

FeRh 系合金の磁区構造と磁気光学特性

Domain Structures and Magneto-Optical Properties of FeRh System Alloys

横山侑子・湯浅新治・鈴木義茂*・臼倉将司**・宮島英紀***・片山利一

電子技術総合研究所, つくば市梅園 1-1-4 (☎305)

*JRCAT-産業技術融合領域研究所, つくば市東 1-1-4 (☎305)

**明治大学工学部, 川崎市多摩区東三田 1-1 (☎214)

***慶應義塾大学工学部, 横浜市港区日吉 3-14-1 (☎223)

Y. Yokoyama, S. Yuasa, Y. Suzuki,* M. Usukura,** H. Miyajima,*** and T. Katayama

Electrotechnical Lab., 1-1-4 Umezono, Tsukuba 305

*JRCAT-National Institute for Advanced Interdisciplinary Research, 1-1-4 Higashi, Tsukuba 305

**Faculty of Science and Technology, Meiji Univ., 1-1-1 Higashimita, Tama-ku, Kawasaki 214

***Faculty of Science and Technology, Keio Univ., 3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama 223

Magneto-optical polar Kerr effects between 1.5 and 6 eV and the domain structures of body-centered cubic (bcc) FeRh alloy, bcc FeRh_{0.82}Pd_{0.18} alloy, and body-centered tetragonal (bct) FeRh_{0.24}Pt_{0.76} alloy were investigated for the first time. A temperature-induced AF-FM phase transition was attained at a temperature width of 2 K for FeRh and FeRh_{0.82}Pd_{0.18} alloys at a temperature width of 40 K for FeRh_{0.24}Pt_{0.76}. A large width of the transition for FeRh_{0.24}Pt_{0.76} was also observed in the temperature dependence of domain structures investigated by magnetic force microscopy, and may be attributed to the internal stress caused by the anisotropic change in the lattice constants during the transition. The Kerr rotation spectrum of FeRh showed two negative peaks near 2.8 eV and 3.8 eV, which may be due to the contribution of Rh. In the spectrum of Pd-doped FeRh_{0.82}Pd_{0.18}, a new peak appeared around 4.8 eV and enhanced the rotation. The spectrum of FeRh_{0.24}Pt_{0.76} alloy resembles that of FePt alloy, and no contribution of Rh is observed.

Key words: FeRh system alloy, AF-FM phase transition, polar Kerr rotation, domain structure, AFM, MFM

1. はじめに

bcc FeRh 規則合金は CsCl 型構造をとり, 室温では反強磁性であるが, 温度の上昇によって, 約 400 K で結晶構造は変化せずに等方的に 1% の体積の増加を伴い強磁性に 1 次相転移を起こす特異な磁性体であり, 転移温度の圧力依存, 磁場依存や転移温度付近での磁気抵抗効果などが調べられている^{1)~5)}. FeRh の Rh を Pt で置換した FeRh_{1-x}Pt_x 規則合金は, Fig. 1 に示すように, およそ $x=0.2\sim 1$ の組成で bct CuAu 型 (L1₀) 構造をとり, $x>0.81$ では単純な強磁性となることが知られている⁶⁾.

$x=0.75$ 付近では室温では反強磁性であるが, 温度の上昇によって強磁性に 1 次相転移を起こす. 相転移に伴い a 軸は縮み, c 軸は伸び, その結果, 体積と軸比がそれぞれ 0.1%, 0.3% 増加する. Rh を Pd で置換した FeRh_{1-x}Pd_x においても転移組成, 転移温度, 強磁性相など多少の違いはあるが FeRh_{1-x}Pt_x と似た状態図を示す⁷⁾.

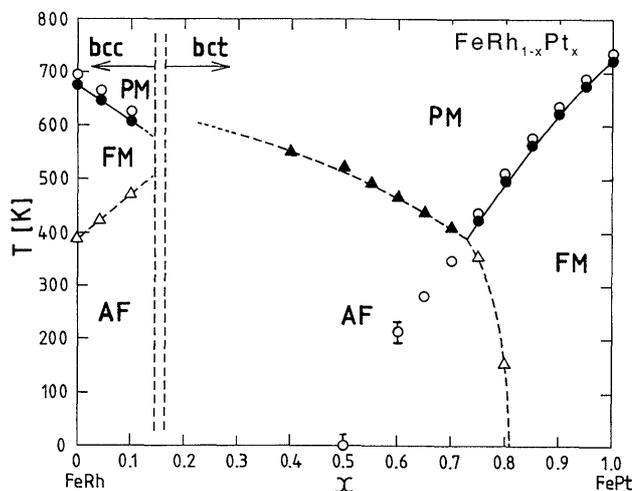


Fig. 1 Magnetic phase diagram for FeRh_{1-x}Pt_x alloy in a composition x vs. the temperature plane.⁶⁾

