

磁性体混晶系の磁化容易軸境界とモルフォトピック相境界における超磁歪特性とソフト磁性

—Fe 基希土類 C15 型ラーベス相合金—

松 井 正 顯*

Super Magnetostriction Characteristics and Soft Magnetic Properties on Magnetic Easy Axis Boundary and Morphotropic Phase Boundary for Magnetic Materials

—Fe-based Rare Earth C15 Type Laves Phase Alloys—

Masaaki MATSUI

Polycrystalline magnetic susceptibility and magnetostriction around a magnetic easy axis boundary (MEAB) and a morphotropic phase boundary (MPB) were discussed considering the 6th order energy of magnetization in the phenomenological Landau free energy. The boundaries coincide with each other when $K_1 = 0$ and $K_2 = 0$. It is found that the transverse susceptibility or magnetostriction, λ_{111} , takes a maximum on MEAB as well as on MPB. The alternating current permeability and the magnetostriction for polycrystalline $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ and $\{(Tb_{0.28}Dy_{0.72})Fe_2\}_{1-x}\{(Tb_{0.12}Ho_{0.88})Fe_2\}_x$ alloys were measured. It was observed that the polycrystalline magnetostriction or the permeability reached a maximum value at a temperature of MEAB. The magnetic phase diagram including MEAB in the $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ system was experimentally determined. It was concluded that the most important necessary condition for the appearance of super magnetostriction around MEAB or MPB was $|\lambda_{111}| \gg |\lambda_{100}|$. And the necessary condition for a soft magnetization process around MEAB or MPB was revealed to be $\lambda_{111} \approx -\lambda_{100}$.

1. はじめに

巨大な磁歪 (本研究では 0.05% 程度以上の歪みを巨大磁歪と呼ぶ) が Fe 系希土類合金で発見されて以来^{1)~19)}, 巨大磁歪の研究が盛んに行われ, 種々の巨大磁歪材料が報告されている^{20)~24)}. 一般に, 巨大磁歪を発現するには 15~20 kOe 程度の強い磁場を必要とするのに対して, 実用上は 1 kOe 程度の低い磁場で大きな磁歪が得られること, いわゆる超磁歪が求められる. 従来の代表的な超磁歪材料は Fe 系希土類ラーベス相合金のターフェノール D である. しかし, ターフェノール D の希土類元素がレアメタルであり, 高価なために応用範囲が限定されるという欠点がある. そこで, 安価な材料として, 最近では Fe(Ga,Al) 合金が新規超磁歪材料として注目されている^{25)~27)}. しかし, Fe(Ga,Al) 合金は磁歪量がターフェノール D の約 30% 程度で, 小さいことが実用上の問題となっ

ている. 従って, 安価で大きな磁歪量を持つ新規超磁歪材料が求められている. さらに, 高温でも使用できる超磁歪材料も必要とされている. このような超磁歪材料の応用分野は非常に広く, 現在は超音波発振機, トルクセンサー, 各種アクチュエーター, 燃料噴射ノズル, カメラ, 溶接機などに利用されているが, さらなる高性能超磁歪材料の開発によって, 電気・電子工学, 自動車工学, ロボット工学, ロケット工学など広範な分野の発展が期待できる.

一方, 巨大磁歪の超磁歪化に関する理論として, モルフォトピック相境界 (MPB) 理論が石橋らを中心に展開されてきた^{28)~36)}. 彼らは, 強誘電体の混晶系において, MPB で誘電率が発散することを理論的に立証した. また, ターフェノール D の超磁歪も MPB 理論で説明できると報告している³³⁾. しかし, ターフェノール D などの磁性材料の超磁歪が MPB 理論で具体的にどのように説明できるかは, 解明されていない. 本研究に関連して,

2009 年 2 月 26 日 受理

* 豊田理化学研究所フェロー

前報告³⁷⁾で、モルフォトピック相境界 (MPB) における多結晶の磁化率と磁歪の計算で、磁気モーメントに対する横磁化率の発散と同時に λ_{111} の極大が起こることを示した。また、前報告では、Fe 系希土類ラーベス相 (C15 型) 合金を作製し、透磁率と磁歪測定を行って室温の超磁歪特性を調べた。また、残留磁化の温度変化において、磁化容易軸が変化する温度で残留磁化の温度勾配が変化し、そこを MPB と判定した。

Fig. 1 に Fe 系希土類 C15 型ラーベス相合金の超磁

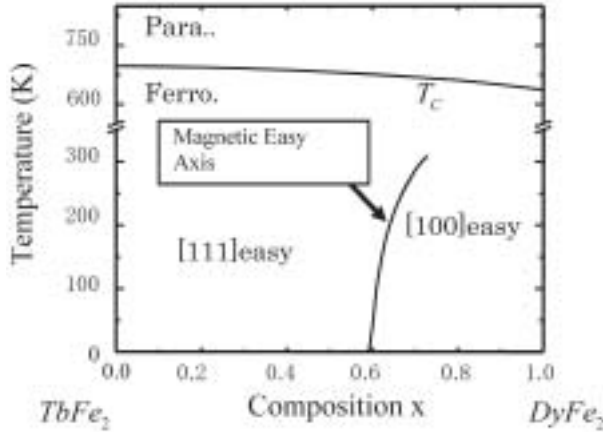


Fig. 1. Magnetic phase diagram for $Tb_{1-x}Dy_xFe_2$ alloys³⁾. MEAB shown in figure is a boundary between [100] and [111] easy axis regions.

歪材料であるターフェノール D 近傍の組成を中心として $Tb_{1-x}Dy_xFe_2$ 系磁気状態図³⁾を示す。この図は前報告でも引用したが、ここで再び引用して説明する。 $TbFe_2$ の結晶磁気異方性定数は $K_1 < 0$ (磁化容易軸は [111] で Trigonal 相), $DyFe_2$ は $K_1 > 0$ (容易軸は [100] で Tetragonal 相) であり、その磁化容易軸境界 (Magnetic Easy Axis Boundary, MEAB) が本研究の対象である。前報告ではその境界を MPB としたが、本研究で再び詳細な検討を加えることとした。そして、詳細な理論展開と実験により、磁性体の MEAB における磁化率、磁歪の挙動を調べ MPB との違いを明らかにする。また、Fe 系希土類ラーベス相合金で、MEAB と MPB の関係を検討し、大きな超磁歪特性を得るための条件ならびに磁化過程のソフト化条件も本研究で明らかにする。

2. 磁性体のモルフォトピック相境界と磁化容易軸境界

Landau の自由エネルギー f を磁化 m_i の 6 次の項も含めて表すと³⁷⁾,

$$f = f_0 + \frac{\alpha}{2}(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2) + \frac{\beta_1'}{4}(m_1^4 + m_2^4 + m_3^4) + \frac{\beta_2'}{2}(m_1^2 m_2^2 + m_2^2 m_3^2 + m_3^2 m_1^2) + \frac{\gamma_1}{6}(m_1^6 + m_2^6 + m_3^6)$$

$$+ \frac{\gamma_2}{2}\{m_1^4(m_2^2 + m_3^2) + m_2^4(m_3^2 + m_1^2) + m_3^4(m_1^2 + m_2^2)\} + \frac{\gamma_3}{2}m_1^2 m_2^2 m_3^2 + \frac{C_{11}}{2}(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2) + C_{12}(u_1 u_2 + u_2 u_3 + u_3 u_1) + \frac{C_{44}}{2}(u_4^2 + u_5^2 + u_6^2) + Q_{11}(u_1 m_1^2 + u_2 m_2^2 + u_3 m_3^2) + Q_{12}\{u_1(m_2^2 + m_3^2) + u_2(m_3^2 + m_1^2) + u_3(m_1^2 + m_2^2)\} + Q_{44}(u_4 m_2 m_3 + u_5 m_3 m_1 + u_6 m_1 m_2) \quad (1)$$

となる。ここで、(1) 式はエントロピー項を含まないので、厳密に言えば f はエンタルピーであるが、本稿では絶対 0 度の式として、自由エネルギーと呼ぶことにする。

さて、平衡歪みに対して、 m_i を磁化として、

$$f = f_0 + \frac{\alpha}{2}(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2) + \frac{\beta_1}{4}(m_1^4 + m_2^4 + m_3^4) + \frac{\beta_2}{2}(m_1^2 m_2^2 + m_2^2 m_3^2 + m_3^2 m_1^2) + \frac{\gamma_1}{6}(m_1^6 + m_2^6 + m_3^6) + \frac{\gamma_2}{2}\{m_1^4(m_2^2 + m_3^2) + m_2^4(m_3^2 + m_1^2) + m_3^4(m_1^2 + m_2^2)\} + \frac{\gamma_3}{2}m_1^2 m_2^2 m_3^2 \quad (2)$$

