

Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライトの初透磁率の周波数依存性

Frequency Dependence of the Initial Permeability of Mn-Zn-Ti Ferrite with Fe-Poor Composition

伊藤 清・小林 修・富田 充

ミネベア(株) 浜松製作所R&Dセンター、静岡県浜松市東区浅羽町1743-1 (〒437-1193)

K. Itoh, O. Kobayashi, and M. Tomita

Minebea Co., Ltd. R&D Center, 1743-1 Asana, Asaba-cho, Iwata-gun, Shizuoka 437-1193

Initial permeability, permittivity and resistivity spectra of Mn-Zn-Ti ferrite with Fe-poor composition (less than 50 mol% of Fe_2O_3) (FPF) are compared with Fe-rich Mn-Zn ferrite and Ni-Zn ferrite.

Analysis of the electromagnetic characteristics shows that the skin effect and dimensional resonance can be disregarded for FPF of the measured sample size below 1 MHz.

The contribution of the domain wall and spin rotation resonance to the permeability spectra was estimated by numerical fitting of the permeability data. It was found that natural resonance occurred in FPF, as in Ni-Zn ferrite. In addition, FPF has a damping factor β smaller than the conventional Fe-rich Mn-Zn ferrite, because it does not contain Fe^{2+} ions that have non-zero orbital moment, and large magnetic anisotropy factor.

Key words: Mn-Zn ferrite, high frequency, Fe-poor composition, natural resonance, damping factor

1. はじめに

電子機器のさらなる小型化、高周波化はとどまる事を知らず、より高い周波数帯域においても良好な磁気特性を維持できる材料の開発が望まれている。従来の Mn-Zn フェライトは Ni-Zn フェライトと比較して電気抵抗が低く、誘電率が高い為、およそ 1 MHz 以上での高周波数帯域での使用には適さないとされていた。それは、従来の Mn-Zn フェライトは Fe_2O_3 組成が 50 mol % を超える Fe-rich 組成から成り、還元性雰囲気中で焼成冷却するために、スピネル構造中に Fe^{2+} が存在し、 Fe^{2+} - Fe^{3+} 間のホッピング伝導により電気抵抗が急激に低下する為であるとされている^{1), 2)}。

しかし、Ni-Zn フェライトと同様に、 Fe_2O_3 組成が 50 mol % より少ない Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライトでは Fe^{2+} の生成が抑えられ、電気抵抗の低下を抑える事が出来、1 MHz 以上の高周波数帯域においても高い初透磁率を維持できる事を我々は明らかにした^{3), 4), 5)}。Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライトにおいて初透磁率の周波数依存性を測定したところ、通常の Fe-rich 組成 Mn-Zn フェライトや Ni-Zn フェライトに見られる周波数依存性と大きく異なるものであったがそのメカニズムは明らかでない⁴⁾。本研究では、Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライトにおける初透磁率の周波数依存性を磁壁移動共鳴の分散式、回転磁化共鳴の分散式を用いて解析し、得られたパラメータが従来の Fe-rich 組成 Mn-Zn フェライトや Ni-Zn フェライト

に比べ、どのように違うかを明らかにした。その結果、Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライトは、Ni-Zn フェライトを超える高周波材料としての可能性がある事、及び初透磁率の周波数特性を変化させる添加剤が存在する事を見出したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料作成

Fig.1 に本研究の実験プロセスを示す。工業用原料の Fe_2O_3 , Mn_3O_4 , ZnO , NiO , CuO を所定の組成になるように秤量し、アトライターを用いて 1 時間湿式混合した。乾燥した原料粉末を大気中 850°C で 2 時間仮焼成した後、アトライターを用いて 1 時間湿式粉碎した。得られた仮焼粉体にバインダーとして PVA 水溶液を加えて造粒した後、圧力 147 MPa でトロイダル形状 (焼成後: 外径 15 mm, 内径 8 mm, 高さ 4 mm) 及び方形板状に成形した。これを Mn-Zn フェライトの場合は、Top 温度 1350°C で 3 時間保持した後、窒素を流入して酸素分圧を制御した雰囲気中で冷却した。この際昇温は 150°C/h, また冷却は 100°C/h で行った。Ni-Zn フェライトの場合は、大気中 1150°C で 3 時間焼成、冷却した。この際昇温は 150°C/h, また冷却は 100°C/h で行った。

