Fe-Sm アモルファス合金の保磁力の組成及び温度依存性

Concentration and Temperature Dependences of Coercive Force in Fe-Sm Amorphous Alloys

小松弘幸・深道和明・斉藤直昭・中川康昭

東北大学金属材料研究所, 宮城県仙台市片平 2-1-1 (〒980)

H. Komatsu, K. Fukamichi, N. Saito and Y. Nakagawa

Inst. for Materials Res., Tohoku Univ., Sendai, 980

The concentration and temperature dependences of coercive force have been studied on Fe-Sm and other Fe-rare earth (R) amorphous alloys prepared by sputtering. The coercive force of Fe-Sm amorphous alloys shows a large concentration dependence as expected from the random anisotropy model. The temperature dependence of coercive force shows a linear relationship between $\log H_c$ and T , and it is composed of two straight lines in the ferrimagnetic-like amorphous alloys. The magnitude of coercive force of $\text{Fe}_{66.7}\text{R}_{33.3}$ amorphous alloys depends on the second order electrostatic field except for that of Fe-Ce.

1. 序 論

Fe-希土類金属 (R) アモルファス合金は種々の興味ある磁性を示すため、実用的及び基礎的観点から盛んに研究されている。希土類金属を含むアモルファス合金においては、一般的にランダム異方性が大きく寄与し、低温において大きな保磁力を示すことが知られている。Chi と Alben¹⁾ はランダム異方性モデルに基づいた計算結果から、異方性パラメータと交換パラメータの比 D/J_{ex} がある値で保磁力が急激に増加することを示した。一方、Callen ら²⁾ は古典論的にスピン系のエネルギーを極小にする立場から、保磁力は異方性エネルギーに対し直線的に変化するとした。実験では Heiman と Kazama³⁾ が $\text{Cu}_{100-x}\text{R}_x$ ($\text{R}=\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) の保磁力が Cu 濃度とともに直線的に増加することを報告している。しかし、彼らは、Cu 濃度の増加とともに異方性が減少すると考え、保磁力が増加することは理論と逆の傾向であるとしている。Fe-R 系アモルファス合金の保磁力の温度依存性についても、指数関数的に変化するという報告⁴⁾ や温度の逆数に比例する⁵⁾ という報告、さらに、Gaunt の式によって説明できる⁶⁾ というように数多くの報告がある。しかしながら、現在までのところこれらの合金の保磁力の組成及び温度依存性について系統的な研究は行わ

れていない。そこで本研究においては、Fe-Sm 系を主にして、多くの Fe-R アモルファス合金の保磁力について検討することにした。ただし、 $\text{R}=\text{Sm}$ 以外は $\text{Fe}:\text{R}=2:1$ の組成を詳しく調べた。

2. 実験方法

アーク溶解によってボタン状の合金ターゲット (50 mmφ) を作製し、高速 DC スパッタリングによりアモルファス合金を作製した。ほとんどの場合、水冷基板として Cu を用いたが、Sm 濃度が、45, 50, 55 at.% の場合 Cu 基板との付着力が弱いためにカプトンテープ上にスパッタした。スパッタリングの際のアルゴン圧は 40 mTorr であり、ターゲット電圧は 1.0 kV である。アモルファス状態の確認は X 線回折で行った。Cu 基板を $\text{H}_2\text{O}(1000 \text{ cc}) + \text{CrO}_3(500 \text{ g}) + \text{H}_2\text{SO}_4(27 \text{ cc})$ の溶液で浸漬除去し、厚さ約 0.2 mm のアモルファス試料を得た。磁化測定は東北大学金研の超電導材料開発施設の水冷マグネットによる 145 kOe までの磁場下で、試料振動型磁化測定装置 (VSM) を用いて行った。

