ナノ結晶 Fe-M(M=Y, Ce)-O 膜の磁気特性と微細組織

Magnetic Properties and Microstructures of Nanocrystalline Fe-M(M=Y, Ce)-O Films

牧野彰宏・小島章伸

アルプス電気(株)新潟事業部, 長岡市東高見 1-3-5 (〒940)

A. Makino and A. Kojima

Materials R & D Dept., Alps Electric Co., Ltd., Nagaoka 940

Recently, Fe-based nanocrystalline soft magnetic alloys with high saturation magnetization (B_s) produced by melt-spinning and sputtering have been discovered. Most of these alloys are obtained by annealing amorphous phase, adding and consequently there is a limit to the B_s obtained by glass-forming elements. We have been studying soft magnetic alloy films with high B_s , which have nanocrystalline structures in an as-deposited state. In this paper, we describe the magnetic and structural properties of nanocrystalline Fe-M-O(M=Y, Ce) alloy films. Y or Ce and O elements in the films have a tendency to make the bcc grains finer in an as-deposited state, and also repress the growth of the grains in an annealed state caused by the existence of very fine oxide particles, less than 10 nm in size, containing Y or Ce. The highest B_s , μ_e at 1 MHz, and the lowest H_c values reach 1.95 T, 1200 and 0.6 Oe for a Fe₈₅Y₄O₁₁ film annealed at 773 K for 3.6 ks.

Key words: Fe_{100-x-y}Y_xO_y ($x=0\sim 11, y=0\sim 18$) alloy, Fe_{100-x-y}Ce_xO_y ($x=0\sim 11, y=0\sim 18$) alloy, sputtered film, nanocrystalline structure, bcc phase, high saturation magnetization, soft magnetic property

1. はじめに

近年, 種々の Fe 基合金において結晶粒径を微細化することで巨視的な磁気異方性エネルギーを低減させ¹⁾, 高い飽和磁束密度 (B_s) と優れた軟磁気特性を示す材料が見いだされている. これらの多くは非晶質相を熱処理し結晶化させ, 均一かつ微細な組織を実現しており, このような手法は新しい材料開発の一つの有効な方法²⁾といえる. これらの材料の中で液体急冷法にて作製した薄帯としては Fe-Si-B-Nb-Cu³⁾ および Fe-Zr-B 系^{4, 5)}, スパッタ法により作製した膜材料としては Fe-Ta-C⁶⁾, Fe-M-B (M=Zr, Nb)^{7, 8)}, Fe-M-N (M=Zr, Hf, Nb, Ta)^{9~11)} などが報告されており, これらはいずれも優れた軟磁気特性を示す. しかし, 上述の方法では非晶質化するための組成の制約により, 得られる B_s に限界があ

り, また微細組織を得るための熱処理過程が不可欠となる. 他方, 非晶質相を経ることなく微細構造を得ることも行われており, その例としては Fe-N¹²⁾, Fe-(Zr, Ti)-N¹³⁾, Fe-Ta-(O, N)¹⁴⁾ などの報告がある.

我々は反応性スパッタ法により Fe-M 膜 (M=Hf, Zr) に O を添加することにより, 成膜したままの状態で微細な bcc 結晶組織が得られ, 熱処理後において 1.6 T の高い B_s と優れた軟磁気特性を持つことをすでに報告している¹⁵⁾.

今回, 我々は上述の知見を基に, Hf, Zr 以外の酸化物を生成しやすい元素について検討を行ない, Fe-M-O (M=Y, Ce) 膜が高い B_s と優れた軟磁気特性を持つことを見いだした. 本論文では Fe-M-O (M=Y, Ce) 膜における磁気特性の組成依存性, 軟磁気特性と微細組織との関係について調べた結果を報告する.

2. 実験方法

純度 99.9 mass% の電解鉄から真空アーク溶解で作製した 4 インチ Fe ターゲット上に純度 99.9 mass% の Y および純度 99.9 mass% の Ce ペレットを適宜配置した複合ターゲットを高純度 Ar と O₂ を混合させたガス雰囲気中でスパッタすることにより Fe-M-O (M=Y, Ce) 膜を作製した. なお, 成膜には rf マグネトロンスパッタ装置を用い, スパッタ雰囲気中 O₂ ガス分圧は 0~1.0% の間で変化させた. Ar および O₂ ガスはマスフローコントローラーにより試料室へ導入し, ガス圧は 1.0 Pa とし, 投入電力は 400 W とした. 基板として結晶化ガラス板 (石塚ガラス製デビットロン板 LP861) を用い, この基板を間接的に水冷した状態で厚さ約 2 μ m の膜をつけた. 熱処理は $6.7\times 10^{-5}\sim 6.7\times 10^{-4}$ Pa の雰囲気にて無磁場中で行った. 熱処理条件としては, 昇降温速度, 温度および保持時間をそれぞれ 1.3×10^{-1} K/s, 673 K~773 K および 3.6 ks とした.