が得られる。ただし、

$$\beta_1 = \beta_1' - \frac{2}{D}[C_{11}(Q_{11}^2 + 2Q_{12}^2) + C_{12}(Q_{11}^2 - 4Q_{11}Q_{12})] \\ \beta_2 = \beta_2' - \frac{2}{D}[C_{11}(2Q_{11}Q_{12} + Q_{12}^2) - C_{12}(Q_{11}^2 + 2Q_{12}^2)] - \frac{Q_{44}^2}{C_{44}} \\ D = (C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12}) \quad (3)$$

である。

ここで、(2) 式の磁気モーメントを方向余弦 $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ で表し、 $\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1$ を使って、

$$f = f_0 + \frac{\alpha}{2}m^2 + \frac{\beta_1}{4}m^4 + \frac{\gamma_1}{6}m^6 + \frac{1}{2}\{(\beta_2 - \beta_1) - (\gamma_1 - \gamma_2)m^2\} (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2)m^4 + \frac{1}{2}(\gamma_1 - 3\gamma_2 + \gamma_3)\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 m^6 \quad (4)$$

と整理できる。(4) 式では、(1) 式の $\alpha = a(T - T_C)$ (a は定数) と方向余弦の α_i を異なる意味で使用していることに注意してほしい。(4) 式で、

$$\frac{1}{2}(\beta_2 - \beta_1) - \frac{1}{2}(\gamma_1 - \gamma_2)m^2 = 0 \quad (5)$$

$$\frac{1}{2}(\gamma_1 - 3\gamma_2 + \gamma_3) = 0 \quad (6)$$

であれば、自由エネルギー f は磁気モーメントの方向の如何に関わらず一定となるので、(5), (6) 式が成立するとき、モルフォトピック相境界 (以下では MPB と表記する) の条件を満たすこと³⁰⁾がわかる。

一方、立方晶の結晶磁気異方性エネルギーの一般式は、

$$f = f_a + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 \quad (7)$$

と表される。 K_1, K_2 は磁気異方性定数である。ここで、(4) 式と (7) 式を比較して、

$$f_a = f_0 + \frac{\alpha}{2}m^2 + \frac{\beta_1}{4}m^4 + \frac{\gamma_1}{6}m^6 \quad (8)$$

$$K_1 = \frac{1}{2}(\beta_2 - \beta_1)m^4 - \frac{1}{2}(\gamma_1 - \gamma_2)m^6 \quad (9)$$

$$K_2 = \frac{1}{2}(\gamma_1 - 3\gamma_2 + \gamma_3)m^6 \quad (10)$$

の関係であることが分かる。(7) 式は、本来の結晶磁気異方性と磁歪から生じる磁気異方性も含んだ式であることを強調しておく。

(5), (6) 式でも述べたが、 $K_1 = 0, K_2 = 0$ のときには、

$$f = f_0 + \frac{\alpha}{2}m^2 + \frac{\beta_1}{4}m^4 + \frac{\gamma_1}{6}m^6 \quad (11)$$

となって、自由エネルギーが磁気モーメントの方向に依存しなくなることになる。すなわち、 $K_1 = 0, K_2 = 0$ が磁性体の MPB の条件である。このことは、石橋らが指摘した MPB の条件、

$$\beta_1 = \beta_2, \quad \gamma_1 = \gamma_2 = \frac{\gamma_3}{2} \quad (12)$$

と一致する。すなわち、 $K_1 = 0, K_2 = 0$ から、

$$\beta_2 - \beta_1 - (\gamma_1 - \gamma_2)m^2 = 0 \quad (13)$$

$$\gamma_1 - 3\gamma_2 + \gamma_3 = 0 \quad (14)$$

の 2 式が得られるが、(13) 式が m の如何に関わらず成立すれば、

$$\beta_1 = \beta_2, \quad \gamma_1 = \gamma_2 \quad (15)$$

である。(14) 式と (15) 式から、(12) 式が導かれる。

次に、磁化容易軸境界 (以下では MEAB と表記する) と MPB の関係を考察する。

まず、(7) 式で容易軸が [100], [110], [111] の自由エネルギーを、 $f_{100}, f_{110}, f_{111}$ とすると、

$$\Delta f_{111-100} = f_{111} - f_{100} = \frac{1}{3}K_1 + \frac{1}{27}K_2 \quad (16)$$

$$\Delta f_{110-100} = f_{110} - f_{100} = \frac{1}{4}K_1 \quad (17)$$

$$\Delta f_{111-110} = f_{111} - f_{110} = \frac{1}{12}K_1 + \frac{1}{27}K_2 \quad (18)$$

である。例えば $\Delta f_{111-100} > 0$ であれば [100] が、 $\Delta f_{111-100} < 0$ であれば [111] が容易軸である。容易軸と K_1, K_2 の値の関係を図で表すと Fig. 2 のようになる。

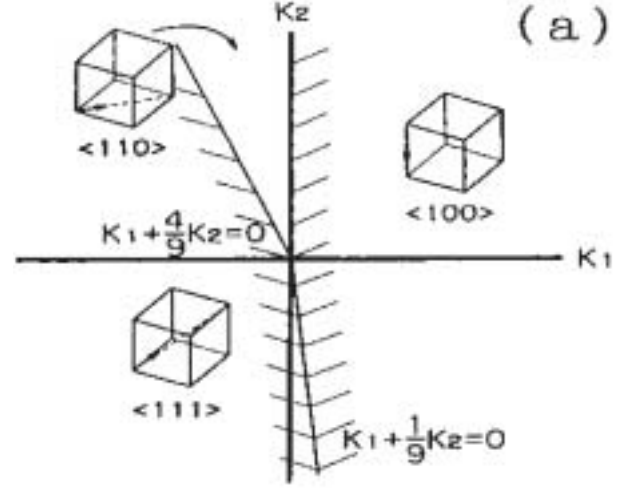


Fig. 2. Diagram of easy axis regions for various cubic magnetocrystalline anisotropy constants, K_1 and K_2 .

Fig. 2 の原点 ($K_1 = 0, K_2 = 0$) が MPB である。ここで、[100] と [111] の磁化容易軸境界では、Fig. 2 から分かるように、(16) 式で、 $\Delta f_{111-100} = 0$ より、

$$\Delta f_{111-100} = \frac{1}{6}K_1 + \frac{1}{54}K_2 = \frac{1}{6}(\beta_2 - \beta_1) + \frac{1}{54}(-8\gamma_1 + 6\gamma_2 + \gamma_3)m^2 = 0 \quad (19)$$

(19) 式も、 m の如何に関わらず成立すれば、[100] と [111] の MEAB では、

$$\begin{aligned} \beta_1 - \beta_2 &= 0 \\ 8\gamma_1 - 6\gamma_2 - \gamma_3 &= 0 \end{aligned} \quad (20)$$

である。(20) 式は、明らかに (12) 式とは異なっており、MPB とは一致しないことがわかる。そして、Fig. 2 から分かるように、[100] と [111] の MEAB では $K_2 < 0$ であるので、(10), (20) 式より、

$$\begin{aligned} \gamma_1 - \gamma_2 &< 0 \\ 2\gamma_1 - \gamma_3 &> 0 \end{aligned} \quad (21)$$

が成立する。

次に、Fig. 2 の [100] と [110] の MEAB では $K_1 = 0, K_2 > 0$ であり、(9), (10), (17) 式より、

$$\beta_1 - \beta_2 = 0 \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \gamma_1 - \gamma_2 &= 0 \\ 2\gamma_1 - \gamma_3 &< 0 \end{aligned} \quad (23)$$

である。そして、[110] と [111] の MEAB では、(18) 式で $\Delta f_{111-110} = 0, K_2 > 0$ であるので、

$$\begin{aligned}\beta_1 - \beta_2 &= 0 \\ 5\gamma_1 + 3\gamma_2 - 4\gamma_3 &= 0\end{aligned}\quad (24)$$

$$\begin{aligned}\gamma_1 - \gamma_2 &> 0 \\ 2\gamma_1 - \gamma_3 &> 0\end{aligned}\quad (25)$$

である。しかし、[100], [110], [111] の3重点であれば、 $K_1 = 0$, $K_2 = 0$ であるので、

$$\begin{aligned}\beta_1 - \beta_2 &= 0 \\ \gamma_1 - \gamma_2 &= 0 \\ 2\gamma_1 - \gamma_3 &= 0\end{aligned}\quad (12)$$

