琉球大学学術リポジトリ

長距離秩序の消失する領域におけるコバルトの磁化状態の解明：擬二元化合物Y_1-xGd_xCo_2の磁場および圧力中の電気抵抗

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学理学部 公開日: 2009-03-12 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 高江洲, 義尚, 仲間, 隆男, 矢ケ崎, 克馬, Burkov, A.T, Takaesu, Yoshinao, Nakama, Takao, Yagasaki, Katsuma メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/9187

長距離秩序の消失する領域におけるコバルトの磁化状態の解明

- 擬二元化合物 $Y_{1-x}Gd_xCo_2$ の磁場および圧力中の電気抵抗 -

高江洲義尚* †，仲間隆男 ‡，矢ヶ崎克馬 ‡，A. T. Burkov‡

† 琉球大学理工学研究科，‡ 琉球大学理学部物質地球科学科

Yoshinao Takaesu†, Takao Nakama‡, Katsuma Yagasaki‡, A. T. Burkov‡

Investigation on the instability of Co-magnetization around disappearance of the long range ordering

- Electrical resistivity of $Y_{1-x}Gd_xCo_2$ in magnetic field and under hydrostatic pressure -

†Graduate School of Engineering and Science, University of the Ryukyus

‡Department of Physics and Earth Sciences, Faculty of Science, University of the Ryukyus

Abstract

Electrical resistivity of $Y_{1-x}Gd_xCo_2$ system has been measured at temperatures from 2 K to 300 K in magnetic fields up to 15 T and under pressure up to 10 GPa. The electrical resistivity of the compounds with the composition of $x < 0.3$ show anomalous dependences of composition and magnetic field at low temperatures. The pressure effect on electrical resistivity of $Y_{1-x}Gd_xCo_2$ at low temperatures is in good agreement with the variation of magnetoresistance. The anomalous behavior can be explained by an interplay of metamagnetic instability of Co 3d electrons and structural disorder within rare earth sublattice.

1 はじめに

希土類-遷移金属金属間化合物で組成比が 1:2 の化合物 RT_2(R: ランタノイド，Y および Sc，T: Fe, Co, Ni など) は，立方晶ラーベス相構造 (C15($MgCu_2$) 型) の結晶構造を持ち，R と T の組み合わせによって様々な磁気特性および大きな磁気定積効果などの興味ある物性を示すためこれまで数多くの研究がなされてきた [1]．この中で，T=Fe の化合物 RFe_2 は R の種類によらずほぼ一定の磁気転移点および安定な 3d 磁気モーメントを示し，Ni の化合物 RNi_2 はいずれの R との組み合わせでも Ni は磁気モーメントを持たないことが知られている．しかしながら，RCo_2 では Co が磁気モーメントを持つかどうかは希土類金属 R の磁気モーメントに大きく依存する．これは，Co の磁気モーメントが希土類金属 R の局在モーメントからの交換磁場によって誘起されるためである．RCo_2 の磁性は以下のように分類できる．

- R が磁性を持たない場合（Y，Sc および Lu）・・・増強されたパウリ常磁性．
- R が磁性を持つ場合．

受理: 2006 年 1 月

* Email: takaesu@weiss.sci.u-ryukyu.ac.jp

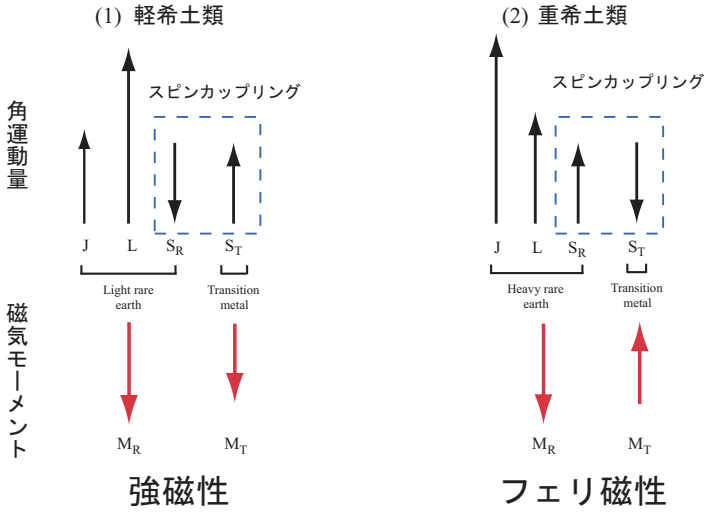

図 1　希土類-3d 遷移金属間化合物におけるスピンと磁気モーメントの相対的な向きの模式図. (1) R が軽希土類の時のモーメントの強磁性的な配列，(2) R が重希土類の時のモーメントのフェリ磁性的な配列.

