

博士学位論文

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

東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻

小池研究室 成瀬 晃樹

2015年1月

Magnetic State and Thermal Conductivity in Frustrated Spin Systems

Introduction

In non-magnetic insulators, typically, the thermal conductivity due to phonons, κ_{phonon} , shows a peak at a low temperature of ~ 20 K. In magnetic insulators, on the other hand, the thermal conductivity is given by the sum of κ_{phonon} and the thermal conductivity due to magnetic excitations, κ_{spin} , and both κ_{phonon} and κ_{spin} change depending on the magnetic state through the phonon-spin interaction. At present, the behavior of the thermal conductivity has been understood well in typical three-dimensional antiferromagnetic (AF) systems and in low-dimensional quantum spin systems. That is, in the former the thermal conductivity shows a dip around the AF transition temperature T_N , and in the latter large κ_{spin} appears in the thermal conductivity parallel to the spin network, κ_{\parallel} . In frustrated spin systems, however, very few studies of the thermal conductivity have been reported, so that features of the thermal conductivity common to frustrated spin systems have not yet been clarified. In such systems, the frustration between spins prevents any magnetic ordering from being developed, T_N is much lower than the absolute value of the Curie-Weiss temperature, $|\Theta_{\text{CW}}|$, below which a magnetic correlation is developed, so that strong spin-fluctuations appear in the temperature region between T_N and $|\Theta_{\text{CW}}|$. In frustrated spin systems YMnO_3 and ZnCr_2O_4 with high values of $|\Theta_{\text{CW}}|$, it has been reported that the thermal conductivity is strongly suppressed at low temperatures below $|\Theta_{\text{CW}}|$ and suddenly increases below T_N with decreasing temperature. The strong suppression of the thermal conductivity in the temperature region between T_N and $|\Theta_{\text{CW}}|$ has been explained as being due to the suppression of κ_{phonon} by the strong spin-frustrations. In frustrated spin systems LiCu_2O_2 and $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ with low values of $|\Theta_{\text{CW}}|$, on the other hand, the thermal conductivity has been reported, but the behavior of the thermal conductivity has not been discussed in terms of frustration. From these results, I have inferred that there is a feature of κ_{phonon} in frustrated spin systems that the peak temperature where the temperature dependence of κ_{phonon} shows a peak is proportional to $|\Theta_{\text{CW}}|$. As for the behavior of κ_{spin} in frustrated spin systems, it has not been discussed so far.

The thermal conductivity is a sensitive probe to detect the change of a magnetic state and the appearances of a magnetic order. In the AF ordered state of $\text{Ca}_2\text{Y}_2\text{Cu}_5\text{O}_{10}$, for example, a sudden change of κ_{phonon} has been observed at the spin-flopping magnetic-field. Since novel magnetic phases often appear in frustrated spin systems due to the strong spin-fluctuations, it is possible to find a new magnetic state from the thermal conductivity measurement.

In order to clarify features of the thermal conductivity in frustrated spin systems and to find new magnetic states, I have measured κ_{\parallel} and the thermal conductivity perpendicular to the spin network, κ_{\perp} , in zero field and magnetic fields for single crystals of four frustrated spin systems with various values of $|\Theta_{\text{CW}}|$, the AF one-dimensional spin system with spin dimers $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($T_N = 8$ K, $|\Theta_{\text{CW}}| = 43$ K), AF spin triangular-lattice systems $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ ($T_N = 3.8$ K, $|\Theta_{\text{CW}}| = 51$ K) and CuFeO_2 ($T_{N1} = 14$ K, $T_{N2} = 11$ K, $|\Theta_{\text{CW}}| = 90$ K), and the AF spin pyrochlore-lattice system

MgCr₂O₄ ($T_N = 12.5$ K, $|\Theta_{CW}| = 370$ K).

Experimental

Single crystals of Cu₃Mo₂O₉ were grown by the continuous solid-state crystallization method. Single crystals of Ba₃CoSb₂O₉, CuFeO₂ and MgCr₂O₄ were grown by the floating-zone method. Particularly, I have grown single crystals of Ba₃CoSb₂O₉ and CuFeO₂ by myself and have checked the quality of the single crystals to be good by the x-ray back-Laue photography and the powder x-ray diffraction. Thermal conducting measurements were carried out by the conventional steady-state method.

Results and discussion

It has been found that peaks in the temperature dependence of κ_{\parallel} and κ_{\perp} are observed at ~ 80 K for Cu₃Mo₂O₉, ~ 40 K for Ba₃CoSb₂O₉, ~ 60 K for CuFeO₂, but that no peak is observed below room temperature for MgCr₂O₄. Both κ_{\parallel} and κ_{\perp} in all these systems tend to increase below T_N or T_{N2} with decreasing temperature. Furthermore, it has been found from the anisotropy of κ_{\parallel} and κ_{\perp} that κ_{spin} is small so that κ_{phonon} is dominant in the thermal conductivity. Therefore, the observed peaks in κ_{\parallel} and κ_{\perp} are due to those of κ_{phonon} . From the plot of the peak temperatures of κ_{phonon} vs. $|\Theta_{CW}|$, it has been found that the peak temperature of κ_{phonon} is certainly proportional to $|\Theta_{CW}|$ even in frustrated spin systems with low values of $|\Theta_{CW}|$. Moreover, it has been found that three-dimensional AF systems CoO, UO₂ and CoF₂ also follow this relation, which is inferred to be due to the geometric frustration between spins in these systems. In low-dimensional spin systems without frustration, this relation does not hold good. Accordingly, it has been concluded that the proportional relation between the peak temperature of κ_{phonon} and $|\Theta_{CW}|$ is a feature in frustrated spin systems. This is interpreted as being due to low-energy magnetic excitations based on the short-range magnetic correlation which appear and scatter phonons strongly in the temperature region between T_N and $|\Theta_{CW}|$, because these magnetic excitations easily satisfy the energy and momentum conservation laws in the phonon-spin scattering process. As for the behavior of κ_{spin} , values of κ_{spin} have been estimated from the anisotropy of κ_{\parallel} and κ_{\perp} as ~ 1 W/Km for Cu₃Mo₂O₉, almost zero for Ba₃CoSb₂O₉ and CuFeO₂, and below ~ 1 W/Km for MgCr₂O₄. It has been found that these values are too small even if considering values of the exchange interaction between the nearest neighboring spins in the spin network. Therefore, it has been concluded that κ_{spin} is strongly suppressed by these magnetic excitations as well as κ_{phonon} .

In Cu₃Mo₂O₉, it has been found that the thermal conductivity increases above ~ 7 T with increasing field in all the principal directions. Since it has been reported from other measurements that no magnetic order takes place at ~ 7 T, it has been concluded that the increase of the thermal conductivity is due to the appearance of a new order and that a candidate for the new order is a spin-chirality order. In Ba₃CoSb₂O₉, it has been found that the thermal conductivity increases at ~ 13 T with increasing field parallel to the triangular-lattice plane. Since this behavior cannot be

explained as being due to the field dependence of the spin gap observed from the magnetization measurements, it has been concluded that some change of the magnetic state occurs at ~ 13 T. For CuFeO_2 and MgCr_2O_4 , on the other hand, it has been found that the field dependence of the thermal conductivity shows no change indicating the appearance of any new magnetic state and can be explained in terms of the field dependence of the spin gap.

Conclusions

It has been concluded that κ_{phonon} show a peak around $|\Theta_{\text{CW}}|$ and that κ_{spin} is suppressed, which is a feature of the thermal conductivity common to frustrated spin systems. The feature is due to low-energy magnetic excitations based on the short-range magnetic correlation which appear and strongly suppress κ_{phonon} and κ_{spin} in the temperature region between T_{N} and $|\Theta_{\text{CW}}|$. These results suggest that spin systems with strong spin-frustration are suitable for the application to low-thermal-conducting materials.

It has been concluded that a spin-chirality order may occur in magnetic fields above ~ 7 T in $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ and that a new magnetic state may occur at ~ 13 T in $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$. These indicate that the thermal conductivity is a very useful probe to investigate the magnetic state even in frustrated spin systems.

目次

第1章 序論	5
1.1 はじめに	5
1.2 熱伝導	6
1.2.1 伝導電子による熱伝導	7
1.2.2 フォノンによる熱伝導	8
1.2.3 スピンによる熱伝導	9
1.2.4 熱伝導率の温度依存性の特徴	11
1.3 磁性絶縁体の熱伝導	12
1.3.1 3次元反強磁性体	13
1.3.2 低次元量子スピン系物質	16
1.3.3 スピンギャップ系物質	24
1.3.4 磁場中相転移と熱伝導	27
1.4 フラストレーションスピン系	29
1.4.1 フラストレーション	29
1.4.2 カイラリティ	32
1.4.3 フラストレーションの解消	34
1.5 フラストレーションスピン系の熱伝導	37
1.5.1 スピン三角格子系 YMnO_3	37
1.5.2 スピンパイロクロア格子系 ZnCr_2O_4	41
1.5.3 J_1 - J_2 スピン鎖 LiCu_2O_2	43
1.5.4 スピンパイロクロア格子系 $\mathbf{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (\mathbf{R} : 希土類元素)	46
1.6 研究目的	54
1.7 研究対象物質の物性	57
1.7.1 スピン四面体鎖 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	57
1.7.2 スピン三角格子系 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$	65
1.7.3 スピン三角格子系 CuFeO_2	74
1.7.4 スピンパイロクロア格子系 MgCr_2O_4	81

第 2 章	実験方法	85
2.1	試料作製	85
2.1.1	単結晶育成	86
2.2	試料評価	91
2.2.1	粉末 X 線回折	91
2.2.2	背面ラウエ法 X 線回折	91
2.2.3	磁化率	92
2.2.4	比熱	92
2.3	測定方法	94
2.3.1	熱伝導率	94
第 3 章	単結晶試料の育成と評価	99
3.1	スピンの四面体鎖 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	99
3.2	スピンの三角格子系 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$	100
3.2.1	単結晶試料の評価	102
3.3	スピンの三角格子系 CuFeO_2	107
3.3.1	単結晶試料の評価	108
3.4	スピンのパイロクロア格子系 MgCr_2O_4	110
第 4 章	実験結果と考察 1: フラストレーションスピンの系における熱伝導の特徴	111
4.1	フォノンによる熱伝導	111
4.1.1	スピンの四面体鎖 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	111
4.1.2	スピンの三角格子系 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$	113
4.1.3	スピンの三角格子系 CuFeO_2	114
4.1.4	スピンのパイロクロア格子系 MgCr_2O_4	115
4.1.5	フラストレーションスピンの系物質におけるフォノンによる熱伝導の特徴	116
4.2	スピンによる熱伝導	121
4.2.1	スピンの四面体鎖 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	121
4.2.2	スピンの三角格子系 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$	122
4.2.3	スピンの三角格子系 CuFeO_2	123
4.2.4	スピンのパイロクロア格子系 MgCr_2O_4	124
4.2.5	フラストレーションスピンの系物質におけるスピンによる熱伝導の特徴	125
4.3	小括	127
4.3.1	フォノンによる熱伝導	127
4.3.2	スピンによる熱伝導	127

第 5 章 実験結果と考察 2：磁場中での熱伝導と新しい磁気状態の探索	129
5.1 スピン四面体鎖 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	129
5.1.1 磁場中での $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の熱伝導率の温度依存性	129
5.1.2 磁場中での $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の熱伝導率の磁場依存性	131
5.2 スピン三角格子系 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$	137
5.2.1 磁場中での $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ の熱伝導率の温度依存性	137
5.2.2 磁場中での $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ の熱伝導率の磁場依存性	138
5.3 スピン三角格子系 CuFeO_2	142
5.3.1 磁場中での CuFeO_2 の熱伝導率の温度依存性	142
5.3.2 磁場中での CuFeO_2 の熱伝導率の磁場依存性	143
5.4 スピンパイロクロア系 MgCr_2O_4	145
5.4.1 磁場中での MgCr_2O_4 の熱伝導率の温度依存性	145
5.4.2 磁場中での MgCr_2O_4 の熱伝導率の磁場依存性	146
5.5 小括	148
第 6 章 結論	151
6.1 フラストレーションスピン系における熱伝導の特徴	151
6.2 磁場中での熱伝導と新しい磁気状態の探索	152
6.3 今後の課題	152
謝辞	153
参考文献	155

第1章 序論

1.1 はじめに

熱伝導率は熱の伝わりやすさを表す物理量である。最近では、磁性絶縁体におけるスピンによる熱輸送が注目され、これを利用した絶縁性高熱伝導材料の研究が行われている。2本足スピン梯子格子系 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ [1-6] や1次元量子スピン系 Sr_2CuO_3 [7-10] と SrCuO_2 [8, 11, 12] などがその例である。こうしたスピンによる熱輸送は、熱励起した磁気励起子の伝導によるものであるため、熱伝導率測定を行うことで、磁気励起子の伝導性についての情報が得られる。

磁性体における熱伝導の研究には、古くは MnO と NiO の報告があり [13] , 熱伝導率の振る舞いから、様々な磁性体において磁気状態の変化が調べられている。例えば、擬2次元スピン系 $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ においては、磁気秩序の発達により熱伝導率の上昇が報告されている [14] 。また、スピンドイマー系 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ [15, 16] , TlCuCl_3 [17, 18] , $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$ [19] においては、ダイマーのスピンギャップ形成による磁気励起子の数の減少による熱伝導率の上昇や、磁場によるスピンギャップの抑制による熱伝導率の低下が報告されている。このように、熱伝導率測定は、磁気励起子の伝導や散乱の変化から、磁気状態を調べるプローブとして利用できる可能性がある。つまり、磁気励起の変化を見ることで、ゼロ磁場や磁場中での磁気分散関係の変化を予想できる可能性がある。

現在、磁性研究の分野では、フラストレーションのあるスピン系に大きな関心が寄せられている。スピン系にフラストレーションが存在すると、最も安定なスピン状態が複数存在するため、磁気揺らぎが大きくなり、特異な秩序状態が観測されている。特に、磁気秩序と同時に強誘電秩序の現れるマルチフェロイック状態が注目を浴びている。さらに、複雑な磁氣的相互作用によって、温度低下による逐次相転移や磁場誘起の相転移など、様々な相転移が観測されている。そこで、本研究では、フラストレーションスピン系の磁気状態、特に磁気励起について調べるために、フラストレーションスピン系の熱伝導に注目した。

1.2 熱伝導

熱伝導率 κ は、熱を運ぶキャリアの熱伝導率 $\kappa_{\text{キャリア}}$ の和であり、熱を運ぶキャリアが複数存在する場合には、式 (1.1) のように表される。

$$\kappa = \sum_{\text{キャリア}} \kappa_{\text{キャリア}} \quad (1.1)$$

代表的な熱を運ぶキャリアは伝導電子とフォノンであるが、最近の研究で、磁気励起子も大きな熱を運ぶことがわかってきた。したがって、物質の熱伝導率 κ は式 (1.2) のように与えられる。

$$\kappa = \kappa_{\text{electron}} + \kappa_{\text{phonon}} + \kappa_{\text{spin}} \quad (1.2)$$

ここで、 κ_{electron} 、 κ_{phonon} 、 κ_{spin} は、それぞれ伝導電子、フォノン、磁気励起子による熱伝導率である。また、 $\kappa_{\text{キャリア}}$ は式 (1.3) のように与えられる。

$$\kappa_{\text{キャリア}} = C_{\text{キャリア}} v_{\text{キャリア}} l_{\text{キャリア}} \quad (1.3)$$

ここで、 $C_{\text{キャリア}}$ は熱を運ぶキャリアの比熱、 $v_{\text{キャリア}}$ はキャリアの速度、 $l_{\text{キャリア}}$ はキャリアの平均自由行程である。さらに、キャリアの散乱の緩和時間 $\tau_{\text{キャリア}}$ を用いて平均自由行程は式 (1.4) のように書ける。

$$l_{\text{キャリア}} = v_{\text{キャリア}} \tau_{\text{キャリア}} \quad (1.4)$$

よって、式 (1.3) は式 (1.5) のようにも表すことができる。

$$\kappa_{\text{キャリア}} = C_{\text{キャリア}} v_{\text{キャリア}}^2 \tau_{\text{キャリア}} \quad (1.5)$$

$\tau_{\text{キャリア}}$ の逆数はキャリアの散乱確率であり、マティーン則により、様々な散乱体との散乱確率の和で表される。したがって、 $\tau_{\text{キャリア}}^{-1}$ は式 (1.6) で表される。

$$\tau_{\text{キャリア}}^{-1} = \sum_{\text{散乱体}} \tau_{\text{キャリア-散乱体}}^{-1} \quad (1.6)$$

1.2.1 伝導電子による熱伝導

κ_{electron} は、伝導電子が移動することによって熱を運び、式 (1.3) から、

$$\kappa_{\text{electron}} = C_{\text{electron}} v_{\text{electron}} l_{\text{electron}} \quad (1.7)$$

と表される。ここで、 C_{electron} は伝導電子の比熱、 v_{electron} は伝導電子の速度、 l_{electron} は伝導電子の平均自由行程である。一般的な金属におけるそれぞれの温度依存性を、図 1.1 に示す。 C_{electron} は、フェルミ温度 T_F (通常の金属では $\sim 10^4$ K) より十分低温の室温以下の温度で、 T に比例する。 v_{electron} は、フェルミ速度 v_F で与えられ、温度に対してほぼ一定である。 l_{electron} は、ヴィーデマン・フランツ則のように、電気抵抗率の散乱過程が熱伝導率の散乱過程が同じと考えることで理解できる。式 (1.8) にマティーセン則による伝導電子の散乱確率 $\tau_{\text{electron}}^{-1}$ を示す。

$$\tau_{\text{electron}}^{-1} = \tau_{\text{electron-impurity}}^{-1} + \tau_{\text{electron-phonon}}^{-1} + \tau_{\text{electron-electron}}^{-1} \quad (1.8)$$

ここで、 $\tau_{\text{electron-impurity}}^{-1}$ は伝導電子が不純物や粒界によって散乱される確率、 $\tau_{\text{electron-phonon}}^{-1}$ は伝導電子が他のキャリアであるフォノンによって散乱される確率、 $\tau_{\text{electron-electron}}^{-1}$ は伝導電子が他の伝導電子によって散乱される確率である。 l_{electron} は、低温では温度に依存しない $\tau_{\text{electron-impurity}}^{-1}$ が散乱に最も強く影響を与えるため、温度に対して一定になる。高温ではフォノンの励起子の数が増え、 $\tau_{\text{electron-impurity}}^{-1}$ よりも $\tau_{\text{electron-phonon}}^{-1}$ が大きくなり、 $1/T$ に比例して小さくなる。そのため、 κ_{electron} の温度依存性は、図 1.1 に示すように、低温から T に比例して大きくなり、ピークを超えると減少し、高温では温度 T が相殺されるため温度によらず一定の値になる。

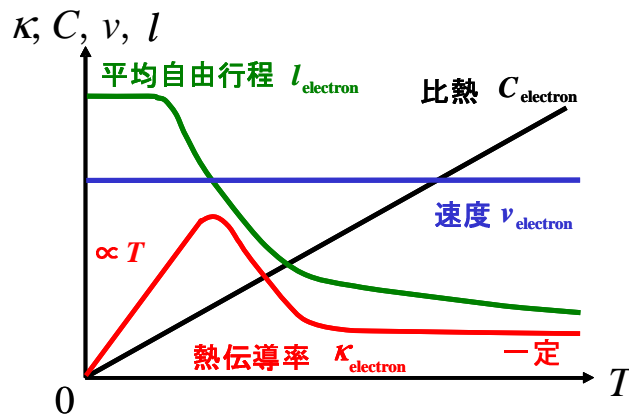


図 1.1: 伝導電子の熱伝導率 κ_{electron} 、比熱 C_{electron} 、速度 v_{electron} 、平均自由行程 l_{electron} の温度依存性。

1.2.2 フォノンによる熱伝導

κ_{phonon} は、原子がバネ（原子間相互作用）によって結ばれたモデルを考えると理解しやすい。あるところで熱励起された原子の熱振動がバネを通じて伝わることで、熱が運ばれる。式 (1.3) から、 κ_{phonon} は、

$$\kappa_{\text{phonon}} = C_{\text{phonon}} v_{\text{phonon}} l_{\text{phonon}} \quad (1.9)$$

と表される。ここで、 C_{phonon} はフォノンの比熱、 v_{phonon} はフォノンの速度、 l_{phonon} はフォノンの平均自由行程である。一般的な非磁性絶縁体におけるそれぞれの温度依存性を、図 1.2 に示す。 C_{phonon} は、デバイモデルで考えると、低温では T^3 に比例して増加し、高温ではデュロン・プティ則に従って一定となる。 v_{phonon} は温度による変化が小さく、ほぼ一定である。 l_{phonon} の温度依存性はフォノンの散乱確率 $\tau_{\text{phonon}}^{-1}$ から理解することができる。式 (1.10) にマティーン則による $\tau_{\text{phonon}}^{-1}$ を示す。

$$\tau_{\text{phonon}}^{-1} = \tau_{\text{phonon-impurity}}^{-1} + \tau_{\text{phonon-phonon}}^{-1} \quad (1.10)$$

ここで、 $\tau_{\text{phonon-impurity}}^{-1}$ はフォノンが不純物や粒界によって散乱される確率、 $\tau_{\text{phonon-phonon}}^{-1}$ はフォノンが他のフォノンによって散乱される確率である。 l_{phonon} は、低温では温度に依存しない $\tau_{\text{phonon-impurity}}^{-1}$ が散乱に強く影響するため、温度に対して一定である。高温ではフォノンの数が増えて、 $\tau_{\text{phonon-impurity}}^{-1}$ よりも $\tau_{\text{phonon-phonon}}^{-1}$ であるフォノン同士のウムクラップ散乱が効くようになる。高温ではフォノンの数は T に比例するため、 l_{phonon} は $1/T$ に比例する。そのため、 κ_{phonon} の温度依存性は、図 1.2 に示すように、低温から T^3 に比例して増加し、ピークを越えると減少し、高温では $1/T$ に比例する。

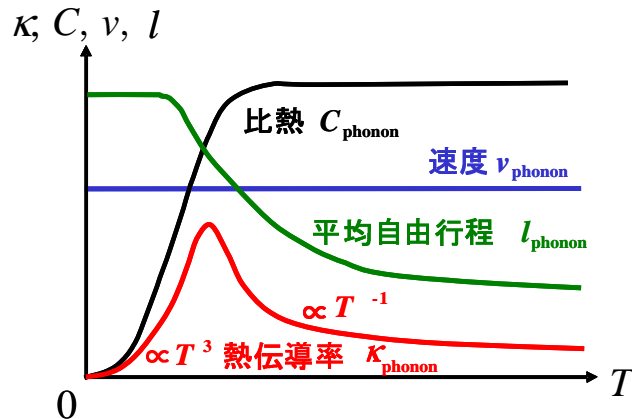


図 1.2: フォノンの熱伝導率 κ_{phonon} 、比熱 C_{phonon} 、速度 v_{phonon} 、平均自由行程 l_{phonon} の温度依存性。

1.2.3 スピンによる熱伝導

κ_{spin} の描像は、 κ_{phonon} と同様に考えることができる。つまり、スピンの交換相互作用 J によって結ばれたモデルを考え、あるところで熱励起された磁気励起子が交換相互作用を通じて移動することで、熱が運ばれる。磁気励起子にはマグノンやスピノンなどがあるが、それらによる κ_{spin} は、式 (1.3) より、

$$\kappa_{\text{spin}} = C_{\text{spin}} v_{\text{spin}} l_{\text{spin}} \quad (1.11)$$