のように、(12) 式が得られる。

ここで、Tetragonal で [001] を容易軸とする場合の、磁化率と磁歪の発散の程度をみる。まず、磁化に垂直な方向の磁化率は前報告³⁷⁾で述べたように、

$$\chi_{11}^T = \chi_{22}^T = \frac{\beta_1}{\alpha(\beta_1 - \beta_2) + (\beta_1\gamma_2 - \beta_2\gamma_1)m^4}\quad (26)$$

で表される。(12) 式から、MPB では

$$\chi_{11}^T = \chi_{22}^T \rightarrow \infty\quad (27)$$

で、 χ_{22}^T は発散するが、[001] と [111] の MEAB では、(20) 式から、

$$\chi_{11}^T = \chi_{22}^T = \frac{1}{(\gamma_2 - \gamma_1)m^4}\quad (28)$$

となり、発散ではなく極大となる。

Trigonal の横方向の磁化率は、

$$\chi_{11}^R = \chi_{22}^R = \frac{\beta_1 + 2\beta_2}{-2\alpha(\beta_1 - \beta_2) + \{2\beta_1(\gamma_1 - 6\gamma_2 - 2\gamma_3) + 2\beta_2(5\gamma_1 + 6\gamma_2 - \gamma_3)\}m^4}\quad (29)$$

であり、(12) 式の MPB では発散するが、[001] と [111] の MEAB では、

$$\chi_{11}^R = \chi_{22}^R = \frac{1}{2(2\gamma_1 - \gamma_3)m^4}\quad (30)$$

の極大値をとるに過ぎない。このように、自由エネルギーの6次項の寄与によって、MEAB における多結晶磁化率や多結晶磁歪の極大の大きさは、MPB におけるよりも減ぜられることになる。

次に、[001] 容易軸領域では、 $K_1 > 0$ であるが、温度上昇に伴って K_1 は小さくなって、[001] と [111] の MEAB に到達する。そのときは、まだ $K_1 > 0$ である。さらに高温になると、

$$K_1 = 0\quad (31)$$

となる。その温度で、どんなことが起きるかを以下に検討する。(9) 式から、

$$K_1 = \frac{m^4}{2} \{(\beta_2 - \beta_1) - (\gamma_1 - \gamma_2)m^2\} = 0\quad (32)$$

であり、 m の如何に関わらず成立するので、

$$\begin{aligned}\beta_1 - \beta_2 &= 0 \\ \gamma_1 - \gamma_2 &= 0\end{aligned}\quad (33)$$

である。このときは、すでに Trigonal 相領域の中である。そして、 $K_1 = 0$ における Trigonal の磁化率 χ_{11}^R , χ_{22}^R は、(28) 式と同じ形になる。すなわち、[001] 領域から [111] 領域に向かって磁化率を測定すると、まず、MEAB で磁化率が極大になり、その後、 $K_1 = 0$ で再び同じ高さの極大となることを示している。しかし、多結晶の磁化率測定では、磁化に平行方向と垂直方向の磁化率が平均化されてしまい、MEAB と $K_1 = 0$ が近いために、分離された二つの極大を観測することはかなり難しいと考えられる。

次に、磁歪について考察する。

まず、Tetragonal の横弾性率は、前報告³⁷⁾で示したように、

$$\begin{aligned}C_{12}^T &= C_{12} - \frac{2Q_{12}^2}{\beta_1' + 2\gamma_2 m^2} \\ C_{13}^T &= C_{23}^T = C_{12} - \frac{2Q_{11}Q_{12}^2}{\beta_1' + 2\gamma_2 m^2} \\ C_{44}^T &= C_{55}^T = C_{44} + \frac{Q_{44}^2}{\beta_1 - \beta_2 - \frac{Q_{44}^2}{C_{44}} + (\gamma_1 - \gamma_2)m^2} \\ C_{66}^T &= C_{44}\end{aligned}\quad (34)$$

ここで、全結晶粒の平均をとって、多結晶の弾性率は、

$$\begin{aligned}\bar{C}_{44} &= \frac{2C_{44}^T}{3} + \frac{C_{66}^T}{3} = \\ &C_{44} + \frac{2Q_{44}^2}{3\left\{(\beta_2 - \beta_1) - \frac{Q_{44}^2}{C_{44}} + (\gamma_1 - \gamma_2)m^2\right\}}\end{aligned}\quad (35)$$

で表される。立方晶の磁歪定数は、平均の弾性率と平均の磁気弾性定数を使って、

$$\lambda_{100} = \frac{2(\bar{Q}_{12} - \bar{Q}_{11})m^2}{3(\bar{C}_{11} - \bar{C}_{12})}\quad (36)$$

$$\lambda_{111} = -\frac{\bar{Q}_{44}}{3\bar{C}_{44}}m^2\quad (37)$$

と書かれるので、MPB では (12) 式から、 $C_{44}^T = 0$ となり、MPB で λ_{111} が極大となる。なお、 C_{ij} と C_{ij}^T はそれぞれ、立方晶と正方晶の弾性スティッフネス係数である。また、 \bar{C}_{ij} , \bar{Q}_{ij} は、それぞれ、正方晶値を平均した弾性スティッフネス定数と磁気弾性係数である。ここで、一方、[100] と [111] の MEAB では、(20) 式が成立すれば、

$$C_{44}^T = C_{55}^T = C_{44} + \frac{Q_{44}^2}{- \frac{Q_{44}^2}{C_{44}} + (\gamma_1 - \gamma_2)m^2} \quad (38)$$

$$C_{66}^T = C_{44} \quad (39)$$

$$\bar{C}_{44} = \frac{2C_{44}^T}{3} + \frac{C_{66}^T}{3} = C_{44} + \frac{2Q_{44}^2}{3 \left\{ - \frac{Q_{44}^2}{C_{44}} + (\gamma_1 - \gamma_2)m^2 \right\}} \quad (40)$$

である。MEABで \bar{C}_{44} は極小値をとり、 λ_{111} は極大となる。Trigonalでも、同様な結果が得られる。

以上より、MPBでは横方向の磁化率は発散し磁歪 λ_{111} は極大となるが、MEABでは極大となる。多結晶の磁化率と磁歪は、全方位の平均となるのでMPBでは極大となる。それはMEABの極大より大きい。

3. 試料作製法と測定方法

試料は、99.9%の各元素を秤量後、プラズマジェット溶解炉によってアルゴンガス雰囲気中で溶解した。次に900°C~1000°Cで24時間の均一化焼鈍を行った。X線回折により試料はすべてC15型立方晶のラーベス相単相であることを確認した。組成分析によって所定の濃度からのずれは比較的小さかった。

Fig. 3に交流透磁率測定装置の概略図を示す。励起コ

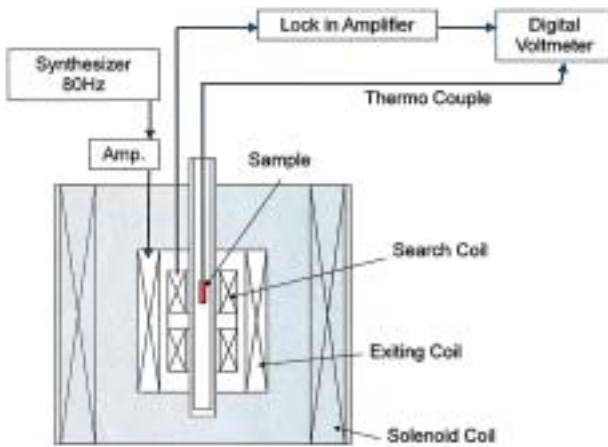


Fig 3. Block diagram of the present alternating current permeability measurement system.