– 軽希土類 (Pr，Nd および Sm)・・・Co モーメントと R モーメントが平行な強磁性.

– 重希土類 (Gd，Tb，Dy，Ho および Er)．・・・Co モーメントと R モーメントが反平行なフェリ磁性.

R が非磁性の Y および Lu の化合物 YCo_2 および $LuCo_2$ は増強されたパウリ常磁性を示し，低温で外部磁場を加えると約 70 T および 75 T で常磁性-強磁性の磁場誘起メタ磁性転移 (遍歴電子メタ磁性転移) を示す [2, 3]．一方，磁性を示す RCo_2 化合物は, 図 1 に模式的に示した希土類金属のスピン S_R と 3d 金属のスピン S_T 間のスピン-スピン相互作用が主たる相互作用である：すなわち，スピン-スピン相互作用の大きさが Co の内部磁場として見積もられる．図 1 のように，R が軽希土類金属の場合は 4f 局在磁気モーメントと 3d 遍歴磁気モーメントが強磁性配列し，重希土類金属の場合はフェリ磁性配列を示す.

YCo_2 はフェルミ準位直下に 3d 電子の状態密度 (DOS) のピークがありフェルミ準位における DOS の大きさは，YFe_2 のように自発的に分裂し磁気モーメントを持つほどには大きくないが，磁気モーメントを持たない YNi_2 に比べると非常に大きい DOS を有している．このため，YCo_2 の Co は磁気的に非常に不安定な状態，すなわちスピン揺動状態にある．他の RCo_2 では，この YCo_2 の Co の電子状態が R 原子との相互作用により変化していると考えることができる．この Co の電子状態が RCo_2 の磁性および輸送特性等に大きく関与しているため，RCo_2 の物性は R 原子の置換による内部磁場の変化，組成比，外部磁場，圧力等による 3d 電子状態の変化に対して非常に敏感であることが予想される．RCo_2 化合物の中で，R=Gd の $GdCo_2$ は磁気転移点 $T_C \approx 400$ K 以下でフェリ磁性を示す．希土類金属 Gd は，4f 軌道に電子が 7 個あり全軌道角運動量が 0 で ($\mathbf{L} = 0$)，Gd の磁気モーメントはスピン角運動量のみで議論できる．これは，Gd を非磁性の Y で置換したとき置換の効果として，軌道角運動量に関係する磁気異方性等を考慮する必要がなく，単に内部磁場の変化のみを考えればよい．このため，$GdCo_2$ および Gd を Y で置換した系 $Y_{1-x}Gd_2Co_2$ は，

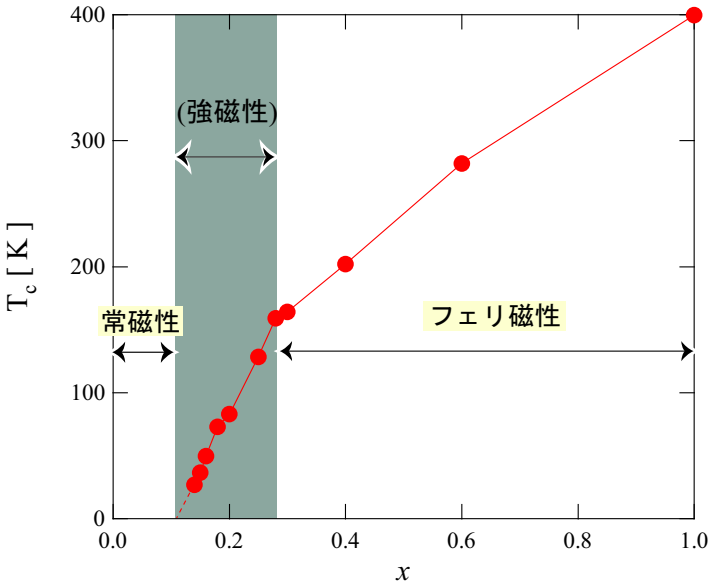

図 2　$Y_{1-x}Gd_xCo_2$ の磁気転移点の Gd 濃度依存.

内部磁場の物性に及ぼす効果を研究するには最適な試料である.

