

アモルファス Fe-Nd 2元合金の磁性

永山勝久*1 井野博満*2 白鳥紀一*3
 斉藤直昭*4 中川康昭*5 喜多英治*6

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 3 (1988), pp. 251-258

Magnetic Properties of Amorphous Fe-Nd Alloys

Katsuhisa Nagayama*1, Hiromitsu Ino*2, Kiiti Siratori*3,
 Naoaki Saito*4, Yasuaki Nakagawa*5 and Eiji Kita*6

Single amorphous phase was obtained in $Fe_{1-x}Nd_x$ alloys by melt-spinning in a composition range of $0.11 \leq x \leq 0.60$. Magnetization and Mössbauer effect were measured for these alloys.

The internal magnetic field of ^{57}Fe nuclei is about 2.4 MA/m (300 kOe) at 77 K, being independent of composition. It suggests that the average magnetic moment of Fe atoms is nearly constant: $\bar{\mu}_{Fe} \approx 2.0 \mu_B/\text{atom}$. On the contrary, the average magnetic moment of Nd atoms, calculated from the results of the magnetization measurements and the above estimation of $\bar{\mu}_{Fe}$, decreases with increasing Nd concentration: $\bar{\mu}_{Nd} = 3.2 \mu_B/\text{atom}$ at $x = 0.15$, which agrees with the free Nd^{3+} ion moment of $3.3 \mu_B/\text{atom}$ and $\bar{\mu}_{Nd} = 1.6 \mu_B/\text{atom}$ at $x \geq 0.40$. While the coercive field, H_c , at 4.2 K is about 160 kA/m (2 kOe) for $x = 0.20$, it increases abruptly for $x > 0.25$ and becomes 5.6 MA/m (70 kOe) for $x = 0.55$. These results can be explained by large random magnetic anisotropy of Nd atom in the amorphous alloys.

(Received September 16, 1987)

Keywords: amorphous, iron-neodymium alloy, melt-spinning, magnetic properties, magnetization, Mössbauer effect, coercive field, random magnetic anisotropy

I. 緒 言

Fe-Nd-B系永久磁石材料が見出されて以来“軽希土類-遷移金属”系のアモルファス合金に関して、数多くの報告がなされている。Fe-Nd 2元合金についても電子ビーム蒸着、あるいはスパッタリング法で作製したアモルファス合金薄膜の磁性に関する報告がある⁽¹⁾⁽²⁾。前者は、アモルファス Fe-Nd 合金の磁気構造が“speri-magnetic”構造であることを、後者は Nd 濃度の増加にともない“aspero-magnetic”構造から“spero-magnetic”構造に変わることを報告している。Tsutsumi と Sugahara によれ

ば⁽³⁾、スパッタリング法により作製した $Fe_{1-x}Nd_x$ 薄膜の場合、 $x = 0.34$ において、面内磁化容易方向の磁気異方性 (easy-plane anisotropy) を示すのに対し、Carey ら⁽⁴⁾ は同様の方法で作製した $x = 0.60$ の試料の場合、垂直異方性を示すことを報告している。これに対し、Croat の報告によれば⁽⁵⁾⁽⁶⁾ パルク状液体急冷 Fe-Nd 合金について、単ロールの周速度 5 m/s で作製した試料の保磁力 H_c は最大値約 637 A/m (8 kOe) となり、周速度を増大させると H_c は低下し、最大周速度 40 m/s で約 120 A/m (1.5 kOe) となる。また、急冷速度が高くなるほど、室温での硬磁気特性が低下することなどが指摘されている。

一般に希土類 (RE)-遷移金属 (TM) 2元アモルファス合

*1 東京大学生産技術研究所, 現在: 東京大学工学部金属工学科 (Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo. Present address: Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo)

*2 東京大学生産技術研究所, 現在: 東京大学工学部金属材料学科 (Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo. Present address: Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo)

*3 大阪大学理学部物理学科 (Faculty of Science, Osaka University, Osaka)

*4 東北大学大学院生 (Graduate Student, Tohoku University, Sendai)

*5 東北大学金属材料研究所 (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)

*6 筑波大学物理工学系 (Institute of Applied Physics, University of Tsukuba, Tsukuba)

金の磁気構造については、(1)スピン磁気配列が等方的なランダム反強磁性である“spero-magnetic”構造(アモルファス $Tb_{50}Ag_{50}$)、(2)異方的なランダム強磁性である“aspero-magnetic”構造(アモルファス $Dy_{21}Ni_{79}$)、(3)ランダムフェリ磁性の“speri-magnetic”構造(アモルファス $Dy_{23}Co_{77}$ やアモルファス $Dy_{21}Fe_{79}$)と3種類のスピン磁気配列が提唱されている⁽⁷⁾。(1),(2)の磁気構造は一つの副格子を考慮しているが、(3)は2種類の副格子を考慮して磁気構造が表される。以上は気相急冷法で作製された RE-TM アモルファス合金薄膜について提案されている磁気構造である。前述のようにアモルファス薄膜においては、面内または垂直方向に異方性が生じることが多い。その理由としては、試料作製の際に導入された内部応力やガス不純物の影響が指摘されている⁽⁸⁾。液体急冷法で作製したバルク状アモルファス合金においては、このような影響が少ないと考えられるので、材料固有の物性を明らかにすることができる。

我々はすでにアモルファス Fe-Nd 合金の強磁場磁化測定、メスbauer分光等により、極低温での高保磁力、磁気モーメント、 ^{57}Fe 核の内部磁場、さらにキュリー温度のNd濃度依存性等について一部報告しているが⁽⁹⁾、本論文ではFe-Ndアモルファス単相2元合金の磁気的性質、磁気構造および磁化過程の特徴についてさらに詳細に検討する。

