

第 4 章 熱処理法の改善

4.1 はじめに

本研究の目的は小型・低磁気損失である透磁率制御型磁気コア用材料の開発および新たな材料作製技術を提案することであり，そのためには材料自体の性能向上に加えて，コア材料作製過程を全体的に改善する必要がある．物性研究の観点からは，本実験第 3 章で用いた加熱炉の加熱範囲内に試料を固定して熱処理を施す手法（以後 FCS: Fixed Configuration of a Sample と表記する）は効果的な手法の 1 つであると考えられる．しかしながら，

- ① 熱処理炉が有限長であるため，一度に熱処理可能な薄帯長に制限がある
- ② 短時間に大量の試料を作製することが困難である

等，コアへの応用を考慮すると不利な点もある．そこで本章では，新たな熱処理法としてジュール加熱法と応力下連続焼鈍法について検討する．

4.1.1 ジュール加熱法のメリット

クリープ誘導磁気異方性に関する研究を行った研究者の多くは，異方性誘導のための熱処理において 60 min 程度の比較的長時間の熱処理を用いていた．工業的観点から熱処理時間の短縮は単に生産効率の向上のみならず，熱処理雰囲気の自由度の向上，省エネ等のメリットも期待できる．またコアへの応用を考慮すると，通常熱処理炉の加熱範囲は有限長であるため，コア成形用に長尺試料を作製する際，加熱範囲の広い炉を用いる等の配慮が必要となる．この熱処理時間の短縮と長尺試料の一回での熱処理を実現するために，応力下でのジュール加熱法を検討した．抵抗加熱炉や赤外炉等の加熱炉を用いた熱処理では，試料を外部から加熱するため，特に体積が大きなバルク材料ではある程度の昇温率までしか得られない．一方，ジュール加熱法では試料に直接通電し，内部から加熱するため，高い昇温率が得られる．高い昇温率は短時間での目標熱処理温度への到達を実現し，熱処理時間の短縮が期待される．また，容量の大きな電源を用いることで，比較的長い試料も一度で熱処理可能となる．

ジュール加熱法は装置構成が簡便で済むことから，従来の研究においても用いられてきた．アモルファス材料においては，異方性付与による軟磁気特性の改善を目的に磁場中熱処理に用いられた報告がある[2-4]．また，Murillo らが Fe-Cu-Nb-Si-B および一部元素置換した試料にて軟磁気特性改善のために，Muguel らが Fe-Cu-Nb-Si-B にて磁場中熱処理と応力熱処理を組み合わせた際の磁気特性評価を行うために，それぞれジュール加熱法を用いた[5-8]．これらの研究はアモルファス状態を対象とし，試料の内部応力の緩和や異方性の付与による軟磁気特性改善を目的として行われた．その後，Principi らがジュール加熱法を用い，Fe-Cu-Nb-Si-B 系においてナノ結晶化に

関する検討を行った[9]. Principi らは軟磁気特性改善の観点から、微細構造と結晶割合に関して報告した. このように、軟磁気特性改善のためにジュール加熱法を用いた報告例は数例あるが、現在までにジュール加熱法によるナノ結晶材料へのクリープ誘導磁気異方性付与に関する十分な報告例はない.

このような背景から、熱処理装置の簡素化および生産性の向上が期待されるジュール加熱法を用いて、熱処理時間の短縮と均一な異方性強度を有する長尺薄帯の作製という観点から検討を行った.

4.1.2 応力下連続焼鈍法のメリット

近年、磁性材料の高性能化には異方性の制御が不可欠となってきた. 一般的に硬磁性材料・軟磁性材料問わず簡素な過程で高度な異方性制御が所望される. 本研究で提案するクリープ誘導磁気異方性を用いた低透磁率軟磁性材料の作製過程では、

- ① 工業的に不利な高張力が必要である
- ② 数十 min 程度の熱処理が必要である
- ③ 結晶化により脆化した試料をトロイダルコアに成形する必要がある

等の欠点があり、これらの改善が望まれる. これに対し、第3章にて試料を加熱炉の均熱範囲内に固定して熱処理を施す手法 FCS (Fixed Configuration of a Sample) を用い、熱処理条件等の検討を行ったが、飛躍的な改善は達成できなかった. しかしながら、これらの研究を通じ、

- ① 結晶化開始付近で試料が大きく延びる
- ② 試料が大きく延びた後、異方性が誘導される
- ③ 試料の延びの大きさが異方性の大きさに影響を与える
- ④ 一度結晶化した試料には大きな異方性を誘導することは困難である

等が明らかとなった. これらのことより、異方性誘導のための熱処理において加熱炉内の加熱範囲内に試料を固定し熱処理を施す手法 (FCS) に対し、一定の温度に保った加熱炉内を張力印加した試料を通過させ、端から徐々に熱処理を施す連続焼鈍法が、より少ない張力で大きな延びが得られ、結果的に大きな異方性が得られるのではないかと考察した. そこで、一定温度に保った赤外炉内を、試料を移動させながら熱処理を施す連続焼鈍を適用した.

連続焼鈍は珪素鋼板等の板状試料にはしばしば用いられるが、Fe-Cu-Nb-Si-B 系薄帯の張力下での連続焼鈍に限定すると Herzer らの U. S. Patent [10]を除いて、その報告例は少ない. Herzer らの Patent の中で、Fe-Cu-Nb-Si-B 系薄帯に関する記述があるが、詳細な磁気特性は記載されていない. また、Alves らは応力下の連続焼鈍を用いて、数十 sec 程度での異方性誘導を達成している [11-15]. Alves らは数十 sec という短い熱処理時間での応力下連続焼鈍法を Flash annealing と呼び、主に磁気ひずみの変化や結晶割合と異方性の関係、磁区構造観察等物性的な検討を行った.

本研究では、工業的な観点から“印加張力の低減”，“移動速度の影響”等，均質で安定な異方性を短時間で誘導するための指針を得ることを目的に検討を行った．ジュール加熱法については4.2節に，応力下連続焼鈍法については4.3節に検討結果を示す．

4.2 ジュール加熱法による異方性誘導

4.2.1 実験方法

Fig.4-1 に本研究で用いたジュール加熱熱処理装置の構成図を示す．2 mm 幅のアモルファス $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$ 薄帯をアルミ電極ではさみ，一方の電極を固定，他方を可動とし滑車を介しておもりを吊るすことにより，試料の長手方向に張力を印加した．定電流源として高砂製作所製 EX-750L2 (750 W) を用い，熱処理時間（通電時間）は松下製のメモリーリレー（タイムコントローラ）を用い，パルス幅を変化させることで制御した（最短制御可能時間: 0.1 sec）．また，熱処理は大気中にて行った．大気中での熱処理では試料表面の酸化による磁気特性の劣化が懸念されるが，

- ① 熱処理時間が短いこと
- ② 予備実験として不活性ガスフロー中で行った実験結果と比較して，磁気特性の劣化が観測されなかったこと
- ③ 適度な表面酸化層はトロイダル成形時に層間絶縁の役割を果たし，うず電流損失の抑制が期待されること
- ④ 実験効率が良いこと

等の理由から，大気中熱処理を用いた．ジュール加熱法による熱処理では，電流密度，通電時間，印加張力が熱処理時のパラメータとして重要であるため，まずはこれらのパラメータの最適化に関して検討を行った．

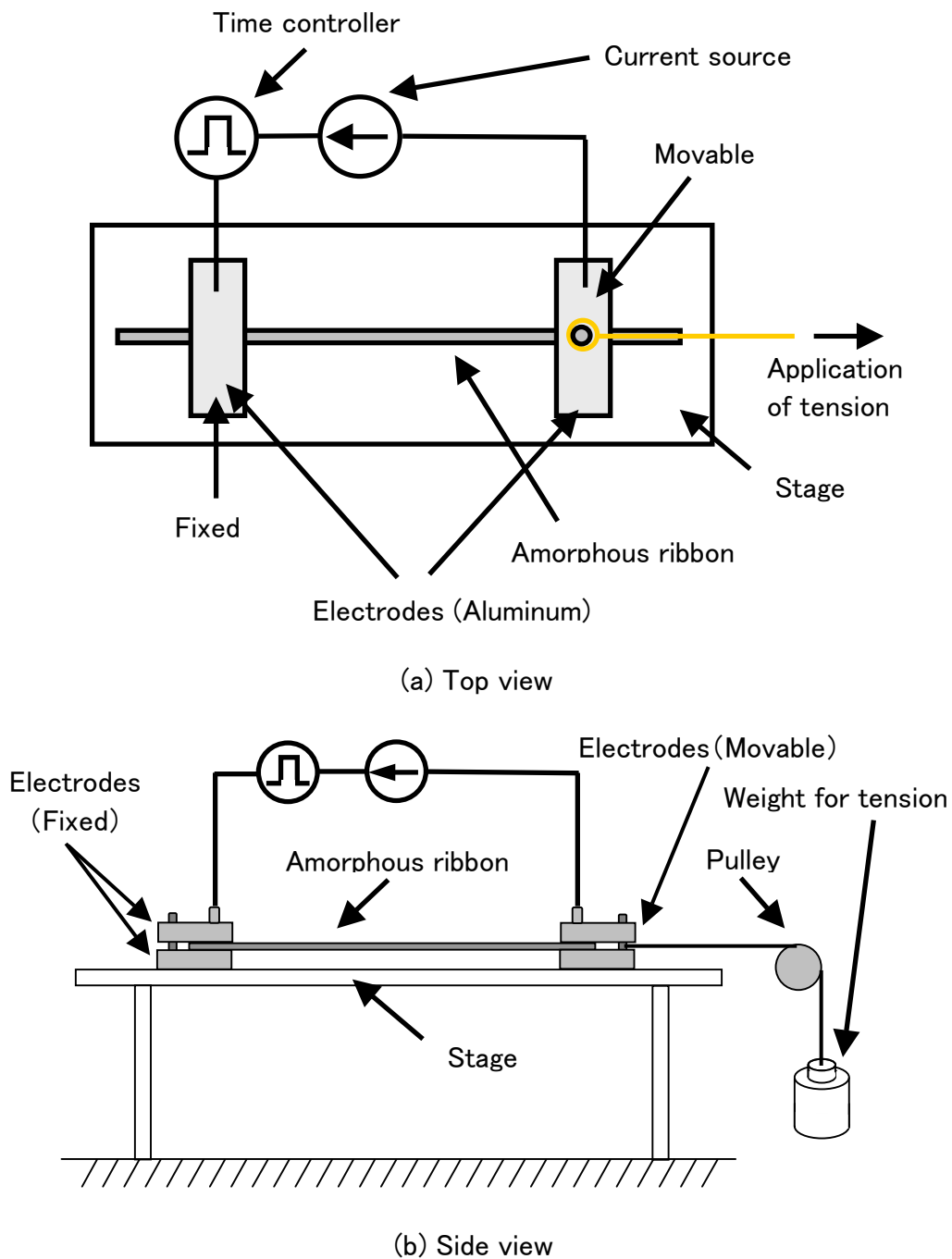


Fig.4-1 Schematic representation of annealing equipment for Joule-annealing.

4.2.2 異方性エネルギーの電流密度依存性

(a) 結晶化に必要な電流密度の決定

アモルファス Fe-Cu-Nb-Si-B 薄帯に、ナノ結晶を構築しつつクリープ誘導異方性を付与するには適度な熱処理温度の範囲が存在する。不十分な熱処理温度では結晶化が進行せず、大きな異方性を誘導することができない。また逆に過度な熱処理温度は、結晶粒の肥大化や他の化合物の析出を招き、保磁力（磁気損失）を増加させる。ジュール加熱熱処理においては、試料温度（熱処理温度）は電流密度値に依存するため、適度な電流密度値が存在すると考えられる。そこで、ジュール加熱法による異方性誘導の実験に先立ち、結晶化に必要な電流密度を検討した。

一般に、アモルファス状態から結晶状態に移行する際に電気抵抗率が下がることを利用して、結晶化に必要な電流密度値を評価した。Fig.4-2 に結晶化に必要な電流密度の検討に用いた実験回路の模式図を示す。

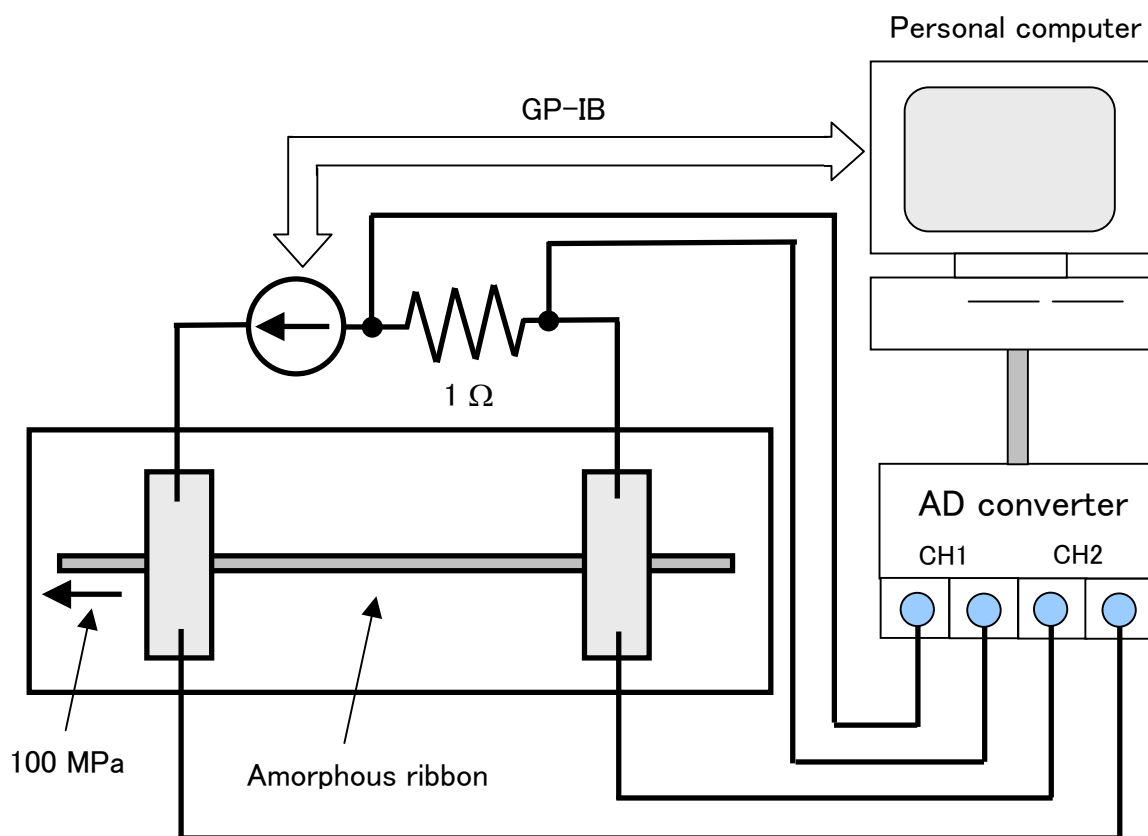


Fig.4-2 Measurement system of resistance, R , between two electrodes. As electrical resistivity of a crystallized ribbon is lower than that of amorphous one, occurrence of crystallization can be detected by change in R .