3. 結果及び考察

3.1 Fe-Sm 系の保磁力の組成依存性

Fig. 1 に $\text{Fe}_{100-x}\text{Sm}_x$ アモルファス合金 ($x=10, 15, 20, 33, 40 \text{ at.}\%$) の 4.2 K における磁化曲線を示す。 $x=10$ の場合を除いて、保磁力は、Sm 濃度の増加とともに大きくなる。Fig. 2 は $\text{Fe}_{50}\text{Sm}_{50}$ の磁化曲線であるが、4.2 K での保磁力は、67 kOe に達するほど大きくなっている。しかし、Fig. 2 の 30 K 及び 77 K における磁化曲線から分かるように、保磁力は温度の上昇に伴い著しく減少する。Fig. 3 にはこれらの結果をもとにして、 $\text{Fe}_{100-x}\text{Sm}_x$ 系の 4.2, 20 及び 77 K における保磁力の組成依存性をまとめた。保磁力は Sm 濃度とともに増加し、その程度は $x=40$ 付近で特に著しい。このような組成依存性は、Chi と Alben がランダムな一軸異方性を仮

Fig. 1 Hysteresis loops of $\text{Fe}_{100-x}\text{Sm}_x$ ($x=10, 15, 20, 33.3$ and 40 at.%) amorphous alloys at 4.2 K.

定して計算した結果¹⁾と類似する。彼らの計算に用られたハミルトニアンは次式で表される。

$$H = -D \sum_i ((n_i \cdot s_i)^2 - 1/3) - J_{\text{ex}} \sum_{\langle i, j \rangle} s_i \cdot s_j - g \mu_B H_{\text{ext}} \cdot \sum_i s_i \quad (1)$$

ここで、第1項は結晶電場の効果であり、 D は異方性パラメータ、 n_i は局所的な磁化容易軸を表す。第2項は交換エネルギーであり、 $\langle i, j \rangle$ は、最近接スピンの和を取ることを意味している。第3項はゼーマンエネルギーであり、 H_{ext} は外部磁場である。この理論ではFeとRを区別していなくて、Rについてはスピンのみではなく軌道磁気モーメントも重要であるが単にスピンと呼んでいる。彼らの計算結果は、異方性パラメータと交換パラメータの比、すなわち、 D/J_{ex} が増加するにつれ保磁力は始め緩やかに増加したのち、 $D/J_{\text{ex}} \sim 4$ 付近で急激に増加することを示している。その後は D/J_{ex} が増加しても保磁力はあまり変化しない。Fig. 3の 4.2 Kと 20 Kにおける保磁力の組成依存性にそれに対応するような傾向が現れている。Fe-Sm系において異方性及び交換相互作用に、それぞれSm及びFeが主に寄与するとすれば、Smが増加することは D に寄与するスピン数が増加するので系全体としてみれば D が大きくなることに对应し、一方、Fe濃度が減少するため系全体としての J_{ex} は減少することになる。それゆえ、Sm濃度の増加は(1)式において D/J_{ex} の増加に対応し、 $x=40$ at.%が $D/J_{\text{ex}} \sim 4$ に相当すると思われる。 $x=10$ at.%の保磁力は、 $x=15$ at.%の場合よりも大きな値を示す。これは、Fe高濃度側のスピングラスの性質が現れたためである。Fe₉₀Sm₁₀の交流磁化率の測定では、スピングラスの特徴を示すカスプが観察されている⁷⁾。

3.2 保磁力の温度依存性

Fig. 4に、Fe-Smアモルファス合金の保磁力の温度

Fig. 2 Hysteresis loops of $\text{Fe}_{50}\text{Sm}_{50}$ at $4.2, 30$ and 77 K.

Fig. 3 Concentration dependence of the coercive force of $\text{Fe}_{100-x}\text{Sm}_x$ amorphous alloys at $4.2, 20$ and 77 K.

依存性を示す。温度の上昇に伴い保磁力は、指数関数的に減少する。このような保磁力の温度依存性は熱活性化過程を取り入れた考え^{8), 9)}によって説明されている。保磁力の対数 $\log H_c$ の温度依存性をFig. 5に示す。ほとんどの合金のデータは2本の直線で表され、高温での傾きが小さい。Fig. 6にはFe_{66.7}Tb_{33.3}、Fe₆₀Dy₄₀及びFe_{66.7}Pr_{33.3}の保磁力の温度依存性を示す。Fe_{66.7}Tb_{33.3}、Fe₆₀Dy₄₀では、Fe-Sm系と同様な温度依存性を示す。Fe-Tb、Fe-Dy系などのようにフェリ磁性的な負の交換相互作用を持つスベリ磁性体においてこのような傾向が見られる。Fe-Smアモルファス合金はSmが軽希土類であるにもかかわらずSmの基底状態($J=5/2$)と第一($J=7/2$)及び第二励起状態($J=9/2$)とのエネルギー差が小さいことから、それら間で混成を起こしフェリ磁性的な相互作用を示す¹⁰⁾。それゆえ、 $\log H_c$ 対 T 曲線の傾きの変化は、フェリ磁性のような反強磁性相互作用を

Fig. 4 Temperature dependence of the coercive force of $\text{Fe}_{100-x}\text{Sm}_x$ amorphous alloys.