イルと検出コイルの巻数はそれぞれ500回と200回である。コイルボビン、コイル、熱電対、導線、試料ホルダーなどを高温用に設計し、77 K~500 Kの測定が可能である。励起周波数は表皮効果の影響を避けるために80 Hzで測定した。交流実効磁場振幅は約10 Oeであった。検出シグナルはロックインアンプで増幅した。直流外部磁場はソレノイドコイル(最高磁場0.7 kOe)を使用し、磁場と平行方向の透磁率を測定した。試料形状は棒状で、(41)式で真の透磁率を得た。

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu'} - \frac{N_d}{4\pi} \quad (41)$$

ここで、 μ, μ', N_d はそれぞれ、真の透磁率、見かけの透磁率、反磁場係数である。なお、本研究では、反磁場係数の評価が十分でないために、透磁率は相対値で表示した。データは任意単位でプロットしてあるが各試料間の相対的大きさの精度は十分に保たれている。

磁場と垂直方向の透磁率測定と磁歪測定のための小型電磁石を設計製作した。小型電磁石は水冷式で、ギャップ3 cmで最大磁場9 kOe、同5 cmで6 kOeの性能を持つ。本研究において、簡単な小型電磁石設計法を確立した。

磁歪測定はストレインゲージ法で行った。測定磁場範囲は最大8.5 kOe、測定温度範囲は77 K~500 Kであった。磁化測定は市販のVSMで行った。

4. $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ 系合金の磁化容易軸境界付近の超磁歪

Fig. 1に示すAtzmonyら³⁾によって報告された $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ 系2元系の磁気状態図の磁化容易軸はメスbauer効果のスペクトル解析で決定されており、無磁場中の容易軸であることに注意が必要である。そして、実線で示されている境界は[100]-[111]のMEABである。一方、Clarkらの磁気異方性のデータ³⁷⁾から、 $y=0$ と $y=1.0$ で、それぞれ、R.T.では $K_1 = -0.76 \times 10^8$ erg/cm³と $K_1 = 0.21 \times 10^8$ erg/cm³あるので、 $K_1 = 0$ となる組成は単純平均で $y = 0.78$ である。また、 $y=0$ に対して、Williams and Koon⁸⁾は、 $K_1 = -0.58 \times 10^8$ erg/cm³のデータを使用すれば、 $K_1 = 0$ となる組成は $y = 0.71$ である。それに対して、Fig. 1のMEABは300 Kでは $y = 0.80$ となっており、 $K_1 = 0$ の単純計算組成とMEABは異なっている。その理由は、Fig. 2で分かるように K_2 の効果であろう。 K_2 は方向余弦の6次の項の係数であるので、この系では自由エネルギーの6次項を考慮しなければならないことを示している。

本研究で作製した試料は $y = 0.5 \sim 0.8$ である。Fig. 4に粉末X線回折の結果を示す。各試料ともC15型ラーベス相単相であるが、一部試料に酸化物のピークが観測された。しかし、この酸化物ピークはバルク試料を測定したときに表面研磨によって取り除かれたので、軽度酸化した表面層のものであると結論した。従ってバルク試料の試料内部はラーベス相単相である。X線回折で得られたラーベス相の格子定数の組成変化をFig. 5に示す。格子定数は単調に組成変化し、ペガードの法則に従っている。作製した擬二元系の混晶試料は均一に固溶していることが分かる。Fig. 6には m^2 vs. T プロットで得られたキュリー点 T_C の組成変化を示す。このよう

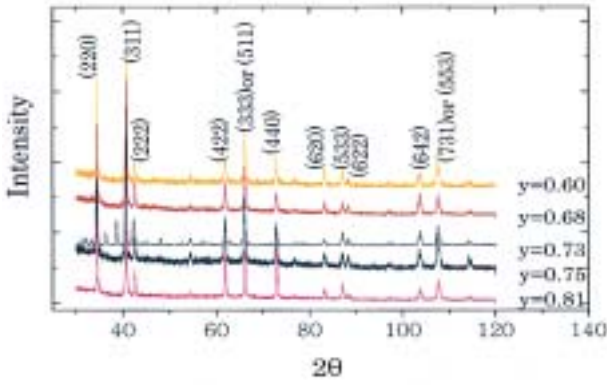


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ alloys.

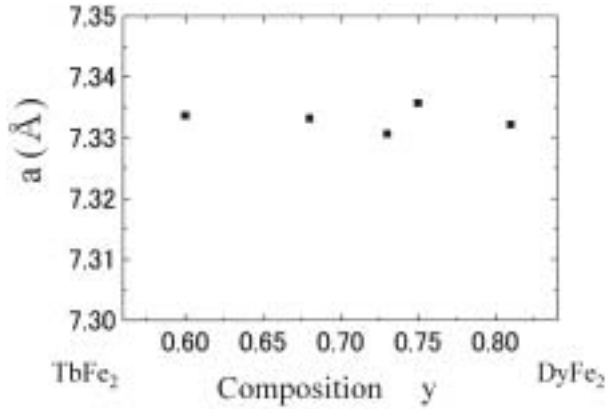


Fig. 5. Lattice constant of C15 type Laves phase for $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ alloys.

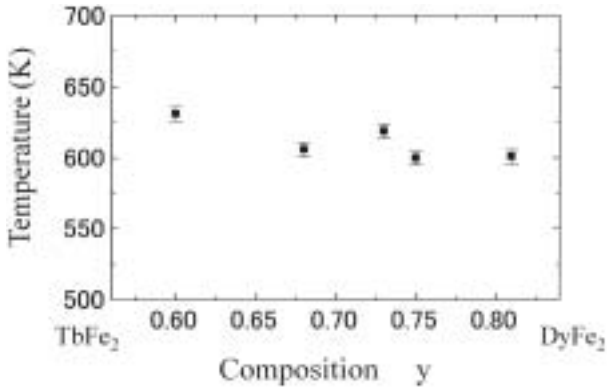


Fig. 6. Curie temperature determined by the m^2 vs. T plot for $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ alloys.

に本研究で作製した試料の組成範囲内では T_C の変化は小さく、600~630 K であった。

次に、外部直流磁場が 0 のときの交流初透磁率の温度変化を Fig. 7 に示す。Fig. 7 に矢印で示す温度で、初透磁率は極大値を持つ。多結晶の透磁率は、

$$\bar{\chi} = \frac{1}{3}\chi_{33} + \frac{2}{3}\chi_{11} \quad (42)$$

$$\bar{\mu} = 1 + 4\pi\bar{\chi} \quad (43)$$

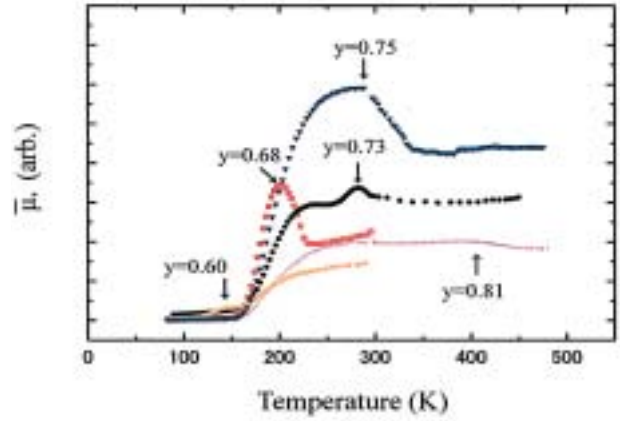


Fig. 7. Initial permeability as a function of temperature for $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ alloys. Arrows indicate the MEAB temperatures.

で表されるので、MPB または MEAB で極大となることは前述の通りである。Fig. 2 の極大温度は磁気状態図の MEAB に近い。前述のように $K_1 = 0$, $K_2 = 0$ のときのみ MPB と MEAB が一致するが、それ以外では一致しないことが明らかになっており、これらの極大は MEAB または MPB のどちらかである。 $K_2 \neq 0$ であれば、 $[100]$ と $[111]$ の MEAB が、Fig. 2 の $K_1 + \frac{1}{9}K_2 = 0$ 線上に存在する。本研究で作製した試料を含めてこの系で、 $K_2 = 0$ であるという報告はなく、この合金も $K_2 \neq 0$ であると考えられる。一般のソフト磁性材料でも K_2 は小さいが 0 ではない。以上の理由から、Fig. 7 の初透磁率の極大温度は MEAB であると結論される。極大の温度より高温で $K_1 = 0$ となるが、Fig. 2 で分かるように、そのときは $[111]$ 容易軸領域内に入っているため、そこに MEAB が存在することはない。

さて、次に、室温の磁歪の磁場依存性を Fig. 8 に示す。このように、 $y = 0.68 \sim 0.73$ の試料の立ち上がりが大き

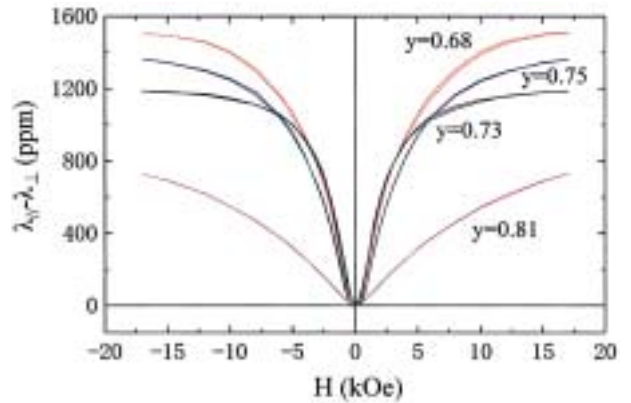


Fig. 8. Magnetostriction at room temperature as a function of the external magnetic field for $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ alloys.

