

強磁性非晶質合金の結晶化過程における α-Feの析出量を磁気モーメントの変化量から求める試み: Fe 図 B I Si I O 場合

メタデータ 言語: jpn

出版者: 室蘭工業大学

公開日: 2014-03-04

キーワード (Ja):

キーワード (En):

作成者: 永田, 正一, 藤田, 英司, 戎, 修二, 谷口, 哲

メールアドレス:

所属:

URL http://hdl.handle.net/10258/780



強磁性非晶質合金の結晶化過程における -Feの析 出量を磁気モーメントの変化量から求める試み:

Fe??B??Si?**の場合**

その他(別言語等)	Quantitative Evaluation of the Amount of -Fe			
のタイトル	phase in Successive Heat Treatment for			
	Fe??B??Si?			
著者	永田 正一,藤田 英司,戎 修二,谷口 哲			
雑誌名	室蘭工業大学研究報告. 理工編			
巻	40			
ページ	85-94			
発行年	1990-11-10			
URL	http://hdl.handle.net/10258/780			

強磁性非晶質合金の結晶化過程におけるα-Feの 析出量を磁気モーメントの 変化量から求める試み:Fe₇₈B₁₃Si₉の場合

永田正一・藤田英司・戎 修二・谷口 哲

Quantitative Evaluation of the Amount of α-Fe phase in Successive Heat Treatment for Fe₇₈B₁₃Si₉

Shoichi NAGATA, Eiji FUJITA, Shuji EBISU and Satoshi TANIGUCHI

Abstract

An amorphous metallic alloy $Fe_{78}B_{13}Si_{9}$ has a Curie temperature of 440% (713 K) and a crystallization temperature of about 505% (778 K). When the samples are annealed at well below the crystallization temperature, a stable α -Fe phase appears gradually with a further increase of an annealing time. Electron diffraction and X-ray study can identify the precipitated material in the amorphous matrix, however, it is quite difficult to give an accurate quantitative amount of this material. A new attempt to evaluate a quantitative atomic percentage of the precipitated material after successive heat treatments will be performed. As an example we report the result for a systematic study of an evaluation of the amount of α -Fe phase in the amorphous Fe-B-Si matrix at a 450% annealing. Using the changes of the mean magnetic moment, the quantitative determination of α -Fe can be made. The magnetization of Fe₇₈B₁₃Si₉ has been measured in the temperature range of 4.2 < T < 310 K at a constant magnetic field of 5.4 kOe using a homemade vibrating sample magnetometer. In order to get the value of magnetic moment at 0 K from the relevant extrapolation of the magnetization curve to T=0 K, we present an exact analysis of spin-wave excitations in a presence of an applied magnetic field.

1. 緒 言

固体の非晶質状態は熱力学的に準安定状態にある。この非晶質状態の熱力学的安定性、および物性と構造との関連を明らかにすることは重要課題である。その一つの手段として結晶化がどのように進行するかを詳細に追求し、特に、初期過程を考察することが重要と考えられる。 X-線や電子線回折では、焼鈍により、どのような結晶相が析出するかを検出できる。1)-3)しかしながら、その結晶相の析出量を精度を上げて定量的に測定することは難しい。そこで、我々は X-線による析出物質の確認と共に、極低温での磁化測定から得られる磁気モーメントの値の変化に基づいて析出物質の量を定量的に算出することを考えた。このように、 X-線による析出物質の確認と磁性の両者を対応させて析出量を定量的に求めることが可能と思われる。

本研究では,具体例として非晶質合金 $Fe_{78}B_{13}Si_9$ の低温時効(450℃)による構造の変化に伴い,試料の平均の磁気モーメントがどのように変るかを系統的に調べた。その結果として,各熱処理時間での α -Fe の析出量を実験的に求めることができた。すなわち,低温時効による α -Fe の析出量を磁気モーメントを測定する立場から定量的に算出する一つの試みである。非晶質合金 $Fe_{78}B_{13}Si_9$ は,キュリー点が440℃で結晶化温度が505℃である。450℃で時効すると24時間以内