可変定電流源を用い、試料に通ずる電流密度を 12.5 A/mm^2 から 5 sec ごとに 2.5 A/mm^2 ずつ連続的に増加させた (Fig.4-3). また、通電中の電極間電圧および閉回路に直列に接続した 1Ω の抵抗の両端電圧 (電流等価電圧) を AD 変換器を介してパーソナルコンピュータにサンプリング周期 0.5 sec で取り込んだ. 取得した電圧値 V と電流値 I を用いて、電極間抵抗 R を算出した. 通電中は、

- ① 試料の彎曲の抑制
- ② 応力下での熱処理

を考慮し、 100 MPa の張力を試料長手方向に印加した.

Fig.4-4 に電極間抵抗 R の通電時間依存性を示す. 電流密度 30 A/mm^2 以上で R の減少が確認された. このことから、結晶化は 30 A/mm^2 付近から進行すると考えられる.

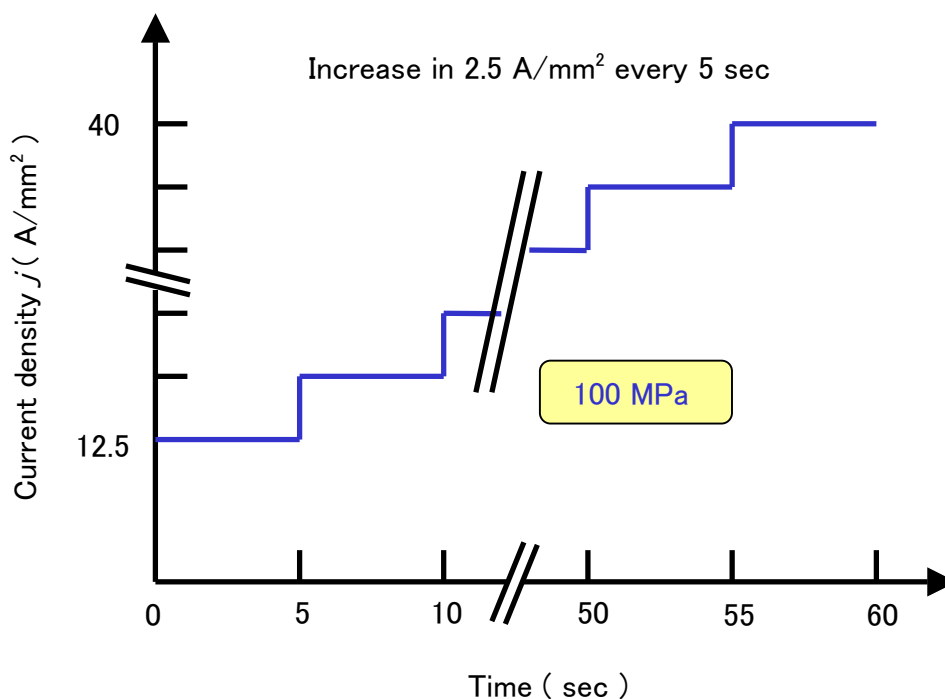


Fig.4-3 Schematic representation of change in current density, j , for evaluation of critical current density, j_{cr} , required for crystallization.

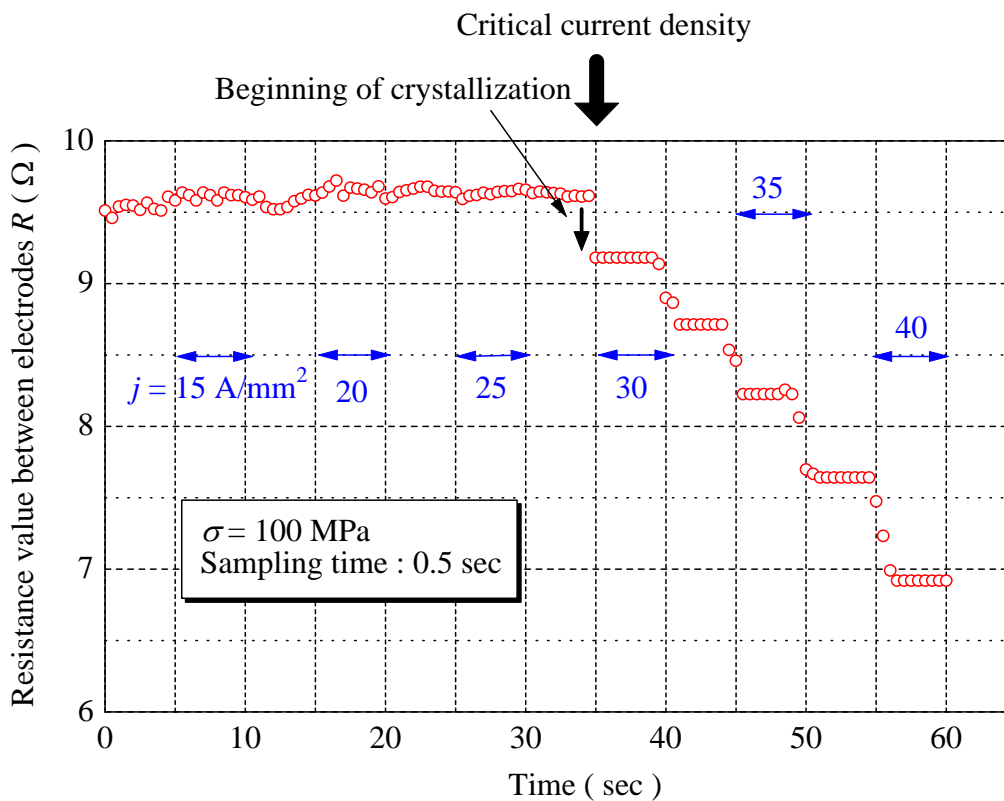


Fig.4-4 Change in measured resistance, R , between electrodes.

この結果を確認するために、電流密度に対応する試料温度（熱処理温度）を評価した。一般に磁性材料は温度の上昇に伴い磁化が減少する（2.8 節）。本性質を利用して電流密度と試料温度の関係を決定した。2.4 節で述べた薄帯状試料での直流磁気特性の測定において、磁化検出コイルに挿入したアモルファスの試料の両端を電極で挟み、通電しながらヒステリシスループを測定し、飽和磁化 I_s および電流密度 j の値を得た。得られた結果と Herzer が示した $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 薄帯でのアモルファス状態に対する飽和磁化と温度の関係式[16],

$$I_s = I_0 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{0.36} \quad (4-1)$$

および、3.2.2節で得た試料のアモルファス相のキュリー温度 $T_c = 325$ °C および室温 (25 °C) での飽和磁化の値 1.23 T を用いて、電流密度と試料温度の関係を得た。(4-1)式において I_0 は 0 K における飽和磁化である。得られた結果を Fig.4-5 に示す。(4-1)式はアモルファス状態を対象とした式であるため、本手法ではアモルファス相のキュリー温度以下(電流密度で 20 A/mm^2 以下に相当)の試料の温度と電流密度の関係が決定できる。電流密度 20 A/mm^2 以上の部分については、測定結果を2次関数で近似し、近似曲線を延長することで試料温度と電流密度の関係を得た (Fig.4-5 破線部分)。試料は結晶化に伴い電気抵抗率が変化するため、外挿は先に得られた結晶化が進行すると考えられる電流密度値である 30 A/mm^2 までとした。 $j = 30 \text{ A/mm}^2$ の時の試料温度は Fig.4-5 より約 510 °C となり、3.2節で示した $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$ アモルファス薄帯の熱磁気特性から得られた結晶化温度である 520 °C とほぼ一致した。このことから、Fig.4-4 にて得られた結晶化電流密度値 $j_{cr} (= 30 \text{ A/mm}^2)$ は妥当であると考えられる。以上の結果より電流密度の値としては、 30 A/mm^2 を最小の値とした。

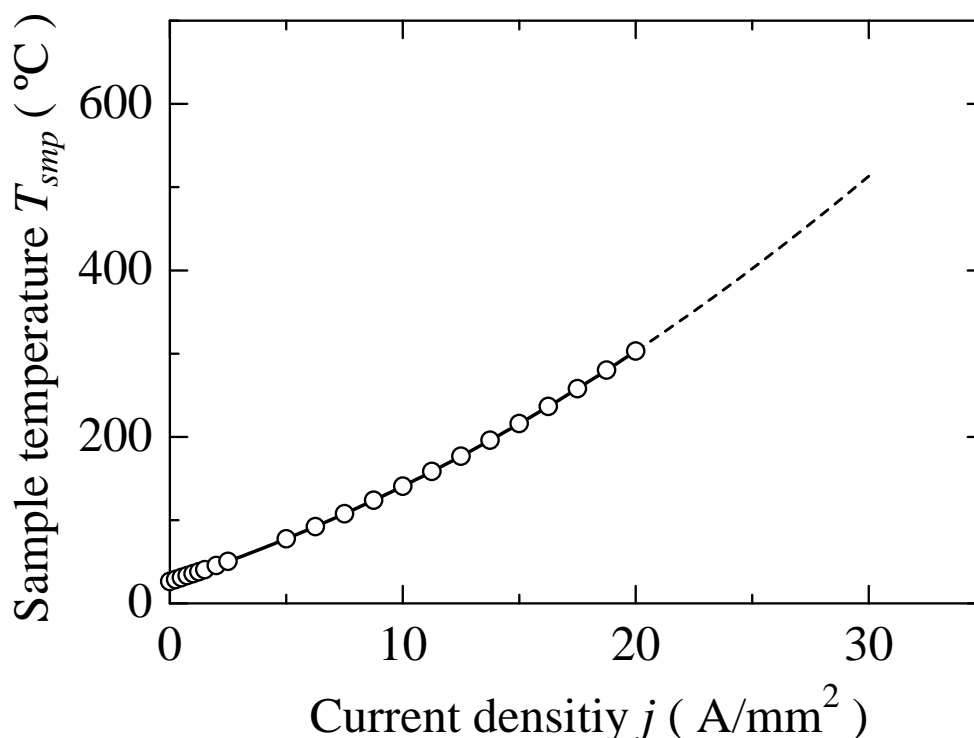


Fig.4-5 Sample temperature, T_{smp} , as a function of current density, j , for an $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$ ribbon. The dotted line beyond $j = 20 \text{ A/mm}^2$ was obtained by extrapolation of the fitting line.

(b) 異方性エネルギーの電流密度依存性

(a)で得られた結晶化に必要な電流密度値 $j_{cr} = 30 \text{ A/mm}^2$ を踏まえ、異方性エネルギーの電流密度依存性を評価した。熱処理時間 t_a は30 secとした。印加張力 σ は定電流制御を行うことを考慮し50 MPaとした。これは σ を大きく設定すると試料の塑性変形、具体的には試料の長手方向の伸びが大きくなり、それに伴って断面積が減少し、実質的な電流密度の増加が懸念されるためである。異方性エネルギーの電流密度依存性を Fig.4-6 に示す。電流密度 j が $32.5 \sim 40 \text{ A/mm}^2$ の範囲で異方性エネルギー K_{uc} が 530 J/m^3 程度で一定となった。しかしながら、 $j = 32.5 \text{ A/mm}^2$ では図中に示したヒステリシスループにみられるように原点付近の透磁率が高く、試料は異方性の誘導途中にあると考えられる。また、 $j > 40 \text{ A/mm}^2$ となると過熱処理となり、保磁力が著しく増加した。以上のことから、低透磁率・低損失を満足する j としては $35 \sim 40 \text{ A/mm}^2$ が適当であると考えられる。

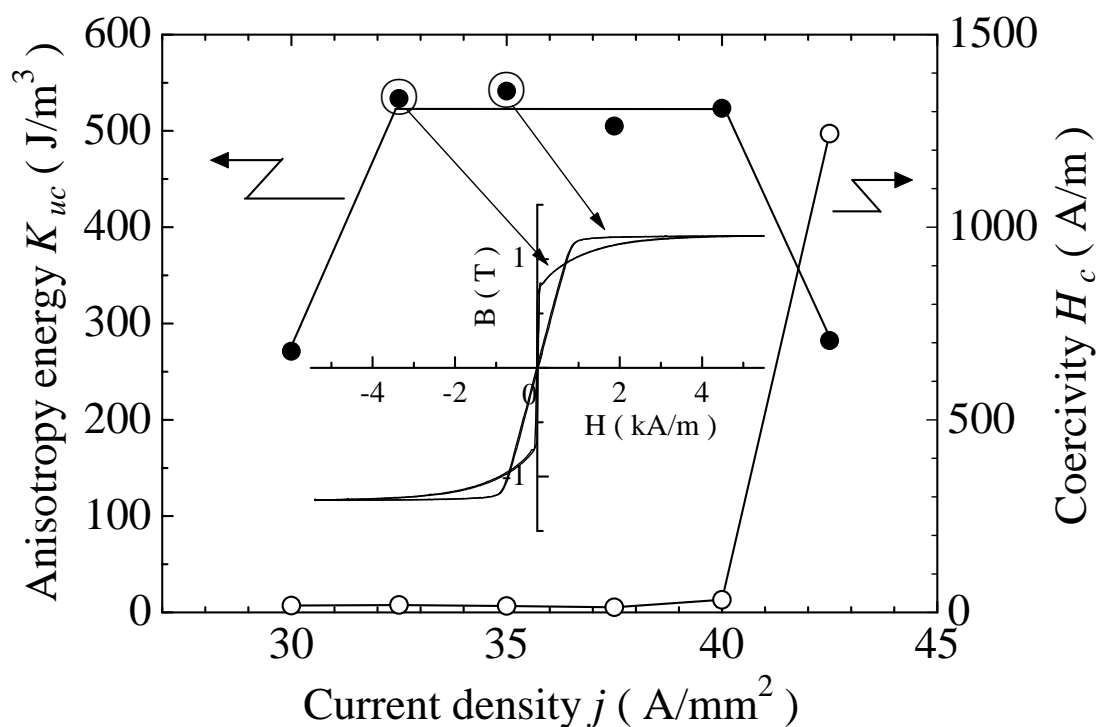


Fig.4-6 Dependence of anisotropy energy, K_{uc} , and coercivity, H_c , on current density, j . The inset is a dc-hysteresis loops of ribbons Joule-annealed at $j = 32.5$ and 35 A/mm^2 .

