

 MLF Experimental Report	提出日(Date of Report) 2017/09
課題番号(Project No.) 2017AM0011 実験課題名(Title of experiment) Sm 含有磁性体の中性子回折 実験責任者名(Name of principal investigator) 鈴木 啓幸 所属(Affiliation) 日立金属株式会社	装置責任者(Name of responsible person) 石垣 徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) iMATERIA: BL20 実施日(Date of Experiment) 2017/6/19 – 2017/6/20

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 実験目的(Objectives of experiment)

サマリウム(Sm)-鉄-窒素($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$)を筆頭に Sm を含む磁性体は永久磁石材料として産業上重要である。しかし、Sm は熱中中性子の吸収断面積が 5900barns と非常に大きいため、十分な SN 比のデータを得るのに時間を要し、また吸収補正の問題もある。そのため、Sm を含む磁性体の中性子実験の報告例は極めて少ない。我々は MLF の大強度中性子源としての特徴を活かし、Sm を含む磁性体のリートベルト解析を行った。結晶構造が単純で構造解析が容易な永久磁石材料として $\text{Sm}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11}\text{Ti}$ を設定し、解析に十分な統計を得るのに必要な積算時間を見積もる実験を行った。

2. 試料及び実験方法

Sample, chemical compositions and experimental procedure

2.1 試料 (sample)

・ $\text{Sm}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11}\text{Ti}$ の粉末試料

2.2 実験方法(Experimental procedure)

・中性子源: 出力 150kW, シングルフレームモード

・測定温度: 室温

・試料配置: Sm の吸収補正を行えるようにするため、バナジウム容器内($\phi 6$)に中空のバナジウム円筒($\phi 5.8$)を配置してそれらの隙間に粉末試料を充填(円筒対称を有する試料形状)。

2.3 解析方法(Analytical procedure)

・解析コード: Z-Rietveld 1.0.2, 解析データ: 背面バンク, 解析範囲: $0.49 \text{ \AA} < d < 2.57 \text{ \AA}$

・吸収補正: 円筒対称

3. 実験結果及び考察（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

図 1 には、背面バンクで測定した $\text{Sm}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11}\text{Ti}$ の積算カウントごとの回折プロファイルを示している。ただし、積算カウント数とは回折中性子の総数を指す。10M カウント程度でも $d > 0.7 \text{ \AA}$ の範囲では各回折ピークの相対強度が前後することは概ねないことがわかる。各プロファイルの統計誤差は、 $d < 0.5 \text{ \AA}$ のプロファイルの線幅を見れば明瞭に視認することができ、積算カウント数が大きいほど低い。具体的に明示するため、図 2 には、最大回折強度の(222)を 1 に規格化した際の平均統計誤差を積算カウント数でプロットしたものを示す。十分大きなカウント数の場合には、統計誤差は正規分布になるために積算カウント数の平方根に比例し、規格化強度に対する統計誤差はカウント数の平方根に反比例する。平均統計誤差も近似的にはカウント数の平方根に反比例するとしてよく、図中にはフィッティング曲線も併せて示している。ちなみに統計誤差が 0.5×10^{-2} とは、最大回折強度に対して 0.5% の強度誤差があることに対応する。図から明らかなように、統計誤差は積算カウント数が増加すると急激に低下するが 50M カウント以上では緩慢となる。つまり、積算時間の割にはデータの質が向上しないことを意味する。

図 2 には、平均統計誤差が 0.3% のデータを使用したリートベルト解析結果を示す。ただし、誤差は標準偏差の 3 倍の値で表示している。解析に際し以下の 2 点に注意した。① 磁気構造は強磁性結合のコリニアであるため、核散乱と磁気散乱の回折パターンは一致する。そこで、核散乱強度はデバイ・ワラー因子以外は d に依存せず、磁気散乱強度は d^2 に比例することを利用し、 d の小さな範囲にある回折ピークを使用して構造パラメータを概ねフィッティングしたあと、 d の大きな範囲にある回折パターンを取り込み磁気モーメントも変数としたフィッティングを行った。その際に、Ti の磁気モーメントはゼロ、Fe と Co は同サイトで同じ磁気モーメントを仮定した。② Sm からの情報はほぼ含まれていないため、 $3d$ 遷移金属格子からの回折パターンと見て構わない。そのため、Sm の温度因子はゼロとし磁気モーメントは文献値に設定し精密化を実施しなかった。以上のことに注意して解析を行った結果、Sm を含む強磁性体においても本データの質を得ることができれば、X 線源では困難な $3d$ 遷移金属間のサイト占有率を高い精度で同定できることが分かった。各元素間での中性子干渉性散乱長の違いを反映し(表 1 参照)、 $8f$, $8j$ サイトへの Co のサイト占有率の差が 4% 程度しかないことや、Ti が $8i$ サイトのみ選択配位することなどが明瞭に示された。また、磁気モーメントに関しては、各サイトの大小関係は定性的には過去の $\text{Y}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11}\text{Ti}$ での中性子実験^{1,2)}と一致するが、定量精度が劣る。理由として、 $d > 2.5 \text{ \AA}$ の範囲に回折される磁気散乱強度の大きな 5 本の回折ピークを含めていないことが考えられる。回折強度を稼げるようシングルフレームモードで測定したために遅い中性子がカットされ背面バンクでは検出することが出来なかった。低角バンクでは 5 本全て検出することができているが、解析コード Z-Rietveld の動作が不安定であるためマルチデータ解析を実施しなかった。磁気構造解析など変数や拘束条件が増えた際の Z-Rietveld の安定した速い動作が望まれる。

