

トピックス (16)

超微粒子の磁性と応用

羽 田 絃 一

東北大学科学計測研究所 〒980 仙台市片平2丁目 1-1

(1987年7月7日 受理)

Magnetic Properties of Ultrafine Particles and Their Applications in Technology

Koichi HANEDA

Research Institute for Scientific Measurements, Tohoku University
2-1-1, Katahira, Sendai 980

(Received July 7, 1987)

Fine particle magnetism involves both size and surface effects due to the large specific surface area. The recent advances in research are reviewed from an experimental point of view. The particles dealt are focused on single-domain particles and superparamagnets and their magnetic behavior and the practical applications are described. Basic magnetic properties of ferromagnetic and ferrimagnetic fine particles are discussed. Surface magnetism of spin collinearity in connection with the value of the saturation magnetization of ultrafine particles is also concerned. Recent applications of fine particle magnetism including permanent magnets, particulate magnetic-recording media and magnetic fluids are presented. Finally some future research prospects are reviewed.

1. 緒 言

強磁性物質は超微粒子化することにより多様な磁気特性を得ることができる。それは主として磁化機構および磁化反転機構が、同一物質であっても粒子径によって大きく異なることによるからである。磁性超微粒子はまた永久磁石、磁気記録の媒体および磁性流体と工業的にも重要な位置を占めている。殊に微粒子磁性材料への高性能化の要請は今後ますます超微粒子化を要求する傾向にあり、超微粒子領域の磁気的性質を把握することは材料設計を考えていく上で重要と思われる。

本稿では微粒子の大きさの関数として、その磁性がどのようになるかその起因は何であるかについて、既在の理論的検討および最近の実験によって得られたデータをもとに概説したあと、いくつかの実在する超微粒子磁性材料をとり上げその現状、問題点、今後の展開をまじえて述べる。

2. 超微粒子の磁性

超微粒子の磁性がバルクの磁性と異なる所以は、粒径が極端に小さいことによるサイズ効果からの寄与がある点、および表面層の占める割合が大きいことによる表面効果からの寄与があるの2点である。その各々について以下に述べる。

2.1 粒径の効果としての一般的性質

強磁性体結晶粒は、通常、磁区構造と呼ばれる構造をとっていることが磁区理論および多数の実験的研究により明らかにされている¹⁾。すなわち、各結晶粒内は磁区と呼ばれるいくつかの小領域に分かれており、この小領域内では飽和まで磁化されているが、その各々はそれぞれ磁化の方向が異なる、いわゆる多磁区構造である。静磁エネルギーが最小になるような配置をとっているのである。しかし強磁性体粒子はその粒子径を減少させると、粒子内に磁区の境界（磁壁）が存在しないほうがエネルギー的により安定となり1つの粒子が1つの磁区から成る、いわゆる単磁区粒子となる。単磁区粒子内では磁気

秩序状態が保たれており磁化の向きは一樣で、磁気異方性エネルギーを最小にするような特定の方向に向いている場合が安定である。磁気異方性には結晶構造に起因する結晶磁気異方性、磁性微粒子の形状や歪に起因する形状異方性、歪異方性があげられる。

多磁区構造を有する結晶粒集合体の磁化過程および減磁過程は大方エネルギー的に少なくともすむ磁壁の移動によって起るために、磁気履歴曲線の横幅はせまく保磁力 H_c も小さい。しかし単磁区粒子の集合体では異方性エネルギーに抗しての磁化の回転によってそれが起るために磁気履歴曲線の幅は大きく、大きな保磁力 H_c が得られる。一方粒子径が極端に小さくなると、粒子内の磁化の方向が熱的動揺を受けて不安定になってくる。すなわち粒子の持つ異方性エネルギー KV (K は異方性定数, V は粒子の体積) に比較して、熱振動のエネルギー kT (k はボルツマン定数, T は温度) が大きくなるのでは磁化の方向は一定の安定な位置とはなくなり、粒子1個があたかも大きい磁気エネルギーを持った常磁性イオンのようにふるまう、いわゆる超常磁性を示すようになる²⁾。このような粒子は磁気履歴曲線を示さず、これが混在することにより保磁力 H_c が減少する。超常磁性を示す微粒子では磁化曲線 $M(H, T)$ はヒステリシスを示さず H/T で描くと超常磁性の理論から期待される Langevin 関数 $M/M_s = \coth(mH/kT) - (kT/mH)$ で表わされる一定の曲線上にのようになる。ただしここで H は磁場, M_s は飽和磁化, m は粒子1個の磁気モーメントを表わす。このあたりの様相を一軸磁気異方性を示す粉体について磁気履歴曲線で模式的に示すと Fig. 1 のようになる。以上で述べた説明は、すべての強磁性体に共通の一般的性質である。

