日本応用磁気学会誌 21,381-384 (1997)

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 $Ni_{1-x}Mn_x$ 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 $0.19 \le$ $x \le 0.34$ 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: $Ni_{1-x}Mn_x$ (x = 0-0.52), high-field magnetization, cluster glass, rapid-quenched ribbons, atomic ordering, high-field susceptibility

1. はじめに

Ni_{1-x}Mn_x は, Mn 濃度 x=0~0.45 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=0.2~0.3 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 Cu₃Au 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的性質を示すこと^{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にかなりの 不確定性があった.

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) Ni_{1-x}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 µB 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 μB 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グ ラス的状態にあり、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的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 に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 μ_B および 0.5 μ_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) $Ni_{1-x}Mn_x$ 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, Ni₃Mn 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 μ_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 0.1 μ_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 Ni₃Mn 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, クラスターグラス的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 ペアの数がかな 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

日本応用磁気学会誌 Vol. 21, No. 4-2, 1997



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



Fig. 4 High-field susceptibility $\chi_{\rm HF}$ 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



15

Fig. 5 Temperature dependence of field-cooled (FC) and zero-field-cooled (ZFC) magnetization for rapidquenched Ni_{1-x}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 Ni₃Mn 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グラス的状態を詳しく 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、まず零磁場中で冷却した後、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70K以下でほぼ一定値をとり、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グラスにおけ 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30K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 からクラスターグ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 Ni₃Mn 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 Ni_{1-x}Mn_x with x=0.27, 0.29, and 0.34.

較的はっきりした極大を示し,FC 曲線は 100 K 以下でほぼ一 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グ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 Ni_{1-x}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 $Ni_{1-x}Mn_x$. 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).
- H. Tange, T. Tokunaga, and M. Goto: J. Phys. Soc. Jpn., 45, 105 (1978).
- J. S. Kouvel and C. D. Graham, Jr., and J. J. Becker: J. Appl. Phys., 29, 518 (1958).
- 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).
- A. Paciaroni, C. Petrillo, and F. Sacchetti: *Phys. Rev. B*, 52, 3049 (1995) and references therein.
- J. W. Cable, R. M. Nicklow, and Y. Tsunoda: *Phys. Rev. B*, 36, 5311 (1987).
- Y. Nakagawa, K. Noto, A. Hoshi, K. Watanabe, S. Miura, G. Kido, and Y. Muto: *Physica*, B155, 69 (1989).
- G. Kido, S. Kajiwara, Y. Nakagawa, S. Hirosawa, 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