



平成21年12月8日

報道関係各位

東京大学物性研究所
理化学研究所

磁気秩序を伴うことなく時間反転対称性を自発的に破る
キラルスピン状態とゼロ磁場ホール効果の発見

1. 発表者:

町田 洋 (東京工業大学大学院理工学研究科 助教
/元 東京大学物性研究所 日本学術振興会特別研究員)
中辻 知 (東京大学物性研究所 准教授)
小野田繁樹 (理化学研究所基幹研究所 専任研究員)
田山 孝 (富山大学理学部 准教授 /元 東京大学物性研究所 助教)
榊原 俊郎 (東京大学物性研究所 教授)

2. 発表概要:

金属磁性体において、時間反転対称性を自発的に破るが、通常その原因となる電子スピンの整列・秩序は伴わない新しい状態(キラルスピン状態)を、ゼロ磁場でのホール抵抗の観測から発見しました。

3. 発表内容:

国立大学法人東京大学(濱田純一総長)、独立行政法人理化学研究所(野依良治理事長)は、プラセオジウムとイリジウムの金属磁性体酸化物において、時間反転対称性を自発的に破るが、通常同時に生じる電子スピンの整列・秩序は伴わない新しい状態(キラルスピン状態)を、ゼロ磁場でのホール抵抗の観測から発見しました。

固体物質の状態は、その物質中の多数の電子が示す性質によって大きく決定されます。熱平衡状態における電子状態は、通常、時間反転対称性(注1)を持っています。つまり、すべての電子の運動の向きを反転させた状態は、もとの状態と全く同じ性質を

示します。ところが、この時間反転対称性は自発的に破れる場合があることが知られています。その典型例が、強磁性体(注2)などにおいて電子のスピン角運動量(電子の自転自由度)や軌道角運動量(電子の公転自由度)のバランスが崩れ、物質が永久磁石としての磁化を持つ場合です。しかし、原理的には時間反転対称性が破れるのは、このような磁気秩序(注2)が発生する場合に限られません。巨視的な磁化が観測されなくても、近接する3つの電子のスピンが右手系と左手系のどちらをなすかを表すスピンのキラリティ(注3)が巨視的スケールで発生する場合には、同様に時間反転対称性の破れが巨視的に観測されます。本研究グループは、プラセオジウムとイリジウムの金属磁性体酸化物を極低温まで冷却することによって、ゼロ磁場でのホール抵抗の観測を通じて、磁気秩序を伴わない時間反転対称性の自発的破れを示す新しい熱力学相を発見しました。本研究成果は、2009年12月9日(オンライン版)発行の英国の科学雑誌『Nature』に掲載されます。

【背景】

これまでに、磁気秩序を伴うことなく時間反転対称性が自発的に破れる可能性は、銅酸化物高温超伝導(注4)の研究において盛んに議論されてきました。巨視的な数の電子が相互作用する中で、電子スピンの量子力学的に揺らぐ効果のために、スピンのキラリティがスピン自身に先駆けて秩序化する可能性が提案されてきましたが、実験的に確証を得るには至っていませんでした。このスピンのキラリティの発生を検出する一つの重要な手段として、スピンのキラリティに起因した異常ホール効果という現象があります。金属・半導体では、磁場を印加し、これに垂直に電流 I を流すと、磁場と電流の両方に垂直な方向に電圧降下 V_H が生じます。これはホール効果と呼ばれる固体の最も基本的な輸送現象の一つで、応用上も重要な意味を持っています。一方、金属強磁性体などでは、電子のスピン角運動量や軌道角運動量が整列することによって磁化が発生します。この磁化が磁場と類似した役割を担い、磁場を印加することなく時間反転対称性を巨視的に破り、ホール抵抗が発生します(図1A)。この現象は異常ホール効果として知られています。しかし、これまで報告のあったホール抵抗はすべて、外部からの磁場の印加によるか、あるいは、巨視的な磁化を伴う磁気秩序のもとで観測されたものに限定されていました。したがって、時間反転対称性の破れは、外部から印加した磁場によるか、あるいは、巨視的な磁化が存在する場合かの二つに限られていました。