4.2.3 異方性エネルギーの熱処理時間（通電時間）依存性

次に、異方性エネルギーの熱処理時間依存性を評価した。4.2.2節の結果から j は 37.5 A/mm^2 とし、 σ は先程と同様に 50 MPa とした。 t_a は $5, 10, 20, 30, 60 \text{ sec}$ とし、それぞれ3本ずつ試料に熱処理を施した。熱処理時間に対する異方性エネルギーの値は、3本の試料の平均値を白丸で、ばらつきの範囲をエラーバーにて Fig.4-7 に示した。Fig.4-7 より、 5 sec 程度の短時間の熱処理においても大きな異方性が得られることが了解される。熱処理時間が 5 sec においても 60 sec と同程度の異方性エネルギーが得られたことから、熱処理時間の短縮に有利な手法であると考えられる。

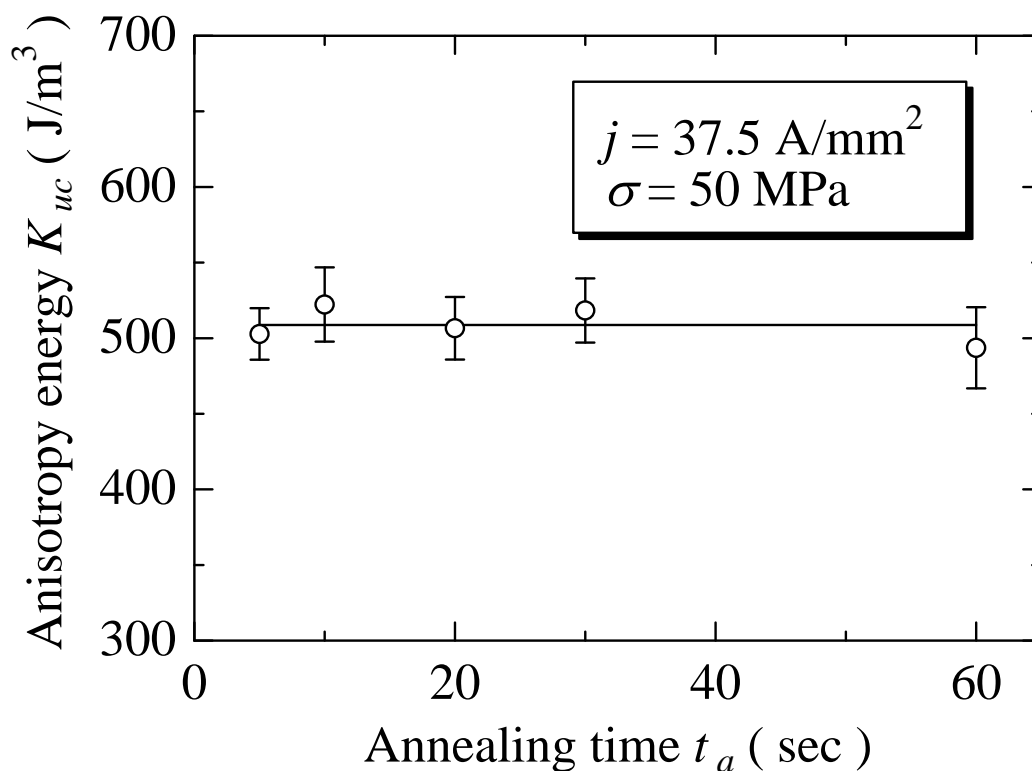


Fig.4-7 Anisotropy energy, K_{uc} , of Joule-annealed ribbons as a function of annealing time, t_a . The error bars indicate the scatterings of K_{uc} values for three ribbons at each t_a value.

4.2.4 異方性エネルギーの印加張力依存性

次に、異方性エネルギーの印加張力依存性を評価した。4.2.2 節および 4.2.3 節の結果から j を 37.5 A/mm^2 とし、 t_a を 30 sec とした。結果を Fig.4-8 に示す。なお Fig.4-8 には 13.5~16.5 at.% の Si を含む同組成系薄帯に対する他者の報告を比較のため併記した[14, 17, 18]。 K_{uc} はジュール熱処理時に印加する張力強度の増加に伴い直線的に増加した。チョークコイルコア用材料には 1.2 節で述べたように、直流コイル電流による磁気飽和抑制の観点から $\mu_r = 100 \sim 500$ 程度が所望され、ジュール加熱法では $\sigma = 100 \text{ MPa}$ で $\mu_r = 500$ が得られた。更に、傾き K_{uc}/σ が他の研究者と比較して同等もしくはそれ以上となり、少ない張力で大きな異方性を短時間で得られることが明らかとなった。このことから、クリーブ誘導磁気異方性を利用した透磁率制御型磁気コア用軟磁性材料の作製過程において、ジュール加熱法は工業的に有効な作製手法の 1 つであると考えられる。

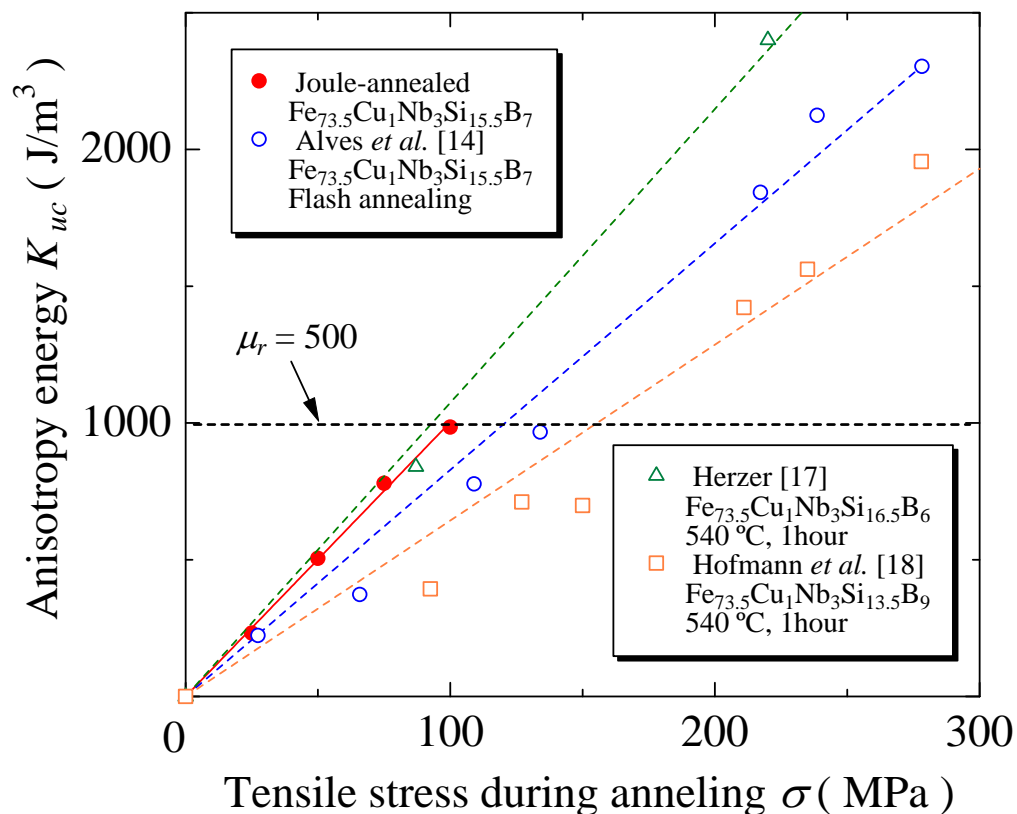


Fig.4-8 Dependence of anisotropy energy, K_{uc} , on tensile stress, σ , during annealing, together with results reported by other workers [14, 17, 18].

4.2.5 超短時間ジュール加熱処理による異方性誘導

Fig.4-7 に示した異方性エネルギーの熱処理時間依存性にて、熱処理時間が 5 sec 程度でも十分な異方性が得られた。現在までに磁気特性を示した上で最も短時間で異方性誘導を報告しているのは Alves らであり、Flash annealing を用い 15 sec 程度で異方性が誘導されることを報告している [13, 14]. 4.2.3 節にてジュール加熱法により異方性誘導が達成された $t_a = 5$ sec は、すでに Alves らの報告よりも短時間ではあるが、本節では更なる熱処理時間短縮の可能性の模索として熱処理時間 5 sec 以下の超短時間で異方性誘導を検討した。

Fig.4-10 に異方性の誘導状態と電流密度および熱処理時間の関係を示す。印加張力は Fig.4-8 にて $\mu_r = 500$ が得られた 100 MPa とした。図中の記号は、異方性誘導が完了した試料を◎、誘導がほぼ完了した試料を○（ヒステリシスループが丸みを帯び、異方性エネルギーの値が◎の時に得られた値の半分以上）、誘導し始めの試料を△（異方性エネルギーの値が◎の時に得られた値の半分以下）、全く誘導されていない試料を／、100 A/m 以上の大きな保磁力が確認された試料を×、過電流により熱処理中に機械的に破断した試料を+でそれぞれ示した (Fig.4-9 参照)。また、最も短時間で完全に異方性を付与できた試料のヒステリシスループを Fig.4-10 中に示した ($j = 45$ A/mm², $t_a = 0.5$ sec)。

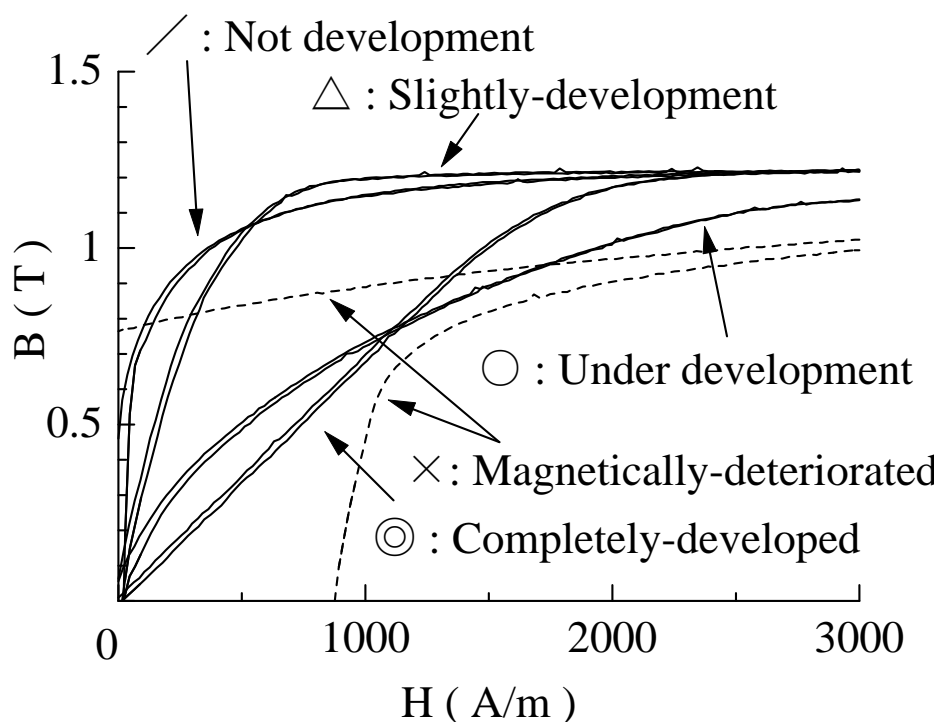


Fig.4-9 Typical hysteresis loops of Joule-annealed ribbons. The degree of development of anisotropy was categorized into six states by the shape of hysteresis loops.

異方性誘導が完了した試料 (◎) に着目すると, $t_a = 3 \sim 5 \text{ sec}$ では $j = 37.5 \sim 40 \text{ A/mm}^2$ の付近で得られ, t_a の短縮に伴い, その範囲は高電流密度側にシフトした. また, $t_a = 0.1 \text{ sec}$ という極短時間での熱処理においても, 異方性の誘導がほぼ完了した試料 (○) を作製できた. 異方性誘導が完了しかつ最も熱処理時間が短い時の条件は $j = 45 \text{ A/mm}^2, t_a = 0.5 \text{ sec}$ であった. また, 電流密度の上限値は, $t_a \geq 0.7 \text{ sec}$ では保磁力の増加により制限され, $t_a \leq 0.7 \text{ sec}$ では試料の破断により制限されることが明らかとなった. これは高電流密度になると, 塑性変形が急激に起こり試料が破断しやすくなったためであると考えられる.

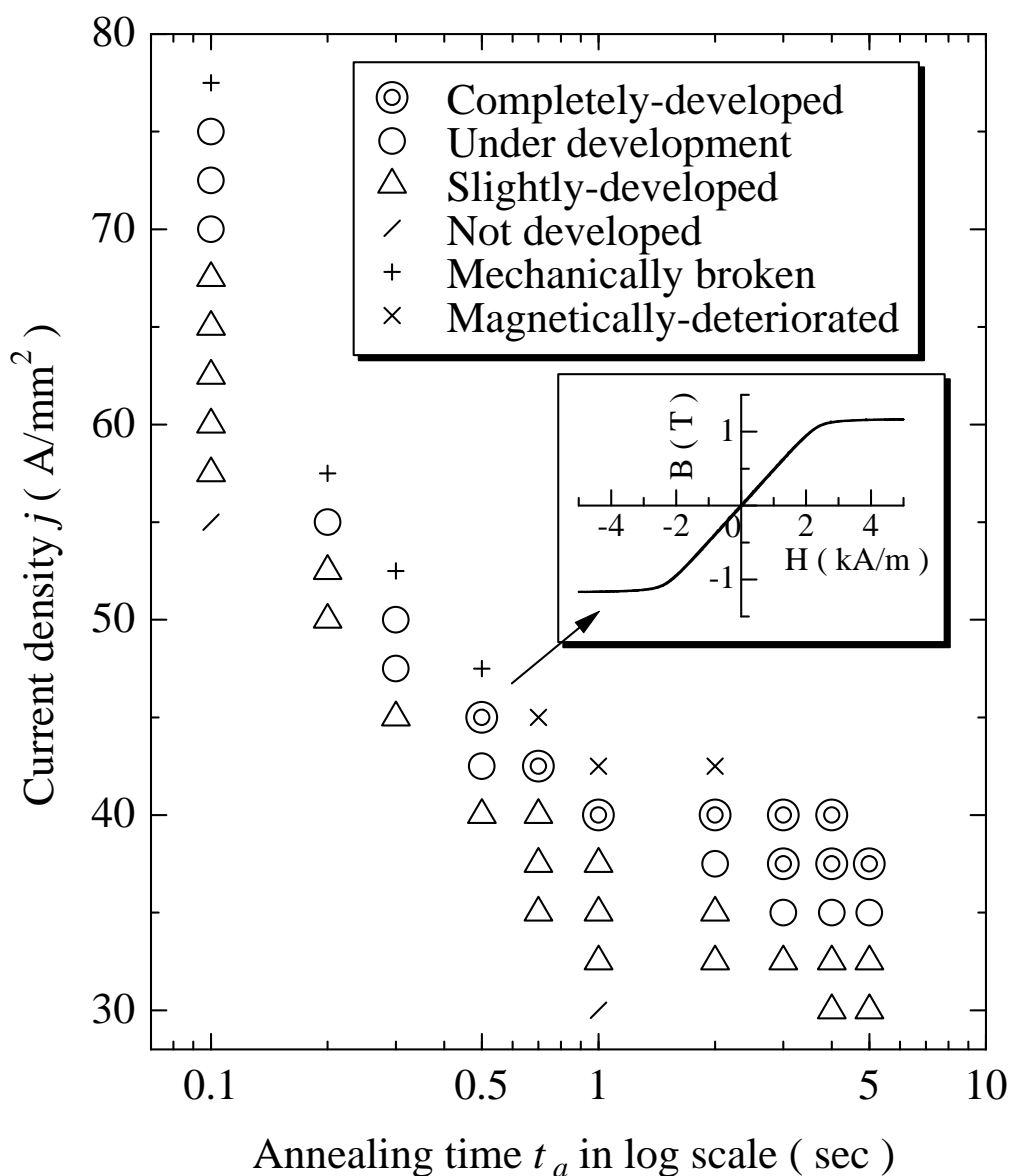


Fig.4-10 Relationship among the development of anisotropy, current density, j , and annealing time, t_a . The inset indicates a dc-hysteresis loop of the ribbon Joule-annealed at 45 A/mm^2 for 0.5 sec under tensile stress of 100 MPa .

