

# 対称性の破れに誘起されたトポロジカル磁性相の創成 と異常伝導物性の開拓

## Design of novel topological state with symmetry-breaking and non-trivial transport property

マサチューセッツ工科大学 車地 崇  
派遣期間 2017年10月18日～2018年4月17日  
研究機関 Department of Physics, Massachusetts Institute of Technology  
Cambridge, MA 02139, United States  
研究指導者 Prof. Joseph G. Checkelsky

We investigated the magnetic, and thermal/electrical transport properties of magnetic materials,  $\text{La}_2\text{T}_2\text{I}$  ( $T = \text{Fe, Ru, Rh}$ ),  $\text{MnSc}_2\text{S}_4$ , and  $\text{SmSbTe}$ . Each of them possesses a characteristic spin ordering or crystal structures with a possibility for topological electronic band structure. We synthesized the polycrystalline sample of  $\text{La}_2\text{T}_2\text{I}$ , and discovered the ferromagnetic transition at around 82 K in  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{I}$ . This finding promises an unconventional coupling between magnetism and topological band structure of a  $3d$  electron on Fe sites forming a honeycomb layer. We succeeded to grow large single crystals of  $\text{MnSc}_2\text{S}_4$  by the chemical vapor transport reaction method, and characterized the magnetic property by the magnetization measurement and magnetic torque measurement, which is performed in the National high magnetic field laboratory. We also started to synthesize  $\text{RSbTe}$  with an Sb square-lattice layer. We found a process to grow millimeter-size single crystals of  $\text{SmSbTe}$ , and unveiled the magnetic transition at 2.4 K.

### 研究目的

物質を電気の流れやすさに応じて金属・絶縁体などに分類する見方はバンド理論の発達によって量子力学的に解明され、電子の流れを精密に制御することを可能にし、今日の半導体におけるエレクトロニクスを基礎づけている。将来のさらに高度情報化した社会を支えるための現代物性物理学の課題は、より高効率・省消費電力で電子を操作する新たな技術の基礎原理を構築することである。

本派遣者はトポロジーという物性物理における新しい概念に注目している。これは超伝導や量子ホール効果など物質中で発現する劇的な現象を理解するために有用であることが確立され、2016年のノーベル物理学賞の対象にもなった。

本派遣者のこれまでの磁性材料開発の経験を活かし、新規な磁性体・電子材料の合成および強磁場下

### 実験

を通しての物性解明を行う。主に物質のトポロジカルな性質に注目し、磁場による電子状態の制御性や特異な電気伝導特性の解明を行う。

### 研究経過

本派遣期間中に下記の3種類の物質を対象に研究を行い、結晶育成、磁気特性、電気・熱伝導特性の測定を行った。また強磁場実験施設 National high magnetic field laboratory (MagLab)において高磁場下磁気トルク測定を行った。

#### ①磁性トポロジカル金属の候補物質 $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{I}$ の単結晶育成

新規なトポロジカルな電子バンドを有する磁性体を開発するうえで、トポロジカルな電子構造を有す

る2次元原子レイヤーをレイヤーに垂直な方向に積層させたような結晶構造をとる物質に注目している[1]。特にハチの巢格子のバンド構造は逆格子空間内にギャップのない線形分散を持つディラック点を持ち、時間反転対称性の破れやスピン軌道相互作用によってバンド構造がトポロジカルになることが知られている。そのような特徴をもつ物質として  $\text{La}_2\text{T}_2\text{I}$  に着目した。この物質は遷移金属元素( $T = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Rh}$ )のハチの巢状の格子が積層した結晶構造をとり(図1(a), (b))、遷移金属由来の  $d$  バンドが磁性を発現することが期待される。本物質は酸素と反応してしまうため、大気中の合成ができない。そこでタンタル箔に封じてから石英管内に真空封かんした状態で加熱することで還元的環境下での反応を可能にした。これにより粉末試料の合成に成功し、それぞれの磁気特性の評価を行った。特に  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{I}$  においては図1(c)-(d)の磁化の温度・磁場依存性に示すように、82 ケルビンで磁化の異常がみられており、Fe レイヤーが強磁性転移していることを示唆している。ハニカム格子をもつ遷移金属化合物が強磁性転移する例は珍しく、トポロジカルな電子構造をもった Fe の価電子バンド構造と磁性の結合により、巨大な自発ホール効果など非自明な電気伝導特性の発現が期待さ