2.2 超微粒子化による特異的性質

2.1 節で述べた磁性粒子の微細化に伴う磁気特性の変化は、結晶粒内の磁気秩序状態にまで変化が生じることによるものではない。しかし強磁性物質の超微粒子化に

より、微粒子内の微視的な磁気秩序状態がバルクでのそれとは異なってくる可能性が考えられる。事実、数 100 Å 以下の微粒子になると極低温での飽和磁化の値が異常に低下することが報告されている³⁻⁶⁾。元来飽和磁化の値は物質定数と考えられてきた値であり粒径には依存しないはずのものである。著者らの測定でも、Fe や Cr の強磁性酸化物または種々のスピネル型フェライト系微粒子⁷⁾について 4.2 K での磁化の値は、通常バルク値として観測されている値のおよそ 50~80% と低く、磁気構造に超微粒子として特異性があることを示唆している^{8,9)}。Fig. 2 もその一例であり、 CoFe_2O_4 微粒子の飽和磁化の値を比表面積に対してプロットすると一直線に乗る。興味ある点は比表面積ゼロすなわち大きな結晶粒での値にまで延長するとバルク値と一致するという事である。粒子の表面層約 8 Å が磁化に寄与していないとすると説明のつく結果である。これらの状況に鑑み、筆者らは超微粒子の磁気構造を調べる目的で、高磁場下で、

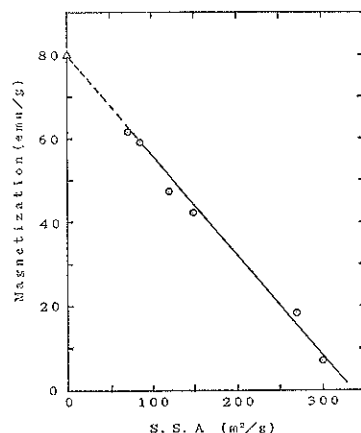


Fig. 2 Specific saturation magnetization at room temperature versus specific surface area for CoFe_2O_4 ultrafine particles.

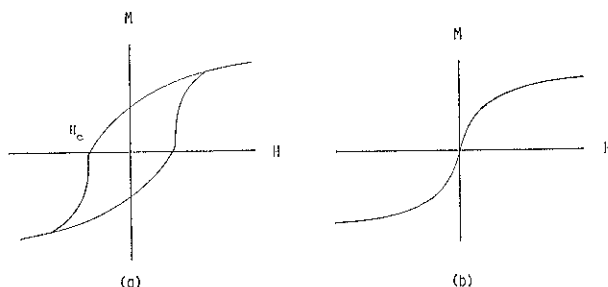


Fig. 1 Schematic representation of magnetic hysteresis curve for an assembly of randomly oriented uniaxisial particles, (a) for single-domain particles and (b) for superparamagnetic particles.

試料に含有する Fe^{57} のメスバウアースペクトル¹⁰⁾を測定することを試みた。その原理は次の通りである。 γ 線と平行方向に外部から磁場を加えた場合に、外部磁場方向に磁化の向きが配向する様な磁気構造であれば、通常現れる6本の吸収線のうち、 $\Delta m=0$ 遷移に対応する2番目と5番目の吸収線が消滅するはずである。現にフェロ磁性、フェリ磁性物質のバルクでの磁気構造としてこれまで報告されているものがそれに該当する。もし消滅しないとすれば、高磁場下でも配向しない磁化成分(スピんキャンティング構造)が存在していることを意味する。これに関連する研究は筆者らが数年来行ってきたもので、すでに色々な物質についてのデータが集積されているが、本稿では特に最近得られた結果のうちから二、三ピックアップして示してみることとする。

