

CrO₂ の磁気輸送現象Magnetotransport Properties of CrO₂

柳原英人・M. B. Salamon*

筑波大学物理工学系, つくば市天王台 1-1-1 (〒305-8573)

*イリノイ大学物理学科, 米国イリノイ州アーバナ (〒61801)

H. Yanagihara and M. B. Salamon*

Institute of Applied Physics, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba 305-8573

*Department of Physics, University of Illinois at Urbana-Champaign, 1110 W. Green St, Urbana, IL 61801, USA

When conduction electrons are strongly coupled to core spins, as in double-exchange systems, they acquire a quantum (Berry) phase while moving through a crystal and are affected by a gauge field, with the result that they produce an anomalous Hall effect. We measured the transport properties of CrO₂ as a pure double-exchange ferromagnet, and show that the experimental results for the anomalous Hall effect of CrO₂ are consistent with this Berry phase mechanism caused by topological spin defects. We also discuss the possibility of magnetoresistance resulting from such defects.

Key words: anomalous Hall effect, Berry phase, topological spin defect, chromium dioxide, epitaxial film

1. はじめに

XYモデルのような2次元スピン系での相転移は、いわゆる渦とよばれる「トポロジカルなスピン欠陥」によって特徴付けられる¹⁾。ここでいうスピン欠陥とは、その配列に特異点を含むような、スピンの空間的な変化である。3次元強磁性物質においてこのようなトポロジカルなスピン欠陥が、どのように現れ、いかに振る舞うのかという興味もたれこれまでに研究が行われてきた。2次元系の場合ではトポロジカルなスピン欠陥の様な特異点を含んだ励起を、スピン波から分離する事によって解析的に扱うことができるが、3次元系の場合にはそのような取り扱いが困難であり、もっぱらモンテカルロ (MC) 法などのシミュレーションを利用した研究がなされてきた^{2,3)}。

近年、巨大磁気抵抗効果 (CMR) を示すようなペロブスカイト型マンガン酸化物 (たとえば La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃) における異常ホール効果 (AHE) において、正常ホール効果 (OHE) と AHE の符号が反対であることや、異常ホール係数 R_s の絶対値が、キュリー温度 (T_c) 以上で最大値を持ちそして緩やかに減少することなどが見いだされ、この AHE が、上述のトポロジカルなスピン欠陥によって生ずるというモデルが Ye らによって提案された⁴⁾。彼らの理論によると、CMR マンガン酸化物のような二重交換結合 (DE) の強磁性において伝導電子と局在スピンの強く結合している場合、伝導電子が、有限温度で乱れた局在スピンの中をそのスピンの向きに従いながら移動する。電子がカイラリティのあるようなスピン配列、あるいはトポロジカルなスピン欠陥の中を移動するときには、いわゆるベリーの位相を獲得し、これがゲージ場を通して仮想的な磁場として働き電子はローレンツ力を感じて結果としてホール効果として現れるというものである。すなわちこのモデル

は、DE 強磁性のような物質の AHE を調べることにより、実験的にトポロジカルなスピン欠陥の振る舞いを観測できる可能性を示しているとも言える。実際、CMR マンガン酸化物の強磁性領域での振る舞いは Ye らのモデルとよい一致を示した。CMR マンガン酸化物では、たとえば LaMnO₃ の La を2価の Ca で一部置換することによって、結晶にホールをドーピングする。この結果 DE が実現し、結晶は金属的な強磁性となるわけである。しかしながらこの置換は局所的な歪みも伴うため、単純な DE 強磁性金属として取り扱うことは適当でない。最近 Korotin らは CrO₂ のバンド計算を行い、O の 2p 軌道がキャリアを供給していると解釈し、CrO₂ は自己ドーピング型の DE によって強磁性が発現していると提案した⁵⁾。すなわち CrO₂ の場合、DE を実現させるために化学的ドーピングを行う必要はなく、したがって局所的歪みのない単純な DE 強磁性体であるといえる。

