

# 二元系フェライトのマイクロ波共鳴吸収

竹本 将・岡 正巳

(昭和33年11月17日受理)

Microwave Resonance Absorption in Binary Ferrite System.

Susumu TAKEMOTO & Masami OKA

## 1. 序 論

電気エネルギーの制御、利用及び高速度電子計算機を始めあらゆる種類の電気計測装置に関する近代技術の発展は強磁性材料の研究成果に負う所多大であることは論を俟たない。 $M^{2+}O \cdot Fe_2O_3$ なる一般式で表わされ、逆スピネル型の結晶構造を持つフェライト又は此等フェライトに他の金属を適当な組成で添加した混合フェライトの性能の進歩向上に依つてマイクロ波を含む高周波回路に関する新しい将来が開かれている。商用フェライトは殆どすべての場合多結晶であるが此等多結晶フェライトに関する各種の電氣的、磁氣的性質を調べ又相互の関連を比較研究することは實際利用の面から見て重要な問題である。特に材料が磁気共鳴の附近で動作する場合の性質の研究は實際的にも亦理論的にも非常に興味が深い。焼結フェライトに於ける domain rotation を論ずる場合に単結晶試料と異つている点は一般に次の三項に要約出来るであろう。第一に、焼結結晶粒は各自勝手な方向を向いている。第二に、それ等は coupled oscillator に似た仕方で互に磁氣的に相互作用を及ぼし合つている。第三に、各結晶粒の化学的純度、形、大きさ、空孔度及び内部応力等が互に異つている為に、材料の磁氣的性質は結晶粒毎に違つていると考えられる。此の様な非常に複雑な事情のために、多結晶磁性材料のマイクロ波領域に於ける各種の電氣的磁氣的特性の mechanism の理論的説明は現在まで殆ど為されていないと云つてよい。

我々は二元系多結晶フェライト  $Ni_{1-x}Cd_x \cdot Fe_2O_4$  の球状試料を、室温に於て、9,700MC 及び 23,800MC の二つの周波数領域に於て強磁性共鳴の実験を行つた。此の報告に於ては其の測定法について簡単に述べ、次に g-factor, 吸収線の巾  $\Delta H$ , relaxation time  $\tau$ , damping constant  $\lambda$  等の実験結果に対する検討を試みる。現在の実験で試料の磁性領域 ( $0 \leq x \leq 0.7$ ) に於ける各測定値は大略次の様な数値をとることが分つた。9,700MC に於ては、 $3.7 \times 10^{-10} \text{sec} < \tau < 9.0 \times 10^{-10} \text{sec}$ ,  $0.40 \times 10^8 \text{sec}^{-1} < \lambda < 1.2 \times 10^8 \text{sec}^{-1}$ ,  $140 \text{ Oe.} < \Delta H < 320 \text{ Oe.}$ , 23,800 MC に於ては、 $1.8 \times 10^{-10} \text{sec} < \tau < 4.8 \times 10^{-10} \text{sec}$ ,  $0.8 \times 10^8 \text{sec}^{-1} < \lambda < 1.1 \times 10^8 \text{sec}^{-1}$ ,  $240 \text{ Oe.} \leq \Delta H \leq 600 \text{ Oe.}$

## 2. 測 定 理 論

Slater<sup>(1)</sup> 及び Tomonaga<sup>(2)</sup> の理論によると透過型空洞共振器が共鳴状態にある時には、透過エネルギー  $P_{out}$  と入射エネルギー  $P_{inc}$  の比即ち電力透過率  $T$  は次式で与えられる。

$$T = \frac{P_{out}}{P_{inc}} = \frac{4Q_L^2}{Q_1 Q_2} \quad (1)$$

茲に  $Q_L$  は loaded  $Q$ ,  $Q_1, Q_2$  は夫々マイクロ波エネルギーが入射する窓及び出て行く窓に於けるエネルギー損失に関する  $Q$  値を表わす。従つて

$$\frac{1}{Q_L} = \frac{1}{Q_1} + \frac{1}{Q_2} + \frac{1}{Q_u} \quad (2)$$

となる。 $Q_u$  は空洞の unloaded  $Q$  であつて、空洞壁に於ける損失、空洞内空間の誘電的損失、及び試料中の誘電的並びに磁氣的損失を含んでいる。(1), (2)式から

$$\frac{1}{Q_u} = 2 \frac{V_{inc}}{V_{out}} \cdot \frac{1}{(Q_1 Q_2)^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_2} \quad (3)$$

