

テルビウム酸化物におけるフォノンホール効果

金属材料研究所 小野瀬佳文
(onose@imr.tohoku.ac.jp)

1. はじめに

熱ホール効果は、磁場と温度勾配の両方に垂直方向に熱流が流れる現象である。絶縁体においては、熱はフォノンやマグノンといった電氣的に中性の励起によって担われるので、通常のホール効果の起源となるローレンツ力が働かない。しかしながら、強磁性体の異常ホール効果と同様にスピン軌道相互作用が働けば、電氣的に中性な熱流もホール効果を起こす。このような絶縁体における熱ホール効果ははじめ常磁性誘電体 $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ において報告された[1]。この研究で熱ホール効果が測定された 5K においては磁気秩序が存在しないので、この起源はフォノンにおけるホール効果であるとされた。この結果はサンプル依存性があり、測定された温度も 1 つに限られ、系統的な温度依存性の測定も行われていなかった[2]。また、熱フォノン流のホール効果に関する理論もいくつか提案されていた[3-5]。その後、数々の磁性絶縁体において熱ホール伝導度が観測された[6-13]。そのうちのいくつかは、ジャロシンスキー守谷相互作用がベリ位相として働いたことによって誘起されたマグノンのホール効果として理解されたが、その他のものは、起源がきちんと理解できていないものも多かった。特にフラストレーション系の常磁性絶縁体においては、スピン液体におけるスピノン励起によるものかフォノンホール効果によるものかを区別することは難しかった。

我々は、磁気モーメントを希釈するとこの区別をつけることが可能であることを提案した[14]。スピノン励起による場合、磁気モーメントを希釈してフラストレーションを解消すれば熱ホール効果は抑制されるはずであるが、フォノンホール効果

の場合にはそれほど抑制されないことが期待される。特に、我々が行ったのは、最近報告された $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ における熱ホール効果[8]について、Tb を Y で 70%置換して磁性を希釈した試料において熱ホール効果を測定した[14]。その結果、熱ホール伝導度は $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ と同等かそれ以上の大きさであり、フォノンホール効果起源であることが示唆された。また、同様にガーネット型の $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ においても Y で 70%希釈した試料($\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7}$) $_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ の熱ホール効果の測定を行った[14]。以下、これらの結果について解説する。

2. 実験方法

フローティングゾーン法によって ($\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7}$) $_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ と ($\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7}$) $_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ の単結晶試料を作製した。結晶成長中の雰囲気は ($\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7}$) $_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ は酸素 1 気圧、($\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7}$) $_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ は空気 1 気圧であった。成長した試料は粉末 X 線およびラウエ写真によって単相単結晶であることを確認した。磁化は MPMS によって測定した。熱伝導度の測定は超伝導マグネット内で行った。測定環境は $3 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下まで減圧した。熱流の生成にはチップ抵抗、熱勾配の測定には CERNOX 抵抗温度計を用いた。

3. 実験結果と考察

図 1 (a)に、0.01T で測定した ($\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7}$) $_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ と ($\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7}$) $_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ の帯磁率 χ を示した。どちらも低温に向けて上昇しており、逆帯磁率 χ^{-1} は小さな切片をもった直線となっている。直線的な帯磁率を、キュリーワイス的溫度依存性を仮定して Tb の有効磁気モーメントを導出すると、($\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7}$) $_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

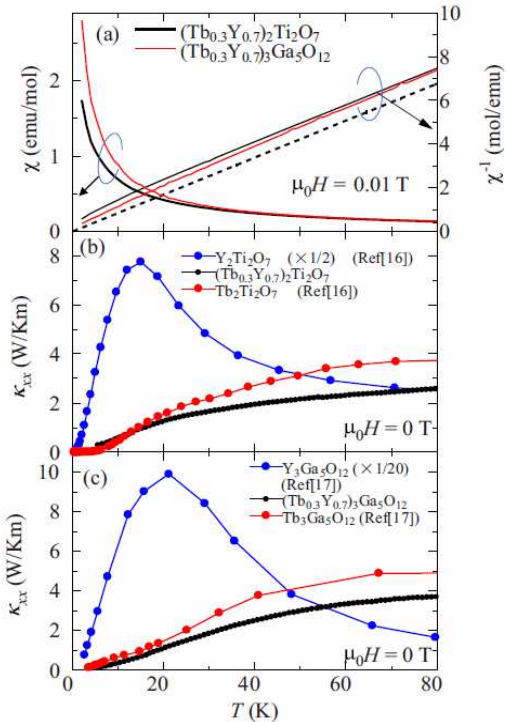


図1. (a) $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ における帯磁率と逆帯磁率。点線は自由 Tb^{3+} イオンの常磁性の逆帯磁率。(b) $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の熱伝導度。文献[16]より引用した $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の熱伝導度も比較のため掲載。(c) $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ の熱伝導度。文献[17]より引用した $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ の熱伝導度も比較のため掲載。なお、この図は文献[14]より転載したものである。

