

氏 名	篠 原 肇
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 62 年 11 月 11 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 43 年 3 月 東北大学大学院理学研究科物理学専攻 修士課程修了
学 位 論 文 題 目	イットリウム-鉄系ガーネット型フェライト焼結体の 磁気特性に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 後藤 公美 東北大学教授 池田 拓郎 東北大学教授 齋藤 好民 東北大学教授 藤森 啓安 東北大学助教授 宮崎 照宣

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

イットリウム-鉄ガーネット (YIG) は, 1956年 Bertaut によって最初に合成された酸化物磁性材料である。マイクロ波帯で極めて狭い強磁性共鳴吸収半値幅 ΔH を有し, 損失が小さいためマイクロ波材料として用いられてきている。YIG の研究推移を振り返ってみると, 3つの大きな流れとして分類できる。第1は低 ΔH 化である。まず単結晶の作成をあげることができる。しかし材料が高価であり, また結晶方位によって特性が異なる欠点がある。そこで多結晶焼結体の低 ΔH 化の検討がなされてきた。主として Ca-V 置換 YIG 系で空孔を減少させかつ結晶磁気異方性定数 K_1 を低下させることにより, ΔH が 2~3 Oe の材料が報告されている。第2は飽和磁化 $4\pi M_s$ の制御である。YIG の Fe イオンを他の元素で置換する研究が種々行われ, その結果多くのイオンが置換可能であることが判明し, $4\pi M_s$ の値も自由に交え得ることが示された。第3は $4\pi M_s$ の温度係数の低減である。Y イオンを他の希土類元素で置換すると, キュリー温度 T_c より低温で磁化の値がゼロとなる磁気補償温度 (T_{comp}) が存在し, T_{comp} と T_c の間で $4\pi M_s$ は山型をなし, その温度変化は小さくなる。この現象を利用すると $4\pi M_s$ の温度係数の小なるデバイスが実現できることになる。

これらの研究は全く別々に検討されてきた。しかし, マイクロ波デバイス材料としてはこれら3つの特性を同時に有するものが必要である。本研究はこの要求に答えるため, YIG 置換体の磁気特性に関する検討を行ったものである。

第2章 イットリウム-鉄ガーネットフェライト焼結体の研究

YIGは試料の作製が適切でないと、試料作製中の種々の要因により組成がずれてしまい、試料中に異相が生成され特性が著しく劣化する。そこで、 $Y_2O_3-Fe_2O_3$ 系においてそれらの組成比を変えて試料を作製し、YIG単相となる組成領域の決定、単相領域およびそれからずれた場合の諸特性の変化、そして焼成雰囲気等の諸特性に及ぼす影響等について検討した。その結果、組成のずれは試料作製時のボールミルからの鉄の混入が原因であること、さらにそれを補正するとYIGの単相組成領域は Fe_2O_3 62.5±0.08モル%であることが明らかとなった。この組成より Fe_2O_3 が過剰の場合は Fe_2O_3 の異相が、また Y_2O_3 が過剰の場合は $YFeO_3$ の異相が生成する。この結果を図1に示す。

