

博士論文（要約）

絶縁体における熱ホール効果

赤澤 仁寿

目次

第 I 部	序論	1
第 1 章	トポロジカル現象	2
1.1	トポロジと電子のトポロジカル現象	2
1.2	電荷中性励起のトポロジカル現象: 熱ホール効果	3
第 2 章	論文の包括的な目的	6
第 3 章	熱輸送測定	7
3.1	熱伝導の原理	7
3.2	熱伝導率の測定手法	8
3.3	測定システム	9
第 II 部	カゴメ格子反強磁性体 Cd-K の熱ホール効果	10
第 4 章	研究背景	11
4.1	磁気フラストレーションと量子スピン液体状態	11
4.2	カゴメ格子反強磁性体	12
4.3	カゴメ格子反強磁性体の熱輸送特性	16
4.4	Cd-kapellasite	25
4.5	目的	26
第 5 章	測定手法	27
5.1	熱輸送測定	27
5.2	比熱測定	28
第 6 章	実験結果	30
6.1	縦熱伝導率	30
6.2	熱ホール効果	33
6.3	比熱測定	35
第 7 章	考察	36
7.1	縦熱伝導率	36
7.2	熱ホール伝導率	38
7.3	T - B 相図	45
第 8 章	まとめ	46

第 III 部	磁気スキルミオンホスト物質 GaV_4Se_8 の熱ホール効果	47
第 9 章	研究背景	48
9.1	磁気スキルミオン	48
9.2	磁気スキルミオンとトポロジカルホール効果の観測例	49
9.3	研究の目的	55
第 10 章	測定手法	56
第 11 章	実験結果	57
第 12 章	考察	58
第 13 章	まとめ	59
第 IV 部	キラル格子磁性体 CsCuCl_3 の非線形熱ホール効果	60
第 14 章	研究背景	61
14.1	結晶や磁気のらせん構造	61
14.2	キラル磁性体 CsCuCl_3	62
14.3	目的	65
第 15 章	測定手法	66
第 16 章	実験結果	67
第 17 章	考察	68
第 18 章	まとめ	69
第 19 章	総括	70
	参考文献	71

第 I 部

序論

第 1 章

トポロジカル現象

1.1 トポロジーと電子のトポロジカル現象

物質の示す多様な性質は、多くの場合、多体系が引き起こす相転移を引き金として発現する。そのため、系の対称性の変化や秩序変数の解明を物性研究の重要な課題として研究が進められている。その一方で、近年では、系の対称性の低下を伴わない状況においても、特異な物性を呈する物質が報告され注目を集めている。これらの系の物性を理解する上で重要となる概念がトポロジーであると言われている。トポロジーは、連続変形によって変化しない特徴や量によって対象を分類しようとする数学的概念である。例えば、穴の数に着目してモノを分類する場合を考えてみる。球や皿は穴の数が 0 個であり、連続変形をすることによって、互いに移り変わることができる。また、穴の数が 1 個のリングやマグカップは互いに連続変形することができる。一方で、リングやマグカップは、球や皿に連続変形によって移り変わることはできない。このとき、穴の数は形状のトポロジーによって決まる数であることから、トポロジカル数と呼ぶ。このような、トポロジーによるモノを分類するという概念がエネルギーバンドや磁気構造の分類にも適用でき、物性においては、トポロジカル数による分類が非常に重要となる。

トポロジカルな物理現象の代表的な例の 1 つが量子ホール効果である。量子ホール効果は、Hall 抵抗がステップ状の量子化された値をとる現象で 1980 年に Klitzing らによって発見された [1]。Fig. 1.1.1 に GaAs/AlGaAs 界面で測定されたホール抵抗 R_H と縦抵抗 R_{xx} の磁場依存性を示す [2]。Fig. 1.1.1 を見ると、ホール抵抗 R_H が飛び飛びの値でプラトーを持つと同時に、縦抵抗 R_{xx} が 0 になるという非常に興味深い現象が発現している。量子ホール効果におけるホール抵抗 R_H は、整数 i を用いて以下のように記述され、 h/e^2 (h は Planck 定数、 e は電気素量) を単位とする厳密な値となるため、電気抵抗標準として利用されている。

$$R_H = \frac{1}{i} \frac{h}{e^2} \quad (1.1.1)$$

このとき、ホール伝導度 σ_{xy} は e^2/h を単位とする以下の表式で記述される [3]。

$$\sigma_{xy} = -i \frac{e^2}{h} \quad (1.1.2)$$

この量子ホール効果の発見後、量子ホール効果の理論計算が Thouless らによって定式化された [4] のち、Kohmoto [5] らをはじめとしたその後の研究によって、以下のような表式で記述されることが明らかになった [3]。

$$\begin{aligned}
\sigma_{xy} &= -i \frac{e^2}{h} \\
&= -\frac{e^2}{h} \sum_n C_n \\
&= -\frac{e^2}{h} \sum_n \int_{BZ} \frac{d^2 \mathbf{k}}{2\pi} \Omega_{nk}
\end{aligned} \tag{1.1.3}$$

ここで、 n はバンドのインデックスで、 \sum_n は、電子が占有しているすべてのバンドについての足し合わせを意味している。また、 C_n がバンドのトポロジーを分類するトポジカル数で Chern 数と呼ばれており、 n 番目の Chern 数であることを意味している。 Ω_n は n 番目のバンドにおける電子が獲得する Berry 曲率である。このことから、量子ホール効果はバンドトポロジーによって与えられる Berry 曲率を獲得することで発現することが明らかになった。

このような、電子におけるトポジカルな新奇物理現象の探索は、異常ホール効果 [6–8] やスピンホール効果 [9,10] など、様々な分野で盛んに研究が行われている。

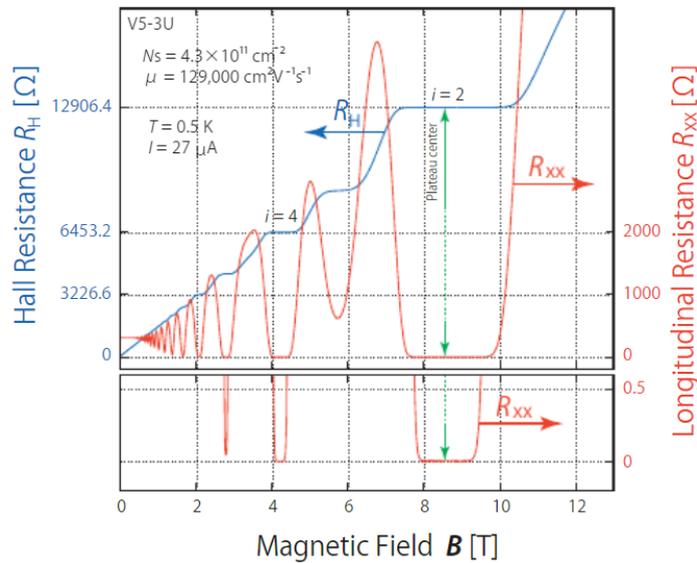


Fig.1.1.1 GaAs/AlGaAs 界面で測定された $T = 0.5$ K、 $I = 27 \mu\text{A}$ でのホール抵抗 R_h と縦抵抗 R_{xx} の磁場依存性 [2]。ホール抵抗が量子化し、一定値をとる。また、 $i = 2$ におけるホール抵抗プラトーの中心 (緑矢印) では、縦抵抗は 0 となる。また、測定に使用されたデバイスのキャリア密度は $N_s = 4.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、キャリア移動度は $\mu = 129000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ である。

1.2 電荷中性励起のトポジカル現象: 熱ホール効果

トポジカル現象は電子のみならず、フォノンやマグノンといった電荷中性励起を記述する素励起を舞台としても発現が期待されている。最近になって、絶縁体中のマグノンが有限の Berry 曲率を獲得することでトポジカルなホール効果を発現する可能性が提案された [11]。それが、熱ホール効果である。熱ホール効果は、熱流が磁場と熱流に対して垂直に曲がる現象であり、電気的なホール効果が生じない絶縁体中の電荷中性励起に対しても適用ができる。

実際に、2010 年にパイロクロア格子強磁性絶縁体 $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ で実験的に熱ホール効果が観測され、その起源がトポジカルな Berry 曲率に起因している事が明らかになった [12]。 $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ で観測された熱ホール伝導率の磁場依存性を Fig. 1.2.1 に示す。 $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ が磁気秩序を形成する $T_C = 70$ K 以下で熱ホール効果が発現

している。また、熱ホール効果は、低磁場で急激に立ち上がり、磁場の増強に伴い減少する磁場依存性を示している。

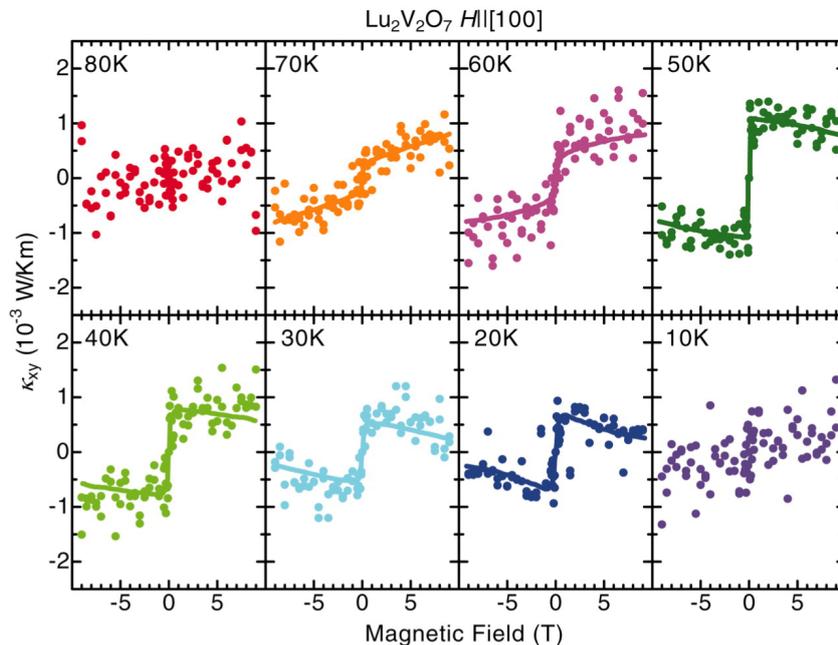


Fig.1.2.1 Lu₂V₂O₇ における熱ホール伝導率の磁場依存性。[12]

パイロクロア格子強磁性体における熱ホール効果は、マグノンが Berry 曲率を獲得することで発現する事が理論的に提案されている [11–15]。理論的なアプローチは以下のようなになる [12–15]。

ハミルトニアンは下式で記述される。

$$H = \sum_{\langle ij \rangle} [-J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)] - g\mu_B \mathbf{H} \cdot \sum_i \mathbf{S}_i, \quad (1.2.1)$$

ここで、第一項は、最近接スピン \mathbf{S}_i と \mathbf{S}_j 間に働く交換相互作用、第二項は Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 相互作用、第三項は Zeeman 相互作用であり、 J は最近接交換相互作用の強さ、 \mathbf{D}_{ij} は DM ベクトル、 \mathbf{H} は外部磁場の強さを表す。

このような系で、他のスピンの外部磁場 \mathbf{H} 方向に向いているなかで、1つだけ \mathbf{H} と反対に向いているスピン i を考え、 $|i\rangle$ をおく。このような状態で、 i サイトのスピンの j サイトにホッピングすることに対応する行列要素は、

$$\langle j | -J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) | i \rangle = -\frac{J'}{2} e^{-i\phi_{ij}} \quad (1.2.2)$$

となる。ここで、 $J' e^{i\phi_{ij}} = J + iD_{ij}$ 、 $D_{ij} = \mathbf{D}_{ij} \cdot \mathbf{n}$ 、 $\mathbf{n} = \mathbf{H}/|\mathbf{H}|$ である。また、 ϕ_{ij} はベクトルポテンシャルである。サイト間をホッピングするスピンは ϕ_{ij} のベクトルポテンシャルを感じることを意味しており、この DM 相互作用によって生じる ϕ_{ij} が Berry 曲率の形で熱ホール伝導率に現れる。Lu₂V₂O₇ におけるマグノンの熱ホール伝導率は、次のような表式で計算される。

$$\kappa_{xy} = -\frac{k_B T}{\hbar V} \sum_{n, \mathbf{k}} c_2[f(\varepsilon_{n, \mathbf{k}})] \Omega_{n, \mathbf{k}} \quad (1.2.3)$$

ここで、 V は系の体積、 $f(\varepsilon_{n, \mathbf{k}})$ は Bose 分布関数、 $\Omega_{n, \mathbf{k}}$ が n 番目のバンドの Berry 曲率である。また、

$$c_2(x) = (1+x) \left(\ln \frac{1+x}{x} \right)^2 - (\ln x)^2 - 2\text{Li}_2(-x)$$

で、 $\text{Li}_2(x')$ は多重対数関数である。

$\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ では、最低エネルギーバンドの寄与が大きく、その最低エネルギーバンドの Berry 曲率は

$$\Omega_{1,\mathbf{k}} \simeq -\frac{A^4}{8} \frac{|\mathbf{D}|}{J} \frac{H_z}{\mathbf{H}} (k_x^2 + k_y^2 + 2k_z^2)$$

となる。ここで、 $A = a/4$ で a は格子定数である。

最低エネルギーバンドのみを考慮した際の計算結果は、Fig. 1.2.2 に示すように、実験結果をよく再現する [12]。

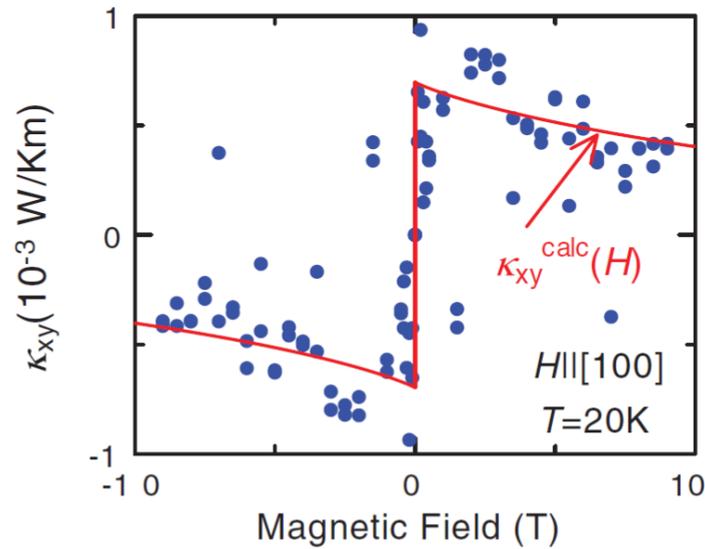


Fig.1.2.2 $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の 20 K における熱ホール伝導率の磁場依存性 (青丸) と理論計算の磁場依存性 (赤実線) [12]。

このように、熱ホール効果は電荷中性励起によるトポロジカル現象を捉える有効な手段であると考えられる。熱ホール効果の存在は、テルビウム化合物 [16, 17] やマルチフェロイクス物質 [18]、カゴメ強磁性体 [19] などの様々な絶縁体で観測されている。熱ホール効果を発現する熱流キャリアとして、マグノン [20, 21] やフォノン [16, 22, 23] などが提案されているが、その起源も含め未だ解明されていない点が多い。

第 2 章

論文の包括的な目的

トポロジカルな物理現象が期待されている絶縁体の熱輸送特性を調べることによって熱ホール効果の存在を確かめ、電荷中性励起が発現するトポロジカル物性の開拓と、熱ホール効果の起源の理解を進めることが本研究の中心的な目的である。対象として、カゴメ格子反強磁性体、磁気スキルミオンホスト磁性絶縁体、キラル磁性絶縁体に着目した。

カゴメ格子反強磁性体は、既に熱ホール効果の観測例があるが、その起源については未解明な点がある。そこで、新たな候補物質の Cd-kapellasite の熱輸送特性を調べ、カゴメ格子反強磁性体における熱ホール効果の起源の解明を目指した。また、磁気スキルミオンホスト磁性絶縁体は、磁気スキルミオンを形成するスピンの有限の Berry 曲率を生み出し、電気的なトポロジカルホール効果が発現することが明らかになっている。電荷中性励起に対する磁気スキルミオンの効果は不明であるために、今回、磁気スキルミオンホスト磁性絶縁体 GaV_4Se_8 の熱輸送測定を行い、電荷中性励起のトポロジカル現象の発見とその起源の解明を目指した。さらに、キラル磁性体 CsCuCl_3 は、らせん構造を有しており、磁気秩序状態ではらせん磁性を示す。らせん構造やらせん磁性のキラリティーは特異な物理現象を発現する可能性があることから、 CsCuCl_3 の熱輸送特性を調べ、新奇物理現象の解明に迫った。

第 3 章

熱輸送測定

この章では、本研究で実施した測定である縦熱伝導率・熱ホール伝導率測定の原理と方法について説明する。まず、3.1 で熱輸送の原理を説明した後に、3.2 でその測定方法について紹介する。3.3 では本研究で使用した測定系を紹介する。

3.1 熱伝導の原理

物質を温めると、温めた場所から熱が伝わる。熱伝導率は、この流れる熱の伝わりやすさを表す物理量である。熱の運び手は、遍歴的な素励起であり、不純物などの局在化した励起の影響を受けにくいことから、絶縁体中のスピン励起の研究 [24–26] などに適用されている。熱伝導率 κ は、熱流密度 \mathbf{j} の熱を流した時に生じる温度勾配 $\delta\mathbf{T} = (\delta_x T, \delta_y T)$ が定常状態にあるとき、Fourier の法則より、次のように記述される [27, 28]。

$$\mathbf{j} = -\kappa\delta\mathbf{T} \quad (3.1.1)$$

また、熱流 Q が $-x$ 方向にのみ流れ、温度勾配が試料中で一定であるとする、試料の長さ L 、幅 w 、厚さ t より、 $j_x = Q/wt$ 、 $-\delta_x T = \Delta T_x/L$ 、 $-\delta_y T = \Delta T_y/w$ と表せる。さらに、系の対称性を仮定すると、縦熱伝導率 κ_{xx} と熱ホール伝導率 κ_{xy} の関係が $\kappa_{xx} = \kappa_{yy}$ と $\kappa_{xy} = -\kappa_{yx}$ と表され、Eq. 3.1.1 は以下の表式に書き換えられる。

$$\begin{pmatrix} Q/wt \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \kappa_{xx} & \kappa_{xy} \\ -\kappa_{xy} & \kappa_{xx} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta T_x/L \\ \Delta T_y/w \end{pmatrix} \quad (3.1.2)$$

熱抵抗 $\mathbf{R} = \kappa^{-1}$ を考えると、

$$\begin{pmatrix} \Delta T_x/L \\ \Delta T_y/w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{xx} & r_{xy} \\ -r_{xy} & r_{xx} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q/wt \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.1.3)$$

となるから、

$$r_{xx} = \frac{\Delta T_x}{Q} \frac{wt}{L}, \quad r_{xy} = -\frac{\Delta T_y}{Q} t \quad (3.1.4)$$

が導出され、縦熱伝導率を縦熱抵抗 r_{xx} と熱ホール抵抗 r_{xy} で記述すると以下のようなになる。

$$\kappa_{xx} = \frac{r_{xx}}{r_{xx}^2 + r_{xy}^2} \quad (3.1.5)$$

$$\sim \frac{1}{r_{xx}} = \left(\frac{\Delta T_x}{Q} \right)^{-1} \frac{L}{wt} \quad (3.1.6)$$

$$\kappa_{xy} = -\frac{r_{xy}}{r_{xx}^2 + r_{xy}^2} \quad (3.1.7)$$

$$\sim -\frac{r_{xy}}{r_{xx}^2} = \left(\frac{\Delta T_y}{Q} \right) \left(\frac{\Delta T_x}{Q} \right)^{-2} \frac{L^2}{w^2 t} \quad (3.1.8)$$

ここで、Eq. 3.1.6 と 3.1.8 の変換は熱ホール抵抗 r_{xy} が縦熱抵抗 r_{xx} と比較して非常に小さい為に r_{xy}^2 の項を無視している。Cd-kapellasite と GaV_4Se_8 の研究においては、 r_{xy} が小さいため、Eq. 3.1.6 と 3.1.8 を適用し、 CsCuCl_3 の研究では r_{xy} が大きいために Eq. 3.1.5 と 3.1.7 を適用して、熱伝導率を評価した。

3.2 熱伝導率の測定手法

熱伝導率測定の手法は、測定試料の温度分布の時間依存性を調べる非定常法と、平衡状態の温度差を調べる定常法の2種に分類される [27, 28]。非定常法は、比熱 c 、密度 ρ から $c\rho(\delta T/\delta t) = \kappa \nabla^2 T$ の表式で熱伝導率 κ を計算でき、熱拡散率 $\alpha = \kappa/c\rho$ を測定することで、短時間かつ高熱伝導率の試料を測定することができるが、 c や ρ の情報が必要である。一方で、定常法は Eq. 3.1.1 より、温度勾配から熱伝導率を評価できる。定常法は、測定時間が長いものの、極低温領域でも適用が可能であるために、本研究では、定常法によって熱伝導率を測定している。

測定の設定アップの模式図を Fig. 3.2.1 に示す。試料に3つの金線を取り付け、Cernox 抵抗温度計に接続する。温度計のラベルは、ヒーター側が T_{High} 、低温の $+y$ 側が T_{L1} 、 $-y$ 側が T_{L2} である。また、 T_{High} 側の試料端に金線でヒーターと試料を接続する。ヒーターと反対側の試料端を熱浴の LiF プレートに接触させる。測定は以下の様な流れで行う。まず、熱浴 LiF の温度を熱浴温調用ヒーターで試料の温度を PID 制御し、定常状態にする。次に、ヒーターから熱 Q を流す。その後、一定の熱を流したまま試料の温度勾配が定常状態になるまで待ち、熱を流す前後の定常状態での $\Delta T_x = T_{\text{High}} - T_{L1}$ と $\Delta T_y = T_{L1} - T_{L2}$ の温度変化を求める (Fig. 3.2.2)。本研究では、試料が長方形であること、流した熱がすべてロスなく流れるという仮定の下、温度計 T_{High} と T_{L1} の距離を試料の長さ L 、 T_{L1} と T_{L2} の距離を試料の幅 w とし、 L と w 、試料の厚さ t を計測することで、熱伝導率を評価している。また、理想的な端子配置の場合は、 ΔT_x と ΔT_y から縦熱伝導率と熱ホール伝導率を評価できるが、現実的には、端子のミスアライメントにより、 ΔT_x には熱ホール効果による成分が、 ΔT_y には縦方向の熱伝導成分が混入してしまう。そこで、以下の様に ΔT_x の対称成分 ΔT_x^{sym} と ΔT_y の非対称成分 ΔT_y^{asym} を導出した後に、 κ_{xx} と κ_{xy} を評価している。

$$\Delta T_x^{\text{sym}} = \frac{dT_x(+B) + dT_x(-B)}{2}$$

$$\Delta T_y^{\text{asym}} = \frac{dT_y(+B) - dT_y(-B)}{2}$$

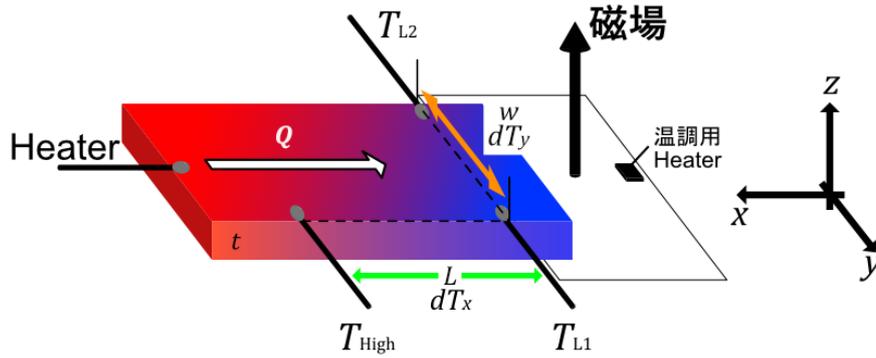


Fig.3.2.1 熱伝導率測定の設定アップ模式図。

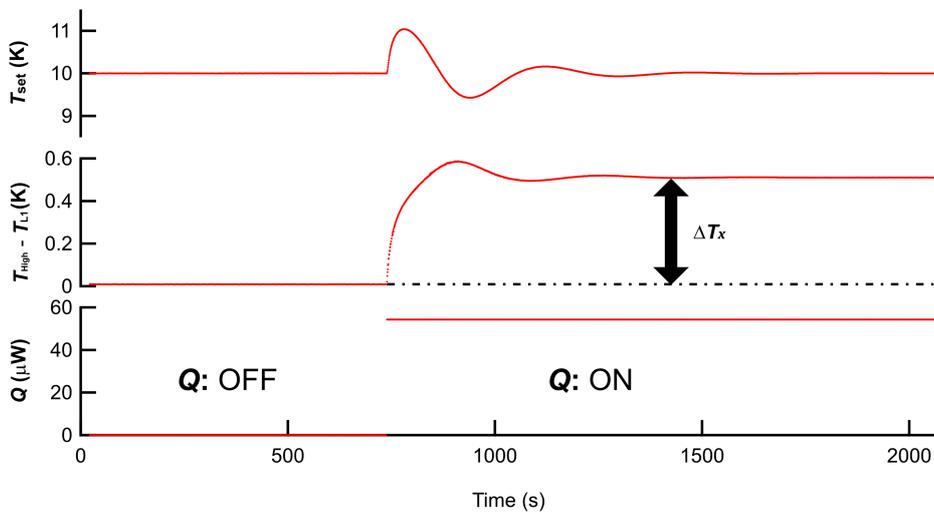


Fig.3.2.2 GaV₄Se₈ で測定した際の設定温度 T_{set} 、縦方向温度差 $T_{High} - T_{L1}$ 、流す熱 Q の時間変化。まず、 Q : OFF の状態で定常状態まで待ち、一定の熱を流し始める。その後、設定温度が定常状態になった時点の縦方向温度差の熱を流す前後の定常状態での温度差 ΔT_x を測定する。

3.3 測定システム

本研究で行った熱輸送測定は、2つの装置を使用した。2-80 K の温度領域を温度可変インサート (Variable Temperature Insert: VTI) を搭載したヘリウムガスフロー方式の ⁴He 冷凍機 (Oxford Instruments 社) で、0.1-4 K の温度領域を無冷媒希釈冷凍機 (DR, Oxford Instruments 社) で測定した。⁴He 冷凍機は ±15 T、希釈冷凍機は ±14 T の磁場範囲をバイポーラ電源によって制御した。温度計の抵抗を測定する AC 抵抗ブリッジには、AVS47(ロックゲート株式会社) と LS370(Lake Shore 社) を使用した。横方向の温度差は、縦方向に比べ温度差が非常に小さく精密な測定が必要な為に、抵抗レンジなどを同値にできる同種の機器で測定を行うことが望ましい。熱浴やヒーターに流す熱は、定抵抗に直流電流源 (7651、横河計測株式会社) で電流を流すことによって加え、数 nW~ 数 mW の熱流を PID で制御している。試料に流す熱流は、 T_{High} と T_{L1} の温度差が数% になるように設定している。その理由は、温度差が小さすぎると精度が悪く、大きすぎると温度差が線形依存からの逸脱や定常状態までの時間が膨大になる為である。また、温度の定常状態の判定は、600 ms ごとに測定した温度が設定した測定数の範囲内で、平均値が設定温度からのずれや傾きが設定した閾値内に収まった時点とした。定常状態を判定する測定数は、縦熱伝導率のみの測定の場合は 100 点前後で十分な精度が得られるが、熱ホール伝導率を測定する場合は、500 以上に設定し試料ごとに十分かどうかを判断する必要がある。

第II部

カゴメ格子反強磁性体 Cd-K の熱ホール 効果

第 4 章

研究背景

4.1 磁気フラストレーションと量子スピン液体状態

相転移が起こると、物理的な性質や化学的な性質が大きく変化する。最も典型的な相転移は、固相・液相・気相で分類される水で生じる。高温の水蒸気が冷やされると 100 °C で水へ相転移する。さらに温度が下がると、0 °C で水から氷へと状態を変化させる。ここで、分子に着目すると、気相では分子は無秩序に分布し大気中を動き回る。冷却されると、分子間力の影響により、短距離相関を有しながら、流動性を兼ね備える液相と相転移する。さらに温度が低下すると、対称性が低下し、長距離秩序を持つ固相へと変化する。

このような相転移の考え方は、スピンについても適用できる。一般的な磁性体では、スピン間相互作用 J/k_B に相当する温度よりも高温では、スピンが無秩序な常磁性状態が現れる。これは、状態の三相と対応させると、気相に相当する。冷却され、 J/k_B よりも低温になると、スピン間相互作用の影響によって、スピンは強磁性状態や反強磁性状態などの長距離秩序が発達している相へと相転移を起こす。このスピン間に長距離秩序が発達している状態は、固相とみなせる。スピンはこのように、常磁性状態 (気相) から秩序状態 (固相) へと相転移を起こすものであると考えられてきた。

近年、量子スピン系では、スピンの新しい状態が存在しうることが明らかになってきている。その新しい状態を引き起こす効果が磁気フラストレーション効果である。磁気フラストレーション効果によって、スピン間に強い相関が発達しているにもかかわらず磁気秩序が抑制される [29]。この磁気秩序が抑制された状態は、物質の三相でいう液相のように、短距離の相関を持ちながらも長距離秩序が存在しない状態である為、スピン液体 (Spin Liquid) 状態と呼ばれている。特に、絶対零度まで磁気秩序が抑制されている状態を量子スピン液体 (Quantum Spin Liquid: QSL) 状態と呼ぶ。このスピン液体状態では、通常とは異なる物性や基底状態を有していると期待されており、注目を集めている。

スピン液体状態を引き起こす磁気フラストレーション効果について簡単に説明しておきたい。ここでは、2次元の反強磁性モデルを考える。まず、正方格子に反強磁性 Ising スピンを並べることを想定する。正方格子では、2つの副格子がある為、それぞれの副格子に上向きスピンと下向きスピンを並べることによって Néel 状態が安定に実現する (Fig. 4.1.1(a))。次に、三角格子で同じことを考えてみる。三角格子は、3つの副格子を持っており、ある1つの副格子に上向きスピン、もう1つの副格子に下向きスピンを配置することはできる。しかし、残りの副格子にスピンを配置しようとする、一方の結合では反強磁性を満足できるものの、もう一方とは満足できず最後の副格子に反強磁性相互作用をすべて満たす配置がない (Fig. 4.1.1(b))。このように、相互作用を満足する配置が取れない状況をフラストレーションと呼び、特に、格子の幾何学によって生じる磁気フラストレーションを幾何学的フラストレーションと呼ぶ [29]。2次元格子における幾何学的フラストレーションは、三角格子やカゴメ格子などで存在する。

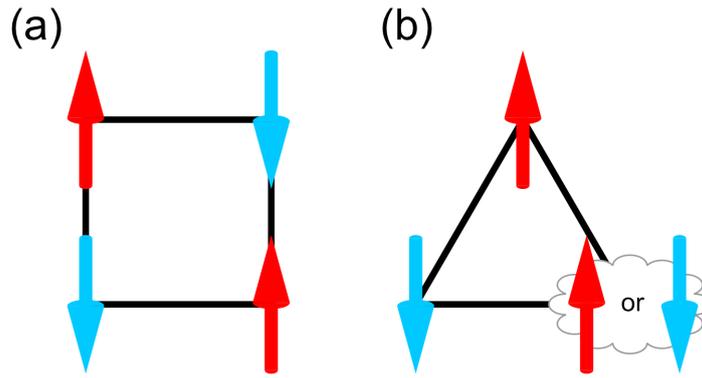


Fig.4.1.1 (a) 四角格子と (B) 三角格子上のスピン。

4.2 カゴメ格子反強磁性体

カゴメ格子は Fig. 4.2.1 のように三角形が頂点共有でつながれた格子構造である。三角格子では1つのスピンの注目した時に、周囲に最近接スピンが6つ存在するのに対して、カゴメ格子では最近接スピンは4つであるため、最近接交換相互作用による束縛が小さくなり、磁気フラストレーション効果がより強く現れると期待される。

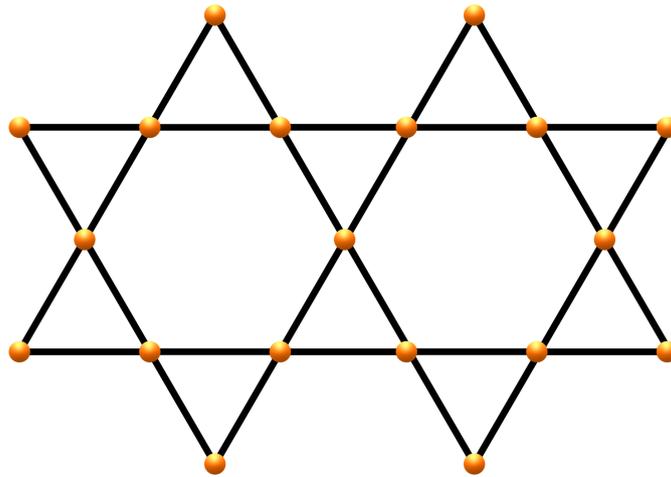


Fig.4.2.1 カゴメ格子の模式図。

まず、古典スピンの場合を考える。古典スピンでは、1つの三角格子に着目した時、面内で 120° ずつ回転している 120° 構造をとる [30,31]。この 120° 構造は、次のように表されるベクトルカイラリティ \mathbf{K}_v [32] を用いて、2つの $q=0$ 構造と1つの $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造にトポロジカル的に分類することができる (Fig. 4.2.2)。この時、Fig. 4.2.2 の PVC 上で示すように、 \mathbf{K}_v は3つのスピン $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3$ を左回りに計算する。 $q=0$ 構造の内、 \mathbf{K}_v がすべての三角形で正となる構造をポジティブベクトルカイラリティ (PVC) 構造、逆に負となる構造をネガティブベクトルカイラリティ (NVC) 構造、そして、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造は \mathbf{K}_v が正負交互に並んでいるので、スタaggerドベクトルカイラリティ (SVC) 構造と呼ばれている。これらのどれを基底状態に選ぶかは、実際に結晶中に存在する次近接相互作用や次々近接相互作用との関係性によって決定される [33]。

$$\mathbf{K}_v = \frac{2}{3\sqrt{3}}(\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \times \mathbf{S}_1) \quad (4.2.1)$$



