

幾何学的フラストレーションを有する希土類化合物における 非従来型の異常ホール効果の検証

神戸大学 大学院理学研究科物理学専攻 松岡英一

Study of the Unconventional Anomalous Hall Effect on the Rare-Earth Compounds
with Geometrical Frustration

Eiichi Matsuoka

Department of Physics, Graduate School of Science, Kobe University

次世代の情報記録媒体の動作原理として、結晶構造に幾何学的フラストレーションを有する反強磁性体が示す非従来型の異常ホール効果(AHE)が注目されている。本研究では、AHEを示す新しい*f*電子系化合物の探索を目的として、立方晶の新化合物系である $R_6Pd_{13}Zn_4$ と $R_6Mg_{23}Z$ (R =希土類、 Z =第14, 15族元素)に注目し、AHEの有無を検証した。これらの化合物系には幾何学的フラストレーションの影響を受けた反強磁性状態を持つものが多く存在するが、 $Ce_6Pd_{13}Zn_4$ 、 $Pr_6Pd_{13}Zn_4$ 、 $Sm_6Pd_{13}Zn_4$ 、 $Ce_6Mg_{23}Ge$ 、 $Pr_6Mg_{23}Ge$ 、 $Nd_6Mg_{23}Ge$ 、 $Ce_6Mg_{23}Si$ のホール抵抗の磁場依存性を測定した結果、これらの化合物においてAHEは観測されなかった。また、AHEを示し得る新化合物の探索を行った結果、立方晶化合物 $CeMgZn_2$ を見出し、この化合物が幾何学的フラストレーションの影響を強く受けた反強磁性状態を示すことを明らかにした。 $CeMgZn_2$ についてもホール抵抗の磁場依存性を測定した結果、AHEは観測されなかった。

An unconventional anomalous Hall effect (AHE) exhibited by antiferromagnets with geometrical frustration has been focused on as a novel operating principle of new recording media. In this study, the Hall resistivities of new cubic compounds $R_6Pd_{13}Zn_4$ and $R_6Mg_{23}Z$ (R : rare earths, Z : group 14 and 15 elements) have been measured and examined if the AHE contributes to Hall resistivities. Although the antiferromagnetic states of these compounds are affected by the geometrical frustration, no contribution of the AHE has been found in the Hall resistivities of $Ce_6Pd_{13}Zn_4$, $Pr_6Pd_{13}Zn_4$, $Sm_6Pd_{13}Zn_4$, $Ce_6Mg_{23}Ge$, $Pr_6Mg_{23}Ge$, and $Nd_6Mg_{23}Ge$. We have searched for new compounds with geometrical frustration and found a new cubic compound $CeMgZn_2$ whose antiferromagnetic states are strongly affected by the geometrical frustration. No contribution of the AHE has been found in the Hall resistivities of $CeMgZn_2$.

1. はじめに

近年、次世代の情報記録媒体として、強磁性体の磁化の向きとして情報を記録する磁気抵抗メモリの開発が進められている。磁気抵抗メモリは省電力かつ高速という利点を持つが、実用化に向けての問題点もある。その一つは、記録素子の集積度が向上するにつれて、隣接素子からの漏洩磁場により記録情報が不安定化することである。これを解決する手段

として、自発磁化を有しない反強磁性体を記録素子に用いる可能性が注目され¹⁾、情報の書き込みと読み取りの原理に関する基礎研究が始まっている。このような中、読み取り原理となり得る新しい現象として注目されているのが、結晶構造に幾何学的フラストレーションを有する反強磁性体が示す、非従来型の異常ホール効果(以下、AHE と記す)である²⁾。自発磁化のない反強磁性体は、一般にゼロ磁場下では磁化に由来するホール効果(従来型の異常ホール効果)を示さない。しかし、Fig.1のように隣接スピンと120°の角度をなすことでフラストレーションと折衷した反強磁性構造を取る Mn_3Pt と Mn_3Ir (磁性を担う Mn が正八面体の副格子を組む)の場合は、磁化に由来しない異常ホール効果を示し得ることが理論的に予測されていた³⁾。これが AHE である。ところが、フラストレーションを有する化合物の多くが d 電子系酸化物(絶縁体)で導電性化合物が少ないため、AHE の実証例も少数の導電性の d 電子系が中心であり、理論研究との対比も十分ではない。物性研究における d 電子系と f 電子系の相補性を考慮すると、これまでほとんど例のない導電性の f 電子系による AHE の検証が、その発現機構の理解に大きく寄与する可能性がある。

