Zn₂-W 型フェライトの電磁波吸収特性 Microwave Absorption Properties of Zn₂-W Type Ferrite

前田 與志亮・籠谷 登志夫・中村 元 (現:信越化学工業)・David Book・杉本 諭・本間 基文
東北大学大学院工学研究科、仙台市青葉区荒巻字青葉 02(〒980-8579)

太田 博康・木村 正史
(株)環境電磁技術研究所、仙台市青葉区南吉成 6-6-3(〒989-3204)

Y. Maeda, T. Kagotani, H. Nakamura, D. Book, S. Sugimoto, M. Homma
Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579
H. Ota and M. Kimura

Electromagnetic Compatibility Research Laboratories Co., Ltd., 6-6-3 Minamiyoshinari, Aoba-ku, Sendai 989-3204
(1999 年 10 月 28 日受理、2000 年 1 月 25 日採録)

The microwave absorption properties of $\text{BaZn}_2\text{Fe}_{16-x}(\text{Me}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_x\text{O}_{27}$ ($\text{Me} = \text{Ti}(0 \leq x \leq 4.0), \text{Sn}(0 \leq x \leq 2.5), \text{Zr}(0 \leq x \leq 2.0)$) samples, prepared by a conventional ceramic technique, were studied. The W-type phase was obtained in samples of $\text{Me} = \text{Sn}, \text{Zr}$. The saturation magnetization ($M_{1,2}$), Curie temperature (T_c), and natural resonance frequency (f_r) of $\text{Me} = \text{Sn}$ and Zr samples decreased with increasing (MeMn) content. The f_r values of the $\text{Me} = \text{Sn}, \text{Zr}$ samples were shifted to 1.9 GHz ($x = 2.5$) and 2.1 GHz ($x = 2.0$), respectively. Better microwave absorption properties ($R.L. \leq -20$ dB), however, were obtained for the $\text{Me} = \text{Sn}$ samples, than for the $\text{Me} = \text{Zr}$ samples. In the $\text{Me} = \text{Sn}$ samples, the matching frequency (f_m) and matching thickness (d_m) were controlled in the range of 3.6 GHz to 16.5 GHz and 2.8 mm to 0.7 mm, respectively.

Key words: microwave absorber, W-type ferrite, natural resonance frequency

1. はじめに

最近の高度情報化社会では、携帯電話(1.5、1.9GHz)、衛星放送(11.7~12.0GHz)、無線 LAN(2.45、5.0、19.0、60.0GHz)などの情報通信機器、高度道路交通システム(ITS)におけるノンストップ自動料金収受システム(ETC)(5.8GHz)、追突防止用レーダー(76GHz)などに GHz 帯域の電磁波が用いられるようになってきており⁽¹⁾、今後ますますその利用も増加すると予想される。このような電磁環境の中、電磁波障害は社会的問題にまで発展しており⁽²⁾、その解決手段として電磁波吸収体が注目されている。現在の電磁波吸収体にはスピネル型⁽³⁾、Y 型⁽⁴⁾、Z 型⁽⁵⁾フェライトなどの酸化物磁性体や、カルボニル鉄⁽⁶⁾、センダスト⁽⁷⁾などの金属粉を利用したものが報告されているが、いずれも 5~20GHz に使用限界周波数を有している。岡山ら⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾は約 48GHz に自然共鳴周波数(f_r)を有するバリウム M 型フェライト($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、以下 M 型フェライト)に着目し、 Fe^{3+} を $\text{Me}^{4+}\text{Mn}^{2+}$ ($\text{Me} = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}$)で置換することにより、約 5GHz~20GHz に対応する薄型の電磁波吸収体が作製できることを見出した。また置換元素種を Al^{3+} 等とすることにより、~150GHz 程度まで対応できる可能