と表される。ここで、 C_{spin} は磁気励起による比熱、 v_{spin} は磁気励起子の速度、 l_{spin} は磁気励起子の平均自由行程である。それぞれの温度依存性を、図 1.3 に示す。 C_{spin} の低温での温度依存性は、スピンネットワークの次元性に依存している。1次元、2次元、3次元の反強磁性励起であれば、それぞれ T 、 T^2 、 T^3 に依存した温度依存性になる。 v_{spin} は磁気励起子の分散関係の低エネルギー励起の群速度として考えられるため、スピン間の交換相互作用 J が大きいほど v_{spin} が大きくなる。直観的には、 J はフォノンでいう原子間相互作用に相当しているので、原子間相互作用の強いダイヤモンドが大きな κ_{phonon} をもつことを考えれば、 J が大きい物質で v_{spin} が大きくなることと矛盾しない。ここで、 J には、原子間相互作用と異なり、スピン間の相互作用には強磁性的な相互作用と反強磁性的な相互作用の2種類があり、それぞれで分散関係が異なる。一例として、図 1.4 に、1次元ハイゼンベルグ系の強磁性と反強磁性のマグノンの分散関係を示す [20]。低エネルギーで分散の波数依存性が異なっており、反強磁性のマグノンの方が分散関係の傾きで定義される v_{spin} が大きいいため、強磁性のマグノンよりも κ_{spin} が大きくなることが考えられる。また、 v_{spin} の温度依存性は、変化が小さいためほぼ一定と見なせる。 l_{spin} の温度依存性を理解するには、

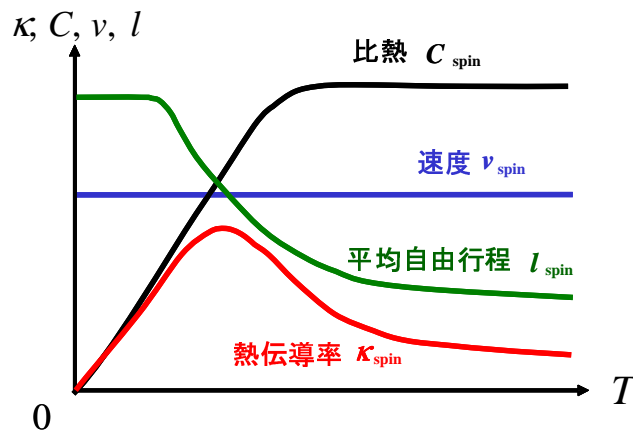


図 1.3: 一般的な磁性体のスピンによる熱伝導率 κ_{spin} 、比熱 C_{spin} 、速度 v_{spin} 、平均自由行程 l_{spin} の温度依存性。

磁気励起子の散乱確率 τ_{spin}^{-1} を考える必要がある。 τ_{spin}^{-1} は、磁気励起子の散乱機構などの詳細がよく分かっていないものの、散乱要因がスピンやフォノン、不純物だと考えれば、マティセン則により以下の式で与えられる。

$$\tau_{\text{spin}}^{-1} = \tau_{\text{spin-impurity}}^{-1} + \tau_{\text{spin-spin}}^{-1} + \tau_{\text{spin-phonon}}^{-1} \quad (1.12)$$

ここで、 $\tau_{\text{spin-impurity}}^{-1}$ は磁気励起子が不純物や粒界などのスピン欠陥によって散乱される確率、 $\tau_{\text{spin-spin}}^{-1}$ は磁気励起子が他の磁気励起子によって散乱される確率、 $\tau_{\text{spin-phonon}}^{-1}$ は磁気励起子がフォノンによって散乱される確率である。第一項目の $\tau_{\text{spin-impurity}}^{-1}$ は、スピン欠陥間の平均距離に反比例して、温度依存性はない。第二項目の $\tau_{\text{spin-spin}}^{-1}$ は磁気励起子の数に比例する。磁気励起子の数が増加すれば、散乱確率は上昇する。逆に、磁気励起子の数が減少すれば、散乱確率は減少する。ある任意温度での磁気励起子の数を考えると、 J が大きい物質では少なく、小さい物質では多い。任意の J で考えれば高温では磁気励起子の数は多く、そして、磁気励起子の数が多いと散乱確率は高く、少ないと散乱確率は低い。つまり、 $\tau_{\text{spin-spin}}^{-1}$ は J が大きいほど、温度が低いほど低くなると考えられる。第三項目の $\tau_{\text{spin-phonon}}^{-1}$ も同様に考えて、デ바이温度 Θ_D が大きいほど低くなる。よって、 l_{spin} は、低温では $\tau_{\text{spin-impurity}}^{-1}$ が支配的であるため、温度依存性は一定となる。高温では、 $\tau_{\text{spin-spin}}^{-1}$ と $\tau_{\text{spin-phonon}}^{-1}$ が強くなり、温度上昇により l_{spin} は減少する。そのため、 κ_{spin} の温度依存性は、図 1.3 に示すように、ピークを示す。

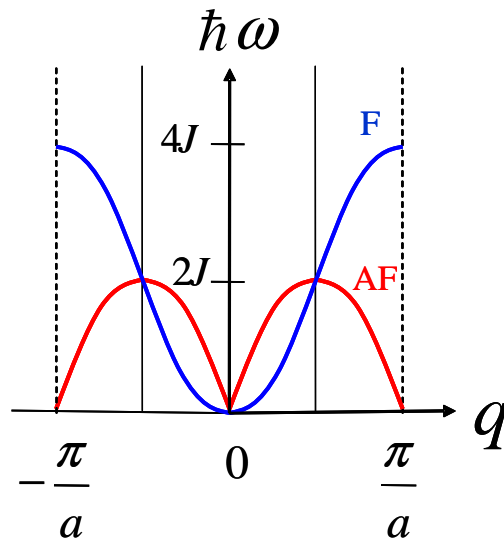


図 1.4: 最隣接スピン間の相互作用のみを考慮した 1 次元ハイゼンベルグ系の強磁性マグノン (F) と反強磁性マグノン (AF) の分散関係 [20] .

1.2.4 熱伝導率の温度依存性の特徴

伝導電子，フォノン，磁気励起子のいずれの熱伝導も，図 1.5(a) のように，温度依存性でピークを示す．比熱は，絶対零度でゼロであり，一般に温度上昇にしたがって大きくなる．速度の温度依存性は，比熱や平均自由行程に比べて変化が小さく，ほぼ一定と見なすことができる．平均自由行程の温度依存性は，温度が下がると散乱が減少するため，低温へ行くほど伸びていく．しかし，低温のある温度領域から，不純物などによる影響で頭打ちになる．以上から，平均自由行程が低温まで伸びていけば，熱伝導率の温度依存性は，その比熱と平均自由行程の温度依存性から，ピークを持つことになる．

一方，平均自由行程が高温で頭打ちになると，図 1.5(b) に示すように，熱伝導率のピークは抑制されて高温へシフトする．平均自由行程の頭打ちを決める要因には，温度に依存しない不純物や粒界による散乱があり，これらの散乱が高温から支配的になると，熱伝導率の温度依存性は比熱の温度依存性によって決まる．実際，ガラスなどのアモルファスでは，比熱の温度依存性と同様に，温度上昇に従って熱伝導率は単調に大きくなるという振る舞いが観測されている．

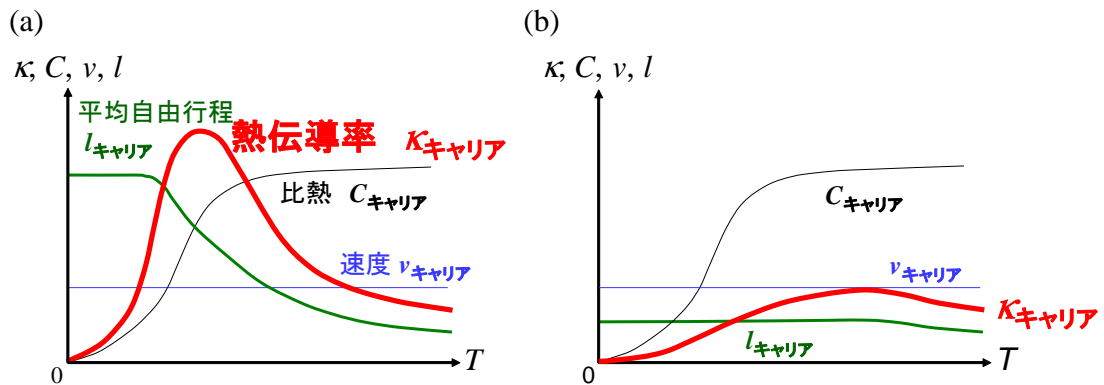


図 1.5: (a) 熱伝導率 $\kappa_{\text{キャリア}}$ ，比熱 $C_{\text{キャリア}}$ ，速度 $v_{\text{キャリア}}$ ，平均自由行程 $l_{\text{キャリア}}$ の温度依存性．(b) $l_{\text{キャリア}}$ が高温から頭打ちになる場合の $\kappa_{\text{キャリア}}$ ， $C_{\text{キャリア}}$ ， $v_{\text{キャリア}}$ ， $l_{\text{キャリア}}$ の温度依存性．

1.3 磁性絶縁体の熱伝導

磁性絶縁体の熱伝導は、結晶格子と磁気格子の二つの自由度が存在するため、

$$\kappa = \kappa_{\text{phonon}} + \kappa_{\text{spin}} \quad (1.13)$$

のように、 κ_{phonon} と κ_{spin} の和として表される。このとき、 $\tau_{\text{phonon}}^{-1}$ と τ_{spin}^{-1} は

$$\tau_{\text{phonon}}^{-1} = \tau_{\text{phonon-impurity}}^{-1} + \tau_{\text{phonon-phonon}}^{-1} + \tau_{\text{phonon-spin}}^{-1} \quad (1.14)$$

$$\tau_{\text{spin}}^{-1} = \tau_{\text{spin-impurity}}^{-1} + \tau_{\text{spin-spin}}^{-1} + \tau_{\text{spin-phonon}}^{-1} \quad (1.15)$$

となる。式(1.14)における $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ はフォノンが磁気励起子によって散乱される確率であり、この $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が存在するため、磁気励起子は熱を運ぶだけでなく、フォノンの散乱体となる。この $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ と $\tau_{\text{spin-phonon}}^{-1}$ は、スピン-格子相互作用によって生じる。

遷移金属酸化物におけるスピン-格子相互作用は、図1.6のような超交換相互作用の模式図により理解することができる。格子振動が起きると、酸素の2p軌道と遷移金属の3d軌道の重なりに変動が起きる。その結果、 J の強さは軌道の重なりに依存するため、 J の大きさも変動する。つまり、格子系の変化は、スピン系のエネルギーを変化させるので、格子系とスピン系は相互作用していると言える。この相互作用を考慮すると、 $\tau_{\text{spin-phonon}}^{-1}$ は、格子振動によって J が均一でなくなることによって磁気励起子が散乱されて生じていると言える。一方、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ の原因は、磁気励起子によって格子に歪みが生じることとして直観的に理解できる。磁気励起子によって J の損が現れると、その損を和らげるように格子がわずかに歪む。つまり、その歪みがフォノンを散乱していると考えられる。

以上より、磁性絶縁体の熱伝導率から、磁気状態の情報が得られることが分かる。一つ目として、スピンネットワークが存在する方向に κ_{spin} が存在することが分かれば、磁気励起子の伝導性の情報を得られる。二つ目として、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ を介してフォノンを散乱する磁気励起子の変化の情報を得ることができる。

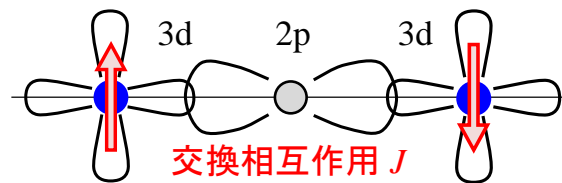


図 1.6: 遷移金属酸化物における超交換相互作用の模式図。

1.3.1 3次元反強磁性体

NiO と CoO

図 1.7(a) に、3次元反強磁性体である NiO と CoO の結晶構造を示す。図 1.7(b) に示すように、スピンを持つ Ni^{2+} ($S = 1$) と Co^{2+} ($S = 3/2$) が面心立方格子 (FCC) の磁気格子を組んでいる。図 1.8 に、NiO と CoO の熱伝導率の温度依存性を示す [21]。いずれの物質でも、反強磁性転移温度 T_N において熱伝導率に極小が現れていることが分かる。これは、反強磁性転移に伴う臨界揺らぎ [22] によって κ_{phonon} が抑制されているためと解釈

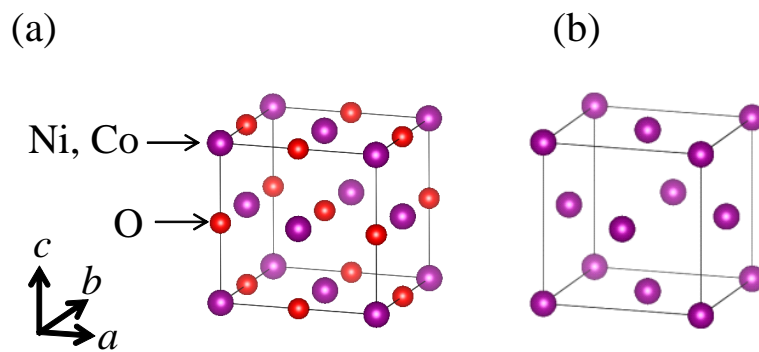


図 1.7: (a) NiO と CoO の結晶構造. (b) 磁性イオンである Ni^{2+} と Co^{2+} のみを示した結晶構造.

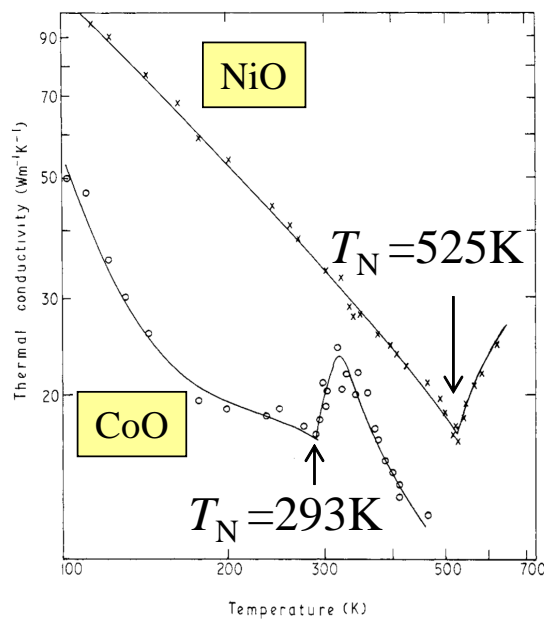


図 1.8: NiO と CoO の熱伝導率の温度依存性 [21] .

されている。ただし、 T_N 以下における κ_{spin} の上昇としてこの温度依存性を解釈することもできるが、 κ_{spin} に関する議論はされていない。

この振る舞いは、図 1.9 に示すような $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ の温度依存性で解釈できる。 T_N 以上の温度では、スピンの他と無関係に揺らいでいる常磁性状態である。このとき、スピン間に相関が無く、磁気励起自体が定義できず、スピン系のエネルギーに変化が無い場合、スピンとフォノンとは相互作用していない状態にある。したがって、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ は非常に小さく、その逆数である $\tau_{\text{phonon-spin}}$ は非常に長い状態である。しかし、 T_N 付近では、図 1.9 において黄色の領域で示すように、スピン間に短距離の相関が発達し始める。この相関が発達し始める温度は、キュリー・ワイス則に従う高温の磁化率から決定したワイス温度の絶対値 $|\Theta_{\text{CW}}|$ 付近であると考えられる。相関が発達し始めると、低エネルギーに波数に幅を持った磁気励起が現れる。こうした磁気励起は、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、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が非常に大きく、 $\tau_{\text{phonon-spin}}$ は非常に短くなる。 T_N 以下の低温になると、長距離の磁気秩序が発達するため、磁気励起の分散関係はシャープになる。このとき、運動量保存則とエネルギー保存則を満たすことで起きる散乱の確率は小さくなるため、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ は小さく、 $\tau_{\text{phonon-spin}}$ は長くなる。 T_N 付近で $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が $\tau_{\text{phonon-phonon}}^{-1}$ よりも非常に大きくなる、つまり、 $\tau_{\text{phonon-spin}}$ が $\tau_{\text{phonon-phonon}}$ よりも非常に短くなるため、 l_{phonon} が強く抑制される。通常の 3 次元反強磁性体では $T_N \sim |\Theta_{\text{CW}}|$ であるので、 T_N 付近に κ_{phonon} の極小が現れると考えることができる。

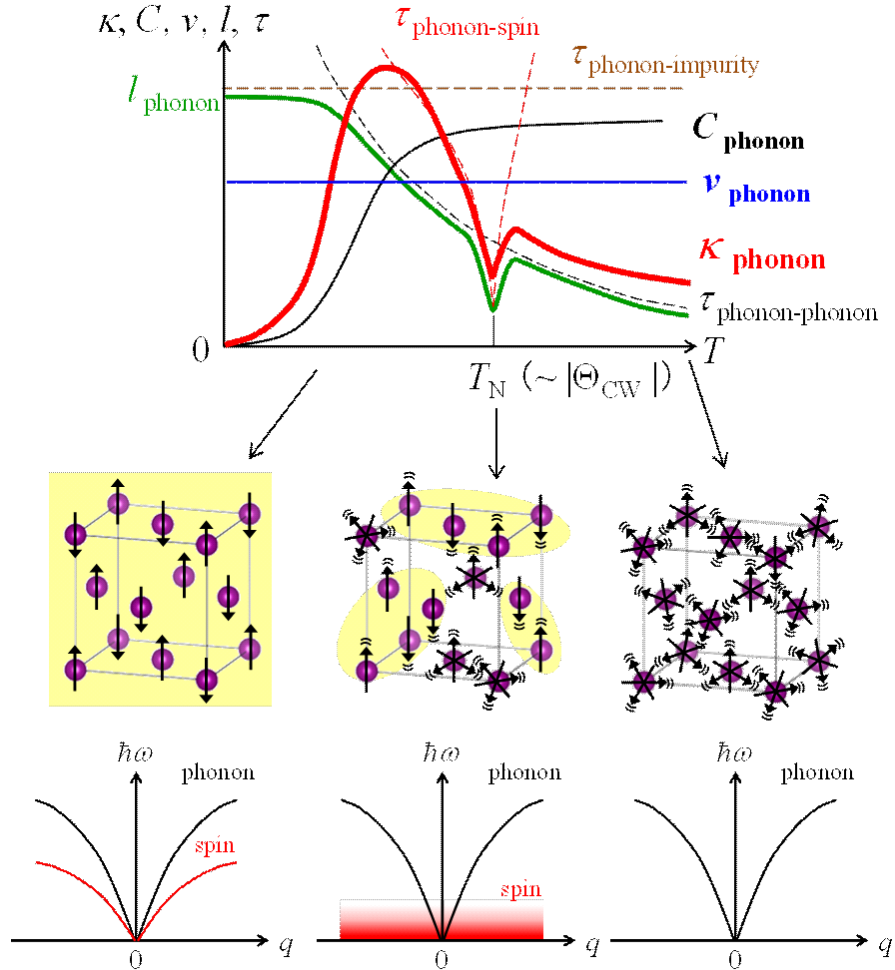


図 1.9: T_N とワイス温度の絶対値 $|\Theta_{\text{CW}}|$ が近い 3次元反強磁性体における κ_{phonon} , C_{phonon} , v_{phonon} , l_{phonon} の温度依存性. T_N 以上, T_N 付近, T_N 以下の各温度領域におけるスピン状態, フォノンと磁気励起の分散関係も示している. 丸は格子, 矢印はスピン, 黄色の領域はスピン間の相関を示している.

1.3.2 低次元量子スピン系物質

低次元量子スピン系物質において、スピンによる熱伝導が観測されている。特に顕著な振る舞いを示す物質としては、1次元量子スピン系物質 Sr_2CuO_3 [8–10] と SrCuO_2 [8, 11, 12] と2次元スピン正方格子系物質 La_2CuO_4 [23] がある。

1次元量子スピン系 Sr_2CuO_3 , SrCuO_2

図1.10(a)に、 Sr_2CuO_3 の結晶構造を示す。 Sr_2CuO_3 は、 $S = 1/2$ のスピンをもつ Cu^{2+} と周りの4つの酸素からなる CuO_4 四角形が角を共有して、 b 軸方向に配列した構造を持っている。 Cu^{2+} スピン同士は、それらの間の酸素 O^{2-} を介した超交換相互作用で結合しているため、スピン鎖が存在するとみなすことができる。この Cu-O-Cu の結合角は 180° であるため、強い反強磁性交換相互作用を持つ。一方、スピン鎖間の相互作用は弱いため、図1.10(b)に示すように、 Sr_2CuO_3 は1次元性が非常に強いスピン鎖と考えられている。

図1.11(a)に、 SrCuO_2 の結晶構造を示す。 SrCuO_2 も、 $S = 1/2$ のスピンをもつ Cu^{2+} と周りの4つの酸素からなる CuO_4 四角形が角を共有して、 c 軸方向に配列した構造を持っている。 Sr_2CuO_3 との違いは、 CuO_4 からなるスピン鎖が2本存在し、それらが CuO_4 の辺と共有することで隣り合って存在していることである。 c 軸方向には、 Cu-O-Cu の結合角は角共有により 180° であるため、スピン間に強い反強磁性交換相互作用がある。一方、辺共

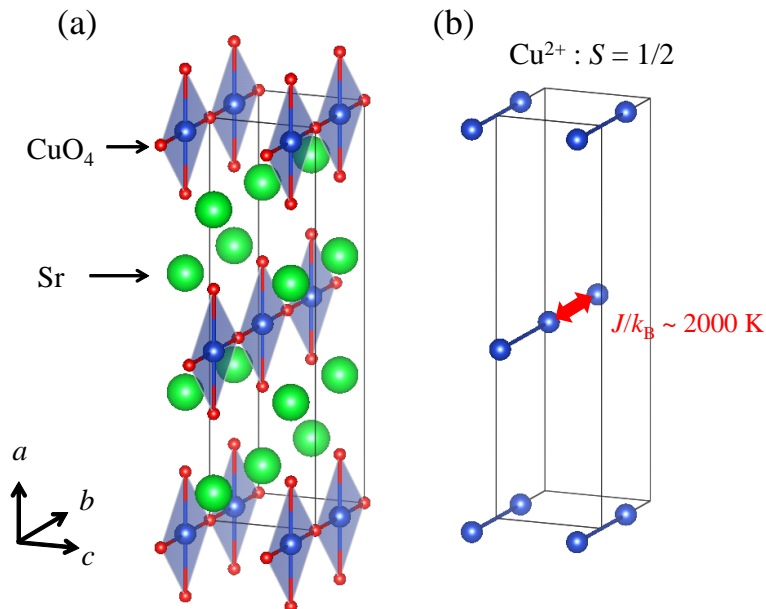


図 1.10: (a) Sr_2CuO_3 の結晶構造. (b) スピンを持つ Cu^{2+} を抜き出して b 軸方向のスピン鎖をつなげた結晶構造.