そこで本研究では、立方晶の新化合物系である $R_6Pd_{13}Zn_4$ (R = 希土類)と、 $R_6Mg_{23}Z$ (Z = 第 14, 15 族元素)に注目した。これらの結晶構造は、Fig.2 に示すように磁性を担う R が正八面体の副格子をなす点で、Fig.1 の結晶構造と類似する。さらに、 $Ce_6Pd_{13}Zn_4$ や $Ce_6Mg_{23}Ge$ 等が、フラストレーションの影響を強く受けた反強磁性状態を示すことを見出したため⁴⁻⁶⁾、本研究では $R_6Pd_{13}Zn_4$ と $R_6Mg_{23}Z$ の R と Z を変化させた化合物系を対象に、AHE の検証実験を行った。

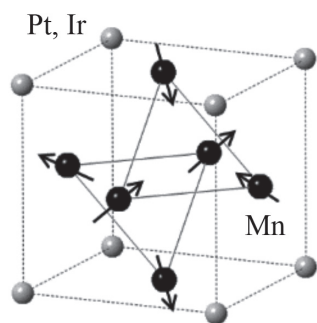


Fig. 1 Crystal and magnetic structures of Mn_3Pt and Mn_3Ir .

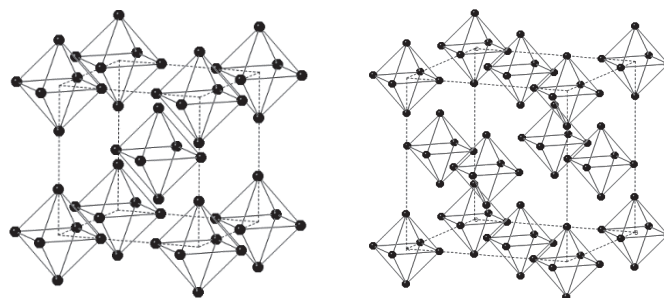


Fig. 2 Crystal structures of $R_6Pd_{13}Zn_4$ (left) and $R_6Mg_{23}Z$ (right). Only R atoms are shown. Dotted lines represent edges of the chemical unit cells.

2. 実験方法

2.1 多結晶試料の作製

$R_6Pd_{13}Zn_4$ と $R_6Mg_{23}Z$ は、Zn と Mg という高蒸気圧の金属を含むため、耐圧性容器内に構成元素を密封した状態で加熱することで試料作製を行う必要がある。本研究では、高融点、かつ他の元素との反応性が低い金属である Mo、または Ta で作られたるつぼ内に構成元素を化学当量比(あるいは化学当量比から数%程度増減させた比)で密封し、950°C ~ 1200°C の温度で構成元素を融解後、650°C ~ 750°C で一週間程度の熱処理を行うことで多結晶試料作製が行われた。

$R_6Pd_{13}Zn_4$ については、 $R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb$ の七化合物が存在することが報告されている⁷⁾。本研究で作製した多結晶試料の粉末 X 線回折実験を行った結果、 R の原

子番号が大きくなるにつれて、得られた多結晶試料中の不純物濃度が増加する傾向があることが分かった。構成元素の比率や熱処理の温度を最適化することで不純物量を減らすことが出来たものの、 $R = \text{Gd, Tb}$ の二化合物については不純物相を体積割合で 1/3 以下に減らすことが出来なかった。また、 $R = \text{Nd}$ の化合物については不純物をほとんど含まない試料が得られるものの、物性の試料依存性がかなり大きかった。そこで本研究では、 $R = \text{La, Ce, Pr, Sm}$ の四化合物を対象として AHE の検証を行った。

$R_6\text{Mg}_{23}\text{Z}$ の場合、 $Z = \text{C}$ については $R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd}$ の化合物が存在し、 $\text{Ce}_6\text{Mg}_{23}\text{Z}$ については $Z = \text{C, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb}$ の化合物が存在することが報告されている⁸⁾。しかし、本研究で得た多結晶試料の粉末 X 線回折実験の結果、単相として得られるのは、報告された化合物の一部に限られることが分かった。すなわち、 $\text{Ce}_6\text{Mg}_{23}\text{Ge}$ 、 $\text{Pr}_6\text{Mg}_{23}\text{Ge}$ 、 $\text{Nd}_6\text{Mg}_{23}\text{Ge}$ 、 $\text{Ce}_6\text{Mg}_{23}\text{Si}$ の四化合物のみが単相として得られたため、この四化合物を対象として AHE の検証を行った。