2.2 測定

試料の生成相は、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた X 線回折により同定した。初透磁率はトロイダル形状試料をインピーダンスアナライザ (Agilent Technology 4294A) と専用治具 (Agilent Technology 16454A) を組み合わせてインダクタンスを測定して算出した。測定周波数は 10 kHz~100MHz とした。

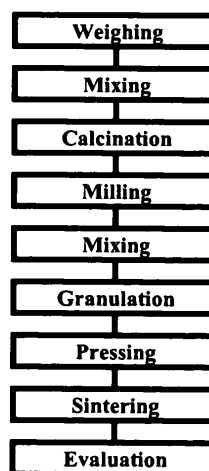


Fig. 1 Experimental procedure.

誘電率及び交流抵抗は方形板状試料を 7mm×7mm×2mm に加工、電極面を鏡面研磨した後、Au 蒸着した部分を電極として、その電極間をインピーダンスアナライザ (Agilent Technology 4294A) と専用治具誘電体測定電極 (Agilent Technology 16451B) を組み合わせて測定し、算出した。測定周波数は 1 kHz～1MHz とした。飽和磁束密度は B-H カーブトレーサーによって測定した。

3. 結果及び考察

3.1 初透磁率、誘電率、抵抗率の周波数依存性

Table 1 に示す組成の試料を作製して、初透磁率の周波数依存性を測定した。ここで、Sample A1 は Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライト、Sample A2 は Fe-rich 組成 Mn-Zn フェライト、Sample A3 は Ni-Zn フェライトである。

Fig.2 に各フェライトの初透磁率の周波数依存性を示す。

Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライトの初透磁率は 10kHz のような低周波域では Fe-rich 組成 Mn-Zn フェライトと同等の高透磁率(3500 以上)を示す。そして、1MHz 付近で緩和もしくは共鳴を起こすが、再び持ち直し、最終的には Ni-Zn フェライトと同等の高周波域まで伸び、再度緩和もしくは共鳴を起こす。Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライトにおいて見られるこのような初透磁率の周波数依存性を二段型周波数依存性と呼び、従来の Fe-rich 組成 Mn-Zn フェライト等に見られるものを一段型周波数依存性と呼ぶ事にする。以後、Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライトの二段型周波数依存性について、従来の Fe-rich 組成 Mn-Zn フェライト及び Ni-Zn フェライトと比較し、考察を行なう。

Table 1 Samples of ferrite.

Sample no.	Composition [mol%]					
	Fe ₂ O ₃	MnO	NiO	ZnO	TiO ₂	CuO
A1	48.5	30.3	—	20.2	1.0	—
A2	52.5	27.0	—	20.5	—	—
A3	49.5	—	14.0	31.5	—	5.0

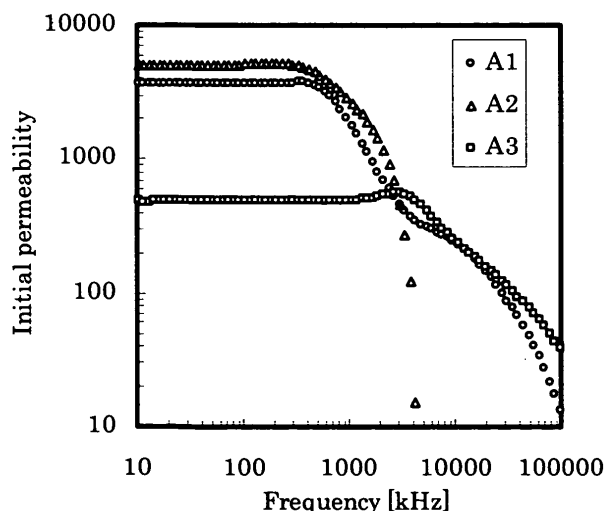


Fig. 2 Frequency dependence of the initial permeability.