この特異な磁性体において磁気相転移の中間状態では強磁性相と反強磁性相の共存状態が存在していると考えられるが, それらの分布, さらに強磁性あるいは反強磁性の発生および伝搬の機構については明らかになっていない.

一方, 光磁気記録には大きい磁気光学効果を有する材料が必要で, 特に短波長域でカー効果の大きい Pd/Co や Pt/Co 多層膜などが有望視されている⁸⁾. この大きい磁気光学効果の起源をめぐっては, Co と Pt や Pd の合金相が多層界面にできているためであるという説⁹⁾や, Co や Fe のスピンおよび軌道磁気モーメントの増大が起因しているという説⁹⁾が提案されている. FeRh 系合金中の Fe の磁気モーメントの値は $3.3\mu_B$ と金属 Fe の値の $2.3\mu_B$ に比べてはるかに大きく, しかも Rh の磁気モーメントの値は約 $1.0\mu_B$ で, Pd および Pt の値の約 $0.3\mu_B$ よりも大きい^{9), 10)}. さらに, Rh はスピン軌道相互作用も大きいいため大きな磁気光学効果が期待される.

今回, 我々は FeRh_{1-x}M_x (M=Pd, Pt) 合金の強磁性相のミクロな磁化状態を走査型プローブ顕微鏡で観察し, さらに磁気光学スペクトルから Rh の磁気光学効果への寄与について検討した.

2. 試料作製および実験方法

試料としては、 $\text{FeRh}_{1-x}\text{Pd}_x$ 規則合金系、 $\text{FeRh}_{1-x}\text{Pt}_x$ 規則合金系において、室温で反強磁性を示し温度を上げることにより強磁性へ転移するものの中から、転移温度の比較的低い特徴的な3種類、bcc FeRh, bcc $\text{FeRh}_{0.82}\text{Pd}_{0.18}$, bct $\text{FeRh}_{0.24}\text{Pt}_{0.76}$ を選んだ。試料の作製は以下の手順で行った。(1) 4N-Fe, 3N-Rh, 4N-Pd, 5N-Pt をプラズマジェット炉を用いてアルゴン雰囲気中で溶解し、合金化した後、厚さ 0.5 mm に切断し板状試料とする。(2) 規則合金とするために、この板状試料を真空中 1100°C で 24 時間、900°C で 24 時間熱処理し 2°C/min で室温まで徐冷する。(3) 試料表面付近では粒界が選択的に蒸発し凹凸が大きくなるとともに、組成が不均一になる。この不均一部分の除去および鏡面を持つ表面を得るために耐水紙を用いて表面に研磨を施す。(4) 研磨による試料表面のひずみを取り除くために、真空中 700°C で 1 時間の熱処理を施す。

結晶構造および格子定数の温度変化および結晶の配向性は、室温から 650 K の温度範囲で Cu-K α 線を用いた X 線回折法により測定した。磁化測定は振り子型磁力計および振動試料型磁力計を用いて温度 $T=77\sim 800$ K の範囲で、 ± 20 kOe の範囲の磁場を試料面に平行および垂直に印加して行った。

極磁気カースペクトルおよびカー回転の履歴曲線は真空中において 200~800 nm (6.2~1.55 eV) の波長範囲で、室温から 450 K の温度範囲で、磁場を試料面に垂直に ± 13 kOe 印加して測定した。カー回転角の飽和値は磁化の履歴曲線およびカー回転の履歴曲線を飽和漸近曲線でフィッティングして飽和値に換算して求めた。

表面の凹凸および磁区構造はデジタル・インスツルメント社製の走査型プローブ顕微鏡 (ナノスコープ III) を用いて測定した。この方法はカンチレバーをその共振周波数近傍で加振し、試料と探針間の磁気力の勾配によるカンチレバーの共振特性の変化を検出するものである。本研究では磁気力の勾配の変化を位相の変化 (ΔA) として検出し、これを可視化して MFM 像を得た。1 走査ごとに探針と試料間の距離を変化させて、原子間力による像 (AFM 像) と MFM 像を同時に測定した。試料に小型ヒーターを装備することにより温度を室温から 410 K まで変化させた。

