

交換増強電子系の示す伝導現象 — $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ および TmCo_2 の磁場中電気抵抗と熱電能—

仲間 隆男

琉球大学理学部

Magnetotransport properties of exchange enhanced electron systems of $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ and TmCo_2

Takao NAKAMA

Faculty of Science, University of the Ryukyus, Okinawa 903-0213

要 旨

17Tまでの任意の磁場および任意の温度で、熱電能の連続測定が可能な装置を開発した。この装置を用い、スピンゆらぎの発達した交換増強電子系である YCo_2 、その置換系 $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ および TmCo_2 について、熱電能および電気抵抗の輸送特性を低温および強磁場中で測定し、スピンのゆらぎ、内部有効磁場、局在 $4f$ モーメントおよび電子状態密度が輸送特性および磁気秩序形成とどのように関係しているかを検討した。その結果、スピンのゆらぎ系の輸送特性が電子状態および磁気的な相互作用などとの関連で解釈することができた。

1 研究の目的

金属の電気抵抗は、金属、絶縁体、半導体、近藤系物質あるいは超伝導体等の物質の種類を決定するような基本的物性の一つであるが、近藤系物質等を除き電気抵抗測定は試料の良否の確認などに利用されることが多く、物性研究のための本格的な手段とされることは意外と少ない。しかし、電気抵抗および熱電能等の輸送特性は不純物、格子欠陥および結晶構造に敏感であることはもとより、フェルミ面の形状および伝導電子と格子および磁気モーメントとの相互作用にも非常に敏感で、これらを解明するには重要な物理量の一つである。また、磁場は磁気モーメントにゼーマンエネルギーを与え、磁気モーメントの配列やフェルミ準位近傍の状態密度等を変化させるので、磁場中の輸送特性の測定は関連する相互作用を検知するのに重要な手段となる。磁場中における電気抵抗は、これまでにいろいろな物質について測定がなされている。これに対し、熱電能の磁場中測定はあまりなされていないのが現状である。これは、簡便で精度の高い磁場中熱電能測定装置が開発されていないことが大きな理由である。

そこで本研究の基盤整備的作業として、輸送特性の物質研究上での有用さを確保するため、17T

までの磁場中で熱電能測定が可能な装置の開発を行った。これにより、磁場中の輸送特性として電気抵抗だけでなく熱電能測定が可能となり、フェルミ準位における電子状態密度に関する多くの情報を得ることができるようになった。

以上の条件整備を行い、本研究は、Co-3d電子が磁気モーメントを持つ寸前の状態にある化合物、 $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ および $TmCo_2$ について電気抵抗および熱電能等の輸送特性を低温および強磁場中で測定することにより、電子スピンのゆらぎ、内部有効磁場、局在4fモーメントおよび電子状態密度が輸送特性および磁気秩序形成とどのような関連を持っているかを明らかにする目的で行ったものである。

2 スピンのゆらぎ系 RCo_2 化合物

本研究の対象とした希土類 R とコバルト Co の化合物 RCo_2 系は、立方晶ラーベス相の結晶構造を持ち Co の磁気状態が希土類金属 R によって変わることが知られている。磁性を示す化合物は、3d電子と4f電子のスピンスピン相互作用により、 R が軽希土類金属の場合は希土類の局在モーメントと Co のモーメントが平行にそろって強磁性、 R が重希土類のときは局在モーメントと Co のモーメントが反平行になるフェリ磁性を示す。本研究で対象とした化合物は、 YCo_2 、その置換系 $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ および $TmCo_2$ である。 YCo_2 は交換増強されたパウリ常磁性体で、約70Tの強磁場で常磁性から強磁性への遍歴電子メタ磁性転移を示す、 YCo_2 の Co を非磁性の Al に置換した系 $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ は、 Al 濃度 x の増加とともに常磁性から強磁性に転移するメタ磁性臨界磁場が減少し、ある Al 濃度以上で強磁性になることが知られているが、そのメカニズムはまだよくわかっていない。一方 $TmCo_2$ は、 Tm の4f局在モーメントは長距離磁気秩序を持つが Co -3d電子は磁気モーメントを持たない系である。これは、 Co 副格子にはたらく局在4fモーメントによる分子場が Co を磁気配列させる磁場よりも小さくなっているためである。

