

遍歴反強磁性物質 BaMn_2Pn_2 (Pn: As, Sb, Bi) の巨大磁気抵抗

材料科学高等研究所、大学院理学研究科 谷垣勝己 (tanigaki@tohoku.ac.jp)
 材料科学高等研究所 Khuong K. Huynh (huynh.kim.khuong.b4@tohoku.ac.jp)
 大学院理学研究科 松下ステファン悠 (m.stephane@tohoku.ac.jp)

1. はじめに

電子の有する磁気と電荷は電子物性の源となる重要な要素である。これらの要素から発現する磁気と電流という二つの物理量は、スピン軌道相互作用 (ζ_{SO}) を介して強く結びついている。物理量として通常は電場の応答である電流と磁場の応答である磁気が交差して結びつく効果は、電気磁気 (ME) 効果と呼ばれる。このような静的 ME (static ME) 現象に対して、電子が局在極限から遍歴極限に移行する際に観測される動的 ME 効果 (Kinetic ME あるいは Dynamic ME) に関しては、十分に理解されていない。最近そのような重要な例として、遍歴反強磁性金属の電気磁気効果の研究に注目が集まっている。例えば、 CuMnAs 物質は、電流を流す事により電流と反強磁性の相互作用により局所的に分極電流が創出され、生み出された磁気トルクにより静的な電子スピン配列を動的に変化させる事ができる興味深い物性が報告されている。現在このような状況は、広義の立場では多極子という概念で統一的に理解する試みが続けられている。

電気磁気効果が顕在化するためには、物質の空間反転対称性の破れなどの対称性が重要である事はしばしば議論される。本研究は、特殊な対称性を有する反強磁性遍歴電子系物質である BaMn_2Pn_2 (Pn: As, Sb, Bi) に対する物性研究である。本物質系の基本物質である BaMn_2As_2 (BMAs: 図1) は、温度 $T_N=625\text{K}$ において電子相関により反強磁性転移を示すが、電気伝導に関しては反強磁性相転移 (T_N) の後も、 $T < T_N$ で金属的な伝導を示す。温度を下げていくと、電気抵抗は $T_{\min}=100\text{K}$

付近で極小を示し、高抵抗の絶縁体へと変化する金属絶縁体 (MI) 転移を生じる。しかし、MI 転移近傍では、比熱や磁気量に異常は観測されない特殊な伝導現象を示す物質である事が報告されている。本研究は、BMAs が正負両極性の新規な巨大磁気抵抗 (MR) 効果を示す実験事実を報告する。観測される興味深い MR は、 BaMn_2Pn_2 (Pn: As, Sb, Bi) 物質群において、共通の物性として観測され、ニクトゲン元素 (Pn: As, Sb, Bi) の置換に対して系統的に変化する。本研究ノートは、その最近の研究状況に関して記載する。

2. BaMn_2Pn_2 (BMPn, Pn: As, Sb, Bi) 物質

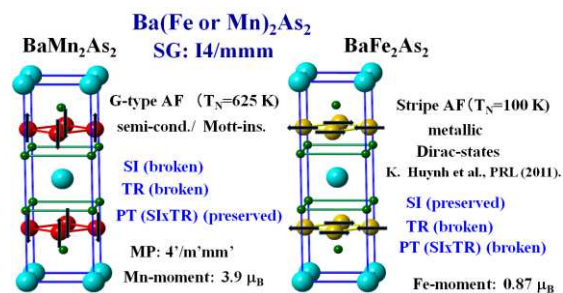


図1. 遍歴反強磁性物質 BaMn_2As_2 (BMAs) と BaFe_2As_2 (BFAs) の構造と低温基底状態のスピン配列。

物理的意味はあるわけではないが、実際に新奇物性を示す多くの種類の物質が ThCr_2Si_2 (122) 型の正方晶系の結晶構造をとる事は興味深い。重い電子系物質である URu_2Si_2 もその中の一つである。最近の高温超伝導物質の母物質である aFe_2As_2 (BFAs) (図1) も ThCr_2Si_2 結晶構造の物質として分類される。BFAs は半金属であるが、Fe を他の元素に置換して電子キャリアを導入する事により、超伝導が発現する。Fe を他の 3d 元素 (TM) に置き換えた BaTM_2Pn_2