一般に初透磁率が高周波領域で緩和及び共鳴を起こす原因として、渦電流損失に起因する表皮効果⁶⁾の影響、及び寸法共鳴⁷⁾の影響が考えられる。これらの影響を調べる為に、誘電率及び抵抗率の周波数依存性を測定した。Fig.3, Fig.4 にそれぞれの結果を示す。Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライトの誘電率は 1kHz のような低周波域では 10000 を超える大きな値を示すが、高周波域では二桁台にまで減少しているのが判る。一方、抵抗率はおよそ 300kHz 以上の周波数域では Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライトは Ni-Zn フェライトよりも大きい値を示しているのが判る。誘電率、抵抗率の周波数特性に関しては今後、理論的な解析を行う必要がある。

初透磁率、抵抗率の測定結果から表皮深さ δ を計算した。計算には以下の式を用いた⁶⁾。

$$\delta = (2\rho / \omega \mu \mu_0)^{1/2}$$

ここで ρ は抵抗率、 μ は透磁率、 μ_0 は真空の透磁率である。但し、透磁率の値は 10 kHz での初透磁率の測定値を用い、その値が 1MHz まで一定であるとし、計算した。結果を Fig. 5 に示す。測定試料の磁路断面は 3mm×4mm であるので、表皮深さがおよそ 2mm 以下にならない限り、これらの影響はほとんど無視出来る。その為、本実験で用いた寸法形状では表皮効果の影響を無視してよいと思われる。

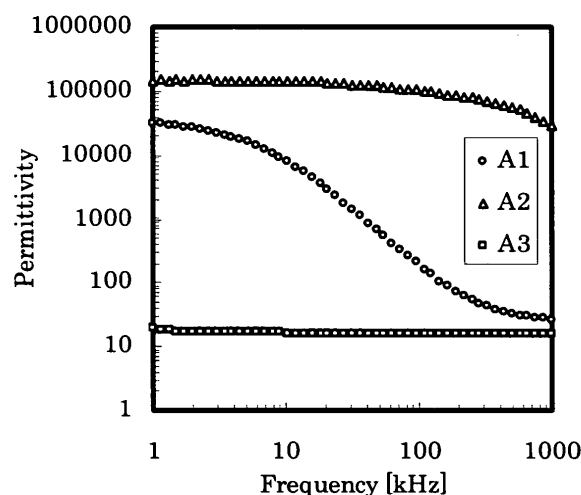


Fig. 3 Frequency dependence of the permittivity.

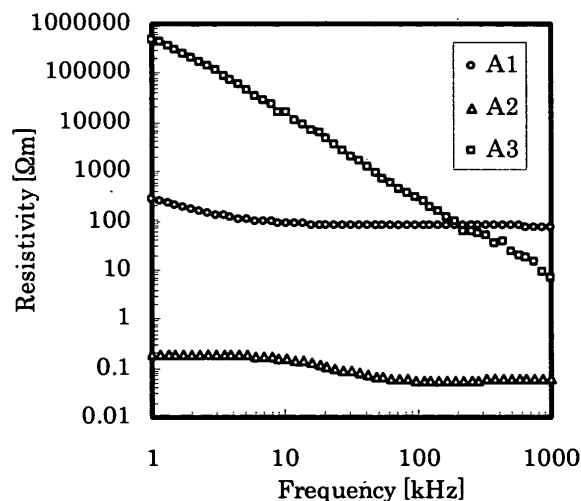


Fig. 4 Frequency dependence of the resistivity.

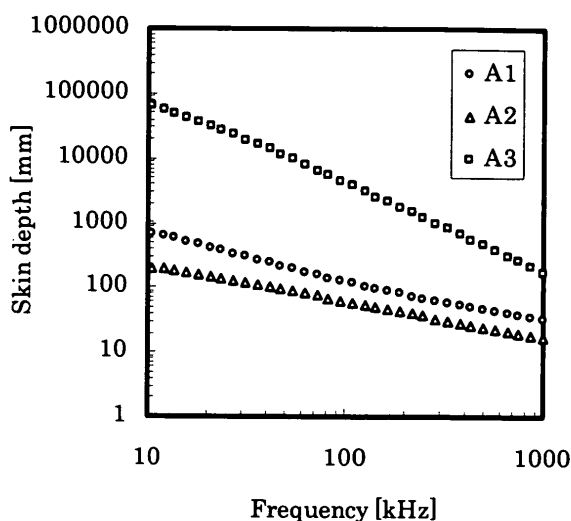


Fig. 5 Frequency dependence of the skin depth.