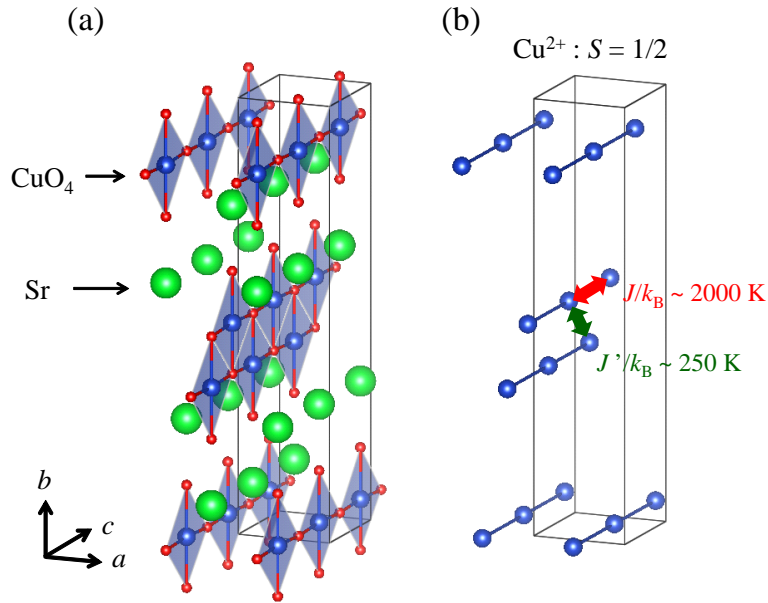


図 1.11: (a) SrCuO₂ の結晶構造. (b) スピンを持つ Cu²⁺ を抜き出して b 軸方向のスピ鎖をつなげた結晶構造.

有に見られる Cu-O-Cu の 90° 結合による交換相互作用 J' は、角共有に見られる Cu-O-Cu の 180° 結合による交換相互作用 J の 1 割程度の大きさしかない [24]. この交換相互作用の大きさの違いにより、図 1.11(b) に示すように、1 次元スピ鎖が 2 本並んでいる二重鎖とみなすことができるため、Sr₂CuO₃ と同様に SrCuO₂ は 1 次元性が非常に強いと考えられる.

図 1.12 に、Sologubenko らが測定した Sr₂CuO₃ と SrCuO₂ の熱伝導率の温度依存性を示す [8]. これを見ると、20 K 付近に軸方向によらないピークを示し、スピ鎖に平行な方向の熱伝導率 $\kappa_{\parallel \text{spin-chain}}$ のみ、70 K 付近で肩を持つことが分かる. 20 K 付近のピークは、軸方向によらないことから、 κ_{phonon} の寄与であると考えられている. 一方、70 K 付近の肩は、スピ鎖に垂直方向の熱伝導率 $\kappa_{\perp \text{spin-chain}}$ には見られず、 $\kappa_{\parallel \text{spin-chain}}$ にのみに観測されていることから、 κ_{spin} の寄与であると考えられる. つまり、 $\kappa_{\parallel \text{spin-chain}}$ と $\kappa_{\perp \text{spin-chain}}$ は、

$$\kappa_{\parallel \text{spin-chain}} = \kappa_{\text{phonon}} + \kappa_{\text{spin}} \quad (1.16)$$

$$\kappa_{\perp \text{spin-chain}} = \kappa_{\text{phonon}} \quad (1.17)$$

と表すことができる. こうした結晶軸方向による κ_{spin} の違いは J の異方性によって決まり、 J の大きいスピ鎖に平行な方向の v_{spin} は大きく、 J の小さいスピ鎖に垂直な方向の v_{spin} が小さいためである.

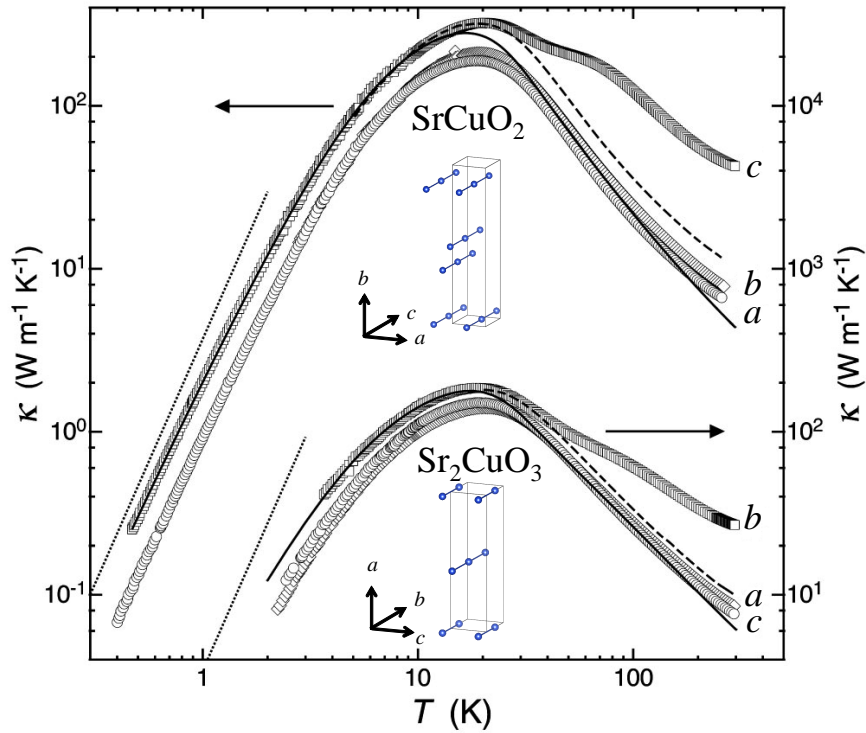


図 1.12: Sr_2CuO_3 と SrCuO_2 の熱伝導率の温度依存性 [8].

ここで、 $\kappa_{\perp\text{spin-chain}}$ が典型的な κ_{phonon} の温度依存性を示しているが、図 1.13 を用いて、これを以下のように解釈することができる。 J に対応する温度以上では、スピンは他のスピンと無関係に揺らぐ常磁性状態であり、3次元反強磁性体と同様にスピンとフォノンの相互作用は無い。つまり、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ は非常に小さい。しかし、 J に対応する温度よりも低温になると、図 1.13 において黄色の領域で示すように、スピン鎖内に長距離の磁気相関が発達し、1次元的な磁気励起分散関係が現れる。このとき、フォノンと磁気励起子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すような散乱は限定的になるため、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ は常磁性状態よりは大きいですが、それほど大きくはならない。さらに温度が下がると、スピン鎖間の交換相互作用によって3次元的に秩序化する。つまり、3次元反強磁性体で述べたように、 T_N 周辺で $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ は臨界揺らぎで大きくなる。しかしながら、 J に対応する温度以下で磁気相関がすでに発達しているため、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ の大きさは3次元反強磁性体よりも大きくはならない。したがって、図 1.13 のように、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ は $\tau_{\text{phonon-phonon}}^{-1}$ よりも小さいままであり、低温でピークを示す典型的な κ_{phonon} の温度依存性となる。実際に、 Sr_2CuO_3 の T_N は 5 K 付近であるが、熱伝導率の温度依存性に変化は見られていない。このようにして、低次元量子スピン系の κ_{phonon} の振る舞いを解釈することができる。

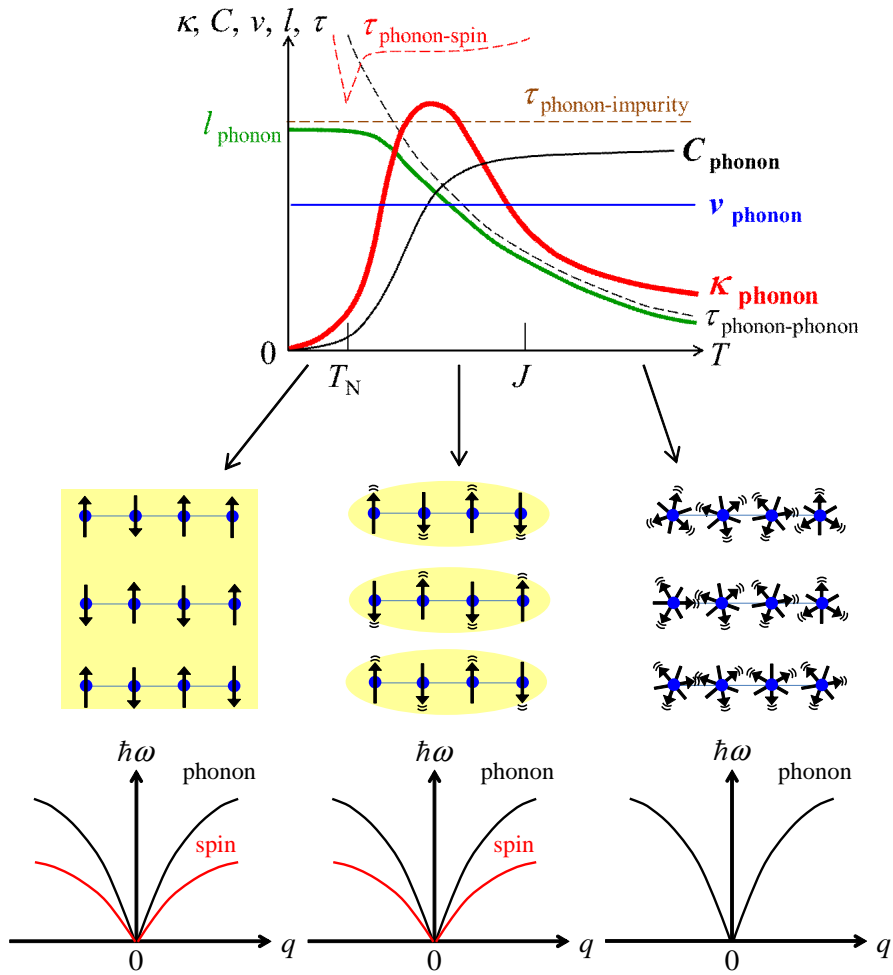


図 1.13: 低次元量子スピン系における κ_{phonon} , C_{phonon} , v_{phonon} , l_{phonon} の温度依存性の模式図. J 以上, J から T_N の間, T_N 以下の各温度領域におけるスピン状態, フォノンと磁気励起の分散関係も示している. 丸は格子, 矢印はスピン, 黄色の領域はスピン間の相関を示している.

また, $\kappa_{\parallel \text{spin-chain}}$ に観測される κ_{spin} は, 図 1.14 を用いて解釈することができる. l_{spin} を決める散乱には $\tau_{\text{spin-phonon}}^{-1}$ と $\tau_{\text{spin-spin}}^{-1}$ が存在する. $\tau_{\text{spin-phonon}}^{-1}$ の温度依存性については, 詳細はわかっていないが, 以下のように考えられる. J に対応する温度以下の低温では, スピン間の相関の発達によって磁気励起が現れ, フォノンによって散乱され始める. そのため, $\tau_{\text{spin-phonon}}^{-1}$ が大きくなる. しかし, 温度が下がるにつれてフォノンの数が減少すると, フォノンとの散乱が抑えられる効果が大きくなり, $\tau_{\text{spin-phonon}}^{-1}$ が小さくなる. 一方, $\tau_{\text{spin-spin}}^{-1}$ の温度依存性も詳細は分かっていないが, 以下のように考えられる. J に対応する温度以下の低温では, 磁気励起が現れ始める. そのため, 磁気励起子同士の散乱が増大して $\tau_{\text{spin-spin}}^{-1}$ は大きくなる. しかし, さらに低温になると, 温度減少にしたがって磁気励起子の数が減少する効果が大きくなる. この温度領域の $\tau_{\text{spin-spin}}^{-1}$ の温度依存性は, κ_{phonon} における $\tau_{\text{phonon-phonon}}^{-1}$ と同じようなウムクラップ散乱として考えることができる. ここで, $\tau_{\text{spin-phonon}}^{-1}$ の大きさに関しては, J に対応する温度以下で長距離の磁気相関ができるために, κ_{phonon} における $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ と同様に小さいと考えられる. そのため, $\tau_{\text{spin-spin}}^{-1}$ が l_{spin} に対して支配的と考えられる. C_{spin} は, 通常, T_N においてピークを示すが, κ_{spin} がピークを示すかどうかの詳細は分かっていない. 一つの考えとして, スピネットワーク内では T_N 以上から長距離の相関ができるため, T_N 以下で3次元的な長距離秩序が発達しても, スピネットワーク内の κ_{spin} には影響はないという可能性がある. v_{spin} の温度依存性は, 1.2.3 で述べたように, ほぼ一定と見なすことができる. しかし, J に対応する温度以下の低温において, スピン相関が発達し, 磁気励起の分散関係が現れることで v_{spin} が定義できるようになる. J に対応する温度付近では, 常磁性状態とスピン相関が発達した状態がクロスオーバーした状態と考えられる. そのため, 図 1.14 に示すように, J に対応する温度付近から v_{spin} がクロスオーバー的に現れると考えられる. 以上より, 低次元量子スピン系では, J に対応する温度以下で κ_{spin} が現れる. この時の κ_{spin} の温度依存性は, C_{spin} と, $\tau_{\text{spin-spin}}^{-1}$ によって決まる l_{spin} の温度依存性から, ピークを持った温度依存性になると考えられる.

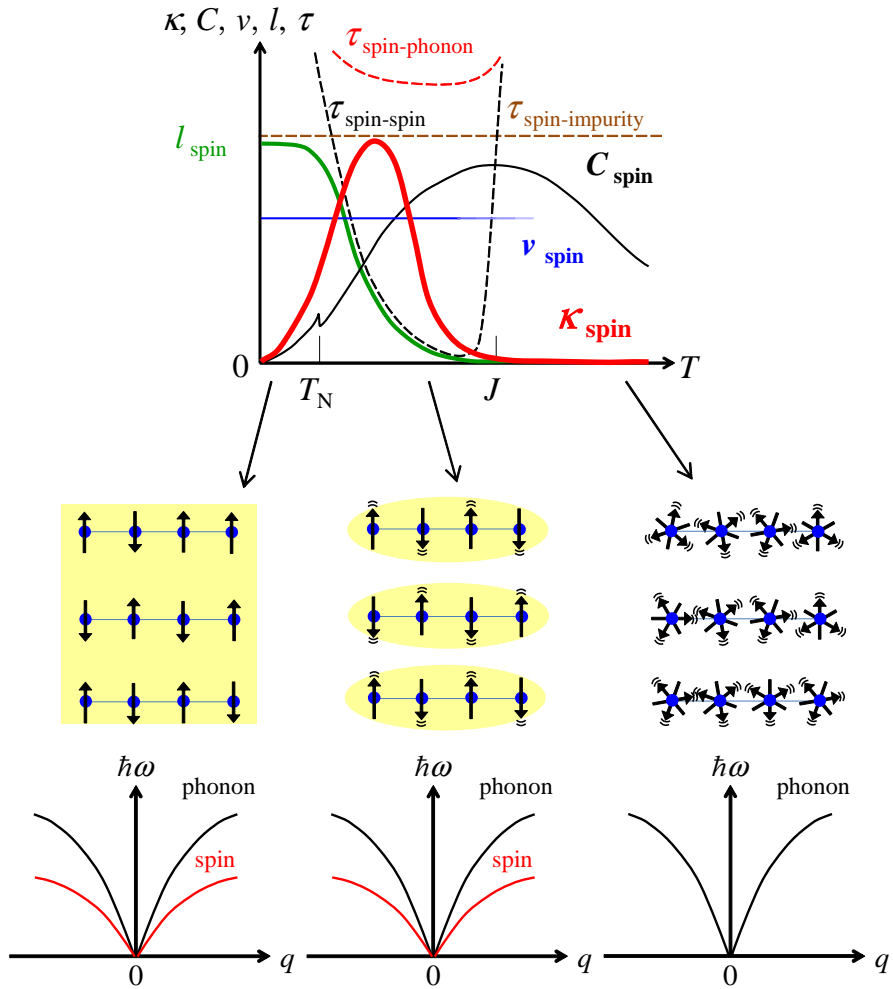


図 1.14: 低次元量子スピ系における κ_{spin} , C_{spin} , v_{spin} , l_{spin} の温度依存性の模式図. J 以上, J から T_N の間, T_N 以下の各温度領域におけるスピン状態, フォノンと磁気励起の分散関係も示している. 丸は格子, 矢印はスピン, 黄色の領域はスピン間の相関を示している.

2次元スピン正方格子系 La_2CuO_4

La_2CuO_4 は、高温超伝導体の母物質として知られている。図 1.15(a) に、 La_2CuO_4 の結晶構造を示す。 ab 面内へのみに注目すると、 $S=1/2$ のスピンを持つ Cu^{2+} と周りの4つの酸素からなる CuO_4 四角形が角を共有して、図 1.15(b) に示すような2次元正方格子状のスピンネットワークを持つ。

La_2CuO_4 の熱伝導率を図 1.16 を示す [23]。スピンネットワーク方向である ab 面内方向の熱伝導率 κ_{ab} では 20 K 付近のピークと 300 K 付近のピークが存在し、スピンネットワーク方向に垂直な c 軸方向の熱伝導率 κ_c では 20 K 付近のピークのみが存在している。軸方向によらず存在する 20 K 付近のピークが κ_{phonon} の寄与であり、スピンネットワーク方向である κ_{ab} にのみ存在する 300 K 付近のピークが κ_{spin} の寄与であると考えられる。このことから、2次元的なスピンネットワークに平行方向の κ_{ab} と垂直方向の κ_c は、それぞれ

$$\kappa_{\parallel \text{spin-plane}} = \kappa_{\text{phonon}} + \kappa_{\text{spin}} \quad (1.18)$$

$$\kappa_{\perp \text{spin-plane}} = \kappa_{\text{phonon}} \quad (1.19)$$

と表すことができる。これは、 SrCuO_2 , Sr_2CuO_3 と同様に、 J の大きいスピンネットワークに平行な方向の v_{spin} が大きく、 J の小さいスピンネットワークに垂直な方向の v_{spin} が小さいためである。

また、 κ_{phonon} と κ_{spin} の温度依存性についても、 SrCuO_2 , Sr_2CuO_3 と同様に、それぞれ図 1.13 と図 1.14 によって解釈することができる。

SrCuO_2 , Sr_2CuO_3 , La_2CuO_4 で示したように、スピン間の強い交換相互作用が働いて

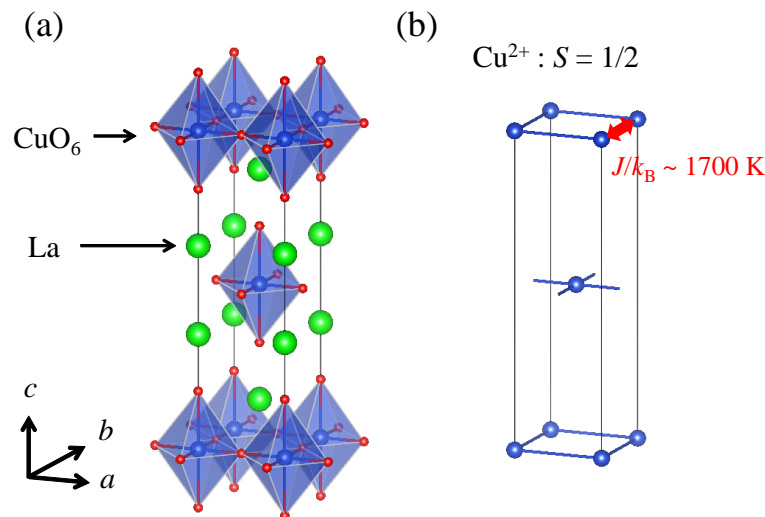


図 1.15: (a) La_2CuO_4 の結晶構造. (b) スピンを持つ Cu^{2+} を抜き出して ab 面内の正方格子をつなげた結晶構造.

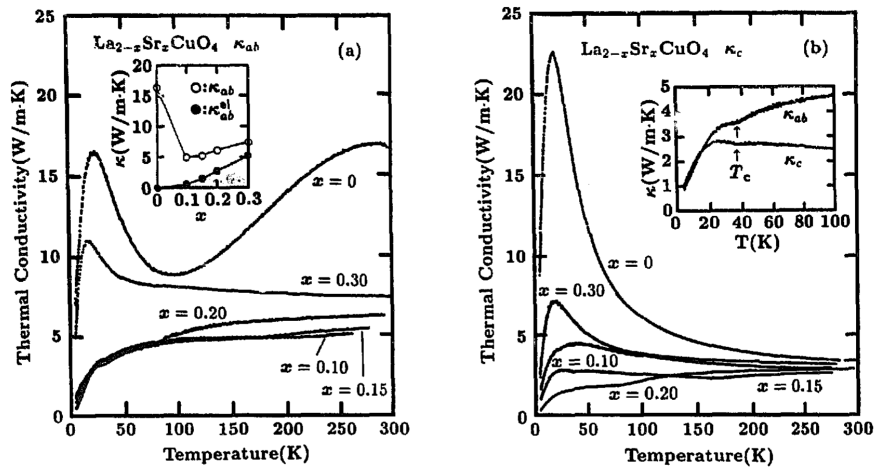


図 1.16: $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の熱伝導率の温度依存性 [23] . スピンネットワークに平行な (a) ab 面内方向と垂直な (b) c 軸方向の熱伝導率.

いる方向にのみ, κ_{spin} が観測されている. このことから, スピンネットワークに平行な方向の熱伝導率のみに κ_{spin} の寄与が観測される.

1.3.3 スピンギャップ系物質

孤立した二つの $S = 1/2$ のスピンの強い反強磁性相互作用を持つ場合、二つのスピンのアップスピンとダウンスピンでダイマーを組む。このとき、基底状態は $S = 0$ のシングレット状態であり、励起状態は $S = 1$ のトリプレット状態である。そして、基底状態と励起状態の間に有限のエネルギーギャップが存在し、これをスピンギャップ Δ と呼び、その大きさは、スピン間の反強磁性相互作用 J の大きさに依存している。

スピンギャップ程度の低温にすることでスピンのダイマーを組むと、熱励起する磁気励起子の数が急激に減少する。 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が支配的である場合、磁気励起子の数が減少すると、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が抑制されて l_{phonon} が伸びる。このダイマーに磁場を印加した場合、図 1.17 に示すように、磁場を強くするほどゼーマン効果によってスピンギャップが抑制されて、磁気励起子の数が増加する。そのため、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が大きくなり、 l_{phonon} が短くなる。実際にスピンダイマー系において、ダイマーの形成による熱伝導率の上昇と、磁場による熱伝導率の抑制が $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ [15, 16] や TlCuCl_3 [17, 18] など報告されている。

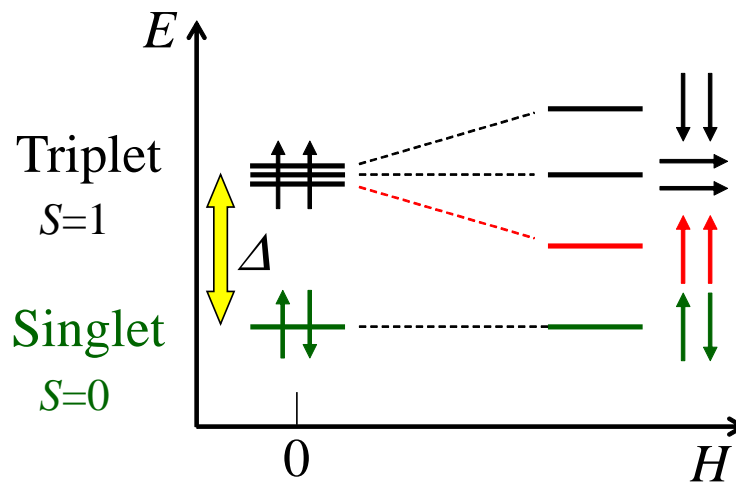


図 1.17: 磁場によるスピンギャップの抑制.

2次元スピン直交ダイマー系 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$

図 1.18 の挿入図に、 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ における ab 面の結晶構造を示す [25] . この物質は、 Cu^{2+} が $S = 1/2$ のスピンを持ち、 ab 面内で強い反強磁性的な相互作用により隣り合う二つのスピンのシングレットを形成している. スピンギャップの大きさについては、非弾性中性子散乱から $\Delta = 34 \text{ K}$ という値が見積もられている [26] .

