

在室温磁制冷中铁磁体作为工作物质的可能性

戴闻 张亮

(中国科学院低温技术实验中心)

在室温磁制冷中铁磁体是合适的工作物质。铁磁体内部存在的交换相互作用，使我们能够以较低的外场达到排出磁熵的目的。同时，铁磁体磁热过程本身的可逆性，使我们有可能用它构成高效的磁制冷机。本文从铁磁体磁热效应的基本实验事实出发，讨论磁制冷机工作物质选择的判据，强调真实磁化过程在制冷应用中的意义，利用分子场近似给出对材料选取有用公式，通过对比指出，Fe 基合金具有很好的应用前景。

利用磁热效应实现制冷的研究已经有很长的历史。自从 1926 年德拜和吉奥克分别从理论上预言了绝热去磁制冷的可能性以来，这项技术已经逐步发展成为在低温物理中获取极低温度的标准方法。1966 年 Van Geuns 提出了一个循环工作的磁制冷机的设计，引起了人们在较高温度实现磁制冷的兴趣。到 70 年代，磁制冷机的研究已相当热门，各种形式的模型机和设计方案涉及到 1—300K 范围的不同温区^[1,2]。然而在室温附近构成实用的磁制冷机，仍然有许多困难。在外加磁场方面，不可能使用高场的超导磁体。在选择磁性工作物质方面，许多适用于低温磁制冷的判据需要改变。

在液氦温区的磁制冷中，含有稀土离子 Gd³⁺ 的顺磁盐被认为是理想的工作物质。稀土离子 Gd³⁺ 的基态是 ⁸S_{1/2}，这个能级是 8 重简并的。在外磁场中，简并能级产生塞曼劈裂，当外场为 1T，8 个子能级的总裂距约为 10K。可以按照玻尔兹曼分布计算外场引起的磁熵变化，对于 4K 温度下的等温磁化，为了排出饱和磁熵 ($= R \ln 8$) 的 $\frac{2}{3}$ ，大约需加 6T 的外场^[3]。然而在室温附近，例如 300K，热骚动能量增加到 4K 时的 75 倍，这时欲排出同样比例的磁熵，所需的外场将高达 450T。即使采用超导磁体，通常也只能提供 10T 左右的外场。因此，顺磁盐不适于作为室温磁制冷的工作物质。

铁磁材料的磁性原子和顺磁材料的一样，都具有净磁矩。不同的是，在铁磁物质中存在相邻原子电子间的交换相互作用。当铁磁体处于外场中，它的自旋磁矩实际上受到的是外场和交换作用附加场的共同作用^[4]。后面我们将看到，交换作用附加场可以高达数百忒斯拉，这使得利用铁磁体实现室温磁制冷成为可能。

在室温磁制冷中所必需考虑的另一个问题是工作物质的晶格比热。退磁过程实际上是磁熵增加的过程，当工作物质处于绝热状态，磁系统能量的升高要靠晶格热运动能量的降低来补偿。因此，晶格比热越小，可获得的退磁温降越大。在低温下，晶格比热很小，容易获得大的退磁温降。例如钆镓石榴石，在 4.2K 等温磁化以后，令外场突然从 2.5T 减小到零，其退磁终温将达到 1K^[3]。在室温下，由于晶格比热很大（约为 3R），导致相对退磁温差大为减小。对于金属 Gd，从 2.5T 的外场退磁，所能得到的最大退磁温降仅为 6K。为了克服这个困难，在室温磁制冷中通常采用带有回热的循环方式。它们是 Brayton 循环（两条等磁场线和两条绝热线），Ericsson 循环（两条等磁场线和两条等温线），Stirling 循环（两条等磁化线和两条等温线）。这些循环可以扩展制冷温差。并且，如果对于某种工作物质它的两条等磁场线（或等磁化线）在温-熵图上是平行走向，则上述循环具有与卡诺循环相同的热力学完善度。有兴趣

的读者可参阅文献[2, 5, 6].