が得られる。茲に  $V_{inc}/V_{out}$  は  $P_{inc}/P_{out}$  の平方根である。次に基準点を共鳴が起らない非常に大きい静磁場  $H_z$  の所に選ぶと、この  $H_z$  に於ける損失は試料中の磁気吸収による損失以外の誘電的損失及び試料以外の空洞中の損失から成立つている。

従つて基準点に於ける量に dash をつけて表わすと(3)式から

$$\frac{1}{Q_u} - \frac{1}{Q_u'} = 2 \frac{V_{inc}'}{V_{out}'} \frac{1}{(Q_1 Q_2)^{\frac{1}{2}}} \left( \frac{V_{out}'}{V_{inc}'} - 1 \right) \quad (4)^{(3)}$$

となる。上記の説明から分る様に(4)式の左辺は試料中の磁気共鳴による損失を表わしている。又(4)式の導出に当つては、実験中入射エネルギーを常に一定に保持しておくので、 $V_{inc}'/V_{inc} = 1$  の関係を考慮してある。基準点に於ける loaded  $Q$  を  $Q_L'$  とし、磁気損失に関する  $Q$  値を  $Q_m$  で表わすと

$$\frac{1}{Q_m} = \frac{1}{Q_u} - \frac{1}{Q_u'} = \frac{1}{Q_L'} \left( \frac{V_{out}'}{V_{inc}'} - 1 \right) \quad (5)$$

が成立つ。検波器が自乗検波特性をもつていれば検波電流  $I_{out}$  は  $T$  に比例する。 $Q_L'$  は磁場に無関係な常数であるから磁気共鳴損失は(5)式から

$$\frac{1}{Q_m} = \text{const} \cdot \left[ \left( \frac{I_{out}'}{I_{out}} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \quad (6)$$

と書かれる。従つて加えた静磁場の函数として  $[(I_{out}'/I_{out})^{\frac{1}{2}} - 1]$  を求めれば磁気吸収の相対値及び吸収線の形を決定することが出来る。上述の理論では発振器から空洞に入射するマイクロ波エネルギーは共鳴吸収の有無にかかわらず常に一定と考えた。然し一般にマイクロ波発振器は其の発振出力や周波数が負荷の状態に敏感に影響される。Fig. 1 の二つの減衰器は負荷の反作用による此等の変動を防ぐ作用をする。

### 3. 測定装置及び測定法

現在の実験に使用した 9,700MC (3.1cm) 及び 23,800MC (1.23cm) のマイクロ波装置を Fig. 1 に示す。次に実験技術に就て簡単に述べよう。両周波数に対して  $TE_{10}$  波で励振された

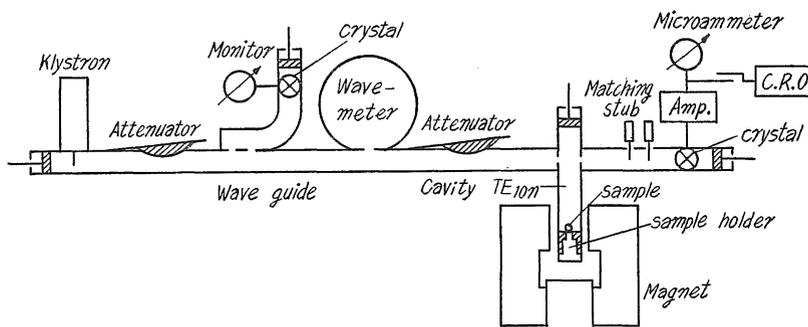


Fig. 1 Microwave apparatus

透過型  $TE_{10n}$  モードの空洞を使用した。小さな直径のフェライト試料を Fig. 1 に示す如く、空洞の底面にある支持台上に乗せポリスチロール糊で接着し、上部の微動ネジに依つてピストンを動かして空洞の共振状態を求める。

