Gd イオン置換による Z 型フェライトの高周波初透磁率の改善

Improvement of the Initial Permeability of Co₂Z Ferrite
at High Frequency by Substitution of Gd Ions

澤田 大成・柿崎 浩一・平塚 信之

埼玉大学大学院理工学研究科, さいたま市下大久保 255 (〒338-8570)

H. Sawada, K. Kakizaki, and N. Hiratsuka

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

Ceramics made from a series of room-temperature ferrimagnetic mixed oxides, Ba₃Co₂Gd_xFe_{24-x}O₄₁ ($x = 0-1.0$), with Z-type structure, were prepared by the conventional powder metallurgy method. A series of Ba₃Co₂Gd_xFe_{24-x}O₄₁ samples were made with BaCO₃, CoO, Gd₂O₃, and α -Fe₂O₃ as starting materials. The frequency dependence of the initial permeability of all samples was measured. The initial permeability of Ba₃Co₂Gd_{0.1}Fe_{23.9}O₄₁ was 22.3 (at 0.1 GHz), which was the highest of all the samples. It was a remarkably high value compared with those reported for isotropic samples. The crystal structure was determined by the x-ray diffraction method; a single phase of the Z-type structure was obtained for Ba₃Co₂Gd_xFe_{24-x}O₄₁ ($x = 0.01, 0.1$). Gadolinium ions formed a solid solution of Co₂Z ferrite. This is one of the reasons for the high initial permeability. The other reasons are higher densification and the change in magnetic anisotropy caused by a small quantity of Gd ions forming a solid solution of the Z-phase.

Key words: Z-type ferrite, Ferroplana, Gd³⁺ ion, substitution, initial permeability, conventional ceramic techniques, ultra-high frequency, Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁, Co₂Z

1. はじめに

現在, ノートパソコンおよび携帯電話等に代表される電子機器は小型化, 高機能化が進んでおり, 使用されるチップフェライト部品に要求される周波数帯域は MHz 帯から, より高速かつ大容量の信号処理が可能な GHz 帯へと移行している。このような状況において, 従来から使用されてきた NiCuZn フェライトに代表される立方晶系フェライトのチップインダクタ材では, Snoek の限界により高周波帯での使用に対応できない。また, 電子機器の高周波化に伴う EMI 対策も重要な課題となっており, 高周波帯に対応し得るノイズ対策材が必要である。そこで, これらの要望に応えられる材料として, 六方晶系に属し, Co²⁺を含有する Z 型フェライト (Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁)^{2,3)}がある。この Z 型フェライトは, c 軸方向と c 面内方向の異方性磁界 H_{A1} , H_{A2} の大きさが異なるために Snoek の限界を超えることができる六方晶系特有の性質を持ち, 更に c 面を磁化容易面につため, より高周波まで初透磁率を維持することができる。また, Co²⁺を含有する Z 型フェライトは Co₂Z と略記され, 六方晶系フェライトの中でも比較的高い初透磁率を持つことが知られている²⁾。しかし, Co₂Z フェライトにおいて改

善すべき点として, 初透磁率を更に向上させること, 結晶構造が類似して組成の異なる Co₂W (BaCo₂Fe₁₆O₂₇) や Co₂Y (Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂) 等の異相の生成を抑制すること, 初透磁率の温度係数を低減すること, および焼成温度の低温化が挙げられる。これらの点の改善が進んでいないため, Co₂Z が実用化された例は少ない。

そこで, 著者等は Co₂Z フェライトの初透磁率の向上を目的とし, Co₂Z を構成している Fe³⁺イオンを希土類元素の Gd³⁺イオンで置換した Ba₃Co₂Gd_xFe_{24-x}O₄₁ について検討した。Gd³⁺イオンは, 電荷のバランスの点において Fe³⁺イオンと同じく 3 価であり置換に対して問題はない。さらに, Gd イオンのイオン半径は 0.97 Å であり, Fe イオンの 0.64 Å より大きいため⁴⁾, 置換することができれば, 結晶構造に起因する磁気異方性が発現することが期待できる。このような Fe³⁺を他の元素で置換した Co₂Z フェライトの研究は以前にもいくつか報告例があるが⁵⁾, イオン半径の大きな希土類のイオンをその対象とした報告例は少ない。

