

氏名・(本籍)	さい 齋	とう 藤	なお 直	あき 昭
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理博第	1106	号	
学位授与年月日	平成元年3月24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	Fe-Zr系非晶質合金の磁性			
論文審査委員	(主査)			
	教	授	遠藤康夫	教
				授
				中川康昭
				助
				教授
				木戸義勇

論 文 目 次

第1章 序 論

- §1-1 非晶質合金について
- §1-2 純Fe金属について
- §1-3 Fe系非晶質合金の磁性
- §1-4 スピングラスについて
- §1-5 Fe-Zr系非晶質合金のこれまでの研究結果
- §1-6 本研究の目的及び本論文の構成

第2章 実験方法

- §2-1 試料作成
- §2-2 磁化測定
- §2-3 交流磁化率測定
 - (1) 測定原理
 - (2) 交流磁化率測定装置

§ 2 - 4 Mössbauer 効果の測定

第 3 章 Fe-Zr 系非晶質合金の磁性

§ 3 - 1 広い組成範囲の強磁場下磁化過程

§ 3 - 2 中間組成 (15~40 at%Zr) の磁性

§ 3 - 3 低濃度 Fe 側組成 (45~55 at%Zr) の磁性

第 4 章 高濃度 Fe 側組成の Fe-Zr 系非晶質合金の磁性

§ 4 - 1 磁化測定

(1) 磁化過程

(2) 磁化の緩和過程

(3) 微分磁化率の温度変化

§ 4 - 2 交流磁化測定

(1) 10.5~8.6 at%Zr についての結果

(2) 7.6 at%Zr についての結果

§ 4 - 3 Mössbauer 効果の測定

(1) Mössbauer スペクトルの解析法

(2) Hesse-Rübartsch 法による内部磁場分布の解析法

(3) スペクトルの解析結果

第 5 章 考 察

§ 5 - 1 飽和磁化と内部磁場の組成依存性

§ 5 - 2 中間組成と低濃度 Fe 側組成の磁性

§ 5 - 3 高濃度 Fe 側組成 Fe-Zr 非晶質合金の磁性

(1) 高濃度 Fe 側組成でのリエントラントスピングラス

(2) 7.6 at%Zr のスピングラス

(3) 不均一モデル

§ 5 - 4 まとめ

§ 5 - 5 今後の課題

謝 辞

References

論文内容要旨

第1章 序論

Fe は結晶構造すなわち原子間距離や配位の仕方が磁性に敏感に反映することが知られ、非晶質状態、すなわちランダムな構造に於ける Fe の示す磁性に興味を持たれている。また、Fe 系非晶質合金に於いては高濃度 Fe 側組成で Curie 温度が減少傾向を示すことが様々な系に於いて見い出され、その原因やその場合の磁気状態の解明が望まれている。そこで、本研究ではランダムな構造に於ける Fe の示す磁性の解明を研究の目的とした。構造がランダムであることや作製可能な組成範囲が広いこと等から題材として Fe-Zr 系を選び、磁化、交流磁化率、Mössbauer 効果の測定などを行いその磁性の解明を試みた。

第2章 実験方法

液体急冷法により 7.6~10.5 at%Zr 組成、スパッタ法より 15~55 at%Zr 組成の非晶質合金を作製した。

150 kOe という正常強磁場下での測定が可能な振動試料式磁化測定装置の作製に携わり、磁化測定を行った。

零磁場下及び直流磁場の重量の下での測定が行える交流磁化率測定装置を作製し、交流磁化率の測定を行った。

Mössbauer 効果測定は金属材料研究所・ α 放射体実験室で行った。

第3章 Fe-Zr 系非晶質合金の磁性

55~7.6 at%Zr 組成の合金の強磁場化過程を測定し、飽和漸近則により解析した。飽和磁化は 50 at%Zr 付近から生じ Zr 濃度の減少に伴って単調に増加するが、10 at%Zr 付近ではこの単調増加傾向から外れる。強磁場磁化率はいずれの組成でも普通の強磁性体の値 10^{-6} emu/g に比べて約10倍以上も大きな値を示し、特に高濃度 Fe 側組成では Zr 濃度の減少に伴って急激に増加する。局所的な異方性に対応する項は、高濃度 Fe 側組成だけでなく低濃度 Fe 側組成での磁気的な異常をも示唆していた。

