

氏 名	小 松 弘 幸
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成 3 年 3 月 28 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料物性学専攻
学位論文題目	Fe-希土類金属系アモルファス合金のスピングラス特性
指 導 教 官	東北大学教授 深道 和明
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 深道 和明      東北大学教授 鈴木 謙爾 東北大学教授 藤森 啓安

## 論 文 内 容 要 旨

アモルファス合金の物性は種々の立場から研究されているが、Fe-Zr において Fe-高濃度の組成でスピングラスの性質を示すことが分かり物性研究者の興味をひいている。スピングラスの性質は従来種々の希薄合金の性質として研究されて来たが磁性原子に多量に含む合金ではあまり見られない。Fe-Zr では磁性元素である Fe が多くなるほどスピングラスの性質が顕著になる。そこで、アモルファス純 Fe がどのような磁性を示すのかという興味を持たれた。しかしながら、アモルファス純鉄を得ることはできず、その物性を直接調べることができない。そこで、多くのアモルファス合金の磁性を調べその組成をできるだけ純鉄に近づけて研究する必要がある。本研究はアモルファス形成元素として原子半径の大きな希土類元素を選び Fe-希土類金属系アモルファス合金のスピングラスの性質を系統的に調べ、スピングラスの性質に関する深い知見を得ることおよびアモルファス純 Fe の磁性を推定する目的で行われた結果をまとめたものであり、全編 8 章より構成されている。

### 第 1 章 序 論

本章は序論であり、Fe の磁性、Fe 系アモルファス合金の磁性、スピングラスの性質、およびインバー効果など本研究に関連する事項について述べた後、本研究の背景と目的を述べている。

### 第 2 章 実験方法

本章では実験方法を述べている。はじめに試料作製法について述べた後、密度、磁化、交流磁化率、パルス強磁場における磁化、メスパワー効果、熱膨張および圧力効果の測定法を述べている。

最後に水素の吸収法について述べている。

### 第3章 Fe-希土類金属系アモルファス合金の保磁力

本章では、希土類金属 (R) が磁気モーメントを持つ場合にはランダム磁気異方性が働き低温で大きな保磁力が観測されスピングラスの性質を研究する上で不都合であるので、スピングラスの性質を調べる目的に適する保磁力の小さな合金を選択するために保磁力の希土類元素依存性を調べた。その結果、La, Y, Lu 系に加えて Fe-Ce 系もスピングラスの研究を行う目的に適していることを指摘した。

スピングラスの性質を調べる目的からは不都合ではあるがランダム磁気異方性も構造の不規則性を反映した性質であるので Fe-Sm 系アモルファス合金を中心に保磁力の組成依存性及び温度依存性について調べた。保磁力の組成依存性はランダム磁気異方性モデルで説明される。また、保磁力は温度上昇につれてほぼ指数関数的に減少するが  $\log H_c$  対 T プロットにおいて直線の傾きの変化するものがある。この傾きの変化は、Fe と希土類金属との間にフェリ磁性的な相互作用がある場合に現れる。Fe-Sm アモルファス合金は Sm が軽希土類であるが磁化の温度依存性の以上や  $\log H_c - T$  曲線に傾きの変化が現れることからフェリ磁性的な相互作用を持つスペリ磁性体であると結論した。

### 第4章 磁氣的性質

本章では、前章の結果に基づいて Fe-Y, Fe-Ce, Fe-Lu 系アモルファスの磁場中冷却効果と交流磁化率の測定を行い磁気相図を作製した。図1は Fe-Ce, Fe-Lu, Fe-Y, Fe-La<sup>1)</sup> および Fe-Zr<sup>2)</sup> 系アモルファス合金の磁気相図を示す。90at%Fe 組成では常磁性からスピングラスへの直接転移が観測され、その転移温度は合金の種類にあまり依存しない。得られた数種の Fe-希土類金属系アモルファス合金の磁気相図からアモルファス純 Fe の磁性はスピングラスであり、転移温度は約100K であると推定した。

### 第5章 微分磁化率

本章では、転移温度を明確に決定するため、また転移温度の磁場依存性を調べるために微分磁化率について検討している。本研究では、各温度で測定した等温磁化曲線を磁場で微分することにより微分磁化率を求めているが、直流のバイアス磁

