

博士論文

Cu₇₅-Ni₂₀-Fe₅合金に形成されるナノ析出粒子の
組織発展と磁気特性に関する研究

(英) Study on the microstructural evolution and magnetic
properties of nano-scale precipitates embedded in a
Cu₇₅-Ni₂₀-Fe₅ alloy

横浜国立大学大学院
工学府

金 俊燮

Junseop Kim

2016年 3月

博士論文

Cu₇₅-Ni₂₀-Fe₅合金に形成されるナノ析出粒子の
組織発展と磁気特性に関する研究

(英) Study on the microstructural evolution and magnetic
properties of nano-scale precipitates embedded in a
Cu₇₅-Ni₂₀-Fe₅ alloy

指導教官 竹田真帆人 准教授

2016年 3月

横浜国立大学大学院工学府

金 俊燮

目次

第1章 序論

1.1	はじめに	3
1.2	ナノグラニューラー磁性体	4
1.2.1	ナノグラニューラー磁性体における GMR	4
1.2.2	ナノグラニューラー磁性体における TMR	5
1.3	時効析出について	6
1.4	磁性について	7
1.4.1	磁性体の種類	7
1.4.2	磁性体の磁化曲線	10
1.4.3	キュリー温度	11
1.4.4	磁区構造について	11
1.5	ナノグラニューラー合金での超常特性	14
1.5.1	静的振舞い	14
1.5.2	動的振舞い	15
1.6	スピングラスとスーパースピングラス	16
1.6.1	スピングラス	16
1.6.2	スーパースピングラス	16
1.7	磁氣的相互作用	17
1.7.1	交換相互作用	17
1.7.2	RKKY 相互作用	18
1.7.3	双極子相互作用	19
1.8	Stoner-Wohlfarth モデル	20
1.9	Cu-Ni-Fe 合金における過去の研究結果	21
1.9.1	微細組織に関する過去の研究	21

1.9.2 磁気特性と GMR	22
1.10 研究目的	24
1.11 参考文献	24

第2章 研究手法

2.1 試料作製と測定方法	30
2.1.1 単結晶試料の作製	30
2.1.2 単結晶試料の作製	31
2.1.3 熱処理条件	32
2.1.4 試料の作製と測定条件	33
2.2 透過型電子顕微鏡(TEM)について	34
2.2.1 透過型電子顕微鏡の構造と機能	35
2.2.2 TEMの画像と機能	42
2.2.3 高分解能透過型電子顕微鏡観察 (HRTEM)	45
2.2.4 エネルギー分散型X-線分光法 (EDS)	47
2.3 磁気特性の測定	48
2.3.1 SQUID測定原理	48
2.3.2 熱磁気天秤測定	50
2.3.3 光電子顕微鏡(PEEM)観察	52
2.4 計算手法	55
2.4.1 マイクロ磁気シミュレーション	55
2.4.2 AkaiKKR計算による電子バンド構造の計算	56
2.5 参考文献	58

第3章 時効条件が析出粒子の形態に及ぼす影響

3.1	研究目的	61
3.2	実験方法	61
3.3	実験結果	62
3.3.1	溶体化处理直後の微細組織	62
3.3.2	873K 等温時効における組織の時間的发展	63
3.3.3	973K 等温時効における組織の時間的发展	64
3.3.4	1023K 等温時効における組織の時間的发展	69
3.3.5	1073K 等温時効における組織の時間的发展	73
3.4	考察	73
3.4.1	析出粒子の生成と成長に関する検討	73
3.4.2	時効条件の違いによる析出粒子の粒子径と形態变化	75
3.5	小 括	80
3.6	参考文献	80

第4章 時効条件が析出粒子及び母相の内部組成に及ぼす影響

4.1	研究目的	82
4.2	実験方法	82
4.3	実験結果	83
4.3.1	析出粒子と母相の組成分布	83
4.3.2	析出過程における相の組成变化	91
4.3.3	析出粒子及び母相の格子定数の变化	95
4.4	考 察	99
4.4.1	析出相と母相の合金組成と時効条件の関係	99
4.4.2	析出相と母相の格子間隔	100
4.5	小 括	102

4.6 参考文献	103
----------	-----

第5章 析出粒子及び母相の電子構造と磁性、磁区構造の関係

5.1 研究目的	105
5.2 実験方法	106
5.2.1 電子バンド構造計算	106
5.2.2 マイクロ磁気シミュレーション	106
5.2.3 磁区構造直接観察	107
5.3 実験結果	107
5.3.1 Akai KKR 計算結果	107
5.3.2 OOMMF マイクロ磁気シミュレーション結果	115
5.3.3 $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ 合金に形成されたナノ粒子の磁区構造観察	123
5.4 考察	126
5.4.1 析出粒子と母相の磁性	126
5.4.2 ナノ磁性粒子の磁区構造の変化	128
5.5 小括	129
5.6 参考文献	130

第6章 $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ 合金の磁気特性に対する時効条件の影響

6.1 研究目的	132
6.2 実験方法	132
6.3 実験結果	133
6.3.1 SQUID M-H(磁化-磁場)測定	133
6.3.2 SQUID M-T(磁化-温度)測定	142

6.3.3	SQUID 交流磁化測定	150
6.4	考 察	155
6.4.1	ナノグラニューラー磁性体の M-H 磁化特性	155
6.4.2	ナノグラニューラー磁性体の M-T 磁化特性	156
6.4.3	ナノグラニューラー磁性体の交流磁化率	158
6.5	小 括	162
6.6	参考文献	162

第 7 章 $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ の析出過程及び磁気変態点に関する熱磁気天秤による検討

7.1	研究目的	165
7.2	実験方法	165
7.3	実験結果	166
7.3.1	熱磁気天秤による純金属試料の測定	166
7.3.2	時効条件による M-T 磁化曲線	169
7.4	考察	179
7.4.1	ホプキンソン (Hopkinson) ピークの形 成	179
7.4.2	時効条件による磁化特性	180
7.4.3	時効条件によるキュリー温度の変化	182
7.5	小 括	184
7.6	参考文献	185

第 8 章	総 括	186
-------	-----	-----

第1章

序論

目次

1.1	はじめに	3
1.2	ナノグラニューラー磁性体	4
1.2.1	ナノグラニューラー磁性体におけるGMR	4
1.2.2	ナノグラニューラー磁性体におけるTMR	5
1.3	時効析出について	6
1.4	磁性について	7
1.4.1	磁性体の種類	7
1.4.2	磁性体の磁化曲線	10
1.4.3	キュリー温度	11
1.4.4	磁区構造について	11
1.5	ナノグラニューラー合金での超常特性	14
1.5.1	静的振舞い	14
1.5.2	動的振舞い	15
1.6	スピングラスとスーパースピングラス	16
1.6.1	スピングラス	16
1.6.2	スーパースピングラス	16
1.7	磁氣的相互作用	17
1.7.1	交換相互作用	17
1.7.2	RKKY相互作用	18
1.7.3	双極子相互作用	19
1.8	Stoner-Wohlfarth モデル	20
1.9	Cu-Ni-Fe合金における過去の研究結果	21
1.9.1	微細組織に関する過去の研究	21
1.9.2	磁気特性とGMR	22
1.10	研究目的	24
1.11	参考文献	24

1.1 はじめに

磁性材料は、多くの産業機器や自動車、鉄道、航空機、電子部品など幅広く使われている社会基盤材料の一つである。また、磁性材料の特性向上、デバイスへの適用で大きな省エネルギー効果が期待されることからエネルギー関連材料としても位置づけられる。近年、情報通信社会の急速な発展に伴って、大容量データを保存するサーバーとして磁気記録装置の高密度化、小型化への要求が高まっている。それらの要求に応えるためには磁気記録媒体の高密度化、記録再生ヘッドの高感度化が必要であり、材料学的には新たな磁性材料の開発、ナノスケールレベルの構造・組成の制御に関する研究が必要である。

最近、磁性材料として注目されている物質の一つとして、微細な強磁性粒子が非磁性母相中に三次元的に分散するナノグラニューラー磁性体がある。ナノグラニューラー磁性体はスピングラス、超常磁性、巨大磁気抵抗(GMR)効果、トンネル磁気抵抗(TMR)効果など、興味深い磁気物性を示すため、さまざまな観点からの研究が行われてきた。近年ナノグラニューラー磁性体の磁気特性を積極的に活用する試みも多く、スピントロニクスと呼ばれる研究分野も形成されて基礎分野のみならず応用分野でも活発な研究・開発の活動が繰り広げられている。これまでに行われた研究において、材料の強磁性粒子のサイズやサイズ分布、組成、結晶構造などの組織学的因子と磁気特性の間には密接な関係があると報告されている。素子の小型化が進み、原子レベルの制御が必要になって、微細構造と磁気特性の関係に関する研究は一層重要な課題として認識されている。しかし、ナノグラニューラー磁性体は一般に非平衡性の高い複雑な組織を持つため、微細構造と磁気特性の関係についてはまだ解明されていない部分が多い。

本学位論文では、析出現象を用いてナノグラニューラー磁性体を作製し、ナノグラニューラー磁性体の組織と磁気特性の関係を系統的に追跡することを試みた。具体的には $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ 合金を用い、時効処理条件の違いにより変化する析出粒子の構造や形状、組成、サイズ、サイズ分布などの組織学的特徴と磁区構造、電子エネルギーバンド構造、キュリー温度など磁気的な特性の変化を調べ、ナノグラニューラー磁性体における微細構造と磁気特性の関係を明らかにする。

1.2 ナノグラニューラー磁性体

グラニューラーとは「粒状の」という意味を表し、ナノグラニューラーとは、ナノメートルスケールの粒子が別の材料の母相に分散した材料を指す。このようなナノグラニューラー磁性材料にとって重要なのは、強磁性体金属・合金相と非磁性の金属または絶縁体の組み合わせからなることである。大きな巨大磁気抵抗 (Giant Magnetoresistance, GMR) 効果を期待するナノグラニューラー強磁性体としては、たとえば、Fe、Ni、Co、Fe-Coの強磁性元素あるいはその合金相、母相は非磁性金属としてはCu、Ag、絶縁体としては SiO₂、MgO等の酸化物やMgF₂等のフッ化物があげられる。グラニューラー磁性体はスピングラス、超常磁性、巨大磁気抵抗 (GMR) 効果、トンネル磁気抵抗 (TMR) 効果など興味深い磁気特性を持ち、これらの磁気物性を利用するデバイスの性能向上、新たなデバイスの開発のための研究が活発に行われている。次の節に代表的なGMR、TMRについて説明する。

1.2.1 ナノグラニューラー磁性体における巨大磁気抵抗 (GMR) 効果

人工多層構造で最初に発見された巨大磁気抵抗 (GMR) 効果は、強磁性微粒子が非磁性金属母相中に分散しているナノグラニューラー磁性体においても観測され、1992年に報告された⁽¹⁾⁻⁽¹⁰⁾。目下、ナノグラニューラー磁性体は、薄膜、溶融紡糸、粉末、バルク等いろいろな形状の試料が研究に用いられている。ナノグラニューラー磁性体の場合は、外部磁場零のとき、微粒子の磁化が無秩序な方向を向いているが、外部磁場の印加により微粒子の磁化方向が揃い、電気抵抗が減少する。ナノグラニューラー形状の材料で、大きなGMRが見られる物質の組み合わせは多層薄膜とほぼ同じである。従って、ナノグラニューラー系におけるGMRも多層薄膜と同様に界面乱れによるスピン依存抵抗と接合界面でのバンドの整合・非整合性による抵抗で生じていると考えられている。なお強磁性粒子のサイズ分布が広い場合は、強磁場まで電気抵抗が下がり続ける。サイズ分布が広いと孤立した強磁性原子も多く存在する。これらの磁気モーメントは温度により揺らいでいる。この揺らぎが磁場で抑えられてくるために、電気抵抗が減少すると考えられる。

一般的に磁気抵抗 (MR) 比は外部磁場を印加したときの抵抗率を ρ_H 零磁場のときの抵抗率を ρ_0 として次の式が与えられる。

$$\text{MR} \equiv \frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\rho_H - \rho_0}{\rho_0} \quad (1-1)$$

また、磁気抵抗曲線と磁気特性の関係は

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = 1 - \left(\frac{M}{M_s}\right)^2 \quad (1-2)$$

によく一致することが知られている⁽¹⁰⁾。

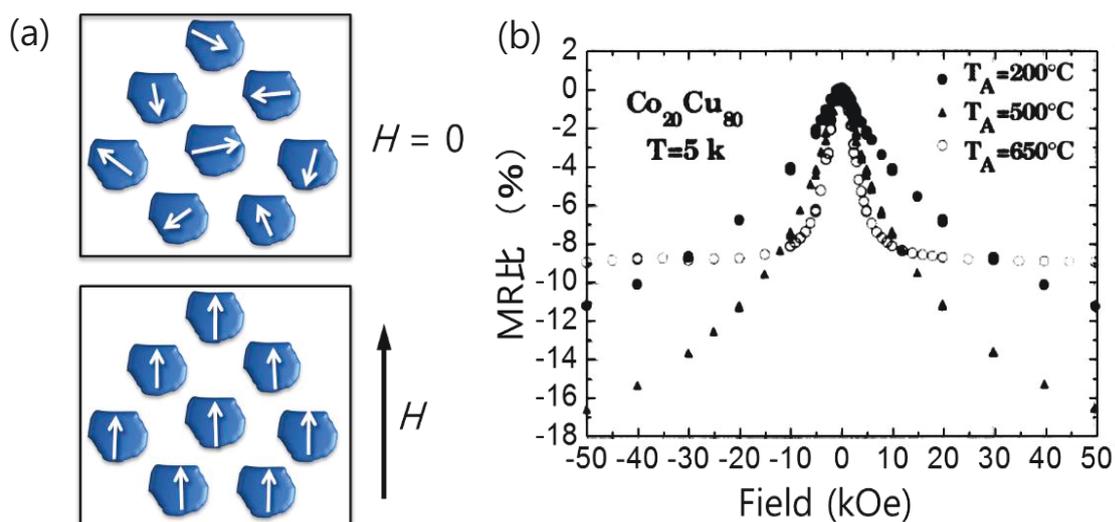


Fig. 1-1 (a) Schematic illustration of magnetization in a granular system under zero field and external magnetic field
 (b) GMR ratio vs. applied field in a Cu-Co granular system ⁽³⁾.

1.2.2 ナノグラニューラー磁性体におけるトンネル磁気抵抗 (TMR) 効果

トンネル接合において大きな磁気抵抗 (TMR) 効果の発現が発見されるのとはほぼ同時に、ナノグラニューラー磁性体においてトンネルTMRが報告された ⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁴⁾。ナノグラニューラー系でのTMR効果は、それぞれの強磁性微粒子が絶縁体で隔てられているため、TMR効果は強磁性微粒子間で電子トンネリングが発生する時に生じる。ナノグラニューラー系でのTMR効果の模式図をFig 1-2に示した。ナノグラニューラー系で外部磁場が負荷されておらず微粒子の磁化方向が無秩序な場合の磁性粒子間の電子トンネリングを考える。グラニューラー系では外部磁場を加えていない時には粒子の磁化はランダム状態であるが、磁場を印加することによって磁化が平行になる。人工積層薄膜と異なり、超常磁性状態の磁性粒子では、抵抗変化を飽和させるために数kOe以上の強い印加磁場が必要である。

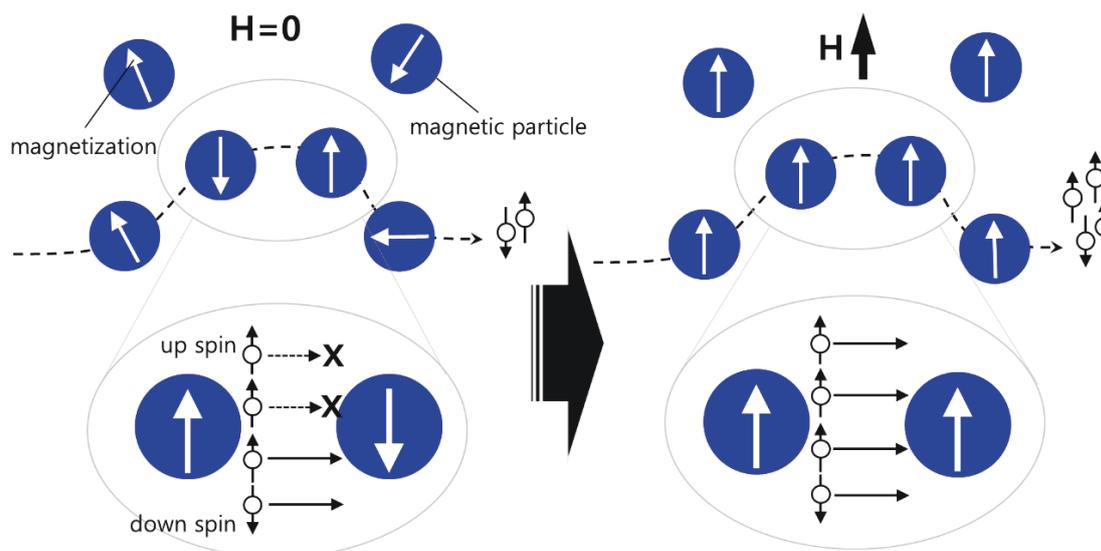


Fig. 1-2 Schematic illustration of the TMR effect in a granular system⁽¹³⁾

1.3 合金の時効析出

金属合金材料の組織制御は、素材に強度等の付加的な特性向上をもたらすために古くから利用されてきた手法である。近年、金属材料にナノスケールでヘテロ構造を組み込むことにより、従来のバルク状金属では得られなかったような優れた磁気特性や力学特性が得られることが見いだされ、ナノ組織制御が次世代の先端金属材料の新たな開発手法として注目されている。金属のナノスケールヘテロ構造の一つの作製手法として析出が挙げられる。析出現象は、母相中に過飽和に固溶した溶質原子が時効処理(加熱処理)により母相から分離する現象である。Fig 1-3は、組成 C_0 での析出合金の仮想的状態図である。通常、析出は異なる2種の熱処理によって行われる事が多い。一つは、溶質原子が完全に単相の固溶体になるようにする溶体化処理である。Fig1-3で組成 C_0 の合金を考える。合金を α 相のみ存在する温度(T_0)で β 相が完全に溶解されるまで維持する。その後、急冷させ、 β 相の形成を妨げる。これにより、常温(T_1)で過飽和された非平衡 α 相が T_1 で存在する。もう一つの熱処理は、析出のための時効熱処理である。過飽和 α 相を待つ試料を拡散速度がある程度高く、 α 相と β 相が共存する温度(T_2)で熱処理をすると組成 C_β の β 相が細かく分散された形で形成される。これ析出と呼ぶ。析出過程では、母相に原子単位で固溶する溶質原子が時効温度、時効時間などに応じた速度で生成と成長し、条件を変えることによって粒子の大きさ、サイズ分布、形状、結晶構造などが変化する場合がある。これを積極的に利用することで微細なヘテロ構造の合金組織が得られる。従って微細組織と材料の物理的特性の関係を系統的に研究するために有効な手法である。本研究では、 $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_5$ 合金における微細組織と磁気特性の関係を調べるために析出現象を用いた。時効条件を変化させて、ナノメートルレベルのいろいろな

大きさ、形状、分布の粒子を持つ試料を作製し、作製試料の磁気特性の変化について研究を行った。

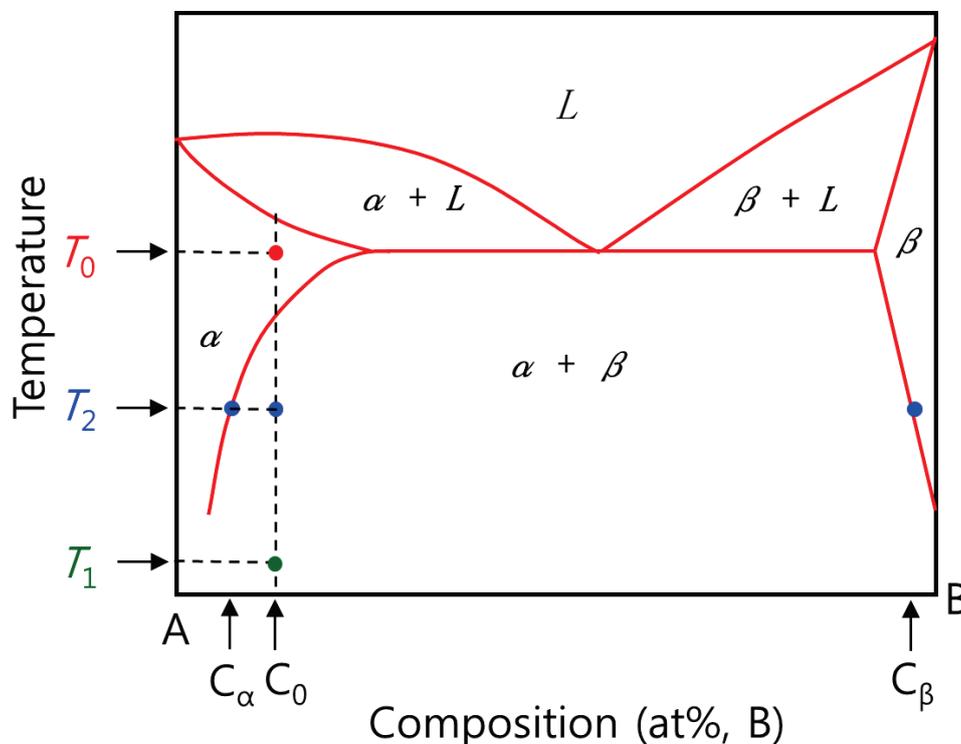


Fig. 1-3 hypothetical phase diagram of a precipitation alloy with the composition C_0 .

1.4 磁性

本研究では、ナノグラニューラー磁性体における微細組織と磁気特性の関係について検討する。研究の前提となる基本概念を確認しておくため、この節で一般的な磁性について説明する。

1.4.1 磁性体の種類

物質の磁性の起源は、原子を構成する電子にある。電子は原子核の周りを軌道運動していると同時に自転している。電子は電荷を持つので、コイルに電流が流れると右手の法則に従って磁場が発生するのと同じように、電子の軌道運動により磁気モーメントが生じる。また電子の自転（スピン）によっても磁気モーメントが生じ、これをスピン磁気モーメントと呼

ぶ。このような単一の電子の軌道運動から発生する磁気モーメントをボーア磁子と呼ぶ。つまりボーア磁子は電子一個から生ずる磁気モーメントの最小単位となる。原子核の周りには多くの電子が様々な軌道で運動しているが、パウリの禁制率によって各軌道には上向きスピンのみと下向きスピンのみしか入れないので、大部分の電子のスピンは打ち消しあって磁気モーメントに寄与しない。一方、電子の軌道運動による磁気モーメントも幾つかの軌道からの磁気モーメントによって打ち消されて、磁気モーメントに寄与しない。しかし3d軌道が閉殻となっていない遷移金属や4f軌道が閉殻となっていない希土類元素の場合、電子のスピンのみにより磁気モーメントが生ずる。フントの法則によると、最外殻の電子は構成スピンの最大になるように配列する。つまり遷移金属のd軌道の原子が1から5まで増えると上向きスピンの数が1から5まで増加し、それ以降、電子が増えるとスピンの数が打ち消しあって全体の差し引きのスピンの量はd電子が5のときに5ボーア磁子を持ち、最大となる。実際の金属の原子一個あたりの飽和磁化は5ボーア磁子の半分程度にしかならない。これは結晶ではd電子が自由電子として多くの原子に共有されてバンド構造を取るためである。d軌道やf軌道が閉殻となっていない原子は磁気モーメントを持つが、それらが結晶中でどのように配列しているかによって物質の磁性が大きく変化する。磁性体として重要な磁性を原子磁石の配列というミクロな見方で分けると下のようになる。

(A) フェロ磁性

スピンのFig. 1-4(a)のように平行に配列し、強い自発磁化を形成するものを指す。強磁性金属合金の大部分はフェロ磁性である。

(B) フェリ磁性

スピンのFig. 1-4(b)のように反平行に配列しているが、+向きのスピンの方が-向きのスピンよりも、数または大きさについて優越しているため、差し引き自発磁化を生ずるものを指す。

(C) 弱フェロ磁性 (寄生強磁性)

スピンのFig. 1-4(c)のように反平行に並んだ同様なスピンの方向がやや傾いており、傾いた方向にわずかな自発磁化を生ずるものを指す。

(D) アンチフェロ磁性

Fig. 1-4(d)のように、2群に分かれたスピンのお互いに反平行に配列しており、全体として打ち消して自発磁化を生じないものを指す。

(E)らせん磁性

Fig. 1-4(e)のように、一つの原子内面で強磁性的に配列したスピンの、原子面が変わるごとに少しずつ向きを変えているような構造をもつものを指す。

(F)ランジュバン常磁性

Fig. 1-7のように、スピン間に相互作用がなく、スピンの自由熱振動するもので、磁化率は絶対温度に逆比例する（キュリーの法則）ものを指す。

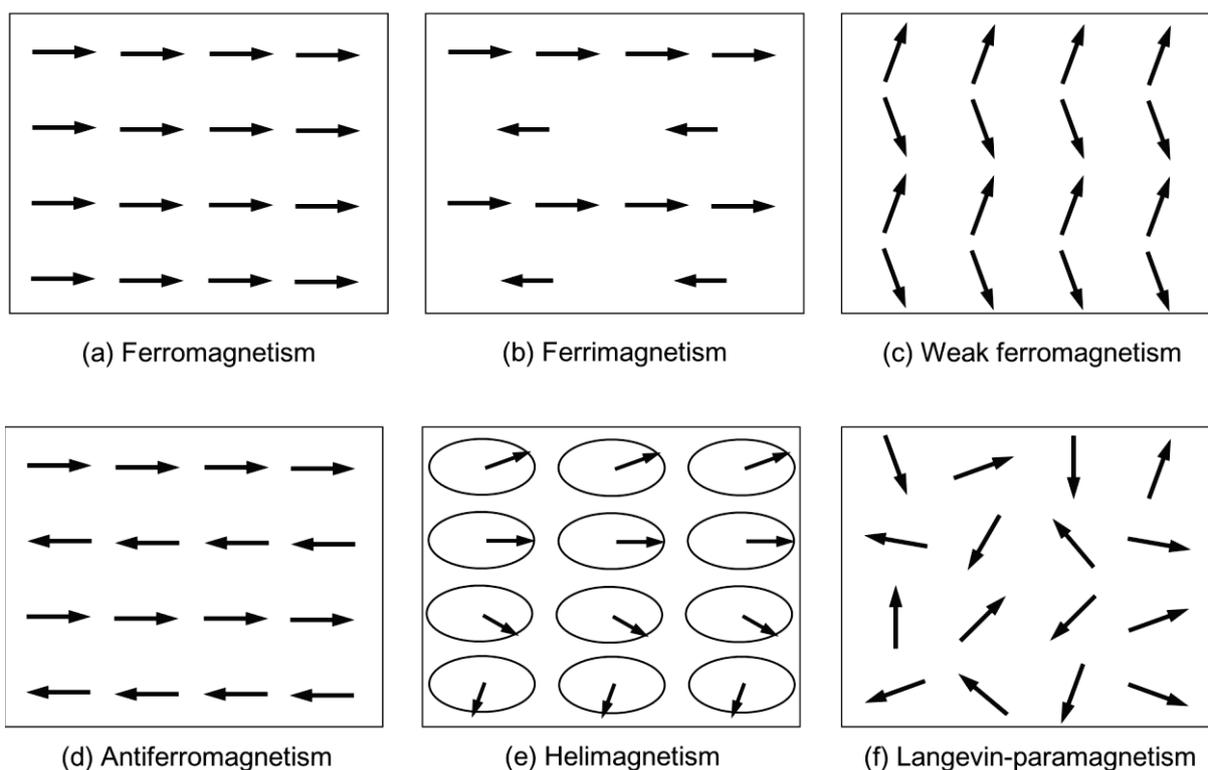


Fig. 1-4 Types of Magnetism.

1.4.2 磁性体の磁化曲線

すべての物質は磁気と相互作用するが、この相互作用には、磁極に関して引力的なもの（強磁性と常磁性）と反発的なもの（反磁性）がある。磁場（ H ）が印加されると、試料中に磁化（ M ）が生じる。強磁性材料では、印加磁場を強めて磁化してからその磁場を減少させ、反対方向に増大させると、この時の磁化変化は、最初に磁場を増大させて行ったときに生じた磁化の変化曲線をそのままの形で逆には辿らない。この不可逆性は、磁気ヒステリシス（磁気履歴）現象と呼ばれている⁽¹⁵⁾。典型的なヒステリシスループが現れるのは、プラス方向とマイナス方向にかける磁場の関数として材料の磁化を測定する時である。

Fig.1-4 磁気ヒステリシス曲線の模式図を示す。磁性体は磁界の中に置かれると磁化される。磁場を強くして行くとどこまでも磁化されるわけではなく、ある一定値で飽和する。この値を飽和磁化（ M_s ）と呼ぶ。飽和状態から、逆に磁場を弱くして磁場が0になっても残留磁化（ M_r ）と呼ばれる磁化が残る。また、逆方向の磁場のある値のところで磁化が0になる。この時の磁場の大きさを保磁力（ H_c ）と呼ぶ。このように磁性体の磁化は、磁場を増加する時と減少する時とでは別のルートを通り、特徴的なループを描く曲線になる。この、磁場を逆方向も含めて交互に印加した時の磁化曲線を磁気ヒステリシス曲線と呼ぶ。このように与えられた物質のヒステリシス曲線から、その物質の飽和磁化、保磁力、残留磁化の情報を得ることができる。

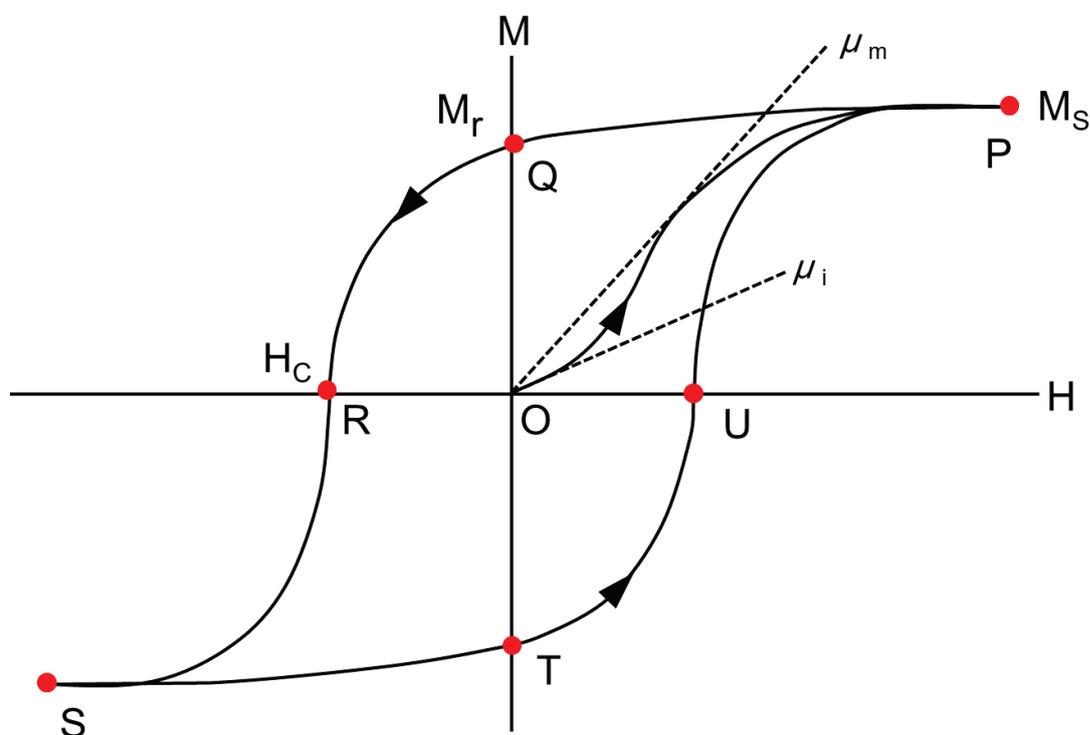


Fig.1-5 Hysteresis curve in magnetism

1.4.3 キュリー温度

温度は、磁性材料の磁気特性に影響を与える。温度を上げると試料中の原子の熱振動が増大して原子磁気モーメントはその方向を容易に変更する。従って、温度が増加するにつれて原子の熱運動が激しくなり、整列されている磁気モーメントの方向を無秩序化する傾向が現れる。強磁性体、反強磁性体、フェリ磁性体において、原子の熱運動は、隣接した原子の磁気モーメント間に作用する結合力を弱める作用をする。これらの効果は、外部磁界の存在とは無関係に磁気モーメントの整列を混乱させて、結果的に強磁性体とフェリ磁性体で飽和磁化の値を減少させる。したがって、飽和磁化は熱的振動が最小となる 0K で最大の値を示す。温度が増加するにつれて、飽和磁化は徐々に減少している途中、キュリー温度 (Curie temperature, T_c) で急激に減少し、0 になる。キュリー温度以上で強磁性体とフェリ磁性体は常磁性を示す。そしてキュリー温度は材料によって異なり、本研究に使用した Fe と Ni のキュリー温度はそれぞれ 1044K と 627K を示す⁽¹⁶⁾。磁性材料をデバイスへ実用化する場合、駆動中の熱は不可欠に発生して熱によって磁気特性が変わる、また熱アシスト記録技術のように積極的に加熱を利用する方法も検討されているので材料の熱磁気特性を調べるのは磁性体研究に重要な課題の一つである。

1.4.4 磁区構造

バルク強磁性体の内部は、磁気モーメントが揃ったいくつかの区域に分かれていることが多い。この区域を磁区 (magnetic domain) という。もし、磁区が無く、全ての磁気モーメントが完全に同一方向を向いていると表面に磁極が発生し、その磁極に伴う反磁界が磁化を不安定にするからである。磁区ができる理由は、材料がもつ磁気エネルギーを下げるためである。あるいは、異方性エネルギーの分だけ強磁性体のエネルギーが高くなり、不安定になると考えても良い。磁極の発生に伴って生じるエネルギーを静磁エネルギー (electrostatic energy) という。

Fig 1-6の (a)、(b)、(c) のようにいくつかの磁区に分割していくと、静磁エネルギーは減少する。しかし、小さな磁区に分割してもエネルギーはこれに従って下がらない。なぜなら、磁区の境界では Fig 1-7に示したように磁壁 (magnetic domain wall) が存在する。磁壁内部では、磁気モーメントが揃っていないので磁気モーメントを揃えようとする交換相互作用から見れば不安定となる。また、磁気モーメントの向きが変わっているから磁気異方性という観点からでも不安定である。すなわち、磁壁には磁壁エネルギーがあつて、磁壁が増えるとそのエネルギーが高くなり不安定になる。Fig 1-6の d、e のように還流磁区 (closure domain) になると磁極も発生せず、磁壁の数も多くないので磁氣的に安定に近づく。しかし、これでも完全な状態ではない。還流磁区になっている場合は、磁化が異なる方向に向いているので磁

歪による伸縮がうまく適合できず、物質の弾性エネルギーを上げてしまう。また、一軸物質であれば、還流磁区では必ず困難軸を向く磁区が現われねばならないのでその点が問題になる。従って、どのように磁区が形成するかの問題は単純でなく、いろいろなエネルギーを総合して全エネルギーが最も安定になるように実現される。磁区構造の形成の関与するエネルギーは 静磁エネルギー、磁壁エネルギー、磁気異方性エネルギー、磁歪による弾性エネルギーの総合を最小にするように磁区構造が決定される。ここで磁壁エネルギーは交換相互作用エネルギーと磁気異方性エネルギーだから 静磁エネルギー、 交換相互作用エネルギー、磁気異方性エネルギー、磁歪による弾性エネルギーの総合を最小にするように磁区構造が決定されるともいえる。

一方、磁性粒子のサイズが減少して行くと粒子は全ての磁気モーメントが一方向に向いている単磁区構造になる。Fig 1-8は 静磁エネルギーおよび磁壁エネルギーと粒子径 D の関係を示す。エネルギー的に、静磁エネルギーは粒子の体積(粒子径の3 乗)に比例し、磁壁エネルギーは磁壁の面積(粒子径の2 乗)に比例する。粒子径を小さくしていくと、静磁エネルギーの減少の割合が磁壁エネルギーの減少の割合よりも大きいため、ある臨界径を境に磁区を形成するよりも磁区を形成せず、単磁区となった方がエネルギー的に有利になる。

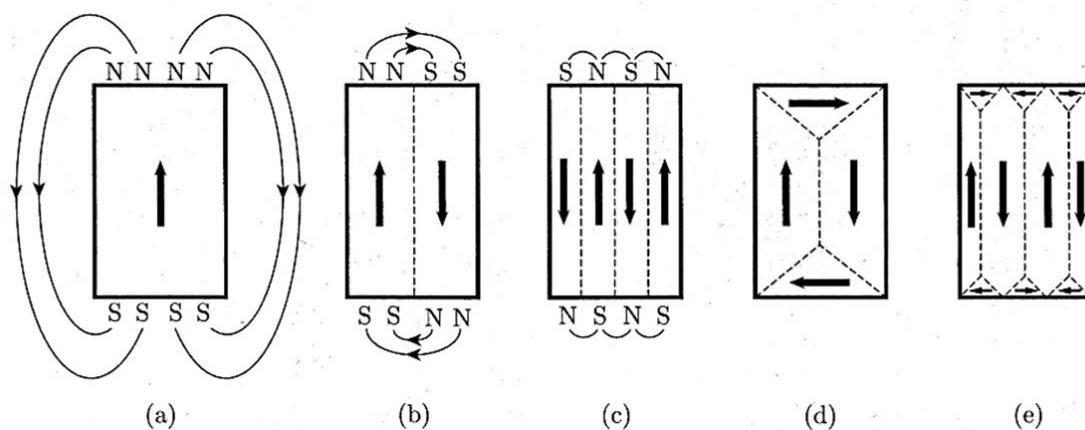


Fig. 1-6 Schematic illustrations of Domain Structures

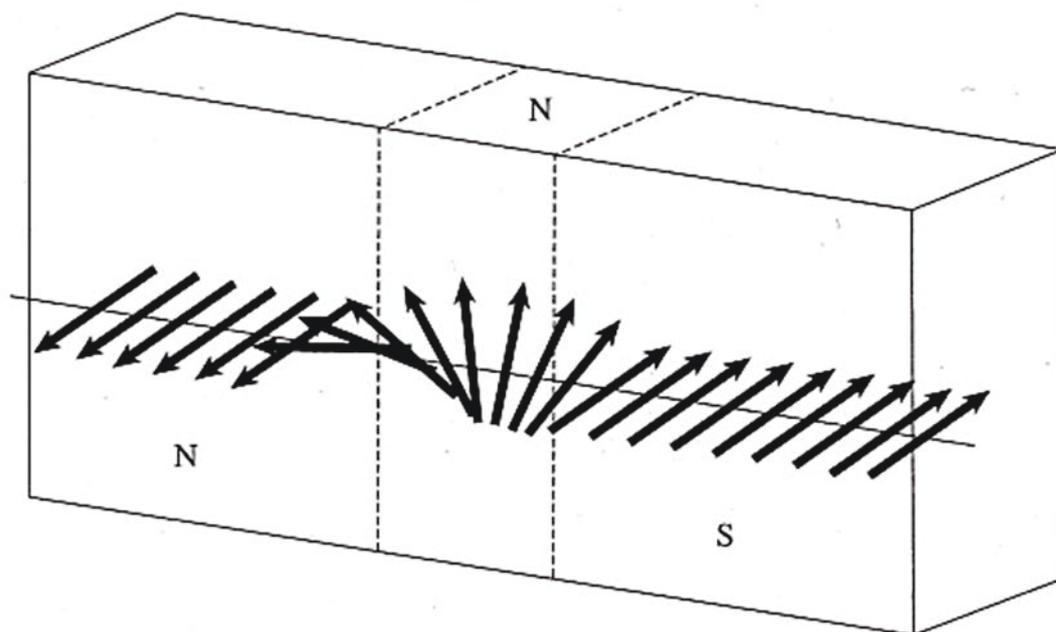


Fig. 1-7 Schematic illustration of 180 degree domain wall

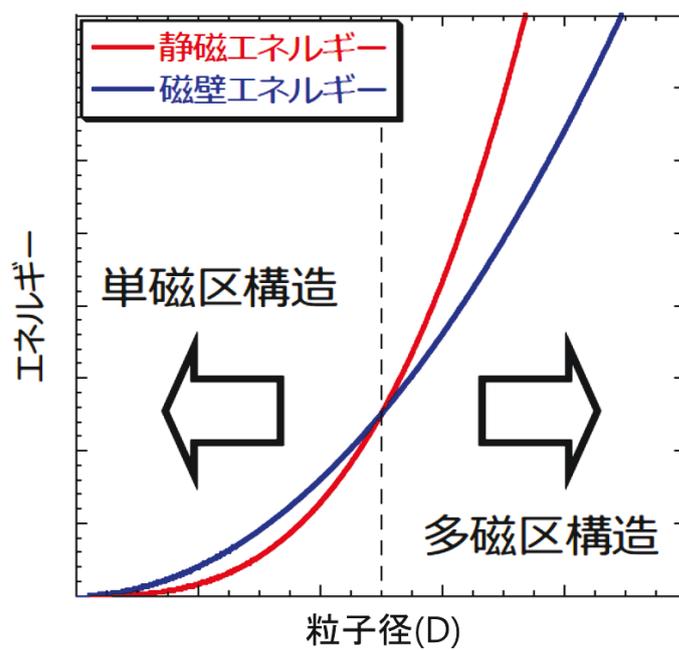


Fig. 1-8 Particle size versus magnetostatic and domain wall energy

1.5 ナノグラニューラー合金での超常磁性⁽¹⁷⁾

数ナノメートル程度の強磁性粒子では、磁壁に伴う交換エネルギーの損失が静磁エネルギーの利得より大きくなるため、磁区構造は単磁区構造になる。それぞれの粒子は自分の体積に比例した大きな磁気モーメントを持っているように振り舞う。磁壁移動に代わって磁気モーメントの向きの揺動が磁気緩和をもたらす。このような性質は、原子でスピンの向きが揺らいでいる古典的に解析される常磁性と似ている挙動を示すが、粒子が持つ合成された磁気モーメントは原子単体より、非常に大きいので超常磁性と呼ばれる。

1.5.1 静的振舞い⁽¹⁸⁾

超常磁性を示すナノ粒子の磁化曲線について、均一かつ磁氣的に等方なナノ粒子に磁場Hを印加した場合、一般的な強磁性体では、数ナノメートル程度の粒子の磁気モーメント(μ)の大きさ $\mu = I_0 \cdot V$ は $10^3 \mu_B$ から $10^5 \mu_B$ となるので μ は連続的な磁気モーメントとして古典論で扱うことが可能である。そのとき、磁場H中のゼーマンエネルギーは $-\mu \cdot H$ で表現される。平衡状態の磁化の計算値 M_{eq} は

$$M_{eq} = N\mu \cdot L\left(\frac{\mu H}{\kappa_B T}\right) \quad (1-3)$$

ここで、Nはナノ粒子の数密度、 $L(\chi) = \coth \chi - 1/\chi$ はランジュバン関数である。

粒子が不均一な場合でも試料中にある極めて多数のナノ粒子中では、ほぼ同じくみなせる一群のナノ粒子が存在する。これらの粒子からなる単分散部分系では均一な系で行った計算を適用できるので M_{eq} はランジュバン関数の重ね合わせを用いる。

$$M_{eq} = N \int L\left(\frac{\mu H}{\kappa_B T}\right) \cdot n(\mu) d\mu \quad (1-4)$$

ここで μ の分布関数 $n(\mu)$ は $\int n(\mu) d\mu = 1$ と規格化されるとする。低磁場では、

$$M_{eq} \approx \frac{N \cdot \langle \mu^2 \rangle}{3\kappa_B T} H \quad (1-5)$$

となり、バルクにおける常磁性と同じようにキュリー則が得られる。ここで $\langle \mu^2 \rangle$ は $\int \mu^2 \cdot n(\mu) d\mu$ である。

バルク体では単位質量あたりの原子数は多くの場合によく知られているので、磁化率の温度依存性をキュリー則で解析して得られるキュリー定数から各原子の磁気モーメントの大きさを容易に求められる。これに対して強磁性ナノ粒子を含む試料ではNは未知量であるので、このような試料の場合は2-4式で磁化曲線全体をフィッティングしてNと $n(\mu)$ を同時に推定

する方法が行われてきた。この $n(\mu)$ からは関数式 $V = \mu / I_0$ を通じてサイズ分布が確定できる⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。

1.5.2 動的振舞い^{(17), (20)-(21)}

母相に固定されたナノ粒子の磁気モーメントに関する揺動を考える。 μ の向きが揺動するには磁化困難方向のエネルギー障壁を越える必要がある。その緩和時間は

$$\tau = f_0^{-1} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{\kappa_B T}\right) \quad (1-6)$$

ここで f_0 は $10^9 \sim 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 程度の大きさを持つ頻度因子⁽¹⁸⁾、 E_a はエネルギー障壁の高さである。通常、一軸異方性を持つ粒子では、 E_a は零磁場中で磁気異方性エネルギーの大きさ E_K に等しく、磁気異方性定数 K を用いて KV と与えられる。2-6式によれば、緩和時間 τ は粒子の微細化、温度の上昇と共に指数関係的に減少する。このため、磁化曲線を観察すると、温度 T_B 、あるいはあるサイズ V_c において τ が測定時間 t_m より短くなり、ヒステリシスが消失する。これは超常磁性の特徴である μ の向きの揺動が強磁性ナノ粒子の磁気特性に実際に影響し始めたことを示す。この境界は動的振舞いを特徴づける指標として重要である。この境界を温度境界 T_B (ブロッキング温度)の面から考えれば、 $\tau(T = T_B) = t_m$ を2-6式に代入すると

$$T_B = C_1 \cdot E_a \quad (1-7)$$

が得られる。ここで、 C_1 は $[\ln(t_m \cdot f_0)]^{-1}$ で与えられる測定法に依存した比例定数で、通常の磁化測定 ($t_m \sim 100\text{s}$) では約1/25となる。

この T_B の前後では、磁性の研究でよく議論される磁化率 χ の温度依存性にどのような変化が起きるか考える。ここでは、零磁場中冷却後の消磁状態に磁場を印加した後の磁化測定 ($t_m \sim 100 \text{ S}$) で得られる磁化率 χ_{ZFC} に注目する。高温領域 ($T \gg T_B$, $\tau \ll t_m$) では外部磁場 H の印加に μ が即座に応答し配向分布は平衡状態に達するので、 χ_{ZFC} は M_{eq}/H で与えられ、低磁場中ではキュリー則 (2-5式) に従い、温度低下とともに増大する。一方、低温領域 ($T \ll T_B$, $\tau \gg t_m$) では μ は H の印加に追従できなくなるので、 χ_{ZFC} は小さくなる、したがって、両者の境界 T_B 近傍のある温度 T_{max} において χ_{ZFC} は最大となる。すなわち、 $T_B = T_{max}$ である。この関係を用いれば、低磁場中の χ_{ZFC} の温度依存性を一度測定するだけで T_{max} から強磁性体ナノ粒子の動的振舞いを特徴づける温度 T_B ($\propto E_a$)を容易に概算することができる。こうした χ_{ZFC} のピークを用いた T_B の推定法は磁化率のピークから磁気相転移を議論することができる。

1.6 スピングラスとスーパースピングラス

1.6.1 スピングラス

スピングラスとは、スピンの凍結温度と呼ばれる T_f 以下で、磁気モーメントがランダムな方向に固定した状態をいう。磁性原子を含む無秩序合金 (Au-Fe⁽²³⁾⁽²⁴⁾, Cu-Mn⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾ 合金など)、混晶などで、正負の交換相互作用が競合する場合に生じる。その特徴として零磁場で冷却した試料について、弱い磁場で温度上昇過程の帯磁率を測定すると反磁性体と類似のシャープなピークが観測される。しかし、磁場中での冷却過程の帯磁率は、反磁性体と異なりほぼ一定になる。これは T_f でのスピン配列がそのまま固着し磁化が一定に保たれると解釈することも可能である。しかし、 T_f で比熱ピークが見られないなど、2次の相転移の特徴を欠く。

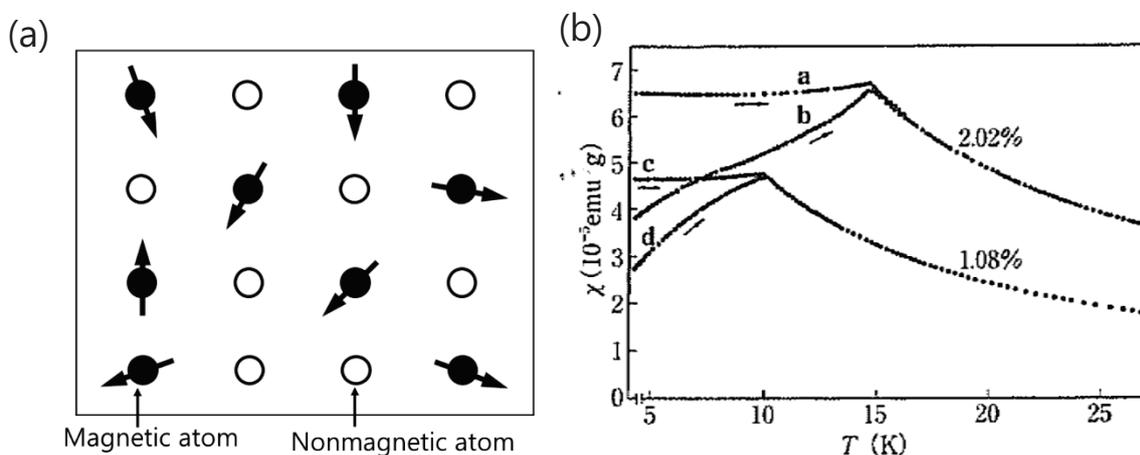


Fig. 1-6 (a) Schematic diagram of a spin-glass state and (b) ZFC-FC curves of Cu-Mn (Mn:0.02%, 1.08%) alloys; a, c : FC, and b, d: ZFC⁽²⁶⁾

1.6.2 スーパースピングラス

スピングラスは、磁性原子を含む無秩序合金で現れるが、ナノ磁性粒子(磁性クラスター)でもメモリ効果などスピングラスと同様な挙動が低温で現れる⁽²⁷⁻³¹⁾。ナノ粒子の密度が大きくなると粒子間の相互作用が大きくなり、ナノ粒子は低温でスピングラスのように凍結する。Fig 1-7はアルミナ中に分散されている約3nmの Fe_2O_3 粒子のZFC-FC曲線である。FC磁化曲線でZFCと類似な温度で最大値を示す。これは粒子間相互作用が無い場合に温度が低くなるほど磁化が高くなる傾向とは異なる現象であるため、この系では強い相互作用が働いている。類似な現象は強く相互作用する強磁性粒子⁽²⁷⁾、フェリ磁性粒子⁽³¹⁾で現れることが知られている。

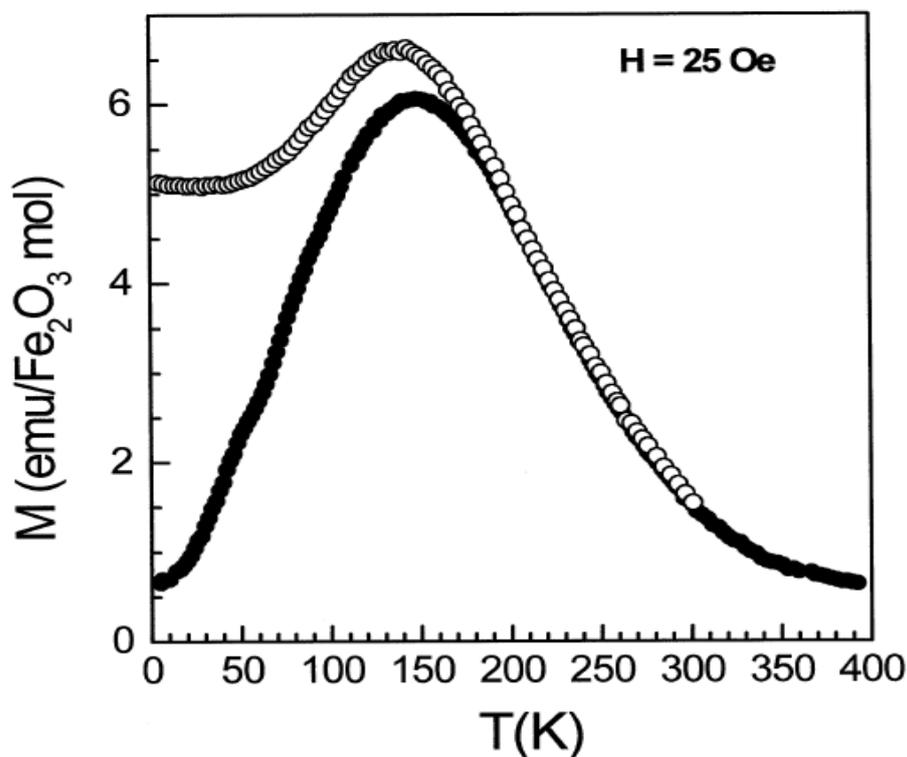


Fig 1-7 Temperature dependence of the zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled magnetization of Fe_2O_3 in alumina for an applied field of 25 Oe⁽²⁸⁾.

1.7 磁氣的相互作用

1.7.1 交換相互作用

磁性体中の磁気モーメントが互いに揃え合うように働くものが交換相互作用(exchange interaction)である。孤立した原子の多電子系において、電子と電子の間に働くクーロン相互作用の総和を考えると、電子同士が区別できないことによる`数えすぎ`を補正するために導入された項に由来する。

2つの電子(波動関数を φ_1 、 φ_2 とする)の間に働くクーロン相互作用のハミルトニアン H の固有値を計算する。空間的な位置 r_1 にある電子1の波動関数を $\varphi_1(r_1)$ 、位置 r_2 にある電子2の波動関数を $\varphi_2(r_2)$ とすると、これらの2つの電子の間に働くクーロン相互作用のエネルギー K_{12} は

$$K_{12} = \int dr_1 dr_2 \varphi_1^*(r_1) \varphi_2^*(r_2) \left(-\frac{e^2}{r_{12}} \right) \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \quad (1-8)$$

で与えられる。しかし電子に印を付けることが出来ない。もし電子1と電子2とが同じスピンを持っていたとすると、空間的な位置 r_1 に電子1があり、位置 r_1 に電子2がある場合と区別が付かない。この数えすぎのエネルギー J_{12} を見積もると、

$$J_{12} = \int dr_1 dr_2 \varphi_1^*(r_1) \varphi_2^*(r_1) \left(-\frac{e^2}{r_{12}} \right) \varphi_1(r_2) \varphi_2(r_1) \quad (1-9)$$

となる。この補正が必要な場合は、スピンの同じときのみである。両電子のスピンが逆向きであれば必ず区別が付くからである。以上から、2つの電子の間に働くクーロン相互作用のハミルトニアン H は、

$$H = K_{12} - (1/2)J_{12}(1 + 4s_1s_2) \quad (1-10)$$

のように表される。式1-10のハミルトニアンの固有値 H は s_1 と s_2 が同符号 ($s_1s_2 = +1/4$) ならば、 $K_{12} - J_{12}$ となるが、異符号 ($s_1s_2 = -1/4$) ならば K_{12} となる。 H と平均のエネルギー $H_0 = K_{12} - J_{12}/2$ との差、 $-2J_{12}s_1s_2$ のことを原子内交換エネルギーという。2つの電子のスピンが同じであれば、クーロン相互作用は $J_{12}/2$ だけ低くなり、スピンの逆向きであれば、 $J_{12}/2$ だけ高くなる。

この原子内交換相互作用の概念を、原子間に拡張したモデルが、W. Heisenbergのモデルである⁽³²⁾。物質の磁気秩序を考えるには物質系全体のスピンを考えねばならないが、電子の軌道が原子に局在しているとみなして、電子のスピンを各原子 i の位置に局在した全スピン S_i で代表させて、原子1の全スピン S_1 と原子2の全スピン S_2 との間に原子間交換相互作用が働くと考える。このとき交換エネルギーのハミルトニアン H_{ex} は、原子内交換相互作用を一般化した見かけの交換積分 J_{12} を用いて $H_{ex} = -2J_{12}s_1s_2$ で表される。 J_{12} が正であれば、 H_{ex} の固有値は2つの原子のスピン S_1 と S_2 が平行のときに負となり、エネルギーが低くなるので、2つの原子スピン間には強磁性相互作用が働くことになる。一方、 J_{12} が負であれば反平行のときエネルギーが下がり、2つのスピン間には反強磁性相互作用が働く。

1.7.2 RKKY相互作用

伝導電子を介した間接交換相互作用をRKKY (Rudermann, Kittel, Kasuya, Yoshida)相互作用という。Rudermann-Kittel 相互作用は伝導電子を介して核スピンの間に働く相互作用である⁽³³⁾。T. Kasuya⁽³⁴⁾は、この考え方を希土類金属の4f電子系による磁性を説明するため適用した。4f 電子は原子に強く束縛されているので、直接交換も超交換も起きにくい。Fig. 1-8(a)に示すように、伝導電子である5d 電子が4f 電子と原子内交換相互作用すること

によってスピン偏極を受け、これが隣接の希土類原子のf 電子と相互作用するという形の間接的な交換相互作用を行っていると考えられている。K. Yoshida⁽³⁵⁾は同じ概念を適用して3d遷移金属を含む合金の磁性を説明した。

伝導電子を介した局在スピン間の磁氣的相互作用は Fig. 1-8(b)のように距離に対して余弦関数的に振動し、その周期は伝導電子のフェルミ波数 k_F で決められる。この振動をフリーデル振動またはRKKY 振動という。

$$H_{RKKY} = -9\pi \frac{J^2}{\epsilon_F} \left(\frac{N_e}{N}\right)^2 f(2k_F R) S_1 \cdot S_2 \quad (1-11)$$

$$f(x) = \frac{-x \cos x + \sin x}{x^4} \quad (1-12)$$

最近、多層構造膜の層間におけるRKKY相互作用だけではなくナノグラニューラー磁性体の粒子間におけるRKKY相互作用の影響が報告されている。

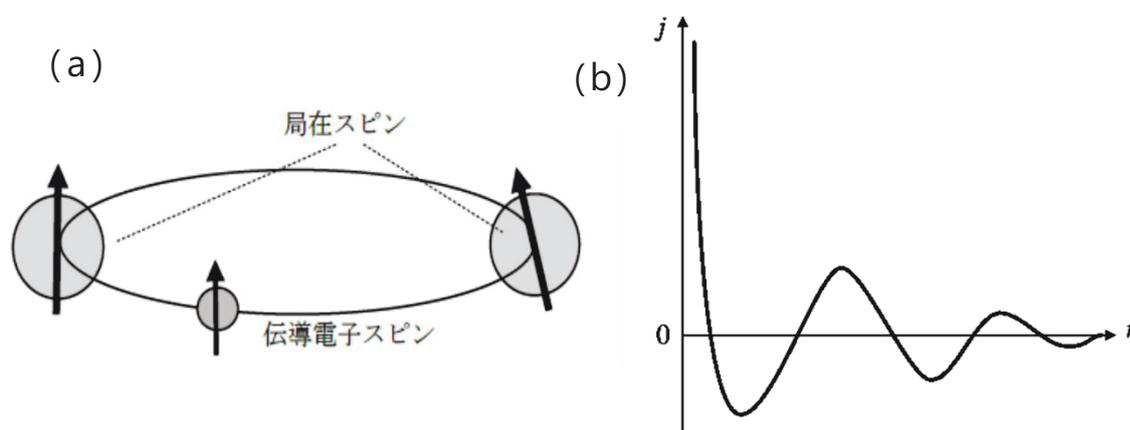


Fig 1-8 (a) Schematic illustrations of the indirect exchange interaction

(b) Spatial oscillation of the indirect exchange interaction constant, j .

1.7.3 双極子相互作用

磁気双極子相互作用は、2つの磁気双極子間の直接的な相互作用である。古典的な磁気双極子相互作用の例としては、2つ磁石の間に働く引力と斥力がある。2つの磁石の位置や向きによって引力か斥力かが働く。相互作用は2つの磁石が近いほど強くなる。相互作用のポテンシャルエネルギーは、

$$H = -\frac{\mu_0}{4\pi r_{jk}^3} (3(m_j \cdot e_{jk})(m_k \cdot e_{jk}) - m_j \cdot m_k) \quad (1-13)$$

ここで、 e_{jk} は2つの双極子 m_k と m_j の中心を結ぶ直線に平行な単位ベクトルである。 r_{jk} は2つの磁気双極子の間の距離である。量子力学におけるスピンは、磁気双極子モーメントを持っている。よってスピンは磁気双極子として見なせるため、スピンの間には磁気双極子相互作用が働く。核スピン間の相互作用は、以下のように表せる。

$$H = -\frac{\mu_0}{4\pi r_{jk}^3} (3(\gamma_j \hbar I_j \cdot e_{jk})(\gamma_k \hbar I_k \cdot e_{jk}) - \gamma_j \hbar I_j \cdot \gamma_k \hbar I_k) \quad (1-14)$$

γ_j 、 γ_k はそれぞれのスピンの磁気回転比である。

1.8 Stoner-Wohlfarth モデル

Stoner-Wohlfarth (S-W) モデル^{(36) (37)}は、単一磁区一軸異方性の特性を表すS-W 粒子の集合として磁化特性を表現するモデルである。

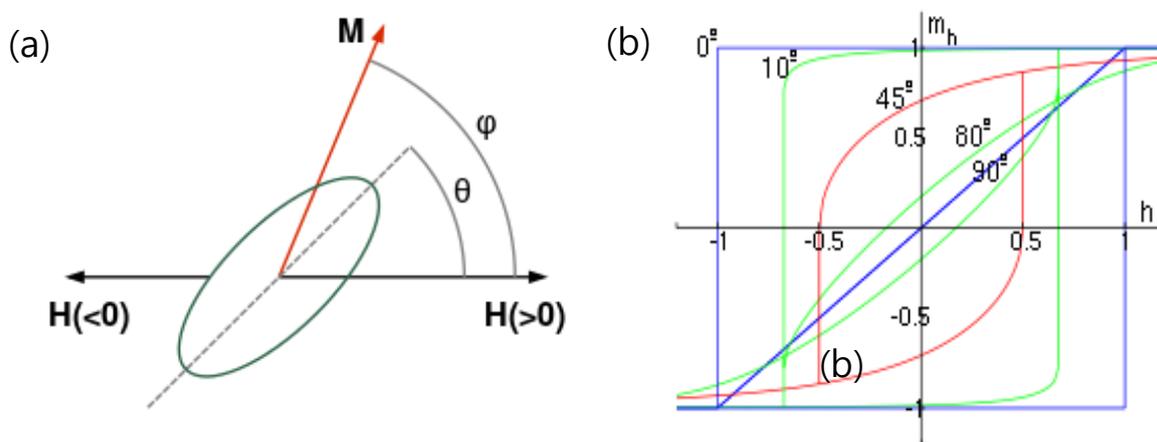


Fig 1-9(a) Schematic illustration of the variables used in the Stoner-Wohlfarth model. The dashed line is the easy axis of the particle

(b) Hysteresis loops calculated by the Stoner-Wohlfarth model for different angles between the field and easy axis.