では、非晶質相の中に α -Fe 結晶相のみが徐々に析出する。 $^{1),4)}図-1$ に結晶化の様子を模式的に示す。

磁化の温度変化を自作の振動試料型磁力計を 用いて、4.2 K から310 K の範囲で測定した。 磁化の温度依存性にスピン波理論を適用し、磁 化の絶対 0 度への外挿値から Fe 原子―個当り の磁気モーメントを求めた。なお、この場合外 部磁場の存在する下でのスピン波理論を厳密に 適用して外挿値を求めた。5),6)実験結果から、 本試料について,次のことが判明した。試料を 450℃でアニールすると、未処理の試料より磁 気モーメントが大きくなることが判った。この 平均の磁気モーメントの増加はα-Fe が析出 し,その量が徐々に増大することを示している。 3,6,9,24時間の時効で、試料全体の Fe 原 子当り, α-Fe の析出量はそれぞれ、15,19、 31,32%であることが実験的に判った。このよ うに、X-線による析出物質の確認と磁性の両 者を対応させて、時効時間の各段階でのα_Fe の析出量を定量的に求めることが可能である。

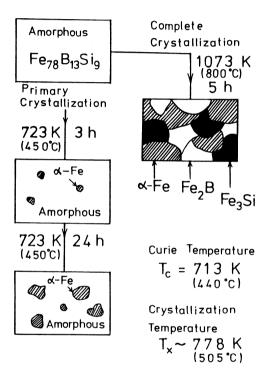


図-1 Schematic diagram of crystallization reactions in Fe₇₈B₁₃Si₉. The Curie temperature is found to be 713 K and the crystallization temperature is about 778 K.

2. 磁場中でのスピン波励起

試料内の Fe 原子一個当りの磁気モーメントを実験的に求めるには、絶対 0 度での磁化の値が判明すれば良い。ここでは、外部磁場の存在する下でのスピン波理論を厳密に適用して、磁化の温度変化を絶対 0 度へ外挿する方法を簡単に述べる。詳細はすでに発表しているので、ここでは省略し結果だけを述べる。7).8)非晶質合金の強磁性体が結晶状態の強磁性体と同じようにスピン波理論が適用でき、実験事実をよく表現できることが解っている。9).10)非晶質合金の場合には、

強磁性非晶質合金の結晶化過程におけるα-Fe の析出量を磁気モーメントの変化量から求める試み : Fe₇₈ B₁₃ Si₉ の場合

交換相互作用の大きさが空間的に異なるので、集団励起をしたとき相隣り合うスピンの向きの間の相対的な角度が、交換相互作用の大きさに応じて空間的に一様ではなくなる。しかし、平均の原子間隔をはるかに越えた長波長のスピン波に対しては、空間のどの部分もスピンはほぼ平行になる。したがって、長波長のスピン波に対しては、原子配列の詳細や周期性等はあまり重要ではなくなり、交換相互作用が存在するかぎりは、スピン波近似で記述されるものと思われる。このスピン波理論によれば、長波長近似として強磁性のスピン波の分散関係は次のように表される。11)

$$\varepsilon_k = Dk^2 + Ek^4. \tag{1}$$

ここで、kは波数でD, Eは定数である。このとき、磁化の温度依存性は次のようになる。

$$\frac{\Delta M(T)}{M(0)} = \frac{M(0) - M(T)}{M(0)} = BT^{3/2} + CT^{5/2}.$$
 (2)