性をも示唆しており、M 型フェライトは今後の GHz 帯域の電磁波利用に対応した電磁波吸収体になると考えられている⁽¹¹⁾。

ところで、M 型フェライトと結晶構造および磁気的性質が近い六方晶フェライトとして W 型フェライト($\text{BaMt}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ($\text{Mt} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn}$, etc.))が知られている⁽¹²⁾⁽¹³⁾。そのなかで $\text{Mt} = \text{Zn}$ とした Zn_2 -W 型フェライトは、一軸結晶磁気異方性を示し、異方性磁界 $H_A = 0.995 \text{ MA/m}$ 、共鳴周波数 $f_r = 35 \text{ GHz}$ 、室温における飽和磁化 $M_s = 99.5 \mu\text{Wb/mkg}^{-1}$ ⁽¹⁴⁾、大気中焼成で作製可能⁽¹⁵⁾などの M 型フェライトと同等の特徴を有する。これらのことより、 Zn_2 -W 型フェライトは M 型フェライト同様の置換により、電磁波吸収体として利用が期待できる。しかしこれまで W 型フェライトの GHz 帯域における電磁波吸収特性についての報告はなされていない。そこで本研究は MeMn ($\text{Me} = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}$)を置換させた Zn_2 -W 型フェライトを作製し、それらの磁気特性および電磁波吸収特性について調べることを目的とした。

2. 実験方法

試料の組成は $\text{BaZn}_2\text{Fe}_{16-x}(\text{Me}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_x\text{O}_{27}$ ($\text{Me} = \text{Ti}(0 \leq x \leq 4.0), \text{Sn}(0 \leq x \leq 2.5), \text{Zr}(0 \leq x \leq 2.0)$)とし、通常のセラミックス焼結法にて作製した。原料は純度 99%以上の BaCO_3 、 ZnO 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 MnCO_3 の市販粉末を用いた。まず所定の組成となるように秤量し、エチルアルコールとともに遊星型ボールミルで 2 時間混合した。得られたスラリーを 373K のホットプレート上で乾燥させ、約 14.7MPa の圧力下で約 $\phi 30 \times 10 \text{ mm}$ のペレットに圧粉し、これを大気中 1573K で 10 時間仮焼成した。仮焼成ペレットを鉄製乳鉢で 300 μm 以下に粗粉碎後、遊星型ボールミルで 24 時間粉碎し、仮焼成粉末を得た。この粉末を 49MPa の圧力下で外径 7.2mm、内径 3.2mm、高さ約 15mm の円筒形にプレスし、1573K で 10 時間焼成したものを外径 7.0mm、内径 3.04mm、厚さ約 1.0mm に加工したものを高周波特性の測定用試料とした。高周波特性は HP8720D ネットワークアナライザーを用いて 50MHz~20.05GHz の測定周波数帯域で、 S_{11} および S_{21} パラメータを測定し、ニコルソン-ロス法⁽¹⁶⁾を用いて複素比誘電率 ϵ_r および複素比透磁率 μ_r を算出した。これらの値より次式を用いて反射減衰量(Reflection Loss)を算出して電磁

波吸収特性を評価した。

$$\text{Reflecton Loss (R. L.)} = 20 \log \left| \frac{Z_{\text{in}} - Z_0}{Z_{\text{in}} + Z_0} \right| \quad (1)$$

$$Z_{\text{in}} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r} \tanh \left(j \frac{2\pi}{c} f d \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right)} \quad (2)$$

ただし、 c は光速、 f は電磁波の周波数、 d は吸収体の厚さ、 Z_0 は自由空間のインピーダンスである。

磁気特性測定用試料は仮焼成粉末を 49MPa の圧力下で 0.96MA/m の磁界中で圧粉成形したものを 1573K10 時間焼成し、一辺が約 2.2mm の立方体に加工したものとした。測定は VSM を用いて最大印加磁界 1.2MA/m のもとで行った。最大印加磁界における磁化の値を飽和磁化の値($M_{1,2}$ と表記)とした。

相の同定には、 $\lambda=0.1936\text{nm}$ の Fe-K α 線を用いて粉末 X 線回折法により行った。試料は高周波特性測定用試料と同様の過程で作成した焼結体をアルミナ製乳鉢を用いて 45 μm 以下に粉砕したものを供試料とした。また、ピーク位置の標準試料として高純度シリコン(純度 99.99%)を適量添加した。

3. 結果および考察

まず、組成 $\text{BaZn}_2\text{Fe}_{16-x}(\text{Me}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_x\text{O}_{27}$ ($\text{Me}=\text{Ti, Sn, Zr}$) の 1573K10 時間焼成した試料を作製し、相の同定を行った。それらの試料のうち、置換量 $x=2.0$ とした試料の XRD 回折パターンを Fig. 1 に示す。 $\text{Me}=\text{Ti}$ のときは W 型相固有のピークである(008)、(0010)、(116)、(206)、(208)などのピークは観察されず、M 型相の(006)、(008)、(114)、(205)、(206)のピークが現れている。また、 $2\theta \approx 44.7^\circ$ に大きなピークが観察される。この位置は出現する可能性のある M 型相(200)、W 型相(201)、スピネル相(311)のピークが出現する位置であった

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $\text{BaZn}_2\text{Fe}_{14.0}(\text{Me}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2.0}\text{O}_{27}$ ($\text{Me} = \text{Ti, Sn, Zr}$) samples sintered at 1573 K for 10 h in air.

