非晶質 $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{77}\text{Si}_{10}\text{B}_{13}$, $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$, 合金の 磁界中冷却効果

Magnetic Annealing Effect in Amorphous $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{77}\text{Si}_{10}\text{B}_{13}$, $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$, Alloys

宮崎照宣・高橋 亮・久武慶蔵*・高橋 実

東北大学工学部応用物理学科, 仙台市荒巻字青葉 (〒980)

*盛岡大学, 盛岡市みたけ 2-13-1 (〒020-01)

T. Miyazaki, M. Takahashi, K. Hisatake* and M. Takahashi

Dept. of Appl. Phys., Tohoku Univ., Aoba, Aramaki, Sendai, 980

*Morioka College, 13-1, Mitake 2-chome, Morioka, 020-01

Compositional dependence of the induced uniaxial magnetic anisotropy constant K_{u1} was studied for rapidly quenched amorphous $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{77}\text{Si}_{10}\text{B}_{13}$, $0 \leq x \leq 0.7$, $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{77}\text{Si}_{10}\text{B}_{13}$, $0 \leq x \leq 1$, $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$, $14 \leq x \leq 19$ and $\text{Co}_{100-x}\text{B}_x$, $17 \leq x \leq 30$ alloys. In the former two alloy systems, the results can be explained by taking into account (i) insertion of metalloid atoms between ferromagnetic atoms and (ii) the directional ordering of magnetic atoms. While in the latter two binary alloy systems, the compositional dependence of K_{u1} can be explained roughly by (i).

1. 緒 言

非晶質合金をその結晶化温度よりも十分に低い温度で焼鈍すると、デバイシェラー X-線回折によるハロー模様はなんら変化しないにもかかわらず、種々の物理特性が著しく変化する。これは非晶質合金が構造緩和することによるものであり、この機構を明らかにするためにこれまで様々な研究が行われてきた¹⁻⁶⁾。

筆者らは、初透磁率、ディスアコモデーション (DA) などの弱磁界下の磁化特性が微視的な構造の変化に敏感な物理量であることに着目し、非晶質 $\text{Fe}_8\text{Co}_{70}\text{Si}_{10}\text{B}_{10}$ ^{4,6)} 及び $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{77}\text{Si}_{10}\text{B}_{13}$ ^{10,11)} 合金系についてこれらを調べた。その結果、不可逆的な透磁率の時間変化並びに DA が誘導磁気異方性に対応することを明らかにした。したがって非晶質強磁性合金の誘導磁気異方性を調べることは非晶質合金の構造緩和を明らかにすることにつながり、非常に重要である。

ところで $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{77}\text{Si}_{10}\text{B}_{13}$ 合金は、 $x=0 \sim 1$ の組成範囲で非晶質単相の合金を作製できるため、誘導磁気異方性についての原子対モデルの妥当性を検証するのに都合の良い合金系である。このような観点から、筆者らはこの合金系の磁界中冷却効果について調べたが¹²⁾ $x=0, 1$ の合金で誘導される磁気異方性の原因については不

明であった。

これらのことから本論文では $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{77}\text{Si}_{10}\text{B}_{13}$, $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$, 合金の磁界中冷却により誘導される磁気異方性 K_{u1} の組成依存性について調べ、現象論的な考察を行った。また強磁性元素を 1 種類含む $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$, $14 \leq x \leq 19$, $\text{Co}_{100-x}\text{B}_x$, $17 \leq x \leq 30$, 二元系非晶質合金の K_{u1} の組成依存性についても併せて記述する。

2. 試料並びに実験方法

非晶質合金の作製はディスク法により行った。得られたリボンは幅約 2 mm、厚さ約 25 μm (ただし $\text{Fe}-\text{B}$ 合金の場合、幅が 1~1.5 mm) であった。 $\text{Fe}-\text{K}\alpha$ 線を用いたデバイシェラー法による X-線回折の結果、いずれのリボンもハロー模様を示した。

磁気異方性定数は検出感度 0.1 erg/cm のトルク計により測定したトルク曲線から求めた。トルク測定に用いた試料は既に報告したように¹²⁾、リボンの表面を研磨して円盤に仕上げたものである。トルク曲線の測定は 0.1~1.5 kOe の種々の磁界中で行った。

誘導磁気異方性を求めるには、まず冷却状態で存在する磁気異方性の磁化困難軸方向に 1 kOe の磁界を印加して所定の温度で真空中で 1 h 磁界中焼鈍後、磁界を印加したまま室温まで冷却して、トルク曲線を測定した。次

に先に磁界を印加した方向から 90° の方向に磁界を印加して同様に 1 h 焼鈍後室温まで冷却して、再びトルク曲線を測定した。そしてこれらのトルク曲線の差から、誘導磁気異方性定数 K_{ui} を求めた。なお試料のセッティングによる誘導トルクの誤差を減少させるため、上記の磁界中焼鈍はすべてトルク計に試料をセットしたままの状態で行った。