図 1.18 に、 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ における a 軸方向の熱伝導率 κ_a の温度依存性を示す [25] . ゼロ磁場において、 κ_a は 10 K 以下で上昇し始め、4 K 付近にピークを示す. この物質の第一励起の分散関係の幅は $\Delta E \sim 0.2 \text{ meV}$ と狭いため [26] , v_{spin} が小さくなり、 κ_{spin} は小さい. したがって、 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の熱伝導率は κ_{phonon} が支配的であると考えられ、 κ_a は、

$$\kappa_a = \kappa_{\text{phonon}} \quad (1.20)$$

と表すことができる. つまり、10 K 以下での κ_a の上昇の原因は、式 (1.21) に示す $\tau_{\text{phonon}}^{-1}$ が減少して κ_{phonon} が上昇するためと考えられる.

$$\tau_{\text{phonon}}^{-1} = \tau_{\text{phonon-impurity}}^{-1} + \tau_{\text{phonon-phonon}}^{-1} + \tau_{\text{phonon-spin}}^{-1} \quad (1.21)$$

ここで、熱伝導率が上昇する 10 K はスピンギャップの形成により磁化率が減少を始める温度

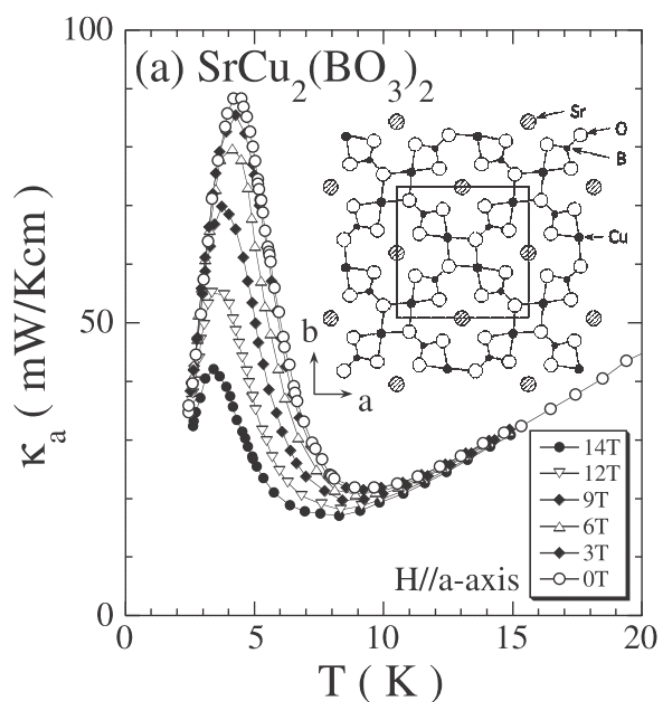


図 1.18: $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ における a 軸方向の熱伝導率 κ_a の温度依存性 [25] . 挿入図に $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の ab 面内の結晶構造を示している.

とほぼ一致しているため、スピングャップの形成により磁気励起子の数が減少し、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が減少することで κ_{phonon} が上昇したものと考えられている。

図 1.18 に示すように、磁場の印加により 10 K 以下のピークが抑制されている。4 K における κ_a の磁場依存性を図 1.19 に示すと、磁場を強くすることで κ_a が低下していることが分かる。この磁場依存性は、図 1.20 のように、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ の磁場依存性から解釈することができる。 C_{phonon} と v_{phonon} の磁場変化は通常は無い。一方、 l_{phonon} に注目すると、 $\tau_{\text{phonon-impurity}}^{-1}$ と $\tau_{\text{phonon-phonon}}^{-1}$ は磁場変化は無いが、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ のみ磁場変化があるはずである。よって、図 1.17 に示すように、磁場によってスピングャップが抑制され、磁場が強くなることで磁気励起子の数が増えて、抑制されていた $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が大きくなったため、 κ_{phonon} が抑制されたものと考えられる。

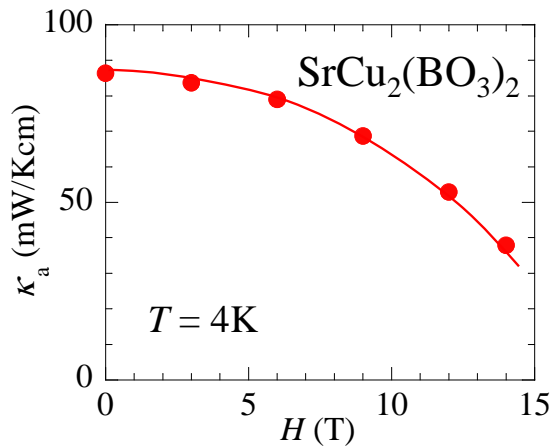


図 1.19: $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の 4 K における a 軸方向の熱伝導率 κ_a の磁場依存性。

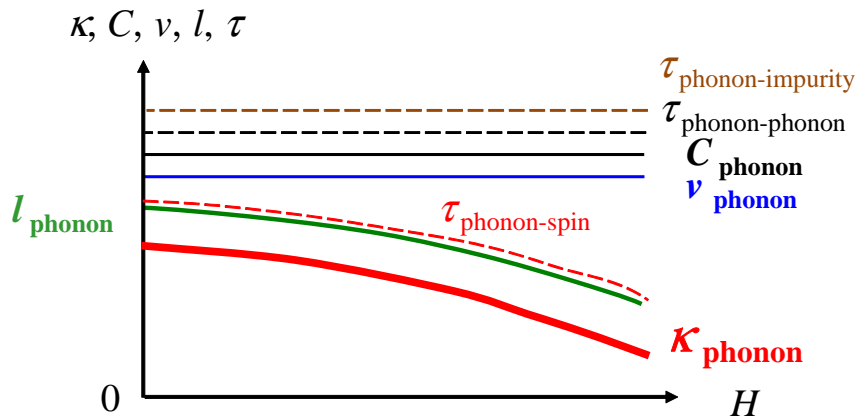


図 1.20: $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ における κ_{phonon} , C_{phonon} , v_{phonon} , l_{phonon} の磁場依存性の模式図。

1.3.4 磁場中相転移と熱伝導

1 次元スピン系 $\text{Ca}_2\text{Y}_2\text{Cu}_5\text{O}_{10}$

図 1.21 に、 $\text{Ca}_2\text{Y}_2\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ の結晶構造を示す。 $\text{Ca}_2\text{Y}_2\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ は、一次元辺共有 CuO_2 鎖を持つ一次元スピン系である。図 1.22 に、 $\text{Ca}_2\text{Y}_2\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ における a 軸方向の熱伝導率 κ_a の磁場依存性を示す [27]。これを見ると、10 T において κ_a に急激な変化することが分かる。この 10 T の磁場は、図 1.23 に示す磁化過程 [28] での飛びと一致している。10 T の磁化の飛びはスピントロップであることが知られているため、 κ_a の飛びはこのスピントロップのためと解釈されている。

a 軸方向のスピン鎖は強磁性相関を持つため、 v_{spin} は小さく、ほぼ κ_{phonon} の寄与として、 κ_a の磁場依存性の振る舞いを図 1.24 を用いて以下のように解釈することができる。 C_{phonon} と v_{phonon} は、通常磁場変化は無い。一方、 l_{phonon} に注目すると、 $\tau_{\text{phonon-impurity}}^{-1}$ と $\tau_{\text{phonon-phonon}}^{-1}$ は磁場変化は無いが、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ のみ磁場変化があるはずである。10 T において、スピントロップによって $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が急激に変化することで、 κ_{phonon} に飛びが現れたものと考えられる。

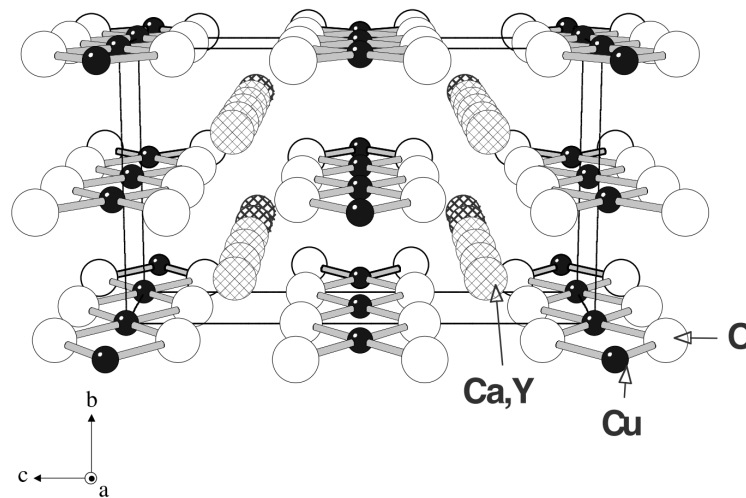


図 1.21: $\text{Ca}_2\text{Y}_2\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ の結晶構造.

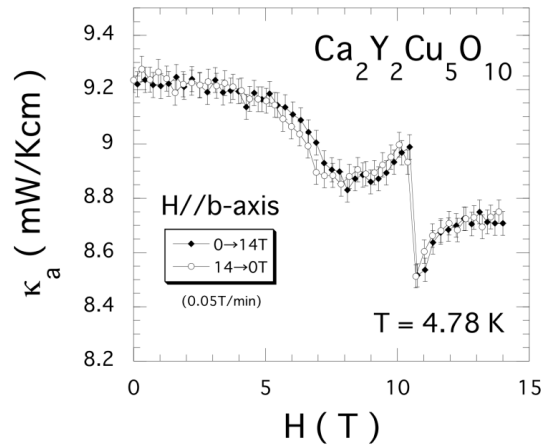


図 1.22: $\text{Ca}_2\text{Y}_2\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ における a 軸方向の熱伝導率 κ_a の磁場依存性 [27] . 磁場は b 軸に平行である.

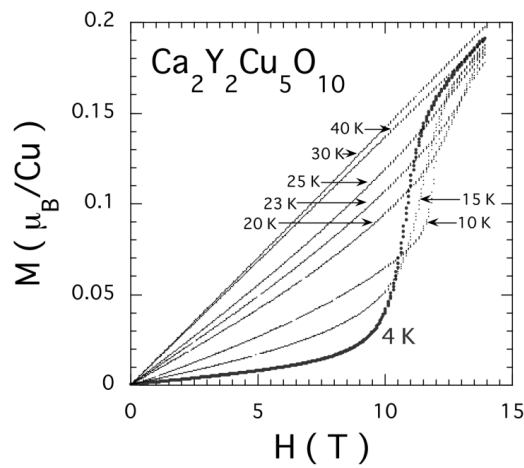


図 1.23: $\text{Ca}_2\text{Y}_2\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ における b 軸方向に磁場を印加した場合の磁化過程 [28] .

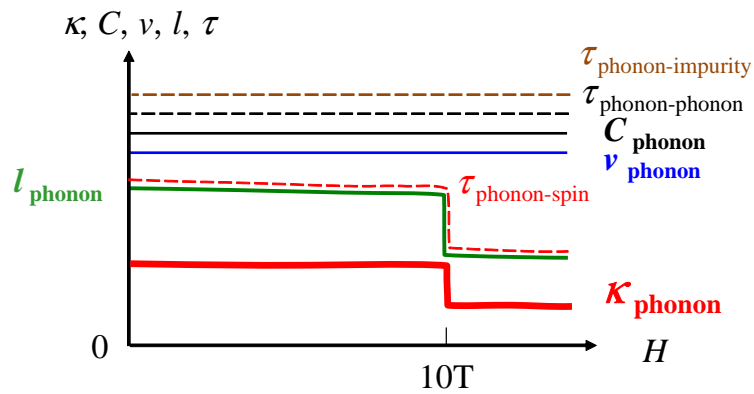


図 1.24: $\text{Ca}_2\text{Y}_2\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ における κ_{phonon} , C_{phonon} , v_{phonon} , l_{phonon} の磁場依存性の模式図.

1.4 フラストレーションスピン系

1.4.1 フラストレーション

フラストレーションとは、スピン間の交換相互作用が競合することによってスピンが安定する基底状態が一つに定まらない状態を言う。フラストレーションの原因には二つの種類が存在する。一つ目は、図 1.25(a) と (b) に示すように、最隣接相互作用 J_1 と反強磁性の第二隣接相互作用 J_2 によるフラストレーションで、 J_1 - J_2 模型と呼ばれる。二つ目は、図 1.25(c) に示すように、スピンのような幾何学的構造に配置されることによって生じるフラストレーションで、これは幾何学的フラストレーションと呼ばれる。しかし、理論的には J_1 - J_2 模型も三角形を持つジグザグ鎖と同じであるとみなすことができるため、フラストレーションの有無は、相互作用の形が重要である。

図 1.25(a) と (b) に示した J_1 - J_2 模型では、通常の 1 次元強磁性鎖や反強磁性鎖に、反強磁性の J_2 が強くなることで J_1 と競合したフラストレーションが生じる。こうした相互作用の競合により、隣り合うスピンがある一定の角度で傾いたらせん磁気構造が現れる場合がある。次に、図 1.25(c) のように、イジングスピンの三角格子を形成し、それらの間に反強磁性の相互作用がある場合を考える。三つの頂点のうち二つのスピンを互いに反対向きに並べると、三番目の頂点にあるスピンと満足するスピン配置にはならない。このフラストレーションにより、最も安定な状態である基底状態が一つに決まらず、秩序化しづらくなる。これを反映して、 T_N が短距離の磁気相関が発達する目安の温度である $|\Theta_{CW}|$ より

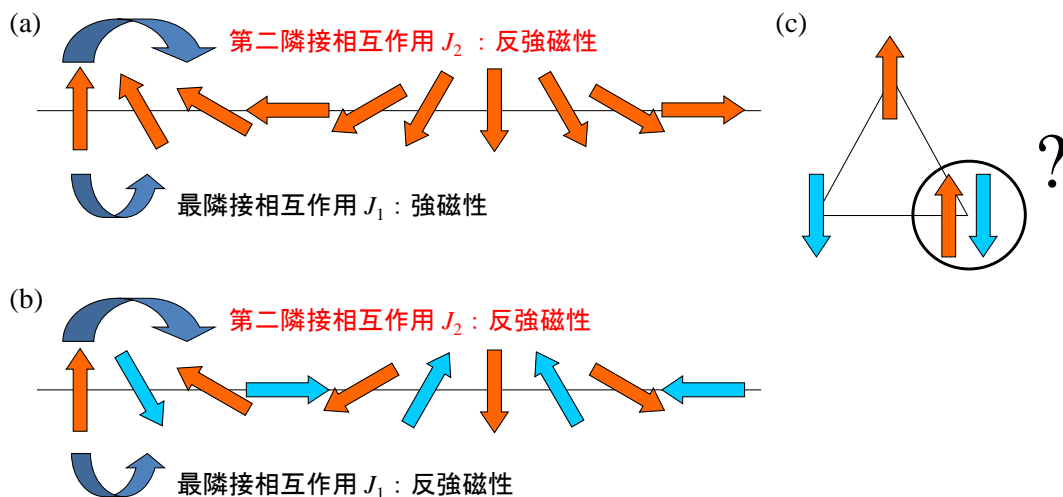


図 1.25: 最隣接相互作用 J_1 が (a) 強磁性と (b) 反強磁性の場合における、 J_1 と第二隣接相互作用 J_2 の競合による J_1 - J_2 模型のフラストレーション。(c) 反強磁性相関するイジングスピンを三角形に配置することで現れる幾何学的フラストレーション。

もずっと小さくなる。図 1.26 に、フラストレーションスピ系における磁化率とスピン状態の模式図を示す。 $|\Theta_{CW}|$ 以上の温度では、スピンは他のスピンと相関なしに揺らいだ常磁性状態であり、磁化率はキュリー則に従う。しかし、 $|\Theta_{CW}|$ 以下の温度になると、スピン間に磁気相関が現れるため、磁化率はキュリー則から外れるようになる。さらに低温になると、 T_N で磁気秩序の発達によって磁化率は急激に減少する。フラストレーションスピ系では、スピンが秩序化しづらくなるため、温度の減少による相関の発達が妨げられて、長距離秩序の発達する T_N が $|\Theta_{CW}|$ に対して低くなっている。そのため、 $T_N < T < |\Theta_{CW}|$ の温度領域では、スピンは短距離の磁気相関を持って強く揺らいだ状態となる。

三角形や四面体を基本とした幾何学的フラストレーションが存在するスピンネットワークには、様々なものが存在する。典型的な例として、図 1.27 に示すように、1次元系ではジグザグスピン鎖（図 1.27(a)）、2次元系ではスピン三角格子（図 1.27(b)）とスピнкаゴメ格子（図 1.27(c)）、3次元系ではスピンパイロクロア格子（図 1.27(d)）がある。1次元系のジグザグスピン鎖は、三角形が辺共有して一方向にスピン鎖を形成している。1次元系では他にも、図 1.28 に示すように、三角形が辺共有と頂点共有によりダイヤモンドの形を作るダイヤモンドスピン鎖（図 1.28(a)）や、四面体が頂点共有したスピン四面体鎖（図 1.28(b)）などがある。2次元系のスピン三角格子とスピнкаゴメ格子は、三角形がそれぞれ辺共有と頂点共有して2次元のスピン格子を形成している。スピнкаゴメ格子は頂点共有しているため、スピン三角格子よりも強いフラストレーションを持つとされている。3次

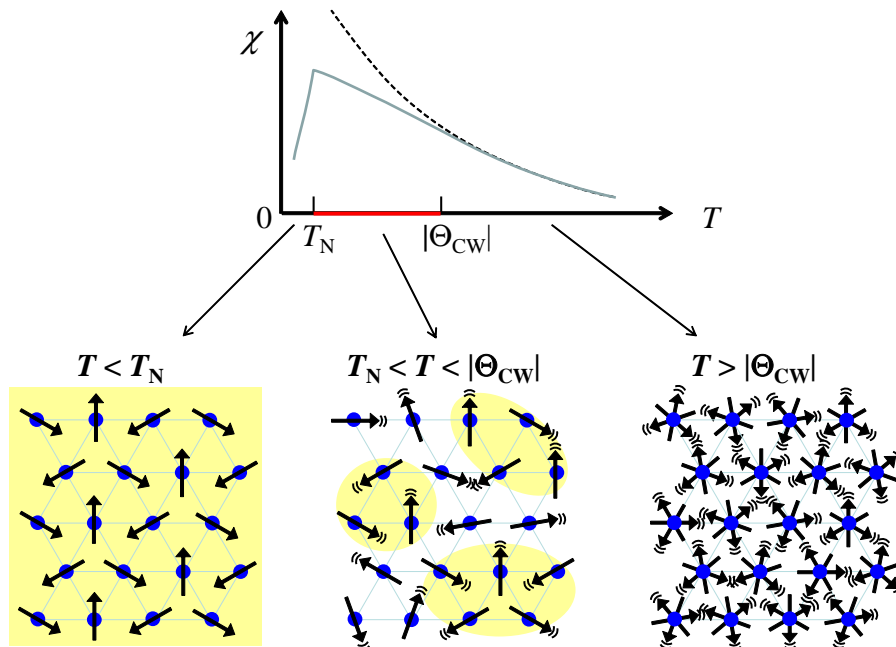


図 1.26: フラストレーションスピ系における磁化率とスピン状態の模式図。

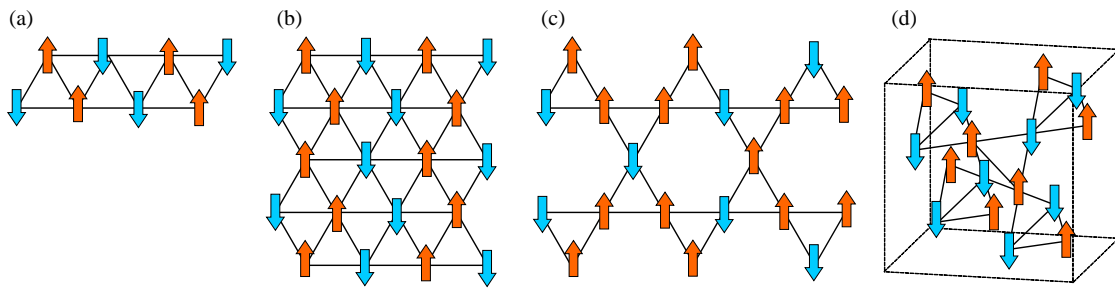


図 1.27: 幾何学的フラストレーションを持つ様々な系. (a) ジグザグスピン鎖 (b) スピン三角格子 (c) スピнкаゴメ格子 (d) スピンパイロクロア格子.

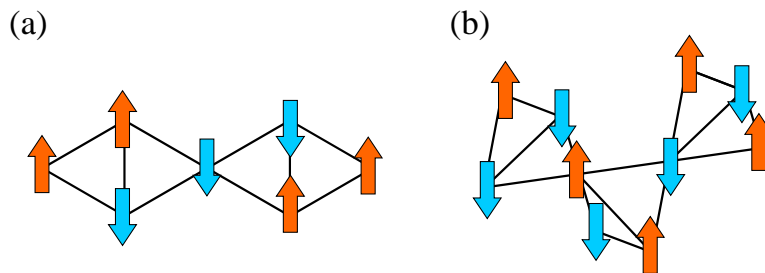


図 1.28: 幾何学的フラストレーションを持つ 1 次元スピン系. (a) ダイヤモンドスピン鎖 (b) スピン四面体鎖.

元系のスピパイロクロア格子は、四面体が頂点共有した構造を持つ。

通常、磁性体は温度を下げていくと、ある温度で磁気相転移を起こし、系を構成する多数のスピが規則的な周期配列にそろって秩序化する。しかし、上記のようなフラストレーションスピン系においては、磁気相関があるにも関わらず、フラストレーションによる強い揺らぎによって低温まで磁気秩序が起きない場合がある。このスピが揺らいだ状態はスピ液体と呼ばれている。しかし、実際のフラストレーションスピン系の物質では、低温で何らかの秩序を起こすか、スピングラスのような凍結した状態になることが多い。このとき、フラストレーションスピン系が低温で形成する秩序は、しばしば新奇なものとなる。例えば、物質中のスピ配置が右巻きか左巻きを表すカイラリティの秩序 [29] や、スピ三角格子において磁化が飽和磁化から $1/3$ の値でプラトーを示す磁化プラトー状態がある。さらに、フラストレーションを解消する方法として、物質中の結晶格子、軌道、電荷といったスピ以外の自由度と結合した秩序もある。このように、フラストレーションスピン系の様々な物質では、特有の秩序相が実現している。

1.4.2 カイラリティ

カイラリティは、スピン配置が左巻きか右巻きかを表す量である。フラストレーションスピン系においては、このカイラリティの自由度が顕著に現れる。カイラリティには、ベクトルカイラリティとスカラーカイラリティという二つの量が存在する。図 1.29 に示すように、三角形の頂点に 3 個のスピン \mathbf{S}_i , \mathbf{S}_j , \mathbf{S}_k があるとき、ベクトルカイラリティ \mathbf{V} は、二つのスピンのベクトル積の和

$$\mathbf{V} = \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j + \mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_k + \mathbf{S}_k \times \mathbf{S}_i \quad (1.22)$$

で定義される。一方、図 1.30 に示すスカラーカイラリティ χ は、三つのスピンを用いてスピンの三重積

$$\chi = \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_k) \quad (1.23)$$

で定義される。

フラストレーションスピン系では、低温で秩序化する際、図 1.29 のように、スピンの傾いて秩序化することがある。しかし、スピナーカイラリティ分離という状態が存在することが最近の研究でわかってきた [30, 31]。通常、温度を下げて常磁性相からスピンの秩序化し、それに応じてベクトルカイラリティも秩序化すると考えられるが、図 1.31 に示すように、常磁性相と磁気秩序相の間にベクトルカイラリティのみが秩序化する領域が存在する可能性がある。ベクトルカイラリティの秩序化した状態は、各スピンを時間平均すると

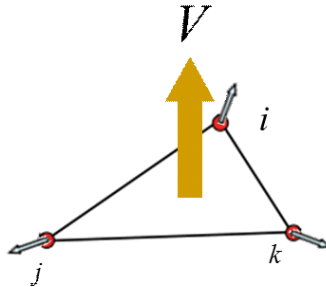


図 1.29: 三角形上のスピンのベクトルカイラリティ。

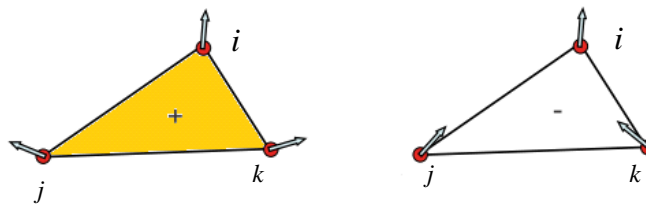


図 1.30: 三角形上のスピンのスカラーカイラリティ。

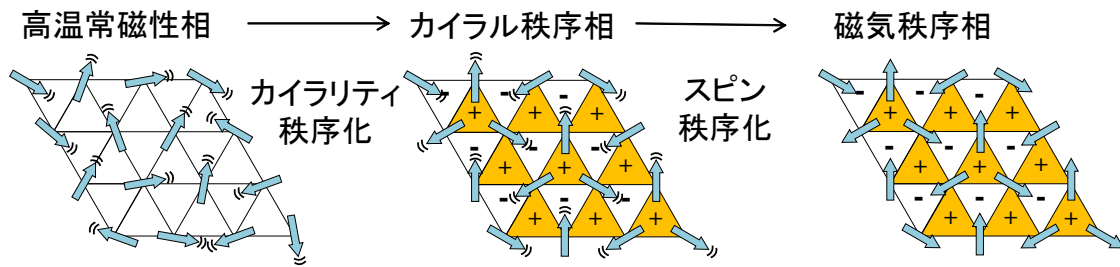


図 1.31: 三角形上の XY スピンがつくるベクトルカイラリティの秩序化.