一、基本实验事实

已知的铁磁体包括单质金属、合金和化合物。有周期表中仅有九种元素具有铁磁性，它们是过渡族金属 Fe, Co, Ni 和稀土金属 Gd, Dy, Tb, Ho, Er, Tm。当温度下降时，这些金属在不同的温度转变为铁磁态。其中前四种有可能实现共线排列的铁磁有序，而后五种首先进入的铁磁态是螺旋有序。所以，这后五种金属似乎不适宜直接用于磁制冷。为了把注意力集中到铁磁体磁热行为的普遍规律上，本文将主要围绕 Fe, Co, Ni, Gd 及其合金进行讨论。

为了导出对磁制冷有用的关系，我们考虑工作物质的熵， $S = S(T, H)$ 。利用热力学微分关系式，容易得到

$$dS = \frac{C_H}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \quad (1)$$

在绝热条件下，

$$dT = -\frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH, \quad (2)$$

我们采用国际单位制， T 是温度 (K)， C_H 是摩尔热容 ($J/mol \cdot K$)， H 是磁场强度 (A/m)， M 是摩尔磁矩，相当于摩尔体积与磁化强度的乘积，它的单位是 $m^3 \cdot T/mol$ 。

$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$ 一般小于零，根据(2)式，当外场

H 增加时，铁磁体升温。在 $0.9T_c$ 以下的温度， C_H 和 $\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$ 不再是 H 的敏感函数， ΔT 与 H 成线性关系。图 1^[7] 是关于铁的实验曲线。对于不同的外加场， ΔT 都在同一温度 (T_c) 取得极大，这就提供了一种准确测定居里点的实验方法^[8]。事实上，许多热、磁物性实验都能够测定铁磁材料的居里温度，但本文中的居里温度专指由磁热效应实验所确定的值。

在居里温度以下，当外磁场从零开始增加，铁磁体的磁化强度迅速增加。当外场增加到约 $8kA/m$ (100Oe)， M 即达到饱和，此时样品的磁

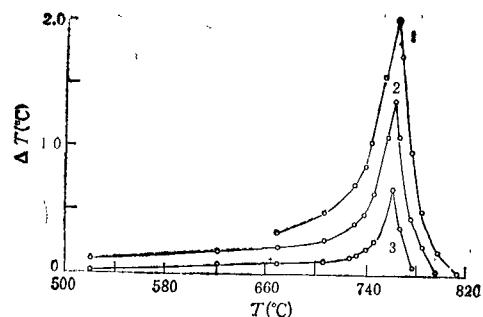


图 1 铁的磁热效应

$$(1) H = \frac{8}{4\pi} MA/m; \quad (2) H = \frac{5}{4\pi} MA/m; \\ (3) H = \frac{2}{4\pi} MA/m$$

化强度记为 $M_s(T)$ 。在此以后，如果继续增加外场， M 的增加将变缓，并随外磁场线性变化^[9]。这个线性变化的过程称为真实磁化过程，而饱和之前，称为技术磁化过程。“真实磁化过程”这个用语是由 Vonsovskii 引入的^[8]。我们在此强调说明，是因为，在磁性材料广泛的技术应用中，人们最感兴趣的是饱和之前的那一段磁化曲线，然而它并不伴随有磁热效应。在技术磁化过程中，外场并不改变铁磁体中自发存在的饱和磁化强度，而仅仅使无序排列的磁畴重新取向。相反，在真实磁化过程中，磁化强度的上升受到外场的支配，磁热效应也只有在这一过程中才发生。当然两种磁化过程间没有绝对的分界线。还需指出，技术磁化过程是不可逆的，伴有磁滞损失，这提示我们，在磁制冷循环的设计中不宜采用退磁到零场而后反向磁化的工作模式。

如前所述，在强外场下 M 对 H 呈线性关系。因此可以认为，铁磁体在此时已经失去了某些特性而变为顺磁性。当然，它内部自旋之间很强的交换相互作用仍然保留着。也就是说，在磁制冷的应用中，为了增加能级劈裂的裂距所需的分子场贡献依然存在。

