Baフェライト磁性微粒子における置換の効果と物性

SUBSTITUTION EFFECTS ON THE CHARACTERISTICS OF Ba FERRITE PARTICLES

小川悦治・久保修
(株) 東芝

Etsuji Ogawa and Osamu Kubo
Toshiba Corporation

ABSTRACT : By investigating substitution effects on the properties of Ba ferrite particles for magnetic recording media, it has been found that Zn substituted particles have a rather small SFD (switching field distribution) compared with Co substituted particles. In particular, Co-Zn-Nb substituted Ba ferrite particles with a small amount of Co and a large amount of Zn are promising materials, exhibiting a small SFD and a small temperature coefficient of coercivity.

The Zn-rich particles have been found by torque measurement to be single-domain particles and have a uniaxial magnetocrystalline anisotropy not only at room temperature but also at low temperature. The Zn-rich particles have a small K_2 in comparison with K_1 , while Co-rich particles have a comparatively large K_2 , especially at low temperature. From these results, it can be said that the Zn-rich particles have an ideal uniaxial magnetocrystalline anisotropy.

By the measurement of rotational hysteresis integral and angular dependence of coercivity, it has been found that the magnetization reversal for a medium using the Zn-rich particles is incoherent but more coherent than for a medium using Co-rich particles.

It has been found that recording media using the Zn-rich particles of Co-Zn-Nb substitution system exhibiting a small SFD show excellent recording performance, especially in a short wavelength range.

KEYWORDS : Ba ferrite particles, magnetic recording media, substitution, switching field distribution, temperature coefficient of coercivity, magnetocrystalline anisotropy, rotational hysteresis integral, magnetization reversal

1. 緒言

Baフェライト磁性微粒子を用いた磁気記録媒体は次世代の高密度記録媒体として有望視されている[1]。Baフェライト磁性粒子は通常そのFe原子の一部を他の元素で置換して用いられるが、これまでは主として磁気異方性の低減に効果のあるCoで置換されたものが検討されてき

た。しかし著者らはBaフェライトの置換組成についてさらに検討した結果、Zn置換系において急峻な磁化反転磁界分布(SFD)をもつ優れた磁性粉が得られることがわかった[2]。SFDは特に短波長特性に関与することが知られており[3-5]、本磁性粉を用いた記録媒体においても短波長特性が良好であることが実際に見出だされている。本報告では、特にこのZn置換系のBaフェライト微粒子について配向膜のトルクやHcの角度依存性などの測定を行うことによりその物性的特徴を明らかにしたので報告する。

2. 実験方法

Baフェライトの Fe^{3+} の置換金属元素として Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} と、 Ti^{4+} または Nb^{5+} との組み合わせによりM型としてイオン価数を補償した置換組成の磁性粉を作製した。化学式は、M-Ti置換系、M-Nb置換系がそれぞれ、 $\text{BaFe}_{12-2x}\text{M}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ 、 $\text{BaFe}_{12-3x/2}\text{M}_x\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{19}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Zn}, \text{Ni}$)で表される。またCo-Zn-Nb置換系は、 $\text{BaFe}_{12-3(x+y)/2}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Nb}_{(x+y)/2}\text{O}_{19}$ と表される。磁性粉試料はガラス結晶化法により作製した[6]。

磁化測定はVSMにより最大印加磁場10kOeで行ない、また、トルク計により、磁気異方性定数は印加磁場12kOeとして、回転ヒステリシス積分は磁場を0~12kOeの範囲で変化させて測定した。

3. 置換元素の磁気特性に及ぼす効果

Baフェライトにおいて、上述の化学式で表されるM-Ti、M-Nb置換系 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Zn}, \text{Ni}$)について置換量を変化させて、各置換系において種々の保磁力Hcの磁性粉試料を作製し特性評価を行なった[2]。X線回折によりこれらの得られた磁性粉は全て単相のM型六方晶Baフェライトであった。また、電子顕微鏡写真により粒子の形状特性を測定したところ、これらの試料はいずれも平均粒径が約40nm、平均板状比が約3.0であった。