Fig. 2 Saturation magnetization ($M_{1,2}$) and Curie temperature (T_c) of $\text{BaZn}_{2.0}\text{Fe}_{16-x}(\text{Me}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_x\text{O}_{27}$ ($\text{Me} = \text{Sn, Zr}$) as a function of MeMn content (x).

めそれぞれの相の識別は困難である。しかし M(200)、W(201)に期待される相対強度はそれらの相の第一ピークと比べて 10%程度であるのに対し、スピネル相は(311)が第一ピークであることから TiMn 置換試料は M 型相とスピネル相が生成していると推定される。 $\text{Me}=\text{Sn, Zr}$ の場合は M 型相固有のピークは認められず、上述の W 型相固有のピークが現れていることから W 型相が生成していると考えられる。これらのことより以下では $\text{Me}=\text{Sn, Zr}$ の試料の磁気特性および電磁波吸収特性について調べた。

Fig.2 に $\text{BaZn}_2\text{Fe}_{16-x}(\text{Me}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_x\text{O}_{27}$ ($\text{Me}=\text{Sn, Zr}$) における、飽和磁化($M_{1,2}$)およびキュリー温度(T_c)と置換量の関係を示した。 SnMn 置換、 ZrMn 置換試料ともに作製した組成範囲において、 $M_{1,2}$ および T_c は置換量 (x) の増加に伴い直線的に低下しており、両者の値の差はほとんど無く磁気的性質は類似していることがわかる。しかし、両者とも約 350K まで T_c が低下しており、そのような T_c の低下は異方性磁界や飽和磁化の減少などに結びつき共鳴周波数(f_r)の低下あるいは反射損失(R.L.)の変化など電磁波吸収特性にも影響を及ぼすと考えられる。しかしこれらの温度依存性についてはまだ調べておらず今後検討する予定である。

Fig. 3 に SnMn 置換試料における複素比透磁率(μ_r)の実部(μ_r')および虚部(μ_r'')の周波数分散を示す。Fig.3 より測定周波数帯域において μ_r' 、 μ_r'' はそれぞれ 2.3~3.9、1.5~3.3 なる値のピークを持ち、これらピーク位置は置換量の増加とともに低周波数側に移行しているのが観察される。なおこの傾向は ZrMn 置換試料においても同様であり、 μ_r' 、 μ_r'' のピーク値もそれぞれ 3.2~4.4、2.6~3.8 であった。Fig. 3 の μ_r'' のピーク位置より求めた共鳴周波数(f_r)と置換量(x)の関係を M 型フェライトにおける報告値⁽¹⁷⁾とともに Fig. 4 に示す。 SnMn 、 ZrMn 置換試料ともに f_r は x の増加とともに単調に低下し、 x に対する f_r の値もほぼ同程度である。また、M 型フェライトの SnMn 、 ZrMn 置換試料の値とも 5GHz 近傍まではほぼ同等である。しかし、M 型フェライトでは 5GHz 近傍で f_r の低下が飽和に達しているのに対し、本研究における $\text{Zn}_2\text{-W}$ 型フェラ

Fig. 3 Frequency dependencies of the real and imaginary part of relative complex permeability (μ' and μ'') of $\text{BaZn}_{2.0}\text{Fe}_{16-x}(\text{Sn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_x\text{O}_{27}$.