我々はこれまでに，$GdCo_2$ および $Y_{1-x}Gd_2Co_2$ について，磁性および輸送特性 (電気抵抗率 ρ, 熱電能 S) の測定を行いその結果を報告してきた [4, 5]. 図 2 に $Y_{1-x}Gd_xCo_2$ の磁気転移点 T_C の濃度依存を示す. Gd の濃度 x の減少とともに T_C は減少し，$x = 0.3$ で傾きを変えて $x = 0.12$ では完全に消失する. $x > 0.3$ の領域はフェリ磁性 (FR) 相，$0.12 < x \leq 0.3$ の領域は Gd の 4f 磁気モーメントのみが磁気配列する強磁性 (FM) 相そして $x \leq 0.12$ は常磁性 (PM) 相であるということが報告されている [6]. 図 3 に，この化合物の残留抵抗 ρ_0 の濃度依存を示す. ρ_0 は，$x > 0.3$ の FR 相では値も小さく濃度依存も小さい状態であるが，$x \leq 0.3$ の FM 相で Gd 濃度 x の減少とともに大きくなり，PM 相境界付近で大きなピークを示し，$x \leq 0.12$ の PM 相では x の減少とともに小さくなる特異な振る舞いを示した.

今回は，ρ_0 の特異な濃度依存の原因を解明するため，電気抵抗率 ρ を磁場 B(∼ 15 T) および圧力 P(∼ 10 GPa) 中で，2-300 K の温度範囲で測定した.

2　試料作製および測定方法

$GdCo_2$ および擬二元化合物 $Y_{1-x}Gd_xCo_2$ の多結晶試料は，RCo_3 ができるのを避けるため，純度 99.9% の Y，Gd および Co を R:Co=1:1.92[7] の組成比で秤量し，トリアーク炉を用いて熔解した. 作製した試料は， 1100 K で約 1 週間真空焼鈍を行った. X 線回折測定を行い，すべての試料が立方晶ラーベス相の単一相あることを確認した.

試料は，ダイヤモンドカッターを用いて電気抵抗率 ρ の測定用に直角柱状に整形した. 磁場および圧力中の測定用にそれぞれ 1×1×10 mm^3，1×1×3 mm^3(クランプ式ピストンシリンダー用) と 0.3×0.3×0.8 mm^3(キュービックアンビル用) の 3 つを同じバルクから切り出した. ρ の測定は，標準直流四端子法で行った. 磁場中の測定は，OXFORD 社の 17 T 超伝導マグネットを用

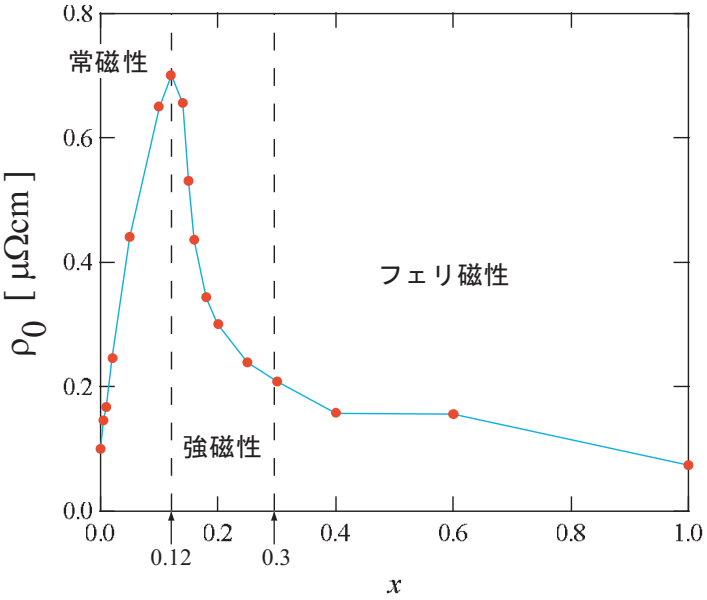

図 3　残留抵抗 ρ_0 の濃度依存

い，圧力中の測定はクランプ型ピストンシリンダー (〜2 GPa) と東京大学物性研究所上床研究室のキュービックアンビルセル (2 GPa-10 GPa) を用いた．

3　実験結果

図 4 に，各試料の室温の電気抵抗率で規格化した値 ρ/ρ_{300} の温度依存を示す．各試料の電気抵抗率 ρ は，不純物および磁気的な散乱による効果がほとんど無視できる室温付近でも大きくばらつき系統的な変化がみられない．これは，この化合物の熱膨張率が大きいため試料作製および整形の過程で試料内にマイクロクラックが入り，試料の実質的な断面積 (有効断面積) が測定した断面積と異なるためである．以後の議論では，それぞれの試料の電気抵抗率の温度依存を比較するため室温の電気抵抗率で規格化した値 ρ/ρ_{300} を ρ として用いる．$Y_{1-x}Gd_xCo_2$ の ρ は，150 K 以上の高温領域ではすべての試料で同じような温度依存を示し，温度降下とともに緩やかに減少している．低温領域では，$x = 0.14$ 以上の試料では磁気転移点 T_C で急激に傾きを変える．この ρ から得られた T_C は，交流帯磁率の測定から得た磁気転移点とよく一致している [8]．この磁気転移点 T_C は Gd 濃度 x に対し，図 2 に示したような変化を示す．