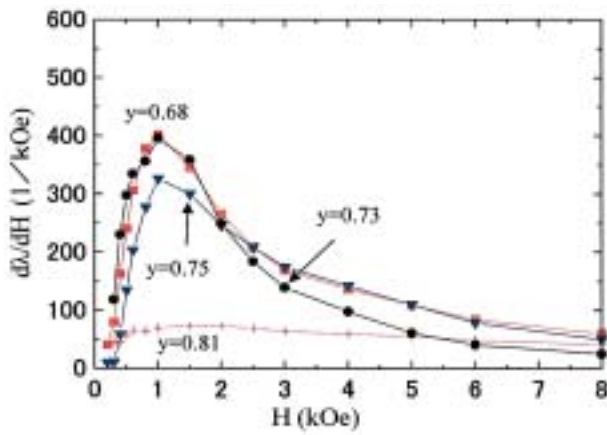


Fig. 9. Derivative of magnetostriction $\lambda = \lambda_{//} - \lambda_{\perp}$ differentiated with respect to the magnetic field as a function of the external magnetic field for $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ alloys.

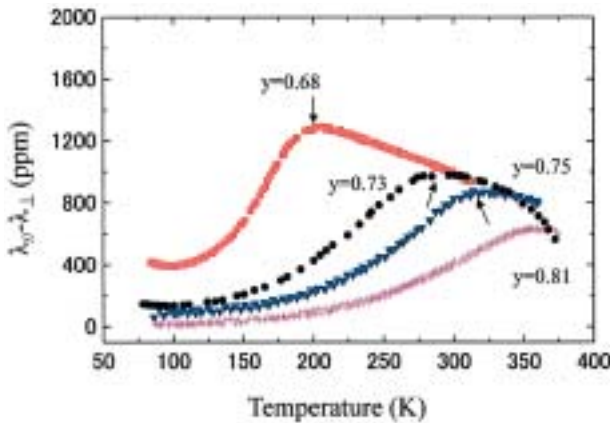


Fig. 10. Magnetostriction at 5 kOe as a function of temperature for $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ alloys. Arrows indicate the MEAB temperatures.

く、3 kOe 程度の磁場で約 800 ppm の磁歪を示す。それを磁場で微分した磁歪感受率を Fig. 9 に示す。低磁場の磁歪感受率は、やはり $x = 0.68$ と 0.73 で大きく、超磁歪となっている。ターフェノール D がこれらの組成近傍にあることと一致する。また、Fig. 10 に磁歪の温度依存性を示す。ここで、多結晶磁歪は、

$$\lambda = \lambda_{//} - \lambda_{\perp} = \frac{3}{5}\lambda_{100} + \frac{9}{10}\lambda_{111} \quad (44)$$

と表される。(37), (40) 式で示されるように、 λ_{111} が MEAB または MPB で極大となるので、(43) 式の λ も極大となる。この極大は前述のように \bar{C}_{44} の減少によって起こったものであるが、この系の \bar{C}_{44} の異常は Rinaldi ら³⁸⁾³⁹⁾の実験でも報告されている。Fig. 10 の矢印で示す極大温度は、Fig. 7 の透磁率の極大温度と誤差範囲内で一致しており、MEAB である。また、前報告³⁷⁾で述べたように、残留磁化の温度係数の変化が MEAB で観測されており、変化する温度が、Fig. 7 と Fig. 10 の極大温度と

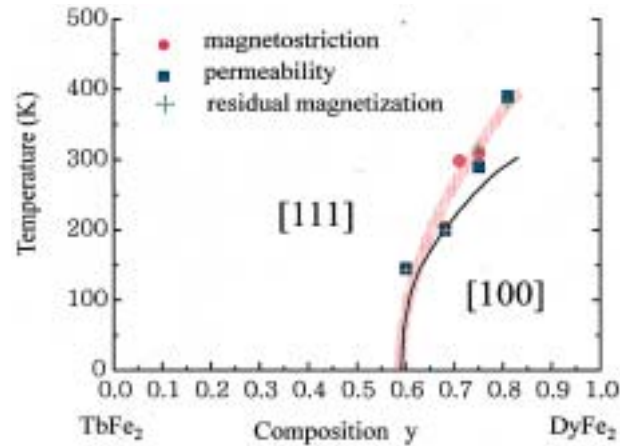


Fig. 11. Magnetic phase diagram for $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ alloys³⁾. MEAB temperatures observed by magnetostriction, permeability and residual magnetization measurements are plotted in the figure.

ほぼ一致した。そこで、この極大温度を Fig. 1 上に重ねてプロットしてみると Fig. 11 のようになる。各測定 of MEAB はほぼ一致しており、それらの測定点に沿って描かれた太線が本研究で得られた MEAB である。Fig. 11 の太線を Atzmony ら³⁾の MEAB (細線)と比較すると、本研究の結果の方が高温側にシフトしている。MEAB は組成軸に対してほぼ垂直方向に延びているので、試料組成のわずかな誤差によってもこのような結果となることもあるが、この差違の正確な原因は明らかではない。

以上のように、透磁率と磁歪の測定から、両者とも MEAB で極大となることが観測された。そのことを理論的かつ実験的に検証したのは本研究が最初である。

5. $\{(Tb_{0.28}Dy_{0.72})Fe_2\}_{1-x}\{(Tb_{0.12}Ho_{0.88})Fe_2\}_x$ 系合金の超磁歪とソフト磁性

Fe 系希土類 C15 型ラーベス相合金の $(Tb, Dy)Fe_2$ 系と $(Tb, Ho)Fe_2$ 系では、[100] と [111] の室温の MEAB が $(Tb_{0.28}, Dy_{0.72})Fe_2$ と $(Tb_{0.12}, Ho_{0.88})Fe_2$ に存在する³⁾。そこで、その混晶系の MPB あるいは MEAB と近傍の磁性を調べた。

本研究で作製した試料は Fig. 12 の擬 3 元系状態図の $\{(Tb_{0.28}, Dy_{0.72})Fe_2\}_{1-x}\{(Tb_{0.12}, Ho_{0.88})Fe_2\}_x$ で、いずれも、同図の実線上にある。試料作製方法は前節の $(Tb, Dy)Fe_2$ 系と同様である。ただし、均一化焼鈍は $90^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr}$ で行った。磁歪、交流透磁率等の測定法も前節と同じである。

まず、Fig. 13 に X 線回折の結果の例を示す。Fig. 13 の面指数はラーベス相の回折線であり、それ以外の回折線は存在しない。一部の粉末試料でラーベス相ピーク以外の弱い酸化物のピークが観察されたことがあったが、前節と同様に軽度酸化した表面酸化層のピークであった。従って、作製した試料はいずれも C15 型ラーベス相

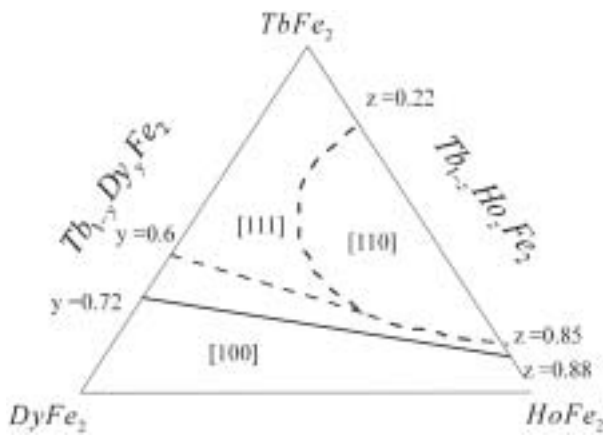


Fig. 12. Phase diagram of pseudo ternary alloys. Dashed lines show the phase boundaries of [111], [100] and [110] easy axis regions at 4.2 K. A full line shows the phase boundary between [111] and [100] regions at room temperature. Present samples prepared along the full line as $\{(Tb_{0.28}, Dy_{0.72})Fe_2\}_{1-x}\{(Tb_{0.12}, Ho_{0.88})Fe_2\}_x$.