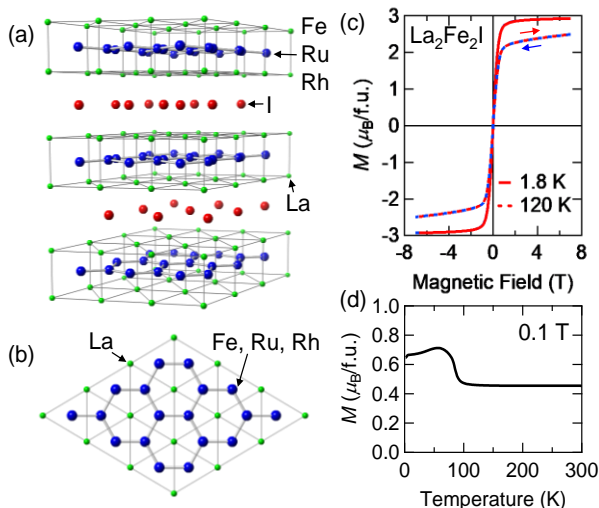


図1: (a)  $\text{La}_2\text{T}_2\text{I}$  の結晶構造 ( $T = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Rh}$ )。 (b)  $T$  サイトのハニカム格子と La サイトの三角格子。 (c)  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{I}$  の粉末試料の 1.8, 120 ケルビンにおける磁化( $M$ )の磁場依存性。 (d) 磁場 0.1 テスラの下での磁化の温度依存性。

れる。 $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{I}$  とは対照的に  $T = \text{Ru}, \text{Rh}$  の系においては 2 ケルビンまで反磁性を示しており、電子相関の効果が変化していることが分かる。また Ru や Rh では Fe よりもスピン軌道相互作用が強いことが知られており、電子バンド構造も影響を受ける。Fe, Ru, Rh などの組成比により磁性やトポロジカルな電子状態を制御するなどの展開に期待できる。

## ②対称性の破れた磁気相を有するスピネル化合物 $\text{MnSc}_2\text{S}_4$ の単結晶育成

対称性の破れにより発現するもう一つの異常伝導物性として注目しているのが絶縁体中の熱伝導のホール効果(熱ホール効果)である。これは試料の両端に温度差をつけたときに温度差を解消しようとして流れる熱流が温度差に対して垂直方向に曲がる現象である。金属中の電子が印加電圧と垂直方向に曲がる現象はホール効果として古くから知られており、印加磁場と電荷の結合(ローレンツ力)や磁性体中の磁気モーメントとの結合がその起源であることが分かっている。一方で絶縁体中の熱流は電荷をもたないため、通常ホール効果のような現象は起きない。しかし近年、特殊な結晶格子を有する強磁性体や絶対零度でもスピン構造が生じないスピン液体の候補物質などで熱ホール効果が起きることが確認され、その起源の解明や巨大化などが模索されている。スピネル型の結晶構造をとる硫化物  $\text{MnSc}_2\text{S}_4$  では Mn サイト間の磁氣的相互作用がフラストレートしていることに起因してスピン構造が反転対称性を破った渦状構造(図2(a))をとることが報告されている[2]。このような特殊な磁気構造においては新規な熱ホール効果の発現が理論的に予言されている[3]が実験的な検証はまだされていない。

スピン構造と熱伝導特性との関係を調べるため、化学輸送法による単結晶サンプルの育成を行った。図2(b)はヨウ素を輸送媒体として輸送反応を 2 か月行った石英管の写真である。左側の高温領域から右側の低温領域に原料が気体となって輸送され、結晶が育成している。図2(c)は得られた結晶の拡大写真で、熱伝導特性の測定に必要な 3 mm 程度の大きさの単結晶が得られた。磁化の温度依存性を図2(d)に示す。