$R_6\text{Pd}_{13}\text{Zn}_4$ と $R_6\text{Mg}_{23}\text{Z}$ に関する研究と並行して、幾何学的フラストレーションを持つ新しい f 電子系化合物の探索も行った結果、立方晶化合物 CeMgZn_2 を見出した。 CeMgZn_2 についても上記と同様な作製方法で純良な多結晶試料が得られたため、その基礎物性の解明を行うと共に、AHE の検証を行った。

2.2 物性測定

電気抵抗率 $\rho = S \cdot V / (L \cdot I)$ (I : 電流、 V : 電流方向に生じる電圧、 S : 試料の断面積、 L : 試料の長さ)と、ホール抵抗 $\rho_H = V_H \cdot t / I$ (I : 電流、 V_H : 電流と印可磁場の両方に垂直な方向に生じるホール電圧、 t : 試料の厚さ)は、直流四端子法で測定された。 ρ と ρ_H を測定した温度 T の範囲は $0.4\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ 、磁場 H の範囲は $0 \leq H \leq 9\text{T}$ である。磁化 M は Quantum Design 社製の SQUID 磁束計 (MPMS) を用いて、 $1.8\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ の温度範囲、 $0 \leq H \leq 5\text{T}$ の磁場範囲で測定された。比熱 C は自作の熱緩和法装置を用いて、 $0.6\text{K} \leq T \leq 9\text{K}$ の温度範囲で測定された。

3. 結果と考察

3.1 $\text{Ce}_6\text{Pd}_{13}\text{Zn}_4$ のホール効果

Fig. 3 に $\text{Ce}_6\text{Pd}_{13}\text{Zn}_4$ のホール抵抗 ρ_H の磁場依存性を示す。 $\text{Ce}_6\text{Pd}_{13}\text{Zn}_4$ は $T_N = 3.3\text{K}$ 以下で一部のスピンの常磁性状態に留まる反強磁性構造を取り、 $T_N' = 1.3\text{K}$ 以下で Fig. 1 に示した 120° の反強磁性構造を取ると推測されていた⁴⁾。そのため ρ_H の測定は、 0.43K ($T < T_N'$)、 2.5K ($T_N' < T < T_N$)、 4.2K ($T > T_N$) の三つの温度で行われた。常磁性状態である 4.2K での ρ_H は、磁場の増加に従ってなだらかに増加する。一方、反強磁性状態での ρ_H も磁場によって増加するが、 2.5K の ρ_H は $2 \sim 3\text{T}$ の磁場で肩を示し、 0.43K の ρ_H は 3T で極大を示す点が 4.2K での挙動と異なる。

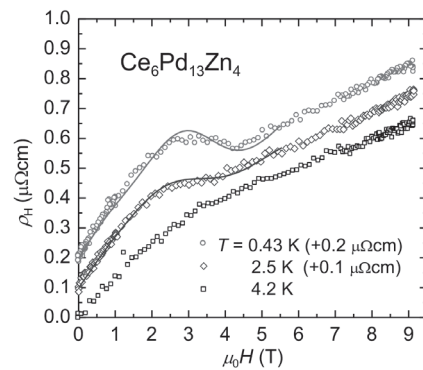


Fig. 3 Magnetic-field dependence of the Hall resistivities ρ_H of $\text{Ce}_6\text{Pd}_{13}\text{Zn}_4$ measured at various temperatures. The ρ_H data measured at 0.43K and 2.5K are shifted vertically by the values in the parentheses for ease of observation. Solid lines represent the fitted results (see text).

