

博士論文  
磁性体中の  
スピン軌道相互作用が誘起する  
異常熱輸送現象

廣金 優二

# 目次

<b>1</b>	<b>序章</b>	<b>3</b>
1.1	はじめに	3
1.2	磁性体における熱輸送現象	4
1.3	測定系	4
1.4	研究内容と目的	5
<b>2</b>	<b>らせん磁性体 MnSi の熱電効果</b>	<b>6</b>
2.1	背景	6
2.1.1	MnSi	6
2.1.2	異常ホール効果	11
2.1.3	ゼーベック効果とネルンスト効果	20
2.1.4	磁性体におけるゼーベック効果	23
2.1.5	磁性体におけるネルンスト効果	24
2.1.6	研究の目的	30
2.2	実験方法	31
2.2.1	試料作成	31
2.2.2	測定方法	32
2.3	実験結果、考察	36
2.3.1	らせん磁気相・強磁性相のゼーベック効果	36
2.3.2	スカーミオン相のゼーベック効果・ネルンスト効果	42
2.4	まとめ	45
<b>3</b>	<b>Tb イオンを含む磁性絶縁体の熱ホール効果</b>	<b>46</b>
3.1	背景	46
3.1.1	熱ホール効果の理論	47
3.1.2	Tb <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> の熱ホール効果	51
3.1.3	強磁性体の熱ホール効果	52
3.1.4	フラストレーション磁性体の熱ホール効果	54
3.1.5	研究の目的	59
3.2	実験方法	60
3.2.1	試料作成	60
3.2.2	測定方法	60
3.3	実験結果、考察	64
3.3.1	磁化率と熱伝導率	64
3.3.2	(Tb <sub>0.3</sub> Y <sub>0.7</sub> ) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> の熱ホール伝導率	64
3.3.3	(Tb <sub>0.3</sub> Y <sub>0.7</sub> ) <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> の熱ホール伝導率	66
3.3.4	熱ホール効果の考察	67
3.4	まとめ	70

4	マルチフェロイック物質 $\text{TbMnO}_3$ を用いた熱ダイオード効果の観測	71
4.1	背景	71
4.1.1	非相反伝搬現象	71
4.1.2	マルチフェロイックス	74
4.1.3	研究の目的	78
4.2	実験方法	79
4.2.1	試料作成	79
4.2.2	測定方法	79
4.3	実験結果、考察	83
4.3.1	磁化と分極の温度依存性	83
4.3.2	熱伝導度の磁場依存性と非対称成分	83
4.4	まとめ	86
5	全体のまとめと展望	87
6	謝辞	95

# 1 序章

## 1.1 はじめに

熱はわれわれにとって最も身近なエネルギーの形態であると言えるだろう。熱はエネルギーにまつわる様々なプロセスにおいて生じるエネルギーの最終形態と呼べるものであるとともに、温度のコントロールなどの形の直接的な需要もあり、その科学的知識や利用技術の向上は、エネルギー環境問題をはじめ人類におおいたる利益をもたらす。一方で、熱は気体、液体、固体に関わらずあらゆるものを媒介して拡散するためにそのコントロールは難しく、あらゆる分野で大きな課題としてチャレンジされている。その一例として、近年電子デバイスなどの高性能化により起こる様々な熱のマネジメントの問題が注目を集めている。超高集積化、高出力化された半導体部品などの発熱・放熱により性能が低下してしまう問題や、ハードディスクにおいては磁気的な熱揺らぎの効果で大容量化に歯止めをかけている。あるいは次世代ハードディスクとして期待されている熱アシスト記録などのように、そのシステムの中に熱物理を用いた技術が採用されているものもある。そのような高度な機能を持たせるために非常に微細化した領域においては、微視的な熱の振る舞いの物理的メカニズムを理解し、またそれを制御することは非常に重要である。

現代の物性物理学研究において、スピン軌道相互作用の影響はもはや無視できる微小な効果ではない。それによって電子とそのスピンの相関を付与し、固体表面のみ電子が伝導するトポロジカル絶縁体や、電流と垂直方向にスピン蓄積が起こるスピンホール効果、空間反転対称性の破れた系における電子バンドがその波数に応じてスピン分裂を起こすラッシュバ効果など多様な物理現象をもたらす。これらの効果によって、エレクトロニクスに加えその未来型であるスピントロニクスの発展に非常に重要な役割を持ち、大いに研究されている。さらに、電子の軌道運動とスピンによる一見完結したこの相互作用は、電子のみならずあらゆる物理現象に顔を出す。スピンを含む相互作用であるので磁気状態やその励起状態であったり、電子格子相互作用を介して格子振動（フォノン）にも影響を与え、それらの異常な輸送現象も誘起する。こういった観点から、熱輸送現象に関する実験研究は学術的な意味合いからも非常に重要である。熱を運ぶ媒介は、例えば固体においては格子振動（フォノン）、金属や半導体においては電荷、それに加え磁性体においては磁気励起など様々である。熱流はこういった様々な素励起を駆動することができ、それらのふるまいを探索することができる。特に、電气的に中性な素励起であるフォノンや磁気励起を調べることができる熱輸送物性の研究は、電場などで容易にコントロールできる電荷によって高度に発展を遂げたエレクトロニクスに比べ、後発であるフォノンクスやスピントロニクスなどの領域にもまたがって新たな知見をもたらすことができる。

このようなスピン起動相互作用を介して起こる特殊な熱輸送現象は、未だに多くの開拓の余地が残されており、これらの探索は上で述べた磁気デバイスなどを含む現代の熱にまつわる問題にアプローチすることができる可能性を持っている。

## 1.2 磁性体における熱輸送現象

かつて、熱のキャリアは伝導電子とフォノンであると考えられていた。しかし、磁性体においてそのスピンも熱を運ぶことが分かったり、磁気状態が他のキャリアの輸送に影響を及ぼすことがわかってきている。例えば、遷移金属酸化物  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  においての磁気的な大きな自由度によってもたらされる巨大な熱電効果が観測された [1]。また近年、ワイル半金属においてスピン軌道相互作用を介して起こる特殊な電子バンド状態により大きな熱電効果が観測されている [2, 3]。それに加え、スピン流を用いた熱電効果であるスピントラッキング効果の発見された [4]。スピントラッキング効果は熱電材料と金属薄膜から構成されていたり、また絶縁体でも効果が観測されていたりと従来の熱電効果と異なり次世代の発電技術として期待されている。このような発見もあり、磁性体の熱輸送現象は盛んに研究されているおり、応用の観点からもその重要性は高まっている。さらに、種々の熱のキャリアの調査はそのそれぞれの豊富な情報をもたらしてくれる。例えば電荷の熱輸送を電氣的信号として観測できる熱電効果はキャリアの状態に関する情報を与えてくれるが、上で述べたように電氣的な測定と違い電荷中性な素励起の素性も探ることができる。実際に、スピン軌道相互作用の影響を受け、磁場中でフォノンが曲がるフォノンホール効果が観測されている [5]。また、同じく電荷中性であるスピン波においてもスピン軌道相互作用により付与されるバンドの効果により熱ホール効果が観測されている [50]。このように、スピン軌道相互作用によってさまざまな素励起が影響を受け、それに伴う異常な熱輸送現象が起こる。

## 1.3 測定系

本研究のために熱測定用の測定系の立ち上げを行った。それにともない熱測定用の測定プローブ (図 1(a)) を作成した。熱測定を行うにあたって、サンプルからの熱拡散を防ぐために試料室を真空に保つための構造が必要になる。そのために用意したステンレスパイプに、試料室用の部品を銀ろう付けという溶接の手法で部品同士をつけ封じた。サンプルの冷却や適切な温度制御のために試料室には熱伝導のよい無酸素銅を用いた。試料室 (図 1(b)) は、銅のふたとの間に In 線をはさみ、ねじを締めてつぶすことで金属接合部の真空を保った。配線はプローブ上部からポリウレタン銅線を通してあり、室温のプローブ上部からの低温のサンプルへの熱流入を防ぐため、直径 0.2mm の細い銅線を用い、試料室に銅線を巻き付ける熱アンカーを設けた。またこのプローブの温度計は校正済みのセルノックス抵抗温度計をサンプル台の裏につけ、温度調節用のヒーターは直径 0.1mm のポリエステル被膜付きの抵抗の高い金属であるマンガン線を試料室内に巻き付けたものを用いた。そうして作成したプローブの下部に試料をセットし配線を施し、超伝導マグネットに入れ、上部から真空ポンプで真空引きを行いながら低温、高磁場の測定を行った (図 1(c))。温度測定は Lake Shore Cryotronics 社の抵抗温度計であるセルノックス温度計の抵抗を測りその温度依存性を利用して行った。この抵抗測定のために同じく Lake Shore Cryotronics 社の AC レジスタンスブリッ

ジを用いた。この装置はロックイン式で低出力で抵抗を測れるために温度計の測定に伴う発熱を防ぐことができる。

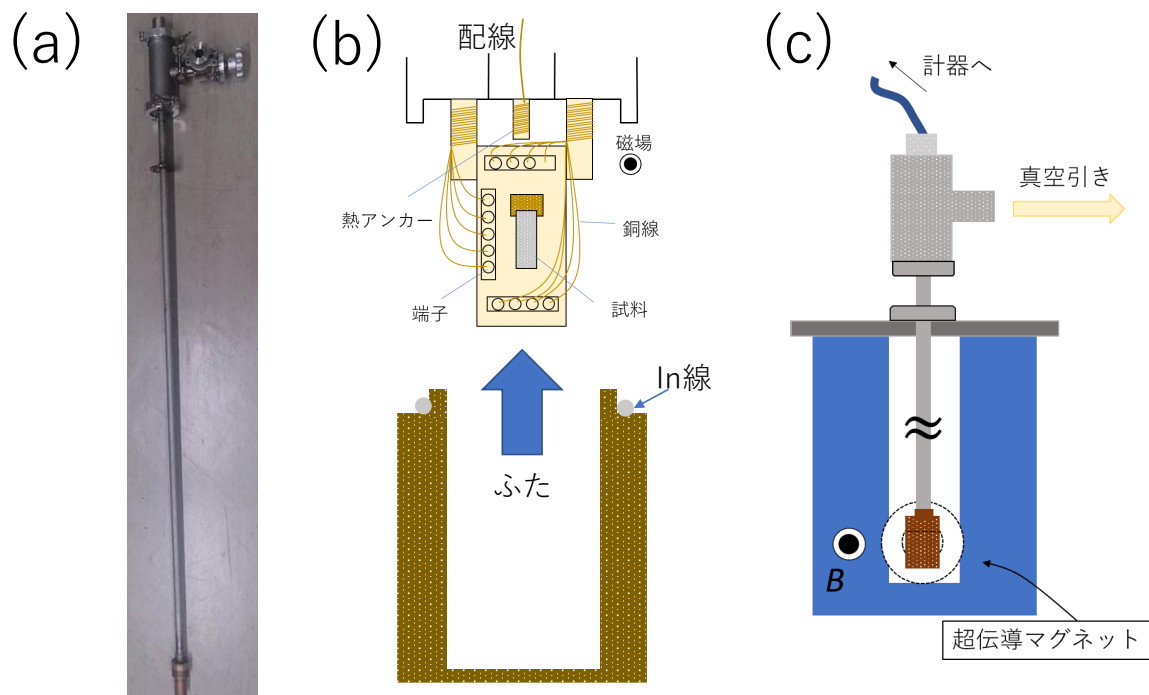


図 1: (a) 作成した熱測定用真空プローブ (b) 試料室の構造 (c) 超電導マグネットを用いた測定

## 1.4 研究内容と目的

本研究では磁性体においてスピン軌道相互作用を介した熱のキャリアの異常な輸送現象を観測し、そのメカニズムを解明することを目的として、以下の三つのテーマについて研究を行った。一つ目は、「らせん磁性体  $\text{MnSi}$  の熱電効果」に関する研究である。その結晶構造の対称性から生じる特殊な磁気構造を持つ  $\text{MnSi}$  の磁場中の縦の熱電効果（ゼーベック効果）と横の熱電効果（ネルンスト効果）の振る舞いを調べることで磁気状態に伴う電荷のエントロピーの様子や、異常なネルンスト効果のメカニズム解明を目的として実験を行った。二つ目は、「Tb イオンを含む磁性絶縁体の熱ホール効果」に関する研究である。常磁性絶縁体  $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  において起こる異常な熱ホール効果の機構解明を目的として、その磁性の起源である Tb イオンを希釈した物質  $\text{Tb}_{3x}\text{Y}_{3(1-x)}\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Tb}_{2x}\text{Y}_{2(1-x)}\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.3$ ) の熱ホール効果の観測を行った。三つ目は、「マルチフェロイック物質  $\text{TbMnO}_3$  を用いた熱ダイオード効果の観測」である。電場によって磁気構造を制御でき、光の方向二色性などの非相反現象などの特殊な輸送現象を示すマルチフェロイック物質の一つである  $\text{TbMnO}_3$  を用いて、熱のダイオード効果の観測とその制御を目指して実験を行った。

## 2 らせん磁性体 MnSi の熱電効果

### 2.1 背景

我々の生活に密接したエネルギーの形態である熱と電気、これら2つを変換する熱電変換は、その重要性から広く研究されている。1821年に、ゼーベックは、図(2)のようにして銅線とビスマス線を接合して回路を作り、これを垂直に立てて、一端を熱したところ、回路中の磁針の向きがずれることを見出し、温度勾配によって電場が生じるゼーベック効果を観測した[7]。またその後、ペルチェによってこの逆効果が発見され、これらの効果は、熱電対や冷却器など幅広く実用的な目的で使われており、さらに現在膨大に廃棄されているエネルギーである廃熱の有効利用への活用が期待され、活発に研究されている。近年、磁性体における熱電効果は大きな熱電変換の能率を持つ遷移金属化合物[1]の発見などから、熱電変換物質の新たな探索対象として注目されている。さらに、磁場中で起こるゼーベック効果のホール効果版であるネルンスト効果は、横効果であるために一般的にゼーベック効果より小さいのだが、次世代の熱電変換技術として注目されているスピン流による熱流に起因するスピンゼーベック効果の高効率化[8]においてその高効率化に重要な役割を果たすことであったり、ワイル半金属において大きな横熱起電力が観測されており[2, 3]、近年大きな注目を集めている。従来のゼーベック効果を使った熱電変換モジュールは、二種の一定の大きさをもつ固体をつなぎ合わせた構造上の自由度が低いものであるが、それに対し、ネルンスト効果を使えば単一物質の薄膜などをつかったフレキシブルなシステムが構築できるためにその応用は大いに期待される分野である。またこれらの熱電気輸送現象は、フェルミ面の情報などを含む物質中の電荷の状態やあらゆる素励起の影響を受けるために、上記の応用的な使い道のみならず、物性探求の手段としても有用である。本研究では、古くから知られた遍歴磁性体で、最近空間観点対称性の破れによる非共線磁気構造の観点から盛んに研究されている MnSi のゼーベック効果とネルンスト効果を調べた。それにより、この物質における磁性と熱輸送現象の相関を明らかにした。

#### 2.1.1 MnSi

珪化マンガン MnSi は永く様々な観点から研究されてきた。この物質は、結晶構造がキラルな立方晶で、それに由来して、転移温度  $T_c=29.5$  K 以下で、スピンの回転しながら配置するらせん磁性を示す[9]が、そのスピン構造の変化がなだらかなため、かつてはむしろ典型的な遍歴弱強磁性の研究対象とされていた。実際に、このらせんの周期は  $190 \text{ \AA}$  ほどと長く、低磁場 ( $\sim 0.7 \text{ T}$ ) でスピンの向きが揃えられる。このような理由から、それ以上の磁場領域で、その磁気輸送現象は他の遍歴強磁性体と似た性質を示す[10]。その磁化やスピン励起スペクトルは SCR 理論などの遍歴弱強磁性体の理論の比較対象として詳細に測定された[12, 13, 14]。一方で、その長周期らせん構造もまた大きな注目を集めている。このらせん構造はキラルな対称性を持つ結晶構造とスピン軌道相互作用に由来するジャロンシスキー・守谷相互作用によってもた

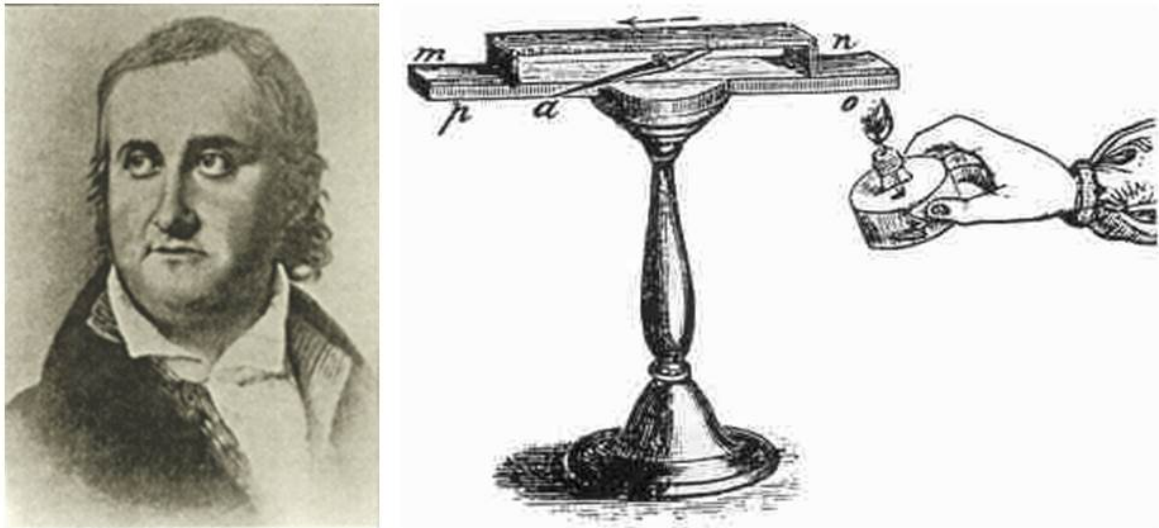


図 2: (左) Thomas Johann Seebeck (1770-1831) (右) ゼーベックの熱測定装置 [7]

らされる [15, 16]。また従来のらせん磁気相付近に A 相と呼ばれる新奇な磁気相の存在を示す実験があった [10, 11]。最近の実験で、それがトポロジカルな磁気状態であるスカーミオン格子であることが分かっている [17, 18]。そのスカーミオン格子が起こすトポロジカルな現象は、実験的、理論的に研究されている [19]。

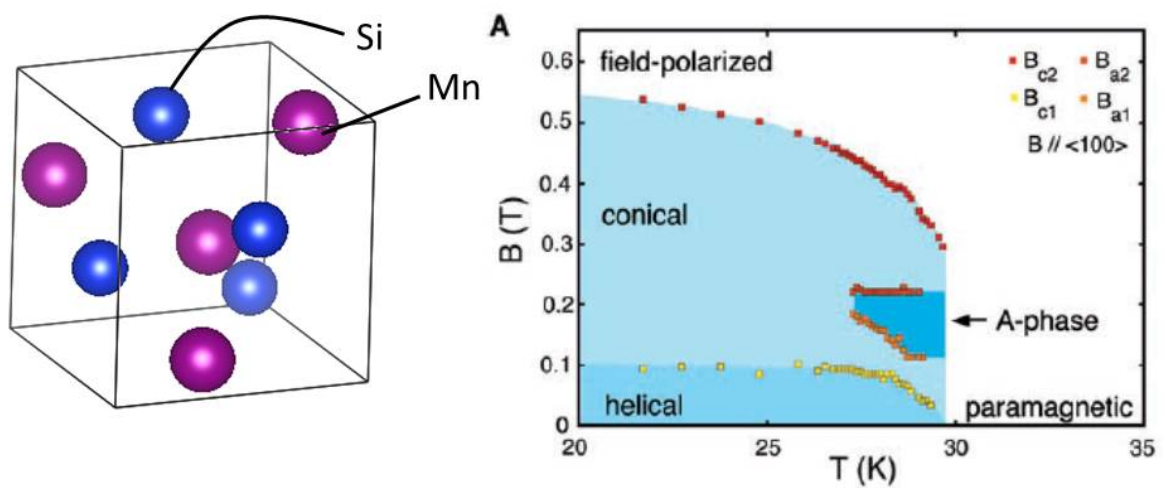


図 3: (左) MnSi の結晶構造。 (右) MnSi の磁気相図 [17]。



### 2.1.1.1 らせん磁性

キラルな磁性体のらせん磁性はジャロンシスキー・守谷相互作用 (DM 相互作用) によって起こる [15, 16]。この相互作用は、交換相互作用が2つのスピンの交換に対して対称な相互作用であることに對し、スピンの入れ替えると符号が変わる反対称な相互作用である。ジャロンシスキー・守谷相互作用は、交換相互作用とスピン軌道相互作用の2次摂動の量であり、

$$\mathcal{H}_{DM} = -\lambda \left[ \sum_{n1} \frac{\langle g_1 | \mathbf{L}_1 \cdot \mathbf{S}_1 | n_1 \rangle \langle n_1 g_2 | V_{ex} | g_1 g_2 \rangle + \langle g_1 g_2 | V_{ex} | n_1 g_2 \rangle \langle n_1 | \mathbf{L}_1 \cdot \mathbf{S}_1 | g_1 \rangle}{E_{n1} - E_{g1}} + (1 \leftrightarrow 2) \right] \quad (1)$$

$$= 2\lambda \sum_{\mu} \left\{ \sum_{n1} \frac{J(n_1 g_2, g_1 g_2) \langle g_1 | L_{1\mu} | n_1 \rangle [S_{1\mu}, (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)]}{E_{n1} - E_{g1}} + \sum_{n2} \frac{J(g_1 n_2, g_1 g_2) \langle g_2 | L_{2\mu} | n_2 \rangle [S_{2\mu}, (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)]}{E_{n2} - E_{g2}} \right\} \quad (2)$$

$$= \mathbf{D} \cdot [\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2] \quad (3)$$

と表される。この  $\mathbf{D}$  は磁性イオンの対称性によって定まるベクトルで、空間反転対称性のない場合有限の値を持つ [15, 16]。現象論的に、隣り合うスピンを揃えようとする交換相互作用と直角にしようとするはジャロンシスキー・守谷相互作用の競合で、その間の角度で安定化し、スピンのらせん構造を生むことがわかる。また、スピンの周期はこの2つの相互作用の大きさの比  $\lambda = J/|\mathbf{D}|$  で表される。また、MnSi の低磁場領域のらせん磁性のふるまいは、ランダウの自由エネルギーの理論でよく説明されている [20, 21]。ある波数  $\mathbf{Q}$  を持つスピン構造  $\mathbf{S}(r)$  は

$$\mathbf{S}(r) = \mathbf{S}_1 \cos \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} + \mathbf{S}_2 \sin \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} \quad (4)$$

と表される。ここで、ヘリカル磁性では  $\mathbf{S}_1 \perp \mathbf{S}_2$  で  $|\mathbf{S}_1| = |\mathbf{S}_2| = S$  である。ランダウの自由エネルギーをスピンの積で展開し、らせんを長周期だと仮定し、 $\mathbf{Q}$  の低次のみを考え、さらに MnSi の対称性 (点群  $P2_13$ ) を考慮に入れ、有限な要素を抜き出すと、

$$\begin{aligned} F = & \frac{1}{2} [\chi(0)^{-1} + cQ^2] \langle S^2 \rangle_p + \frac{1}{4} \gamma \langle S^4 \rangle_p + D[\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2] \cdot \mathbf{Q} \\ & + \frac{1}{2} A_1 [\langle 3S_z^2 - S^2 \rangle_p (3Q_z^2 - Q^2) + 3 \langle S_x^2 - S_y^2 \rangle_p (Q_x^2 - Q_y^2)] \\ & + A_2 [\langle 3S_z^2 - S^2 \rangle_p (Q_x^2 - Q_y^2) - \langle S_x^2 - S_y^2 \rangle_p (3Q_z^2 - Q^2)] \\ & + 4A_3 [\langle S_x S_y \rangle_p Q_x Q_y + \langle S_y S_z \rangle_p Q_y Q_z + \langle S_z S_x \rangle_p Q_z Q_x] \\ & - \frac{1}{2} K_1 [\langle S_x^4 \rangle_p + \langle S_y^4 \rangle_p + \langle S_z^4 \rangle_p] \end{aligned} \quad (5)$$

となる。ここで、それぞれ

$$\begin{aligned}
\langle S^2 \rangle_p &= \frac{1}{2}(S_1^2 + S_2^2), \\
\langle S_i S_{i'} \rangle_p &= \frac{1}{2}(S_{1i} S_{1i'} + S_{2i} S_{2i'}), \\
\langle S^4 \rangle_p &= \frac{3}{8}(S_1^2 + S_2^2) - \frac{1}{2} |S_1 \times S_2|^2, \\
\langle S_i^4 \rangle_p &= \frac{3}{8}(S_{1i}^2 + S_{2i}^2)^2
\end{aligned} \tag{6}$$

であり、また  $\langle \dots \rangle_p$  はらせん周期一周での平均を取っていることを意味する。すなわち、

$$\langle f \rangle_p = \frac{Q}{2\pi} \int_0^{2\pi/Q} f dr_{\parallel}. \tag{7}$$

ここで、 $r_{\parallel}$  は  $Q$  に平行である。(5) 式の第一項目は交換相互作用で強磁性を安定化する量である。二項目はジャロシンスキー・守谷相互作用で、第三項はスピンの向きと  $Q$  の向きに依存する異方性エネルギーである。四項目は  $Q$  に依存しない磁気異方性である。二項目を考えると、 $[S_1 \times S_2]$  は  $D$  の符号によって  $Q$  と並行または反並行で最小値を取る。実際は、三項目により  $Q$  が  $[111]$  または  $[100]$  でなければ、これよりずれた角度で安定化するが、 $Q$  が小さい場合はその効果は小さい。よって、(5) 式は、

$$\begin{aligned}
F &= \frac{1}{2}[\chi(0)^{-1} - 2|D|Q + (c + A_1 - A_3)Q^2]S^2 + (c + A_1 - A_3)Q^2S^2 + \frac{1}{4}(\gamma - \frac{3}{4}K_1)S^4 \\
&+ \frac{1}{2}[(A_3 - 3A_1)S^2Q^2 - \frac{3}{8}K_1S^4] \times (\beta_1^4 + \beta_2^4 + \beta_3^4)
\end{aligned} \tag{8}$$

とかける。ここで、 $|S_1| = |S_2| \equiv S$ 、 $\beta$  は  $Q$  の方向余弦である。これは  $Q$  の二次関数になっており、有限の波数でその最小値を取ることが明らかである。よって、この式より、

$$Q_0 = \frac{|D|}{c} \left[ 1 + \left( \frac{A_1 - A_3}{c} \right) + \left( \frac{3A_1 - A_3}{c} \right) (\beta_1^4 + \beta_2^4 + \beta_3^4) \right] \tag{9}$$

となる波数  $Q_0$  のらせん磁気構造が発達することがわかる。

#### 2.1.1.2 スカーミオン格子

スカーミオンは、skyrmion が原子核物理の分野で提唱した物理現象である。それが最近になって、キラルならせん磁性体中において、中性子散乱やローレンツ電子顕微鏡を用いた実験で、スピンの渦巻き構造が三角格子状に配置している磁気構造として観測された [17, 18]。この現象は現象論的に、平均場近似（連続体近似）を用い、磁化で展開したランダウギンツブルグ理論で説明され、自由エネルギーは、

$$F(M) = \int d^3r [r_0 M^2 + J(\nabla \cdot \mathbf{M})^2 + 2D^b m \mathbf{M} \cdot (\nabla \times \mathbf{M}) + U M^4 - \mathbf{B} \cdot \mathbf{M}] \tag{10}$$

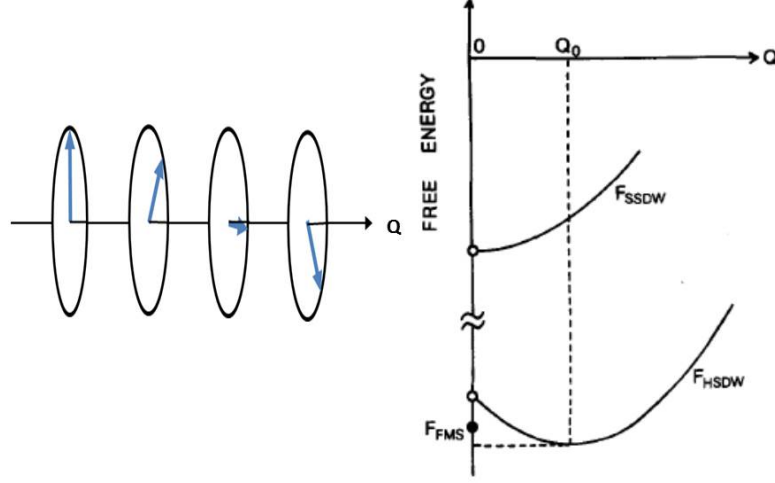


図 4: (左) らせん磁気構造 (HSDW:helical spin density wave)、(右) 自由エネルギーのらせんの波数依存性。自由エネルギーはある波数  $Q_0$  で最小値を取る [20]。

となる。二項目、三項目はそれぞれ、交換相互作用、ジャロシンスキー守谷相互作用であり、五項目はゼーマンエネルギーである。ここからスカーミオン相の形成については、液体から固体に結晶化するときの物理のアナロジーで説明されている [17]。これによると、(10) 式内の四次の項から立方対称な項として、

$$\sum_{q_1, q_2, q_3} (M_f \cdot m_{q_1})(m_{q_2} \cdot m_{q_3}) \delta(q_1 + q_2 + q_3) \quad (11)$$

という項が得られる。この中で  $M_f$  は一様な磁化で、 $m_q$  は  $M(r)$  のフーリエ成分である。これから、和が 0 ベクトルになる 3 つの  $Q$  をもつ構造が安定化することが考えられる。また、(10) 式の形からこの三つのベクトルは一つの平面上に各々 120deg ずつ傾いた構造をしていることがわかる。よってスカーミオン格子はこれら 3 つの波数のらせん構造の重ね合わせの構造、

$$M(r) = M_f + \sum_{i=1}^3 M_{Q_i}(r) \quad (12)$$

である。数式的には、スカーミオン数と呼ばれる数

$$\frac{1}{4\pi} \int \mathbf{M} \cdot \left( \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial x} \times \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial y} \right) dV \quad (13)$$

が整数になるような磁気構造であり、MnSi のような二次元スカーミオンはこの数が 1 である。

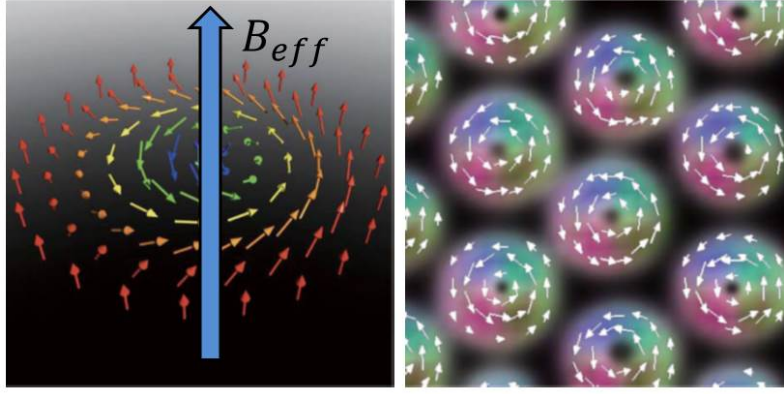


図 5: スピンの渦構造であるスカイミオン（左）が三角格子状に並んでいる（右）スカイミオン格子構造 [18]。

### 2.1.2 異常ホール効果

この節では、磁性体中においてスピン軌道相互作用の影響を受ける輸送現象として、異常ホール効果について述べる。

ホール効果とは、電場と垂直に磁場をかけるとその両方に垂直な方向にも電場が生じる現象である。磁場中を運動する電荷がその垂直方向にローレンツ力を受けることで生じる古典的な正常ホール効果に加え、強磁性体などの時間反転対称性の破れた物質においては、スピン軌道相互作用によって起きる異常ホール効果がある。ホール効果は、一般的には磁場に比例する正常ホール効果と磁化に比例する異常ホール効果の和で表され、ホール抵抗率  $\rho_{xy}$  について以下の経験的な式が広く知られていた。

$$\rho_H = -\rho_{xy} = R_0 B + 4\pi R_S M \quad (14)$$

異常ホール効果は、磁化による磁場によって電荷が受けるローレンツ力から予測される効果より大きく、そのメカニズムについては様々な論争があった。Karplus と Luttinger によってスピン軌道相互作用とバンド構造で起こる内因性機構による理論が提唱され [22]、その後 Smit や Berger によって不純物散乱によって起こる外因性機構の異常ホール効果が提唱された [23, 24, 25]。かつては、不純物散乱が異常ホール効果の主な原因であると考えられていたが、近年では多くの金属において内因性機構によって起こる異常ホール効果の寄与が重要であることが、理論実験両面の研究から明らかにされている [26, 27]。

