影響を及ぼしていないと判断した。なお、Co₂Zの理論密度は5.36g/cm³であり、X=0の相対密度はその84.9%で改善の余地がある。

作製した焼結体は、粉碎した仮焼成粉をトロイダル状の金型に充填し、一軸加圧した後、焼成したものである。従って、六方晶フェライトに特有な板状粒子が成型の際、加圧軸方向に配向する可能性があるため粒子の配向性を検討した。Fig.6は、X=1の試料について種々の状態を測定したX線回折図を示す。図中の(a), (b), (c)および(d)はそれぞれ混合粉をペレット状にして仮焼成した試料(a), (a)の仮焼成粉をボールミル粉碎しトロイダル状に成型し本焼成した試料(b), (b)の上面を約0.5mm削った試料(c), (b)の側面を約2mm削った試料(d)のX線回折図である。(a)に比べて(b)の結晶相においては{001}面からの回折ピークが増大する。しかし、上面あるいは側面を削った(c), (d)を(b)と比較すると{001}面からの回折ピークは減少し、仮焼成の状態(a)と同様のピーク強度比となる。従って、試料の表面層のみが配向していることが確認される。

Fig.4 Saturation magnetization as a function of composition.

Fig.5 SEM photograph of Z-type ferrite Ba₃Co₂Mn_xFe_{24-x}O₄₁ (X=0, 1).

本焼成前の成型体表面もX線回折により確認したところ、金型と仮焼粉の接触面でのみ、仮焼粉が形状配向したことが確認された。そこで、表面層の配向が初透磁率に及ぼす影響を検討するため、試料の加圧軸方向の表面配向層を両面合わせて約1mm削り、削る以前の試料と磁気特性を比較した。

Fig.7は、試料の表面配向層を削った試料および削る以前の試料の初透磁率の周波数依存性を示す。表面層を削った試料の初透磁率は上昇する。これは、表面層のみ結晶粒子が配向し、試料表面に応力が加わっていると考えられる。表面の配向層を削ったため、それが緩和され、その結果、初透磁率が上昇したと推測される。

Fig.6 X-ray diffraction diagrams for (a) calcined, (b) sintered, (c) sample grinded upper plane, and (d) sample grinded the side of toroidal cores.

Fig.7 Frequency dependence of initial permeability for sample as made (X=1) and sample grinded oriented phase.

Fig.8 は、 $X=0, 1, 2$ の透磁率の変化率の温度依存性を示す。透磁率の変化率は、室温 25°C を基準として $\Delta\mu=(\mu_{25}-\mu_T)\mu_{25}$ とした。ここで、 μ_{25} は、室温 25°C における透磁率、 μ_T はそれぞれの温度における透磁率である。 $X=1$ において最も小さい変化率となる。置換量が $X=2$ の試料は、 $X=0$ よりも変化率は大きい。また、透磁率の変化率に見られる極小となる点は、置換量の増加に伴って低温側へ移行した。透磁率の変化率の極小点は異方性が 0 であると考えられる。すなわち、Mn イオンで置換したことにより磁気異方性が変化することが示唆される。また、磁気異方性の変化は Mn^{3+} の効果ばかりでなく Fe イオンおよび Mn イオン状態の変化によっても磁気異方性が変わる。従って、これらの金属イオンの存在状態を ESCA により検討した。

Fig.9(a) および (b) は、それぞれ $X=0, 1, 2$ の試料の Fe イオ

Fig.8 Change rate of initial permeability for various compositions as a function of temperature.

Fig.9 XPS spectra of Fe ions and Mn ions for $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$ ($X=0, 1, 2$).