反強磁性状態で見られる肩や極大は正常ホール効果によっては説明出来ず、異常ホール効果(従来型、もしくは非従来型)の存在を示唆する物である。特に0.43Kの ρ_H に見られるような極大は、 f 電子系化合物であるUCu₅でも見られ、その出現が従来型の異常ホール効果ではなく、AHEに起因すると報告されている⁹⁾。しかし参考文献4)で報告されたように、1.8K($T_N' < T < T_N$)での磁化 M の磁場依存性が3.5Tで折れ曲がりを見せることを考えると、反強磁性状態で見られた ρ_H の肩と極大は、AHEによって出現したものではなく、磁場印可による反強磁性状態から常磁性状態への遷移に対応した磁化の変化、すなわち、従来型の異常ホール効果によって出現したものと考えられる。このことを定量的に考察するために、 $\rho_H = R_0 H + R_S M$ という式を用いて実験結果のフィッティングを行った。ここで、 R_0 は正常ホール係数、 R_S は従来型の異常ホール係数で、 $R_S = a\rho + \beta\rho^2$ (a と β は定数)と表され、 R_0 、 a 、 β がフィッティングパラメーターである。また、磁化 M としては参考文献4)で報告されたデータを用い、 R_S の表式中に現れる電気抵抗率 ρ としては、Fig.4に示したデータを用いた。Fig.3に青の実線で示したのが2.5Kでのフィッティング結果であり、2~3Tの肩が再現されている。また、赤の実線は0.43Kでのフィッティング結果であり、3Tの極大が再現されている。

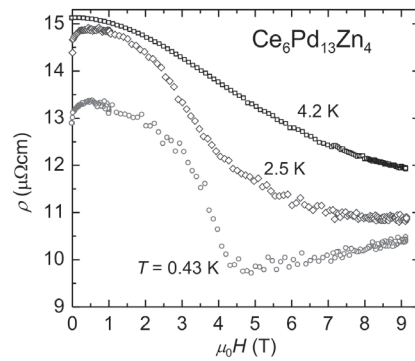


Fig. 4 Magnetic-field dependence of the electrical resistivities ρ of $\text{Ce}_6\text{Pd}_{13}\text{Zn}_4$ measured at various temperatures.

3.2 その他の $\text{R}_6\text{Pd}_{13}\text{Zn}_4$ のホール効果

本研究で作製した $\text{Pr}_6\text{Pd}_{13}\text{Zn}_4$ は、0.4K以上で磁気転移を示さなかった。これは参考文献6)での報告と同じ結果である。つまり0.4K以上ではAHEの出現は期待出来ない。実際に、 $\text{Pr}_6\text{Pd}_{13}\text{Zn}_4$ のホール抵抗 ρ_H は、最低の測定温度である0.5Kにおいても、Fig.5に示すように磁場印可によって直線的に増加するのみであった。一方、 $\text{Sm}_6\text{Pd}_{13}\text{Zn}_4$ は、26Kと7.5Kで強磁性的な相転移を示し、3.5Kで反強磁性的な相転移を示すことが分かったため、3.5K以下ではAHEが出現している状況にある。しかし、常磁性状態と磁気秩序状態とで ρ_H にほとんど差が見られず、最低の測定温度である0.5Kにおいても、Fig.5に示すように ρ_H は磁場印可によって直線的に増加するのみであった。従って、 $\text{Sm}_6\text{Pd}_{13}\text{Zn}_4$ の ρ_H に対してはAHEの寄与は見られないと言える。

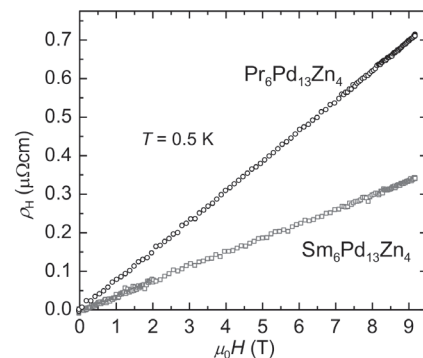


Fig. 5 Magnetic-field dependence of the Hall resistivities ρ_H of $\text{Pr}_6\text{Pd}_{13}\text{Zn}_4$ and $\text{Sm}_6\text{Pd}_{13}\text{Zn}_4$ measured at 0.47 K.

3.3 $\text{R}_6\text{Mg}_{23}\text{Z}$ のホール効果

$\text{Ce}_6\text{Mg}_{23}\text{Ge}$ と $\text{Ce}_6\text{Mg}_{23}\text{Si}$ は、それぞれ1.6Kと1.2Kで反強磁性転移を示すことが報告