この単純な DE 強磁性である CrO₂ の AHE を測定した結果、CrO₂ における AHE の臨界領域での振る舞いは、単一の曲線でスケールされる事が見いだされ、Ye らのモデルに基づいたスケールリング関数で良く再現でき、トポロジカルなスピン欠陥の密度が比熱と同じ (あるいはとても近い) 臨界指数になることが示された⁶⁾。本研究では、主に強磁性領域での AHE と電気抵抗の関係について考察したい。

2. 実験

試料は、常圧化学気相成長法 (CVD) によってルチル (TiO₂) 基板 (100) 面上にエピタキシャル成長させた⁷⁾。図1に示すように、管状炉を2台直列に並べ、反応管として直径30 mm の石英管を使用した。出発物質、キャリアガスとして CrO₃、純酸素をそれぞれ

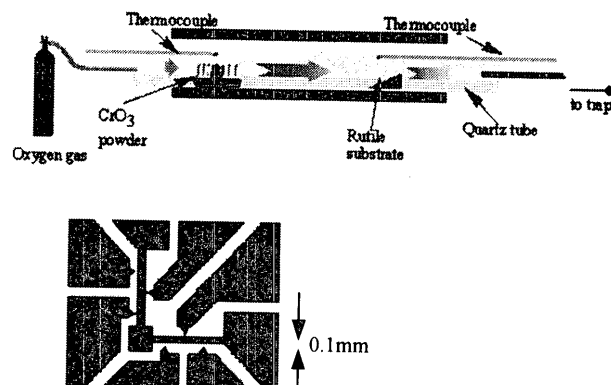


Fig. 1 Top: CVD setup. Bottom: Hall patterns for CrO₂(100) films.

れ用いた。CrO₃を約260℃に保ち昇華させ、0.2 l/minの流量のO₂で基板まで運び、約400℃に保たれた基板上で成長させた。(図1上参照。)

四軸X線回折では、CrO₂以外のCr酸化相はみられず、またoffsecularな反射測定ではCrO₂の正方晶(bct)を示す2回対称な回折パターンを確認した。このことからCrO₂薄膜は単結晶基板の対称性を保ったままエピタキシャル成長していることがわかった。今回測定した試料の厚さは2300 Åでありこれを二つに分け、そのうち一つにフォトリソグラフとArイオンミリング法を用いてホール抵抗測定用のパターンニングを施した。残りの一つはSQUID磁力計により磁化測定を行った。CrO₂はbct構造であり、(100)面の場合面内にa軸とc軸が存在する。そこで図1下に示すようにホールパターンとして電流経路が“L”型で、 $I \parallel \langle 010 \rangle$ と $I \parallel \langle 001 \rangle$ の両方が同時に測定できるようなものを採用した。なお、測定磁場は薄膜面に垂直方向に7 Tまで、温度は10~480 Kまでとした。

3. 結果と考察

電気抵抗の温度依存性を図2に示す。室温においてはc軸方向の電気抵抗はa軸のそれよりも大きい。T=160 K前後でこの関係は逆転する。残留抵抗比($RRR = \rho_{300}/\rho_{10}$)はc軸方向で6.6、a軸方向で2.0であり、この物質としては十分に良好な試料であることを意味している⁸⁾。380 K付近にはT_cに対応する変曲点が見られた。そこで数値微分により $d\rho/dT$ を求めT_cを決定した。得られたT_dは383.8 Kであった。低温における比抵抗は小さくa軸では9.3 μΩcm、c軸では5.1 μΩcmであり、良好な金属であるといえる。

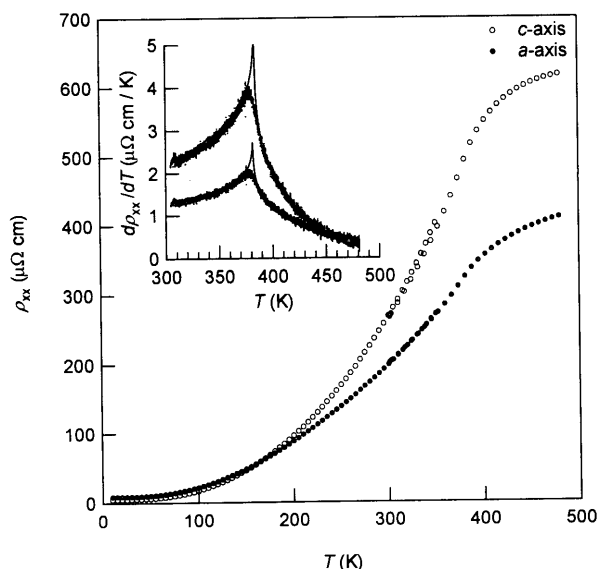


Fig. 2 Temperature-dependent resistivity of CrO₂ for both a and c directions. The inset shows the temperature derivative.