S-W粒子の磁化Mは一軸性で一定の大きさを持つと仮定されており、その方向が印加磁界Hによって変化する、すなわち磁化の方向が変わると、異方性エネルギーと静磁エネルギーの和、

$$E = K \sin^2 \theta - \mu_0 M H \cos \varphi \quad (1-15)$$

が極小になる方向に向く。ここで、 K は異方性定数、 θ は磁化容易軸と磁界ベクトルのなす角度、 φ は磁界ベクトルと磁化ベクトルのなす角度である。

Fig 1-9 (b) にS-W 粒子の磁化特性を示す。S-W モデル全体の特性は、 K/M の値や磁化容易軸方向が異なる様々なS-W 粒子の集合として表現される。S-W モデルはベクトルモデルであり、単一の機構で可逆磁化と非可逆磁化の両方を表現することができ、また物理的意味も明快であるなどの利点がある。

1.9 Cu-Ni-Fe合金における過去の研究結果

1.9.1 微細組織に関する過去の研究

(A) Cu-Ni-Fe合金におけるスピノーダル分解

Cu-Ni-Fe合金においてスピノーダル分解現象が見られるとの報告が有り、スピノーダル分解についての研究は、磁気分析⁽³⁸⁾、X-線回折⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾、TEM⁽⁴¹⁾⁻⁽⁴³⁾、SANS⁽⁴⁴⁾⁻⁽⁴⁶⁾など多様な研究方法を用いて行われてきた。一部の合金系⁽⁴⁷⁾⁻⁽⁴⁹⁾においてはスピノーダル分解に関する存在の有無をアトムプローブ電界イオン顕微鏡(atom-probe field ion microscope, AP-FIM)を用いることで特定されたとの報告も有る。Cu-Ni-Fe合金についてもWatt⁽⁵⁰⁾により研究されたが、Cuイオンの低い検出率のために、実際の組成よりも低組成のCuが分析されて、安定したFIM画像を得られなかった。その後Piller等⁽⁵¹⁾により相分解相とNi-rich相の平衡相組成が計算されたが、熱力学データを用いたHasebeとNishizawa⁽⁵²⁾に計算結果より低い値を示した。またAalders等⁽⁵³⁾はYamaguchiとRadelaarによるクラスター変分法を用いた予測よりMiscibilityギャップの延長が小さくことから、HasebeとNishizawaによって計算されたCu-Ni-Fe状態図のNi-Cornerの信頼性が低いと指摘した。同様に、相分離の早期段階でのスピノーダル分解は、他の合金系⁽⁵⁴⁾⁽⁵⁵⁾よりゆっくりと起こることが報告されている。スピノーダル分解する相は平衡組成が達成されるまで粗大化が行われないう結果を得られている⁽⁵⁶⁾。その他、興味深い点は、スピノーダル分解合金の粗大速度と関連したものである。Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) 理論⁽⁵⁷⁾は、析出物の拡散制御粗大化に対して1/3の時間指数を予測したが、BinderとStauffer⁽⁵⁸⁾は、原子スケールでの拡散過程の考察に基づいた粗大化法則を導出し、1/6の時間指数を予測した。スピノーダル分解Fe-Cr-Co合金における0.14の時間指数は、実験的にBrenner等⁽⁴⁸⁾のFIMを用いた研究で報告された。整理すると、現状では、まだCu-Ni-Fe合金のMiscibilityギャップの位置が明確に研究されておらず、Cu-Ni-Fe合金における相分離特性を理解するための組織学的研究が必要であると言う段階である。

(B) Cu-rich Cu-Ni-Fe合金における析出粒子

銅基Cu-Ni-Fe合金に関する最近の研究は、強磁性微粒子と非磁性の母相からなるグラニューラー磁性体の磁気特性に関する研究が多い。それらの磁気特性は析出粒子が持つ磁気特性に強く依存する。粒子の磁気特性は析出粒子の組成、結晶構造などの内部組織によって変化する。Cu-Ni-Fe合金における磁性析出粒子に関する組織学的な研究は、最近になってXRD⁽⁵⁹⁾、EFTEM^{(61) (62)}、3D FIM⁽⁶²⁾等を用いた研究が進められている。しかし研究対象になっている析出粒子がナノメートルレベルであり、構成元素の結晶構造、格子定数、原子半径などが類似しているため析出粒子の構造を特定するのは容易ではない。Cu-Ni-Fe合金における磁性析出粒子は合金の組成、時効温度によって異なる構造を示した。S. Cazottes等⁽⁶²⁾によるCu₈₀Ni₁₀Fe₁₀合金の研究結果では、623K、673K焼鈍では同じ組成を示し、873K焼鈍するとFeとNiがCuと分離する傾向を示した。またCu₈₀Ni₅Fe₁₅合金では773K、873K焼鈍で(Fe, Ni)リッチの粒子とBCC-Feの形成を確認した。Cu₈₀Ni₁₀Fe₁₀合金に関するC. Servant等⁽⁶³⁾による研究では、773K時効で現れた粒子に対してFe(Ni, Cu)₃の規則相が提案された。AaldersとVan Dijk⁽⁴³⁾によるCu₅₂Ni₃₈Fe₁₀合金の研究では、733K以下の温度で規則相FeNi₃が存在する可能性を報告した。Fe-Ni 2元系状態図を見ると、63at%Ni-89at%Niの低温領域では規則相FeNi₃が存在する。Cu-Ni-Fe合金に含まれているFeとNiの割合が規則相の領域にあると、FeNi₃由来の規則相の存在が考えられる。Cu₇₅Ni₂₀Fe₅合金に関するS. Kang等⁽⁶⁴⁾による研究では、873K、1073K時効で形成されたナノ粒子のEDS組成分析からFeNi₃相が形成されることを推測している。

1.9.2 磁気特性とGMR効果

グラニューラー磁性体は、超常磁性^{(65) (66)}、スーパースピングラス⁽⁶⁷⁾、磁性相転移^{(66) (68)}等、ユニークな現象を示すので、物理的に非常に興味深い研究対象である。特に金属ナノグラニューラー系でのGMRの発見は、応用への期待を拡大させた。Cu-Ni-Fe合金では、高い水準のGMR値が測定され、GMRと磁気特性の関係についての研究が進められてきた。ナノグラニューラー磁性体でのGMRは、析出粒子と母相の界面でのスピン依存散乱によるとされる。それが事実であれば粒子サイズと密接な関係がある。しかしGMRは、粒子が持つモーメント、粒子間または母相との相互作用の影響も受けるので、試料内部の組織及び相互作用により変化する試料の磁気特性を測定することでGMRに大きく影響を及ぼす要因について検討することができる。Cu-Ni-Fe溶融紡糸試料の場合は、いろいろな合金組成、焼鈍温度での磁気特性とGMR効果について研究が行われた。S. Cazottes等⁽⁶²⁾によるCu₈₀Ni₁₀Fe₁₀、Cu₈₀Ni₅Fe₁₅、Cu₈₀Ni₅Fe₁₅合金においての研究では、低い温度で典型的なスピングラス挙動を示す条件で最も高いGMR値を示した。S. Kang等⁽⁶⁴⁾によるCu₇₅Ni₂₀Fe₅合金の研究でも低い温度でスーパースピングラス挙動を示す条件で高い値を示した。Fig 1-10にその結果を示している。時効処理

条件によって磁気特性が大きく変化する873K時効ではGRMも大きく変化するが、時効処理条件によって磁気特性はほぼ同じである1073K時効ではGRMもほぼ同水準の値を示す。

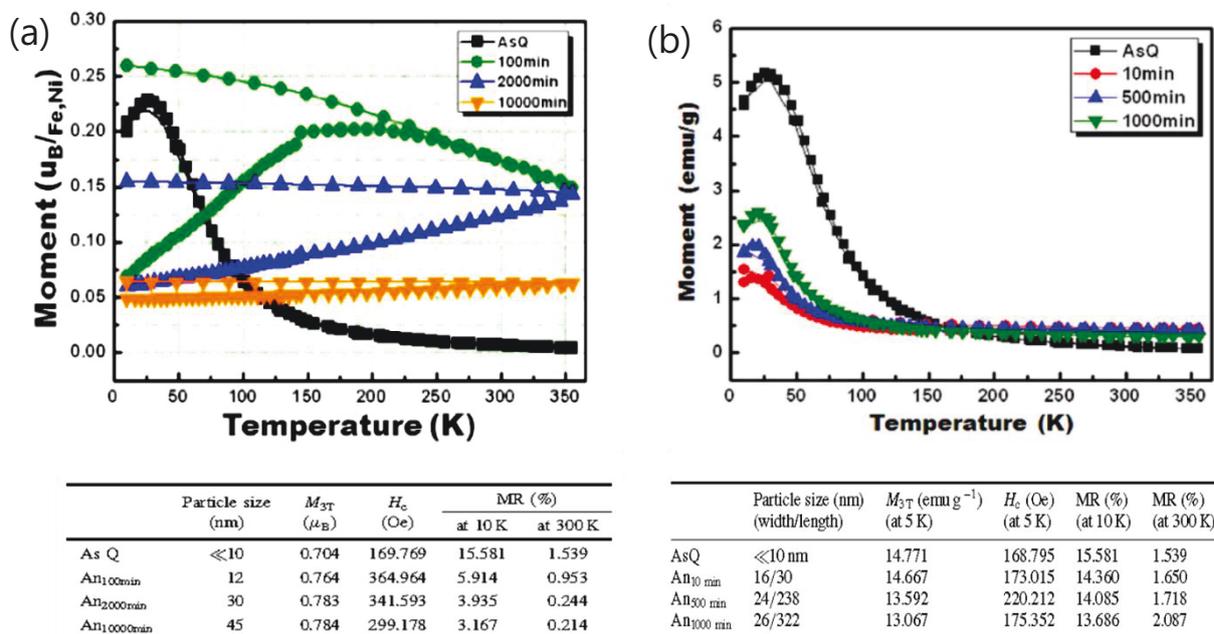


Fig. 1-10 ZFC-FC curves and Electromagnetic properties of the Cu₇₅-Ni₂₀-Fe₅ alloy aged at (a) 873K and (b) 1073K for various times; the magnetization value; M_{3T} at 3T, the coercive force; H_c , and magnetoresistance; MR⁽⁶⁴⁾

Fig1-10の結果によると、873K時効では粒子径の変化に応じて磁気挙動やGMRが変化した、1073K時効の場合は、粒子形状、粒子径が大きく変化しても磁気挙動とGMRは、ほぼ一定値を示す。この変化の傾向の原因については、微細組織の変化と磁気特性の変化を系統的に検討することで明らかにする必要がある。

1.10 本研究における研究目的

上述のように、微細な強磁性粒子が非磁性母相中に分散しているグラニューラー磁性体は、スピングラス、超常磁性、巨大磁気抵抗 (GMR)、トンネル磁気抵抗 (TMR) など興味深い磁気特性を持ち、いろいろな観点からの研究が行われてきた。これまでに行われた研究により、グラニューラー磁性体の磁気特性は、材料の強磁性粒子サイズ、サイズ分布、組成、結晶構造などの微細構造的な因子と密接な関係があると報告されている。現在、グラニューラー磁性体において、微細構造と磁気特性の関係に関する研究は、基礎研究だけでなく技術的な応用のた

めにも重要な課題として認識されている。しかし、グラニューラー磁性体は組織的な複雑さのため、微細構造と磁気特性の関係についてはまだ解明されていない部分が多い。本学位論文は時効処理(加熱処理)により作製したCu-Ni-Fe合金グラニューラー磁性体を研究対象とし、

- 1) 時効処理条件の違いにより変化する析出粒子の微細組織発展
- 2) 時効条件の違いによる析出粒子と母相の組成変化及び構造変化
- 3) 粒子と母相が持つ磁性と磁区構造
- 4) 微細構造と磁気特性の関係
- 5) 析出粒子の磁気変態と磁化の温度依存性

等の点を検討することで、グラニューラー磁性体における微細構造と磁気特性の一連の関係を明らかにすることを目的とした。

1.11 参考文献

1. P. M. Levy, S. Zhang, T. Ono and T. Shinjo: *Phys. Rev. B*, **52** (1995) 16049.
2. A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Yong, S. Zhang, F. e. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, and G. Thomas: *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992). 3745.
3. J. Q. Xiao, J. S. Jing, and C. L. Chen: *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992) 3749.
4. J. Q. Xiao, J. S. Jing, and C. L. Chen: *Phys. Rev. B*, **46** (1992) 9266.
5. A. Ray, and R. Ranganathan, *Phys. Rev. B*. **56** (1997) 6073.
6. D. Kechrakos, and K. N. Trohidou, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 5179.
7. J. Q. Wang, P. Xiong, and G. Xiao, *Phys. Rev. B*, **47** (1993) 8341.
8. J. Q. Wang and G. Xiao: *Phys. Rev. B*, **50** (1994) 3423.
9. L. H. Chen, S. Jin, T. H. Tiefel, S. H. Chang, and M. Eibschutz. *Phys. Rev. B* **49** (1994) 9194.
10. C. L. Chen, J. Q. Xiao, and J. S. Jiang: *J. Appl. Phys.*, **73**(1993) 5309.
11. H. Hujimori, S. Mitani, and S. Ohnuma: *Mater. Sci. Eng. B*, **31**(1995) 219.
12. S. Mitani, S. Takanashi, K. Takanashi, K. Yakushiji, S. Maekawa, and H. Fujimori: *Phys. Rev. Lett.*, **81**(1998) 2799.

13. B. Hackenbroich, H. Zare-Kolsaraki, and H. Micklitz, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 514.
14. K. Yakushiji, S. Mitani, K. Takanashi, S. Takahashi, S. Maekawa, H. Imamura and H. Fujimori, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 515.
15. C. M. SORENSEN (Magnetism), *Nanoscale Materials in Chemistry*.
K. J. KLABUNDE (ed.), John Wiley, 2001 pp.162-221.
16. S. Aaraj and R.V.Colvin *J. Appl. Phys.* **35** (1964)2424.
17. 間宮 広明, 中谷 功, 古林 孝夫, *日本応用磁気学会誌* **2** (2003) 59.
18. L. S. Jacobs, and C. P. Bean : *Magnetism III*, ed. by G. T. Rado and H. Suhl (1963)p.271 (Academic Press, New York).
19. M. M. Ibrahim, J. M. Zhao, and M. S. Seehra, *J. Mater. Res.*, **7** (1992)
71856.
20. H. G. Zolla, and F. Spaepen, *Mater. Sci. Eng. A.*, **204** (1995) 71.
21. W. F. Brown, Jr., *Phys. Rev.*, **130** (1963) 1677.
22. J. I. Gittleman, B. Abeles, and S. Bozowski, *Phys. Rev. B*, **9** (1974) 3891.
23. I. A. Campbell, S. Senoussi, F. Varret, J. Teillet, A. Hamzić, *Phys. Rev. Lett.*, **50** (1983) 1615.
24. P. M. Levy, A. Fert, *Physical Review B*, **23** (1981) 4667.
25. S. Nagata, P. H. Keesom, H. R. Harrison, *Physical Review B*, **19** (1979) 1633.
26. J. O. Andersson, C. Djurberg, T. Jonsson, P. Svendlindh, and P. Nordblad,
Phys. Rev. B, **56** (1979) 13938.
27. R.D. Zysler¹, D. Fiorani, A.M. Testa, *J. Magn. Magn. Mat.* **224** (2001) 5.
28. C. Djurberg, P. Svendlindh, P. Nordblad, M. F. Hansen, F. Bødker, and
S.Mørup, *Phys. Rev. Lett.*, **79** (1997) 5154.
29. S. Sahoo, O. Petravic, W. Kleemann, P. Nordblad, S. Cardoso, and P. P.
Freitas, *Phys. rev. B* **67** (2003) 214422.
30. H. Mamiya, I. Nakatani, and T. Furubayashi, *Phys. Rev. Lett.*, **80** (1998) 17.
31. W. Heisenberg: *Z. Phys.* **38** (1928), 411.
32. M. A. Ruderman and C. Kittel, *Phys. Rev.* **96** (1954) 99.
33. T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **16** (1956) 45.

34. K. Yoshida, *Phys. Rev.* **106** (1957) 893.
35. E. P. Butler, and G. Thomas, *Acta metall.* **18** (1970) 347.
36. M. Hillert, M. Cohen, and B. L. Averbach, *Acta metall.* **9** (1961) 536.
37. V. Daniel, and H. Lipson, *Proc. R. Soc.* **182** (1943) 378.
38. R. Gronsky, and G. Thomas, *Acta metall.* **23** (1975) 1163.
39. R. J. Livak, and G. Thomas, *Acta metal.* **19** (1971) 497.
40. J. Aalders, and C. van Dijk, *Phys. Rev. B.* **30** (1984) 1646.
41. O Lyon, and J. P. Simon, *J. Phys. F: Metal. Phys.* **18** (1988) 1787.
42. R. Poerschke, W. Wagner, and H. Wollenberger, *J. Phys. F Metal. Phys.* **16** (1986) 421.
43. W. Wagner, R. Poerschke, and H. Wollenberger, *Proc. Int. Conf. on Early Stage Decomposition*, (Sonnenberg, Germany), (1983).
44. F. Zhu, P. Haasen, and R. Wagner, *Acta metall.* **34** (1986) 457.
45. R. Grune, *Acta metall.* **36** (1988) 2797.
46. S. S. Brenner, M. K. Miller, and W. A. Sofia, *Proc. Int. Conf. on Phase Transformations in Solids*, (Crete, Greece), (1983).
47. A. J. Watts, Ph.D. thesis, Cambridge Univ. (1975).
48. J. Piller, W. Wagner, H. Wollenberger, and P. Mertens, *Int. Cont. on Early Stage Decomposition*, (Sonnenberg, Germany), (1983).
49. M. Hasebe, and T. Nishizawa, Application of phase diagrams in metallurgy and ceramics, (edited by G. C. Carter, NBS special publication), (1978).
50. J. Aalders, C. van Dijk, and S. Radelaar, *Proc. Int. Cont. on Early Stage Decomposition*, (Sonnenberg, Germany), (1983).
51. S. S. Brenner, P. P. Camus, M. K. Miller, and W. A. Sofia, *Acta metall.* **35** (1987) 1863.
52. A. R. Forouhi, and D. de Fontaine, *Acta metall.* **35** (1987) 1863.
53. N. Sano, V. Hasegawa, K. Hirano, T. Sakurai, and H. W. Pickering, *Scrip. Metall.* **23** (1989) 231.
54. I. M. Lifshitz, and V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids.* **19** (1962) 35.

55. K. Binder, and D. Stutter, *Phys. Rev. Lett.* **33** (1974) 1006.
56. S. Cazottes, A. Fnidiki, M. Coisson, D. Lemarchand, F. Danoix, P. Ochin, *J. Nanopart. Res.* **14** (2012) 927.
57. N. Nomari, H. Lassri, A. Fnidiki, M. Abid, E. K. Hlil, *J. Magn. Magn. Mat.* **343** (2013)108.
58. S. Cazottes, A. Fnidiki, D. Lemarchand, F. Danoix, P. Ochin, R. Larde, M. Coisson, *J. Appl. Phys.* **109** (2011) 083502.
59. S. Cazottes, F. Danoix, A. Fnidiki, D. Lemarchand, B. Baricco, *Ultramicroscopy* **109** (2009) 625.
60. C. Servant, M. Guymont, and O. Lyon, *Scripta Materialia* **45** (2001) 103.
61. S. Kang, Ph.D. thesis, Yokohama Nat. Univ. (2011).
62. S. Morup and E. Tronc, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 3278.
63. C. L. Chien, *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 5267.
64. J. R. Childress and C. L. Chien, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 8089.
65. A. Hütten and G. Thomas, *Ultramicroscopy* **52**(1993) 581.
66. A. Lopez, F. J. Lazaro, R. Von Helmolt, J. L. Garcia-Palacios, J. Wecker, and H. Cerva, *J. Magn. Magn. Mater.* **187**(1998) 221.

第2章

研究手法

目次

2.1	試料作製と測定方法	30
2.1.1	合金試料の溶製	30
2.1.2	単結晶試料の作製	31
2.1.3	熱処理条件	32
2.1.4	試料の作製と測定条件	33
2.2	透過型電子顕微鏡(TEM)について	34
2.2.1	透過型電子顕微鏡の構造と機能	35
2.2.2	TEMの画像と機能	42
2.2.3	高分解能透過型電子顕微鏡観察(HRTEM)	45
2.2.4	エネルギー分散型X-線分光法(EDS)	47
2.3	磁気特性の測定	48
2.3.1	SQUID測定原理	48
2.3.2	熱磁気天秤測定	50
2.3.3	光電子顕微鏡(PEEM)観察	52
2.4	計算手法	55
2.4.1	マイクロ磁気シミュレーション	55
2.4.2	AkaiKKR計算による電子バンド構造の計算	56
2.5	参考文献	58

2.1 試料作製と測定方法

2.1.1 合金試料の溶製

本研究には、Cu-Ni-Fe合金を用いた。予定された実験ならびに測定を遂行するために、多結晶性および単結晶性の2種類の合金試料を用いた。多結晶性試料は素材である銅(3N)、ニッケル(3N)、鉄(4N)をそれぞれ秤量して、アーク溶解により溶製した。アーク溶解は均一性が問題となるので、1度目に溶解した後、冷間圧延して得た薄板を切断し、再溶解して均質性を高めた。最終的に得られた合金塊を波長分散型蛍光X線分析法により、組成確認した。

2.1.2 単結晶試料の作製

本研究には多結晶試料とともに単結晶試料も利用した。単結晶試料を研究に利用することで不均一析出など粒界での異常な現象の影響を最小限に減らすことができる。結晶方位に対して依存性のある（磁気異方性等）特性に関する調査が可能となる。組織観察では、特定の方向に配列している粒子の磁区構造観察が可能と言う利点がある。Cu-Ni-Fe合金の単結晶性インゴットは、Cu-20at%Ni-5at%多結晶母合金を初期材料としてブリッジマン法で作製した。Fig 2-1は、このCu₇₅-Ni₂₀-Fe₅合金の単結晶インゴットの外形写真と端面の写真である。外観を見ると、低角粒界を挟む二つの大きな結晶粒からできていると予測された。詳細な結晶方位を調べるために電子線後方散乱回折法（EBSD）を用いた。Fig 2-2は、インゴットの切断面を硝酸で軽くエッチングした試料の写真と溶体化処理を10000分、20000分行った後のEBSD観察結果である。硝酸で軽くエッチングしたインゴットの切断面には樹枝状の相分離が観察された。凝固における組成変動を均一にするために均一化処理を行った。10000分間、均一化処理した試料では、樹枝状の形で結晶方位が違う領域が確認された。このような結晶方位の差を減らすために20000分均一化処理行ったところ樹枝状が消えた。数度以内の低角粒界は観察されたが、これは僅かなので本研究に十分使えると判断した。

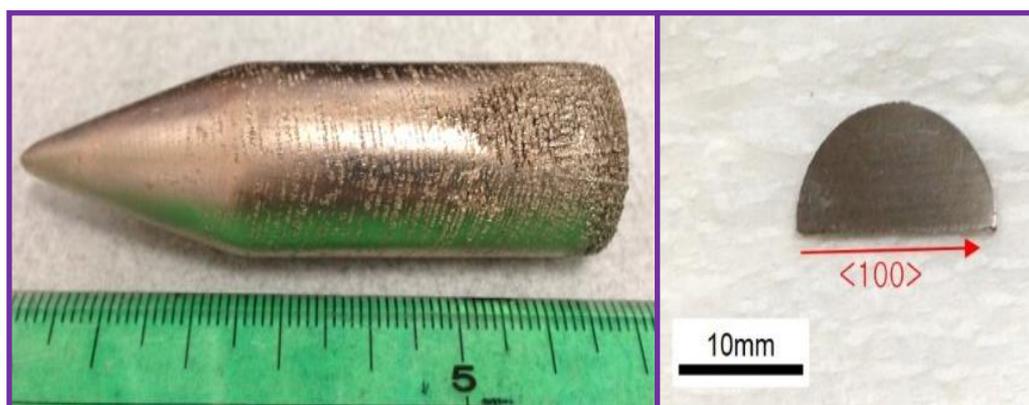


Fig. 2-1 Photograph of a Cu₇₅-Ni₂₀-Fe₅ alloy single crystal

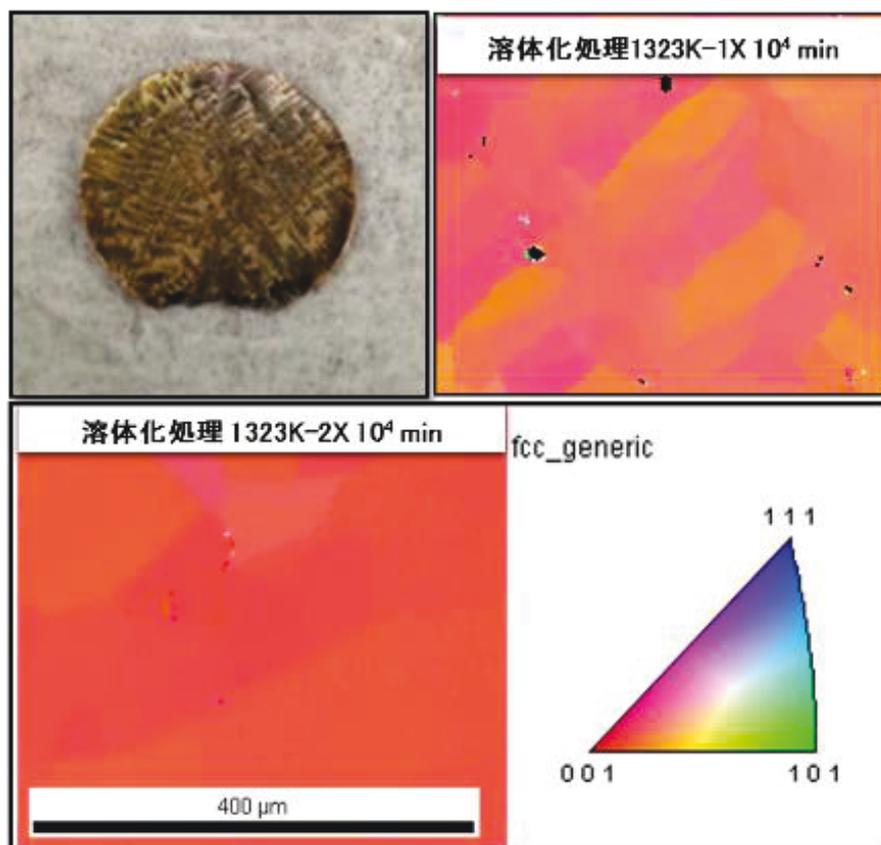


Fig. 2-2 Photograph and EBSD-IPF map of $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ alloy single crystal after a homogenization treatment.

2.1.3 熱処理条件

(A) 溶体化処理

析出現象を利用する場合には、いったん溶質を母相中に完全固溶させる必要があるので、通常、溶体化処理を施す。本研究では均一化処理と溶体化の温度は共通とした。すべての試料が α Cu相領域内で収まるように1323K(1050°C)に設定した。これは全溶質が完全に固溶するように温度を設定することで、事前に溶質を完全固溶させることで、時効析出によって発生する析出粒子の形態形成に関する影響を時効で発生する析出粒子間のみとするためである。この際、試料の酸化を防ぐため不透明石英管に少量の炭素粉末を入れ、油回転ポンプを用いて真空封入をした。溶体化処理時間はバルク試料では20000 minである。溶体化処理後は273 K (0°C) の氷水中に焼入れ後、直ちにメタノールに浸し、77K(液体窒素温度)で保存した。

(B) 等温時効処理

時効処理は、小型電気炉を用いた。時効温度は、時効条件の違いによる析出粒子の形態の

変化を系統的に調べるために相分離が起きる温度、すなわち873K, 973K, 1023K, 1073Kで最大3万分まで行った。Fig 2-3は本研究における熱処理の模式図である。この場合も試料の酸化を防ぐため、溶体化処理と同様に不透明石英管に炭素粉末を入れ、油回転ポンプを用いて真空封入をした。試料の保存はメタノールに浸し、77K(液体窒素温度)で保存した。また、時効処理直後の試料の組織と特性を確認するために長くても2週間以内に実験を行った。

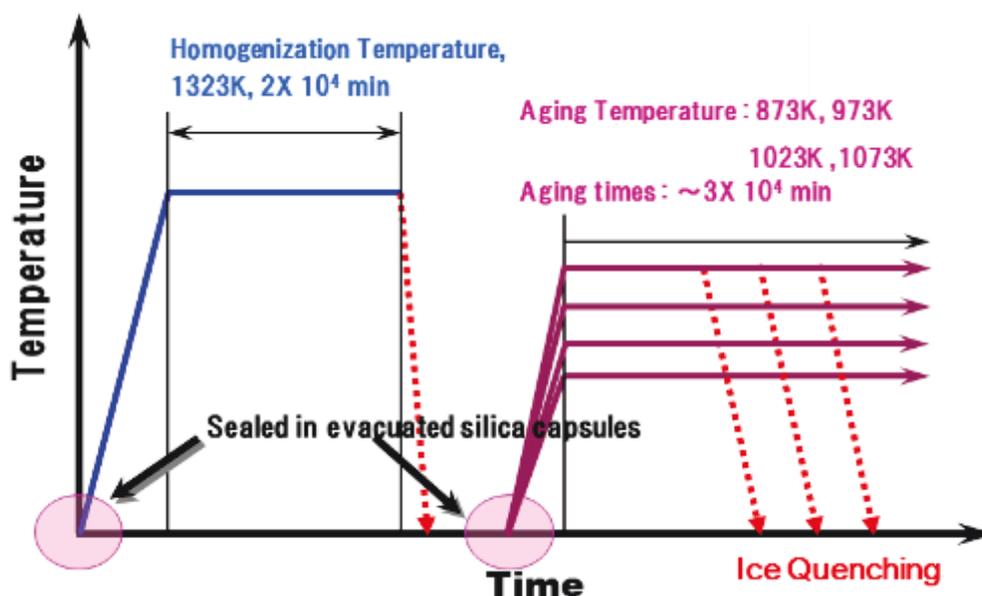


Fig. 2-3 Heat-treatment condition

2.1.4 試料の作製と測定条件

(A) 電子顕微鏡観察を用いた微細組織観察

切断面を結晶学的(001)面に合わせて切断した単結晶を3 mm x 3 mm x t0.5 mm程度大きさに細かく切り出した。後続の実験や測定のため、試料のエッジ方向は結晶の<100>方向に近くなるように切断した。切り出した試料は前節で述べたように均一化処理、溶体化処理を1323Kで20000 min間と設定し、時効処理をいろいろな時効条件で行った。時効処理が終わった試料は厚さ約0.15 mmまで機械研磨し、角を丸く研磨して直径 3 mm のディスク形状に加工する。この試料はSTRUERS社テヌポールⅢを用いて電解研磨した。研磨条件としては、電解研磨液は、ナイトール(硝酸：メタノール=1：3)、研磨温度は243K、電圧は19.5 V、電流は0.25Aの条件で行った。透過型電子顕微鏡観察は日立のH-800、日本電子のJEM-2100Fを用いた。EDS分析はJEM-2100Fに搭載された日本電子製のEnergy-dispersive X-ray spectrometer(EDS) JED-2300Tを用い、Scanning transmission electron microscopy(STEM)モードで行った。

(B) SQUID測定による磁気特性の測定

SQUID試料の作製は、時効処理まで電子顕微鏡観察用試料と同じである。時効処理が終わった試料は厚さ約0.2 mmまで機械研磨した。試料のセットは磁場を掛ける方向と試料端部が平行となるようにした。SQUID測定は、Quantum Design MPMS-XL装置を用いた。M-H測定は測定温度5Kで、外部印加磁場を-3から+3 Tまでの範囲で測定を行った。M-T測定 (ZFC-FC測定) は、外部印加磁場100 Oeで温度を10Kから350Kまで変化させながら測定した。交流 (AC) M-T測定は、外部印加磁場は 0、振幅は 10e、周波数は 1、10、100、1000Hzにした。この時の測定は温度を10Kから300Kまで上げながら測定した。

(C) PEEMによる磁区構造観察

切断面を結晶学的(001)面に合わせて成形した単結晶を7 mm x 7 mm x t0.5 mmの大きさに切断した。試料端部は結晶の<100>方向に近くなるように切断した。切り出した試料は1323Kで20000 min間の溶体化処理を行い、時効処理は873K-20000min, 973Kで - 7000 min間の等温時効を行った。PEEM試料は片方の面を機械研磨し、硝酸で15秒間エッチングした。試料はPEEM装置に入れて超真空状態でレーザーの入射方向を変えながら観察を行った。PEEMの原理と測定の詳細は後述する。

(D) 熱磁気天秤測定によるキュリー温度測定

熱磁気天秤測定では多結晶試料を用いた。試料はマイクロカッターを用いて2 mm x 2 mm x 2 mmの立方体状に成形した。熱磁気天秤用試料の溶体化処理は1323Kで20000 minとし、時効処理はいろいろな時効条件で行った。試料設置場所での磁場は46 Oe程度(ガウスメーターを用いた測定結果)で、試料には非常に弱い磁場が作用している。熱磁気測定は300Kから1273Kまで昇温と降温を2サイクル測定した。昇温速度は20K/minとし、測定中の試料酸化を最小限に抑えるために窒素雰囲気中で測定した。

2.2 透過型電子顕微鏡 (TEM)

本研究では微細組織観察のために、透過型電子顕微鏡を用いた。ここでは透過型電子顕微鏡の基本構成と機能、高分解能電子顕微鏡法、EDS分析等の原理について簡単に説明する。

電子顕微鏡法は、X線回折や放射光を利用した構造解析とは異なり、結晶内の局所領域にフォーカスすることができる実空間的観察手法である。本研究で取り扱うナノグラニューラー

磁性体は、バルクの金属結晶に見られるような長距離周期性が存在しないことから、k空間で結晶構造を議論するX線回折では、ナノメートルスケールの組織や構造の特徴を議論することが難しい。またX線回折法では、電子顕微鏡のように電磁レンズを用いることができないので、試料の測定面積は数mm程度、小さくても数十 μm の大きさである。電子線を用いたTEM観察では、測定面積は電子線の収束の仕方、絞りの大きさなどで決まるが、数 μm から数nmの範囲であり、X線回折法で調べる領域より圧倒的に小さい。本研究で取り扱うような数 \sim 数十nmの大きさの析出物の観察には、TEM観察は最も適した実験方法の1つであると言える⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾。

2.2.1 透過型電子顕微鏡の構造と機能

本節では電子顕微鏡の装置とその機能を概説する。Fig 2-4 に3段結像レンズ方式による(a)顕微鏡像、(b)回折図形の結像原理を示す。電子線源(エミッタ)であるフィラメントから放出された電子は、ウェーネルト電極の静電解により点光源になり、次に陽極で加速されて第1コンデンサーレンズに入る。ここで絞られて仮想光源を形成した電子線は、第2コンデンサーレンズにより、平行性の高い電子線になり専用の試料ホルダーに固定された観察試料に照射される。

ここで入射される電子線の波長 λ は電子の運動エネルギーを eE (電子の電荷 e 、加速電圧 E)とすると、相対論的効果を加味した次式

$$\lambda = \sqrt{1.5/E(1 + 0.98 \times 10^{-6}E)} \quad (2-1)$$

により算出され、一般的な加速電圧200kVの電子顕微鏡の場合、電子の波長は0.00251nmとなる。試料に入射された電子線は透過波または回折波として試料下面から出る。

近年の透過型電子顕微鏡の結像方式は、対物、中間及び投影の3種類のレンズによる3段結像レンズ方式が基本である。結晶性の高い試料の場合、ブラッグの条件でよく知られるように、原子面間隔を d 、回折角を 2θ とすると、

$$2d \sin \theta = \lambda \cdots (2-2)$$

で与えられ、試料中にブラッグ条件を満たす領域では回折波が発生する。試料下面には、対物レンズが置かれるが、回折波の発生によってできる回折図形は、この対物レンズの後焦点面上に結像される。対物レンズの下には、中間レンズ及び投影レンズが設置される。これらは、主に拡大レンズとして作用する。顕微鏡像を観察する場合、Fig 2-4(a)で示したように、中間レンズ及び投影レンズにより、対物レンズの像を、観察位置となる蛍光板(カメラ)上に結像し、最終的な電子顕微鏡像を得る。TEMの大きな特徴は、光学顕微鏡と同じよ

うに、実空間での組織の高倍率の観察像が得られることと、Fig 2-4(b)のように、後焦点面上に得られる回折図形を拡大して得られることである。

一般的な TEM は上から、電子源、照射系、試料室、結像系、観察・記録系から構成され、これらレンズからなる構造を鏡筒(コラム)、記録部分をカメラ室と呼ぶ。

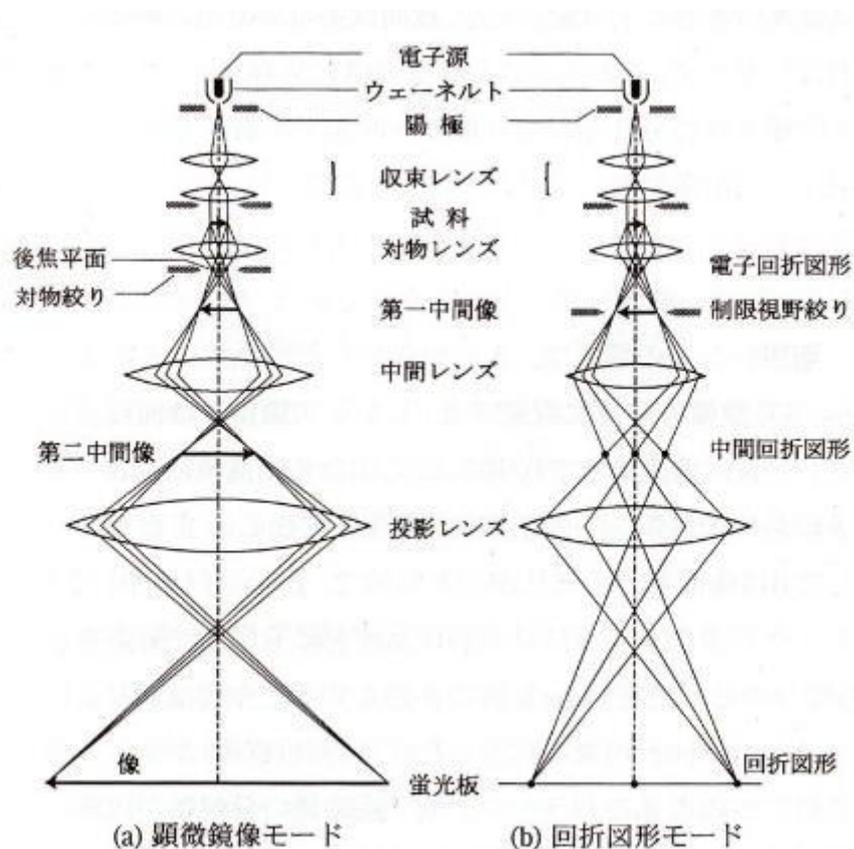


Fig. 2-4 Comparison of the lens excitations between (a)TEM imaging and (b)electron diffraction modes. ⁽⁴⁾

(A) 電子源

TEM では電子銃から高熱や高電圧により空間に電子を放出し、更にこれを強電界により加速、収束させることにより、電子源を作り出す。電子銃の電極は、陰極、中間電極(ウェーネルト)陽極の3種類の電極により構成される。陰極から放出された電子は陽極へ向かい加速されるが、中間にあるウェーネルトを通過するときに静電レンズ作用により収束され、5~50nm程度の大きさのクロスオーバーポイントを形成する。散乱、回折コントラストを観察する通常のTEMでは、電子顕微鏡の電子銃に求められるのは光源が高い輝度を持つことである。また位相コントラストを観察する高分解能電子顕微鏡では、電子線の干渉性が良好な

こと、平行性が高いことが求められる。現在電子顕微鏡で用いられている電子銃は、熱電子放出型と電界放出型の2種類に大別される。熱電子放出型は、熱エネルギーにより、電子のエネルギーを仕事関数以上に高めて電子放出を行う。電界放出型は、陰極に高電界をかけ、固体のポテンシャル障壁を低くし、量子トンネル効果により空間中に電子を放出している。代表的な電子顕微鏡用電子銃である、タングステンフィラメント、LaB₆フィラメントの熱電子放出型電子銃、より高い輝度で高干渉性の電解放出型電子銃の特徴を Table 2-1 に示す。

Table 2-1 Characteristics of the principal electron sources

	W	LaB ₆	Thermal FE	Cold FE
輝度 (A/cm ² · sr)	10 ⁶	10 ⁷	10 ⁸	10 ⁹
クロスオーバー径 (nm)	10 ⁴	10 ⁴	20~50	5~10
寿命 (時間)	50	1000	4000	1000
陰極温度 (K)	2600	1900	1800	室温
エネルギー幅 (eV)	3	2	0.7	0.2~0.4
真空度 (Pa)	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷

これまで熱電子放出電子銃には、タングステンフィラメントが使用されてきた。タングステンフィラメントは通電時 2600 K の高温に加熱される。加熱による蒸発から、フィラメント自体の寿命が短く、電子線のエネルギー分布が広がるため電子線の干渉性が悪くなる。近年、タングステンに対して仕事関数が小さく、使用温度が低く輝度が一桁大きい LaB₆ フィラメントが使用されるようになった。ただし LaB₆ フィラメントは、輝度、干渉性ともにタングステンよりも優れるが、高温で活性が高いため、その使用には高真空が必要である。これら、熱放出型電子銃に対し、さらに高輝度で干渉性の高い電子源として、電解放出型電子銃も普及し始めている。これらの電子銃は、位相コントラストによる高分解能観察に適するが、熱電子放出型に比べ高真空が必要である、価格も高くなることから使用の目的や環境に合わせて使い分けられている。本研究では通常の TEM 観察には、タングステンヘアピンフィラメントを用いた TEM を用い、高い解像度を必要とする高分解能電子顕微鏡観察では、ショットキー型熱電界放出電子顕微鏡を用いている。

(B) 照射系

電子源で放出、加速された電子は第 1、及び第 2 コンデンサーレンズにより試料上に収束させられる。コンデンサーレンズの働きは観察の目的に応じて変えられ、低倍率観察時は広い視野を一様に照射する必要があることから、照射角が小さく径の大きな電子線が必要である。逆に高倍率観察時は明るい像を得るために、細くて電子密度の高い電子線が必要になる。通常、電子線の明るくすると照射角が大きくなり、観察時に適当なコンデンサーレンズの強さの設定をすることが望ましい。

(C) 試料室

試料を鏡体内に挿入する方法は、サイドエントリー方式とトップエントリー方式の2種類がある。以前は回折コントラストや加熱実験等にはサイドエントリー方式が、高分解能像を得るためには、トップエントリー方式が好んで使用されてきたが、近年では、試料ホルダーの改良により、より機構や操作が簡単なサイドエントリー方式が主流になっている。

(D) 結像系

結像系は4~5段の拡大レンズで構成される。上部から順番に対物レンズ、中間レンズ、投影レンズと配置され、試料内部を透過した、または散乱された電子線はこれら結像系のレンズにより拡大、結像される。試料を透過した電子線は最初に対物レンズで拡大される。電子顕微鏡のレンズは磁界レンズのため電流を変化させることにより、焦点距離を変えることができる。TEM明視野観察では、ここで対物レンズを挿入し、散漫散乱電子や回折電子をカットすることで、顕微鏡像のコントラストを得る。対物レンズにより拡大された像は、さらに中間レンズと投影レンズにより拡大され、これら数段のレンズの組み合わせにより、観察面上に数百から数万倍の拡大像を得ることができる。また、対物レンズの後焦点面に焦点を合わせることにより電子回折パターンを得ることができる。通常中間レンズ位置に制限視野可動絞りが付いており、この絞りを挿入して視野を制限することにより、任意の視野からの散乱波のみにより電子回折パターンを得ることができる。

対物レンズの断面図を Fig 2-5 に示す。光軸上に磁場を発生させるための装置をポールピースと呼び、上部と下部の磁路のギャップから磁束が漏れることにより、磁束の中を通過した電子がローレンツ力により偏向させられ、レンズの作用が生じる。但し対物レンズ中での電子の動きは、光と光学レンズの組み合わせの場合と大きく異なり、電子は紡錘状の軌跡を描いて運動する。電子顕微鏡で用いる磁界レンズでも光学レンズと同様に球面収差や色収差が発生する。これらの収差の大きさは、レンズ設計と加工精度に依存する。透過型電子顕微鏡では、中間レンズと投影レンズは、対物レンズでの開口角より数十倍、数百倍小さい光線が入射するので、最終的なTEM像の分解能は、対物レンズの性能に依存することになる。ここで、高分解能電子顕微鏡観察時に特に重要になる、球面収差、色収差、非点収差について説明する。

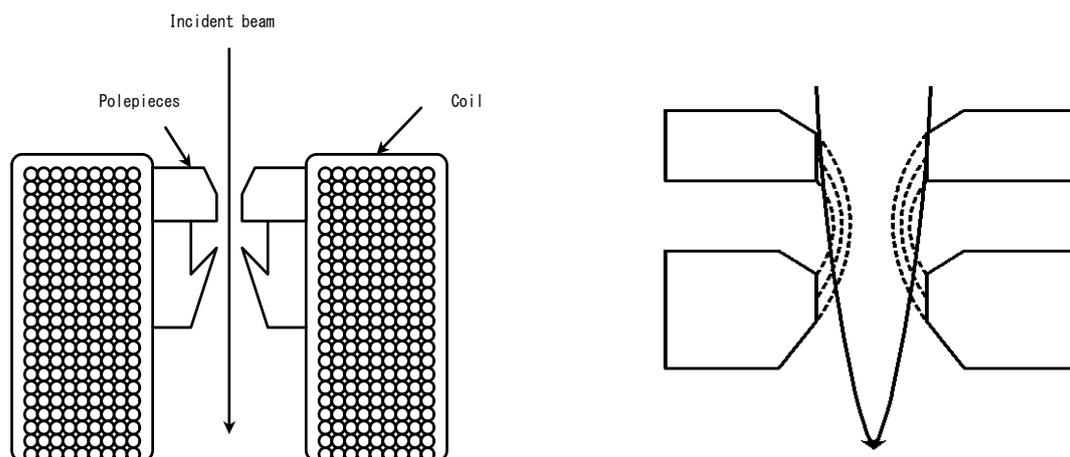


Fig. 2-5 Cross-section view of the objective lens

(E) 球面収差

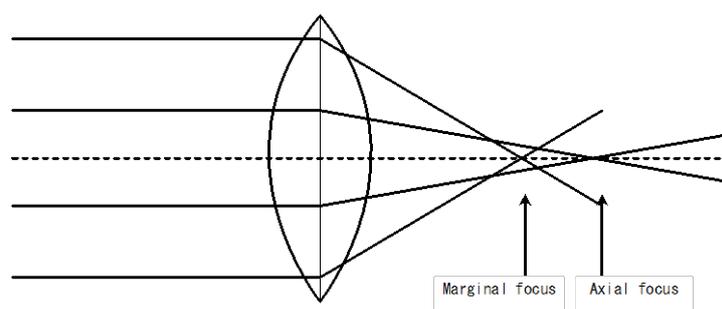


Fig. 2-6 Spherical aberration of the lens

Fig 2-6 は、光学レンズによる球面収差の説明図である。光学装置としての電子顕微鏡においても、磁界レンズで同様のことが起きていると考えられる。理想的なレンズの場合、レンズを通過した光または電子は、すべて同じ点に収束する。しかし実際には光軸から離れたレンズの周縁部に近い部分を通過した電子は焦点距離が短くなり、理想的な収束点よりも前方で収束することになる。散乱角を α とすると高角散乱波による像は像面で δ のボケを生じ、球面収差係数を C_s とすると、物面での δ は、

$$\delta = C_s \cdot \alpha^3 \quad (2-3)$$

で表わされる。像面でのボケを少なくするには、絞りにより高角散乱波をカットすればよいが、絞りを小さくすると回折収差が発生し、逆に分解能が低下する。像の分解能は対物レンズの球面収差と回折収差の単純和で表わされる。回折収差による試料面上のボケ、 δ_d は

$$\delta_d = \frac{0.61\lambda}{\alpha} \quad (2-4)$$

で与えられる。ここで λ は電子線の波長、 α は散乱角である。式 2-3 及び式 2-4 から最適な対物レンズ開口角 α_{opt} を算出できる。その最適開口角は

$$\alpha_{opt} = 0.68 \left(\frac{\lambda}{C_s} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (2-5)$$

で与えられ、この角度に対する分解能は

$$\delta = 1.2 \left(\lambda^{3/4} C_s^{1/4} \right) \quad (2-6)$$

となる。先ほど述べたように加速電圧 200kV の電子顕微鏡の場合、電子の波長 λ は 0.00251nm、球面収差係数を 5mm とすると電子顕微鏡の分解能は 0.36nm 程度になる。このような球面収差と回折収差から求められる分解能は幾何光学によるもので、実際には波動光学をもとにした、詳細な検討が必要である。

(F) 色収差

Fig 2-7 はレンズの色収差の説明図である。電子顕微鏡では、装置の電圧変動により試料に照射される電子線のエネルギーに変動が生じる。また試料の厚い部分を電子線が通過した際、透過した電子線はわずかなエネルギー損失を生じる。前述したように、電子顕微鏡のレンズは静磁界により制御されており、電子がレンズにより偏向させられる角度は、電子のエネルギーに依存する。またレンズ電流の変動により、レンズ側の磁界の強さも変化する。これらの、電子のエネルギー、および、レンズ電流の変動は焦点距離の変化を生じさせる。この収差を色収差と呼ぶ。色収差によるボケ δ_{ch} は

$$\delta_{ch} = C_c \alpha \left(\frac{\Delta V}{V} + 2 \frac{\Delta I}{I} \right) \quad (2-7)$$

で与えられる。ここで C_c は色収差係数、 V 及び ΔV は加速電圧及びその電圧変動、 I 、 ΔI はレンズ電流とその変動である。色収差係数 C_c はそのレンズ特有の色収差係数であり、焦点距離に近い値をとる。

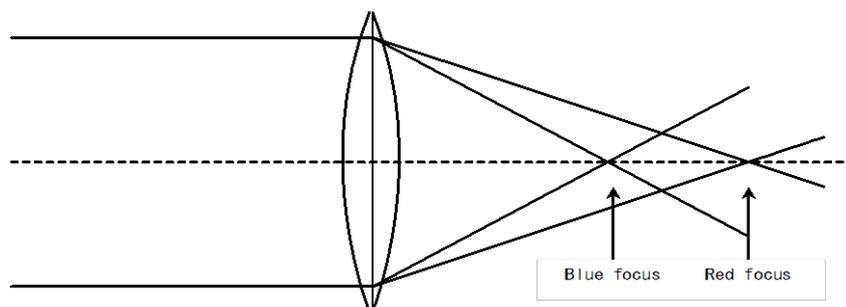


Fig. 2-7 Chromatic aberration of the lens

(G) 非点収差

非点収差はレンズが光軸に対して軸対称でない場合、すなわち、磁界レンズの磁束が光軸に対称に分布していない場合に生じる収差である。Fig 2-8 にレンズの非点収差に関する光路図を示す。

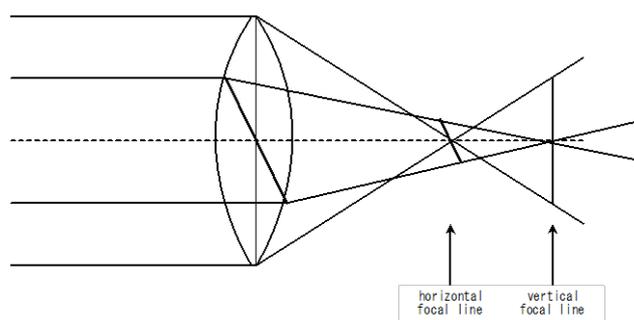


Fig. 2-8 Astigmatism of the lens

光軸に垂直な面上の x 、 y 方向で焦点距離が異なり、像が一方向にぼける収差である。ポールピースの加工精度などが原因として考えられ、光軸がずれている場合や絞りが汚れている場合にも起こりうる。 x 、 y 方向別々のコイルをレンズ中に埋め込み、それぞれの電流を変化させることにより焦点距離を調整する。

(H) 記録系

観察室には、電子顕微鏡像を肉眼で観察するために、電子線により発光する蛍光板が取り付けられている。ガラス窓の外に蛍光板に移された電子顕微鏡像を拡大するための光学双眼鏡が設置されている。観察室の直下にはカメラ室があり撮影用のフィルムが収納されている。蛍光板を跳ね上げることにより、フィルムが露光される。

2.2.2 TEM の画像と機能

(A) 明視野像(Bright Field Image, BFI)

TEM でコントラストの鮮明な画像を観察するためには、なるべく平行した電子ビームを試料に照射し、対物レンズの画像を蛍光板に投影させなければならない。対物可動絞り(OA)を透過波に合わせ、中間および投影レンズ系の焦点が対物レンズの像面(すなわち、SA面)に合っている場合を明視野像と言ひ、最も一般的なTEM観察像である。対物レンズ可動絞りが後方焦点面(Back Focal Plane)の中央に位置し、回折されないビームのみが画像の形成に関与する。試料の薄い部分と回折があまり起こらない部分は明るいコントラストを、膜厚の大きい部分と、多くの吸収あるいは回折される部分は、暗いコントラストを構成する。倍率選択ボタンは、対物レンズ以下のレンズ系の電流を調整する。機器パネルの低倍率、通常倍率、高倍率の選択ボタンは、結像レンズ系の組み合わせで広い範囲の倍率を選択調節する役割をする。このとき結像レンズ系が拡大する画像は、対物レンズの像面に形成されたとみなされる。対物レンズ絞り(OA)は画像の形成に関与している電子ビームの発散角を調節する。OAが小さい程、電子ビームの収束半角が減少してコントラストが増加する。しかしOAが小さいほど、電子の量は減少するので蛍光板は暗くなる。

(B) 暗視野像(Dark Field Image, DFI)

特定の回折ビームのみで画像形成する方法があり、これを暗視野像と呼ぶ。特定の方向に回折されたビームの選択は、対物レンズ絞りで Fig. 2-9 のように選択する。暗視野像コントラストを向上させるためには、2波近似条件に合った回折条件を利用する。2波近似条件とは、特定の結晶面がブラッグ回折条件に合うようにビームと試料の角度関係を調整し、入射ビームが一つの透過ビームと一つの回折ビームだけ励起されている観察条件を意味する。

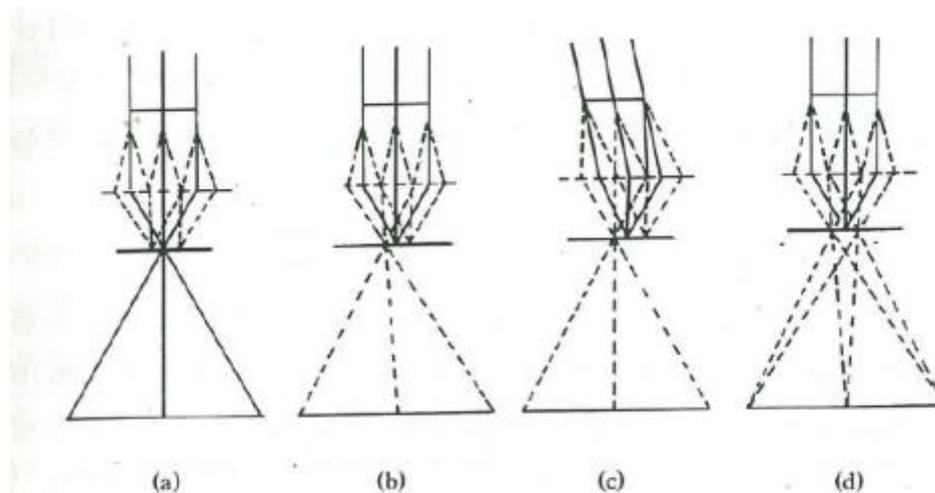


Fig. 2-9 Schematic drawing for explaining the role of objective aperture in bright-field and dark-field imaging modes.

2 波近似条件の暗視野像では強く回折された電子ビームのみを使用するため、暗視野像のコントラストは、明視野像と平行である。2 波近似暗視野像は、明視野像に比べて、次のような利点がある

- 特定の方向のビームだけを選択するので、画像が単純になる。
- 画像のコントラストを増大させて、新しい情報を得ることができる。
- 回折パターンを理解するためのツールになる。

暗視野像を得るためには、回折モードで対物レンズの後方焦点面に位置する対物レンズ絞りを特定の回折ビームに置いて、画像モードに切り替える。画像の焦点と倍率は明視野像と同様な方法で調節する。暗視野像を得る方法は、3つの方法がある。

最初は、絞りを移動させる方法である。この場合には、後方焦点面が光軸から外れている。OA を動かして、特定の回折点に合わせた後、画像モードに切り替える。この方法は、最も簡単な方法だが、絞りが中央から外れているので、対物レンズの球面収差の影響が大きくなり、暗視野像の分解能が悪くなる。制限視野絞りが対物レンズの画像面と正確に整列されない場合暗視野像と回折像の領域には、次のような誤差が発生する。球面収差による誤差(Δd_{sp})は

$$\Delta d_{sp} = \frac{3}{4} \cdot C_{sp} \cdot \alpha^2 \cdot \Delta\alpha \quad (2-8)$$

たとえば、Auの[200]の場合、 $C_{sp} = 2 \text{ mm}$, $\Delta\alpha = 3 \times 10^{-3}$ (C. A. = $100 \mu\text{m}$), 100keV (波長 = 0.004\AA) とすると誤差は 20\AA に相当する。

第二は、上記の場合の短所を補完するために回折モードでビームシフトを調整して、特定の回折点が光軸の中央に来るようにする方法である。特定の回折点を中央に来るようにして回折ビームの光軸に沿って進行するようになって球面収差による誤差がなくなる。

第三は、コニカル暗視野像でビームを傾ける方法の亜流で多結晶試料と非晶質試料に適した方法である。入射ビームを光軸と、特定の角度で回転させて環状に照射して暗視野像を作る方法である。

(C) 回折モード

結晶性試料は、特定の方向に強く Bragg 回折を起こし、後方焦点面に回折パターンを形成

する。中間レンズの焦点を回折パターンに合わせると、蛍光板には、試料の回折パターンが拡大投影される。画像面と後方焦点面の位置が異なり、レンズの中で電子はスパイラルパスで進行するので、画像と回折像は、TEM の使用条件に応じて決まる角度だけ回転する。回折パターンから、電子ビームと試料の結晶方位関係を正確に分析するためには、この回転角度を加速電圧と倍率に応じて測定し、標準のデータを表に準備しなければならない。最近の装置は自動的に補正して電子ビームと試料の結晶方位関係を同じ状態に保持する。

回折像の焦点は、中間レンズの電流で合わせる。回折パターンの倍率は、中間レンズ電流に応じて変わる。回折パターンの大きさは連続的に変化させる必要性は少なく、離散的で十分である。電子顕微鏡カメラ長(Camera length)で表示されている。

カメラ長は試料と蛍光板との間の距離を意味する概念で、ビームの経路図で hkl 表示すると Fig. 2-10 のようになる。 hkl 回折点が Bragg 回折条件を満足させ、中間レンズの励磁によって回折像は拡大・縮小される。 θ は非常に小さいので

$$\lambda = 2d \cdot \sin\theta \rightarrow \lambda \doteq 2d \cdot \theta$$

$$\tan\theta \doteq 2\theta = R_{hkl}/L$$

R_{hkl} は回折パターンで 000 点と hkl 点間の距離である。従って、

$$\lambda = \frac{d \cdot R_{hkl}}{L} \quad \text{あるいは、} \quad L\lambda = d \cdot R_{hkl} \quad (2-9)$$

となる。カメラ長と波長の積は加速電圧で決まるカメラの定数(Camera constant)と呼ぶ

試料の小さな領域で回折パターンを観察するためには制限視野絞子を使用する。中間レンズの画像面に絞子を置いて中間レンズの拡大される観察領域を非常に小さく制限させれば、絞りに視界が制限された小さな領域で発生する電子回折像が蛍光板に表示される。これを制限視野回折(selected area diffraction, SAD)と呼ぶ。

コンデンサーレンズで試料表面に電子ビームの焦点を合わせると、スポットのサイズを約 50nm まで少なくすることができ、同時に大量の電子を照射することができるので収束性が高い電子ビームに制限視野回折よりもはるかに小さい領域の回折像を得ることができる。強く収束されたビームによって複数の角度の電子が同時に入射して、単結晶の点パターンの代わりに円盤状(ディスク)パターンの回折パターンが形成される。これを収束ビーム電子回折(Convergent beam electron diffraction, CBED)と呼ぶ。

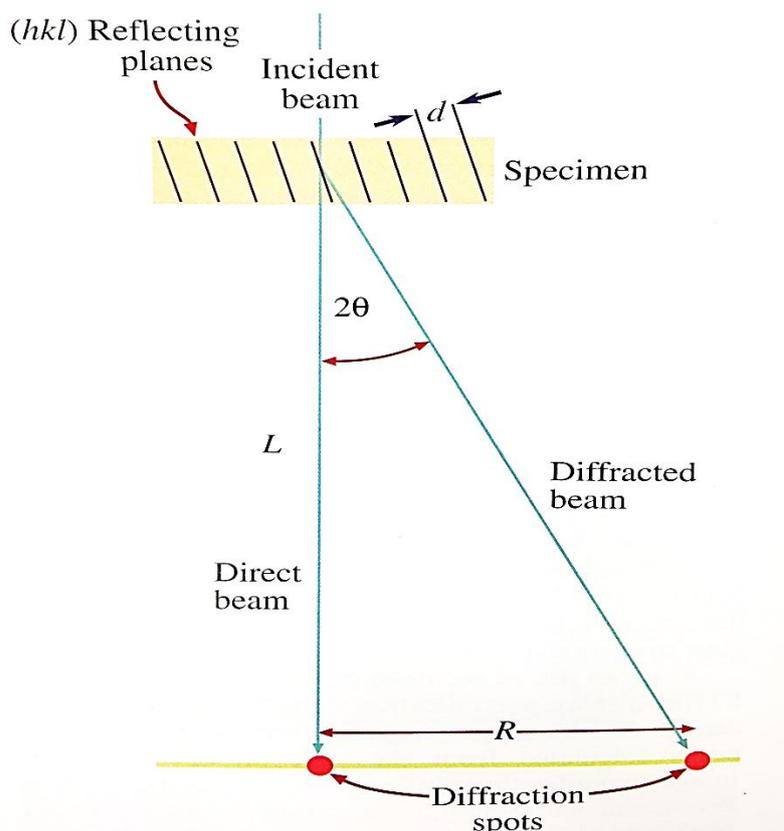


Fig. 2-10 The spacing R between the direct beam and a diffraction spot is related to the camera length L ⁽⁸⁾.

2.2.3 高分解能透過型電子顕微鏡観察 (HRTEM)

試料によって発生する複数の回折ビームと透過ビームとの間の経路差を利用して画像を得る方法として位相コントラストが用いられ、回折コントラストや吸収コントラストに比べて優れた分解能を得ることができる。最近では電子加速技術、レンズの設計と製作技術の向上によって200-300 kVの加速電圧で0.14-0.20nmの分解能を得ることができていて金属とセラミクの原子面の観察が可能である。試料によって回折された電子ビームと透過ビームを像面で合成させると、それらの位相差によって干渉縞が生じる。これが位相差画像の形成機構である。形成された干渉縞の間隔は、結果的に、試料内に存在する回折格子、つまり、原子面間隔に比例するようになり、この干渉縞を利用すれば、原子面における原子の配列を観察することができる。

高分解能像の分解能は対物レンズの球面収差 C_s と電子線の波長 λ で決められ、いわゆるScherrerリミットが存在する。

α の角度で対物レンズを通った回折波は

$$\chi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{\Delta f}{2} \cdot (\alpha^2) - \frac{C_s}{4} \alpha^4 \quad (2-10)$$

で与えられる位相のずれを生じる。 Δf は集点量のずれである。各回折波は α によってそれぞれ異なる位相変化

$$\exp(-i\chi) = \cos\chi(\alpha) - i\sin\chi(\alpha) \quad (2-11)$$

を受ける。 $\exp\{-i\chi(\alpha)\}$ を位相伝達関数(phase transfer function)と言う。この効果によって生じる像のコントラストを位相コントラストという。Fig. 2-11において $\sin\chi$ の符号一定の領域にある回折波のみがレンズによる位相変動を受けず正しい画像を形成する。

位相コントラストは、集点量のずれ Δf によって著しく変化し、最適フォーカス値が存在する。このとき像は最高分解能 $\delta_{max} = 0.65(C_s\lambda^3)^{1/4}$ を持つ。 δ_{max} は100kVの電子顕微鏡で0.25 nm、400kVで0.17 nm、1000kVで0.1 nmとして得られている。これにより微細な構造を議論するためには画像処理や像のシミュレーションを必要とする。

本研究では Fig. 2-12に示した日本電子製のJEM-2100Fを用いて観察を行った。

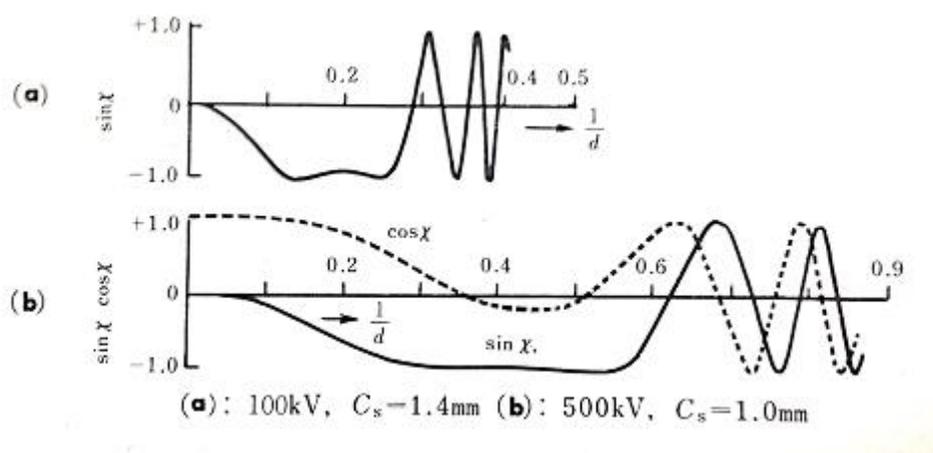


Fig. 2-11 Examples of the phase propagation constant ⁽⁹⁾



Fig. 2-12 A profile of HR-TEM (NIMS)

2.2.4 エネルギー分散型X線分光法 (EDS)

エネルギー分散型X線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDS) は、電子線照射により発生する特性X線を検出し、エネルギーで分光することによって、元素分析や組成分析を行う手法である。多くの場合、SEMやTEMに付属している。EDSは、電子ビームの照射で発生した多種類の特性X線を、検出素子でパルス信号に変換し、特性X線のエネルギーと発生回数を測定する。あるエネルギーのパルス信号の発生回数によって、特定の元素の含有量が決定する。パルスから求められる特性X線のエネルギーとその単位時間あたりの発生回数から試料表面に含まれる元素とその含有量を知ることができる。

EDSを使用する際、電子ビームを試料の分析対象領域で走査することができれば、元素分析を二次元的に行う事が可能である。電子ビームが照射した位置とその位置で検出されたある元素から発生した特性X線の強度を画像として表示すると、元素の分布状況を画像の濃淡で見ることができる。この分析手法を元素マッピングという。EDSによる元素マッピングは、微小領域における元素の偏在の確認や、それぞれ異なる元素を主成分とする多数の相領域を分類するために行う。

2.3 磁気特性の測定

2.3.1 SQUID(Superconducting Quantum Interface Device)測定

(A) 原理

超伝導体の内部に磁束が進入しないこと（完全反磁性状態）はマイスナー効果として知られている。また、同じ原理により超伝導体のリングの内部の磁束は外部の磁場が変化しても変わらない。すなわち超伝導リングを磁束が通過することはできない。しかし、Fig 2-13 に示したようにリングを二つに分割しその間に絶縁体薄膜を入れると量子磁束 $\Phi_0 (= h / 2e = 2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb})$ 、 h : プランク定数、 e : 電子の電荷)を単位に内部に進入することができる。このとき、ジョセフソン効果により、リング内に $I \propto \cos(\pi \Phi / \Phi_0)$ (Φ はリング内の磁束)の電流が流れる。従って、磁束が変化すると両端子間の電圧が Φ_0 の周期で振動する。この電圧を検出できれば Φ_0 の感度で磁束変化を測定することができる。磁場の測定だけでなく、磁性体により生じる磁束の変化を測定することで磁気モーメントの測定も可能であり、微小磁化の測定にも使われている。

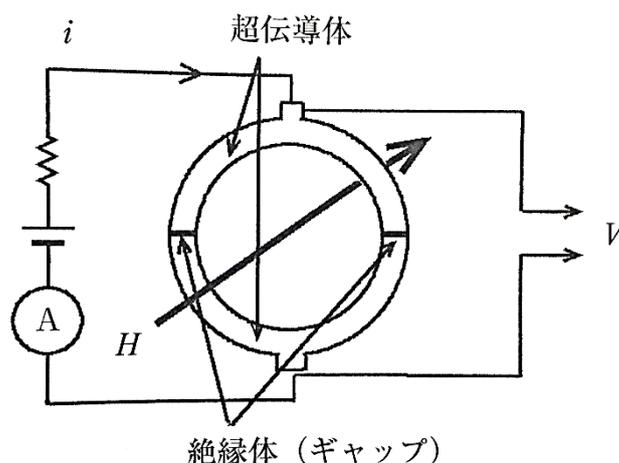


Fig. 2-13 Schematic drawing of a SQUID magnetometer

(B) MPMS (Magnetic property measurement system)

本研究では、Quantum Design社製MPMS-XL磁気特性測定システムを使用した。この装置の外形をFig. 2-14に示す。Quantum Design社の磁気特性測定システムは、特に小さな実験サンプルの磁気特性を広い範囲の温度と磁場下で研究するために用意された分析装置である。SQUID磁力計を制御するコンピュータソフトはMPMS MultiVuである。MPMS MultiVuでは全

でのパラメータを制御することが可能である。測定感度 1×10^{-8} emu, 温度範囲は1.9K~400K, 超伝導マグネットは±5テスラである。また、オプションを追加することにより、様々な測定が可能となる。代表的なオプションを以下に記した。

(C) MPMS オプション

- SQUID 交流磁化率測定 : 0.1Hz - 1kHz, 感度 : 2×10^{-8} emu (OT)
- 超低フィールド機能: 非常に低磁場で冷却可能 - 0.05 Gauss 以下
- 往復測定システム : DC磁化測定感度 : 1×10^{-8} emu (2,500 Oe)
- 低温温度制御 : 1.9Kまで連続的に制御 - 0.001-10K/min.
- 水平、垂直サンプル回転子
- 環境磁気シールド (EMS)
- 外部機器制御 (EDC)
- 光ファイバサンプルホルダ
- 低磁場プロファイリングオプション
- サンプルスペースオープン
- マグネットリセット
- 横モーメント検出システム
- 比抵抗とホール効果パッケージ



Fig. 2-14 Photograph of Quantum Design MPMS-XL type SQUID.

