

博士論文

Ni<sub>3</sub>Mn系合金の  
規則変態過程と磁気的性質  
に関する研究

岡崎 禎子

平成11年度

①

# 博士論文

## Ni<sub>3</sub>Mn系合金の 規則変態過程と磁氣的性質 に関する研究

岡崎禎子

平成11年度

## 目 次

	ページ
第1章 緒 論	1
1・1 従来研究成果	1
1・2 本論文の目的	11
1・3 本論文の構成	11
第2章 $\text{Ni}_3\text{Mn}$ 合金の規則変態機構	25
2・1 緒言	25
2・2 実験方法	26
2・2・1 試料の作製	
2・2・2 X線回折とEXAFSによる原子長範囲・短範囲規則度の測定	
2・2・3 熱磁気特性の測定	
2・3 0 Kにおける飽和磁化の原子短範囲規則依存性	41
2・4 規則化温度と規則変態機構の考察	43
2・5 小括	46
第3章 $\text{Ni}_3\text{Mn}$ 合金の規則変態過程における規則相の大きさ、 体積比および自発磁化	60
3・1 緒言	60
3・2 実験方法	61
3・2・1 磁気熱量効果の測定	
3・2・2 超常磁性温度範囲の磁化測定	
3・3 キュリー温度の決定	62

3・3・1	磁気熱量効果によるキュリー温度の決定	
3・3・2	アロット・プロットによるキュリー温度の決定	
3・3・3	キュリー温度の原子短範囲規則依存性	
3・4	超常磁性モデルおよび超強磁性モデルによる解析	67
3・4・1	A <sub>5h</sub> , A <sub>25h</sub> , A <sub>50h</sub> に対する磁化解析	
3・4・2	B <sub>50h</sub> , B <sub>70h</sub> , B <sub>116h</sub> に対する磁化解析	
3・4・3	規則相より見積もられるMn原子の 最近接Mn原子平均数 $\langle n \rangle$	
3・5	小括	80
第4章	Ni <sub>3</sub> Mn合金の規則変態過程における磁気抵抗	100
4・1	緒言	100
4・2	4端子法による磁気抵抗測定	101
4・3	磁気抵抗による考察	102
4・3・1	磁気抵抗について	
4・3・2	Ni <sub>3</sub> Mn合金の磁気抵抗	
4・4	小括	109
第5章	Ni <sub>3</sub> Mn系合金の磁気特性についての考察	117
5・1	緒言	117
5・2	Ni-20%MnおよびNi <sub>3</sub> Mn合金の磁気特性	118
5・2・1	飽和磁歪 $\lambda_s$ および結晶磁気異方性定数 $K_1$	
5・2・2	規則化に伴う飽和磁化	
5・3	Ni <sub>3</sub> Mn合金のソフト磁性への応用	120
5・3・1	ナノ結晶によるソフト磁性の機構	

5・3・2	Ni <sub>3</sub> Mn合金の規則変態と保磁力	
5・4	小括	123
第6章	総括	129
	謝辞	131
付録		132
A	原子短範囲規則度	132
B	磁気熱量効果	135
C	超常磁性モデルと超強磁性モデル	137
D	2流体モデル	139

## 第1章 緒 論

Mn量20 at.%付近の Ni-Mn 系合金は、Murakami<sup>(1), (2)</sup>の研究によると、初透磁率 $24.5 \times 10^3$ および最大透磁率 $93 \times 10^3$ という高い透磁率を示す。この高い透磁率は、Ni-20.5%Mn合金を1023Kから10K/hで徐冷すると、結晶磁気異方性定数 $K_1$ と飽和磁歪 $\lambda_s$ がゼロに近くなることに起因している。本系合金はNim alloyと命名されてはいるが、飽和磁化が約 $0.2 \text{ Wb/m}^2$ と低く、高透磁率材料としては実用化されるに至っていない。一方、Ni-Mn系合金は、 $\text{Ni}_3\text{Mn}$ 組成を中心に規則格子変態を示し、規則相の飽和磁化は $1.1 \text{ Wb/m}^2$ と高い。しかし、飽和磁化、キュリー温度、結晶磁気異方性などの磁氣的性質は熱処理条件の影響を受けるので、本系合金を高透磁率材料とするためには、 $\text{Ni}_3\text{Mn}$ 組成合金の規則変態過程と磁氣的性質に関する基礎的研究が必要であると考えられる。

### 1.1 従来の研究成果

Fig.1-1はHansen<sup>(3)</sup>によるNi-Mn合金におけるNi組成側の状態図である。Mn側の複雑な変態を示す領域およびMnNiの面心正方晶系(fct)規則格子相を除けば、全域が面心立方晶系(fcc)固溶合金で、Ni側で強磁性を示す。 $\text{Ni}_3\text{Mn}$ の組成を中心として、 $\text{Cu}_3\text{Au}$ タイプの規則格子が生成する。20-30at.%Mn組成(以下、%と略す)における規則-不規則変態点は、713-773Kである。規則度が1に近づくとつれ、0Kの飽和磁化 $M_{s,0}$ およびキュリー点 $T_F$ は上昇すると共に、比抵抗が減少する<sup>(4)</sup>。Mn組成が約17-23%の範囲にある2種類のキュリー温度は、Fig.1-2(a)に示す規則および不規則状態の $T_F$ に対応する。

$\text{Ni}_3\text{Mn}$ 組成を中心に、その近傍の合金における $T_F$ および $M_{s,0}$ と熱処理の関係

は、次のようになる。

Fig.1-2(a)は、Kaya and Nakagawa<sup>(5)</sup>により測定された0~35%Mn組成範囲の規則状態と不規則状態のキュリー温度である。T<sub>F</sub>は、Mn量が10%以上では、規則状態と不規則状態では値が異なり、25%で、不規則状態のT<sub>F</sub>は~77K(-200℃)、規則状態のものは750K(477℃)となり、その差は最大になる。

また、Fig.1-2(b)は Piercy and Morgan<sup>(6)</sup>により測定されたNi-Mn(0-40%Mn)合金の熱処理による0Kの飽和磁化M<sub>s,0</sub>の組成依存性を示す。この図から、Mn量が約12 at%以上になると熱処理の違いによりM<sub>s,0</sub>に差が現れることがわかる。

すなわち、1073Kで2時間(h)保持した後、水中急冷した場合(A)、M<sub>s,0</sub>はMn量の増加と共に急激に減少し、25%以上ではほぼゼロになる。一方、823Kに16h保持し、続いて、763Kに250h、673-693Kに500h以上保持し、規則化した場合(C)には、M<sub>s,0</sub>は、24%Mnで1.1 Wb/m<sup>2</sup>まで到達する。

一方、同タイプの規則合金を作るNi<sub>3</sub>Fe合金は、773Kで規則化すると、飽和磁化は約5%増加する<sup>(7)</sup>。Fig.1-3は、(a)Ni-Fe系の磁化<sup>(8)</sup>と(b)合金のNiおよびFeの磁気モーメント<sup>(9)</sup>の組成依存性を示す。Fig.1-3(a)より規則化による磁化の増加は、Ni<sub>3</sub>Mn系と同様にNi<sub>3</sub>Fe組成近傍で起こる。しかし、磁化の増加の割合は約2~5%と小さい。Fig.1-3(b)が示すように、規則化によりNiの磁気モーメントは変化せず、Feの磁気モーメントは増大し、M<sub>s,0</sub>の増加の寄与すると考えられている。

### 1.1.1 Ni<sub>3</sub>Mn合金の規則化温度と組織について

Ni<sub>3</sub>Mn合金の規則化温度と組織の関係については、次のような報告がある。

Taoka<sup>(10)</sup>は規則化したNi-26%Mn合金を、種々の温度に1h保持後、室温に急

冷した状態の組織を、レプリカ法により電子顕微鏡で観察した。その結果をFig. 1-4に写真で示す。この写真によると、規則・不規則変態温度（ $\sim 793\text{K}$ ）以上の $973\text{K}$  (a)では、特別な変化は見られない。しかし、 $773\text{K}$ から急冷した状態の写真(c)では、回転楕円体（長軸が $350\text{ nm}$ 、短軸が $75\text{ nm}$ ）をした規則相がマトリックス中に形成され、組織が2相になっている。 $733\text{K}$ で熱処理した状態(d)では、楕円体の規則相は細かくなり、 $673\text{K}$ の場合は、規則相の分離は不明瞭で確認できないことから、全体的に規則化が進行する「均一規則変態」と考えられた。

更に、Marcincowski and Pollak<sup>(11)</sup>は熱処理と磁区の関係調べている。

Ni-22.7%Mn合金（厚さが $0.075\text{mm}$ のfoil）について電子顕微鏡の透過写真をFig. 1-5に示す。この透過電子顕微鏡法による磁区構造の観察の結果、 $723\text{K} - 753\text{K}$ の温度で熱処理を行い部分的な規則状態を形成すると、写真暗部の不規則相（室温では非磁性となる短範囲規則を含む）からなる非磁性マトリックスに、 $\{100\}$ 面と平行に分散する細長い単磁区（ $\text{Ni}_3\text{Mn}$ 規則格子の磁区）からなるモザイク構造が現れる。この棒状の規則相の直径は、 $738\text{K}$ に $10 - 2521\text{ h}$ 保持することにより、 $12.5\text{ nm}$ から $27\text{ nm}$ に成長する。しかし、 $698\text{K}$ 以下の規則化温度ではモザイクの棒状規則相は出現しない。 $2000\text{ h}$ 保持して規則化した状態では、鮮明な $\langle 100 \rangle$ を磁化容易方向とする磁区構造が見られる。

両者の結果から、 $\text{Ni}_3\text{Mn}$ 系合金の規則変態は、規則化温度が $723\text{K}$ 以上の高温では、規則相が不規則相に析出する「不均一規則変態」であり、 $698\text{K}$ 以下の温度では、全体的に規則化が進行する「均一規則変態」として取り扱われてきている。



## 1.1.2 規則状態の磁性

### 1) 規則化温度と長範囲規則度の関係

Ni<sub>3</sub>Mn 合金は、規則化により極端に磁性が変化する。Kaya and Nakayama<sup>(5)</sup>は、規則化温度および冷却速度により磁性および比熱が異なることを見いだした。規則化温度と磁性の関係を更に詳しく調べたのは、Marcinkowski and Brown<sup>(12)</sup>である。彼らは Ni-22.7%Mn合金を623K-923K間の一定の温度に、原子配列が平衡になるまで保持した状態について中性子回折を行い、その解析から長範囲規則度  $S$  を求めた。Fig.1-6に、規則化温度と到達規則度の関係を示す。この図から、熱処理後のNi-22.7%Mn合金の状態を、次の3つ場合に分類している。

a の場合：748K以上の温度では長範囲規則は成長しない

b の場合：723K-748Kの温度では長範囲規則は $0 < S < 0.8$ の範囲になる

c の場合：673K以下の温度では原子配列が平衡な状態まで熱処理すると  $S = 1$  になる。

### 2) 規則化温度と磁性の関係

Marcinkowski等は、Fig.1-6の規則化温度により到達した状態における  $M_s$  と測定温度  $T$  の関係をFig.1-7に示し、a, b, c の場合の飽和磁化およびキュリー温度について、次のことを言及している。

a の場合：到達規則度  $S$  は $\sim 0$  となり、飽和磁化およびキュリー温度は共に小さい

b の場合：到達規則度  $S$  は  $0 < S < 0.8$  となり、飽和磁化およびキュリー温度は  $S$  と共に増加するが、 $M_s$ - $T$  曲線は2段階 (double-stage) になる

c の場合：到達規則度  $S \sim 1$  となり、飽和磁化およびキュリー温度は最大で、 $M_s$ - $T$  曲線は強磁性1相となる。

これらの結果より、規則化温度低下に伴う飽和磁化およびキュリー温度の増加

はMn原子の周りの原子短範囲規則度の増加によるもので、Mn-Mn対（反強磁性的）、Mn-NiおよびNi-Ni対（強磁性的）の最近接スピンの相互作用の違いが磁性を変化させると考えられた。

Fig.1-7に示すように、723K-748Kの温度で規則化した場合出現する $M_s$ -T曲線の double-stageは、Hahn and Kneller<sup>(13)</sup>によっても観察された。彼らは、Ni-24.6%Mn を700Kで、Ni-26.6%Mnを718Kで0.5~16h 熱処理して得た部分的に規則化した状態の $M_s$ -T曲線は、double-stageになることを報告している。

$M_s$ -T曲線のdouble-stage は、1.1.1の規則化温度と組織の結果と併せて考えると、合金全体が均一に規則化するのではなく、規則相が析出する不均一反応によって規則変態が進行することに起因すると考える。しかし、低温熱処理における規則変態では、 $M_s$ -T曲線にdouble-stageは現れず、均一反応と考えられるが、その詳細は不明である。

### 3) 中性子散乱実験と磁気モーメント:

Ni<sub>3</sub>Mnの磁気構造（規則度および磁気モーメント）に関する中性子散乱の研究は1955年 Shull and Wilkinson<sup>(14)</sup>により行われている。彼らの解析から、この合金はNi<sub>3</sub>Mn組成近傍で熱処理により、Cu<sub>3</sub>Auタイプの規則格子を作ることがわかった。さらに、この実験から長範囲規則度 $S=0.905$ の状態では、MnおよびNi位置での原子あたりの磁気モーメントはそれぞれ、3.18および0.30 $\mu_B$ と見積もられた。また、Paoletti and Ricci<sup>(15)</sup>は、偏極中性子散乱法を用いてNi-22%Mn単結晶における実験から、 $S=0.9$ の規則状態では、MnとNiの磁気モーメントはそれぞれ、3.6 $\mu_B$ と0.31 $\mu_B$ になる結果を得ている。

Cable and Child<sup>(16)</sup>は1273K（24h保持）から室温へ急冷した Mn組成が5~20at.%のNi-Mn合金について4Kで偏極中性子散漫散乱の測定を行い、MnとNiの

磁気モーメントを決定した。実験結果を解析すると、5%Mn合金では、MnとNiの磁気モーメントは、それぞれ、3.5と $0.584\mu_B$ であるが、この状態の20%Mn合金では、MnとNiの磁気モーメントは1.10と $0.30\mu_B$ となり、Mn組成の増加と共に両原子の磁気モーメントは減少する。

### 1.1.3 不規則状態の磁性

Fig.1-8 は、Abdul-Razzaq and Kouvel<sup>(17)</sup>により測定されたNi-23~27%Mn不規則状態合金の磁気位相図である。この状態のNi-Mn合金には、フェロ相(FM)、スピン・グラス相(SG)、常磁性相(PM)の他に、フェロ相とスピン・グラス相が混在する相(FSG)が Mn組成が23.9%以下の合金において102K以下の温度範囲に出現している。

#### 1) 不規則相の低温における諸現象

Ni<sub>3</sub>Mn組成近傍の合金の磁性は、不規則状態ではスピンの配列が乱れ、低温で凍結されるため磁化が減少することを最初に研究したのは、Kouvel et al<sup>(18), (19)</sup>である。彼らは不規則状態にあるNi<sub>3</sub>Mn組成の合金を無磁場中で冷却し、945~7550 Oeの一定磁場中で、1.5~300Kの昇温中に磁化を測定した。その結果をFig.1-9に示すが、磁化は1.5Kでは小さく、25Kに上昇するに従って急激に増加し、最大となり、それ以上の温度では次第に減少する事を見いだした。しかし、磁場中冷却( $H_{cool}$ )すると、低温における磁化の減少は無くなる。そして、4K付近でヒステリシス曲線を測定すると残留磁化 $M_r$ が冷却中に印加した磁場方向に生じることが、Sato et al<sup>(20)</sup>により観察された。いわゆる $360^\circ$ を周期とする1方向異方性(unidirectional magnetic anisotropy)である。Fig.1-10はAbdul-Razzaq and Kouvel<sup>(21)</sup>により、不規則状態のNi-23%Mnを $H_{cool}=0.5\text{ kOe}$ と

無磁場冷却後、4.2Kで得られたヒステリシス曲線であるが、顕著な1方向異方性が現れる。

さらに、Sato et al<sup>(20), (22)</sup>は不規則状態のNi-22.1~32.1%Mn合金について、 $H_{\infty,1}=0$ と100kOe中で300Kから4.2Kまで冷却した後、15~100 kOeの印加磁場中で、4.2Kから室温まで温度を上昇させながら磁化を測定した。その結果はFig.1-11に示してある。 $H_{\infty,1}=0$ と $H_{\infty,1}=100$  kOeの場合、低温で現れた磁化の差が、印加磁場が50 kOe以上ではなくなった。その最小印加磁場を結合磁場(coupling field)  $H_c$ とすると、 $H_c$ はNi-22.1%Mnにおける10 kOeから Ni-32.1%Mnでの90 kOeまで、Mn濃度に依存して増加した。また、各合金を弱く規則化すると、 $H_c$ は減少することから、この現象はMn原子の最近接Mn原子から受ける局所環境効果によるものであると報告している。この効果は次にのように説明されている。

## 2) 局所環境効果 (Local Environment Effect) :

Carr<sup>(23)</sup>は不規則状態で磁化が減少することは、Mn-Mn対は反強磁性的、Ni-MnとNi-Ni対は強磁性的相互作用をする結果であるという最近接分子場モデルを用いて説明した。このモデルを用いるとKouvel et al<sup>(18)</sup>が行ったFig.1-9の不規則状態のNi<sub>3</sub>Mn合金の、4~25Kの温度範囲で磁化が減少する現象は、Mn-Mn対の反強磁性的相互作用によるものとして説明された。更に、Cable and Child<sup>(24)</sup>はNi-Mn合金のMn原子は最近接Mn原子数  $n$  が3またはそれ以上になると、スピンの向きを逆転するモデル (spin-reversal model) を提案した。Fig.1-2で示したように、Mn量の増加と共に不規則状態における飽和磁化が減少することは、 $n > 3$ の局所環境効果を受けたMn原子数が増加し、反強磁性的振る舞いをする結果と説明した。

Sato et al<sup>(22)</sup>は、Cable and Child<sup>(24)</sup>のモデルを更に具体化して、Mn原子が最近接Mn原子数  $n$  から受ける局所環境効果を  $n$  の数により分類する3種類の相モデル (three phases model) を提案し、Mn組成と磁性との関係を解析している。以下、そのモデルを紹介する。

第1、2、3相は異なる最近接環境にあるMn原子の原子サイズの集団を意味し、それぞれ不規則に分布する。

第1相： $n \leq 2$  から成る原子サイズの集団で、Mn原子は最近接のMnおよび

Ni原子と強磁性的結合 (平均交換積分  $J_{ex} > 0$ ) をする

第2相： $n = 3$  から成る集団で、Mn原子は弱い分子場中 ( $J_{ex} \sim 0$ ) におかれ、

$1/X-T$  曲線より求められる常磁性キュリー温度はゼロに近く、

磁気モーメントはランダムな方向を向く。

第3相： $n \geq 4$  から成る集団で、Mn原子は最近接Mn原子と反強磁性結合 ( $J_{ex}$

$< 0$ ) する。

Ni原子の磁気モーメントは強磁性結合を行い、第1相に含まれる。そして、不規則状態における第1、2、3相の分布は、合金のMn組成に依存する。

Fig.1-12は磁場中冷却後、第1、2、3相の集団内にあるMn原子の磁気モーメントの向きを示す。この図によると、第1相にあるMn原子の磁気モーメントは強磁性として振る舞い、第2相にあるMn原子の磁気モーメントは  $H_{001}$  の方向を向き、第3相にあるMn原子の磁気モーメントは最近接にある第2相のMn原子と反強磁性結合をする。このことはNMRの測定で確認されている<sup>(25)</sup>。

Fig.1-11に示したNi<sub>3</sub>Mn組成の低温で起こる現象はSato et al のモデルで説明される。すなわち、15と30 kOeの磁場を印加したとき、 $H_{001} = 0$  の  $M-T$  曲線は  $T < 50$  Kの温度範囲で減少するが、これは第3相のMnの磁気モーメントが、弱

い分子場中でランダムな方向を向いている第2相のMnの磁気モーメントと反強磁性結合をしたまま凍結され、スピン・グラス状態になる。第2相と第3相間のNeel温度 $T_N \sim 50\text{K}$ よりも高温( $T > T_N$ )では第2相と第3相間の反強磁性結合が弱まることから、 $H_{c001}=0$ と $H_{c001}=100\text{ kOe}$ との間の磁場中冷却効果の差は無くなり、M-T曲線は1本になる。印加磁場を $50\text{ kOe}$ 以上にすると、 $T < 50\text{K}$ の温度範囲でもM-T曲線は1本になる。Fig.1-11における $50\text{ kOe}$ は、 $H_{c001}=0$ により $50\text{K}$ 以下の低温で、磁気モーメントがランダムな方向に凍結している状態から、印加磁場方向に向ける最小の磁場であり、結合磁場(coupling field)と呼び、 $H_a$ で表す。このことから、 $H_a$ の値は、 $H_{c001}=0$ で低温まで冷却されるとランダムな方向をとる第2相と反強磁性結合をする第3相の集団が多い程大きくなるので、Mn組成の増加と共に増えることが期待される。 $H_a$ のMn組成依存を測定した結果は、Ni-22.1%Mnの $H_a$ は $10\text{ kOe}$ であるのに対して、Ni-32.1%Mnでは $90\text{ kOe}$ となり、 $H_a$ はMn組成と共にかなり増加する。

このように、Ni<sub>3</sub>Mn合金の不規則状態における低温の諸現象は、Sato et alによるMn原子の最近接Mn原子数 $n$ で分類される3種類の局所環境効果により、定性的ではあるが、良く説明された。

#### 1.1.4 誘導磁気異方性

Ni<sub>3</sub>Mn合金で現れるその他の現象としては、磁場中冷却と圧延による1軸異方性がある。

前者は、Sato et al<sup>(26), (27)</sup>により、 $420^\circ\text{C}$  ( $693\text{K}$ )、 $100\text{ h}$ の熱処理をしたNi-22~23%Mn合金単結晶を磁場中冷却し、 $77\text{K}$ で行ったトルク測定の解析から見いだされた。この異方性は、完全規則状態になると小さくなる。また、 $70\text{K}$ から $20$

0Kへ温度が上昇すると、急激に減少する。同様な現象は、多結晶について、Patton and Chikazumi<sup>(28)</sup>により研究された。

後者の圧延磁気異方性については、Satoh<sup>(29)</sup>が415°C (688K)、42hの熱処理をしたNi-22%Mn合金単結晶を圧延することにより、観察している。結晶を[110]方向に25%圧延して厚さを減少させると、飽和磁化は20%増加する。トルク測定による磁気異方性は、圧延率、圧延方向により複雑に変化した。

### 1・1・5 巨大磁気抵抗効果

1988年にFe-Cr多層膜<sup>(30)</sup>で巨大磁気抵抗 (Giant Magneto-Resistance, GMR) が発見されて以来、金属人工格子およびグラニューラー磁性合金に対するGMRが多数報告されている。GMR効果が注目されている理由は、物理学上の興味の外に、磁気ヘッドおよび各種センサー材料としての可能性を持つからである。このように応用面で大いに期待されているが、実用化のためには、GMR効果を微少な磁場で発生させることが不可欠である。

GMRは、従来研究されてきた強磁性金属および合金の異方性磁気抵抗 (Anisotropic Magneto-Resistance, AMR) とは異なり、抵抗測定の電流と磁場の相対角度に依存しない等方性を示し、かつ磁場を印加すると、抵抗は常に減少する。これらの振る舞いがAMRとは本質的に違う特異的な点である。金属人工格子のGMRは、Fe-Cr<sup>(30), (31), (32)</sup>、Co-Cu<sup>(33), (34)</sup>、Co-Ag<sup>(35)</sup> などにおいて発見された。

その後、Cu-Coグラニューラー合金<sup>(36), (37)</sup>においてもGMRが発見された。更に、非磁性金属中に強磁性粒子がグラニューラー状に析出するCr-Fe合金は、超常磁性を示し、GMR効果は微粒子のサイズが2-3 nmのとき最大になることを

Takanashi et. al<sup>(38)</sup>は報告している。

Ni<sub>3</sub>Mn系合金の不均一規則変態過程において、規則相の析出によって超常磁性が出現し、GMRが存在する可能性はあるが、この効果については、いまだ研究されていない。

## 1.2 本論文の目的

Ni<sub>3</sub>Mnに対するこれまでの研究は、主に規則状態の磁気特性および不規則・低温状態における磁性の諸現象の解明であった。しかし、規則変態に伴う特徴的なミクト磁性、すなわち、3種類の原子対により異なる交換積分が混在する系における飽和磁化およびキュリー温度とMn原子の最近接Mn原子数  $n$  との関係について定量的な研究は、いまだ、なされていない。さらに、著者の結果によると<sup>(39)</sup>、これまでの組織観察から均一規則変態過程と考えられていた規則化温度693K以下の規則変態過程においても、熱磁気曲線はキュリー温度以上の高温で長いtailを示し、double-stageとなる。この磁氣的振る舞から、低温の規則化においても不均一規則変態過程の可能性が示唆されるが、詳細は解明されていない。特に、Ni<sub>3</sub>Mn合金の規則変態過程における、規則相の大きさおよび規則相の規則度については明らかにされていない。

よって、本論文は、いまだ不明確な事象が多いNi<sub>3</sub>Mn合金の規則変態過程における磁氣的性質と規則度の関係を明らかにすることを目的に研究した経過をまとめた。

### 1-3 本論文の構成

本論文は、以下の順序で研究成果を記述する。

第1章は緒論で、本研究の背景および目的を述べる。



## 第2章 Ni<sub>3</sub>Mn合金の規則変態機構

Ni<sub>3</sub>Mn合金の規則変態と磁性との関係を明らかにするのに先だって、X線回折、EXAFS<sup>(40)</sup>および熱磁気曲線を測定して、Ni<sub>3</sub>Mn合金の規則変態機構について検討している。従来、均一規則変態が進行すると考えられてきた693K以下の低温熱処理においても、不均一な規則変態であることを述べている。

## 第3章 Ni<sub>3</sub>Mn合金の規則変態過程における規則相の大きさ、体積比および飽和磁化

高温で長いtailを示す熱磁気曲線を、アロット・プロットよりキュリー温度 $T_F$ を、キュリー・ワイスの法則より常磁性キュリー温度 $\theta_p$ を決定することにより、超常磁性温度範囲を明らかにしている。この超常磁性の磁化を超強磁性モデル<sup>(41)</sup>を用いて解析し<sup>(42)</sup>、規則相の大きさ、体積比および飽和磁化を算出した結果、ナノ・サイズの強磁性規則相が、非磁性不規則相中に分散する不均一規則変態過程であることを述べている。

## 第4章 Ni<sub>3</sub>Mn合金の規則変態における磁気抵抗

Ni<sub>3</sub>Mn合金の不均一な規則変態過程に対して磁気抵抗を測定した結果、グラニューラー状の強磁性微粒子による巨大磁気抵抗(GMR)が現れた<sup>(43)</sup>。上述の磁化解析の結果から、GMR効果が最大となる規則相の大きさ、体積比、規則相の分布距離を明らかにして、Cr-Feグラニューラー合金の結果とほぼ一致することを述べている。

## 第5章 Ni<sub>3</sub>Mn系合金の磁気特性について

Mn量20%付近のNi-Mn合金は、飽和磁歪 $\lambda_s$ および結晶磁気異方性定数 $K_1$ がゼロに近いことから高透磁率を示すことがMnrakami<sup>(1)</sup>・<sup>(2)</sup>により報告されている。しかし、飽和磁化は $0.2 \text{ Wb/m}^2$ と低く、実用化には進展していない。一方、規則化

されたNi<sub>3</sub>Mn合金の飽和磁化は1.1 Wb/m<sup>2</sup> と大きくなるが、K<sub>1</sub>も高くなる。本章では、Ni<sub>3</sub>Mn系合金の規則変態における飽和磁歪、結晶磁気異方性および飽和磁化について、従来の研究成果を含めて整理し、高透磁率材料の視点から本系合金を考察する。

## 第6章 総括

参 考 文 献

- 1) 村上雄悦:金属学会誌、35(1971),1046.
- 2) 村上雄悦:金属学会誌、36(1972),263.
- 3) M.Hansen:Constitution of Binary Alloys(McGraw-Hill,New York,1958).
- 4) S.Kaya and A.Kusmann:Z.Physik,72(1931),293
- 5) S.Kaya and M.Nakayama:Proc.Phys.Math.Soc.Japan,22(1940),126.
- 6) G.R.Piercy and E.Morgan:Can.J.Phys.,31(1953),529.
- 7) T.Taoka and T.Ohtsuka:J.Pys.Soc.Jpn.,9(1954),712.
- 8) E.M.Grabbe:Phys.Rev.,57(1940),728.
- 9) M.F.Collins and J.B.Forsyth:Phil.Mag.,8(1963),401.
- 10) T.Taoka:J.Phys.Soc.Jpn.,11(1956),537.
- 11) M.J.Marcinkowski and R.M.Poliak:Phil.Mag.,8(1963),1023.
- 12) M.J.Marcinkowski and N.Brown:J.Appl.Phys.,32(1961),375.
- 13) R.Hahn and E.Kneller:Z.Metallk.,49(1958),426.
- 14) C.G.Shull and M.K.Wilkinson:Phys.Rev.,97(1955),304.
- 15) A.Paoletti and F.P.Ricci:J.Appl.Phys.,34(1963)1571.
- 16) J.W.Cable and H.R.Child:Phys.Rev.B,10(1974),4607.
- 17) W.Abdul-Razzaq and J.S.Kouvel:Phys.Rev.B,34(1987),1764.
- 18) J.S.Kouvel,C.D.Graham,Jr.,and J.J.Becker:J.Appl.Phys.,29(1958),518.
- 19) J.S.Kouvel and C.D.Graham:J.Phys.Chem.Solid,11(1959),220.
- 20) T.Satoh,R.B.Goldfarb and C.E.Patton:Phys.Rev.B,18(1978),3684.
- 21) W.Abdul-Razzaq and J.S.Kouvel:J.Appl.Phys.,55(1984),1623.

- 22) T.Satoh, R.B.Goldfarb and C.E.Patton: J. Appl. Phys. 49(1978), 3439.
- 23) W.J.Carr: Phys. Rev., 85(1952), 590.
- 24) J.W.Cable and H.R.Child: J. de Physiq., 32(1970), C-1-67.
- 25) Y.Kitaoka and K.Asayama: J. Phys. Soc. Jpn., 40(1976), 1521.
- 26) T.Satoh and T.Shimura: J. Phys. Soc. Jpn., 29(1970), 517.
- 27) T.Satoh, Y.Yokoyama and I.Oguro: J. Mag. Mag. Mater., 5(1977), 18.
- 28) C.E.Patton and S.Chikazumi: J. de Phys. 32(1971), C1-99.
- 29) T.Satoh: J. Phys. Soc. Jpn., 21(1966), 1892.
- 30) M.N.Baibich, J.M.Broto, A.Fert, F.Nguyen Van Dau, F.Petroff,  
P.Eitenne, G.Creuzet, A.Friederich and J.Chazelas:  
Phys. Rev. Lett., 61(1988), 2472.
- 31) P.Grunberg, R.Schreiber, Y.Pang, M.B.Brodsky and C.H.Sowers: Phys.  
Rev. Lett., 57(1986), 2442.
- 32) G.Binash, P.Grunberg, F.Saurenbach and W.Zinn: Phys. Rev B, 39(1989),  
4828.
- 33) D.H.Mosca, F.Petoff, A.Fert, P.A.Schroeder, W.P.Prayy and R.Laloe:  
J. Magn. Magn. Mat., 94(1991), L1.
- 34) S.S.P.Parkin, R.Bhadra and K.P.Roche: Phys. Rev. Lett., 66(1991), 2152.
- 35) C.L.Chien, J.Q.Xiao and J.S.Jiang: J. Appl. Phys., 73(1993), 5309.
- 36) A.E.Berkowitz, J.R.Mitchell, M.J.Carey, A.P.Young, S.Zhang,  
F.E.Spada, F.T.Parker, A.Hutten and G.Thomas: Phys. Rev. Lett., 68(1992),  
3745.
- 37) J.Q.Xiao, J.S.Jiang and C.L.Chien: Phys. Rev. Lett., 68(1992), 3749.

- 38) K.Takanashi, T.Sugawara, K.Hono and H.Fujimori: J.Appl.Phys.,76(1994),  
6790.
- 39) T.Okazaki: Jpn. J. Appl. Phys., 34(1995), 1537.
- 40) N.Nakahata, M.Yuza, Y.Kondo, T.Miyanaga and T.Okazaki: J. de Physique, 4(1  
997), C2-1185.
- 41) K.Siratori, E.Kita, S.Kondo and H.Ino: J.Phys.Condens.Matter, 6(1994),  
9393, 9405.
- 42) T.Okazaki and Y.Kondo: Mater.Trans.JIM., 39(1998), 231.
- 43) T.Okazaki, S.Sugimoto, Y.Aono, T.Miyanaga and M.Homma : Jpn.J.Appl.  
Phys., 38(1999), 5071.

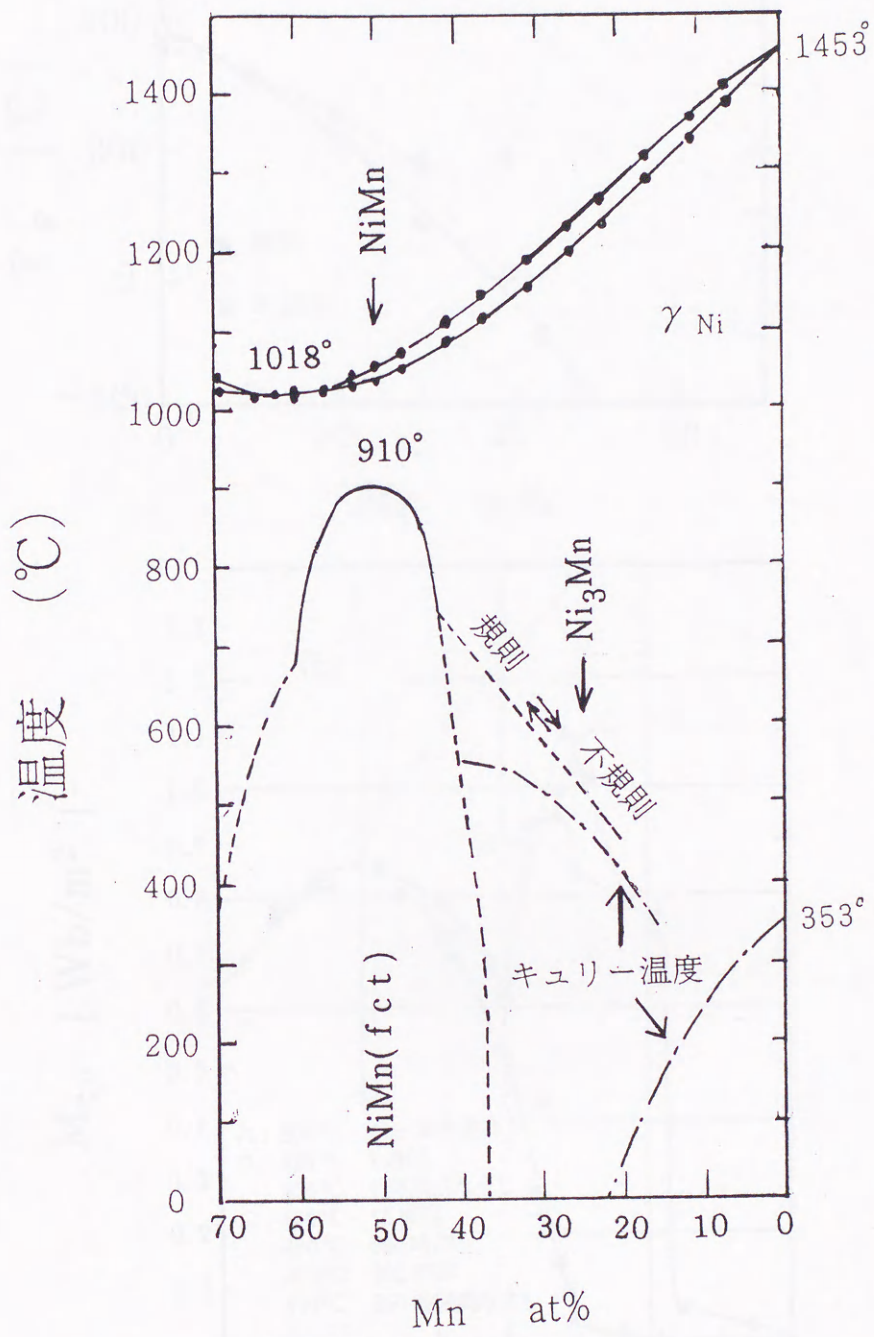


Fig.1-1 Ni-Mn合金の状態図 (Hansen<sup>(3)</sup>による)

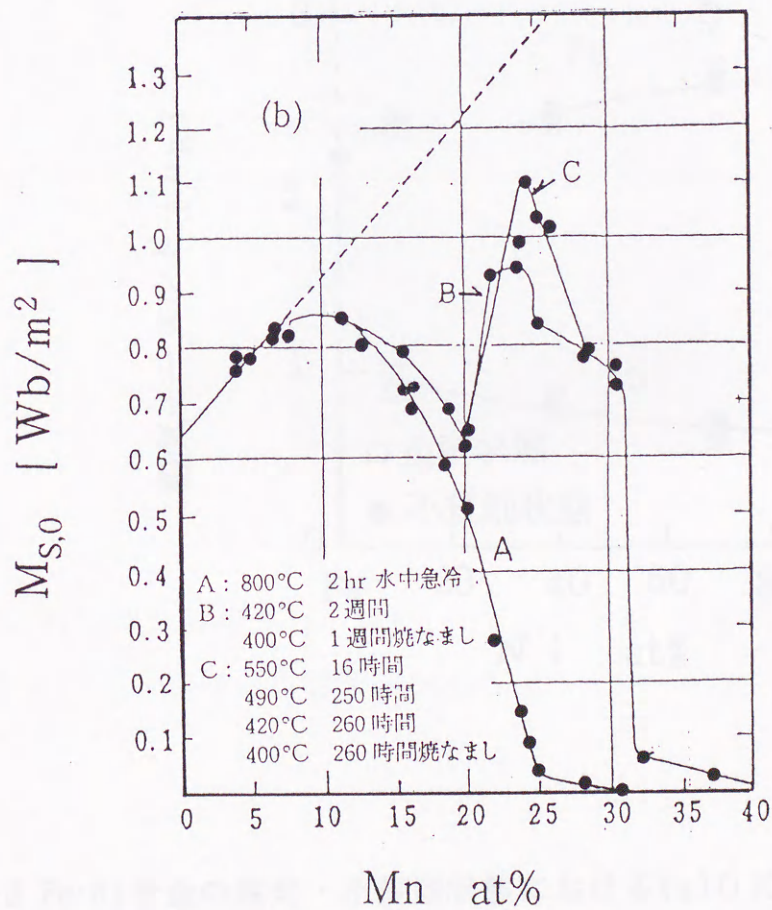
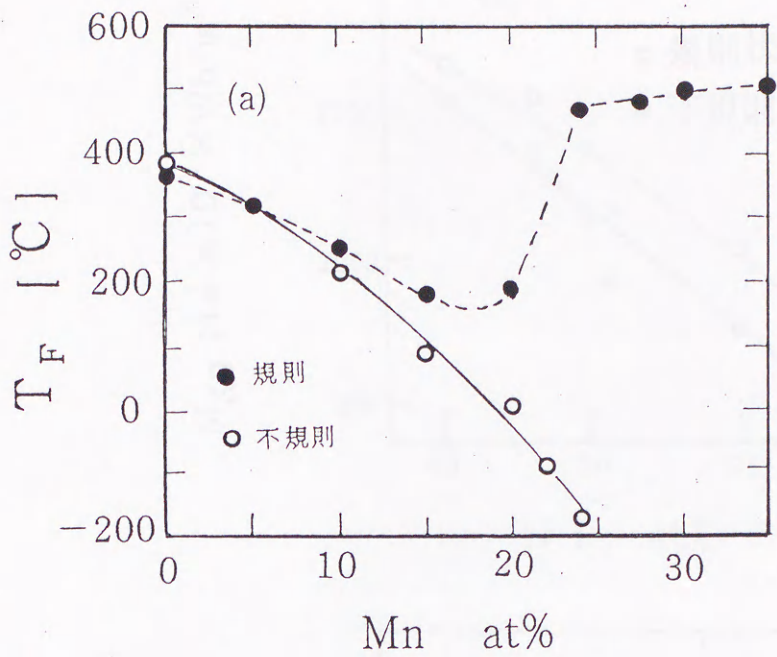


Fig.1-2 Ni-Mn合金の規則・不規則状態における (a) キュリー温度<sup>(5)</sup> および (b) 0 K の飽和磁化<sup>(6)</sup> の組成依存性

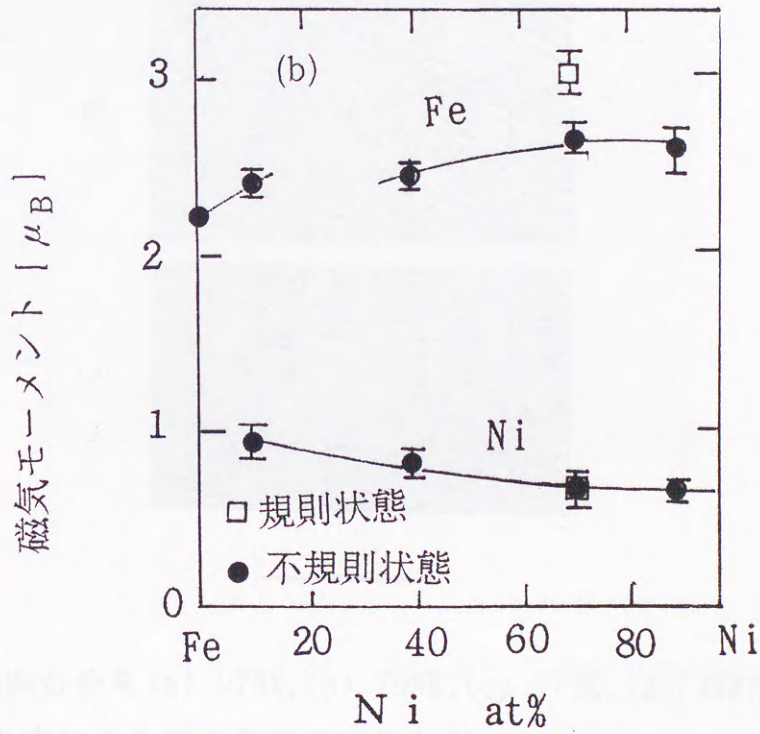
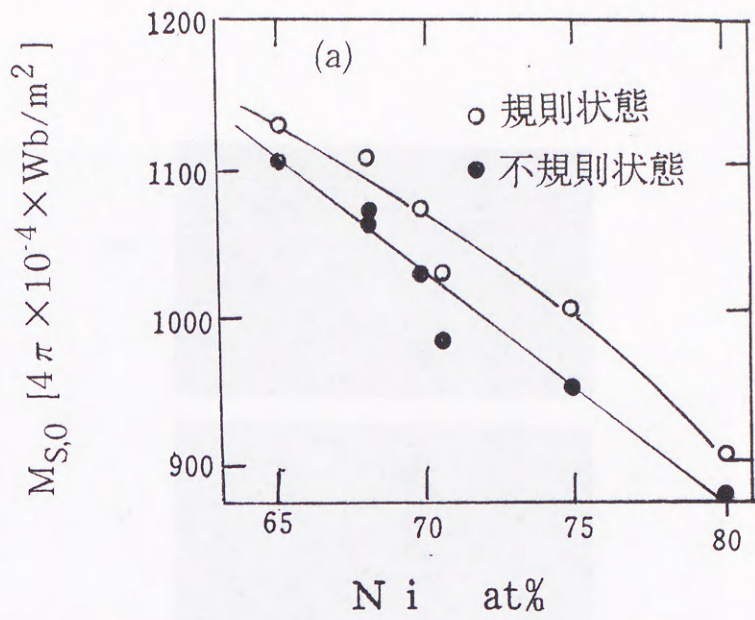


