非晶質 Co-R (R=Pr, Nd, Sm) 系合金の低温磁性

Low Temperature Magnetic Properties of Amorphous Co-R (R=Pr, Nd, Sm) Alloys

楊 興波・宮崎照宣・高橋 研・堀江忠児

東北大学工学部, 仙台市荒巻市字青葉 (〒980)

Yang Xingbo, T. Miyazaki, M. Takahashi and C. Horie

Faculty of Engng., Tohoku Univ., Aoba, Aramaki, Sendai, 980

Measurements of magnetization and susceptibility were carried out in the temperature range from 4.2 to 300 K for amorphous $\text{Co}_{100-x}\text{R}_x$ (R=Pr, Nd, Sm; $50 \leq x \leq 70$) alloys prepared by a rapid quenching technique. The magnetic behaviour of the Co-R amorphous alloys was discussed based on a local moment model. It is suggested that the Co ion loses its moment around $x=60$ assuming the rare earth ions retain their normal R^{3+} character and that the magnetic contributions of R in these disordered systems are similar.

1. 緒 言

3d 遷移金属 (TM) と希土類 (R) から構成された $\text{TM}_{100-x}\text{R}_x$ 型非晶質合金は非晶質合金の基本型であり, その磁性は基礎物性ならびに応用の両面から興味がある. 特に近年 Co-軽希土類合金の薄膜において磁気記録材料の観点から多くの研究が行われてきた^{1)~10)}. 基礎研究について見るとこれらバルク合金は局所的異方性と交換相互作用とに起因してスピンの複雑な配列をとること¹¹⁾, あるいは, 磁気モーメントに対する環境効果, 電荷移動¹²⁾など興味深い合金系である. しかしながら, 薄膜よりも磁氣的均一性に優れていると考えられる液体急冷リボン合金について磁性の系統的研究はあまり行われていない^{13)~17)}. 本研究では, 非晶質合金の磁性と局所的な希土類イオンの果たす役割を明らかにすることを目的とし, 液体急冷法で作製した $\text{Co}_{100-x}\text{R}_x$ (R=Pr, Nd, Sm; $50 \leq x \leq 70$) 非晶質合金の磁化並びに帯磁率を 4.2~300 K の温度範囲で測定した.

2. 試料の作製ならびに実験方法

$\text{Co}_{100-x}\text{R}_x$ ($40 \leq x \leq 70$) 合金の作製には純度 99.95% の電解 Co 及び 99.9% の Pr, Nd, Sm を用いた. これらの素材を所定の組成比になるように秤量した後アーク炉で溶解し, 母合金とした. これらの母合金を溶湯急冷片ロール法により Ar 雰囲気中で急冷した. この場合, 直径が 160 mm のロールを用い, その回転数を 5000

rpm, ノズル径を約 0.3 mm, 溶湯の噴出圧力を約 1.0 kg/cm^2 とした. このように作製したリボンの形状は厚さ約 15~18 μm , 幅約 0.8 mm であった. これらのリボンの X 線構造解析をデバイシユラー法により Fe-K α 線を用いて行った. その結果, $50 \leq x \leq 70$ の組成範囲で非晶質合金を作製できた.

磁化と帯磁率の測定は磁気天秤により 4.2 K から 300 K まで行った. そのときの最大印加磁場が 14 kOe であった.

3. 実験結果

3.1 Co-Nd 及び Co-Pr 合金

Figs. 1 a, b には Co-Pr 並びに Co-Nd 合金の 14 kOe での磁化と逆帯磁率 χ^{-1} の温度変化を示す. 図に見るように磁化は温度の上昇に伴って急峻に減少し, 強磁性から常磁性へ転移する. その転移温度 T_c を Arrott-plot 法により求めた. Arrott-plot の一例を $\text{Co}_{40}\text{Pr}_{60}$ 合金について Fig. 2 に示す. 広い温度範囲で σ^2 と H/σ の関係が直線的である. また T_c 以上の温度で χ^{-1} vs. T のプロットは直線であり, Curie-Weiss 則に従っている. χ^{-1} のデータを Curie-Weiss 則にフィットし (Figs. 1 a, b の直線), 平均有効磁気モーメント $\bar{\mu}_{\text{eff}}$ と Weiss 温度 θ_p を求め, Figs. 5, 6 にそれぞれ示した. これらの結果については 3.3 で記述する.

3.2 Co-Sm 合金

Fig. 3 には Co-Sm 合金の 14 kOe での磁化と逆帯磁

Fig. 1 Temperature dependence of magnetization at 14 kOe and inverse susceptibility for amorphous $\text{Co}_{100-x}\text{Pr}_x$ (a) and $\text{Co}_{100-x}\text{Nd}_x$ (b) alloys.