$j = 45 \text{ A/mm}^2$, $t_a = 0.5 \text{ sec}$ で得られた試料の状態を検討するため、熱磁気特性を測定した。その結果を Fig.4-11 に示す。Fig.4-11 には比較のため、アモルファス状態の試料および $j = 37.5 \text{ A/mm}^2$, $t_a = 3 \text{ sec}$ でジュール熱処理を施した試料の熱磁気特性も併記した。 $j = 45 \text{ A/mm}^2$, $t_a = 0.5 \text{ sec}$ および $j = 37.5 \text{ A/mm}^2$, $t_a = 3 \text{ sec}$ で熱処理を施した試料では、いずれもアモルファス相のキュリー温度に対応する $320 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近での磁化の減少はみられなかった。このことから、両試料とも十分結晶化していると考えられる。 $500 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近の熱磁気特性に着目すると、 $j = 37.5 \text{ A/mm}^2$, $t_a = 3 \text{ sec}$ で熱処理を施した試料は曲線に2段化が観測されることなく磁化が消滅しているのに対し、 $j = 45 \text{ A/mm}^2$, $t_a = 0.5 \text{ sec}$ で熱処理を施した試料では、 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近で一度磁化が減少し、その後 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近で磁化が消滅した。このことから $j = 45 \text{ A/mm}^2$, $t_a = 0.5 \text{ sec}$ で熱処理を施した試料は2つの磁性相から構成されていることがわかる。これら2つのキュリー温度のうち $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近のキュリー温度は、 $j = 37.5 \text{ A/mm}^2$, $t_a = 3 \text{ sec}$ で熱処理を施した試料と比較して若干高温側にシフトしている。文献[19]と測定により得られたキュリー温度を用いて算出した α -Fe内のSi含有量は20 at.%である。これに対してアモルファスの試料および $j = 37.5 \text{ A/mm}^2$, $t_a = 3 \text{ sec}$ で熱処理を施した試料で得られた結晶相のキュリー温度に対応するSi含有量は22 at.%であり、高電流密度・短時間で熱処理を施すことで含有Si量が減少する可能性がある。異方性エネルギーに着目すると、 $j = 45 \text{ A/mm}^2$, $t_a = 0.5 \text{ sec}$ で熱処理を施した試料では、 $j = 37.5 \text{ A/mm}^2$, $t_a = 3 \text{ sec}$ で熱処理を施した試料の1.5倍程度の値が得られた。この異方性増加理由を明確化できれば、更なる低張力化が期待される。

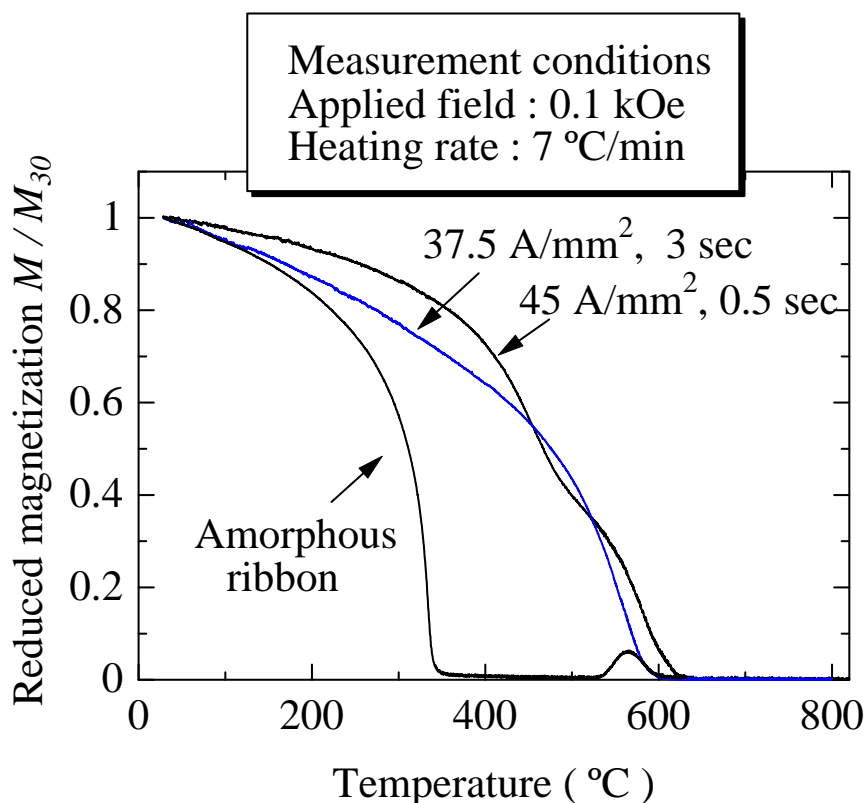


Fig.4-11 M-T curves of ribbons annealed at $j = 45 \text{ A/mm}^2$ and $t_a = 0.5 \text{ sec}$, and $j = 37.5 \text{ A/mm}^2$ and $t_a = 3 \text{ sec}$.

以上の結果から、ジュール加熱法では短時間である程度の異方性の誘導が可能であると考えられる。しかしながら、短時間・高電流密度で異方性誘導した試料を観察すると、局所的に試料が彎曲する傾向が得られた。これは急激な昇温と熱処理時間が短すぎるためにクリープ現象が均一に起こらないためであると考えられる。そこで、次節にて昇温率が磁気特性および試料の彎曲に与える影響を検討する。

4.2.6 昇温率が磁気特性に与える影響

前節にて述べたように、短時間で熱処理を施した試料では、試料の一部が彎曲しやすい傾向がみられた。また、ジュール加熱法で熱処理を施した試料は、赤外線加熱炉を用いて熱処理を施した試料と比較して、ヒステリシスループが丸みを帯びる傾向もみられた (Fig.4-12)。そこで、ジュール加熱法において、昇温率が磁気特性に与える影響について検討した。

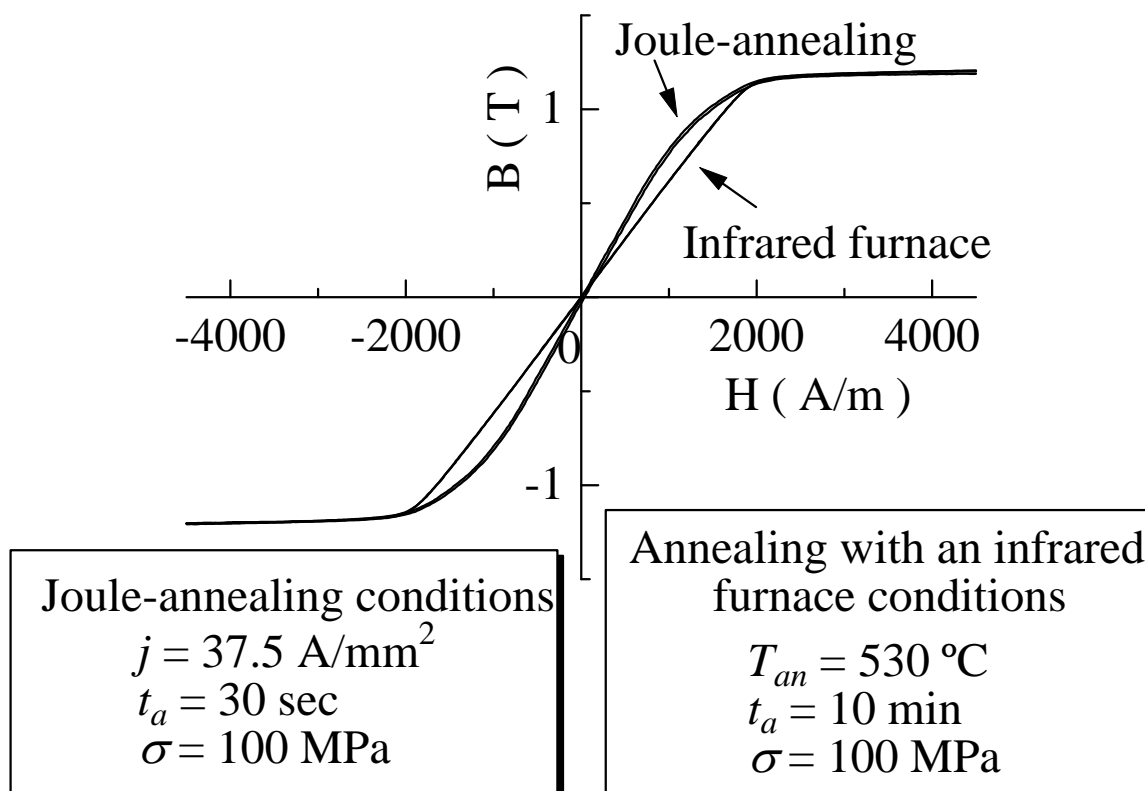


Fig.4-12 Typical hysteresis loop for ribbons annealed by current (Joule-annealing) and with an infrared furnace.

パーソナルコンピュータに GP-IB 接続した定電流源（高砂製作所製 EX-750L2）を用い，応力下で試料にジュール加熱を施した．印加張力は 50, 100 MPa とした．結晶化開始電流密度 j_{cr} が 30 A/mm^2 であること（4.2.2 節）および短時間での熱処理を実現しつつ幅広い昇温率範囲での検討を行うため，熱処理の初期電流密度 j_i は 25 A/mm^2 とし，最大の電流密度 j_m まで徐々に電流を増加させた．本実験では j_m は 38.5 A/mm^2 とした．熱処理時間は合計で 1 min とし，電流密度増加率 $\Delta j/\Delta t$ は昇温時間を変化させることで，13.5 から $8100 \text{ A}/(\text{mm}^2 \cdot \text{min})$ の範囲で変化させた（Fig.4-13）．

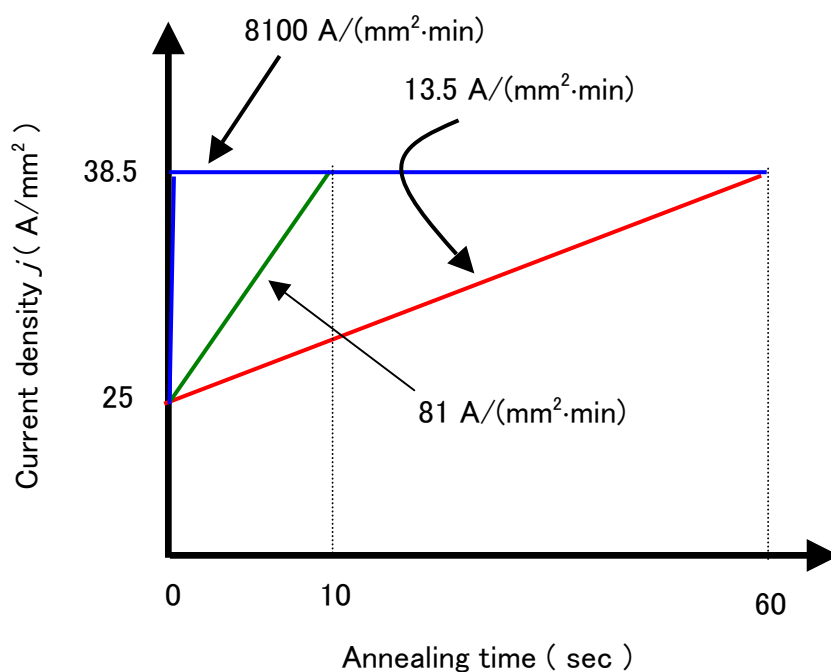


Fig.4-13 Schematic representation of change in current density, j , as a function of annealing time.

Fig.4-14 に異方性エネルギー K_{uc} の $\Delta j/\Delta t$ 依存性を示す. $\sigma = 50$ および 100 MPa のいずれの場合においても $\Delta j/\Delta t$ の増加に伴い, 若干 K_{uc} が減少する傾向が得られた. 昇温率によるヒステリシスループ形状の差異を検討するために, Fig.4-15 に $\Delta j/\Delta t = 13.5$ および 8100 A/(mm²·min)とし, ジュール加熱を施した試料のヒステリシスループを示す.

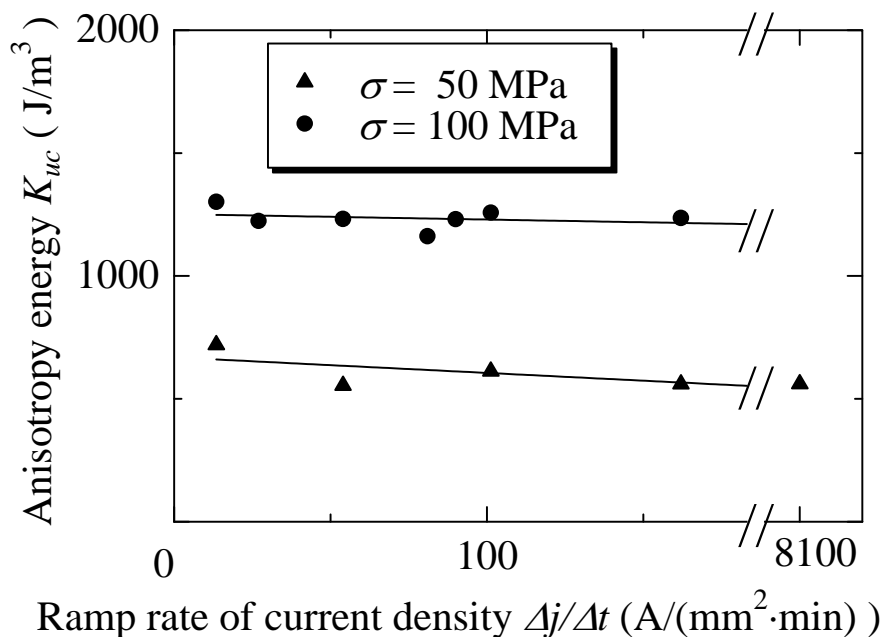


Fig.4-14 Anisotropy energy, K_{uc} , as a function of ramp rate of current density, $\Delta j/\Delta t$.

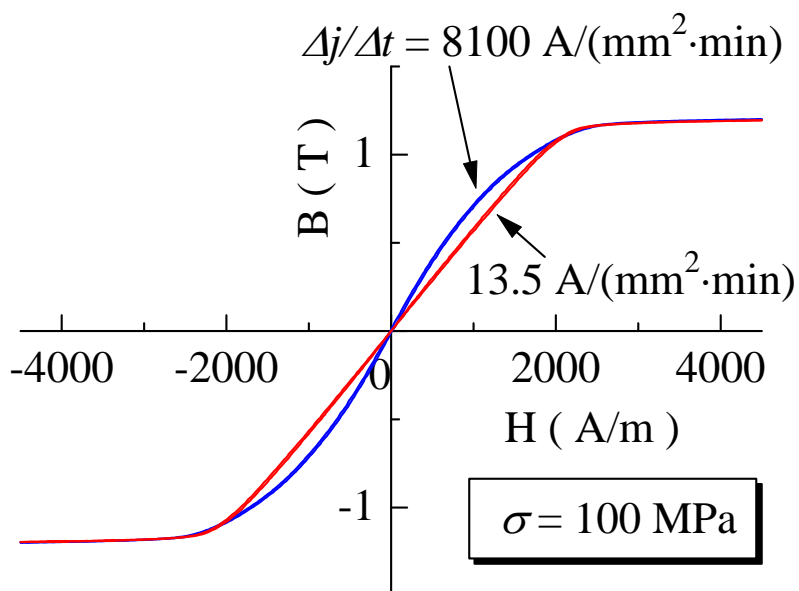


Fig.4-15 Hysteresis loops of ribbons annealed at ramp rates of 13.5 and 8100 A/(mm²·min).

