

Al-Mn, Al-Fe, Al-Co 結晶相およびAl基準結晶、アモルファス相の磁性と電気抵抗

東北大 金研 深道和明、増本 健、木村久道

東大 物性研 後藤恒昭、榊原俊郎、東堂 栄

東工大 若林英彦

はじめに 多くのAl-遷移金属系においては類似の化合物が形成され、構造は複雑であるが、20面体構造に近い物もある。一方、U-Pd-Siのアモルファス相と準結晶の構造解析によると数Åまではほぼ同じである¹⁾。本研究においては、Al-Mn、Al-Fe、Al-Co 2元化合物およびAl-Mn準結晶と構造的に類似しているとして注目されている α -AlMnSi、さらには組成の多少異なる β -AlMnSiの磁性を調べて、準結晶、アモルファス相との比較を行う。また、構造と強く関与する密度をAl-Mn合金の結晶相、準結晶およびアモルファス相で測定して比較検討する。最後に電気抵抗は構造敏感な性質であり、上記3相の比較することは有意義な事であるので、この合金の抵抗率を構造および磁性との関連で議論する。

実験方法 上記合金・化合物はアーク溶解を数回繰り返して作製し、約750℃で1週間均一化焼鈍を施したものを測定試料とした。リボン状Al-Mn準結晶は液体急冷法で作製し、Al-Mnアモルファス合金はスパッタ法で合金ターゲットを用いて作製した。室温での密度の値はアルキメデス法で求めた。磁化の磁場および温度依存性は超伝導磁石を用いて誘導法で、交流磁化率は200Hz、100eのもとで、電気抵抗は4端子法でそれぞれ測定した。

結果および考察

(A) 磁気的性質

図-1にAl-Mn準結晶(組成によっては他相を僅かに含む)の磁化率の温度依存性を示す。アモルファス合金の温度依存性もほぼ同じで結晶とは様子が著しく異なる。温度に依存しない項を仮定してフィットさせたCurie定数から有効磁気モーメントを求めると前2者の値はほぼ同じで、結晶の値はその約半分である²⁾。そのほかの磁気的性質についても準結晶とアモルファス合金は同様の傾向を示す。例えば両相において低温でスピングラスの性質が見られ、スピン凍結温度も大体同じ組成依存性を示す(ただし、準結晶の場合は完全な単一相が得られないので、多少組成がずれている可能性がある)。図-2に準結晶の交流磁化率の温度依存性を、図-3には両相のスピン凍結温度の組成依存性を示す。なお、結晶相では上図で述べたように磁気モーメントが小さく、そのような状況ではスピングラスにならない。