図 5 に，PM 相 ($x = 0.1$)，FM 相 ($x = 0.18$) そして FM 相と FR 相の境界近傍の $x = 0.3$ の試料について，0 および 15 T の磁場中における ρ の温度依存をそれぞれ示す．高温領域では，すべての試料で磁場 B による変化は見られなかった．しかしながら，低温領域では，PM 相では磁場を加えると ρ は磁場を加える前に比べ小さくなっており，FM および FR 相では大きくなっていることがわかる．図 6 に，式 (1) で定義したマグネトレジスタンス (MR) の 2 K における濃度依存を示す．

$$\mathrm{MR} = \frac{\rho(B,T) - \rho(0,T)}{\rho(0,T)}. \tag{1}$$

MR は，$x > 0.3$ の FR 相でほとんど変化がなく,PM 相では負の値を示している．FR 相では交換

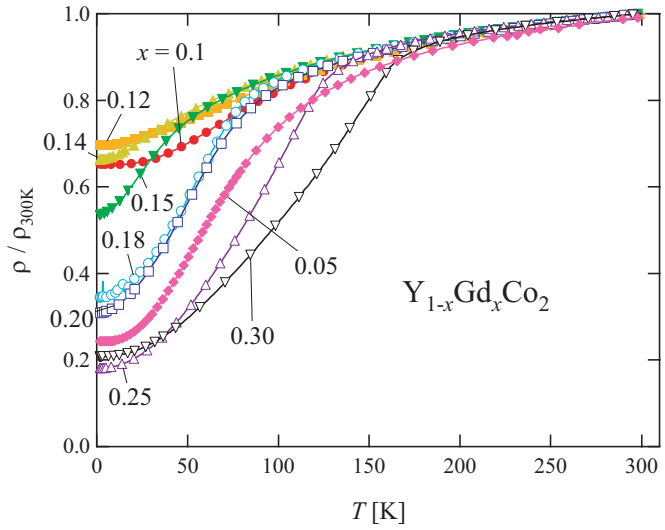

図 4　$Y_{1-x}Gd_xCo_2$ の電気抵抗率の温度依存

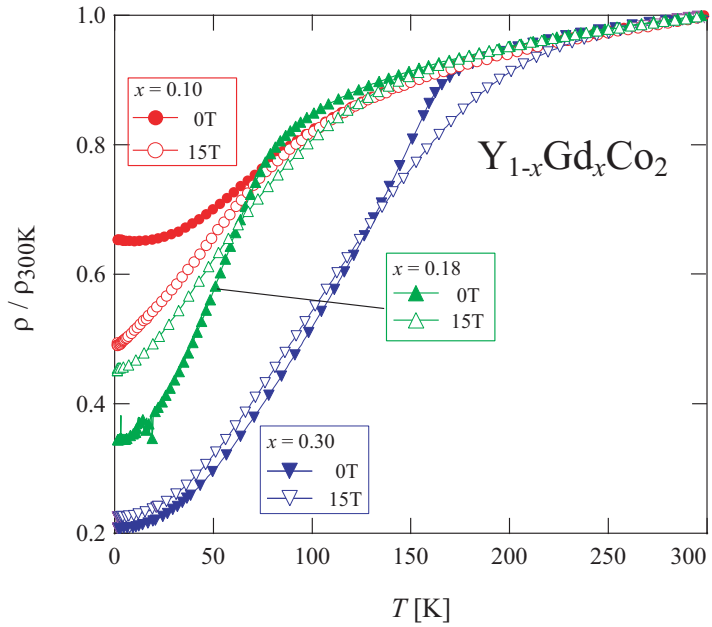

図 5　$Y_{1-x}Gd_xCo_2 (x = 0.1, 0.18, 0.3)$ の 0 および 15 T 中の ρ の温度依存.