使用した発振器は低出力 ( $\sim 30\text{mW}$ ) の反射型クライストロン 2K25 及び 2K33 であつて、共に 6KC の矩形波で変調されている。前節で述べた如く発振器の出力と周波数が常に一定であることを監視するために精密空洞周波計が用いてある。試料用空洞は静磁場と高周波磁場とが互に垂直になる様に電磁石 (端面直径 10cm) の磁極間に挿入される。使用電磁石は核磁気共鳴用の精密電磁石で試料の在る位置の磁場はプロトン共鳴によつて、 $\pm 10\text{Oe}$  の精度で決めることが出来る。120 Volt の蓄電池から 10 Amp. の電流を励磁コイルに流すことによつて、約 14,000 Oe. の磁場が得られる。

前節に述べた如く、我々は静磁場  $H_0$  を変化させて、空洞からの出力の変化を測定した。云う迄もなく、すべての測定は空洞が共鳴している状態で行つた。

球状試料は Bond<sup>(5)</sup> の方法を用いて製作し、其の直径は size effect を避ける目的で同一試料につき 0.3 mm から 1.5 mm の範囲に互つて数種類のものを用意した。次節に述べる如く、試料の直径が 1.0 mm 以上になると一般に試料内の高周波磁場の不均一に基づく共鳴及び形状共鳴の現象が起つて、正しい吸収曲線の上に幾つかの side peak が現われ曲線の解析を困難にする。<sup>(6)(3)</sup>

#### 4. 結果及び検討

##### A) g-factor 及び内部磁場 $H_i$ :—

現在まで数多く為されたフェライトに関するマイクロ波共鳴吸収の実験研究から得られた g-factor の値は、周知の如く、著しい size effect を示す。<sup>(7)(8)(9)</sup> 例えば球状試料に対する共鳴磁場は試料の大きさに依つて変化し、一般に試料の大きさと共に共鳴磁場が増大し、見掛けの g-factor は減少する。従つて gyromagnetic ratio  $\gamma$  の値も減少し、 $\gamma$  に関係のある他の諸量が亦変化する。それ故に我々は第一に此の size effect を避ける方法を構じなければならない。そのためには種々の大きさの試料について共鳴実験を行い、試料の大きさを零に外挿した場合

の共鳴磁場を用いて  $g$ -factor を求めなければならない。

size effect の重なる原因としては形状共鳴, 表皮効果, 試料内の高周波磁場の不均一等を挙げることが出来る。

次に球状試料に対する Kittel の共鳴条件<sup>(10)</sup>

$$\omega = \gamma H_c \quad (8)$$

から  $g$ -factor を求めると, 用いるマイクロ波の周波数に依つて異つた値を示すが, 此の矛盾を避けるために我々は T. Okamura<sup>(11)</sup> の提唱に従い, 試料について周波数に無関係な一定の内部磁場 (internal field)  $H_i$  を採用する。此の場合の共鳴条件は次の如くである。

$$\omega = \gamma H_{eff} = \gamma (H_c + H_i) \quad (9)$$

従つて正しい  $g$ -factor を求めるためには size effect を避けるために種々の半径の試料を用いて実験を行い, 更に二種類以上の周波数を使った実験を必要とする。

現在の実験に於て用いた試料については前節で説明した通りである。使用周波数は 9,700MC 及び 23,800MC である。以上の様な可成り面倒な測定を数多く行つて得られた内部磁場  $H_i$ , effective  $g$ -factor の値を夫々 Fig. 2, Fig. 3 に示す。

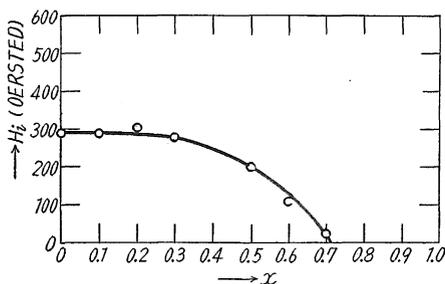


Fig. 2 Internal field of Ni-Cd binary ferrites as a function of composition.

