

|             |                                                                                                                            |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名         | 岩 内 幸 蔵<br>いわ うち こう ぞう                                                                                                     |
| 学 位 の 種 類   | 理 学 博 士                                                                                                                    |
| 学 位 記 番 号   | 論 理 博 第 382 号                                                                                                              |
| 学位授与の日付     | 昭 和 47 年 3 月 23 日                                                                                                          |
| 学位授与の要件     | 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当                                                                                                    |
| 学 位 論 文 題 目 | <b>Dielectric Properties of Fine Particles of <math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math> and Some Ferrites</b><br>(フェライト微粒子の誘電的性質) |
| 論文調査委員      | (主 査)<br>教授 小泉直一 教授 高田利夫 教授 高木秀夫 教授 水渡英二                                                                                   |

### 論 文 内 容 の 要 旨

固体微粒子の構造および物性に関連して相変化や磁気的な性質については多くの研究があるが、そのほとんどが一個の粒子は構造や組成が均一であるとして現象の説明がなされてきた。申請者はフェライト微粒子の内部における不均一構造の可能性を考え、他の方法では検出が困難なフェライト微粒子内の組成の不均一性を誘電的研究によって明らかにすることを目的とした。一般に誘電率および導電率が異なる二種類の物質の混合系は界面分極を生じ、Maxwell-Wagner 型緩和を示す。フェライトは  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの存在によって導電率が著しく増大するから、誘電的性質とくに緩和現象を解析することによって  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの分布、すなわち組成、構造の不均一性を推定することが可能である。

申請者は  $\alpha$  型酸化鉄  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  および  $\gamma$  型酸化鉄  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、マグネタイト  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、その他 Zn, Mn を含む多種類のフェライト微粒子を種々の方法で作成し、その形状、組成の明確なものを誘電的研究の対象とした。これらの微粒子を電極間に加圧充填した後、真空中で吸着水を除去した系について、周波数域 20Hz~1MHz、温度範囲  $-195\sim+200^\circ\text{C}$  にわたり誘電率および導電率等誘電特性に関する広汎な研究を行なった。その結果これらのフェライト類を誘電緩和を示さないものと緩和現象を示すものとに分類した。前者は均一な  $\text{Fe}^{3+}$  イオンのみの酸化物  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  および  $\text{Fe}^{2+}$  イオンを含まない Zn, Mn のフェライト類であり、後者は  $\text{Fe}^{2+}$  イオンが存在すると考えられる  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  固溶体および Zn, Mn を含むフェライト類であることを明らかにした。

$\text{Fe}^{2+}$  イオンの存在は電子のホッピングによって導電性を高め、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の場合のように酸化物としては極めて低い抵抗値を与える。従って  $\text{Fe}^{2+}$  イオンを含むフェライト微粒子が示す緩和現象は  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの偏在による電気特性の不均一性に基因する Maxwell-Wagner 型緩和であると考えている。申請者の用いたフェライト微粒子は大きさ  $0.1\sim 10\mu\text{m}$  の粒子径、形状の均一な試料であり、 $\text{Fe}^{2+}$  イオン濃度が粒子間で著しく相違するとは考えにくい。従って各粒子は空気酸化により表面と内部とに  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの濃度差があり、表面ほど  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの濃度が高く、粒子は高抵抗の殻をもつ構造であると考えている。従

って導電率が粒子の表面と内部で相違し、電気的不均一構造による界面分極の緩和がフェライト微粒子の緩和であると推論した。

さらにこの緩和現象における複素誘電率の周波数依存性を Maxwell-Wagner の層状模型によって解析し、 $\text{Fe}^{3+}$  イオン濃度の高い高抵抗殻の体積分率を求めた。その結果実効的には約  $100\text{\AA}$  程度の厚みに相当すると考えている。フェライト焼結体の誘電緩和については空孔による双極子緩和説もある。しかし双極子説をとれば、空孔濃度によって緩和強度は増加するであろうが、緩和時間には著しい変化はないはずである。申請者の用いたフェライト類については緩和時間は種類によって大きく変化するが、緩和強度には著しい変化は現われていない。このような結果から微粒子内の不均一構造による緩和であろうと解釈している。

参考論文その 1 は  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  等電気的特性の異なる微粒子混合系における界面分極の緩和と成分微粒子の電気的特性との相関を論じたものである。参考論文その 2 は  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  微粒子の誘電的性質と粒子の生成条件および不純物イオンの影響との関係を系統的に研究したもので、その 1 とともに主論文の研究の基礎となるものである。参考論文その 3 は亜鉛単結晶を融液から生成し、結晶成長と結晶の完全性を X 線廻折より研究したもので結晶成長の優先方向、不純物による結晶の不安定性等を論じたものである。参考論文その 4 は錫の薄膜状単結晶を溶融状態から特殊な条件下で作り、転位や亜境界のない単結晶が得られることを論じたものである。