B, C は定数で第 1 項は Bloch の $T^{3/2}$ 則を示し,第 2 項は(1)式において高次の k^4 項が存在することから由来する。

さて、次に磁場の存在する場合を考える。有効磁場 $H_{\rm eff}$ が存在すると、(1)式には次式のごとく分散関係にエネルギーギャップが生ずる。

$$\varepsilon_{k} = g \,\mu_{B} H_{\text{eff}} + Dk^2 + Ek^4,\tag{3}$$

$$H_{\text{eff}} = H_0 - 4 \pi NM(T) + H_{\Lambda}. \tag{4}$$

ここで、 H_0 は外部磁場、N は反磁場係数、 H_Λ は異方性磁場である。次に、 Argyle and Pugh にならい、ギャップ温度 T_a を定義する。 $5^{[1,6]}$ すなわち、

$$T_{\rm g} = \mu_{\rm B} H_{\rm eff} / k_{\rm B}. \tag{5}$$

と定義する。磁場によるエネルギーギャップが存在するので、(2)式は下記のように変更される。

$$\frac{\Delta M(T)}{M(0)} = BZ(3/2, T_g/T) T^{3/2} + CZ(5/2, T_g/T) T^{5/2}.$$
 (6)

ここで、 $Z(3/2,T_g/T)$ 、および $Z(5/2,T_g/T)$ はやや複雑な次式で与えられる。

$$Z(3/2, T_{g}/T) = \frac{1}{\zeta(3/2)} \sum_{n=1}^{\infty} n^{-3/2} \exp[(-n) T_{g}/T], \tag{7}$$

$$Z(5/2, T_{g}/T) = \frac{1}{\zeta(5/2)} \sum_{n=1}^{\infty} n^{-5/2} \exp[(-n)T_{g}/T].$$
 (8)

また、 $\zeta(3/2) = 2.612$ 、 $\zeta(5/2) = 1.341$ は Rieman の ζ 関数である。これらの Z 関数の値は T_g を 0 にすると 1 になる。そこで磁場をゼロにすると、(6)式は(2)式に一致することが解る。

結局,磁場の影響により磁化の温度依存性は単純な Bloch の $T^{3/2}$ 則が修正され,(6)式で示されるように温度と磁場の大きさに依存する因子 $Z(3/2,T_{\rm g}/T)$ が掛けられる。高次の $T^{5/2}$ 項に関しても,同様に $Z(5/2,T_{\rm g}/T)$ が因子として掛けられる。この Z 関数は温度と有効磁場 $H_{\rm eff}$ が与

えられると厳密に計算できる。

結局,われわれは(6)式に基づき,磁化の温度依存性を整理することができ,絶対 0 度への磁化の外挿から,試料内の Fe 原子一個当りの磁気モーメントを求めることが可能となる。

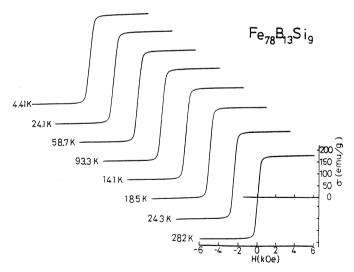
3. 実験方法

試料は非晶質合金 $Fe_{78}B_{13}Si_9$ である。厚さ $30\sim40\,\mu$ m,幅 64_{mm} のリボン状のものから,より均一性の良いと思われる中央部分を切り出した。試料サイズは $7\times8_{mm}^2$ の薄片である。単ロール法による液体急冷法で作製されたもので,日立金属(株)から提供して戴いた。試料の熱処理は約 $1.0\times10^{-4}Pa$ の真空中で行った。

各熱処理段階での X -線の実験は,透過ラウエ法による X - 線写真法および X - 線ディフラクトメーターの両方を用いた。磁化測定は振動試料型磁力計で 4.2K から 310K の温度範囲において行った。 $^{12)-14)}$ 一定温度の下で 5 K おきに磁化曲線を描かせた。また, $H_0=5.4$ kOe の一定磁場中で温度変化させて磁化の測定を行った。磁化の絶対値は,純度99.9%の Ni 試料で較正した。Fe 原子一個当りの磁気モーメントは 2 章で述べた解析に基づき,磁化の温度変化曲線を絶対 0 度へ外挿することから求めた。