膜中の O 濃度は不活性ガス融解赤外線吸収法および EPMA で分析し, その他の元素は EPMA により分析し

Fig. 1 Relation between O concentration in Fe-Y and Fe-Ce films and O_2 partial pressure.

た。なお、本論文の膜組成はすべて at% で表示した。膜の B_s および保持力 (H_c) は VSM によりそれぞれ 10 Oe または 50~250 Oe の印加磁界にて測定した。比透磁率 (μ) は 8 の字コイル法により 0.1 Oe の励磁場中で測定した。磁歪 (λ_s) は片持ち梁法により 50 Oe の印加磁界にて測定した。なお、これらの磁気特性の測定はいずれも室温にて行った。

膜の微細組織は $Co-K\alpha$ 線を用いた X 線ディフラクトメーターおよび加速電圧 200 kV の透過電顕 (TEM) にて観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 成膜したままの状態における構造および磁気特性

Fig. 1 に Fe-Y, Fe-Ce 複合ターゲットを $Ar+O_2$ 混合ガス雰囲気中でスパッタすることにより作製した膜の膜組成と雰囲気中の O_2 分圧 (P_{O_2}) との関係を示す。

O_2 分圧の増加に伴い膜中の O 濃度は増加することがわかる。すなわち、雰囲気中の O_2 分圧を制御することで膜中の O 濃度を変化させることが可能と言える。なお、773 K で保持時間 3.6 ks の熱処理前後における O 濃度の変化は 0.5 at% 以下の小さい値であったため、成膜したままの状態での組成分析値を熱処理後の状態における分析値としても採用することにする。

Fig. 2 にスパッタしたままの状態の $Fe_{(90-88)-x}Y_xO_{10-12}$ 膜、 $Fe_{(91-88)-x}Ce_xO_{9-12}$ 膜についての X 線回折パ

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of as-deposited $Fe_{(90-88)-x}Y_xO_{10-12}$ and $Fe_{(91-88)-x}Ce_xO_{9-12}$ films.

ターンを示す。各膜とも bcc 相を主相とした組織であることがわかる。また、Y または Ce の濃度が増加するに従い、 $2\theta \approx 35^\circ$ 付近に Y, Ce の酸化物または Fe の酸化物と推察されるブロードな回折ピークがしだいに明瞭になる。Y および Ce は酸化物生成エネルギーが低い元素¹⁶⁾であることから、これらの一部は選択的に O と結合しているものと推察される。また、Y または Ce 濃度の増加に伴い bcc(110) 回折ピークはブロードになることがわかる。

Fig. 3(a) に $Fe_{92}O_8$ 膜、 $Fe_{(90-89)-x}Y_xO_{10-11}$ 膜、 $Fe_{(91-88)-x}Ce_xO_{9-12}$ 膜について bcc(110) 半価幅からシェラーの式を用いて求めた bcc 相の結晶粒径の膜中 Y および Ce 濃度依存性を示す。膜中 Y または Ce 濃度の増加とともに結晶粒径は微細化する傾向にあり、Y が約 9 at%, Ce が約 10 at% では結晶粒径が 15 nm 以下の微細組織が得られる。また、上述の試料と同様な方法で作製した Fe 膜の結晶粒径は 28 nm であり、Fig. 3(a) 中の $Fe_{92}O_8$ 膜の値とはほぼ等しいことから、Fe 膜への O の単独添加は結晶粒の微細化効果はなく、さらに Y または Ce を複合添加することにより結晶粒は微細化すると言える。

Fig. 3(b) には上述の膜について bcc(110) 面間隔の膜中 Y および Ce 濃度依存性を示す。比較のため純 Fe ターゲットを Ar 雰囲気中でスパッタし作製した膜の面間隔も図中に示す。Y または Ce 無添加の O を含む Fe 膜 ($Fe_{92}O_8$) の面間隔は純 Fe より大きく、膜中 Y または Ce 濃度の増加とともに面間隔はさらに増大する。平衡

Fig.3 Change in (a) grain size, (b) lattice spacing, and (c) λ_4 as a function of Y or Ce concentration for Fe-Y-O and Fe-Ce-O films.