II. 実験方法

高純度電解鉄(99.98%Fe)と金属Nd(99.8%Nd)を用い、アーク溶解により $x=0.06\sim 0.80$ の範囲の22種類の $Fe_{1-x}Nd_x$ 母合金を作製した。短冊上に切出した試料を単ロール急冷装置により液体急冷した。使用したロールはCu製で直径250mmである。作製条件は、雰囲気Arガス1気圧(Ar導入前の真空度： $\sim 1 \times 10^{-2}$ Pa)、透明石英ノズルの先端溶湯噴出径は0.4~0.6mmとした。なおNd濃度によりロール周速度は52~78m/sの間で変化した。これはCroatの用いた速度範囲⁽⁵⁾⁽⁶⁾よりも速く、試料中の局所的な微結晶の混在は一層抑制される。なお得られたアモルファス合金薄膜の厚さは、10~20 μm 、幅約1~2mmであった。また、薄膜の形状は、Fe高濃度の合金については、長さ10~20cm程度の連続リボンとなるが、Nd組成が増すとリボンの長さが5~6cm程度となり、作製後の酸化も著しい。また全組成において靱性は乏しい。得られた薄膜は、X線回折によりアモルファス単相か否かを確かめた。このとき CoK_{α} 線を用い、管電圧は35kV、管電流は20mAである。

磁化測定は、主として東北大学金属材料研究所附属超電導材料開発施設の水冷式ピッチャーマグネットと振動試料型磁力計(VSM)により行ない、11.38 MA/m(143 kOe)までの磁場で4.2 Kから室温までヒステリシス曲線を測定

した。また、強磁場を必要としないFe高濃度の合金については、最高磁場2.94 MA/m(37 kOe)超伝導マグネットとVSMによる測定も併用した。磁化測定用試料は、単ロール法により得られたリボン状薄膜を粉末にし、これを透明石英製の円筒状ホルダーにつめたものである。なお、 $x=0.40$ の試料については、リボン状試料の測定も行なった。

磁気天秤を用い、15.9 kA/m(200 Oe)の一定外磁場で磁化の温度変化を測定することによりキュリー温度を求めた。さらに室温および77 Kでメスbauer効果を測定し、77 Kでの ^{57}Fe 核の内部磁場の値から、鉄原子の平均磁気モーメントを推定した。

III. 実験結果

1. X線回折測定およびアモルファス形成能

Fig.1に本研究において作製した $Fe_{1-x}Nd_x$ 合金($0.11 \leq x \leq 0.60$)のX線回折測定の結果を示す。各試料ともほぼアモルファス単相よりなると考えられる。 $x=0.11$ では $(5/18) \cdot \pi \text{ rad}(50^\circ)$ 付近に、 $x=0.40$ 以上では $(1/5) \cdot \pi \text{ rad}(36^\circ)$ 付近にアモルファスの第1ピークが生じているが、前者のピークはFe-Fe原子間距離に対応し、後者はNd-Nd原子間距離に対応している⁽¹⁰⁾。

X線回折測定により $x \leq 0.09$ の急冷薄膜については、アモルファスのハローパターンと弱い α -Fe と $Fe_{17}Nd_2$

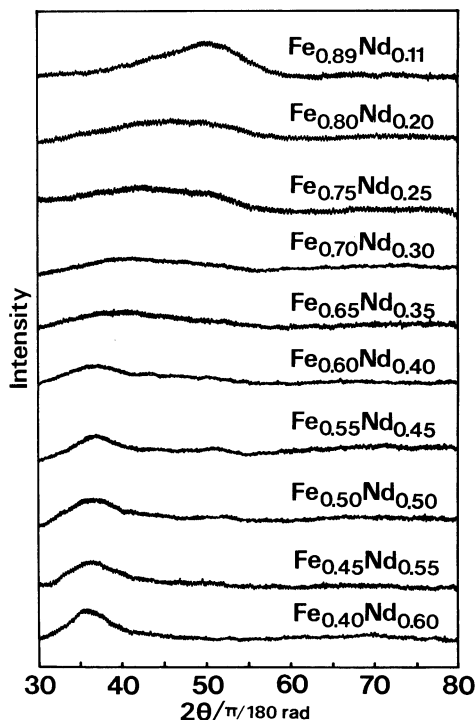


Fig.1 X-ray diffraction patterns of amorphous $Fe_{1-x}Nd_x$ alloys ($0.11 \leq x \leq 0.60$).

相の回折ピークが観察された。また $x \geq 0.65$ では、アモルファス相と hcp の α -Nd 相が混在することが確認された。したがってその後の磁化測定は、X 線回折測定でアモルファス単相であると判定された $0.11 \leq x \leq 0.60$ の組成域の 11 個の試料について行なった。なお、 $x = 0.11$ および 0.60 のアモルファス単相形成限界組成について、ステップスキャンニング法 (CoK α , 40 kV-25 mA, ステップ幅: 0.1° , 各点の測定時間: 100 s) による精密測定も行なったが、明瞭なハローパターンが観察され、微結晶相の混在を示すピークは検出されなかった。

平衡状態図によれば⁽¹¹⁾, Fe-Nd 2 元合金の安定相は Fe₁₇Nd₂ と Fe₂Nd (ラーベス相) であるが、本研究によれば、これら金属間化合物相の化学量論組成においてもアモルファス単相が得られた。一方、共晶組成 ($x = 0.75$) においてはアモルファス単相の形成が困難であり、従来から指摘されている共晶型合金系のアモルファス形成能と様相が異なる。

2. キュリー温度

磁気天秤を用い弱磁場 (15.9 kA/m 一定) 中で測定したアモルファス Fe_{1-x}Nd_x 合金 ($x = 0.11, 0.15, 0.20, 0.40$) の磁化の温度変化を Fig.2 に示す。図中、キュリー温度 T_c を矢印 (↓) で示した。Nd 組成 x が増加するとともに T_c も上昇する。しかし $x = 0.11$ においては、強磁性 - 常磁性磁気変態が不明瞭であり、この組成のアモルファス合金が磁氣的に不均質であることを示唆している。

