Fe-Rh 合金の磁気抵抗

Magnetoresistance of Fe-Rh Alloys

小池邦博・森田博昭・金子武次郎*

山形大学工学部, 山形県米沢市城南 4-3-16 (〒992)

*東北大学金属材料研究所, 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1 (〒980-77)

K. Koike, H. Morita, and T. Kaneko*

Faculty of Engineering, Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa 992

*Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-77

The magnetoresistance and heat treatment dependence of the magnetic phase transition of $\text{Fe}_{47}\text{Rh}_{53}$ alloys were studied. A CsCl-type α' phase was obtained by a slow cooling from 900°C to room temperature. During the transition from the ferromagnetic phase (F) to the anti-ferromagnetic phase (AF), a reversible and negative magnetic field dependence of the resistivity was observed. The granular magnetic structure of F+AF is suggested as one cause of this magnetoresistance, which is similar to the GMR of granular alloys.

Key words: Fe-Rh, magnetoresistance, magnetic granular structure, magnetic phase transition, phase diagram

1. はじめに

Fe/Cr 人工格子膜の巨大磁気抵抗効果が発見されてから¹⁾, 強磁性金属-常磁性金属^{2), 3)}, あるいは強磁性金属-絶縁体⁴⁾などの組み合わせからなるグラニュー合金や, 磁界誘起の金属-絶縁体転移を示す酸化物⁵⁾においても人工格子膜と同様な巨大磁気抵抗効果が発見され, 磁気記録に関する応用につながることから, さらに新物質の探索も続けられている. 我々はこれまでに一次磁気相転移に伴って電気抵抗や磁化の大きな変化を示す Fe-Rh 合金について研究してきた. そして冷間圧延によって常磁性 $\gamma(\text{fcc})$ 相となった $\text{Fe}_{47}\text{Rh}_{53}$ 合金が, 熱処理によって γ 相と強磁性および反強磁性の CsCl 型 $\alpha'(\text{bcc})$ 相の 2 相共存状態へ回復する過程において, 比抵抗が特異な変化を示すことを見だし, 結晶構造や磁気相の不均一状態との関連を調べてきた⁶⁾. また, $\text{Fe}_{47}\text{Rh}_{53}$ 合金の反強磁性 (AF) 相-強磁性 (F) 相の磁気相転移の途中の状態は, F 相と AF 相の共存状態になっており, 現在巨大磁気抵抗に関連して注目されている磁気的グラニュー状態になっている可能性があると考えられる. そこで, 本稿では $\text{Fe}_{47}\text{Rh}_{53}$ 合金の磁気相転移の途中の状態における磁気抵抗効果を測定し, それに対する熱処理の効果や測定温度の依存性を調べた. 得られた結果とグラニュー合金の磁気抵抗効果との比較検討を行うことによって, $\text{Fe}_{47}\text{Rh}_{53}$ 合金の磁気状態について考察した.

2. 実験方法

$\text{Fe}_{47}\text{Rh}_{53}$ 組成の合金を Ar 雰囲気中で高周波誘導炉によって日本応用磁気学会誌 Vol. 20, No. 2, 1996

溶融し, $\phi 5 \text{ mm}$ の石英管に吸い上げた. 次に, 0.28 mm 厚に冷間圧延した後, $0.95 \times 26.0 \times 0.28 \text{ mm}^3$ の角棒に切り出して電気抵抗および磁化測定用試料とした. 高温での熱処理は試料を石英管に真空封入して行った. 比抵抗の温度依存性および磁界依存性は室温から 900°C の範囲で, 最大印加磁界を 7.8 kOe として直流 4 端子法で測定した. 熱磁気特性は室温から 800°C の範囲で, 印加磁界を 6.5 kOe として振動試料型磁力計 (VSM) で測定した. 200°C 以下の測定は大気中で, それ以上の温度での測定は 3×10^{-6} Torr の真空中で行った. 結晶構造の決定は Cu-K α 線による X 線ディフラクトメーター (XRD) で行った. 組成は誘導結合プラズマ発光分析 (ICP) によって求めた.

