

フェライトの研究

Studies on Ferrite

北川 公* 井上 寿雄** 柴田 則夫*
 Hiroshi Kitagawa Toshio Inoue Norio Shibata
 黒川 進*** 堀籠 信吉*** 斎藤 延男***
 Susumu Kurokawa Shinkichi Horigome Nobuo Saitô
 三上 五男***
 Itsuo Mikami

内 容 梗 概

近年、テレビ、ラジオから通信機、電子計算機用にまでいたる磁性材料として、ますます重要な地歩を占めるに至ったフェライトについて開発を進め、フライバックトランス、アンテナコア、各種単向管、パラメترونコア、メモリーコアなどで水準をはるかに抜く製品を得た。ここにはこれらの基礎研究ならびに技術的検討の結果をとりまとめた。すなわち、原料、焼成に対して化学分析、化学反応、粉末冶金学的研究を行ない。また、顆(か)粒、成形などに関する技術を確認し、さらに、上記と関連してフェライトに関する静的ならびに動的磁気特性、あるいは電気伝導度などの特性について明白にしそれらの結果について記した。

なお一部成果は工場に移管されている。

1. 緒 言

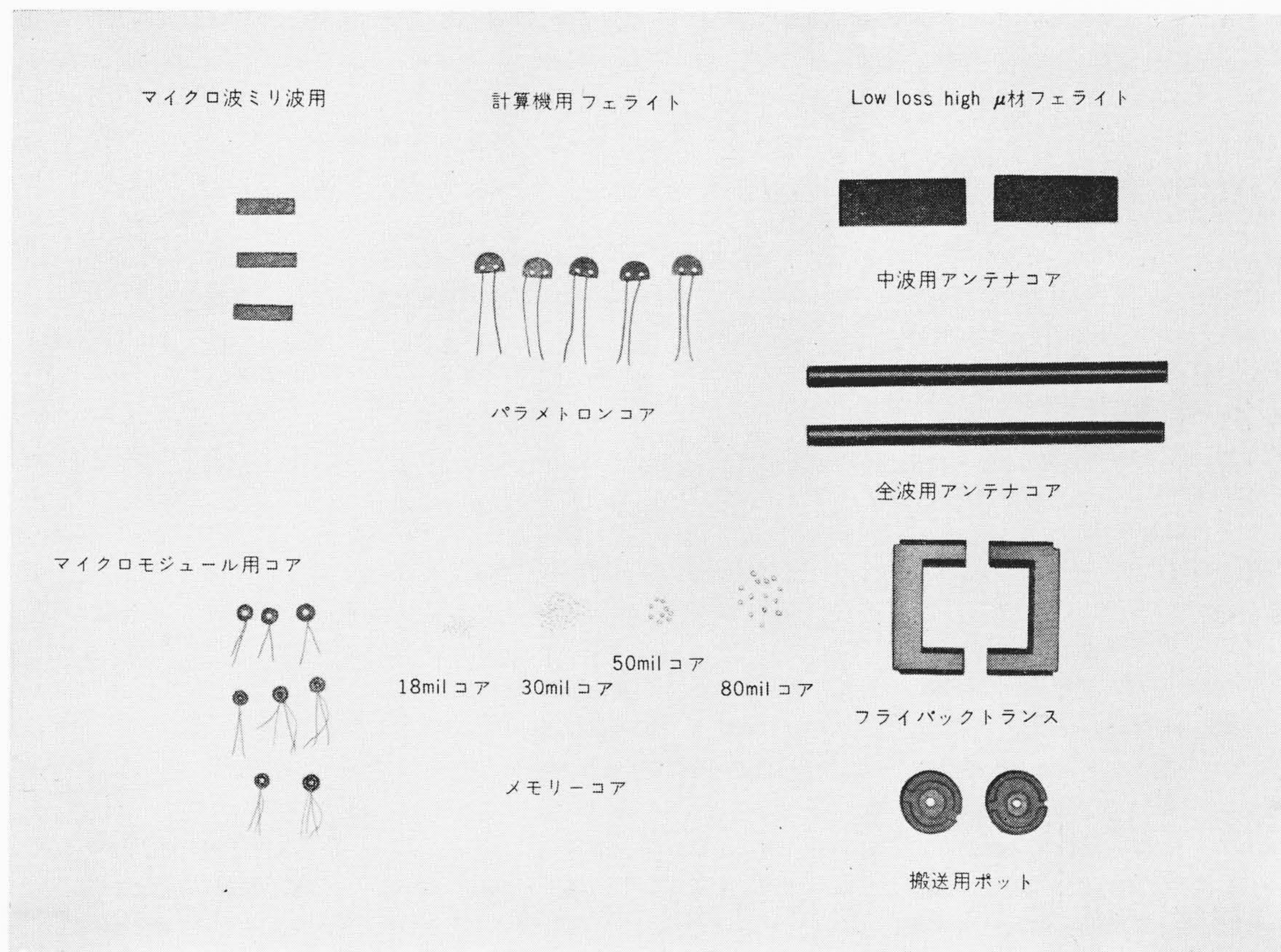
近時、エレクトロニックスの新領域の開発に従い、フェライトに対する要望はますます精細多岐となっており、作られる製品はたとえばここに表示したようにますます精巧なものになっている。これらは基礎研究を急速に拡大させた結実であるので、これについて報告するのは興味深いことである。しかし、フェライトに関する理論あるいは応用はこれまでに多くの成書が出されているので、フェライト全般に、均等にわたる記述ならびに既知の事項は避け、われわ

れが主として基礎研究を行なった事柄について述べる。

なお下の写真は中研で試作したこれらのフェライトを示したものである。

2. フェライトの分析化学的研究

フェライト構成の各元素の定量は、原料の配合と焼成されたフェライト組成について、あるいは、焼成過程中的ある成分元素の固相拡散または揮散などを検討するに必要である。異種原子価元素(成分)の分別定量は、フェライトの電気的あるいは磁気特性に影響が



第1図 中 研 フ ェ ラ イ ト 試 作 製 品

* 日立製作所中央研究所 理博
 ** 日立製作所中央研究所 工博
 ***日立製作所中央研究所

第1表 中研フェライト各種試作品性能

ラジオテレビ用	フェライトアンテナ	中波用	$Q: 230 (600 \text{ kc}), 240 (1,000 \text{ kc})$ 感度 $> 56 \text{ dB}$
	フライバックトランスコア	全波用	$\mu Q: 2,400 (795 \text{ kc}), 1,050 (7.95 \text{ Mc}), 650 (18 \text{ Mc}), 300 (24 \text{ Mc})$
搬送用	ボットコア		$B_{10}: 5,000 \text{ gauss}, H_c < 0.1 \text{ oe}, \rho < 50 \text{ pcm}$
計算機用	パラメトロソコア		$P: 3 \text{ mW} (F_c=0.35), I_{DC}: 300 \text{ mA}, I_{2f}: 150 \text{ A} (f=1 \text{ Mc})$
	メモリーコア	二周波メモリー	$I_m: 270 \text{ mA}, e_f: 16 \text{ mV}$
		パルスメモリー	$I_m: 750 \text{ mA}, \tau_s: 0.7 \mu\text{s}, dV_1: 95 \text{ mV}, dV_0: 5 \text{ mV} (50 \text{ mil コア})$
ミリ波マイクロ波用	ジャイレーター		回転角 $> 88^\circ$, 損失 $< 0.8 \text{ dB}$, F 値: 100 (10 Gc)
	アイソレーター		順方向 $< 2 \text{ dB}$, 逆方向 $> 35 \text{ dB} (50 \text{ Gc})$
マイクロモジュール用	I FT コア		$L > 800 \mu\text{H}, Q > 85, (455 \text{ kc})$
	高周波コア		$L: 10 \mu\text{H}, 0.8 \mu\text{H}, 0.3 \mu\text{H}, Q > 100, df/f_0 < \pm 0.1\%$ (4~75 Mc)

大きいといわれる Fe^{2+} と、その消長に係る因子を検討するのに必要である。さらに、フェライト中の遊離酸化物の定量は、生成過程を解析する有力な手段である。これらを次に述べる。

2.1 フェライト中の各成分の定量

フェライトの一般的成分として、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、マンガ、マグネシウム、まれにクロムが添加されるので、これらの各成分の定量法について概略を述べる。フェライト中の各成分を化学分析方法で定量するには、まず、試料を水溶液にする必要がある。

2.1.1 試料溶解方法⁽¹⁾

(1) 無機酸による溶解

マンガ系、マグネシウム系、バリウム系フェライトは塩酸に容易に溶解するが、ニッケル系フェライトおよびイットリウム鉄ガーネットは溶解しにくい。リン酸、リン酸と硫酸の混酸および脱水リン酸は、マンガ系、マグネシウム系、バリウム系、銅系、ニッケル系、およびイットリウム鉄ガーネットなどいずれのフェライトをも比較的短時間内に溶解し、有用な溶解酸である。フッ酸に対する溶解性は塩酸の場合と類似しているが、マグネシウムを含むマンガ系フェライト、バリウム系フェライトはフッ酸に溶解しにくい。

(2) 溶融による溶解

ピロ硫酸カリウムとともに各種のフェライトを溶融し、水に溶解すると多くのフェライトは水溶液となるが、バリウム系フェライトは硫酸バリウムを沈澱する。

以上の結果は、単に各成分の定量のみならず、フェライトの顕微鏡観察の際試料の腐食にも応用しうる。

2.1.2 銅の定量⁽¹⁾

(1) 電解法

多量の鉄の共存において、電解法により銅を定量する方法は古くから知られておるが、ヒドロキシルアミン塩の添加が、銅の析出状態を良好にし、迅速に銅を電着させるうえに効果的であることがわかった。しかし、電解法は、電解に3時間以上を必要とする。

(2) 均一沈澱-EDTA 適定法

試料を塩酸に加熱溶解し（塩酸に難溶性の試料はリン酸に溶解するか、ピロ硫酸カリウムとともに溶融する）硫酸を加え加熱して白煙を発生させ、水でうすめ酸濃度を $0.5 \sim 2 \text{ N}$ とし、2% チオアセトアミド溶液を銅 1 mg 当たり $0.3 \sim 0.4 \text{ ml}$ 加え3分間煮沸し、ろ過、洗浄（1% クエン酸アンモニウム溶液使用）後灰化し、硝酸、および硫酸を加え白煙を発生させ、水でうすめ 100 ml メスフラスコに移し、適量を分取し緩衝液（pH 3） 10 ml を加え 0.01 M EDTA 溶液でピリジルアゾナフトールを指示薬として用い、銅を滴定する。本方法によると銅定量結果は再現性がよく、かたよりもない。分析所要時間は約60分である。

2.1.3 ニッケルの定量

(1) 吸光度法⁽²⁾

試料を塩酸またはリン酸に溶解し、一定量にうすめ適量を分取し、以下ニッケルジメチルグリオキシム-クロロホルム抽出吸光度法によりニッケルを定量する。

(2) EDTA 滴定法⁽³⁾

ニッケルをニッケルジメチルグリオキシムとして沈澱させ、酸に溶解後 EDTA 溶液を過剰に加え、ピリジルアゾナフトールを指示薬としインジウム標準液で逆滴定する。

2.1.4 マングンの定量⁽¹⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾

試料を脱水リン酸に溶解し、ビスマス酸ナトリウムでマンガンを酸化し硫酸鉄(II)アンモニウム溶液を過剰に加え、過マンガ酸カリウム溶液で逆滴定するか、または、マンガンを酸化マンガンとして沈澱分離し EDTA 法により滴定するか、あるいは、あらかじめ鉄をメチルイソブチルケトンで抽出除去後、EDTA 滴定法により定量する。

2.1.5 亜鉛およびマグネシウムの定量⁽¹⁾⁽⁴⁾

鉄をメチルイソブチルケトンで抽出除去後、マンガンを酸化マンガンとして沈澱分離し、シアン化カリウムで亜鉛などをマスクし、EDTA 滴定法によりマグネシウムを定量し、ホルマリで亜鉛をデマスクし亜鉛を EDTA 滴定法により定量する。マグネシウムを含みぬ場合は、鉄、マンガ、亜鉛を連続的に定量することもできる⁽⁴⁾。

2.1.6 鉄の定量⁽¹⁾

鉄を亜鉛アマルガムで還元したのち、フェロインを指示薬とし、硫酸セリウム(IV)で滴定する。現在フェライト製造用ベンガラの主成分 (Fe_2O_3) の定量方法にしばしば JIS 法⁽⁶⁾が適用されているようであるが、塗料用ベンガラよりも純度の高いフェライト用ベンガラの主成分の検定には適していないので、高純度鉄を標準物質として使用し、アマルガム還元法により検定することが望ましい。

2.1.7 クロムの定量⁽⁷⁾

試料をリン酸および過塩素酸の混酸に溶解し、クロムを酸化後、硫酸鉄(II)アンモニウム溶液を過剰に加え、過マンガ酸カリウム溶液で逆滴定し、クロムを定量する。

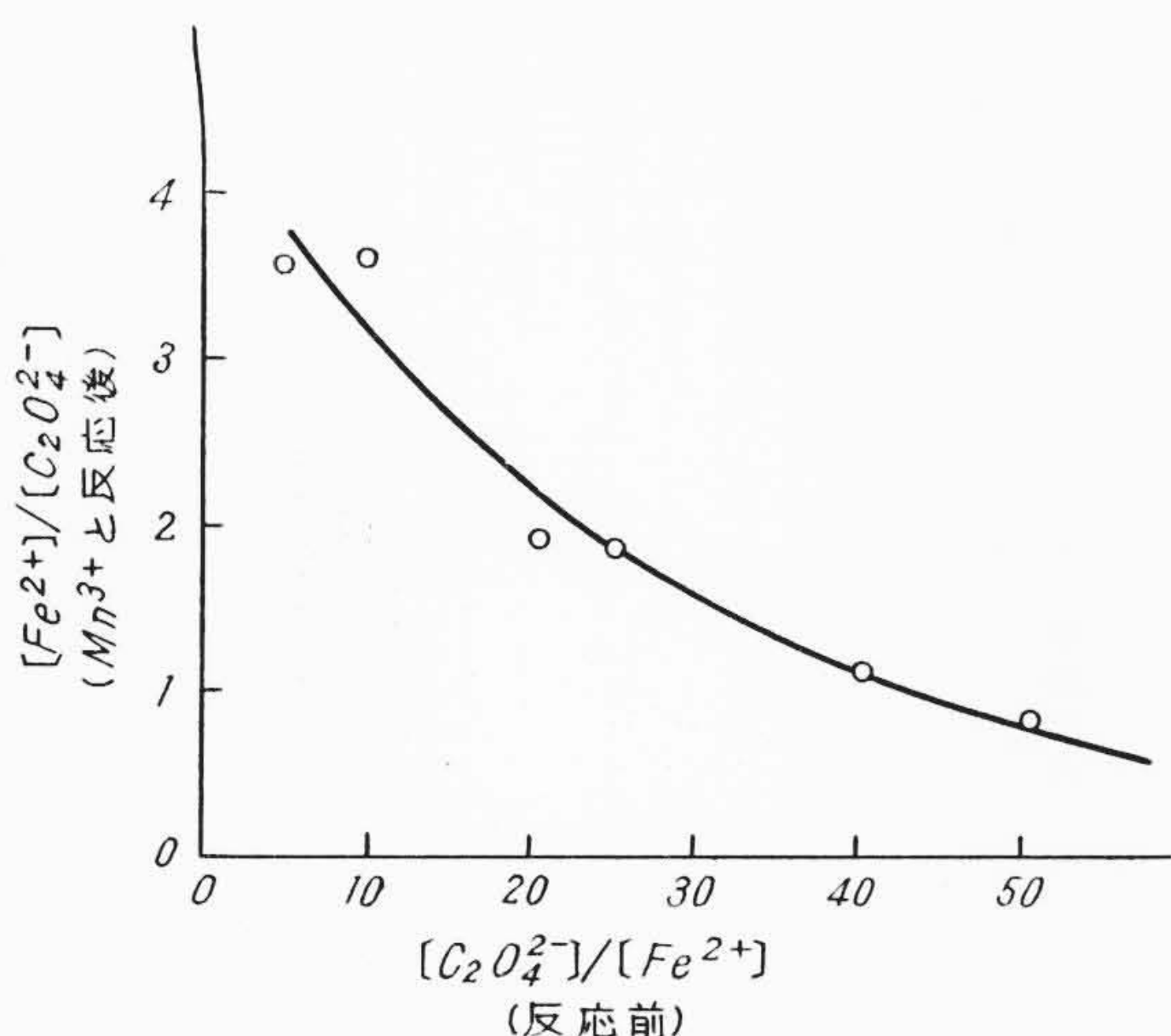
2.2 異種原子価元素（成分）の定量⁽¹⁾

マンガ系フェライト中には Mn(III) 、 Fe(II) 、銅系フェライト中には Cu(I) 、 Fe(II) 、ニッケル系フェライト中には Ni(III) と Fe(II) が存在すると信じられているが、従来はこれらの分別定量はほとんど試みられていない。似たものとしてもわずかに岩石、スラグ中の Fe(II) および Fe(III) の定量⁽⁸⁾⁽⁹⁾、ガラス中の Fe(II) 、 Fe(III) 、 As(III) 、 As(V) 、 Sb(III) 、 Sb(V) 、 Se(0) 、 Se(II) 、 Se(IV) 、 Se(VI) などの定量例⁽¹⁰⁾が知られているばかりである。これらの分別定量の困難さは、試料を水溶液とする際相互の酸化還元反応が起こることと、試料が比較的難溶性であることなどに原因している。ここではそれを免れるために、たとえば Mn(III) と Fe(II) が共存する場合は、試料溶解時に Fe(II) を酸化し、 Mn(III) をそのまま溶液中に移行させる方法と、 Mn(III) を還元し Fe(II) をそのまま溶液中に移行させる方法とを考えた。

2.2.1 マング系フェライト中の Mn(III) と Fe(II) の定量

(1) 重クロム酸カリウム添加法

試料を重クロム酸カリウムを含む混酸 (H_2SO_4 $6 \text{ ml} + \text{H}_3\text{PO}_4$ $3 \text{ ml} + \text{HF}$ 1 ml を 50 ml に希釈したもの)に溶解し、 Fe(II) を酸化し Mn(III) を溶液中に移行させる方法で、試料溶解後 0.05 N シュウ酸ナトリウム規定液で電位差滴定を行ない、つぎに 0.05 N 硫酸鉄(II)アンモニウム規定液でジフェニルアミンを

第2図 Mn^{3+} と $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Fe^{2+} との反応

指示薬として滴定し、 $\text{Fe}(\text{II})$ および $\text{Mn}(\text{III})$ を算出する。酸濃度を増すと $\text{Mn}(\text{II})$ が Cr^{6+} により Mn^{3+} に酸化される。また、試料はできるだけ微細に摩砕し 30 分内外で溶解する必要がある。

(2) シュウ酸ナトリウム添加法

試料を炭酸ガスまたは窒素ガス気流中においてシュウ酸ナトリウムを含む硫酸 (1+5) に溶解し、リン酸を加え希釈して 0.05 N バナジン酸規定液で電位差滴定し、 $\text{Fe}(\text{II})$ を定量し、つぎに 0.05 N 過マンガン酸カリウム規定液で滴定し $\text{Mn}(\text{III})$ を算出するか、または別に試料を同一方法により溶解し、0.05 N 過マンガン酸カリウム規定液で滴定し $\text{Mn}(\text{III})$ を算出する。

硫酸濃度を増すとともに、また、試料溶解時間を増すと空実験値は大となるので、試料をできるだけ微細に摩砕し迅速に溶解させる必要がある。

この場合問題となるのは、 Mn^{3+} の Fe^{2+} と $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ に対する反応の割合で $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ と Fe^{2+} を共存させておき、 Mn^{3+} を少量ずつ添加して反応させると第2図に示す結果になることがわかった。これより $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ の添加量が決定される。この場合の反応は、フェライトが溶解する際における反応の機作と同一ではないが、本方法の適合性を推論することは可能である。重クロム酸カリウム添加法についても同様のことがいえる。

2.2.2 銅系フェライト中の $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Fe}(\text{II})$ の定量

銅系フェライト中に $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Fe}(\text{II})$ が存在する場合に、単にたとえば塩酸に試料を溶解すると、 Cu^+ は Fe^{3+} と反応してしまうので、 Fe^{3+} をフッ素イオンを添加することにより安定な錯体となし、 Cu^+ を酸化し Fe^{2+} と反応しない酸化剤をフッ化物とともに添加しておけば、 Cu^+ と Fe^{2+} との分別定量が可能となる。このような酸化剤として AsO_4^{3-} を選び、触媒としてヨウ素イオンを存在させた。 Cu^+ と AsO_4^{3-} が反応すると AsO_3^{3-} を生成し、 Fe^{2+} を滴定するためバナジン酸規定液を加えると、ヨウ素イオンが触媒として作用し AsO_3^{3-} がバナジン酸により酸化されるので、銀イオンを加えてヨウ素イオンをヨウ化銀として沈澱させ触媒の機能を失わせてから Fe^{2+} のみを滴定する。