3. 実験結果

3.1 $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{77}\text{Si}_{10}\text{B}_{13}$, $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$, 非晶質合金

Fig. 1 には磁界中冷却により誘導された磁気異方性の一例として、 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})_{77}\text{Si}_{10}\text{B}_{13}$ 合金を 300°C で磁界中焼鈍後のトルク曲線の差を示した。図に見るように、誘導された磁気異方性は印加磁界方向を磁化容易軸とする一軸磁気異方性であることがわかる。またこの誘導された磁気異方性は、内挿図に見るように、測定磁界が $1\sim 1.5\text{ kOe}$ で飽和する。

焼鈍温度が 200°C 及び 300°C での $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{77}\text{Si}_{10}\text{B}_{13}$ 及び $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{77}\text{Si}_{10}\text{B}_{13}$ 合金系の K_{ui} の組成依存性をそれぞれ Fig. 2 及び 3 に示す。図に見るように $\text{M}=\text{Ni}$ 合金系の K_{ui} の組成依存性の特徴は、(i) 200°C で磁界中焼鈍した場合には $x=0\sim 0.3$ では K_{ui} はほぼ一

Fig. 1 The difference between the torque curves measured after the identical annealing treatments at 300°C for an amorphous $(\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})_{77}\text{Si}_{10}\text{B}_{13}$ alloy. The magnetic field of 1 kOe was applied along two mutually perpendicular directions.

定であるが、 300°C の場合には $x=0.2$ でブロードな極大を示す。(ii) 200°C 及び 300°C のいずれの場合も $x=0$ の組成では K_{ui} はほぼ等しい。一方 $\text{M}=\text{Co}$ 系合金の K_{ui} の組成依存性の特徴は、(i) 200°C の磁界中焼鈍では K_{ui} は組成にほとんど依存しないが、 300°C では $x=0.5$ 付近で極大を示す。(ii) 200°C 及び 300°C のいずれの場合も $x=0, 1$ では K_{ui} はほぼ等しい。

3.2 $\text{M}_{100-x}\text{B}_x$, $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$, 二元系非晶質合金

$\text{Fe}-\text{B}$ 及び $\text{Co}-\text{B}$ 合金系のように強磁性元素とメタロイド元素をそれぞれ 1 種類含む合金系の誘導磁気異方性の原因は、3.1 で記述した合金系のそれに比べ、単純で

Fig. 2 Compositional dependence of the induced magnetic anisotropy constant K_{ui} for amorphous $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{77}\text{Si}_{10}\text{B}_{13}$ alloys. Solid lines in the figure were calculated by eq. (7).

Fig. 3 Compositional dependence of K_{ui} for amorphous $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{77}\text{Si}_{10}\text{B}_{13}$ alloys. Solid lines in the figure were calculated by eq. (6).

Fig. 4 Compositional dependence of K_{u1} for amorphous $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ alloys. Solid and dashed lines in the figure are the experimental result and the best fit values of the first term in eq. (7), respectively. $\bullet$: values of K_{u1} obtained by Allia.

Fig. 5 Compositional dependence of K_{u1} for amorphous $\text{Co}_{100-x}\text{B}_x$ alloys. Solid and dashed lines in the figure are the experimental result and the best fit values of the first term in eq. (7), respectively.

あると考えられる。そこで、これらの合金系について K_{u1} の組成依存性を調べた。この場合 Fe-B 系合金では $x=14\sim 19$ の範囲でキュリー温度 (T_c) が $300\sim 400^\circ\text{C}$ と低くなるため焼鈍温度を 200°C とした。一方 Co-B 系合金では $x=17\sim 28$ で T_c が $985\sim 350^\circ\text{C}$ であり、 $\text{Co}_{78}\text{B}_{22}$ 合金についての K_{u1} の焼鈍温度依存性の予備的な実験によると 300°C で K_{u1} が極大を示したので、 300°C で磁界中焼鈍を行った。

Fig. 4 には Fe-B 系合金の結果を示す。図に見るように、 K_{u1} は $1.2\sim 2\times 10^3 \text{ erg/cm}^3$ と小さく、しかも組成にあまり依存しない。一方 Co-B 系合金の場合には、Fig. 5 に見るように $x=20 \text{ at}\%$ 付近で $K_{u1}=6.5\times 10^3 \text{ erg/cm}^3$ の極大を示した後、B 濃度の増加とともに単調に減少して、 $x=30 \text{ at}\%$ でほとんどゼロとなる。

4. 考 察

非晶質 ($\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x$)₇₇ $\text{Si}_{10}\text{B}_{13}$, $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$, 合金のように 2 種類の磁性原子と Si, B のような非磁性原子を含む