Fig. 3 は CoFe_2O_4 微粒子 (500 Å) の高磁場中でのメスバウアースペクトル測定の結果である。図中のA, Bは CoFe_2O_4 という物質がフェリ磁性物質であることを反映して Fe イオンに関して互いに逆向きの A-site と B-site の2つの副格子から成っていることを示している⁷⁾。矢印で示したピークは、50 kOe の高磁場下でも消滅せず磁場方向に配向しない磁化成分があることを示している。その徴候は粒径の増大につれて減るが、3500 Å 程度になってもまだ明瞭に観測される。なお粒径 40 Å の CoFe_2O_4 粒子では明瞭な磁気構造を有するものの

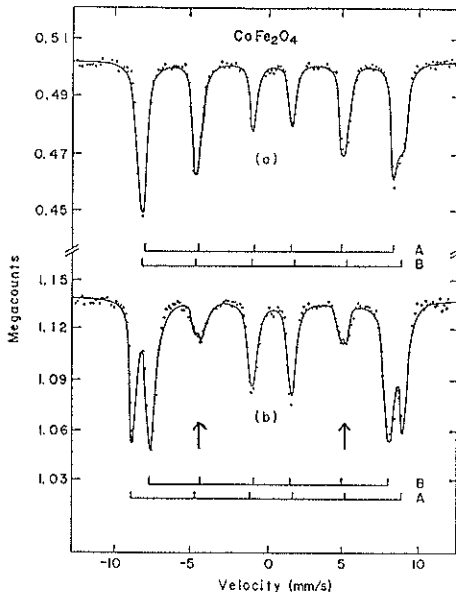


Fig. 3 Mössbauer spectra of small CoFe_2O_4 particles (500 Å) at 4.2 K. (a) without magnetic field and (b) with a longitudinal external magnetic field of 50 kOe.

ほとんど磁化されないことが明らかとなった。これも Fig. 2 の磁化測定の結果と符合する。通常、微粒子を用いた実験である現象が観測された場合に、それが粒径の効果として顕現しているのかあるいは表面効果に起因しているのかを識別することは困難である。しかし Fig. 3 のスペクトルのピーク位置の分析により、スピんキャンティングの現象はサイズ効果によるものではないことが言える。すなわち CoFe_2O_4 粒子は、通常のバルクと同じスピん配置をもった中心核の部分と、磁場方向に配向しない磁化成分をもった表面層の部分から成っていると考えられるのである。

これに対して粒径 200 Å の強磁性金属 Fe では Fig. 4 に示すように 4.2 K, 25 kOe の高磁場下でほぼ完全に配向し矢印位置のピークは消滅しており、スピんキャンティング構造は検出されない。かつて Luborsky ら¹¹⁾が水銀中に電着法で分散させて得た粒径 15 Å の Fe 微粒子の磁化の大きさが、バルクの値に極めて近いことを報告しているが、今回の磁気構造からの測定結果と符合する。なお Fig. 4 の左右にみられる小さなピークは表面に形成された酸化層によるものである。

CoFe_2O_4 の結果について、他の強磁性超微粒子 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , CrO_2 : いずれも磁気記録用媒体, NiFe_2O_4 : CoFe_2O_4 と同じ結晶構造のスピネル型フェライト)での観測結果¹²⁾をも含めてスピんキャンティング構造の微細構造についてモデルを設定してコンピュータ解析を行った結果、1個の粒子内の磁化の模式図として Fig. 5 の b-model とした場合に、より一貫性がみられることが明らかとなった。すなわち同一物質、同一粒径であってもその粒子形態によって異なり、主役を演じているのは1個の粒子内の結晶子径ということになる。またこれらの実験を通してスピんキャンティング構造の出現する可能性は強磁性金属微粒子系においては比較的少なく、金属酸化物超微粒子系において顕著であるとの結論を得

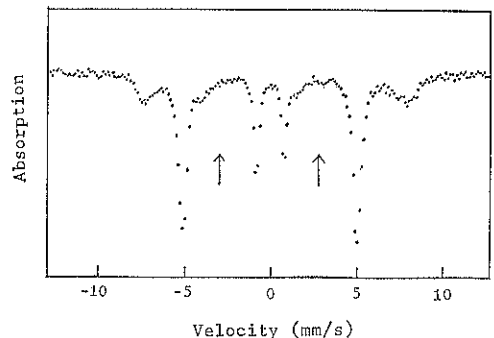


Fig. 4 Mössbauer spectrum of Fe small particles (200 Å) taken at 4.2 K in a longitudinal external magnetic field of 25 kOe.