状態において Y および Ce はほとんど bcc-Fe 中に固溶せず、また O の固溶限も非常に小さい¹⁷⁾ことから判断して、上述の面間隔の増大は Y, Ce および O の bcc 相中への過飽和固溶に起因すると推察される。

Fig. 3(c) に $\text{Fe}_{(90-88)-x}\text{Y}_x\text{O}_{10-12}$ 膜、 $\text{Fe}_{(84-82)-x}\text{Y}_x\text{O}_{16-18}$ 膜および $\text{Fe}_{(91-88)-x}\text{Ce}_x\text{O}_9-12$ 膜における磁歪 (λ_4) の膜中 Y および Ce 濃度依存性を示す。膜中の Y または Ce 濃度の増加に伴い磁歪は正の方向へ変化していることがわかる。また、同じ Y 濃度で比較すると O 濃度が増加するに従い磁歪は正の方向へ変化することがわかる。これらより、Y, Ce および O は bcc 相中へ固溶することにより磁歪を正の方向へ変化させると言える。また、すでに示した Fig. 2 と Fig. 3(b), (c) の結果を考慮すると、Y, Ce および O の一部は bcc 相に固溶し面間隔の増大と磁歪の正側へのシフトをもたらす、その残部は酸化物として存在するものと推察される。

Fig. 4 (a) および (b) に $\text{Fe}_{(90-88)-x}\text{Y}_x\text{O}_{10-12}$ 膜、 $\text{Fe}_{(84-82)-x}\text{Y}_x\text{O}_{16-18}$ 膜および $\text{Fe}_{(91-88)-x}\text{Ce}_x\text{O}_9-12$ 膜における B_{800} および H_c の Y および Ce 濃度依存性を示す。Y または Ce 濃度の増加に伴い B_{800} は減少する傾向にあるが、10 at% 以下では 1.5 T 以上の高い値を有す

Fig. 4 Change in (a) B_{800} and (b) H_c as a function of Y or Ce concentration for Fe-Y-O and Fe-Ce-O films.

Fig. 5 Change in H_c as a function of O concentration for Fe-Y-O and Fe-Ce-O films.

ることがわかる。また、 $\text{Fe}_{(90-88)-x}\text{Y}_x\text{O}_{10-12}$ 膜および $\text{Fe}_{(91-88)-x}\text{Ce}_x\text{O}_9-12$ 膜では Y または Ce 濃度の増加により H_c は減少し、 $\text{Fe}_{99-77}\text{Y}_{11}\text{O}_{10-12}$ 膜および $\text{Fe}_{81-78}\text{Ce}_{10}\text{O}_9-12$ 膜ではそれぞれ 2.1 Oe, 1.1 Oe の値を示した。

Fig. 5 に $Y=2\sim 3$ at%, $Ce=4$ at% の濃度において O 濃度を変化させたときの H_c の変化を示す。 H_c の値は膜中の O 濃度に依存することがわかる。 $\text{Fe}_{(98-97)-y}\text{Y}_{2-3}\text{O}_y$

Fig. 6 Change in grain size as a function of annealing temperature for Fe-Y-O and Fe-Ce-O films.

膜においてはO濃度(y)の増加に伴い H_c は小さくなり、 $Fe_{96-y}Ce_4O_y$ においてはO濃度(y)が約11at%で H_c が最小となり、その値は1.375 Oeとなる。

Fig. 4 および Fig. 5 から軟磁気特性の改善のためにYまたはCeとOの複合添加が有効であると言える。このようにYまたはCe濃度およびO濃度の増加により H_c が減少するのは、定性的には上述したこれらの溶質元素のFe格子中への固溶による磁歪の低減とbcc結晶粒の微細化による巨視的な磁気異方性エネルギーの低減¹⁾に起因するものと推察される。

