

強磁性体 CoMnSb の低温磁気熱輸送現象における量子臨界性の検証

中村 紘人¹, 小池 美夏²

¹東京大学 新領域創成科学研究科 物質系専攻

²学習院大学大学院 自然科学研究科 物理学専攻

著者紹介

中村 紘人: 金属間化合物の単結晶合成と熱電係数測定が専門。本研究では、単結晶試料の準備と測定データの解析・評価を担当した。

小池 美夏: 低温物性測定が専門。本研究では、低温ネルンスト係数測定用のインサートの設計と作製を担当した。

要旨

量子リフシット転移近傍のワイル半金属状態においては、横熱電係数がモット関係式を破るような非従来の対数温度依存性を示すことが期待される。この振る舞いが現れる温度範囲は、フェルミ準位からワイル半金属状態がどの程度離れているかのエネルギースケールを示している。我々は従来の測定系では測定が難しかった 30 K 未満の低温における異常ネルンスト効果の測定系を新たに開発し、より不確かさの少ないネルンスト係数測定を実現した。ネルンスト係数およびそこから算出される横熱電係数の値は先行研究の結果と不確かさの範囲内で一致していた。横熱電係数の対数温度依存性が飽和する温度から見積もったエネルギースケールは、試料のフェルミ準位と予測されたワイル半金属状態との位置関係に矛盾しない結果を与える。

1. 研究背景と目的

物質におけるトポロジカルなバンド構造は大きなベリー曲率を生み出すことが知られている。ベリー曲率はキャリアに対して仮想的な磁場として振る舞い、電流/熱流と垂直に異常ホール効果(AHE)/異常ネルンスト効果(ANE)をもたらす。従って、巨大な AHE や ANE は物質におけるトポロジカルバンド構造の存在を強く示唆すると言える。実際に、磁化の非常に小さい Mn₃Sn [1]や YbMnBi₂ [2]、強磁性体 Co₂MnGa [3]、Co₃Sn₂S₂ [4] で巨大な AHE・ANE が観測されており、トポロジカル状態の 1 つであるワイル半金属状態がその起源となっているとされている。

トポロジカルバンド構造による巨大な ANE で多くの場合支配的な寄与となる横熱電係数 α_{yx} はフェルミエネルギー E_F 付近のバンド構造による状態密度やベリー曲率に敏感な物理量である。強磁性体 Co₂MnGa では、ワイル半金属状態を形成しているエネルギーバンドの一部が非常に小さい分散を持っていることで、フェルミ面のトポロジーが劇

的に変化する境界（リフシット転移点）付近に位置していることが、バンド構造の第一原理計算から予測されている。この量子相転移近傍で起きる輸送係数のスケージングが横熱電係数 α_{yx} で観測できることが理論モデルおよび実験で報告されている[3]。

このようなバンド構造が実現されている場合、 E_F がワイル点（ワイル半金属状態における線形エネルギー分散の交差点）のエネルギー E_0 に調整されている、すなわち $|E_F - E_0| \approx 0$ であると最低温まで $\alpha_{yx}/T \sim \ln T$ となり、モット関係式から従う $\alpha_{yx}/T \sim \text{const.}$ を破ることが予測されている。また、フェルミエネルギーがワイル点から離れている場合にも、 $|E_F - E_0|$ のエネルギースケールに対応する温度以上では同様に $\alpha_{yx}/T \sim \ln T$ となることが理論計算、実験結果の両方で確認されている

（図1）。近年、我々は強磁性体 CoMnSb においても同様の振る舞いを観測しており、低温まで $\alpha_{yx}/T \sim \ln T$ となる傾向が見られることから、試料のフェルミエネルギーがワイル点の非常に近くに調整されていることが示唆されている[5]。

しかしながら、低温の異常ネルンスト係数は一般的に $0.1 \mu\text{V/K}$ オーダーもしくはそれ未満と小さく、かつ線形応答の範囲で印加できる温度差も雰囲気温度に伴って小さくなるため、ANEによる電圧変化はしばしば 100 nV 未満となる。そのため、室温以下の熱電測定で広く用いられる Quantum Design 社の Physical Property Measurement System (PPMS) 熱輸送測定オプション(TTO)では電圧信号がノイズレベル以下となってしまう、 30 K 以下では不確かさが非常に大きいという問題がある。従って、電気伝導率テンソルと熱電係数テンソルの積の非対角成分として算出される α_{yx} も不確かさが大きく、 $\alpha_{yx}/T \sim \ln T$ が確認できる温度範囲が不明瞭であった。そこで本研究では、PPMSの温度調節機能と超伝導磁石を活かしつつ、測定系部分のみをインサートとして新たに作製し、より高精度なネルンスト係数の測定を行った。