Fig.4.2.2 カゴメ格子における磁気構造。三角形内の符号は、 \mathbf{K}_v の符号を表している。

量子スピンの場合の基底状態はスピン液体状態が実現していることは共通しているものの、その特徴が U(1)-Dirac スピン液体 [34, 35] や Valence bond solid [36] として記述できるなどの様々な主張がなされている。さらに近年では、密度行列繰り込み群法 (DMRG) の計算によって、基底状態に $J/10$ 程度のエネルギーギャップを持つような Z_2 スピン液体であるという理論的予測もなされた [37, 38]。しかし、その後も今なお議論が続いていて決着がついていない。

量子スピン液体を実現する候補物質の代表として挙げられるのが、Herbertsmithite として知られる、 $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ である。この物質は、交換相互作用の大きさが $J/k_B \sim 190 \text{ K}$ [39] であるが、50 mK まで磁気秩序が観測されていない [40]。磁気秩序の抑制は、 Cu^{2+} が形成するカゴメ格子の幾何学的フラストレーションによるものと当初期待されたが、Herbertsmithite には Ca^{2+} と Zn^{2+} のサイト混合が避けられないという問題がある。Herbertsmithite の結晶構造を Fig. 4.2.3 に示す [41]。Herbertsmithite では、磁性を担う Cu^{2+} がカゴメ格子を形成しているが、カゴメ面間に存在する非磁性イオン Zn^{2+} とイオン半径が同程度である為、 Zn^{2+} サイトに Cu^{2+} が入り込んでしまう。このサイト混合はおおよそ 15% 起きるとされている [42]。この過剰な Cu^{2+} が不純物として系の磁性に大きな影響を及ぼす恐れがある。

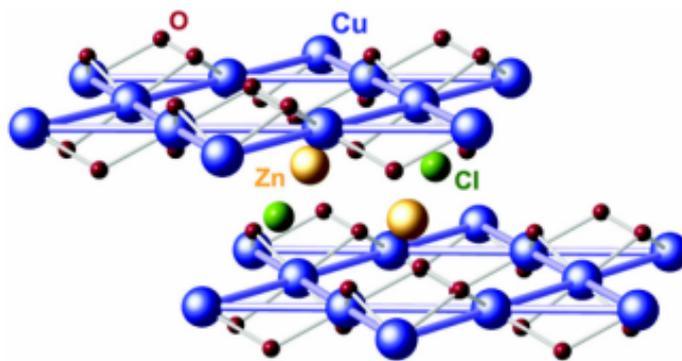


Fig.4.2.3 Herbertsmithite の結晶構造 [41]。

Herbertsmithite の重水素置換物質における非弾性中性子散乱では、低エネルギー領域ではサイト混合の影響が見れるものの、2 meV 以上のエネルギー領域では連続的な散乱が観測されており、連続したスピノン励起の存在が示唆されている (Fig. 4.2.4) [43]。また、 ^{17}O -NMR 測定では、Knight shift の温度依存性より、1 meV 程度のスピンギャップの存在が指摘された (Fig. 4.2.5(a)) [44]。ギャップエネルギー Δ と J の比は、 $\Delta(0)/J = 0.03-0.07$ (約 10 K) であり (Fig. 4.2.5(b))、DMRG の計算結果 [37, 38] と良い一致を示す。しかしながら、異なるグループで行われた ^{17}O -NMR 測定では、ギャップレスな U(1)-Dirac スピン液体状態を支持

する Knight shift の温度依存性が報告されている [45]。また、 $^{63,65}\text{Cu}$ -NMR 測定では、小さなスピングャップがあるような信号が観測されている [46]。このように、Herbertsmithite の基底状態に関しては、理論・実験ともに混迷しており、カゴメ格子反強磁性体の低温、低エネルギー励起の性質が十分に理解されているとは言えない。

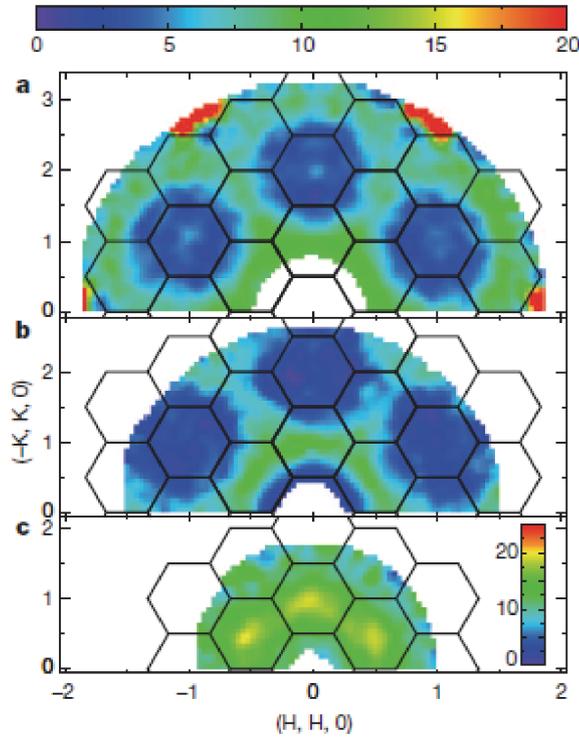


Fig.4.2.4 Herbertsmithite の $T = 1.6$ K における非弾性中性子散乱の実験結果 [43]。動的構造因子は $E = 5.1$ meV における (a) $\hbar\omega = 6$ meV と (b) $\hbar\omega = 2$ meV、(c) $E = 3.0$ meV における (a) $\hbar\omega = 0.75$ meV。

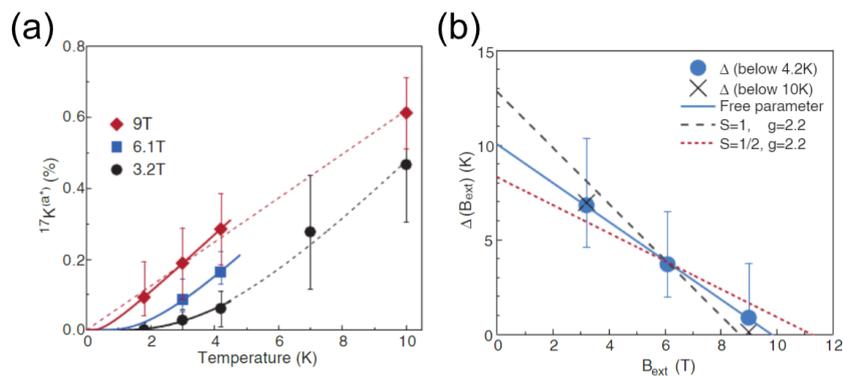


Fig.4.2.5 (a) Herbertsmithite の ^{17}O -NMR の Knight shift の温度依存性と (b) 外場 (B) に対するエネルギーギャップの磁場依存性 [44]。

Herbertsmithite の他にも、いくつかの候補物質はあるが、ほとんどの候補物質は低温で磁気秩序を形成する。この要因の代表的なもの1つが、DM 相互作用である。

DM 相互作用 $\mathbf{D} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ は、カゴメ格子面の面内成分 $D_p \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)_p$ と面外成分 $D_z \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)_z$ に分けられる。それぞれの成分は以下のように、長距離秩序の形成と選択に重要な役割を果たす。

まず、面外成分 D_z の役割について説明する。 D_z が存在すると、古典スピン系では必ず長距離秩序を形成する (Fig. 4.2.6) [47]。このとき、磁気構造は、PVC 構造か NVC 構造の $q = 0$ 構造を選択的に好み、 D_z の符号によって PVC 構造か NVC 構造かが決定される。

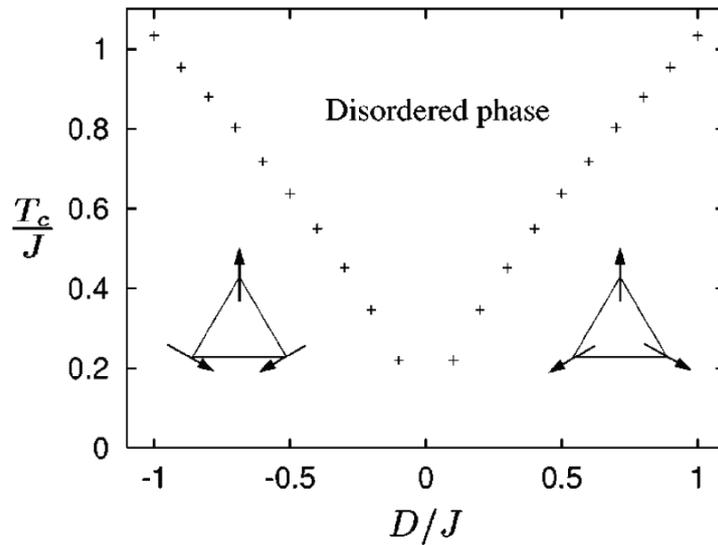


Fig.4.2.6 磁気転移温度 T_c の DM 相互作用依存性 [47]。ここで、図中の D は面直成分 D_z である。

一方で、面内成分 D_p は PVC 構造の場合、カゴメ面内に倒れているスピンを面外に傾ける作用を持つ。 D_p の符号は、PVC 構造におけるスピンの傾く方向を支配している (Fig. 4.2.7) [47, 48]。PVC 構造では、スピンの面外に傾くことによって、系はカゴメ面直方向に弱強磁性モーメントを持つことになる。実際に、PVC 構造の基底状態が期待されている Fe-jarosite では、カゴメ面直方向に弱強磁性モーメントを有している。PVC 構造に対して、NVC 構造の場合は、 D_p が存在しても面外にスピンは傾かない為、面直方向に弱強磁性モーメントは持たない。ただし、面内方向に容易軸異方性があると、容易軸方向に弱強磁性モーメントを持つことができる。面内の弱強磁性モーメントは、Ca-kapellasite [49] や Cd-kapellasite [48] で観測されており、NVC 構造の磁気構造を有していると期待されている。

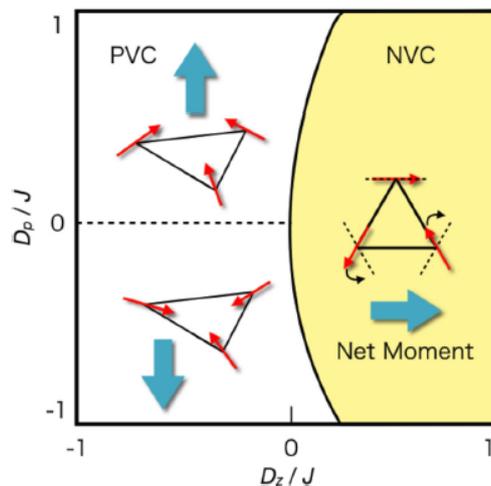


Fig.4.2.7 DM 相互作用 D と最近接相互作用 J の値を変化させたときの磁気構造の相図 [48]。この図における D_z は、Fig. 4.2.6 の D_z と符号が反転している。

4.3 カゴメ格子反強磁性体の熱輸送特性

4.3.1 Volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

カゴメ格子反強磁性体 volborthite ($\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) では、2 種の非等価な Cu^{2+} により歪んだカゴメ格子が形成される (Fig. 4.3.1) [50]。磁化率の温度依存性より、スピン間相互作用が $T^* = J/k_{\text{B}}T \sim 60$ K と見積もられ、 $T_p = 16$ K でピークを持つことから、16 K 以下で強い短距離相関が発達することが予想される [50, 51]。比熱測定によると、 $T_{\text{N}} \sim 1$ K で反強磁性に磁気転移することが示されている [51] 為、 $T_{\text{N}} < T < T^*$ の広い温度領域において、スピン相関が強いものの磁気秩序に至らない、スピン液体状態が実現していると期待されている。

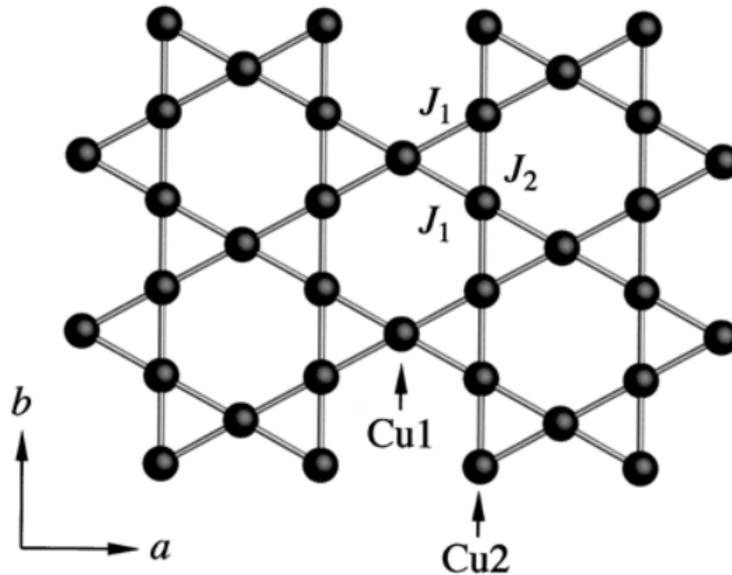


Fig.4.3.1 Volborthite のカゴメ格子の模式図 [50]。2 種の非等価な最近接相互作用 J_1 と J_2 が存在する為、 Cu^{2+} は 2 つのサイトを占有する。

2016 年に、渡邊らによって、volborthite における熱輸送測定が行われた [52]。縦熱伝導率 κ_{xx} の温度依存性を Fig. 4.3.2 に示す。Fig. 4.3.2 より、磁場を印加すると、磁化率がピークを示す温度 T_p よりも低温で縦熱伝導率の抑制効果が観測されている。絶縁体中の熱伝導率は、フォノンの寄与 κ_{xx}^{ph} とスピンの寄与 κ_{xx}^{sp} が存在している為、縦熱伝導率の起源を考察するには、 κ_{xx}^{ph} と κ_{xx}^{sp} の影響を考慮する必要がある。Volborthite では、 κ_{xx}^{ph} の散乱効果の観点から、磁場中での縦熱伝導率の変化を議論し、 κ_{xx} の起源を探っている。

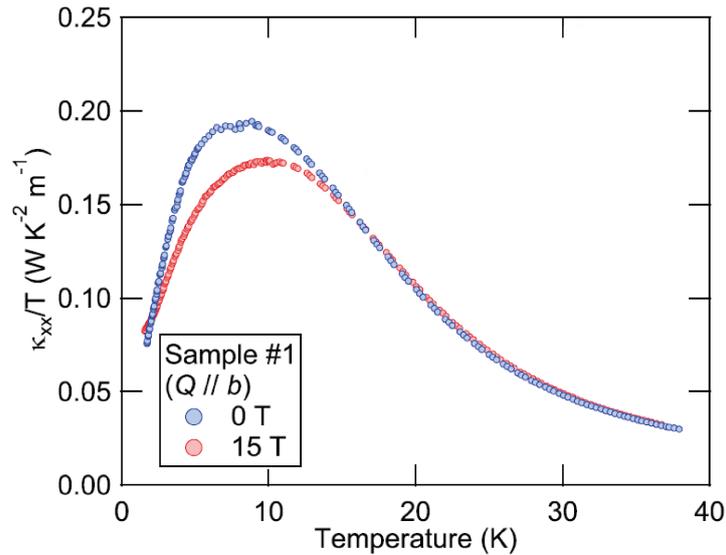


Fig.4.3.2 Volborthite における温度で割った縦熱伝導率 κ_{xx}/T の温度依存性 [52]。青シンボルは 0 T の結果を、赤シンボルは 15 T の結果を示している。

まず、彼らは磁場の印加に伴う spin-phonon 散乱の抑制について考慮した。磁場の印加によって、スピンの磁場方向に整列しようとするスピンロックの効果や、Zeeman ギャップが大きくなることから、スピン揺らぎが抑制され、spin-phonon 散乱も抑制される。故に、磁場の印加によってフォノンの寄与は増加すると期待される。このような振る舞いは、Fig. 4.3.3(a) に示した κ_{xx} の磁場依存性に見て取れる。即ち、20 K よりも高温では κ_{xx}^{ph} が支配的な起源であると言える。次に、共鳴散乱について彼らは考慮している。この共鳴散乱は、磁場によって偏極したスピンの、フォノンとの相互作用でフリップし、その際に、フォノンのエネルギーが吸収されてしまうことによる散乱である [27]。この共鳴によって、スピンの Zeeman エネルギー ($g\mu_B H$) と等しいエネルギーを持つフォノンのエネルギーが吸収され、熱の伝達が阻害される。散乱が最も強くなる条件は、Zeeman エネルギーが、Debye 分布のピークエネルギー ($\sim 4k_B T$) に等しいときであり [27]、このとき、共鳴散乱の抑制ピークが観測される。実際に、規格化した縦熱伝導率 $[\kappa_{xx}(H) - \kappa_{xx}(0)]/\kappa_{xx}(0)$ を $g\mu_B H/k_B T$ の関数として図示すると、Fig. 4.3.3(b) のように、 $g\mu_B H/k_B T \sim 4$ で抑制の極小が観測される [52]。しかし、この共鳴散乱による抑制は 3 K 以下でのみ観測されていることに加え、共鳴散乱が現れる温度領域でも、高磁場では、共鳴散乱とは別の機構による縦熱伝導率の強い抑制が観測されている。このことから、volborthite の縦熱伝導率には、共鳴散乱から予想されるフォノンの寄与に加えて、スピンの寄与の存在することが指摘されている。

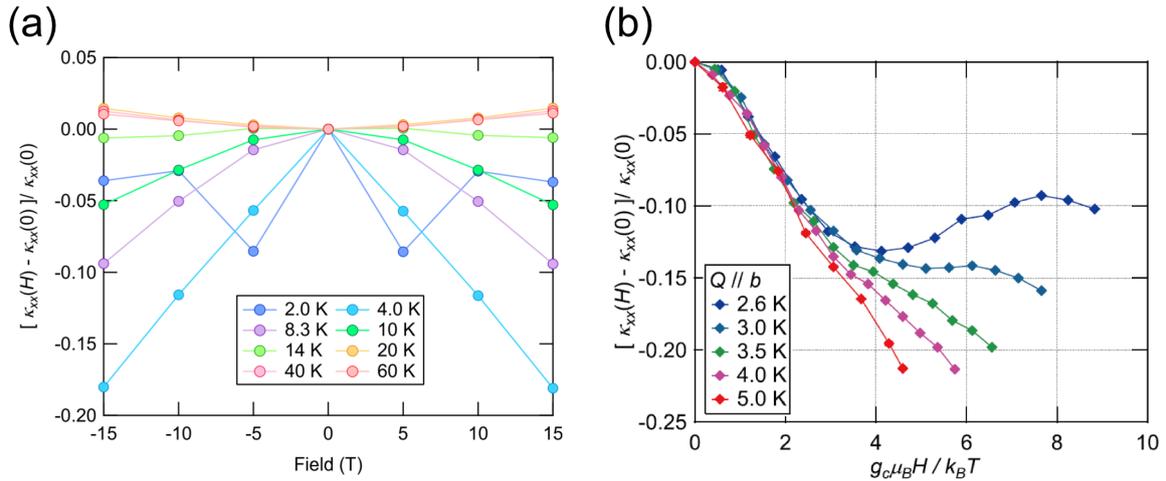


Fig.4.3.3 (a) 規格化した縦熱伝導率 $[\kappa_{xx}(H) - \kappa_{xx}(0)] / \kappa_{xx}(0)$ の磁場依存性と (b) $[\kappa_{xx}(H) - \kappa_{xx}(0)] / \kappa_{xx}(0)$ の $g_c \mu_B H / k_B T$ として磁場依存性を再プロットした図 [52]。

また、volborthite では、スピン液体状態での熱ホール効果も観測されている [52]。Fig. 4.3.4 は、volborthite で観測された熱ホール伝導率を温度で割った $-\kappa_{xy}/T$ の温度依存性を示している [52]。volborthite の熱ホール伝導率は、スピン間の相関が発達し始める $T^* \sim 60$ K よりも低温で観測された。また、Fig. 4.3.4 の挿入図で示されているように、熱ホール伝導率のピーク温度が、磁化率のピーク温度と一致している。磁化率のピークは、スピン間の強い短距離相関を表していることから、熱ホール伝導率と磁化率のピーク温度の一致は、熱ホール伝導率がスピン液体状態にあるスピンによって引き起こされていると期待された。しかし、volborthite は歪んだカゴメ格子を形成しているため、スピンのカゴメ格子を形成しているカゴメ格子モデルよりも、隣接する 3 つのスピンの結合し三量体を形成した、三量体の三角格子モデルが有効であるという理論的な提案が成されている [53]。故に、volborthite の熱ホール効果が、カゴメ格子反強磁性体に起因したものであるは明らかにならなかった。

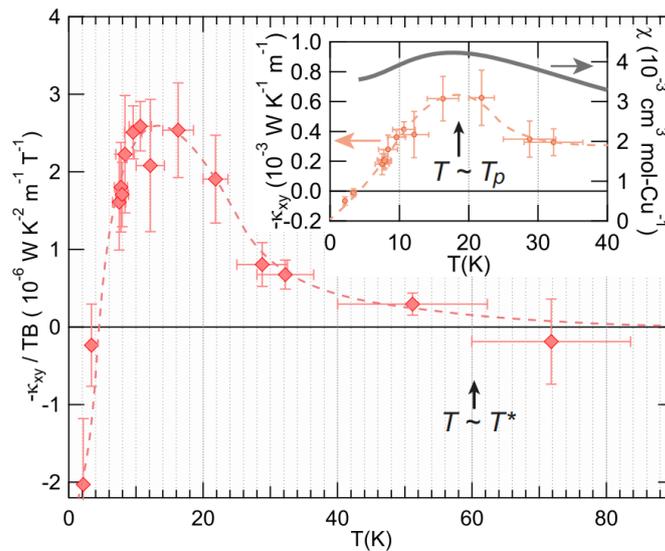


Fig.4.3.4 Volborthite における温度と磁場で割った熱ホール伝導率 $-\kappa_{xy}/TB$ の温度依存性 [52]。挿入図は、熱ホール伝導率 $-\kappa_{xy}$ と磁化率 χ の温度依存性。

4.3.2 Ca-kapellasite $\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$

カゴメ格子反強磁性体 Ca-kapellasite ($\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$) は、空間群 $P3m1$ に属し、格子定数が $a = 6.6291 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.7563 \text{ \AA}$ の三方晶系の結晶構造を有する (Fig. 4.3.5(a)) [54]。Ca-kapellasite は、 $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ 型 [55] の化合物で、磁性を担う Cu^{2+} が歪みの無いカゴメ格子を形成し、最近接スピン間の相互作用は 1 種類しかない (Fig. 4.3.5(b))。また、非磁性イオン Ca^{2+} のイオン半径が 1.0 \AA で、磁性イオン Cu^{2+} のイオン半径 (0.73 \AA) よりも大きく [56]、 Ca^{2+} と Cu^{2+} 間のサイト混合は起こらない。非磁性イオン Ca^{2+} は、カゴメ格子の六角形の中心に位置するが、 c 軸に沿って 2 通りの Wyckoff 位置の 1a サイトを不規則に占有する為、空間反転対称性が破れている [54]。第一原理計算によって、最近接交換相互作用 ($J_1 \sim 55 \text{ K}$)、次近接相互作用 ($J_2 \sim 2.2 \text{ K}$)、対角方向の近接相互作用 ($J_d \sim -1.7 \text{ K}$) の値が見積もられている。また、磁化率の高温展開によるフィッティングからは、 $(J_1, J_2, J_d) = (52.6, 13.7, -1.29)$ の値が見積もられている [57]。

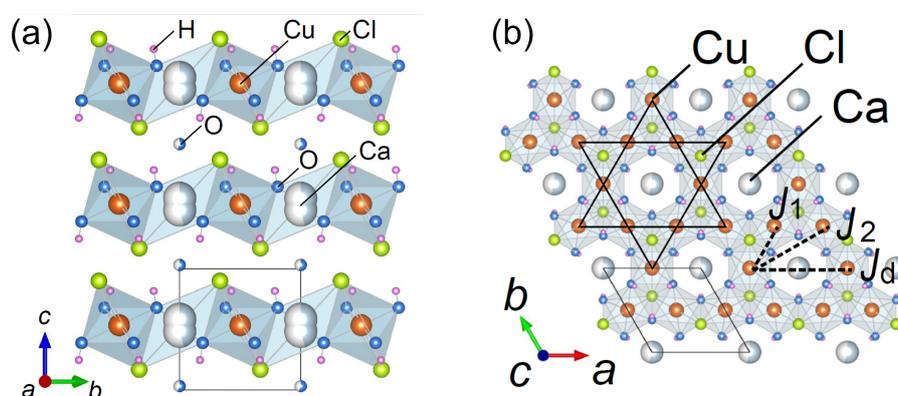


Fig.4.3.5 Ca-kapellasite の (a) 結晶構造と (b) c 軸方向からの透視図 [54]。

Fig. 4.3.6(a) は Ca-kapellasite の磁化率の温度依存性を示している [54]。高温領域を Curie-Weiss フィッティングすることで、 c 軸方向の Weiss 温度 Θ_W は、 $\Theta_W^c = -63.7 \text{ K}$ 、 ab 軸方向は $\Theta_W^{ab} = -56.5 \text{ K}$ と見積もられている [54]。また、 g 因子は、 ab 軸方向が $g_{ab} = 2.03$ 、 c 軸方向が $g_c = 2.14$ と見積もられており、10% の異方性が存在する [54]。この g 因子の 2 からのずれから推定される c 軸方向の DM 相互作用の大きさ [58] は、およそ $|D_z/J| \sim 0.07$ となる。様々な磁場下の 15 K 以下の温度領域における磁化率の温度依存性は、Fig. 4.3.6(b) のようになっており、 ab 面内では、 $T^* = 7.2 \text{ K}$ 近傍でカusp状の異常が観測された [54]。比熱でも、同じ $T = 7.2 \text{ K}$ で小さな飛びが観測されている (Fig. 4.3.6(c)) ことから、この温度で磁気転移を起こしていると考えられている。さらに、Ca-kapellasite の磁気秩序状態の磁気構造は、 ^{35}Cl NMR の Knight shift とスペクトルの形状より考察されている [49]。

^{35}Cl NMR 測定によって得られた Knight shift (K) の温度依存性を Fig. 4.3.7 に示す [49]。高温では、常磁性状態期待される磁化率と同様の温度依存性を示している。一方で、短距離相関が発達し始める 30 K より減少し始め、磁気転移温度 T^* 付近で零に向かう温度依存性を示していることから、磁気秩序状態では 120° 構造を形成していることが指摘されている。また、面内磁場 H_{\parallel} と面直磁場 H_{\perp} を印加して得られる ^{35}Cl NMR スペクトルの温度依存性を比較すると、 H_{\parallel} でのみ NMR スペクトルの線幅の広がり観測されている [49]。この線幅の広がり、Cl サイトの双極子磁場によって引き起こされると考えられており、Cl サイトの双極子磁場が面内成分を持つためには、カゴメ格子上の Cu スピンが NVC の磁気構造を持っている必要がある [49]。このことから、Ca-kapellasite の磁気秩序構造は NVC の $q = 0$ 構造であると結論付けられている。

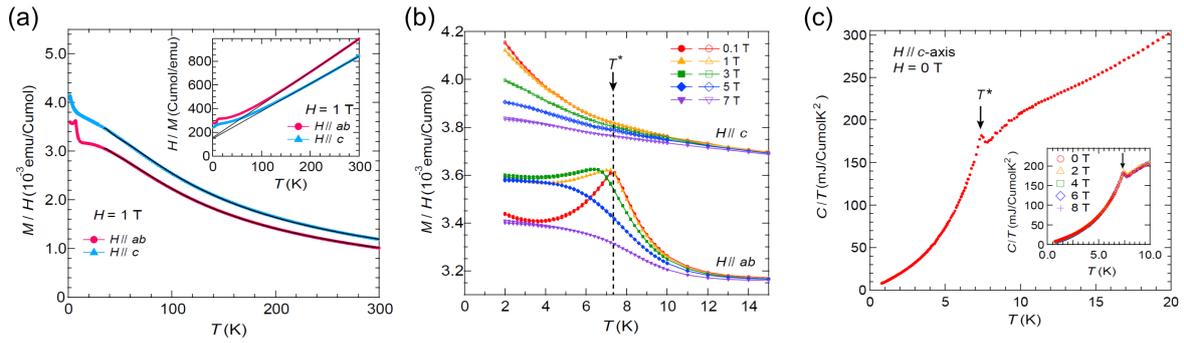


Fig.4.3.6 Ca-kapellasite の (a) 磁化率の温度依存性と (b)15 K 以下の磁場中磁化率の温度依存性と (c) 比熱の温度依存性 [54]。 (a) の挿入図は、逆帯磁率の温度依存性で (a) 中の実線は Curie-Weiss フィットイングの結果を示している。 (c) の挿入図は、磁場中比熱の温度依存性を示している。

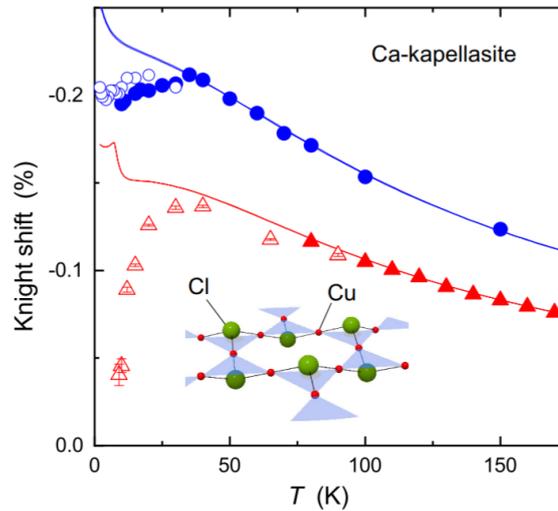


Fig.4.3.7 ^{35}Cl NMR 測定より得られた Knight shift の温度依存性 [49]。青シンボルがカゴメ面直磁場下、赤シンボルがカゴメ面内磁場下での測定を示している。実線は、定数倍した磁化率の温度依存性を示している。

2018 年に、著者らは Ca-kapellasite の熱輸送測定を行った [59]。Fig. 4.3.8 に Ca-kapellasite の縦熱伝導率の温度依存性を示す [59]。縦熱伝導率の温度依存性は、磁気転移温度 T^* までは単調に減少する振る舞いが観測され、 T^* 以下でこぶ状の極大を持ち、さらに低温では、温度の低下とともに零に向かって減少している。Fig. 4.3.8 には Ca-kapellasite の零磁場の値で規格化した縦熱伝導率の磁場依存性を示している [59]。25 K 以上の高温では、磁場の印加によって増大する振る舞いが観測されており、volborthite の場合と同様に spin-phonon 散乱の抑制によるフォノンの寄与が増大しているものと考えられ、25 K よりも高温ではフォノンの寄与が支配的であるといえる。一方、20 K を下回ると、磁場の印加によって縦熱伝導率の抑制が観測されている。共鳴散乱による抑制の極小は、8 K では、およそ 22 T で観測されることが簡単な計算で見積られるため、共鳴散乱の有無を議論することはできないが、Ca-kapellasite の短距離相関が発達する 30 K 以下で磁場の抑制が観測されており、スピンの寄与が存在している可能性が示唆される。

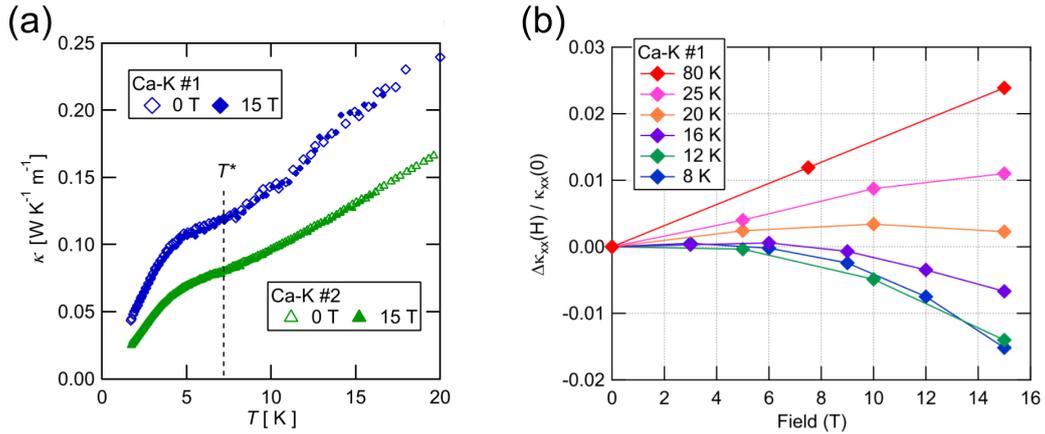


Fig.4.3.8 Ca-kapellasite の (a) 縦熱伝導率 κ_{xx} の温度依存性と (b) 零磁場の値で規格化した縦熱伝導率の磁場依存性 [59]。

