

令和 6 年 5 月 29 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03445

研究課題名(和文) ノンシンモルフィック磁性体の磁場中輸送特性の研究

研究課題名(英文) Experimental study for magnetic transport properties in the nonsymmorphic magnets

研究代表者

村川 寛 (Murakawa, Hiroshi)

大阪大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：40611744

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：希薄なキャリア密度の層状磁性半導体CeTe<sub>2-x</sub>Sbx単結晶を合成し、2Kにおける電気抵抗率が磁場方向(0.4テスラ以上)に対して4桁程度の巨大な異方性を示すことを発見した。さらに、キャリア密度を希薄な領域から6桁にわたって変化させた単結晶を合成して磁気抵抗効果の大きさを比較することにより、キャリア密度が10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>以下の希薄な状況下では層間方向の磁場中で2桁超の電気抵抗率の減少を観測した。この電気抵抗率の変化は磁化の発達に伴うものであり、強制強磁性状態に達するまで減少する。これらの結果から、本物質における巨大な磁気抵抗効果は磁気ポーラロンの移動度の変化を起源とすることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

磁場中で物質の電気抵抗率が著しく変化する巨大磁気抵抗効果を示す物質は数多く知られているが、磁場方向に依存して何桁も変化する巨大な異方性を示す物質はこれまでにほとんど知られていなかった。本研究では層状構造のCe化合物半導体の電気抵抗率が、ヘリウム温度領域において、永久磁石で到達可能な0.4テスラの磁場方向に依存して4桁程度変化することを発見した。今回観測した前例のない規模での異方性磁気抵抗効果は、希薄な電子密度の磁性半導体で実現する新たな現象であり、その電子状態を理解することにより磁場方向に非常に敏感な検出器等への応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：We found that the layered magnetic semiconductor CeTe<sub>1.83</sub>Sb<sub>0.17</sub> exhibits the giant anisotropic magnetoresistance. The electrical resistivity decreases nearly four orders of magnitude in 0.4 T along [100] at 2 K, accompanied by the transition from the antiferromagnetic state to the forced-ferromagnetic state. In contrast, the change of the electrical resistivity is very small in a magnetic field normal to [001].

We prepared the single crystals of CeTe<sub>2-x</sub>Sbx with various carrier density by changing the composition ratio x and compared the magnitude of the magnetoresistance. We observed that the samples with the low carrier density (< 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>) show the large magnetoresistance exceeding two digits. The electrical resistivity approaches a constant value when the magnetization gets close to saturation. In contrast, the change is very tiny in the sample with much higher density. We consider that the giant negative magnetoresistance originates from the mobility change of magnetic polarons.

研究分野：物性物理学

キーワード：巨大磁気抵抗効果 磁気ポーラロン 異方的磁気抵抗効果 少数キャリア系半導体 層状磁性半導体

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

層状磁性半導体 CeSbTe では結晶構造の対称性により線形バンド多重交差点が存在し、磁場により磁気構造を変化させることによりバンド縮重度を変化させられることが理論的に示されていた。しかしながら、実際に得られていた単結晶では線形バンド分散とは関係のない自由電子が多数存在しておりこれらが輸送特性を支配するために、線形バンド分散やその多重縮退状態に特徴的な現象は実験的に観測されていなかった。私はキャリア密度を非常に希薄に抑えた単結晶を合成し、低温の磁気秩序状態において電気抵抗率を測定したところ、層間方向 ([001] 方向) に 0.4 テスラ磁場をかけることにより 4 桁程度の減少を示した。一方で面内方向の磁場下では電気抵抗率の変化はわずかであった。このように、磁性ディラック電子系物質と期待されていた CeSbTe と同じ構造の物質においてキャリア密度を希薄にすることにより、磁場方向に対して電気抵抗率が 4 桁近く変化する巨大な異方性が発現することを発見した。

### 2. 研究の目的

希薄なキャリア密度の磁性半導体  $\text{CeTe}_{2-x}\text{Sb}_x$  で発現する巨大な負の磁気抵抗効果の磁場方向依存性やキャリア密度依存性を詳細に測定し、その起源を明らかにする。さらに、他の希土類元素においても同様の構造の単結晶を合成し、電気伝導特性と局在磁性との関係性についても明らかにする。

