

氏 名 なる せ こう き 成 瀬 晃 樹
 授 与 学 位 博士 (工学)
 学 位 授 与 年 月 日 平成 27 年 3 月 25 日
 学 位 授 与 の 根 拠 法 規 学位規則第 4 条第 1 項
 研究科, 専攻の名称 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻
 学 位 論 文 題 目 フラストレーションスピン系物質における磁気状態と熱伝導
 指 導 教 員 東北大学教授 小池 洋二
 論 文 審 査 委 員 主査 東北大学教授 小池 洋二 東北大学教授 佐久間 昭正
 東北大学教授 宮崎 譲 東北大学准教授 土浦 宏紀
 東北大学准教授 木村 尚次郎

論文内容要旨

非磁性絶縁体の熱伝導では, 20 K 付近の低温で最大となるフォノンによる熱伝導 κ_{phonon} が観測される. 一方, 磁性絶縁体では, κ_{phonon} に加えて磁気励起子による熱伝導 κ_{spin} が観測される. さらに, フォノンと磁気励起子の間の相互作用によって, κ_{phonon} と κ_{spin} は磁気状態に応じて変化することが知られている. これまで, 3次元反強磁性体や低次元量子スピン系物質においては熱伝導の研究が行われ, 熱伝導に対する電子スピンの効果がかなり理解されてきた. 例えば, MnO, NiO や CoO といった 3次元反強磁性体では, 反強磁性転移温度 T_N において κ_{phonon} が強く抑制されること, Sr₂CuO₃, SrCuO₂ や La₂CuO₄ といった低次元量子スピン系物質では, 大きな κ_{spin} がスピンネットワークに平行な方向の熱伝導 κ_{\parallel} に観測されることが報告されている. しかし, 近年, 磁気的な基底状態や磁場誘起磁気秩序が盛んに研究されているフラストレーションスピン系物質については, 熱伝導の報告例は少なく, 熱伝導に対するフラストレーションの影響や磁場中における熱伝導の振る舞いはまだ十分には理解されていない. フラストレーションスピン系では, スピン間のフラストレーションが長距離磁気秩序の形成を妨げるため, T_N が磁気相関の発達し始める温度の目安であるワイス温度の絶対値 $|\Theta_{\text{CW}}|$ よりかなり低く, T_N から $|\Theta_{\text{CW}}|$ の間で強いスピン揺らぎが存在する. 高い $|\Theta_{\text{CW}}|$ を持つフラストレーションスピン系 YMnO₃ や ZnCr₂O₄ では, 熱伝導が $|\Theta_{\text{CW}}|$ 以下で強く抑制され, T_N 以下で上昇することが報告されている. これは, T_N から $|\Theta_{\text{CW}}|$ の間で存在しているスピン揺らぎが κ_{phonon} を強く抑制しているためと解釈されている. 一方, $|\Theta_{\text{CW}}|$ が低い LiCu₂O₂ や Gd₂Ti₂O₇ でも熱伝導が報告されているが, $|\Theta_{\text{CW}}|$ 以下の温度での κ_{phonon} の抑制については議論されていない. ここで, これらの物質における κ_{phonon} が最大となる温度と $|\Theta_{\text{CW}}|$ の関係に注目すると, 両者の間に比例関係が見出され, これがフラストレーションスピン系物質における κ_{phonon} の特徴であると言えるかもしれない. また, これらフラストレーションスピン系物質では, κ_{spin} については議論されていない. そこで本研究では, 様々な $|\Theta_{\text{CW}}|$ を持つフラストレーションスピン系物質の熱伝導率を測定することで, フラストレーションスピン系物質における熱伝導の特徴を明らかにすることを第 1 の目的とした.

熱伝導は、磁気励起子の変化や相転移のような磁気状態の変化に対して比較的敏感に反応するプローブである。例えば、1次元スピン系 $\text{Ca}_2\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ においては、磁場の印加によるスピントロップ転移によって κ_{phonon} が急激に変化することが報告されている。フラストレーションスピン系物質では、しばしば、その強いスピン揺らぎのため新奇な磁気秩序相が出現するため、熱伝導率測定から新しい磁気状態の出現を発見できる可能性がある。そこで、フラストレーションスピン系物質の熱伝導率を磁場中で測定し、その振る舞いを理解するとともに、磁場誘起の新しい磁気状態の出現を検出することを第2の目的とした。