Fig. 4.3.9 に Ca-kapellasite の温度と磁場で割った熱ホール伝導率 κ_{xy}/TB の温度依存性を示す [59]。Ca-kapellasite は、2つの試料のどちらも、同じ温度依存性を示しており、高温から熱ホール伝導率が出現し始め、温度が下がるとともに上昇し、16 K 付近でピークを持った後、低温に向かって急激に減少している。Ca-kapellasite の熱ホール伝導率の大きさは、試料間で2倍ほど異なるが、これは、端子付けや試料形状の推定の曖昧さによるものであると考えられている。この Ca-kapellasite の熱ホール伝導率は、符号が異なるものの、2016年に報告された volborthite の熱ホール伝導率 [52] と非常に似た温度依存性を示している。さらに、縦熱伝導率が volborthite と比較して1桁小さいにもかかわらず、熱ホール伝導率の絶対値は非常に近い値となっている。故に、縦熱伝導率で支配的なフォノンによる熱ホール効果ではなく、共通の機構による熱ホール効果が出現している可能性が考えられる。

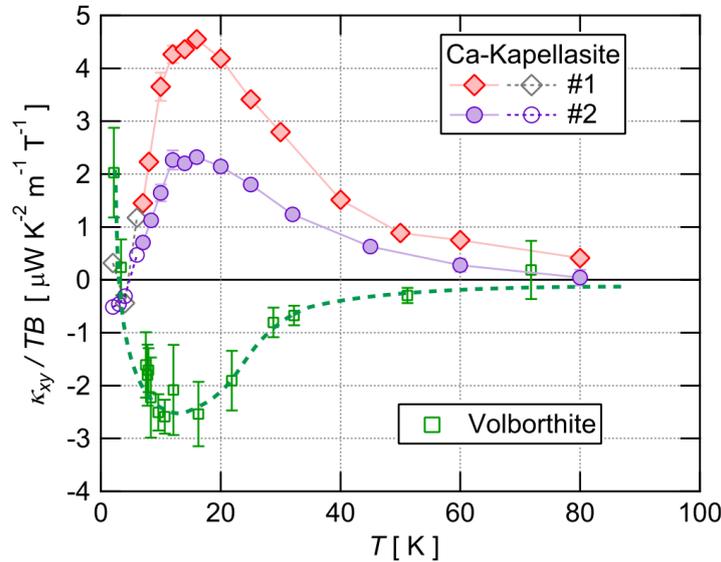


Fig.4.3.9 Ca-kapellasite の温度と磁場で割った熱ホール伝導率 κ_{xy}/TB の温度依存性 [59]。比較の為に、volborthite の結果 [52] が示されている。

これらのカゴメ格子反強磁性体の熱ホール効果の起源を探るために、我々は Hyun-Yong Lee 博士、Jung Hoon Han 教授、川島直輝教授らとの共同研究により、Schwinger-boson 法による理論計算との比較を行った。以下では、理論計算について参考文献 [59] に基づいて簡単に紹介する。まず、以下のように記述される

$S = 1/2$ Heisenberg スピンハミルトニアンから出発する。

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} (J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + D_{ij} \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j \cdot \hat{z}) - g\mu_B \sum_i \mathbf{B} \cdot \Xi \mathbf{S}_i, \quad (4.3.1)$$

ここで、 D_{ij} は DM 相互作用、 g は g 因子、 μ_B は Bohr 磁子、 \mathbf{B} は磁場である。次に、スピンを以下のように、Boson の組 $(b_{i\uparrow} b_{i\downarrow})$ (Schwinger-boson) で書き換える。

$$\mathbf{S}_i = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta = \uparrow \downarrow} b_{i\alpha}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\alpha\beta} b_{i\beta}, \quad (4.3.2)$$

ここで、 $\boldsymbol{\sigma}$ は Pauli 行列である。

さらに、Eq. 4.3.1 を平均場パラメーター $\chi_{ij,\sigma} \equiv \langle b_{i\sigma}^\dagger b_{j\sigma} \rangle$ で書き換えると、以下ようになる。

$$H^{SBMF} = \sum_{i,\sigma} (\lambda - \sigma B) b_{i\sigma}^\dagger b_{i\sigma} + \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (t_{ij}^\sigma b_{i\sigma}^\dagger b_{j\sigma} + h.c.), \quad (4.3.3)$$

ここで、 t_{ij}^σ は有効ホッピング項であり、 $t_{ij}^\sigma = J \chi_{ji}^\sigma + J' e^{-i\sigma\phi_{ij}} \chi_{ji}^{-\sigma}$ で、 $J' = \sqrt{J^2 + D^2}$ 、 $\tan \phi_{ij} = D_{ij}/J$ 、 λ は $2S = 1$ という制約を課す為に導入された無撞着な Lagrange 乗数である。また、ここで注意すべき点は、一般的な DM 相互作用 D_{ij} の $i \rightarrow j$ のホッピングは反時計回りを正としているが、この理論計算においては、 $i \rightarrow j$ のホッピングは時計回りを正としていることである。有効ホッピング項を結合に依存しないと仮定 ($t_{ij}^\sigma = t_\sigma$ 、 $\chi_{ij,\sigma} = \chi_\sigma$) して対角化を行うと、エネルギーバンドが得られる。

Fig. 4.3.10 は、 $k_y = 0$ 、 $k_B T = J$ 、 $g\mu_B \mathbf{B}/J = 0.01 \hat{z}$ 、 $D = 0.1J$ としたときの k_x 方向の (a) エネルギーバンド、(b) Berry 曲率 $\Omega_{n\mathbf{k}\sigma}$ 、(c) Eq. 4.3.4 の c_2 関数と Berry 曲率の積である。Fig. 4.3.10(a)、(b) より、バンドギャップが小さな波数で大きな Berry 曲率が大きな値をとる。また、Fig. 4.3.10(c) より、分布関数などと掛け合わされると、 $k_x = 0.1$ 近傍と K 点周りで Berry 曲率大きな値をとることを示している。

熱ホール伝導率は、マグノンの熱ホール伝導率と同様の表式で記述される。

$$\kappa_{xy}^{SBMF} = -\frac{k_B T}{\hbar N_t} \sum_{\mathbf{k}, n, \sigma} \left[c_2 \left(f_B \left(\frac{E_{n\mathbf{k}\sigma}}{k_B T} \right) \right) \right] \Omega_{n\mathbf{k}\sigma}, \quad (4.3.4)$$

ここで、 N_t は系のサイズ、 $f_B(x)$ は Bose-Einstein 分布関数で $f_B(x) = (e^x - 1)^{-1}$ 、

$$c_2(x) = (1+x) \left(\ln \frac{1+x}{x} \right)^2 - (\ln x)^2 - 2\text{Li}_2(-x),$$

Li_2 は多重対数関数 [15] である。

$g\mu_B \mathbf{B}/J = 0.01 \hat{z}$ において、 D を変数としたときの熱ホール伝導率の計算結果を Fig. 4.3.11 に示す。計算結果より、熱ホール伝導率は $k_B T/J \sim 1/3$ 付近で極大となる。また、熱ホール伝導率は DM 相互作用に線形に依存するが、極大温度は DM 相互作用の大きさに依存しないことが分かる。

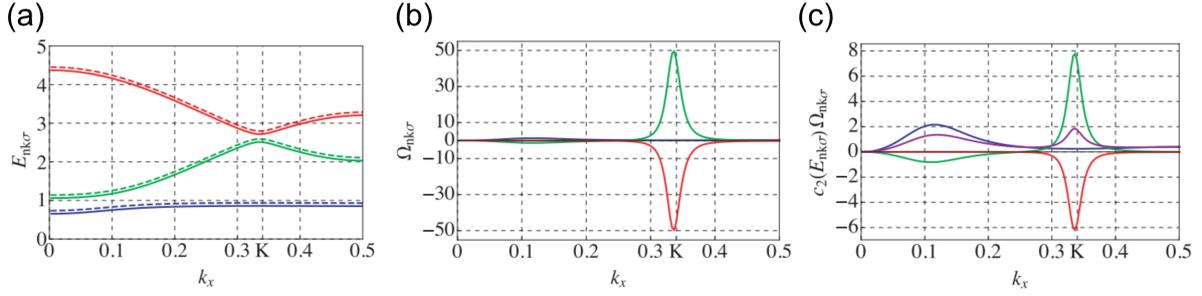


Fig.4.3.10 $k_y = 0$, $k_B T = J$, $g\mu_B \mathbf{B}/J = 0.01\hat{z}$, $D = 0.1J$ としたときの k_x 方向の (a) エネルギーバンド、(b) Berry 曲率 $\Omega_{nk\sigma}$ 、(c) Eq. 4.3.4 の c_2 関数と Berry 曲率の積 [59]。実線 (点線) が上向き (下向き) スピンを持つボゾンのエネルギーバンドを表している。赤が上側のバンド、緑が中間バンド、青が最低バンドの寄与を表している。(c) の紫線は、すべてのバンドの寄与の和を表したものである。(b) と (c) では、見やすさの為に、下向きスピンの結果は示していない。

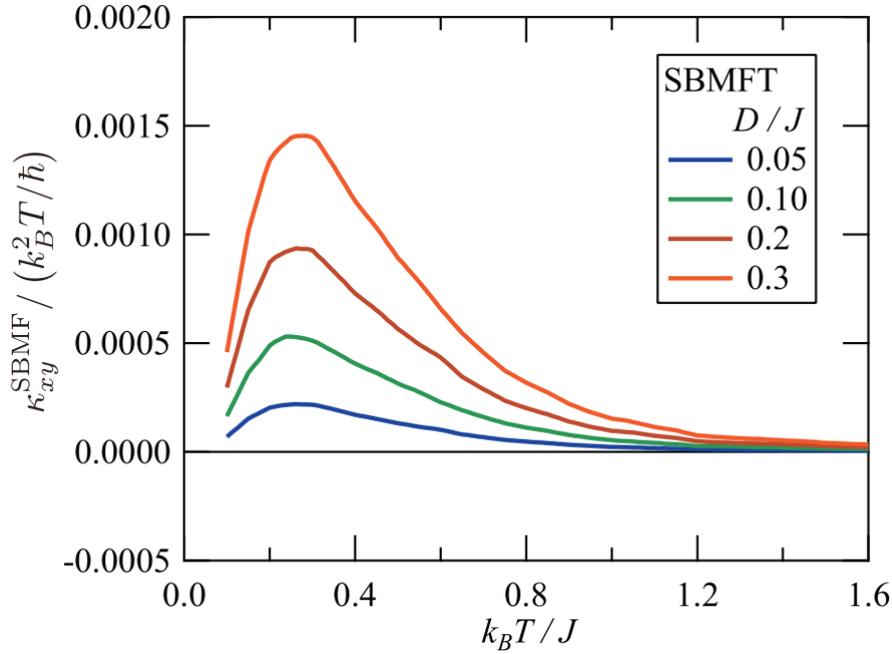


Fig.4.3.11 理論計算から予測された、DM 相互作用の大きさを变化させたときの熱ホール伝導率の温度依存性 [59]。

この理論計算を実験結果と比較するために、無次元関数 $f_{SBMF}(k_B T)$ を用いて、Eq. 4.3.4 を以下のように書き表す。

$$\frac{\kappa_{xy}^{SBMF}}{T} = \left(\frac{k_B^2}{\hbar}\right) \left(\frac{D}{J}\right) \left(\frac{g\mu_B B}{J}\right) f_{SBMF}\left(\frac{k_B T}{J}\right) \quad (4.3.5)$$

対して、実験値は以下のような表式から無次元関数 $f_{exp}(k_B T)$ を導出する。

$$\frac{\kappa_{xy}^{2D}}{T} = \left(\frac{k_B^2}{\hbar}\right) \left(\frac{D}{J}\right) \left(\frac{g\mu_B B}{J}\right) f_{exp}\left(\frac{k_B T}{J}\right) \quad (4.3.6)$$

ここで、 $\kappa_{xy}^{2D} = \kappa_{xy} d$ であり、 d はカゴメ格子層の相関距離 (Ca-kapellsite: 5.76 Å [54]、volborthite: 7.22 Å [60]) である。 g は g 因子で、Ca-kapellsite は $g = 2.14$ [54]、volborthite は $g = 2.28$ [61] である。実験結果から f_{exp} を導く際に、最近接交換相互作用 J と DM 相互作用 D の値を決めなければならない。Fig.

4.3.12 が実験結果と理論計算の比較図である [59]。Ca-kapellasite と volborthite の熱ホール伝導率より得られた f_{exp} は、Table. 4.3.1 に示す J と D を用いることで、理論計算によって求めた熱ホール伝導率の温度依存性によく一致することが明らかになった。また、Table. 4.3.1 に示した J と D は、磁化率測定や g 因子より期待される J や D の値と良い一致を示した。

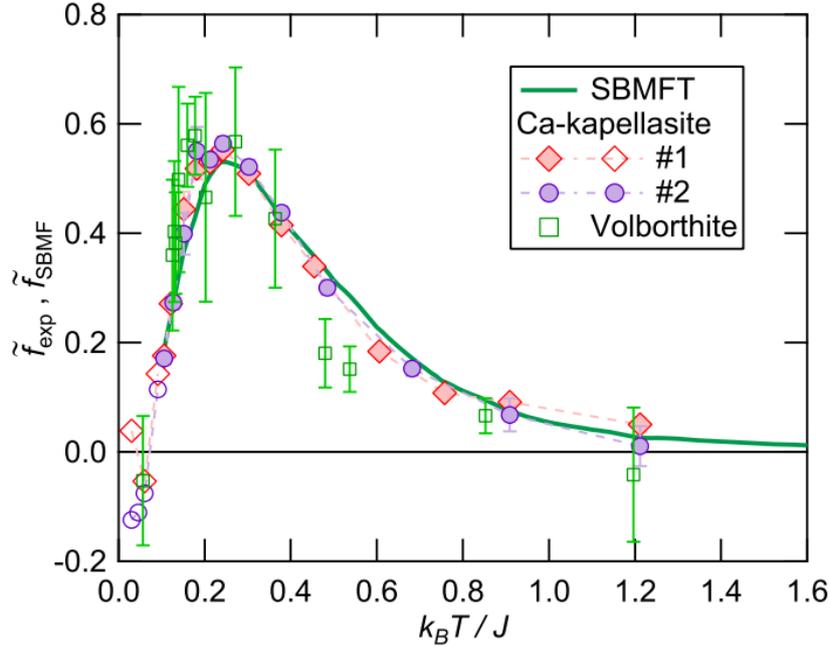


Fig.4.3.12 実験結果と理論計算の比較 [59]。

Table.4.3.1 様々な手法から予測される最近接交換相互作用 J と DM 相互作用 D の値。

物質名	手法	$J/(k_B T)$ (K)	$ D/J $
Ca-kapellasite	磁化率 [57]、 g 因子 [54]	52.6	0.07
	SBMFT fitting [59]	66	0.06-0.12
Volborthite	磁化率 [50]、 g 因子 [61]	84	0.14
	SBMFT fitting [52, 59]	60	0.07

この理論計算と実験結果の一致は、カゴメ格子反強磁性体の熱ホール伝導率が、Schwinger-boson 法によって記述されるスピニ励起によって出現していることを意味している。さらに、Ca-kapellasite の基底状態は NVC の $q = 0$ 状態であることから、DM 相互作用の z 成分は負であると期待される [49]。今回の理論計算でも、Ca-kapellasite は負の DM 相互作用の存在が示唆されており、Schwinger-boson 法による理論計算が、DM 相互作用の符号まで再現している。一方で、Ca-kapellasite と volborthite は有効最近接交換相互作用がどちらも 60 K 程度であり、この理論計算と実験結果の一致が本質的なものか、偶然の一致であるのかを明らかにできなかった。

4.4 Cd-kapellasite

Cd-kapellasite ($\text{CdCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) は、空間群 $P\bar{3}m1$ に属する三方晶系の結晶構造を有し、その格子定数は $a = 6.5499 \text{ \AA}$, $c = 7.0328 \text{ \AA}$ である (Fig. 4.4.1(a)) [48,62]。Cu²⁺ が $S = 1/2$ の磁性を担いカゴメ格子を形成する (Fig. 4.4.1(b)) [48]。また、磁性イオン Cu²⁺ (0.72 Å) に比べて、非磁性イオン Cd²⁺ (0.95 Å) が大きい [56] に、herbertsmithite で観測されている磁性イオンと非磁性イオン間のサイト混合は生じない。さらに、Ca-kapellasite で観測されているような非磁性イオンの位置の不規則性 [51] が無く、Cd²⁺ がカゴメ格子の六角形の中心に位置していることや、配位している水分子の欠損がない [48] 為、理想的なカゴメ格子反強磁性体のモデル物質であると考えられる。一方で、局所的な Cu-Cu 結合に着目すると、Cu-Cu 結合の中点においては、反転対称性が破れている為、DM 相互作用が許容され [58]、秩序化が起こる [47]。

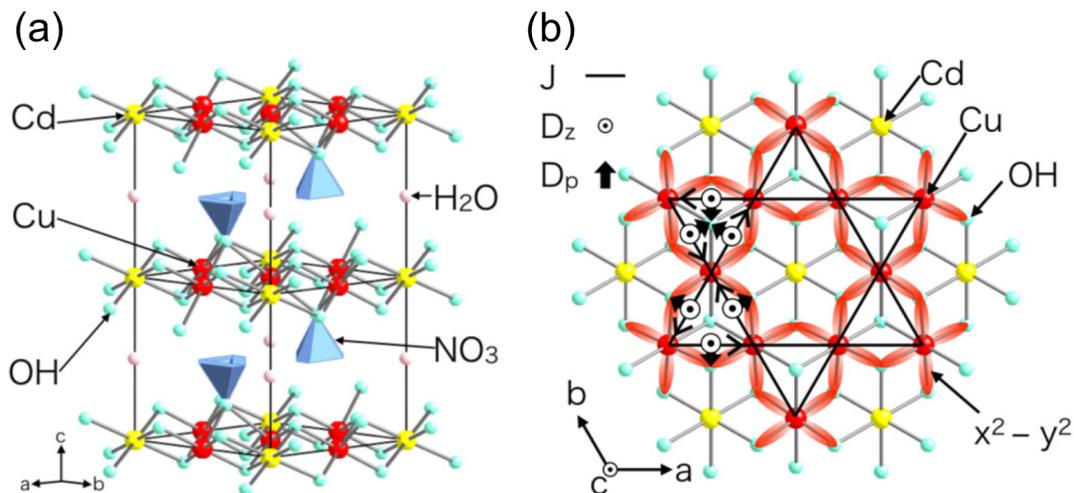


Fig.4.4.1 Cd-kapellasite の (a) 結晶構造と (b) c 軸方向からの透視図 [48]。

Fig. 4.4.2(a) は、Cd-kapellasite の磁化率の温度依存性を示している [48]。高温領域の Curie-Weiss フィットングによって、Weiss 温度 Θ_W は $\Theta_W \sim 60 \text{ K}$ 、高温展開法より、最近接相互作用 J は $J/k_B = 45.44 \text{ K}$ 、 g 因子は $g_a = 2.2676$ 、 $g_c = 2.3330$ と見積もられている [48]。低温の磁化の温度依存性を見ると (Fig. 4.4.2(a) 挿入図)、 a 軸方向は 4 K 付近から低温に向かって急激に上昇するのに対して、 c 軸ではより低温まで上昇が観測されていない。この 4 K の異常は、比熱でも観測されており (Fig. 4.4.2(b)) [48]、4 K 付近でなだらかな極大構造を持つ。これらの異常は、反強磁性秩序によるものであると考えられている。

また、2 K における磁化の磁場依存性を Fig. 4.4.2(c) に示す [48]。カゴメ面外磁場下では観測されない強磁性的な磁場依存性が面内磁場下で観測されており、カゴメ面内に強磁性モーメントを有していることを示している。磁気トルク測定などによって、容易軸がカゴメ格子の六角形の中心を向く、弱い磁気異方性を持つことが明らかになっている [48]。

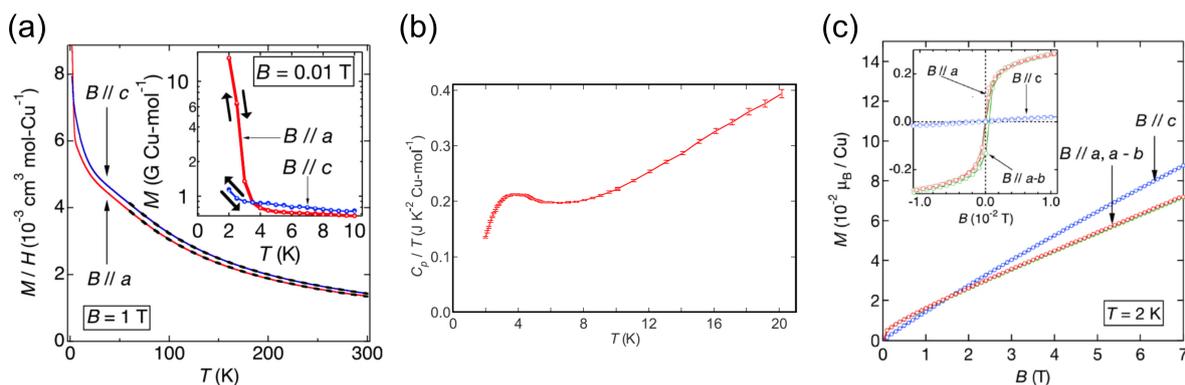


Fig.4.4.2 (a) 磁化率 M/H の温度依存性と (b) 零磁場における測定温度で割った比熱 C/T の温度依存性と (c) 磁化 M の磁場依存性 [48]。

Cd-kapellasite は、系の対称性から、Cu-Cu 結合間において DM 相互作用の存在が許容される [58]。DM 相互作用が存在する場合、カゴメ格子反強磁性体の秩序状態のスピンの配列は、ベクトルカイラリティがカゴメ格子のいずれの三角形でも正になるポジティブベクトルカイラリティ (PVC) のスピン配列と、いずれも負になるネガティブベクトルカイラリティ (NVC) のスピン配置のどちらかをとりと期待される。PVC では、DM 相互作用の面内成分が存在すると、スピンはカゴメ面外に傾き、面外に強磁性モーメントを持つ [47]。このカゴメ面外の強磁性モーメントの出現は、Cr-jarosite [63] などで観測されている。Cd-kapellasite はカゴメ面内に強磁性モーメントを有する為、PVC とは異なると考えられる。一方で、NVC の場合、スピンは面外には傾かないものの、面内の回転は許容される [47] ため、容易軸方向にスピンの回転することによって面内に強磁性モーメントを持つ。このことから、Cd-kapellasite では、PVC ではなく NVC のスピン配置が実現している事が指摘されている [48]。

4.5 目的

カゴメ格子反強磁性体の熱ホール効果の起源が Schwinger-boson 法の理論計算で記述されるスピン熱ホール効果であるのかを解明することが本研究の目的である。Ca-kapellasite や volborthite とは異なる大きさの最近接スピン間相互作用や DM 相互作用を有する熱ホール効果測定を行うことによって、カゴメ格子反強磁性体の熱ホール効果の起源の解明に貢献すると期待される。

第 5 章

測定手法

この章では、熱輸送測定と比熱測定の方法を、それぞれ 5.1 と 5.2 で述べる。測定で利用した単結晶試料は、東大物性研究所廣井研究室の大熊隆太郎氏より提供していただいた。

5.1 熱輸送測定

Fig. 5.1.1 に今回測定した試料を示す。Fig. 5.1.1 の紙面面直方向が c 軸で、紙面がカゴメ格子層である。本測定では、3つの試料を利用した。何れの試料も長さ 1 mm 以下の板状で、厚みは 0.03-0.2 mm である。まず初めに、測定する試料をイソプロパノールで洗浄した。洗浄後、試料に 4 本の金線 ($\phi = 25 \mu\text{m}$) を試料 1 と 2 は Stycast で、試料 3-1 と 3-2 は Ag ペースト (DuPont 社, 4929N) を用いて接着した。また、試料 3-1 と試料 3-2 は同じ試料であり、熱流方向を 90° 回転させて測定した。試料は、 $4 \times 4 \times 1$ mm の LiF 基盤に真空グリス (APIEZON N) で固定した。試料を載せた LiF 片は、測定セルの LiF 熱浴に真空グリスで接着し、試料の金線と温度計やヒーターを Ag ペースト (AXST-50、株式会社アクシス) で連結した。試料 1 は、VTI と DR の両方で測定し、試料 2 と 3-1、3-2 は VTI で測定を行った。各試料の端子間距離と厚みを Table. 5.1.1 にまとめる。Cd-kapellasite の試料形状は長方形ではないが、本測定では、端子間の長さや幅を持つ長方形であると仮定して熱伝導を評価している。故に、縦熱伝導率と熱ホール伝導率はサンプルの幾何学的形状によっての大きな誤差を伴う。また、Table. 5.1.1 には各試料における幾何学的要因から生じる誤差を形状誤差として示している。

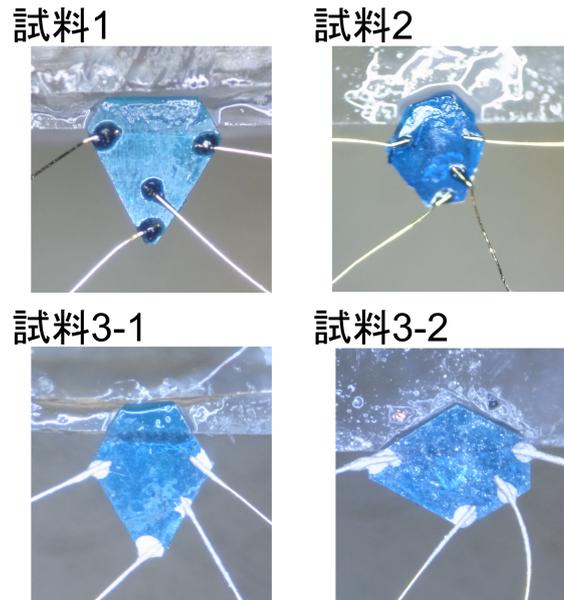


Fig.5.1.1 測定試料。

Table.5.1.1 試料サイズ。

試料番号	長さ (L) (mm)	幅 (w) (mm)	厚さ (t) (mm)	形状誤差 (%)
1	0.31	0.70	0.03	29.6
2	0.41	0.74	0.21	37.7
3-1	0.29	0.67	0.06	20.8
3-2	0.27	0.92	0.06	15.5

5.2 比熱測定

比熱測定は、物性研究所榊原研究室との共同研究で行い、熱緩和法によって行った。測定は、試料1と同じバッチの試料を4つ(4.95 mg)用いて行った。温度は0.15-2 Kの領域を、磁場は0-14 Tの領域を測定した。以下では、文献 [64,65] を参考に記述した。

比熱 C の試料が、温度 T_0 の熱浴に熱抵抗 $R = 1/\kappa$ (κ は熱伝導率) で弱く熱接触している状態を考える5.2.1。温度が T_0 の試料に、単位時間当たりの熱量 $P(t)$ が与えられ、試料温度が $T(t)$ で変化するとき、熱平衡方程式は以下で記述できる。

$$P(t) = \kappa[T(t) - T_0] + C \frac{dT}{dt} \quad (5.2.1)$$

ここで、時間 t が十分に長くなると、系は定常状態になる為、Eq. 5.2.1 の右辺の第二項は0になり、以下の関係式が導かれる。

$$\kappa = \frac{P(\infty)}{T(\infty) - T_0} = \frac{P_0}{\Delta T_\infty} \quad (5.2.2)$$

ここで、 $\Delta T_\infty = T(\infty) - T_0$ とおいた。

試料に熱量 P を $0 \leq t \leq t_0$ の時間だけ与えて加熱した時、加熱停止後の試料の温度は、熱浴の温度 T_0 に向かって、緩和時間 τ で減少する。加熱によって生じた温度差を ΔT とおくと、 ΔT は以下で記述できる。

$$\Delta T = \Delta T_{\infty}[1 - \exp(-t_0/\tau)] \quad (5.2.3)$$

ここで、温度差 ΔT が十分に小さく、 κ と C が変化しないと見なせる時、 τ は、

$$\tau = \frac{C}{\kappa} \quad (5.2.4)$$

となる。よって、緩和時間 τ と試料と熱浴の間の熱伝導率 κ を測定することで比熱 C を求めることができる。

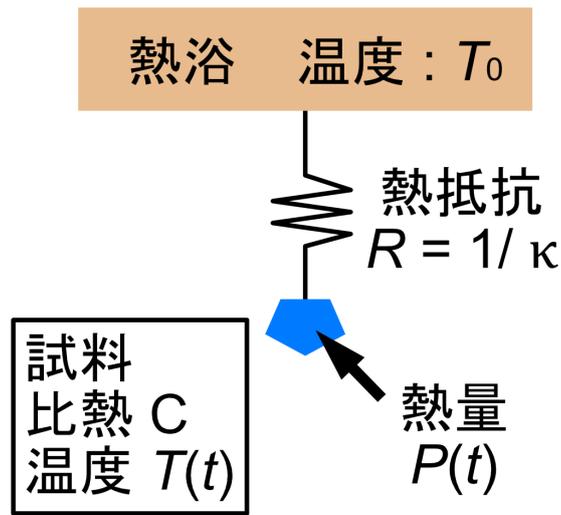


Fig.5.2.1 緩和法によるに比熱測定の様式図。

本測定では、低温で観測された核ショットキー比熱 C_n の見積もりも行った。一般的な物質では、以下の近似式で上手く見積もることができると知られている [64]。

$$C_n \simeq \frac{a_0 + a_1 H^2}{T^2} \quad (5.2.5)$$

ここで、 H は印加磁場、 T が測定温度である。したがって、本研究では、0.18-0.25 K の温度範囲における、温度で割った比熱 C/T の温度依存性を Eq. 5.2.5 でフィッティングすることによって C_n を見積もった。

第 6 章

実験結果

6.1 縦熱伝導率

6.1.1 縦熱伝導率の温度依存性

まず、Cd-kapellasite の縦熱伝導率 κ_{xx} の温度依存性を Fig. 6.1.1 に示す。比較として、Ca-kapellasite [59] の縦熱伝導率を黒丸で示した。試料番号の区別として、試料 1 は青色、試料 2 は緑色、試料 3-1 は赤色、試料 3-2 は桃色で示した。Cd-kapellasite の縦熱伝導率の大きさは試料間で 2 倍ほどの差が観測されたが、その温度依存性は試料間でほとんど差が見られなかった。

縦熱伝導率は、何れの試料においても、60 K から温度が低下するに従って徐々に上昇し 15 K 付近で極大値を持った。さらに温度が低下すると、磁気秩序が形成される 4 K 付近で僅かに縦熱伝導率がこぶ状に増加した後、急激に減少した。Cd-kapellasite の縦熱伝導率は、Ca-kapellasite の縦熱伝導率 [59] に比べると 1 桁程度大きい。

静磁場を c 軸方向に印加して測定した縦熱伝導率を Fig. 6.1.2(a)-(e) に示す。磁場を印加すると、すべての試料において、20 K より低温で κ_{xx} の強い抑制が観測された。Fig. 6.1.2(a)-(b) の中空シンボルは、DR で測定した低温領域の結果 ($T < 4$ K) を示しているが、極低温まで、磁場による κ_{xx} の抑制が観測された。

6.1.2 縦熱伝導率の磁場依存性

次に、試料 1 と 3 の縦熱伝導率の磁場依存性を Fig. 6.1.3 に示す。Fig. 6.1.3 の縦軸は、磁場中の縦熱伝導率 $\kappa_{xx}(B)$ を零磁場の縦熱伝導率 $\kappa_{xx}(0)$ で $[\kappa_{xx}(B) - \kappa_{xx}(0)]/\kappa_{xx}(0)$ のように規格化した値である。つまり、 $\kappa_{xx}(0)$ からの変化率を表している。何れの試料でも、40 K より高温では、磁場を印加すると、 κ_{xx} の増強が観測された。温度が下がると、徐々に磁場による κ_{xx} の増強は弱くなり、25 K 以下では、磁場中で κ_{xx} の抑制が観測された。磁場による κ_{xx} の抑制は、温度の低下とともに強くなり、1 K の 15 T では、 $\kappa_{xx}(0T)$ のおおよそ 80% 抑制された。0.3 K よりも低温では、Fig. 6.1.3(d) に示すように、6-7 T 付近にピークが現れることが明らかになった。

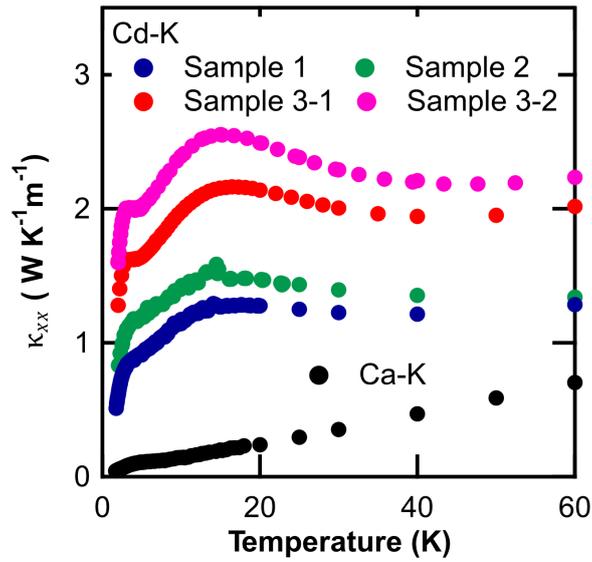


Fig.6.1.1 Cd-kapellasite の縦熱伝導率 κ_{xx} の温度依存性を示す。比較として載せた Ca-kapellasite の縦熱伝導率は参考文献 [66] より引用した。シンボルは、試料 1 が青色、試料 2 が緑色、試料 3-1 が赤色、試料 3-2 が桃色に対応している。