利用 $M(T, H)$ 等温曲线簇趋于饱和的部分外推到 $H = 0$ ，可以求得不同温度下的饱和磁化强度 $M_s(T)$ 。 $M_s(T)$ 图线在一般固体物理书中均有引用^[10]，这里不再重复。在 $T = 0K$ ， $M_s(0) = NgJ\mu_B/(摩尔体积)$ ，称为绝对饱和磁

化强度。当温度升高, $M_s(T)$ 逐步减小, 开始很慢, 在接近 T_c 时急剧下降。然而, 由 $M(T, H)$ 导出的 $M_s(T)$ 曲线, 在其接近居里温度的一端是模糊的, 由此决定的 T_c 具有很大的不确定性, 并且, 由 $M(T, H)$ 也不可能明确导出 $M_s(T)$ 在 T_c 附近的数值^[8]。下节我们将讨论如何通过磁热效应实验和分子场近似的结合, 计算 $M_s(T)$ 在居里点附近的详细行为。

二、分子场近似和磁热效应

按照分子场近似, 在铁磁体中自旋受到的有效场比外场大大增强, 即

$$H_{\text{有效}} = H + \lambda M, \quad (3)$$

其中 H 是材料中的磁场强度, 对于沿外场安放的针形样品, 它等于外加磁感应强度 B_{ext} 。而一般情况下 $H = B_{\text{ext}}/\mu_0 - NM$, $0 < N < 1$, 称为退磁因子。 (3) 式中的 λ 是分子场系数,

$$\lambda = \frac{3k_B T_c}{Ng^2 \mu_B^2 J(J+1)}, \quad (4)$$

单位是 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。对于具体材料, 例如 Gd, 已知 $J = \frac{7}{2}$, $g = 2$, $T_c = 293\text{K}$, 可以求得 $\lambda_{\text{Gd}} = 37.2 \times 10^6 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ^[11], 进而将 1m^3 换成 Gd 的摩尔数, 就可求得无量纲的 $\lambda_{\text{Gd}} = 735$ 。Gd 的 $M_s(0) = 2.5\text{T}$, 在 1T 的外场下, $M(290\text{K}) = 0.3M_s(0) = 0.75\text{T}$ ^[12], 由此我们对分子场的增强作用有了一个数量上的认识。

根据热力学第一定律, 对于铁磁体, 有

$$TdS = C_M dT - (H + \lambda M) dM, \quad (5)$$

在绝热条件下,

$$dT = \frac{H + \lambda M}{C_M} dM.$$

在具有自发磁化的温度范围内, 因为 $\lambda M \gg H$, 所以上式中可以略去 H 。进而对上式进行积分, 我们得到

$$\Delta T = \frac{\lambda}{2C_M} [(M(T, H))^2 - (M_s(T))^2], \quad (6)$$

这里积分下限是 $H = 0$, 相应的

$$M(T, 0) = M_s(T),$$

而积分上限是 H , 相应的磁化强度是 $M(T, H)$ 。图 2 是关于铁的实验曲线^[7], 与 (6) 式相符。显然, 图 2 中等温线簇与横轴的交点给出不同温度的 $M_s(T)$ 值, 这样决定的 $M_s(T)$ 比由 $M(T, H)$ 导出的数据要精确得多。值得注意的是, 对于 T 稍高于 T_c 的情况, 实验等温线仍然可能在横轴上给出正的截距。这表明 $M_s(T)$ 在 T_c 并不等于零。对于铁的实验给出, $M_s(T_c) \approx 10\% M_s(0)$ ^[7]。

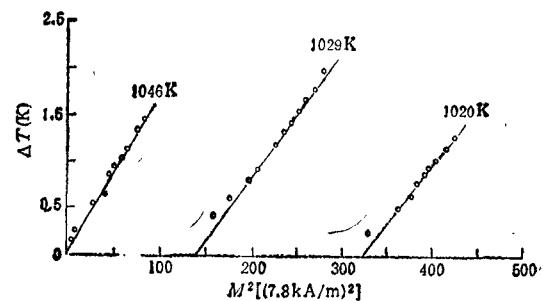


图 2 磁热 ΔT 作为磁化强度平方的函数(对于铁)

