

氏名・(本籍)	かみ 神	やま 山	たかし 崇
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	理博第	1033	号
学位授与年月日	昭和62年4月30日		
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当		
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)物理学専攻		
学位論文題目	冷間加工した Heusler 合金 Pd_2MnSn の磁性		
論文審査委員	(主査) 教授 山本尚夫		
		教授 遠藤康夫	
		助教授 篠原 猛	

論 文 目 次

第1章 序 論

§1-1 規則合金の変形と磁性

§1-2 Heusler 合金 Pd_2MnSn について

§1-3 本研究の目的

第2章 塑性的性質

§2-1 はじめに

§2-2 単結晶試料作成及び実験方法

§2-3 TEM 観察のための薄膜作成及び、すべり線観察のための bulk 表面の研磨

§2-4 すべり系の解析

§2-5 電子顕微鏡による転位の観察

§2-6 熱処理効果

第3章 高分解能粉末中性子回折 (I) —— 核散乱

§3-1 はじめに

- §3-2 実験装置, 方法, 試料
- §3-3 DATA の補正について
- §3-4 回折線の幅についての初歩的考察
- §3-5 不完全結晶の回折強度曲線
- §3-6 有効粒子サイズ及び有効歪みの方位依存性
- §3-7 Heusler 合金に存在可能な面欠陥
- §3-8 ABP による回折線の広がり
 - §3-8-1 $\vec{b} = a_0 \langle 100 \rangle$ のとき
 - §3-8-2 $\vec{b} = a_0 \langle 111 \rangle$ のとき
- §3-9 実験結果とその解析
 - §3-9-1 観測されるプロファイル関数
 - §3-9-2 真のプロファイル $f(s)$
 - §3-9-3 パラメータの最適化
 - §3-9-4 装置関数のパラメータの決定
 - §3-9-5 Pd_2MnSb の実験結果とその解析
 - §3-9-6 Pd_2MnSn (as-crushed) の実験結果とその解析
 - §3-9-7 Pd_2MnSn (300°Cで焼鈍) の実験結果とその解析

第4章 高分解能粉末中性子回折 (II) —— 磁気散乱

- §4-1 はじめに
- §4-2 実験及び標準試料の解析
- §4-3 ABP の効果
 - §4-3-1 $\vec{b} = a_0 \langle 100 \rangle$ のとき
 - §4-3-2 $\vec{b} = a_0 \langle 111 \rangle$ のとき
- §4-4 実験結果とその解析
 - §4-4-1 Pd_2MnSb の実験結果とその解析
 - §4-4-2 Pd_2MnSn (300°Cアニール) の実験結果とその解析
 - §4-4-3 Pd_2MnSn (as-crushed) の実験結果とその解析

第5章 磁化測定

- §5-1 はじめに
- §5-2 試料及び装置
- §5-3 粉末試料の磁化測定
- §5-4 回復過程

第6章 考 察

- §6-1 はじめに
- §6-2 冷間加工した Pd_2MnSn の欠陥構造とその回復

§6-3 冷間加工した Pd_2MnSn の磁気構造とその回復

§6-4 Mössbauer 効果及び NMR 等の実験結果との比較

§6-5 結 語

Appendix

Heusler 合金の回折強度の一般式

謝 辞

文 献

論文内容要旨

転位と磁性とを結ぶ研究は、磁気異方性等の分野については古くから行なわれているが、その他の分野については、原因がまったく明らかでない現象も数多く存在し、はなはだ未開拓の感がある。とりわけ、規則合金では、最近になって変形により磁性が顕著に変化する物質がいくつか発見され、それに伴い新たな視点と新たな実験手段の適用の必要性が痛感されている。

本研究では以上のような観点から、典型的な局在電子型金属強磁性体ながら最近になって冷間加工により磁化が1/3程度に減少することが発見された Pd_2MnSn を取り上げ、この物質の欠陥構造及び磁気構造を、電子顕微鏡観察、磁化測定及びこの分野の研究としては新たな実験手段である高分解能粉末中性子回折により実験的に調べ、磁化の減少の機構を説明できるかをみる。