参考文献

- 1) J. K. Liang *et al.*, J Appl. Phys. **86** 2155 (1999).
- 2) Y. C. Yang *et al.*, J Appl. Phys. **67** 4632 (1990).

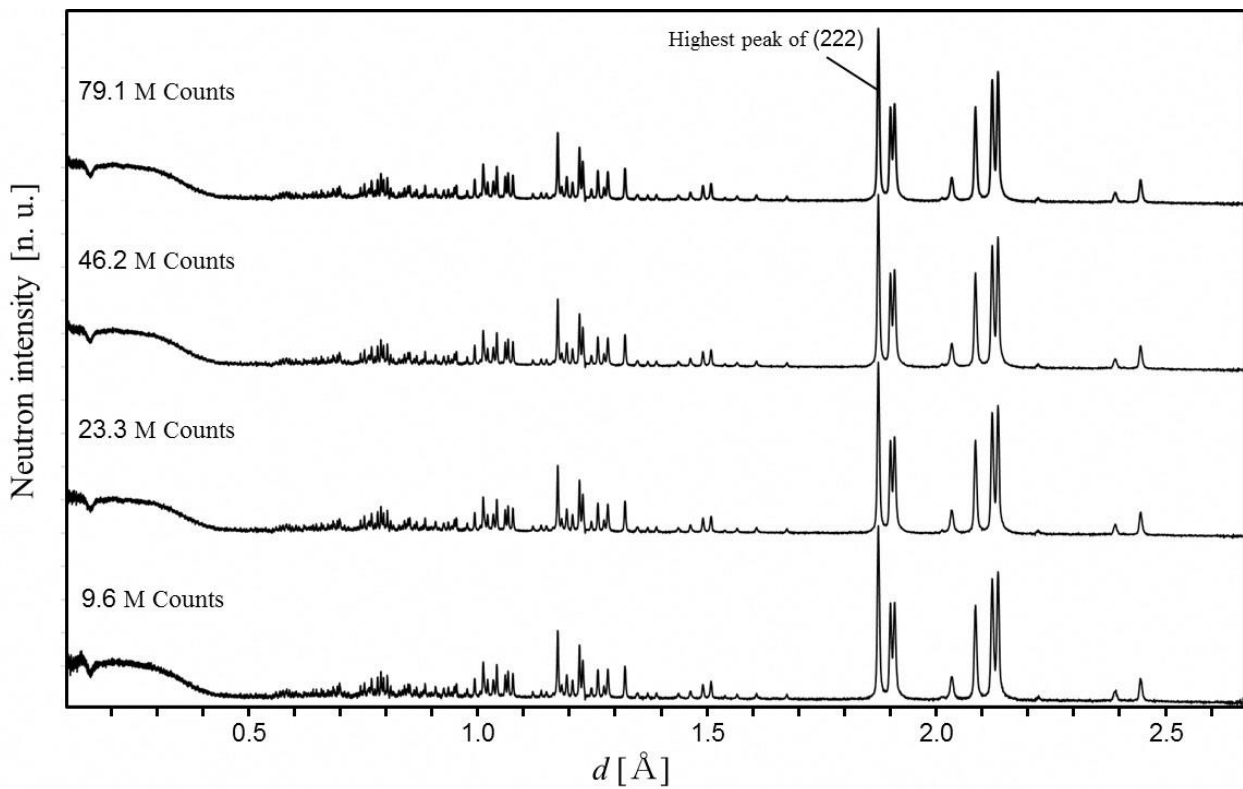


Fig. 1 Neutron diffraction patterns of $\text{Sm}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11}\text{Ti}$ measured in various count times.

