

強磁性金属・合金の電気抵抗

金 徳 洲 (東大理)

(9月16日受理)

強磁性金属或いは合金での電気抵抗の問題を Zener¹⁾ のモデルをとつて考える。このモデルでは、よく知られているように、強磁性のにない手である局在スピン(d スピン)間の相互作用はこのd スピンと伝導電子(s 電子)との間の交換相互作用(s-d 交換相互作用)によつて媒介されている。電気伝導の立場からいうと、電気伝導のにない手はs 電子で、このs 電子と局在したd 電子との間の交換相互作用はs 電子を散乱し電気抵抗の原因になる。勿論この他に、あらゆる金属に共通な格子振動による散乱もあるが、この方は強磁性金属(遷移金属や稀土類金属)だからとて特別のことがないとすれば、たとえば、遷移金属の電気抵抗の特性、即ち、そもそも抵抗の値が大きくそしてキュリー点のところで抵抗-温度曲線に折れまがりが生じること等が、上のs-d 相互作用で説明されなければならない。なお、稀土類金属ではキュリー点(或いはネール点)での折れまがりが遷移金属でよりも顕著で、むしろピークと呼ぶべきものが見られる。実験例をFig. 1²⁾ 及び 2³⁾ 示す。

最近、強磁性体での熱中性子の磁氣的散乱の問題がひろく議論されてきたが、伝導電子の局在スピンによる散乱、という我々の問題の設定のし方は、中性子の局在スピンによる磁氣的散乱の場合に酷似している。中性子の役割を伝導電子に移せばいい。ところが、中性子の磁氣的散乱の問題では、キュリー一点に近づくと散乱断面積が異常に増加するといういわゆる臨界散乱の現象がよく知られている。これに相当する現象がs 電子の散乱、即ち、電気抵抗の問題でも起こるだろうと思われる。電気抵抗のキュリー一点付近での異常はこれで説明できそうである。長年の懸案である稀薄合金(Cu-Mn 等)