2.3.2 熱磁気天秤測定

(A) 示差熱熱重量同時測定(TG-DTA)

熱重量測定 (TG) とは試料の温度を一定のプログラムによって変化または保持されながら、試料の質量を温度または時間の関数として測定する方法と定義されている。一方、示差熱分析 (DTA) は試料及び基準物質の温度を一定のプログラムによって変化させながら、その試料と基準物質の温度差を温度の関数として測定する方法である。示差熱熱重量同時測定とは、熱重量測定と示差熱分析を組み合わせ、単一の装置で同時に測定する装置 (Fig. 2-15) である。ヒーター内に測定試料と基準試料 (レファレンス) それぞれの天秤ビームの先に設置した試料位置に入れて、独立に感度調整された駆動コイルにて重量を計測し、その差をTG信号として出力することで、温度による重量差を測ることができる。DTA側も同じように、測定試料とレファレンスの温度差 ΔT を検出することができる。

(B) 熱磁気天秤としての応用

本研究では、TG-DTA装置と永久磁石を組み合わせ、簡易型熱磁気天秤として利用した。Fig 2-15に模式図を示した。通常の熱分析装置の下に磁石を置いて試料の位置に磁気勾配を生

成させた。測定中に試料に掛かる磁場をガウスメータで測定すると約46 Oeであった。本測定では、窒素ガスで残留空気をパージし、窒素ガスを充填後、室温から1273K(1000℃)まで昇温、1273K(1000℃)から373K(100℃)まで降温、373K(100℃)から1273K(1000℃)まで昇温、1273K(1000℃)から373K(100℃)まで降温というプログラムで測定を行った。

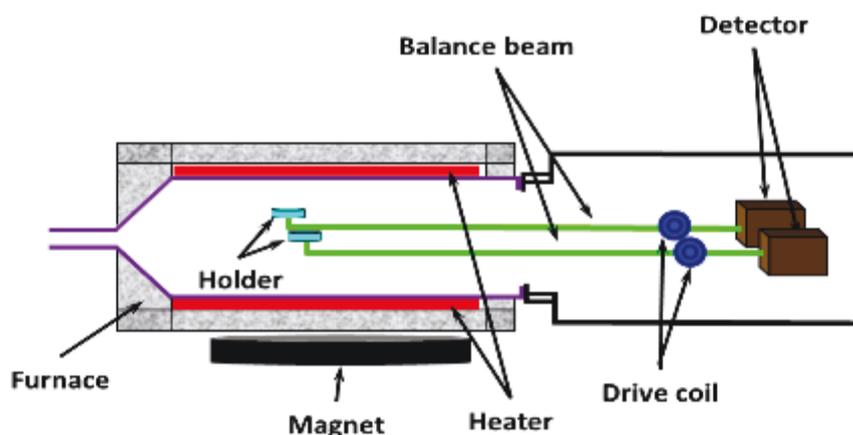


Fig 2-15 Outlook and Schematic drawing of the thermomagnetic balance

試料の見かけの重量変化と試料の磁化との関係を Fig 2-16を用いて簡単に説明する。磁化Mを有する試料が不均一な磁場H中に置かれると試料が受ける力Fは、

$$F = \int (M \cdot \nabla) H dv \quad (2-12)$$

試料の体積vが比較的に小さいので次のように近似できる。

$$F = v(M \cdot \nabla) H \quad (2-13)$$

磁気異方性がない場合は、MとFの方向は一致し、かつ $\nabla \cdot H = 0$ なので、座標軸をそれぞれ設定すれば

$$F_x \cong v M_z \left(\frac{\partial H_x}{\partial x} + \frac{\partial H_y}{\partial y} + \frac{\partial H_z}{\partial z} \right) \cong v M_z \left(\frac{\partial H}{\partial x} \right) \quad (2-14)$$

となる。試料の質量及び密度それぞれ m と p とすれば $v = mp$ であり、

$$F_x \doteq m/p \cdot M_z \cdot \partial H_z / \partial x \quad (2-15)$$

となる。ここで m 、 p 、 $\partial H_z / \partial x$ が温度に無関係と考えられるときには $F_x \propto M_z$ が近似的に成立し、試料の見かけの重量変化が試料磁化の変化に対応することになる⁽¹⁰⁾。

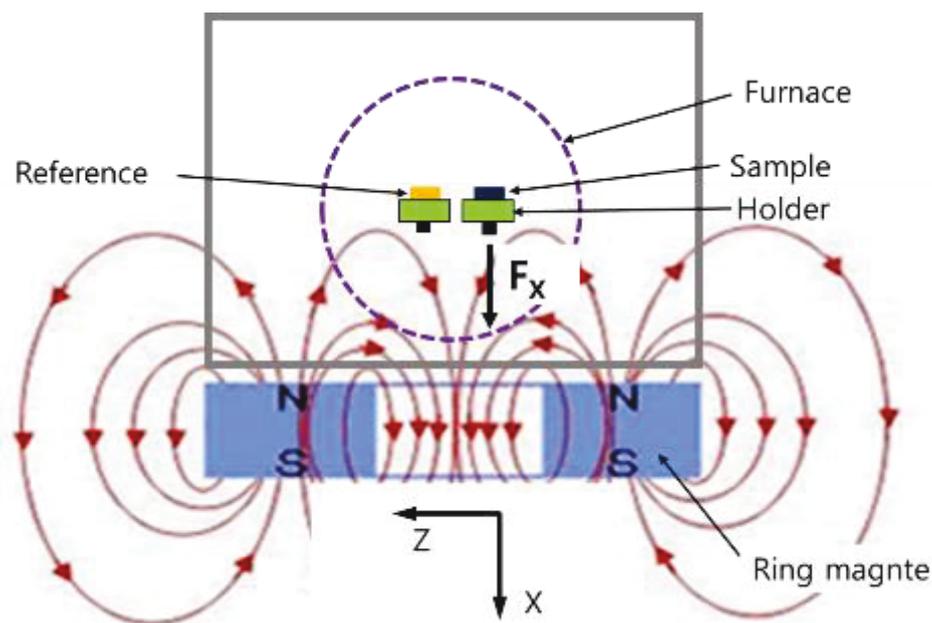


Fig. 2-16 Schematic drawing of geometry of magnetic field and samples in a MTG balance⁽¹⁰⁾

2.3.3 光電子顕微鏡 (PEEM) 観察⁽¹¹⁾

(A) 原理

本研究では、ナノ磁性粒子の磁区構造を直接観察するために光電子顕微鏡(PEEM)を用いた。光源から試料に光を入射した際、入射光のエネルギーが試料の仕事関数よりも大きい場合に光電子放出を起こす。発生した電子のエネルギーは低エネルギーであるため試料にマイナスの高電圧(-20KV)にして電子を加速させる。加速した電子はレンズ系を通り拡大され、光電子は蛍光スクリーンで可視光に変換され、これをCCDカメラで像として取り込まれる。Fig. 2-17はPEEMの模式図を示す。

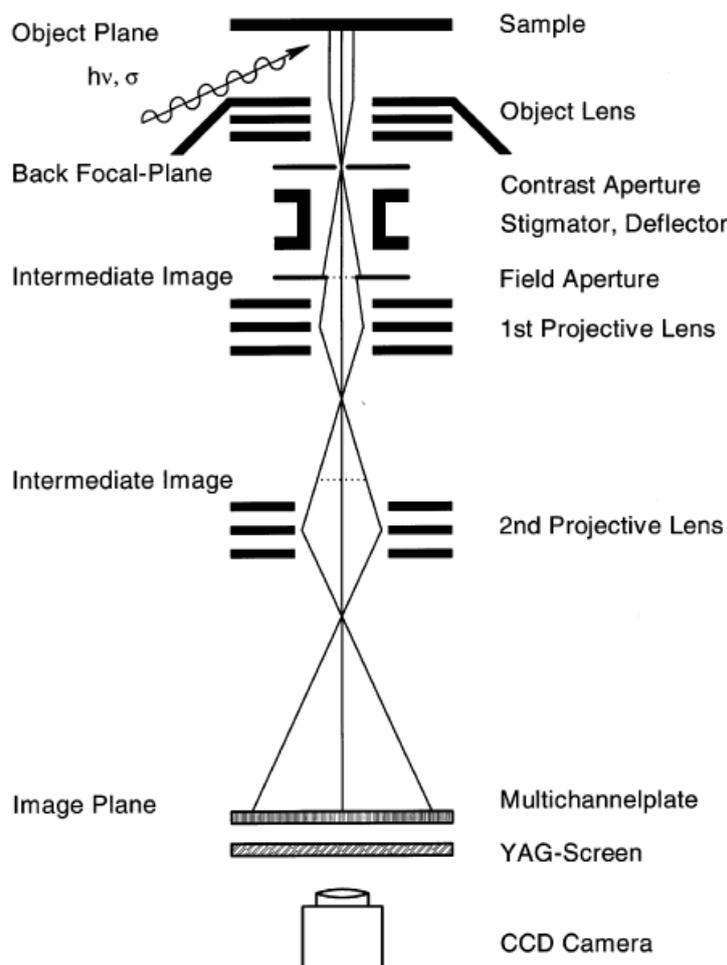


Fig. 2-17 Schematic illustration of photoemission electron microscope ⁽¹²⁾.

(B) 光源

一般的にPEEMは放射光を光源としたX線磁気円二色性の磁気イメージングが行われている。しかし放射光によるPEEMの空間分解能は最高20nm程度であるので、数nm～数十nm程度のナノ粒子の観察には分解能が十分ではない。そこで本研究ではPEEMの光源としてCWレーザーを使用した。放射光と違い、CWレーザーは連続波なので空間分解能を低下させる空間電荷（スペースチャージ）効果⁽¹³⁾を起こさない。そのため分解能は放射光に比べて大きく改善される。しかし光源として放射光、CWレーザー共にそれぞれ長所と短所がある。たとえば、放射光は内殻軌道の電子状態を観察できるが、CWレーザーではできない。CWレーザーは E_F の電子を選択的に励起が出来る。また放射光に比べて大強度であるために、測定時間が短縮できる。その他にも入射方向を複数にすることは放射光では出来ないが、PEEMは入射方向を複数にすることで磁化の方向検出することも可能である。本研究では連続波であるオキサイド社のCWレーザーを使用する。波長は266 nm、 $h\nu$ は4.66 eV、出力は2 W、photon数は 3×10^{18} photons/sec である。

(C) 光学系

Fig 2-18 に本研究で用いたPEEM装置の光学系を示す。CWレーザーから出た光はミラーで反射されたのちに $\lambda/2$ 板、Polarized Beam splitter(PBS)を通り直線偏光にされ、次に $\lambda/4$ 板を通ることで円偏光にされている。後のPockels Cellを通過する際も円偏光であるが、ここでは左円偏光と右円偏光に電氣的に瞬時に切り替えられる。この機構を用いることで瞬時に磁気円二色性を行える。Pockels Cellを通過した後はミラーで反射され、測定に合わせて試料に対して垂直もしくは斜めから光を入射する。その際にレンズで光を集光して行く。

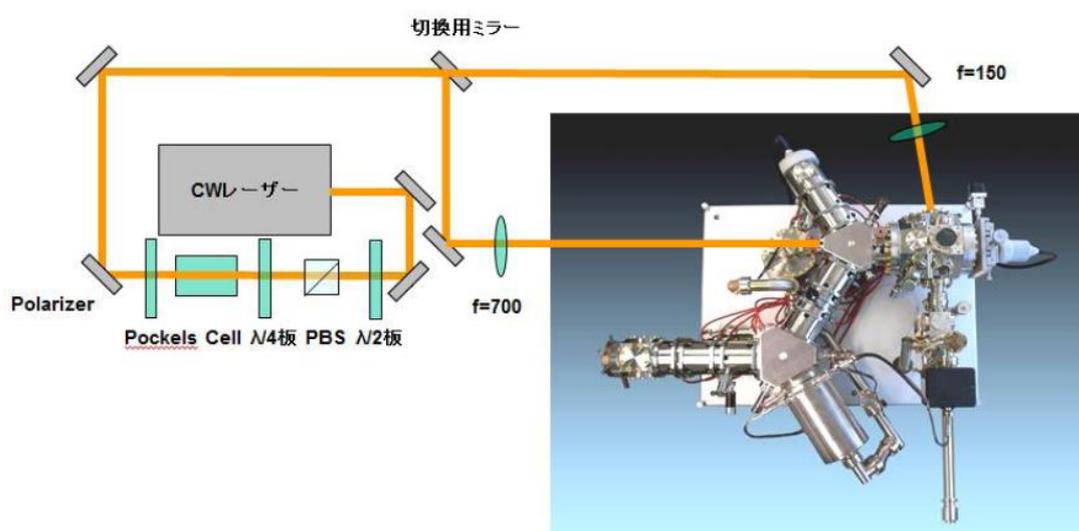


Fig. 2-18 optical system of Laser-PEEM⁽¹¹⁾

(D) 磁気円二色性

磁性体試料に光を入射させた際に、試料の磁化方向に対応して光の吸収強度に差が表れることを磁気円二色性という⁽¹⁴⁾。一般に放射光で実験されることが多く、このような磁気円二色性を内殻吸収X線磁気円二色性(XMCD:X-ray Magnetic Circular Dichroism)と呼ぶ。この手法は磁性研究において極めて強力な手法である⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。

(E) MCD-PEEM

前述のようにXMCDは左円偏光と右円偏光の吸収強度の差分をとることでMCDシグナルを得ている。Fig 2-19 は左円偏光と右円偏光のMCD像のコントラストの概念図を表している。Fig 2-19から分かるように、それぞれ試料に左円偏光と右円偏光を照射したものの吸収強度を白黒の画像に表すと(a)と(b)のように磁化の向きと入射スピンの向きからそれぞれ異なる

コントラストを示す。そして差を取ってみると(c)吸収強度の違いからコントラストを得ることができる。本研究では、ナノ磁性粒子の配列方向に対して面直方向と面内方向に円偏光を入射する方法を用いて磁気イメージングを行う。

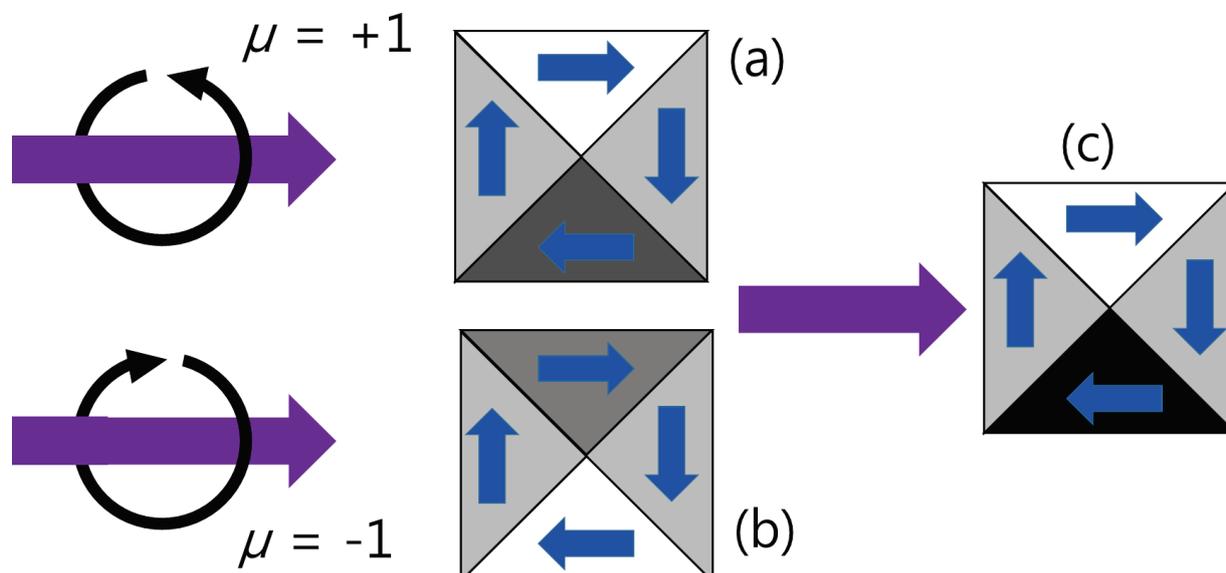


Fig. 2-19 Schematic illustration of the MCD Contrast⁽¹¹⁾

2.4 計算手法

2.4.1 マイクロ磁気シミュレーション

Micromagneticsとは、磁性材料内部の磁化分布を磁区構造と磁壁を仮定せずに基本方程式を解くことによって求めようとする解析方法である。基本方程式としては、Landau-Lifshitz-Gilbert 方程式(LLG 方程式)¹⁷⁾やBrown方程式¹⁸⁾が用いられる。Micromagneticsの基本方程式は、非線形偏微分方程式であるため非常に限られた場合しか解析解を求めることができない。しかしながら、近年のパソコンの性能の発展に伴って基本方程式の任意の特殊解を数値計算により求めることが可能となった。それにより、現在では Micromagnetics シミュレーションは磁気構造、磁化過程、磁化反転ダイナミクス等幅広い問題に対し適用している¹⁹⁾。Brown方程式は連続体近似でのエネルギー極小条件から導かれ、静的な問題に用いられる。平衡状態での磁化分布 M は、Brown方程式により以下の制限を受ける。

$$M(r) \times H_{eff}(r) = 0, \quad \frac{\partial M}{\partial n} = 0 \quad (2-16)$$

ここで、 H_{eff} は様々な磁気エネルギーの影響を含む実効的な磁場である。 $\partial M / \partial n$ は、磁性体表面における外向き法線方向の方向微分である。

これに対して、LLG 方程式は磁気モーメントの時間発展を記述し、静的な問題と動的な問

題のどちらにも使われている。実効的磁場 H_{eff} 中での磁気モーメントの時間変化はLLG 方程式を用いて以下のように表される。

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{M}_{eff}) + \frac{\alpha}{M_s} \mathbf{M} \times \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} \quad (2-17)$$

α と γ は、それぞれ緩和定数とジャイロ定数である。第一項は歳差運動を生む磁気トルク、第二項は磁化反転を起こす磁気緩和項を示している。 α は、局在スピンの集団運動であるスピン波との相互作用、伝導電子のスピンとの相互作用であると考えられている。また α は、強磁性共鳴の半値幅を用いて実験的に検出できる物理量である。実際の物質では $\alpha \approx 0.01$ であるが、計算結果は、静的な問題では α に依存しない。実際、定常状態 $d\mathbf{M}/dt = \mathbf{0}$ のとき、式(2-17)の α に関連した二項目は消失する。 α は、磁気緩和項であるため定常状態に落ち着くまでの緩和時間を決める。ここで、有効磁界 \mathbf{M}_{eff} は、交換磁界 H^A 、異方性磁界 H^K 、反磁界 H^D 、外部磁界 H^E の和である。

本研究ではLLG方程式に基づいたシミュレータであるThe Object Oriented MicroMagnetic Framework (OOMMF)を用いた。

2.4.2 AkaiKKR計算による電子バンド構造の計算

AkaiKKRは、密度汎関数法の局所密度近似(LDA)あるいは一般化勾配近似(GGA)に基づく第一原理電子状態計算のためのプログラムである。金属、化合物、半導体などの電子状態を簡単に計算することができる。AkaiKKRで用いているKKRグリーン関数法は高速、高精度、コンパクト性などの特徴を持つ全電子計算手法である。さらに、AkaiKKRではコヒーレントポテンシャル近似(CPA)を組み込んでいる。そのため、規則結晶だけでなく、不純物系や不規則置換合金、混晶といった不規則系を取り扱うことができる。本研究ではCu-Ni-Fe合金に形成されるナノ析出粒子と母相の電子構造及び磁性を調べるためにAkaiKKR MACHIKANAYAMA 2002 v009 パッケージを用いた。

(A) KKRグリーン関数法の基礎原理

KKRグリーン関数法は、結晶をWigner-Seitzセルに分割し、そのセル間の多重散乱を取り入れた計算で全システムの状態を求める。一般に、解析的に求まる自由電子のグリーン関数からシステムの一電子グリーン関数 G を求めることでそのシステムの電子状態や物理量を決める。システムのエネルギー固有値を E 、ポテンシャルを V 、ハミルトニアンを H 、波動関数を ψ とすると一電子のSchrödinger方程式は、

$$H\psi = (H_0 + V)\psi = E\psi \quad (2-18)$$

となる。

ここで、 H_0 は自由電子系($V_0 = 0$)に対するハミルトニアンであり、その系の波動関数、エネルギー固有値をそれぞれ ψ_0 、 E_0 とすると次の式を満足する。

$$H_0\psi_0 = -\nabla^2\psi_0 = E_0\psi_0 \quad (2-19)$$

$$(H_0 - E)\psi = -V\psi \quad (2-20)$$

デルタ関数を用いてグリーン関数 G_0 を定義する。

$$(H_0 - E)G_0(r, r'; E) = -\delta(r - r') \quad (2-21)$$

演算子的に表現すると

$$(H_0 - E)G_0 = -1 \quad (2-22)$$

上記の式からLippmann-Schwinger方程式²⁰⁾という波動関数に関する積分方程式が導かれる。

$$\psi(r) = \psi_0(r) + \int G_0(r, r'; E)V(r')\psi(r')dr' \quad (2-23)$$

式(2-21)に対してポテンシャル V が存在する場合のグリーン関数 G を次のように定義する。

$$(H_0 + V - E)G_0(r, r'; E) = -\delta(r - r') \quad (2-24)$$

演算子的に表現すると

$$(H_0 - E)G = -(1 + VG) \quad (2-25)$$

また、式(2-22)と(2-25)からDyson方程式^{21, 22)}というグリーン関数に関する次の積分方程式が得られる。

$$G = G_0 + G_0VG \quad (2-26)$$

この式は

$$G(r, r'; E) = G_0(r, r'; E) + \int G_0(r, r'; E)V(r'')G(r'', r'; E)dr'' \quad (2-27)$$

式(2-26)と(2-27)は繰り返し代入によって

$$\begin{aligned} G &= G_0 + G_0V(G_0 + G_0VG) \\ &= G_0 + G_0VG_0 + G_0VG_0VG + \cdots \\ &= (1 - G_0V)^{-1}G_0 \\ &= G_0 + G_0TG_0 \end{aligned} \quad (2-28)$$

となる。ここで T は T -行列と呼ばれており

$$T = V(1 - G_0V)^{-1} \quad (2-29)$$

である。上記の式(2-27)はKKRグリーン関数法の基本原理を表している。ハミルトニアン H_0 、 $H(= H_0 + V)$ の二つの系にたいして、 H_0 を無摂動系として、その系のグリーン関数 G_0 を分かっているならば V を摂動として取り扱うことによって摂動系 H のグリーン関数 G を記述できる。

(B) コヒーレントポテンシャル近似(coherent potential approximation、CPA)

CPAは1967年にP. Soven²³⁾が考案した電子バンド計算手法である。ポテンシャルがランダムな系、たとえば不規則合金の電子状態を計算するための手法であり、電子の散乱理論基にして電子バンドを計算するKKR-CPA²⁴⁾が最もよく使われている。これはKKR法(グリーン関数法)をランダムな系に対応させるためCPAを導入したものである。

2.5 参考文献

1. P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, M. J. Whilan, “Electr Microscopy of thin crystals”, Butterworth (London), 1965.
2. 坂 公恭, 結晶電子顕微鏡学, 内田老鶴圃, 1997
3. 堀内 繁雄, 弘津 禎彦, 朝倉 健太郎, “電子顕微鏡Q&A 先端材料解析のための手引き, 1996, アグネ承風社. 公恭, 結晶電子顕微鏡学, 内田老鶴圃, 1997.
4. 宝野 和博, 弘津 禎彦, “金属ナノ組織解析法“, 2006, アグネ技術センター.
5. 竹田真帆人, 学位論文, 1985.
6. 第7回電顕サマースクールテキスト”, 1996, 学際企画.
7. 及川 哲夫, “電子顕微鏡の実践と応用写真集”, 2002.
8. D.B. Williams, C. Barry Cater, “Transmission Electron Microscopy” 2nd ed. (2009)
9. 泉 美治, 小川 雅彌, 加藤 俊二, 塩川 二郎, 芝 哲夫 監 “機器分析のてびき” 1996, 化学同人.
10. 増井 寛二, 丸野 重雄, 名古屋工業大事学報, 33 (1981) 111.
11. 阿部 真之介, 修士学位論文, 東京大学, 2014.

12. W. Swiethet al., *J. Electron. Spectrosc.* 84 (1997) 171.
13. A. Locatelli., *Ultramicroscopy* 111 (2011) 1447.
14. P. J. Stephens, *Physical Chemistry* 25 (1974) 201.
15. R. Nakajima, J. Stöhr, Y. U. Idzerda, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 6421.
16. Y. Wu, J. Stöhr, B. D. Hermsmejer, M. G. Samant, and D. Keller, *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 2307.
17. L. Landau and E. Lifshitz, *Physik. Z. Sowjetunion* 8 (1935) 153.
18. W. F. Brown, *Micromagnetics* (Wiley-Interscience, New York, 1963).
19. J. Fidler and T. Schrefl, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000) R135.
20. A. Bernard Lippmann, Julian Schwinger, *Physical Review* 79 (1950) 469.
21. F. Dyson, *Physical Review*, 75(1949) 1736.
22. J. Schwinger, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 37 (1951) 452.
23. P. Soven, *Phys. Rev.* 156 (1967) 809.
24. D. D. Johnson, D. M. Nicholson, F. J. Pinski, B. L. Györffy, and G. M. Stocks *Phys. Rev. B* 41 (1990) 9701.

第3章

「時効条件が析出粒子の
形態に及ぼす影響」

目次

3.1	研究目的	61
3.2	実験方法	61
3.3	実験結果	62
3.3.1	溶体化処理直後の微細組織	62
3.3.2	873K 等温時効における組織の時間的发展	63
3.3.3	973K 等温時効における組織の時間的发展	64
3.3.4	1023K 等温時効における組織の時間的发展	69
3.3.5	1073K 等温時効における組織の時間的发展	73
3.4	考察	73
3.4.1	析出粒子の生成と成長に関する検討	73
3.4.2	時効条件の違いによる析出粒子の粒子径と形態変化	75
3.5	小括	80
3.6	参考文献	80

3.1 研究目的

ナノ磁性微粒子の磁気特性は、結晶構造や組成、粒子径、粒子界面、粒子間距離等、組織学的因子に影響を受けると考えられている。本研究では、時効析出現象を積極的に利用することにより合金中にナノ磁性粒子を形成させてその時々の組織と磁気物性の対応を調べ、組織と磁気物性の関係を明らかにしようとしている。従って、本研究では必然的に時効析出の時間的連続性を取り扱う。このため粒子径や分布を系統的に変化させる方法についても、そこで発生する実体についても詳細に調べておかなければならない。析出粒子は、時効処理において用いる時効温度や保持時間等によって異なる形状、粒子径、数密度や分布を示すので、本章では組織変化の詳細を調べることにする。具体的には、TEM 明視野像観察と電子回折パターンにより粒子形態、第4章と高分解能電子顕微鏡 (HRTEM) 法を用いて、析出粒子の形態に及ぼす温度や時間等の時効条件の影響について検討することとした。

3.2 実験方法

本章では、析出粒子の形態に及ぼす時効条件の影響を調べるために、TEM 明視野像観察、電子回折パターン観察、HRTEM 観察を行った。第2章に述べたように、実験試料は TEM 観察

には単結晶試料を用いた。単結晶試料は組成と組織の均一性を得るために1323Kで20000minの溶体化処理を施した。試料は273Kの氷水中に焼き入れ後、等温時効した。時効温度は873K、973K、1023K、1073Kの4条件を設定し、時効時間は873Kでは最大20000 min、973Kでは5000 min、1023Kでは2000 min、1073Kでは500 minとした。熱処理中の酸化を最小限にするため、各熱処理前に石英管内に炭素片とともに投入して真空封入した。試料の保管は、時効条件に対応する組織を保持させるため、液体窒素中に保管した。TEM観察前に試料を150 μ m以下まで機械研磨し、更に電解研磨により観察部を薄膜化した。内部組織は、TEM、HRTEMを用いて観察を行った。

3.3 実験結果

3.3.1 溶体化処理直後の微細組織

合金の析出過程では、過飽和状態の溶質原子が拡散によって析出物の生成、成長の変化を示す。このため時効処理の条件設定によって析出粒子の形状や分散状況は変化する。同一合金であっても試料の作製条件が変わると組織は同一で無くなり、物性を単純に比較できない。しかし、この特徴はナノ析出粒子の組織を連続的、系統的に変化させるためには有用である。その反面、適切に組織を制御するために、溶体化処理直後の組織がどのように進展するか事前に調べ、把握することが重要である。

Fig. 3-1 は出発材料となる溶体化処理直後の試料に関する TEM 明視野像と高分解能 TEM 画像である。結晶性試料の場合、組織変化も電子散乱も結晶方位依存性を有するので、組織の系統的变化を調べるためには結晶方位を精密に調整しなければならない。本章での組織観察では、TEM 観察は電子線の入射方向と母相の(001)晶帯軸が一致する条件下で撮影した。このような方位を選んだ理由は、後述するように粒子の特徴的配列を観察するために最適であるからである。

さて、溶体化処理試料の TEM 明視野像では、第2相粒子が僅かに形成されていると思われるものの、形状と大きさがこの顕微鏡像から判別できないほど微細であった。粒子形状、粒径を実験的に確認するため、高分解能 TEM 観察を行った。その観察結果を Fig. 3-1 (b) に示す。溶体化処理試料の高分解能 TEM 像は明瞭な析出組織を示さず、矢印で示すように約 3nm 程度のぼやけた界面を持つ粒子が観察された。また電子回折パターンにおいては銅母相の基本反射以外の斑点、例えば超格子反射等は見出されなかった。

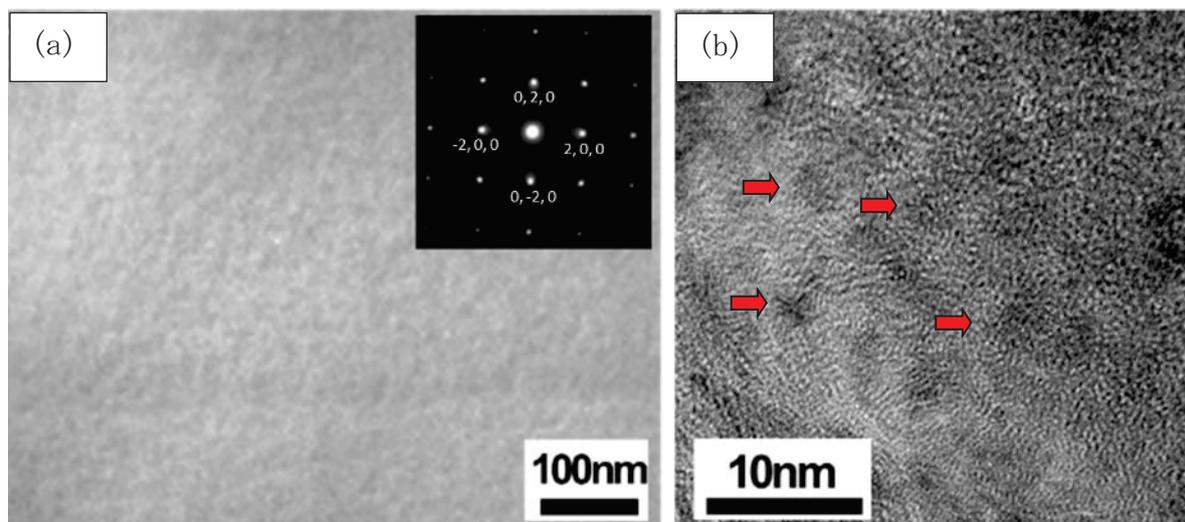


Fig. 3-1 Bright field (a) TEM image and (b) High resolution TEM image of the as-quenched $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimen.

3.3.2 873K 等温時効における組織の時間的发展

次に等温時効の温度を 873K に設定した場合の $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ 合金の組織写真を Fig. 3-2 に示す。Fig. 3-2(a)-(d)に、それぞれ 873K で等温時効を施した TEM 明視野像を示す。時効時間は Fig. 3-2(a)が 50 min, (b)が 100 min, (c) が 200 min, 以降(d)1000 min, (e)5000 min, (f)20000 min である。第 3 章で示した総ての TEM 写真は、電子線入射方向と銅母相の (001) 晶帯軸が厳密に一致するように調整して撮影されたものである。このため、2 波励起の回折条件で見られる Ashby-Brown コントラスト⁽²⁾の影響は最小限に抑えられ、析出物のコントラストはその析出物の本来の形状を直接的に反映したものであると考えられる⁽³⁾。Fig. 3-2(a), (c)で見られるように、時効析出過程の初期段階では、析出物形状が明確ではないが、球形に近いコントラストが得られた。時効時間が増加するにつれて粒子径は大きくなり、粒子の数密度は相対的に減少する傾向を示した。時効時間が 1000 min を越えると、図 3-2(d), (e), (f)で見られるように、析出粒子の形状は立方体状になって 3 個以上の析出粒子が母相の $\langle 100 \rangle$ 方向へ配列することが観察された。時効時間が長くなるほど粒子は成長し、これと共に粒子の形状と配列が明確になった。析出初期段階の粒子の形状変化の詳細を確認するために高分解能 TEM 観察を行った。Fig. 3-3 は溶体化処理試料である (a)As Q と、時効初期である (b)100 min, (b)1000 min での高分解能 TEM 画像である。100 min では球状粒子が母相中にランダムに分布しているが、1000min では粒子の隅が丸い立方体状へと変化した粒子が一次元的な配列を持っていることが分かる。全ての時効条件で、電子回折パターンには母相の基本反射以外の斑点は見出されなかった。析出粒子は規則化されていない状態であり、銅母相と析出粒子の結晶構造が同じで格子定数も、非常に近いと考えられる。

$\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ 合金における析出粒子の生成及び成長過程は、微粒子の生成 → 球状粒子の

ランダム分布 → 立方体粒子の配列 → 粗大化の過程を示した。時効時間が増加することによって粒子径は大きくなった。粒子の成長過程で注目すべき事実は、形状の球状から立方体への変化、複数の粒子が粒子の間に緩衝層を形成した形で配列することである。

3.3.3 973K 等温時効における組織の時間的发展

先に述べたように、時効析出過程では組織は時効温度に依存して変化する。等温に保持する温度の違いによる組織変化を調べるために、本節では $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ 合金 における 973K での時効時間の違いによる析出粒子の形状の変化について検討した。Fig. 3-4 は、973K で等温時効を施した Cu-Ni-Fe 合金の TEM 明視野像を示す。時効時間はそれぞれ Fig. 3-4(a) 10 min, (b) 20min, (c) 50 min, (d) 100 min, (e) 500 min, (f) 5000 min である。973K 時効での析出粒子の成長は 873K 時効と比べて成長速度が速く、時効時間が長くなるにつれて粒子径は大きくなった。この時、析出粒子は 873K 時効とは異なる形状分布を持って成長した。時効時間 10 min, 20 min では、析出粒子は球状または立方体で、873K 時効試料に比べるとやや弱い一次元配列傾向を持って分布しているが、時効時間 50 min, 100 min になると棒状、立方体状の粒子が成長した。更に時効時間が長くなって 500 min, 5000 min になると粒子の形態は球状、立方体状、棒状、板状の粒子が共存していることが観察された。粒子形状は異なるものの 873K 時効の場合と同様に、全ての時効条件の電子回折パターンで母相の基本反射以外の回折斑点は見出されなかった。高分解能 TEM 観察による析出初期段階の粒子の組織変化は Fig. 3-5(a), (b) に示した。時効時間 10 min では、球状、立方体状、楕円形の粒子が僅かの配列傾向を持って分布していた。時効時間が長くなって 50 min になると、球状、立方体状、棒状、板状の粒子が共存し、配列傾向が明確になった。

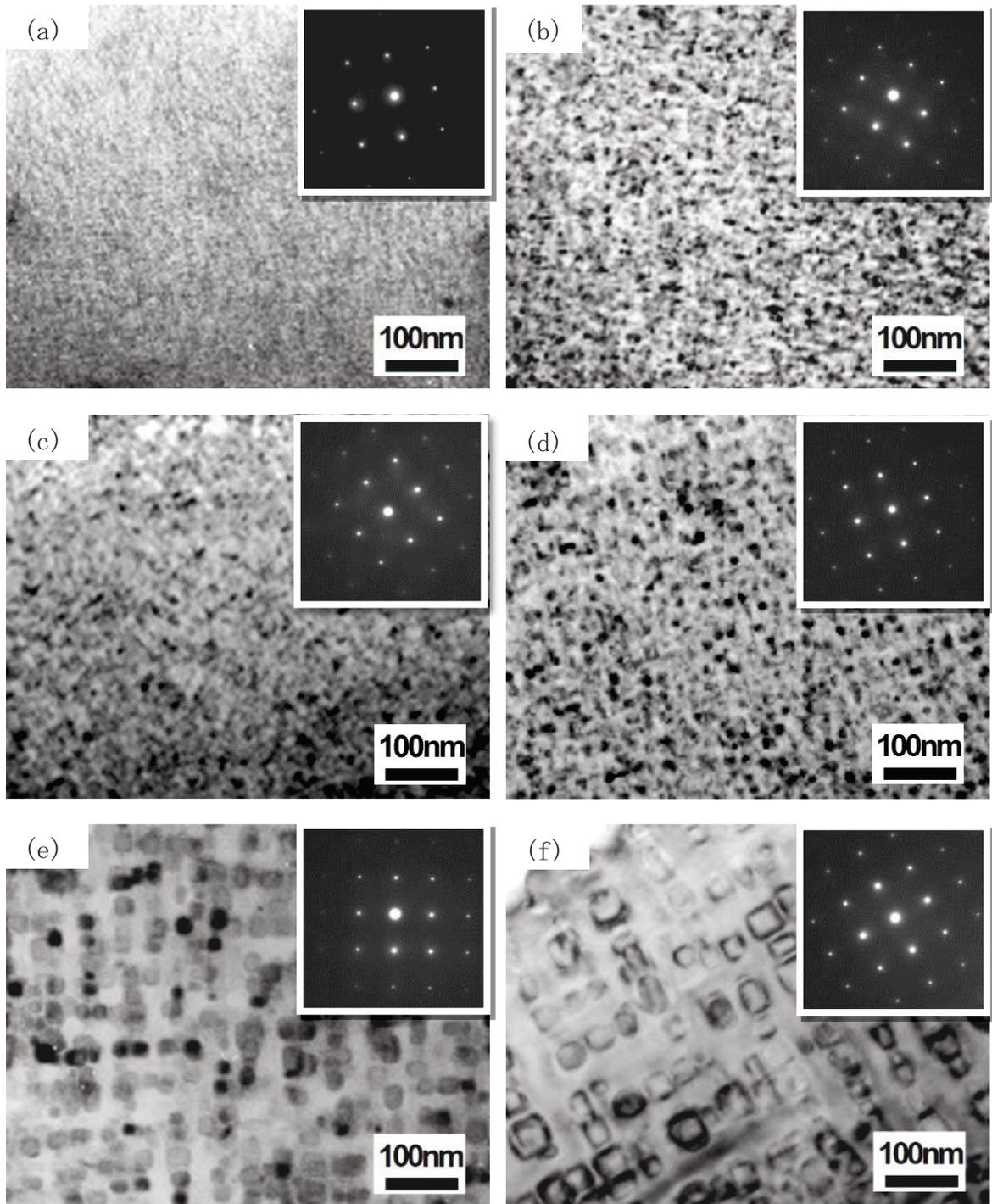


Fig. 3-2 Bright field TEM images of $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 873K ; (a) 50 min, (b) 100 min, (c) 200 min (d) 1000 min, (e) 5000 min (f) 20000 min.

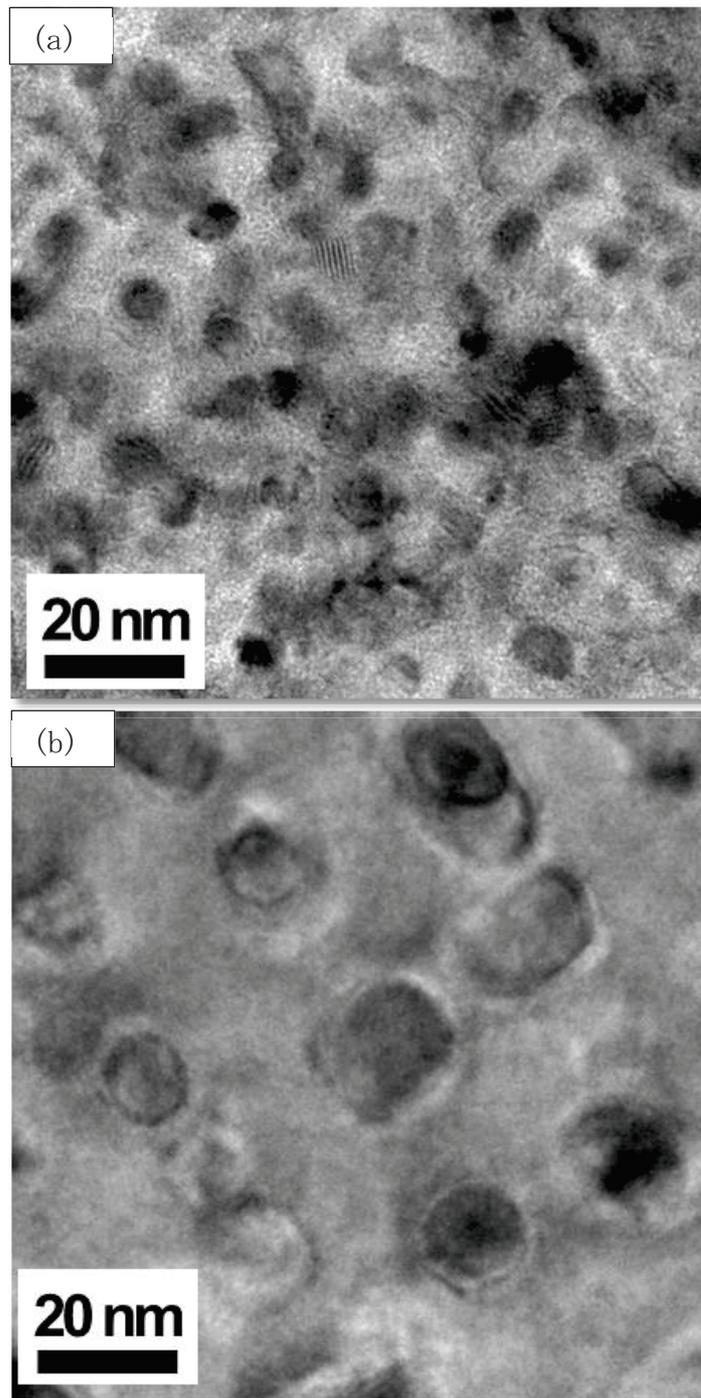


Fig. 3-3 High resolution TEM images of $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 873K ;
(a) 100 min, (b) 1000 min.

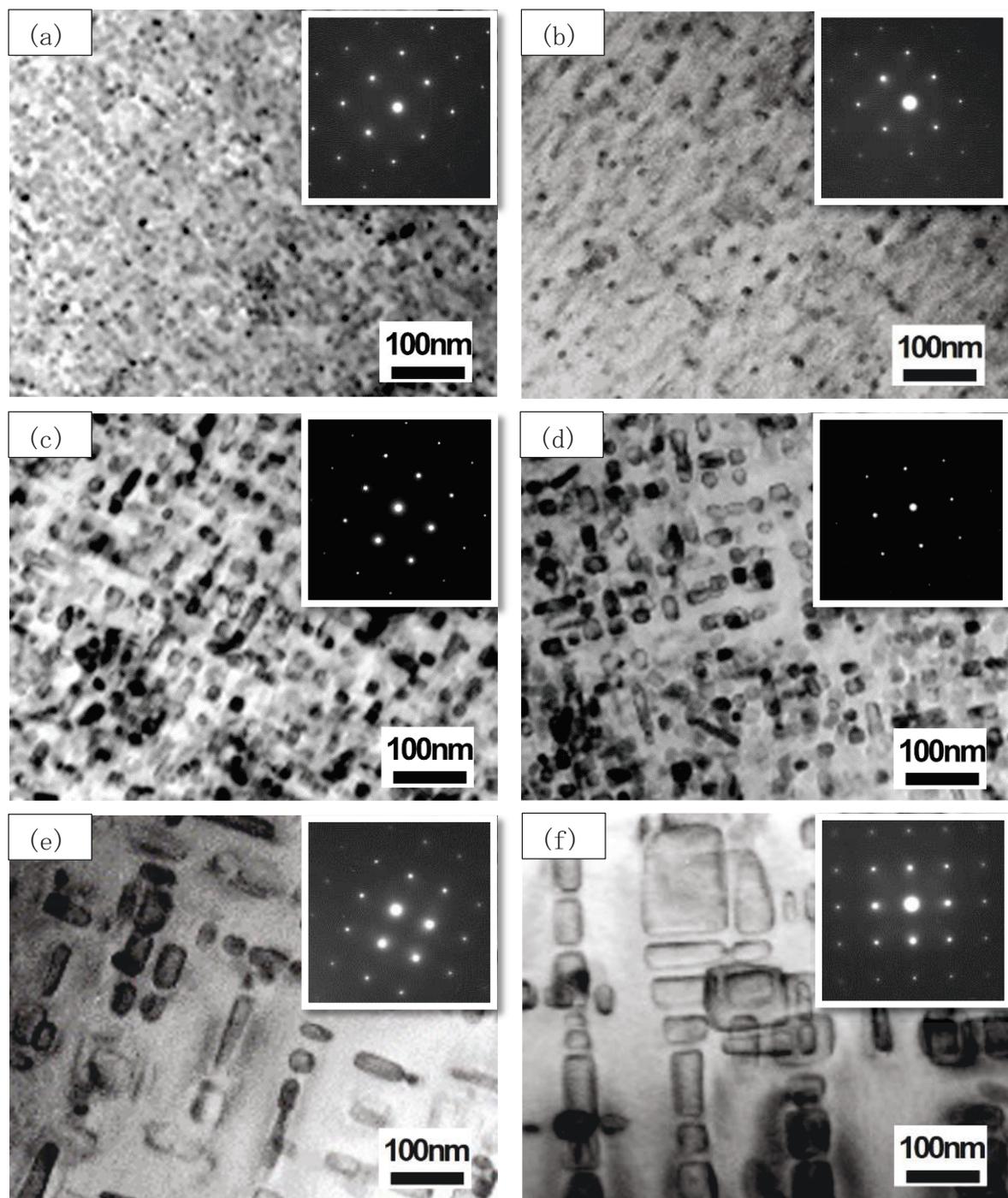


Fig. 3-4 Bright field TEM images of $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 973K ; (a) 10 min, (b) 20 min, (c) 50 min, (d) 100 min., (g) 500 min. (f) 5000 min.

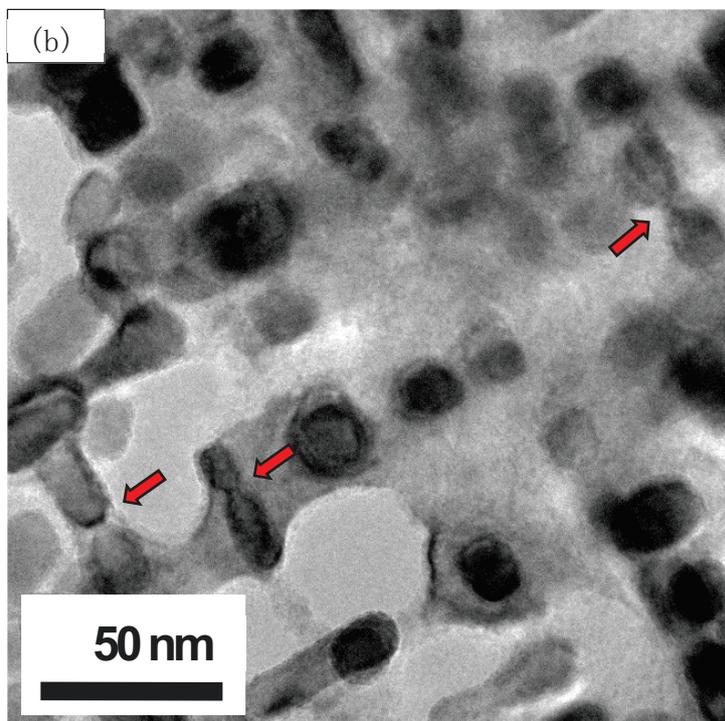
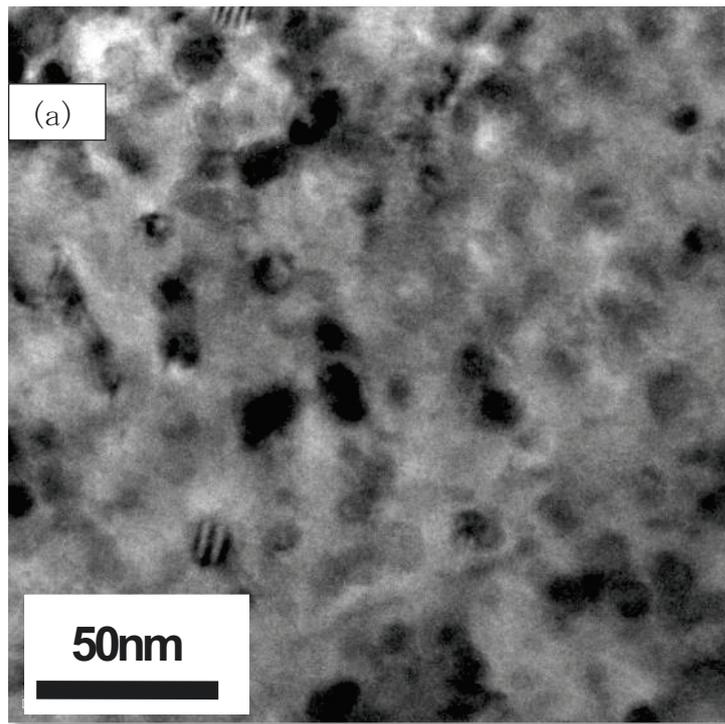


Fig. 3-5 High resolution TEM images of $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 973K ; (a) 10 min, (b) 50 min.

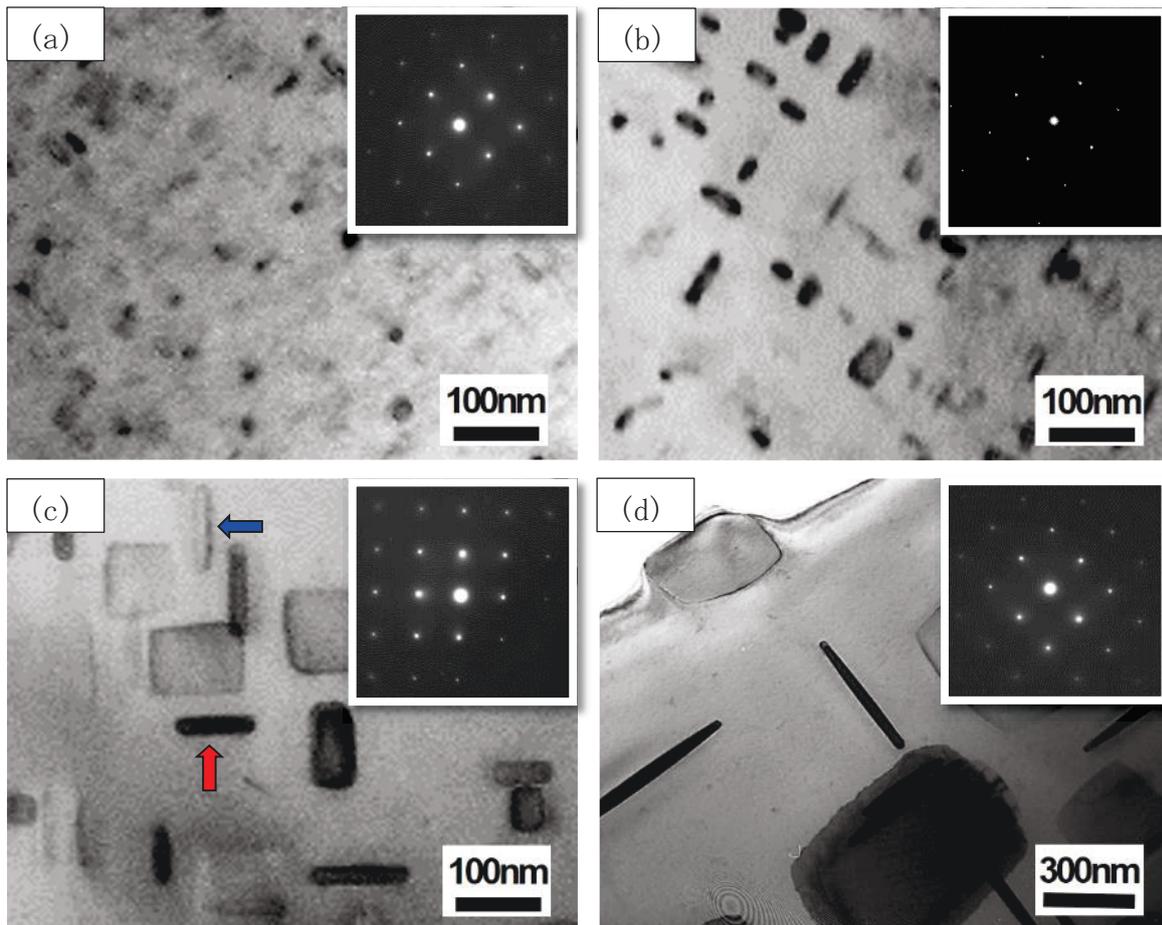


Fig. 3-6 Bright field TEM images of $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 1023K ; (a) 10 min, (b) 20 min, (c) 50 min, (d) 2000 min.

3.3.4 1023K等温時効における組織の時間的发展

高温域 1023K での等温時効における $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ 合金の組織変化を Fig. 3-6 に示した。時効時間は、それぞれ Fig. 3-6(a) 10 min, (b) 20 min, (c) 50 min, (d) 2000 min である。時効時間 10 min では立方体状、球状の粒子が母相の $\langle 100 \rangle$ 方向への配列が観察された。時効時間 20 min では棒状の粒子がほとんどであり、板状の粒子もいくつか観察される。時効時間 50 min では棒状および板状の粒子が不規則な分布を持って母相の $\langle 100 \rangle$ 方向に配列していた。さらに時効時間が長くなって 2000 min になると、もっと大きくなった棒状及び板状粒子が観察される。また Fig. 3-6(b), (c) の TEM 写真で棒状と見られる粒子は同じサイズ粒子でも黒く見える粒子と灰色に見える粒子が共存する。電子回折パターンでは全ての時効条件で母相の基本反射以外の斑点は見出されなかった。高分解能 TEM 観察による析出初期段階の粒子の組織変化は Fig. 3-7(a), (b) に示した。時効時間 10 min では球状に近い立方体状、楕円形の析出粒子が不規則分布を持って配列していた。時効時間 50 min では棒状及び板状の粒子が不規則な分布を持っていることが観察された。

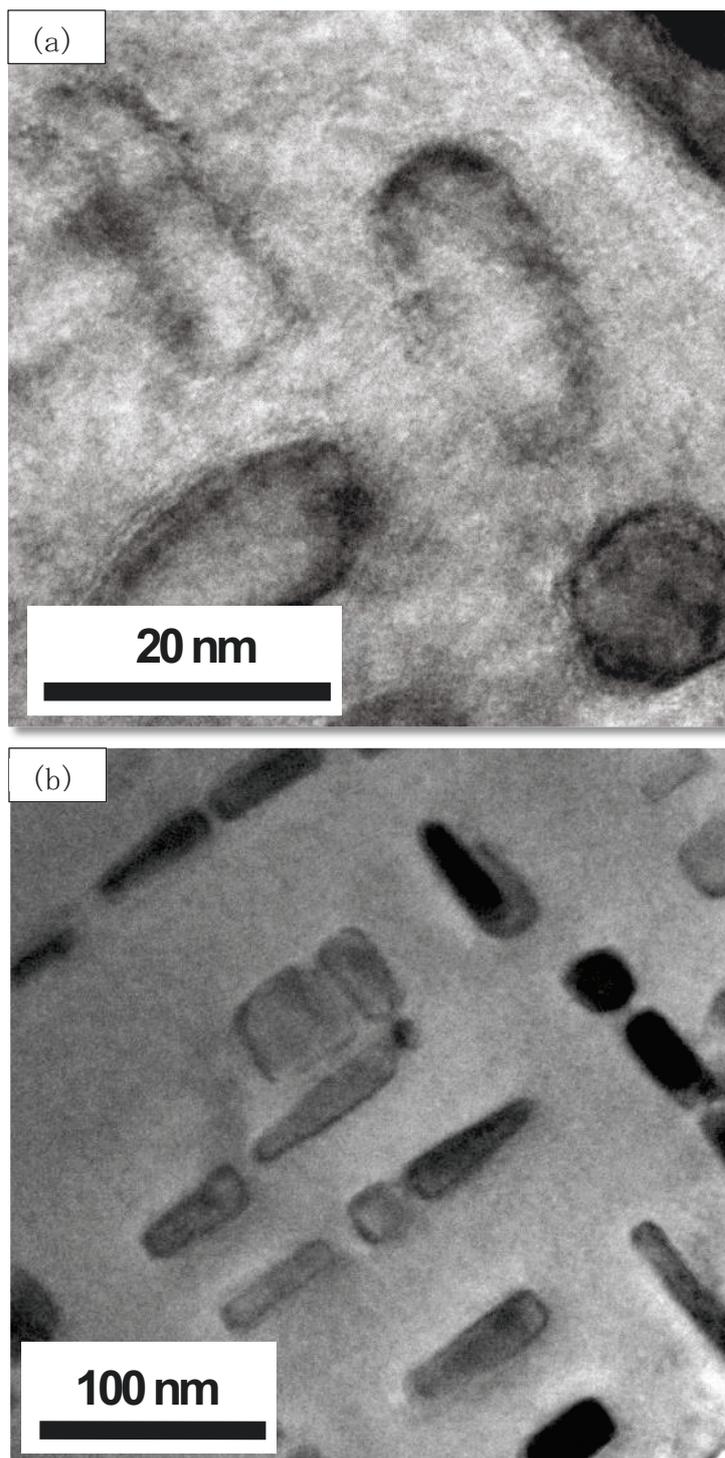


Fig. 3-7 High resolution TEM images of $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 1023K ;
(a) 10 min, and (b) 50 min.

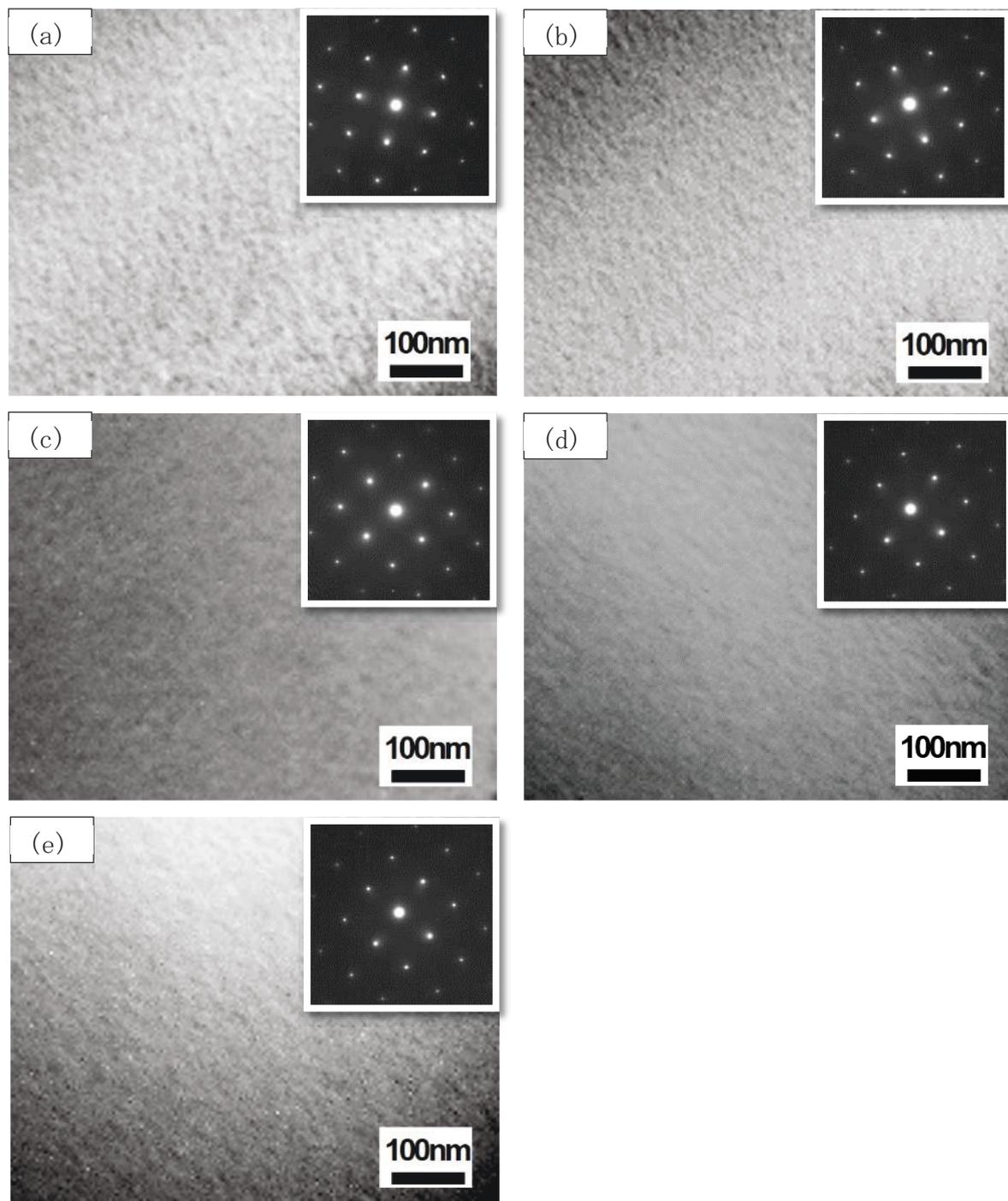


Fig. 3-8 Bright field TEM images of $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 1073K ; (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 20 min., (d) 50 min. (e) 500 min.

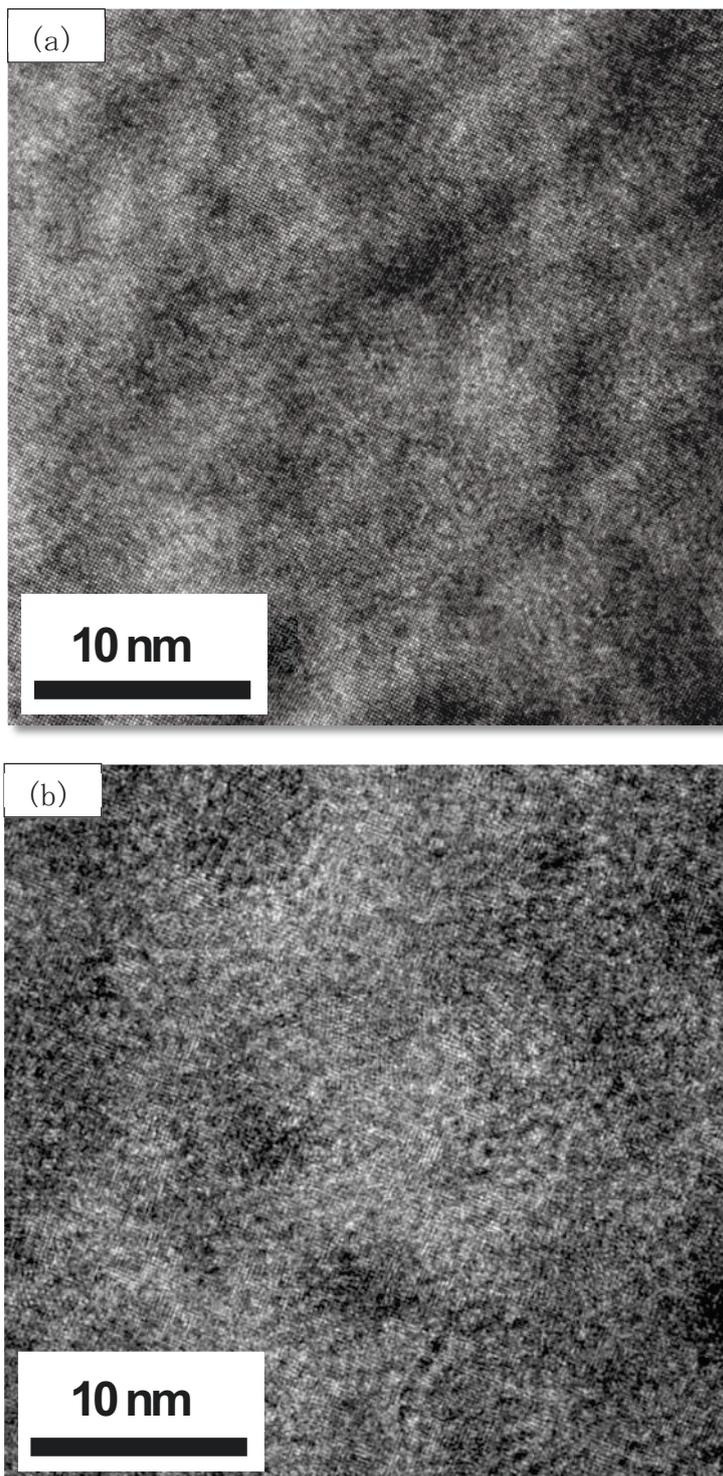


Fig. 3-9 High resolution TEM images of $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 1073K ; (a) 10 min, (b) 20 min.