したがって, 本研究では, 高周波材料として有望な Co₂Z の Fe イオンを Gd イオンで置換した試料の作製を試み, それによる初透磁率の改善を目指すとともに, それらの磁気特性および結晶相について検討した。

2. 実験方法

試料は通常の粉末冶金 (P/M) 法を用いて作製した。出発原料として BaCO₃, CoO, Gd₂O₃ および α -Fe₂O₃ を用いて, Ba₃Co₂Gd_xFe_{24-x}O₄₁ ($x = 0, 0.01, 0.10, 0.25, 0.50, 1.0$) の組成になるように秤量した。これらの粉末をボールミルで 24 時間混合し, ペレット状に圧粉して 1250°C で 2 時間, 大気中で仮焼成した。この試料を遊星ボールミルで 20 分間粉碎し, 得られた仮焼成粉末を 0.5 ton/cm² でトロイダル状に成型した後, 1250°C で 2 時間, 大気中で本焼成した。

このようにして得られた焼結体の初透磁率の周波数依存性および温度依存性は, ベクトルインピーダンスアナライザ (HP4291B) で 0.001~1.8 GHz まで測定した。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。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。焼結体の密度はアルキメデス法にて測定した。焼結体表面における組成の面分析を電子線マイクロプローブアナライザ (EPMA) で測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Gd}_x\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$ の初透磁率の周波数依存性

Fig. 1 は、1250°C で大気中 2 時間、本焼成した Gd 置換量 $x=0, 0.01, 0.10, 0.25, 0.50, 1.0$ の試料の室温における初透磁率の周波数依存性を示す。いずれの組成の試料においても 100MHz を超える高周波まで初透磁率は一定である。ここで、置換量 $x=0$ の Co_2Z フェライトと比較して、置換量 $x=0.01$ の試料では初透磁率が上昇し、置換量 $x=0.10$ の試料では更に初透磁率が上昇する。

これらの結果をまとめて、100MHz における初透磁率の Gd 置換量 x の依存性を Fig. 2 に示す。 $x=0$ の Co_2Z では初透磁率は 17.7 であるが、 $x=0.01$ では 21.5 と上昇し、 $x=0.10$ では更に上昇し、最大値 22.3 となる。しかし、 $x=0.25$ では初透磁率はそれより減少し、19.0 となり、それ以上

Fig. 1 Frequency dependence of the initial permeability for Gd^{3+} -substituted Z-type ferrite samples sintered at 1250°C for 2 h. in air.

Fig. 2 Composition dependence of the initial permeability (at 100 MHz) for Gd^{3+} -substituted Z-type ferrite samples sintered at 1250°C for 2 h. in air.

の置換量では単調に減少した。このように、 $x=0$ に比べ $x=0.01, 0.10$ の微量の Gd イオンを加えた組成の試料の初透磁率が向上した原因について検討する。

3.2 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Gd}_x\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$ の結晶相および微細構造

Fig. 3 は、1250°C で大気中 2 時間、本焼成した Gd イオン置換量 $x=0, 0.01, 0.10, 0.25, 0.50, 1.0$ の試料の X 線回折 (XRD) 図を示す。結晶相を正確に測定するために各試料を乳鉢にて粉碎した。 Co_2Z フェライトの粒子は六角板状をしているため、各組成において試料充填の際に c 軸方向が測定面に対して垂直方向に配向する。 $x=0$ の試料では、ほぼ Co_2Z の単相であるが、極微量の Co_2W 相の生成が確認される。しかし、 $x=0.01, 0.10$ の組成においては Z 相単相となる。また、 $x=0.25, 0.50$ になると Z 相に加え異相の Co_2Y 相の生成が確認され、 $x=1.0$ では Z 相、Y 相に加え、更にガーネット型フェライト ($\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) と思われる異相が生成することが確認された。したがって、置換量 $x=0$ の Co_2Z に対し、 $x=0.01, 0.10$ の試料は Gd イオンが Z 相に微量固溶することにより Z 相が安定化したと考えられる。したがって、異相の生成が抑制されることにより、初透磁率が向上したと考えられる。しかし、 $x=0.25$ 以上の試料においては、Z 相に Gd イオンが固溶しきれず、上述の異相が生成するために初透磁率が減少すると考えられる。

Fig. 4 は、焼結体の密度の Gd イオン置換量 x 依存性を示す。密度は、 $x=0$ の試料に対し、 $x=0.01, 0.10, 0.25$ の試料は x の増加とともに上昇する。この密度の向上が初透磁率の向上に大きく寄与すると考えられる。また、少量の Gd イオンで Fe イオンを置換すると、Fig. 3 に示した XRD の結果から異相の生成が抑制さ

Fig. 3 X-ray diffraction patterns for $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Gd}_x\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$ powders sintered at 1250°C for 2 h. in air.