2. 実験手法

試料準備

バンドン工科大学 A. A. Nugroho 教授によりチョクラルスキー法で合成された CoMnSb の単結晶から、磁場が $[0 1 1]$ 方向、温度勾配が $[2 \bar{1} 1]$ 方向となるよう放電加工

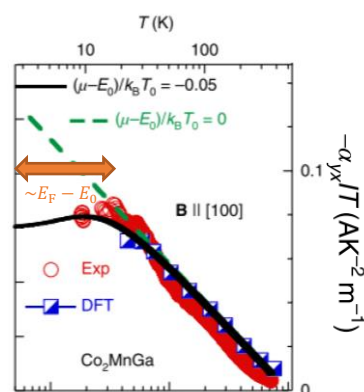


図1: Co_2MnGa における横熱電係数 α_{yx} の温度依存性[3]。緑破線はモデル計算で $|E_F - E_0| \approx 0$ とした場合。 E_F が少し離れた場合（黒実線）は測定結果（赤丸）および第一原理計算（青四角）をよく説明する。

機を用いて直方体状に切り出した。結晶方位は反射型 X 線ラウエ回折法で決定した (図 2)。温度勾配が $[2\bar{1}1]$ の方向に 1 次元的に印加されるよう、温度勾配方向の長さが長く、磁場方向の厚みが薄くなるよう整形した。試料表面からの輻射を低減させるため金属光沢が現れるまで表面を研磨した後、熱浴・温度計・ヒーターとそれぞれ熱コンタクトを取るための金線と、ネルンスト起電力を測定するための金線 (どちらも $15\ \mu\text{m}$ 径) を取り付けました。

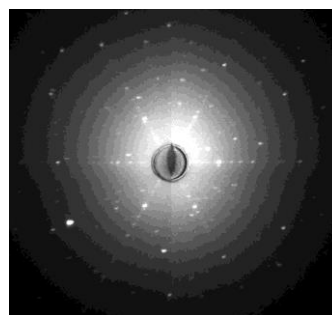


図 2: CoMnSb 単結晶試料の $(1\ 1\ \bar{1})$ ラウエ回折像。水平方向が $[2\bar{1}1]$ 、垂直方向が $[0\ 1\ 1]$ である。

熱輸送測定

試料を取り付けるセル部分の図を図 3 に示す。熱浴となる銅ブロックに試料の片側を銀ペースト (DuPont 4922N) で取り付け、ヒーターで発生させたジュール熱を金線を経由して試料に流し、定常状態での試料の温度差およびネルンスト起電力を測定した。ヒーターの電力と温度差から熱伝導率を、磁場・温度差と垂直方向の電位差と温度差からネルンスト係数を算出した。温度計は抵抗温度計 (Cernox) を使用し、ヒーターと同様に試料とは金線で熱コンタクトをとっている。また、ヒーターや温度計は、試料以外との熱交換を極力抑えるため、熱伝導率の低い金属線を長く巻いたものを導線として使用した。インサートの雰囲気となるチャンバー内部は対流による熱伝導を防止するため高真空とした。測定する $100\ \text{nV}$ 未満のネルンスト電圧を高精度に測定するため、電圧計には Keithley 社 2182A 型ナノボルトメーターを使用した。

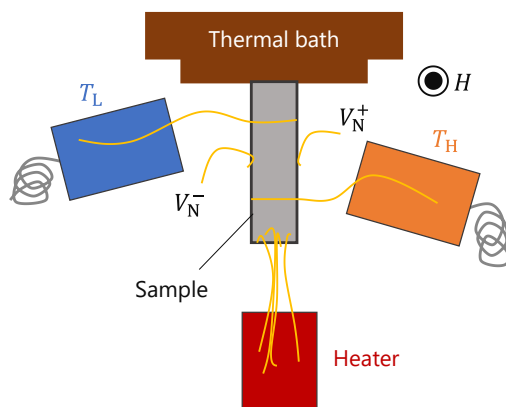


図 3: 熱輸送測定セルの試料付近の配線図。熱浴に片側を接着した試料から、抵抗ヒーターと抵抗温度計に対して金線で熱コンタクトをとっている。磁場 H は紙面に垂直方向に印加される。