### 3. 研究の方法

結晶合成時に Te を部分的に、電子が 1 つ少ない Sb で置換することによりキャリア密度を希薄な領域で 6 桁 ( $10^{14} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) にわたって制御した 3 種類の単結晶  $\text{CeTe}_{2-x}\text{Sb}_x$  ( $x = 0.07, 0.17$  と  $0.69$ ) を得た。粉末原料 (希土類元素 (grain, chip 状)、Te, Sb の粉末) を石英管に入れて真空状態にしてガスバーナーで封じきり、段階的に温度を上げて固相反応を繰り返した後、反応物を再度真空封入し、温度勾配下で 1 週間程度加熱反応させた。同様の方法で、Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 化合物の合成にも取り組んだ。このうち Pr, Nd, Gd, Tb については目的の構造の単結晶を得ており、Dy については異なる構造ではあるが希薄なキャリア密度の良質な  $\text{Dy}_2\text{Te}_3$  単結晶を合成することに成功した。単結晶構造解析は大阪大学内共同利用設備の X 線装置を用いて透過ラウエ法により行った。Te と Sb の置換比率については、同じく大学共同利用設備の Inductively Coupled Plasma 発光分光分析により決定した。磁化測定は大阪大学先端強磁場科学研究施設の SQUID 磁化測定装置を用いて行った。電気抵抗率の測定は、7 テスラまで到達するスプリット型超伝導マグネットを用いて行った。水平方向に磁場をかけて鉛直軸ローテーターに測定用プローブを組み合わせることで結晶軸に対して磁場方位を精密に制御して測定を行った。

### 4. 研究成果

本研究対象の母物質である  $\text{CeTe}_2$  は磁性を担う CeTe 層と電気伝導を担う Te の正方格子層から構成されている (図 1)。シート状のフェルミ面のネスティング条件がよく室温以上でフェルミ面上の大部分の領域でエネルギーギャップが開いた電荷密度波状態となり、自由電子数が基本格子あたり 1% 以下の低いキャリア密度が実現している。ここで Te を部分的に Sb で置換することによりキャリア密度をさらに希薄な状態にすることが可能である。Ce の 4f 電子は局在しており、10 K 以下で面内に強磁性的な相関が発達するが、4 K 以下では面内で強磁性秩序した磁気モーメントの方向は面間方向 ([001] 方向) には反強磁性的に秩序することがこれまでに報告されている。

我々は当初 CeSbTe を得る目的で気相法を行ったが、得られた物質はキャリア密度が非常に希薄な  $\text{CeTe}_{1.83}\text{Sb}_{0.17}$  の真性半導体単結晶であった。この物質の電気抵抗率を測定したところ、図 2(a)と(b)に示すように 2 K において [001] 方向におよそ 0.4 テスラの磁場をかけると強制強磁性状態となり、そこに至る過程で電気抵抗率が 4 桁近く減少することを発見した。一方で [001] と垂直方向ではより高い磁場領域まで電気抵抗率の変化はわずかであった。その結果、磁場方向に対して極めて大きな異方性 (0.4 テスラで 7500 倍) が観測された。本物質では永久磁石で到達可能な低い磁場領域からこの規模の巨大な異方性が観測される。(H. Murakawa *et al.*, Phys. Rev. Mater. 6 054604 (2022))。このように、特定の磁場方向下では磁化が発達しても電気抵抗率がゼロ磁場での値からほとんど変化しない性質が既知の物質とは根本的に異なっている。この現象はキャリア密度が希薄な状態において特に顕著になる。

図 3(a)と(b)は磁気抵抗効果が見られる低磁場領域の拡大図である。磁化は多段階の不連続な変化を示しながら飽和に達し、これと対応して電気抵抗率も桁で減少している。この形の磁化のとびは、層内において強磁性的に配列した磁気モーメントが、層間方向には正味の磁化が消えるように長距離秩序していた状態から、数層ごとに層内の磁気モーメントが磁場方向に反転していることを示唆するものである。また、磁場反転の過程で明瞭なヒステリシスが観測された。このように、電気抵抗率は磁気状態と密接に関係している。磁場方向に対する電気抵抗率の異方性を明らかにするために、結晶軸に対して磁場の方向を連続的に変えながら電気抵抗率の測定を行った。7 テスラまでの電気抵抗率の磁場方位依存性 (at 2 K) を図 4(a)と(b)に示す。磁場が高くなるほど高抵抗状態の角度領域が狭くなる。図 4(c)に示すように磁場の [001] 方向への射影成分に対する電気抵抗率の値は、様々な磁場範囲において非常によく一致しており、電気抵抗率の値が磁化容易軸である [001] 軸方向の磁化成分に支配されていることが明らかとなった。このように、磁性層の局在磁気モーメントの方向が電気抵抗率の値に強く関係していることが示された。擬 2 次元的な電気伝導が、面間方向の長周期の磁気構造の変化に極めて敏感であることはたいへん興味深い。

