- (4) 打波 衛, 長沢 博: 物性, **14**(1973), 9.
- (5) J.D. McClelland: Acta Met., **2**(1954), 406.
- (6) 永井 武, 辺見善三, 坂本光雄, 幸田成康: 金属学会誌, **36**(1972), 564.
- (7) M. D. Daybell and W. A. Steyert: Phys. Rev. Letters, **20**(1968), 195.
- (8) W. Kierspe: Z. Metallk., **58**(1967), 895.
- (9) C. F. Eagen and S. Legvold: Phys. Rev., B **6**(1972), 1830.
- (10) G. T. Rado and H. Suhl, eds., *Magnetism V*, Academic Press, New York, (1973), Chaps. 1 and 4.
- (11) 佐藤史郎, 永田公二: 金属学会誌, **33**(1969), 1155.
- (12) W. D. Weiss: Z. Metallk., **58**(1967), 909.
- (13) 小暮 政, 久米 潔, 長沢 博: 日本物理学会講演予稿集, 1968年10月.
- (14) M. D. Daybell, W. P. Pratt, Jr. and W. A. Steyert: Phys. Rev. Letters, **22**(1969), 401.
- (15) S. Legvold et al.: Solid State Commun., **16**(1975), 477.

プラズマジェット溶射法によるフェライト膜の作製とその特性*

前 田 弘** 土 方 政 行**
北 原 繁** 森 本 一 郎**

Hiroshi Maeda, Masayuki Hijikata, Shigeru Kitahara and Ichiro Morimoto : Preparation and Microstructural and Magnetic Properties of Ferrite Films Deposited by Plasma Jet Spraying Process. Plasma jet spray deposition was applied to the preparation of a few spinel type ferrite films, such as Mn-Zn, Mg-Zn, Mn-Mg ferrite, on alumina substrates. The optimum deposition conditions were studied under which the films as deposited agree with bulk material in properties, and were also studied on the deciding microstructural factor affecting magnetic properties of the films. The results obtained are summarized as follows.

The properties of films depend largely on the substrate temperature during deposition and little on the spraying conditions such as the operating current, the deposition period, and the distance between a plasma jet torch nozzle and substrate. In the films deposited on a non-heated substrate, a large amount of a Wüstite structure phase (Fe Mg) O, FeO exists, and so the saturation magnetization is considerably smaller than bulk values. Annealing in oxygen atmosphere at 900°C results in a perfect recovery from both these structural and magnetic faults. While coercive force, H_C , decreases rapidly to about 20 Oe, as the annealing temperature rises above 900°C.

On the other hand, in the films deposited on a heated substrate, H_C decreases almost linearly with rise in substrate temperature and reaches a value of 1.5 Oe above 1200°C, which is much small compared with that in the case of annealing. Therefore, it is advisable to heat the substrate at about 1200°C in order to get almost the same magnetic properties of the film as deposited as those of bulk materials.

The roughness of film surface also shows the same tendency as H_C . No difference between films and bulk materials is recognized in the other microstructural properties. Namely, the deciding microstructural factor affecting the magnetic properties is smoothness of the film surface which is achieved only by heating substrates during deposition.

In the case of ferrite including zinc, a large amount of zinc content volatilizes during deposition.

(Received August 6, 1975)

I. 緒 言

磁性フェライトは薄膜化の最近の電子機器の集積化にと
もない、強く望まれている。例えば、オルソフェライトや
ガーネット型フェライト単結晶膜が電子計算機のファイル
メモリーとして有望であることから、物性、応用の両面か
ら広く研究されている。その他に、フェライト多結晶厚膜

をマイクロ波素子、微小インダクタンス、電波吸収体など
に利用しようとする気運も高まっている。従来、フェライ
ト多結晶膜の研究はそれほど多くなく、スパッタリング
法⁽¹⁾⁽²⁾、フラッシュ法⁽³⁾、真空アーク蒸着法⁽⁴⁾、真空蒸着
法⁽⁵⁾などでその作製が試みられ、良い特性の膜も得られて
いる。しかし、特性のばらつきが小さく、実用に供し得る
膜の作製には成功していない。この難問を解決する一方法