4. 実験結果と考察

図ー2はFe₇₈B₁₃Si₉の磁化曲線の温度依存性を示す。 磁場の向きは薄板状試料の面に平行にかけた。一般に,自発磁化の大きさを実験的に基めるには,飽和漸近則に基がある場所法で求める場所法でがある場所を構造である。一方,一定の外種を推てする。一方,一定の外の温度変化化曲線でで磁化ので、温度で磁化曲線を上げることができる。そこで、磁化曲線の上で十分



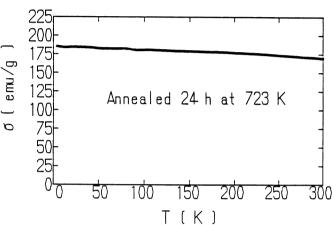
■ Magnetization curves of Fe₇₈B₁₃Si₉ at various temperatures for the as—quenched sample. The hysteresis curves are overlapped and not seen clearly since the scale of magnetic field is too large in this figure.

飽和領域に達している外部磁場 H_0 を考える。すなわち,外部磁場 H_0 がワイスの分子磁場に加

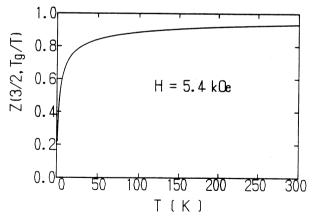
わって自発磁化の値自身が大きくなる(forced ferro) 領域をさす。図-2に示すように、試料の非晶質合金 $Fe_{78}B_{13}Si_9$ は磁化し易く、5 kOe 以上の磁場では十分に飽和領域に達している。 $^{15)}$ そこで、2 章で述べた解析に基づき、磁化の温度変化曲線を絶対 0 度へ外挿することから磁気モーメントを求めることができる。また、(4)式において、 H_{eff} は反磁場の効果および磁気異方性を考慮して取り扱うべきである。試料の形状が厚さ $30\sim40~\mu$ m の薄片で、外部磁場が薄片に平行であ

るので反磁場係数 N は非常に小さい。また,Fe-半金属非晶質合金は,保磁力が0.1 Oe の程度で,いわゆる軟磁性の範ちゅうに属する。しかしながら,飽和領域まで磁化するには保磁力の1000倍にも達するので非晶質合金は,必ずしも理想的に均質等方ではなく磁気異方性, H_A があると思われる。たとえ小さな磁気異方性が存在しても,われわれの用いた外部磁場5.4 kOe と比較すると非常に小さい。16).17) したがって,(4)式において有効磁場 H_0 に等しいと近似して話を進める。

図-3 に、 $H_0=5.4$ kOe の一定の外部磁場下における磁化の温度依存性を示す。これは代表例であり、450 \mathbb{C} (723 K) で24時間のアニールを行った試料の結果である。磁化の温度変化は僅かで、300 Kになっても4.2 Kの値の10 %弱の減少に留まる。つぎに、測定された各温度において $H_{\rm eff}=5.4$ kOe での関数 Z (3/2、 $T_{\rm g}/T$) の値を(7)式に基づき計算機により計算したので、図-4 に結果を示す。この図-4 の結果を利用して、各温度に対し σ (T) 対 Z (3/2, $T_{\rm g}/T$)



 \square —3 The magnetization of Fe₇₈B₁₃Si₉ at a constant magnetic field of H_0 = 5.40 kOe as a function of temperature for the sample annealed 24 hours at 723 K.



The temperature variation of $Z(3/2, T_g/T)$ at the magnetic fields of $H_{eff} = 5.40$ kOe (computer calculation). T_g is defined by eq.(5).