NiやFeなどの強磁性金属はT_cにおいて $d\rho/dT$ が比熱と同じ臨界指数を持つことが知られている(Fisher-Langer モデ

ル)⁹⁾。すなわち臨界領域においては、

$$d\rho/dT = (A_{\pm}/\alpha)|t|^{-\alpha} + S_0 + S_1 t \quad (1)$$

であらわされる。ここで $t=(T-T_c)/T_c$ である。臨界温度においてスピン相関長は発散するが、電気抵抗として現れる伝導電子の磁気散乱は、平均自由行程によって制限されるため、結果として臨界領域において磁気抵抗に支配的な項は、比熱と同様に短距離秩序の部分であることをあらわしている。式(1)を用いて $d\rho/dT$ をフィットした結果を図2の挿入図に示した。T_c近傍の丸まった部分は格子歪みあるいは不純物などの欠陥、薄膜化に伴う有限サイズ効果に起因したものであると考えられるため、フィッティングの領域からは除外した。フィッティングの結果c軸方向では、 $\alpha = -0.17 \pm 0.01$ 、 $T_c = 383.8 \pm 0.2$ Kであり、a軸方向では、 $\alpha = -0.18 \pm 0.02$ 、 $T_c = 382.4 \pm 0.3$ Kとなった。同様な方法で作成されたCrO₂エピタキシャル膜のオーダーパラメータ及び帯磁率の臨界指数はそれぞれ $\beta = 0.37 \pm 0.01$ 、 $\gamma = 1.43 \pm 0.01$ であり¹⁰⁾、臨界指数間の関係式 $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$ を用いると $\alpha = -0.17$ という値が得られ、 $d\rho/dT$ から得られた指数と極めてよい一致を示した。このことからCrO₂のような強磁性金属でもNiやFeと同様な抵抗異常を示すことが分かった。

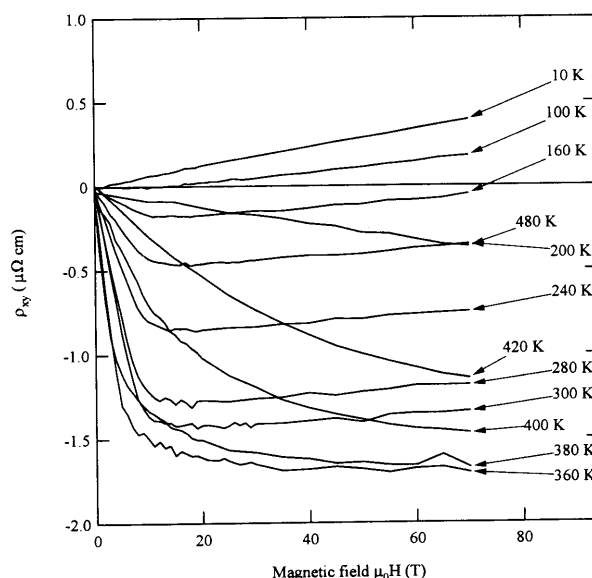


Fig. 3 Hall resistivity isotherms for the I//c direction. I//b direction data are identical to c-direction data within the range of experimental error.