3. 実験結果

板状各試料の X 線回折パターンを測定した結果、bcc FeRh および bcc $\text{FeRh}_{0.82}\text{Pd}_{0.18}$ については配向性は見られなかったが、bct $\text{FeRh}_{0.24}\text{Pt}_{0.76}$ では (001) 面優先配向が見られた。試料作製の各段階における表面の配向性を調べた結果、この配向性は試料作製の最終段階で表面研磨後にひずみを取り去る 700°C の熱処理によって、表面層のみに生じているものであることが分かった。

Fig. 2 には、各試料の磁化の温度依存性を示す。磁化は bcc FeRh および bcc $\text{FeRh}_{0.82}\text{Pd}_{0.18}$ については 4 kOe の磁場を、bct $\text{FeRh}_{0.24}\text{Pt}_{0.76}$ については 6 kOe の磁場をそれぞれ試料面に平行に印加し測定した。bcc FeRh および bcc $\text{FeRh}_{0.82}\text{Pd}_{0.18}$ では、室温では反強磁性を示しており、温度を上昇させること

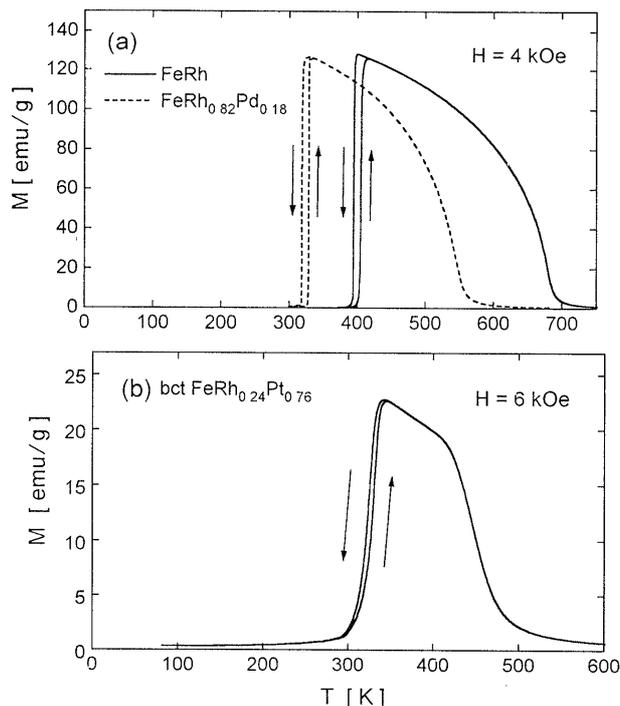


Fig. 2 Temperature dependence of the magnetization M for (a) bcc FeRh and bcc $\text{FeRh}_{0.82}\text{Pd}_{0.18}$ and (b) bct $\text{FeRh}_{0.24}\text{Pt}_{0.76}$ alloys in a magnetic field H applied parallel to the sample plane.

によってそれぞれ 400 K および 320 K で、およそ 2 K の転移幅で強磁性に転移することを示している。これに対して、bct 構造を有する $\text{FeRh}_{0.24}\text{Pt}_{0.76}$ では室温でもわずかに磁化が観測され、約 40 K と広い転移幅をもって約 340 K でほぼ完全に強磁性に転移している。

Fig. 3 に各試料について、強磁性転移温度以上に温度を上げたときの AFM 像および MFM 像を示す。AFM 像は bcc FeRh および bcc $\text{FeRh}_{0.82}\text{Pd}_{0.18}$ では結晶粒の大きさが 5~10 μm であり、bct $\text{FeRh}_{0.24}\text{Pt}_{0.76}$ では 1~3 μm と小さいことを示している。図中に示してあるように、MFM 像における位相の変化 (ΔA) は、bcc $\text{FeRh}_{0.82}\text{Pd}_{0.18}$ および bcc FeRh では bct $\text{FeRh}_{0.24}\text{Pt}_{0.76}$ より 1 桁以上小さい。