フェライト中の $\text{Cu}(\text{I})$ と $\text{Fe}(\text{II})$ を定量するには、試料を炭酸ガスまたは窒素ガス気流中において塩酸に溶解し、ジフェニルアミンを指示薬とし 0.05 N バナジン酸規定液で滴定する。別に試料をヒ酸ナトリウム、リン酸、ヨウ化カリウム、フッ化水素アンモニウムを含む塩酸中に不活性ガス気流中において溶解し硝酸銀溶液を加えたのち、0.05 N バナジン酸規定液でジフェニルアミンを指示薬として滴定し、 $\text{Fe}(\text{II})$ および $\text{Cu}(\text{I})$ を算出する。

2.2.3 ニッケル系フェライト中の $\text{Ni}(\text{III})$ および $\text{Fe}(\text{II})$ 定量の可能性

ニッケル系フェライト中に $\text{Ni}(\text{III})$ が存在するかどうかは興味ある問題であるが、その実証はきわめて困難である。その原因は、前述のようにニッケル系フェライトが塩酸などには難溶性であることと、 Ni^{3+} は水溶液中ではきわめて不安定で存在し得ないことによる。上述の原理から考えて、ニッケル系フェライトを良く溶解するリン酸中に適当な酸化剤ないしは還元剤を添加しておき、 $\text{Ni}(\text{III})$ のみを還元するかまたは、 $\text{Fe}(\text{II})$ のみを酸化し $\text{Ni}(\text{III})$ により酸化される物質を添加すればよいわけであるが、多くの酸化剤ないしは還元剤は高濃度の熱リン酸により分解ないしは沈澱し、その探索は困難であったが、 Ru^{3+} を触媒として加えた亜ヒ酸のリン酸溶液中に試料を溶解し、バナジン酸規定液で Fe^{2+} を滴定し、別に同様にして試料を溶解し、過マンガン酸カリウム規定液で滴定して AsO_3^{3-} と Fe^{2+} の含量を求める方法と、 U^{4+} (二酸化ウランウム) のリン酸溶液中において試料を分解し U^{4+} と Fe^{2+} とを分別定量する方法で $\text{Ni}(\text{III})$ の定量が可能である。しかしフェライト中に $\text{Ni}(\text{III})$ が存在するとしても量は僅少のようで、亜ヒ酸添加法では微量の $\text{Ni}(\text{III})$ を定量する際の感度の向上の点に、 U^{4+} 添加法では U^{4+} と Fe^{2+} の分別定量の点に今後研究の余地を残している。

2.3 フェライト中の遊離酸化物の定量

フェライト中の未反応の酸化物ないしは析出した酸化物（これらを遊離酸化物と呼ぶことにする）を適当な試薬を用いて抽出しようとする試みは、すでにかなり以前より行なわれているが⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾、分析化学的な研究はあまり行なわれていない。最近では、ナトリウムフェライト中の酸化ナトリウムおよび炭酸ナトリウムの定量が試みられている⁽¹⁴⁾。

(1) マンガン—亜鉛フェライト中の遊離酸化亜鉛の定量⁽¹⁵⁾

12% 酢酸アンモニウム溶液を用いて遊離酸化亜鉛を抽出し、EDTA 滴定法により迅速に抽出した亜鉛量を定量する。

(2) 銅—亜鉛フェライト中の遊離酸化亜鉛および遊離酸化銅の定量⁽¹⁶⁾

12% 酢酸アンモニウム溶液を用いて遊離酸化亜鉛および遊離酸化銅を抽出し、シアン化カリウムをマスク剤として用い EDTA 滴定法により抽出液中の亜鉛を、ヨウ素法により銅を定量する。

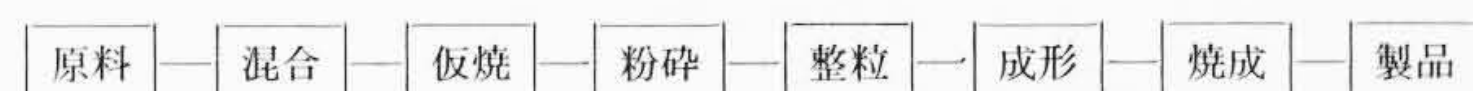
(3) 遊離酸化マンガン⁽¹⁷⁾、遊離酸化イットリウムの定量⁽¹⁶⁾

これらについては従来ほとんど研究されていない。

多くの抽出試薬を用いて研究した結果、酸化マンガンの抽出にはヒドロキシルアミンの硫酸または塩酸塩溶液が、酸化イットリウムの抽出には酢酸アンモニウム溶液が適していることを見いだした。

3. 製造の基礎技術

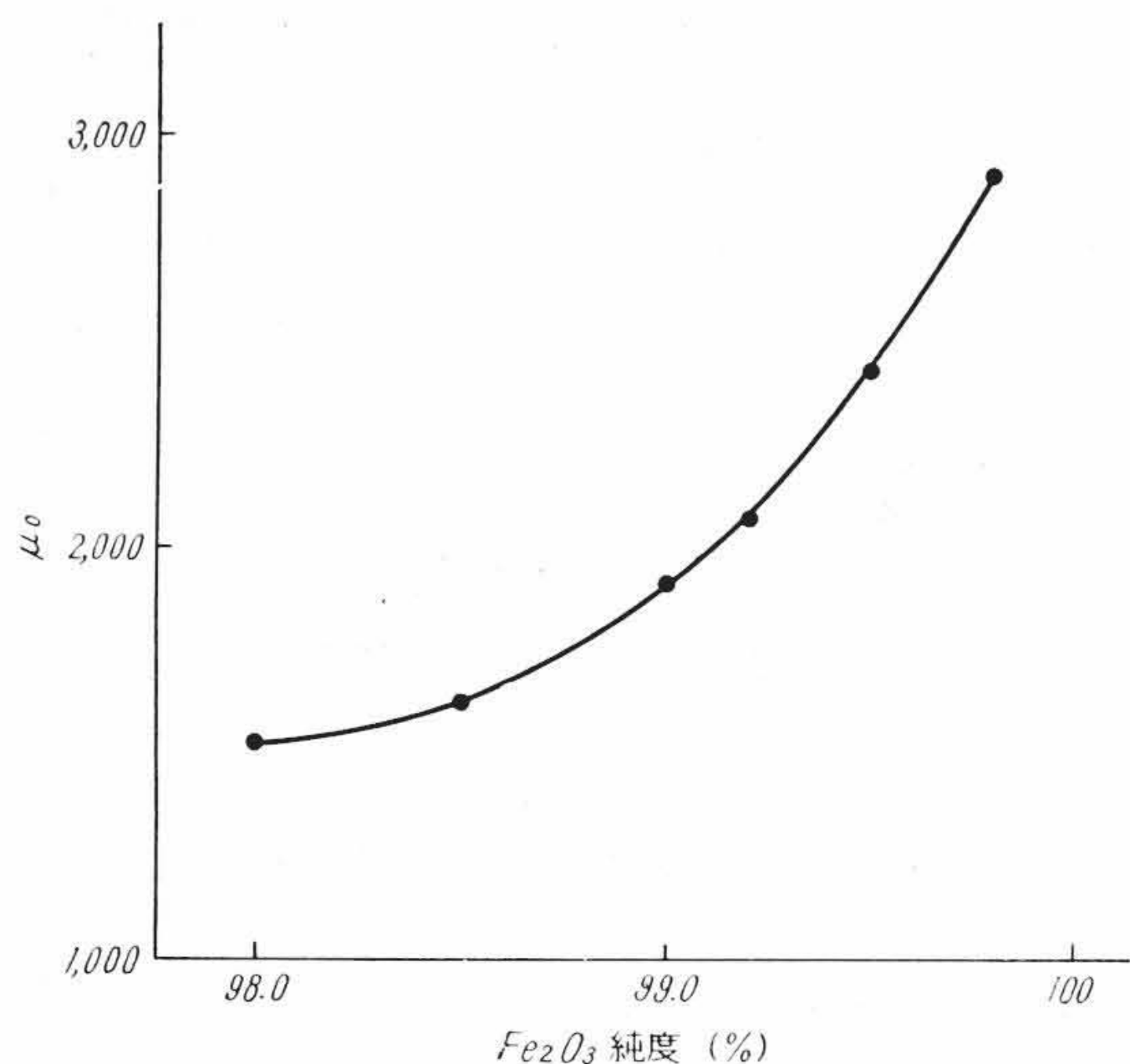
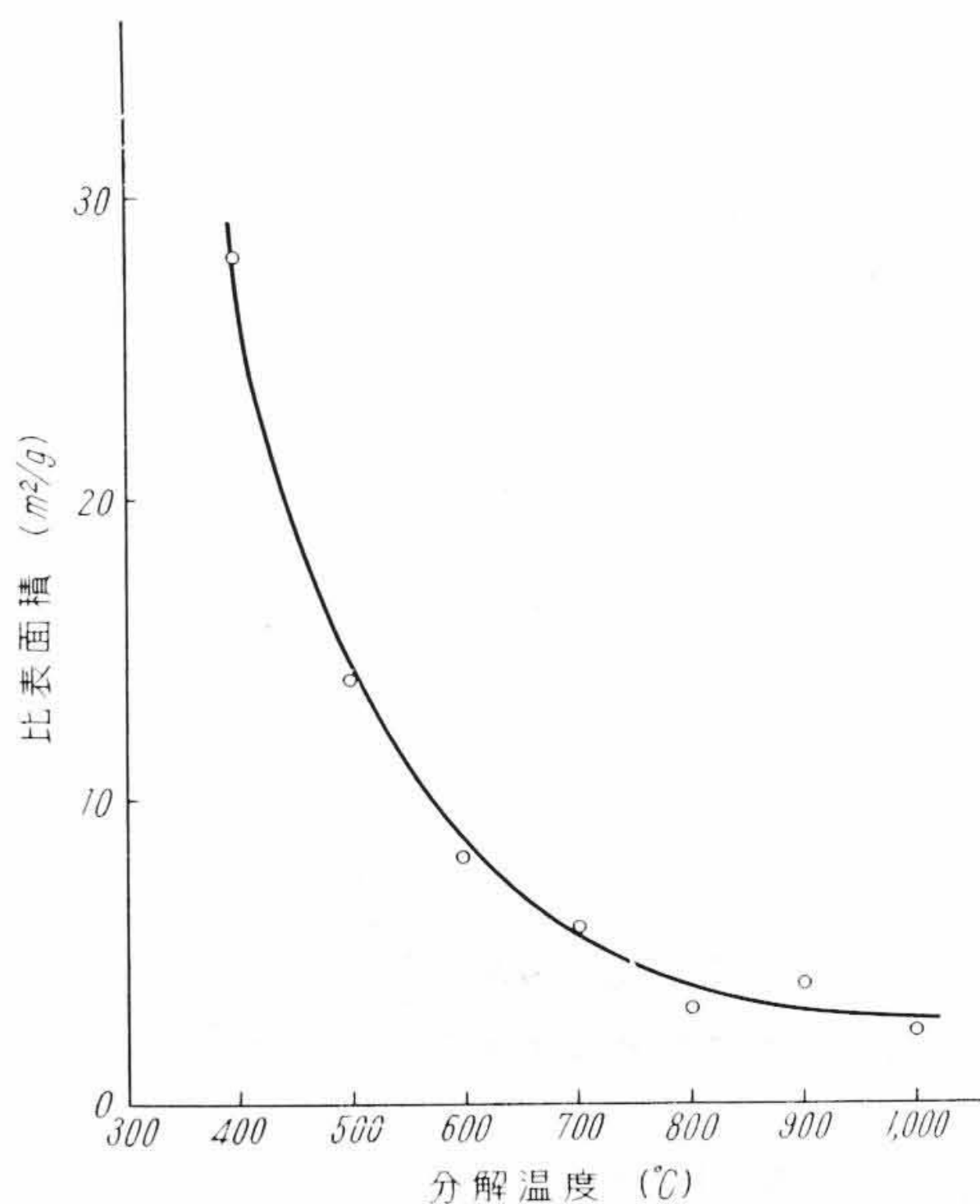
フェライトの原料はおもに酸化物であり、多結晶フェライトは一般に粉末冶金的手段でつくられる。この磁性は多くはきわめて構造敏感性であり、また、フェライトを構成する各微粒子の挙動も不明の点が多い。さらに酸化物の高温における状態、あるいは冷却過程も十分に解明されていない現状では全製造過程を通じ、細心な注意が必要である。製法の概略を第3図に示す。



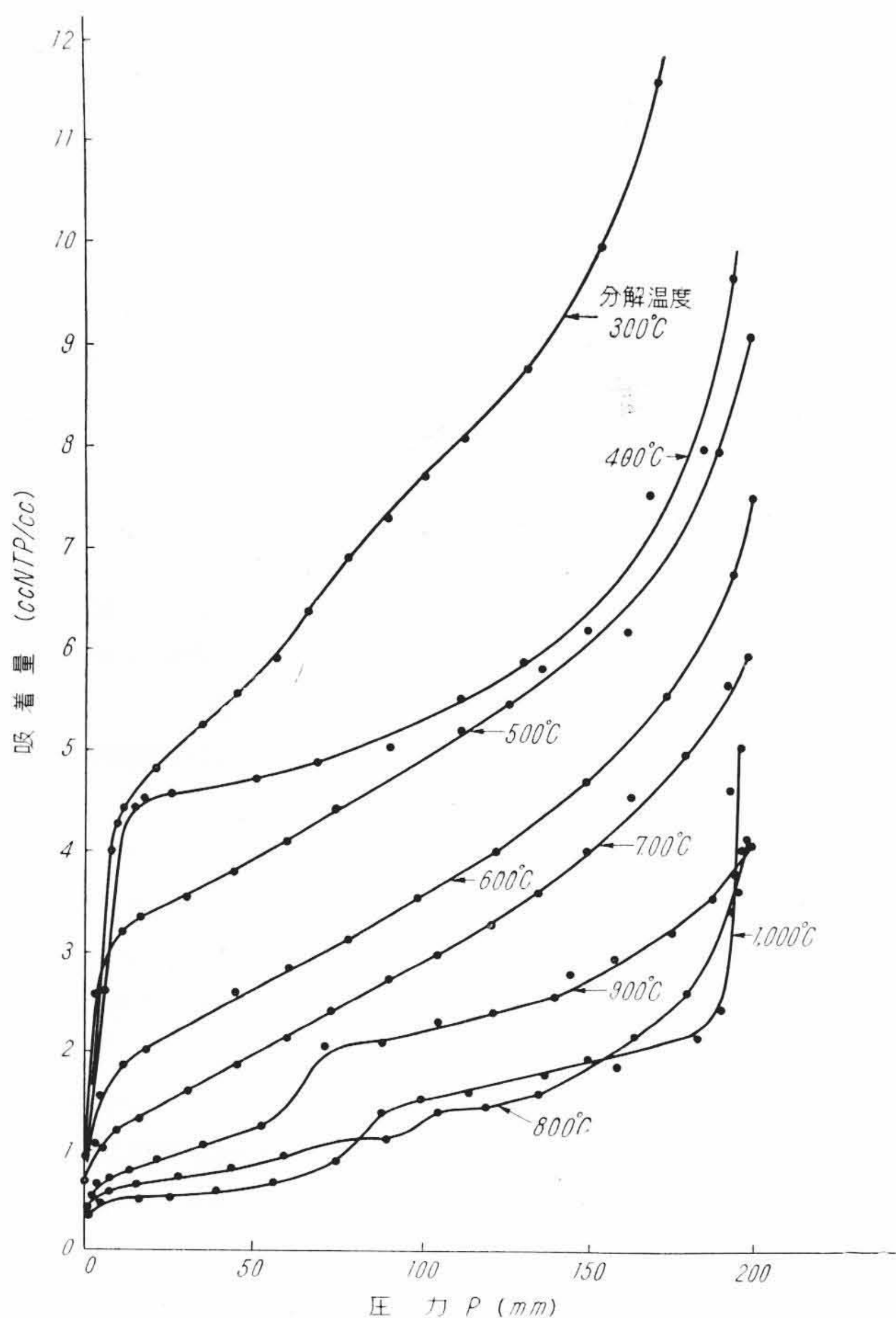
第3図 製造過程

3.1 原料

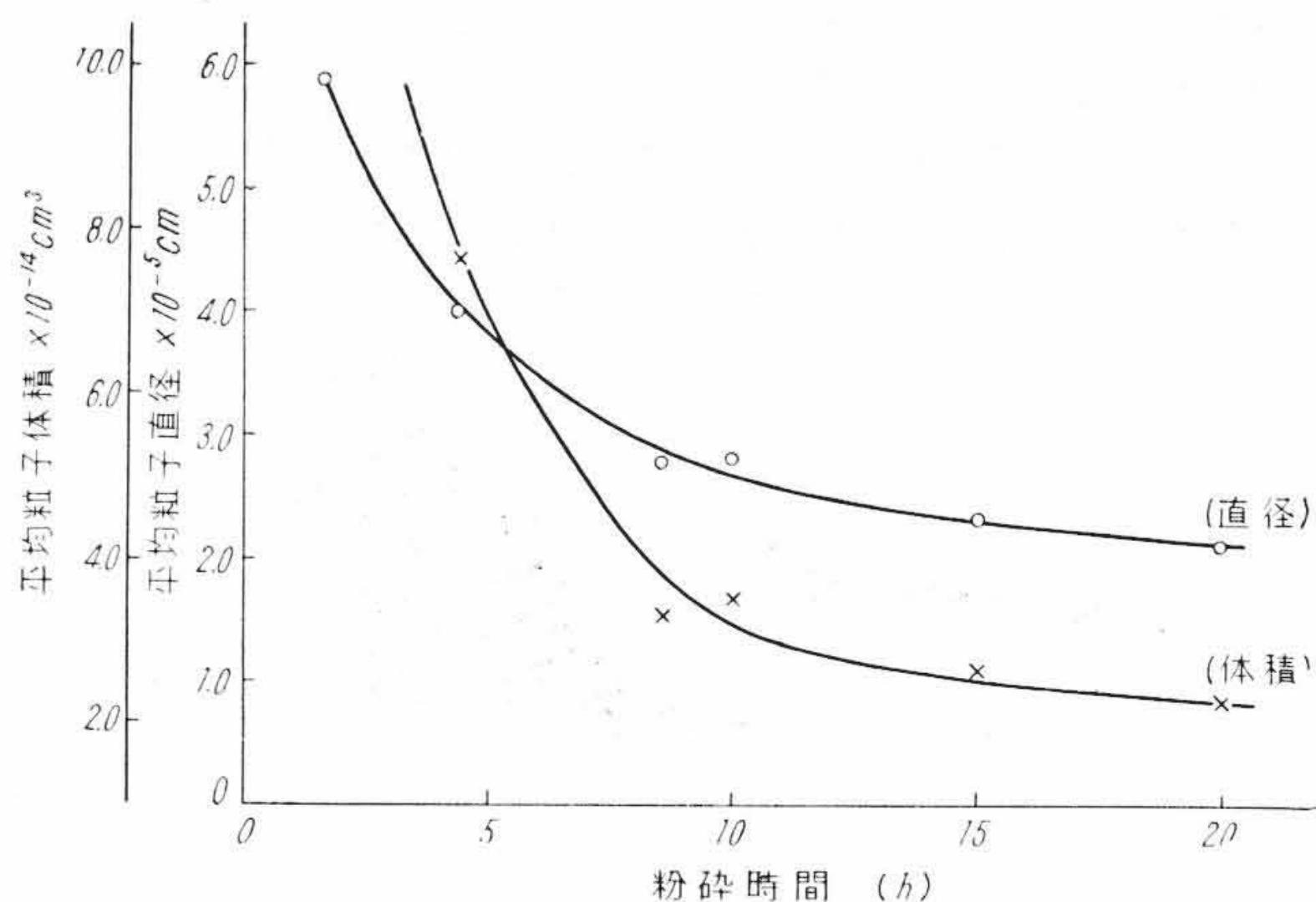
フェライトの製造過程に関する種々の問題は記載が少ない。それで、重要な問題の一つと考えられる主成分酸化鉄原料の性状につい

第4図 初透磁率と Fe_2O_3 純度 (Mn-Zn フェライト)

第6図 分解温度と比表面積



第5図 シュウ酸鉄塩の異なる加熱分解温度による酸化鉄の吸着等温線



第7図 粉碎時間と粉碎粒子の大きさ (Cu-Zn フェライト)