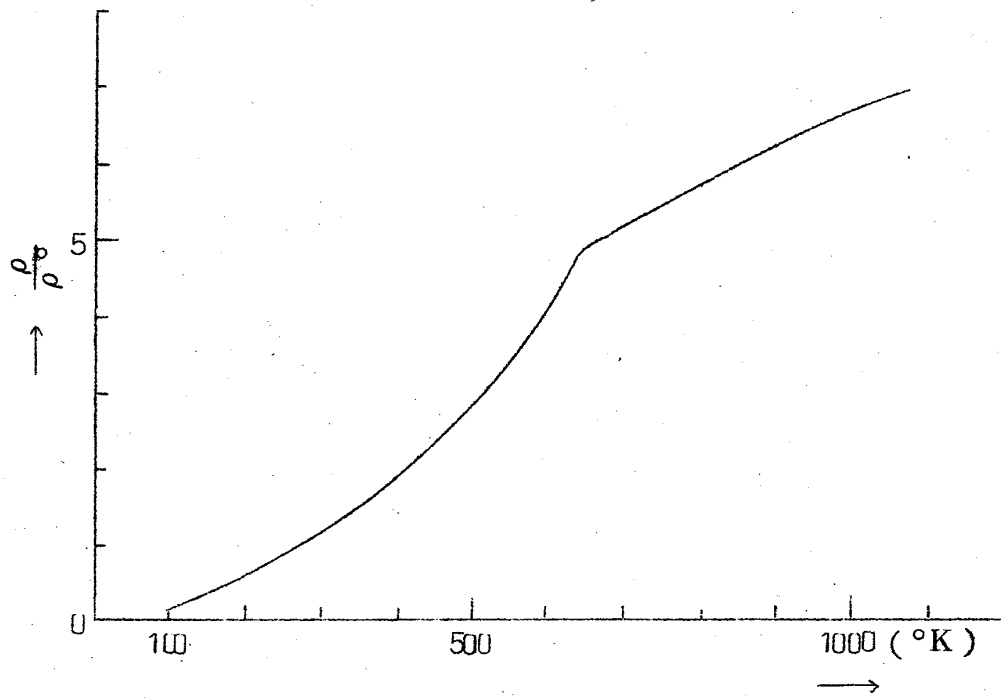


Fig.1. Ni の電気抵抗

ρ^0 : 0°C のときの電気抵抗

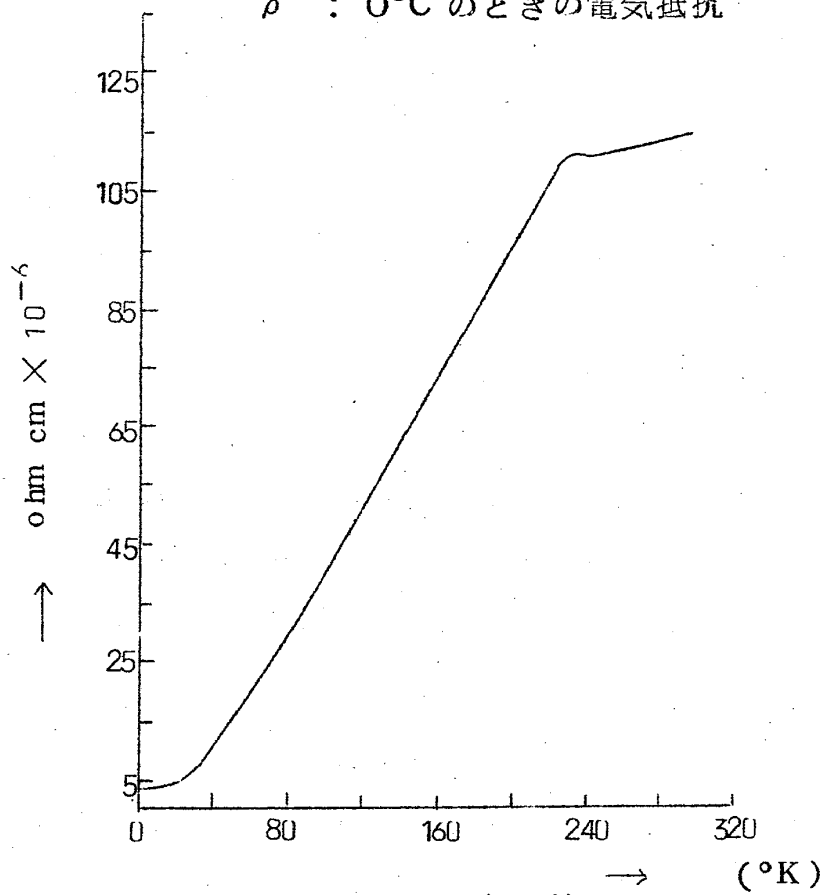


Fig.2. Tb の電気抵抗

での抵抗極大極小の問題にもこのメカニズムは有力な説明を与えようである。実は、こういう考えは Friedel らにより既に試され、⁴⁾ その効果の一般に小さいことが結論されたが、彼らの答の出し方には、以下のべるように、疑問がある。

ボルン近似では、中性子の散乱断面積は scatterer の 2 体相関函数で表わされた。同様にして、s・d 交換相互作用による電気抵抗、 ρ ，は次のように d スピンの 2 体相関函数のフーリエ成分で与えられる。

$$\rho = \frac{m}{e^2 n} v_F \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \frac{1}{N^2} \int |J(q)|^2 \langle S(q)S(-q) \rangle (1 - \cos \theta) d\Omega \quad (1)$$

但し、系のハミルトンアンは

$$H = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k a_{k\sigma}^* a_{k\sigma} - \frac{1}{N} \sum J(q) \{ \tilde{S}(q) (a_{k\uparrow}^* a_{k-q\uparrow} - a_{k\downarrow}^* a_{k-q\downarrow}) + S^+(q) a_{k\downarrow}^* a_{k-q\uparrow} + S^-(q) a_{k\uparrow}^* a_{k-q\downarrow} \} \quad (2)$$

ここで、 m は s 電子の質量、 n は単位体積中の s 電子の個数、 v_F はフェルミ面での s 電子の速さ、 N は単位体積中の原子の数、 $J(q)$ は sd 交換積分のフーリエ成分、 $\epsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m$ は波数ベクトル k で表わされる 1 電子状態のエネルギーで $a_{k\sigma}^*$ 、 $a_{k\sigma}$ はそれぞれこの状態に対する生成および消滅演算子、 σ はスピンを表わし、 $\sigma = \uparrow$ または $\downarrow$ 。

$$S(q) = \sum_{i=1}^{N_0} e^{iqR_i} S_i \quad (3)$$

S_i は R_i 格子点に位置している d スピンの演算子、 N_0 は単位体積中の d

スピンの数で，金属の場合 $N_0 = N$ ， $S_i^\pm = S_i^x \pm i S_i^y$ ， θ は s 電子の散乱角で， $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$ ， $q = 2k_F \sin \theta/2$ ， $\langle A \rangle$ はハミルトニアン (2) の下での物理量 A の熱平均値である。(1) を見れば分るごとく，電気抵抗を計算する我々の問題は，d スピンの 2 体相関函数のフーリエ成分 $\langle S(q) S(-q) \rangle$ をハミルトニアン (2) を用いて計算することに帰着する。