3.3.5 1073K等温時効における組織の時間的发展

1073K 等温時効での $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ 合金の組織を Fig. 3-8(a)-(d) に示した。1073K では 873K、973K、1023K の場合と異なり、時効時間の変化にも拘わらず、析出粒子形成等の明瞭な組織変化は観察されなかった。組織は若干の第2相粒子が形成されていると思われるものの、形状と大きさが判別できない位に微小であった。Fig. 3.9(a), (b) に高分解能 TEM 像を示す。これを見ると溶体化処理試料と同様の界面のぼやけた薄いコントラストを持つ微粒子がランダムに分散している。1073K で 20 分の時効を施した試料の高分解能 TEM 観察像 (Fig. 3-9(b)) を見ると、時効時間 20 min では粒子径が少し大きくなった粒子が観察された。

3.4 考察

3.4.1 析出粒子の生成と成長に関する検討

本章では、TEM と HRTEM 観察を用いて析出粒子の生成と成長過程について調べた。 $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ 合金における析出粒子の生成は、As Q 試料で観察された約 3nm 程度のぼやけた界面を持つ粒子から開始すると考えられる。もし溶体化処理が完全であれば、溶質原子は母相原子と統計的にランダムに置換されているのでコントラスト変化が小さいと考えられる。溶体化処理直後、試料を急冷させるが、この合金は非常に相分離しやすい過飽和状態であり、As Q 試料で観察された微粒子は、溶質原子が銅母相中で大きい拡散係数⁽¹⁾を持つため、冷却過程で僅かに相分離が起こったと考えられる。本合金の電子回折パターンにおいては、全時効条件(873K 以上)で析出粒子の有無と関係せず、銅母相の基本反射以外の斑点、例えば超格子反射等は見出されなかった。このことから析出粒子は規則化されていない状態であり、Cu, Ni, Fe の格子定数が非常に近い元素であるため電子回折パターンが重なっていると考えられる。つまり、析出粒子の結晶構造は不規則相でと母相と同様、FCC 構造を持っていると判断される。このような特徴を持つので、この段階の析出粒子は G.P. ゾーンに近い溶質クラスタと考えられる。

$\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ 合金の時効における析出粒子の発現と成長は、時効条件の違いによって異なる組織を示すが、粒子の成長過程で注目すべき事実は、形状の球状から立方体への変化、複数の粒子が粒子の間に緩衝層を形成した形で1次元的に配列することである。過去の研究では、粒子の形状変化に関して歪エネルギーの観点からの解析が多い。粒子の形状変化は析出粒子と母相の格子のミスフィットひずみによる弾性ひずみエネルギーと粒子と母相の界面エネルギーの割合によると報告されている⁽⁴⁻⁶⁾。小さな析出物の場合は析出物のサイズの2乗に比例する界面エネルギーが支配的である。球状の析出物の界面エネルギーは等方性を持つとみなされる。一方、析出物が大きくなると析出物のサイズの3乗に比例する弾性ひずみエネルギーが支配的になる。大きい析出物のほぼ立方体の形状は材料の弾性異方性の影響を受ける⁽⁴⁻⁷⁾。

また、873K 時効で明確に観察される Fig. 3-2(e), (f), Fig. 3-3(b)に示したような複数の粒子が粒子の間に緩衝層をもって配列していることについては更に進んだ考察が必要である。これと似ている現象として Miyazaki ら^(13,14)は Ni-Al 合金での相分離について研究し、化学、弾性、界面エネルギーの作用により γ' -NiAl 析出物はある程度の大きさに成長すると二つに分裂すると報告している。また Takeda 等は、Cu-Co 合金の析出過程を詳細に調べ、この合金で整合後期に析出粒子の“対形成 (coupling structure)”が見られることを報告した⁽⁸⁻¹⁰⁾。析出物の配列について一部の研究者⁽¹¹⁻¹²⁾は弾性エネルギーの影響によるものと説明したが、この解釈は Cu-Co の析出過程全般の説明には十分ではない。Cu-Ni-Fe 合金では時効時間の増加に従って連続的に成長する傾向を示す。また、Cu, Ni, Fe の原子半径はそれぞれ 0.128, 0.125, 0.124nm である。Ni の原子半径が Cu の原子半径より Fe の原子半径に近いので Ni の添加は蓄積された弾性エネルギーの減少を生じさせるため、Cu-Ni-Fe 合金では、カップリングが消えなければならない。Co-rich 析出物において見出された析出粒子の対形成は、一見、本章の結果と類似するようと思われる。しかし Takeda 等が解釈の根拠にした双極子相互作用は、3 個以上の粒子配列を必要としないという問題点を持っている。初期段階で、多数の粒子が非接触で析出粒子の列を形成する今回の現象については過去の解釈では説明が難しい。このように Cu-Ni-Fe 合金における析出粒子の配列は既存の弾性エネルギー論では十分説明できない現象であるため、他のエネルギーの作用の可能性を考慮する必要がある。

973K 以上の時効では棒状及び板状の析出粒子が観察される。一般的な析出合金での粒子の成長は系全体の界面の自由エネルギーが最低ではない場合は 2 相合金の微細組織は常に不安定である。したがって、数密度が高い小さい粒子は低い数密度のより大きな粒子に粗大して全体の界面エネルギーを減らす傾向がある。溶質原子は小さい粒子から大きな粒子に拡散するので小さな粒子は消滅し、大きな粒子は成長する。粒子の成長に注目すると、Cu-Ni-Fe 合金では 2 種の成長が現れた。一種は前述したような成長、一種は Fig. 3-5(b)に矢印で表示した粒子のように粒子が互いに結合して棒状の粒子を形成するものである。

時効温度が 1023K になると、短い時効時間でも粒子の配列が観察された。1023K 時効では 873K 時効より拡散速度が大幅に増加して⁽¹⁵⁾短い時効時間でも 873K 時効と類似の配列段階の微細組織が現れたと考えられる。1023K で時効した試料で観察される棒状粒子は Fig. 3-6(b), (c)の赤と青の矢印示す粒子のように、同じサイズ粒子でも黒く見える粒子と灰色に見える粒子が共存する。これは粒子の厚さによるコントラストの差であると考えられる。灰色の粒子は幅と厚さがほぼ同じの棒状の粒子を示し、黒く見える粒子は棒状の粒子が z 軸方向の重ねているあるいは板状の粒子の側面が観察されていると思われる。今後、トモグラフィやその場観察を用いるともっと詳細な形状の検討が可能である。

時効温度 1073K のように時効時間の変化にも拘わらず、析出粒子形成等の明瞭な組織変化が無いことについては、Cu₇₅-Ni₂₀-Fe₅ 合金は 1023K と 1073K の間に固相分離線が存在すると

考えられる。また、固相分離線が 1073K 近く存在するため、第2相が簡単に消滅されないの
で As Q と類似な組織が時効時間 20 min まで観察されたと推察される。

一連の TEM 観察結果から分かるように、本合金では選択された時効温度においてスピノー
ダル分解の兆候が見られない。上述のように、本合金では相分離の初期から析出が起き、時
効温度の違いによって異なる粒子成長過程を示した。この結果について二つの影響が考えら
れる。その一つは、各時効温度での析出粒子と母相の組成の違いである。組成の違いにより
粒子と母相の界面での弾性ひずみエネルギー等の変化がおき、粒子の成長に影響を与える。
もう一つは、磁気的な影響が推測される。各時効温度での試料の磁気特性が違っていると析出粒子
間の磁気的な相互作用も変化するため、析出粒子の成長に影響を与える可能性がある。磁気
特性の影響については第5、6、7章で詳細に検討する。

3.4.2 時効条件の違いによる析出粒子の粒子径と形態変化

時効条件の違いによる析出粒子の粒子径の変化を調べた。粒子径はいくつかの TEM 写真か
ら 100 個以上の粒子の外接円の直径を取った。また、棒状に成長する粒子の形状を比較する
ためにアスペクト比を求めた。Fig. 3-10、3-11、3-12 はそれぞれ 873K、973K、1023K 等温時
効での保持時間の違いによる粒子径分布の変化を示している。短時間の時効では、粒子径は
狭い幅の分布を示す、すなわち粒子径のばらつきが小さい。時効時間が長くなると、平均粒
子径は大きくなると共に粒子分布が広がる傾向、すなわち粒子径のばらつきが大きくなっ
た。時効温度が高くなると、等温時効で時間経過について見られた分布の拡大傾向が、より
顕著にみられた。

Fig. 3-13 (a), (b) は時効条件の違いによる粒子径の変化と各時効温度において類似の粒子
径を持つ時効条件でのアスペクト比である。時効温度が高いほど、粒子は急速に成長し、粒
径分布が広がることが分かった。時効温度による形状の違いを調べるために、各時効温度
における約 50nm の粒子に注目し、アスペクト比を求めた。その結果、873K では 1 : 1 のほ
ぼ立方体状であったが、973K では 1 : 1.8、1023K では 1 : 3.4 のように、時効温度が高くな
るほどアスペクト比は大きくなった。各時効温度での粒子の成長を見ると 873K では形状が
立方体になってからは約 1 : 1 のアスペクト比を維持しながら成長する。973K では立方体形
状を持ったまま成長する粒子と二つの粒子が結合することで成長粒子が見られた。また、時
効時間が長くなると、約 1 : 2 のアスペクト比を持つ粒子の割合が増加及び長さ方向への成
長が観察された。1023K では短い時効時間から棒状を形成し、長さ方向への急速な成長が確
認された。棒状及び板状が観察される 973K と 1023K では時効時間の増加に伴ってアスペク
ト比は増加する傾向を示す。これは棒状または板状になった粒子の場合、Gibbs-Thomson 効
果により、長さ方向への成長速度が速くなるため起こる現象であると考えられる。

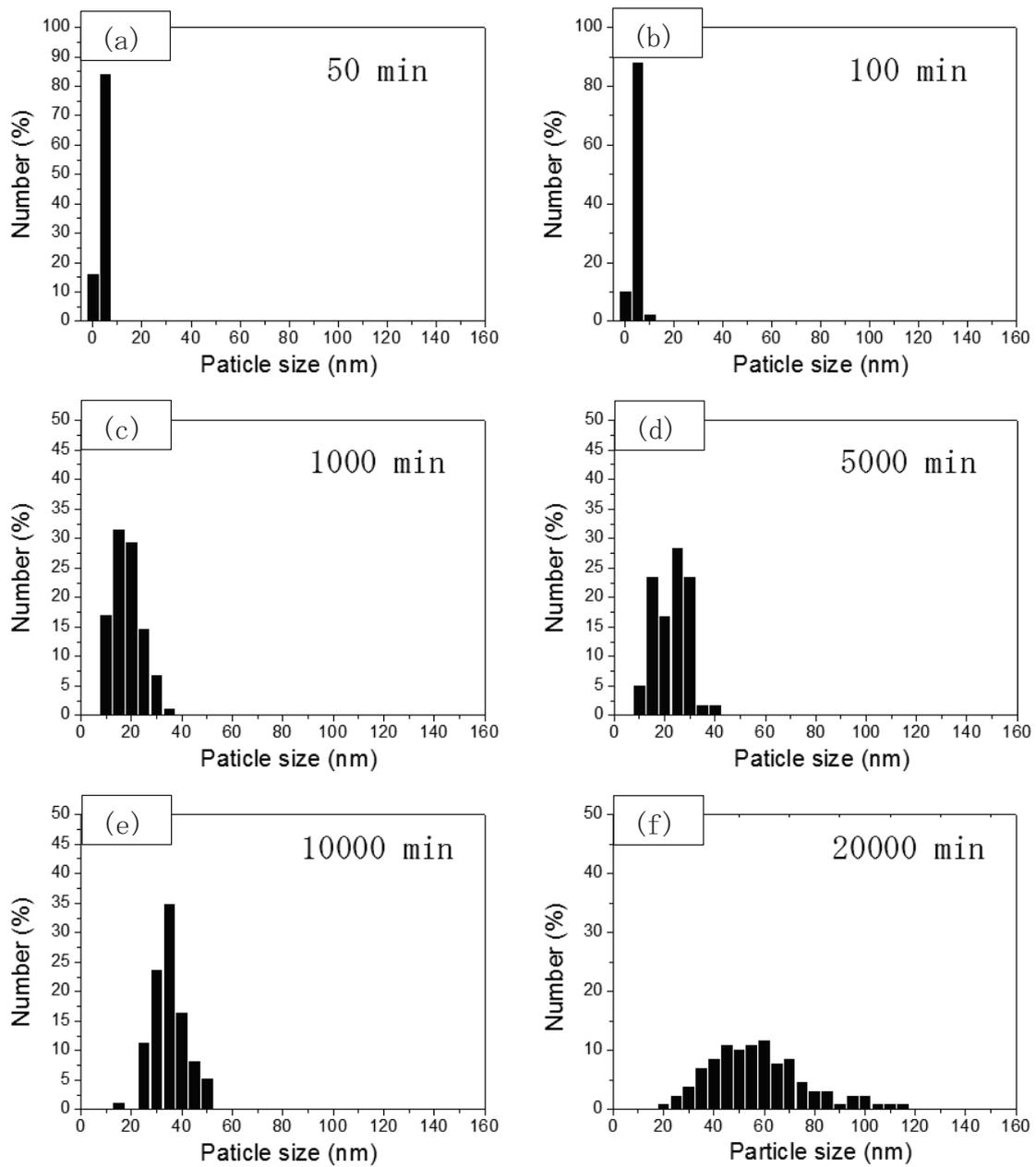


Fig. 3-10 Size distribution of precipitates formed in a $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ alloy aged at 873K for various times.

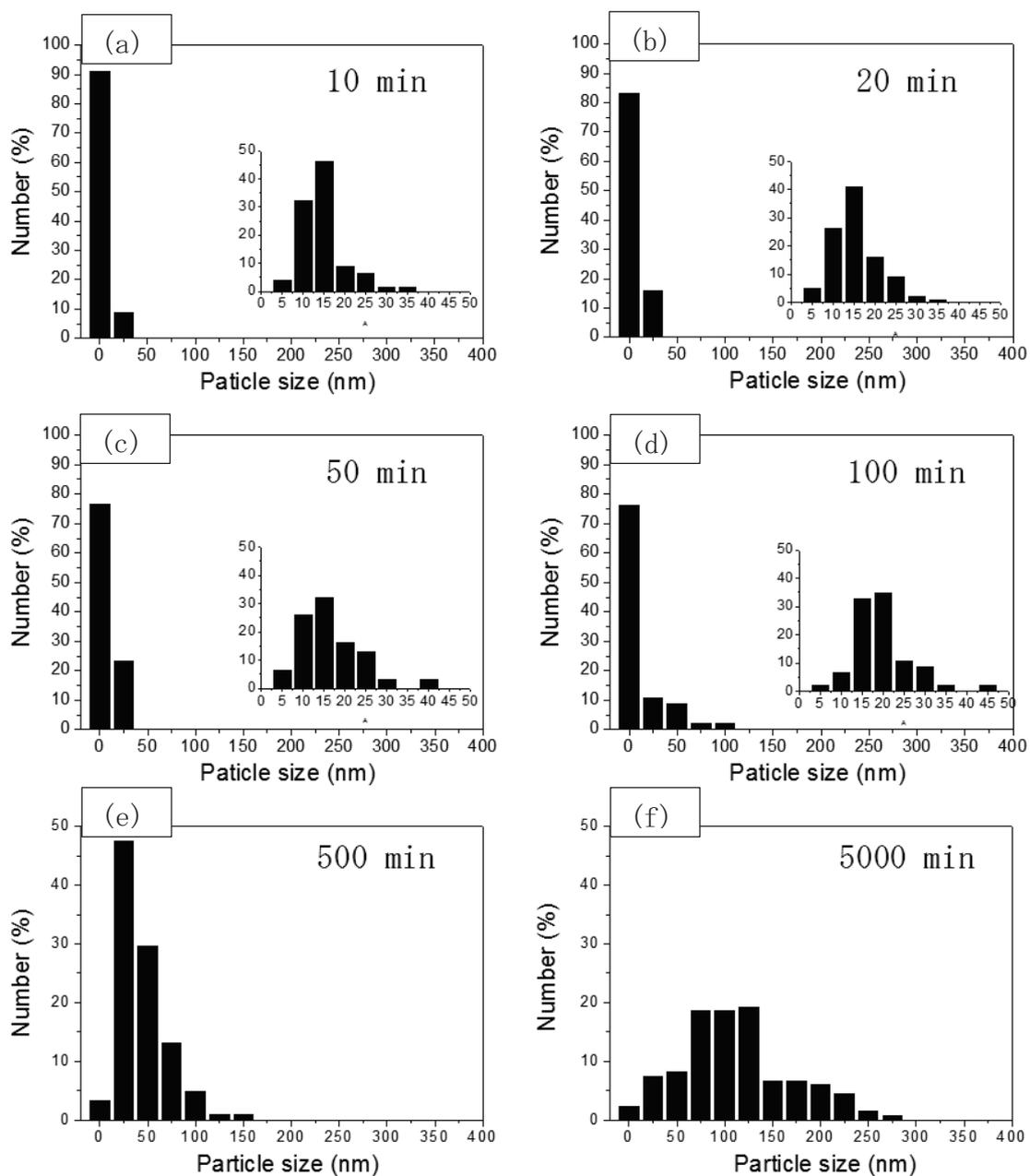


Fig. 3-11 Size distribution of precipitates formed in a $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ alloy aged at 973K for various times.

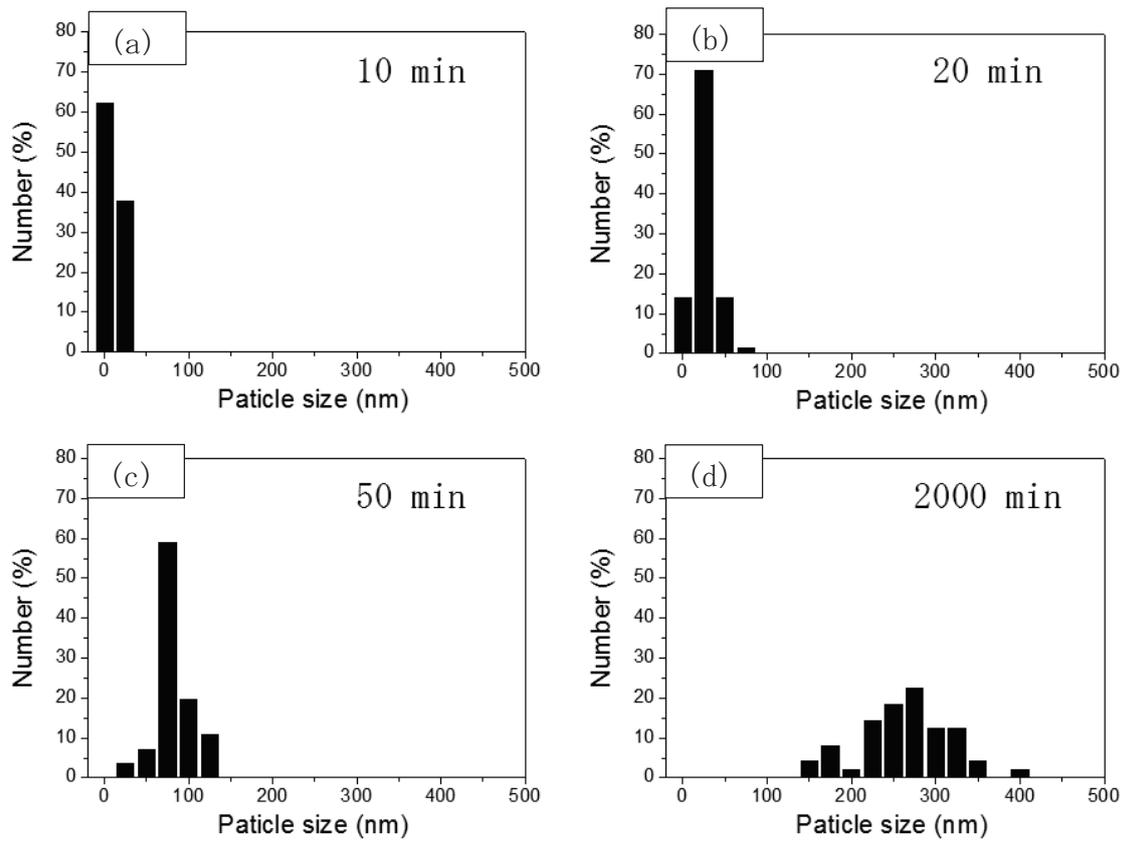


Fig. 3-12 Size distribution of precipitates formed in a $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ alloy aged at 1023K for various times.

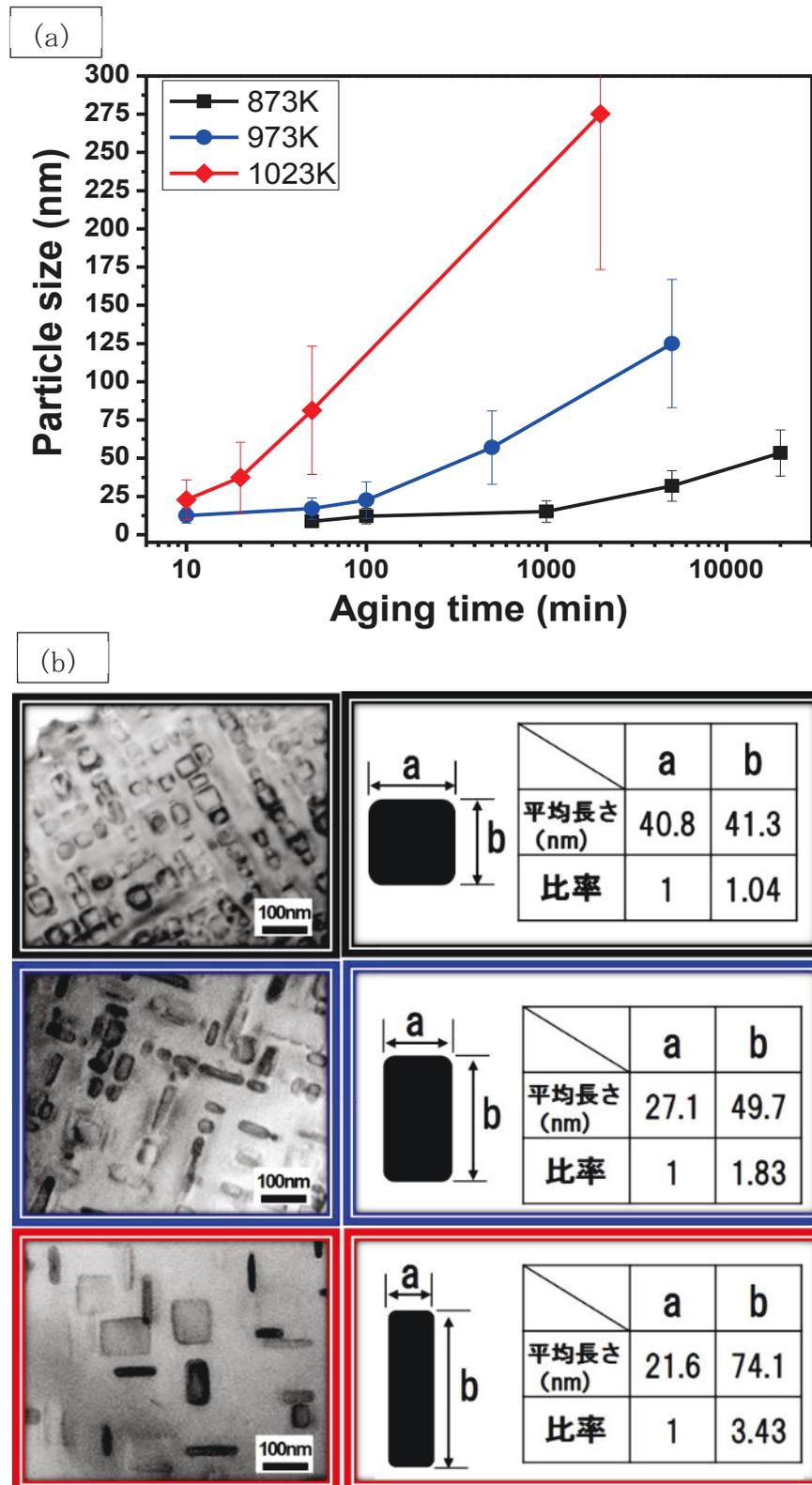


Fig. 3-13 (a) Size distribution of precipitates formed in a $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ alloy aged at various conditions, (b) Aspect ratios of precipitates with a similar size in different aging temperatures.

3.5 小括

本章では、TEM 明視野像観察、HRTEM 観察用いて、析出粒子の形態に及ぼす温度や時間等の時効条件の影響について検討した。Cu₇₅-Ni₂₀-Fe₅ 合金に溶体化処理、時効処理を施すことにより微粒子が形成された。溶体化処理直後(As Q)でも 3nm の微粒子が形成されて、この状態からの粒子の成長が進行すると考えられる。粒子の成長は時効時間が高いほど短時間で急速に粗大化した。時効温度の違いによる析出粒子は異なる形状変化をもって成長した。低温時効(873K)では、時効初期に析出粒子がランダムに分布したが、時効時間が長くなるにつれて析出粒子は母相の<100>方向に一次元配列した。近接しているにも拘わらず、一体化せずに非接触で配列していた。973K では 1023K では棒状及び板状の粒子が生成・成長することが観察された。1073K 時効では溶体化処理試料と同様、明瞭な析出組織を示さず、界面のぼやけた粒子が観察された。時効時間の違いによる組織変化はほとんど観察されなかった。Cu₇₅-Ni₂₀-Fe₅ 合金における析出粒子の形成、形状変化、配列は、弾性エネルギーの変化、界面エネルギーの変化、組成変化、磁氣的相互作用の変化など複数の要因が関与していると考えられる。析出組織の初期段階から後期に至る一連の変化は、これまで提案されている弾性エネルギー論、スピノーダル分解など従来理論では十分説明できない部分がある。このため、磁氣的影響のような他の影響の検討が必要である。

3.6 参考文献

1. A. D. Mackliet *Phys. Rev.* **109** (1958)1964.
2. M. F. Ashby, and L. M. Brown, *Phil. Mag.* **8** (1963)1083.
3. S. Matsumura, M. Toyohara, and Y. Tokmokiyo, *Phil. Mag. A* **62** (1990)653.
4. P. W. Voorhees, G. B. McFadden, W. C. Johnson, *Acta Metall. Mater.*, **40** (1992)2979.
5. M. E. Thompson, C. S. Su, P. W. Voorhees, *Acta Metall. Mater.*, **42** (1994)2107.
6. S. Onaka, N. Kobayashi, T. Fujii, M. Kato, *Intermetallics*, **10** (2002)343.
7. F. R. N. Nabarro, *Metall. Mater. Trans.*, **27A** (1996)513.
8. M. Takeda, K. Inikai, N. Suzuki, G. Shinohara, and H. Hashimoto, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **158** (1996)39.
9. M. Takeda, N. Suzuki, G. Shinohara, T. Endo, and J. Van Landuyt, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **168** (1998)27.
10. M. Takeda, H. Yamada, S. Yoshida, K. Shimasue, T. Endo, Van Landuyt, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **198** (2003)436.

11. V. A. Philips, *Trans. MSAIME*, **230** (1964)967.
12. S. Matusmura, Y. Seno, Y. Tomokiyu, K. Oki, and T. Eguchi, *J. Appl. Phys.* **20** (1981)L605.
13. T. Miyazaki, K. Seki, M. Doi, and T. kozaki, *Mater. Sci. Eng. A.* **77** (1986)125.
14. T. Miyazaki, H. Imamura, and T. kozaki, *Mater. Sci. Eng. A.* **54** (1982)9.
15. C. A. Mackliet, *Phys. Rev.* **109** (1958)1964.

第4章

「時効条件が析出粒子及び母相の
内部組成に及ぼす影響」

目次

4.1	研究目的	82
4.2	実験方法	82
4.3	実験結果	83
4.3.1	析出粒子と母相の組成分布	83
4.3.2	析出過程における相の組成変化	91
4.3.3	析出粒子及び母相の格子定数の変化	95
4.4	考察	99
4.4.1	析出相と母相の合金組成と時効条件の関係	99
4.4.2	析出相と母相の格子間隔	100
4.5	小括	102
4.6	参考文献	103

4.1 研究目的

前述のように、析出粒子の磁気特性は、組成と密接な関係があることが知られている。析出合金の特性を議論する場合、その合金は析出粒子と母相からなる複数相から成る異相構造であること、析出過程においては構造や組成などが時間的变化を持ち得るため、粒子及び母相それぞれの構造と同時に組成に対する確認が必要である。また、不規則の合金では組成変化によって磁性原子間の距離も配置も変わる。本研究で使用する合金の磁気特性を考慮するためにも各相の内部組成は重要な検討因子であることが理解される。本章では、高分解能電子顕微鏡 (HRTEM) に付属する EDS 分析装置を用いて、局所分析法、2次元元素マッピング法を利用して時効温度、時効時間が析出粒子及び母相の組成に及ぼす影響について調べることを目的とした。

4.2 実験方法

一連の TEM 観察では、析出粒子及び母相の構造と組成を調べるために、高分解能 TEM による結晶構造像観察とともに EDS による元素マッピングと組成分析を行った。実験には粒子と母相の格子像や EDS 元素マッピングが行える高分解能電子顕微鏡 JEM-2100F (JEOL 製) を用い

た。EDS 分析は STEM モードで行った。電子線プローブ径は約 1 nm である。EDS 元素マッピングは 873K 時効では 20 min、1000 min、20000 min、973K では 20 min、500 min、5000 min、1023K では 10 min、2000 min、1073K では 10 min、20 min 間時効した試料を選んで析出初期と後期の組成分布を分析した。観察用の試料を作製する方法については、第 2, 3 章で述べた通りである。EDS 組成分析では、目的となる場所の周縁部分から発生する X 線が多いと分析の信頼性が低下する。このため組成分析は析出粒子周辺の影響が少なくなるように粒子のサイズが 20 nm 以上で、銅母相が少ない試料エッジに近い先端部分を選んで分析した。試料は元素マッピングした試料と少し異なり、ある程度の大きさの粒子が形成される時効条件を選択した。この時効条件は 873K で 1000 min、5000 min、20000 min、973K で 100 min、500 min、5000 min、1023K で 10min、50min、2000min である。格子間隔は組成との関係を検討するために時効条件の試料を選択し、析出粒子と母相の格子間隔の変化を調べた。

4.3 実験結果

4.3.1 粒子と母相の組成分布

本章では、複数の時効条件による粒子と母相の組成分布を調べた。Fig. 4-1(a)及び(b)、(c)は、873K 時効試料の結果で、それぞれ(a) 50 min、(c)1000 min、(c)20000 min 間時効した試料の STEM 明視野像（または暗視野像）と Cu、Ni、Fe の元素マッピングの結果（元素マップ）を示している。微小な析出粒子は、明視野像より暗視野像の方が高いコントラストを示すため、この条件の STEM 像は暗視野法により撮影した。暗視野像であるため明るいコントラストのところは粒子に対応する。球状と思われる粒子が母相内にランダムに分布している様子が分かる。Fe と Ni スペクトルによる元素マップを見ると、粒子内部は Fe 及び Ni が濃化しており、母相は Cu 濃度が高いことが分かる。873K-1000 min 時効試料の場合は、析出粒子が成長しており STEM 像は明視野像で撮影した。このため暗いコントラストの部分が粒子を示す。元素マップでも、第 3 章の結果と同じように立方体状になった粒子が母相の $\langle 100 \rangle$ 方向に配列していることが観察される。このように組成分布でも Fe-Ni rich の析出粒子と Cu-Rich 母相への相分離がはっきり確認された。Ni の元素マップでは、Ni 元素は粒子の方が多く分布するが、母相にも分布していることが分かる。また Fe の元素マップは、Fe が Ni と共に粒子に分布している傾向を示した。Fe 原子は、Ni より局在性が高いことが分かる。なお合金元素の中で最も組成比率の大きい Cu は、母相だけではなく粒子にも少量含まれていることがマッピング結果で判明した。873K で、最も長時間（20000 min）時効した試料では、Fig. 4-1(c)に示すように、粒子サイズは大きい組成分布は 873K で 1000 分間時効した試料と同じ比率を示している。

時効温度を変えた場合の組成分布を調べるため、973K 等温時効の試料についても STEM 観察と EDS による元素マッピングを行った。その結果を Fig. 4-2(a)~(c)に示す。973K で 20

第4章. 時効条件が析出粒子及び母相の内部組成に及ぼす影響

min、500 min、5000 min 間時効した試料の EDS 元素マッピング結果が、それぞれ (a) 及び (b)、(c) に対応する。以上のように 973K 等温時効の試料も、873K で時効した試料とほぼ同じ傾向で Cu、Ni、Fe 元素が合金試料中に分布しているが、より詳しく言うと、Ni の元素マップにおいて母相の Ni 組成比率が増加し、Fe の元素マッピング結果において母相側で Fe の組成比率が上昇していることが確認された。

Fig. 4-3(a) と (b) は、更に高い 1023K で 10 min、2000 min 間時効した試料の EDS 元素マッピング結果を示している。1023K 時効では、母相で Fe と Ni 元素比率の増加、析出粒子内の Cu 元素の増加が確認された。詳しい組成変化の様子については次の節で説明する。

選択した 4 水準の時効温度のうち、最も高い 1073K で 10 min と 2 min 間時効した試料の EDS 元素マップを Fig. 4-4(a) と (b) に示す。この温度は析出が早いため、時効時間を上記の 2 条件とした。高温になると溶質の過飽和度が低下するため、析出粒子の総量は低下すると予想される。実際に STEM 暗視野像観察を行ったところ、STEM 暗視野像では微粒子が析出していると思われるコントラスト変化が有るが、Cu、Ni、Fe それぞれの元素マップは、均一な固溶状態の原子分布を示した。時効時間が長くなっても組織と元素分布は変化がなかった。

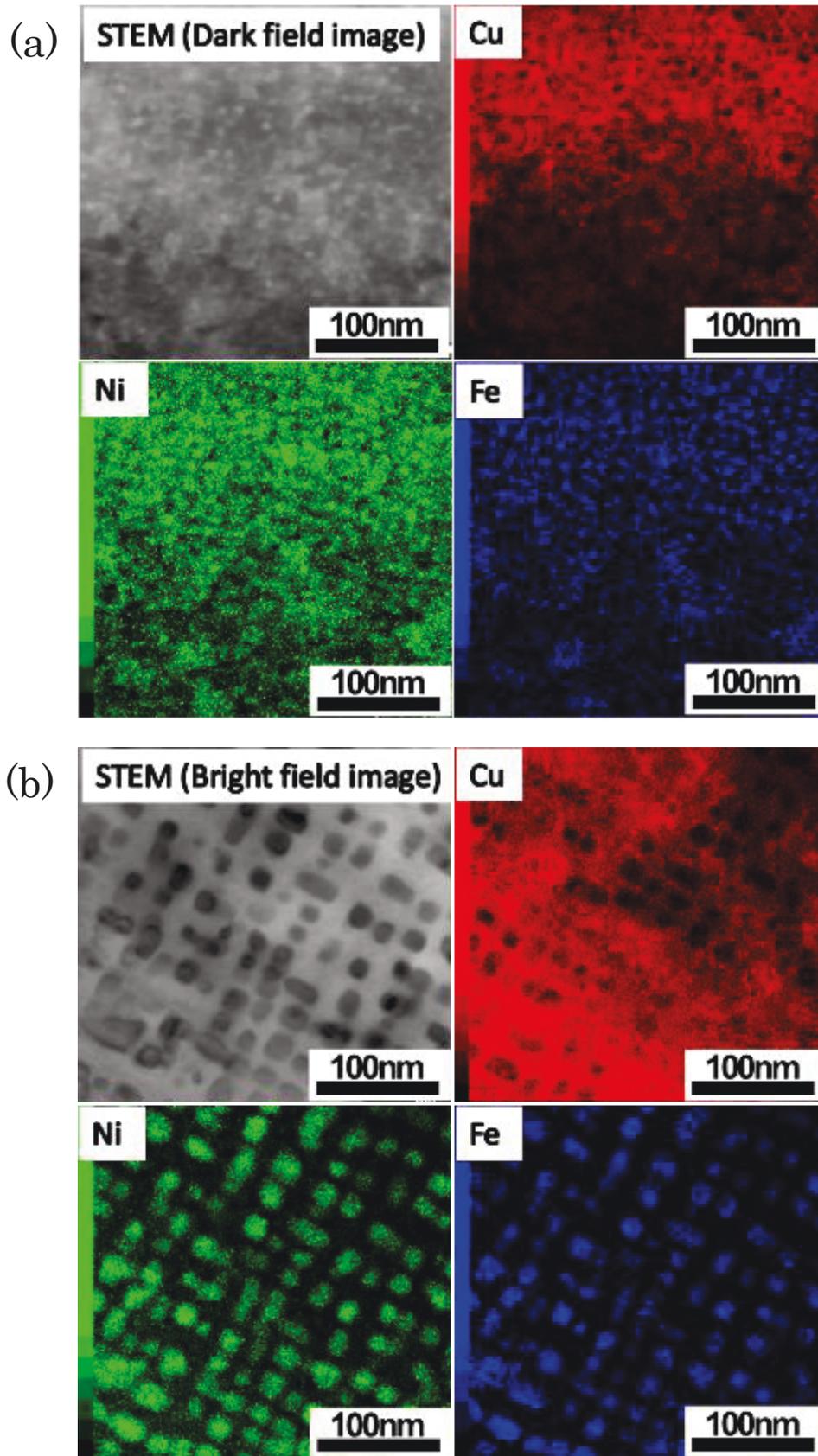


Fig. 4-1 Continued.

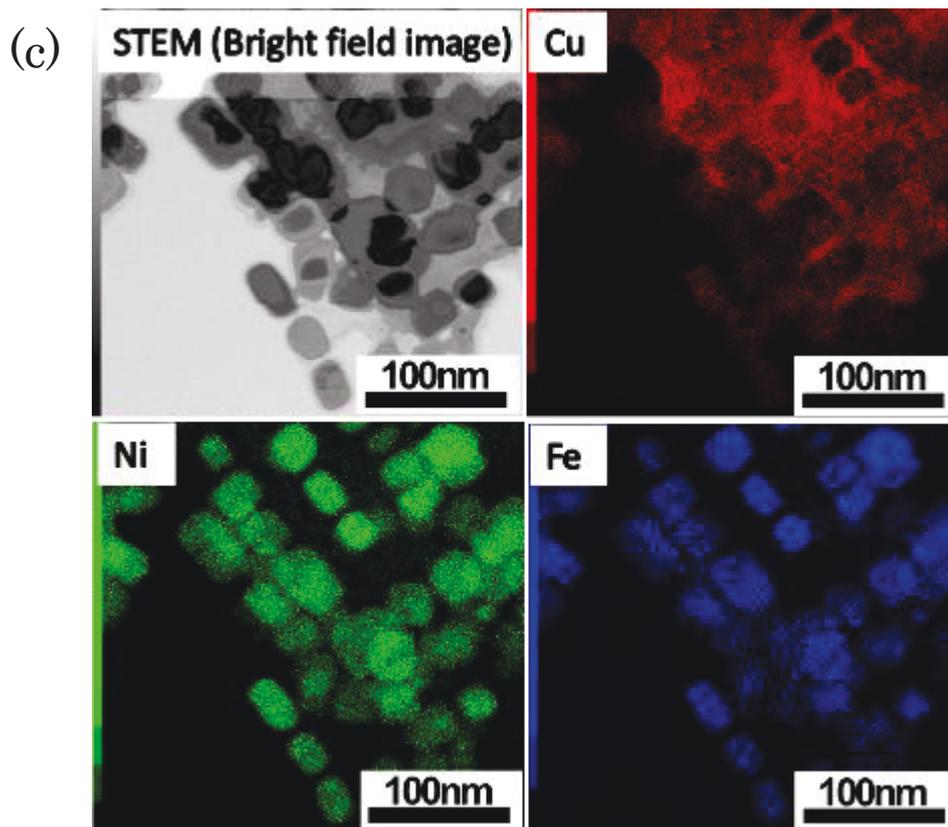


Fig. 4-1 EDS mapping images of $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 873K for various times; (a) 50min, (b) 1000 min, (c) 20000 min.

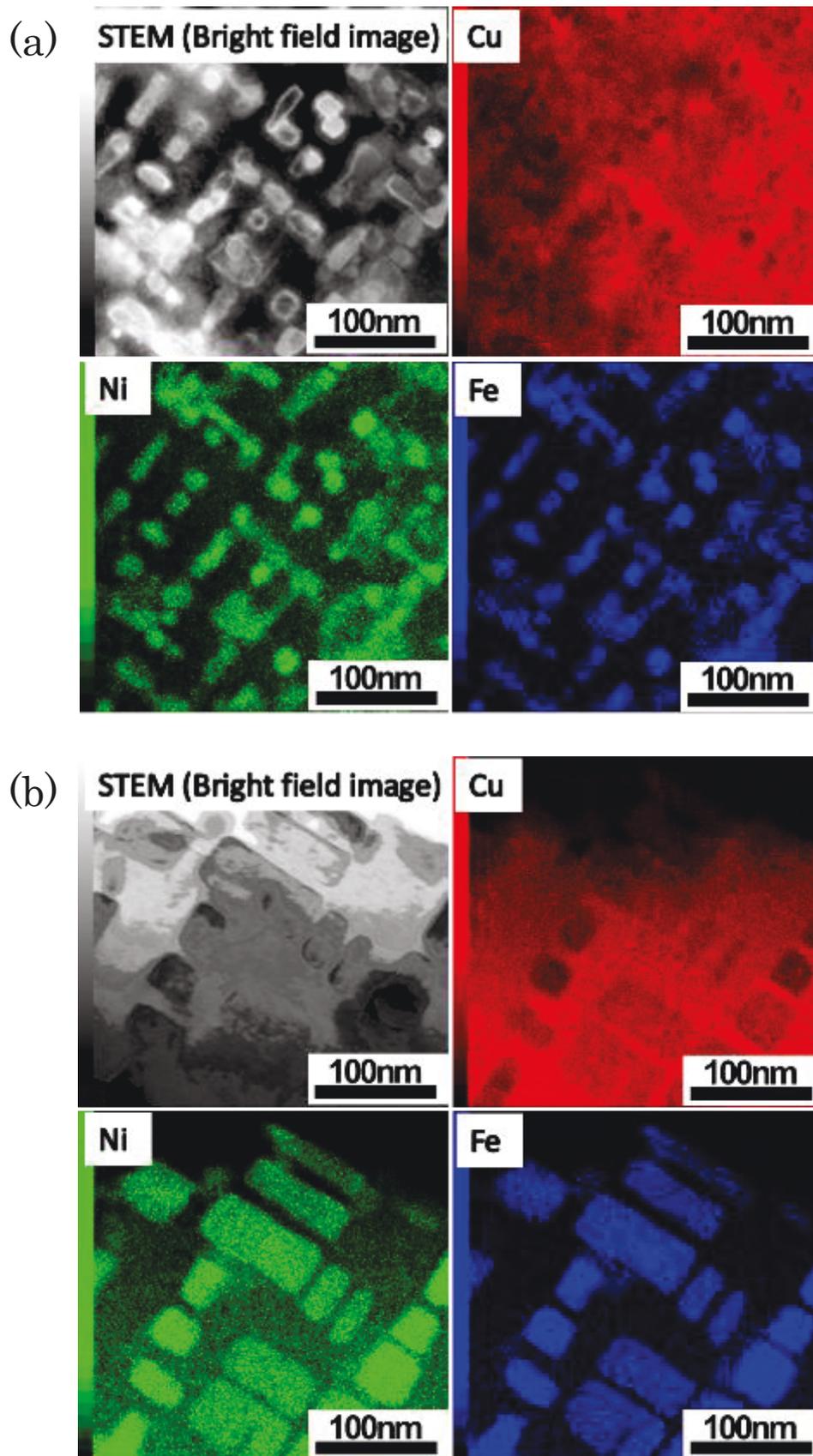


Fig. 4-2 Continued.

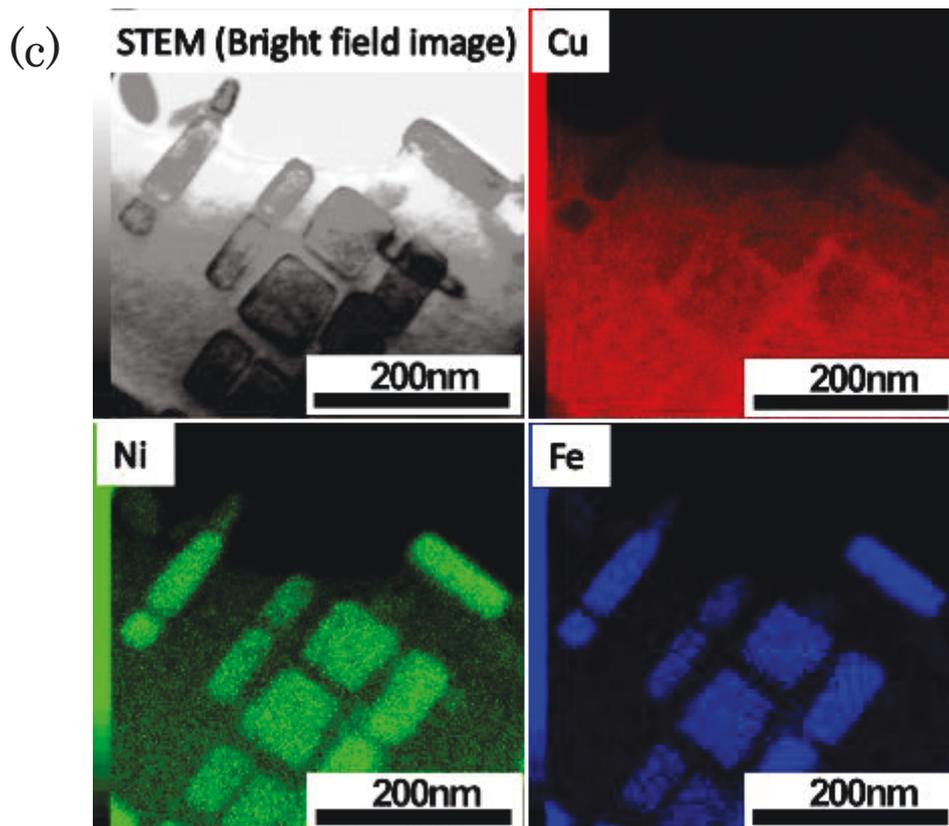


Fig. 4-2 EDS mapping images of $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 973K for various times; (a) 20min, (b) 500 min, (c) 5000 min.

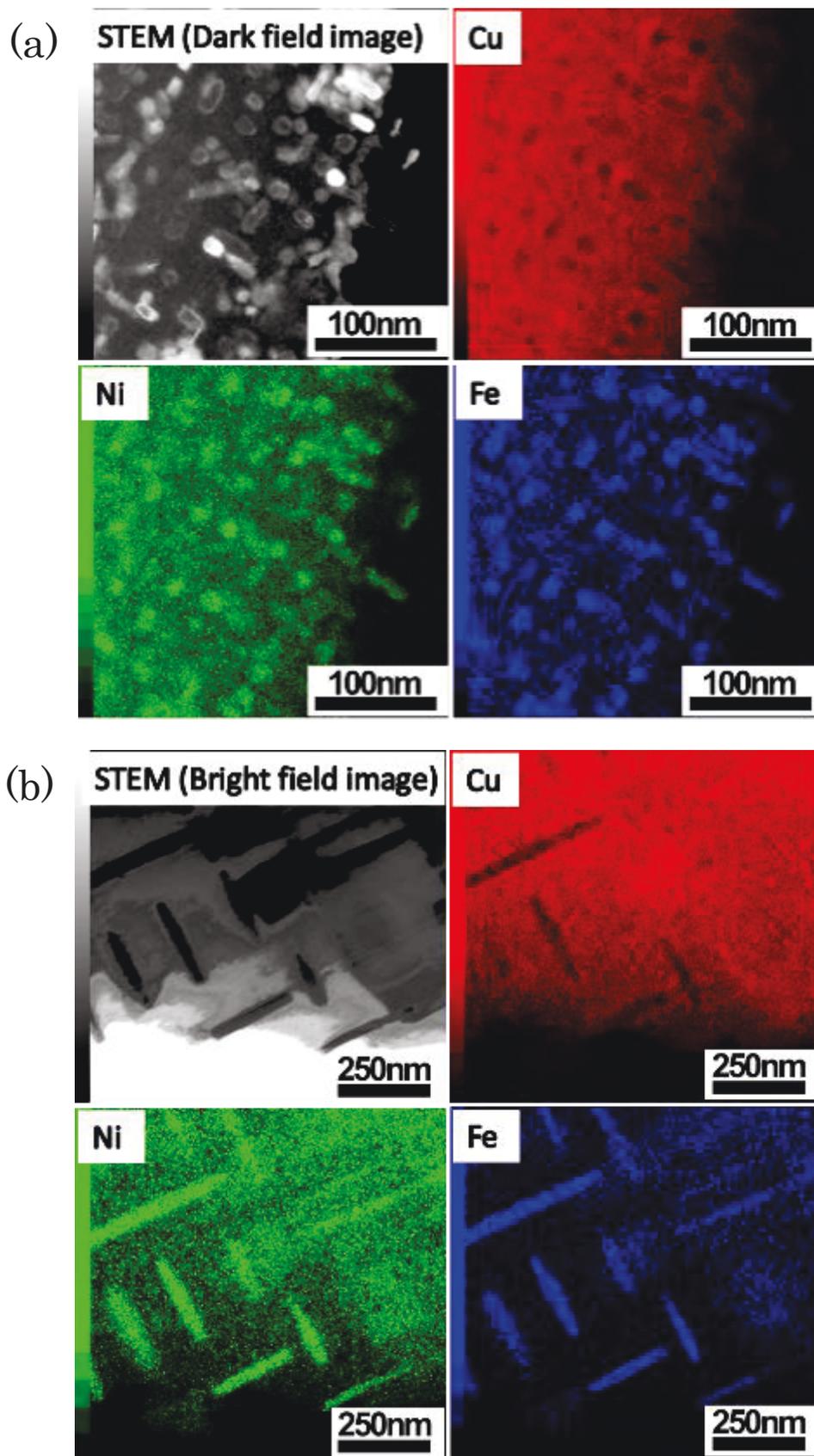


Fig. 4-3 EDS mapping images of a $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 1023K for (a) 10min and (b) 2000 min.

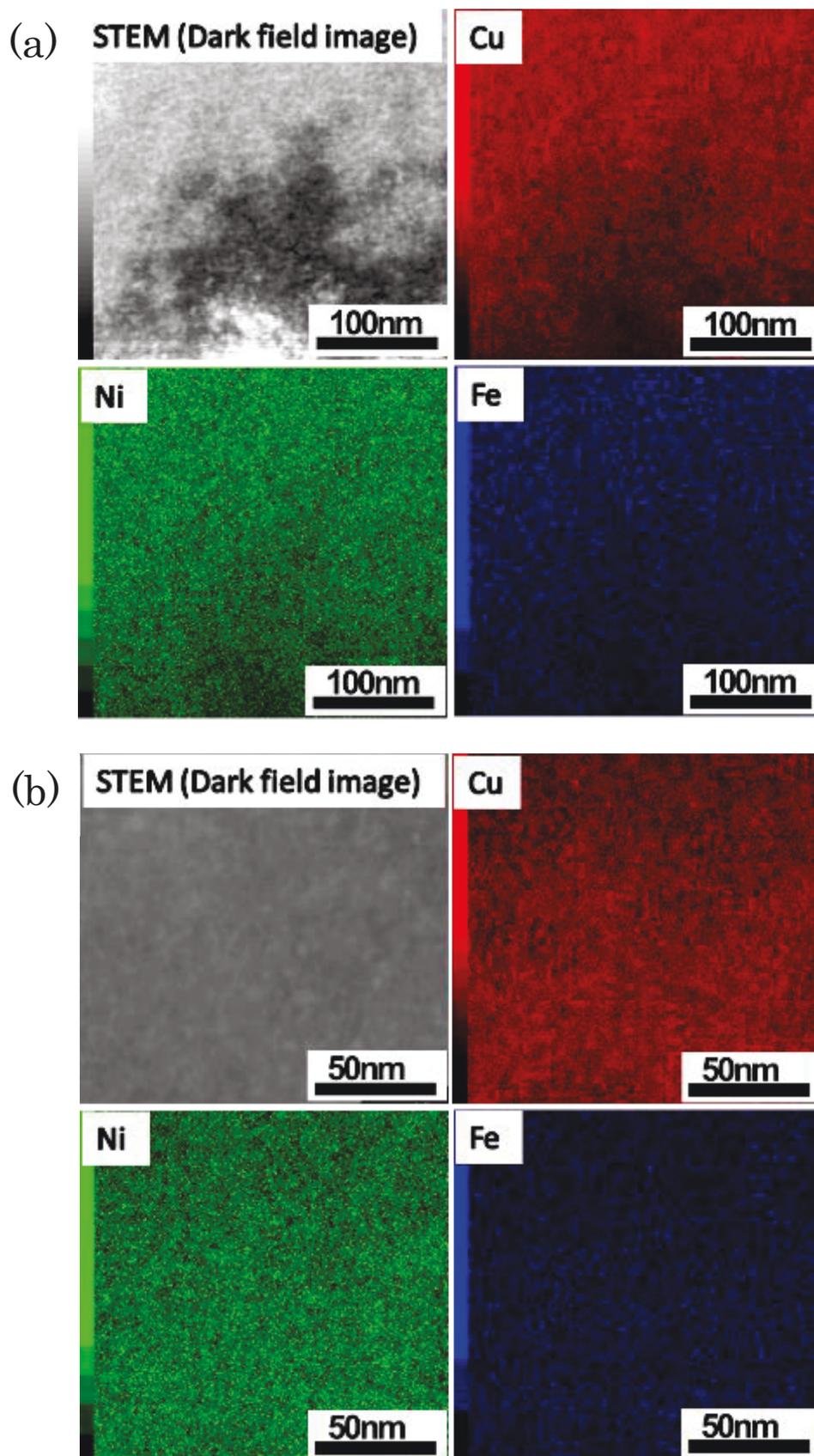


Fig. 4-4 EDS mapping images of a $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 1073K for (a) 10min and (b) 20 min.

4.3.2 析出過程における相の組成変化

前節の元素マップで示した通り、時効条件の違いによって試料内部に形成される析出粒子と母相に組成変化が観測された。本節ではEDS分析により得られた析出粒子と母相の組成変化をグラフ化し、変化の傾向について、より詳細に調べた。

Fig 4-5 と Table 4-1 は 873K 時効での時効時間の違いによる析出粒子と母相の組成変化を示している。Fig 4-5 の縦軸は組成を、横軸は時効時間を表す。赤い色の四角形は Cu の組成、緑色の丸は Ni 組成、青い三角形は Fe 組成を示す。内部が色で塗られた記号は析出粒子の組成を、白抜きの標識は母相の組成を示す。

Fig 4-5 と Table 4-1 から明らかなように、析出が進行すると Fe と Ni 原子が主体の析出粒子と Cu が主体の母相に分離する。時効時間が長くなると、析出粒子は Fe と Ni の組成比が増加し、Cu の組成比が減少した。時効の進行と共に、母相は逆に Cu 組成比が増加し、Fe と Ni の組成比が減少した。母相からの析出が終わり、新たな相分離が起きないと思われる長時間の時効でも、析出粒子には 13at%程度の Cu が、母相には 1.8at%程度の Fe が含まれていた。

Fig 4-6 と Table 4-2 は、973K 時効での時効時間の違いによる析出粒子と母相の組成変化を示している。縦、横の軸と記号の設定は同じである。973K 時効については、時効時間 100 min、500min、5000min での析出粒子と母相の組成分析を行った。時効時間の経過による組成変化は 873K と同様な傾向が見られた。しかしその変化量は小さかった。析出粒子と母相の組成は 873K に比較して析出粒子の Fe と Ni が減少し、Cu が増加した。逆に母相は Cu が減少し Fe と Ni が増加した。

Fig 4-7 と Table 4-3 には、1023K 時効での保持時間と析出粒子と母相の組成の関係を示した。1023K では 10 min と 50min の間で析出粒子の組成が大きく変化し、50min から 2000 min までには変化がほとんど見られなかった。973K 時効に比較して 1023K 時効での析出粒子の組成は更に Fe と Ni が減少し、Cu が増加した。逆に母相は Cu が減少し、Fe と Ni が増加した。

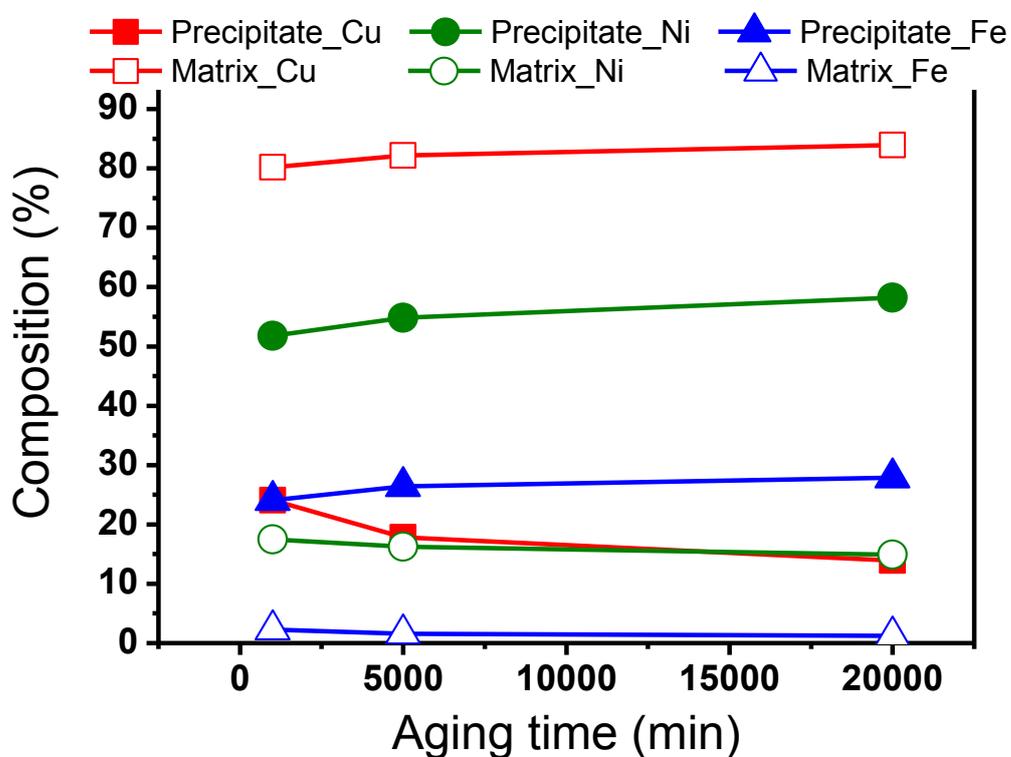


Fig. 4-5 Compositions of precipitates and matrix formed in a $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 873K for various times.

Table 4-1 Compositions of precipitates and matrix formed in $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 873K for various times.

Sample	Position	Cu (at%)	Ni (at%)	Fe (at%)
Aged at <u>873K</u> for <u>1000 min</u>	Matrix	80.2	17.5	2.3
	Precipitates	24.1	51.8	24.1
Aged at <u>873K</u> for <u>5000 min</u>	Matrix	82.2	16.2	1.6
	Precipitates	17.8	54.8	26.4
Aged at <u>873K</u> for <u>20000 min</u>	Matrix	83.5	14.9	1.2
	Precipitates	13.1	58.2	27.9

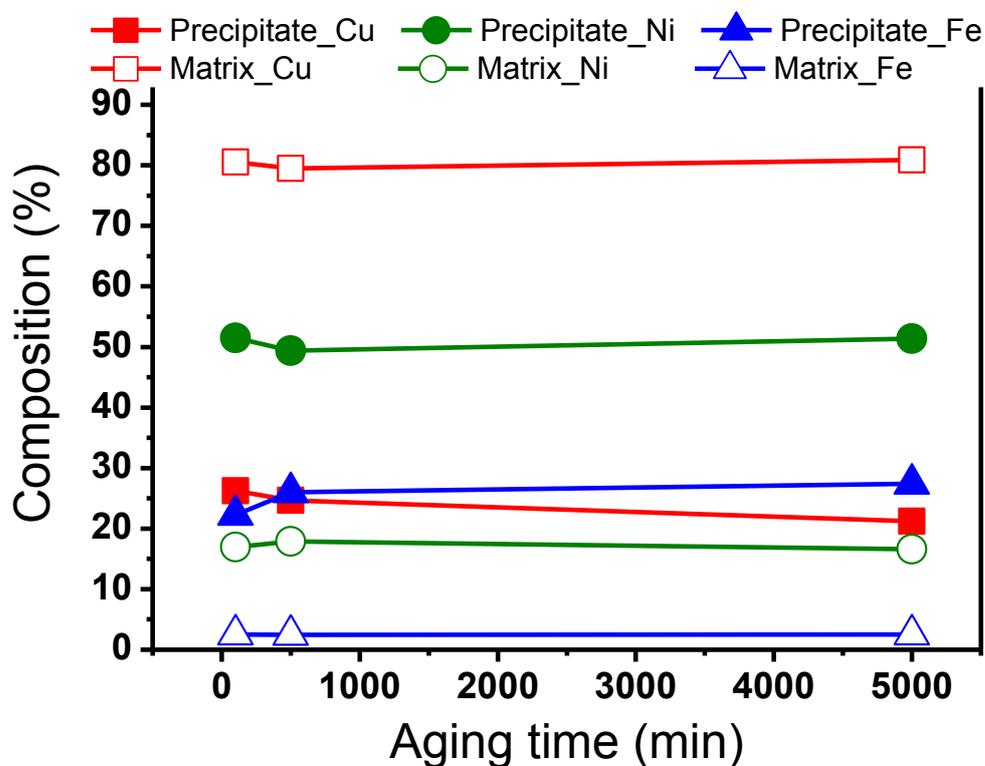


Fig. 4-6 Compositions of precipitates and matrix formed in $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 973K for various times.

Table 4-2 Compositions of precipitates and matrix formed in $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 973K for various times.

Sample	Position	Cu (at%)	Ni (at%)	Fe (at%)
Aged at <u>973K</u> for <u>100 min</u>	Matrix	80.6	16.9	2.5
	Precipitates	26.3	51.4	22.3
Aged at <u>973K</u> for <u>500 min</u>	Matrix	79.5	17.9	2.4
	Precipitates	24.6	49.4	26.0
Aged at <u>973K</u> for <u>5000 min</u>	Matrix	80.9	16.6	2.5
	Precipitates	21.2	51.4	27.4

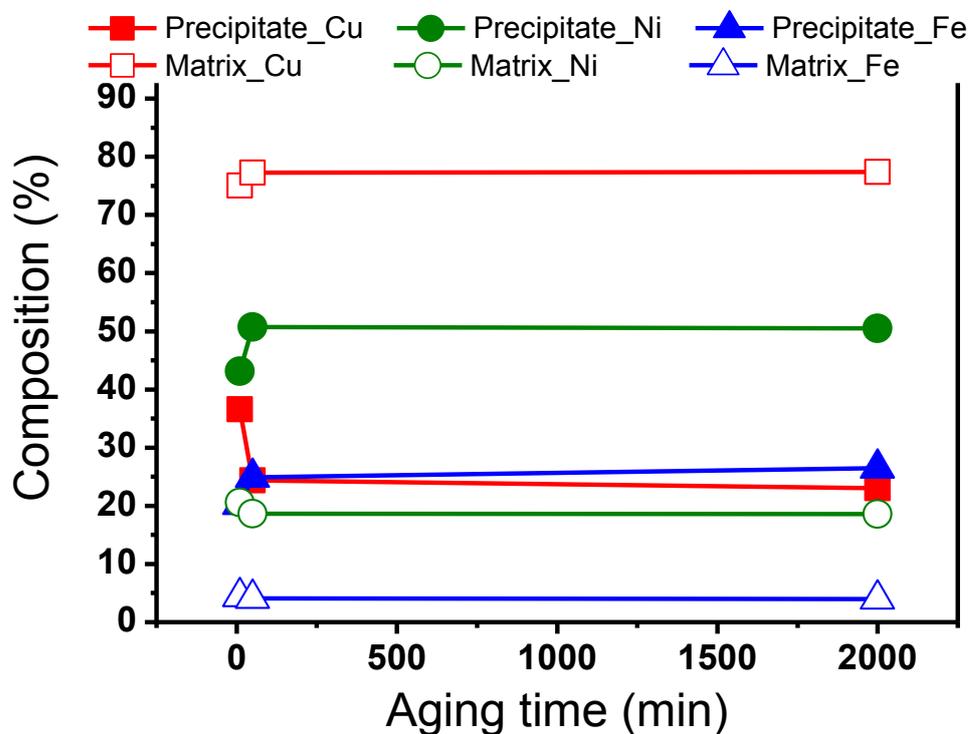


Fig. 4-7 Compositions of precipitates and matrix formed in $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 1023K for various times.

Table 4-3 Compositions of precipitates and matrix formed in $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 1023K for various times.

Sample	Position	Cu (at%)	Ni (at%)	Fe (at%)
Aged at <u>1023K</u> for <u>10 min</u>	Matrix	75.0	20.6	4.4
	Precipitates	36.6	43.2	20.2
Aged at <u>1023K</u> for <u>50 min</u>	Matrix	77.3	18.6	4.1
	Precipitates	24.4	50.7	24.9
Aged at <u>1023K</u> for <u>2000 min</u>	Matrix	77.4	18.6	4.0
	Precipitates	23.0	50.5	26.5

4.3.3 析出粒子及び母相の格子定数の変化

希薄合金の固溶体では、固溶する溶質の種類や量によって格子定数が変化する。析出の場合も析出相とマトリクスは互いに原子拡散によって原子の出入りがあり、同様の事が起きる可能性がある。時効条件の違いによって、構成原子の拡散は変化すると予想される。本節では、析出粒子と母相の格子定数の変化について調べた。格子間隔は、HRTEM 像から析出粒子内部と母相の内部領域をそれぞれ測った。格子間隔は200格子20層分の距離を5回測定し、1層当たりの平均値を使用した。

Fig 4-8(a)は、873K 時効での高分解能 TEM 像と時効時間の違いによる格子間隔の変化を示している。時効時間は、組成分析を行った条件と同じ1000 min、5000 min、20000 minにした。Fig 4-8(a)の写真は、1列目は全体写真、2列目は粒子内部の格子像、3列目は母相の格子像をそれぞれ示している。Fig 4-8(b)のグラフでは、縦軸は面間距離、横軸は時効時間を示し、赤い色の四角形は析出粒子の格子間隔を、緑色の丸は母相の格子間隔を示している。873K では時効時間が長くなると、析出粒子の格子間隔は1000 min から5000 min の間で減少し、5000 min から20000 min 間で少し増加した。母相は時効時間の増加にしたがって増加した。析出粒子と母相の格子間隔の差は時効時間が長くなると大きくなった。

Fig 4-9(a)と(b)は、973K 時効での HRTEM 像と時効時間の違いによる格子間隔の変化を示している。時効時間は組成分析を行った条件と同じ100 min、500 min、5000 minにした。973K では時効時間が長くなると、析出粒子と母相の格子間隔は同じく100 min から500 min の間で増加し、500 min から5000 min 間で減少した。析出粒子と母相の格子間隔の差は時効時間が長くなるにつれ大きくなった。

Fig 4-10(a)と(b)は、1023K 時効での HRTEM 像と時効時間の違いによる格子間隔の変化を示す。時効時間は組成分析を行った条件と同じ10 min、50 min、2000 minにした。この温度では、10 min から50 min の間で析出粒子の格子間隔は大幅に減少し、50 min から2000 min 間ではほぼ変化しなかった。母相は時効時間と関係なく、ほぼ一定だった。析出粒子と母相の格子間隔の差は、時効時間が長くなるにつれ、大きくなった。

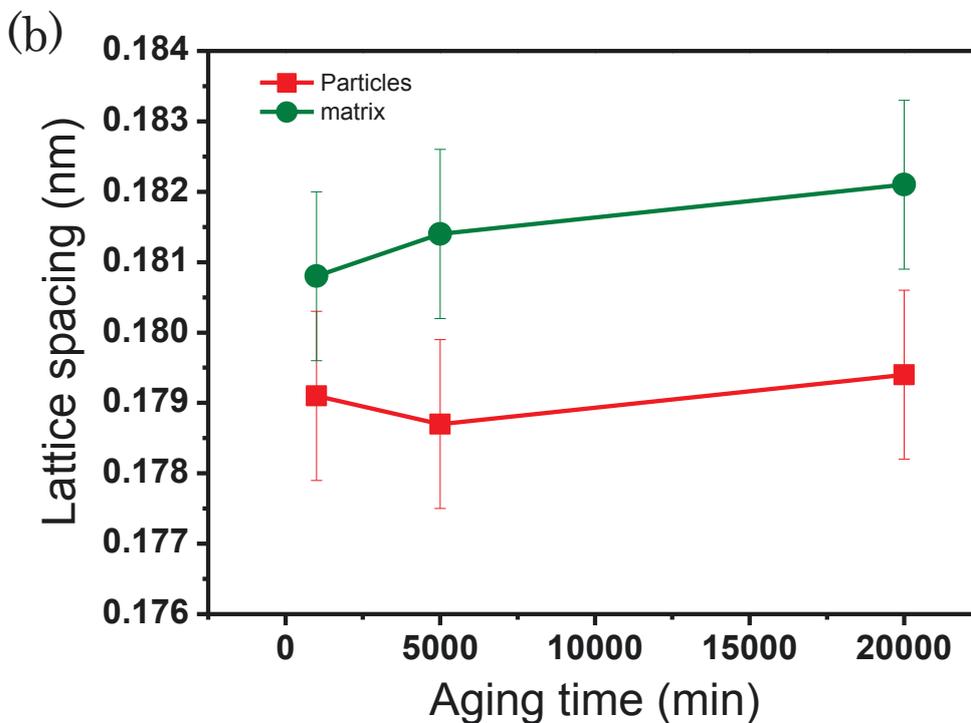
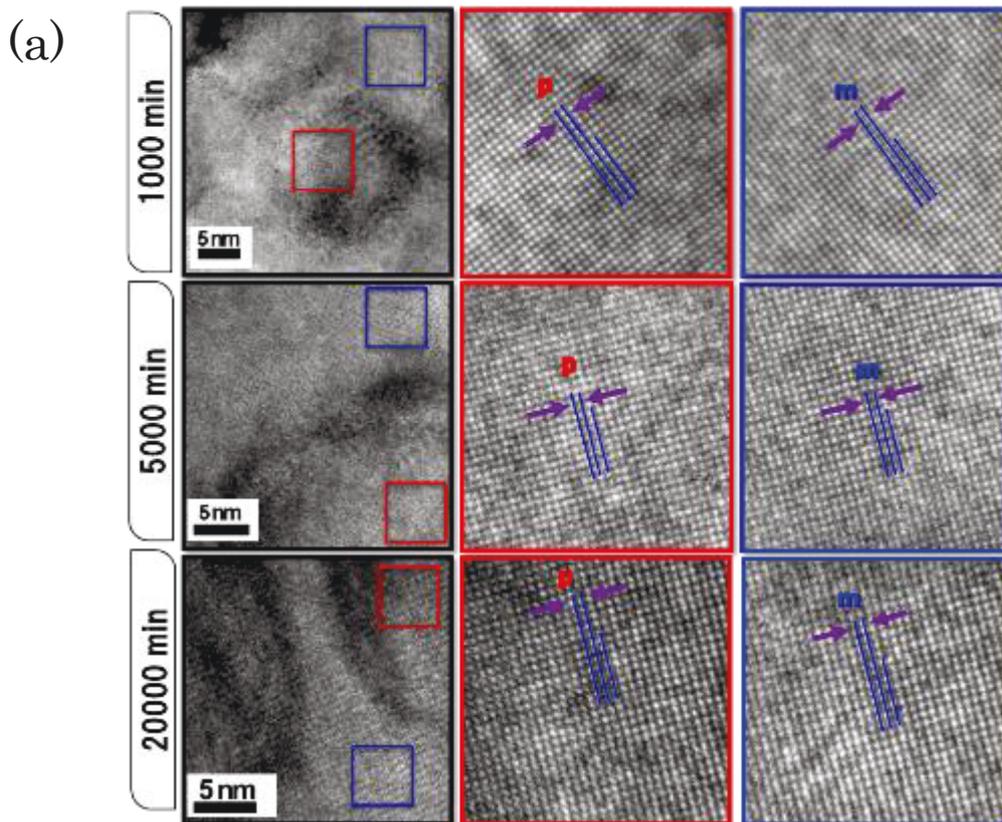


Fig. 4-8 (a) High-resolution TEM images and (b) lattice spacings of the {200} planes in precipitates and matrices of a Cu75-Ni20-Fe5 specimens aged at 873K for various times.

