カゴメ格子におけるスピン熱ホール効果

研究背景

物性研究において金属に対するホール効果測定は、その キャリアの種類や濃度を調べるために広く行われている測 定である。金属中のキャリアは電流だけでなくて熱流も担 うために、電流の代わりに熱流を流すと磁場と熱流の両方 に垂直な方向に温度差が現れる熱ホール効果が観測される。 この熱ホール効果はキャリアの存在しない絶縁体では観測 されないと考えられてきたが、近年、複数の絶縁体におけ る測定が報告されている。例えば、量子スピン液体候補物 質[1,2]やカゴメ格子物質[3]、キタエフ格子物質[4,5]など の非自明なスピン基底状態が期待される物質などである。 特に、キタエフ格子系において量子化された熱ホール伝導 率の観測が報告されたことで、非常に大きな注目を集めて いる[5]。一方、磁気秩序のない絶縁体で熱ホール効果を 生み出すメカニズムは不明で、その温度依存性について理 論との対応が詳細になされた例はなかった。

スピン励起による熱ホール効果は強磁性体におけるスピ ン波励起であるマグノンによる熱ホール効果が最もよく知 られている。マグノンの熱ホール効果は様々な強磁性絶縁 体[6]で観測されており、マグノンのベリー位相の効果に よって理解できることが確立している[7,8]。一方、強磁 性体における素励起がマグノンとしてよく理解されている のと対照的に、磁気秩序のないスピン液体相では素励起が 不明である場合が多く、熱ホール効果の詳細は不明であっ た。逆に、熱ホール効果の測定から未知の素励起に関する 情報が得られる可能性があり、スピン液体における熱ホー ル効果の理解が非常に重要であると考えられる。

最近我々は、新しく合成されたカゴメ格子物質 Ca カペ ラサイト石 (CaCu₃(OH)₆Cl₂・0.6H₂O) [9]において明瞭な 熱ホール効果を広い温度範囲にわたって精度よく観測する ことに成功した[10]。そして、観測された熱ホール効果が スピン励起に対するベリー位相の効果によって説明できる ことを Schwinger-boson 法による理論計算[11]によって 明らかにした。この計算手法はボゾン的なスピノン描像に 対応しており、この理論と実験の一致はカゴメスピン液体 におけるスピン素励起がボソン的な励起でうまく記述でき 凝縮系物性研究部門 山下 穣 物質設計評価施設 川島 直輝

ることを示している。この結果は、カゴメスピン液体にお ける未知の素励起に関する重要な知見を与えていると我々 は考えている。



図1 Ca カペラサイト石の結晶構造を c 軸 (a) と a 軸 (b) から見た 図。赤丸で示した Cu²⁺イオンが a-b 面内でカゴメ格子を形成す る。同じカゴメ面にある Ca イオンは c 軸方向に少しずれた 2 つ のどちらかに位置している (片方を点線で表示)。 (c) 実験セット アップの模式図。 T_{High} 、 T_{L1} 、 T_{L2} の 3 つの温度計と熱流($Q \parallel x$)を 流すためのヒータが試料に取り付けられている。磁場 ($H \parallel z$) は 試料の c 軸方向に印加されている。

Ca カペラサイト石

図 1(a, b)に Ca カペラサイト石の結晶構造を示す。磁性 を担う Cu²⁺イオンが *a*-b 面内でカゴメ格子を形成する。 カゴメ格子には非常に強い幾何学的フラストレーションの 効果がある為、反強磁性的に相互作用する量子スピンがカ ゴメ格子上に並ぶと量子スピン液体状態一量子揺らぎに よって絶対零度まで磁気秩序が現れない非自明な量子状態 一が現れることが理論的に期待されている。このカゴメ格 子における量子スピンの基底状態の解明は物性物理におけ る長年の問題の一つであるが、理論的に解明することが非 常に難しいことから、実験研究に適した理想的なカゴメ格 子を持つ物質の発見が重要な課題となっている。そうした 中、北大の吉田准教授を中心としたグループによって良質 単結晶の合成が可能になったカゴメ物質がこの Ca カペラ サイト石である。