次に、磁気秩序温度 3.8 K の上下の様々な温度において  $H // [001]$  における電気抵抗率と磁化を測定してこれらの間にある関係について調べた。図 5 に示すように、磁化の [001] 軸方向成分の増加に伴って電気抵抗率は減少し、磁化が飽和値に近づくにつれて電気抵抗率は一定値に収束する傾向が観測された。反強磁性秩序温度以上でも、強制強磁性状態における電気抵抗率の値は一定値になる。この結果は本物質中において伝導電子は磁気ポーラロンを

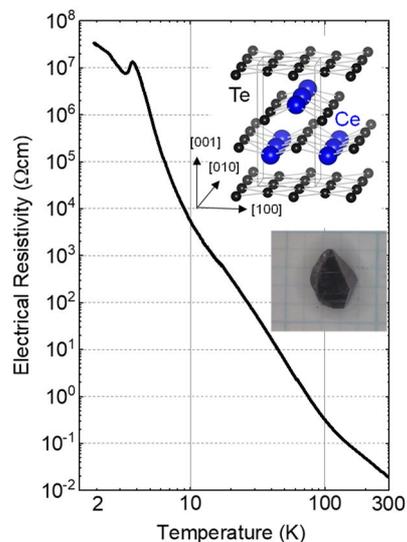


図 1  $\text{CeTe}_{1.83}\text{Sb}_{0.17}$  の電気抵抗率の温度依存性 (ゼロ磁場)。挿入図は結晶構造と合成した単結晶の写真。

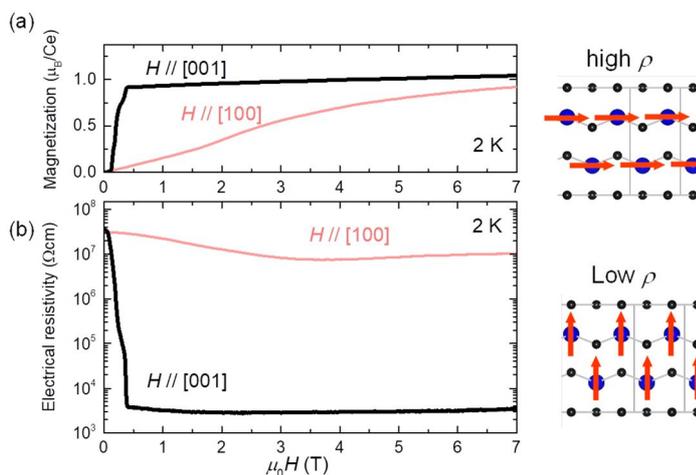


図 2 2 K における  $\text{CeTe}_{1.83}\text{Sb}_{0.17}$  の (a) 磁化と (b) 電気抵抗率。右図は高抵抗状態と低抵抗状態の磁気配列のイメージ。

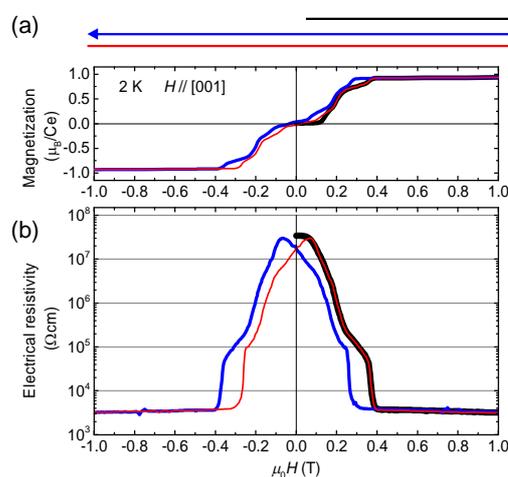


図 3 2 K における  $\text{CeTe}_{1.83}\text{Sb}_{0.17}$  の (a) 磁化と (b) 電気抵抗率。低磁場領域の拡大図。