3. 結果と考察

ネルンスト起電力の測定にあたり、印加する温度勾配を決定するための予備測定を行った。熱浴温度を変化させながら、測温点間の温度差を熱浴の温度に対して 0.5%, 1%, 2%, 10%となるように印加した。このようにして測定した熱伝導率の温度依存性を図 4(a)に示す。また、PPMS の熱輸送測定オプションで測定した熱伝導率も参考として同じ図に示した。まず、今回測定した熱伝導率の値は温度差に対する依存性が見られないことから、全ての温度差に対してフーリエの法則に従う範囲内で熱伝導率が観測できていることが確認された。従って 10%温度差においても試料に $[2\bar{1}1]$ の方向に均一で線形な温度差が印加されていることがわかる。次に、今回の測定結果と熱輸送測定オプションでの測定結果が 30 K 以上で明らかに乖離していることがわかる。高真空中でも輻射や導線を経由した温度計やヒーターからの熱散逸が起きる可能性があり、その場合は(i)ヒーターから試料に流れる熱流が過大評価される、(ii)温度計間の温度差が試料の温度差と一致しない、といった現象が起こりうる。(i)は熱伝導率のみに影響するが(ii)は熱伝導率とネルンスト係数の両方に影響する。図 4(b)で示すようにネルンスト係数の値も同様の温度域で乖離が起きているため、少なくとも(ii)の影響が現れているものと思われる。今回のネルンスト係数の測定は主に低温側での精密測定が目的であるため、これより先は主に 30 K 以下の測定結果を示すこととする。

ネルンスト係数の温度依存性の測定では初めに、+3 T と -3 T の外部磁場でそれぞれ熱浴の温度を変化させながら熱浴の温度に対して 10%の温度差を印加することでネルンスト起電力を測定した。この時、生じる起電力は磁場に対して反対称であるため、同一温度での+3 T と -3 T の外部磁場での熱起電力の差を取ることで求められる。しかしながら、図 5 に示す通り、20 K 以下では正負磁場での熱起電力のエラーバーが被っていることから、差分であるネルンスト起電力を正しく見積もることが困難であることがわかる。

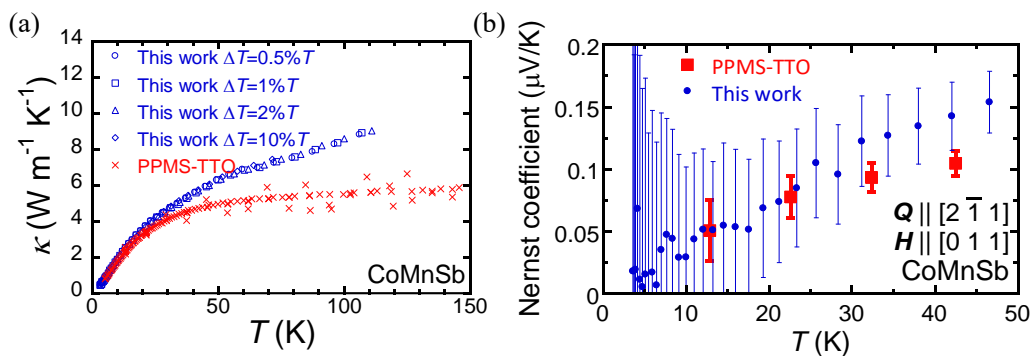


図 4 : (a)熱伝導率の温度依存性測定結果。青色の点が今回の測定であり、印加する温度差を4パターン変えている(本文参照)。赤色の点はPPMSの熱輸送測定オプション(TTO)で測定した熱伝導率の温度依存性である。(b)熱伝導率と同時に測定した熱起電力から算出したネルンスト係数の温度依存性。