3. 実験結果および考察

3.1 熱磁気特性

磁気相転移の温度幅 ΔT が小さい場合は, 転移の途中の磁気状態がわずかな温度変化によって大きく変わり, 安定した磁気抵抗特性を測定することが困難である. そこでまず ΔT を大きくする熱処理について検討した. 従来の Shirane ら⁷⁾による状態図によれば, 52 at% Rh-Fe は 100°C 以下で反強磁性 (AF) 相であり, 100°C から 400°C までは強磁性 (F) 相である. それ以上の温度は常磁性 (P) 相であるが, 磁気状態にかかわらず結晶構造は同じである. しかし Ohshima らによる最近の研究⁸⁾は, 約 700~900°C 付近に板状の析出物の存在を示しており, Ohtani らも thin plate マルテンサイトの存在を示している. 理由は今のところ明らかでないが, この温度付近で焼鈍することによって, ΔT が大きくなることが示されている. このような状態図的考察から, 以下の実験に用いられた試料は, 800°C, 900°C, 1000°C で 48 時間焼鈍した後に, 4.7°C/min の速度で炉冷 (F.C.) したものの (sample I, II, III), または 1000°C で 48 時間焼鈍した後に水焼入れ (W.Q.) したものの (sample IV), および 900°C で 1 時間の焼鈍をした後に 0.8°C/min の速度で炉冷する熱処理を 3 回繰り返したものの (sample V) である.

これらの試料の 6.5 kOe の磁界中で測定した熱磁気曲線を Fig. 1 に示す. どの熱処理を施した試料も室温では AF に近い状態であるが, Fig. 1(a) および (e) に見られるように, 熱処理温度が低い場合や焼鈍時間が不十分な場合には, F 相が完全に AF 相に転移せず室温でも残留していることが分かる. 特に

Fig. 1 Thermomagnetic hysteresis curves for Fe₄₇Rh₅₃ alloys furnace-cooled after annealing for 48 h at (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C, (d) water-quenched from 1000°C after the annealing for 48 h, and (e) furnace-cooled three times after annealing for 1 h at 900°C.

Fig. 1(a) の冷却曲線に見られる F から AF への転移過程 (F-AF 転移) は、初期の急激な磁化の減少とその後の低温における緩慢な磁化の減少が示すように、二つの過程が混ざったものとなっている。しかし、焼鈍温度が 1000°C の場合は、炉冷した試料も水焼入れした試料も室温では完全な AF である。

磁気相転移の様子は熱処理に依存して大きく異なる。例えば焼鈍後に 4.7°C/min の速度で炉冷した場合は、焼鈍温度の上昇とともに履歴曲線の幅は狭くなり、転移温度は低温側にシフトする。これは圧延によって蓄えられた内部応力の緩和が進むことに起因すると考えられる。また、加熱曲線に見られる AF-F 相転移の開始から終了までの ΔT は、焼鈍温度が高くなるに従って大きくなっている。すなわち、焼鈍温度が 800°C の場合の ΔT は約 23°C (Fig. 1(a)) である。一方、1000°C の場合は約 50°C である (Fig. 1(c))。これは、高温の焼鈍によって十分に再結晶の進んだ試料では、炉冷の過程において新たな析出物が出現し、より不均一な状態になっているものと考えられる。この考えを裏付ける結果として、Fig. 1(d) の 1000°C から水焼入れした試料では、高い歪みエネルギーを有するために緩慢な相転移をするものと予想されたが、実際には ΔT がわずか 3°C の小さな値を示している。この結果は、水焼入れした試料に歪みがあったとしても、磁気的には炉冷した試料よりも均一な状態になっていることを示しているものと考えられる。このような結果に基づいて、磁気相転移の途中の温度にある Fe₄₇Rh₅₃ 合金は、熱処理過程に依存して F 相や AF 相、および P 相などの混ざり合った不均一状態になっているものと推察される。このような状態は、巨大磁気抵抗に関連して注目されているグラニュー合金の磁気構造に類似していることから、種々の転移温度において磁気抵抗を測定し、磁気構造に関する考察を試みた。

Fig. 2 Temperature dependence of the resistivity for sample V.