40~15 at%Zr では強磁性的な磁化過程及び温度変化を示した。磁化曲線の Arrott-Noakes プロットは広い温度範囲かつ広い磁場範囲で直線関係となることから、比較的均一な磁気的狀態にあると考えられる。この Arrott-Noakes プロットや交流磁化率などから Curie 温度を求めた。

45 at%以上の Zr を含む合金では磁化曲線の Arrott-Noakes プロットから不均一な磁気的狀態にあることが示唆されたが、弱磁場下の磁化や交流磁化率の測定から、45~50 at%Zr はリエントラントスピングラス的、55 at%Zr ではスピングラス的な転移が現れていることを見出した。

第4章 高濃度 Fe 側組成の Fe-Zr 非晶質合金の磁性

磁化過程や磁化の温度変化を測定し、低温での磁化の凍結を見出した。この磁化の凍結状態には非可逆性が付随していることを、ヒステリシス、残留磁化の昇温降温による温度変化、磁化の緩和過程などの測定から明らかとした。これは凍結状態に多数の準安定状態がある為と考えられる。

強磁場磁化過程は、低磁場側では Zr 濃度の低いものほど大きな磁化を持つが、やがて曲線は交差して強磁場側では濃度の高いものほど大きな磁化を持つ。また強磁場側にまでヒステリシスが現れ、低温では強磁場下に於いても非可逆的な振舞いが現れる。

磁化測定から得られたデータを解析して微分磁化率の温度変化を求め、凍結温度と Curie 温度に現れるピークから磁場と温度を変数とした磁気相図を得た。

10.5~8.6 at%Zr では直流磁場下の交流磁化率に凍結温度と Curie 温度とにピークが現れる。これら温度を零磁場へ外挿して零磁場での転移温度を求めた。磁場中冷却後の測定では、凍結温度のピークは冷却磁場方向と測定時に重畳する直流磁場の方向が逆向きの場合には鋭くなり、同方向の場合には消失してしまうことを見出した。このことは磁場中冷却により凍結方向に偏りが生じたためであると考えられる。Mössbauer 効果測定の結果求められた内部磁場の平均値の温度変化は 8.6 at%Zr と 9.6 at%Zr で、それぞれ 90 K と 60 K に一段の増加が見られたが、この温度は磁化率で求めた凍結温度とほぼ一致し磁化の凍結が生じたためと解釈される。

7.6 at%Zr では交流磁化率の温度変化はカスプとなり、また交流磁場の周波数の 3 倍の周波数の応答は鋭い負のピークを取った。このことから 7.6 at%Zr ではスピングラス的な転移が生じているものと考えられる。交流磁化率のカスプ的な形は直流磁場を重畳することによって、つぶれて二つのピークに分かれる。Curie 温度に対応する高温側のピークは丸まったピークで直流磁場の増加と共に高温側へ大きく移動することから、7.6 at%Zr で現れる強磁性状態は磁場によって誘起されたものであると考えられる。7.6 at%Zr では内部磁場は磁化率等で求められた凍結温度では特に異常は示さずに、その高温側から発生していた。2-5 ラインの強度の温度変化は低温でスピンの向きが全体としてランダムであることを示していた。

第5章 考察

4.2 K での Fe 原子当りの飽和磁化と内部磁場の組成依存性は Curie 温度が極大値をとる 15~20 at%Zr 付近で最大値をとる。高濃度 Fe 側では Zr 濃度の減少と共に僅かに減少することがわかった。なお、15 at%Zr 以上の Zr 組成では Zr 濃度の増加と共に飽和磁化は単調減少してついに 50 at%Zr 付近で磁気モーメントが消失する。本系での強磁性の臨界組成約 50% は、Fe のモーメントが Zr の存在によって消失することを意味しており、Fe 原子の最近接に何個の Fe が配位するかにより Fe モーメントが変化する局所環境効果として説明されるものと考えられ