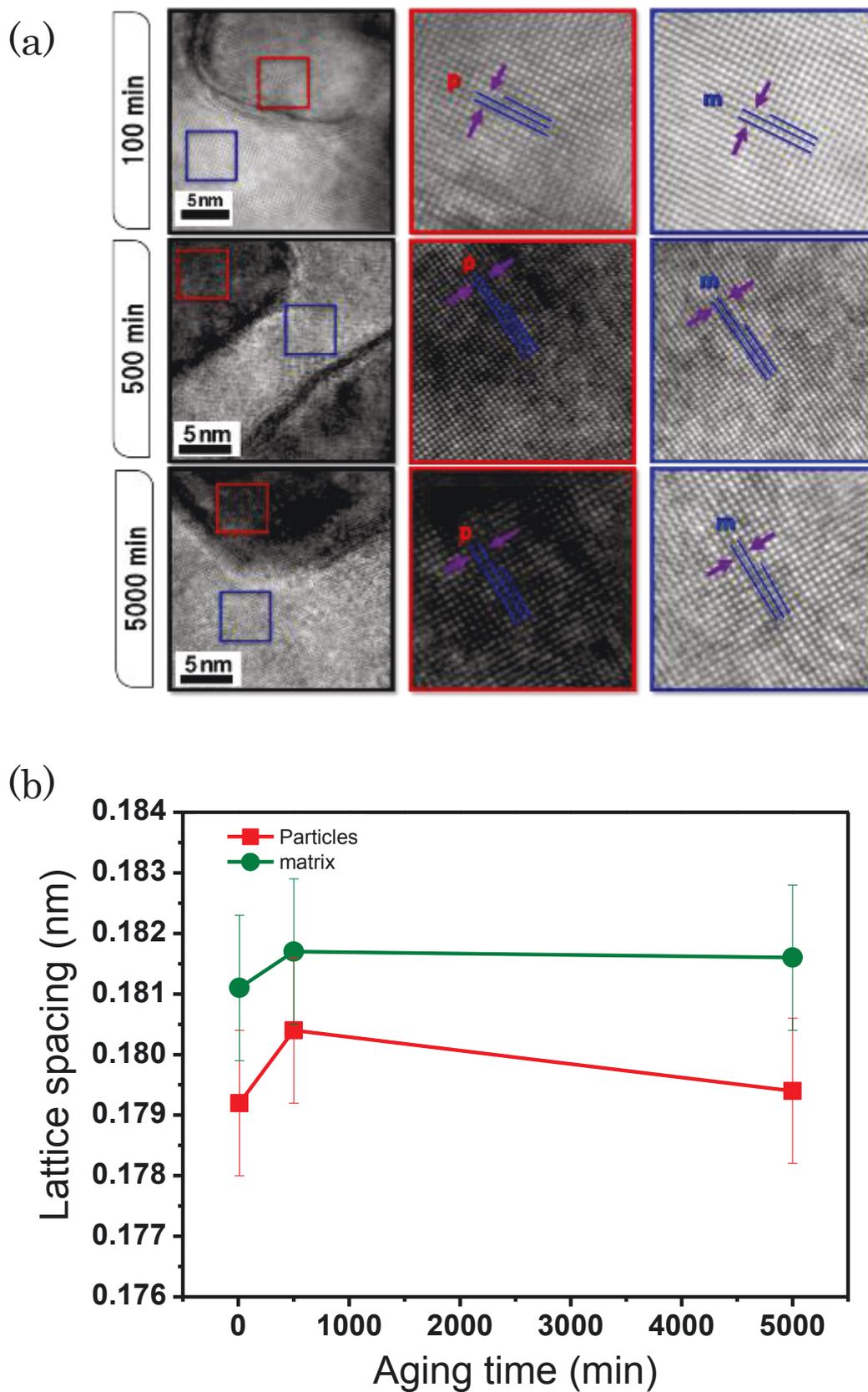


Fig. 4-9 (a) High-resolution TEM images and (b) Lattice spacings of the {200} planes in precipitates and matrices of $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimen specimens aged at 973K for various times.

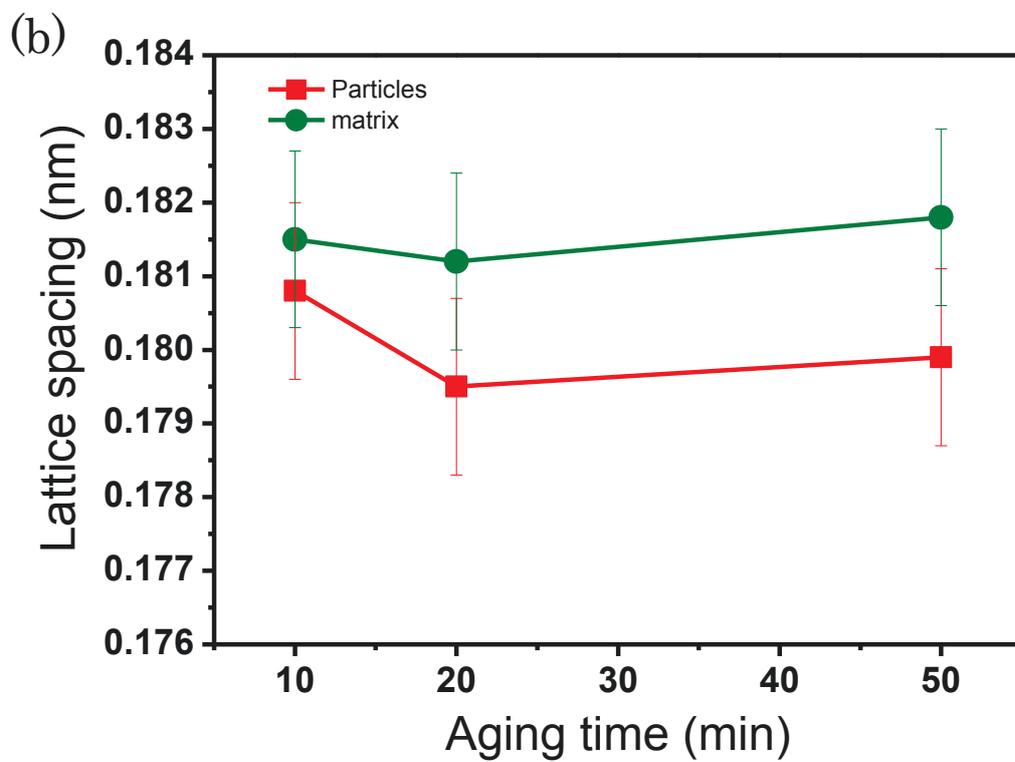
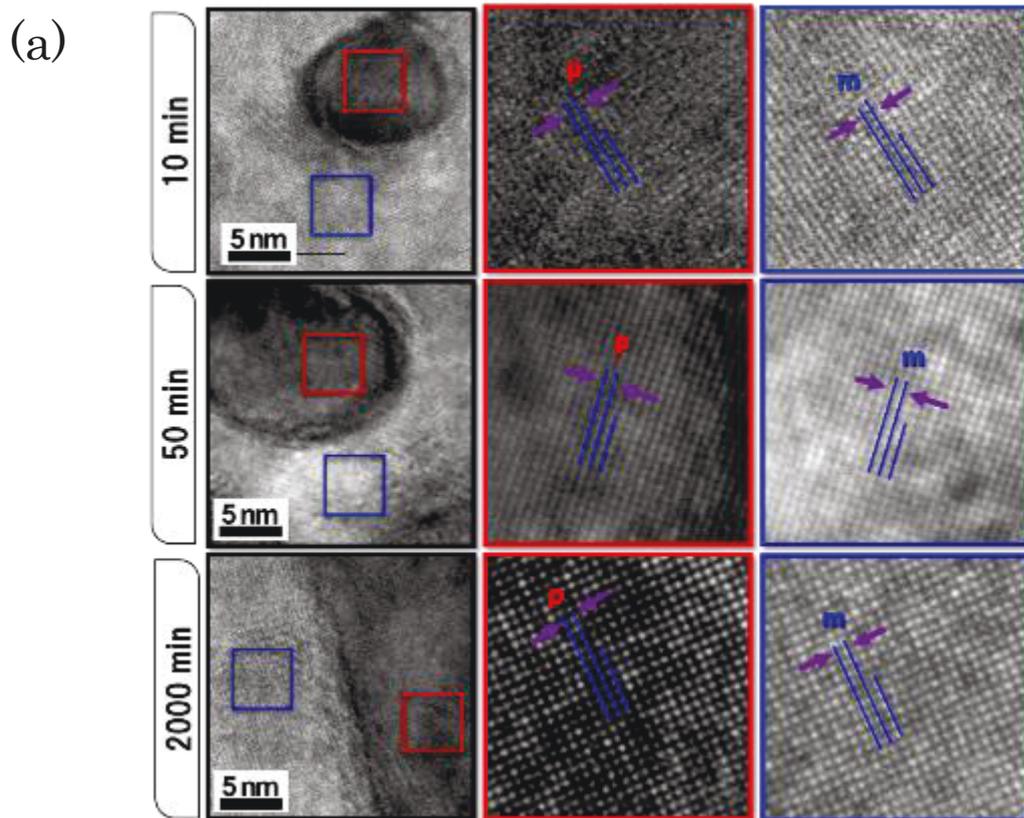


Fig.4-10 (a) High-resolution TEM images and (b) Lattice spacings of the {200} planes in precipitates and matrices of $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 1023K for various times.

4.4 考察

本研究は、Cu₇₅-Ni₂₀-Fe₅における析出組織と物性との対応を調べることを主たる目的とするため、本章では析出による組織形成過程を各相の組成、格子間隔の観点から実験的に調べることにした。この目的を達成するため、高分解能 TEM, EDS 分析を用いて、時効条件が析出粒子及び母相の組成に及ぼす影響について調べた。析出相と母相の合金組成と格子間隔について考察する。

4.4.1 析出相と母相の合金組成と時効条件の関係

本章の EDS 分析によって、Cu₇₅-Ni₂₀-Fe₅ 合金は溶体化処理、時効処理条件を変化することで Fe と Ni の濃度が富化した析出粒子と Cu 濃度の高い母相の相分離することが確認された。時効時間の増加による析出粒子の組成変化は、時効時間が長くなるにつれて Fe と Ni の組成が増加した。相分離の初期に溶質の濃縮が急速に増加し、時効時間が長くなるほど変化が少なくなった。組成変化が少なくなるところを析出の終了点とすると、873K では 5000 min, 973K では 500 min, 1023K では 50 min である。時効温度が高くなるほど析出の進行は早く終わり、粗大化の段階に入ると考えられる。

析出粒子と母相の組成は、時効温度の違いによって変化した。Table 4-4 は、873K で 20000 min, 973K で 5000 min, 1023K で 2000 min 間時効した試料の析出粒子と母相の組成を纏めたものである。この時効条件は時効後期であり、時効時間の変化による組成変化がほとんど無い条件である。時効温度が高くなるにつれて析出粒子の Fe と Ni が減少し、母相の Fe と Ni が増加する。また 1073K になると析出は起こらず、組成は溶体化処理直後の合金組成となる。Cu-Ni-Fe 3 元系平衡状態図の 1073K 等温断面図を見ると、A. Jansson⁽¹⁾の研究結果では Cu₇₅-Ni₂₀-Fe₅ 合金は完全に異相領域にあるが、最近の L. A. Dreva⁽²⁾などによる研究結果では、固相分離線に非常に近い異相領域に入っている。本研究では、1073K で明確な相分離が観察されなかったため、実際の固相分離線は 1023K と 1073K の間の 1073K に近いところに存在すると考えられる。また、第3章での電子回折パターンの解析と本章で得られた時効条件の違いによる析出粒子の組成変化から、873K から 1023K の温度領域は不規則相の fcc 構造を持つ領域であると考えられる。この結果は、Cu-Ni-Fe 系に関する熱力学計算⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾と実験結果⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾と一致する。C. Servant 等⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾によって規則相の存在が報告されたが、その研究では、温度が 773K 以下であった。

析出粒子内の磁性元素である Fe と Ni の総和は、時効条件の違いによって 63.4% から 86.9% までの広い範囲を持っているが Fe と Ni 比率は 1.9 から 2.1 までの割合を維持している。Fe と Ni 間の磁氣的相互作用の影響の可能性が考えられる。これについては、第5章で検討する。析出相内部の溶質濃度比が大きな変化を示していない事は、Cu 中で Fe と Ni が同

時に相分離することを示唆すると考えられなくもない。しかし平衡状態図⁽¹²⁾中で Cu において Fe が溶解し難く、Ni が Cu に溶解し易い事を考えると、初期に Fe 原子が相分離し、その後 Ni が Fe 粒子中に拡散浸透する可能性もある。この点を、実験面から、より厳密に議論しようとする、時効初期に出現する小さい析出粒子の組成を調べなければならない。このような測定は TEM に関する装置上の限界が有り、残念ながら容易ではない。

Table 4-4 Compositions of precipitates and matrix formed in Cu₇₅-Ni₂₀-Fe₅ specimens aged at various conditions.

Sample	Position	Cu (at%)	Ni (at%)	Fe (at%)
Aged at <u>873K</u> for <u>20000 min</u>	Matrix	83.5	14.7	1.8
	Precipitates	13.1	58.6	28.3
Aged at <u>973K</u> for <u>5000 min</u>	Matrix	80.9	16.6	2.5
	Precipitates	21.2	51.4	27.4
Aged at <u>1023K</u> for <u>2000 min</u>	Matrix	77.4	18.6	4.0
	Precipitates	23.0	50.5	26.5

4.4.2. 析出相と母相の格子間隔

次に時効条件が析出粒子と母相の格子間隔に及ぼす影響について調べた結果について考察する。本合金は、析出粒子も母相も不規則相であり、ともに立方晶構造を持つ。立方晶は高い対称性を有するので、これらは次式に示すように簡単な表現になる。

(hkl) 面間隔は、

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

また、立方晶の $(h_1 k_1 l_1)$ 面と $(h_2 k_2 l_2)$ 面のなす角度 θ は

$$\cos \theta = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}} \quad \text{で与えられる。}$$

母相である Cu の格子定数は $a=0.3610$ nm、Ni は 0.3524 nm、 γ -Fe は 0.3515 nm⁽¹³⁾ である。 γ -Fe は室温で安定相ではないため、いくつかの格子定数が報告⁽¹³⁾⁻⁽¹⁶⁾されている。本研究

では 0.3515 nm を使用した。Cu、Ni、 γ -Fe は fcc 構造で、今回 HR-TEM は Cu 母相に対して (001) 面で観察していることから、面間距離は (200) となり、 d はそれぞれ 0.1807nm、0.1762 nm、0.1758 nm となる。このことを参考にして実際の HRTEM 写真から格子間隔を求めた。前節で述べたように格子間隔は時効条件の違いによって大きく変化した。析出粒子と母相が不規則相であるため、組成変化に依存していると考えられる。格子間隔と組成の相関を検討するために、873K で 20000 min、973K で 5000 min、1023K で 2000 min 間時効した試料の析出粒子と母相格子間隔の変化を調べた。固溶体(不規則相)の格子定数は、構成元素の格子定数と組成から Vegard 法則による格子間隔を予測する法則できる。HRTEM 画像からの測定結果と Vegard 法則による計算結果は Fig 4-10 に示した。赤い四角形は析出粒子を、緑の円は母相を示す。白抜きの標識は Vegard 法則による計算結果である。左縦軸は格子間隔の測定値を右縦軸は格子間隔の測定値を、横軸は時効温度を示す。時効温度が高くなると析出粒子の格子間隔は増加、母相の格子間隔は減少した。格子間隔が一番大きな Cu の割合の変化と共に合金の格子間隔が変化した。析出粒子と母相の格子間隔の差は時効温度が高くなるほど減少した。この変化は各時効条件での EDS 結果を用いて計算した測定値よりもわずかに小さい値を示したが、ほぼ同じ傾向を示した。この結果から、析出粒子と母相は不規則相であることがもっと明確になった。また、格子間隔は組成に依存するので各時効温度では時効時間の増加に従って析出粒子と母相の格子ミスフィットが増加し、時効温度が高くなるにつれ、析出粒子と母相の格子ミスフィットは減少すると考えられる。

第3章で粒子の成長過程に組成の変化と磁気的な影響について推測した。本章で現れた組成と格子間隔の変化から、各時効条件において格子ミスフィットによる弾性ひずみエネルギーの変化が予測できる。各時効温度では時効時間が長くなるほど、時効温度が低いほどミスフィットによる弾性ひずみエネルギーが粒子の析出と成長に相対的に大きい影響を与えると考えられる。

磁気的な影響を考えると、磁性元素を多く含有している粒子の組成変化と格子間隔の変化から概略的な磁性の変化を予測することができる。同じサイズの粒子とするとき、時効温度が高くなると単純に粒子内部の磁性元素が減少する。また磁性元素の減少、格子間隔の増加に伴う磁性原子間距離の増加によって磁性原子間の交換力が減少して磁性の弱体化につながる。つまり、時効温度が高くなるほど、析出に対する磁性の影響は減少すると考えられる。

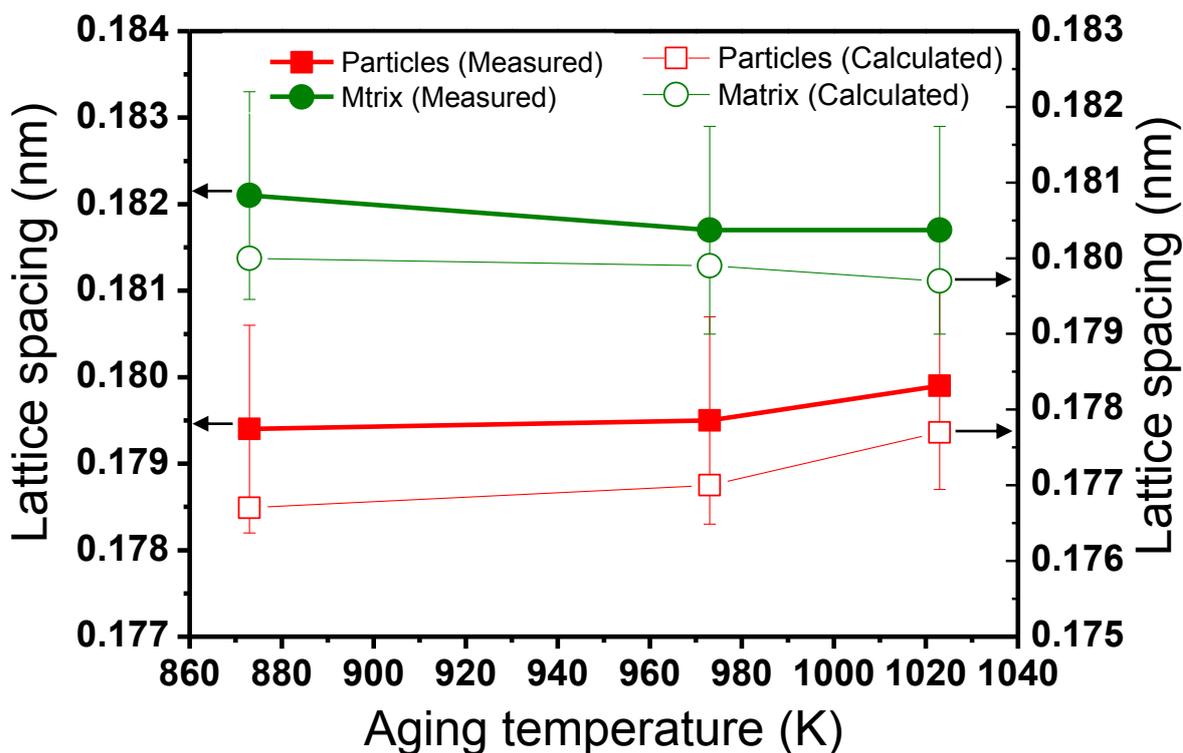


Fig. 4-11 Effects of the aging temperature on the lattice parameters determined from HRTEM images and calculated by the Vegard's law.

4. 5 小 括

本章では、時効温度、時効時間が $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ 合金に形成される析出粒子及び母相の組成に及ぼす影響について調べた。 $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ 合金を時効すると、第2相析出粒子と母相に相分離した。この時、析出粒子はFe及びNiが濃化しており、母相はCu濃度が高かった。時効温度が高くなると、粒子のFeとNi濃度比率は減少し、Cu濃度比率が増加した。一方、母相はCu濃度比率が減少し、FeとNi濃度比率が増加した。1023K時効では、母相の組成が合金組成と近い値を示した。この結果と第3章の電子回折パターン分析から、析出粒子と母相は不規則相であることが明らかになった。析出粒子の組成は時効条件の変化に関わらず、析出粒子内部のFeとNi濃度比は $1:2(\pm 0.1)$ であった。時効温度が高くなるにつれて、粒子と母相の面間距離の差が減少した。これは組成変化の傾向と一致している。時効温度が高くなるほど弾性エネルギー及び磁気的な影響が弱くなるので、これらのエネルギーの変化が粒子の形状変化、配列、成長に影響を及ぼしたと考えられる。

4. 6 参考文献

1. A. Jansson, Materials Research Center, The Royal Institute of Technology, Stockholm, (1987)1-10, Report No. TRITA-MAC-0340.
2. L. A. Dreval, M. A. Turchanin, P. G. Agraval, *J. Alloys Comp.* **587** (2014) 533.
3. I. Gallino, S. Curiotto, M. Baricco, M. E. Kassner, and R. Busch, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **29** (2008) 131.
4. P. Spencer, K. Hack, Z. Moser, and W. Zakulski, *Calphad*, **9** (1985) 191.
5. Y. Y. Chuang, R. Schmid, and Y. A. Chang, *Acta Metall.*, **33** (1985) 1369.
6. K. J. Rönkä, A. A. Kodentsov, P. J. J. van Loon, J. K. Kivilahti, and F. J. J. van Loo, *Metall. Mater. Trans. A*, **27A** (1996) 2229.
7. G. W. Qin, G. Zhao, M. Jiang, H. X. Li, and S. M. Hao, *Z. Metallkd.*, **91** (2000) 379.
8. A. J. Bradley, W. C. Cox, and H. J. Goldschmidt, *J. Inst. Met.*, **67** (1941) 189.
9. Y. A. Chang, J. P. Neumann, A. Mikula, and D. Goldberg, INCRA Monograph, International Copper Research Association (1979).
10. C. Servant, B. Sundman, and O. Lyon, *Calphad*, **25** (2001) 79.
11. C. Servant, M. Guymont, and O. Lyon, *Scrip. Mat.* **45** (2001) 103.
12. L. J. Swartzendruber, V. P. Itkin, and C. B. Alcock, *J. Phase Equilibria*, **12** (1991) 88
13. N. Ridley and H. Stuart, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1** (1968) 1291.
14. W. Zhong, G. Overney, and D. Tomanek, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 95.
15. Y. Mishin, M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos, *Acta Mat.* **53** (2005) 4029.
16. T. Massalski (Editor), Binary Alloy Phase Diagrams, second edition, (ASM International, 1990)

第5章

「析出粒子及び母相の電子構造と
磁性、磁区構造の関係」

目次	
5.1 研究目的	105
5.2 実験方法	106
5.2.1 電子バンド構造計算	106
5.2.2 マイクロ磁気シミュレーション	106
5.2.3 磁区構造直接観察	107
5.3 実験結果	107
5.3.1 Akai KKR 計算結果	107
5.3.2 OOMMF マイクロ磁気シミュレーション結果	115
5.3.3 Cu ₇₅ -Ni ₂₀ -Fe ₅ 合金に形成されたナノ粒子の磁区構造観察	123
5.4 考 察	126
5.4.1 析出粒子と母相の磁性	126
5.4.2 ナノ磁性粒子の磁区構造の変化	128
5.5 小 括	129
5.6 参考文献	130

5.1 研究目的

第 3 章および 4 章で述べたように、通常の合金では見られない析出粒子の特異な分布形態が、本合金に形成されている事が TEM 観察により明らかにされた。時効条件によってこの形態には差異が見られ、析出粒子内部の組成にも違いが有った。本合金は溶質元素が強磁性元素であることから、磁性が析出形態に影響している可能性が考えられる。Cu-Ni-Fe 合金を溶体化処理後、時効処理すると、磁性粒子と非磁性母相に相分離すること過去に知られているが、格子歪からの解釈に依拠しており、析出粒子の持つ磁性に関する詳細な検討はほとんど行われて来なかった。グラニューラー磁性体全体の磁気特性は、グラニューラー磁性体を構成する磁性粒子と非磁性(弱磁性)母相それぞれの磁気特性、磁区構造にも依存すると予想されるので、相互の関係について詳細な検討が必要である。本章では、KKR 法による電子エネルギーバンド構造の計算、LLG 方程式に基づくマイクロ磁気シミュレーションを行うとともに、光電子顕微鏡観察を用いて析出粒子及び母相のバンド構造と磁性及び磁区構造の関係について検討することを目的とした。

5.2 実験方法

5.2.1 電子バンド構造計算

電子バンド構造計算には、赤井久純（現・東大物性研教授）により管理・公開されている AkaiKKR MACHIKANNEYAMA 2002v009 パッケージを用いた。AkaiKKR の計算原理の詳細については第 2 章で記述しており、本章の使用法はそちらの説明とほぼ同じである。

まず、本研究で使用された計算パラメータの妥当性を検討するために、純金属 Cu、Ni、Fe の計算を行った。Cu-Ni-Fe 合金における析出粒子と母相の状態密度と飽和磁気モーメントを計算から求めた。Table 5-1 は、入力ファイルの主要なパラメータである。格子定数は、第 4 章の EDS 結果から Vegard 法則により計算された値を用いた。

Table 5-1 Input parameters for the KKR calculation of precipitates and matrix in a Cu-20at%Ni-5at%Fe alloy

parameter	significance	input
calctyp	Process to be execute (go,etc...).	go, dos
brvtyp	Type of Bravais lattice.	fcc
edelt	Small imaginary part attached to the Fermi energy.	0.001
ewidth	Width of the energy window covered by the energy contour.	2
reltyp	Type of relativistic treatment.	nrl
sdftyp	Type of the parametrization of the exchange energy.	mjw
magtyp	Magnetic state	mag
maxitr	Maximum number of iterations in scf calculation.	100
pmix	Mixing parameter in scf calculation	0.03

5.2.2 マイクロ磁気シミュレーション

マイクロ磁気シミュレーションには Landau - Lifschitz-Gilbert (LLG) 方程式に基づいた OOMMF (The Object Oriented MicroMagnetic Framework) シミュレータ（公開）を用いて計算した。本研究では、粒子の形状、サイズの違いによる磁区構造の変化、材料の影響、複数の粒子が配列するときの計算を行った。Table 5-2 は、LLG 計算に使用した材料タイプと材料の物性値である。本研究では析出粒子の計算には、Permalloy と Particle の行で与えられた 2 つの数値群を使用した。Permalloy はプログラムに含まれているパーマロイ (Permalloy) に対応する物性値であり、Particles は第 4 章で得られた 873K で 20000 min 時効した試料の析出粒子の組成を考慮した物性値である。

5.2.3 磁区構造の直接観察

磁区構造の観察には、光電子顕微鏡 (PEEM) を用いた。PEEM は試料の表面から出る光電子

を分析するため清浄表面が必要である。時効処理が終わった試料に対して、清浄表面を得るために機械研磨、羽布研磨、エッチングを行った。試料のサイズは約 7 mm x 8 mm x 0.5 mm の板状試料を用いた。試料は超高真空中の PEEM 装置内部で面直（表面に垂直方向）磁化と面内（表面に平行方向）磁化測定を行った。

Table 5-2 The parameters for the OOMMF program.

Material name	Saturation magnetization M_s (A/m)	Exchange stiffness A (J/m)	Crystal anisotropy K_1 (J/m ³)
Permalloy	860E3	13E-12	0
Particle	755E3	11E-12	0
Iron	1700E3	21E-12	48E3
Nickel	490E3	9E-12	-5.7E3
Cobalt(HCP)	1400E3	30E-12	520E3

5.3 実験結果

5.3.1 Akai KKR による計算結果

まず、本章で使用する AkaiKKR が実験事実をどの程度再現するか調べるために、本合金の素材となる純金属 Cu、Ni、Fe の計算を行った。

Fig 5-1 (a) - (c) は、計算によって得られた純金属 Cu、Ni、Fe の状態密度 (DOS) である。反磁性物質である Cu は アップスピンとダウンスピンが対称となり、強磁性物質である Ni と Fe は非対称になっている。Cu、Ni、Fe の飽和磁気モーメントはそれぞれ $0.00 \mu_B$ 、 $0.67 \mu_B$ 、 $2.22 \mu_B$ (μ_B : ボーアマグネトン) となり、文献値 $0.00 \mu_B$ 、 $0.61 \mu_B$ ⁽¹⁾、 $2.16 \mu_B$ ⁽²⁾ と近い計算値を示した。

純金属 Cu、Ni、Fe の計算値と実験値は、双方ほぼ等しい数値を取ると判断されたので、次に本研究で用いた $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_5$ 合金における析出粒子と母相の電子バンド構造の時効条件による電子構造の変化を調べることにした。各時効条件での DOS と飽和磁気モーメントを AkaiKKR により算出した。Fig 5-2 がその計算結果で、 $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_5$ 合金の総状態密度と成分別の DOS である。縦軸が状態密度 (DOS)、横軸がエネルギー値である。状態密度のグラフは、上半分がアップスピン、下半分がダウンスピンを示し、エネルギー軸 (横軸) の 0 のところがフェルミレベルを示す。Fig 5-2(a) は各成分の DOS を 100% として示し、Fig 5-2(b) は Cu を 75%、Ni を 20%、Fe を 5% として示した。各時効条件での析出粒子と母相の計算結果は総 DOS 曲線のみを示した。Fig 5-3(a) と (b) は 873K 時効での析出粒子と母相の時間の組成を基に計算した総 DOS 曲線の変化を示す。EDS 分析で確定した組成を持つ析出粒子ではアップスピンとダウンスピンが非対称となるが、母相はほとんど対称になっていた。時効時間

第 5 章. 析出粒子及び母相の電子構造と磁性、磁区構造の関係

に対する組成変化は大きくなかったので、時効時間の違いによる DOS 曲線のスピンの差も僅かである。

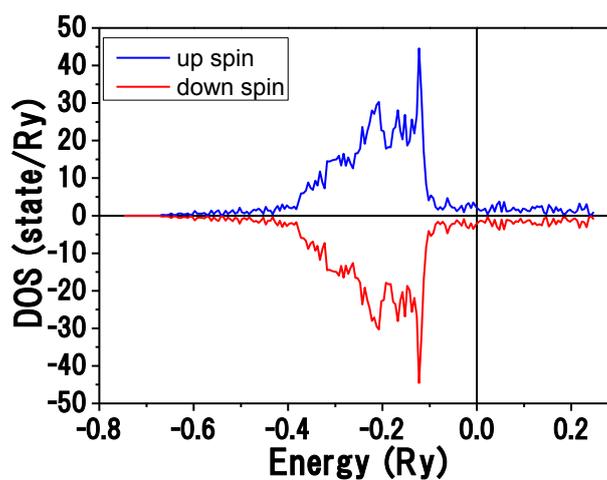
Fig 5-4 と Fig 5-5 は、それぞれ 973K、1023K 時効での析出粒子と母相の組成を用いて計算した総 DOS 曲線を示す。873K 時効の時と同様に析出粒子はアップスピンとダウンスピンの DOS 曲線が非対称となり、母相はほとんど対称になっている。時効条件の違いによる析出粒子と母相の磁気モーメントの変化を比較するために Table 5-3 に各時効条件での組成 (EDS 分析による) と KKR 計算から得られた磁気モーメントを示した。

(a) Cu

Total Moment:

Calculated: $0.00 \mu_B$

Literature value: -

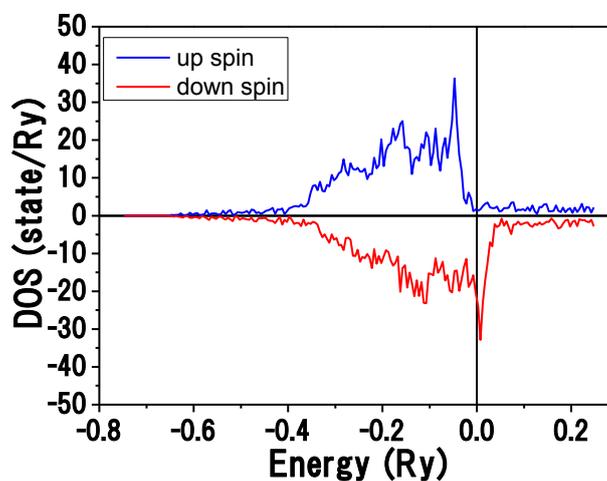


(b) Ni

Total Moment:

Calculated: $0.670 \mu_B$

Literature value: $0.604 \mu_B$



(c) Fe

Total Moment:

Calculated: $2.175 \mu_B$

Literature value: $2.218 \mu_B$

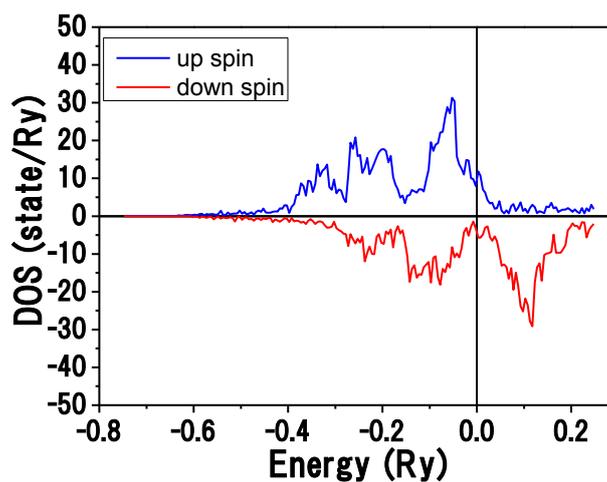


Fig. 5-1 Total density of states (DOS) and total moment of pure Cu, Ni, and Fe.

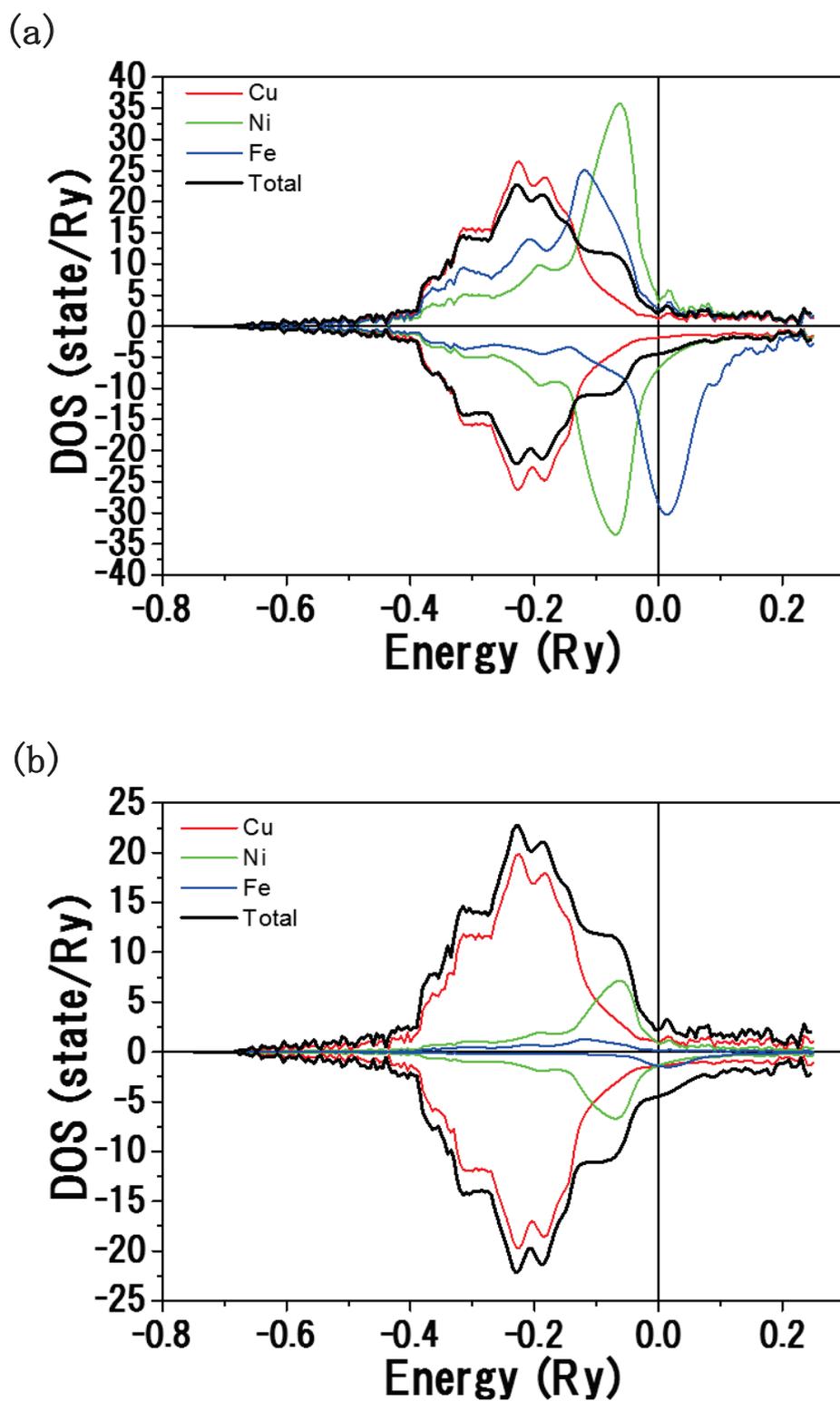
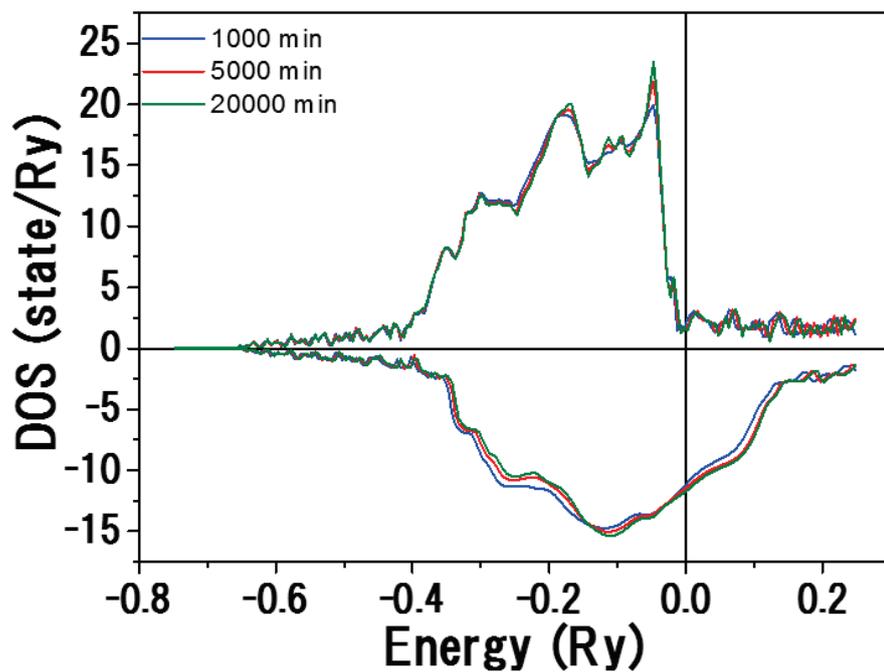
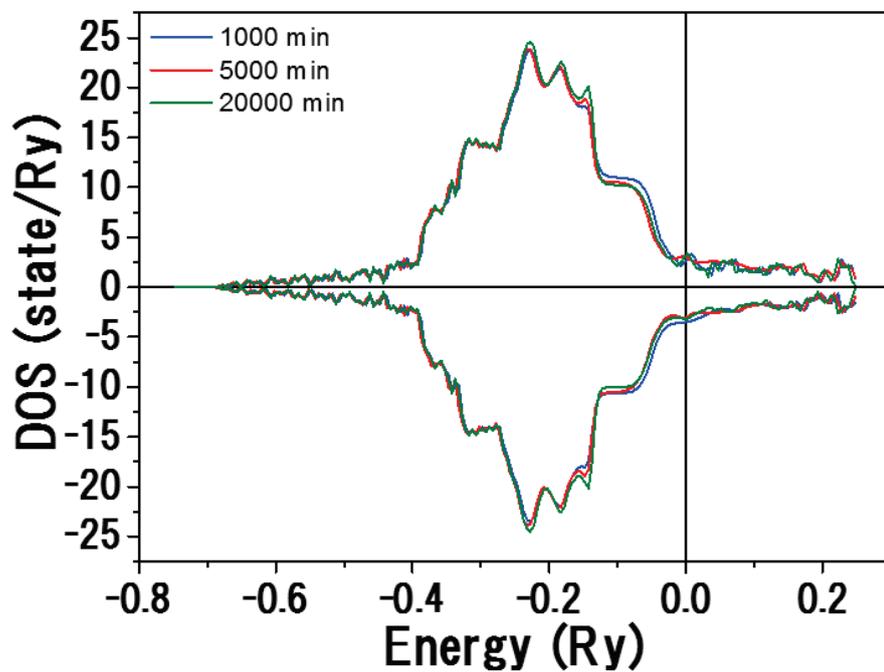


Fig. 5-2 Total density of states (DOS) of disordered $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_5$ alloy; the lines in red, green, and blue represent DOS curves for total orbital of Cu, Ni, and Fe, respectively. The curves in Fig.5-2(a) are full-scale expressions of individual elements, while the curves in Fig.5-2 (b) are weighed by the composition ratios of the element atoms.

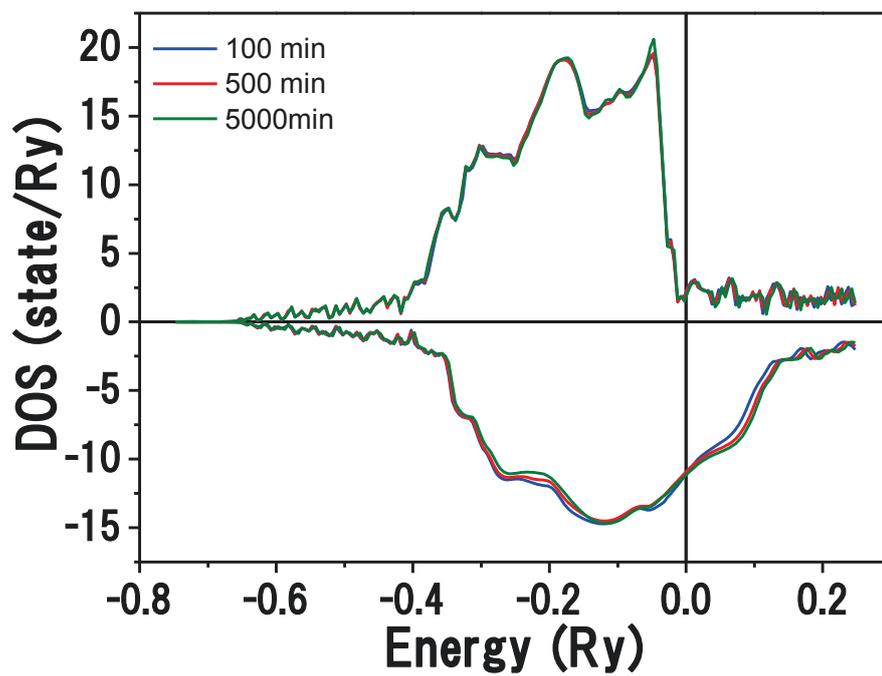


(a) Precipitates

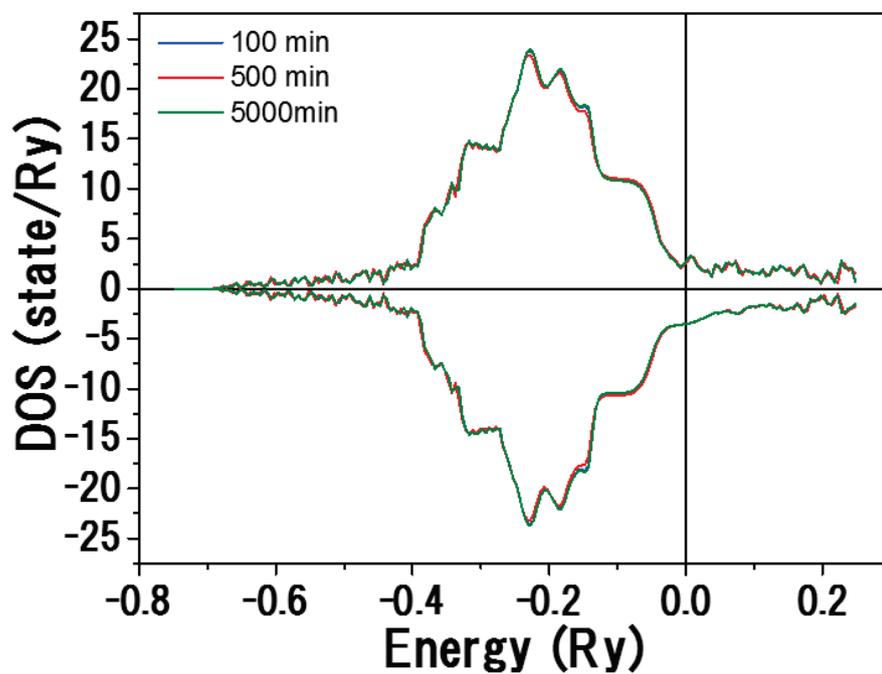


(b) Matrix

Fig. 5-3 Total density of states (DOS) of precipitates and matrix formed in $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_5$ specimens aged at 873K for various times.

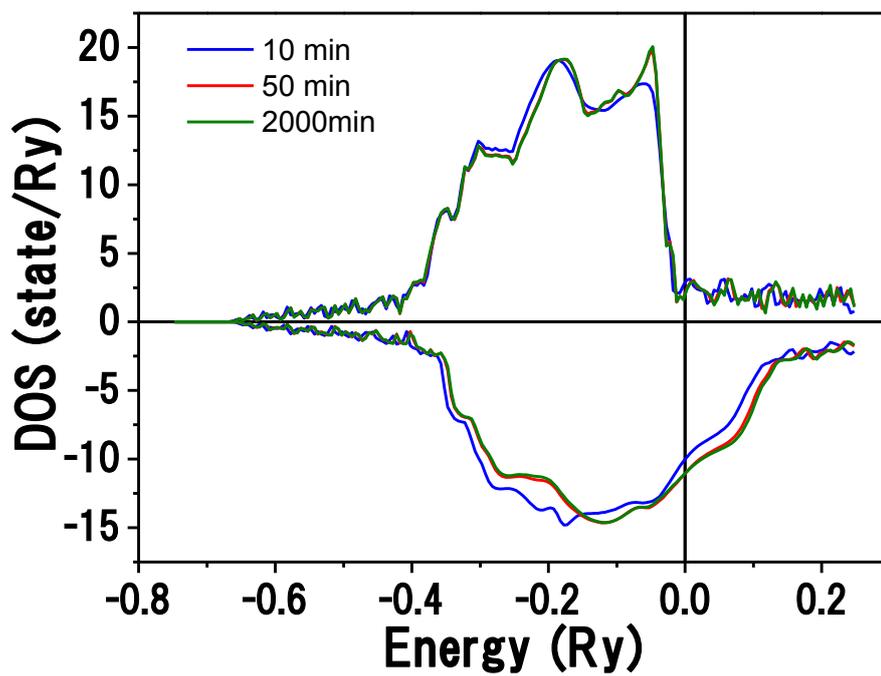


(a) Precipitate

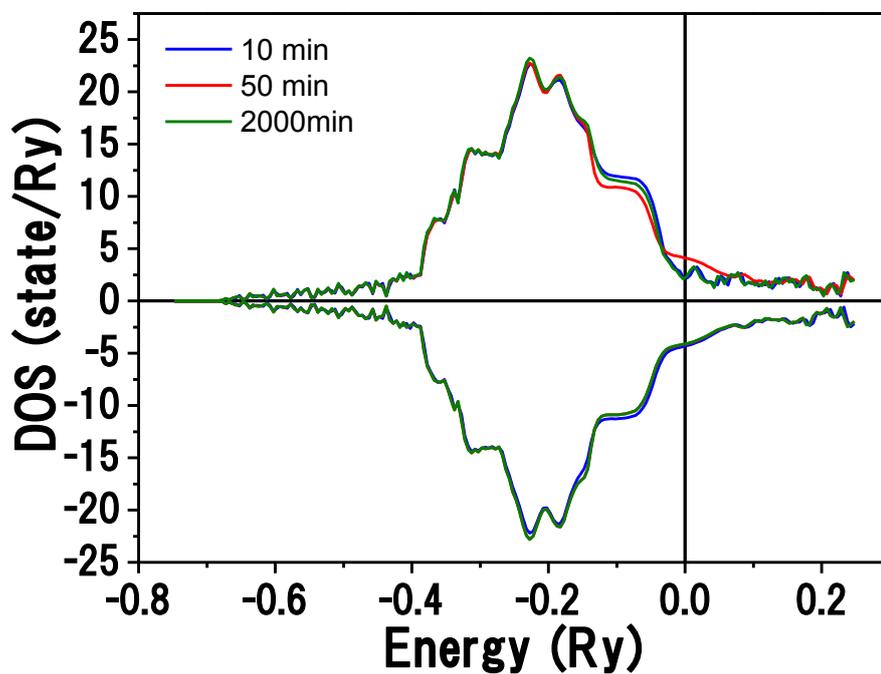


(b) Matrix

Fig. 5-4 Total density of states (DOS) of precipitates and matrix formed in $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_5$ specimens aged at 973K for various times.



(a) Precipitate



(b) Matrix

Fig. 5-5 Total density of states (DOS) of precipitates and matrix formed in $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_5$ specimens aged at 1023K for various times.

第 5 章. 析出粒子及び母相の電子構造と磁性、磁区構造の関係

Table 5-2 Total magnetic moment and compositions of precipitates and matrices.

Aging condition	Position	Composition (at%)			Total moment(μ_B)
		Cu	Ni	Fe	
873K-1000 min	Precipitate	24.1	51.8	24.1	0.914
	Matrix	80.2	17.5	2.3	0.034
873K-5000 min	Precipitate	17.8	54.8	27.4	1.042
	Matrix	82.2	16.2	1.6	0.035
873K-20000 min	Precipitate	13.9	58.2	27.9	1.090
	Matrix	83.9	14.9	1.2	0.016
973K-100 min	Precipitate	26.3	51.4	22.3	0.856
	Matrix	80.6	16.9	2.5	0.038
973K-500 min	Precipitate	24.6	49.4	26.0	0.856
	Matrix	79.5	17.9	2.4	0.037
973K-5000 min	Precipitate	21.2	51.4	27.4	1.009
	Matrix	80.9	16.6	2.5	0.038
1023K-10 min	Precipitate	36.6	43.3	20.2	0.713
	Matrix	75.0	20.6	4.4	0.081
1023K-50 min	Precipitate	24.4	50.7	24.9	0.927
	Matrix	77.3	18.6	4.1	0.075
1023K-2000 min	Precipitate	23.0	50.5	26.5	0.973
	Matrix	77.4	18.6	4.0	0.073

5.3.2 00MMF による マイクロ磁気シミュレーションの計算結果

(A) 孤立粒子における磁区構造

本研究では、粒子のサイズと磁区構造の変化の関係をマイクロマグネティクスの観点から検討するため、LLG 方程式に基づいた 00MMF シミュレータを用いてモデル計算を行った。本節でその結果について述べる。第 3 章と第 4 章で析出粒子は、析出初期段階で立方体形状をしている事が確認されているので、先ずナノ磁性体が立方体の場合について述べる。

Fig 5-6 は、粒子サイズと内部の磁区構造の関係を示している。Fig 5-6(a)は、計算条件(データセットの選択)が permalloy の場合の変化を、(b)は計算条件が particle の場合の変化を示している。結果の矢印は磁化方向である。Z 軸に対する磁化方向成分の大きさは矢印の色で判別できる。図内の座標軸に対して、+Z 方向は赤、-Z 方向の場合は青、Z = 0(X, Y 軸方向)の場合は黒で指示される。またピクセル(背景色)は X 軸に対する磁化方向を示す。磁化方向が+X 方向の場合は赤、-X 方向の場合青、X = 0(Y, Z 軸方向)の場合は白になる。粒子サイズが大きくなると、単磁区構造であった粒子が Vortex (渦巻き状) 構造に変化した。その変化の臨界サイズは permalloy の場合は 30nm から 40nm 間で、particle の場合は 40nm から 50nm の間であった。Fig 5-7 は形状が立方体状の場合のサイズによる磁区構造変化を示している。

次に球状粒子を仮定して計算すると、材質が permalloy の場合直径 60nm から 70nm の間で、particle の場合は 70nm から 80nm の間で磁区構造が変化した。飽和磁化、交換スティーフェン定数が小さい particle 試料の方がより大きい粒子サイズで単磁区構造から Vortex 構造に変化した。

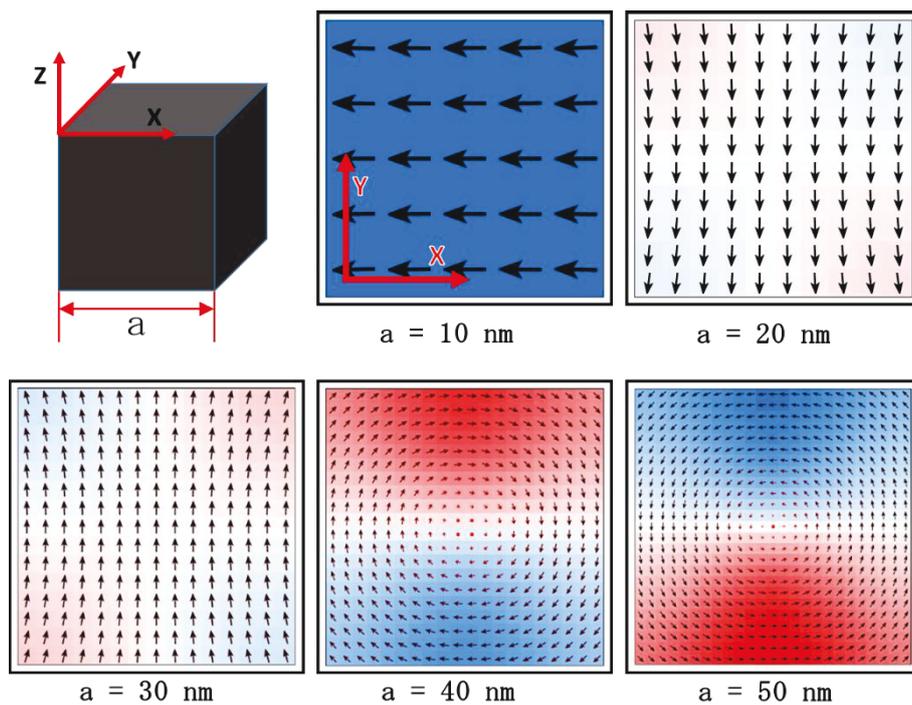
Fig 5-8 に棒状粒子の形成を仮定した計算を以下に示す。Fig 5-8 は形状が棒状の場合の計算結果で、サイズによる磁区構造変化の様子を示している。短軸と長軸の比率を 1 : 3 に固定して計算を行った結果、計算条件が permalloy でも particle でも、同じく長軸の長さ 150 nm から 180 nm の間で多磁区構造に変化した。単磁区の場合は、磁化が形状異方性により長軸の方向に揃う。多磁区になった場合は二つの Vortex 構造が一体化したような構造になった。

板状強磁性粒子における磁区構造の変化については、Fig 5-9 に計算結果が示されている。模式図のように a:b:c=1:4:6 の比率を固定して粒子サイズを変化させた。板状の場合は粒子サイズの増加に伴って単磁区、三分割磁区、還流磁区に構造変化した。

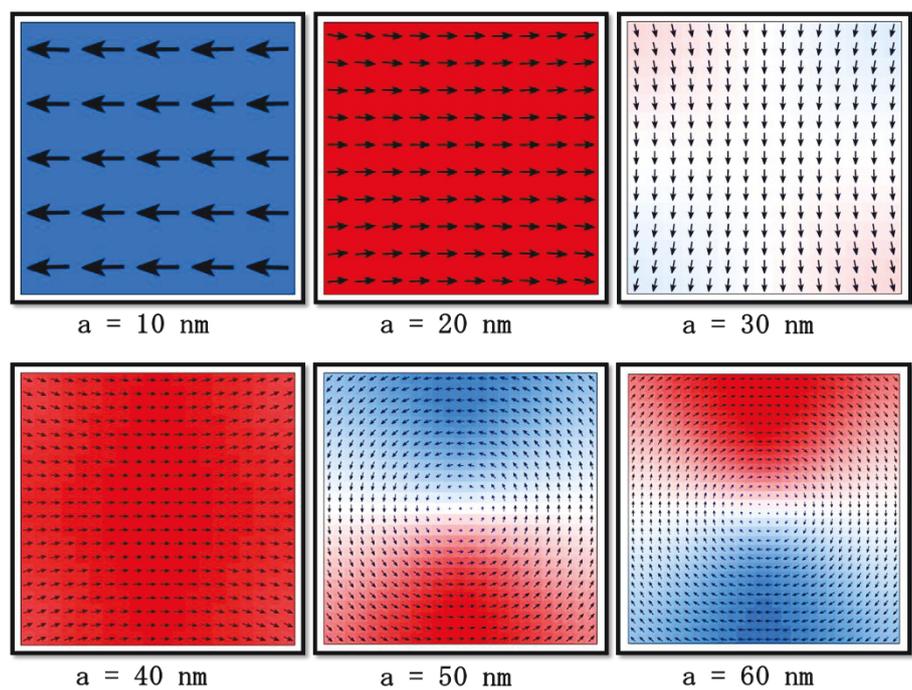
(B) 複数配列する粒子の磁区構造

本研究では、複数の強磁性粒子が近接する析出形態が TEM で観察されたので、このような場合、粒子間にどのような相互作用が働き、磁区構造に影響を及ぼすかが問題になる。

OOMMF 計算によって、粒子間にどのような磁氣的相互作用が働くかを調べるために 4 個の立方体粒子を配置し、粒子間距離を変えながら OOMMF による計算を実施した。粒子サイズは、単一粒子が単磁区構造を持つ大きさと Vortex 構造を持つ大きさの粒子サイズを選んで計算を実施した。Fig 5-10 は立方体粒子のサイズ、粒子間距離の違いによる磁区構造の計算結果である。(a)は計算条件が permalloy の場合、(b)は計算条件が particle の場合の結果を示している。計算条件が permalloy の場合、30 nm の単磁区構造を持った粒子では、粒子間距離と関係なく、粒子が互いに相互作用を示して磁氣的に結合した。次に、Vortex 構造を持つがその中ではやや小さい 40 nm の粒子においても、粒子間距離と関係なく磁氣的に結合する傾向を示した。しかし粒子が更に大きくなって一辺が 50 nm の粒子になると、粒子間距離が短くなった場合にのみ磁氣的に結合した。強磁性的に結合しなくても、相互作用により磁化方向が交互に配列することが分かった。計算条件が particle の場合も、ほぼ同じ傾向を示した。単磁区構造を持つ 40 nm の粒子では、粒子間距離と関係なく磁氣的に結合した。Vortex 構造を持つ 50 nm、60 nm の粒子は、粒子間距離が短くなると磁氣的に結合した。磁氣的に結合しなくても相互作用により磁化方向が交互に配列することが分かった。

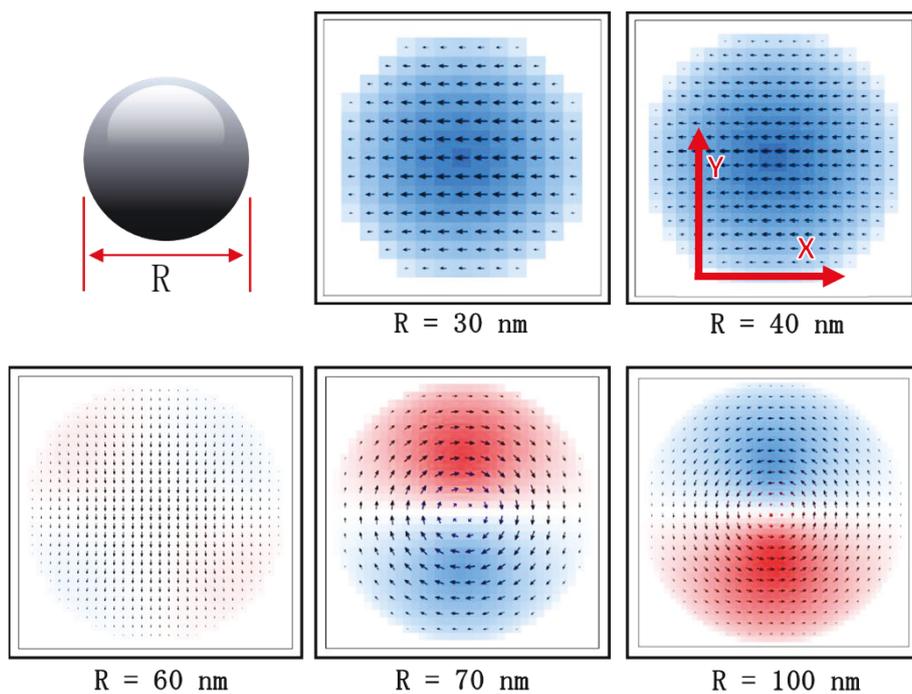


(a) データセット: permalloy

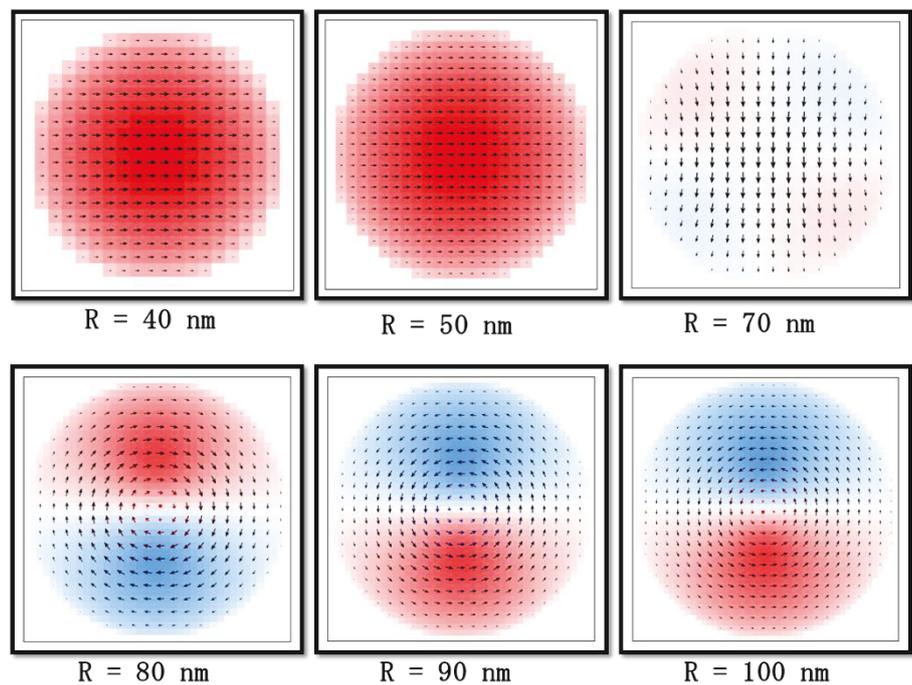


(b) データセット: particle

Fig. 5-6 Magnetic domain structure versus the particle size in a cubic particle; (a) permalloy and (b) particle



(a) データセット: permalloy



(b) データセット: particle

Fig. 5-7 Magnetic domain structure versus the particle size in a spherical particle
 (a) permalloy and (b) particle

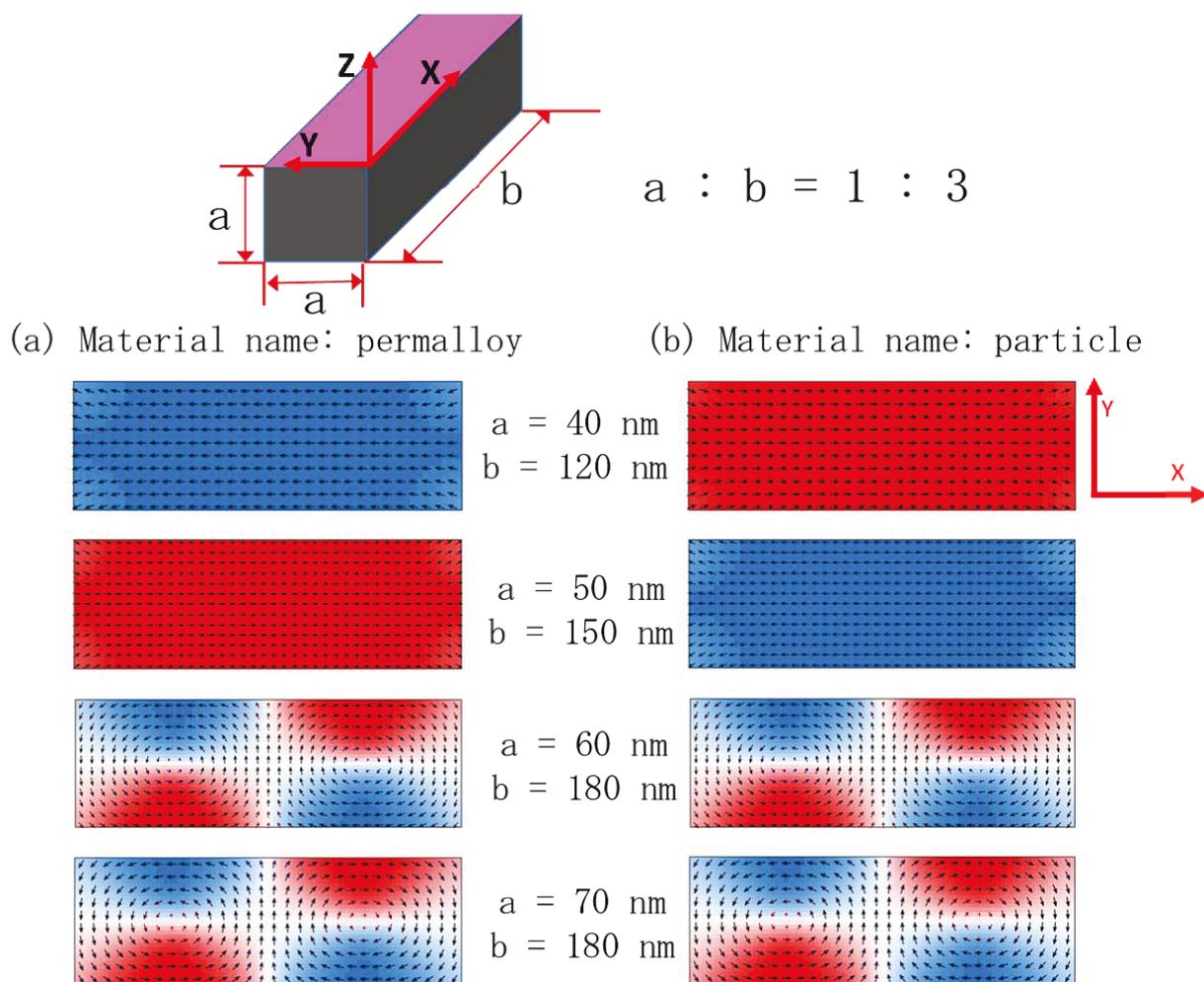
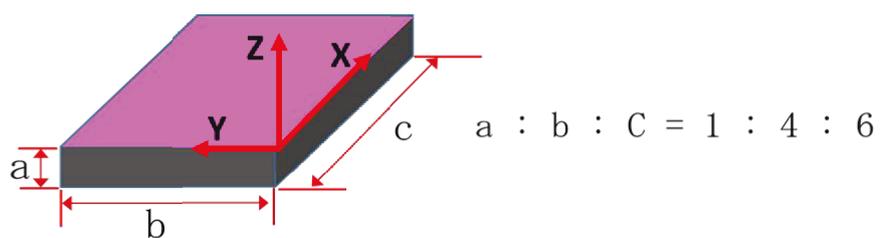