本研究では、フラストレーションスピン系物質として、スピンドायマーを伴う1次元スピン鎖を持つ $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($T_N = 8\text{ K}$, $|\Theta_{\text{CW}}| = 43\text{ K}$)、スピン三角格子を持つ $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ ($T_N = 3.8\text{ K}$, $|\Theta_{\text{CW}}| = 51\text{ K}$) と CuFeO_2 ($T_{N1} = 14\text{ K}$, $T_{N2} = 11\text{ K}$, $|\Theta_{\text{CW}}| = 90\text{ K}$)、および、スピンパイロクロア格子を持つ MgCr_2O_4 ($T_N = 12.5\text{ K}$, $|\Theta_{\text{CW}}| = 370\text{ K}$) を取り上げた。 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ と MgCr_2O_4 については他の研究グループから単結晶試料を提供いただき、 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ と CuFeO_2 については自ら浮遊帯域溶融法を用いて単結晶試料を育成した。育成した単結晶試料については背面ラウエ写真と粉末X線回折によって試料評価を行い、不純物が少ない高品質の単結晶であることを確認した。また、磁化率から $|\Theta_{\text{CW}}|$ を見積もり、先行研究と近い値であることを確認した。そして、各単結晶試料において、ゼロ磁場と磁場中で κ_{\parallel} とスピンネットワークに垂直な方向の熱伝導 κ_{\perp} の測定を定常熱流法により行った。

ゼロ磁場において、 κ_{\parallel} と κ_{\perp} が最大となる温度は、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ では 80 K 付近、 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ では 40 K 付近、 CuFeO_2 では 60 K 付近になることが分かった。一方、 MgCr_2O_4 では 200 K 以下の測定温度内で κ_{\parallel} と κ_{\perp} の最大は観測されなかった。そして、いずれの物質も T_N もしくは T_{N2} 以下の温度で κ_{\parallel} と κ_{\perp} が上昇することが分かった。さらに、 κ_{\parallel} と κ_{\perp} の異方性から、いずれの物質も κ_{phonon} が支配的であり、 κ_{spin} は小さいことが分かった。したがって、本研究で注目する κ_{phonon} が最大になる温度は、 κ_{\parallel} と κ_{\perp} が最大になる温度と同じである。得られた結果から、図1に示すように、予想どおり、 κ_{phonon} が最大になる温度と $|\Theta_{\text{CW}}|$ の間に比例関係があることが分かった。ここで、3次元反強磁性体の中でも $|\Theta_{\text{CW}}|$ に対応する温度まで熱伝導率測定が行われている CoO , UO_2 , CoF_2 を図1にプロットすると、この比例傾向に当てはまった。この原因は、これらの物質には弱くともフラストレーションの効果があるためと考えられる。一方、フラストレーション効果のほとんど無い低次元量子スピン系物質では、図1に示すように、この傾向から外れた。つまり、 $|\Theta_{\text{CW}}|$ と κ_{phonon} が最大になる温度との間の比例関係は、フラストレーションスピン系物質における熱伝導の特徴で

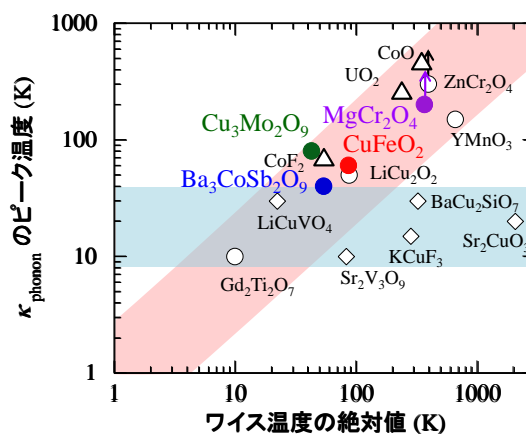


図1. κ_{phonon} のピーク温度とワイス温度の絶対値の関係。●は $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, ●は $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$, ●は CuFeO_2 , ●は MgCr_2O_4 である。○はフラストレーションスピン系物質, △は3次元反強磁性体, ◇は低次元量子スピン系物質を示している。赤の帯はフラストレーションスピン系物質における比例関係を示し、青の帯は低次元量子スピン系物質の傾向を示している。

