

氏名	かい ぬま せい ぞう 海 沼 清 三
授与学位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 54 年 12 月 5 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 37 年 3 月 東北大学工学部電気工学科卒業
学位論文題目	Mg-Mn系フェライトの角型履歴特性に関する研究
論文審査委員	東北大学教授 津屋 昇 東北大学教授 岩崎 俊一 東北大学教授 小島 浩 東北大学教授 高橋 実

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 序 論

記憶素子用フェライト等において、角型履歴特性を発生させる磁化機構とその出現条件について幾つかの研究がなされている。例えばWijn等は多結晶体を単磁区粒子の集合体と考え、残留磁化が大きくなるためには結晶異方性( $K_1$ )が歪み異方性( $|\lambda_{\text{easy}} \cdot \sigma_i|$ )に比べて支配的である( $|K_1| \gg |\lambda_{\text{easy}} \cdot \sigma_i|$ ) 必要があることを述べ、これを角型履歴特性出現の条件として提唱した。ここで $\lambda_{\text{easy}}$ は磁化容易方向の磁歪定数、 $\sigma_i$ は残留応力である。Goodenoughは粒界に逆磁区が発生する方がエネルギー的に有利となる場合があると考え、逆磁区の発生する磁界 $H_n$ が正\*の時角型履歴特性が出現すると推論し、その条件 $D < B_{dc}$ を導いた。ここで $D$ は着目している結晶粒の粒径、 $d_c$ は孤立粒子が単磁区構造となる極限粒径、 $B$ はフェライトに共通なある定数である。Dugar-Zhabonは角型履歴特性が出現する粒径には下限が存在することを帰結し、 $A$ を定数として $A d_c < D$ なる条件を提唱した。

これまで実験的にはMn-Zn系フェライトで $|\lambda_{\text{easy}}|$ が小さい組成程高い角型比 $R$  (= 残留磁束密度 $B_r$ /最大磁束密度 $B_m$ )を示すことが知られているに過ぎず、上記の角型履歴特性出現の条件は殆んど検討されていない。さらに $R$ が交番磁界振幅 $H_m$ に対して最大値 $R_m$ を示す(表1の実

\* 逆磁区中の磁化の向きと同じ方向を $H_n > 0$ とする。外部磁界の符号と逆である。

験事実欄の(2)参照) 事実は、上記のどの磁化機構においても説明できない。

本論文では典型的な角型フェライトであるMg-Mn系フェライトについて磁気特性を実験的に研究し、さらに角型履歴特性出現の機構を検討した結果について述べる。

## 第2章 (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>1-r</sub>(Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>r</sub>系単結晶の磁性

典型的な角型フェライト系 (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>1-r</sub>(Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>r</sub> (r≒0) で重要な結晶異方性定数K<sub>1</sub>と磁歪定数λ<sub>100</sub>, λ<sub>111</sub>はこれまで知られていない。これらの測定を行うため (PbO+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)系のフラックスを用いてr=0.09, 0.17, 0.37なる組成の単結晶を作製した。これらを球状に加工し、強磁性共鳴法によって、-196~20℃でK<sub>1</sub>を測定した。その結果室温ではK<sub>1</sub>=(2.5~4.5)×10<sup>4</sup>ergs/ccでr~0.1で|K<sub>1</sub>|が最大となり、温度が-100℃以下ではrが大きい程|K<sub>1</sub>|が大きいことがわかった。

また加圧磁気共鳴法によって室温でλ<sub>100</sub>とλ<sub>111</sub>を測定した。その結果λ<sub>100</sub>はr≒0.12で零となること、およびλ<sub>111</sub>はr≒0.2で零となり、0≤r≤0.37で|λ<sub>111</sub>|<3×10<sup>-6</sup>であることが明らかとなった。

さらに飽和磁化M<sub>s</sub>とキュリー温度T<sub>c</sub>を測定し、上記の測定結果を用いて第3章以下で論じる磁壁のエネルギーσ<sub>w</sub>, ならびに単磁区構造となる極限粒径dcを評価した\*。その結果dcは温度に殆んど依存せず、急冷温度T<sub>q</sub>が低下するに従って大きくなること(r=0), またσ<sub>w</sub>は低温になる程大きくなりT<sub>q</sub>によっては変化しないこと、組成に対してはr~0.1で極大となることがわかった。