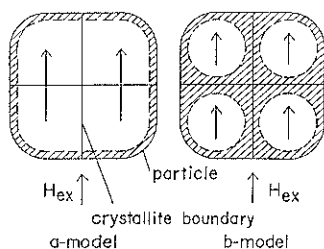


Fig. 5 Schematic representation for magnetization in a particle under high magnetic field applied. Shaded parts are spin canted region.

ている。酸化物磁性体はイオン結晶的性格が強く、磁気を担っている 3d 電子は特定の磁性イオンに局在しているという見方ができる。それ故に粒子表面層の磁性イオンは粒子内部の磁性イオンとはまじり合うことはない。これに対して金属や合金系磁性体は磁性電子が原子から原子へと渡り歩く（遍歴電子）と考えられ、粒子表面層固有の性質があってもいわば平均化されてしまうと考えると一応の理解ができる。

3. 超微粒子磁性材料

磁性体として超微粒子が有用であるのは、その背後に永久磁石、磁気記録の媒体および磁性流体という工業的な応用を控えている点である。前の2つは単磁区構造を利用したものであり、磁性流体は超常磁性の現象を利用したものである。以下個別にその現状、最近の研究、問題点等について述べる。

3.1 永久磁石材料

永久磁石は、電力を消費することなく、意図する空間に一定の磁場を供給しつづける機能を持っている。その優れた機能を生かして、電流計などの計測器、モーター、発電機などの電力機器、スピーカー、ピックアップなどの音響機器、マグネトロンなどの通信機器さらに医療用機器などに至る多種多様な製品に用いられている。それらの機器の発展は数多くの優れた磁石の登場によって支えられてきたのである。

永久磁石にとって重要なのは、一定の空間に一定の磁場を発生しうる能力、すなわち残留磁化が高く最大エネルギー積が高いことはもちろんであるが、もし逆磁場にさらされた場合でもこの逆磁場に耐えて永久磁石としての機能を発揮し続けることである。そのためには大きな保磁力を持っていることが必要である。その機能は1つには微粒子磁石¹³⁾によって維持されているのである。多磁区構造をとるような比較的大きな粒子で構成された磁石では一たん磁化されても比較的弱い磁場で磁壁が移動して減磁されてしまう。しかし単磁区構造の微粒子で構成

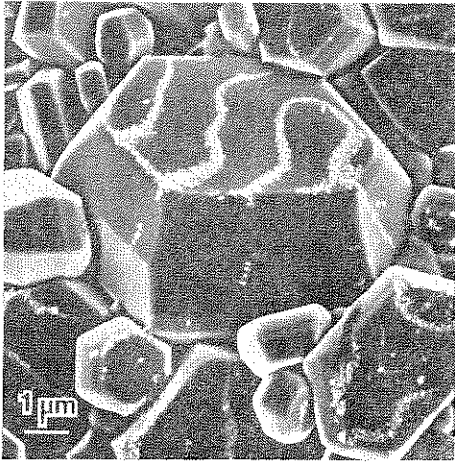
された磁石では減磁が逆磁区の発生または異方性に抗して磁化ベクトルを回転することにより起こるようになるから、高い保磁力が期待できる。特にその磁気異方性が高い場合にはことさらである。なお磁石材料の磁気異方性としては、形状磁気異方性が主流であった時期もかつてはあるが、これには限度があり近年開発されて登場した磁石はいずれも高い結晶磁気異方性を有しているのが特徴である。