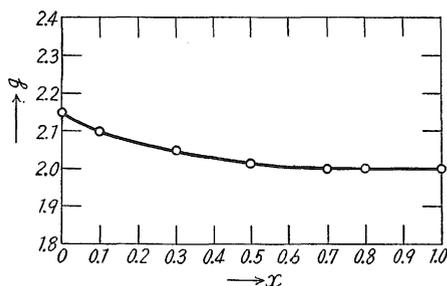


Fig. 3  $g$ -factor of Ni-Cd ferrite system as a function of composition.

フェライトの様な two sublattice system のフェリ磁性結晶に対する effective  $g$ -factor を与える理論式は Tuya<sup>(12)</sup> 及び Wangness<sup>(13)</sup> に依つて導かれ次式で与えられる。

$$G_{eff} = \frac{g_1 S_1 + g_2 S_2}{S_1 + S_2} \quad (10)$$

茲に  $S_1, S_2$  は組成磁性イオンの角運動量を,  $g_1, g_2$  は夫々の  $g$ -factor である。此の式が実験結果と一般に良い一致を示すことは, 我々の Ni-Cd フェライトについても, 又 Ni-Zn フェライトその他についても確認されている所である。

内部磁場  $H_i$  は  $x=0$  の Ni フェライト  $NiFe_2O_4$  について大凡 300 Oe. に近い値となり, それから次第に減少して  $x=0.7$  の組成の附近で急に減少し, それ以後の非磁性領域では殆ど零となつている。この点は Ni-Zn 系フェライトに比べて幾分減少が早くなつている。内部磁場発生 of mechanism については, 序論で述べた多結晶試料の複雑性のために, 色々な試み

にもかかわらず未だ満足な説明は与えられていない。然し実験的には  $H_i$  は試料内部の空孔度 (porosity) に依存し、<sup>(8)</sup> 空孔度の減少と共に  $H_i$  も減少することが見出されている。

### B) Relaxation time $\tau$ :—

共振状態に於ける空洞内の磁場  $H$  は時間と共に  $\exp(-\omega t/2Q)$  なる関係に従い指数函数的に減衰して行く。従つて磁化  $M$  も時間的に同様に減少すべきである。故に空洞の共鳴に関連した relaxation time  $\tau$  は次式で与えられる。<sup>(3)</sup>

$$\tau = \frac{2Q}{\omega} = \frac{2H_{\text{res}}}{\omega \Delta H} \quad (1)$$

茲に  $H_{\text{res}}$  は共鳴磁場、 $Q$  は空洞の  $Q$  factor,  $\Delta H$  は吸収曲線の半値巾を表わす。Fig. 4

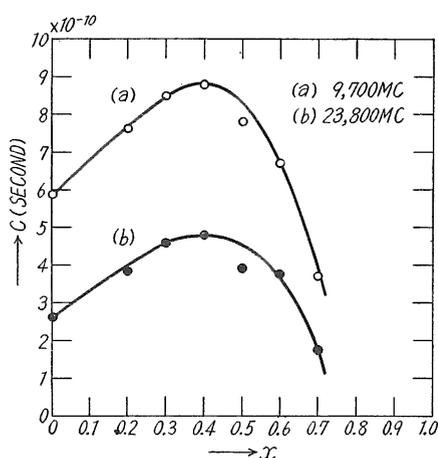


Fig. 4 Variation with composition of relaxation time of Ni-Cd ferrite system at 9,700MC and 23,800MC.

