

|            |  |
|------------|--|
| 氏名         | 岡本 巖   |
| 授与学位       | 工学博士   |
| 学位授与年月日    | 昭和 61 年 3 月 25 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<br>(博士課程) 応用物理学専攻   |
| 学位論文題目     | 溶湯急冷 Cu-Fe 希薄合金のスピングラスに関する研究   |
| 指導教官       | 東北大学教授 桂 重俊  |
| 論文審査委員     | 東北大学教授 桂 重俊 東北大学教授 齋藤 好民<br>東北大学教授 猪苗代 盛 東北大学教授 藤森 啓安<br>東北大学助教授 宮崎 照宣 |

## 論文内容要旨

### 第 1 章 緒 論

1971年, Cannella らは 1~8 at% の Fe を含む Au-Fe 合金において, 弱磁界中で測定した帯磁率の温度変化が低温でカuspを示すことを報告した。以後, 磁性原子を 0.1~1.0 at% 含む Cu-Mn, Au-Mn, Ag-Mn 合金系に代表される多くの合金系について帯磁率の温度変化がしらべられ, 同様のカuspが観測された。さらにメスバウアー・スペクトルや中性子回折の解析結果から, 帯磁率がカuspを示す温度 ( $T_g$ ) 以下では磁性原子のスピがランダムな方向に凍結すると考えられるようになり, この状態をスピングラスと呼んでいる。それ以降, 前述の希薄合金, 絶縁体結晶ならびにアモルファス合金について, スピングラスに関する研究が精力的に行なわれてきた。

合金系のスピングラスについて見ると, 磁性原子の固溶限が広い固溶型合金を対象とした研究が行なわれてきた。このような合金系では, 磁性原子濃度を増加していくと, (スピングラス)→(クラスターガラス)→(強磁性とクラスターガラス)に磁気状態が変化し, 磁氣的に均一でなくなる。また磁性原子濃度が低く, スピングラスに相当する組成の合金でさえも弱磁界下の帯磁率の温度変化が熱処理や塑性変形によって著しく変化することが報告され, これは磁性原子のクラスターによる効果であると考えられている。したがって, スピングラス相の磁性を明らかにするには, クラス

ターの大きさ等が磁性に及ぼす影響についてしらべることが重要である。この場合、磁性原子が析出し易い合金系を研究対象とすれば、磁性原子のクラスターの大きさを実験的に容易に変えることができ、それに伴う磁性の変化を追求し易いと予想される。

本研究は、析出型の合金としてCu-Fe合金を選び、高温の固相から急冷するよりもはるかに急冷速度が速い溶湯急冷法により、固溶限をひろげた種々のFe濃度のCu-Fe合金を作製し、Fe濃度の増加、ならびに熱処理に伴う構造と磁性の変化をしらべ、Fe原子のクラスターの大きさ、密度等とスピングラスの磁性との関係を明らかにすることを目的とする。

## 第2章 試料ならびに実験方法

試料の作製はAr雰囲気中で溶湯急冷装置により行った。ノズルの付いた内径4mmの石英管にCu-Feの母材約4gを入れ、誘導加熱によって1400℃の溶湯とし、これをCu製のロール(160mmφ, 2000 r.p.m., 周速度17m/sec)上に噴出した。このようにして作製した $\text{Cu}_{100-x}\text{Fe}_x$  ( $0 \leq x \leq 9.0$ )合金は幅約4mm, 厚さ約100μm, 長さ約1.5mのリボン状であった。

交流帯磁率の測定は本研究のために自作したハートション・ブリッジを用いた交流帯磁率測定装置により行った。この装置の感度は $2 \times 10^{-6}$  emu/g·Oeである。励磁々界は0~34 Oe, その周波数は110 Hzとした。帯磁率の測定は、4.2~300 Kの温度範囲にわたって昇温しながら行った。

直流磁化の測定は磁気天秤(感度0.1 dyn)を用い、0~14 kOeの磁界中において4.2~300 Kの温度範囲でやはり昇温しながら行った。

構造解析は、透過型電子顕微鏡により室温で行った。

## 第3章 溶湯急冷薄帯 $\text{Cu}_{100-x}\text{Fe}_x$ ( $0 \leq x \leq 9.0$ )合金の構造と磁性

図1に溶湯急冷 $\text{Cu}_{100-x}\text{Fe}_x$  ( $0 \leq x \leq 9.0$ )合金の交流帯磁率( $x_i$ )の温度変化を示す。 $x=0.8$ ~5.2の合金の $x_i$ -T曲線には、6~12 Kの温度範囲でカブプが見られる。このカブプに相当した温度をスピンの凍結温度( $T_g$ )とする。図2(a)に $T_g$ の組成依存性を示す。 $T_g$ は $x \approx 2$ までxに