図 1. 各置換系磁性粉のSFD

図 1 に、これらの磁性粉試料の SFD 値を H_c の関数として示す。測定試料は、磁性粉を試料ホルダー中に薄い板状（厚さ：径=1:10）になるようにプレスしその面内方向に磁界を印加して測定した。また SFD の値は磁化曲線の微分曲線の半値幅と保磁力 H_c との比として求めた。図より、各置換系において H_c が小さいほど SFD の値が大きくなる傾向がある。また、Zn 置換系（Zn-Ti, Zn-Nb）は、Co 置換系（Co-Ti, Co-Nb）や Ni 置換系（Ni-Ti, Ni-Nb）に比べて同じ H_c で比較して SFD が小さいことがわかる。Co-Zn-Nb 置換系においては、Co 置換量が少なく Zn 置換量が多いほど SFD が小さくなっている。従って、2 価の置換元素としては、Zn が、Co や Ni に比べて SFD を小さくする効果があるといえる。

Ba フェライト粒子の H_c は結晶異方性と形状異方性の双方から成り立っているため、SFD には磁性粒子の形状分布が関与すると考えられる。しかしながら、図中の各試料はいずれも平均粒径と平均板状比がほぼ等しいうえに、粒径と板状比がほぼ同様の分布をしていた[2]。従って、これらの試料の SFD の違いは形状分布の違いによるものではないと考えられる。また、粒子のスタッキングは、その中の粒子同士が相互作用を受けながら磁化反転をするため SFD に関与すると考えられる。この粒子のスタッキングには板状比が大きく関与するが、上述したように図中の各試料はいずれも平均板状比がほぼ等しくその分布も同様である。さらに、電子顕微鏡での観察によると各試料はいずれもスタッキングの度合いがほぼ同程度であった。従って、SFD の違いはスタッキングの度合いの違いによるものではないと考えられる。SFD の違いの原因については、後の章でさらに詳しく考察する。

図 2. 各置換系磁性粉の飽和磁化

図 3. 各置換系磁性粉の H_c の温度係数

図 2 に、これらの磁性粉試料の飽和磁化（室温）を H_c （室温）の関数として示す。これより、Co 置換系が Zn および Ni 置換系に比べて、同じ H_c で比較すると飽和磁化が高いことがわかる。図 3 にこれらの磁性粉試料の室温付近の H_c の温度係数 dH_c/dT を H_c （室温）の関数として示す。ここで H_c の温度係数 dH_c/dT (Oe/°C) は、 $dH_c/dT = [H_c(T_2) - H_c(T_1)] / [T_2 - T_1]$ ($T_1 = 20^\circ\text{C}$, $T_2 = 60^\circ\text{C}$) により示した。これより、 H_c の温度係数は、Co 置換系は大きい正の値を示し、Ni 置換系は 0 に近く、Zn 置換系は負に大きい値を示すことがわかる。

ここで、Zn-Nb置換系はCo-Ti置換系などに比べてSFDが小さいが、 dH_c/dT が負であり飽和磁化も比較的低い。このZn-Nb置換系のZnの一部を少量のCoで置換すること、すなわちCo-Zn-Nb置換系のCo置換量が少なくZn置換量の多い組成とすることにより、 dH_c/dT を小さい値に制御することができ、さらにCo量を調節して dH_c/dT を0にすることができる(図3)。しかも、少量のCo量であれば依然SFDが小さい値を示し、飽和磁化も少量ながらもCoを加えることによりZn-Nb置換系に比べて同じHcにおいて高くなる。

ところで、図2にも一部示されているがCo-Nb置換系にZnを添加するとあるZn量で飽和磁化の極大が現れ、同じHcで比較してCo-Ti置換系やCo-Nb置換系より高い飽和磁化が得られることがわかっている[7]。これは、Co-Zn-Nb置換系においてZn置換量が少なくCo置換量の多い領域の組成であり、飽和磁化の点では優れているが、Hcの温度係数が大きく(図3)SFD値もあまり低減されたものではない(図1)。これに対し、上述した置換体(Co-Zn-Nb置換系のCo置換量が少なくZn置換量の多い領域で置換量を調節した組成)は、Co-Ti置換粉に比べてSFDが小さく、かつ室温付近のHcの温度依存性が小さいという特徴をもつ。この置換体の飽和磁化はHcの低い領域ではCo-Ti置換粉に比べて多少小さいものの磁気記録用として充分使用可能な程度であり、高Hc領域ではCo-Ti置換粉以上の飽和磁化が得られる。また、この置換体は粒径分布も狭く、高密度記録に適した材料である。

