

ホイスラー化合物 Ru_2CrGe と Ru_2CrSn の強磁場下における磁性と伝導現象

Magnetic and transport properties of Heusler compounds Ru_2CrGe and Ru_2CrSn under high magnetic fields

東北大・金研・強磁場. 岡田 宏成、小山 佳一、渡辺 和雄
東北学院大・工. 草刈 陽介、鹿又 武
龍谷大・理工 西原 弘訓

H. Okada¹, K. Koyama¹, K. Watanabe¹, Y. Kusakari², T. Kanomata², H. Nishihara³

¹ HFLSM, Institute for Materials Research, Tohoku University

² Faculty of Engineering, Tohoku Gakuin University

³ Faculty of Science and Technology, Ryukoku University

1. はじめに

最近、ホイスラー化合物は優れたハーフメタル性を示すことから、スピントロニクス材料への応用が期待され、理論・実験の両面から活発に研究が行われている。Ishida *et al.*や Mizutani *et al.*は、Crを含むホイスラー化合物に関するバンド計算を行い、 Fe_2CrZ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}$)や $(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{CrSi}$ がほぼ完全なスピン偏極を持ったハーフメタル性を示すことを報告した[1,2]。これらのハーフメタル性は化学的な元素配列の乱れや元素置換に対しても高いスピン偏極率を示し、広い Fe 濃度範囲で全磁気モーメントが $2\mu_B$ であると報告されている。しかし、その後行われた実験結果は、理論的予測と異なっている。実験的には、 $(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{CrSi}$ や $(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{CrGe}$ は、Ru 濃度の増加によって、キュリー温度も飽和磁化も減少すると報告されている[3,4]。

Cr を含むホイスラー化合物の試料作製が困難であることもあって、これまで Fe_2CrZ や Ru_2CrZ といった母物質の合成に成功した例はなく、これらの母物質に関する磁氣的、電気的性質は実験的に明らかにされていない。我々は、Cr を含むホイスラー化合物の物性を明らかにするために、 Fe_2CrZ や Ru_2CrZ の合成を試み、今回、 Ru_2CrGe と Ru_2CrSn の合成に成功した[5]。そこで、この2つのホイスラー化合物の磁性と伝導現象を明らかにするために、強磁場下での磁化測定、電気抵抗率測定を行った。

2. 実験方法

試料はアーク溶解法により作製した。各元素を化学量論比で秤量し、アーク溶解後、均質化処理として 1000°C 、5 日間の熱処理を行い、急冷によって試料を取り出した。得られた試料は室温での粉末 X 線回折によって、単相のホイスラー化合物であることを確認した。磁化測定は、磁場 $B \leq 7 \text{ T}$ では SQUID 磁束計を用い、 $B \leq 18 \text{ T}$ までは引き抜き法を用いて行った[6]。電気抵抗率は $B \leq 18 \text{ T}$ 、 $1.5 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ の範囲で、直流 4 端子法を用いて測定した。

3. 実験結果

図 1 に Ru_2CrGe と Ru_2CrSn の室温での粉末 X 線回折パターンを示す。空間群 $Fm\bar{3}m$ を考慮することで、観

測された全ての回折ピークに指数付けすることができた。回折ピークは(111)反射や(200)反射を含んでいることから、 $L2_1$ 型構造であると考えられ、 $L2_1$ 型構造として計算した回折パターンとも良い一致を示している。これらのことから、得られた試料は共に、単相の $L2_1$ 型構造をもつホイスラー化合物であることがわかった。格子定数は、 Ru_2CrGe で 0.5971 nm 、 Ru_2CrSn で 0.6195 nm であった。

図 2 に Ru_2CrGe の 0.01 T の磁場下での磁化率の温度依存性を示す。13 K にピークを示すことからネル温度 13 K の反強磁性体であると考えられる。しかし、挿入図に示すように、磁場の印加によってピークは高温側にシフトしている。200 K ~ 300 K の常磁性領域で、(1)式に示すキュリーワイス則でフィッティングを行った。

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{(T - \theta_{\text{CW}})} \quad (1)$$

ここで、 χ_0 は温度変化しない磁化率、 C はキュリー定数、 θ_{CW} はキュリーワイス温度である。 χ_0 と θ_{CW} 、キュリー定数から見積もった有効ボーア磁子数 p_{eff} はそれぞれ、