図3に、 $I \parallel \langle 001 \rangle$ で得られた10~480 Kでのホール抵抗の等温曲線を示す。ホール抵抗(伝導率)は、抵抗率(伝導率)テンソルの非対角項であらわされる。オンサガーの原理によればこの非対角項は結晶の対称性に関わらず等しい大きさを持ち符号が逆であるため、a軸方向に電流を流して生じるホール抵抗とc軸方向に電流を流して生じるホール抵抗が一致するはずである。事実、我々の測定においても、 $I \parallel \langle 010 \rangle$ と $I \parallel \langle 001 \rangle$ は実験誤差の範囲で一致を示した。磁性金属の場合、ホール効果は、磁場に依存する項とそれ以外の項で、

$$\rho_{xy} = R_0 B + R_S \mu_0 M \quad (2)$$

の様にあらわされる。

通常の強磁性金属と同様に低温においてはスピンの乱れはなく、そのためホール抵抗として現れるのは正常項のみで異常効果はみられない。100 Kより高温になると異常ホール抵抗が現れてくるがその符号は正常項と逆向きであり、Ni などのそれとは異なり、むしろCMRマンガン酸化物のホール効果の振る舞いと同一である。

等温磁化曲線を測定することにより式 (2) を用いて R_0 と R_S を分離できる。図4は分離して得られた R_S の温度依存性を示す。低温では R_S はほぼ零であり、100 K付近から急速に増大して $T_C + 30$ K 付近で最大値を持ちそこから減少している。

多くの強磁性金属では $R_S \propto \rho_{\text{MAG}}^2$ のスケーリングを示すようないわゆるサイドジャンプ機構によるAHEが支配的であることが知られている。ここで ρ_{MAG} は、電気抵抗の磁気散乱に起因する成分であり、後述する方法で見積もったものを用いてこのスケーリングを試みた。結果は、図4上に示すように、 R_S と ρ_{MAG} の間にそのような関係は見られず、 CrO_2 のAHEは従来のモデルでは説明できないことを示唆している。上述のようにむしろ定性的に Ye らのモデルによく合っており、以下では $T < T_C$ の R_S を Ye らの議論に沿って定量的に解析してみたい。

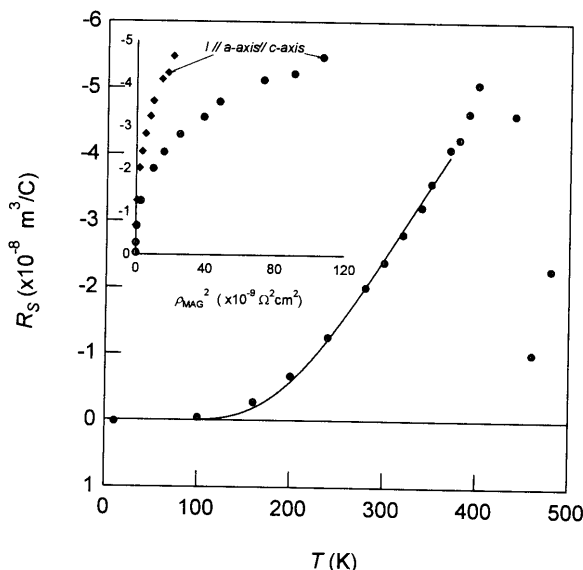


Fig. 4 Main panel: temperature-dependent anomalous Hall coefficient. The inset is a scaling plot for side-jump model. The label of vertical axis is the same as that of the main panel.

過去にいくつか報告されている MC 法を用いたトポロジカルなスピン欠陥の温度依存性に関する報告によると、その密度 $\langle n \rangle$ は、 $\exp(-E_c/k_B T)$ に比例することが明らかになっている^{2), 3)}。ここで E_c はトポロジカルなスピン欠陥を一つ励起するエネルギーに対応している。臨界領域以下では主に+1と-1の磁荷を持ったトポロジカルなスピン欠陥が1格子間隔程度で強く結びついておりこの2つの特異点が双極子として結晶中に存在する。スピン軌道相互作用 λ_{SO} を考慮するとこの双極子は磁化 M に対して平行と反平行で縮退が解け、反平行のものの方が平行なものに対してエネルギー的に有利になる。このため AHE は外部磁場の向きに対して反平行の有効磁場によって生じ、結果として R_S と R_0 が逆向きになる。そしてその大きさは、

