日本応用磁気学会誌 24,711-714 (2000)

# 磁場配向で作製した Mn-Zn フェライトの磁気特性

Magnetic Properties of Mn-Zn Ferrites Prepared Using a Magnetic Field

寺澤 誠・柿崎 浩一・平塚 信之

埼玉大学大学院理工学研究科, 浦和市下大久保 255 (〒338-8570)

M. Terasawa, K. Kakizaki, and N. Hiratsuka

Graduate School of Science and Engineering, Saitama Univ., 255 Shimo-ohkubo, Urawa 338-8570, Japan (1999 年 10月 28 日受理, 2000 年 1月 25 日採録)

Acicular manganese zinc ferrite fine particles were made from the as raw materials of acicular  $\alpha$ -FeOOH, Mn(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, and  $Zn(C_3H_7O_2)_2$ . These fine particles were oriented with the long axis in parallel to the magnetic flux direction by a magnetic field of 7 kOe. The fine particles were then formed into thin, multi-layered toroidal cores. The green bodies were sintered at 1200°C for 6 hours in air, then cooled in a nitrogen atmosphere. The crystals of sintered manganese zinc ferrites were strongly oriented to the direction of the (110) plane of the spinel; this plane was formed along the upper plane of toroidal cores. The crystal growth behavior was similar to that of a manganese zinc ferrite single crystal of the (110) plane. The initial permeability of crystal-oriented manganese zinc ferrites was 2120. The sample exhibited good high-frequency magnetic properties.

Key words: acicular particle, manganese zinc ferrite, crystaloriented ferrite, magnetic anisotropy, initial permeability

## 1. はじめに

現在,通信技術の発展により通信用トランス等の高周波帯域 における高初透磁率の維持の要求が高まっている. このような 状況の中で,著者等は、針状微粒子を用いた配向性 Mn-Zn フェ ライトについて検討を重ねてきた<sup>1)2)</sup>. 配向性 Mn-Zn フェライ トは,結晶粒子が特定方位に揃った多結晶の強磁性体である. これにより単結晶フェライトの高初透磁率および多結晶フェラ イトの良好な高周波特性を併せ持つので,高周波用磁性材料と して有望である.

配向性 Mn-Zn フェライトを作製する上で、針状微粒子の配向 方向と磁路方向の関係は重要な課題である.すなわち、針状微 粒子の結晶方位と出発組成によって決定される磁化容易方向と の関係を明確にするとともに、作製した試料の磁路方向と磁化 容易方向が平行になるように針状微粒子を配向することによっ て高い初透磁率を持つようになると予想される.そこで、著者 等は、針状 α-FeOOH を用いて作製した針状 Mn-Zn フェライト 微粒子の結晶方位および微細構造について検討した.さらにこ れらを用いてトロイダル状コアの磁路方向に対して磁化容易方 向が揃う様に磁場配向を行うことにより配向性 Mn-Zn フェライ トを作製した.また、これらの微細構造および磁気特性につい

日本応用磁気学会誌 Vol. 24, No. 4-2, 2000

て検討したので報告する.

## 2. 実験方法

出発原料は、針状の長さが約4μm、針状比(長軸/短軸)が約40の針状 α-FeOOH および Mn(C<sub>s</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>とZn(C<sub>s</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を用い、 モル比で Fe:Mn:Zn=68.9:20.8:10.3 となるように秤量し、水とエ タノールの混合溶液中で超音波洗浄洗浄器により十分混合し、 スラリー状の混合物を作製した.これを凝集しないように乾燥 して原料粉とした.これらの原料粉を 800°C、窒素雰囲気中で4 時間焼成することにより、針状 Mn-Zn フェライト微粒子を作製 した.これらをトロイダル状コアの磁路方向に対して、針状 Mn-Zn フェライト微粒子の磁化容易方向が平行になるように 7kOe の外部磁場を印加して切片とした.これを、多層化し、 1200°C、空気中で、6時間本焼成を行い、窒素雰囲気中で冷却す ることにより焼結体を得た.