** 金属材料技術研究所(National Research Institute for Metals, Tokyo)

* 1973年10月金属学会福岡大会および1975年4月金属学会東京大会に発表

として、プラズマジェット溶射法が注目されてきた。その理由は、プラズマジェット溶射法が緻密で、結合の強い厚膜を容易に作り得るすぐれた特徴をもっていることによる。Harris らはプラズマジェット溶射法で若干のフェライト膜を作製し、その特性を報告している⁽⁶⁾。一方、杉本らは酸化性雰囲気中で溶射できる装置を用い、各種のフェライト膜を作製し、この試料の磁気特性から雰囲気的重要性を強調している⁽⁷⁾。いずれの場合においても、特性の良好な膜を得るためには、適当な熱処理を必要とする。この点を解決するには、フェライト溶射膜においても、他の磁性薄膜と同様に、膜の構造と磁性との関連性を詳細に検討する必要があるが、現在まではほとんどなされていない。

したがって、本研究では、試料として溶射雰囲気に敏感なスピネル型フェライトを選び、通常用いられているアルゴンを作動ガスとするプラズマジェット溶射装置を用いて、溶射条件の異なる種々の膜を作製し、溶射されたままの状態でバルクに近い良質なフェライト膜を作製するための溶射条件を、その膜の表面状態、結晶構造、組成などから明らかにし、磁性との関連を調べる。

II. 実験方法

Fig.1 には使用した溶射装置の概略図を示す。この装置は主としてプラズマジェット・トーチ、粉末送給および下地基板保持装置の三部から構成されている。トーチは米国プラズマダイナ社製プラズマトロン SG-1B 型で、作動ガスとしてアルゴンを使用した。また、粉末の供給は浮遊送給法で行なった。この方法は、容器の下部から挿入されるガスによって内部の粉末を浮遊させ、一定の高さの位置に浮遊している粉末を送給ガスにのせて輸送するようにしたもので、ほぼ一定の大きさの微細な粉末を連続的に送給することができる。このような微粉末を送給できる方法は表面の平滑で緻密な膜を作製するためには不可欠の条件となる。もちろん、通常の粉末送給方法ではこれを達成することは不可能に近い。膜の下地には IC 用焼結アルミナ基板 (20 mm 角、厚さ 0.5 mm) を用いた。下地基板の加熱はプラズマジェットで行ない、基板が所定の温度にはほぼ平衡に達したのち、トーチのジェット中に粉末を送給して溶射した。そのため、溶射中に基板の温度上昇はあまり認められ

なかった。とくに、基板を加熱させない場合には、アルミニウム製回転円板 (直径 200 mm) の周辺に基板を保持し、これを回転させつつ溶射した。この場合、溶射されている時間とされていない時間の比を約 1/30 にとり、基板の温度上昇を防止した。

溶射条件は、作動および粉末送給用ガスとしてアルゴンを用い、その流量をそれぞれ 30 l/min および 5 l/min に一定し、作動電流を 200~800 A (電圧はいずれも約 28 V)、トーチと基板の距離を 40~90 mm、溶射時間を 1~3 min とし、基板温度を室温 ~1300°C の範囲に変えた。溶射速度は約 5 μ /min である。

本実験に用いたフェライト粉末は乾式法で作成した Mn-Zn、Mg-Zn および湿式法で作成した Mn-Mg フェライトで、その組成を Table 1 に示す。

Table 1 Chemical compositions of ferrite powder used.

	Composition (wt%)							Particle size	
	Fe	Zn	Mn	Mg	Ni	Cu	O		
Mn-Zn	37.8	10.4	25.3	—	—	—	26.5	<40 μ	Dry
Mg-Zn	33.5	17.6	0.5	14.3	2.3	0.6	31.2	<40 μ	Dry
Mn-Mg	23.5	—	26.9	18.0	—	—	31.6	0.05 μ	Wet

溶射したフェライト膜については、その結晶構造を X 線回折、表面状態を電子顕微鏡、局部的組成を X 線マイクロアナライザーで調べた。また、膜の磁性は試料振動型磁力計、B-H ループトレーサーを用いて測定した。さらに、基板を加熱しないで溶射した膜については、酸素雰囲気中 1300°C 以下で 30 min の熱処理を施し、測定に供した。

III. 実験結果

1. 溶射条件

良好な磁気特性を得るための最適溶射条件は保磁力 H_c で決定した。Fig.2 は種々の作動電流で溶射した Mn-Mg フェライト膜の保磁力におよぼす基板温度の影響を示す。この図からわかるように、保磁力は作動電流にあまり依存せず基板温度の上昇とともにほぼ直線的に減少し 1200°C 以上で 1.5~2.0 Oe になる。溶射したままのフェライト膜の特性は、ほぼ溶射中の基板温度によって一義的に決定されるといえる。試みに H_c と作動電流、溶射時間、基板とトーチとの距離などの条件との関連性について検討しても明らかな相関関係は認められない。さらに基板を加熱して溶射すると、基板と膜との密着力が増し、数 mm 程度の厚い膜でも基板から剥離しない。基板を加熱しない場合には、20~30 μ 以上の膜厚になると剥離を起こす。

2. 膜の組成

フェライト膜の組成を X 線マイクロアナライザーで分析した結果、Fe、Mn、Mg に関しては、1000°C 以下に基板

Fig.1 The schematic diagram of plasma jet spraying process.