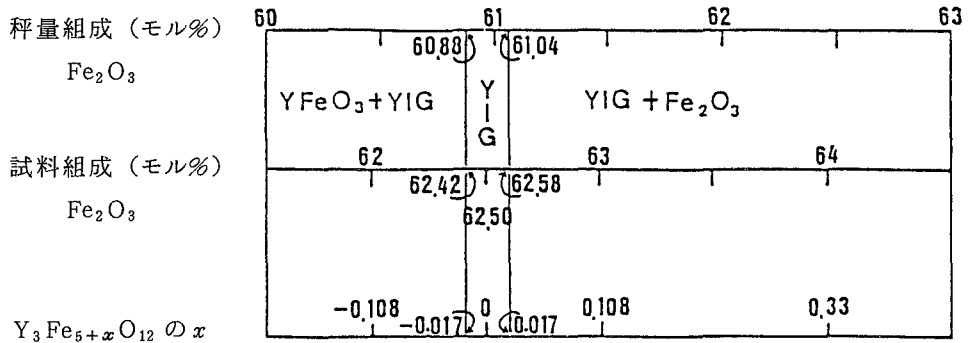


図1 本実験から得られたYIG単相の組成図

第3章 Ca-V-In置換Y-Feガーネット焼結体の研究

多結晶材料で ΔH を小さくするためには材料の空孔をなくすことと、結晶磁気異方性定数 K_1 を減少させることが必要である。そこで本章では、 ΔH を小さくするため焼結性が良く空孔が比較的少ないGa-V-In置換Y-Feガーネットの検討を行った。そして試料作製条件、すなわち、仮焼温度、粉碎条件、 Fe_2O_3 秤量値の検討、成形方法、焼成条件について諸条件を詳細に変えて、諸特性との関係を求めた。その結果、図2に示すように ΔH は仮焼温度と焼成温度に強く依存することがわかった。仮焼温度950℃の試料は粉碎粉の粒径が細かく、焼結が十分に進行し、空孔の少ない焼結体が得られる。この系での3つの組成について諸特性を測定した。その結果、組成

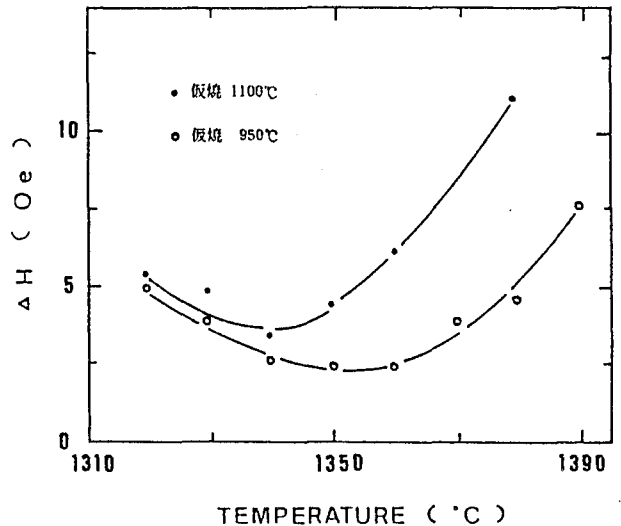


図2 ΔH の焼成温度依存性
組成： $\{Y_{2.3}Ca_{0.7}\}[Fe_{1.45}In_{0.55}](Fe_{2.65}V_{0.35})O_{12}$

$\{Y_{2.3}Ca_{0.7}\}[Fe_{1.45}In_{0.55}](Fe_{2.65}V_{0.35})O_{12}$ において $\Delta H=1.4$ Oe を得た。

また、Ca-V-In 置換 Y-Fe ガーネットについて、 Fe_2O_3 量を変え単相となる組成領域を検討した結果、YIG と比べて極めて広範囲であることが明らかになった。

第 4 章 Ca-V-In 置換 Y-Fe ガーネット焼結体の高密度化機構の研究

Ca-V-In 置換 Y-Fe ガーネットにおいて試料作製条件を詳細に検討した結果、 $\Delta H=1.4$ Oe と単結晶に比較して遜色のない値が得られることがわかった。この最も大きな理由の一つは試料の高密度にある。そこでこの点に注目し、Ca-V 系ガーネットの高密度化機構の検討を行った。YIG に Ca, V, In イオンを添加し、焼成温度と焼結体密度および結晶粒径の関係を測定した。また YIG 成形体に $CaCO_3$, V_2O_5 , In_2O_3 等の原料をのせて焼成し、原料と YIG の反応の様子を観察した。次に YIG, $CaCO_3$ 添加 YIG および V_2O_5 添加 YIG の成形体を重ね合わせて焼成し、各イオンの拡散の様子を観察した。

その結果図 3 に示すように、Ca イオンを添加した YIG は 70~100°C 低温で結晶粒が成長し、密度が上昇することがわかった。また $CaCO_3$ 原料をのせて焼成した YIG は一部溶解することがわかった。この現象は Fe_2O_3 を増加することによりさらに顕著になる。これらの一連の実験結果により Ca-V 系ガーネット焼結体の高密度化機構は、 $CaO-Fe_2O_3$ の液相焼結によることが明らかとなった。