3.2 比抵抗特性

すでに述べたように磁気相転移温度幅 ΔT が余りにも小さい試料では、測定温度のゆらぎによる電気抵抗のゆらぎが大きく、磁気抵抗の測定が困難である。このような理由から、Fig. 1(e) に示した磁気特性をもつ試料について磁気抵抗を測定することにした。Fig. 2 に比抵抗の温度変化を示した。図より、加熱過程では約 50~110°C において AF-F 転移が、冷却過程では約 80~20°C で F-AF 転移が起きることが分かる。磁気抵抗は、この転移温度範囲内の各測定点において温度を止め、最大 7.8 kOe の磁界を印加して測定したものである。

加熱過程での磁気抵抗と磁化の測定例として、室温から 70°C まで加熱した後に温度を固定して測定した比抵抗と磁化の磁界依存性をそれぞれ Fig. 3(a) と (b) に示した。最初に測定される磁化曲線 A は、7 kOe 以上の磁界で明らかな AF-F 転移が誘起され、磁化が増加することを示している。

7 kOe より磁界を下げる場合に、磁化は曲線 B にそって減少し、-7 kOe より再び磁界を +7 kOe まで上げる場合は曲線 C に沿って変化する。その後の磁化は B-C 曲線に沿って可逆的となっている。

この磁化過程に対応する比抵抗も、最初の磁界の増加過程では非可逆的である。しかし、7.8 kOe を印加した後のさらに弱い磁界での磁界変化に対しては、小さな履歴曲線を示すものの可逆的に変化する。

これに対して 150°C から冷却し、F-AF 転移の途中の温度 61.5°C で測定した比抵抗と磁化の磁界依存性は、Fig. 4(a) と (b) に示したように可逆的である。すなわち、最初に磁界を上げる場合の磁化は曲線 A に沿って増加し、磁界を下げる場合は曲線 B に沿って減少する。再び磁界を上げる場合は曲線 A に沿って増加し、Fig. 3 の場合と異なって可逆的である。磁化履歴曲線は高磁界領域において小さなループを示しているが、保磁力は約 50 Oe と小さい。対応する比抵抗-磁界曲線は大きな履歴を示すが、磁界がゼロに戻ったときは、比抵抗は完全に初めの値に戻る。

F-AF 転移の途中における可逆的な磁気抵抗の印加磁界方向依存性を調べた (Fig. 5)。比抵抗の値は印加磁界が測定電流方向に垂直な場合も平行な場合も共に減少する、いわゆる負の磁

Fig. 3 Magnetic field strength dependence of (a) the resistivity and (b) the magnetization of sample V measured at 70°C after heating from R.T.

Fig. 4 Magnetic field strength dependence of (a) the resistivity and (b) the magnetization of sample V measured at 61.5°C after cooling from 150°C.

Fig. 5 Magnetic field strength dependence of the resistivity of sample V measured at 65°C after cooling from 150°C.

界依存性を示しているが、平行方向のときの方が垂直方向のときに比べて大きく変化しており、人工格子膜やグラニュー合金で見られる異方性磁気抵抗効果 (AMR) に起因する比抵抗変化の場合⁹⁾とは異なっている。この原因は明らかでないが、本研究で用いられた試料は多結晶であり、磁界誘起相転移に異方性はないと考えられることから、この結果も磁区の配向変化やスピン依存散乱などの効果が強いことを示しているものと推察される。

Fig. 4 に述べた可逆的な磁気抵抗変化量は、7.8 kOe の磁界を印加した場合は $8 \mu\Omega\text{-cm}$ であり、この量は試料全体が AF 相から F 相に変わった場合の比抵抗の変化量の 10% に相当す