在磁制冷的应用中, 为了从材料的物性参数预言磁热效应, 通常需要构成温-熵图。下面讨论如何利用分子场近似实现这一步。在等温条件下利用 (1) 式, 我们有

$$\begin{aligned} \Delta S_M(T, H) &= S_M(T, 0) - S_M(T, H) \\ &= \int_0^H -\left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH. \end{aligned} \quad (7)$$

在理想顺磁的情况下, (7) 式中的 $M(T, H)$ 可以表示成以 H/T 为宗量的布里渊函数, 在铁磁情况下相应的宗量应变为 $(H + \lambda M)/T$, 而对于有零场劈裂的顺磁情况, 则只能通过能级图象利用玻耳兹曼分布来求^[13]。

在求得 $M(T, H)$ 以后, 通过 (7) 式可以进一步计算 $\Delta S_M(T, H)$ 。也可以通过迭代直接进行计算, 我们引用文献的结果 [14]: 对于铁磁体,

$$\Delta S_M = S_M(T, 0) - Nk_B [\ln \sinh(J + 1/2)x + \ln \sinhx/2 + xJB_J(x)], \quad (8)$$

其中布里渊函数 $B_J(x)$ 的宗量

$$x = \frac{g\mu_B}{k_B(T/T_c)} \left(\frac{H}{T_c} + \frac{3k_B B_J(x)}{g\mu_B(J+1)} \right),$$

T_c 与分子场系数 λ 的关系仍由 (4) 式给出。对

于(8)式中的 $S_M(T, 0)$, 虽然可以通过物性参量 T_c , J 等进行估算(见本文第三节), 但一般采用实验数据更为可靠。事实上, $S_M(T, 0)$ 与晶格熵 $S_L(T)$ 之和, 可以直接从零场下的比热测量获得。

对于 $g = 2$, $J = 7/2$ 的情况, 图3给出了分子场近似的计算结果^[15]。图中各条曲线分别对应不同的 H/T_c , 这样作的好处在于它可以被用于 T_c 变化的情况^[16]。

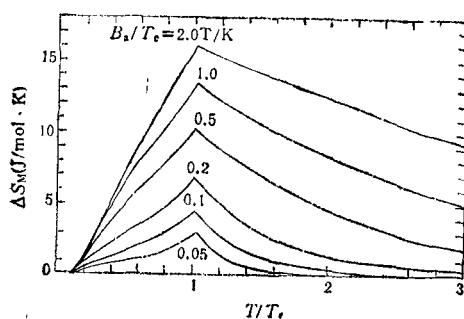


图3 $\Delta S_M(T, H)$ 曲线 ($g = 2$, $J = 7/2$)

对于室温区的铁磁体, 如果忽略电子熵, 则总熵等于磁熵与晶格熵之和, 结合(7)式, 有

$$S_B(T, H) = S_M(T, 0) - \Delta S_M + S_L(T). \quad (9)$$

如前所述, (9)式右端第一项与第三项之和, 可以直接从零场比热的测量获得,

$$dS_M(T, 0) + dS_L(T) = \frac{C(H=0)}{T} dT. \quad (10)$$

最后得到的 $S_B(T, H)$ 图通常是一簇等磁场线^[1], 可以利用它求得从某一初态出发绝热退磁后的终温。

三、铁磁体作为磁制冷的工作物质

为了实现最佳化设计, 关键要获得选择工作物质材料的判据。磁热效应与许多物性参量有关, 包括: 绝对饱和磁化强度、铁磁有序排列的几何配置、居里温度、摩尔体积以及德拜温度等。能否免去上节列举的复杂过程, 而用解析表达式将物性参量与磁热效应联系起来呢? 显然, 这需要牺牲一些精度, 然而可以换取选材判