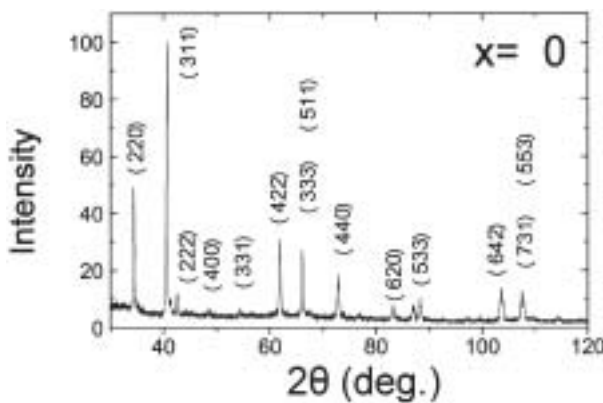


Fig. 13. X-ray diffraction pattern of $x=0$ sample for $\{(Tb_{0.28}, Dy_{0.72})Fe_2\}_{1-x}\{(Tb_{0.12}, Ho_{0.88})Fe_2\}_x$ alloys.

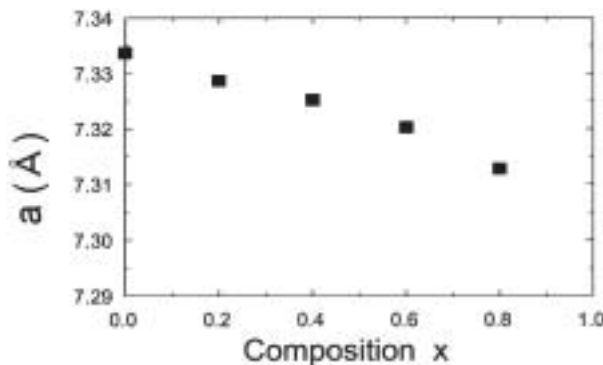


Fig. 14. Lattice constant of C15 type Laves phase for $\{(Tb_{0.28}, Dy_{0.72})Fe_2\}_{1-x}\{(Tb_{0.12}, Ho_{0.88})Fe_2\}_x$ alloys.

単相であり、透磁率や磁歪測定は研磨したバルク試料で行ったので、実験結果に対する表面酸化物の影響は無い。

次に、Fig. 14 にラーベス相の格子定数を示す。格子定数の組成変化は小さく、試料は均一に固溶していること

が分かる。また、キュリー一点は x の増加に従って、630 K から 600 K まで直線的に変化した。飽和磁化は、 x の増加に対して、75 emu/g から 55 emu/g まで、ほぼ直線的に変化した。いずれも組成変化は小さく、試料は均一に固溶されていることがわかった。それらの図はすでに前報告³⁷⁾で示した。

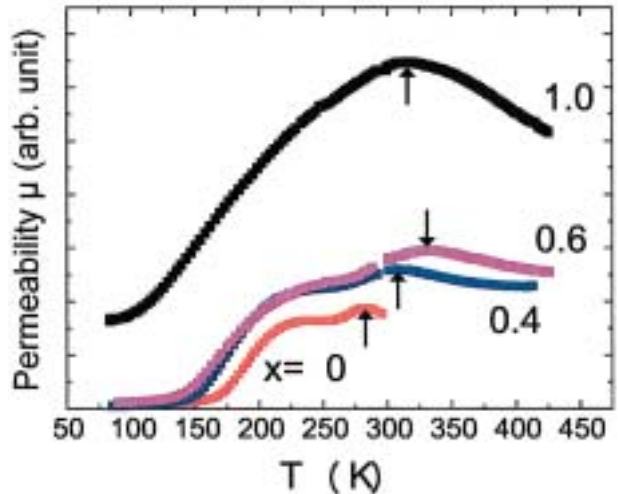


Fig. 15. Initial alternating permeability for alloys, $\{(Tb_{0.28}, Dy_{0.72})Fe_2\}_{1-x}\{(Tb_{0.12}, Ho_{0.88})Fe_2\}_x$. Arrows in figure indicate the MEAB temperatures.

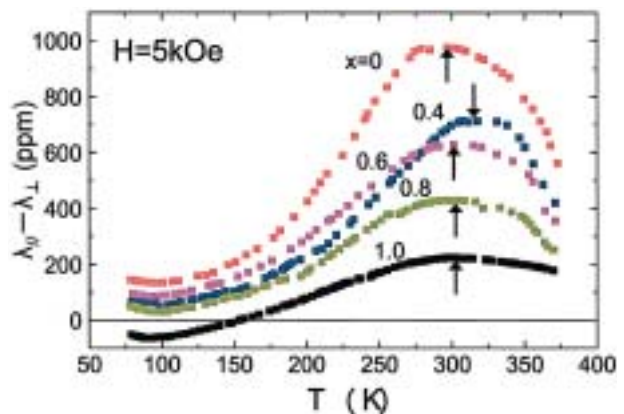


Fig. 16. Magnetostriction at 5 kOe vs. temperature for $\{(Tb_{0.28}, Dy_{0.72})Fe_2\}_{1-x}\{(Tb_{0.12}, Ho_{0.88})Fe_2\}_x$ alloys. Arrows in figure indicate the MEAB temperatures.

最初に、交流初透磁率の温度変化を Fig. 15 に示す。初透磁率は前節の $(Tb, Dy)Fe_2$ と同様な極大値が矢印の温度に観測された。 $x=0$ の極大温度は MEAB であったことから、 $x \geq 0$ における極大も MEAB であると考えられる。次に、Fig. 16 に磁歪の温度変化を示すが、ここでも、Fig. 15 と同様に、矢印の温度で、磁歪が極大となる。この磁歪の極大温度は、この合金系でも透磁率の極大温度とはほぼ一致しており、MEAB による極大であることは

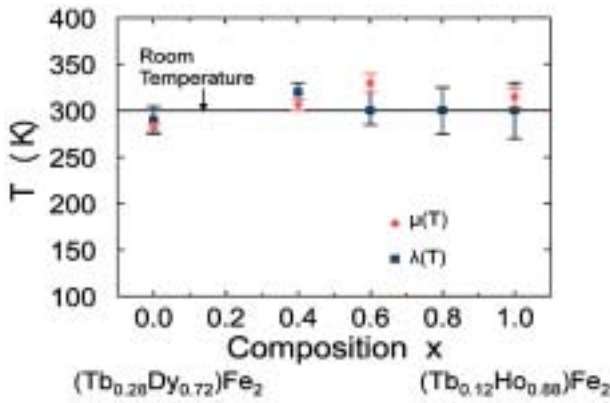


Fig. 17. MEAB temperature observed in the measurements of alternating current initial permeability and magnetostriction at 5 kOe for $\{(Tb_{0.28}Dy_{0.72})Fe_2\}_{1-x}\{(Tb_{0.12}Ho_{0.88})Fe_2\}_x$ alloys. A horizontal full line in the figure indicates room temperature for comparison with data points.

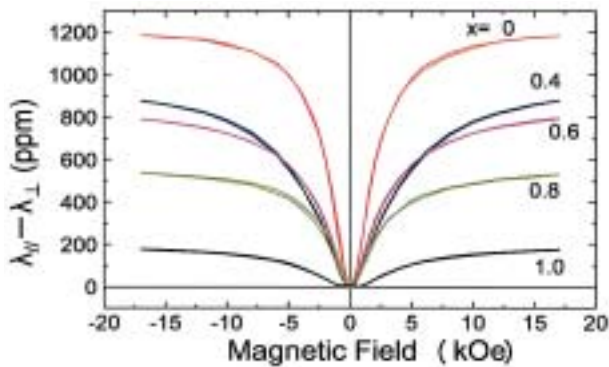


Fig. 18. Magnetostriction at room temperature as a function of the external magnetic field for $\{(Tb_{0.28}Dy_{0.72})Fe_2\}_{1-x}\{(Tb_{0.12}Ho_{0.88})Fe_2\}_x$ alloys.