単磁区粒子の存在を直接電子顕微鏡で確認し、その磁氣的挙動を調べる研究が実際に行われている¹⁴⁻¹⁶⁾。Fig. 6 は東北大の後藤らが、彼らの考案したコロイド-SEM法 (SME は走査電子顕微鏡の略) と呼ばれる微細磁区観察法を用いて撮らえた六方晶系フェライト磁石 Ba-フェライト ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) の磁区図形である。焼結体磁石表面上の結晶粒子を観察したもので、磁区の個数は粒径が小さくなるにつれ減り多磁区構造から2磁区構造そして単磁区構造へと移行する。単磁区粒子の無配列集合体の磁気履歴曲線は、Ba-フェライトと同じ結晶構造の $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ についてであるが、Fig. 7 に示されるようにこの物質の保磁力としてはこれまでの最高の値 6700 Oe であり、ほぼ Stoner-Wohlfarth¹⁷⁾ の磁化の一斉回転モデルに基づく計算値 (7500 Oe) に匹敵する値が得られている。この Sr-フェライト微粉体は筆者らが金属アルコキシドや金属アセチルアセトン等の有機金属化合物・錯体の加水分解法によって得たもので平均粒径 500~600 Å 程度の超微粉体である¹⁸⁾。なお永久磁石の保磁力については、その物質の持つ結晶磁気異方性から期待しうる期待値と実際に得られている値との間には大きなへだたりがあるのが普通で、希土類-コバルト磁石や近年登場した Nd-Fe-B 系磁石^{19,20)} を含めて保磁力の発生機構の面から究明されなければならない課題である。その点からは Fig. 7 で示した六方晶系フェライト磁石の場合はむしろ例外といってもよい。

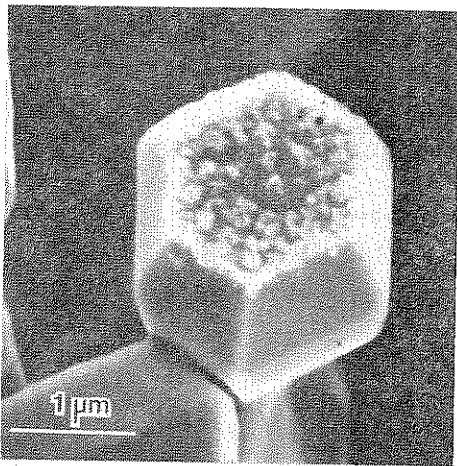
3.2 磁気記録材料²¹⁾

現在の磁気記録技術の基本形態は 1940 年頃確立した。以来その進歩はめざましく、録音・録画ばかりでなく計算機の補助記憶装置からバンクカードや通帳、定期券に至るまで広い範囲で使われ、現在でも新しい利用面が開かれつつある。これらの技術を支える柱は音や画像および情報を記憶している磁性微粒子である。すなわち記録情報としての電気信号を磁気ヘッド（電気磁気変換素子）を通して磁気の変化に変え、動いている磁気テープや磁気ディスクの磁性層に微少な永久磁石として残す。こうして記録された情報（磁石）は、同じ磁気ヘッドを通して電気信号として再現されるのである。

磁気記録が始まって以来、媒体の主流は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ²²⁾



(d)



(b)

Fig. 6 Magnetic domain pattern of Ba-ferrite particles observed by colloid-SEM method, showing (a) multidomain structure for a large particle and (b) single-domain structure for a small particle. The photos provided by courtesy of Prof. K. Goto of Tohoku Univ.

を中心とする酸化物微粒子であった。これは酸化物が耐候性に富み、化学的に粒径や粒子形態の制御が容易に行えかつ量産化ができたからである。一方 Fe, Co 等の金属は磁化の大きさから言えば、酸化物に比べてはるかに大きく、情報の読み出しに際して大きな誘導起電力が期待できることは以前からわかっていた。ただ金属は酸化されてしまうことが工業化の障害であった。ところが実際に製造された超微粒子は、Fig. 4 にも示したようにか

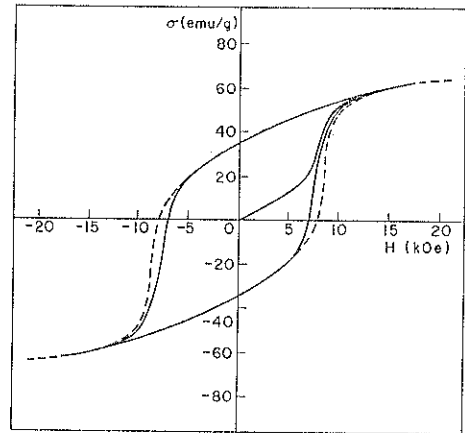


Fig. 7 Magnetic hysteresis curve (σ -H curve) for randomly oriented $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles. Stoner-Wohlfarth theoretical curve (dotted) is shown.