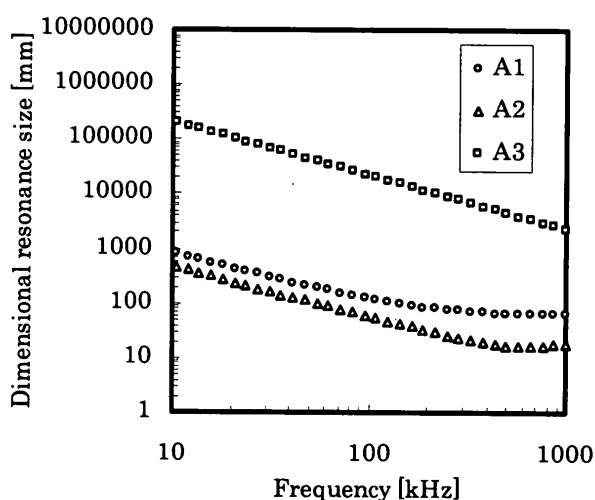


Fig. 6 Frequency dependence of the dimensional resonance size.

同様に初透磁率、誘電率の測定結果から寸法共鳴を起こす寸法を計算した結果⁷⁾を Fig. 6 に示す。測定試料の磁路断面を考慮すると、寸法共鳴は起こらない事が判る。

これらの結果から、本実験で作製した寸法形状の Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライト、Fe-rich 組成 Mn-Zn フェライト、Ni-Zn フェライトにおいては 10k~1MHz の周波数帯では表皮効果や寸法共鳴の影響をほとんど無視してもよいと言える。即ち、Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライト見られる初透磁率の二段型周波数特性は表皮効果や寸法共鳴によるものではないと考えられる。

3.2 磁壁移動、回転磁化共鳴の分散式による解析

そこで、磁壁移動共鳴の分散式、回転磁化共鳴の分散式を用いた解析を試みた。解析には Snoek⁸⁾が提唱しているスピン回転の分散式と、Rado⁹⁾が提唱している磁壁移動の分散式を用いた。これによると複素透磁率の実数部(初透磁率)は以下のように表される。

$$\mu'(\omega) = 1 + \chi'_d(\omega) + \chi'_s(\omega)$$

$$\chi'_d(\omega) = K_d \omega_d^2 (\omega_d^2 - \omega^2) / (\omega_d^2 - \omega^2)^2 + \beta^2 \omega^2$$

K_d : 静的磁化率の磁壁移動成分

ω_d : 磁壁移動の共鳴周波数

β : 抑制因子(磁壁移動を妨げる因子)

$$\chi'_s(\omega) = K_s / [1 + (\omega^2 / \omega_s^2)^2]$$

K_s : 静的磁化率の磁化回転成分

ω_s : 磁化回転の共鳴周波数

上式が初透磁率の周波数依存性の実測値と一致するよう、コンピュータを用いて、5 種のパラメータ K_d , ω_d , β , K_s , ω_s を最小 2 乗法により反復計算させ最適化した。Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライトにおいて解析を行なった結果を Fig. 7 に示す。白丸が実測値、実線が計算値である。 χ'_d は磁壁移動成分、 χ'_s は回転磁化成分であり、両者を含んだ成分が $1 + \chi'_d + \chi'_s$ である。計算結果は Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライト特有の二段型周波数特性を再現している。但し、700 kHz 近傍では実測値と計算結果がややずれている。これは計算上では、磁壁移動、磁化回転の完全二次系として取り扱っているが、実際試料内では磁壁移動、磁化回転に明確に分離できない磁化機構が存在する為このような結果になったと考えられる。

Fe-rich 組成 Mn-Zn フェライト、Ni-Zn フェライトにて同様の解析を行った。解析結果の各パラメータを Table 2 に示す。Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライトは Fe-rich 組成 Mn-Zn フェライトと同様に K_d (磁化率の磁壁移動成分)が K_s (磁化率の回転磁化成分)よりも大きい。結晶磁気異方性、磁歪が小さい事や、結晶粒径が大きく粒内欠陥が少ない事が理由として挙げられる。一方、Ni-Zn フェライトでは逆に K_d (磁化率の磁壁移動成分)が K_s (磁化率の回転磁化成分)よりも小さい。結晶磁気異方性、磁歪が大きいことが第一の理由であると考えられる。Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライトにおいて得られたパラメータの内、Fe-rich 組成 Mn-Zn フェライトのそれと大きく異なるパラメータは ω_s 、磁化回転共鳴周波数と β 抑制因子である。これらのパラメータについて考えてみる。