この YCo_2 、常磁性 $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ 系および $TmCo_2$ はいずれも Co が磁気モーメントをもつ直前の状態にあり3d電子スピンはゆらいでいる状態にある。特に $TmCo_2$ では、 Tm の4f局在モーメントが磁氣的にオーダーした強磁性状態では、 Co -3d副格子に大きな分子場がはたらき、 Co の電子スピンは非常に不安定な状態にあることが予想される。

3 強磁場中熱電能測定装置の開発

本研究を行う上で不可欠であった17Tまでの磁場中で熱電能の連続測定可能な装置の開発を行った。この装置の特徴として、以下の3点があげられる。

1. 「シーソーヒーティング」法と名付けた独自の試料加熱法を考案し採用した。
2. 試料の両端の温度差を決定するには、熱電能の磁場および温度依存が単純なクロメル-コンスタンタン熱電対を用いた。
3. 参照物質としてはクロメル線を採用し、その熱電能の磁場効果を磁場および温度の単一関数として表した。

本装置で採用した「シーソーヒーティング」法は、試料の両端を交互に加熱し温度勾配を逆転させ起電力を測定する方法である。これにより、熱起電力以外の余分な起電力を相殺することができ、精度の高い簡便な熱電能測定を可能にした。また、この方法はいつでもいずれか一方のヒーターがONの状態にあるため、試料中央部の温度はほぼ一定であり熱的な安定性に優れた方法である。さら

に、試料の大きさや形状にあわせてヒータ出力の大きさおよび時間を調整することによりどのような試料に対しても柔軟に対応できる仕様になっている。試料の温度差測定に用いるクロメル—コンスタンタン熱電対は、相対熱電能の磁場効果がほとんど無視できるほど小さい。そのため磁場中の温度差測定に最適な熱電対として採用した。また、参照物質として採用したクロメル線の絶対熱電能の磁場効果を温度および磁場の単一関数化することにより、任意の磁場および温度における連続測定が可能となった。

4 パウリ常磁性体YCo₂の熱電能および電気抵抗の磁場およびAl置換効果

交換増強されたパウリ常磁性体YCo₂およびCoをAlに置換した系Y(Co_{1-x}Al_x)₂について、電気抵抗率および熱電能の測定を、2Kから300Kの温度範囲、15Tまでの磁場中で行い以下の結果を得た。

1. YCo₂の電気抵抗率は低温の広い領域で零磁場および磁場中で $\rho - \rho_0 = AT^2$ によくフィットし、低温領域ではスピンのゆらぎの散乱による抵抗が支配的であることを示している。YCo₂は、Kadowaki-Woodsの関係式 $A \sim \gamma^2$ が成り立つことが知られているが、Alを置換した系では、少なくとも $x \geq x_c (=0.03)$ で散乱メカニズムが変化し、 $A \sim \gamma^2$ が成立しない。
2. 低温におけるYCo₂のマグネトレジスタンスは正で、磁場に対してほぼ直線的に増加している。理論では、スピンゆらぎ系では外部磁場によってゆらぎが抑えられ散乱が減少するため負のマグネトレジスタンスが予想されているが、実験結果はそれと一致しない。これは、外部磁場によりフェルミ準位における状態密度が上昇しスピンのゆらぎの相関が大きくなるため、スピンによる電子散乱強度が大きくなるのが原因として考えられる。
3. Y(Co_{1-x}Al_x)₂系のマグネトレジスタンスは、 x の増加とともに小さくなり x_c で負の極小となった後、 x の増加とともに増加する。この x_c 近傍での振舞いは、Co-3d電子状態に関連したものであることが予想される。
4. Y(Co_{1-x}Al_x)₂の熱電能の温度依存は高温側で特徴的なミニмумを示す。高温側のミニмумの温度 T_{\min} は、Al濃度 $x=0.07$ までは x の増加とともに低温側にシフトする。この振舞いは、CoのAl置換によりフェルミ準位近傍にある3d電子状態密度のピーク幅が減少し、それに伴いフェルミ準位における状態密度が大きくなっていることを示している。
5. YCo₂の熱電能の温度依存で低温側にも現れる特徴的なミニмумは、純良な試料ほど大きくRRRが小さくなるに伴い値が小さくなっている。また、Al置換によっても低温側ミニмумの大きさは小さくなり、低温側のミニмумは不純物に敏感である。磁場を加えることによっても、低温側ミニмумは小さくなっている。これは、外部磁場によりスピンのゆらぎが小さくなることに関係していると考えられる。不純物効果が大きく磁場効果があることから、低温側のミニмумは磁気的な原因で生じるドラッグ効果（パラマグノドラッグ）である可能性が大きい。

