日本応用磁気学会誌 24, 495-498 (2000)

2相ナノ結晶材料の粒間磁気結合と保磁力

Intergranular Magnetic Coupling and Coercivity in Two-Phase Nanocrystalline Materials

鈴木清策

北見工業大学機能材料工学科,北海道北見市公園町165番地(〒090-8507)

K. Suzuki

Department of Materials Science, Kitami Institute of Technology, *165 Koen-cho, Kitami, Hokkaido 090-8507* (1999年11月1日受理、2000年1月25日採録)

Bcc/amorphous two-phase nanocrystalline samples with various volume fractions of the amorphous phase were prepared from a melt-spun precursor amorphous Fe₉₁Zr₇B₂ alloy. The coercivity of the sample at 77 K, well below the Curie temperature of the intergranular amorphous phase $(T_{\rm C}^{\rm am} \approx 370 \text{ K})$, shows a tendency to decrease with increasing the volume fraction of the amorphous phase $(V_{\rm am})$. This suggests that the magnetocrystalline anisotropy energy of the sample is diluted by the volume of the residual amorphous phase when the intergranular coupling is stiff. On the other hand, the coercivity at 450 K, well above $T_{\rm C}^{\rm am}$, increases dramatically with increasing $V_{\rm am}$. This indicates that the intergranular magnetic coupling above $T_{\rm C}^{\rm am}$ depends on the intergranular distance. The stiffness of ferromagnetic coupling in the intergranular region above $T_{\rm C}^{\rm am}$ was estimated to be ~ 10⁻¹⁴ to 10⁻¹³ J/m². The coercivity at $T \sim T_{\rm C}^{\rm am}$ appears to vary as the - 6th power of the spontaneous magnetization of the intergranular amorphous phase when V_{am} is relatively large.

Key words: nanocrystalline material, soft magnetic material, magnetocrystalline anisotropy, exchange stiffness, random anisotropy model

1. はじめに

Fe 基の非晶質合金を結晶化してナノ組織化する手法により、優 れた軟質1,2)および硬質磁気特性3,4)を有する材料が開発されてい る.このナノ結晶磁性材料の技術磁化特性は、結晶粒間の磁気的 相互作用に依存する⁵⁾. Fe-Si-B-Nb-Cu 合金¹⁾に代表されるナノ結 晶軟磁性体では、粒間の強磁性相互作用が結晶粒径よりも遥かに 長範囲におよぶことが磁区観察によって確認されている⁹.この場 合, 個々の結晶粒が持つ結晶磁気異方性エネルギーは、相互作用 がおよぶ範囲全体に伝達され平均化する. この結果, ナノ結晶相 の配向がランダムであれば、結晶磁気異方性エネルギーの振幅が 結晶磁気異方性定数(K1)よりも小さくなる.このため磁壁移動の ポテンシャルが下がり、優れた軟磁気特性が発現する. これに対 して、硬質磁性材料であるナノコンポジット磁石では、相互作用 の範囲が粒径と同程度である⁷. このため, ハード相の結晶磁気異 方性エネルギーの伝達は隣接するソフト相領域に限られ、ハード 相間の結晶磁気異方性エネルギーは平均化しない、この結果、硬 質磁気特性を損なわずに大きな残留磁化が得られる、ナノコンポ ジット磁石の場合でも、粒間の交換相互作用が過度に強くなると ハード相の結晶磁気異方性エネルギーが平均化し、保磁力は低下 する⁸⁾. このように、粒間磁気結合は、結晶粒径と並んでナノ結晶 磁性材料の優れた磁気特性を支配する重要な因子である.