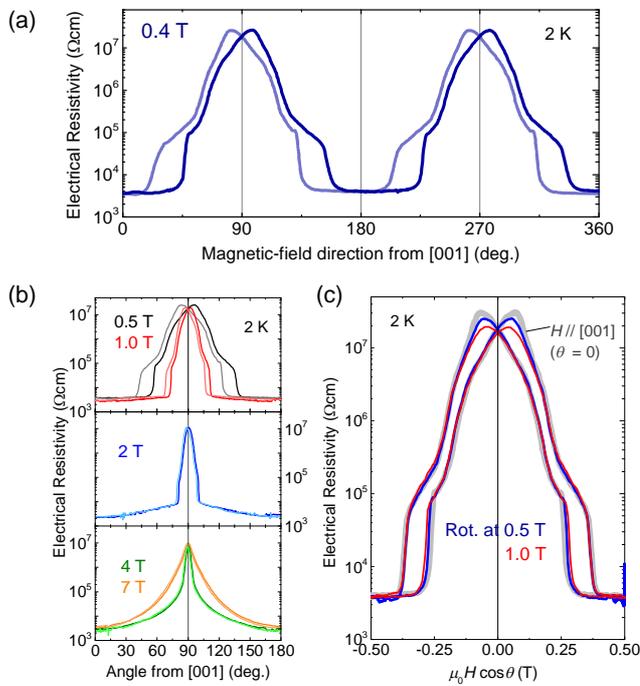


図4 (a) 0.4 テスラ磁場中で回転させた  $\text{CeTe}_{1.83}\text{Sb}_{0.17}$  の電気抵抗率(2 K)。(b) 7 テスラまでの磁場中回転のデータ。(c) [001] 方向射影磁場成分に対する電気抵抗率。

メントの方向をそろえた準粒子である。常磁性や反強磁性状態において電荷は相関長内の局在磁気モーメントをそろえながら(磁気配列を歪ませながら)移動するために有効質量が大きくなるが、強制強磁性状態においては磁気モーメントの配列は系全体で均一であるために電荷の移動度が上昇する。この機構で本物質と同程度の規模の磁気抵抗比を示す物質はこれまでにわずか数種類の Eu 化合物と U 化合物しか知られておらず、Ce 化合物でははじめてである。一方で、磁場方向に対する大きな異方性については従来の磁気ポーラロンモデルだけでは説明できない。

さらに、Sb の比率  $x$  を変えた  $\text{CeTe}_{2-x}\text{Sb}_x$  単結晶( $x = 0.07, 0.17, 0.69$ )を合成して本物質の巨大な磁気抵抗効果についてキャリア密度依存性についても詳細に研究を行った。それぞれの試料の電気抵抗率の温度依存性を図6に示す。ホール抵抗率の測定から、 $x = 0.07$  の試料では電子密度が  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $x = 0.69$  の試料ではホール密度が  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  と見積もられた。 $x = 0.17$  の単結晶は最もキャリア密度が低い真性半導体であり、低温において電気抵抗率が非常に高い値となったためホール抵抗率の測定はできなかった。しかしながら、電気抵抗率の値がキャリア密度の逆数に比例するとした仮定のもと他の試料と比較することにより  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  と見積もった。本物質ではキャリア密度が非常に低いために磁気特性は主に局在4f電子間の相互作用によって決まると考えられ、実験的にも[001]方向の磁場中では0.4テスラまでには強制強磁性状態となる特徴が全ての試料において共通している(図7(a))。図7(b)に示すように、2 Kにおいて磁気抵抗効果を比較したところ、強制強磁性状態に達するまでに電気抵抗率の変化が  $x = 0.17$  (キャリア密度  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) の試料では1/9200、 $x = 0.07$  ( $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) の試料では1/400

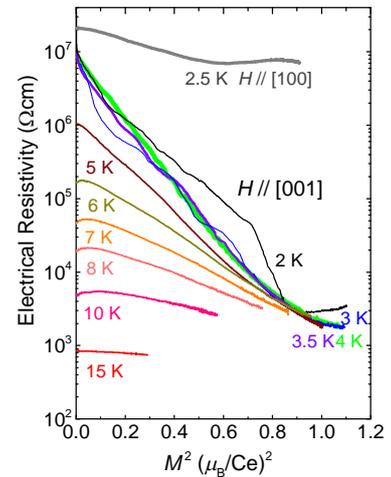


図5 低温領域における磁化に対する電気抵抗率の関係。H // [001]では磁化の飽和とともに電気抵抗率は一定値に収束する。

形成しており、ゼロ磁場下の反強磁性状態から強制強磁性状態に至る過程での磁気ポーラロンの移動度の変化が巨大な負の磁気抵抗効果の起源であることを示すものである。磁気ポーラロンとは、伝導電子が相関長の範囲内の局在磁気モー