磁場が大きく外部磁場によりほとんど Co の磁化状態が変化を受けないことを示している．一方，Gd の 4f 局在モーメントのみが強磁性配列しているとされる FM 相では大きな正の値を示している．局在モーメントの金属強磁性体の MR は，Kasuya および De Gennes らによって理論的に示されている [9, 10]．それによると，MR は負で T_C で最大値もつ．この FM 相の正の MR は，理論とは大きな食い違いを示している．この FM 相は Gd 4f モーメントのみが長距離秩序を持つものであるが，Co の 3d 遍歴電子の状態が単純でない可能性があることを示している．

図 7 に, 図 5 に示した試料について，0 および 2 GPa の圧力中における ρ の温度依存を示す．圧力 P が ρ に及ぼす効果は，磁場効果と同様，PM 相では圧力を加えた時の ρ は圧力を加える前に

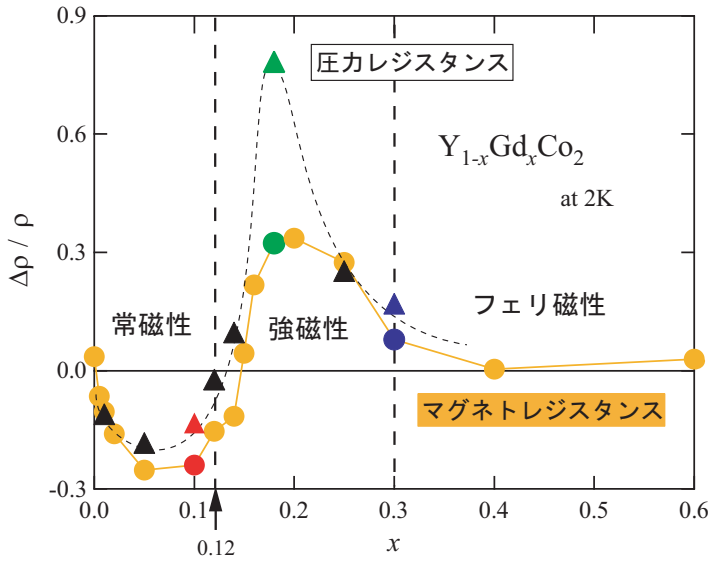

図 6　MR(●) と PR(▲) の濃度依存.

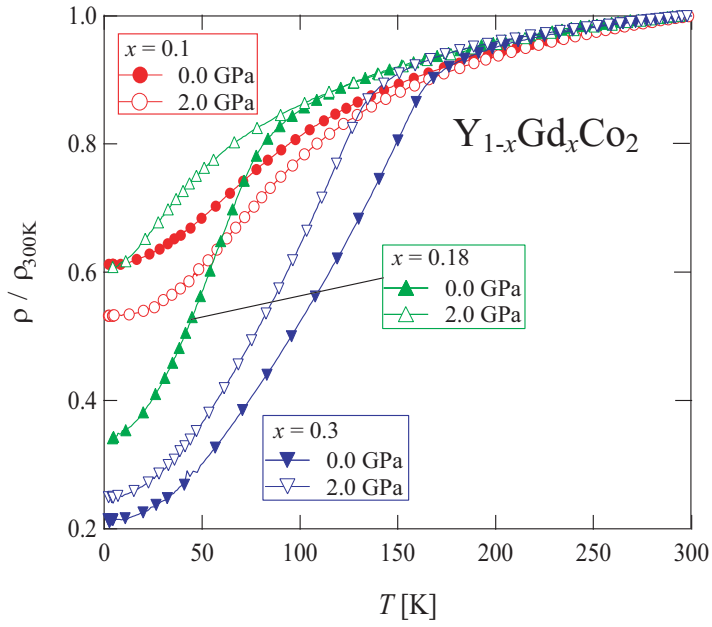

図 7　$Y_{1-x}Gd_xCo_2(x = 0.1, 0.15, 0.18)$ の 0 および 2 GPa の圧力中の ρ の温度依存.

比べ小さくなり，FM 相および相境界の $x = 0.3$ では大きくなっている．圧力の ρ に及ぼす効果 (PR: 圧力レジスタンス) を，MR 同様以下のように定義しその濃度依存を図 6 に示す.

$$\mathrm{PR} = \frac{\rho(P,T) - \rho(0,T)}{\rho(0,T)}. \tag{2}$$

PR は MR と同じような振る舞いを示し，PM 相では負，FM 相では正の値を示している．これは，圧力と磁場が電気抵抗に対して同じ効果を与えることを示している.