Fig.1-3 Fe-Ni合金の規則・不規則状態における(a)OKの飽和磁化<sup>(8)</sup>および(b) FeとNiの磁気モーメント<sup>(9)</sup>の組成依存性



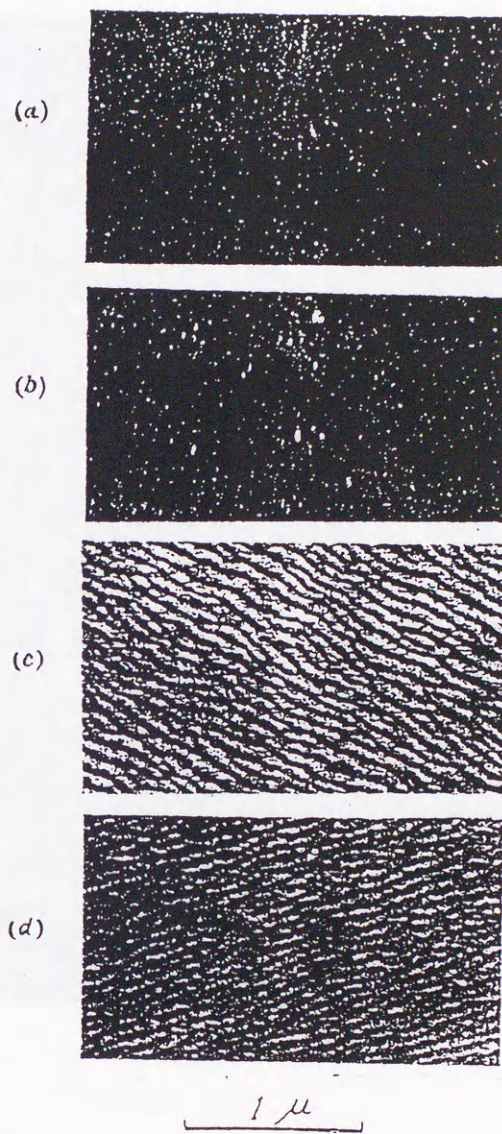


Fig.1-4. Ni-26%Mn合金を(a) 973K,(b) 793K,(c) 773K,(d)733Kから急冷した状態  
に対するレプリカ法による電子顕微鏡写真<sup>(10)</sup>

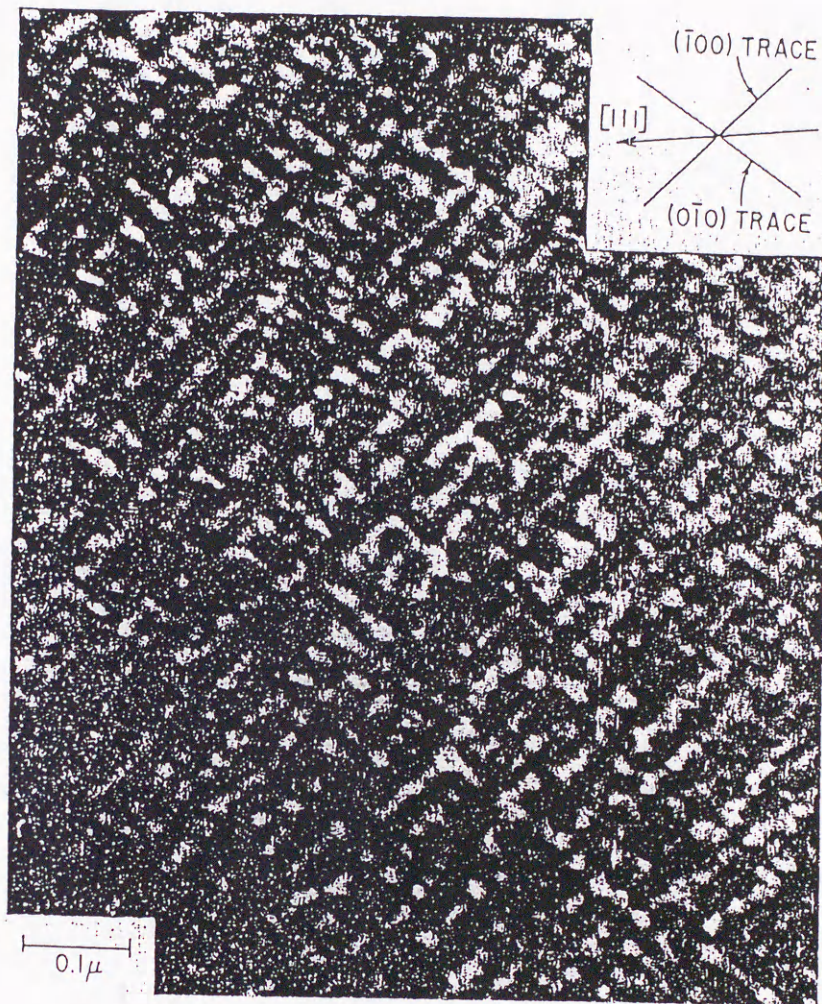


Fig.1-5. Ni-22.7%Mn合金の薄膜を753Kで51.5h熱処理した状態に対する透過電子顕微鏡写真<sup>(11)</sup>. 明るいモザイクの棒状構造は長範囲規則相を表す

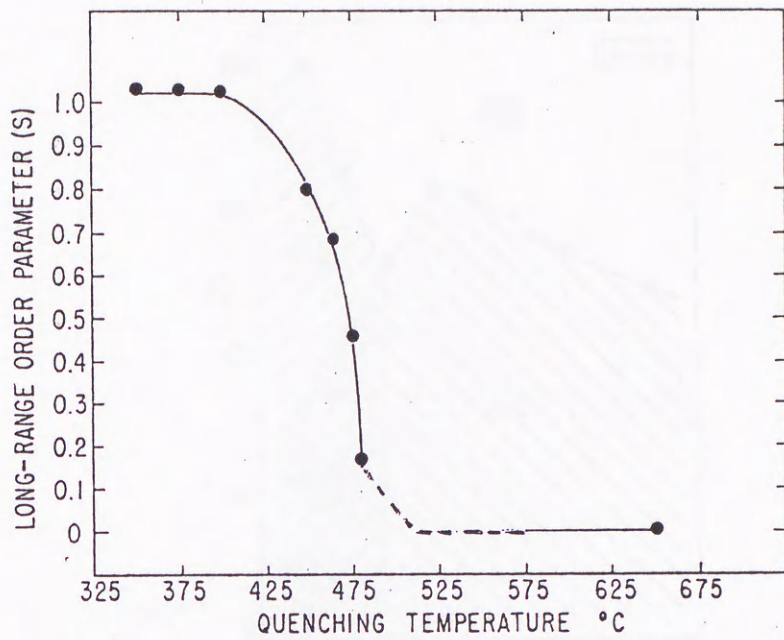


Fig.1-6. 長範囲規則度 S の規則化温度依存性<sup>(12)</sup>

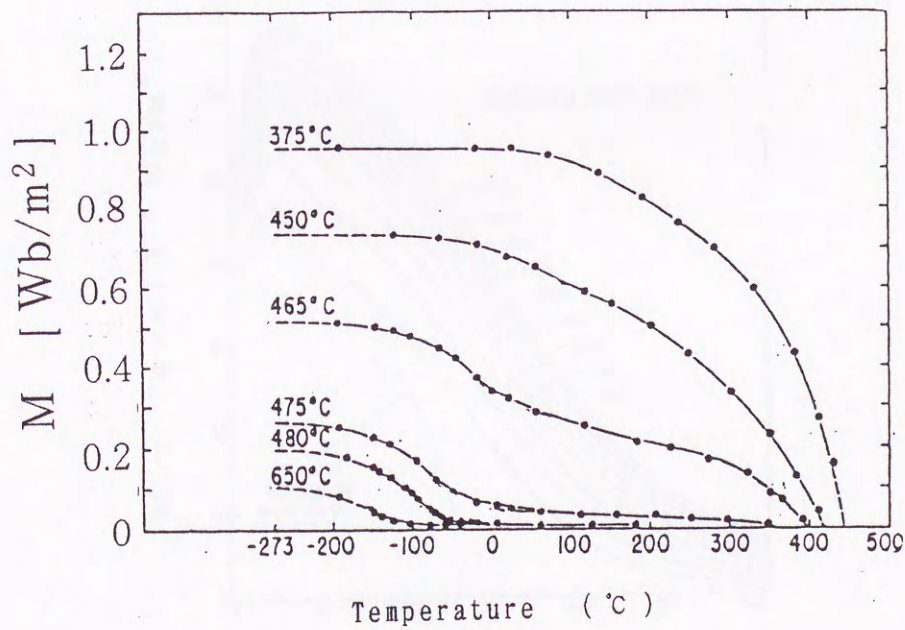


Fig.1-7. 多種の温度に保持し、急冷したNi<sub>3</sub>Mnの熱磁気曲線<sup>(12)</sup>

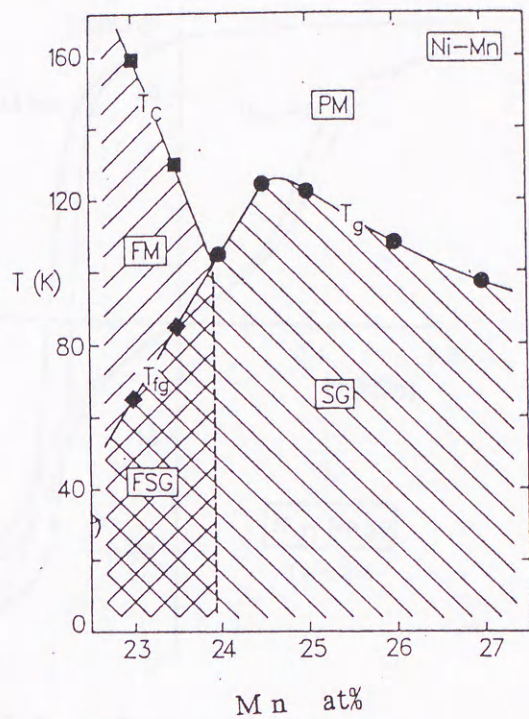


Fig.1-8. Ni-Mn合金の不規則状態の磁気位相図<sup>(17)</sup> フェロ相 (FM)、フェロ+スピン・グラス相 (FSG)、スピン・グラス相 (SG) と常磁性相 (PM)

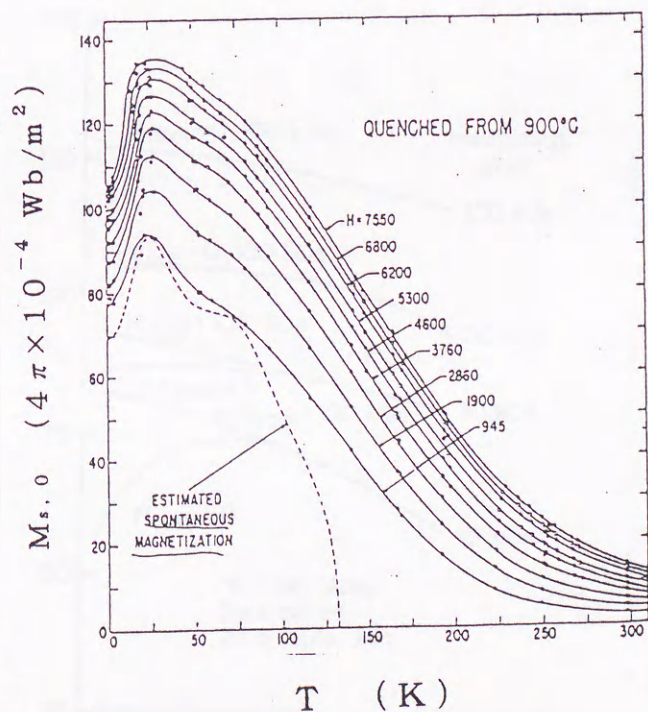


Fig.1-9. 不規則状態・低温の磁化-温度曲線<sup>(18)</sup>

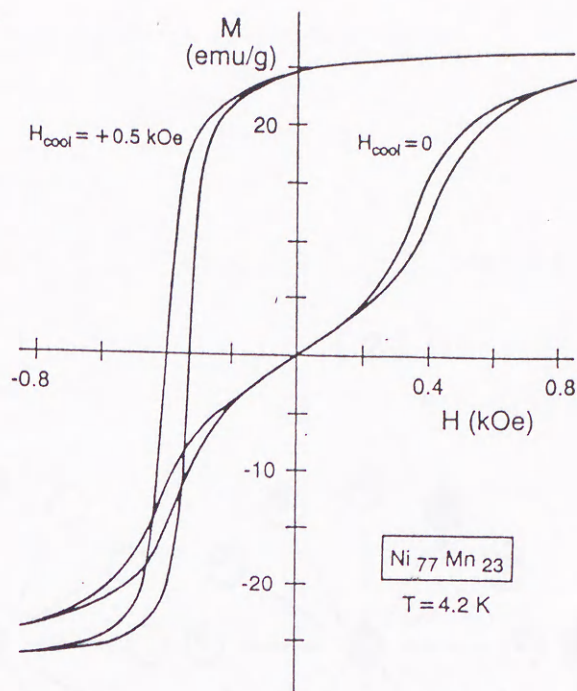


Fig.1-10.  $H_{cool} = 0.5$  と  $0$  kOeの磁場中冷却後、Ni-23at.%Mnのヒステリシス曲線<sup>(21)</sup>

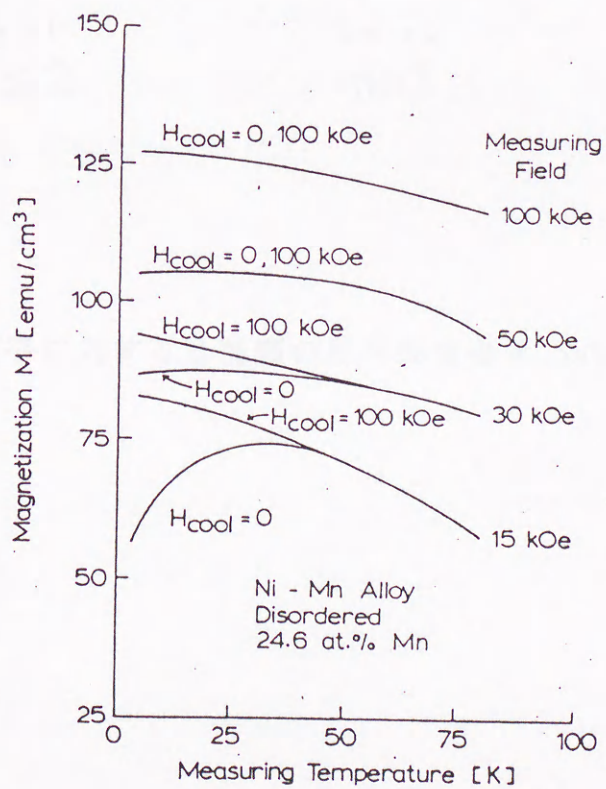


Fig.1-11.  $H_{cool} = 0$  と  $100$  kOeで磁場中冷却されたNi-24.6at.%Mn不規則態の磁化-温度曲線<sup>(22)</sup>

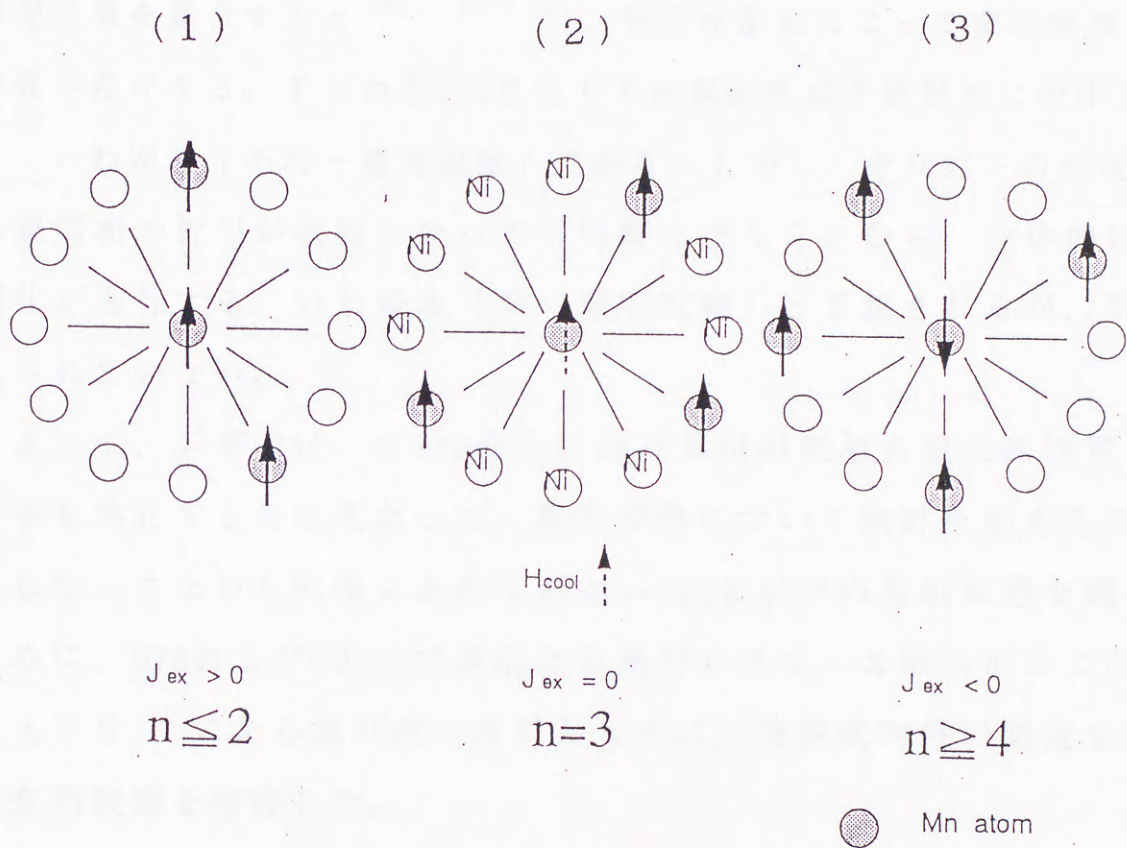


Fig.1-12. Mn原子に対する3種類の局所環境効果. Satoh et al のモデル<sup>(22)</sup>

## 第2章 Ni<sub>3</sub>Mn合金の規則変態機構

### 2・1 緒言

第1章で述べたように、Ni<sub>3</sub>Mn合金の規則変態機構に関する従来の研究成果を総合すると<sup>(1), (2), (3)</sup>、規則化温度によって変態機構に差異が存在する。すなわち723K以上では規則相は不規則相に析出する、いわゆる「不均一規則変態」である。しかし、それ以下の温度では規則相の析出が微細になって不明瞭となることから、全体的に規則化が進行する、いわゆる「均一規則変態」と予想されるが、明確にされていない。

よって、本章では、Ni<sub>3</sub>Mn合金における規則変態と磁氣的性質との関係を検討するのに先だって、規則変態について検討を加えることにした。すなわち明確にされていない723K以下の規則変態を調べるために、673および693Kで規則化を進行させて、X線回折およびEXAFS<sup>(4)</sup>による規則度の解析とともに、熱磁気特性の測定を行って変態機構を考察した。

## 2・2 実験方法

### 2.2.1 試料の作製:

#### 1) Ni<sub>3</sub>Mn系合金の規則化温度について:

Ni<sub>3</sub>Mn系合金は適切な熱処理によってのみCu<sub>3</sub>Auタイプ (fcc) の規則格子を形成し、それに特有の磁気構造を持つことができる。Cu<sub>3</sub>Auタイプ規則格子の相転移温度はHansen<sup>(5)</sup>の状態図から773K付近にある。熱処理の条件については、Kaya et al<sup>(6), (7)</sup>およびMarcinkowski et al<sup>(2), (3)</sup>の研究で詳しく調べられている。彼等によると、748K以上の温度で熱処理すると、短範囲規則のみが形成され、それに伴う磁化は小さく、キュリー温度は低い。また、723K-748Kで規則化して到達した平衡状態では、短範囲規則と部分的な長範囲規則ができる。どちらの規則配列も強磁性の発生に寄与するが、しかし、原子配列は複雑になる。723K以下の温度で規則化することによって、均一に規則相を形成することができる。特に、648Kで長時間熱処理することにより試料全体が規則格子となり、相対磁化 ( $M_{s,T}/M_{s,0}$ ) 対換算温度 ( $T/T_F$ ) の曲線は強磁性体にたいする理論曲線の全角運動量量子数 $J=1/2$ のものと一致する。このように規則化したNi<sub>3</sub>Mn合金は、単金属による強磁性のように振る舞うことが判っている。

本研究では、Ni<sub>3</sub>Mn合金については規則度と磁性の関係を調べるため、長範囲規則配列が徐々に成長できるように、規則化温度を673および693Kとして、熱処理時間を変えることにより、種々の規則状態を作った。また、規則変態過程の比較のために、Ni-20%Mn合金に対しても規則化を行った。



## 2) 測定試料作製について：

本研究で使用する  $\text{Ni}_3\text{Mn}$  および  $\text{Ni}-20\%\text{Mn}$  合金の規則度測定用試料および磁化測定用試料を以下のように作製した。

純度 99.95 mass% の  $\text{Ni}$  と  $\text{Mn}$  を材料として、 $\text{Ar}$  ガスを吹き付けながら、高周波誘導溶解炉で溶解し鑄造し、得られた合金をスレージングにより直径 5mm の丸棒にしたあと、真空中で、1273K、15時間加熱し、試料を均質化し、その後、自然冷却した。更に冷間加工により、厚さが 0.5mm、幅が 6mm のリボン状にした。このリボン状試料から、下記のように、測定試料を作製した。

この材料から、Table 1 に示す  $\text{Ni}-25\%\text{Mn}$  ( $\text{Ni}_3\text{Mn}$ ) と  $\text{Ni}-20\%\text{Mn}$  については、磁化測定および磁歪測定用として長さが 27mm、幅が 4.6mm の偏平楕円体、そして X 線回折測定用に、 $6 \times 20 \text{ mm}^2$  の平板を切り出し、下記のような熱処理を施した。 $\text{Ni}_3\text{Mn}$  については、 $\text{Ar}$  ガス中で、693 K に 5, 25, 50, 200, 1000 時間保持（これらの試料をそれぞれ  $A_{5h}$ ,  $A_{25h}$ ,  $A_{50h}$ ,  $A_{200h}$ ,  $A_{1000h}$  と記す）、673 K に 25, 50, 70, 116, 200, 1000 時間保持（これらの試料をそれぞれ  $B_{25h}$ ,  $B_{50h}$ ,  $B_{70h}$ ,  $B_{116h}$ ,  $B_{200h}$ ,  $B_{1000h}$  と記す）し、規則状態を作製した。

$\text{Ni}-20\%\text{Mn}$  については、573 K に 15 分 (0.25 時間) と 693 K に 1 時間、または 200 時間保持し（試料をそれぞれ  $A_{0.25h}$ ,  $A_{1h}$ ,  $A_{200h}$  と記す）、その後、徐々に温度を下げて焼鈍し、種々の規則配列状態を作った。非平衡の不規則な構造がそのまま凍結される急冷状態は、 $\text{Ni}_3\text{Mn}$  と  $\text{Ni}-20\%\text{Mn}$  の 2 種類の合金共に、923 K に 30 分保持し、その後、氷水中に焼き入れ凍結することにより作製した (Table 1 で Q と記す)。

EXAFS 用試料としては、 $\text{Ni}_3\text{Mn}$  合金を 693 K で 25, 200, 1000 時間、 $\text{Ni}-20\%\text{Mn}$  合金を同じ温度で 1, 200 時間焼鈍した試料を粉末にして、 $38 \mu\text{m}$  のフィルターを通したものをを用いた。

## 2・2・2 X線回折とEXAFSによる原子長範囲・短範囲規則度の測定

### 2・2・2・1 測定方法

#### 1) パウダーによるX線回折法 (XRD)

パウダーあるいは多結晶体を試料として取り扱うX線回折をパウダー法と呼ぶ。試料に単色(波長 $\lambda$ )の細いX線ビームを当てた場合、ある結晶粒子の中の面間隔 $d$ の格子面(hkl)が、入射X線に対してブラッグの式  $2d\sin\theta = n\lambda$  を満足する角 $\theta$ だけ傾いていたとすると、入射X線はこの格子面によって回折される。このとき回折線の方法は、入射X線の延長方向と角 $2\theta$ 傾いている。パウダや多結晶体には無数といってよい数の、乱雑な方向の微結晶があるから、このような回折条件は満足される。

$\text{Ni}_3\text{Mn}$ 合金に対するX線回折測定は、Cu線源の $K\alpha$ 線( $\lambda = 1.540 \text{ \AA}$ )を用い、板状試料のまま行われた。MnとNiの電子の数が25と28個なので、原子散乱因子の差が小さく、規則格子線の強度は弱い。そのため、測定にはX線管の電圧が50kV、管電流は200mAの条件で得られる大強度のX線ビームを試料表面にあてて、それらの回折線を測定した。

#### 2) EXAFS (広域X線吸収微細構造) 法

NiとMnのK-吸収スペクトルが高エネルギー物理学研究所放射光実験施設において測定された。EXAFS法は、構造不規則系物質の構造研究に対して有力な方法であり、1つの原子に注目したとき、その周りの原子の位置と配位数、つまり、原子短範囲規則について直接の情報を与えることができる。

本研究では、特に、数種類の規則配列状態を持つ  $\text{Ni}_3\text{Mn}$  と  $\text{Ni}-20\%$   $\text{Mn}$  合金について、 $\text{Ni}$  と  $\text{Mn}$  原子の周りの変化を  $K$ -吸収スペクトルをフーリエ変換して調べた<sup>(4)</sup>。

## 2・2・2・2 実験結果の解析

### 1) X線回折法による長範囲規則度 $S$ の決定

$\text{Ni}_3\text{Mn}$  合金が  $\text{Cu}_3\text{Au}$  タイプの長範囲秩序を持つことは、Shull and Wilkinson<sup>(8)</sup> により中性子回折の結果から確かめられている。

まず最初に、 $\text{Cu}_3\text{Au}$  タイプについての X 線回折実験について述べる。Fig. 2-1(a) に示されるように<sup>(9)</sup>、不規則状態では、面心立方格子 (fcc) の格子点に 2 種類の原子はでたらめに位置していて、特定の格子点が  $\text{Au}$  原子で占められる確率は  $1/4$ 、 $\text{Cu}$  原子で占められる確率は  $3/4$  となり、各格子点は統計的に平均化された  $\text{Au-Cu}$  平均原子で占められるとみなされる。

完全に規則合金になると、Fig. 2-1(b) のように、 $\text{Au}$  原子は単位格子の隅の位置を占め、 $\text{Cu}$  原子は面の中心を占める。規則・不規則両構造とも立方晶で、実際的には同じ格子定数を持っている。不規則の  $\text{Cu}_3\text{Au}$  が規則化するとき、単位格子の大きさはほとんど変化しないし、その対称性も変わらないので、回折線の位置に変化はない。しかし、原子の位置の変化は、必然的に回折線の強度に影響する。

#### (1) 完全不規則の場合:

平均化された  $\text{Au-Cu}$  原子の原子散乱因子は次のように与えられる。

$$\langle f \rangle = (1/4) f_{\text{Au}} + (3/4) f_{\text{Cu}} \quad (2-1)$$

ここで、 $f_{\text{Au}}$  と  $f_{\text{Cu}}$  は  $\text{Au}$  と  $\text{Cu}$  の原子散乱因子である。単位格子には、 $(u, v, w) = (0, 0, 0), (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2)$  の位置に 4 個の平均原子があるので、結晶構造因子  $F$  は

$$F = \langle f \rangle [ 1 + e^{\pi i (h+k)} + e^{\pi i (h+l)} + e^{\pi i (k+l)} ] \quad (2-2)$$

ここで、 $h, k, l$ はミラー指数を示す。

故に、 $h, k, l$ が奇数と偶数の非混合の場合

$$F = 4 \langle f \rangle = ( f_{Au} + 3f_{Cu} )$$

$h, k, l$ が混合の場合

$$F = 0$$

従って不規則合金はfccの金属と同じ回折図形を作り、混合指数の反射線は存在しない。

(2) 完全規則の場合

各単位格子は1個のAu原子を(0 0 0)に、3個のCu原子を(1/2 1/2 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2)にもつので、構造因子は

$$F = f_{Au} + f_{Cu} [ e^{\pi i (h+k)} + e^{\pi i (h+l)} + e^{\pi i (k+l)} ] \quad (2-3)$$

故に、 $h, k, l$ が奇数と偶数の非混合の場合

$$F = ( f_{Au} + 3f_{Cu} )$$

$h, k, l$ が混合の場合

$$F = ( f_{Au} - f_{Cu} )$$

となり、規則合金はすべての $h, k, l$ に対して回折線を作り、単純立方格子のものと同じになる。

非混合指数の面による回折線は基本線とよばれ、規則、不規則合金の図形において、同じ位置に同じ強度で現れる。混合指数の面によっておこる規則格子線は、規則化が起こったことの直接の証拠である。そしてEq.(2-3)が示すように、それらの構造因子は、各原子の原子散乱因子の差となるので、すべての規則格子線は基本線よりずっと弱い。

合金の規則度を長範囲規則度Sで表すと

$$S = ( r_A - F_A ) / ( 1 - F_A ) \quad (2-4)$$

のように定義される。ここで $r_A$ はA原子が占めるべき格子点を、正しくA原子が占めている占有率、 $F_A$ は合金中のA原子の成分比である。

規則格子の長範囲規則からのずれは、規則格子線を弱くするので、部分的に秩序化した $\text{Cu}_3\text{Au}$ の構造因子は、 $h, k, l$ が混合の場合

$$F = S (f_{\text{Au}} - f_{\text{Cu}})$$

となり規則格子線のみが影響を受ける。規則格子線の強度は $|F|^2$ に、すなわち $S^2$ に比例することになる。実験的には、規則格子と基本線の積分強度比により、 $S$ を決めることができる。

上述した理論を $\text{Ni}_3\text{Mn}$ にあてはめると、Cu原子の位置をNi原子が、Auの位置をMnが占める。そして、 $f_{\text{Mn}} = 25.00, f_{\text{Ni}} = 28.00$ となり、完全規則の場合でも、規則格子線の強度は、基本線の強度の1320分の1となり、非常に小さい。

種々の規則配列を得るために処理時間を変えて熱処理された $\text{Ni}_3\text{Mn}$ に対するX線回折の結果を、Fig. 2-2(a)およびFig. 2-3に示す。各々の規則状態は $2 \cdot 2 \cdot 3$ の熱磁気曲線の測定で用いるものと同じ熱処理条件で作られた。Fig. 2-2(a)で見えているものはミラー指数 $h, k, l$ が非混合の場合の回折線、すなわち基本線であり、この合金がfcc構造を持つことを示している。(220)基本線が他に較べ著しく大きくなるのは、板状試料の配向の具合によるものである。基本線は熱処理時間が増加するにつれシャープになる。Q状態の格子定数が $3.590 \text{ \AA}$ と求めたが、これに比べ、 $\text{Al}_{1000}\text{h}$ のものは $3.586 \text{ \AA}$ で、規則度が増すと格子定数はわずかに小さくなる。

Fig. 2-3は $h, k, l$ が混合の場合に出現する規則格子線の1部を拡大したものである。これで見ると、(110)規則格子線は、熱処理時間と共に成長することが判る。図中の長範囲規則度 $S$ は、(220)基本線と

(110)規則格子線の積分強度比から算出され、Table 2 にまとめられた。 $A_{1000h}$ ,  $A_{200h}$ ,  $A_{50h}$ ,  $A_{25h}$ ,  $A_{5h}$ 状態の試料全体を平均した長範囲規則度  $S$  は、 $S = 0.88, 0.64, 0.44, 0.29, 0.13$ となる。同じく、 $B_{1000h}$ ,  $B_{116h}$ ,  $B_{70h}$ ,  $B_{50h}$ ,  $B_{25h}$ 状態のものは、 $S = 0.72, 0.52, 0.39, 0.26, 0.15$ となる。 $B_{200h}$ 状態の  $S$  は  $0.52$ となり、 $B_{116h}$ 状態と同じになるので、以後、省略する。また  $Q$ 状態では、ほぼ  $S \sim 0$ とみなせる。

これらの  $S$  の値を、Paolett et al<sup>(10)</sup> が  $Ni-22.85\%Mn$ 合金に対して中性子回折から求めた結果と彼等および本研究 2・2・3 で求めた飽和磁化の結果と比較してみた。その結果、 $A_{1000h}$ ,  $A_{200h}$ ,  $A_{50h}$ 状態では、両者の  $S$  は飽和磁化に比例し、妥当であるとわかったが、低規則度状態では、熱処理温度が異なるため、比較できなかった。なお、Fig. 2-3には、 $2\theta$  が  $34.4^\circ$  付近に鋭いピークが出現するが、全ての試料に対して、同じ大きさで在ることから、機械的なものと考えられる。

Fig. 2-2(b) は  $Ni-20\%Mn$ 合金に対する X線回折スペクトルを示すが、見えている回折線は  $h, k, l$  が非混合の基本線であり、この合金もやはり  $fcc$ 構造を持つことを示す。 $Q$ 状態における格子定数は  $3.576 \text{ \AA}$ となり、この値は  $693 \text{ K}$ で  $200$ 時間の熱処理後も変化しない。また、長時間熱処理を施しても、(110)規則格子線はほとんど成長しない。

## 2) 原子短範囲規則度 $\tau$ の決定

$Mn$ 原子の周りの局所的秩序は、在るべき  $Mn-Ni$ 最隣接結合の数に対する実際にある  $Mn-Ni$ 対の数の割合で決まる。それ故、 $Mn$ 原子の原子短範囲規則度  $\tau$  は

$$\tau = 1 - P^{Mn-Ni} / C_{Ni} \quad (2-5)$$

で定義され、

$$P^{Mn-Mn} + P^{Mn-Ni} = 1$$

$$C_{Mn} + C_{Ni} = 1$$

$$\text{より } P^{Mn-Mn} = 1 - P^{Mn-Ni} = C_{Mn} + C_{Ni} \tau \quad (2-6)$$

となる。ここで、 $P^{Mn-Ni}$ 、 $P^{Mn-Mn}$ はMn原子の周りにNi原子、Mn原子が存在する確率を、 $C_{Ni}$ と $C_{Mn}$ はNiとMnの濃度を表す。また、付録AによればCowley<sup>(11)</sup>の近似式

$$\tau = -(16/9) C_{Mn}(1 - C_{Mn}) S^2 \quad (2-7)$$

が成り立つことが示されている。この近似式を用いると、長範囲規則に伴う $\tau$ は、 $S$ より求めることができる。

### 3) Mn原子の最近接Mn原子平均数 $\langle n \rangle$ の決定

もう1つの重要なパラメーターであるMn原子の最近接Mn原子平均数 $\langle n \rangle$ は、最近接原子が12個であるから

$$\langle n \rangle = 12 P^{Mn-Mn} \quad (2-8)$$

より決めることができる。

以上の関係式を用いて、1) で求めた $S$ 、その $S$ 値をEq.(2-7)に代入し得られた $\tau$ 、その $\tau$ 値をEq.(2-6)に代入して求められた $P^{Mn-Mn}$ 、および、Eq.(2-8)によって算出された $\langle n \rangle$ の数値を全てTable 2にまとめた。この $\langle n \rangle$ 値は、各状態におけるMn原子の最近接に在るMn原子の平均数である。Q状態では $\tau$ をゼロとすると $\langle n \rangle = 3.0$ であるから、Mn原子の最近接に確率的に3個のMn原子が存在することになり、このMn原子の最近接Mn原子対による平均の交換積分 $J_{ex}$ は、1・1・3で述べたSatoh<sup>(12)</sup>のモデルより $J_{ex}=0$ となる。このことはつまり、同時に $n=2$  ( $J_{ex}>0$ )と $n=4$  ( $J_{ex}<0$ )の短範囲規則状態も存在しうることを意味する。熱処理時間と共に

Cu<sub>3</sub>Auタイプの規則格子を形成するにつれ、Mn-Ni対が増加し、 $\langle n \rangle$ の数值はしだいに減少し、A<sub>1000h</sub>では0.7個になる。

また、Ni-20%Mn合金のQ状態においては、 $S=0$ 、 $\tau=0$ である。従って、 $P^{Mn-Mn}=0.20$ となり、 $\langle n \rangle=2.4$ 個と見積もられる。このQ状態では $n=2$  ( $J_{ex}>0$ )と $n=3$  ( $J_{ex}=0$ )の短範囲規則状態が確率的に多く存在し、 $n=4$  ( $J_{ex}<0$ )の状態の存在は少ないと考えられる。A<sub>200h</sub>の状態については、4)のEXAFSで述べる。

Mn原子の最近接Mn原子平均数 $\langle n \rangle$ については、第3章の3・4・3で、再び、考察する。

#### 4) EXAFS (広域X線吸収微細構造) :

EXAFSをフーリエ変換すると、X線の吸収原子を中心とした動径分布に相当するものが得られるため、この方法からも、NiとMn原子の短範囲規則についての情報を得ることができる。Fig. 2-4は、(a) Ni<sub>3</sub>Mnと(b) Ni-20%MnのNi K-吸収スペクトルに出現するEXAFSをフーリエ変換した結果を示す<sup>(4), (13)</sup>。この図における第1, 2, 3, 4のピーク位置より、この合金はfcc構造であることが判る。更に、Fig. 2-4(a)のNi<sub>3</sub>Mn合金では、熱処理前 ( $S=0$ ) の試料に比べ、熱処理 (693 K) した試料のピークが、熱処理時間 (25, 200, 1000時間) と共に鮮明になり、Ni原子のものに近づいてゆくことも判る。これは、熱処理によって、Ni原子の周りの短範囲の規則度が増すことを意味している。

第1ピークはNiの最近接原子の位置であるが、熱処理と共に、わずかではあるが動径距離の短い方へ移動し、A<sub>1000h</sub>では2.53 Å ( $a=3.578$  Å)となり、Fig. 2-2(a)のX線パウダー法による結果 ( $a=3.58$



6 Å)に近い値となる。

Fig. 2-4の第1ピーク (Niの最近接原子の位置) の強さ  $I$  と熱処理時間の関係を Fig. 2-5(a) に示す。 Fig. 2-5(b) は MnK-吸収スペクトルの同じ関係を示す。  $Ni_3Mn$  の  $I$  は、熱処理時間と共に増加するが、Ni-20%Mnのものは、 $A_{100h}$  状態まで上昇するが、 $A_{200h}$  では減少する。

一般にこのような系では、最近接原子として Mn原子と Ni原子の配位数を区別することは困難ではあるが、MnとNiの光電子後方散乱能  $F_{Mn}$  と  $F_{Ni}$  は 1.15 : 1.0 と違うことを利用して、Fig. 2-3のピークの強さから、次の Eq. (2-9) を用いて原子短範囲規則度に対応する値が得られる。つまり、熱処理により規則化が起こると Mn原子の最近接原子は Ni に置き換わるため  $I_{Mn-K}$  は減少し、Ni原子の最近接原子は Mn原子に置き換わり、 $I_{Ni-K}$  は増加することになる。故に、EXAFSからの原子短範囲規則度は次式から  $I_{Ni-K}$  と  $I_{Mn-K}$  の比  $P$  で引き出される。

$$P = \frac{I_{Ni-K}}{I_{Mn-K}} = \frac{\{xF_{Ni}+(1-x)F_{Mn}\}\exp(-2\sigma_{Ni}^2k^2)}{\{yF_{Ni}+(1-y)F_{Mn}\}\exp(-2\sigma_{Mn}^2k^2)} \quad (2-9)$$

ここで、 $x$  は Ni 原子の最近接 Ni 原子数の比、 $y$  は Mn 原子の最近接 Ni 原子数の比であり、 $\exp(-2\sigma^2K^2)$  は温度因子を表す。第1ピークの強さは光電子後方散乱能と局部的構造のゆがみに影響を受ける。ここでは、NiとMn原子の周りの局部構造のゆがみを等しいとすると、 $P$  は短範囲規則度となる。

Fig. 2-5(c) は  $Ni_3Mn$  と Ni-20%Mn合金に対する Fig. 2-5(a) と (b) から見積もられた  $\tau$  ( $P$  に対応) の値と、 $Ni_3Mn$  に対して X線回折 (XRD) より算出された値の熱処理時間依存性を示す。ただし、EXAFS から得られた  $\tau$  の数値は、 $Ni_3Mn$  の  $A_{200h}$  状態の XRD より得られた値 ( $\tau = -0.14$ ) を基準として決められた。図中の  $\tau$  は、Ni

$\text{Ni}_3\text{Mn}$ に対してはEXAFSとXRDの結果が良く一致する。

次に、Ni-20%Mn合金の $\text{A}_{200\text{h}}$ 状態では、XRDによる規則格子線(110)は確認できず、長範囲規則度 $S$ から $\tau$ を決められない。しかし、EXAFSから、この状態の $\tau$ は $-0.063$ となり、短範囲規則が形成されている。この $\tau$ より $\langle n \rangle = 1.8$ となり (Table 2)、Mn原子の最近接Mn原子平均数はQ状態の2.4個より減少し、磁気モーメントとキュリー温度の増加・上昇の起因となっている。

### 2・2・3 熱磁気特性の測定

#### 1) 磁化測定:

Table 1にある各合金(偏平楕円体試料)の磁化測定には、衝撃検流計法を用い、温度範囲 $100 - 770\text{K}$ 、最大印加磁場  $509 \text{ kAm}^{-1}$  ( $6.36 \text{ kOe}$ )で行った。

Qと低規則度状態を除いて、規則化された試料において、キュリー温度よりもかなり低温においては、 $150 - 200 \text{ kAm}^{-1}$ の磁場では磁化の変化はかなり小さい。従って、 $200 \text{ kAm}^{-1}$ 以上の磁場に対応する磁化を、低温における飽和磁化 $M_{s, \tau}$ とみなした。なお、 $\text{Ni}_3\text{Mn}$ 試料と同形の純ニッケルについても、同様の測定を行い、得られた結果を合金試料の基準とした。

#### 2) $\text{Ni}_3\text{Mn}$ とNi-20%Mn合金の熱磁気曲線

Fig. 2-6とFig. 2-7に示したものは<sup>(14)</sup>、それぞれ、 $\text{Ni}_3\text{Mn}$ とNi-20%Mnの合金をTable 1に示した条件で規則化した試料に対して、印加磁場  $215 \text{ kAm}^{-1}$ の時の磁化 $M_{\tau}$ 対温度 $T$ の曲線である。Fig. 2-6から知られるように、 $\text{Ni}_3\text{Mn}$ の磁化とキュリー温度は、規則化温度が $673$ と $693\text{K}$ の場合、熱処理時間と共に増加・上昇する。各状態

の長範囲規則度  $S$  は、 $2 \cdot 2 \cdot 2$  において X 線回折実験より得られたが、その数値をそれぞれの熱磁気曲線に併記してある。磁化は、 $S$  と共に増加するが、特に、 $S$  が 0 から  $\sim 0.5$  に増加するとき急激に増加することが判る。

更に、Fig. 2-6 中の、 $A_{5h}$ ,  $A_{25h}$ ,  $A_{50h}$ ,  $B_{25h}$ ,  $B_{50h}$ ,  $B_{70h}$  の熱磁気曲線は 2 段階 (double-stage) <sup>(15)</sup> となっていることがわかる。つまり磁氣的に 2 相状態であることが知られる。これらの相については第 3 章で詳述するが、キュリー温度以上かなりの温度範囲にわたって強磁性以外の磁性が存在していると考えられる。