### 2.1.2.1 内因性機構

内因性機構のホール効果は、スピン軌道相互作用によって有限になる波数空間のベリ一位相に起因する。

このメカニズムについて説明するために久保公式を用いる。熱平衡にある系に外場  $H'(t) = -F(t)\hat{A}$  が加わったときの物理量  $B$  の熱平衡からの変化量  $\Delta B$  は

$$\Delta B(t) = \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty dt' F(t-t') \left\langle \left[ \hat{B}(t'), \hat{A}(t) \right] \right\rangle \quad (15)$$

で与えられる。 $\hat{B}(t)$  は外場が無いときのハミルトニアン  $\hat{H}$  を用いた相互作用表示で、また  $\langle \dots \rangle$  は統計平均を意味し、それぞれ次のように書ける。

$$\hat{B}(t) = e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{B} e^{-i\hat{H}t/\hbar} \quad (16)$$

$$\langle \hat{P} \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr}(e^{-\beta\hat{H}} \hat{P}) \quad (17)$$

ここで  $Z, \beta$  はそれぞれ分配関数、逆温度である。ここで、電子系に電場  $\mathbf{E}e^{-i\omega t}$  をかけたときこの外場のハミルトニアンは、

$$\hat{H}'(t) = -e\hat{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{E}e^{i\omega t} \quad (18)$$

となる。電場によって流れる電流密度  $\hat{J}$  は、電子の速度演算子  $\hat{v} = \dot{\hat{x}}$  を使って、

$$\hat{J} = -e\hat{v} \quad (19)$$

であり、式 (15) より、電流密度  $\hat{J}$  は、

$$\mathbf{J} = \frac{ie^2}{\hbar} \int_0^\infty dt' e^{-i\omega(t-t')} \langle [\hat{v}(t'), \hat{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{E}] \rangle \quad (20)$$

$t = 0, t' \rightarrow t$  と置き換えると、電場  $E_j e^{-i\omega t}$  に対する応答  $J_i$  としての伝導率テンソル  $\sigma_{ij}(\omega)$  は次のように書ける。

$$\sigma_{ij}(\omega) = \frac{ie^2}{\hbar} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle [\hat{v}_i(t), \hat{x}_j] \rangle \quad (21)$$

以下、 $\hbar = c = 1$  として、 $\hat{H}$  の固有状態を  $|n\rangle$ 、そのエネルギーを  $\varepsilon_n$  とすると、

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}(\omega) &= ie^2 \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle [\hat{v}_i(t), \hat{x}_j] \rangle \\ &= ie^2 \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \sum_{m,n} f(\varepsilon_m) \times \left[ \langle m | e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{v}_i e^{-i\hat{H}t/\hbar} | n \rangle \langle n | \hat{x}_j | m \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle m | \hat{x}_j | n \rangle \langle n | e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{v}_i e^{-i\hat{H}t/\hbar} | m \rangle \right] \\ &= ie^2 \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \sum_{m,n} e^{i(\varepsilon_m - \varepsilon_n)t} \times [f(\varepsilon_m) \langle m | \hat{v}_i | n \rangle \langle n | \hat{x}_j | m \rangle \\ &\quad - f(\varepsilon_n) \langle n | \hat{x}_j | m \rangle \langle m | \hat{v}_i | n \rangle] \end{aligned} \quad (22)$$

と変形できる。速度と位置の演算子には下の関係が成り立つので

$$\hat{v}_j = \dot{\hat{x}}_j = i[H, \hat{x}_j] \quad (23)$$

位置演算子の行列要素は、

$$\langle n | \hat{x}_j | m \rangle = \frac{1}{i(\varepsilon_n - \varepsilon_m)} \langle n | \hat{v}_j | m \rangle \quad (24)$$

として、速度演算子で書き表せる。これを式 (22) に代入すると

$$\sigma_{ij}(\omega) = ie^2 \sum_{m \neq n} \frac{f(\varepsilon_m) - f(\varepsilon_n)}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \frac{\langle m | \hat{v}_i | n \rangle \langle n | \hat{v}_j | m \rangle}{\omega + \varepsilon_m - \varepsilon_n} \quad (25)$$

$\hat{v}$  を  $\hat{J}$  で書き直し、電子状態としてブロッホ状態を用いると

$$\sigma_{ij}(\omega) = i \sum_{m \neq n} \frac{f(\varepsilon_m(\mathbf{k})) - f(\varepsilon_n(\mathbf{k}))}{\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon_m(\mathbf{k})} \frac{\langle m\mathbf{k} | \hat{J}_i | n\mathbf{k} \rangle \langle n\mathbf{k} | \hat{J}_j | m\mathbf{k} \rangle}{\omega + \varepsilon_m(\mathbf{k}) - \varepsilon_n(\mathbf{k})} \quad (26)$$

直流の場合、この量は、添え字の  $i, j$  をそれぞれ  $x, y$  に固定して書くと

$$\sigma_{xy}(0) = i \sum_n \sum_{\mathbf{k}} f(\varepsilon_n(\mathbf{k})) \frac{\langle n\mathbf{k} | \hat{J}_y | m\mathbf{k} \rangle \langle m\mathbf{k} | \hat{J}_x | n\mathbf{k} \rangle - \langle n\mathbf{k} | \hat{J}_x | m\mathbf{k} \rangle \langle m\mathbf{k} | \hat{J}_y | n\mathbf{k} \rangle}{[\varepsilon_m(\mathbf{k}) - \varepsilon_n(\mathbf{k})]^2} \quad (27)$$

となる。ここで、元のハミルトニアン  $H(\mathbf{k})$  は電磁場の存在下ではそのベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}$  として  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + e\mathbf{A}$  と置き換えればいいので、 $-\frac{\partial H}{\partial \mathbf{A}}$  で表せる電流密度演算子は、

$$\mathbf{J} = -e \frac{\partial H}{\partial \mathbf{k}} \quad (28)$$

と書ける。さらにファインマンの定理

$$\begin{aligned} \left\langle u_m(\mathbf{k}) \left| \frac{\partial H}{\partial \mathbf{k}} \right| u_n(\mathbf{k}) \right\rangle &= (\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon_m(\mathbf{k})) \left\langle u_m(\mathbf{k}) \left| \frac{\partial u_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \right\rangle \right. \\ &= -(\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon_m(\mathbf{k})) \left\langle \frac{\partial u_m(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \left| u_n(\mathbf{k}) \right\rangle \right. \end{aligned} \quad (29)$$

を使うと、

$$\langle m\mathbf{k} | \hat{J}_\mu | n\mathbf{k} \rangle = -e(\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon_m(\mathbf{k})) \langle m\mathbf{k} | \frac{\partial}{\partial k_\mu} | n\mathbf{k} \rangle \quad (30)$$

と書けるので、 $n$  バンドのブロッホ関数を改めて  $u_n(\mathbf{k})$  と書くと、

$$\sigma_{xy}(0) = i \sum_n \sum_{\mathbf{k}} f(\varepsilon_n(\mathbf{k})) \left[ \left\langle \frac{\partial u_n(\mathbf{k})}{\partial k_x} \left| \frac{\partial u_n(\mathbf{k})}{\partial k_y} \right\rangle - \left\langle \frac{\partial u_n(\mathbf{k})}{\partial k_y} \left| \frac{\partial u_n(\mathbf{k})}{\partial k_x} \right\rangle \right] \quad (31)$$

が得られる。さらに

$$\mathbf{A}_n(\mathbf{k}) = -i \langle n\mathbf{k} | \nabla_k | n\mathbf{k} \rangle \quad (32)$$

$$\mathbf{B}_n(\mathbf{k}) = \nabla_k \times \mathbf{A}_n(\mathbf{k}) \quad (33)$$

というように  $k$  空間のベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}_n(\mathbf{k})$  を定義すると、そのローテーション  $\mathbf{B}_n(\mathbf{k})$  は仮想的な磁場とみなせ、

$$\sigma_{xy}(0) = e^2 \sum_n \sum_{\mathbf{k}} f(\varepsilon_n(\mathbf{k})) [\mathbf{B}_n(\mathbf{k})]_z \quad (34)$$

というようにホール伝導度を決定付ける量になっており、同時に散乱確立（あるいは縦の伝導度）に依存しないという特徴的な形になっている。この  $\mathbf{B}_n(\mathbf{k})$  をベリー曲率といい、次式のその波数空間の積分をベリー位相という。また、 $\mathbf{A}_n(\mathbf{k})$  という量は

$$\begin{aligned} \langle u_n(\mathbf{k}) | u_n(\mathbf{k} + \Delta\mathbf{k}) \rangle &= \langle u_n(\mathbf{k}) | [u_n(\mathbf{k}) + d\mathbf{k} \cdot \nabla_k u_n(\mathbf{k})] \rangle \\ &= 1 + i \mathbf{A}_n(\mathbf{k}) \cdot d\mathbf{k} \simeq e^{i \mathbf{A}_n(\mathbf{k}) \cdot d\mathbf{k}} \end{aligned} \quad (35)$$

からわかるように、この量は波数を無限小変化させたときのブロッホ関数の位相の変化に対応する。ベリー位相は、

$$\begin{aligned} \int_S [\mathbf{B}_n(\mathbf{k})]_z dk_x dk_y &= \oint_S \mathbf{B}_n(\mathbf{k}) \cdot d\mathbf{S} = \oint_S (\nabla_k \times \mathbf{A}_n(\mathbf{k})) \cdot d\mathbf{S} \\ &= \oint \mathbf{A}_n(\mathbf{k}) \cdot d\mathbf{k} = \oint -i \langle n\mathbf{k} | \nabla_k | n\mathbf{k} \rangle \cdot d\mathbf{k} \end{aligned} \quad (36)$$

なので、経路についてこれを一周積分した量になっている。

### 2.1.2.2 スピンカイラリティー

フント結合により、局在電子と伝導電子が強く結びついた系を考える。つまり伝導電子のスピンは伝導電子の方向に強制的に向かされることになる。その波動関数のスピン部分は

$$|\chi_i\rangle = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta_i}{2} \\ \sin \frac{\theta_i}{2} e^{i\phi_i} \end{pmatrix}$$

となる。 $\theta_i, \phi_i$  は  $i$  サイトのスピンの方向を表す極座標である。ここから伝導電子が  $i$  サイトから  $j$  サイトに移動することを考えると、そのトランスファー積分はスピン部分をあらわに書くと

$$\begin{aligned} t_{ij}^{eff} &= t_{ij} \langle \chi_i | \chi_j \rangle \\ &= t_{ij} \left\{ \cos \frac{\theta_i}{2} \cos \frac{\theta_j}{2} + \sin \frac{\theta_i}{2} \sin \frac{\theta_j}{2} e^{-i(\phi_i - \phi_j)} \right\} \end{aligned} \quad (37)$$

となる。この量は複素数であり、ここの位相部分が上記のベリー位相の役割をし実効的な磁場をもたらす。この磁場はスピンの幾何学的な配置の影響を受ける。例えば、3つの方向 ( $\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{n}_3$ ) を持つスピンを考え、それを  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$  と伝導電子が一周するとしたときの付加される位相は、

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{n}_1 | \mathbf{n}_2 \rangle \langle \mathbf{n}_2 | \mathbf{n}_3 \rangle \langle \mathbf{n}_3 | \mathbf{n}_1 \rangle &= (1 + \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2 + \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{n}_3 + \mathbf{n}_3 \cdot \mathbf{n}_1) + i \mathbf{n}_1 \cdot (\mathbf{n}_2 \times \mathbf{n}_3) \\ &\propto e^{i(a_{12} + a_{23} + a_{31})} = e^{i\frac{\Omega}{2}} \end{aligned} \quad (38)$$

となり、スピンの方向ベクトルが単位球状でなす立体角の大きさの半分になり、それに比例する仮想的な磁束を運動する電子は感じる。

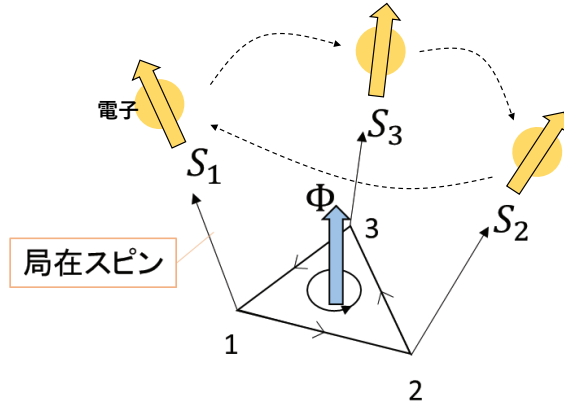


図 6: スピンカイライティ

### 2.1.2.3 外因性機構

この小節は理論の詳細は述べずに、概要と結果を記す [27]。外因性機構は不純物散乱によって起こる効果で、内因性機構が仮想的なバンド間遷移による効果であったことに対し、バンド内の現象でボルツマン方程式の散乱理論で考えられる。通常の散乱過程は散乱ポテンシャルを  $V$  としたときのフェルミの黄金率

$$W_{k \rightarrow k'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle k | V | k' \rangle|^2 \delta(E_n - E_m) \quad (39)$$

を見れば分かるように、 $W_{K \rightarrow k'} = W_{k' \rightarrow k}$  (詳細つり合い) が成り立つので散乱による非対称な効果は生じない。しかし、時間反転対称性が破れており、スピン軌道相互作用が存在する場合は、高次の効果で非対称な散乱が存在する。この効果は2つあると考えられていて、一つはスピンの方向によって散乱方向が変わる skew 機構で、スピン軌道相互作用

$$H_{SO} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V) \cdot \mathbf{p} \quad (40)$$



を導入すると、その散乱確立は

$$\langle k', s' | V | k, s \rangle = \hat{V}_{k, k'} \left( \delta_{s, s'} + \frac{i\hbar^2}{4m^2c^2} (\langle s' | \boldsymbol{\sigma} | s \rangle \times \mathbf{k}') \cdot \mathbf{k} \right) \quad (41)$$

と書けスピン状態  $s, s'$  に依存し、その非対称成分は磁化  $\mathbf{M}_s$  に書き換え、

$$W_{k, k'}^A = -\tau_A^{-1} \mathbf{k} \times \mathbf{k}' \times \mathbf{M}_s \quad (42)$$

と表せ、このメカニズムによって起こるホール効果は緩和時間  $\tau$  に比例する。もう一つは、散乱ポテンシャルによってスピンの方向に依存して電子の位置がずれるサイドジャンプ機構である。状態  $l$  から  $l'$  に散乱されるときで電子の位置が  $\delta r_{l, l'}$  ずれるとすると、電場中で  $\Delta U_{l, l'} = -e\mathbf{E} \cdot \delta r_{l, l'}$  の静電エネルギーのシフトが起こる。これにより、ボルツマン輸送方程式の散乱項に  $\sum l, l' W_{l, l'} [\partial f_0 / \partial \epsilon_l] e\mathbf{E} \cdot \delta r_{l, l'}$  という項が附加されて計算される。この効果は不純物ポテンシャルの大きさや半径などに影響を受けず、緩和時間にも依存しない。また一方で、弾性散乱による散乱確立を  $1/\tau_0$  とかくと、スキュー散乱とサイドジャンプによって起こる異常ホール効果のホール抵抗率  $\rho_{xy}$  は、それぞれ  $1/\tau_0$  と  $1/\tau_0^2$  に比例するという新たなスケーリング則も観測され、調べられている [28]。つまり、 $1/\tau_0$  は絶対零度の抵抗率  $\rho_0$  に比例するので、スキュー散乱では  $\rho_{xy} \propto \rho_0$ 、サイドジャンプでは  $\rho_{xy} \propto \rho_0^2$  となる。この場合、ホール電気伝導度  $\sigma_{xy}$  はスキュー散乱、サイドジャンプでそれぞれ  $\sigma_{xy} \approx -\rho_{xy} / \rho^2 \propto \sigma^2$  とかける。

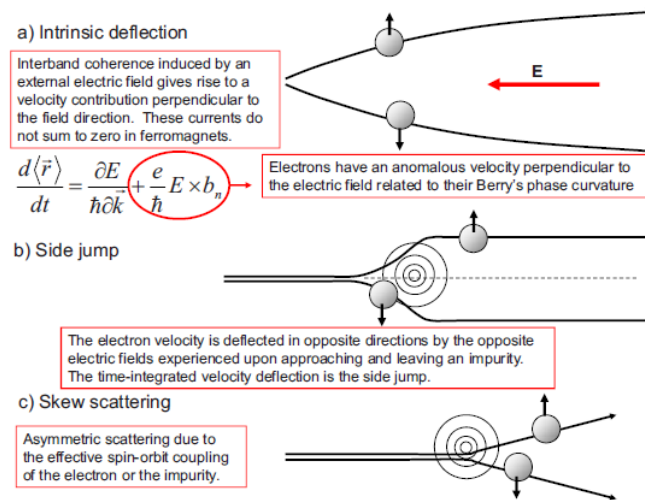


図 7: 異常ホール効果のメカニズム [27]。

#### 2.1.2.4 異常ホール効果の実験

上記の結果から、内因性機構と外因性機構では散乱確立に対する依存性やその定量性が異なり、つまりホール伝導度の縦伝導度に対する依存性やその値を評価することでそのメカニズムを調べることができる。上記の理論参考をにすると、 $\sigma_{xy}^{skew} \propto \sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{xy}^{int}$ ,  $\sigma_{xy}^{sj} \propto \sigma_{xx}^0$  になる。このような依存性から外因性機構はよりクリーンな系で効いてくるはずである。そして、このような検証は様々な物質で行われている。

- CuCr<sub>2</sub>Se<sub>4-x</sub>Br<sub>x</sub> [29]

スピネル型酸化物 CuCr<sub>2</sub>Se<sub>4-x</sub>Br<sub>x</sub> ( $x = 0-1$ ) は、(特に  $x \lesssim 0.8$  で金属的な電気伝導を示す) 遍歴強磁性体である。この物質群についてホール効果測定を行ったところ、異常ホール効果は符号を変えるなどの複雑なキャリア依存性示したことに対して、キャリアあたりの異常電気抵抗率の大きさは電気抵抗率の二乗に比例する振る舞いを示した。つまり、キャリア数の変化に伴い電気伝導度が 1000 倍近く変化したことに対して、ホール電気伝導度はコンスタントであったということであり、それが内因性機構によるものであることを明らかにした [29]。

- 異常ホール効果のメカニズムのクロスオーバー [26]

低温領域の Fe 薄膜などのかなり高伝導度領域では  $\sigma_{xx}$  の増加にと共に増加する  $\sigma_{xy}$  の振る舞いが観測されており、外因性機構の寄与が支配的であることを示している。m また、 $\sigma_{xx}$  より  $\sigma_{xx}^2$  に比例する振る舞いに近い性質を示していることが分かる。中間領域の電気伝導度  $10^4 \text{S/cm} < \sigma_{xx} < 10^6 \text{S/cm}$  を持つ金属薄膜や酸化物 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> では  $\sigma_{xx} \sim \text{const.}$  という依存性を示している。またその大きさは  $|\sigma_{xy}| \sim 10^3 \text{S/cm}$  である。これは伝導度の自然な単位である  $e^2/h$  に格子定数の値を入れた量と同程度になる。一方で、スピン軌道相互作用によって摂動的に与えられる外因性機構のホール伝導度はこれに  $\varepsilon_{SO}/\varepsilon_F$  をけた値程度であることが予測される。つまりこの領域で観測された緩和時間に依らないホール伝導度の起源はサイドジャン機構によるものではなく、内因性機構で起こったものであることがわかる。

- スピンカイラリティー由来の異常ホール効果 [30]

遍歴強磁性体 Nd<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は強磁性のスピンに垂直な [111] 面を見ると Mo 原子 がなすカゴメ格子になっている。さらに四面体の中心方向を向いた一軸異方性からスピンは平行から少し傾いており、その結果として有限のスピンカイラリティーを持つ。かつそれが相殺することなく巨視的なホール効果に寄与することが理論からも計算されている。実際の観測された熱伝導率の温度依存性や磁場依存性が、理論や中性子散乱実験で得られた磁気構造から予測される結果と定量的にも符合するために、この物質の異常ホール効果はスピンカイラリティー機構が支配的であると考えられている。

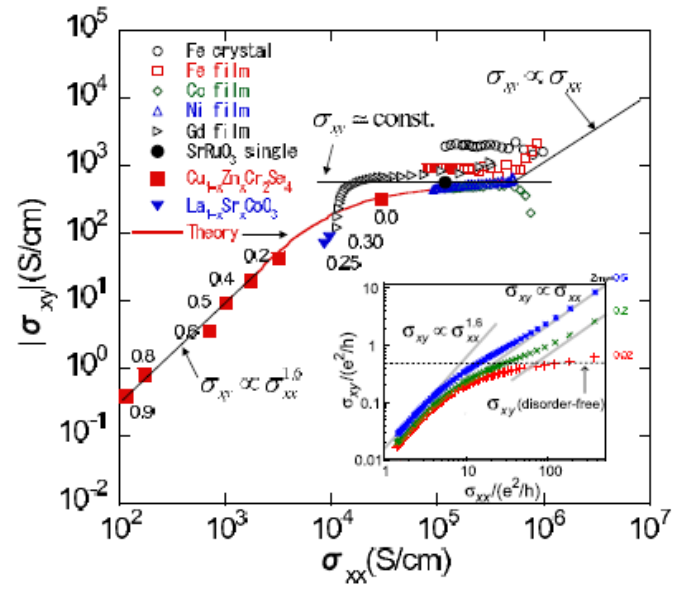


図 8: 異常ホール効果のメカニズムのクロスオーバー [26]。

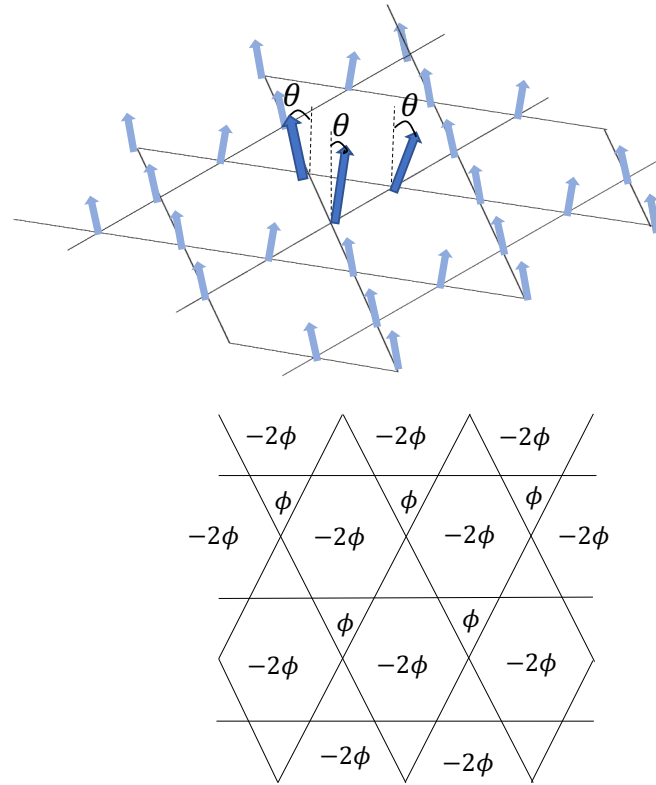


図 9: 平行に対して傾いたスピンによるカゴメ格子のスピンカイラリティー。

### 2.1.2.5 MnSi の異常ホール効果

- MnSi の異常ホール効果 [31]

観測された MnSi のホール抵抗率  $\rho_{yx}$  は、磁場に比例する正常項と磁化に比例する異常項の和で書かれる従来の関係式

$$\rho_{yx} = R_0 B + S_H \rho^2 M \quad (43)$$

を満たしており、そのスケーリングパラメーター  $S_H$  は少なくとも 5 K 以上で温度に対して変化しないという結果が得られている。つまり、MnSi の異常ホール効果は散乱確率に依存しない内因性機構によるものであることを示している。

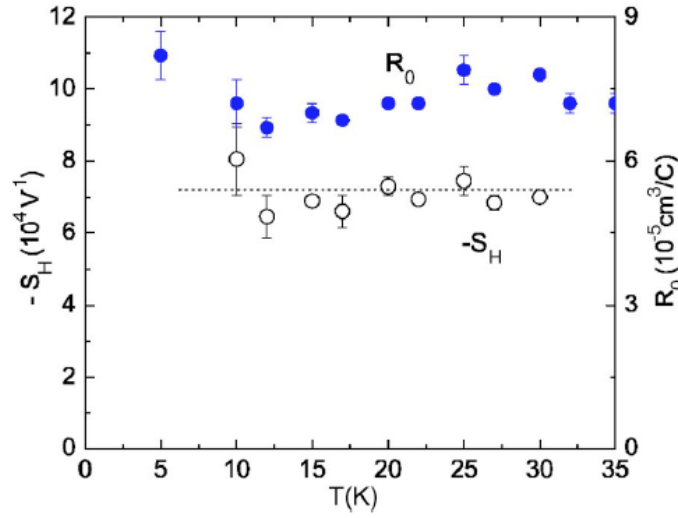


図 10: MnSi の異常ホール効果の係数の温度依存性。  $S_H$  が温度 ( $\tau$ ) に依存していない [31]。

- トポロジカルホール効果

スピンの渦巻き構造であるスカーミオンは、一つの渦当たりスピンの方向が立体角  $4\pi$  を覆い、有限のスピнкаイラリティーを持つ。これによって生じるベリー位相で、伝導電子は創発的な電磁場を感じることで起こる付加的なホール効果は、トポロジカルホール効果と呼ばれている。MnSi において、スカーミオン相における磁気構造が解明される前にこの効果が観測されており [19]、そのホール抵抗率は、正常項、異常項とさらに付加的な項が現れる。

$$\rho_{yx} = R_0 B + S_A \rho^2 M + \rho_{xy}^T \quad (44)$$

この効果はまたそこから、電子がスピнкаイラリティーから感じる仮想磁場の大きさを見積もることができて MnSi の場合、 $B_{eff} \sim 2.5T$  程度になる。さらに、ホール効果

の詳細な測定によって、これらのスカーミオン格子構造が従来の磁壁駆動よりも4桁以上小さい電流密度で駆動することが観測されており、メモリなどへの応用も視野に広く研究されている。

また、MnSiと同じB20型のキラルな磁性体MnGeにおいて、MnSiとは異なる磁気構造の3次元スカーミオン格子が存在する[32]。このスカーミオン格子中には磁気モノポールとアンチ磁気モノポールが存在しているような特徴的な磁気構造になっている。さらにこのスカーミオンはMnSiより広い温度、磁場領域で実現しており、100 K以上でも安定して存在する。この物質においても、トポロジカルホール効果が観測されておりしかもその大きさはMnSiの40倍ほどである[33]。これはスカーミオン格子の周期がMnSiでは18 nmに対し、MnGeでは3 nmでその密度に直すと36倍程度であるということなどが原因だと考えられる。

### 2.1.3 ゼーベック効果とネルンスト効果

#### 2.1.3.1 熱電輸送現象の基礎

電流密度、熱流密度はそれぞれ、電子波束の群速度  $v_k$ 、フェルミ分布関数  $f_k$  を用いて

$$\mathbf{J} = \frac{e}{4\pi^3} \int f_k \mathbf{v}_k d^3k \quad (45)$$

$$\mathbf{J}_q = \frac{1}{4\pi^3} \int (\varepsilon(k) - \mu) f_k \mathbf{v}_k d^3k \quad (46)$$

これらの量について議論するために、電場と温度勾配がある場合のボルツマン方程式

$$\mathbf{v}_k \cdot \nabla f_k + \frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \cdot \nabla f_k = \left( \frac{\partial f_k}{\partial t} \right)_{\text{scattering}} \quad (47)$$

を考える。熱平衡状態の分布関数  $f_0$  とし、摂動論的に  $f_k = f_0 + g_k$  ( $f_0 \gg g_k$ ) とすると、この右辺の散乱項は緩和時間 ( $\tau$ ) の近似

$$\left( \frac{\partial f_k}{\partial t} \right)_{\text{scattering}} = -\frac{1}{\tau} g_k \quad (48)$$

を用いると、式(47)

$$g_k = \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon(k)} v_k \tau \left( e \mathbf{E} + \frac{\varepsilon(k) - \mu}{T} (-\nabla T) \right) \quad (49)$$

と表される。これを式(45,46)に代入すると

$$\mathbf{J} = e^2 K_0 \mathbf{E} + \frac{e}{T} K_1 (-\nabla T) \quad (50)$$

$$\mathbf{J}_q = eK_1\mathbf{E} + \frac{1}{T}K_2(-\nabla T) \quad (51)$$

とかける。ここで、

$$K_n = \frac{1}{4\pi^3} \int \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon(k)} (\varepsilon(k) - \mu)^n \tau f_k^b m v_k \mathbf{v}_k d^3k \quad (52)$$

である。式(50),(51)より、それぞれお電気伝導と熱電輸送の応答関数、電気伝導度テンソル  $\sigma$ 、ペルチェ電導度テンソル  $\alpha$  は

$$\sigma = e^2 K_0 = \frac{1}{4\pi^3} \int \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon(k)} \tau f_k \mathbf{v}_k \mathbf{v}_k d^3k \quad (53)$$

$$\alpha = \frac{e}{T} K_1 = \frac{1}{4\pi^3} \int \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon(k)} (\varepsilon(k) - \mu) \tau v_k v_k d^3k \quad (54)$$

これら二つの式から、

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \frac{d}{d\varepsilon} \sigma(\varepsilon_F). \quad (55)$$

この熱電係数と電気伝導度を結ぶ式を Mott の式という。これは散乱理論の緩和時間近似で導出したが、前節で述べたベリー位相によるホール伝導度についても成り立つことが分かっている [34]。さらに立方対称で  $\nabla T, E \parallel x, \mathbf{J} = 0$  の条件下で、これを (45) 式に代入し、Mott の式を使うと

$$S = \frac{E_x}{(-\nabla_x T)} = \frac{1}{eT} \frac{(K_1)_{11}}{(K_2)_{11}} = -\frac{\pi}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \frac{\sigma'_{xx}(\varepsilon_F)}{\sigma_{xx}(\varepsilon_F)} \quad (56)$$

となる。ここで、

$$\sigma'_{xx}(\varepsilon_F) = \left( \frac{\partial \sigma_{xx}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_F} \quad (57)$$

である。またこの式は、

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{eT} \frac{\int \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon(k)} (\varepsilon(k) - \mu) \tau f_k v_{kx}^2 d^3k}{\int \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon(k)} \tau f_k v_{kx}^2 d^3k} \\ &= \frac{1}{eT} \frac{\int \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon(k)} \varepsilon(k) \tau f_k v_{kx}^2 d^3k}{\int \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon(k)} \tau f_k v_{kx}^2 d^3k} - \frac{\mu}{eT} \end{aligned} \quad (58)$$

とかける。(右辺の1項目)  $\approx \langle \epsilon \rangle / eT \rightarrow 0 (T \rightarrow \infty)$  であり、また熱力学の関係式

$$-\frac{\mu}{eT} = \left( \frac{\partial s}{\partial N} \right)_{E,V} \quad (59)$$

が成り立つので ( $s$  はキャリアあたりのエントロピー)、高温極限でのゼーベック係数は、

$$S = -\frac{k_B}{e} \left( \frac{\partial \log g}{\partial N} \right)_{E,V} \quad (60)$$

と表される。ここで、 $g$  は状態の数である。この式を Heikes の式という。式 (1.25) を見ると、 $S$  はフェルミ面付近のキャリアのみの影響を受けていることに対し、高温領域ではキャリアがインコヒーレントになり、Heikes の式からわかるように、キャリア一つ当たりのエントロピーがきいていることがわかる。このような描像のクロスオーバーは  $S \sim e/k_B \sim 86 \mu\text{V/K}$  程度で起こると考えられる。また、それぞれのテンソル、温度勾配と電場の横成分が、縦成分に比べて十分に小さい場合、式 (56),(46) より次の関係式が得られる [35, 36]。

$$N = \frac{E_y}{(-\nabla_x T)} \approx \rho \alpha_{xy} - S \sigma_{xy} / \sigma - S \kappa_{xy} / \kappa, \quad (61)$$