## 論文審査の結果の要旨

フェライトの電気的特性は焼結体についてはかなり研究がなされ、フェライトの種類によっては著しい誘電緩和が現われる場合が知られている。Koops はニッケル亜鉛フェライトの誘電緩和現象は焼結体の結晶粒と粒界とにおける導電率の相違に起因する不均一系の界面分極の Maxwell-Wagner 型緩和であると解釈している。申請者は X 線回折や磁気的性質については組成、構造が均一であると考えられているフェライト微粒子においても、不均一な構造が存在する可能性を考え、他の方法では検出が困難なフェライト微粒子内の価数の異なる Fe イオンの分布の不均一性を誘電的研究によって追求した。

申請者は  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  および  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  その他 Zn, Mn を含む多種類のフェライト微粒子を種々の方法で作成し、電子顕微鏡、X 線等によってその形状、組成を確めたものを研究の対象とした。これらの微粒子を電極間に加圧充填した後、真空下で残存する吸着水を除去した系について、周波数  $20\text{Hz} \sim 1\text{MHz}$  温度域  $-195 \sim +200^\circ\text{C}$  にわたり、誘電的性質に関する詳細な研究を行なった。その結果これらのフェライト類を誘電率および導電率が周波数依存性を示さないものと著しい依存性すなわち誘電緩和を示すものとに分類した。前者は  $\text{Fe}^{3+}$  イオンのみの酸化鉄  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  および  $\text{Fe}^{2+}$  イオンを含まない Zn, Mn フェライト類であり、後者は  $\text{Fe}^{2+}$  イオンが存在すると考えられる  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  固溶体および Zn, Mn を含むフェライト類であることを明らかにした。

$\text{Fe}^{2+}$  イオンの存在は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の場合のように電子のホッピングによって極めて低い抵抗値を与える。 $\text{Fe}^{2+}$  イオンを含むフェライト微粒子が緩和現象を示すのは  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの分布が一様でなく、偏在による界面分極のためであると考えている。すなわち誘電率は  $\text{Fe}^{2+}$  濃度にはあまり影響されないが、導電率

は著しく変化し、微粒子内の電気的特性の不均一構造による Maxwell-Wagner 型緩和であると考えている。申請者の用いたフェライト微粒子は大きさ  $0.1\sim 10\mu\text{m}$  の粒子径、形状の均一な試料であり、粒子によって  $\text{Fe}^{2+}$  イオン濃度が著しく相違することは考えにくい。むしろ各粒子は生成過程における空気酸化により表面と内部とに  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの濃度差が生じ、表面ほど  $\text{Fe}^{3+}$  イオン濃度が高く、粒子は高抵抗の殻をもつ構造であると考えられる。すなわち表面と内部とで異った導電率をもち、電気的不均一構造による界面分極の緩和がフェライト微粒子の緩和であると推論した。

さらにこの緩和現象における複素誘電率の周波数依存性を Maxwell-Wagner の層状模型によって解析し、 $\text{Fe}^{3+}$  イオン濃度の高い高抵抗殻の体積分率を求めた結果、実効的には約  $100\text{\AA}$  程度の殻に相当すると考えている。これはフェライト微粒子の生成過程から考えて妥当な考察である。またこのような構造の不均一性は X 線廻折等では検知できなかった現象である。フェライト焼結体の誘電緩和については空孔による双極子緩和説もある。しかし双極子説をとれば、空孔濃度を増せば緩和強度は増大するが、緩和時間には著しい変化はないはずである。本論文のフェライト類については緩和時間は種類によって大きく変化しているが、緩和強度には著しい変化は現われていない。従って微粒子内の不均一構造による緩和であると解釈の方が矛盾がないと考えられる。このように申請者の主論文は他の方法では検知が困難なフェライト微粒子内の価数の異なる Fe イオンの不均一分布を明らかにした点に意義がある。

参考論文その 1 およびその 2 は  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  の微粒子の混合系に関する誘電的性質および生成条件が  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の誘電的性質に及ぼす影響を系統的に研究したもので主論文の基礎となる価値ある研究である。参考論文その 3 およびその 4 は金属単結晶の結晶成長、結晶の完全性等を X 線的に研究した有意義な成果である。

以上のように申請者が行なった種々の酸化鉄およびフェライト類の微粒子に関する広汎な誘電的研究は微粒子物性の分野およびフェライトの電気的特性の研究発展に寄与するところが少なくなく、主論文、参考論文を通じて豊富な知識および優れた研究能力をもっていることを認めることができる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。