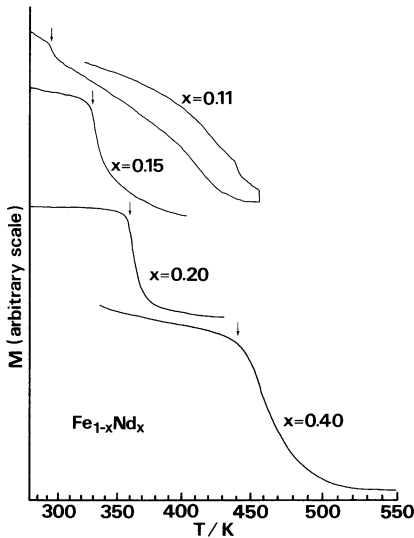


Fig.2 Thermomagnetic curves of amorphous Fe_{1-x}Nd_x alloys ($0.11 \leq x \leq 0.40$). The vertical arrows indicate Curie temperature T_c .

3. 磁化測定

Fig.3 に 2.94 MA/m までの外部磁場中で測定した Fe_{0.89}Nd_{0.11} 合金の 4.2 K でのヒステリシス曲線を、Fig.4

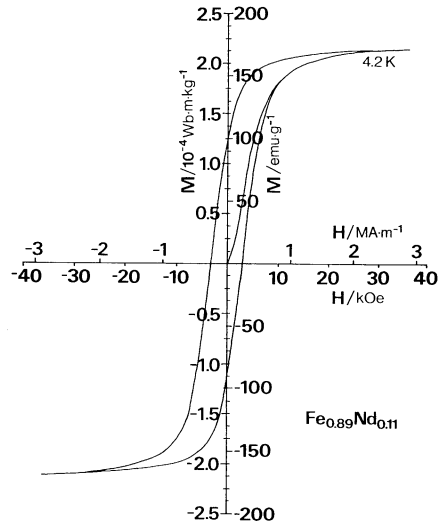


Fig.3 Hysteresis curve at 4.2 K for amorphous Fe_{0.89}Nd_{0.11} alloy.

~8 に 11.38 MA/m までの強磁場中で測定した Fe_{1-x}Nd_x 合金 ($x = 0.20 \sim 0.60$) のヒステリシス曲線を示す。

(1) Fe 高濃度合金 ($0.11 \leq x \leq 0.35$) のヒステリシス曲線

$x = 0.11$ の 4.2 K における保磁力 H_c は小さく約 240 kA/m (3 kOe) である。Fig.4 に示すように $x = 0.20$ の H_c も小さく約 160 kA/m (2 kOe) である。また、高磁場中での磁化の値は、室温 (293 K) の場合、4.2 K に比べて 0.63×10^{-4} Wb · m/kg (50 emu/g) 程小さくなっている。

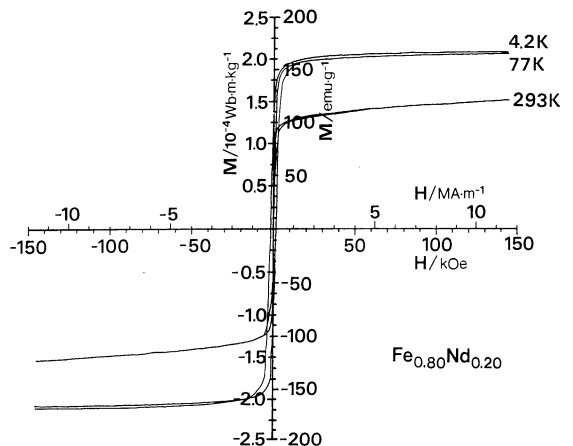


Fig.4 Hysteresis curves at 4.2, 77 and 293 K for amorphous Fe_{0.80}Nd_{0.20} alloy.

Fig.5 に示すように $x = 0.30$ の各温度の H_c は $x = 0.11, 0.20$ と比べて大きい。中間の $x = 0.25$ では 4.2 K において $H_c = 400$ kA/m (5 kOe) であり、この組成付近から H_c が上昇する。

(2) $x = 0.40$ のヒステリシス曲線

Fig.6 に $x = 0.40$ のリボン試料のヒステリシス曲線を

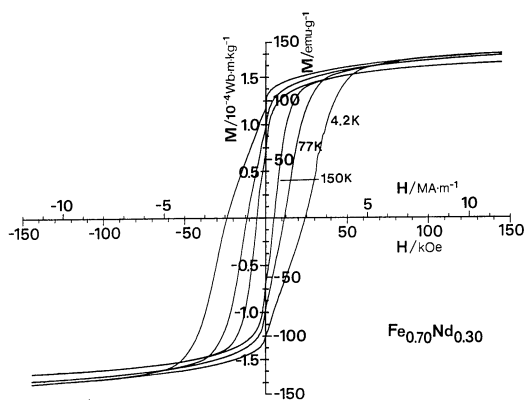


Fig.5 Hysteresis curves at 4.2, 77 and 150 K for amorphous $\text{Fe}_{0.70}\text{Nd}_{0.30}$ alloy.

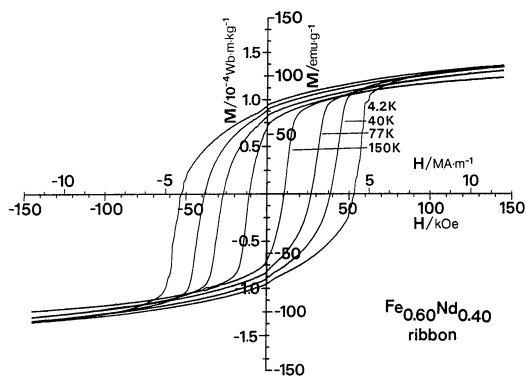


Fig.6 Hysteresis curves at 4.2, 40, 77 and 150 K for amorphous $\text{Fe}_{0.60}\text{Nd}_{0.40}$ alloy.