$\rho$  は電気抵抗率、 $\kappa, \kappa_{xy}$  はそれぞれ熱伝導率、ホール熱伝導率である。この式で以て、熱電係数と熱電効果の応答関数であるペルチェ伝導度を結びつけることができる。

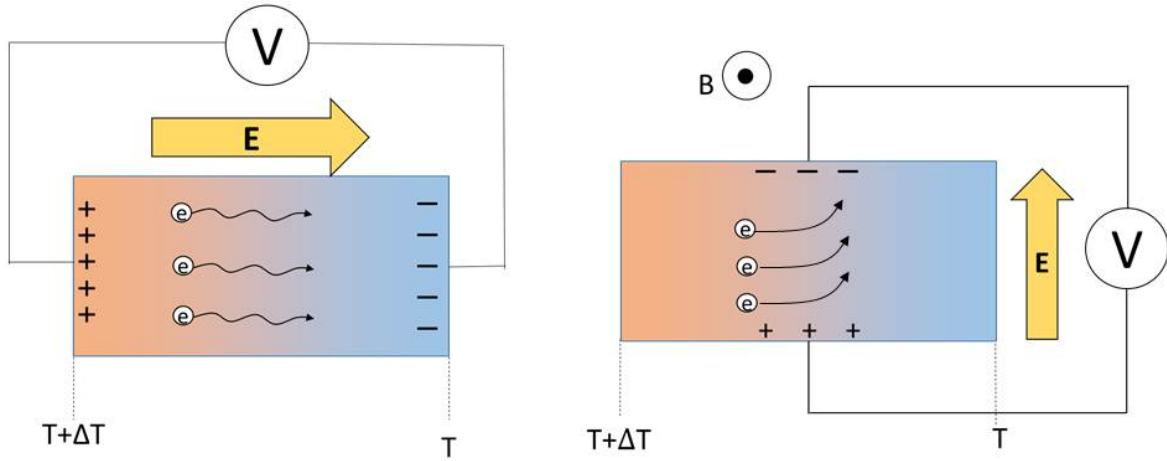


図 11: (左) ゼーベック効果の模式図。 (右) ネルンスト効果の模式図。

## 2.1.4 磁性体におけるゼーベック効果

- $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  [1]

上に示した Heikes の式の通り、ゼーベック係数はキャリアのエントロピーを反映している。遷移金属化合物においては軌道やスピンの自由度が存在するために、それによるエントロピーがゼーベック効果に影響を及ぼす [37, 38]。遷移金属酸化物  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  において室温において  $100\mu\text{V/K}$  に及ぶ大きなゼーベック効果が観測されている [1]。この物質において、Co 原子は、 $\text{Co}^{3+}$  と  $\text{Co}^{4+}$  が一定の比率で存在しており、それぞれ電子状態はロー спин 状態で  $(t_{2g})^6$  と  $(t_{2g})^5$  である。つまり、 $\text{Co}^{4+}$  は  $(t_{2g})$  にホールが一つある状態で、それは (軌道 3)  $\times$  (スピン 2) で 6 重の縮退がある。一方で、 $\text{Co}^{3+}$  は  $t_{2g}$  軌道が満たされているので縮重度は 1 であり、このホールの伝導に伴って、 $k_B \log 6$  のエントロピーも運ばれる。ゼーベック効果が磁場によって大きく抑制されることなどから、このキャリアの自由度が大きなゼーベック係数をもたらしていると考えられ [37]、また  $k_B \log 6/e \sim 150\mu\text{V/K}$  なので高温極限の Heikes の式の値と近いことがわかる。また、この物質は幾何学的なフラストレーションにより電気、磁気、構造的な相転移が抑制され、そえゆえに自由度が残っている点も大きなゼーベック効果をもたらす要因だと考えられる。

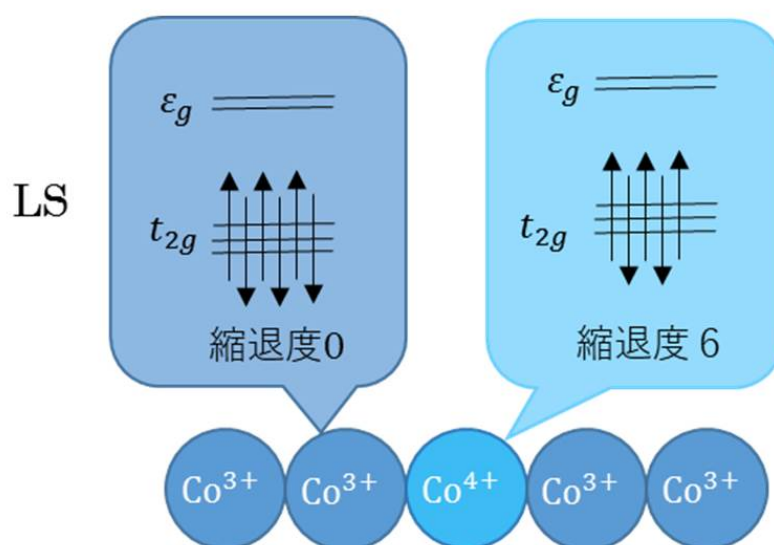


図 12:  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  の Co 原子の電子状態 [1]。



### 2.1.5 磁性体におけるネルンスト効果

- $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  [26]

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.17, 0.25, 0.3, 1$ ) は遍歴強磁性体でそれぞれ  $T = 120, 225, 235, 160\text{K}$  以下で強磁性に相転移する。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.17$  以外) については金属的な電気伝導を示し、その電気伝導度は  $10^4\text{S/cm} < \sigma_{xx} < 10^6\text{S/cm}$  の領域でそのホール効果は内因性機構によるものとされている。ネルンスト効果についても  $x = 0.3 - 0.18$  の組成について調べられており、横ペルチェ伝導度  $\alpha_{xy}$  は強磁性転移温度以下で大きくなり、低温領域については温度に対して線型な振る舞いとなっていることが分かる。Mott の関係式 (55) をキャリア数に対する微分に変形すると

$$\frac{\alpha_{xy}}{T} = \frac{\gamma}{e} \frac{d}{dn} [\sigma_{xy}(\varepsilon_F)] \quad (62)$$

とかける。 $\gamma$  は温度に依らない定数である。比熱実験と正常ホール効果の実験結果からそれぞれ  $\gamma, n$  を見積もり、式 (62) の左辺と右辺の値を比較してやると、図 (13) のように比例関係でその傾きの値が 0.85 と近い値になっている。これにより、この物質群における異常ネルンスト効果の起源は内因性機構によって起こっていることがわかる。また転移転付近の  $\alpha_{xy}$  の温度変化については、おおよそ磁化に比例して増加していくが、Mott の式から解釈すると強磁性相転移に伴うバンド構造の変化により  $\frac{d}{d\varepsilon}\sigma(\varepsilon_F)$  が変化するからであると考えられる。

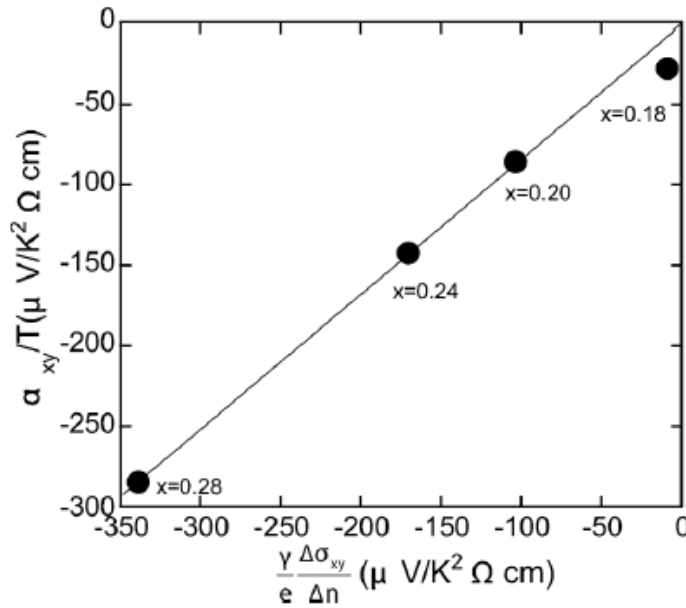


図 13: 横ペルチェ伝導度とホール伝導度の関係 [26]。

- $\text{CuCr}_2\text{Se}_{4-x}\text{Br}_x$  [39]

内因性機構の異常ホール効果が観測されている [29] スピネル型酸化物  $\text{CuCr}_2\text{Se}_{4-x}\text{Br}_x$  は  $x = 0.1 - 1$  で異常ネルンスト効果も検証されている。強磁性転移温度より十分に低い 100 K 以下では図 (14)(a) のように横ペルチェ伝導度は温度に対して比例関係にある。その傾きをホールの粒子数密度でプロットすると、電気抵抗が金属的な振る舞いに変わる値  $n_h = 0.85$  を閾値としてそれ以下で値が立ち上がる。図 (14)(b) からわかるようにこの温度依存性は自由電子ガスの DOS,  $N_F$  でよくフィットされる。つまり

$$\alpha_{xy} \sim A \frac{ek_B T}{\hbar} N_F \quad (63)$$

と書ける。さらに内因性ホール効果の実験 [29] から  $\sigma_{xy}$  は散乱確立に依存せずキャリアに比例し、また  $\frac{\partial n_h}{\varepsilon_F} = N_F$  なので、Mott の式 (55) に代入すると

$$\alpha_{xy} \propto T N_F \quad (64)$$

となり、式 (63) を再現する。つまり、この物質における異常ネルンスト効果は内因性機構であることが分かる。

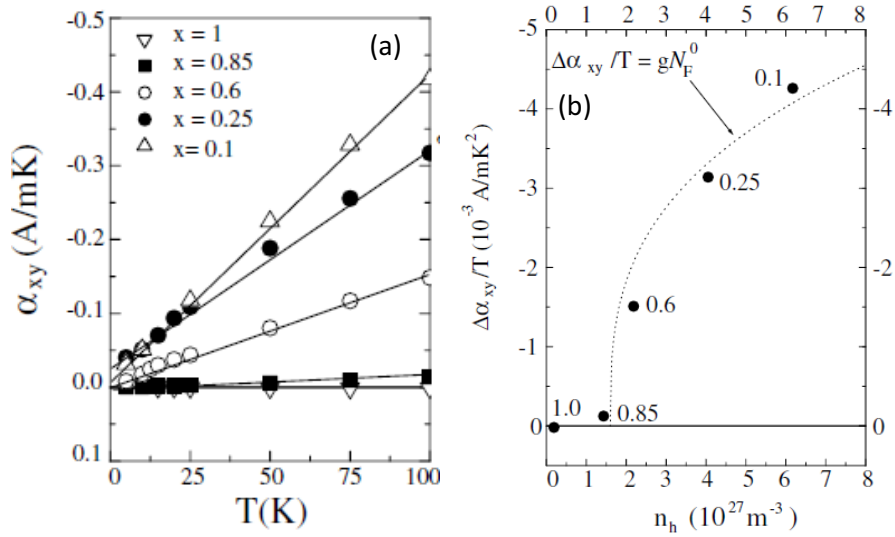


図 14: (a) 横ペルチェ伝導度の温度依存性。(b) 横ペルチェ伝導度とキャリア密度の関係。点線は自由電子ガスの DOS である [39]。

- $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7, \text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  [40]

$\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7, \text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  はパイロクロア構造をしており、[111] 面で磁性原子がカゴメ格子を組んでいる。強磁性転移でスピンは [111] 方向を向くが、四面体の中心方向への一軸異方性があるためにスピンが少し傾く磁気構造になる。これによりスピнкаイラリティー

が有限になり、それによりキャリアが仮想磁場を感じそれによる異常ホール効果が観測されていることに言及した [30]。また希土類原子を置換した  $(\text{Gd}_{0.95}\text{Ca}_{0.04})_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  は磁気異方性の無くスピнкаイラリティーの効果が無い [40]。ホール抵抗率を見ると低温でスピンの角度つまりはスピнкаイラリティーの効果が大きくなることによる値の増大を見せる  $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  に対し、 $(\text{Gd}_{0.95}\text{Ca}_{0.04})_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  は 0 に向かって減少している。ネルンスト効果に関しては、温度に対して一貫して負の値をとる  $(\text{Gd}_{0.95}\text{Ca}_{0.04})_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  に対して、 $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  は低温領域では正の値を取り、高温に行くにつれてピークを迎えた後に、負の値になる。この低温領域の正の要素がスピнкаイラリティー起源だと考えられる。ここで内因性機構のホール伝導度の磁場微分  $\frac{\partial\sigma_{xy}}{\partial H}$  を考える。強磁性転移により、スピン分裂がおき、マジョリティーのスピンバンドとマイノリティーのスピンバンドが生じる。それぞれのバンドの効果からのホール伝導度への寄与  $\sigma_{xy}^{maj}$ ,  $\sigma_{xy}^{min}$  があるが、完全にスピン偏極されているとき、 $\sigma_{xy}^{maj}$  のみの影響を考え、

$$\frac{\partial\sigma_{xy}}{\partial H} \sim g\mu_B \left( \frac{\partial\sigma_{xy}^{maj}(\varepsilon_F)}{\partial\varepsilon} \right) \quad (65)$$

と書ける。よって Mott の式 (55) を使うと、

$$\frac{\alpha_{xy}}{T} \sim \frac{\pi^2 k_B^2}{3e} \frac{1}{g\mu_B} \frac{\partial\sigma_{xy}}{\partial H} \quad (66)$$

となる。図 (refnmo) のように、実際に  $\frac{\alpha_{xy}}{T}$  と  $\frac{\partial\sigma_{xy}}{\partial H}$  を並べてプロットしてみると相似な関係があることから、この物質におけるネルンスト効果はスピнкаイラリティー起源であるといえる。

- MnGe [41]

この物質は MnSi と同じ構造を持つキラルな磁性体で、150 K 以下という広い温度領域で 3 次元スカーミオン相がある。それにより生じるトポロジカルホール効果も考慮に入れ、ホール電気伝導度は

$$\sigma_{xy} = R_0\sigma^2 B + R_s M + \sigma_{xy}^T \quad (67)$$

と書ける。ここで Mott の式 (55) より、横ペルチェ伝導度は

$$\begin{aligned} \alpha_{xy} &= \left\{ 2\sigma\alpha_{xx}R_0 + \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \sigma^2 \left( \frac{\partial R_0}{\partial\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_F} \right\} B \\ &+ \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left( \frac{\partial R_s}{\partial\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_F} M + \alpha_{xy}^T \\ &\equiv \hat{R}_0 B + \hat{R}_s M + \alpha_{xy}^T \end{aligned} \quad (68)$$

と書ける。測定値から正常項と異常項を差し引いた量を  $\alpha_{xy}^T$  と計算されている。その大きさの温度依存性は低温から高温に向けて減少しており、中性子実験で観測された

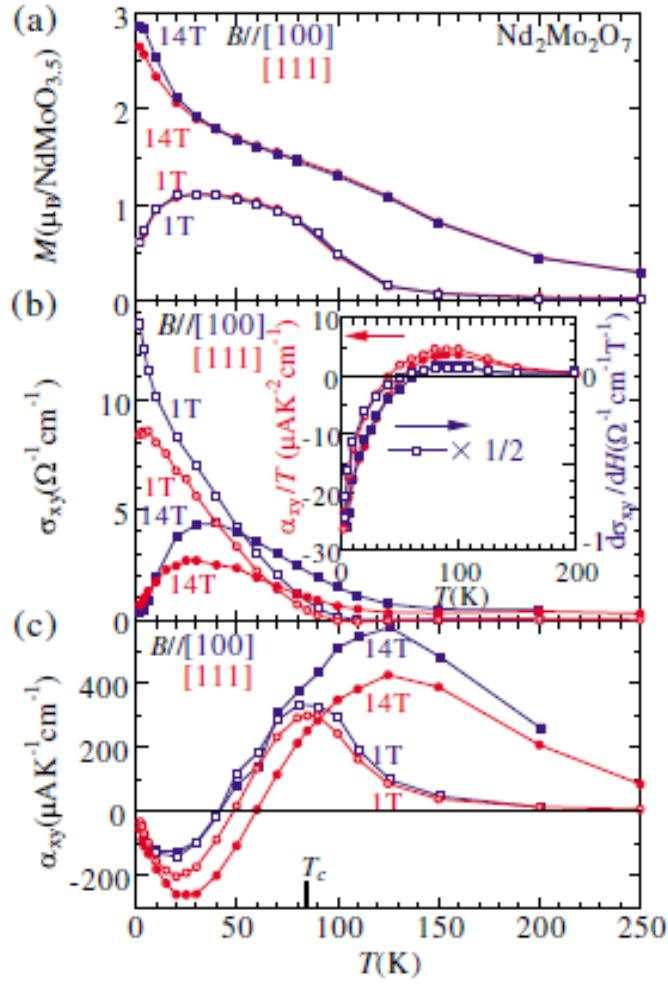


図 15:  $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  の (a) 磁化 (b) ホール伝導度 (c) 横ペルチェ伝導度温度依存性 [40]。 (b) のインセットで  $\frac{\alpha_{xy}}{T}$  と  $\frac{\partial\sigma_{xy}}{\partial H}$  が対比されており、両者が類似の温度変化を示すことがわかる。

スカーミオン格子の一辺の大きさ  $\lambda$  として、

$$\alpha_{xy}^T \equiv \hat{R}_0 B_{eff} \propto \lambda(T)^{-3} \quad (69)$$

となっている。この  $-3$  乗の依存性はスカーミオン格子が MnSi の場合などと異なり、3次元構造をしていることと整合性がある結果である。また、 $B_{eff}$  は 20 K で 40 T 程度であり、スカーミオンの密度と応じて、MnSi のそれより大きい値になっている。

- ワイル半金属の熱電効果

2つのバンドに重なりがあり、一方のバンドが部分的に空き、もう一方のバンドが部分的に占有されているとき、その重なりが小さい物質を半金属という。例えば、何らかのメカニズムでバンドがスピン分裂を起こした場合、その分裂エネルギーが元々のギャップより大きくなると価電子バンドと伝導バンドに重なりが生じる。そこに強いスピン軌道相互作用が存在すると、バンド交差点の周りで線形分散を持つことがある。このような物質を磁性ワイル金属といい、そのバンド交差点をワイル点という。2つの対応するワイル点  $\pm \mathbf{K}_0$  を考え、簡単な場合その付近でハミルトニアンを展開するとそれぞれ  $H_{\pm} \propto \pm \sigma \cdot \mathbf{k} \pm \mathbf{K}_0$  と書ける。そこでは電子の持つスピンと運動量の関係がそれぞれ平行、反平行となる。つまり、波数空間にモノポールとアンチモノポールがワイル点に対で存在しているようなスピンの構造になる。このような状態についてベリー曲率を計算してやると、

$$\mathbf{B}(\mathbf{k}) = -\frac{\mathbf{k} - \mathbf{K}_0}{2|\mathbf{k} - \mathbf{K}_0|^3} + \frac{\mathbf{k} + \mathbf{K}_0}{2|\mathbf{k} + \mathbf{K}_0|^3} \quad (70)$$

となり、まさにワイル点にモノポールとアンチモノポールが存在している場合の磁場に対応している。これを積分することでワイル半金属の異常ホール伝導度を計算することができて、

$$\sigma_{xy}^A = \frac{e^2}{(2\pi)^2 \hbar} 2K_0 \quad (71)$$

で与えられる。このようなベリー位相がネルンスト効果にも大いに影響を与える。実際に、特徴的なバンド構造を持つワイル半金属であると分かっている物質において特徴的なネルンスト効果が観測されている [2, 3, 42]。

$\text{Co}_2\text{MnGa}$  は強磁性のホイスラー合金で、ワイル半金属であると考えられている。この物質において、従来の強磁性体のネルンスト係数の大きさは  $0.05 \mu\text{V}/\text{KT}$  から  $1 \mu\text{V}/\text{KT}$  程度（室温）であることに対し、約  $6 \mu\text{V}/\text{KT}$  という巨大な効果が観測されている [3]。それまで観測されていた異常ネルンスト効果は前述の通り、磁化に比例する振る舞いを示すが、この物質においては温度の減少に伴い磁化は増大することに反して、ネルンスト効果が小さくなるという特徴的な振る舞いが観測されている。またその温度依存性などが、ワイル点によって生じるベリー位相の効果によって計算される値とよく合致している。さらに、その理論によってフェルミ面の変化によって過敏にネルンスト

ト効果が反応するとされている。

同じようにワイル半金属だあと考えられている  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  においても新たな特徴をもつネルンスト効果が観測されている。この物質は  $[001]$  面にカゴメ格子状に配置した Mn 原子が 120 構造の磁気構造を持つキラルな反強磁性体である。通常、異常ネルンスト効果は強磁性体において磁化に比例して大きくなる。しかし、この物質は反強磁性体で磁化がほぼ 0 であるにもかかわらず、ゼロ磁場下で従来の強磁性体と同程度の  $0.35 \mu\text{V}/\text{KT}$  にも及ぶネルンスト効果を室温で観測されている [2]。  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  と同様に、異常ネルンスト効果が単純に磁化に比例しないなどの特徴を示している。また、組成比をわずかに変えることによってフェルミエネルギーを微小に変化させたときに、ホール伝導度は 10% 程度しか変化しなかったことに対し、横ペルチェ伝導度は 50% と大きく変化するという結果が得られている。また、このような反強磁性体における現象は強磁性体と違い漏れ磁場が無いなどの理由から応用の観点からも重要な結果である。

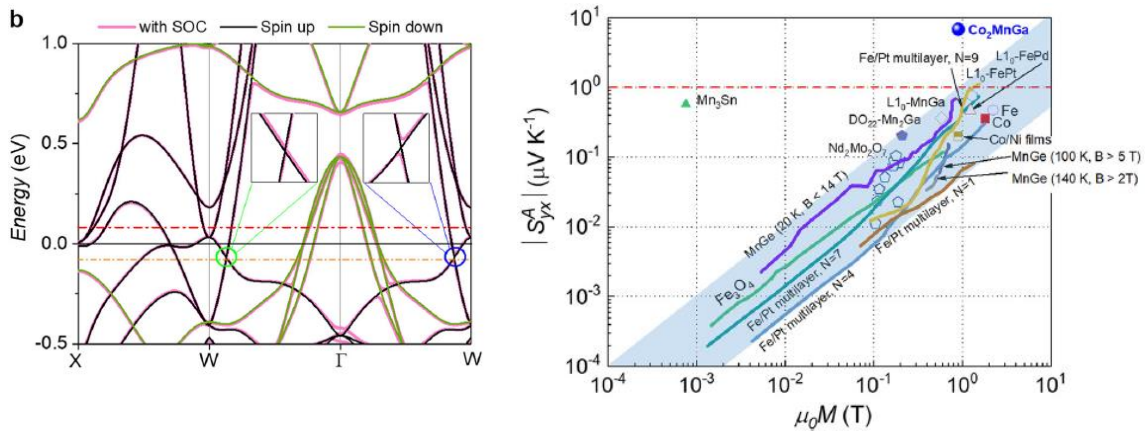


図 16: (a)  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  の計算されたバンド構造 [3]。フェルミエネルギーの下で W 点近くに二つのワイル点がある。(b) ネルンスト効果の大きさと磁化の関係 [3, 2]。  $\text{Co}_2\text{MnGa}$ ,  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  において従来のスケーリングからはずれ大きなネルンスト効果を示している。

### 2.1.6 研究の目的

上記のように、ゼーベック係数やネルンスト係数は、電荷の持つエントロピーや、電子のトポロジーに敏感なユニークなプローブである。これらを用いて、空間反転対称性の破れによる特異な磁気構造を持つ遷移金属化合物 MnSi における、電荷のダイナミクスやスピンの状態などエントロピーの様子及び、異常なホール効果のメカニズム解明を目的とした。特に、以下の点に注意して研究を行った。

- らせん磁性転移による磁気エントロピーの変化のあらまし。
- 強磁性体状態におけるホール効果の起源。特にスキュー散乱機構などの外因性効果かベリー位相による内因性効果かを明らかにする。
- スカーミオン格子における実空間のトポロジーの影響。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 試料作成

#### 2.2.1.1 フローティングゾーン法

フローティングゾーン法（FZ 法）では、単結晶の原料と土台になる棒状の多結晶を用意して、土台の棒の上に原料棒を吊るす。そこにランプの光を楕円形のミラーで集光し、熱することで原料棒を融解し、土台にくっつけそれらをゆっくり下げることによって、融解部が徐冷され土台の棒の上に単結晶を成長させていく方法である。本実験では、多結晶の原料には、高純度化学研究所社より購入した塊上の MnSi 多結晶体を用いた。まず、購入した多結晶体をダイヤモンドカッターで棒状に切断し、それを FZ 装置により一部溶融させ、つなぎ合わせて、約 5cm 程度の多結晶棒を作成した。最後にこれを原料として 10-20mm/h 程度の速度でゆっくり成長させ、単結晶化した。その結果図 (17)(左) のような 5cm 程度の単結晶を得た。また、これらの作業は、原料の酸化を防ぐため、一度装置内の真空引きを行い、アルゴンフロー中で行った。また、FZ 法に関して、つくばの産総研で装置を使わせていただいた。さらに、比較的早い速さで単結晶育成したため、試料の欠陥を取り除く目的で育成した単結晶を石英管の中に真空封管し、900℃から 50℃まで 20 時間徐冷した。

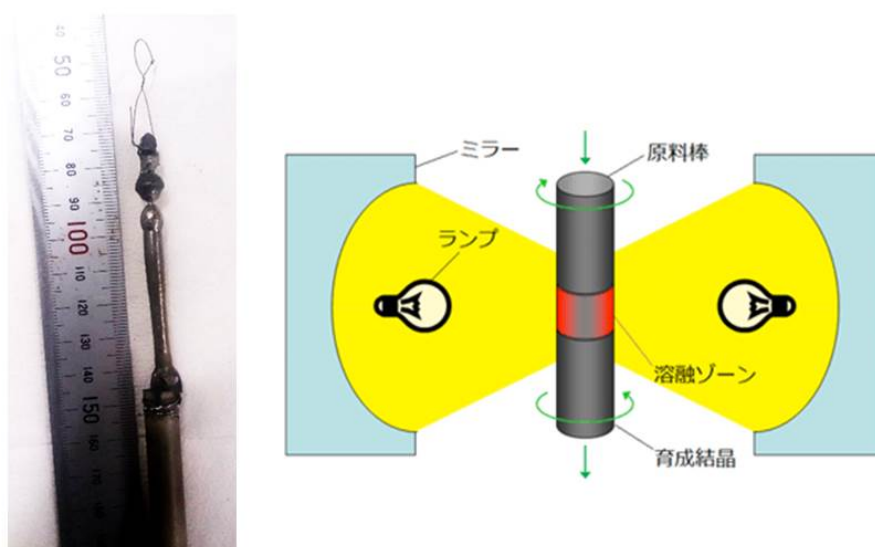


図 17: (左) フローティングゾーン法で得た MnSi 単結晶棒。 (右) FZ 方の模式図。  
(産総研ホームページより)



### 2.2.1.2 試料同定方法

FZ法で得た単結晶を、X線回折測定によって評価した。粉末X線測定について、図18(右)に示すように、すべてのピークがMnSiから期待されるものであり、得られた試料が単相であることを確認した[43]。図18(左)には成長方向が法線となるような断面でとったラウエ写真を示した。きれいな三回対称の回折点が観察され、得られた単結晶は[111]面方向に成長したことがわかった。

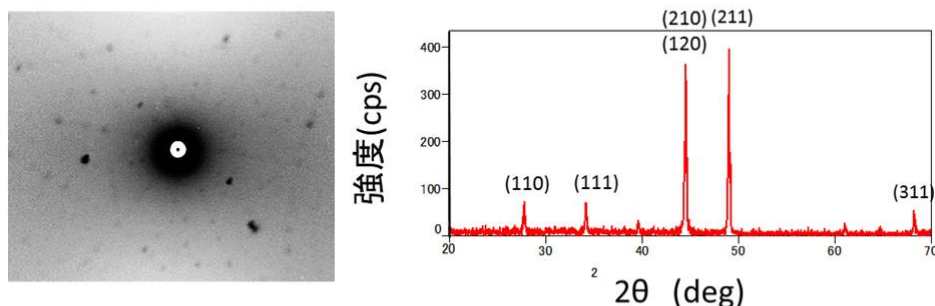


図 18: (左) 結晶成長方向に垂直な面のラウエ写真。(右) 粉末 X 線の回折データ。各ピークが示す面指数を記している。

### 2.2.2 測定方法

熱電効果測定用に熱測定用プローブを作製した。熱電効果の解析のために、同プローブで抵抗率及びホール抵抗率、SQUIDにて磁化をそれぞれ測定した。それぞれの測定の詳細を述べる。なお熱電効果測定および抵抗率測定に際して、測定計器の制御はLabviewのプログラムを用いて行った。

#### 2.2.2.1 抵抗率、ホール抵抗率測定

熱電効果測定の解析のために MnSi の抵抗率、ホール抵抗率の測定を行った。 $2.7 \times 2.3 \times 0.1 \text{ mm}^3$  の平板上の試料を用い、一番広い面が [111] 面で磁場はこの面に垂直にかけた。直流測定で、測定装置はそれぞれ電流源はソースメータ、縦電圧はナノボルトメータ、横電圧は（プリアンプで増幅し）マルチメータを用いた。また、試料室の端子から金線を伸ばし銀ペースト用いて電流、電圧端子を付けた。直流電流  $I = 0.01 \text{ A}$  を流し、縦方向の電圧  $V_+$ 、横方向の電圧  $V_{H+}$  を測り、反対向きに同じ大きさの電流を流し、縦方向の電圧  $V_-$ 、横方向の電圧  $V_{H-}$  を測定し、抵抗率  $\rho_{xx}$ 、ホール抵抗率  $\rho'_{xy}$  を、

$$\rho_{xx} = \frac{V_+ - V_-}{2I}, \rho'_{xy} = \frac{V_{H+} - V_{H-}}{2I} \quad (72)$$

として、各温度で磁場変化を抵抗率、ホール抵抗率を算出した。銅線のゼーベック効果などのバックグラウンドを取り除くためにこのような操作を行った。また測定デー

タとしてのホール抵抗率は、生データでは縦抵抗の値が乗ってしまうため、磁場に関してアシンメトリーな成分として、

$$\rho_{xy} = \frac{\rho'_{xy}(H) - \rho'_{xy}(-H)}{2I} \quad (73)$$

として導出した。

#### 2.2.2.2 熱電効果測定

熱電効果は  $4 \times 1.5 \times 0.1 \text{ mm}^3$  の平板上の試料を用い、抵抗率測定と同様に、一番広い面が [111] 面で磁場はこの面に垂直にかけた。図 (19(a)) のように、試料に温度勾配を付けるために、試料端を熱浴としてサンプル台に銅板を付けそこに銀ペーストで固定し、反対側の端にヒーターとして、チップ抵抗 ( $1.1 \text{ k}\Omega$ ) を設置した。そして、温度勾配を、サンプルの上にセルノックス抵抗温度計を 2 つ乗せワニスで固定し、2 か所の温度測定することで求めた。このセルノックス温度計はプローブにつけたものとは異なり、ケースがなくむき出しの熱容量の小さいベアチップで、またプローブからの熱流入を防ぐために直径  $0.025 \text{ mm}$  のマンガニン細線をつけたものを用いた。この温度測定用の抵抗温度計は、試料にマウントした状態でプローブ内を He ガスで満たし、プローブにつけた校正済みの抵抗温度計を使い  $1 \text{ K/min}$  以下で温度変化させながら抵抗を測ることで校正した。また、直径  $0.01 \text{ mm}$  の極細の金線を用いて、その温度計の間に縦、横電圧計測用の端子を銀ペーストでつけた。抵抗率測定と同様に、測定装置はそれぞれヒーターに流す電流源はソースメータ、縦電圧はナノボルトメータ、横電圧は（プリアンプで増幅し）マルチメータを用いた。ゼーベック効果、ネルンスト効果および、熱伝導測定は定常状態法で測定した。まず、ヒーターをかけない状態で設定温度を安定させる。次に、高温側（ヒーターに近い側）の温度  $T_{h0}$ 、低温側（熱浴側）の温度  $T_{l0}$  と、縦電圧（ゼーベック効果の電圧） $V_{S0}$ 、横方向の電圧  $V_{N0}$  をバックグラウンドとして測る。次に試料に設置したヒーターに電流を流し、温度勾配を生じさせ、温度が安定したら、高温側の温度  $T_h$ 、低温側の温度  $T_l$  と、縦電圧  $V_S$ 、横方向の電圧  $V_N$  を測る。そして、

$$S' = \frac{V_S - V_{S0}}{(T_h - T_l) - (T_{h0} - T_{l0})}, N' = \frac{V_N - V_{N0}}{(T_h - T_l) - (T_{h0} - T_{l0})} \quad (74)$$