一方、 $A_{200h}$ ,  $A_{1000h}$  および  $B_{1000h}$  の熱磁気曲線には double-stage が認められない。

最初に、以上の測定結果から 0 K における飽和磁化  $M_{s,0}$ 、0 K における単位質量当たりの比磁化  $\sigma_{s,0}$ 、ボーア磁子数で表した 1 原子あたりの平均磁気モーメント  $P$  を求めた。

(a) 0 K における飽和磁化  $M_{s,0}$ :

温度  $T$  が低い極限において、磁化が  $T^{3/2}$  に比例して温度変化するというスピン波近似 <sup>(16)</sup> の予言は、Fe やその他の強磁性体で確かめられている。その比例関係はかなり高温 ( $\sim T_F/3$ ) まで成り立つ。スピン波近似をさらに高次まですすめると、

$$M_{s,T} = M_{s,0} (1 - A T^{3/2} - B T^{5/2}) \quad (2-10)$$

$A, B$  は比例定数

となり、 $T^{3/2}$  項の他に  $T^{5/2}$  項が磁化の温度変化に現れ、高温側で寄与してくる。

Fig. 2-6 から判るように、対象となる試料はかなり低いキュリー温度を持つ上に、 $M_{s,T}$  の計算に必要なとする低温側データは 100 -

150 K の温度範囲にあるから、スピン波近似の Eq. (2-10) を用いるとき、 $T^{3/2}$  と  $T^{5/2}$  の 2 項の寄与を考慮する必要がある。故に、この 2 項を平均化した次式

$$M_{s, T} = M_{s, 0} (1 - C T^2) \quad (2-11)$$

C は比例定数

を用いて、低温側の 4 点の温度に対する  $M_{s, T}$  の数値より  $M_{s, 0}$  を求めた。

実際に、低温の広い温度領域における測定点から 0 K の飽和磁化を求める方法として Eq. (2-11) が有効になることは、Fe や Ni を例にして、Bates<sup>(17)</sup> の「MODERN MAGNETISM」で詳しく述べられている。

(b) 0 K における比磁化  $\sigma_{s, 0}$  :

$M_{s, 0}$  は 0 K における単位体積あたりの磁化を表すので、合金の密度を  $\rho$  とするとき、0 K における単位質量あたりの磁化、すなわち比磁化  $\sigma_{s, 0}$  は

$$\sigma_{s, 0} = M_{s, 0} / \rho \quad (2-12)$$

で表される。

(c) 1 原子あたりの平均磁気モーメント P ( $\mu_B$ ) :

合金の平均の原子量を A、モル分子数を  $N_0$  とするとき、1 原子あたりの平均磁気モーメント  $\mu$  は

$$\mu = (\sigma_{s, 0} \cdot A) / N_0 \quad (2-13)$$

で表される。また、1 原子あたりの平均磁気モーメントをボーア磁子単位で表すと

$$P = \mu / \mu_B \quad (2-14)$$

$\mu_B$  はボーア磁子

となる。

各試料の温度  $t$  における飽和磁化  $M_{s,t}$  は、次のように決定された。

$A_{25h}$ ,  $A_{50h}$ ,  $A_{200h}$ ,  $A_{1000h}$ ,  $B_{70h}$ ,  $B_{116h}$ ,  $B_{1000h}$  に対する磁化-磁場の曲線は、100 - 150 K の温度領域では、磁壁移動によると思われる磁化の急激な変化は  $80 \text{ kAm}^{-1}$  以内で起こり、それ以上の強さの磁場におけるスピンの回転により生ずる磁化の増加は微少となることがわかった。従って、これらの状態については、印加磁場  $215 \text{ kAm}^{-1}$  に対する磁化をその温度の飽和磁化  $M_{s,T}$  と見なせた。

$Q$ ,  $A_{5h}$ ,  $B_{20h}$ ,  $B_{50h}$  状態では、100 - 150 K の温度範囲で磁化曲線は飽和しない。しかし、 $150 \text{ kAm}^{-1} - 200 \text{ kAm}^{-1}$  の磁場区間での磁化の変化は小さくなるので、便宜上、印加磁場  $215 \text{ kAm}^{-1}$  に対する磁化をその温度の飽和磁化  $M_{s,t}$  とおいた。

磁化の温度依存には、スピン波近似によると、測定温度が  $\sim T_F/3$  までは Eq. (2-10) 中の  $T^{3/2}$  項のみが寄与するが、それ以上の温度になると、高次の  $T^{5/2}$  項も効くので、Eq. (2-11) に従った解析が必要になる。したがって、 $M_{s,t}$  を求めるのに必要なデータは 100 - 150 K の温度領域にあるから、その温度領域の上限 150 K を基準にとって、 $150\text{K} < T_F/3$  の試料と  $150\text{K} > T_F/3$  の試料とに分けて取り扱う（キュリー-温度  $T_F$  は Table 4 参照、後述）。つまり、 $T_F = 3 \times 150 \text{ K} = 450 \text{ K}$  以上のキュリー-温度を持つ  $A_{50h}$ ,  $A_{200h}$ ,  $A_{1000h}$ ,  $B_{116h}$ ,  $B_{1000h}$  については Eq. (2-10) の  $(1 - AT^{3/2})$  を用い算出された飽和磁化  $M_{s,0}$  は、それぞれ、0.543, 0.727, 0.896, 0.519, 0.706  $\text{Wb/m}^2$  となる。また、 $T_F < 450 \text{ K}$  の  $Q$ ,  $A_{5h}$ ,  $A_{25h}$ ,  $B_{50h}$ ,  $B_{70h}$  については、Eq. (2-11) を用いて  $M_{s,0}$  が算出されたが、それぞれ、 $\sim 0.103$ ,  $\sim 0.286$ , 0.431, 0.313, 0.386  $\text{Wb/m}^2$  と

なる。

次に、これらの試料に対する1原子あたりの平均磁気モーメント  $P$  を、Eqs. (2-13), (2-14) を用いて、 $M_{s,0}$  から算出した。 $P$  は  $Q$  状態の  $0.10 \mu_B/\text{atom}$  から  $A_{1000h}$  状態の  $0.87 \mu_B/\text{atom}$  まで増加することがわかる。以上の方法によって求めた  $M_{s,0}$  および  $P$  を、Table 3 にまとめて示してある。

Fig. 2-7 は、Table 1 に掲げた4種類の熱処理条件より作られた  $Ni-20\%Mn$  合金の熱磁気曲線である。 $Q$ ,  $A_{1h}$ ,  $A_{200h}$  状態の磁化曲線は、強磁性 3d 遷移金属のものに類似しているが、キュリー温度は  $300K - 380K$  にある。他方、 $573K$  で15分の熱処理が施された  $A_{0.25h}$  は、 $T_F$  付近で長い尾を引く。しかし、この尾は  $693K$  で1時間熱処理すると消えてしまい、 $Ni_3Mn$  合金に見られるような2段階の磁化-温度曲線は現れない。

この4種類試料の磁化曲線は、 $100K - 150K$  の低温領域では、 $Ni_3Mn$  の  $A_{200h}$  や  $A_{1000h}$  と同じく、 $80 \text{ kAm}^{-1}$  以上の高磁場では磁化の増加は微少である。従って、印加磁場  $215 \text{ kAm}^{-1}$  に対する磁化をその温度の飽和磁化  $M_{s,T}$  と見なし、Eqs. (2-11), (2-13), (2-14) を用いて算出された  $Q$ ,  $A_{0.25h}$ ,  $A_{1h}$ ,  $A_{200h}$  の  $M_{s,0}$  は、それぞれ、 $0.438$ ,  $0.522$ ,  $0.559$ ,  $0.607 \text{ Wb/m}^2$  となる。また、1原子あたりの平均磁気モーメント  $P$  は、 $0.43$ ,  $0.51$ ,  $0.54$ ,  $0.59 \mu_B/\text{atom}$  となり、増加は小さい。

$Ni_3Mn$  および  $Ni-20\%Mn$  試料 Eqs. (2-11), (2-12), (2-14) を用いた計算は、Table 3 に示してある。

## 2・3 0 Kにおける飽和磁化の原子短範囲規則依存性

Fig. 2-8 には規則化温度693Kにおける、 $M_{s,0}$ の熱処理時間  $t$  に対する変化である。この図から、 $Ni_3Mn$  と  $Ni-20\%Mn$  合金とでは、飽和磁化  $M_{s,0}$  の熱処理時間に対する振る舞いが異なることが判る。 $Ni_3Mn$  の場合は、Mn 原子の最近接 Mn 原子平均数  $\langle n \rangle$  が3となる Q 状態の  $M_{s,0}$  は  $0.10 \text{ Wb/m}^2$  であるが、規則格子を形成するにつれ、 $\langle n \rangle$  は0.7まで減少、 $M_{s,0}$  は  $0.896 \text{ Wb/m}^2$  まで増加する。他方、 $Ni-20\%Mn$  合金においては、Q 状態で  $\langle n \rangle = 2.4$  となり、 $M_{s,0}$  は  $0.438 \text{ Wb/m}^2$  とすでに高い磁化をもち、1 h の熱処理で  $M_{s,0}$  は  $0.559 \text{ Wb/m}^2$  と急激に増加するが、それ以上時間を多くしても磁化の増加は小さい。このことは2・2・2で明らかにしたように、 $A_{200h}$  では、X線回折の(110)規則格子線は観測できない。EXAFSによる原子短範囲規則の測定より、 $\langle n \rangle = 1.8$  となることがわかる。したがって、磁化の増加は、原子長範囲規則よりも原子短範囲規則によるNi-Mn対が増加し、強磁性結合が強まっていると考えられる。

次に、Table 3の0 Kにおける飽和磁化とTable 2のMn原子の最近接Mn原子平均数 $\langle n \rangle$ の関係をFig. 2-9に示す。この図から、規則化温度693Kの $M_{s,0}$ は、673Kで規則化した場合より、 $\sim 0.088 \text{ Wb/m}^2$ ほど大きくなるが、全体として、 $\langle n \rangle$ の減少とともに、増加している。特に、 $\langle n \rangle$ が3.0から2.4へ減少すると、 $M_{s,0}$ は $0.100 \text{ Wb/m}^2$ から $0.540 \text{ Wb/m}^2$ へ急激に増加する。これは、単純な原子対モデルを用いると、 $n \geq 4$ の局所環境を受ける反強磁性結合をするMn原子が減少し、 $n \leq 2$ の局所環境を受ける強磁性結合をするMn原

子が増加することによる。 $\langle n \rangle$ が2.4から0.7の範囲では、 $M_{s,0}$ はほぼ直線的にゆるやかに増加してゆき、 $\langle n \rangle = 0.7$ のときに0.896  $Wb/m^2$ となる。この数値は Kaya and Nakayama<sup>(7)</sup>による測定された1.04  $Wb/m^2$ の約86%となる。

Fig. 2-9には、Ni-20%Mn合金のQおよび $A_{200h}$ の $M_{s,0}$ についても示されてある。この合金の $\langle n \rangle$ は、EXAFSの測定より求めた $\tau$ より算出された数値であるが、 $2.4 \geq \langle n \rangle \geq 1.8$ の範囲となる。2つの状態の $M_{s,0}$ は673Kで規則化した場合の $M_{s,0} - \langle n \rangle$ 曲線と重なり、やはり、 $\langle n \rangle$ に依存して変化している。

$\langle n \rangle$ については、3・4・3節で再び考察する。



## 2・4 規則化温度と規則変態機構の考察

本節では、規則化温度と熱磁気曲線の結果を、規則化温度と組織の関係と重ねあわせ、規則変態機構を考察する。

### 2・4・1 規則化温度と到達長範囲規則度および熱磁気曲線

1・2節において規則化温度と到達長範囲規則度および熱磁気曲線の関係について従来の研究を述べたごとく、 $\text{Ni}_3\text{Mn}$ 合金の磁気的性質および比熱が規則化温度および冷却速度により異なることを最初に見いだしたのは、Kaya and Nakayama<sup>(6)</sup>である。さらに、規則化温度と熱磁気曲線の関係調べたのは、Marcinkowski and Brown<sup>(3)</sup>である。彼らは $\text{Ni}-22.7\%\text{Mn}$ 合金を623-923K間の一定の温度に、原子配列が平衡になるまで保持した状態について中性子回折を行い、その解析から長範囲規則度 $S$ を求め、更に、 $M_s-T$ 曲線を測定した。これらの結果についてはFig. 1-4と1-5にまとめてあるが、規則化温度によって、次の3つの場合に分類できる。

- a. 規則化温度が748K以上の場合：到達規則度 $S$ は $\sim 0$ となり、飽和磁化とキュリー温度は共に小さい
- b. 723-748Kの場合：到達規則度 $S$ は $0 < S < 0.8$ となり、飽和磁化とキュリー温度は $S$ と共に増加するが、 $M_s-T$ 曲線は2段階(double-stage)になる
- c. 673K以下の場合：到達規則度 $S \sim 1$ となり、飽和磁化とキュリー温度は最大になる。つまり、 $M_s-T$ 曲線は強磁性を示す。

これまで、 $\text{Ni}_3\text{Mn}$ 合金を規則化温度673-723Kで規則化した変態

過程に関する詳しい報告は無い。本研究は、2・2・2および2・2・3で規則化温度673および693Kの場合の規則変態に伴うSと熱磁気曲線の関係を明らかにしてきた。つまり、Fig. 2-6に示す規則化温度693Kの場合、 $S \sim 0.5$ 以下の状態試料における熱磁気曲線は、明らかに高温範囲でtailを示し、double-stageとなる。更に、規則化温度673Kの場合も、 $S \sim 0.4$ 以下の状態試料による熱磁気曲線は、高温範囲で長い裾を示し、やはりdouble-stageの形を示している。

#### 2・4・2 規則化温度と組織について：

Marcinkowski and Poliac<sup>(2)</sup>は、電子顕微鏡透過法を用いた組織観察から、Ni<sub>3</sub>Mn合金を723K以上の温度で規則化した場合、第1章のFig. 1-5に示したように、大きさ60-350nmの規則相がモザイク状の棒状単磁区となり、非磁性マトリックス中に分散している不均一規則変態過程であることを報告している。不均一規則変態過程に対応する熱磁気曲線は、上述のbの場合に対応し、double-stageとなる。このことは、2・2・3のFig. 2-6に示すA<sub>5h</sub>, A<sub>25h</sub>, A<sub>50h</sub>に対する熱磁気曲線がdouble-stageになる試料では、規則相が不規則相と2相分離していることを暗示している。またB<sub>50h</sub>, B<sub>70h</sub>においても、規則相が不均一反応である可能性がある。

また、Fig. 1-4はTaoka and Ohtsuka<sup>(1)</sup>がレプリカ法を用いて観察した写真である。これを見ると、773Kから急冷後の写真(c)では、長軸が350 nm、短軸が75 nmの回転楕円形をした縞状の規則相が確認できる。733Kの熱処理後の写真(d)では、規則相を示す回転楕円形の縞は細くなり、673Kでは規則相のみとなるため相の分離は不明瞭となる。このように、従来の研究からは、分離する規則相のサイズは、規則化温度が高いほど大きいこと、723K以下の温度で規則化

した試料における規則変態過程は均一反応であると報告されている。

しかし、本研究において、673および693Kで規則化した低規則度状態では、規則相が析出タイプである兆候を示していた。

さらに、Fig. 2-6の $B_{70h}$ と $A_{25h}$ における結果を比較すると、673Kと693Kの規則化温度の違いにより、熱磁気曲線の高温に出現するtailの形が異なることがわかる。この原因は析出する規則相のサイズおよび形に差異があると考えられる。

## 2・5 小括

Ni<sub>3</sub>Mn 合金において、均一規則変態と予想されている723K以下の低温における規則変態について検討を加えるために、673および693Kで規則化を進行させて、X線回折およびEXAFSによる規則度の解析、熱磁気曲線を測定し、以下の結果が得られた。

693Kの変態では規則化の進行に伴って、長範囲規則度Sが0.5以下の状態において熱磁気曲線にdouble-stageが認められ、規則相は不規則相中に析出する不均一規則変態であると考えられる。

一方、673Kの場合の熱磁気曲線もSが0.4以下でdouble-stageが認められ、やはり、不均一規則変態であると考えられが、693Kの場合に比較して、明確ではなく、析出する規則相の大きさによる影響と考える。それらについては、第3章で検討する。

## 参 考 文 献

- 1) T. Taoka and T. Ohtsuka: J. Phys. Soc. Jpn., 9(1954), 712.
- 2) M J. Marcinkowski and R. M Poliak: Phil. Mag., 8(1963), 1023.
- 3) M J. Marcinkowski and N. Brown: J. Appl. Phys., 32(1961), 375.
- 4) N. Nakahata, M Yuza, Y. Kondo, T. Miyayaga and T. Okazaki: J. de Physique 4(France), 7(1997), C2-1185.
- 5) M Hansen: Constitution of Binary Alloys (McGraw Hill, New York, 1958) .
- 6) S. Kaya and A. Kussmann: Z. Physik, 72(1931), 293.
- 7) S. Kaya and M Nakayama: Proc. Phys. Math. Soc. Japan, 22(1940), 126.
- 8) C. G. Shull and M K. Wilkinson: Phys. Rev., 97(1954), 304.
- 9) カリテイ: 「新版 X 線回折要論」 (アグネ, 1994) , 351-360.
- 10) A. Paoletti, F. P. Ricci and L. Rassari: J. Appl. Phys., 37(1966), 3236.
- 11) J. M Cowley: Phys. Rev., 77(1950), 669.
- 12) T. Satoh, R. B. Goldfarb and C. E. Patton: J. Appl. Phys., 49(1978), 3439.
- 13) M Yuza, T. Miyayaga and T. Okazaki: Photon Factory Activity Report(KEK), 12(1994), 143.
- 14) T. Okazaki: Jpn. J. Appl. Phys., 34(1995), 1537.
- 15) T. Okazaki and Y. Kondo: Mater. Trans. JIM, 39(1998), 231.
- 16) 金森順次郎: 「磁性」、倍風館、(1969), pp130, 142.
- 17) L. F. Bates: MODERN MAGNETISM (Cambridge uni v., 1963), pp286 ~ 292.

Table 1. 2・2節および3・2節の測定用試料の熱処理条件

Ni <sub>3</sub> Mn			Ni-20%Mn		
	規則化温度	時間		規則化温度	時間
A <sub>1000h</sub>	693K	1000h	A <sub>200h</sub>	693K	200h
A <sub>200h</sub>		200h	A <sub>1h</sub>		1h
A <sub>50h</sub>		50h	A <sub>0.25h</sub>	573K	0.25h
A <sub>25h</sub>		25h			
A <sub>5h</sub>		5h			
Q	923K⇒氷水に急冷		Q	923K⇒氷水に急冷	

	規則化温度	時間
B <sub>1000h</sub>	673K	1000h
B <sub>116h</sub>		116h
B <sub>70h</sub>		70h
B <sub>50h</sub>		50h
B <sub>25h</sub>		25h

Table 2. Ni<sub>3</sub>MnおよびNi-20%Mn合金の原子長範囲規則度S、原子短範囲規則度τ、Mn原子の最近接Mn原子の存在確率 P<sup>Mn-Mn</sup> および平均数 < n >

Ni <sub>3</sub> Mn 合金				
試料名	S	τ (1)	P <sup>Mn-Mn</sup> (2)	< n > (3)
A <sub>1000h</sub>	0.88	-0.26	0.06	0.7
A <sub>200h</sub>	0.64	-0.14	0.15	1.8
A <sub>50h</sub>	0.44	-0.06	0.20	2.4
A <sub>25h</sub>	0.29	-0.03	0.23	2.7
A <sub>5h</sub>	0.13	-0.01	0.24	2.9
Q	~0	~0	~0.25	~3
B <sub>1000h</sub>	0.72	-0.17	0.12	1.4
B <sub>116h</sub>	0.52	-0.09	0.18	2.2
B <sub>70h</sub>	0.39	-0.05	0.21	2.5
B <sub>50h</sub>	0.26	-0.02	0.23	2.8
B <sub>25h</sub>	~0.15	~0.01	0.24	2.9

Ni-20%Mn合金				
試料名	S	τ (4)	P <sup>Mn-Mn</sup> (2)	< n > (3)
A <sub>200h</sub>	~0	-0.06	0.15	1.8
Q	0	0	0.20	2.4

(1) 原子短範囲規則度 ;  $\tau = -\frac{16}{9}C_{Mn}(1 - C_{Mn})S^2$  By Cowley (1950)

(2) Mn 原子の最隣接格子点にある Mn 原子の確率 ;  $P^{Mn-Mn} = C_{Mn} + C_{Ni}\tau$

(3) Mn 原子の最隣接格子点にある平均の Mn 原子数 ;  $\langle n \rangle = 12P^{Mn-Mn}$

(4) EXAFS より

C<sub>Mn</sub> ; Mn 濃度

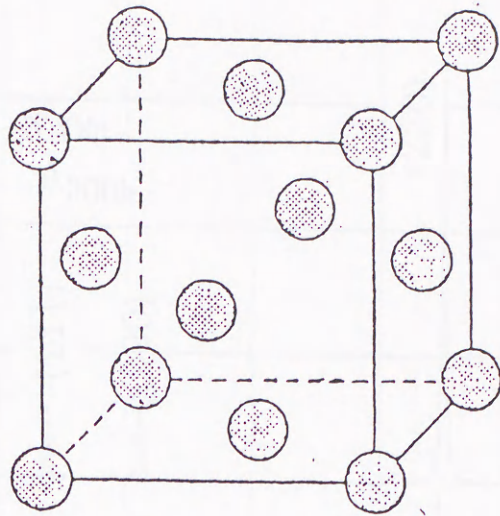
C<sub>Ni</sub> ; Ni 濃度

Table 3. Ni<sub>3</sub>MnおよびNi-20%Mn合金の0 Kにおける飽和磁化M<sub>S,0</sub>,  
1原子あたりの平均磁気モーメントP

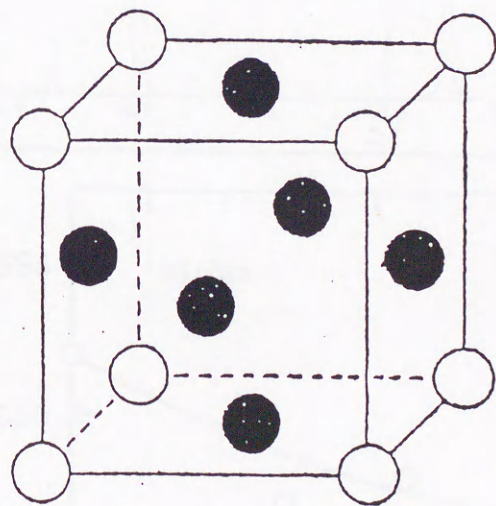
Ni <sub>3</sub> Mn合金		
試料名	M <sub>S,0</sub> [Wb/m <sup>2</sup> ]	P [μ <sub>B</sub> ]
A <sub>1000h</sub>	0.896	0.87
A <sub>200h</sub>	0.727	0.71
A <sub>50h</sub>	0.543	0.52
A <sub>25h</sub>	0.431	0.42
A <sub>5h</sub>	~0.286	~0.28
Q	~0.103	~0.10
B <sub>1000h</sub>	0.706	0.69
B <sub>116h</sub>	0.519	0.50
B <sub>70h</sub>	0.384	0.37
B <sub>50h</sub>	0.313	0.30

Ni-20%Mn合金		
試料名	M <sub>S,0</sub> [Wb/m <sup>2</sup> ]	P [μ <sub>B</sub> ]
A <sub>200h</sub>	0.607	0.59
A <sub>1h</sub>	0.559	0.54
A <sub>0.25h</sub>	0.522	0.51
Q	0.438	0.43





(a) 不規則状態



- 金原子
- 銅原子
- ◐ 金-銅原子

(b) 規則状態

Fig.2-1.  $\text{Cu}_3\text{Au}$ の不規則状態(a)および規則状態(b)の単位格子

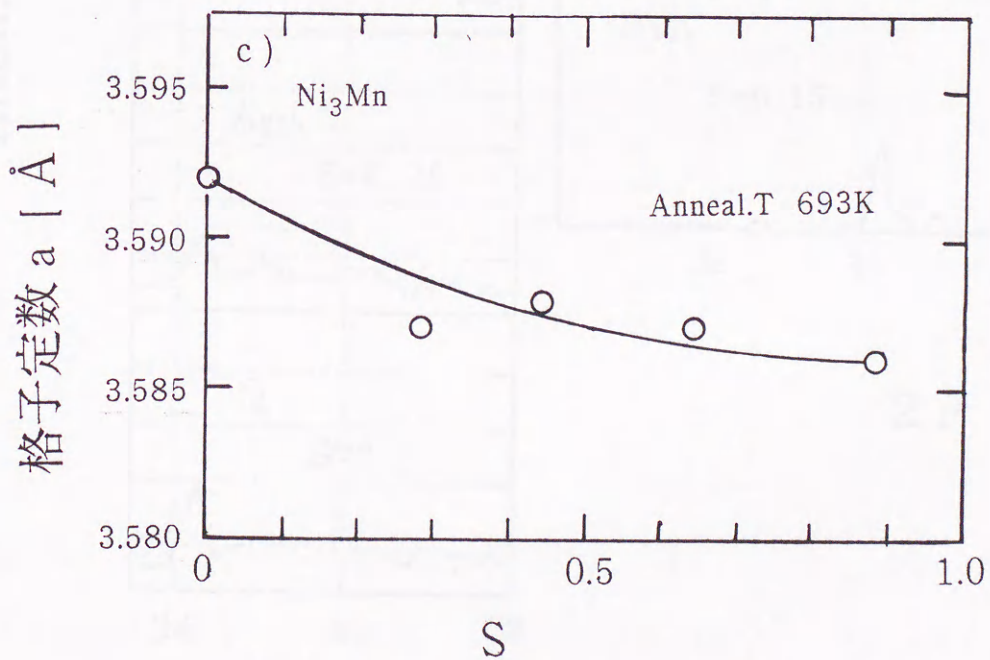
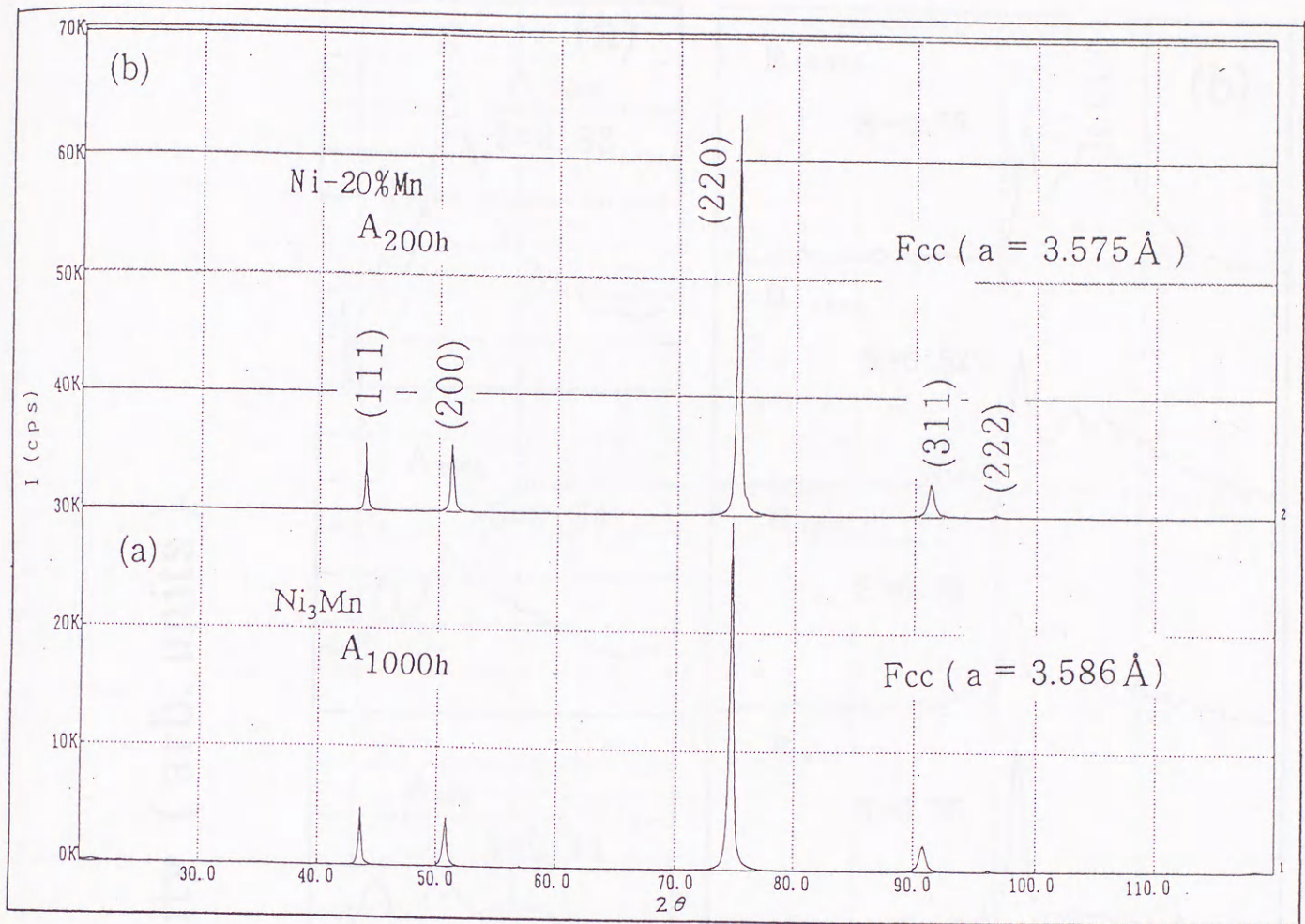


Fig.2-2.  $Ni_3Mn$ の $A_{1000h}$ (a)と $Ni-20\%Mn$ の $A_{200h}$ (b)によるX線回折図.

c)は基本線より決定された格子定数  $a$  の  $S$  依存性

Intensity (arb. units)

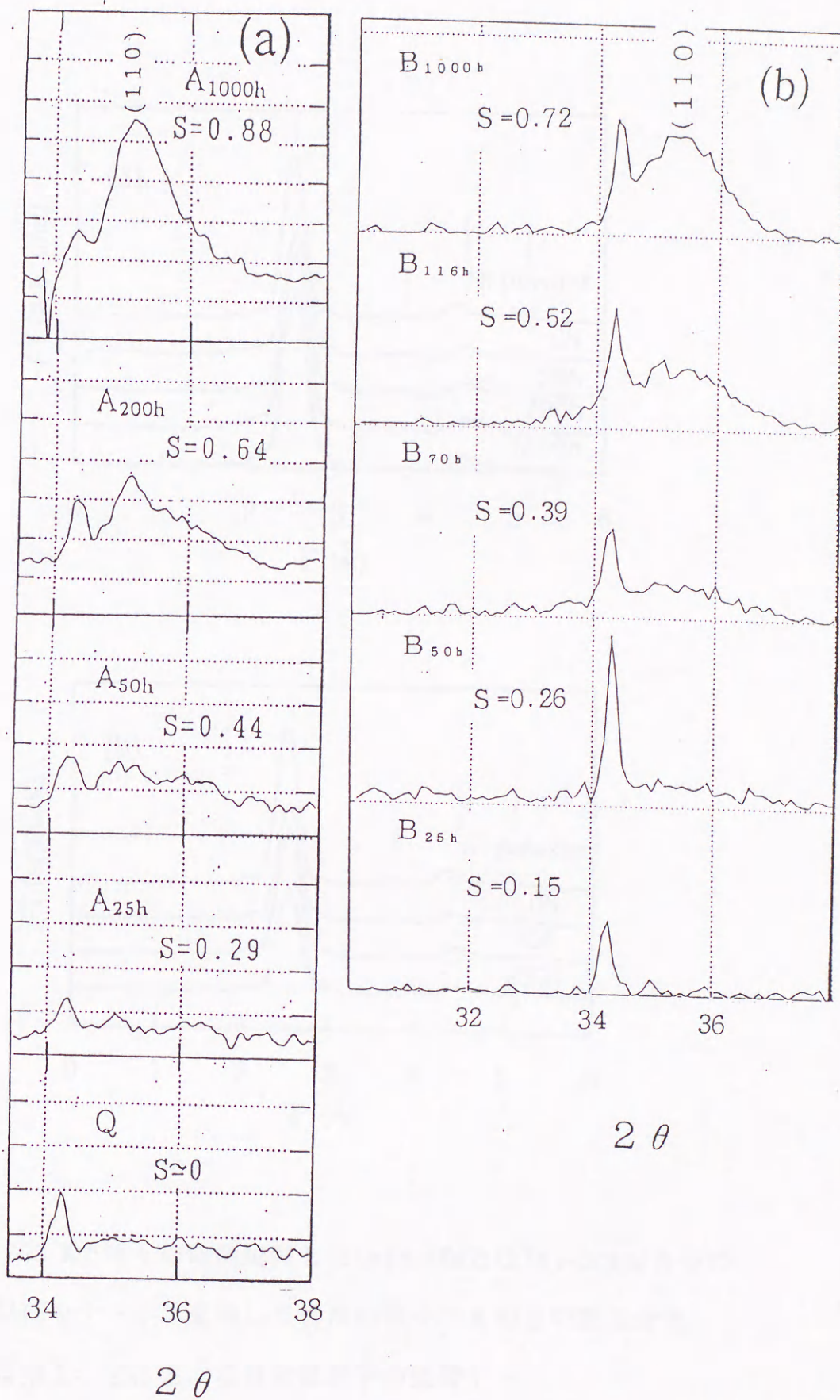


Fig.2-3. Ni<sub>3</sub>MnのQ, A<sub>25h</sub>, A<sub>50h</sub>, A<sub>200h</sub>, A<sub>1000h</sub>(a)およびB<sub>25h</sub>, B<sub>50h</sub>, B<sub>70h</sub>, B<sub>116h</sub>, B<sub>1000h</sub> (b)による規則格子線(110)スペクトル。Sは(110)スペクトルの積分強度から決定された長範囲規則度

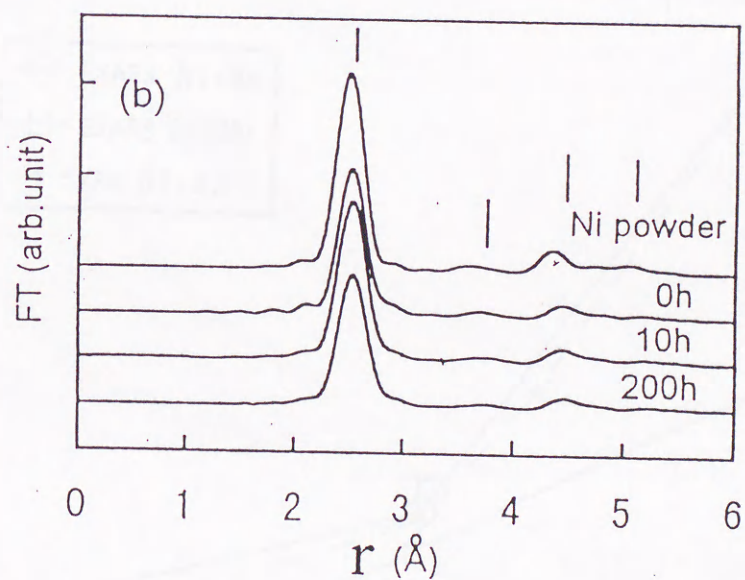
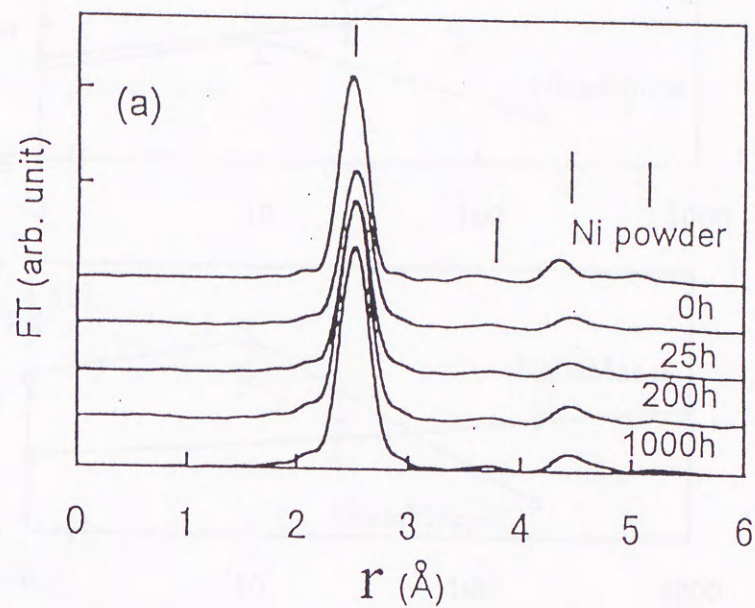


Fig.2-4. 693 Kで種々の時間焼鈍した(a)Ni<sub>3</sub>Mnと(b)Ni-20%Mn合金の Ni K-EXAFSをフーリエ変換して得たNi原子のまわりの動径分布 (縦線は第1、2、3、4最近接原子の位置)

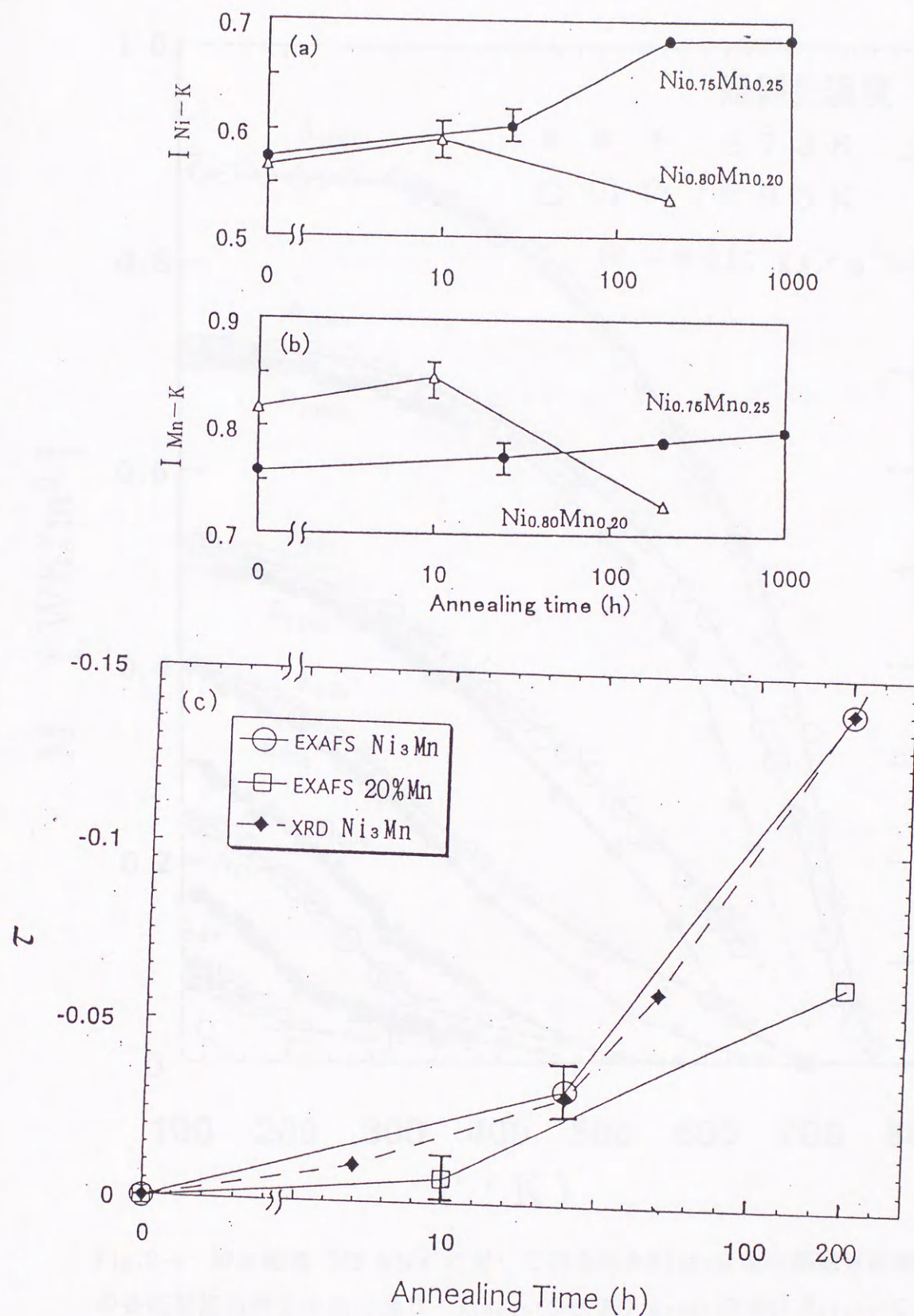


Fig.2-5. (a) Ni K-edgeと(b) Mn K-edgeにおける第1ピーク強度の熱処理時間依存性。(c)は2種類の合金に対して、(a),(b)をEq.(9)を用いて算出された $\tau$  (Pに対応)の熱処理時間依存性。XRDの $\tau$ はTable 1による。

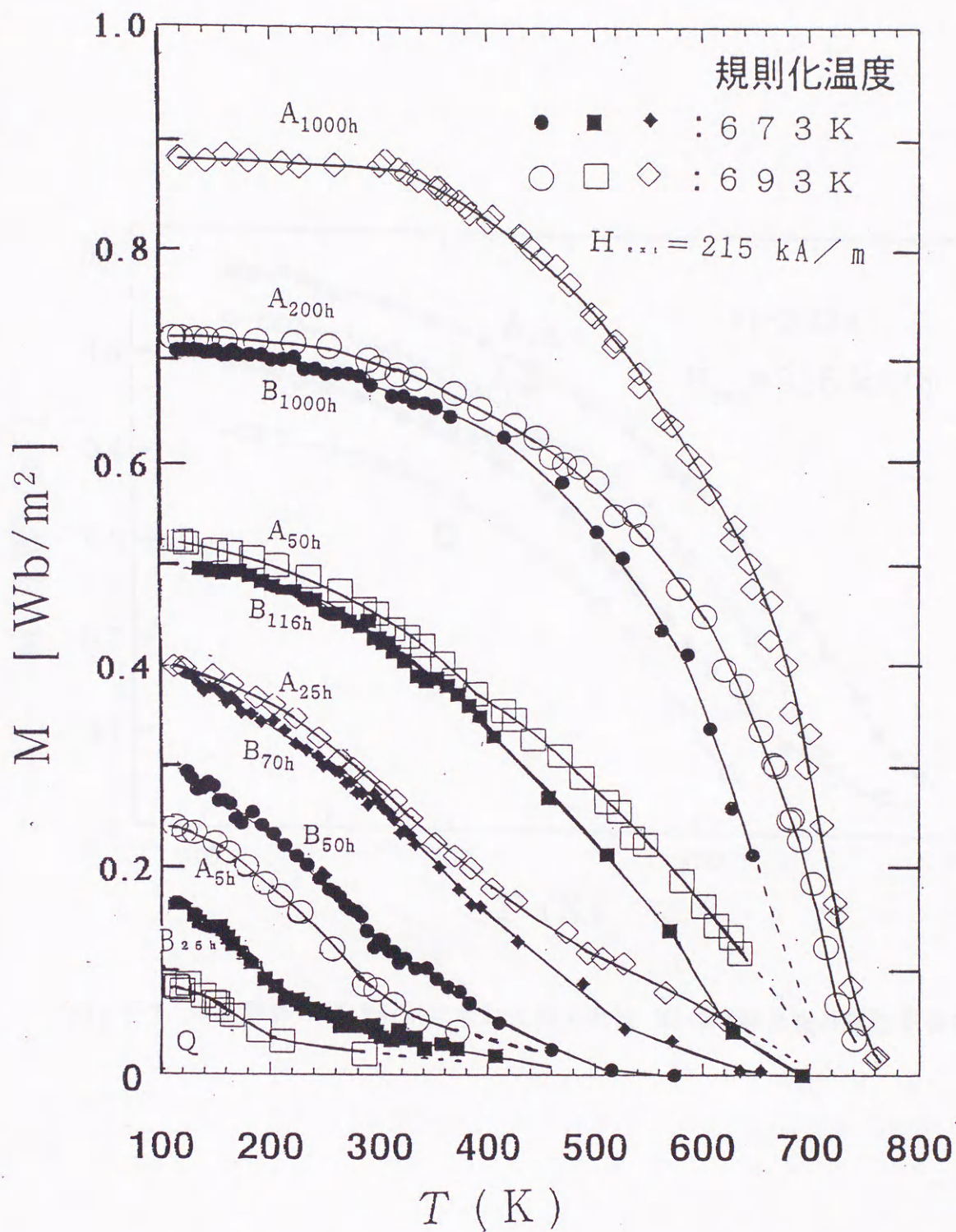


Fig.2-6. 印加磁場 215 kA/m に対して得られた $\text{Ni}_3\text{Mn}$ 合金の熱磁気曲線。各試料の長範囲規則度  $S$  は次の通り： $A_{1000h}$  ( $S=0.88$ ),  $A_{200h}$  ( $0.64$ ),  $B_{1000h}$  ( $0.72$ ),  $A_{50h}$  ( $0.44$ ),  $B_{116h}$  ( $0.52$ ),  $A_{25h}$  ( $0.29$ ),  $B_{70h}$  ( $0.39$ ),  $B_{50h}$  ( $0.26$ ),  $A_{5h}$  ( $0.13$ ),  $B_{25h}$  ( $0.15$ ),  $Q$  ( $0$ )。

