

R₂Fe₁₄B化合物について、現在までに磁化測定、中性子回折、磁区構造及び透過電子顕微鏡観察等、多くの実験が行なわれている。本研究は、この化合物系の比熱を42~300Kの温度範囲で、熱膨張を77~900Kの温度範囲で測定した。

Fig.1には、Y₂Fe₁₄B化合物の測定結果を示す。テバイ近似によれば、 $T \leq \frac{\Theta_D}{10}$ 領域では、比熱は $C_v = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 + \gamma T$ で表わされ、 γ 一項は格子比熱、 γ 二項は伝導電子による比熱である。 C_v/T vs T^2 curve から、電子比熱係数 $\gamma = 87 \text{ mJ/K}\cdot\text{mole}^{-1} = 5.1 \text{ mJ/K}\cdot\text{atom}$ $\Theta_D = 400\text{K}$ を得た。この γ の値は、 α -Fe metal で測定した $\gamma = 5.0 \text{ mJ/K}\cdot\text{atom}^{-1}$ と非常によく一致している。

強磁性体の高温側の比熱は $C_v(T) = 9R \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + \gamma T - \lambda \langle M \rangle \frac{d\langle M \rangle}{dt}$ ----- (1) で表わされる。 γ 一項はデバイ関数、 γ 三項は magnetic spin による比熱、 $\langle M \rangle$ は磁化の熱平均である。前述の γ および Θ_D を用いて計算した結果は、Fig.1の実線を示している。実験と計算値とは非常によく一致している。

Fig.2にNd₂Fe₁₄Bの C_v vs T curve を示している。Magnetic moment が easy cone から、C軸方向にそろう spin-reorientation する温度130Kで異常が現われている。此の化合物のDebye 温度を分子量Mに比例するとして、

$$\Theta_D(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}) = \Theta_D(\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}) \sqrt{\frac{M(\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B})}{M(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})}} \text{ ----- (2)}$$

式より求めた、 $\Theta_D(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}) = 380\text{K}$ と Y₂Fe₁₄B の γ を用いて (1) 式の γ 三項を除いて計算した結果を Fig.2 の点線を示している。高温側では非常によく一致している。計算値と測定値の違いが Magnetic 効果による比熱 C_M である。求めた C_M の値は 50K 以下の低温で T^{-1} に比例し、温度の上昇と共に飽和に達し T_s 付近で急激に減少している。これは spin が ferromagnetic 状態より easy cone 状態の方が C_M は大きい事を示している。

Fig.3には Tm₂Fe₁₄B の $T_s = 325\text{K}$ 付近の C_p の温度変化を示す。 T_s 温度では Magnetization の easy axis が a 軸から c 軸に変わる温度で、 C_v のこの温度で温度変化は結晶構造が変化する事を示している。 T_s での Entropy の変化は此の peak の値から $\Delta S = 0.2 \text{ J/K}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

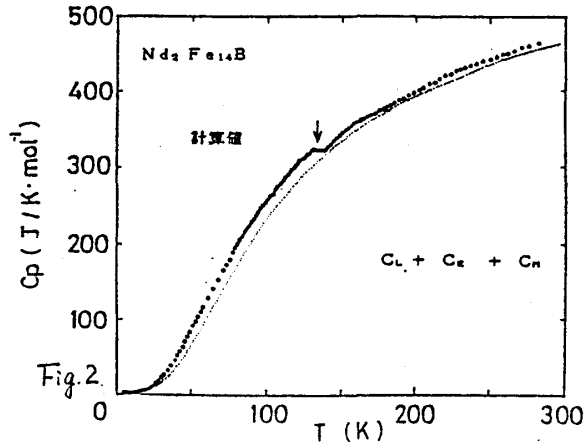
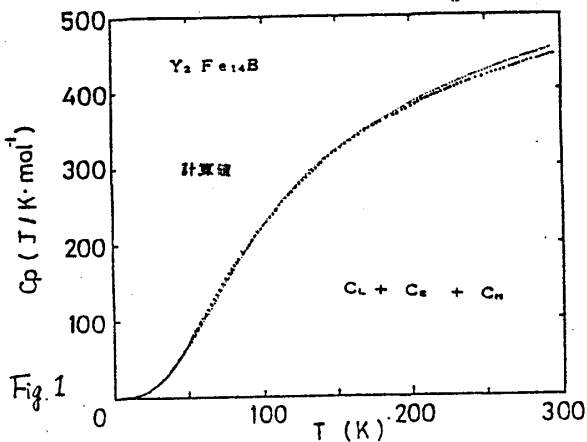


Fig.4は powder を磁場中で再配列させ、1300°C で焼結した試料の熱膨張の温度変化を示している。T_c以下で Invar like の magnetic anomaly を示している。anomaly は C 軸より B-C 面内の方が大きい。

Fig.5は Fig.4の curve より求めて Nd₂Fe₁₄B 化合物の体積変化を示している。細線は θ₀=380K として計算した正常格子膨張の温度変化を示している。OKでの測定値と計算値との差、即ち spontaneous volume magnetostriction Δ_s は Δ_s ≈ 3% であり、此の値は rare earth の種類には殆んど無関係である。此の大きな value 変化は主として Fe Moment の thermal fluctuation によるものと考えられる。

次に結晶粒界、磁壁、磁区に関する情報を得るために "B-アイソトープを用いて作った Nd₂Fe₁₄B" 化合物の中性子小角散乱の実験を行った。測定は試料を着磁する前と後との実験を室温で行った。Fig.6および7は着磁前後の dΣ/dΩ vs Q curve を示す。前者は Q // M と Q ⊥ M とで大きな違いが見られるが、Fig.7はむしろ平行の方が垂直より僅かに大きい。

この結果から、磁壁は ~70Å の厚さの平板状で C 軸に沿って並んでいると考えられる。また着磁後の小角散乱からマトリックス (Nd₂Fe₁₄B) をとり囲む粒界は、厚さが ~30Å の薄板状であると推察された。この大きさは電顕で観測された値に比べてはるかに小さい。

Fig.7で平行が垂直より大きいのは主に grain または boundary の C 軸に沿って異方性による散乱によるのではないかと推察される。