Fig. 5-8 Magnetic domain structure versus the particle size in a rod-shape particle;
(a) permalloy and (b) particle



(a) Material name: permalloy

(b) Material name: particle

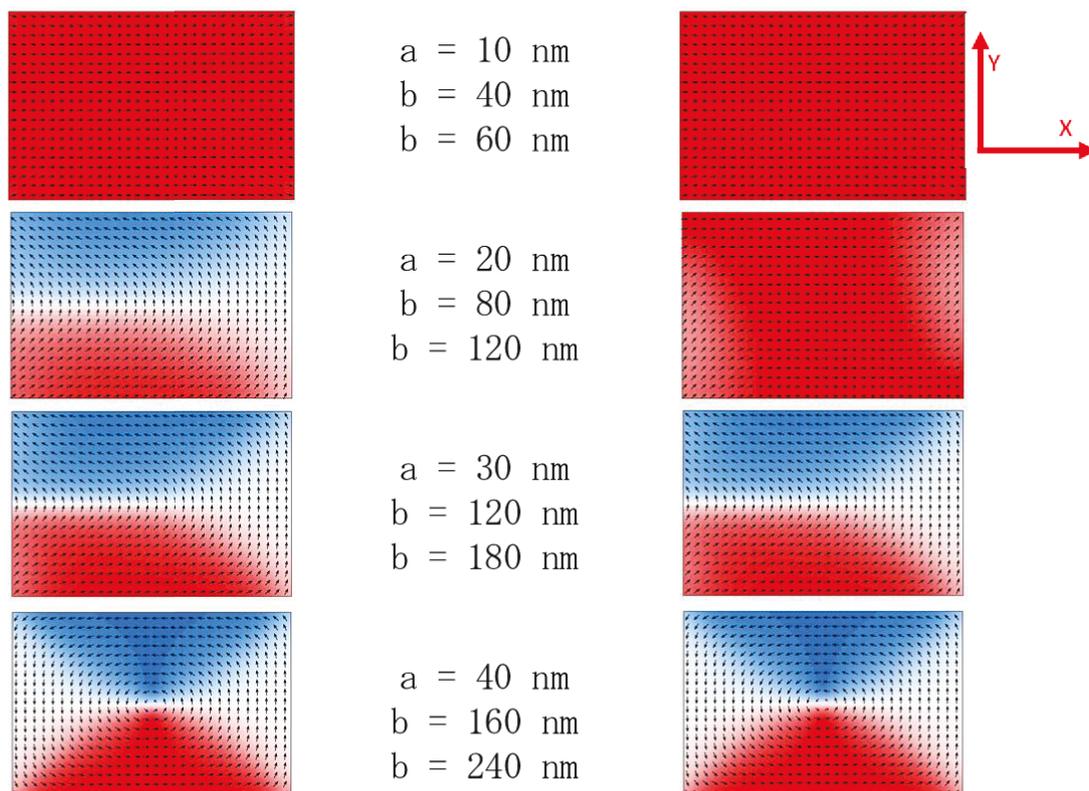
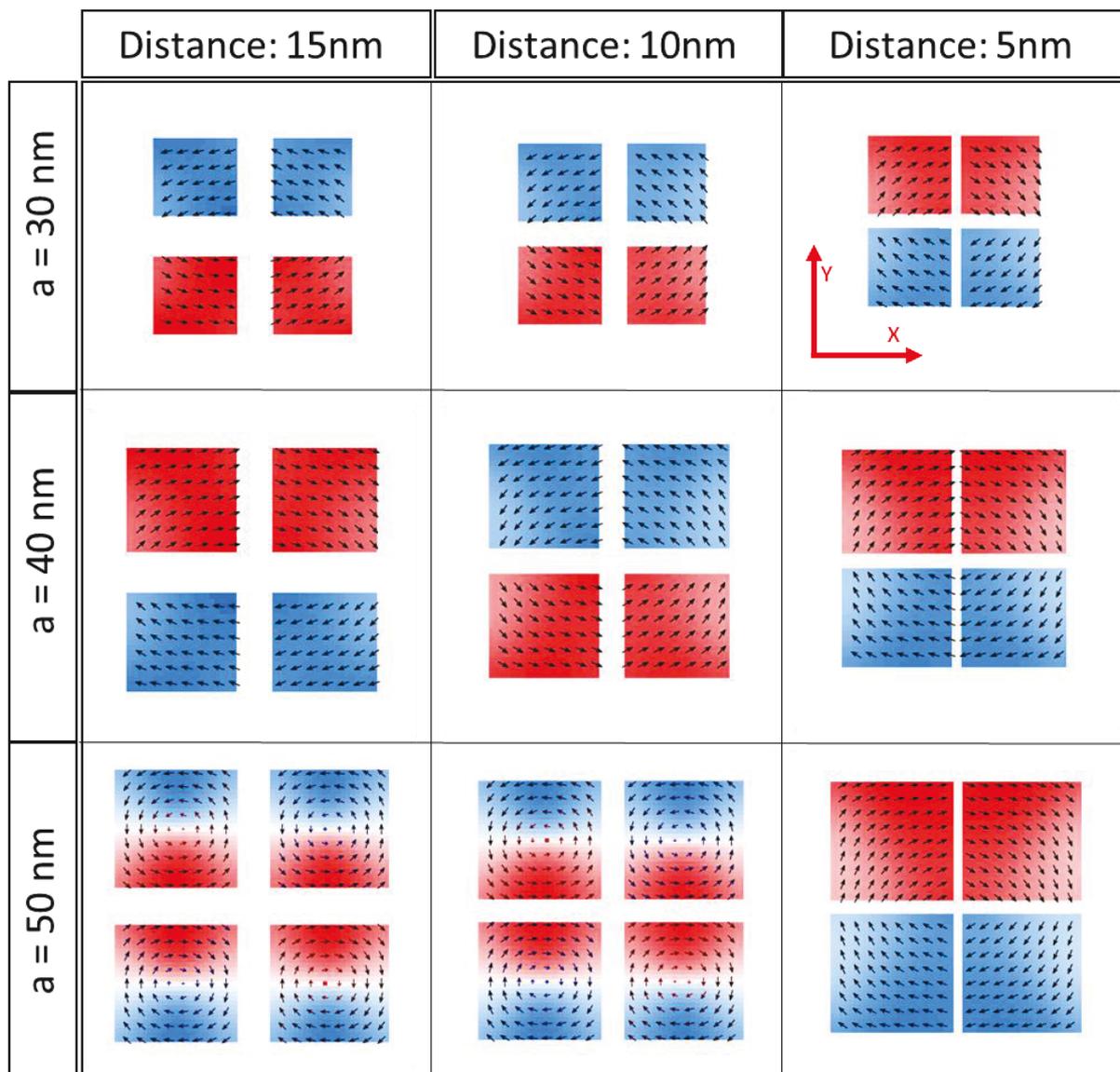
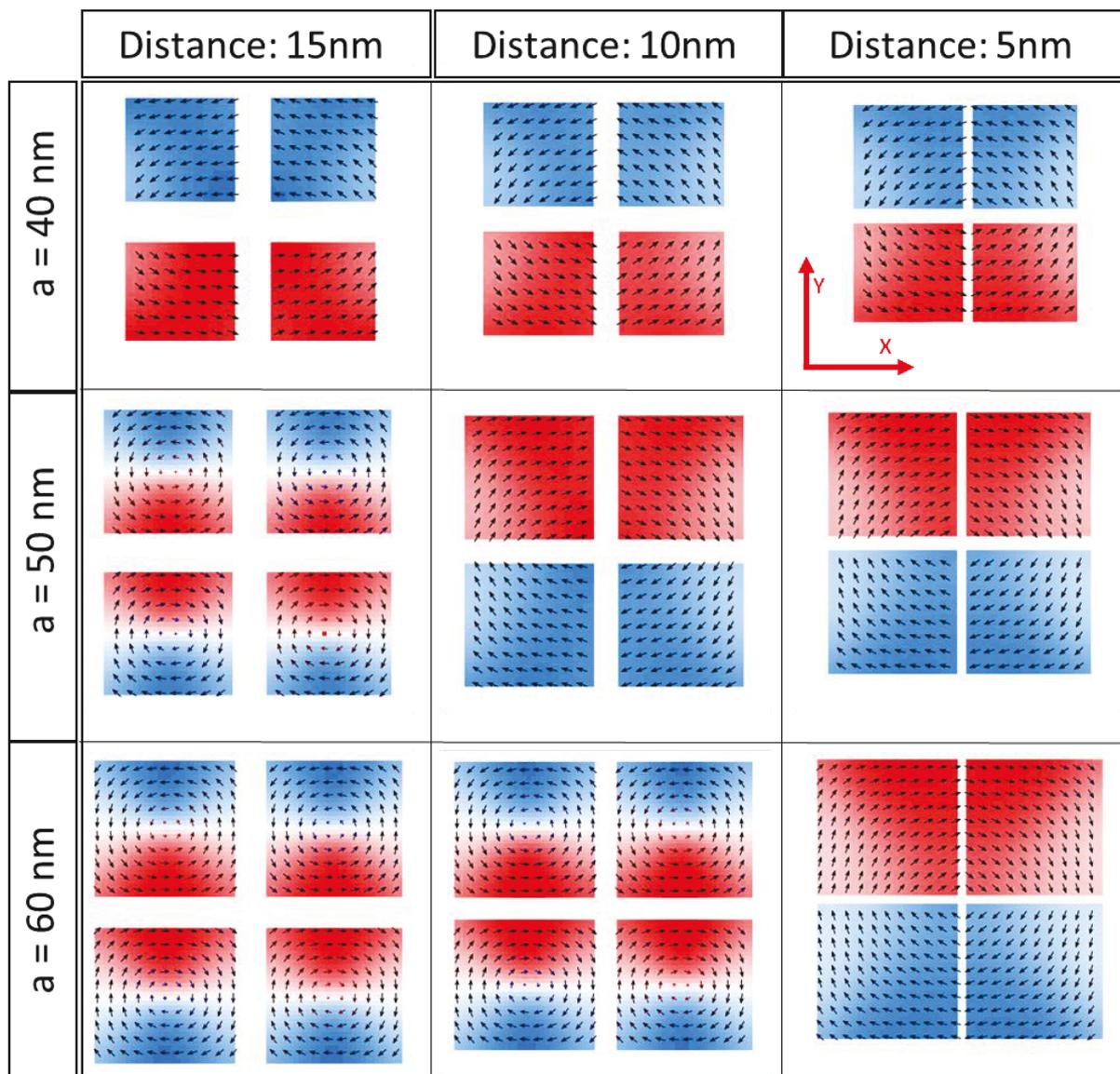


Fig. 5-9 Magnetic domain structure versus the particle size in a plate-shape particle; (a) permalloy and (b) particle



(a) Material name: permalloy

Fig. 5-10 continued.



(b) Material name: particle

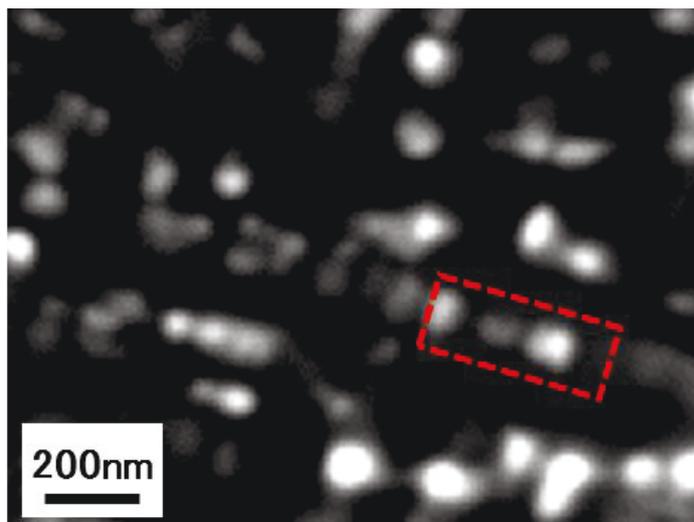
Fig. 5-10 Magnetic domain structure vs. the particle size in the arrayed cubes; (a) permalloy and (b) particle

5.3.3 $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ 合金に形成されたナノ粒子の PEEM による磁区構造の直接観察

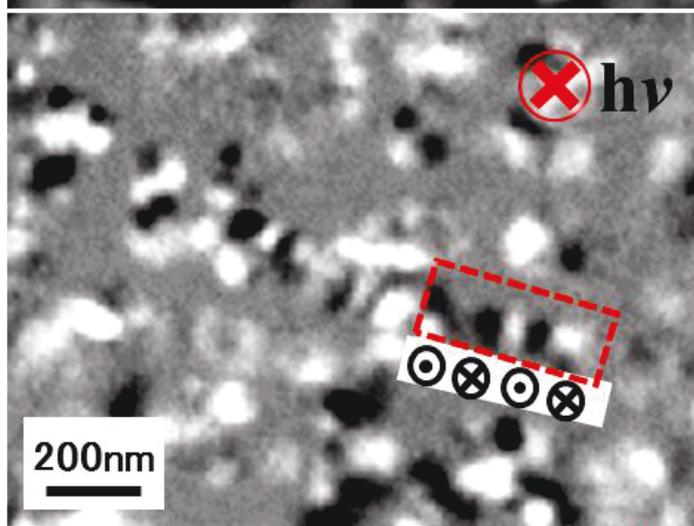
本研究では、 $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ 合金に形成されたナノ粒子の磁区構造を直接観察するために光電子顕微鏡 (PEEM) を適用した。本節では、その実験結果について述べる。PEEM は、試料に電磁波を照射して試料表面から光電効果によって発生する光電子を用いる顕微手法であるが、光電子発生に磁性の違いによる発生効率の差が生じることが明らかにされ、近年、磁区構造の観察に積極的に利用されるようになった。励起光としては X 線やレーザー光が使用されるが、レーザー励起の PEEM は、PEEM の中でも最高レベルの空間分解能の持つため、ナノ磁性粒子の磁区構造観察に最適な手法の一つになっている。本研究で用いた PEEM 法もレーザー励起型 PEEM である。円二色性を利用した磁区の画像は、入射ビームと試料の磁化方向が同じ場合は白、反対の場合は黒、垂直の場合は灰色になるので試料の磁化方向によって白、黒、灰色のコントラストが現れる。

Fig 5-11 は 873K で 20000 min 間時効した試料の形状 (トポグラフィック) 画像、面直方向 (面に垂直な方向) の磁化、面内方向の磁化である。赤い点線で示した四角形の領域は、同じ観察位置を意味する。赤い矢印は入射ビームの方向を、黒い矢印は、粒子の磁化方向を示している。873K-20000min 試料の場合は、約 50nm の大きさを持つ粒子それぞれが一つの独立した磁化方向を持っており、隣り合う粒子は、互いに反対方向の磁化を持っていた。Fig 5-12 は、973K で 7000 min 間時効した試料のトポグラフィック画像、面直磁化、面内磁化である。973K-7000min の場合は、100nm の粒子一つが二つの磁化方向を持っており、離れているが隣接する粒子の向きあう部分は反対の磁化方向を持っていた。このように $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ 合金内部に形成される粒子は磁性を持ち、互いに隣接する粒子は、隣の粒子と磁氣的に相互作用していると推測される結果が得られた。

Topographical
image



Out-of-Plane
magnetization



In-Plane
magnetization

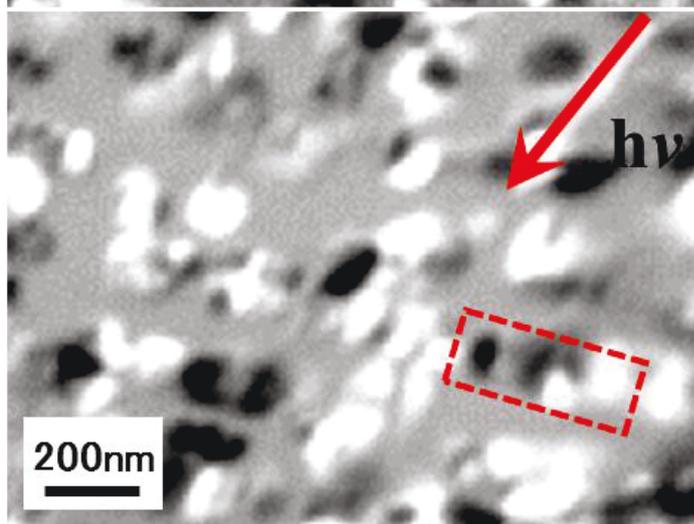
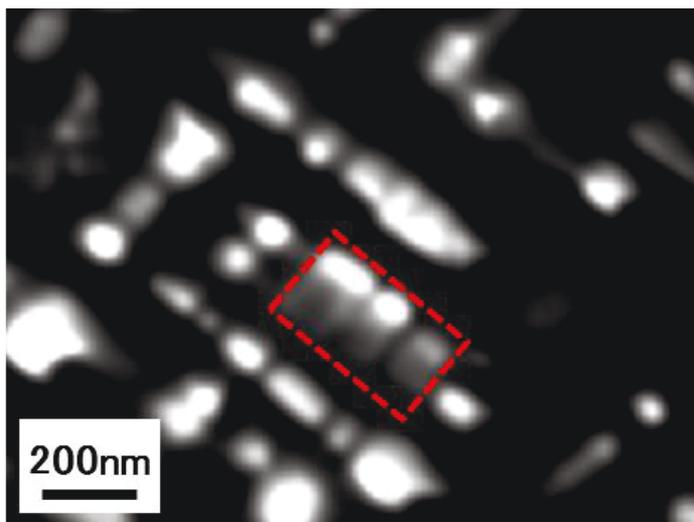
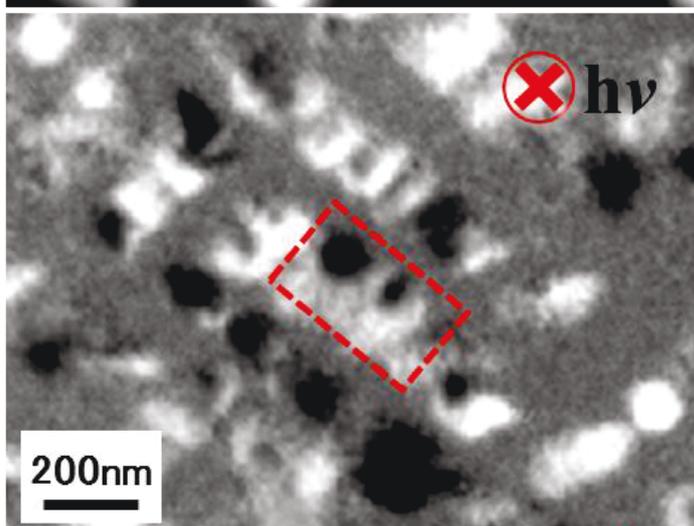


Fig. 5-11 PEEM images of a $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ single crystal aged at 873K for 20000 min

Topographical
image



Out-of-Plane
magnetization



In-Plane
magnetization

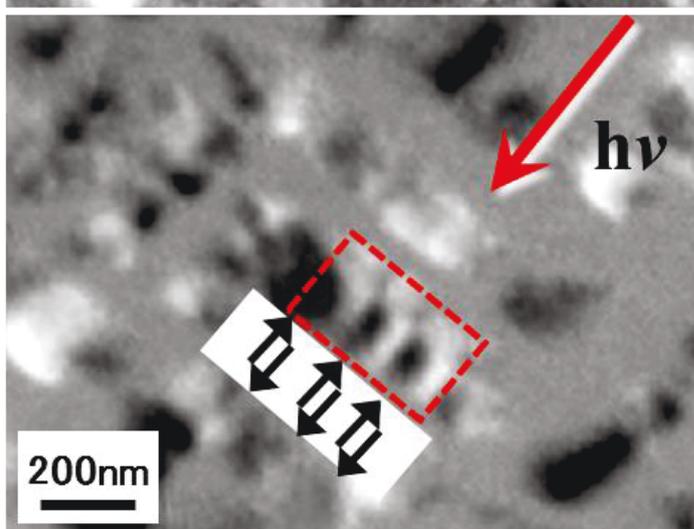


Fig. 5-12 PEEM images of a $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ single crystal aged at 973K for 7000 min

5.4 考 察

5.4.1 析出粒子と母相の磁性

AkaiKKR 計算を用いて、 $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_5$ 合金における析出粒子と母相の電子構造に関する計算を行い、状態密度曲線と磁気モーメントを求めた。まず、 $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_5$ 合金の状態密度を見てみる。総 DOS 曲線の形状は、銅の DOS 曲線の形状と類似している。それは、実際にはモル比で 75% が Cu であるため、状態密度に Cu が最も大きく寄与しているためである。Fig 5-2(b) を見れば、理解が容易である。詳細に見ると、平均組成の総 DOS 曲線は、エネルギー軸に対して上下で若干の非対称性を持っているため僅かに磁性を持っていると考えられる。成分別に分けてみると Cu、Ni、Fe、それぞれの DOS は、純金属の DOS と若干の違いが見られる。計算結果から得られたモーメントの値も Cu、Ni、Fe がそれぞれ $-0.014 \mu_B$ 、 $-0.013 \mu_B$ 、 $2.205 \mu_B$ を示す。Fe モーメントの少しの増加と Cu、Ni モーメントの減少が見られた。これは電子が Cu や Ni から Fe へ僅かに移行して Cu-Ni-Fe 間での反強磁性結合が発生している事によるものであると考えられる^(3,4)。時効処理により明確な析出が確認された時効温度 873K、973K、1023K における析出粒子と母相の総 DOS 曲線では、析出粒子の場合は明確な非対称になって強磁性の特性を示し、母相はほぼ対称になっていて非磁性（微弱な磁性）の特性を示した。時効時間による変化は僅かだった。時効温度、時効時間の違いによる析出粒子と母相の磁気モーメントの変化を比較してみた。また強磁性元素である Fe と Ni の含有量の変化を比較した。そのグラフを Fig. 5-11 に示した。図中の黒い四角形、赤い円形、青い三角形の三種類のマークは、それぞれ 873K 973K, 1023K 時効での磁気モーメントの変化を示し、白抜きマークは Fe と Ni 組成の変化を示す。時効温度が高くなるほど析出粒子の磁気モーメントは減少し、母相の磁気モーメントは増加する傾向を示した。強磁性元素である Fe と Ni の含有量に比例する傾向を示した。本合金において析出粒子は組成が変化しても強磁性元素である Fe と Ni が約 1 対 2 の割合を維持するため、磁気モーメントが含有量に比例すると推測される。

時効時間が長くなるにつれ、母相内の Fe が増加して 1023K になると 4.0% になる。一方、エントロピー項の影響で、主に Fe および Ni から成る析出物の析出量は、873K 時効試料に比べて減少すると予想される。この事実と析出粒子と母相の磁気モーメントの温度変化の観点から、時効温度が高くなるほど、相対的に析出粒子の磁氣的相互作用の影響は小さくなると考えられる。析出粒子と母相の磁気特性の変化については次章(第 6 章)で報告する。

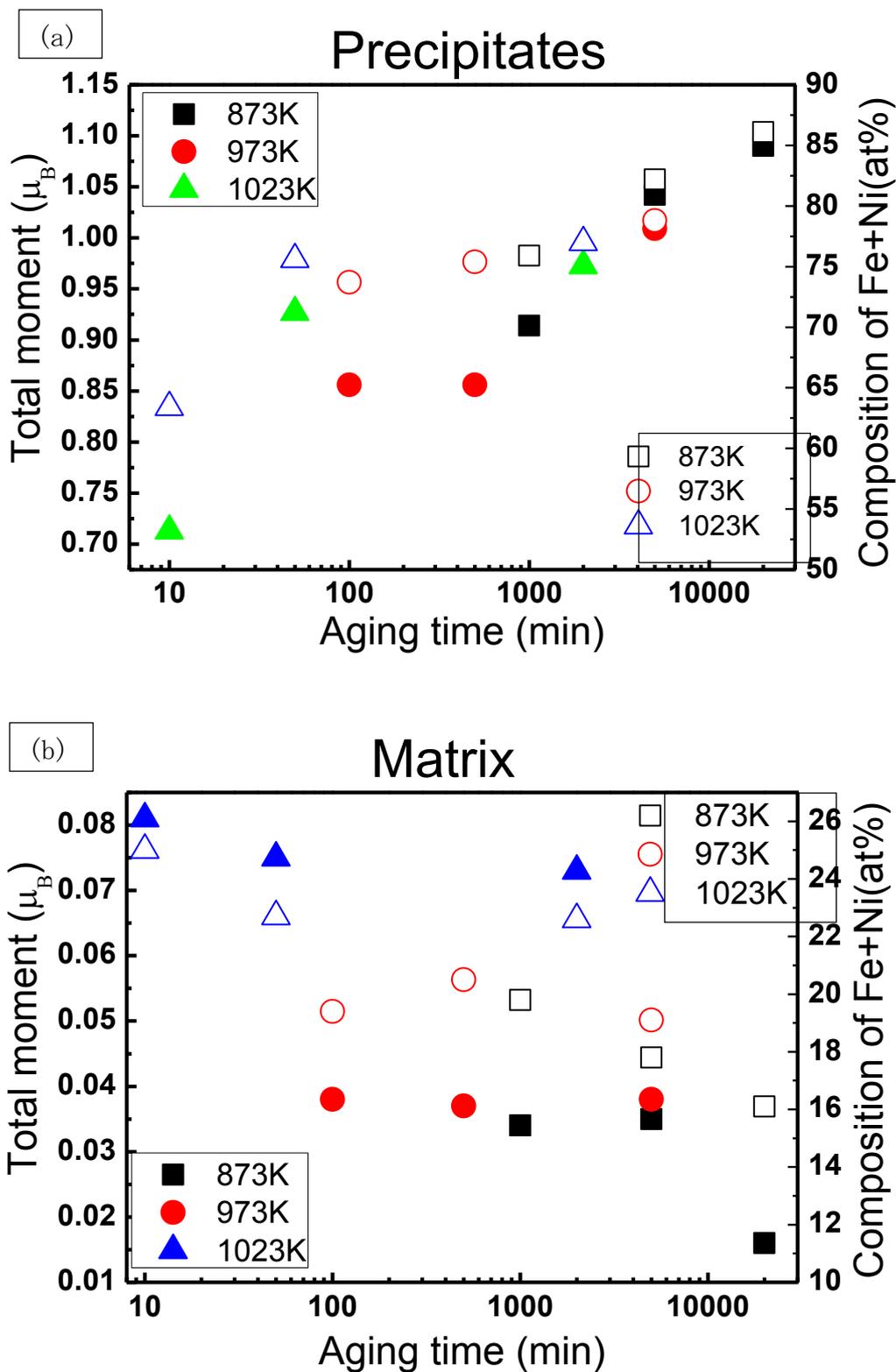


Fig. 5-11 Total moments of (a) precipitates and (b) matrix formed in $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_5$ specimens aged at various conditions.

5. 4. 2 ナノ磁性粒子の磁区構造の変化

(A) 粒子サイズと磁区構造

一般に、バルク強磁性体の内部は磁気モーメントの揃った磁区と言ういくつかの区域に分かれている。磁区の数、サイズは、系全体に働くいろいろなエネルギーの総合が最も低い状態になるようになる。磁気に関するエネルギーは 静磁エネルギー、磁壁エネルギー、磁気異方性エネルギー、磁歪エネルギーで、その合計を最小にするように磁区構造が決定される。通常バルク強磁性材料では磁区構造を持つ事が良く知られているが、磁性粒子のサイズが小さくなると、磁壁を持つことで増加するエネルギーが、磁壁形成によって減少する静磁エネルギーより大きい場合は粒子が一つの磁化方向を持つ単磁区構造になる。もっと詳しく磁性粒子の場合を見てみると、単磁区構造と多磁区構造の間に Vortex 構造が存在する。今回の OOMMF 計算でも粒子のサイズが大きくなると単磁区構造から Vortex 構造に変化した。磁区構造の変化は立方体状より球状のほうが大きい粒子サイズで変化した。また飽和磁化、交換スチフネス定数が小さい試料条件 (particle) の場合が大きい粒子サイズで磁区構造が変化した。立方体ナノ粒子における単磁区構造から Vortex 構造への変化については W. Raveら⁽⁵⁾と Schacesら⁽⁶⁾がドメイン理論と微小磁気学を用いて説明した。

第 3 章で観察された析出粒子は、粒子径の増加と共に形状変化を伴う事が明らかにされている。粒子が小さい析出初期は球状を持つが、粒子が成長するに従って立方体状、棒状及び板状になった。本研究で行った時効条件で形成された析出粒子は、973K で 5000 min 以上、1023K で 2000 min 以上の時効条件で現れた大きい板状は、多磁区構造を持つと考えるのが自然と思われるが、時効初期の小さい析出粒子は単磁区あるいは Vortex 構造になっていると推測される。Cu-Co の析出粒子は、本研究室で調べられ、透過型電子顕微鏡明視野観察で明瞭な磁壁が観察されている。本研究で用いた合金で形成される析出粒子は、Co 析出粒子のような明瞭な磁壁が観察されていない。Co は磁気異方性の大きい元素である事が知られている。以上の事から考えて、FeNi 合金は、恐らく Co 粒子より Vortex 構造を持つ可能性が高いと考えられる。

(B) 粒子間の磁気相互作用

OOMMF マイクロ磁気シミュレーションの複数の計算結果から、磁性粒子が近接していると磁気的な相互作用が働くと推測される。Fig. 5-9 と 5-10 の計算結果からも、静磁エネルギーが単磁区構造を持つ 2 つの粒子を強く結合させる働きを持つ傾向が認められた。また、PEEM 観察による $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_5$ 合金の磁区構造観察で確認された配列している粒子の反強磁性結合の形成も磁気的な相互作用の存在を実験的側面から示唆する。しかし PEEM 観察像を見る限り、反強磁性結合は、試料全体的に均一に観察されていないので局所的に相互作用が存在すると推測される。これはむしろ自然である。というのは、もし観察領域前面に反強磁性的

配列が起きているならばその相互作用が長距離に及ぶ事を示唆することになるが、現実には、個別に周辺の磁性粒子同士が局所的な安定化を図ると考えた方が自然だからである。後者であれば全面に配列が揃うことは実現し難い。

グラニューラー系磁性体における粒子間の相互作用については 双極子相互作用と RKKY 相互作用の研究結果が報告されている⁽⁷⁻¹²⁾。D. Altbir⁽⁷⁾等は $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x$ 合金における RKKY 相互作用と双極子相互作用のクラスターのサイズと距離変化による影響について調べた。小さい磁性クラスターの場合は交換相互作用 (RKKY 相互作用) 支配され、強磁性結合か反強磁性結合かが交換エネルギーの正と負の値の振動に応じて決められる。クラスターサイズが増加するにつれて双極子相互作用からの寄与はより重要になって 79 個の磁性原子の場合、クラスター間距離 4.5 nm くらいまで反強磁性結合を形成させるのが出来るほど強くなる。D. Altbir らはクラスターのサイズが 2.5 nm 以上からは双極子相互作用が支配して粒子間の反強磁性結合を生成すると報告した。R. Skomski⁽⁹⁾は粒子の形状、サイズ、方向による調べた。粒子が立方体であり、配列している場合はより強い一辺の長さの 2 乗の挙動を示すと報告した。これは多層構造のように平行の磁性面の間で強く働くと考えられる。本研究の OOMMF マイクロ磁気シミュレーションには RKKY 相互作用等は考慮されていないが、PEEM 観察結果からは析出粒子間で RKKY 相互作用が働くことが示唆される。PEEM 観察結果において、873K で 20000 min 間時効した試料で形成された析出粒子は 50 nm 程度の立方体である。磁区構造としては単磁区あるいは Vortex 構造を持っているので、反強磁性結合については双極子相互作用と RKKY 相互作用の可能性はあるが 3 個以上の反強磁性結合している状態については双極子相互作用のみで説明するのは困難である。また、973K で 7000 min 間時効した試料で形成された析出粒子は 100 nm 程度の板状である。磁区構造は 3 磁区あるいは多磁区構造になっているので双極子相互作用は期待できない。しかし、PEEM 観察からの磁区構造は周りの粒子と反強磁性結合している。このような結果から、粒子の表面と隣の粒子の面の間で RKKY 相互作用が働いており、ある面間距離が交換エネルギー振動の 負の値に相当で隣の粒子と反強磁性結合していると考えられる。

5.5 小 括

本章では、電子エネルギーバンド構造の計算、マイクロ磁気シミュレーションを行うとともに、光電子顕微鏡観察を用いて析出粒子及び母相のバンド構造と磁性及び磁区構造の関係について検討した。KKR 計算によると、析出粒子相は交換分裂を示しており、強磁性を持つ可能性が高い。母相は非磁性または非常に弱い磁性を持つことが示唆された。KKR 計算によると、高い時効温度での合金組成で磁気モーメントは減少し、逆に母相の磁気モーメントは増加した。また高温時効では析出量が大幅に減少するので、試料の磁気特性には母相の磁気特性が大きく寄与する。LLG 計算結果によると、permalloy の計算条件の立方体状粒子は 30nm から 40nm 間で、particle の計算条件の立方体状粒子は 40nm から 50nm 間で単磁区構造

から Vortex 構造に変化し、球状粒子はそれぞれ 60nm から 70nm 間、70nm から 80nm 間で単磁区構造から Vortex 構造に変化した。従って 40nm から 80nm の間で単磁区から Vortex あるいは多磁区化が生じると推測された。複数の立方体粒子が近接する場合の計算では、粒子間距離や粒子サイズにより磁性粒子の磁区構造が変化する。PEEM 観察から、本合金で観察される粒子については約 50nm 付近で単磁区構造と多磁区構造への構造変化が確認された。多磁区粒子内部では隣接粒子と隣接界面で磁化方向が反転していた。粒子の間には磁気的な相互作用が働いていると考えられる。

5.6 参考文献

1. R. Bozorth, *Ferromagnetism* (D. van Nostrand, New York, 1951) pp 867.
2. G. Aubert, *J. Appl. Phys.* **39** (1968)504.
3. N. Omari, H. Lassri, A. Fnidiki, M. Abid, E. K. Hlil, *J. Magn. Magn. Mater.* **343**(2013)108.
4. R. Moubah, A. Fnidiki, N. Omari, M. Abid, E. K. Hlil, H. Lassri, *J. Supercond. Nov. Magn.* **28** (2015)2149.
5. W. Rave, K. Fabian, A. Hubert, *J. Magn. Magn. Mater.* **190** (1998) 332.
6. M. E. Schabes, H. Neal Bertram, *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 1347.
7. D. Altbir, J. d'Albuquerque e Castro, P. Vargas, *Phys. Rev. B* **54**(1996) R6824.
8. Y-C. Xiong, W-Z. Wang, S-J. Luo, J-T. Yang, H-M. Huang, *J. Magn. Magn. Mater.* **399** (2016)5.
9. R. Skomski, *Europhys. Lett.*, **48** (1999)455.
10. M. Beleggia, S. Tandon, Y. Zhu, M. De Graef, *J. Magn. Magn. Mater.* **278** (2004)270.
11. S. Mørup, M. F. Hansen, and C. Frandsen, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **1** (2010)182.
12. P. Allia, M. Coisson, M. Knobel, P. Tiberto and F. Vinai, *Phys. Rev. B* **60** (1991)208.

第6章

「Cu₇₅-Ni₂₀-Fe₅合金の磁気特性に
対する時効条件の影響」

目次

6.1	研究目的	132
6.2	実験方法	132
6.3	実験結果	133
6.3.1	SQUID M-H(磁化-磁場)測定	133
6.3.2	SQUID M-T(磁化-温度)測定	142
6.3.3	SQUID 交流磁化測定	150
6.4	考察	155
6.4.1	ナノグラニューラー磁性体の M-H 磁化特性	155
6.4.2	ナノグラニューラー磁性体の M-T 磁化特性	156
6.4.3	ナノグラニューラー磁性体の交流磁化率	158
6.5	小括	162
6.6	参考文献	162

6.1 研究目的

第3章及び第4章で時効条件の違いによって析出粒子の形状や組成が変化することについて述べ、第5章で析出粒子は強磁性を持ち、析出過程の中で磁区構造が変化することについて報告した。これに関連して粒子間に磁氣的相互作用が働く可能性についても考察した。時効により現れる一連の組織変化に対して磁気特性がどのように変化するかを調べることは時効組織と磁気特性の関係の検討に重要である。

本章では、SQUIDにより、M-H測定、DCモードのM-T測定、ACモードのM-T測定を行い、Cu₇₅-Ni₂₀-Fe₅合金の磁気特性に対する時効の影響について検討することを目的とした。

6.2 実験方法

本章では、析出粒子の形状、分布等の組織と磁気特性の関係を明らかにするために SQUID M-H(磁化-磁場)測定、DC M-T(直流、磁化-温度)ならびに AC M-T(交流、磁化-温度)測定を行なった。試料の熱処理条件は、第2,3,4章と同様、1323Kで20000 minの溶体化処理を施した後、873K、973K、1023K、1073Kで様々な時間保持して等温時効処理を行った。試料サイ

ズは 3mm x 3mm x 500 μ m の板状で時効処理後、初期厚さ 500 μ m 程度の試料を 200 μ m まで機械研磨を用いて薄片化した。試料の設置は、試料の磁気異方性の影響を最小限にするために磁場をかける方向が試料のエッジ方向と一致するようにした。磁化測定中、M-H 測定は測定温度 5K で印加磁場を 0 \rightarrow 3T \rightarrow 0 \rightarrow -3T \rightarrow 0 \rightarrow 3T の順に変化させた。M-T 測定では、先ず磁場をかけない状態で 10K まで冷却し、印加磁場を 100 Oe 掛け温度を 350K まで上げながら測定する。これを Zero field cooled (ゼロ磁場冷却; ZFC) と呼ぶ。印加磁場を 100 Oe 掛けたまま温度を 350K から 10K まで下げながら測定する。これを 磁場中冷却 (Field cooled; FC) と呼ぶ。交流磁化測定では、SQUID AC 測定用オプションを用いた。磁場をかけない状態で 10K まで冷却し、印加磁場は 0 Oe 付近、振幅は 1 Oe で変動させ、温度を 300K まで段階的に上げながら測定した。なお磁化の周波数に対する応答依存性を調べるために、周波数を 1、10、100、1000 Hz で測定を行った。

6.3 実験結果

6.3.1 SQUID M-H(磁化-磁場)測定

時効条件の違いによって粒子の形状、サイズ組成等組織的に大きな変化が観察されたが、このような組織的变化と磁気特性の関係を調べるために SQUID M-H 測定を行った。

(a) 873K 時効

Fig 6-1 は、873K 等温時効試料に対する M-H 測定結果である。As Q 試料では極めて狭い幅のヒステリシス曲線を示す。これはグラニューラ磁性体で典型的に見られる曲線である。短い時効試料では比較的弱い磁場で早く磁化されたが、時効時間が長くなるにつれてヒステリシス曲線の幅は広くなった。全ての時効時間において 0.1T で飽和磁化 (M_{3T}) の約 90%、0.5T で飽和磁化 (M_{3T}) の約 98% が磁化された。ヒステリシス曲線から飽和磁化、残留磁化、保磁力を計測し、それぞれ得られた数値を Table 6-1 に示した。時効を進行させた時、保持時間の変化に対して飽和磁化は大きく変化していない。一方、残留磁化、保磁力は時効時間 100 分で最高値を示し、時効時間がさらに長くなると残留磁化、保磁力双方ともに減少した。

Table 6-1 The magnetic properties of Cu₇₅-Ni₂₀-Fe₅ alloy specimens aged at 873K for various times up to 40000 min; the magnetization value at 0 T and 3 T, M_{0T} and M_{3T} respectively, the Coercive force, H_c

Aging time (min)	M_{3T} (emu/g)	M_{0T} (emu/g)	H_c (Oe)	Aging time (min)	M_{3T} (emu/g)	M_{0T} (emu/g)	H_c (Oe)
As Q	16.49	3.34	223.7	1000	17.74	5.51	320.8
50	18.46	6.54	367.2	5000	18.29	4.95	287.7
100	19.19	6.91	379.9	20000	17.81	4.03	247.7
200	17.62	5.82	354.5	40000	18.98	3.71	230.8

(B) 973K 時効

Fig 6-2 は、973K 時効での保持時間の違いによる M-H 測定結果である。873K と同様にヒステリシス曲線を示した。印加磁場 3T での磁化が 873K で時効した試料と比べて約 3%低い値を示し、やや磁化し難くなっていることが分かった。ヒステリシス曲線から得られた飽和磁化、残留磁化、保磁力を Table 6-2 に示した。973K 時効では、保持時間の変化に応じて飽和磁化、残留磁化、保磁力が 873K 時効の場合と類似の傾向を持った。保磁力と残留磁化は時効時間 50 min で最も高い値を示し、時効時間が長くなると減少する傾向が見られる。973K では長い時効時間（たとえば、10000 min）で、As Q 試料より低い飽和磁化、残留磁化、保磁力の値を示した。

(C) 1023K 時効

Fig 6-3 は、1023K 時効での保持時間が違う時効試料で得られた M-H 測定結果である。1023K では、全ての時効条件で As Q と類似のヒステリシスが M-H 曲線に現れている。印加磁場 3T での磁化は 873K で時効した試料と比べて約 6%低い値を示した。Table 6-3 は、磁気ヒステリシス曲線から得られた各時効時間での飽和磁化、残留磁化、保磁力である。

(D) 1073K 時効

1073K で時効した試料の SQUID 測定結果は、Fig6-4 に示したように As Q 試料とほぼ一致する結果となった。Table 6-4 は、磁気ヒステリシス曲線から得られた各時効時間での飽和磁化、残留磁化、保磁力である。873K、973K、1023K 時効では残留磁化、保磁力が短い時効時間で最も高い値を示し、その後減少したが、1073K 時効試料では様子が異なり、短い時効時間で磁化が減少し、逆に 100 min からは増加した。

Table 6-2 The magnetic properties of Cu₇₅-Ni₂₀-Fe₅ specimens aged at 973K for various times up to 10000 min; the magnetization value at 0T and 3T, M_{0T} and M_{3T} respectively, the Coercive force, H_C

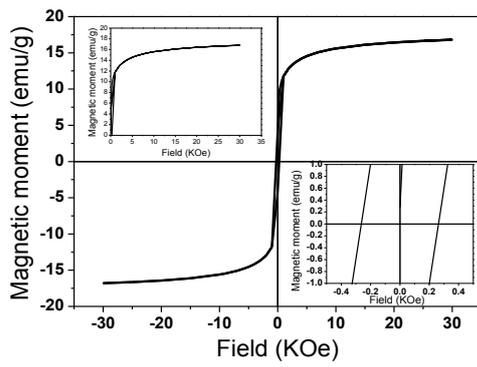
Aging time	M_{3T}	M_{0T}	H_C	Aging time	M_{3T}	M_{0T}	H_C
(min)	(emu/g)	(emu/g)	(Oe)	(min)	(emu/g)	(emu/g)	(Oe)
As Q	16.49	3.34	223.7	200	17.76	3.76	312.4
10	15.30	3.05	297.3	500	16.96	3.79	287.5
50	18.20	4.00	355.5	1000	17.45	3.52	292.3
100	18.07	3.32	336.9	10000	15.74	1.18	129.1

Table 6-3 The magnetic properties of Cu₇₅-Ni₂₀-Fe₅ specimens aged at 1023K for various times up to 5000 min; the magnetization value at 0T and 3T, M_{0T} and M_{3T} respectively, the Coercive force, H_C

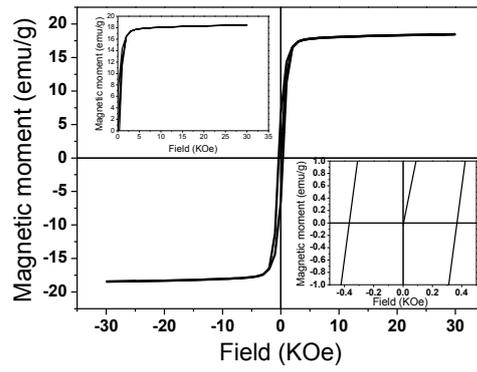
Aging time	M_{3T}	M_{0T}	H_C	Aging time	M_{3T}	M_{0T}	H_C
(min)	(emu/g)	(emu/g)	(Oe)	(min)	(emu/g)	(emu/g)	(Oe)
As Q	16.49	3.34	223.7	500	16.64	2.41	188.1
10	16.36	3.14	292.6	1000	16.69	2.22	177.2
50	17.02	3.39	327.0	5000	17.90	2.21	156.5

Table 6-4 The magnetic properties of Cu₇₅-Ni₂₀-Fe₅ specimens aged at 1073K for various times up to 500 min; the magnetization at 0T and 3T, M_{0T} and M_{3T} respectively, the Coercive force, H_C

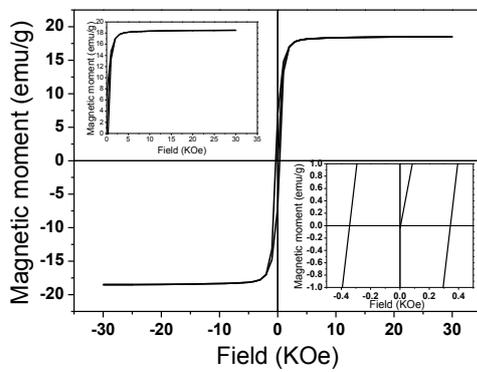
Aging time	M_{3T}	M_{0T}	H_C	Aging time	M_{3T}	M_{0T}	H_C
(min)	(emu/g)	(emu/g)	(Oe)	(min)	(emu/g)	(emu/g)	(Oe)
As Q	16.49	3.34	223.7	100	16.16	3.16	224.6
10	16.22	3.00	234.1	500	17.06	4.02	288.2
20	16.81	2.34	217.2				



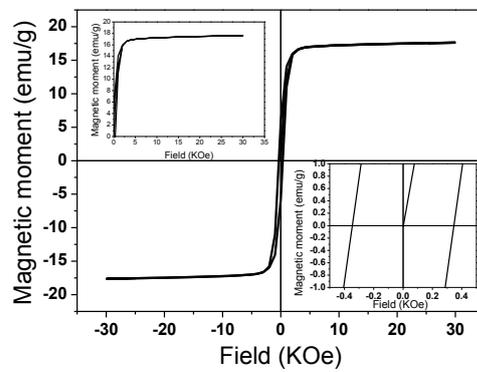
(a) As Quenched



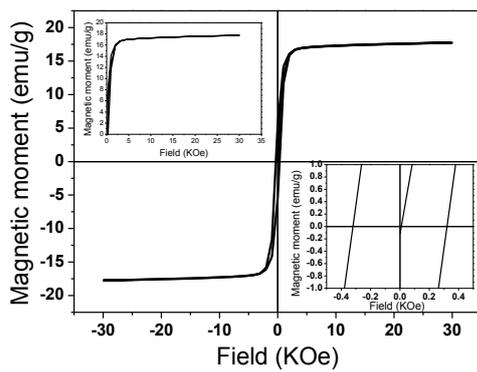
(b) 50 minutes



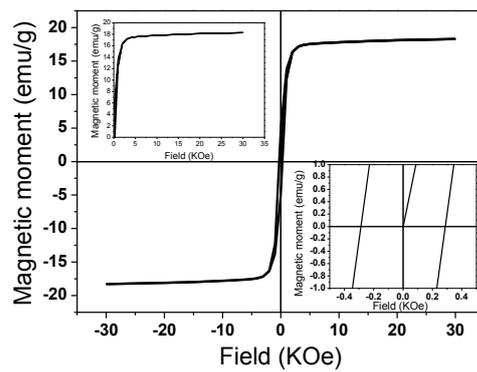
(c) 100 minutes



(d) 200 minutes

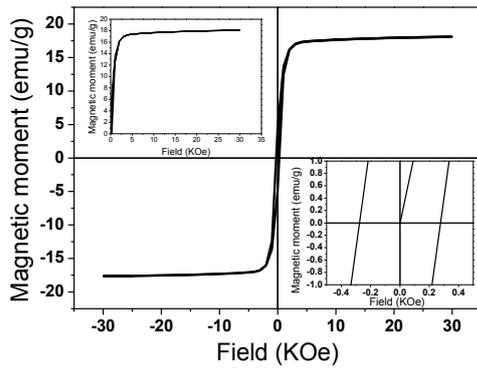


(e) 1000 minutes

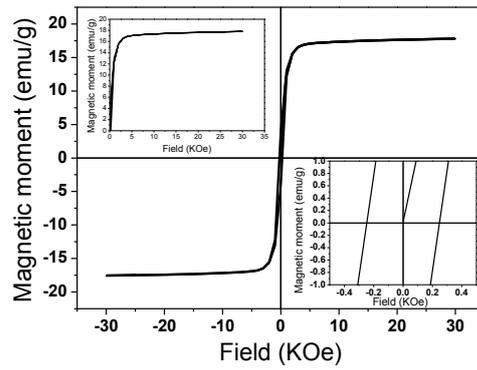


(f) 5000 minutes

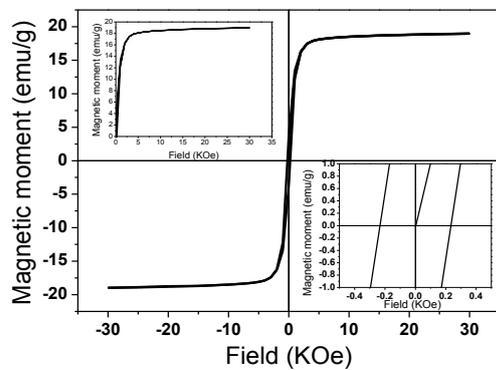
Fig. 6-1 Continued



(g) 10000 minutes

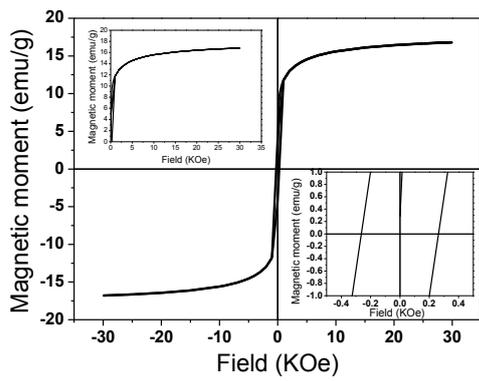


(h) 20000 minutes

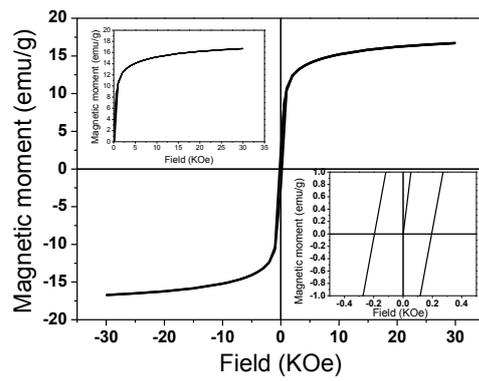


(i) 40000 minutes

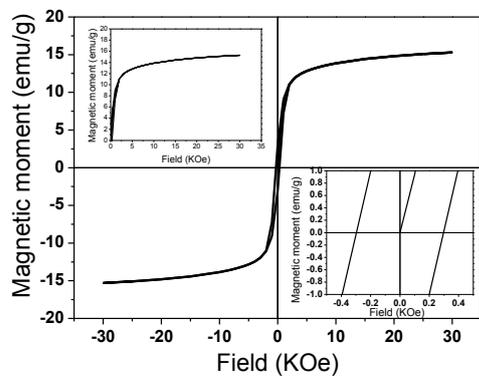
Fig. 6-1 The magnetization (M) vs. applied field (H) graphs obtained from the Cu₇₅-Ni₂₀-Fe₅ alloy specimens aged at 873K for various aging times up to 40000 min; curves inserted on the left upper and the right lower spaces of the graphs exhibit the details of initial magnetization curves and coercive forces, respectively.



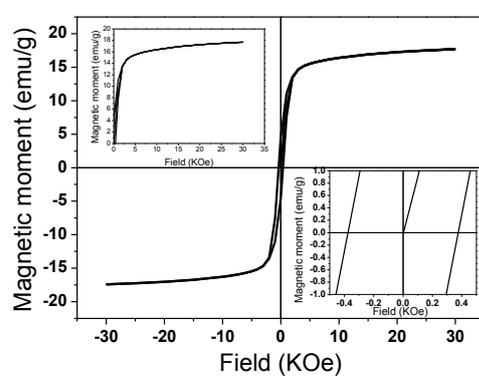
(a) As Quenched



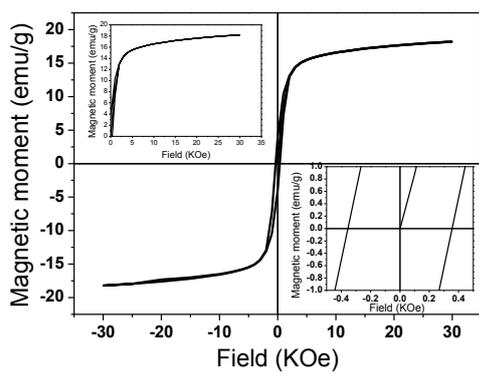
(b) 5 minutes



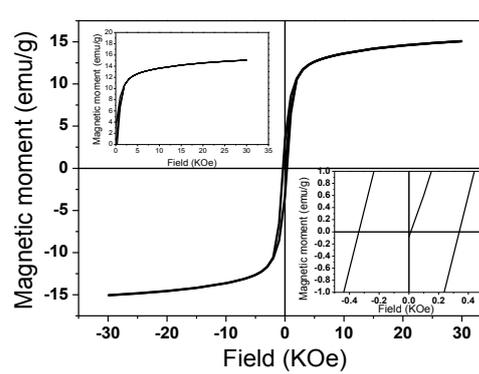
(c) 10 minutes



(d) 20 minutes

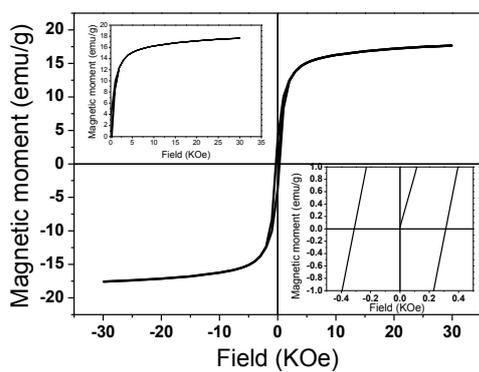


(e) 50 minutes

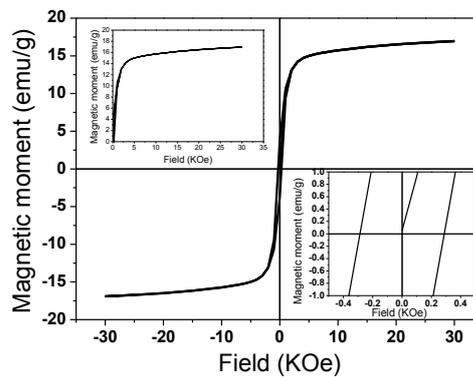


(f) 100 minutes

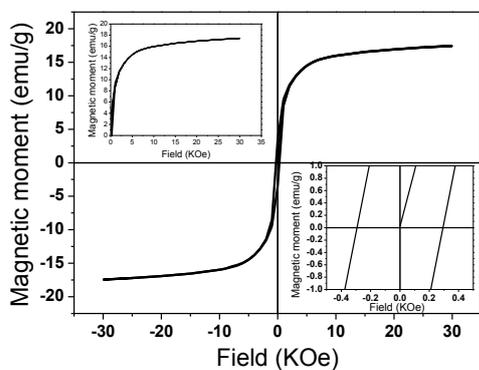
Fig. 6-2 Continued



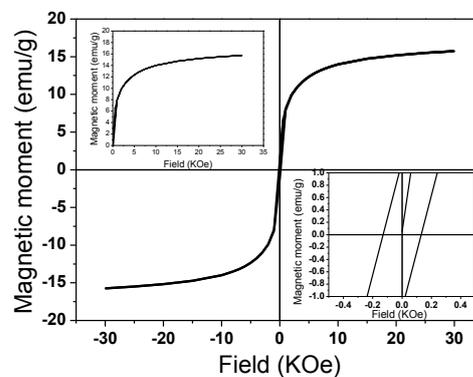
(g) 200 minutes



(h) 500 minutes

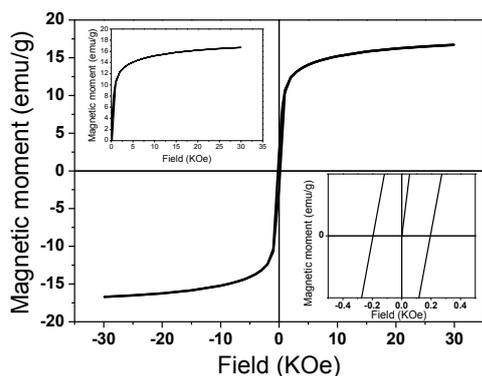


(i) 5000 minutes

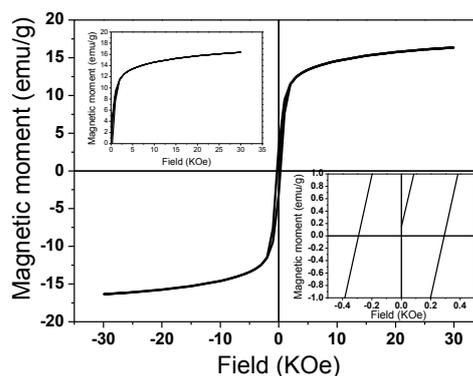


(j) 10000 minutes

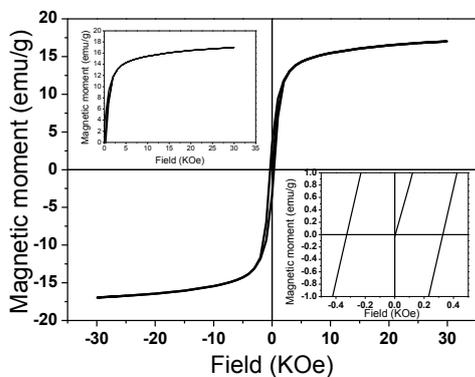
Fig. 6-2 The magnetization (M) vs. applied field (H) graphs obtained from the $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 973K for various aging times up to 10000 min; curves inserted on the left upper images and right lower spaces of graphs exhibit the details of initial magnetization and coercive force, respectively.



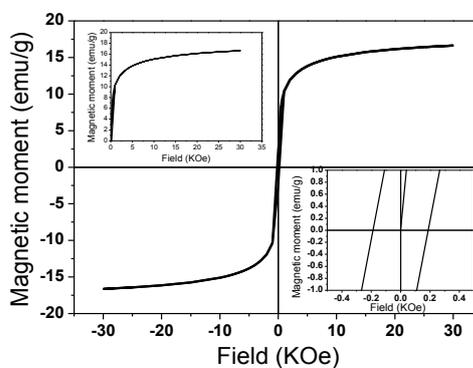
(a) As Quenched



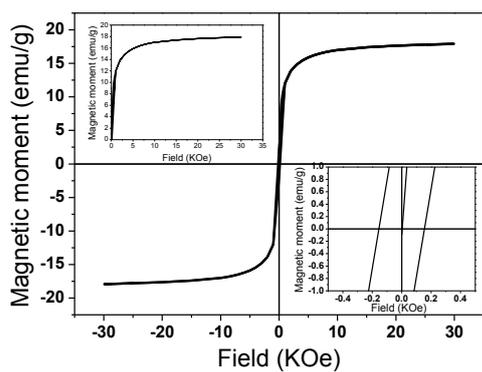
(b) 5 minutes



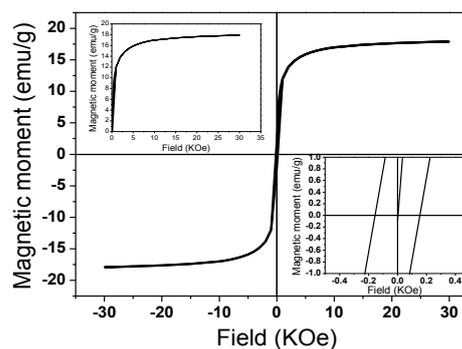
(c) 10 minutes



(d) 50 minutes



(e) 500 minutes



(f) 5000 minutes

Fig. 6-3 The magnetization (M) vs. applied field (H) graphs obtained from the $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 1023K for various aging times up to 5000 min; curves inserted on the left upper and right lower spaces of graphs exhibit the details of initial magnetization and coercive force, respectively.

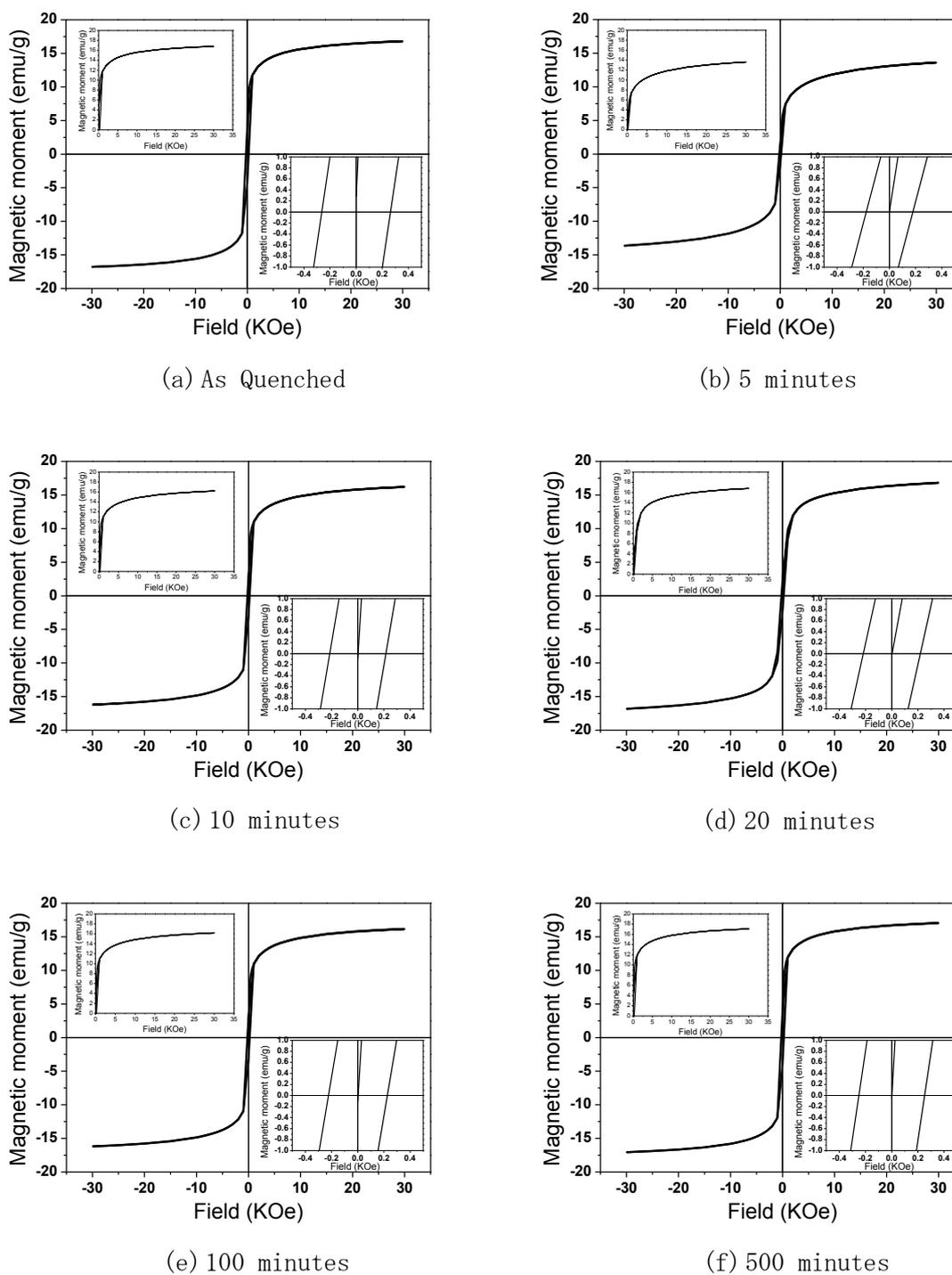


Fig. 6-4 The magnetization (M) vs. applied field (H) graphs obtained from the Cu₇₅-Ni₂₀-Fe₅ alloy specimens aged at 1073K for various aging times up to 500 min; curves inserted on the left upper and right lower spaces of graphs exhibit details of initial magnetization and coercive force, respectively.