る。

図に本研究の結果得られた零磁場での磁気相図を示す。

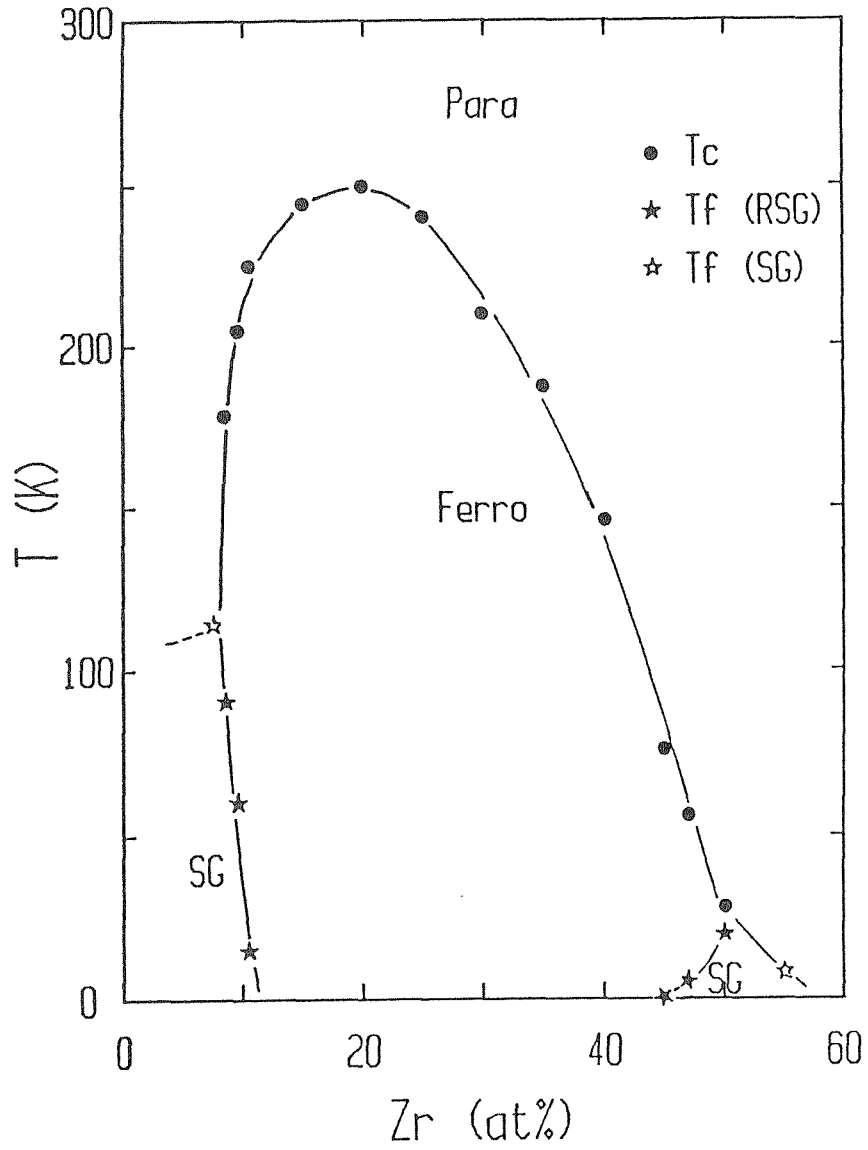
磁化測定や交流磁化率測定の結果から 15~40 at%Zr では強磁性, 45~50 at%Zr ではリエントラントスピングラス的な磁性, 55 at%Zr ではスピングラス的な磁性が現れることを明らかにした。磁性原子が希薄な場合にスピングラスが現れることは様々な系で見い出されているが, ここで現れたスピングラスは磁性原子の磁気モーメントの消失によるものである。

高濃度 Fe 側組成での Curie 温度の急減は飽和磁化の急減によるものでなく, (リエントラント) スピングラス的な磁性の出現によるものである。10.5~8.6 at%Zr ではリエントラントスピングラス的な磁性, 7.6 at%Zr ではスピングラス的な磁性を示し, それらの中間組成に磁気相図上の三重点が存在することを見い出した。これらは本研究により初めて明らかになったことである。