持つスベリ磁性体に関係するのかも知れない。Dyを含む場合であっても、Dy-Cuのように非磁性元素との合金ではこのような傾きの変化は観察されない¹¹⁾。一方、Fe-Prのように正の交換相互作用を示すスベリ磁性体では傾きの変化はみられない。また、Fe-Prと同様の磁気構造を示す $\text{Fe}_{60}\text{Nd}_{40}$ でも、100 K 付近まで $\log H_c$ は温度の上昇とともに直線的に減少することが報告されている¹²⁾。これらの事実より、Fig. 5 及び Fig. 6 に見られるような傾きの変化は希土類金属のみの性質によるのではなくて、Fe と希土類金属間の相互作用に関するものと思われる。なお、 $\text{Fe}_{66.7}\text{Tb}_{33.3}$ 及び $\text{Fe}_{55}\text{Sm}_{45}$ においては温度依存性がやや緩やかになるが、この挙動は Egami の指摘している磁壁のトンネル効果⁸⁾と関係するのかも知れない。

3.3 $\text{Fe}_{66.7}\text{R}_{33.3}$ アモルファス合金の保磁力

ランダム異方性モデルによればランダム系における保磁力は、対称性の低下のために 2 次の静電場に深く関係する。2 次の結晶電場の異方性に対する寄与は $a_J J^2$ に比例する¹³⁾。そこで多くの $\text{Fe}_{66.7}\text{R}_{33.3}$ ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Ho}$) の 4.2 K における保磁力を測定した結果を Fig. 7 に示す。 $|a_J J^2|$ の大きさの程度を $\text{Fe}_{66.7}\text{Tb}_{33.3}$ の値で規格化した相対的な変化として同図に破線で示した。ここで、 a_J は Stevens の係数で希土類元素に依存する。また、 J は全軌道角運動量である。ここでは、 a_J 及び J は 3 価の希土類イオンのものを用いた。 $\text{Pr} \rightarrow \text{Nd} \rightarrow \text{Sm} \rightarrow \text{Gd} \rightarrow \text{Tb} \rightarrow \text{Er} \rightarrow \text{Ho}$ という保磁力の変化は $|a_J J^2|$ の変化と同様の傾向があることが分かる。 $\text{Fe}_{66.7}\text{Ce}_{33.3}$ では Ce の $|a_J J^2|$ の値が非常に大きいにもかかわらず、保磁

Fig. 5 Temperature dependence of the coercive force of $\text{Fe}_{100-x}\text{Sm}_x$ amorphous alloys (semi-logarithmic plot).

Fig. 6 Temperature dependence of the coercive force of $\text{Fe}_{66.7}\text{Tb}_{33.3}$, $\text{Fe}_{60}\text{Dy}_{40}$ and $\text{Fe}_{66.7}\text{Pr}_{33.3}$ (semi-logarithmic plot).

力は非常に小さく両者には大きな差があるが、これは J として Ce^{3+} の値を用いたためである。Fe-Ce 系では全組成範囲にわたって小さな保磁力を示し J が有効に働いていない。したがって、Fe-Ce 中で Ce は 3 価でなく 4 価となりモーメントを失うために大きな保磁力を示さないものと考えられる。このことは Fe-Ce アモルファス合金では $x \leq 10$ でスピングラス、 $10 < x < 40$ でリエントラントスピングラス、さらに、 $x = 40$ at.% で再びスピングラスの性質を示し¹⁴⁾、Fe-La¹⁵⁾ や Fe-Lu¹⁶⁾ と似た磁気的性質を持っていることから裏付けられる。 $\text{Fe}_{66.7}\text{Gd}_{33.3}$ も保磁力はほとんど 0 であるが、この場合は Gd は軌道角運動量 L が 0 で、S 状態イオンとなるので保磁力は小さい。したがって、Fe-R アモルファス合金の低温における保磁力の挙動は次のように分類できる。