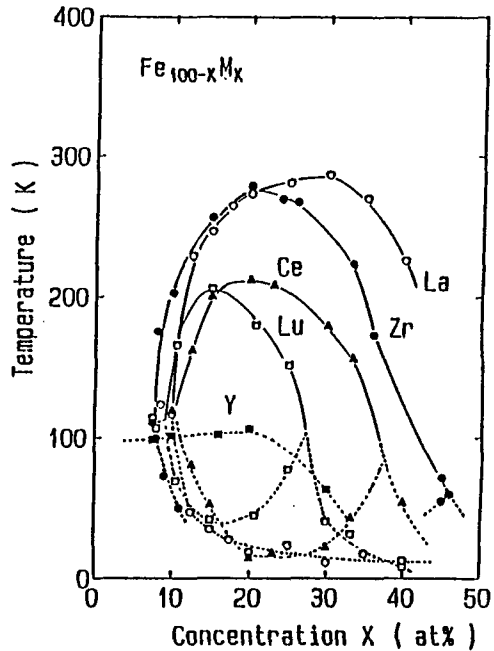


図1 Fe-Ce, Fe-Lu, Fe-Y, Fe-La<sup>1)</sup> および Fe-Zr<sup>2)</sup> 系アモルファス合金の磁気相図

場中で測定した交流磁化率や低波数領域の中性子散乱強度の温度依存性と同様に磁気転移点を決定するのに有効である。リエントラントスピングラスの性質を示す合金では、キュリー温度およびスピンド結温度に対応する発散型のピークが観測される。磁場の増加とともにキュリー温度は上昇し、逆にスピンド結温度は下降する。スピングラスの性質を示す合金では弱磁場でカスパが観測された。磁場の増加と共にカスパは2つのピークに分かれる。高温のピークはGT (Gabay-Toulouse) 転移に低温のピークはAT (de Almeida-Thouless) 転移に対応する。

## 第6章 メスバウアー効果

本章では第4章で行った純Feの磁性に対する推定の妥当性を確かめるために、メスバウアースペクトルの測定によりアイソマーシフトおよび四極子分裂の組成依存性を調べた。図2にFe-Ce, Fe-Lu, Fe-Y<sup>3)</sup>, Fe-B<sup>4)</sup>, Fe-Sb<sup>4)</sup>アモルファス合金のアイソマーシフトの組成依存性を示す。Fe希土類アモルファス合金のアイソマーシフトは負の値を示し、純Feへの外挿値は-0.06mm/secでありアモルファス純FeがfccFeに近い電子状態を持つことを示している。Fe-メタロイド系およびFe-金属系から外挿されるアモルファスFeの磁性は異なっており大きな問題であった。Miedemaのモデルを用いて検討を行った結果、アイソマーシフトの値は同一の値に外挿されることが分かった。Fe系アモルファス合金ではfccFeに近い電子状態と構造の乱れによりスピングラスの性質が現れるが、四極子分裂の純Feの外挿値も0.4mm/secと大きな値を示している。

リエントラントスピングラスの性質を示すFe<sub>79.3</sub>Lu<sub>20.7</sub>アモルファス合金のメスバウアースペクトルを各温度で測定し内部磁場の分布と温度依存性を求めた。スペクトルの解析はHesse-Rübartsch法を2つのパラメータ分布がある場合に拡張したプログラムを開発して行った。その結果、従来指摘されていた反強磁性成分は存在しない。また、内部磁場の低温における増加はスピンドの横成分の凍結によるとするGabay-Toulouseの理論で説明される。

## 第7章 磁気体積効果

Fe系アモルファス合金は一般的にインバー効果を有することから本章ではFe-Ceアモルファス合金の熱膨張測定を行い大きな熱膨張の異常を示すことを確かめた。そこで、この合金の磁気体積

