(3) 均一変形部, 局部収縮部, 破断部にはセル組織が形成されていた。均一変形部でのセルの平均径は高純度 Al において 3.5μ , 商業用 Al において 3μ であった。一方局部収縮部や破断部では均一変形部よりもセル径は小さく, かつセル内の転位密度が上昇していた。

(4) 収縮部の断面減少率に対するセル径の変化を検討した結果, 破断直前では高純度 Al において約 2μ , 商業用 Al において約 1.5μ で, 断面減少率の上昇にともないセル組織は直線的に微細化する傾向にあった。その原因として, 収縮部に作用する二軸応力のために, 局部収縮領域で転位の増殖や交差すべりの頻度が増大したことが考えられる。

本研究を遂行するに当り貴重な助言を賜った東大物性研竹内 伸助教授, 超高压電頭の実験に御協力いただきました東大物性研鈴木邦夫氏, 市原正樹氏に深謝いたします。

文 献

- (1) C.F. Tipper : *Metallurgica*, **39** (1949), 133.
- (2) D.C. McLean : *Mechanical Properties of Metals*, John Wiley, New York, (1962), 224.
- (3) H. Saka and T. Imura : *Japan. J. Appl. Phys.*, **9** (1970), 1185.
- (4) R.W. Bauer, R.H. Geiss, R.L. Lyles and H.G.F. Wilsdorf : *Z. Metallk.*, **63** (1972), 525.
- (5) G. Palmer, G.C. Smith and R.D. Warda : *Conf. Proc. Physical Basis of Yield and Fracture*, The Institute of Physics and The Physical Society, London, (1966), 53.
- (6) 高瀬 恭二 : 鉄と鋼, **55** (1969), 377.
- (7) 南雲道彦 : 転位の素過程と複合過程 (第3回) シンポジウム予稿, 日本金属学会, (1974), 5.
- (8) 芳井熊安, 多賀 豊, 川辺秀昭, 山田朝治 : 材料, **24** (1975), 520.
- (9) K. Yoshii, H. Kawabe and T. Yamada : *Proc. 16th Japan Cong. Materials Research*, (1971), 1.
- (10) K. Yoshii, H. Kawabe and T. Yamada : *Inter. Conf. Mechanical Behavior of Materials*, Vol. I (1972), 256.
- (11) 角野浩二 : 結晶の強度, 朝倉書店, 東京, (1968), 108.
- (12) G.Y. Chin, W.F. Hosford, Jr. and W.A. Backofen : *Trans. Met. Soc. AIME*, **230** (1964), 437.
- (13) A. Kelly : *Acta Cryst.*, **7** (1954), 554.
- (14) E. E. Underwood : *Quantitative Stereology*, Addison-Wesley, Mass., (1970), 91.
- (15) A. Seeger : *Dislocation and Mechanical Properties of Crystals*, John Wiley, New York, (1956), 243.
- (16) H. Fujita : *J. Phys. Soc. Japan*, **23** (1967), 1349.
- (17) H. Fujita : *J. Phys. Soc. Japan*, **26** (1969), 331.
- (18) A.K. Ghosh : *Met. Trans.*, **5** (1974), 1607.
- (19) 作井誠太, 角間 孜, 森 勉 : 金属学会誌, **29** (1965), 903.

Ir-Mn-Sb 系における Cl_b 型金属間化合物とその磁性について*

増 本 量** 渡 辺 清** 大 沼 繁 弘**

Hakaru Masumoto, Kiyoshi Watanabe and Shigehiro Ohnuma : On a Cl_b -Type Intermetallic Compound in the Ir-Mn-Sb System and its Magnetic Properties.