粒間の磁気結合の強さは、粒界の構造と密接な関係がある.ナノ結晶軟磁性材料は、非晶質相の一次結晶化反応を利用して作製されるため、結晶粒界には非晶質相が残存する⁹. 粒界の非晶質相のキュリー点(T_c^{am})は、ナノ結晶相のそれ(T_c^{o})よりも低い.このためナノ結晶粒間の磁気的結合は、 T_c^{am} 以上の温度域で弱められ、保磁力は急激に増大する. α -Fe/非晶質2相型のナノ結晶軟磁性 Fe-M-B(M = Zr, Hf, Nb)合金¹⁰は、 $T_c^{a} \ge T_c^{am}$ の差が大きい特徴を持っている.このためこのナノ結晶合金は、超常磁性や常磁性相を介した強磁性粒子間の磁気的結合などの基礎的研究の対象として適しており、盛んに研究されている¹¹⁾⁻¹⁵.本研究では、Fe₉₁Zr₇B₂合金における保磁力の温度依存性を詳しく調べ、 $T \ll T_c^{am}$, および $T \gg T_c^{am}$ での粒間磁気結合と粒界相の磁気特性や体積分率との関係を明らかにすることを目的としている.

2. 粒間磁気結合とランダム異方性モデル

ナノ結晶材料の軟磁気特性を説明したモデルとして、Herzer に よるランダム異方性モデル⁹が知られる.このモデルは、薄帯形状 のナノ結晶材料に限らず、ナノ結晶薄膜にも適用が試みられてい る.しかし、実際のナノ結晶軟磁性合金のミクロ組織はHerzer の モデルで仮定されている単相ではないため、モデルの適用には 種々の注意が必要である.

Herzer は、ランダムウォークを仮定して K_1 の振幅(< K_1 >)を次の 様に求めた.

$$\langle K \rangle \approx \langle K_1 \rangle = \frac{K_1}{\sqrt{N}} = \frac{K_1 D^{3/2} \langle K_1 \rangle^{3/4}}{A^{3/4}} = \frac{K_1^4 D^6}{A^3}$$
 (1)

ここで、Dは結晶粒径、Nは磁気的に結合している結晶粒の数、A は交換スティフネス定数である. このDの6乗則を実際のナノ結 晶軟磁性合金にあてはめるには主に二つの問題がある. (1)式が成 り立つのは $\langle K \rangle \approx \langle K_1 \rangle$ の条件が満たされる場合であるから、誘導磁 気異方性(K_u)が無視できない試料ではDの6乗則は成立しない. $K_u \gg \langle K_1 \rangle$ の条件下では、

$$\langle K \rangle \approx K_{\rm u} + \frac{1}{2} \frac{\sqrt{K_{\rm u}} K_1^2 D^3}{A^{3/2}},$$
 (2)

となり、保磁力が D の 3 乗に比例することが示されている¹⁰. もう一つの問題点は、粒間の磁気結合におよぼす粒界相の影響

日本応用磁気学会誌 Vol. 24, No. 4-2, 2000

495

である. Herzer は, 多相のナノ結晶材料についてもくK>を次の様に 導いている.

$$\langle K \rangle \approx \left(\sum_{i} \frac{V_i D_i^3 K_i^2}{A^{3/2}} \right)^2.$$
(3)

ここで Vは構成相の体積分率である. α-Fe/非晶質 2 相型の合金 では、非晶質相の結晶磁気異方性は無視できるので、(3)式は、

$$\langle K \rangle \approx (1 - V_{\rm am})^2 \frac{K_1^4 D^6}{A^3},$$
 (4)

となる. (4)式のくんつは、非晶質相によってく K_1 >が希釈される効果 を反映している. しかし、ナノ結晶相と非晶質相に対して同じ交 換スティフネス定数を仮定しているので、粒界相の T_{C}^{an} が低い合 金では問題が残る. そこで著者らは最近、ナノ結晶相と非晶質相 の交換スティフネス定数をそれぞれ A_{an} および A_{an} とし、(4)式を さらに拡張して次の関係を得た¹⁷.

$$\langle K \rangle \approx \frac{1}{\varphi^6} \left(1 - V_{am} \right)^4 K_1^4 D^6 \left[\frac{1}{\sqrt{A_{cr}}} + \frac{\left(1 - V_{am} \right)^{-1/3} - 1}{\sqrt{A_{am}}} \right]^6.$$
 (5)

ここで φ は、磁気的に結合している領域内でのスピンの分布角度 である. Herzer のモデルでは、 $\varphi = 1$ としている. φ の値は粒径 と保磁力の関係から実験的に求めることが可能であり、Fe-M-B 系 合金では、およそ3であることが示されている¹⁸. (5)式は、 V_{am} =0で(1)式と、また $A_{ar} = A_{am}$ の時は(4)式と等しくなる.

