(2) 非晶質強磁性金属の興味ある二、三の磁性

風 間 典 昭*

1. はじめに

現在液体急冷法、蒸着ならびに電着法等により種々の非晶質体が作製され精密な物性測定が行われている[†]。ここでは上記の方法により得られた非晶質金属合金のうち主に強磁性を示すものについて、構造不規則性が磁気的性質——特に飽和磁気モーメントの大きさまたそれらモーメント間に働く交換相互作用の性質——にどのように影響するかを概観してみよう。

一口に非晶質強磁性体といっても広汎にわたるので話を簡単にするため次の3つに分類して述べ今後の研究の指針としたい。

はじめに、最も単純な場合である単元素遷移金属非晶質、すなわち Fe, Co, Ni, Cr 並びに Mn 非晶質体、の磁性を不純物効果も含めて考える。つぎに高温まで非晶質構造が安定であるため実用磁性材料としても高く評価されている非晶質遷移金属-非金属合金系の磁性についてみよう。ここでは非晶質形成に重要である非金属元素(P, C, B ならびに Si 等)の効果がどのようなものか考えてみる。最後に現在研究が精力的に進められておりその実用化が大いに期待されている非晶質希土類-遷移金属合金の磁性をながめ、新しい非晶質磁性体の開発に関する方針を述べてみたい。

2. 非晶質遷移金属元素の磁性

遷移金属元素の非晶質体を得るには、今のところ原子再配列を起こさないような低温での真空蒸着法に限られる。この場合には数%程度の不純物が含まれそれが磁性へかなりの影響を及ぼしている。ここでは、(1)純粋に単元素非晶質膜の磁性と、(2)微量不純物を含む単元素非晶質膜の磁性とに分けて実験結果をながめてみる。

(1) 純粋な非晶質遷移金属元素の磁性

Co, Cr ならびに Mn は低温蒸着で非晶質となる。このうち強磁性を示す Co の磁気モーメントの大きさは非晶質ならびに結晶で原子当り $1.7 \mu_B$ (ボーア磁子) で殆ど

変化しない。Mn, Cr についての磁性は今のところはっきりしていない。つぎに Fe はその膜厚に依存し $150 \text{ \AA}$ 以下ならば非晶質となり原子当り約 $0.35 \mu_B$ で結晶の $2.2 \mu_B$ に比しかなり減少する。Ni では今のところ不純物を含まないと非晶質が得られないのでその詳細な磁性は明らかでない。

(2) 微量不純物を含む非晶質遷移金属元素の磁性

Co に数%の Si を含む非晶質では Co 原子当りの磁気モーメントの大きさは変わらず今のところ不純物効果は見出されていない。Fe については、図1に示すように、Fe 原子のイオン半径より大きな不純物(Au)を含む場合は Fe 原子当り約 $2.9 \mu_B$ をもち、小さい場合は約 $2.2 \mu_B$ をもち不純物効果が著しい⁽¹⁾⁽²⁾。またこれらの不純物原子量を零に外挿すると純鉄非晶質の値に近づく。Ni は不純物を含むと非晶質となりその磁気モーメントの大きさは約 $0.3 \mu_B$ となる。Cr と Mn の非晶質体も得られているがその磁性は今のところはっきりしていない。ただ電気抵抗に近藤効果が現われていることから常磁性的ならびに反強磁性的のクラスターが分布しているものと考えられる。いずれにしろ非晶質体で純粋な反強磁性が存在するかどうかは現在明らかでない。

図1 非晶質鉄磁気モーメントの大きさに及ぼす不純物効果⁽¹⁾⁽²⁾。

* 東北大学助手；金属材料研究所
Some Interesting Magnetic Properties of Amorphous Metals; Noriaki Kazama (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)
1976年1月22日受理

† 磁性に関しては以前にすぐれた解説；長谷川龍介(固体物理, (1970), 2月号, p.3)ならびに宮島英紀と溝口 正(物性, (1973), 7月号, p.423), があるので参照されたい。