室温でも MFM 像が観察された bct $\text{FeRh}_{0.24}\text{Pt}_{0.76}$ について、温度を増加させて強磁性相へ完全に相変態させてから、温度を減少させる過程で MFM 像を観察した。Fig. 4 に、300 K と 320 K の 2 点についての MFM 像を示す。図に示した位相の変化から、磁化の垂直成分の平均値は温度の減少に伴って減少するが、強磁性相自身の局所的な磁化の垂直成分のオーダーにはほとんど変化が見られないことが分かる。

各試料の強磁性転移後の磁化履歴曲線を、最大 ± 20 kOe の磁場を試料面に平行および垂直に印加して測定した結果、bcc FeRh および bcc $\text{FeRh}_{0.82}\text{Pd}_{0.18}$ については、試料面に平行に磁場を印加した場合は磁化を飽和させるのに 2 kOe 程度で十分であるが、試料面に垂直に磁場を印加した場合は磁化を飽和させるのに 17 kOe 程度が必要であることが分かった。この磁化方向の異方性は試料の形状によるものである。しかし、bct $\text{FeRh}_{0.24}\text{Pt}_{0.76}$ では 20 kOe の印加磁場では、試料面に平行およ

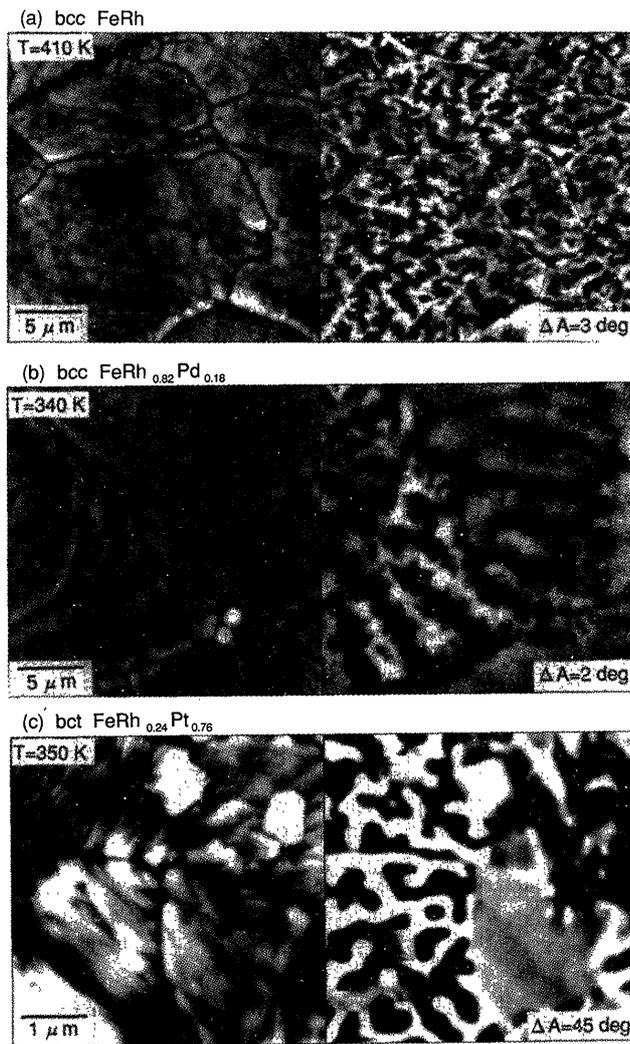


Fig. 3 AFM (left) and MFM (right) images of (a) bcc FeRh, (b) bcc FeRh_{0.82}Pd_{0.18}, and (c) bct FeRh_{0.24}Pt_{0.76} alloys. The maximum phase shift ΔA in MFM is shown in the figure.

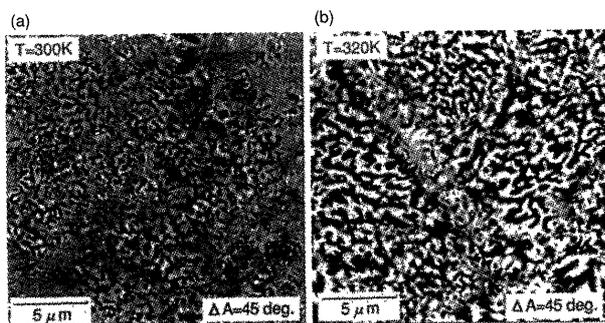


Fig. 4 MFM images of bct FeRh_{0.24}Pt_{0.76} alloy at (a) 320 K and (b) 300 K. The maximum phase shift ΔA MFM is 45 deg. for both images.