3. 実験方法

単ロール液体急冷法により非晶質 $F_{e_{91}Zr_{7}B_{2}}$ 薄帯を作製した. 熱 処理は、薄帯を石英管に真空封入(圧力10³ Pa) し、823 K で 60 s から 1080 ks 間保持して行った. この合金の結晶粒径は、結晶化の 際の昇温速度に依存し、均一微細組織は1 K/s 程度以上の昇温速度 で得られる.本研究では、試料を封入した石英管を、予め所定の 温度に設定した塩浴中に挿入する方法で熱処理を行った. 得られ た昇温速度はおよそ3 K/s であった. 保磁力(H_{o})は、直流 BH ルー プトレーサを用い、He 雰囲気中で 77 ~ 480 K の範囲で測定した. 非晶質相の体積分率(V_{an}) とその平均内部磁場($\langle B_{h} \rangle$)は、メスバウ アー分光により求めた. この際、非晶質相と α -Fe 相の無反躍率は 同一と仮定した. また、Hono らによるナノ結晶 Fe-Zr-B 合金の元 素分析の結果¹⁹を参考にして、 α -Fe 中の Fe 濃度がおよそ 98 at.% であると仮定した. 結晶粒径は、X線回折によって得た(110) 回折 線の半価幅から求めた.

4. 実験結果

Table 1 は、823 K で焼なました F_{eg} , Zr_{P_2} 合金の結晶粒径(D), 非晶質相の体積分率(V_{arr})および室温における保磁力(H_c)を示す. 体積分率は、焼なまし時間とともに減少する傾向を示す.結晶粒 径は、10.8 ksの焼なまし時間までは13 nm 程度とほぼ一定である が、その後増大傾向を示す.保磁力は、結晶粒径に大きな変化が 起こらない短かい焼なまし時間の範囲でも顕著に変化しており、 よく知られる $H_c \propto D^6$ の関係は見られない.

Fig.1 は、液体急冷状態(as-Q.)および 823 K で 60 s 焼なました $Fe_{91}Zr_{7}B_{2}$ 合金の $^{57}Fe メスバウアースペクトルを 80 K から室温の$

Table 1 Mean grain size (*D*), volume fraction of the residual amorphous phase (V_{am}), and coercivity (H_c) of nanocrystalline Fe₉₁Zr₇B₂ samples annealed at 823 K.

Annealing time	D (nm)	V _{am}	$H_{\rm c}$ (A/m)
60 s	12.4 (0.5)	0.53 (0.03)	56
180 s	12.6	0.44	22
0.6 ks	12.9	0.41	16
10.8 ks	12.7	0.38	11
108 ks	15.4	0.35	7.2
1080 ks	16.2	-	9.8

範囲で測定し、その結果を解析して求めた非晶質相の平均内部磁場(S_{B_H})の温度依存性を示している.図中には、得られた $S_{B_H}(T)$ をS=1/2とした分子場近似によって回帰した結果もあわせて示す.分子場近似から見積もられる非晶質相のキュリー温度は、as-Q.状態で230±5K、823Kで焼なました試料では370±10Kである.