据的直观性。

让我们考虑图4所示的磁循环。样品的初态是 $T = T_c$, $H = 0$ 。为了排出磁熵, 令样品等温磁化, 这相当于图中的A点到B点。然后是绝热退磁过程, 样品获得 ΔT 的降温, 相当于图中的B点到C点。最后, 样品在零场下吸热, 温度回升到 T_c , 即图中的C点到A点。显然A点与B点之间的熵差 ΔS_M^i 等于C点与A点间的熵差, 即

$$\Delta S_M^i = \frac{C_L(T)}{T} \Delta T + \Delta S_M^F. \quad (11)$$

等式右边第一项是由于晶格的温度升高所引起的熵增, 而 ΔS_M^F 是零场下由于自发磁化强度变化引起的熵增。

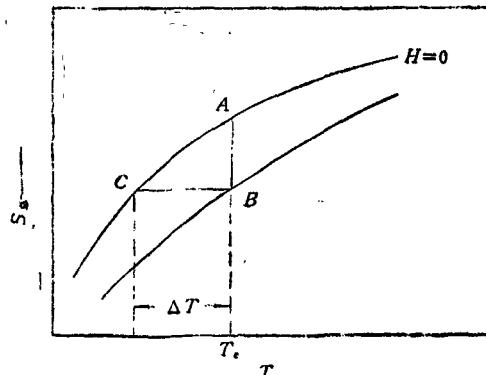


图4 等温磁化和绝热退磁过程
($\Delta T \equiv T - T_c$)

为了通过(11)式估算退磁温降 ΔT , 我们分别求解 ΔS_M^i 和 ΔS_M^F 。求解过程采取了某些近似, 有关近似的合理性以及推导的详细步骤, 可参阅文献[17、18], 这里只作简要的介绍。

首先假定 $M(T, H)$ 满足居里-外斯关系, 即

$$M(T, H) = \frac{Ng^2J(J+1)\mu_B^2H}{3k_B(T-T_c)}, \quad (12)$$

代入(7)式, 并考虑(11)式中的符号, 则

$$\Delta S_M(T, H) = -\frac{Nk_B}{6} \left(\frac{g^2J(J+1)\mu_B^2H^2}{k_B^2(T-T_c)^2} \right), \quad (13)$$

或写成

$$\Delta S_M = -\frac{3}{2} N k_B \frac{J}{J+1} \sigma_m^2,$$

其中 σ_m 是相对磁化强度，

$$\sigma_m = M(T, H)/M_s(0).$$

在零外场条件下, 相应的 σ_m 变为

$$\sigma_m^p = \frac{M_s(T)}{M_s(0)},$$

于是求解 ΔS_M^p 的问题, 转化为求解 $M_s(T)$.

如前所述, 在铁磁的情况下, 磁化强度的一般表达式是

$$M(T, H)$$

$$= NgJ\mu_B B_s(gJ\mu_B(H+\lambda M)/k_B T). \quad (14)$$

利用布里渊函数的渐近展开式, 当 H 趋于 0 时, 我们有

$$M_s(T) = M_s(0) \left(\frac{10}{3T_c}\right)^{\frac{1}{2}} \times \frac{J+1}{[J^2 + (J+1)^2]^{1/2}} (T_c - T)^{1/2}. \quad (15)$$

结果,

$$\Delta S_M^p = \frac{5Nk_B J(J+1)\Delta T}{[J^2 + (J+1)^2]T_c}, \quad (16)$$

其中 $\Delta T \equiv T - T_c$.

采用类似的近似方法, 通过 (13) 式, 可以求得等温磁化的熵变,

$$\Delta S_M^i = -1.07Nk_B(gJ\mu_B H/k_B T_c)^{2/3}. \quad (17)$$

至此, 对于 (11) 式来说, 我们已经求得了 ΔS_M^p 和 ΔS_M^i . 如果晶格比热已知, 则可立即求得退磁温降 ΔT 的直观表达式. 在这个表达式中, 所需的物理量是 g (朗德因子), J (总角动量)、 T_c (居里温度) 和 θ_D (德拜温度). θ_D 用于计算晶格比热 $C_L(T)$, 更严格的考虑应把电子比热也包括进来, 即 (11) 式中的 $C_L(T)$ 应换成 $[C_L(T) + C_e(T)]$.