結局、薄膜により得られた非晶質 Fe と Ni では結晶と比較して実験的には明らかに飽和磁気モーメントが減少しているが、Co ではこの変化が観測されていない。Ni での磁気モーメントの減少は構造不規則性による電子のフェルミ準位での状態密度の変化によるものと考えられる。また Fe ではこの状態密度の変化にクラスター効果が加わって磁気モーメントの減少を示すとも考えられている。

理論的研究では不規則性が飽和磁気モーメントならびにキュリー温度を増加させるか減少させるかに関して現在一致した結論が得られていない。

3. 非晶質遷移金属 - 非金属合金系の磁性

多量(～20 at%) の非晶質形成原子 (P, C, B, Si 等) を含む場合は、液体急冷法または電着法により比較的容易に多量の非晶質試料が得られる。これらの試料は高温まで安定であるため精密な磁気測定が可能となりその磁性が詳しく調べられている。

まず液体急冷法⁽³⁾によって得られた試料の典型的な磁化 - 磁場曲線⁽⁵⁾を図 2 に示す。一見この曲線は結晶の場合と差が無いようであるが、殆ど全ての磁壁移動が完了した磁場では磁化の飽和に達する過程が異なる。純粋な Fe, Ni 等の結晶では通常結晶磁気異方性に抗しての回転磁化による項($1/H^2$ -依存性; H は磁場を示す)が重要であるが非晶質では局所的な応力場、また P, C 等による非磁性原子による非一様性から生ずると考えられる項($1/H$ -依存性)が主となる。各温度で上述の飽和漸近則、 $M = Ms(1 - a/H) + \chi_0 H$, を用いて飽和磁化(Ms)を求め絶対零度以外挿して得られた遷移金属原子当りの平均磁気モーメントを図 3 に示す。ここでは非金属元素の

効果を一定とするためこれらの量をほぼ同じ濃度(～20 at%)に押えた。

図 3 各遷移金属 - 非金属合金系における絶対零度以外挿された平均磁気モーメント(m)を遷移金属原子の平均外殻電子数(N)の関数として描いたもの。図中の $\uparrow$ は各原子のもつと推定される磁気モーメントの大きさと合金中での結合の向きを示す(ただし Fe(V), Fe(Mn) は文献(2)による)。

この結果は Fe, Co ならびに Ni 原子が各 2, 1 ならびに $0 \mu_B$ の磁気モーメントを持ち互いに強磁性的に結合していることを示す。また鉄合金中の Mn, Cr ならびに V は正味の磁化を急激に減少させている。各 3, 4 ならびに $5 \mu_B$ の磁気モーメントを持ち鉄原子のモーメントとは反強磁性的に結合していると考えればこれらの平均磁気モーメントの組成依存性が説明される⁽⁴⁾。以上の単純な模型により計算された平均磁気モーメントの組成依存性が図中の実線で描かれてある。

つぎに多量の非金属元素を含むことにより安定化されている非晶体の磁気モーメントがその構造不規則性によってどの程度変化するかをみよう。

簡単のため、Fe あるいは Co 原子のみを含む合金を増本ら⁽³⁾により得られた温度 - 時間相転移図に従って熱処理を行い単一相の α' -Fe-P-C ならびに h' -Co-B-Si 結晶相を得た[†]。その結果によると、結晶化に伴う Co 合金での飽和モーメントの変化は殆どなくまた Fe 合金でも数パーセントの減少が観測されたに止まる^{(5)††}。すなわち、この合金系では構造不規則性の磁気モーメントへの寄与はかなり小さいといえる。したがって Fe, Co また Ni 原子当りの磁気モーメントが約 2, 1 また $0 \mu_B$ と単金属の値より低いのは、導入された非金属原子から磁性原

