

液体急冷 Fe-Gd 非晶質合金の構造と磁性 (I)

Structure and Magnetic Properties of the melt-spun Fe-Gd Amorphous Alloys

徳 満 和 人*・矢 野 一 雄**・喜 多 英 治**・井 野 博 満*

Kazuto TOKUMITSU, Kazuo YANO, Eiji KITA and Hiromitsu INO

1. は じ め に

重希土類 (特に Gd, Tb, Dy) - 鉄系非晶質合金の面白さは二つあり, 磁性基礎という興味と実用上の興味である。希土類-遷移金属系の非晶質合金の磁気構造についてはスベリマグネテック, スペロマグネテック, アスペロマグネテックの 3 種のスピンの磁気配列をとるとされているが, これらは薄膜についての報告であり, バルクでの研究がまたれている。また, これら合金は光磁気ディスクの記録材料として用いられている。希土類-遷移金属系非晶質膜の研究は 1973 年にさかのぼることができ, 記録密度の向上を目的とした次世代材料の一つとして注目され始めていた。IBM の P. Chaudhari ら¹⁾の発表が最初であろう。それ以降研究が進められ, わが国においては, KDD の今村ら^{2)~5)}の精力的な研究によって実用可能な状況にある。希土類元素を使用しているため初期においては耐環境性に問題があったが, 保護膜コーティング等の技術が進み信頼性の向上が図られている。

しかし, それらに対してなされている各種の測定を物性値という立場からみると, これら合金膜はスパッタ法で作製されているためコラム構造の形成やガス元素の巻き込み, 応力誘導磁気異方性等の影響を含んでおり, 幾分の難点を持っていると思われる。この点, 液体急冷法による非晶質合金は厚さが 15~20 μm あり, スパッタ膜試料 (約 2000 Å) に比較して十分厚く, バルク試料とみなすことができるものと思われる。

今回は希土類元素としてガドリニウムを選び, 非晶質リボンの作製と各種の測定をおこなった。図 1 に Fe-Gd 系の状態図を示しておく⁶⁾。

2. 実 験 方 法

所定の組成に秤量された純鉄 (マイロン HP) と純ガドリニウム (99.9at%) をアーク溶解することによって母合

金を作製し, この母合金から数グラムを切り出して表面を研磨・洗浄した後, 液体急冷に供した。液体急冷法としては単ロール法 (250 ϕ Cu ロール) を用いた。作製雰囲気としては, 希土類の酸化を防ぐこと等, 清浄な試料を得るため真空中 ($\sim 10^{-2}$ Torr) とした。試料は軽希土類 (たとえば La や Nd 等) ほどではないが, 酸化による劣化の可能性があるため保存に注意すべきである。われわれは真空デシケーターまたは液体窒素中で保存し, 測定は真空または油塗布の状態で行った。

非晶質であることの確認や相の同定は X 線回折 (CoK α) によって行った。⁵⁷Fe のメスバウアー分光測定は Rh マトリックスに埋め込んだ⁵⁷Co 線源と 512 マルチチャンネルアナライザーを用いて行った。磁化の測定には振動試料型磁力計 (8 kOe) を用い, キュリー温度の測定には磁気天秤を用いた。

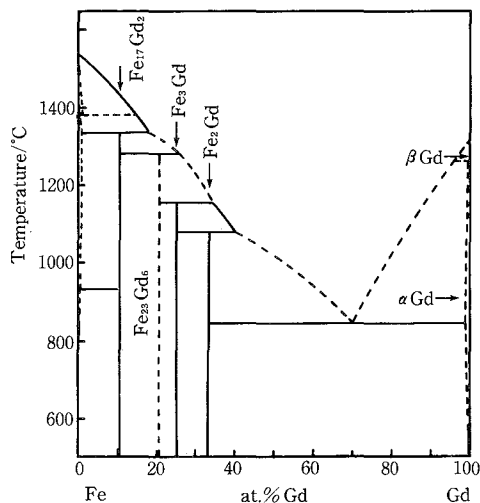
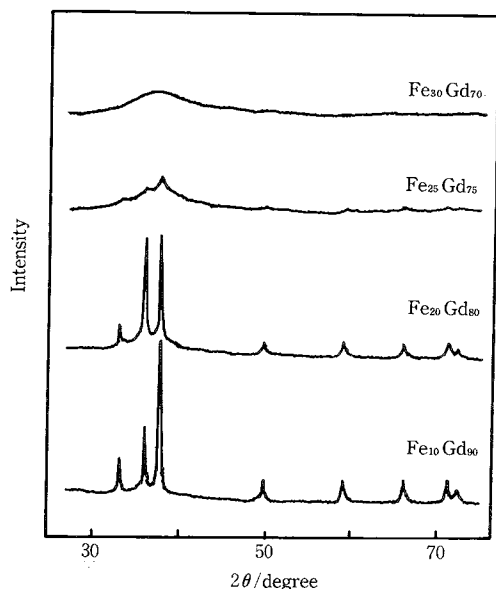