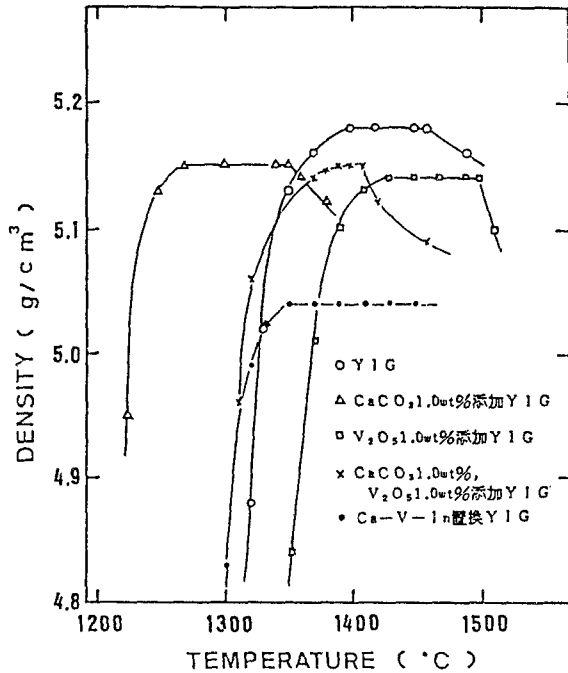
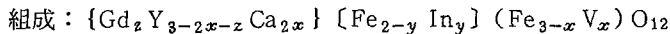


図 3 密度の焼成温度依存性
焼成雰囲気は O_2 中、焼成時間 4 h

第 5 章 低温度係数・低損失 Gd-Ca-V-In 置換 Y-Fe ガーネット焼結体の研究

第 3 章で Ca-V-In 置換 Y-Fe ガーネットで $\Delta H=1.4$ Oe が得られることを示した。そこで、この系で $4\pi Ms$ の温度係数を小さくする検討をした。すなわち 24c 位置を Gd イオンで置換することにより低温度係数・低損失化の検討を行った。



において x, y, z を系統的に変化させた試料作製を行い、組成と諸特性の関係を明らかにした。In, Gd 置換量変化による $4\pi Ms$ の温度依存性を図 4, 図 5 に示す。これらの結果、V, In および

Gd置換量 x , y および z を用いて室温の飽和磁化 $4\pi M_s$ (G) は,

$$4\pi M_s = 1500 - 1160x + 610y - 350z$$

$$\text{ただし } 0 \leq x \leq 0.6$$

$$0.4 \leq y \leq 0.6$$

$$0 \leq z \leq 2.4$$

と表わすことができることがわかった。

次に、 $4\pi M_s$ の温度変化を決定する因子は、 T_{comp} (磁気補償温度) と T_c (キュリー温度) の間で $4\pi M_s$ を極大とする温度 T_{max} であり、 T_{max} (°C) は x , y , z を用い

$$T_{\text{max}} = 80x - 280y + 80z - 40$$

$$0 \leq x \leq 0.6$$

$$0.4 \leq y \leq 0.6$$

$$0 \leq z \leq 2.4$$

で表わされること、さらに $10 \leq T_{\text{max}} \leq 30$ の範囲では、 $4\pi M_s$ の $-20^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ での温度係数 $0.08\%/^\circ\text{C}$ の値が得られることを明らかにした。ここに $-20 \sim 60^\circ\text{C}$ は実用上必要な温度範囲である。

一般に強磁性共鳴吸収半値幅 ΔH は次のように表すことができる。

$$\Delta H = \Delta H_{\text{int}} + \Delta H_{\text{por}} + \Delta H_{\text{ani}} + \Delta H_{\text{relax}}$$

ここで、 ΔH_{int} は単結晶での ΔH の値を、 ΔH_{por} は試料中の空孔による ΔH の増加分を、 ΔH_{ani} は結晶磁気異方性定数 K_1 および $4\pi M_s$ に依存する異方性磁場による ΔH の増加分を、また ΔH_{relax} は不純物で特に ΔH を増加するイオンによる増加分を表す。そして ΔH の内容について解析した結果、 $\Delta H_{\text{int}} \sim 0.2 \text{ Oe}$, $\Delta H_{\text{por}} \sim 0 \text{ Oe}$, Gd イオンによる ΔH_{relax} は $2.7 \text{ Oe}/1.0$ (但し 1.0 は z の増加量) の結果が得られた。そして組成による ΔH の変化は ΔH_{ani} によって説明され、 $2.2 \sim 30 \text{ Oe}$ の変化をすることがわかった。