が得られる⁽²⁰⁾(第6図参照)。

3.2 粉体の処理

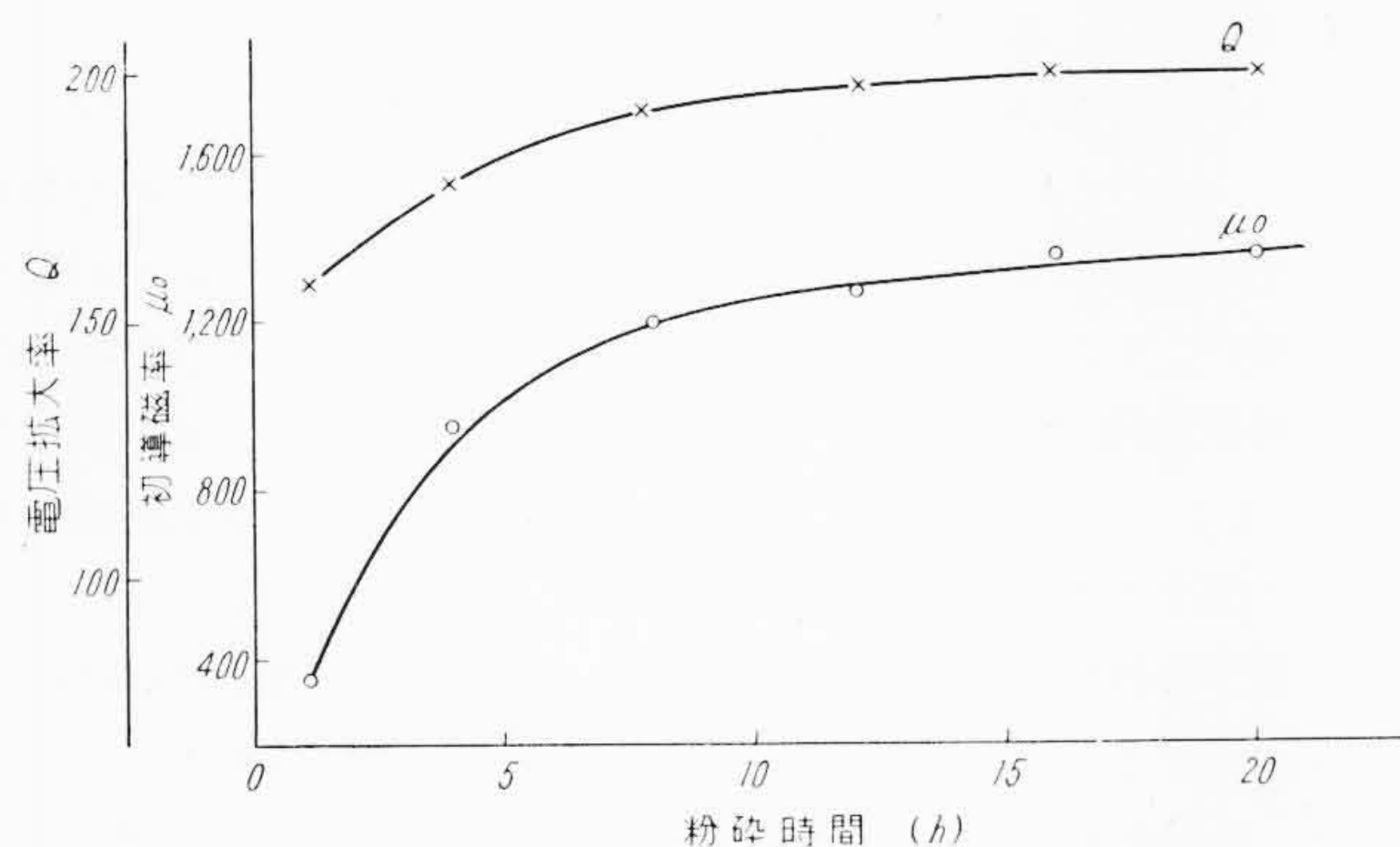
これらの原料は良く混合した後、予備焼成される。その後さらに微細な粒子に粉碎する。これはいずれも圧粉成形に対する粒子と粒子のつめ合わせの問題、接触面積と反応進行とに密接な関係があるからである⁽²¹⁾。粉碎法にはいくつかの方法がある。第7図にボールミル粉碎による粉碎時間と粒子の大きさを示す。粉碎時間10時間以上で平均粒子直径は $0.2 \sim 0.3 \mu$ となる。また粉碎粒子の大きさの相違は整粒になす場合の粒子の流動性や焼結時の結晶粒子の生長度に大きく影響する。長時間粉碎により微粒子の特性の改善がなされ、上記粒子径程度のもので反応が良好に進むことがわかる(第8図)。

しかし、フェライト微粉末は微粉強磁性体であるので、粉碎した状態のままでは粒子間の凝集が大きく成形試料の均一性をうることがむずかしい。このことは製品の寸法や特性への変動の原因にもなり、できるだけ流動性をもつ粉末処理を行なわなければならない。第9図は粉霧乾燥によって粉碎微粉末を球状に整粒したものである。このような方法によって高度に成形粉末の管理が可能である。

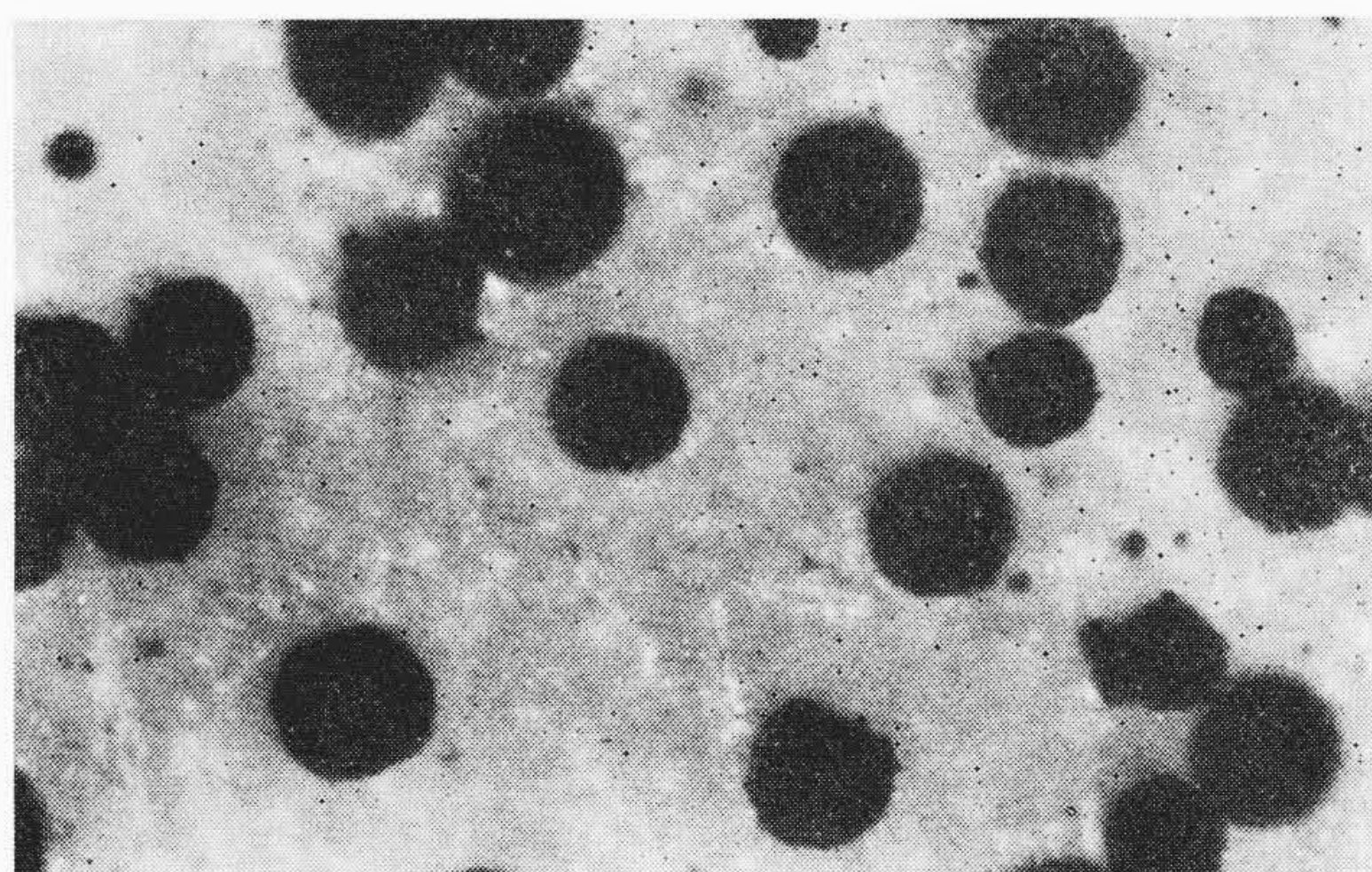
3.3 固相反応

フェライトは固相反応によってスピネル化が進むのでその生成反応の詳細について知らなければならない。これについてはすでに Starke⁽²²⁾ や G. Economos⁽²³⁾ などの報告もある。ただし、これらは拡散過程を律速段階と仮定する Jander の式を用いて生成反応の

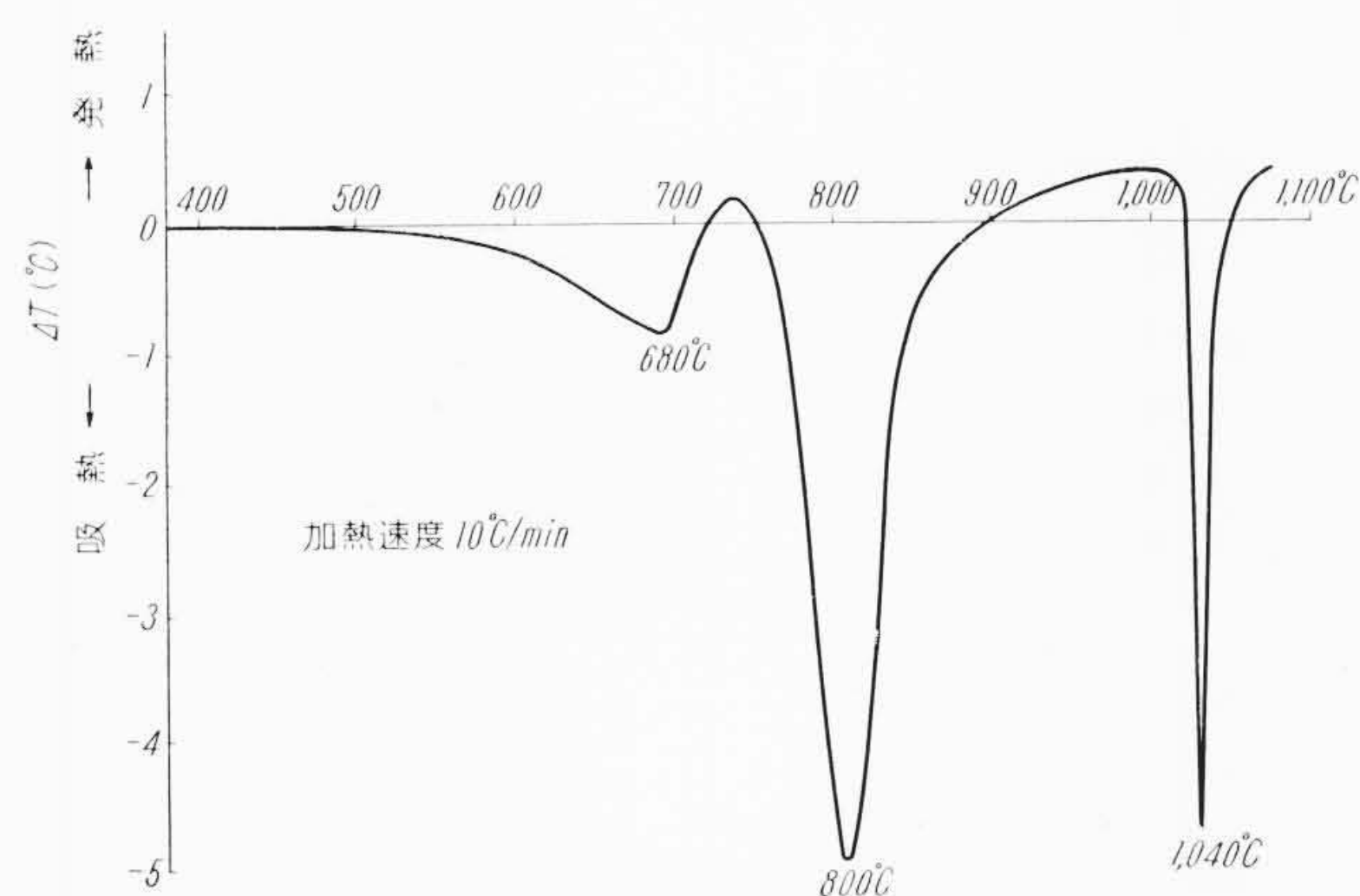
て検討を加えた。まずフェライトは微量の不純物の存在によって結晶生長をさまたげ、特に μ_0 の値に大きく影響をおよぼす⁽¹⁹⁾。Mn-Zn フェライトにおけるヘマタイト純度との関係は第4図のようである。純度99.5%以上で急激に特性の向上が見られる。さらにフェライトの焼成にあたっては、原料粉体間の固相反応を促進させなければならない。高純度のほかに、粒子の大きさ、形状に関する易反応性がまた問題である。一例として高純度のシュウ酸第一鉄塩と種々の加熱温度で分解して得られた酸化鉄粉末についてアルゴンガス吸着等温曲線を求め、その相異から比表面積の大きさを求め比較すると第5図のとおりである。低温分解により多くは表面活性なもの



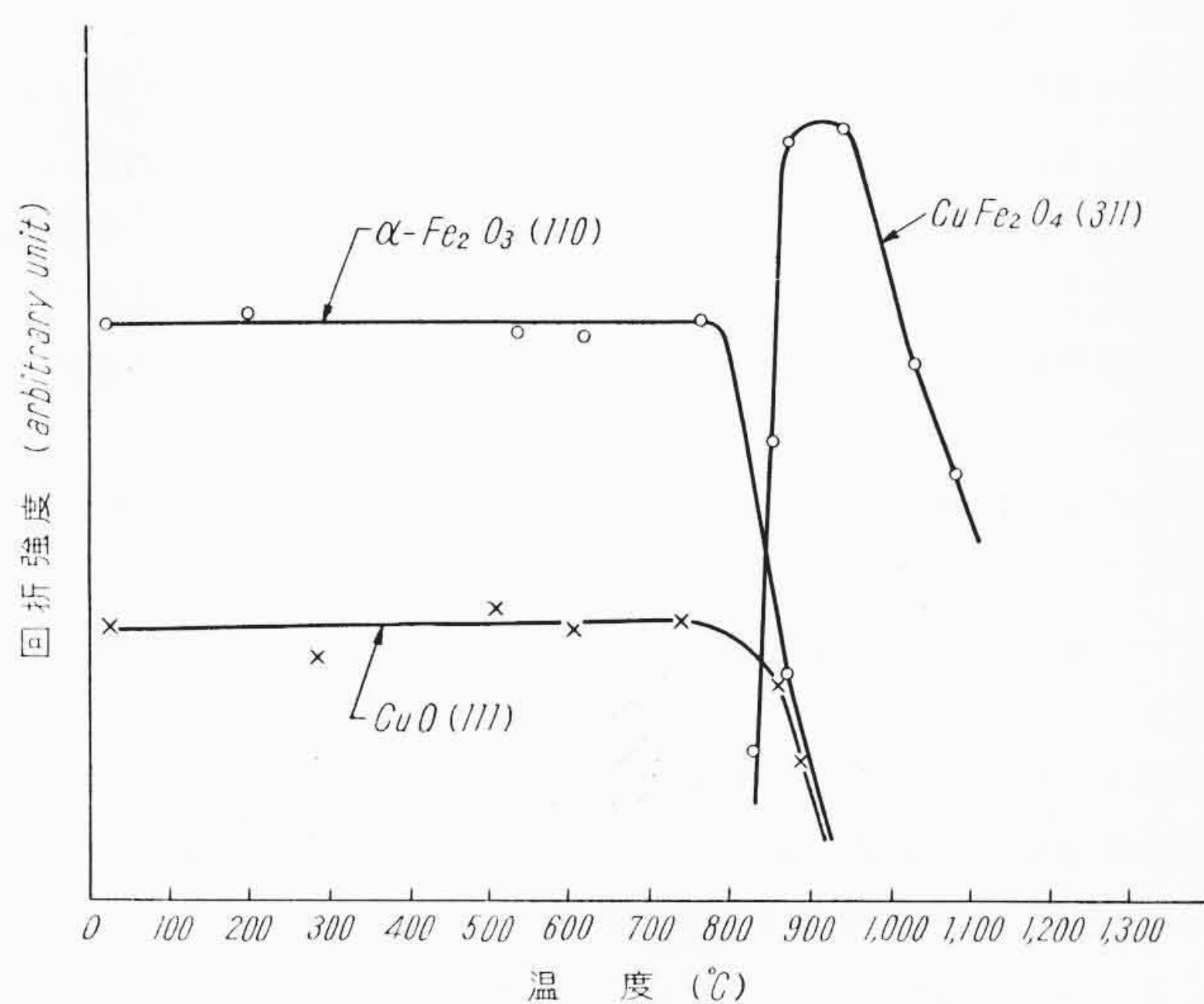
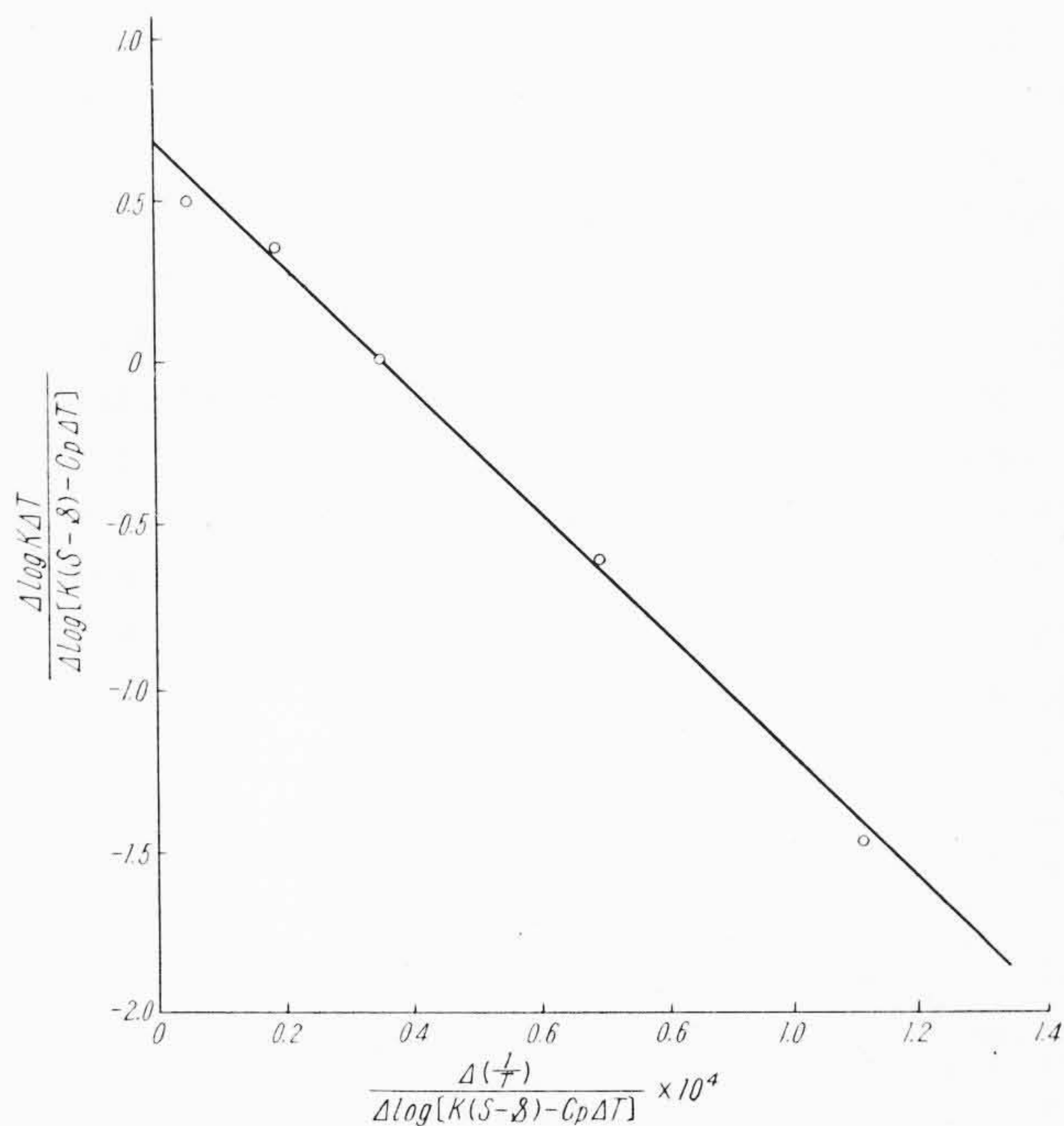
第8図 粉砕時間と磁性 (Cu-Zn フェライト)



第9図 フェライト成形粉末顆粒粉

第10図 $\text{CuO} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の示差熱曲線

活性化エネルギーを求め解析している程度である。Jander の式をフェライト反応にそのまま適用する妥当性も問題である。磁氣的測定手段によるよりも反応に直接に原因する熱の出入りを測定する方法がより望ましい。それによれば示差熱分析の理論から反応速度論的な考察が可能となると同時に、これまでフェライト生成反応で明らかにされていなかった反応熱をも、ある程度推定できる。さらに示差熱分析結果は仮焼成温度、最終焼成温度の決定に重要な役割りを果たすものである。第10図は銅フェライトの示差熱曲線である。680°C の吸熱ピークはヘマタイトのみでも現われたのでそのネール点によるものであり、800°C のピークが CuFe_2O_4 生成反応によると期待される。これは $\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の高温 X 線回折では第11図のように CuFe_2O_4 は 800°C 付近から生成が見られ示差熱分析の結果とよく一致する。また 1,040°C のピークは CuFe_2O_4 の分解反応によると考えられる。さらに ZnFe_2O_4 においては生成反応が発熱反応であることもわかり、 MnFe_2O_4 でも生成反応温度を決めることができた。これら固体反応の量に関する反応熱 ΔH は上記ピーク面積よ

