液体急冷 Ni-Mn 合金の規則度と強磁場磁化

Atomic Ordering and High-Field Magnetization in Rapidly-Quenched Ni-Mn Alloys

加藤宏朗・村尾 諭*・宮崎照宣・本河光博**

東北大学工学部応用物理学科, 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 (〒980-77)

*現 住友電気工業(株)大阪研究所, 大阪市此花区島屋 1-1-3 (〒554)

**東北大学金属材料研究所, 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1 (〒980-77)

H. Kato, S. Murao,* T. Miyazaki, and M. Motokawa**

Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Tohoku Univ., Aoba-ku, Sendai 980-77

*Present address: Osaka Research Lab., Sumitomo Electric Industries, Ltd., Konohana-ku, Osaka 554

**Institute for Materials Research, Tohoku Univ., Aoba-ku, Sendai 980-77

Magnetization measurements in steady fields of up to 300 kOe were performed for disordered and ordered $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ alloys prepared by rapid quenching and subsequent annealing, in order to study the correlation between atomic ordering and magnetic properties. The high-field susceptibility of the rapid-quenched samples exhibited a maximum near $x=0.25$, while that for the annealed samples had a distinct minimum also near $x=0.25$. Magnetization isotherms at 4.2 K for rapid-quenched samples with $0.19 \leq x \leq 0.34$ revealed the existence of considerable hysteresis, suggesting the existence of spin-glass-like states. The temperature dependence of low-field magnetization for the same samples exhibited typical freezing behavior at low temperatures, namely, an irreversibility of field-cooled and zero-field-cooled magnetization. The freezing temperature was found to increase with increasing Mn content x .

Key words: $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0-0.52$), high-field magnetization, cluster glass, rapid-quenched ribbons, atomic ordering, high-field susceptibility

1. はじめに

$\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ は, Mn 濃度 $x=0\sim0.45$ で fcc 構造をとる置換型合金である。自発磁気モーメントは x の増加につれて最初は上昇するが, $x=0.1$ 付近で極大を示した後急激に減少して, $x=0.25$ 付近で消失する。ところが, $x=0.2\sim0.3$ の領域では試料を熱処理することによって磁気モーメントが著しく増加する。これは $x=0.25$ の組成付近で Cu_3Au 型の規則構造をとることと強く関係しており, キュリー温度や飽和磁化などと規則度の関係が古くから調べられている^{1)~3)}。また $x=0.25$ 近傍の不規則合金では低温でスピングラスの性質を示すこと^{4), 5)}もよく知られている。このような多彩な磁気的性質の変化を理解するために, 最隣接原子の組合せによって交換相互作用の符号が異なる (Ni-Ni, Ni-Mn は強磁性的, Mn-Mn は反強磁性的) とするモデル⁶⁾を用いて実験結果の定性的な説明がなされた。一方, このような局在磁気モーメント間の相互作用の符号のみで考えるモデルに対して, Kakehashi⁷⁾ は遍歴電子モデルに基づく局所環境効果を取り入れた理論によって有限温度の磁気的性質を議論し, キュリー温度の組成変化などの定量的説明に成功した。さらに最近では偏極中性子回折⁸⁾や中性子偏極度解析⁹⁾を用い

た詳細な実験も行われ, Ni および Mn の磁気モーメントの大きさだけでなく, スピングラス状態における短範囲原子秩序度とスピン対相関の関係なども調べられている。一方, 磁化測定によって求められていた磁気モーメントに関しては, 特に $x>0.25$ では磁化の飽和性が悪化するため, これまでの測定で用いられていた 20 kOe 程度の磁場では飽和磁化値などかなりの不確実性があった。

本研究では $x=0.25$ 近傍だけではなく, より広い範囲の試料における規則度と磁性の関係を系統的に調べることを目的として, 最大 300 kOe の定常強磁場を用いて磁化曲線の組成および熱処理依存性を測定した。また, 不規則試料の作製については液体超急冷法を採用し, これまで報告されている水中急冷法による不規則相試料の結果と比較した。