に(1)式から得られる relaxation time  $\tau$  の組成による値の変化曲線を示す。

$\tau$  の大体の数值は  $10^{-10}$ sec の程度であり、周波数の低い時の値の方が高い周波数に対する値よりも大きくなり、明かに周波数依存性を示す。因みに  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  の単結晶の  $\tau$  の値は  $1.5 \times 10^{-9}$ sec となつており、筆者の測定した多結晶の値よりも order が一つだけ大きい。これは主として異方性エネルギーの増加による半値巾の増大に基くものであろう。又、図から分る様に两周波数に対して、 $\tau$  は  $x=0.4$  の組成の附近で極大値をとり、 $x=0.7$  の組成の所で急激に減少する。この原因も半値巾の変化に関係がある。

### C) Line width $\Delta H$ :—

単結晶フェライトに関する磁気共鳴の実験から得られた半値巾  $\Delta H$  の値は Mn フェライト ( $\text{Mn} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_4$ ) の 13 Oe. から数百 Oe. に及んでいる。多結晶試料に於いては前にも述べた如く、個々の結晶粒に対する共鳴周波数が夫々異つた値を取るために、此の原因に基く巾が本来の半値巾の上に重なつて来る。この影響による半値巾は、異方性磁場  $H_a = 2K/M_s$  の大凡 1/4 の程度の値をとるものと期待されている。空格子、不純物、格子欠陥が半値巾に寄与するには其の数がそれ程多くない様に思われる。然し、逆スピネル型結晶であるフェライトに於ては octahedral site に在るイオンが無秩序に配列しておるために、格子全体としての磁氣的相互作用に変化が生じ、これが又余分の線巾の原因となる。尚フェライトに於ける damping の原因として渦電流は余り重要ではない。Fig. 5 に Ni-Cd 系フェライトに関する半値巾の組成による変化の有様を示した。

9,700MC に対する  $\Delta H$  の値が何れも 23,800MC に於ける値の丁度 1/2 になつているのは興味

が深い。現在まで数多くの実験上、理論上の研究がなされたにもかかわらずフェライト等のイオン結晶強磁性体の吸収線の巾の mechanism については未だ満足な説明が与えられていない。

#### D) Damping Constant $\lambda$ :—

共鳴吸収曲線は damping のために有限な巾を持つ。共鳴曲線の形は Kittel<sup>(10)</sup> の運動方程式に damping term を追加することに依つて評価することが出来、damping term は曲線の巾から決められる。damping の現象に関して、これまで数多くの理論的、実験的研究が為されて来たが、其の mechanism は未だ明かでない。

これまで幾つかの damping term が提出されたが何れも現象論的、経験的な立場に立つものである。

我々は1935年 Landau と Lifshitz<sup>(14)</sup> に依つて始めて導入された磁化  $M$  に対する運動方程式を採用した。次に其の式を示す。

$$\frac{dM}{dt} = \gamma[M \times H] - \frac{\lambda}{M^2}[M \times (M \times H)] \quad (12)$$

茲に、 $H$  は試料内部の有効磁場、 $\gamma$  は two sublattice system に対する gyromagnetic ratio の有効値、 $\lambda$  は damping を示す常数で、周波数の dimension を持つており、damping constant 或は damping frequency と呼ばれている。(12)式の右辺第二項は damping を表わすベクトルで、磁化ベクトル  $M$  に垂直になつており、 $M$  を  $H$  の方向に回転させる働きをしているが  $M$  の大きさには変化がない。故に(12)式は小振巾の高周波磁場に対してだけ正しい。damping const  $\lambda$  は磁気的なエネルギー損失を特徴づける半値巾  $\Delta H$  から決定することが出来る。即ち Yager 等の計算の結果によると  $\lambda$  と  $\Delta H$  との関係は次式で与えられる。

$$\lambda = \frac{\gamma M_s \Delta H}{2H_{res}} \quad (13)$$

茲に、 $M_s$  は飽和磁化を、 $H_{res}$  は共鳴実験に於ける共鳴磁場を表わす。多結晶試料の場合には damping の起り方はもつと複雑で(12)式の  $\lambda$  は本来の意味に於ける damping constant を表わすものではなく effective damping constant を表わしていると考えるべきである。その理由は例えば個々の結晶粒に対する共鳴周波数が分散する結果生ずる見掛けの線巾が固有の線巾に重なつてくること等である。(13)式を用いて 9,700 MC 及び 23,800 MC の両周波数領域に於ける共鳴実験から決定した  $\lambda$  の値を Fig. 6 に示した。