6.3.2 SQUID M-T(磁化-温度)測定

(A) 873K 時効

Fig. 6-5 は、873K 時効の場合の時間変化による M-T 測定結果(ZFC-FC 曲線)の変化である。溶体化処理直後の As Q 試料では、ZFC-FC 曲線がほぼ一致し、約 31K でピークを示した。時効時間 10 min では低温領域でブロッキング現象によると思われる ZFC-FC 曲線の分離が観察された。その温度(ブロッキング温度)は 106K を示した。ブロッキング温度は時間増加に従って高温に移行し、ZFC 曲線のピークの幅は広くなった。時効時間 10 min、50min、100 min、200 min でのブロッキング温度は、それぞれ 106K、145K、225K、325K である。時効時間がさらに増加して 1000 min になると、300K までの測定範囲で ZFC-FC 曲線が完全に分離した。1000 min 以上では時間が増加するほど磁化が低くなる傾向を示した。

(B) 973K 時効

Fig. 6-6 は、973K 時効の場合の時間変化による M-T 測定結果である。973K 時効の場合は短時間時効でも ZFC-FC 曲線が完全に分離している強磁性挙動を示した。時効の継続に従って、873K 時効の場合と同様に磁化が減少した。10 min 時効試料の ZFC 曲線の変化を見ると、10K から 15K まで磁化が増加し 15K から減少するが、100K 付近からまた増加する傾向を示す。FC 曲線は 350K から 100K まで徐々に増加している途中 100K から 10K まで急激に増加する傾向を示した。時効時間がさらに増加するとブロッキング温度は低温側に移動して 50 min からは 10K 以上で観察されなかった。また、100K 以上の領域の磁化変化が小さくなる傾向を示した。

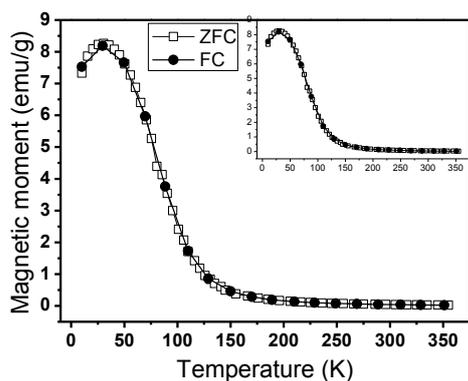
(C) 1023K 時効

Fig. 6-7 は、1023K 時効した試料の時間経過による M-T 測定結果の推移を表している。時効時間 10 min では 973K で時効した試料と同じく、測定温度が約 100K 以下では超常磁性挙動を、測定温度が 100K 以上では強磁性の挙動を示した。時効時間 20 min 以降の変化は 973K での変化と同様にブロッキング温度の低温側への移動と 100K 以上の領域における磁化変化の減少があったが、その速度は速くなった。時効時間 500 min では ZFC と FC 曲線がほぼ一致した。

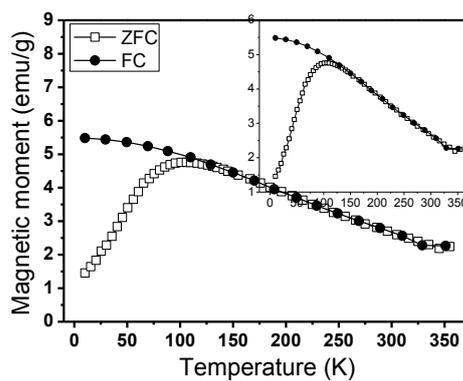
(D) 1073K 時効

1073K 時効では、時効時間による ZFC-FC 曲線の差がほとんど見られなかった。Fig. 6-8

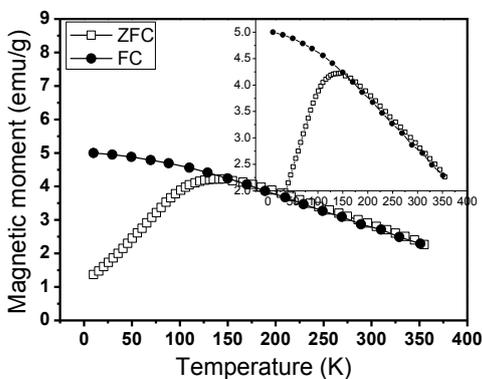
は 1023K で時効した場合の時間の変化による M-T 測定結果である。全ての時効条件で As Q と同様に ZFC-FC 曲線がほぼ一致した。スーパースピングラスに伴うピーク点の温度は As Q より少し減少して約 26K を示した。時効時間 10 min からは時間が長くなるにつれ、磁化の値が減少する傾向を示した。



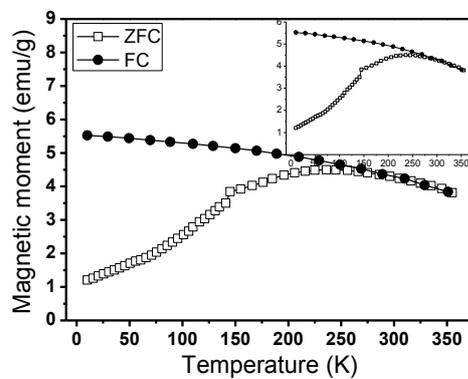
(a) As Quenched



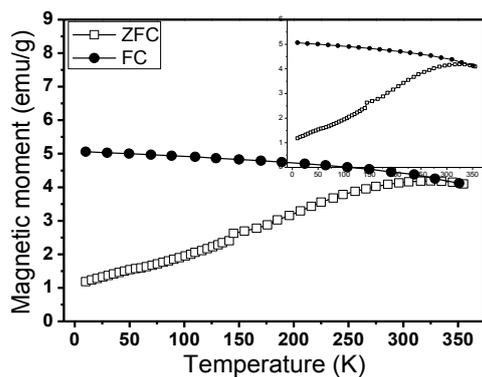
(b) 10 minutes



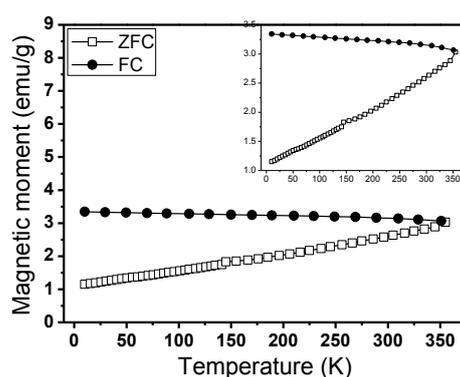
(c) 50 minutes



(d) 100 minutes

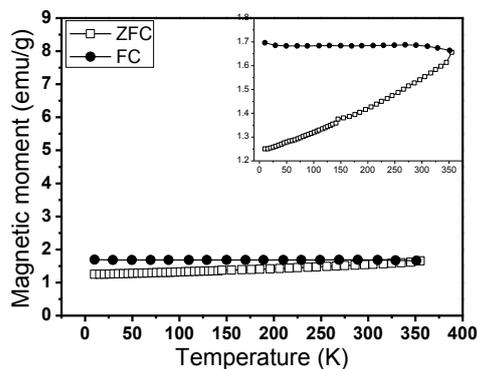


(e) 200 minutes

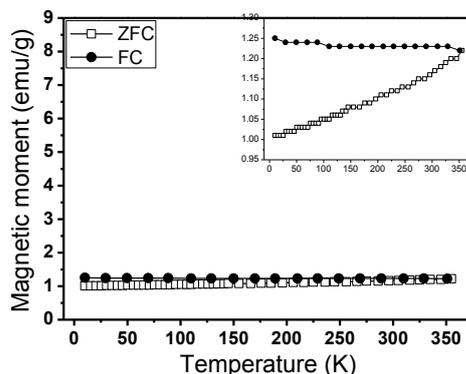


(f) 1000 minutes

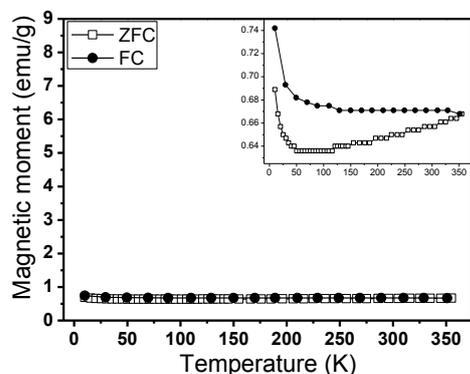
Fig. 6-5 Continued



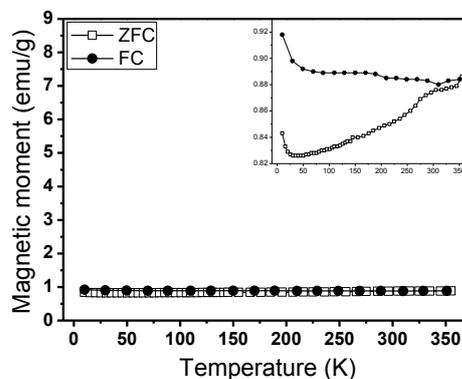
(g) 5000 minutes



(h) 10000 minutes

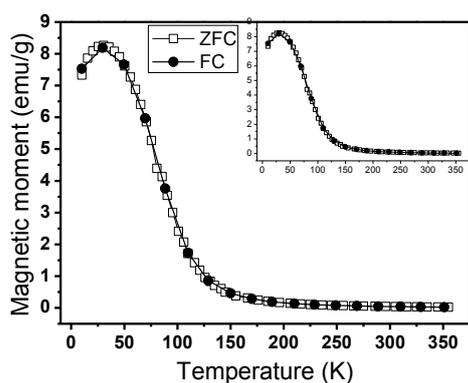


(i) 10000 minutes

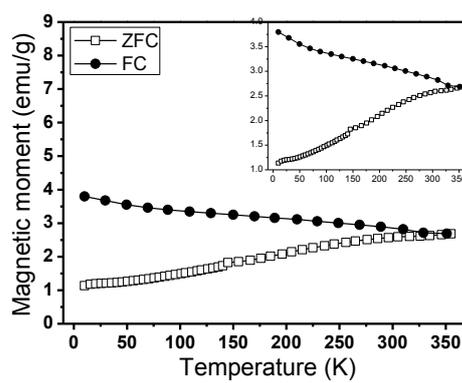


(j) 40000 minutes

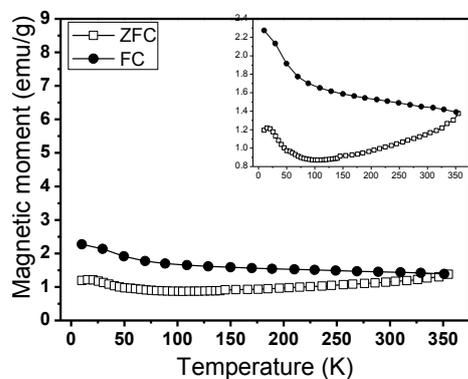
Fig. 6-5 The magnetization (M) vs. temperature (T) graphs obtained from the $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 873K for various aging times up to 40000 min; curves inserted at the right upper spaces exhibit the real size images showing the general shapes.



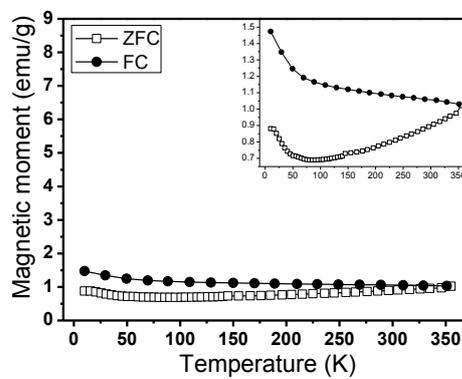
(a) As Quenched



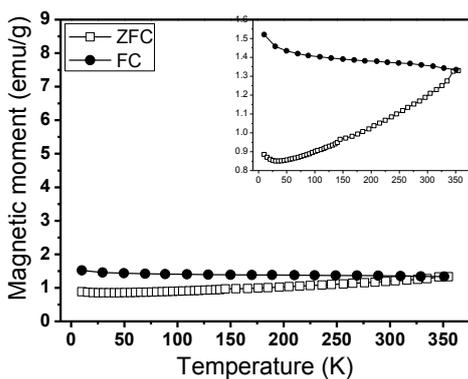
(b) 5 minutes



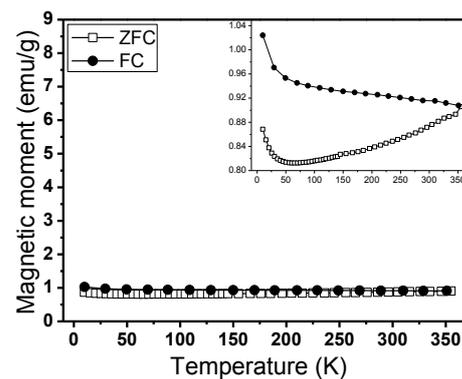
(c) 10 minutes



(d) 20 minutes

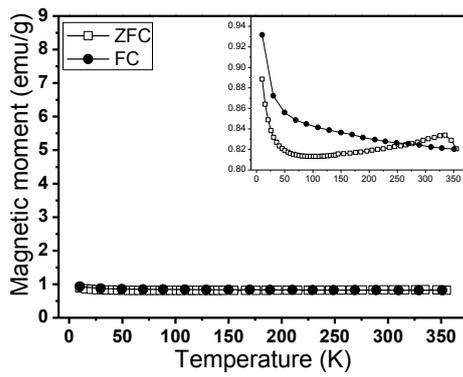


(e) 50 minutes

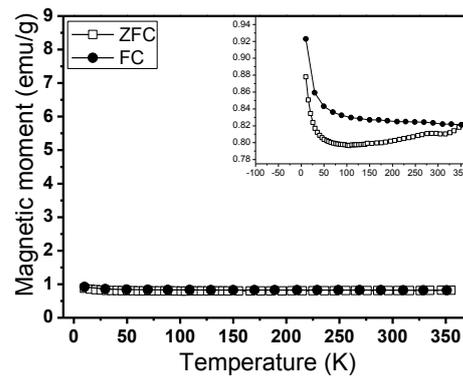


(f) 500 minutes

Fig. 6-6 Continued

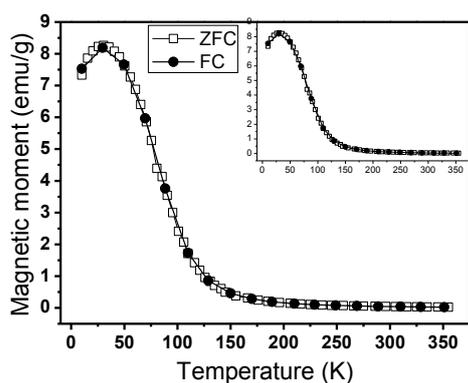


(g) 5000 minutes

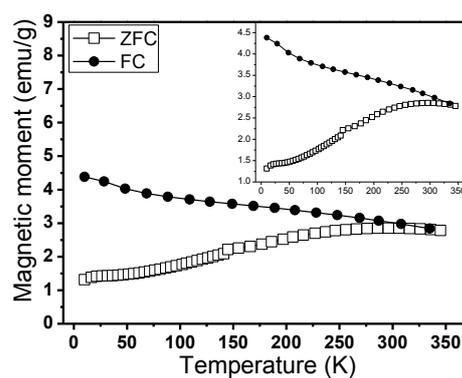


(h) 10000 minutes

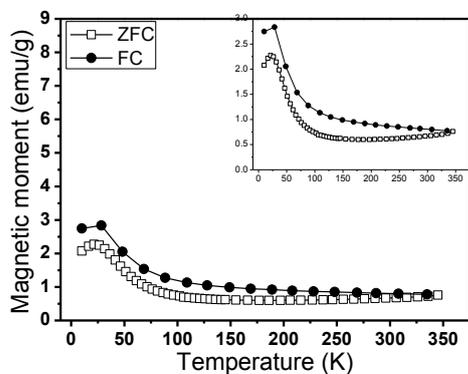
Fig. 6-6 The magnetization (M) vs. temperature (T) curves obtained from the $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 973K for various aging times up to 10000 min; inset at the right-upper corner exhibits the general shape.



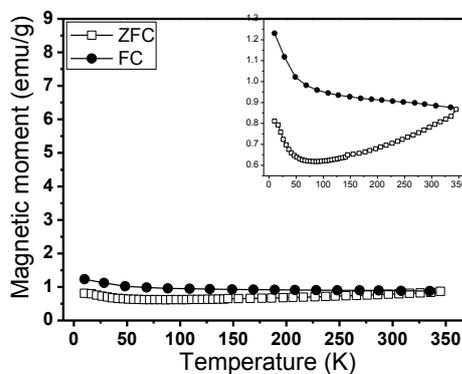
(a) As Quenched



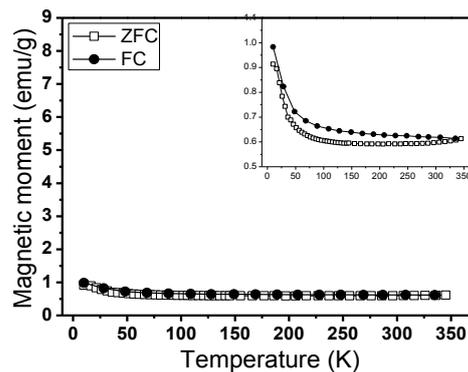
(b) 5 minutes



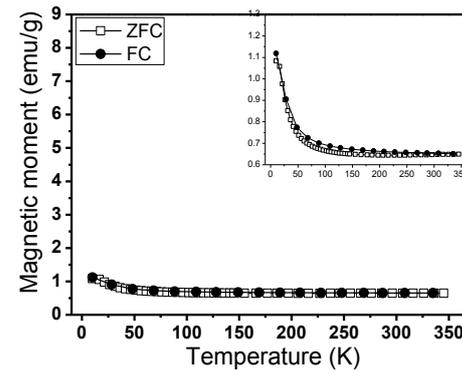
(c) 10 minutes



(d) 50 minutes



(e) 500 minutes



(f) 5000 minutes

Fig. 6-7 The magnetization (M) vs. temperature (T) graphs obtained from the $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 1023K for various aging time up to 5000 min; the inset at the right upper corner exhibits the general shape.

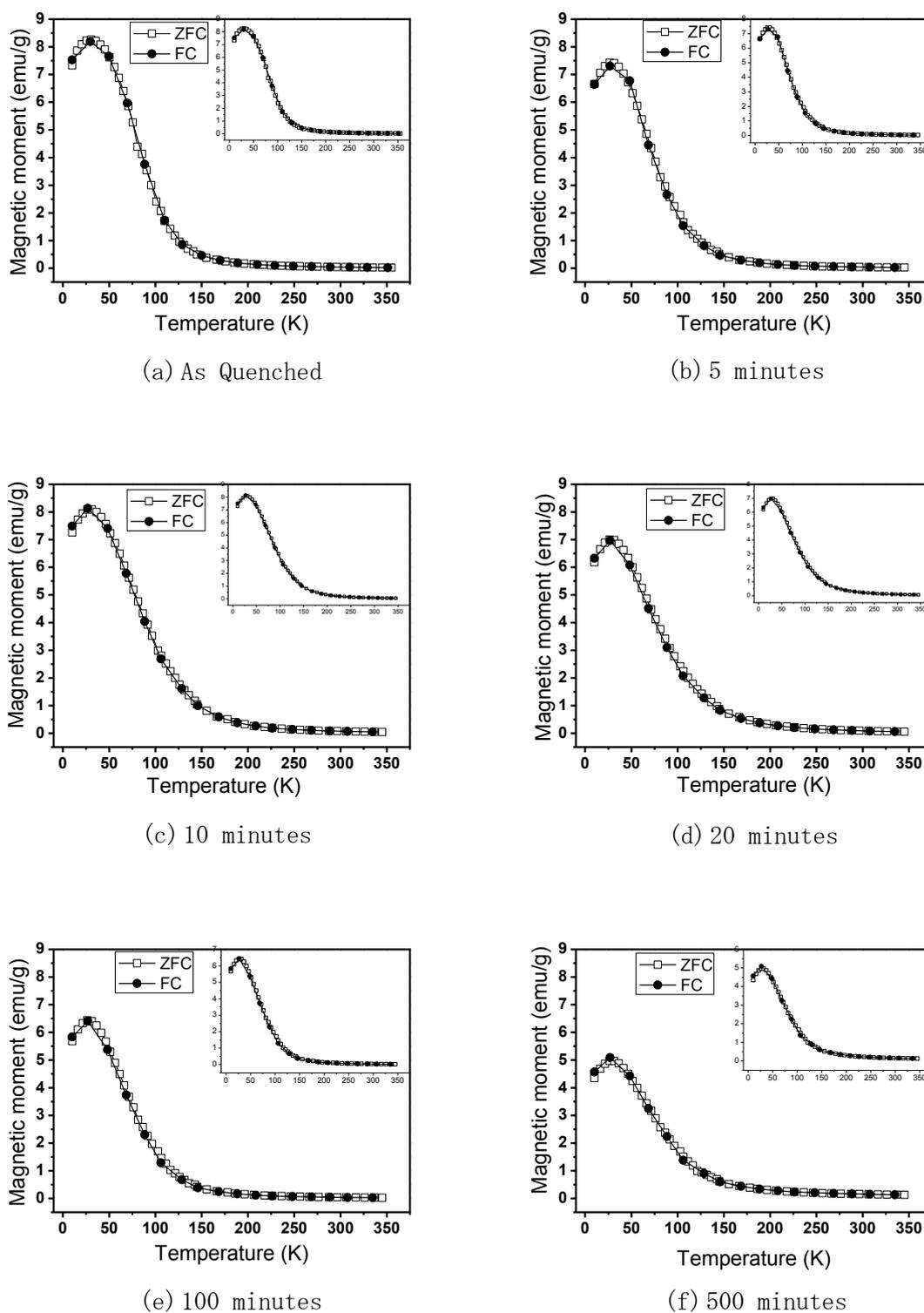
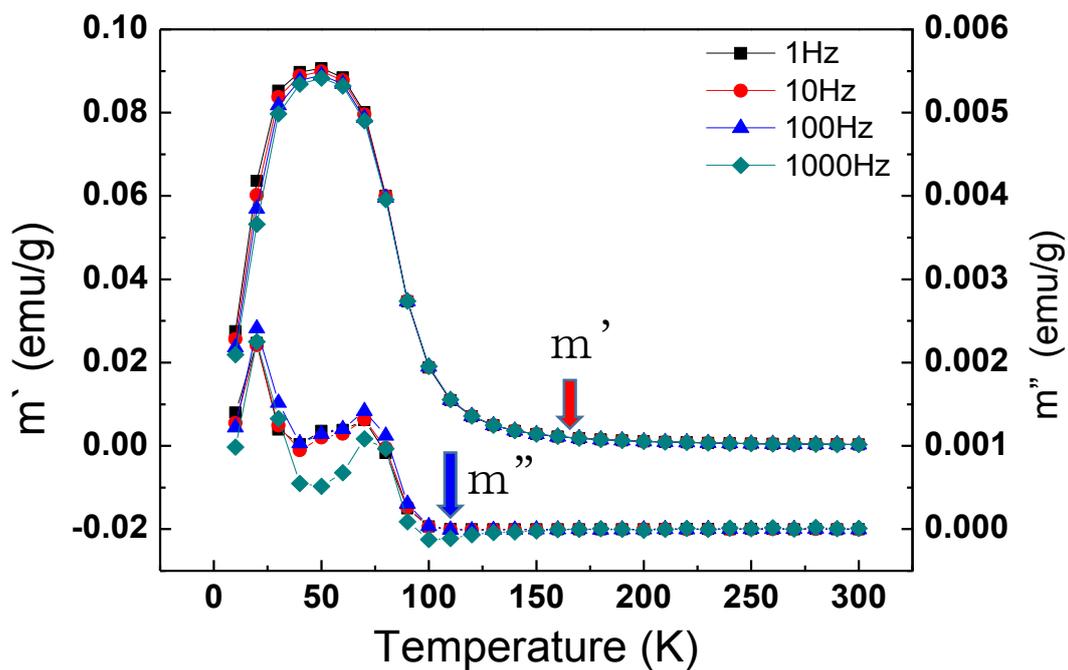


Fig. 6-8 The magnetization (M) vs. temperature (T) graphs obtained from the $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ alloy specimens aged at 1073K for various aging time up to 500 min; the inset at the right upper corner exhibits the general shape.

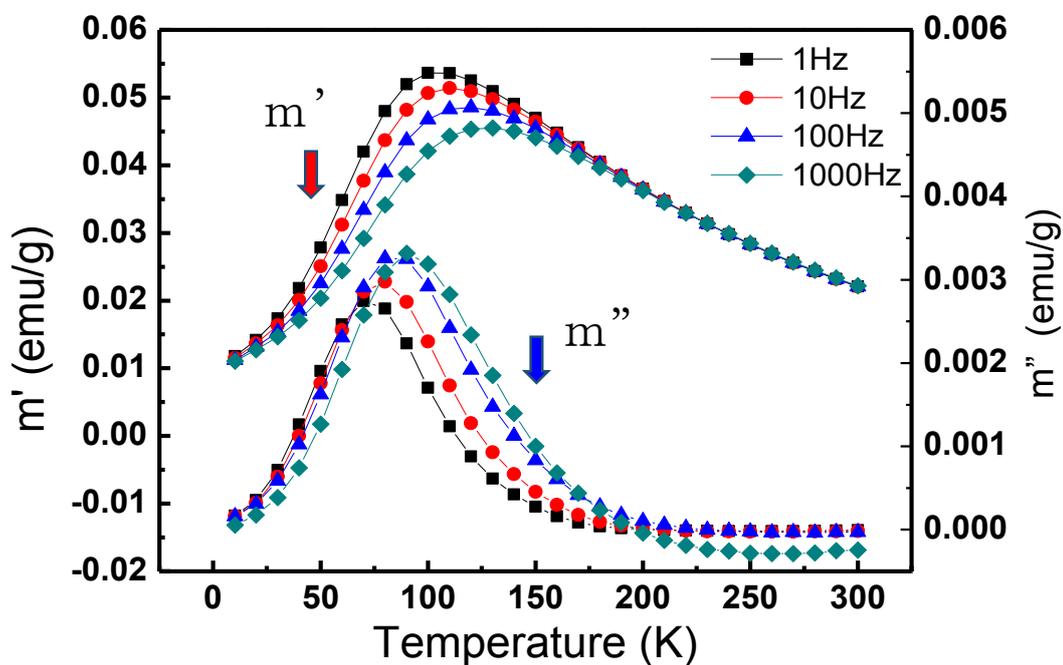
6.3.3 SQUID 交流磁化測定

交流磁化測定は、時効時間の違いによる磁化曲線の変化が最も顕著な 873K と変化が最も小さい 1073K 二つの時効温度で実施した。Figure 6-9(a)は、As Q 試料について測定温度の違いによる χ' と χ'' の変化を表したグラフである。グラフの左縦軸は χ' を右縦軸は χ'' を、横軸は温度を示している。黒い正方形、赤い丸印、青い三角形、緑の菱形は、それぞれの周波数 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz, 1000 Hz に対する応答を示す。As Q 試料では 磁化率の実数部である χ' は約 50K で一つの最大ピークを示し、150K 以上ではほぼ 0 の値となった。一方、磁化率の虚数部 χ'' は、20K と 60K で二つのピークを示した。Fig. 6-9(b)-(d)は 873K で 10 min、50 min、100 min 間時効した試料の交流磁化測定結果をそれぞれ示している。時効時間 10 min になると、 χ' と χ'' それぞれ一つのピークを示した。ピーク温度は χ'' が χ' より低温側に位置した。 χ' のピーク温度は周波数が 1Hz から 1000Hz に増加するにつれ、100K から 130K に増加した。 χ'' のピーク温度は、周波数が 1Hz から 1000Hz に増加するにつれ、K から 90K に増加し、磁化率も増加する傾向を示した。時効時間が 50 min、100 min になると、 χ' と χ'' のピーク温度は高温側に移動し、ピークの幅は広くなった。周波数による変化は 10 min と同様にピークが高温側に移動した。しかし時効時間 50min, 100 min で χ'' は周波数の変化によりピークは移動したが、磁化の値はほぼ一定だった。

Fig. 6-10(b)-(d)は、973K 時効試料から得られた複素磁化率の結果で、時効時間 5 min、10 min、20 min の試料に対する測定結果をそれぞれ示している。1073K では時効時間の違いによる変化が 873K より少なく、全ての時効条件で As Q と類似な磁化挙動を示した。時効時間の増加につれ、 χ' のピークの幅が狭くなる傾向はあったが、ピーク温度は時効時間と関係なく約 50K に位置した。 χ'' は As Q で現れた二つのピークが 1073K 時効でも示されたが、1073K 時効では時効時間が長くなるほど高温側に位置していたピークが小さくなり、最終的に消滅する傾向が見られた。

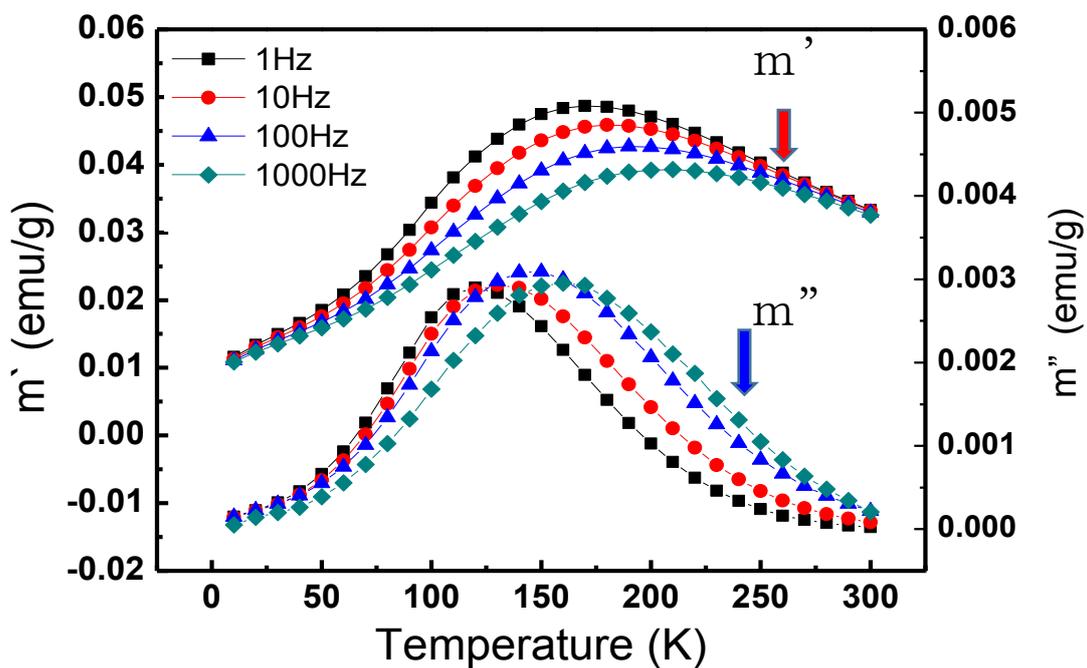


(a) As Quenched

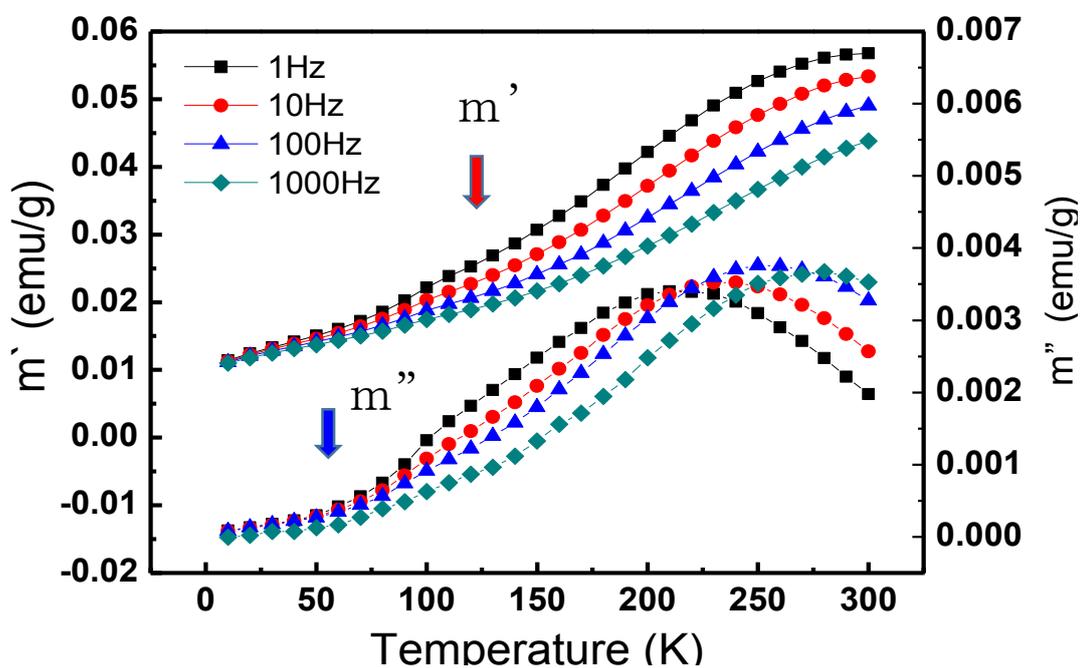


(b) 10 min

Fig. 6-9 Continued

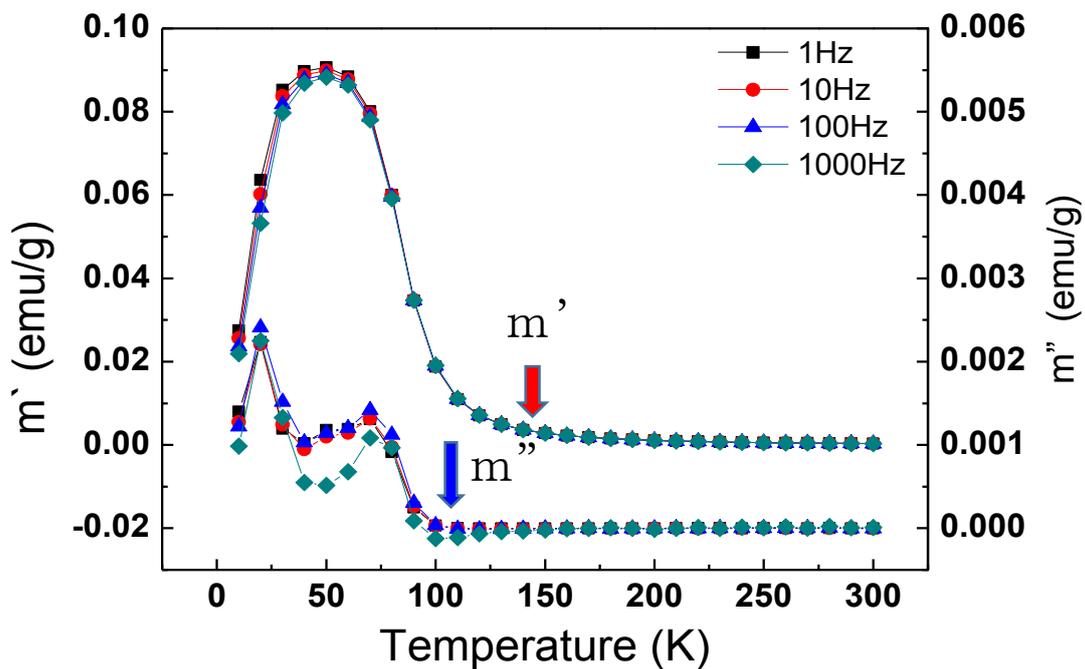


(c) 50 min

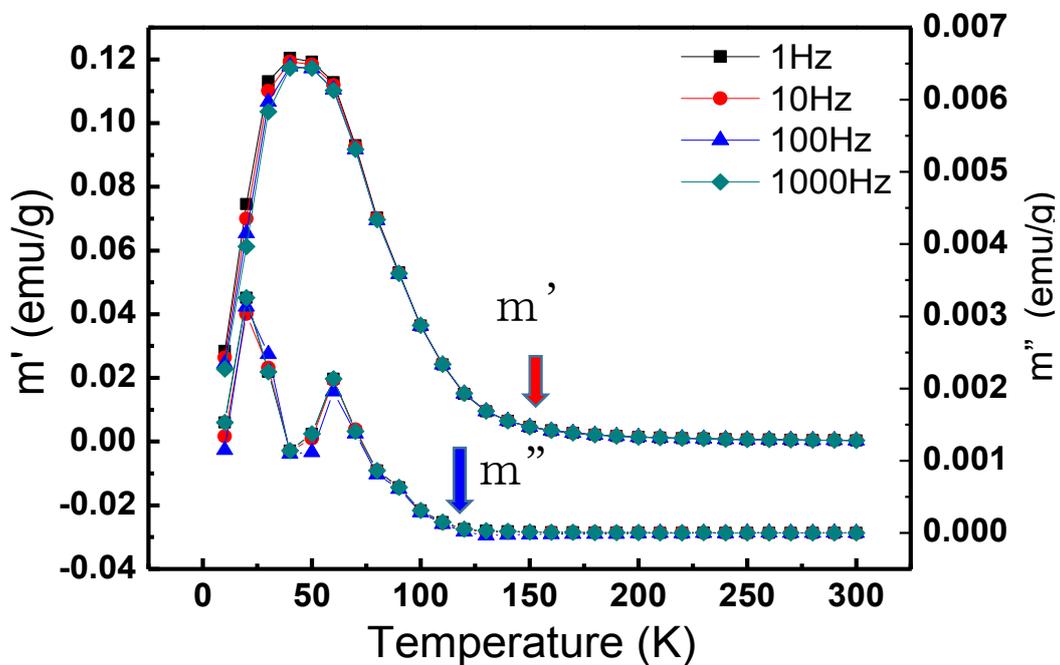


(d) 100 min

Fig. 6-9 Real part: χ' (T) and imaginary part: χ'' (T) of complex magnetic susceptibility of the $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 873K for various aging times up to 100 min. The A-C susceptibility measurements were carried out with an applied magnetic field: $h = 1$ Oe and vibrational frequencies: ν between 1 Hz and 1000 Hz.

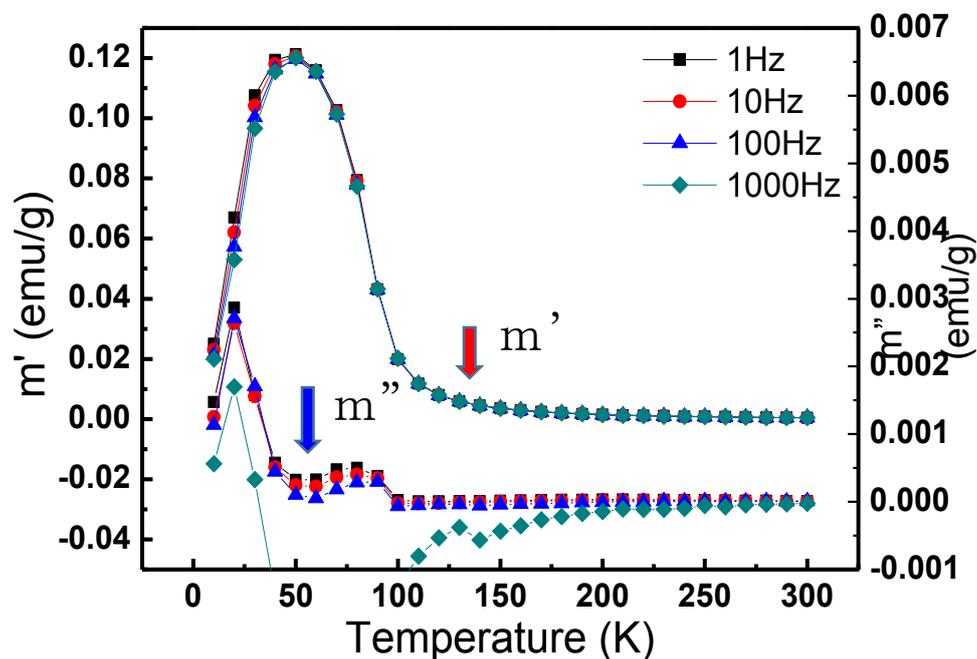


(a) As Quenched

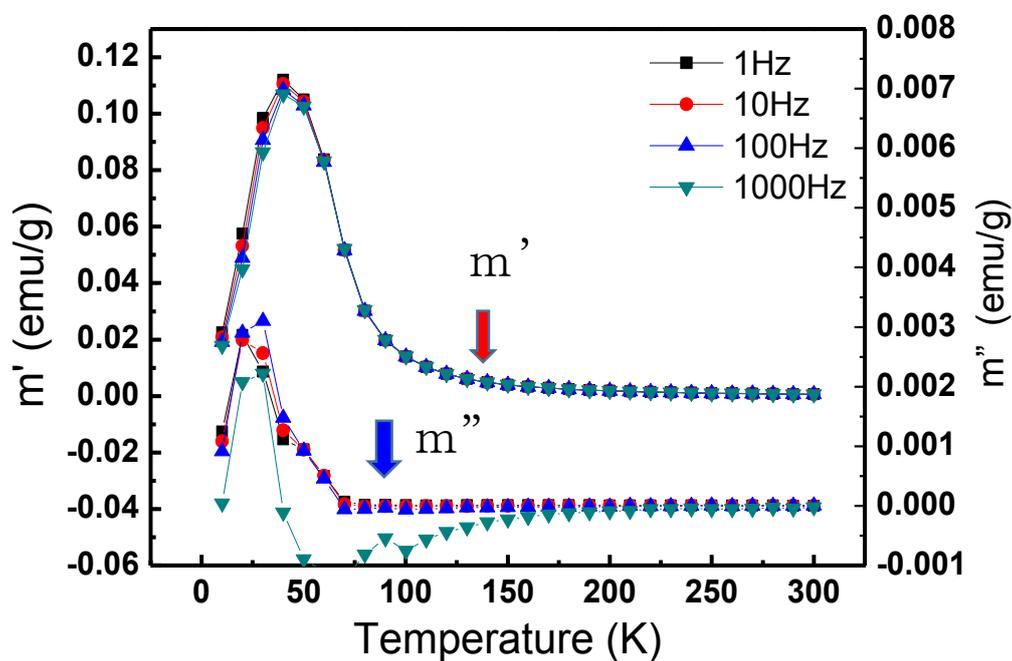


(b) 5 min

Fig. 6-10 Continued



(c) 10 min



(d) 20 min

Fig. 6-10 Real part: χ' (T) and imaginary part: χ'' (T) of the $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 873K for various aging times up to 500 min. The A-C susceptibility measurements were carried out with an applied magnetic field $h = 1$ Oe and for vibrational frequencies: ν between 1 Hz and 1000 Hz.

6.4 考察

6.4.1 ナノグラニューラー磁性体のM-H磁化特性

本章では、先ず SQUID M-H 測定を行うことにより Cu₇₅Ni₂₀Fe₅合金における時効条件の違いが磁化特性にどのように影響するかを調べた。M-H 測定では、測定温度は 5K、外部印加磁場は -3T から +3T の範囲での磁化を測定した。この測定温度を選んだのは、前章で行った計算と比較するためでもある。

時効処理前の合金の磁性特性は、時効開始の出発点を定めるためであり、時効後の変化を定量的に確認するために重要である。前節で報告したように、溶体化処理直後の試料である As Q 試料は、M-H 曲線を見ると印加磁場 3T で飽和しておらず、保磁力と残留磁化もゼロではなく有限の値を持つ。このような曲線はナノグラニューラー磁性体の低温磁化測定で現れる磁化特性である⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。時効した試料では、時効温度によってヒステリシス曲線の形状が変化した。873K 時効では、印加磁場 3T でほとんど飽和する傾向を示した。973K、1023K 時効試料では、印加磁場 3T において As Q 試料より高い磁化の値を示したが、飽和せずに、高磁場領域で As Q と似たような曲線形状を示した。1073K 時効試料では、全ての時効時間において、印加磁場 3T で As Q 試料と同等の磁化と曲線形状を示した。ナノグラニューラー磁性体の磁化特性は、析出粒子と母相の合成された磁化が現れる。873K で時効した場合は、強磁性である析出粒子が試料の磁化特性を支配し、時効温度が高くなると、第 4, 5 章で明らかになった析出量の減少と母相の強磁性原子の含有量の増加によって超常磁性あるいは常磁性を示す母相の影響が大きくなって、磁化が飽和せずに、高い磁場で As Q と似たような常磁性的な磁化曲線を示したと考えられる。Cazottes 等⁽⁵⁾ は Cu₈₀Ni₁₀Fe₁₀ 溶融紡糸リボンにおける超常磁性を示す微粒子の磁化特性について ランジュバン関数モデルに粒子間の相互作用項と母相を常磁性とした項を追加することで実測データと良く一致する結果を得たことを報告した。本研究で得た測定結果も、基本的に Cazottes 等⁽⁵⁾ の考え方により、解釈されると思われる。

磁化曲線の時効条件による変化を詳細に調べるために、ヒステリシス曲線から 飽和磁化 (印加磁場+3T での磁化、 M_{3T})、残留磁化、保磁力を決定した。Figure 6-11 は、時効温度 873K、973K、1023K、1073K での時効時間と飽和磁化 (印加磁場+3T での磁化、 M_{3T})、残留磁化、保磁力の関係を示している。全ての時効温度条件で残留磁化と保磁力は同じような傾向を示しながら変化した。しかし、873K、973K、1023K 時効では短い時効時間でピークを示し、時間が長くなるほど減少するに対して 1073K では短い時効時間に最低値を示し、時間が長くなるほど増加する傾向を示した。873K、973K、1023K 時効では析出粒子サイズや形状の変化が残留磁化、保磁力に影響を与えたと考えられる。一般的に、サイズに応じた保磁力の変化は、単磁区臨界サイズで最大の保磁力を持って、多磁区になることで減少すると考えられている。873K では、時効時間 100 min で最大保磁力を示し、1000 min から減少する傾向を示した。しかし粒子サイズと形状は 100 min で平均粒子径 12.2 nm の球状粒子、1000 min では

平均粒子径 15.1 nm の角が丸い立方体である。L. Tauxe 等⁽⁶⁾によると Vortex 構造になることで残留磁化が減少すると報告もあるが、第 5 章の LLG 計算による磁区構造の変化するサイズを考慮すると粒子は単磁区構造を持っている。従って、873K 時効では磁区構造変化による保磁力の減少を考え難い。この場合には、粒子間の相互作用によって反強磁性カップリングまたは第 5 章 LLG 計算のような単磁区構造を持つ粒子が磁氣的に結合して多磁区のような挙動を示すために現れる現象と考えられる。本合金における保磁力と残留磁化の変化は、時効時間が長くなるほど継続的に減少することから反強磁性結合、単磁区から Vortex 構造への変化、また多磁区構造への変化により減少が続けて起こると推測される。1073K の場合は保磁力と残留磁化が時効時間 20 min まで減少し、その後は時効時間が長くなるにつれて保磁力と残留磁化は増加する傾向を示した。第 3 章での HRTEM 結果から時効時間 20 min まで As Q 段階で形成された微粒子が成長し、より長い時間時効すると固溶体になり、その状態で続く。

6.4.2 ナノグラニューラー磁性体の M-T 磁化特性

時効条件の違いによって $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_5$ 合金の内部組織を変化させた場合、磁化の温度依存性にどのような影響が現れるか調べるために、SQUID M-T 測定を行った。

M-T 測定で得られた磁化曲線の形状について考える。AsQ 試料および 1073K 時効試料の ZFC 曲線には、25K から 35K 付近にかけてピークが見られる。これはランダムな磁化を持った原子または複数原子から成るクラスタのスピンの、昇温に従って一方向に向きを変えるが有る温度まで達すると今度は熱振動によって、一度は揃った磁化が乱されて磁化が低下する、逆に冷却して行くと、熱振動の影響が減少して磁化が増加するが、臨界のピーク温度を超えると反平行配列が増加して磁化が下がると解釈される。このような現象は原子オーダーではスピングラス、強磁性クラスタではスーパースピングラスと呼ばれており、本研究で用いた $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_5$ 合金でも同様の現象が発生している事が分かる。スーパースピングラスとブロッキングの大きな違いは、FC 曲線が ZFC 曲線に追従して低下するか、そのまま磁化を大きくするように ZFC 曲線と分離するかによって判断される。前者がスピングラスあるいはスーパースピングラスで、後者はブロッキングの場合に対応する。AsQ 試料等では ZFC/FC が対になった曲線が得られており、スピングラス的な挙動が現れたものと考えられる。

スーパースピングラス状態の超微粒子の場合は、十分高い温度では熱エネルギーによってスピンの揺らぎ、磁化が反転されるので磁気履歴を持たないが、少し大きい強磁性粒子の場合、低温では磁化反転に十分な熱エネルギーを得られず、測定中に外部磁場に追従できず磁気履歴が発生する。このような曲線が、873K の 5 min 以降で見られている。ZFC と FC の曲線が分離する温度を T_B (ブロッキング温度) とする場合と ZFC 曲線のピークを T_B (ブロッキング温度) とする場合があるが、本研究では後者として使用する。ブロッキング温度は、与え

られた昇降温速度で外部磁場に追従できるかどうかであるから、外部磁場や昇降温速度に依存する。本研究では、比較できるように外部磁場や昇降温速度の条件を一定とした。このように外部磁場や昇降温速度を統一した時には、 T_B はナノ粒子の特性を反映すると考えられる。析出粒子の組成や形状が大きく変化せず均一とすると、粒子の成長によって磁気モーメントが大きくなり、外部磁場に対する応答が遅くなると予想される。このため T_B は粒成長とともに高温側に移行すると予想される。実際にそれぞれの時効条件でこのような特徴が見られるか調べたところ、ほぼそのような傾向を示すことが確認された。

測定結果で述べたように、As Q 試料では 31K でピークを示し、ZFC-FC 曲線が一致した。Petracic 等⁽⁷⁾によると、 T_g は超常磁性とスーパースピングラスを区別する臨界点である。すなわち、As Q 試料は 31K 以下ではスーパースピングラス挙動を示し、31K 以上では超常磁性を示す。As Q 試料を等温時効すると時効温度によって異なる変化を示した。873K 時効では、超常磁性から強磁性へ変化した。時効時間 100 min までの条件ではブロッキング現象によって ZFC 曲線にピーク温度 T_B が見られる。この T_B は、磁性粒子のサイズの増加によって高温側に移動し、粒子分布が広がることによって ZFC のピークが広がった。1000 min 以上では完全に強磁性を示した。973K 時効では二種の磁性が現れ、単純な M-T 曲線の推移を示していない。10 min 時効した試料の ZFC を見ると、約 100K までには 15K でブロッキング温度を示す超常磁性挙動を示しているが、100K 以上では強磁性の挙動を示した。973K における推移を見ると、得られた M-T 曲線は 2 つの部分から合成されてその和の形を取っていると考えると理解し易い。すなわち短い時効時間では、相分離が進んでいないため M-T 曲線は、超常磁性的特徴が強く現れている。時効が進むと、より強い磁化を持つ析出粒子が形成されているため、高温側で磁化が増大している。つまり析出粒子が強磁性を持ち、母相が超常磁性を示しており、M-T 特性はその遷移過程と考えられる。時効時間の増加に従って ZFC のブロッキング温度は高温側に移動する、交流磁化率測定での χ'' の 2 重ピークの存在も、この考え方で両立すると思われる。材料学的に議論すると、時効初期では母相に磁性元素が多く含まれており、微小な磁性クラスタ形成によって超常磁性を示すが、析出が進行するほど母相の磁性元素が減少して常磁性に転移する反面、強磁性の析出粒子は拡散過程によって成長が進行するため、遷移過程で両者が重なって見えていると言える。

1023K 時効では、973K 時効より母相に含まれている磁性元素が多くて、磁化モーメントが小さくなった。これは高温でエントロピー効果により溶解度が増えたためである。1023K で 5000 min 間時効した試料の場合は、強磁性の析出粒子は成長し易いが、析出量が減少する、析出粒子内部に銅原子が増加して交換相互作用が弱められるという特徴が現れたと考えられる。

1073K の場合は全ての時効時間で As Q と同様な挙動を示した。この温度では相分離が起きず単相状態が熱力学的に安定状態であるためと考えられる。時効時間の増加によって磁気モーメントは減少する傾向を示すが、その理由は、急冷操作時に進んだクラスタリングで形成

された微小溶質クラスタが再溶解したためである。

6.4.3 ナノグラニューラー磁性体の交流磁化率

DC 磁化率測定は、静的な磁場をかけて安定状態（準安定状態）を観測するが、交流磁化測定は 交流磁場をかけた時の応答として現れる動的な磁化を測定する

交流磁化率は $\chi_{AC} = dM / dH$ である。M は磁化、H は磁場を示す。実験的検出は、通常電圧 V、低い ($<10^4$ Hz) 角周波数 ω でピックアップコイルを介して行われる。

$$V = -na\omega \mu_0 h \chi$$

n はコイルの巻数であり、a は断面、H は AC 電磁場の振動、 μ_0 は真空の透磁率である。

H 磁場が空間的に均一で、ある一定の周波数 ω 、振幅 h で振動すると

$$H = h \cos(\omega t) \rightarrow M = m \cos(\omega t - \gamma)$$

これは次のように書き換えることができる。

$$M = \chi' \cos(\omega t) + \chi'' \sin(\omega t)$$

磁化率は実数成分(χ')と虚数成分・損失成分(χ'')で構成される。

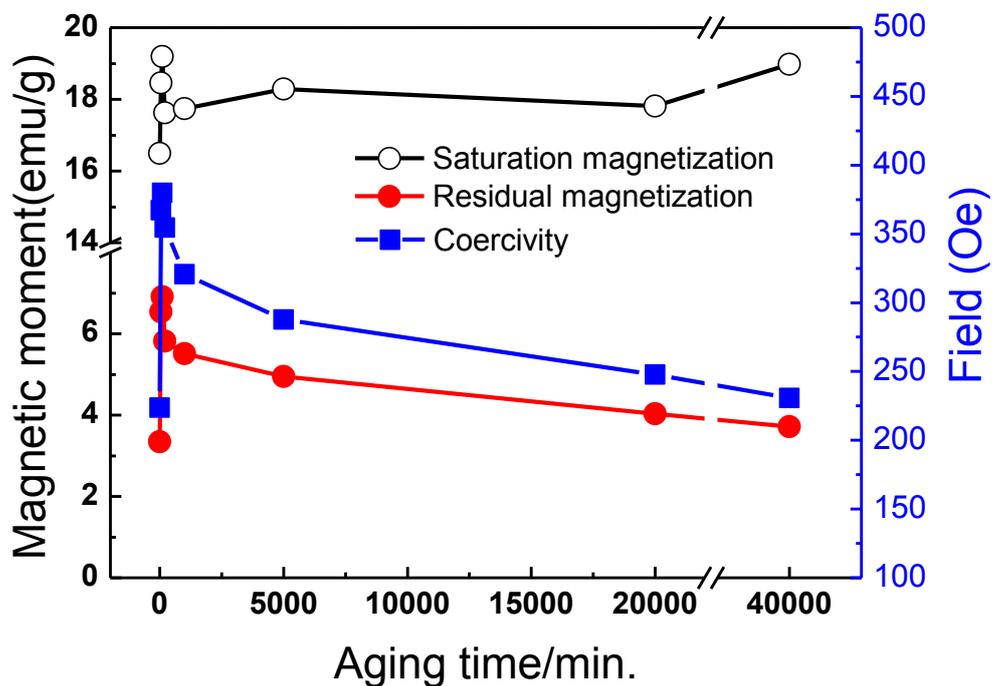
$$\chi = \chi' + i\chi''$$

本研究では Cu₇₅Ni₂₀Fe₅ 合金におけるスーパースピングラス状態と超常磁性を示す試料の交流磁化特性について調べた。

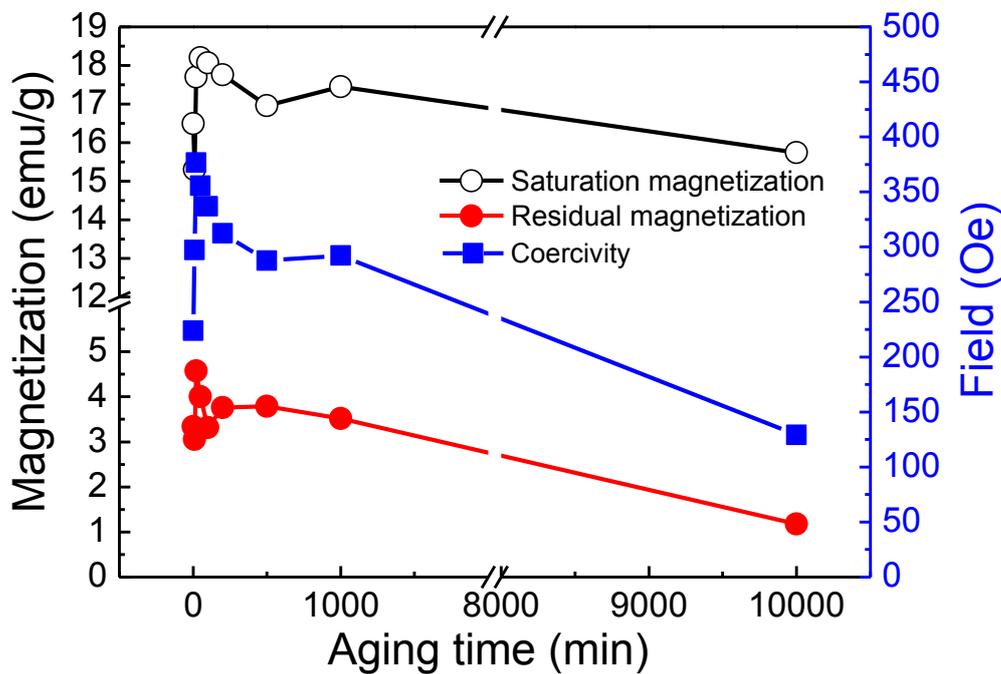
As Q 試料では、 χ' (T) は直流 (DC) 測定と同様に低温 (約 50K) で単一のピークを示すが χ'' (T) は 20K と 60K で二つのピークを示している。これは異なる 2 種の磁性層が存在していることを示唆する。このような現象は、熱処理過程で母合金から異種原子が相分離される時に現れる⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾。本合金では、第3章の As Q 試料で現れたぼやけた粒界の微粒子と母相による二つの磁性相が現れたと考えられる。析出粒子は母相と異なる磁性を持ち、高温側の 60K のピークを、母相は 20K のピークに相当すると考えられる。873K で時効すると 10 min では一つの磁性相の存在を示し、典型的な超常磁性の振る舞いを示していない。この傾向から磁性微粒子の金属母相を通じた相互作用が予想される。また、 χ'' (T) のピークの高さが周波数の増加に従って増加することから粒子間の相互作用が働いていると考えられる。相互

作用が働いていない場合には χ'' (T) のピークの高さが周波数の変化に関係なく、一定な値を示す⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。50 min と 100 min 時効の場合は χ'' (T) のピークの高さが周波数の変化に対してほぼ一定な値を示しているから粒子間の相互作用が働いていないと考えられる。粒子の成長により粒子間の距離が大きくなって粒子間の相互作用が働いていない状態になったと思われる。時効時間が増加すると χ'' (T) と χ'' (T) のピークは析出粒子のサイズの増加とサイズ分布が広がるにつれ、高温側への移動、ピークの幅が広がった。

1073K 時効の場合は、時効時間の増加によって χ'' (T) の場合はピークが狭くなり、 χ'' (T) のピークの場合は高温側の析出粒子(クラスター)によるピークが消えていく傾向を示した。DC M-T 測定結果と同様に As Q で形成された微粒子が 1073K 時効によって均一化され、スピングラス状態になると推測される。

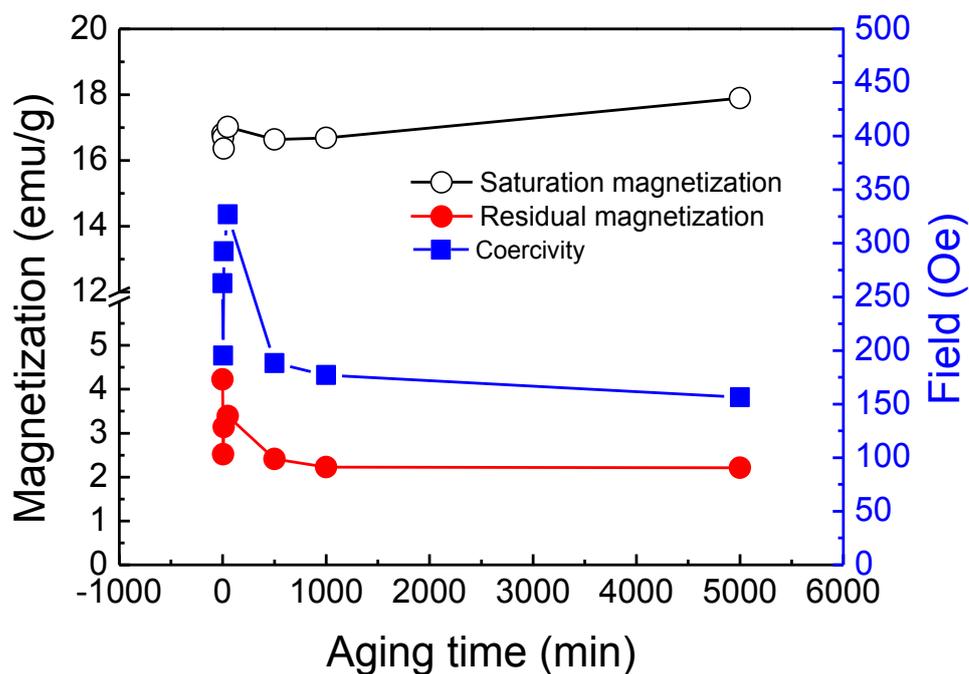


(a) Aged at 873K

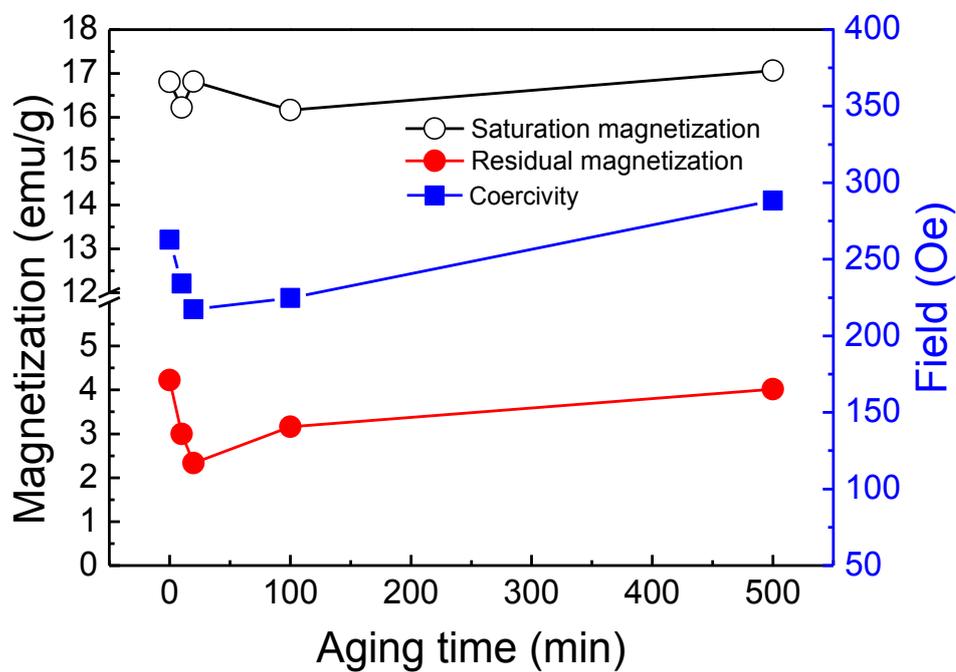


(b) Aged at 973K

Fig. 6-11 Continued



(c) Aged at 1023K



(d) Aged at 1073K

Fig. 6-11 Relationship between the magnetic properties and the isothermal aging conditions in the $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_5$ alloy; (a) aged at 873K, (b) aged at 973K, (c) aged at 1023K, (d) aged at 1073K.

6.5 小 括

本章では、Cu₇₅-Ni₂₀-Fe₅合金の磁気特性に対する時効の影響について調べた。As Q 試料は $T < T_g$ では相互作用によりスーパースピングラス (SSG) 挙動を示し、 $T > T_g$ で超常磁性を示した。時効温度 873K では、時効時間の増加に従って超常磁性 (SPM)、強磁性 (FM) への変化が確認された。873K では析出粒子の形状、サイズ変化が磁気特性の変化を支配していると考えられる。973K、1023K では短い時効時間で急速に強磁性へ変化する傾向を示したが、低温領域で超常磁性(またはスーパースピングラス)挙動を示した。1073K では時効時間の変化にも関わらず As Q と同様な挙動を示した。交流磁化測定によると、873K で時効した試料は析出粒子に起因する超常磁性を示し、As Q と 1073K で時効した試料はスーパースピングラス的挙動を示した。

Cu₇₅-Ni₂₀-Fe₅合金の磁気特性は、基本的に母相と析出粒子の磁性によって理解できる。873K 時効では析出粒子が小さい場合には強磁性は顕在化せず、粒子が成長すると析出相の磁気特性が材料の磁性を支配する。磁気特性は粒子の形状、サイズ、分布により変化した。時効温度が高くなると、母相に含まれる強磁性元素が増え、析出粒子には銅原子が多くなる。また溶解度曲線が高濃度側に移動するため、析出量が減少する。このため析出粒子の寄与は質量とも減少する。1073K 時効では析出が起こらず、磁性クラスタが一時的に存在するか否かに応じて材料の磁性が変化した。

6.6 参考文献

1. S. Cazottes, M. Coisson, A. Fnidiki, D Lemarchand, and F. Danoix, *J. Appl. Phys.* **105** (2009)093917.
2. S. Cazottes, A. Fnidiki, D. Lemarchand, F. Danoix, P. Ochin, R. Larde, and M. Coisson, *J. Appl. Phys.* **109** (2011)083502.
3. S. Kang, M. Takeda, D-S. Bae, K. Takanashi, and M. Mizuguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** (2011)045807.
4. S. Kang, M. Takeda, Z. Hiroi, G. W. Kim, C. G. Lee and B. H. Koo, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** (2010)415001.
5. S. Cazottes, A. Fnidiki, M. Coisson, D. Lemarchand, and F. Danoix, *J. Magn. Mater.* **333** (2013)22.
6. L. Tauxe, H. N. Bertram, C. Seberino, *An Electronic Journal of The Earth Sciences* **3** (2002)1055.

7. O. Petravic, X. Chen, S. Bedanta, W. Kleemann, S. Sahoo, S. Cardoso, P.P. Freitas, *J. Magn. Magn. Mater.* **300** (2006)192.
8. A. G. Prieto, M.L. Fdez-Gubieda, C. Meneghini, A. G. Arribas, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 8596.
9. M.L. Fdez-Gubieda, A. G. Prieto, A. G. Arribas, C. Meneghini, S. Mobilio, *Europhys. Lett.* **59** (2002)855.
10. A. G. Prieto, M. L. Fdez-Gubieda, C. Meneghini, A. G. Arribas, and S. Mobilio *Phys. Rev. B* **67** (2003)224415.
11. Y. L. Raikher and V. I. Stepanov *Phys. Rev. B* **55** (1997)5005.
12. T. Jonsson, J. Mattsson, P. Nordblad, P. Svedlindh, *J. Magn. Magn. Mater.* **168** (1997)269.

