トピックス

# FeRh 系合金の一次磁気相転移

# First-Order Magnetic Phase Transitions in FeRh Alloys

## 湯浅新治\*•宮島英紀 慶應義塾大学理工学部•\*現:電子技術総合研究所

S. Yuasa\* and H. Miyajima, Faculty of Science and Technology, Keio University and \*Present address: Electrotechnical Laboratory

The magnetic properties of FeRh<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub> (M=Pt, Ir, Pd) alloys with L1<sub>0</sub>-type and B2-type structures were studied experimentally, and the phase diagrams in a temperature-composition plane were determined. With increasing temperature, L1<sub>0</sub>-type FeRh<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub> and B2-type FeRh<sub>1-x</sub>Ir<sub>x</sub> undergo first-order magnetic phase transitions from antiferromagnetic to ferromagnetic state and from antiferromagnetic to Curie paramagnetic state, accompanied by small changes in the lattice parameters. The same types of transition are also observed in B2-type FeRh<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub> alloys. The mechanism of those magnetic transitions is explained qualitatively in terms of the spin fluctuation and the magneto-volume coupling.

**Key words**: FeRh, FeRh<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub> ( $x=0\sim1$ ), FeRh<sub>1-x</sub>Ir<sub>x</sub> ( $x=0\sim0.15$ ), magnetic phase transition, first-order phase transition, second-order phase transition, magnetization, electrical resistivity, hyperfine field, SCR theory

# 1. はじめに

遷移金属合金の磁性を主に担うd電子は結晶内を遍歴 し、ある程度の幅を持ったdバンドを形成する.このよう な遍歴電子系では、d電子間に交換相互作用が働きdバン ドが分極する結果、強磁性や反強磁性など多様な磁性が出 現する.絶対零度(基底状態)におけるd電子系の磁性は、 局所密度汎関数近似を用いたバンド計算によって良く記述 される<sup>1)</sup>.さらに有限温度では、熱励起によって時空間で変 動するスピンの熱揺らぎが誘起される結果、キュリー点に おける強磁性から常磁性への二次相転移や磁化率のキュ リーワイス則などが引き起こされる.このような遷移金属 合金の有限温度の磁性は、バンド磁性にスピン揺らぎの効 果を取り入れた理論によって記述されるが<sup>2).3)</sup>、有限温度 の磁性を厳密に記述することはFe や Co などの単純な強 磁性体についてでさえ困難な問題である.

遍歴電子系のスピン揺らぎの効果によって,さらに複雑 な磁気相転移が引き起こされることが知られている.その 代表的な物質が FeRh 合金<sup>4),5)</sup>である.FeRh 合金は等原子 組成付近で体心立方晶 (bcc) の B2(CsCl) 型規則構造 (Fig. 1(a))をとり、低温では反強磁性(以下,AFと記す)を示 すが、温度の上昇に伴って強磁性(以下,FMと記す)に一 次相転移する.このAF-FM一次相転移に伴って格子定数 が等方的に0.3%増大する.この特異な磁気相転移に関し て実験と理論の両側面から多くの研究が成されており、そ の機構に関してはスピン揺らぎ理論に立脚したモデルに よって定性的に説明されている<sup>20.6</sup>.

最近, 我々は, FeRh 合金の Rh を他の遷移金属元素で 置換すると AF-FM 一次相転移の他に反強磁性からキュ リー常磁性への一次相転移が起こることを明らかにし た<sup>7)~14)</sup>. この特異な磁気相転移は上記のモデルでは記述で きないものである.本稿では,このような特異な磁気機能 を持つ FeRh<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub> 合金 (M=Pt, Ir) の磁性を実験により系 統的に調べ,その機構をスピン揺らぎ理論の枠内で解析し た結果を述べる.