び垂直いずれの場合においても磁化は飽和に達しなかった。さらに、超電導磁石を用いて 100 kOe の磁場を印加して磁化測定を行ったが、試料面に平行および垂直のいずれの方向にも飽和しなかった。

Fig. 5 に、3 種類の合金について、強磁性状態での極磁気

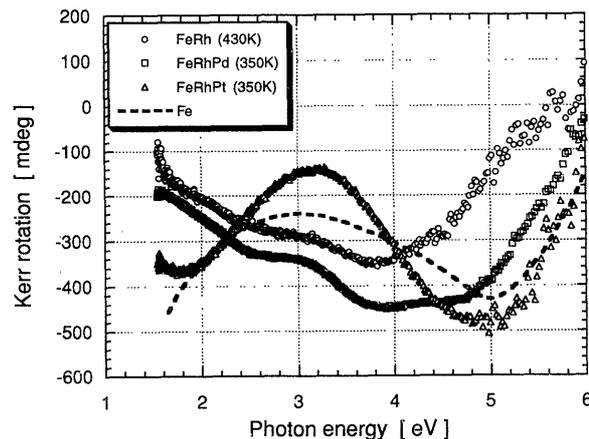


Fig. 5 Polar Kerr rotation spectra of bcc FeRh, bcc FeRh_{0.82}Pd_{0.18}, and bct FeRh_{0.24}Pt_{0.76} alloys in the ferromagnetic states. The calculated result for bulk Fe¹¹⁾ is also shown.

カー回転角スペクトルを示す。これらの曲線は、13 kOe の印加磁場では回転角が飽和しないため、bcc FeRh および bcc FeRh_{0.82}Pd_{0.18} では磁化履歴曲線を用いて、bcc FeRh_{0.24}Pt_{0.76} についてはカー回転角の履歴曲線を飽和漸近曲線でフィッティングして飽和値に換算したものである。図には、比較のため Fe バルクの理論的に求められた極磁気カースペクトルも表示した¹¹⁾。bct FeRh_{0.24}Pt_{0.76} のスペクトルは Fe バルクのスペクトルとかなり似ているが、bcc FeRh および bcc FeRh_{0.82}Pd_{0.18} のスペクトルはそれらと大きく異なっている。FeRh 合金のカー回転角スペクトルは 2.8 eV と 3.8 eV 付近に負のピークを持っている。bcc FeRh の Rh を Pd で置換した bcc FeRh_{0.82}Pd_{0.18} のカー回転角は bcc FeRh に対して測定の全領域で回転角が増加し、新しく 4.8 eV 付近に負のピークが現れている。これに対して Rh を Pt で置換し、Pt の置換量が多い bct FeRh_{0.24}Pt_{0.76} では、2.8 eV と 3.8 eV 付近には負のピークを示さず、1.8 eV と 5.0 eV 付近に負のピークを持っているのみである。

4. 考 察

Fig. 3 の MFM 像は、bcc FeRh_{0.82}Pd_{0.18} および bcc FeRh では強磁性相の磁化の垂直成分が bct FeRh_{0.24}Pt_{0.76} より 1 桁以上小さいことを示している。しかし、Fig. 2 の強磁性状態での磁化の値は bcc FeRh, bcc FeRh_{0.82}Pd_{0.18}, および bct FeRh_{0.24}Pt_{0.76} 共に同じオーダーであることを示している。これらの結果は、bct FeRh_{0.24}Pt_{0.76} では磁気モーメント試料面に垂直な大きい成分があるが、bcc FeRh_{0.82}Pd_{0.18} および bcc FeRh では磁気モーメントは主に試料面に平行であることを示している。X 線回折パターンで見られた配向性の結果および 100 kOe の磁場を印加しても磁化が飽和しなかった結果と併せて、bct FeRh_{0.24}Pt_{0.76} は *c* 軸方向に大きい磁気異方性を有していることが分かる。

Fig. 2 に示されているように、bcc FeRh および bcc FeRh_{0.82}Pd_{0.18} では、反強磁性-強磁性相の転移の幅は約 2 K と非常に狭いのに対して、bct FeRh_{0.24}Pt_{0.76} では転移の幅は約 40 K と広い。このような大きい転移幅はスパッタリング法で