なり安定なもので、生成後制御された大気中への取り出しをすることにより表面にわずかな酸化層ができれば、その後の酸化の進行は起こらないことがわかってきた。化学的手法で製造されたメタルテープとして今日広く使われるようになったのである。現在、最高性能の VTR 用テープとして使われている Co 被着型 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子^{23,24)} や Fe 微粒子の大きさはおよそ長さ $0.3\mu\text{m}$ 軸比 1/10 程度の形状磁気異方性を利用した針状粒子である。Fig. 8 はそれをしるぐ特性を持つより微細な Fe 微粒子の電顕写真で、研究室レベルでは既に次期製品として出来上がっているのである。

磁気記録に関して現在要請されている最大の課題は、より高密度記録の実現である。録音では、録音すべき周

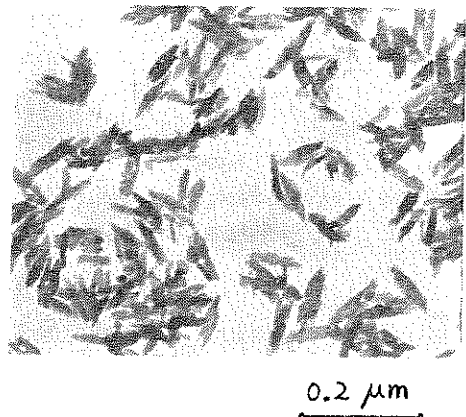


Fig. 8 Electron micrograph of ultrafine Fe particles prepared by a chemical reduction method.

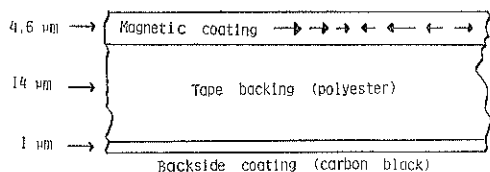


Fig. 9 Construction of video tape.

波数はたかだか 10 kHz であるのに対し録画では 5 MHz までの記録が必要だといわれており、実に音の場合の 500 倍もの記録をする必要がある。高密度磁気記録実現のためには、記録波長すなわち磁気ヘッドのギャップ長をできるだけ狭くすることの他に媒体自身の問題として、粒子径が記録波長より十分小さいことかつその飽和磁化および保磁力が大きいたことが要求されている。Fig. 9 は磁気テープの構成図であるが記録された部分はたえず逆向きの磁場にさらされていることになり、保磁力が大きければ、反磁場による残留磁化の減少を少なくすることができるのである。ただあまり大きすぎると消磁が困難になるので適度の値である必要がある。Co 化合物を被着させた γ - Fe_2O_3 微粒子の登場はそのような背景がある。また将来の高密度化記録を考えた場合に現在の延長の技術で進むべきか、全く別の方式に切り換えて考えていくべきかは現在種々の方式が提案されつつあるなかで選択をせまられる課題でもある。

3.3 磁性流体

磁性流体とは²⁵⁾、強磁性超微粒子表面に界面活性剤の分子層を形成させ、溶媒中に均一に分散させたコロイド溶液であり、いわば液状の磁性体である。通常のコロイド溶液と異なるのは、その分散性が非常に良く、均質な磁性をもった液体と見なすことができる点である。この磁性流体は磁性体の性質と液体としての流動性を併せもつため、これまでの素材では不可能であった新しい用途を開くものとして期待がよせられている。磁性流体は、1965 年アメリカの Papell²⁶⁾ によって研究開発された素材で NASA の宇宙船や宇宙服の可動部分のシールや、ロケット燃料を磁性流体化して無重力下で磁気的に位置づけ輸送する方法が提案されたことから注目を集め、以後その製造法と応用分野の開発が同時並行的に進められてきた。

ここで主役を演じているのは分散質である強磁性超微粒子であり、現在実用化されている磁性流体はほとんどが粒径 150 Å 程度以下のマグネタイト (Fe_3O_4) を分散質としたものである。その製法は、塊状のマグネタイトを無極性溶媒ケロシンと表面活性剤を混合したコロイド分散媒中でボールミルを用いて長時間粉砕する方法（湿式粉砕法）²⁶⁾ と、第一鉄塩と第二鉄塩の混合水溶液にア