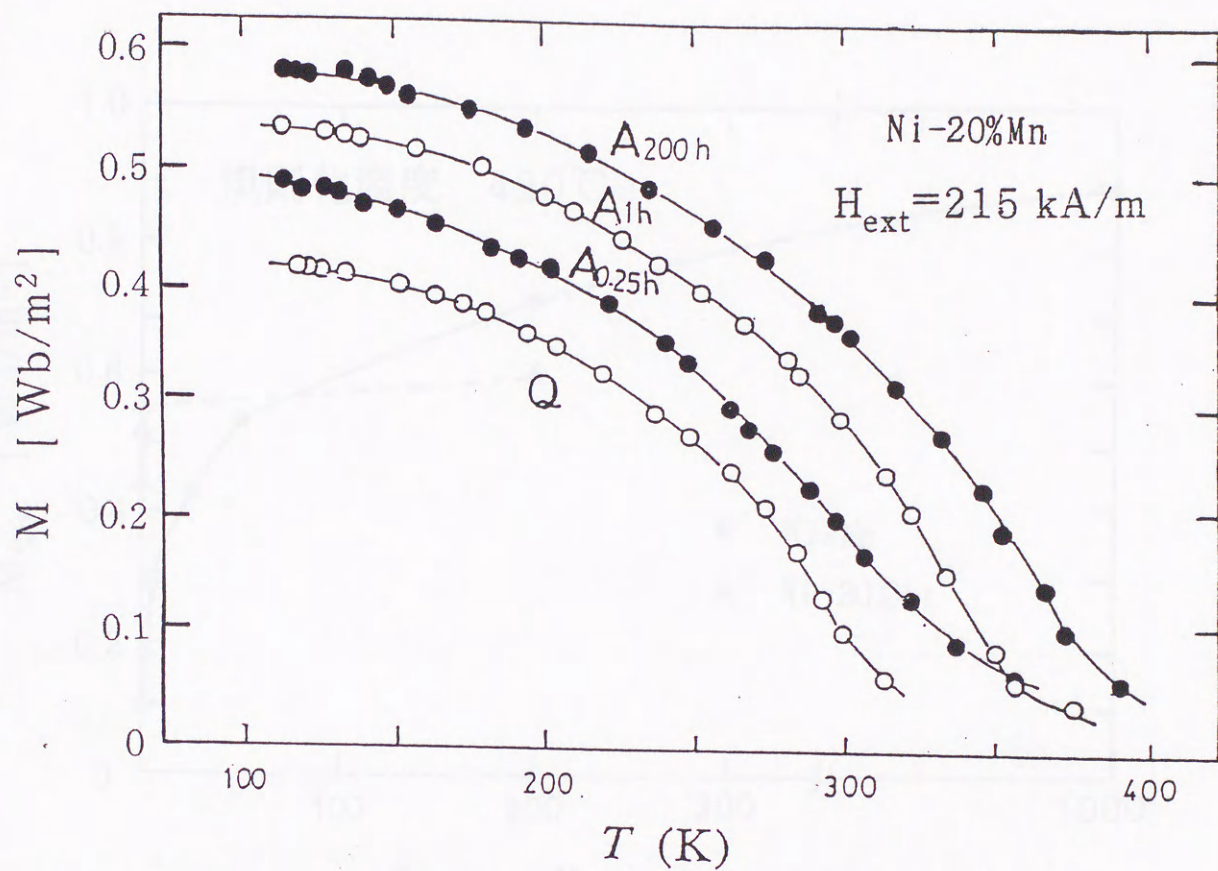


Fig.2-7. 印加磁場 215 kA/m に対して得られた Ni-20%Mn合金の熱磁気曲線。

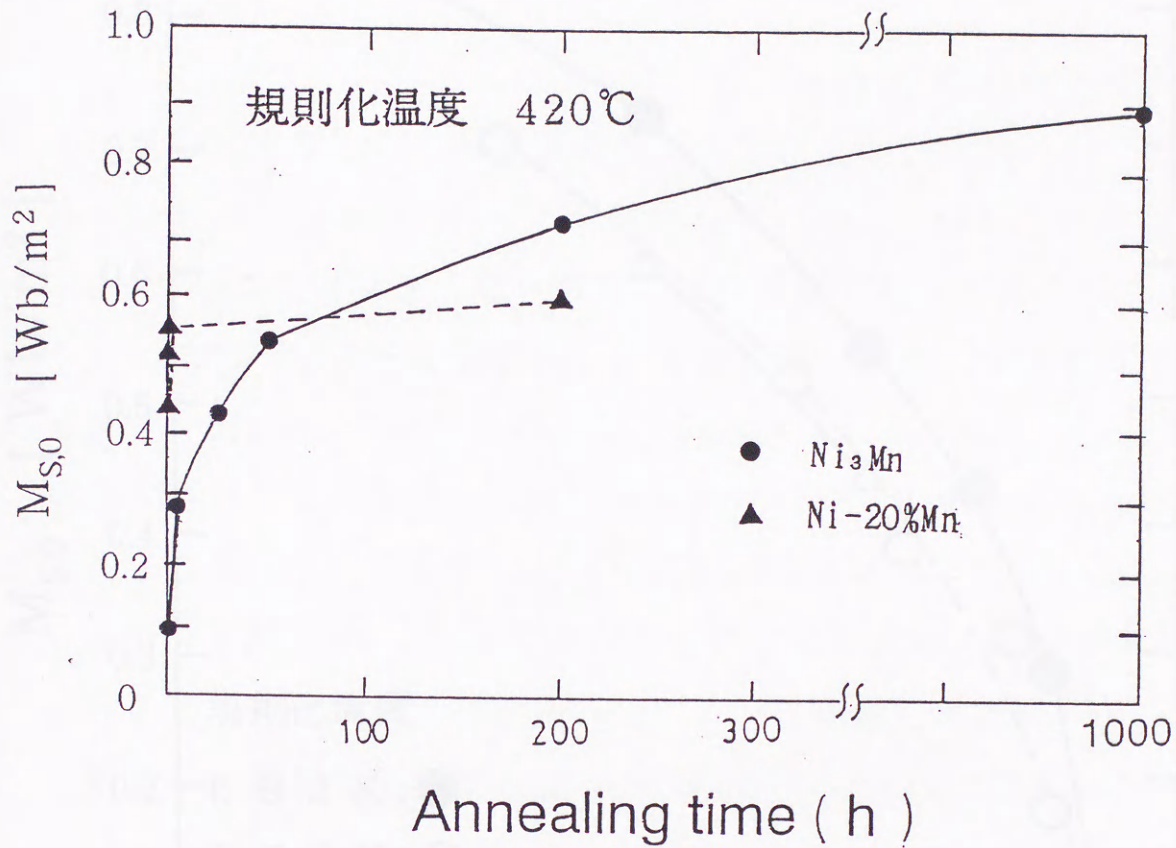


Fig.2-8. 693K で規則化されたNi<sub>3</sub>MnおよびNi-20%Mn合金の飽和磁化と熱処理時間の関係



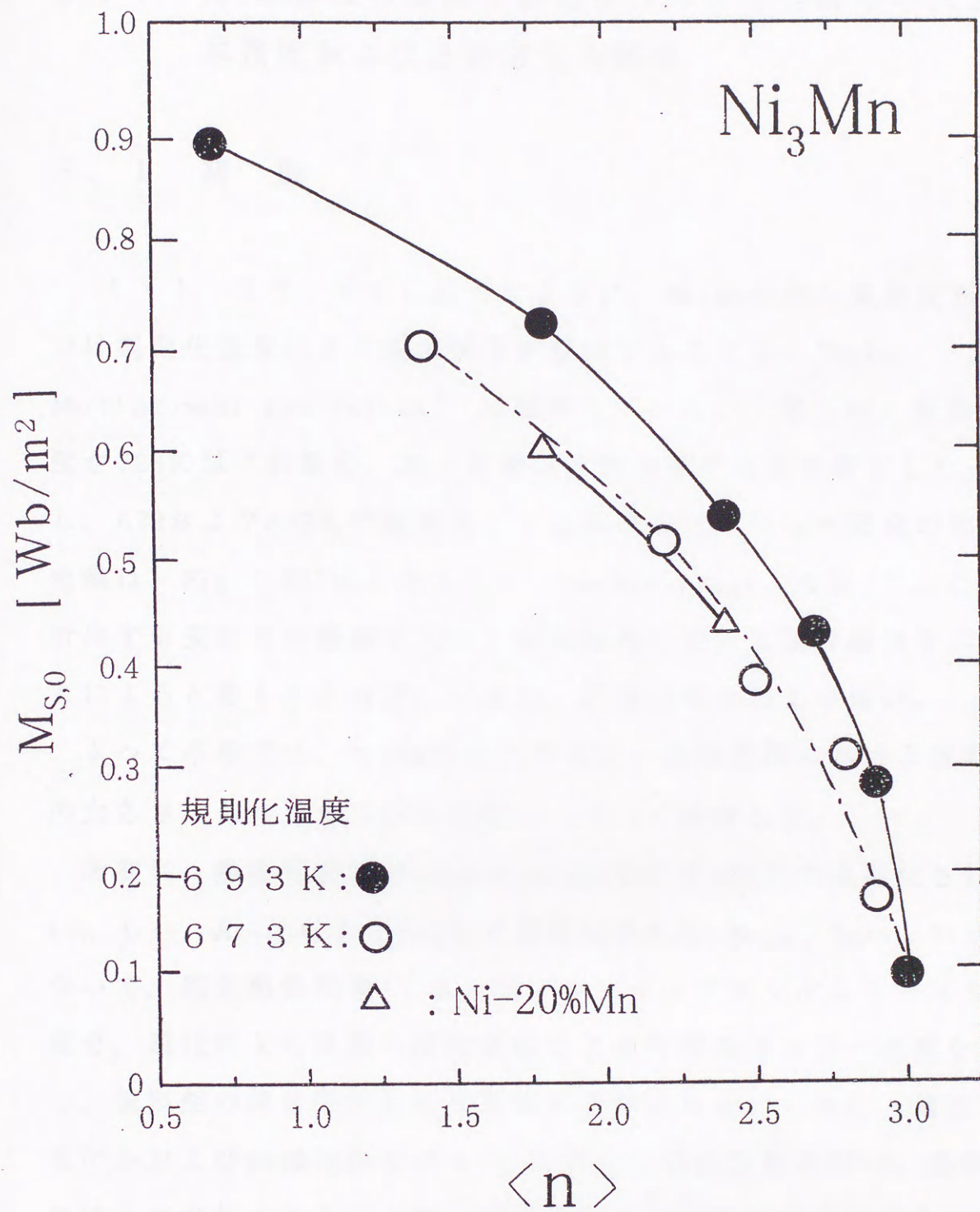


Fig.2-9.  $\text{Ni}_3\text{Mn}$ および  $\text{Ni-20\%Mn}$ 合金の0 Kにおける飽和磁化のMn原子の最近接 Mn原子平均数 $\langle n \rangle$ 依存性.

### 第3章 Ni<sub>3</sub>Mn合金の規則変態過程における規則相の大きさ、 体積比および自発磁化の解析

#### 3. 1 緒 論

1・1・1で、すでに述べたように、Ni<sub>3</sub>Mn合金の規則変態過程では規則化温度により組織構造が変化することを、Taoka<sup>(1)</sup>およびMarcinkowski and Poliak<sup>(2)</sup>は報告している。彼らは、規則化温度が723K以下の場合、均一な規則変態過程であると報告した。しかし、673および693Kで規則化した変態過程における本研究の熱磁気曲線は、Fig. 2-6に示したように、double-stageとなる<sup>(3)</sup>。これは、析出する規則相が微細なため、高温範囲において超常磁性を示すことによると考えられるが、いまだ、解明がなされていない。

よって本章では、Ni<sub>3</sub>Mn合金の不規則-規則変態における規則相の大きさ、体積比および自発磁化について検討した。

最初に、熱磁気曲線がdouble-stageを示す693Kで規則化されたA<sub>5h</sub>, A<sub>25h</sub>, A<sub>50h</sub> および673Kで規則化されたB<sub>50h</sub>, B<sub>70h</sub>, B<sub>116h</sub>について、磁気熱量効果<sup>(4)</sup>またはアロット・プロットよりキュリー温度を、磁化率Xの逆数-温度曲線Tより常磁性キュリー温度を決定し、規則相の超常磁性を示す温度範囲を求める。次に、超常磁性モデルおよび超強磁性モデル<sup>(5)</sup>を用いて磁化解析を行い、各試料における規則相の大きさ、数、体積比および規則相の自発磁化を解析した。

## 3・2 実験方法

### 3・2・1 磁気熱量効果の測定

磁気熱量効果の測定を、 $\text{Ni}_3\text{Mn}$ については、 $A_{5h}$ ,  $A_{25h}$ ,  $A_{50h}$ ,  $\text{Ni}-20\%\text{Mn}$ については、 $Q$ ,  $A_{0.25h}$ ,  $A_{1h}$ ,  $A_{200h}$ について行った。測定の温度範囲は173 - 400 K、最大印加磁場は  $509 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$  (6,36kOe)で、銅 - コンスタタン熱電対と短周期で高感度の d'Arsonval 型検流計を用い、1/250 Kの精度で行った。すなわち、断熱的なエネルギー変化をキャッチするために、ある温度で、3 - 4種類の強さの磁場を急激に印加したときに生じる試料温度の上昇を測定した。検出すべき温度変化が微小であるため、測定において試料の温度が1/10K以内に定まるのを待ってから磁場を印加した。その際、発生した起電力を検流計の振れとして検出した。この振れを、水の温度変化によって校正した。

### 3・2・2 超常磁性温度範囲の磁化測定

Fig. 2-6の熱磁気曲線がdouble-stageとなる試料に対して、超常磁性温度範囲を10Kの間隔で磁化測定を行なった。

$A_{5h}$ ,  $A_{25h}$ ,  $A_{50h}$ ,  $A_{1000h}$ については、磁気天秤法を用い、印加磁場は、153, 262, 374および525  $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ である。測定試料には、7-70 mgの小片を用いた。一方、 $B_{25h}$ ,  $B_{50h}$ ,  $B_{70h}$ ,  $B_{116h}$ に対する磁化測定は、振動試料型磁力計法を用い、磁場は+400  $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ から-400  $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ まで、連続に印加した。測定試料の形は、 $4 \times 4 \times 0.5 \text{ mm}^3$ の板状である。各試料の規則化条件および規則度は、Table 1および2のものと同じである。

### 3・3 キュリー温度の決定

#### 3・3・1 磁気熱量効果によるキュリー温度の決定

Ni<sub>3</sub>Mn合金 A<sub>25h</sub>および Ni-20%Mn 合金 Q, A<sub>200h</sub>の試料に対して、種々の強さの磁場を印加して得られた磁気熱量効果  $\Delta T$  と測定温度  $T$  との関係を、それぞれ、Fig. 3-1 および Fig. 3-2 に示す<sup>(4)</sup>。

磁場の急激な変化、すなわち断熱変化  $\Delta B$  に対応する試料の温度変化  $\Delta T$  を、熱力学的には、付録 B に示すように、

$$\Delta T = -(T/C_B)(\partial \sigma / \partial T)_B \Delta B \quad (3.1)$$

と表すことができる。ここで、 $\sigma$  は単位質量あたりの磁化、すなわち比磁化を表す。また、 $C_B$  は磁場  $B$  が印加されたときの比熱を表し、 $C_B > 0$  である。Eq. (3.1) で  $(\partial \sigma / \partial T)_B$  は磁場  $B$  を一定に保ったとき比磁化の温度勾配を意味する。この量は、対象としている試料については、Fig. 2-6 および Fig. 2-7 より、測定温度領域ではすべて負である。従って、 $\Delta B > 0$  に対して、 $\Delta T > 0$ 、すなわち温度上昇が生ずるはずである。実際に測定した結果、Fig. 3-1 および Fig. 3-2 に示すように  $\Delta T > 0$  となり、Eq. (3.1) の理論的予測と一致する。

また、Eq. (3.1) によれば、一定の  $\Delta B$  に対しては  $|(\partial \sigma / \partial T)_B|$  が最大になる温度において  $\Delta T$  が最大値を示すことになる。図に示すように、Ni<sub>3</sub>Mn合金 A<sub>25h</sub>では  $\sim 360\text{K}$  に、Ni-20%Mn 合金 Qでは  $\sim 293\text{K}$ 、A<sub>200h</sub>では  $\sim 360\text{K}$  の温度で  $\Delta T$  は  $\lambda$  現象的な明瞭な効果として現れ、いずれも強磁性キュリー温度付近であることが判る。更に、合金の組成と  $\lambda$  効果の大小の関係についてであるが、Fig. 3-1 および Fig. 3-2 を見ると、Ni-20%Mnの方がNi<sub>3</sub>Mnのものより  $\lambda$  効果が大きくなり、その形が突鋭になっている。これはNi<sub>3</sub>Mn合

金  $A_{25h}$  の熱磁気曲線の磁化  $M$  の変化は  $T_F$  付近でなだらかになるのに対して、Ni-20%Mn の 2 種類の熱磁気曲線は  $T_F$  付近で  $|\delta M_{s, T} / \delta T|$  がより大きいことによる。

強磁性体に関する Weiss の分子場モデルを磁気熱量効果に適用すると、磁場  $B$  として、 $B = B_0 + B_m$  を採用することになる。ここで、 $B_0$  は外部磁場、 $B_m = W\sigma$  は分子場係数を  $W$  としたときの分子場を表す。また、比磁化が  $\sigma$  のときの比熱を  $C_0$  とすれば、断熱変化の場合には、準静的過程についての、

$$C_0 \delta T = (B_0 + W\sigma) \delta \sigma \quad (3.2)$$

という熱力学的関係が成り立つ（付録 B 参照）。従って、 $W$  と  $C_0$  が共に温度と磁化に関係しないとすれば、有限の変化に対しては Eq. (3.2) を積分して、

$$\Delta T = (W / 2C_0) (\sigma_B^2 - \sigma_0^2) \quad (3.3)$$

の関係が得られる。ここで、 $\sigma_B$  と  $\sigma_0$  は、それぞれ、ある温度  $T$  において、磁場が存在する時と存在しない時の比磁化を表す。Eq. (3.3) を導くとき、外部磁場  $B_0$  は分子場  $W\sigma$  に比べて十分に小さいので無視している。

さて、Eq. (3.3) は、同一測定温度に対しては、磁気熱量効果による試料の温度上昇  $\Delta T$  が、比磁化  $\sigma$  の 2 乗に比例すべきことを表す。代表例として、Ni-20%Mn 合金  $A_{200h}$  の試料の場合に、種々の温度に対して得られた  $\Delta T$  と  $\sigma^2$  との関係を Fig. 3-3 に示す。この図は、高い磁化の領域において、すなわち、すべての磁区の磁化ベクトルが全体の磁化方向に平行であるときに、Eq. (3.3) の関係が成り立つことを示している。したがって、Fig. 3-3 の各曲線に示したよ

うに、高磁化領域の直線部分を  $\Delta T = 0$  まで外挿することによって得られる  $\sigma^2$  の数値が、温度  $T$  における自発磁化  $\sigma_0$  の 2 乗を表すと考えられる。このようにして求めた自発磁化の 2 乗と温度との関係を、 $\text{Ni}_3\text{Mn}$  の 3 種類および  $\text{Ni} \cdot 20\%\text{Mn}$  の 4 種類の試料について示したのが Figs. 3-4 および 3-5 である。この図の直線部分を温度軸つまり、 $\sigma_0^2 = 0$  まで外挿して得られた温度が、自発磁化の消滅する温度、すなわち、キュリー温度である。両図とも、 $\sigma_0^2$  と  $T$  との直線関係は良く保たれている。これらの直線を  $\sigma_0^2 = 0$  に外挿することにより、それぞれのキュリー温度  $T_F$  を求めた。得られた  $T_F$  を Table 4 にまとめた。

なお、Table 4 は、 $M_s^2 - T$  則より決定される  $T_F$  もまとめられている。磁気熱量効果より求められた数値は、 $\text{Ni}_3\text{Mn}$  合金  $A_{50h}$  のものを除き、良く一致する。 $M_s^2 - T$  則は、強磁性体の分子場理論により、 $T < T_F$  の温度範囲の  $T_F$  近傍では、自発磁化  $M_s$  は  $M_s \propto (1 - T/T_F)^{1/2}$  の温度依存性を持つ。 $M_s^2 - T$  曲線の直線部分を  $M_s^2 = 0$  の軸のみに外挿してキュリー温度を決めることができる。この方法で用いた  $M_s$  の数値は、 $M - H$  曲線の高磁場における直線部分を、 $H = 0$  に外挿して得られた  $M$  の値を採用した。

### 3・3・2 アロット・プロットによるキュリー温度の決定

693K で規則化された試料  $Q$ ,  $A_{5h}$ ,  $A_{25h}$ ,  $A_{50h}$ ,  $A_{200h}$ ,  $A_{1000h}$  キュリー温度は、アロット・プロットによる解析から、次のように求められた。例として、Fig. 3-6 に、 $A_{25h}$  に対して 330K から 470K の温度範囲で  $\sigma^2$  対  $H/\sigma$  のアロット・プロットを示す。 $\sigma$  は磁化の測定値で、単位質量あたりの磁化、すなわち、 $\sigma = M/\rho$  である。

$\rho$  は Ni<sub>3</sub>Mn 合金の密度を表す。この図から、 $T \geq 390\text{K}$  の温度範囲のアロット・プロットは直線になるが、 $T \leq 370\text{K}$  の温度範囲のアロット・プロットは直線とはならず、自発磁化を持つことが判る。 $\sigma^2$  を  $H/\sigma = 0$  に外挿して得られた  $A_{25h}$  の自発磁化  $\sigma_s$  と  $T$  の関係を Fig. 3-7(b) に示す。このようにして求められた  $\sigma_s$  を用いて、 $\sigma_s^2 - T$  の関係から、6つの状態の  $T_F$  が決められた。その数値は、それぞれ、 $\sim 180, 241, 393, 581, 712, 723\text{K}$  となり、規則化に伴い、急激に増加する。磁気熱量効果より求められた  $A_{5h}, A_{25h}, A_{50h}$  の  $T_F$  値、 $275, 402, 501\text{K}$  と比べると、 $A_{25h}$  については、ほぼ一致するが、 $A_{5h}$  では小さく、 $A_{50h}$  では大きく決まる。 $A_{50h}$  では Fig. 3-7(c) の  $\sigma_s - T$  曲線は  $500\text{K}$  付近に小さな折れがあり、 $T < T_F$  温度範囲からの  $\Delta T$  の解析により求めた  $T_F$  は、折れの温度を示していると考えられる。

673K で規則化された試料  $B_{25h}, B_{50h}, B_{70h}, B_{116h}$  の  $T_F$  も アロット・プロットより求められた。Fig. 3-8(a) は、 $B_{70h}$  に対する4種類の磁場を印加したときの磁化  $\sigma$  およびアロット・プロットより求めた自発磁化  $\sigma_s$  および  $T_F$  である。 $B_{70h}$  の  $T_F$  の値は  $348\text{K}$  と求まるが、 $B_{50h}, B_{116h}$  に対する  $T_F$  は、同様な方法により、 $259, 499\text{K}$  となる。しかし、 $B_{25h}$  の  $T_F$  は決定できなかった。

以上求めた  $T_F$  は、Table 4 にまとめて示してある。

### 3・3・3 キュリー温度の原子短範囲規則度依存性

3・3・1で求められたNi<sub>3</sub>MnおよびNi-20%Mn合金のキュリー温度 $T_F$ とMn原子の最近接Mn原子平均数 $\langle n \rangle$ との関係をFig. 3-9に示す<sup>(6)</sup>。この図から同じ $\langle n \rangle$ に対して、693Kで規則化されたNi<sub>3</sub>Mn合金の $T_F$ は、673Kで規則化されたものより高くなる。いずれの場合の $T_F$ も $\langle n \rangle$ の減少とともに増加し、Fig. 2-9に示した飽和磁化 $M_{s,0} - \langle n \rangle$ 曲線と同様に $\langle n \rangle$ に依存する。特に $\langle n \rangle$ が3.0から2.4へ減少すると共に、 $T_F$ は約180Kから580Kへ急激に増加する。このことは、次のように考えられる。

Ni<sub>3</sub>Mn系合金においては、 $|J_{ex}^{Mn-Mn}| > J_{ex}^{Ni-Mn} > J_{ex}^{Ni-Ni}$ のように3種類の原子対の交換積分は大きさが異なる<sup>(2)</sup>。故に $\langle n \rangle$ が3より減少を始めると、反強磁性結合を表す負の交換積分を持つMn-Mn対が減少する代わりに、高いキュリー温度を担うNi-Mn原子対が増加する。この2重の効果による。

一方、Ni-20%Mn合金におけるMn原子の最近接Mn原子平均数 $\langle n \rangle$ は、Qでは $\langle n \rangle \sim 2.4$ 個となる。200時間熱処理後は、2.2節のEXAFSの結果から<sup>(7)</sup>、 $\langle n \rangle \sim 1.8$ となり、Ni<sub>3</sub>Mnに比べて減少は小さい。キュリー温度はTable 4に示されているように、300Kから370Kまで増加するが、キュリー温度の $\langle n \rangle$ 依存性は長範囲規則格子を形成するNi<sub>3</sub>Mnに比べて低い。

$\langle n \rangle$ については、3・4・3節で再び考察する。



### 3・4 超常磁性モデルおよび超強磁性モデルによる解析

最初に、熱磁気曲線が明確に double-stage となる  $A_{5h}$ ,  $A_{25h}$ ,  $A_{50h}$  に対して、磁化解析を行う<sup>(8)</sup>。これに続いて、 $B_{50h}$ ,  $B_{70h}$ ,  $B_{116h}$  に対する解析結果を記述する。

#### 3・4・1 $A_{5h}$ , $A_{25h}$ , $A_{50h}$ に対する磁化解析

超常磁性の存在は、693Kで規則化した試料  $A_{5h}$ ,  $A_{25h}$ ,  $A_{50h}$  のデータをアロット・プロットによる解析を行って確かめられた。すなわち、 $A_{25h}$  の自発磁化  $\sigma_{s, T}$  および  $H_{ext} = 525 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$  のときの  $\sigma$  を Fig. 3-7(b) にプロットしたが、400~650K の広い温度範囲において、外部磁場に比例して磁化が増加する。また、 $A_{5h}$  と  $A_{50h}$  の  $\sigma_{s, T}$  も Fig. 3-7(a) と (c) に示したが、前者は 250K~500K、後者は 580K~700K の温度範囲で、 $A_{25h}$  の場合と同様に外部磁場に比例して磁化の増加が見られた。

Fig. 3-10 は  $A_{25h}$  における  $1/X - T$  の関係を示したものである。ここで、 $X$  は低磁場  $160 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$  のときの磁化率である。 $1/X - T$  は高温範囲で直線となり、キュリー・ワイスの法則が成り立つ。この直線を  $1/X = 0$  に外挿して得られる温度が常磁性キュリー温度  $\theta_p$  と呼ばれるが、 $A_{25h}$  では 645K である。したがって  $T > 645\text{K}$  の温度範囲は、正確に言えば、常磁性に強磁性粒子間に相互作用のない超常磁性が重なる。強磁性粒子内の  $T_F$  ( $\sim 723\text{K}$ ) 以上では常磁性だけとなるが、この曲線からは、両者の区別がつけ難いため、ここでは、便宜上、常磁性とする。

一方、 $1/X - T$  は  $T < \theta_p$  の温度範囲で直線からそれ、 $T_F < T <$

$\theta_p$  の約 250K 区間は、なだらかに湾曲する。この温度範囲は、外部磁場に比例して磁化が増加し、超常磁性に対応する。

$A_{5h}$  と  $A_{50h}$  に対する  $1/X - T$  曲線も同様な傾向を示し、常磁性キュリー温度は、それぞれ、550と710Kとなる。また、 $T_F < T < \theta_p$  間の  $1/X - T$  曲線は、 $A_{25h}$  のように湾曲し、超常磁性が現れている。

1・1・1では、723K以上の温度で規則化した場合、規則相が析出することについて述べた。これまで723K以下の温度で規則化された試料において規則相の析出は、いまだ観察はなされていないが<sup>(2)</sup>、上の事柄を考え併せると、微細な規則相からなる磁区が存在する可能性がある。したがって、超常磁性を非磁性マトリックスの中に強磁性微粒子が分散している系として、以下のように解析を行った。

### 3・4・1・1 超常磁性モデルによる解析

上述した系の磁性は超常磁性として知られており、非磁性の中で強磁性相が微粒子で析出するような場合に現れる。この磁性は、微粒子の体積が十分小さく、微粒子全体の磁気モーメント  $m$  が熱振動によって容易に方向を変えるため、外部磁場が存在しないと全体として磁化を示さないが、磁場を加えると、常磁性的に磁化する。ただし、超常磁性は常磁性よりも単位となる磁気モーメント（微粒子全体の磁気モーメント）が大きいため、比較的弱磁場でも容易に磁化して飽和に達することができる。

任意の温度  $T$  において印加した磁場  $H_{ext}$  のときに生ずる磁化  $M(H, T)$  は、各磁気クラスターの熱的挙動は互いに独立である場合、付録 C の (C-1), (C-2) 式の Langevin 関数、 $L(\alpha)$  で表される。故に、 $M(H, T)$  は  $H_{ext}/T$  を変数としてプロットすると、データが1つの曲線

(universal関数) に乗らなければならない。

Fig. 3-11は、4種類の磁場で測定した $A_{25h}$ の熱磁気曲線を解析して得られた $\sigma(H, T) - H_{ext}/T$ 曲線である。4種類の磁場による各 $\sigma(H, T) - H_{ext}/T$ 曲線は1つの曲線(universal関数)には乗らず、この超常磁性相を単純な超常磁性モデルで解析することは難しいことがわかる。

このような系に関して、強磁性微粒子間の相互作用として、分子場 $\omega\sigma$ を取り入れる方法である。この方法は、Goldfarb and Patton<sup>(9)</sup>がNi-Mn合金のスピンのグラス状態を773Kで2分間熱処理することにより出現した超常磁性を解析するために用いた。すなわち、この相互作用として分子場を考慮すると、有効磁場は $H_{eff} = H_{ext} + \omega\sigma$ と表される。この場合の分子場係数 $\omega$ は磁化率と温度の関係から次のように、見積もることが可能である。

Fig. 3-10に示すように、 $1/X - T$ 曲線の超常磁性に対応する温度範囲内( $T_F < T < \theta_p$ )の直線部分から、 $T$ 軸に外挿して得られる温度を超常磁性キュリー温度 $\theta$ とする<sup>(9)</sup>。このキュリー温度と分子場係数の関係を用いると、

$$\omega = \theta / X(T - \theta)$$

となり、 $\theta$ から $\omega$ を見積もることができる。 $A_{25h}$ における $\theta$ および $\omega$ は、それぞれ、438Kおよび $36.0 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ と求まる。また、 $A_{5h}$ に対する2つの数値は、393Kおよび $73.5 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ なるが、 $A_{50h}$ に対しては、超常磁性相の温度範囲で直線関係がなく、 $\theta$ は決めることはできなかった。

以上のように求めた $\omega$ の数値を付録CのEq. (C-3)に代入して得

た  $A_{5h}$  と  $A_{25h}$  に対する  $\sigma(H, T)$  と  $H_{eff}/T$  の関係を Fig. 3-12 に示す。また、図には、4種類の磁場に対して universal 関数が成り立つ温度範囲も示している。この図から、 $A_{5h}$  と  $A_{25h}$  に対しては、それぞれ、 $370 < T < 450K$  と  $500 < T < 550K$  の温度範囲で、強磁性クラスター間に相互作用のある超常磁性であることが判る。

更に、クラスターの粒径をほぼ等しいと仮定すると、付録Cの Eq. (C-8) より、クラスターの平均サイズ  $\langle m \rangle$  は

$$\langle m \rangle = 3 \kappa K_H / \sigma_c(T=0)$$

と求めることができる<sup>(5)</sup>。ここで、 $K_H$  は  $\sigma(H, T) - H_{eff}/T$  曲線の原点付近の傾きであり、 $\sigma_c(T=0)$  は 0 K におけるクラスター全体の磁化を表し、 $N$  を単位体積当たりのクラスター数とすると、 $N \langle m \rangle$  に等しい。なお、 $\sigma_c(T=0)$  の数値は、Fig. 3-12で、データに一致するように決められた Langevin 関数 (実線) を  $H_{eff}/T \rightarrow \infty$  に外挿することにより求めたが、 $A_{5h}$  および  $A_{25h}$  に対して、それぞれ、 $13.2$  および  $20.9 \times 4\pi \times 10^{-7} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$  ( $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ) となった。これより  $\langle m \rangle$  と  $N$  は、それぞれ、 $A_{5h}$  に対して  $120 \mu_B$  および  $10 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ 、 $A_{25h}$  に対しては  $197 \mu_B$  および  $9.7 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$  となった。これらの結果を Table 5 にまとめて示してある。

### 3・4・1・2 超強磁性モデルによる解析

超常磁性の解析は、上述したように、クラスター間の相互作用を取り入れた超常磁性モデルを用いると、 $A_{5h}$  と  $A_{25h}$  状態では、80K および 50K の狭い温度範囲において有効である。しかし、 $A_{50h}$  に対して超常磁性相の解析は不可能である。この原因として、次のことが考えられる。

この場合、強磁性クラスターはNi<sub>3</sub>Mn規則相と考えられる。693 Kの規則化温度で到達可能な規則度は1000 h 熱処理したA<sub>1000h</sub>状態のSは、2・2節で求めた0.88となるので、規則相内の規則度もこれに近いと考えられる。Fig. 3-12に示す解析の温度範囲は、Ni<sub>3</sub>Mn規則格子の場合、T<sub>F</sub>を723Kとすると、換算温度T/T<sub>F</sub>はA<sub>5h</sub>に対しては0.51~0.62、A<sub>25h</sub>では0.69~0.76、A<sub>50h</sub>では0.83~0.93となり、対応する規則相内の相対磁化m/m<sub>0</sub>は、Fig. 3-13に示すように、温度の上昇に伴って、それぞれ、0.96→0.89、0.84→0.77、0.67→0.46となり、減少することになる。ここでm<sub>0</sub>は、0 Kでの規則相の磁気モーメントである。このように、解析にはクラスター内の自発磁化の温度依存を考慮に入れなければならない。

温度Tでの規則相の磁気モーメントm(T)は、付録CのEq. (C-4)より

$$m(T) = m_0 \cdot b(T)$$

と表すことができる。b(T)はBrillouin関数である。

この場合の磁化は付録CのEq. (C-6)により表され、 $\sigma/b(T)$ は $b(T) \cdot H_{\text{eff}}/T$ のuniversal関数になることになる。この解析法は、Siratori et al<sup>(5)</sup>が急冷したLa-8%Fe合金の磁性の解析に用いたもので、超強磁性モデルと呼ばれている。

次に、A<sub>1000h</sub>の場合のb(T)関数を求める。全角運動量量子数Jの値に依存するBrillouin関数にWeissの分子場理論を適用すると、相対自発磁化M<sub>s, T</sub>/M<sub>s, 0</sub>と換算温度T/T<sub>F</sub>の関係は、強磁性体の相違に関係せず、Jのみに依存する<sup>(10)</sup>。これを対応状態の法則と呼ぶ。Fig. 3-13は、3・2節でA<sub>1000h</sub>状態に対して測定された熱

磁気曲線より  $M_{s,T}/M_{s,0}$  および  $T/T_F$  を求め、プロットしたものである。併せて、 $J = 1/2$  の理論曲線もプロットしてあるが、実験値は  $J = 1/2$  の理論曲線に良く一致する<sup>(3)</sup>。

ただし、 $A_{1000h}$  状態の  $M_{s,0}$  および  $T_F$  の値は、Table 3 中の  $0.896 \text{ Wb/m}^2$  および  $723 \text{ K}$  を、 $100-300 \text{ K}$  の温度範囲にける  $M$  は Fig. 2-6 の測定値を用いた。

Fig. 3-14は、超強磁性モデルを用いて  $A_{5h}$ ,  $A_{25h}$ ,  $A_{50h}$  状態の磁性を解析した結果をプロットしたものである。ここで  $b(T)$  は Fig. 3-13に示す  $J = 1/2$  の理論曲線を用いた。この図から  $A_{5h}$ ,  $A_{25h}$ ,  $A_{50h}$  状態において、それぞれ、 $370 \text{ K} < T < 570 \text{ K}$ 、 $500 \text{ K} < T < 630 \text{ K}$ 、 $600 \text{ K} < T < 670 \text{ K}$  の温度範囲で  $\sigma/b(T)$  は  $b(T) \cdot H_{eff}/T$  の universal 関数になることが判る。なお、図中の実線は Langevin 関数を示すが、高温では  $b(T)$  関数の影響が大きくなるので、その影響が小さい低温部分のデータに、よりフィットするように引かれている。この Langevin 関数を  $H_{eff}/T \rightarrow \infty$  に外挿して求めた  $\sigma_c(T=0)$  の値は  $A_{5h}$ ,  $A_{25h}$ ,  $A_{50h}$  状態に対して、それぞれ、 $12.3$ 、 $17.0$ 、 $34.8 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$  となるが、この数値は Fig. 2-6 中、各状態の超常磁性相の磁化を  $T = 0$  に外挿して得た磁化の強さにはほぼ等しくなる。ただし、Fig. 2-6の  $M$  の単位は  $\text{Wb/m}^2 (=T)$  である。

$A_{50h}$  に対しては、 $1/X-T$  曲線より超常磁性キュリー温度  $\theta$  を決めることが困難であったため、分子場係数  $\omega$  の数値は、universal 関数が最も良く一致するように決められた。その数値は、 $9.6 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  となるが、 $A_{5h}$  と  $A_{25h}$  のものと同じ桁数となり、妥当であると考えられる。

Fig. 3-14では、 $b(T)$  を考慮しなかった Fig. 3-12よりも更に高

温部分まで、 $\sigma / b(T)$ は $b(T) \cdot H_{eff} / T$ に対して universal 関数を保持することが判る。このことから、 $Ni_3Mn$ 強磁性クラスターのように、解析する温度範囲がクラスター内の自発磁化の持つキュリー温度に近い場合には、超強磁性モデルがより有効であることがわかる。

### 3・4・1・3 規則相の平均磁気モーメント $\langle m \rangle$ および

#### 単位体積当たりの数 $N$

超常磁性モデルの場合と同様な方法で、超強磁性モデルによる解析結果から、クラスターの平均磁気モーメント $\langle m \rangle$ および単位体積当たりのクラスター数 $N$ を求めると、 $A_{5h}$ ,  $A_{2.5h}$ ,  $A_{5.0h}$  にたいして $\langle m \rangle$ の値は、それぞれ、230, 700,  $1890 \mu_B$ となり、また、 $N$ の値は、 $\sigma_c = N \langle m \rangle$ より、それぞれ、3.8, 1.7,  $1.3 \times 10^{25} m^{-3}$ と求まる。これらの結果をTable 5にまとめたが、超常磁性モデルで求めた結果とほぼ同程度となる。更に、これらの強磁性クラスターが、規則度 $S = 0.88$ の $Ni_3Mn$ から成るとすると、Table 3より1原子当たりの平均磁気モーメント $P$ は $0.87 \mu_B$ なので、 $A_{5h}$  ( $S = 0.13$ ),  $A_{2.5h}$  ( $0.29$ ),  $A_{5.0h}$  ( $0.44$ ) 状態において規則相を形成する原子数は、平均で260, 800, 2170個となる。このように規則相のサイズは長範囲規則度と共に増加する。特に、 $0.29 < S < 0.44$ の範囲で急激に大きくなることが判る。これとは反対に、 $N$ の値は、 $S$ と共に減少する。特に、 $0.13 < S < 0.29$ の規則過程で $N$ が半減することから、693Kで5 h 熱処理後形成された規則格子の核は、更に熱処理を施し規則化が進むと、お互いが連結して規則相を成長させると考えられる。

### 3・4・1・4 規則相の大きさ $L$

693Kで1000h熱処理した $A_{1000h}$ 状態の格子定数はX線回折より3.586Åとなるので、 $4.611 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ の単位格子内に4原子が含まれる。これより260,800,2170個の原子団は、規則相の形が立方体であると仮定すると、1辺Lの長さは1.4( $A_{5h}$ )、2.1( $A_{25h}$ )、2.9( $A_{50h}$ ) nmに相当する。長範囲規則度と規則相のサイズLの関係をFig. 3-15に示す。同図のSに対するNの関係から、Nは $0.13 < S < 0.29$ の範囲で急激に減少することは、ナノサイズの強磁性微粒子が規則化で成長しながら、互いに交換力で磁気結合を行い、規則相を大きくしていると考えられる。

### 3・4・1・5 規則相の体積比 $\epsilon$ および磁区内の自発磁化

単位体積中、規則相の体積比 $\epsilon$ は $L^3 N$ に等しくなる。超強磁性モデルを用いて算出されたLとNの数値から求めた $\epsilon$ は、 $A_{5h}$ では0.11、 $A_{25h}$ では0.16、 $A_{50h}$ では0.32となる。また、超常磁性モデルからの数値を用いると、 $A_{5h}$ では0.13、 $A_{25h}$ では0.21となり、両モデル共に同程度になる。超強磁性モデルより算出された $\epsilon$ と長範囲規則度との関係をFig. 3-15とTable 4にまとめた。この図から、規則相の原子数が800から2170個に増加するのに伴い、規則相が試料全体を占める体積比も急激に増加する。更に、規則相が0.32以上の割合になると、 $T > T_F$ 以上の温度範囲に超常磁性はなくなり、強磁性だけとなる。

Paoletti et. al<sup>(11)</sup>によると、測定された全体の規則度Sと規則相の規則度 $S_d$ を用いると規則相の体積比は、 $\epsilon = S^2 / S_d^2$ と導ける。 $S_d = 0.88$ として上式を用いると3つの状態、 $A_{5h}$ 、 $A_{25h}$ 、 $A_{50h}$ において $\epsilon$ は、それぞれ、0.02、0.11、0.25となる。これらの値は $A_{5h}$ を除いて $L^3 N$ から求めた体積比と同程度となる。 $A_{5h}$ 状態において両者の $\epsilon$ が大きく食い違う原因は、規則格子スペクトルの積