$$R_S = -\frac{\Phi_0}{\pi} \frac{\lambda_{\text{SO}}}{k_B T} \frac{a n_{\text{el}}}{g \mu_B \mu_0} \langle n \rangle R_0 \quad (3)$$

$$\propto \exp(-E_c / k_B T) / T$$

であらわされることが Ye らによって見いだされた⁴⁾。ここで Φ は量子化磁束、 a は格子定数、 n_{el} は単位格子あたりのキャリア数である。図4の曲線は (3) 式を用いてフィットした結果である。 T_C 以下の広い温度範囲で極めてよく一致していることがわかる。得られた E_c は1100 K $\sim$ 3 T_C であり $S = 1$ の古典的ハイゼンベルグモデルを仮定して MC で得られている値²⁾8.4 T_C に比べ小さな値であった。DE モデルに対してもMC計算は行われておりその値は7 T_C である³⁾。どちらの計算も前提として用いた S の大きさやバンド幅など、 CrO_2 とそのまま比較するのには適当ではない。実験と MC 計算結果の不一致は、計算に用いたパラメータの選び方によるものかもしれない。MC シミュレーションの結果では、ハイゼンベルグ型、DE 型の強磁性に関わらず、 T_C 近傍では、 $\langle n \rangle \sim 0.05$ であることから^{2), 3)}、この値を仮定すると、 $\lambda_{\text{SO}} \sim 30$ K という値が得られる。この λ_{SO} は、Ye らによるLCMOに対する解析の結果 ($\lambda_{\text{SO}} \sim 2$ K) に比べて大きい、それでも十分に現実的な大きさであり、 Cr^{4+} のスピン軌道相互作用が Mn^{4+} および Mn^{3+} に比べて大きい事に起因しているものと思われる。以上のようにトポロジカルなスピン欠陥に起因した AHE のモデルは CrO_2 においてよい一致を示したといえる。

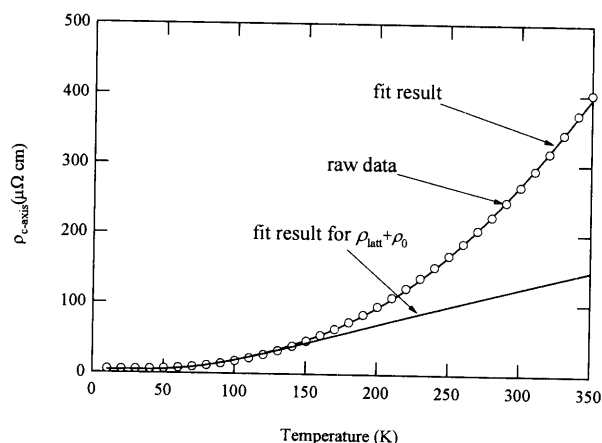


Fig. 5 Fit result for c-direction resistivity according to the topological defect model, eq (3)

次に電気抵抗の温度変化とトポロジカルな欠陥の関係について考察する。先に述べたように臨界領域では CrO_2 においても Fisher-Langer モデルは有効であり、このことは短距離磁気秩序が電気抵抗に関して支配的であることを意味している。トポロジカルなスピン欠陥は、特異点を含むようなスピン配列であるから、局所的に短距離秩序が低く、結果としてこのような欠陥が磁気抵抗の原因となっている可能性がある。磁性金属の電気抵抗は、Matthiessen 則の成立する範囲で、

$$\rho_{\text{tot}}(T) = \rho_0 + \rho_{\text{latt}}(T) + \rho_{\text{mag}}(T) \quad (4)$$

とあらわされる。ここで ρ_0 は残留抵抗、 ρ_{latt} は格子振動との相互作用によって生じる項であり、多くの場合 Debye 温度をパラメータとして Bloch-Gruneisen 関数¹⁰⁾でよく合う。最後の項は磁気散乱に起因したものであるが、 $T < 0.1 T_C$ のような低温における強磁性金属ではスピン波で良く合い T^2 に比例する¹²⁾。我々の興味はトポ