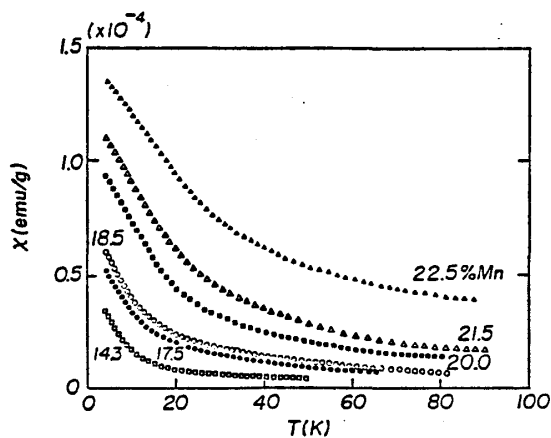


図-1. 準結晶の磁化率の温度依存性

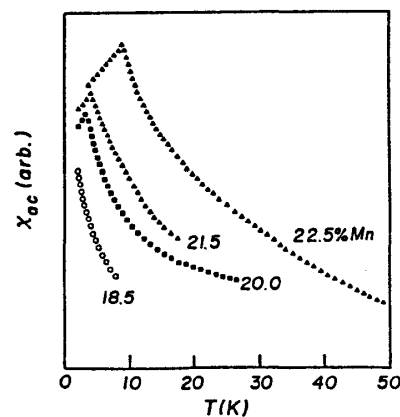


図-2. 準結晶の交流磁化率の温度依存性

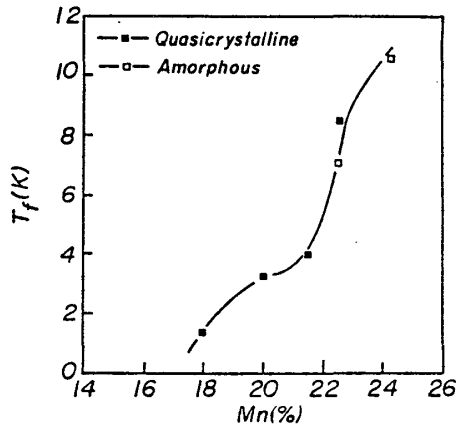


図-3. スピン凍結温度 T_f の組成依存性

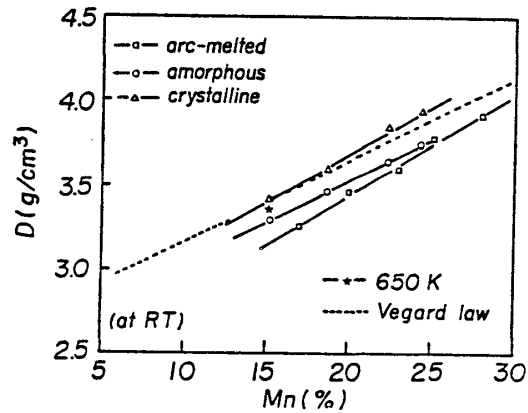


図-4. Al-Mn系3相における密度の組成依存性

よく知られているように、遷移金属を含む合金系においては磁気的性質は原子間距離 (D) や最近接原子数 ($C.N.$) に強く依存する。特に多くのMn系合金の場合は、いわゆる Pauling Valence ($P.V.$) の考えで系統的に説明できる事が知られている³⁾。これまでに述べた3相の密度を調べることで、 D に関する考察と関連付けることができる。図-4にAl-Mn合金の結晶相、アモルファス相および準結晶相の密度を比較した(アモルファス相からの熱処理により準結晶相中には結晶相を含むために準結晶の値は多少ずれることが予想される)。この図よりアモルファス相の方が結晶相よりも約4%値が小さいことが判る。このことは D が大きくなれば $P.V.$ が小さくなり、磁気モーメントが増加したと考えれば、図-1で議論した結果も理解される。このように、Al系合金の磁性を $P.V.$ をもとに眺めてみることは興味を持たれる。そこで、構造が明らかにされているAl-Mn、 α -AlMnSiおよび β -AlMnSiのデータから⁴⁻⁶⁾ $P.V.$ を計算して、実験で得られた有効磁気モーメント (P_{eff}) と共に表-1に示す。一般的にはMn濃度が増加すると単に P_{eff} が増加するように思われるが、 Φ -AlMnと δ -AlMnとの比較が注目される。すなわち、後者においてMn濃度は高いが $P.V.$ は大きく、それに伴って P_{eff} は小さくなる。なお、Al-Mn準結晶と構造が類似する α -AlMnSiの $P.V.$ は β -AlMnSiの値と同等であるが P_{eff} の値は0である(しかし、前者は $P.V.$ を：厳密に議論するには報告されている構造解析ではが不十分である⁶⁾)。

表-1. Al系合金の組成、 $P.V.$ および P_{eff}

	Al ₆ Mn	Φ -Al ₁₀ Mn ₃	δ -Al ₁₁ Mn ₄	α -Al ₃ Mn ₂ Si _{1.8}	β -Al ₉ Mn ₃ Si
Mn(%)	14.3	23.1	26.7	17.4	23.1
P-V	6.1	4.7	5.2	5.6	5.7
C-N	10	8	Mn(1) 12 Mn(2) 12	Mn(1) 10 Mn(2) 9	10
$P_{eff}(\mu_B)$	0.56	1.28	0.63	—	1.09