分強度を求める際に誤差が入り易く、 $S$ が不確実なことによると考  
える。

更に、規則化された磁区の自発磁化 $\sigma_d$ は $\sigma_c(T=0)/\epsilon$ と等し  
くなる筈である。超強磁性モデルによる解析結果から求められた  
 $\sigma_c(T=0)$ および $L^3N$ の数値を上式の式に代入すると、 $A_{5h}$ 、 $A_{25h}$ 、 $A_{50h}$   
状態に対して、それぞれ、109, 106,  $109 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ とな  
り、規則化温度693Kで1000h熱処理後の飽和磁化  $106 \times 10^{-6} \text{ Wb}$   
 $\cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ と一致する。しかし、Fig 1-2(b)に示したように、Pierc  
y and Mrgan<sup>(1,2)</sup>により $\text{Ni}_3\text{Mn}$ 合金を823Kに16h, 763Kに250h,  
693Kに260h, 673Kに260h保持後得られた規則状態の飽和磁化  
 $129 \times 10^{-7} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ に比べると83%にとどまる。

### 3・4・2 $B_{50h}$ , $B_{70h}$ , $B_{116h}$ に対する磁化解析

Fig. 2-6に示した673Kで規則化した試料 $B_{25h}$ 、 $B_{50h}$ ,  $B_{70h}$ ,  $B_{116h}$   
の熱磁気曲線も、 $T_F$ 以上の広い高温範囲で磁化はなだらかに減少し、  
double-stageとなっている。 $B_{50h}$ ,  $B_{70h}$ ,  $B_{116h}$ の $T_F$ は、3・3・  
2でアロット・プロットより決定され、259, 348, 499Kである。

ここでは、超常磁性の有無を調べるために、 $1/X - T$ 曲線より  
常磁性キュリー温度 $\theta_p$ を求める。

Fig. 3-8(b)は、 $B_{70h}$ に対する印加磁場 40 kA/mのときの $1/X - T$   
曲線である。この曲線は、600K以上の高温範囲で直線となり、  
キュリー・ワイスの法則が成り立つ。この直線を $1/X = 0$ に外挿  
したときの温度が常磁性キュリー温度 $\theta_p$ となり、この場合、 $\theta_p =$

594Kと求められる。 $B_{50h}$ ,  $B_{116h}$ に対して、同様な方法で求めた  $\theta_p$ は、482, 643Kとなる。このように、 $B_{50h}$ ,  $B_{70h}$ ,  $B_{116h}$ における超常磁性は、それぞれ、 $259K < T < 482K$ ,  $348K < T < 594K$ ,  $499K < T < 643K$ において生じる。

### 3・4・2・1 超常磁性の磁化解析

以上の結果を踏まえて、673Kで規則化した $B_{50h}$ ,  $B_{70h}$ ,  $B_{116h}$ における超常磁性を、3・4・1・2 および3・4・1・3 に記述した、2種類のモデルを用いて解析を行った。

最初に、上の3種類の試料に対して、40, 80, 240, 400 kA/mの磁場を印加したときの熱磁気曲線から、 $\sigma(H, T) - H_{ext}/T$  曲線をプロットしたが、4つの曲線は1つの曲線には乗らず、これらの超常磁性を単純な超常磁性モデルでは解析できないと判断した。

したがって、クラスター (=規則相) 間の相互作用として分子場  $\omega\sigma$  を取り入れた。分子場係数  $\omega$  は、3・4・1・2 で述べた方法を用い、 $B_{70h}$ に対しては、Fig. 3-8(b)に示す  $\theta = 374K$  より求めると、 $15.7 \times 10^4 \text{ kg m}^{-3}$  となる。なお、同様な方法で、 $B_{50h}$ ,  $B_{116h}$ に対して求めた  $\omega$  の数値は、16.8 および  $6.9 \times 10^4 \text{ kg m}^{-3}$  となる。Fig. 3-16(a)は、 $H_{eff} = H_{ext} + \omega\sigma$  を取り入れた $B_{70h}$ の  $\sigma(H, T)$  と  $H_{eff}/T$  の関係を示す。この図から、 $B_{70h}$ に対しては、 $493K < T < 573K$  の温度範囲で、4種類の磁場に対する磁化は1つの曲線に乗り、universal関数が成り立つ。なお、強磁性クラスター間の相互作用、 $\omega\sigma$  を取り入れたこのような関係は、 $B_{50h}$ に対しては、 $393K < T < 474K$  で成り立つが、 $B_{116h}$ に対しては成り立たない。

したがって、 $B_{116h}$ に対しては3・4・1・3 で述べた超強磁性

モデルを用いて解析を行う。この場合、規則相内の自発磁化の温度依存性を表す Brillouin  $b(T)$  は  $J = 1/2$  を用いる。規則相内のキュリー温度は、Taoka<sup>(13)</sup> が 673K で  $S \sim 1$  まで規則化した状態で得られた  $T_F = 761K$  を用いた。得られた結果を Fig. 3-16(b) に示すが、 $\sigma(H, T) / b(T)$  と  $b(T) \cdot H_{eff} / T$  は 1 つの曲線となる。

3・4・2・2 規則相の平均磁気モーメント  $\langle m \rangle$  および

単位体積当たりの数  $N$

Fig. 3-16 の  $B_{50h}$ ,  $B_{70h}$ ,  $B_{116h}$  に対する曲線の  $K_H$  を Eq. (C-8) に代入することにより、 $\langle m \rangle$  を求める。ここで用いる  $\sigma_c(T=0)$  の値は、3・4・1 の場合と同じく、Fig. 3-16 で、データと一致するように決められた Langevin 関数  $L(\alpha)$  を  $H_{eff} / T \rightarrow \infty$  に外挿することにより求めた。 $B_{50h}$ ,  $B_{70h}$ ,  $B_{116h}$  の  $\sigma_c(T=0)$  の値は、それぞれ、19、23、 $28 \times 4\pi \times 10^{-7} \text{Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$  である。これより求めた  $\langle m \rangle$  および  $N$  は、それぞれ、4.7、5.7、 $18 \times 10^2 \mu_B$  および 3.7、3.5、 $1.4 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$  となり、それらを Table 5 にまとめて示してある。

3・4・2・3 規則相のサイズ  $L$ 、体積比  $\epsilon$  および

規則相の自発磁化  $\sigma_d$ 。

$\text{Ni}_3\text{Mn}$  合金を 673K で規則化した場合、Fig. 1-4 から判るように、到達長範囲規則度  $S$  は約 1 になることがわかる。また、673K で 116h 熱処理した  $B_{116h}$  の  $\sigma(H, T) / b(T) - b(T) \cdot H_{eff} / T$  曲線は、Fig. 3-16(b) に示すように、磁区内の  $T_F$  を  $S = \sim 1$  のときの 761K<sup>(13)</sup> を用いることで 1 つの曲線に乗ることができる。以上の結果を踏まえて、規則化温度 673K で形成された磁区内の 1 原子あたりの平均磁気モーメントは、 $S = 1$  の状態の  $1 \mu_B$  を用いる。これより  $B_{50h}$ ,  $B_{70h}$ ,  $B_{116h}$  における規則相は、約 470、570、1800 の原子から構

成され、1辺Lの立方体から成ると仮定すると、Lは、それぞれ、1.7、1.8、2.7 nmの大きさとなる。また規則相の体積比 $\epsilon$ は $N L^3$ に等しいので、各数値を代入すると、 $B_{50h}$ 、 $B_{70h}$ 、 $B_{116h}$ に対する $\epsilon$ は、それぞれ、0.2、0.23、0.29と求まる。

次に、規則相から成る磁区内の自発磁化 $\sigma_{d0}$ は、 $\sigma_{d0} = \sigma_c(T=0) / \epsilon$ を満足するので、この関係式より、 $B_{50h}$ 、 $B_{70h}$ 、 $B_{116h}$ の $\sigma_{d0}$ は、それぞれ、119、126、 $122 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ と求まる。これらの値は、 $A_{1000h}(S=0.88)$ の0 Kにおける飽和磁化、 $106 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ より大きく、 $S \sim 1$ における測定値<sup>(13)</sup>  $129 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ に近い結果となることがわかる。

673Kで規則化された変態過程で析出した規則相のL、Nおよび $\epsilon$ とSの相関関係もFig. 3-15にプロットした。693Kで規則化した場合と比較すると、Sに対してLおよび $\epsilon$ は同傾向となる。しかし、Nは、693Kで規則化した場合、 $0.13 \leq S \leq 0.29$ の範囲で急激に減少するのに対して、673Kの場合は、 $0.39 \leq S \leq 0.52$ の範囲で減少している。両者を比較すると、693Kでは規則化の初期から規則相の成長することが判る。

### 3・4・3 規則相より見積もられるMn原子の

#### 最近接Mn原子平均数 $\langle n \rangle$

3・4・1・5および3・4・2・3から、693Kおよび673Kで規則化した変態過程で析出する規則相の自発磁化は、それぞれ、約 $108 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ および約 $122 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ となり、規則相内の規則度 $S_d$ は約0.88および約1に相当する。第2章のEqs. (2-5), (2-7), (2-8)を用いると、 $S_d = 0.88$ および1では、 $\langle n$

$\langle n \rangle = 0.7$ および0に対応する。

したがって、693Kの規則変態過程では、 $\langle n \rangle = 0.7$ の規則相がTable 5で示すような体積比で、 $\langle n \rangle = 3$ の不規則相中に、析出していることになる。これを試料全体に平均すると、 $A_{5h}$ ,  $A_{25h}$ ,  $A_{50h}$ ,  $A_{200h}$ ,  $A_{1000h}$ に対して、それぞれ、2.95、2.75、2.42、1.79、0.7となり、Table 2のSより算出された $\langle n \rangle$ 値、2.9、2.7、2.4、1.8、0.7と同じ結果となる。

673Kで規則化した $B_{50h}$ ,  $B_{70h}$ ,  $B_{116h}$ ,  $B_{1000h}$ の場合は、 $\langle n \rangle = 0$ の規則相がTable 5で示すような体積比で、 $\langle n \rangle = 3$ の不規則相中に析出すると考えられる。したがって、上記の各試料の平均値は、それぞれ、2.80、2.54、2.19、1.44となり、やはり、Table 2の $\langle n \rangle$ と同じとなる。

以上の結果から、規則変態過程における0Kの飽和磁化およびキュリー温度は、析出する規則相の体積増加に伴う $\langle n \rangle$ の減少に依存して、Fig. 2-9およびFig. 3-9のように増加することがわかる。

### 3・5 小 括

Ni<sub>3</sub>Mn 合金の規則変態過程において、熱磁気曲線が double-stage となる 693K および 673K で規則化した試料 A<sub>5h</sub>, A<sub>25h</sub>, A<sub>50h</sub> および B<sub>50h</sub>, B<sub>70h</sub>, B<sub>116h</sub> について、磁気熱量効果およびアロット・プロットの 2 方法を用いて T<sub>F</sub> を決定し、1/X-T 曲線の高温範囲の直線部分を外挿することにより常磁性キュリー温度  $\theta_0$  を求め、本章試料には超常磁性を示す温度範囲が存在することを明らかにした。さらに、これらの超常磁性を超常磁性モデルおよび超強磁性モデルを用いて解析を行い、変態過程における非磁性の不規則相マトリックス中に分散している規則相の大きさ、数、体積比および規則相の自発磁化を算出した。その結果、次の通りである。

- 1) 各規則相の平均の大きさは、約 1~27 nm<sup>3</sup> となり、規則度 S と共に大きくなる。
- 2) 規則相の数は、約  $1 \sim 4 \times 10^{25} / \text{m}^3$  となり、規則度 S と共に減少する。
- 3) 規則相の自発磁化は、693K で規則化した場合、約  $107 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$  となり、 $S_{d_0} = 0.88$  に対応する。一方、673K の場合は、約  $122 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$  となり、 $S_{d_0}$  が 1 に近いことがわかる。

以上の結果より、規則化の初期に生成した規則相は、規則化の進行とともに成長して、T<sub>F</sub> を上昇し、超常磁性を消失していくと考えられる。

## 参 考 文 献

- 1) T. Taoka: J. phys. Soc. Jpn. , 11(1956), 537.
- 2) M J. Marcinkowski and R. M Poliak: Phil. Mag. , 8(1963), 1023.
- 3) T. Okazaki: Jpn. J. Appl. Phys. , 34(1995), 1537.
- 4) T. Okazaki, R. Miyasawa and S. Takami: Mater. Trans., JIM 34(1993), 1.
- 5) K. Siratori, E. Kita, S. Kondo and H. Ino: J. Phys. Condens. Matter, 6(1994), 9393, 9405.
- 6) 岡崎禎子、宮永崇史、對馬正人、近藤祐治、中畑昌樹、遊座正之、中村直司: 日本応用磁気学会誌、21(1997), 1138.
- 7) N. Nakahata, M. Yuza, Y. Kondo, T. Miyayama and T. Okazaki: J. de Physique 4(France), 7(1997), C2-1185.
- 8) T. Okazaki and Y. Kondo: Mater. Trans. JIM , 39(1998), 231.
- 9) R. B. Goldfarb and C. E. Patton: Phys. Rev. B, 24(1981), 24.
- 10) 近角聡信: 「強磁性の物理」上、p 127.
- 11) A. Paoletti, F. P. Ricci and L. Passari: J. Appl. Phys. , 37(1966), 3236.
- 12) G. R. Piercy and E. Morgan: Can. J. Phys. , 31(1953), 529.
- 13) T. Taoka and T. Ohtsuka: J. Phys. Soc. Jpn. : 9(1954), 723.

Table 4. Ni<sub>3</sub>MnおよびNi-20%Mn合金のキュリー温度 T<sub>F</sub>

Ni<sub>3</sub>Mn合金

試料名	T <sub>F</sub> [K]	T <sub>F</sub> [K]( $\Delta T$ より)
A <sub>1000h</sub>	723 <sup>(1)</sup>	
A <sub>200h</sub>	712 <sup>(1)</sup>	
A <sub>50h</sub>	581 <sup>(1)</sup>	501
A <sub>25h</sub>	393 <sup>(1)</sup>	402
A <sub>5h</sub>	241 <sup>(1)</sup>	275
Q	180 <sup>(1)</sup>	
B <sub>1000h</sub>	657 <sup>(2)</sup>	
B <sub>116h</sub>	499 <sup>(1)</sup>	
B <sub>70h</sub>	348 <sup>(1)</sup>	
B <sub>50h</sub>	259 <sup>(1)</sup>	

Ni-20%Mn合金

試料名	T <sub>F</sub> [K]	T <sub>F</sub> [K]( $\Delta T$ より)
A <sub>200h</sub>	371 <sup>(2)</sup>	366
A <sub>1h</sub>	341 <sup>(2)</sup>	340
A <sub>0.25h</sub>	323 <sup>(2)</sup>	320
Q	305 <sup>(2)</sup>	300

(1) はアロット・プロットより

(2) はMs<sup>2</sup>-T則より



Table 5. 熱処置時間(  $t$  ), 試料全体(規則相)の長範囲規則度  $S$  (  $S_{do}$  )、  
 キュリー温度(  $T_F$  )、常磁性キュリー温度(  $\theta_p$  )、規則相による 0 K の自発磁  
 化(  $\sigma_c(T=0)$  ), 規則相のサイズ  $\langle m \rangle$  と  $L$ 、規則相の数  $N$ 、規則相の体積率(  $N$   
 $L^3$  と  $S^2/S_{do}^2$  )

規則化温度	673 K			693 K			
$t$ [ h ]	50	70	116	5	25	50	
$S$	0.26	0.39	0.52	0.13	0.29	0.44	
$T_F$ [ K ]	259	348	499	241	393	581	
$\theta_p$ [ K ]	482	594	643	550	650	710	
$\sigma_c(T=0)$ [ $\times 10^{-6} \text{Wb.m.kg}^{-1}$ ]	( 24 )	( 29 )	35	12 ( 16 )	17 ( 26 )	35	
$\langle m \rangle$ [ $\times 10^2 \mu_B$ ]	( 4.7 )	( 5.7 )	18	2.3 ( 1.2 )	7.0 ( 2.0 )	19	
$L$ [ nm ]	( 1.7 )	( 1.8 )	2.7	1.4 ( 1.1 )	2.1 ( 1.3 )	2.9	
$N$ [ $\times 10^{25} \text{m}^{-3}$ ]	( 3.7 )	( 3.5 )	1.4	3.8 ( 10 )	1.7 ( 9.7 )	1.3	
体積比	$N L^3$	( 0.2 )	( 0.23 )	0.29	0.1 ( 0.13 )	0.16 ( 0.21 )	0.32
比	$S^2/S_{do}^2$	0.1	0.15	0.27	0.02	0.11	0.25

( )は超常磁性モデルより

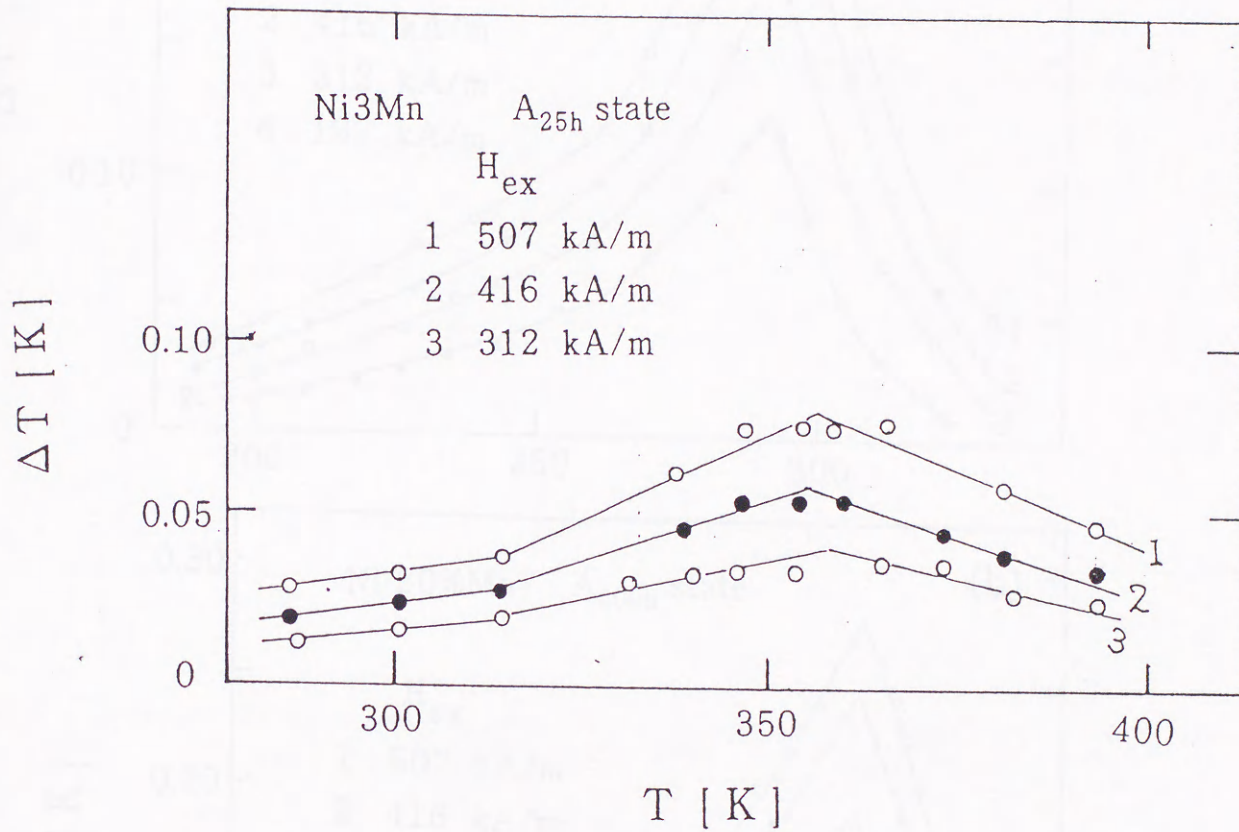


Fig.3-1. Ni<sub>3</sub>Mn合金 A<sub>25h</sub>状態における磁気熱量効果の温度依存性。1,2,3の曲線は、それぞれ、312,416,507 kA/m の磁場を印加した場合に対応

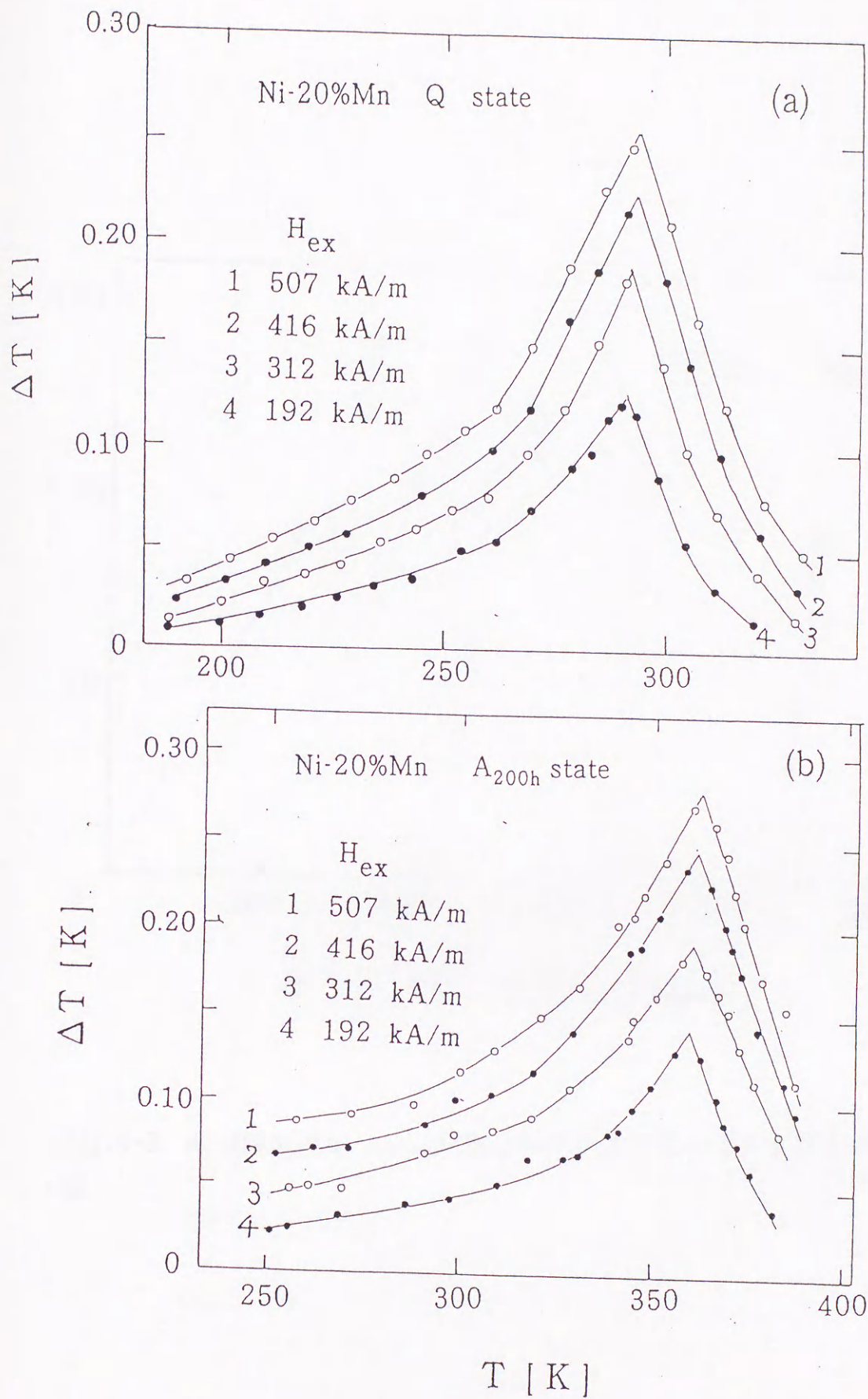


Fig.3-2. Ni-20%Mn合金 Q(a)および $A_{200h}$ (b)状態における磁気熱量効果の温度依存性。1,2,3,4は、それぞれ、192, 312, 416, 507 kA/mの印加磁場に対応。

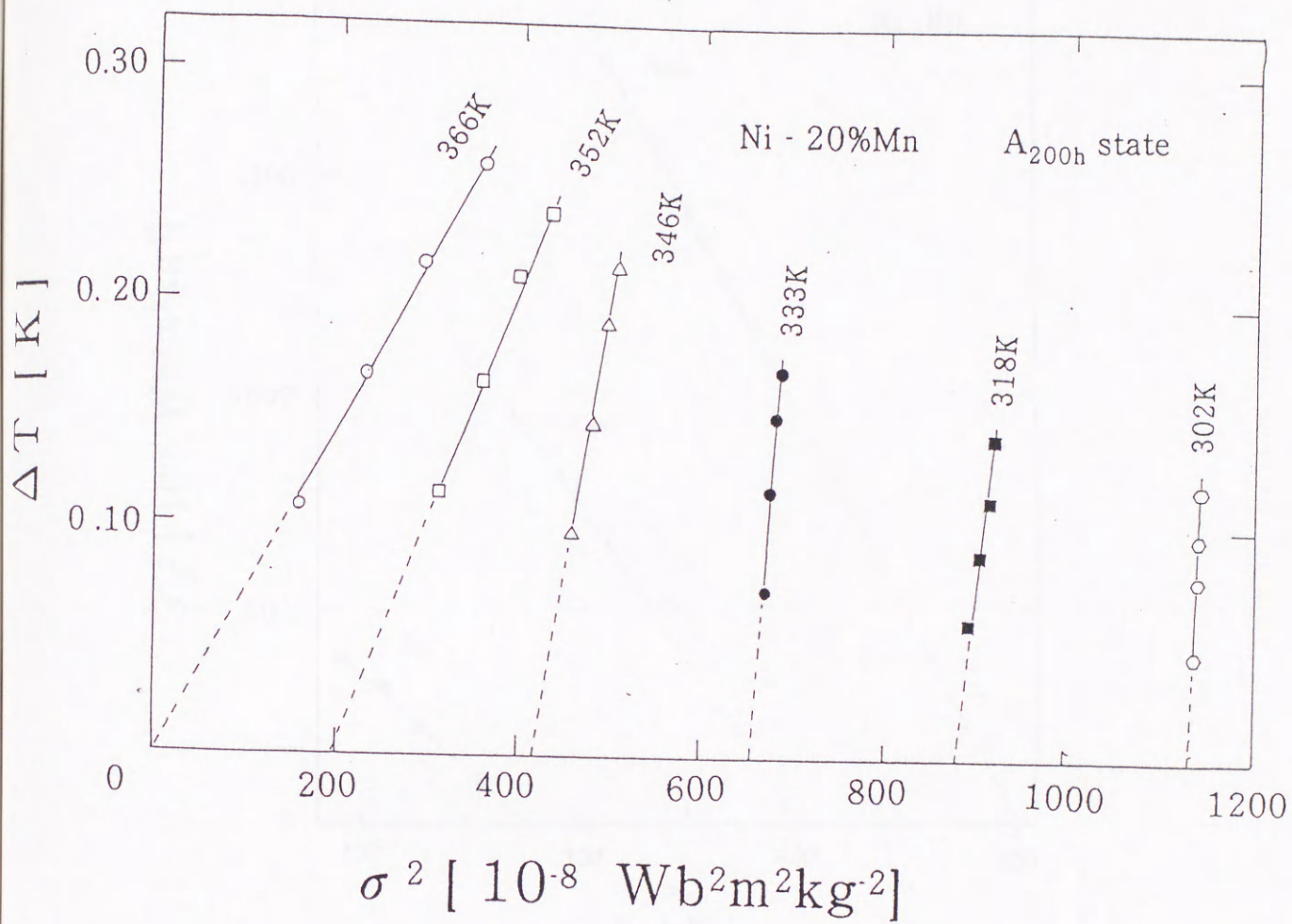


Fig.3-3. Ni-20%Mn合金 A<sub>200h</sub>状態の磁気熱量効果  $\Delta T$  と比磁化の2乗  $\sigma^2$  との関係

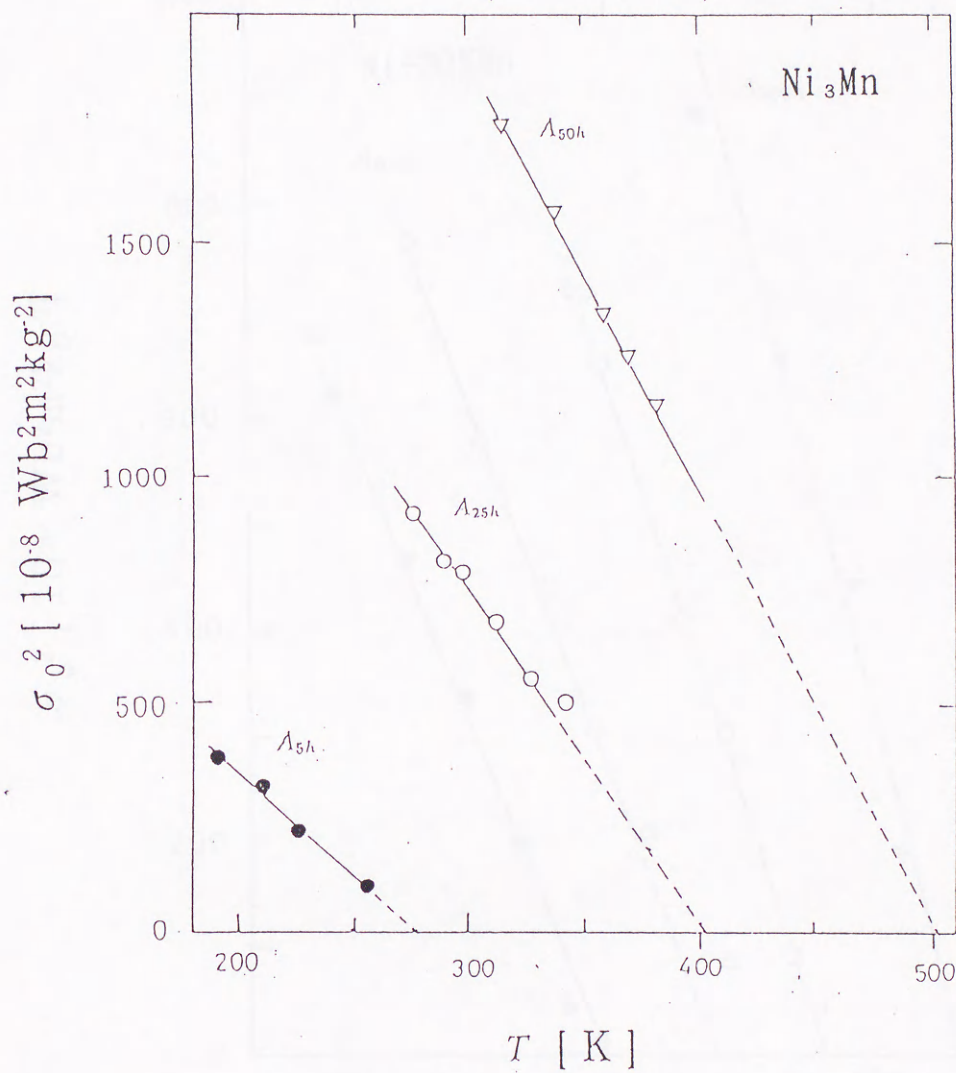


Fig.3-4. Ni<sub>3</sub>Mn A<sub>5h</sub>, A<sub>25h</sub>, A<sub>50h</sub>状態の  $\Delta T$ より得られた自発磁化の2乗  $\sigma_0$ と温度の相関関係

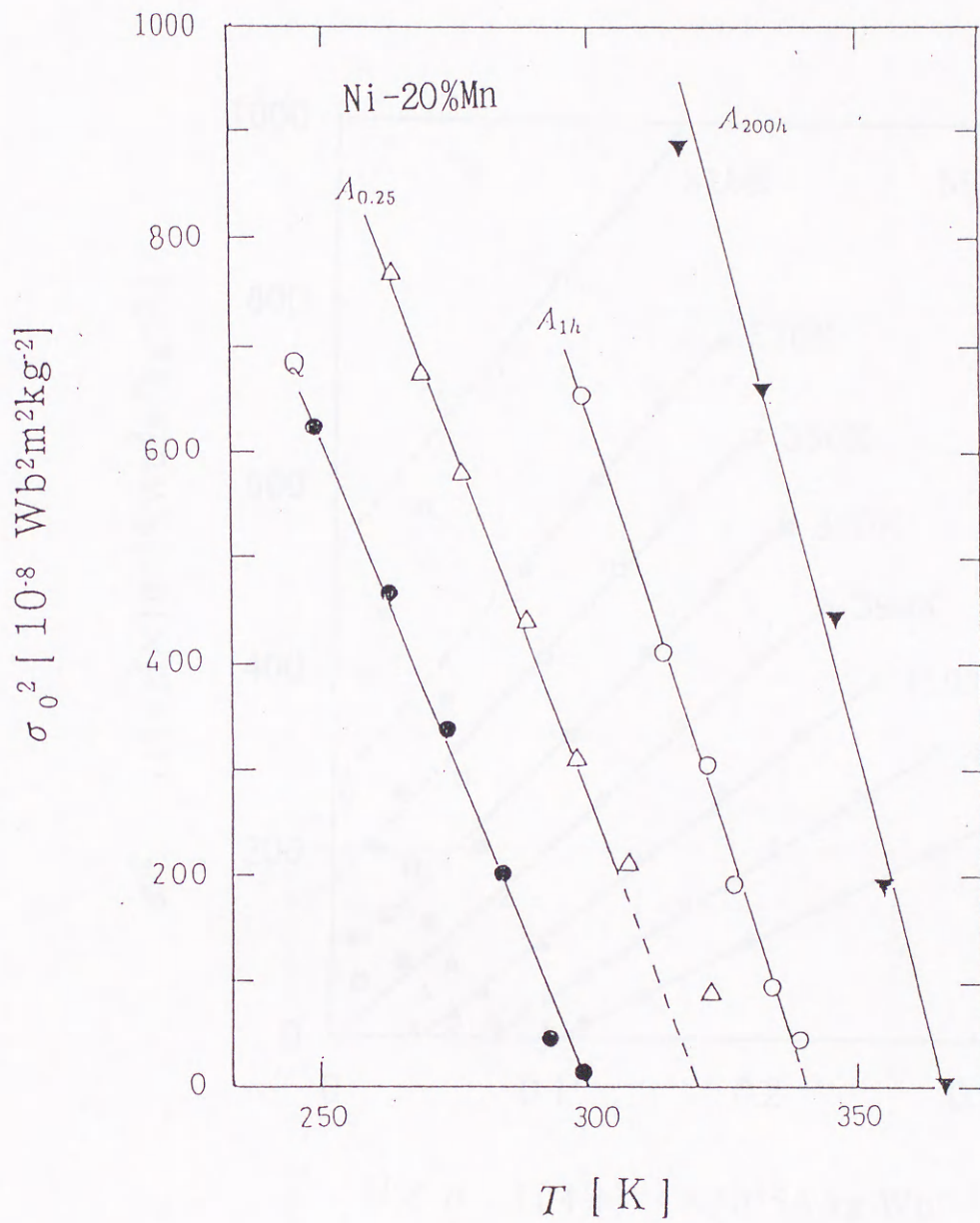


Fig.3-5. Ni-20%Mn Q,  $A_{0.25h}$ ,  $A_{1h}$ ,  $A_{200h}$ 状態の  $\Delta T$ より得られた自発磁化の2乗  $\sigma_0^2$ と温度の相関関係

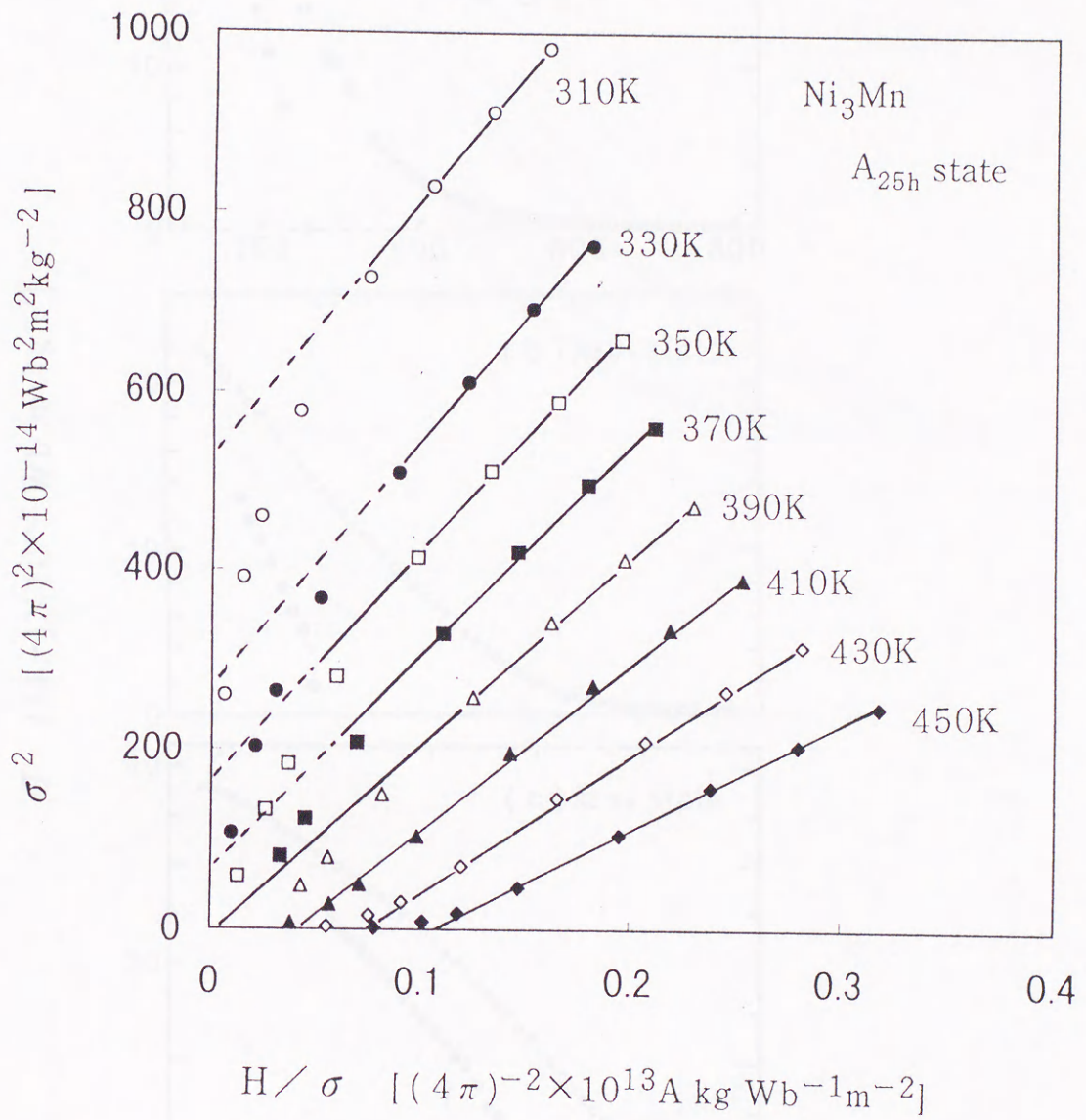


Fig.3-6.  $A_{25h}$  状態のアロット・プロット

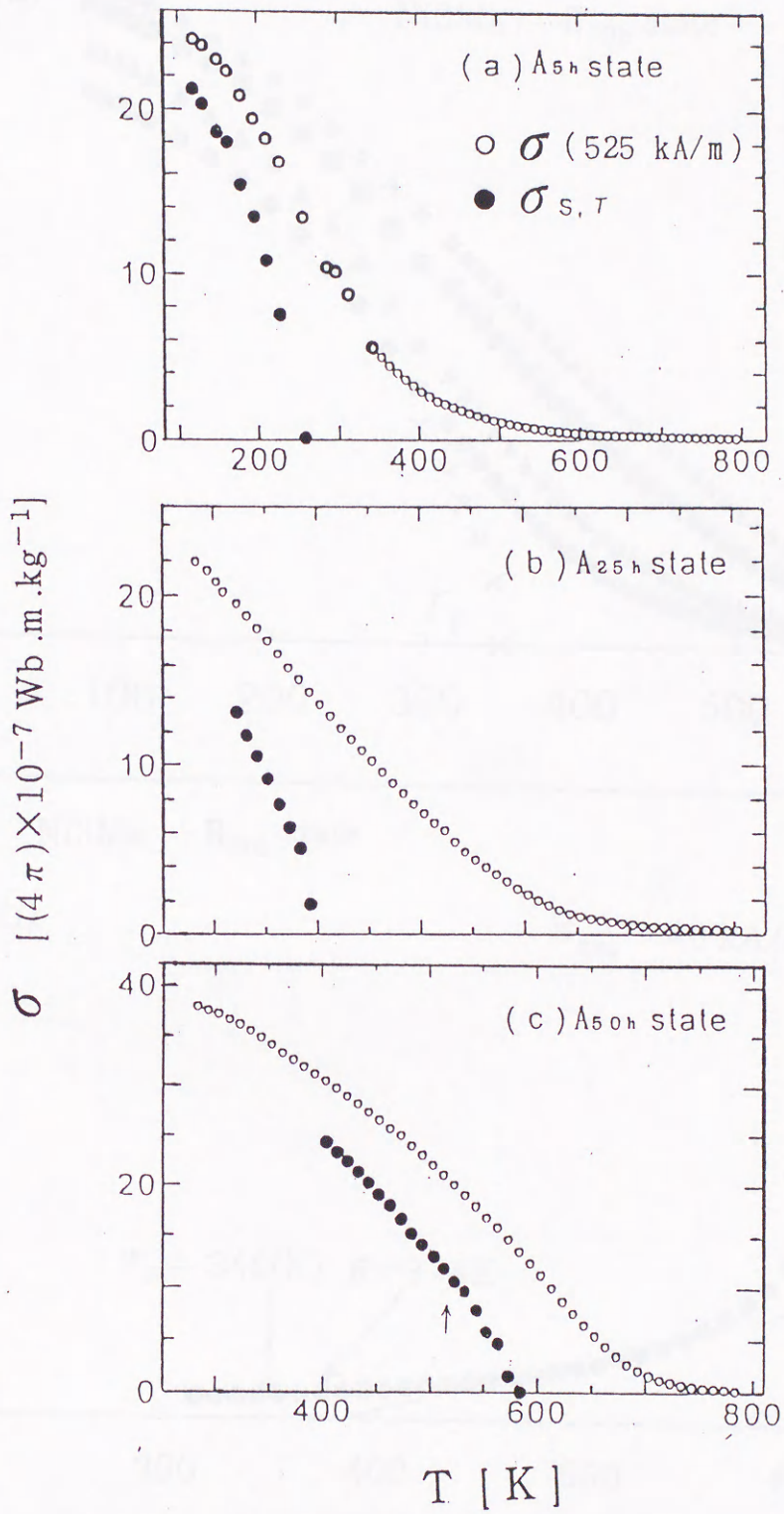


Fig.3-7. アロット・プロットより求めた自発磁化  $\sigma_{s, \tau}$  (●) および飽和磁化  $\sigma$  (○は  $H_{ext} = 525 \text{ kA/m}$ ) の温度依存性.