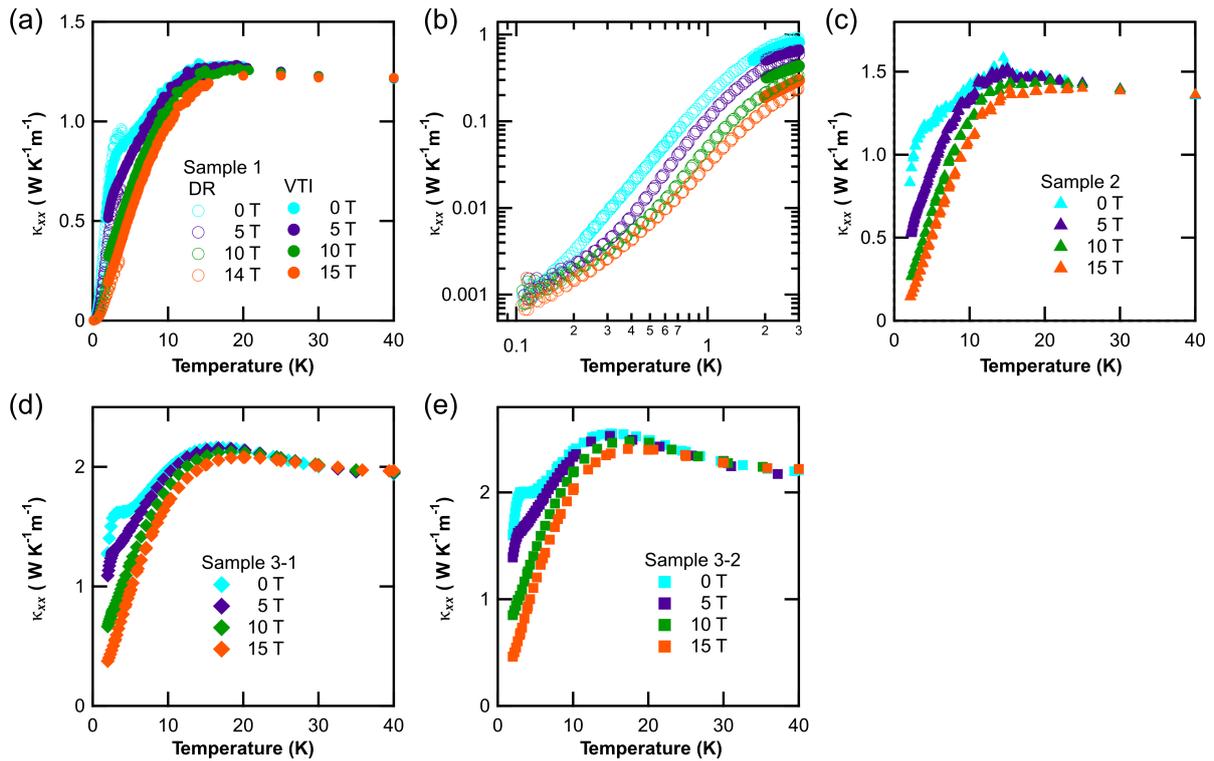


Fig.6.1.2 様々な磁場中の縦熱伝導率 κ_{xx} の温度依存性。(b) は (a) の低温拡大図。

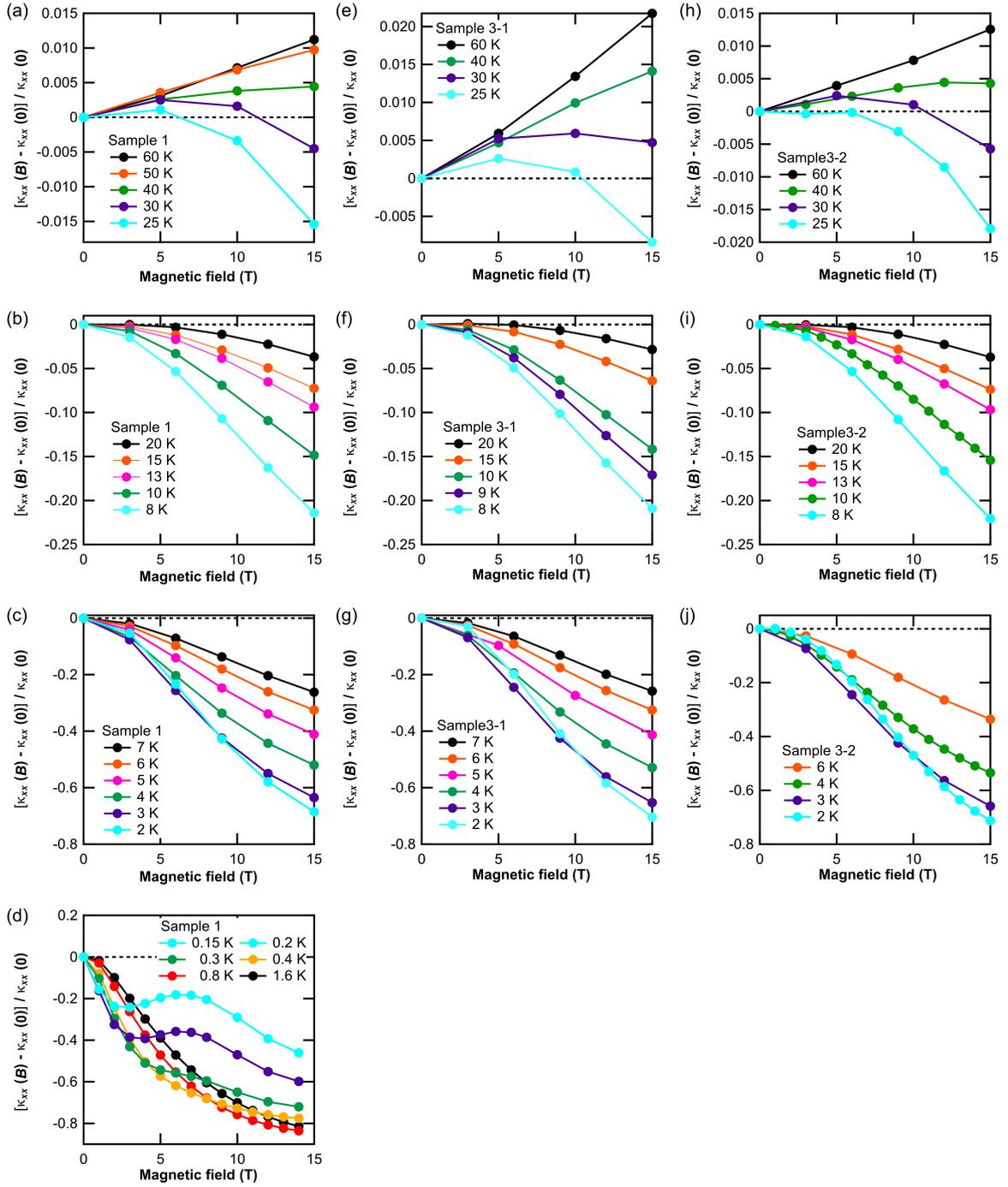


Fig.6.1.3 零磁場の縦熱伝導率 $\kappa_{xx}(0)$ で規格化した磁場中縦熱伝導率 $[\kappa_{xx}(B) - \kappa_{xx}(0)]/\kappa_{xx}(0)$ の磁場依存性。(a)-(d) が試料 1、(e)-(g) が試料 3-1、(h)-(j) が試料 3-2 の結果を示している。

6.2 熱ホール効果

6.2.1 磁気秩序温度以上の熱ホール効果

まず、磁気秩序温度 ($T_N \sim 4$ K) よりも高温領域における熱ホール伝導率 κ_{xy} の磁場依存性を Fig. 6.2.1 に示す。図は、各温度での磁場依存性を比較しやすいように、オフセットを加えている。また、図中の直線は、0 T と 15 T の測定値を結んだ直線である。

20 K よりも高温では、 κ_{xy} は、おおよそ線形の磁場依存性を示した。その一方で、温度が 20 K を下回ると、 κ_{xy} は非線形な磁場依存性を示した。

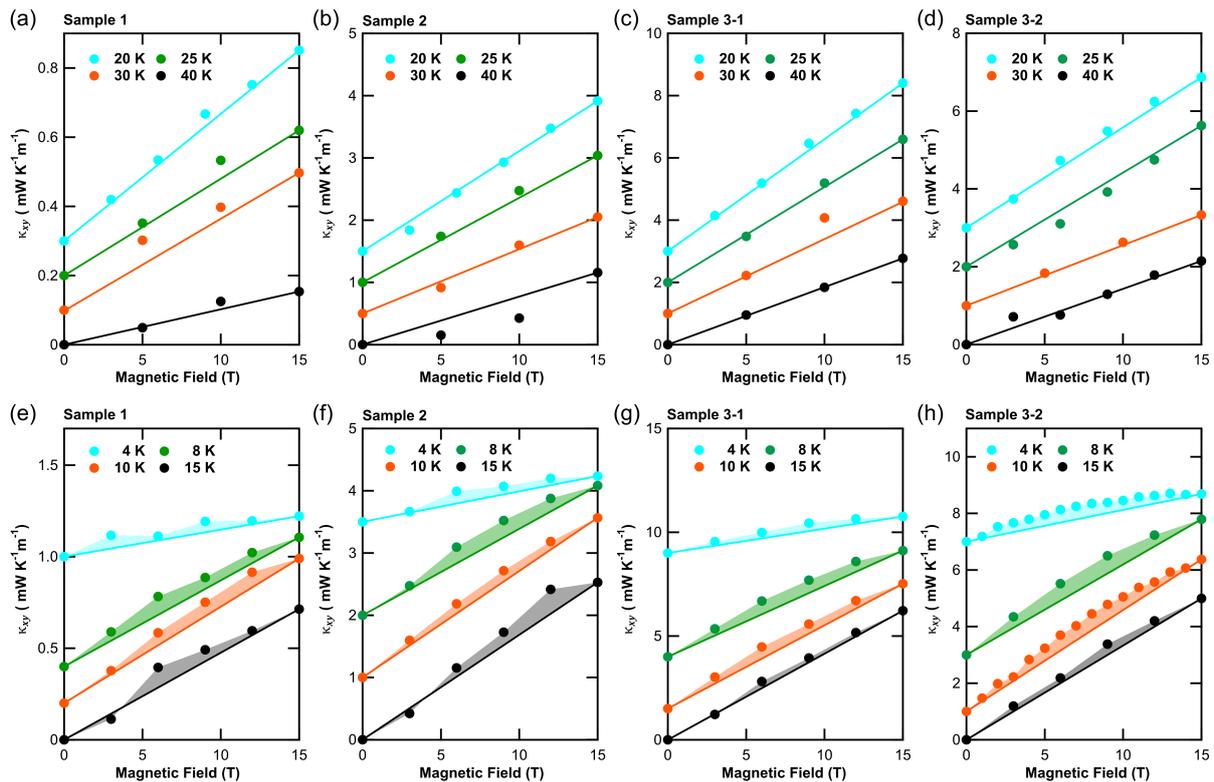


Fig.6.2.1 磁気秩序温度より高温領域の熱ホール伝導率 κ_{xy} の磁場依存性。(a)-(d) は 20 K 以上の温度領域、(e)-(h) は 20 K 未満の温度領域の測定結果。(e)-(h) の影部は、考察で議論している線形成分からのずれを示している。また、それぞれの図において、比較の為に測定結果はオフセットを加えてずらして図示している。

次に、Fig. 6.2.2(a) に Cd-kapellasite の熱ホール伝導率 κ_{xy}/TB の温度依存性を示す。VTI で測定した結果は丸シンボル、DR で測定した結果は中空シンボルで示している。VTI で測定した 2 K 以上の値は、15 T における測定結果を利用し、2 K 以下の値は、DR を用いた 14 T での測定結果を採用している。すべての試料において、高温から熱ホール伝導率が有限になり、8 K で極大値をとるよく似た温度依存性を示した。一方、 κ_{xy}/TB の大きさは試料間で差があり、 κ_{xx} が小さな試料 1 に比較して、 κ_{xx} の大きな試料 3 の方が大きな熱ホール効果が観測された。

Fig. 6.2.2(b) に示すように、試料 1 の熱ホール伝導率を既に報告があるカゴメ格子反強磁性体 Ca-kapellasite と volborthite の熱ホール伝導率の温度依存性を比較すると、Cd-kapellasite におけるピーク温度が Ca-kapellasite [66] や volborthite [52] よりも低温にシフトしている。一方で、何れの物質も、磁気転移温度よりも十分に高い高温領域から有限の κ_{xy} を持ち、温度低下に伴って増大し、ピークを示したのちに減少す

る振る舞いを示す。

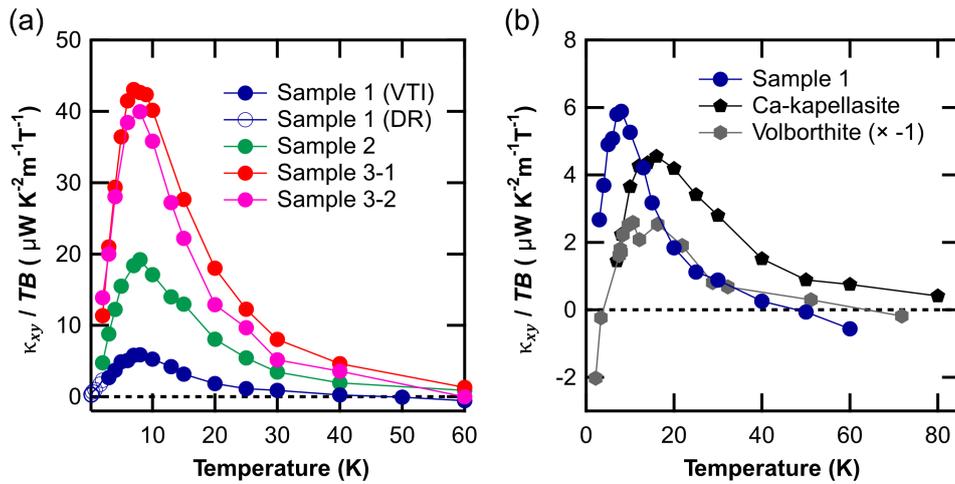


Fig.6.2.2 熱ホール伝導率 κ_{xy}/TB の温度依存性。(a) 熱ホール伝導率の試料間の比較。丸シンボルは、VTIでの測定結果の15 Tの値を、中空シンボルはDRでの測定の結果の14 Tの値を用いている。(b) 試料1の熱ホール伝導率とカゴメ格子反強磁性体 Ca-kapellasite(黒五角) [66] と volborthite(灰六角) [52] との比較。Volborthiteの結果は比較しやすくするために-1倍して示している。

6.2.2 磁気秩序温度以下の熱ホール効果

次に、試料2で測定した、磁気秩序温度以下の領域における横方向温度差の非対称成分 dT_y^{asym} の磁場依存性を示す (Fig. 6.2.3(a))。 dT_y^{asym} は、2.2で述べたように、端子のミスアライメントによる縦熱伝導成分を除外した熱ホール効果によって生じる横方向の温度差である。磁気秩序温度以下の低磁場領域では、 $dT_y^{asym} = 0$ であり、熱ホール効果は消失している。しかし、磁場がおおよそ7 Tを超えると、 dT_y^{asym} は有限になり、磁場の増加とともに、 dT_y^{asym} は増加した。また、 dT_y^{asym}/Q の高磁場で有限になる磁場依存性はすべての試料の2 Kの結果で観測された (Fig. 6.2.3(b))。

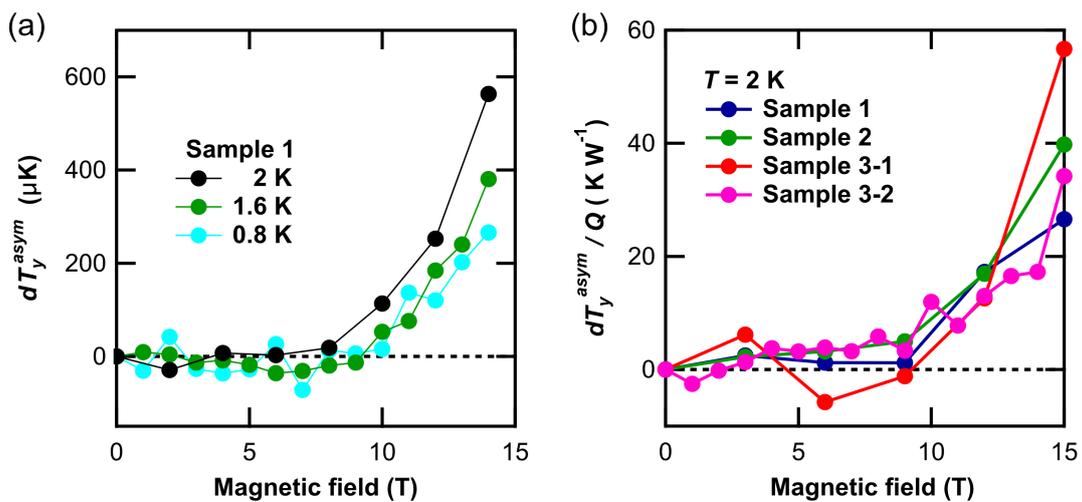


Fig.6.2.3 (a) 試料2で測定した磁気秩序温度以下の領域における横方向温度差の非対称成分 dT_y^{asym} の磁場依存性。(b) 2 Kにおける単位熱流あたりの横方向温度差の非対称成分 dT_y^{asym}/Q の磁場依存性。

6.3 比熱測定

Fig. 6.3.1(a) に DR で複数の単結晶を用いて測定した比熱 C/T の温度依存性を示す。本測定で得られた比熱は、先行研究で報告されている 1 K 以上の比熱の温度依存性 [48] と滑らかに接続している。温度が 0.6 K を下回ると、核ショットキー比熱 (C_n) に由来する磁場中の比熱の急激な増大が観測された。Fig. 6.3.1(b)-(d) は、 C/T の温度依存性より見積もった核ショットキー異常の寄与を除外した比熱 $C - C_n$ の磁場依存性である。0.8 K の $C - C_n$ の磁場依存性を見ると、10 T 以上の高磁場で比熱の増大が観測された。この磁場中の $C - C_n$ の増大は、0.6 K では 7 T 以上、0.5 K では 6 T 以上で確認された。

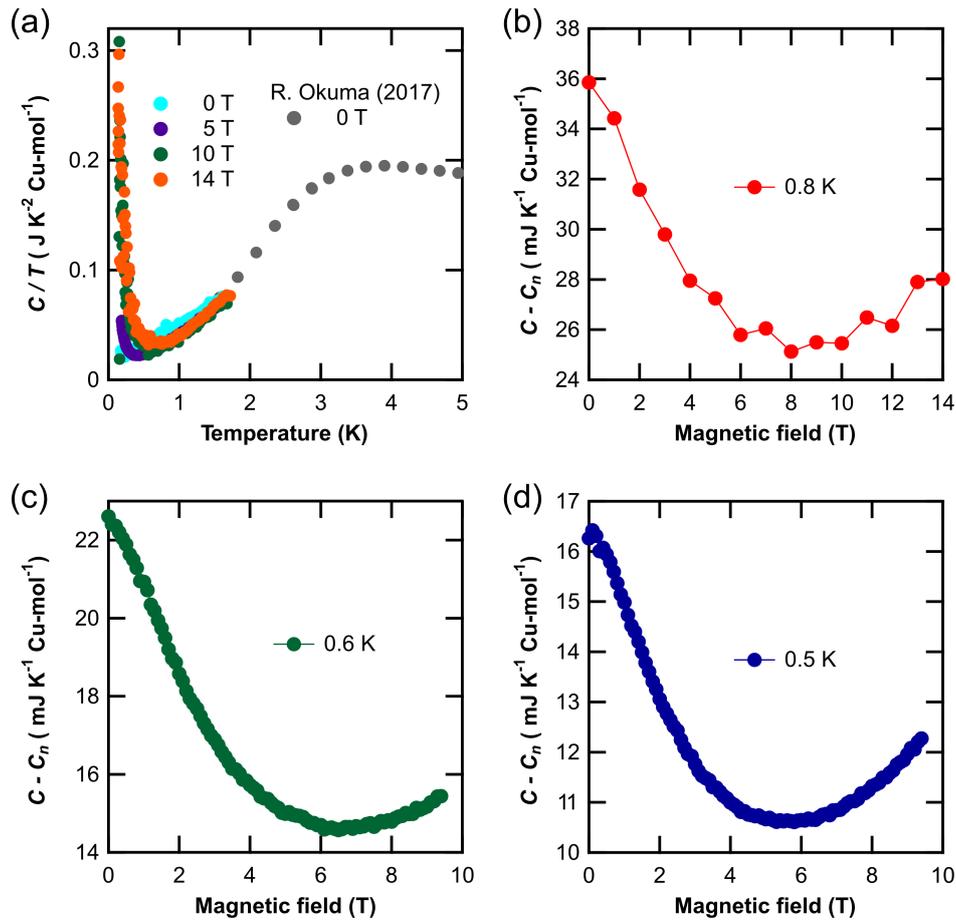


Fig.6.3.1 (a) 比熱 C/T の温度依存性。比較の為に先行研究の結果を灰丸で示している。(b)0.8 K、(c)0.6 K、(d)0.5 K における核ショットキー異常の寄与を除外した比熱 $C - C_n$ の磁場依存性。

第7章

考察

7.1 縦熱伝導率

まず、全体的な縦熱伝導率 κ_{xx} について考察する。一般に、絶縁体の熱伝導率はフォノンの寄与 κ_{xx}^{ph} とスピンの寄与 κ_{xx}^{sp} の独立項の和 $\kappa_{xx}^{all} = \kappa_{xx}^{ph} + \kappa_{xx}^{sp}$ として考えることができる。Cd-kapellasite のスピン間交換相互作用の大きさは約 45 K であることから、スピン間の相互作用が発達し始める 45 K 以上では、相関のないスピンによる熱伝導は期待されず、 κ_{xx}^{ph} が支配的であると予想される。磁場を印加すると、スピン揺らぎが抑制されることで、spin-phonon 散乱が減少する為、 κ_{xx}^{ph} は磁場下で増強することが知られており、実際にいくつかの物質で κ_{xx}^{ph} の増強が観測されている [67]。Cd-kapellasite の κ_{xx} の磁場依存性 (Fig. 6.1.3) をみると、 $T > 45$ K 以上の 50 K と 60 K では、磁場の印加によって κ_{xx} は単調に増加している。これらのことから、45 K 以上の高温領域では、 κ_{xx}^{ph} が熱伝導の支配的な寄与であると言える。

次に、試料間及び Ca-kapellasite との κ_{xx} の違いについて考える。上記の考察から、Cd-kapellasite には κ_{xx}^{ph} が存在していると予想される為、 κ_{xx} の大きさを、 κ_{xx}^{ph} の観点から議論する。フォノン熱伝導率 κ_{xx}^{ph} は、フォノンの比熱 C_{ph} 、平均自由行程 l_{ph} 、群速度 v_{ph} の積で $\kappa_{xx}^{ph} = (1/3)C_{ph}l_{ph}v_{ph}$ のように記述できる。通常、 C_{ph} や v_{ph} は、結晶構造や構成元素に依存する為、同物質間では大きな差は生じないと期待できる。故に、試料間の κ_{xx}^{ph} の差は、 l_{ph} の差による。ここで、 l_{ph} は様々な散乱源によって多様に変化するが、試料間で変化する項として点欠陥や格子欠陥を考慮することができる [27]。このことから、 κ_{xx} が大きな試料 3 は、試料 1 と比較して l_{ph} が長くなっており、欠陥が少ない試料であると考えられる。また、同様にカゴメ格子を有する Ca-kapellasite [66] との κ_{xx} の差異についても考察する。Ca-kapellasite の化学式は $\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ であり、Cd-kapellasite と同様に Cu^{2+} がカゴメ格子を形成している [54]。ところが、Ca-kapellasite は水分子がランダムに欠損しており、また、 Ca^{2+} も 2 種類の位置をランダムにとる [54]。そのため、Ca-kapellasite のフォノンは強く散乱され、 l_{ph} が短くなり、結果として κ_{xx} が非常に小さくなっていると予測できる。

次に、20 K 以下の κ_{xx} の磁場による抑制について考察する。まず、高温で支配的な κ_{xx}^{ph} が抑制されている可能性を考える。磁場中で κ_{xx}^{ph} が抑制される機構として、(1)spin-phonon 共鳴散乱による κ_{xx}^{ph} の抑制、(2) 磁場により長距離秩序が抑制され、spin-phonon 散乱が増強されることによる κ_{xx}^{ph} の抑制を考えることができる。

(1) による抑制はフォノンのエネルギーが共鳴散乱により、スピンに吸収される時に出現する [27]。故に、共鳴散乱が強く現れるのは、スピンの Zeeman gap ($g\mu_B H$ 、ここで g は g -因子、 μ_B はボーア磁子、 H は印加磁場) がフォノン分布のピーク (Debye 分布で与えられるピークはおおよそ $4k_B T$) と一致する時である。共鳴散乱が観測される場合、磁場中の抑制が極小ピークを持つような依存性を示す [52, 68, 69]。カゴメ格子反強磁性体 volborthite でも、共鳴散乱による磁場中の κ_{xx} の抑制が報告されている [52]。一方で、Fig. 7.1.1 の Cd-kapellasite の κ_{xx} の $g\mu_B H/k_B T$ 磁場依存性を見ると、 κ_{xx} の $g\mu_B H/k_B T \sim 4$ に抑制のピークは観測されない。よって、磁場中の κ_{xx} の抑制は共鳴散乱ではないと結論付けた。

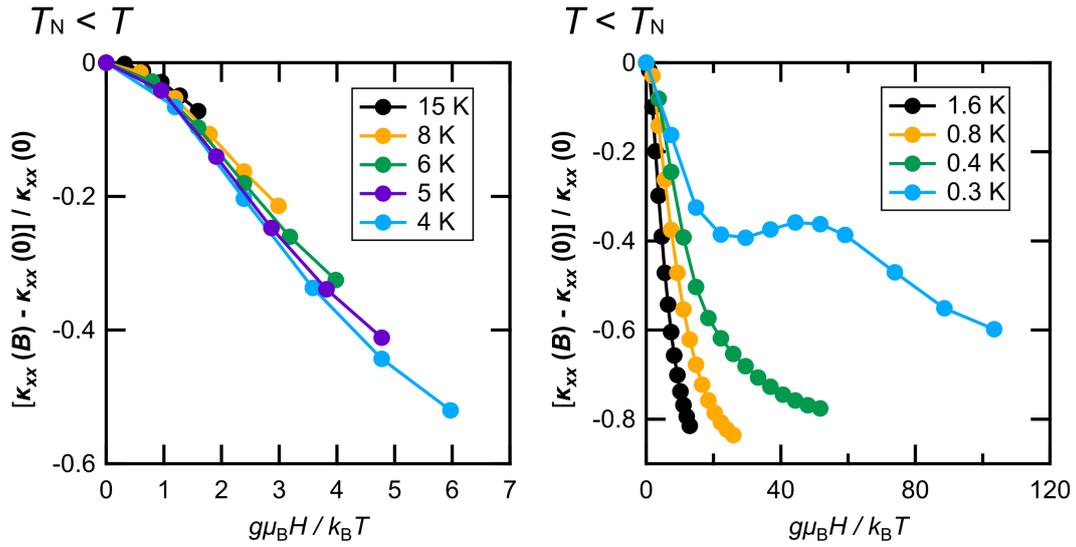


Fig.7.1.1 規格化した縦熱伝導率 $[\kappa_{xx}(B) - \kappa_{xx}(0)]/\kappa_{xx}(0)$ の $g\mu_B H/k_B T$ 依存性。

(2) による抑制は、ハニカム格子を有する $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ [70] や $\alpha\text{-RuCl}_3$ [71] で報告されている。しかしながら、Cd-kapellasite の磁場中の比熱 C/T (Fig. 7.1.2) [66] を見ると、磁場で磁気秩序が抑制されるような振る舞いは観測されておらず、スピン間交換相互作用が $J/k_B \sim 45$ K であることから、15 T までの磁場領域で磁気秩序が抑制されているとは考えにくい。

これらのことから、 κ_{xx} の磁場中の抑制は、 κ_{xx}^{ph} ではなく κ_{xx}^{sp} によるものであると考えられる。磁場中の κ_{xx} の抑制は、カゴメ格子反強磁性体 Ca-kapellasite [59] や volborthite [52]、フェリ磁性体 [72]、1次元スピン鎖物質 [73] などの様々な絶縁体で観測されている。Ca-kapellasite [59] (10 K、15 T で約 15% の抑制) や volborthite [52] (4 K、15 T で約 30% の抑制) と比較すると、Cd-kapellasite における κ_{xx} の磁場中の抑制は 1 K、15 T でおおよそ 80% にも及ぶ。このことは、Cd-kapellasite では、 κ_{xx}^{sp} が 25 以下で出現し始め、低温では支配的な熱輸送担体であることを示唆している。

最後に、0.3 K 以下で観測された磁場中の極大についても考察する。上記までの議論により、共鳴散乱や spin-phonon 散乱の増強による κ_{xx}^{ph} の存在は否定される。一方で、比熱の磁場依存性において、7 T 以上で C_{sp} の増加が観測されている。よって、7 T 付近における κ_{xx} の増強は、7 T 付近でスピンギャップが閉じたことによって、何らかの磁場誘起スピン励起が出現した事を示唆している。スピンギャップの1つの起源として、スピン間相互作用の異方性が考えられる。Cd-kapellasite では、スピン間相互作用の異方性 $J_d/J = 0.18$ であり、7 T と同程度である。また、1次元反強磁性体においても、同様に 2 K 近傍から 7 T 付近で κ_{xx} が磁場中で極大をとっており、共通の磁場誘起スピン励起が存在している可能性もある。

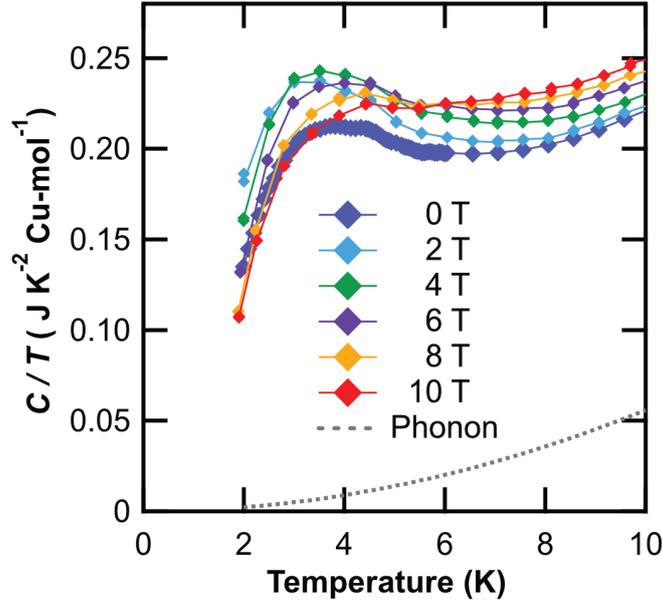


Fig.7.1.2 様々な磁場で測定した比熱 C/T の温度依存性 [66]。点線は、高温の測定から予測した比熱のフォノン成分 C_{ph}/T の温度依存性。

7.2 熱ホール伝導率

7.2.1 Schwinger-boson 法によるスピンモデルとの比較

Ca-kapellasilite [59] と volborthite [52] では、Schwinger-boson 法で導入される Schwinger-boson 粒子が熱ホールの起源となり、 κ_{xy}/TB の温度依存性をよく説明することが報告されている。そこで、Cd においても、同じ観点から熱ホール効果を考察したい。

SBMFT で計算される熱ホール伝導率 κ_{xy}^{SBMFT} は、4.3.2 で述べたように、無次元関数 f_{SBMFT} を用いて、以下のような表式で熱ホール伝導率を記述する事ができる。

$$\kappa_{xy}^{SBMFT} = \frac{k_B^2 T}{\hbar} \frac{Dg\mu_B B}{J^2} f_{SBMFT} \left(\frac{k_B T}{J} \right) \quad (7.2.1)$$

この式は、2次元系を対象とした熱ホール伝導率である為、実際の実験で観測される3次元の熱ホール伝導率 κ_{xy} と比較するには、2次元カゴメ層あたりの熱ホール伝導率 $\kappa_{xy}^{2D} = \kappa_{xy} d$ (ここで、 $d = 7.0328 \text{ \AA}$ はカゴメ層の層間長 [48]) を求める必要がある。 κ_{xy}^{2D} を評価した後に、Eq. 7.2.2 より、 f_{SBMFT} に相当する f_{exp} を求める。

$$\kappa_{xy}^{2D} = \frac{k_B^2 T}{\hbar} \frac{Dg\mu_B B}{J^2} f_{exp} \quad (7.2.2)$$

この時、 J と D は調整パラメーターであり、Ca-kapellasilite や volborthite では、 f_{exp} と f_{SBMFT} が一致するような J と D が Table. 4.3.1 のように決められ、磁化率や g -因子から予測された値と一致する。同様の解析を Cd-kapellasilite でも実施し、 f_{exp} と J 、 D を決定した。Fig. 7.2.1 に得られた f_{exp} を示し、Table. 7.2.1 に J と D の値を示す。

Fig. 7.2.1 を見ると、Cd-kapellasilite の f_{exp} は、 f_{SBMFT} とよく一致する。しかし、Table. 7.2.1 に示した J と D の値を見ると、非物理的な値となっている。まず、 J は、帯磁率 χ から予測される値 ($J = 45 \text{ K}$ [48]) よりも非常に小さな値 ($J \sim 30 \text{ K}$) となっている。さらに、 κ_{xy} の大きさにかかわる D が試料ごとに異なって

おり、試料1と試料3-2の間で7倍近い差が生じた。これは、試料の大きさの読み取り誤差からくる曖昧さでは説明ができるものではない。また、 g -因子から推定される値 ($D \sim 0.19$ [48]) からも乖離している。一方で、Ca-kapellasite [59] や volborthite [52] では、 χ や g -因子から予測された J や D の値と良い一致を示すことが明らかになっている。この f_{exp} と f_{SBMFT} の不一致は、Cd-kapellasite で観測された熱ホール効果の起源が、Schwinger-boson によるスピン熱ホール効果とは異なる可能性を示している。