まず単結晶を作成し、その圧縮変形、すべり線観察及び転位の電顕観察を通じ、 Pd_2MnSn に特徴的な変形挙動、変形組織を明らかにした。 Pd_2MnSn においては、対をなす超転位 $a_0/2 \langle 100 \rangle$ が主に $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 面を滑る。超転位の対の間には逆位相境界 (APB) が存在するが APB を境にして Mn 原子は互いに第 2 隣接位置に近付く。(完全規則化した Heusler 構造においては Mn 同志は互いに第 3 隣接位置にある。) この種の転位は、Heusler 合金としてははじめて電顕により観測された。一方、超転位以外にも、転位双極子が多数観測された。そのため、変形量が小さな試料でも、4 本対になった転位が観察された。これらの転位は、変形量が増大するにつれ互いに絡み合うようになってきて、一様に分布しなくなる。変形量の増大とともに転位はしだいに集合し、壁 (dislocation wall) を作るようになり、11% 変形した試料ではもはや壁の中の転位を電顕では 1 本 1 本分離して見出すことができなくなる。このような組織はセル構造と呼ばれ、 Pd_2MnSn に限ったものではなく一般に強変形した試料ではよく見られるものである。壁の中では、転位は数多く存在し、従って APB の存在確率も著しく大きくなる。それに対して、このような壁に囲まれた領域では APB 確率は小さい。一方、 300°C の熱処理をすると、絡み合っていた転位は直線状になる。しかし壁は依然として存在する。壁の領域での APB の存在確率は減少している。又、小さな転位ループが多数形成された。 390°C の熱処理では壁が崩壊し、転位密度が減少する。 500°C の熱処理では転位配置は大幅に変化し、転位密度も大きく減少した。 800°C の熱処理では、変形によって導入された転位は完全に消え、小傾角粒界が生じている。

以上のように、変形機構や変形組織については、単結晶を用いた塑性実験、とりわけ、電顕観察でかなり明らかにすることができた。しかし、これらの結果と磁化の減少を定量的に対応させることはできなかった。それは変形が一様におこらず磁化の減少量と対応させにくく、又、その減少量もわずかであり、変形量を増大させると、(変形が局所的に集中するために) 破壊してしまうためである。磁化の減少と欠陥の構造とを対応させるため、高エネルギー物理学研究所ブースター利用施設に設置されている高分解能粉末中性子回折装置 (HRP) により中性子回