常磁性と同様にゼロの状態であると言えるが、ベクトルカイラリティは有限の値を持ち、時間変化しない状態である。実際、2成分の XY モデルでは、このようなスピン-カイラリティ分離が報告されている [30]。温度の低下とともに、系はスピンもベクトルカイラリティも秩序化していない常磁性状態から、スピンは秩序化していないがベクトルカイラリティは秩序化している状態（カイラル相）、さらに低温で、スピンもベクトルカイラリティも秩序化している状態に変化する。このうち、カイラル相が最も興味深い状態であり、スピンは秩序化していないにも関わらず、ベクトルカイラリティは秩序化している状態である。また、伝導電子の存在する金属・半導体では、スカラーカイラリティに起因した異常ホール効果が観測されている [31–33]。これは、スカラーカイラリティのスピン-カイラリティ分離によって引き起こされるものである。一方、絶縁体については伝導電子が存在しないため、伝導性からスカラーカイラリティを調べることはできない。

1.4.3 フラストレーションの解消

幾何学的フラストレーションにより、多彩な磁気相転移や興味深い基底状態が現れることが知られている。これは、スピン自由度が他の自由度と結合することによって様々な物性を示すためである。フラストレーションがある状態は、エントロピーが高い状態にある。しかし、絶対零度ではエントロピーがゼロになるという熱力学の第三法則にある通り、低温ではフラストレーションを解消してエントロピーを下げる必要がある。したがって、スピンの自由度が格子や軌道の自由度と結合することで、スピンのフラストレーションが解消される [34]。反強磁性相関は、隣り合うスピンを反対向きに揃えるので、正三角形を単位とする格子上では、最低エネルギーを与える異なるスピン配置が数多く存在し、基底状態のエネルギーが縮退した状態になる。この正三角形に変形が生じて、二等辺三角形など対称性が低い形に歪むと、最低エネルギー状態が一つに定まる可能性がある。つまり、格子変形の助けを借りて、スピンのエントロピーを下げるということになる。この場合、構造相転移と磁気相転移が同時に起きることが期待される。

構造を歪めることでフラストレーションが解消され磁気秩序が現れる物質としては、正三角形が歪むスピン三角格子反強磁性体 CuFeO_2 [35] や、対称性が cubic から tetragonal になるクロムスピネル酸化物 ZnCr_2O_4 [36]、 MgCr_2O_4 [37]、 CdCr_2O_4 [37] などが報告されている。図 1.32 に CuFeO_2 の格子定数の温度依存性を示す [35]。磁気秩序を示す T_{N2} において格子定数の変化が起きている。また、バナジウムスピネル酸化物 ZnV_2O_4 [38–41]、

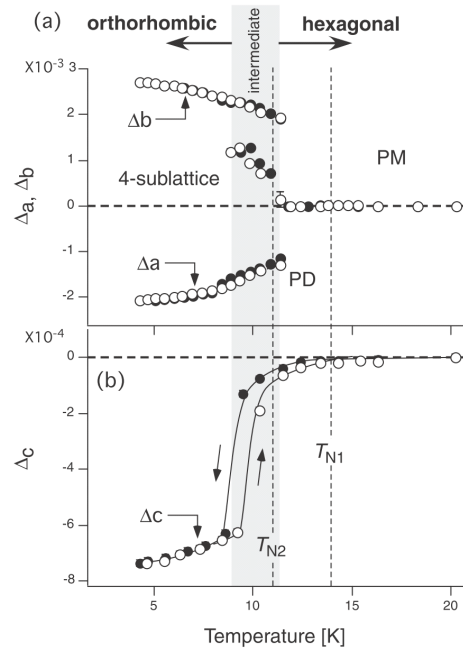


図 1.32: CuFeO_2 の格子定数の温度依存性 [35] .

MgV₂O₄ [40–42] も、同様に構造を歪めることでフラストレーションを解消するが、クロムスピネル酸化物とは異なり、低温にするとまず構造相転移が起こり、さらに低温で磁気秩序が起こる。図 1.33 と図 1.34 に、MgV₂O₄ の磁化率と格子定数の温度依存性を示す [42]。高温の T_2 で構造相転移があり、低温の T_1 で磁気相転移が起きている。この違いとして、軌道の自由度の有無がある。

以下では、スピネル酸化物における遷移金属の $3d$ 軌道に注目する。図 1.35(a) に示すような酸素イオンの八面体による結晶場の影響により、三重に縮退した t_{2g} 軌道と、二重に縮退した e_g 軌道に分裂し、 t_{2g} 軌道の方がエネルギーが低くなる。この酸素イオン八面体が c 軸方向に縮むと、図 1.35(b) に示すように、三重に縮退した t_{2g} 軌道のうち、 xy 軌道のエネルギーが、二重に縮退した yz 軌道と zx 軌道よりもエネルギーが低くなる。さらに、

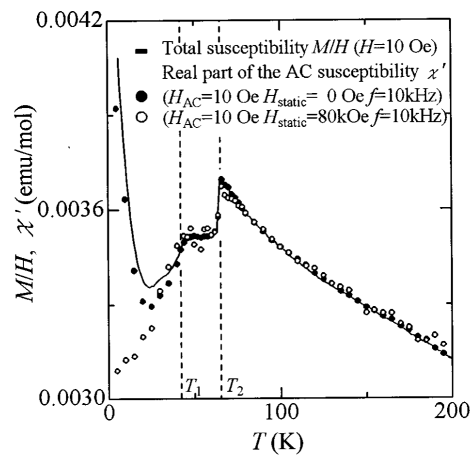


図 1.33: MgV₂O₄ の磁化率の温度依存性 [42]。

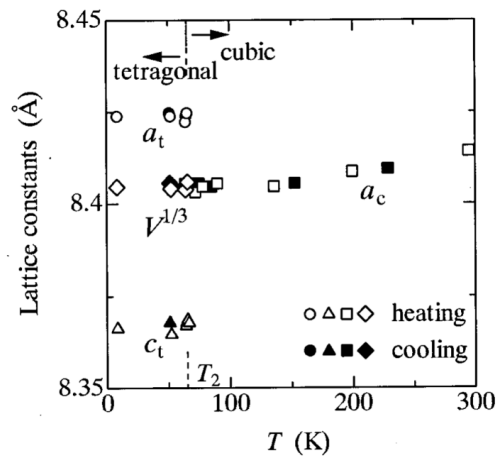


図 1.34: MgV₂O₄ の格子定数の温度依存性 [42]。

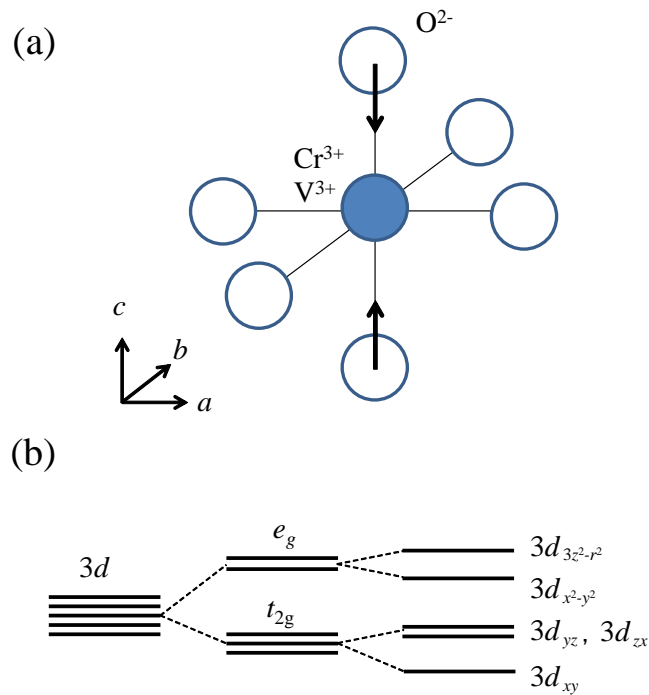


図 1.35: スピネル酸化物における遷移金属イオンの (a) 結晶場と (b) 3d 軌道の分裂。

二重に縮退した e_g 軌道のうち、 $x^2 - y^2$ 軌道のエネルギーが、 $3z^2 - r^2$ 軌道よりもエネルギーが低くなる。まず、クロムスピネル酸化物の Cr^{3+} と CuFeO_2 の Fe^{3+} の 3d 軌道に注目する。クロムスピネル酸化物の Cr^{3+} には 3d 電子は 3 個存在し、三重縮退した t_{2g} 軌道に 3 個の電子が入る。このとき、 t_{2g} の xy , yz , zx の三つすべての軌道の一つずつ電子が入るため、軌道の自由度は無い。結晶構造は異なるが、 CuFeO_2 も同様に考えることができる。 CuFeO_2 の Fe^{3+} には 3d 電子は 5 個存在し、三重縮退した t_{2g} 軌道と二重縮退した e_g 軌道にそれぞれ 3 個と 2 個の電子が入る。このとき、 t_{2g} の三つすべての軌道と e_g の二つすべての軌道の一つずつ電子が入るため、軌道の自由度は無い。以上のように、クロムスピネル酸化物と CuFeO_2 の場合、軌道の自由度が無いため、三角形や四面体といった構造を歪めることでフラストレーションを解消している。

次に、バナジウムスピネル酸化物の V^{3+} の 3d 軌道に注目する。バナジウムスピネル酸化物の V^{3+} には 3d 電子は 2 個存在し、1 個の電子は xy 軌道に入り、2 個目の電子は縮退した yz 軌道か zx 軌道に入ることになる。しかし、この軌道の縮退をヤーン・テラー効果によって取り除き、軌道状態の選択、つまり、軌道秩序が起こる。以上より、バナジウムスピネル酸化物では温度を下げると結晶構造の変化を伴う軌道秩序が起こり、その後磁気秩序が起こる。これは、 CuFeO_2 やクロムスピネル酸化物におけるスピンと格子変形の結合とは異なっている。

1.5 フラストレーションスピンの熱伝導

1.5.1 スピン三角格子系 YMnO_3

図 1.36(a) に、 YMnO_3 の結晶構造を示す。図 1.36(b) に示すように、 YMnO_3 は $S = 2$ のスピンを持つ Mn^{3+} が三角格子を形成している三角格子反強磁性体であり、三角形のスピン配置によるフラストレーションが存在する。

図 1.37 に、 YMnO_3 の熱伝導率の温度依存性を示す [43]。それぞれ、 ab 面内方向の熱伝導率 κ_{ab} と c 軸方向の熱伝導率 κ_c を示している。 T_N 以下の温度では κ_{ab} と κ_c は急激な上昇を示しているが、 T_N 以上の温度ではフラットな温度依存性になっている。温度依存性に異方性が見られないことから、 κ_{spin} の寄与は小さく、 κ_{phonon} が支配的であると考えられている。そのため、 T_N 以上でのフラットな温度依存性の原因については、 κ_{phonon} が強く抑制されているためと解釈されている。ここで、 YMnO_3 の $|\Theta_{\text{CW}}|$ は 650 K であり、図 1.38 に示すように、中性子の非弾性散乱実験 [44] から、低エネルギーの磁気励起が存在していることが分かっている。そのため、この磁気励起がスピン-格子相互作用により κ_{phonon} を強く抑制しているために、フラットな温度依存性が現れると考えられている。

κ_{phonon} の温度依存性は、図 1.39(a) で示した $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ の温度依存性で解釈することができる。 $|\Theta_{\text{CW}}|$ 以上の温度では、スピンは他のスピンと無関係に揺らぐ常磁性状態で、スピンとフォノンの相互作用は無い。したがって、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ は非常に小さい。しかし、 $|\Theta_{\text{CW}}|$ 以下の温度になると、スピン間に短距離相関が現れ、それを反映して、分散関係に波数に幅のある磁気励起子が低エネルギーに現れる。こうした磁気励起子は、フォノンとの散乱過

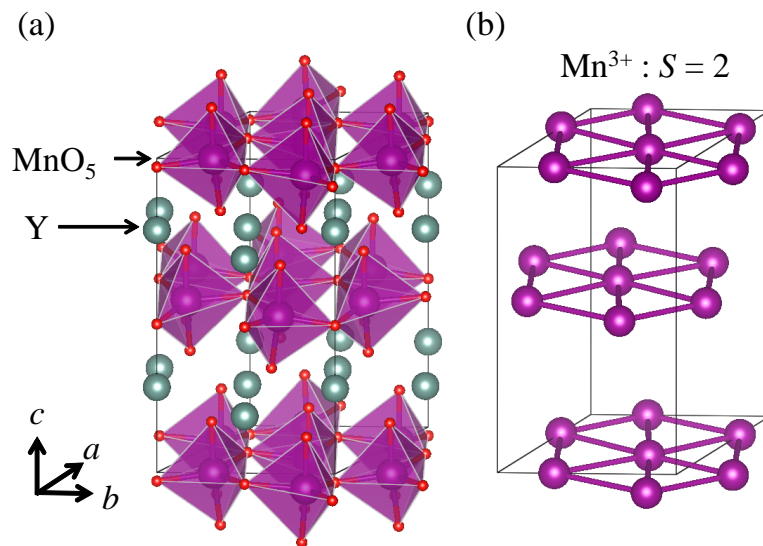


図 1.36: (a) YMnO_3 の結晶構造. (b) $S = 2$ のスピンを持つ Mn^{3+} のみを抜き出した結晶構造.

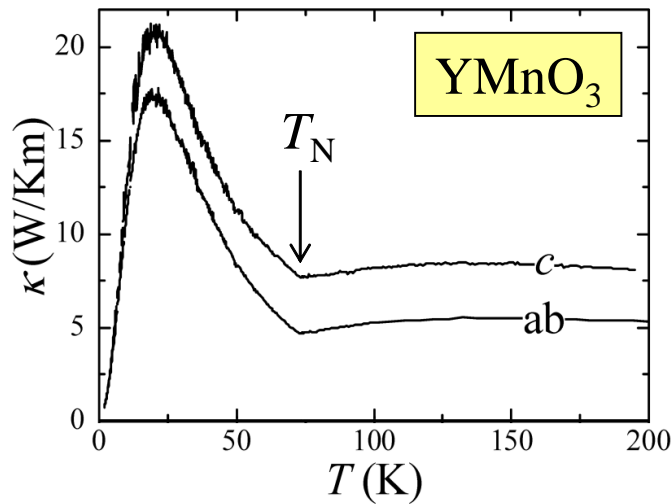


図 1.37: YMnO_3 における ab 面内方向の熱伝導率 κ_{ab} と c 軸方向の熱伝導率 κ_c の温度依存性 [43] .

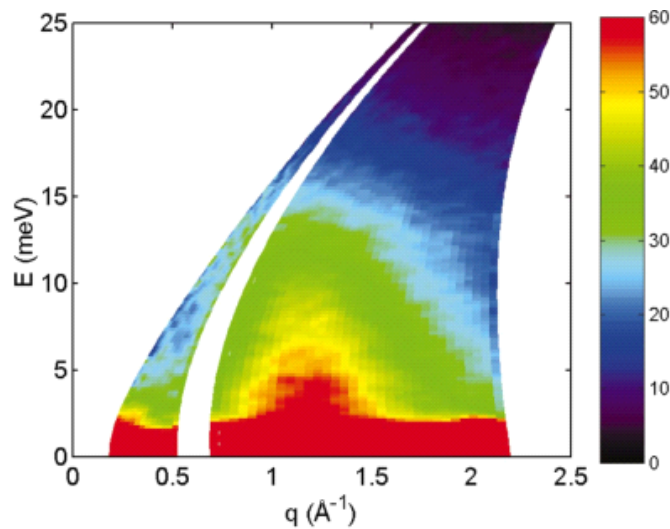


図 1.38: YMnO_3 における 280K での粉末中性子非弾性散乱による分散関係 [44] .

程において、エネルギー保存則と運動量保存則を満たしやすいため、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が非常に大きくなる。 T_N 以下の低温になると、長距離磁気秩序が発達するため、磁気分散がシャープになり、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が小さくなる。このようにして、 $|\Theta_{\text{CW}}|$ 以下の温度で $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が大きくなるために κ_{phonon} が強く抑制され、 T_N において $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が小さくなるために κ_{phonon} が増加すると考えられる。

図 1.39(b) に、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ のみを考慮した実空間における l_{phonon} を示す。 $|\Theta_{\text{CW}}|$ 直下の温度では、短距離磁気相関の発達した領域が現れるが、その領域は狭く、数も少ないため

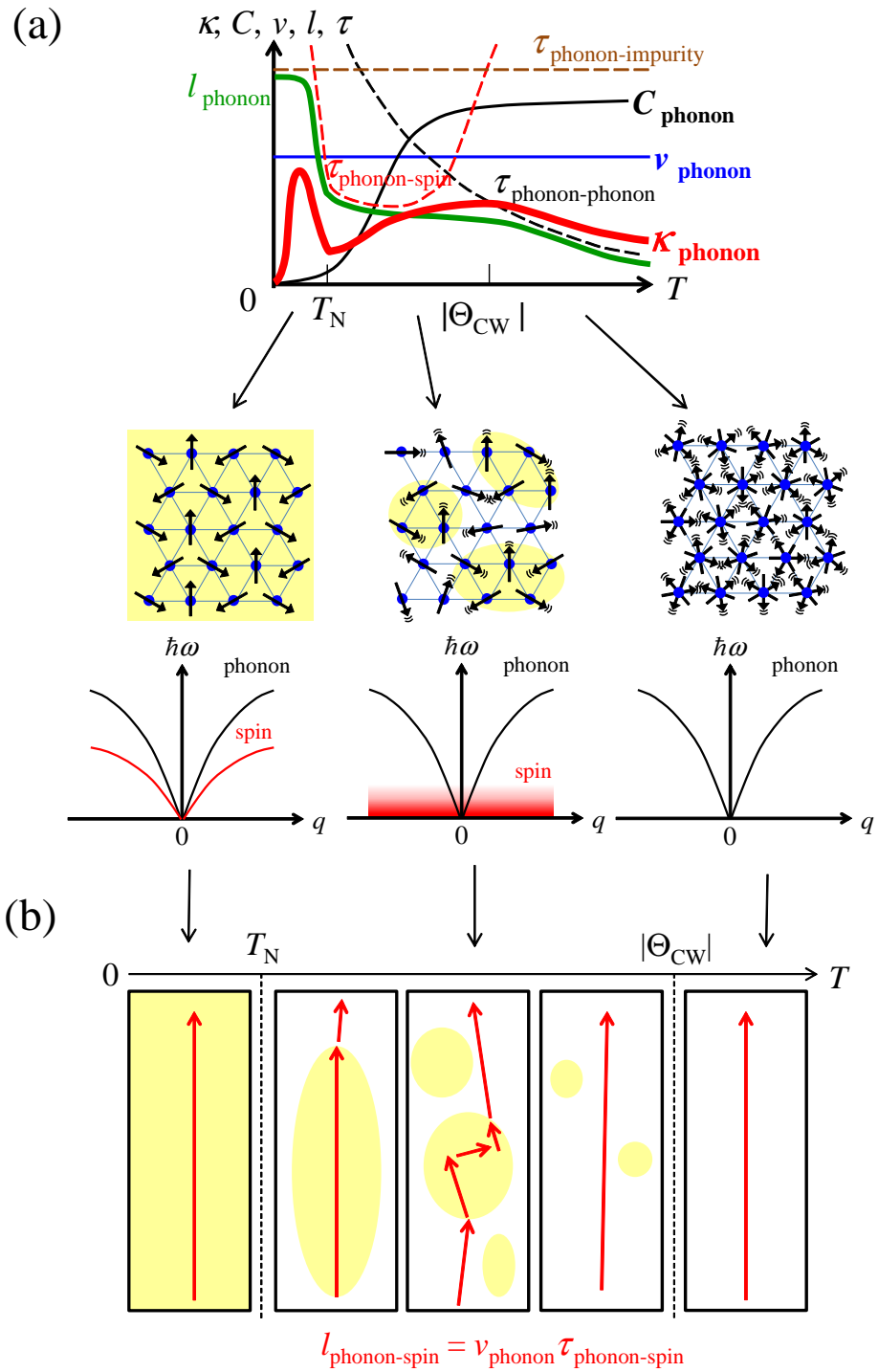


図 1.39: (a)YMnO₃ における κ_{phonon} , C_{phonon} , v_{phonon} , l_{phonon} の温度依存性の模式図. 各温度領域でのスピン状態, フォノンと磁気励起の分散関係も示している. (b) 実空間を拡大した時の, $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ のみを考慮して赤の矢印で示された l_{phonon} の温度変化.

