

氏 名	石 田 明
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成元年 2 月 8 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	熱中性子小角散乱による Fe-Zr 系磁性 アモルファス合金の構造に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 鈴木 謙爾
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 鈴木 謙爾 東北大学教授 平林 真 東北大学教授 平野 賢一 東北大学教授 藤森 啓安

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 序 論

結晶金属の原子配列には並進対称性があり、長距離秩序が存在している。アモルファス金属の原子配列には長距離秩序が存在しないが、短範囲構造は存在することが知られている。また、アモルファス金属においては、原子間距離、配位数などにゆらぎが存在している。磁性アモルファス合金において、磁性原子どうしの原子間距離、配位数にゆらぎが生じることによって、磁氣的な交換相互作用にもゆらぎが生じることが考えられる。磁氣的な交換相互作用のゆらぎが大きい場合、低温においてはスピン・グラス的なふるまいが生じることがある。

本研究では、空間的に分布している磁氣的ゆらぎに関する情報を得るため、中性子小角散乱実験を行い、これによって Fe-Zr アモルファス合金の磁気構造を明らかにすることを目的とする。本研究では、熱中性子小角散乱装置を建設し、これを用いて中性子小角散乱実験を行った。

### 第 2 章 熱中性子小角散乱装置の建設

熱中性子を小角散乱実験に用いる利点として、熱中性子はビーム強度が大きいこと、散乱角が小さくても大きい散乱ベクトルの波数領域まで測定することができることなどがあげられる。そこで本研究では、コンバージング・スリット、リング状ガラス・シンチレータ検出器、ガラス・シンチレータ・ビーム・モニタなどを新しく開発することによって熱中性子小角散乱装置を建設した。こ

これは、高エネルギー物理学研究所ブースター利用施設のパルス中性子源 KENS に設置された。その全体図を図 1 に示す。

コンバージング・スリットを用いることにより、大きな試料を使用しても分解能を低下させないで強い散乱強度を得ることが可能になる。そこで最初に、コンピュータ・シミュレーションによってコンバージング・スリットの性能を検討した。次に、B<sub>4</sub>C 粉末を塗布したアルミニウム板を組み合わせるによりコンバージング・スリットを作製し、実際に焦点の位置における中性子ビーム分布が計算に一致することを確認し、中性子散乱実験に実際に使用した。

また、リング状ガラス・シンチレータ検出器は、アモルファス金属試料の場合のように同心円状の等方的散乱を検出するのに適している。これは、<sup>6</sup>Li ガラス・シンチレータをリング状の亚克力にはりつけ、その側面に光電子増倍管をとりつけることによって作製した。散乱強度の強い試料では十分測定することができたが、散乱強度が弱い場合には、バックグラウンドの影響を大きく受けるため、測定が困難であった。そのため、本研究では <sup>3</sup>He カウンタを用いて測定を行った。

また、入射中性子ビーム強度を高い精度で測定するために、ガラス・シンチレータ・ビーム・モニタを新しく開発した。これは <sup>6</sup>Li ガラス・シンチレータ粉末を僅かに塗った薄いアルミニウム板に、そこからの発光をとらえる 2 本の光電子増倍管をとりつけることによって作製し、中性子散乱実験に使用した。熱外中性子領域において、従来のフィッシュン・モニタは共鳴吸収のため検出効率が複雑に変化した。ガラス・シンチレータ・ビーム・モニタでは単調な変化を示し、モニタとして優れていることが確認された。

### 第 3 章 Fe - Zr アモルファス合金の試料作製と磁気測定

Fe - Zr アモルファス合金は液体急冷法によって作製された。本研究では、片ロール法を用い、直径約 200mm の工具鋼製ロールを回転数約 5000r.p.m. に設定して液体急冷を行った。幅約 0.7mm、厚さ約 15  $\mu$ m のリボン状の試料が得られ、これが、以下の実験に使用された。

室温より高温における Fe - 9 at% Zr アモルファス合金の磁化測定振動試料型磁化測定装置 (VSM) によって行った。この結果、磁化が Tc 以上の温度でも異常に大きな値を示すことがわかった。磁化率の温度依存性についても測定を行ったが、これは第 4 章で述べる高温における中性子散乱のデータを解釈するうえで重要な情報となる。

### 第 4 章 無磁場中における Fe - Zr アモルファス合金の中性子小角散乱

室温より高温における Fe - 9 at% Zr アモルファス合金の中性子小角散乱実験を熱中性子小角散乱装置を使って行った。この全構造因子の Guinier プロットを図 2 に示す。磁気的なクラスターからの散乱が観測され、これが超常磁気的な性質の原因であることが明らかになった。

磁化率の温度依存性のデータを用いて、磁気的クラスターによる散乱と核クラスターによる散乱を分離する方法を提案した。それにもとづいて、高温における中性子小角散乱の実験結果を検討し、磁気クラスターの Guinier 半径は室温で約 8.8  $\text{\AA}$  であることを見出した。温度の上昇とともに磁気クラスターのサイズは減少するが、これは磁気的交換相互作用の大きさのゆらぎの空間分布を反映