として算出した量を試料などのパラメータをかけ、電場を温度勾配で割った量に直し、ゼーベック係数  $S$  とネルンスト係数  $N$  を得た。また、ネルンスト係数に関して、ホール抵抗率と同様に、磁場に関してアシンメトリーな成分

$$N = \frac{N(H) - N(-H)}{2} \quad (75)$$

として測定量とした。また温度安定の条件として、低温側の温度計をモニターしながらプローブのヒーターを用いて設定温度に調節して、30 秒に 1 回温度計の温度を測り、設定温度とサンプルの温度との差がある一定の領域 ( $\Delta T/T \lesssim 10^{-4}$ ) に 3 回連続で入った場合とし、その後に電圧を 5 秒間測りそれを平均することで熱電効果を測った。図 (20(b))

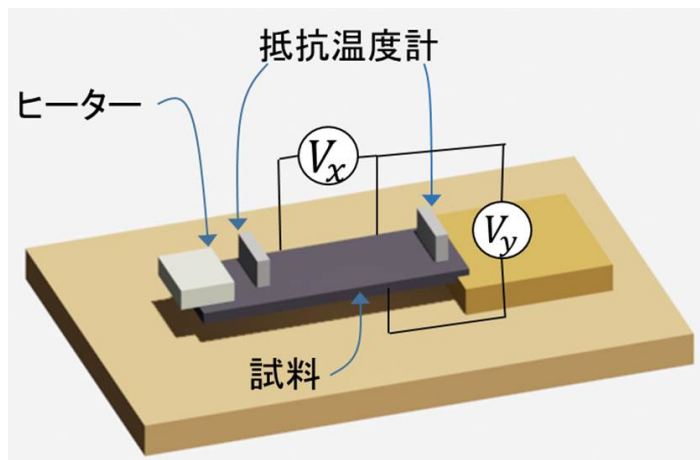


図 19: 熱電効果測定を試料周りのセッティング

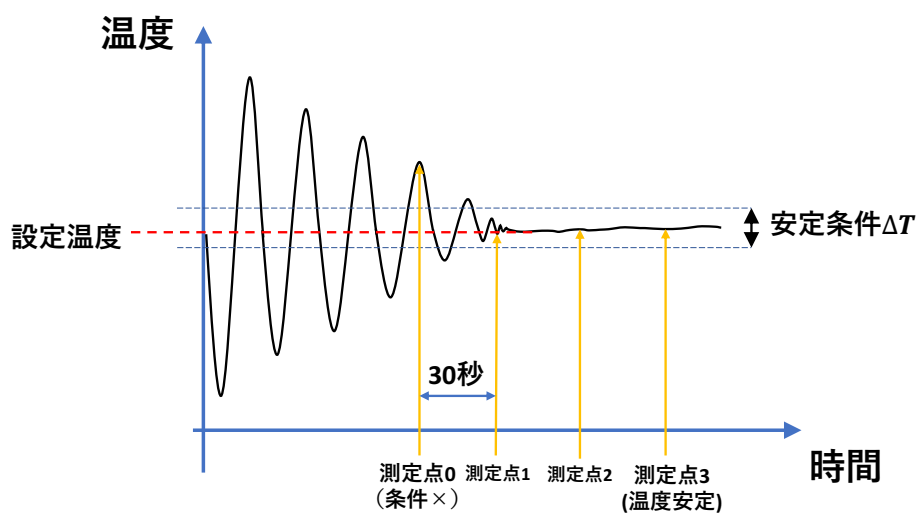


図 20: 熱電効果測定を試料周りのセッティング

### 2.2.2.3 磁化測定

磁化、磁化率の測定は、Quantum Design 社の MPMS(magnetic property measurement system) 装置の SQUID (superconducting quantum interference device) を用いて行った。

## 2.3 実験結果、考察

本節では、ゼーベック係数、ネルンスト係数の測定結果を示す。ゼーベックの温度依存性、磁場依存性、ネルンスト係数の磁場依存性、スカーミオン相の各量の測定結果、考察を順に述べる。

### 2.3.1 らせん磁気相・強磁性相のゼーベック効果

本項では、ゼーベック係数の測定結果を示す。ゼーベック係数の温度依存性、磁場依存性の測定結果、考察を順に述べる。

#### 2.3.1.1 ゼーベック係数の温度依存性

図 (21)(a), (b) に 0.01 T 下の磁化と、0 T 下の抵抗率の温度依存性を示した。磁化は 40 K 付近から温度減少とともに、急速に値が上昇し、29 K あたりで、らせん磁性への転移を示す鋭いピークを持つ。抵抗率は温度変化とともに減少するように振る舞い、磁気転移点付近で急峻な減少を示した。このようなふるまいは先行研究と一致する [10, 44]。図 (c) は 0 磁場下でのゼーベック係数の温度依存性の測定結果である。ゼーベック係数は正の値でありキャリアがホールであることを示している。その温度依存性は抵抗率と同様に温度の減少とともに値が減少するが、転移点ではより鋭く値が落ちている。これは、上で示したようにゼーベック係数は  $S \propto \sigma(\varepsilon_F) \frac{\partial \sigma(\varepsilon_F)}{\partial \varepsilon}$  と書けるので、磁気相転移によるバンド構造の変化を反映していることが原因であると考えられる。またこの温度依存性は先行研究と同様であるが、その転移点の減少はよりはっきり現れている。これは試料の質がよりよいことを示唆している。

#### 2.3.1.2 ゼーベック係数の磁場依存性

図 (22) に各温度のゼーベック係数の磁場依存性を示した。磁気転移温度より十分に高い領域では、ゼーベック係数は磁場の増加とともにゆるやかに減少している。磁気転移点直上の 28 K、30 K では、低磁場領域 ( $-1 \text{ T} < \mu_0 H < 1 \text{ T}$ ) では鋭く値が減少し、 $\mu_0 H > 3 \text{ T}$  and  $\mu_0 H < -3 \text{ T}$  の高磁場領域では磁場に依存しない傾向になっている ( $\mu_0$  は真空の透磁率)。この領域ではゼーベック係数の磁場変化率  $(S(H) - S(0))/S(0)$  が約 50 % にも及んでおり、これは図 (23)(b) のように抵抗率の変化率よりも大きい。その大きさはマンガン酸化物の磁気抵抗との関係と同程度である [45]。  $T < 25 \text{ K}$  の、磁気転移温度より十分に低い領域では、ゼーベック係数はほとんど磁場に依存しないふるまいを示している。これはスピンのらせん構造の周期が長いことから、磁場をかけた強制強磁性相と似た性質を示しているからである。

大きな磁場変化の起源を議論するために、図 (23)(c) にゼーベック係数の磁場変化  $\delta S (= S(H) - S(0))$  を磁化の二乗に対してプロットした。図より明らかに、30 K 以上のデータは一つの直線の上に乗る。28 K では、ゼロ磁場下でらせん構造が安定化している。このらせんの回転は非常にゆるやかで隣り合ったスピンはほとんど平行であるが、

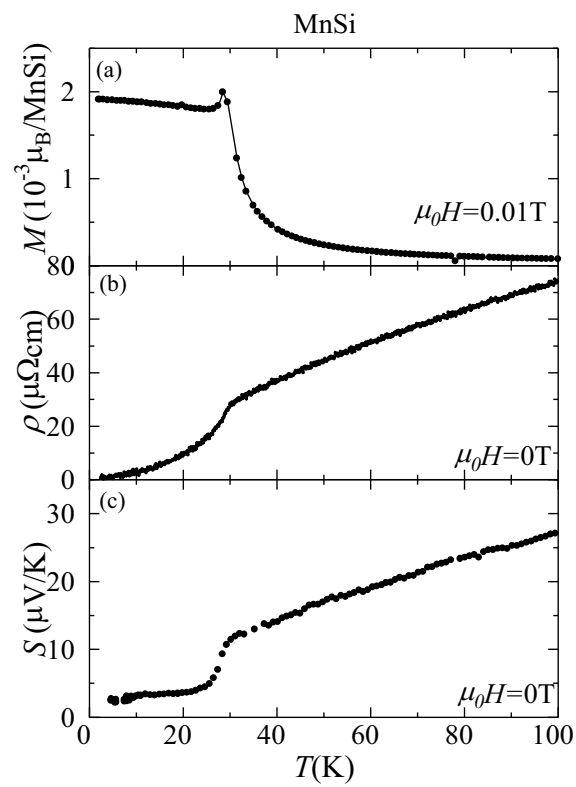


図 21: (a) 0.01 T における磁化、(b) ゼロ磁場下の抵抗率、(c) ゼロ磁場下のゼーベック係数の温度依存性

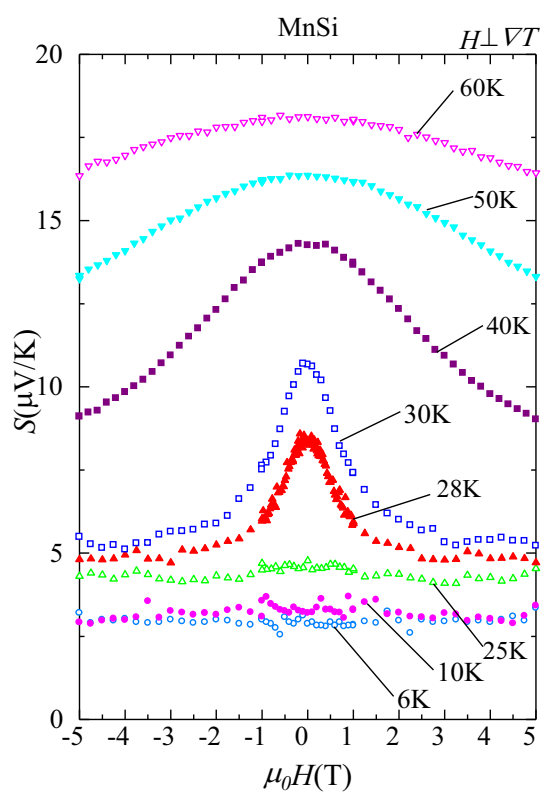


図 22: ゼーベック係数の磁場依存性。

磁化は小さい。したがって、らせん磁性相ではゼーベック係数が磁化でスケール出来ない。そして 0.5 T 以上の磁場領域では、らせん構造が強制的に揃えられているので、同様のスケーリングのふるまいを示すはずで、確かに 28 K のデータは縦にシフトすることで高磁場領域で同じ直線に乗っている。そのオフセットがゼロ磁場下で磁気オーダーしていることによるゼーベック係数の減少分に当たる。このスケーリング則は、ゼーベック係数の大きな磁場変化が磁場によって整列したスピンと密接にかかわっていることを示している。図 (23)(b) によると、磁気抵抗よりゼーベック係数のほうがその磁場変化率より大きい。これらの磁場による効果としてスピンの整列によるスピン散乱の減少やキャリアのエントロピーの減少はキャリアダイナミクスに大きな影響を与える要因の一つである。しかし、同様にこのような効果が働くと考えられる強磁性物質  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  では、むしろゼーベック係数の磁場変化は抵抗率の磁場変化より小さい [45]。よってゼーベック係数の磁場変化をエンハンスする要因は、トリビアルなスピンの整列にかかわる効果とは、また別のメカニズムがあると考えられる。図 (21)(c) のように、抵抗率の転移点以上の温度変化は弱く、下に凸になっており ( $d^2\rho/dT^2 < 0$ )、これはインコヒーレントメタルの特徴である。したがって、磁気相転移点付近で、キャリアダイナミクスのコヒーレント-インコヒーレントクロスオーバーが起きて、それがキャリアの大きなエントロピー変化をもたらし、転移点直上のゼーベック係数の大きな磁場変化をもたらしている可能性が考えられる。

#### 2.3.1.3 ネルンスト係数の磁場依存性

図 (24)(a), (b) はネルンスト係数の各温度の磁場依存性である。符号の定義は過去の文献に沿って行った [35, 36, 41]。  $T > 30$  K ではネルンスト係数の大きさは磁場の増加に伴って増え、ある磁場で最大値をとり、さらに磁場を増加させると、その大きさは減少する。そのピークを与える磁場は温度が減少すると、減少する。図のように、30 K 以下では  $N$  の大きさは 0.7 T 以下で鋭く立ち上がり、それ以上で増加する磁場とともに緩やかに減少する。0.7 T 付近のピークにおける  $N$  の大きさは温度の減少に伴って小さくなる。各温度のネルンスト係数の磁場依存性は、それぞれ磁化と磁場に依存する、負の異常項と正の正常項から成り立っていることが分かる。



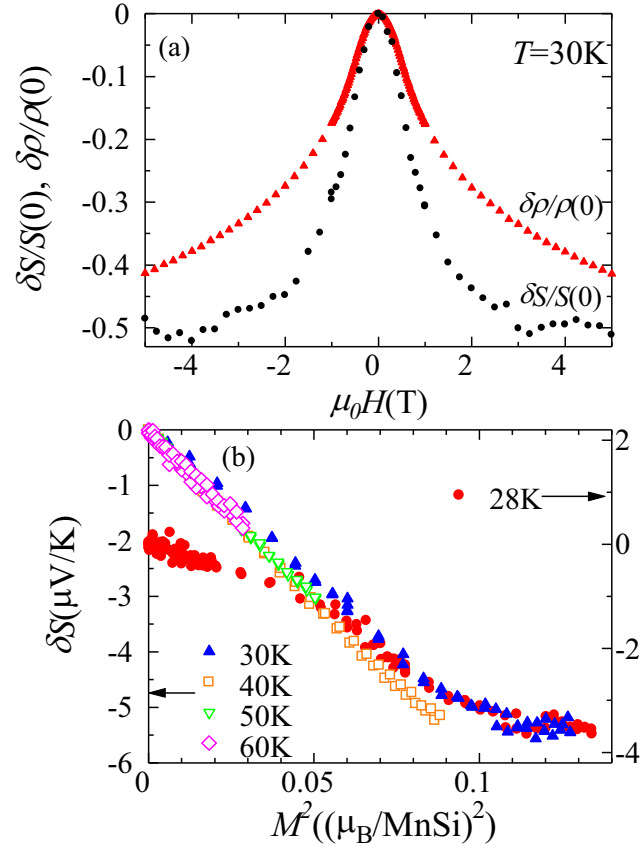


図 23: (b)30 K における抵抗率の磁場変化率  $\delta\rho$  ( $=\rho(H-\rho(0))/\rho(0)$ ) とゼーベック係数の変化率  $\delta S$  ( $=S(H)-S(0)/S(0)$ )。 (c)28 K 以上の  $\delta S$  を磁化の二乗  $M^2$  に対するプロット。28 K のデータは  $M$  が大きい領域でほかのデータに合わせるために縦にシフトしている。

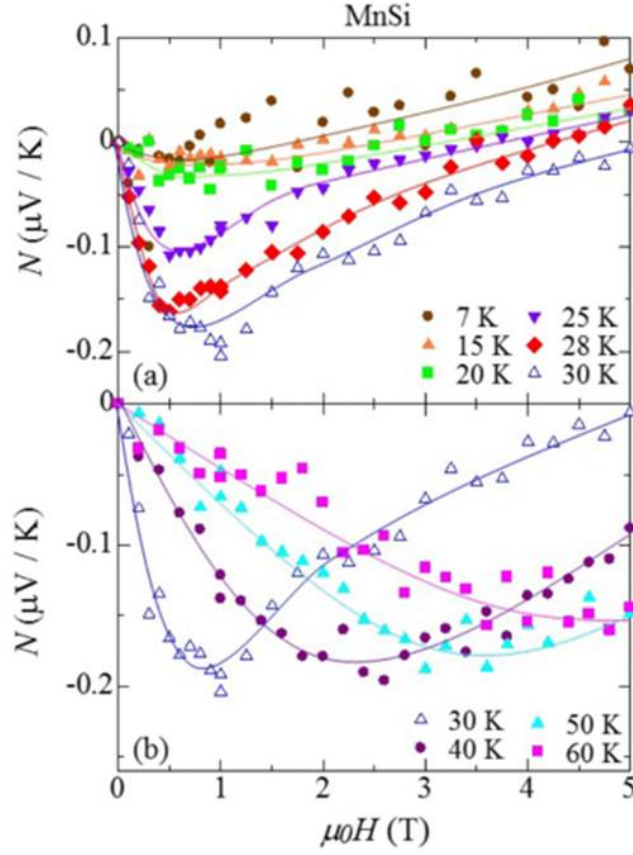


図 24: (a),(b) ネルンスト係数の磁場依存性。実線はガイド線である。

#### 2.3.1.4 異常ネルンスト効果のメカニズムの考察

異常ネルンスト効果は異常ホール効果と相対する効果である。本実験では、異常ネルンスト効果のメカニズムを調べるために、ネルンスト効果を表す応答関数である横ペルチェ係数  $\alpha_{xy}$  の異常項について、異常ホール効果の実験と同様の解析を行い、その  $\rho$  依存性を調べた。 $N$  は近似的に (61) 式であらわされる。図 (26) 中で、異常項が支配的である 0.7 T における  $N$  と  $S\sigma_{xy}/\sigma$  を比較している。 $S\sigma_{xy}/\sigma$  は  $N$  に比べて値が小さい。熱伝導率  $\kappa$  は電荷による寄与  $\kappa_e$ 、フォノンによる寄与  $\kappa_{ph}$ 、そしてマグノンによる寄与  $\kappa_{mag}$  の和  $\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph} + \kappa_{mag}$  であらわされるが、 $\kappa_{xy}$  は電荷による熱流によるものが支配的である。したがって、ヴィーデマン-フランツ則 [46] より、(61) 式の右辺 3 項目は次のように評価される。

$$S\kappa_{xy}/\kappa \sim S \frac{\sigma_{xy}}{\sigma} \frac{L_0}{L'}, \quad (76)$$

ここで、 $L_0 = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2}$  で、 $L' = \kappa/\sigma T \approx L_0 + \frac{\kappa_{ph} + \kappa_{mag}}{\sigma T}$  である。この量  $S \frac{\sigma_{xy}}{\sigma} \frac{L_0}{L'}$  も縦の熱伝導率から見積もって図にプロットしてある。これがネルンスト係数より十分に小さい

として、(61) 式内で無視した。同様の近似が過去の文献で用いられている [35, 26, 47]。

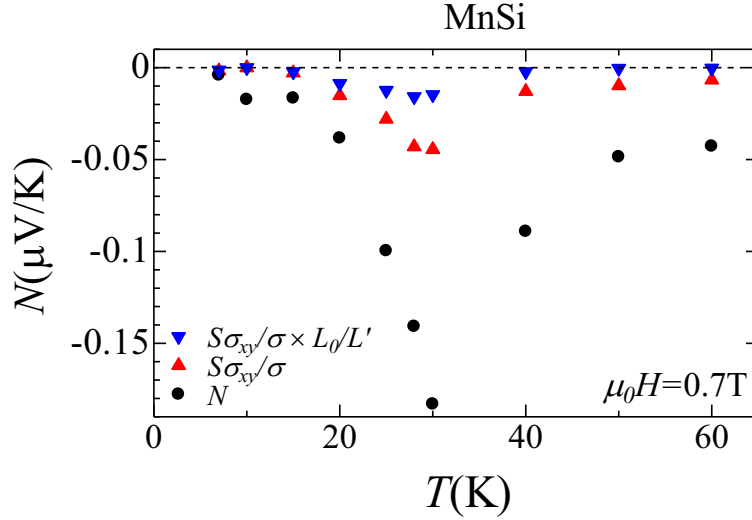


図 25:  $N, S^{\sigma_{xy}}/\sigma, S^{\sigma_{xy}}/\sigma \times L_0/L'$  の温度依存性。

このようにして見積もられた横ペルチェ伝導度  $\alpha_{xy}$  の各温度の磁場依存性を図にプロットした。ネルンスト係数と同様に  $\alpha_{xy}$  も磁化に依存する負の異常項と、磁場に依存する正の正常項から成り立っている。図のように、 $\alpha_{xy}$  は、ばらつきが大きい 7 K 以外の 15 K 以上のデータで、磁化に比例する異常項と  $\alpha_{xy}^A = AM$  (ドット線) と磁場に依存する正常項  $\alpha_{xy}^N = BH$  (ダッシュ線) に分離することができた。

上で述べたように、 $\sigma_{xy}$  の異常項の  $\rho$  依存性は異常ホール効果の起源を探るのに有用である。スキュー散乱やサイドジャンプなどの外因性機構では  $\sigma_{xy} \propto \rho^{-2}$  で  $\sigma_{xy}$  は  $\rho$  に依存しない。モットの式によると、 $\alpha_{xy}/T$  も同様の  $\rho$  依存性を示すと考えられる。つまり、 $\alpha_{xy}/T$  は内因性機構では  $\rho$  に非依存で、外因性機構では  $\rho$  とともに変化する量になるということである。異常ネルンスト効果の起源を調べるために、15 K から 30 K の  $\alpha_{xy}/T$  の  $\rho$  依存性を図 (27) にプロットした。抵抗率の値は磁化が飽和した 3 T の値を用いた。また、 $\alpha_{xy}/T$  の 3 T の値を正確見積もるために、異常項  $\alpha_{xy}^A = \alpha_{xy} - BH$  を磁化の飽和した領域 2 から 4 T の間で平均化した。誤差はこの平均の標準偏差で評価した。この図から、 $4 \mu\Omega\text{cm}$  ( $T \geq 15$  K) 以上で、 $\alpha_{xy}/T$  はほとんど  $\rho$  に依存していないことがわかる。この結果は、MnSi の異常ホール効果が内因性機構で起こるという結果 [31] とコンシステントであり、少なくともこの領域で、異常ネルンスト効果が内因性機構によって生じた現象であることを示している。

### 2.3.2 スカーミオン相のゼーベック効果・ネルンスト効果

最後に熱電効果におけるスカーミオン格子の影響について簡単に述べる。図 (28) に、28 K における磁化率、ゼーベック係数、ネルンスト係数の磁場変化を示した。磁化率

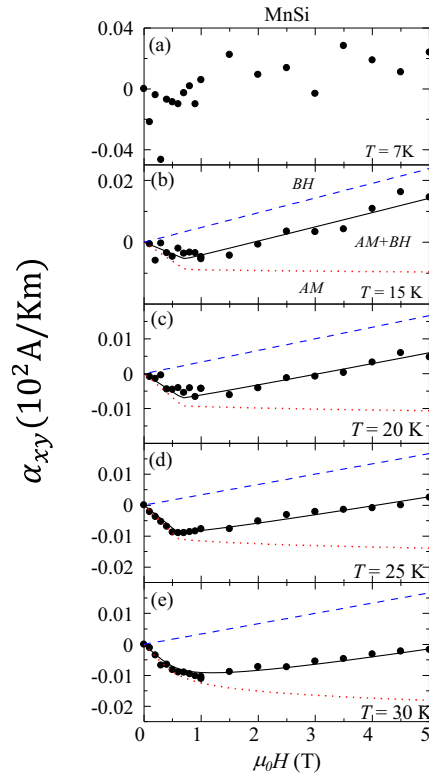


図 26: (a)-(e) 各温度の横ペルチェ電導度と  $\alpha_{xy}$  の磁場依存性。実線は  $M$  に比例する異常項（ドット線）と  $H$  と比例する正常項（ダッシュ線）を合わせたフィッティング結果である。

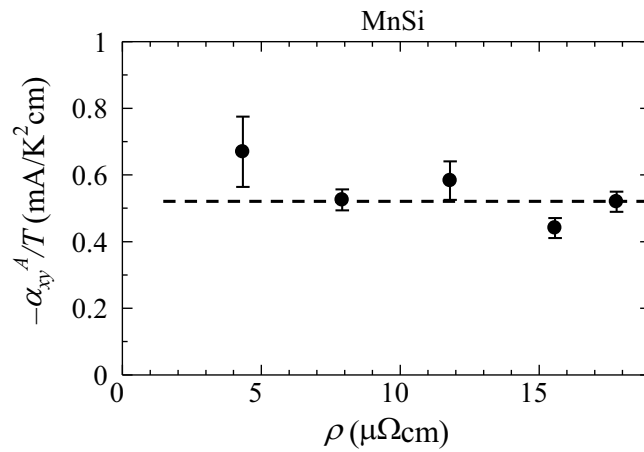


図 27: 30 K 以下の異常横ペルチェ伝導度を温度で割った  $\alpha_{xy}/T$  を 3 T の  $\rho$  に対してプロットした。

について、0.15 T から 0.25 T の間に落ち込みがあり、この領域がスカーミオン格子の生じる相であることを示している [44]。しかしながらゼーベック係数またはネルンスト係数において、スカーミオン相における有意な変化は観測されなかった。一方で、Arsenjević らによって、ゼーベック係数のわずかな異常が報告されている [48]。スカーミオン格子の熱電効果に及ぼす影響は今回の実験の誤差（ゼーベック、ネルンスト測定それぞれおよそ  $\pm 0.1 \mu\text{V/K}$ 、 $\pm 0.03 \mu\text{V/K}$  程度）以内のようである。スカーミオン相の相転移に伴うホール抵抗率の変化率は  $\Delta\rho_{xy}/\rho_{xy} \approx 0.08$  である [19]。縦抵抗の変化率はさらに小さい ( $\Delta\rho_{xx}/\rho_{xx} < 0.01$ ) [10]。したがって、ゼーベック係数やネルンスト係数の変化率も同程度であると仮定すると、それは今回の実験の誤差より小さい。実際、Arsenjević らによって報告されたゼーベック係数の変化 ( $\sim 0.1 \mu\text{V/K}$ ) は本実験の誤差範囲内である。スカーミオン相の熱電効果を議論するためにはより精密な測定が必要である。

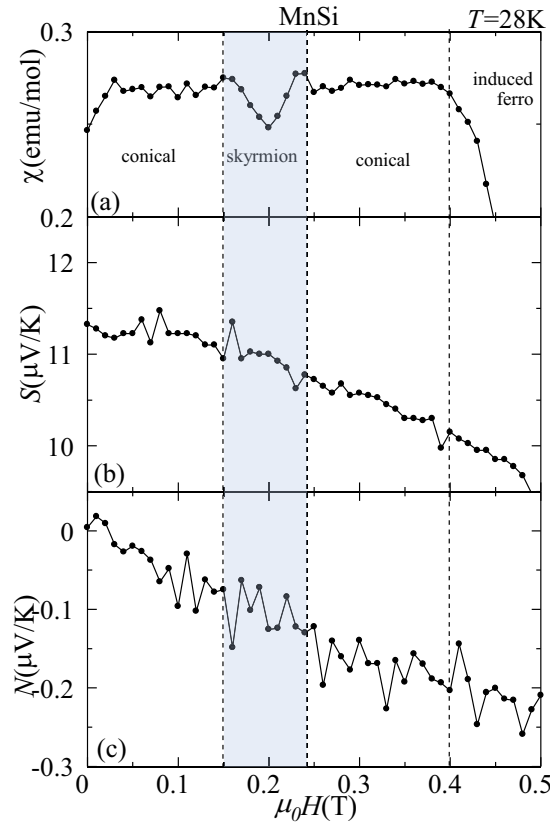


図 28: 28 K の (a) 磁化率  $\chi$  (b) ゼーベック係数  $S$  (c) ネルンスト係数  $N$  の磁場依存性。

## 2.4 まとめ

- ゼーベック係数はらせん磁性の転移温度直上で、約 50% にも及ぶ大きな磁場変化を観測した。これは磁性転移に伴う大きなエントロピー変化を反映したものであると考えられる。
- 異常ネルンスト係数について、その本質的な物理量である異常横ペルチェ伝導度の抵抗率の依存性を調べた結果、少なくとも高い温度 ( $T \geq 15$  K) と抵抗率 ( $\rho > 4 \mu\Omega\text{cm}$ ) の領域では、ベリー位相の理論と合致する結果を得た。MnSi の異常ホール効果は、前に述べたようにバルク試料についてはベリー位相の理論と一致する内因性機構であることを示す測定結果があり [31]、薄膜試料についてはスキュー散乱が支配的という結果があった [49]。本研究は前者を支持する結果を得た。
- スカームイオン格子のゼーベック効果とネルンスト効果に与える影響は、磁気抵抗やホール効果に与える微小なシグナルと同程度以下で、今回の実験の誤差以上の有意なシグナルを観測できなく、より高精度な測定が求められる。

この実験を通し、MnSi のゼーベック効果とネルンスト効果を調べ、その磁性と熱輸送現象、電荷ダイナミクスとの相関を明らかにした。

### 3 Tb イオンを含む磁性絶縁体の熱ホール効果

#### 3.1 背景

固体中の熱伝導は格子振動（フォノン）に加え、金属においては電荷、磁性体においては磁気励起などによってまかなわれる。熱流に垂直に磁場を書けると、熱流と磁場両方に垂直な方向に温度差が生じる現象を熱ホール効果という。前節で議論してきたように、電荷はホール効果を起こすので、金属中では電荷が運ぶ熱のホール効果も起こることは明らかである。一方で絶縁体における熱のキャリアはフォノンや磁気励起は電荷中性であるために、ローレンツ力による古典的な熱ホール効果は起こらない。しかし、電子における異常ホール効果と同様に、それらの素励起がスピン軌道相互作用を介して起こるホール効果は起こりうる。まず最初に、常磁性絶縁体  $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (TGG) において熱ホール効果が観測された [5]。常磁性状態中の熱ホールであるために、これはフォノンのホール効果であると考えられている。次に、強磁性絶縁体  $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  など [50, 51] において強磁性体状態の磁気励起であるマグノンの熱ホール効果が観測された。この結果は、電子における内因性の異常ホール効果のようにスピン軌道相互作用によって誘起されたマグノンバンドのベリー位相の効果であることが分かっている。さらにいくつかのフラストレーション磁性体において熱ホール効果が観測されている。フラストレーション磁性体では、幾何学的な理由などでフラストレートしたスピンが磁気相互作用の大きさよりも低い温度領域でも磁気秩序が起きず、そこではスピン液体状態などの磁気状態の実現が期待されており、またそのような状態で誘起される非従来の磁気励起による熱輸送現象が予測されている [52]。フラストレーション磁性体  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  において巨大な熱ホール効果が報告された [53]。この物質は低温でスピン液体状態であると考えられており、その磁気励起によるホール効果であると考えられている。その他にも、いくつかのフラストレーション磁性体において個々の特徴を持つ熱ホール効果が観測されていたり [54, 55, 56, 57]、マルチフェロ強磁性体  $(\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  において大きな熱ホール効果 [58] が報告されている。しかし、最近になり活発に研究され始めた磁性体絶縁体の熱ホール効果は系統的な研究が進んでおらず、またいくつかの理論はあるものの実験結果とよく合致するものは少なく、そのメカニズムはいまだに不明なものが多い。絶縁体における熱ホール効果は通常制御不可能なフォノンなどによる熱流を外場でコントロールできる効果である。そのような観点からもこの特殊な輸送現象のメカニズムを解明することは重要であると共に、フォノンクスやスピントロニクスの分野に新たな知見をもたらすことができる。本実験では、この中で特に  $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  と  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  に着目し、それらの熱ホール効果の機構解明を目的として実験をおこなった。

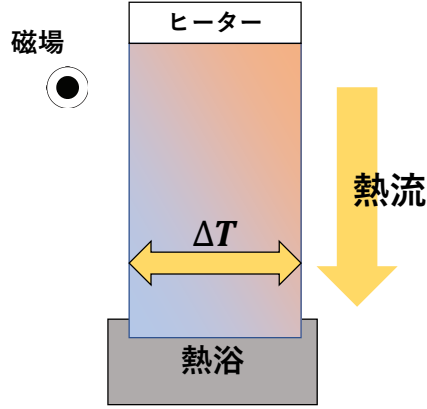


図 29: 熱ホール効果の模式図。

### 3.1.1 熱ホール効果の理論

絶縁体の熱ホール効果が観測されて、内因性機構の磁気励起、フォノンホールの効果や外因性機構のフォノンホール効果など絶縁体の熱ホール効果に関する理論が提唱された。これらの理論の一部について、概要と結果について説明する。

#### 3.1.1.1 内因性機構

スピン軌道相互作用によって磁気励起の場合 DM 相互作用、フォノンの場合ラマンカップリングを介して、バンドのベリー位相が有限になりホール効果が起こる。電子の異常ホール効果と同じように久保公式

$$\kappa_{xy} = \frac{V}{\hbar T} \int_0^{\hbar/k_B T} d\lambda \int_0^\infty dt \langle J^x(-i\lambda) J^y(t) \rangle \quad (77)$$