4 考察

4.1 Co に働く内部磁場

ρ の測定結果から，(1) 残留抵抗 ρ_0 が $x \leq 0.3$ で常磁性 (PM)-強磁性 (FM) 相境界でピークを示し，(2) マグネトレジスタンス (MR) が FM 相において正，PM 相において負の値を示し，(3) PR も MR と同じ振る舞いをする，ということがわかった．この ρ の振る舞いを理解するためには，Gd を Y に置換することで Co の電子状態にどのような影響を与えるかを考慮する必要がある．Gd の Y 置換に対して，以下のように考えることができる．

1. Gd を Y で置換する際，Y は R 副格子にランダムに入る．
2. 置換により，Co 副格子上の Co 3d 電子に働く内部磁場はスピン-スピン相互作用によるので，3d 電子に働く有効磁場 $B_{\rm eff}$ が場所により異なってくる．
3. 有効磁場が臨界磁場を上回るか否かに対応して，Co の磁化も場所により異なっている．

すなわち，Y 置換により Co 副格子に働く有効磁場 $B_{\rm eff}(\mathbf{r})$ は場所により異なることになる．有効磁場が $B_{\rm eff}$ である Co 原子の数は，分布関数 $P(B_{\rm eff})$ を用いて特徴づけることができる．ここで $P(B_{\rm eff})$ は，

$$\int_0^\infty P(B_{\rm eff})dB = 1 \tag{3}$$

である．Gd の Y 置換により Co 副格子に働く有効磁場 $B_{\rm eff}$ の分布幅は広がり，平均値 $\overline{B}_{\rm eff}$ は小さくなる．しかしながら，図 8(a) に示すように，$x > 0.3$ の組成まではすべての Co サイトに YCo_2 に見られた Co 副格子のメタ磁性転移臨界磁場 $B_{\rm cr}$ 以上の有効磁場が働いていると考えることができる．さらに Gd 濃度が小さくなると，図 8(b) のように分布幅が大きくなり，$\overline{B}_{\rm eff}$ も $B_{\rm cr}$ 程度の大きさになってくる．すると，Co 副格子に働く有効磁場が場所により $B_{\rm cr}$ より大きかったり小さかったりすることになり，大きな磁化を持つ状態と小さな磁化を持つ状態を持つ Co が Y-Gd 分布のランダムさに対応して存在することになる．この Co の磁化の空間的な揺らぎによる新たな電子散乱が，電気抵抗に寄与することになる．

4.2 残留抵抗

上で述べた，Co の 2 つの磁化状態のアトランダムな分布による電気抵抗 $\rho_{\rm m}$ が，以下のノルドハイム則で表されるとする．

$$\rho_{\rm m} \sim y(1-y). \tag{4}$$

ここで，

$$y = \int_{B_{\rm cr}}^\infty P(B)dB \tag{5}$$

は，高い磁化状態にある Co の割合である．$\rho_{\rm m}$ は，$y = 0.5$ の時に $\rho_{\rm m}$ が最大となり，$y = 0$(Co がすべて低磁化状態) および $y = 1.0$(Co がすべて高磁化状態) で最小となる．図 9 に，$\rho_{\rm m}$ の変化を模式的に示す．実験で得られた抵抗率 (●) には，$\rho_{\rm m}$ に加え，R 原子置換によるポテンシャルの

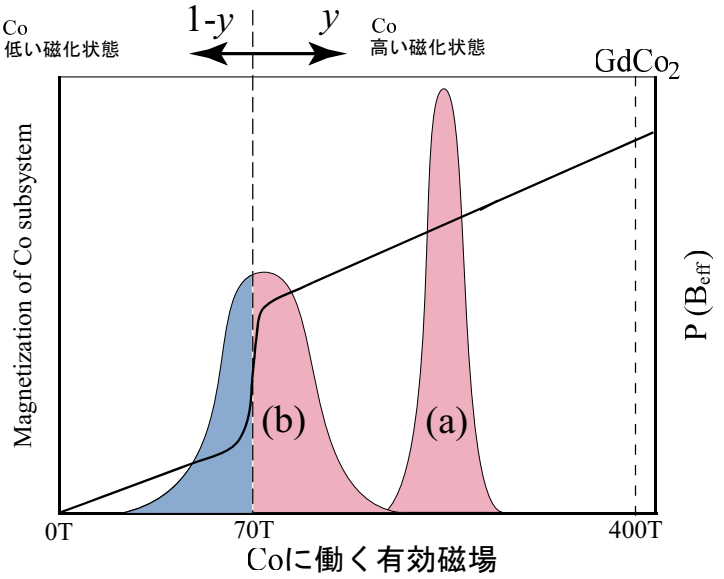

図 8　Co の磁化の有効磁場 $B_{\rm eff}$ 依存および Co に働く有効磁場の分布関数 $P(B_{\rm eff})$ の模式図.

