

マイクロ波領域に於ける Ni-Cd 系 フェライトの複素誘電率及び複素透磁率

竹 本 将

(昭和32年11月15日受理)

Susumu TAKEMOTO: The Complex Dielectric
Constant and Permeability of
Ni-Cd Ferrites System at
Microwave Frequencies

概 要

各種フェライトの低周波並びに高周波に於ける複素誘電率 $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ 及び透磁率 $\mu = \mu' - j\mu''$ についてはこれまで多くの研究が為されており、優秀なフェライト製品が幾多の電氣的素子として利用されて成功をおさめている。

筆者は焼結された多結晶フェライト系 $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ の室温に於ける誘電率及び透磁率の測定を 9300 MC 及び 24000 MC の二つの周波数領域で行った。この様な極超短波による上述の実験測定はこれまで余り行われていない。特に Ni-Cd 系フェライトについてこの測定は殆ど見当たらないと言つてよい。本論文に於ては Ni-Cd 系フェライトのマイクロ波領域に於ける電気伝導、透磁率及び其の分散機構並びに電気伝導率と誘電率との関係について述べようと思う。

I. 序 論

逆スピネルフェライトに正規スピネルフェライトを固溶することによつて、フェライトの誘電特性及び磁性が著しく改善されることはよく知られた事実である。この事実は理論的にも又實際利用の面から見ても非常に興味ある問題で、最近この様な混合フェライトについて低周波並びに高周波に於ける研究が数多く行われる様になつた。然し周波数の非常に高いマイクロ波領域に於ける研究⁽²⁾はそれ程活潑とは言えない。正規スピネルフェライトとしては、Zn-フェライトと Cd-フェライトの二つだけが知られているが、実際に用いられているのは前者だけで、後者は實際上の理由から殆ど用いられていない現状である。筆者は Ni-Cd 系フェライトを作成し、此の混合フェライトの未知の性質を調べて見ることにした。Zn イオン Zn^{2+} は 3d 閉殻構造を持ち、其のイオン半径は 0.83 \AA 、之に反して Cd イオン Cd^{2+} は 4d 閉殻構造をなし其のイオン半径は Zn^{2+} より可成り大きな値 1.03 \AA となつている。尚金属イオンの間に介在

する酸素イオン O^{2-} のイオン半径は 1.32 \AA であることが分つている。従つて正視スピネルを固溶した混合フェライトの電気的、磁氣的性質は此等成分イオンの性状の差異に依つて可成り影響を受けることが期待される。この様な見地から筆者は所謂短絡開放端法を用いてマイクロ波領域に於ける Ni—Cd 系フェライトの複素誘電率並びに透磁率を同時に測定した。測定結果によると、伝導率 σ と誘電率 ϵ' とは相互に密接な関係を有し、特に Cd の含有率が 70% の組成の附近で共に急激な減少を示すことは注目すべき事実である。又マイクロ波領域に於ける分散現象のために μ' はすべて 1 より小さな値をとり、9300 MC に於ては $\epsilon' \sim 15$, $\mu' \sim 0.6$ の程度となり、24000 MC に於ては $\epsilon' \sim 10$, $\mu' \sim 0.4$ の程度となつた。又電氣的損失 (ϵ'')、磁氣的損失 (μ'') は可成り小さいことが分つた。

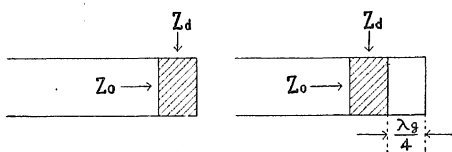
II. フェライト試料の作成

本実験に使用した Ni—Cd 系フェライト $Ni_{1-x}Cd_xFe_2O_4$ は大要次の如き処理に依つて作られた。 x の値は 0.0 から 1.0 まで継続的に変化させた。高純度の素材 NiO, CdO, Fe_2O_3 を鋼製粉砕機中で約 24 時間粉砕し、かくして得られた極微粉末を乾燥し、均一な試料とするために更に仮焼を行つた。仮焼の後もう一度粉砕機にかけ、得られた粉末をダイスに入れ 1 ton/cm^2 の力で圧縮成型した。最終の焼結は約 1300°C の空気雰囲気中で行い、空気中で徐冷した。