示す。 H_c はさらに上昇し、4.2 Kにおいて $H_c = 4.0 \sim 4.2$ MA/m (50~53 kOe) と極めて大きくなる。また、磁化反転の際にバルクハウゼンステップが現われる。なお粉末試料についても同様の結果が得られた。さらに、リボン状試料について印加磁場方向を (a) リボン長手方向、(b) リボン横方向、(c) リボン面に垂直と変化させてヒステリシス曲線を測定した。その結果反磁場の補正を行うと、実験誤差範囲内で Fig.6 のヒステリシス曲線と一致している。これは本試料が磁氣的に等方的であることを示している。この結果は、気相急冷により作製されたアモルファス合金薄膜が面方向にも異方性を有するのと対照的である。一般に RE-TM アモルファス合金においては作製過程で生じた原子配列上の異方性に起因して、磁気異方性が生じると考えられている。しかし、本実験で作製したようなバルク状アモルファス合金の場合には、原子配列に大きな異方性は生じないと考えられる。

Fig.5, Fig.6 においてヒステリシス曲線のゼロ磁場付近に段が生じている。これは、試料中に磁氣的にソフトな領域が存在し、それが磁場反転中の 2~3 分の間に緩和することを示している。

Fig.7 は同じ合金組成 $x = 0.40$ の別の試料で観測されたへび型ヒステリシス曲線を示す。同一母合金、同一作製

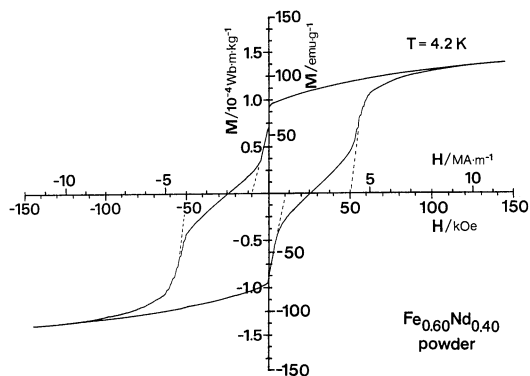


Fig.7 Hysteresis curve at 4.2 K for the powdered specimen of amorphous $\text{Fe}_{0.60}\text{Nd}_{0.40}$ alloy, whose batch is different from that of Fig.6.

条件であるにもかかわらず、ソフトな領域が極端に多いことを示唆している。Fig.7 の曲線は、 H_c が約 0.8 MA/m (10 kOe) のソフト成分と約 4.0 MA/m (50 kOe) のハード成分の 2 つに分解できる。

へび型ヒステリシス曲線を示した試料を室温で一定時間保持した後、再びヒステリシス曲線を測定すると Fig.6 に示したヒステリシス曲線に変化することがある。したがって、このようなハード成分とソフト成分の共存は、不十分な急冷により生じた相分離(合金組成のゆらぎ)では説明出来ず、その原因は不明である。

(3) Nd 高濃度合金 ($0.50 \leq x \leq 0.60$) のヒステリシス曲線

Fig.8 に $x = 0.60$ のアモルファス合金のヒステリシス曲線を示す。この場合もへび型を呈しており、ハードな成分に着目すると $H_c = 5.4$ MA/m (68 kOe) ときわめて高い保磁力を示す。この場合、12 MA/m (150 kOe) 程度の強磁場下においても磁化は完全に飽和しない。なお、 $x = 0.50, 0.55$ においても、 $H_c = 5.2, 5.6$ MA/m (65, 70 kOe) という高い保磁力を示した。

(4) 保磁力、磁化の温度依存性

$x = 0.25 \sim 0.40$ における保磁力の温度依存性を Fig.9 に示す。(a) の縦軸は通常のスケールであり、(b) は片対数スケールである。(b) に示すように保磁力は温度と共に

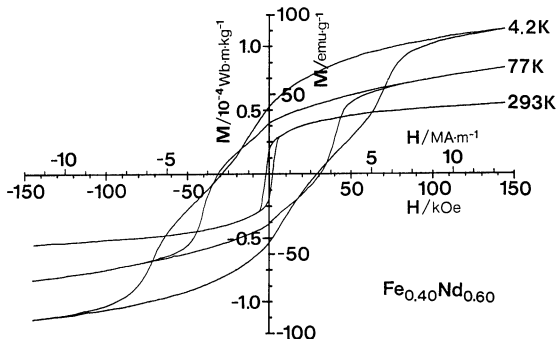


Fig.8 Hysteresis curves at 4.2, 77 and 293 K for amorphous $\text{Fe}_{0.40}\text{Nd}_{0.60}$ alloy.

100 K 付近まで $\exp(-cT)$ に従って減少する。定数 c は $x = 0.30$ 以上では 0.01 K^{-1} となり、 x が小さくなるにつれ c は大きくなる。RE-Fe 急冷合金で、実験的にこの式にのことは 2, 3 報告されている⁽⁶⁾⁽¹²⁾が、式の物理的意味は解明されていない。なお、室温での H_c はすべての試料において $80 \sim 160 \text{ kA/m}$ ($1 \sim 2 \text{ kOe}$) 程度であった。

Fig.10 は 4.2 および 77 K での保磁力、外部磁場 11.38 MA/m における磁化の値を Nd 濃度 x に対して示した。 x が増加すると、 H_c は $x \approx 0.25$ で急激に増加し、0.40 以上で一桁大きな値を示すが、磁化の値 M は単調に減少する。これらの特徴は Nd^{3+} イオンの磁気モーメントが $3.3 \mu_B/\text{atom}$ であり、Fe 原子のモーメントより大きく、また Nd 原子のランダム磁気異相性がきわめて大きくなると仮定すると理解できる (IV. 3 参照)。