第 6 章 Y-Fe 系ガーネット型フェライト焼結体の実用化およびデバイスへの応用

第 3 章～第 5 章の結果により、Ca-V-In 置換 Y-Fe ガーネット焼結体においてはほぼ単結晶と同

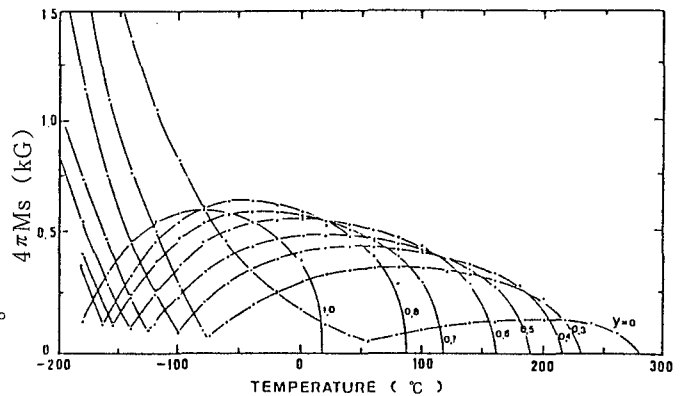


図 4 {Gd₂₀Ca₁₀}[Fe_{2-y}In_y](Fe₂₅V₀₅)O₁₂ 焼成試料 $4\pi M_s$ の温度依存性

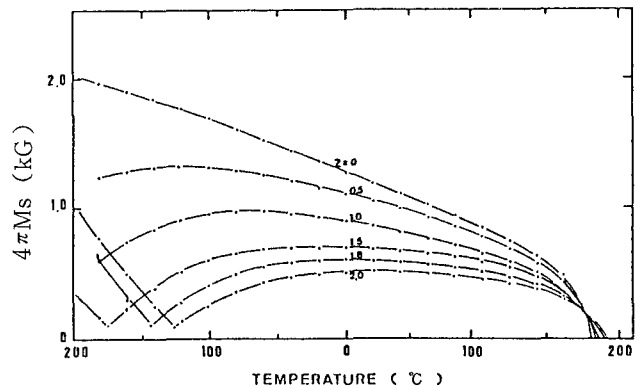


図 5 {Gd₂Y_{2-z}Ca₁₀}[Fe₁₅In₀₅](Fe₂₅V₀₅)O₁₂ 焼成試料の $4\pi M_s$ の温度依存性

じ ΔH の値が得られ、Gd-Ca-V-In 置換 Y-Fe ガーネットでは飽和磁化 $4\pi M_s$ の温度係数が極めて小さく、また ΔH の値が従来の焼結体の値の半分程度の値が得られた。これらの材料を実用化するためには、使用周波数によって各種の $4\pi M_s$ の値を選択し得ることが必要となる。そこで前章までの検討結果をもとに材料設計を行い、低 ΔH 材として $4\pi M_s = 1200 \sim 1600$ G の材料を HG 材として、また、低温度係数・低損失材料として $4\pi M_s = 400 \sim 1000$ G の材料を SG 材としてシリーズ化することができた。SG 材の $4\pi M_s$ の温度変化を図 6 に示す。

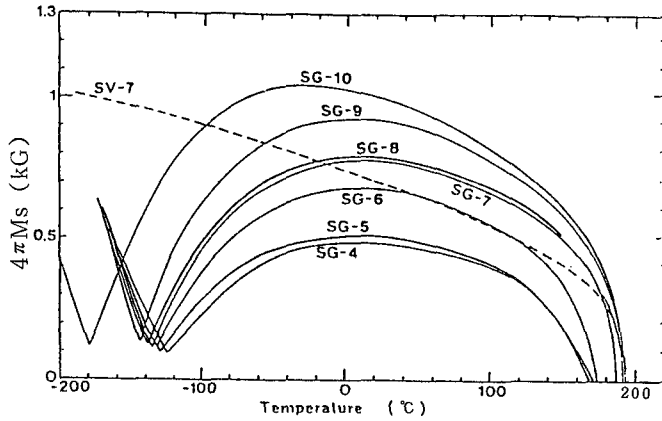


図 6 低温度係数・低損失ガーネット焼結体の $4\pi M_s$ の温度変化

次にこれらの材料を実際のデバイスへ応用することを試みた。1 つには低 ΔH の HG 材を SHF ガン発振器に使用した。その結果、小型化および低価格化の可能性があることがわかった。