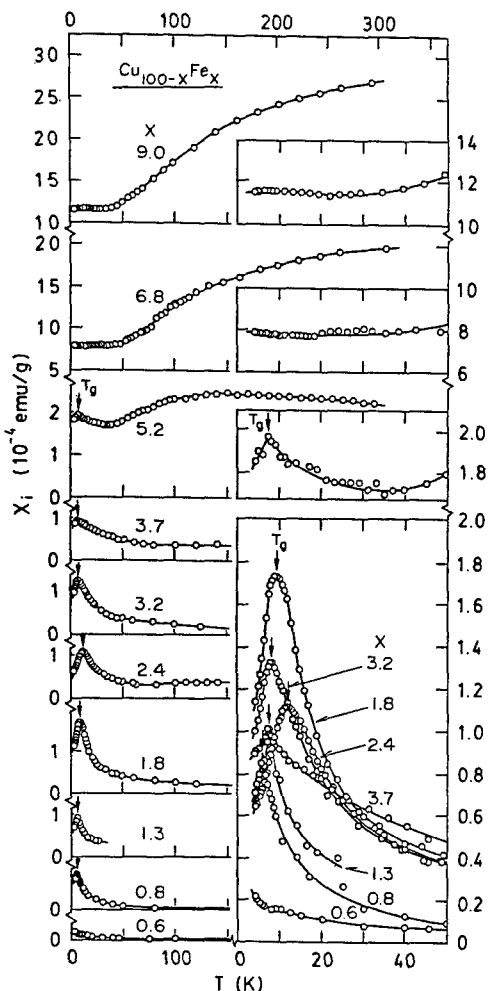


図1 溶湯急冷 $\text{Cu}_{100-x}\text{Fe}_x$ 合金の $x_i$ の温度変化



用が強くなることを意味する。この領域のスピ構造モデルを  $x = 1$  と  $2$  を例にとり、図 3 の(a), (b)に示す。

領域(II)では、Fe濃度の増加とともに $\sigma_{para}$ はわずかながら減少する。また、 $\theta_p$ は負でわずかながら減少し、反強磁性的な相互作用が強くなる。さらに、 $p_{eff}$ は6から4までだらかに減少する。これらのことから、この領域においてFe原子は次第に寄り集まり反強磁性クラスターを形成すると考えられる。このことは、Cu-Fe合金中に析出した $\gamma$ -Feクラスターが反強磁性スピ構造をとる事実と矛盾しない。しかしながら、クラスターを形成するFe原子数が少ないために、反強磁性クラスター内で互いに逆向きになっているスピンの数が一致せず、クラスターとしてモーメントが残り、しかもこのモーメントが常磁性的に振舞っているものと考えられる。そして、 $T_g$ 以下の温度ではこのクラスターのモーメントが凍結する。この領域のスピ構造を  $x = 4$  を例にとり図 3 (c)に示す。

領域(III)において強磁性が現われる。 $\sigma_{para}$ 、 $p_{eff}$ は領域(II)よりもわずかに減少することから反強磁性クラスターの数が領域(II)に較べ多くなっていると考えられる。この領域のスピングラスは領域(II)と同様に、反強磁性クラスターのモーメントが凍結した状態であると考えられる。この領域のスピ構造を  $x = 8$  の合金を例にとり図 3(d)に示す。

#### 第 4 章 熱処理による $Cu_{99.2}Fe_{0.8}$ 合金の構造変化

前章で記述したように  $x = 0.8$  合金の構造はFe原子がほぼ孤立した状態にあることが判った。以下の章ではこの合金に熱処理を施した場合の構造の変化と、それに伴うスピングラスの磁性の変化についてしらべる。

$Cu_{99.2}Fe_{0.8}$ 合金に1100 K以下の種々の温度( $T_{ann}$ )で熱処理を施し、それに伴う構造の変化を透過型電子顕微鏡によってしらべた。その結果、 $T_{ann} < 900$  Kの試料では構造の変化が認められなかったのに対し、 $T_{ann} \geq 900$  Kの試料では $\gamma$ -Feの析出が観察された。この $\gamma$ -Feの粒子径は $T_{ann}$ の増加とともに増大し、 $T_{ann} = 1000$  Kで極大を示した後、減少した。

#### 第 5 章 溶湯急冷薄帯 $Cu_{99.2}Fe_{0.8}$ 合金の熱処理による磁性の変化

熱処理を施した $Cu_{99.2}Fe_{0.8}$ 合金について $x_i$ の測定と直流の磁化測定を行った。図 4(a)に $x_i$ のカスプより定めた $T_g$ の $T_{ann}$ 依存性を示す。 $T_g$ は $T_{ann} \leq 550$  Kならびに $800 \leq T_{ann} \leq 880$  Kの温度範囲で観測され、 $600 \leq T_{ann} \leq 780$  Kならびに $T_{ann} \geq 900$  Kでは観測されなかった。