明白である。これらの温度を Fig. 17 にまとめて組成変化として示す。当初の予想通り、いずれの組成も室温近くに MEAB が存在することが分かった。

そこで、超磁歪と MEAB と関連を調べるために、室温における磁歪と透磁率の磁場依存性を測定した。まず、磁歪の磁場依存性を Fig. 18 に示す。ここで、明らかになったことは、 x が小さい方が低磁場で大きな磁歪を持っていることである。すなわち超磁歪的な傾向、すなわち磁歪感受率は x が大きくなると減ぜられていくのである。次に、室温の交流透磁率の磁場依存性を調べたのが Fig. 19 である。透磁率は低い磁場で最大値を持っており、磁化曲線の低磁場の立ち上がり急峻であることを示している。最大値の大きい方がソフト磁性と言える。従って、Fig. 19 から、 x が大きいほど磁化しやすくなり、ソフト磁性になることが分かる。前報告で³⁷⁾、この系の他の組成の試料の透磁率の磁場依存性を示し、今回の結果と同じ傾向であることを既に述べた。Fig. 18 と Fig. 19 の傾向をまとめると、Fig. 20 の様に示すことができる。Fig. 20

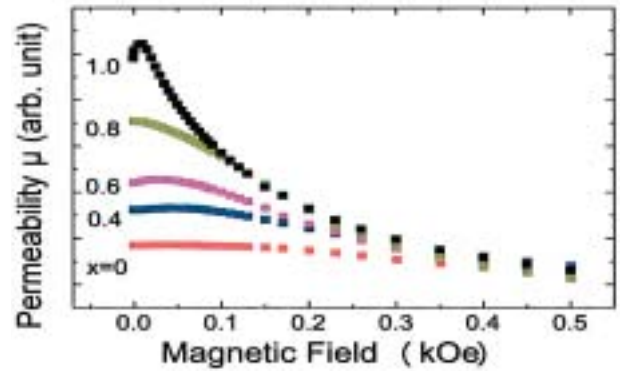


Fig. 19. Permeability at room temperature as a function of the external magnetic field for $\{(Tb_{0.28}Dy_{0.72})Fe_2\}_{1-x}\{(Tb_{0.12}Ho_{0.88})Fe_2\}_x$ alloys.

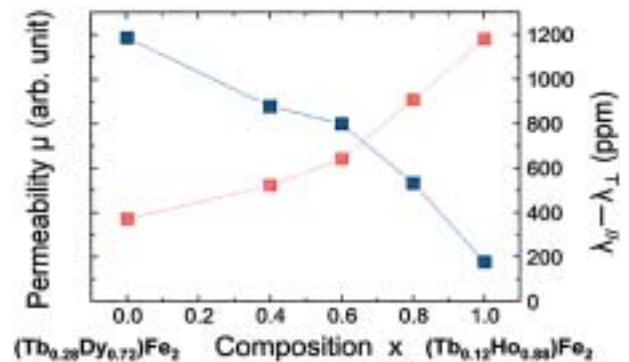


Fig. 20. Maximum permeability and magnetostriction at 5 kOe as a function of composition x for $\{(Tb_{0.28}Dy_{0.72})Fe_2\}_{1-x}\{(Tb_{0.12}Ho_{0.88})Fe_2\}_x$ alloys.

には最大透磁率と 5 kOe の磁歪の組成変化が示されており、磁歪の大きい試料ほど最大透磁率が小さくなっているという特徴が明白である。これに対して、前節で述べた $(Tb, Dy)Fe_2$ 系では、磁歪または磁歪感受率の大きい試料は、同時に透磁率も大きくなっているため、本節の合金系とは逆である。このような本節の合金系の顕著な特徴は次のように解釈できる。

まず、多結晶磁化率は、正方晶表示で、(26) 式、(42) 式と前報告の式より、

$$\bar{\chi} = \frac{1}{3(-2\alpha + 2\gamma_1 m^4)} + \frac{2\beta_1}{3(\alpha(\beta_1 - \beta_2) + (\beta_1\gamma_2 - \beta_2\gamma_1)m^4)} \quad (45)$$

で表される。強磁性体の磁化率は必ず正であり、(45) 式の第 1 項と第 2 項はともに正である。従って、MPB または MEAB で必ず極大となる。

それに対して、多結晶弾性率と多結晶磁歪は、(35) 式、(37) 式、(44) 式から、

$$\bar{C}_{44} = \frac{2C'_{44}}{3} + \frac{C'_{66}}{3} = C_{44} + \frac{2Q_{44}^2}{3\left\{\beta_1 - \beta_2 - \frac{Q_{44}^2}{C_{44}} + (\gamma_1 - \gamma_2)m^2\right\}} \quad (46)$$

$$\bar{\lambda} = \frac{2}{5}\lambda_{100} + \frac{3}{5}\lambda_{111} = \left\{ \frac{2(\bar{Q}_{12} - \bar{Q}_{11})}{5(\bar{C}_{11} - \bar{C}_{12})} + \frac{-3\bar{Q}_{44}}{10\bar{C}_{44}} \right\} m^2 \quad (47)$$

と表される。(47)式第1項はMEABにおいてほとんど変化しないのに対して、第2項は、 \bar{C}_{44} が小さくなるためにその絶対値は大きくなる。もし \bar{Q}_{ij} が負であって、第1項が正であれば、 $\bar{\lambda}$ はMEABで極大となる。しかし、第1項と第2項が異符号であれば $\bar{\lambda}$ は大きな極大にはならず、逆にMEABで極小となることも考えられる。ちなみに、磁歪定数は $DyFe_2$ ⁴⁰⁾が $\lambda_{100} = 4 \times 10^{-6}$ 、 $\lambda_{111} = 1260 \times 10^{-6}$ であり、 $HoFe_2$ ¹⁶⁾は $\lambda_{100} = -67 \times 10^{-6}$ 、 $\lambda_{111} = 200 \times 10^{-6}$ である。また、 $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_2$ の本研究の $x = 0$ に相当する組成で、 $\lambda_{100} = 100 \times 10^{-6}$ 、 $\lambda_{111} = 1600 \times 10^{-6}$ ⁴¹⁾の報告がある。これらのデータから分かることは、 x の小さい試料では、 $|\lambda_{111}| \gg |\lambda_{100}|$ となっており、 x の大きい試料では、 $\lambda_{111} \approx -\lambda_{100}$ である。すなわち、 x が増加するに従って、 λ_{100} は正から負へと変化し、 λ_{111} は正のままであるが、次第に小さくなる傾向にあると考えられる。すなわち、 x の小さい組成では λ_{111} が支配的なので、MEABで透磁率と $\bar{\lambda}$ が同時に大きくなり、磁歪感受率も大きくなるが、 x が大きい組成では、 $\lambda_{111} \approx -\lambda_{100}$ に近づいてくるので、 $\bar{\lambda}$ の値が小さくなると同時に、MEABにおける $\bar{\lambda}$ の極大もそれほど顕著ではなく、磁歪感受率が小さくなると考えることによって、Fig. 20の特徴ある傾向を説明できる。さらに、もし $\lambda_{111} \approx -\lambda_{100}$ であって、MEABで $\bar{\lambda}$ が小さくなれば、磁歪の磁気異方性への寄与が小さくなり、高性能ソフト磁性材料が得られる可能性も出てくるのである。

6. 超磁歪発現と磁化過程のソフト化

6.1. 超磁歪発現

磁化容易軸境界とモルフォトピック相境界理論の磁性体への応用と、鉄系希土類ラーベス相の巨大磁歪の実験から、多結晶の超磁歪発現基準として、次のことが明らかになった。

- (1) 磁化容易軸境界 (MAEB) で、磁歪が極大となる。
- (2) モルフォトピック相境界 (MPB) と磁化容易軸境界 (MAEB) は異なっており、両者が一致したときに最も顕著な超磁歪特性と磁化過程のソフト化が現れる。
- (3) MPB と MEAB が一致するためには、結晶磁気異方性定数 $K_2 = 0$ である必要がある。
- (4) MPB または MEAB で磁歪が極大になるには、 $|\lambda_{111}| \gg |\lambda_{100}|$ であることが必要である。一方、MPB または MEAB とは関係なく多結晶で超磁歪

になることがある。それは、構造相変態に基づくフォノンのソフト化で、 $C_{11} - C_{12}$ が小さくなり、(47) 式の第1項が大きくなって $\bar{\lambda}$ が最大となる。その場合は C_{44} の変化は小さくてよい。

6.2. 磁化過程のソフト化

MPB または MEAB において磁気モーメントに対する横方向の磁歪と透磁率が極大となるが、多結晶では、次のようなときは磁歪が極大とはならず、透磁率のみが極大となり、磁化過程のソフト化が起こる。その場合は、磁歪が極小となることもある。磁化過程のソフト化をまとめると次のようになる。

- (1) 結晶磁気異方性定数が、 $K_2 = 0$ のとき、 $K_1 = 0$ であれば MPB であり、ソフト磁性が出現する。
- (2) $K_2 \neq 0$ のとき、 $K_1 = 0$ の近傍で MEAB が存在し、MEAB において透磁率が極大になる。
- (3) $\lambda_{111} \approx -\lambda_{100}$ であるとき、MPB または MEAB において、物質によっては $\bar{\lambda} = 0$ となる。このときに、磁気異方性に対する磁歪の寄与が消失し、透磁率は最も大きな極大をとる。

従来、ソフト磁性材料の探索研究では、 $K_1 = 0$ 、 $\bar{\lambda} = 0$ の材料探索が基本であったが、本研究によって、その条件は MPB 理論に密接に関係することが明らかになった。