【研究成果】

そのような状況の中、我々の研究グループは磁気秩序がなくてもゼロ磁場で自発的にホール効果が出現する状態(図1B)を、世界で初めて発見しました。その対象となった物質は、一般に幾何学的フラストレーション(注5)を持つ磁性体と呼ばれる物質群の一つで、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ という化合物です。この物質は主に磁性を担う元素と

してプラセオジウム(Pr)原子を含みます。しかし、幾何学的な磁気フラストレーションの効果により、Pr原子の持つ磁気モーメントは低温でも秩序化を示しません。代わりに絶対温度 0.3 ケルビン(T_f)において、ガラス化にともなう凍結現象を示します。今回、詳細なホール抵抗および磁化測定から、絶対温度 1.5 ケルビン(T_H)以下、凍結温度 0.3 ケルビン以上という、Pr モーメントが磁気秩序・凍結現象を示さない温度領域において、ゼロ磁場でホール伝導度が自発的に現れる現象を見出しました(図2)。

さらに磁化測定から、この自発的なホール抵抗の発現機構には、いわゆる、水の凍結現象に現れる幾何学的フラストレーションが関与していることがわかってきました。この物質の Pr モーメントは上向き、あるいは、下向きの2通りの自由度しか持たないイジングスピンであり、そのネットワークは氷の水素原子のそれと同じ、いわゆる、パイロクロア格子構造をとります(図4)。水が結晶を作る際に、酸素原子と水素結合を形成する二つの水素原子の選び方は、各酸素あたりに6通りありますが、それが結晶全体では、巨視的な場合の数として現れます。

幾何学的なフラストレーションにより現れる巨視的に縮退した状態が磁性体でも見つかり、スピンアイスとして知られています。この Pr 化合物においても、スピンアイスと同様に、Pr がつくる四面体の中心にある酸素の方向を向いて、二つのスピンの内向き、二つのスピンの外向きという、所謂、アイスルール(注6)を満たしている可能性が高いことが磁化の測定からわかりました(図3B)。このような、幾何学的な磁気フラストレーションがあることで、強磁性や反強磁性といった従来型の磁気秩序がおさえられ、代わりに、スピンの高次の自由度であるスピンのキラリティが巨視的な時間反転対称性を破る秩序を形成している可能性が考えられます。また、アイスルールを満たし、かつ、磁化がゼロになるという制約の下で、キラルスピン構造を実際に作ることを可能であることを例証し、その場合に実際にホール伝導度が有限となることを理論計算から示しました。

【今後の期待】

自発的対称性の破れは、物理学における最も根本的な概念です。今回発見した自発的ホール効果は、母体となる電子の角運動量ないし磁気モーメント自身ではなく、そのキラリティが顕在化し、時間反転対称性を巨視的に破る現象による可能性が最も高いと考えられます。このようなキラリティの長距離秩序を持つスピン液体(注7)は銅酸化物高温超伝導の発現機構に関連して、その可能性が約20年前から議論されてきましたが、それを実現するような物質はこれまでに知られておりませんでした。今回の発見は、実験的に初めてその存在を示唆するものであり、その詳細な研究は今後の磁性体、強相関電子の研究の一つの礎を担うものと期待されます。また、このよう

なキラルスピン状態は、今回のような3次元物質ではなく2次元で生じるとすると、フェルミ統計やボーズ統計とは異なる分数統計に従う粒子が出現することも提案されており、今後さらに新たな量子凝縮相の発見が基礎科学の立場から期待されます。

4. **発表雑誌**: 英国科学誌「Nature」に12月9日オンライン掲載予定。

5. **注意事項**:

報道解禁は日本時間12月10日午前3時の予定

6. **問い合わせ先**:

東京大学物性研究所 准教授

中辻 知

<http://satoru.issp.u-tokyo.ac.jp/>

独立行政法人理化学研究所 基幹研究所 専任研究員

小野田 繁樹

http://www.riken.go.jp/lab-www/cond-mat-theory/onoda/index_j.html

7. **用語解説**:

(注1) **時間反転対称性**

量子状態を記述する波動関数の示す物理的性質が、波動関数を特徴づける波数や軌道角運動量・スピン角運動量を全て反転する操作の下で、完全に不変であること。

(注2) **磁性体・磁気秩序・強磁性体**

磁性体とは、内部に各電子の回転運動に起因した微小な磁石(スピン)を有する物質である。通常冷却すると、巨視的な数の電子スピンの何らかのパターンで整列する**磁気秩序**を示す。主として、磁石としての巨視的な磁化を示す鉄・コバルト・ニッケルなどの**強磁性体**、磁化が内部で打ち消されている反強磁性体、スピンの秩序化しない常磁性体などに分類される。

(注3) **スピンのキラリティ**

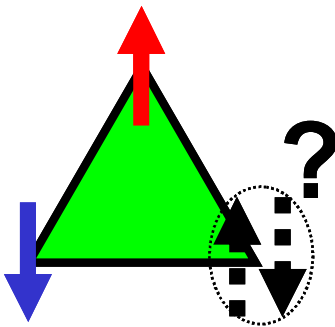
電子のスピンは向きを持っているが、物質中で近接する3つの電子スピンの立体構造をとる場合、そのスピンが見込む立体角に、左手系ならプラス、右手系ならマイナスの符号を掛けたものを**スピンのキラリティ**と呼ぶ(図3A)。結晶構造のキラリティとは独立に、スピン空間に右手系と左手系の区別をもたらす。

(注4) 銅酸化物高温超伝導

反強磁性体である母物質の銅酸化物セラミックスに、電荷キャリアを注入することによって発現する超伝導(ゼロ抵抗現象)で、絶縁体近傍に出現する超伝導として基礎科学的に極めて重要であるとともに、転移温度が高い(圧力下で最高約 -140)のために一部応用にも用いられている。

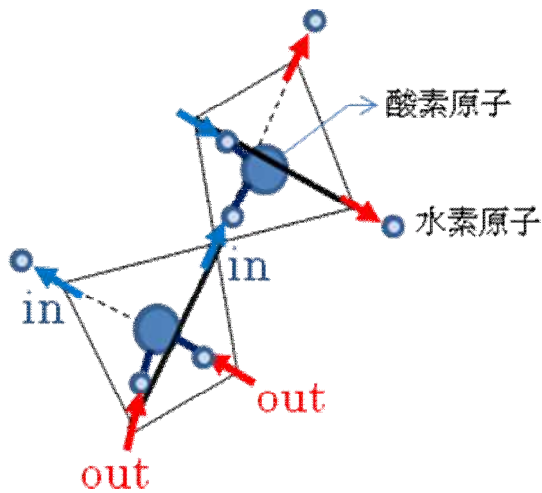
(注5) 幾何学的フラストレーション

下図は正三角形の頂点上にある矢印が電子スピンを表す。矢印は上下の向きを取れるとして、隣り合うスピンは必ず反対向き(反強磁性的)にしかとれないとすると、どうしても配列が一つにさだまらず、スピンはフラストレーションを感じる。このように、三角形を基調とした構造を持つ磁性体は、その構造ゆえにすべてのスピン対に好まれる関係を完全には充足できない。このことを幾何学的フラストレーションと呼ぶ。Pr₂Ir₂O₇の構造である、正四面体をベースとしたパイロクロ格子は、幾何学的フラストレーションが現れる典型的な格子である。