乱れによる効果も重畳しているものと考えられるが，定性的に $\rho_{\rm m}$ により ρ_0 を説明することができる．図では，$y = 0$ が $x = 0.0$，$y = 0.5$ が $x = 0.12$ そして $y = 1$ が $x = 0.3$ にそれぞれ対応している．

4.3　マグネトレジスタンスおよび圧力レジスタンス

$Y_{1-x}Gd_xCo_2$ の FM 相および PM 相における電気抵抗の磁場および圧力による変化は，磁場および圧力による y の変化として考えることができる．$Y_{1-x}Gd_xCo_2$ の Co のサイトには，隣接する Gd の 4f 局在モーメントから交換磁場 $B_{\rm exc}$ が働いている．これに外部磁場 $B_{\rm a}$ を加えると，Co サイトに働く有効磁場 $B_{\rm eff}$ は以下の式で与えられる．

$$B_{\rm eff} = B_{\rm exc} - B_{\rm a}. \tag{6}$$

すなわち，外部磁場 $B_{\rm a}$ により Co サイトに働く有効磁場 $B_{\rm eff}$ が小さくなることになる．y は，

$$y \propto (\overline{B}_{\rm eff} - B_{\rm cr}) + 0.5 \tag{7}$$

と粗く近似することができるから，$\overline{B}_{\rm eff}$ が小さくなると y が小さくなることになる．図 9 からわかるように，$y > 0.5$(FM 相; $0.12 < x \leq 0.3$) の化合物では外部磁場 $B_{\rm a}$ により y が小さくなると $\rho_{\rm m}$ は大きくなるため MR は正で，$y < 0.5$(PM 相; $x \leq 0.12$) の化合物では反対に $\rho_{\rm m}$ は小さくなることから MR は負になる．

一方，圧力の印加はメタ磁性転移臨界磁場 $B_{\rm cr}$ を大きくすることが報告されている [11]．これは，圧力によりフェルミ準位近傍にある Co の 3d 電子状態密度 (DOS) のバンド幅が広がるためである．式 (7) から圧力を加えると y が減少することになり，圧力を加えることと磁場を加えることは化合物の ρ_0 に対して同じような効果を与えることが期待できる．すなわち，圧力を加えると $y > 0.5$ の化合物では正，$y < 0.5$ の化合物では負の PR を示すことになる．実際，図 6 に

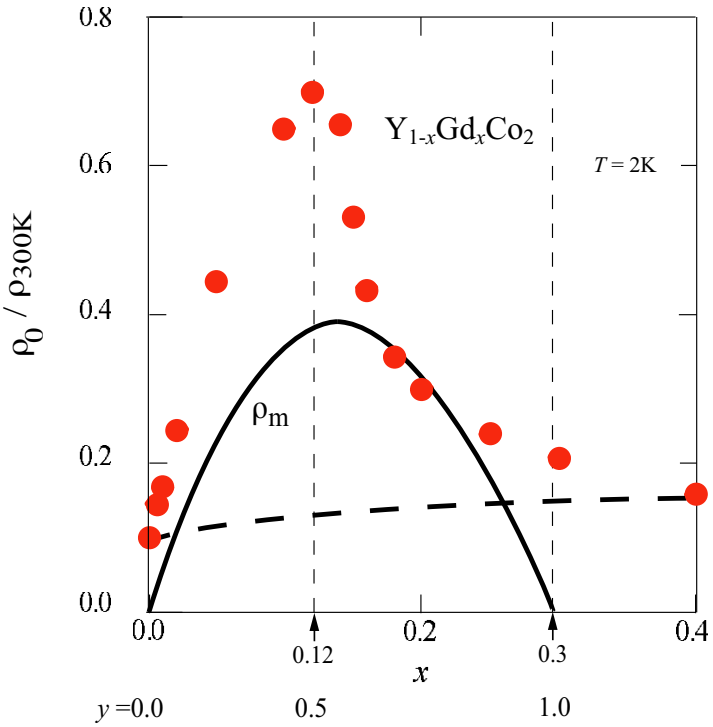

図 9　ρ_{m} の y 依存の模式図 (実線)．●：ρ_0 の x 依存．

示した PR の測定結果は，モデルから予想されたように $x > 0.12 (y > 0.5)$ の組成領域では正，$x < 0.12 (y < 0.5)$ の組成領域では負の値を示している．