イトでは SnMn 置換、ZrMn 置換試料のものでそれぞれ $f_r=1.9\text{GHz}(x=2.5)$ 、 $f_r=2.1\text{GHz}(x=2.0)$ まで低下している。

本研究におけるすべての試料において複素比誘電率(ϵ_r)は GHz 帯域においてほぼ一定であったことからその平均値を採用し、MeMn(Me=Sn, Zr)置換量 x による ϵ_r の変化を Fig. 5 に示した。実部 ϵ_r' 、虚部 ϵ_r'' の値は両者とも $0.75 \leq x \leq 1.0$ で急激に増加するが、それ以上の置換量では若干の値のばらつきは認められるものの、ZrMn 置換試料より SnMn 置換試料の方が小さくなっている。

これら測定値をもとに(1)、(2)式を用いて算出された反射減衰量 R. L.の周波数分散を Fig. 6 に示す。R. L. $\leq -20\text{dB}$ となった試料については整合周波数(f_m)および整合厚さ(d_m)の

Fig. 4 Natural resonance frequency of $\text{BaZn}_{2.0}\text{Fe}_{16-x}(\text{Me}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_x\text{O}_{27}$ (Me = Sn, Zr) as a function of MeMn content (x), compared with the properties of M-type ferrite.

Fig. 5 Variation of relative complex permittivity (ϵ_r' and ϵ_r'') of $\text{BaZn}_{2.0}\text{Fe}_{16-x}(\text{Me}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_x\text{O}_{27}$ (Me = Sn, Zr), with respect to MeMn content (x).

値を記した。なお算出する際、(2)式における厚さ d の値には実用を考慮して $d \leq 5.0\text{mm}$ とし、中でも R. L. が最小値となるものを採用した。Fig. 6 より、ZrMn 置換試料より SnMn 置換試料の方が大きな吸収を示す試料が多いことがわかる。これは(1)、(2)式より R.L.に影響を与える材料定数としては μ_r 、 ϵ_r があるが、前述したように両者の μ_r 値には大きな差がなかったということを考慮に入れると、Fig. 5 に示すように ϵ_r 値が SnMn 置換試料の方が ZrMn 置換試料に比べて小さいことに起因していると考えられる。我々はこれまで ϵ_r および厚さ(d)の値を様々に定め、R. L. $\leq -20\text{dB}$ となる μ_r 値の範囲の周波数依存性(以下整合範囲と称する)をシミュレーションした⁽¹¹⁾⁽¹⁸⁾。これより整合範囲は 5GHz 以下の低周波数側で急激に上昇する帯状を描くが、 ϵ_r 値が小さいほど整合範囲は広くなり、材料の μ_r の周波数分散が整合範囲内に入りやすくなること、また

Fig. 6 Frequency dependencies of reflection loss (R.L.) of $\text{BaZn}_{2.0}\text{Fe}_{16-x}(\text{Me}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_x\text{O}_{27}$ (Me = Sn, Zr).

Fig. 7 (a) Variation of matching frequency (f_m) with respect to SnMn content (x), and (b) relationship between (f_m) and matching thickness (d_m) of $\text{BaZn}_2\text{Fe}_{16-x}(\text{Sn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_x\text{O}_{27}$, compared with the properties of M-type ferrite.

d を小さくすると整合範囲は上方に移行し、薄型の吸収体を得るには大きな μ_r 値が必要となるなどがわかってきている。従って SnMn 置換試料の方が ϵ_r 値が低いと整合範囲が広くなり $R. L. \leq -20\text{dB}$ なる特性が得られたものと考えられる。結果的に $1.0 \leq x \leq 2.0$ の SnMn 置換試料において $15.5\text{GHz}(x=1.0, d_m = 0.7\text{mm})$ から $3.5\text{GHz}(x=2.0, d_m = 2.8\text{mm})$ の間で整合周波数は変化し、 $R. L. \leq -20\text{dB}$ となる吸収を示している。以上より $\text{Zn}_2\text{-W}$ 型フェライトも M 型フェライト同様 GHz 帯域電磁波吸収体として用いることができるといえる。

Fig. 6 で得られた SnMn 置換試料の電磁波吸収特性について M 型フェライトの報告と比較検討したものを Fig. 7(a)、(b)に示す。Fig. 7(a)は f_m と x の関係を示しているが、 f_m は Fig. 4 の f_r と同様の挙動を示し、M 型フェライトの下限值より若干低周波数側まで低下することがわかる。Fig. 7(b)は、 d_m と f_m の関係について本研究で得られた SnMn 置換試料のデータを実線で、MeMn 置換型 M 型フェライトの報告値をまとめて灰色の帯状領域で示した。電磁波吸収体はその用途を考えると厚さが薄いことが実用化に向けての重要な因子の一つとなる。これは Fig. 7(b)において下の方に位置するものに他ならない。SnMn 置換試料は 10GHz 以上の周波数帯域では M 型フェライトの d_m の上限値とほぼ一致しているが、低周波数側になるほど d_m - f_m カーブが帯状領域を横切る形となり、 f_m に対する d_m が M 型フェライトよりも有利になってくることわかる。

