

# スピン液体状態における熱ホール効果

## Thermal Hall effect in a spin liquid state

(日本物理学会推薦)

代表研究者 東京大学 山下 穰 University of Tokyo Minoru Yamashita

Spin-liquid (SL) states of frustrated quantum antiferromagnets are novel quantum states where exotic quasiparticles are expected to be observed. We report that the charge-neutral spin excitations in a gapless spin-liquid state of a two-dimensional kagomé insulator volborthite  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  exhibit negative thermal Hall conductivity  $\kappa_{xy}$ , in analogous to the conventional Hall effect of charged electrons. We find that  $\kappa_{xy}$  is absent in the high-temperature paramagnetic state and develops in accordance with the growth of the short-range spin correlations in the liquid state. The results suggest the emergence of nontrivial elementary excitations in the gapless spin liquid which acquire fictitious magnetic flux, whose effective Lorentz force is found to be less than 1/100 of Lorentz force on free electrons.

### 研究目的

なんらかの秩序状態が量子揺らぎによって破壊される時、代わりに新しい量子凝縮相が実現する。この最も有名な例は絶対零度まで凍結しない液体ヘリウムである。ヘリウム原子では、ハイゼンベルグの不確定性原理から決まるヘリウム原子の量子揺らぎのエネルギーが固化に必要なエネルギーよりも大きい為、絶対零度でも液体状態が実現する。

これと類似した状態が、磁性体において磁氣的性質を担う固体中のスピンにおいても実現する。通常、スピン間には向きをそろえて整列しようという交換相互作用( $J$ )が働く。その交換相互作用の正負によって、スピンの向きが同じ方向に整列した強磁性体や、互い違いに整列した反強磁性体などの磁性状態が現れる。一方、このスピンも量子揺らぎの影響を受けており、質量の軽いヘリウム原子が量子揺らぎの影響を強く受けたように、スピンの大きさが小さい磁性体は量子揺らぎに強く影響される。ここにさらに、低次元性や幾何学的フラストレーションの効果等が加わることで、磁気秩序状態が壊れてスピンが絶対零度まで整列（固化）しない「量子スピン液体」状態が実現すると考えられている。スピン液体状態ではスピン間の相互作用エネルギーよりも十分温度が低い為、スピンの間には液体のように強い相関が働

いている。つまり、気体のように互いにバラバラでもなく、固体のように整列もしておらず、相関は発達しているけど長距離秩序がない状態であるためにスピン液体と呼ばれている。

この量子スピン液体状態はスピンのみが一列に並んだ1次元スピン鎖で実現することが理論・実験の両面からよく理解されており、スピンの半整数だった場合には「スピノン」と呼ばれる非自明な素励起が現れることや、スピンの整数だった場合には「ハルデンギャップ」と呼ばれるエネルギーギャップが形成される事が知られている。一方、二次元の場合にどのような状態が実現するかは全く未知であり、理論的に様々な状態が提案されて百家争鳴の状態を呈している。

実験的に未知の状態の性質を明らかにするにはその基本物性を測定する必要がある。例えば電気の流れる金属であれば、電気抵抗の大きさとその温度依存性、磁場依存性からその金属の輸送特性を明らかにすることは、その金属の性質を理解しようとするうえで最も基本的情報の一つである。スピン液体状態は基本的に電気が流れない(スピンの局在した)絶縁体で実現するため、電気抵抗測定からスピン液体の輸送特性を調べることはできない。しかし、スピンは熱を運ぶ性質があるため、熱流の流れる様子

からその輸送特性を調べることができる。我々はこれまでに様々な量子スピン液体状態の熱伝導率を極低温まで調べることで、量子スピン液体には金属中の電子のように熱を運ぶスピン励起が存在することを示してきた。

最近、このスピンによる熱輸送に対するホール効果が注目を集めている。ホール効果は金属中を流れる電子がローレンツ力によってその軌道が曲げられ、電流と磁場の両方に直角する方向に電圧が現れる現象である。ホール効果は電子に対するローレンツ力が起源であるため、電気の流れない絶縁体には存在しない。ところが最近、ある種のスピン励起も類似のホール効果を示すことが理論的に提案され、注目を集めている。スピンは電気を運ばないが、熱を運ぶため、このホール効果は熱流と磁場の両方向に対して垂直方向の温度差として現れる「熱ホール効果」として観測される。スピンの一方に揃った強磁性体では「マグノン」と呼ばれるスピンの波が熱を運ぶ。このマグノンは電荷をもっていないためにローレンツ力によるホール効果は表れないが、磁性体の持つトポロジ効果によって熱ホール効果が表れることが理論的にも実験的にも明らかになっている。