(注6) アイスルール

氷では、H⁺イオンがパイロクロア格子構造(図4)の頂点の位置から少し変位する。その変位の向きは、下図に示すように2-in 2-outの構造をとりアイスルールと呼ばれる。これは共有する2つの正四面体の中心に位置するO²⁻イオンのうち、どちらの向きに水素結合を形成するかによって決まり、その場合の数は各四面体ごとに6通りある。同様な状況は、下図の矢印を上下の向きしか向かないイジングスピんに置き換えたスピンアイスと呼ばれる磁性体にも現れる。すなわち、四面体の各頂点にその重心方向に向いたイジングスピンを配置し、それらの間に強磁性の相関を考えると、イジングスピンは上記の2-in 2-outの構造をとりアイスルールを満たす。ここでも、その場合の数は6通りで、最低エネルギーの状態がひとつに定まらないという意味で幾何学的フラストレーションが有効となっている。



(注7) スピン液体・キラルスピン液体

磁性を担うイオンに束縛された各電子のスピンの向きが、時間的にも空間的にも一定の方向に留まらず、揺らいでいる状態をスピン液体と呼ばれている。特に、時間反転対称性を巨視的に破るスピン液体は、キラルスピン液体と呼ばれている時間反転対称性を破った電子スピンの液体状態で、スピンの整列・秩序を伴わない状態。

8. 添付資料:

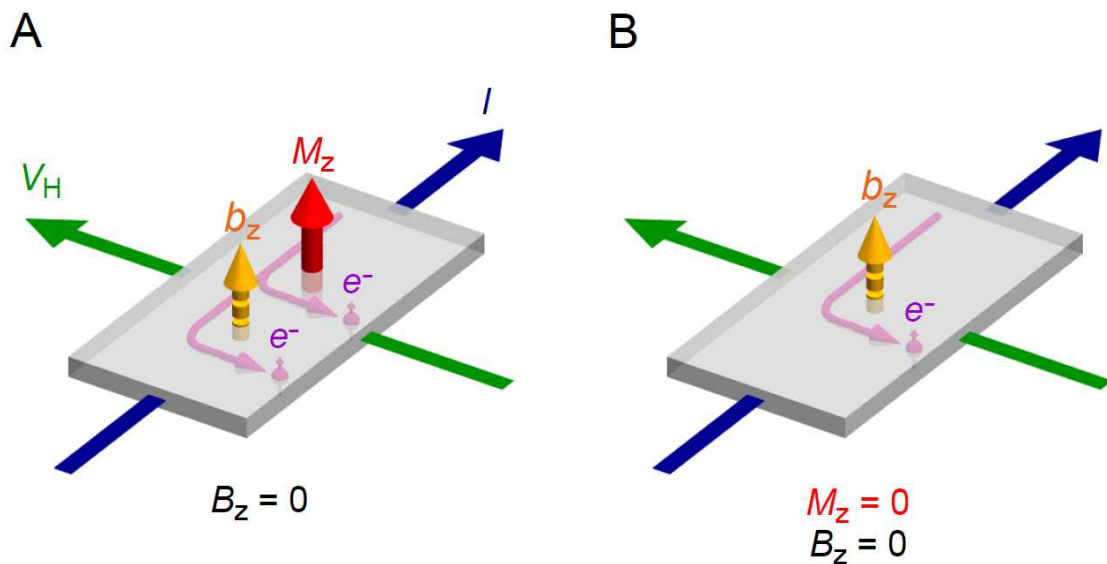


図1 A) 強磁性体における異常ホール効果。自発磁化 M の発生とともにゼロ磁場 ($B = 0$) でホール効果が自発的に現れる。自発磁化は相対論的スピン軌道相互作用を通じ

て仮想的な内部磁場 b を生成し、電子の運動方向を電流に垂直方向に曲げる。B) スピンの秩序を伴わないホール効果。ゼロ磁場($B = 0$)の自発磁化 M のない状態においてもホール効果が自発的に現れうる。この場合、電子の運動を曲げる要因となる仮想的な内部磁場 b は、スピンの秩序化によってもたらされると考えられる。