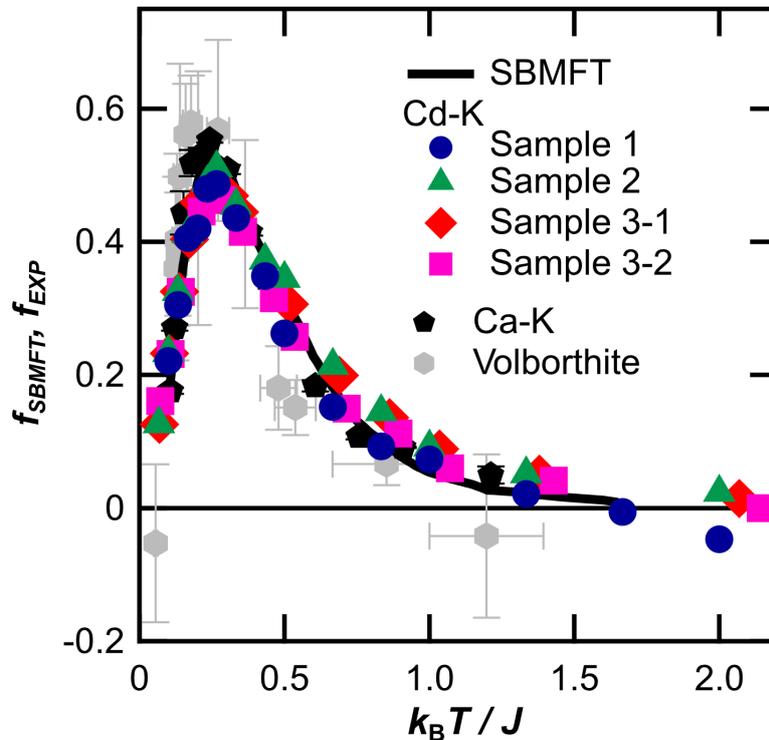


Fig.7.2.1 規格化した熱ホール伝導率 f_{exp} の $k_B T / J$ 依存性。実線は、SBMFT から計算した規格化した熱ホール伝導率 f_{SBMFT} 。 f_{SBMFT} への調整の為に使用した J と D の値は Table. 7.2.1 に示した。Ca-kapellasite(黒五角) は文献 [59]、volborthite(灰六角) は文献 [52] の値を用いた。

Table.7.2.1 SBMFT で計算した規格化した熱ホール伝導率 f_{SBMFT} への調整に使用した J と D/J の値。Ca-kapellasite と volborthite は、それぞれ文献 [59] と文献 [74] の値を使用した。

物質名	試料番号	J/k_B (K)	D/J
Cd-kapellasite	1	30	0.09
	2	30	0.28
	3-1	29	0.65
	3-2	28	0.6
Ca-kapellasite [59]		66	0.12
Volborthite [74]		60	-0.07

7.2.2 フォノン熱ホール効果

熱ホール伝導率は、一般に、スピンの寄与 κ_{xy}^{sp} とフォノンの寄与 κ_{xy}^{ph} に分けることができる。フォノン熱ホール効果の特徴として、 κ_{xx} と κ_{xy} が同じ温度でピークを示すことが挙げられる [75, 76]。そこで、Cd-kapellasite においても、 κ_{xx} と κ_{xy} の温度依存性を比較した。ここで、40 K 以下では、上述の Sec. 7.1 における議論から、Cd-kapellasite の κ_{xx} にはスピンの寄与が含まれていることに注意しなければならない。したがって、 κ_{xx}^{ph} の磁場依存性を知るために、磁場によって κ_{xx}^{sp} が強く抑制されることを利用して、15 T における κ_{xx} を κ_{xx}^{ph} として、15 T における熱ホール伝導率と比較を行った。

Fig. 7.2.2 は、15 T における κ_{xx}/T (左軸) と熱ホール伝導率 κ_{xy}/TB (右軸) の温度依存性を示した。また、比較の為に、Ca-kapellasite [59] における κ_{xx}/T と κ_{xy}/TB の温度依存性を Fig. 7.2.2(e) と (f) に示した。Cd-kapellasite の何れの試料においても、 κ_{xy}/TB は、 κ_{xx}/T と同じ温度でピークを示していることが分かる。この関係は、Ca-kapellasite [59](Fig. 7.2.2(e), (f)) とは明らかに異なっている。次に κ_{xy} と κ_{xx} の相関を知るために、4つの試料の測定より決定した、 κ_{xy}/TB の最大値 $|\kappa_{xy}^{max}| = |\kappa_{xy}^{2D}|/TB$ ($T = 16$ K, $B = 15$ T) と κ_{xx}/T ($T = 16$ K, $B = 15$ T) の相関図を Fig. 7.2.3 に示す。図より、 κ_{xx}/T が大きいほど、 $|\kappa_{xy}^{max}|$ が大きいことが分かる。試料 3-1 では、Hall 角 κ_{xy}/κ_{xx} は 3.5×10^{-3} となった。これは、フォノン熱ホール効果が観測されている SrTiO₃ ($|\kappa_{xy}/\kappa_{xx}| \sim 2.2 \times 10^{-3}$) [76] や La₂CuO₄ ($|\kappa_{xy}/\kappa_{xx}| \sim 2.5 \times 10^{-3}$) [77, 78] と同様な値である。これらのことから、15 T で観測された Cd-kapellasite の熱ホール効果はフォノン熱ホールによるものと結論付けた。

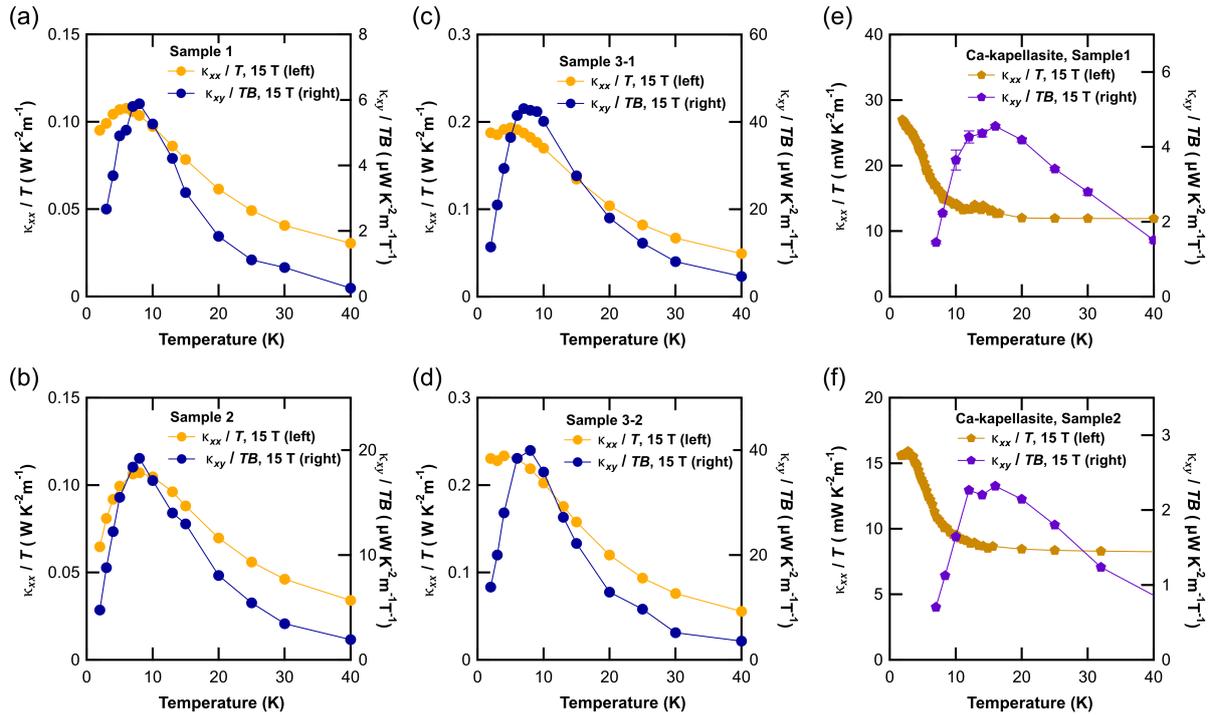


Fig.7.2.2 15 T における κ_{xx}/T (左軸) と熱ホール伝導率 κ_{xy}/TB (右軸) の温度依存性。(a)-(d) は Cd-kapellasite の結果を、(e)-(f) は文献 [59] から引用した Ca-kapellasite の結果である。

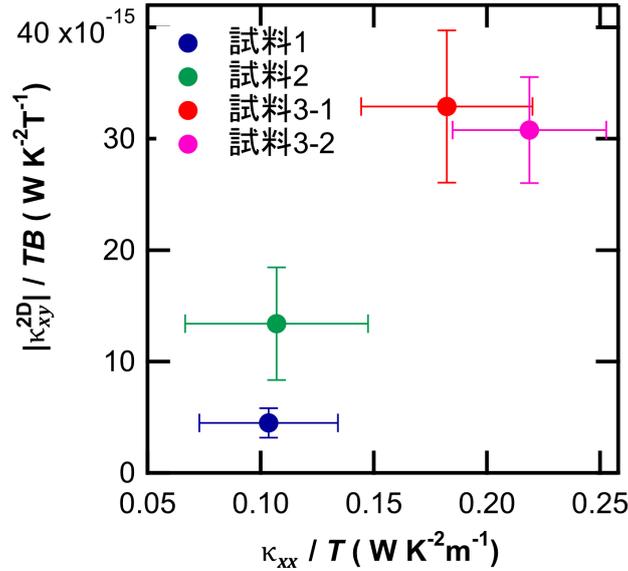


Fig.7.2.3 熱ホール伝導率の最大値 κ_{xy}^{max} となる条件 ($T = 16$ K, $B = 15$ T) における Cd-kapellasite のカゴメ格子 1 層辺りの熱ホール伝導率 $|\kappa_{xy}^{2D}|/TB$ の縦熱伝導率 κ_{xx} 依存性。エラーバーは、Table. 5.1.1 で示した試料の形状に起因する誤差を表している。

7.2.3 スピン熱ホール効果

理論的な予測によれば、Debye 温度よりも低温では κ_{xy} が線形の磁場依存性を示す可能性が提案されている [79]。この振る舞いは、Cd-kapellasite における、高温領域の κ_{xy} の線形な磁場依存性と整合しているが、低温領域では整合していない (Fig. 6.2.1)。即ち、Cd-kapellasite では、線形の磁場依存性から非線形の磁場依存性へと変化していく。これは、フォノン熱ホール効果 κ_{xy}^{ph} に加え、追加の熱ホール効果が現れていることを示唆している。熱ホール効果が非線形な磁場依存性を示し始める 20 K 以下では、 κ_{xx}^{sp} の大きな磁場中抑制も観測されている (Fig. 6.1.3)。故に、 κ_{xy} の非線形成分は、スピンの寄与が関わっている可能性が考えられる。

スピン熱ホール成分 $\delta\kappa_{xy}^{sp}(B)$ を、線形成分からのずれと仮定して、以下の表式で推定した。

$$\delta\kappa_{xy}^{sp}(B) = \kappa_{xy}(B) - \frac{B}{15}\kappa_{xy}(15 \text{ T}) \quad (7.2.3)$$

この $\delta\kappa_{xy}^{sp}(B)$ は、Figs. 6.2.1(e)-(h) の色付き影で示した領域に相当する。また、Fig. 7.2.4 に $\delta\kappa_{xy}^{sp}$ の磁場依存性を示した。 $\delta\kappa_{xy}^{sp}$ は、20 K では磁場に依存せずほぼ 0 であるが、10 K 以下で磁場により増強され、6-8 T でピークを示す。そこで、Fig. 7.2.5 に示すように、6 T における $\delta\kappa_{xy}^{sp}/TB$ の温度依存性を調べた。 $\delta\kappa_{xy}^{sp}/TB$ は κ_{xx}^{sp} が出現し始める 20 K から有限になり始めている。このことは、 κ_{xx}^{sp} の出現がスピン熱ホール効果 $\delta\kappa_{xy}^{sp}$ の出現に関連している事を示唆している。

$\delta\kappa_{xy}^{sp}$ は試料間で大きさが異なり、 κ_{xx} の大きな試料 3 の方が、試料 1 よりも大きい。スピン熱ホール成分 $\delta\kappa_{xy}^{sp}$ と κ_{xx} の相関関係を確かめるために、 $\delta\kappa_{xy}^{sp}$ の最大値 (試料 1: 5 K, 試料 2: 4 K, 試料 3: 6 K) と、そこでの κ_{xx} の相関を Fig. 7.2.6 にまとめた。比較の為に、Ca-kapellasite [59] ($T = 16$ K) と volborthite [52] ($T = 16$ K) の κ_{xy}^{sp} と κ_{xx} の相関関係を併せて載せた。また、異なる物質間で比較を行うため、カゴメ格子 1 層あたりのスピン熱ホール伝導率 $\kappa_{xy}^{sp,2D}$ で比較していることに注意したい。ここで、Cd-kapellasite においては、 $\kappa_{xy}^{sp,2D} = \delta\kappa_{xy}^{sp} \times d$ で計算している。Fig. 7.2.6 より、Ca-kapellasite と volborthite は κ_{xx} によらず同様の κ_{xy}^{sp} を持つが、Cd-kapellasaite は κ_{xx} の大きさに応じて κ_{xy}^{sp} の大きさが変化する。このような熱ホール効果 κ_{xy}^{sp} の κ_{xx} 依存性は、強磁性金属で観測されている異常ホール効果 σ_{xy} の縦伝導率 σ_{xx} 依存性 [80, 81] によく

似ており、Berry 曲率由来の「内因性」機構が支配的な領域と、Skew 散乱による「外因的」機構が支配的な領域の存在を想起させる。

これまでの報告により、Ca-kapellasite と volborthite の熱ホール効果は、縦熱伝導率に依存せず、Berry 曲率に起因する Schwinger-boson 法の計算によって上手く説明できる。故に、Ca-kapellasite と volborthite の熱ホール効果の起源を「内因的」要因と仮定する。一方で、Cd-kapellasite では、Schwinger-boson 法の計算では説明できず、 κ_{xx} に強く依存する。そのため、Cd-kapellasite の熱ホール効果の起源は「内因的」要因とは異なることから、「外因的」要因と仮定する。すると、Fig. 7.2.6 に補助線で示したように、ある κ_{xx} で「内因的」要因から「外因的」要因へ変化している様に見える。Cd-kapellasite のスピン熱ホール効果の起源は未解明な為、さらなる研究が必要である。

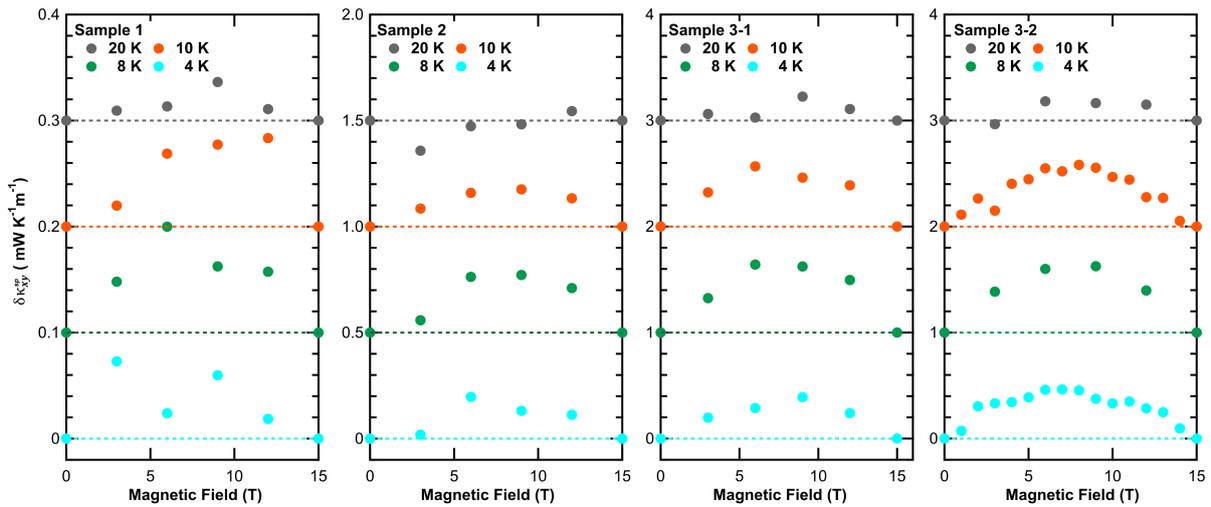


Fig.7.2.4 スピン熱ホール成分 $\delta\kappa_{xy}^{sp}$ の磁場依存性。

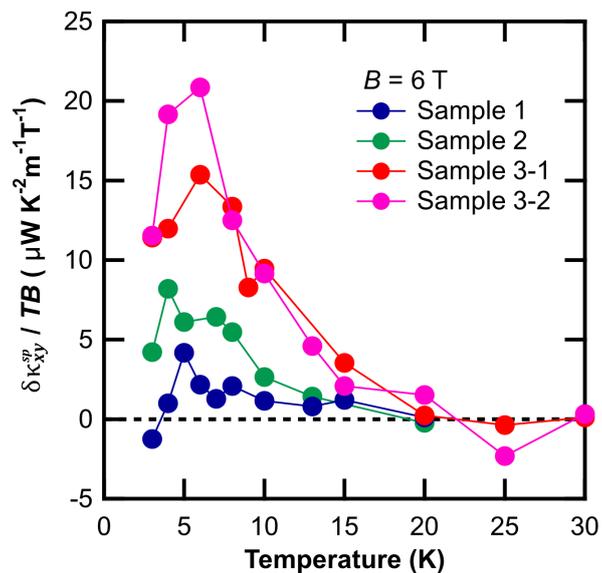


Fig.7.2.5 6 T における $\delta\kappa_{xy}^{sp}/TB$ の温度依存性。

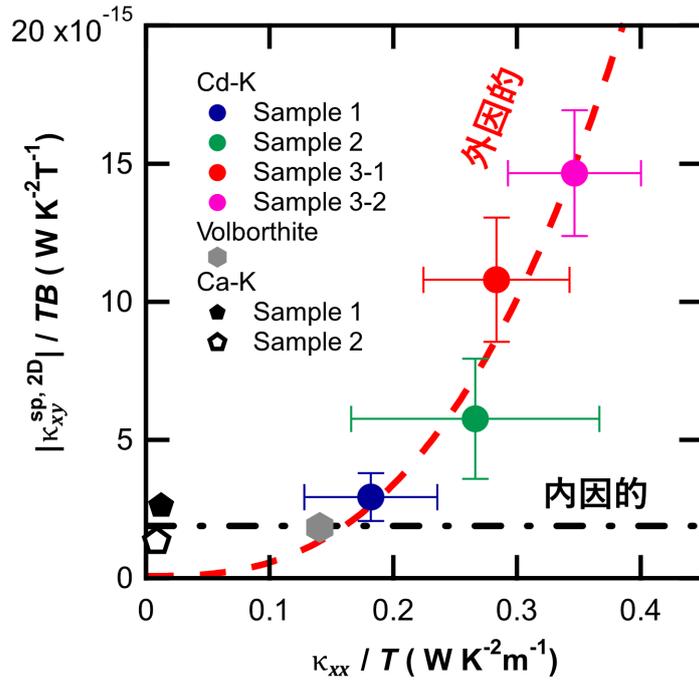


Fig.7.2.6 カゴメ格子 1 層あたりのスピン熱ホール伝導率の大きさ $|\kappa_{xy}^{sp, 2D}|$ の縦熱伝導率 κ_{xx} 依存性。Cd-kapellasite は 4-6 K の値を、Ca-kapellasite [59] と volborthite [52] は 16 K の値を使用している。Cd-kapellasite のエラーバーは、Table. 5.1.1 で示した試料の形状に起因する誤差を表している。赤の点線と黒一点鎖線は、内因性要因と外因性要因を想定するための補助線。

7.2.4 磁気秩序相の熱ホール効果

ここでは、磁気秩序温度以下において、7 T よりも高磁場で出現する熱ホール効果について考察する。Fig. 6.2.3 より、低磁場領域では熱ホール信号は消失している。また、磁気秩序領域におけるマグノン熱ホール伝導率の理論的な予測において、Cd-kapellasite のようにカゴメ面内に容易軸異方性を持つ NVC 構造の場合には、熱ホール伝導率が 0 になると提案されている [82]。故に、磁気秩序温度以下では、スピン熱ホール効果はないと予想される。一方で、磁気秩序温度 T_N 以下の 14 T の熱ホール伝導率の温度依存性を、 T_N 以上の 15 T の熱ホール伝導率の温度依存性と比較すると (Fig. 7.2.7)、図中の破線で示すように、 T_N 前後の熱ホール伝導率の温度依存性が滑らかに接続している様に見える。 T_N 以上の高磁場の熱ホール効果はフォノンの寄与 κ_{xy}^{ph} が支配的であることから、 T_N 以下の熱ホール効果も κ_{xy}^{ph} であることを示唆している。

磁気秩序温度以下の κ_{xy}^{ph} は、低磁場では観測されないのに対して、Fig. 7.2.8 で示すように、縦熱伝導率や比熱 $C - C_n$ が何らかのスピン励起の出現を示唆している磁場よりも高磁場領域で有限になり始めている。このことは、 T_N 以下の熱ホール効果が、磁場誘起スピン励起と相関を持つ可能性を示している。

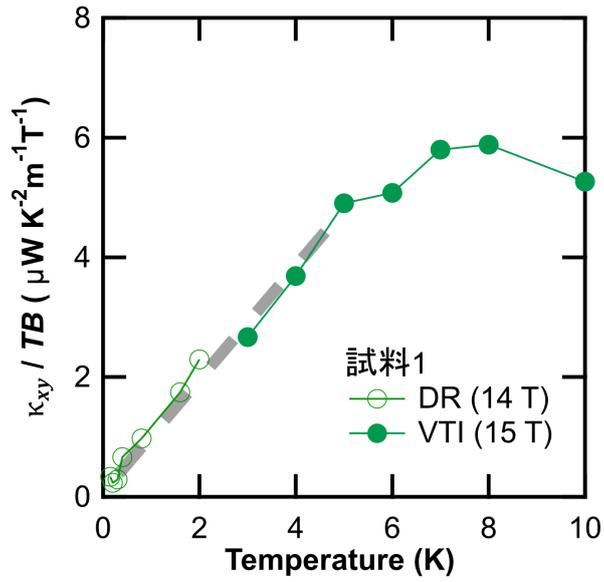


Fig.7.2.7 磁気秩序温度 T_N 前後の熱ホール伝導率の温度依存性。VTI は 15 T の値を、DR は 14 T の値を用いている。破線は、DR と VTI の結果をつなぐ補助線。

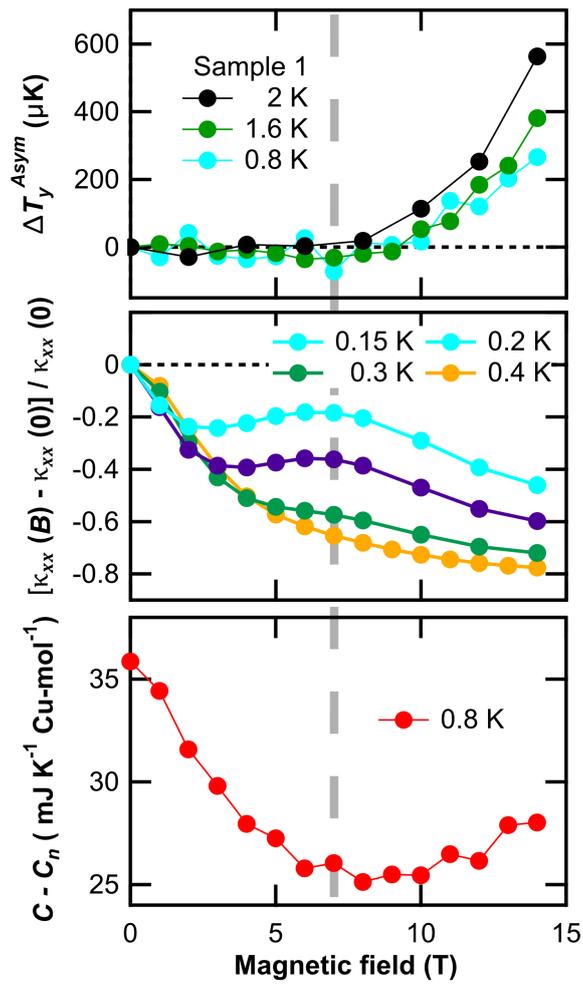


Fig.7.2.8 磁気秩序温度以下の熱ホール成分 ΔT_y^{Asym} 、規格化した縦熱伝導率 $[\kappa_{xx}(B) - \kappa_{xx}(0)] / \kappa_{xx}(0)$ 、比熱 C の温度依存性。

7.3 T - B 相図

Fig. 7.3.1 に本研究から予測される Cd-kapellasite の T - B 相図を示す。黒丸は、様々な磁場中で測定した比熱 [66](Fig. 7.1.2)、赤丸は、 T_N 以下の ΔT_y^{asym} が有限になり始める磁場 (Fig. 6.2.3) に対応している。Fig. 7.1.2 より、Cd-kapellasite においても、kapellasite や Ca-kapellasite と同様に磁場中で僅かに T_N が上昇している。また、 ΔT_y^{asym} が有限になり始める磁場は、温度が T_N に近づくにつれ低磁場にシフトしている様な傾向を示している。

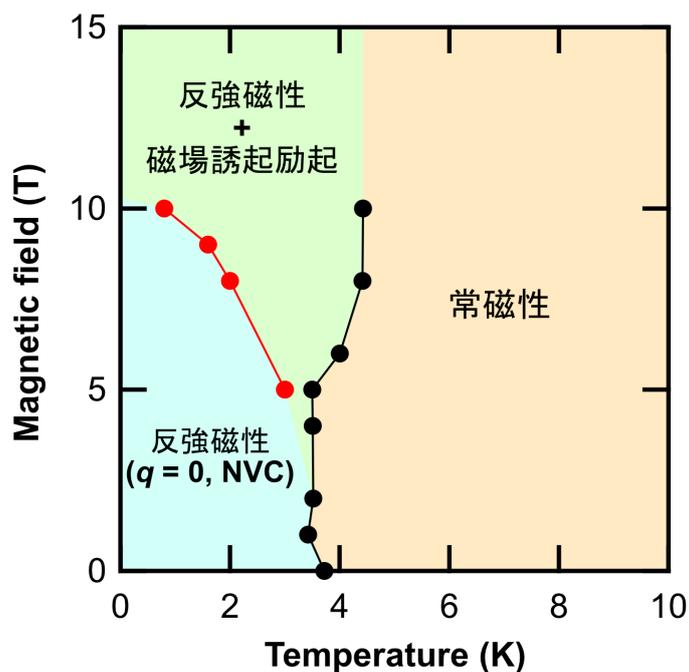


Fig.7.3.1 Cd-kapellasite の T - B 相図。黒丸は、様々な磁場中で測定した比熱 [66](Fig. 7.1.2)、赤丸は、 T_N 以下の ΔT_y^{asym} が有限になり始める磁場 (Fig. 6.2.3) に対応している。

第 8 章

まとめ

カゴメ格子反強磁性体 Cd-kapellasite の熱ホール伝導率測定を行った。Cd-kapellasite においてスピン液体状態が実現していると期待されている 45 K 以下で明瞭な熱ホール効果を観測した。この Cd-kapellasite で観測された熱ホール効果は、これまでに熱ホール効果が報告されているカゴメ格子反強磁性体である Ca-kapellasite や volborthite とは異なり、Schwinger-boson 法による理論計算では完全に説明できないことを明らかにした。熱ホール伝導率の温度依存性や磁場依存性、試料依存性を詳細に調べることによって、Cd-kapellasite には熱ホール効果にフォノンによる寄与とスピンによる寄与が存在していることが明らかになった。さらに、スピンの熱ホール効果は、縦熱伝導率と正の相関があることが明らかになり、Berry 曲率によって出現する「内因的」な機構に加えて、縦熱伝導率に相関する「外因的」な機構が存在することを見出した。一方、Cd-kapellasite の高磁場の熱ホール効果は、フォノンの寄与が支配的であるにもかかわらず、Schwinger-boson 法の計算によく一致する理由は、未解明な課題であるが、Cd-kapellasite では熱ホール伝導率のフォノンの寄与とスピンの寄与が独立ではなく相関があるために、 κ_{xy} が Schwinger-boson 法の計算に一致した可能性がある。

なお、第 2 部の研究成果は、以下で報告済みである。

Masatoshi Akazawa, Masaaki Shimozawa, Shunichiro Kittaka, Toshiro Sakakibara, Ryutaro Okuma, Zenji Hiroi, Hyun-Yong Lee, Naoki Kawashima, Jung Hoon Han, and Minoru Yamashita. Thermal Hall Effects of Spins and Phonons in Kagome Antiferromagnet Cd-Kapellasite. *Physical Review X*, Vol. 10, No. 4, p. 041059, December 2020. Copyright 2020, American Physical Society.