通过以上讨论, 我们可以得到一个有意义的物理结论. 在顺磁情况下, 根据 (13) 式, $\Delta S_M^i \propto J^2$, 而在铁磁情况下, 根据 (17) 式, $\Delta S_M^i \propto J^{2/3}$. 这就是说, 在有 (λM) 分子场存在的情况下, 对于排出磁熵的目的来说, J 值变得不那么重要了. 已经构成的室温磁制冷模型机大多以金属 Gd 作为工作物质, 它的 J 值是

3.5. 对于价格相对便宜的 Fe, 由于它的 J 值较低, $J \sim 1.1$, 较少引起人们的注意. 根据上面的物理结论, Gd 和 Fe 由于 J 值的差异而产生的影响不大; 前者的 ΔS_M^i 仅仅是后者的 2 倍.

关于其他有关的物理参量, Fe 具有一定的优势. Fe 具有较高的 θ_D 和较小的电子比热系数, 这都有利于获得较大的退磁温降. 此外, Fe 的摩尔体积仅为 Gd 的 $1/3$, 从单位体积的制冷效果来看, 这也是一个有利因素.

利用 Fe 合金作为室温磁制冷的工作物质, 所存在的问题是, 需要采取稀释的办法把 T_c 降到室温附近. 稀释的办法很多^[19,20], 但会产生一些副作用. 稀释可能导致磁性原子的浓度下降, 从而使单位体积的制冷效果降低. 不过问题并不那么严重. 例如, Fe 合金 Y_2Fe_{17} , 它的居里温度是 324K, J 值是 0.92, 摩尔原子体积是 8.18cm^3 , 即为 Gd 摩尔体积的 $1/2.5$ ^[17], 从单位体积等温磁化熵变的角度来看, 还是很有吸引力的.

至于通过稀释使 T_c 降低, 从而引起交换相互作用减小, 我们不必为此担心. 从 (4) 式, 固然 T_c 的降低引起 λ 的降低, 但是我们现在所面临的环境温度也变了, 为了排出磁熵所需克服的热骚动能不再是对于 Fe 的 ($k_B \times 1000\text{K}$), 而是 ($k_B \times 300\text{K}$).

- [1] 戴闻, 物理, 14(1985), 330.
- [2] 橘本巍洲等, 应用物理, 49(1980), 1131.
- [3] 戴闻, 低温物理, 5(1983), 306.
- [4] 戴道生, 钱昆明, 铁磁学(上册), 科学出版社, (1987), 121.
- [5] G. V. Brown, *J. Appl. Phys.*, 47(1976), 3673.
- [6] W. A. Steyert, *J. Appl. Phys.*, 49(1978), 1216.
- [7] H. Potter, *Proc. Roy. Soc. A*, 146(1934), 362.
- [8] S. V. Vonsovskii, *Magnetism*, John Wiley & Sons, (1974), 465.
- [9] P. Weiss et al., *Ann. de Phys.*, 5(1926), 153.
- [10] 基特尔, 固体物理导论, 科学出版社, (1978), 511.
- [11] T. Hashimoto et al., *Cryogenics*, 21(1981), 647.
- [12] S. M. Benford et al., *J. Appl. Phys.*, 52(1981), 2110.
- [13] Wen Dai et al., *J. Phys. D*, 21(1988), 628.
- [14] J. E. Mayer et al., *Statistical Mechanics*, John Wiley & Sons, (1977), 417.
- [15] M. E. Wood et al., *Cryogenics*, 25 (1985), 667.