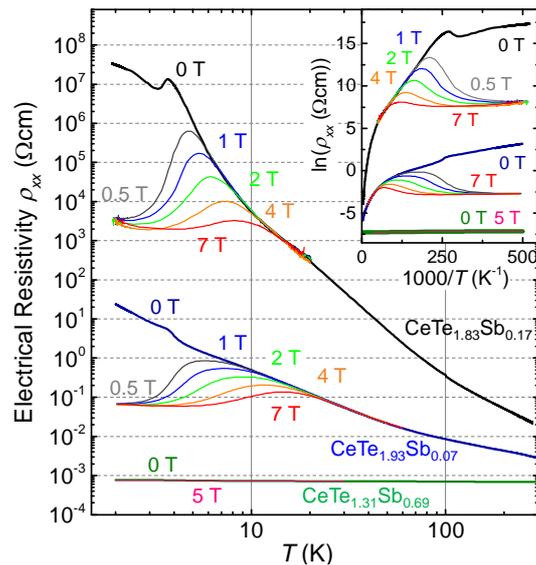


図6 キャリア密度の異なる3試料の電気抵抗率の温度依存性。磁場は[001]方向に印加。挿入図はアレニウスプロット。

となっており、キャリア密度が4桁以上異なるものの、いずれの試料とも顕著な磁場依存性を示した。これらとは対照的に、最もキャリア密度が高い  $x = 0.69$  ( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )の試料では9テスラまで電気抵抗率はわずか1%しか変化しなかった。このように、本物質の巨大磁気抵抗効果はキャリア密度が  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  程度以下の希薄な状態においてのみ発現することが示された。さらに、 $x = 0.07$  の試料においても10 K以下の低温領域において磁化と電気抵抗率との関係を調べたところ、磁化の飽和とともに電気抵抗率は温度によらず一定の値に収束することが示された(図8)。これらの結果も、本物質で観測される巨大な負の磁気抵抗効果の起源が磁気ポーラロンの移動度の変化であることを示すものである。(H. Murakawa *et al.*, Phys. Rev. B **107** 165138 (2023))キャリア密度が最も高い  $x = 0.69$  ( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )の試料では磁気ポーロン半径が重なったために負の磁気抵抗効果が観測されなかったと考えられる。

Ce化合物の他にもPr, Nd, Gd, Tbにおいて同様の結晶構造の磁性半導体単結晶の合成に成功した。いずれの試料とも正の磁気抵抗効果が観測されたが、Ce化合物のような何桁も変化する巨大な磁気抵抗効果は観測されなかった。磁化の振る舞いを比較したところ、強制強磁性状態に達する磁場の大きさはCe化合物と比べていずれの試料とも2桁程度大きいことが明らかとなった。これらの物質中では、局在磁気モーメント間の相互作用エネルギーの大きさが、伝導電子と局在磁気モーメント間の相互作用間の相互作用のエネルギーよりも大きいために、磁気ポーロンが形成されにくく負の磁気抵抗効果が発現しないと考えられる。Dyを用いた合成では異なる結晶構造の  $\text{Dy}_2\text{Te}_3$  の単結晶を得た。こちらも希薄なキャリア密度の磁性半導体であり、低温の高抵抗状態で局在磁性が電気伝導特性に色濃く反映されており2 Kにおいて7倍程度の磁気抵抗効果を観測した。さらに、液体窒素温度付近まで明瞭な角度依存磁気抵抗効果を示すDy化合物を発見した。

#### まとめ

希薄なキャリア密度の層状磁性半導体  $\text{CeTe}_{1.83}\text{Sb}_{0.17}$  において、[001]方向の磁場中で磁化の増加に対して電気抵抗率が劇的に変化し、2 Kでは0.4テスラで強制強磁性状態に達するまでに4桁近く減少することを観測した。一方で[001]に垂直方向の磁場下では、電気抵抗率は磁化の増加に対してほとんど変化しないので、その異方性は7500倍に達する。磁場方向を連続的に変えながら電気抵抗率を測定したところ、電気抵抗率の値は磁場の[001]方向射影成分に対して決まっており、局在磁気モーメントの[001]方向の成分が擬2次元的な電気伝導を支配していることが明らかとなった。この巨大磁気抵抗効果は、反強磁性秩序温度以上でも10 K程度まで観測された。この温度領域において、[001]方向の磁化成分が飽和値に近づくとき電気抵抗率の値は一定値に収束する。さらに、磁性半導体  $\text{CeTe}_{2-x}\text{Sb}_x$  において、TeとSbの比率  $x$  を変えることでキャリア密度を6桁( $10^{14} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )にわたって制御した単結晶を合成して磁気抵抗効果を比較した。その結果、 $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  程度以下のキャリア密度において2桁を超える巨大な負の磁気抵抗効果が発現することを観測した。さらに、キャリア密度が  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  の試料においては磁気抵抗効果がほぼ消滅することから、巨大な磁気抵抗効果が発現するキャリア密度に閾値があることが示された。これらの結果から、本物質で発現する巨大な負の磁気抵抗効果が磁気ポーロンの移動度の変化を起源とすることを実験的に明らかにすることができた。