第 III 部

磁気スキルミオンホスト物質 GaV_4Se_8 の熱 ホール効果

第9章

研究背景

9.1 磁気スキルミオン

磁気スキルミオンは、磁気スピンの渦状に配向した磁気構造体である。この磁気スキルミオンは、次のように定義されるトポロジカル数(スキルミオン数)によって特徴づけられている [83,84]。

$$N_{sk} = \frac{1}{4\pi} \int \int \mathbf{n}(\mathbf{r}) \cdot [\partial_x \mathbf{n}(\mathbf{r}) \times \partial_y \mathbf{n}(\mathbf{r})] d^2\mathbf{r} \quad (9.1.1)$$

ここで、 $\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \mathbf{n}(x, y)$ は、位置 \mathbf{r} における磁気モーメントの方向である。この N_{sk} は、磁気構造体を形成する磁気モーメント $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ が何回単位球面を覆うかを表した数である。

磁気スキルミオンは N_{sk} で特徴づけられるトポロジーに保護された磁気構造体であることに加え、大きさが小さく (1-100 nm 程度 [85,86])、低電流で駆動できる [87] ことから、高密度、省エネの新しい磁気情報記憶デバイスとしての応用が期待され、レーストラックメモリ [88,89] などの応用へ向けた研究が行われている。また、磁気スキルミオンを構成する磁気スピンは、Eq. 9.1.1 の積分で記述される立体角 $\Omega = 4\pi N_{sk}$ を持つことから、磁気スキルミオンを通して伝搬する電子に $\Omega/2$ の Berry 位相 γ を与える [90]。このとき、位相変化によって創発される磁束 Φ は、磁束量子を $\phi_0 = h/e$ (h はプランク定数、 e は電気素量) とし、 $\Phi = (\phi_0/2\pi)\gamma$ となる [83,91]。 $N_{sk} = -1$ の磁気スキルミオンでは、 $\gamma = -2\pi$ となるため、磁気スキルミオン1つあたり、 $\Phi = -\phi_0$ の磁束が創発されることになる。例えば、磁気スキルミオンが三角格子を組み、その三角格子の格子定数 l_{skl} が 10 nm の場合、磁気スキルミオン格子が創発する磁場 \mathbf{B} の大きさは、 $|\mathbf{B}| = \phi_0(2/\sqrt{3})(1/l_{skl}^2) \sim 48$ T となる。磁気スキルミオンでは、この創発磁場が伝導電子に働き、トポロジカルホール効果を引き起こす。

Fig. 9.1.1 に $N_{sk} = \pm 1$ の磁気スキルミオンの模式図を示す。歴史的な慣習により、 $N_{sk} = 1$ が「アンチスキルミオン」と呼ばれ、 $N_{sk} = -1$ が「スキルミオン」と呼ばれている。ここからは、 $N_{sk} = -1$ の磁気スキルミオンに着目する。 $N_{sk} = -1$ の磁気スキルミオンは、Fig. 9.1.1(b)、(c) に示すように、典型的な2種類に分類することができ、磁壁の磁気モーメントの変化との類似性から Bloch 型と Néel 型と呼ばれている。これらの磁気スキルミオンは、キラル物質 [92-96]、極性物質 [97-100]、フラストレート磁性体 [101]、界面系で観測されており、磁気スキルミオン形成の原理として、DM 相互作用、幾何学的フラストレーション、Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida(RKKY) 相互作用、双極子相互作用、4 スピン間の相互作用などが提案されている。

次章では、磁気スキルミオンと、磁気スキルミオンによって創発されるトポロジカルホール効果の観測例を物質群に分けて示す。

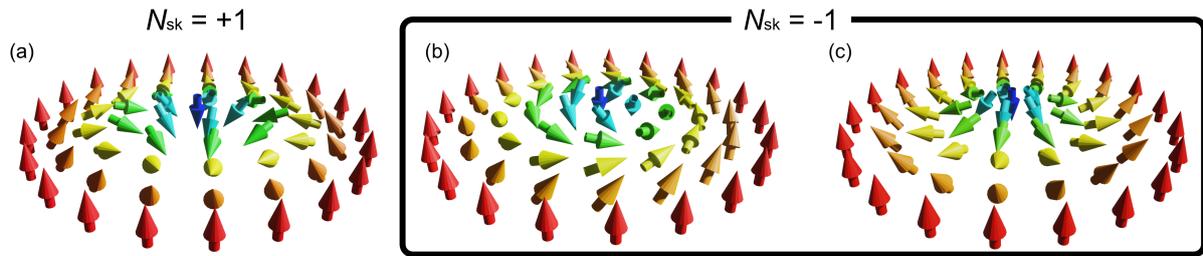


Fig.9.1.1 (a) $N_{sk} = \pm 1$ の磁気スキルミオンの模式図。(a) アンチスキルミオン、(b) Bloch型磁気スキルミオンと (c) Néel型磁気スキルミオン。

9.2 磁気スキルミオンとトポロジカルホール効果の観測例

9.2.1 キラル磁性体

B20型のキラル磁性体では、DM相互作用がヘリカルな磁気秩序や磁気スキルミオンの形成に重要な役割を果たすことが知られている [102, 103]。また、結晶構造の対称性から、磁気伝搬ベクトル \mathbf{Q} に平行な DM ベクトルが働くため、Bloch型の磁気スキルミオンが形成される。2009年に Mühlbauer らが、B20型の結晶構造を有する MnSi において初めて磁気スキルミオンが実現していることを、小角中性子散乱 (SANS) によって明らかにした (Fig. 9.2.1(a)) [92]。Fig. 9.2.1(a) では、磁気変調ベクトルが3方向に向いている triple- \mathbf{q} 状態に由来する Bragg ピークが観測され、磁気スキルミオンの形成を示唆している。さらに、2010年に Yu らは、Lorentz TEM 法を用いて、 $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ における磁気スキルミオン格子の実空間上での観察を行った (Fig. 9.2.1(b)) [93]。Fig. 9.2.1(b) より、Bloch型の磁気スキルミオンが三角格子を形成していることが明らかである。MnSi と $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Si}$ のバルク試料で報告された T - B 相図をそれぞれ、Fig. 9.2.1(c) と (d) に示す [92, 93]。Fig. 9.2.1(c) と (d) における A-phase が磁気スキルミオン格子相に対応している。バルク試料においては、磁気転移温度直下の狭い T - B 領域でのみスキルミオン格子相が形成している。狭いスキルミオン格子相は、試料の薄膜化 [93, 104] や圧力印加 [105] によって安定な領域が拡大することが明らかになっている。また、MnSi バルク試料において急冷することで準安定的な磁気スキルミオン格子相が広い範囲で出現すること [106] や、異なる対称性を持つキラル磁性体 $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ において 400 K 近傍まで準安定磁気スキルミオン格子相が実現する [95] ことが明らかになっている。

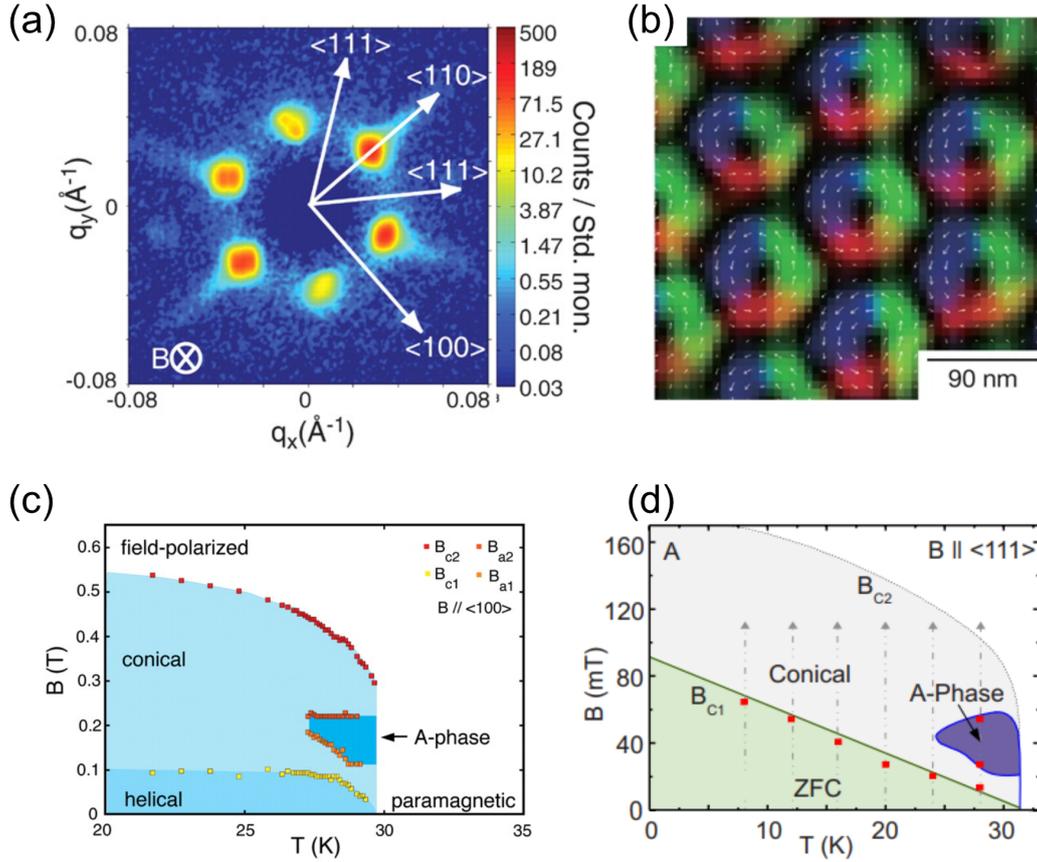


Fig.9.2.1 (a)MnSi の磁気スキルミオン格子相で観測された SANS 像 [92]。 (b)Fe_{0.5}Co_{0.5}Si の磁気スキルミオン格子相で観測された Lorentz TEM 像 [93]。色は、スピンの向きに対応している。 (c)MnSi バルク試料の T - B 相図 [92]。 (d)Fe_{0.8}Co_{0.2}Si バルク試料の T - B 相図 [94]。 (c) と (d) の A-phase が磁気スキルミオン格子相に対応している。

MnSi の磁気スキルミオン格子相のトポロジカルな性質は、ホール抵抗率に現れる。Fig. 9.2.2 に、(a) バルク [107]、(b) 薄膜 [108]、(c) 高圧下 [109] で測定されたトポロジカルホール抵抗率の磁場依存性を示す。正常ホール項、異常ホール項の他に現れる寄与としてのトポロジカルホール項 ρ_{xy}^{Topo} が磁気スキルミオン格子相で出現している事が明らかになった。また、 ρ_{xy}^{Topo} の大きさは、バルクで約 4.5 n Ω cm [107]、薄膜では約 10 n Ω cm [108]、高圧下でおよそ 40-50 n Ω cm [109–111] となっている。トポロジカルホール抵抗率 ρ_{xy}^{Topo} の大きさは理論的に提案されており、 $\rho_{xy}^{Topo} \approx PR_0|\mathbf{B}_z|$ で記述される [83,107,108]。ここで、 P は伝導電子の局所スピン偏極率、 $R_0 = \pm 1/(ne)$ が Hall 係数 (n はキャリア密度)、 $|\mathbf{B}_z|$ が創発磁場の大きさである。MnSi では、 $P \sim 0.2$ [111]、 $R_0 \sim 1.65 \times 10^{-10} \Omega\text{mT}^{-1}$ [107]、 $|\mathbf{B}_z| \sim -13.15 \text{ T}$ [111,112] であり、これらの値を用いて計算すると、 $\rho_{xy}^{Topo} \sim 43 \text{ n}\Omega\text{cm}$ となり、高圧下のトポロジカルホール抵抗率と良い一致を示す。

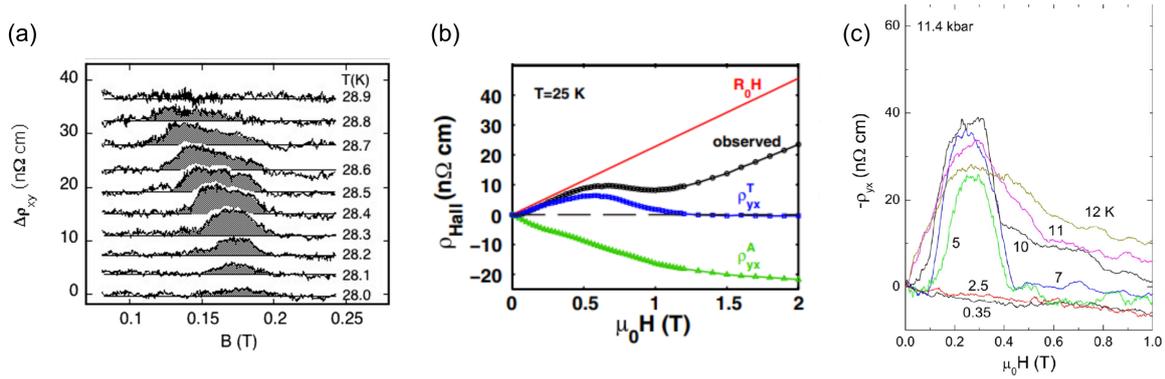


Fig.9.2.2 (a) バルク [107]、(b) 薄膜 [108]、(c) 高圧下 [109] で測定されたトポロジカルホール抵抗率の磁場依存性。

2012年には、B20型のキラル磁性絶縁体 Cu_2OSeO_3 においても、Bloch型の磁気スキルミオン格子相が実現している事が報告された [96]。Fig. 9.2.3に Cu_2OSeO_3 の (a) バルク試料と (b) 薄膜試料 (厚さ約 100 nm) の T - B 相図を示す [96]。Fig. 9.2.3に示すように、 Cu_2OSeO_3 のバルク試料の磁気スキルミオン層は金属キラル磁性体と同様に非常に狭く、薄膜でのみ広く安定に磁気スキルミオン格子相が存在するために、Bloch型磁気スキルミオン格子相の熱輸送特性の探索は未開拓である。

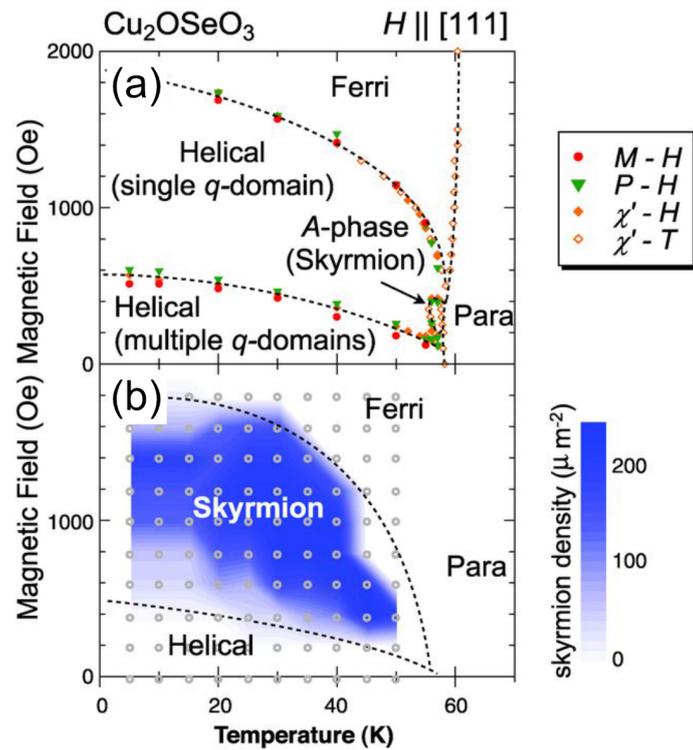


Fig.9.2.3 Cu_2OSeO_3 の (a) バルク試料と (b) 薄膜試料 (厚さ約 100 nm) の T - B 相図 [96]。

9.2.2 フラストレート磁性体

トポロジカルホール抵抗は、様々な磁気スキルミオンホスト物質で報告されている。その中でも、非常に大きなトポロジカルホール抵抗が観測されたのが Gd_2PdSi_3 である。2019年にフラストレート磁性体 Gd_2PdSi_3 で Bloch 型の磁気スキルミオン格子相が実現していることが明らかになった [101]。 Gd_2PdSi_3 は反転中心を持つため、DM 相互作用は禁止される。その代わりに、RKKY 相互作用のフラストレーションが存在する [113] ため、このフラストレーションが磁気スキルミオン格子の安定化に寄与している可能性が指摘されている。 Fig. 9.2.4(a) にトポロジカルホール抵抗率の大きさを等高線図として色分けした T - B 相図を、(b) に各温度で測定されたトポロジカルホール伝導率の最大値の温度依存性を示す [101]。 Fig. 9.2.4 より、磁気スキルミオン格子相でのみ、明瞭なトポロジカルホール効果が出ている事が分かる。また、 Gd_2PdSi_3 の磁気スキルミオン相は、キラル磁性体のバルク試料とは異なり、低温までの広い領域で安定に存在している。さらに、 Fig. 9.2.4(b) より、トポロジカルホール抵抗率の大きさは約 $2.6 \mu\Omega\text{cm}$ [101] で、キラル磁性体 MnSi の高圧下で観測された $50 \text{ n}\Omega\text{cm}$ [109–111] と比較して 2 桁近く大きい。これは、磁気スキルミオンの大きさが DM 相互作用の長さスケールで決まるキラル磁性体とは異なり、RKKY 相互作用に起因している為に、磁気変調周期が短い小さな磁気スキルミオン格子が形成され、創発磁場が大きくなっている ($|B_z| \sim -39 \text{ T}$ [101]) ことを反映している。

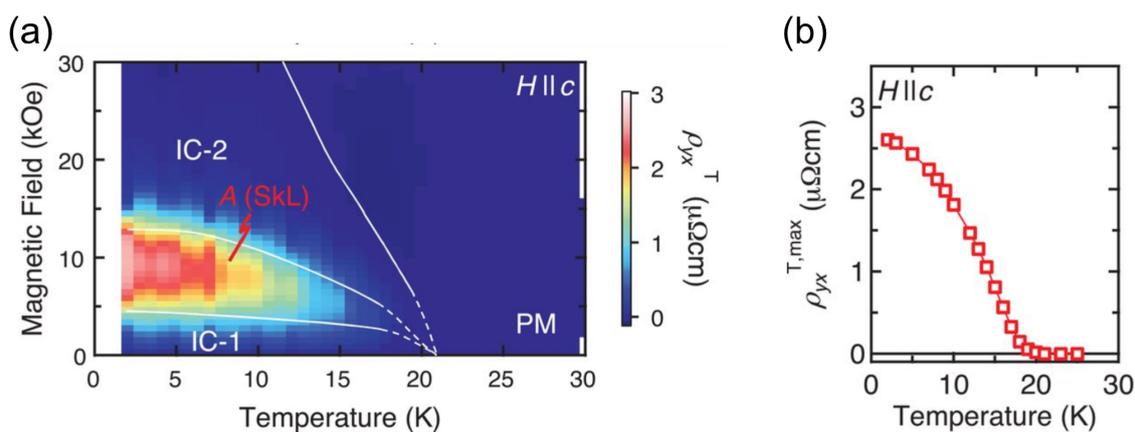


Fig.9.2.4 (a) トポロジカルホール抵抗率の大きさを等高線図として色分けした T - B 相図と (b) 各温度で測定されたトポロジカルホール伝導率の最大値の温度依存性 [101]。

9.2.3 極性磁性絶縁体

GaV₄S₈ と GaV₄Se₈ は (GaX₄)⁵⁻ クラスタ (X = S or Se) と (V₄X₄)⁵⁺ クラスタが交互に並んだ NaCl 型構造を形成している欠損スピネル構造を有し、高温では、*F*43*m* の空間群に属している (Fig. 9.2.5(a)、(b)) [98,114]。GaV₄S₈(GaV₄Se₈) は、44 K [115](41 K [116]) を下回ると、Jahn-Teller 歪みによって、〈111〉に等価な 4 方向のいずれかに延伸し、*R*3*m* の極性的な空間群へと構造相転移を起こす (Fig. 9.2.5(c)) [98,116,117]。さらに温度が低下すると、GaV₄S₈(GaV₄Se₈) は、13 K [115](17.5 K [116]) で *S* = 1/2 の有効スピンを担う (V₄X₄)⁵⁺ クラスタ間に強磁性的な相互作用が働き磁気秩序を形成する。これらの、極性磁性絶縁体では、結晶の対称性から、磁性を担うクラスタ間の結合軸と極性軸に垂直な方向に DM 相互作用が許容される。故に、[111] に延伸した構造ドメインに対して [111] 方向に沿って磁場を印加すると、(111) 面内で Néel 型の磁気スキルミオン格子相を形成する。ここからは、GaV₄S₈ と GaV₄Se₈ に分けて、磁気スキルミオン格子相について説明する。

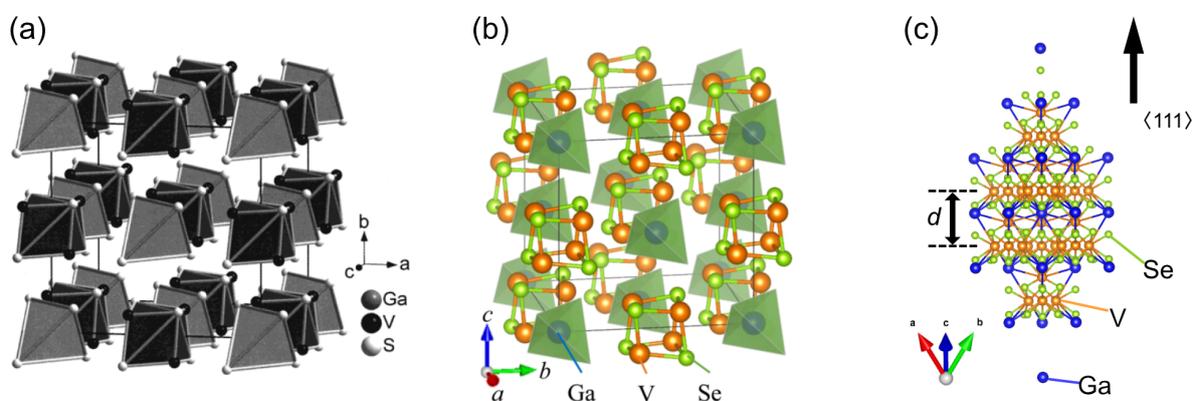


Fig.9.2.5 (a)GaV₄S₈ [114] と (b)GaV₄Se₈ [98] の結晶構造。(c) 構造相転移温度以下における 〈111〉 に延伸した GaV₄Se₈ の結晶構造を (111) 面内方向からみた投影図。図中の *d* は磁気スキルミオン格子層の層間距離を表す。(c) は VESTA [118] により作成した。

GaV₄S₈

GaV₄S₈ の *T*-*B* 相図を Fig. 9.2.6(a) に示す [97]。磁気秩序温度以下では、零磁場では、cycloidal 構造の磁気秩序を形成する。磁場を印加すると、磁気スキルミオン格子相が出現する。Fig. 9.2.6(a) で示すように、磁場を [111] 方向に印加した時に、2 種類の cycloidal 相と、磁気スキルミオン格子相が出現している理由は、構造相転移の際に 4 つの構造ドメインを形成する為である。低磁場側の cycloidal 相と磁気スキルミオン格子相が、印加磁場方向 ([111]) に延伸した構造ドメイン由来の磁気相であり、高磁場側の 2 つの相が [1 $\bar{1}\bar{1}$]、[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]、[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$] 方向に延伸した、[111] から 109° 傾いている構造ドメイン由来の磁気相である。[111]、[110]、[100] に磁場を印加した際の 4 つのドメインに対する印加磁場の各極性軸方向成分を用いて *T*-*B* 相図を作成すると、4 つの構造ドメインの磁気相転移磁場が一致する (Fig. 9.2.6(b) [97])。つまり、GaV₄S₈ では、それぞれの結晶ドメインの極性軸方向の磁場成分が磁気相転移を決定している。

Fig. 9.2.6(c) に GaV₄S₈ の磁気スキルミオン格子相で観測された原子間力顕微鏡像を示す [97]。Fig. 9.2.6(c) では、黒色の位置のスピンは反対の向きのスピスが三角格子を形成しており、その三角格子の格子定数 *l_{skl}* は *l_{skl}* = 22.2 nm となっている [97]。SANS では、triple-*q* を示唆する Bragg ピークも観測されていることから、磁気スキルミオン格子相が実現していることが結論付けられている。しかしながら、Néel 型磁気スキルミオンは、Lorentz TEM 法によって観察することが困難な為 [119]、実空間上での観測は実現していない。

また、 GaV_4S_8 磁気構造相転移を起こす際に電場や磁場によってポーリング処理を行うことで、構造ドメインの割合が変化することが報告されており [120]、ポーリング処理によって極性軸に垂直な面内における磁気スキルミオンの量を操作できる可能性がある。

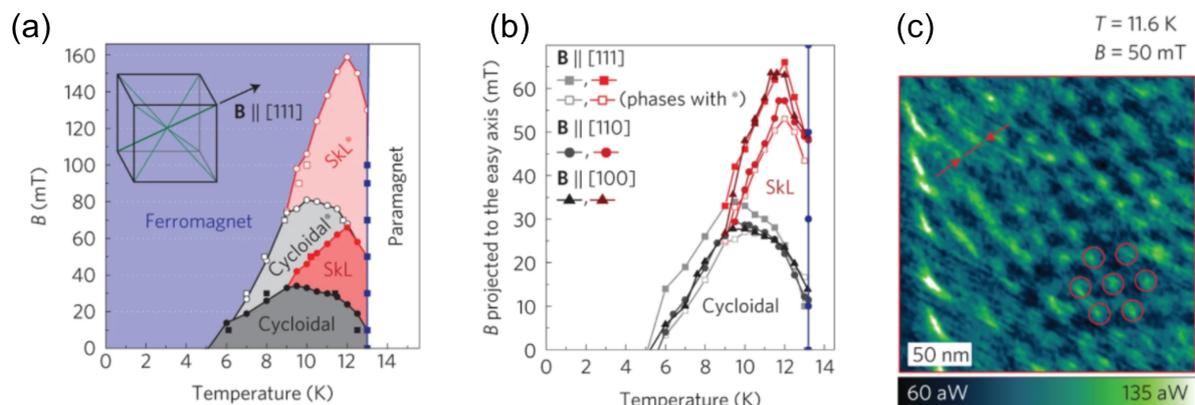


Fig.9.2.6 (a) GaV_4S_8 の T - B 相図と (b) 印加磁場を 4 つのドメインの各極性軸方向成分に換算して作成した T - B 相図と (c) 原子間力顕微鏡像 [97]。

GaV_4Se_8

[111] に沿って磁場を印加した際の GaV_4Se_8 の T - B 相図を Fig. 9.2.7 に示す [98,100]。Fig. 9.2.7(a) が磁場を上げる過程 ($|B|$ up)、Fig. 9.2.7(b) が磁場を下げる過程 ($|B|$ down) で決定された T - B 相図であり、磁場の履歴によって磁気相図が異なる。磁気相図中で現れている cycloidal 相と強制強磁性相の間の磁気相は、SANS で 6 回対称の Bragg ピークが観測されていること (三角格子の格子定数は $l_{skl} = 22.4 \text{ nm}$) [99,100]、モンテカルロシミュレーションとの定性的な一致や磁化の飛びなどが観測されていること [98] から、磁気スキルミオン格子相が実現していると考えられている。

また、磁場の印加方向を [111] 方向から傾けた場合の磁気相図を Fig. 9.2.7(c) に示す [100]。 GaV_4Se_8 とは異なり、[111] 方向に磁場を印加した際には、[111] ドメインでのみ磁気スキルミオン格子相が安定化していること、磁場が極性軸から 60° 傾くと磁気スキルミオン格子相が消失することが明らかになっている [100]。

さらに、特徴的な性質は、 GaV_4Se_8 の磁気スキルミオン格子相は、低温までの非常に広い T - B 領域で安定化していることである。これは、 GaV_4S_8 において容易軸異方性を持つ磁化が、 GaV_4Se_8 では容易面異方性を持つ [121] ことと、キラル磁性体のように、磁気スキルミオン格子相と競合するコニカル構造が、 GaV_4Se_8 で許容される DM 相互作用では形成されないことによる [83]。

GaV_4Se_8 においても、電場や磁場のポーリング処理によって、構造ドメインの割合を制御できることが報告されており [99]、構造ドメインの割合を変化させることで、磁気スキルミオンの量を制御できる可能性がある。

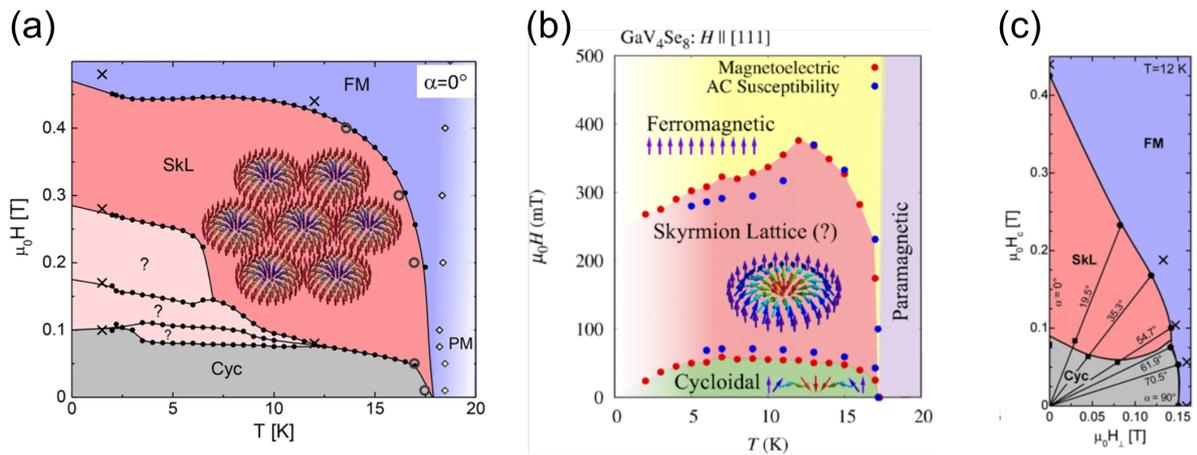


Fig.9.2.7 [111] に沿って磁場を印加した際の (a) 磁場を上げる過程 ($|\mathbf{b}|$ up) と (b) 磁場を下げる過程 ($|\mathbf{b}|$ down) の T - B 相図。 (c) 磁場の印加方向を [111] 方向から傾けた場合の磁気相図。 (a) と (c) は、文献 [100]、(b) は文献 [98] より引用した。

9.3 研究の目的

磁気スキルミオンが創発する磁場によって誘起される電荷中性励起のトポロジカル現象を開拓することが本研究の目的である。磁気スキルミオン格子相は、主に金属磁性体で主に観測されていること、磁性絶縁体のバルク試料において磁気スキルミオンが安定な領域が非常に限られていることから、電荷中性励起のトポロジカル現象の探索は行われていなかった。今回、低温までの広い T - B 領域で磁気スキルミオン格子相が安定に存在している極性磁性体 GaV_4Se_8 に着目し、研究を行った。

第 10 章

測定手法

第 10 章は、学術雑誌掲載等の形で刊行される予定である為、インターネットでの公表をすることができません。本章の内容は、学位授与日から 5 年以内に出版予定であり、一部内容は以下で公開している。

Masatoshi Akazawa, Hyun-Yong Lee, Hikaru Takeda, Yuri Fujima, Yusuke Tokunaga, Taka-hisa Arima, Jung Hoon Han, Minoru Yamashita, "Topological Thermal Hall Effect Induced by Magnetic Skyrmions," arXiv:2102.06430 (2021).

第 11 章

実験結果

第 11 章は、学術雑誌掲載等の形で刊行される予定である為、インターネットでの公表をすることができません。本章の内容は、学位授与日から 5 年以内に出版予定であり、一部内容は以下で公開している。

Masatoshi Akazawa, Hyun-Yong Lee, Hikaru Takeda, Yuri Fujima, Yusuke Tokunaga, Taka-hisa Arima, Jung Hoon Han, Minoru Yamashita, "Topological Thermal Hall Effect Induced by Magnetic Skyrmions," arXiv:2102.06430 (2021).

第 12 章

考察

第 12 章は、学術雑誌掲載等の形で刊行される予定である為、インターネットでの公表をすることができません。本章の内容は、学位授与日から 5 年以内に出版予定であり、一部内容は以下で公開している。

Masatoshi Akazawa, Hyun-Yong Lee, Hikaru Takeda, Yuri Fujima, Yusuke Tokunaga, Taka-hisa Arima, Jung Hoon Han, Minoru Yamashita, "Topological Thermal Hall Effect Induced by Magnetic Skyrmions," arXiv:2102.06430 (2021).

第 13 章

まとめ

第 13 章は、学術雑誌掲載等の形で刊行される予定である為、インターネットでの公表をすることができません。本章の内容は、学位授与日から 5 年以内に出版予定であり、一部内容は以下で公開している。

Masatoshi Akazawa, Hyun-Yong Lee, Hikaru Takeda, Yuri Fujima, Yusuke Tokunaga, Taka-hisa Arima, Jung Hoon Han, Minoru Yamashita, "Topological Thermal Hall Effect Induced by Magnetic Skyrmions," arXiv:2102.06430 (2021).

第 IV 部

キラリ格子磁性体 CsCuCl_3 の非線形熱ホール効果

第 14 章

研究背景

14.1 結晶や磁気のらせん構造

物性物理学において、らせんは磁氣的・結晶学的な構造で出現し、キラリティによって右手巻と左手巻に分類される。

例えば、磁氣的ならせん構造、すなわち、らせん磁性は DM 相互作用が存在する時に、形成されることがある。DM 相互作用を持つキラル磁性体は、磁気スキルミオン格子相が安定に存在していることが明らかになっており、磁気スキルミオン格子相のトポジカル物性の研究が盛んに行われている。また、単軸のらせん磁性において、磁気伝搬ベクトルに垂直に磁場を印加すると、らせんが部分的に解かれたキラル磁気ソリトン格子と呼ばれる周期的な磁気秩序が形成される (Fig. 14.1.1) [122–124]。このキラル磁気ソリトン格子では、周期的ならせんの数が離散的になる [124] などの新奇トポジカル現象を発現するため、非常に注目されている。さらに、このキラル磁気ソリトン格子のパターンを無限個創り出すことに成功しており [125]、磁気記憶メモリへの応用も期待されている。

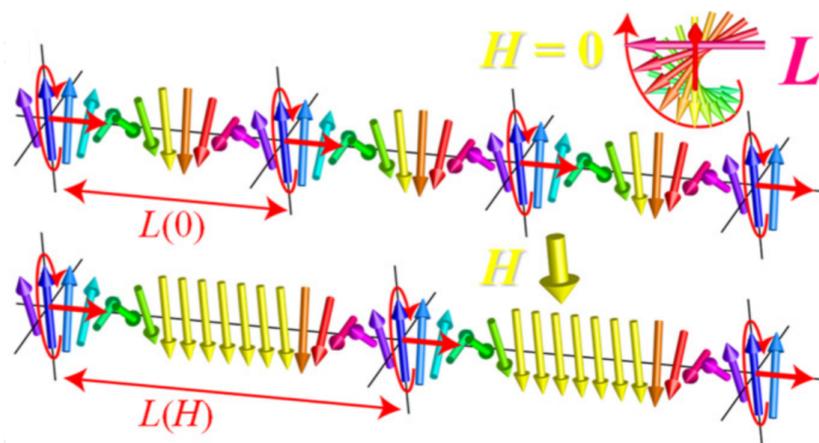


Fig.14.1.1 磁気キラルソリトンの模式図 [124]。上部のらせん構造を形成している状態に対して、らせん軸に垂直に磁場を印加すると、らせんが部分的に解かれたキラル磁気ソリトン格子 (下部) が形成される。磁場の強度によって、周期を変化させることができる。

結晶学的ならせん構造においても、非常に興味深い物理現象を発現する事が明らかになっている。たとえば、らせん構造を持つ非磁性元素 Te において、らせん軸方向に電流を流すことでスピン分極を引き起こしスピン磁化が生じ、キラリティによって磁化の符号が反転することが報告された [126]。また、らせん軸方向に電流を流すと、らせんホッピングに伴い Berry 曲率を獲得し電流誘起軌道磁化を生じることが理論的に提案されている [127]。このように、磁氣的・結晶学的ならせん構造は、新奇物理現象を発現する可能性を秘めている。

14.2 キラル磁性体 CsCuCl₃

CsCuCl₃ は、高温では CsNiCl₃ と同様の六方晶で、*c* 軸に沿って面共有した CuCl₆ 八面体が連なったスピ鎖が、*ab* 面では三角格子を形成する様に並んでいる [128, 129]。温度が下がると、強い Jahn-Teller 効果によって、423 K で構造相転移が生じ、CuCl₆ 八面体がひずむことで、*c* 軸に沿ってらせん構造を形成する [130, 131]。この時、結晶は右手系 (*P*_{6₁22}) と左手系 (*P*_{6₅22}) の空間群に属する 2 種類の結晶構造をとる (Fig. 14.2.1) [132]。

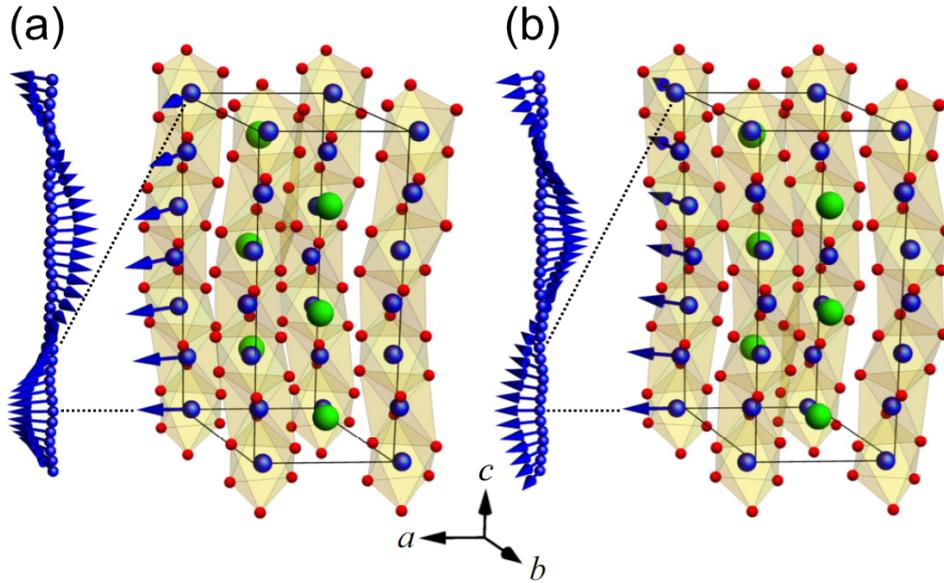


Fig.14.2.1 CsCuCl₃ の結晶構造と磁気らせん構造 [132]。(a) 右手巻系 (*P*₁₂₂) と (b) 左手巻系 (*P*₅₂₂)。緑が Cs、赤が Cl、青が Cu 原子を表している。青矢印は磁気スピンの向きを表しており、右手系では右手巻きを左手系の左手巻きの磁気構造を有している [132, 133]。