図4に、このZn量の多いCo-Zn-Nb置換体(表1の試料A)を面内配向させた塗膜について、配向方向における角形比とSFDの関係を示す。また比較のためCo-Zn-Nb置換系でZn量よりCo量が多い組成の磁性粉(表1の試料B)についても示した。試料A、Bは、表1に示すように粒子の平均粒径と平均板状比が同じであり、それらの分布もほぼ同様であった。Baフェライト粉による媒体は他の針状磁性粉などに比べて、角形比に対するSFDが小さい

図4. 試料A、B(表1)の面内配向膜の配向方向の角形比とSFDの関係

ことが知られている[8]が、図4から明らかなように、Baフェライト粉のなかでもこのZn量の多いCo-Zn-Nb置換体は、Coを多く含有する組成の磁性粉に比べて、角形比に対するSFDが小さいことがわかる。

この置換体を用いた面内配向膜について磁気異方性定数や回転ヒステリシス積分およびHcの角度依存性の測定を行ないその物性を検討した。以下にその結果を示す。

4. 磁気異方性

Zn量の多いCo-Zn-Nb置換体(試料A)について面内配向膜により、 $-140 \sim 100$ °Cの温度範囲でトルク測定を行った。また、比較のため試料BおよびCo-Ti置換粉(表1の試料C)についても測定を行った。ここで試料Bは、Co-Zn-Nb置換系においてZn置換により飽和磁化が極大となるZn量としたもので、ZnよりCoが多い組成である。トルク測定に用いた各配向膜サンプルの面内配向方向の磁気特性を表2に示す。

表1. 磁性粉試料の特徴

試料	置換系	置換量		Hc (Oe)	飽和磁化 (emu/g)	平均粒径 (nm)	平均板状比
		Co	Zn				
A	Co-Zn-Nb	0.12	0.92	1150	57	45	3.0
A'	Co-Zn-Nb	0.12	0.74	1600	60	45	3.0
B	Co-Zn-Nb	0.50	0.30	1070	61	45	3.0
B'	Co-Zn-Nb	0.45	0.30	1250	61	45	3.0
C	Co-Ti	0.85	0	920	55	50	4.2
C'	Co-Ti	0.87	0	620	55	43	3.0

表2. 面内配向膜の特性

試料	Hc (Oe)	角形比
A	1300	0.80
A'	1770	0.79
B	1340	0.79
B'	1580	0.81
C	850	0.83
C'	830	0.76

図5. 試料A, Cの配向膜(表1, 2)の-140℃と20℃におけるトルク曲線

図5は試料AとCの配向膜についての-140℃と20℃におけるトルク曲線である。これらの曲線は180度の周期を示しており、このZn量の多いCo-Zn-Nb置換体(試料A)はCo-Ti置換粉(試料C)と同じく、粒子のC軸方向に磁化容易軸のある一軸異方性であることがわかる。またCo-Ti置換粉(試料C)については、-140℃ではトルク曲線が歪んでおり2次の磁気異方性定数 K_2 が顕在していることがわかる。試料A, B, Cの-140~100℃の各温度のトルク曲線から、これらの粒子はいずれもこの温度範囲においてC軸方向に磁化容易軸のある一軸異方性であることがわかった。