にフォノンが散乱されない。しかし、温度が下がり、相関長が伸びることでその領域が広くなり、数も増えると、フォノンがその領域内の磁気励起によって強く散乱されるようになる。さらに低温である T_N 直上の温度では、相関長の伸びに従って領域内の磁気励起子の分散関係はシャープになっていき、フォノンが散乱されづらくなる。そして T_N 以下では、磁気分散が完全に発達し、フォノンをほとんど散乱しなくなる。以上のようにして、 $T_N < T < |\Theta_{CW}|$ の温度領域でも、中央付近において $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が最も強くなると考えられる。

一方、この物質の熱伝導率の温度依存性には、他の解釈もされている。例えば、図 1.40 に示すように、光学フォノンによる熱伝導の寄与が高温で増大しているため、音響フォノンによる熱伝導を足すことで、フォノンだけで説明できるという報告がある [45]。また、 T_N 付近の臨界揺らぎによる影響という解釈もある [46]。これは、NiO や CoO において見られていた T_N 付近での熱伝導率の抑制が、広い温度範囲で生じているという解釈である。以上のように、 YMnO_3 における熱伝導率の温度変化の解釈としていずれが正しいか、決着はついていない。

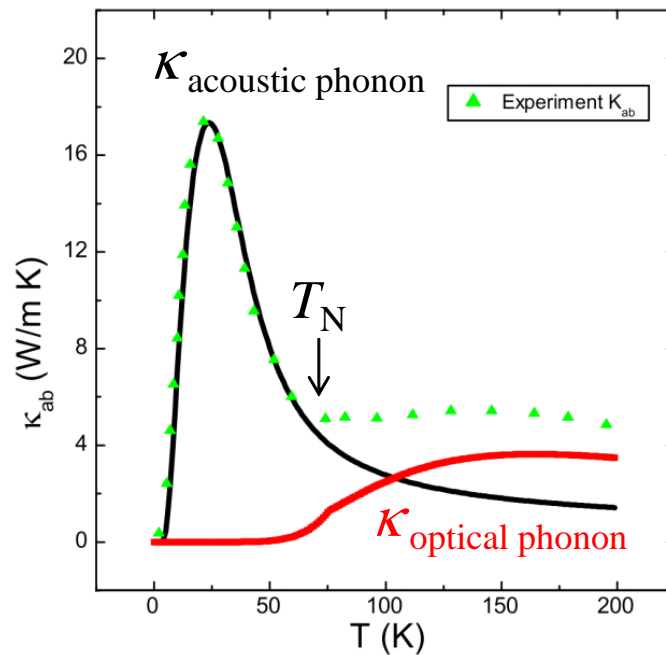


図 1.40: YMnO_3 における ab 面内方向の熱伝導率 κ_{ab} の温度依存性を音響フォノンの熱伝導率 $\kappa_{\text{acoustic phonon}}$ と光学フォノンの熱伝導率 $\kappa_{\text{optical phonon}}$ の和で解釈したもの [45]。

1.5.2 スピンパイロクロア格子系 ZnCr_2O_4

図 1.41(a) に、クロムスピネル酸化物 ZnCr_2O_4 の結晶構造を示す。 AB_2O_4 のスピネル構造で、 B サイトを取り出すと、図 1.27(c) に示すパイロクロア格子になる。 実際には、図 1.41(b) に示すように、 $S = 3/2$ を持つ Cr^{3+} イオンがパイロクロア格子を形成している。 $T_N = 12.5 \text{ K}$ で構造相転移と同時に磁気秩序が起きる [36]。 $\Theta_{\text{CW}} = -390 \text{ K}$ である [47]。

図 1.42 に、 ZnCr_2O_4 単結晶の熱伝導率の温度依存性を示す [48]。 T_N 以下で熱伝導率は上昇し、ピークが現れるが、 T_N 以上では熱伝導率は単調に増加している。 この熱伝導率の単調増加の温度依存性は、1.2.4 で述べたように、フォノンが強く散乱されて κ_{phonon} のピークが高温にシフトしているためと解釈されている。 図 1.42 の挿入図に、多結晶の ACr_2O_4 ($A = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Mg}$) と ZnAl_2O_4 (Al^{3+} : 非磁性) の熱伝導率の温度依存性を示している。 ZnCr_2O_4 の単結晶における $T_N = 13 \text{ K}$ 以上での熱伝導率の振る舞いは、同じ物質の多結晶の熱伝導率の温度依存性の振る舞いとよく似ている。 つまり、 ZnCr_2O_4 の単結晶におけるフォノンの強い散乱は、粒界による散乱の影響ではなく、 $T_N < T < |\Theta_{\text{CW}}|$ の温度範囲でフラストレーションによる強い磁気揺らぎによるものである。 これについては、図 1.39 に示した YMnO_3 の $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ の温度依存性と同じ様に考えることができる。 また、単結晶と多結晶で絶対値に大きな違いが見られないことから、 l_{phonon} が多結晶の粒界よりも短くなっていると考えられる。 一方、非磁性である ZnAl_2O_4 と、フラストレーションの弱い CdCr_2O_4 ($T_N = 7.8 \text{ K}$, $\Theta_{\text{CW}} = -70 \text{ K}$ [47]) では、 150 K にピークが現れている。

図 1.43 に、 92 mK における ZnCr_2O_4 単結晶の熱伝導率の磁場依存性を示す [48]。 2.5 T 以下の低磁場では熱伝導率は磁場の上昇とともにわずかに減少するが、 2.5 T 以上で熱伝導率は大きく上昇し、 14 T でほぼ一定になる。 ZnCr_2O_4 の反強磁性共鳴スペクトルでは、

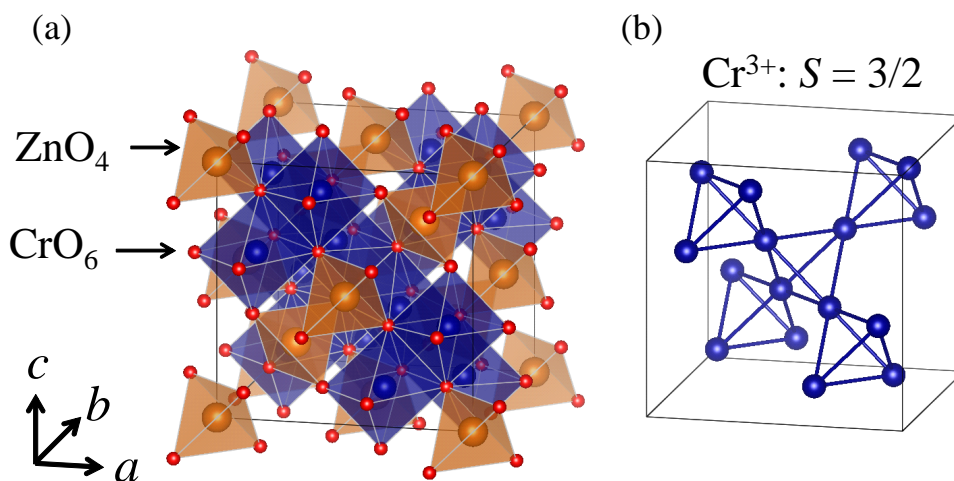


図 1.41: (a) ZnCr_2O_4 の結晶構造. (b) スピンを持つ Cr^{3+} のみを抜き出した結晶構造.

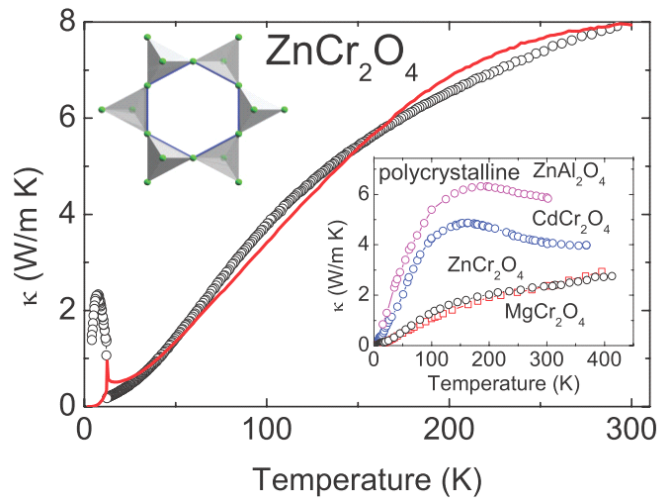


図 1.42: ZnCr_2O_4 における熱伝導率の温度依存性 [48] . 赤の実線は比熱と音速と平均自由行程による熱伝導率の見積もりである . 挿入図に多結晶の $A\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($A = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Mg}$) と ZnAl_2O_4 の熱伝導率の温度依存性を示す .

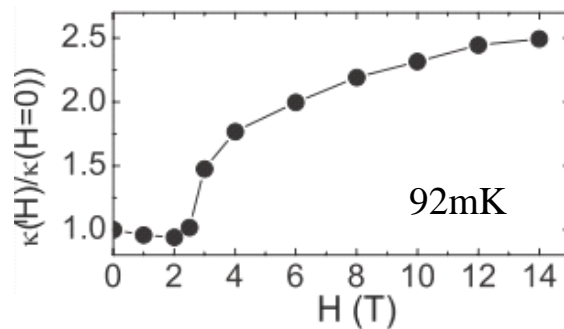


図 1.43: ZnCr_2O_4 における磁場中熱伝導率の磁場依存性 [48] .

いくつかの共鳴モードが観測され [49] , ~ 1.7 K 程度のギャップがゼロ磁場で開いていることが分かっている . つまり , このスピニングャップが 2.5 T (~ 1.7 K) まで磁場を印加すると閉じていき , 磁気励起子の数が増えて , 熱伝導率がわずかに減少しているものと考えられる . さらに磁場を上昇させていくと , スピニングャップが開き , そのために磁気励起子の数が減り , $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が減少し , l_{phonon} が伸び , 熱伝導率が上昇しているものと考えられる .

1.5.3 J_1 - J_2 スピン鎖 LiCu_2O_2

図 1.44(a) に、 LiCu_2O_2 の結晶構造を示す。図 1.44(b) に示すように、スピンを持つ Cu^{2+} のみを抜き出すと、1次元のスピン鎖となる。最隣接スピン間の相互作用は強磁性的であるが、第二隣接相互作用が反強磁性的であるため、フラストレーションが存在する。 $|\Theta_{\text{CW}}|$ は、 $H \parallel c$ のとき 81 K、 $H \parallel ab$ のとき 93 K である [50]。スピン鎖は b 軸方向に走っているが、育成された結晶は ab 面内の双晶となっているため、 b 軸方向のみの熱伝導率を測定することができず、 a 軸方向の寄与も存在する。

図 1.45 に、 LiCu_2O_2 における ab 面内方向の熱伝導率の温度依存性を示す [51]。 T_N である 22 K 付近に熱伝導率の極小が現れている。Zn 置換により低温のピークが強く抑制されていることから、低温のピークは T_N 以下での長距離秩序の発達によるものであり、 κ_{spin} の上昇と解釈されている。

次に、50 K 付近と高温の熱伝導率のピークに注目する。絶縁体における典型的な κ_{phonon} の温度依存性では、20 K 付近にピークが現れることが多い。しかし、 LiCu_2O_2 の κ_{phonon} のピークはやや高温に現れているため、 κ_{phonon} の寄与以外の可能性も考えられる。まず、高温のピークが、低次元量子スピン系物質である Sr_2CuO_3 、 SrCuO_2 、 La_2CuO_4 に見られる κ_{spin} の寄与であると考えられる。しかしながら、この結晶は双晶であり、しかも、結晶のへき開性が強いために c 軸方向の熱伝導率を測定することが困難であり、熱伝導率の異方性から κ_{spin} を求めることができない。しかし、図 1.45 のように、非磁性の Zn を置換しても高温のピークはさほど抑制されないことから、50 K 付近の熱伝導率のピークは κ_{spin} の寄与ではないと考えられる。

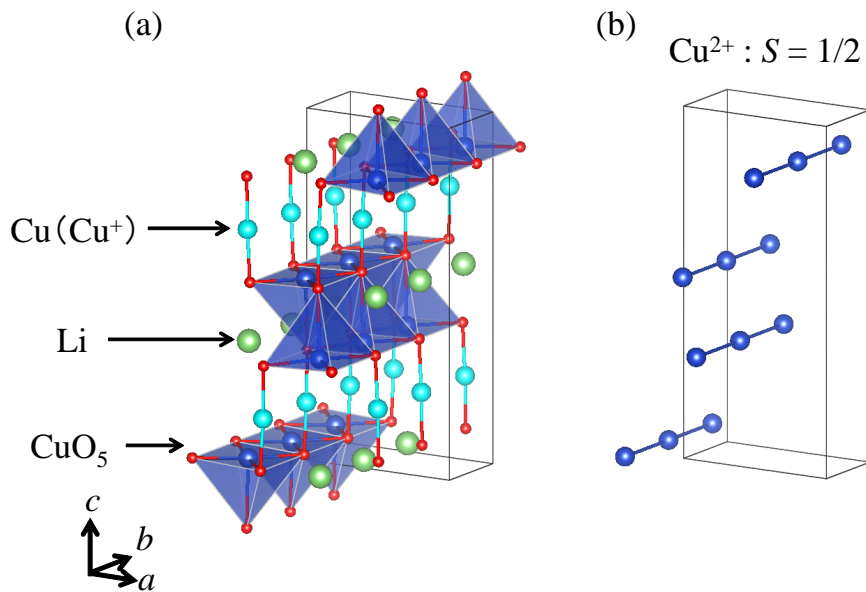


図 1.44: (a) LiCu_2O_2 の結晶構造. (b) スピンを持つ Cu^{2+} のみを示した構造.

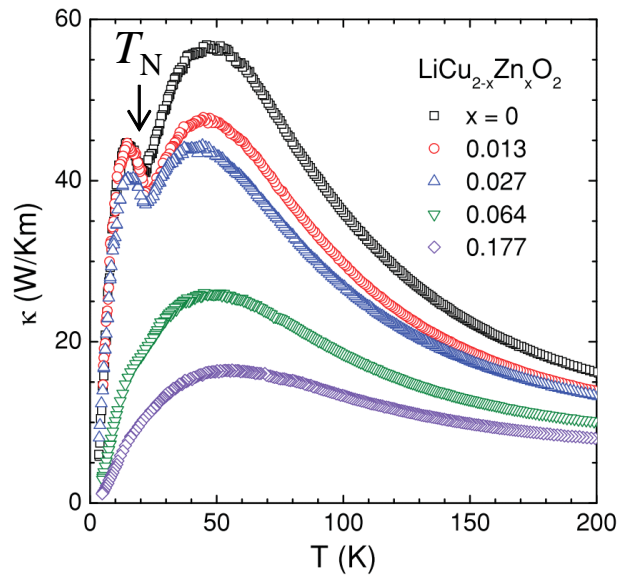


図 1.45: LiCu_2O_2 における ab 面内方向の熱伝導率の温度依存性 [51] .

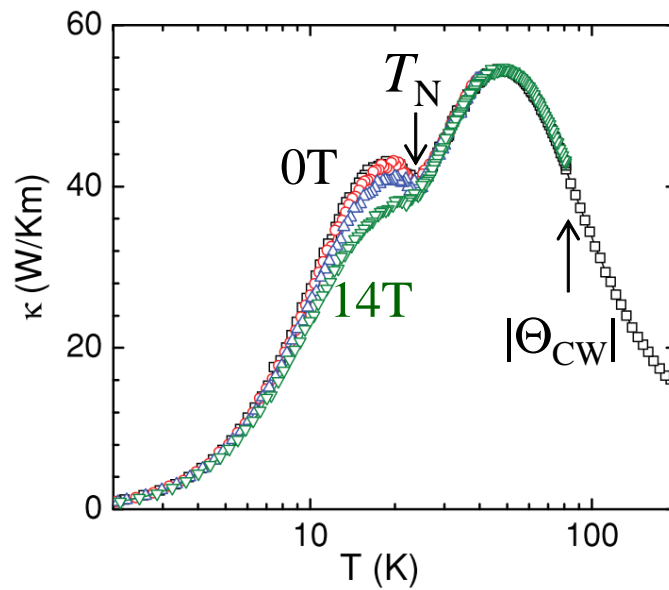


図 1.46: LiCu_2O_2 における磁場中の ab 面内方向の熱伝導率の温度依存性 [51] .

図 1.46 に、磁場中での熱伝導率の温度依存性を示す [51] . 磁場によって、低温のピークのみが抑制されていることが分かる。このことから、 T_N 付近の極小については、臨界揺らぎ [46] による κ_{phonon} の抑制ではなく、 T_N 以下の κ_{spin} が磁場によって抑制されると解釈されている。

したがって、50 K 付近の熱伝導率のピークの起源については、決着がついていない。しかしながら、 YMnO_3 や ZnCr_2O_4 で述べたように、この系でも $T_N < T < |\Theta_{\text{CW}}|$ の温度領域でフラストレーションによるスピン揺らぎが強く存在し、それが κ_{phonon} を抑制するため、 κ_{phonon} のピークが 50 K とやや高温に現れている可能性があると思われる。

1.5.4 スピンパイロクロア格子系 $R_2Ti_2O_7$ (R : 希土類元素)

最近, パイロクロア格子 $R_2Ti_2O_7$ (R : 希土類元素) の熱伝導率測定が精力的に行われている. $R_2Ti_2O_7$ の R^{3+} がスピンを持ち, スピンパイロクロア格子を組んでいる. 図 1.47 に, $R_2Ti_2O_7$ ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu, Y$) の熱伝導率の温度依存性を示す [52]. $Tb_2Ti_2O_7$ 以外は全て 20 K 付近にピークが存在する. 一方, $Tb_2Ti_2O_7$ ではピークが見られず, 低温における熱伝導率の絶対値も他の希土類元素に比べて非常に小さい.

この系においても, $|\Theta_{CW}|$ 以下の温度での κ_{phonon} の抑制について注目する. ワイス温度については, $\Theta_{CW} \sim -9.9$ K ($Gd_2Ti_2O_7$) [53], -14 K ($Tb_2Ti_2O_7$) [54], 1.3 K ($Dy_2Ti_2O_7$) [55], 1.9 K ($Ho_2Ti_2O_7$) [56], -22 K ($Er_2Ti_2O_7$) [52] という値が見積もられている. ここで, $Dy_2Ti_2O_7$ と $Ho_2Ti_2O_7$ は正のワイス温度を持つため強磁性的な相互作用を持ち, $Lu_2Ti_2O_7$ と $Y_2Ti_2O_7$ は非磁性体である. 反強磁性体である $Gd_2Ti_2O_7$, $Tb_2Ti_2O_7$, $Er_2Ti_2O_7$ においては, いずれも $|\Theta_{CW}|$ は 20 K 付近である. $Gd_2Ti_2O_7$ と $Er_2Ti_2O_7$ については, $|\Theta_{CW}|$ が低いため, κ_{phonon} が抑制されるのは 20 K 以下となり, 熱伝導率のピーク温度が 20 K と典型的な κ_{phonon} のピーク温度と同じになっていると考えられる. 一方, $Tb_2Ti_2O_7$ では, $|\Theta_{CW}|$ が 20 K と低温であるにもかかわらず, 高温から κ_{phonon} が強く抑制されている. しかし, 中性子非弾性散乱実験から, Tb^{3+} の結晶場励起が低エネルギーに存在することが報告されているため [57], $|\Theta_{CW}|$ 以下の温度での κ_{phonon}

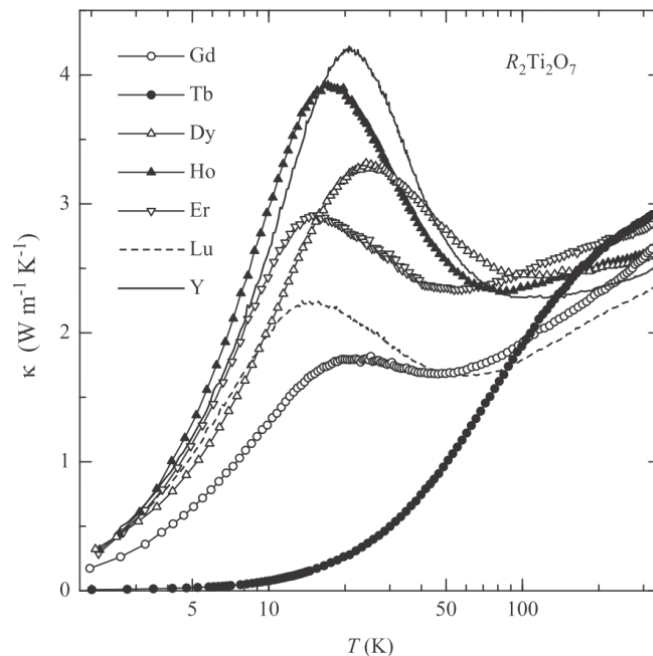


図 1.47: $R_2Ti_2O_7$ ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu, Y$) の熱伝導率の温度依存性 [52].

の抑制とは異なる機構によって κ_{phonon} が抑制されているものと考えられる。

$R = \text{Gd}$ [58], Tb [59], Dy [60–62], Ho [63], Er [58] においては, 磁場中での熱伝導率測定が行われている. $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ と $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ では, 磁気励起子の熱伝導の寄与や磁気揺らぎについて調べられている. スピン液体状態と期待される $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ では, スピンとフォノンの強い相互作用による非常に小さな熱伝導率について調べられている. スピンアイス状態と呼ばれる磁気秩序相を持つ $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ と $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ では, 励起子である磁気モノポールの熱伝導の寄与やフォノンとの相互作用についての研究が行われている. 以下で, $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ と $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ における熱伝導率について詳しく述べる.

Tb₂Ti₂O₇

Tb₂Ti₂O₇ は、ワイス温度は $\Theta_{CW} = -14$ K で、50 mK まで磁気秩序を示さないことから、スピン液体の候補と考えられている [54]。シングルの異方性により基底状態は縮退したダブルットであり、Tb³⁺ のスピンは低温で有効的に $S = 1/2$ で表され [64]、[110] 方向にイジング的な磁気異方性を持っている。X 線回折から結晶場による磁気弾性効果が確かめられ [65]、スピンと格子の相互作用が強い物質である。そのため、フォノンが磁気励起子によって強く散乱されると考えられている。

図 1.48 に、Tb₂Ti₂O₇ の熱伝導率の温度依存性を示す [59]。高品質の単結晶にもかかわらず、 κ_{phonon} による温度依存性のピークが見られず、単調な温度変化である。これは、 l_{phonon} が強く抑制されている振る舞いである。中性子非弾性散乱実験 [66] から、低エネルギーにブロードな分散があり、これはスピン液体状態における短距離の磁気相関によるものである可能性が指摘されている。熱伝導率が強く抑制されていることから、その磁気揺らぎがフォノンを強く散乱していると考えられている。

図 1.49 に、Tb₂Ti₂O₇ における磁場方向を変えた磁場中熱伝導率の温度依存性と磁場依存性を示す [59]。磁場の印加によって熱伝導率の値は、30–40 倍大きくなっていることが分かる。これは、磁場によってスピン揺らぎが抑えられて、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が小さくなり、 κ_{phonon} が上昇したためと考えられる。さらに、磁場方向によって磁場依存性が異なっている。図 1.49(d) に示すように、 $H \perp [111]$ の場合、2 T 以下はほとんど磁場変化は無いが、それ以上の磁場では単調に熱伝導率が増加している。これは、磁場が単純に磁気揺らぎを抑制するためであると解釈されている。一方、図 1.49(c) に示すように、 $H \parallel [111]$ では非常に複雑な磁場依存性を示す。0.36 K では、14 T までに三つのピークが存在する。 $H \parallel [111]$ では

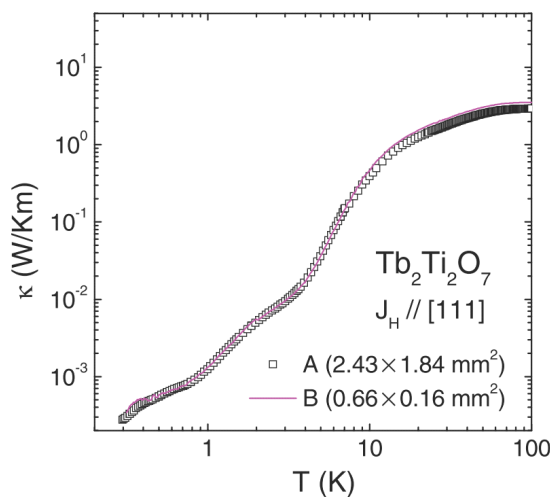


図 1.48: Tb₂Ti₂O₇ の熱伝導率の温度依存性 [59]。

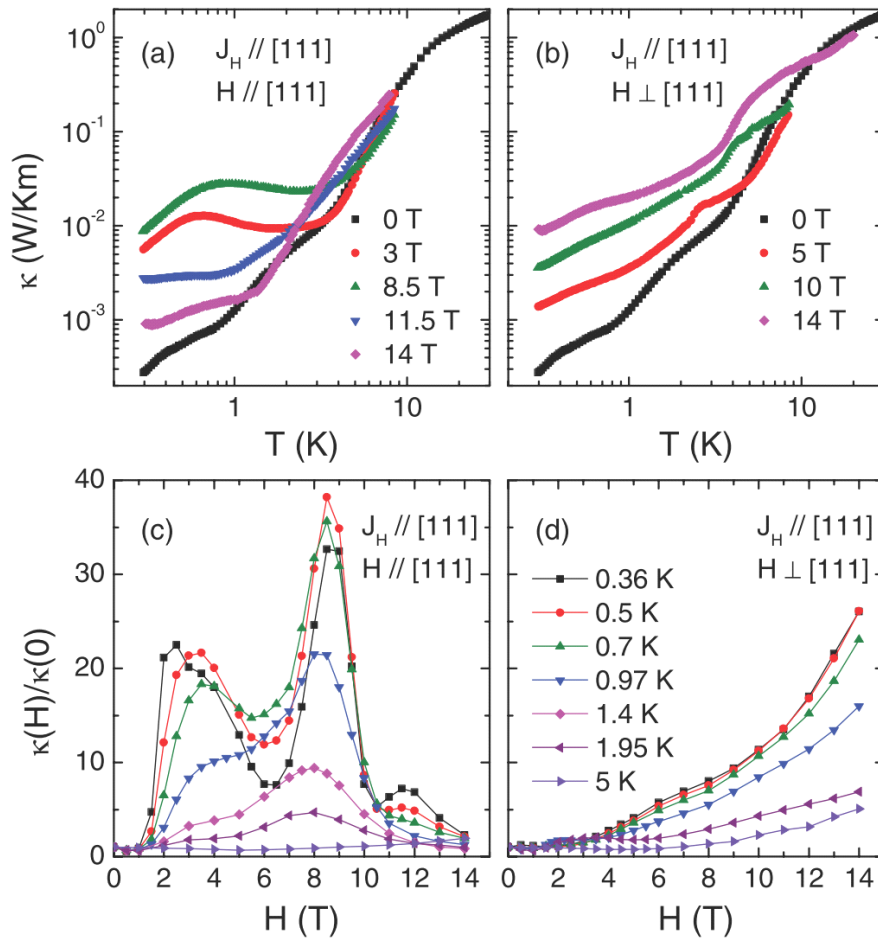


図 1.49: $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ における磁場方向を変えた磁場中熱伝導率の温度依存性と磁場依存性 [59] .