Fig. 2 Coercive force, H_c , as a function of substrate temperature during deposition with different operating currents for Mn-Mg ferrite films.

を加熱した場合、膜の局部的組成変動が認められるが、その平均値は原料粉末に比較して変っていない。これに反して、Zn量は、Mn-Znフェライトでは10.4%が2.0%に、Mg-Znフェライトで17.6%が4.7%になり、溶射中にZnが大量に飛散することを示す。一方、酸素に関しては、直接、分析をおこなっていないがX線回折の結果から推察すると、基板を加熱しないで溶射した膜では酸素がかなり欠乏状態になっており、溶射中にかなり還元されてしまうといえる。基板を加熱して溶射した膜(以後加熱基板膜と呼ぶ)ではこのような酸素の欠乏は認められなくなる。

3. 膜の構造

Fig. 3には基板を加熱せず Mn-Zn, Mg-Zn, Mn-Mg フェライトを溶射したままの膜と、溶射後酸素雰囲気中 900あるいは1100°Cで30 min 熱処理を施した膜(以後熱処理膜と呼ぶ)のX線回折図形を示す。いずれのフェライト膜においても、溶射したままの状態では、スピネル相以外にかなり強いWüstite相の回折線が認められる。これらのWüstite相は、ShiraneらによるWüstiteの格子定数を参考にすると⁽⁸⁾、Mn-Znフェライトでは FeO 、Mg-Zn, Mn-Mgフェライトではそれぞれ $(\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.8})\text{O}$ 、 $(\text{Fe}_{0.6}\text{Mg}_{0.4})\text{O}$ に近い組成をもつものと推定される。これらの還元状態にある膜は700°Cの熱処理ではWüstite相の痕跡が認められるが、これが900°C以上になるとWüstite相の回折線は完全に消滅し、スピネル相の回折線のみが認められるようになる。しかし、Mn-Znフェライトでは1000°C以上になると多量の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ の析出が、また、Mg-Znフェライトでは少量の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の析出が認められ、バルクで報告されている結果と一致している⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

Fig. 4には基板の温度を変えて溶射した Mn-Mg フェラ

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of ferrite films, as deposited on non-heated substrates and annealed for 30 min in oxygen atmosphere

(a) Mn-Zn, as deposited, (b) Mg-Zn, as deposited, (c) Mn-Mg, as deposited, (d) Mn-Mg, annealed at 900°C, (e) Mn-Mg, annealed at 1100°C.

The signs S and W show the spinel and Wüstite structures respectively.

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the Wüstite(200) and spinel(400) reflections for Mn-Mg ferrite films, as deposited on substrates heated at various temperatures. (a) non-heated, (b) 700°C, (c) 810°C, (d) 900°C, (e) 1020°C, (f) 1140°C, (g) 1200°C

イト膜のスピネル相(400)回折線近傍の回折図形を示す。基板温度が800°C以下の場合には、基板を加熱しないで溶射した膜と同様 Wüstite 相の痕跡が認められるが、これが800°C以上になると、スピネル相の回折線のみになり、回折線の対称性も良くなる。さらに、800°Cを越えると回折線の半値幅はFig.5に示すように、基板温度の上昇とともに、急激に小さくなり、1000°C以上でほぼ一定になる。一方、回折角 2θ は漸次高角度側に移行し、1000°C以上で一定になる。これと同様の傾向が熱処理膜にも認められる。

Fig.5 Half-width, b , and diffraction angle, 2θ , of spinel (400) reflections as a function of substrate temperature during deposition for Mn-Mg ferrite films.

Photo.1 は700°C加熱基板膜の金属顕微鏡写真を示す。X線回折線の非対称性から予想されるように、組織はかなり不均一になっている。これらの試料はX線マイクロアナライザーで分析すると、若干のMgに富むWüstiteの領域を別にして、スピネル相領域の中でFeと(Mg+Mn)の不均一分布が認められる。Feの組成は基板加熱温度700°C近傍で14%，900°C近傍で3.1% Table 1の値からずれる。

Photo.1 Optical micrograph of a Mn-Mg ferrite film deposited on the substrate heated at 700°C.