 \times $T^{3/2}$ のグラフを描くと図ー5のようになる。この図ー5は測定温度範囲にわたって直線によ

くのる。すなわち、磁化の低温領域での温度変化は、スピン波励起の理論によってよく記述できる。各熱処理段階での磁化の温度依存性を測定して、図-5のような直線を絶対 0 度へ外挿して、その磁化の値から試料全体の磁気モーメントを求めた。 $^{18)}$

 $Fe_{78}B_{13}Si_9$ は 1 mole が4749.38(g)であり、 1 μ_B が 9.274×10^{-21} (emu) であるので、 1 (g)中のFeの原子数は、次のように求められる。

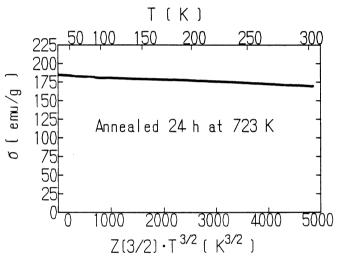
例として,実験で得られた試料 1 (g)の磁気モーメントを174.8(emu/g)とすると,

=
$$[174.8 \times 4749.38] / \{[(6.022 \times 10^{23}) \times 78] \times (9.274 \times 10^{-21})\}$$

 $=1.91 (\mu_{\rm B}/{\rm Fe atom})$. (10)

となる。このようにして、局在 磁気モーメントの立場から、試 料を450 \mathbb{C} (723 K) でアニール したときの時効時間による Fe 原子当りに換算した平均の磁気 モーメントの変化を、図-6 お よび表-1 に示す。

これらの結果より、試料を450℃でアニールすると、末処理の試料より磁気モーメントが大きくなることが読み取れる。非晶質状態で熱処理を施さない試料について、Fe原子一個当りの磁気モーメントは1.91 μ _B



⊠-5 σ (*T*) vs $Z(3/2,T_g/T)T^{3/2}$ at H_{eff} =5.40 kOe for the sample specified in Fig. 3.

である。一方,結晶相の α -Feの磁気モーメントは $2.22\mu_B$ であることがよく判っている。また,X-線の実験結果から,表-1に示す熱処理では,非晶質試料中に α -Fe が析出し,その量が徐々に増大することが判明している。 $^{4)}$ したがって,この熱処理による平均の磁気モーメントの増加は非晶質試料中に α -Fe が析出し,その量が徐々に増大することを示している。 $^{19)}$

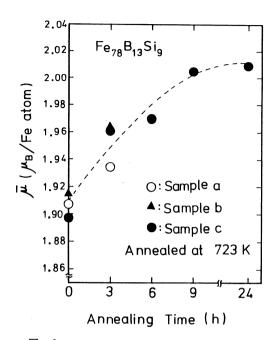
次に、非晶質 Fe-B-Si の matrix の中に析出した α -Fe の量を算出する。ここで、析出した α -Fe を除いた部分は非晶質状態で、依然として未処理の試料と同じ磁気モーメントを持っていると仮定する。 α -Fe が徐々に析出してくると、非晶質 matrix の部分の組成が変化してしまうので、上記の仮定は必ずしも正しくないと思われる。したがって、以下の議論はあくまでこの仮定に基づいた近似的な取り扱いであることに注意されたい。

次の関係式から試料中の Fe 原子当りの α -Fe の析出量、x(at %)、を求めることができる。すなわち、

試料全体の平均の磁気モーメント(実験 値) = {[2.22 \mu_B \times x(%)] + [1.91 \mu_B \times (100 - x(%))]} / 100. (11)

の関係より α -Fe の析出量を求める。表-1に示す各熱処理段階での平均の磁気モーメントの実験値より, α -Fe の析出量を上の関係式を用いて求めた。結果を表-2に示す。このように,X 一線による析出物質の確認と磁性の両者を対応させて,析出量を定量的に求めることが可能である。