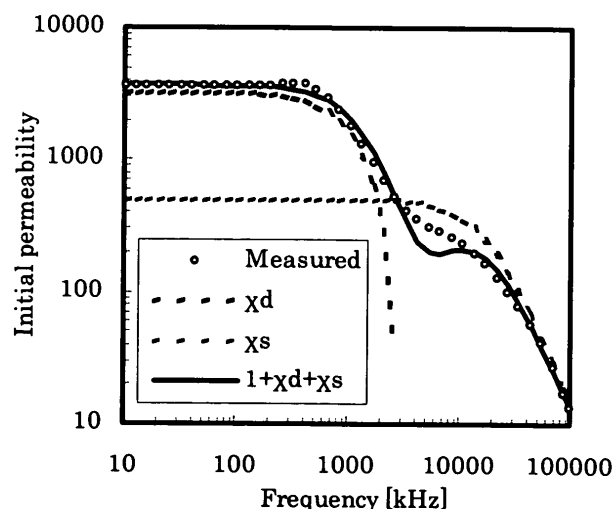


Fig. 7 Frequency dependence of the initial permeability for Fe-poor MnZnTi ferrite.

Table 2 Initial permeability dispersion parameters.

Sample no.	Domain wall			Spin rotation	
	Kd	ω_d (kHz)	β (kHz)	Ks	ω_s (kHz)
A1	3179	2836	7755	486	17934
A2	4557	3299	9904	457	5994
A3	165	7904	7165	322	25441

まず、 ω_s 磁化回転共鳴周波数について考えてみる。Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライトにおいて ω_s 磁化回転共鳴周波数は Ni-Zn フェライトと同レベルの大きい値を示している。それぞれのフェライトにおいて飽和磁束密度を測定し、その結果を横軸に、そして解析から得られた ω_s (磁化回転共鳴周波数) と K_s (磁化率の回転磁化成分) の積 (スネーク積) を縦軸にプロットした図を Fig.8 に示す。Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライトと Ni-Zn フェライトのスネーク積は原点を通る直線上に分布している。Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライトは飽和磁束密度が大きい為、Ni-Zn フェライトよりもスネーク積が大きい。

次に、Sample A1 と同組成の Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライトを焼成温度 1150°C 窒素雰囲気中で焼成し、結晶粒径を変化させた Sample B1 を作製した。1350°C で焼成した Sample A1 の平均粒径は約 20 μm 、1150°C で焼成した Sample B1 の平均粒径は約 10 μm であった。

これらの試料において初透磁率の周波数依存性を測定した結果を Fig. 9 に示す。結晶粒径が小さくなると単純に磁壁が減少する為に 10kHz のような低周波域での初透磁率は減少している。しかし、高周波域ではほとんど変化していないのが判る。先と同様に磁壁移動共鳴の分散式、回転磁化共鳴の分散式を用いた解析を試みた。解析結果を Table 3 に示す。Sample A1 の結果も合わせて示してある。磁壁移動成分は大幅に変化しているのに対し、回転磁化成分はほとんど変化していない。

先のスネーク積の結果及び、粒径依存性の結果より、Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライトにおいて得られた ω_s 磁化回転共鳴周波数は Ni-Zn フェライトにおいて見られる自然共鳴であると考えてよいと思われる。しかも本実験で作製した Ni-Zn フェライトに比べ、飽和磁束密度が大きい為スネーク積が大きく、高周波領域まで初透磁率が維持される能力を持っていることが判る。

次に β 抑制因子について考えてみる。Table 2 に示されるように β 抑制因子は Fe-rich 組成 Mn-Zn フェライト、Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライト、Ni-Zn フェライトの順に小さくなっている。 β 抑制因子の値は材料の組成、結晶組織等が影響していると考えられる。組成に関しては主に結晶磁気異方性、磁歪、キュリー温度等の影響が考えられ、これらの物理量が大きくなれば β 抑制因子も大きくなると推察される。

一方、結晶組織に関しては平均粒径、粒界の厚さ、粒内欠陥の影響が考えられる。Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライトは Fe-rich 組成 Mn-Zn フェライトと比べ、1 イオンモデルで計算する限り結晶磁気異方性、磁歪は大きく、測定によりキュリー温度はほぼ同じであることを確認している。又、結晶組織を観察してみると結晶粒径、粒界の厚さは同等、粒内欠陥はやや多いことが判った。これらの事からはむしろ Fe-rich 組成 Mn-Zn フェライトの方が小さい β 抑制因子を持つことが予想されるが実際は逆の結果と