# 2. FeRh<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub> 合金系

等原子組成 B2 型 FeRh 規則合金を冷間圧延することに よって、その一部が体心正方晶 (bct) 構造に変態すること が明らかになった<sup>7)~9)</sup>. この bct FeRh 合金は、Fig. 1(b) の ような L1<sub>0</sub>(CuAu) 型規則構造を持つ準安定構造である. Fig. 1 を見て分かるように、bct L1<sub>0</sub> 型構造は bcc B2 型構 造を c 軸方向に引き延ばした構造である. bct FeRh 合金 の場合、軸比 c/a (格子定数  $a \ge c$  の比; bcc では c/a=1) は 1.18 である. 一方、FePt 合金では L1<sub>0</sub> 構造 (c/a=1.36) が安定構造であるため、FeRh の Rh を Pt で置換すれば



**Fig. 1** (a) B2 (CsCl)-type bcc structure and (b)  $L1_0$  (CuAu)-type bct structure. Open and solid circles indicate Fe and Rh atoms, respectively.



**Fig. 2** Phase diagram of  $\operatorname{FeRh}_{1-x}\operatorname{Pt}_x$ . Here, FM, AF, and PM represent ferromagnetic, antiferromagnetic, and paramagnetic phases, respectively. The broken and solid lines indicate first-order and second-order phase transitions, respectively. The solid and open circles represent the ferromagnetic Curie temperature  $\Theta_f$  and the asymptotic (paramagnetic) Curie temperature  $\Theta_a$ , respectively. The open triangles represent the first-order transition temperature  $T_0$  between AF and FM states, while the solid triangles represent the first-order transition temperature  $T_1$  between AF and PM states.



Fig. 3 Temperature dependence of (a) the magnetization at 6 kOe and (b) the electrical resistivity for  $L1_0$ -type FeRh\_{0.22}P\_{0.78}.



Fig. 4 Temperature dependence of (a) the magnetization at 6 kOe and (b) the electrical resistivity for L1<sub>0</sub>-type FeRh<sub>0.3</sub>P<sub>0.7</sub>.

 $L1_0$ 構造が安定化されると考え、 $FeRh_{1-x}Pt_x$ 合金 ( $0 \le x \le 1$ )を作製して構造と磁性を調べた<sup>7)~9)</sup>.

FeRh<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub> 合金系の相図を Fig. 2 に示す.  $0 \le x \le 0.1$  の 組成域では bcc B2 型規則構造が安定相であり, AF-FM 一次相転移点  $T_0$  は Pt 濃度とともに上昇する. 一方,  $0.2 \le x \le 1$  の組成域では bct L1<sub>0</sub> 型規則構造が安定構造となる. L1<sub>0</sub> 相においても, 0.72 < x < 0.81 の組成域では温度の上 昇に伴う AF-FM 一次相転移が起こる. この例として, FeRh<sub>0.22</sub>Pt<sub>0.78</sub> の磁化と電気抵抗率の温度変化を Fig. 3 に 示す. 相転移点  $T_0$  における AF-FM 一次相転移に伴って 電気抵抗率が 32% 減少する<sup>10</sup>. この一次磁気相転移は B2 型 FeRh のものと類似しているが, L1<sub>0</sub> 型 FeRh<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub> 系 では相転移に伴って格子定数が異方的に変化する. すなわ ち, 正方晶の異方性を反映して,格子定数 a が 0.09% 減少 し,格子定数 c が 0.31% 増大する  $(x = 0.75)^9$ . この結果, 単位胞体積 v と軸比 c/a はそれぞれ 0.13%, 0.40% 増加す る.

さらに特異な磁気相転移として、 $0.3 \le x < 0.72$ の組成の L1<sub>0</sub>相では温度の上昇に伴って反強磁性から常磁性(以 下,PMと記す)への一次相転移が起こる.通常の反強磁 性体はネール点  $T_N$ において常磁性に二次相転移するが、 この合金系のAF-PM 相転移は一次相転移である.この例 として、FeRh<sub>0.3</sub>Pt<sub>0.7</sub>の磁化(H=6 kOe)と電気抵抗率の温 度変化を Fig.4 に示す.AF-PM 一次相転移点  $T_1$ におい て磁化率は増大し、電気抵抗率は不連続に 7% 減少す



**Fig. 5** Temperature variation of the uniform magnetization  $M_0$  and the staggered magnetization  $M_Q$  for (a) the first-order AF-FM transition and (b) the first-order AF-PM transition.