Table 1 に示したナノ結晶試料について、保磁力の温度依存性を 調べた. 結果を Fig.2 (a)に示す. Fig.2 (b)は, 低保磁力領域を拡大 して示したものである. また, 図中には, 液体急冷状態(as-Q.)の FeylZryB2 合金の結果もあわせて示した. 温度依存性測定後の試料 の室温における保磁力は、測定前のそれと一致することを確認し ており,測定中の時効の影響は無視できる. as-Q.試料の保磁力は, 試料のキュリー温度である230Kにかけて温度の上昇とともに急 激に減少している.これとは逆に,823 K で60 s 焼なました試料 の保磁力は、測定温度全域に渡って正の温度依存性を示す、また、 この試料の保磁力は非晶質相のキュリー温度(Tcm≈370K)付近で 急激に増大しているのがわかる. 非晶質相の自発磁化が Tcm で完 全に消失すると仮定すれば、粒界部の交換スティフネス定数も $T_{\rm C}^{\rm am}$ でゼロとなり、 α -Fe 粒が単磁区化する.また、 $K_{\rm L}$ は負の温度 依存性を持つので、TcmでHcの極大が現れるはずである.しかし、 H_cは T_c^{am}以上の温度域においても増大し続けている. この結果は、 T>Tcmにおいても粒間に強磁性的な相互作用が働くことを示す. 同様の傾向は,他の熱処理条件で焼鈍した試料でも見られるが, T ≫ Tcm 域でのHcの増大傾向は焼なまし時間が短い場合, すなわち Vmの大きい試料でより顕著である.



Fig. 1 Temperature dependence of the mean hyperfine-field for $Fe_{91}Zr_7B_2$ in a rapidly quenched state and after annealing at 823 K for 60 s.

日本応用磁気学会誌 Vol. 24, No. 4-2, 2000



Fig. 2 Temperature dependence of the coercivity for the samples listed in Table 1.

5. 考察

(5) 式が示唆する様に、2相ナノ結晶材料の保磁力は、 $K_1 \ge D$ が 一定の場合でも粒界相の体積分率と粒界部分の交換スティフネス によって大きく変化する可能性がある.強磁性体の交換スティフ ネス定数(A)は、交換積分、磁化の大きさの自乗、スピン間距離、 配位数およびキュリー温度と関係することが知られている.これ らのうち、磁化の大きさ以外は温度依存性が無視できるから、 A(T)は自発磁化の自乗に比例して変化すると考えられる.ナノ結 晶 FeZr-B 合金の T_c^{am} は室温に近いため、試料間のわずかな T_c^{am} の差が室温の A_{am} を大きく変化させる.このため、室温では、 A_{am} と V_{am} の両方を考慮する必要がある.

これに対し、 $T \ll T_c^{am}$ の条件では、粒界相の自発磁化が十分に 大きいため、 $A_{ar} \sim A_{am}$ となり、 A_{am} の影響は無視できる。逆に、 $T \gg T_c^{am}$ では、粒界相は常磁性であるから、各試料間の実効的な A_{am} に顕著な差は生じないはずである。従って、これら2つの条件下では、主に V_{am} が保磁力を支配する可能性が高い、そこで、Fig.2 にある各試料の保磁力曲線上で、 $T \ll T_c^{am}$ となる 77 K と $T \gg T_c^{am}$ を満たす 450 K での値を V_{am} の関数としてそれぞれ Fig.3 と Fig.4 に再プロットした.Fig.3 中の破線は、(5)式において $A_{ar} = A_{am}$ が成り立つ場合を仮定した回帰曲線である。 H_c (77 K)は、 V_{am} の増加とともに減少する傾向があり、 V_{am} による〈 K_1 〉の希釈効果を示唆している。

Fig. 4 に示す $H_c(450 \text{ K})$ は、 V_{an} の増加とともに急激に増大する. これは、粒間の磁気結合が粒間の距離とともに弱まることを示唆 する. 図中の破線は、 $A_{an} = 10^{-14} \sim 10^{-13} \text{ J/m}^2$ として(5)式を用いて 計算した保磁力である.計算には、 $D = 12.5 \text{ nm}, K_1 = 30 \text{ kJ/m}^3, A_{ar}$ $= 10^{-11} \text{ J/m}^2 を用いた.また、保磁力と結晶磁気異方性との関係は、$ $微粒子モデルを仮定した(<math>H_c = p_c \langle K_1 \rangle / I_s$;自発磁化 $I_s = 1.5 \text{ T}$ 、定数 $p_c = 0.2$). 破線は、 $A_{an} \ll A_{\alpha}$ の時 H_c が V_{an} の増加とともに増大す る傾向を示しており、実験結果と定性的に一致する.また、 A_{an} が



Fig. 3 Coercivity at 77 K as a function of the volume fraction of the residual amorphous phase V_{am} .