以上,(6)式に基づき,磁化の温度依存性の直線を絶対0度へ外挿して試料の磁気モーメントを求めたのであるが,ここで,(6)式における係数Bについて簡単にコメントする。残念ながら,われわれの実験において,係数Bの値は試料依存性が大きく確定的なことは言えない段階である。すなわち,熱処理を施さない



The average magnetic moment μ per Fe-atom as a function of annealing time at 723 K(450 °C). The dashed line indicates a tendency of an increasing of the average magnetic moment.

as-quenched のそれぞれの試料が $1.5 \times 10^{-5} [K^{-3/2}]$ から $1.9 \times 10^{-5} [K^{-3/2}]$ の間の値を示す。また,低温時効した試料は, as-quenched の試料よりもやや小さな B の値を示す傾向があるように思える。本稿では B に関してこれ以上議論をしないことにする。

最後に、熱処理温度を上昇させて、800℃で 5 時間のアニールを行った試料について考えてみる。このように高温にすると非晶質合金 $Fe_{78}B_{13}Si_{9}$ は α -Fe , $Fe_{2}B$, および $Fe_{3}Si$ に完全に分離して結晶化してしまうことが X -線回折の実験から判明している。 $^{1)$ 4 過去にすでに研究されている実験結果によれば, $Fe_{2}B$, $Fe_{3}Si$ の磁気モーメントは,それぞれ, $1.9\mu_{B}$ および $1.67\mu_{B}$ であることが報告されている。 $^{20)$,21 完全結晶化であるから Fe 原子に対する原子数の比は, $Fe_{78}B_{13}Si_{9}$ に対して,

 $\alpha - \text{Fe} : \text{Fe}_2 \text{B} : \text{Fe}_3 \text{Si} = 25 : 26 : 27$ (12)

となる。したがって、実験的に得られる磁気モーメントの値としては次のような値が期待される。すなわち、

試料全体の磁気モーメント(計算値)

=
$$\{(2.22 \,\mu_{\rm B} \times 25) + (1.9 \,\mu_{\rm B} \times 26) + (1.67 \,\mu_{\rm B} \times 27)\} / 78 = 1.92 \,\mu_{\rm B}$$

(13)

表一1 Spontaneous magnetization per gram, σ (0), at T=0 K and mean moment per Fe-atom, $\overline{\mu}$. Experimental results are summarized on an annealing sequence for three batches of samples of Fe₇₈B₁₃Si₉.

Annealing Time (h) at 723 K	Sample a		Sample b		Sample C	
	σ(0) (emu/g)	π (μ _B /Fe-atom)	σ (0) (e mu/g)	π (μ _B /Fe-atom)	σ (0) (emu/g)	μ (μ _B /Fe-atom)
0.0	175	1.91	176	1.91	174	1.90
3.0	177	1.93	180	1.96	180	1.96
6.0					181	1.97
9.0				•	184	2.00
24.0					184	2.01

表-2 Mean values of moment, μ , per Fe-atom (the average of three samples specified in Table 1) and the percentage (%) of the Fe-atom in the α -Fe phase.

The percentage of Fe-atom in α -Fe phase is evaluated by the value of magnetic moment (see text). In primary crystallization process, the stable α -Fe phase, precipitates in the amorphous Fe-B-Si matrix.

Annealing Time (h) at 723 K	Average Value μ (μ _B /Fe-atom)	Percentage(%) of the Fe-atoms of the precipitated α -Fe phase in Fe $_{78}$ B $_{13}$ Si $_9$	
0.0	1.91	0	
3.0	1.95	15 ± 2	
6.0	1.97	19 ± 1	
9.0	2.00	31 ± 1	
24.0	2.01	32 ± 1	

強磁性非晶質合金の結晶化過程におけるα-Fe の析出量を磁気モーメントの変化量から求める試み : Fe₇₈ B₁₃ Si₉ の場合

実験値は、 $1.92\,\mu_B$ であることが予想される。実際に測定された値は $1.95\,\mu_B$ である。残念ながら、 Fe_2B の磁気モーメントの値が $1.9\,\mu_B$ と有効数字 2 桁でしか与えられていないために、これ以上比較はできないが、われわれの実験精度の範囲では十分の一致が得られたものと判断している。 $^{20)}$