第7章

「 $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ の析出過程及び磁気変態点に関する熱磁気天秤による検討」

目次

7.1	研究目的	165
7.2	実験方法	165
7.3	実験結果	166
	7.3.1 熱磁気天秤による純金属試料の測定	166
	7.3.2 時効条件による M-T 磁化曲線	169
7.4	考察	179
	7.4.1 ホプキンソン(Hopkinson)ピークの形成	179
	7.4.2 時効条件による磁化特性	180
	7.4.3 時効条件によるキュリー温度の変化	182
7.5	小 括	184
7.6	参考文献	185

7.1 研究目的

第6章では、時効条件の違いによる材料磁気特性の変化について調べた。磁気特性の議論において、磁気変態点（キュリー温度）と磁化の温度依存性は、実用面だけでなく基礎研究にも重要な検討課題である。一般にバルク単体物質のキュリー温度は物質固有の値を持ち、一定値を持つが、ナノ粒子の場合はサイズが減少するとキュリー温度も減少すると報告されている⁽¹⁾⁽²⁾。予備実験では粒子形状やサイズによって磁化の温度依存性は変化する。特に、ナノ磁性粒子が非磁性の母相に分散されたナノグラニューラー磁性体では、孤立粒子の磁気特性のみならず、粒子間の相互作用が影響を及ぼすことが起こり得る。このため第3章、4章で得られた組織的な変化に対応する実験の結果から組織と熱磁気特性の関係を系統的に検討が必要である。本章では、本研究グループが試作した高感度熱磁気天秤法を用いて $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ 合金の析出組織とキュリー温度の関係、磁化の温度依存性について調べることを目的とした。

7.2 実験方法

本研究で用いた $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ 合金における時効過程とキュリー温度及び磁化の温度依存性の関係を調べるために、熱磁気天秤測定を行った。ここで用いた熱磁気天秤は、特にナノ磁

性体の熱磁気特性を高感度で検出するために当研究グループで考案された装置で、第2章に装置構成の概要を紹介してある。磁化の測定には多結晶試料を用いた。測定前の熱処理は、第2, 3, 4, 6章と同様に行った。熱磁気特性の用いた試料は磁気形状異方性に影響、測定中の試料の動きを最小限にするために2 mm x 2 mm x 2 mm の立方体状試料を用いた。熱磁気測定では300K から 1273K までの昇降温を2回繰り返して行った。測定中は、試料の酸化を防止するためにパージガスを流し、窒素雰囲気中で測定した。流量は400ml/minである。測定開始前に、ガウスメータによって試料の中心部にかかる磁場の大きさは、46 0e程度で小さいことを確認した。本研究に使用した熱磁気天秤は、Fig 7-1 装置模式図のように構成されている。普通の熱分析装置(HITACHI high-tech science, TG/DTA 6300N)の下に永久磁石(フェライト磁石)を置いて試料の位置に磁気勾配を生成させ、磁気的な変化を測定できるようにした。

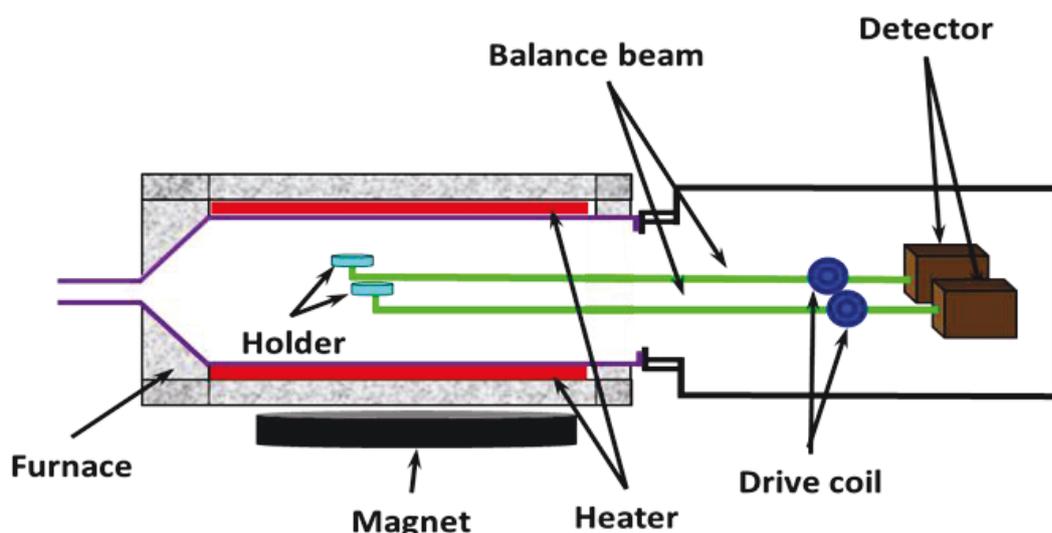


Fig. 7-1 Schematic drawing of Thermomagnetic balance

7.3 実験結果

7.3.1 熱磁気天秤による純金属試料の測定

Fig 7-2(a)は、強磁性純金属の測定結果である。左縦軸が測定温度を、右縦軸がTG変化量を、横軸が測定時間を示している。測定中に試料に掛かる磁場をガウスメータで測定すると約46 0eであった。測定では300K から 1273K まで昇温と降温を2回繰り返した。測定温度の変化に応じて試料の磁化は変化し、強磁性から常磁性に変化する磁気変態点(キュリー温度)で、縦軸に現れる磁化が急激に変化した。純FeとNiのキュリー温度は、M-T曲線で磁化が急激に変わるところと磁化をほとんど示さない $T > T_c$ 領域の2つの接線の交点を取っ

た。2 サイクルの昇温降温の結果として、合計 4 つの実験的な変態点 (T_c) が得られる。昇温と降温でのキュリー温度は 5K 以内のずれがあった。Fe、Ni、Co の測定結果から取ったキュリー温度は Table 7-1 のように 1043K、629K、1384K となって、文献値⁽³⁾1044K、627K、1388K とほぼ一致することが確認された。強磁性体の純物質について、本装置が精度良く磁気変態点を検出することが分かったので、次に実際の研究試料に本手法を応用した。Fig 7-2(b)が、これによって得た $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ 合金の測定結果である。時効条件の違いに依存して最初の昇温過程は、それぞれ異なる熱磁気曲線を示すが、次の降温過程からは全ての条件で、ほぼ一致した。時効処理によって生成された微細組織は、測定中に合金の単相領域である 1000 度 (約 800 度以上) まで温度上昇して、当初の時効組織とは異なる組織が形成されると考えられる。この研究では、最初の昇温段階での磁化の変化を時効組織に対応する磁化と考えて議論する。

Table 7-1 Curie temperatures (T_c , K) of pure metals; Fe, Ni, Co

Materials	Curie temperature (T_c , K)	
	Measured	Literature ⁽³⁾
Fe	1043	1044
Ni	629	624
Co	1384	1388

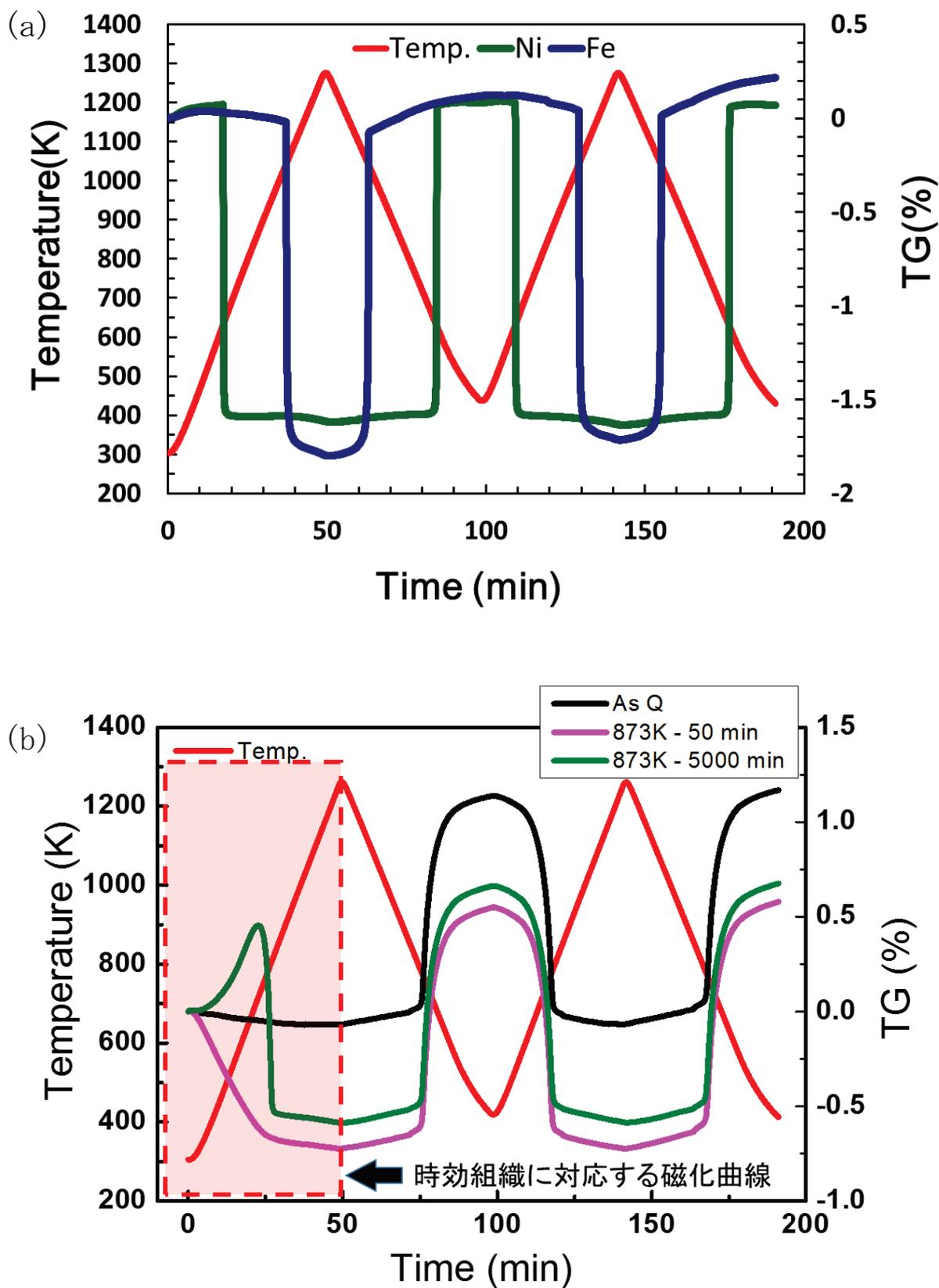


Fig. 7-2 MTG curves of (a) pure metals (Iron and Nickel) and (b) a $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ alloy .

7.3.2 時効条件による熱磁気 (M-T) 曲線

熱磁気天秤測定における最初の昇温段階での磁化(M)変化を、温度(T)に対する曲線として描いた。縦軸が磁化、横軸が 300K から 1273K までの温度を示している。

(A) 873K 時効試料の M-T 曲線

Fig 7-3(a)～(i)は、873K で等温時効した試料に対する各保持時間での M-T 曲線である。また Table 7-2 は、873K 時効において M-T 曲線から得られた測定開始点 (300K) での磁化、磁化の最大値、ピーク温度、キュリー温度をそれぞれ示している。Fig 7-3(a)～(i)と Table 7-1 から分かるように、等温時効前の試料である As Q 試料は 300K で非常に小さな磁化の値を示し、温度が高くなるほど徐々に減少した。スケールを拡大して見た時に、約 1030K のところで変曲点が観察された。時効時間 50 min から 200 min までの試料は、出発段階の 300K で比較的大きな磁化を持っており、温度の増加に応じて磁化が減少した。途中、ある温度を過ぎると、磁化はゼロに近い値を取って安定となった。その温度を磁気変態点 (キュリー温度) と判定し、傾きが変わる前後での曲線の接線に対する交点を取った。300K における磁化とキュリー温度は、時効時間 200 分まで増加する傾向を示した。時効時間 500 min 以上の試料は、測定温度の上昇に伴って 300K から磁化が徐々に増加し、ピーク点を越えると磁化はまた減少した。このピークは時効時間が長くなることによって高温側へ移動し、目立つようになって λ 型の曲線を形成した。これが測定初期の磁化である。各 M-T 曲線において磁化の最大値は 200 min 時効までは測定初期 300K で現れ、500 min 時効以上では曲線のピーク点で現れた。時効時間の増加によってもたらされるその値の変化は 200 min 時効まで増加し、200 min から 5000 min まで一定な値を示した。20000 min になると少し減少する傾向を示した。

Table 7-2 The thermo-magnetic properties of $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_5$ specimens aged at 873K for various aging times; the magnetization values at 300K and maximum, the peak temperature, Curie temperature.

Aging time (min)	Magnetization (arb. unit)		Peak temperature (K)	Curie Temperature (k)
	at 300K	at Max.		
As Q	0.07	0.07	–	(1030)
50	0.73	0.73	–	770
100	0.98	0.98	–	784
200	1.07	1.07	–	791
500	0.98	1.05	456	797
1000	0.76	1.04	609	806
5000	0.59	1.04	715	811
20000	0.52	0.96	784	811

(B) 973K 時効試料の M-T 曲線

Fig 7-4(a)～(i)は、973K で時効した試料の各時間での M-T 曲線である。この曲線から得られた、それぞれの 300K での磁化、磁化の最大値、ピーク温度、キュリー温度を Table 7-3 に示した。時効時間 10 min では、873K で 500 min 以上時効した試料と同様、300K から温度の増加に伴って磁化が増加し、ピーク点を越えるとまた減少した。このピークは時効時間が長くなると 500 min まで高温側へ移動し、顕著になった。開始温度での磁化と最大磁化は 50 min まで減少、100 min から再びまた増加して 500 min でピークを示した後、さらに時効すると減少した。時効時間 500 min からはキュリー温度より高い領域のテール部分の磁化が高まり、温度増加に伴う磁化の減少が大きくなった。キュリー温度は 500 min まで時間の増加に従って高くなり、500 min からは安定する傾向を示した。

Table 7-3 The thermo-magnetic properties of $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_5$ specimens aged at 973K for various aging times; the magnetization values at 300K and maximum, the peak temperature, Curie temperature.

Aging time (min)	Magnetization (arb. unit)		Peak temperature (K)	Curie Temperature (k)
	at 300K	at Max.		
As Q	0.07	0.07	–	(1030)
10	0.78	0.88	481	727
20	0.60	0.81	552	745
50	0.30	0.58	680	740
100	0.36	0.72	698	755
500	0.61	0.91	731	771
5000	0.42	0.45	752	774
10000	0.44	0.46	756	774

(C) 1023K 時効試料の M-T 曲線

Fig 7-5(a)～(g)は、1023K で時効した試料の各時間での M-T 曲線である。これらの熱磁気曲線から得られた 300K での磁化、磁気変態点前の最大磁化とその温度、キュリー温度を Table 7-4 に示した。M-T 曲線の時効時間に対する変化は 1023K 時効した合金試料についても全体に時効時間が早まるという傾向はあるが、973K で時効した試料とほぼ類似の変化が見られた。300K での磁化と磁化の最大値は 50 min まで減少傾向を示し、また増加して 500 min で最大ピークを示した後、減少した。時効時間 500 min からはキュリー温度より高い領域の残留部分の磁化が高まり、温度増加に伴う磁化の減少が大きくなった。キュリー温度は

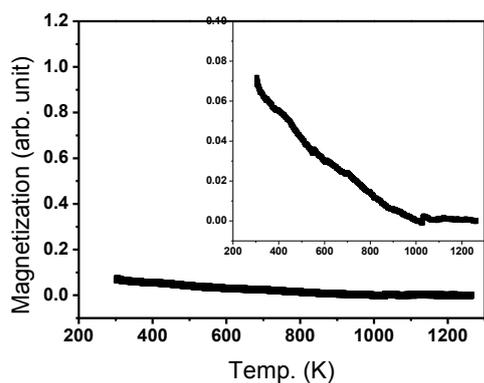
500 min まで時間の増加に従って高くなり、500 min からは変化が小さくなって安定する傾向を示した。

(D) 1073K 時効試料の M-T 曲線

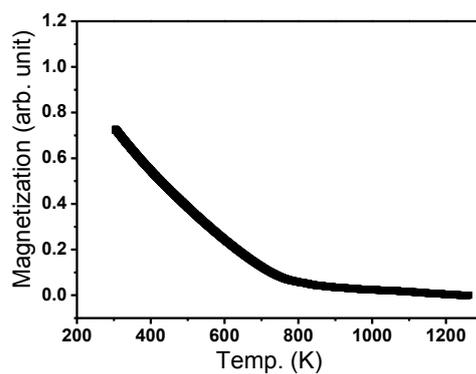
Fig 7-6(a) ~ (e) は、1073K で時効した試料の各時間での M-T 曲線である。1073K 時効では、873K、973K、1023K 時効において現れた明確な磁気変態は見られなかった。微小変化を見るためにスケールを拡大して見たところ、As Q は約 1030K、また時効時間 20 min と 50 min の試料で約 910K において変曲点が現れた。

Table 7-4 The thermomagnetic properties of $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 1023K for various aging times; the magnetization value at 300K and maximum, the peak temperature, Curie temperature.

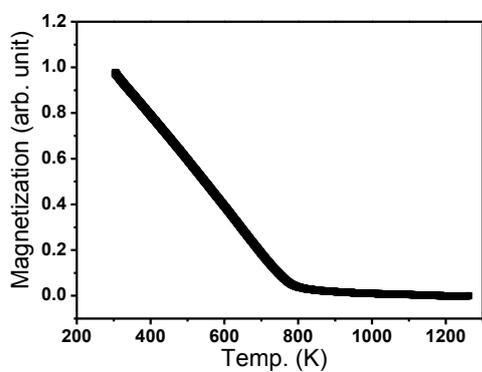
Aging time (min)	Magnetization (arb. unit)		Peak temperature (K)	Curie Temperature (k)
	at 300K	at Max.		
As Q	0.07	0.07	-	(1030)
10	0.75	0.81	440	728
20	0.37	0.56	663	739
50	0.18	0.38	686	723
500	0.52	0.65	735	765
1000	0.34	0.42	731	757
5000	0.47	0.39	729	767



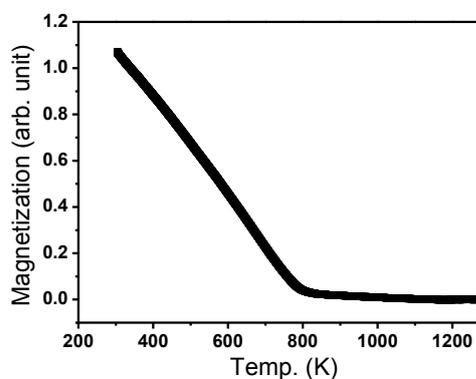
(a) As Quenched



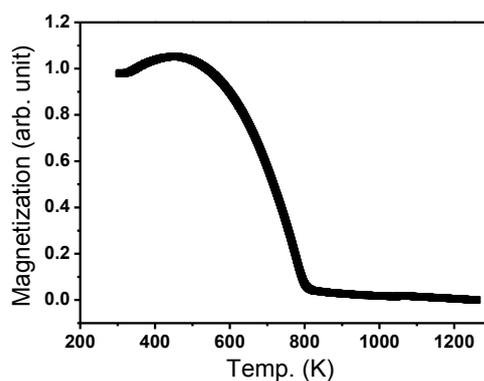
(b) 50 min



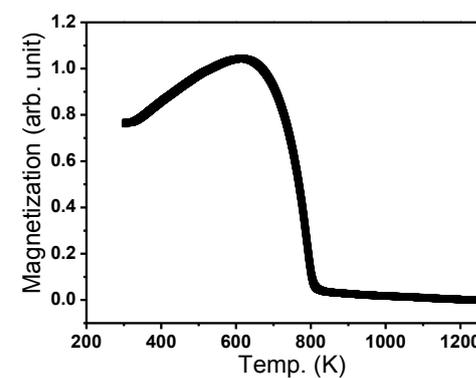
(d) 100 min



(c) 200 min

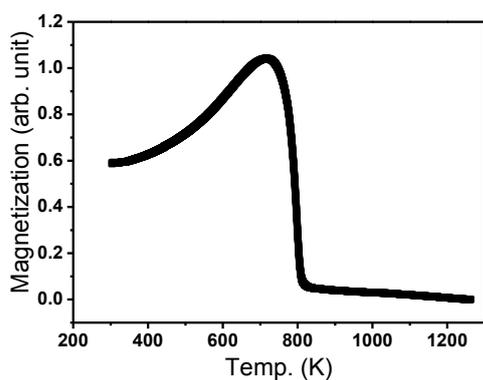


(f) 500 min

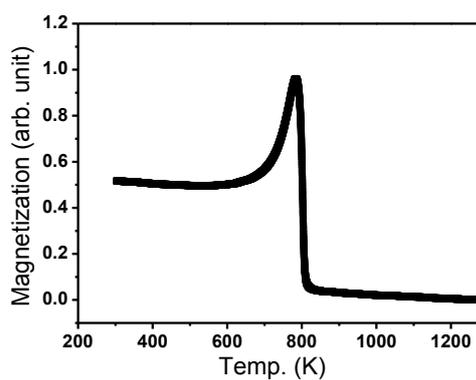


(e) 1000 min

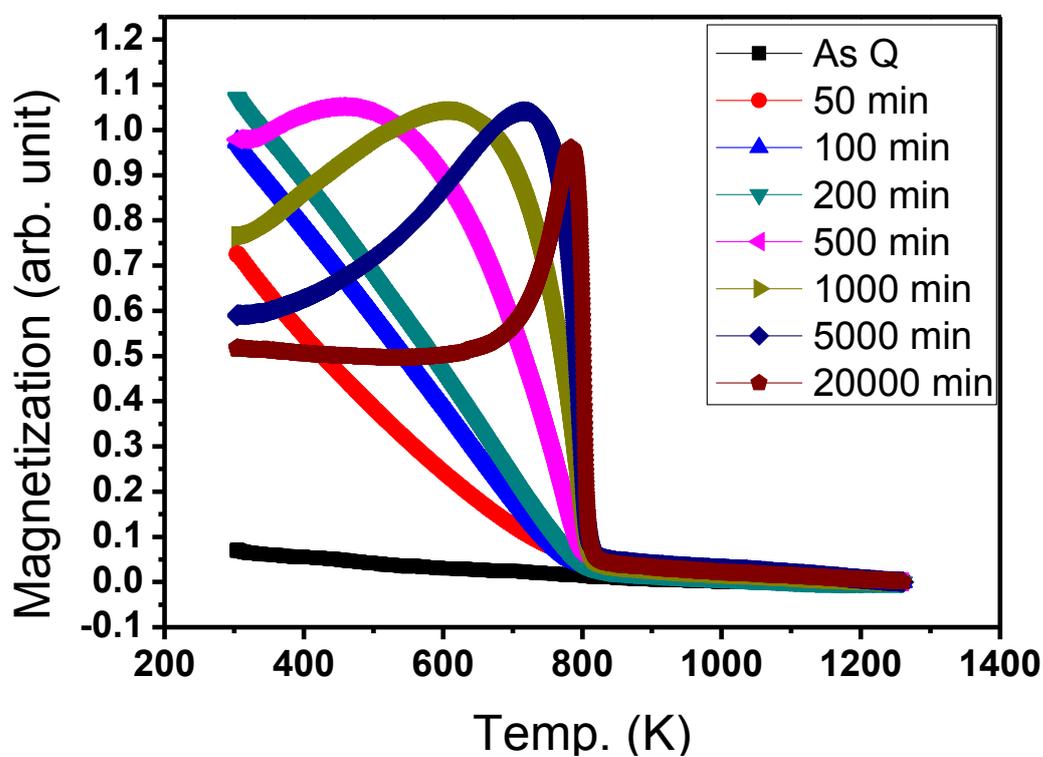
Fig. 7-3 continued.



(h) 5000 min

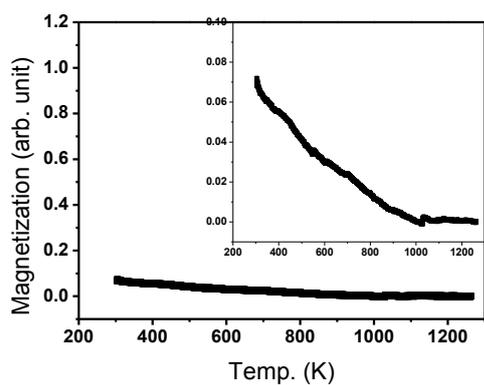


(g) 20000 min

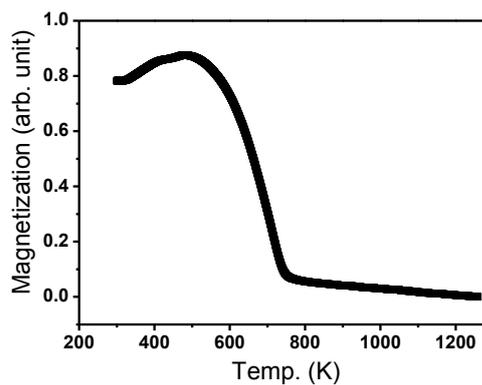


(i) All graphs

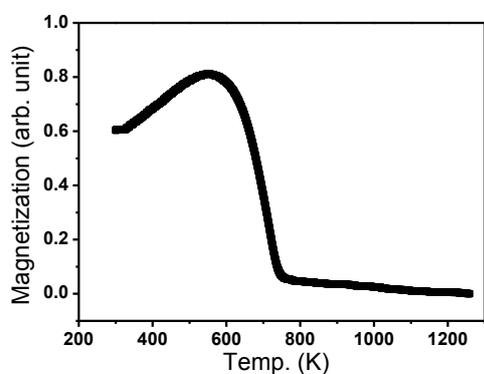
Fig. 7-3 M-T curves of $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 873K for various times, obtained from Thermomagnetic balance measurements.



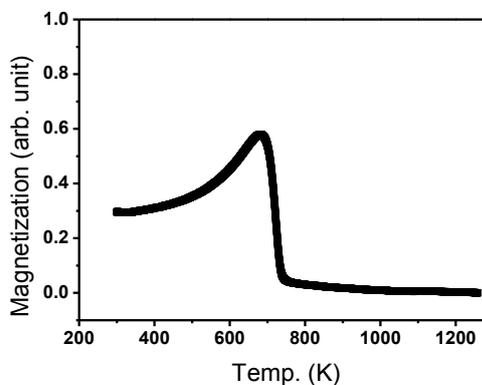
(b) As Quenched



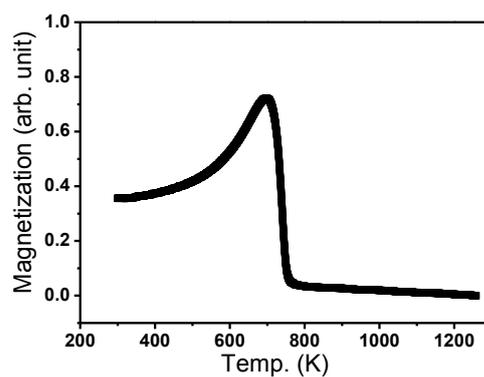
(a) 10 min



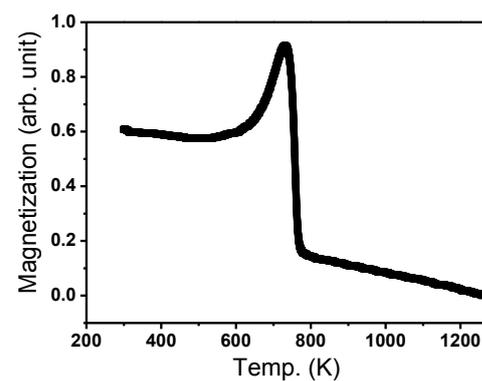
(d) 20 min



(c) 50 min



(f) 100 min



(e) 500 min

Fig. 7-4 continued.

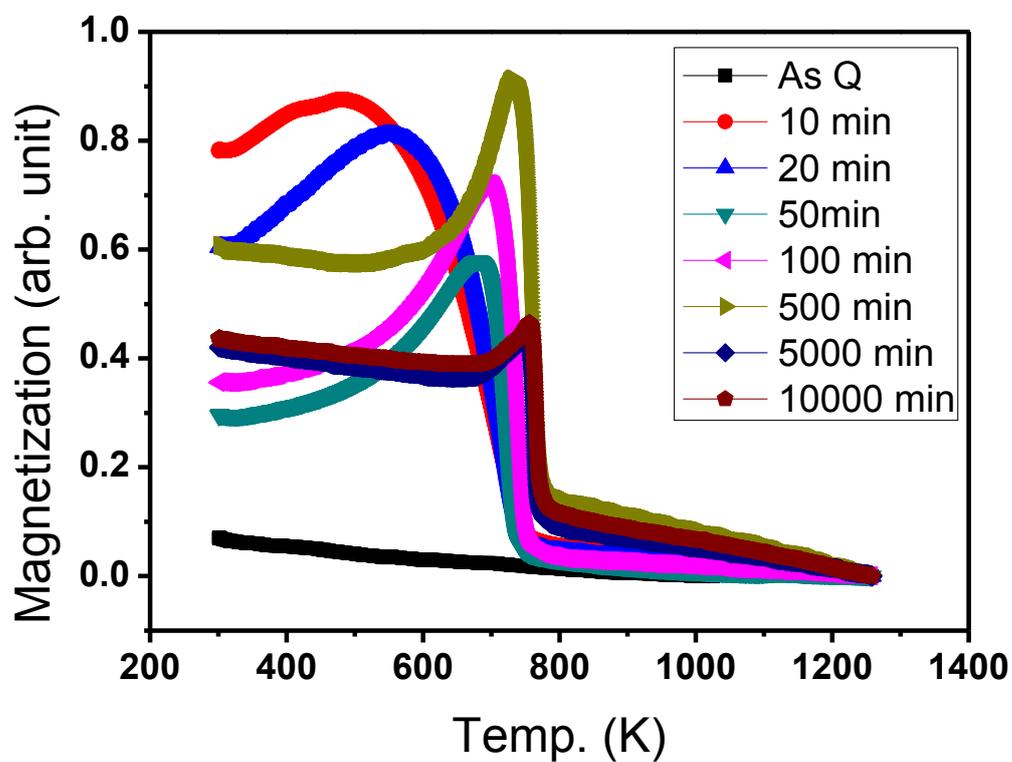
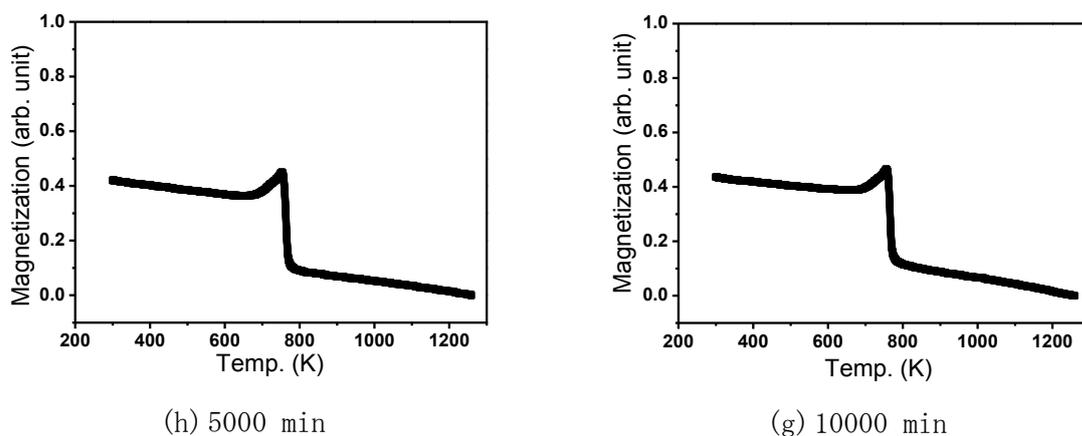
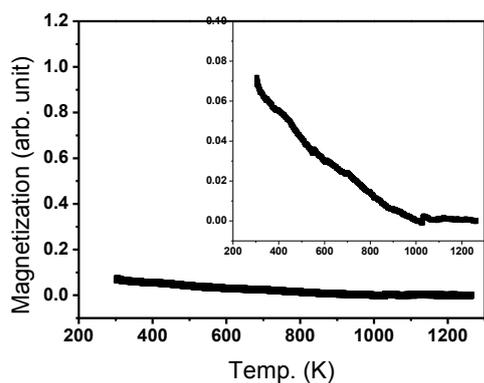
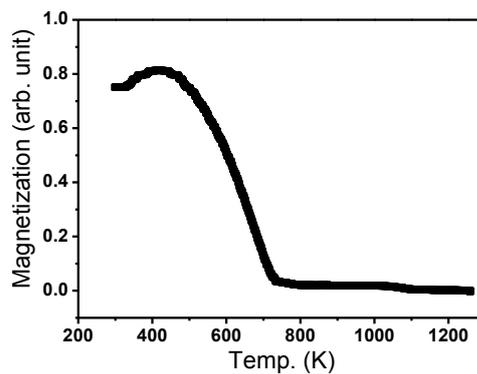


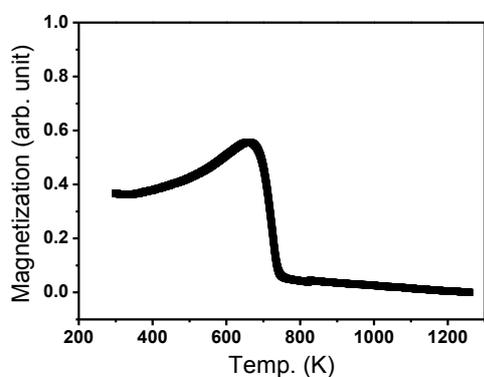
Fig. 7-4 M-T curves of $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 973K for various times, obtained from Thermomagnetic balance measurements.



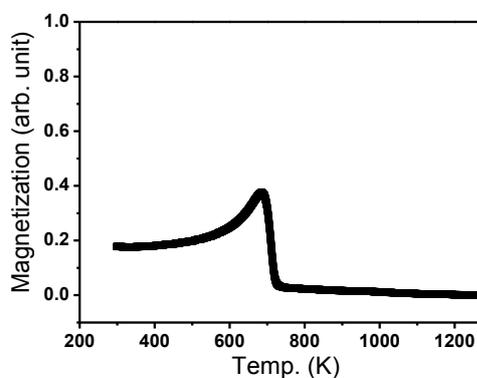
(b) As Quenched



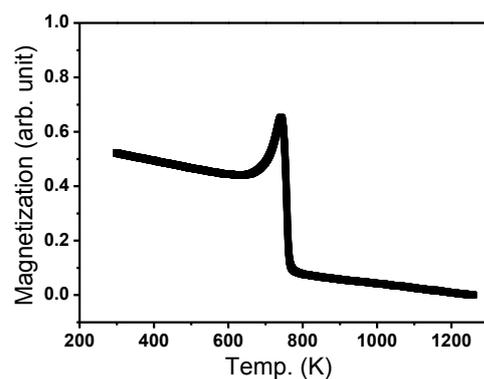
(a) 10 min



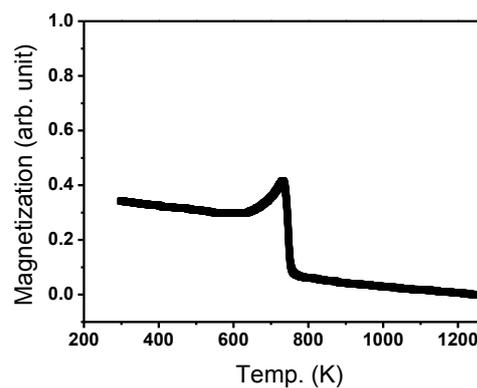
(d) 20 min



(c) 50 min

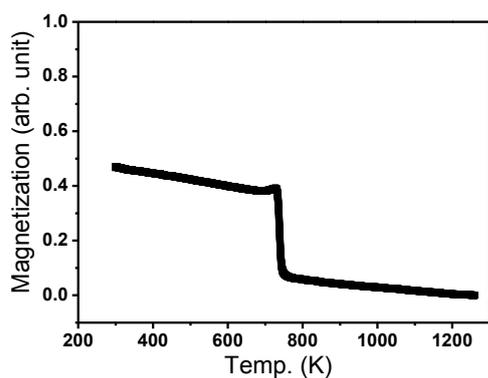


(f) 500 min

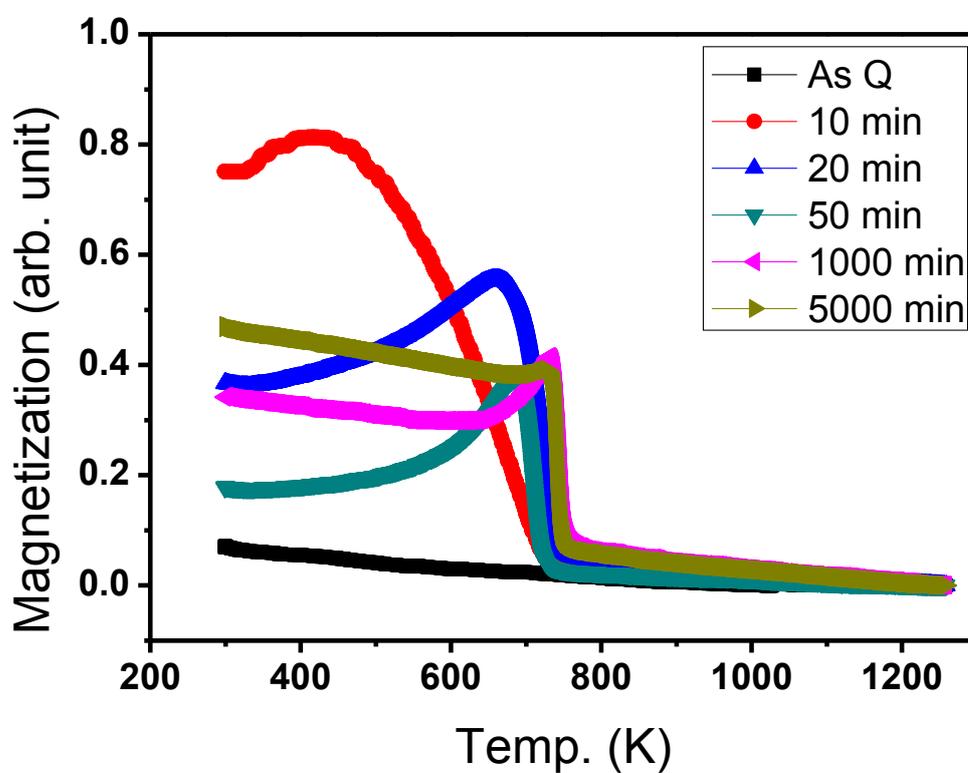


(e) 1000 min

Fig. 7-5 continued



(g) 5000 min



(h) All graphs

Fig. 7-5 M-T curves of $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 1023K for various times, obtained from Thermomagnetic balance measurements.

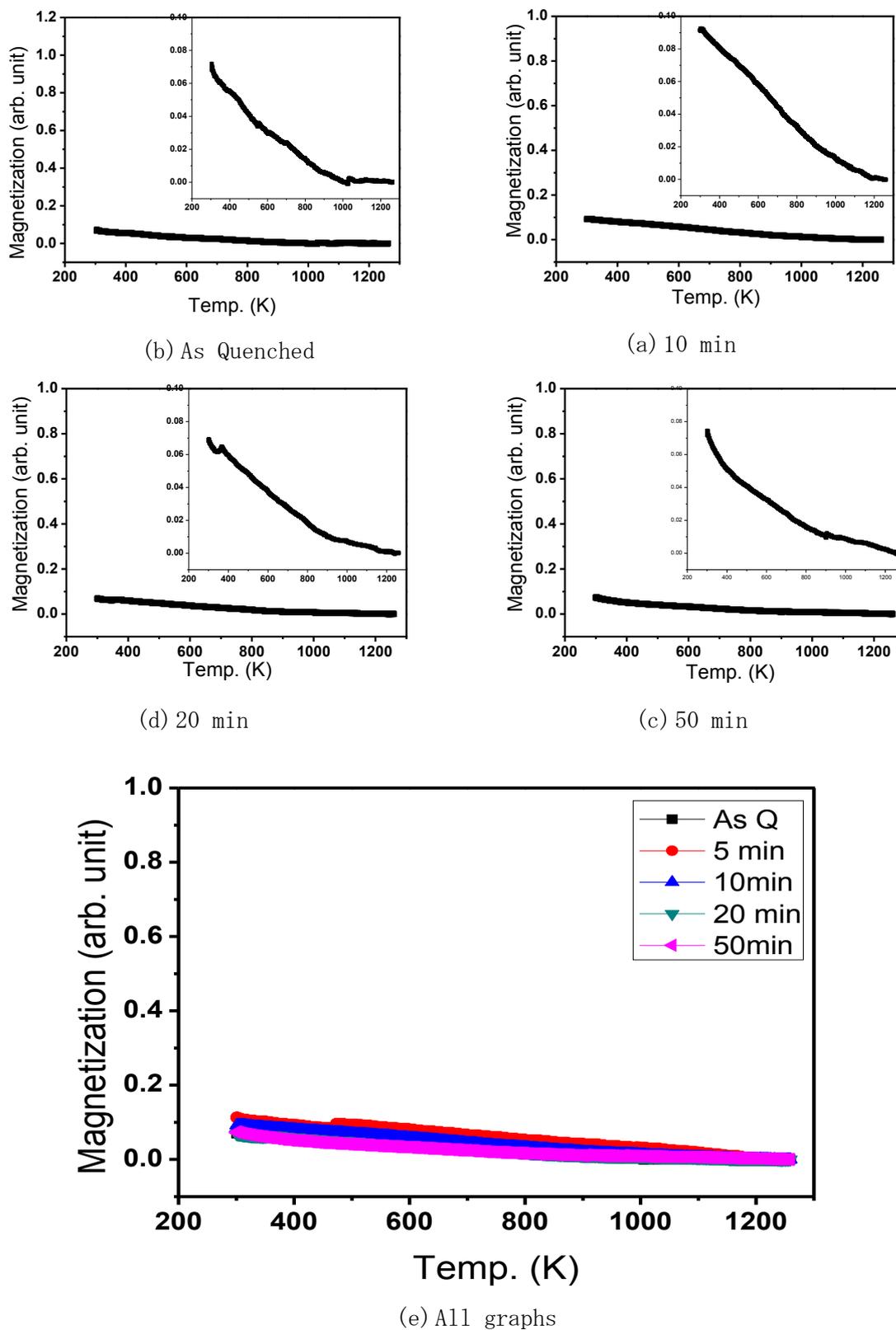


Fig. 7-6 M-T curves of $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens aged at 1073K for various times, obtained from Thermomagnetic balance measurements.

7.4 考察

7.4.1 ホプキンソン(Hopkinson)ピークの形成

Cu₇₅-Ni₂₀-Fe₅合金の熱磁気天秤測定で得られた M-T 曲線には、キュリー温度下でピークが現れた。多くのバルク磁性材料においては、磁化は温度が上がる程、単調に減少すると考えられているが、弱い磁場での磁化曲線でキュリー温度の直前にピークが現れる場合があることが Hopkinson により報告されている。報告者の名前を取って、これらの挙動はホプキンソン効果(Hopkinson effect)と呼ばれている⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。本研究における磁化の温度変化も 46 Oe 程度の弱い磁場で測定を行っており、バルク磁性体ではないが、ホプキンソンピークと類似の事象が現れたものと考えられる。単相結晶合金に関するホプキンソン効果の起源は Y. Gau⁽⁷⁾と S. Chikazumi⁽⁸⁾によって説明された。磁壁の可逆的変位に応じて、初期磁化率(χ_i)は式(1)のようになる

$$\chi_i \propto \frac{M_s}{\sqrt{K_1}} \quad (1)$$

M_s と K_1 はそれぞれ飽和磁化と結晶磁気異方性定数を指す。温度がキュリー温度に近づくと結晶磁気異方性定数 K_1 の減少が飽和磁化 M_s の減少より早くなって $K_1 \rightarrow 0$ のときピークを示す。しかし、このメカニズムは単磁区構造を持つナノ粒子の場合を説明には十分ではない。第3, 4, 5章で検討したように Cu₇₅-Ni₂₀-Fe₅合金に形成された析出粒子は大体が単磁区構造を持つナノ粒子であるため他のメカニズムも考慮する必要がある。O. Popov^{(5), (6)}等は単磁区を持つナノ粒子(相互作用無し)でのホプキンソン効果を Stoner-Wohlfarth モデル⁽⁹⁾を用いて説明した。また、H. Pfeiffer⁽¹⁰⁾等は超常磁性とブロッキング現象を利用して説明した。ホプキンソンピークに関する過去の研究は、アプローチは異なるが、磁気異方性定数と飽和磁化の温度による変化が重要な要因として作用することは同じである。

Cu₇₅-Ni₂₀-Fe₅合金におけるホプキンソンピークは、粒子が小さい場合は低い温度で広いピークを示した。しかし粒子が大きくなるほどホプキンソンピークはキュリー温度に近づいて顕著になった。粒子が小さい場合、広いピークを持つ理由は、サイズ分布に起因する可能性が考えられる。即ち、時効により形成された析出粒子はサイズ分布を持っているので、温度が高くなるにつれ、印加磁場(46 Oe)と熱揺らぎによってランダムに分布する傾向の粒子が一方向に向きを変えるため、粒子分布と類似した形態のピークを示す。粒子が大きくなると印加磁場(46 Oe)によって整列していない大きい粒子がキュリー温度近くなると異方性定数の急激な下落により、非常に弱い磁場でもほとんどの粒子が整列することにより、最大の

磁化を示す。キュリー温度になると異方性定と飽和磁化両方 0 近くなるので磁化が急激に減少する。この過程によって鮮明な山型のピークとなると考えられる。

7.4.2 時効条件による磁化特性

(A) 300K での磁化(測定初期の磁化)

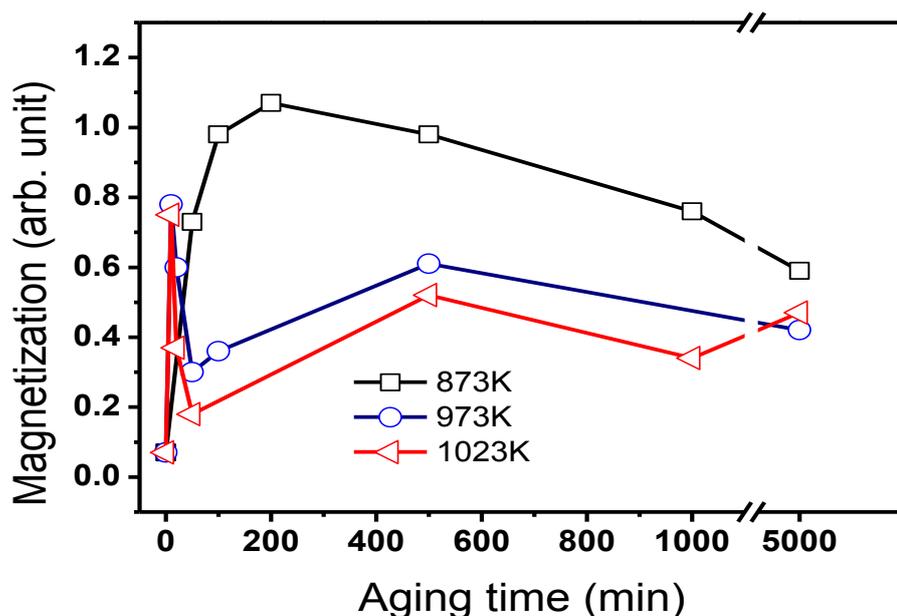
300K での磁化は、測定開始時において外部磁場(46 Oe)によって磁化された量を意味する。Fig 7-7 (a)は、各時効温度での時間による 300K での磁化変化を示している。ここでは時効時間が 5000 min までの変化を比較した。873K の場合は 200 min でピークを示し、時効時間が長くなると減少した。973K と 1023K は類似な変化を示した時効時間 10 min、500 min でピークを示し、時効時間の変化によって増加、減少、また増加、減少する変化を示した。ナノ磁性体に関して本研究で行ったような系統的な検討結果はなく、過去の研究に手掛かりがないため、本研究の結果がどのような原因から発生するか一つの可能性として推理する。上記で述べた磁気異方性には結晶磁気異方性と形状磁気異方性が関与し得る。873K の場合は、サイズの増加によって 200 min で 46 Oe 程度の弱い磁場で磁化しやすい大きさになり、もっと大きくなると 46 Oe 程度の弱い磁場で磁化し難い粒子が増加するため減少する。この段階では、析出粒子の形状は大きく変わらず、組成が高濃度 Fe から Ni が拡散により FeNi_2 に近くなる。973K と 1023K での二つのピークを持つ変化については、形状磁気異方性と磁区構造の変化も関わる減少であると考えられる。時効時間 10 min では粒子が球状及び立方体状の粒子が多いため磁化が増加するが、時効時間が長くなると単磁区構造の棒状及び板状の粒子が増加する。この段階での粒子が持つ磁気異方性は弱い外部磁場によって簡単に克服されない状態であったため磁化が減少する。続く磁化の増加は、粒子の増加に応じて粒子が単磁区構造を持つが、多磁区構造との境界で不安定な状態になって、弱い磁場による磁化が増加したと考えられる。さらに粒子が大きくなると粒子の形状(棒状及び板状)によって 2 次元的な多磁区になることで弱い磁場での磁化が減少したと推察される。

As Q と 1073K 時効した試料では明確な変化は見られなかったがスケールを拡大すると As Q は 1030K 付近、1073K で 20 min と 50 min 時効した場合は 910K 付近で変曲点を示した。この温度をキュリー温度とすると、ぼやけた界面の微粒子は Fe 濃度の高いクラスタリングが相分離初期に起きている可能性が示唆される。

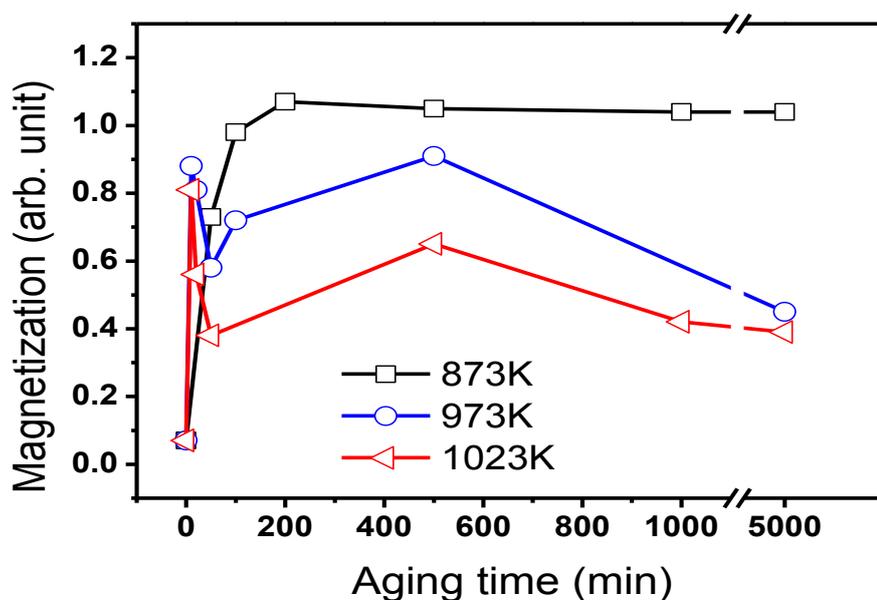
(B) 磁化最大値の変化

磁化の最大値は 46 Oe で磁化できる最大量を意味し、ホプキンソンピークが見られなかった時効条件では測定開始時点の 300K で、ホプキンソンピークが見られた時効条件ではピークで磁化の最大値を示した。それらの系統的变化は、Fig 7-7 (b) のようになった。873K 時

効では測定開始後の熱磁気曲線は AsQ 試料から 200 min 試料まで時効時間とともに増加し、その後は安定した。測定開始時点の 300K においては 46 Oe で磁化されなかった大体の粒子がホプキンソン効果によってキュリー温度付近で磁化されたと考えられる。973K と 1023K 時効での変化は 300K での磁化と同じ傾向を示した。その原因は 300K での磁化の変化と同様に粒子の形状異方性と磁区構造の変化によると考えられる。



(a) magnetization value at 300K



(b) magnetization value vs. aging time

Fig. 7-7 The thermomagnetic properties of $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens on various aging conditions; (a) magnetization values at 300K and (b) at peak temperature.

7.4.3 時効条件によるキュリー温度の変化

熱磁気天秤測定で得られた Cu₇₅-Ni₂₀-Fe₅合金のキュリー温度は時効条件によって異なる値を示した。本節では時効時間、時効温度によるキュリー温度の変化について考察する。

(A) 時効時間による変化

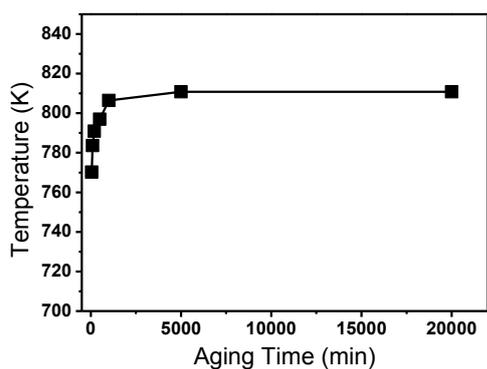
Fig. 7-8 は、873K、973K、1023K での等温時効における保持時間による磁化の変化を示している。磁化は、時効初期で時効時間の増加により急激に上昇し、飽和点に近づいた後は、更に時効しても変化しなかった。キュリー温度が安定になった時効時間は、873K、973K、1023K 時効でそれぞれ、1000 min、500min、500min であった。磁性材料のナノ粒子の場合は、キュリー温度がサイズの減少によって減少すると報告されている⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁵⁾。しかし、サイズ効果によるキュリー温度の低下は数 nm 程度の非常に小さい粒子で現れるが、本研究では数十 nm 程度まで大きな変化が見られる。先ず AsQ 試料からの急速な上昇は、クラスタリングの進行によって粒子が大きくなり、強磁性体化することに原因すると考えられる。一方、1023K におけるキュリー温度の減少については、析出が進行することによって組成変化が生じている事が原因と考えられる。

(B) 時効温度による変化

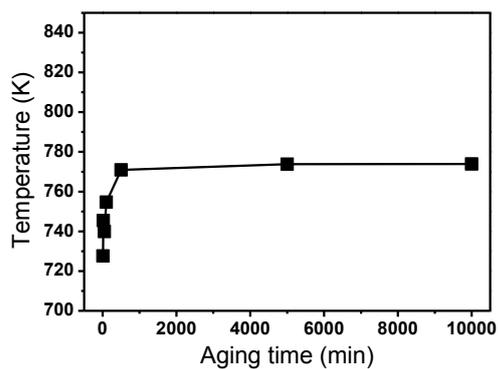
Fig 7-9 は、時効温度の違いによるキュリー温度の変化を示す。各時効温度でのキュリー温度は 各時効温度で時間の増加に関係なく一定の値を示す時効時間を選択した。773K から 1023K まで 50K 間隔でキュリー温度を測定した。773K から 823K までは減少、823K から 873K までは一定、873K から 1023K までは時効温度の増加につれ減少した。823K と 873K で同じキュリー温度を示している。これは析出粒子が類似な組成、磁性を持っていることを示唆する。

823K と 873K の温度領域は、Fe-Ni₂ 元系状態図⁽¹⁵⁾ 見ると、強磁性の γ -(Fe, Ni) 不規則相が存在する領域である。したがって、粒子の組成が析出粒子の磁気的特性に影響を及ぼしたと考えられる。

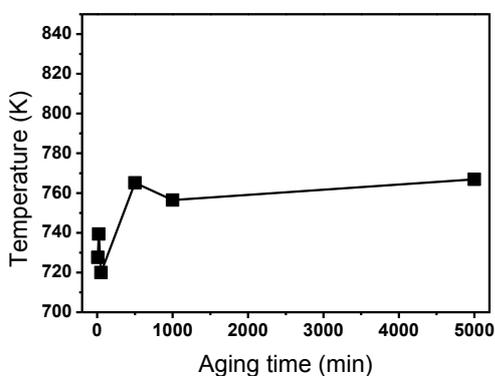
時効温度が 873K から 1023K に上昇するに伴って磁化は継続的に減少した。熱磁気天秤測定では銅リッチの母相の影響は検出されなかったので、粒子の組成がキュリー温度に影響を与えていると考えられる。第4章で検討した析出粒子の組成変化は、時効温度の増加によって粒子中の Fe, Ni 成分が減少した。粒子中の Fe, Ni 成分の減少に応じて強磁性原子間の平均距離が増加するので交換力が減少し、粒子が持つ総モーメントも減少する。これらの理由から、キュリー温度が減少したと考えられる。



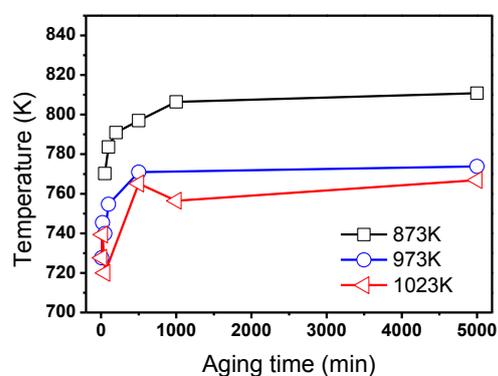
(b) Aged at 873K



(a) Aged at 973K



(d) Aged at 1023K



(c) All graphs

Fig. 7-8 The Curie temperature of $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ alloy specimens vs.aging conditions

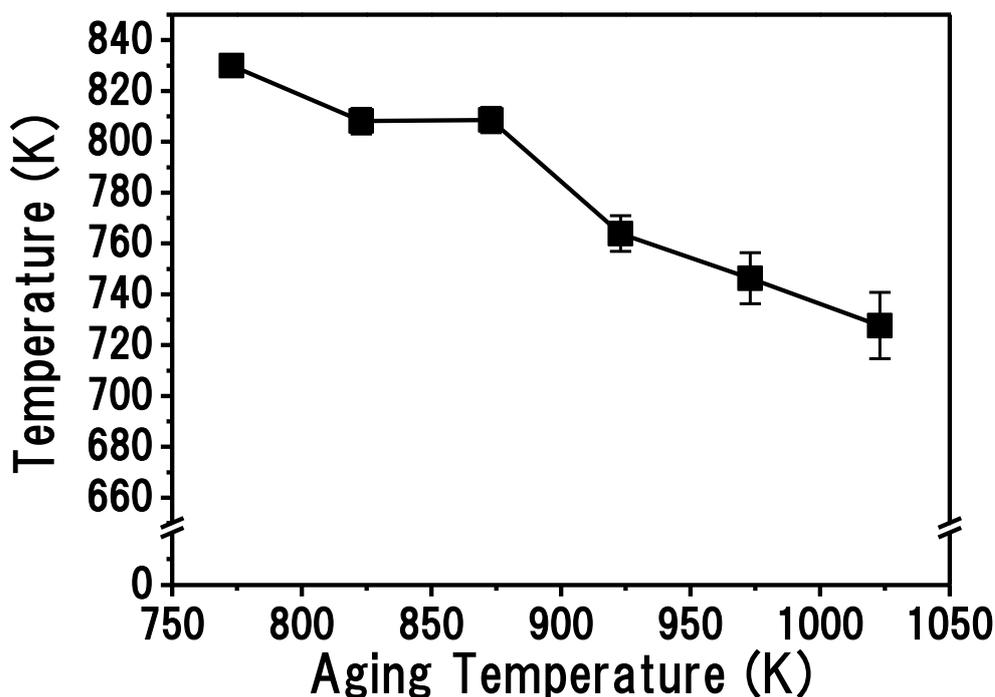


Fig. 7-9 The Curie temperature of $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ specimens vs. aging temperature.

7.5 小 括

本章では、熱磁気天秤法を用いて $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ 合金の磁化の温度依存性とキュリー温度について調べた。As Q 試料と 1073K 時効試料では明確な磁気変態が見られなかった。時効試料については、熱磁気天秤法による M-T 曲線でキュリー温度直前にホブキンソンピークが出現した。このように $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ 合金は時効条件の違いによって異なる熱磁気特性を示した。これは析出粒子のサイズ、サイズ分布、形状の影響を受けて変化したものと考えられる。キュリー温度変化は、時効初期で時間の増加により急激に上昇し、飽和点に近づいた後は、更に時効してもキュリー温度は一定になった。時効温度が増加するとキュリー温度は減少した。これは析出粒子の組成変化により磁気モーメントが減少して生じる現象と推察される。また、823K と 873K のキュリー温度が一定であることから粒子の組成が粒子の磁気的特性に影響を及ぼしたと考えられる。873K 時効の場合には、粒子の磁性が試料の微細組織の形成にも影響を及ぼす可能性がある。

7.6 参考文献

1. L. F. Cao, D. Xie, M. X. Guo, H. S. Park, T. Fujita, *Trans. Nanoferrous Mat. Soc. China* **17** (2007)1451.
2. W. H. Hong, C. Q. Sun, S. Li, H. L. Bai, E. Y. jiang, *Acta Mater.* **53** (2011)3207.
3. S. Arajcs and R.V.Colvin *J. Appl. Phys.* **35** (1964)2424.
4. J. Hopkinson, *Proc. R. Soc. London* **48** (1890)1.
5. O. Popov, M. Mikhov, *J. Magn. Magn. Mater.* **75** (1988) 135.
6. O. Popov, P. Rachev, M. Mikhov, F. Calderon, J. L. Sanchez, F. Leccabue, *J. Magn. Magn. Mater.* **99** (1991) 119.
7. Yicheng GUO: *Ferromagnetism, Higher Education Publishing Hous, Beijing,* (1965).
8. S.Chikazumi: *Physics of magnetism, John Wiley & Sons Inc., New York,* (1964).
9. E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, *Phill. Trans. Roy. Soc. A* **204** (1948)599.
10. H. Pfeiffer, W. Schüppel, *J. Magn. Magn. Mater.* **130** (1993) 92.
11. M. E. Fisher, and M. N. Barber, *Phys Rev Lett,* **28** (1972) 1516.
12. W. H. Hong, C. Q. Sun, S. Li, H. L. Bai, and E. Y. Jiang, *Acta Mater,* **53**(2005) 3207
13. C. Q. Sun, W. H. Zhong, S. Li, B. K. Tay, H. L. Bai, and E. Y. Jiang, *J. Phys. Chem B,* **108** (2004)1080.
14. C. C. Yang, and Q. Jiang, *Acta Mater,* **53** (2005)3305.
15. L. J. Swartzendruber, V. P. Itkin, C. B. Alcock, *J. Phase Equilibria,* **12** (1991)288.

第8章

総括

第8章 総括

過去における研究において Cu-Ni-Fe 合金は、スピノーダル分解や析出現象を起こす合金と考えられてきた。本研究室の姜等はこの合金の析出現象を調べ、通常の析出合金とは異なる粒子配列が見られる事を報告した。本研究では、Cu₇₅-Ni₂₀-Fe₅ 合金に等温時効を施した際に形成されるナノ析出物の微細組織の発展過程を詳細に検討するとともに、各時効段階での組織と磁気特性の対応、その推移について系統的に検討した。組織発展に関しては、透過型電子顕微鏡観察、EDS 分析を用いて、析出物の形態、サイズ、分布、組成などの変化を追跡した。また析出粒子が持つ磁性と磁区構造の変化に関しては、エネルギーバンド計算の手法である Akai KKR、マイクロマグネティクス手法である LLG 計算を用いて検討し、析出現象を複数の観点から検討した。本研究では、特に析出粒子の磁性や磁区構造に注目し、特に後者に関しては、レーザー励起型光電子顕微鏡を利用することで、ナノ磁性粒子の高い分解能の直接観察に成功した。時効時間に伴う材料の磁気特性の変化は、SQUID 磁化測定を利用して確認し、ナノ粒子のキュリー温度と高温磁化特性は、本研究グループで試作された熱磁気天秤を用いた。本研究で得られた主な結果は以下の通りである。

第3章では、TEM 明視野像観察、HRTEM 観察を用いて、析出粒子の形態に及ぼす温度や時間等の時効条件の影響について検討し、低温時効(873K)では、時効初期に析出粒子がランダムに分布したが、時効時間が長くなるにつれて析出粒子は母相の<100>方向に一次元配列した。粒子同士が近接しているにも拘わらず、結合せずに配列した。973K と 1023K での時効では、棒状及び板状の粒子が生成、成長することが観察された。本合金におけるこのような析出成長過程は弾性エネルギー論、スピノーダル分解など従来の理論では十分説明できない部分があることを明らかにした。

析出現象は溶質の相分離であるため、これを検討するためには組成変化を追跡する必要もある。このために第4章では、時効温度、時効時間が析出粒子及び母相の組成に及ぼす影響について調べた。析出粒子は Fe 及び Ni が濃化しており、母相は Cu 濃度が高かった。時効温度が高くなると、粒子の Fe と Ni 濃度比率は減少し、Cu 濃度比率が増加した。析出粒子の組成は時効条件の変化に関わらず、析出粒子内部の Fe と Ni 濃度比は 1:2(±0.1)であった。時効温度が高くなるほど弾性エネルギー及び磁気的な影響が弱くなるので、これらのエネルギーの変化が粒子の形状変化、配列、成長に影響を及ぼしたと推測される。

本研究では、特異な現象が磁性と関連を持つのではないかと仮説を立て、この観点からも調べることにした。第5章では、電子エネルギーバンド構造の計算、マイクロ磁気シミュレーションを行うとともに、光電子顕微鏡観察を用いて析出粒子及び母相のバンド構造と磁性及び磁区構造の関係について検討した。KKR 計算によると、析出粒子相は交換分裂を示しており、強磁性を持つ可能性が高い。また高温時効では析出量が大幅に減少するので全体に磁化は減少するが、試料の磁気特性には母相の寄与が大きくなる。LLG 計算では、40nm から 80nm の間で単磁区から Vortex あるいは多磁区化が生じると推測された。PEEM 観察からは、

本合金で観察される粒子については約 50nm 付近で単磁区構造と多磁区構造への構造変化が確認された。多磁区粒子内部では隣接粒子と隣接界面で磁化方向が反転していたので粒子の間には磁氣的な相互作用が働いていると想起される。

第6章では、 $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ 合金の磁気特性に対する時効の影響について磁氣的観点から調べた。As Q 試料は $T < T_g$ では相互作用によりスーパースピングラス (SSG) 挙動を示し、 $T > T_g$ で超常磁性を示した。時効温度 873K では、時効時間の増加に従って超常磁性 (SPM)、強磁性 (FM) への変化が確認された。873K では析出粒子の形状、サイズ変化が磁気特性の変化を支配していると考えられる。973K、1023K では短い時効時間で急速に強磁性へ変化する傾向を示したが、時効初期には超常磁性 (またはスーパースピングラス) 挙動を示した。1073K 時効では保持時間の変化にも拘らず As Q と同様な挙動を示した。交流磁化測定によると、873K で時効した試料は析出粒子に起因する超常磁性を示し、As Q と 1073K で時効した試料はスーパースピングラス的挙動を示した。 $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ 合金の磁気特性は、基本的に母相と析出粒子の磁性によって理解できる。873K 時効では析出粒子が小さい場合には強磁性は顕在化せず、成長すると析出粒子の磁気特性が材料の磁性を支配する。磁気特性は粒子の形状、サイズ、分布により変化した。時効温度が高くなると、母相に含まれる強磁性元素が増え、析出粒子には銅原子が多くなる。

第7章では、熱磁気天秤法を用いて $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ 合金の磁化の温度依存性とキュリー温度について調べた。As Q 試料と 1073K 時効試料では明確な磁気変態が見られなかった。時効試料については、熱磁気天秤法による M-T 曲線でキュリー温度直前にホプキンソンピークが出現した。時効条件の違いによって $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ 合金は異なる磁化傾向を示した。これは析出粒子のサイズ、サイズ分布、形状の影響を受けて変化したものと考えられる。キュリー温度変化は、時効初期で時間の増加により急激に上昇し、飽和点に近づいた後は、更に時効してもキュリー温度は一定になった。時効温度が増加するとキュリー温度は減少した。823K と 873K のキュリー温度が一定であることから粒子の組成が粒子の磁气的特性に影響を及ぼしたと考えられる。

本研究により $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ 合金における析出粒子の生成、成長過程とそれに伴う磁気特性の変化が明確になった。 $\text{Cu}_{75}\text{-Ni}_{20}\text{-Fe}_5$ 合金に形成される析出相の磁気特性は、溶体化処理、時効処理を施すことによって形成される析出粒子の粒子径、形状、組成に強く依存していることが本研究で検証された。以上の結果から、粒子の磁気特性が材料の微細組織の形成にも影響を及ぼす、また、微細組織の形成に析出粒子の磁気特性が影響を与えていると考えられる。

以上

謝 辞

本論文の作成にあたり適切なお指導と助言をいただきました、横浜国立大学大学院工学府工学研究院の竹田真帆人准教授に感謝いたします。研究だけでなく、日本での留学生活の最初から最後まで些細なことの一つ一つまで気にしてくださったので学位論文を完成することができました。竹田先生にもう一度深く感謝を申し上げます。竹田研究室への留学において色々助けてくれた昌原大学のDong-sik Bae教授、Jung-Hun Son先輩、現代製鉄のKyu-Hyup Park博士、RISTのSung Kang博士、日本の生活に早くなれるように助けてくれた李東海さんに感謝します。

本研究の磁化率測定ならびに磁気物性について多くのご指導を賜りました東北大学の高梨弘毅先生、水口将輝先生、東京大学の廣井善二先生、光電子顕微鏡(PEEM)測定ならびにその解析について多くのご指導を賜りました辛埴先生、谷内敏之先生、またCu-Ni-Fe合金単結晶の作製について技術的なご協力を賜りました東京大学の北澤恒男様に心より感謝いたします。

本論文の審査のあたり、ご指導を賜りました梅原出教授、竹村泰司教授、梅澤修教授、中津川准教授に心より感謝いたします。

同研究室の福井紘一郎さん、山口敦史さん、原田陽平さん、坂倉響さん、八子卓矢さん、坂本悠さん、熊谷花梨さん、佐々木広大さん、美馬亮太さん、及び竹田研究室の卒業生の皆様に実験、研究等で手伝っていただき大変感謝いたします。

英語論文の添削のみならず、研究への貴重な助言をくださった、University of Oxfordの Dr. M. L. Jenkinsに心から感謝いたします。

最後になりましたが、ここに至るまでの間、私を笑顔で見守り、支え続けてくれた家族と、遠く韓国の空より祈り続けてくれた両親に、心より感謝いたします。ありがとうございました。