Crystal structures and magnetic properties of Ir-Mn-Sb alloys were studied through X-ray and magnetic analyses. It has been found that the intermetallic compounds of the Cl_b -type structure exist in the $IrMn_{1+x}Sb$ system and forms a solid solution in the composition range of $x=0.5\sim 0.8$. $IrMn_{1.5}Sb$ and $IrMn_{1.8}Sb$ alloys of the Cl_b -type have lattice parameters of about 6.154 and 6.141 Å at room temperature, magnetic moments n_B of 2.6 and 2.1 μ_B per Mn atom at absolute zero, and Curie temperatures T_c of 278 and 258 K, respectively. From the temperature dependence of reciprocal magnetic susceptibility $1/\chi$, these Cl_b -type alloys are expected to change from the ferromagnetism to the ferrimagnetism with increasing Mn content.

(Received December 10, 1975)

1. 緒 言

これまでに強磁性あるいは反強磁性を示す $PtMnSb^{(1)(2)}$, $PtMnSn^{(2)(3)}$, $AuMnSb^{(4)}$, $RhMnSb^{(5)}$, $PdMnTe^{(6)}$ およびその他多くの Mn 基 Cl_b 型金属間化合物^{(7)~(11)}が見出されている。そしてこれら化合物の Mn 原子の位置は

$\left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}\right)$, Mn-Mn 対の原子間距離は約 4.2~4.5 Å, 磁気モーメントは約 4 μ_B であって, これらの結晶構造と磁性が Heusler 型 ($L2_1$ 型) 合金 $Cu_2MnX^{(12)}$ ($X=Al, Ga, In, Sn$) とよく類似していることが明らかにされている。

** 財団法人電気磁気材料研究所 (The Research Institute of Electric and Magnetic Alloys, Yagiya-minami 2, Sendai)

* 1969 年 10 月金属学会広島大会に発表; 財団法人電気磁気材料研究所研究報告第 95 号

著者らはさらにこれら $C1_b$ 型化合物および Heusler 型合金の磁性と価電子数および原子間距離との関連性⁽¹³⁾を系統的に研究するため、まず上記化合物の第1元素を遷移元素の Ir および第3元素を半金属の Sb に置きかえた Ir-Mn-Sb 系で、各原子の比が 1:1:1 を中心とする組成合金の結晶構造および磁性について実験を行った。

II. 試料作成と実験方法

合金の原料としては純度 99.9% の Ir, 99.999% の Mn および 99.99% の Sb を使用した。合金を作るにはまず Ir, Mn および Sb を目的の組成に秤量し、それらを内径 6~7 mm, 長さ 30~40 mm のアルミナ坩堝につめ、これを石英管に真空封入したのち 1200~1300°C の電気炉に入れて 2~10 hr 加熱して溶解し、そのまま炉中で冷却した。つぎにこれらの合金は均質化処理のため 500~900°C の温度で 15~200 hr 加熱した。X線による結晶構造解析および磁気測定はいずれも前報^{(1)~(7)}と同様な方法で行い、密度はピクノメーターを用い 4 塩化炭素中で測定した。

III. 実験結果および考察

1. 結晶構造

Fig.1 には丸印で示してある 32 種類の組成の Ir-Mn-Sb 合金の X 線解析の結果が示してあり、また Fig.2 にはこれらのうち代表的な (A) $IrMn_{1.4}Sb$, (B) $IrMn_{1.5}Sb$, (C) $IrMn_{1.8}Sb$ および (D) $IrMn_{1.9}Sb$ 合金について、850°C で 100 hr 保持して均質化したのち、それぞれ 50 deg/hr の速度で徐冷却した状態における X 線回折図が掲げられている。Fig.2 にみられるように、いずれの合金においても面心立方格子 (fcc) の回折線が現われている。そして (A) $IrMn_{1.4}Sb$ 合金では fcc の回折線の他に $IrSb_2$ と β' - $IrMn$ の弱い回折線がみられ、化学量論の組成側には単相が存在していないことを示しているが、これより Mn 量の多い

Fig.1 Compositions of the Ir-Mn-Sb alloys examined.