合金系の誘導磁気異方性の原因が原子の異方的配列によるものとするならば、この原子の異方的配列として、二つのタイプを考える必要があろう。一つは Fe-Fe, Fe-Ni などの磁性原子間に Si, B などが異方的に侵入するために生ずるものである。この種の異方性エネルギーは結晶質合金の場合の $\alpha\text{-Fe}$ 中の C または N 原子が Fe-Fe 原子間に異方的に侵入するものと同一であると考えられる。Neél¹³⁾ はこのタイプの異方性エネルギーを計算しているが、その結果は、

$$E_d = -\frac{cW^2}{3kT}(\alpha^2\alpha'^2 + \beta^2\beta'^2 + \gamma^2\gamma'^2), \quad (1)$$

と表現できる。ここで c は磁性原子以外の C, N などの異種原子の濃度であり、今の場合メタロイドの原子濃度に相当する。W は異種原子の磁性原子間への侵入による双極子-双極子相互作用系数の変化である。また k はボルツマン定数で、 T は磁化が (α', β', γ') 方向に向いているときの温度 (焼鈍温度) であり、(α, β, γ) は磁化の方向を示す。非晶質合金の場合には、誘導磁気異方性エネルギーは (1) 式の方向余弦についての平均値で与えられるであろうから、

$$E_d = -\frac{cW^2}{3kT}\langle\alpha^2\alpha'^2 + \beta^2\beta'^2 + \gamma^2\gamma'^2\rangle = -\frac{2cW^2}{15kT}\cos^2\theta, \quad (2)$$

となる。ここで θ は磁界中冷却の際の磁界の方向と磁化のなす角度である。

もう一つの磁気異方性エネルギーは原子対モデルとよばれるもので異種磁性原子の方向性規則配列により生ずるものである。このモデルは Neél¹³⁾, Taniguchi¹⁴⁾, 及び Chikazumi and Oomura¹⁵⁾ により独立に提唱されたものであり、理想的な固溶体に適用できる。その後、Iwata¹⁶⁾ はこのモデルを発展させ、 A_{1-x}B_x 二元合金について、同種原子のクラスターが存在する場合の誘導磁気異方性を計算している。その結果によると、f.c.c. 構造の多結晶体の誘導磁気異方性エネルギーは、

$$E_d = f\left(x, \left|\frac{kT}{2V}\right|\right) \cdot \frac{Nl'l'}{kT} \cos^2\theta, \quad (3)$$

で与えられる。ここで N は全原子数であり、 l, l' は下記の式で与えられ測定温度及び磁界中焼鈍の温度 T での l の値である。 l は、

$$l = l_{AA} + l_{BB} - 2l_{AB}, \quad (4)$$

であり、ここで l_{AA}, l_{BB}, l_{AB} はそれぞれ A-A, B-B, A-B 原子対の双極子-双極子相互作用の係数である。更に V は

$$V = (u+v)/2 - w, \quad (5)$$

で与えられ、 u, v, w はそれぞれ、A-A, B-B, A-B 原子対の化学的な相互作用エネルギーである。

上記のモデルが非晶質合金に適用できると仮定すると、 $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{77}\text{Si}_{10}\text{B}_{13}$, $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$, 合金の K_{ul} は (2) 及び (3) 式の和すなわち、

$$K_{\text{ul}} = - \left\{ \frac{2cW^2}{15kT} + f \left(x, \left| \frac{kT}{2V} \right| \right) \cdot \frac{Nl}{kT} \right\}, \quad (6)$$

で与えられる。キュリー温度が組成によって大きく変化するような合金系では、 K_{ul} の組成依存性を厳密に議論するには双極子-双極子相互作用の温度変化を考慮する必要がある。 W 及び l の温度変化についての理論は現在のところないが、Slonczewski¹⁷⁾ はこれを磁化の温度変化で補正している。これと同様の補正を (6) 式に施すと、

$$K_{\text{ul}} = - \left\{ \frac{2cW^2(0)}{15kT} + \frac{N}{kT} f \left(x, \left| \frac{kT}{2V} \right| \right) l^2(0) \right\} \\ \times \frac{M_s^3(T')M_s^3(T)}{M_s^6(0)}, \quad (7)$$

となる。ここで $W(0)$, $l(0)$ はそれぞれ 0 K での W 及び l の値であり、 T' は測定温度、 M_s は飽和磁化の値である。

Iwata により計算されている $f(x, |kT/2V|)$ の値と $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{77}\text{Si}_{10}\text{B}_{13}$ 合金の場合には M_s の温度変化のデータを用いて、(7) 式を Fig. 2 の K_{ul} の実験値にフィットさせた。その結果を図中に実線で示した。図に見るように、 $x \leq 0.35$ の組成では実験結果を (7) 式でよく説明できることが分かる。