る。しかし、これが1000°C以上になると、組成変動は認められない。したがって、回折線の半値幅の変化は主として組成変動によるものと考えられる。

一般に加熱基板膜には結晶に配向が認められる。Table 2には各回折線の強度比を示す。基板を加熱しないで溶射した膜にはほとんど配向性が認められず、1100°Cの熱処理膜でも回折線の強度比はASTMカードの値にはほぼ等しい。しかし、加熱基板膜では(400)、(511)回折線の強度が(311)の強度に比較して非常に大きく、これは(100)面およびそれに近い面が膜面に平行に成長していることを示す。また、回折角、 2θ 、70~140°の回折線を用いて格子定数を決定した結果、Mn-Mgフェライト溶射膜の格子定数は8.43 Åとなる。

Table 2 The ratio of the intensity of various diffraction lines to that of a(311) line for Mn-Mg ferrite films as deposited on the heated substrate and annealed at 1100°C after deposited on the non-heated substrate.

I_{hkl}/I_{311}	Ferrite films on high temp. Sub.	Ferrite films on R.T. Sub. annealed at 1100°C	by ASTM Card
220	15-30	30	35
311	100	100	100
400	100-300	30	25
511-333	50-180	35	35
440	20-40	40	40

Photo.2には基板の温度を変えた加熱基板膜の表面状態の走査電子顕微鏡写真を示す。基板を加熱しないで溶射した膜では表面の凹凸が大きく、深く、さらに膜中に無数の微細な割れが認められる。しかし加熱基板膜では表面の凹凸が基板温度の上昇とともに減少し、1000°C以上になると表面の平滑が良くなり、**Photo.3**の電子顕微鏡写真に示すように、1200°C以上になると結晶成長過程でよく見られる微細なステップのみが認められる緻密な膜が形成される。一方、熱処理膜は、溶射したままの状態に比較して、凹凸の先端の部分が丸みを帯び、全体に表面が平滑になり、膜の内部がかなり緻密な状態になっているものと考えられる。しかし、加熱基板膜のような表面が平滑で、かつ緻密な膜は熱処理によっては作り得ないことがわかる。

4. 膜の磁性

Fig.6にはMn-Mgフェライト熱処理膜の保磁力 H_c および飽和磁化 σ と熱処理温度との関係を示す。溶射したままの膜の飽和磁化はバルクの値(36.0 emu/g)に比較して非常に小さい。これに熱処理を施すと、飽和磁化は熱処理温度の上昇とともに高くなり、800°Cでバルク値近傍に達する。保磁力は、800°Cまで温度の上昇とともに、増大の傾向を示すが、800°Cを越えると温度の上昇とともに減少する。その値は、1200°Cで熱処理をした場合、20 Oeである。一方、加熱基板膜の保磁力は、Fig.2に示すように、

Photo. 2 Scanning electron micrographs of the film surface structure of Mn-Mg ferrite films as deposited at various substrate temperatures and annealed at 1100°C for a film on the non-heated substrate.

(a) non-heated (b) 840°C, $H_C=20$ Oe (c) 1000°C, $H_C=8$ Oe (d) 1200°C, $H_C=3.5$ Oe (e) 1300°C, $H_C=2$ Oe (f) annealed at 1100°C, $H_C=20$ Oe

Photo. 3 Carbon replica electron micrographs of the film surface structure of Mn-Mg ferrite films deposited at various substrate temperatures above 1000°C.

(a) 1020°C, (b) 1200°C, (c) 1300°C

基板温度の上昇とともに小さくなり、1200~1300°Cで約1.5 Oeに達しバルクの値(0.68 Oe)⁽¹¹⁾に近づく。当然、全ての膜で、飽和磁化はバルクの値に等しい。

IV. 考 察

Harris らはプラズマジェット溶射によって作製した Mn-Mg フェライト膜に、Wüstite (MgO) 相が混在し、良好な磁気特性を得るために、酸素雰囲気中で膜を再加熱し、Wüstite を酸化させスピネル化させる必要のあることを指摘している⁽⁶⁾。本研究でも基板の温度が比較的低い場合には、Harris らの結果と同様に膜中に Wüstite の存在が確認され、再加熱を必要とする。このような再加熱は実用化

