Effect of Li-Ferrite on the Temperature Sensitivity of Polycrystalline Li-Zn-Cu Ferrite

M. Naoe, T. Omura, M. Oishi, S. Okazaki, T. Sato, K. Yamasawa, and Y. Miura
Spin Device Technology Center, Shinshu University, 4-17-1, Wakasato, Nagano 380-8553, Japan

Mn-substituted Li-Zn-Cu ferrite polycrystal is known to be a high-frequency ferrite. The authors recently clarified that this ferrite exhibits strong temperature-dependent magnetic properties. To our knowledge, detailed information on the temperature dependence of this new temperature-sensitive ferrite has not been reported. In the present study, several polycrystalline ferrites were fabricated while controlling the Li-ferrite content to investigate the chemical composition dependence of the temperature characteristics of their magnetic properties. As a result, it was clarified that the strong temperature sensitivity of the Li-Zn-Cu ferrite depended on the large temperature coefficient of the anisotropy constant of Li-ferrite. In addition, the smaller Li-ferrite content intensified the temperature dependence of the apparent anisotropy field, hence reinforcing the temperature-dependent magnetic properties.

Key words: temperature-sensitive ferrite, polycrystalline Li-Zn-Cu ferrite, Li-ferrite, complex permeability, magnetization, anisotropy constant, apparent anisotropy field

多結晶 Li-Zn-Cu フェライトの感温性に及ぼす Li フェライトの影響

直江正幸・大村智昭・生石正之・岡崎眞也・佐藤敏郎・山沢清人・三浦義正

信州大学スピンドバイステクノロジーセンター, 長野市若里 4-17-1 (〒380-8553)

1. はじめに

これまでの研究で, 筆者らは, 高周波フェライトである多結晶 Li-Zn-Cu フェライト¹⁾の透磁率に強い温度依存性があることを見だし, このフェライトを磁芯とすることで LC 共振型温度センサ²⁾を集積化および小型化する基礎検討を行ってきた³⁾.

多結晶フェライトの感温性は, フェライト組成と微細構造によって大きく変動すると考えられる⁴⁻⁶⁾. 高周波フェライトでありながら感温性を有するという新しい感温フェライトである Li-Zn-Cu フェライトの感温性は, 上記の温度センサ開発のためのみならず, 材料科学の観点でも興味深い課題であるが, これが詳細に考察された報告は, 調べた限り見受けられない.

本論文では, この課題を明らかにしてゆく一環として, Li-Zn-Cu フェライトの感温性とフェライト組成との関係における Li フェライトの影響を調べた結果を述べる. はじめに, Li-Zn-Cu フェライトの磁気特性の強い温度依存性は, 構成成分である Li フェライトにあると考え, Li フェライトまたは Ni フェライトと Zn フェライトとの比率, かつ Cu フェライト固溶量が同じである Li-Zn-Cu フェライトおよび Ni-Zn-Cu フェライト多結晶体の感温性を比較することで, 仮説を検証した. 次に, 焼結密度は同じでありながら Li フェライト固溶量が異なるいくつかの試料を作製し, これらの磁気特性の温度依存性変化について調べ, 詳細に考察した.

2. Li-Zn-Cu フェライトの感温性に及ぼす Li フェライトの特性

2.1 実験方法

Li フェライトまたは Ni フェライトと Zn フェライトとの比がおおむね 3:1, Cu フェライト固溶量が 20 mol%となるよう, フェライトの組成を $\text{Li}_{0.3}\text{Zn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_{2.3}\text{O}_4$, ならびに $\text{Ni}_{0.617}\text{Zn}_{0.183}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ とした. Li-Zn-Cu フェライトにおいて, 比抵抗を高めるために Fe を 10 mol%の Mn で置換している以外