3.2 構造および磁気特性の熱処理温度依存性

Fig. 6 に bcc(110) 半偏幅より求めた bcc 相の結晶粒径の熱処理温度依存性をFe膜、 $Fe_{92}O_8$ 膜およびそれぞれ2種の組成をもつFe-Y-O膜、Fe-Ce-O膜について示す。Fe膜および $Fe_{92}O_8$ 膜、 $Fe_{91}Ce_1O_8$ 膜の結晶粒径は成膜したままの状態で約35 nm前後の大きさであり、さらに熱処理温度の上昇に伴い結晶粒の成長が観察され、特にFe膜と $Fe_{92}O_8$ 膜ではその成長が同様に著しい。一方、YまたはCe濃度がそれらの膜より高い $Fe_{85}Y_4O_{11}$ 膜、 $Fe_{80}Y_9O_{11}$ 膜、 $Fe_{85}Ce_4O_{11}$ 膜および $Fe_{78}Ce_{10}O_{12}$ 膜の結晶粒径は成膜したままの状態において10~25 nmと小さく、さらに773 Kまたは873 Kの熱処理後においても結晶粒径の増加は観察されない。これらの結果から、YまたはCeおよびOの複合添加が微細なbcc結晶粒径の熱的安定性を高めているものと推察される。

非晶質Fe-M-C(M=Ta,Nb)膜を熱処理したとき微細なMの炭化物相の析出がFeの結晶成長を抑制し微細組織を得た報告があるが⁶⁾、本実験で得られたFe-M-O(M=Y,Ce)膜においてもMを含む酸化物相がbcc相の結晶成長を抑制している機構が一つのモデルとして考

Fig. 7 Change in (a) B_{800} , (b) H_c , and (c) μ (1 MHz) as a function of annealing temperature for Fe-Y-O and Fe-Ce-O films.

られる。

Fig. 6 に示した熱的に安定な微細組織をもつ数種の膜において B_{800} 、 H_c および μ (1 MHz)の熱処理温度依存性をそれぞれFig. 7(a), (b) および (c) に示す。 B_{800} は873 Kの熱処理後においてわずかに減少が見られるが、773 K以下の熱処理においては大きな変化はみられず、成膜したままの状態での値とほぼ同じである。各膜とも H_c は熱処理温度の増加により一度減少し、 $Fe_{85}Y_4O_{11}$ 膜では773 Kの熱処理温度において0.6 Oe、 $Fe_{85}Ce_4O_{11}$ 膜および $Fe_{88}Ce_{10}O_{12}$ 膜では673 Kの熱処理温度においてそれぞれ1.2 Oe および 0.96 Oeの最小値を示し、それ以上の温度での熱処理により再び H_c は増大する。

Fig. 7(c) において、773 Kの熱処理後における $Fe_{85}Y_4O_{11}$ 膜の μ (1 MHz)は1200の優れた値を示すことがわかる。また、Fig. 7(b) に示した結果から、 $Fe_{85}Y_4O_{11}$ 膜と $Fe_{88}Ce_{10}O_{12}$ 膜の軟磁気特性の熱的安定性については前者が後者より高いと言える。

Fig. 8(a) に良好な軟磁気特性を示した $Fe_{85}Y_4O_{11}$ 膜および $Fe_{88}Ce_{10}O_{12}$ 膜におけるbcc(110)面間隔の熱処理温度依存性を示す。比較のため純FeターゲットをAr雰囲気中でスパッタすることにより作製した純Feサン

ルを 873 K で熱処理したときの面間隔についても図中に示す。成膜したまま状態において広がっていた面間隔は熱処理温度の上昇に伴い減少し、次第に純 Fe の値に近づいていることがわかる。これは成膜したままの状態において bcc 相中に過飽和に固溶していた Y, Ce および O が熱処理により bcc 相から排出されるためと推察される。しかし、873 K の熱処理においても面間隔は純 Fe より若干大きく、Y または Ce および O の一部は bcc 相中に固溶しているものと考えられる。

Fig. 8(a) に示した二つの組成の膜について磁歪の熱処理温度依存性を Fig. 8(b) に示す。熱処理温度の上昇とともに磁歪は負の方向へとわずかに変化することがわかる。これは bcc 相中へ固溶することにより磁歪を正の方向に変化させていた溶質元素が熱処理により bcc 相より排出されたためと推察される。

熱処理後良好な軟磁気特性を示した $\text{Fe}_{85}\text{Y}_4\text{O}_{11}$ 膜および $\text{Fe}_{88}\text{Ce}_{10}\text{O}_{12}$ 膜における各温度での熱処理後の X 線回折パターンをそれぞれ Fig. 9(a) および (b) に示す。Fig. 9(a) において $\text{Fe}_{85}\text{Y}_4\text{O}_{11}$ 膜は成膜したままの状態および

Fig. 8 Change in (a) latticespacing and (b) λ_s as a function of annealing temperature for $\text{Fe}_{85}\text{Y}_4\text{O}_{11}$ and $\text{Fe}_{85}\text{Ce}_4\text{O}_{11}$ films.