ンおよび Mn イオンの ESCA スペクトルを示す。なお、測定時には表面を研磨した試料を用い、さらにアルゴンスパッタをした。Mn イオン置換量が増えるに従い Fe イオンの状態は、 Fe^{2+} が相対的に増加している。一方、Mn イオンの状態については、 $X=1$ では Mn^{3+} の状態で主に存在していると考えられる。しかし、置換量が増加した $X=2$ では、 Mn^{2+} および Mn^{4+} が $X=1$ の場合に比べ相対的に増加している。これらの Mn イオンおよび Fe イオン状態も磁気異方性の変化に寄与していると推察される。以上の結果から、初透磁率が上昇したと考察した。また、 Mn^{3+} によるヤーン・テラー歪が起こり、結晶全体の歪を逆に緩和した結果、初透磁率が上昇したということも考えられる。一方、初透磁率の温度特性においても Mn^{3+} の寄与のみではなく Mn^{2+} および Mn^{4+} の寄与、もしくは Fe^{2+} の寄与もあると判断した。

Fig.10 は、キュリー温度の Mn 置換量 X 依存性を示す。キュリー温度は、置換量の増加とともに低温側へシフトしている。この $X=1$ および 2 のキュリー温度と Fig.7 の $X=1$ および 2 の極小点を生じる温度を各々比較すると温度差が 200°C 近くあり、Fig.7 の $X=1$ および 2 の極小点は、異方性定数の正負が反転した結果、出現したものと推察される²⁾。しかし、この極小点は Mn イオンがスピネルブロックに配置することで生じると考えられる。また、この極小点は Mn-Zn フェライトに発生するセカンダリーピーク¹⁰⁾に相当する可能性もあり、さらに高温側の測定が必要である。

4 ま と め

限界周波数の向上、容易な Z 相の単相化および初透磁率の上昇を意図して Fe^{3+} イオンを Mn^{3+} イオンで置換した Z 型フェライト ($\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$) を作製し、磁気特性および結晶構造を調べたところ以下の結果が得られた。

(1) 焼成条件を最適化することにより、 $X=0\sim 2.0$ のすべての

Fig.10 Curie temperature as a function of composition.

組成においてZ相単相が得られた。

- (2) 置換値 $X=1$ において、初透磁率 13, 限界周波数 0.88 GHz となり, $X=0$ の初透磁率 11, 限界周波数 0.95 GHz に比べ軟磁気特性が向上した。
- (3) $X=1$ における初透磁率上昇の要因を検討した結果, 磁化値, 粒径, 密度および配向性の寄与は小さく, Mn イオンによる磁気異方性および磁気歪みの効果によると判断した。

以上のように Fe^{3+} イオンを Mn^{3+} イオンで置換した結果, Z 相単相が得られ, その置換量により磁気異方性が異なるので,

Mn イオンを含む超高周波用磁性材料を開発することが可能になると考えられる。

文 献

- 1) J.L.Snoek: Physica, 14(1948)207-217.
- 2) J.Smit and H.P.J.Wjin: Ferrite, Philips Technical Library, Eindhoven, The Netherlands, (1959)259, 278.
- 3) M.Sugimoto: Ferromagnetic Materials, Vol.3, Edited by E.P.Wolfarth, N. H. P. C, (1982)393.
- 4) E.Ogawa and O.Kubo: "Magnetic Properties Of Co-Zn-Nb Substituted Ba Ferrite Particles", Journal of The Magnetic Society of Japan, Vol.15, Supplement, No.S2, (1991).
- 5) O.Kubo and E.Ogawa: "Temperature Dependence of Magnetocrystalline Anisotropy for Sn Substituted Ba Ferrite Particles", IEEE Transactions on Magnetics, Vol.27, No.6, November, (1991).
- 6) A.Collomb, X.Obradors, A.Isalgue, M.Pernet and J.C.Joubert: "Cationic Distribution, Magnetic Properties, and Magnetic Structures of $\text{BaFe}_{12-p}\text{Mn}_p\text{O}_{19}$ Hexagonal Ferrites", Proc. 4th. of Int. Conf. Ferrite, (1985)259-264.
- 7) X.Obradors, A.Collomb, M.Pernet, J.C.Joubert and A.Isalgue: "Structural and Magnetic properties of $\text{BaFe}_{12-p}\text{Mn}_p\text{O}_{19}$ Hexagonal Ferrites", J. Magn. Magn. Mater., 44(1984)118.
- 8) 池田亮, 柿崎浩一, 平塚信之: "Fe³⁺ 置換による超高周波用 Co_2Z 六方晶フェライトの研究", 粉体および粉末冶金, 46 (1999)610-614.
- 9) 太田恵造: 磁気工学の基礎II, 共立全書, (1973)186.
- 10) 太田恵造: 磁気工学の基礎II, 共立全書, (1973)405-406.