したものと考えられる。

構造緩和や磁氣的性質の変化は生起する温度であるが、結晶化温度より十分低い温度である623 Kで、Fe-9 at% Zr アモルファス合金を1時間焼鈍し、その試料の熱中性子小角散乱実験を行った。焼鈍による全構造因子 $S(Q)$ の形状変化は僅かである。しかし、キュリー点以上の温度での磁化測定によると、焼鈍によって磁化が増加することから、強磁性的なクラスターが生じることが明らかになった。したがって、焼鈍によって現れる磁気クラスターは、熱中性子小角散乱装置で測定できるサイズより大きなものと考えられる。焼鈍前に存在している個々の磁気クラスターの数やサイズが焼鈍によって変化するのではなく、試料中の一部に広範囲な強磁性領域が新しく生成することによって磁化が増加することが明らかになった。また、Fe-9 at% Zr アモルファス合金の $Q=0.01\text{\AA}^{-1}$ までの小角散乱実験を冷中性子小角散乱装置を用いて行った。100 K以下の低温における磁化の減少に対応して、小さい $Q$ における散乱強度は低温で減少した。これは低温におけるスピンのガラス的性質を反映したものである。Fe-9 at% Zr アモルファス合金は約210 Kで直接的にスピン・ガラス相への転移を示すとの説があったが、本研究により、約100 K以下の温度でスピン・ガラス的性質を生じさせる磁氣的な機構が働くということが明らかになった。

## 第5章 磁場中における Fe-Zr アモルファス合金の中性子小角散乱

Fe-9 at% Zr アモルファス合金の磁場中での中性子小角散乱実験を冷中性子小角散乱装置を用いて行った。スピンの十分凍結される温度とみなされる12 Kにおいて、十分磁化が大きな値を示す5 kOeまで磁場を増加させながら中性子小角散乱実験を行った。この実験により、弱い磁場ではまず大きな磁氣的ゆらぎが減少し、次第に磁場を増加させていくと小さなゆらぎが減少し始めることが明らかとなった。このことから、スピン・ガラス的性質を示す温度では大きさに分布を持った強磁性領域が存在しており、そこにピンニング機構が働いていると考えられる。

3 kOeの磁場中での中性子小角散乱実験により、スピンのフラストレイトした領域は12 Kからキュリー温度までの広い範囲で観測された。散乱強度をフーリエ変換することによって得られた特性関数から、フラストレイトした領域と強磁性領域の境界における相関が、低温から100 Kに温度を上昇させると大きくなることがわかった。また、図3に示したように、特性関数から求めた平均長 $l_c$ は100 K以下で小さくなり、散乱強度から求めた不変数 $C$ は100 Kで最小を示すことがわかった。このことから、スピン・ガラス的性質は、フラストレイトした領域の表面におけるピンニング機構が100 K以下で働くことによって現れることが明らかになった。

Fe-Zr アモルファス合金中には濃度のゆらぎが存在しており、フラストレイト相が生じやすいのはFeの濃度の高い部分であるが、強磁性相が生じやすいのはZrの濃度の高い部分であると考えられる。