図 1 Fe-Gd 系状態図

*東京大学生産技術研究所 第 4 部

**筑波大学

図2 液体急冷Fe-Gd合金のX線回折図形 (CoK α)

3. 結果および考察

3-1 非晶質の形成

真空中での作成は、清浄な試料が得られると共にガスの巻き込みによるCuロールの冷却能力の減少を防ぐことができ、より広範囲における非晶質作成に適していると考えられる⁷⁾。ただし、雰囲気ガスによる冷却を利用できないという欠点がある。試料によって、真空中・減圧ガス中・ガス中さらにはガス種の選択には留意しなければならない。

図2に高ガドリニウム側試料におけるX線回折の結果を示した。70at%Gd以下では幅広い回折線が得られ非晶質相が形成されることがわかる。今回の実験では32at%Gdから70at%Gdにおいて非晶質相を得ることができた。75at%Gd以上の試料で得られている回折線はhcpGd相に対応するものであり、Fe原子を固溶したhcpGd単相が形成されていることがわかる。

非晶質相の形成領域は単純には深い共晶をもった合金系における共晶組成付近といわれているが、本合金系においては形成領域がFe₂Gd-Gd共晶組成(～70at%)からかなりFe側にずれており、準安定状態図での隠れた共晶(Fe-Gd共晶等)の存在を考えるほうが理解しやすいように思われる⁸⁾。

3-2 メスbauer分光測定

図3にFe_{1-x}Gd_x: X=38, 48, 58の室温におけるメス

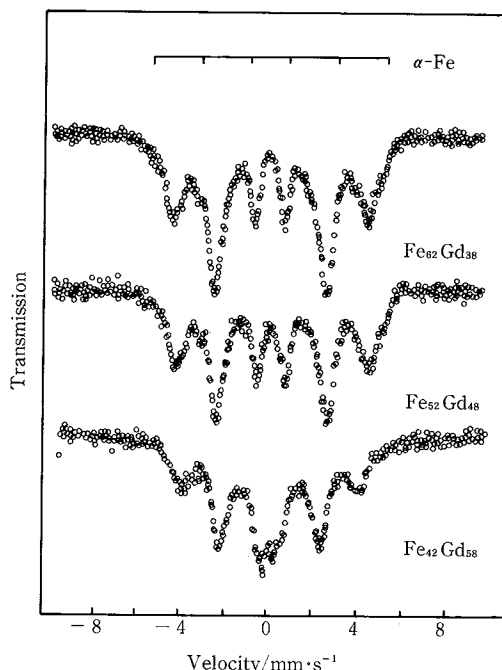


図3 Fe-Gd非晶質合金のメスbauerスペクトル (室温)

bauer分光の結果を例示した。スペクトルは磁気分裂した幅広い吸収を示しており、これからも試料が非晶質であることがわかる。しかし、Fe-B等の通常の液体急冷非晶質合金⁹⁾と比較して、その半値幅は狭い。これは、Fe原子のうける内部磁場に対するGd原子の配位の影響がB原子などメタロイドほど大きくないためと考えられるが、非晶質構造の違いも影響しているものと思われる。

50at%Gd以上の試料においては6本に分裂した強磁性成分と共に常磁性成分が含まれていることがわかるが、これは試料が磁氣的に不均一であることを示している。これはFe原子を固溶した結晶相の、X線回折では確認できない短範囲での混在であろう。徐冷状態の場合に初晶として形成されるFe₂Gd相はキュリー温度が813Kあり¹⁰⁾、室温では強磁性であるため、その混在は考えられない。

メスbauer分光はスペクトルの吸収強度比からFe原子の自発磁化が入射 γ 線に対し平均して何度傾いているかを指摘することができる。通常の測定では試料面を γ 線に対して垂直にしているので、自発磁化が面内磁化か垂直磁化かを概算することができる。スペクトルの第1, 6ピークと第2, 5ピークの吸収強度比と自発磁化が入射 γ 線となす角度 θ との関係は次の式で与えられる¹¹⁾: $I_{\text{second, fifth}} / I_{\text{first, sixth}} = 4 \sin^2 \theta / 3 (1 + \cos^2 \theta)$

