

氏名(本籍)	荒井賢一(長野県)
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第286号
学位授与年月日	昭和46年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)電子工学専攻
学位論文題目	磁気共鳴法を用いたスピネル型強磁性単結晶 の磁気弾性結合に関する研究
	(主査)
論文審査委員	教授 津屋 昇 教授 岩崎 俊一 教授 清水 洋 助教授 脇山 徳雄

論文内容要旨

序 文

磁歪現象は、工学的には磁歪振動子等に应用されている。スピネル型フェライトは渦流損失が少なく、高変換能率が得られることから、最近磁歪振動子材料としての研究がさかんに行なわれ、Ni-Cu-Coフェライト等の優れた材料が開発されている。

金属の磁歪についての研究は、多くの入々によって行なわれ、実験的には、本多・茅・増山らのFe・Ni単結晶の磁歪測定が有名である。理論的にはHeisenbergが磁区を根幹とした統計学的立場による研究を行ない、微視的には、Beckerらによる相極子相互作用、Van Vleckによるanisotropic exchange機構が提案されているが、磁歪の定量的評価は未だ成功していない。

一方強磁性イオン結晶であるフェライトは、その電子状態が良く知られており、その磁歪定数は、双極子相互作用、スピナー軌道相互作用等を考慮して検討が行なわれている。しかしフェライトの単結晶育成は困難であり、微小単結晶しか得られず、磁歪測定が難しいことから、理論値と比較すべき実験値が不足しており、十分な検討が行なわれなかった。

従来の磁歪測定法としては、ストレンゲージ法等が一般的であったが、大きな単結晶を必要とし、微小単結晶の磁歪測定は不可能であった。しかし最近、絶縁物微小単結晶の磁歪測定法として、球状試料に集中荷重を加えた磁気共鳴法（以下これを加圧磁気共鳴法という）が提案され注目をあびている。この方法は、共鳴磁場が磁歪と、荷重による応力に比例してずれることから磁歪定数を求めるものである。しかし、荷重による応力は、球内部の場所によって異なることから、測定者が経験的に共鳴磁場のずれを決定する応力を定めており、この点を理論的に明らかにすることによって、加圧磁気共鳴法を確立することが望まれていた。

本研究の目的は第一に、共鳴磁場のずれを決定する応力を理論的に求めることによって、加圧磁気共鳴法を確立することである。第二に、加圧磁気共鳴法を用い、室温・液体窒素温度・液体ヘリウム温度で、磁気イオンとして Fe^{3+} のみを含む Mg フェライト・Li フェライト・Li-Zn フェライトおよび磁歪材料としての Ni フェライト・Ni-Co フェライト単結晶の磁歪定数を測定し、A site・B site の Fe^{3+} ・B site の Ni^{2+} の磁歪に対する寄与を求め、磁歪材料開発の基礎資料を提供することである。

第一章 スピネル型フェライト単結晶試料

Mg フェライト・Li フェライト・Li-Zn フェライト・Ni フェライトおよび Ni-Co フェライト単結晶は、5 ml の白金落蓋ルツボを用い flux 法により作製した。flux は B_2O_3 と PbO を用い、結晶組成中の Fe_2O_3 1 モルに対し、それぞれ 1.5 モル・5.3 モルを加えた。炉の温度は 24 時間で 1,270℃～1,000℃まで上げ、5～6 時間一定に保った後、5～4℃/h の割合で下げた。単結晶は flux を希硝酸で溶かすことにより得た。育成された単結晶は正八面体であり、最大のものでその一辺が 4 mm にも達するものがあり、2～3 mm のものも多数得られた。単結晶は Bond 法により直径 0.8～0.4 mm の球に加工し、その加工歪を除くために焼鈍した。特に Mg フェライトは急冷温度によって A site 中の Mg の量 η を変えるので 1,200℃・900℃・750℃で急冷した試料（それぞれ $\eta = 0.219 \cdot 0.184 \cdot 0.154$ ）と焼鈍した試料（ $\eta = 0.101$ ）を作製した。

育成された単結晶は、それぞれ成分分析を行ない組成を決定した。Mg フェライトは X 線マイクロアナライザ・Li フェライトおよび Li-Zn フェライトは多結晶 Li-Zn フェライトの格子

定数と単結晶の格子定数を比較することにより成分決定を行ない目標とした組成通りの単結晶が得られたことを確認した。またNiフェライトおよびNi-Oフェライトは蛍光x線分析を行ない、Oの量が目標とした組成より少ないことを確かめた。各々の単結晶はx線測定により、格子定数を求め、更にBozoth型磁化測定装置を用いて室温および低温での磁化測定を行ない、従来報告されている値と良く一致することを確かめた。