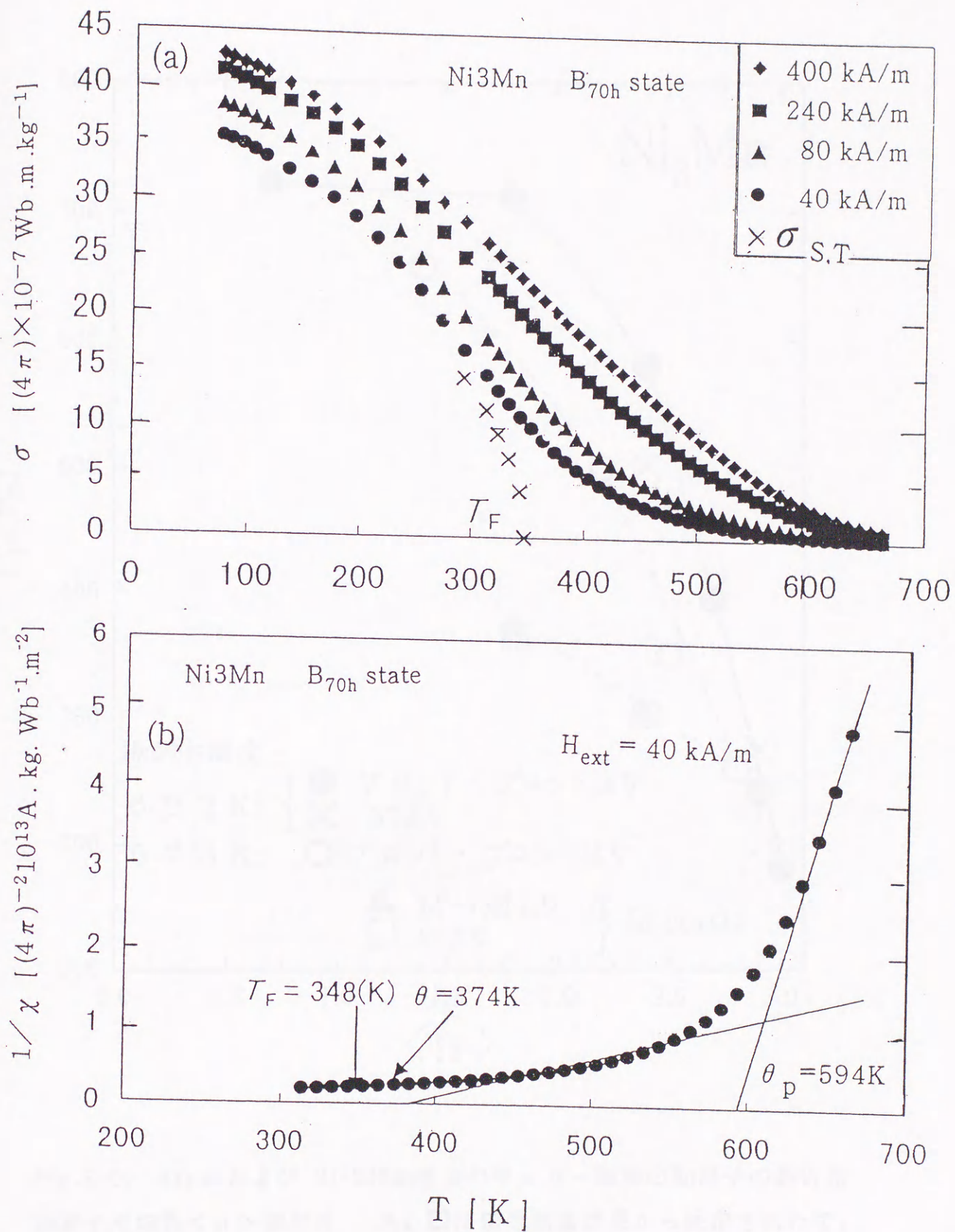


Fig.3-8.  $B_{70h}$ 状態の熱磁気曲線(a)および  $1/\chi - T$  曲線(b). ×印は自発磁化。

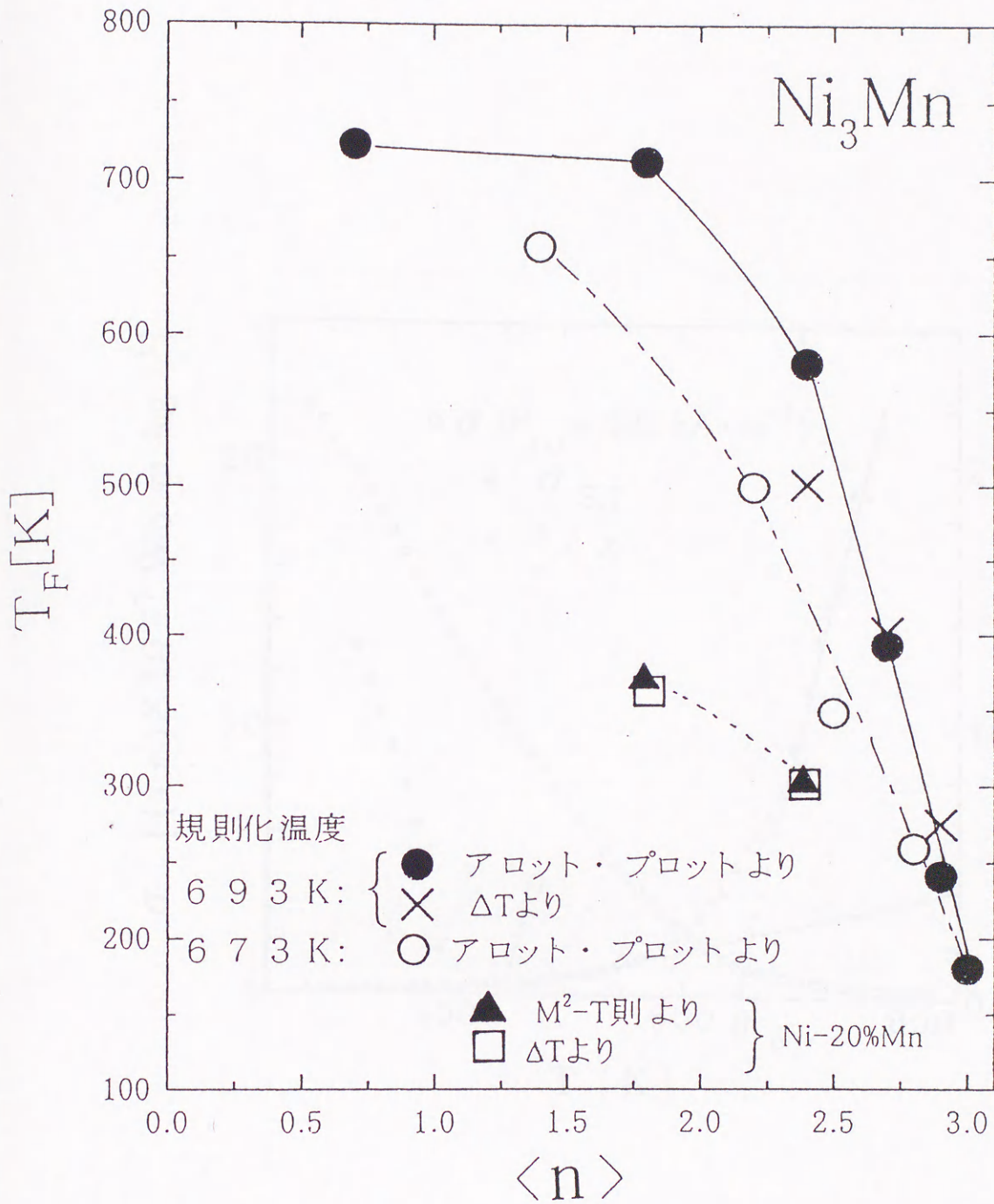


Fig.3-9.  $\text{Ni}_3\text{Mn}$ および Ni-20%Mn合金のキュリー温度のMn原子の最近接 Mn原子平均数 $\langle n \rangle$ 依存性. ×、□は磁気熱量効果から決定された $T_F$ .

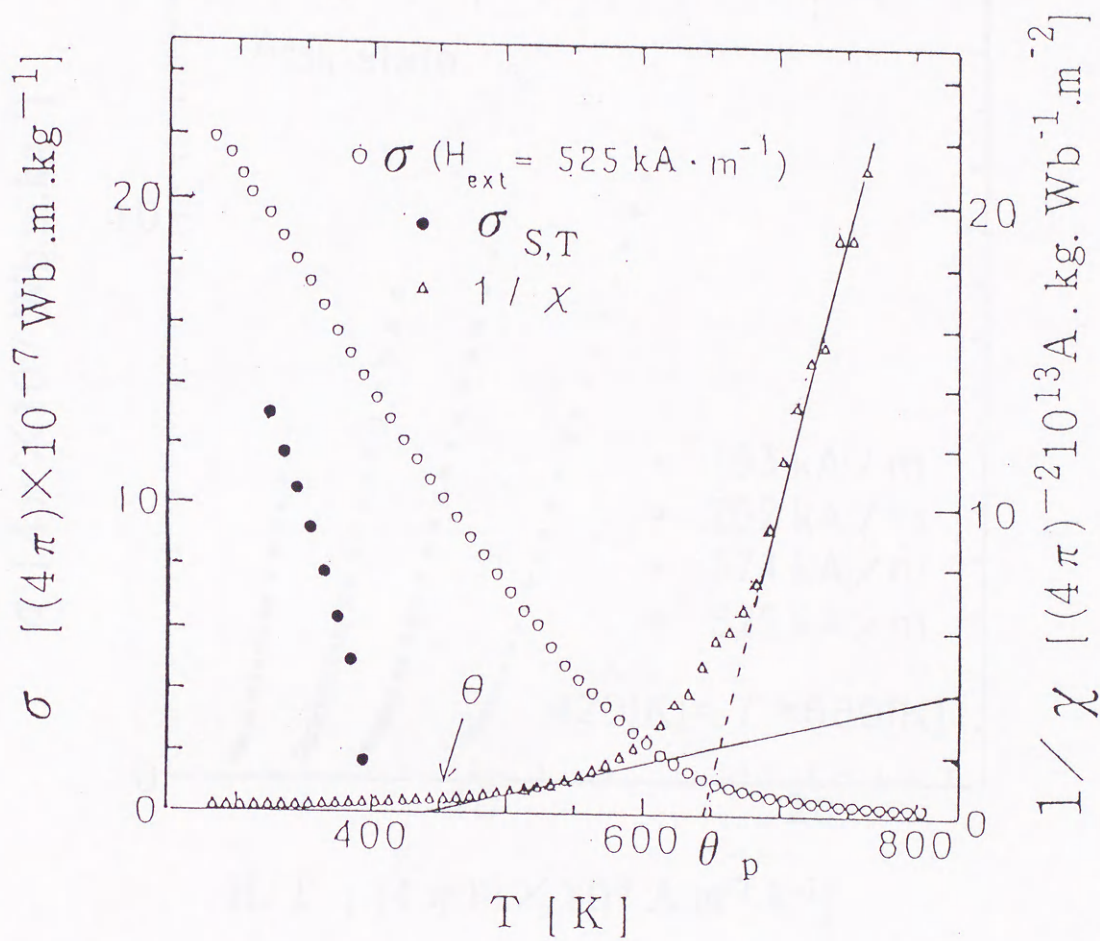


Fig.3-10.  $A_{25h}$ 状態の  $1/\chi - T$  曲線。  $\theta_p$  は常磁性キュリー温度である。  $\sigma_{S,T}$  および  $\sigma$  は Fig.4-2 と同じである

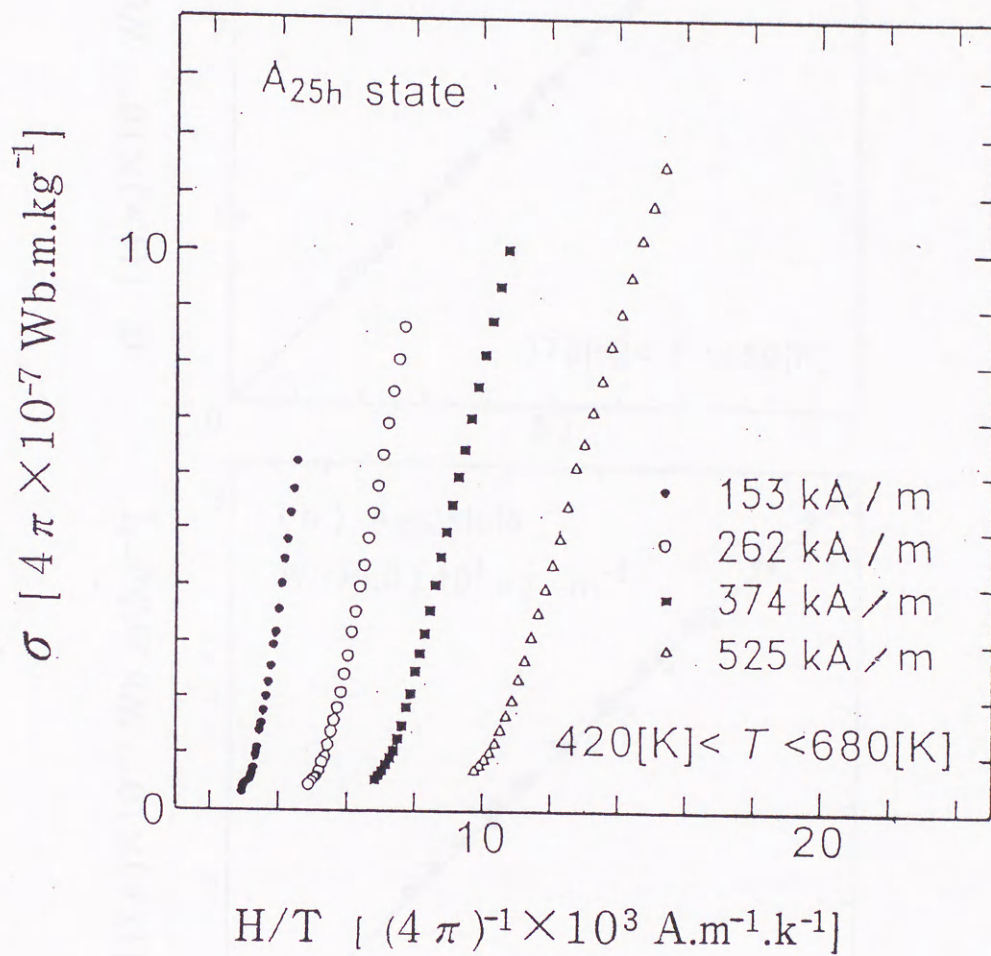


Fig.3-11. 超常磁性モデルを用いてA<sub>25h</sub>を解析して得られた $\sigma - (H_{ext}/\sigma)$  曲線.解析した温度範囲は420~680Kである

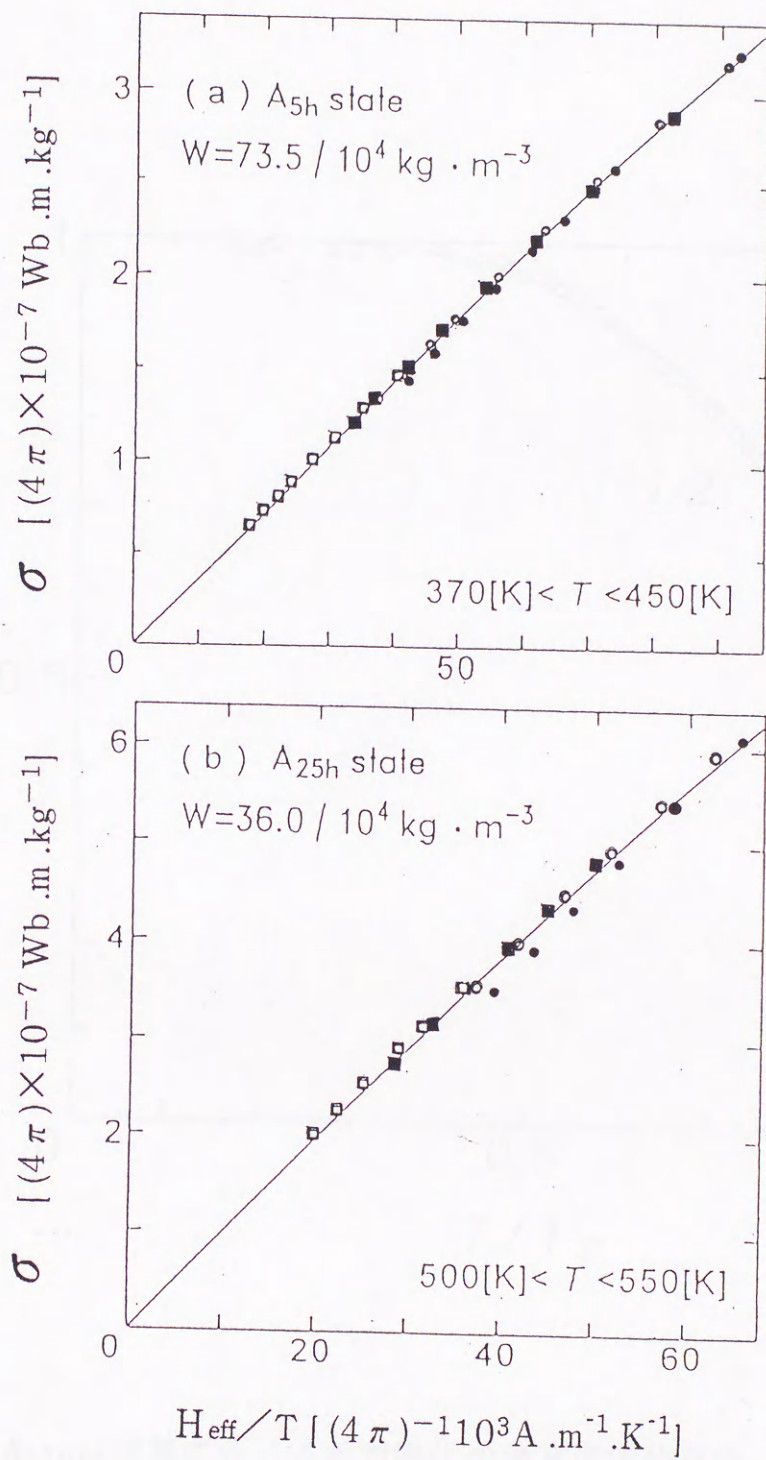


Fig.3-12. クラスタ間の相互作用  $\omega \sigma$  を取り入れた超常磁性モデルを用いて  $A_{5h}$  (a)と  $A_{25h}$  (b)を解析して得られた  $\sigma - (H_{\text{eff}}/\sigma)$  曲線

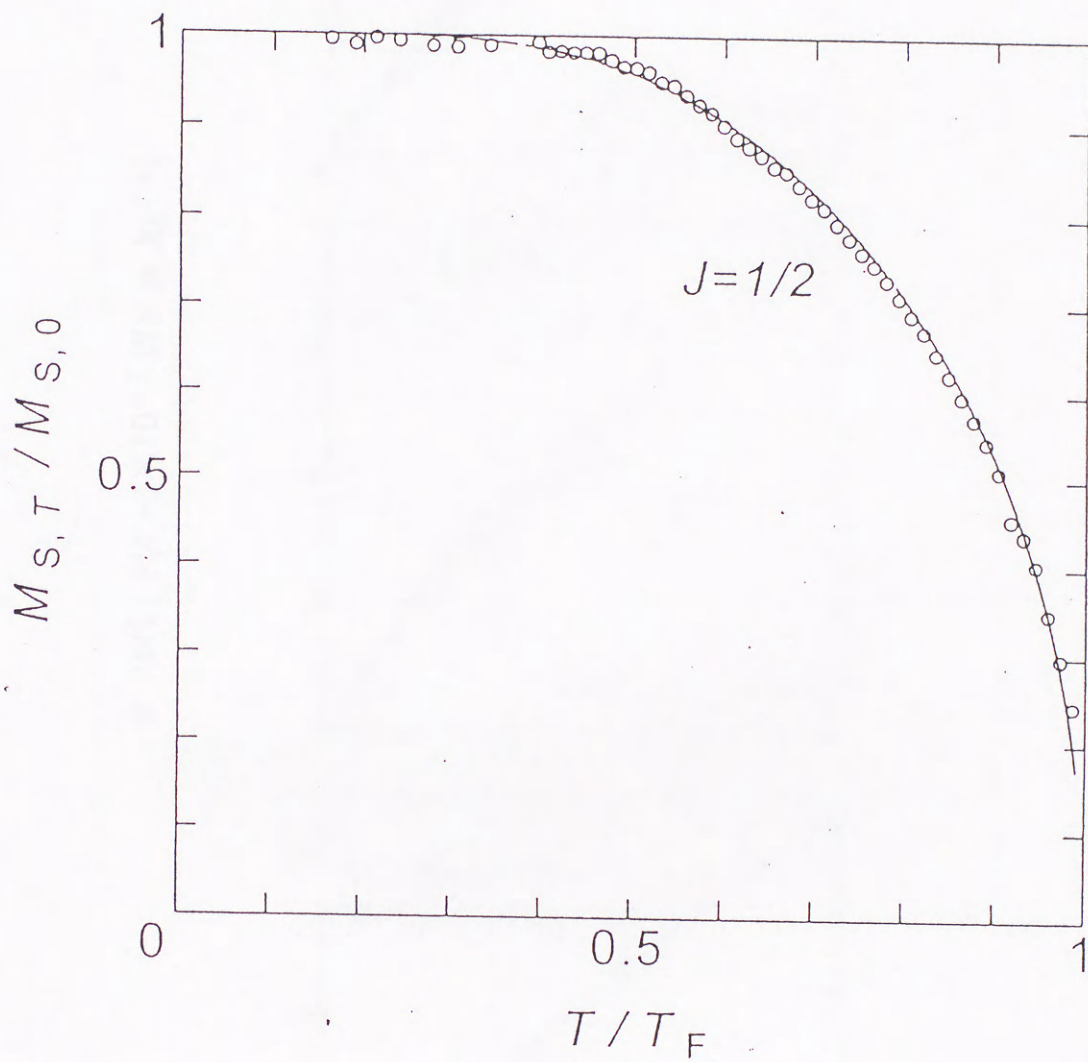


Fig.3-13.  $A_{1000h}$ 状態における相対磁化の換算温度依存性。○は実測値、  
実線は  $J = 1/2$  の理論曲線。

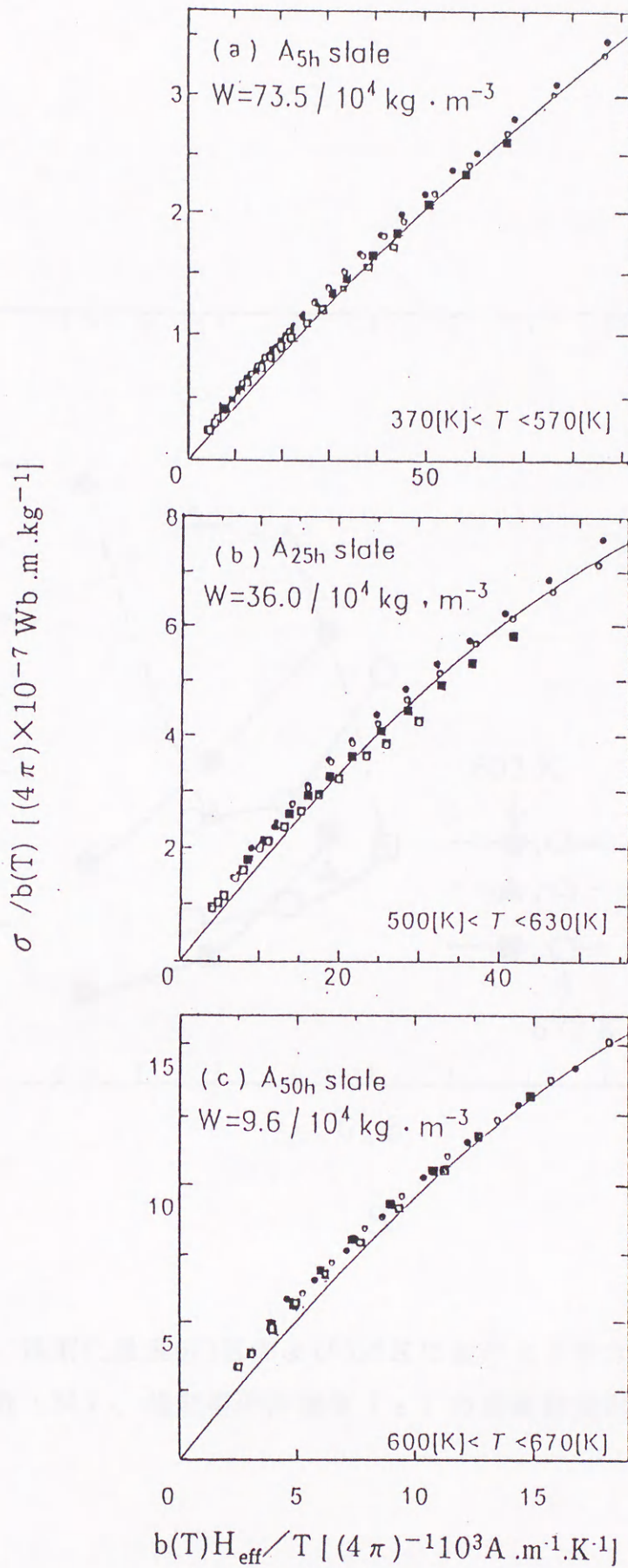


Fig.3-14. 超強磁性モデルを用いてA<sub>5h</sub>(a), A<sub>25h</sub>(b), A<sub>50h</sub>(c)状態を解析して得られた  $\sigma / b(T) - b(T) H_{\text{eff}} / T$  曲線

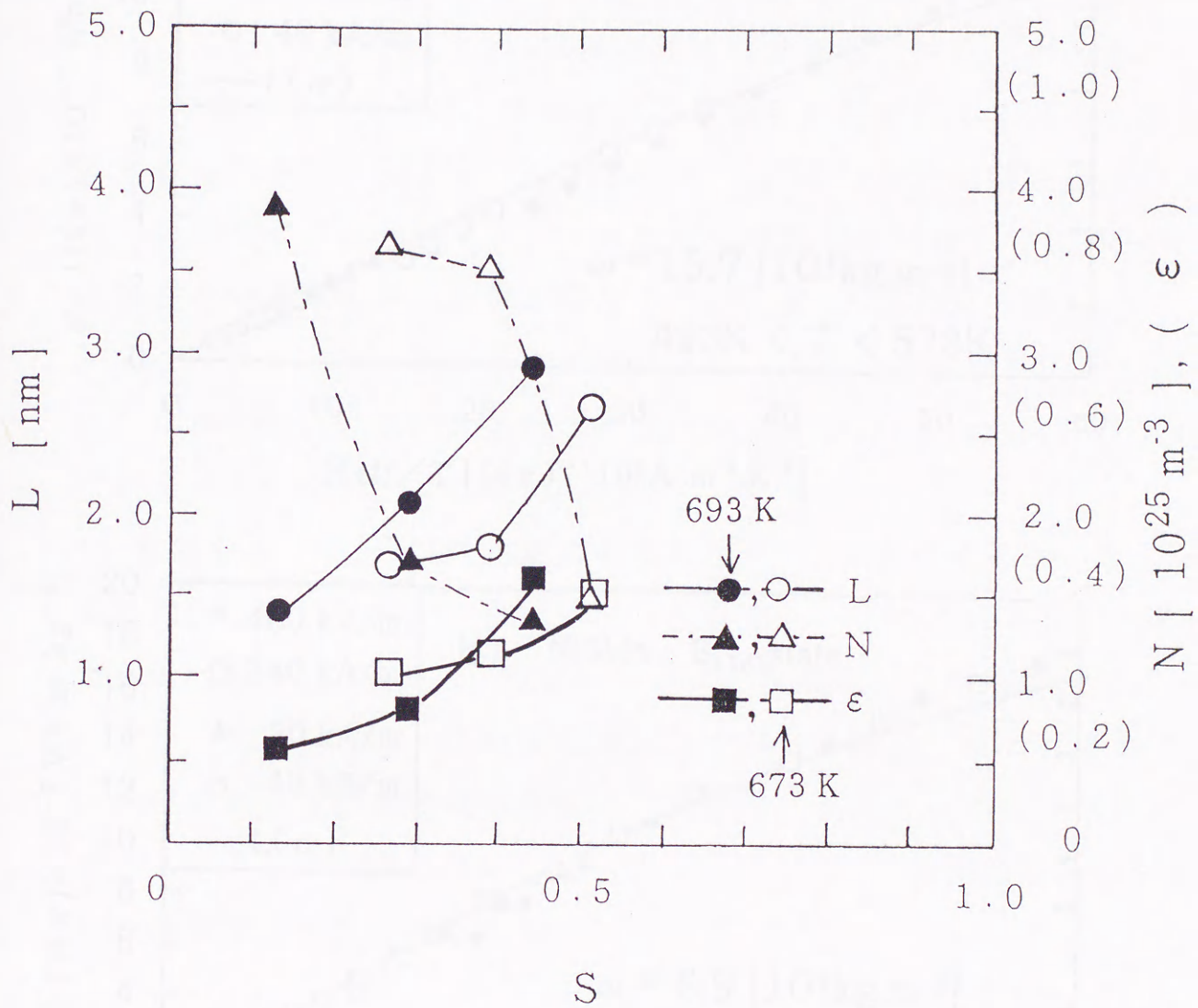


Fig.3-15. 規則化温度673Kおよび693Kにおけるクラスター・サイズ ( $L$ )、クラスター数 ( $N$ )、規則相の体積率 ( $\epsilon$ ) の長範囲規則度 ( $S$ ) 依存性。



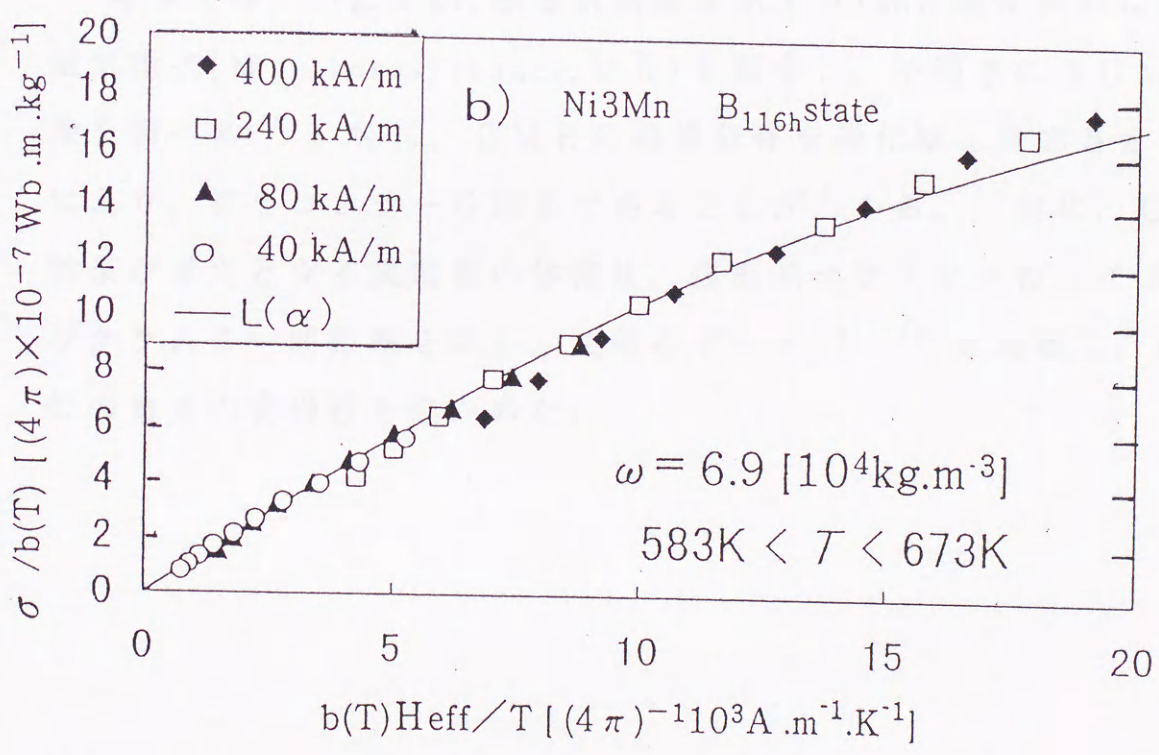
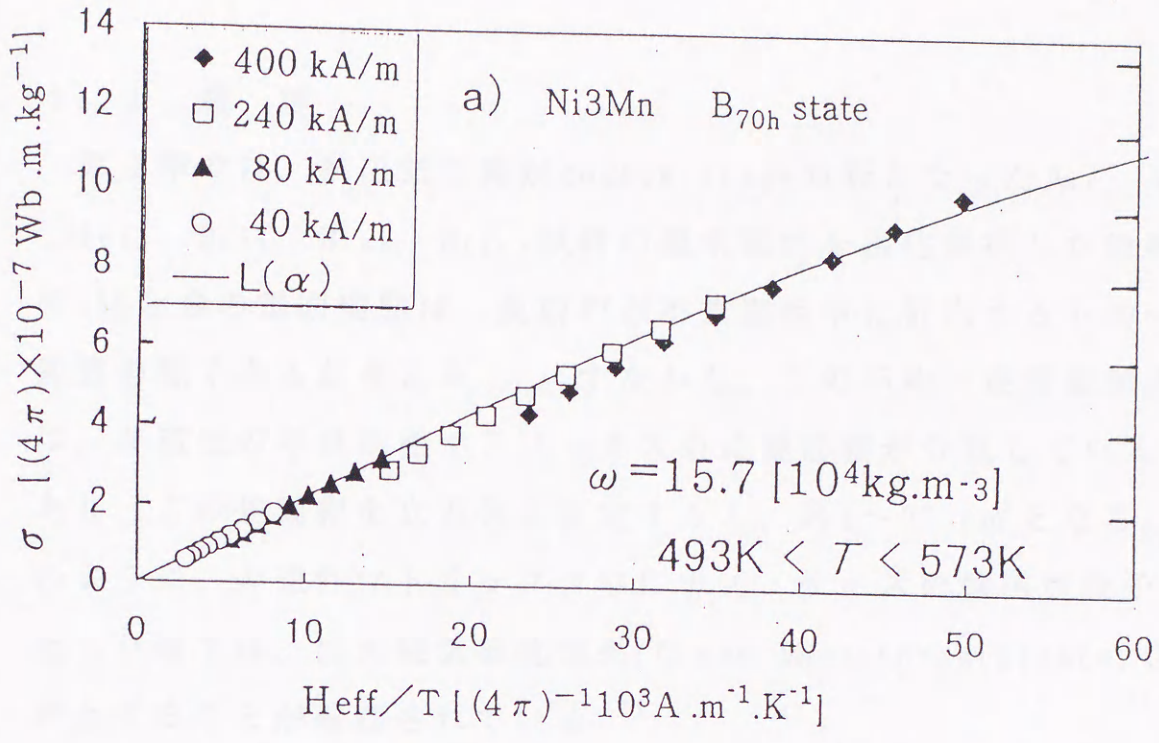


Fig.3-16. B<sub>70h</sub>状態の  $\sigma - H_{\text{eff}}/T$  曲線および B<sub>116h</sub>状態の  $\sigma/b(T) - b(T) \cdot H_{\text{eff}}$  曲線

## 第4章 Ni<sub>3</sub>Mn合金の規則変態過程における磁気抵抗

### 4.1 緒言

第3章では、熱磁気曲線がdouble-stageの形となったA<sub>5h</sub>, A<sub>25h</sub>, A<sub>50h</sub>, B<sub>50h</sub>, B<sub>70h</sub>, B<sub>116h</sub>試料の超常磁性を磁化解析した結果、Ni<sub>3</sub>Mn合金の規則変態は、規則相が不規則相中に析出する不均一規則変態過程であると考え<sup>(1)</sup>。すなわち、この不均一規則変態過程では、非磁性の不規則相マトリックス中に規則相が分散している系であり、この規則相を立方体と仮定すると、約1~27 nm<sup>3</sup>となる。このように、非磁性マトリックス中にナノ・サイズの強磁性粒子が析出した系では、巨大磁気抵抗効果(Giant Magnetoresistance, GMR)が生ずることが確認されている<sup>(2), (3), (4)</sup>。

本章では、Fig. 2-6に熱磁気曲線を示すNi<sub>3</sub>Mn合金全試料に対して、磁気抵抗(Magnetoresistance, MR)を測定し、予測されるGMR効果を調べる<sup>(5)</sup>。特に、GMRの磁場依存を磁化Mと対応させることにより、グラニューラーGMRであることがわかる。更に、GMR効果が最大となる規則相の体積比、規則相クラスターのサイズおよびクラスター間距離を求め、文献のデータ<sup>(6), (7)</sup>と比較し、磁化解析の結果の妥当性を確かめた。

## 4・2 4端子法による磁気抵抗の測定

磁気抵抗の測定は、Table 1に示したNi<sub>3</sub>Mn合金の全試料、Q, A<sub>5h</sub>, A<sub>25h</sub>, A<sub>50h</sub>, A<sub>200h</sub>, A<sub>1000h</sub>, B<sub>25h</sub>, B<sub>50h</sub>, B<sub>70h</sub>, B<sub>116h</sub>, B<sub>1000h</sub>に対して行われた。試料の大きさは、4×12×0.5 mm<sup>3</sup>の板状である。

磁気抵抗測定装置は、板状試料に4端子を接触して測定を行う。両外側の2端子は電流用で、今回の測定では、常に100 mAを流した。両内側の2端子は電圧計に接続され、磁場を印加する前と印加後の抵抗比が記録された。磁場Hの大きさは、±0, 80, 160, 320, 480, 640, 8000 kA・m<sup>-1</sup>で、電流Iに対して//および⊥方向に印加されたときの磁気抵抗を測定した。測定は全て、室温である。

## 4・3 磁気抵抗に関する考察

### 4・3・1 磁気抵抗について

磁気抵抗 (MR) とは、磁場を印加したときの電気抵抗の変化のことである。通常、

$$\Delta \rho / \rho_0 = (\rho_H - \rho_0) / \rho_0 \quad (4-1)$$

で表される。ここで、 $\rho_H$  および  $\rho_0$  は、磁場 = H およびゼロのときの比抵抗である。強磁性体の MR は、スピン・軌道相互作用に起因しており、抵抗は測定電流と印加磁場の方向に依存して、増加、または、減少するので異方性磁気抵抗 (Anisotropic Magnetoresistance, AMR) と言う。これに対して人工格子で見いだされた MR は 10% から 100% にも達する大きなもので、巨大磁気抵抗 (GMR) と言う。この抵抗は電流と磁場の方向に依存せず、磁場と共に減少する。これらの”巨大な値”、”等方性”、”負”が GMR の特徴である。

この GMR は、最初に金属人工格子 Fe/Cr において、Fert 等<sup>(8)</sup> および Grunberg 等<sup>(9)</sup>、<sup>(10)</sup> によって発見された。同時に、彼らは、GMR は磁性層磁化 (強磁性自発磁化、 $M_s$ ) の反平行配列から平行配列への変化に伴い生じることも発見した。GMR の起源について、現在、提案されている 2 流体モデル<sup>(11)</sup> を用いた基本的な考え方は、次のようになる。

このモデルは、全ての伝導電子がプラス (+) またはマイナス (-) のスピンを保持したまま、付録 D のように、Fig. D-1 に示す磁性層 (magnetic layer) と非磁性層 (non-magnetic layer) の中を運動する。電子は 1 つの磁性層からその向かい側の磁性層へスピン状態を維持したまま移動したときの電子の散乱は、その電子のスピンの符号と磁性層  $M_s$  の符号が同じとき (比抵抗  $\rho_{\uparrow\uparrow}$ )

と異なるとき（比抵抗  $\rho_{\uparrow\downarrow}$ ）とでその強さが異なる、すなわち  $\rho_{\uparrow\uparrow} \neq \rho_{\downarrow\downarrow}$  と考えられる。伝導電子スピンの保持性とは、伝導電子が1つの散乱体から次の散乱体までスピンを+または-の状態を保持したまま飛び移ることを意味するもので、その平均の長さをスピン拡散距離と言う。ドルーデの理論によるスピンの依存しない散乱を  $\rho'$  とすると、 $M_s$ 反平行配列の全体の抵抗率  $\rho_{ap}$  は、付録DよりEq. (D-1)となる。

磁場が印加されたときの  $M_s$ 平行状態の全体の抵抗率  $\rho_p$  とすると、同じく付録DよりEq. (D-2) となるので、全体の磁気抵抗  $\Delta\rho/\rho_0$  はEq. (D-3) より、

$$\Delta\rho/\rho_0 = -(\rho_{\uparrow\uparrow} - \rho_{\downarrow\downarrow})^2 / (\rho' + \rho_{\uparrow\uparrow} + \rho_{\downarrow\downarrow})^2 < 0 \quad (4-2)$$

となり負のMRが現れる。このモデルは系の構造を仮定していないので、グラニューラ膜におけるGMRにも適用できる。

この2流体モデルを  $Ni_3Mn$ 合金不均一規則変態過程に適用すると、この合金のGMRは、非磁性不規則相のマトリックス中を運動している伝導電子スピンの、規則相からなる強磁性粒子の界面で散乱することで起こる。 $\rho_{\uparrow\uparrow} \neq \rho_{\downarrow\downarrow}$  とすると、磁場を印加する前と後で、規則相中の  $M_s$  の配列が変化するため伝導電子のスピンの依存する散乱が影響を受け、磁気抵抗の変化  $\Delta\rho/\rho_0$  を生じると考える。

以降の議論では規則相内部の伝導電子のスピンの依存散乱の効果については考慮していない。なぜならば、規則相内部は  $S \sim 1$  に規則化されていて、GMR効果は現れないと考えるからである。

## 4・3・2 Ni<sub>3</sub>Mn合金の磁気抵抗

### 4・3・2・1 磁気抵抗の長範囲規則度依存性

Fig. 4-1は、Ni<sub>3</sub>Mn全試料に対して、 $H = 800\text{kA/m}$ を電流  $I$  に平行  $I // H$  および垂直  $I \perp H$  に印加したとき生じたMR ratioの測定値である。横軸は693Kおよび673Kに試料を保持した時間  $t$  である。693Kで25h - 50h熱処理後、 $\Delta\rho / \rho_0$  は最大となり、それ以上  $t$  を増加すると次第に減少し、1000h後、 $I // H$  の  $\Delta\rho / \rho_0$  はゼロとなる。一方、673Kの場合、 $\Delta\rho / \rho_0$  は  $t$  が116h以上で最大となり、1000h熱処理後も、 $\Delta\rho / \rho_0$  は大きいままである。

しかし、これらの  $\Delta\rho / \rho_0$  を長範囲規則度  $S$  に対してFig. 4-2に示すように整理すると、673Kおよび693Kで熱処理した規則変態過程において、同じ傾向を持つことがわかる。B<sub>25h</sub>を除いて全試料に対する  $I // H$  および  $I \perp H$  のMR ratioは負となる。更に、 $S < 0.5$  の範囲では、2種類のMR ratioは、ほぼ同じ値となることから、GMR効果によることがわかる。 $S \leq 0.1$  の範囲では、規則相からなるクラスターは十分な大きさを持たないので、伝導電子は熱振動している原子に拡散される確率が高く、スピン依存散乱は起こり難い。そのためGMR効果は小さくなる。GMR効果は  $0.4 \leq S \leq 0.5$  の範囲で最大となり、約-2%となる。更に、 $S > 0.5$  の範囲では、クラスター同士が凝集してネットワークを作り、強磁性結合が強まり、大きな磁区を作る。そのためスピン依存散乱の効果は  $S$  に比例して減少してくる。この範囲では Fig. 2-6の熱磁気曲線から強磁性であることがわかる。強磁性になると、AMRによる  $I // H$  と  $I \perp H$  のMR ratioがGMR効果に重なって現れる。AMRはスピン