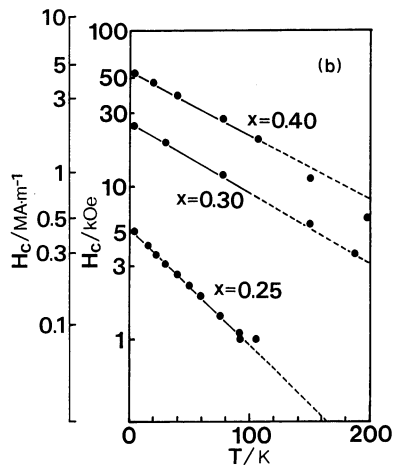
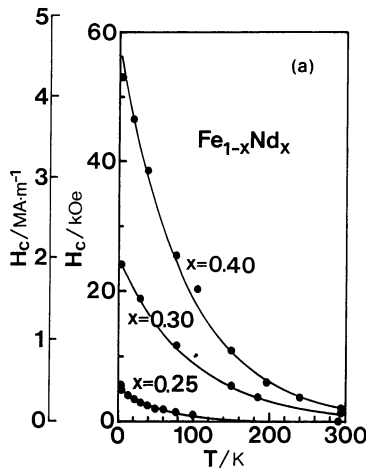


Fig.9 Temperature dependence of the coercive field, H_c , for amorphous $\text{Fe}_{1-x}\text{Nd}_x$ alloys: (a) in linear scale, (b) semi-logarithmic plot.

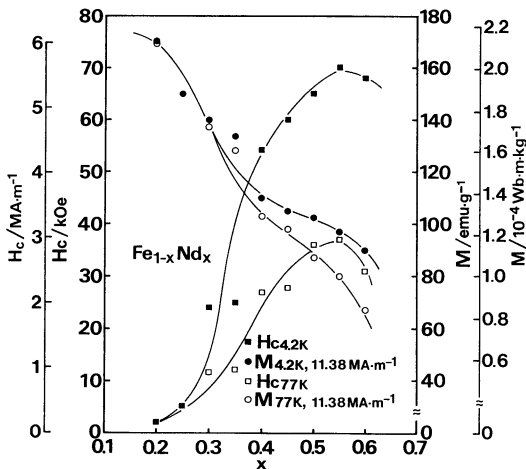


Fig.10 Composition dependence of coercive field, H_c , at 4.2 and 77 K, and magnetization, M , in an external magnetic field of 11.38 MA/m (143 kOe) for amorphous $\text{Fe}_{1-x}\text{Nd}_x$ alloys ($0.11 \leq x \leq 0.60$).

4. メスバウアースペクトル

$x = 0.11 \sim 0.60$ のアモルファス合金について、室温および 77 K で測定した ^{57}Fe 核のメスバウアースペクトルの例を Fig.11, 12 に示す。また、スペクトルより求めた Fe の平均内部磁場の値 (\bar{H}_i) とキュリー温度の組成変化を Fig.13 に示した。

Nd 濃度が減少するにつれ室温での内部磁場が小さくなるのは、キュリー温度が低下することに起因する。また、77 K における内部磁場は Nd 濃度によらず 24 MA/m (300 kOe) とほぼ一定である。内部磁場の値が、その原子の磁気モーメントの値にほぼ比例すると仮定することは Fe 合金の場合妥当と考えられている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ので、 $\alpha\text{-Fe}$ の磁気モーメントの値 $\mu_{\text{Fe}} = 2.22 \mu_B/\text{atom}$ および内部磁場の値

$H_i = 27.2 \text{ MA/m}$ (342 kOe) (ともに 0 K への外挿値) から、アモルファス Fe-Nd 合金中の Fe の平均磁気モーメントは約 $2.0 \mu_B/\text{atom}$ と推定される。

Fig.11 に示すように $x = 0.11$ の試料では、常磁性の二重線に加え、幅広い強磁性成分が共存している。これは、キュリー温度付近での磁化の緩慢な変化に対応しており、前述のアモルファス合金の磁気的不均一性と対応している (Fig.2 参照)。

$x = 0.60$ では室温、77 K いずれにおいても、強磁性の吸収線と中心付近の微弱な常磁性の吸収線とが重畳している (Fig.11, 12)。Nd 濃度がさらに増加し、X 線回折パターン上に hcp $\alpha\text{-Nd}$ 相とアモルファス相のピークが共存するようになると、メスバウアースペクトルでも常磁性成分が一層明確となる⁽¹⁵⁾。アモルファス相と共存する微細な $\alpha\text{-Nd}$ 相中に固溶した Fe が常磁性吸収線に寄与するものと考えられる。

以上の実験結果より、本研究で作製したアモルファス $\text{Fe}_{1-x}\text{Nd}_x$ 合金において、磁気的に均質な組成範囲は 0.15

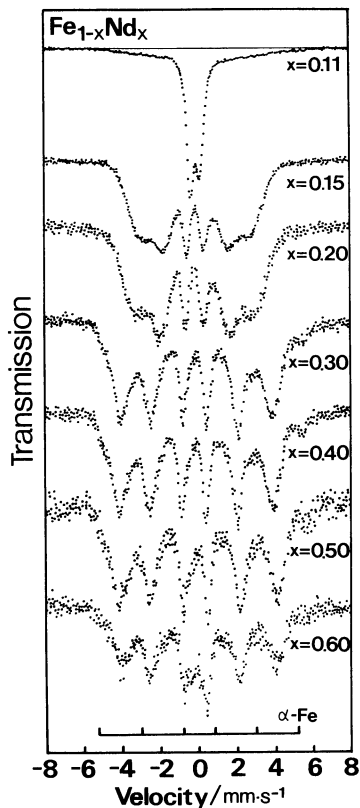


Fig.11 Mössbauer spectra of ^{57}Fe in amorphous $\text{Fe}_{1-x}\text{Nd}_x$ alloys ($0.11 \leq x \leq 0.60$) at room temperature.