773 K 以下の熱処理温度において $2\theta = 35^\circ$ 付近に Y の酸化物または Fe の酸化物と考えられるわずかな回折ピークが見られ、873 K 熱処理後において回折強度は増加する。また、Fig. 9(b) において $\text{Fe}_{88}\text{Ce}_{10}\text{O}_{12}$ 膜は成膜したままの状態および 673 K の熱処理後において Ce の酸化物と思われるブロードな回折ピークが認められ、773 K の熱処理後ではよりシャープになることがわかる。すなわち、Fig. 3 に示した面間隔の溶質濃度依存性から、 $\text{Fe}_{85}\text{Y}_4\text{O}_{11}$ 膜および $\text{Fe}_{88}\text{Ce}_{10}\text{O}_{12}$ 膜は成膜したままの状態において Y または Ce および O を固溶した bcc 相中にわずかな酸化物相の分散した組織を形成しており、熱処理により bcc 相中に過飽和に固溶していた

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of $\text{Fe}_{85}\text{Y}_4\text{O}_{11}$ and $\text{Fe}_{78}\text{Ce}_{10}\text{O}_{12}$ films in an as-deposited state and annealed at temperatures between 673 K and 873K.

Fig. 10 Dark-field transmission electron micrographs and electron diffraction pattern of an $\text{Fe}_{85}\text{Y}_4\text{O}_{10}$ film annealed at 773K.

Y, Ce および O が排出され、酸化物相の成長が起こるものと推察される。既に Fig. 7(b) および (c) に示したように $\text{Fe}_{85}\text{Y}_4\text{O}_{11}$ 膜および $\text{Fe}_{88}\text{Ce}_{10}\text{O}_{12}$ 膜の軟磁気特性はそれぞれ 773 K および 673 K で最も優れた値をとり、それ以上の温度の熱処理により劣化する傾向があるが、これは上述した組織の変化と密接に関係しているものと考えられる。

773 K で熱処理された $\text{Fe}_{86}\text{Y}_4\text{O}_{10}$ 膜における TEM 観察像および電子線回折像をそれぞれ Fig. 10(a) および (b), (c) に示す。Fig. 10(a) は bcc(110) 回折線より結像した暗視野像であり、Fig. 10(b) は Y および Fe の酸化物と Fe の酸化物と考えられる回折線より結像した暗視野像である。Fig. 10(a) において約 20~30 nm の結晶粒をもつ bcc 相が明瞭に観察される。また、Fig. 10(b) において bcc 相と比較して非常に微細であり、10 nm 以下の粒径を有する酸化物がわずかに観察される。また Fig. 9(a) の X 線回折においても bcc 相とわずかな酸化物相がみられており、この試料はこれらの混合組織となっていることがわかる。

Fe-(Y, Ce)-O 膜の軟磁気特性および構造、組織におよぼす Y, Ce および O の効果、役割を整理すると、これらの元素は bcc 相の結晶粒径を微細化させ、またこれらの溶質元素の酸化物は結晶成長を抑制する効果をもつと言える。またこれらの元素の一部は bcc 相中へ固溶することにより磁歪を正の方向に移動させ、磁歪の絶対値を低減させる働きをもち、この効果により優れた軟磁気特性が発現するものと推察される。

4. 結 論

反応性スパッタにより作製した $\text{Fe}_{100-x-y}\text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Y, Ce}, x=0\sim 11, y=0\sim 18 \text{ at}\%$) 膜の磁気特性、構造およびそれらの組成依存性、熱処理温度依存性を調べ、次の結論を得た。

(1) Fe 中へ Y または Ce と O を同時添加することにより微細な bcc 相を主相とした組織が得られ、例えば、 $\text{Fe}_{79\sim 78}\text{Ce}_{10}\text{O}_{11\sim 12}$, $\text{Fe}_{82\sim 79}\text{Ce}_9\text{O}_{9\sim 12}$ 膜における bcc 相の結晶粒径はそれぞれ 13 nm, 9 nm である。

(2) $\text{Fe}_{(90\sim 88)-x}\text{Y}_x\text{O}_{10\sim 12}$ 膜, $\text{Fe}_{(91\sim 88)-x}\text{Ce}_x\text{O}_{9\sim 12}$ 膜は $X=2\sim 10 \text{ at}\%$ において、成膜したままの状態ですべて $H_c=2.1 \text{ Oe}\sim 3.1 \text{ Oe}$, $H_c=1.1 \text{ Oe}\sim 1.4 \text{ Oe}$ の良好な軟磁気特性を示す。