カゴメ格子物質として有名なハーバートスミス石 (ZnCu₃(OH)₆Cl₂)[12]と同形体であるが、①ハーバートス ミス石においてカゴメ面間に入っていた Zn イオンに対応 する Ca イオンが同じカゴメ面内に位置するため、カゴメ 面間の相互作用が弱まり、より二次元性の良いスピン系が 形成される②Ca イオンのイオン半径は Zn イオンや Cu イ オンのそれよりも大きく、ハーバートスミス石で問題に なっている Zn と Cu 間のサイトミキシングの問題が起き ないという2つの利点がある。実際、第一原理計算による と反強磁性的な最近接相互作用 $J_1/k_B \sim 52 \text{ K}(k_B$ はボルツ マン定数)が第 2 近接以降の他の相互作用よりも十分大き いことが示されている[10]。先行研究から $T^* \sim 7 \text{ K}$ に相 転移があることが比熱[9]や NMR[13]の測定から示されて おり、 T^* より低温では長距離磁気秩序が形成されている と考えられている。一方、 $T^* < T < J_1/k_B$ の広い温度範囲 でスピン相関の発達したスピン液体状態が現れることが期 待される。

実験結果

観測された熱ホール効果を図2に示す。図2(a)は熱流に 対して垂直な横方向温度差 $\Delta T_y = T_{L1} - T_{L2}$ (図 1(c)の実験 配置図参照)の磁場依存性を示している。図からわかるよ うに磁場に対して反対称な成分が明瞭に観測されているこ とが分る。これを反対称化して $\Delta T_y^{Asym}(H) = \Delta T_y(+H) - \Delta T_y(-H)$ を求め、熱ホール伝導率 $\kappa_{xy}(H)$ を求めたものが 図2(b)である。図2(b)に示されているようにT > T*では線 形の磁場依存性を持つ κ_{xy} が観測された。一方、T < T*で は急速に κ_{xy} が減少し、4 K 以下では非線形な磁場依存性 が観測された。これは磁気転移によって素励起が変化した ことによる影響が観測されたと考えられる。



図 2 Ca カペラサイト石で観測された熱ホール温度差 $\Delta T_y = T_{L1} - T_{L2}$ の磁場依存性(a)と熱ホール伝導率 $\kappa_{xy} = \frac{\kappa_{xx}(H)\Delta T_y^{Asym}(H)L}{\Delta T_x(H)w}$ (ここで $\kappa_{xx}(H)$ は縦熱伝導率、Lとwはそれぞれ $T_{High} - T_{L1}$ 間と $T_{L1} - T_{L2}$ 間距離)の磁場依存性(b)。

図 2(b)の $T > T^*$ のデータを線形フィットして求めた κ_{xy}/TB の温度依存性を示したのが図 3(a)である。 κ_{xy} は~60 K 以下の温度から現れ始め、20 K 弱のところにピークを 示した後に急激に減少する温度依存性を示した。図 3(a) では先行研究におけるボルボサイト石における結果[3]を 一緒に示してある。この 2 つの物質で κ_{xy} の符号は逆であ るが、絶対値と温度依存性は非常に良く似た振る舞いを示 している。ボルボサイト石の縦熱伝導率 κ_{xx} は Ca カペラ サイト石のそれよりも一桁以上も大きいことを考えると、 非常に良く似た κ_{xy} が両物質で観測されたこの実験結果は、 κ_{xy} の起源が κ_{xx} の大部分を占めるフォノンではなく、スピ ンによる共通の熱ホール効果の存在を示唆していると考え られる。



図 3 熱ホール伝導率を温度と磁場で割った κ_{xy}/TB の温度依存性 (a)と規格化された熱ホール伝導率の温度依存性(b)。ボルボサイ ト石における先行研究[3]の結果を両方の図に、SBMFT 法を用い た計算結果を図(b)の実線で表示している。Ca カペラサイト石と ボルボサイト石の実験結果に用いたフィッティングパラメタはそ れぞれ($J/k_{B}, D/J$) = (66,0.12)、(60, -0.07)である。

この共通の温度依存性を理解するために我々は Schwinger-boson mean field theory (SBMFT)と呼ばれる 計算手法を用いた。SBMFT ではスピン演算子 S_i をボソン 励起(b_{it}, b_{il})のペアとしてパウリ行列 $\sigma_{lphaeta}$ を用いて

$$\boldsymbol{S}_{i} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=\uparrow,\downarrow} b_{i\alpha}^{\dagger} \boldsymbol{\sigma}_{\alpha\beta} b_{i\beta}$$

と記述する。簡単のために c 軸方向の Dzyaloshinskii– Moriya 相互作用 ($D_{ij} = -D_{ji} \equiv D_{\circ}$ ここでi, jは図 1(a)の の同につけた矢印の向きにとる) だけを取り入れたカゴメ反 強磁性ハイゼンベルグ模型