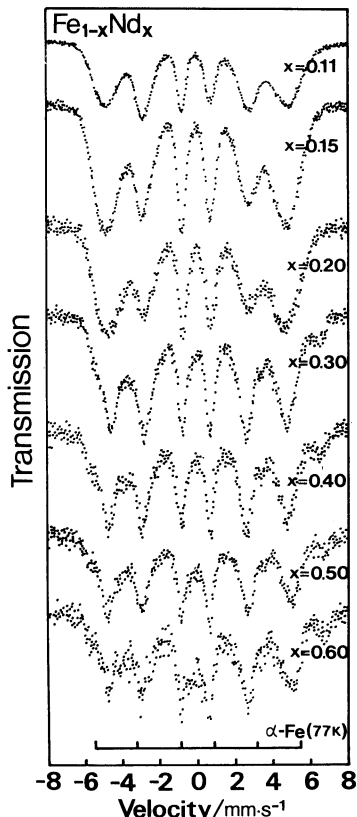


Fig.12 Mössbauer spectra of ^{57}Fe in amorphous $\text{Fe}_{1-x}\text{Nd}_x$ alloys ($0.11 \leq x \leq 0.60$) at 77 K.

$x \leq 0.55$ であると考えられる。

IV. 考 察

1. アモルファス相の形成能

液体急冷 Fe-Nd 2 元合金のアモルファス単相形成域は、 $0.11 \leq x \leq 0.60$ ときわめて広く、さらにその両側の組成域でも部分的にアモルファス相が形成される。平衡状態図上の共晶組成 ($x = 0.75$) では、部分的にしかアモルファス相が形成されず⁽¹⁰⁾⁽¹⁵⁾、通常のアモルファス合金が共晶組成付近で出来やすいことと比べて特異なことである。

Fe および Nd の原子半径はそれぞれ 0.128 nm と 0.182 nm でその原子半径比は約 0.70 であり、アモルファス相の形成能の目安である寸法因子の条件を満たしている。またこの値は金属-非金属系アモルファス合金の代表である Fe-B の場合の原子半径比 (≈ 0.71) とほぼ等しい。しかし、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Nd}_x$ 合金のアモルファス相の形成範囲が共晶組成 $x = 0.75$ から原子半径の小さい Fe 高濃度側にずれることは、金属-非金属系アモルファス合金と異なっている。このことと関連してアモルファス Fe-Nd 合金が結晶化する過程で平衡相 Fe_2Nd が出現しないことが挙げられる。 $x = 0.33$ の試料でも $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ と Nd 相とに分解し⁽¹⁶⁾、

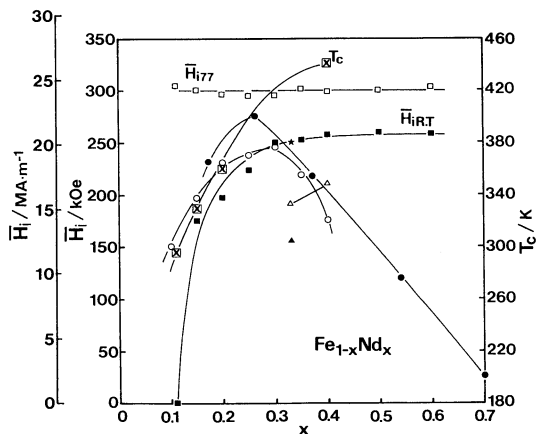


Fig.13 Composition dependences of magnetic hyperfine field, \bar{H}_i , at 77 and 293 K, \square and \blacksquare , respectively and Curie temperature, T_c ; \boxtimes - present data, \bullet - ref.(1), \circ - ref.(18), \star - ref.(22), \blacktriangle - ref.(23) and \triangle - ref.(24).

Fe_2Nd 相形成の駆動力が大変小さいことが予想される。

ところで、La-Au 合金の平衡状態図において金属間化合物 La_2Au が存在するにもかかわらず、La-Au 多層膜の拡散によってアモルファス相が形成されることが知られている⁽¹⁷⁾。本実験の液体急冷合金においても平衡状態図

上の Fe₂Nd 相の形成が抑止されたと仮定すると、Fe 側の液相線は Nd 濃度の増加にともない急激に低下し、Nd 側の液相線と交差して鋭い谷を形成するので、 $x = 0.15 \sim 0.55$ でアモルファス相が形成されやすいことを説明できる。

2. キュリー温度

Fig.2 および Fig.13 に示したように、アモルファス Fe_{1-x}Nd_x 2 元合金のキュリー温度 T_c は Nd 濃度 x に依存し、 $x \leq 0.25$ において、 x が減少するとともに T_c が低下し、 $x = 0.11$ でほぼ室温になる。電子ビーム蒸着法⁽¹⁾ならびにスパッタ法⁽¹⁸⁾で作製されたアモルファス Fe-Nd 合金の T_c も同様な組成変化をする。更に他の Fe 基アモルファス Fe-La⁽¹⁹⁾、Fe-Zr⁽²⁰⁾ 合金においても溶質元素濃度の減少にともない T_c が低下する。このような T_c の挙動は Fe 高濃度の Fe 基アモルファス合金に共通した特徴であり、スピングラスの形成と深い関係があると考えられる⁽²¹⁾。

$x \geq 0.25$ の領域においては、液体急冷 Fe_{1-x}Nd_x 合金の T_c が室温以上になるのに対し、気相急冷 Fe_{1-x}Nd_x 合金の T_c は⁽¹⁾⁽¹⁸⁾ $x = 0.26 \sim 0.30$ で最大となり、 $x > 0.30$ で急激に低下する (Fig.13 参照)。Fig.13 にはスパッタリング法で作製された試料の T_c ($x = 0.33$ で 380 K⁽²²⁾、 $x = 0.33$ で 305 K⁽²³⁾)、液体急冷法で作製された合金の T_c ($x = 0.33$ で 333 K、 $x = 0.40$ で 349 K⁽²⁴⁾) も併記した。試料作製方法、作製装置によりアモルファス合金の局所的原子配列が異なり T_c に影響を及ぼすと考えられる。