このスピンの 2 体相関函数は，ハイゼンベルグ・モデルやイジング・モデルでは，中性子回折の問題に関連して，分子場近似で調べられた。我々も，さし当り，この分子場近似で満足することにすれば，キュリー点より上の温度領域では，この d スピンの相関函数は次のように求められる：

$$\langle S^+(q) S^-(q) \rangle_{T > T_c} = \frac{2}{3} N_0 S(S+1) \frac{T}{T_c} \left[\frac{T-T_c}{T_c} + h(q) \right]^{-1}$$

但し (4)

$$h(q) = 1 - \frac{|J(q)|^2 F(q)}{|J(0)|^2 F(0)} \quad (5)$$

$$F(q) = - \sum_k \frac{f_k - f_{k-q}}{\epsilon_k - \epsilon_{k-q}} \quad (6)$$

ここに， f_k はフェルミ分布函数で， S は d スピンの大きさ。キュリー点

$$T_c = \frac{2}{3} N_0 S(S+1) \frac{1}{N^2} \left\{ |J(0)|^2 F(0) - \frac{1}{N} \sum_k |J(k)|^2 F(k) \right\} / k_B$$

は， $q=0$ に対する 2 体相関函数（高温では，定数因子を除いて，帯磁率に一致する）が発散する温度として導入される。ここでは，高温から温度を下げて行つたとき出来る d スピンの秩序が強磁性（ $q=0$ ）である場合を想定しているが，一般に，反強磁性やスクリュウの場合でも全く同じように議論ができる。キュリー点より下での相関函数は，分子場近似のとき成り立つことが知られている関係⁵⁾を用いて (4) を解析接続して得られる。これらの相関函数を (1) に代入すれば，温度の函数として電気抵抗が算出される。

実際には、(5) で定義された $h(q)$ という函数のために解析的に積分することはできない。そこで、よくやるように、 $J(q) = \text{const} \equiv J$ とおき、更に、自由電子のバンドでは $F(k)$ はなめらかな函数で $F(2k_F) = \frac{1}{2} F(0)$ であることに注意して

$$h(q) \cong \frac{1}{8k_F^2} q^2 \quad (8)$$

とおく。こうすれば積分は遂行できて

$$\begin{aligned} \rho(T > T_c) &= 4\rho_0 \frac{T}{T_c} \left\{ 1 - 2 \frac{T - T_c}{T_c} \ln \left(1 + \frac{T_c}{2(T - T_c)} \right) \right\}, \\ \rho(T < T_c) &= 4\rho_0 \frac{T}{T_c} \left\{ 1 - \frac{4}{3} \frac{T_c - T}{T_c} \ln \left(1 + \frac{T_c}{4(T_c - T)} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (9)$$

但し

$$\rho_0 = \frac{3\pi}{2} \frac{m}{e^2} \frac{1}{\hbar E_F} \left(\frac{J}{N} \right)^2 N_0 S(S+1). \quad (10)$$

この ρ_0 は、我々の d スピンの 2 体相関函数 (4) の代わりに

$$\langle S^+(q) S^-(q) \rangle_{T > T_c} = \frac{2}{3} N_0 S(S+1) \quad (11)$$

を用いれば得られるもので、Kasuya⁶⁾ および Yosida⁷⁾ によつて与えられたものはこれである。我々の結果は高温の極限では彼らのに一致するが、有限温度では彼らのとちがい、 T_c に近づくにしがたつて抵抗は増し、 T_c では $\rho = 4\rho_0$ である。 T_c を越えて更に温度が下がるとまた抵抗は減るので T_c のところに抵抗のピークが現われる。大体の様子を Fig. 3 に示す。