K_{uc} の値としては同程度であるが、8100 A/(mm²·min)で作製した試料のループは13.5 A/(mm²·min)で作製した試料のループと比較して全体的に丸みを帯びた。丸みを帯びた原因としては、不均質な熱処理により、試料内に異方性強度分布が生じたことが考えられる。試料の一部で結晶化が起これるとその部分の電気抵抗率が減少し、結晶化した部分を選択的に電流が流れる。この選択的な電流の流れにより熱処理が不均質となり、その結果試料内部で異方性の強度分布が生じ、ループが丸みを帯びたと考えられる。低い昇温率を設定した場合、均一かつ均質な粒成長が促進され、直線性の良いループが得られたと考えられる。

低透磁率コアは直流重畳磁界下で動作するため、異方性磁界 H_A まで一定な透磁率を有する材料が回路設計の際、有利になると考えられる。ループが丸みを帯びると、動作点に依存して透磁率が変化し、低重畳磁界側から透磁率の低減が生じる。そのため、飽和部まで直線的なループが望ましい。このループの丸みの度合いを評価するために微分透磁率 $\mu_{dif}(=dB/dH)$ を評価した。その結果を Fig.4-16 に示す。縦軸は $H=0$ A/m での μ_{dif} の値、横軸は異方性磁界 H_A でそれぞれ規格化した。Fig.4-16 より $\Delta j/\Delta t$ を小さく設定することで、 μ_{dif} が H_A 付近まで一定となり異方性の強度分布が改善されたと考えられる。また、試料の彎曲に関しても $\Delta j/\Delta t$ を小さく設定することで改善される傾向が得られた。このことからジュール加熱法においては $\Delta j/\Delta t$ を適度に制御することで、異方性の強度分布の少ない均質な試料の作製が可能であると考えられる。

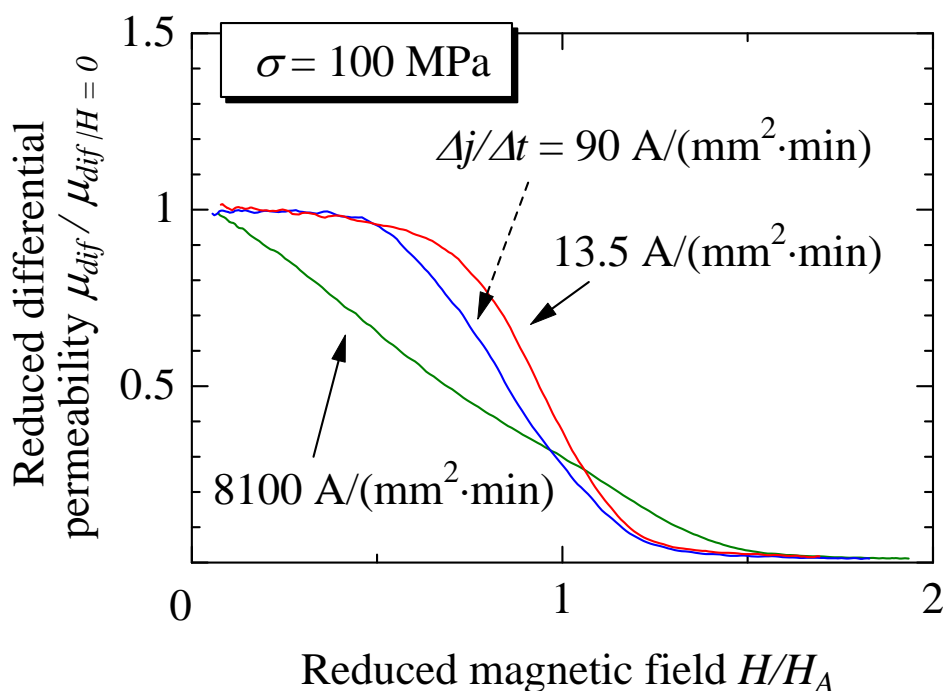


Fig.4-16 Differential permeability, μ_{dif} , of ribbons annealed at ramp rates of 13.5, 90 and 8100 A/(mm²·min). μ_{dif} and applied magnetic field, H , were reduced by the value at $H=0$ and anisotropy field, H_A , respectively.

4.2.7 長尺薄帯への異方性付与

張力下での熱処理により異方性を付与した薄帯を用いてコアを作製する際、50 cm 程度の薄帯を必要とするため、長尺試料全体に均一に異方性誘導を達成する必要がある。そこでコア作製を鑑み、長さ 50 cm 程度の薄帯にジュール加熱法を施し異方性を付与した。異方性付与後、薄帯の長さ方向における各場所の異方性エネルギーを測定し、異方性強度のばらつきを評価した。

4.2.2～4.2.4 節および 4.2.6 節の結果を踏まえ、熱処理の初期電流密度 j_i を 25 A/mm^2 、最大の電流密度 j_m を 38.5 A/mm^2 とし、電流密度増加率 $\Delta j/\Delta t$ は $13.5 \text{ A}/(\text{mm}^2 \cdot \text{min})$ とした。また、熱処理時間 t_a は合計で 1 min、印加張力は 50, 100 MPa とし、長さ 50 cm 程度の薄帯に熱処理を施した。熱処理後、薄帯の異方性エネルギーを 5 cm ごとに評価した結果を Fig.4-17 に示す。試料全体に渡り印加張力値によらずほぼ一般的な異方性強度を有する長尺薄帯が作製できたことが了解される、すなわち、ジュール加熱法で均一な異方性強度を有する長尺薄帯が作製可能であることが明らかとなった。

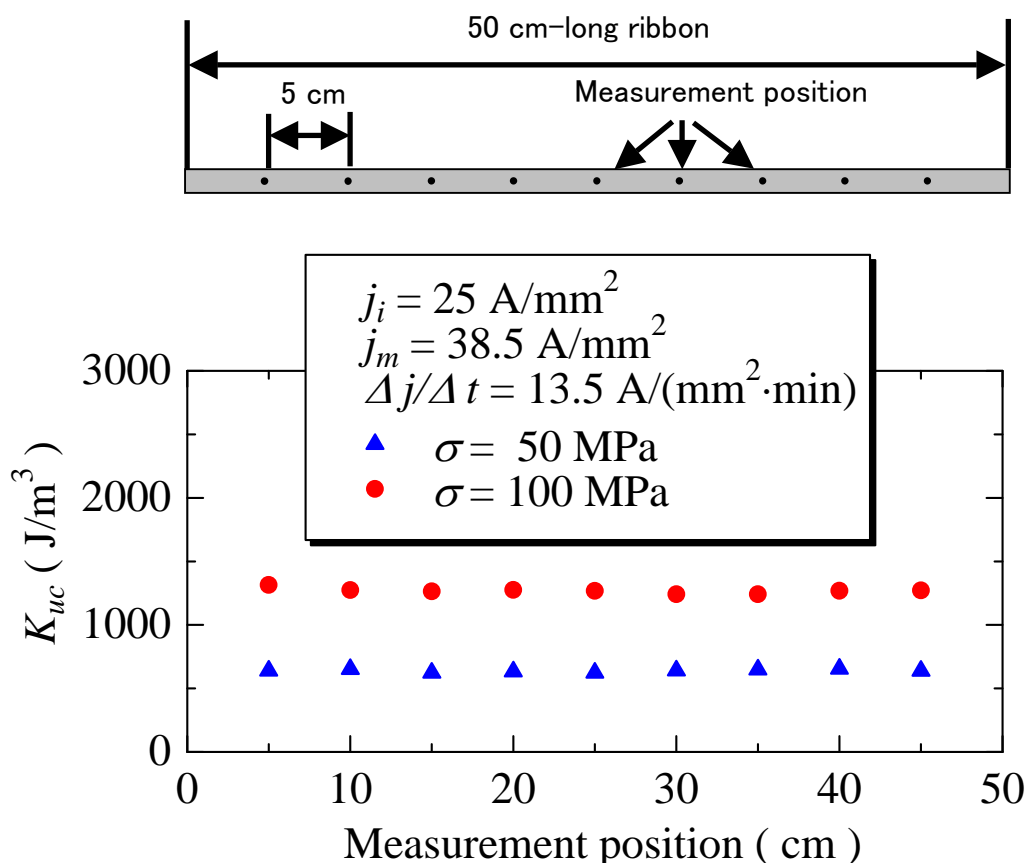


Fig.4-17 Variation of anisotropy energy, K_{uc} , in a 50 cm-long ribbon prepared by Joule-annealing.

4.3 応力下連続焼鈍法による異方性誘導

4.3.1 実験方法

応力下連続焼鈍法を検討するにあたり, Fig.4-18 に示す装置を作製した. 本実験ではジュール加熱法の検討の時と同様に 2 mm 幅のアモルファス $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$ 薄帯を用いた. 20 cm 程度に切断したアモルファス薄帯の両端を金属板ではさみ, 一方を巻取り用モータ (Oriental Motor:M315-401) に, 他方を滑車を介しておもりを吊るすことにより, 12.5~200 MPa の張力を試料の長手方向に印加した. 熱処理炉には ULVAC 社製赤外線加熱炉 RHN-E45N (加熱範囲: 15 cm 程度) を用い, 530~650 °C に保った炉内を張力印加した試料を通過させた. 移動速度は巻取り用モータの回転数を制御することにより 0.5~275 cm/min の範囲で変化させた. また, 試料の酸化を抑制するため N_2 フロー中で熱処理を行った. 本論文では応力下連続焼鈍のことを CSA (Continuous Stress-Annealing) と表記する.

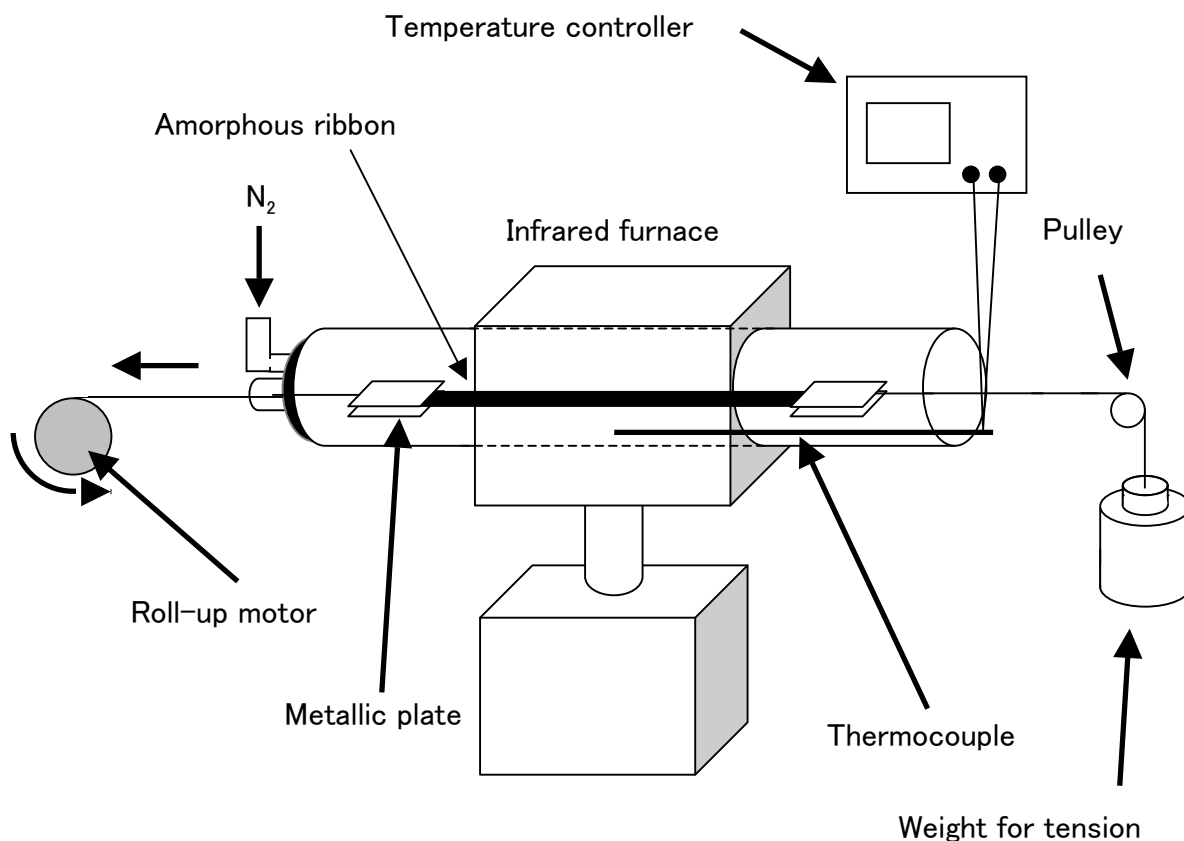


Fig.4-18 Schematic representation of continuous stress-annealing equipment using an infrared furnace.

4.3.2 試料の長手方向伸び率

試料を熱処理内の加熱範囲内に固定し熱処理を施す手法（FCS: Fixed Configuration of a Sample）では、あらかじめ試料を加熱炉の加熱範囲内に配置することから、結晶化が試料全域でほぼ同時に開始すると考えられる（Fig.4-19(a)）。4.1.2 節で述べたように、第3章での検討を通じ、

- ① 結晶化開始付近で試料が大きく伸びる
- ② 一度結晶化した試料に大きな異方性の付与は困難
- ③ 試料の伸びの大きさが異方性の大きさに影響を与える

ことが明らかとなった。これらのことから、FCS では結晶化が試料全域で同時に開始するため、隣接する結晶化進行領域が相互に伸びを抑制し、試料全体として大きな伸びを得難いと考察した。一方、連続焼鈍法では試料の一端から徐々に熱処理が進行するため、Fig.4-19(b)の模式図のように、

- ① 結晶化完了
- ② 結晶化進行中
- ③ アモルファス

の3つの領域が試料内に存在すると考えられる。③の部分は②の部分の伸びを抑制しないため、試料の伸びが大きくなり、結果的に大きな異方性が得られる可能性がある。

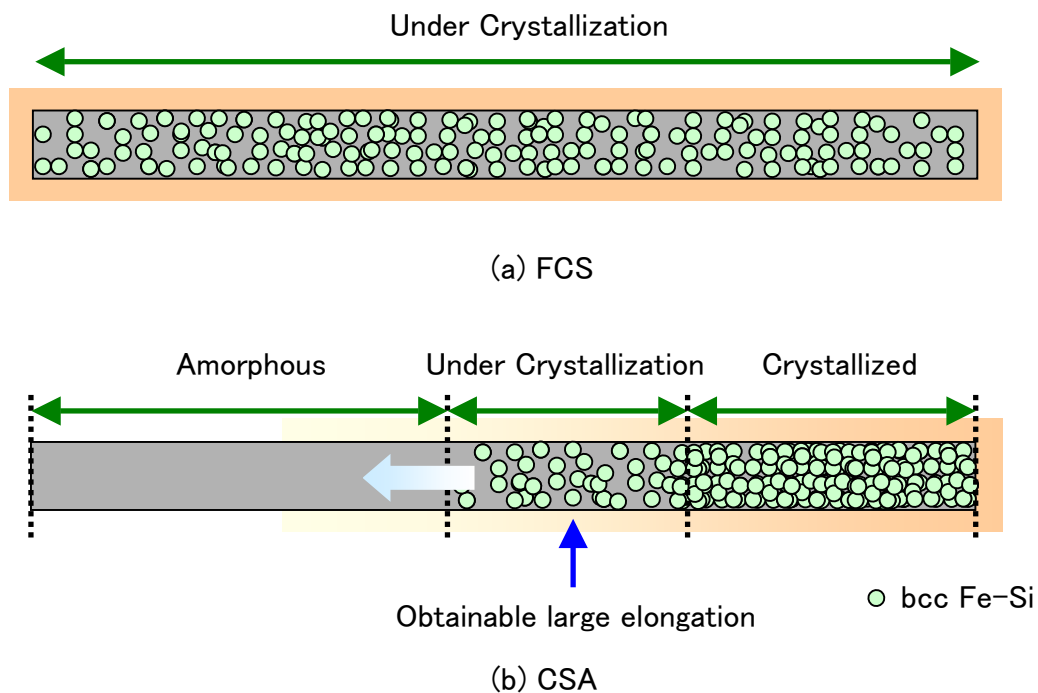


Fig.4-19 Schematic representation of crystallization process by FCS (a) and CSA (b).