は $9.71\mu\text{B}$ 、 $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ は $9.78\mu\text{B}$ となって、自由な Tb^{3+} イオンの磁気モーメント $9.72\mu\text{B}$ とほぼ一致する。これは、別の言い方をすると、もし Tb の磁気モーメントの値を自由ものと一致すると仮定すれば、30%という Tb の仕込みの混合比が正しいことを示している。ただし、自由な磁気モーメントは点線で示したように逆帯磁率に切片がないものになる。このような有限な切片は結晶場分裂の効果で説明することが出来ることが過去に報告されている[15]。

図1(b)には $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の熱伝導度を示す。比較のため文献[16]で報告されている $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ と $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の熱伝導度も示している。 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の熱伝導度は、典型的なフォノンが熱を運ぶときに表れる温度依存性である。絶対零度から温度を上げていくとフォノン数の増加により熱伝導度も増加するが、フォノンフォノン散乱の効果によりある温

度でピークを持ちそれ以上では減少するようになる。一方、 $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の熱伝導度は、ガラスのように、大きく抑制されて単調に温度に対して増加する振る舞いとなっている。これは、フォノンが Tb 磁気モーメントによって強く散乱されていることを示唆している。 Tb を Y で部分的に置換すると、 Tb のイオンによる散乱は減るが混晶のために乱れが増加する。その結果、 $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の熱伝導度は $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ とあまり変わらないものになっている。図1(c)に示すようにガーネット型の試料に関しても、似たような試料依存性がある[17]。

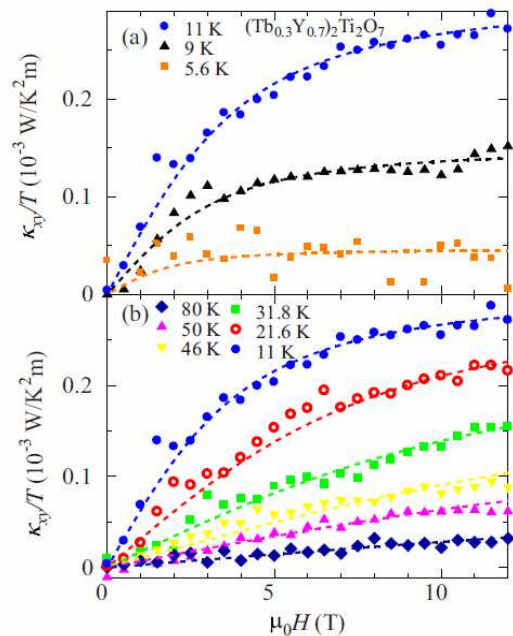


図2. (a)(b)各温度における $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の熱ホール伝導度の磁場依存性。破線はブリルアン関数でフィットした結果を示している。なお、この図は文献[14]より転載したものである。

図2に各温度における $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の熱ホール伝導度を温度で割った量 κ_{xy}/T の磁場依存性を示す。この図からわかるように、 Tb を希釈した試料でも有限の熱ホール効果が80K以下で観測されているのが分かる。高温では、磁場に比例した振る舞いが観測されて、低温になると高磁場で飽和する。11 K以下では κ_{xy}/T の大きさが温度低下とともに減少する。以下では、この熱ホール効果の起源について議論する。

