

パイロクロア型モリブデン酸化物における 強磁場中でのホール効果と磁化

金属材料研究所	低温電子物性学研究部門	田口 康二郎
金属材料研究所	低温物理学研究部門	佐々木 孝彦
金属材料研究所	強磁場超伝導材料研究センター	淡路 智
金属材料研究所	低温電子物性学研究部門	岩佐 義宏

1. はじめに

パイロクロア型酸化物は幾何学的フラストレーションを有する系として、近年注目を集めている[1-3]。この系は一般に化学式 $A_2B_2O_7$ で表され、Aサイト副格子とBサイト副格子は、ともに図1に示すような頂点共有で連なった正四面体からなっている。このため、スピン間に等方的な反強磁性相互作用が働く場合はスピングラスやスピン液体などの状態が期待され、また強い一軸異方性をもったスピン間に強磁性的な相互作用が働く場合にはスピニアイスと呼ばれるマクロな縮退を持った基底状態が実現することが知られている[2,3]。また、最近では、BサイトがReの系で超伝導が発見されて話題を呼んでいる[4,5]。このように様々な興味ある物性を示すパイロクロア型化合物の中で、モリブデン酸化物 ($R_2Mo_2O_7$) は、希土類元素(R)の置換によって、電子間の強い相互作用に基づく金属-絶縁体転移を起こし、金属側では、低温で強磁性が発現することが知られている[6,7]。

この強磁性金属相においては、強磁性体に特有な異常ホール効果が観測されるが、その振る舞いは多くの強磁性体で観測されるそれとは大変異なったものである[8]。通常の場合、異常ホール効果は温度の低下とともに減少してゼロに近づくが、この系の場合は逆に温度の

低下とともに増大し続けるというものである。また、このような振る舞いは従来の理論[9,10]では全く説明できないものである。しかしながら、近年提唱されているスピнкаイラリティーに基づくベリー位相理論[11-13]では、その振る舞いはむしろ自然に説明することができる。伝導電子がスピンのバックグラウンドとフロント結合によって強く相互作用しながら飛び移っていくとき、トランスファー積分は次式のようにスピンの向きに依存した変更を受ける。

$$t_{ij} = t_0 \cos \frac{\theta_{ij}}{2} \exp(ia_{ij})$$

ここで t_0 , θ_{ij} はそれぞれ裸のトランスファー積分、スピン i とスピン j のなす角であり、 a_{ij} は

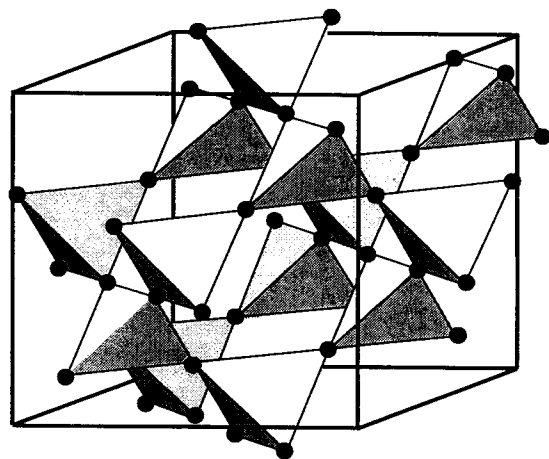


図1 パイロクロア格子におけるA-サイト副格子またはB-サイト副格子

それらのスピンの向きに依存した量である。ベリー位相理論ではこの a_{ij} が重要な役割を果たし、近接する3つのスピンの立体角を張るとき、すなわち、スピン系がカイラリティーを有するときこれが伝導電子に対する仮想的な磁場として作用し、異常ホール効果を生み出すことになる。このとき、低温に向けて増大する異常ホール効果は、低温に向けてスピンカイラリティーが増大していくことに起因していると考えられる。さらに、ベリー位相理論によれば、一定温度で、磁場を[100]または[110]方向にかけたときは、ホール抵抗率は単調に減少してゼロに近づくが、[111]方向に印加したときのみ、スピンカイラリティーが反転することにより、符号を反転するという予想がある。そこで、この理論の予想と合致するか否かをみるために、 $T_C=89$ Kの $Nd_2Mo_2O_7$ 結晶において2.7 Tまでの磁場中で、ホール効果と磁化の測定を行った。