第11図 $\text{CuO} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の高温 X 線回折第12図 CuFe_2O_4 生成の $\frac{\Delta \log K \Delta T}{\Delta \log [K(S-s) - C_p \Delta T]} \sim \frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log [K(S-s) - C_p \Delta T]}$

り求められ⁽²⁴⁾、 CuFe_2O_4 では 4~5 kcal/mole、 MnFe_2O_4 生成でも数 kcal/mole である。また活性化エネルギーを Kissinger⁽²⁵⁾ の式より CuFe_2O_4 の生成について求めると 80.5 kcal/mole となる。この値は Borchardt-Daniels, Freeman-Corroll の理論式⁽²⁶⁾にもとずき次式の関係を図示すると第12図のように直線関係が成立する。

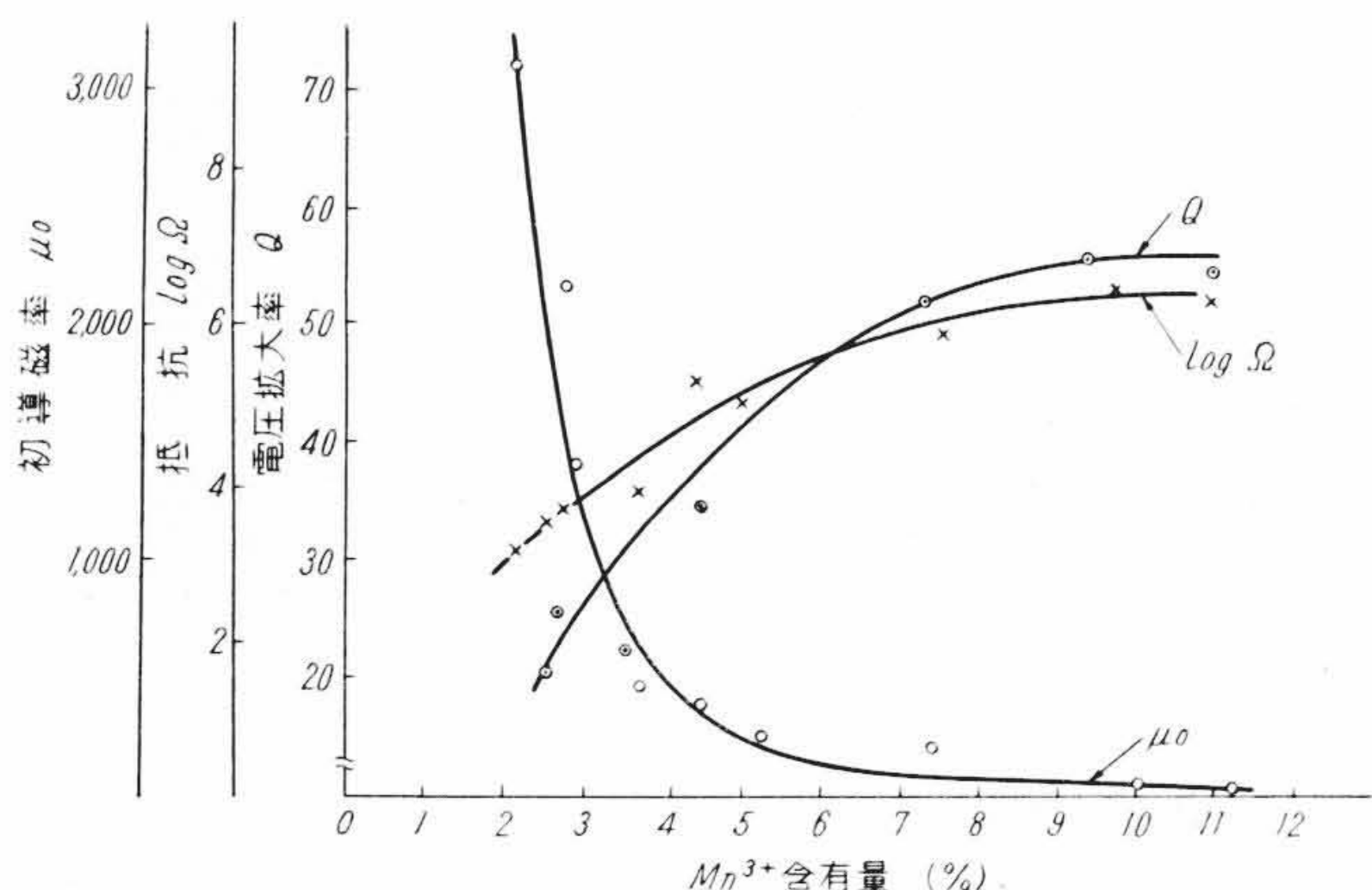
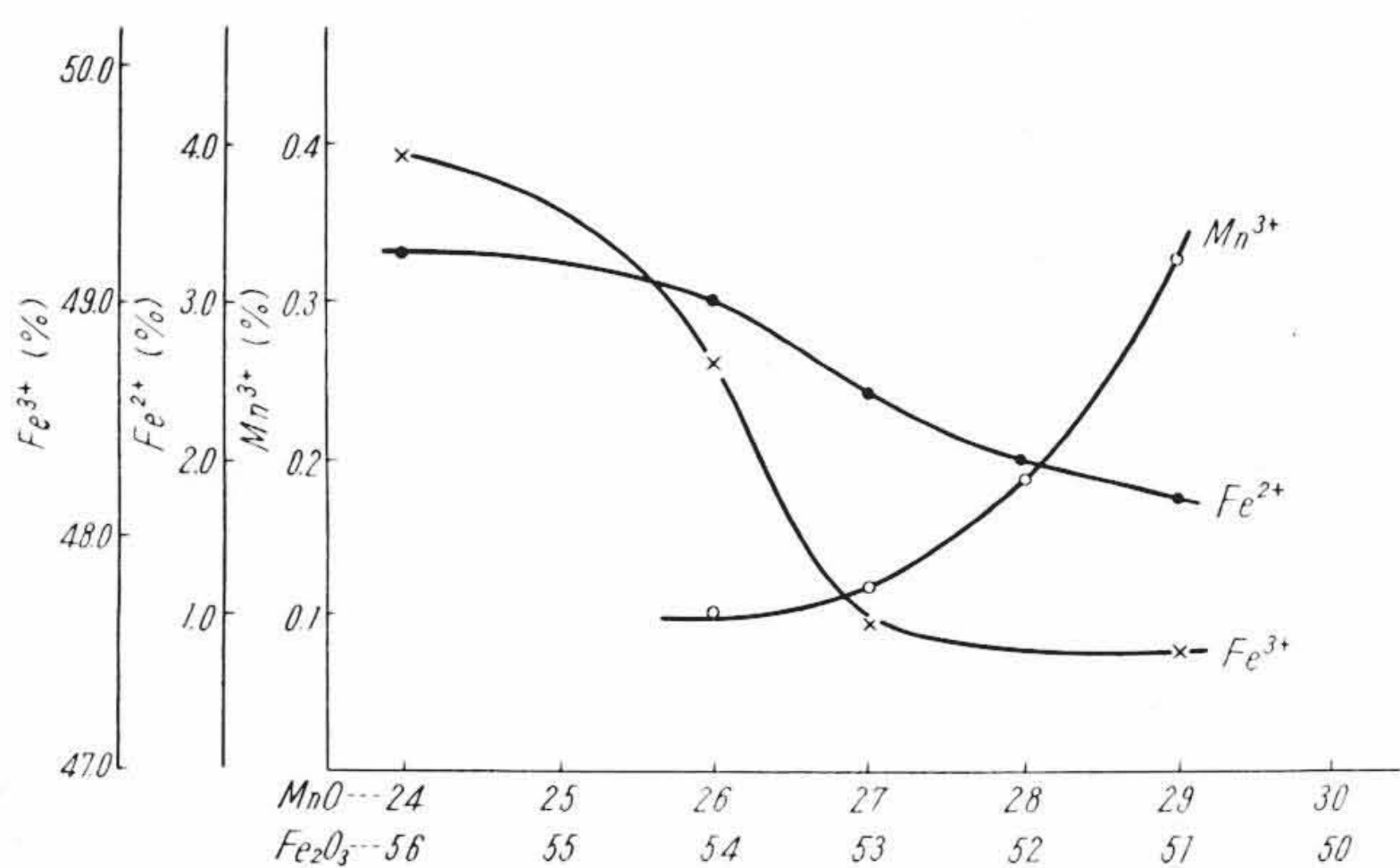
$$\frac{-\frac{E}{R} \Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta \ln [K(S-s) - C_p \Delta T]} = -(x_A + x_B) + \frac{\Delta \ln \left[C_p \frac{d\Delta T}{dt} + K \Delta T \right]}{\Delta \ln [K(S-s) - C_p \Delta T]} \quad \dots\dots\dots (1)$$

C_p : 試料比熱
 ΔT : 温度差
 t : 時間
 S : ピーク面積
 x : 反応次数
 s : t 時間までのピーク面積

K: 定 数

これより 82.8 kcal/mole となる。Kissinger の理論から得た値と一致している。Jander の式から求められたもの⁽²⁷⁾ より数倍大きい。Lindner⁽²⁸⁾ の同位元素を使用した直接的な実験からみて、この値は妥当である。このようにして熱の出入りより反応温度がきまる。一方反応過程におけるフェライト内の金属イオンの配列が問題になる。それはフェライトが鉄や他の金属イオンの反応によるので、焼成条件によって酸化還元されることが大きく原子価の移動となって現われてくる。この結果はスピネル格子中のイオン配列を変えフェライトの種々の性質を変えることになる。すでに Fe^{2+} が電導度に寄与することは知られているが⁽²⁹⁾ 定量的な結果や他の特性に及ぼす影響はわかっていない。前述のフェライトの分析法について詳しく検討を行なった結果に基づいて Mn-Zn フェライトの場合について Fe^{2+} , Mn^{3+} の影響を第 13 図に示す。つまり目的の特性に対して十分なふんい気制御をする必要のあることを明らかにしている。また第 14 図では成分比によってもかなりの変動を認める。結晶異方性定数、磁歪定数を小さくすれば高透磁率が得られる。それが Fe_2O_3 52~53 mol % で一般に磁性がよいと知られている結果に対して Mn^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} の変化がよく一致している。

特に Mn^{3+} の挙動はかなり顕著であり、角形ヒステリシス特性を示すマンガンフェライトにおいて、角形比や異方性定数 K の評価を行なうための強磁性共鳴吸収の半値幅 ΔH 、さらに格子定数 a_0 に対して Mn^{3+} が支配的な影響を及ぼすことが見られる(第 15, 16 図)。この結果は構成イオンの不必要な酸化をできるだけ抑制することが必要である。しかし一方第 16 図に示すキュリー温度に対しては実用上の点を考えると逆の結果が見られる。このように特に焼成時に生ずるイオン原子価制御はフェライトの焼成条件に多く支配され、常に最適条件を求めておく必要がある。

第 13 図 Mn-Zn フェライト中の Mn^{3+} の影響

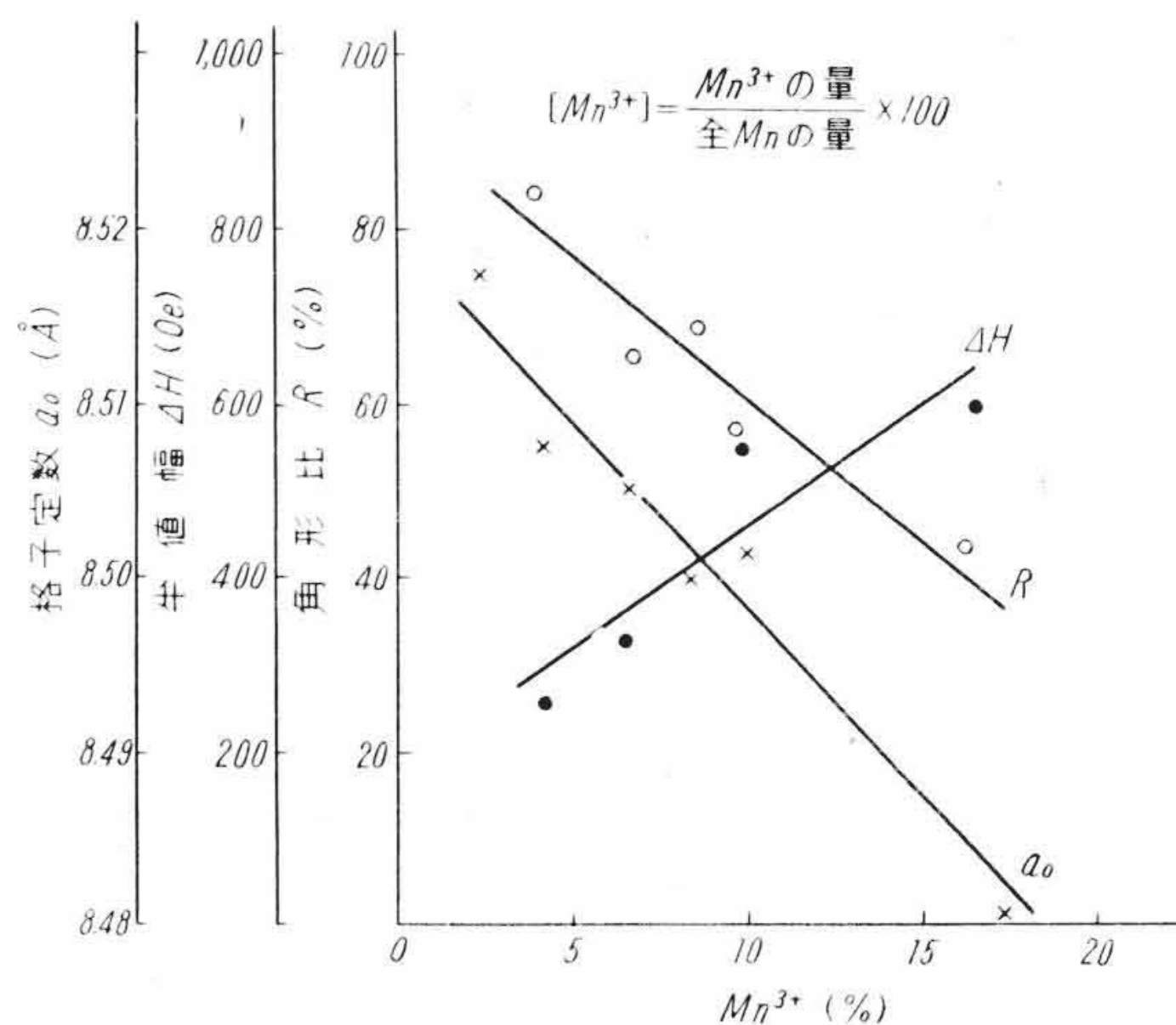
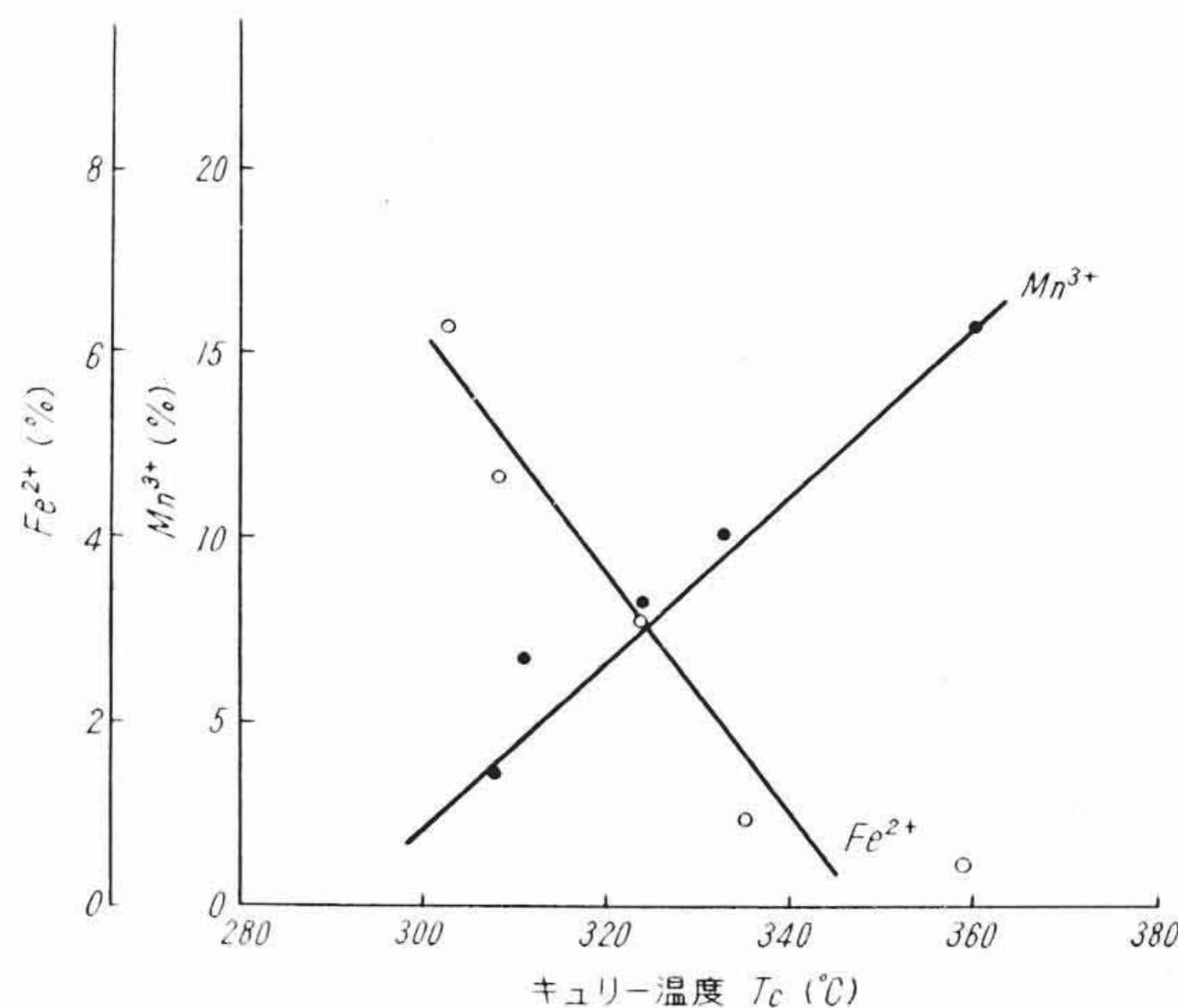
第 14 図 Mn-Zn フェライト成分比による原子価の変動