図6に各試料の配向膜のトルク曲線から求めた磁気異方性定数の温度依存性を示す。 K_{1eff} は形状異方性も含んだ磁気異方性定数であり、トルク曲線のフーリエ解析により K_{1eff} , K_2 が求められ、 K_{1eff} の形状項を除くことにより K_1 が求まる[9]。図6より、これらの試料はいずれも K_{1eff} , K_1 , K_2 が正の値であることがわかる。さらに、試料Aはこの温度範囲においてCo置換量の多い試料B, Cに比べて K_2 が K_{1eff} や K_1 に対して小さくほぼ変化しないのに対し、試料B, CにおいてはCo置換量が多いほど K_2 が比較的大きくなり特に低温において K_2 が顕著になっている。これは、このZn量の多いCo-Zn-Nb置換体(試料A)がCo-Ti置換系などCoを多く含有する置換組成のものに比べると理想的に近い一軸異方性を有する粒子であることを示している。

図7に、試料A, B, Cの配向膜について K_{1eff} , K_2 の値から計算[9][10]した配向方向のHcおよびVSMにより実測した配向方向のHcを示す。この K_{1eff} , K_2

図6. 試料A, B, Cの配向膜(表1, 2)の磁気異方性定数の温度依存性

図7. 試料A, B, Cの配向膜(表1, 2)の磁気異方性定数から計算したHcと実測のHcの比較

から求めたHcは、粒子を単磁区モデルとして計算したものであり、試料Aにおいて、実測のHcの温度依存性がこの計算によるHcと類似していることから、Zn量の多いCo-Zn-Nb置換体(試料A)はこの温度範囲において単磁区粒子であると考えられる。試料B, Cについても同様な相関がありこの温度範囲において単磁区粒子であると考えられる。また、計算によるHcと実測のHcの絶対値に差があるが、これは粒子間の相互作用などのためインコヒーレントな磁化反転をしていることなどが考えられる。

図8. 配向膜サンプル（表1，2）の回転ヒステリシス積分Rh

図9. 配向膜サンプル（表1，2）のHcの角度依存性

5. 回転ヒステリシス積分およびHcの角度依存性

試料A，B，Cおよびこれらとそれぞれ同系列の試料A'，B'，C'を用いた面内配向膜サンプル（表1，2にその特徴を示す）の室温での回転ヒステリシス積分Rhを配向方向のHcの関数として図8に示す。Rhは回転ヒステリシス損失を磁場を変化(0～12000 Oe)させて磁場の逆数で積分した値をMsで除したものである。図8よりこれらの試料のRhの値は0.8～1.3の範囲にあり、すべての試料が単磁区粒子で構成されていることがわかる。また、これらのRhの値は、一斉磁化回転の予想値0.4より大きく、磁化反転がインコヒーレントであることを示しており、粒子間の相互作用などが寄与していると考えられる。図8においてRhはHcが小さくなると大きくなるという傾向を示している。これはHcが小さいほど粒子間の相互作用が大きくなることを意味していると考えられる。また、配向膜の角形比（配向度）や粒子の板状比が大きくなると粒子間の相互作用が大きくなりRhを増加させると考えられるため、これらを考慮すると図中のような試料A・B・C系の3系列の線をひくことができ、試料A系はCo含有量の多い試料B，C系に比べて同じHcで比較してRhが小さいことがわかる。従って、このZn量の多いCo-Zn-Nb置換体（試料A系）は、Coを多く含有する置換系に比べ、同じHcで比較して磁化反転のコヒーレント性がより高いといえる。

図9に、面内配向膜サンプルにおける20℃でのHcについての測定磁場方向と配向方向との角度に対する依存性を示す。図において、Hcは0～60度の範囲ではほぼ一定または緩やかに低下し、60度以上の角度で急激に低下す

る傾向を示している。この傾向は、0～60度の範囲でHcが増大する従来の針状磁性粉と異なった傾向であり、これは、基本的にBaフェライト粉の場合結晶磁気異方性が寄与しているため、針状磁性粉と比べてよりコヒーレント性の高い磁化反転をするためと考えられる[11]。また、試料A，A'の配向膜サンプルは試料B，B'と比較して、その配向度や粒子の板状比がほぼ同等であるうえに0～40度における角度に対するHcの低下が大きい。Hcの絶対値が大きくなると結晶磁気異方性の増大により磁化反転のコヒーレント性がより高くなることを考慮しても、少なくとも試料AとそれよりHcの高い試料Bの比較から試料Aの配向膜サンプルは試料Bよりも磁化反転のコヒーレント性がいくぶん高いといえる。これは、このZn量の多いCo-Zn-Nb置換体（試料A系）が、Co含有量の多い置換系に比べて磁化反転のコヒーレント性がより高いという図8のRhの結果と符合する。