軌道相互作用に起因していることから、磁歪と関係が深い。第5章のFig. 5-2に示すように、693Kで1000h規則化した $A_{1000h}$ 状態の $\lambda_s$ は、 $+2 \times 10^{-6}$ となる。この正の磁歪により、 $I // H$ 方向に磁場を印加すると、試料はこの方向にわずかに伸び、抵抗が増加するため、負のMR ratioを減少させる。一方、 $I \perp H$ の方向に磁場を印加したとき、試料は $I \perp H$ の方向には伸びるため、逆に $I // H$ 方向にわずかに縮み、MR ratioは負の増加を示す。このAMRの効果は、 $A_{1000h}$ 状態における $\lambda_s = 2 \times 10^{-6}$ により、約-0.6%となる。

Fig. 4-2は、673Kで $S = 0.72$ まで規則化した場合、Fig. 2-6の熱磁気曲線からは強磁性であるにもかかわらず、MR ratioの減少が少ないことを示す。このことは、693Kで規則化した同じ $S = 0.72$ の状態に比べ、クラスター間の強磁性結合が弱いためと考えられる。

#### 4・3・2・2 磁気抵抗の磁場依存性

Fig. 4-3は、 $A_{5h}$ および $B_{50h}$ に対して+800 kA/mから-800 kA/mまでの磁場を印加したとき得られたMR ratioの磁場依存性である。

両状態において $I // H$ および $I \perp H$ のMR ratioは負となり、等方的であることからGMRである。

磁場に対する抵抗変化が磁性粒子の磁化の $\cos$ に比例するとすれば、MR ratioは $1 - \langle \cos \theta_{ij} \rangle$ に比例しする。試料が超常磁性である場合、MR ratioは

$$\begin{aligned} \Delta \rho / \rho_0 &\propto 1 - \langle \cos \theta_{ij} \rangle = 1 - \langle \cos \theta_i \rangle^2 \\ &= 1 - (M / M_s)^2 \end{aligned} \quad (3-5)$$

が成り立つ<sup>(1,2)</sup>。ここで、 $\theta_{ij}$ は磁性粒子 $i$ と $j$ の磁化スピンの相対角であり、 $\theta_i$ は磁性粒子 $i$ の磁化の磁場に対する角度、 $M$ は試料全

体の磁場方向の磁化であり、 $M_s$ は試料の飽和磁化である。また、 $\langle \rangle$ は全磁性粒子の平均を表す。

Fig. 4-3には、磁気抵抗測定と室温における各試料の  $1 - (M/M_s)^2$  を実線で示す。ここで  $M$ は測定値、 $M_s$ の値は最大磁場400 kA/m 付近の  $M$  値を800kA/mに外挿することにより得られた。この図から、室温では超常磁性である  $A_{5h}$  ( $T_F=241K$ ) および  $B_{50h}$  ( $T_F=259K$ ) においては、GMRの測定値は室温の磁化  $M$  および  $M_s$  により算出された理論曲線と良く一致する。この結果から、 $Ni_3Mn$ 合金不均一規則変態過程で起こるGMRは、グラニューラ状に分散している強磁性粒子によるグラニューラGMRであることがわかる。

次に、Fig. 4-4は  $A_{25h}$  (a) および  $A_{50h}$  (b) 対する室温のGMRの磁場依存を示す。 $A_{50h}$  (b) では、磁場の増加に伴いAMR効果により、 $I \perp H$  方向の  $\Delta \rho / \rho_0$  が  $I // H$  のものより、負におおきくなることが良くわかる。これらの試料では、室温における  $1 - (M/M_s)^2$  はGMRと一致しない。この原因は、 $A_{25h}$  および  $A_{50h}$  の  $T_F$  は、それぞれ、393K および 581K であり、室温では強磁性であるからである。GMRの磁場依存性は、超常磁性温度範囲433K および 603K の  $1 - (M/M_s)^2$  と一致する。同じ現象は、 $B_{70h}$ ,  $B_{116h}$  でも起こる。この原因は次のように考えられる。 $Ni_3Mn$ 合金の磁性はMn原子のMn原子数  $n$  に依存する。規則相内の原子は、主に  $n = 0$  の規則配列であるため、スピン同士は  $T_F = 723K$  をもつ強磁性結合をしている。それ以外残存する  $n = 1$  および  $2$  の局所環境にあるMnのスピンは、低温において最近接のNi原子のスピンと強磁性結合を行うためと考えられる。



#### 4・3・2・3 磁気抵抗と規則相の体積比

##### およびサイズとの相関関係

クラスター内の規則度  $S_a$  が 693K で規則化した場合は  $S = 0.88$ 、673K で規則化した場合は  $S \sim 1$  と仮定すると、3・4・1 で述べたように、規則相の体積比  $\epsilon$  は  $S^2 / S_a^2$  に等しくなる。この関係式を用いて測定値  $S$  から得られた結果は、Table 5 にまとめられている。Fig. 4-5 は 673K および 693K で規則化した各試料に対する  $I // H$  の MR ratio の  $\epsilon$  依存性を表わす。この図から、MR ratio は、いずれの場合も  $\epsilon$  が 0 の付近では  $\sim 0$ 、 $\epsilon \sim 0.25$  で最大となる。 $\epsilon > 0.4$  では次第に減少し、 $\epsilon \sim 1$  では再びゼロとなることがわかる。これは、 $m^3$  中の規則相の面積は  $6N L^2 = \sim 66 \times 10^7 m^2$  と算出され、 $0 < \epsilon \leq 0.25$  の範囲では、体積比  $\epsilon \sim 0.25$  付近で最大となることによる。このように、GMR 効果は伝導電子がスピン依存散乱するクラスターの面積に依存することがわかる。

また、GMR の起源はクラスターのサイズおよび距離に関係すると考えられている。つまり、電子の平均自由行程以内のスピンに依存する散乱現象が GMR に寄与する<sup>(12)</sup>。従って、GMR が起こるためには、クラスターサイズおよびクラスター間距離は、電子の平均自由行程程度の大きさか、これより小さくなければならない。Burns<sup>(13)</sup> によると、室温における Fe および Cu の平均自由行程は、約 4.7 nm および 42 nm となる。

Fig. 4-6 は GMR 効果と規則相のサイズとの関係を示す。ただし、 $L$  は規則相を立方体と仮定した場合の一辺の長さで、磁化解析から

求められた。この図から、GMRが最大となる規則相のサイズは～3 nm、更に、 $1/N$ より算出された規則相の分布距離は～4 nmとなる。

Cr-Feグラニューラー合金のGMRは、2 - 3 nmのFeの微粒子が、粒子間距離5 - 20nmでCrマトリックス中に分散するとき、最大となることが報告されている<sup>(5)</sup>。また、Ag-Feグラニューラー合金膜<sup>(6)</sup>でも、Fe濃度が25%の組成でMR ratioは最大となる。この組成では、1.6nmのAg層を介して2.5nmのFeクラスターが分布していることが報告されている。。

本研究で得られたGMR効果が最大となる規則相のサイズ及び規則相の分布距離は、上記の報告に同程度であることがわかる。

#### 4 · 4 小 括

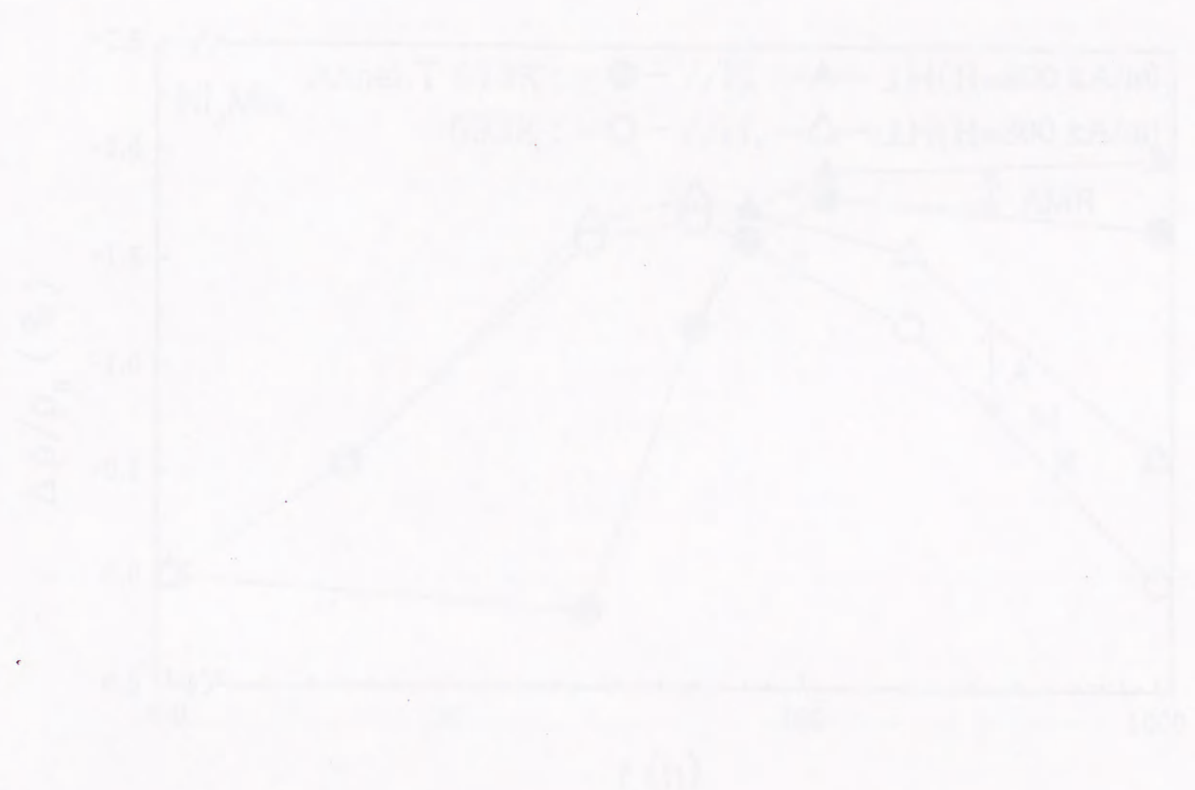
第3章では、693Kおよび673Kで規則化された $\text{Ni}_3\text{Mn}$ 合金の規則変態過程では、ナノサイズの強磁性規則相が、非磁性の不規則相マトリックス中に分散していることを明らかにした。本章では、これらの試料に対して、磁気抵抗を測定し、出現する磁気抵抗と規則相のサイズ、規則相の分布距離およびその体積比との関係を調べた。以下、その結果である。

- 1) 磁気抵抗は長範囲規則度  $S$  が、 $S \leq 0.1$  の範囲では小さく、 $0.4 \leq S \leq 0.5$  のでは最大となり、約  $-2\%$  となる。 $S > 0.5$  のでは、強磁性結合が強くなるに従い、磁気抵抗は減少した。
- 2) 巨大磁気抵抗 (GMR) の磁場依存は、グラニューラー合金に成り立つ理論曲線と一致する。このことは、 $\text{Ni}_3\text{Mn}$ 合金のGMRは、伝導電子が非磁性マトリックス中の強磁性規則相によりスピン依存散乱されることに起因していると考えられる。
- 3) GMR効果は、規則相の表面積が最大となる体積比  $\sim 0.25$  の付近で最大となった。この状態における規則相のサイズ  $L$  は約  $3 \text{ nm}$ 、規則相の分布距離は約  $4 \text{ nm}$  となり、Cr-Feグラニューラー合金において最大のGMR効果を生ずるFe微粒子のサイズおよび粒子間距離と同程度となることがわかった。

## 参 考 文 献

- 1) T. Okazaki and Y. Kondo: Mater. Trans. JIM, 39(1998), 231.
- 2) A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten and G. Thomas: Phys. Rev. Lett., 68(1992), 3745.
- 3) J. Q. Xiao, J. S. Jiang and C. L. Chien: Phys. Rev. Lett., 68(1992), 3749.
- 4) K. Takanashi, T. Sugawara, K. Hono and H. Fujimori: J. Appl. Phys., 76(1994), 6790.
- 5) T. Okazaki, S. Sugimoto, Y. Aono, T. Miyana and M. Homma: Jpn. J. Appl. Phys., 38(1999), 5071.
- 6) 藤森啓安、高梨弘毅、三谷誠司：日本応用磁気学会誌19(1995), 4.
- 7) 隅山兼治、マクロウフ・サラ、日原岳彦、若生公郎、山室佐益、櫻井雅樹、神山智明、鈴木謙弥：日本応用磁気学会誌18(1994), 814.
- 8) M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas: Phys. Rev. Lett., 61(1988), 2472.
- 9) P. Grunberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky and C. H. Sowers: Phys. Rev. Lett., 57(1986), 2442.
- 10) G. Binash, P. Grunberg, F. Saurenbach and W. Zinn: Phys. Rev. B, 39(1989), 4828.
- 11) 井上順一郎、前川貞通：日本応用磁気学会誌16(1992), 623.

- 12) C. L. Chien, J. Q. Xiao and J. S. Jiang: J. Appl. Phys., 73(1993), 5309.
- 13) G. Burns: Solid State Physics ( Academic Press, Inc. San Diego, California, 92101, 1990), 193-195.



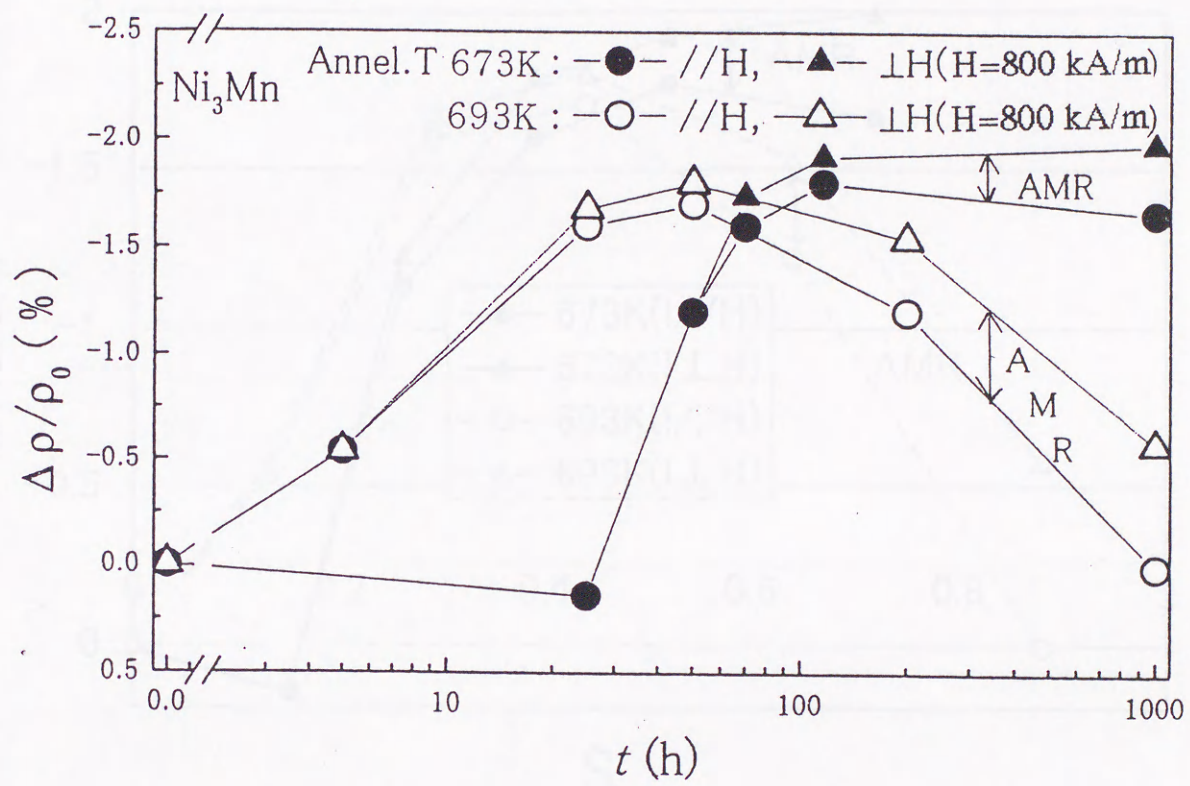


Fig. 4-1. 規則化温度693Kおよび673KにおけるMR ratioの熱処理時間 t 依存性

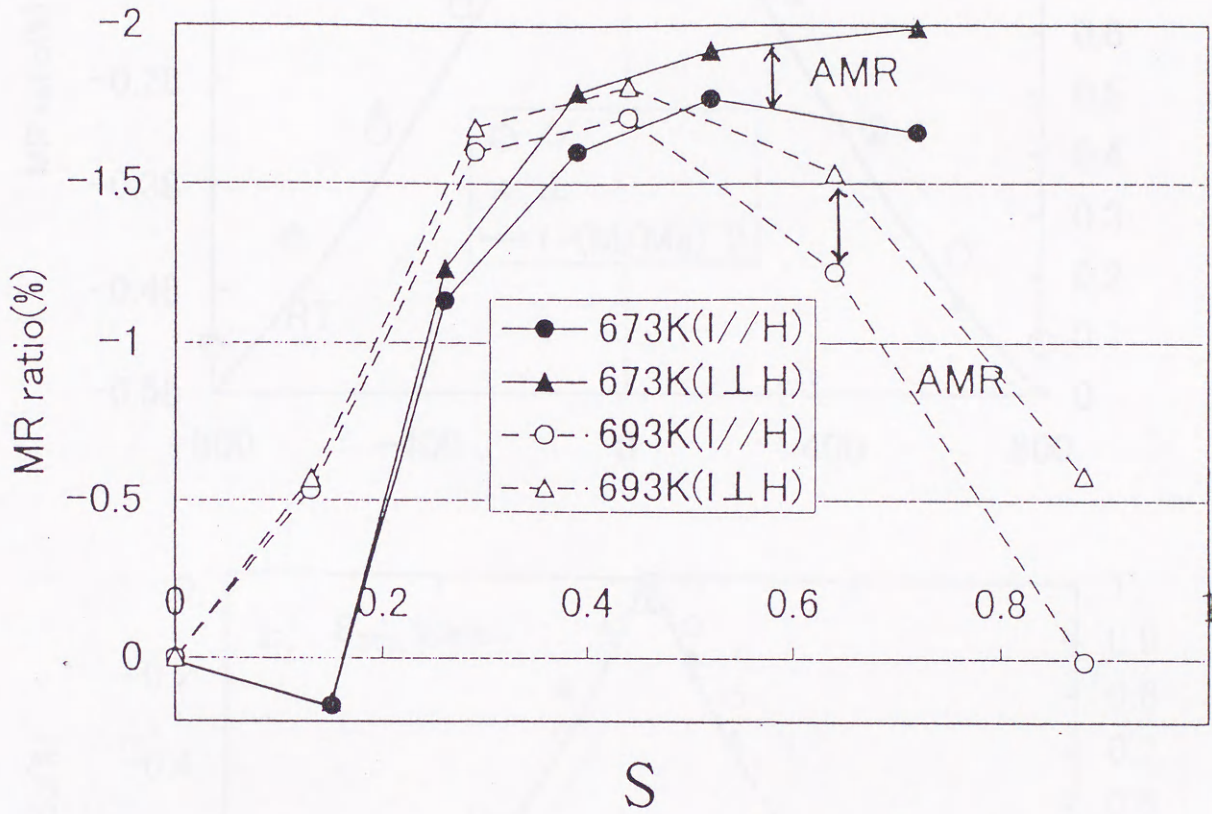


Fig.4-2. 規則化温度693Kおよび673KにおけるMR ratioの  
長範囲規則度 S 依存性

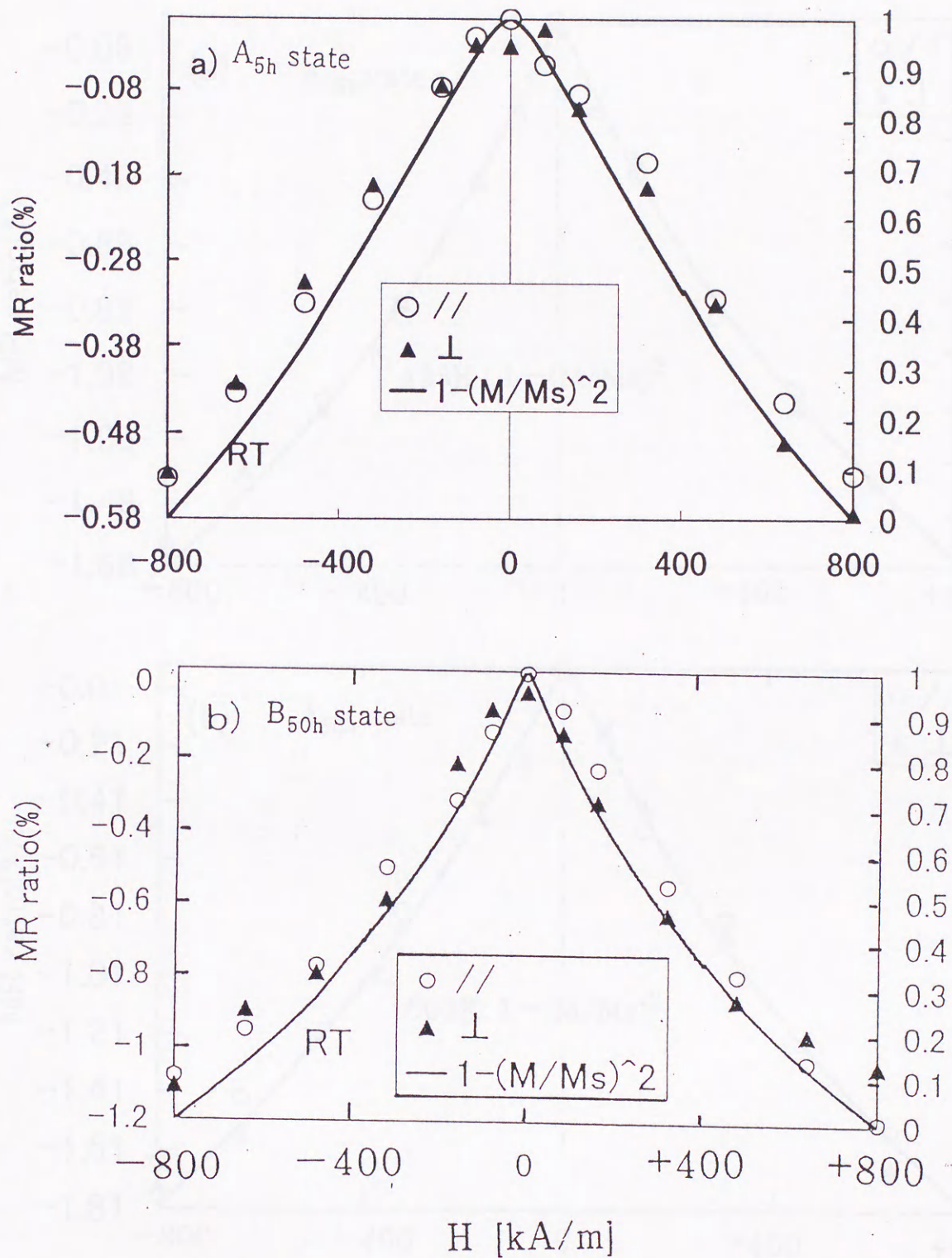


Fig.4-3.  $A_{5h}$ (a)および  $B_{50h}$ (b)に対するGMRの磁場依存性  
 実線は理論曲線



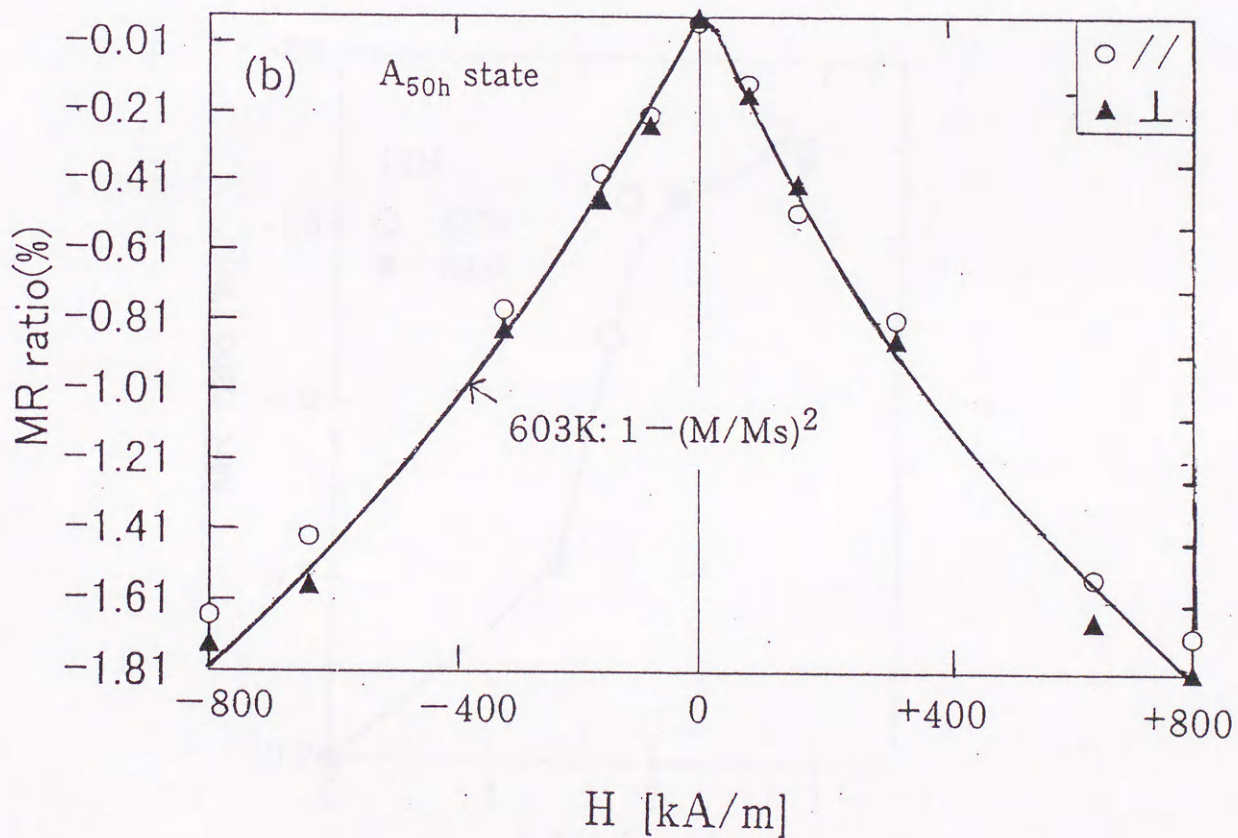
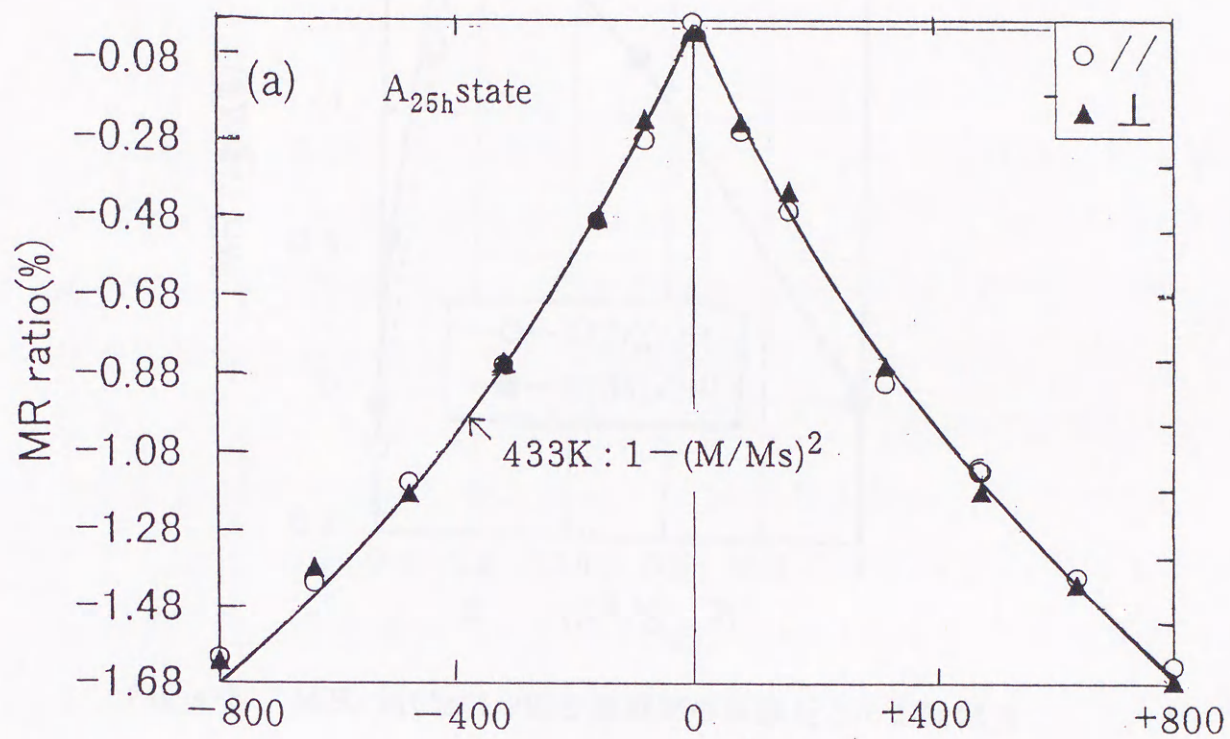


Fig.4-4.  $A_{25h}$ (a)および  $A_{50h}$ (b)に対するGMRの磁場依存性  
実線は理論曲線

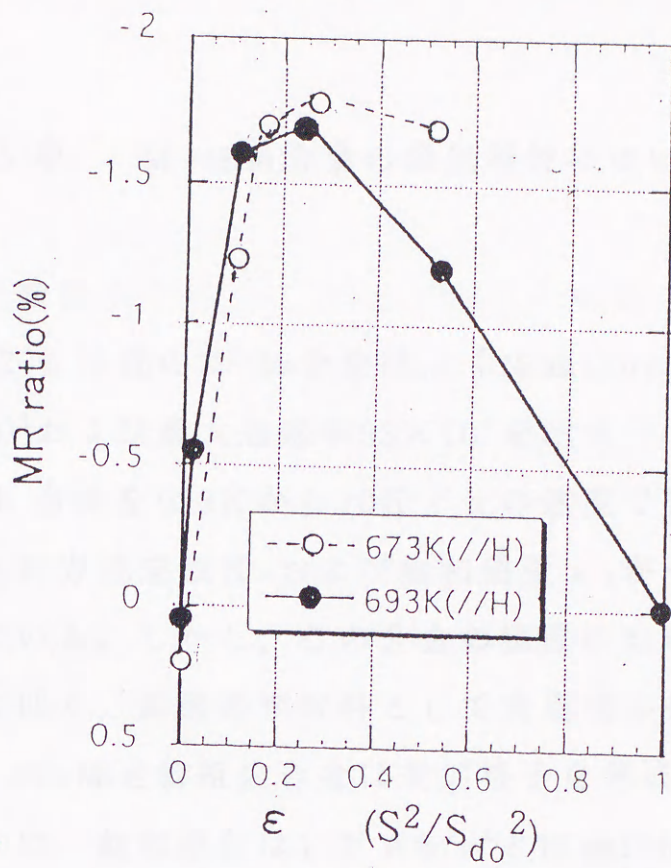


Fig.4-5. MR ratio(I//H)と規則相の体積比との相関関係

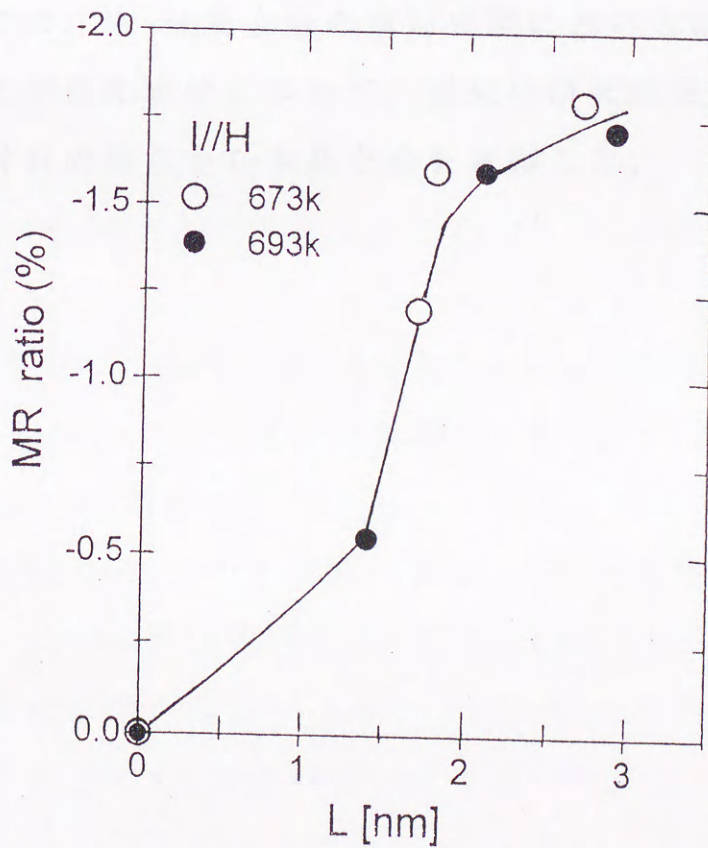


Fig.4-6. MR ratio(I//H)と規則相のサイズとの相関関係

## 第5章 $\text{Ni}_3\text{Mn}$ 系合金の磁気特性についての考察

### 5・1 緒言

Mn量20%付近のNi-Mn合金は、「Ni malloy」と呼ばれ、初透磁率  $21.5 \times 10^3$  および最大透磁率  $93 \times 10^3$  を示す<sup>(1), (2)</sup>。高い透磁率は、Ni-20%Mn合金を923Kから10K/hの速度で常温まで冷却すると、結晶磁気異方性定数  $K_1$  および飽和磁歪  $\lambda_s$  がゼロに近くなることに起因している。しかし、この合金の室温における飽和磁化は  $0.2 \text{ Wb/m}^2$  と低く、高透磁率材料として実用化は進展していない。

一方、 $\text{Ni}_3\text{Mn}$ 近傍組成合金は規則格子を形成すると、Fig. 1-2に示したように、飽和磁化は  $1.1 \text{ Wb/m}^2$  とNi malloyの約5倍も大きくなる。しかし、結晶磁気異方性が20%Mn合金と比較して高くなり、高い透磁率が得られない<sup>(1)</sup>。

本章では、 $\text{Ni}_3\text{Mn}$ 系合金の規則変態における結晶磁気異方性、飽和磁歪および飽和磁化について、従来の研究結果を含めて整理し、高透磁率材料の視点から本系合金を考察した。

## 5・2 Ni-20%MnおよびNi<sub>3</sub>Mn合金の磁気特性

### 5・2・1 飽和磁歪 $\lambda_s$ および結晶磁気異方性定数 $K_1$

最初に、 $\lambda_s$ および $K_1$ のMn組成依存性について述べる。

Fig. 5-1は、Murakami<sup>(2)</sup>による高温で加熱後、923Kから10K/hの速度で常温まで冷却された試料に対する、Mn量0-25%組成範囲の $\lambda_s$ および $K_1$ の組成依存性である。

$\lambda_s$ は、Niで $-34.0 \times 10^{-6}$ の値を示すが、Mn組成の増加と共に、急激に増加し、Mn約19%付近でマイナスからプラスに変わり、19-25%Mn組成範囲では $\pm 1 \times 10^{-6}$ 内にとどまり、非常に小さいことがわかる。一方、 $K_1$ は、Niで $-49 \times 10^2$  J/m<sup>3</sup>となるが、Mn量10%まで増加すると、急激に増大し、10-20%組成範囲では穏やかに増加し、Mn約20-22%付近でマイナスからプラスに変わる。その結果、 $\lambda_s$ および $K_1$ が共に小さいNi-20%Mn合金において高い透磁率が出現する。これがMurakamiらが呼称するNi malloy<sup>(2)</sup>である。

次に、Ni<sub>3</sub>Mn合金を規則化した場合、 $\lambda_s$ および $K_1$ の変化について述べる。

Fig. 5-2は、Murakami<sup>(2)</sup>によるNi-24.7%Mn合金を高温で加熱後、923Kから10K/hの速度で冷却後、673Kで480hまで保持した過程における $\lambda_s$ の時間依存性を示す。また、同図の●は、本研究Table 1にあるNi<sub>3</sub>Mn合金の不規則状態および693Kで1000h熱処理したAl<sub>0.00h</sub>にたいする飽和磁歪 $\lambda_s$ である。ストレイン・ゲージ法を用い、室温で測定された磁歪であるが、Murakamiの測定値に良く一致する。2種類の合金の $\lambda_s$ は熱処理による規則格子形成に伴い、ゼロから増加し、S=0.88の規則状態では $+2.0 \times 10^{-6}$ となり、Niの $-35 \times 10^{-6}$

<sup>6</sup>に比較すると、符号は反対で  $1/10$ 以下となり小さい。このことから規則相の増加に伴う  $\lambda_1$  は正で小さいことがわかる。

Fig. 5-3 は同じく Murakami <sup>(2)</sup> による 19.5%Mn および 24.7%Mn 合金を 923K から 10K/h の速度で冷却後、673K で再加熱した場合の  $K_1$  の加熱時間依存性を示す。 $K_1$  は 19.5%Mn 合金では加熱時間に対して変化を示さないが、24.7%Mn 合金では、加熱時間と共に、ゼロから 480 h 後の約  $+16 \times 10^2 \text{ J/m}^3$  に増加する。

更に、Fig. 5-4 は Satoh <sup>(3)</sup> により測定された Ni-10, 20, 22, 23, 25, 27, 30%Mn 合金の 77K および室温における結晶磁気異方性定数  $K_1$  である。この試料は、単結晶を 1273K から急冷後、693K に 100 h 保持して規則化したものである。規則度は明らかではないが、2・2 節の Table 2 のデータと比較すると、25%Mn 試料では  $S \sim 0.5$  程度と予想される。この測定結果によると、77K における  $K_1$  は、10%Mn で  $-20 \times 10^2 \text{ J/m}^3$  であるが、Mn 量と共に減少し、19%Mn 付近でゼロ、それ以上の Mn 組成範囲では  $K_1 > 0$  となり、25-27%Mn 組成で最大値  $+22 \times 10^2 \text{ J/m}^3$  を示し、30%Mn で再びゼロに近づく。室温の  $K_1$  は、77K のものと同じ傾向をもつが、10%Mn では約  $1/20$  倍、25%Mn 近傍では最大値  $+12 \times 10^2 \text{ J/m}^3$  を示し、 $1/2$  倍と減少する。そして  $K_1$  がゼロになる範囲は 17-20%Mn 組成である。このように、Mn 量の増加により  $K_1$  が負から正に変化し、磁化容易方向が  $\langle 111 \rangle$  から  $\langle 100 \rangle$  に替わる。

以上の結果より、Ni<sub>3</sub>Nn 組成合金の  $K_1$  は、923K から 10K/h で冷却し、一部規則格子が形成された状態では、Fig. 5-1 に示すように、ほぼゼロであるが、規則化の促進によって、Figs. 5-3 および 5-4 に示すように増加する。

### 5・2・2 規則化に伴う飽和磁化

第2章 ( Fig. 2-6 ) で示したように、 $\text{Ni}_3\text{Mn}$ 合金を規則化すると、0 Kの飽和磁化は $0.1 \text{ Wb/m}^2$ から $0.9 \text{ Wb/m}^2$ に増加する<sup>(4)</sup>。室温における飽和磁化も、 $0.012 \text{ Wb/m}^2$ から $0.87 \text{ Wb/m}^2$ に、約70倍に増加する。一方、Ni-20%Mn合金の規則化に伴う磁化の増加は、Fig. 2-7に示すように、0 Kでは、 $0.44 \text{ Wb/m}^2$ から $0.61 \text{ Wb/m}^2$ 、室温では、 $0.09 \text{ Wb/m}^2$ から $0.38 \text{ Wb/m}^2$ に、約4倍に増加することになる。高透磁率を出現する条件は、 $\lambda_s$ および $K_1$ が小さく、磁化が大きいことである。Ni alloyすなわち高透磁率合金Ni-20%Mnは、 $T_F$ が $\sim 330 \text{ K}$ となり、室温における $\lambda_s$ および $K_1$ はゼロに近くなるが、磁化も $0.2 \text{ Wb/m}^2$ で、小さい。熱処理による磁化の増加も約2倍にとどまり、規則化による大きな増加は期待できない。

$\text{Ni}_3\text{Mn}$ 合金を規則化した場合、磁化および $T_F$ は急激に増加・上昇し、 $T_F = 761 \text{ K}$ 、飽和磁化は $1.1 \text{ Wb/m}^2$ となりNi alloyの磁化の5倍にも達する。しかし規則化によって、Figs. 5-2および5-3に示すように、 $\lambda_s$ は変化しないが、 $K_1$ は増加することになる。

### 5・3 $\text{Ni}_3\text{Mn}$ 合金のソフト磁性への応用

5・2節より、Ni-20%Mnは $\lambda_s$ および $K_1$ が小さいことから高透磁率を示すが、磁化も低く、材料としての利用は難しい。

したがって、Ni-Mn合金を高透磁率材料としての応用するためには、規則化により高い飽和磁化を示す $\text{Ni}_3\text{Mn}$ 合金を用いる必要がある。しかし、規則化に伴い $\lambda_s$ は小さいが、 $K_1$ は増加する。高透磁率を得る方法として、1) 他元素を添加する、または、2) ナノ結晶を作

製し、ソフト磁性にすることである。

第3および第4章において  $\text{Ni}_3\text{Mn}$ 合金の規則変態過程では微細な規則相が析出することを述べた<sup>(5)</sup>、<sup>(6)</sup>。以下では、上述の特性を活かす方法として、ナノ結晶によるソフト磁性の機構を説明し、 $\text{Ni}_3\text{Mn}$ 合金の規則変態と保磁力  $H_c$ の関係を調べた。

### 5・3・1 ナノ結晶によるソフト磁性の機構

ナノ結晶で磁性のソフト化が可能な理由は次のように説明されている<sup>(7)</sup>。

いま強磁性ナノ多結晶体を考える。結晶粒一個一個が独立だとすると、粒子内の磁気モーメント  $m/\text{atom}$  は強磁性結合をして、自発磁化  $M_s$  を形成し、それぞれ、エネルギー一定数  $K$  の結晶磁気異方性に束縛される。しかし、多結晶体では、結晶粒は互いに接し、その間で、係数  $J$  の交換相互作用および漏洩磁束による双極子相互作用が働き、 $M_s$  は  $K$  に逆らって、互いに平行になろうとする。その競合の程度は、結晶粒径  $D$  に依存する。

- 1)  $D$  が大きいと  $K$  が優先して、 $M_s$  は多結晶全体でバラバラになる。
- 2)  $D$  が小さいと  $J$  が優先して、その作用は結晶粒内まで及び、 $N$  個の結晶粒の集団となる。この集団の大きさを  $L$  とすると、集団ごとに  $M_s$  は一定の方向に平行性を強め、その方向が  $L$  程度の周期で少しずつ揺らいだ状態が出現する。その状態では  $M_s$  は異方性の束縛から自由になっており、 $M_s$  は容易に外部磁場で回転する。これがナノ結晶ソフト磁性発現の概念的説明である。上述の概念をモデル化した Hoffmann<sup>(8)</sup> の磁化リップル理論によると、 $M_s$  は本来の異方性  $K$  ではなく、それより小さい有効異方性  $K_e \propto K/N$  に依存するように

なり、保磁力は  $H_c = a \{ K_e (D/W)^{1/2} \} / M_s L$  と小さくなり、磁性はソフトになる。ここで、 $a$ は定数、 $W$ は磁壁幅で、数100 nmである。これは結晶粒径  $D$ が $W$ よりも小さいとソフト磁性になる意味する。

### 5・3・2 Ni<sub>3</sub>Mn合金の規則変態と保磁力

Fig. 5-5は、673Kで規則化されたNi<sub>3</sub>Mn合金の変態過程における保磁力  $H_c$ と長範囲規則度  $S$ との関係を示す。 $H_c$ の測定は、振動試料型磁力計を用い、最大磁場 40 kA/m を印加して行った。この図から、規則化初期の  $S \sim 0.15$  (規則相の体積比  $\epsilon \sim 0.02$ ) では、 $H_c$ は0.82 kA/mまで増加するが、 $0.26 \leq S < 0.4$  ( $0.07 \leq \epsilon < 0.16$ ) の範囲で最小値、0.15 kA/mを示す。 $S = 0.5$  ( $\epsilon = 0.25$ ) 以上では、 $S$ と共に僅かずつ増加すが、 $S = 0.72$  ( $\epsilon = 0.52$ ) でも0.5 kA/mを越えない。

3・4節の磁化解析より、Ni<sub>3</sub>Mn合金を673Kの温度で規則化した場合は、微細な強磁性規則相が析出することがわかった。更に、熱処理の初期に出現する規則格子の核は、規則化の進行と共に互いに連結して大きくなり、 $S = 0.52$ では  $L = 2.7$  nm、つまり、体積比が27%になると、規則相は約19 nm<sup>3</sup>のサイズになると考えられた。

この結果とFig. 5-5の  $H_c - S$  曲線を併せて考えると、5 nm<sup>3</sup>より微細な規則相の核は  $H_c$ が最大となる  $S \sim 0.15$ 付近で形成され、規則化の進行と共に連結し、ナノ結晶の形成する。すなわち  $H_c$ を減少させ、 $0.26 \leq S < 0.4$ の範囲で最小となる。更に、規則化の進行と共に  $H_c$ が増加するのは、結晶粒径  $D$ が成長することによると考えられる。

以上の結果は673Kで規則化されたNi<sub>3</sub>Mn規則変態過程では、ナノ結晶粒が多結晶体をなし、ナノ結晶によるソフト磁性が出現する可能性が考えられる。



#### 5・4 小 括

Ni-20%Mn合金の高透磁率は、飽和磁歪 $\lambda_s$ および結晶磁気異方性定数 $K_1$ がゼロになることに起因する。しかし、この合金の飽和磁化は $0.2 \text{ Wb/m}^2$ と小さい。

一方、 $\text{Ni}_3\text{Mn}$ 合金は、規則相の形成に伴い、飽和磁化は増加し、長範囲規則度 $S \sim 1$ では $1.1 \text{ Wb/m}^2$ となり、Ni-20%Mn合金の5倍にも達する。しかし、規則化された $\text{Ni}_3\text{Mn}$ 合金の $\lambda_s$ は小さいが、 $K_1$ は規則化に伴い増加する。

したがって、本系合金の高透磁率材料として応用化には、 $\text{Ni}_3\text{Mn}$ 合金を低温で規則化することにより、規則相がナノサイズとなる多結晶体を形成させ、有効異方性を減少させる必要があると考える。

## 参 考 文 献

- 1) 村上雄悦：日本金属学会誌：35(1971), 1046.
- 2) 村上雄悦：日本金属学会誌：36(1972), 263.
- 3) T. Satoh, Y. Tokoyama and I. Oguro：J. Mag. Mag. Mater., 5(1977), 18.
- 4) T. Okazaki：Jpn. J. Appl. Phys., 34(1995), 1537.
- 5) T. Okazaki and Y. Kondo：Mater. Trans. JIM, 39(1998), 231.
- 6) T. Okazaki, S. Sugimoto, Y. Aono, T. Miyanaaga and M Homma：Jpn. J. Appl. Phys., in press.
- 7) 藤森啓安：日本応用磁気学会誌、21(1997), 99.
- 8) H. Hoffmann：J. Appl. Phys., 44(1943), 63.