まだ多くの実験ほとんど行われていないが，中性子弾性散乱の結果から，2-3 T で散乱強度の上昇が見られている [67] . また，磁化率から，1.2 T において肩のような異常が見られ，これは磁場誘起相転移と関連する可能性があるとして指摘されている [68, 69] . 以上から，1 T 以上での熱伝導率の上昇は，磁場誘起の秩序と関連していると推測されている．しかし，それ以上の磁場では，磁気転移は見られていない．高磁場の振る舞いについては，詳しいことは分かっていないが，磁気状態の変化があると推測されている．

Gd₂Ti₂O₇

Gd³⁺ イオンは $S = 7/2$ のスピンを持ち、軌道磁気モーメント $L = 0$ でシングルイオンの異方性は無視でき、ワイス温度は $\Theta_{CW} = -9.9$ K である [53] . 図 1.50 に、Gd₂Ti₂O₇ の磁気相図を示す [70] . ゼロ磁場では、1 K で P 状態という磁気秩序が現れる [71] . 温度を下げて 0.7 K になると P 状態から F 状態になる. P 状態と F 状態は、図 1.51 に示す $4-k$ 磁気構造と呼ばれる磁気構造であり、全ての Gd³⁺ イオンのスピンの [111] 方向に垂直になる. F 状態では、一つの単位胞の中に、スピンの秩序化した三つのスピン四面体と、スピンの揺らいで小さな磁気モーメントを持った一つのスピン四面体が存在する. P 状態では、この小さな磁気モーメントを持つスピン四面体が完全に揺らいだ常磁性状態になる [71] . 磁場を印加することで、さらに磁気構造の変化が起こる [70] . 図 1.50 に示すように、1 K 以下で 3 T 以上の磁場により、一つの四面体にある三つのスピンの磁場に平行方向で、残

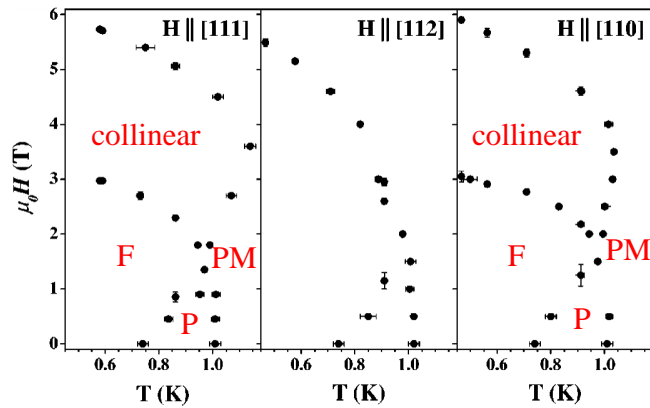


図 1.50: Gd₂Ti₂O₇ の磁気相図 [70] .

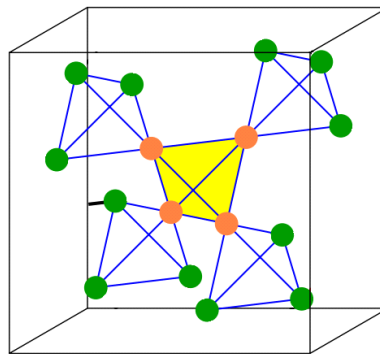


図 1.51: Gd₂Ti₂O₇ における $4-k$ 磁気構造 [71] . 緑とオレンジの丸は、いずれも Gd³⁺ イオンを示しているが、緑の丸は秩序化した Gd³⁺ イオンであり、オレンジの丸は揺らいで磁気モーメントが小さくなっている Gd³⁺ イオンである.

り一つのスピンの磁場に反平行な collinear な磁気状態が現れる。さらに高磁場では、偏極常磁性状態になる。この状態では、スピン間の反強磁性的な交換相互作用よりも強い磁場が印加されることにより、基底状態が強磁性的になっている。こうした磁場誘起の相転移は、磁場が縮退した基底状態を破壊して、系が特定の秩序構造を選ぶために起こると考えられている。

図 1.52(a)–(c) に、 $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ における磁場方向と熱流 J_H 方向を変えた磁場中熱伝導率の温度依存性を示す [58]。ゼロ磁場と 14 T において熱伝導率は等方的で、磁場方向に依存しないことが分かる。ゼロ磁場での熱伝導率は典型的な κ_{phonon} の振る舞いを示し、10 K にピークが存在する。ゼロ磁場で比熱でピークが現れる 1.0 K と 0.7 K の磁気転移点においては、熱伝導率に変化が起きていない。このことから、熱伝導に磁気励起の寄与は無いと考えられている。しかし、低温の 14 T で熱伝導率が上昇していることから、ゼロ磁場での $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が強磁場により抑制されていると考えられている。

図 1.52(d)–(f) に、低温での熱伝導率の磁場依存性を示す [58]。磁場、熱流方向の三つの構成において、低磁場でのいくつかの極小、6 T でのステップ状の熱伝導率の上昇と高

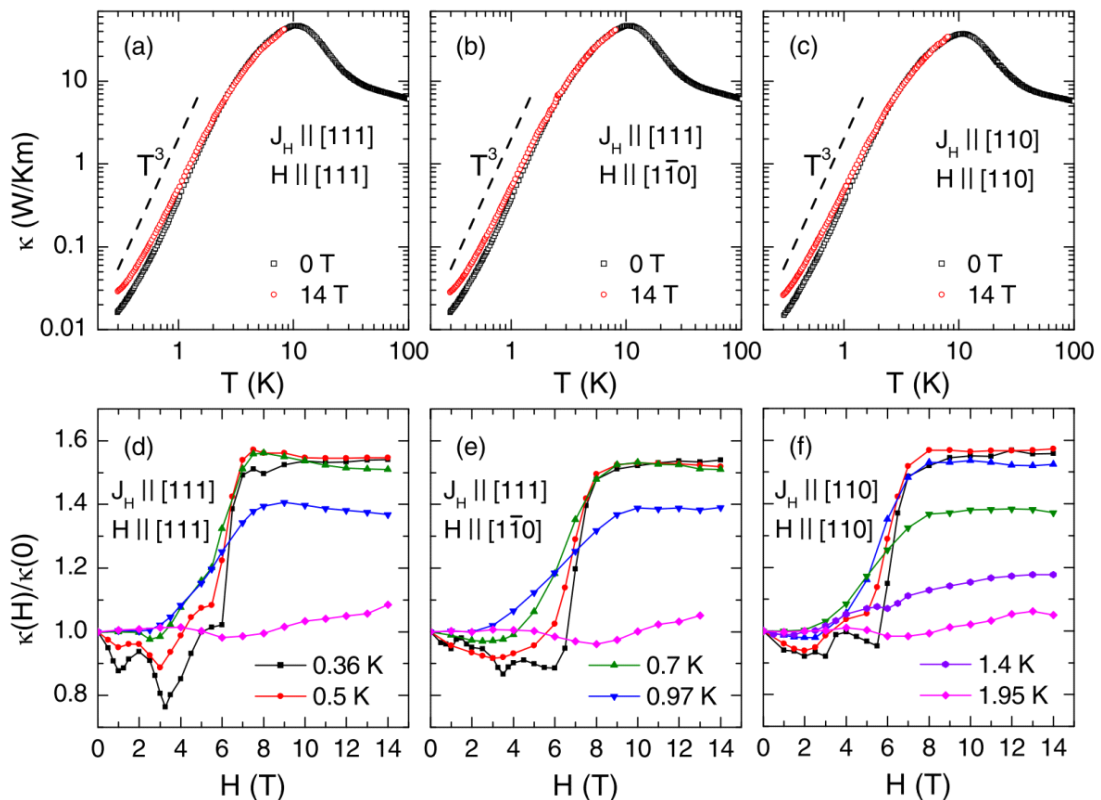


図 1.52: $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ における磁場方向と熱流 J_H 方向を変えた磁場中熱伝導率の温度依存性と磁場依存性 [58]。

磁場でのプラトーが共通して現れている。温度を上げると低磁場の熱伝導率の減少が抑制され、6 T以上のステップ状の熱伝導率の上昇も抑制されている。そして、 T_N 以上である1.95 Kになると、ほとんど磁場依存性が見られなくなっている。比熱測定から、8 T以上では常磁性もしくは高磁場の偏極状態になることが知られている。そのため、ステップ状の磁場依存性は、スピンの磁場方向に偏極した強磁性的な常磁性状態になることで、8 T以下で存在した秩序状態から励起した磁気励起子が消え、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が急激に小さくなるためと考えられている [72]。

0.36 Kの低温における低磁場の熱伝導率の磁場依存性に現れる極小に注目する。図1.52(d)には、1 Tと3.25 Tにはっきりとした極小が見られる。図1.52(e)–(f)においても、1 Tと3.5 Tに弱い極小が見られる。温度上昇によりすぐにこれらの極小は消えている。比熱から得られた磁気相図と比較するため、図1.53に比熱と熱伝導率から得られた磁気相図を示す [58]。これは、図1.50に示す磁気相図とおおよそ同じである。これを見ると、熱伝導率

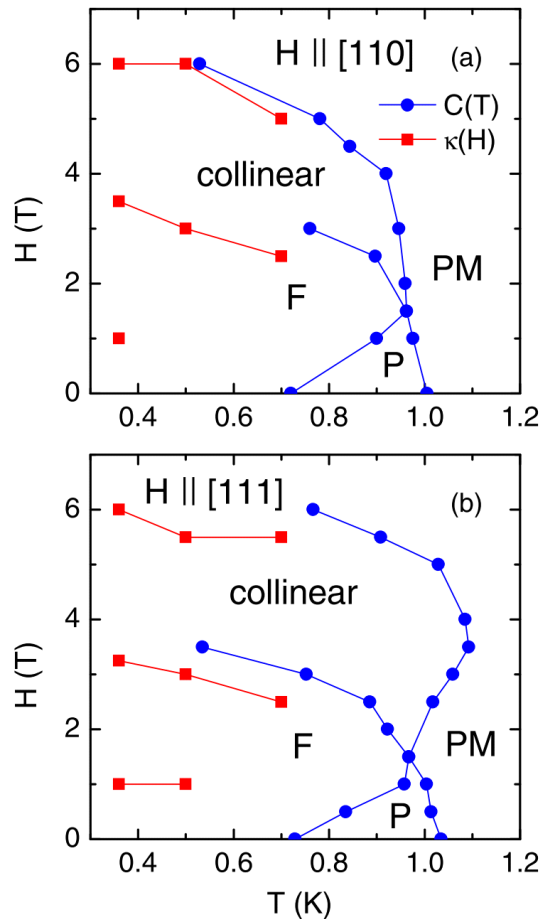


図 1.53: $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の磁気相図 [58]。青と赤で示す相境界は、それぞれ、磁場中比熱の温度依存性、磁場中熱伝導率の磁場依存性から得られたものである。

で見られた 3 T 付近の極小は, F 状態の相と collinear 相との相境界であることが分かる. この相転移は磁気構造の変化であり, スピンの異方性ギャップの消失と関連して低エネルギーの磁気励起子の数の増加が起こっていると考えられている. よって, 3 T の極小は, 転移磁場で磁気励起子の数が多くなり, $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が大きくなったためと考えられている [46, 72, 73]. 一方, 1 T の極小については, 比熱と直接の関係性は見られないが, 磁化測定により発見された $H \parallel [100]$ の 1 T の新しい相境界と関連している可能性がある [74]. この相境界は, 低磁場の未知の相と F 状態の相を分けるものである. 磁場方向が異なっても磁気相図は似ているため, 熱伝導率で見られた 1 T の極小から, $H \parallel [111]$ と $H \parallel [110]$ でもこの 1 T の相境界が存在すると推測されている.

1.6 研究目的

非磁性絶縁体の熱伝導では、20 K 付近の低温でピークを示す κ_{phonon} が観測される。一方、磁性絶縁体の熱伝導では、 κ_{phonon} と κ_{spin} が観測され、フォノンと磁気励起子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。これまで、 T_N 付近で熱伝導が抑制される3次元反強磁性体や、大きな κ_{spin} がスピンネットワーク方向に平行な方向の熱伝導 κ_{\parallel} に観測される低次元量子スピン系における熱伝導はかなり理解されてきている。しかし、フラストレーションスピン系物質における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 $|\Theta_{\text{CW}}|$ をもつフラストレーションスピン系 YMnO_3 や ZnCr_2O_4 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観測されている。これは、図 1.54 に示すように、 T_N から $|\Theta_{\text{CW}}|$ の間で出現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 LiCu_2O_2 や $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ でも熱伝導が報告されているが、その振る舞いにフラストレーションが関与しているか議論はされていない。 $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ では、 $|\Theta_{\text{CW}}|$ は低いものの、 κ_{phonon} が強く抑制されることが分かっている。しかし、中性子非弾性散乱実験から、 Tb^{3+} の結晶場励起が低エネルギーに存在することが報告されているため [57]、 $|\Theta_{\text{CW}}|$ 温度以下の κ_{phonon} の抑制とは異なると考えられる。ここで、これらの物質における κ_{phonon} のピーク温度と $|\Theta_{\text{CW}}|$ の関係に注目して、プロットしたものを図 1.55 に示す。 $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ は通常のフラストレーションの効果と異なる可能性があるため除外すると、赤の点線で示すように、両者の間に比例傾向が見出される。そして、この κ_{phonon} のピーク温度と $|\Theta_{\text{CW}}|$ の比例関係がフラス

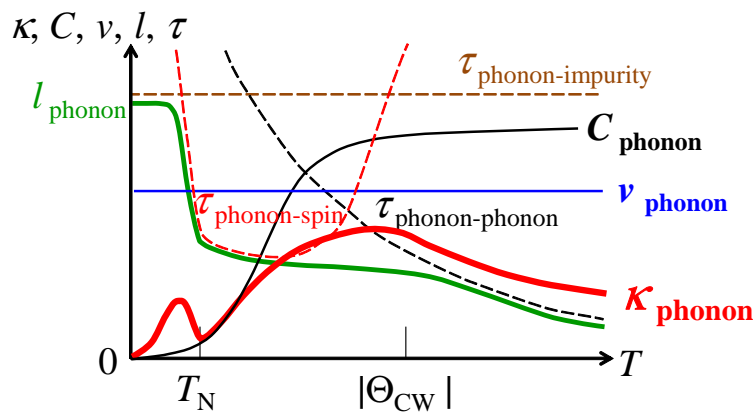


図 1.54: フラストレーションスピン系における κ_{phonon} , C_{phonon} , ν_{phonon} , l_{phonon} の温度依存性の模式図。

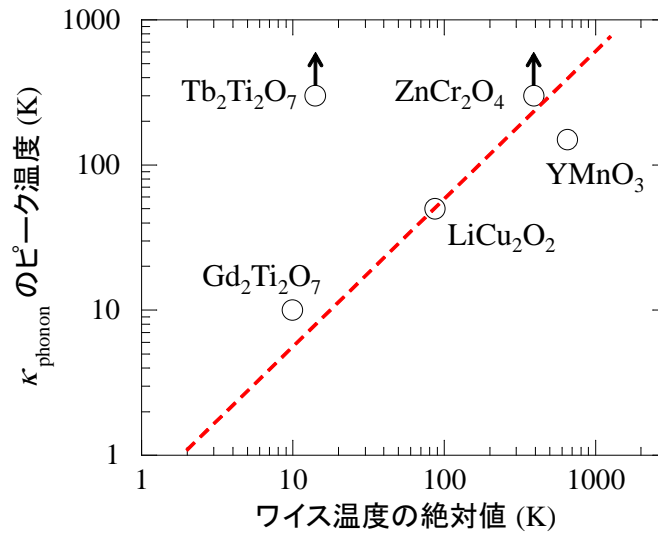


図 1.55: ワイス温度の絶対値と κ_{phonon} のピーク温度の関係.

トレーションスピン系における κ_{phonon} の特徴である可能性がある。また，フラストレーションスピン系における κ_{spin} の特徴は，議論されていない。

熱伝導は磁気状態の変化や磁気秩序の出現に敏感なプローブであり，Ca₂Y₂Cu₅O₁₀ などの磁性体で，磁場誘起磁気相転移によって 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。実際に，Gd₂Ti₂O₇ の磁場中熱伝導率測定から，新しい磁気相が発見されている。

研究目的

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の目的とする。さらに，磁場中での熱伝導率測定から磁気状態を理解するとともに，新しい磁気状態を探索することを第2の目的とする。

研究対象とした物質

フラストレーションスピン系として，図 1.56(a) に示すような，スピンドイマーを伴う 1 次元スピン鎖を持つ Cu₃Mo₂O₉ ($T_{\text{N}} = 8$ K, $|\Theta_{\text{CW}}| = 43$ K [75])，図 1.56(b) に示すスピン三角格子をもつ Ba₃CoSb₂O₉ ($T_{\text{N}} = 3.8$ K, $|\Theta_{\text{CW}}| = 51$ K [76]) と CuFeO₂

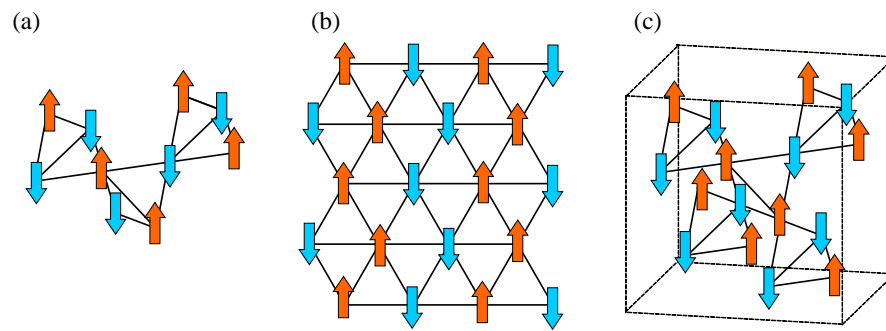


図 1.56: 対象とする物質のスピンネットワーク. (a) $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, (b) $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ と CuFeO_2 , (c) MgCr_2O_4 .

($T_{N1} = 14 \text{ K}$, $T_{N2} = 11 \text{ K}$, $|\Theta_{CW}| = 90 \text{ K}$ [77]), および, 図 1.56(c) に示すスピンパイロクロア格子を持つ MgCr_2O_4 ($T_N = 12.5 \text{ K}$, $|\Theta_{CW}| = 370 \text{ K}$ [47]) を取り上げる.

1.7 研究対象物質の物性

1.7.1 スピン四面体鎖 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$

結晶構造

$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の結晶構造を図 1.57 に示す. 結晶は斜方晶であり, 格子定数は $a = 7.667 \text{ \AA}$, $b = 6.862 \text{ \AA}$, $c = 14.608 \text{ \AA}$ である [78, 79]. Cu^{2+} イオンが $S = 1/2$ のスピンを持ち, 他のイオンは非磁性である. ここで, Cu には Cu1, Cu2, Cu3 という三つの非等価なサイトがある. Cu1 が b 軸方向にスピン鎖を形成しており, 鎖内の Cu1 間の反強磁性相互作用 J_4 は $J_4 = 46 \text{ K}$ である. 一方, スピン鎖の周りで Cu2 と Cu3 がダイマーを形成している. Cu2 と Cu3 の間の反強磁性相互作用 J_3 は最も強く, $J_3 = 67 \text{ K}$ である. Cu2 と Cu3 によるダイマーのスピンギャップの大きさは, 中性子非弾性散乱実験から $\Delta = 46 \text{ K}$ という値

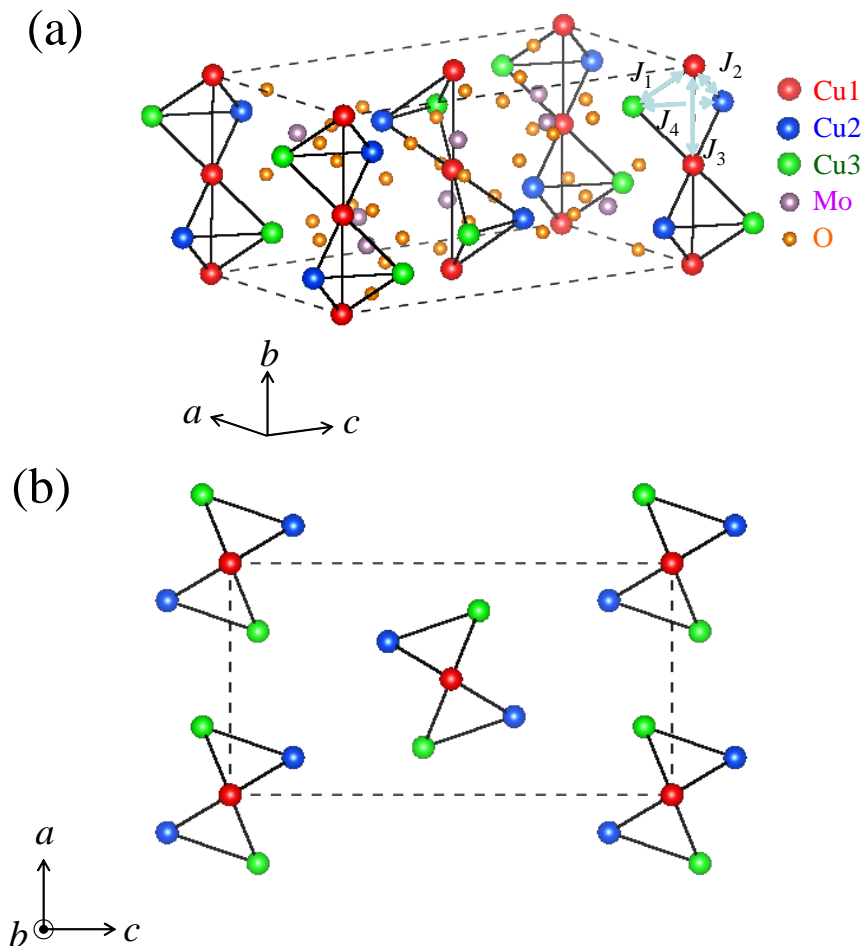


図 1.57: $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ のスピンを持つ Cu の結晶構造. (a) 一つの四面体スピン鎖を抜き出した構造. (b) スピン鎖方向である b 軸から見た結晶構造. 点線は単位格子を示す.