- (1) $L \neq 0$ で低温で大きな保磁力を有するもの。例として、Fe-Sm, Fe-Tb, Fe-Dy などがある。
- (2) 価数の変化によって保磁力が小さくなるもの。Fe-Ce がその例である。

Fig. 7 Coercive force of $\text{Fe}_{66.7}\text{R}_{33.3}$ ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ and Er) at 4.2 K (—○—) and the effect of the second order electrostatic field on the anisotropy (relative magnitude, --*--).

(3) $L=0$ で保磁力が小さい. 例として Fe-Gd がある.

4. 結 論

スパッタ法で作製した Fe-希土類金属アモルファス合金の保磁力を系統的に研究した結果, 次を示すような結論を得た.

(1) Fe-Sm アモルファス合金の保磁力は, ランダム異方性モデルから予想されるような大きな組成依存性を示す.

(2) Fe-R アモルファス合金の保磁力は温度上昇につれてほぼ指数関数的に減少するが, $\log H_c$ 対 T プロットにおいて直線の傾きの変化するものがある. この傾きの変化は, Fe と希土類金属との間にフェリ磁性的な相互作用がある場合に現れる.

(3) Fe-R アモルファス合金は希土類元素が S 状態イオンでない場合には, ランダム異方性が働いて低温で大きな保磁力を有する.

(4) Fe-Ce の場合は Ce の価数が 3 から 4 に変化し, ランダム異方性が消失するために大きな保磁力は示さなくなるものと思われる. また, Fe-Gd 系では, $L=0$ となるためやはり大きな保磁力は示さない.

この研究は文部省科学研究費 (一般研究 C) の補助で行われた.

文 献

- 1) M. C. Chi and R. Alben: *A. I. P. Conf. Proc.*, **34**, 316 (1977).
- 2) E. Callen, Y. J. Liu and J. R. Cullen: *Phys. Rev. B.*, **16**, 263 (1977).
- 3) N. Heiman and N. Kazama: *J. Appl. Phys.*, **49**, 1686 (1978).
- 4) K. H. J. Buschow and A. M. van der Kraan: *J. Magn. Magn. Mat.*, **22**, 220 (1981).
- 5) K. H. J. Buschow and P. G. Van Engn: *J. de Phys.*, **41**, C8-650 (1980).
- 6) T. Miyazaki, Yang Xingbo, K. Takakura and M. Takahashi: *J. Magn. Magn. Mat.*, **60**, 211 (1986).
- 7) H. Komatsu, K. Fukamichi and T. Goto: to be submitted.
- 8) T. Egami: *Phys. Status. Solidi (a)*, **20**, 157 (1973).
- 9) M. Uehara: *J. Appl. Phys.*, **53**, 3730 (1982).
- 10) H. Komatsu, K. Fukamichi, Y. Satoh, H. Hiroyoshi, N. Saito and Y. Nakagawa: *Proc. Int. Symp. on Physics of Magnetic Materials* (World Sci. Pub. Co. Pte. Ltd., 1987) p. 395.
- 11) J. M. D. Coey, T. R. McGuire and B. Tissier: *Phys. Rev. B*, **24**, 1261 (1981).
- 12) 齊藤直昭, 広吉秀俊, 中川康昭, 永山勝久, 井野博満, 白鳥紀一: 日本物理学会 1987 年春分科会予稿集, p. 127.
- 13) R. W. Cochrane, R. Harris and M. J. Zukermann: *Phys. Rep.*, **48**, 1 (1978).
- 14) K. Fukamichi, H. Komatsu, T. Goto and H. Wakabayashi: *Physica B+C*, in press.
- 15) H. Wakabayashi, K. Fukamichi, H. Komatsu, T. Goto, T. Sakakibara and K. Kuroda: *Proc. Int. Symp. on Physics of Magnetic Materials* (World Science Pub. Co. Pte. Ltd., 1987) p. 342.
- 16) K. Kuroda, H. Wakabayashi, H. Komatsu, K. Fukamichi and T. Goto: to be submitted.

1987 年 12 月 9 日受理, 1988 年 2 月 12 日採録