2. 実験

実験にもちいた試料は全て、アルゴン雰囲気中でフローティングゾーン法により作製した単結晶試料である。これらの試料を(100)面、(110)面、(111)面に平行に切り出し、厚さ0.2-0.3 mm程度に削り、直方体に整形した。ホール効果は減圧した液体ヘリウム中1.6 Kで、通常の直流4端子法で測定した。電極の非対称性に起因する成分を除くために、磁場を2.7 Tから0 Tまで掃引し、さらに試料の向きを180度回転して2.7 Tから0 Tまで掃引して測定し、磁場の向きに関して奇の成分をホール電圧とした。磁化測定は、ホール効果の測定を行った結晶と全く同一の試料で行った。測定は、1.7 Kにおいて、振動試料法 ($f=15$ Hz) を用いて23 Tまでの磁場で行った。

3. 実験結果と考察

図2(a)に、磁場を[100]方向または[110]方向に印加したときの、磁化曲線を示す。また、さらに低温(70 mK および 50 mK)での測定

結果も同時に示してある。低温での測定[14]は東京大学物性研究所榊原研究室にお願いした。ゼロ磁場で、Moのスピンの向きとNdのモーメントはフェリ磁性的に結合しており、全磁化の向きはMoスピンの向きと同じ向きである。また、ゼロ磁場でのMoスピンの大きさが $1.4 \mu_B/Mo$ 程度であることは中性子回折の実験で分かっている[8]。磁化過程は、Moスピンと逆向きを向いたNdモーメントが、Moスピンと同じ向きを向く過程に相当する。10 T以上の飽和磁化の値は、Ndのモーメントが長さ $2.3 \mu_B/Nd$ で、 $\langle 111 \rangle$ 方向の異方性を持ったイジングスピン、Moのモーメントが長さ $1.4 \mu_B/Mo$ で磁場に依存しない、としたときの計算値とほぼ一致するものである。図から明らかなように、1.7 K以下の低温での磁化過程の温度変化はほとんどなく、なめらかな磁化曲線を描いている。これは、Ndのモーメントが各サイトでインコヒーレントに反転していることを意味している。

図2(b)には、磁場を[100]方向または[110]方向に印加したときのホール抵抗率の磁場依

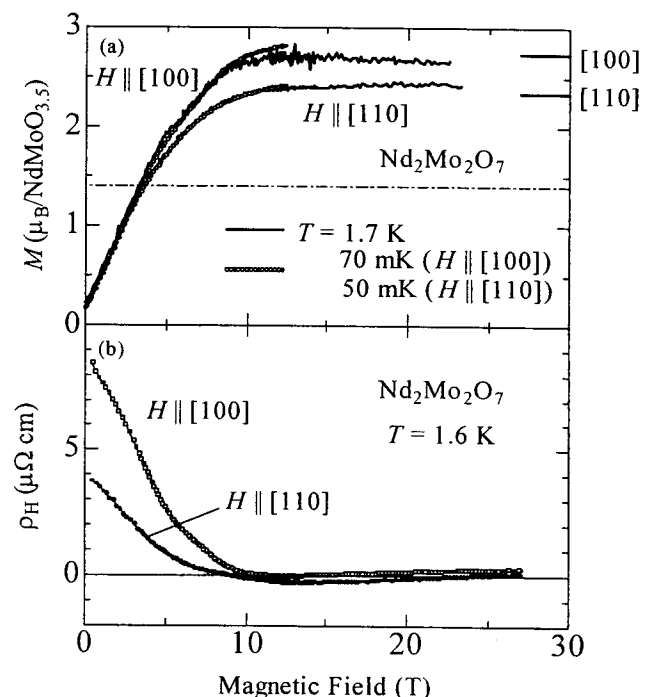


図2 (a)磁化と(b)ホール抵抗率の磁場依存性。磁場は[100]方向と[110]方向にかけられている。(a)の中で、一点鎖線はMoのスピンの寄与を表す。また、太線はそれぞれの磁場方向のときに予想される飽和磁化の値を表す。