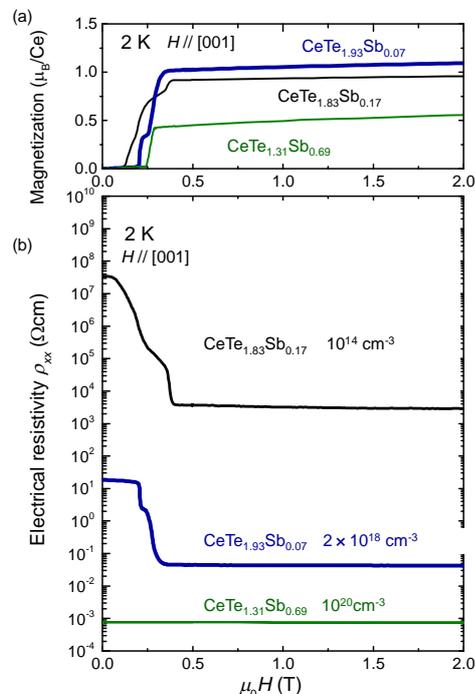


図7 キャリア密度の異なる3試料の磁化と電気抵抗率の磁場依存性。磁場は[001]方向に印加。

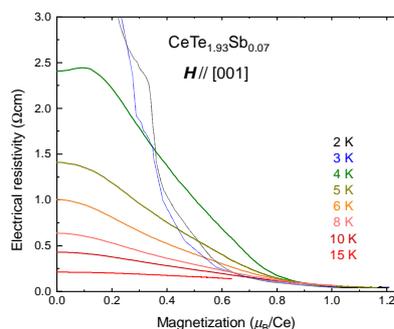


図8  $\text{CeTe}_{1.93}\text{Sb}_{0.07}$  の磁化と電気抵抗率の関係。磁場は[001]方向に印加。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 H. Murakawa, Y. Nakaoka, T. Kida, M. Hagiwara, H. Sakai, N. Hanasaki	4. 巻 6
2. 論文標題 Giant anisotropic magnetoresistance at low magnetic fields in a layered semiconductor	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 054604-1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevMaterials.6.054604	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 K. Yokoi, H. Murakawa, H. Sakai, N. Hanasaki	4. 巻 106
2. 論文標題 Anomalous Nernst effect in the nonmagnetic nodal-line semimetal PbTaSe <sub>2</sub>	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 115118-1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.106.115118	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Murakawa, Y. Nakaoka, K. Iwase, T. Kida, M. Hagiwara, H. Sakai, N. Hanasaki	4. 巻 107
2. 論文標題 Giant negative magnetoresistance in the layered semiconductor CeTe <sub>2-x</sub> Sbx with variable magnetic polaron density	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 165138-1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.107.165138	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 N. Hanasaki, M. Oda, K. Niitsu, K. Ehara, H. Murakawa, H. Sakai, H. Nitani, H. Abe, H. Sagayama, H. Uetsuka, T. Karube, and H. Inui	4. 巻 11
2. 論文標題 Element dependence of local disorder in medium-entropy alloy CrCoNi	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 125216
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0072766	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 村川寛、中岡優大、岩瀬圭祐、木田孝則、萩原政幸、酒井英明、花咲徳亮
2. 発表標題 CeTe <sub>2</sub> の磁気ポーラロン機構による巨大磁気抵抗効果
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 村川 寛、他
2. 発表標題 電荷密度波磁性半導体CeTe <sub>2</sub> の異方的な巨大磁気抵抗効果
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村川 寛
2. 発表標題 電荷密度波磁性半導体の巨大磁気抵抗効果
3. 学会等名 強磁場オンライン研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村川 寛、他
2. 発表標題 電荷密度波Dy化合物半導体の異方的な磁気抵抗効果
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 村川 寛、 他
2. 発表標題 CeTe <sub>2</sub> の磁気ポーラロン機構による巨大磁気抵抗効果
3. 学会等名 日本物理学会第2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------