3.4 単結晶製造

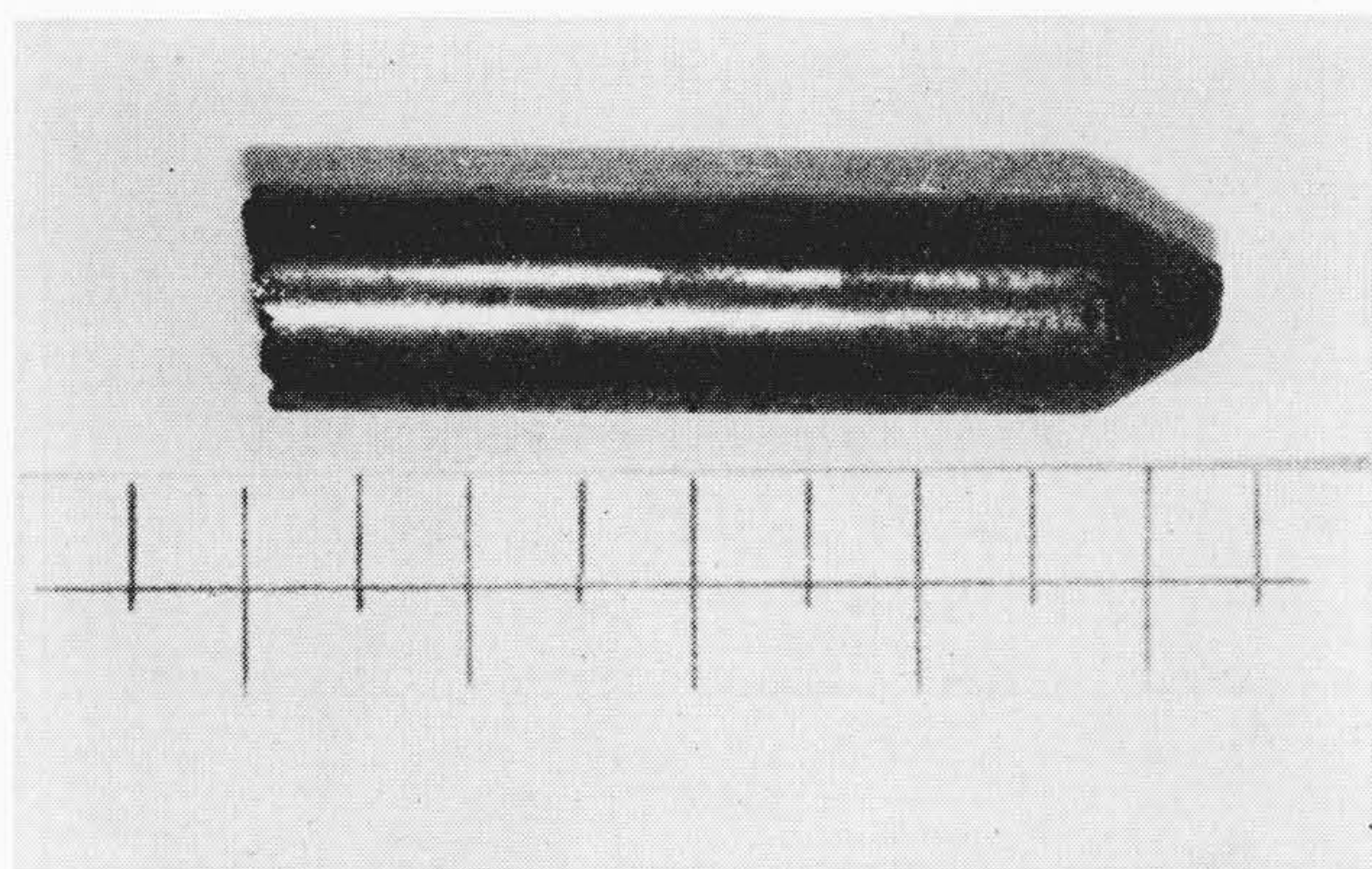
フェライト単結晶を測定すればその物理的諸定数が決定できる⁽³⁰⁾。これはフェライトの材質と応用の面に対して基礎的な解明の重要な手がかりを与える。また実用的見地からも単結晶の製作は興味深い。しかるに結晶生長に重要な温度、組成および酸素圧間の平衡状態図は数種のフェライト以外はほとんど未発表である⁽³¹⁾。ところで最近ではこれら種々のフェライト単結晶の磁気共鳴吸収に関する報告もみられるようになった⁽³²⁾。一般に、フェライトは相平衡状態図からみて種類によって結晶生長方法ならびに生長条件が異なる。それでまず Mn フェライト、Mn-Zn フェライトを選び、Bridgman-Stockbarg⁽³³⁾ 法を採用し、温度こう配 15~20°C/cm のところを 5~10 mm/h の生長速度によってそれらの単結晶をうる最適条件を見出した。さらに強磁性増幅器用素子として注目をあびてきた Y. I. G ($3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$) 単結晶を PbO を溶融剤とする Flux 法⁽³⁴⁾によって得た。また、マグネトプランバイト形結晶についても第 17 図に示す単結晶を試作した。

4. 電気伝導度と動磁性

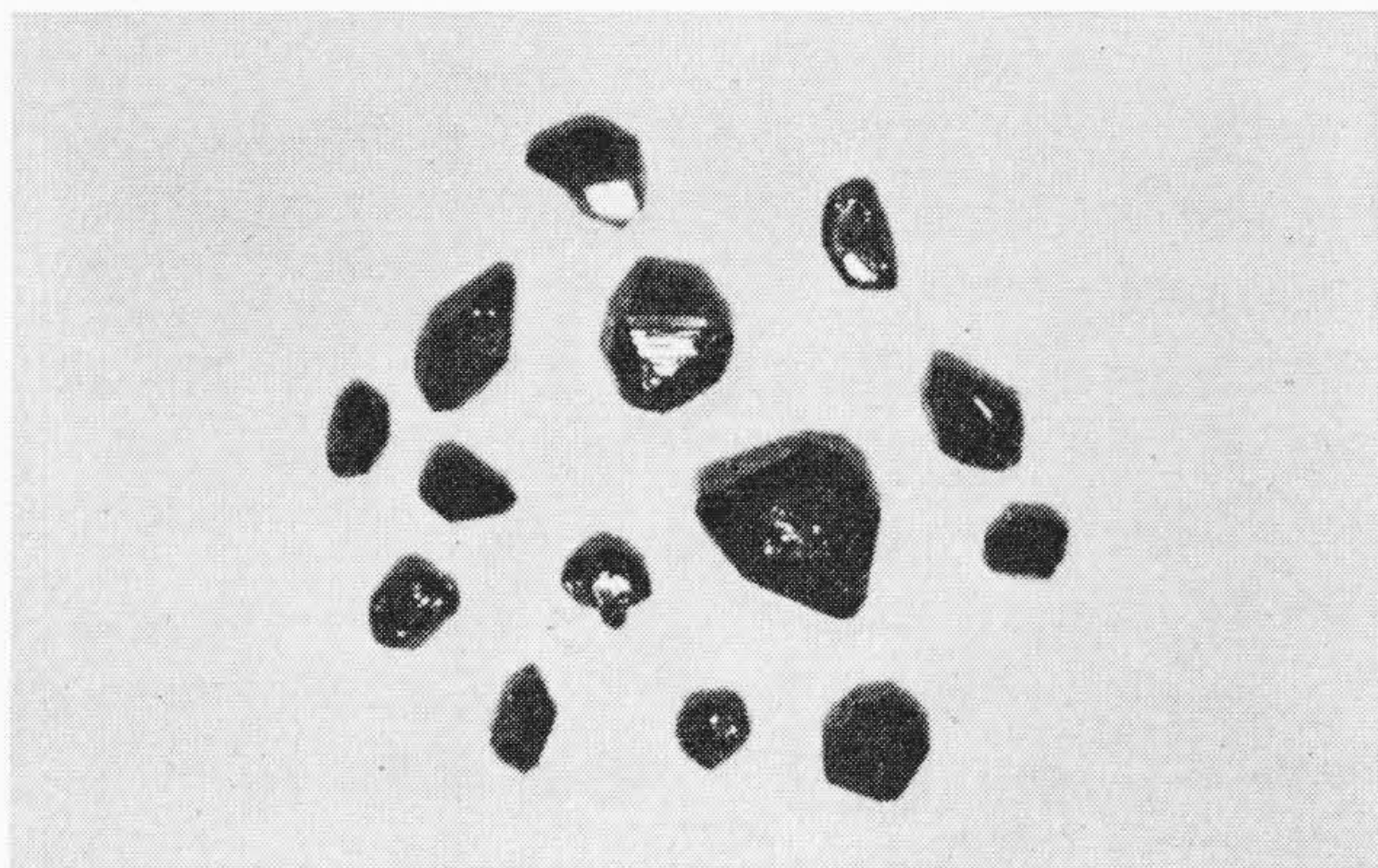
フェライトもまた磁区構造をもち、その磁化過程は磁壁移動と回転磁化とに分かれる。その多くの取り扱いでは渦電流を無視しスピンのミクロな運動方程式から出発して解釈している。しかしわれわれの対象にしている問題は、磁区構造などが大きな因子となるバルクの自由エネルギー極小条件により記述される現象、あるいは Maxwell 的な電磁媒質の考え方なども適宜に組み合わせ解釈せね

第 15 図 Mn フェライト中の Mn^{3+} の影響

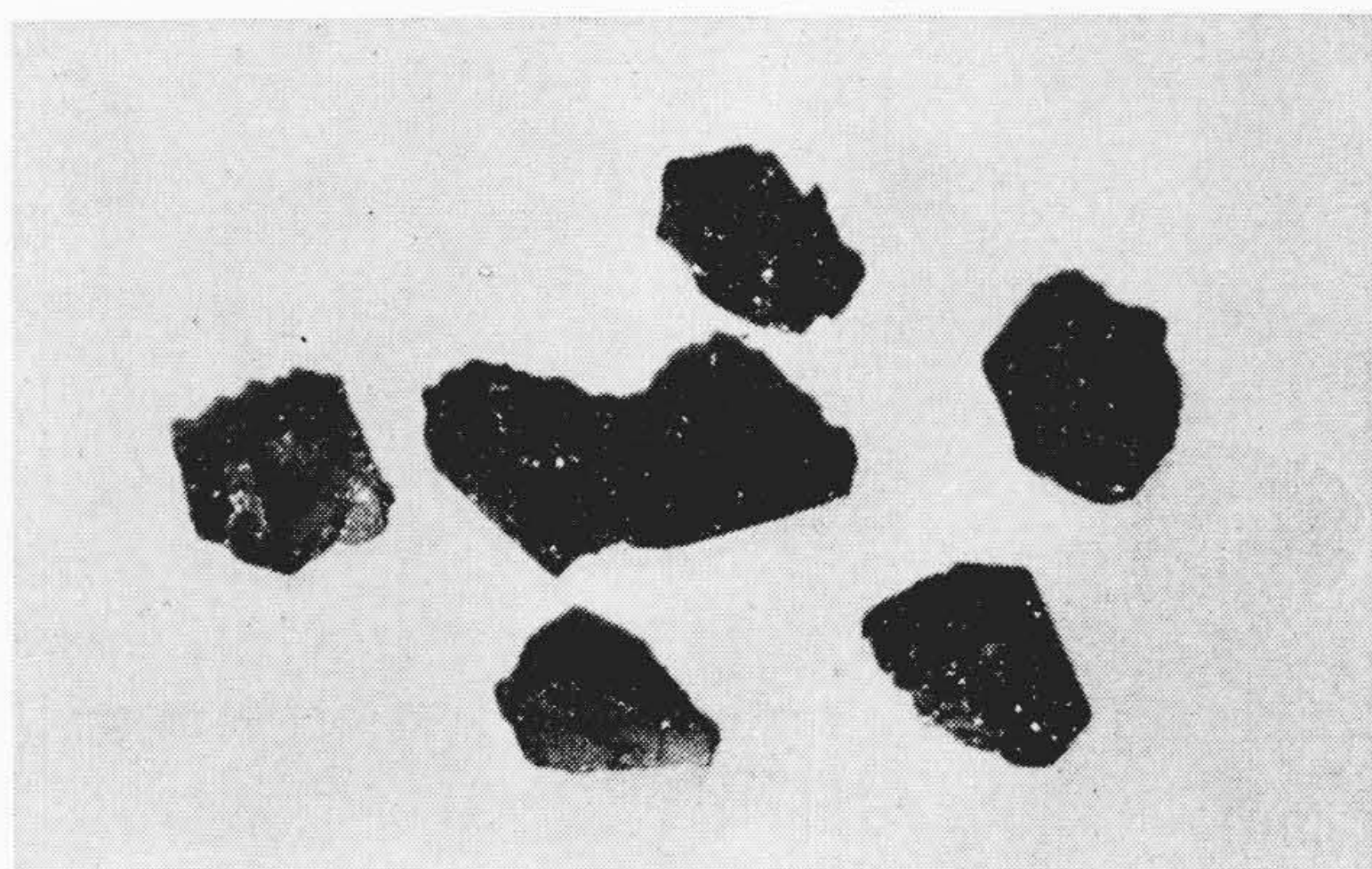
第 16 図 キュリー温度に及ぼすイオン原子価 (Mn フェライト)



Mn-Zn 単 結 晶 (単位 cm)



Y.I.G 単 結 晶



マグネトプランバイト単結晶 ($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$)

第 17 図 フェライト単結晶

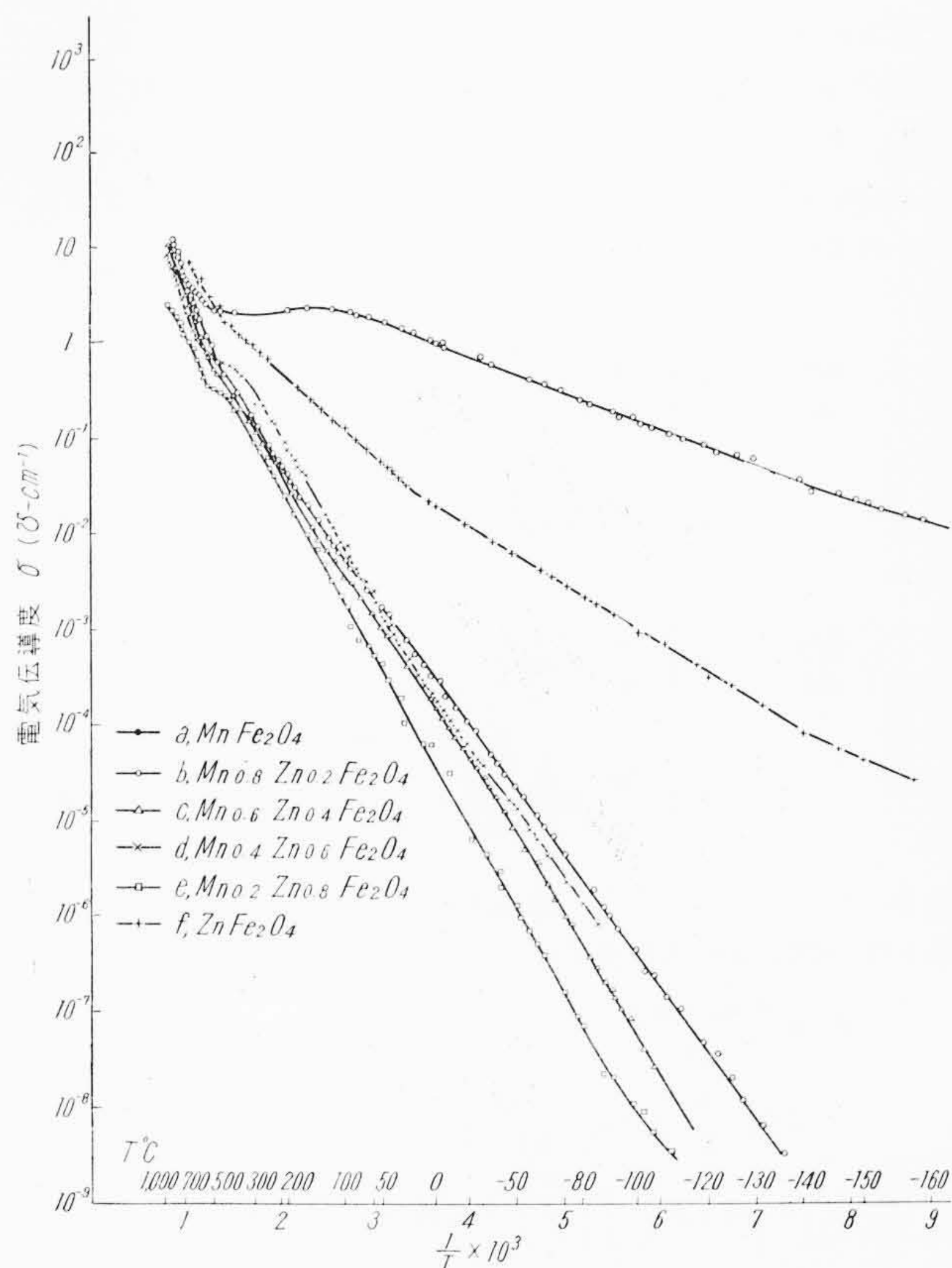
ばならぬ。以下比抵抗をその動磁性について言及する。

4.1 電 気 伝 導 度

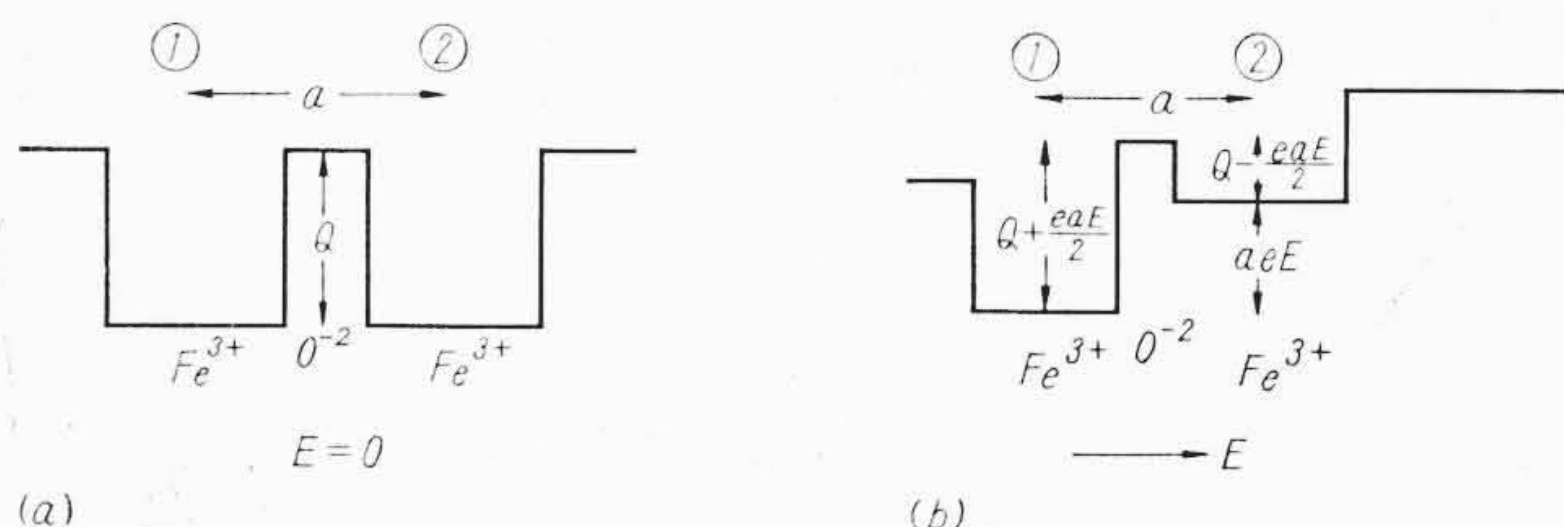
第 18 図に Mn-Zn 系フェライトの電気伝導度の温度変化を示す。常温付近では試料により多少の差異を示す電導度も、十分なる高温に至れば、みなほぼ同じ値 10^3 mho-cm^{-1} に漸近する傾向がある。電気伝導度と温度の関係は

$$\sigma = \sum_j \sigma_i \exp\left(-\frac{Q_i}{kT}\right) \dots\dots\dots (2)$$

と書くことができる。Mn-Zn 系では活性化エネルギーは、ほぼ 0.5, 0.3, 0.077 eV の三通りに分けることができる。第 18 図に用いた試料の化学分析の結果を第 2 表に示す。第 1 表と第 18 図と対応させると電気抵抗とイオン価の間には特定の関係があることがわかる。すなわち、 Fe^{2+} イオンを多く含む試料には $Q \simeq 0.08 \text{ eV}$ の電気伝導が表われる。Mn³⁺ を含む試料では $Q = 0.5 \text{ eV}$ の伝導が高温で表われる。高温での電導度は組成にほとんど無関係である。電気伝導度は Fe^{2+} イオンと Mn³⁺ イオンの関係で定まってしまう。また酸化還元操作を試料にしてやると、酸化により $Q = 0.08 \text{ eV}$ および 0.3 eV に相当する電導度は減少し、常温での抵抗は増大する。還元操作ではこの逆である。



第 18 図 電気伝導度と $1/T$ の関係 (T : 絶対温度)



(a) 電子の受けるポテンシャル電場のないとき
(b) 電子の受けるポテンシャル電場のあるとき

第 19 図 エネルギー障壁モデル

第 2 表 試料の成分・分析 (重量 %)

試 料	MnO (%)	Mn ₂ O ₃ (%)	FeO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	ZnO (%)
(a) MnFe ₂ O ₄	25.3	0.0	7.6	67.5	0.0
(b) Mn _{0.8} Zn _{0.2}	23.2	5.2	0.0	64.9	6.5
(c) Mn _{0.6} Zn _{0.4}	15.7	3.7	1.7	65.9	14.0
(d) Mn _{0.4} Zn _{0.6}	9.9	3.5	1.3	65.5	20.0
(e) Mn _{0.2} Zn _{0.8}	4.1	2.2	0.6	66.1	27.2
(f) ZnFe ₂ O ₄	0.0	0.0	1.2	64.7	34.0

上述よりフェライトの電気伝導は今までのモデルとは異なったものとして理論的に説明ができる。従来、電気抵抗は自由電子模型、バンド構造模型などで説明されていたがフェライトでは、Verwey および Haayman⁽³⁵⁾ より提唱された模型が正しいようである。Zener⁽³⁶⁾ によって出された電気伝導の理論を拡張すると次のようになる。

二つのイオン Fe^{2+} および Fe^{3+} が酸素を介して隣接したとする。 Fe^{2+} の電子は Fe^{3+} に移動しても、ただ $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ の配列が $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{2+}$ と変化するだけであるからエネルギーはなんら変化しない。このような場合二つの配列の間に量子力学的共鳴を起こしエネルギーが低下する。その値を Δw とする。電子は $\Delta w/h$ の振動数で O^{2-} によって作られた隔壁を乗り越え隣の Fe^{3+} に移動するが、実際に移動が実現するのはボルツマン因子 $\exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$ の割合だけである。ここで Q は O^{2-} による隔壁の高さである(第 19 図(a)参照)。電場がないと電子は二つの Fe^{3+} に同じように配置され電子の