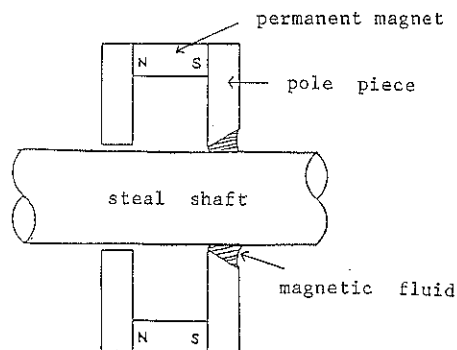


Fig. 10 Application of magnetic fluid: magnetic seal for rotary shaft.

ルカリを加えてマグネタイト微粒子を生成させた後、表面活性剤を用いてコロイド分散させる方法（湿式析出法）²⁷⁾ が行われている。いずれも分散質の超常磁性がその磁気特性の基礎となっている。磁性流体の性能を特徴づける重要な要素である磁化の大きさについては、マグネタイトの持つ磁化の値が小さいため（実用の磁性流体で $4\pi M_s$ が高々 400 ガウス程度）、得られる磁性流体の性能には限界がある。磁化を大きくするため濃密な状態で用いられるがその粘性、分散性の問題がからんでくる²⁸⁾。磁化のより大きい金属磁性コロイドを分散させることも試みられており、鉄、コバルトなどについて報告²⁹⁾はあるが、まだ期待されるような強い磁性を示す磁性流体は一般には得られておらず、この方面の技術の開発は今後の残された 1 つの問題であるといえよう³⁰⁾。今後、磁性流体の製法、性質、流体力学および用途開発を含めて一層の研究の展開が期待される。Fig. 10 に示したのは磁性流体シールとしての応用例で、シール部に磁性流体を流し込みこれに永久磁石を配置するだけで磁性流体は回転シャフトを充分保持しつつ、潤滑剤として働き、しかも完全な密封が果たせる仕組みである。

磁性微粒子の分散溶液に関連して展開されている工業技術としては、物質のもつわずかな磁化率を利用し微粒子を分離する大磁場勾配磁気分離技術^{31,32)}や重金属イオンの除去を意図した工業廃液処理技術^{33,34)}などがあげられるが、本稿ではこれ以上は述べない。

4. 結 言

物質の磁気的性質を通して超微粒子の示す特性と磁性材料としての応用について述べてきた。超微粒子磁性材料には、バルク材料では発揮しえない機能を有していることが理解いただけたと思う。磁気工学において超微粒子の果たす役割は大きくこの傾向は今後も続くことは確実である。超微粒子化が更に指向された場合に、酸化物

では超微粒子化による特性維持には現在のままでは限界があると思われる。それは超微粒子の改質の実現によって回避が見込まれる。これに対する1つの示唆は超微粒子磁性体のハイブリッド化構造の実現である。磁性超微粒子は、表面層などに他の磁性物質や非磁性物質をハイブリッド化処理されることにより、界面を通して作用する磁気異方性あるいは交換相互作用を通じて磁氣的性質が改質される可能性、および新たな機能が発現する可能性が見込まれる。既に実在する材料として、磁気記録媒体における Co 被着型 γ -Fe₂O₃ 粒子^{23,24)} やオレイン酸処理された NiFe₂O₄ や CoFe₂O₄ 微粒子での強いスピニンゲ効果等^{35,36)}、有機物質と無機物質との反応性³⁷⁾に例をみるように、今後ますます研究開発されるべき分野と思われる。