試料の結晶配向性は, X 線回折法(XRD)により評価し, 微細 構造は, 走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した. また, 初透磁 率の周波数依存性は B-H アナライザを用いて測定した.

#### 3. 結果および検討

3.1 針状 Mn-Zn フェライト微粒子の結晶配向性および微細構造

作製した針状 Mn-Zn フェライト微粒子の結晶配向性について 検討するため、針状 Mn-Zn フェライト微粒子とバインダー樹脂 を重量比で 4:1 の割合で配合し、分散剤およびシンナー溶媒を加 え超音波洗浄機により十分分散させた後、ガラス基板上に塗布 した. これを、7kOe の外部磁場を膜面に対して平行方向および 垂直方向に印加させながらバインダーを乾燥させることにより 配向塗膜を作製した.

Fig.1 は、配向塗膜を行った針状 Mn-Zn フェライト微粒子の SEM 像を示す. 試料(a)は、ガラス基板に対して平行方向に磁場 を印加した場合, 試料(b)は、ガラス基板に対して垂直方向に磁 場を印加した場合および試料(c)は、磁場を印加しない場合の試 料である. 試料(a)は、針状微粒子の長軸方向が膜面に対して平 行方向に配向する. 一方, 試料(b)は、針状微粒子の長軸方向が 膜面に対して垂直方向に配向する. これらの結果から針状微粒 子は、その形状磁気異方性により磁場印加方向に対して長軸が 平行に配向することが確認された.

Fig.2 は,配向処理を行った針状 Mn-Zn フェライト微粒子塗 膜の X 線回折図を示す.試料(a)は,ガラス基板に対して平行方



**Fig. 1** SEM photographs of oriented acicular Mn-Zn ferrite fine particles: (a) parallel-oriented sample, (b) perpendicular-oriented sample, (c) non-oriented sample.

向に磁場を印加した場合, 試料(b)は, ガラス基板に対して垂直 方向に磁場を印加した場合, 試料(c)は, 磁場を印加しない場合 の試料である. なお, この X 線回折図は, ガラス基板面に対し て垂直方向から測定したものである. すべての試料において, (220)面および(311)面からの回折ピークが強く現れた. そこで, (311)面の回折強度に対する(220)面からの回折強度の割合 I<sub>(220</sub>/I<sub>(311)</sub>を算出したところ, 試料(a)および試料(b)はそれぞれ 0.85 および 0.51 となる. 磁界を印加しない場合の試料(c)は 0.68 とな り, 試料(a)および試料(b)における値のほぼ平均的な値である. Mn-Zn フェライトのバルク値から算出した値は 0.70 であること から, 試料(a)は<110>方向, 試料(b)は<311>方向に配向している. また試料(c)は無配向である.

以上のことより針状 Mn-Zn フェライト微粒子の結晶方位は, 長軸方向に<311>方向, 短軸方向に<110>方向が配向していると 考えられる. 次に針状 Mn-Zn フェライト微粒子を HCl による化 学エッチングを行い, 針状微粒子の個々の結晶粒界部分を除去 した後, SEM 観察することにより微細構造を観察した.

Fig.3 は、室温において、1 規定の HCI で4 時間,化学エッチ ング処理を行った後の針状 Mn-Zn フェライト微粒子の SEM 像 を示す.これから、針状 Mn-Zn フェライト微粒子は、約 400nm の立方晶形状の結晶子が 7~9 個連なって形成されている.また 結晶子は、隣接する結晶子とそれぞれ立方晶の頂点付近で結合 している.結晶子の形状および Fig.2 に示した X 線回折結果よ り針状微粒子の長軸方向が<311>方向であることから、それぞれ の結晶子は、<311>方向と 29.5°の角度をもつ<111>方向も針状 微粒子の長軸方向に向かって、ほぼ配列しているものと考えら れる.