れるため、初透磁率が上昇しと考えられる。x=0.01 および 0.10 の試料中の Gd イオンが偏析していないことを、EPMA の測定により確認した。x=0.25 の試料では密度が最大となるが、XRD の結果から Co_2Y の異相が生成していること、および EPMA により Gd イオンが偏析していることが確認されており、密度が上昇しても初透磁率は低下すると考えられる。x=0.50 以上では、異相の生成量および Gd イオンの偏析が増すことで、密度は減少すると考えられる。

Fig. 4 Composition dependence of the density for $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Gd}_x\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$ samples sintered at 1250°C for 2 h. in air.

Fig. 5 は、x=0, 0.01, 0.10 の試料表面の SEM 像を示す。いずれも六方晶系フェライトに特有な六角板状の粒子の生成が観察される。粒子の表面に見られる縞状模様は、粒成長の途中段階であると推察される。試料の粒径は、各組成においていずれも 3~8 μm であり、大差は無い。したがって、粒径が増大したために x=0 の試料よりも x=0.01, 0.10 の試料の方が初透磁率が増大したとはいえない。また、粒径が密度に寄与したとも考えられない。

Fig. 6 は、x=0, 0.01, 0.10 の試料表面を研磨した研磨面の SEM 像を示す。x=0 の試料の研磨面を見ると、気孔の生成によると思われる空隙の存在が確認されるが、x=0.01, 0.10 ではその空隙が明らかに減少しており、緻密化が進行していることが確認される。したがって、x=0 の Co_2Z フェライトに対し、Gd イオンを微量置換することで、Z 型フェライトが緻密化され、それに伴って密度が向上し、これが初透磁率を向上させる要因となったと考えられる。

3.3 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Gd}_x\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$ の磁気特性

磁気的な面から初透磁率向上の原因を検討するに当たり、 Gd^{3+} イオンが、 Co_2Z フェライト中にどのような状態で存在するのか、その固溶状態をキュリー温度 (T_c) の x 依存性によって調べ、Fig. 7 に示す。x=0 の Co_2Z と比較して、x=0.01 ではキュリー温度は低下し、x=0.10 では更に低下するが、x=0.25 では大きな変化は無い。一般に、4f 電子はかなり内側にあり、結晶中の Gd イオンの 4f 電子と Fe イオンの 3d 電子との相互作用は、弱いと考えられる。したがって、 Co_2Z 相内に Gd イオンが置換された場合、結晶内においては常磁性イオンの振る舞いをすると考えられることからキュリー温度が低下すると考えられる。XRD の結果からも、x=0.25 以下の領域では Gd イオンが Co_2Z 相内に

Fig. 5 Surface SEM images of $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Gd}_x\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$ (x = 0, 0.01, 0.10) samples sintered at 1250°C for 2 h. in air.

Fig. 6 SEM images of the polished surfaces of $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Gd}_x\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$ (x = 0, 0.01, 0.10) samples sintered at 1250°C for 2 h. in air.

Fig. 7 Composition dependence of the Curie temperature for $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Gd}_x\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$ samples sintered at 1250°C for 2 h. in air.

固溶すると考えられることから、前述の理由により、キュリー温度が低下したと考えられる。Z 型フェライトは、非常に複雑な構造を有しているが、比較的イオン間の隙間の自由度は大きいと推測される。したがって、Z 型フェライトには、イオン半径のより大きなイオンの固溶が、微量ならば可能であると考えられる。一方、 $x=0.25$ 以上では異相の生成が顕著であり、 Co_2Z の化学量論組成から大きくずれるために、キュリー温度は低下すると考えられる。

Fig. 8 は、室温における磁化値の x 依存性を示す。 $x=0$ の試料の磁化値と比較して、 $x=0.01, 0.10$ の試料の磁化値に大きな変化は無く、僅かに減少する。 $x=0.25$ 以上では磁化値の低い異相が生成するために、磁化値は減少する。したがって、Gd イオンが Co_2Z フェライト相内に固溶することにより磁化値に影響を与えたとは考えられない。これは、Gd イオンがフェライト結晶中に固溶しても、常温では常磁性的であると考えられることから理解できる。したがって、初透磁率の上昇に磁化値が直接的に関係していないと思われる。