2. 実験方法

試料は $0 \leq x \leq 0.52$ の範囲の 14 組成について, アーク溶解で作製したインゴットを液体急冷したもの, およびそれを熱処理したものの各 2 種類を用意した。液体急冷は単ロール法を用い, Cu ロール周速度 24 m/s, Ar ガス噴出圧力 0.8 kg/cm², 石英ノズルオリフィス径 0.5 mm の条件で行った。熱処理は, $0.20 \leq x \leq 0.27$ では 763 K で 60 時間の後 693 K で 200 時間, 他の組成は 828 K で 16 時間行った。組成分析は ICP 法により行った。X 線回折によって, 急冷および熱処理によって得られた各試料について, $x < 0.45$ では fcc, $x > 0.45$ では $c/a \approx 0.94$ の fct 構造をとっていることを確認した。X 線に対する Ni と Mn の散乱振幅の差が非常に小さいため, 規則度の見積りは行っていない。

強磁場磁化測定は, 東北大金研強磁場超伝導材料研究センターに設置されたハイブリッドマグネット¹⁰⁾ HM-1 (最大磁場 300 kOe) および HM-2 (同 230 kOe) を用い, 4.2 K において試料引抜き法¹¹⁾によって行った。この際, 試料は磁場を加えずに 4.2 K まで冷却した後, 磁場を印加した (零磁場冷却モード)。弱磁場磁化測定には Quantum Design 社の SQUID 磁束計を用いて, 零磁場および磁場中冷却の両方のモードで行った。磁場の掃引速度は 50~130 Oe/s である。

Fig. 1 Magnetic moment of rapid-quenched (Q) and annealed (A) $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ alloys at 4.2 K with $x=0.19, 0.20, 0.21$, and 0.27 .

3. 実験結果および考察

3.1 強磁場磁化測定

Fig. 1 は Mn 濃度 $x=0.19$ から $x=0.27$ までの 4 種類の試料について 4.2 K で測定した磁化曲線を、1 原子当たりの磁気モーメントを単位として示したものである。低 Mn 濃度の $x=0.19$ の場合では、液体急冷試料と熱処理試料の磁気モーメントの差はそれほど大きくないが、 x の増加とともにその差は急激に増大していることがわかる。特に $x=0.27$ の場合では、熱処理試料が $1\mu_B$ 近い大きな値を示しているのに対し、急冷試料の場合は 300 kOe の強磁場中においても $0.3\mu_B$ 程度に過ぎない。また、特に急冷法で作製した試料では、強磁場中でも磁気モーメントが一定値に収束する傾向を示さず、大きな強磁場磁化率をもっているのがわかる。さらに、 $x=0.20, 0.21$, および 0.27 の急冷試料では約 50 kOe 以下で明瞭なヒステリシスを有し、残留磁化を示している。この残留磁化は時間とともに減少することがわかった。このようなヒステリシスや長時間緩和現象は後述するように、試料がスピングラスまたはクラスターガラスの状態にあり、等温的な磁場印加により、磁場方向に磁気モーメントの偏りができるためと考えられる。

次に Mn 高濃度側の試料についての結果を Fig. 2 に示す。 $x=0.29$ および 0.34 の場合においても、熱処理試料と急冷試料の磁気モーメントに著しい差異が認められる。急冷試料では特に $x=0.29$ で、大きなヒステリシスを示すこと、また磁場上昇時の曲線が S 字型のうねりをもっていることがわかる。この S 字曲線もスピングラスの状態に特徴的な現象であるが、変曲点を示す磁場が 50 kOe 以上と、Cu-Mn 系の値 (~ 10 kOe) など比べてかなり大きくなっている。一方、 $x=0.29$ および 0.34 の熱処理試料では 150 kOe における磁気モーメントが各々約 $0.6\mu_B$ および $0.5\mu_B$ と急冷試料に比べてかなり大きな値を示すが、それ以上の磁場でもほぼ直線的に増加して、300 kOe にお

Fig. 2 Magnetic moment of rapid-quenched (Q) and annealed (A) $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ alloys at 4.2 K. (a) $x=0.29$ and 0.34 ; (b) $x=0.38, 0.42$, and 0.47 .