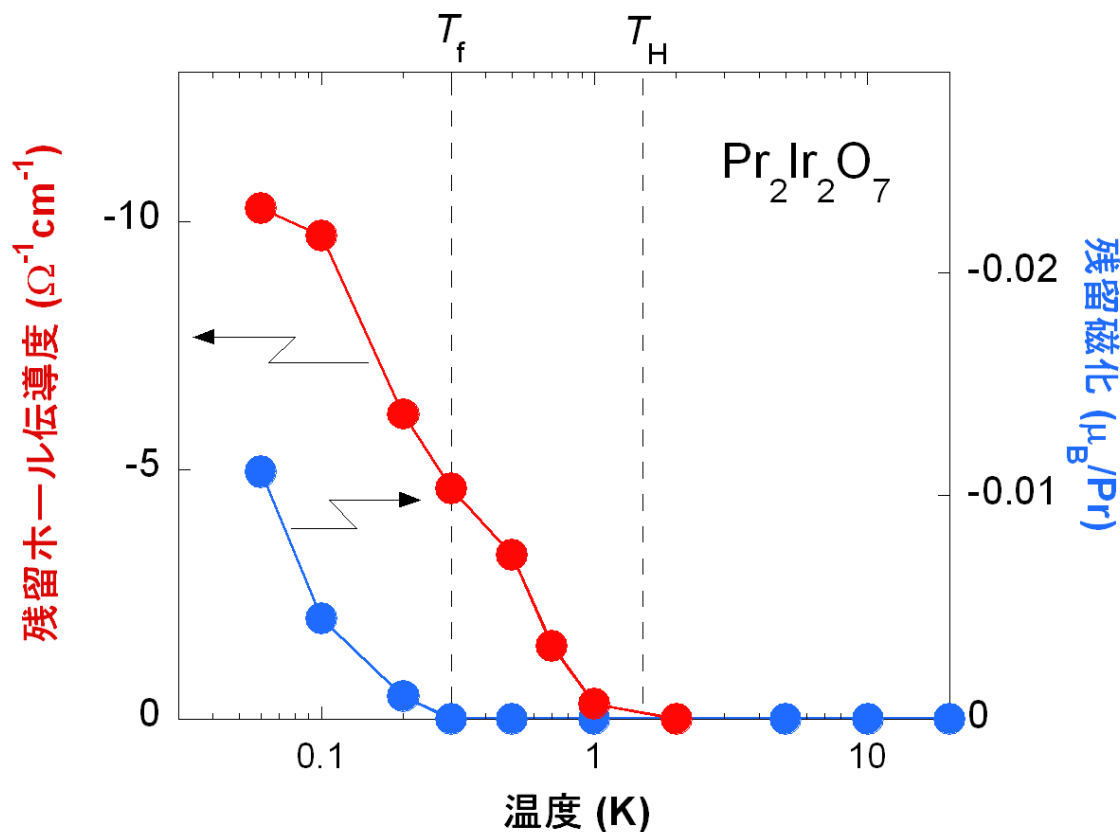


図2 各温度で測定した 7 T までの磁化過程から見出されたゼロ磁場での残留ホール伝導度と残留磁化の温度依存性。スピン凍結温度 T_f よりも高温の $T_H \sim 1.5$ K から自発的に残留ホール伝導度が現れる。スピン凍結に伴って残留磁化は T_f 以下で有限になる。