図3(a)に6Tにおける $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の κ_{xy}/T の

$$\kappa_{xy} \approx AM$$

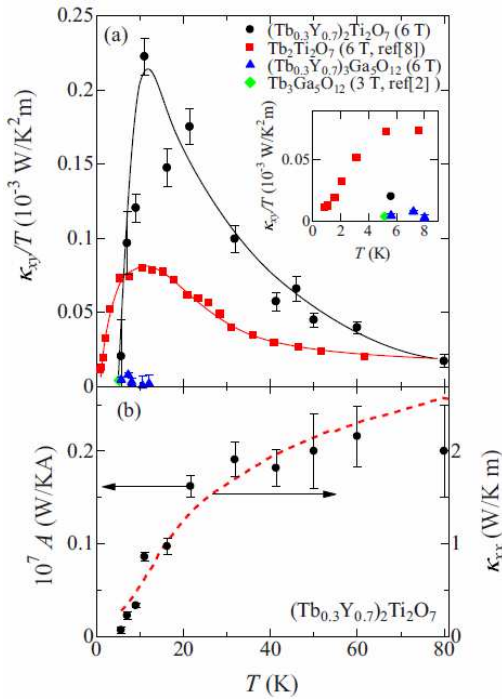


図3. (a) $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ および $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ の熱ホール伝導度の温度依存性。比較のため $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ のデータを文献[2,8]より再掲載した。(b) $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ における熱ホール伝導度のスケール定数 $A(T)$ と縦熱伝導度。なお、この図は文献[14]より転載したものである。

温度依存性を示す。また、文献[8]の $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の κ_{xy}/T も比較のため示す。この図から見てすぐに分かるように Tb を Y で置換しても κ_{xy}/T は変化しないかむしろ増加しているように見える。上で述べたように、希釈系での顕著な熱ホール効果の観測はフラストレーション系でのスピノン励起によるシナリオとは矛盾しており、フォノンホール効果によるものであることを強く示唆している。この微視的起源を考えるために磁場温度依存性を詳しく見たい。図2に示されている熱ホール伝導度の磁場依存性はブリルアン関数で記述されるキュリー常磁性の磁化とよく似ている。実際、常磁性磁化の理論式 $M = g_L \mu_B J n B_J \left(\frac{g_L \mu_B H}{k_B T} \right)$ でスケールすることが出来る(図2の破線)。ただし、 $B_J(x)$ はブリルアン関数であり、 k_B, g_L, μ_B, J, n はボルツマン定数、ランダウの g 因子、ボーア磁子、全角運動量、単位体積当たりの磁気モーメントの数である。ここでは、自由な Tb^{3+} モーメント値の $J=6, g_L=3/2$ を用いた。したがって、熱ホール伝導度の温度磁場依存性は

(1)

と表される。ここで A は温度依存するスケール定数であり、図3(b)に縦熱伝導度と一緒に図示している。 A と熱伝導度は比例しており、このことは

$$\frac{\kappa_{xy}}{\kappa_{xx}} \propto M \quad (2)$$

の関係を示している。この関係は電子系におけるスキュー散乱起源の異常ホール効果[18]と類似しており、熱ホール効果が、 Tb の磁気モーメントによる熱フォノン流のまがりによって誘起されていることを示している。フォノンホール効果の理論として現在までにいくつか提案されている[3-5]。その一部はフォノンバンドのベリー位相による内因的なホール効果に関するものであるが[3]、現在の系は Y と Tb が混晶されているため、こうしたフォノンバンドのベリー位相は働かない可能性が高い。森らは Tb $4f$ 励起による共鳴スキュー散乱によるフォノンホール効果をガーネット酸化物に対して提案している[5]。しかし、このような機構から期待される共鳴構造は温度依存性には表れていない。また、別の機構の理論はラマン相互作用と呼ばれるスピンフォノン相互作用によって楕円偏光をもったフォノンが散乱によってホール効果を起こすものであるが[4]、この機構でも式(2)が検証できるような縦熱伝導度と熱ホール伝導度の関係は示されていない。いずれの場合にも、この系のホール効果を説明する理論は式(2)を説明する必要がある。

我々はガーネット型酸化物の $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ における熱ホール効果の測定も行った。図4(a)に6Tのデータを示す。低温で有限の熱ホール効果を観測しており、その大きさは過去に報告された $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ と同程度であった[2]。その大きさはパイロクロア酸化物よりかなり小さい。この結果は、 $\text{Tb}4f$ の電子状態に関係しているのかもしれない。パイロクロア系は基底状態の二重項と励起状態の差は20K程度であるが[19]、ガーネットは50K程度の差がある[20]。この違いが熱ホール効果の大き

さと関係しているようである。

3. まとめ

我々は、 $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ と $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ の熱ホール効果を観測した。 $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の熱ホール効果は $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ におけるものよりもさらに大きかった。このことは、この系の熱ホール効果が磁気モーメントの希釈に強いことを示しており、フォノン起源であることが示唆された。温度磁場依存性は式(2)の関係を満たしており、これが今後の理論に対する実験的な要請となった。ガーネット酸化物 $(\text{Tb}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ においても小さな熱ホール効果を観測した。この熱ホール効果の大きさの差は $\text{Tb}4f$ の電子状態と関係していると考えられる。