直流磁化特性の結果を解析し、 $\sigma_{para}$  ( $H = 14$  kOe,  $T = 0$  K),  $A$  ( $T = 0$  K),  $\theta_p$ ,  $p_{eff}$ を求め、その $T_{ann}$ 依存性を図 4(b), (c), (d)に示す。熱処理に伴う磁性の変化は以下のように四つの領域に分けることができる。領域(I):  $T_{ann} \leq 550$  K, この熱処理温度範囲で磁性は全く変化しない。したがってこの状態は急冷状態と同様に、Cu中にFe原子がほぼランダムに分布した状態である。領域(III):  $600 \leq T_{ann} \leq 750$  K, この熱処理温度範囲における磁性の特徴は $T_g$ が4.2 K以上に観測されないこと、 $\sigma_{para}$ が極大値をとること、 $p_{eff}$ が領域(I)に較べ約2倍になることである。これらの特徴より、 $T_{ann}$ の増加に伴ってFe原子は次第に移動し、数ヶ寄り集まり、強磁性的に配列し

たクラスターを形成すると考えられる。領域(Ⅲ)： $800 \leq T_{ann} \leq 900$  K,  $T_{ann} \approx 800$  Kから $T_g$ が再び観測され、 $T_{ann}$ の上昇に伴って増加し、 $T_{ann} \approx 880$  Kで約20 Kとなる。この領域では領域(Ⅱ)に較べて $\sigma_{para}$ が小さいこと、 $\theta_p$ が負で減少することおよび $P_{eff}$ が減少することから、Fe原子が反強磁性クラスターを形成すると考えられる。しかもこのクラスターのモーメントが $T_g$ 以下で凍結していると考えられる。 $T_g$ は $T_{ann}$ の上昇に伴って増加するが、これはクラスターが次第に集まり、局部的にその濃度が増加することによると考えられる。領域(Ⅳ)： $T_{ann} \geq 900$  K,  $\gamma$ -Feならびに磁化測定の結果から $\alpha$ -Feの析出が確認された。

## 第6章 溶湯急冷Cu-Fe希薄合金の構造とスピングラスの磁性に関する考察

析出型のCu-Fe合金と、固溶型のAu-

Fe, Cu-Mn, Pt-Mn合金に見られるスピングラスの磁性を比較するために、図5にこれらの合金について、スピングラスを特徴づけると $T_g$ と、その系の磁気的な相互作用を特徴づける $\theta_p$ の関係を示す。図に見るように、磁性原子濃度が2 at%以下のCu-Fe, Au-Fe, Pt-Mn合金の $T_g$ と $\theta_p$ の関係は大体同じである。したがって、Fe原子が希薄な状態におけるスピングラスの磁性は合金の種類に依らないと結論される。

しかしより磁性原子濃度の高い領域において、Cu-Fe合金の $\theta_p$ は、他の合金系に較べ負で小さい。したがって、Cu-Fe合金のスピンまたはクラスターの凍結は、他の合金に較べて、より強い反強磁性的相互作用の下で生じていると云える。このことは熱処理を施したCu-Fe合金においてさらに顕著に現われている。

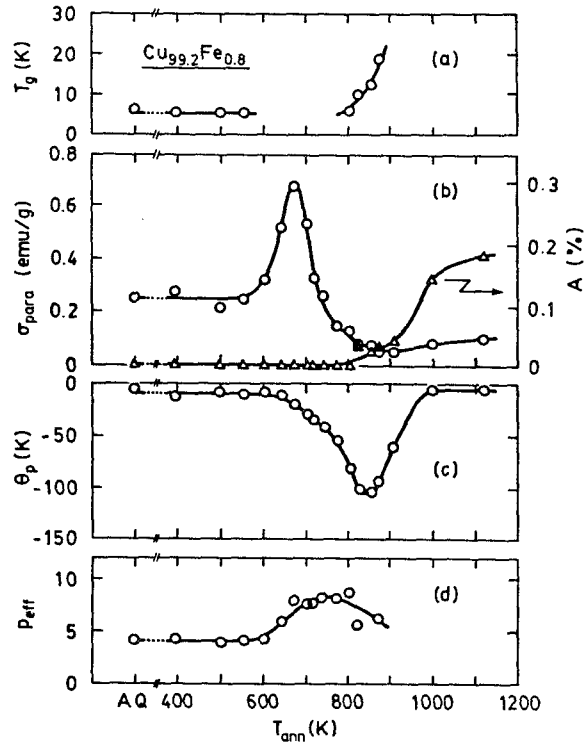


図4 溶湯急冷Cu<sub>99.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>合金の $T_g$ (a),  $\sigma_{para}$ およびA(b),  $\theta_p$ (c),  $P_{eff}$ (d)の熱処理温度依存性, Aは $\alpha$ -Feの量を示す。