存性を示す。ベリ一位相理論の予言どおり、どちらの方向の場合も単調に減少し、ゼロに漸近しているように見える。符号が変わらないのは、Nd のモーメント自体が反転しても、Mo イオンが作る 4 面体を貫く仮想磁束 ϕ と、外部磁場が常に同じ方向を向いているためであり、絶対値が減少していくのは、印加磁場によって Mo スピンの傾き角が減少し、カイラリティーが減少するためである。

図 3 (a)には、磁場を[111]方向に印加したときの磁化曲線を示す。この磁場方向でも、飽和磁化の値は上述の仮定のもとに計算した値とよい一致を見せている。また、この磁場方向においても、1.7K 以下の低温では磁化曲線は温度依存性がなく、また滑らかである。このような振る舞いは、典型的なスピナイス系 $Dy_2Ti_2O_7$ などのメタ磁性的に変化する振る舞い[15,16]とは全く異なったものである。

図 3 (b)には、磁場を[111]方向に印加したときのホール抵抗率の磁場依存性を示す。明らか

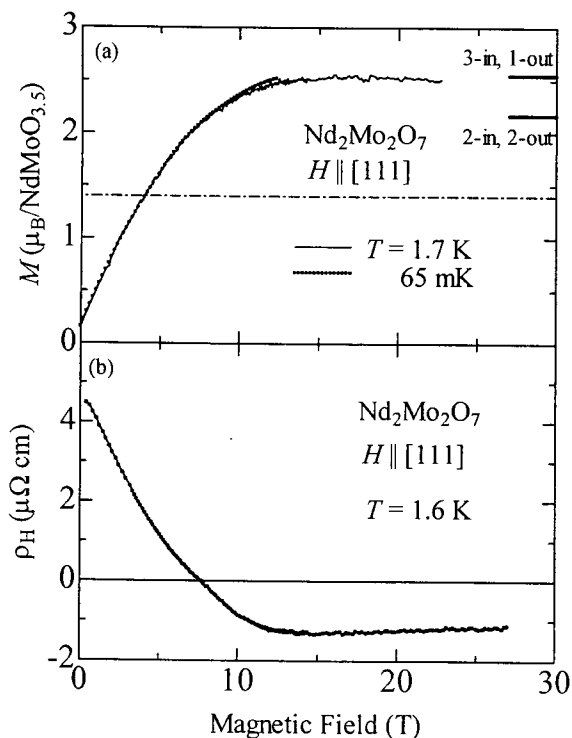


図 3 (a) 磁化と (b) ホール抵抗率の磁場依存性。磁場は[111]方向にかけられている。(a)の中で、一点鎖線は Mo のスピンの傾き角を、太線は Nd のモーメントが“3-in, 1-out”, “2-in, 2-out”状態で予想される飽和磁化の値を表す。

に 7.5T 付近でホール抵抗率の符号の反転がおこっている。これは、Nd モーメントの反転に伴い、それと相互作用している Mo スピンの傾き方、すなわちスピカイラリティーが変化したためである。磁場の値が小さいときは、Mo のスピン配置は 2-in, 2-out 的であったものが、磁場によって 3-in, 1-out 的な配置に変化する。このとき、2-in, 2-out 的なスピン配置と 3-in, 1-out 的なスピン配置では、Mo の四面体を貫く仮想磁束の向きが逆であるので、これによって異常ホール効果の符号が反転する。中間の磁場では、各モリブデンの 4 面体は 2-in, 2-out と 3-in, 1-out の配置が混ざった状態で、磁場の大きさとともに、その数が徐々に変わっていく。その結果として、全磁化がメタ磁性的に変化するのではなく、ゆるやかに変化する。これに応じて、3-in, 1-out の数が支配的になり、伝導電子の感じる仮想磁束の平均値が反転したところで、ホール抵抗率の符号が反転するものと考えられる。磁場によるゼーマンエネルギーの利得をかせぐために、Mo のスピンの傾きはゼロ磁場のときよりも小さくなっている。このため、高磁場側でのホール抵抗率の値は符号が反転し、絶対値はゼロ磁場での値よりも小さくなっている。