===== 研 究 速 報 =====

垂直磁化であれば強度比は 0 となり、第 2, 5 ピークの吸収は観測されない。面内磁化であれば強度比は 4/3 となり第 2, 5 の吸収強度は第 1, 6 ピークのそれよりも大きくなる。非晶質であるため計算機フィッティングによる正確な値を求めることはしていないが、概算によると、たとえば $\text{Fe}_{62}\text{Gd}_{38}$ に対して $I_{2,5}/I_{1,6} \sim 1.3$ が得られ、 $\theta \sim 90^\circ$ となり、この試料がほぼ面内磁化であると指摘することができる。図に例示した組成以外に対しても、今回作成した試料については面内磁化であった。

図 4 に Fe 原子の受ける平均内部磁場、アイソマーシフトと Gd 組成との関係を示した。室温における内部磁場は Gd の増加とともに緩やかに増加し、42at%Gd 付近において約 276kOe の値を示し、以後急激に減少している。結晶相での値は $\text{Fe}_{17}\text{Gd}_2$ ($\sim 11\text{at}\%$) では Fe 原子位置に 4 サイトありそれぞれ 359kOe, 297kOe, 295kOe, 283kOe が報告されており¹²⁾, Fe_2Gd ($\sim 33\text{at}\%$) では 225.5kOe が報告されている¹³⁾。組成の近い Fe_2Gd と比較して、非晶質相ではかなり大きな値を持っていることがわかる。

アイソマーシフトは 54at%Gd と 58at%Gd の 2 試料を除いて正值を示しており、Fe 原子の核位置における s 電子密度は減少しているといえるが、たかだか約 0.1mm/s 程度であり、Fe 原子・Gd 原子相互間における電子の移動は大きくないと考えられる。電気陰性度は Fe 原子, Gd 原子に対してそれぞれ 1.8 と 1.2 であるから、Gd 原子から Fe 原子の d 軌道への電子の移動が起こりその遮蔽効果によって核位置 s 電子密度が減少しているのであろう。54at%Gd と 58at%Gd の 2 試料における負値への変化については、より高 Gd 濃度試料についての測定によって確認をとることが必要と思われる。結晶での値については、

Fe_2Gd が -0.31mm/s の値を持つことが報告されている¹³⁾。非晶質相での値は結晶と大きく異なっていることがわかる。

3-3 磁化測定

磁化測定の 1 例として、図 5 に 58at%Gd 試料の常温における M-H 曲線を示した。保磁力 H_c は小さいことがわかる。他の試料についても同様であった。これは、非晶質であるため磁壁の移動を妨げる障害物が存在しないか、存在しても密で一様に分布しているため障害物になりにくいことと、ガドリニウムの場合には他の重希土類元素と異なり軌道モーメント L が 0 なので、磁気異方性が比較的小さく容易に磁化することができるため、 H_c が小さくなっているものと考えられる¹⁴⁾。しかし、本来、これらのことは低温でのスピン磁気構造にもとづいて議論する必要があるため、今後、4.2K での測定が重要となろう。

図 6 にキュリー温度 T_c (K) および常温における磁化の組成依存性を示した。キュリー温度は Gd 濃度と共にな

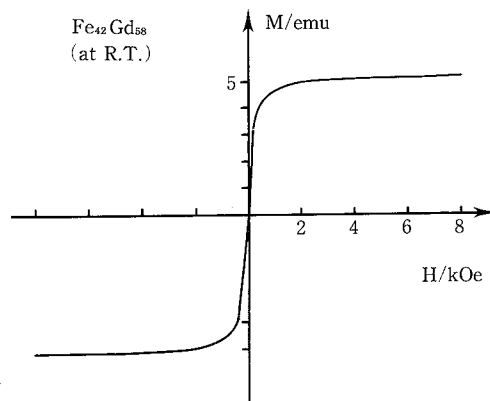


図 5 $\text{Fe}_{42}\text{Gd}_{58}$ 非晶質合金の M-H 曲線 (室温)