いても飽和の傾向を見せない。このことは、 Ni_3Mn 型規則配列に参加しない過剰な Mn の存在によって生じる最隣接 Mn-Mn ペア間に強い反強磁性相互作用が働いていることを示唆している。さらに Mn 高濃度の $x=0.38$ では、Fig. 2(b) のように熱処理試料においても 300 kOe で誘起される磁気モーメントは $0.1\mu_B$ 程度、零磁場に外挿して見積もられる自発磁気モーメントは $0.03\mu_B$ 程度と非常に小さくなっている。このことは強磁性モーメントに寄与する Ni_3Mn 型規則相の割合がかなり減少していることを示唆している。一方、 $x=0.38$ の急冷試料においても $x=0.29$ および 0.34 と同様に S 字型のうねりとわずかなヒステリシスを示しており、このような Mn 高濃度組成領域においてもなお、クラスターガラスの状態が残存していることを示唆している。

このような、熱処理試料と急冷試料との磁化の差は $x>0.4$ の試料についてほぼ消失することがわかった。ところがこれらの試料の磁化曲線は、Fig. 2(b) に示すように、150 kOe 以上の強磁場領域で微分磁化率がわずかに増大しているのがわかる。この組成領域では反強磁性結合した Mn-Mn ペアの数かなり増大していると予想されること、および $x>0.45$ で反強磁性を示すこと¹²⁾を考え併せると、この増大は反強磁性状態からス

Fig. 3 Spontaneous magnetic moment μ_s at 4.2 K as a function of x . Data points by Kaya and Kussmann,¹⁾ Piercy and Morgan,²⁾ and Tange *et al.*³⁾ are also plotted for comparison. Open and solid symbols denote as-quenched and annealed samples, respectively.

Fig. 4 High-field susceptibility χ_{HF} at 4.2 K as a function of x . Data points deduced by Okuda *et al.*¹³⁾ from pulsed-field measurements for disordered sample are also plotted.

ピンフロップ状態への相転移が、容易軸方向のランダム分布と相互作用やモーメントの大きさの分布によりなったものであると考えられる。

次に、これらの磁化曲線を零磁場に外挿して求めた自発磁気モーメント μ_s を Mn 濃度 x に対してプロットしたものを Fig. 3 に示す。まず、 $x < 0.2$ の範囲では過去の実験結果と良い一致を示している。一方、 $0.25 < x < 0.35$ の液体急冷試料では、過去の水冷法で作製された不規則相試料に比べてかなり大きな値をとっている。しかし、この組成範囲の不規則相試料では Fig. 1 および 2 で示したように磁化の飽和性が著しく劣化すること、磁化曲線が強磁場領域まで非可逆的であること、および過去の実験で用いられた磁場は最大 20 kOe 程度であることなどを考慮すると、この差異はむしろ最大磁場値の違いに主に起因していると考えられる。今回の測定によって、 $x = 0.4$ 付近の Mn 高

Fig. 5 Temperature dependence of field-cooled (FC) and zero-field-cooled (ZFC) magnetization for rapid-quenched $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ with (a) $x = 0.19$, and (b) $x = 0.21$.

濃度試料まで熱処理による磁化の増加が観測されたが、これも強磁場を印加して初めて明らかになった性質であるといえる。

Fig. 4 は 100 kOe 以上の強磁場領域における磁化曲線の勾配を強磁場磁化率としてプロットしたものである。本研究によって得られた液体急冷試料では磁化率が x とともに増大し、 $x = 0.25$ 付近で極大値をとった後単調に減少している。図中には水冷試料についてパルス強磁場法を用いて測定された結果¹³⁾ も示す。これらを比較すると、今回の結果は磁化率の組成変化が $x = 0.25$ を中心としてより対称的な形になっていることがわかる。一方、熱処理試料の強磁場磁化率は $0.2 < x < 0.4$ の範囲で急冷試料の値を大きく下回っており、特に $x = 0.25$ 付近で鋭い極小を示す。これは単純な強磁性状態である Ni_3Mn 型規則相の体積分率と強い相関をもっていると考えられる。

3.2 弱磁場磁化測定

上述した急冷試料におけるクラスターガラス的状态を詳しく調べるために、SQUID 磁束計を用いて行った磁化の温度変化の測定結果を次に示す。Fig. 5 は $x = 0.19$ および 0.21 の試料において、まず零磁場で冷却した後、弱い一定磁場を印加して温度上昇中に測定した零磁場冷却 (ZFC) 曲線と、その後高温から磁場を加えて冷却しながら測定した磁場中冷却 (FC) 曲線である。 $x = 0.21$ の場合には ZFC 曲線は 70 K 付近でゆるやかな極大を示し、低温側では急激な減少をみせる。一方、FC 曲線は、約 70 K 以下ではほぼ一定値をとり、ZFC 曲線と大きく異なっている。これらはスピングラスやクラスターガラスにおける典型的な振舞である。 $x = 0.19$ の場合は Fig. 5(a) のように高温側では ZFC, FC 曲線ともにほぼ一定値をとり、約 30 K 以下で ZFC 曲線の磁化が急激に減少している。これは強磁性状態からクラスターガラス状態へのリエントラント転移を示していると考えられる。Fig. 6(a) は Ni_3Mn 組成よりも Mn 高濃度側の $x = 0.29$ の試料の結果である。ZFC 曲線は 100 K 付近で比

Fig. 6 Temperature dependence of field-cooled (FC) and zero-field-cooled (ZFC) magnetization for rapid-quenched $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ with $x=0.27, 0.29$, and 0.34 .