折実験を行なった。

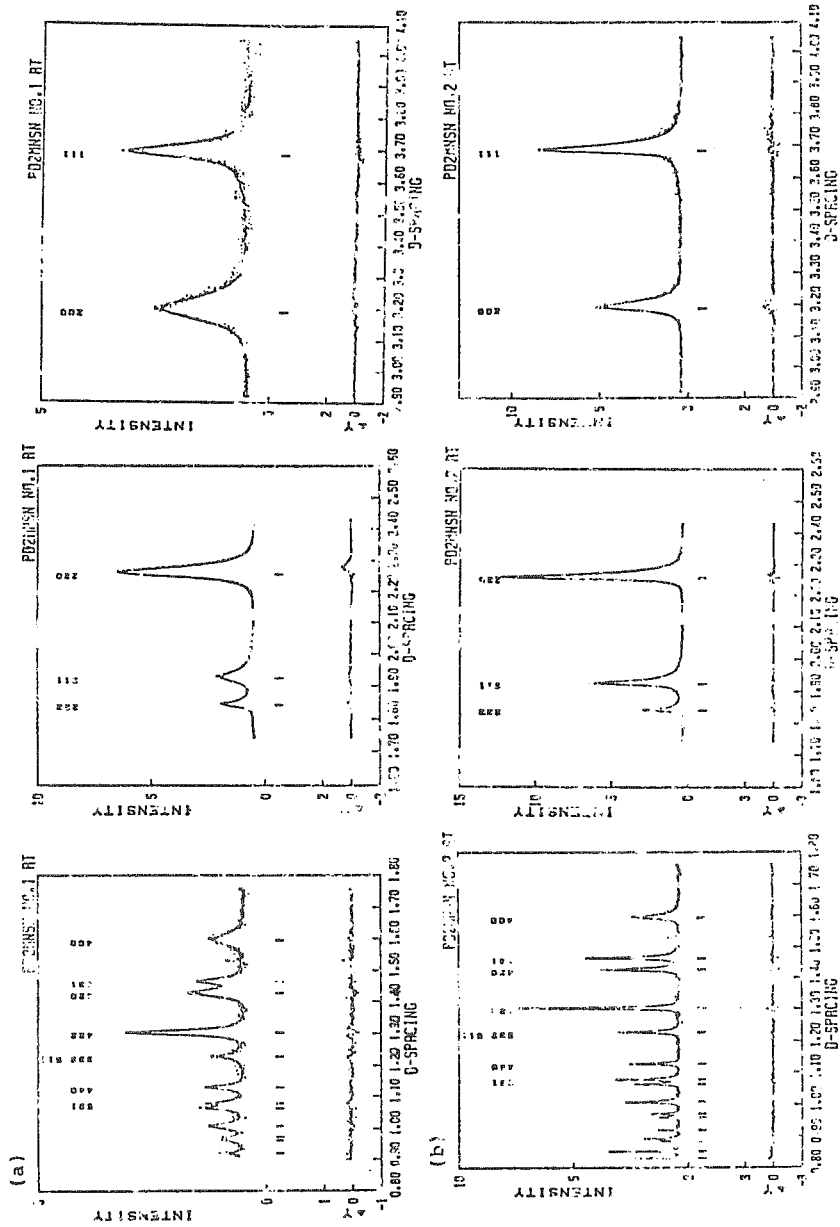
回折線に及ぼす加工の効果は、主に、ピーク強度の変化と幅の変化である。これらは反射の指数により異なっている。核散乱(室温;キュリー温度以上での測定)では、 $h00$ 反射の幅が広く、 hhh 反射の幅は狭い。ピーク強度は奇数次の反射 ($h+k+l=2M+1$, M は整数) で減少している。又、奇数次の反射には、非常に幅の広いすそが存在している。幅の広がりやピーク強度の減少は、 300°C での熱処理でかなり回復するのに対し、奇数次の反射のすそは 300°C での熱処理でもそれ程減少しない。電顕観察の結果と照らし合わせると、このすそは転位壁の領域からのBragg反射と考えられる。転位壁では、 $a_0/2 \langle 100 \rangle$ 型のAPBが数多く存在することが予想されるが、この型のAPBは奇数次の反射のみ、その幅を著しく広げ、実際に観察されたプロファイルとよく一致している。 300°C での熱処理ですそが残っていることは、転位壁の領域が 300°C の熱処理でも残っているという電顕の結果とよく対応している。一方、ピーク強度の減少は、Sn原子とMn原子の置換が存在していることを示す。これも $a_0/2 \langle 100 \rangle$ 型のAPBによる原子の配列の変化に対応している。つまりピーク強度の減少は、APBが特に集中した領域の存在によると考えられる。この様な幅の広がりを解析する方法として、X線回折の分野で従来から行なわれているものがいくつかある。例えば、Fourier法は、回折線をFourier変換し、Fourier係数から有効歪みや有効粒子サイズを求める方法であり、現在に至るまで多くの物質についてその粉末試料の結晶の不完全さを知るために適用されており、粉末結晶のX線回折の大きな分野となってきた。しかしこの方法は、回折線のすそに敏感であり、本研究の場合のように重なりのない回折線が少ない場合には信頼できる結果を得ることができなかった。一方、プロファイル関数を仮定し、粒子サイズや歪みを最小2乗法により求める方法がある。最近ではRietveld法の普及とあいまってプロファイル関数の議論が盛んである。しかし、欠陥を含んだ試料からの回折線を数多く同時にフィッティングするには、分解能の補正や歪み、粒子サイズ効果の指数依存性等の問題があり、最も簡単な場合についてのみ(例えば、指数依存性がまったくなく、装置関数が対称な場合、かつ、多くの場合、回折線は数本)行なわれているきりである。本研究の場合、回折線の広がりにかかなり方位依存性がある。さらに、パルス中性子法では、装置関数は著しく非対称であり、データ点も10000チャンネルを越えるため、装置関数の補正(分解能の補正)のために積分方程式を計算するのは演算時間の関係上事実上不可能である。本研究では、まったく新しい方法を開発した。歪みやサイズ効果及びそれらの方位依存性、さらにAPB効果をFourier係数の形で表現しておき、高速Fourier変換を用いて分解能の補正をしながら、20数本の回折線(およそ8000チャンネル)に対し、同時にプロファイルフィッティングを行なったものである。