(TM: 3d遷移金属元素、Pn: ニクトゲン元素) 構造は、比較的構造安定性の高い多くの物質群を創出して、3d遷移金属元素TMを置換して、TM=CrからZnまでの広範囲の種類の物質が合成されている。知られている興味ある物性としては、BaCr₂As₂: G-type反強磁性(G-AFM)、BaCo₂As₂: 磁性量子臨界点近傍の常磁性金属、BaCu₂As₂: 弱強相関sp金属、BaNi₂As₂: 電子格子(e-ph)相互作用を機構とするBCS超伝導体、BaZn₂As₂: 希薄磁性半導体、等が報告されている。

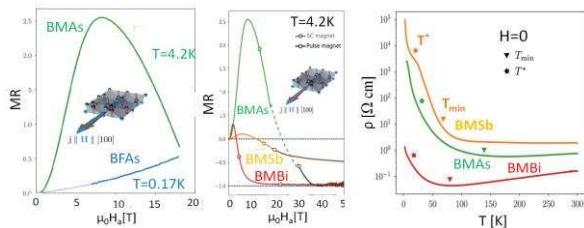


図2. BMAs と BFAs の磁気抵抗(MR) (左図)、高磁場(H≠0)中の BMAs, BMSb, BMBi の磁気抵抗(MR) (中央図)、零磁場(H=0)中の BMAs, BMSb, BMBi の縦電気抵抗 (右図)。

私達の研究グループは、鉄系超伝導物質を研究する過程で 3d 元素として Fe を含む BaFe₂As₂ (BFAs)物質に関して詳細な研究を行なった[1,2]。この物質は、150 K 付近で高温相である遍歴常磁性半金属から、低温相である反強磁性半金属へと電子相転移を示し、低温相では正孔と電子両方のディラックバンドが混在する多電子系ディラック電子状態を示す。この事実は、物性理論家であるアブリコソフ (Abrikosov) の論文で予言された、ディラック電子が示す線形磁気抵抗として観測され[1]、その正確な解釈は移動度スペクトル法という特別な解析により明確にする事ができる[2]。BFAs の Fe 元素を Mn 元素に置換した BaMn₂As₂ (BMAs)が、本研究において対象とする物質群の基本構造である。

BMAs と BFAs (図1)は、低温基底状態は両物質とも ThCr₂Si₂(122) 結晶構造をとる遍歴反強磁性体であるが、局在電子系としての反強磁性スピンの配列構造は大きく異なる。BMAs の局在スピン配向は擬2次元伝導(ab)面に垂直であるのに対して、BFAs の局在スピンは伝導(ab)面内に並行なスピン配向を有する。従って BMAs では、空間反転対

称性 (Space Inversion Symmetry : SI) と時間反転対称性 (Time Reversal Symmetry: TR) が同時に破れている (空間パリティ-時間対称性 PT=SIxTR が保存されている)。対称性の観点からは、BFeAs は PT 対称性を有さないのに対して、BMAs は PT 対称性が保持されている。

3. 結果と考察

3d 元素として Mn を含む BMAs に対して、磁場(B= $\mu_0 H$ [T])の状態における磁気輸送特性を系統的に測定した。その結果、極低温で特異な負符号の巨大磁気抵抗 (Negative Giant Magnetoresistance: N-GMR) と正符号の巨大磁気抵抗 (Positive GMR: P-GMR) が正孔と電子バンドに対応して存在する実験事実を新しく見いだした (図2)。この結果は、Fe を置換した BFAs 物質が、ディラックバンドを特徴とする線形の正の磁気抵抗効果のみを示す状況と大きく異なっている。特に、BMAs 物質で興味ある実験は、ニクトゲン元素(Pn)を As から Sb, Bi に置換した BMn₂Pn₂ (BMPn, Pn: As, Sb, Bi) で観測される磁気抵抗 (MR) が、全体の形状を保持したまま、磁場(H)に対してほぼスケールされるという事実である。MR がニクトゲン(Pn)元素の種類に大きく依存する事実は、観測される MR がスピン軌道相互作用 (ζ_{SO}) および Pn 元素と Mn 元素軌道の間形成される pd 軌道混成と強い相関を有している事が示唆される。