の場合、膜の作製工程を複雑にする。これを解決するため、杉本らは酸性雰囲気中でのフェライト膜のプラズマジェット溶射を試みている⁽⁷⁾。従来の研究においても基板の加熱が行なわれているが、下地基板の温度が膜の特性におよぼす影響については詳細な検討がなされなかったために、下地基板加熱の重要性が見落されてきた。本研究で下地基板温度の重要性を確認した。すなわち、溶射したままの状態ではバルクと同じ良好な磁気特性 (H_C) を得るためには、1200°C 以上に基板を加熱して溶射する必要がある。これによって膜は、均一なスピネル相になり、局部的組成変動もなくなり、さらに、その表面も滑かで緻密になるためと考えられる。

Fig. 6 Saturation magnetization, σ , and coercive force, H_c , as a function of annealing temperature for Mn-Mg ferrite films deposited on the non-heated substrates.

フェライトの構造は作製する雰囲気、酸素圧、温度に敏感に影響されることが良く知られている。したがって、フェライト膜の作製においても、温度や酸素圧などを考慮する必要がある。すなわち、プラズマジェット中でフェライトが熔融状態になっている時も、これが基板に溶射されて凝固し、さらに、室温まで冷却する過程においても、スピネル相を生ずる安定な状態が保持されねばならない。プラズマジェットで熔融されたフェライト粒子はかなり還元された状態にある。このことは基板を加熱しないで溶射した膜に Wüstite 相が見られることから明らかである。大気中でのプラズマジェットはノズル出口よりの距離が大きくなるにしたがって周囲の空気を激しく巻き込み、基板近傍ではかなりの酸素を含んだ雰囲気となっている⁽¹²⁾。したがって、熔融粒子が基板に付着した時スピネル相になるためには、基板近傍の雰囲気中でスピネル相が安定に存在する温度に基板を保持する必要がある。基板の加熱はこの条件を満足させると同時に、熔融粒子が基板に付着してもすみやかに凝固せず、熔融に近い状態を一時保つため、表面が平滑で、かつ、緻密な膜を形成することを可能にする。しかし、基板温度が比較的低い場合には、イオンの固体内拡散が十分におこなわれないために膜の組成が不均一となる。膜のこのような構造的因子は保磁力のような構造敏感な磁性に著しい影響をおよぼす。一般に、薄膜の保磁力は膜の結晶構造の変化、局部的組成変動、表面の凹凸、内部の緻密さなどの要因に支配される。したがって、プラズマジェット溶射によって形成されるフェライト膜の特性は、いずれの要因に大きく依存するかを断定することは簡単でない。しかし、定性的には、これらの要因のうち表面の凹凸や内部の緻密さが比較的重要な要因となることが次のような実験結果から考察される。プラズマジェット溶射膜では、ある程度の大きさの熔融粒子が基板に付着しさらに積層し

て膜が形成されるので、膜の表面の凹凸と内部の緻密さとは密接な関係を持ち、表面の平滑な膜ほど緻密といえる。(1) 基板を加熱しないで溶射した膜を 900°C 以上で熱処理をすると、加熱基板膜と同様に、スピネル相のみになり、局部的組成変動も消滅するにもかかわらず、 H_c の大きさは加熱基板膜に比較して、20~100 Oe と大きい。これは Photo. 2 からわかるように、熱処理膜の表面の凹凸が加熱基板膜のそれと比較して非常に大きいこととよく対応している。(2) Fig. 6 からわかるように、熱処理膜は構造や磁性がバルクの値に回復したのちも、熱処理温度の上昇とともに保磁力が低下する。さらに Fig. 7 には Mn-Zn, Mg-Zn フェライト熱処理膜の熱処理温度と飽和磁化 σ および保磁力 H_c との関係を示す。これらの膜は高温で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ が析出するにもかかわらず(σ の低下はこの析出に原因する), Mn-Mg と同様に、保磁力が熱処理温度の上昇とともに低下する。これは熱処理によってイオンの固体内拡散が進行し、膜の表面粗さが小さく、内部が緻密になるために起るものと考えられる(Photo. 2)。このような理由から、保磁力におよぼす最も重要な因子として表面の凹凸が考えられる。もちろん表面の凹凸は比較的特性の良い膜において重要な役割を演じるものであり、基板を加熱しないで溶射した膜のように構造が著しく変わっている時には、構造変化も重要な因子となる。さらに、その膜を熱処理すると保磁力が増大するのは、酸素の侵入によるスピネル化の過程において、組成の不均一性や内部応力が増大することに原因していると考えられる。

表面の凹凸の小さい膜をプラズマジェット溶射法で作製するためには、本研究で検討したように、基板温度を 1000°C 以上に加熱するか、または、超微粉を溶射材料として

Fig. 7 Saturation magnetization, σ , and coercive force, H_c , as a function of annealing temperature for Mn-Zn and Mg-Zn ferrite films deposited on the non-heated substrate.