## 第3章 (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>1-r</sub>(Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>r</sub>系磁心の角型履歴特性

(MgO)-(MnO)-(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)系では角型比の組成依存性のみが多く報告されている。本章では(MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>1-r</sub>(Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>r</sub>系焼結磁心の角型比Rを励磁磁界振幅H<sub>m</sub>の関数として測定し、Rの最大値R<sub>m</sub>の組成および温度依存性、平均粒径( $\bar{D}$ )依存性、急冷温度(T<sub>q</sub>)依存性を測定した。

測定試料としては、乾式法および湿式法で得た粉末をプレスし1000~1400℃で空气中で焼結したものを用い、次の結果を得た。

(1) 最大角型比R<sub>m</sub>の組成依存性は従来の報告とよく一致し、r=0.15~0.25で最も高くなる。

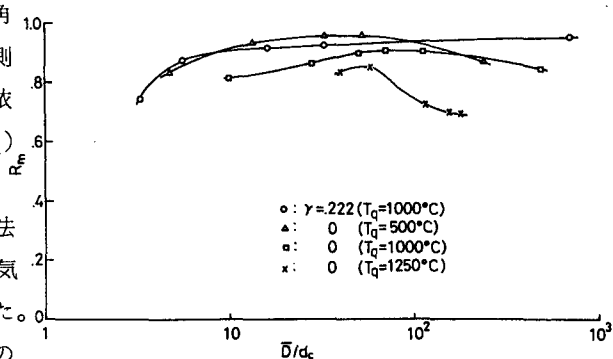


図1 (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>1-r</sub>(Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>r</sub>系磁心におけるR<sub>m</sub>の $\bar{D}/dc$ 依存性

\*  $\sigma_w = [2kTc|K_1|/a]^{1/2}$  および  $dc = (9/\pi Ms^2)(kTc|k_1|/2a)^{1/2}$  を用いて計算した。kはボルツマン定数、aは磁気イオン間距離である。

- (2)  $r=0$  と  $0.222$  なる組成での  $R_m$  の平均粒径依存性を図 1 に示す。横軸には前章で計算した  $d_c$  を用いて  $\bar{D}/d_c$  をとり、また縦軸に  $R_m$  をとった。<sup>\*</sup>  $r=0.222$  なる組成では  $1 \leq \bar{D} < 93 \mu\text{m}$  で  $R_m$  は  $\bar{D}$  に殆んど無関係に高い値を取るが、 $r=0$  の場合には  $\bar{D}/d_c = (0.3 \sim 1) \times 10^2$  附近で  $R_m$  が最大となり、 $T_q$  が高くなると  $R_m$  が低下する<sup>\*\*</sup>
- (3)  $R$  が  $H_m$  に対して最大となる時の相対的最大磁束密度  $B_m(R_m)/B_s$  の値は、 $R_m$  の大きいフェライト程大きい。この関係は  $\text{Ni-Zn-Co}$  系フェライトでも見い出された。
- (4)  $\text{Mg-Mn}$  系をはじめとする多くのフェライトで次の関係が存在するを見い出した。

$$|K_1/\lambda_{\text{easy}}| > 1 \times 10^{10} \text{ ergs/cc} \dots\dots\dots R_m > 0.8$$

$$|K_1/\lambda_{\text{easy}}| < 0.2 \times 10^{10} \text{ ergs/cc} \dots\dots\dots R_m < 0.8$$