III. 測定理論

フェライトはマイクロ波領域に於けるスピン緩和現象に依つて共鳴吸収を生じ、このために誘電率、透磁率共に複素表示を用いなければならない。此等を夫々 $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$, $\mu = \mu' - j\mu''$ として表わしておいた。マイクロ波領域に於ける ϵ と μ の同時測定法としては、これまで次の二つの方法が主として採用されて来た。第一の方法は空洞共振器を用いる方法である。この方法に於ては ϵ 或は μ の虚数部分及び実数部分を夫々空洞共振器の Q 値の変化並びに共振周波数の変化の測定に依つて分離し計算することが出来る。

Healy,⁽³⁾ Birnbaum,⁽⁴⁾ Okamura,⁽⁵⁾ Ogasawara⁽⁶⁾ 等が此の方法について論じ、貴重な結果を見出している。第二の方法は所謂短絡開放端法である。この方法では定在波比及び電圧極小の位置の変化の測定に依つて複素誘電率及び透磁率を同時に求めることが出来る。第二の方法の理論の中には何等特殊な仮定を含んでいないから、定在波比の精密測定が可能である限り本方式は信頼すべき正攻法と言つてよい。Birks,⁽⁷⁾ Oguchi,⁽⁸⁾ Mori⁽⁹⁾ 其他が此の方法について論じている。



第 1 図 短絡開放端法に於ける試料の位置

9000 MC 以上の周波数に於て第一の方法を使用する際には或る困難な制限が存在するために筆者は第二の方法を採用した次第である。此の測定理論の概要を次に述べる。

第 1 図に示す如く試料を H_{10} 波だけを通す

導波管の軸に垂直に隙間なく挿入する。導波管の短絡時及び開放時の規格化インピーダンスを夫々 Z_s, Z_0 とすると、試料部分の規格化インピーダンス Z_a 及び伝達常数 γ は次の如く表わされる。

$$Z_a = \sqrt{\frac{1 - (\lambda/\lambda_c)^2}{(\epsilon' - j\epsilon'')(\mu' - j\mu'') - (\lambda/\lambda_c)^2}} (\mu' - j\mu'') \dots\dots\dots (1)$$

$$\gamma = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{(\lambda/\lambda_c)^2 - (\epsilon' - j\epsilon'')(\mu' - j\mu'')} \equiv \alpha + j\beta \dots\dots\dots (2)$$

茲に λ は自由空間に於ける波長、 λ_c は導波管の遮断波長である。周知の如く

$$Z_s = Z_a \tanh \gamma l \dots\dots\dots (3)$$

$$Z_0 = Z_a \coth \gamma l \dots\dots\dots (4)$$

となる。茲に l は試料の長さを表わし、 Z_s, Z_0 は実験値から計算される量である

(3), (4) から次の関係式が得られる。

$$(Z_s/Z_0)^{\frac{1}{2}} = \tanh \gamma l = \tanh (\alpha + j\beta) l \equiv r e^{j\theta} \dots\dots\dots (5)$$

茲に r, θ は夫々左辺の複素数の絶対値及び位相角を表わす。(5) から

$$\alpha = \frac{1}{2l} \tanh^{-1} \frac{2r \cos \theta}{1+r^2} \dots\dots\dots (6)$$

$$\beta = \frac{1}{2l} \tanh^{-1} \frac{2r \sin \theta}{1-r^2} + \frac{n\pi}{2} \dots\dots\dots (7)$$

が得られる。(7) 式の整数は異つた厚みの二つの試料による測定値から決定される。

$$\text{今} \quad (\epsilon' - j\epsilon'')(\mu' - j\mu'') \equiv \epsilon_1 - j\epsilon_2 \dots\dots\dots (8)$$

$$(\mu' - j\mu'')^2 \equiv \mu_1 - j\mu_2 \dots\dots\dots (9)$$

と置くと、(8), (2), (6), (7) の各式から ϵ_1, ϵ_2 が計算出来る。更に (3), (4) から次の式が成立する。

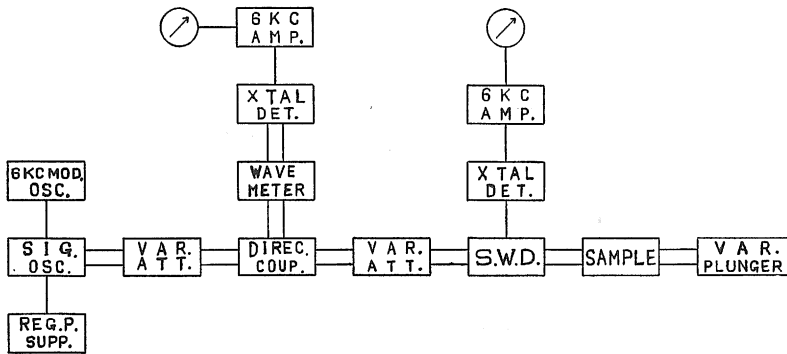
$$Z_s Z_0 = Z_a^2 \equiv a + jb \dots\dots\dots (10)$$