磁性を担う Cu²⁺ は、鎖内で約-28 K の強磁性相関を、鎖間で約 5 K の反強磁性相関を有する [134]。*T*_N = 10.7 K 以下で *ab* 面内において長距離秩序が発達し、120° 構造のスピ構造を形成する [131]。また、らせん構造によって許容される鎖内の DM 相互作用と、強磁性相互作用との競争によって、*c* に沿って約 5.1° ずつスピが回転したらせん磁性を形成する (Fig. 14.2.2) [131]。

Fig. 14.2.3(a) に *c* 軸平行磁場下の磁化の磁場依存性を示す [135]。Fig. 14.2.3(a) より、12.5 T で小さな磁化の飛びが観測されている [135] が、これは量子揺らぎによって umbrella 型のスピ構造から、2-1coplanar 型のスピ構造へと量子相転移を起こしていると知られている [136]。また、中性子散乱によって、(1/3 1/3 δ) 反射強度 (δ = 0.085) の磁場依存性が調べられている (Fig. 14.2.3(b)) [137]。ここで、δ はらせん磁性のらせんピッチに対応している。7 K における (1/3 1/3 δ) 反射強度 (δ = 0.085) の磁場依存性を見ると、磁気相転移を起こす 10 T までの磁場領域では、反射強度は磁場に対してほとんど変化しておらず、磁気相転移を起こすと急激に減少する。これは、10 T で構造相転移を起こすまで、δ = 0.085 のらせんピッチを持つらせん磁性が実現していることを意味している。一方で、(1/3 1/3 0) 反射強度の磁場依存性を見ると、反射強度が 10 T 以降で有限になっており、commensurate な 2-1coplanar 相が形成されている (Fig. 14.2.3(c)) [137]。Fig. 14.2.3(b),(c) 中の実線は、理論モデル [136] の計算結果であり、実験結果と良い一致を示している。Fig. 14.2.3(d) に *H* ∥ *c* の *T*-*B* 相図を示す [138]。Umbrella 型から 2-1coplanar 型へスピ構造が相転移する磁場は、温度の低下とともに上昇している。

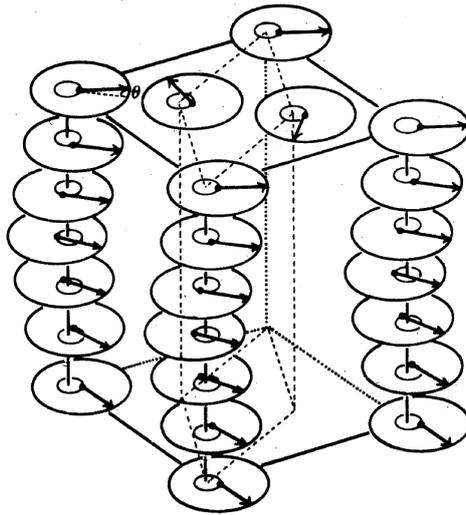


Fig.14.2.2 CsCuCl₃ の磁気構造 [131]。ab 面内では 120° 構造を形成し、c 軸には 5.1° ずつずれたらせん磁性を形成する。

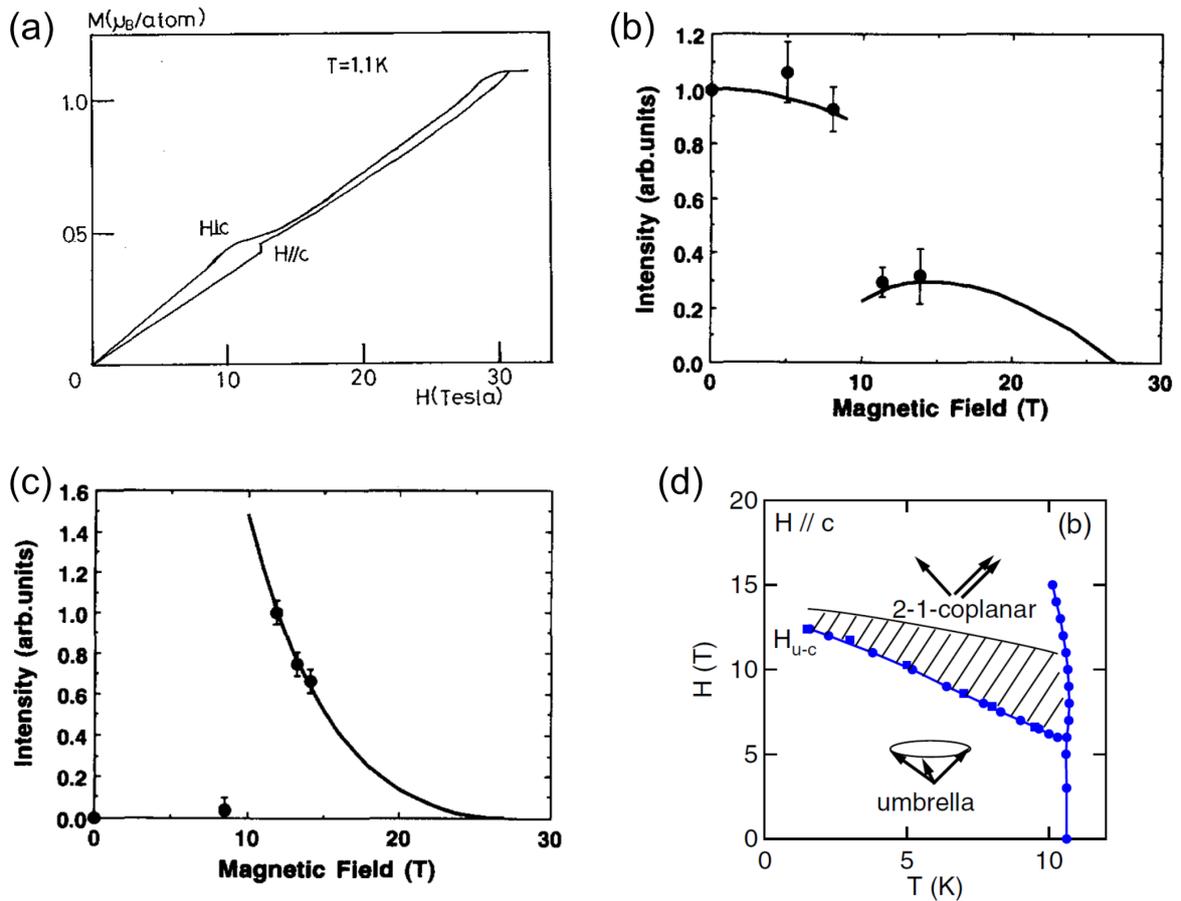


Fig.14.2.3 (a) 磁化 M の磁場依存性 [135]。(b) 中性子散乱測定による、 $(1/3\ 1/3\ 0.085)$ 反射強度と $(1/3\ 1/3\ 0)$ 反射強度の磁場依存性 [137]。実線は理論モデル [136] の計算結果。(d) $H \parallel c$ 磁場下の T - B 相図 [138]。射影部分は、磁気秩序温度が上昇している領域を表している。

次に、 $H \perp c$ における T - B 相図 [139] とらせんピッチ δ の磁場依存性 [140], 磁化 M の磁場依存性 [139] を Fig. 14.2.4 に示す。低磁場では、磁場の印加によって 10 T までらせんピッチ δ が単調に減少する incommensurate 相 (IC1 相) が現れ [137, 139–141], 歪んだらせん構造が提案されている [142]。磁場が 10–14 T の領域では、磁化 M がなだらかなプラトー状の磁場依存性を示し、 δ がおおよそ 0.05 で一定になる IC3 相が出現する [137, 139–141]。この IC3 相では、詳細な磁気状態は解明されていないが、量子ゆらぎによって誘起される 120° 構造を持たない磁気構造が提案されている [136, 142, 143]。14 T を超えると、 δ は急減し 16 T で 0 になる [137, 140, 141]。この 14–16 T では、9.4 K 以下で a 軸に沿って電気分極が発生するマルチフェロイクス (MF) 相が出現することが明らかになっており、極性磁気ソリトン格子が実現している可能性が指摘されている [139]。16 T 以上の高磁場では、commensurate 相 (C 相) である 2-1coplanar 構造が出現する [140]。さらに、磁気秩序温度直下では上記の相とは異なる IC2 相の存在も報告されている [139, 140]。

また、圧力下では、 $H \parallel c$ では uud 相、 $H \parallel c$ では IC5 相の量子相が新たに出現することが報告されており [134], CsCuCl_3 は磁場の印加方向によって複雑な磁気状態を形成することが分かる。

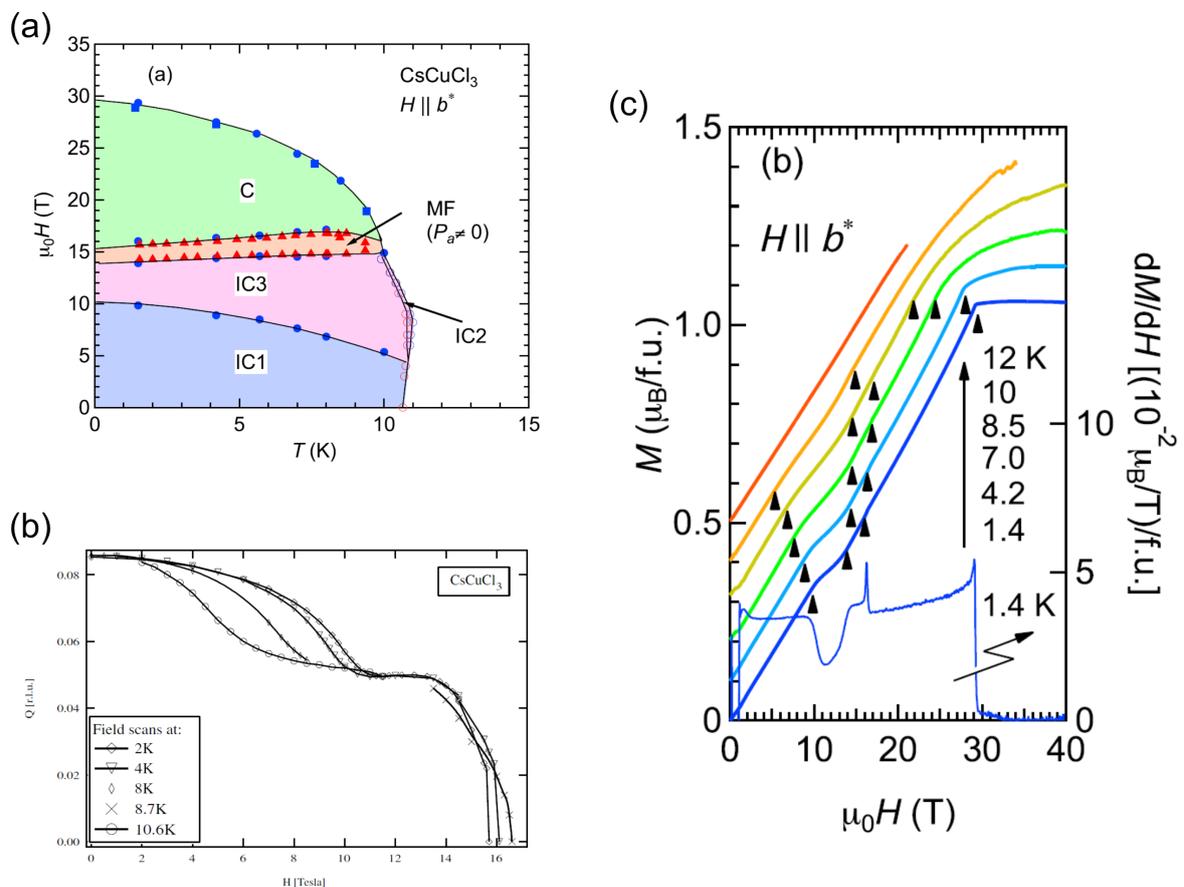


Fig.14.2.4 (a) $H \perp c$ 磁場下の T - B 相図 [139]。IC 相は incommensurate 相、MF 相はマルチフェロイクス相、C 相は commensurate 相を意味する。(b) らせんピッチ $\delta = Q$ の磁場依存性 [140]。(c) 磁化 M の磁場依存性 [139]。

CsCuCl_3 は、一般的なキラル物質と同様に、単結晶を合成すると数 mm を超える試料では右手巻と左手巻のドメインを有するマルチドメインのラセミ双晶が形成される [144]。マルチドメイン試料では、縦熱伝導率測定の結果が報告されている [145]。Fig. 14.2.5(a) に $H \perp c$ 磁場下の c 軸方向縦熱伝導率 κ_{xx}^c の温度依存性を示す [145]。0 T では、磁気秩序温度 T_N で κ_{xx}^c の落ち込みが観測され、フォノンがマグノンに散乱された為であると指摘されている。また、 T_N 以下では、磁場の印加によって κ_{xx}^c の抑制が観測されている。 κ_{xx}^c の詳細な磁場依存性が Fig. 14.2.5(b) である [145]。規格化された縦熱伝導率 $\kappa_{xx}^c(H)/\kappa_{xx}^c(0)$ は、7 T 付近まで

は単調に抑制され、9 から 12 T の間で一定となった後、12 T より高磁場では再び減少する磁場依存性を示している。この磁場依存性は、らせんピッチ δ の磁場依存性 [137, 140, 141] と似ており、磁場によって不安定になったスピン揺らぎによってフォノンが散乱され κ_{xx}^c が磁場の印加によって減少すると結論付けられている [145]。一方で、マルチドメイン単結晶では、CsCuCl₃ のスピン鎖から期待される熱伝導率のスピン寄与を捉えることができず、スピンやフォノンの寄与を明確に区別するためには、ホモキラル単結晶での測定が求められている。

近年、ホモキラル単結晶の合成法が確立され [132]、偏極中性子回折法によって右手系では右巻きの、左手系では左巻きのらせん磁気構造を持つことが明らかになった [132, 133]。さらに、これらのキラリティーを反映した磁気キラル二色性が観測されており [146]、CsCuCl₃ を対象とした更なるキラル磁性体の研究が期待される。

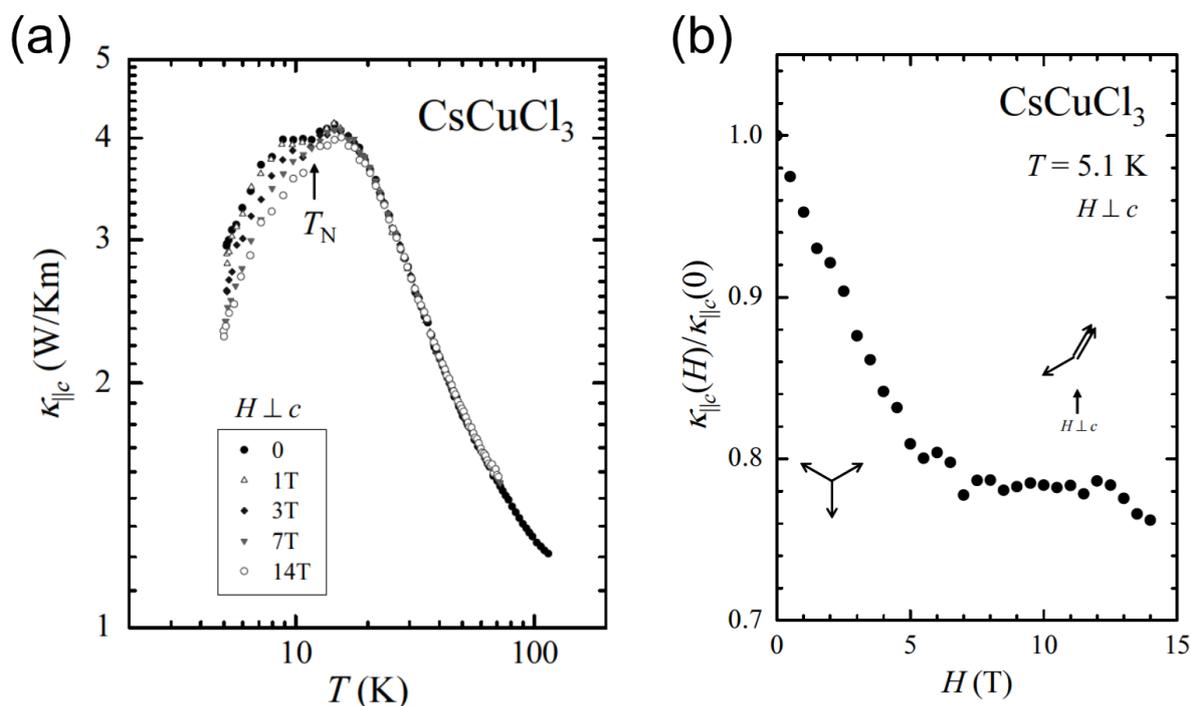


Fig.14.2.5 マルチドメイン単結晶における $H \perp c$ 磁場下の、(a) c 軸方向縦熱伝導率 κ_{xx}^c の温度依存性と (b) 規格化された縦熱伝導率 $\kappa_{xx}^c(H)/\kappa_{xx}^c(0)$ の磁場依存性 [145]。

14.3 目的

キラル磁性体のらせん構造のトポロジー由来する輸送現象の探索や磁気構造と熱輸送現象の関連を明らかにすることが本研究の目的である。CsCuCl₃ は、磁場の印加方向によって多様な磁気構造を実現していることが知られている。また、近年ホモキラル単結晶の合成法が確立されてことから、らせん構造のトポロジカルな性質に迫ることが可能になった。今回、CsCuCl₃ のホモキラル単結晶において、熱流や磁場印加方向を変化させて熱輸送特性の研究を行った。

第 15 章

測定手法

第 15 章は、学術雑誌掲載等の形で刊行される予定である為、インターネットでの公表をすることができません。本章の内容は、学位授与日から 5 年以内に出版予定である。

第 16 章

実験結果

第 16 章は、学術雑誌掲載等の形で刊行される予定である為、インターネットでの公表をすることができません。本章の内容は、学位授与日から 5 年以内に出版予定である。

第 17 章

考察

第 17 章は、学術雑誌掲載等の形で刊行される予定である為、インターネットでの公表をすることができません。本章の内容は、学位授与日から 5 年以内に出版予定である。

第 18 章

まとめ

第 18 章は、学術雑誌掲載等の形で刊行される予定である為、インターネットでの公表をすることができません。本章の内容は、学位授与日から 5 年以内に出版予定である。

第 19 章

総括

本研究では、絶縁体中における熱ホール効果の研究を行った。トポロジカルな性質から熱ホール効果の出現が期待される物質として、カゴメ格子反強磁性体 Cd-kapellasite・磁気スキルミオンホスト物質 GaV_4Se_8 ・キラリ磁性体 CsCuCl_3 を対象物質とした。本研究によって得られた情報は以下ようになる。

カゴメ格子反強磁性体 Cd-kapellasite の熱輸送測定によって、常磁性相で熱ホール効果の存在を明らかにした。熱ホール伝導率の大きさは試料依存性があり、縦熱伝導率の大きな試料ほど大きな熱ホール伝導率が観測された。一方、熱ホール伝導率の温度依存性はすべての試料で非常に似ており、15 T の縦熱伝導率で推測されるフォノンの縦熱伝導率のピークとほぼ同じ温度で熱ホール伝導率のピークを示した。これらの結果は、15 T における熱ホール効果は、フォノンの寄与が支配的であると言える。

また、縦熱伝導率の磁場中の抑制が観測される 25 K 以下の温度領域では、熱ホール伝導率の磁場依存性において、フォノン熱ホール効果から予測される線形依存性に加えて、非線形な成分が存在することが明らかになった。このことは、25 K より低温領域では、熱ホール伝導率にスピンの寄与が出現していることを示唆している。このスピン熱ホール伝導率と縦熱伝導率の相関を調べると、縦熱伝導率が小さな領域では一定のスピン熱ホール伝導率であるのに対して、縦熱伝導率が大きな領域では縦熱伝導率の増加に伴って熱ホール伝導率の増加することが明らかになった。このスピン熱ホール伝導率の縦熱伝導率依存性は、熱ホール効果の起源に Berry 曲率によって生じる「内因的」起源と、縦熱伝導率に依存する「外因的」起源の両方が存在している可能性を示している。

さらに、反強磁性秩序相では、およそ 7 T 以上の高磁場では、磁場に誘起される縦熱伝導率や比熱の増加が観測されるとともにフォノン熱ホール伝導率が誘起されており、フォノンと磁場誘起スピン励起の相関が生じている可能性がある。

第 19 章の一部は、学術雑誌掲載等の形で刊行される予定である為、インターネットでの公表をすることができません。非公表の内容は、5 年以内に出版予定である。

参考文献

- [1] K. v. Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper. New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance. *Physical Review Letters*, Vol. 45, No. 6, pp. 494–497, August 1980.
- [2] Takehiko Oe, Kenjiro Matsuhira, Taro Itatani, Sucheta Gorwadkar, Syogo Kiryu, and Nobu-hisa Kaneko. Improvement of yield ratio of ohmic contact to GaAs/AlGaAs heterostructure by application of SiO₂ protective layer. *physica status solidi c*, Vol. 9, No. 2, pp. 270–273, 2012.
- [3] Di Xiao, Ming-Che Chang, and Qian Niu. Berry phase effects on electronic properties. *Reviews of Modern Physics*, Vol. 82, No. 3, pp. 1959–2007, July 2010.
- [4] D. J. Thouless, M. Kohmoto, M. P. Nightingale, and M. den Nijs. Quantized Hall Conductance in a Two-Dimensional Periodic Potential. *Physical Review Letters*, Vol. 49, No. 6, pp. 405–408, August 1982.
- [5] Mahito Kohmoto. Topological invariant and the quantization of the Hall conductance. *Annals of Physics*, Vol. 160, No. 2, pp. 343–354, April 1985.
- [6] Masaru Onoda and Naoto Nagaosa. Topological Nature of Anomalous Hall Effect in Ferromagnets. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 71, No. 1, pp. 19–22, January 2002.
- [7] Naoto Nagaosa, Jairo Sinova, Shigeki Onoda, A. H. MacDonald, and N. P. Ong. Anomalous Hall effect. *Reviews of Modern Physics*, Vol. 82, No. 2, pp. 1539–1592, May 2010.
- [8] Satoru Nakatsuji, Naoki Kiyohara, and Tomoya Higo. Large anomalous Hall effect in a non-collinear antiferromagnet at room temperature. *Nature*, Vol. 527, No. 7577, pp. 212–215, November 2015.
- [9] Shuichi Murakami, Naoto Nagaosa, and Shou-Cheng Zhang. Dissipationless Quantum Spin Current at Room Temperature. *Science*, Vol. 301, No. 5638, pp. 1348–1351, September 2003.
- [10] E. Derunova, Y. Sun, C. Felser, S. S. P. Parkin, B. Yan, and M. N. Ali. Giant intrinsic spin Hall effect in W₃Ta and other A15 superconductors. *Science Advances*, Vol. 5, No. 4, p. eaav8575.
- [11] Hosho Katsura, Naoto Nagaosa, and Patrick A. Lee. Theory of the Thermal Hall Effect in Quantum Magnets. *Physical Review Letters*, Vol. 104, No. 6, p. 066403, February 2010.
- [12] Y. Onose, T. Ideue, H. Katsura, Y. Shiomi, N. Nagaosa, and Y. Tokura. Observation of the Magnon Hall Effect. *Science*, Vol. 329, No. 5989, pp. 297–299, July 2010.
- [13] Ryo Matsumoto and Shuichi Murakami. Theoretical Prediction of a Rotating Magnon Wave Packet in Ferromagnets. *Physical Review Letters*, Vol. 106, No. 19, p. 197202, May 2011.
- [14] Ryo Matsumoto and Shuichi Murakami. Rotational motion of magnons and the thermal Hall effect. *Physical Review B*, Vol. 84, No. 18, p. 184406, November 2011.
- [15] Ryo Matsumoto, Ryuichi Shindou, and Shuichi Murakami. Thermal Hall effect of magnons in magnets with dipolar interaction. *Physical Review B*, Vol. 89, No. 5, p. 054420, February 2014.
- [16] C. Strohm, G. L. J. A. Rikken, and P. Wyder. Phenomenological Evidence for the Phonon Hall Effect. *Physical Review Letters*, Vol. 95, No. 15, p. 155901, October 2005.
- [17] Max Hirschberger, Jason W. Krizan, R. J. Cava, and N. P. Ong. Large thermal Hall conductivity of

- neutral spin excitations in a frustrated quantum magnet. *Science*, Vol. 348, No. 6230, pp. 106–109, April 2015.
- [18] T. Ideue, T. Kurumaji, S. Ishiwata, and Y. Tokura. Giant thermal Hall effect in multiferroics. *Nature Materials*, Vol. 16, No. 8, pp. 797–802, August 2017.
- [19] Max Hirschberger, Robin Chisnell, Young S. Lee, and N. P. Ong. Thermal Hall Effect of Spin Excitations in a Kagome Magnet. *Physical Review Letters*, Vol. 115, No. 10, p. 106603, September 2015.
- [20] Shuichi Murakami and Akihiro Okamoto. Thermal Hall Effect of Magnons. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 86, No. 1, p. 011010, January 2017.
- [21] Hyunyong Lee, Jung Hoon Han, and Patrick A. Lee. Thermal Hall effect of spins in a paramagnet. *Physical Review B*, Vol. 91, No. 12, p. 125413, March 2015.
- [22] Michiyasu Mori, Alexander Spencer-Smith, Oleg P. Sushkov, and Sadamichi Maekawa. Origin of the Phonon Hall Effect in Rare-Earth Garnets. *Physical Review Letters*, Vol. 113, No. 26, p. 265901, December 2014.
- [23] K. Sugii, M. Shimozawa, D. Watanabe, Y. Suzuki, M. Halim, M. Kimata, Y. Matsumoto, S. Nakatsuji, and M. Yamashita. Thermal Hall Effect in a Phonon-Glass $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$. *Physical Review Letters*, Vol. 118, No. 14, p. 145902, April 2017.
- [24] Takayuki Kawamata, Nobuo Takahashi, Tadashi Adachi, Takashi Noji, Kazutaka Kudo, Norio Kobayashi, and Yoji Koike. Evidence for Ballistic Thermal Conduction in the One-Dimensional $S=1/2$ Heisenberg Antiferromagnetic Spin System Sr_2CuO_3 . *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 77, No. 3, p. 034607, March 2008.
- [25] A. V. Sologubenko, T. Lorenz, H. R. Ott, and A. Freimuth. Thermal Conductivity via Magnetic Excitations in Spin-Chain Materials. *Journal of Low Temperature Physics*, Vol. 147, No. 3, pp. 387–403, May 2007.
- [26] A. V. Sologubenko, E. Felder, K. Giannò, H. R. Ott, A. Vietkine, and A. Revcolevschi. Thermal conductivity and specific heat of the linear chain cuprate Sr_2CuO_3 : Evidence for thermal transport via spinons. *Physical Review B*, Vol. 62, No. 10, pp. R6108–R6111, September 2000.
- [27] Robert Berman and Ronald Berman. *Thermal Conduction in Solids*. 1976.
- [28] John Edwin Parrott and Audrey D. Stuckes. *Thermal Conductivity of Solids*. No. 8. 1975.
- [29] Leon Balents. Spin liquids in frustrated magnets. *Nature*, Vol. 464, No. 7286, pp. 199–208, March 2010.
- [30] Jan N. Reimers and A. J. Berlinsky. Order by disorder in the classical Heisenberg kagomé antiferromagnet. *Physical Review B*, Vol. 48, No. 13, pp. 9539–9554, October 1993.
- [31] David A. Huse and Andrew D. Rutenberg. Classical antiferromagnets on the Kagomé lattice. *Physical Review B*, Vol. 45, No. 13, pp. 7536–7539, April 1992.
- [32] Seiji Miyashita and Hiroyuki Shiba. Nature of the Phase Transition of the Two-Dimensional Antiferromagnetic Plane Rotator Model on the Triangular Lattice. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 53, No. 3, pp. 1145–1154, March 1984.
- [33] A. B. Harris, C. Kallin, and A. J. Berlinsky. Possible Néel orderings of the Kagomé antiferromagnet. *Physical Review B*, Vol. 45, No. 6, pp. 2899–2919, February 1992.
- [34] Ying Ran, Michael Hermele, Patrick A. Lee, and Xiao-Gang Wen. Projected-Wave-Function Study of the Spin-1/2 Heisenberg Model on the Kagomé Lattice. *Physical Review Letters*, Vol. 98, No. 11, p. 117205, March 2007.
- [35] Yasir Iqbal, Federico Becca, and Didier Poilblanc. Valence-bond crystals in the kagomé spin-1/2

- Heisenberg antiferromagnet: A symmetry classification and projected wave function study. *New Journal of Physics*, Vol. 14, No. 11, p. 115031, November 2012.
- [36] Bohm-Jung Yang, Yong Baek Kim, Jaejun Yu, and Kwon Park. Spin triplet excitations for a valence bond solid on the kagome lattice. *Physical Review B*, Vol. 77, No. 22, p. 224424, June 2008.
- [37] Simeng Yan, David A. Huse, and Steven R. White. Spin-Liquid Ground State of the $S = 1/2$ Kagome Heisenberg Antiferromagnet. *Science*, Vol. 332, No. 6034, pp. 1173–1176, June 2011.
- [38] Stefan Depenbrock, Ian P. McCulloch, and Ulrich Schollwöck. Nature of the Spin-Liquid Ground State of the $S = 1/2$ Heisenberg Model on the Kagome Lattice. *Physical Review Letters*, Vol. 109, No. 6, p. 067201, August 2012.
- [39] Harald O. Jeschke, Francesc Salvat-Pujol, and Roser Valentí. First-principles determination of Heisenberg Hamiltonian parameters for the spin-1/2 kagome antiferromagnet $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. *Physical Review B*, Vol. 88, No. 7, p. 075106, August 2013.
- [40] P. Mendels, F. Bert, M. A. de Vries, A. Olariu, A. Harrison, F. Duc, J. C. Trombe, J. S. Lord, A. Amato, and C. Baines. Quantum Magnetism in the Paratacamite Family: Towards an Ideal Kagomé Lattice. *Physical Review Letters*, Vol. 98, No. 7, p. 077204, February 2007.
- [41] M. Jeong, F. Bert, P. Mendels, F. Duc, J. C. Trombe, M. A. de Vries, and A. Harrison. Field-Induced Freezing of a Quantum Spin Liquid on the Kagome Lattice. *Physical Review Letters*, Vol. 107, No. 23, p. 237201, November 2011.
- [42] Danna E. Freedman, Tianheng H. Han, Andrea Prodi, Peter Müller, Qing-Zhen Huang, Yu-Sheng Chen, Samuel M. Webb, Young S. Lee, Tyrel M. McQueen, and Daniel G. Nocera. Site Specific X-ray Anomalous Dispersion of the Geometrically Frustrated Kagomé Magnet, Herbertsmithite, $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132, No. 45, pp. 16185–16190, November 2010.
- [43] Tian-Heng Han, Joel S. Helton, Shaoyan Chu, Daniel G. Nocera, Jose A. Rodriguez-Rivera, Collin Broholm, and Young S. Lee. Fractionalized excitations in the spin-liquid state of a kagome-lattice antiferromagnet. *Nature*, Vol. 492, No. 7429, pp. 406–410, December 2012.
- [44] Mingxuan Fu, Takashi Imai, Tian-Heng Han, and Young S. Lee. Evidence for a gapped spin-liquid ground state in a kagome Heisenberg antiferromagnet. *Science*, Vol. 350, No. 6261, pp. 655–658, November 2015.
- [45] P. Khuntia, M. Velazquez, Q. Barthélemy, F. Bert, E. Kermarrec, A. Legros, B. Bernu, L. Messio, A. Zorko, and P. Mendels. Gapless ground state in the archetypal quantum kagome antiferromagnet $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. *Nature Physics*, Vol. 16, No. 4, pp. 469–474, April 2020.
- [46] Jiaming Wang, Weishi Yuan, Philip M. Singer, Rebecca W. Smaha, Wei He, Jiajia Wen, Young S. Lee, and Takashi Imai. Emergence of spin singlets with inhomogeneous gaps in the kagome lattice Heisenberg antiferromagnets Zn-barlowite and herbertsmithite. *Nature Physics*, Vol. 17, No. 10, pp. 1109–1113, October 2021.
- [47] M. Elhajal, B. Canals, and C. Lacroix. Symmetry breaking due to Dzyaloshinsky-Moriya interactions in the kagomé lattice. *Physical Review B*, Vol. 66, No. 1, p. 014422, July 2002.
- [48] Ryutaro Okuma, Takeshi Yajima, Daisuke Nishio-Hamane, Tsuyoshi Okubo, and Zenji Hiroi. Weak ferromagnetic order breaking the threefold rotational symmetry of the underlying kagome lattice in $\text{CdCu}_3\text{OH}_6(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Physical Review B*, Vol. 95, No. 9, p. 094427, March 2017.
- [49] Y. Ihara, H. Yoshida, K. Arashima, M. Hirata, and T. Sasaki. Anisotropic magnetic excitations from single-chirality antiferromagnetic state in Ca-kapellasite. *Physical Review Research*, Vol. 2, No. 2, p. 023269, June 2020.