- : Solid solution of the $C1_b$ type
- : Mixtures of the $C1_b$ type and other types
- A : $IrMn_{1.4}Sb$, B : $IrMn_{1.5}Sb$,
- C : $IrMn_{1.8}Sb$, D : $IrMn_{1.9}Sb$

Fig.2 X-ray diffraction pattern obtained with Cu- $K\alpha$ radiation for Ir-Mn-Sb alloys cooled at a rate of 50 deg/hr after heating at 850°C for 100 hr.

(Weak lines indicated by an arrow are from monoclinic $IrSb_2$)

組成側の (B) および (C) 合金では fcc の単相が得られている。しかし (D) $IrMn_{1.9}Sb$ 合金は格子定数の異なる 2 種類の fcc の 2 相共存状態になっている。

Table 1 には $IrMn_{1.7}Sb$ 合金の X 線回折線の面指数 (h, k, l) とこれに対応する $\sin^2 \theta$ および回折線強度の相対値 $I_{(hkl)}/I_{(220)}$ の実験値と計算値とが比較してある。これからわかるように、回折線は h, k, l がすべて奇数または偶数で、また $\sin^2 \theta$ の実験値はいずれの h, k, l についても計算値とよく一致しており、Bravais 格子が面心立方であることがわかる。そこで $IrMn_{1.7}Sb$ の結晶構造が単位格子当たり 12 個の原子によって構成されている $C1_b$ 型と仮定し、各原子の比が 1:1:1 の理想的な組成を基本とすれば、Ir 原子の位置が $4a: (000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$, Mn 原子の位置が $4b: (\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4})$ および Sb 原子の位置が $4d: (\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4})$ となる。この場合には $C1_b$ 型の結晶構造因子 F の 2 乗は次のようになる。

h, k, l がすべて奇数のとき

$$|F|^2 = 16 f_{Ir}^2 + 16 |f_{Mn} - f_{Sb}|^2$$

h, k, l が偶数で $(h+k+l)/2 = 2n+1$ のとき

$$|F|^2 = 16 |f_{Ir} - f_{Mn} - f_{Sb}|^2$$

h, k, l が偶数で $(h+k+l)/2 = 2n$ のとき

$$|F|^2 = 16 |f_{Ir} + f_{Mn} + f_{Sb}|^2$$

Table 1 Comparisons of observed and calculated data of X-ray(Cu-K α) diffraction lines of IrMn_{1.7}Sb slow-cooled from 850°C.

<i>hkl</i>	$\sin^2 \theta$		Intensity		
	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	
				II : C1	I : Cl _b
(111)	0.0471	0.0471	69.5	63.2	69.5
(200)	—	0.0628	—	0.01	0.01
(220)	0.1257	0.1257	100	100	100
(311)	0.1725	0.1725	34.2	31.2	34.5
(222) α_1	—	0.1882	—	0.01	0.01
α_1	0.2510	0.2510	—	—	—
(400) α_2	—	0.2522	17.8	17.0	17.0
α_2	—	0.2980	—	—	—
(331) α_1	0.2980	0.2980	15.5	12.8	14.3
α_2	—	0.2995	—	—	—
(420) α_1	—	0.3137	—	0.03	0.03
α_2	—	0.3153	—	—	—
(422) α_1	0.3765	0.3765	33.1	33.2	33.2
α_2	0.3783	0.3783	—	—	—
(511) α_1	0.4235	0.4235	9.0	9.9	11.1
(333) α_2	0.4256	0.4256	—	—	—
α_2	0.5020	0.5020	13.2	11.1	11.0
(440) α_1	0.5044	0.5044	—	—	—
α_2	0.5490	0.5490	11.9	11.0	12.4
(531) α_1	0.5517	0.5517	—	—	—
α_2	—	—	—	—	—

他方この合金の結晶構造がC1型であるとする、MnとSb原子の配列が無秩序となり、その $|F|^2$ は h, k, l がすべて奇数のときだけCl_b型と異なって $16f_{Ir}^2$ となる。