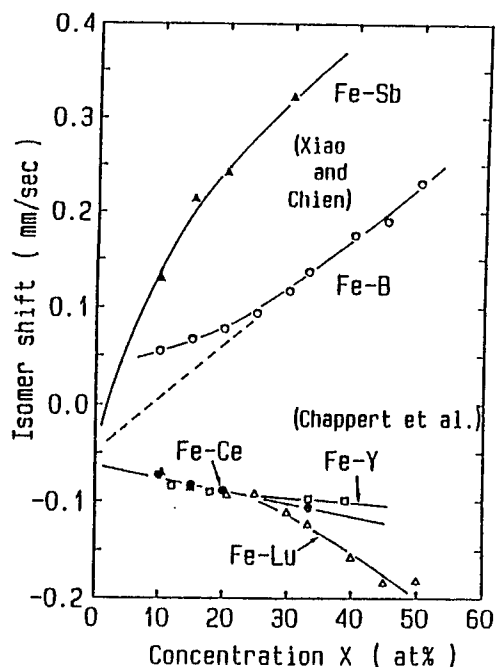


図2 Fe-Ce, Fe-Lu, Fe-Y<sup>3)</sup>, Fe-B<sup>4)</sup>, Fe-Sb<sup>4)</sup>アモルファス合金のアイソマーシフトの組成依存性

効果を調べるために、キュリー温度、スピン凍結温度および磁化の圧力効果を研究した。自発体積磁歪は Fe 高濃度ほど大きく、自発体積磁歪に対応してキュリー温度の圧力効果も著しくなる。圧力の増加に伴い強磁性相が狭くなり、キュリー温度が消失してついには常磁性からスピングラスへと転移する。また、水素吸蔵によって  $\text{Fe}_{66.7}\text{Ce}_{33.3}$  の磁化は約 2 倍に増加する。これは Fe-Fe 原子間距離の増加によるものとして説明される。

## 第 8 章 総 括

本章は本研究により得られた主な結果を総括している。

### 参考文献

- (1) H.Wakabayashi et al. : J.Phys. : Condens.Matter, 2 (1990) 417.
- (2) N.Saito : 東北大学博士論文 (1988)
- (3) J.Chappert et al. : J. Phys. F : Met. Phys., 11 (1981) 2727.
- (4) Giang Xiao and C. L. Chien : Phys. Rev. B, 35 (1987) 8763.

## 審査結果の要旨

Fe系アモルファス合金ではFe濃度が高くなるほどスピングラスの性質が顕著になる。したがって、アモルファス純Feがどのような磁性を示すか興味を持たれる。本研究は、アモルファス形成元素として原子半径の大きな希土類金属を含むFe系アモルファス合金のスピングラスの性質を系統的に調べ、より深い知見を得ると共に、アモルファス純Feの磁性を推定する目的で行われた結果をまとめたもので、全編8章より構成されている。

第1章は序論であり、本研究に関する状況について概説し、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では実験方法を述べている。

第3章では、希土類金属を含むFe系合金の保磁力などの磁性を系統的に調べた結果を述べたものであり、La, Y, Ce, Luの元素がスピングラスの物性を研究する目的に適していることを指摘している。

第4章では、前章の結果に基づいて、Fe-Y, Fe-Ce, Fe-Lu系アモルファス合金の磁場中冷却効果と交流磁化率の測定を行い、磁気相図を作製した。その結果、90at%Fe組成で常磁性からスピングラスへの直接転移が観測された。その転移温度は合金の種類にあまり依存しないことから、アモルファス純Feはスピングラスであり、その転移温度は約100Kであることを見出している。

第5章では、転移温度の磁場依存性を調べるために微分磁化率について検討した。リエントラントスピングラスの性質を示す合金において、キュリー温度およびスピン凍結温度に対応する発散型のピークが観測され、磁場の増加と共にキュリー温度は上昇し、逆にスピン凍結温度は降下する。

第6章では、メスバウアースペクトルの測定によりアイソマーシフトの組成依存性を調べた結果、その値は多くの合金系で同一の値に外挿されることを明らかにした。

第7章では、Fe-Ce系下合金の磁気体積効果に関する結果をまとめており、圧力の増加に伴い強磁性相域が狭くなり、ついにはキュリー温度が消失して常磁性からスピングラスへ転移ようになること、水素吸蔵によるFe-Fe原子間距離の増加に伴う $\text{Fe}_{66.7}\text{Ce}_{33.3}$ の磁化は約2倍に増加することなどを見出している。

第8章は総括である。

以上、要するに本論文は、Fe系アモルファス合金に現れるスピングラス特性に関する系統的な研究により、多くの知見を得ると共に、アモルファス純Feの磁性の推定を行ったものであり、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。