- [50] Zenji Hiroi, Masafumi Hanawa, Naoya Kobayashi, Minoru Nohara, Hidenori Takagi, Yoshitomo Kato, and Masashi Takigawa. Spin-1/2 Kagomé-Like Lattice in Volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 70, No. 11, pp. 3377–3384, November 2001.
- [51] Hiroyuki Yoshida, Naoya Noguchi, Yoshitaka Matsushita, Yuto Ishii, Yoshihiko Ihara, Migaku Oda, Hirotaka Okabe, Satoshi Yamashita, Yasuhiro Nakazawa, Atsushi Takata, Takanori Kida, Yasuo Narumi, and Masayuki Hagiwara. Unusual Magnetic State with Dual Magnetic Excitations in the Single Crystal of $S = 1/2$ Kagome Lattice Antiferromagnet $\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 86, No. 3, p. 033704, March 2017.
- [52] Daiki Watanabe, Kaori Sugii, Masaaki Shimosawa, Yoshitaka Suzuki, Takeshi Yajima, Hajime Ishikawa, Zenji Hiroi, Takasada Shibauchi, Yuji Matsuda, and Minoru Yamashita. Emergence of nontrivial magnetic excitations in a spin-liquid state of kagomé volborthite. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 113, No. 31, pp. 8653–8657, August 2016.
- [53] O. Janson, S. Furukawa, T. Momoi, P. Sindzingre, J. Richter, and K. Held. Magnetic Behavior of Volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Determined by Coupled Trimers Rather than Frustrated Chains. *Physical Review Letters*, Vol. 117, No. 3, p. 037206, July 2016.
- [54] Hiroyuki Yoshida, Naoya Noguchi, Yoshitaka Matsushita, Yuto Ishii, Yoshihiko Ihara, Migaku Oda, Hirotaka Okabe, Satoshi Yamashita, Yasuhiro Nakazawa, Atsushi Takata, Takanori Kida, Yasuo Narumi, and Masayuki Hagiwara. Unusual Magnetic State with Dual Magnetic Excitations in the Single Crystal of $S = 1/2$ Kagome Lattice Antiferromagnet $\text{CaCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 86, No. 3, p. 033704, March 2017.
- [55] R. H. Colman, C. Ritter, and A. S. Wills. Toward Perfection: Kapellasite, $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, a New Model $S = 1/2$ Kagome Antiferromagnet. *Chemistry of Materials*, Vol. 20, No. 22, pp. 6897–6899, November 2008.
- [56] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, Vol. 32, No. 5, pp. 751–767, September 1976.
- [57] K. Iida, H. K. Yoshida, A. Nakao, H. O. Jeschke, Y. Iqbal, K. Nakajima, S. Ohira-Kawamura, K. Munakata, Y. Inamura, N. Murai, M. Ishikado, R. Kumai, T. Okada, M. Oda, K. Kakurai, and M. Matsuda. $q = 0$ long-range magnetic order in centennialite $\text{CaCu}_3(\text{OD})_6\text{Cl}_2 \cdot 0.6\text{D}_2\text{O}$: A spin-1/2 perfect kagome antiferromagnet with J_1 - J_2 - J_d . *Physical Review B*, Vol. 101, No. 22, p. 220408, June 2020.
- [58] Tôru Moriya. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism. *Physical Review*, Vol. 120, No. 1, pp. 91–98, October 1960.
- [59] Hayato Doki, Masatoshi Akazawa, Hyun-Yong Lee, Jung Hoon Han, Kaori Sugii, Masaaki Shimosawa, Naoki Kawashima, Migaku Oda, Hiroyuki Yoshida, and Minoru Yamashita. Spin Thermal Hall Conductivity of a Kagome Antiferromagnet. *Physical Review Letters*, Vol. 121, No. 9, p. 097203, August 2018.
- [60] Hiroyuki Yoshida, Jun-ichi Yamaura, Masaaki Isobe, Yoshihiko Okamoto, Gøran J. Nilsen, and Zenji Hiroi. Orbital switching in a frustrated magnet. *Nature Communications*, Vol. 3, No. 1, p. 860, May 2012.
- [61] H. Ishikawa, M. Yoshida, K. Nawa, M. Jeong, S. Krämer, M. Horvatić, C. Berthier, M. Takigawa, M. Akaki, A. Miyake, M. Tokunaga, K. Kindo, J. Yamaura, Y. Okamoto, and Z. Hiroi. One-Third Magnetization Plateau with a Preceding Novel Phase in Volborthite. *Physical Review Letters*, Vol. 114, No. 22, p. 227202, June 2015.

- [62] H. R. Oswald. Kristallstruktur von Cadmium-Kupfer-Hydroxidnitrat, $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Helvetica Chimica Acta*, Vol. 52, No. 8, pp. 2369–2380, 1969.
- [63] Sofie Janas, Mathilde B. Sørensen, Anders B. A. Andersen, Mikkel Juulsholt, Martin Boehm, Kasper S. Pedersen, Kirsten M. Ø Jensen, Kim Lefmann, and Ulla Gro Nielsen. Structural characterization and magnetic properties of chromium jarosite $\text{KCr}_3(\text{OD})_6(\text{SO}_4)_2$. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 22, No. 43, pp. 25001–25010, November 2020.
- [64] 俊一郎橘高. < 講義ノート > 磁場角度回転比熱測定による超伝導研究 (J-Physics 若手夏の学校 2016 年 8 月 8 日~12 日: テキスト). 物性研究・電子版, Vol. 6, No. 1, pp. 85–125, February 2017.
- [65] 小林典男, 能登宏七. 熱緩和法による微量試料の熱容量測定法. 日本物理學會誌, Vol. 37, No. 11, pp. 945–952, 1982.
- [66] Masatoshi Akazawa, Masaaki Shimosawa, Shunichiro Kittaka, Toshiro Sakakibara, Ryutaro Okuma, Zenji Hiroi, Hyun-Yong Lee, Naoki Kawashima, Jung Hoon Han, and Minoru Yamashita. Thermal Hall Effects of Spins and Phonons in Kagome Antiferromagnet Cd-Kapellasite. *Physical Review X*, Vol. 10, No. 4, p. 041059, December 2020.
- [67] Christopher A. Pocs, Ian A. Leahy, Hao Zheng, Gang Cao, Eun-Sang Choi, S.-H. Do, Kwang-Yong Choi, B. Normand, and Minhyea Lee. Giant thermal magnetoconductivity in CrCl_3 and a general model for spin-phonon scattering. *Physical Review Research*, Vol. 2, No. 1, p. 013059, January 2020.
- [68] X. F. Sun, I. Tsukada, T. Suzuki, Seiki Komiya, and Yoichi Ando. Large magnetothermal effect and spin-phonon coupling in a parent insulating cuprate $\text{Pr}_{1.3}\text{La}_{0.7}\text{CuO}_4$. *Physical Review B*, Vol. 72, No. 10, p. 104501, September 2005.
- [69] Z. Y. Zhao, X. M. Wang, C. Fan, W. Tao, X. G. Liu, W. P. Ke, F. B. Zhang, X. Zhao, and X. F. Sun. Magnetic phase transitions and magnetoelectric coupling of GdFeO_3 single crystals probed by low-temperature heat transport. *Physical Review B*, Vol. 83, No. 1, p. 014414, January 2011.
- [70] Ruidan Zhong, Tong Gao, Nai Phuan Ong, and Robert J. Cava. Weak-field induced nonmagnetic state in a co-based honeycomb. *Science Advances*, Vol. 6, No. 4, p. eaay6953, January 2020.
- [71] Richard Hentrich, Anja U. B. Wolter, Xenophon Zotos, Wolfram Brenig, Domenic Nowak, Anna Isaeva, Thomas Doert, Arnab Banerjee, Paula Lampen-Kelley, David G. Mandrus, Stephen E. Nagler, Jennifer Sears, Young-June Kim, Bernd Büchner, and Christian Hess. Unusual Phonon Heat Transport in $\alpha\text{-RuCl}_3$: Strong Spin-Phonon Scattering and Field-Induced Spin Gap. *Physical Review Letters*, Vol. 120, No. 11, p. 117204, March 2018.
- [72] D. R. Ratkovski, L. Balicas, A. Bangura, F. L. A. Machado, and S. M. Rezende. Thermal transport in yttrium iron garnet at very high magnetic fields. *Physical Review B*, Vol. 101, No. 17, p. 174442, May 2020.
- [73] A. V. Sologubenko, K. Berggold, T. Lorenz, A. Rosch, E. Shimshoni, M. D. Phillips, and M. M. Turnbull. Magnetothermal Transport in the Spin-1/2 Chains of Copper Pyrazine Dinitrate. *Physical Review Letters*, Vol. 98, No. 10, p. 107201, March 2007.
- [74] Minoru Yamashita, Masatoshi Akazawa, Masaaki Shimosawa, Takasada Shibauchi, Yuji Matsuda, Hajime Ishikawa, Takeshi Yajima, Zenji Hiroi, Migaku Oda, Hiroyuki Yoshida, Hyun-Yong Lee, Jung Hoon Han, and Naoki Kawashima. Thermal-transport studies of kagomé antiferromagnets. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 32, No. 7, p. 074001, November 2019.
- [75] Marie-Eve Boulanger, Gaël Grissonnanche, Sven Badoux, Andréanne Allaire, Étienne Lefrançois, Anaëlle Legros, Adrien Gourgout, Maxime Dion, C. H. Wang, X. H. Chen, R. Liang, W. N. Hardy, D. A. Bonn, and Louis Taillefer. Thermal Hall conductivity in the cuprate Mott insulators Nd_2CuO_4

- and $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$. *Nature Communications*, Vol. 11, No. 1, p. 5325, October 2020.
- [76] Xiaokang Li, Benoît Fauqué, Zengwei Zhu, and Kamran Behnia. Phonon Thermal Hall Effect in Strontium Titanate. *Physical Review Letters*, Vol. 124, No. 10, p. 105901, March 2020.
- [77] X. F. Sun, J. Takeya, Seiki Komiyama, and Yoichi Ando. Thermal conductivity of lightly Sr- and Zn-doped La_2CuO_4 single crystals. *Physical Review B*, Vol. 67, No. 10, p. 104503, March 2003.
- [78] G. Grissonnanche, A. Legros, S. Badoux, E. Lefrançois, V. Zlatko, M. Lizaire, F. Laliberté, A. Gourgout, J.-S. Zhou, S. Pyon, T. Takayama, H. Takagi, S. Ono, N. Doiron-Leyraud, and L. Taillefer. Giant thermal Hall conductivity in the pseudogap phase of cuprate superconductors. *Nature*, Vol. 571, No. 7765, pp. 376–380, July 2019.
- [79] L. Sheng, D. N. Sheng, and C. S. Ting. Theory of the Phonon Hall Effect in Paramagnetic Dielectrics. *Physical Review Letters*, Vol. 96, No. 15, p. 155901, April 2006.
- [80] Shigeki Onoda, Naoyuki Sugimoto, and Naoto Nagaosa. Quantum transport theory of anomalous electric, thermoelectric, and thermal Hall effects in ferromagnets. *Physical Review B*, Vol. 77, No. 16, p. 165103, April 2008.
- [81] Shigeki Onoda, Naoyuki Sugimoto, and Naoto Nagaosa. Intrinsic Versus Extrinsic Anomalous Hall Effect in Ferromagnets. *Physical Review Letters*, Vol. 97, No. 12, p. 126602, September 2006.
- [82] Alexander Mook, Jürgen Henk, and Ingrid Mertig. Thermal Hall effect in noncollinear coplanar insulating antiferromagnets. *Physical Review B*, Vol. 99, No. 1, p. 014427, January 2019.
- [83] Naoto Nagaosa and Yoshinori Tokura. Topological properties and dynamics of magnetic skyrmions. *Nature Nanotechnology*, Vol. 8, No. 12, pp. 899–911, December 2013.
- [84] Yoshinori Tokura and Naoya Kanazawa. Magnetic Skyrmion Materials. *Chemical Reviews*, November 2020.
- [85] Josef Grenz, Arne Köhler, Alexander Schwarz, and Roland Wiesendanger. Probing the Nano-Skyrmion Lattice on Fe/Ir(111) with Magnetic Exchange Force Microscopy. *Physical Review Letters*, Vol. 119, No. 4, p. 047205, July 2017.
- [86] K. Karube, J. S. White, V. Ukleev, C. D. Dewhurst, R. Cubitt, A. Kikkawa, Y. Tokunaga, H. M. Rønnow, Y. Tokura, and Y. Taguchi. Metastable skyrmion lattices governed by magnetic disorder and anisotropy in β -Mn-type chiral magnets. *Physical Review B*, Vol. 102, No. 6, p. 064408, August 2020.
- [87] T. Schulz, R. Ritz, A. Bauer, M. Halder, M. Wagner, C. Franz, C. Pfleiderer, K. Everschor, M. Garst, and A. Rosch. Emergent electrodynamics of skyrmions in a chiral magnet. *Nature Physics*, Vol. 8, No. 4, pp. 301–304, April 2012.
- [88] Xichao Zhang, G. P. Zhao, Hans Fangohr, J. Ping Liu, W. X. Xia, J. Xia, and F. J. Morvan. Skyrmion-skyrmion and skyrmion-edge repulsions in skyrmion-based racetrack memory. *Scientific Reports*, Vol. 5, No. 1, p. 7643, January 2015.
- [89] W. Kang, C. Zheng, Yangqi Huang, Xichao Zhang, Y. Zhou, Weifeng Lv, and W. Zhao. Complementary Skyrmion Racetrack Memory With Voltage Manipulation. *IEEE Electron Device Letters*, 2016.
- [90] Naoto Nagaosa, Jairo Sinova, Shigeki Onoda, A. H. MacDonald, and N. P. Ong. Anomalous Hall effect. *Reviews of Modern Physics*, Vol. 82, No. 2, pp. 1539–1592, May 2010.
- [91] Naoto Nagaosa. Emergent electromagnetism in condensed matter. *Proceedings of the Japan Academy, Series B*, Vol. 95, No. 6, pp. 278–289, 2019.
- [92] S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz, C. Pfleiderer, A. Rosch, A. Neubauer, R. Georgii, and P. Böni. Skyrmion Lattice in a Chiral Magnet. *Science*, Vol. 323, No. 5916, pp. 915–919, February 2009.

- [93] X. Z. Yu, Y. Onose, N. Kanazawa, J. H. Park, J. H. Han, Y. Matsui, N. Nagaosa, and Y. Tokura. Real-space observation of a two-dimensional skyrmion crystal. *Nature*, Vol. 465, No. 7300, pp. 901–904, June 2010.
- [94] W. Münzer, A. Neubauer, T. Adams, S. Mühlbauer, C. Franz, F. Jonietz, R. Georgii, P. Böni, B. Pedersen, M. Schmidt, A. Rosch, and C. Pfleiderer. Skyrmion lattice in the doped semiconductor $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$. *Physical Review B*, Vol. 81, No. 4, p. 041203, January 2010.
- [95] K. Karube, J. S. White, D. Morikawa, M. Bartkowiak, A. Kikkawa, Y. Tokunaga, T. Arima, H. M. Rønnow, Y. Tokura, and Y. Taguchi. Skyrmion formation in a bulk chiral magnet at zero magnetic field and above room temperature. *Physical Review Materials*, Vol. 1, No. 7, p. 074405, December 2017.
- [96] S. Seki, X. Z. Yu, S. Ishiwata, and Y. Tokura. Observation of Skyrmions in a Multiferroic Material. *Science*, Vol. 336, No. 6078, pp. 198–201, April 2012.
- [97] I. Kézsmárki, S. Bordács, P. Milde, E. Neuber, L. M. Eng, J. S. White, H. M. Rønnow, C. D. Dewhurst, M. Mochizuki, K. Yanai, H. Nakamura, D. Ehlers, V. Tsurkan, and A. Loidl. Néel-type skyrmion lattice with confined orientation in the polar magnetic semiconductor GaV_4S_8 . *Nature Materials*, Vol. 14, No. 11, pp. 1116–1122, November 2015.
- [98] Y. Fujima, N. Abe, Y. Tokunaga, and T. Arima. Thermodynamically stable skyrmion lattice at low temperatures in a bulk crystal of lacunar spinel GaV_4Se_8 . *Physical Review B*, Vol. 95, No. 18, p. 180410, May 2017.
- [99] Korbinian Geirhos, Boris Gross, Bertalan G. Szigeti, Andrea Mehlin, Simon Philipp, Jonathan S. White, Robert Cubitt, Sebastian Widmann, Somnath Ghara, Peter Lunkenheimer, Vladimir Tsurkan, Erik Neuber, Dmytro Ivaneyko, Peter Milde, Lukas M. Eng, Andrey O. Leonov, Sándor Bordács, Martino Poggio, and István Kézsmárki. Macroscopic manifestation of domain-wall magnetism and magnetoelectric effect in a Néel-type skyrmion host. *npj Quantum Materials*, Vol. 5, No. 1, pp. 1–8, July 2020.
- [100] S. Bordács, A. Butykai, B. G. Szigeti, J. S. White, R. Cubitt, A. O. Leonov, S. Widmann, D. Ehlers, H.-A. Krug von Nidda, V. Tsurkan, A. Loidl, and I. Kézsmárki. Equilibrium Skyrmion Lattice Ground State in a Polar Easy-plane Magnet. *Scientific Reports*, Vol. 7, No. 1, p. 7584, August 2017.
- [101] Takashi Kurumaji, Taro Nakajima, Max Hirschberger, Akiko Kikkawa, Yuichi Yamasaki, Hajime Sagayama, Hironori Nakao, Yasujiro Taguchi, Taka-hisa Arima, and Yoshinori Tokura. Skyrmion lattice with a giant topological Hall effect in a frustrated triangular-lattice magnet. *Science*, Vol. 365, No. 6456, pp. 914–918, August 2019.
- [102] Ye-Hua Liu and You-Quan Li. Dynamics of magnetic skyrmions. *Chinese Physics B*, Vol. 24, No. 1, p. 017506, January 2015.
- [103] U. K. Röbler, A. N. Bogdanov, and C. Pfleiderer. Spontaneous skyrmion ground states in magnetic metals. *Nature*, Vol. 442, No. 7104, pp. 797–801, August 2006.
- [104] Akira Tonomura, Xiuzhen Yu, Keiichi Yanagisawa, Tsuyoshi Matsuda, Yoshinori Onose, Naoya Kanazawa, Hyun Soon Park, and Yoshinori Tokura. Real-Space Observation of Skyrmion Lattice in Helimagnet MnSi Thin Samples. *Nano Letters*, Vol. 12, No. 3, pp. 1673–1677, March 2012.
- [105] Y. Nii, T. Nakajima, A. Kikkawa, Y. Yamasaki, K. Ohishi, J. Suzuki, Y. Taguchi, T. Arima, Y. Tokura, and Y. Iwasa. Uniaxial stress control of skyrmion phase. *Nature Communications*, Vol. 6, No. 1, p. 8539, October 2015.
- [106] Taro Nakajima, Hiroshi Oike, Akiko Kikkawa, Elliot P. Gilbert, Norman Booth, Kazuhisa Kakurai,

- Yasujiro Taguchi, Yoshinori Tokura, Fumitaka Kagawa, and Taka-hisa Arima. Skyrmion lattice structural transition in MnSi. *Science Advances*, Vol. 3, No. 6, p. e1602562.
- [107] A. Neubauer, C. Pfleiderer, B. Binz, A. Rosch, R. Ritz, P. G. Niklowitz, and P. Böni. Topological Hall Effect in the *A* Phase of MnSi. *Physical Review Letters*, Vol. 102, No. 18, p. 186602, May 2009.
- [108] Yufan Li, N. Kanazawa, X. Z. Yu, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, M. Ichikawa, X. F. Jin, F. Kagawa, and Y. Tokura. Robust Formation of Skyrmions and Topological Hall Effect Anomaly in Epitaxial Thin Films of MnSi. *Physical Review Letters*, Vol. 110, No. 11, p. 117202, March 2013.
- [109] Minhyea Lee, W. Kang, Y. Onose, Y. Tokura, and N. P. Ong. Unusual Hall Effect Anomaly in MnSi under Pressure. *Physical Review Letters*, Vol. 102, No. 18, p. 186601, May 2009.
- [110] R. Ritz, M. Halder, M. Wagner, C. Franz, A. Bauer, and C. Pfleiderer. Formation of a topological non-Fermi liquid in MnSi. *Nature*, Vol. 497, No. 7448, pp. 231–234, May 2013.
- [111] R. Ritz, M. Halder, C. Franz, A. Bauer, M. Wagner, R. Bamler, A. Rosch, and C. Pfleiderer. Giant generic topological Hall resistivity of MnSi under pressure. *Physical Review B*, Vol. 87, No. 13, p. 134424, April 2013.
- [112] A. Neubauer, C. Pfleiderer, B. Binz, A. Rosch, R. Ritz, P. G. Niklowitz, and P. Böni. Erratum: Topological Hall Effect in the *A* Phase of MnSi [Phys. Rev. Lett. 102, 186602 (2009)]. *Physical Review Letters*, Vol. 110, No. 20, p. 209902, May 2013.
- [113] D. S. Inosov, D. V. Evtushinsky, A. Koitzsch, V. B. Zabolotnyy, S. V. Borisenko, A. A. Kordyuk, M. Frontzek, M. Loewenhaupt, W. Löser, I. Mazilu, H. Bitterlich, G. Behr, J.-U. Hoffmann, R. Follath, and B. Büchner. Electronic Structure and Nesting-Driven Enhancement of the RKKY Interaction at the Magnetic Ordering Propagation Vector in Gd_2PdSi_3 and Tb_2PdSi_3 . *Physical Review Letters*, Vol. 102, No. 4, p. 046401, January 2009.
- [114] Regina Pocha, Dirk Johrendt, and Rainer Pöttgen. Electronic and Structural Instabilities in GaV_4S_8 and GaMo_4S_8 . *Chemistry of Materials*, Vol. 12, No. 10, pp. 2882–2887, October 2000.
- [115] S. Widmann, E. Ruff, A. Günther, H.-A. Krug von Nidda, P. Lunkenheimer, V. Tsurkan, S. Bordács, I. Kézsmárki, and A. Loidl. On the multiferroic skyrmion-host GaV_4S_8 . *Philosophical Magazine*, Vol. 97, No. 36, pp. 3428–3445, December 2017.
- [116] E. Ruff, A. Butykai, K. Geirhos, S. Widmann, V. Tsurkan, E. Stefanet, I. Kézsmárki, A. Loidl, and P. Lunkenheimer. Polar and magnetic order in GaV_4Se_8 . *Physical Review B*, Vol. 96, No. 16, p. 165119, October 2017.
- [117] Eugen Ruff, Sebastian Widmann, Peter Lunkenheimer, Vladimir Tsurkan, Sandor Bordács, Istvan Kézsmárki, and Alois Loidl. Multiferroicity and skyrmions carrying electric polarization in GaV_4S_8 . *Science Advances*, Vol. 1, No. 10, p. e1500916.
- [118] K. Momma and F. Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 44, No. 6, pp. 1272–1276, December 2011.
- [119] Ajaya K. Nayak, Vivek Kumar, Tianping Ma, Peter Werner, Eckhard Pippel, Roshnee Sahoo, Françoise Damay, Ulrich K. Rößler, Claudia Felser, and Stuart S. P. Parkin. Magnetic antiskyrmions above room temperature in tetragonal Heusler materials. *Nature*, Vol. 548, No. 7669, pp. 561–566, August 2017.
- [120] S. Ghara, K. Geirhos, L. Kuerten, P. Lunkenheimer, V. Tsurkan, M. Fiebig, and I. Kézsmárki. Giant conductivity of mobile non-oxide domain walls. *Nature Communications*, Vol. 12, No. 1, p. 3975, June 2021.
- [121] A. O. Leonov and I. Kézsmárki. Skyrmion robustness in noncentrosymmetric magnets with axial

- symmetry: The role of anisotropy and tilted magnetic fields. *Physical Review B*, Vol. 96, No. 21, p. 214413, December 2017.
- [122] Y. Togawa, T. Koyama, K. Takayanagi, S. Mori, Y. Kousaka, J. Akimitsu, S. Nishihara, K. Inoue, A. S. Ovchinnikov, and J. Kishine. Chiral Magnetic Soliton Lattice on a Chiral Helimagnet. *Physical Review Letters*, Vol. 108, No. 10, p. 107202, March 2012.
- [123] Chenhui Zhang, Junwei Zhang, Chen Liu, Senfu Zhang, Ye Yuan, Peng Li, Yan Wen, Ze Jiang, Bojian Zhou, Yongjiu Lei, Dongxing Zheng, Chengkun Song, Zhipeng Hou, Wenbo Mi, Udo Schwingenschlögl, Aurélien Manchon, Zi Qiang Qiu, Husam N. Alshareef, Yong Peng, and Xi-Xiang Zhang. Chiral Helimagnetism and One-Dimensional Magnetic Solitons in a Cr-Intercalated Transition Metal Dichalcogenide. *Advanced Materials*, Vol. 33, No. 35, p. 2101131, 2021.
- [124] Y. Togawa, T. Koyama, Y. Nishimori, Y. Matsumoto, S. McVitie, D. McGrouther, R. L. Stamps, Y. Kousaka, J. Akimitsu, S. Nishihara, K. Inoue, I. G. Bostrem, Vl. E. Sinitsyn, A. S. Ovchinnikov, and J. Kishine. Magnetic soliton confinement and discretization effects arising from macroscopic coherence in a chiral spin soliton lattice. *Physical Review B*, Vol. 92, No. 22, p. 220412, December 2015.
- [125] M. Ohkuma, M. Mito, Y. Kousaka, T. Tajiri, J. Akimitsu, J. Kishine, and K. Inoue. Soliton locking phenomenon over finite magnetic field region in the monoaxial chiral magnet CrNb_3S_6 . *Applied Physics Letters*, Vol. 117, No. 23, p. 232403, December 2020.
- [126] Tetsuya Furukawa, Yuta Watanabe, Naoki Ogasawara, Kaya Kobayashi, and Tetsuaki Itou. Current-induced magnetization caused by crystal chirality in nonmagnetic elemental tellurium. *Physical Review Research*, Vol. 3, No. 2, p. 023111, May 2021.
- [127] Taiki Yoda, Takehito Yokoyama, and Shuichi Murakami. Current-induced Orbital and Spin Magnetizations in Crystals with Helical Structure. *Scientific Reports*, Vol. 5, No. 1, p. 12024, July 2015.
- [128] C. J. Kroese, J. C. M. Tindemans-van Eyndhoven, and W. J. A. Maaskant. A phase transition in a compound with helical electric dipole structure: CsCuCl_3 . *Solid State Communications*, Vol. 9, No. 19, pp. 1707–1709, October 1971.
- [129] Norio Achiwa. Linear Antiferromagnetic Chains in Hexagonal ABCl_3 -Type Compounds (A; Cs, or Rb, B; Cu, Ni, Co, or Fe). *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 27, No. 3, pp. 561–574, September 1969.
- [130] Albert W. Schlueter, Robert A. Jacobson, and Robert E. Rundle. A Redetermination of the Crystal Structure of CsCuCl_3 . *Inorganic Chemistry*, Vol. 5, No. 2, pp. 277–280, February 1966.
- [131] Kimio Adachi, Norio Achiwa, and Mamoru Mekata. Helical Magnetic Structure in CsCuCl_3 . *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 49, No. 2, pp. 545–553, August 1980.
- [132] Y. Kousaka, T. Koyama, K. Ohishi, K. Kakurai, V. Hutanu, H. Ohsumi, T. Arima, A. Tokuda, M. Suzuki, N. Kawamura, A. Nakao, T. Hanashima, J. Suzuki, J. Campo, Y. Miyamoto, A. Sera, K. Inoue, and J. Akimitsu. Monochiral helimagnetism in homochiral crystals of CsCuCl_3 . *Physical Review Materials*, Vol. 1, No. 7, p. 071402, December 2017.
- [133] Yusuke Kousaka, Hiroyuki Ohsumi, Takashi Komesu, Taka-hisa Arima, Masaki Takata, Soichiro Sakai, Motoko Akita, Katsuya Inoue, Toshio Yokobori, Yuya Nakao, Emi Kaya, and Jun Akimitsu. Crystallographic Chirality of CsCuCl_3 Probed by Resonant Circularly-Polarized Hard X-ray Diffraction. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 78, No. 12, p. 123601, December 2009.
- [134] A. Sera, Y. Kousaka, J. Akimitsu, M. Sera, and K. Inoue. Pressure-induced quantum phase transitions in the $S = 1/2$ triangular lattice antiferromagnet CsCuCl_3 . *Physical Review B*, Vol. 96, No. 1,

- p. 014419, July 2017.
- [135] Hn Nojiri, Y. Tokunaga, and M. Motokawa. MAGNETIC PHASE TRANSITION OF HELICAL CsCuCl₃ IN HIGH MAGNETIC FIELD. <http://dx.doi.org/10.1051/jphyscol:19888670>, Vol. 49, , December 1988.
- [136] Tetsuro Nikuni and A. E. Jacobs. Quantum fluctuations in the incommensurate phase of CsCuCl₃ in a transverse magnetic field. *Physical Review B*, Vol. 57, No. 9, pp. 5205–5212, March 1998.
- [137] M. Mino, K. Ubukata, T. Bokui, M. Arai, H. Tanaka, and M. Motokawa. Neutron diffraction of CsCuCl₃ in high fields. *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 201, pp. 213–216, July 1994.
- [138] A. Sera, Y. Kousaka, J. Akimitsu, M. Sera, T. Kawamata, Y. Koike, and K. Inoue. $S = \frac{1}{2}$ triangular-lattice antiferromagnets Ba₃CoSb₂O₉ and CsCuCl₃: Role of spin-orbit coupling, crystalline electric field effect, and Dzyaloshinskii-Moriya interaction. *Physical Review B*, Vol. 94, No. 21, p. 214408, December 2016.
- [139] Atsushi Miyake, Jumpei Shibuya, Mitsuru Akaki, Hidekazu Tanaka, and Masashi Tokunaga. Magnetic field induced polar phase in the chiral magnet CsCuCl₃. *Physical Review B*, Vol. 92, No. 10, p. 100406, September 2015.
- [140] N. Stüßer, U. Schotte, A. Hoser, M. Meschke, M. Meißner, and J. Wosnitza. A neutron diffraction study of the magnetic phases of CsCuCl₃ for in-plane fields up to 17 T. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 14, No. 20, pp. 5161–5172, May 2002.
- [141] H Nojiri, K Takahashi, T Fukuda, M Fujita, M Arai, and M Motokawa. 25 T repeating pulsed magnetic fields system for neutron diffraction experiments. *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 241–243, pp. 210–212, December 1997.
- [142] U. Schotte, A. Kelnberger, and N. Stüsser. Fluctuation-induced phase in in a transverse magnetic field: Experiment. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 10, No. 28, pp. 6391–6404, July 1998.
- [143] Allan E. Jacobs, Tetsuro Nikuni, and Hiroyuki Shiba. Theory of Magnetic Structures of CsCuCl₃ in Transverse Magnetic Field. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 62, No. 11, pp. 4066–4080, November 1993.
- [144] Hiroyuki Ohsumi, Akihisa Tokuda, Soshi Takeshita, Masaki Takata, Motohiro Suzuki, Naomi Kawamura, Yusuke Kousaka, Jun Akimitsu, and Taka-hisa Arima. Three-Dimensional Near-Surface Imaging of Chirality Domains with Circularly Polarized X-rays. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 52, No. 33, pp. 8718–8721, 2013.
- [145] T. Kawamata, H. Sudo, Y. Matsuoka, K. Naruse, M. Ohno, T. Sasaki, and Y. Koike. Thermal Conductivity of the $S = 1/2$ Quasi-One-Dimensional Ferromagnetic Spin System CsCuCl₃. *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 568, No. 4, p. 042013, December 2014.
- [146] N. Nakagawa, N. Abe, S. Toyoda, S. Kimura, J. Zaccaro, I. Gautier-Luneau, D. Luneau, Y. Kousaka, A. Sera, M. Sera, K. Inoue, J. Akimitsu, Y. Tokunaga, and T. Arima. Magneto-chiral dichroism of CsCuCl₃. *Physical Review B*, Vol. 96, No. 12, p. 121102, September 2017.

謝辞

本研究を遂行するにあたり、沢山の方々にお世話になりました。

指導教員の山下穰准教授には、非常に興味深い研究テーマを与えていただきました。私は何も分からない中で、物性物理学に足を踏み入れたにも関わらず、1つ1つ指導していただきました。何もできなかった私を受け入れ、根気強く指導してくださり誠にありがとうございました。

また、芝内孝禎教授、押川正毅教授、御手洗容子教授、益田隆嗣准教授にはお忙しい中、本論文の副査を引き受けていただいた上、貴重なご意見を頂きました。ここに、深謝いたします。

下澤雅明准教授には、修士課程に入学してから2年半、公私・昼夜問わず相談にのっていただき、丁寧にご指導頂きました。転出されてからも、気にかけていただきありがとうございました。

武田晃助教には、本研究を進めるにあたり、的確なご意見を頂きました。また、私生活においても助けて頂きありがとうございました。

東大物性研究所廣井研究室の廣井善二教授、大熊隆太郎氏には Cd-kapellasite の試料を提供していただきました。ありがとうございました。

東大新領域有馬研究室の有馬孝尚教授、徳永祐介准教授、藤間友理氏には GaV₄Se₈ の試料を提供していただきました。また、GaV₄Se₈ の磁化測定において共同研究をさせていただきました。特に、徳永祐介准教授には、お忙しい中、準備や測定を丁寧にご指導いただきました。感謝いたします。

広島大学の井上克也教授、大阪府立大学の高阪勇輔助教、フランス国立科学研究センター Néel 研究所の Dr. Zaccaro には、CsCuCl₃ の試料を提供していただきました。また、XRD 測定において、広島大学固体物性研究室の皆様には大変お世話になりました。ありがとうございました。

芝内研究室の橋本顕一郎准教授、水上雄太助教には、様々なところで面倒を見ていただき、大変お世話になりました。また、松浦康平氏、竹中崇了氏には、先輩として沢山のアドバイスを頂きました。ありがとうございました。

山下研究室のメンバーには、研究室生活において大変お世話になりました。ありがとうございました。

最後に、応援してくれた友人と、私の我儘を聞き入れ、支えてくれた家族への感謝をもって謝辞とさせていただきます。

赤澤仁寿