謝辞

本研究は、廣金優二氏、新居陽一氏、富岡泰秀氏との共同研究である。また、科研費(17H05176と16H04008)の支援を受けている。本研究を進める上で、森道康氏との議論が有益であった。

参考文献

[1] C. Strohm, G. L. J. A. Rikken, and P. Wyder, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 155901.
[2] A. V. Inyushkin and A. N. Taldenkov, *JETP Lett.* **86** (2007) 379.
[3] L. Zhang, J. Ren, J.-S. Wang, and B. Li, *Phys. Rev. Lett.* **105** (2010) 225901; *J. Phys.: Condens. Matter* **23** (2011) 305402; T. Qin, J. Zhou, and J. Shi, *Phys. Rev. B* **86**(2012) 104305.
[4] L. Sheng, D. N. Sheng, and C. S. Ting, *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006)155901; Yu. Kagan and L. A. Maksimov, *ibid.* **100** (2008) 145902; L. A. Maksimov and T. V. Khabarova, *Dokl. Akad. Nauk. SSR* **442** (2012) 749.
[5] M. Mori, A. Spencer-Smith, O. P. Sushkov, and S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* **113** (2014) 265901.
[6] Y. Onose, T. Ideue, H. Katsura, Y. Shiomi, N.

Nagaosa, and Y. Tokura, *Science* **329** (2010) 297.
[7] M. Hirschberger, R. Chisnell, Y. S. Lee, and N. P. Ong, *Phys. Rev. Lett.* **115** (2015)106603.
[8] M. Hirschberger, J. W. Krizan, R. J. Cava, and N. P. Ong, *Science* **348** (2015) 106.
[9] T. Ideue, T. Kurumaji, S. Ishiwata, and Y. Tokura, *Nat. Mater.* **16** (2017) 797.
[10] D. Watanabe, K. Sugii, M. Shimozawa, Y. Suzuki, T. Yajima, H. Ishikawa, Z. Hiroi, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and M. Yamashita, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **113** (2016) 8653.
[11] K. Sugii, M. Shimozawa, D. Watanabe, Y. Suzuki, M. Halim, M. Kimata, Y. Matsumoto, S. Nakatsuji, and M. Yamashita, *Phys. Rev. Lett.* **118** (2017) 145902.
[12] H. Doki, M. Akazawa, H.-Y. Lee, J. H. Han, K. Sugii, M. Shimozawa, N. Kawashima, M. Oda, H. Yoshida, and M. Yamashita, *Phys. Rev. Lett.* **121** (2018) 097203.
[13] Y. Kasahara, K. Sugii, T. Ohnishi, M. Shimozawa, M. Yamashita, N. Kurita, H. Tanaka, J. Nasu, Y. Motome, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, *Phys. Rev. Lett.* **120** (2018) 217205; Y. Kasahara, T. Ohnishi, Y. Mizukami, O. Tanaka, Sixiao Ma, K. Sugii, N. Kurita, H. Tanaka, J. Nasu, Y. Motome, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, *Nature (London)* **559** (2018) 227.
[14] Y. Hirokane, Y. Nii, Y. Tomioka, Y. Onose, *Phys. Rev. B* **99** (2019) 134419.
[15] M. J. P. Gingras, B. C. den Hertog, M. Faucher, J. S. Gardner, S. R. Dunsiger, L. J. Chang, B. D. Gaulin, N. P. Raju, and J. E. Greedan, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 6496.
[16] Q. J. Li, Z. Y. Zhao, C. Fan, F. B. Zhang, H. D. Zhou, X. Zhao, and X. F. Sun, *Phys. Rev. B* **87** (2013) 214408.
[17] A. Glen and D. W. Oliver, *Phys. Rev. B* **4** (1971) 592.

- [18] N. Nagaosa, J. Sinova, S. Onoda, A. H. MacDonald, and N. P. Ong, *Rev. Mod. Phys.* **82** (2010) 1539.
- [19] A. Bertin, Y. Chapuis, P. Dalmas de Réotier, and A. Yaouanc, *J. Phys.: Condens. Matter* **24** (2012) 256003.
- [20] U. Löw, S. Zvyagin, M. Ozerov, U. Schaufuss, V. Kataev, B. Wolf, and B. Lüthi, *Eur. Phys. J. B* **86** (2013) 87.