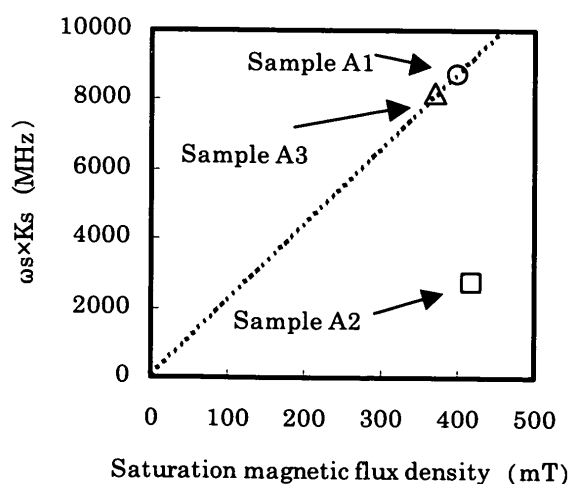


Fig. 8 Relationship between the saturation magnetic flux density and $\omega_s \times K_s$

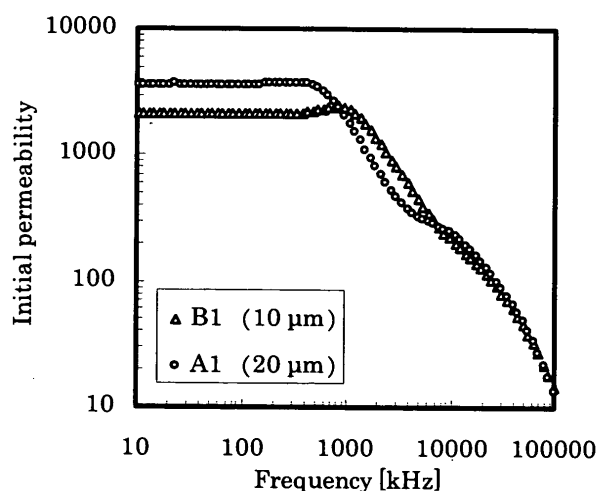


Fig. 9 Grain size dependence of the initial permeability spectra.

Table 3 Initial permeability dispersion parameters.

Sample no.	Domain wall			Spin rotation	
	Kd	ω_d (kHz)	β (kHz)	Ks	ω_s (kHz)
A1	3179	2836	7755	486	17934
B1	1709	4878	9849	441	19502

なっている。Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライトの β 抑制因子が Fe-rich 組成 Mn-Zn フェライトに比べ小さい理由は他に原因があると考えられる。

3.3 Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライト CoO 添加効果

そこで Table 4 に示す組成の試料を作製した。ここで添加した CoO は Co^{2+} としてスピネル結晶の正八面体配位に置換され、非常に大きい正の結晶磁気異方性を持つことが知られている¹⁰⁾。

Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライトは 1 イオンモデルによる計算によると室温にて負の結晶磁気異方性を持つ。CoO を適量添加すると結晶磁気異方性定数 K_1 が室温で 0 になり、初透磁率が急激に増加する。その添加量が Table 4 の Sample C2 に相当する。これらの試料において初透磁率の周波数依存性を測定した結果を Fig.10 に示す。Sample A1 の結果も合わせて示してある。CoO 無添加の試料(A1)は初透磁率が二段型の周波数依存性を示すのに対し、CoO 添加量が増加するに従い、一段型の周波数依存性に変化している。CoO 添加によって誘電率、抵抗率はほとんど変化しない事を確認している。これらの周波数依存性において先と同様に磁壁移動共鳴の分散式、回転磁化共鳴の分散式を用いた解析を試みた。解析結果の各パラメータを Table 5 に示す。Sample A1 の結果も合わせて示してある。CoO 添加量が増加するに従い、 β 抑制因子が増加しているのがわかる。

Table 4 Samples of ferrite.