(下转第 760 页)

系际介质。这种热星系际介质今天的温度约为 4×10^8 K，与在我们周围观测到的漫X射线背景的视温度接近。这种设想的星系际介质的热电子将与宇宙微波背景光子发生康普顿散射并使之升高到更高能量。这一模型中，描述最后得到的黑体谱畸变的是无量纲的“康普顿化参数” γ 。只有当星系际介质中自由电子密度和温度均很高时 γ 才是不可忽略的。FIRAS的观测结果已给出了 γ 的上限值仅为0.001。这就排除了热星系际介质是漫x射线背景源的可能。

在 FIRAS 积累更多数据并对其校准更好了解之后，最终可能发现微波背景与黑体谱小到千分之几的偏离。如果真的发现了这种偏离，就可以提供从复合到第一颗类星体出现之间宇宙演化的真实线索。

除短波长方向的畸变外，在几毫米波长以上也可能出现与黑体谱的偏离。这种长波上微波背景谱的畸变将告诉我们从大爆炸一年后直到复合时期宇宙的情况。这一时期，光子自由程还不长但已没有光子的大量产生和吸收。如果这段期间内电子被某种过程再加热，它将与光子分享这些能量。由于没有机制大量产生光子，建立起的光子热平衡分布将不是理想黑体

谱。在今天我们观测到的将是一化学势不为零的玻色-爱因斯坦分布。再加热电子的特殊热源可能是扩展等离子体湍动的耗散或某些未知粒子的衰变等。FIRAS 观测的资料表明没有任何这类东西。长波数据与普朗克谱一致给出了化学势 μ 的上限值为0.009。

COBE 上还装载着另外两个探测宇宙微波背景的仪器，微分微波辐射计(DMR)和漫红外背景实验(DIRBE)。目前，这两个仪器的观测比 FIRAS 还更处于初步阶段。DMR 是设计来观测微波辐射强度在不同方向上的变化。它的分辨率为 7° ，因而观测的主要是在空间相距很大尺度方向上微波强度的变化。初步观测表明，除了由于我们星系相对于微波背景的运动而由多普勒效应产生的偶极不对称外， $\Delta T / T$ 在各方向上的差别小于 10^{-4} 。最终，DMR 可以探测到不同方向上背景辐射温度在 10^{-5} 量级上的相对变化。把这些变化归算为4极矩、8极矩等，可以直接检验暴涨宇宙学模型。因为暴涨大爆炸宇宙模型预言了微波背景的4极矩、8极矩和16极矩之比值。

(邓祖渝根据 *Physics Today* 1990年

第3期第17—20页编译)

(上接第751页)

- [3] 王竹溪,自然杂志, 2(1979), 73.
- [4] 范岱年等译, 爱因斯坦文集(第二卷), 商务印书馆, (1979), 37.
- [5] G. L. 特里格著, 尚惠春、王罗禹译, 现代物理学中的关键性实验, 科学出版社, (1983), 74.
- [6] A. 爱因斯坦、L. 英费尔德著, 周肇威译, 物理学的进化, 上海科学技术出版社, (1962), 102.
- [7] 埃米里奥·塞格雷著, 夏孝勇等译, 从X射线到夸克, 上海科学技术文献出版社, (1984), 95.
- [8] 申先甲等编, 物理学史简编, 山东教育出版社, (1985), 725.
[9] 同[4], 130.
[10] 同[4], 398.
[11] 中国科学院自然科学史研究所近现代科学史研究室编著, 20世纪科学技术简史, 科学出版社, (1985), 54.
[12] 朱荣华编, 物理学基本概念的历史发展, 冶金工业出版社, (1987), 297.
[13] 同[4], 335.
[14] 徐启阳, 物理, 9(1980), 47.
[15] 同[7], 105.

(上接第758页)

- [16] Ochi Toshihiko et al., 10th International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Application Proceedings Book, Japan, (1989), 196.
- [17] H. Oesterreicher et al., J. Appl. Phys. 55 (1984), 4334.
[18] S. kouvel et al., Phys. Rev., 136A(1964), 1626.
[19] 前田弘等, 日本金属学会誌, 47(1983), 683.
[20] 前田弘等, 日本金属学会誌, 47(1983), 688.