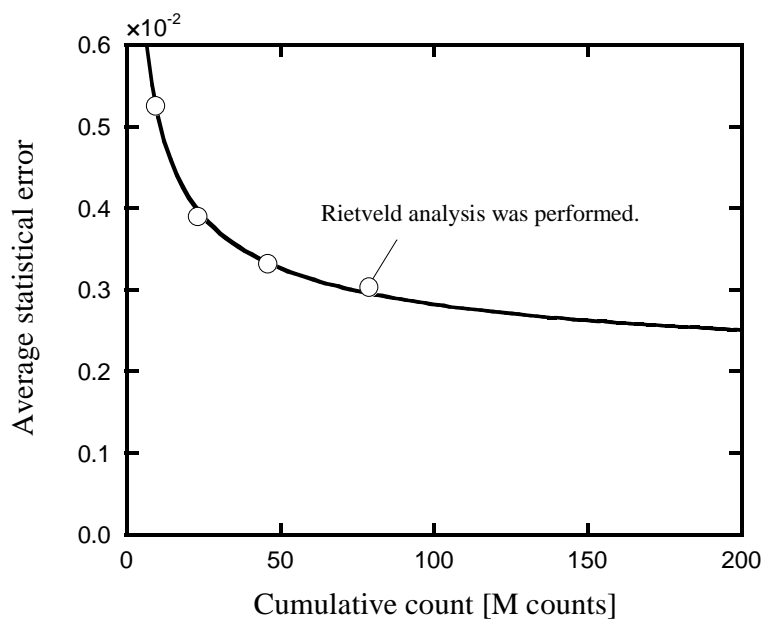


Fig. 2 Cumulative count dependence of average statistical error.

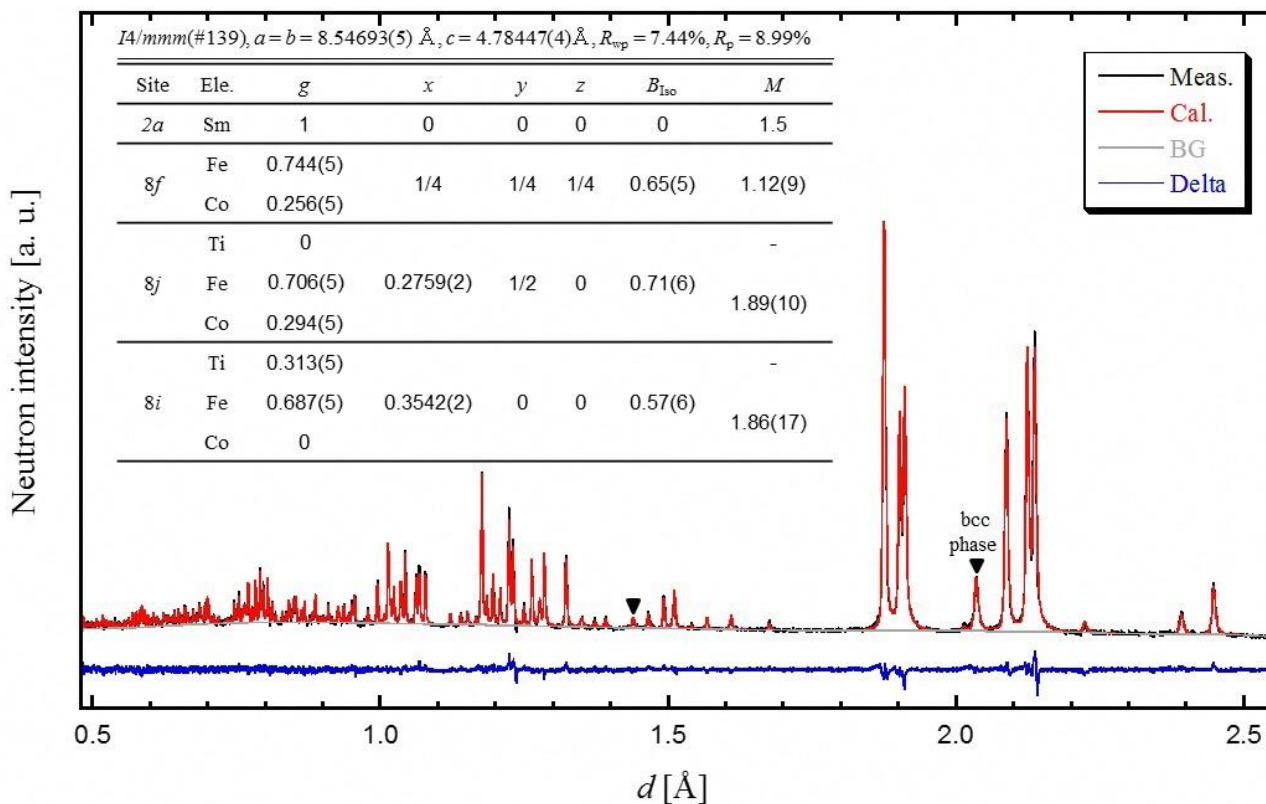


Fig. 3 Rietveld analysis result of $\text{Sm}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11}\text{Ti}$ measured at R. T..

Tab. 1 Neutron coherent scattering lengths (fm units) and absorption cross sections (barn units) at $\lambda = 1.80 \text{ \AA}$.

	Sm	Ti	Fe	Co
b_c	$0.80(2) - 1.65(2)i$	$-3.370(13)$	$9.45(2)$	$2.49(2)$
σ_a	$5922.(56.)$	$6.43(6)$	$2.56(3)$	$37.18(6)$

4. 結論(Conclusions)

Sm 含有強磁性体(7.7at%)においても試料充填方法を工夫して吸収補正を行えるようにし、80M カウント程度のデータを取得することで、3d 遷移金属元素のサイト占有率を高い精度で同定できることが分かった。磁気モーメントについても定性的に矛盾のない結果を得ることができた。