あると結論した。これは、フラストレーションスピン系物質では、 T_N と $|\Theta_{CW}|$ の間でスピン間の短距離相関の発達によって出現した磁気励起子が、フォノンとの散乱過程において運動量保存則とエネルギー保存則を満たしやすいため、フォノンを強く散乱していることを示している。また、 κ_{\parallel} と κ_{\perp} の異方性から、 κ_{spin} を見積もると、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ では1 W/Km程度、 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ と CuFeO_2 ではほぼゼロであることが分かった。ここで、等方的な磁気構造を持つスピンパイロクロア格子系 MgCr_2O_4 では、異方性から κ_{spin} を見積もることができなかった。そのため、熱伝導の値から κ_{spin} の大きさは最大でもおよそ1 W/Km以下であるとした。これらの κ_{spin} の大きさを、スピンネットワーク内の最隣接スピン間の交換相互作用 J の大きさを考慮し、フラストレーションのほとんど無い低次元量子スピン系物質における J の大きさから経験的に予想される κ_{spin} の大きさと比較したところ、図2に示すように、低次元量子スピン系物質よりも小さくなることが分かった。このことから、 $|\Theta_{CW}|$ 以下の温度では、スピン間の短距離相関の発達によって出現した磁気励起子によって、フォノンだけでなく熱を運ぶ磁気励起子も同様に散乱されるため、 κ_{spin} も抑制されていると結論した。

図3に、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ における κ_{\perp} の磁場依存性を示す。 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ では、7 T以下での低磁場においては、 κ_{\perp} が磁場方向によって複雑な磁場依存性を示すことが分かった。この振る舞いについては、弱強磁性の長距離秩序とスピンギャップの磁場依存性によって解釈することができた。また、すべての磁場方向において、7 T以上で κ_{\perp} が上昇することが分かった。7 T付近で磁気相転移は報告されていないため、新しい秩序が発達していると考えられ、それはスピンカイラリティの秩序化である可能性があると結論した。

図4に、 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ における κ_{\perp} の磁場依存性を示す。 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ では、スピン三角格子面に平行に磁場を印加したと

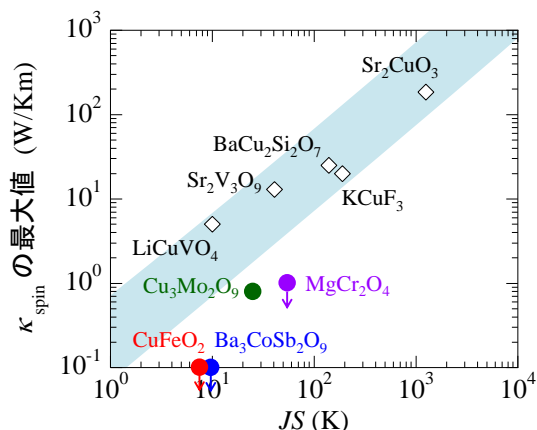


図2. κ_{spin} の最大値と最隣接スピン間の相互作用 J とスピン量子数 S の積 JS の関係。●は $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 、●は $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ 、●は CuFeO_2 、●は MgCr_2O_4 である。◇は低次元量子スピン系物質を示している。青の帯は低次元量子スピン系物質における傾向を示している。

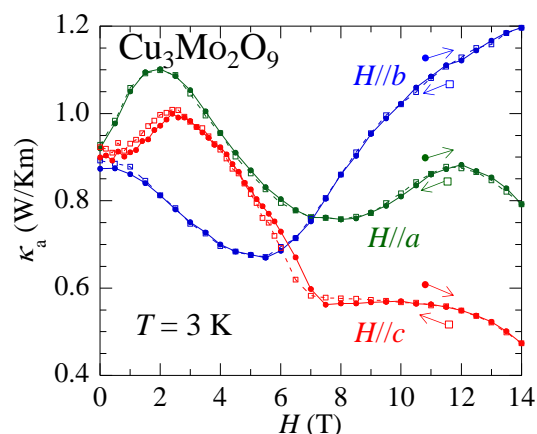


図3. $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ における3 Kでの κ_{\perp} の磁場依存性。

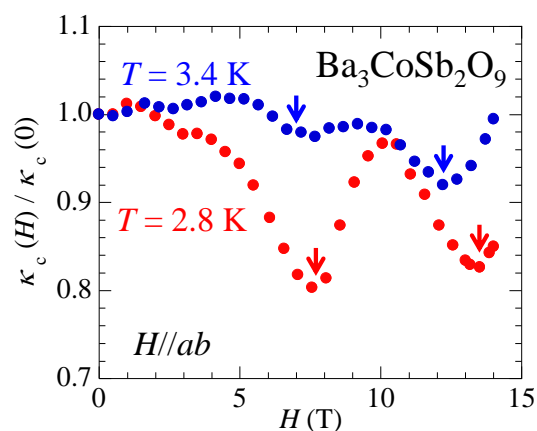


図4. $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ における2.8 Kと3.4 Kでの κ_{\perp} の ab 面内磁場依存性。縦軸はゼロ磁場の値で規格化している。