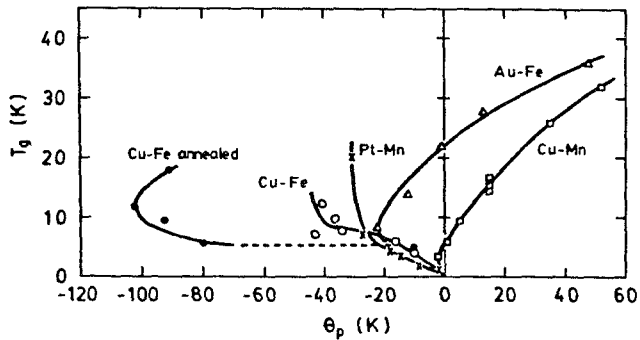


図5 析出型のCu-Fe合金と固溶型のAu-Fe, Cu-Mn, Pt-Mn合金の $T_g$ と $\theta_p$ の関係

## 第 7 章 総括ならびに結論

溶湯急冷 Cu-Fe 合金は，Fe 原子濃度の増加，または熱処理温度の上昇に伴って，孤立した Fe 原子，数ケの Fe 原子がそのスピンを平行に配列したクラスター，数ケの Fe 原子がスピンを反強磁性的に配列させたクラスターおよび  $\gamma$ -Fe と  $\alpha$ -Fe の混在した状態に構造が変化する。また，この合金系のスピングラスは孤立 Fe 原子のスピনまたはクラスターのモーメントが凍結した状態であると結論される。

## 審査結果の要旨

近年従来の磁性体と異なった磁氣的性質を有する磁性体（スピングラス）が見出され、希薄合金、絶縁体混晶、アモルファス合金についてスピングラスに関する研究が行われてきた。合金系のスピングラスについて見ると、磁性原子の固溶限が広い、固溶型合金を研究対象としてきた。このような合金系では、磁性原子のクラスターがスピングラスの磁性に重要な役割をはたしている。しかしながら、クラスターの大きさ、密度等がスピングラスの磁性に及ぼす影響については殆んど明らかにされていない。

本論文は、非固溶型の Cu-Fe 合金について、溶湯急冷法により、Cu 中に Fe をいったん強制的に固溶させた後に、熱処理を施すことにより、種々の大きさの Fe 原子クラスターを作り、その状態とスピングラスの磁性との関係を明らかにすることを目的として行った研究の成果をまとめたもので、全編 7 章よりなる。

第 1 章は緒論であり、本研究の歴史的背景と目的および本論文の構成について述べている。

第 2 章では溶湯急冷 Cu-Fe 合金の作製方法、本研究を遂行するために自作した交流帯磁率測定装置の原理および概要ならびに直流磁化測定法について述べている。

第 3 章では、急冷状態の  $\text{Cu}_{100-x}\text{Fe}_x$  ( $0 \leq x \leq 9.0$ ) 合金の交流帯磁率および直流磁化の Fe 原子濃度依存性を系統的にしらべた結果について述べている。これらの結果をもとに、Fe 原子の増加に伴って、孤立 Fe 原子、数ケの Fe 原子が強磁性的に配列したクラスター、ついで数ケの Fe 原子が反強磁性的に配列したクラスターと構造が変化するモデルを提案している。また、非平衡状態でのこの合金系の磁気相図をはじめ作成している。これらの成果は磁気物性学上価値がある。

第 4 章では、急冷状態で Fe 原子が Cu 中にランダムに固溶していると考えられる  $\text{Cu}_{99.2}\text{Fe}_{0.8}$  合金に、1100 K 以下の種々の温度で熱処理を施した試料の電子顕微鏡観察を行い、900 K 以上の温度で  $\gamma$ -Fe 粒子が析出することを明らかにしている。

第 5 章では、種々の温度で熱処理を施した試料について、交流帯磁率および直流磁化の測定を系統的に行った結果について述べている。これらの結果を詳細に解析して、Fe 原子のクラスターの密度が熱処理温度の増加に伴って変化することにより、スピンの凍結温度  $T_g$  をはじめ、磁性の変化を矛盾なく説明できることを示している。

第 6 章では、溶湯急冷 Cu-Fe 合金のスピングラスの磁性と固溶限の広い他の合金系のそれとを比較している。

第 7 章は結論である。

以上要するに本論文は、溶湯急冷 Cu-Fe 合金の Fe 原子濃度および熱処理に伴う磁性の変化をしらべ、Fe 原子のクラスターのサイズおよび密度とスピンの凍結温度  $T_g$  との関連を明らかにするとともに、Cu-Fe 合金の構造と磁性について多くの有用な知見を得たもので、応用物理学および磁気物性学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。