2.2 ケルビンで磁気転移を示すピークをとっており、先行研究を再現している。上記のスピンの渦状構造は 1.5 ケルビン以下の磁場中で発現するため、通常のヘリウム 4 を使用した磁化測定装置では調べられない。そこでヘリウム 3 を冷媒としたクライオスタットで磁気トルクを測定することで磁気転移を調べた。図 2(e)に MagLab において 0.5 ケルビンで 32 テスラまで測定した磁気トルクを示す。約 13 テスラまでヒステリシスを伴う複雑な変化をしたのち、17 テスラで弱いキックを示している。低磁場領域の異常は報告されているようなスピンの渦状構造の磁場応答であり、17 テスラの異常は磁場によって強制的に誘起された強磁性状態への転移によるものと考えられる。後者に関しては 7 テスラまでの磁化の磁場変化を高磁場に外挿して見積もった飽和磁場と一致している。強磁性転移に必要な磁場の大きさが分かったことで本物質の磁気相図の全体像を正確に理解することが可能となった。13 テスラ以下の複雑な応答を理解することは今後の課題である。Oxford 社製の Teslatron(最高到達磁場: 14 テスラ)を使用し、磁場とカンチレバーの角度を変えながら磁気トルクの測定を行うことでより精密に調べる予定。また熱伝導特性を測定するための予備実験も同時に進行中である。図 2(f)に単結晶サンプルにおける熱伝導率の温度依存性を示す。温度が下がるにしたがって熱伝導率が上昇し約 30 ケルビンでピークをとった後減少するふるまいが観測された。これは格子振動の大きさが温度によって変化することによって起きるふるまいとして典型的なものである。本測定では熱電対を温度計として測定しているため、磁気転移点(2.2 ケルビン)付近のふるまいを測定することはできなかった。低温(0.3 ケルビン)まで温度を測定できる抵抗温度計などを使用することにより測定法を改良していく予定。

### ③アンチモン正方格子を有する化合物 $\text{SmSbTe}$ の単結晶育成と磁気・伝導特性

①と関連してトポロジカルな電子バンド構造を有する物質の探索も進めている。 $\text{RSbTe}$  ( $R$  は希土類)は  $\text{Sb}$  が正方格子のレイヤーを組み  $\text{RTe}$  レイヤーと交互に積層した結晶構造を有している(図 3(a))。Sb

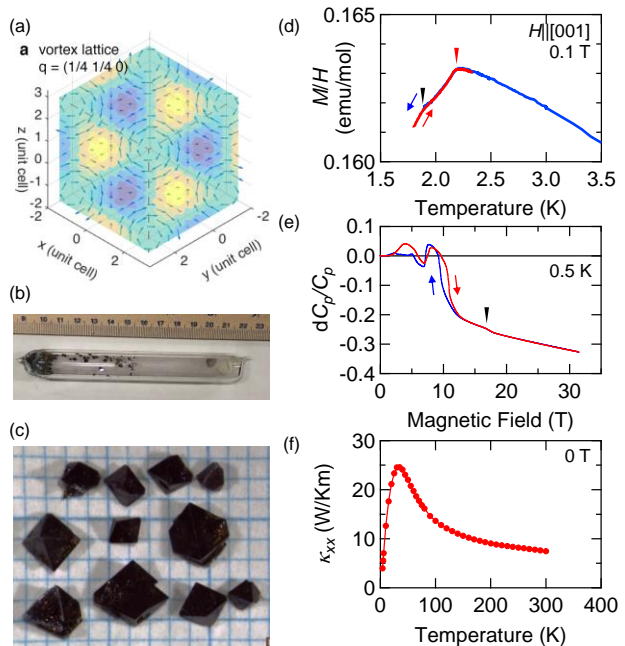


図 2: (a)  $\text{MnSc}_2\text{S}_4$  中のスピンの渦状構造の概念図 ([2]より転載)。(b) 化学輸送反応を行った石英管。メジャーの目盛りは cm。(c)  $\text{MnSc}_2\text{S}_4$  の単結晶。青い四角は  $1 \text{ mm}^2$ 。(d) 磁場( $H$ )を結晶軸[001]方向に 0.1 テスラかけながら測定した磁化率( $M/H$ )の温度依存性。矢印は温度の変化の方向。(e) 0.5 ケルビンで 32 テスラまで測定した磁気トルク。カンチレバーの誘電率( $C_p$ )を測定しており、縦軸は変化の比率を示している。変化が小さいときは磁気トルクに比例する。本測定では変化率が 30% 程度にまで達しており、単純な比例関係は成り立っていない。(f) (111)面に平行に熱流が流れる条件で測定した熱伝導率( $\kappa_{xx}$ )の温度依存性。