用いるかである。しかし、後者の超微粉を凝集なしに送給することは不可能に近い。本研究で用いた浮遊送給法もこの条件を十分に満たしているわけではなく、粉末が浮遊している時すでにある程度の大きさに、さらに送給中にも凝集を生じる。また、基板を加熱しないで溶射した膜は Wüstite 相が析出し、良好な膜を得るためには熱処理を必要とする。

フェライトのプラズマジェット溶射膜に結晶配向が生ずるのは杉本らも指摘している⁽⁷⁾。この配向の際、基板温度を一定に保持しても、熔融粒子が付着することから、基板と膜の表面との間かなりの温度差、すなわち、膜の厚さ方向に温度勾配が生じ、熔融あるいは熔融に近い状態で膜の生成が行なわれるために生ずるものと考えられる。したがってこの配向の程度は膜中の温度勾配、膜の成長速度、膜厚などの要因に依存するため、定量的考察は今後の研究にまたねばならない。

V. 結 論

プラズマジェット溶射法によって種々なスピネル型フェライト膜をアルミナ基板に溶射し、構造、磁性ともバルクと一致する膜を作製するための溶射条件について検討した。また、それらの膜について構造(結晶構造、表面状態、組成)と磁性を調べ、磁性に影響をおよぼす要因について検討した。その結果は次のごとくである。

フェライト溶射膜の特性は溶射中の基板温度のみによって決定され、他の溶射条件、すなわち、作動電流、溶射時間、トーチと基板の距離などにほとんど影響されない。

例えば基板を加熱しないで溶射したフェライト膜にはスピネル相と Wüstite 相が混在し、飽和磁化はバルクの値に比較して小さい。これを 900°C 以上で熱処理をすると、構造、飽和磁化ともバルクのそれに回復する。この回復後も保磁力は熱処理温度の上昇とともに低下するが、その値は約 20 Oe と大きい。

一方基板を加熱して溶射すると 800°C 以上で膜の構造はスピネルー相となり、さらに 1000°C 以上になると局部的組成変動も消滅して均一な組織の膜が得られ、保磁力は基板温度の上昇とともにほぼ直線的に低下し、1200°C 以上で 1.5 Oe に達する。したがって、溶射したままの状態で良い特性を得るには下地基板の温度を約 1200°C にすることが望ましい。これらの特性はほとんど膜の表面の凹凸によって左右される。しかし Zn を含むフェライトの場合には、膜中の Zn 量は原料粉末よりもかなり欠乏状態になる。

文 献

- (1) E. Sawatzky and E. Kay: J. Appl. Phys., **39**(1968), 4700.
- (2) O. S. Loo, G. F. Sauter and W. J. Simon: J. Appl. Phys., **40**(1969), 5402.
- (3) 橋本 満, 能勢 宏, 木村 鍊一: 応用物理, **33**(1964), 550; **36**(1967), 13.
- (4) M. Naoe and S. Yamanaka: Japan. J. Appl. Phys., **10**(1971), 747, 真江正彦, 山口正恒, 安田 力, 中山俊一: 電気学会雑誌, **91**(1971), 139.
- (5) G. Suran and A. Heurtel: J. Appl. Phys., **43**(1972), 536.
- (6) D. H. Harris, R. J. Janowiecki, C. E. Semler, M. C. Willson and J. T. Cheng: J. Appl. Phys., **41**(1970), 1348.
- (7) M. Sugimoto, H. Tateno, S. Kojima and T. Ichimiya: *Digests of the Intermag Conference*, (1972, Kyoto), p. 16, 4.
杉本光雄, 館野晴雄, 望月 晃: 電子材料技術協会会報, **7**(1974), 35.
- (8) G. Shirane and D. E. Cox: Phys. Rev., **125**(1962), 1158.
- (9) P. I. Slick: *Ferrites, Proceedings of the International Conference*, July (1970, Japan), p. 81.
- (10) A. E. Paladino: J. Amer. Ceram. Soc., **43**(1960), 183.
- (11) J. B. Goodenough: Inst. Elec. Engrs., B 104 Suppl., **7**(1957), 400.
- (12) 蓮井 淳, 北原 繁, 福島 孟: 金属材料技術研究所研究報告, **8**(1965), 203.