る<sup>10)</sup>. また, この相転移に伴って格子定数 a が 0.07% 減少 し格子定数 c が 0.29% 増大する (x=0.7)<sup>9)</sup>. この結果, 単 位胞体積 v と軸比 c/a はそれぞれ 0.15%, 0.36% 増加す る. ちなみに, すべての温度域で自発磁化は存在しない. AF-PM 一次相転移点  $T_1$  以下における反強磁性的磁気秩 序の存在は, この合金中の Fe 原子が内部磁場を持つこと によって示される<sup>7)</sup>.  $T>T_1$ の温度域では磁化率の逆数が キュリーワイス則に従い, その常磁性(外挿)キュリー点  $\Theta_a$  は正の値を持つ. Fig. 2 に見られるように, AF-PM — 次相転移が起こる組成域 (x<0.72)の外挿キュリー点 $\Theta_a$ (白丸) は, x>0.72 で現れる FM 相のキュリー点の延長線 上に位置している. このことから, x<0.72 の  $T>T_1$ で現 れる PM 相は, この組成で準安定に存在する FM 相が常磁 性になったキュリー常磁性相であることが分かる.

以上に示した L1<sub>0</sub>型 FeRh<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub> 合金の磁気相転移によ る磁化の変化を整理すると次のようになる. 波数 q で空間 変動する磁化を  $M_q$  とすると, 波数 q=0 成分  $M_0$  は一様磁 化 (FM 相の磁気モーメントに比例) であり, 波数 q=Q(Qは AF 相の磁気構造ベクトル) 成分  $M_Q$  は交番磁化 (AF 相の磁気モーメントに比例) である. 通常の強磁性体 (反 強磁性体) では  $M_0(M_Q)$  は温度とともに単調減少してキュ リー点  $T_c$  (ネール点  $T_N$ ) で連続的に零になる. これに対 して, AF-FM 一次相転移を示す合金では, Fig. 5(a) のよ



**Fig. 6** Temperature dependence of (a) the magnetization at 6 kOe and (b) the hyperfine field  $H_{hf}$  for L1<sub>0</sub>-type FeRh<sub>0.35</sub>Pt<sub>0.65</sub>.

うな温度変化を示す. AF-FM 一次相転移点 To において M<sub>Q</sub>は不連続に零になり、M<sub>0</sub>は不連続に立ち上がる. 一 方, AF-PM 一次相転移を示す合金では, Fig. 5(b) のよう に $M_0$ は全温度域で零であり、 $M_Q$ は $T=T_1$ で不連続に零 になる.ここで、ネール温度  $T_N$  は  $T_1$  より高温側に位置し ていることは明らかであるが、この合金系では反強磁性か ら常磁性への二次相転移は起きないため、T<sub>N</sub>を直接的に 測定することはできない. しかし, 交番磁化  $M_Q$  が Fig. 5 (b) のように温度変化するために,  $T < T_1 \circ M_Q \in T > T_1$ に外挿することによって TNを見積もることができる.本 研究では、M<sub>Q</sub>におおよそ比例する物理量である Fe の内 部磁場の温度変化をメスバウアー効果を用いて測定するこ とによって、 $T_N$ の値を間接的に求めた<sup>9</sup>. FeRh<sub>0.35</sub>Pt<sub>0.65</sub>の 磁化と内部磁場の温度変化を Fig. 6 に示す. Fig. 6(a) のよ うに、AF-PM 一次相転移点 T1 近傍の約 20 K の温度域で AF 相と PM 相の混相状態が存在する. この混相域の中心 を相転移点 T<sub>1</sub>と定義する (T<sub>1</sub>=430 K). 内部磁場 H<sub>hf</sub> は理 想的には T<sub>1</sub> で不連続に零になるはずであるが,実際は混 相状態が存在するために Fig. 6(b) のように混相温度域で 急峻に減少して零になる. AF 相の単相が実現する温度域 (T < 420 K)の H<sub>hf</sub>を高温側に外挿することによりネール 温度を求めると、 $T_{\rm N}$ =450 K と見積もられる. つまり、 $T_{\rm N}$ は T<sub>1</sub>より約 20 K 高温側に位置する.