元素はスピン軌道相互作用も比較的大きく、トポロジカルバンド構造の発現が期待でき、また最近同様の物質において異常伝導特性が報告されている[4,5]。 $R$  サイトの希土類元素の種類を変えることで磁性と伝導電子との結合も期待できる。現在までのところ  $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}$  の系においては報告があるのでまだ報告のない  $R = \text{Sm}$  の系を調べることにした。単結晶サンプルをヨウ素を輸送媒体とした化学輸送法で合成し、2 mm 程度の薄片状の結晶を得ることに成功した(図 3(b)の写真参照)。単結晶 X 線解析を行うこと

により、最も広く出ている面と結晶の[001]軸が垂直であることが分かった。このサンプルを使用し、磁性・電気伝導性を測定した。図 3(c)は[001]軸に垂直に磁場を印加しながら測定した磁化の温度依存性である。約 2.4 ケルビンにおいてキックを示しており、Sm の磁気モーメントが秩序化していることを示唆している。原子番号が一つ違う  $R = \text{Gd}$  における磁気転移温度が 14 ケルビンであることと対照的で、結晶場の効果が  $4f$  電子の多重項分裂に大きく影響していることが考えられる。図 3(d)は(001)面内に電流を流しながら測定した電気抵抗率の温度依存性である。抵抗測定のためサンプル表面に Pt/Au をそれぞれ 400/200 nm 蒸着させて接触抵抗を小さくした。抵抗率は温度にほとんど依存せず、半金属・半導体的なふるまいを示している。これは LaSbTe で見られた金属的なふるまいとは対照的である。結晶中の欠陥や

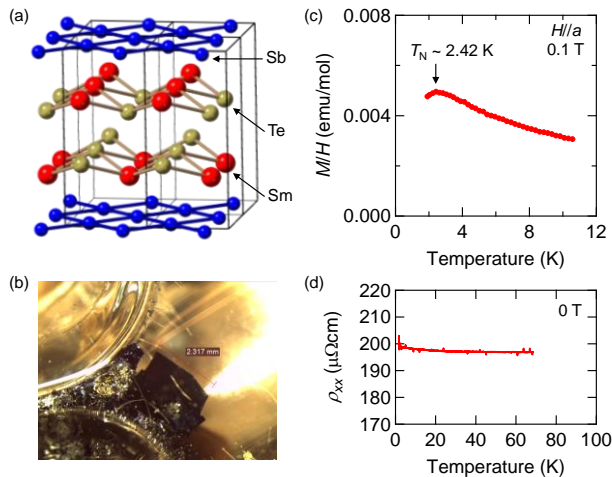


図 3: (a) SmSbTe の結晶構造。(b) 化学輸送法により合成した SmSbTe の単結晶の写真。中央部の黒い薄片が透明な石英管の壁面に付着している。(c)  $a$ ([100])軸に磁場をかけながら測定した磁化率( $M/H$ )の温度依存性。(d) (001)面に電流を流しながら測定した電気抵抗率( $\rho_{xx}$ )の温度依存性。蒸着した Pt/Au 電極を使用し、ac 電流下での電圧をロックイン検出した。

不純物、Sm の磁性の効果や格子定数の変化によるバンド構造の変化などが原因と考えられる。結晶の合成方法を工夫しながら他の希土類の系を調べるなどすることで今後詳しく調べていく予定。

## 考察

派遣期間中主に上記 3 つの物質に関しての結晶合成、物性特性の評価を行った。La<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>I ではこれまで知られていなかった強磁性転移を発見することができ、今後の展開に期待が持てる。MnSc<sub>2</sub>S<sub>4</sub> においては結晶育成に成功し磁気トルク・熱伝導率測定をすることができた。極低温における熱伝導特性のために測定系を改良し、熱ホール効果の観測を目指す。RSbTe においては結晶合成法を確立することができ、今後ほかの希土類の系の合成・評価を進めていくことが可能である。

## 参考文献

- [1] A. A. Burkov, and L. Balents, *Physical Review Letters* **107**, 127205 (2011).
- [2] S. Gao *et al.*, *Nature Physics* **13**, 157 (2017).
- [3] J. H. Han, and H. Lee, *Journal of Physical Society of Japan* **86**, 011007 (2017).
- [4] H. Masuda *et al.*, *Science Advances* **2**, e1501117 (2016).
- [5] R. Singha *et al.*, *Physical Review B* **96**, 245138 (2017).