図 2 非晶質強磁性合金系 $(Fe_{1-x}Co_x)_{80}P_{13}C_7$ の 4.2 K における磁化曲線。

† 非晶質 $Fe_{80}P_{13}C_7$ と $Co_{75}Si_{15}B_{10}$ から単一結晶相 α' -Fe-P-C (bcc) と h' -Co-B-Si (hcp) を得た。

†† 非晶質 $Fe_{80}P_{13}C_7$ は 4.2 K で Fe 原子当り $1.9 \mu_B$ 、単一結晶相では $2.0 \mu_B$ また非晶質 $Co_{75}Si_{15}B_{10}$ では Co 原子当り $1.0 \mu_B$ 、その結晶相では、 $1.0 \mu_B$ となっている。

子へ多量な電荷が移動し磁気モーメントを減少させているものと解釈される[†]。

さらに、構造不規則性により磁気モーメント間の結合はどのような影響を受けるか、低温磁化の温度依存性からながめてみよう。

これを非晶質 $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ で観測すると、かなりの温度領域で磁化は温度の $3/2$ 乗に比例して減少する(この依存性は Bloch 則とも言われる)ことが図 4 から知られる。すなわち非晶質強磁性体内においても結晶と同様長波長スピン波が熱的に励起されて磁化が減少していることを示す⁽⁷⁾。

図 4 非晶質 $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ 合金 (a), その準安定単一相 (bcc) α' -Fe-P-C (b), ならびに純鉄 (bcc) の低温磁化の温度依存性; $\Delta M/M(0) = [M(0) - M(T)]/M(0)$ 対 $T^{3/2}$ プロット, その傾きは (a) で $2.18 \times 10^{-5} \text{ deg}^{-3/2}$, (b) で $1.67 \times 10^{-5} \text{ deg}^{-3/2}$.

ここで純鉄結晶, 非晶質 Fe-P-C, ならびにその単一結晶相 α' -Fe-P-C のそれぞれについて磁化の温度上昇に伴う減少を比較する。これらは全てほぼ $2 \mu_B$ 近くの飽和磁気モーメントを持っているにもかかわらずその変化量は互いに異なる。純鉄と α' -Fe-P-C の比較から P, C 原子により磁気モーメント間の結合が著しく弱められることがわかる。また Fe-P-C の結晶と非晶質の比較から構造不規則性により磁気相互作用がさらに減少していることもわかる。同様の事情は Co-B-Bi 合金でも起っている。

すなわち、非晶質遷移金属-非金属合金系ではその磁気モーメントは構造不規則によりあまり変化せず、交換相互作用が弱められる。その結果スピン波が立ち易く温度と共に急激に磁化が減少する。非晶質強磁性体のスピン波状態密度は Montgomery 等、多数の研究者により計算されその結果、不規則性が増すとスピン波の状態密度が低エネルギー側で高くなることを示し上述の実験結果とも一致している。

† これらの非晶質合金内の Fe, Co, Ni の磁気モーメントは P, B から 1 個, C, Si からは 2 個の電荷が遷移金属原子に移動していると仮定すれば説明できる⁽⁶⁾。

4. 非晶質希土類-遷移金属合金の磁性

従来希土類-遷移金属合金は有力な磁性材料として広く用いられている。ここで当然これらの非晶質合金に結晶より優れた特性をもつものが現れないかと期待される。今まで IBM グループがスパッターにより作成した非晶質合金について行った測定結果のうち基礎的な磁性