率の温度依存性を示す。白丸と黒丸はそれぞれ室温から 4.2 K まで零磁場で冷却した後及び 14 kOe の磁場で冷却した後測定した磁化の値を示す。なお、 T_f 以上の温度では両者の値は一致した。図に見るようにいずれの合金についても T_f 以下で磁場中冷却効果が見られる。温度の上昇について T_f 以上で磁化は急峻に減少し、強磁性から常磁性へ転移する。Fig. 4 には Arrott-plot の一例を示すが図に見るように σ^2 vs. H/σ が直線を示す温度範囲は $\text{Co}_{40}\text{Pr}_{60}$ 合金のそれに比べて狭い、また T_c 以上の逆帯磁率の温度変化は直線とならず、Curie-Weiss 則に従わない。

Fig. 2 Isothermal Arrott-plots σ^2 vs. H/σ for amorphous $\text{Co}_{40}\text{Pr}_{60}$ alloy.

Fig. 3 Temperature dependence of magnetization at 14 kOe and inverse susceptibility for amorphous $\text{Co}_{100-x}\text{Sm}_x$ alloys. Open circles: zero field cooled, solid circles: field cooled, broken lines: theoretically calculated inverse susceptibility.

3.3 T_c , θ_p , $\bar{P}_{eff}$ の組成依存性

$\text{Co}_{100-x}\text{R}_x$ 合金の T_c と θ_p の組成依存性を Fig. 5 に示す。希土類濃度の増加に従って T_c 及び θ_p は急激に減少し、 $x=60$ 以上でその変化がゆるやかになる。また T_c 及

Fig. 4 Isothermal Arrott-plots σ^2 vs. H/σ for amorphous $\text{Co}_{40}\text{Sm}_{60}$ alloy.

Fig. 5 Curie temperature ($\circ$, $\triangle$, $\square$) and Weiss temperature ($\blacktriangle$, $\blacksquare$) as a function of rare earth content for amorphous $\text{Co}_{100-x}\text{R}_x$ alloys. *: Ref. 13, $\diamond$: Ref. 14, ∇ : Ref. 15, $\times$: Ref. 16

び θ_p は非常によく一致している。さらに Co-Nd 合金の T_c の組成依存性は Wong ら¹⁶⁾ が交流帯磁率の測定から求めたそれとよく一致している。Fig. 6 には Co-Pr 及び Co-Nd 合金の $\bar{P}_{\text{eff}}$ の組成依存性を示す。図に見るようにいずれの合金系も $\bar{P}_{\text{eff}}$ は $x=60$ でゆるやかな極小を示す。

4. 考 察

Co-Nd 及び Co-Pr 非晶質合金では、 T_c 以上の温度で逆帯磁は Curie-Weiss 則的振舞いを示した。このことからこれらの合金系に局所モーメントモデルが適用できると考えられる。したがって $\text{Co}_{100-x}\text{R}_x$ 合金の帯磁率の測定より求めた有効磁気モーメント $\bar{P}_{\text{eff}}$ は

$$100 \cdot \bar{P}_{\text{eff}}^2 = xP^2(\text{R}) + (100-x)P^2(\text{Co}) \quad (1)$$

で表される。ここで $P(\text{R})$ 及び $P(\text{Co})$ はそれぞれ R の濃度 X における R 及び Co 一原子当たりの有効磁気モー

Fig. 6 Average effective magnetic moment $\bar{P}_{\text{eff}}$ as a function of rare earth concentration for amorphous $\text{Co}_{100-x}(\text{Pr}, \text{Nd})_x$ alloys. $\bullet$: Ref. 15.

Fig. 7 Composition dependence of $P(\text{R})$ determined by eq. (2) with the assumption of $P(\text{Co})=0$ for amorphous $\text{Co}_{100-x}(\text{Pr}, \text{Nd})_x$ alloys.

メントである。R 濃度が 60% まで増加するに従って $\bar{P}_{\text{eff}}$ が減少することから、R から Co へ電荷移動があると考えられる。電荷移動によって $P(\text{Co})=0$ になる臨界組成を X_c とすると

$$100 \cdot \bar{P}_{\text{eff}}^2 = X_c P^2(\text{R}) \quad (2)$$

を得る。 $\bar{P}_{\text{eff}}$ の実験値を式 (2) に代入して $P(\text{R})$ を計算し、Fig. 7 に示した。図に見るように両者の合金について $P(\text{R})$ の値は Pr^{3+} 及び Nd^{3+} の P の値と $x \geq 60$ でよく一致し、 $x < 60$ では Co のモーメントがゼロでないため両者は一致しない。したがって合金中の R イオンを 3 価イオンと仮定すると $x \geq 60$ において Co のモーメントは 0 と結論される。

次に Co-Sm 合金の帯磁率の温度依存性について考える。 Sm^{3+} イオンは Van Vleck イオンであり、その有効ボーア磁子数は温度に依存するため帯磁率の温度変化は Curie-Weiss 則に従わない。したがって隣接イオン間の相互作用がある場合の Sm^{3+} の帯磁率の温度変化を議論することはむずかしい。しかしながら、Van Vleck と Flank¹⁸⁾ により計算された Sm^{3+} の有効ボーア磁子数を用い、しかも温度軸を $T=0$ から $T=T_c$ にシフトさせ

Fig. 8 $\bar{P}_{\text{eff}}$ and $P(R)$ obtained at T_c as a function of Sm content for the $\text{Co}_{100-x}\text{Sm}_x$ alloys.