2 番目として低温度係数・低損失 SG 材をサーキュレータに用いた結果、温度特性および損失の点で従来材と比較して大幅に特性が向上することがわかった。

第 7 章 結 論

低 ΔH 材料として Ca-V-In 置換 YIG の試料作製方法を検討した結果、焼結体試料で $\Delta H = 1.4$ Oe とほぼ単結晶に近い値を得ることができた。また、低温度係数・損失材料として Gd-Ca-V-In 置換 YIG の置換量と諸特性の関係を詳細に検討し、 $4\pi M_s = 400 \sim 1000$ G かつ $4\pi M_s$ の温度係数が $0.08\%/^{\circ}\text{C}$ と従来の約 $1/2$ で、さらに $\Delta H = 30$ Oe と従来材料の $1/2$ の材料を開発することができた。

これらの材料を発振器およびサーキュレータ等のデバイスに用いた結果、小型低価格化および大幅な特性向上が認められた。

審査結果の要旨

イットリウム-鉄ガーネット型フェライト $Y_3Fe_5O_{12}$ (以下YIGと略称)は、ガーネット型結晶構造をもつ磁性体であり、マイクロ波領域の交流磁界において極めて狭い強磁性共鳴吸収半値幅 ΔH を示し、 ΔH に比例する磁気エネルギー損失の少ない磁性材料として知られている。応用上の立場から、この特徴を生かしたYIG焼結体の研究が数多くなされてきた。しかしながらマイクロ波用磁性材料としては、低い ΔH 、選択し得る飽和磁化値および飽和磁化の低温度係数の3特性を同時に有することが望まれている。著者はこの要求に答えるため、 Y^{3+} および Fe^{3+} のイオンの一部を Gd^{3+} , Ca^{2+} , V^{5+} , In^{3+} によって置換するYIG焼結体について詳細な実験的検討を行った。その結果、優れた磁気特性をもつ2種類の置換体を得ることに成功した。本論文はこれらの研究経過をまとめたもので、全編7章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章では、従来困難であるとされているYIG単相焼結体を得るための作製条件を確立し、また単相の組成領域は Fe_2O_3 62.50 ± 0.08 モル%であることを明らかにしている。

第3章では、 ΔH を小にするため、置換体 $\{Y, Ca\} [Fe, In] (Fe, V)O_{12}$ について、その試料作製条件、すなわち仮焼温度、粉碎条件、組成、成形法、焼結条件による ΔH の挙動を検討し、最適条件を決定している。その結果 $\{Y_{2.3}Ca_{0.7}\} [Fe_{1.45}In_{0.55}] (Fe_{2.65}V_{0.35})O_{12}$ 焼結体の場合、理論値に極めて近い ΔH の値1.4Oeを得たことを述べている。

第4章では、 ΔH の低減は焼結体の高密度化に起因するため、 $\{Y, Ca\} [Fe, In] (Fe, V)O_{12}$ の高密度化機構の研究を行い、その結果について述べている。焼結反応に際し、 $CaCO_3$, V_2O_5 および In_2O_3 原料粉末がYIG試料に与える影響を、空孔形成、イオン拡散、密度変化などによって調べ、高密度化は $CaO-Fe_2O_3$ 元系の液相焼結現象によることを見出している。これは興味ある結果である。

第5章では飽和磁化の温度変化の低減をはかるため、 $\{Gd, Y, Ca\} [Fe, In] (Fe, V)O_{12}$ 焼結体において、飽和磁化の温度変化と組成との関係を詳細に検討している。組成と飽和磁化および飽和磁化極大を示す温度との間の実験式を求め、 $-20^\circ \sim 60^\circ C$ の温度範囲において飽和磁化の温度係数 $0.08\%/^\circ C$ を得たことを述べている。これは応用上重要な知見である。また ΔH の物理的解析も行っている。

第6章は、前章までの結果をもとにして材料設計を行い、低損失材料として飽和磁化1200~1600 Gをもつ置換体、および低温度係数・低損失材料として飽和磁化400~1000Gをもつ置換体への系列化が可能になったことを述べている。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、イットリウム-鉄ガーネット型フェライトについて、Gd, Ca, V, In置換型焼結体の作製法を検討し、高性能磁気特性をもつマイクロ波用磁性材料の開発を行ったもので、磁気工学および応用物理学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。