一方 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{77}\text{Si}_{10}\text{B}_{13}$ 合金の場合には T_c が組成により顕著に変化しないので M_s の補正を行わずに (6) 式を Fig. 3 に示した実験結果にフィットさせた。この結果を図中に実線で示してある。図に見るように、この合金系では全組成範囲にわたって実験結果を (6) 式でよく説明できることがわかる。したがって $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{77}\text{Si}_{10}\text{B}_{13}$, $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$, 合金系の磁界中冷却による誘導磁気異方性は、200°C-1 h の焼鈍ではメタロイド原子の移動が、また 300°C-1 h の焼鈍では更に Fe, Ni, Co などの磁性原子の移動が関与するといえる。

なお非晶質 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{80}\text{B}_{20}$ ¹⁸⁾ 及び $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{80}\text{Zr}_{10}$ ¹⁹⁾ 合金の K_{ul} の組成依存性についても (7) 式でよく説明できた。

ところで Fe-B, Co-B などの合金系では磁性原子を 1 種類しか含んでいないため、このような合金系においては K_{ul} は (7) 式の第 1 項のみで記述できると考えられる。そこで、これらの合金系の飽和磁化の値^{20, 21)}を用いて、(7) 式の第 1 項をそれぞれの実験値にフィットさせた。これらの結果をそれぞれ Fig. 4, 5 中に破線で示した。図に見るように Fe-B 系の合金では、実験結果と計

算結果とは若干異なるが、Co-B 系の合金では、20 at% の K_{ul} の組成依存性の傾向を (7) 式で比較的良好に記述できることが分かる。

以上のことから、非晶質合金を磁界中冷却することにより誘導される磁気異方性はおよそ二つのタイプの原子の異方的配列によると結論されるが、Fe-B, Co-B 系の合金については更に詳細な検討が必要である。

文 献

- 1) T. Egami: *J. Mater. Sci.*, **13**, 2528 (1978).
- 2) Y. Waseda and W. A. Miller: *Phys. Stat. Solidi (a)*, **49**, K 31 (1978).
- 3) G. S. Cargill III: Proc. Int. Conf. Rapidly Quenched Metals, Sendai, 1981 (The Jpn. Inst. Metals, 1982) p. 389.
- 4) T. Miyazaki and M. Takahashi: *Sic. Rep. Tohoku Univ. Suppl.*, **28A**, 311 (1980).
- 5) T. Miyazaki, M. Takahashi, Y. H. Lee, K. Hisatake, and T. Yamamoto: Proc. Int. Conf. Rapidly Quenched Metals, Sendai, 1981 (The Jpn. Inst. Metals, 1982) p. 1179.
- 6) T. Matsuyama: Proc. Int. Conf. Rapidly Quenched Metals, Sendai, 1981 (The Jpn. Inst. Metals, 1982) p. 1199.
- 7) T. Matsuyama, K. Ohta, M. Kajiuura, and T. Teranishi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 55 (1980).
- 8) T. Mizoguchi, S. Hattai, H. Kato, H. Arai, K. Maeda, and N. Akutsu: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-16**, 1147 (1980).
- 9) N. Moser and H. Kronmüller: *J. Magn. Magn. Mat.*, **19**, 275 (1980).
- 10) T. Miyazaki, M. Takahashi, and K. Hisatake: *J. Magn. Magn. Mat.*, **31-34** (1983).
- 11) T. Miyazaki, K. Hisatake, and M. Takahashi: submitted to *Jpn. J. Appl. Phys.*
- 12) T. Miyazaki and M. Takahashi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**, 1755 (1978).
- 13) M. L. Néel: *J. Phys. et Rad.*, **13**, 249 (1952).
- 14) S. Taniguchi: *Sci. Rep. RITU*, **A7**, 269 (1955).
- 15) S. Chikazumi and T. Oomura: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **10**, 842 (1955).
- 16) T. Iwata: *Sci. Rep. RITU*, **13**, 356 (1961).
- 17) J. C. Slonczewski: *Magnetism* volume 1, edited by G. T. Rado and H. Suhl, Academic Press, N. Y. (1963) p. 205.
- 18) F. E. Luborsky and J. L. Walter: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-13**, 953 (1977).
- 19) 成田賢仁, 小西 進, 山崎二郎, 福永博俊, 岡部健司: “アモルファス材料・物性”, 昭和 57 年度第 4 回研究会論文集 p. 151.
- 20) M. Takahashi and M. Koshimura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**, 1711 (1977).
- 21) M. Takahashi, C. O. Kim, M. Koshimura, and T. Suzuki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**, 1911 (1978).

1982 年 12 月 20 日受理, 1983 年 2 月 17 日採録