従来のCo置換系のBaフェライト粉については、垂直配向膜のRhやHcの角度依存性により磁化反転がインコヒーレントであることが報告[11]されているが、以上の結果から、今回のこのZn含有量の多い置換体は、Co置換系のBaフェライト粉に比べてよりコヒーレント性の高い磁化反転を示すと考えられる。

6. SFDの要因

上の結果から、このZn含有量の多い置換体により、従来のCo置換系に比べてSFDの小さい磁性粉が得られることがわかった。これは、上述したように、粒子の形状分布の違いやスタッキングの違いによるものではないと考

えられるため、粒子の本質的な属性に起因するものであると予想できる。

図6で述べたように、このZn含有量の多い置換体は、Co含有量の多い置換系に比べて、 K_2 が K_{1err} や K_1 に対して小さいという傾向がある。従って、磁気異方性における K_2 の支配度がSFDに関与している可能性が考えられる。また、粒子の置換の均一性や結晶構造の均一性、結晶性の良さなどの違いである可能性なども考えられる。

このSFDの違いの原因の解明に関してはさらなる検討を要する。

7. まとめ

Baフェライト磁性微粒子のCo-Zn-Nb置換系においてCo置換量が少なくZn置換量の多い領域の組成により、Co-Ti置換系などの従来粉に比べてSFD値が小さく、かつ室温付近のHcの温度依存性の小さい磁性粉が得られた。この磁性粒子は、X線回折により単相のM型六方晶フェライトであり、また、トルク測定により室温付近はもちろん低温領域においても単磁区粒子かつ一軸異方性であることがわかった。さらに、この磁性粒子はCo置換量の多いものに比べて K_2 が K_1 に対して小さく、理想的な一軸異方性を示すといえる。また、回転ヒステリシス積分およびHcの角度依存性の測定から、この磁性粒子による媒体の磁化反転は、インコヒーレントながらも、従来用いられてきたCo置換系のBaフェライト磁性粒子に比べてよりコヒーレント性が高いことがわかった。また、最近この磁性粉を用いた記録媒体の検討が行なわれており、SFDの小さいことを反映して、従来のCo置換系の磁性粉によるものに比べて短波長特性に優れているという結果が得られている。

8. 謝辞

本報告を成すにおいて御協力をいただいた竹内肇氏に深く感謝致します。

9. 参考文献

- [1] T. Fujiwara, IEEE Trans. Magn., MAG-21, No. 5, 1480 (1985)
- [2] E. Ogawa and O. Kubo, Ferrites: Proc. of 6th Int'l Conf. on Ferrites, 1410 (1992)
- [3] D.E. Spiliotis, IEEE Trans. Magn., MAG-23, No. 5, 3143 (1987)
- [4] I. Tagawa and Y. Nakamura, J. Magn. Soc. Jpn., Vol. 15, No. 2, 155 (1991) (in Japanese)
- [5] T. Suzuki, M. Isshiki, T. Oguchi and K. Kurata, J. Magn. Soc. Jpn., No. 15, Supplement, No. S2, 833 (1991)
- [6] O. Kubo, T. Ido and H. Yokoyama, IEEE Trans. Magn., MAG-18, No. 6, 1122 (1982)
- [7] E. Ogawa and O. Kubo, J. Magn. Soc. Jpn., No. 15, Supplement, No. S2, 681 (1991)
- [8] T. Suzuki, IEEE Trans. Magn., Vol. 28, No. 5, 2388 (1992)
- [9] O. Kubo and E. Ogawa, IEEE Trans. Magn., Vol. 27, No. 6, 4657 (1991)
- [10] Ching-Rey Chang and D.R. Fredkin, J. Appl. Phys., vol. 63, 3435 (1988)
- [11] O. Kubo, T. Ido and H. Yokoyama, IEEE Trans. Magn., MAG-23, No. 5, 3140 (1987)