本研究得られた実験結果として重要な事は、負符号の GMR (N-GMR) は磁場を付与する事により低温の絶縁体相から高温の金属相に戻るリエン

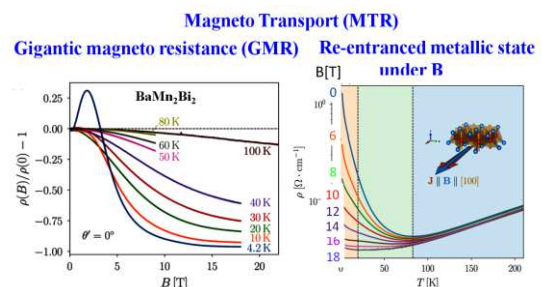


図3. BMBi (BaMn₂Bi₂) の磁気抵抗MR= $\rho(B)/\rho(B=0)-1$ (左図: $T < T^*$ で正負両方のMRが観測される)、種々の磁場下における電気抵抗の温度依存性 (右図: BMBi は、磁場により低温絶縁体相から高温金属相へリエンタラントに戻る)。

トランシエントな絶縁体-金属転移現象であるという事である。研究の背景で述べたように、BMAは、 $T_N=625\text{K}$ で反強磁性転移が生じた後も、金属状態を示す電気抵抗の温度依存性を示す。その後、 $T_{\min}=100\text{K}$ 近傍で電気抵抗が極小を示し、絶縁体へ移行する隠れた秩序が存在する。今回新しく見いだしたN-GMRは、 $H=0$ で観測される低温の基底絶縁体状態から高温の金属状態への磁場誘発のリエントラントな金属化と強い相関がある。

BaMn_2Pn_2 (Pn: As, Sb, Bi) 物質群を系統的に研究する事により、観測されるGNMRは、 BaMn_2Pn_2 物質群において共通の物性であり、Pn元素の種類に依存して系統的な相関を示す事を説明した。すなわち、BMAで報告されていた低温の T_{\min} における金属絶縁体(MI)転移は、 BaMn_2Pn_2 (Pn: As, Sb, Bi) 全ての物質で観測される共通の物性である。電子輸送特性の転移に関しては、 T_{\min} における隠れた秩序以外に更に温度を下げていくと、低温でもう一つ別の転移 T^* ($< T_{\min}$)が存在する。この事は、後述するように高精度のホール測定から明瞭に示される。もう一つの重要な実験事実は、新しく観測されたN-GMRの全体の形状は、スピン軌道相互作用(ζ_{SO})が大きくなる順にスケールされる事である。

BaMn_2Pn_2 (Pn: As, Sb, Bi) 物質群で観測される、N-GMRの磁場(H)の角度依存性を図4に示す。GMRの角度依存性は、従来のGMRの角度依存性と比較して大きく異なり特徴的である。GMRは磁場

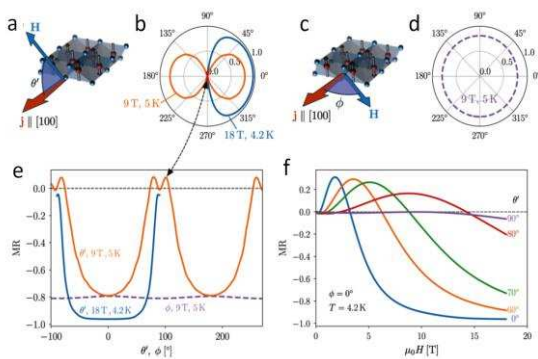


図4. BaMn_2Bi_2 (BMBi)に対するMRの磁場角度依存性 a:磁場(H)、電流(j)と2次元伝導面の関係、b:磁場の方位角依存性、c:磁場の2次元伝導面内の異方性、e:MRの角度依存性プロット、f: $T=4.2\text{K}$ におけるMRの磁場方位角依存性。