日本応用磁気学会誌 Vol. 21, No. 3, 1997



**Fig. 7** Temperature dependence of the magnetization for B2-type  $\text{FeRh}_{1-x}\text{Ir}_x$ : (a) x=0-0.10 and (b) x=0.15.



**Fig. 8** Magnetic phase diagram of B2-type  $FeRh_{1-x}Ir_x$ . The broken and solid lines represent first-order and second-order phase transitions, repectively.

ここで、Fig. 2 の $T_1 & x > 0.72$ に外捜すると、x=1(FePt) において $T_1$ は 200 K 程度になる. ネール点 $T_N$ は  $T_1$ よりも 20 K 程度高温側にあるので、FePt 合金の $T_N$ は 220 K と考えられる. つまり、L1<sub>0</sub>型 FePt 合金には $T_N$ =

日本応用磁気学会誌 Vol. 21, No. 3, 1997

220 K の準安定な反強磁性状態が存在することが分かる. L1<sub>0</sub>型 FePt 合金は大きな一軸磁気異方性を持つ強磁性体 であり、この合金についてこれまでに多くの研究が成され ているが、この合金に準安定な反強磁性相が存在すること を実験的に示したのはこれが初めてである.

#### 3. FeRh<sub>1-x</sub>Ir<sub>x</sub> 合金系

次に Rh を Ir で置換した FeRh<sub>1-x</sub>Ir<sub>x</sub> 合金系<sup>11)</sup>について の実験結果を示す. この合金系では,  $x \le 0.15$ の組成域で bcc B2 型規則構造が得られ, x > 0.15 では bcc 相中に fcc 相が析出する. この系は bcc 相についてのみ調べた<sup>11)</sup>.

B2型 FeRh<sub>1-x</sub>Ir<sub>x</sub> 合金の温度-磁化曲線を Fig. 7 に,磁 気相図を Fig. 8 にそれぞれ示す. Rh を Ir で置換すると, AF-FM 一次相転移点が上昇する一方,キュリー点が下降 し, x=0.15の組成では反強磁性相から直接キュリー常磁 性相に一次相転移するようになる. この AF-PM 一次相転 移は L1<sub>0</sub>型 FeRh<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub> 合金のもの (Fig. 4) と良く似てい る. 電気抵抗率も FeRh<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub> 合金の場合と同様に, AF-PM 一次相転移に伴って不連続に減少する<sup>10)</sup>. 一方,相転 移に伴う格子定数の変化は,この合金系では等方的であ る.例えば,FeRh<sub>0.85</sub>Ir<sub>0.15</sub> では AF-PM 相転移に伴って格 子定数が 0.10% 増加する. さらに,この合金のネール点  $T_N$ を内 部 磁場の温度依存性から見積もった結果, FeRh<sub>0.85</sub>Ir<sub>0.15</sub> ( $T_1$ =600 K)では $T_N$ =630 K であることが 分かった<sup>12)</sup>. つまり,L1<sub>0</sub>型 FeRh<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>の場合と同様に,  $T_N$  は $T_1$ よりわずかに高温側に位置している.

Fig. 8 の B2 型 FeRh<sub>1-x</sub>Ir<sub>x</sub>の磁気相図は、横軸(x)の正 負を反転させると L1<sub>0</sub>型 FeRh<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>の磁気相図と同じ型 になることから、これらの合金系の相転移の機構は同じも のと考えられる.