このスピンによる熱ホール効果を、新しい磁性状態である「スピン液体」の研究に応用したのが本研究である。

## 研究経過

本研究ではカゴメ格子を持つフラストレート磁性体ボルボサイト( $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )に対して熱ホール測定を行った。この物質はスピン  $1/2$  をもつ  $\text{Cu}^{2+}$  イオンが少し歪んだカゴメ格子状に並ぶ構造を持っている。実際のスピンハミルトニアンがどのように表されるかはわかっていないが、幾何学的フラストレーションの効果によってスピン交換相互作用が~の大きさ (~60 K) に対して磁気転移が 1–2 K まで抑制されており、その間の温度領域でスピン液体状態が実現されていると考えられている。このことは磁気転移温度より少し上の温度までの磁化率の温度依存性の測定から確認されている。磁化率は~18 K 付近で極大を示し、それより低温でゆるやかに減少する。これ典型的なフラストレート磁性体の示す温度依存性である。さらに、比熱測定からこの物質のスピン比熱は温度に比例する成分 (いわゆるガンマ項) が存在することがわかった。これはなんらかの

ギャップレスのスピン励起が存在することを示している。

このギャップレススピン励起の性質を詳しく調べるために熱輸送特性を調べた。測定は試料の片方の端から熱流を流し、試料の熱勾配を温度計で計測する方法で行う。通常の熱伝導率測定と熱ホール測定を同時に行う必要があるため、試料には熱流に平行方向と垂直方向の両方の温度勾配が計測できるように3つの温度計を熱接触させた。非常に小さな熱ホール効果の測定を可能にする為、本研究では測定装置からくるバックグラウンド信号を小さくするために細心の注意を払った。特に、試料周りに金属部品があると、それによる通常ホール効果によって熱ホール効果も発生してしまう。今回我々は、熱伝導率の良い絶縁体であるフッ化リチウムを試料の熱浴に用いたり、試料を熱浴に固定するために通常使われる銀ペーストを真空グリースに変更したりすることで非常に小さな熱ホール効果の測定を可能にした。

まず、スピン励起が熱を運んでいることを確認するために通常の熱伝導率測定を行った。その結果、~20 K 以下で磁場を印加すると熱伝導率が減少することが分かった。絶縁体における熱輸送は格子振動によるフォノンの熱伝導とスピン励起によるスピンの熱伝導の2種類がある。この2つを厳密に区別することはできないが、我々は磁場依存性を詳しく調べることで、低磁場ではフォノンがスピン格子結合によって磁場によって形成されるゼーマンギャップに吸収されることで熱伝導率が減少し、高磁場ではスピン励起が磁場によって抑えられることで熱伝導率が減少していることを明らかにした。

我々はこの熱伝導率の減少からスピンの熱伝導率の大きさを概算することでスピン励起の平均自由行程を求めた。熱伝導率は一般に、比熱と速度と平均自由行程の積で表すことができる。スピン励起の比熱は比熱測定からわかっているので、スピン励起の速度をスピン交換相互作用から概算することで、我々はスピン励起の平均自由行程が 20–70 nm の長さになることが分かった。これは  $\text{Cu}^{2+}$  イオン間の格子間隔  $a$  に対して 80–240  $a$  に相当し、スピン励起としては非常によく熱を運ぶ励起がある事がわかった。

観測されたボルボサイトの熱ホール効果は非常に小さく、8 K での測定で 15 T の磁場を反転させたときに現れる熱ホール信号の大きさ (磁場に対して反

対称な熱流に直角方向の温度差)は  $0.1 \text{ mK}$  のオーダーであった。これが有意な信号であることを確認するために複数のテストを行った。まず、試料がない状態で装置自体のバックグラウンド信号の大きさを確認し、観測された熱ホール信号がバックグラウンドよりも十分大きいことを確認した。さらに、温度を一定に保った状態で試料に流す熱流を変化させ、現れる熱ホール信号が熱流に比例することを確認した。加えて、試料と温度計の配置を変更しても試料に現れる信号は常に一定であることを確認した。これは熱ホール信号が温度計の磁場中校正の違いなどによるエラーでは無く、試料由来の信号であることを示している。

これらの結果から確認した熱ホール伝導率の温度依存性を調べたところ、 $60 \text{ K}$  より上の高温ではほとんど  $0$  であるが、低温になるにしたがって熱ホール伝導率の大きさが増加し、 $10 - 20 \text{ K}$  の間にピークを持つことが分かった。さらに低温では急激に減少し、磁気秩序転移温度直上では符号が反転することが分かった。