3. 磁気構造および高保磁力現象

本研究で得られたアモルファス Fe-Nd 2 元合金の 4.2 K、外部磁場 11.38 MA/m における 1 原子当たりの平均磁気モーメント $\bar{\mu}$ (●印)、4.2 K での保磁力 H_c (■印) さらに Nd の 1 原子当たりの平均磁気モーメント $\bar{\mu}_{Nd}$ (○印) を Fig.14 に示す。Nd の 1 原子当たりの平均磁気モーメント $\bar{\mu}_{Nd}$ は、メスbauer分光の 77 K での測定結果より $\bar{\mu}_{Fe} = 2.0 \mu_B/\text{atom}$ と仮定し、次の式から算出した。

$$(1-x) \cdot \bar{\mu}_{Fe} + x \cdot \bar{\mu}_{Nd} = \bar{\mu}$$

図において、 $x = 0.25$ より Nd 高濃度側で H_c が急激に上昇し、 $x \geq 0.40$ で H_c はきわめて高い値 (約 4~5.6 MA/m (50~70 kOe)) を示す。このような現象は、磁気異方性のきわめて大きい Nd 原子に起因すると考えられる。Nd³⁺ 自由イオンの磁気モーメントは約 $3.3 \mu_B/\text{atom}$ であるが、 $x = 0.15$ における $\bar{\mu}_{Nd}$ はこの値にほぼ等しい。しかし、 x が増すと Nd の磁場方向の磁化が減少し、 $0.40 \leq x \leq 0.60$ で約 $1.6 \mu_B/\text{atom}$ になる。

通常 Fe と Nd 原子間の交換相互作用 J_{Fe-Nd} は小さく、Fe 原子の異方性も小さいので、Fe の磁気モーメントは磁場方向に揃っていると考えられる。また磁化測定の結果は、この物質がマクロに等方的であることを示しているので、Nd 原子磁気モーメントの磁化容易方向はランダムに分布

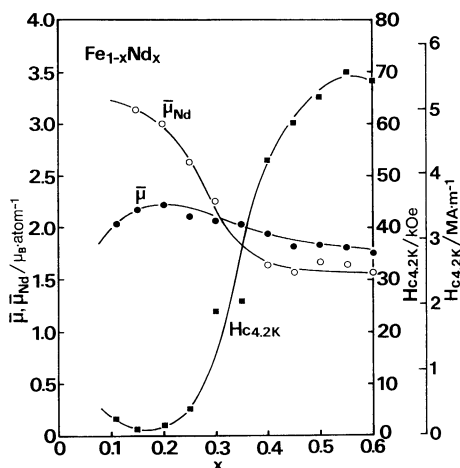


Fig.14 Composition dependence of coercive field at 4.2 K, $H_{c,4.2K}$, magnetic moment per atom, $\bar{\mu}$, and the average magnetic moment of Nd atoms, $\bar{\mu}_{Nd}$ for amorphous Fe_{1-x}Nd_x. $\bar{\mu}_{Nd}$ is calculated based on an assumption that $\bar{\mu}_{Fe} = 2.0 \mu_B/\text{atom}$.

していると考えられる。従って低温で J_{Fe-Nd} に比べ Nd の 1 イオン異方性の方が大きくなると、Nd 原子磁気モーメント $\bar{\mu}_{Nd}$ は Fig.15 に示すように配列し、

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_{Nd} &= (1/2\pi) \cdot \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} d\theta \cdot \mu_{Nd} \cos\theta \sin\theta \\ &= (1/2)\mu_{Nd} \end{aligned}$$

となる。この値は Fig.14 に示した実験結果とよく対応している。したがってアモルファス Fe-Nd 合金の磁気構造として “speri-magnetic” 構造 (Fig.15) が適当であると推察される。このような speri-magnetic 構造の外磁場に対する安定性が、磁性原子の濃度とともに変化し、しかもモデルから期待されるように磁化が 1 から 1/2 へ変化するという定量的な結果は、本研究ではじめて示されたものである。

次に、Chi と Alben⁽²⁵⁾ が行なったランダム異方性磁性体の磁化過程のシミュレーションの結果によれば、 D/J (D : 異方性エネルギー、 J : 交換相互作用エネルギー) の関数である保磁力 H_c は、Fig.16 に示すように $D/J \approx 3.5$ 以上になると急激に上昇する。このシミュレーションは、ランダム磁気異方性を有する単体物質についての計算であるが、Fig.14 に示した H_c の組成依存性と類似している。いま、 J_{Fe-Nd} は一定、 $J_{Fe-Fe} > J_{Fe-Nd} \gg J_{Nd-Nd}$ と仮定

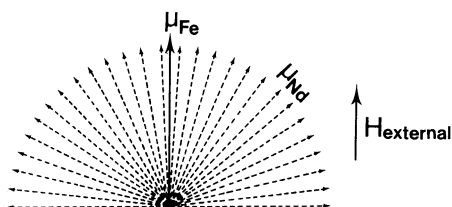


Fig.15 Schematic representation of magnetic moment, μ_{Fe} and μ_{Nd} , for an amorphous Fe-Nd alloy.

すると, Nd 組成 x の増加は D が大きくなることに対応する. 一方, D を一定としても, x が増加すると Nd 原子の周囲の Fe 原子の数が減少するので, Nd 原子磁気モーメントに有効に働く Fe 原子磁気モーメントからの分子場 (J に対応する) が小さくなる. いずれにしても, D/J の変化と x の変化を対応させて考えることができるので, Nd のランダム磁気異方性を想定したモデルによって, 磁化の大きさおよび保磁力の組成変化を解釈できる.