が2次元伝導面内にある場合にその方向によらず最大で、2次元導電面に垂直な場合には最小となる顕著な異方性を示す。すなわち、本物質系のGMRは、反強磁性スピンの配向方向に対して、垂直な磁場を加えた場合に顕著に観測されるMR効果であり、このような異方性は従来のMRでは見られない対称性である。

電気抵抗の温度依存性で観測される T_{\min} におけるMI転移以外に、さらに低温でもう一つ別の転移が温度 T^* で存在する事が高精度のホール測定により確認される。図5に示すように、観測されるホール測定は、測定温度領域が $T_{\min}-T_N$ の範囲では線形であり変化しない。 T_{\min} を境にして徐々に変化が見え始め、 T^* の温度で非線形性は明瞭となる。ホール効果の非線形性領域に対して2キャリアモデルを使用して解析して、キャリア数とホール移動度を評価した結果を図5に示す。本物質系の主キャリアである正孔の数(n_h)は T_{\min} では変化せず、高温における T_N 転移後のから T^* まで一定で変化しない。従って、電気抵抗が増加に転じる T_{\min} における要因は、キャリア数の変動ではなく電子スピンによる散乱が増加する事により正孔の移動度が減少方向へ転じる事により、金属から絶縁体へ向けた電気抵抗増加の異常性が観測される理解される。この実験事実は、 T_{\min} では散乱機構の温度依存性が重要な役割をしていて、電子状態は温度低下に伴って遍歴系から局在系へと変化する事が分かる。一方、ホール効果が明確に極性的変化を伴う非線形性を示す温度領域 $T < T^*$ では、

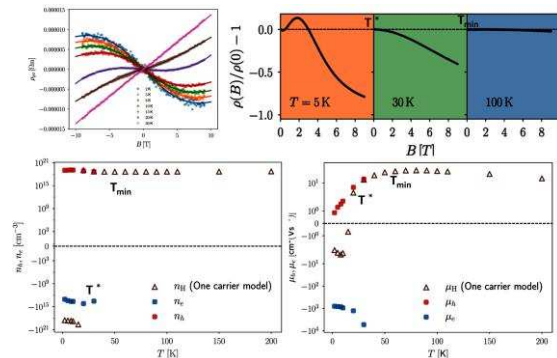


図5. BaMn_2Bi_2 (BMBi)のホール効果とMRの温度(T)依存性の関係(上図)。ホール効果から評価したキャリア濃度(n_e , n_h)と移動度(μ_e , μ_h) (下図)。

キャリアはホール以外に電子が寄与して、正孔と電子の両方が関与する2キャリアモデルにより解釈をすることができる。温度 T^* では、同程度の数の n_e と n_h が関与する電子状態へと変化する。しかし、 BaMn_2Pn_2 における正孔と電子の移動度の関係が $\mu_h \gg \mu_e$ であるために、全体の電気抵抗は T^* 以下の低温でも正孔数に依存する。

図5に示すように、MR変化は3つの温度領域(I: $T_N - T_{\min}$, II: $T_{\min} - T^*$, III: $T < T^*$) に分類して理解できる。既に述べたように、観測されるGMRの根源は、MI転移した後の電子状態が磁場の影響で金属相へ戻るリエントラント現象である。従って、高温領域 ($T > T_{\min}$) では弱いMRが観測される。MI転移後(中温領域: $T_{\min} - T^*$)のMRは絶縁化による抵抗の増加が金属伝導にリエントラントに復帰する際の変化なので、 T が減少するに従って大きく変化する事になる。低温領域 ($T < T^*$) では、化学ポテンシャル μ_0 が上昇し、有限温度ではpd価電子帯以外にも純粋なd-伝導帯に電子キャリアが熱励起される状態が生じる。このような状況で生成した遍歴電子キャリアは、低温弱磁場領域で正のMRを示すものと考えられる。