上式の左辺は測定値を代入することに依つて既知となるから a と b が求められ、従つて μ_1 及び μ_2 が得られる。そして (9) から μ', μ'' が求められ、此等の値を (8) に代入して ϵ' 及び ϵ'' が決定する。

IV. 測定装置

本実験に用いた装置の略図を第 2 図に示す。9300 MC, 24000 MC の両周波数に対して殆ど同様な装置を使用した。

使用発振器は Raytheon Klystron 2K33 及び Sylvania Klystron 2K25 である。此等の発振器を周波数 6 KC の矩形波で変調し、出力は狭帯域直線性増幅器で増幅した。定在波検出器の読みの精度が最後の結果に相当響くので、筆者は両周波数に対して島田理化学工業株式会社製の精密定在波検出器を使用した。検出器のプロープは screw micrometer に依つて導波管軸に沿つて移動し、目盛の読みは 24000 MC の場合は 1/100 mm, 9300 MC に対しては 1/10 mm



第 2 図 9300 MC 及び 24000 MC に於ける測定装置略図

まで読み取り得る。1/10 mm では粗過ぎて測定に相当困難を感じた。フェライト試料は何れも矩形で、厚みは 2 mm と 4 mm との二つを使用した。現在の実験の条件では skin depth は 10 mm よりも大きくなるから高周波磁場は試料全体に互つて一様と考えられる。発振器の出力は一定で而も周波数も不変である様に常に監視しなければならない。

V. 測定結果及び検討

A. 複素誘電率及び電気伝導率：

フェライトは元来半導体である。従つて其の電気伝導率は不純物の存在に依つて著しく左右される。Verwey, deBoer⁽¹⁰⁾ 等の説に依ると酸化半導体の電子伝導機構は同じ格子内に異なる原子価を持つ同種金属元素が共存することに深い関係があるものとして説明される。磁鉄鉱以外のフェライトに於ては二価の鉄イオンは鉄以外の二価の金属イオンで置き換えられている。従つて、この様なフェライトは本質的に絶縁物である。然し此等のフェライトも熱処理の途中の過程で不可避免的に混入する二価の鉄イオンの存在のために僅かながら電気伝導を示す。この様にフェライトの電気伝導はスピネル結晶中の同じ副格子に二価の鉄イオンと三価の鉄イオンが同時に存在することに基づくものとしてその一部を説明することが出来る。周波数の函数としては固有抵抗 ρ も ϵ も次に示す同じ形の緩和式に従つて変化するものと考えられる。⁽¹²⁾

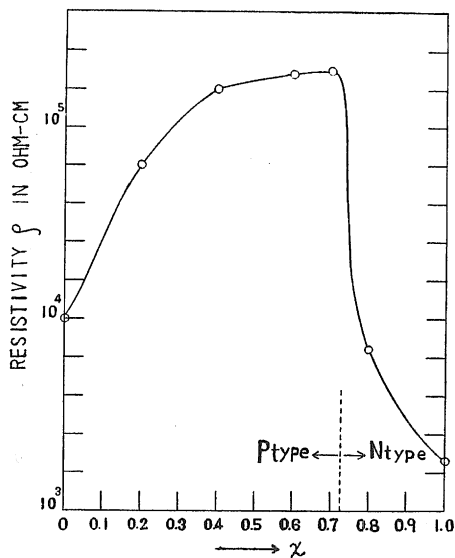
$$\rho = \rho_{\infty} + \frac{\rho_0 - \rho_{\infty}}{1 + \omega^2 T_p^2}, \quad \epsilon = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 T_{\epsilon}^2} \dots\dots\dots(11)$$