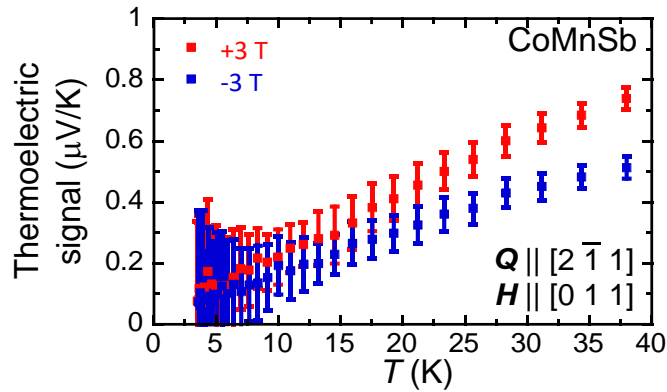


図5：外部磁場+3 T、-3 T それぞれでネルンスト効果により生じた熱起電力の温度依存性。

今回の測定では、それぞれの温度において温度差を印加しながら、また印加しない状態でのネルンスト起電力の値を 90 回測定して平均をとっており、その統計不確かさをエラーとして示している。尚、温度差を印加しない状態でのネルンスト起電力は、熱電効果以外のバックグラウンド電圧を差し引くために測定している。このため、ネルンスト係数を算出する上でバックグラウンドとの差分と正負磁場での差分をとる操作を挟むことで、桁落ちのために不確かさが大きくなってしまったものと考えられる。

次に、ネルンスト起電力の磁場依存性を、試料中央温度が 6.3 K、12 K、24 K となるよう測定した結果を図6に示す。測定値に対して不確かさがかなり大きい 6.3 K 以外では、外部磁場 0.5 T 付近で飽和する異常ネルンスト効果の振る舞いははっきりと確認できた。外部磁場が大きくなるにつれて不確かさが増大しており、磁気的なノイズが含まれていることが示唆されるため、配線やシールドの改善が必要であると思われる。今回はネルンスト係数が飽和しておりかつ不確かさが比較的少ない 1-2 T でネルンスト係数の平均値をとったものを、その温度でのネルンスト係数とした。

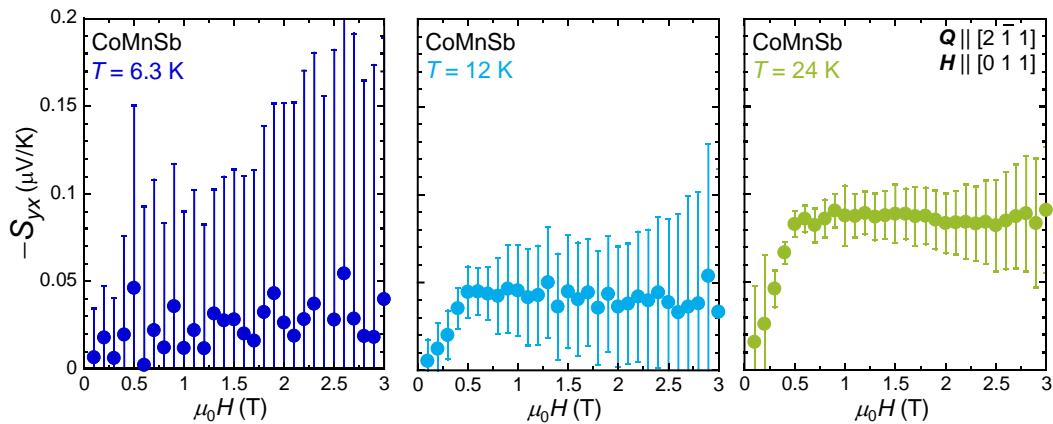


図6：ネルンスト係数の磁場依存性。左から試料中央の温度が 6.3 K、12 K、24 K での測定結果である。

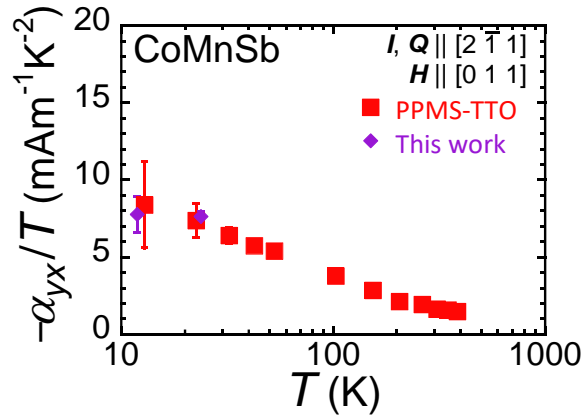


図7：横熱電係数/温度(α_{yx}/T)の温度依存性。今回測定した12 K、24 Kにおけるネルンスト係数(紫色)とPPMSの熱輸送測定オプション(TTO)で測定したネルンスト係数(赤色)からそれぞれ算出した値とその不確かさを示している。