を用いて熱ホール伝導率が求められる。ここで  $J_i(t)$  はエネルギー流密度である。

- 磁気励起のホール効果

スピンのハミルトニアンは

$$H_{eff} = \sum_{i,j} [-J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)] - g\mu_B \mathbf{H} \cdot \sum_i \mathbf{S}_i \quad (78)$$

とそれぞれ強磁性相互作用、DM 相互作用、ゼーマン項の和で書ける。ここで  $-J$  は強磁性相互作用なので負になる。ここで、強磁性体状態の磁気励起である一つの局在し



たマグノンについて考えると、それはそろったスピンの中で一つのスピンが逆を向いたような状態である。そこで強磁性相互作用を

$$-J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = -\frac{J}{2} (\mathbf{S}_i^+ \mathbf{S}_j^- + \mathbf{S}_i^- \mathbf{S}_j^+) - J\mathbf{S}_i^z \mathbf{S}_j^z \quad (79)$$

と書き換えてやる。すると  $\mathbf{S}_i^+ \mathbf{S}_j^-$  の項を介してマグノンが伝播することがわかる。さらに、DM 相互作用についても同じように変形すると、

$$\mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) = i \frac{|\mathbf{D}_{ij}|}{2} (\mathbf{S}_i^+ \mathbf{S}_j^- - \mathbf{S}_i^- \mathbf{S}_j^+) \quad (80)$$

となり、この項もマグノンを伝搬させるが、係数に虚数がありそれに伴い位相を付加することを意味している。この項により、マグノンバンドのベリー位相が有限になり以上ホール効果が生じる。実際には、スピン演算子を、ボゾンに変換して計算される。カゴメ格子について計算すると、熱ホール伝導率は低温領域では、

$$\kappa_{xy}(H, T) = \Phi_{xy} \frac{k_B^2 T}{\pi 3/2 \hbar a} \left( 2 + \frac{g\mu_B H}{2JS} \right)^2 \times \sqrt{\frac{k_B T}{2JS}} Li_{5/2} \left[ \exp \left( -\frac{g\mu_B H}{k_B T} \right) \right] \quad (81)$$

と書き表せる [50]。ここで、 $Li_n(z)$  は多重対数関数  $\sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^n}$  で、 $\Phi_{xy} = -D_z/8\sqrt{2}J$ 、 $a$  は格子定数である。

#### ● フォノンのホール効果 [59]

磁場中の格子振動のハミルトニアンは次のようにかける [60]。

$$H = \frac{1}{2} \sum_i (p_i - Au_i)^T (p_i - Au_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u_i^T K_{ij} u_j \quad (82)$$

ここで  $u_i, p_i$  はそれぞれ  $i$  サイトの原子の格子の変異ベクトルと運動量で、2 項目は原子間に働く調和ポテンシャルである。また

$$A = \begin{pmatrix} 0 & h \\ -h & 0 \end{pmatrix} \quad (83)$$

であり、 $h$  は磁場に比例する量である。式 (82) の  $u_i^T A p_i$  の項がスピンとフォノンの角運動量の相互作用にあたるラマンカップリングに準ずる量になっている。またフォノンのエネルギー流密度は

$$\mathbf{J} = \frac{1}{2V} \sum_{i \neq j} (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) u_i^T K_{ij} \dot{u}_j \quad (84)$$

で表せる [61] ので、これを使ってフォノンの熱ホール伝導率を計算してやると、

$$\kappa_{xy} = \frac{\hbar}{16VT} \sum_{\mathbf{k}, \sigma, \sigma' \neq \sigma} [f(\omega_\sigma) - f(\omega_{\sigma'})] (\omega_\sigma + \omega_{\sigma'})^2 B_{k_x k_y}^{\sigma \sigma'} \quad (85)$$

と書ける。 $f(\omega_\sigma)$  はボーズ分布関数であり、 $\sigma$  はバンドの指標、 $\omega_\sigma$  はバンド分散である。この  $B_{k_x k_y}^{\sigma\sigma'}$  がベリー位相に当たる量であり、フォノンの波動関数を  $|\chi_\sigma\rangle$  とかくと

$$B_{k_x k_y}^{\sigma\sigma'} = -i \left( \left\langle \chi_\sigma \left| \frac{\partial \chi_{\sigma'}}{\partial k_x} \right\rangle \left\langle \chi_{\sigma'} \left| \frac{\partial \chi_\sigma}{\partial k_y} \right\rangle - \left\langle \chi_\sigma \left| \frac{\partial \chi_{\sigma'}}{\partial k_y} \right\rangle \left\langle \chi_{\sigma'} \left| \frac{\partial \chi_\sigma}{\partial k_x} \right\rangle \right) \quad (86)$$

と書ける。この熱ホール伝導率はチャーン数だけでなく、周波数をかけた値の和になっている。カゴメ格子についてこの量を計算した結果、磁場変化によってバンド交差がおきチャーン数が変化したときに熱ホール伝導率の磁場微分に特異点が見られる。

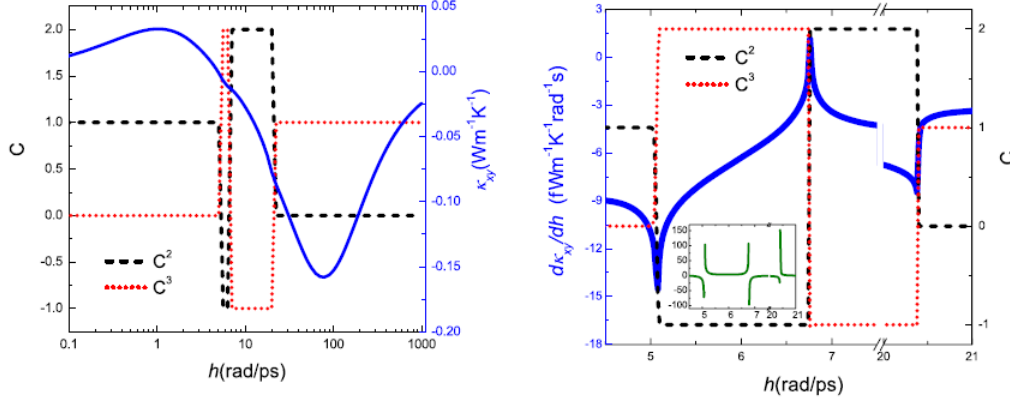


図 30: 内因性フォノンホール効果の磁場変化 [59]。バンド交差でフォノンバンドのチャーン数  $C$  が変化する磁場で熱ホール伝導率に異常がでる。

一方で、このように久保公式から熱ホール伝導率を計算した場合、電子の場合と異なり、絶対零度で発散する非物理的な結果になり、低温における評価ができない。この破綻を防ぐために補正を加えた理論によると、低温で熱ホール伝導率は  $T^3$  に比例する温度依存性を示す [62]。

#### ● 外因性機構

TGG の熱ホール効果のメカニズムを解明するために、スキュー散乱起源のフォノンホール効果の理論が提唱されている [63]。この理論ではフォノンが不純物的に存在する Tb イオンの結晶場によって共鳴散乱によってホール効果を起こす。論文中ではまず、縦の熱伝導の実験結果と共鳴散乱の理論から計算される熱伝導率と照らし合わせ、Tb 原子の分裂した 4 つの状態 (エネルギー低い状態から a, b, c, d) を見積もっている。a と b はほぼ縮退した状態で、かつ磁場に対してゼーマン効果的に反対に分裂する。また d 状態はエネルギーが高いために無視する。ひずみに対する摂動として磁気四重極 ( $T_{ij} \propto J_i J_j + J_j J_i - \frac{2}{3} J(J+1) \delta_{ij}$ ,  $J$  は角運動量) との相互作用

$$H = \gamma T_{ij} \partial_i \phi_j \quad (87)$$

を介して、結晶場によりフォノンが散乱されることを考える。ここで  $\phi$  は格子の変位ベクトルである。フォノンは始状態が  $\mathbf{k} = k(1, 0, 0)$  で終状態が  $\mathbf{q} = k(\cos \phi, \sin \phi, 0)$  で電子状態は始状態と終状態が a or b で中間状態が c のとき、その散乱確立は

$$W_{k \rightarrow q}^{ac} \sim \frac{\tau_{ac,\omega}^{-1}}{2\pi} (\cos^2 \phi - \Delta_{ac,\omega} \cos \phi \sin \phi) \quad (88)$$

$$W_{k \rightarrow q}^{bc} \sim \frac{\tau_{bc,\omega}^{-1}}{2\pi} (\cos^2 \phi - \Delta_{bc,\omega} \cos \phi \sin \phi) \quad (89)$$

となる。ここで  $\Delta_{ac,\omega}, \Delta_{bc,\omega}$  はそれぞれの散乱による緩和時間に依存する量である。これらの式には  $\cos \phi \sin \phi$  の項は、 $\phi \rightarrow -\phi$  と変えると符号が変わるスキュー散乱をもたらす項である。しかし、 $\phi \rightarrow \pi - \phi$  と変えると同じ量になる。つまり、積分すると消えてしまいホール効果は起こらない。そこで、このキャンセルアウトを回避するために、不純物イオンの配置について補正を加えている。実際、Tb イオンが不純物的にイオン半径の異なる Ga イオンのサイトに入ることによって格子がひずみその近くに更なる不純物の Tb イオンが配置しやすくなる。したがって不純物の密度  $\rho_s(r)$  に

$$\overline{\rho_s(0)\rho_s(r)} = N_s \delta(r) + N_s^2 (a + C e^{r/l}) \quad (90)$$

という相関をもたせ ( $N_s$  は不純物の個数)、散乱確率を計算しなおすと、

$$W_{k \rightarrow q} \sim \frac{\tau_\omega^{-1}}{4\pi} \{1 - \Delta'_\omega \mathbf{n}_B \cdot (\mathbf{n}_k \times \mathbf{n}_q)\} \quad (91)$$

となる。ここで、 $\Delta'_\omega$  は散乱による緩和時間に依存する量で  $\mathbf{n}_B, \mathbf{n}_k, \mathbf{n}_q$  はそれぞれ磁場と波数方向の単位ベクトルである。2 項目によりスキュー項が有限になり、これを使い、音速を  $c$  としてボルツマン方程式

$$c^2 \mathbf{k} \cdot \left( \frac{\nabla T}{T} \right) \left( -\frac{\partial f_k^{(0)}}{\partial \omega_k} \right) \sim \sum_q (W_{q \rightarrow k} f_q - W_{k \rightarrow q} f_k) \quad (92)$$

を解くと、非平衡分布  $g_k$  は

$$g_k = -\frac{e^{\omega_k/T}}{(e^{\omega_k/T} - 1)^2} \frac{c^2}{T^2} \tau_\omega \times \left\{ \mathbf{k} \cdot \nabla T - \frac{1}{3} \Delta'_\omega (\mathbf{k} \cdot [\mathbf{n}_B \times \nabla T]) \right\} \quad (93)$$

とかける。それぞれ 1 項目から縦の熱伝導、2 項目からホール熱伝導を求めることができ、それぞれ

$$\kappa_{xx} = \frac{T^3}{2\pi^2 c} \int \tau_\omega \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \quad (94)$$

$$\kappa_{xy} = \frac{T^3}{2\pi^2 c} \int \tau_\omega \frac{\Delta'_\omega}{3} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \quad (95)$$

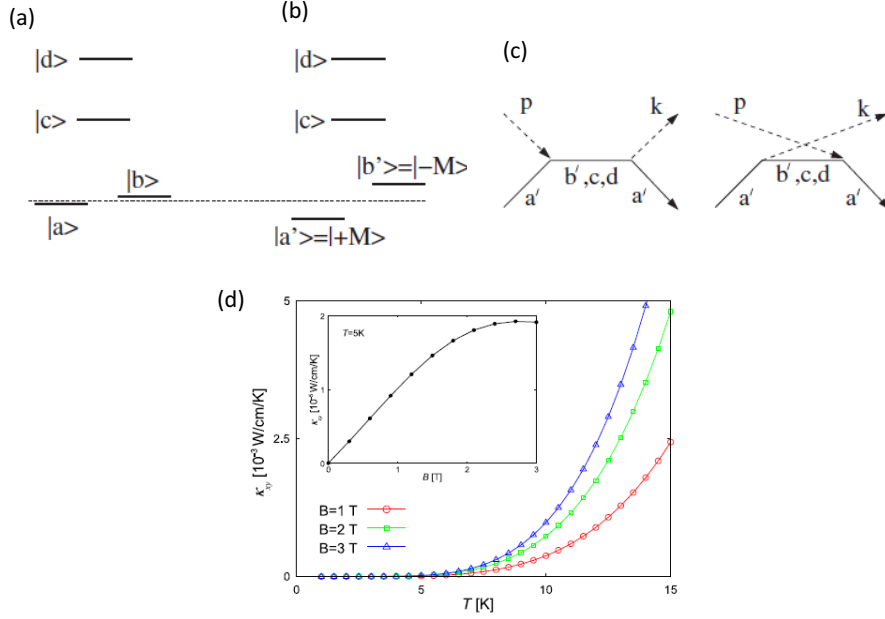


図 31: (a),(b) 見積もられた不純物 Tb イオンの結晶場性フォノンホール効果の磁場変化 [63]。 (a) ゼロ磁場, (b) 磁場下で状態 a,b はゼーマン分裂を起こす。 (c) 四重極歪み相互作用によるフォノンの散乱過程。 (d) 結晶場散乱で生じる熱ホール伝導度。

となる。上の結晶場もこの  $\kappa_{xx}$  をもちいて求められた。また、5 K での熱ホール角の値は TGG の実験値とコンシステントである。

またこの他にも、ラマンカップリングによりフォノンが楕円偏光し、その楕円偏光フォノンが磁化に散乱されて起こる内因性機構と外因性機構を組み合わせたような理論も提唱されており [64, 65, 66]、低温で  $T^1$  に比例するような振る舞いも計算されている [64]。一方で、その近似法に潜在的な問題も指摘されている [66, 63]。

### 3.1.2 $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ の熱ホール効果

絶縁体で初めて  $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (TGG) において熱ホール効果が観測された [5]。  $T = 5.45$  K において、平板状の試料に熱流を流し面直に磁場をかけた時に、横方向に  $\Delta T \sim 10^{-4}$  K の温度差が熱流に比例する形で観測されている。この物質は  $T = 0.25$  K まで磁気オーダーせず、熱ホール効果が測定された温度では常磁性状態である。常磁性状態の磁気励起の効果である可能性も否定できないが、磁気秩序が無いことから論文中ではフォノンのホール効果であると説明されている。しかし、この実験は  $T = 5.45$  K でしか測定されていなく、再現実験についても同様にさらに定量性が異なる結果が得られている [67]。このような系統的なデータの不足やサンプル依存性の問題で、理論との比較も含めそのメカニズムについて十分に検証されていない。

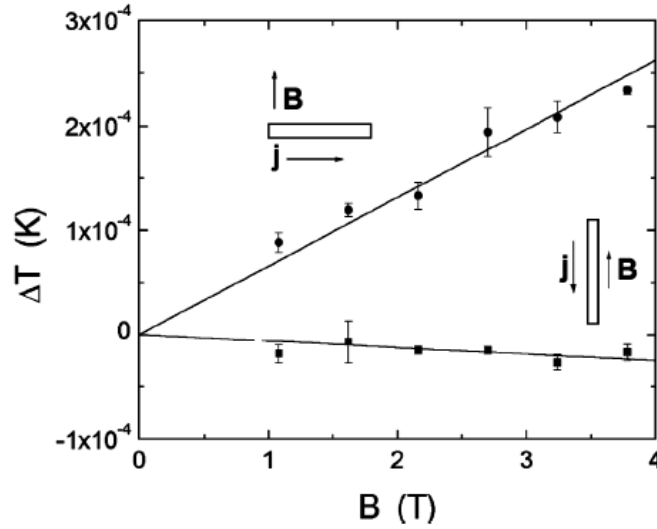


図 32: TGG の熱ホール効果 [5]。熱流と磁場が平行の場合は横方向の温度差は生じず、互いに垂直の場合横方向の温度差が生じている。

### 3.1.3 強磁性体の熱ホール効果

強磁性体絶縁体  $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  において、熱ホール効果が観測された [50]。この効果は強磁性状態の磁気励起であるマグノンホール効果であると説明されており、熱ホール伝導率は強磁性転移温度以下で有限になっている。また転移点より十分に低い領域で磁場磁場によって値が減少していく振る舞いは、磁場によりマグノンバンドのギャップが広がり、それによるマグノンの減少によって説明できる。この物質はパイロクロア構造で、磁性原子 V の四面体が点共有で連なった構造をしている。四面体の頂点の中心は反転対称芯ではないために、V 原子間には DM 相互作用  $H_{DM} = \sum_{i,j} \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$  が働く。この項によりスピンの傾くことは無いが、マグノンバンドのベリー位相が有限になり以上ホール効果が生じる。実験結果は式 (81) で表される計算結果でよく説明されており、この現象がマグノンバンドのベリー位相によって起こるマグノンホール効果であると結論付けられている。

また 2 次元強磁性体物質  $\text{Cu}(1,3\text{-benzenedicarboxylate})$  においても熱ホール効果が観測されている [51]。その熱ホール伝導率は、磁気転移点より少し上から有限になり、磁場をかけると大きさが大きくなり、磁場を大きくしていくとピークを迎え減少していくという、 $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  と似た磁場依存性を示し、磁気励起のホール効果であると考えられている。また、磁気転移温度から下げていくと、熱ホール伝導率の符号が変わるといった特徴的な振る舞いを示す。この物質は、磁氣的相互作用の異方性が強くカゴメ格子をなす ab 面に磁氣的相関が強い。実際にカゴメ格子でマグノンの熱ホール効果の理論で、バンドによるベリー位相が逆の符号を持つために、強磁性状態でこのような温度変化に伴う符号反転が計算されている [68]。この理論では、スピン演算子をボソンで書き直す方法である Holstein-Primakoff 変換と swinger boson による変換の二つで計算

されているが、熱ホール伝導率の磁場依存性などは Holstein-Primakoff 変換による計算が実験をよく再現している。

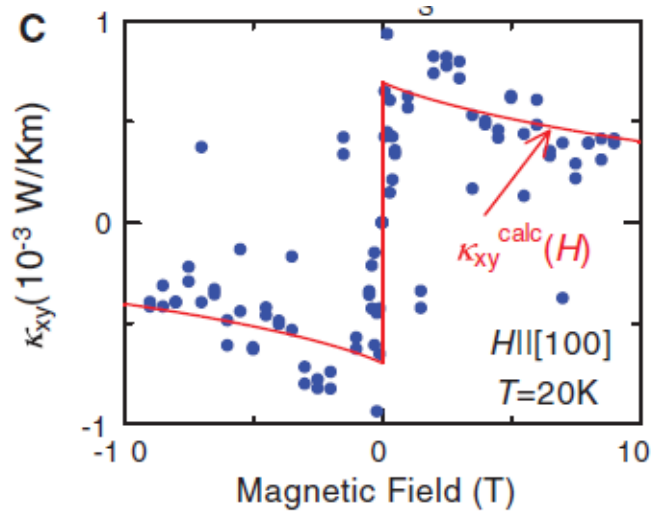


図 33:  $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  の熱ホール効果 [50]。マグノンバンドのベリー位相の効果で計算されたホール熱伝導率でよく再現されている。

- $(\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  [58]

$(\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  はポーラーな結晶構造を持つマルチフェロ物質であり、 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ( $x = 0$ ) では 60 K 以下で反強磁性転移と共に分極が生じる。そこで、磁場をかけるとメタ磁性的にフェリ磁性層に転移する。Fe サイトに Zn をドーピングすることで磁性を制御することができ、 $(\text{Zn}_{0.125}\text{Fe}_{0.875})_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ( $x = 0.125$ ) では 50 K 以下でゼロ磁場下でもフェリ磁性にオーダーする。この二つの組成で似たような、今まで報告された熱ホール伝導率と比べ桁以上大きい巨大な熱ホール効果が観測された [58]。この物質は、c 軸方向から見るとスピン間の DM 相互作用の D ベクトルが面内成分しか無く、前に述べたようなスピンと平行な成分が寄与するマグノンホール効果は起こらず、また比熱の温度依存性からその熱伝導はフォノンが支配的である。マルチフェロイック物質ではスピンと格子が強結合しているとみなされ、その特殊なスピン格子カップリングによってこのような大きな熱ホール効果が誘起されたと考えられているが、そのメカニズムは明らかになっていない。

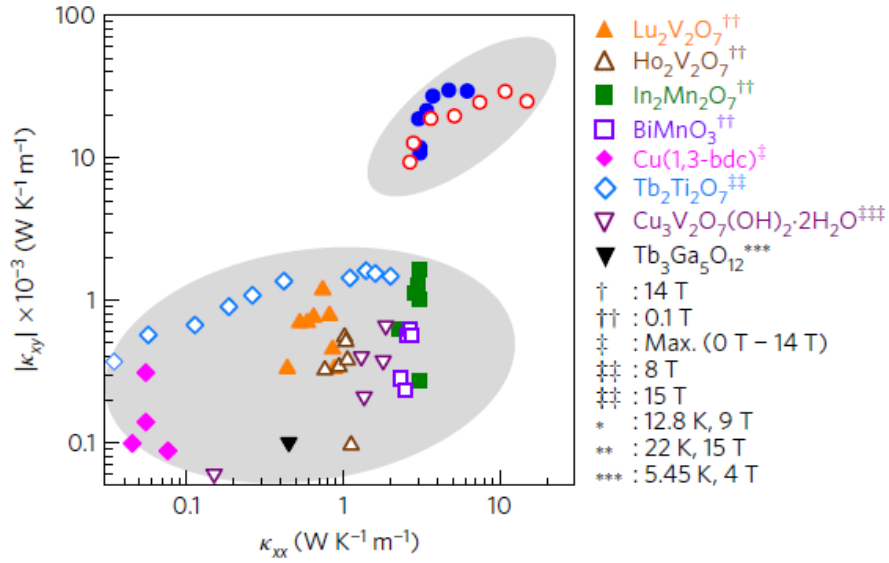


図 34: 観測された熱ホール効果の比較 [58]。  $(\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  の熱ホール効果はここで述べる他の観測結果より一桁以上大きい。

### 3.1.4 フラストレーション磁性体の熱ホール効果

- $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [54],  $\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$  [56]

Cu ボルボサイト石  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は、 $\text{Cu}^{2+}$  イオンが歪んだカゴメ格子を持つフラストレーション反強磁性体で、実効的な磁気相互作用の大きさは  $T^* \sim 60\text{K}$  であるのに対し、 $T_N \sim 1\text{K}$  まで磁気オーダーしない。つまり、 $T^* < T < T_N$  の広い温度領域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ている。帯磁率を見ると  $T_p \sim 18\text{K}$  でブロードなピークをとる非キュリー・ワイス則的な振る舞いを示し、この温度以下で特にスピンの相関が強いことを示唆している。熱ホール効果が  $T \lesssim T^*$  で有限になり、高温から負の値でその大きさは徐々に増加していく。そして、 $T \lesssim T_p$  でピークをとり、そこから急速に値が減少し、 $T \lesssim T_N$  の少し上で符号が反転する振る舞いを示す。このような磁気状態と強く結びついた振る舞いからこの熱ホール効果は非秩序状態の磁気励起が起源であると考えられる。

また、Ca カペラサイト石  $\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$  も 2 次元性が強いカゴメ格子を  $\text{Cu}^{2+}$  イオンが構成する物質である。磁気相互作用の大きさは  $T^* \sim 52\text{K}$  であるのに対し、 $T_N \sim 7\text{K}$  まで長距離磁気秩序が形成されない [70, 71]。この間の領域でスピン液体状態が成立している可能性がある。この物質の熱ホール効果は  $T \lesssim 60\text{K}$  以下で有限になり、20 K 付近でピークを示した後に急激に減少する [56]。Cu ボルボサイト石の

熱ホール効果とは符号は逆であるが、その温度変化依存性や大きさは非常に類似している。この二つの物質は縦の熱伝導率は一桁以上異なることを考えると、熱ホール効果の起源が縦の熱伝導の大部分を占めるフォノンではなく、磁気励起に由来する現象であるということを支持している。また、この結果はSchwinger-boson mean field theory (SBMFT) と呼ばれる計算結果でよく再現された。この方法は、スピン演算子  $\mathbf{S}_i$  をボソン励起  $b_{i\downarrow}, b_{i\uparrow}$  のペアとしてパウリ行列  $\sigma_{\alpha\beta}$  を用いて、

$$\mathbf{S}_i = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta = \uparrow, \downarrow} b_{i\alpha}^\dagger \sigma_{\alpha\beta} b_{i\beta} \quad (96)$$

と記述し (Schwinger-boson)、DM 相互作用を入れたスピンハミルトニアン (78) を変形する。それを  $\xi_{ij} = \langle b_{i\sigma}^\dagger b_{j\sigma} \rangle$  の平均場をとり、フーリエ変換し対角化することで、バンド分散とそのベリー位相を求めることができる。そこから、相互作用の無いボソンの熱ホール伝導率の計算式 [69] を使うと、

$$\kappa_{xy}^{SBMF} = -\frac{k_B^2 T}{\hbar N_t} \sum_{k, n, \sigma} \left\{ c_2 \left[ n_B \left( \frac{E_{nk\sigma}}{k_B T} \right) \right] - \frac{\pi^2}{3} \right\} \Omega_{kn\sigma} \quad (97)$$

と書ける。ここで、 $c_2$  はSchwinger-boson の分布関数で、 $n_B$  はボーズ分布関数で、 $\Omega_{kn\sigma}$  はベリー位相にあたる量である。この計算結果にそれぞれ磁気相互作用  $J$  と DM 相互作用  $D$  を代入してやると、 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$  共に測定結果をよく再現した。よってこれらの熱ホール効果が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起こるということが示された。

- $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$  [55]

$\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$  は、非磁性の  $\text{SbO}_3$  層の間に  $[0001]$  方向を向いた  $\text{Cu}^{2+} - \text{Sb}^{5+}$  のダンベルが三角格子状に配置している構造になっている。この  $\text{Cu}^{2+} - \text{Sb}^{5+}$  のダンベルはどちらが上に向くかのイジング自由度を持つが電気双極子モーメントが有限なので、空間的に平均すると電気双極子がゼロになるようにダンベルが配置する。理想的には  $\text{Cu}^{2+}$  イオンが蜂の巣構造状に並んだ構造を持つが、実際には蜂の巣状の秩序は非常に短い相関距離を持ち、ドメインのような構造を形成している [72]。この物質は、 $\text{Cu}^{2+}$  イオンが Jahn-Teller 活性であるにもかかわらず極低温まで六方晶の対称性が崩れず、スピン交換相互作用  $T^* \sim 50\text{K}$  より十分低い希釈冷凍機温度でも磁気秩序が見つからない [73]。それらの自由度が極低温まで凍結しないため、軌道とスピンの自由度が結合した液体状態の実現が期待されている。しかし、縦の熱伝導  $\kappa_{xx}$  の観測結果には、スピン液体状態のギャップレスな励起に由来する絶対零度での有限な  $\kappa_{xx}/T$  の値を示すようなふるまいは現れていない。また、この物質の熱伝導は非常に低く、 $\text{Cu}^{2+}$  イオンの場合と違い、一様な構造を持つ反強磁性体  $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$  と比べ、一桁以上小さい [74]。熱伝導率から見積もられたフォノンの平均自由行程  $l_{pf}$  は  $1\text{ K}$  でも  $10\text{ }\mu\text{m}$  程度と非常に短く、また  $0.1\text{ K}$  でも飽和せず低温に向かって増加している。通常の単結晶では  $l_{pf}$



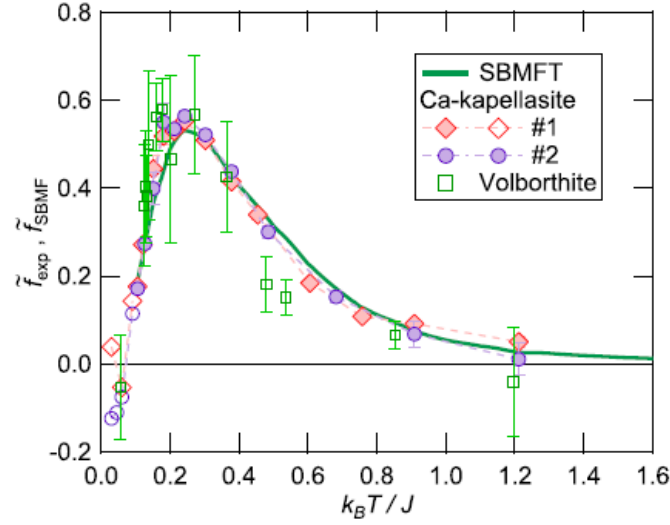


図 35: 観測された  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$  の無次元化された熱ホール伝導度と SBMFT で見積もられる熱ホール伝導度との比較 [56]。異なる二つの物質で理論と整合性がある。

は温度の低下に伴い増大し、1 K 程度で試料サイズ程度まで伸び飽和する。温度に対して飽和しない  $l_{pf}$  は、多結晶のアモルファスなどで観測されている。 $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$  においては、 $\text{Cu}^{2+} - \text{Sb}^{5+}$  ダンベルの持つイジング自由度によって形成された短距離秩序構造によってフォノンを散乱し、このようなガラス的な熱伝導を示していると考えられる。この物質の熱ホール伝導率は負の値を示しており、高温から見ると 50 K まで急激に値の大きさが上昇し、ピークを持った後低温に行くにつれなだらかに減少している。この低温での減少を解析すると、10 K 以下で  $T^2$  に比例する振る舞いを示した。磁気励起のホール効果である場合、低温ではスピンギャップの影響で指数関数的な温度依存性が期待される。しかし、 $T^2$  に比例するという実験結果からこれがフォノンのホール効果であると結論付けられている。一方で、上で紹介したフォノンホール効果の理論の中には、低温で  $T^2$  という温度依存性を説明しているものは無い。ランダムなドメインの影響により、磁氣的に自由原子として振舞う  $\text{Cu}^{2+}$  イオンによるフォノン散乱の効果が示唆されているが、そのメカニズム解明は今後の課題として残されている。

#### ● $\alpha - \text{RuCl}_3$ [57]

$\alpha - \text{RuCl}_3$  はスピンの層状のハニカム格子に配置した物質で、Kitaefu 模型として知られる特殊な異方的な磁気相互作用が実現しているとされている。この物質は、その異方的な相互作用が磁氣的なフラストレーションを生み、Kitaefu スピン液体と呼ばれる状態が生じる候補物質であると考えられている。このモデルでは基底状態を厳密に解くことができ、その素励起として遍歴するマヨラナフェルミオンと呼ばれる粒

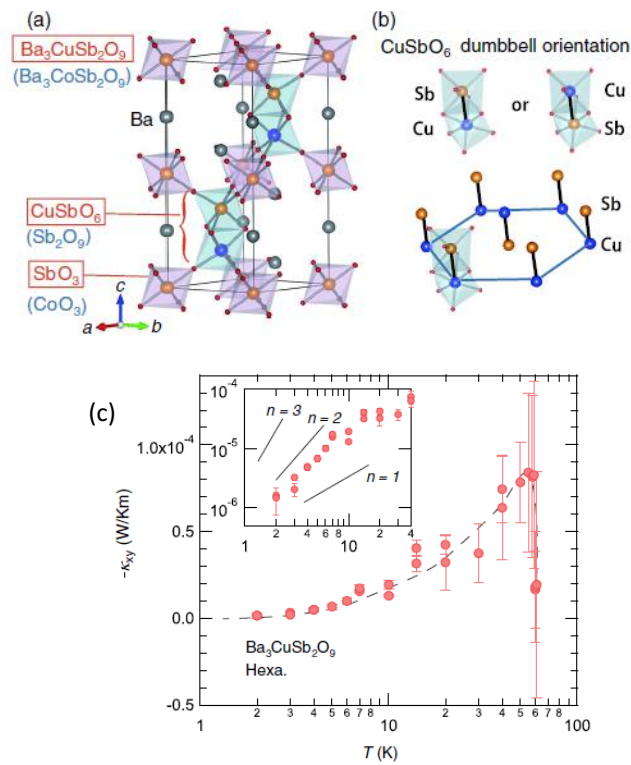


図 36: (a),(b) $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$  の結晶構造 [55]。 (b) Cu-Sb のダンベルが蜂の巣格子状に配置している。 (c)  $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$  の熱ホール伝導度の温度依存性。低温領域で  $T^2$  に近い温度依存性を示している。