#### 4. FeRh 系合金の磁気相転移の機構

以上で述べた二つの合金系の他に、本稿では割愛したが L1<sub>0</sub>型 FeRh<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub> 合金系<sup>7),13)</sup>と高圧下の B2型 FeRh 系 合金<sup>9),14)</sup>の二つの系においても温度上昇に伴った AF-FM 一次相転移と AF-PM 一次相転移が観測されている. これ ら四つの系の磁気相図は、横軸に組成あるいは圧力を取る とすべて同じ型になる. また、これらの磁気相転移に伴う 格子パラメータ(単位胞体積 v,軸比 c/a)の変化は、立方 晶の二つの系では v のみが増加するが、正方晶の二つの系 では v と c/a の両方が増大する. そもそも、温度の上昇に 伴う AF-FM 一次相転移は B2 型 FeRh 合金や Mn<sub>3</sub>GaC<sup>15)</sup> などごく少数の合金系でのみ観測されていた特異な相転移 であり、さらに反強磁性からキュリー常磁性への一次相転 移は他にほとんど例がないものである. これらの特異な磁 気相転移は同一の機構で起こると考えられるので、以下、 同一のモデルで解析を試みる.

B2型 FeRh 合金の AF-FM 相転移は, Moriya-Usami



**Fig. 9** Schematic phase diagram in a  $1/\chi_0$  vs.  $1/\chi_Q$  plane. The thick broken and solid lines indicate first-order and second-order phase transitions, respectively.

によって提唱されたモデルによって定性的に説明され  $a^{21.61}$ . 遍歴電子磁性にスピン揺らぎの効果を取り入れた SCR 理論<sup>21</sup>を用いると, 強磁性と反強磁性がエネルギー的 に拮抗している系の磁気的自由エネルギー $F_m$ は, 一様磁 化 $M_0$ と交番磁化 $M_q$ について次式のように展開できる.

$$F_{m}(\boldsymbol{M}_{0}, \boldsymbol{M}_{Q}, T) = \frac{1}{2\chi_{0}} M_{0}^{2} + \frac{\gamma_{u}}{4} M_{0}^{4} + \frac{1}{2\chi_{Q}} M_{Q}^{2} \\ + \frac{\gamma_{s}}{4} M_{Q}^{4} + \frac{\gamma_{us}}{2} M_{0}^{2} M_{Q}^{2} - \boldsymbol{M}_{0} \cdot \boldsymbol{H}$$
(1)

ここで、 $\chi_0, \chi_Q$  はそれぞれ一様磁化率、交番磁化率、 $\gamma$  は4 次の展開係数である.このモデルを用いて安定な磁気状態 を計算すると、温度の上昇に伴った AF-FM 一次相転移の 他に、強磁性から反強磁性への一次相転移や、反強磁性や 強磁性からフェリ磁性への二次相転移など、計4種類の磁 気相転移が起こり得ることが示される.ただし、このモデ ルの基になっている SCR 理論は弱い強磁性体や反強磁性 体の理論であるため、このモデルを通常の遷移金属磁性体 に適用する場合、定量的な議論をすることはむずかしい.

しかし、このモデルで予想される4種類の磁気相転移を示 す遷移金属合金が実際に存在していることが、この現象論 的モデルの妥当性を示す根拠になっている.

ところが、このモデルでは反強磁性からキュリー常磁性 への一次相転移を説明することはできない.また、磁気相 転移に伴う格子定数の変化を説明することもできない.後 者の不一致は、このモデルが磁気的自由エネルギーのみを 用いているだけで、磁化と結晶格子の結合を考慮していな いことに起因している.このため、磁気体積結合を導入し たモデルが考えられた<sup>9</sup>.

磁気体積結合エネルギー $F_{mv}$ は、磁化の波数q成分 $M_q$ を用いて次のように表される.

$$F_{mv} = \begin{cases} -\omega \sum_{q} \bar{D}_{q} M_{q}^{2} \quad (\dot{\Omega} \bar{T}_{a} \bar{B}) \\ \\ -\omega \sum_{q} \bar{D}_{q} M_{q}^{2} - \eta \sum_{q} \tilde{D}_{q} M_{q}^{2} \quad (\bar{L} \bar{T}_{a} \bar{B}) \end{cases}$$
(2)

ここで, $\hat{D}_q$ , $\hat{D}_q$ は結合係数である.また, $\omega$ , $\eta$ はそれぞれ 磁化の発現に伴う単位胞体積vと軸比c/aの変化であり, 歪みテンソル $e_{xx}$ , $e_{yy}$ , $e_{zz}$ を用いて次のように表される.