き、8 T までの低磁場では、磁場の増加とともに κ_{\perp} は小さくなるが、8 T 以上で κ_{\perp} が上昇に転じることが分かった。これは、8 T までの低磁場では磁気励起子の数が増加することでフォノンの散乱が強くなるが、8 T 以上では磁気相転移によって磁化曲線に磁化プラトーが現れるため、スピングャップが現れることにより磁気励起子の数が減少してフォノンの散乱が抑制されるためと考えられる。さらに、13 T 付近で κ_{\perp} が上昇することが分かった。これは、磁化曲線に現れる磁化プラトーから推測されるスピングャップの磁場依存性では説明できないため、13 T 付近に新しい磁気状態が存在する可能性が高いと結論した。

図 5 に、 CuFeO_2 における κ_{\perp} の磁場依存性を示す。 CuFeO_2 では、 κ_{\perp} は7 T と 13 T の磁場でそれぞれ不連続な減少と不連続な上昇を示すことが分かった。7 T と 13 T は、すでに報告されている磁場誘起相転移が起きる磁場と一致し、相によってスピングャップが大きく変化することから、 κ_{\perp} の磁場依存性はスピングャップの磁場変化として説明することができた。したがって、 CuFeO_2 において、新しい磁気状態を見つけることはできなかった。

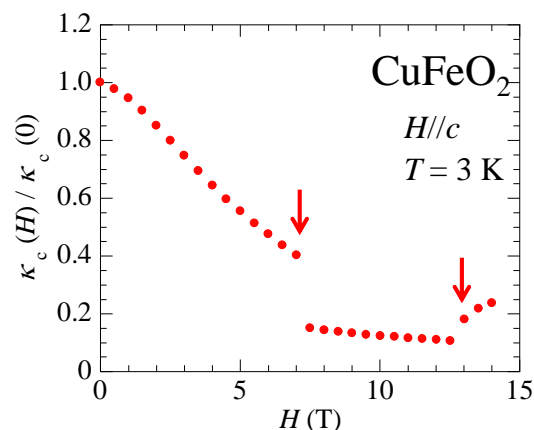


図 5. CuFeO_2 における 3 K での κ_{\perp} の c 軸磁場依存性。縦軸はゼロ磁場の値で規格化している。

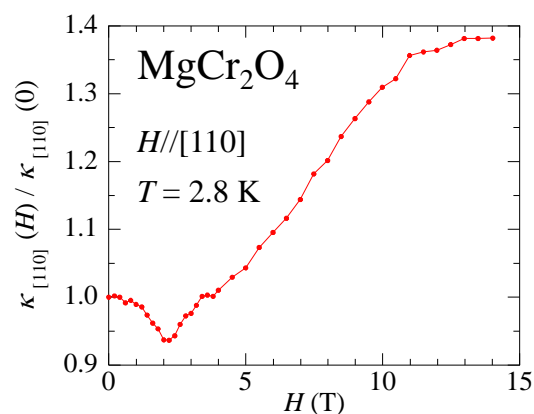


図 6. MgCr_2O_4 における 2.8 K での κ_{\parallel} の磁場依存性。縦軸はゼロ磁場の値で規格化している。

図 6 に、 MgCr_2O_4 における 2.8 K での κ_{\parallel} の磁場依存性を示す。 κ_{\parallel} は 2 T で極小を示し、それ以上の磁場では上昇することが分かった。この磁場依存性は、スピン間の相互作用が以ている ZnCr_2O_4 のスピングャップの磁場変化によって説明することができた。したがって、 MgCr_2O_4 においても、新しい磁気状態を見つけることはできなかった。

以上のように、フラストレーションスピン系物質における熱伝導の特徴は、 κ_{phonon} が $|\Theta_{\text{CW}}|$ 周辺で最大になること、さらに、 κ_{spin} が小さいことであると結論した。これは、 T_{N} と $|\Theta_{\text{CW}}|$ の間でスピン間の短距離相関の発達によって出現した磁気励起子がフォノンと磁気励起子を強く散乱しているためである。これは、強いフラストレーションを持つスピン系物質が断熱材料の開発に有用であることを示唆するものである。

$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ では、7 T 以上の磁場でスピнкаイラリティの秩序化が起こっている可能性があるとして結論した。また、 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ では、13 T 付近で新しい磁気状態の変化が存在する可能性が高いと結論した。このように、新しい秩序状態や磁気状態の出現の検出に成功し、熱伝導がそれらを検出するプローブとして極めて有効であることを実証した。