以上の議論で、電気抵抗を与えるもともとの公式 (1) はボルン近似の範囲内で正しいからいいが、我々が分子場近似で求めた相関函数 (4) および

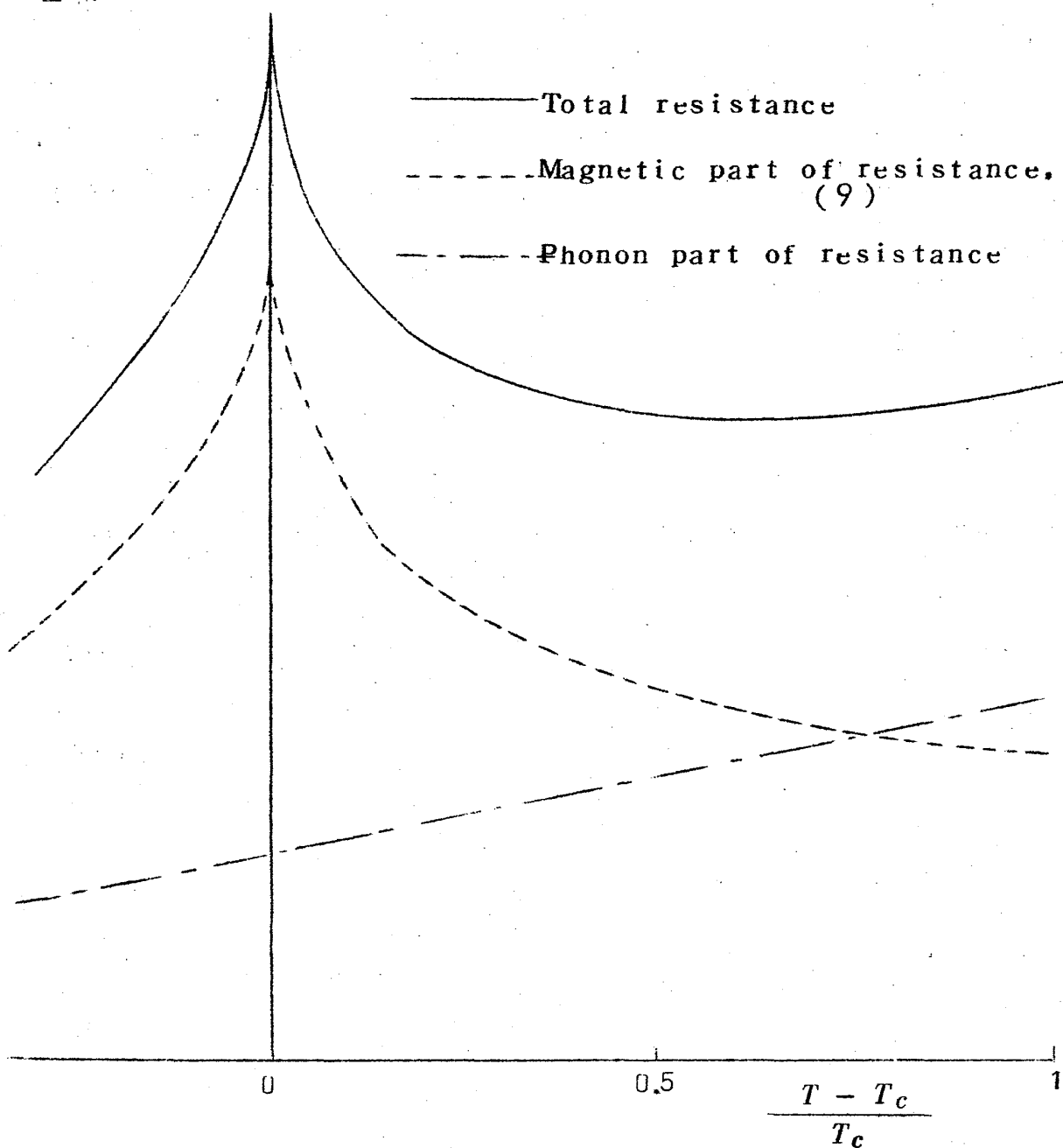


Fig.3

$h(q)$ に対する近似 (8) については議論の必要があろう。公式 (1) は既に Friedel らによつて与えられたもので、我々がここで展開してきたのと同様の議論が彼らによつてなされている。彼らの結論が我々のとちがうのは、彼らの相関関数が我々のとはちがうからである。彼らは、s 電子は s d 交換相互作用で散乱されるとしながら、d スピンの相関関数を計算するときにはこ

の s d 交換相互作用を十分に考慮しなかつた。最近接 d スピン間に一定の大きさの相互作用があるとして分子場近似で相関函数を求めたのであつた。彼らのやり方はつじつまが合っていない。だから、彼らの結果を信用するわけにはいかない。しかし、我々の相関函数(4)にも重大な問題が残っている。それは、分子場近似で求められた他の相関函数についてもいえることだが、次の sum rule を満たさないことである。たとえば、 $N=N_0$ の場合

$$\sum_q \langle S(q) S(-q) \rangle = N^2 S(S+1), \quad (12)$$

q (第1ブリルアン・ゾーン)