IrMn_{1.7}Sb合金の組成はCl_b型の1:1:1の組成よりかなり離れているので、その余分のMn原子がどのように分散して存在しているかを検討する。まずFig.3のIの実線は余分のMn原子が同じ比率 $(3Ir+xMn)/(3+x)$ 、 $(3Sb+xMn)/(3+x)$ で4aのIrの位置および4dのSbの位置を占める場合、IIの実線はC1型で余分のMn原子が同位と同じ比率で4aのIrおよび4bと4dにあるSb

Fig.3 Relative intensity $I_{(111)}/I_{(220)}$ of IrMn_{1+x}Sb, assuming the configuration of atoms.

Type I : $\frac{3Ir+xMn}{3+x}$, Mn, $\frac{3Sb+xMn}{3+x}$
 Type II : C1→Disorder, Type III : C1_b→L2₁

の位置を占める場合およびIIIの実線は余分のMnがCl_b型ではあきになっている $4c : (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, 0, 0)$ に入ってL2₁型に変わる場合を仮定して求めた x と回折線の相対強度 $I_{(111)}/I_{(220)}$ との関係を示したもので、白丸は実測値を示す。図からわかるように、IrMn_{1+x}Sb系の実測値はIの実線によく一致しており、結晶構造がCl_b型であることを示している。

Table 1にはこれらI~IIIのうちIおよびIIの場合の結晶構造と前述した F の2乗から求まる積分強度の相対値 $I_{(hkl)}/I_{(220)}$ と実験値とが比較して示してあり、ここでもIのCl_b型の場合がよく一致している。さらにFig.4にはこれらの仮定によって格子定数から求めた密度が、実測値と比較して示してあり、IおよびIIの場合に両者がよく一致することがわかる。以上の検討からこれら合金の結晶構造は基本的にはFig.5に示すようなCl_b型であると判定された。

Fig.4 Densities of IrMn_{1+x}Sb, assuming the configuration of atoms to be types I, II and III.

Fig.5 Cl_b type crystal structure of IrMnSb compound.

Fig.6にはIrMn_{1+x}Sb合金の組成と格子定数との関係が示してある。図にみられるように x が0.2と0.4の合金および0.9以上の合金はそれぞれほぼ一定の格子定数を有し、これらの組成範囲が2~3相の共存状態にあることを示している。また x が0.5~0.8合金の格子定数は6.154

Fig. 6 Lattice parameters of the $C1_b$ type $\text{IrMn}_{1+x}\text{Sb}$ alloys cooled at a rate of 50 deg/hr after heating at 850°C for 100 hr.

～6.141 Å で Mn 量の増加とともに減少しており、この組成範囲が $C1_b$ 型の単相範囲であることを示している。

2. 磁 性

Fig. 7 には 850°C で 100 hr 加熱したのち 50 deg/hr の速度で徐冷した $x=0.2, 0.5$ および 0.8 の 3 種類の $\text{IrMn}_{1+x}\text{Sb}$ 合金をほぼ飽和に近い磁化が得られる約 10 kOe の磁場で測定したグラム当りの磁化 σ_g と温度 T との関係が示してある。図からわかるように、 $x=0.5$ および 0.8 の $C1_b$ 型の単相領域における合金の 0°K の磁化 $\sigma_{g(0)}$ は 50 emu/g 以上の値を示しているが、3 相共存状態にある $x=0.2$ および 2 相共存状態にある $x=0.9$ の合金の場合には 50 emu/g 以下の小さい値になっている。

Fig. 7 Temperature dependence of saturation magnetization of $\text{IrMn}_{1+x}\text{Sb}$ alloys cooled at a rate of 50 deg/hr after heating at 850°C for 100 hr.