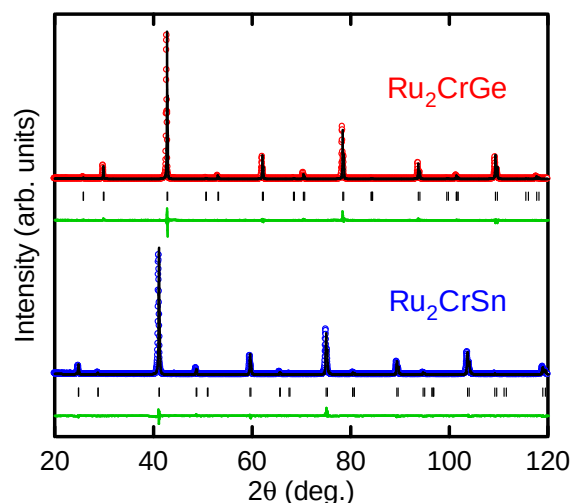


Fig. 1. The observed (open circles) and calculated (solid lines) powder x-ray diffraction patterns of Ru_2CrGe and Ru_2CrSn at room temperature. The difference patterns are shown below the data. The vertical lines show the Bragg peak positions for the Heusler $L2_1$ structure. The R factors were $R_{\text{wp}} = 16.6\%$ and $R_1 = 4.5\%$ for Ru_2CrGe and $R_{\text{wp}} = 17.8\%$ and $R_1 = 4.3\%$ for Ru_2CrSn .

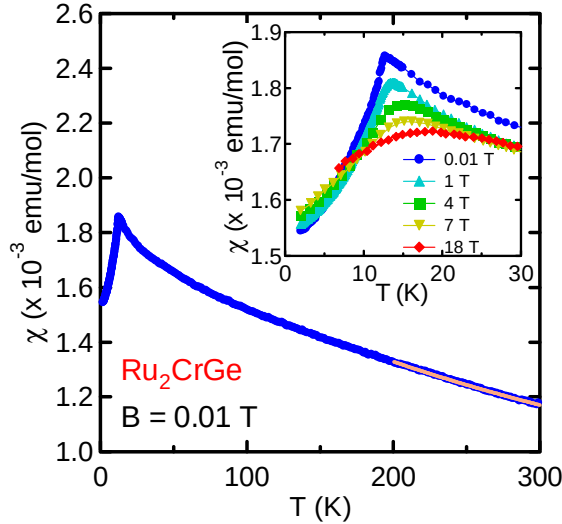


Fig. 2. Temperature dependence of the magnetic susceptibility of Ru_2CrGe at 0.01 T. The solid curve represents the fit by the Curie-Weiss law containing the temperature-independent term. The inset shows the temperature dependence of the magnetic susceptibility below 30 K at various magnetic fields up to 18 T.

1.34×10^{-4} emu/mol、-453 K、 $2.50 \mu_B/\text{f.u.}$ であった。常磁性モーメント $p_c = \sqrt{1 + p_{\text{eff}}^2} - 1$ は $1.69 \mu_B/\text{f.u.}$ であった。

図3に Ru_2CrSn の 0.01 T の磁場下での磁化率の温度依存性を示す。磁化率は 7 K でピークを示すが、ゼロ磁場冷却と磁場中冷却で磁化率に差が見られた。2 K での磁化曲線においても、わずかなヒステリシスが観測された。これらの結果から、 Ru_2CrSn は 7 K 以下でスピングラス的振る舞いを示していると考えられる。 Ru_2CrGe と同様に、常磁性領域をキュリーワイス則でフィッティングを行った。見積もられた χ_0 と θ_{CW} 、 p_{eff} 、 p_c はそれぞれ、 6.24×10^{-4} emu/mol、-193 K、 $1.34 \mu_B/\text{f.u.}$ 、 $0.67 \mu_B/\text{f.u.}$ であった。