較的ははっきりした極大を示し、FC 曲線は 100 K 以下ではほぼ一定値をとっている。注目すべきことは、さらに Mn 高濃度側の $x=0.34$ においても Fig. 6(b) のように約 140 K 以下で FC と ZFC にはっきりとした差があることである。しかもこの差が現れるいわゆる凍結温度は Mn 濃度 x とともに増加している。Fig. 7 は、弱磁場磁化測定から求められた凍結温度の零磁場への外挿値を、Mn 濃度 x に対してプロットしたものである。図中には Abdul-Razzaq & Kouvel⁵⁾ よって報告された転移点も併せて示してある。この結果から、これまで報告されていた範囲に比較してより広い領域でクラスターガラス的凍結現象が観測されること、および凍結温度は Mn 高濃度側で x とともに増加することが明らかになった。残念ながら、文献 5 の試料と本研究の試料組成範囲がほとんど重複していないため、この原因が液体急冷法で作製した試料に特有のものか否かは現在のところ断定できない。

4. ま と め

液体急冷法で作製した $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ 不規則合金、および熱処理によって得た規則合金について定常強磁場を用いた磁化測定を行った。その結果 $x=0.4$ 付近の Mn 高濃度領域まで、規則度による磁性の変化が観測されることがわかった。一方、不規則相試料についての弱磁場磁化測定から、ほぼ同じ組成範囲で磁化の温度依存性に非可逆性が存在すること、および凍結温度が Mn 高濃度側で x とともに増加することが明らかになった。今後、中性子回折などの実験によってこれらの試料の規則度を求

Fig. 7 Magnetic phase diagram of temperature versus composition for disordered $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$. Data by Abdul-Razzaq and Kouvel⁵⁾ are also shown, where T_c , T_g , and T_{fg} denote Curie temperature, spin-glass (SG) freezing point, and reentrant SG transition point, respectively.

めて、従来試料の結果と定量的に比較検討する必要があるだろう。

謝 辞 ハイブリッドマグネットの運転に携わった強磁場超伝導材料研究センターの齋 邦明氏、石川由実氏に感謝致します。

文 献

- 1) S. Kaya and A. Kussmann: *Z. Phys.*, **72**, 293 (1931).
- 2) G. R. Piercy and E. R. Morgan: *Can. J. Phys.*, **31**, 529 (1953).
- 3) H. Tange, T. Tokunaga, and M. Goto: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **45**, 105 (1978).
- 4) J. S. Kouvel and C. D. Graham, Jr., and J. J. Becker: *J. Appl. Phys.*, **29**, 518 (1958).
- 5) W. Abdul-Razzaq and J. S. Kouvel: *Phys. Rev. B*, **35**, 1764 (1987).
- 6) W. J. Carr, Jr.: *Phys. Rev.*, **85**, 590 (1952).
- 7) Y. Kakehashi: *J. Magn. Magn. Mat.*, **43**, 79 (1984).
- 8) A. Paciaroni, C. Petrillo, and F. Sacchetti: *Phys. Rev. B*, **52**, 3049 (1995) and references therein.
- 9) J. W. Cable, R. M. Nicklow, and Y. Tsunoda: *Phys. Rev. B*, **36**, 5311 (1987).
- 10) Y. Nakagawa, K. Noto, A. Hoshi, K. Watanabe, S. Miura, G. Kido, and Y. Muto: *Physica*, **B155**, 69 (1989).
- 11) G. Kido, S. Kajiwar, Y. Nakagawa, S. Hirose, and M. Sagawa: *IEEE Trans. Magn.*, **38**, 1810 (1990).
- 12) L. Pal, E. Kren, G. Kadar, P. Szabo, and T. Tarnoczi: *J. Appl. Phys.*, **39**, 538 (1968).
- 13) K. Okuda, H. Morimoto, and M. Date: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **47**, 1015 (1979).

1996 年 10 月 15 日受理, 1997 年 1 月 16 日採録