小さい程 H_cの増大傾向が顕著となる特徴がある。キュリー点より も高い温度域で本質的な交換相互作用が存在するかどうかについ ては、疑問がのこる。しかし Fig.4 は、粒界相のキュリー点以上の 温度域でも、交換スティフネス定数に換算して 10⁻¹³ J/m²程 度の磁気的結合が残っていることを示唆している。

次に、粒界相のキュリー点近傍での軟磁気特性について考察する. Fig.2 の結果からも分かる様に、2 相ナノ結晶合金の保磁力は 粒界相の交換スティフネスが急激に低下する T_{c}^{an} 近傍で激しく変 化する. T_{c}^{an} 近傍では $A_{an} \ll A_{\alpha}$ となるから、 V_{an} が大きい場合、 交換結合長(強磁性相互作用がおよぶ範囲)を決定するスピンの回 転は専ら粒界領域で起こり、(5) 式の<K>は概ね A_{an} "(n=-3)に比例 するはずである. 逆に(5) 式において V_{an} が小さい場合、 A_{α} 項の寄 与が大きくなるため、たとえ $T \sim T_{c}^{an}$ であっても<K>の急激な増大 は起こらない.

キュリー点付近の自発磁化の温度依存性は一般に,臨界指数 B= 0.36 を用いて,

$$M_{s}(T) = M_{s}^{T=0} \left(1 - \frac{T}{T_{c}} \right)^{\beta} , \qquad (6)$$



Fig. 4 Coercivity at 450 K as a function of the volume fraction of the residual amorphous phase V_{am} . The broken lines represent the calculated coercivity according to Eq. (5) with parameters of D = 12.5 nm, $K_1 = 30$ kJ/m³, and $A_{cr} = 10^{-11}$ J/m².



Fig. 5 Plots of the coercivity H_c relative to the power $1/2n\beta$ ($\beta = 0.36$) for nanocrystalline Fe₉₁Zr₇B₂.

で表されるから、 $A_{am}(T) \propto (T_c^{am} - T)^{2\beta} となる.$ 従って、 $T \sim T_c^{am}$ では、

$$\langle K(T)\rangle \propto \left(T_{\rm C}^{\rm am} - T\right)^{2n\beta},$$
 (7)

が導かれる. Fig.5は、Fig.2のH_c-T曲線のうち、V_{am}が大きい試 料について得た結果を, H. の 1/2n β 乗と温度の関係に再プロット したものである. Vam=0.53の試料については, n=-3の時約370K を臨界点とする典型的な臨界現象が観察される.この臨界点は、 Fig.1 で得た $T_{\rm C}^{\rm am}$ と良く一致している. これは、 $T \sim T_{\rm C}^{\rm am}$ での<K> が粒界相の交換スティフネスの-3乗, すなわち粒界の自発磁化の -6 乗に比例することを示しており、上述の予測と良く一致する. しかし、Vmが0.41とやや小さい試料では、n=-3として求まる臨 界点は600 K を超えている. この試料の正確な Tc m は, 実験精度 の問題から得られていない.しかし、Fig.2の結果を考慮すると、 $T_{\rm C}^{\rm am}$ が500 K 以下であることは明らかである. Fig. 5 には, n = -1とした時のプロットも示されている.この試料の場合n=-1の時, より妥当な臨界点が得られているのが分かる. これは、Vmがやや 小さいため、交換結合長に対するAgの寄与が相対的に大きくなっ た結果と解釈できる.この様に、 $T \sim T_c^{am}$ での<K>は、粒界相の体 積分率が大きいほど温度に対して急峻に変化することが実験と理 論の両面から明らかになった.