第二章 荷重を加えた磁気共鳴の理論

球状試料に応力を加えた磁気共鳴における磁化Mの運動方程式を求めた。磁化の運動に寄与するエネルギーとして静磁エネルギー・磁気異方性エネルギーそして外部から荷重を加えることによって生じた磁気弾性エネルギーを考慮した。座標系として、磁化の飽和軸方向をz軸とし、常に結晶の(110)面内に含まれるものとし、結晶の[110]方向をy軸・z軸及びy軸に直交する軸をx軸とする(x・y・z)座標系を採用した。その結果直流磁場を試料の[100]及び[111]方向に加えた場合に適用してみると無荷重状態からの共鳴磁場のずれ $\delta H_{[100]}$ ・ $\delta H_{[111]}$ は

$$\delta H_{[100]} = \frac{1}{M} \left(\frac{3}{2} \lambda_{100} \sigma_{\text{eff}} \right) \quad (2-1a)$$

$$\delta H_{[111]} = \frac{1}{M} \left(\frac{3}{2} \lambda_{111} \sigma_{\text{eff}} \right) \quad (2-1b)$$

で与えられる。ここで λ_{100} ・ λ_{111} は磁歪定数、 K_1 は磁気異方性定数、 σ_{eff} は球内部の場所によって異なる応力の関数である。集中荷重を球状試料の[110]方向に加えるものとし、Steinbergsらにより求められた集中荷重を加えた場合の球内部の応力分布式を用い、球を36,000個の立方体に分割し、電子計算機を利用して、各々の立方体の応力 σ_{eff} を求めた。各々の立方体の応力 σ_{eff} を(2-1)を用いて共鳴磁場のずれに換算し、更に各々の立方体はガウス型またローレンツ型吸収線形を持ち吸収線中 ΔH を持つものとし、電子計算機を用いて、各々の立方体の吸収線の和を求めることにより球状試料の吸収線形を求めた。その結果共鳴磁場のずれ $\delta H_{[100]}$ ・ $\delta H_{[111]}$ は比例定数Fを含み次のように求まった。

$$\delta H_{[100]} = \frac{3 \lambda_{100} \sigma_0}{2 M F} \quad (2-2a)$$

$$\delta H_{[111]} = \frac{3 \lambda_{111} \sigma_0}{2 M F} \quad (2-2b)$$

ただしここで σ_0 は赤道面上の平均応力である。比例定数 F は、ポアソン比 ν 、 $\delta H/\Delta H$ 、および吸収線型によって定まる定数であり、例えばローレンツ型吸収線型を持つ場合には、Table 2-1の如く与えられた。

Table 2-1

ローレンツ型吸収線型における比例定数 F

$\nu \backslash \delta H/\Delta H$	1/20	1/10	2/10	3/10	4/10	5/10
0.1	0.917	0.966	1.136	1.307	1.460	1.550
0.2	0.855	0.893	1.010	1.111	1.190	1.235
0.3	0.806	0.851	0.909	0.971	1.015	1.042
0.4	0.816	0.847	0.889	0.921	0.926	0.930

第三章 加圧磁気共鳴測定装置とYIGの磁歪定数測定

加圧磁気共鳴測定装置は磁気共鳴測定装置と加重装置より構成される。磁気共鳴測定装置はVarian製4502型9.5 GHz EPRスペクトロメータと付属の電磁石を用いた。加重装置には室温実験用と低温実験用の二種類がある。室温用加重装置のキャビティ部分は銅導波管を利用して作製し、キャビティの両H面を通してテフロンパイプを挿入した。テフロンパイプ中には、熔融石英の試料ホルダに固定した球状試料とピストンを治めた。荷重はテコを利用してピストンに伝え、試料に集中荷重として加える。低温用加重装置は、室温用装置を变形したものであり、低温用クライオスタット内部に治めた。荷重はクライオスタット外部からステンレスワイヤを通してテコを利用して試料に集中荷重として伝えた。

(2-2)式で得られた加圧磁気共鳴の理論式および比例定数 F を用い、正しい磁歪定数が得られることを確かめる為にYIG単結晶の加圧磁気共鳴実験を行い室温での磁歪定数を求めた。実験で用いたYIG単結晶は、室温における磁化が139.0 gauss、磁気異方性定数 K_1/M が $-4.210e$ 、 g 値が2.005であり、従来報告されている値と同一の値をもつことを確かめた。加圧磁気共鳴実験は、直流磁場を $[100]$ および $[100]$ 方向、荷重を $[1\bar{1}0]$ 方向に加え、直流掃引磁場を100 Oe/min、250 Oe/minとし、共鳴磁場のずれ $\delta H_{[100]}$ 、 $\delta H_{[111]}$ を求めた。YIGのポアソン比 ν は0.29、 $[100]$ および $[111]$ 方向の共鳴半値巾が $\Delta H_{[100]} =$