Sample no.	Composition [mol%]					[mass%]
	Fe_2O_3	MnO	ZnO	TiO_2	CoO	
C1	48.5	30.3	20.2	1.0	0.50	
C2	48.5	30.3	20.2	1.0	1.00	

初透磁率の周波数依存性が二段型から一段型に変化したのは β 抑制因子が増加し、磁壁移動成分が共鳴型から緩和型に変化した為と考えられる。そして、見掛け上、磁壁移動成分の共鳴周波数が増加している。 β 抑制因子が増加した理由は、 Co^{2+} の持つ非常に大きい結晶磁気異方性が磁壁の移動を抑制しているからであると考えられる。

軌道角運動量の凍結の解けた結晶磁気異方性の大きいイオンは β 抑制因子を増加させると考えれば、 Fe^{2+} を含む Fe-rich 組成 Mn-Zn フェライトの β 抑制因子が Fe^{2+} をほとんど含まない Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライトに比べ大きいことが説明出来る。

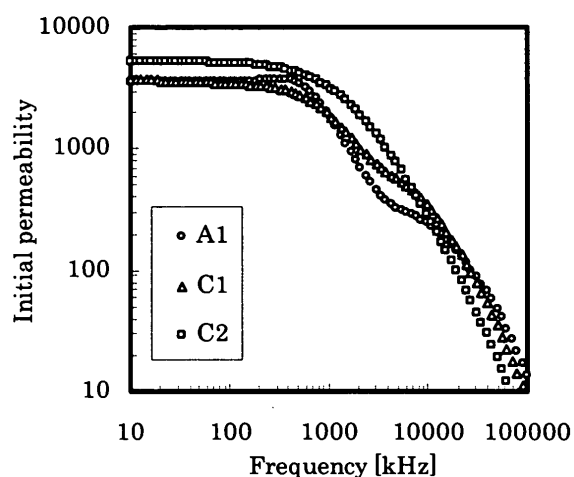


Fig.10 Frequency dependence of the initial permeability for Fe-poor MnZnTi ferrite with added CoO.

Table 5 Initial permeability dispersion parameters.

Sample no.	Domain wall			Spin rotation	
	Kd	ω_d (kHz)	β (kHz)	Ks	ω_s (kHz)
A1	3179	2836	7755	486	17934
C1	3111	5991	40583	521	17368
C2	4521	9539	78958	666	10667

4. まとめ

Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライトの初透磁率が二段型周波数特性を示す理由について、従来の Fe-rich 組成 Mn-Zn フェライト及び Ni-Zn フェライトと比較し、考察を行なった。

その結果、Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライトにおける初透磁率の二段型周波数依存性は磁壁移動共鳴の分散式、回転磁化共鳴の分散式の組み合わせで説明する事が出来る。そして、得られたパラメータを解析する限り、Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライトは自然共鳴を起こしており、スネークの限界線に一致している。そればかりか、飽和磁束密度が大きい為、Ni-Zn フェライトを超える高周波材料としての可能性を秘めている。

又、Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライトの β 抑制因子は材料組成のみに着目すれば、Fe-rich 組成 Mn-Zn フェライトに比べ小さい。その理由は、Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライトは結晶磁気異方性が大きい Fe^{2+} を含まないからであると現時点では考えている。

β 抑制因子は CoO 添加によって急激に増加し、Fe-poor 組成 Mn-Zn-Ti フェライトの初透磁率対周波数特性を二段型から一段型へ自由に変化させることが出来る。

文 献

- 1) V. P. Miroshkin, et. al : Phys. Status solid : A, **66**, 503 (1981).
- 2) Gillot : Stat. Sol. (a), **69**, 719 (1982).
- 3) O.Kobayashi.et.al : J. Magn. Soc. Jpn ; **24**, 715 (2000)
- 4) O.Yamada.et.al : J. Magn. Soc. Jpn ; **25**, 947 (2000)
- 5) O.Kobayashi.et.al: Proc. ICF8,p515 (2000)
- 6) S. Chikazumi: Physics of Ferromagnetism; Vol II, p. 315 (1959)
- 7) H. Iwatani. et. al: Institute of Electrical Engineers of Japan, MAG-92-204,p111 (1992)
- 8) J.L.Snoek : Physica XIV,No4,p207 (1948)
- 9) G.T.Rado : Rev.Mod.Phys,V625-1, p81 (1953)
- 10) S. Chikazumi: Physics of Ferromagnetism; Vol II, p. 44 (1959)

2001 年 10 月 10 日受理, 2002 年 1 月 17 日採録