Fig. 8 にはこのような磁気分析の結果から得られた合金の磁気変態温度 T_c , $\sigma_{g(0)}$ および Mn 1 原子当りの磁気モーメント n_B と組成との関係が示してある。これからわかるように 3 相共存状態にある $x=0.2$ および 0.4 合金の T_c は組成によらずほぼ一定であるが、 $C1_b$ 型の単相である $x=0.5 \sim 0.8$ 合金の T_c は x の増加とともに減少し、これより x の多い 2 相共存状態にある $x=0.9$ および 1.0 合金の場合には一定になっている。つぎに $\sigma_{g(0)}$ は $x=0.2$ およ

Fig. 8 Curie temperature, magnetization and magnetic moment of $\text{IrMn}_{1+x}\text{Sb}$ alloys cooled at a rate of 50 deg/hr after heating at 850°C for 100 hr.

び $x=0.4$ 合金の場合には小さいが、 $x=0.5$ の $C1_b$ 型の単相合金においては急に大きくなってその後 x の増加とともにわずかな減少し、2 相範囲に入るとその減少の度が強くなっている。また単相合金の n_B は x の増加とともに $\sigma_{g(0)}$ の場合と類似の経過を示しており、外挿によって $x=0$ すなわち 1:1:1 合金の n_B を求めると $3.35 \mu_B$ となり、この値は既知の $C1_b$ 型化合物に比べてやや小さい。なお代表的な $\text{IrMn}_{1.5}\text{Sb}$ と $\text{IrMn}_{1.8}\text{Sb}$ 合金の T_c および n_B はそれぞれ 278 K と $2.6 \mu_B$ および 258 K と $2.1 \mu_B$ である。

Fig. 9 Temperature dependence of magnetic susceptibility and reciprocal magnetic susceptibility of the $\text{IrMn}_{1+x}\text{Sb}$ ($x=0.5$ and 0.7) alloys cooled at a rate of 50 deg/hr after heating at 850°C for 100 hr.

Fig. 9 には Cl_b 型の $\text{IrMn}_{1.5}\text{Sb}$ および $\text{IrMn}_{1.7}\text{Sb}$ 合金の帯磁率 χ_g と逆帯磁率 $1/\chi_g$ の温度変化が示してある。図にみられるように $1/\chi_g$ は温度の降下に対して直線的に減少し、Curie-Weiss の法則に従っているが、650 K 付近からはその減少の度合いが急激となって Curie-Weiss の法則に従わない。これはフェリ磁性的性質の存在を示している。なお Fig. 10 には高温側の $1/\chi_g$ - T 曲線から求めた Mn 1 原子当りの常磁性有効磁子数 P_{eff} と組成との関係が示してある。

Fig. 10 Paramagnetic effective Bohr magneton number of $\text{IrMn}_{1+x}\text{Sb}$ alloy cooled at a rate of 50 deg/hr after heating at 850 °C for 100 hr.

以上の結果によれば Cl_b 型の $\text{IrMn}_{1+x}\text{Sb}$ 合金は他の Cl_b 型、 L_{21} 型⁽¹⁴⁾化合物などと同様に基本的には b 格子点にある Mn 原子がほぼ自由電子モデルにもとづく s - d 相互作用^{(15)~(18)}によって著しい強磁性を発揮するものと考えられる。しかしこの合金系の場合には Cl_b 型の単相が Mn 量のかなり多い組成において存在するので、 b 格子点のほかに a 格子点および d 格子点の位置にも Mn 原子が存在することになり $a\sim b$, $a\sim d$ ($d=2.66 \text{ \AA}$) および $b\sim d$ ($d=3.08 \text{ \AA}$) の間の相互作用も考慮に入れる必要がある。この Cl_b 型合金の場合にフェリ磁性的な性質が存在するのは多分 $a\sim b$, $a\sim d$ および $b\sim d$ の Mn~Mn 対のいずれかが $b\sim b$ の Mn~Mn 対に対して反平行な磁気モーメントをもつことに起因するのであろう。

IV. 総 括

高温度において十分均質化処理を施した後徐冷した 32 種類の Ir-Mn-Sb 3 元合金について X 線による結晶構造解析および磁気測定を行ない次の結果を得た。