3.2 配向性 Mn-Zn フェライトの結晶配向性および磁気特性

今回用いた出発原料の組成は、結晶磁気異方性定数 K<sub>1</sub>が、負の領域にあるため磁化容易方向は<111>方向となる<sup>3)</sup>.また、前節で検討したように作製した針状 Mn-Zn フェライト微粒子は、<111>方向を針状微粒子の長軸方向に向けてほぼ配列していると考えられる.このため、トロイダル状コアの磁路方向に対して 針状微粒子の長軸を平行に配向することにより高い初透磁率が得られると考えられる.

Fig.4 は、針状 Mn-Zn フェライト微粒子の粒子配向方法を示 す.図(A),(B)および(C)はそれぞれ積層配向,横磁場配向および 磁路配向方法を示す.配向方法には積層配向および磁場配向が あり、ともに単結晶的な配向性を示すことが報告されている<sup>1)2)</sup>. しかし、積層配向は、トロイダル状コア上面に対して、針状微



**Fig. 2** X-ray diffraction patterns of oriented acicular Mn-Zn ferrite fine particles: (a) parallel-oriented sample, (b) perpendicular-oriented sample, (c) non-oriented sample.



Fig. 3 SEM photograph of chemically etched acicular Mn-Zn ferrite fine particle.

粒子の自由度が高く、磁路方向への配向は困難である.また横 磁場配向は磁場方向が一方向であるため、これも磁路方向への 配向は困難である.そこで、磁路方向に針状微粒子を配向する ために、針状 Mn-Zn フェライト微粒子にエタノールを加え、超 音波洗浄器により十分分散させた後、トロイダル状コアの 1/3 の領域ごとに 7kOe の外部磁場を印加し、積層成形することによ り配向を行った.なお、比較のために積層配向のみを行った試 料およびトロイダル状コアに対して、7kOe の横磁場を印加して、 積層配向させた試料を作製し、配向性 Mn-Zn フェライトの結晶 配向性および磁気特性について検討した.



Fig.4 Schemes for formation process of crystal-oriented Mn-Zn ferrites.

Fig.5 は, 配向性 Mn-Zn フェライトの X 線回折図を示す. 試 料(A), 試料(B)および試料(C)は,積層配向,横磁場配向および 磁路配向により作製した焼結体である. なお, この X 線回折図 は、トロイダル状コア上面から測定したものである. 試料(A)に おいて{111}面からの回折ピークが強く現れた. これは、トロイ ダル状コア上面に対して針状微粒子の長軸方向が垂直方向に配 向し,磁路方向に平行に配向していないことを示唆している. また,磁場配向を行った試料は、{110}面からの回折ピークが強 く現れた. このことから,垂直方向の{111}方向,すなわち針状 微粒子の長軸方向は,磁路方向に平行に配向していると考えら れる. これらの配向面の差異が焼結体の表面に及ぼす影響につ いて検討するため,各焼結体のトロイダル状コア上面の表面の 微細構造を SEM により観察した.

Fig.6は、各配向方法で作製した焼結体の表面 SEM 像を示す.



Fig.5 X-ray diffraction patterns of crystal-oriented Mn-Zn ferrites.

参考までに化学エッチング処理を行った単結晶 Mn-Zn フェライ トの(111)面および(110)面の微細構造も併せて示す.試料(A),試 料(B)および試料(C)は,積層配向,横磁場配向および磁路配向に より作製した焼結体である.磁場を印加した試料(B)および(C) において結晶粒径が増大している.そこで各試料において平均 結晶粒径を目安として算出した.なおこの平均結晶粒径は、結 晶粒子内が三角形状ないし板状に配向している部分と配向して いない部分との境界を結晶粒界とみなし、結晶粒子の長軸径お よび短軸径から、2 軸平均径により算出したものである.これら の平均結晶粒径を比較したところ,試料(A)は47 µm,試料(B)お よび試料(C)は 125 µm および 91 µm と,試料(B)が最も大きい. これは、針状微粒子が外部磁場方向に対して長軸方向に配向し たことにより、針状微粒子の短軸方向の結晶成長が長軸方向よ り進行しやすいことによると考えられる.また,試料(A)の結晶



Fig.6 SEM photographs of crystal-oriented Mn-Zn ferrite and chemically etched Mn-Zn ferrite single crystal of (111) and (110) plane.