## 考察

この熱ホール効果の起源は何であろうか？実はスピン励起だけではなく、格子によるフォノン励起に対する熱ホール効果が存在する可能性がある。このフォノン励起もそのメカニズムは良くわかっておらず、スピン励起の熱ホール効果とフォノン励起の熱ホール効果を区別する方法は知られていない。しかし、我々は以下のような理由から観測された熱ホール効果がスピン励起によるものだと考えている。第一に、この熱ホール伝導率は  $20 \text{ K}$  より高温では温度上昇とともに減少する。高温ではフォノン励起が支配的になるはずで、フォノンによる熱ホール効果であれば高温でむしろ大きくなるはずである。第2に低温での急激な変化と磁気秩序温度近傍における符号の反転である。これらは熱ホール効果の起源が磁気秩序の影響を強く受けることを示唆しており、スピン励起による熱ホール効果を支持する。3つ目の理由としてフォノンの熱ホール効果が観測された物質  $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{TbGG}$ )とボルボサイトとの違いを上げることができる。 $\text{TbGG}$  では  $\text{Tb}$  イオンによる結晶場の効果の影響でフォノンが強く散乱されることが知られており、これがフォノン熱ホール効果の起源だと提案されている。またこの物質は磁歪が非常に大

きい物質として知られており、 $\text{Tb}$  イオンと格子との間の強い結合によってフォノンが強く散乱されて熱ホール効果を生み出すと考えられている。一方、ボルボサイトの磁性を担うのは銅イオンの  $d$  電子であり、複雑な結晶場の効果も強いフォノンスピン結合も存在しない。これらの理由から観測された熱ホール効果はスピン励起に対する熱ホール効果だと考えられる。

スピンの熱ホール効果が現れる為にはなんらかのスピン-軌道相互作用が働くことが必要だと考えられている。ボルボサイトのようなカゴメ格子状に磁性イオンが並んだ物質では有限のジャロンシンスキー・守谷相互作用( $D$ )がスピン-軌道相互作用によって現れる。この大きさと向きの詳細は分かっていないが、 $g$  値の異方性からスピン相互作用  $J$  に対しての  $D \sim 0.1 J$  のオーダーと見積もることができる。観測された熱ホール効果を熱ホール角に換算すると  $0.001$  程度であり、 $D/J$  の大きさから2桁ほど小さいことがわかる。最近報告された強磁性カゴメにおける熱ホール効果では同じ程度の  $D/J$  をもつ物質に対して  $0.1$  程度の熱ホール角が観測されている。この違いは幾何学的フラストレーションの効果がない強磁性体とフラストレートされた磁性体であるボルボサイトにおいて異なる起源をもつ熱ホール効果の存在を示唆している可能性がある。

ボルボサイトにおけるスピン励起が、金属中の電子のように振る舞うと仮定すると、スピン励起の感じる磁場を見積もることができる。具体的には熱ホール伝導率と熱伝導率に対して、金属中の電子に適用できる **Wiedemann-Franz 則**が成立すると仮定するとスピン励起に対する有効ローレンツ力( $\propto eB$ )の大きさが電子のそれ( $\propto eB$ )に対して  $eB^*/eB \sim 0.01$  であるを見積もることができる。これはスピン励起の感じる有効磁場は通常の電子が感じる磁場に対して  $1/100$  であることを示しており、スピン励起と磁場との間の関係についての重要な知見であると考えている。

今回観測されたスピン熱ホール効果は、ちょうどスピン交換相互作用の大きさより少し下の温度から現れ始めた。また、磁化率の極大ピークと熱ホール伝導率の極大の温度も非常に近い。これらの結果はスピン相関の発達と熱ホール伝導率の間に強い相関がある事を示唆している。すなわち、熱ホール伝導率の大きさは、高温でバラバラの常磁性(気体)状

態にあったスピンの低温で相関が発達して液体状態になったことを示す良い指標になっている可能性がある。また、さらに低温で磁気秩序転移温度近傍では急激な温度変化と符号の反転が観測されたことから、スピン相関が発達した低温では別の符号を持つスピン励起が現れている可能性が考えられる。今後、様々なフラストレート磁性体に熱ホール測定を応用することで、スピン液体の素励起の詳細が明らかになることが期待できる。

## 研究の発表

### 口頭発表

1. (招待講演) Longitudinal and transverse heat transports of quantum spin liquids, Minoru Yamashita, APS March Meeting 2015, San Antonio,

Texas USA, 2015/03/02 – 06.-

2. Thermal transport study of  $S = 1/2$  kagome frustrated system Volborthite, D. Watanabe, M. Yamashita, M. Shimozawa, Y. Suzuki, H. Ishikawa, Z. Hiroi, Y. Matsuda, APS March Meeting 2015, San Antonio, Texas USA, 2015/03/02 – 06.-
3. カゴメ格子フラストレート系ボルボサイトの熱輸送測定、渡邊大樹、山下穰、下澤雅明、鈴木喜貴、石川孟、廣井善一、矢島健、松田祐司、日本物理学会第70回年次大会、2015/03/21 – 24.-

### 誌上発表

1. Daiki Watanabe, Minoru Yamashita, et al., “Emergence of nontrivial magnetic excitations in a spin liquid state of kagomé volborthite”, submitted.