茲に ρ_0, ϵ_0 は直流による測定値、 $\rho_{\infty}, \epsilon_{\infty}$ は非常に高い周波数に於ける値、 T_p, T_{ϵ} は緩和時間を表わす。(11)式から直ちに分る様に非常に高い周波数に於いては、 ρ, ϵ は夫々一定値 $\rho_{\infty}, \epsilon_{\infty}$ に近づく。又第三図に示してある様に、 ϵ' の高周波に於ける上限は近似的に 10 に近づくものと考えられる。 σ の値については、其の高周波に於ける上限⁽¹³⁾ σ_{∞} は略々直流値の数倍になることが分つている。

Ni-Cd 系フェライトの直流固有抵抗の測定結果を第 3 図に示す。此の曲線から分ることは

Ni フェライトの固有抵抗は Cd フェライトを適当に固溶することによって増加させることが出来ることである。

第3図、第4図、第5図に示す通り、Cdの含有量が70%の組成の附近で ϵ' 及び ρ が急激に減少しているが、これは注目すべき事実である。大体の傾向としては、Cdの含有量 x が0から70%までの組成の試料では ϵ' は ρ と平行して増加し、 x が70%を越えると反対の傾向を示している。 ρ 曲線に於ける此の不連続的減少は P 型半導体に於ける正孔と N 型半導体に於ける負電

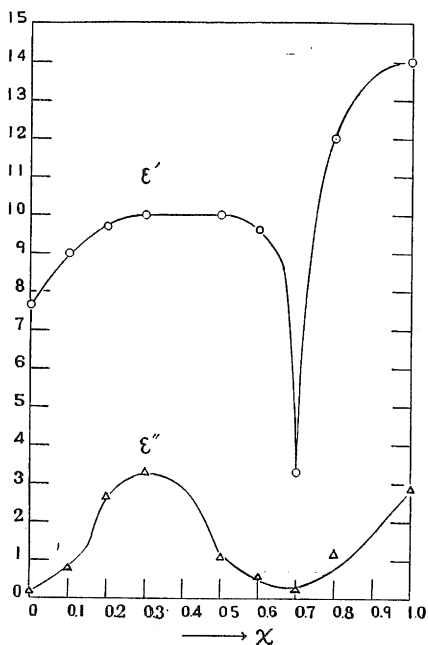


第3図 Ni-Cd系フェライトの直流固有抵抗

子との相殺効果に基

づく伝導機構⁽¹⁴⁾に依るものと考えてよい様に考えられる。此の考え方の理由としては、Cd-フェライト及び Zn-フェライトは共に非磁性スピネルに属し、N 型半導体であることが分つていること、又 Ni-Zn フェライトは約 25%以上の Ni 過剰の組成の領域で P 型を示すこと等を挙げる事が出来るよう。

尚、上示にした ρ と ϵ' の測定結果によつて誘電



第4図 24000 MC に於ける複素誘電率 $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$

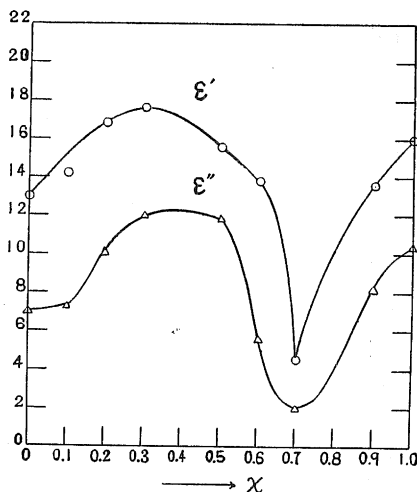
率 ϵ' は伝導電子と密接な関係を持つている

ことが確められたが、此の事実の立入つた説明は今後の研究に俟たねばならない。

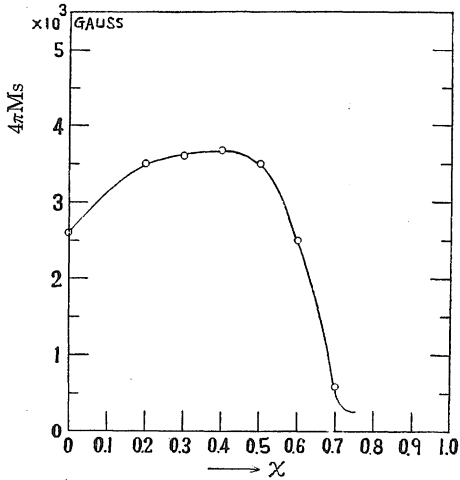
B. 複素初透磁率と磁気損失:

フェライトの磁性構造は 1948 年 Néel⁽¹⁵⁾ に依つて初めて解明され、フェリ磁性と名付けられた。

第6図から分ることは、第一に強磁性 Ni-フェライトに非磁性 Cd-フェライトを固溶することによつて却つて飽和磁気が増加すること、第二に Cd の含



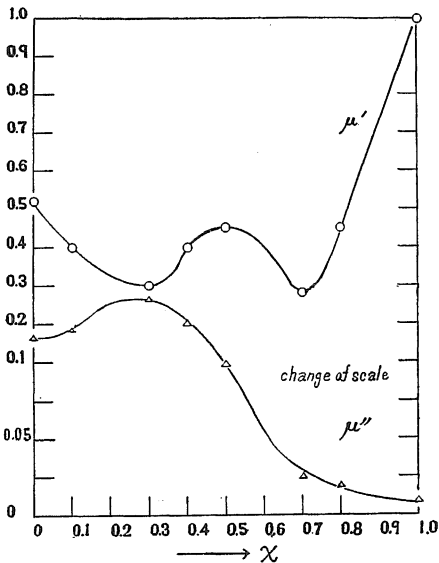
第5図 9300 MC に於ける複素誘電率 $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$



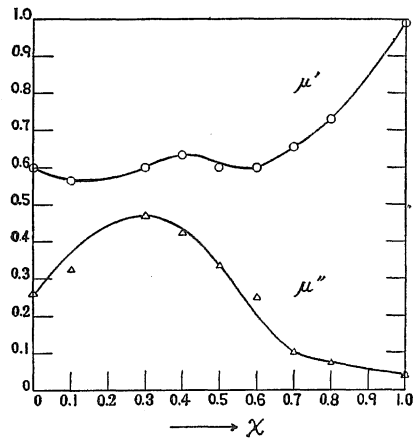
第6図 Ni-Cd系フェライトの飽和磁化
4πMs

有量が40%の組成の所で飽和磁化が最大となり、70%の所で急激に減少することである。第一の事実は所謂フェリ磁性の理論に依つて明快に説明される。第二の事実は Cd のイオン半径が Zn のイオン半径に比べて可成り大きいので、Ni-フェライトに Cd を固溶する時、Ni-Zn フェライトに比べて超交換相互作用が幾分早く減少するために Cd が40%の所で飽和磁化が最大となり、其の後比較的急激に減少するものと考えられる。兎に角、誘電率 ϵ' 、固有抵抗 ρ 、飽和磁化 M_s の三者が何れも Cd の含有率70%の組成の附近で飛躍的減少を示すことは著しい事実と言わねばならない。フェライトの電気的特性と磁性との間の関

連については、これまで其の研究の重要性が強調されているにも拘わらず、何等の研究も為されていない現状である。一般にフェライトは高い固有抵抗を持っているにも拘わらず、著しい強磁性吸収と大きな磁気損失を示す。此の共鳴吸収は各種の混合フェライトについて1947年⁽¹⁶⁾ Snoek に依つて初めて発見された現象で、自然共鳴(或は回転共鳴)と命名され、理論的説明も一応なされているが、完全なものではない。此の共鳴曲線の幅は非常に広いのが特徴である。即ち μ' 或は μ'' と周波数との関係を示す曲線は μ' がある周波数で最大となり、広い幅を示しつつ高い周波数側へ徐々に減少して行くために、広範囲に亘つて著しい μ' の分散が現われる。



第7図 24000 MC に於ける複素透磁率
 $\mu = \mu' - j\mu''$



第8図 9300 MC に於ける複素透磁率
 $\mu = \mu' - j\mu''$

第7図, 第8図に見る通り, Ni-Cd系フェライトに於ては, マイクロ波領域に於ける分散現象のために μ' は何れも1より小さくなり, $x=1.0$ の常磁性フェライト CdFe_2O_4 に於いて初めて1となる。24000 MC に於ける μ' 及び μ'' の平均値は夫々大体0.40及び0.35となり, 何れも9300 MC に於ける値よりも幾分小さくなつてゐる。マイクロ波領域に於けるフェライトの初導磁率を論ずる場合に, 渦流損失及び履歴損失は無視して差支えないが所謂残留損失が存在する。1 MC 以上の高周波に於ける残留損失としては回転共鳴, 磁壁の共鳴, 形状共鳴の三つの共鳴損失が一般に考えられる。現在の実験の場合には回転共鳴だけを考えればよい様に思われる。回転共鳴損失は内部異方性磁場内に於ける電子スピン回転によるエネルギー吸収に帰することが出来る。内部磁場の外に更に反磁場が存在する場合には共鳴条件及び透磁率の値は当然其の影響を受ける。この様な場合には最大共鳴周波数は⁽¹⁷⁾