は, ほぼ同じ組成である. Li_2CO_3 , ZnO, CuO, Fe_2O_3 , Mn_2O_4 , および NiO の高純度微粉末を前記の組成になるように精密に秤量した. 工程中で Fe 過剰組成にならないように, Fe_2O_3 は予め 1~2 mol%分減量してある. これらの原料を, Li-Zn-Cu フェライトでは乾式混合機を用いて 1 時間混合, Ni-Zn-Cu フェライトでは湿式ボールミルで 24 時間混合後, 電気炉で大気中 800°C・3 時間の仮焼成を行った. 仮焼成粉は, 湿式鉄球ボールミルを用いて粉碎し, 平均粒子径約 1.1 μm のフェライト粉末を得た. 少量のバインダを加え, フェライト粉末を造粒し, 98 MPa の圧力で一軸プレス成形したリング状もしくはペレット状の成形体を得た. 室温の磁化特性が同等となるように, Li-Zn-Cu フェライトは 912°C, Ni-Zn-Cu フェライトは 921°C で, 大気中 2 時間の焼成を行った.

得られた多結晶体の複素透磁率スペクトル(10 MHz~1 GHz)およびその温度依存性(-35~125 °C)は, インピーダンスアナライザ(4291A, Hewlett Packard)および恒温槽(SU-240, タバリエスペース)を組み合わせて測定した. また, 振動試料型磁力計(BHV-55, 理研電子)および付属の温度特性測定装置(VSM-VT900)を用いて, 各温度(室温~520°C)での飽和磁化曲線を得た.

2.2 実験結果と考察

Fig. 1 に, それぞれの測定温度における多結晶 Li-Zn-Cu フェライト, および Ni-Zn-Cu フェライトの複素透磁率の周波数特性を示す. Li-Zn-Cu フェライトは, Ni-Zn-Cu フェライトと比較すると, 明らかに大きな複素透磁率の正の温度依存性を有していることがわかる. 定量的に検討するために, それぞれ 10 MHz での実数部 μ' の温度依存性を, Fig. 2 にプロットした. 室温での透磁率の大きさはほぼ同じであるが, -35 から 125°C までの温度変化に対し, Li-Zn-Cu フェライトの透磁率は, 約 1.89 倍になった. 一方, Ni-Zn-Cu フェライトでは約 1.10 倍であった.

次に, Fig. 3 へ, 両多結晶フェライトの飽和磁化の温度依存性を

(a) $\text{Li}_{0.3}\text{Zn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_{2.3}\text{O}_4$

(b) $\text{Ni}_{0.617}\text{Zn}_{0.183}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Fig. 1 Complex permeability spectra of polycrystalline ferrites at various ambient temperatures.

Fig. 2 Temperature dependence of the real part of the complex permeability at 10 MHz in each ferrite.

Fig. 3 Saturation magnetization of each polycrystalline ferrite as a function of the ambient temperature.

示した。Li-Cr 系フェライト^{9,10)}のような特殊な組成は除き、Li 系およびNi系フェライトの磁化の温度依存性は共にR型を示すことが知られているので¹¹⁾、より低温の領域では磁化の温度依存性が非線形になると考えられるが、本研究の測定温度範囲ではキュリー点直近を除き、ほぼ線形変化と見なすことができる。よって、室温の値からの漸近線を引き、その傾きで磁化の温度依存性の強弱を判断した。その結果、室温における飽和磁化がほぼ同じである両者の飽和磁化の温度依存性には透磁率ほどの大きな差は見ら

れないことがわかった。なお、Li-Zn-Cu フェライトのキュリー点が若干低いのは、磁気モーメントが $\text{Fe}^{3+}(5 \mu\text{B})$ よりも小さい $\text{Mn}^{3+}(4 \mu\text{B})$ の導入により、スピネルの A-B 副格子間の超交換相互作用が弱くなるからである。

微細構造が異なると、磁壁移動の容易さが変化する。つまり、結晶粒径が大きければ磁壁は動きやすく、磁壁ピンニングの要因となる結晶粒界が多ければ移動が妨げられ、焼結密度が小さければギャップコアと同じく閉気孔により感温性は弱まる。仮にフェライト組成が同じでも、微細構造が異なると磁壁移動の温度依存性に差が現れ、透磁率の温度依存性が変化すると考えられる。そこで、測定に用いた試料の破断面を、走査電子顕微鏡を用いて観察したが、Ni-Zn-Cu フェライトの方が小さい結晶粒が若干多い以外に顕著な差は見られなかった。相対焼結密度にも有意差はほとんどなかった。よって、この程度の結晶粒径・密度の差で Fig. 2 のような透磁率の温度依存性の劇的な差が生ずるとは考えにくい。