移動はみかけ上なくなる。電場が作用すると第19図(b)に示す二つの Fe^{3+} の位置は電子にとっても同等でなくなり一方がより安定になる。すなわち電子は一方の方向に飛躍し移動する。いま、 Fe^{3+} ①に n_1 個の電子があり Fe^{3+} ②に n_2 個の電子があったとすると、 n_1, n_2 の変化は

$$\frac{dn_1}{dt} = -n_1 \left(\frac{\Delta w}{h} \right) \exp \left(\frac{-Q - \frac{eaE}{2}}{kT} \right) + n_2 \left(\frac{\Delta w}{h} \right) \exp \left(\frac{-Q + \frac{eaE}{2}}{kT} \right) \quad (3)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -n_2 \left(\frac{\Delta w}{h} \right) \exp \left(\frac{-Q + \frac{eaE}{2}}{kT} \right) + n_1 \left(\frac{\Delta w}{h} \right) \exp \left(\frac{-Q - \frac{eaE}{2}}{kT} \right) \quad (4)$$

となる。ただし、この場合には $n_1 + n_2 = 1$ である。

①と②の間を流れる電流 I は

$$I = e \frac{d(n_1 - n_2)}{dt} = 2e \left(\frac{\Delta w}{h} \right) \exp \left(\frac{-Q}{kT} \right) \times \left\{ n_1 \exp \left(\frac{eaE}{2kT} \right) - n_2 \exp \left(\frac{-eaE}{2kT} \right) \right\} \quad (5)$$

$$\simeq \left(\frac{\Delta w}{h} \right) \frac{e^2 a}{kT} E \exp \left(\frac{-Q}{kT} \right) \quad (5)'$$

となる。

いま、 $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ と試料の一端から多端まで続いてゆく確率を p とすれば電気伝導度は

$$\sigma = \left(\frac{\Delta w}{h} \right) \frac{e^2}{kTa} p \exp \left(\frac{-Q}{kT} \right) \quad (6)$$

で表わされる。実際上は $\frac{1}{T}$ の変化に比べ $\exp \left(\frac{-Q}{kT} \right)$ の変化の方がはるかに大きいから $\Delta w/kT \approx 1$ と置いて良い。すなわち

$$\sigma = \frac{e^2}{ha} p \exp \left(\frac{-Q}{kT} \right) \quad (6)'$$

となり e^2/ha の値は 10^3 となり実験と良く一致する。

この理論の結果によれば、フェライトの電気伝導度は同一金属でイオン価の異なるもの (Fe^{2+} , Fe^{3+} など) の割合と、それらが一本の道を形成する確率と活性化エネルギーの大小とに関係することがわかる。

フェライトのスピンル結晶構造中金属イオンが取りうる結晶位置 16d, 8f の2位置で考えれば、8f は比較的孤立しており、16d は位置は連続して隣接し [110] 方向に一線上に並ぶ。

F. W. Harrison⁽³⁷⁾ らによれば、 Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{3+} は 16d 位置に、 Mn^{2+} は 8f 位置にはいるとして磁気的な性質は良く理解される。この配列を電気抵抗の場合にも適用すると、 Fe^{2+} の存在は 16d 位置間における $Q=0.08 \text{ eV}$ の電気伝導を生み出すことになる。また Mn^{3+} の存在は $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ の鎖を断ち切ることで、電気伝導は低下するが、これは実験を良く説明できる。

4.2 損失

磁性体の損失は渦電流損、ヒステリシス損などが考えられる。いま、半径 a の円状断面積の磁路を考える。渦電流損による Q は

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{4} \left(\frac{a}{\delta_{\text{eff}}} \right)^2 \quad (7)$$

ここに $\delta_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{2}{\omega \sigma \mu_{\text{eff}}}}$ で skin depth に相当する量である。したがって $1/Q$ は ω に比例する。第17図は渦電流損が著しいフェライトの一例である。

ヒステリシス損は、微小磁場では Rayleigh 式が正しいから

$$\frac{1}{Q} = \frac{4}{3\pi} \frac{\gamma h}{\mu} \quad (8)$$

であり、 h が一定であるかぎり $1/Q$ は周波数によらない。通常は電圧一定の条件で考えるほうが便利であり、 dh/dt を一定に保つと $1/Q$ は ω に逆比例する。さらに、フェライトは誘電体として考えられ、その誘電率、誘電損もかなり大きい。誘電損は

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi a}{\lambda_{\text{eff}}} \right)^2 \tan \delta \quad (9)$$

ここに $\lambda_{\text{eff}} = \frac{2\pi}{\omega \sqrt{\epsilon \mu_{\text{eff}}}}$ である。

$\tan \delta$ が ω によらなければ $1/Q$ は ω^2 に比例する。もし、 λ が a に近づいてくると形状共鳴も考慮を要する。また、高周波では強磁性共鳴の損失も問題になる。その他、磁化反転が磁壁移動によるとすれば、磁壁は一般に質量が考えられるので、これが共鳴すると考え、磁壁共鳴損が出てくる。

上述の誘電体損は、磁束が磁性体中で変化した場合に磁性体の中に誘起される電場により生ずるものである。実際にはフェライトにはコイルが巻いてあり、線間に誘起される電場はもっと大きい。すなわち半径 a なる円形断面を有する磁性体の磁路の一部に単層に巻き数 n 長さ l のコイルを巻けば、電場は (9) 式の $2\pi an/l$ 倍になるから $1/Q$ には $(2\pi an/l)^2$ の係数がかかる。この損失は非常に大きい。この損失はフェライトとコイルとの間に間げきを持たせると小さくなる。厚さ t なる板状のフェライトに d なる間げきを設けると $\frac{l^2}{ad} < 50$ なる範囲では近似式として次式が得られる。

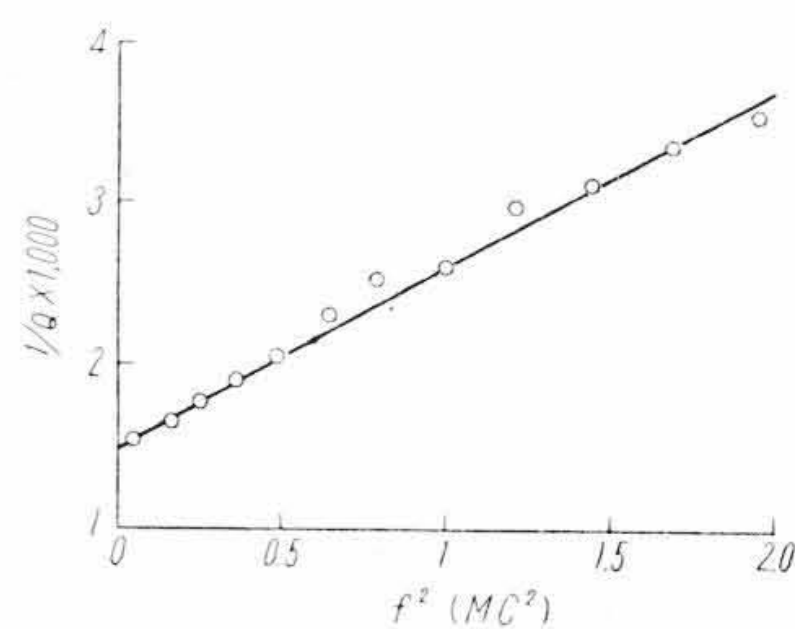
$$\frac{1}{Q} = \frac{\omega^2 L \tan \delta}{12} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon}{ad}}$$

これも (9) 式と同様に $\tan \delta$ が ω によらなければ $1/Q$ は ω^2 に比例する。第20図は放送波用のフェライトアンテナコアの損失特性の一例である。周波数の平方に比例する損失が存在する。銅損は計算により差し引いてある。

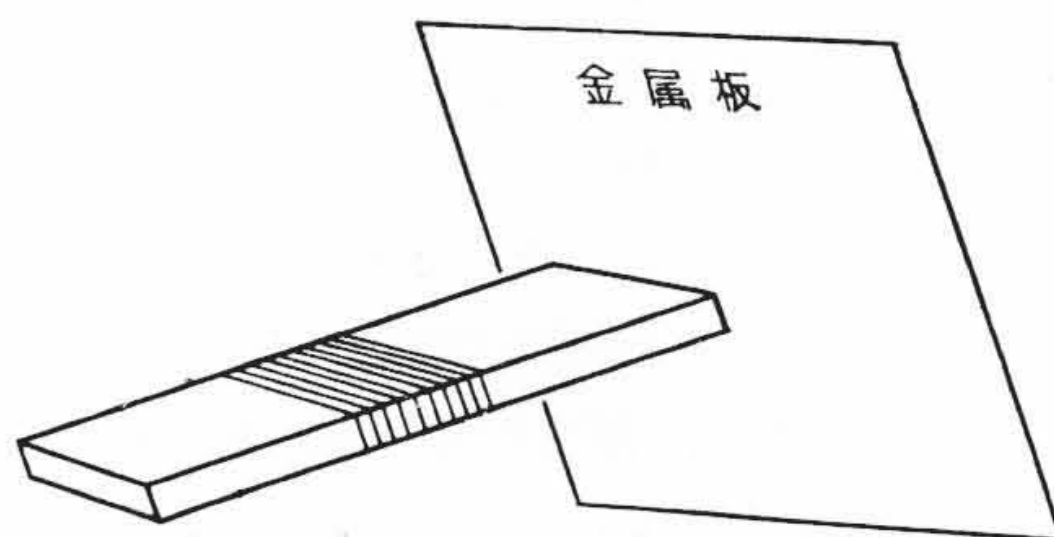
ポータブルラジオ用バーアンテナのように開磁路で用いる場合には、金属を近づけると損失が増大する。第21図の場合に等価回路が第22図のように書ける。 L_1 がバーアンテナのインダクタンスである。 L_1 側から見たインピーダンスは $\omega L_2 \gg R$ として

$$Z = j\omega L_1 (1 - k^2) + k^2 \frac{L_1}{L_2} R \quad (10)$$

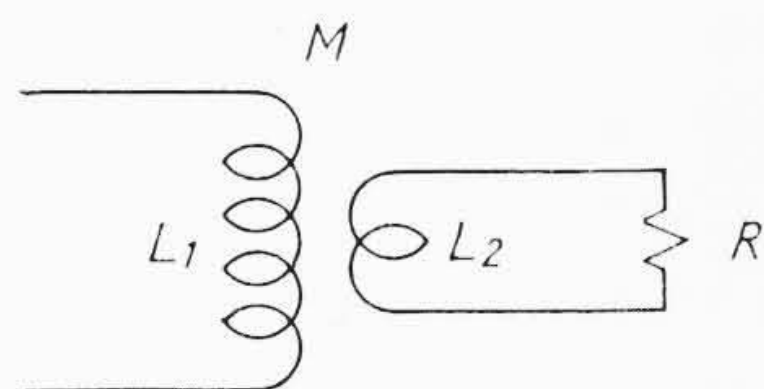
ただし $M^2 = k^2 L_1 L_2$ である。 $k^2 \ll 1$ として近接導体による損失は



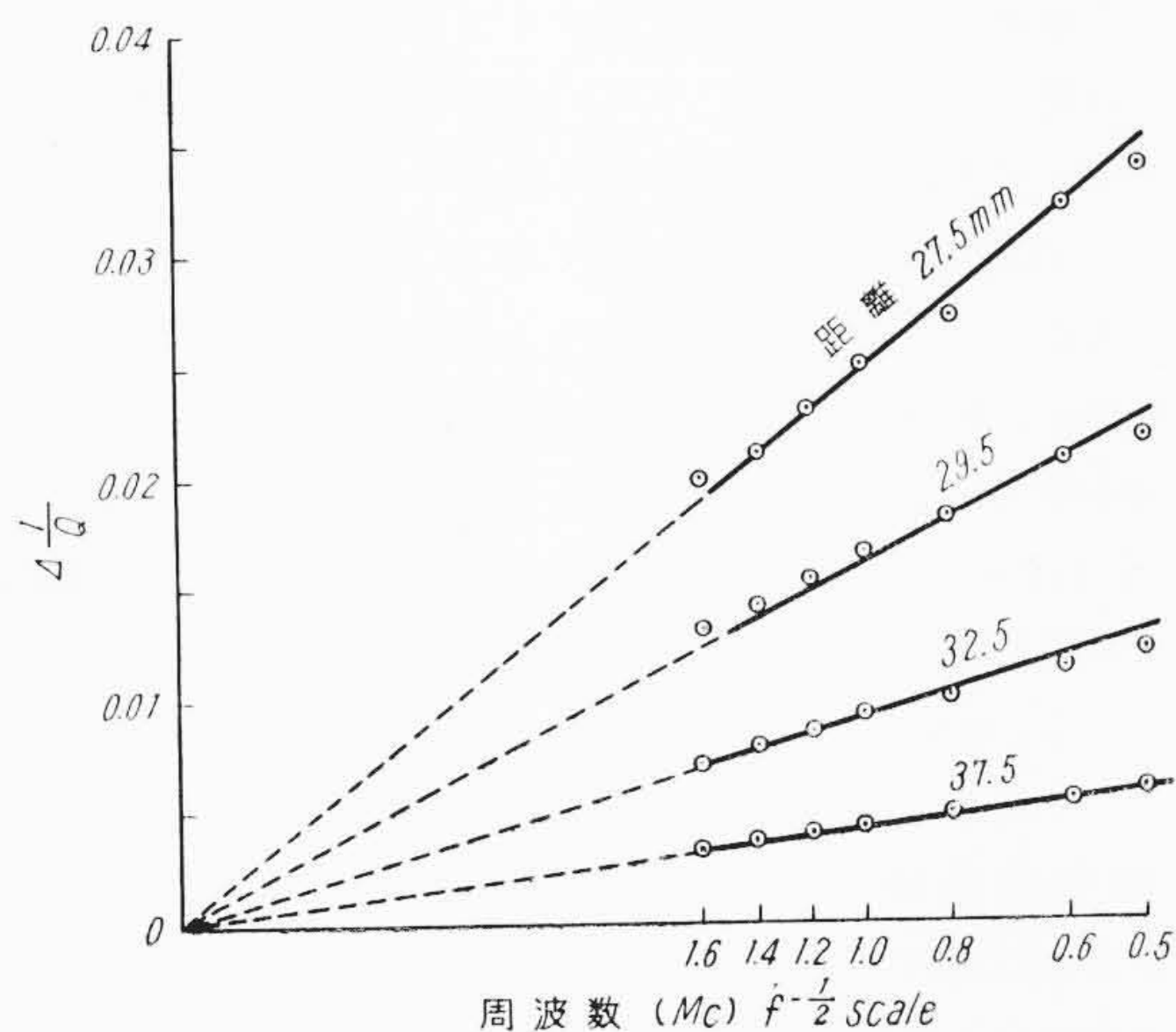
第20図 中波用フェライトアンテナの損失特性



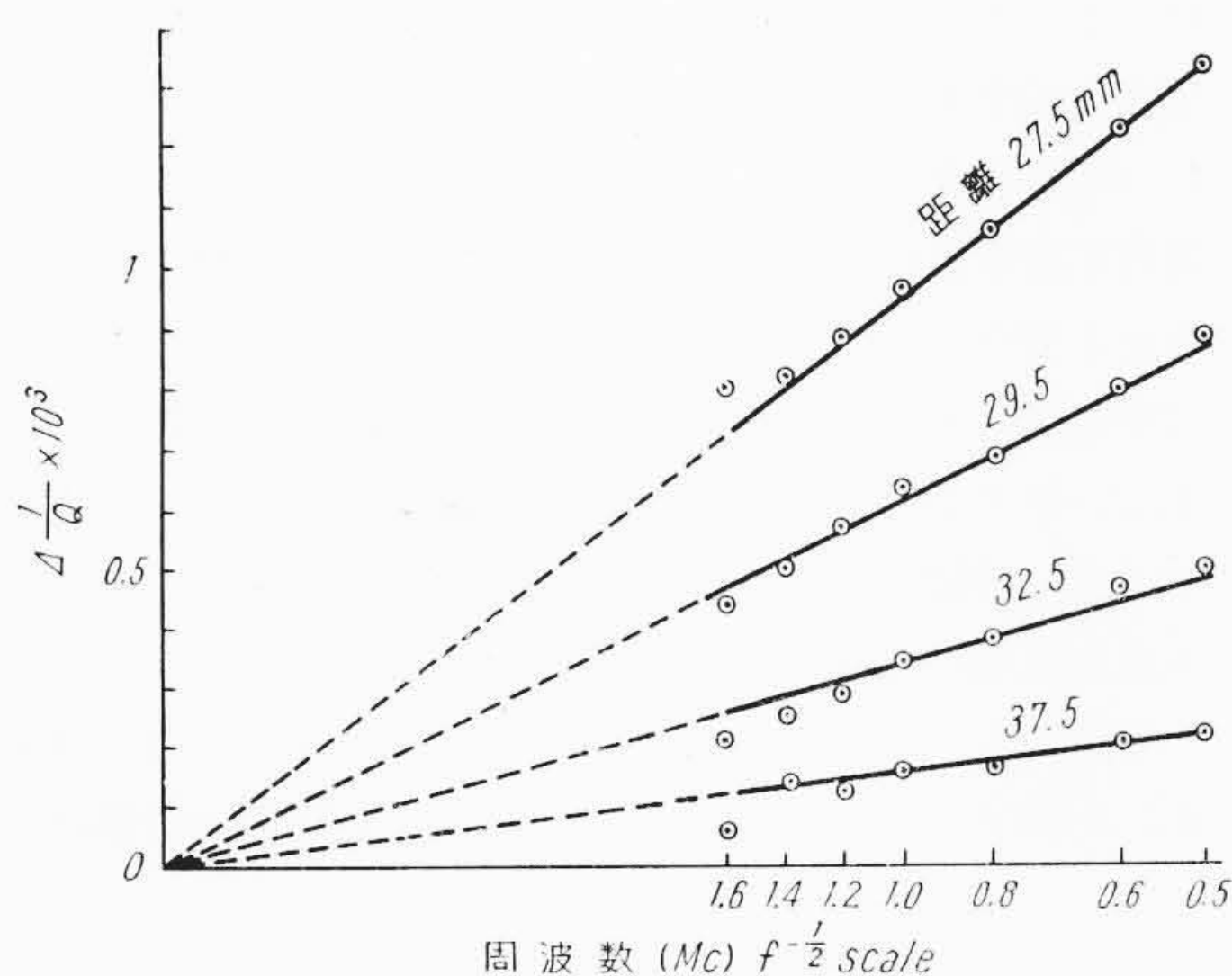
第21図 バーアンテナに金属板を近づけた場合



第22図 パーアンテナに金属板を近づけた場合の等価回路



第23図 鉄板をパーアンテナに近づけた場合の $1/Q$ の増加分。フェライト寸法 $55 \times 18.35 \times 4$ (mm), 金属板までの距離はフェライトの中央から



第24図 銅板をパーアンテナに近づけた場合の $1/Q$ の増加分、フェライト寸法 $55 \times 18.35 \times 4$ (mm), 金属板までの距離はフェライトの中央から