(3) 成膜した状態で微細結晶組織をもつ $\text{Fe}_{85\sim 80}\text{Y}_{4\sim 9}\text{O}_{11}$ 膜および $\text{Fe}_{85\sim 78}\text{Ce}_{4\sim 10}\text{O}_{11\sim 12}$ 膜は 773 K 以下の熱処理においては bcc 相の粒成長は見られず、 $\text{Fe}_{85}\text{Y}_4\text{O}_{11}$ 膜では 773 K の熱処理後において 0.6 Oe, $\text{Fe}_{86}\text{Ce}_4\text{O}_{10\sim 11}$

膜, $\text{Fe}_{78}\text{Ce}_{10}\text{O}_{11}$ 膜では 673 K の熱処理後においてそれぞれ 1.19 Oe, 0.9 Oe の優れた軟磁気特性を示す。

(4) 本実験にて検討した膜の中で最も優れた特性は 773 K で熱処理した $\text{Fe}_{85}\text{Y}_4\text{O}_{11}$ 膜において得られ、そのときの磁気特性は $B_s=1.95 \text{ T}$, $H_c=0.6 \text{ Oe}$, $\mu (1 \text{ MHz})=1200$, $\lambda_s=-1.1\times 10^{-6}$ である。

(5) 膜中の Y, Ce および O は、bcc 相の結晶粒径を微細化し、さらにこれらの溶質元素を含む微細な酸化物を形成することにより、bcc 結晶粒の成長を抑制する。また、これらの元素は bcc 相中に一部固溶し、磁歪を正側に移動させ、その絶対値を低減させる。これらの効果により、優れた軟磁気特性が得られるものと考えられる。

謝 辞 電子線回折および TEM 観察に当たって御指導、御協力いただいた長岡技術科学大学の弘津慎彦教授に感謝します。また EPMA による分析において御協力をいただいた当社新潟事業部素材開発部の大湊和也氏に感謝致します。

文 献

- 1) H. Hoffmann: *J. Appl. Phys.*, **35**, 1970 (1964).
- 2) 増本 健: 日本金属学会報, **30**, 375 (1991).
- 3) Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi: *J. Appl. Phys.*, **64**, 6044 (1988).
- 4) K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino and T. Masumoto: *Mater. Trans. JIM*, **31**, 743 (1990).
- 5) K. Suzuki, A. Makino, N. Kataoka, A. Inoue and T. Masumoto: *Mater. Trans. JIM*, **32**, 93 (1991).
- 6) 長谷川直也, 斎藤正路: 日本応用磁気学会誌, **14** 313 (1991).
- 7) A. Makino, K. Suzuki, A. Inoue and T. Masumoto: *Mater. Trans. JIM*, **33**, 80 (1992).
- 8) 牧野彰宏, 新野さゆり, 井上明久, 増本 健; 日本金属学会誌, to be published.
- 9) 種子典明, 深道和明, 宮川長二, 島田 寛: マグネティクス研究会資料, **MAG-90-107**, 1 (1990).
- 10) 中西寛次, 清水 治, 吉田 敏: 日本応用磁気学会誌, **15**, 371 (1991).
- 11) 名古久美男, 楠間 博, 井原慶太: 日本応用磁気学会誌, **15**, 367 (1991).
- 12) 高橋 研, 莊司弘樹, 阿部政利, 駒場博則, 脇山徳雄: 日本応用磁気学会誌, **14**, 283 (1990).
- 13) 照沼幸一, 宮崎雅弘, 川島宏明, 寺園晃二: 日本応用磁気学会誌, **14**, 257 (1990).
- 14) 大浦秀男, 渡辺恭志, 小野理紀夫: 日本応用磁気学会誌, **15**, 303 (1991).
- 15) 細川真巳, 牧野彰宏: 日本応用磁気学会講演概要集, p. 31 (1991).
- 16) サムソフ監修: 最新酸化物便覧 (日・ソ通信社, 和歌山, 1979)
- 17) オ・ア・パンニフ, エム・イエ・ドリッツ監修: 鉄基合金の状態図便覧 (日・ソ通信社, 和歌山, 1990).

1993 年 5 月 10 日受理, 1993 年 7 月 7 日採録