上記(4)は第 1 章で述べた Wijn 等の条件  $|K_1| \gg |\lambda_{\text{easy}} \cdot \sigma_i|$  が角型履歴特性出現のための重要な条件であることを支持している。そこで歪み異方性の効果を考慮して、Goodenough-Dugar-Zhabon の条件  $A_{dc} < D < B_{dc}$  から導かれる  $R_m$  を  $D/d_c$  に対して定性的に示すと図 2 となる。すなわち歪み異方性が無視できる場合の特性を曲線 a とすると、歪み異方性が大きくなるに従って係数 B が小さくなる<sup>\*\*\*</sup> ため曲線 b, c, d のように変化し、 $R_m$  が高い値を取る  $D/d_c$  の領域が狭くなり、ついには  $R_m$  の最大値が減少することが導かれる。この特性を用いて上記(2)の実験結果を説明する。まず図 1 の  $r=0.222$  の場合に注目すると、この組成では  $\lambda_{\text{easy}} \approx 0$  であるため図 2 の曲線 a に相当すると考えられ、 $A \sim 7, B > 1 \times 10^2$  となる。これに対し図 1 の  $r=0$  の場合には  $\lambda_{\text{easy}} \approx 0$  であるため歪み異方性が無視できず、 $T_q$  が高くなるに従って残留応力  $\sigma_i$  が大きくなり歪み異方性が大きくなるものと考え、 $\bar{D}/d_c \geq 7 \times 10^2$  で  $R_m$  が減少する傾向は図 2 の曲線 b ~ d と対応させ得る。しかし図 1 で  $\bar{D}/d_c$  が小さくなるに従って  $R_m$  の減少が起る  $\bar{D}/d_c$  の値は、歪み異方性の大きい場合程大きくなる傾向を示しているが、この傾向は図 2 の予想と異なる。

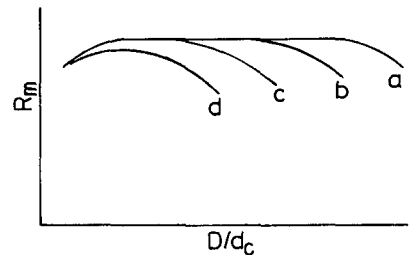


図 2 角型履歴特性出現の条件  $A_{dc} < D < B_{dc}$  より期待される  $R_m$  の  $D/d_c$  依存性。a が歪み異方性の無視できる場合で、歪み異方性が大きくなるに従って b ~ d のように変化する。

すなわち Goodenough-Dugar-Zhabon の条件と Wijn 等<sup>\*\*\*\*</sup>の条件を考慮することによって実験結果の大部分は説明できるが、一部は説明できないことがわかる。また Goodenough の磁化機構では、 $H_m$  が逆磁区の核化する磁界の絶体値  $|H_n|$  より小さい場合には履歴曲線は得られず、実験事実と矛盾する。すなわちソフトフェライトの磁化機構として Goodenough の機構は不十分

\* 実験で得られた平均粒径は、 $r=0$  と  $0.222$  に対しそれぞれ  $2 \sim 97 \mu\text{m}$ 、 $0.3 \sim 93 \mu\text{m}$  である。  
 \*\*  $r=0.222$  なる組成では  $T_q$  の  $R_m$  に対する影響は極めて小さかった。  
 \*\*\* 2 つの隣接した結晶粒の磁化容易方向が粒界の法線となす角を  $\theta_1, \theta_2$  とすると、 $B \propto 1/(\cos \theta_1 - \cos \theta_2)^2$  である。 $\theta_1$  と  $\theta_2$  は一般に  $\pi/2$  の立体角内に分布するが、歪み異方性が無視できなくなると  $\theta_1$  と  $\theta_2$  は  $\pi/2$  より広い立体角に分布し、係数 B は小さくなる。  
 \*\*\*\* Wijn 等の機構では磁化回転による反転しか考えられていないため、ソフトフェライトの磁化機構として不十分である。

である。

#### 第4章 角型履歴特性出現の磁化機構に関する現象論的考察

実験的に得られた諸特性を説明するため、Globus-Guyotの磁化機構（G-Gの機構）を拡張し、角型履歴特性を発生させる磁化機構を現象論的に説明する。

G-Gの機構では球状結晶粒中に1枚の180°磁壁が仮定され、球表面での磁壁の束縛力と磁壁に働く磁界の圧力とのつり合いで磁化状態が決定される。この機構から計算されるHc-Hm特性、R-Hm/Hcr特性、Mm(Rm)/Ms-Rm特性、ならびにRm-D/dc特性を表1の(a)欄に示した。ここでHcrは消磁状態から磁界を増大した時非可逆的磁壁移動が始まる磁界である。HcはHmに比例して大きくなり、またRはHm/Hcrが大きくなると1に近づく。この機構ではRmはフェライトや粒径に依らず1となり、従ってMm(Rm)/Ms-Rm特性は一点で表わされる。