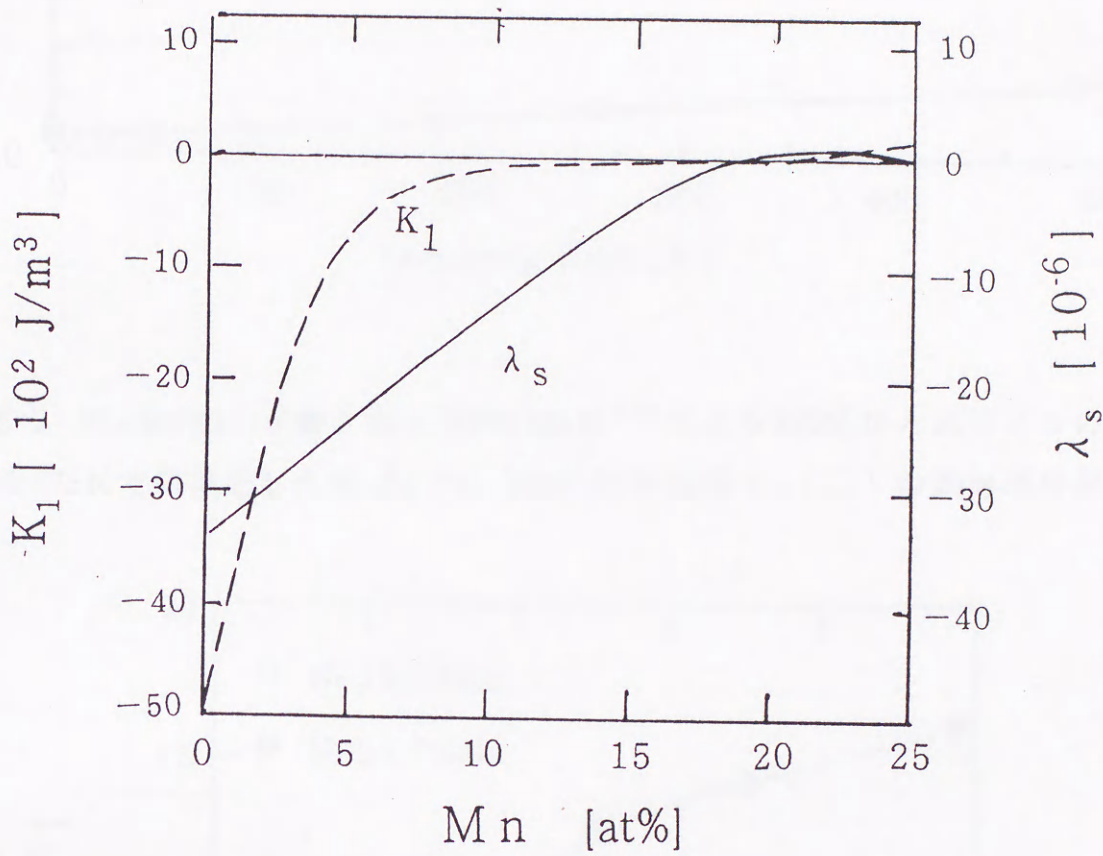


Fig.5-1 Murakami<sup>(2)</sup>による高温で加熱後、923Kから10K/hの速度で冷却したMn量0-25%組成範囲のNi-Mn合金の飽和磁歪 $\lambda_s$ および $K_1$ の組成依存性

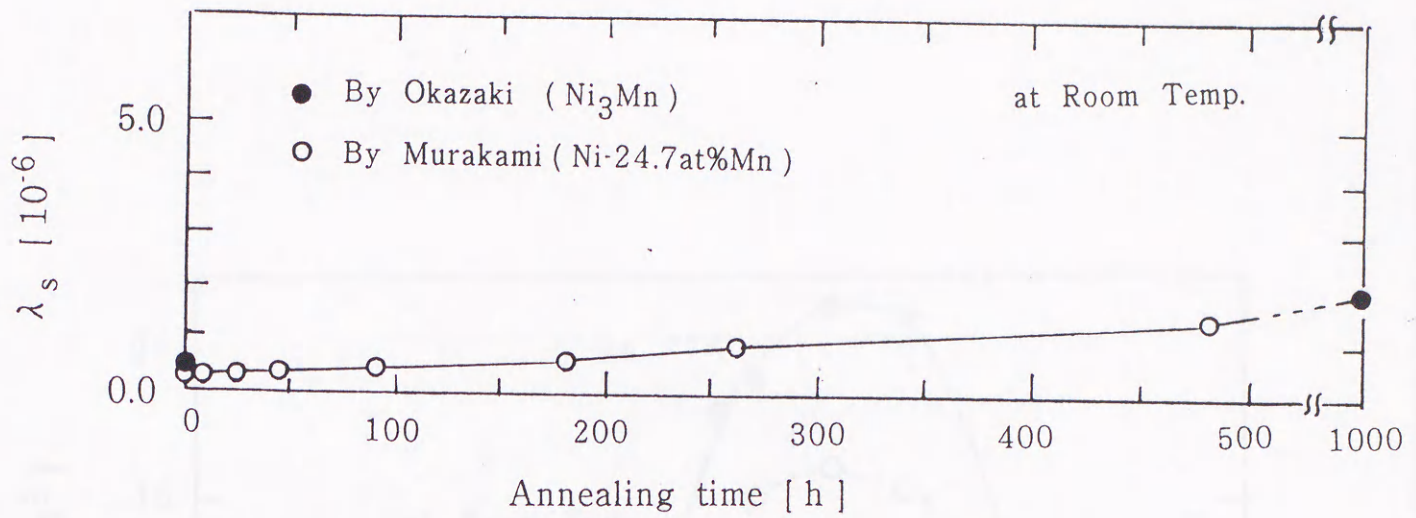


Fig.5-2  $\text{Ni}_3\text{Mn}$ の $\lambda_s$  (●) およびMurakami<sup>(2)</sup>による923Kから $10^\circ\text{C}/\text{h}$ の速度で冷却後673Kで熱処理したNi-24.7at.%Mnの飽和磁歪 $\lambda_s$  (○)の熱処理時間依存性

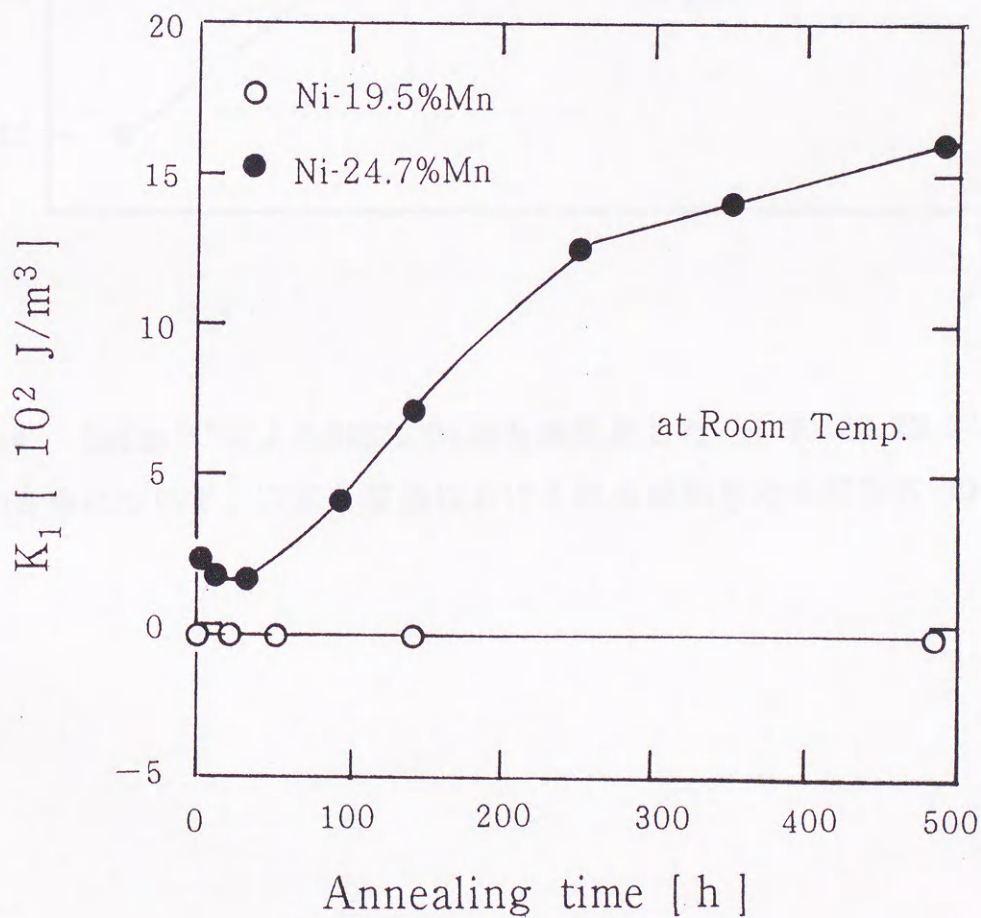


Fig.5-3. Murakami<sup>(2)</sup>による923Kから $10^\circ\text{C}/\text{h}$ の速度で冷却後673Kで熱処理したNi-19.5%Mnおよび24.7%Mn合金の結晶磁気異方性定数 $K_1$ の熱処理時間依存性

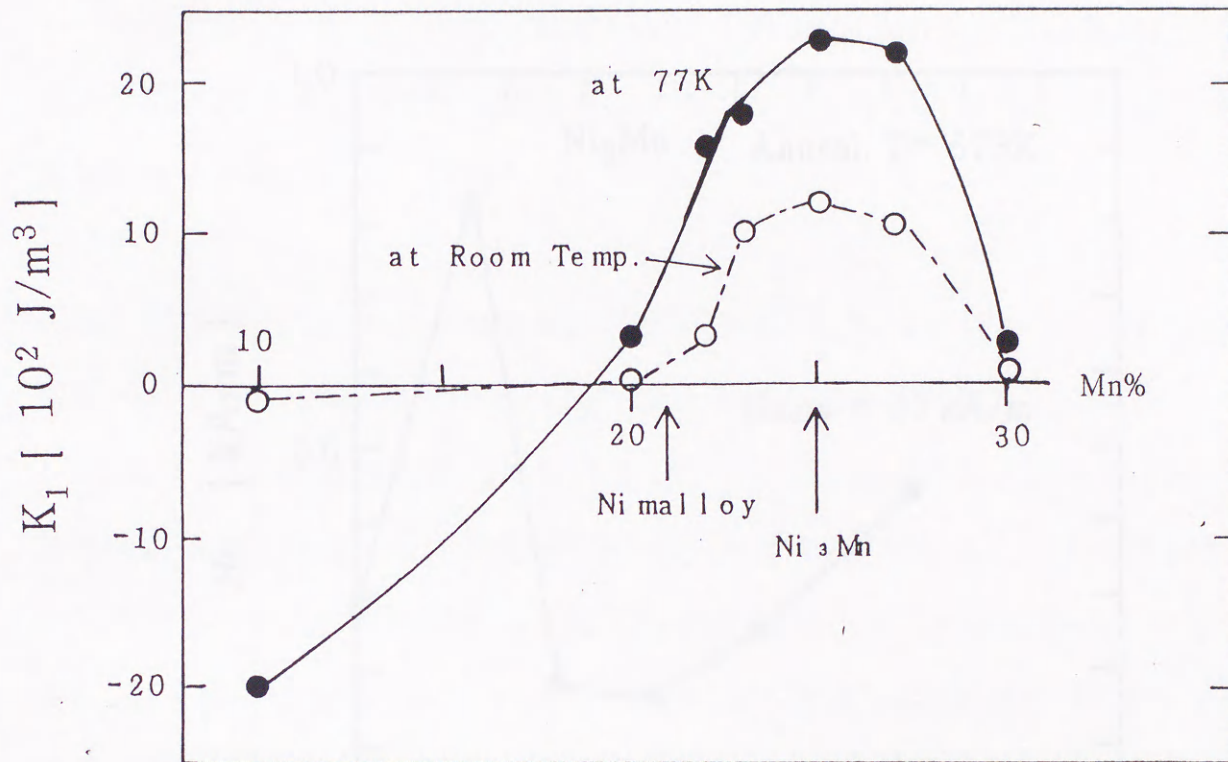


Fig.5-4. Satoh<sup>(3)</sup>による693Kで100h熱処理したNi-10,20,22,23,25,27,30 at.%Mn合金について、77Kと室温における結晶磁気異方性定数 $K_1$ の組成依存性

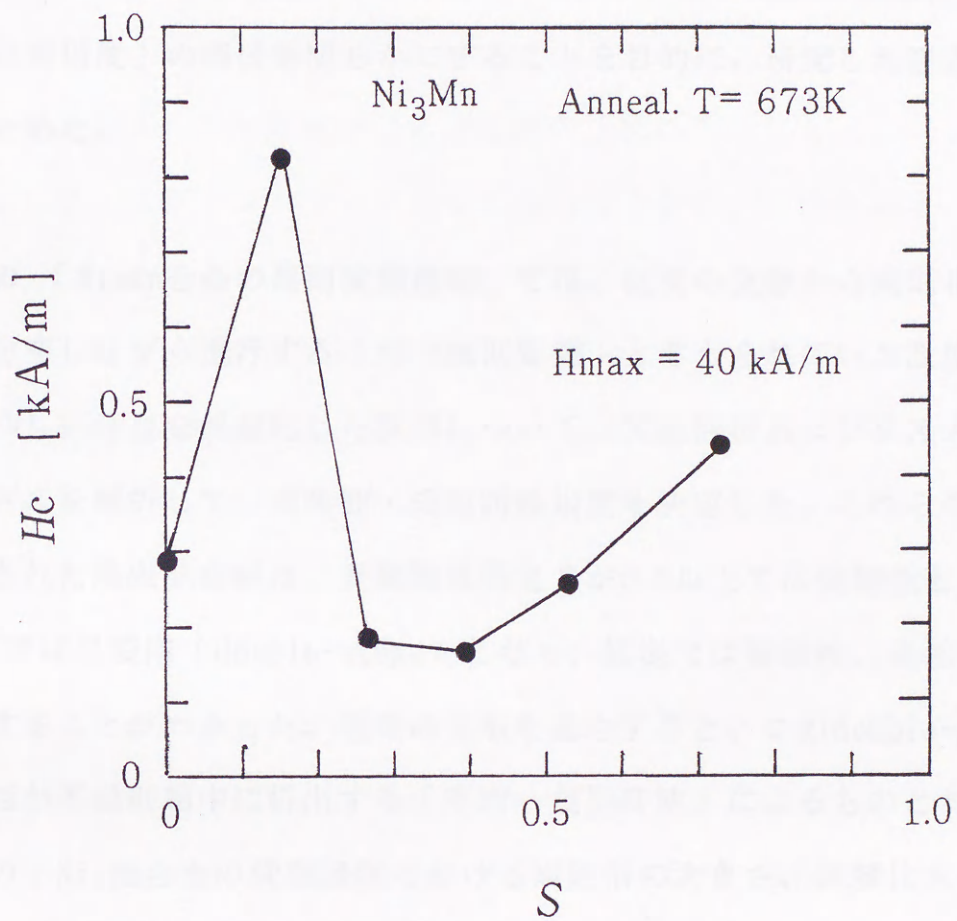


Fig.5-5  $Ni_3Mn$ 合金の規則変態過程における保磁力 $H_c$ と長範囲規則度 $S$ との関係

## 第6章 総括

本論文は、いまだ不明確な事象が多い「Ni<sub>3</sub>Mn合金の規則変態過程における磁気的性質と規則度」の関係を明らかにすることを目的に、研究した経過を以下の順序でまとめた。

第2章の「Ni<sub>3</sub>Mn合金の規則変態機構」では、従来の文献から規則相が全体的に均一に分布しながら進行する「均一規則変態」と考えられていた温度、673および693KでNi<sub>3</sub>Mn合金を規則化した試料について、X線回折およびEXAFSによるスペクトルを解析して、長範囲・短範囲規則度を決定した。これらの試料について測定された熱磁気曲線は、長範囲規則度Sが0.5以上では強磁性となるが、Sが0.5以下では2段階(double-stage)となり、低温では強磁性、高温では他の磁性が存在することがわかった。従来の文献を総合すると、このdouble-stageの特性は規則相が不規則相中に析出する「不均一規則変態」によるものと考えられた。

第3章の「Ni<sub>3</sub>Mn合金の変態過程における規則相の大きさ、体積比および自発磁化」では、熱磁気曲線がdouble-stageを示す低規則度の試料に対して、磁気熱量効果およびアロット・プロットよりキュリー温度を、 $1/\chi$ 曲線から常磁性キュリー温度を決定し、この2つのキュリー温度間に超常磁性が存在することを確認した。この超常磁性を超常磁性モデルおよび超強磁性モデルを用いて磁化解析することにより、規則相の大きさ、数、体積比および飽和磁化を算出できた。その結果、規則相が1辺Lの立方体であると過程すると、Lが約1~3 nmの強磁性規則相が約0.1から0.3の体積比で不規則相からなる非磁性マトリックス中に分

散していることが明らかになった。また、析出する規則相の自発磁化は、693Kでは約 $107 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ となり、 $S = 0.88$ に対応するが、673Kでは、それぞれ、約 $122 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $S = \sim 1$ となることがわかった。

第4章の「Ni<sub>3</sub>Mn合金の規則変態過程における磁気抵抗」では、第3章の結果を踏まえて、全試料について4端子法による磁気抵抗の測定した。出現した巨大磁気抵抗（GMR）はグラニューラー合金によるものであり、この効果は、析出する規則相の表面積が最大となる体積比 $\sim 0.25$ で最大となった。この状態の規則相のサイズLは $\sim 3 \text{ nm}$ 、規則相の分布距離は $\sim 4 \text{ nm}$ となることがわかった。

第5章の「Ni<sub>3</sub>Mn合金の磁気特性についての考察」では、Ni-20%Mn合金の高透磁率は飽和磁歪 $\lambda_s$ および結晶磁気異方性定数 $K_1$ がゼロになることに起因している。しかし、この合金の室温における飽和磁化は小さい。一方、Ni<sub>3</sub>Mn合金は規則相の形成と共に、飽和磁化は増加し、Ni-20%Mn合金の5倍もの大きさとなることがわかる。規則化されたNi<sub>3</sub>Mn合金の $\lambda_s$ は小さいが、規則相が大きくなるため $K_1$ は増加する。 $K_1$ を減少するためには、693K以下の低温で規則化し、規則相をナノ結晶化することにより有効異方性を小さくすることができ、磁性をソフト化できる。

したがって、Ni-Mn合金を高透磁率材料としての応用するためには、規則化により高い飽和磁化を示すNi<sub>3</sub>Mn合金を用いて、低温で規則状態を進行させ、有効磁気異方性の低いナノ結晶組織を形成する必要がある。



## 謝 辞

本研究を始めるにあたり御指導をして下さいました宮澤亮夫  
弘前大学名誉教授および東北大学工学部の本間基文教授に深く感謝  
の意を表します。

また、本論文を完成するにあたり数多くの有益な御教示、御助言  
をして下さいました金属材料研究所の藤森啓安教授および東北大学  
工学部の深道和明教授に心から感謝いたします。

超強磁性モデルによる解析法を御指導下さいました東京大学工学  
部井野博満教授、磁気抵抗の測定を御指導下さいました東北大学  
工学部の杉本諭助教授、中村 元助手に深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、暖かい激励と御鞭撻をして下さいました  
手代木渉前弘前大学学長に深く感謝いたします。

最後に、様々な面から研究活動を支援していただいた宮永崇史  
助教授、近藤祐治君を始めとする物性物理学講座の皆様に篤くお礼  
申し上げます。

## 付録 A. 原子短範囲規則度

J.M. Cowley<sup>(21)</sup>によると、短範囲規則度  $\tau_i$  は、合金中のある1つの原子とそれを取り囲む原子の  $i$  番目の近接の殻に属する原子との間の相互作用を表すことで定義する。

$m_A$  と  $m_B$  の割合からなる A と B 原子による合金において、ある1つの B 原子に関して座標  $l, m, n$  にある原子の席に対する短範囲規則は

$$\tau_{l,m,n} = 1 - \frac{P_{l,m,n}}{m_A}$$

のように定義される。ここで、 $P_{l,m,n}$  は、この席が A 原子によつて占められる確率である。それ故、

$$P_{l,m,n} = m_A(1 - \tau_{l,m,n})$$

となる。もし、A 原子を基準として取ったなら、

$$P_{l,m,n} = m_A + m_B \times \tau_{l,m,n}$$

となる。

選択として、もし、座標  $l, m, n$  の原子が、B 原子の周りの  $i$  番目に近い殻に属していたなら、 $i$  番目の殻にある  $C_i$  原子中に  $n_i$  の数の A 原子があるとき、

$$\tau_i = 1 - \frac{n_i}{m_A C_i}$$

とかける。

これらの短範囲規則度は、Batheにより考えられた最近接規則のパラメーター、 $\tau$ と同じ類推により論じられる。これらは完全に無秩序状態に対しては零、完全に秩序状態に対しては、ある絶対値をもつ。この値  $\tau_i^0$  は、偶数番目の殻に対しては、1となり、奇数殻に対しては、 $Cu_3Au$ タイプの場合、 $-1/3$ となる。

長範囲秩序はパラメーター $\tau$ の数値が零へ向かわないのなら、 $i$ が非常に大きくなるにつれ、一つの有限の極値へ近づく。短範囲規則度の極値と長範囲規則度のかんけいは、合金の秩序構造と組成に、本質的に依存する。例えば、この関係は、 $Cu_3Au$ のような面心立方格子を造っている任意の組成の合金に対して、応用されるだろう。

面心立方格子に対する長範囲規則度 $S$ は、fcc格子を造る4個の単純立方格子における $S$ の平均値として定義される。単純立方格子の3個は、A原子により正しく占められる $\alpha$ 席と考えられ、そして他の1個は、B原子により正しく占められる $\beta$ 席から構成されると考えるなら、

$$S = \frac{3r_\alpha - m_A}{4(1 - m_A)} + \frac{1r_\beta - m_B}{4(1 - m_B)}$$

ここで、 $r_\alpha$ と $r_\beta$ は、 $\alpha$ と $\beta$ 席が正しく占められている割合である。A

又は、B原子の全数を合計することにより、

$$r_\beta = 3r_\alpha + 4m_B - 3$$

の関係を導くことができる。この関係から、

$$r_\alpha = (4/3)m_A m_B S + m_A$$

と

$$r_\beta = 4m_A m_B S + m_B$$

の関係がでてくる。

$\tau$ -係数の極値と $S$ との関係を確立するために、長範囲秩序が $S$ の格子を考える。もし、基準として、ランダムに1個の原子を取り出したなら、 $\beta$ 席にB原子がある相対確立は $1/4r_\beta$ となり、この場合には  $\tau_{i,even} \rightarrow 4m_B S$  となる。基準が $\alpha$ 席にあるB原子の場合、確率は  $\frac{3}{4}(1-r_\alpha)$  である。そして、この場合、 $\tau_{i,even} \rightarrow -\frac{4m_B S}{3}$  となる。もし、選ばれた基準がA原子であるとしたなら、結果は同じである。

様々な場合について  $\tau_{even}$  の極値の加重平均をとると、全格子に対し

$$\tau_{even} \rightarrow \frac{16}{3} m_A m_B S^2$$

となる。 $\tau_{odd}$  の極値は

$$\tau_{i,odd} = -\frac{\tau_{even}}{3} = -\frac{16}{9} m_A m_B S^2$$

となる。

## 付録 B. 磁気熱量効果

熱力学の基礎法則を磁性体に適用する場合には、圧力  $P$ 、体積  $V$ 、に対応する状態量として、それぞれ、 $-B$  ( $B$  は磁場の強さ)、磁気モーメントを用いる。後者としては、単位体積あたりの量、すなわち、磁化  $M$ 、あるいは、単位質量あたりの比磁化  $\sigma = M/\rho$  ( $\rho$  は密度) を用いる。単位質量については、熱力学の基礎法則を

$$\delta u = \delta q + \delta w = T\delta S + B\delta\sigma \quad (\text{B-1})$$

と表すことができる。ここで、 $u$ ,  $q$ ,  $w$ ,  $T$ ,  $S$  は、それぞれ内部エネルギー、外部からの熱量、外部からの仕事、絶対温度、比エントロピーを表す。また、磁場が十分大きい場合、すなわち可逆磁化の領域を対象として Eq. (B-1) を書き換えると、

$$\delta u - (B\delta\sigma + \sigma\delta B) = \delta(u - B\sigma) = T\delta S - \sigma\delta B$$

となり、 $\delta(u - B\sigma)$  は完全微分であるから

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial S}\right)_B \quad (\text{B-2})$$

の関係が、更に、熱力学の基礎法則から

$$\delta S = \frac{\delta q}{T} = \frac{C\delta T}{T} \quad (\text{B-3})$$

の関係が得られる。Eqs. (B-2) と (B-3) から有限な磁場の変化  $\Delta B$  に対応する磁性体の温度変化  $\Delta T$  を

$$\Delta T = -\frac{T}{C_B} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_B \Delta B \quad (\text{B-4})$$

と表すことができる。ここで、 $C_B$  は磁場が印加されているときの比熱を表す。

ここで強磁性体の場合を考え、Weiss の分子場理論を適用してみる。すなわち  $B = B_0 + B_m$  と表す。ここで  $B_0$  は外部磁場、 $B_m$  は分子場をあらわす。この場合、Eq. (B-1) を

$$\delta q = \delta u - \delta w = \delta u - B\delta\sigma = \delta u - (B_0 + B_m)\delta\sigma = C_\sigma\delta T - (B_0 + W\sigma)\delta\sigma \quad (\text{B-5})$$

と表すことができる。ここで、 $W, C_\sigma$  は、それぞれ分子場係数及び、比磁化が  $\sigma$  のときの磁性体の比熱をあらわす。Eq. (B-5) から断熱変化の場合には

$$\delta T = \frac{B_0 + W\sigma}{C_\sigma} \delta\sigma \quad (\text{B-6})$$

となる。ここで、 $W$  と  $C_\sigma$  を定数と考えると、Eq. (B-6) から有限な変化にたいしては、

$$\Delta T = \frac{W}{2C_\sigma} (\sigma_B^2 - \sigma_0^2) \quad (\text{B-7})$$

がえられる。ここで、 $\sigma_B, \sigma_0$  は、それぞれある温度  $T$  において、磁場が印加されているときと印加されていないときの比磁化をあらわす。また、Eq. (B-6) から Eq. (B-7) を求めるとき、 $B_0 \ll B_m$  として、 $B_0$  を省略している。

付録・C 超常磁性モデルおよび超強磁性モデル

一般に、非磁性マトリックスの中に強磁性クラスターが分散している系の磁性は超常磁性として知られており、任意の温度  $T$  において印加した磁場  $H$  のときに生ずる磁化  $M(H, T)$  は、各磁気クラスターの熱的挙動は互いに独立であると仮定して、次式

$$M(H, T) = \int mL(\alpha)f(m)dm \quad (C-1)$$

で表される。ここで  $m$  はクラスターの磁気モーメント、 $f(m)$  はクラスターの数に関する分布関数、 $L(\alpha)$  は Langevin 関数、変数  $\alpha$  は

$$\alpha = \frac{mH}{kT} \quad (C-2)$$

である。 $m$  と  $f(m)$  は一定なので、 $M(H, T)$  は  $H/T$  を変数としてプロットすると、データが1つの曲線に乗らなければならない。

しかし、実際には、磁場による各  $M-H/T$  曲線は1つの曲線 (universal 関数) には乗らない場合は、その系を超常磁性モデルで解析することは出来ない。このような系に関連して、最近、La-8 at.%Fe合金の磁性の解析に Siratori et al.<sup>1)</sup> が用いた超強磁性モデルがある。このモデルは強磁性クラスター間の相互作用を、分子場  $wM$  を導入することによって、考慮する。Eq.(C-2)の  $\alpha$  は

$$\alpha' = \frac{m(H+wM)}{kT} \quad (C-3)$$

となる。更に、クラスターの磁化  $m$  の温度依存性を考慮して、

$$m = m_0 b(T) \quad (C-4)$$

とおく。ここで、 $m_0$  は  $0\text{ K}$  におけるクラスターの磁気モーメント、また  $b(T)$  は Brillouin 関数で、クラスターはクラスター内の磁気相互作用によって決まるキュリー-温度  $T_c^{\text{intra}}$  を持つ。

Eq. (C-1)にEqs. (C-3)と(C-4)を代入して変形すると、 $M(T, H) / b(T)$ は変数  $b(T) (H + \omega M) / T$  の universal 関数となる。

次に、高温の相転移付近 ( $\alpha' \ll 1$ ) を考える。 $L(\alpha')$ をテーラー展開して第2項まで取ると、Eq. (C-1)は

$$M(H, T) = \int m \frac{m(H + \omega M)}{3kT} f(m) dm \quad (C-5)$$

となる。 $m$ の代わりに  $m_0 b(T)$ を代入すると、

$$\frac{M(H, T)}{b(T)} = \frac{1}{3k} \int m_0^2 f(m_0) dm_0 \frac{b(T)(H + \omega M)}{T} \quad (C-6)$$

が導かれる。これらの曲線の原点付近の傾きを  $K_H$  とすると Eq. (C-6)より

$$K_H = \frac{1}{3k} \int m_0^2 f(m_0) dm_0 \equiv \frac{\langle m^2 \rangle}{3k} N_C \quad (C-7)$$

$N_C$ : クラスターの数

が導かれる。ここで、クラスターの粒径はほぼ等しいとする。また、 $M_C(T=0) = \langle m \rangle N_C$  であるから、クラスターサイズ (クラスターの平均磁気モーメント) は

$$\langle m \rangle = \frac{\langle m^2 \rangle}{\langle m \rangle} = \frac{3kK_H}{M_C(T=0)} \quad (C-8)$$

と表せる。



## 付録 D 2 流体モデル

巨大磁気抵抗 (GMR) の起こる原因は、現在、全ての伝導電子の運動を土スピン電子に分ける2流体モデル<sup>(1)</sup>に立脚している。その基本的な考え方をFig. D-1に示した模式図を用いて説明する。

「ある電子が一つの磁性層からその向かい側の磁性層へスピン状態を保存したまま移動する」としたときの電子の散乱は、その電子スピンと磁性層 $M_s$ の符号が同じときの比抵抗 $\rho_{\uparrow\uparrow}$ と異なるときの比抵抗 $\rho_{\uparrow\downarrow}$ とでその強さが異なる、すなわち、 $\rho_{\uparrow\uparrow} \neq \rho_{\uparrow\downarrow}$  と考えられる。伝導電子スピンの保持性とは、伝導電子が一つの散乱体から次の散乱体までスピンの状態 (+ または - の状態) を保持したまま飛び移ることを意味するもので、GMRをスピン依存散乱で説明するための前提となっている。スピン保存が可能な長さをスピン拡散距離といい、伝導電子が磁性不純物やマグノンなどと磁気相互作用してスピンを反転するまでの平均距離である。

さて、スピンに依存しない散乱による比抵抗を $\rho'$ とし、 $M_s$ 反平行状態の全体の比抵抗を $\rho_{ap}$ を考えよう。Fig. D-2のように並列回路に組たてて考えてみる。

$$\frac{1}{\rho_{ap}} = \frac{1}{\frac{\rho' + \rho_{\uparrow\uparrow} + \rho_{\uparrow\downarrow}}{2}} + \frac{1}{\frac{\rho' + \rho_{\uparrow\uparrow} + \rho_{\uparrow\downarrow}}{2}} \quad (D-1)$$

$$\rho_{ap} = \frac{\rho' + \rho_{\uparrow\uparrow} + \rho_{\uparrow\downarrow}}{4}$$

となる。ここで、 $\rho', \rho_{\uparrow\uparrow}, \rho_{\uparrow\downarrow}$  が1/2になっているのは、それぞれの場合の確率が1/2となるからである。磁場が印加されときの、 $M_s$  平行状態の全体の比抵抗 $\rho_p$ は、同様に、

$$\frac{1}{\rho_p} = \frac{1}{\frac{\rho' + \rho_{\uparrow\uparrow} + \rho_{\uparrow\downarrow}}{2}} + \frac{1}{\frac{\rho' + \rho_{\uparrow\downarrow} + \rho_{\uparrow\uparrow}}{2}} \quad (\text{D-2})$$

$$\rho_p = \frac{(\rho' + 2\rho_{\uparrow\uparrow})(\rho' + 2\rho_{\uparrow\downarrow})}{4(\rho' + \rho_{\uparrow\uparrow} + \rho_{\uparrow\downarrow})}$$

となる。従って、

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\rho_p - \rho_{ap}}{\rho_{ap}} = -\frac{(\rho_{\uparrow\uparrow} - \rho_{\uparrow\downarrow})^2}{(\rho' + \rho_{\uparrow\uparrow} + \rho_{\uparrow\downarrow})^2} < 0 \quad (\text{D-3})$$

となって負の磁気抵抗が出現することになる。

Ref. 1: 井上順一郎、前川貞通：日本応用磁気学会誌, 16(1992), 623.

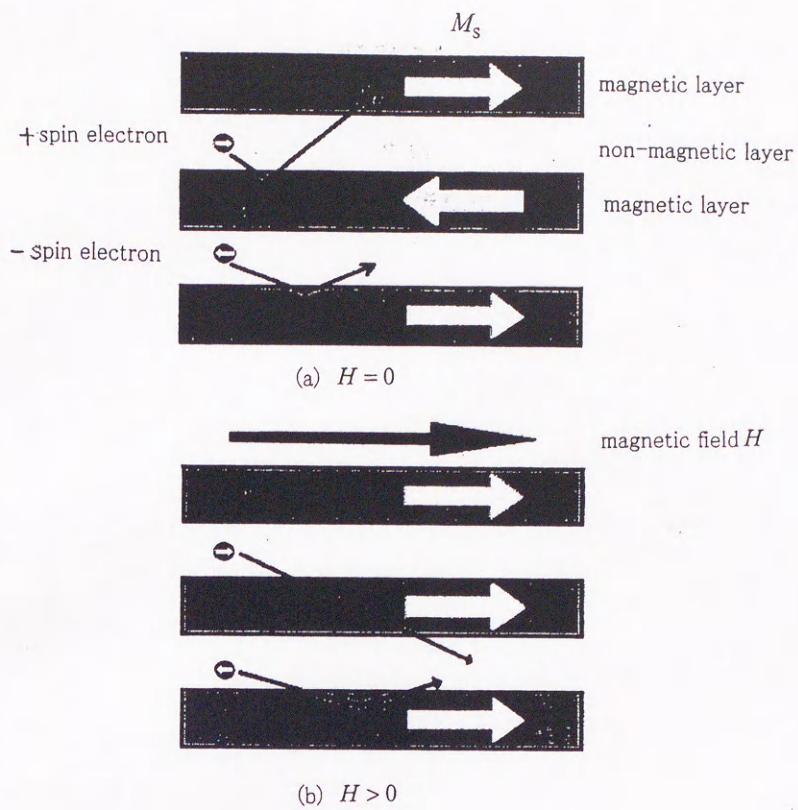


Fig. D-1. 磁性層中の伝導電子スピン依存散乱

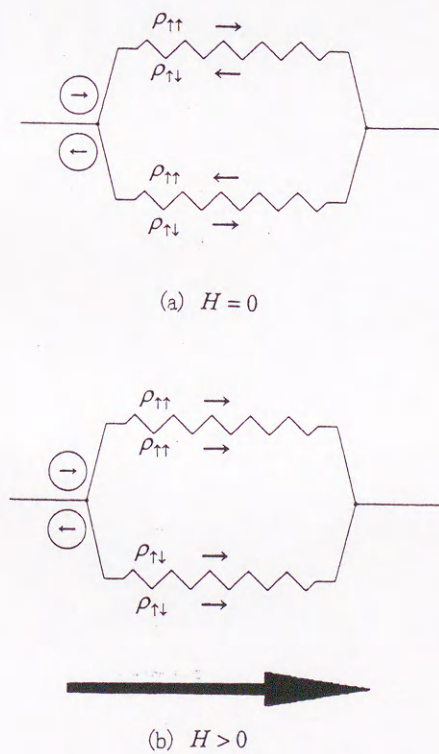
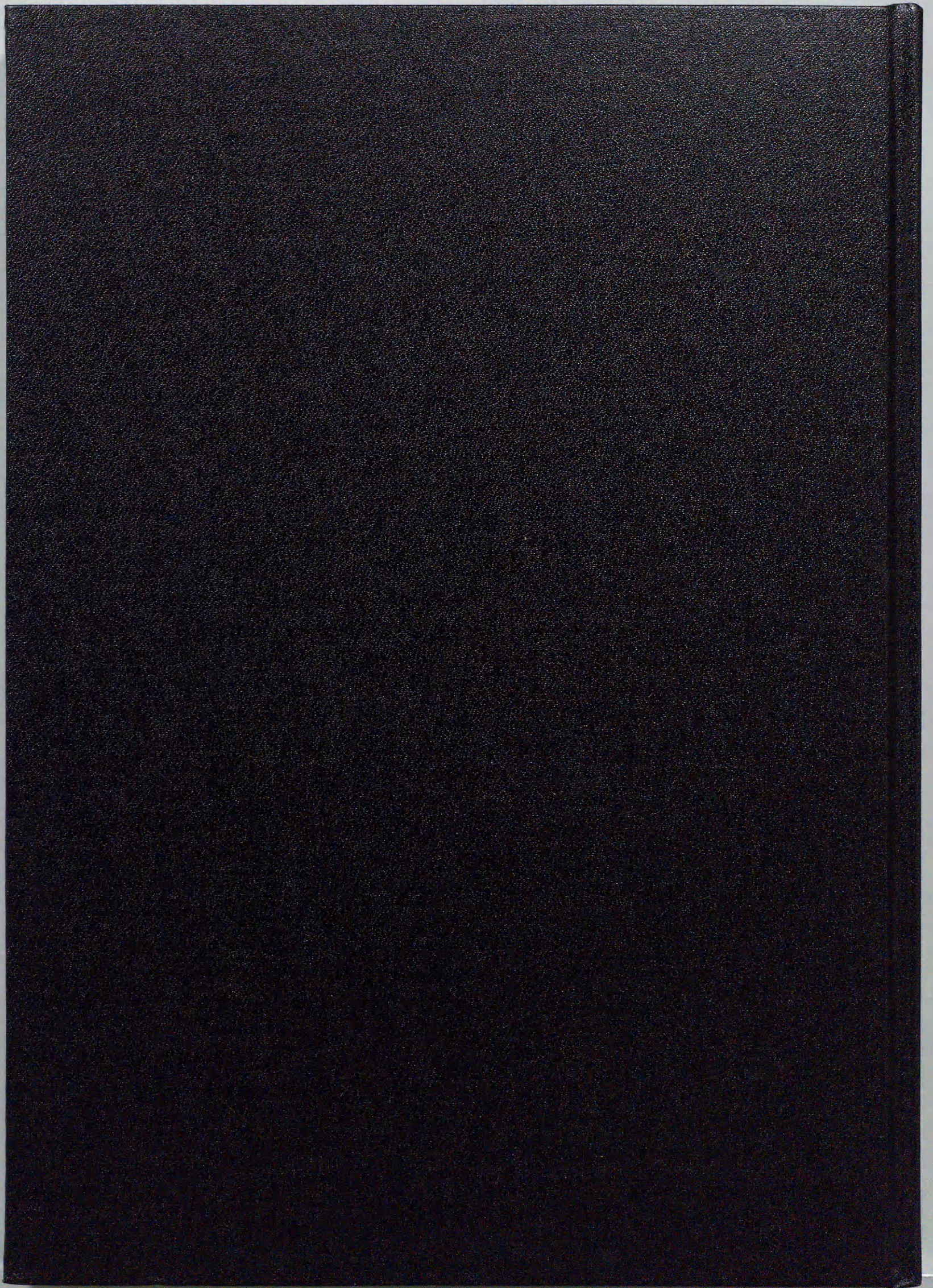


Fig. D-2. 2流体モデルより比抵抗を算出するための並列回路



inches 1 2 3 4 5 6 7 8  
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

# Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



# Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

**A** 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