$$\omega \equiv \frac{\Delta v}{v} = e_{xx} + e_{yy} + e_{zz} \tag{3a}$$

$$\eta \equiv \frac{\Delta(c/a)}{(c/a)} = e_{zz} - e_{xx} \tag{3b}$$

式(2)の立方晶の磁気体積結合エネルギーは Moriya<sup>16)</sup>に よって考出された表式であり,自発体積磁歪を引き起こす ものである.これを正方晶に拡張すると,磁化と体積の結 合項の他に磁化と軸比 c/a の結合項が現れる.

一方,弾性エネルギー $F_{el}$ は,体積弾性率Bと弾性率テンソル $c_{ij}$ を用いて次のように表される.

$$F_{ei} = \begin{cases} \frac{B}{2} \omega^2 & (\dot{\Box} f \bar{\Box}) \\ \frac{c_{11}}{2} (e_{xx}^2 + e_{yy}^2) + \frac{c_{33}}{2} e_{zz}^2 + c_{13} (e_{xx} + e_{yy}) e_{zz} \\ + c_{12} e_{xx} e_{yy} & (\bar{\Box} f \bar{\Box}) \end{cases}$$

+c<sub>12</sub>e<sub>xx</sub>e<sub>yy</sub>(正方晶)
 (4)
 ここで, 歪みテンソルの非対角成分は対称性から零になる.

以上の磁気的自由エネルギーFm,磁気体積結合エネル ギーFmv,および弾性エネルギーFelの和として全自由エ ネルギーを定義する. この全自由エネルギーから安定な磁 気状態を計算し、 $1/\chi_0 - 1/\chi_Q$ 平面上に相図を描くと Fig. 9 のようになる. ここで、 $1/\chi_0 - 1/\chi_Q$ 平面とは文字どおり横 軸に  $1/\chi_0$ , 縦軸に  $1/\chi_Q$  をとった平面であり, 温度 T で実 現する磁気状態は、相図上の点 (1/x<sub>0</sub>(T), 1/x<sub>Q</sub>(T)) におけ る安定相である.なお、この相図に関しては立方晶の場合 も正方晶の場合も同じ型になる.ここで,相図中には PM1 と PM2 の 2 種類の常磁性相がある. PM1 は FM 相が T >Tcで常磁性になった状態(キュリー常磁性)である. 一 方, PM2 は AF 相が  $T > T_N$  で常磁性になった状態であ る. PM1 も PM2 も磁気モーメントが熱揺らぎによって無 秩序になった常磁性体であるが,両者のスピン揺らぎ Sa (熱揺らぎによって空間的に波数 q で変動するスピン)の 特性は異なる. つまり、PM1 相では  $S_q$  は波数空間の q=0付近に局在しているが、PM2相では $S_q$ はq=Q付近に局 在している<sup>2)</sup>.

Fig. 9 を用いて,温度の上昇に伴ってどのような相転移 が起こるかを考える.通常の強磁性体では, $1/\chi_0(T)$ は Fig. 10(a) のように温度とともに単調に増加し $T=T_c$ にお いて零を横切る.また, $1/\chi_Q(T)$ は全温度域で正の大きな 値を持つ.この結果, $1/\chi_0-1/\chi_Q$ 平面上の点( $1/\chi_0(T)$ ,  $1/\chi_Q(T)$ )は,温度の上昇に伴ってFig. 10(c)の実線①のよう

日本応用磁気学会誌 Vol. 21, No. 3, 1997



**Fig. 10** Temperature dependence of (a)  $1/\chi_0$  for usual ferromagnet and (b)  $1/\chi_Q$  for usual antiferromagnet. (c) The lines numbered from 1 to 4 are temperature variation of  $(1/\chi_0, 1/\chi_Q)$ : line 1, usual ferromagnet; line 2, usual antiferromagnet; line 3,  $T_C > T_N > 0$ ; line 4,  $T_N > T_C > 0$ .