BaMn_2Pn_2 (Pn: As, Sb, Bi) は、PT (=SIxTR) 対称性を示すユニークな物質群である。観測される遍歴キャリアは、Mn元素の3d軌道とPn元素のp軌道で構成されるpd混成軌道の価電子帯に占有される正孔である(図6)。バンド裾準位に占有された非常に僅かな数の正孔が、遍歴電子としての役割を果たす。 T_N より温度が下がっていくと、xz, yz, z^2 軌道に存在する電子は、電子相関のために反強磁性相互作用を受け反強磁性へとスピンの配向へ向けたPT対称性を有する基底秩序状態へと近づいていく。しかし、 $T_{\min} - T_N$ では有限温度のために、電子スピンの配向には温度揺らぎが存在していて、観測量としての磁気モーメントは温度平均値として有限の値を有する。温度が十分に T_N から離れた状態では、熱揺らぎが抑えられて反強磁性的にスピン配向した反強磁性(AF)状態が低温における基底状態として実現される。実現された基底状態は、PT対称性を有しているために、遍

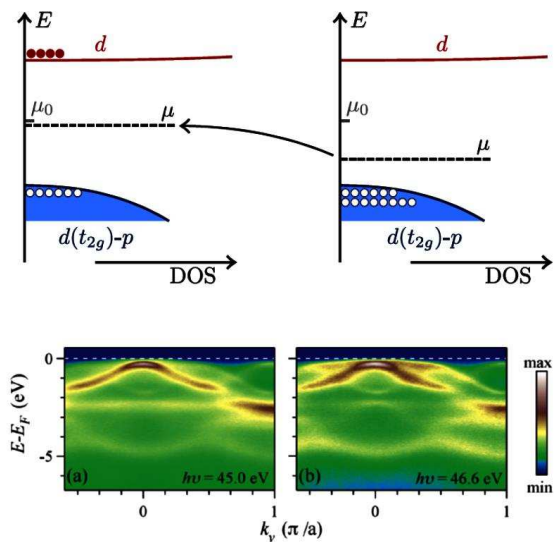


図6. BaMn_2Pn_2 におけるフェルミ準位近傍のバンドの概念図と報告されているARPES測定結果。

歴状態と局在状態が拮抗するバンド裾近傍では電子干渉によるアンダーソン局在のような電子の局在化が顕在化する。一方、磁場をスピン配向と垂直に加わった状態では、磁場エネルギーのためにスピン配向は、 $\mu_B \sim k_B T$ の関係で高温の温度領域の金属状態へリエントラントに戻る事が可能となる。対称性の観点からは、PT対称性が磁場による時間反転対称性の破れのために電子干渉による局在性が弱くなり波動関数の遍歴性が復活したリエントラント金属状態が得られると言える。

4. まとめ

BaMn_2Pn_2 系物質群はPT対称性を有する遍歴反強磁性体である。本物質群からは、1. 正の磁気抵抗(P-GMR)、2. 磁場誘起リエントラント金属化による負の巨大磁気抵抗(N-GMR)が観測される。N-GMRは従来物質には報告されていないMRの磁場対称性を示す。観測されたN-GMRおよびP-GMRはPn元素の種類を変える事で系統的に変化する。従って、GMRは元素のスピンの軌道相互作用(ζ_{30})/pd軌道混成と密接な関係がある事が推察される。遍歴反強磁性体 BaMn_2Pn_2 (Pn: As, Sb, Bi)に関する特異なN-GMRは、PT対称性を有する遍歴反強磁性体の新しい物性研究としての発展が期待される。

謝辞

本研究を進めるにあたり議論頂いた、東北大学大串研也教授および Jozef Stefan 研究所 Denis Arcon 教授に感謝致します。

参考文献

- [1] K. K. Huynh, Y. Tanabe, K. Tanigaki, Phys. Rev. Lett. **106** (21), 217004 (2011).
- [2] K. Huynh, Y. Tanabe, T. Urata, S. Heguri, T. Kida, M. Hagiwara, K. Tanigaki, N. J. of Physics **16**, 0930621 (2014).
- [3] K. K. Huynh, T. Ogasawara, K. Kitahara, Y. Tanabe, S. Yu Matsushita, T. Tahara, T. Kida, M. Hagiwara, D. Arcon, and K. Tanigaki, Phys. Rev. B. **99**, 195111 (2019).