(1) $\text{IrMn}_{1+x}\text{Sb}$ 系において Cl_b 型の結晶構造を示す固溶体は x が 0.5~0.8 の組成範囲に存在しており、その格子定数は約 $6.154\sim 6.141 \text{ \AA}$ である。

(2) Cl_b 型の単相領域における $\text{IrMn}_{1+x}\text{Sb}$ の各原子は主として Ir 原子が $(000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$, Mn 原

子が $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4})$ および Sb 原子が $(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4})$ の位置にあるが余分の Mn 原子は同じ割合でそれぞれ Ir および Sb 原子を置換している。

(3) $\text{IrMn}_{1.5}\text{Sb}$ 合金の Mn 1 原子当りの磁気モーメント n_B および Curie 温度 T_c はそれぞれ $2.6 \mu_B$ および 278 K で、これらはいずれも Mn 量の増加とともに漸次減少し、 $\text{IrMn}_{1.8}\text{Sb}$ 合金では $n_B=2.1 \mu_B$ および $T_c=258 \text{ K}$ となる。

(4) Cl_b 型 $\text{IrMn}_{1+x}\text{Sb}$ 合金の逆帯磁率と温度との関係はフェリ磁性的性質を示し、その性質は Mn 量の増加とともに著しくなる。その原因は $b\sim b$ における間隔の大きい Mn-Mn 対の強磁性的結合のほかに、余分の Mn が Ir および Sb 原子を置換して間隔の小さい Mn-Mn 対を生じ、それらのうちいずれかが間隔の大きい Mn-Mn 対に対して反平行な磁気モーメントをもつためと考えられる。

文 献

- (1) 増本 量, 渡辺 清: 金属学会誌, **34**(1970), 638; Trans. JIM, **11**(1970), 385.
- (2) K. Watanabe: J. Phys. Soc. Japan, **28**(1970), 302.
- (3) 増本 量, 渡辺 清: 金属学会誌, **36**(1972), 827; Trans. JIM, **14**(1973), 408.
- (4) 増本 量, 渡辺 清: 金属学会誌, **35**(1971), 141; Trans. JIM, **12**(1971), 256.
- (5) 増本 量, 渡辺 清: 金属学会誌, **36**(1972), 680; Trans. JIM, **14**(1973), 177.
- (6) 増本 量, 渡辺 清, 大沼繁弘: 金属学会誌, **37**(1973), 872; Trans. JIM, **15**(1974), 135.
- (7) H. Masumoto and K. Watanabe: J. Phys. Soc. Japan, **32**(1972), 281.
- (8) H. Masumoto, K. Watanabe and S. Ohnuma: J. Phys. Soc. Japan, **32**(1972), 570.
- (9) L. Castlilz: Mh. Chem., **82**(1951), 1059; H. Sugibuchi and E. Hirahara: J. Phys. Soc. Japan, **29**(1970), 643.
- (10) H. Nowtny und B. Gratzl: Mh. Chem., **83**(1952), 237; K. Endo, T. Ohoyama and R. Kimura: J. Phys. Soc. Japan, **25**(1968), 907.
- (11) F. A. Hames: J. Appl. Phys., **31**(1960), 370 S; K. Endo: J. Phys. Soc. Japan, **29**(1970), 643.
- (12) D. P. Oxley, R. S. Tebble and K. C. Williams: J. Appl. Phys., **34**(1963), 1362.
- (13) 渡辺 清: 金属学会誌, **39**(1975), 498.
- (14) P. J. Webster: Contemp. Phys., **10**(1969), 559.
- (15) C. Zener: Phys. Rev., **81**(1951), 446; **82**(1951), 403; **83**(1951), 229.
- (16) B. Caroli et A. Blandin: J. Phys. Chem. Solids, **27**(1966), 503.
- (17) T. Shinohara: J. Phys. Soc. Japan, **27**(1969), 1127.
- (18) Y. Ishikawa and Y. Noda: Solid State Commun., **15**(1974), 833.