作製した bcc FeRh 薄膜でも観測されており、それは組成の不均一性に起因するものと結論されている¹²⁾。しかし、ここで示した bct FeRh_{0.24}Pt_{0.76} の大きい転移幅は以下の理由で、組成の不均一性ではなく、試料内部のひずみによるものと考えられる。(1) 試料の作製に関して、組成の均一性を十分に考慮したことおよび同じ方法で作製した bcc 構造を有する合金は転移幅が小さいこと。(2) bct FeRh_{0.24}Pt_{0.76} は強磁性転移が始まる約 340 K で、*a* 軸は伸び、*c* 軸は縮む。ここで用いている試料は多結晶であるので、結晶内部には圧力と張力が混在する。一方、FeRh 系合金の転移温度は圧力によって変化することが知られている¹³⁾。この内部の圧力あるいは張力によって強磁性相から反強磁性相への転移は抑圧されることにより、強磁性相と反強磁性相が共存し転移の幅が広がる。

MFM 像において強磁性相による位相の変化 (ΔA) の平均値は温度の減少に伴って減少するが、局所的に残った強磁性相自身での ΔA の値のオーダーには変化が見られないことは、強磁性相と反強磁性相の共存を示すものである。磁区発生機構については、結晶粒の大きい板状試料や単結晶膜を用いて、詳細な観察を行う必要がある。

すでに述べたように、FeRh 系合金において Fe は $3.3 \mu_B$ という大きい磁気モーメントを持ち、Rh は大きいスピン軌道相互作用と $1 \mu_B$ という比較的大きい磁気モーメントを持つために、FeRh 系合金は大きい磁気光学効果を持つことが期待された。しかし、Fig. 5 の結果は、大きい磁気モーメントおよび大きいスピン軌道相互作用が大きいカー回転角を生じさせる、という単純な結果にはならないことを示している。

bcc FeRh および bcc FeRh_{0.82}Pd_{0.18} のカースペクトルで見られる 2.8 eV と 3.8 eV 付近の負のピーク Rh の寄与であり、Pd の置換によって生ずる 4.8 eV 付近に見られる負のピークは Pd による寄与であると考えられる。カー回転角が FeRh に比

べて大きいのは、この Pd による 4.8 eV 付近の負のピークの効果によるものであろう。bcc FeRh の Rh の一部を Pt で 0.76 置換した bct FeRh_{0.24}Pt_{0.76} のスペクトルは FePt のスペクトルと非常に似ている⁹⁾。しかし、カー回転角への寄与が大きいと考えられる Rh が Fe の 1 mol に対して 0.24 mol 存在しているにもかかわらず、その効果が見られない原因は現段階では不明である。

文 献

- 1) J. S. Kouvel and C. C. Hartelius: *J. Appl. Phys.*, **33**, 1343 (1962).
- 2) G. Shirane, C. W. Chen, and P. A. Flinn: *Phys. Rev.*, **131**, 183 (1963).
- 3) R. C. Wayne: *Phys. Rev.*, **170**, 523 (1968).
- 4) J. S. Kouvel: *J. Appl. Phys.*, **37**, 1257 (1966).
- 5) 小池邦博, 森田博昭, 金子武次郎: 日本応用磁気学会誌, **20**, 249 (1996).
- 6) S. Yuasa, H. Miyajima, and Y. Otani: *Phys. Soc. Jpn.*, **63**, 3129 (1994).
- 7) S. Yuasa, H. Miyajima, Y. Otani, and A. Sakuma: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **64**, 4906 (1995).
- 8) 例えば, Y. Tosaka, H. Ikekame, K. Urago, S. Kurosawa, K. Sato, and S. C. Shin: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **18**, 389 (1994).
- 9) T. Sugimoto, T. Katayama, Y. Suzuki, T. Koikede, T. Sidara, M. Yuri, A. Itoh, and K. Kawanishi: *Phys. Rev. B*, **48**, 16432 (1993).
- 10) A. Sakuma, S. Yuasa, H. Miyajima, and Y. Otani: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, 4914 (1994).
- 11) P. M. Oppeneer, Y. Maurer, J. Sticht, and J. Kubler: *Phys. Rev. B*, **45**, 10924 (1992).
- 12) Y. Ohtani and I. Hatakeyama: *J. Appl. Phys.*, **74**, 3328 (1993).
- 13) 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).

1996年10月15日受理, 1997年1月16日採録