表 1 非晶質希土類-遷移金属合金の磁性⁽⁸⁾。

合金系	キュリー温度 T_c (K)		補償温度 T_{comp} (K)		化学組成当り モーメント μ (4.2 K) ($\mu_B/F.U.$)	
	結晶	非晶質	結晶	非晶質	結晶	非晶質
GdCo ₂	409	550	Gd 主	510	5.0	4.2
GdCo ₃	612	750	Gd 主	400	2.2	2.8
Gd ₂ Co ₇	775	>500	410	300	2.4	4.2
GdCo ₅	1008	>500	—	80	1.2	0
Gd ₅₇ Fe ₄₃	—	350	—	Gd 主	—	—
Gd ₄₀ Fe ₆₀	—	>500	—	Gd 主	—	—
GdFe ₂	785	490	Gd 主	450	2.8	—
GdFe ₃	728	460	—	150	1.6	—
Gd ₆ Fe ₂₃	659	420	—	≈100	—	—
GdNi ₂	85	38	—	—	7.1	8.7
GdMn ₂	反強磁性 $T_N=86$	非磁性	—	—	—	—
Gd ₆ Mn ₂₃	473	非磁性	—	—	—	—
Ho ₄₅ Co ₅₅	—	375	—	Ho 主	—	—
Ho ₄₀ Co ₆₀	—	600	—	325	—	—
HoCo ₂	85	>600	Ho 主	270	7.8	4.8
HoCo ₃	418	>600	350	150	5.6	4.3
HoCo ₅	1000	>600	80	Co 主	1.1	0.2
Ho ₄₀ Fe ₆₀	—	250	—	180	—	—
HoFe ₂	612	260	Ho 主	120	5.5	2.0
HoFe ₃	567	290	400	50	4.6	—
Ho ₆ Fe ₂₃	501	300	40	Fe 主	—	—
Ho ₂ Ni ₁₇	162	>400	—	—	12.2	—
HoNi ₅	10	400	—	—	8.1	—
HoNi ₂	22	15	—	—	8.4	4.0*
HoMn ₂	—	非磁性	—	—	—	0
Ho ₆ Mn ₂₃	434	非磁性	—	—	49.8	0
TbCo ₂	256	>600	Tb 主	500	6.7	4.3
TbCo ₃	506	>600	Tb 主	250	3.4	2.5
TbCo ₅	980	>600	100 K	Co 主	0.5	2.4
TbFe ₂	711	390	Tb 主	Tb 主	4.7	>4.0
Y ₄ Co ₃	13	450	—	—	0.03	0.2
YCo	—	550	—	—	—	0.6
YCo ₂	非磁性	>600	—	—	0	1.6
YCo ₃	301	>600	—	—	0.5	—
YCo ₅	977	>600	—	—	1.4	1.5
YFe	—	非磁性	—	—	—	0
YFe ₂	550	400	—	—	1.4	0.2
YFe ₃	—	>450	—	—	—	0.8
Y ₆ Fe ₂₃	484	>600	—	—	1.6	—
YFe ₅ **	—	>600	—	—	—	1.9

* 4.2°K でもまだ温度依存性が著しい

** bcc Fe 微結晶相が存在

をながめてみよう. この表 1 は希土類(RE)に種々の遷移金属(TM)を添加し非晶質と結晶で磁気モーメント, キュリー温度ならびに補償温度がどの程度変化しているかを示す.

ここで最も興味あることは初めて, Co, Ni との合金系でキュリー温度(T_c)が結晶より非晶質で高くなったことである. また希土類原子の磁気モーメントは, それが内殻深くにあるため殆ど構造不規則性によって影響を受けないのに比べ遷移金属の磁気モーメントはかなりの影響を受けている. このことは 4.2 K の化学組成比当りの非晶質合金の磁気モーメント($\mu_B/\text{F.U.}$)の大きさから RE と TM の磁気モーメントは逆に結合していると考えられる. さらに全非晶質合金系で, RE と TM の平均の磁気モーメントの大きさが等しくなる温度(T_{comp} ; 補償温度)が結晶の場合より低温側にずれていることから TM の磁気モーメントが結晶の場合より大きくなっていると推定される.