ロジカルなスピン欠陥の励起されるようなより高温かつ広い温度領域であり、その欠陥の密度は広い範囲で $\exp(-E_c/k_B T)$ に比例する²³⁾。したがって結晶中に発生した一組ずつのトポロジカル欠陥が独立に、ちょうど磁性不純物のように散乱中心として働くことと仮定するなら $\rho_{\text{mag}} \propto \exp(-E_c/k_B T)$ とおくことができる。CrO₂のDebye 温度として $\Theta \sim 593 \text{ K}^{13)}$ をもちいて式 (4) を使ってフィッティングを行った。図 5 に 350 K までの c 軸方向の電気抵抗の温度依存性と、そのフィッティング結果を示す。フィッティングによって得られた E_c は 1090 K であり、AHE の解析によって得られた値、1100 K と大変よい一致を示した。この結果はトポロジカルな欠陥がベリーの位相を介して AHE を生じさせるのみならず、磁気抵抗の散乱中心として作用していることを示唆している。このような解釈が適当であるならば、温度の上昇とともにトポロジカルなスピン欠陥が結晶中に生じ、その密度に比例して電気抵抗が増大すると考えられる。そして臨界温度においてトポロジカルな欠陥密度が比熱と同様の弱い異常を示すために、電気抵抗も同じく弱い異常を持つというような描像がえられる。Fisher-Langer モデルにおける短距離スピン秩序とトポロジカルなスピン欠陥が臨界領域で本質的に同じであるのか、低温でのフィッティングの結果得られた散乱振幅が、トポロジカルなスピン欠陥から期待されるものと同程度なのかなど現在検討中である。

4. まとめ

良好な CrO_2 のエピタキシャル膜を作成し、これを用いて電気抵抗、ホール効果、磁化測定を行った。 dp/dT は Fisher-Langer モデルが有効であり、比熱と同じ臨界指数を示すことがわかった。ホール効果は R_s と R_0 が逆向きの符号を持ち、 R_s は T_c よりはるかに高い温度で最大値を示した。これらの振る舞いはトポロジカルなスピン欠陥に起因した AHE のモデルとよく符合し、その定性的な傾向のみならず定量的にも実験的に得られた R_s をよく説明できることが分かった。

また局所的に大きく乱れたスピン配列を持つこのようなスピン欠陥が電気抵抗の原因となるような簡単なモデルを提案し、電気抵抗の温度依存性を解析したところ、AHE と電気抵抗の間に密接な関係があることが示唆された。

文 献

- 1) J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless: *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **6**, 1181 (1973).
- 2) C. Holm and W. Janke: *J. Phys A* **3**, 2523 (1994), M.-hot Lau and C. Dasgupta: *Phys. Rev. B* **39**, 7212 (1989), M. Kamal and G. Murthy: *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1911 (1993).
- 3) M. J. Calderon and L. Brey: *Phys. Rev. B* **63**, 054421 (2001).
- 4) J. Ye, Y. B. Kim, A. J. Millis, B. I. Shraiman, P. Majumdar and Tessanovic: *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 3737 (1999).
- 5) M. A. Korotin, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii, and G. A. Sawatzky: *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 4305 (1998).
- 6) H. Yanagihara and M.B. Salamon: *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 187201 (2002).
- 7) S. Ishibashi, T. Namikawa and M. Satou: *Mater. Res. Bull.*, **14**, 51 (1979).
- 8) A. Gupta, X. W. Li and G. Xiao: *J. Appl. Phys.*, **87**, 6073 (2000).
- 9) M. E. Fisher and J. S. Langer: *Phys. Rev. Lett.* **20**, 665 (1968).
- 10) F. Y. Yang, C. L. Chien, X. W. Li, G. Xiao, and A. Gupta: *Phys. Rev. B* **63**, 092403 (2001).
- 11) たとえば, J. M. Ziman: Principles of the Theory of Solids (Cambridge University Press, Cambridge, 1972).
- 12) N. V. Volkenshtein, Y. P. Dyakina and V. E. Startsev: *Phys. Stat. Sol. B* **57**, 9 (1973).
- 13) A. Barry, J. M. D. Coey, L. Rannno and K. Ounadjela: *J. Appl. Phys.* **83**, 7166 (1998).

2002年10月7日受理, 2003年1月17日採錄