な軌跡をたどる.一方,通常の反強磁性体では, $1/\chi_0(T)$ は 全温度域で正の大きな値をとり, $1/\chi_Q(T)$ は Fig. 10(b)の ように温度とともに単調に増加し  $T = T_N$ において零を横 切る.この結果, $1/\chi_0 - 1/\chi_Q$ 平面上の点( $1/\chi_0(T)$ , $1/\chi_Q(T)$ ) は,温度の上昇に伴って Fig. 10(c)の実線②のような軌跡 をたどる.これに対して,強磁性と反強磁性がエネルギー 的に拮抗する系では,( $1/\chi_0(T)$ , $1/\chi_Q(T)$ )がそれぞれ Fig. 10(a),(b)のような温度変化を示す.この結果, $T_c > T_N$ (>0)の場合,点( $1/\chi_0(T)$ , $1/\chi_Q(T)$ )は温度上昇に伴って Fig. 10(c)の実線③のように原点の上側を通る.一方, $T_N$ > $T_c(>0)$ の場合,点( $1/\chi_0(T)$ , $1/\chi_Q(T)$ )は温度上昇に伴っ て Fig. 10(c)の実線④のように原点の下側を通る.

以上のように、 $T_c \ge T_N$ の値が分かれば、点  $(1/\chi_0(T), 1/\chi_Q(T))$ が温度上昇に伴って Fig. 9 の相図上で描く軌跡 が予想できる. L1<sub>0</sub>型 FeRh<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub> 合金の  $T_c \ge T_N$ の実験 値をもとに、点  $(1/\chi_0(T), 1/\chi_Q(T))$ の温度変化を見積もっ たものが Fig. 9 の実線①~④である. x < 0.72の合金(実 線①,②)は、低温では AF 相であるが、温度上昇に伴っ てキュリー常磁性 (PM1 相) に一次相転移する. 一方、x =0.72~0.81 (実線③)の合金は、低温で AF 相であり、温度 上昇に伴って FM 相に一次相転移し、さらにキュリー点  $T_{c}$ でキュリー常磁性に二次相転移する.  $x=0.81\sim1$ の合金(実線④)は、低温でFM相であり、 $T_{c}$ でキュリー常磁性に二次相転移する. B2型 FeRh<sub>1-x</sub>Ir<sub>x</sub>合金系に関しても、全く同様に磁気相図(Fig. 8)を説明することができる<sup>11)</sup>. さらにこのモデルを用いると、磁気相転移に伴って立方晶系では体積増加のみが、また正方晶系では体積増加と軸比 c/aの増加が起こることが示される<sup>9)</sup>. なお、このモデルで考慮しなかった磁気異方性エネルギーや磁歪の効果は、相転移の性質にはほとんど影響を与えない<sup>9)</sup>.

以上のように、Moriya-Usamiの磁気的自由エネルギー ( $F_m$ )に磁化と結晶格子の結合 ( $F_{mv}+F_{el}$ )を導入することに よって、AF-FM 一次相転移の他にAF-PM 一次相転移が 起こりうることが定性的に示される.これらの相転移の機 構について簡単に述べると次のようになる.AF-FM 一次 相転移は、主にスピンの熱揺らぎの効果によって有限温度 でAF相とFM相の $F_m$ の大小が逆転することによって引 き起こされるものである.これに対して、AF-PM 一次相 転移は $F_m$ のみでは起きえないものであるが、 $T_N$ のごく近 傍において ( $F_{mv}+F_{el}$ )が支配的になったときに引き起こさ れるものである.つまり、 $T_c$ や $T_N$ よりある程度低い温度 では $F_m$ は ( $F_{mv}+F_{el}$ )よりも遥かに大きいが、 $T_c$ 以上で $T_N$ よりわずかに (~10 K)低い温度では ( $F_{mv}+F_{el}$ )の方が支配 的になり、これによって反強磁性相とキュリー常磁性相の 自由エネルギーが逆転して一次相転移が起こる.