7. ま と め

6次項を含めたランダウの自由エネルギーの理論で、多結晶の磁歪と透磁率を計算し、強磁性体の混晶系では、MPBにおいて $K_1 = 0$ 、 $K_2 = 0$ となることが明らかになった。それに対して、磁化容易軸境界 (MEAB) においても、多結晶の磁歪と透磁率が極大となることが判明した。そして、MEABよりもMPBの方が、大きい極大となることも分かった。

$Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ 系のターフェノールD近傍の組成で、多結晶磁歪と透磁率を測定し、MEABにおけるそれらの極大値を観測した。メスバウアー効果の測定で決定された従来のMEABよりも、本研究で得られたMEABの方が組成軸に対して急峻であることが分かった。また、初透磁率の最大値の組成と磁歪の磁場感受率の最大値の組成は一致した。

$\{(Tb_{0.28}Dy_{0.72})Fe_2\}_{1-x}\{(Tb_{0.12}Ho_{0.88})Fe_2\}_x$ 系でもMEABで多結晶透磁率と磁歪が極大値となった。測定されたMEABは、 x の変化に対して大きな変化はなく、いずれの試料も室温付近に存在した。一方、 x の増加に対して、初透磁率は大きくなるが、磁歪感受率は逆に小さくなり、 $Tb_{1-y}Dy_yFe_2$ 系とは異なった結果が得られた。しかし、それは、この系では、 λ_{100} と λ_{111} の組成変化が激しく、 x が小さい範囲では、 $|\lambda_{111}| \gg |\lambda_{100}|$ であるのに対して、 x の大きい領域では、 λ_{100} の符号が負になって、 $\lambda_{111} \approx -\lambda_{100}$ であることで説明できることが分かった。

最後に、MPB または MEAB における超磁歪発現条件と磁化過程のソフト化条件を纏めた。そこで、超磁歪では、合金系の λ_{100} と λ_{111} の符号と大小関係が最も重要であることを指摘した。そして、MPB と MEAB における超磁歪発現には、 $|\lambda_{111}| \gg |\lambda_{100}|$ が必要条件であることが判明した。また、 $\lambda_{111} \approx -\lambda_{100}$ の場合は、MPB または MEAB で磁歪が小さくなり、磁化過程がソフト化することを見いだした。

今後は、さらに MEAB ならびに MPB とその近傍の詳細な磁気的・熱的特性の測定によって、ラーベス相合金の超磁歪特性の全貌を明らかにして、同時に MPB 理論の磁性への新規展開による解析を行い、MPB と超磁歪現象発現の関係を明らかにする計画である。

謝辞 本研究は名古屋大学浅野秀文教授ならびに愛知淑徳大学石橋善弘教授と共同で行われた。また、試料作製ならびに高磁場磁歪測定、磁化測定では名古屋大学大学院の浅野秀文教授ならびに研究室の速水宏晃氏、福島宏樹氏に感謝いたします。MPB 理論とその磁性体への適用について愛知淑徳大学石橋善弘教授に適切なお助言をいただきました。また、名古屋工業大学岩田誠准教授には理論的なアドバイスをいただきました。試料溶解・熱処理、X 線回折は豊田中央研究所のご担当の方々にお世話になり装置を使用させていただきました。組成分析は豊田中央研究所の分析室で行われました。豊田理化学研究所のテクニカルスタッフの方々に広範囲なご支援をいただきました。

以上、お世話になった方々に紙面をお借りして心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) A. E. Clark and H. S. Belson: Phys. Rev., **B5** (1972) 3642.
- 2) E. Burzo: Z. Angew. Phys., **32** (1971) 127.
- 3) U. Atzmony, M. P. Daniel, E. R. Bauminger, D. Lebenbaum, I. Nowik, and S. Ofer: Phys. Rev., **B7** (1973) 4220.
- 4) A. E. Clark and H. Belson: AIP Conf. Proc., **5** (1972) 1496.
- 5) A. E. Clark: Appl. Phys. Lett., **23** (1973) 642.
- 6) A. E. Clark, H. S. Belson, and R. E. Strakna: J. Appl. Phys., **44** (1973) 2913.
- 7) A. E. Clark, AIP Conf. Proc. **No. 18**, (1974), p. 1015. A. E. Clark: Proc. 11th Rare Earth Research Conf., USAEC Tech. Inf. Center, Oak Ridge, (1974), p. 972
- 8) C. M. Williams and N. C. Coon: Phys. Rev. **B11** (1975) 4360.
- 9) N. C. Koon, A. I. Shindler, C. M. Williams, and F. L. Carter: J. Appl. Phys., **45** (1974) 5389.
- 10) A. E. Clark, R. Abbundi, H. T. Savage and O. D. McMasters: Physica, **86-88B** (1977) 73.
- 11) C. M. Williams and N. C. Koon: Physica, **86-88B** (1977) 147.
- 12) J. J. Rheine, N. C. Koon, J. B. Milstein, and H. A. Alperin: Physica, **86-88B** (1977) 149.
- 13) A. Barbara, J. P. Giraud, J. Laforest, R. Lemaire, E. Slaud, and J. Schweizer: Physica, **86-88B** (1977) 155.
- 14) A. E. Clark, R. Abbundi, and W. G. Gillmor: IEEE Trans. Mag. **MAG-14**, (1978), p. 542.
- 15) R. Abbundi and A. E. Clark: J. Appl. Phys., **49** (1978) 1969.
- 16) R. Abbundi, A. E. Clark, and N. C. Koon: J. Appl. Phys., **50** (1979) 1671.
- 17) M. Wun-Fogle, J. B. Restorff, and A. E. Clark: J. Appl. Phys., **85** (1999) 6253.
- 18) J. B. Restorff, M. Wun-Fogle, and A. E. Clark: J. Appl. Phys., **87** (2000) 5786.
- 19) M. Doi, J. Oikawa, A. Tsumura, H. Asano, M. Matsui: J. Magn. Magn. Mat., **272-276** (2004) 2062.
- 20) Y. Ishikawa and Y. Shono: J. Phys. Soc. Japan, **31** (1971) 461.
- 21) 松井正顕, 安達健五, 豊田研究報告, **35** (1981) 53.
- 22) M. Matsui, K. Adachi, J. Magn. Magn. Mat., **31-34** (1983) 115.
- 23) M. R. Ibara and P. A. Algarabel: Phys. Rev. **B50** (1994) 4196.
- 24) K. Fukamichi and A. Fujita, J. Mater. Sci. & Tech., **16** (2000) 167.
- 25) J. B. Restoff, M. Wun-Fogie, A. E. Clark T. A. Lograsso, A. R. Ross and D. L. Schlagel: J. Appl. Phys., **91** (2002) 8225.
- 26) A. E. Clark, K. B. Hathaway, M. Wun-Fogie, B. Restoff, T. A. Lograsso, V. M. Keppens, G. Petculescu and R. A. Taylor: J. Appl. Phys., **93** (2003) 8621.
- 27) V. T. Jayaraman, R. P. Corson, and S. Guruswamy: J. Appl. Phys., **102** (2007) 053905.
- 28) K. Fujita and Y. Ishibashi: Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) 254.
- 29) K. Fujita and Y. Ishibashi: Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) 5214.
- 30) Y. Ishibashi and M. Iwata: Jpn. J. Appl. Phys., **37** (1998) L 985.
- 31) Y. Ishibashi and M. Iwata: Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) 800.
- 32) Y. Ishibashi and M. Iwata: Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) 1454.

-
- 33) Y. Ishibashi and M. Iwata: J. Phys. Soc. Japan, **38** (1999) 1353.
- 34) M. Iwata and Y. Ishibashi: Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) 5670.
- 35) M. Iwata and Y. Ishibashi: Jpn. J. Appl. Phys., **39** (2000) 5156.
- 36) M. Iwata, H. Orihara and Y. Ishibashi: Ferro-electronics, **266** (2002) 57.
- 37) 松井正顯, 豊田研究報告, **61** (2008) 87.
- 38) S. Rinaldi, J. R. Cullen, and G. V. Blessing: Phys. Lett., **61A** (1977) 465.
- 39) J. R. Cullen, S. Rinaldi, and G. V. Blessing: J. Appl. Phys., **49** (1978) 1960.
- 40) A. E. Clark, J. Cullen O. McMasters and E. Callen: AIP Conference Proc. **No. 29** (1976) 192.
- 41) R. S. Sery, H. T. Savage, B. K. Tanner and G. F. Clark: J. Appl. Phys., **49** (1978) 2010.