$1/Q$ として

$$\frac{1}{Q} = \frac{k^2 R}{\omega L_2}$$

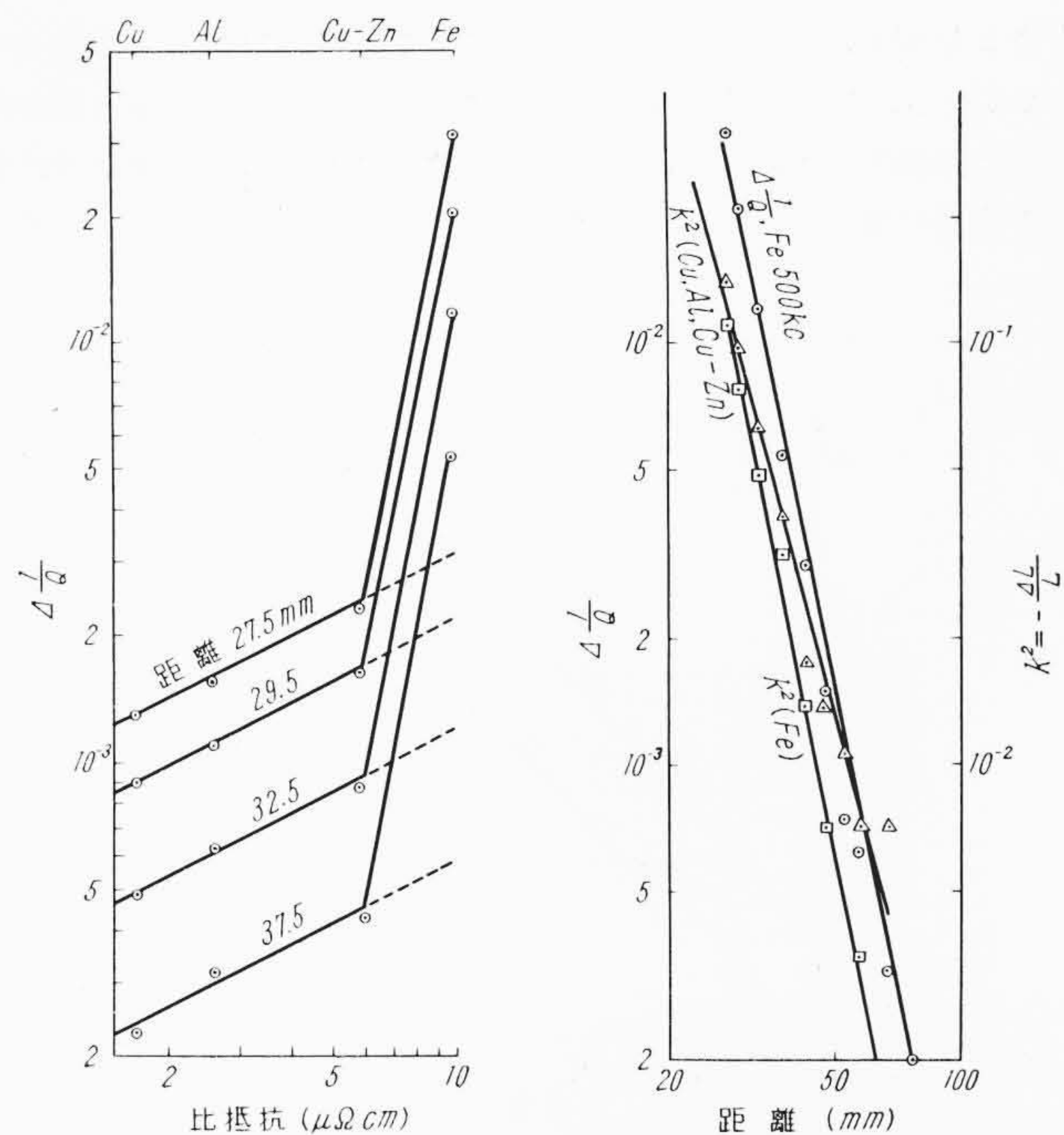
ここで R は導体の固有抵抗 ρ に比例するが、表波の深さ

$$\delta = \sqrt{\frac{2\rho}{\omega\mu}}$$

に逆比例する。したがって次式が得られる。

$$\frac{1}{Q} \propto \frac{k^2}{L_2} \sqrt{\frac{\rho\mu}{\omega}} \quad (11)$$

第23図と第24図は導体として鉄板と銅板とを用いた場合、近接効果による損失の増加分を示した。横軸は $f^{-\frac{1}{2}}$ で目盛ってある。これは明らかに(11)式の周波数特性を示している。第25図はlog-log目盛りで導体の比抵抗を近接効果による損失の増加分との関係を示す。鉄に関して $\mu/\mu_0 \div 100$ であるから、(11)式はよくなりたつ。第



第25図 導体の固有抵抗と $\Delta \frac{1}{Q}$ との関係, $\omega = 500$ kc

第26図 導体までの距離と $\Delta \frac{1}{Q}$, k^2 との関係

26図は金属板の位置を変えた場合、近接効果による損失の増加分変化と、インダクタンスの変化分の変化とを示す。(10)式によればインダクタンスの変化分は k^2 によるものであり、(11)式によれば損失の変化は k^2/L^2 による。と第26図の2種の直線のこう配の一致から、距離による損失の変化は(11)式に示すようにほぼ k^2 だけによっているようである。

(10)式は $\omega L_2 \gg R$ なる条件で求めた。簡単な計算によると、この条件は金属板の作るショートリングの有効直径と表波の深さが同程度の大きさになると破れる。 $\omega L_2 \ll R$ なる条件では(10)式は

$$Z = j\omega L_1 \left(1 - \frac{\omega^2 k^2 L_2^2}{R^2} \right) + \frac{\omega^2 k^2 L_1 L_2}{R}$$

この場合、近接効果による損失からの $1/Q$ は ω 比例する。この例には次のようなものがある。磁心を閉磁路にして用いる場合種々の利点があるために通常は間げきを設ける。この場合の間げき付近では非常に強い迷磁場が生ずる。その付近には通常コイルが巻いてあり、その線径は表波の深さよりも細い。迷磁場がこの電線を切るときに生ずる渦電流損失がこれである。この問題を別の見方から取り扱う。厚さ d の導体の板に、その面方向に振幅 h の交流磁場がかかった場合の単位体積当たり rad 当たりの損失は次式で与えられる。

$$W_L = \frac{1}{12} \mu_0 \left(\frac{d}{\delta} \right)^2 h^2 \quad (12)$$

これを線径 d の導体の近似式として用いる。磁路は一様断面積で、体積 V_1 の磁心と体積 V_2 の間げきからなるとすれば間げきに h なる磁場がある場合磁路に貯えられるエネルギーは

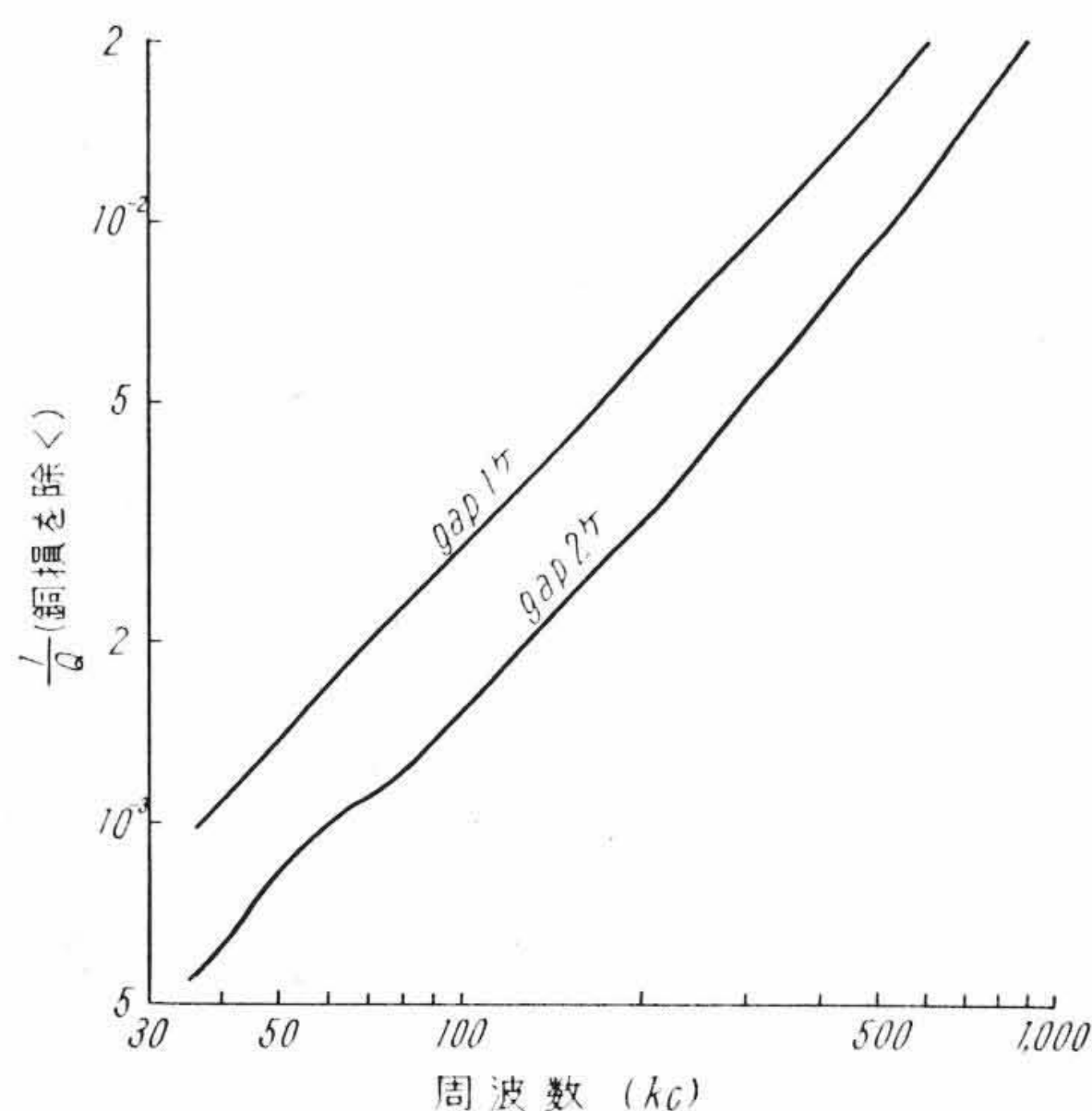
$$W_s = \frac{1}{2} \mu_0 h^2 \left(\frac{\mu_0}{\mu} V_1 + V_2 \right) \quad (13)$$

で、導体内の実効体積 V_3 だけが h なる磁場にさらされれば、

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{6} \left(\frac{d}{\delta} \right)^2 \frac{V_3}{\frac{\mu_0}{\mu} V_1 + V_2} \quad (14)$$

となり、これは ω に比例する。第27図はこの損失を示す。コアは外径 25ϕ 高さ 10 mm であり、 0.18ϕ の線を用いた。間げき Δl の所に双極子を考えると $\Delta l h$ に比例する磁場ができ、この間げきを n 分割すると $\frac{\Delta l}{n} h$ に比例する磁場が n 箇所にできる。したがって間げ

きを n 分割すると一箇の間げきによる損失は $1/n^2$ になり、全部では $1/n$ になる。図で二本の実験曲線はこれを示している。また図では通常の銅損は計算により除いてある。さらに(14)式に示すように線径を表波の深さに比べて小さくすればこの種の損失は小さくなる。



第27図 つば形コアの損失の一例 線径 0.18 ϕ

4.3 テンソル帯磁率

帯磁率は次式によって定義される。

$$\mathbf{m} = \chi \cdot \mathbf{h} \dots \dots \dots (15)$$

低周波領域では普通 $\mathbf{h}$ と $\mathbf{m}$ は同じ方向を向いているので帯磁率 χ はスカラー量であるが、高周波になると χ はテンソルになる。 H_z なる直流磁場を z 軸方向に印加して、 M_z なる直流磁化が表われたとすると、 x, y 面内の交流磁場に対して、

$$\begin{pmatrix} m_x \\ m_y \end{pmatrix} = \mu_0 \begin{pmatrix} \eta & -j\kappa \\ j\kappa & \eta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_x \\ h_y \end{pmatrix} \dots \dots \dots (16)$$

なる磁化が生ずる。ここで

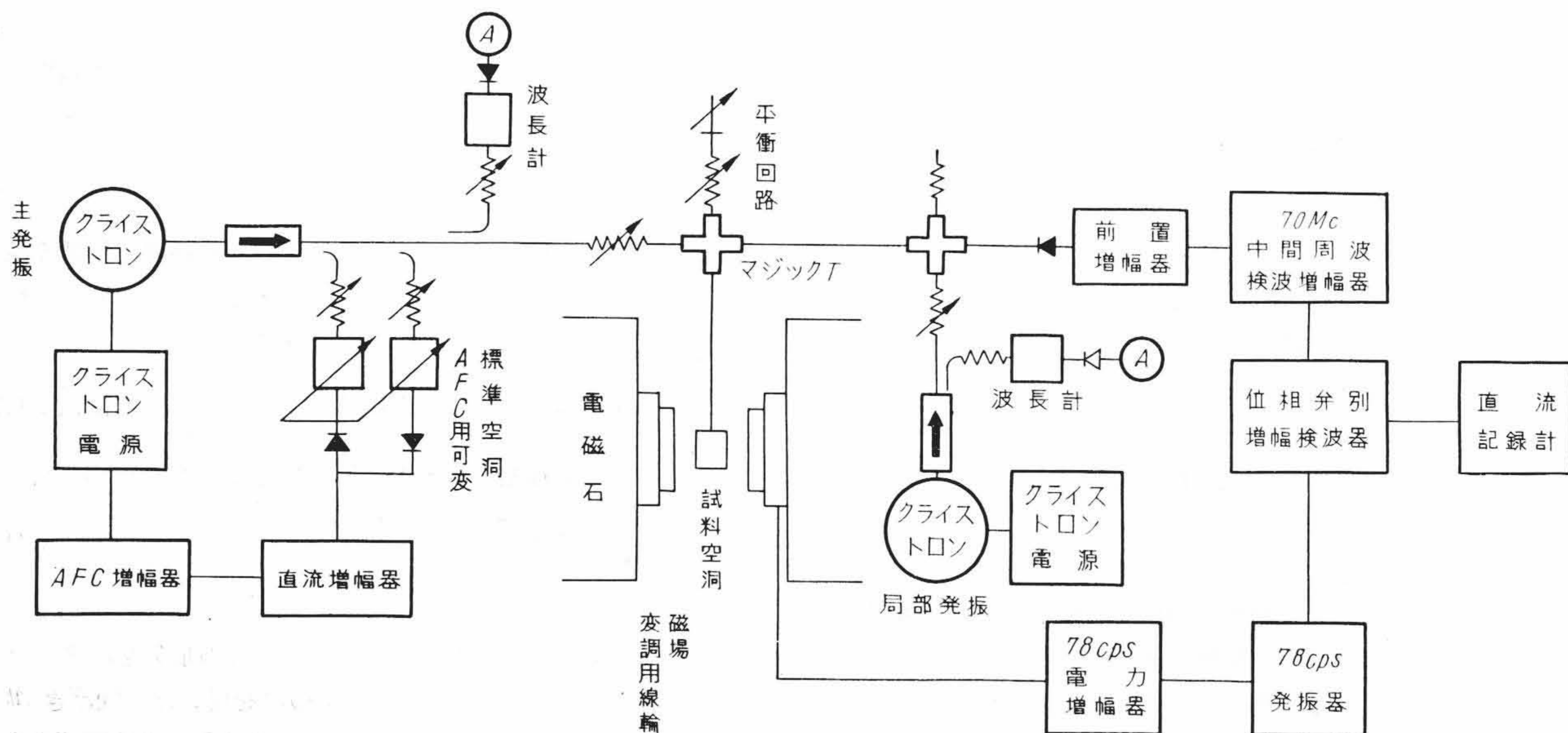
$$\eta = \frac{M_z H_z \gamma^2}{\gamma^2 H_z^2 - \omega^2}, \quad \kappa = \frac{\omega M_z \gamma}{\gamma^2 H_z^2 - \omega^2} \dots \dots \dots (17)$$

でテンソルの成分が表わされる。 γ 磁気角運動量比である。このテンソル量がテンソル帯磁率と呼ばれ、マイクロ領域では帯磁率はテンソルと考えなければならない。このテンソルは直流磁場をパラメータとしているので、これを用いてマイクロ技術上に必要なモジュレータ、切換器などが作られる。通常、 H_z を反転すると M_z も反転

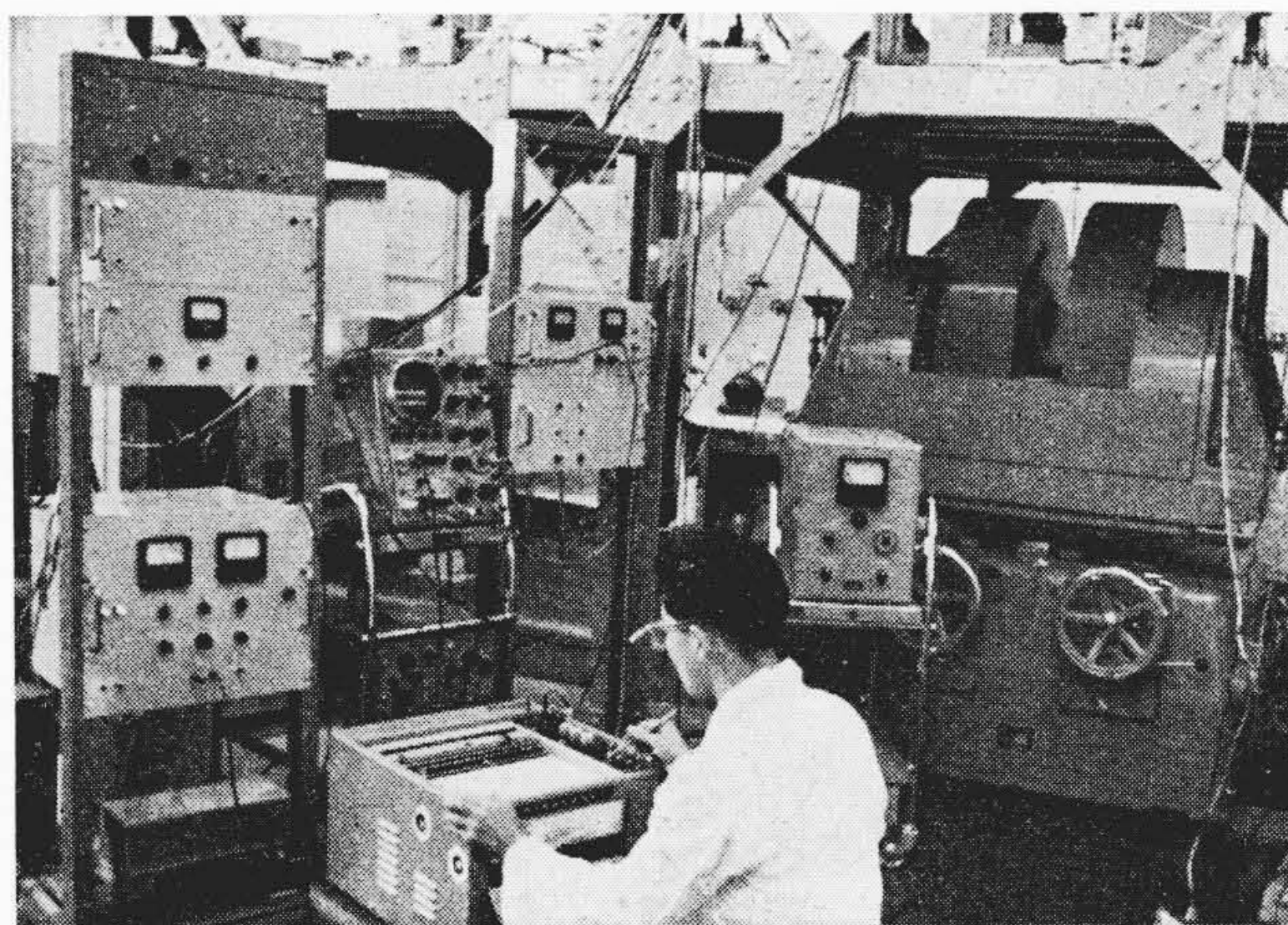
するので、 η は符号を変えないが、 κ は符号が変わる。この性質を利用してマイクロ波の非可逆素子、アイソレータ、サーキュレータなどが作られる。このテンソルの実験値は、ミリ波帯まで含めて理論値と良く合うようである。ただし、その損失項は実験を試みる必要がある。このようなものには、Mgフェライト、MnMg系フェライト、YIG、Baフェライト、フェロクスプレーナ (Ferroxplana) などがその用途により使い分けられている。前記 YIG は共鳴半値幅が小さいことで用いられている。あるいは低周波でも共鳴損が少ないことも重要である。また、Baフェライト、フェロクスプレーナなどはその異方性に注目して、ミリ波帯で、小磁場で用いられている。マイクロ波帯磁率は共鳴領域以外ではその絶対値は1より小さいのに、その誘電率は材料によっては20以上の場合がある。すなわち使い方によっては、誘電的 $\tan \delta$ と磁氣的 $\tan \delta$ とが等しいとしても誘電損が、磁気損より大きくなる場合がある。ミリ波帯で使う場合帯磁率はセンチ波に比べて小さくなるので特に注意をする必要がある。われわれが扱ったフェライトではミリ波帯でも誘電的 $\tan \delta$ は $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 程度であり、磁氣的 $\tan \delta$ も共鳴領域以外ではその程度の値である。 $\tan \delta$ としては誘電的 $\tan \delta$ のほうが大きいようである。

4.4 磁気共鳴吸収

定在波または進行波のマイクロ波電磁界中に磁性体を置き、マイクロ波磁場成分と直角に直流磁場 H_{DC} を印加してゆくとある磁場の所で試料によるマイクロ波の吸収が増大するのを観測される。これが磁気共鳴吸収である。強磁性共鳴吸収の観測から得られるおもなものは (i) g 因子、(ii) 磁気減衰定数 α 、(iii) 異方性エネルギー定数 k 、(iv) スピン配列に対する情報などである。(i) の g 因子は磁性の担い手である電子の二つの性質、スピン角運動量と軌道角運動量の割合を示すもので、通常は2に近い値であるが、2からのずれが著しい場合非常に変わった性質を示すことが期待される。(ii) の磁気減衰定数 α は磁化ベクトルが運動する際に運動のエネルギーを消散させる割合を示し、摩擦係数と同じ意味があり、磁化反転の速度を有限に押える作用をする。記憶回路用磁性体の研究に欠くことのできない値である。(iii) の異方性定数 k は磁化ベクトルの束縛の度合を示す。強磁性体の磁気は結晶の特定の方向に束縛され、外部から小さな磁場が印加されても動かない。この束縛の大きさをエネルギーで表わし、定数 k で表わす。初導磁率は k に逆比例し、抗磁力は k に比例する傾向がある。(iv) のスピン配列の情報により基



第28図 磁気共鳴吸収測定装置、磁場変調形、ヘテロダイン受信方式



第29図 磁気共鳴吸収の測定

礎的に重要である。磁気の担い手スピンの様にそろったほうが磁化は大きくなるが、三角形に配列すると急速に減少する。この配列の情報を磁気共鳴吸収は与えることができる。

測定装置の概略図を第28図に、実際の様子を第29図に示す。第28図の組み合わせは測定の感度を最も上げた組み合わせであり、強磁性共鳴の場合には信号増幅器の何個かを取りはずして測定した。