子の存在が理論的に予言されている。また、磁場をかけることで遍歴マヨラナフェルミオンのチャーン数が有限になり、整数熱ホール効果

$$\frac{\kappa_{xy}^{2D}}{T} = \frac{1}{2} \nu \frac{k_B^2}{12h} \quad (98)$$

で  $\nu = 1$  の値になる。この物質は  $T_N = 7\text{K}$  で反強磁性転移を示すが、層に平行に磁場をかけることで磁気秩序を抑制し、その温度領域でもスピン液体状態を保持できる。そのために、面に対して斜めに磁場をかけて熱ホール効果の測定が行われた。実際に、低磁場の反強磁性相では小さい熱ホール効果が磁場を上げることでスピン液体状態に入ると、値が有限になるかつ、磁場に対して一定（プラトー）の振る舞いが観測された。この熱ホール伝導率を2次元に置き換えて計算してやると、 $\frac{\kappa_{xy}^{2D}}{T} = \frac{1}{2} \frac{k_B^2}{12h}$  と同じ値になっている。この実験により初めてマヨラナフェルミオンの観測され、またそれによって量子化された熱ホール効果が観測された。

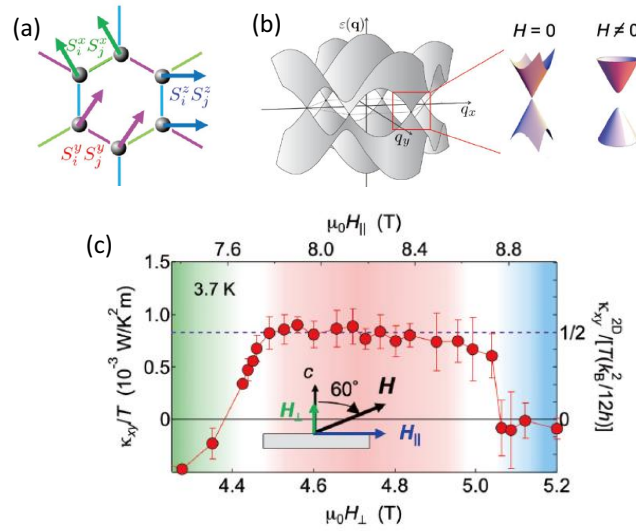


図 37: (a) キタエフ模型の模式図 [57]。 (b) キタエフフェルミオンのエネルギー分散。磁場を変えるとギャップがあきチャーン数が有限になる。 (c)  $\alpha - \text{RuCl}_3$  の熱ホール伝導度。ある磁場領域で有限でかつ一定の値を取る。

- $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [53]

パイロクロア酸化物  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (TTP) はキュリーワイス温度  $|\Theta_{CW}| \sim 19 \text{ K}$  に対して  $50 \text{ mK}$  の低温でも長距離磁気秩序が観測されておらず、 $T \lesssim |\Theta_{CW}|$  でスピン液体状態の実現が期待されている物質である。この物質において大きな熱ホール効果が観測された。この効果は非従来型の磁気励起由来であるとして、特に低温領域で議論されている。  $T \sim 5\text{K}$  で熱ホール角  $\tan \theta_H = \kappa_{xy}/\kappa_{xx}$  が TGG の 90 倍であるということと、通常スキュー散乱ならば磁場の増加に伴い効果が大きくなるはずであるが、 $T \lesssim 1\text{K}$  の

低温領域で磁場の増加に対して、ホール伝導度が減少するようなふるまいをみせる領域があることから、フォノンホール効果であることを否定している。また、測定領域 ( $T > 0.84$  K) では磁気相関長がかなり短い ( $\xi < 8\text{\AA}$ ) ことなどから従来のマグノンホール効果である可能性も否定している。一方で、この物質の熱ホール効果は磁氣的相互作用よりかなり高い温度 ( $T \geq 142\text{K} \gg 14\text{K}$ ) でも観測されていたり、またこの現象を説明する理論が提唱されていないことなどから更なる検証の余地がある。

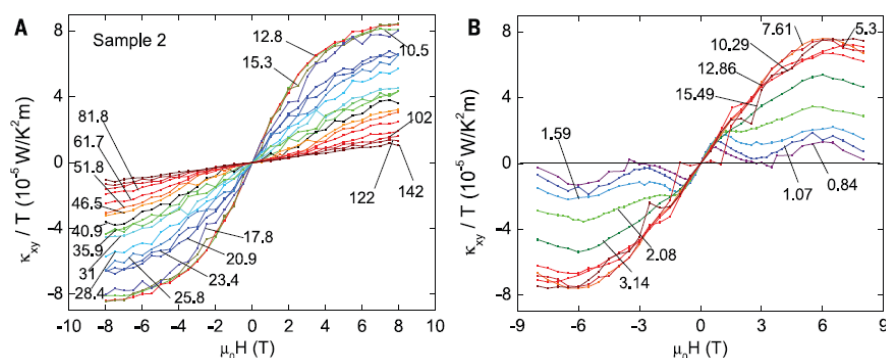


図 38:  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の熱ホール伝導度 [53]。

### 3.1.5 研究の目的

上記のように、熱ホール効果は物質中の様々な素励起や磁気状態の影響を受けるユニークな現象として、近年盛んに研究され始めている。一方でそれゆえに、体系的な研究も不十分であり、その起源やメカニズムを同定することは難しい。本実験では特に、二つの Tb イオンを含む常磁性絶縁体  $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の熱ホール効果のメカニズムを解明するために、これらの物質の磁性の起源である Tb イオンの一部を非磁性の Y イオンで置き換えた磁性希釈系  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ,  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  において熱ホール効果を観測した。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 試料作成

#### 3.2.1.1 フローティングゾーン法

本実験ではFZ法で、 $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ,  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の単結晶試料を作った。原料としてそれぞれ  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  については  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  と  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  については、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  と  $\text{TiO}_2$  を化学量論比的に混ぜ、合間に何度か混ぜ合わせながら、t 焼くことで多結晶を合成した。その多結晶試料を静水圧で棒状に押し固め、もう一度焼き原料棒を作成した。 $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  に関しては空気、 $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  に関しては  $\text{O}_2$  ガスフロー中で行い、それぞれ 0.2-0.4mm/h, 0.4-0.8mm/h で結晶成長した。また、MnSi のときと同様に F、つくばの産総研で FZ 装置を使わせていただいた。これらの試料は透明で、 $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  に関しては、 $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  と同じようにオレンジ色を帯びた結晶である。

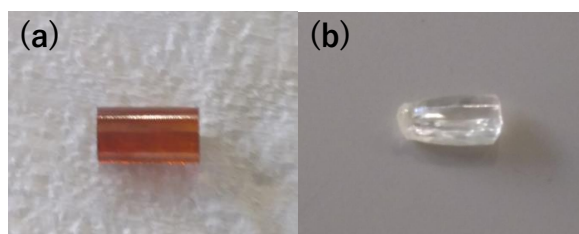


図 39: (a)  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , (b)  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  の単結晶の写真。

#### 3.2.1.2 試料同定方法

FZ 法で得た単結晶を、X 線回折測定によって評価した。粉末 X 線測定について、すべてのピークがそれぞれ  $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  から期待されるものと同様の角度依存性を示し、得られた試料が単相であることを確認した。得られた単結晶を測定用に平板上に切り出した。その磁場を垂直にかける広い面でラウエ写真をとった。それぞれ  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  については 4 回対称の  $[100]$  面,  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  については 3 回対称の  $[111]$  面である。面内については方位を同定していない。

### 3.2.2 測定方法

磁場を 12 T までかけられる高磁場マグネットでの熱測定用にもう一つの熱測定用プローブを作製した。そのプローブで熱伝導率、SQUID にて磁化をそれぞれ測定した。作製したプローブ及び、それぞれの測定の詳細を述べる。熱伝導率測定に際して、測定計器の制御は Labview のプログラムを用いて行った。

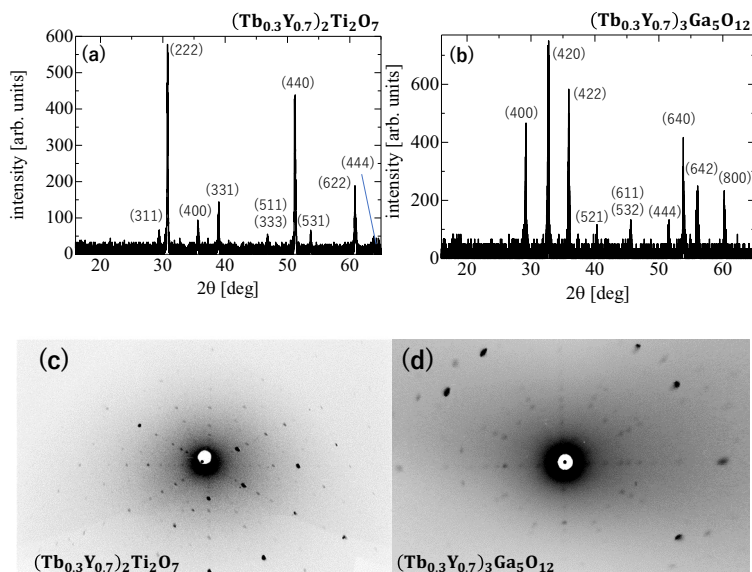


図 40: (a)  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、(b)  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  の粉末 X 線回折。(c)  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  と (d)  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  のラウエ写真。

### 3.2.2.1 熱測定用プローブ作製

本実験のために高磁場マグネット用熱測定プローブの立ち上げを行った。プローブ下部の試料室内部の構造以外は、前の実験で使ったものと同じである。温度調節用のヒーターの出力を上げるためにマンガニン線を  $90\ \Omega$  の長さに変更した。また、今回使う超伝導マグネットはプローブの軸に平行に磁場がかかるために、それと垂直方向になるようにサンプル台を取り付けた。

### 3.2.2.2 熱伝導率測定

測定には平板上の試料を用い、それぞれ  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  については  $3.05 \times 1.15 \times 0.3\text{mm}^3$  で広い面が  $[100]$  面、 $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  については  $(3.25 \times 1.43 \times 0.3\text{mm}^3)$  で広い面が  $[111]$  面になっている。試料に温度勾配を付けるために、試料端を熱浴に固定し、反対側の端にヒーターとして、チップ抵抗 ( $1.1\ \text{k}\Omega$ ) を設置した。ここで熱浴の熱ホール効果の影響を防ぐため銅ではなく石英を用い、銀ペーストではなく絶縁性の接着剤を用いてつけた。そして温度勾配を、サンプルの上にベアチップのセルノックス抵抗温度計を 2 つ乗せワニスで固定し求めた。抵抗温度計用の電線は熱電効果測定と同じマンガニン細線を用いた。温度測定用の抵抗温度計は前の実験と同じように校正した。熱伝導測定は定常状態法で測定した。まず、ヒーターをかけない状態でバックグラウンドの温度差を測り、ヒーターを使い温度勾配を生じさせ、温度が安定したら温度差を測定し、それらを差し引きしてその温度差とした。縦の温度差と、横の温度差を別々の行程で求めた。まず横方向の温度差を観測した。そこでは温度計の設置上のずれを補正するために  $\Delta T_y(H) = (\Delta T_{obs}(+H) - \Delta T_{obs}(-H))/2$  として横方向の温度差とした。



そしてその後に、温度計を縦にセッティングし、縦の温度差  $\Delta T_x$  を観測した。これらの測定値を使い次のようにして温度差を求めた。

$$\kappa_{xx} = \frac{l}{wt} \frac{Q}{\Delta T_x}, \quad (99)$$

$$\kappa_{xy} = \frac{t}{Q} \Delta T_y \kappa_{xx}^2 \quad (100)$$

$Q$  はヒーターの出力で、 $l, w, t$  はそれぞれ平板上の試料の熱流と平行方向の長さ、それと垂直な幅、厚みである。

また温度安定の条件として、低温側の温度計をモニターしながらプローブのヒーターを用いて設定温度に調節して、毎秒温度計の温度を測り、設定温度とサンプルの温度との差がある一定の領域 ( $\Delta T/T \lesssim 10^{-4}$ ) に 30 秒間連続で入った場合とした。(図 42)

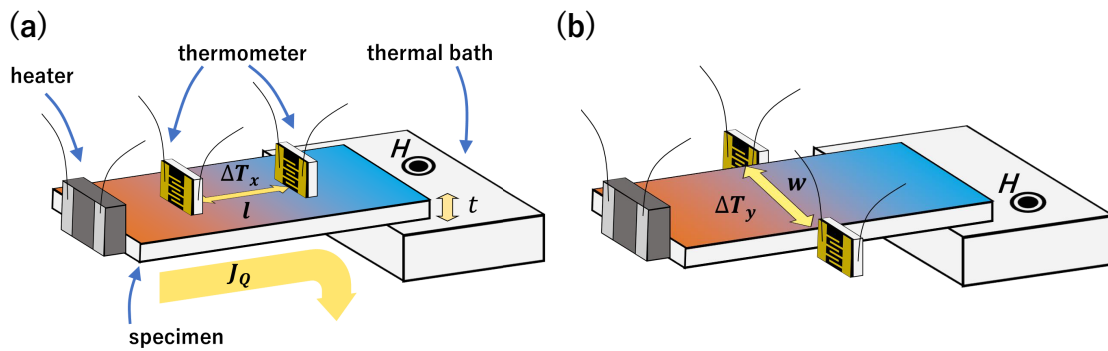


図 41: (a) 縦、(b) 横の熱伝導測定の設定

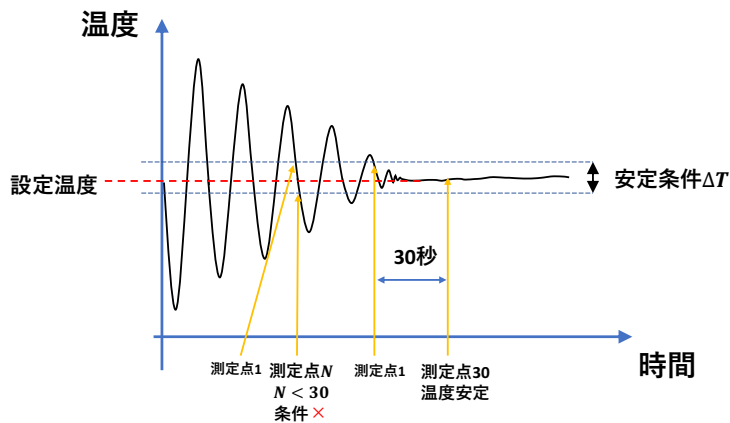


図 42: 温度安定の条件

### 3.2.2.3 磁化測定

磁化、磁化率の測定は、Quantum Design 社の MPMS(magnetic property measurement system) 装置の SQUID (superconducting quantum interference device) を用いて行った。



### 3.3 実験結果、考察

二つの物質の磁化率と縦の熱伝導の温度依存性を述べ、そのあとに  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の熱ホール伝導率について議論し、最後に  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  について述べる。

#### 3.3.1 磁化率と熱伝導率

図 (43)(a) に示した二つの物質の磁化率  $\chi$  は温度の減少と共に増加し、その逆数  $\chi^{-1}$  を見ると 20 K 以下ではわずかに外れるが、それ以上では温度に比例した振る舞いを示す。このような磁化率は、より希釈した系  $(\text{Tb}_{0.01}\text{Y}_{0.99})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  でも観測されている [75]。300 K 以下のデータを使いキュリーワイスフィッティングし有効磁気モーメントも計算した結果、それぞれ  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ,  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  について  $9.71\mu_B$ ,  $9.78\mu_B$  になった。これは  $\text{Tb}^{3+}$  の自由原子で計算される値  $9.72\mu_B$  に近い値である。逆に、この系の  $\text{Tb}^{3+}$  の有効磁気モーメントの自由原子と同程度であると仮定すると、Tb イオンの濃度が定量的に正しくドーピングできていることが分かる。この結果からキュリー常磁性の磁化率（グラフ 43(a) 内のダッシュライン）で近似できることを示している。キュリー常磁性と実際の磁化率の差は、Tb イオンの 4f 状態の結晶場分裂に由来して考えられている [75]。グラフ 43(b) に、 $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  と  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [76] の縦の熱伝導率  $\kappa_{xx}$  を示している。 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  は典型的なフォノンの熱伝導の温度依存性を示しており、低温にいくにつれてフォノンの平均自由行程が伸びることで熱伝導率が上昇し、さらに温度が下がるとフォノンの数の減少に伴い、あるところでピークを持ち減少する振る舞いを示す。一方で、 $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  では熱伝導が著しく抑制され、温度に対して一様に減少している。これはアモルファス物質やガラスの熱伝導の特徴である。つまり、フォノンが Tb イオンによって強く散乱されていることが分かる。Y イオンの一部を Tb イオンに変えた  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  では、 $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  と似た温度依存性を示すが、希釈によるディスオーダーの効果より散乱体の Tb イオンが減少した効果でわずかに熱伝導率が高い。また、ガーネットの物質群についてグラフ 43(c) に示しているが [77]、同様の関係が成り立っている。

#### 3.3.2 $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の熱ホール伝導率

図 (44)(a),(b) に、各温度の  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の熱ホール伝導率を温度で割った量  $\kappa_{xy}/T$  の磁場依存性を示している。80 K 以下で有限な熱ホール伝導率が観測された。高温領域では  $\kappa_{xy}$  は磁場に対して比例し、低温領域では高磁場領域で飽和する振る舞いを示している。温度が低下すると共に  $\kappa_{xy}/T$  は上昇し、11 K でピークになりそれ以下では減少している。この観測結果については後ろで詳しく議論する。

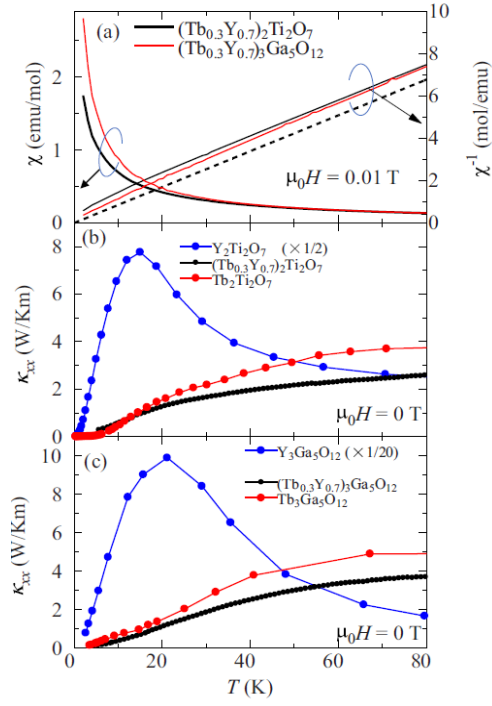


図 43: (a)  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  と  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  の磁化率  $\chi$  と その逆数  $\chi^{-1}$  の温度依存性。破線は自由原子のときのキュリー則を満たす  $\text{Tb}^{3+}$  の値である。(b)  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の縦の熱伝導率  $\kappa_{xx}$  の温度依存性。先行研究の  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  と  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  のデータものせている [76]。(c)  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  の縦の熱伝導率  $\kappa_{xx}$  の温度依存性。先行研究の  $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  と  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  のデータものせている [77]。

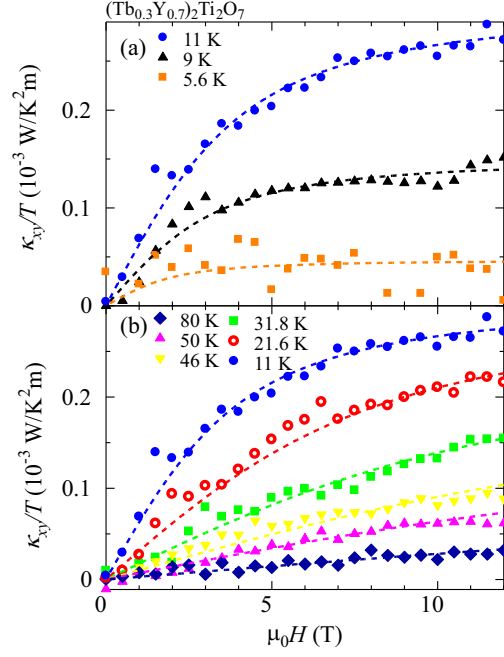


図 44: (a), (b)  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の ホール熱伝導度を温度で割った  $\kappa_{xy}/T$  の磁場依存性。破線はブリュアン関数でのフィッティングを表している。

### 3.3.3 $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ の熱ホール伝導率

図 (45)(a) - (e) に、 $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  の熱ホール伝導率を温度で割った量  $\kappa_{xy}/T$  の磁場依存性を示している。8 K 以下の低温領域で有限の熱ホール効果が観測された。7.2 K 付近のデータ見ると、 $\kappa_{xy}/T$  は磁場に比例して減少し、2 T 付近で増加にその振る舞いを変える。結晶場分裂した TGG の  $4f$  状態は基底状態が擬ダブレットであり、そのエネルギー差は 3.7 K である [78]。そのエネルギー差は 2 T のゼーマンエネルギーと同程度であり、熱ホール効果の磁場依存性は  $4f$  状態の変化を反映していることを示唆している。 $T = 5.6, 8$  K でも同じような磁場依存性を示している。12 K 以上ではデータのばらつきが大きくなり評価できない。式 (100) からわかるように、 $\kappa_{xy}$  は  $\kappa_{xx}$  の二乗と測定値  $\Delta T_y$  に比例する。つまり、一般に熱伝導率が高いほうが測定値が小さくなる。図 45(f) - (j) に対応する熱ホール角  $\tan \Theta_H = \kappa_{xy}/\kappa_{xx}$  のデータを示している。温度の上昇に伴い熱ホール角は小さくなっていることが分かる。それに伴い、熱ホール伝導率のほうはノイズが大きくなり、評価が難しくなることが分かる。

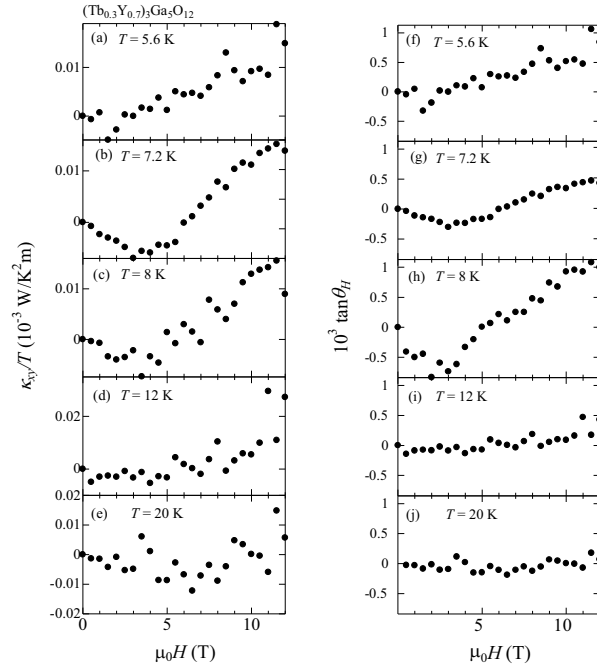


図 45:  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  の (a) - (e)  $\kappa_{xy}/T$  と (f) - (j) 熱ホール角  $\tan\Theta_H = \tilde{\kappa}_{xy}/\tilde{\kappa}_{xx}$  の磁場依存性。

### 3.3.4 熱ホール効果の考察

図 46(a) に、 $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  と  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [53] における  $\kappa_{xy}/T$  の温度依存性を示している。 $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の熱ホール効果は  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  と同じような温度依存性を示しており、値は大きくなっている。磁気相互作用の抑制される磁性希釈系で有限な熱ホール効果を示したということは磁気励起起源である可能性は否定される。つまり、この物質における熱ホール効果の起源はフォノンホール効果である。 $\kappa_{xy}/T$  の磁場依存性 (図 44(a),(b)) を見ると、キュリー常磁性が示すブリュアン関数  $B_J(x)$  で表される磁化 (グラフ内の点線)

$$M = g_L \mu_B J N / V B_J \left( \frac{g_L \mu_B H}{k_B T} \right) \quad (101)$$

で  $\text{Tb}^{3+}$  の値  $J = 3$ ,  $g_L = 3/2$  を代入した値でよくスケールしていることが分かる。 $N, V$  はそれぞれ Tb イオンの数と試料の体積である。つまり、温度に依存したスケールングパラメーター  $A(T)$  を使って、

$$\kappa_{xy} \sim A(T) M \quad (102)$$

とかける。この  $A(T)$  の温度依存性はグラフ 46(b) に示され、 $\kappa_{xx}$  と同じ温度依存性を示していることがわかる。つまり熱ホール角について以下のような関係が成り立つことが予想される。

$$\tan \Theta_H = \frac{\kappa_{xy}}{\kappa_{xx}} \sim C' B_J \left( \frac{g_L \mu_B H}{k_B T} \right) \sim CM \quad (103)$$

ここで、 $C$  は温度に依存しない定数である。また、低温領域の磁化は Tb イオンの結晶場分裂の影響でキュリー則からのズレがあることに言及したが、理論式ではなく 5 T 以下の磁化の実測値でフィッティングした結果、同様の結果を得た。この関係は、スキュー散乱による電荷の異常ホール効果における電気伝導度関係と同じになっていて、 $\kappa_{xy}$  が  $\kappa_{xx}$  また緩和時間に比例するような関係になっている。これはフォノンが Tb イオンによって散乱されて起こるフォノンホール効果の描像とコンシステントである。

上述の通り、いくつかのフォノンホール効果の理論が提唱されている。その中で、フォノンバンドのベリー位相による内因性機構のホール効果があるが、この物質では Y, Tb が入り混じった混晶系なので、 $k$  空間のベリー位相の影響は起こらない。よって残された可能性としてスピン軌道相互作用を介して起こる散乱機構によって起こるホール効果であると考えられる。まずその中で、共鳴散乱による理論 [63] によると、Tb イオンの  $4f$  状態の分裂幅と同程度の温度で効果が大きくなることが予想されているが、これは単純に磁化に比例するような振る舞いと矛盾する。そのほかに、ラマンカップリングを介したフォノンの散乱を起源とする理論がある [64, 65, 66]。ラマンカップリングは磁化に依存する相互作用であり、磁化に依存する  $\kappa_{xy}$  が計算されているものもある [64]。しかし、ホール角などの議論が十分でなく、今回の結果  $\kappa_{xy}/\kappa_{xx} \propto M$  を説明するような理論は提唱されていなく、このフォノンホール効果の厳密なメカニズムの解明は今後の課題として残されている。

また、 $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  と  $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  [67] の  $\kappa_{xy}/T$  の温度依存性もグラフ 46(a) 示している。 $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  の熱ホール効果は  $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  と同程度であり、詳細な磁場依存性は異なるものの今回の観測で 2005 年に観測された熱ホール効果を確認付ける結果を得た。効果の大きさはパイロクロア酸化物と比べるとかなり小さい。Tb イオンの  $4f$  電子状態は、 $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  については擬ダブルットの基底状態と第一励起状態のエネルギー差は 20 K 程度である [79]。一方で  $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  の励起エネルギーは 50 K 程度である [78]。このエネルギースケールは、今まで述べたフォノンホール効果に影響を及ぼす。このようなダブルットの基底状態と励起状態を使って計算されたラマンカップリングでは [79] エネルギー幅が小さいほうが相互作用が大きくなっている。また当然、共鳴散乱の理論においては重要なパラメーターになる。よって、2 種類の物質の散乱体のエネルギーの分裂幅の違いがフォノンホール効果の大きさの変化をもたらしている可能性が考えられる。

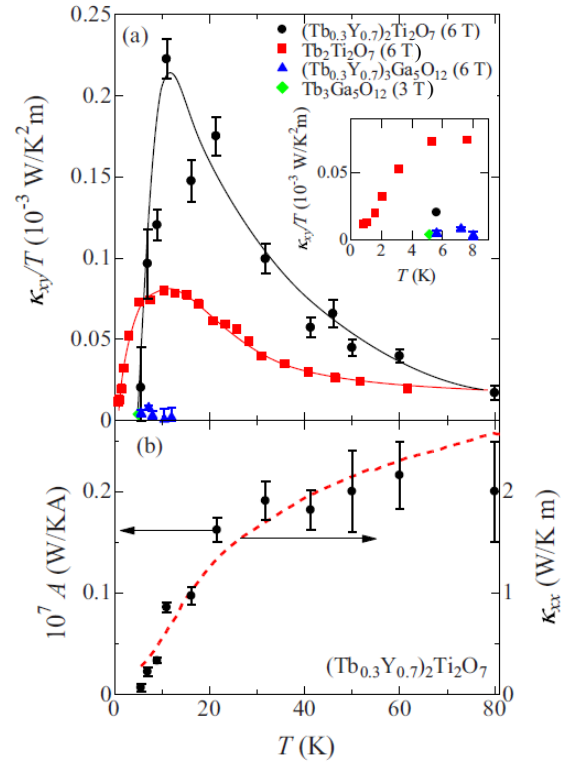


図 46: (a) 6 T における  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  と  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  の  $\kappa_{xy}/T$  温度依存性。先行研究  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (6 T) と  $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (3 T) も併せて示している [53, 67]。インセットは低温の値が小さい領域を示している。実践はガイド線である。(b) スケーリング定数  $A(T)$  と縦の熱伝導率の温度依存性。

### 3.4 まとめ

- 常磁性絶縁体  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ,  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  において熱ホール効果を測定し、それが不純物散乱によって起こるフォノンホール効果であることを明らかにした。
- $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の熱ホール伝導度の磁場依存性と温度依存性から、不純物散乱の中でも結晶場による共鳴散乱ではなく、ラマンカップリングを介したフォノン散乱に起因することを支持する結果を得た。
- 一方で、今回得た熱ホール角が磁化に比例するような振る舞いを説明する具体的な微視的理論は無く、提案が待たれる。
- $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  での微小な熱ホール効果を低温領域で観測した。 $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  との定量性の違いはその Tb イオンの  $4f$  電子の結晶場分裂のエネルギースケールに起因している可能性を示した。

この実験を通して、Tb イオンを含む磁性絶縁体  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ,  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の熱ホール効果を調べ、その輸送メカニズムを明らかにした。

## 4 マルチフェロイック物質 $\text{TbMnO}_3$ を用いた熱ダイオード効果の観測

### 4.1 背景

ダイオード効果とは、整流効果ともいいある流れがその向きによって流れやすさが変わる効果のことである。最も有名なのは、p 型と n 型の 2 種類の半導体を接合した構造で起こる電気の整流効果で、最も基本的な電子部品としていかなる電気機器にも欠かせない素子である。また光の整流効果を示す光アイソレータと呼ばれる素子が光通信など広く用いられている。これは、磁性体中を透過する光がその方向によって偏光面が異なる回転をするという磁気光学効果のひとつであるファラデー効果によって起こる。光アイソレータはファラデー効果を示すファラデー素子と他の光学素子を組み合わせ合わせた構造になっている。このような非対称な現象は、それに応じた対称性の破れによって保障される。これまで述べた現象は外因的な構造によってその対称性を破っている。同じように熱流の整流効果が、非対称に形作られたカーボンナノチューブなどの物質 [80, 81] であったり、熱伝導率の温度依存性の異なる二種類の物質を接合した系 [82] で観測されている。一方で、固体の中でそれ自体がそのような対称性を持つ構造が持つものが存在する。近年、その物質固有の性質としてのダイオード効果が盛んに研究されている。反転心の無いポーラーな結晶構造をもつ  $\text{BiTeBr}$  [83] やキラルな結晶構造を持つ磁性体  $\text{MnSi}$  [84] などにおいてスピン軌道相互作用を介した電流のダイオード効果が観測されている。また空間反転の破れた磁性体におけるマグノン [85] や、フォノンの界面モードによる非相反な伝搬現象 [86] が観測されている。よって、これらの素励起が運ぶ熱のダイオード効果も起こりうる。さらに、本実験では外場によってこれらの対称性をコントロールできるマルチフェロイック物質に着目した。電場（分極）の向きによって磁気構造のキラリティを制御できるマルチフェロ物質  $\text{Eu}_{0.55}\text{Y}_{0.45}\text{MnO}_3$  において、光の方向二色性が分極や磁場によって反転する結果が得られている。そこで、本実験ではこの物質と同様の電気磁気特性を持つマルチフェロ物質  $\text{TbMnO}_3$  を用いて、分極や磁化の方向を変えて熱伝導を測ることにより、熱流のダイオード効果の観測を行った。

#### 4.1.1 非相反伝搬現象

##### 4.1.1.1 $\text{BiTeBr}$ の電気伝導の非相反性

スピン軌道相互作用により非対称化された電子バンドの効果で起こる電子の整流効果が観測されている [83]。スピン軌道相互作用は一般的に、 $H_{SO} \propto (\nabla V \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma}$  とかける。ここで  $V, \mathbf{p}, \boldsymbol{\sigma}$  はそれぞれ電子の感じるポテンシャル、運動量、パウリ行列である。ここで  $z$  軸に垂直な面の反転対称性が破れているとき、 $z$  軸方向にポテンシャル勾配が生じ、面内の波数を  $k_{\parallel}$  とすると  $\nabla_z V \times k_{\parallel}$  という波数方向に依存した有効磁場が電子が感じ、スピン縮退が解ける。この項により、等エネルギー面でそれぞれ逆にス