## 第6章 まとめ

本論文の結果として、第1章から第5章までの結果を総括した。

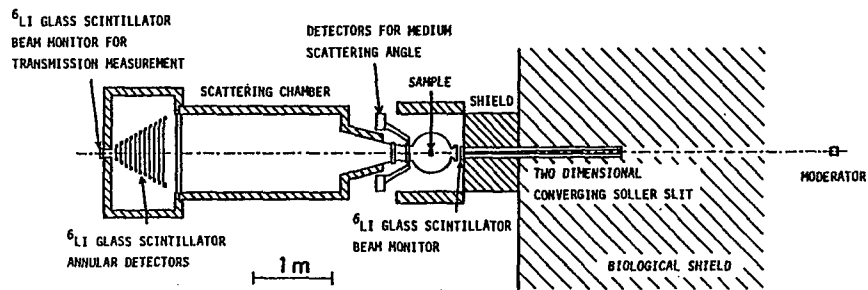


図1 パルス熱中性子小角散乱装置の全体図

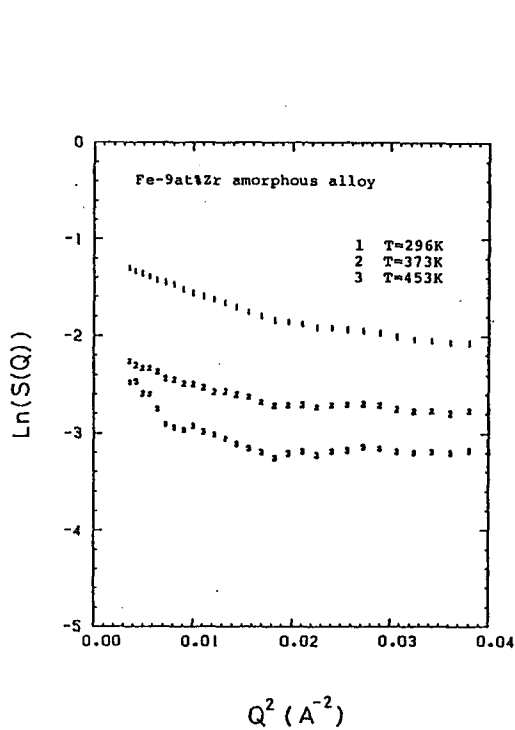


図2 Fe-9at%Zr アモルファス合金の室温以上の温度における全構造因子の Guinier プロット

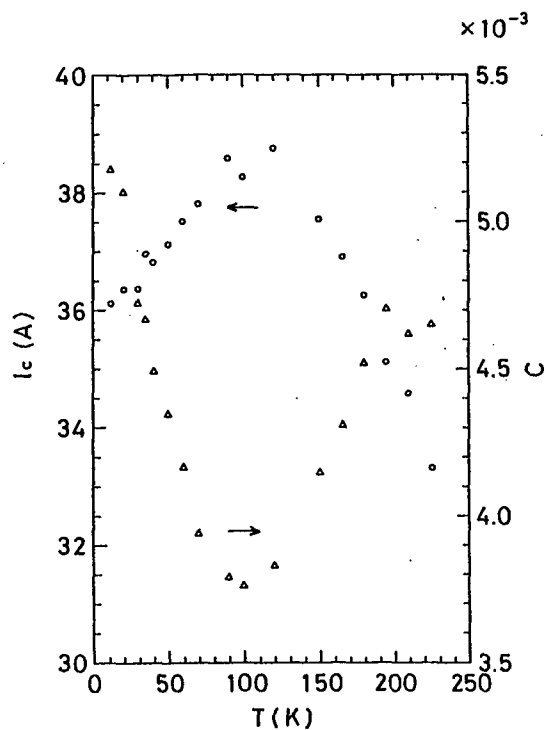


図3 Fe-9at%Zr アモルファス合金の  $H=3 \text{ kOe}$  下における中性子散乱強度の特性関数  $r$  より求めた平均身長  $lc$  および不変数

## 審査結果の要旨

Fe-Zr系アモルファス合金は、高いFe濃度領域において飽和磁化が小さくキュリー温度が低い、低温でスピンのガラス的性質を示すなどの特異な磁氣的挙動を有するので、広く興味を持たれている。しかし、磁気構造に関してはいまだに不明な点が多い。本論文は、Fe-Zr系アモルファス合金の特異な磁氣的挙動が構造ゆらぎに由来するという考え方に立脚して、パルス中性子小角散乱実験を行った研究成果をとりまとめたもので、全編6章より成る。

第1章は序論であり、本研究の目的と意義を述べている。

第2章では、高エネルギー物理学研究所パルス中性子源を線源とする熱中性子小角散乱装置の設計建設ならびに本装置を用いて得られた測定データの解析手順について述べている。著者は、本研究において必要とされる散乱ベクトルの波数領域、係数効率、分解能などを考慮すると、冷中性子よりはむしろ熱中性子を用いる方が総合的に有利であることに着目し、新たに熱中性子小角散乱用のコンバージング・スリット、リング状ガラス・シンチレータ検出器ならびに入射中性子ビーム・モニターを設計製作した。パルス中性子源に熱中性子小角散乱装置を建設したのは、本研究が世界ではじめてである。

第3章では、単ロール液体急冷法によるFe-Zr系アモルファス合金の試料作製ならびに振動試料型磁化測定法による磁化率の測定結果を述べている。Fe-9at%Zrアモルファス合金の磁化は、キュリー温度(210K)以上の高温でも異常に大きい値を保持することが確認された。

第4章では、無磁場下において測定されたFe-9at%Zrアモルファス合金の中性子小角散乱実験の結果を検討している。本合金が示すキュリー温度以上の高温における超常磁性的挙動は、ギンエ半径1nm程度の強磁性クラスターの存在に起因し、温度上昇にともないクラスター寸法は徐々に減少することを見出した。

第5章では、磁場を印加して測定されたFe-9at%Zrアモルファス合金の中性子小角散乱実験の結果を述べている。キュリー温度以下の全温度範囲でフラストレートしたスピン配列をもつ領域が強磁性領域の中に分散混在し、100K以下の低温ではフラストレーションが凍結しはじめることを見出した。

第6章は結論であり、本研究の成果を要約している。

以上要するに本論文は、パルス熱中性子小角散乱装置を設計建設し、これを用いてFe-9at%Zrアモルファス合金の示すスピン・ガラス的挙動が、スピン配列のフラストレートした領域と強磁性領域の界面におけるピンニング効果に由来することを証明したもので、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。