磁化曲線の結果は、23T という強磁場においても、Nd のモーメントはイジング異方性を保っていることを示している。すなわち、各々の Nd モーメントは全磁化の方向から傾いている。したがって、Mo スピンもわずかに傾いていることが予想される。この傾きから生じる異常ホール抵抗と、通常のスピン軌道相互作用から生じる異常ホール抵抗が、[111]方向に磁場をかけた場合には負符号で足し合わさって、また[100]方向または[110]方向に磁場を印加した場合には相殺して、それぞれの強磁場側でのホール抵抗になっているものと考えられる。

4. まとめ

パイロクロア型構造の $Nd_2Mo_2O_7$ 単結晶に

対して強磁場下でのホール抵抗率と磁化の測定を行った。磁化測定の結果からは、Nd モーメントは低温で、長さ $2.3\mu\text{B}$ で、 $\langle 111 \rangle$ 方向の軸を持つイジングスピンとして振る舞うことが示された。強磁場を用いることにより、このような Nd モーメントの大きさを正確に決定することができた。ホール抵抗率は、ベリー位相理論の予言どおり、磁場を $[100]$ または $[110]$ 方向にかけたときは単調に減少してゼロに近づき、 $[111]$ 方向に印加したときのみ、符号の反転が起こった。これらの実験結果は、ベリー位相理論の予言と符合し、この系における特異な振る舞いを見せる異常ホール効果がスピнкаイラリティー機構によって生じていることを支持するものである。

謝辞

本稿は東京大学工学系研究科十倉好紀教授、井口敏氏、東京大学物性研究所榊原俊郎教授、田山孝博士、産業技術総合研究所強相関電子技術研究センター伊藤利充博士との共同研究の一部をまとめたものです。また、東京大学工学系研究科永長直人教授、小野田繁樹博士、大串研也氏に有益な議論をしていただいたことを感謝いたします。強磁場での実験は、金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センターのハイブリッドマグネットを用いて行われました。

参考文献

- [1] S. T. Bramwell and M. J. P. Gingras, *Science* 294, 1495 (2001).
- [2] S. T. Bramwell and M. J. Harris, *J. Phys.: Condens. Matter* 10, L215 (1998).
- [3] A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddharthan, and B. S. Shastry, *Nature* 399, 333 (1999).
- [4] M. Hanawa, Y. Muraoka, T. Tayama, T. Sakakibara, J. Yamaura, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. Lett.* 87, 187001 (2001).
- [5] H. Sakai, K. Yoshimura, H. Ohno, H. Kato, S. Kambe, R. E. Walstedt, T. D. Matsuda, Y. Haga, and Y. Onuki, *J. Phys. Condens. Matter* 13, L785 (2001).
- [6] N. Ali, M. P. Hill, S. Labroo, and J. E. Greedan, *J. Solid State Chem.* 83, 178 (1989).
- [7] T. Katsufuji, H. Y. Hwang, and S-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* 84, 1998 (2000).
- [8] Y. Taguchi, Y. Oohara, H. Yoshizawa, N. Nagaosa, and Y. Tokura, *Science* 291, 2573 (2001).
- [9] R. Karplus and J. M. Luttinger, *Phys. Rev.* 95, 1154 (1954).
- [10] J. Kondo, *Progr. Theoret. Phys. (Kyoto)* 27, 772 (1962).
- [11] K. Ohgushi, S. Murakami, and N. Nagaosa, *Phys. Rev. B* 62, R6065 (2000).
- [12] M. Onoda and N. Nagaosa, *J. Phys. Soc. Jpn.* 71, 19 (2002).
- [13] S. Onoda and N. Nagaosa, *Cond-mat/0211267*.
- [14] T. Sakakibara, H. Mitamura, T. Tayama, and H. Amitsuka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, 5067 (1994).
- [15] H. Fukazawa, R. G. Melko, R. Higashinaka, Y. Maeno, and M. J. P. Gingras, *Phys. Rev. B* 65, 054410 (2002).
- [16] Z. Hiroi, K. Matsuhira, S. Takagi, T. Tayama, and T. Sakakibara, *J. Phys. Soc. Jpn.* 72, 411 (2003).