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} (J \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j + D_{ij} \boldsymbol{S}_i \times \boldsymbol{S}_j \cdot \boldsymbol{z}) - g \mu_B \sum_i \boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{S}_i$$

を考える。これを $\chi_{ij} = \langle b_{i\sigma}^{\dagger} b_{j\sigma} \rangle$ の平均場近似を取ることで 対角化し、バンド分散とそのベリー位相の分布を求めるこ とで計算した熱ホール伝導率 κ_{rv}^{SBMFT} が図3(b)の実線であ る。計算の詳細は[10]を参照いただきたいが、大雑把に 言ってJの大きさがκ_{xy}/TBのピークの温度を決め、Dの大 きさがピークの高さを与える。この結果をJとDをフィッ ティングパラメタとして実験と比較したものが図 3(b)の データ点である。驚くべきことに、それぞれ $J/k_B \sim 60$ K と|D/J|~0.1を用いて実験結果の温度依存性のみならず、 その絶対値も非常によく理論と一致することがわかった。 これらのフィッティング結果は磁化率の温度依存性から求 められるJの値とg値のずれから期待されるDの値と非常に 近い。実験結果を定性的だけでなく、定量的にも非常に精 度よく再現するこの結果は、観測された熱ホール効果がス ピン由来であり、そのスピン熱ホール効果が SBMFT で記 述されるスピン励起に対するベリー位相の効果によってよ く記述されることを強く示すものである。

まとめ/今後の展望

今回の結果からカゴメ格子におけるスピン熱ホール効果 は図 3(b)の実線で示したような共通の振る舞いを示す可能 性があることが分った。今後、他の測定では決めることが 難しいDM相互作用の大きさとその向きを、熱ホール測定 から決められるようになるかもしれない。しかし、実験的 にはJの値が近い 2 物質で確認したのみであるため、実験 と理論が偶然的に一致している可能性を否定できない。ま た、ボルボサイト石のスピンハミルトニアンはカゴメ格子 よりも異方的三角格子のほうが適切であることが示されて おり[14]、今回の理論計算がどれだけ適応できるか不明で ある。今後、Jの値が大きく異なるカゴメ物質での熱ホー ル効果の観測が必要である。

理論的に、カゴメスピン液体の素励起に対してはフェル

ミ励起的な描像を用いる理論やボゾン励起的な描像を用い るものがあるが、今回我々が用いた手法はボゾン的スピノ ン描像に対応する。その理論計算が実験結果をうまく再現 するという結果は、カゴメスピン液体の素励起をボゾン的 励起でうまく記述できていることを示している。一方、今 回のSBMFTで用いた近似とは異なる近似を用いた計算結 果や、他の素励起で記述されるようなスピン液体における 熱ホール伝導率の計算結果が違うものになるかどうかの検 証が今後重要になると考えている。

謝辞

本研究は以下の方々(土岐勇人、赤澤仁寿、Hyun-Yong Lee、Jung Hoon Han、杉井かおり、下澤雅明、小田研、 吉田紘行)との共同研究による成果であり、山田科学振興 財団、東レ科学研究助成、文科省ポスト「京」萌芽的課 題、日本学術振興会による科学研究費補助金事業の助成 のもとに行われました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1. M. Hirschberger et al., Science 348, 106-109 (2015).
- 2. K. Sugii et al., Phys. Rev. Lett. 118, 145902 (2017).
- D. Watanabe et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 113, 8653-8657 (2016).
- Y. Kasahara, K. Sugii *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 217205 (2018).
- 5. Y. Kasahara et al., Nature 559, 227-231 (2018).
- 6. Y. Onose et al., Science **329**, 297–299 (2010).
- H. Katsura, N. Nagaosa, and P. A. Lee, *Phys. Rev.* Lett. 104, 066403 (2010).
- R. Matsumoto, R. Shindou, and S. Murakami, *Phys. Rev. B* 89, 054420 (2014).
- H. Yoshida et al., J. Phys. Soc. Jpn. 86, 033704 (2017).
- H. Doki, M. Akazawa, Hyun–Yong Lee *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 097203 (2018).
- H. Lee, J. H. Han, and P. A. Lee, *Phys. Rev. B* 91, 125413 (2015).
- M. P. Shores, E. A. Nytko, B. M. Bartlett, D. G. Nocera, J. Am. Chem. Soc. 127, 13462–13463 (2005).
- 13. Y. Ihara et al., Phys. Rev. B 96, 180409(R) (2017).
- 14. O. Janson et al., Phys. Rev. Lett. 117, 037206 (2016).