本考察を検証するために、応力下連続焼鈍により熱処理を施した試料の長手方向の伸び率を評価した。熱処理条件は 530 °C，移動速度 1 cm/min とし，印加張力を 50, 100, 150, 200 MPa とした。なお，比較のため Fig.4-20 には FCS での結果を併記した。CSA での各印加張力値における試料の伸び率は，FCS の伸び率よりも平均して約 1.7 倍増加した。当初の考察通り，CSA は大きな試料の伸びを得るのに有効な熱処理方法であることが明らかとなった。

Fig.4-21 に試料の伸びと得られた異方性エネルギーの関係を示す。熱処理方法により張力あたりの伸び率($\Delta L/L$)/ σ の値に関しては顕著な差異が確認されたものの，伸び率と異方性エネルギーの関係においては，共に同一の直線上に整理することができた。

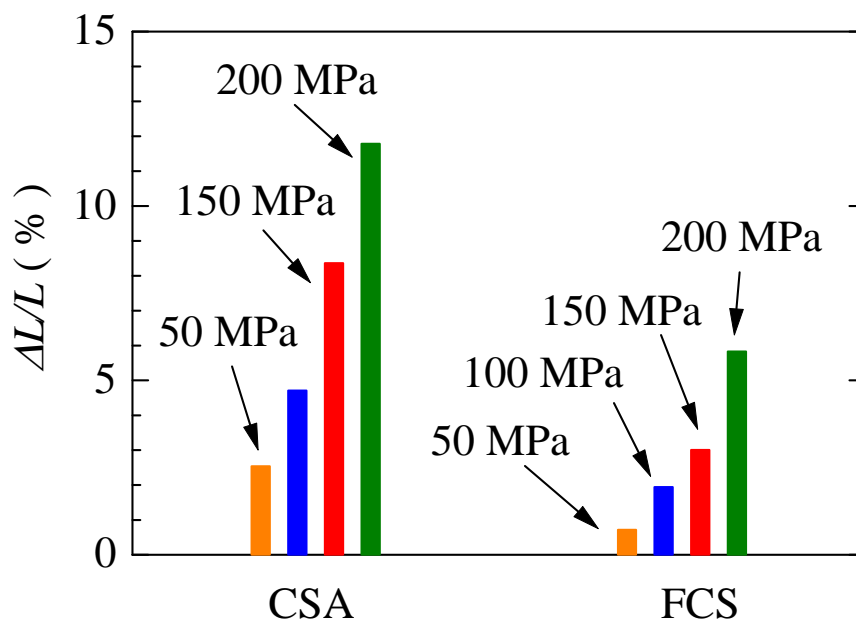


Fig.4-20 Elongation of annealed ribbons, $\Delta L/L$, due to CSA and FCS.

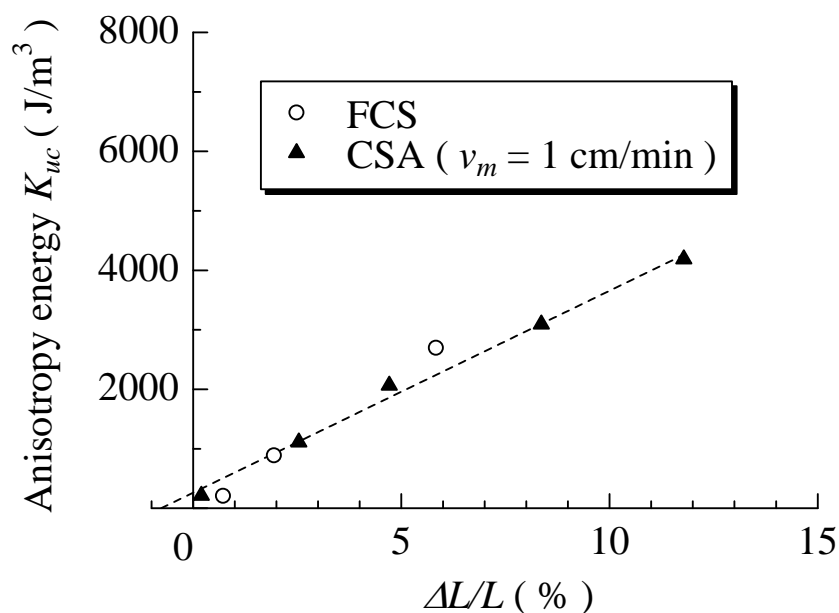


Fig.4-21 Anisotropy energy, K_{uc} , as a function of elongation, $\Delta L/L$.

4.3.3 異方性エネルギーの印加張力依存性

4.3.2節ではCSAではFCSよりも $(\Delta L/L)/\sigma$ が平均1.7倍増加することおよび異方性の大きさはほぼ延びに比例することが見いだされた。これらの結果から連続焼鈍では張力あたりの異方性エネルギー値 K_{uc}/σ の増加が期待される。そこで、異方性エネルギーの印加張力依存性を評価した。その際、移動速度 v_m は1~9 cm/min の範囲で変化させた。

Fig.4-22 に異方性エネルギーの印加張力依存性を示す。Fig.4-22 には $v_m = 1, 9$ cm/min の結果を示し、比較のためFCSにおける結果および他の研究者の結果[14, 17, 18]を併記した。 K_{uc} は熱処理時の σ の増加に伴い直線的に増加した。CSAを用いることで K_{uc}/σ の値はFCS及び他の研究者により報告された値よりも増加した (Fig.4-23)。また、チョークコア用材料に所望される $\mu_r = 500$ は、ジュール加熱法での $\sigma = 100$ MPaの半分の値である50 MPa程度で得られた。このことから、CSAを用いることで同じ異方性エネルギーを得るために必要な張力値を低減可能であることが判明した。

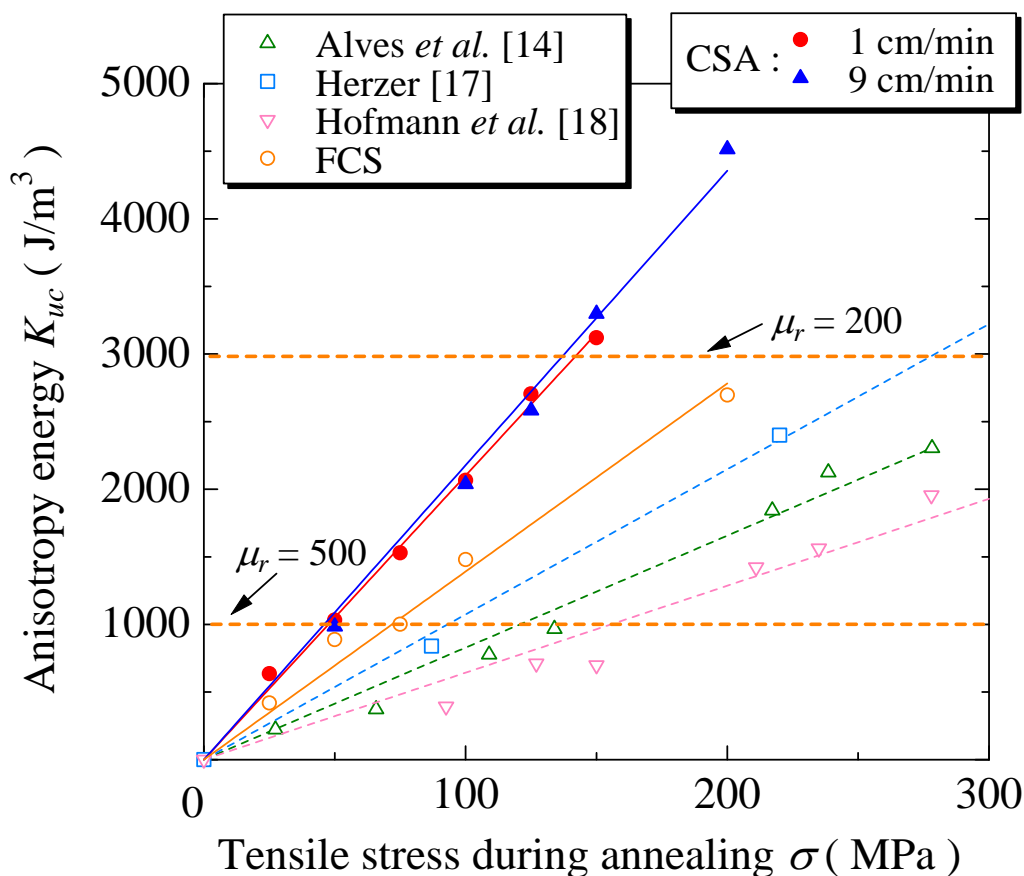


Fig.4-22 Dependence of anisotropy energy, K_{uc} , on tensile stress, σ , during annealing, together with results of FCS and reported by other workers [14, 17, 18].

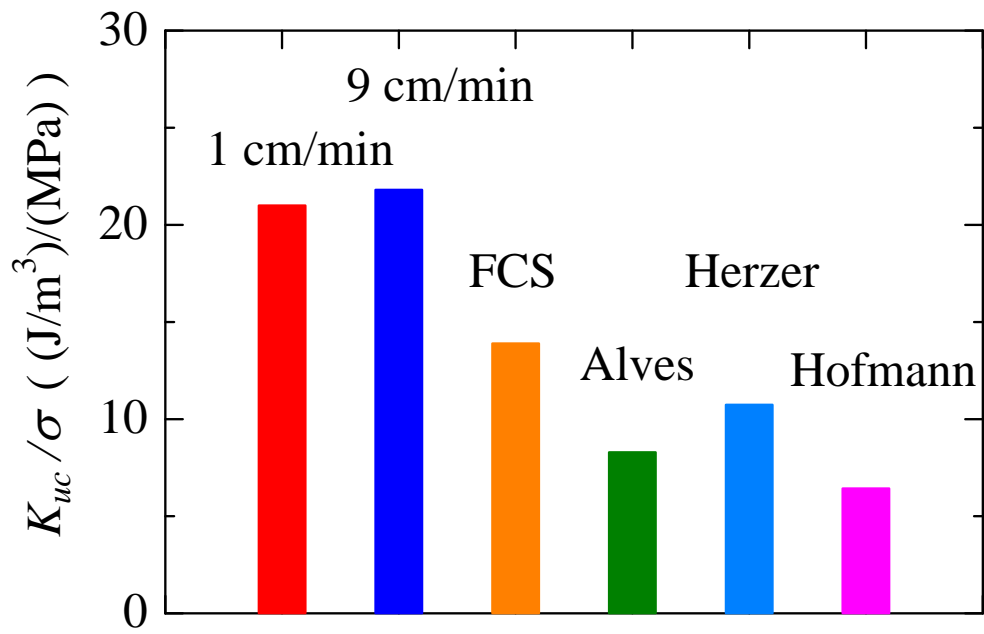


Fig.4-23 Comparison of anisotropy energy per tensile stress, K_{uc}/σ .

4.3.4 異方性エネルギーの移動速度依存性

4.3.3 節において、 $v_m = 1 \sim 9$ cm/min の幅広い速度範囲において K_{uc}/σ がほぼ同程度となった。本結果より、更に移動速度を増加させることで、熱処理時間の短縮および生産効率の改善が達成できると考えられる。そこで、異方性エネルギーの移動速度依存性を評価した。熱処理温度を 530 °C、印加張力を 50, 100, 150 MPa とし、移動速度は最高 275 cm/min まで増加させた。Fig.4-24 に異方性エネルギーの移動速度依存性を示す。 σ の値によらず移動速度 1~100 cm/min の範囲においてほぼ同程度の K_{uc} が得られ、100 cm/min 以上では K_{uc} が減少した。100 cm/min 以上での K_{uc} の減少は、移動速度増加に伴う実効的な熱処理時間の減少が考えられる。本改善策としては、

- ① 加熱範囲の大きな炉の使用
- ② 熱処理温度の増加

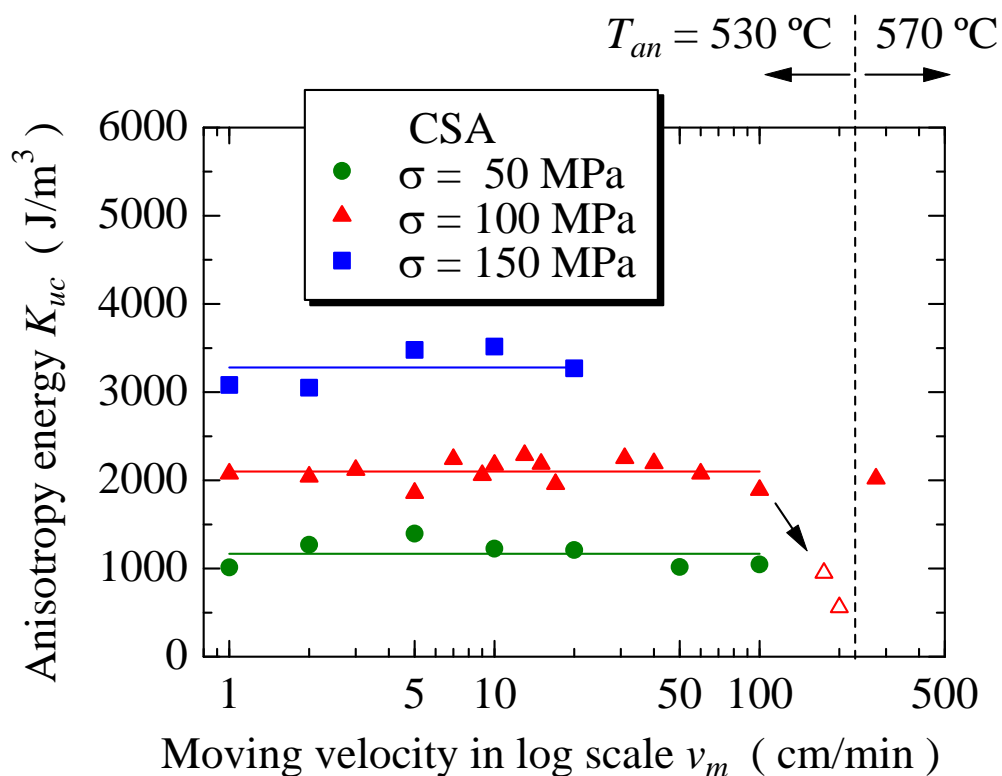


Fig.4-24 Dependence of anisotropy energy, K_{uc} , on moving velocity, v_m , during CSA.