ピンが渦を巻く二つのバンドが生じる。ここにさらに面内 (y 軸方向) に磁場をかけるとゼーマン項も付加し、電子のハミルトニアンは、

$$H = \frac{k_z^2}{2m_{\parallel}} + \frac{k_x^2 + k_y^2}{2m_{\perp}} + \lambda(k_x\sigma_y - k_y\sigma_x) - B_y\sigma_y \quad (104)$$

となる。ここで  $\lambda$  はスピン軌道相互作用の大きさを表す定数である。これを解くと、

$$\varepsilon_k^{\pm} = \frac{k_z^2}{2m_{\parallel}} + \frac{k_x^2 + k_y^2}{2m_{\perp}} \pm |\lambda| \sqrt{(k_x - B_y/\lambda)^2 + k_y^2} \quad (105)$$

となり、非対称なバンドが生じていることが分かる。電場を x 軸にかけた場合の、一つの緩和時間の緩和時間近似を使ったボルツマン方程式、

$$-e\mathbf{E} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} = -\frac{1}{\tau}(f - f_0) \quad (106)$$

ここで  $f_0$  は平衡状態のフェルミ分布である。反転対称が破れているために、フェルミ分布関数が通常の電場に比例する成分に加え、二次に比例する成分も有限になる。それらによる電流密度が求められ、低い磁場領域では、

$$J_x^{(1)} = \frac{e^2\tau E_x}{2\pi} \sqrt{m_{\perp}\lambda^2(m_{\perp}\lambda^2 + 2\mu)} + O\left(\frac{B_y^2}{\lambda^2}E_x^2\right) \quad (107)$$

という通常の電流に加え、二次の効果

$$J_x^{(2)} = \frac{3e^3\tau^3 E_x^3}{4\pi} \frac{|\lambda|}{2\sqrt{m_{\perp}\lambda^2(m_{\perp}\lambda^2 + 2\mu)}} \frac{B_y}{\lambda} + O\left(\frac{B_y^3}{\lambda^3}E_x^3\right) \quad (108)$$

が存在する。電場の二次に比例する電流が存在するということは、電流の向きによって抵抗の値が異なる整流効果を生み出す。またこの効果は磁場に比例しており、磁場方向を反転させると符号が反転する。

この効果がポーラーな磁性半導体 BiTeBr で二次高調波を使った実験で観測された。この効果を示す物質に交流電流  $I = I_0 \cos \omega t$  をかけると、電場の二次に比例する効果は  $2\omega$  の周波数で入力電流に比例する大きさで現れる。ロックインアンプを使って  $2\omega$  成分の抵抗を観測すると、磁場と電流に比例する量  $\Delta R^{2\omega} \propto B_y I_0$  が観測された。実験結果は理論値と合致しており、ラシュバ分裂にした非対称バンドによる電流の非相反伝搬効果であることが明らかになっている。

#### 4.1.1.2 マグノンの非相反伝搬

反転対称性が破れた磁性体で、DM 相互作用により非対称化したバンドの効果でマグノンの非相反伝搬現象が観測されている [85, 87]。スピンの x 軸上に間隔  $d$  で一様に並び、そのスピンの間に働く DM 相互作用の D ベクトルが一様に z 軸を向いている系を考える。スピンハミルトニアンは

$$H = \sum_{i>j} \left[ J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + D \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \right] \quad (109)$$

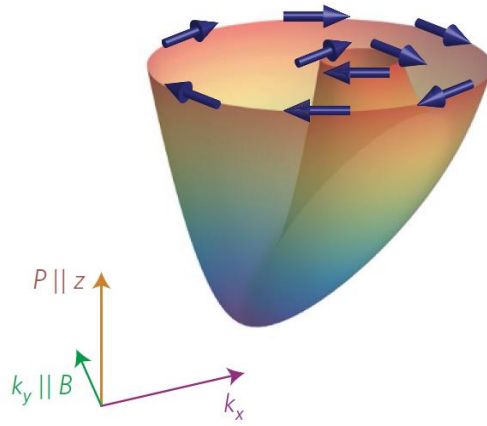


図 47: ラッシュバ分裂と磁場で非対称化したバンドの模式図 [83]

とかける。これを Primakoff-Holstein 変換し、フーリエ変換すると、マグノンボソンとしてかけエネルギー分散が求まる。

$$\omega_k = 2S(J \cos(kd) - J + D \sin(kd)) \quad (110)$$

DM 相互作用なしでは対称な分散が DM 相互作用の効果で波数に比例する非対称成分をもたらしていることが分かる。反転対称性の破れた磁性体 MnSi において偏極中性子散乱実験で非対称なマグノン励起が観測されている [88]。このような反転対称性の破れた磁性体で、マイクロ波使って励起したマグノンの伝搬現象で伝搬方向によって透過強度が異なる非相反性が観測されている [85, 87]。

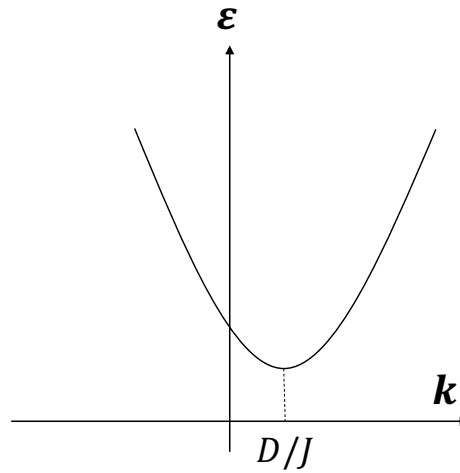


図 48: DM 相互作用により非対称化したマグノンバンド

#### 4.1.1.3 熱流の非相反伝搬

電気のダイオード素子と同じように、2つの異種の物質の接合による熱のダイオードが研究されている [81, 82]。そこでは Payrard が提案した原理 [89] を使ったものが採用されている。異なる熱伝導の温度依存性をもつ物質 A, B を考える。物質 A は温度  $T_0$  に対して階段状に変化する熱伝導度  $\kappa(T)$  を考える。

$$\kappa(T) = \begin{cases} \kappa_H & (T > T_0) \\ \kappa_L & (T < T_0) \end{cases} \quad (111)$$

ここで  $\kappa_H > \kappa_L$  とする。物質 B はその逆の熱伝導度 (高温で  $\kappa_L$ , 低温で  $\kappa_H$ ) を持つ場合を考える。そのような物質 A, B を接合し一端を  $T_H$ , 反対側を  $T_L$  接合部分が  $T_0$  になるように温度勾配を与える。そのとき、物質 A が高温側で、物質 B が低温側の場合全体として高い熱伝導度  $\kappa_H$  となる。そこで温度勾配の向きを逆にすると、この系は低い伝導度  $\kappa_L$  を示す。したがって、流れる熱の大きさがその向きによって異なる整流性を示す。ここで、熱流の向きに対する大きさの比、整流係数  $R \equiv J_{\rightarrow}/J_{\leftarrow} = \kappa_H/\kappa_L$  となる。

実際に、ペロブスカイトコバルト酸化物  $\text{LaCoO}_3$  (LCO),  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  (LSCO) を使った実験が行われた [82]。LCO は 30 K 以上で温度の上昇に伴い熱伝導度は減少し、一方で LSCO は温度の上昇と共に熱伝導度が上昇する。このような特徴を持つ2種の物質を接合し、温度勾配を与え温度差を観測した。そして試料を逆さまに配置しなおし、熱流を逆にして観測を行った。その結果、低温側を 40 K、高温側を 100 K (温度差 60 K) のときに整流係数 1.43 を得られている。

#### 4.1.2 マルチフェロイクス

マルチフェロイクスという概念は元々、強誘電性、強磁性、強弾性のうち複数の性質を持つ物質を指す言葉として提唱された [90]。広く研究されるようになった現代ではその意味は拡張され、主に、自発分極と磁気秩序を併せ持つ物質を指すことが多い。マルチフェロでは、空間反転対称性と時間反転対称性が破れているために、系のエネルギーに電場や磁場  $\mathbf{E}, \mathbf{B}$  の一次の交差項が有限になる。それゆえに電場による磁気構造の変化であったり、磁場による分極の変化など電気磁気効果と呼ばれる現象が起きる。その線形の効果はそれぞれ、

$$\Delta \mathbf{P} = \frac{\partial F}{\partial \mathbf{E}} = \alpha \mathbf{B} \quad (112)$$

$$\Delta \mathbf{M} = \frac{\partial F}{\partial \mathbf{B}} = {}^t\alpha \mathbf{E} \quad (113)$$

とかける。 $\alpha$  は、電気磁気テンソルと呼ばれる。このようなマクスウェル方程式とは異なる特殊な電磁気関係が方向二色性など様々な特徴的な現象を引き起こす

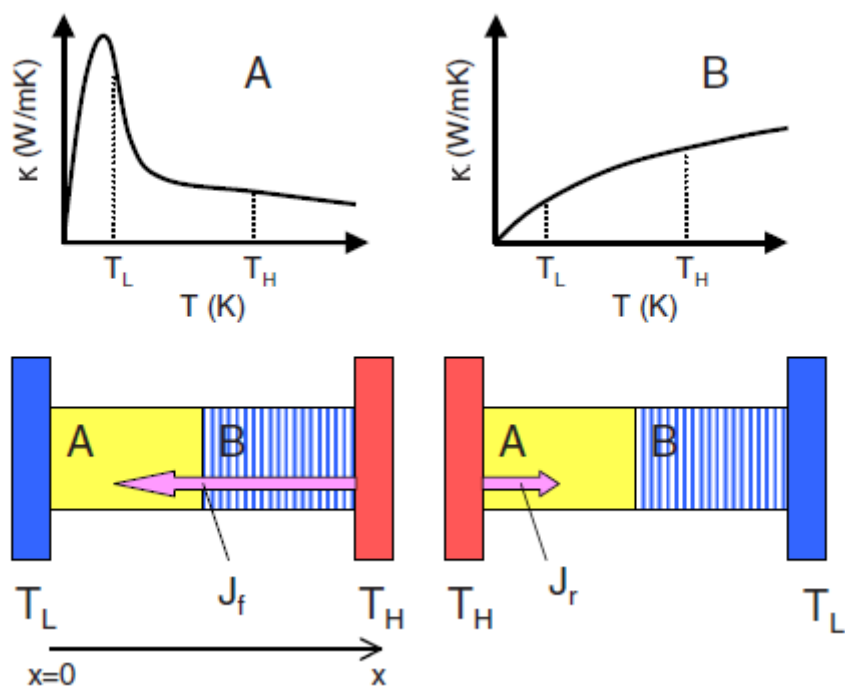


図 49: 二種の物質を接合した熱整流効果 [82]。

マルチフェロイクスを説明する微視的理論として、一種のらせん磁気秩序を持つ物質に対してその分極との関係を示す式が提唱された [91]。その中で、二つの磁性原子とその間に陰イオンが存在する 3 原子系について計算されている。スピン軌道相互作用を取り入れ計算した結果、二つのスピンの角度を持ったとき有限の分極が生じ、それは

$$\mathbf{p}_{ij} \propto \mathbf{e}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (114)$$

で与えられる。 $\mathbf{e}_{ij}$  はサイト  $i$  と  $j$  を結ぶベクトルである。これは DM 相互作用と同じ関係になっており、傾いたスピン対が電気分極を生じさせるこの効果を逆 DM 効果とも言う。この式を見ると、隣り合うスピンの外積が同じ場合巨視的な分極を生じる。らせん磁気構造の中で、らせんの回転面に対し、らせんの軸が平行なサイクロイドと呼ばれる構造はこれにあたり、らせんの回転面内でらせんの軸に垂直な方向に分極が生じる。

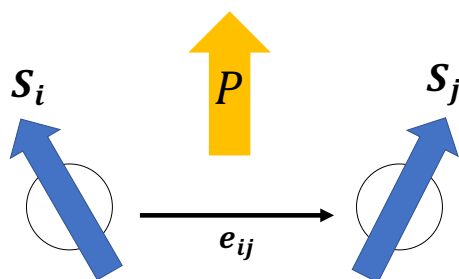


図 50: スピンの傾きにより生じる電気分極

#### 4.1.2.1 TbMnO<sub>3</sub>

ペロブスカイト型希土類マンガン酸化物 TbMnO<sub>3</sub> はマルチフェロイクスが盛んに研究されるきっかけとなった物質である。この物質は、低温で磁気構造の変化と共に強誘電性を示す [92]。その結果には磁場の印加による分極方向の回転という現象を含んでおり大いに注目された。

この物質は歪んだペロブスカイト構造をしており、最近接の Mn 間の強磁性相互作用と歪みにより近づいた次近接の Mn 間の反強磁性相互作用の二つの相互作用が拮抗し、スラストレートした磁性体である。その結果複雑な磁気構造を示す。まず、42 K で sinusoidal な反強磁性が現れ、27 K でサイクロイド磁気構造と共に電気分極が生じる。そして Tb イオンも磁性があり、そのスピンは 7 K 以下で sinusoidal な反強磁性秩序を起こす [93]。ゼロ磁場下ではらせんの軸は b 軸に平行で回転面は bc 面であり、電気分極は c 軸方向である。この現象は上で説明した逆 DM 効果によるものであると説明されている。つまり、このらせんのヘリシティは分極方向で決まっており、電場によって制御できることが分かっている。

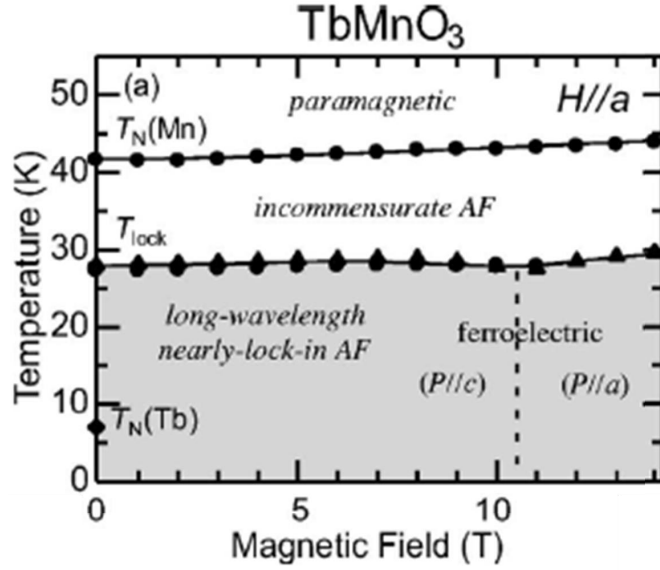


図 51: a 軸方向に磁場をかけたときの相図。高磁場領域で分極が c 軸から a 軸方向に回転する [94]。

#### 4.1.2.2 光の方向二色性

マルチフェロイクスでは、電気磁気効果により特異な光応答を示す。その一つが直線偏光の方向二色性である。電磁波の振動電場が誘起する振動電気分極に加え、マルチフェロイクスでは振動磁場によっても分極が誘起される。ここで  $\alpha$  テンソルの非対角成分が有限（正）であり磁場に対して、垂直方向に分極を生じる場合を考える。電磁波の進行方向  $\mathbf{k}$  は  $\mathbf{E} \times \mathbf{M}$  に平行である。つまり、振動磁場によって生じる電気分極は、ある光の方向では振動電場によって生じる分極と同じ方向であり、逆に進む場合は逆方向となる。すなわち、光方向により誘起される電気分極の大きさが異なる。これにより、光の方向による屈折率や吸収率が異なる方向二色性が起こる。

$\text{Eu}_{0.55}\text{Y}_{0.45}\text{MnO}_3$  は  $\text{TbMnO}_3$  と同じ、ペロブスカイト型 Mn 酸化物で低温でサイクロイド磁気秩序と共に自発電気分極が生じる物質である [95]。この物質において磁化と分極方向に依存する光の方向二色性が観測されている [96]。マルチフェロイクスではスピンの振動に伴い、分極も振動することによるそれらが協奏したエレクトロマグノンといわれる素励起がある。この実験では、エレクトロマグノンを励起するテラヘルツ領域の光で行われた。分極と磁化をそれぞれ反転させて測定を行った結果、 $\mathbf{P} \times \mathbf{M}$  の符号によって吸収率を変化させた。振動電場と振動磁化が存在する場合、それに誘起される分極と磁化の振動成分は、

$$P_i^\omega = \chi_{ii}^e(\omega) E_i^\omega + \alpha_{ij}(\omega) H_j^\omega \quad (115)$$

$$M_j^\omega = \chi_{ii}^m(\omega) H_j^\omega + \alpha_{ij}(\omega) E_i^\omega \quad (116)$$

となる。ここで、 $\chi_{ii}^e(\omega), \chi_{ii}^m(\omega)$  はそれぞれ動的電気感受率と磁化率である。これを Maxwell 方程式に入れて計算してやると、複素屈折率  $N_{\pm}$  は、光の方向  $\pm k$  によって

$$N_{\pm}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega) = (n_0(\omega) + i\kappa_0(\omega)) \pm \alpha_{ij}(\omega) \quad (117)$$

となる。ここで  $n_0(\omega) + i\kappa_0(\omega)$  は電気磁気効果の無いときの複素屈折率である。よって  $\alpha_{ij}$  の項によって方向二色性が起こることがわかる。また、この物質も電場をかけることで分極を制御できる。つまり、分極や磁化を反転させると  $\alpha_{ij}$  の符号も反転する。実際に、この物質で、磁化、分極、光の伝搬方向それぞれを反転させて、制御される方向二色性が観測された。

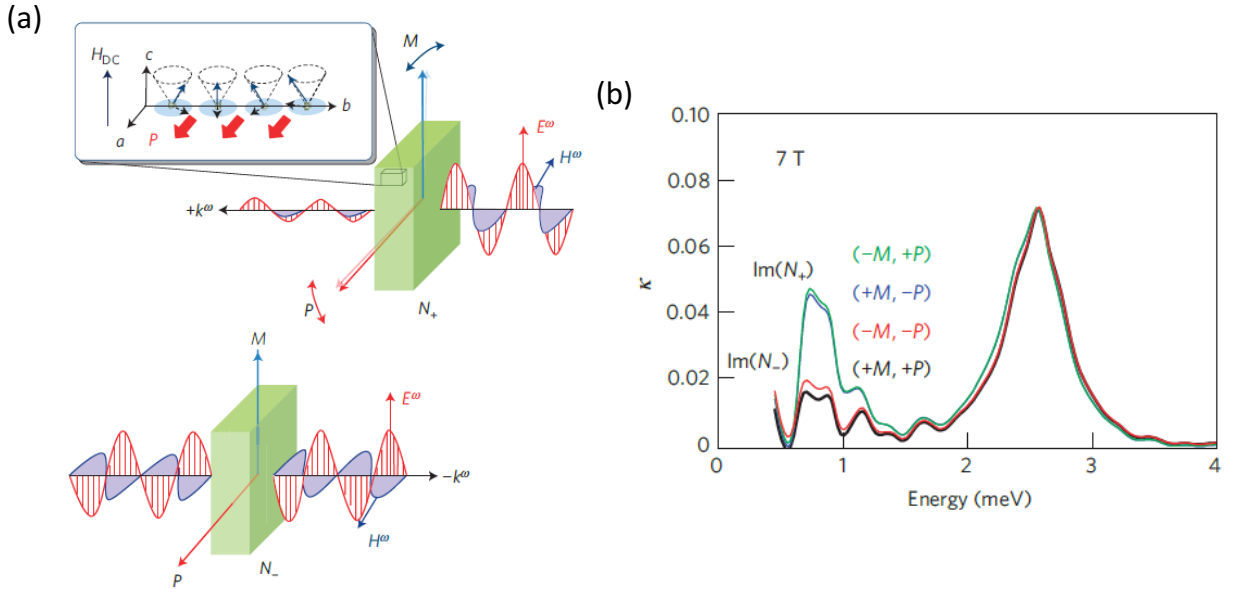


図 52: (a) 光の方向二色性 [96] (b) 吸収係数が分極あるいは磁化を反転させると値が変わり、両方反転すると元と同じ値になっている。

#### 4.1.3 研究の目的

光の非相反伝搬などが観測されているマルチフェロイック物質  $\text{TbMnO}_3$  を使い、熱のダイオード効果の観測を目指す。さらに分極や磁化の反転により、その現象の制御を行う。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 試料作成

#### 4.2.1.1 フローティングゾーン法

FZ 法で  $\text{TbMnO}_3$  の単結晶を作った。原料として、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$  と  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  を化学量論比的にまぜ焼き多結晶を合成し、前の実験と同じように、静水圧を使い棒状に押し固め、再度焼成することで原料棒を作成した。結晶成長は Ar ガスフロー中で 10 mm/h のはやさで行った。今回は研究室で立ち上げた FZ 装置を使い単結晶を育成した。

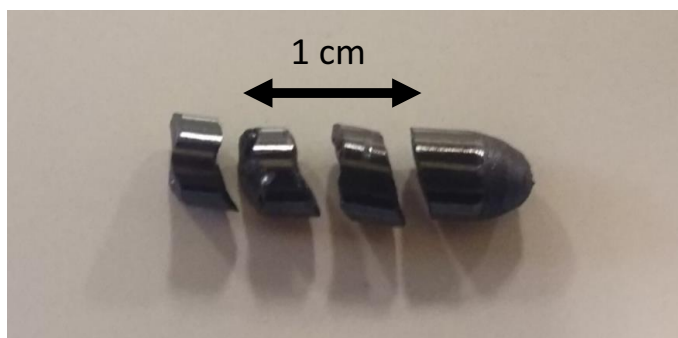


図 53: フローティングゾーン法で得た  $\text{TbMnO}_3$  単結晶棒。

#### 4.2.1.2 試料同定方法

FZ 法で得た単結晶を、X 線回折測定によって評価した。粉末 X 線測定について、 $\text{TbMnO}_3$  で予測される結果でそれぞれのピークを指数付けできた。また熱測定用にラウエ写真を撮り、それぞれ a 軸、b 軸、c 軸（それぞれの軸方向に長さ  $1.05 \times 2 \times 0.4 \text{ mm}^3$ ）を切り出して平板上の試料を作成した。この試料を使い、分極測定と熱伝導測定を行った単結晶試料はへき開性を示し、そのへき界面が c 面であった。

### 4.2.2 測定方法

熱ホール効果の測定に使ったプローブで熱伝導率と分極を、SQUID にて磁化をそれぞれ測定した。それぞれの測定の詳細を述べる。熱伝導率と分極測定に際して、測定計器の制御は Labview のプログラムを用いて行った。

#### 4.2.2.1 熱伝導率測定

試料に電場をかけるために電極付けを行った。c 面の両面に電子ビーム蒸着法で、Ti/Au 薄膜をつけた。それぞれ厚さは 20/200 Å で、薄膜に流れる熱流は試料に流れる



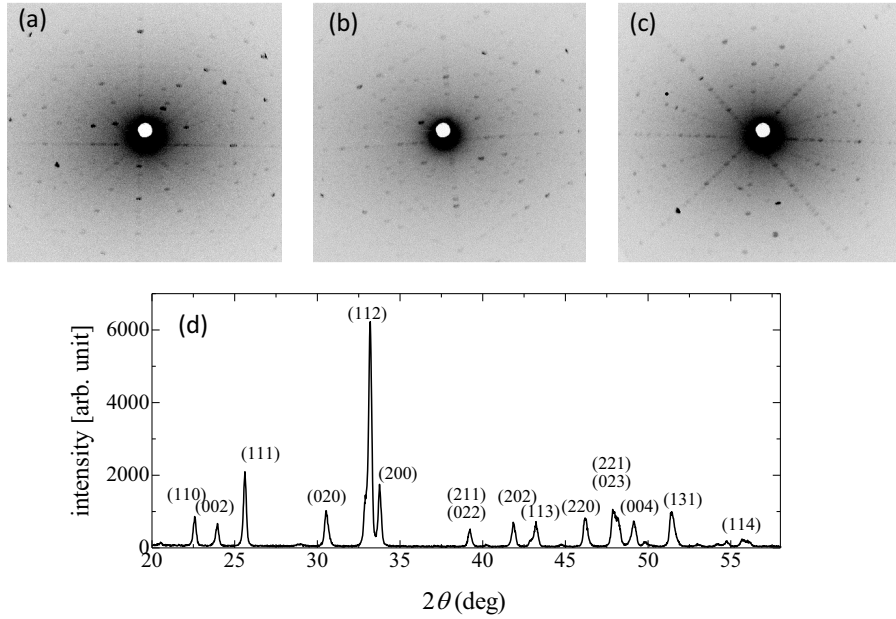


図 54: それぞれ切り出した (a) a 面 , (b) b 面 , (c) c 面ののラウエ写真。 (d) 粉末 X 線の回折データ。各ピークが示す面指数を記している。

熱流の  $10^{-4}$  程度 (10 K、ゼロ磁場下) である。その他のセッティングは熱ホール効果と同様で、熱浴には銅を使い、ヒーターとしてチップ抵抗 (11 k $\Omega$ ) を設置し、セルノックス抵抗温度計を 2 つ使い温度勾配を測った。電極につけた配線にもマンガン細線を用いた。温度測定用の抵抗温度計は前の実験と同じように校正した。熱伝導測定は定常状態法で測定し、詳細は熱ホール効果測定時と同様である。

#### 4.2.2.2 熱ダイオード効果の測定

従来の定常状態法では試料の片側をヒーター、反対側を熱浴につけるため、電流非相反効果のようにそのまま熱流を反転することはできない。そのためには、上述の実験 [82] のように試料のセッティングを取り外し反対側に付け直すしか無い。一方で、この方法だと試料の形状の非対称による影響などを分離不可能で、また微小な効果を測る精度を保持することは難しい。らせん磁気相の  $\text{TbMnO}_3$  に熱流をかけることを考える。a 軸方向に磁場をかけ、熱流  $J$  をらせんの軸である b 軸方向にかける。ここで、分極を反転させらせんのヘリシティを反転させると、元の構造に熱流を反転させていることに対応していることが分かる。つまり熱流、分極、磁化の向きに依存する熱伝導度  $\kappa(J, P, M)$  について、 $\kappa(-J, P, M) = \kappa(J, -P, M)$  が成り立つ。また、磁場と分極を反転させると元の配置と同じになっているので  $\kappa(J, -P, -M) = \kappa(J, P, M)$  が成り立つことが分かる。つまり、 $\kappa(-J, P, M) = \kappa(J, -P, M) = \kappa(J, P, -M)$  となり、磁場または分極を反転することが熱流を反転することに対応する。そこで、熱流の方向は変えずに、熱伝導度と磁場、分極の依存性を測ることで熱の整流効果の観測を行った。そのために、強誘電転移温度 ( $T \sim 27$  K) 以上で電場 (750 V/mm) をかけ温度を下げ

( $-1$  K/min)、分極を固定し電場を切り、熱伝導度の温度依存性を測る。その後再度転移温度以上に上げ、反対方向に電場をかけ分極を反転させ、温度を下げ熱伝導度の温度勾配を測定した。その磁場に対する非対称成分  $\Delta\kappa_{\pm} = \{\kappa(\pm P, B) - \kappa(\pm P, -B)\} / 2$  を分極の方向に関して  $\Delta\kappa_{+}$  と  $\Delta\kappa_{-}$  を比較した。a 軸方向に強い磁場をかけると分極方向が回転してしまうので [94]、それを避けるために 5 T 以下の磁場領域で測定を行った。

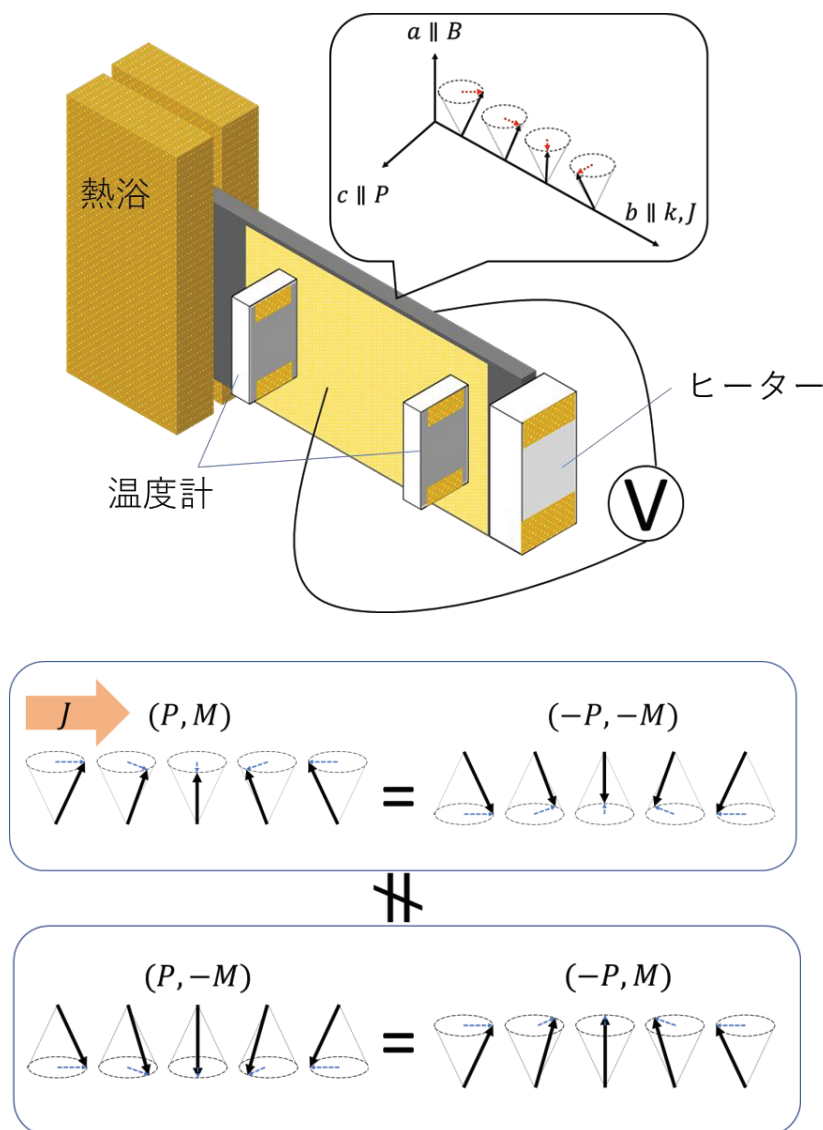


図 55: 熱測定の試料周りのセッティング

#### 4.2.2.3 分極測定

熱伝導測定と同じように、強誘電転移温度以上で電場 (750V/mm) をかけ温度を下げ ( $-1$  K/min)、分極を固定し電場を切り、1 K/min で昇温しながら焦電流を測る。その

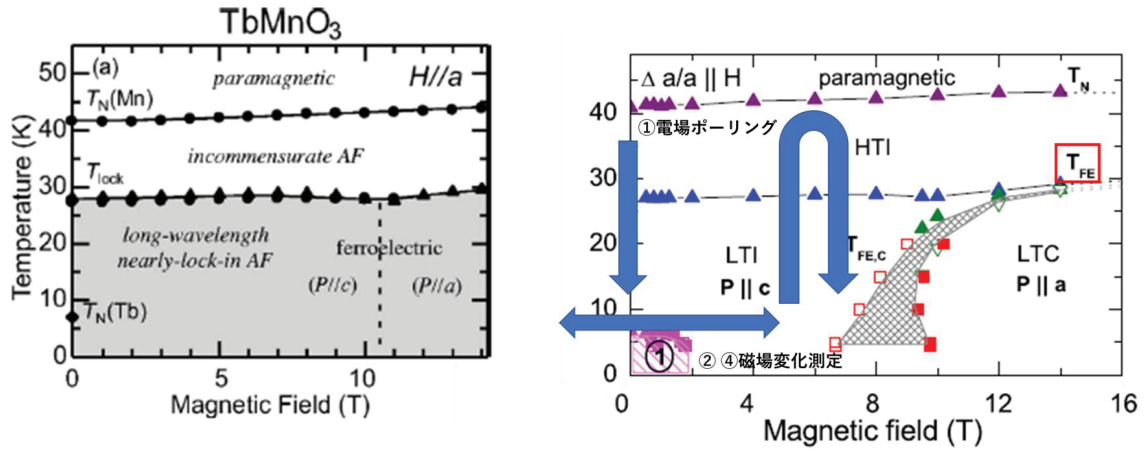


図 56: (a) a 軸に磁場をかけたときの  $\text{TbMnO}_3$  相図 [94]。 (b) 測定手順

電流を時間積分することで分極を求めた。

#### 4.2.2.4 磁化測定

磁化、磁化率の測定は、Quantum Design 社の MPMS (magnetic property measurement system) 装置の SQUID (superconducting quantum interference device) を用いて行った。