170e, $\Delta H_{[111]} = 230e$ であることから, Table 2-1を利用して比例定数Fを求めた。その結果 $\delta H_{[100]}$, $\delta H_{[111]}$ は応力 σ_0/F に対し直線となり, (2-2)式を利用して磁歪定数 λ_{100} , λ_{111} を求めると, $\lambda_{100} = -1.4 \times 10^{-6}$, $\lambda_{111} = -2.8 \times 10^{-6}$ となり, 従来Clarkらにより, 電気的方法で求められている値と全く一致した。故に第二章で得られた応力と共鳴磁場の関係式(2-2)式および比例定数Fを用いることにより, 絶縁物単結晶の正しい磁歪定数測定が可能であることが確かめられた。

第四章 実験結果

Mgフェライト, Liフェライト, Li-Znフェライト, NiフェライトおよびNi-Coフェライト単結晶の磁歪定数 λ_{100} , λ_{111} を室温, 液体・窒素・温度, 液体ヘリウム温度で加圧磁気共鳴実験により求めた。その結果, Mgフェライトの λ_{100} は常に負であり, 室温においては, その値が $\eta = 0.17$ 以下では η の増大とともに単調に増大するが, η が0.17以上では一定値 $\lambda_{100} = -1.43 \times 10^{-6}$ となった。低温では λ_{100} は, η に対し直線的に増大し, 液体ヘリウム温度, $\eta = 0.219$ では, $\lambda_{100} = -3.14 \times 10^{-6}$ となった。室温における λ_{111} は, η の増大に対し, 単調に減少するが, 低温では, η の増大に対し直線的に増大し, 液体ヘリウム温度, $\eta = 0.219$ では $\lambda_{111} = 6.3 \times 10^{-6}$ となった。

Liフェライトの λ_{100} は負, λ_{111} は正であり, その値は, いずれも規則状態の方が不規則状態よりも大きい。液体ヘリウム温度では規則状態および不規則状態の λ_{100} は -3.19×10^{-6} となり, λ_{111} は, 5.49×10^{-6} , 3.79×10^{-6} となった。

Li-Znフェライトの磁歪定数は λ_{100} が負, λ_{111} が正であった。室温における λ_{100} は(ZnO)の添加量 x の増大とともに単調に増大するが, λ_{111} は x の値が0.25付近でbroadな山を作った。

Niフェライトの磁歪定数は室温では $\lambda_{100} = -5.11 \times 10^{-6}$, $\lambda_{111} = -1.68 \times 10^{-6}$ となった。

Ni-Coフェライトでは, λ_{100} , λ_{111} ともに負であり, λ_{100} はCoの添加量 x の増大とともに減少し, 磁気異方性定数 K_1 が零となる $x = 0.033$ では $\lambda_{100} = -6.60 \times 10^{-6}$ となった。また λ_{111} は x の増大とともに直線的に減少し, $x = 0.033$ では $\lambda_{111} = -1.25 \times 10^{-6}$ となった。

第五章 討 論

スピネル型フェライトの双極子相互作用による磁歪を電子計算機を利用し、広範囲の格子点を考慮して求めると、次の如く求まった。

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{100} &= 4\bar{W}/(C_{11}-C_{12}), \lambda_{111} = -8\bar{W}/3C_{44} \\ \bar{W} &= a^{-6} \left[8.075\mu_{8a}^2 + 14.28\mu_{16d} \cdot \mu_{8a} + 217.58\mu_{16d}^2 \right] \end{aligned} \right\} \quad (5-1)$$

ただし C_{11} , C_{12} , C_{44} は弾性定数, μ_{8a} , μ_{16d} は A site および B site の磁化, a は格子定数である。

実験的に求まった Mg フェライトの磁歪定数から (5-1) 式を利用して求めた双極子相互作用による磁歪定数から (5-1) 式を利用して求めた双極子相互作用による磁歪を差引くことにより A site と B site の Fe^{3+} に起因する磁歪を求めた。その結果を絶対零度における飽和磁化を M_0 とし M/M_0 に対し示したのが Table 5-1 である。

Li フェライト, Li-Zn フェライトの磁化は Mg フェライトと同様に Fe^{3+} のみによるものであり, その磁歪定数を, (5-1) 式から求められた双極子相互作用による磁歪と, Mg フェライトから求められた A site と B site の Fe^{3+} に起因する磁歪の和としての予想値と比較してみた。その結果, 両者は非常に良く一致した。特に室温における Li-Zn フェライトの磁気定数は予想値と驚くべき一致を示し, λ_{111} は予想値でも $x=0.25$ 附近で山を作ることがわかった。