が考えられる。①の加熱範囲の増加は炉を変更する必要があり検討が困難であったため、本研究では②の熱処理温度の増加を検討した。具体的には現在の装置構成において最大の移動速度である 275 cm/min を用いて、熱処理温度を 530 °C から 20 °C ずつ増加させ、異方性誘導を行った。その結果、570 °C に熱処理温度を設定することで、移動速度 275 cm/min においても 2000 J/m³ 程度の異方性エネルギーが得られた (Fig.4-24)。参考としてその時に得られた試料のヒステリシスループを Fig.4-25 に示す。

本実験装置において $v_m = 275$ cm/min は、実効的な熱処理時間 5 sec 程度に相当する。従って、4.1.2 節で述べた Alves らが報告した Flash annealing での 15 sec の熱処理時間よりも短時間で異方性誘導が達成できた。

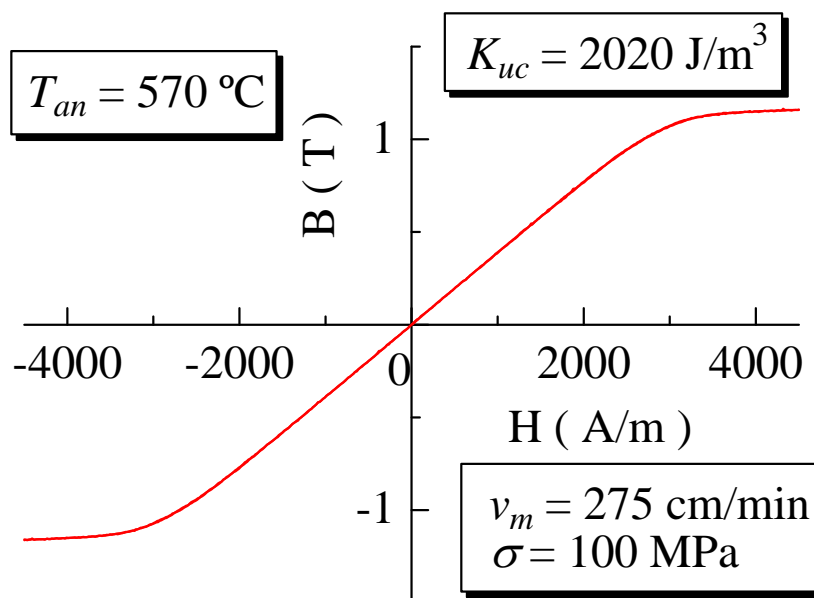


Fig.4-25 Dc-hysteresis loop of a ribbon obtained by CSA with $v_m = 275$ cm/min.

4.3.5 長尺薄帯への異方性付与

ジュール加熱法での長尺薄帯への異方性付与に関する検討(4.2.7節)と同様に、応力下連続焼鈍法による長尺薄帯への異方性付与を検討する。応力下連続焼鈍にて異方性を付与した長さ50 cm程度の薄帯の長さ方向における各場所の異方性エネルギーを評価した。熱処理温度は550 °Cとし移動速度を1, 10 cm/min, 印加張力を100, 150 MPaとし、5 cmごとの異方性エネルギーを評価した。その結果をFig.4-26に示す。いずれの条件においても試料全体ではほぼ均一な異方性強度を有しており、応力下連続焼鈍法においてもジュール加熱法と同様、均一な異方性を付与した長尺薄帯が作製可能であることが明らかとなった。

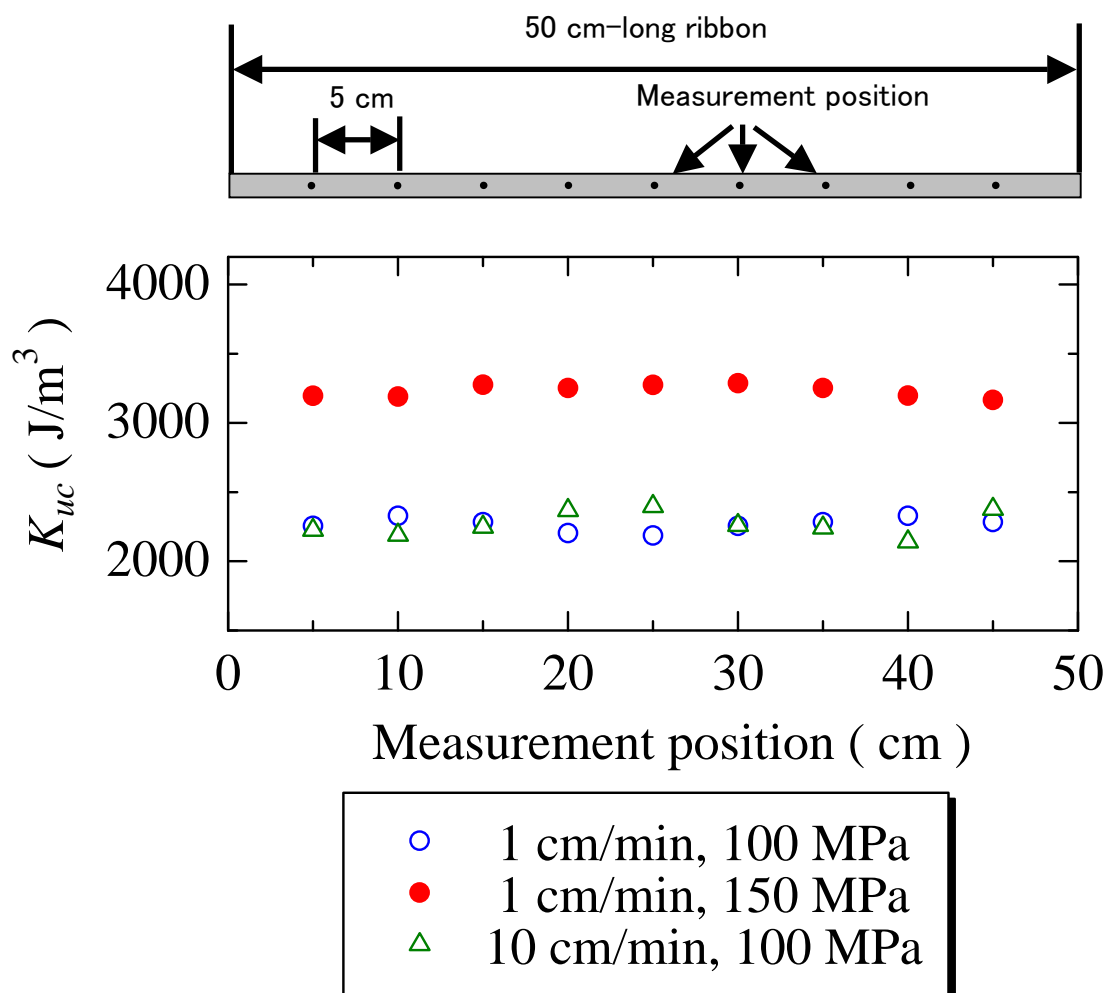


Fig.4-26 Anisotropy energy, K_{uc} , measured every 5 cm for 50 cm-long ribbons. The ribbons were prepared by GSA at various annealing conditions.

4.3.6 異方性の安定化

これまでの実験では、主に応力下の連続焼鈍によって得られる異方性エネルギー値に着目し検討を進めてきた。本節では、異方性の緩和過程の検討を行う。

3.4節の検討にて、熱処理が不十分な試料はアモルファス相が多く残存し、熱暴露による異方性の緩和速度および比較的短時間での異方性緩和率が大きくなることを示した。本節では連続焼鈍により異方性を付与した薄帯を熱暴露し、異方性の緩和特性を明らかにするとともに、誘導された異方性の熱安定性を検討した。更に、3.4節の結果をもとに、異方性の安定性と結晶化度との関係を議論した。

異方性誘導のための熱処理では、熱処理温度を $550\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲で、移動速度 v_m を $0.5\sim 30\text{ cm/min}$ の範囲でそれぞれ変化させた。4.3.4節 (Fig.4-24) での異方性エネルギーの移動速度依存性の評価では、熱処理温度一定の定温制御としたが、本実験では赤外炉内の温度が目標の熱処理温度となったところで、赤外炉の出力制御を手動に切り替え、定出力で熱処理を施した。これは、熱電対の上を金属板が通過する際に、赤外光が遮断されることで熱電対の検出温度が低下し、赤外炉の出力が急変することにより熱処理が不均質となることを抑制するためである。特に v_m が高速になると、熱電対の検出温度低下が急激に起こるため、出力変動が大きくなる。本検討では、比較的高速な熱処理を扱うため、外乱要素の排除の観点から定出力制御を用いた。異方性を付与した薄帯の異方性エネルギー K_{uc} を測定した後、温度分布および変動が少ない抵抗加熱炉を用いて $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 60 min 熱暴露し異方性を熱緩和させた。熱暴露前の K_{uc} と 60 min の熱暴露により減少した異方性エネルギー ΔK_{uc} の比 $\Delta K_{uc}/K_{uc}$ を用いて異方性の緩和率を評価した。

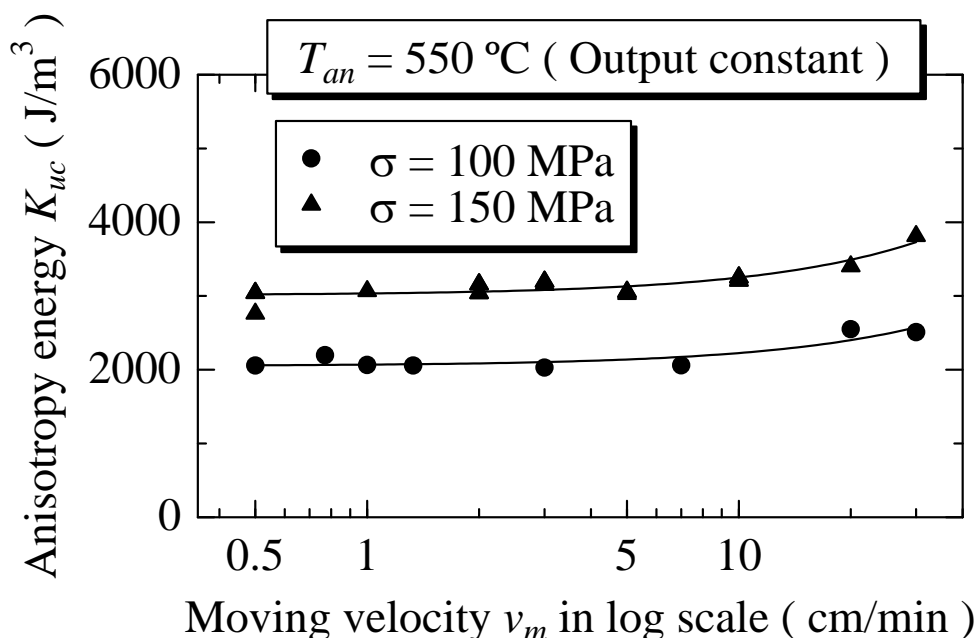


Fig.4-27 Anisotropy energy, K_{uc} , as a function of moving velocity, v_m , during CSA. The ribbons annealed under constant output condition.

Fig.4-27 に赤外炉を定出力制御した際の異方性エネルギーの移動速度依存性を示す。Fig.4-24 に示した定温制御時と比較し若干高速側で異方性エネルギーが増加したが、Fig.4-24 の結果とほぼ同等の結果となった。

Fig.4-28 に異方性緩和率の移動速度依存性を示す。 v_m の増加に伴い異方性の緩和率が上昇した。特に v_m が 5 cm/min 以上になると緩和率の急激な増加が見られた。この原因を明確にするために低速の $v_m = 0.5$ cm/min で作製した試料および高速の $v_m = 30$ cm/min で作製した試料の熱磁気特性を測定し、試料の結晶化状態の違いを評価した。その結果を Fig.4-29 に示す。図中には参考として熱処理前のアモルファス薄帯の熱磁気特性を示した。また、縦軸は 30 °C における磁化の値 M_{30} で規格化した。 $v_m = 30$ cm/min で作製した試料は、アモルファス相のキュリー温度に相当する 320 °C 付近で磁化の減少が確認され、多くのアモルファス相が残存することが明らかとなった。この結果と 3.4 節の結果を踏まえると、移動速度の高速化に伴う実効的な熱処理時間の減少が、多くのアモルファス相の残存を引き起こし、異方性の緩和率を大きくしたと考えられる。

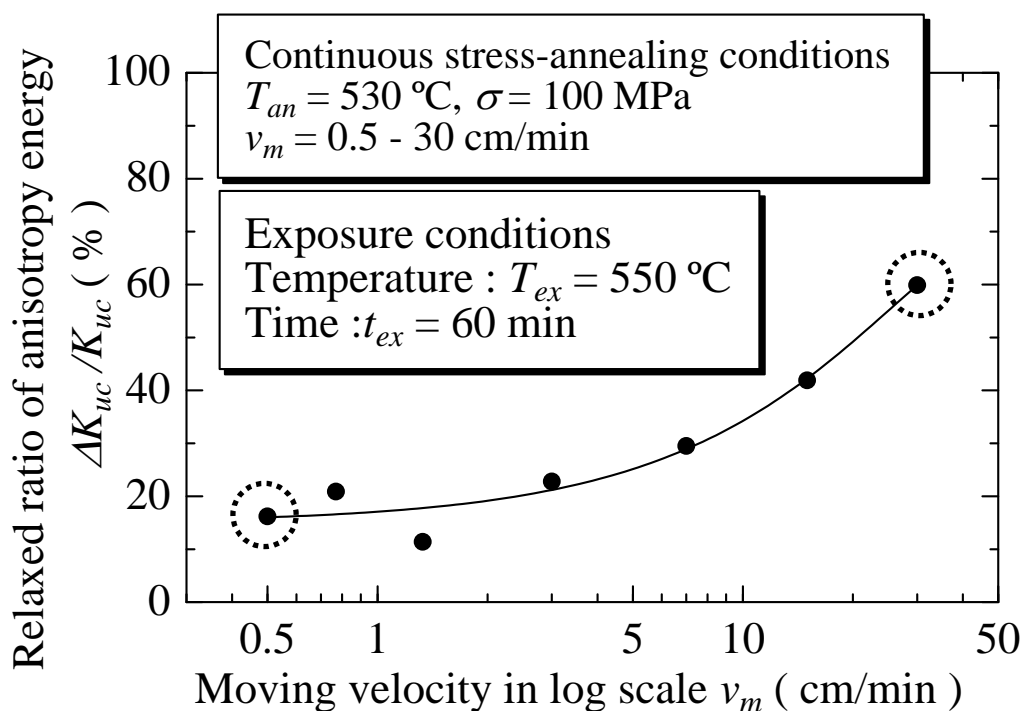


Fig.4-28 Relaxed ratio of anisotropy energy, $\Delta K_{uc} / K_{uc}$, as a function of moving velocity, v_m . The stress-annealed ribbons were exposed at 550 °C for 60 min.