なお、本稿では割愛したが、本研究では B2 型および L1<sub>0</sub>型 FeRh<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub> 合金について第一原理に基づいたバン ド計算を行っており、絶対零度における FM 相と AF 相の 安定性に関して実験と良く一致した結果が示されてい る<sup>17)</sup>. また、磁気相転移に伴って起こる 30% 以上に達する 電気抵抗率変化は、反強磁性的磁気構造のブリルアン・ ゾーン境界によって伝導電子のフェルミ面が変形する効果 でほぼ説明される<sup>10</sup>.

## 5. ま と め

以上, B2型およびL1₀型構造を持つ FeRh 系合金にお いて観測された温度上昇に伴う反強磁性から強磁性への一 次相転移と反強磁性からキュリー常磁性への一次相転移に ついて述べた.反強磁性-強磁性一次相転移は主に遍歴電 子系のスピン揺らぎの効果によって引き起こされるのに対 して,反強磁性-常磁性一次相転移はスピン揺らぎと磁気 体積結合の効果によって起こると考えられる.

**謝** 辞 本研究の共同研究者である東北大学工学部の大 谷義近助教授と日立金属磁性材料研究所の佐久間昭正博士 に感謝いたします.

#### 参考文献

1) P. H. Dederichs, R. Zeller, H. Akai, and H. Ebert: J. Magn.

Magn. Mat., 100, 241 (1991).

- T. Moriya: "Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism," Springer Series in Solid State Science, Vol. 56 (Springer Verlag, Berlin, 1985).
- 3) 長谷川秀夫: 固体物理, 14, 369 (1979).
- 4) M. Fallot and R. Hocart: Rev. Sci., 77, 498 (1939).
- 5) J. S. Kouvel and C. C. Hartelious: J. Appl. Phys., **33**, 1342 (1962).
- T. Moriya and K. Usami: Solid State Commun., 23, 935 (1977).
- S. Yuasa and H. Miyajima: Nucl. Instrum. Methods, B76, 71 (1993).
- H. Miyajima, S. Yuasa, and Y. Otani: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32(Suppl. 3), 232 (1993).
- S. Yuasa, H. Miyajima, and Y. Otani: J. Phys. Soc. Jpn., 63, 3129 (1994).
- S. Yuasa, T. Akiyama, H. Miyajima, and Y. Otani: J. Phys. Soc. Jpn., 64, 3978 (1995).
- 湯浅新治,大谷義近,宮島英紀,佐久間昭正:日本応用磁気 学会誌,18,235 (1994).
- 12) 湯浅新治:慶應義塾大学学位論文 (1996).
- S. Yuasa, H. Miyajima, Y. Otani, and A. Sakuma: J. Phys. Soc. Jpn., 64, 4906 (1995).
- S. Yuasa, H. Miyajima, Y. Otani, K. Tsuji, Y. Katayama, K. Kusumi, H. Yokoyama, K. Yaoita, and O. Shimomura: J. Phys. Soc. Jpn., 63, 855 (1994).
- J. P. Bouchaud, R. Fruchart, R. Pauthenet, M. Guillot, H. Bartholin, and F. Chaisse: J. Appl. Phys., 37, 971 (1966).

- 16) T. Moriya and K. Usami: Solid State Commun., 34, 95 (1980).
- A. Sakuma, S. Yuasa, H. Miyajima, and Y. Otani: J. Phys. Soc. Jpn., 64, 4914 (1995).

(1996年11月19日受理)



# 湯浅新治 ゆあさ しんじ

平3 慶應義塾大学理工学部物理学科卒
業,平8 同大学院博士課程終了,同年
電子技術総合研究所入所,現在に至る.
〈賞〉平6 日本応用磁気学会論文賞
専門 固体物理,磁性材料 (理博)



## 宮島英紀 みやじま ひでき

昭43 東京大学理学部物理学科卒,昭46
東京大学大学院理学系研究科博士課程2年
中退,昭46 学習院大学理学部助手,昭
52 東京大学物性研究所助手,昭58 慶
應義塾大学理工学部講師,昭62 同助教授,平6 同教授,現在に至る.
専門磁性物理学 (理博)

日本応用磁気学会誌 Vol. 21, No. 3, 1997