(4) を J について展開すると偶数次の項だけ出てくるが、 J^0 の項は(11)を与え、これは(12)を満たす。 J^2 の項までとつても(12)は成り立つが、 J^4 の項までとると、もはや sum rule は成立しない。これを救う一つの現象論的方法は、(4)の右辺に温度に依存する reduction factor を掛けることであろう。sum rule を満たさないのは分子場近似をとつたせいで、そのため色々な効果が見落とされていたり、余分につけ加わつたりしている。その一つは d スピンの自己エネルギーである。自己エネルギーの最低次のものは、キュリー点を定義した(7)の右辺のカッコの中の第2項で表わされている。カッコの中の第1項は1つのスピンと他のスピンとの、伝導電子を媒介にした、相互作用のエネルギーであるが、第2項の方は1つのスピンの、伝導電子を媒介にした、自分自身との相互作用のエネルギーである。この自己エネルギーの効果は、高次まで加え合せば、(7)でのような入り方をせず、 d スピンの大きさ S を見掛け上変えるという入り方をするであろう。 d スピンの大きさは、見掛け上、温度に依存していて、高温の極限では自由スピンの大きさ S に一致するが、温度が低くなると、今の場合、 S より小さくなる。この効果は、sum rule が満たされるように、(7)の右辺にある reduction factor を掛けることである。その結果、Fig.3 で示したピークは多少よ

りおだやかなものになるであろう。しかしこのピークが消えてしまうようなことはない。このピークは、キュリー一点に近づくと d スピンの短距離秩序の揺動が異常に大きくなるということに起因しているが、d スピンの自己エネルギーの方は、多分、温度のゆるやかな函数で、キュリー一点のところで、前者の効果を打消すような異常な温度依存性を持つとは考えられないからである。

(8)の近似についても問題はあがあるが、我々の結論の性質を変えるほどのものではない。

(9)或いは Fig.3 のようなことが起こると色々な実験を説明することができる。先ず、Fig.2 に示したような稀土類金属の電気抵抗である。古い実験では、 T_c のところにピークはなく、Fig.1 のような折れまがりだけであつたが、最近の実験は顕著なピークを示している。ここでは詳論はさけるが、Gd などの場合、定量的にも我々の結果はいいようである。

Cu-Mn 稀薄合金などの低温での抵抗異常もこのメカニズムで理解できる。

遷移金属 (Fe, Ni 等) では、今のところ、ピークというより折れまがりだけなのは どうしてだろうか？ 遷移金属に対しては、Zener のモデルが、稀土類金属の場合ほどは、よくはないだろうと思われている。d スピンが局在していず、バンドになつていれば、以上での議論は若干変更されなければならない。d 電子がバンドのときでも、d 電子の有効質量が s 電子の有効質量より大きい限り、その値は多少小さいだろうが、s 電子の d 電子による臨界散乱に起因する電気抵抗はやはり存在する。d 電子をバンドにした Mott の理論は、 T_c での折れまがりを説明し得ていない。(なお、この折れまがりは弱いピークなのかも知れない。) Mott の理論に我々の考えをつけ加えれば、Fig.1 のような実験もうまく説明できそうである。これに関連して、Cu-Mn 稀薄合金で Mn の濃度を増やしていくと、低温での抵抗極大極小がなくなつて、Fig.1 のようになつて行くのは どうしてだろうか？こ

れは、Mn の濃度が増えて行くと、Mn のd電子の状態が局在からバンドへと変わるからだとも考えられる。稀薄合金での不純物の濃度のわずかな変化が、時としては、甚だ大きい変化を招くことはあり得ることである。たとえば、Pd-Fe 等での Fe の巨大モーメントの大きさの著しい濃度依存性を想起されたい。

以上のさまざまな問題について著者の検討はまだまだ終つてはいないのであるが、「研究途上の問題を」という編集者のスローガンに敢えて応じた次第である。

はるばるシカゴから意見を寄せられた久保先生および有益な討論をして下さった三輪、長岡両氏に深く感謝します。

References

- 1) C. Zener, Phys. Rev. 87, 440 (1951).
- 2) H. H. Potter, Proc. Phys. Soc. 49, 671(1937).
- 3) R. V. Colvin, S. Legvold and F. H. Spedding, Phys. Rev. 120, 741 (1960)
- 4) P. G. de Gennes and J. Friedel, J. Phys. Chem. Solids, 4, 71 (1958)
- 5) P. G. de Gennes, Report to the C. E. A. de Saclay, No. 929(1959)
H. Mori and K. Kawasaki, Prog. Theor. Phys. 27, 529 (1962)
- 6) T. Kasuya, Prog. Theor. Phys. 16, 58 (1956)
- 7) K. Yosida, Phys. Rev. 107, 396 (1957)