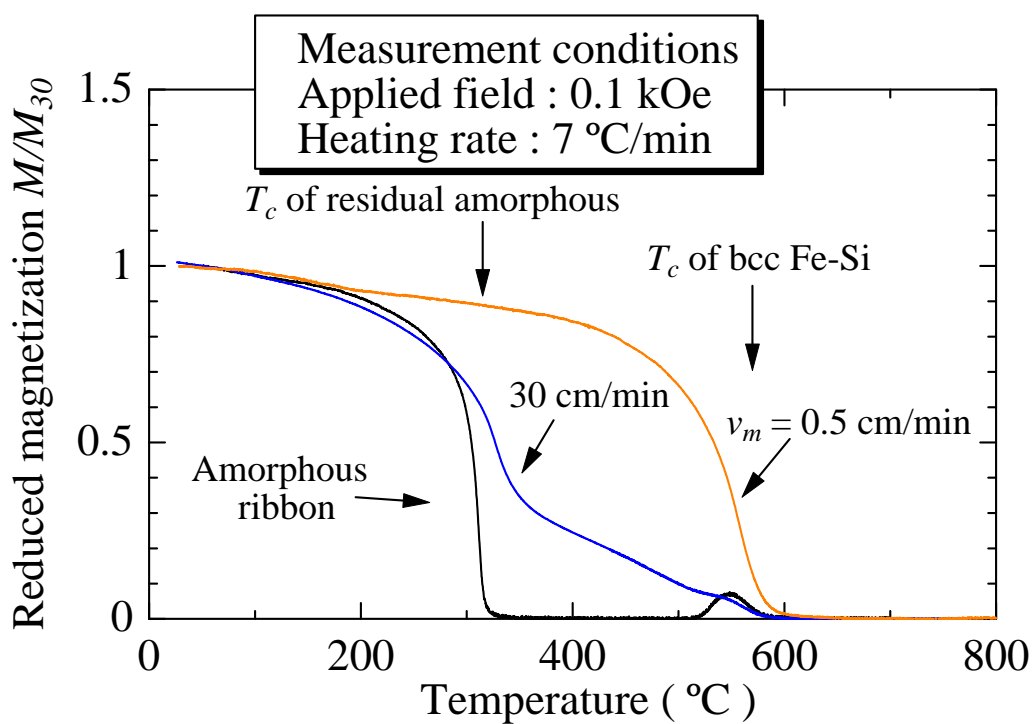


Fig.4-29 M-T curves of amorphous ribbon and stress-annealed ribbons indicated by dotted-circle in Fig.4-28.

高速移動による不十分な熱処理の改善として、熱処理温度の上昇を検討した。Fig.4-30 に異方性エネルギーの熱処理温度依存性を Fig.4-31 に異方性緩和率の熱処理温度依存性をそれぞれ示す。 v_m は Fig.4-28 にて最も異方性の緩和率の大きかった 30 cm/min とした。

Fig.4-30 より、熱処理温度の上昇に伴い異方性が若干減少する傾向が得られた。Fig.4-31 より、熱処理温度を上昇させることで異方性の緩和率が減少し、650 °C 程度に熱処理温度を設定することで Fig.4-28 に示した $v_m = 5$ cm/min で得られた緩和率（20 %程度）に匹敵する値が得られた。このことから、熱処理温度の上昇が結晶化度を増加させ、異方性の熱安定性を向上させることが見いだされた。

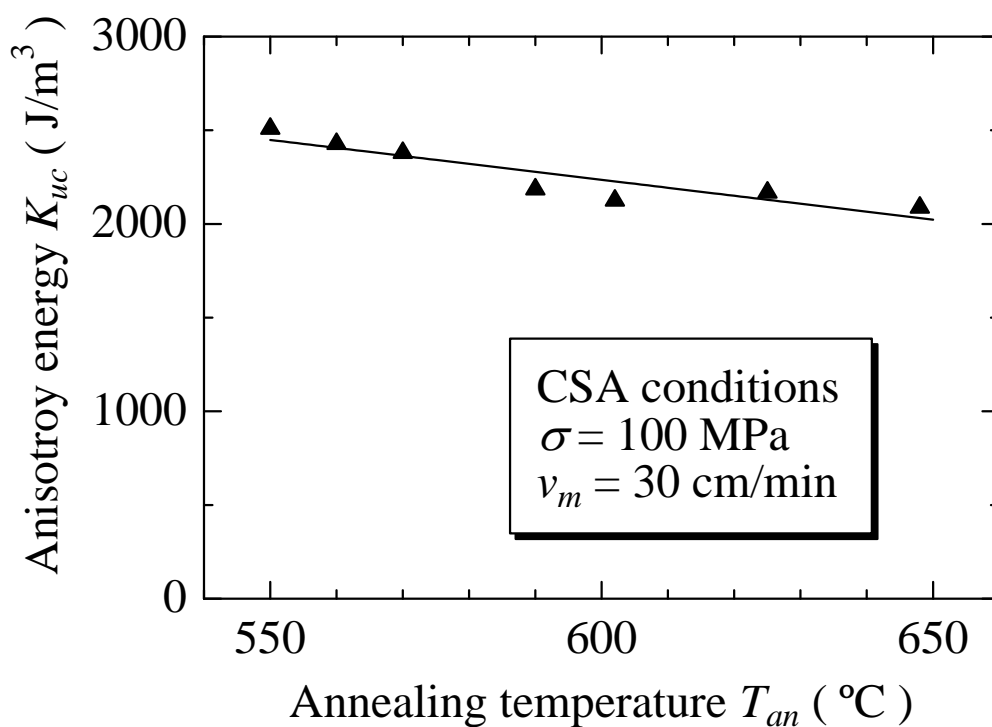


Fig.4-30 Anisotropy energy, K_{uc} , as a function of annealing temperature, T_{an} . Tensile stress, σ , during annealing and moving velocity, v_m , were set at 100 MPa and 30 cm/min, respectively.

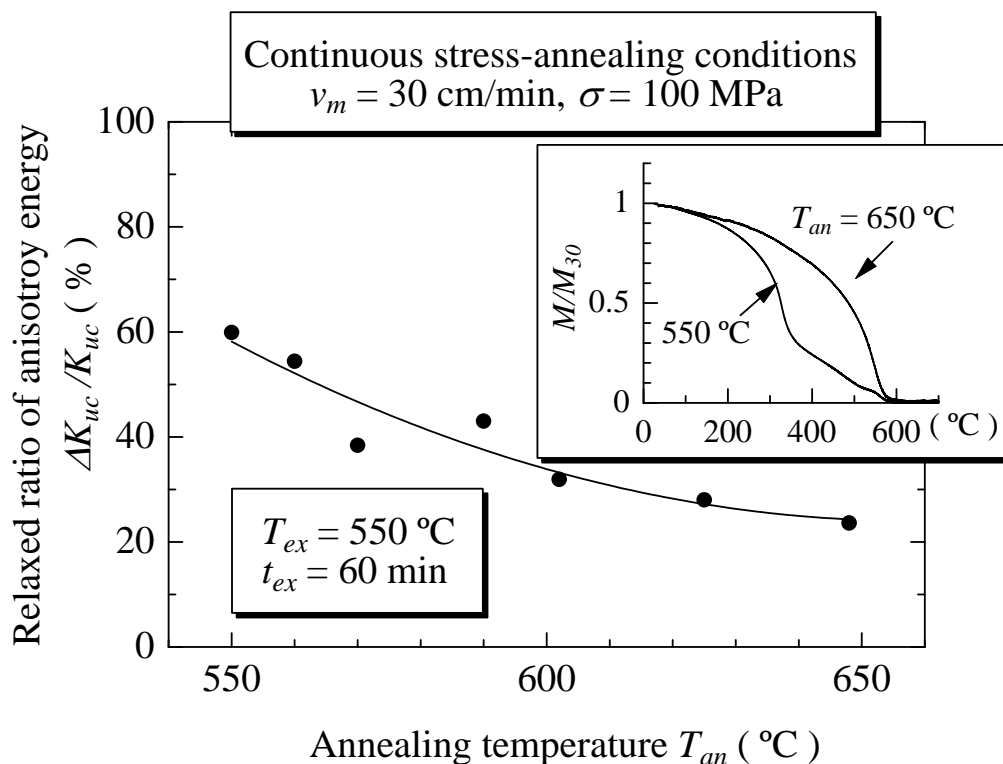


Fig.4-31 Relaxed ratio of anisotropy energy, $\Delta K_{uc} / K_{uc}$, as a function of annealing temperature, T_{an} . The ribbons were stress-annealed with varying annealing temperature, T_{an} , and then were exposed at 550 °C for 60 min. The inset shows M-T curves of annealed-ribbons at $T_{an} = 550$ and 650 °C.

高速での応力下連続焼鈍による異方性付与過程は、熱処理時間の短縮に有効であり、更に熱処理温度を適度に高く設定することで、結晶化度の高い材料が得られ、それにより熱に対する安定性の向上が達成される。また、同程度の異方性強度を有しつつ、内部のアモルファス相と結晶相の割合の異なる試料を比較的容易かつ大量に作製できることから、物性面の研究においても興味深い材料作製手法であるといえる。

4.4 まとめ

本章では、材料作製過程の改善の一環として熱処理過程の簡素化を鑑み、2つの新たな熱処理法を検討した。1つの方法は試料に直接通電することにより熱処理を施すジュール加熱法、他方は高温に保った炉内を張力印加した試料を通過させる応力下連続焼鈍法である。

(a) ジュール加熱法

熱処理時間の短縮と長尺試料の1回での熱処理を可能にするために、ジュール加熱法を適用した。以下に得られた知見を示す。

- (1) 異方性エネルギーの電流密度依存性を評価したところ、完全な異方性誘導を達成しかつ低磁気損失を示す適当な電流密度の範囲が存在した。本実験で用いた2 mm幅のアモルファス $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$ 薄帯では $j = 35 \sim 40 \text{ A/mm}^2$ の範囲が熱処理時の電流密度として適当であった。
- (2) 張力あたりの異方性エネルギーを評価したところ、他の研究者の報告と比較して同等もしくはそれ以上の値が得られた。異方性エネルギーが張力にほぼ比例したことから、ジュール加熱法においても、加熱炉を用いた熱処理法と同様に、張力値を変化させることで、所望する透磁率を比較的容易に得られることが判明した。
- (3) 熱処理時間が5 sec以下の超短時間での異方性付与を検討したところ、0.1 secという極めて短時間で十分な異方性が得られることが見いだされた。完全に異方性が誘導できかつ最も短時間を達成した際の熱処理条件は、電流密度 45 A/mm^2 、熱処理時間0.5 secであり、著しい熱処理時間の短縮を達成できた。この試料の熱磁気特性を測定したところ、 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近で2つのキュリー温度がみられ、2つの磁性相が存在することが見いだされた。
- (4) 昇温率が磁気特性および試料の彎曲に与える影響を検討したところ、低昇温率に設定することで、均質な試料が得られることが明らかとなった。また、得られた各種実験結果から熱処理条件を最適化し、50 cmの長尺薄帯への異方性付与を行ったところ、均一な異方性強度を持つ試料の作製を達成できた。

これらの結果から、ジュール加熱法により作製した長尺薄帯はトロイダルコアへ応用可能であると考えられる。

(b) 応力下連続焼鈍法

張力あたりの異方性増加のために、“試料の伸びを効果的に得ること”および“コア作製の長尺の薄帯を短時間で大量に作製するための指針を得ること”を目的に、応力下連続焼鈍法を検討した。以下に得られた知見を示す。

- (1) 応力下連続焼鈍 (CSA) により作製した試料は、試料を熱処理炉の加熱範囲内に固定して熱処理を施す手法 (FCS) により作製した試料に比べ、印加張力方向に約 1.7 倍の塑性変形 (伸び) を示した。このことから CSA は試料の伸びを有効に得られる熱処理法であることが明らかとなった。
- (2) 単位張力あたりの異方性エネルギーは、他の研究者の既報値と比べて 2~3 倍、FCS と比べて 1.5 倍程度増加した。これにより、同じ異方性エネルギー値を得るのに必要な熱処理時の印加張力が 30~50 % 程度低減できることが明らかとなった。
- (3) 加熱範囲が 15 cm 程度の炉を用いて応力下連続焼鈍により試料に異方性を付与する際、炉内を通過させる速度 (移動速度) が 100 cm/min よりも速くなると、実効的な熱処理時間が 10 sec 未満となるため、熱処理が不十分となり、異方性の減少が起こるが、熱処理温度を上昇させることにより、この問題を解決できることが見いだされた。本研究では 275 cm/min の移動速度においても熱処理温度を吟味することで完全に異方性を誘導することができた。この時、実効的な熱処理時間は 5 sec 程度であり、短時間での連続的な試料作製を達成した。
- (4) 50 cm 程度の長尺薄帯への異方性付与を検討したところ、試料全体への均一な異方性の付与ができた。応力下連続焼鈍法もジュール加熱法同様、長尺薄帯の作製に有効な手法であり工業面で優れた異方性付与過程であることが判明した。
- (5) 熱処理温度 530 °C 一定で移動速度を 1~100 cm/min の範囲で変化させ、異方性を付与した試料のヒステリシスループはほぼ同形状となった。しかしながら、60 min 程度の比較的短時間での熱暴露により緩和する異方性の量が、移動速度により異なることが明らかとなった。これは、高速で作製した試料は実効的な熱処理時間が減少し、多くのアモルファス相が残存するためであり、異方性誘導時の熱処理温度を増加させることで、高速で作製した試料においても異方性の熱緩和特性が改善された。すなわち、移動速度の増加に伴い、熱処理温度を増加させることで、熱安定性の高い異方性を得られることが見いだされた。
- (6) 応力下連続焼鈍法では、異方性強度は同程度でありながら、試料内のアモルファス相と結晶相の構成割合の異なる試料を比較的簡単にかつ大量に作製できることが判明し、物性面を研究する際の試料作製手法としても有効な熱処理法であることが判明した。

参考論文

- [1] Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) 6044.
- [2] T. Jagielinsky, *IEEE Trans. Magn.*, **19** (1983) 1925.
- [3] M. Vázquez, J. González, A. Hernando, *J. Magn. Magn. Mater.*, **53** (1986) 323.
- [4] A. Zaluska, H. Matyja, *Int. J. Rapid Solid.*, **2** (1986) 205.
- [5] N. Murillo, J. González, J. M. Blanco, M. Vázquez, *J. Appl. Phys.*, **74** (1993) 3323.
- [6] N. Murillo, J. González, J. M. Blanco, J. M. González, and T. Kulik, *J. Appl. Phys.*, **76** (1994) 1131.
- [7] C. Muguel, A. P. Zhukov, J. Gonzalez, *J. Non-Cryst. Solids*, **287** (2001) 355.
- [8] C. Muguel, A. P. Zhukov, J. González, *Phys. Stat. Sol.*, **194** (2002) 1443.
- [9] G. Principi, A. Maddalena, A. Gupta, N. Bhagat, N. Malhotra, B. A. Gasannacharya, H. Amenitsch, S. Bernstorff, *J. Appl. Phys.*, **87** (2000) 7109.
- [10] G. Herzer, Nen-Chin Liu, USP 6,645,314 (2003).
- [11] F. Alves, J. B. Desmoulins, D. Hrisson, J. F. Rialland, F. Costa, *J. Magn. Magn. Mater.*, **215-216** (2000) 387.
- [12] F. Alves, *J. Magn. Magn. Mater.*, **226-230** (2001) 1490.
- [13] B. Ahamada, F. Alves, R. Barrué, *J. Magn. Magn. Mater.*, **242-245** (2002) 1443.
- [14] F. Alves, R. Barrué, *J. Magn. Magn. Mater.*, **254-255** (2003) 155.
- [15] F. Alves, F. Simon, O. Hubert, *Mater. Sci. Eng.*, **A 375-377** (2004) 1011.
- [16] G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.*, **25** (1989) 3327.
- [17] G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.*, **30** (1994) 4800.
- [18] B. Hofmann and H. Kronmüller, *Nanostructure Mater.*, **6** (1995) 961.
- [19] R. M. Bozorth, FERROMAGNETISM, *IEEE Press*, (1993) 79.
- [20] M. Ohnuma, K. Hono, T. Yanai, H. Fukunaga, Y. Yoshizawa, *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 2859.