これと比較する実験事実を模式的に表1にまとめた。Hc-Hm特性は一般に良く知られている特性である。R-Hm/Hc特性にはRmの異なる二つの例を示した。ここでHc°はHc-Hm特性図上で定義した保磁力である。Bm(Rm)/Bs-Rm特性は、第3章の(3)で述べた特性である。またRm-D/dc特性には図1の四つの実験結果のうちの二つを示した。

表1において、G-Gの機構から得られたHc-Hm特性とR-Hm特性を実験特性と比較すると、Hmの大きい領域で実験事実と異なり、この機構が高磁化領域では不十分であることがわかる。そこで次にG-Gの機構に“隣り合う結晶粒の隣接作用”と“可逆磁化回転”を付加して、磁化機構を高磁化領域に拡張する。

まず“隣り合う結晶粒の隣接作用”を考慮するために図3に示す磁区を考える。低磁化領域ではG-Gの機構が成り立つが、高磁化領域では磁壁〔1〕、〔2〕が結晶粒の端に移動して〔1'〕、〔2'〕となるとき、Goode-noughが提唱した理由により、磁界方向に磁化された磁区中に逆磁区〔3〕、〔3'〕が発生し、磁壁〔1'〕、〔2'〕と共存する。磁壁〔1'〕〔2'〕と逆磁区〔3〕、〔3'〕の共存条件を近似的に解くことにより、磁化変化を導くことができる。得られた諸特性を表1の(b)欄に示した。或るHm以上では、逆磁区の成長によって磁化反転が起るためHcは一定値となる。R-Hm/Hcr特性ではHn>0とHn<0の二つの場合を示した。Hn>0の場合にはRm=1となり、またHn<0の場

表1 実験的に見いだされた諸特性と、G-Gの機構および拡張された二つの機構から導かれた諸特性との比較。○印は実験事実と定性的に一致すること、△印は部分的に一致すること、また×印は殆んど一致しないことを示す。

特性	実験事実	(a) G-Gの機構	(b) (G-Gの機構) + 隣り合う結晶粒の隣接作用	(c) (G-Gの機構) + (可逆磁化回転)
(1) Hc-Hm特性				
(2) R-Hm特性				
(3) Bm(Rm)/Bs-Rm特性				
(4) Rm-D/dc特性				
備考 角型履歴特性出現の条件			(1) D < Bd_c (2) K <  λ easy σ  (A d_c < D)	(3) t_0 / KID <  λ easy σ  (4) K <  λ easy σ  (A d_c < D)

合には  $R_m < 1$  で  $|H_n|$  が大きくなる程  $R_m$  が低下する。この場合に得られた角型履歴特性出現の条件を備考欄に示した。(1)と(2)はそれぞれ Goodenough および Wijn 等の条件と同じであり、これらの条件と括弧中に示した Dugar-Zhabon の条件\*から帰結される  $R_m-D/dc$  特性は図2と同じである。これらの特性を実験事実と比較すると、 $H_c-H_m$  特性、 $R-H_m/H_{cr}$  特性、および  $M_m(R_m)/M_s-R_m$  特性は定性的に一致することがわかる。しかし前章で述べたように、 $R_m-D/dc$  特性は  $D/dc$  の非常に小さい領域で実験結果と矛盾する。

そこで次にこの矛盾を解決するために、可逆磁化回転を考慮して G-G の機構を拡張する。この場合に近似的に得られた諸特性を表1の(c)欄に示す。磁化回転の効果(すなわち  $R-H_m/H_{cr}$  特性欄の  $f_0/|K|D$ )が大きくなるに従って  $R_m$  が低下する。ここで  $f_0$  は結晶粒表面での磁壁の単位長さ当りの束縛力である。得られた角型履歴特性出現の条件は、同表の備考欄に示した(3)と(4)である。これらの条件と括弧中に示した Dugar-Zhabon の条件\*から帰結される  $R_m-D/dc$  特性では、歪み異方性が無視できる場合を曲線 i でまた無視できない場合を j で示した。これからわかるように、この機構は  $D/dc$  の非常に小さい領域で  $R_m$  を低下させるように作用する。これらの諸特性を実験事実と比較すると、 $H_m$  が比較的小さい領域での  $H_c-H_m$  特性\*\*、 $R-H_m/H_{cr}$  特性、 $M_m(R_m)/M_s-R_m$  特性、および  $D/dc$  の非常に小さい領域での  $R_m-D/dc$  特性は定性的に実験事実と一致することがわかる。