Fig.7 Frequency dependence of initial permeability of crystal-oriented Mn-Zn ferrites.

粒子の内部構造は、単結晶 Mn-Zn フェライトの(111)面と同様な 三角形状ないしは、三角形状の一辺が層状に構成されており、 試料(B)および試料(C)は単結晶 Mn-Zn フェライトの(110)面と同 様な板状の形状である. これらの内部構造の差異は、それぞれ 積層配向および磁場配向により針状微粒子の配向方向が<111> 方向および<110>方向に配向したことよる.

Fig.7 は、各配向方法で作製した焼結体の初透磁率の周波数依存性を示す. 試料(A), 試料(B)および試料(C)は,積層配向,横磁場配向および磁路配向により作製した焼結体である. 周波数が 0.1MHz 時の初透磁率は、磁場配向を行った試料(C)が最も高い 2120 となる. これは、外部磁場を印加することにより磁路方向に針状微粒子が配向したことおよび結晶粒径が磁場配向により増大したことによると考えられる.

Fig.8 は,各配向方法で作製した焼結体の tanò の周波数依存性 を示す. 試料(A), 試料(B)および試料(C)は,積層配向,横磁場 配向および磁路配向により作製した焼結体である. tanò が 1.0 に なる周波数を限界周波数として各試料を比較したところ,磁場 配向を行った試料は、良好な磁気特性が得られた. これは結晶 粒子の中の板状の微細構造が渦電流を抑制したことによるもの であると考えられる.

# 4. 結 言

針状 α-FeOOH に Mn<sup>2+</sup>および Zn<sup>2+</sup>イオンを付与して作製した 針状 Mn-Zn フェライト微粒子の結晶方位および微細構造を調べ た.また,これらの針状 Mn-Zn フェライト微粒子を用いて磁路 方向に磁場配向させた配向性 Mn-Zn フェライト焼結リングを作 製し,その結晶配向性および磁気特性について検討した.

(1) 作製した針状 Mn-Zn フェライト微粒子は、外部磁場に対し て、その形状磁気異方性により長軸方向に<311>方向およ



Fig.8 Frequency dependence of tanb of crystal-oriented Mn-Zn ferrites.

び短軸方向に<110>方向が配向する.また、針状 Mn-Zn フ ェライト微粒子の結晶子は長軸方向に対して<111>方向が 配列している.

- (2) 針状 Mn-Zn フェライト微粒子を用いて磁路方向に磁場配向 を行った試料は、トロイダル状コア上面に対し{110}面が配 向した.また、微細構造が単結晶 Mn-Zn フェライトの(110) 面と類似していることから、単結晶的に成長することが考 えられる.
- (3) 針状 Mn-Zn フェライト微粒子を用いて磁路方向に磁場配向 を行った試料は、周波数が 0.1MHz 時の初透磁率が、最も 高い 2120 となり、高周波帯域においても良好な磁気特性を 示した. これは、磁路方向に針状粒子が配向したことおよ び結晶粒子内の板状の微細構造が渦電流を抑制したことに よるものであると考えられる.

### 謝辞

針状 α-FeOOH を提供して下さった関東電気化学工業(株)に 感謝申し上げます.

X線回折および SEM 観察による配向性 Mn-Zn フェライトの 結晶構造の解析に有益な助言をして下さった飯村 勉博士に心 より感謝申し上げます.

## 文 献

- 1) 平塚信之: 針状性フェライトの合成と特性に関する研究, 粉体および 粉末冶金, 45, 43 (1998).
- (1) 寺澤 誠、柿崎浩一,平塚信之: 針状 α-FeOOH を用いた Mn-Zn フェ ライトの配向性および磁気特性,粉体および粉末冶金,46,621 (1999).
- K.Ohta: Magnetocrystalline Anistropy and Magnetic Permeability of Mn-Zn-Feferrites, J. Phy. Soc. Japan., 18, 685 (1963).