恩師後藤公美先生の還暦(1987)をお祝いし、本稿を後藤先生に捧げる。

文 献

- 1) C. Kittel: Rev. Mod. Phys. **21**, 541 (1949).
- 2) I. S. Jacobs and C. P. Bean: "Magnetism Vol. 3" (Academic Press Inc., New York, 1963) p. 271.
- 3) P. Mollard, P. Germin and A. Rousset: Physica **86-88 B**, 1393 (1977).
- 4) H. Batis Landoulsi and P. Vergnon: J. Mater. Sci. **18**, 3399 (1983).
- 5) J. M. D. Coey: Phys. Rev. Lett. **27**, 1140 (1971).
- 6) A. E. Berkowitz, W. J. Schuele and P. J. Flanders: J. Appl. Phys. **39**, 1261 (1968).
- 7) J. Smit and H. P. J. Wijn: "Ferrites" (Cleaver-Hume Press Ltd., London, 1959) p. 136.
- 8) A. H. Morrish and K. Haneda: J. Appl. Phys. **52**, 2496 (1981).
- 9) K. Haneda, H. Kojima, A. H. Morrish and K. Wakai: "Ferrites: Proc. Int. Conf. Ferrites 3" (Center for Academic Publications, Tokyo, 1981) p. 622.
- 10) たとえば "Topics in Applied Physics Vol. 5, Mössbauer Spectroscopy" (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1975).
- 11) F. E. Luborsky and P. E. Lawrence: J. Appl. Phys. **32**, 231 S (1961).
- 12) A. H. Morrish and K. Haneda: J. Magn. Magn. Mat. **35**, 105 (1983).
- 13) E. P. Wohlfarth: "Magnetism Vol. 3" (Academic Press Inc., New York, 1963) p. 351.
- 14) K. Goto, M. Ito and T. Sakurai: Japan. J. Appl. Phys. **19**, 1339 (1980).
- 15) M. Munakata, K. Goto and T. Sakurai: Philos. Mag. **B 47**, 431 (1983).
- 16) T. Inoue, K. Goto and T. Sakurai: Japan. J. Appl. Phys. **22**, L 695 (1983).
- 17) E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth: Phil. Trans. Roy. Soc. (London) **A 225**, 362 (1954).
- 18) 宮川長二, 羽田紘一, 後藤公美: 日本金属学会誌 **51**, 1 (1987).
- 19) J. U. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee and F. E. Pinkerton: J. Appl. Phys. **55**, 2078 (1984).
- 20) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura: J. Appl. Phys. **55**, 2083 (1984).
- 21) 田崎 明: 応用物理 **53**, 942 (1984).
- 22) A. H. Morrish: "Crystals: Growth, Properties, and Applications Vol. 2" (Springer-Verlag, Berlin, 1980) p. 171.
- 23) S. Umeki, S. Saitoh and Y. Imaoka: IEEE Trans. Mag. **MAG-10**, 656 (1974).
- 24) Y. Imaoka, S. Umeki, Y. Kubota and Y. Tokuoaka: IEEE Trans. Mag. **MAG-14**, 649 (1978).
- 25) 下飯坂潤三: 日本金属学会誌 **15**, 77 (1976).
- 26) S. S. Papell: U. S. Patent No. 3215572 (1965).
- 27) G. W. Reimers and S. E. Khalafalla: Bureau of Mines Technical Progress Report 59 (1972).
- 28) R. E. Rosensweig, R. Kaiser and G. Miskolczy: J. Collid. Interface Sci. **29**, 680 (1969).
- 29) I. Nakatani, T. Furubayashi, T. Takahashi and H. Hanaoka: J. Magn. Magn. Mat. **65**, 261 (1987).
- 30) S. W. Charles and J. Popplewell: IEEE Trans. Mag. **MAG-16**, 172 (1980).
- 31) M. Takayasu, R. Gerber and F. J. Friedlaender: IEEE Trans. Mag. **MAG-19**, 2112 (1983).
- 32) R. Gerber: IEEE Trans. Mag. **MAG-20**, 1159 (1984).
- 33) 高田利夫: 公害と対策 **13**, 37 (1977).
- 34) E. Schloemann: "Ferrites: Proc. Int. Conf. Ferrites 3" (Center for Academic Publications, Tokyo, 1981) p. 867.
- 35) A. E. Berkowitz, J. A. Lahut, I. S. Jacobs and L. M. Levinson: Phys. Rev. Lett. **34**, 594 (1975).
- 36) A. C. Nunes, C. F. Majkrzak and A. E. Berkowitz: J. Magn. Magn. Mat. **39**, 59 (1983).
- 37) R. S. Haines: "Characterization of Metal and Polymer Surface Vol. 1, Metal Surfaces" (Academic Press Inc., New York, 1977) p. 467.