5 強磁性体TmCo₂の熱電能および電気抵抗の磁場効果

強磁性体TmCo₂について、磁場中の電気抵抗率、熱電能測定、交流帯磁率および磁化測定を行った。以下に結果を整理して示す。

1. TmCo₂のマグネトレジスタンスは、弱い磁場領域では H に対してほぼ直線的に増加し、磁場が強くなると H の2乗に比例して小さくなっている。これから、TmCo₂のマグネトレジスタンスは少なくとも2つの磁場依存が異なる効果が重畳していると考えられる。

2. TmCo₂の電気抵抗に対する寄与を考慮すると、電気抵抗の磁場による変化 $\Delta\rho$ は以下の式で与えられる。

$$\Delta\rho = \rho(H, T) - \rho(0, T) = \Delta\rho_{sf} - \Delta\rho_{spd}$$

ここで、 $\Delta\rho_{sf}$ はスピンのゆらぎによる電気抵抗、 $\Delta\rho_{spd}$ はTmの4fモーメントのディスオーダーによる電気抵抗を表す。キュリー点直上では、弱い磁場でも4fモーメントの向きが揃い ρ_{spd} が小さくなると予想されるが、実験結果はキュリー点およびキュリー点直上の温度領域でも正のマグネトレジスタンスを示している。これから、正のマグネトレジスタンスは ρ_{sf} からの寄与であると結論できる。

3. スピンのゆらぎによる電気抵抗 ρ_{sf} の磁場による変化 $\Delta\rho_{sf}$ は、内部有効磁場に関係するとして以下のように表すことができる。

$$\Delta\rho_{sf} = AB_{eff}, \quad B_{eff} = nM - B$$

B_{eff} はCoにはたらく内部有効磁場、 M および B はそれぞれTmの磁化および外部磁束密度を表す。 n は分子場係数である。一方、Tmの局在モーメントによる電気抵抗の減少は磁化 M に関係するとして $\Delta\rho_{spd} = -CM^2$ のようになり、 $\Delta\rho$ は $\Delta\rho = AB_{eff} - CM^2$ のよう表される

4. TmCo₂のマグネトレジスタンスの振舞いは、磁化 $M_{max} = M^s + M^f$ がある値をとるときピークとなることを仮定すると説明できる。ここで、 M^s は磁化測定で測定される静的な磁化で、 M^f は伝導電子が感じる空間および時間的にゆらいでいる磁化を表す。電気抵抗における伝導電子の緩和時間は $10^{-10} - 10^{-14}$ 秒と非常に短いため、静的磁化測定では観測されない磁化でも、伝導電子には静的磁化と同様に散乱に寄与するとした。 M^f を仮定することにより、(1) マグネトレジスタンスがピークをとるときの磁場 H_{max} と温度 T が $H_{max} \propto T^{3/2}$ の関係にあること、(2) 磁場を加えていないときの常磁性領域の T_c 近傍で電気抵抗が大きくなること、が説明できる。
5. TmCo₂の熱電能の高温側のミニマムは、YCo₂と同様に電子状態密度のピークのフェルミ準位からの距離を反映したものである。一方、低温側のミニマムもYCo₂の低温側がミニマムの原因と同じものであると推察できるが、YCo₂に比べてミニマムの絶対値が大きくなっている。これは、局在4fモーメントと3dモーメントの相互作用でCo-3dモーメントのゆらぎが大きくなっておりそれによる散乱が大きくなっているためであると考えられる。また、TmCo₂では低温側ミニマムは大きな磁場効果を示す。これらの結果は、低温側のミニマムが伝導電子のスピンの関係する散乱が原因であることを示唆している。

6 まとめ

本研究を総括すると、強磁場領域熱電能測定装置の開発により、これまで測定が困難であった強磁場中の熱電能測定が、任意の磁場および温度で可能になり物性解明のための新たな研究手段が確保できた。この強磁場中の熱電能測定は、物性解明のための情報の飛躍的な増大をもたらし、物性研究の進展に貢献するものである。本研究では、この強磁場中の熱電能を電気抵抗と関連づけて解釈することにより、対象化合物であるスピンゆらぎ系の輸送特性を電子状態および相互作用等との関連において物性的に解明することをができた。特に、時間的に変動する揺動磁化が応答時間の極めて短い電子散乱に大きな役割を果たしていることを、定量的に確認できたことは大きな成果である。