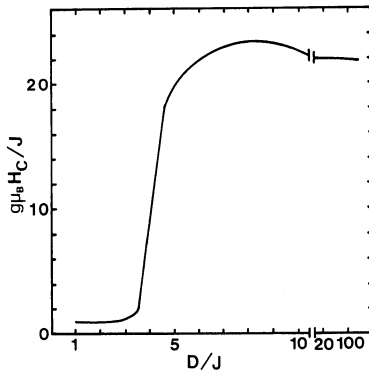


Fig.16 The normalized coercive field, H_c , of magnetic materials with random anisotropy⁽²⁵⁾. The symbols g , J and D represent the g -value, exchange energy between the magnetic atoms and magnetic anisotropy energy of the atom, respectively.

V. 結 言

液体急冷法により作製した Fe-Nd 2 元合金について, アモルファス形成領域, キュリー温度, 磁化, 保磁力, Fe 原子の内部磁場について調べ, 以下の結論を得た.

(1) Fe_{1-x}Nd_x 合金は, $0.11 \leq x \leq 0.60$ の広い組成範囲でアモルファス単相が形成される.

(2) キュリー温度 T_c は, Nd 組成 x が減少するにしたがい低下し, $x = 0.11$ でほぼ室温となる. また, メスバウアースペクトルより求めた内部磁場の値も, x が減少するにしたがい小さくなり, $x = 0.11$ で $\bar{H}_i = 0$ になり, キュリー温度の組成変化に対応している.

(3) 77 K でのメスバウアースペクトルの形状は, 組成依存性が小さく, Fe の平均磁気モーメントは Nd 組成によらずほぼ一定で約 $2.0 \mu_B/\text{atom}$ と推定される.

(4) (3) の結果を用い, 合金の平均磁化の値から Nd の平均磁気モーメントを求めると, $x = 0.15$ で Nd³⁺ 自由イオンの値 ($3.3 \mu_B/\text{atom}$) にほぼ一致し, $x \geq 0.40$ ではその半分の値 ($1.6 \mu_B/\text{atom}$) に減少する.

(5) 一方, 4.2 K での強磁場磁化測定から求めた保磁力の値は, $x = 0.25$ 以上で急激に増大し, $x = 0.55$ でアモルファス合金としては最大の約 5.6 MA/m (70 kOe) の硬磁気特性を示した.

(6) Nd 組成 x の増加ともない保磁力が $x = 0.25$ 付

近より急激に増大すること, および Nd の平均磁気モーメントの組成変化の特徴は, アモルファス構造に起因した Nd の局所的ランダム磁気異方性に基づく磁気構造を仮定すると説明できる.

最後に本研究においてキュリー温度測定に御協力いただいた筑波大学(院) 古谷野 有 氏に深く感謝致します.

本研究の一部は文部省科学研究費, 試験研究(1)および奨励研究(A)によって行なったことを記し, ここに謝意を表します.

文 献

- (1) R.C.Taylor, T.R.McGuire, J.M.D.Coe and A.Gangley: *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 2885.
- (2) Dai Dao-sheng, Fang Rui-yi, Tang Li-tai, Lui Zun-xiao, Zhou Zeng-jun and Zhao-hua: *J. Appl. Phys.*, **57**(1985), 3589.
- (3) K.Tsutsumi and H.Sugahara: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**(1984), L169.
- (4) R.Carey, P.O.O.Rourke and B.W.J.Thomas: *J. Magn. Magn. Mater.*, **50**(1985), 335.
- (5) J.J.Croat: *Appl. Phys. Lett.*, **39**(1981), 357.
- (6) J.J.Croat: *IEEE Trans. Magn. MAG-18*(1982), 1442.
- (7) J.Chappert: *Magnetism of Metals and Alloys*, North-Holland, Amsterdam, (1982), p.507.
- (8) 小川四郎編: 薄膜・微粒子の構造と物性, 日本金属学会編, 金属物性基礎講座 14, 丸善, (1974), p.210, 264.
- (9) K.Siratori, K.Nagayama, H.Ino, N.Saito and Y.Nakagawa: *International Magnetics Conference (INTERMAG '87)*, 1987.4. Tokyo.
- (10) 永山勝久, 井野博満: *生産研究*, **37**, 10(1985), 393.
- (11) O. Kubaschewski (ed.): *Iron-Binary Phase Diagrams*, Springer-Verlag, (1982), p.101.
- (12) K.H.J.Buschow: *J. Less-Common Metals*, **25** (1971), 31.
- (13) C. E. Johnson, M. S. Ridout, T. E. Cranshaw and P.E.Madsen: *Phys. Rev. Letters*, **6**(1961), 450.
- (14) 井野博満: *応用物理*, **41**, 7(1972), 735.
- (15) 永山勝久, 井野博満: *生産研究*, **37**, 10(1985), 397.
- (16) 中村俊彦, 永山勝久, 井野博満: *日本金属学会講演概要*, (1986・4月), p.50.
- (17) R.B.Schwarz and W.L.Johnson: *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 415.
- (18) K. Fukamichi, K. Shirakawa, Y. Satoh, T. Masumoto and T. Kaneko: *J. Magn. Magn. Mater.*, **54-57**(1986), 231.
- (19) 深道和明, 佐藤幸人: *日本応用磁気学会学術講演概要集*, (1985・11月), p.68.
- (20) H. Hiroyoshi and K. Fukamichi: *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 2226.
- (21) 深道和明, 小松弘幸, 後藤恒昭, 黒田和士, 若林英彦: *日本金属学会シンポジウム講演予稿*, (1987・10月), p.66.
- (22) N. Heiman and K. Lee: *AIP Conf. Proc.*, **34** (1976), 319.
- (23) H.A.Alperin, W.R.Gillmor, S.J.Pickart and J.R.Rhyne: *J. Appl. Phys.*, **50**(1979), 1958.
- (24) N.V.Nair and D.L.Khan: *Proc. Int. Conf. Mössbauer Effect*, 1981, Jaipur, Indian National Science Academy, (1982), p.593.
- (25) M. C. Chi and R. Alben: *J. Appl. Phys.*, **48** (1977), 2987.