論文審査結果の要旨

これまで、3 次元反強磁性体や低次元量子スピン系物質においては、熱伝導の研究が行われ、熱伝導に対する電子スピンの効果がかかり理解されてきた。しかし、近年、スピンの基底状態や磁場誘起磁気秩序が盛んに研究されているフラストレーションスピン系物質については、熱伝導の報告例は少なく、熱伝導に対するフラストレーションの効果や磁場中における熱伝導の振る舞いはまだ十分には理解されていない。そこで、本研究では、フラストレーションスピン系物質における熱伝導の特徴を明らかにすることを第1の目的としている。また、熱伝導は磁気励起子の変化や相転移のような磁気状態の変化に比較的敏感に変化するので、フラストレーションスピン系物質の熱伝導率を磁場中で測定し、その振る舞いを理解するとともに、磁場誘起の新しい磁気状態の出現を検出することを第2の目的としている。実験の結果、第1の目的に対しては、スピンの短距離相関が発達する温度の目安となるワイス温度の絶対値 $|\Theta_{CW}|$ 付近において、フォノンによる熱伝導 κ_{phonon} が最大になることと、さらに、磁気励起子による熱伝導 κ_{spin} が極めて小さいことをフラストレーションスピン系物質における熱伝導の特徴として結論している。第2の目的に対しては、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ において7 Tの磁場で新しい秩序状態(一つの可能性としてスピнкаイラリティの秩序化)の出現の検出、また、 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ において13 Tの高磁場で新しい磁気状態の出現の検出に成功している。本論文は、以上の研究成果についてまとめたものであり、全編6章からなる。

第1章は序論であり、研究の背景と目的を述べている。また、第1の目的を達成するため、数少ない先行研究から $|\Theta_{CW}|$ と κ_{phonon} が最大になる温度との間の比例関係を見出したこと、そして、様々な $|\Theta_{CW}|$ を持つフラストレーションスピン系物質の熱伝導率を測定して比例関係を検証するという方針についても述べている。

第2章は実験方法であり、単結晶試料の作製方法とその評価方法、および、測定方法を述べている。

第3章では、本研究で扱う四つのフラストレーションスピン系物質 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$, CuFeO_2 , および, MgCr_2O_4 について、その単結晶試料の育成と評価を述べている。

第4章では、第1の目的に対する実験結果と考察を述べている。四つの物質の熱伝導率測定から、 $|\Theta_{CW}|$ と κ_{phonon} が最大になる温度に比例関係があることが確かめられた。これは、 $|\Theta_{CW}|$ 以下の温度では、スピンの短距離相関が発達した領域内に磁気励起子が現れ、それがフォノンを強く散乱するため、 κ_{phonon} が抑制され、 κ_{phonon} が $|\Theta_{CW}|$ 付近で最大になるためと推察している。また、この比例関係が、過去に報告されている弱いフラストレーション効果を持つ3次元反強磁性体でも当てはまること、フラストレーション効果のほとんど無い低次元量子スピン系では当てはまらないことも見出している。そのため、 $|\Theta_{CW}|$ と κ_{phonon} が最大になる温度の間の比例関係は、フラストレーションスピン系物質における熱伝導の特徴であるという結論を得ている。一方、 κ_{spin} の大きさが最隣接スピン間の交換相互作用の大きさを考慮しても小さいという結果を得て、フラストレーションスピン系物質では κ_{spin} も強く抑制されるという特徴を見出している。そのため、フラストレーションスピン系物質では、 $|\Theta_{CW}|$ 以下の温度において、フォノンだけでなく磁気励起子もスピンの短距離相関の発達によって出現した磁気励起子によって強く散乱され、 κ_{phonon} も κ_{spin} も抑制されるという結論を得ている。

第5章では、第2の目的に対する実験結果と考察を述べている。熱伝導率の磁場依存性から、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ では、7 T以上で熱伝導率の上昇が見られること、 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ では、13 Tで磁場依存性に極小が現れることを発見した。いずれも、他の測定から磁気相転移の報告はなく、それぞれ新しい秩序状態や磁気状態が出現した可能性が高いと結論している。特に、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ においては、スピнкаイラリティの秩序化が起こっている可能性があるかと推察している。また、 CuFeO_2 と MgCr_2O_4 の熱伝導率の磁場依存性については、いずれも、スピンギャップの大きさの磁場変化で理解できると述べている。

第6章は結論であり、本研究の成果と意義を述べている。

以上、本論文は、フラストレーションスピン系物質における熱伝導の特徴を明らかにし、 $|\Theta_{CW}|$ 以下の温度でスピンの短距離相関の発達によって出現した磁気励起子が熱伝導を強く抑制することを示したものである。これは、強いフラストレーションを持つスピン系物質が断熱材料の開発に有用であることを示唆するものである。さらに、新しい秩序状態や磁気状態の出現の検出に成功し、熱伝導がそれらを検出するプローブとして極めて有効であることを実証したのもであり、応用物理学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。