る。この磁気抵抗の原因として、AF-F 転移による F 相と AF 相の体積比の変化や AF 相と F 相の界面でのスピン依存散乱、および F 相内の磁化の回転による AMR などが考えられる。しかし 7.8 kOe の磁界を印加することによる磁化の増加量から計算した F 相の増加量は多くとも 4% ほどであることから、F 相の AF 相に対する体積比の変化による抵抗変化、すなわち相転移による抵抗変化も約 $3 \mu\Omega\text{-cm}$ 程度である。また、この試料の AMR 効果は、7.8 kOe の磁界において $1 \mu\Omega\text{-cm}$ 程度であることから、Fig. 4 の 7.8 kOe の磁界印加による抵抗変化の残りの部分の約 $3.5 \mu\Omega\text{-cm}$ (約 40%) は界面でのスピン依存散乱によるものであろうと考えられる。

冷却過程での F-AF 転移の途中における磁界印加による AF-F 転移による F 相の変化量、および F 相と AF 相の界面の面積は、共に F 相の量が約 50% 付近で最大になっていると考えられる。Fig. 6 は冷却過程での F-AF 転移による磁化の減少の様子と、磁化の値から求めた F 相の体積比と 7.8 kOe の磁界を印加したことによる比抵抗の変化率を対比して示したものである。ここで比抵抗変化率は $[\rho(0) - \rho(7.8 \text{ kOe})] / \rho(7.8 \text{ kOe})$ として求めた。予想されたように転移の開始と終了温度付近では小さく、転移が約 50% 程進んだ 63°C 付近で最大の値 4.4% を示している。

加熱過程の AF-F 転移の途中で磁界を印加することは、試料をわずかに加熱することと等価であるから、磁界誘起の一次相転移が起こり、その後磁界をゼロにしても元の状態に戻らない。Fig. 3 の非可逆抵抗変化は、このような磁界誘起の AF-F 転移として理解できる。逆に、冷却過程の F-AF 転移の途中で磁界を印加することは、F 相を安定させることであるから、F-AF 転移を妨げることになる。ただし、弱い磁界を印加した場合は AF-F 転移が誘起されるが可逆的であり、磁界を取り除いた場合は元に戻るの、これによって変化する比抵抗の磁界依存性も可逆的な変化となる。しかし、Fig. 4 の場合は、非常に弱い磁界から連続的に比抵抗が減少していることから、磁気相転移のみで説明することは困難であると思われる。

3.3 結晶組織

熱処理によって異なる転移温度幅 ΔT を持つ代表的な試料の X 線回折プロファイルを Fig. 7 に示す。Fe₅₀Rh₅₀ 合金において Miyajima ら¹⁰⁾が指摘したのと同様に、冷間圧延した Fe₄₇Rh₅₃ 合金は常磁性の $\gamma(\text{fcc})$ 単相である (a)。これに対して、冷間圧延した試料を 800°C から 1000°C で 48 時間熱した後、47°C/min の速さで室温まで冷却した場合は、どの温度から冷却した場合も $\alpha' + \gamma$ の 2 相共存状態となり、従来の状態図⁷⁾を支持する結果が得られた (b)。しかし、900°C から 0.79°C/min でゆっくりと冷却した場合は、ほぼ CsCl 型の α' (bcc) 単相となった (c)。この結果は従来の状態図と異なるもので、 α' 相の存在域が 53 at% Rh まで広がっていることを示すものである。

Ohshima ら⁸⁾は ΔT が熱処理に依存する原因を調べるために、Fe_{49.5}Rh_{50.5} バルク試料の相転移の *in-situ* TEM 観察を行い、これまでの状態図にはなかった板状の析出物が約 700~

Fig. 6 Dependence of the MR ratio and magnetization on the temperature of sample V measured after cooling from 150°C.

Fig. 7 XRD diffraction profiles for (a) the $\text{Fe}_{47}\text{Rh}_{53}$ alloys as rolled, (b) sample IV, and (c) sample V.