Ziebeck *et al.*によって行われた中性子回折の結果によれば、 Ru_2CrGe は第 2 種反強磁性体である[7]。磁気モーメントは Cr 原子が担っており、5 K での磁気モーメント $p_s = 1.45 \mu_B$ である。従って、 Ru_2CrGe の磁化率に見られた 13 K のピークは反強磁性転移を示していると考えられる。しかしながら、磁場の印加によって磁化率のピークが高温側にシフトする原因は明らかではない。 Ru_2CrSn がスピングラス的振る舞いを示す原因として、化学的な原子配列の乱れの影響が考えられる。ホイスラー化合物では、化学的な原子配列の乱れが磁気特性に大きく影響することが知られており、 Ru_2CrSn の場合も、 $L2_1$ 型構造ではあるが、わずかな原子配列の乱れによって、スピングラス的になっていると考えられる。

多くのホイスラー化合物は強磁性体であることが知られているが、 Ru_2CrGe は反強磁性を示すホイスラー化合物であることがわかった。これまで、第 2 種反強磁性体として知られているホイスラー化合物には、 Ru_2MnZ ($Z = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}$)と Pd_2MnIn がある[8-13]。これらの化合物では、Mn が約 $4 \mu_B$ の局在磁気モーメントを持っていること、最隣接 Mn-Mn 原子間距離が約 0.4 nm であるこ

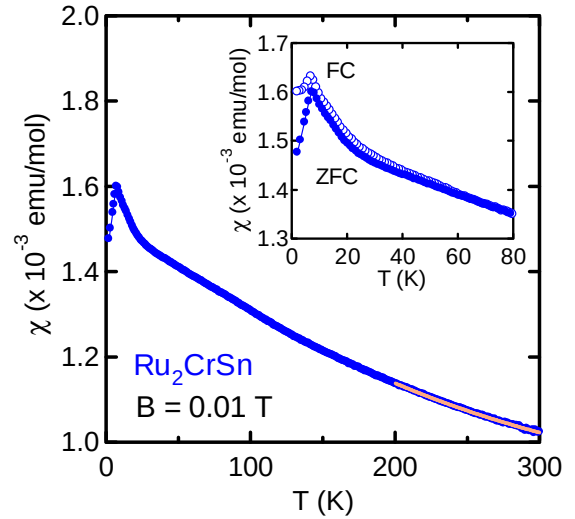


Fig. 3. Temperature dependence of the magnetic susceptibility of Ru_2CrSn at 0.01 T in the ZFC process. The solid curve represents the fit by the Curie-Weiss law containing the temperature-independent term. The inset shows the temperature dependence of the magnetic susceptibility below 80 K at 0.01 T in the ZFC and the FC processes.

とから、Mn の磁気モーメントは伝導電子を媒介とした間接交換相互作用によって結合していると考えられている。

Ru_2CrGe と Ru_2CrSn の場合、最隣接 Cr-Cr 原子間距離はそれぞれ 0.4222 nm、0.4381 nm であり、中性子回折から観測された磁気モーメント p_s とキュリーワイス則から見積もった p_c から Rhodes-Wohlfarth 比を見積もると $p_c/p_s = 1.17$ となり、局在系として期待される $p_c/p_s = 1$ に近い。しかしながら、Mn 基ホイスラー化合物と比較して、 Ru_2CrGe のネール温度は低く、Cr の磁気モーメントも小さい。さらに、実験結果を基に、最隣接、第 2 隣接間のハイゼンベルグ交換相互作用定数 J_1 、 J_2 を見積もると、それぞれ -35 K、-2.1 K となり、Mn 基ホイスラー化合物において理論的、実験的に求められた値、 $J_1 > 0$ 、 $J_2 < 0$ 、 $|J_2| > J_1$ 、と大きく異なっている。このことは、 Ru_2CrGe における交換相互作用のメカニズムが、平均場近似の範囲で理解されている Mn 基ホイスラー化合物のメカニズムと異なっていることを示唆している。

図4に Ru_2CrGe の 0 T と 18 T での電気抵抗率の温度依存性を示す。挿入図は各磁場下での電気抵抗率の温度依存性の低温領域の拡大図である。 Ru_2CrGe の電気抵抗率は、室温では正の温度係数を示す金属的伝導であるが、130 K 付近で温度係数が負に変化し、金属的から半導体的振る舞いへと変化する。さらに温度を低下されると、20 K 付近で電気抵抗率の上昇は飽和し始め、10 K 付近で小さな温度ヒステリシスをもったハンプを示す。また、磁場を印加することで、負の磁気抵抗効果が観測された。