一般に、フェライトの初透磁率の温度依存性は磁気異方性の温度依存性に依る部分が大きいため、Gd 置換による磁気異方性の変化を調べるために初透磁率の温度依存性を測定した。Fig. 9 は、 $x=0, 0.01, 0.10$ の試料の 100MHz における初透磁率の変化率 ($\Delta\mu_i$) の温度依存性を示す。初透磁率の変化率は、 20°C を基準として $\Delta\mu_i(\%) = 100 \times (\mu_T - \mu_{20}) / \mu_{20}$ と定義した。ここで、 μ_{20} は、 20°C における初透磁率、 μ_T は、それぞれの温度における初透磁率である。それぞれの試料において、初透磁率の変化率に差があり、特に高温部では $x=0$ と $x=0.01$ の変化の差が大きく、低温部では $x=0$ と $x=0.10$ の差が大きい。したがって、 Co_2Z に Gd イオンが少量固溶することによって、異方性が変化し、初透磁率が向上したと考えられる。この異方性の変化は、主にイオン半径の大きな Gd イオンが Z 相に固溶して、結晶構造的な対称性に影響を与え、異方性が変化したためと考えられる。そのため、Gd イオンの

Fig. 8 Composition dependence of the saturation magnetization for $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Gd}_x\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$ samples sintered at 1250°C for 2 h. in air.

Fig. 9 Rate of change of the initial permeability as a function of temperature for $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Gd}_x\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$ ($x = 0, 0.01, 0.10$) samples sintered at 1250°C for 2 h. in air.

固溶量が少量でも異方性への寄与は大きいと思われる。また、室温よりも高温側の実用域では、 $x=0$ よりも Gd イオンが固溶した方が、初透磁率の温度係数が小さくなる傾向を示し、実用的には有用である。

4. まとめ

初透磁率の上昇を意図し、 Co_2Z フェライトを構成する Fe^{3+} イオンを Gd^{3+} イオンで置換した組成を持つ Co_2Z フェライト ($\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Gd}_x\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$) を作製し、磁気特性、結晶構造および微細構造を検討したところ、以下の結果が得られた。

(1) 1250°C で大気中、2 時間焼成した試料において、置換量 $x=$

0.01, 0.10 の試料は $x=0$ の試料よりも初透磁率が上昇した。特に $x=0.10$ の試料では初透磁率が 22.3 となり、 $x=0$ よりも 26% 上昇した。

- (2) $x=0.01, 0.10$ における初透磁率上昇の要因を結晶相および微細構造から検討した結果、Gd イオンの固溶により $x=0$ よりも Z 相が安定化し、単相が得られたこと、および焼結体の密度が増大し、緻密化したことによると考えられる。
- (3) $x=0.01, 0.10$ における初透磁率上昇の要因を磁気的な面から検討した結果、初透磁率の温度依存性が変化したため、Gd イオンの Z 相への固溶によって、イオン半径の相違による結晶構造に起因する磁気異方性の変化が生じたと考えられる。

以上のような原因により初透磁率が向上したと推定される。また、 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Gd}_x\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$ は初透磁率の温度係数の小さい良好な高周波用磁性材料であるが、密度を向上させることおよび結晶成長過程の解明が必要である。

文 献

- 1) J. L. Snoek: *Physica*, 14, 207 (1948).
- 2) J. Smit and H. P. J. Wijn: *Ferrites*, p. 259, 278 (Philips Technical Library, The Netherlands, 1959).
- 3) M. Sugimoto: *Ferromagnetic Materials Vol.3*, ed. by E. P. Wohlfarth, p. 393 (N. H. P. C, The Netherlands, 1982).
- 4) I. Yasui: *Ceramics*, 10, 926 (1979).
- 5) N. Hiratsuka, R. Ikeda, R. Wada, and K. Kakizaki: *Proc. of ICF8*, ed. by M. Abe and Y. Yamazaki, Tokyo, 2000, 939 (J. S. P. M, Kyoto, 2000)

2001 年 10 月 9 日 受理, 2002 年 1 月 17 日 採録