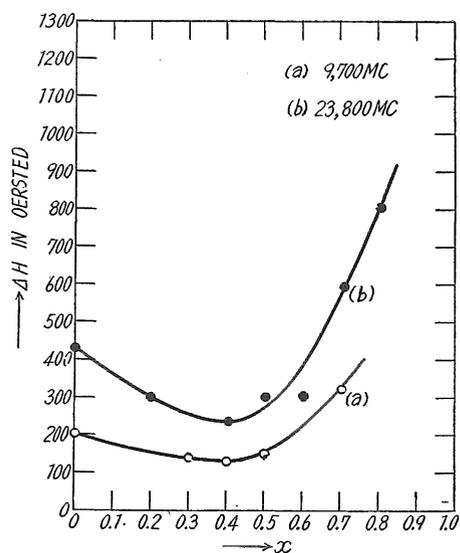


Fig. 5 Line width of Ni-Cd binary ferrites as a function of composition observed at 9,700 MC and 23,800 MC.

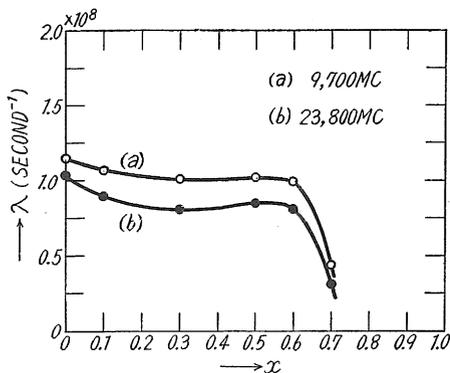


Fig. 6 L-L type damping constant of  $Ni_{1-x}Cd_xFe_2O_4$  as a function of composition at 9,700MC and 23,800/MC

此の図から分る様に  $\lambda$  の値は周波数によつて異なり、周波数が小さい程大きな値をとり、其の大体の数値は  $10^8$  の程度である。 $\lambda$  が周波数  $\omega$  の函数となつてゐることは(11)式と球状試料に対する共鳴条件から導くことが出来る。尚我々の実験で著しい事実は第一に、 $x=0.4$  の組成の所で飽和磁化  $M_s^{(16)}$ 、及び relaxation time  $\tau$  が極大となり、damping constant  $\lambda$  が極小値を取ることである。第二に、 $x=0.7$  の附近で半値巾  $\Delta H$  が急激に増加の傾向を示し、 $\lambda$  は反対に急に減少している。 $x=0.7$  の組成に於ける  $\Delta H$  の増大は主として交換相互作用の減少と異方性エネルギーの増加によるものと考えられ、 $\lambda$  の減少は(13)式を参照すると、主として飽和磁化  $M_s$  の減少が半値巾  $\Delta H$  の増加よりも甚しいことに原因がある様に思われる。尚  $\lambda$  の値は他方磁壁移動の実験からも決定することが出来る。

金属の場合には渦電流等による影響が重つて来るので  $\lambda$  の値を正確に求めることは困難である。Table 1 に数種のフェライトの damping constant  $\lambda$  の値を掲げておく。多結晶フェライトに就いて筆者が得た値は単結晶フェライトの値より幾分大きくなつてゐるが、これは多結晶の方が半値巾が大きい為である。

Table I  
Experimental values of damping constant  $\lambda$  of various ferrites.