されている⁵⁾。また、 $\text{Pr}_6\text{Mg}_{23}\text{Ge}$ と $\text{Nd}_6\text{Mg}_{23}\text{Ge}$ は、それぞれ6.4Kと12.5Kで反強磁性転移を示すことを本研究で明らかにした。Fig.6にこれら四化合物の反強磁性状態におけるホール抵抗 ρ_H の磁場依存性を示す。四化合物とも、常磁性状態での ρ_H が磁場の増加に従って直線的に減少するのに対し、Fig.6に示した反強磁性状態での $\text{Ce}_6\text{Mg}_{23}\text{Ge}$ 、 $\text{Pr}_6\text{Mg}_{23}\text{Ge}$ 、 $\text{Ce}_6\text{Mg}_{23}\text{Si}$ の ρ_H は、それぞれ1.7T、2.7T、2.6T付近を中心とした肩を示す。このような肩の出現は、上述した $\text{Ce}_6\text{Pd}_{13}\text{Zn}_4$ の場合と同様に、AHEによるものではなく、磁場印可による反強磁性状態から常磁性状態への遷移に対応した磁化の変化、すなわち、従来型の異常ホール効果によって説明可能である。一方、 $\text{Nd}_6\text{Mg}_{23}\text{Ge}$ の ρ_H は肩を示すことなく、磁場の増加に伴ってなだらかに減少している。 $\text{Nd}_6\text{Mg}_{23}\text{Ge}$ の ρ_H が肩や極大を示さないのは、AHEの寄与が見られないことに加えて、反強磁性状態から常磁性状態へ遷移する磁場が9Tよりも大きく、従来型の異常ホール効果の変化も見られないためであると考えられる。

3.4 CeMgZn_2 のホール効果

Fig.1のような 120° の反強磁性構造を示し得る新化合物の探索を行った結果、Fig.7に示すように、磁性を担うCeを頂点とする正四面体が一辺を共有して並んだ構造を持つ立方晶化合物 CeMgZn_2 を見出した。そして、 CeMgZn_2 が $T_{N1}=5.4\text{K}$ と $T_{N2}=3.1\text{K}$ で反強磁性転移を示し、3T以下の磁場下で少なくとも四つの磁気秩序相を持つことを明らかにした。立方晶化合物にもかかわらずこのような複雑な磁気秩序状態を示すことは、幾何学的フラストレーションの強い影響が存在することを示唆する。これらの CeMgZn_2 の基礎物性は、参考文献¹⁰⁾で報告されている。

以上の結果を踏まえて、 CeMgZn_2 のホール抵抗 ρ_H の測定を行った。Fig.8に、6.5K($T > T_{N1}$)、4.3K($T_{N2} < T < T_{N1}$)、0.5K($T < T_{N2}$)の三つの温度で測定した CeMgZn_2 のホール抵抗 ρ_H の磁場依存性を示す。いずれの温度においても、 ρ_H は磁場の増加に従ってなだらかに減少し、反強磁性状態(4.3Kと0.5K)においても $\text{Ce}_6\text{Pd}_{13}\text{Zn}_4$ の場合に現れたような肩や極大を示さなかった。このような単調な ρ_H の磁場変化は、正常ホール効果と

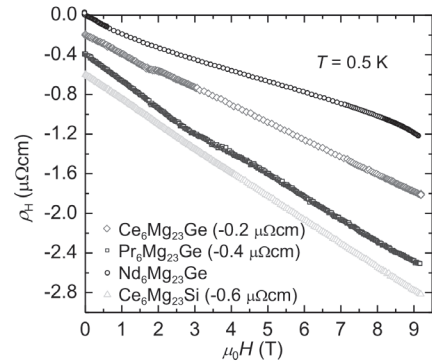


Fig. 6 Magnetic-field dependence of the Hall resistivities ρ_H of $\text{Ce}_6\text{Mg}_{23}\text{Ge}$, $\text{Pr}_6\text{Mg}_{23}\text{Ge}$, $\text{Nd}_6\text{Mg}_{23}\text{Ge}$, and $\text{Ce}_6\text{Mg}_{23}\text{Si}$ measured at 0.5 K. The ρ_H data of $\text{Ce}_6\text{Mg}_{23}\text{Ge}$, $\text{Pr}_6\text{Mg}_{23}\text{Ge}$, and $\text{Ce}_6\text{Mg}_{23}\text{Si}$ are shifted vertically by the values in the parentheses for ease of observation.

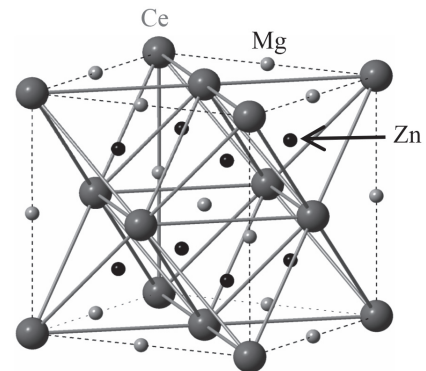


Fig. 7 Crystal structure of CeMgZn_2 .