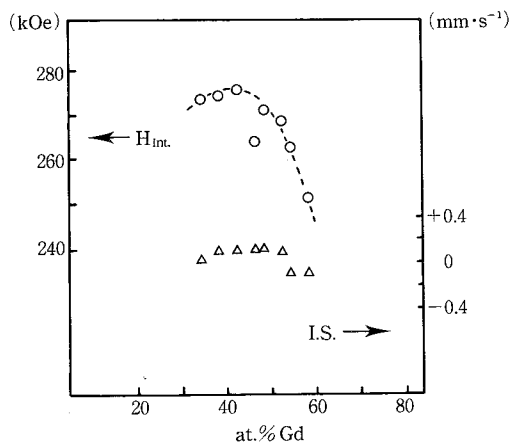


図 4 Fe-Gd 非晶質合金における平均内部磁場およびアイソマーシフトの Gd 組成による変化

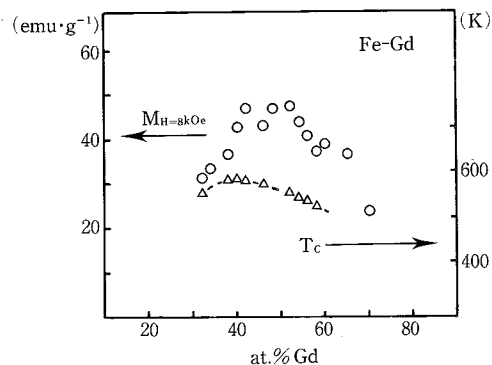


図 6 Fe-Gd 非晶質合金における磁化の値およびキュリー温度の Gd 組成による変化

研 究 速 報

だらかに変化し、40at%近傍において最高値約270°Cとなっている。変化の傾向は薄膜において報告されている結果¹⁶⁾¹⁷⁾と類似しているが、今回得られた値は一般に薄膜での値より大きく、バルクの特徴と考えられる。液体急冷法による試料という点ではBushowら¹⁷⁾が一部報告しているが、彼らの結果よりも高く、また濃度依存性もそれほど大きくない。作製方法やそれにもとづく非晶質性の違いによるものと思われる。キュリー温度は通常分子場近似に基づいて説明されているが、今回の測定は室温測定であるため正確な分子場を求めることができないため、十分な解釈は難しい。

磁化の値は45~55at%Gd付近で最大を示しており、薄膜の結果¹⁶⁾¹⁷⁾と異なっているが、われわれの結果は単位重量当たりであるため、正確な比較を行うには密度の測定が必要であろう。

4. ま と め

液体急冷法によるFe-Gd非晶質合金の室温における磁気的性質の概略を調べた。薄膜であれ液体急冷法によるバルク材であれ、X線回折によるハローを示すという点においては原則的には非晶質という点に変わりはないであろう。しかし、コラムや応力さらには表面酸化とそれに起因する濃度変動の影響が少ないという点において、材料物性を考える上で、バルク材のほうが何かと安心できる。磁性の詳しい解釈には低温での測定が不可欠であり、今後、鉄側試料における測定や低温測定を行う予定である。

(1987年 9 月29日受理)

参 考 文 献

- 1) P. Chaudhari, J.J. Cuomo and R.J. Gambio: Appl. Phys. Lett. 23 (1973) 337
- 2) N. Imamura and C. Ota: Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) L731
- 3) N. Imamura, S. Tanaka, F. Tanaka and Y. Nagao: IEEE Trans. Mag. MAG-21 (1985) 1607
- 4) N. Imamura, Y. Mimura and T. Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys. 15 (1976) 179
- 5) Y. Mimura, N. Imamura and K. Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys. 15 (1976) 933
- 6) O. Kubashevski (eds): "Iron-Binary Phase Diagram" (Springer, 1982) p. 106
- 7) T. Nakajima and H. Ino: J. Mat Sci. Lett. 5 (1985) 60
- 8) T.B. Massalski: Pro. of 4th Int. Cof. on Rapidly Quenched Metals (eds T. Masumoto and K. Suzuki) (1981) Sendai Japan, vol. 1, p. 380
- 9) R. Oshima and F.E. Fijita: Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981)1
- 10) J.H. Westbrook (eds): "Intermetallic Compounds" (Wiley, 1967) p. 564
- 11) N.N. Greenwood and T.C. Gibb: "Mössbauer Spectroscopy" (Chapman & Hall, 1971) p. 66
- 12) V.K. Agaraval and R.N. Kuzmin: Soviet Phys. Crystallography 16 (1972) 670
- 13) U.Atzmony and M.P. Dariel: Phys. Rev. 10 (1974) 2060
- 14) 近角聡信: "強磁性体の物理 (上)" (裳華房, 1978) p. 193
- 15) N. Heiman, K. Lee and R. Potter: Alp Conf. Proc. 29 (1976) 130
- 16) J.W.M. Biesterbos: J. de Physique C5 (1972) 275
- 17) K.H.J. Bushow and A.M. van der Kran: J. Mag. Mag. Mat. 22 (1981) 220