次に、透磁率 μ を磁気異方性定数で表現すると、下式(1)のようになる¹²⁾。

$$\mu \propto M_s / \sqrt{K} \quad (1)$$

この式によれば、 μ の温度による変化は、磁気異方性定数 K と磁化 M_s の温度依存性に関係することとなる。Fig. 3 にも示されたように、磁化は温度上昇に対して低下するが、透磁率が正の温度依存性を示すということは、 M_s が 0 に近づくよりも、 K がそれ以上に急激に 0 に近づくことに起因している。両者の飽和磁化の温度依存性に劇的な差はないのだから、Ni-Zn-Cu フェライトよりも Li-Zn-Cu フェライトの磁気異方性定数の温度係数が大きいことが、透磁率の温度依存性の差として現れていると考えられる。

両者の三元フェライト組成における構成成分では、Zn フェライトおよびCu フェライトは同じで、Li フェライトかNi フェライトかが異なる。そこで、この二つの単元フェライトの磁気異方性定数の温度依存性を調べ、温度係数を見積もった。その結果、Li フェライトは約 $32 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}/^\circ\text{C}$ に対し、Ni フェライトは約 $7 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}/^\circ\text{C}$ であることがわかった^{13,14)}。よって、続報として別途詳細に報告する予定である Fe の Mn 置換の影響を考慮しても、Li-Zn-Cu フェライトの温度依存性の根源は、Li フェライトの磁気異方性定数の温度係数の大きさに起因するところが大いと言え

以上のように、多結晶 Li-Zn-Cu フェライトの感温性の根源として Li フェライトの磁気異方性の温度依存性を取り上げ、この影響度を明らかにした。次に、この Li フェライトの固溶量が異なると、Li-Zn-Cu フェライト多結晶の感温性がどのように変化するのかを検討した結果を記す。

3. Li フェライト固溶量の影響

3.1 実験方法

多結晶フェライトの作製および評価の方法は前節と同じであるが、ここでは、フェライト組成の影響を調べるために、 $(1-x)[\text{Li}_{0.5x}\text{Zn}_{1-x}(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)_{2+0.5x}\text{O}_4] + x\text{Cu}(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)_2\text{O}_4$ の化学式において、Li-Zn フェライト成分における Li フェライトの固溶割合を意味する化学組成 x 、Fe の Mn 置換割合を表す化学組成 y 、そして Cu フェライト固溶割合である化学組成 z を、それぞれ $0.15 \leq x \leq 0.85$ (0.10 毎)、 $y = 0.05$ 、および $z = 0.40$ となるように原料を精密秤量した。加えて、試料の焼結密度の差による磁性体の体積占有率の影響の差を無視できるように、焼成温度を約 880 から 900°C まで変化させることで、試料の相対焼結密度を揃えた。

3.2 実験結果と考察

Fig. 4 は、各試料の静的透磁率 μ の温度依存性の変化を示している。ここでの静的透磁率とは、複素透磁率の周波数特性において μ' が立ち上がっておらず、かつ μ' が一定を示す領域の μ' の値である。室温での静的透磁率は、他の組成系でもよく知られているように¹⁵⁾、化学組成 x の減少 (Zn フェライトの増加もしくは Li フェライトの減少) に伴い大きくなった。これは、Ni-Zn フェライトの例で知られる、スピネルフェライトの Snoek の限界則¹⁶⁾に従うものである。また、これに伴い温度依存性も強くなっていることがわかった。そこで、室温(約 22°C)での値を基準として規格化した結果を、Fig. 5 に示した。アルキメデス法で測定した各試料の相対焼結密度は約 95 % でほぼ一定であったが、化学組成 x の減少により、透磁率の温度依存性はほぼ一定の割合で強くなっていることが定量的にも理解できる。ちなみに、両図に破線で示してあるものは、最小二乗法による指数関数の近似線である。これらの近似線はすべて 0.999 の相関係数を有していたので、この系の温度依存性は単純な指数関数で表現することができ³⁾、化学組成 x が変化してもその傾向は保たれるということである。