一般に, Y-TM 合金を除くと RE-TM の非晶質合金の磁性は, (1) TM 磁気モーメントの大きさは結晶の場合より大きくなり, また RE の磁気モーメントは殆ど変化しない. (2) Co-Co, Ni-Ni 間の交換相互作用は強められ Fe-Fe, (Mn-Mn) 間では弱められ, さらに RE-RE, RE-TM 間の交換相互作用も弱められていると考えれば表 1 の RE-TM の磁性は説明される. RE-Mn での磁気秩序の欠如と Y-TM 合金の特異な磁性はまさに構造不規則性に由来するものであらうと考えられる.

RE のもつ異方性と軌道モーメントは非晶質合金内の交換相互作用に重要な影響を与えないが保磁力(H_c)には相当の効果が表われている. Tb-TM 合金で H_c が 20 kOe 以上にもなり, H_0 -Fe 合金系でも同様な結果が報告されている⁽⁹⁾.

5. お わ り に

非晶質状態になると常磁性が強磁性に変化したりキュリー温度が高まるものがどの程度存在するだろうか. これは非晶質磁性研究者にとって最も魅力ある課題であり, その可能性が Gubanov⁽¹⁰⁾, Kaneyoshi ら⁽¹¹⁾多数の研究者によって論ぜられまた実験も進められている. これに対する 1 つの糸口としては“電荷移動”の考えを拡張したものがある.

AlNi とか AlCo の場合にはエネルギー・バンド計算結果からも 1 原子当り約 0.5 個以上もの電荷が遷移原子に流れているとされる. このように金属間化合物では電荷移動そのものは珍らしくない. しかしある組成比の非晶質希土類-遷移金属合金を作製すると一般にその密度は結晶に比べて低くなる. これは他原子から押し出された価電子に余分な空間を与えることになる. その結果磁性原子に結晶と同程度の電荷は流れ込まず, この空間を満たすことになる. このように非晶質の場合に電荷移動がその結晶と比べて減少することは, 磁性原子のもつ磁気モーメントの大きさならびにその結合の安定性の目安であるキュリー温度の増加をもたらしであらう. 以上の状況は実際, 前述した非晶質 $\text{Gd}_{0.33}\text{Co}_{0.77}$ 合金で見られる. すなわち Co の磁気モーメントは, これに相当する結晶相(Laves 相 GdCo_2)では約 $1.0 \mu_B$ であったのが非晶質内では約 $1.4 \mu_B$ に増加し, キュリー温度も 30% 高くなる.

同様の事情は他の金属合金系でも十分考えられ, 新しい非晶質磁性材料が次々と開発されるものと期待される.

文 献

- (1) W. Felsh : Z. Phys., **219** (1969), 180.
- (2) W. Felsh : Z. f. angew. Phys., **29** (1970), 218.
- (3) T. Masumoto and R. Maddin : Mater. Sci. Eng., **19** (1975), 1.
- (4) T. Mizoguchi, K. Yamauchi and H. Miyajima : *Amorphous Magnetism*, ed. H. O. Hooper and A. M. de Graaf, (1973), p. 325.
- (5) 風間典昭 : 日本物理学会講演, 1975 年秋 11-p, 95 頁.
- (6) K. Yamauchi and T. Mizoguchi : J. Phys. Soc. Japan, **39** (1975), 541.
- (7) N. Kazama, T. Masumoto and H. Watanabe : J. Phys. Soc. Japan, **37** (1974), 1171.
- (8) K. Lee and N. Heiman : AIP Conference Proceedings, **24** (1974), 108.
- (9) A. E. Clark : Appl. Phys. Lett., **23** (1973), 642.
- (10) A. I. Gubanov : Soviet Phys. Solid State, **2** (1960), 468.
- (11) T. Kaneyoshi : J. Phys. C. Solid State Phys., **5** (1972), 3504.
- (12) L. J. Tao, S. Kirkpatrick, R. J. Gambino and J. J. Cuomo : Solid State Communications, **13** (1973), 1491.