解析の結果、回折線の幅の広がりには主に歪みとAPBによるものであることがわかった。又、幅の広がりの方位依存性は、立方晶の弾性異方性を考慮することにより説明できた。すなわち、 hkl 方向の歪み ϵ_{hkl} は、 $\Gamma = (h^2k^2 + k^2l^2 + l^2h^2) / (h^2 + k^2 + l^2)^2$ とおいて、第一近似として $\epsilon_{hkl} = A\Gamma + B$ (B は $\langle 100 \rangle$ 方向の歪み、 A は弾性異方性を表わす) と表現できた。又、歪みを、距離

とともに減少する歪み（転位による歪み）と一様歪み（転位の集中した結果による歪み）の大きく2つに分け、種々の考察から、前者をローレンツ型関数、後者をガウス型関数で近似したが、300°Cの熱処理により、ガウス型歪み（一様歪み）は相当少なくなることがわかった。これは電顕結果、すなわち、この温度での熱処理で、転位が直線化し、長範囲歪み場が減少したことと対応していると考えられる。（回復実験によると、この温度附近に、1.2 eV程度の回復ステージがあるが、これはエネルギー的には空孔の移動によると考えられる。空孔の移動は転位の直線化に関与している。）

磁化の減少を欠陥と関連させて調べるため、上記の方法を40 K（キュリー温度以下）に対しても適用した。磁気散乱は核散乱とかなり異なっている。奇数次の反射は偶数次の反射に比べ比較的大きな磁気散乱がある。又、磁気散乱では核散乱と異なって、偶数次の反射にすそがあることもわかった。前者はSnサイトに入ったMnのモーメントが正規のサイトに対し逆向きであることを示し、後者は、APBを境にして、Mnのモーメントが互いに逆向きであることを示している。

以上のことから、Pd₂MnSnにおける大幅な磁化の減少は、加工により生じた大量の小さなAntiphase domain内のMn原子が、boundaryをはさんで反平行に強く結合しているため、磁場方向に揃いにくくなったことに由来すると思われる。



加工後(a)及び300°Cの熱処理後(b)のPd₂MnSnのプロファイルフィッティング。点は実験結果、実線は計算結果である。

論文審査の結果の要旨

ホイスラー合金 Pd_2MnSn は強磁性体であり、冷間加工によって磁化の大きさが1/3程度まで減少するという特異な性質を示す。本論文はこの磁化減少の機構を解明するため主として電子顕微鏡と高エネルギー物理学研究所 (KEK) の高分解能粉末中性子回折装置を用い、加工による結晶の変形機構と、それによって生じた原子配列の変化が磁性に及ぼす効果を明かにしたものであり、内容は6章から成る。

第1章は序論である。第2章で先ず塑性的性質として棒状単結晶を圧縮変形して迂り面及び迂り方向を微分干渉顕微鏡を用いて決定し、それと、電子顕微鏡で観察した転位像とから、バーガスベクトル $a_0\langle 100 \rangle$ の超格子転位及びそれが対をなす双極子転位が存在することを示した。従ってこれらの転位には逆位相境界が付随し Mn 及び Sn 原子はこの境界を挟んで第2隣接格子点にそれぞれ同種の隣接原子をもつことが明かになった。第3章は、前章で示された欠陥構造から予想される原子の変位と配列の変化を定量的に見積るため行った粉末試料の中性子回折の核散乱の実験結果である。データの解析に際し、転位に伴う歪み、逆位相境界、結晶粒の大きさの効果をとり入れてプロファイルを解析する新しい Rietveld 法を開発して、データのフィッティングを行った。その結果、(i) 回折線の拡がりの指数依存性は歪みの異方性の1次の近似式で整理される。(ii) 回折線強度の指数依存性は一部の Mn と Sn が互いに位置を交換しているとして理解出来た。第4章は強磁性状態 (40 K) における中性子回折の磁気散乱の結果であり、(i) 反射強度の指数依存性から Sn 格子点上の Mn は正規格子上の Mn と反強磁性的に結合し、(ii) (200) 反射の散漫散乱の有無から、逆位相境界を挟む Mn 原子は互に反強磁性的に結合していることが示された。このことから逆位相境界を境にして両側の磁区は、反対方向に磁化し、(i) の内容と共に磁化減少の原因となっていると結論している。第5章では磁化測定によって欠陥の回復過程を調べ、第6章は考察である。

以上の内容は、加工効果という複雑な現象に伴う物性を物理的視点に立って明確にしたものであり又、高分解能粉末中性子回折がこの分野の研究に極めて有力であることを世界で初めて実証したものである。

これは神山崇が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示すものである。よって神山崇提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。