最後に、今回測定したネルンスト係数 S_{yx} と、同じバッチの試料を用いてPPMSで測定を行った縦方向電気伝導率 σ_{yy} 、ホール伝導率 σ_{yx} 、ゼーベック係数 S_{xx} から $\alpha_{yx} = \sigma_{yy}S_{yx} + \sigma_{yx}S_{xx}$ により横熱電係数を算出した。横熱電係数を温度で除した α_{yx}/T の対数温度依存性を図7に示す。本研究での測定結果を用いた12 Kおよび24 K付近の α_{yx}/T は、PPMSの熱輸送測定オプションでのネルンスト係数測定結果から算出した値とエラーバーの範囲で一致しつつ、不確かさが大幅に小さくなっており、作製したインサートによる測定が正しく精度の良いものであることを示唆している。 $\alpha_{yx}/T \sim \ln T$ の振る舞いは24 Kまでは明確に現れているが、12 Kではそこから外れ飽和するような振る舞いが確認された。 $\alpha_{yx}/T \sim \ln T$ の振る舞いが飽和し始める温度を20 K程度と見積もると、これは1.7 meV程度に相当する。実際に、組成や輸送係数の実験値と計算値を比較することで得られた本CoMnSb試料の $E_F = -130$ meVと非常に近い -132 meVに、ワイル半金属状態が第一原理計算で予測されている[5]。そのため、このワイル半金属状態がリフシツツ転移近傍にあるものであるならば、24 Kまで $\alpha_{yx}/T \sim \ln T$ が観測できていることは矛盾のない結果と言える。

4. 結論と展望

本研究では、低温で熱電効果を高精度に測定するための測定系を新たに作製し、強磁性体CoMnSb単結晶試料の異常ネルンスト効果を測定した。30 K以下の温度域で熱起電力の磁場依存性を測定して得られたネルンスト係数は、既存の測定系での測定結果とエラーバーの範囲内で定量的に一致し、かつ今回の測定では不確かさを低減させることに成功した。今後、試料以外への熱散逸や外部磁場の増加に伴うノイズの原因を究明し取り除くことにより、より広い温度範囲・高い精度での測定が可能になることが見込まれ

る。また、低温での横熱電係数/温度の対数温度依存性から得られた、リフシツツ転移近傍のワイル半金属状態が輸送係数に影響を及ぼしていると考えられるエネルギースケールを算出した。その結果、先行研究において見積もった試料のフェルミ準位と予測されたワイル点との距離に対して矛盾のない結果を得た。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、指導教員である東京大学理学系研究科の中辻知教授、学習院大学自然科学研究科の町田洋教授には共同研究を受け入れていただき、多大なるご支援、また大変有意義な助言を頂きましたことに深く感謝申し上げます。また、MERIT 副指導教員である東京大学理学系研究科の常行真司教授には本研究の提案をご快諾いただけましたこと感謝いたします。単結晶試料はバンドン工科大学 A. A. Nugroho 教授により合成された試料を使用させていただきました。最後に、今回の共同研究の機会を与えてくださった MERIT プログラムに心より感謝いたします。

参考文献

- [1] M. Ikhlas and T. Tomita *et al.*, *Nat. Phys.* 13, 1085 (2017).
- [2] Y. Pan *et al.*, *Nat. Mater.* 21, 203 (2021).
- [3] A. Sakai *et al.*, *Nat. Phys.* 14, 1119 (2018).
- [4] S. N. Guin *et al.*, *Adv. Mater.* 31, 1806622 (2019).
- [5] H. Nakamura *et al.*, *Phys. Rev. B* 104, L161114 (2021).