また Ni フェライトの磁歪は双極子相互作用と A site と B site の Fe^{3+} による磁歪そして B site の Ni^{2+} による磁歪の和であると B site の Ni^{2+} による磁歪を求めてみると $\lambda_{100} = -5.52 \times 10^{-6}$, $\lambda_{111} = 1.56 \times 10^{-6}$ となり津屋氏および Smith らによって理論的に求められた Ni^{2+} のスピン-軌道相互作用の磁歪と一致した。

Table 5-1

A site と B site の Fe^{3+} の磁歪に対する寄与

	M/M ₀	1	0.975	0.745
A site の Fe^{3+}	λ_{100}	7.11×10^{-6}	5.0×10^{-6}	8.6×10^{-6}
	λ_{111}	-1.51×10^{-6}	-1.32×10^{-6}	1.26×10^{-6}
B site の Fe^{3+}	λ_{100}	-79.0×10^{-6}	-61.0×10^{-6}	-21.4×10^{-6}
	λ_{111}	2.49×10^{-6}	2.28×10^{-6}	-2.5×10^{-6}

結 論

微小単結晶の磁歪測定法である加圧磁気共鳴法において、本研究により求められた共鳴磁場のずれと応力及び磁歪定数の関係式と比例定数 F を用いることにより正確な磁歪定数測定が可能となり、またYIGを用いてそれが確かめられた。

スピネル型フェライト中のA siteとB site Fe^{3+} は今まで考えられなかつた程大きな磁歪をもつことが明らかになり Fe^{3+} のみによって磁化の生じているMgフェライト、Liフェライト、Li-Znフェライトは、双極子相互作用とA siteとB siteの Fe^{3+} によって完全に説明することができる。またB siteの Ni^{2+} による磁歪 λ_{100} への寄与は Fe^{3+} よりも更に大きな値を持つことが明らかになった。

審査結果の要旨

フェライトを用いた磁歪材料は、渦流損失が少ないことから、磁歪振動子等への応用が盛んに行なわれている。実用上これらの振動子には焼結体が用いられているが、それらの性質を更に詳細に知り、また高周波帯における新しい応用範囲を開発するためにも、物性的研究が必要である。従来、磁歪測定には大きな単結晶を必要とするため、測定が限られ、十分な検討が行なわれていなかった。

著者は、微小単結晶の磁歪を観測するため、荷重を加えた磁気共鳴法を提案し、その理論的解析を行なうとともに、Mg, Li, Li-Zn, Ni, Ni-Coの各フェライト単結晶を作製し、磁歪についての実験的検討を行なった。本論文はこれらの研究結果をとりまとめたものであり、序文、本文5章、結論から成る。

序文では、磁気弾性結合の起因ならびに結合定数の実験的研究の進展と、本研究の目的を述べている。

第1章では、 PbO と B_2O_3 を用いたflux法により、各種フェライト単結晶の育成に成功したことを述べ、組成成分と、格子定数、磁化を測定し、これらの間の関係を明らかにした。

第2章は本論文の主要点の一つであり、球状試料に集中荷重を加えた磁気共鳴実験において、共鳴磁場のずれと、磁歪定数および荷重による応力との比例関係を、球内部の応力分布を考慮して求めている。また比例定数は、ポアソン比、吸収線半値巾などによって異なることを明らかにし、具体的に数表として与えている。この表は、今後のフェライトの磁歪測定の際に、きわめて有用であると考えられる。

第3章では、実験で用いた加重装置の構造について述べ、さらにYIG単結晶の磁歪測定により、第2章で求められた関係式の正しいことを証明している。

第4章では、荷重を加えた磁気共鳴法により、上記フェライトの磁歪定数、および磁気異方性定数を求めたことを述べ、とくにCoフェライトを3.3%固溶したNi-Coフェライトの磁気異方性は零となり、磁歪定数 λ_{100} はNiフェライトの1.2倍になることを述べている。

第5章では、まず双極子相互作用による磁歪の理論式を求めた。この理論式の助けにより上記の磁歪定数を解析し、Mg, Li, Li-Znフェライトの磁歪は、この双極子相互作用と、A siteとB site上の Fe^{3+} の1イオン項によることを明らかにした。この結果、 Fe^{3+} は 6S 状態である

にもかかわらず、従来期待されていなかったほど大きい磁歪効果を示すことを見出した。同時に、B site の Ni^{2+} の磁歪の算出も行っており、磁気弾性結合エネルギー B_1 および B_2 はそれぞれ 41.6 cm^{-1} , -11.1 cm^{-1} であることが求められた。

結論では、本論文で得られた主な結果を述べている。

以上、要するに本論文は、著者の確立した荷重を加えた磁気共鳴法により、フェライト磁歪材料の主成分である Fe^{3+} , および Ni^{2+} の磁歪に及ぼす寄与を明らかにし、フェライトにおける磁気弾性結合の基礎的資料を提供したものであって、磁気物性論、ならびに電子工学に寄与するところ少なくない。

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。