全ての試料で測定温度範囲が同じであるので、単にこの範囲と Hopkinson 効果を伴うキュリー点との温度的位置関係が化学組成 x の増減に伴って変化することにより、キュリー点近傍の透磁率急変領域を見ているのか否かの違いによるもののように見えるが、定量的および工学的には不十分な見解である。

ここで、磁化など透磁率以外の特性の温度依存性についても、同様にフェライト組成による変化が見られると考え、この系の飽和磁化 M_s の温度依存性を測定した結果を Fig. 6 に示す。化学組成 x の減少に伴い、キュリー点が低下した。これも、Ni-Zn 系フェライトなどの一般的なスピネルフェライトにも見られる現象である¹⁷⁾。また、室温の飽和磁化は変化しているが¹⁸⁾、キュリー点の低下と共に、磁化の温度依存性も強くなっていることが見て取れた。そこで、透磁率と同様に、室温(約 20°C)の値を基準として規格化した結果を Fig. 7 に示した。漸近線の傾きを用いて飽和磁化の温

Fig. 4 Temperature dependence of the static permeability in each chemical composition x for the Li-ferrite content of $(\text{Li}_{0.5x}\text{Zn}_{1-x})_{0.6}\text{Cu}_{0.4}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{2+0.3x}\text{O}_4$ polycrystal ($0.15 \leq x \leq 0.85$). Broken lines denote the approximate lines of exponential functions.

Fig. 5 Normalized static permeability on the y-axis of Fig. 4.

度依存性の強弱を評価すると、透磁率と同様に、化学組成 x の減少により強くなっていることが理解できる。

ここで、Fig. 4 および Fig. 6 において、それぞれの近似線 $\ln \mu = aT + b$ および漸近線 $(M_s = -cT + d)$ の傾きの絶対値 $|a|$ および $|c|$ を、それぞれの温度係数 $d\mu/dT$ および dM_s/dT と定義する。 $d\mu/dT$ および dM_s/dT の化学組成 x 依存性は、Fig. 8 で示される。いずれも、化学組成 x とは線形の依存性として近似できることがわかる。つまり、 $d\mu/dT$ および dM_s/dT をそれぞれ縦軸・横軸にしてプロットするならば、正の傾きを持つ線形の関係になるということである。これは、多結晶 Li-Zn-Cu フェライトでは、飽和磁化の温度係数が大きいほど透磁率のそれも大きくなることを表し、飽和磁化の温度依存性が、透磁率のそれを判断する目安になることを指し示す結果である。

ただし、式(1)によれば、化学組成 x の増加に伴って飽和磁化の温度依存性のみが強くなってゆけば、透磁率の温度依存性は弱くなるはずである。加えて、Mn-Zn フェライトのような従来の感温フェライトでも確認されているように、キュリー点が低く、それゆえ高透磁率であるスピネルフェライトであるほど、Hopkinson 効果による透磁率の急変が顕著になる¹⁹⁾。つまり、Li フェライト固溶量と透磁率の温度依存性との関係を決定するのも、先に述べたように磁気異方性の温度依存性に起因していると予測

され、磁気異方性の温度係数が化学組成 x の増減に伴って減増することに対応すると考えられる。

Li-Zn または Li-Zn-Cu フェライトの磁気異方性定数の温度依存性を直接示す文献は調べた限り見つからないが、Li-Zn フェライトにおける室温での異方性定数の Li フェライト固溶量依存性の文献値¹⁹⁾と、Fe 過剰でない Ni-Zn フェライトにおける異方性の Ni フェライト量変化に伴う温度係数の変化¹³⁾から推測すると、本研究

Fig. 6 Relationship between the temperature-dependent saturation magnetization and chemical composition x in $(\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_{0.4}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{2+0.3x}\text{O}_4)$ polycrystal ($0.15 \leq x \leq 0.85$)

Fig. 7 Normalized saturation magnetization on the y-axis of Fig. 6.