$$\omega_r = \gamma(H_A + 4\pi Ms) \dots \dots \dots (12)$$

なる式で与えられる。茲に γ は磁気角運動量比, H_A は内部異方性磁場を表わす。自由電子の γ の値は 1.76×10^7 (sec, oersted)⁻¹ であり, H_A は通常 100 oersted 以下であるから $4\pi Ms$ に対して無視してよい。従つて現在の実験の場合, 磁性領域に於ける最大共鳴周波数 f_r は大体 10000 MC の附近に存在することになる。この理由によつて, 磁気損失(μ'')は 10000 MC より高い周波数領域に向つて減少すべきである。第7図, 第8図の結果は此の事実を示している。蓋し, 上述の 10000 MC とする周波数はマイクロ波利用の際に於ける最も重要な周波数領域の一つである。尚, 非常に幅の広い回転共鳴吸収のために, マイクロ波領域に於て, 高い値の μ' を持つたフェライト材料を得ることは困難であろう。然し, 上述測定結果の示す如く適当な混合フェライトは低損失マイクロ波減衰装置として利用出来ると考えられる。

IV. 謝 辞

最後に筆者は本研究に対して絶えず激励と有益な指導と援助を賜つた京都大学理学部高橋勲教授並びに実験測定の一部を担当して戴いた島根大学文理学部森弘助教並びに優秀なフェライト試料を供与して下さつた東京電気化学工業株式会社研究部の方々に対し衷心感謝申上げる次第である。尚, 本研究の一部は文部省科学研究助成金に依つて行われたことを附記する。

文 献

- (1), (2) Sholid-State Electronics, Proc. I. R. E., 43, (1955), Dec. Advances in Electronics and Electron Physics, Vol. 2 and 4 Academic Press Ing. (1954)
 Snoek, J. L., New Developments in Ferromagnetic Materials, Elsevier (1949)
 Reviews of Modern Physics, 25, I, (1953), Jan.
 Ferrites Issue; Proc. I. R. E., 44, 10 (1956)
- (3) Healy, D. W., Phys. Rev. 86, 1009 (1952).

- (4) Birnbaum, G. J., *A. Phys.*, 20, 817 (1949)
- (5) Okamura, T., Fujimura, T. and Date, M., *Bulletin of the Research Institute for Scientific Measurements Tohoku Univ.* Vol. 3. No. 2 (1952)
- (6) Ogasawara, N., *Rev. of E. E. J.*, 74, 795, (1954), Dec.
- (7) Birks, J. B., *Proc. Phys. Soc.*, 60, 282 (1948)
- (8) Nishioka, A., Oguchi, *Reports of the Research Institute of Communication of Japan*, No. 277(1952), Dec.
- (9) Mori, H., *Bulletin of the Shimane Univ. (Natural Science)*, No. 6. (1956) p. 34.
- (10) Verwey, E. J. W., and deBoer, J. H., *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, Vol. 55 (1936) p. 531.
- (11) Verwey, E. J. W., and Haayman, P. W., *Physica*, 8 (1941) p. 979. Verwey, E. J. W., and Haayman, P. W., *Philips Research Report*, Vol. 5, (1950) p. 173.
- (12) Koop, C. G., *Phys. Rev.*, 83, 121 (1951)
- (13) Smit, J. and Wijn, H. P. J., *Advances in Electronics and Electron Physics*, Vol. 4. P. 119 (1955)
- (14) Van Uitert, L. G., *Jou. Chem. Phys.* 23. (1955) P. 1183.
- (15) Néel, L., *Annales de Physique, Paris*, Vol. 3. (1948) p. 139.
- (16) Snoek, J. L., *Nature*, 160 (1947) P. 90; *Physica*, 14 (1948) p. 207.
- (17) Polder, D. and Smit, J., *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 25, No. 1. (1953). p. 89.