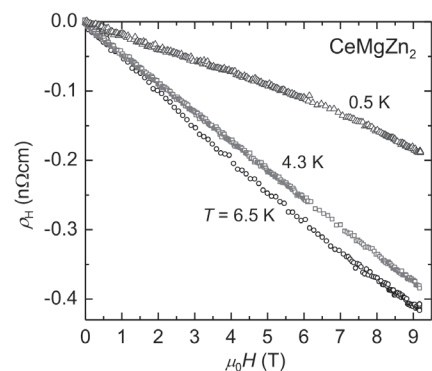


Fig. 8 Magnetic-field dependence of the Hall resistivities ρ_H of CeMgZn_2 measured at various temperatures.

従来型の異常ホール効果を考慮するだけで説明可能と考えられる。すなわち、 CeMgZn_2 の ρ_H にも AHE の寄与は見られない。

4. 結論

本研究では、幾何学的フラストレーションを有する立方晶の新化合物系である $\text{R}_6\text{Pd}_{13}\text{Zn}_4$ と $\text{R}_6\text{Mg}_{23}\text{Z}$ に注目し、磁化に由来しない非従来型の異常ホール効果(AHE)の有無を検証した。これらの化合物系は、Fig.1 に示した 120° の反強磁性構造を示す可能性があり、その場合には AHE を示し得ることが期待されたものの、 $\text{Ce}_6\text{Pd}_{13}\text{Zn}_4$ 、 $\text{Pr}_6\text{Pd}_{13}\text{Zn}_4$ 、 $\text{Sm}_6\text{Pd}_{13}\text{Zn}_4$ 、 $\text{Ce}_6\text{Mg}_{23}\text{Ge}$ 、 $\text{Pr}_6\text{Mg}_{23}\text{Ge}$ 、 $\text{Nd}_6\text{Mg}_{23}\text{Ge}$ 、 $\text{Ce}_6\text{Mg}_{23}\text{Si}$ のホール抵抗の磁場依存性を 9T 以下で測定した結果、これらの化合物において AHE は観測されなかった。また、 120° の反強磁性構造を示し得る新化合物の探索を行った結果、Ce を頂点とする正四面体が一辺を共有して並んだ構造を持つ立方晶化合物 CeMgZn_2 を見出し、この化合物が幾何学的フラストレーションの影響を強く受けた反強磁性状態を示すことを明らかにした。 CeMgZn_2 についてもホール抵抗の磁場依存性を 9T 以下で測定した結果、AHE は観測されなかった。

5. 謝辞

本研究は、2019 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行われた。同助成会に心より感謝を申し上げる。

6. 参考文献

- 1) A. H. MacDonald and M. Tsoi, *Phil. Trans. R. Soc. A* **369**, 3098 (2011).
- 2) S. Nakatsuji, and N. Kiyohara, T. Higo, *Nature* **527**, 212 (2015).
- 3) H. Chen, Q. Niu, and A. H. MacDonald, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 017205 (2014).
- 4) E. Matsuoka, A. Oshima, H. Sugawara, T. Sakurai, and H. Ohta, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 013705 (2018).
- 5) R. Shibuya, E. Matsuoka, H. Sugawara, T. Sakurai, and H. Ohta, *JPS Conf. Proc.* **30**, 011109 (2020).
- 6) E. Matsuoka, Y. Iwakiri, A. Oshima, H. Sugawara, T. Sakurai, and H. Ohta, *JPS Conf. Proc.* **30**, 011110 (2020).
- 7) B. Gerke, O. Janka, and R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **640**, 2747 (2014).
- 8) F. Wrubl, P. Manfrinetti, M. Pani, P. Solokha, and A. Saccone, *Inorg. Chem.* **55**, 191 (2016).
- 9) B. G. Ueland, C. F. Miclea, Y. Kato, O. Ayala-Valenzuela, R. D. McDonald, R. Okazaki, P. H. Tobash, M. A. Torrez, F. Ronning, R. Movshovich, Z. Fisk, E. D. Bauer, I. Martin, and J. D. Thompson, *Nature Commun.* **3**, 1067 (2012).
- 10) E. Matsuoka, T. Yoshimoto, H. Sugawara, T. Sakurai, and H. Ohta, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2164**, 012035 (2022).