Fig. 8 Chemical composition x vs. temperature coefficient of the permeability $d\mu/dT$ (○), and saturation magnetization dM_s/dT (△), respectively.

での Li-Zn-Cu フェライト試料においても化学組成 x が減少するほど異方性定数の絶対値は減少するが、温度依存性はむしろ強くなると考えられる。その結果として、化学組成 x の減少に伴って透磁率の温度依存性が強くなったことが示唆される。

この仮説を確認するためには、異方性磁界の温度係数と透磁率のそれとの相関性を評価すればよい。しかし、正確な異方性磁界は、単結晶の困難軸励磁における飽和磁化曲線から見積もらなければならないが、多結晶体は微結晶がランダムに集合したものであるため、容易軸/困難軸を明確に区別することは不可能である。よって、多結晶フェライトの磁気異方性の傾向を知る目安として平塚らが提唱している見掛けの異方性磁界²⁰⁾、およびその温度依存性を評価のパラメータとして導入した。Fig. 9 に示したような第一象限での飽和磁化曲線の一例を用いれば、この磁化曲線に従う斜線と飽和磁化に従う水平線との交点における磁界の強さを、見掛けの異方性磁界とする。それぞれの試料の各温度での飽和磁化曲線から見掛けの異方性磁界を読みとり、その温度依存性を見積もった。これにより、温度依存性における各試料固有の磁気異方性定数と透磁率との相関性を間接的に評価できると考えられる。この記号表記は、異方性磁界 H_a と区別するために H_a' とした。

Fig. 10 に、見掛けの異方性磁界の温度依存性が、化学組成 x に対応して変化する様子を示した。図のように、見掛けの異方性磁界の温度依存性は、飽和磁化に類似した変化を示した。具体的に

Fig. 9 Principle for estimating the anisotropy field H_a' .

Fig. 10 Temperature dependence of the apparent anisotropy field H_a' in $(\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_{0.4}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{2+0.3x}\text{O}_4)$ ($0.15 \leq x \leq 0.85$).

は、この温度領域において、キュリー点近傍で急激に減少するまでは漸近線に則る線形の温度依存性を有し、化学組成 x の減少に伴って漸近線の傾きが増加した。そこで、ここでも漸近線の傾きの絶対値を、異方性磁界の温度係数 dH_a/dT と定義し、その化学組成 x 依存性を調べた結果を Fig. 11 に示す。化学組成 x が増加すると、 dH_a/dT はリニアに減少することがわかった。つまり、 $d\mu/dT$ も化学組成 x と負の傾きを持つ線形の相関関係にあるのだから、 dH_a/dT と $d\mu/dT$ には線形の相関関係があることが容易に予測される。この関係を示したものが Fig. 12 であり、線形の関係を示すことが確認できる。 dH_a/dT は、磁気異方性の温度依存性に対応するので、透磁率の温度依存性が化学組成 x の減少に伴って強くなるのは、磁気異方性の温度依存性が強くなるためであると結論づけられる結果である。加えて、Li-Zn-Cu フェライトを感温デバイスに適用してゆく場合に、Li フェライトの固溶量を制御することによって、一義的にデバイス特性(感温インダクタンス)を制御することが明らかになったと言える。

4. まとめ

今回、高周波フェライトでありながら強い感温性を示す多結晶 Li-Zn-Cu フェライトの温度特性を詳細に調査するため、構成成分である Li フェライトが与える影響について検討した。

Fig. 11 Chemical composition x dependence of the temperature coefficient of the apparent anisotropy field in $(\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_{0.4}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{2+0.3x}\text{O}_4)$.

Fig. 12 Relationship between the temperature coefficient of the apparent anisotropy field dH_a/dT and the static permeability $d\mu/dT$ in $(\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_{0.4}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{2+0.3x}\text{O}_4)$.