## 4.3 実験結果、考察

### 4.3.1 磁化と分極の温度依存性

図 (57)(a) の  $c$  軸方向に  $\mu_0 H = 0.5 \text{ T}$  の磁場をかけたときの磁化を見てみると、先行研究 [92] と同じ反強磁性転移を示す 42 K とらせん磁気秩序に変化する 27 K 付近で小さな磁化のキンク構造が観測された。また、Tb イオンのスピンのオーダーする 7 K 以下で急激に磁化が上昇している。図 (57)(b) に示したゼロ磁場下で自発分極の生じる  $c$  軸方向の分極の温度依存性を見てみると、らせん磁気秩序を示す 27 K 以下で分極が上昇している。また、7 K 付近で Tb イオンのスピンのオーダーに伴い、小さな分極の異常が見られている。図 (57)(c) の  $a$  軸方向の熱伝導率を示している。40 K 付近にブロードなピークを持つ構造をしており、先行研究と同じ温度依存性になっている [97]。

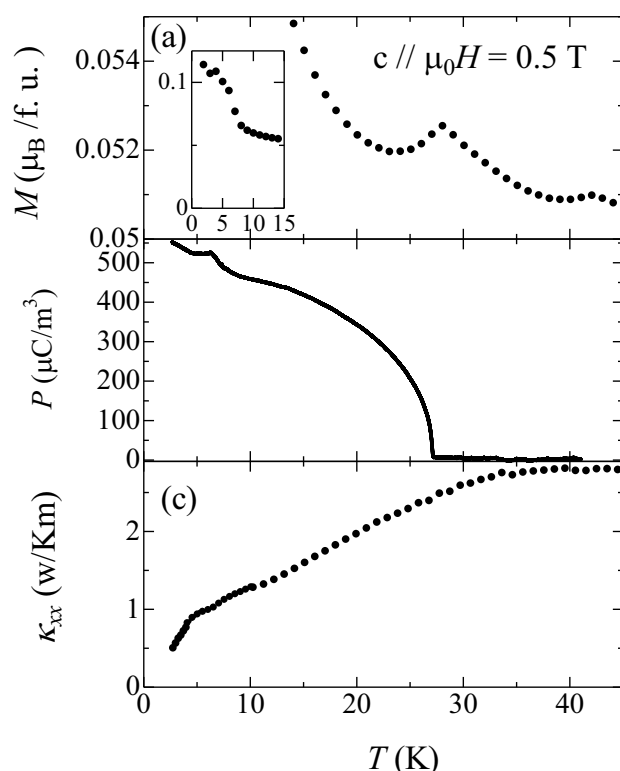


図 57: (a)  $c$  軸方向に  $\mu_0 H = 0.5 \text{ T}$  の磁場をかけたときの  $\text{TbMnO}_3$  の磁化の温度依存性。(b)  $c$  軸方向の分極の温度依存性。(c)  $a$  軸方向の熱伝導率の温度依存性。

### 4.3.2 熱伝導度の磁場依存性と非対称成分

図 (58)(b) に  $T = 4.2 \text{ K}$  の熱伝導度の磁場依存性を示す。磁場の上昇と共に鋭く立ち上がった後に 1.5 T 付近でピークを示し、減少する振る舞いを示す。図 (58)(b) 熱伝導度のピークは磁化の飽和する磁場と対応しており、磁場が飽和した磁場以上では熱伝

導度の磁場変化も小さくなる。また分極の向きを変え、測定した熱伝導度も示している。高磁場領域を拡大した図 (58)(c) を見ると、熱伝導度は磁場に対する非対称成分が有限であり、また分極を反転させるとそれが反転していることが分かる。その非対称成分の比

$$\Delta\kappa_{xx}/\kappa_{xx} = \frac{\{\kappa_{xx}(H) - \kappa_{xx}(-H)\} / 2}{\{\kappa_{xx}(H) + \kappa_{xx}(-H)\} / 2} \quad (118)$$

を図 (58)(d) 示す。この項が、それぞれ磁場と分極に対して反転していることが分かる。また、磁化を見ると低磁場領域で小さなヒステリシスがあること分かる。その領域で熱伝導度にもヒステリシスがある。非対称成分の見積もる上でこのような効果を排除するためにそれぞれ、5T → -5T の順番で測ったデータと -5 T → 5T の順番で測ったデータについて差し引きを行った。

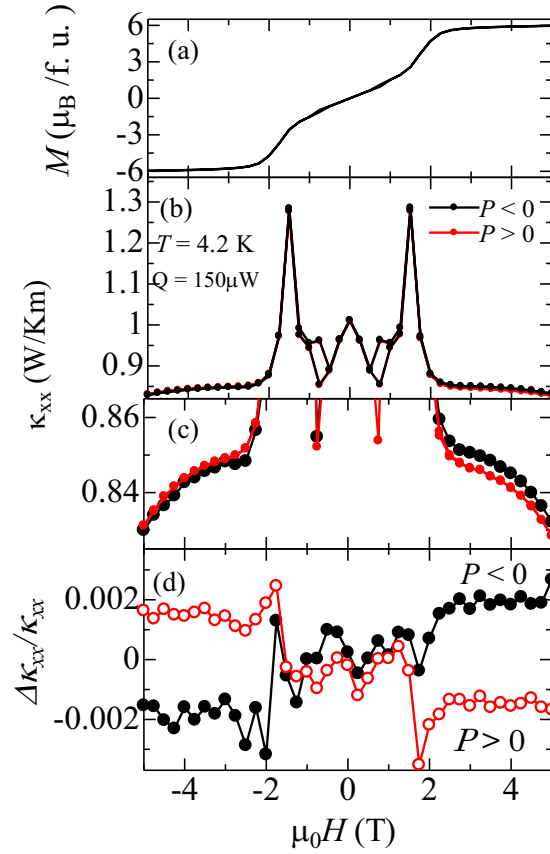


図 58: (a) a 軸方向に磁場をかけたときの磁化の磁場依存性。 (b) 正負の分極の向きに対する 4.2 K における熱伝導度の磁場依存性。 (c) 熱伝導度の高磁場領域の拡大図。 (d) 正負の分極の向きについての熱伝導度の磁場に対する非対称成分の比  $\Delta\kappa_{xx}/\kappa_{xx}$

図 (59)(a) - (n) に各温度での  $\Delta\kappa_{xx}/\kappa_{xx}$  の磁場依存性を示した。8K より小さい温度で、有限の非対称な項を観測した。低温から値は減少していき、8 K 以上では有意な信号は

得られないほど小さくなった。3.1 K, 4.2 K のデータを見ると、磁化が飽和する 2 T 付近で階段状に値が有限になっているように見える。つまりこの現象とスピンの整列が密接に関わっている可能性を示している。それより高温になると、この階段状の構造が弱まり磁場に対して線型に値が増加していくようになる。上で述べたように、この効果は熱流の反転により熱伝導度が変わることを示している。つまり、 $\kappa(-J, P, M) \neq \kappa(J, P, M)$  である。このことは熱伝導率が熱流に比例する項をもつということである。一方で、4.2 K のデータについて、その熱流依存性を議論するためにヒーターの出力を変えて測定を行った。その大きさを評価するために  $\Delta\kappa_{xx}/\kappa_{xx}$  の磁場に対する非対称成分を、値が飽和しているように見える 3 T から 5 T の磁場領域で平均を取った  $(\Delta\kappa_{xx}/\kappa_{xx})_{ave}$  のデータを図 (59)(o) に示した。この熱流の大きさの領域では予想された線形性は見えず、熱流に依存しない大きさを示した。また、この量の温度依存性を図 (59)(p) に示した。8 K 以下で有限になり、温度の減少に伴い値が増加している。この効果を示し始める 7 K は Tb イオンのオーダーする温度であり、この現象が整列した Tb イオンのスピンの起因する現象であることを表している。

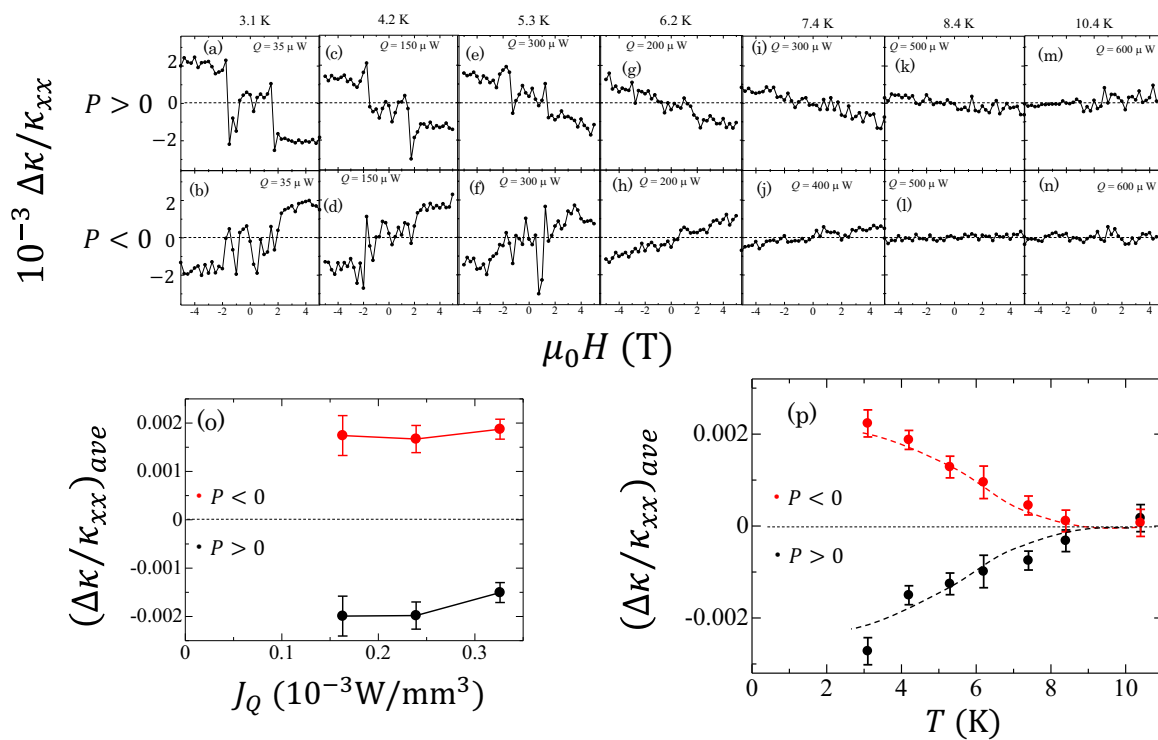


図 59: (a) - (n) 正負の分極の向きに対する各温度の  $\Delta\kappa_{xx}/\kappa_{xx}$ 。 (o) 正負の分極の向きに対する 4.2 K での  $(\Delta\kappa_{xx}/\kappa_{xx})_{ave}$  の熱流依存性。 (p) 正負の分極の向きに対する  $(\Delta\kappa_{xx}/\kappa_{xx})_{ave}$  の温度依存性。破線はガイド線である。

#### 4.4 まとめ

- 従来の方法では難しい熱流の反転をマルチフェロイクスの性質を使って分極と磁化の方向を変えることで実現し、熱のダイオード効果を観測した。
- 熱の整流効果を示す項として、低温領域で熱伝導度の磁場による非対称成分を観測し、またそれが分極の方向を逆にすると、反転する振る舞いを確かめた。この効果は Tb イオンのスピンのオーダーする 7 K 付近以下で有限になり、その磁気状態との強い相関がある。
- 今後の課題として対称性から効果が出ない熱流と磁場が平行な場合での測定や、効果の熱流依存性の詳細な測定などが挙げられる。
- この結果は、この効果の逆効果にあたる熱流による電気分極の方向の制御が可能であることも示している。

この実験を通して、マルチフェロイック物質  $\text{TbMnO}_3$  の熱ダイオード効果を測定した。単一物質の内因的な対称性を使った熱ダイオード効果の初めての観測例である。同時にその現象を外場で制御することに成功した。この熱ダイオード効果と磁気状態の関係を明らかにした。

## 5 全体のまとめと展望

スピン軌道相互作用を介して起きる磁性体の特異な熱輸送現象にまつわる以下の3つの実験を行った。

### 1. 遷移金属化合物 MnSi のゼーベック効果とネルンスト効果

- ゼーベック係数はらせん磁性の転移温度直上で、約 50% にも及ぶ大きな磁場変化を観測した。これは磁性転移に伴う大きなエントロピー変化を反映したものであると考えられる。
- 異常ネルンスト係数について、その本質的な物理量である異常横ベルチェ伝導度の抵抗率の依存性を調べた結果、少なくとも高い温度 ( $T \geq 15$  K) と抵抗率 ( $\rho > 4 \mu\Omega\text{cm}$ ) の領域では、ベリール位相の理論と合致する結果を得た。MnSi の異常ホール効果は、前に述べたようにバルク試料についてはベリール位相の理論と一致する内因性機構であることを示す測定結果があり [31]、薄膜試料についてはスキュー散乱が支配的という結果があった [49]。本研究は前者を支持する結果を得た。
- スカームイオン格子のゼーベック効果とネルンスト効果に与える影響は、磁気抵抗やホール効果に与える微小なシグナルと同程度以下で、今回の実験の誤差以上の有意なシグナルを観測できなく、より高精度な測定が求められる。

この実験を通し、MnSi のゼーベック効果とネルンスト効果を調べ、その磁性と熱輸送現象、電荷ダイナミクスとの相関を明らかにした。

### 2. Tb イオンを含む磁性絶縁体の熱ホール効果

- 常磁性絶縁体  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ,  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  において熱ホール効果を測定し、それが不純物散乱によって起こるフォノンホール効果であることを明らかにした。
- $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の熱ホール伝導度の磁場依存性と温度依存性から、不純物散乱の中でも結晶場による共鳴散乱ではなく、ラマンカップリングを介したフォノン散乱に起因することを支持する結果を得た。
- 一方で、今回得た熱ホール角が磁化に比例するような振る舞いを説明する具体的な微視的理論は無く、提案が待たれる。
- $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  での微小な熱ホール効果を低温領域で観測した。 $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  との定量性の違いはその Tb イオンの 4f 電子の結晶場分裂のエネルギースケールに起因している可能性を示した。



この実験を通して、Tb イオンを含む磁性絶縁体  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ,  $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の熱ホール効果を調べ、その輸送メカニズムを明らかにした。

### 3. マルチフェロイック物質 $\text{TbMnO}_3$ を用いた熱ダイオード効果の観測の試み

- 従来の方法では難しい熱流の反転をマルチフェロイクスの性質を使って実現し、熱のダイオード効果を観測した。
- 低温領域で熱伝導度の磁場による非対称成分を観測し、またそれが分極の方向を反転することで、反転する振る舞いを確かめた。この効果は Tb イオンのスピンのオーダーする 7 K 付近以下で有限になり、その磁気状態との強い相関がある。
- 今後の課題として対称性から効果が出ない熱流と磁場が平行な場合での測定や、効果の熱流依存性の詳細な測定などが挙げられる。
- この結果は、この効果の逆効果にあたる熱流による電気分極の方向の制御が可能であることも示している。

この実験を通して、マルチフェロイック物質  $\text{TbMnO}_3$  の熱ダイオード効果を測定した。単一物質の内因的な対称性を使った熱ダイオード効果の初めての観測例である。同時にその現象を外場で制御することに成功した。この熱ダイオード効果と磁気状態の関係を明らかにした。

これらの実験結果が、熱の運用などの実用的な分野と、電荷、フォノン、磁気励起などの熱のキャリアの学術領域に新たな知見をもたらすことを期待する。

## 参考文献

- [1] I. Terasaki, Phys. Rev. B, **56**, R12 685 (1997).
- [2] M. Ikhlas, T. Tomita, T. Koretsune, M. Suzuki, D. Nishio-Hamane, R. Arita, Y. Otani, and S. Nakatsuji, Nat. Phys., **13**, 1085 (2017).
- [3] S. N. Guin, K. Manna, J. Noky, S. J. Watzman, C. Fu, N. Kumar, W. Schnelle, C. Shekhar, Y. Sun, J. Gooth, and C. Felser, NPG Asia Mat., **11**, 16 (2019).
- [4] K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii, J. Ieda, W. Koshibae, K. Ando, S. Maekawa, and E. Saitoh, Nature **455**, 778 (2008).
- [5] C. Strohm, G. L. J. A. Rikken and P. Wyder, Phys. Rev. Lett., **95**, 155901 (2005).
- [6] Y. Onose, T. Ideue, H. Katsura, Y. Shiomi, N. Nagaosa, Y. Tokura, Science, **329**, 297 (2010).
- [7] T. J. Seebeck, Repts. Prussian Acad. Sci. (1823).
- [8] A. Kirihaara, K. Kondo, M. Ishida, K. Ihara, Y. Iwasaki, H. Someya, A. Matsuba, K. Uchida, E. Saitoh, N. Yamamoto, S. Kohmoto, and T. Murakami, Scientific report, **6**, 23114 (2016).
- [9] Y. Ishikawa, K. Tajima, D. Bloch, and M. Roth, Solid State Commun., **19**, 525 (1976).
- [10] K. Kadowaki, Kiichi Okuda<sup>1</sup>, and Muneyuki Date, J. Phys. Soc. Jpn., **51**, 2433 (1982).
- [11] Y. Ishikawa and M. Arai, J. Phys. Soc. Jpn., **53**, 2726 (1984).
- [12] T. Moriya and A. Kawabata, J. Phys. Soc. Jpn., **34**, 639 (1973).
- [13] T. Moriya and A. Kawabata, J. Phys. Soc. Jpn., **35**, 669 (1973).
- [14] Y. Ishikawa, Y. Noda, Y. Umehara, C. F. Majkrzak, and G. Shirane, Phys. Rev. B, **31**, 5884 (1985).
- [15] T. Moriya, Phys. Rev., **120**, 91 (1960).
- [16] I. Dzyaloshinskii, J. Phys. Chem. Solids, **4**, 241 (1958).
- [17] S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz, C. Pleiderer, A. Rosch, A. Neubauer, R. Georgii, and P. Böni, Science, **323**, 915 (2009).
- [18] X. Z. Yu, Y. Onose, N. Kanazawa, J. H. Park, J. H. Han, Y. Matui, N. Nagaosa, and Y. Tokura, Nature (London), **465**, 901 (2010).

- [19] A. Neubauer, C. Pfleiderer, B. Binz, A. Rosch, R. Ritz, P. G. Niklowitz, and P. Bönni, Phys. Rev. Lett., **102**, 186602 (2009).
- [20] O. Nakanishi, A. Yanase, A. Hasegawa, M. Kataoka, Solid State Commun., **35**, 995 (1980).
- [21] M. Kataoka and O. Nakanishi, J. Phys. Soc. Jpn., **50**, 3888 (1981).
- [22] M. Luttinger, Phys. Rev., **95**, 1154 (1954).
- [23] J. Smit, Physica, **21**, 877 (1955).
- [24] J. Smit, Physica, **24**, 39 (1958),.
- [25] L. Berger, Phys. Rev. B, **2**, 4559 (1970).
- [26] T. Miyasato, N. Abe, T. Fujii, A. Asamitsu, S. Onoda, Y. Onose, N. Nagaosa, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett., **99**, 086602 (2007).
- [27] N. Nagaosa, J. Sinova, S. Onoda, A. H. MacDonald, and N. P. Ong, Rev. Mod. Phys., **82**, 1539 (2010).
- [28] Y. Tian, L. Ye, and X. Jin, Phys. Rev. Lett., **103**, 087206 (2009).
- [29] Wei-Li Lee, S. Watauchi, V. L. Miller, R. J. Cava, and N. P. Ong, Science, **303**, 1647 (2004).
- [30] Y. Taguchi, Y. Oohara, H. Yoshizawa, N. Nagaosa, and Y. Tokura, Science, **291**, 2573 (2001).
- [31] M. Lee, W. Kang, Y. Onose, Y. Tokura, and N. P. Ong, Phys. Rev. Lett., **102**, 186601 (2009).
- [32] T. Tanigaki, K. Shibata, N. Kanazawa, X. Yu, Y. Onose, H. S. Park, D. Shindo, and Y. Tokura, Nano Lett., **15** (8), 5438 (2015) .
- [33] N. Kanazawa, Y. Onose, T. Arima, D. Okuyama, K. Ohoyama, S. Wakimoto, and K. Kakurai, Phys. Rev. Lett., **106**, 156603 (2011).
- [34] D. Xiao, Y. Yao, Z. Fang, and Q. Niu, Phys. Rev. Lett., **97**, 026603 (2006).
- [35] W-L. Lee, S. Watauchi, V. L. Miller, R. J. Cava, and N. P. Ong, Phys. Rev. Lett., **93**, 226601 (2004).
- [36] Y. Onose, Y. Shiomi, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett., **100**, 016601 (2008).

- [37] Y. Wang, S. Nyrrisa, S. Rogado, R. J. Cava, and N. P. Ong, *Nature*, **423**, 425 (2003).
- [38] W. Koshibae and S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 236603 (2001).
- [39] W-L. Lee, S. Watauchi, V. L. Miller, R. J. Cava, and N. P. Ong, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 226601 (2004).
- [40] N. Hanasaki, K. Sano, Y. Onose, T. Ohtsuka, S. Iguchi, I. Krézsmáki, S. Miyasaka, S. Onoda, N. Nagaosa, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 106601 (2008).
- [41] Y. Shiomi, N. Kanazawa, K. Shibata, Y. Onose, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, **88**, 064409 (2013) .
- [42] Z. Jia, C. Li, X. Li, J. Shi, Z. Liao, D. Yu, and X. Wu, *Nat. Commun.*, **7**, 13013 (2016).
- [43] J.E., Jorgensen, *et al.*, *Powder Diff.*, **6**, 194 (1991).
- [44] A. Bauer and C. Pfleiderer, *Phys. Rev. B* **85**, 214418 (2012).
- [45] A. Asamitsu, Y. Moritomo, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, **53**, 2952 (1996).
- [46] L. Smrčka and P. Středa, *J. Phys. C*, **10**, 2153 (1977).
- [47] N. Hanasaki, K. Sano, Y. Onose, T. Ohtsuka, S. Iguchi, I. Krézsmáki, S. Miyasaka, S. Onoda, N. Nagaosa, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 106601 (2008).
- [48] S. Arsenijević, C. Petrovic, L. Forró, and A. Akrap, *EPL*, **103**, , 57015 (2013).
- [49] Y. Li, N. Kanazawa, X. Z. Yu, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, M. Ichikawa, X. F. Jin, F. Kagawa, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 117202 (2013).
- [50] Y. Onose, T. Ideue, H. Katsura, Y. Shiomi, N. Nagaosa, Y. Tokura, *Science*, **329**, 297 (2010).
- [51] Max Hirschberger, Robin Chisnell, Young S. Lee, N. P. Ong, *Phys. Rev. Lett.*, **115**, 106603 (2015).
- [52] H. Katsura, N. Nagaosa, and P. A. Lee, *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 066403 (2010) .
- [53] Max Hirschberger, Jason W. Krizan, R. J. Cava, N. P. Ong, *Science*, **348**, 6230 (2015).
- [54] D. Watanabe, K. Sugii, M. Shimozawa, Y. Suzuki, T. Yajima, H. Ishikawa, Z. Hiroi, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and M. Yamashita, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **113**, 8653 (2016).

- [55] K. Sugii, M. Shimozawa, D. Watanabe, Y. Suzuki, M. Halim, M. Kimata, Y. Matsumoto, S. Nakatsuji, and M. Yamashita, Phys. Rev. Lett., **118**, 145902 (2017).
- [56] H. Doki, M. Akazawa, Hyun-Yong Lee, J. H. Han, K. Sugii, M. Shimozawa, N. Kawashima, M. Oda, H. Yoshida, and M. Yamashita, Phys. Rev. Lett., **121**, 097203 (2018).
- [57] Y. Kasahara, K. Sugii, T. Ohnishi, M. Shimozawa, M. Yamashita, N. Kurita, H. Tanaka, J. Nasu, Y. Motome, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, Phys. Rev. Lett., **120**, 217205 (2018) ; Y. Kasahara, T. Ohnishi, Y. Mizukami, O. Tanaka, Sixiao Ma, K. Sugii, N. Kurita, H. Tanaka, J. Nasu, Y. Motome, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, Nature, **559**, 227 (2018).
- [58] T. Ideue, T. Kurumaji, S. Ishiwata, Y. Tokura, Nat. Mater., **16**, 797 (2017).
- [59] L. Zhang, J. Ren, J.-S. Wang, and B. Li, J. Phys. Condens. Matter., **23**, 305402 (2011).
- [60] A. Holz, *Nuovo Cimento B*, **9**, 83 (1972).
- [61] R. J. Hardy, Phys. Rev., **132**, 168 (1963).
- [62] T. Qin, J. Zhou, and J. Shi, Phys. Rev. B, **86**, 104305 (2012).
- [63] M. Mori, A. Spencer-Smith, O. P. Sushkov, and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett., **113**, 265901 (2014).
- [64] L. Sheng, D. N. Sheng, and C. S. Ting, Phys. Rev. Lett., **96**, 155901 (2006).
- [65] Yu. Kagan and L. A. Maksimov, Phys. Rev. Lett., **100**, 145902 (2008).
- [66] L. A. Maksimov and T. V. Khabarova, Dokl. Akad. Nauk SSR, **442**, 749 (2012).
- [67] A. V. Inyushkin and A. N. Taldenkov, JETP Lett., **86**, 379 (2007).
- [68] H. Lee, J. H. Han, and P. A. Lee, Phys. Rev. B, **91**, 125413 (2015).
- [69] R. Matsumoto, R. Shindou, and S. Murakami, Phys. Rev. B, **89**, 054420 (2014).
- [70] H. Yoshida, N. Noguchi, Y. Matsushita, Y. Ishii, Y. Ihara, M. Oda, H. Okabe, S. Yamashita, Y. Nakazawa, A. Takata, T. Kida, Y. Narumi, and M. Hagiwara, J. Phys. Soc. Jpn., **86**, 033704 (2017) .
- [71] Y. Ihara, T. Sasaki, N. Noguchi, Y. Ishii, M. Oda, and H. Yoshida, Phys. Rev. B, **96**, 180409 (2017).
- [72] A. Smerald, and F. Mila, Phys. Rev. Lett., **115**, 147202 (2015).

- [73] J. A. Quilliam, F. Bert, E. Kermarrec, C. Payen, C. Guillot-Deudon, P. Bonville, C. Baines, H. Luetkens, and P. Mendels, *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 117203 (2012).
- [74] K. Naruse, T. Kawamata, M. Ohno, Y. Matsuoka, H. Sudo, H. Nagasawa, Y. Hagiya, T. Sasaki, and Y. Koike, *J. Phys. Conf. Ser.*, **568**, 042014 (2014).
- [75] M. J. P. Gingras, B. C. den Hertog, M. FAucher, J. S. Gardner, S. R. Dunsiger, L. J. Chang, B. D. Gaulin, N. P. Raju, and J. E. Greedan, *Phys. Rev. B*, **62**, 6496 (2000).
- [76] Q. J. Li, Z. Y. Zhao, C. Fan, F. B. Zhang, H. D. Zhou, X. Zhao, and X. F. Sun, *Phys. Rev. B*, **87**, 214408 (2013).
- [77] A. Glen, and D. W. Oliver, *Phys. Rev. B*, **4**, 592 (1971).
- [78] U. Löw, S. Zvyagin, M. Ozerov, U. Schaufuss, V. Kataev, B. Wolf, and B. Lüthi, *Eur. Phys. J. B*, **86**, 87 (2013).
- [79] A. Bertin, Y. Chapuis, P. Dalmas de Réotier and A. Yaouanc, *J. Phys. : Condens. Matter*, **24**, 256003 (2012).
- [80] C. W. Chang, D. Okawa, A. Majumdar, A. Zettl, *Science*, **314**, 1121 (2006).
- [81] D. Sawaki, W. Kobayashi, Y. Moritomo, and I. Terasaki, *App. Phys. Lett.*, **98**, 081915 (2011).
- [82] W. Kobayashi, Y. Teraoka, and I. Terasaki, *App. Phys. Lett.*, **95**, 171905 (2009).
- [83] T. Ideue, K. Hamamoto, S. Koshikawa, M. Ezawa, S. Shimizu, Y. Kaneko, Y. Tokura, N. Nagaosa, and Y. Iwasa, *Nat. Phys.*, **13**, 578 (2017).
- [84] T. Yokouchi, N. Kanazawa, A. Kikkawa, D. Morikawa, K. Shibata, T. Arima, Y. Taguchi, F. Kagawa, and Y. Tokura, *Nat. Commun.*, **8**, 866 (2017) .
- [85] Y. Iguchi, S. Uemura, K. Ueno, and Y. Onose, *Phys. Rev. B*, **92**, 184419 (2015) .
- [86] R. Sasaki, Y. Nii, Y. Iguchi, and Y. Onose, *Phys. Rev. B*, **95**, 020407 (2017) .
- [87] S. Seki, Y. Okamura, K. Kondou, K. Shibata, M. Kubota, R. Takagi, F. Kagawa, M. Kawasaki, G. Tatara, Y. Otani, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, **93**, 235131 (2016).
- [88] S. V. Grigoriev, A. S. Sukhanov, E. V. Altynbaev, S.-A. Siegfried, A. Heinemann, P. Kizhe, and S. V. Maleyev, *Phys. Rev. B*, **92**, 220415 (2015).
- [89] M. Peyrard, *Euro. Phys. Lett.*, **76** (1), 49 (2006).
- [90] H. Schmid, *Ferroelectrics*, **162**, 317 (1994).

- [91] Hosho Katsura, Naoto Nagaosa, and Alexander V. Balatsky, Phys. Rev. Lett., **95**,057205 (2005).
- [92] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, Nature, **426**, 55 (2003).
- [93] F. Fabrizi, H. C. Walker, L. Paolasini, F. de Bergevin, A. T. Boothroyd, D. Prabhakaran, and D. F. McMorrow, Phys. Rev. Lett., **102**,237205 (2009).
- [94] T. Kimura, G. Lawes, T. Goto, Y. Tokura, and A. P. Ramirez, Phys. Rev. B, **71**, 224425 (2005).
- [95] H. Murakawa, Y. Onose, F. Kagawa, S. Ishiwata, Y. Kaneko, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett., **101**, 197207 (2008).
- [96] Y. Takahashi, R. Shimano, Y. Kaneko, H. Murakawa, and Y. Tokura, Nat. Phys., **8**, 121 (2012).
- [97] K. Berggold, J. Baier, D. Meier, J. A. Mydosh, and T. Lorenz, Phys. Rev. B, **76**, 094418 (2007).

## 6 謝辞

本研究は、多くの先生方にご指導いただき、また多くの方に支えていただいた結果であり、ここに感謝の意を表します。

私は、4年の卒業研究から小野瀬研究室に加わり、測定プローブの立ち上げから、測定、測定結果の議論などすべての面において小野瀬先生に丁寧にご指導いただきました。

前田研の前助教の今井先生には試料作成時やその準備などにおいて、ご助力、ご指導いただきました。また、測定プローブ作成においては、当時前田研の所属していた高橋さんには、溶接について、工作室の中島さんには、金属工作について、ご指導、あるいは手を尽くしていただきました。産総研の富岡先生には、FZ用の試料作成の際に、装置を貸していただき、さらにご指導いただきました。実験結果についてまとめる際に、小野瀬研のメンバーや産総研の富岡先生、前田研の前田先生、今井先生（当時）、日本原子力研究開発機構の森道康先生を含む多くの方々にたくさんの議論、ご指導をいただきました。また、小野瀬研究室のメンバーをはじめ、関連基礎科学系の前田研究室、上野研究室や堀田研究室の方々にはセミナーなどを通して、様々な話を聞かせていただき、議論していただきました。東北大では、X線装置の借用、指導して下さった藤田研究室の池田さん、鈴木さん、野島研究室の野島先生にはお世話になりました。また、試料作成時に装置をお貸しいただき、ご指導を頂いた技術職員の菅原さんにも助けていただきました。また大学を移った後、研究室に受け入れて下さったり、東京での様々な事務手続きの際に、前田先生と助教の鍋島さんには大変お世話になりました。最後に、私を支えてくれた家族や友人に心より感謝致します。ありがとうございました。