図5に Ru_2CrGe の 18 T での磁気抵抗効果の温度依存性を示す。挿入図は、各温度における磁気抵抗効果の磁場依存性である。ここで、磁気抵抗効果は $\Delta\rho/\rho = [\rho(B) - \rho(0T)]/\rho(0T)$ から決定した。負の磁

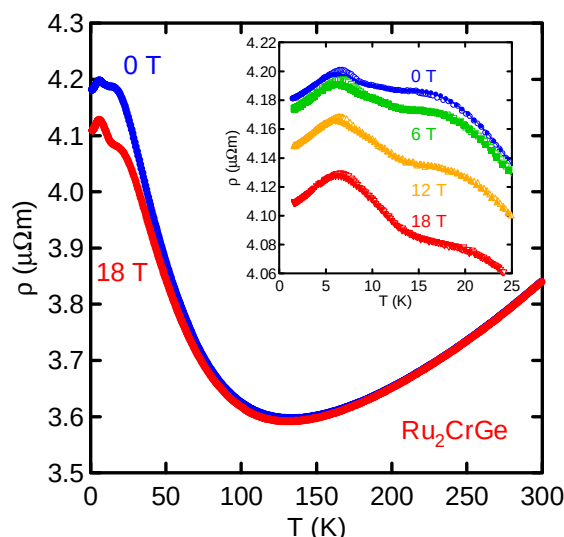


Fig. 4. Temperature dependence of the electrical resistivity for Ru_2CrGe at 0 and 18 T in the temperature decreasing process. The inset shows the temperature dependence of the electrical resistivity at various magnetic fields in a low temperature region. The open and solid symbols indicate the temperature increasing and decreasing processes, respectively.

気抵抗効果は 200 K 以下から現れ始め、ネール温度付近の 15 K で最大となる。負の磁気抵抗効果は磁場によって増加するが、18 T の磁場下においても飽和する傾向は見られなかった。これらの結果は、200 K 以下では磁気モーメントの揺らぎによる磁気散乱の影響が伝導現象に反映されていることを示唆している。

図 6 に Ru_2CrSn の 0 T と 18 T での電気抵抗率の温度依存性を示す。挿入図は各磁場下での電気抵抗率の温度依存性の低温領域の拡大図である。 Ru_2CrSn の電気抵抗率は、室温付近でブロードなピークを示し、その後、温度の低下に伴って減少する温度変化を示す。

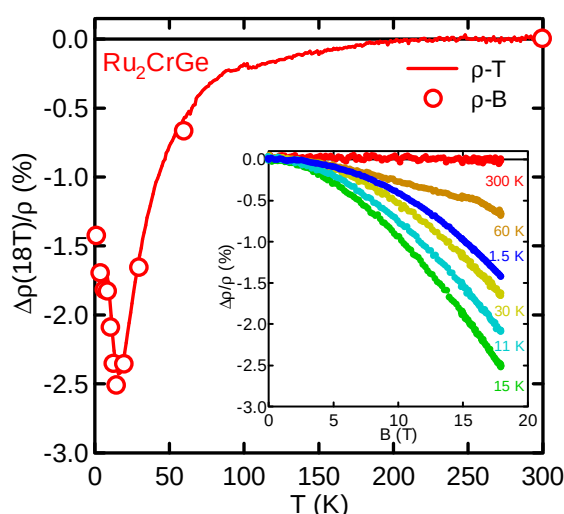


Fig. 5. Temperature dependence of the magnetoresistance effect at 18 T for Ru_2CrGe . The data were obtained from the ρ -T data (solid line) and the ρ -B data (open circles). The inset shows the magnetoresistance effect at various temperatures as a function of magnetic field.

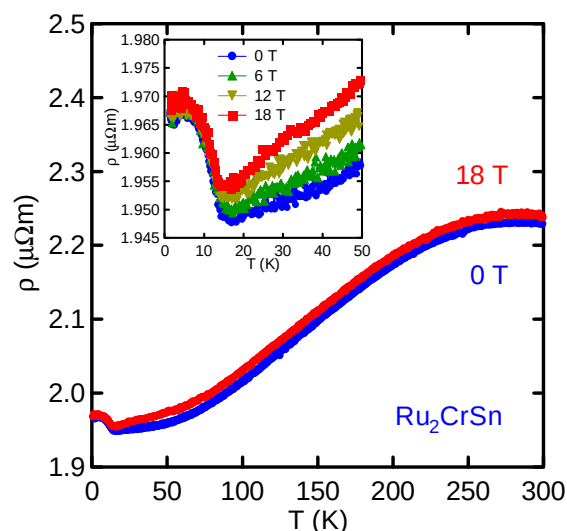


Fig. 6. Temperature dependence of the electrical resistivity for Ru_2CrSn at 0 and 18 T. The inset shows the temperature dependence of the electrical resistivity in a low temperature region at various magnetic fields.