Li フェライトと Zn フェライトとの比において、Li フェライトが少なくなると静的透磁率は増加し、その温度依存性が強まるとい、他の組成系の高周波スピネルフェライトでも見られる現象が確認できた。この温度依存性の強弱は、磁気異方性に由来する見掛けの異方性磁界の温度依存性に線形的に対応するものであることがわかった。ただし、他の高周波フェライトと比較すると非常に強い水準にある感温性を示すこのフェライトの特異性は、同等の高周波特性を有しながら比較的感温性が弱い多結晶 Ni-Zn-Cu フェライトと比較することで、Li フェライトの磁気異方性定数の温度係数が大きいことに因ることを明らかにした。

今後、感温性制御に効果があることがわかっている Fe の Mn 置換の影響などについても考察を進めてゆく予定である。

謝辞 本研究の一部は、(財)加藤科学振興会の平成 19 年度 第 16 回研究助成金を受けて行われた。また、本研究の遂行にあたってご助言を賜った埼玉大学大学院理工学研究科物質科学研究部門教授 平塚信之博士に厚く御礼申し上げる。

References

- 1) M. Naoe, T. Nakamura, and Y. Yamada: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **30**, 44 (2006).
- 2) Y. H. Kim, S. Hashi, K. Ishiyama, K. I. Arai, and M. Inoue: *IEEE Trans. Magn.*, **36**, 3643 (2000).
- 3) M. Naoe, R. Takahashi, T. Omura, T. Sato, K. Yamasawa, and Y. Miura: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **31**, 109 (2006).
- 4) E. Roess, I. Hanke, and E. Moser: *Z. Angew. Phys.*, **17**, 504 (1964).
- 5) A. Broese Van Groenou, J. A. Schulkes, and D. A. Annis: *J. Appl. Phys.*, **38**, 1133 (1967).
- 6) A. Globus, P. Duplex, and M. Guyot: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-7**, 617 (1971).
- 7) G. C. Jain, B. K. Das, R. S. Khanduja, and S. C. Gupta: *J. Mater. Sci.*, **11**, 1335 (1976).
- 8) A. A. Stattar, H. M. El-Sayed, and W. R. Agami: *J. Mater. Eng. Performance*, **16**, 573 (2007).
- 9) E. W. Gorter: *Philips Res. Rep.*, **9**, 295 (1954); *ibid.*, from 321 and 403.
- 10) G. Ritter: *Z. Phys. A*, **189**, 23 (1966).
- 11) S. Chikazumi: *Physics of Ferromagnetism I* (in Japanese), 5th edition, p.p. 157-159 (Syokabo, Tokyo, 1984).
- 12) M. Kersten: *Z. Angew. Phys.*, **8**, 382 (1956).
- 13) V. J. Folen: *J. Appl. Phys.*, **31**, 166S (1960).
- 14) A. Broese Van Groenou, J. A. Schulkes, and D. A. Annis: *J. Appl. Phys.*, **38**, 1133 (1967).
- 15) T. Nakamura: *J. Appl. Phys.*, **88**, 348 (2000).
- 16) J. L. Snoek: *Physica*, **14**, 207 (1948).
- 17) K. Murakami and H. Matsuki: *Temperature Sensitive Magnetic Application Engineering* (in Japanese), 1st edition, p.p. 29-30 (Baifukan, Tokyo, 1993).
- 18) T. Nakamura, T. Miyamoto, and Y. Yamada: *J. Magn. Mater.*, **256**, 340 (2003).
- 19) U. Kato and M. Endo: *Proc. 3rd Int. Relay Conf.*, 13-1 (1974).
- 20) K. I. Arai and N. Tsuya: *Abstr. Meeting Phys. Soc. Jpn., Sectional Meeting in Autumn*, **4**, 74 (1969).
- 21) G. Tauchi, K. Kamishima, K. Kakizaki, and N. Hiratsuka: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **32**, 58 (2008).

2008年4月23日受理, 2008年7月14日採録