ることにより隣接イオン相互作用を取り入れられると仮定すると帯磁率の温度変化を議論することができる。Fig. 3 の T_c 近傍での χ^{-1} の温度変化を直線近似して求めた $T=T_c$ での $\bar{P}_{\text{eff}}$ を Fig. 8(a) に示す。この値を用いて式 (2) より Sm^{3+} の T_c での $P(R)$ を計算すると Fig. 8(b) のようになる。図で破線は Sm^{3+} の T_c における有効ボーア磁子数の理論値¹⁸⁾である。図に見るように $P(R)$ は $60 \leq x \leq 70$ の組成で理論値 0.84 とよく一致する。したがって Co-(Pr, Na) 合金の場合と同様に Co-Sm 合金においても $x \geq 60$ の組成範囲で Co のモーメントが 0 となる。

更に Co-Sm 合金の帯磁率の温度依存性は Co イオンの帯磁率と Sm^{3+} のそれとの和で与えられると仮定するとこれを計算することができる。Fig. 3 には χ^{-1} の計算結果を破線で示したが、その温度依存性は実験値と定性的に一致する。

上記の局所磁気モーメントモデルに $\text{Co}_{100-x}\text{R}_x$ 合金の常磁性状態のモーメントの考察から、 x が増加するに従って希土類から Co への電荷移動により Co のモーメントは著しく減少し、およそ $x=60$ で 0 になると結論できる。この結果は Buschow^{19),20)} 及び Heiman ら²¹⁾ による非晶質 Co-Y, Co-La 合金に関するそれと一致する。また T_c , θ_p 及び $\bar{P}_{\text{eff}}$ の組成依存性はすべての非晶質 Co-R 合金において非常によく類似し、R の種類によらない。これはこれらの無秩序系において R イオンが果たす役割が本質的に似ていることを示唆する。なお Co-Sm 合金において見られる磁場中冷却効果はミクト磁性体の特徴に類似している。

文 献

- 1) V. Geiss, E. Kneller and A. Nest: *Appl. Phys.*, **A27**, 79 (1982).
- 2) T. Tanaka, T. Miyazaki, E. Kita and A. Tasaki: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-19**, 1650 (1983).
- 3) U. Kullmann, E. Koester and C. Dorsch: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-20**, 420 (1984).
- 4) R. Y. Fang, D. Sh. Dai, Z. X. Lui, H. Wan and Y. P. Ji: *J. Magn. Magn. Mat.*, **58**, 273 (1986).
- 5) R. C. Talor, T. R. McGuire, J. M. D. Goey and A. Gangnlee: *J. Appl. Phys.*, **49**, 2885 (1978).
- 6) M. D. Merz, R. P. Allen and S. D. Dahlgren: *J. Appl. Phys.*, **45**, 4126 (1974).
- 7) N. Terada, N. Naoe and Y. Hoshi: *J. Appl. Phys.*, **57**, 4170 (1986).
- 8) Z. Y. Lee, H. Okuno, T. Numata and Y. Sakurai: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-20**, 420 (1984).
- 9) T. D. Cheung, L. Wickramasekara and F. J. Cadiene: *J. Appl. Phys. (USA)*, **57**, 3598 (1985).
- 10) C. L. Zhang, R. B. Lin and G. H. Feng: *Acta Metall. Sin. (China)*, **17**, 105 (1981).
- 11) J. M. D. Coey: *J. Appl. Phys.*, **49**, 1642 (1978).
- 12) L. J. Tao, S. Kirpatrick, R. J. Gambino and Cuomo: *Solid State Commun.*, **13**, 1491 (1973).
- 13) K. H. J. Buschow: *J. Appl. Phys.*, **51**, 2795 (1980).
- 14) A. Apostolov, H. Hristov, M. Mikhov and V. Skumriev: *Phys. Status Solid*, **75**, 401 (1983).
- 15) J. A. Gerber, D. J. Miller and D. J. Sellmyer: *J. Appl. Phys.*, **49**, 1699 (1978).
- 16) C. P. Wong, K. Gudimetta, B. Dale and G. C. Hadjipanayis: *J. Appl. Phys.*, **57**, 4155 (1985).
- 17) W. Felsch, S. G. Kushnir, K. Samwer, H. Schroder, R. van der Berg and H. V. Lohnysen: *Z. Phys. B, Condensed Matter*, **48**, 99 (1982).
- 18) J. H. Van Vleck: *Theory of Electric and Magnetic Susceptibility* (Oxford, Clarendon Press), 1932, p.251.
- 19) K. H. J. Buschow: *J. Less-Common Met.*, **110**, 205 (1985).
- 20) K. H. J. Buschow: *J. Appl. Phys.*, **53**, 7713 (1982).
- 21) N. Heiman and N. Kazama: *Phys. Rev., B*, **17**, 2215 (1978).

1986 年 12 月 22 日受理, 1987 年 2 月 23 日採録