Material	Frequency	$\lambda$ (ferrom. res.)	$\lambda$ (wall motion)
$Fe_3O_4$ (Single crystal)	24000 MC	$9.0 \times 10^8 \text{sec}^{-1} \times$	$3.5 \times 10^8 \text{sec}^{-1} \times$
$NiFe_2O_4$ (Single crystal)	24000 MC	$2.1 \times 10^7 \text{sec}^{-1} \times$	$2.2 \times 10^8 \text{sec}^{-1} \times$
	9000 MC	$7.2 \times 10^7 \text{sec}^{-1} \times$	—
$NiFe_2O_4$ (polycrystal)	23800 MC	$1.0 \times 10^8 \text{sec}^{-1} \otimes$	—
	9700 MC	$1.2 \times 10^8 \text{sec}^{-1} \otimes$	—
$Ni_{0.5}Cd_{0.5}Fe_2O_4$ (polycrystal)	23800 MC	$0.8 \times 10^8 \text{sec}^{-1} \otimes$	—
	9700 MC	$1.0 \times 10^8 \text{sec}^{-1} \otimes$	—

※ Values by J. K. Galt, J. Andrus, and H. G. Hopper, reference (17).

⊗ Values by the authors.

## 5. 謝 辞

Ni-Cd 系フェライトに関する筆者等のマイクロ波共鳴の実験研究に対して絶えず有益な御支援を賜つた京都大学理学部高橋勲教授に衷心感謝申上げる次第である。尚今回の実験に用い

たフェライト試料を製作、提供して戴いた東京電気化学工業株式会社研究室井下田真氏及び徳江哲夫氏に深甚なる謝意を表する。

## 文 献

- (1) J. C. Slater, Rev. Mod. Phys., 18, 441 (1946).
- (2) S. Tomonaga, Journ. Phys. Soc. Japan, 2, 158 (1947).
- (3) W. A. Yager, J. K. Galt, F. R. Merritt, and E. A. Wood, Phys. Rev., 80, 744 (1950).
- (4) 竹本 将, 島根大学論集 (自然科学), No. 6, 26 (1956).
- (5) W. L. Bond, Rev. Sci. Instr., 22, 344 (1951).
- (6) R. L. White and I. H. Solt, Phys. Rev., 104, 56 (1956).
- (7) W. A. Yager and F. R. Merritt, and C. Guillaud, Phys. Rev. 81, 477 (1951).
- (8) Y. Kojima, Sci. Rep. RITU, A-Vol. 6, 614 (1954).
- (9) G. H. Belijers and D. Polder, Nature, 165, 800 (1950).
- (10) C. Kittel, Phys. Rev., 73, 155 (1948).
- (11) T. Okamura, Y. Torizuka and Y. Kojima, Phys. Rev., 88 1425 (1952).
- (12) N. Tuya, Prog. Theoret. Phys., 7, 263 (1953).
- (13) R. K. Wangsness, Phys. Rev., 91, 1085 (1954).
- (14) L. Landau and E. Lifshitz, Phys. Z. Soviet Union, 8, 153 (1935).
- (15) N. Bloembergen, Phys. Rev., 78, 572 (1950).
- (16) 竹本 将, 島根大学論集 (自然科学), No. 8, 17 (1958).
- (17) J. C. Galt, J. Andrus, and H. G. Hopper, Rev. Mod. Phys., 25, 93 (1953).

## Summary

The phenomenon of ferromagnetic resonance was first observed by Griffiths in 1946<sup>(1)</sup> and many theoretical and experimental investigations have since been performed on this subject. It has much been used as a powerful means for investigating the magnetic properties of magnetic materials. We can determine the important ferromagnetic quantities such as the crystalline anisotropy constant, the spectroscopic splitting factor or g-factor, the line width of resonance, and the relaxation time by using the ferromagnetic resonance method.

The resonance experiments in polycrystalline binary ferrite specimens  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.1, 0.2, \dots, 1.0$ ) were performed at frequencies of 9,700MC and 23,800MC at room temperature, and a discussion was made on the results of measurements concerning the g-factor  $g$ , the damping constant  $\lambda$ , the line width  $\Delta H$ , and the relaxation time  $\tau$  at each Cd concentration.