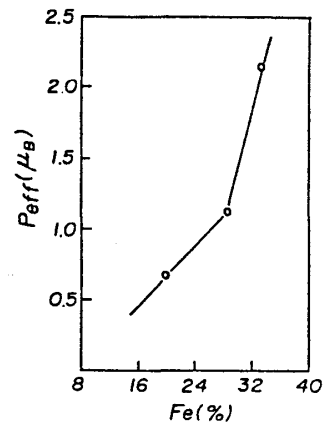


図-5. Al-Feの P_{eff} の組成依存性

最近、Al-Mn-Fe準結晶のMössbauerの実験結果からFeは磁気モーメントを持たないことが指摘された⁹⁾。このような多元合金の研究においても、2元結晶相の磁性を理解しておくことは大切である。そこで、Al-Fe、Al-Co、Al-Cr合金系の磁氣的性質を系統的に調べた。なお、Al-Cr-(Mn)系については別稿で議論されるので、ここでは前2者について簡単にすることにする。前ページの図-5にAl-Fe合金系の P_{eff} の組成依存性を示すが、この結果はAl-Mnの場合と同程度の値であり、Al-Mn-Fe準結晶での結果と対照的である。一方、Al-Co系においてはAl₁₃Co₂以外のCoの低濃度化合物は磁気モーメントを持たない。

(B) 電氣的性質

Al-Mn系において、準結晶の単相が純粹に出来ないために、電氣的性質の厳密な議論は難しいが、アモルファス相および結晶相などのデータとの比較から次のように要約される。

- Mn濃度と共に抵抗率は増大し、その温度依存性は低温で負の温度係数を示し、係数の変化はスピングラス転移温度と良い対応を示す¹⁰⁾。なお、負の温度依存性において、 $1/4$ 則に従わないのでhopping伝導とは関係付けられない¹¹⁾。
- 磁気抵抗のデータを含めて¹⁰⁾、準結晶とアモルファス相には根本的な相違は認められない。一方、結晶相の抵抗率の値は前2者の値より小さく温度依存性も異なる²⁾。
- Al-Mn合金系における $1000\mu\Omega$ に近い大きな値は、準結晶であるために結晶におけるようなBloch条件が成立しないこと、共鳴散乱が生じること、磁気モーメントからの寄与があることを考えると説明出来る。

おわりに 現在までのところ、Al-Fe、Al-Co準結晶の作製はAl-Mn準結晶ほど容易ではないので、当分Al-Mn系の研究が主体となるものと思われる。この合金系の磁氣的・電氣的性質を定性的にまとめると表-2のようになる。

表-2. Al-Mn系3相の磁氣的・電氣的性質

	Amorphous	Quasicrystalline	Crystalline
Effective Magnetic Moment, P_{eff}	Large	$\approx$ Large	Small
Paramagnetic Curie Temp. θ_P	Negative	$>$ Negative	$\approx$ Negative
Spin Glass Behavior	Yes	Yes	No
Electrical Resistivity ρ	High	$\approx$ High	Low

文献

- 1) D.D. Kofalt et al., Phys. Rev. Lett., 57(1986)114
- 2) K.Fukamichi et al., J.Phys., F16 (1986)1059
- 3) N.Môri and T.Mitsui, J.Phys.Soc. Japan, 25(1968)82
- 4) A.D.I.Nicol, Acta Cryst., 6(1953) 285
- 5) J.A.Bland, Acta Cryst., 11(1958)236
- 6) M.Cooper and K.Robinson, Acta Cryst., 20(1966)614
- 7) K.Robinson, Acta Cryst., 5(1952)397
- 8) M.A.Taylor, Acta Cryst., 12(1959)393
- 9) 枝川圭一 他、日本金属学会概要(1986 秋)p.322
- 10) 豊田直樹 他、日本物理学会講演予稿集(1986 秋)p.91
- 11) K.Fukamichi et al., Sci.Rep.RITU, A33(1986)211