強磁性共鳴吸収では一般に感度はあまり大きくなくても十分であるが、正しい情報をうるためには、(i)単結晶の試料が得られること、(ii)試料の形が完全な球であること(真円度が 10^{-4} 以内)とその大きさが十分に小さいこと(約 $0.5\text{ mm}\phi$)の点で種々の困難があり、試料の研摩法に各人の特技が発揮される。

磁気ベクトル $\mathbf{M}$ に磁場が印加されたときの運動は、Gilbert の式

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{H}] - \alpha \frac{d\mathbf{M}}{dt}$$

で表わされる。左辺は $\mathbf{M}$ の時間変化、右辺の第1項は磁場による歳差運動を表わし $\gamma = g\mu_B$, μ_B は普遍定数である。第2項は運動の減衰を表わし、力学的な摩擦の項に相当する。第1項の $\mathbf{H}$ は磁場を表わすが、外部から加えられる直流磁場 $\mathbf{H}_{DC}$ およびマイクロ波の交流磁場 $\mathbf{H}_{rf}$ に加うるに、試料の表面から発生する反磁場 $\mathbf{H}_{dem}$, および結晶異方性エネルギーを磁場に換算した $\mathbf{H}_k$ などがある。

すなわち

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{DC} + \mathbf{H}_{rf} + \mathbf{H}_{dem} + \mathbf{H}_k \dots (18)$$

である。

直流磁場の加える方向を z としそれと直角方向 (x 方向) に周波数 f のマイクロ波を加えたとき、吸収が最大となる条件は(1)式を解き、

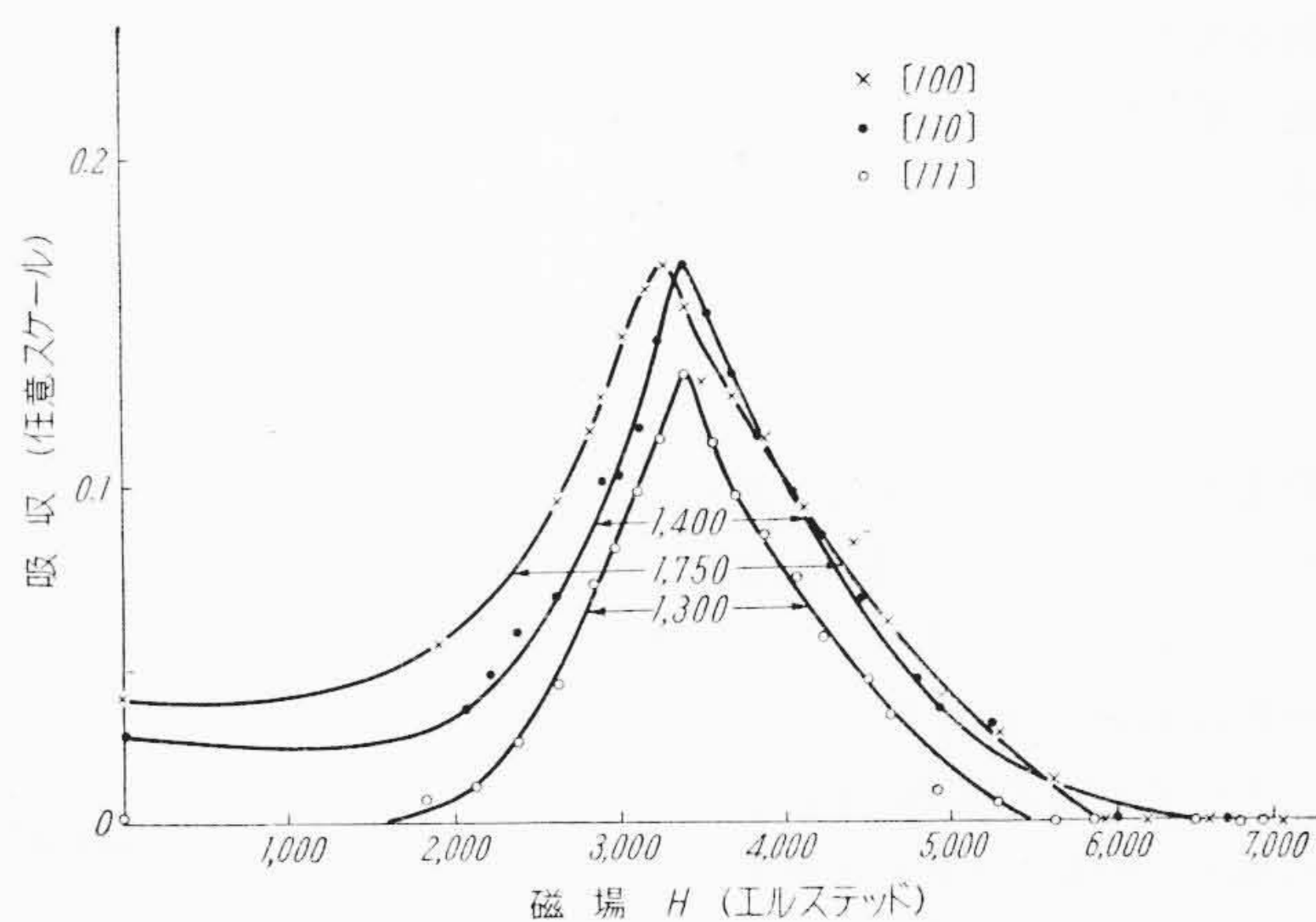
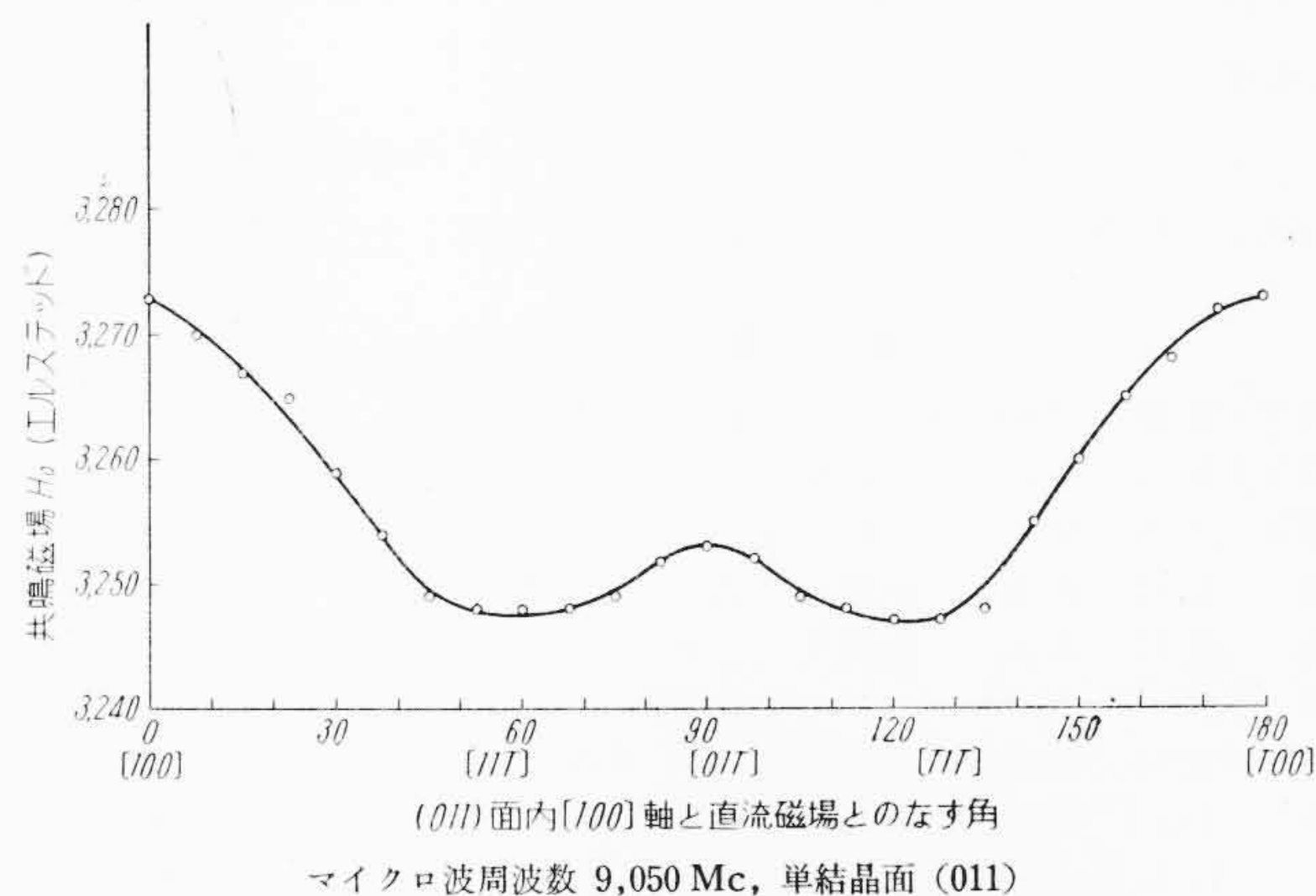
$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = (1 - \alpha^2) \{H_0 + (N_x - N_z)M_s + H_{kx}\} \times \{H_0 + (N_y - N_z)M_s + H_{ky}\} \dots (19)$$

となり、吸収の大きさが半分になる磁場の幅は

$$\Delta H_{\frac{1}{2}} = 2\alpha H_0 \dots (20)$$

で表わされる。なお H_0 は共鳴磁場、 N_x, N_y, N_z は反磁場係数、 M_s は飽和磁化、 H_{kx}, H_{ky} は異方性磁場の xy 方向成分である。 H_{kx}, H_{ky} は外部直流磁場と結晶方向とのなす角で定まる関数で一般に複雑な形になる。

第30図は $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ の組成を持ったフェライトの単結晶球の磁気共鳴吸収曲線である、使用周波数は $9,424\text{ Mc}$ である。直流磁場の方向はおのおの $[100]$ $[110]$ および $[111]$ であるが吸収最大の磁場が異なる。共鳴磁場が約 $3,300\text{ oe}$ 半値幅が $1,500\text{ oe}$ で磁気減衰定数 $\alpha \approx 0.25$ これは著しく大きな値である。一般に、鉄過剰のフェ

第30図 $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 単結晶の磁気共鳴吸収実験値第31図 $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 単結晶の共鳴磁場と結晶方向の関係

ライトの半値幅は大きく、したがって α も大きい、これは Fe^{2+} と Fe^{3+} の間の電子の飛躍が磁化の移動を防げるという結論に導かれる。したがって Fe^{2+} イオンの過剰なフェライトは必要以上に摩擦が大きく記憶回路素子には適さないであろう。

H_k は直流磁場の方向の関数である。 H_{DC} が結晶の $[110]$ 面にあるとき H_k の値は K を異方性エネルギー定数として

$$\left. \begin{aligned} H_{kx} &= \frac{K}{M_s} (2 - 13 \sin^2 \theta + 12 \sin^4 \theta) \\ H_{ky} &= \frac{K}{M_s} (2 - 7 \sin^2 \theta + 3 \sin^4 \theta) \end{aligned} \right\} \dots (21)$$

となる。ここで θ は結晶 $[100]$ とのなす角である。

第31図は $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の組成の単結晶球の $[110]$ 面内での共鳴磁場の測定値である。(2)式および(4)式でよく説明され、異方性エネルギー $K = 3.5 \times 10^3\text{ erg/cc}$, g 因子は 1.987 の値が得られる。異方性エネルギー定数は一般に $10^4 \sim 10^5\text{ erg/cc}$ の値を示すがこの組成では、著しく小さな値で高導磁率材料に適していると推定される。事実この付近の組成が使用される。 $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の組成の単結晶球には、共鳴吸収が二箇所あり一つは前述の $g=1.987$ の主ピークであるがさらに低磁場に $g \approx 3$ に相当する副吸収がみられた。結晶方向による共鳴磁場の変化は $g \approx 2$ のものと全く異なっている。この共鳴吸収の原因は不明であるがスピン構造の変化によるものと見られる。磁気共鳴吸収は多結晶では多くの場合正確な情報を与えない。試料の本質的な半値幅と、異方性エネルギーによる見かけの吸収の広がりとは区別し得ない難点がある。第32図は YIG の多結晶の磁気共鳴吸収曲線および本質的な半値幅が十分に小さいとして異方性エネルギーによる広がりを計算した結果である。計算と実験とは磁場の大小関係を逆にすると良く一致する。この段階では多結晶

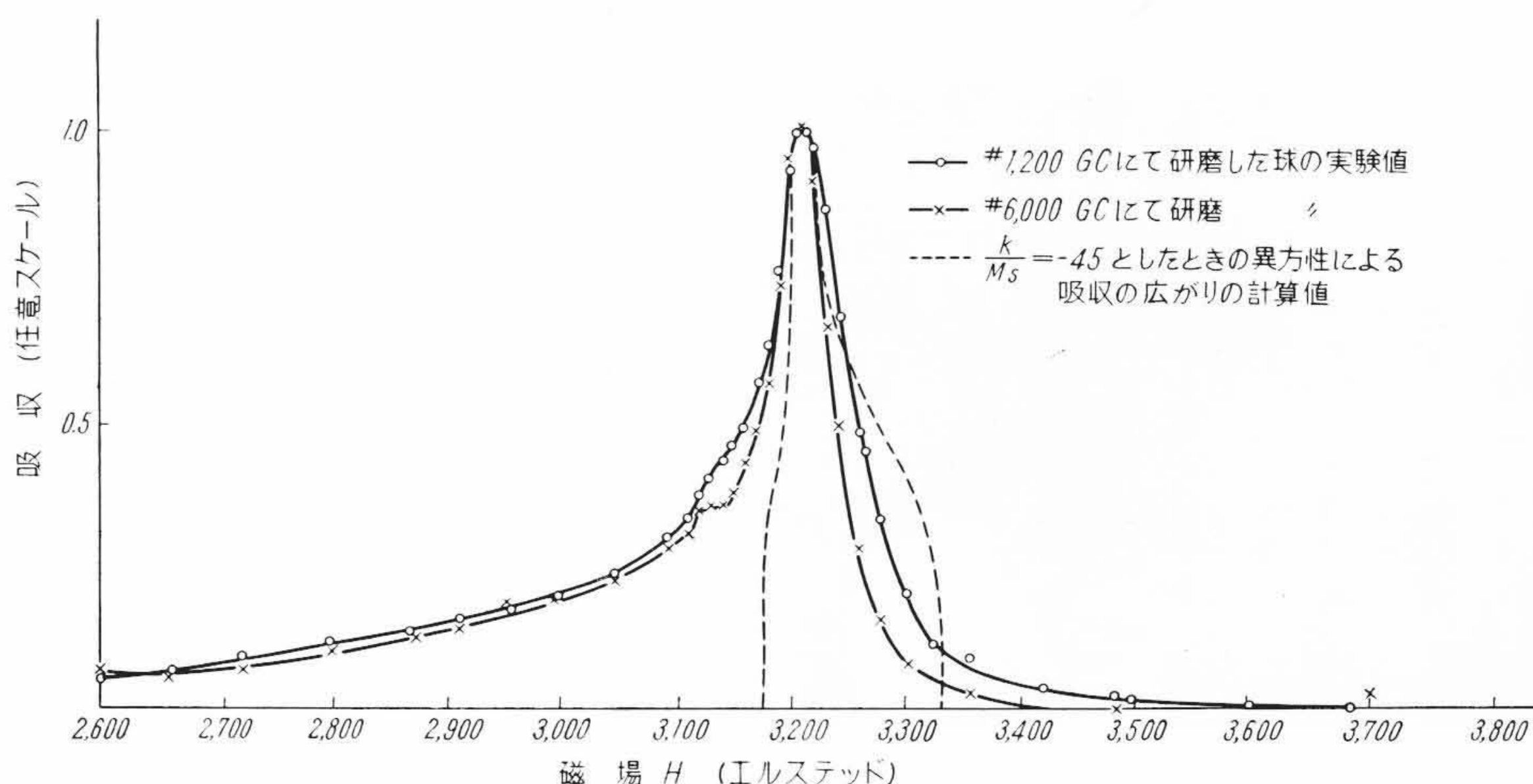
試料の情報が何を与えるか明確ではないが、最近理論的解析を試みるものもある。

5. 結 言

ここに述べた物理的、化学的ならびに粉末冶金学上の基礎研究を基とし、それぞれの使用目的に適合したフェライト材を開発した。現在、日立化工株式会社における量産市販品は、ラジオ、テレビ、搬送部品における十数種類に及んでいる。さらにわれわれは、マイクロ波ミリ波用各種フェライト、パラメトロンコア、パルスメモリーコア (30 ミル) の試作に成功し、いずれも水準を抜いている。また、マイクロモジュール用各種インダクタンス素子としての応用開発も可能にしたが、これらについては今後稿を改めて発表したい。

参 考 文 献

- (1) 柴田：1960年10月金属学会北海道大会
- (2) 北川，柴田：分析化学，7，284 (1958)
- (3) 北川，柴田：分析化学，11，358 (1962)
- (4) 北川，相本：金属誌，22，389 (1958)
- (5) 北川，柴田：分析化学，9，597 (1960)
- (6) JIS K 5109 ペンガラ (1957)
- (7) 北川，柴田：分析化学，7，619 (1958)
- (8) Yu. P. Trusov：Zhur. Anal. Khim.，14，139 (1959)
- (9) L. I. Veselago：Zhur. Anal. Khim.，13，562 (1958)
- (10) P. Close, H. M. Shepherd, C. H. Drummond：J. Am. Ceram. Soc.，41，455 (1958)
- (11) 加藤，武井：鋳業会誌，46，167 (1930)
- (12) 久島，天沼：金属誌，20，473 (1956)
- (13) L. C. F. Blackman：Trans. Faraday. Soc.，55，391 (1959)
- (14) N. Ya. Ugniyachev, V. N. Alferova：Trudy. Nauch-Issledovatel. Inst. Osnovnoi. Khim.，11，310 (1958) C. A. 53, 19680
- (15) 北川，柴田：金属誌，26，182 (1962)
- (16) 北川，柴田：金属誌，26，186 (1962)
- (17) 未発表
- (18) 未発表
- (19) C. Guillaud：P. I. E. E., Suppl.，104，165 (1957)
C. Guillaud, M. Paulus：Compt. Rend.，242，2525 (1956)
- (20) S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller：J. Am. Chem. Soc.，60，309 (1938)
- (21) G. C. Kuczynski：J. Metals.，187，169 (1949)
- (22) K. Starke：Z. Physik. Chem.，B 37，81 (1937)
- (23) G. Economos：J. Am. Ceram. Soc.，43，1 (1960)
- (24) S. Speil：U. S. Bur. Mines. Techn. Paper.，664，1 (1945)



第 32 図 YIG 多結晶試料の磁気共鳴吸収

- (25) H. E. Kissinger：Anal. Chem.，29，1702 (1957)
- (26) H. Borchardt, F. Jand Daniels：J. Am. Chem. Soc.，79，41 (1957)
- Freeman, Flis B. Carroll：J. Phys. Chem.，62，394 (1958)
- (27) 岡村，下飯坂：Sci. Rep. RITU. A 2，4，237 (1950)
- (28) Lincluer：Z. Phys. Chem. Neue. Folge.，6，S. 162 (1956)
- (29) L. G. Van Uitert：J. Chem. Phys.，23，1883 (1955)；24，306 (1956)
- (30) C. Kittel：Phys. Rev.，73，155 (1948)
- (31) L. S. Darken, R. W. Gurry：J. Am. Chem. Soc.，68，798 (1946)
- (32) N. Bloembergen, S. Wang：Phys. Rev.，93，72 (1954)
- (33) J. S. Smiltens：J. Chem. Phys.，20，990 (1952)
- D. G. Wickham：M. I. T. Technical. Rep.，No. 89 (1954)
- (34) J. W. Nielsen, E. F. Dearborn：J. Phys. Chem. Solids.，5，202 (1958)
- J. W. Nielsen：J. App. Phys.，29，390 (1958)
- (35) E. J. Verway, P. W. Haayman, F. C. Romeijn：Jour. Chem. Phys.，15，181 (1947)
- (36) C. Zener：Phys. Rev.，82，403 (1951)
- (37) F. W. Harrison, W. P. Osmond, R. W. Teale：Phys. Rev.，106，865 (1957)

記 号 規 約

f ：周波数	σ ：電気伝導度
h ：プランク定数，磁場振幅	μ_0 ：初透磁率
H ：磁場	μ_{eff} ：実効透磁率
k ：異方性定数	η ：Rayleigh 定数
L ：インダクタンス	
N ：反磁場係数	$\mathbf{H}, \mathbf{h}$ ：磁場ベクトル
Q ：活性化エネルギー， Q -値	$\mathbf{M}, \mathbf{m}$ ：磁化ベクトル
s ：磁路の断面積	
t ：時間	$[111]$ ：(111)面の法線方向
ω ：角周波数 $\omega = 4\pi f$	(111) ：Miller 指数