以上の拡張を行った機構から  $R_m-D/dc$  特性を導くと実験的に見いだされた  $R_m-\bar{D}/dc$  特性と定性的に一致する。また前章で述べた  $R_m$  の組成依存性、温度依存性、および  $|K_1/\lambda_{easy}|$  と  $R_m$  の関係等の実験結果もこの機構で定性的に説明できることがわかった。

以上の結果より、G-G の機構に隣り合った結晶粒の隣接作用と可逆磁化回転の効果を付加して拡張した機構で、角型フェライトの磁化特性が良く説明されるといえる。

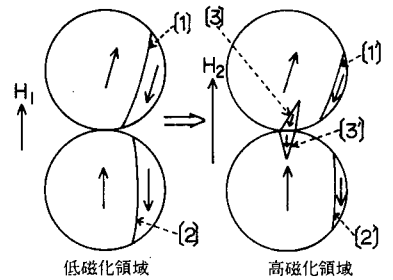


図3 隣り合う結晶粒の隣接作用を考慮した時の、磁界の増加に伴う磁区変化の模式図

\* 表1の(b)と(c)の機構に Dugar-Zhabon の条件を加えても矛盾はない。

\*\* この機構に表1(b)の機構を考慮すると、 $H_n > 0$  の逆磁区 ( $D$  が非常に小さい場合) の発生とそれによる磁化反転のため、ある  $H_m$  以上で  $H_c$  は一定値となり、実験事実と定性的に矛盾しない。

## 審査結果の要旨

電子計算機用記憶素子として広く用いられている多結晶フェライト磁心には良好な角型履歴特性が要求されている。これまで角型履歴特性出現の機構について多くの研究がなされているにもかかわらず、その磁化機構は全く不明であると言っても過言ではない。本論文は、角型特性を示す代表的磁心材料であるMg-Mn系フェライトをとりあげ、この磁心の製作条件と磁化特性との関係を系統的に研究した成果をとりまとめたもので、全文4章からなる。

第1章は序論であり、これまでにWijn, Knowles, Goodenoughらが提唱した角型特性の発生機構のいずれもが極めて不完全なものであることを示すと同時に、問題点を明らかにしている。

第2章では、典型的角型フェライト $(\text{Mg-Fe}_2\text{O}_4)_{1-r}(\text{Mn}_3\text{O}_4)_r$ の $r$ の異なる数種の単結晶をフラックス法を用いて作製し、その飽和磁化、キュリー点、磁気異方性、磁歪等の磁氣的諸定数を測定し、ついでこれらを用いて角型磁化特性に重要な関係にある磁壁のエネルギー、単磁区構造となる臨界粒径を算出したことについて述べている。以上は角型フェライトの磁化機構に関する基本的要因を初めて提供したものとして重要な成果である。

第3章では、前章と同一組成の多結晶磁心材料を多数製作し、それらの角型特性と製作条件との関係について系統的な実験を行った結果について述べている。すなわち角型比の励磁磁界依存性を試料の組成、平均粒径、および急冷温度の関数として求め、大きな角型比が $r = 0.15 \sim 0.26$ で出現すること、平均粒径には適度の範囲があることなどを示した。とくに高い角型比を得るには、磁気異方性と容易磁化方向の磁歪との比が $10^{10}$  erg/cc 以上なければならないという新しい関係を見出したことは高く評価される。

第4章では、これまでに提唱された各磁化機構では説明し得ない角型特性に着目してこれを統一的に説明することを試みた研究結果について述べている。著者は軟質フェライトの初磁化特性の説明のためにGlobus-Guyotによって提案された磁化機構を大振幅磁界励振過程に拡張すると同時に、磁区の発生と磁化回転機構を加えた新しい磁化機構を検討し、これにより角型特性の全般が初めて矛盾なく説明できることを明らかにした。

以上要するに、本論文は多結晶状態で角型履歴特性を示すMg-Mn系フェライトについて基本的磁気定数の測定を行い、磁心の製作条件と角型特性の関係、さらにこの特性発生の磁化機構を明らかにしたもので、磁気工学の発展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。