さらに，このモデルでは図 9 からわかるように y が 0.5 より少しだけ大きな化合物に対して圧力を加えると，ρ_0 は最初増加し，その後減少することが予想される．図 10 に，常圧において y が 0.5 より少しだけ大きな化合物であると考えられる $x = 0.18$ の化合物について，キュービックアンビルセルで 10 GPa までの圧力を加え測定した，$T = 3$ K における PR の圧力依存を示す．PR は，加圧とともに増加し $P \simeq 2$ GPa で最大となり，その後 2 GPa 以上の圧力を加えると減少している．これは，常圧で $y > 0.5$ の状態が圧力の増加とともに y が減少し，$P \simeq 2$ GPa で $y = 0.5$ となり，$P > 2$ GPa では $y < 0.5$ の状態になったためである．この ρ_0 の圧力依存は，ρ_0 の濃度 x 依存と定性的に同じである．

$\mathrm{Y}_{1-x}\mathrm{Gd}_x\mathrm{Co}_2$ の低温における MR および PR は上記のモデルによる予想と一致し，残留抵抗の濃度依存，磁場依存および圧力依存は R サイトの構造的な乱れおよび Co 3d 遍歴電子の磁気的な不安定性によって説明できることがわかった．このことにより，Co の長距離秩序が消失する近傍 $(x \simeq 0.3)$ における Co の磁化状態が，Gd と Y のランダムな分布に応じて高磁化状態と低磁化状態にあり，それによって伝導的な物性が与えられていることがわかった．

謝辞

この研究を行うに当たり，10 GPa までの圧力中の測定に協力していただいた東京大学物性研究所の上床美也先生，辺土正人先生に感謝します．

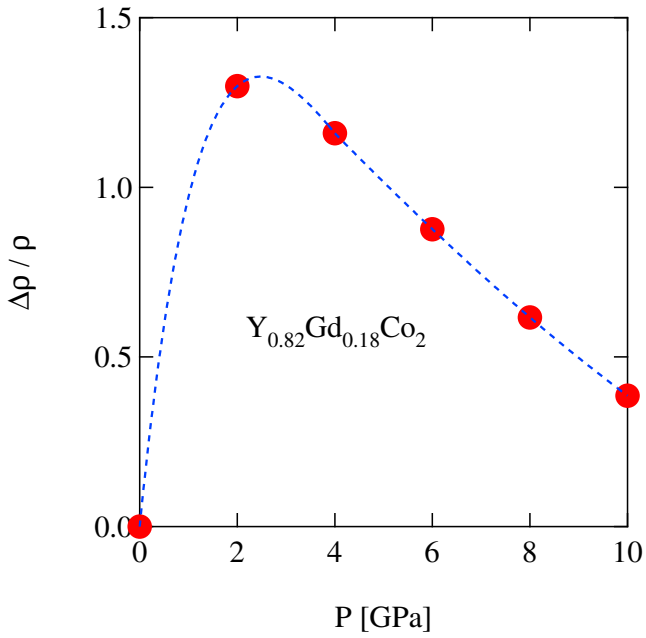

図 10　$Y_{0.82}Gd_{0.18}Co_2$ の 3 K における PR の圧力依存.

参考文献

[1] K. N. R. Taylar, *Intermetaric Rare-earth Compounds*, *Advance in Physics* **20** (1971) 551.

[2] T. Goto, K. Fukamichi, T. Sakakibara, H. Komatsu, *Solid State Commun.* **72** (1989) 945.

[3] T. Goto, T. Sakakibara, K. Murata, H. Komatsu and K. Fukamichi, *J. Magn. Magn. Matter.*, **90&91** (1990) 700.

[4] T. Nakama, A. T. Burkov, M. Hedo, H. Niki and K. Yagasaki, *J. Magn. Magn. Matter.*, **226-230** (2001) 671.

[5] A. T. Burkov, A. Yu. Zyuzin, T. Nakama, K. Yagasaki, J. Schumann, H. Vinzelberg, *Physca B*, **329-333** (2003) 543.

[6] R. Hauser, E. Bauer, E. Gratz, H. Műller, M. Rotter, H. Michor, and G. Hilscher, *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 1198.

[7] 新谷和雅, 琉球大学大学院理工学研究科 修士論文 (1999).

[8] 金城しのぶ, 琉球大学大学院理工学研究科 修士論文 (2000).

[9] T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **16** (1956) 58.

[10] P. G. De Gennes and J. Friedel, *J. Phys. Chem.* **4** (1958) 71.

[11] H. Yamada, *J. Magn. Magn. Matter.*, **139** (1995) 162.