4. 結論

$\text{BaZn}_2\text{Fe}_{16-x}(\text{Me}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_x\text{O}_{27}$ ($\text{Me}=\text{Ti, Sn, Zr}$)の磁気特性および電磁波吸収特性を調べた結果、以下の知見を得た。

- (1) SnMn, ZrMn 置換の試料で $\text{Zn}_2\text{-W}$ 型フェライト相が得られた。それらの試料においては磁化の値($M_{1/2}$)、キュリー温度(T_c)および共鳴周波数(f_r)は置換量(x)の増加とともに低下した。
- (2) 本研究における共鳴周波数(f_r)の最小値は SnMn 置換の試料で $1.9\text{GHz}(x=2.5)$ 、ZrMn 置換の試料で $2.1\text{GHz}(x=2.0)$ であり、M 型フェライトにおける報告値よりも低周波数であった。
- (3) SnMn 置換試料において反射減衰量 $R. L. \leq -20\text{dB}$ を示し、その際の整合周波数 f_m も $3.5\text{GHz}(x=2.0, d_m = 2.8\text{mm})$ から $f_m = 15.5\text{GHz}(x=1.0, d_m = 0.7\text{mm})$ の間で変化した。以上より W 型フェライトも電磁波吸収体として用いることができることがわかった。

謝辞

本研究に対し多大な御協力を頂きました高林宏之氏に深く感謝いたします。また、本研究の一部は、文部省科学研究費補助金(基盤研究 09450254, 11834002)の援助により行われた。

参考文献

- (1) 郵政省電気通信局編: "周波数の割当原則", 大蔵省印刷局, 東京, (1997).
- (2) 上 芳夫: 電気学会誌, **113**, 377 (1993).
- (3) 例えば、内藤 善之、松村 肇、藤原 英二、末武 国弘: 電子通信学会論文誌 B, **52B**, 398 (1969).
- (4) 小田 喜一、乾 哲司: 粉体および粉末冶金, **46**, 88 (1999).
- (5) M. Matsumoto and Y. Miyata: J. Appl. Phys., **79**, 5486 (1996).
- (6) 松本 守彦、宮田 恵守: 日本応用磁気学会誌, **2**, 885 (1998).
- (7) 佐藤 光晴、吉田 栄吉、菅原 英州、島田 寛: 日本応用磁気学会誌, **20**, 421 (1996).
- (8) 岡山 克巳、太田 博康、吉田 好行、籠谷 登志夫、中村 元、杉本 論、本間 基文: 日本応用磁気学会誌, **22**, 297 (1998).
- (9) S. Sugimoto, K. Okayama, S. Kondo, H. Ota, M. Kimura, Y. Yoshida, H. Nakamura, D. Book, T. Kagotani, and M. Homma: Mater. Trans., JIM, **39**, 1080 (1998).
- (10) S. Sugimoto, K. Okayama, H. Ota, M. Kimura, Y. Yoshida, H. Nakamura, D. Book, T. Kagotani, and M. Homma: J. Magn. Soc. Japan, **23**, 611 (1999).
- (11) 杉本 論、本間 基文: 金属, **69**, 722 (1999).
- (12) P. B. Braun: Philips Res. Rep., **12**, 491 (1957).
- (13) 例えば、J. Smit and H. P. J. Wijn: Ferrites, p. 196 (Philips Technical Library, Eindhoven, 1959).
- (14) G. Albanese, M. Carbuicchio and G. Asti: Appl. Phys., **11**, 81 (1976).
- (15) 山本 洋、永倉 充、小野 秀明、高橋 愛明: 粉体および粉末冶金, **34**, 269, (1987).
- (16) A. M. Nicolson and G. F. Ross: IEEE Trans. Inst. Meas., **19**, 377 (1970).
- (17) 岡山 克巳、太田 博康、木村 正史、籠谷 登志夫、中村 元、David Book、杉本 論、本間 基文: 第 123 回日本金属学会秋季大会講演概要集 p.491 および講演.
- (18) S. Sugimoto, S. Kondo, K. Okayama, H. Ota, M. Kimura, H. Nakamura, D. Book, T. Kagotani, R. Sato and M. Homma: IEEE Trans. Magn., **35**, 3154 (1999).