この高濃度 Fe 側組成の Fe-Zr 系非晶質合金の示す磁性の説明には, 統計的なばらつきにより異なった環境に置かれた Fe が異なる磁気モーメントと交換相互作用をもち, 強磁性領域とスピングラス領域とが共存するという不均一モデルが適当であると考えられる。内部磁場分布の組成変化と示す磁性の変化との対比から, Fe ばかりに囲まれている Fe は小さなモーメントを持ちスピングラスの原因, Zr が数個周りにある Fe は大きなモーメントを持ち強磁性の原因をなすものと考えられる。Fe ばかりに囲まれた Fe 同志の相互作用が反強磁性的であり, 非晶質状態を反映してフラストレーションが生ずることがこのスピングラスの起源であると考えられる。従って, 純 Fe の非晶質状態での示す磁性はスピングラスであろうとの予想がなされる。7.6 at%Zr ではスピングラス領域のみが長距離につながり零磁場付近ではスピングラス的に振舞うが, 強磁性領域がクラスターとして多数存在して磁場に敏感に反応する為磁場誘起の強磁性状態が現れるものと考えられる。8.6~10.5 at%Zr でのリエントラントスピングラス的な磁性はスピングラス領域と強磁性領域の両方が長距離につながり得る状態にあるものとするれば説明できる。また, 強磁性転移のみ示す組成範囲のうち, 15~20 at%Zr 付近の Zr 組成の合金では強磁性領域のみが長距離につながり得る状態であるが, スピングラス領域がクラスターとして存在している為大きな強磁場磁化率の値を示すものと考えられる。

Fe ばかりに囲まれている Fe がスピングラスの原因, Zr が 1~5 個周りにある Fe が強磁性の原因, Zr が 6 個以上周りにある Fe はモーメントを失うものとして fcc 格子上的シュミレーションを行った結果, 全系での磁気相図を定性的に再現できた。

本研究により非晶質の純 Fe の示す磁性はスピングラス的であるとの予想がなされたが, さらに純 Fe に近い組成での非晶質合金系を見出し, その磁性研究が行われることが望まれる。本研究では得られた結果を局在スピン系での議論に基づき考察したが, 今後遍歴磁性体のスピングラスの理論が発展し, それによる説明が行われることが望まれる。



Fe-Zr 系非晶質合金の磁気相図

論文審査の結果の要旨

齋藤直昭提出の論文は非晶質(アモルファス)合金 FeZr を広い組成に亘ってその磁性を研究し、特に FeZr の鉄の濃い領域 ($Fe > 0.9$) における異常な磁性について詳しく実験した結果をまとめたものである。

試料は液体急冷法及びその方法では困難になる組成領域ではスパッタ法で作製された。これらの試料を用いて磁化測定、交流帯磁率、メスパワー効果の主として3種類の実験手段でその磁性を丁寧にしらべた。磁化測定に必要な振動型磁力計は中川研究室で製作されたが、齋藤君はソフトウェア開発に寄与した。しかも交流帯磁率測定装置は齋藤君が中心になって完成し、現在研究室以外の使用者にも使われている。

非晶質 FeZr 合金の飽和磁化が濃度変化をするが、Zr 濃度の薄い部分では Zr に比例して増加しピークを作って Zr が更に増えると磁化が減る、そして遂には40%を越えると急に消失するように変化する。高磁場磁化率も、この3つの組成域で磁化の変化に対応して変化するのので、FeZr 非晶質全系の磁性が3つに区分けして議論されることを実験的に初めて示した。このような全系の磁性を系統的に丁寧にしらべた結果、高濃度 Fe 非晶質合金のミクト磁性を明らかにしようとした点が評価される。

高濃度 Fe 非晶質合金のミクト磁性は鉄の環境効果によって、鉄の電子状態が critical に変わることが主な要因で、この事実はメスパワー効果の内部磁場の分布状態から見出した。以後、この環境効果で顕われる2種類の Fe の電子状態及びそれに付随する相互作用の分布、それに非晶質であることを考慮して長距離秩序はおこらないと仮定して短距離秩序であるとして、統計的な処理によってどうしてミクト磁性があらわれるかを現象論的スピングラスの考えで説明を試み、半定量的に成功した。しかしこの仮定が正しいかどうかは今後の理論の進展を待たざるを得ない。

しかしミクト磁性が、スピングラス相の出現の結果でありかつ鉄の電子状態が2つ存在すること、即ち非晶質鉄の電子状態はモーメントの小さい廻りの磁場とは逆向きにスピンの偏極する d 軌道を持つことがもたらされるものであることを実験的に明示したことは今後の金属磁性研究にも大事な「点」をマークしたと評価出来る。

Fe のモーメントは Zr を増やしていくと磁気モーメントが減少することを見出したが、これも12の配位数に近い非晶質構造の範囲内で、非磁性ボンドの数が、増すと磁気モーメントが減少するという新しい結果を出した。

以上実験としては数々の新しい事実を提出し非晶質鉄の磁性を含めて、Fe の電子論に新しい一頁を記すことに成功した。よって合格と判定する。