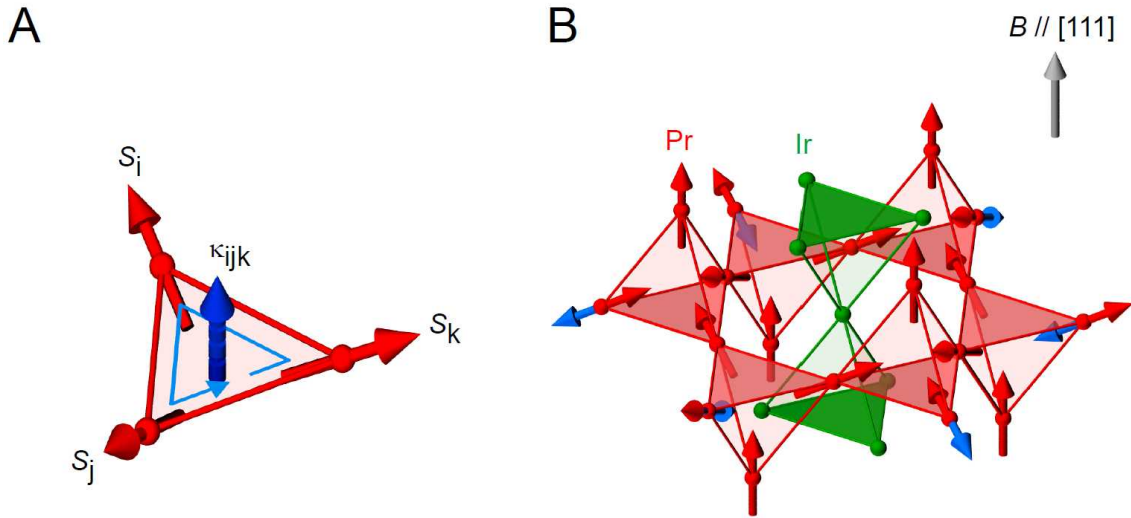


図3 A) 3つの隣接する非共面な配置をとるスピンのように、スカラースピンのキラリティ $\kappa_{ijk} = S_i \cdot S_j \times S_k$ が定義される。 B) $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の結晶構造。 Pr 原子 (赤丸) と Ir 原子 (緑丸) はそれぞれパイロクロア格子を組む。 Pr モーメントは各四面体の重心方向に向くか、それとは反対方向に向くかの2通りの自由度しかもたないイジングスピンである。 青と赤の矢印で示されるモーメントを持つ Pr スピンの向きは、零磁場では青色の矢印の向きが安定で、二つのスピンの内向き、二つのスピンの外向きという、所謂、アイスルールを満たす。 [111]方向の磁場中ではメタ磁性転移を経て赤色の矢印の向きが安定化する。

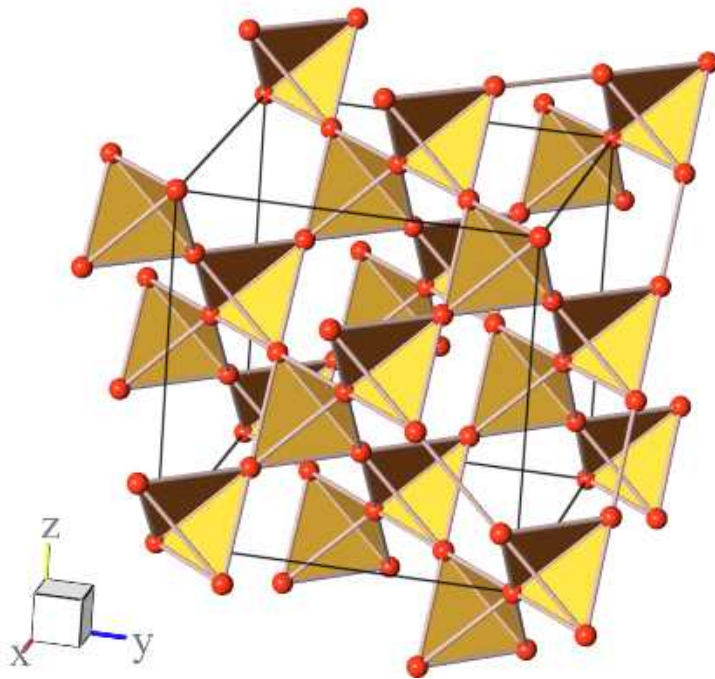


図4 : パイロクロア格子構造。赤丸に Pr 原子が位置し、正四面体のネットワークを構成する。