900°C で形成されることを見いだした。そしてこの析出物が相境界をピン止めし、相転移を抑えることによって、 ΔT が増加するものと説明している。また、Ohtani らの薄膜 $\text{Fe}_{47.8}\text{Rh}_{52.2}$ での研究¹¹⁾でも相転移での界面の移動と thin plate マルテンサイトの関係が考察されている。このように thin plate マルテンサイトは転移プロセスに大きな影響を与えているものと考えられ、本研究で用いた試料の場合も 900°C から 0.8°C/min で冷却することによって ΔT が増加した結果は、同様な原因によると思われる。

以上の結果などから試料の磁気状態を考えるとすれば、比抵抗の磁界依存性がグラニューラー磁性体のものと類似していること、および磁界誘起の AF-F 転移が原因あるとしても、F 相の体積増加の効果のみでは全抵抗変化を説明できず、また F 相は AF 相中に分散した状態となっている可能性が大きいことなどから、磁気相転移過程では磁気的なグラニューラー状態が現

れ、界面でのスピン依存散乱も比抵抗の重要な原因となっているものと考えられる。

4. まとめ

$\text{Fe}_{47}\text{Rh}_{53}$ 合金の磁気相転移の途中の状態における磁気抵抗効果や相転移および結晶組織に及ぼす熱処理効果などを検討し、以下のことが分かった。

1. F 相と AF 相の 2 相が共存する磁気相転移の途中の状態において可逆的な比抵抗の磁界依存性が見いだされた。この磁気抵抗効果は 150°C の F 単相から冷却によって F-AF 相転移が約 50% ほど進んだ 63°C において最大となり、7.8 kOe の磁界による比抵抗変化率は 4.4% の値を示した。

2. 磁気相転移の途中の磁化状態は AF 相と F 相が磁気的グラニューラー状態に混合していると考えられ、磁気抵抗効果は界面でのスピン依存散乱が重要な要因になっていると考えられる。

3. 900°C から室温まで徐冷した $\text{Fe}_{47}\text{Rh}_{53}$ 合金は、 α' 単相であり、この相の存在域は 53 at% まで広がっていることが分かった。

謝 辞 本研究の遂行に当たり、X 線回折に御協力頂きました東北大学金属材料研究所、新素材開発施設の村上義弘氏および ICP による組成分析に御協力頂きました分析班の高田九二雄博士に深く感謝致します。また、本研究の一部は平成 7 年度文部省科学研究費補助金（一般研究 (C)）の助成によって行われた。

文 献

- 1) M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dan, and F. Petroff: *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2472 (1988).
- 2) A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, and G. Thomas: *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3745 (1992).
- 3) J. Q. Xiao, J. S. Jiang, and C. L. Chien: *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3749 (1992).
- 4) H. Fujimori, S. Mitani, and S. Ohnuma: *Materials Science and Engineering*, **B31**, 219 (1995).
- 5) K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, and Y. Kozono: *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1990 (1993).
- 6) H. Morita, K. Koike, T. Kaneko, K. Watanabe, and H. Fujimori: *J. Magn. Magn. Mat.*, **140**, 77 (1995).
- 7) G. Shirane, C. W. Chen, P. A. Flinn, and R. Nathans: *J. Appl. Phys.*, **34**, 1044 (1963).
- 8) R. Ohshima, M. Takahashi, A. Tsniyama, and Y. Tsunoda: *Proc. Int. Conf. on Martensitic Transf.*, p. 1211, Monterey, CA (1992) (Monterey Institute for Advanced Studies 1993).
- 9) J. S. Jiang, J. Q. Xiao, and C. L. Chien: *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2362 (1992).
- 10) H. Miyajima and S. Yuasa: *J. Magn. Magn. Mat.*, **104**, 2025 (1992).
- 11) 大谷佳光, 吉村文一: 日本応用磁気学会誌, **19**, 237 (1995).

1995 年 10 月 16 日受理, 1996 年 1 月 12 日採録