5. 結 言

非晶質合金 $Fe_{78}B_{13}Si_9$ において,低温での焼鈍による (450°) 初期の段階では,時効時間の増加に伴って α -Fe が析出し,その量が増加する。 X 一線の実験では α -Fe の増加による強度の変化は分かるが,その絶対値を精確に求めることは難しい。各熱処理段階での試料の磁気モーメントの変化を測定して,磁気的立場から α -Fe の析出量を算出した。熱処理を行わない試料は Fe 原子当り1.91 μ_B の磁気モーメントをもつが, 450° 24時間のアニールで2.10 μ_B に増加する。これは,試料中の Fe 原子の32%が α -Fe として析出していることに対応する。このように,X 一線による析出物質の確認と磁性の両者の実験事実を対応させて析出量を定量的に求めることができる。

謝辞

実験に用いた試料を提供してくださった日立金属㈱に感謝する。X - 線の実験をしてくださった吉川信様,また,低温実験に関する助力に対し,横山将昭様,岡藤克己様に感謝する。

[汝 献]

- [1] 增本健, 井上明久, 木村久道:金属学会誌, 41,730(1977).
- [2] M. Takahashi, M. Koshimura and T. Abuzuka: Jpn. J. Appl. Phy. 20,1821(1981).
- [3] U. Herold and U. Koster: Rapidly Quenched Metals III, Vol. 1, p. 281(Ed. by B. Cantor, The Metals Society, London, 1978).
- [4] M. Yoshikawa : 未発表.
- [5] B. E. Argyle, S. H. Charap and E. W. Pugh: Phys. Rev. 132,2051(1963).
- [6] B. W. Pugh and B. E. Argyle: J. Appl. Phys. Suppl. 33, 1178(1962).
- [7] S. Nagata, M. Miyazaki, E. Fujita, S. Ebisu, H. Yamamura and S. Taniguchi :室工大研報 38, 37(1988).
- [8] S. Nagata, S. Ebisu and S. Taniguchi: Physica (Utrecht) B150, 423(1988).
- [9] For an example, see S. N. Kaul: Phys. Rev. B27, 5761(1983).
- [10] I. Nakai, O. Yamada, M. Mimura, S. Ishio, and M. Takahashi: J. Phys. Soc. Jpn. 56, 4056(1987).
- [11] F. Keffer: Handbuch der physik, Vol. 18/2, p.1 (Springer-Verlag, Ed. by H. P. J. Wijn, New-York, 1966).
- [12] 永田正一, 宮崎雅年, 藤田英司, 谷口哲:低温工学 21,295(1986).
- [13] S. Nagata, E. Fujita, S. Ebisu and S. Taniguchi: Jpn. J. Appl. Phys., 26, 92(1987).
- [14] 永田正一, 谷口哲:固体物理 21,877(1986).
- [15] S. Chikazumi: Physics of Magnetism, p274 (Robert E. Krieger Pub., Huntington, New York, 1978).

永 田 正 一·藤 田 英 司·戎 修 二·谷 口 哲

- [16] 高橋実,宮崎照宣,小野文久,高倉敬一:金属学会誌,40,1192(1976).
- [17] 増本健:アモルファス金属の基礎 オーム社(1982) p.111.
- [18] S. Nagata, S. Ebisu, E. Fujita, M. Miyazaki, and S. Taniguchi : Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 26–3, 825(1987).
- [19] 谷口哲:金属学会誌, 19,420(1980).
- [20] 渡辺浩, 篠原 猛:金属学会誌, 7,433(1968).
- [21] T. Shinjo, Y. Nakamura and N. Shikazono : J. Phys. Soc. Jpn. 18, 797(1963).