このような温度依存性は Bi のような半金属の電気抵抗率の温度変化とよく似ている。また、磁場の印加によって、正の磁気抵抗効果を示すことがわかった。さらに、14 K 付近で小さな跳びを示すこと、その跳びは磁場の影響を受けないこと、14 K 以下では磁気抵抗効果は無視できるほど小さいことがわかった。

このように、 Ru_2CrGe は金属的から半導体的伝導へと連続的に変化すること、 Ru_2CrSn は半金属的振舞いを示すことがわかった。 Ru_2CrGe が半導体的振舞いを示す温度領域のアレニウスプロット (60-90 K) から、活性化エネルギー $q = 0.63$ meV が見積もられた。このことから、 Ru_2CrGe は、フェルミエネルギー付近に非常に小さなギャップをもっていると考えられる。このギャップ構造は磁気特性にも影響を及ぼすと考えられ、 Ru_2CrGe の交換相互作用のメカニズムと関連していると考えられる。 Ru_2CrSn の半金属的振舞いは、Ge よりもイオン半径の大きな Sn の占有によって、Ru もしくは Cr の d 軌道と Sn の p 軌道との混成が強まったためと考えられる。

Ru_2CrGe と Ru_2CrSn は共に、低温で電気抵抗率に異常を示すことがわかった。このことは、磁気転移とは別の相転移が存在することを示唆しており、実際に比熱測定において磁気転移とは異なる温度で異常を観測している。相転移の起源については明らかになっていないが、この相転移によって電子構造が変化し、電気抵抗率に異常が現れていると考えられる。

4. まとめ

新物質として合成されたホイスラー化合物 Ru_2CrGe と Ru_2CrSn の磁性と伝導現象を明らかにするために、強磁場下磁化測定および電気抵抗率測定を行った。 Ru_2CrGe はネール温度 13 K の反強磁性体で、130 K 付近で金属的伝導から半導体伝導に連続的に変化すること、負の磁気抵抗効果を示すことがわかった。一方、

Ru_2CrSn は 7 K 以下でスピングラス的振る舞いを示し、半金属的伝導、正の磁気抵抗効果を示すことがわかった。実験結果を基に見積もった Ru_2CrGe の交換相互作用定数は、よく知られた Mn 基ホイスラー化合物の値と大きく異なっており、交換相互作用のメカニズムが従来のホイスラー化合物で考えられているメカニズムと異なっていることを示唆している。電気抵抗率の結果から、 Ru_2CrGe はフェルミエネルギー付近にギャップ構造をもっていると考えられ、このギャップ構造が異常な磁氣的、電気的特性の原因になっていると考えられる。また、 Ru_2CrGe と Ru_2CrSn は共に、低温で電気抵抗率に異常が現れることから、磁気転移とは別の相転移が低温で起きていると考えられる。

参考文献

- [1] S. Ishida *et al.*, Mater. Trans. 47, 31 (2006).
- [2] K. Mizutani *et al.*, Mater. Trans. 47, 25 (2006).
- [3] Y. Kusakari *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. 310, e607 (2007)
- [4] M. Hiroi *et al.*, Phys. Rev. B 76, 132401 (2007).
- [5] H. Okada *et al.*, Appl. Phys. Lett. 92, 062502 (2008).
- [6] K. Koyama *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. 51, 569 (2006).
- [7] K. R. A. Zebeck, personal communication.
- [8] M. Gotoh *et al.*, Physica B 213-214, 306 (1995)
- [9] S. Ishida *et al.*, Physica B 210, 140 (1995)
- [10] T. Kanomata *et al.*, J. Alloys Compd. 414, 1 (2006).
- [11] J. Kübler *et al.*, Phys. Rev. B 28, 1745 (1983).
- [12] P. J. Webster and R. S. Tebble, J. Appl. Phys. 39, 471 (1968).
- [13] J. L. Morán-López *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. 131, 417 (1994).