6. まとめ

ナノ結晶 $Fe_{g_1}Z_{r_7}B_2$ 合金の保磁力の温度依存性を77Kから450K までの範囲で詳しく調べた.その結果, α -Fe/非晶質2相型のナノ 結晶軟磁性合金の保磁力が、結晶粒径やK₁以外にも非晶質相の体 積分率とその自発磁化に依存することが分かった.得られた主な 結果は以下のとおりである.

(1). $T \ll T_c^{am}$ の条件下では, $A_{am} \sim A_{cr}$ が成り立つので, <Kは V_{am} によって希釈され, H_c は非晶質相の体積分率の増加とともにや や低下する.

(2). *T*~*T*^{am}では*A_{am}* ≪ *A_a*となるため、〈*K*〉は粒界の非晶質相の交換スティフネスに大きく依存する.非晶質相の体積分率が大きい場合、保磁力は粒界相の自発磁化の-6 乗に比例する.

(3). $T \gg T_c^{am}$ では、 H_c は非晶質相の体積分率の増加とともに増大し、粒間の磁気的結合が粒間の距離に依存することを示す。粒界相のキュリー点以上の温度域でも、交換スティフネス定数に換算して $10^{14} \sim 10^{13} J/m^2$ 程度の強磁性的な相互作用が粒界部分に存在していると考えられる。

文献

- Y. Yoshizawa, S. Oguma, and K. Yamauchi: J. Appl. Phys., 64, 6044 (1988).
- K. Suzuki, N. Kataoka, A. Makino, A. Inoue, and T. Masumoto: *Mater. Trans. JIM*, 31, 743 (1990).
- R. Coehoom, D. B. de Mooij, J. P. W. B. Duchateau, and K. H. J. Buschow: *J. de Phys.*, **49**, C8-669 (1988).
- S. Hirosawa, H. Kanekiyo, and M. Uehara: J. Appl. Phys., 73, 6488 (1993).
- 5) G. Herzer: Scripta Metall. Mater., 33, 1741 (1995).
- 6) R. Schafer, A. Hubert, and G. Herzer: J. Appl. Phys., 69, 5325 (1991).
- 7) E. F. Kneller, and R. Hawig: IEEE Trans. Magn., 27, 3588 (1991).
- H. Fukunaga, N. Kitajima, and Y. Kanai: *Mater. Trans. JIM*, 37, 864 (1996).
- 9) K. Hono: Acta Mater., 47, 3127 (1999).
- 10) K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue, and T. Masumoto: J. Appl. Phys., 74, 3316 (1993).
- 11) A. Hernando, I. Navarro, and P. Gorria: Phys. Rev. B, 51, 3281 (1995).
- 12) A. Hernando, and T. Kulik: Phys. Rev. B, 49, 7064 (1994).
- 13) I. Navarro, M. Ortuno, and A. Hernando: *Phys. Rev. B*, 53, 11656 (1996).
- 14) D. Kaptás, T. Kemény, J. Balogh, L. Bujdosó, L. F. Kiss, T. Pusztai, and I. Vincze: J. Phys.: Condens. Matter, 11, L179 (1999)
- 15) T. Kemény, D. Kaptás, J. Balogh, L. F. Kiss, T. Pusztai, and I. Vincze: *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, 2841 (1999).
- 16) K. Suzuki, G. Herzer, and J. M. Cadogan: J. Magn. Magn. Mater., 177-181, 949 (1998).
- 17) K. Suzuki, and J. M. Cadogan: Phys. Rev. B, 58, 2730 (1998).
- 18) K. Suzuki, and J. M. Cadogan: J. Appl. Phys., 85, 4400 (1999).
- 19) K. Hono, Y. Zhang, A. Inoue, and T. Sakurai, *Mater. Trans. JIM*, 36, 909 (1995).