が求められている [80] . さらに, スピン鎖と Cu2, Cu3 の間に相互作用 ($J_1, J_2 = 19$ K) があり, これによって隣り合う二つの Cu1 と Cu2 と Cu3 による四面体を形成している. この四面体の相互作用により, 幾何学的なフラストレーションが存在する. また, スピン鎖間の相互作用は 2.2 K と小さく, 擬 1 次元のスピン系と見なすことができる [81] .

磁性

図 1.58(a) に, $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の磁化率の温度依存性を示す [80] . 20 K 付近でピークを示している. これは, 一次元反強磁性鎖やスピンギャップの形成を示していると言える. 図 1.58(b) に, 低温を拡大した磁化率を示す. T_N 以下で, $H \parallel a$ においては磁化が上昇し, 他の磁場方向では縦軸のスケールではほとんど変化は見られていない. これは弱強磁性を伴った反強磁性転移であることを示唆する.

図 1.59 に, T_N 以下である 2.0 K での磁化過程を示す. a, b, c 方向の磁化は M (M_a, M_b, M_c) で表している. M_a は磁場印加で 0 T 付近の低磁場から急激に上昇する. M_c は約 0.3 T までは磁化の上昇はゆるやかであるが, $0.3 < H < 0.8$ T では, 磁化の上昇が急になる. 2 T 以上で M_c は M_a に漸近する. M_b は, M_a と M_c に見られるような急激な上昇

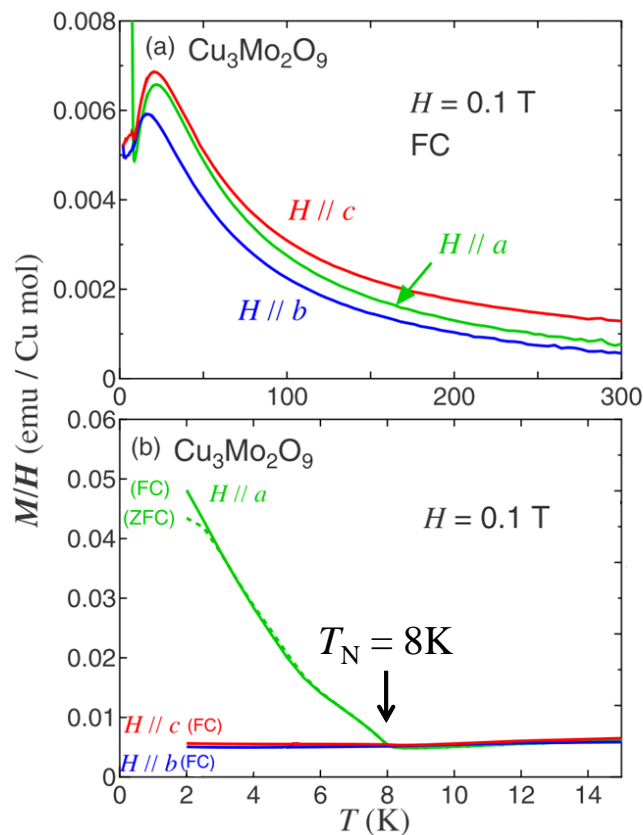


図 1.58: $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の磁化率の温度依存性 [80] .

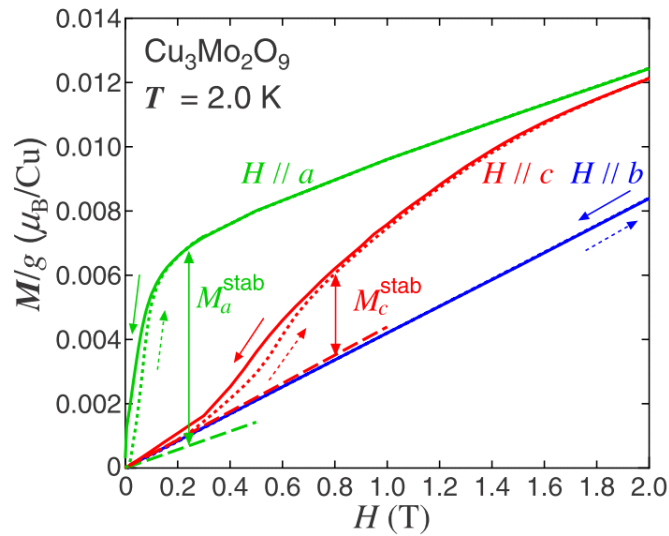


図 1.59: 2.0 K における $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の磁化過程 [80].

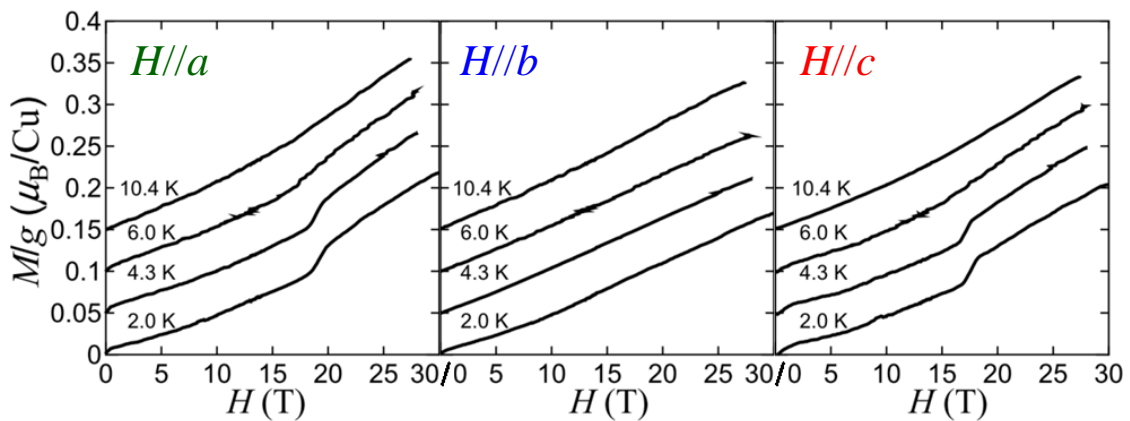


図 1.60: $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の高磁場の磁化過程 [82].

は見られず、直線的に上昇する。磁化の急な上昇は弱強磁性 (WF) の長距離秩序 (LRO) によるものである。このことから、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の $\text{Cu}1$ の磁気構造は、 b 軸が容易軸であるが、わずかに ac 面内に傾いていることが考えられている。図 1.60 に、ハイブリッドマグネットを用いた 30 T までの磁化過程を示す [82]。 $H \parallel a$ で 19 T に、 $H \parallel c$ で 17 T に磁化のジャンプが確認されている。以上のジャンプは弱強磁性モーメントの変化として考えられている。 $\text{Cu}1$ のスピンによる WF モーメントを図 1.61 に示す。図 1.61(a) に示すように、 ac 面内に WF モーメントが存在する。しかし、図 1.61(b) に示すように、一つのスピン鎖に対して、 case1 と case2 の二つの向きが存在しうる。 b 方向から見た弱強磁性のモー

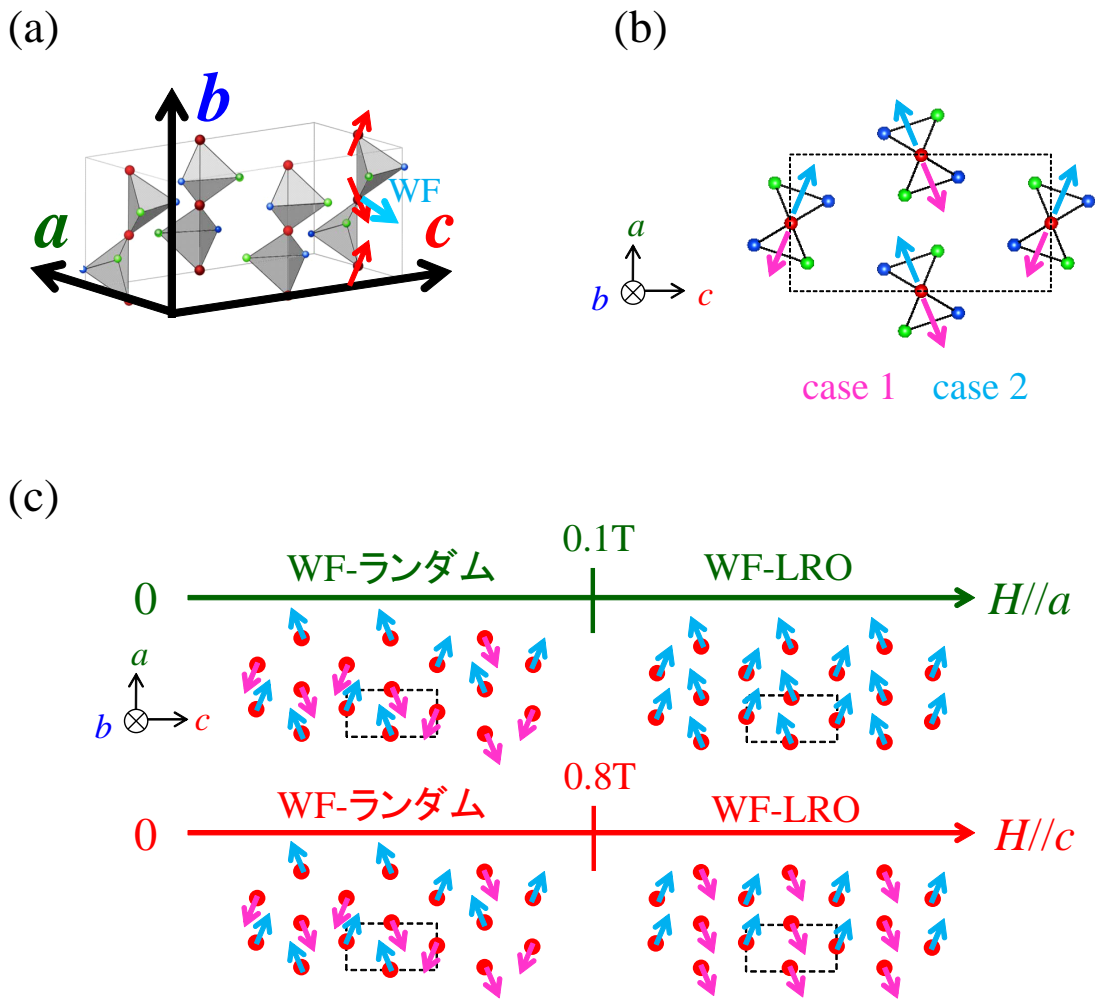


図 1.61: $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ における弱強磁性 (WF) のモーメントの向き. (a) ac 面内方向の WF モーメントを示している. (b) WF モーメントの 2 種類の向きを示している. (c) $H \parallel a$ と $H \parallel c$ の時の WF モーメントの向き, 赤の丸は Cu1 を示している.

メントを図 1.61(c) に示す. ゼロ磁場では, この WF モーメントの向きはランダムである. しかし, $H \parallel a$, $H \parallel c$ において, それぞれ 0.1 T, 0.8 T の磁場では, WF の合成モーメントが磁場方向を向く秩序状態となり, これが WF-LRO である. 図 1.60 に見られる, $H \parallel a$ と $H \parallel c$ における 19 T と 17 T での磁化ジャンプは, 全ての弱強磁性モーメントが磁場方向にフリップした状態と考えられている. 一方, $H \parallel b$ では, 30 T までの磁場を印加しても WF-LRO が起こることはない.

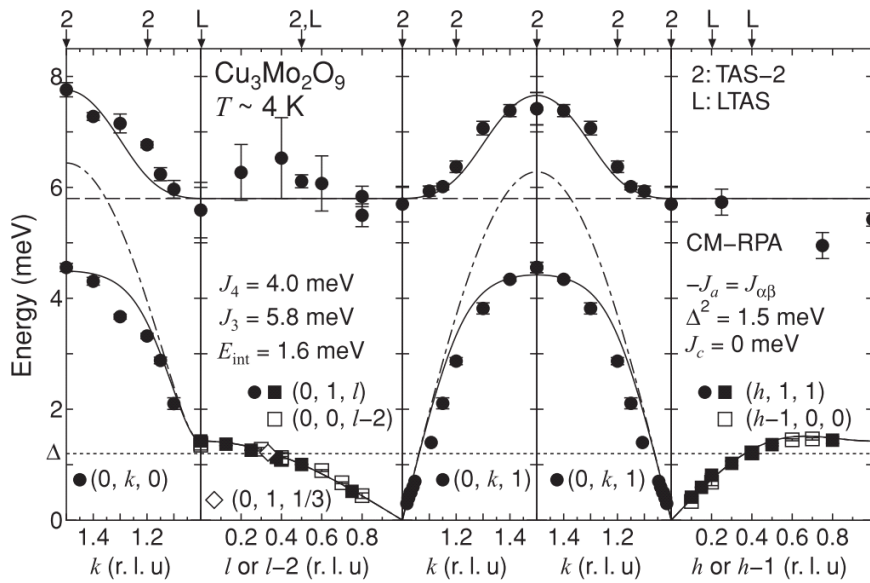


図 1.62: $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の磁気励起の分散関係 [81] .

分散関係

図 1.62 に、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の磁気励起の分散関係を示す [81, 83] . 一点鎖線は 1 次元反強磁性鎖の理論曲線で、破線はスピンドイマー系の理論曲線である. しかし、中性子非弾性散乱実験から得られたプロットでは、二つの分散が近づくところで分裂が起こり、ダイマーにも $(0, k, 0)$ 方向において分散が存在するといった理論とのずれが観測された. このことから、1 次元反強磁性鎖とスピンドイマーは互いに相互作用していることが分かる.

誘電性

図 1.63 に、比熱と誘電率から得られた $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の磁気相図を示す [84, 85] . この物質は反強磁性秩序と同時に強誘電秩序が現れるため、マルチフェロイック物質の一つである. c 軸方向の磁場 7 T において、電気分極の方向が変わる相転移が存在する.

図 1.64 に、 c 軸方向の磁場中での誘電率の温度依存性と磁場依存性を示す [86] . $T_N = 8$ K で誘電率が大きく変化していることが分かる. スピン誘起のマルチフェロイックの起源としては、らせん磁気構造による逆 Dzyaloshinsky-Moriya (DM) 相互作用によって結晶の対称性が低下し、電気分極が発生しているという考え方がある [87–89] . そのような起源を持つマルチフェロイック物質の例として、 TbMnO_3 [90] , MnWO_4 [91] , LiCu_2O_2 [92] などがある. しかし、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ はらせん磁気構造にはならないことが分かっているため、マルチフェロイックの起源は逆 DM 相互作用などではありえないものである. そこで、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$

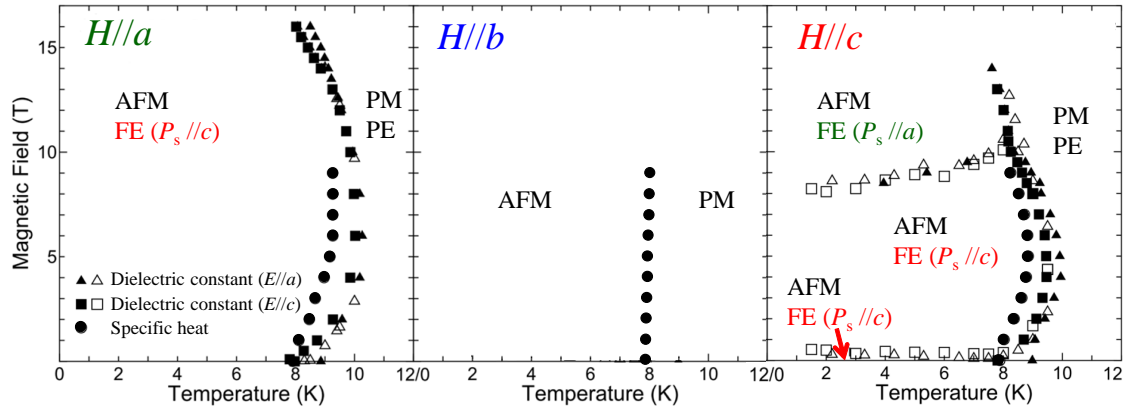


図 1.63: $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の磁気相図 [84, 85] .

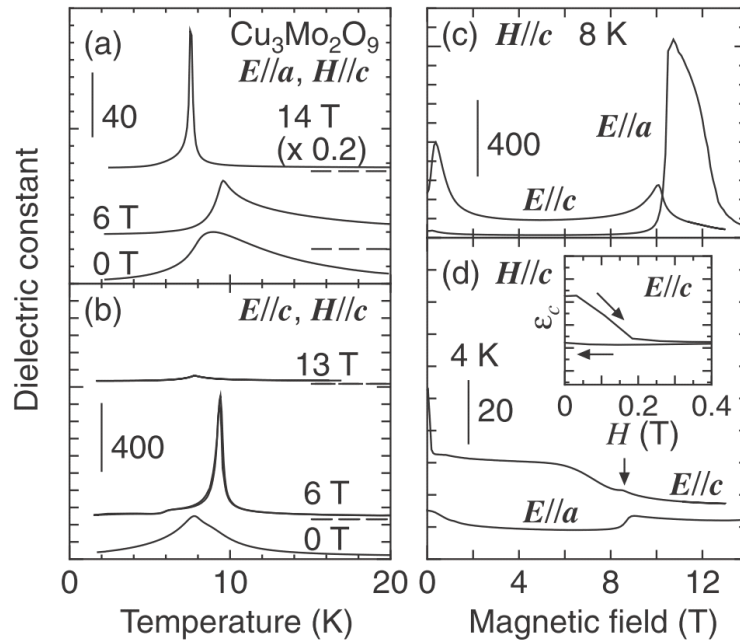


図 1.64: $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ における c 軸方向の磁場中での誘電率の温度依存性と磁場依存性 [86] .

の誘電性について Bulaevskii [93] らによる電荷再配列効果による効果であると提案されている [86] .

電荷再配列効果は、三角形にスピンを配置したモデルを考える. 図 1.65 のような三サイト (i, j, k) の Half-filled ハバードモデルにおいて、クーロン斥力 U がトランスファー積分より十分大きく、系をハイゼンベルグ型の交換相互作用が働く局在スピン系 ($S_i, S_j,$

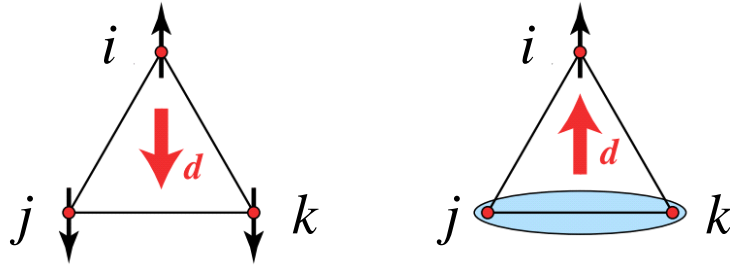


図 1.65: 電気分極とスピン配置. d は誘電分極のモーメントを示す [94].

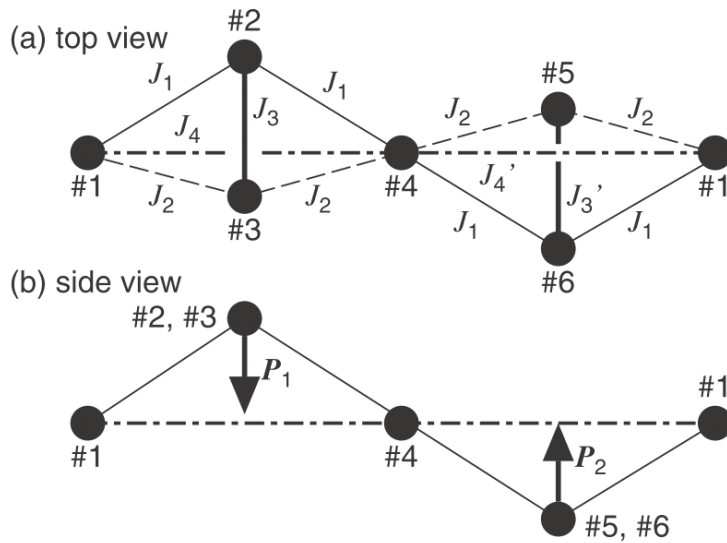


図 1.66: 二つのスピン四面体を反転中心で結んだスピクラスタ.

S_k) とみなせるとき, i サイトの電荷の偏り δ_i は,

$$\delta_i = \sum_{i,j,k} \frac{J_{ij} J_{jk} J_{ki}}{U^{\frac{3}{2}}} [\mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{S}_j + \mathbf{S}_k) - 2\mathbf{S}_k \cdot \mathbf{S}_k] \quad (1.24)$$

とスピン変数を用いて記述できる. ここで, J_{ij} , J_{jk} , J_{ki} は, それぞれ i サイトと j サイト間, j サイトと k サイト間, k サイトと i サイト間の交換相互作用である. $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ での電荷再配列効果を確認するため, 二つのスピン四面体を反転中心で結んだスピクラスタについて考える. パラメータを適切に選ぶと, ゼロ磁場では, 図 1.66 に示した磁性鎖 #1, #4 の波動関数と二つのダイマー #2-#3, #5-#6 の波動関数が分離する. #1, #4 に分子場として交替磁場を印加して時間反転の対称性を破ると, 図 1.66(b) のように互いに打ち消しあう \mathbf{P}_1 と \mathbf{P}_2 が発生し, 結果としてスピン四面体に反強誘電的な電気四重極子が生じる. ここで, 図 1.66 における J_3 と J'_3 の値が変わることで, \mathbf{P}_1 と \mathbf{P}_2 のバランスが崩れて

電気分極が生じる。これについては、電場印加などで空間反転の対称性が崩れ、電荷再配列が起これば系のトランスファー積分が変化することで、交換相互作用の強さの変化が期待される。これによって、空間反転の対称性の破れが固定され、電場を切っても自発電気分極がゼロ磁場まで残ると考えられている [95]。

研究方針

$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ は、 $|\Theta_{\text{CW}}|$ が 43 K と低い物質である。目的 1 に対しては、フラストレーションスピン系物質における $|\Theta_{\text{CW}}|$ と κ_{phonon} のピーク温度の関係を検証する。さらに、 κ_{spin} の大きさを見積もり、他のフラストレーションスピン系物質と比較することで、フラストレーションスピン系における κ_{spin} の特徴を明らかにする。

また、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ のマルチフェロイックの機構は、これまで知られてきたらせん磁気構造による機構とは異なっているため、興味を持たれている。詳細な磁気構造など、まだ分かっていないことが多いため、熱伝導率測定により新しい磁気状態を見つけることができる可能性があると考えられる。目的 2 に対しては、磁場中での熱伝導率測定により、磁気状態を理解するとともに、新しい磁気状態を探索する。

1.7.2 スピン三角格子系 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$

スピン三角格子反強磁性体の基底状態の理論研究

交換相互作用が等方的なハイゼンベルグモデルの場合に、ゼロ磁場でのスピン三角格子反強磁性体は、図 1.67 に示す 120° 構造が古典的基底状態になる。しかし、 $S = 1/2$ の場合、顕著な量子効果によって古典的基底状態が覆され、シングレット対からなる Resonating-Valence-Bond (RVB) 状態が基底状態になることが Anderson によって指摘された [96]。RVB 状態は、図 1.68 に示すように、シングレット対が組み変わった状態が重ね合わさることでエネルギーの低い状態を作っている。しかし、現在では、 $S = 1/2$ の場合の基底状態は RVB 状態のようなスピン液体ではなく、 120° 構造の秩序状態であることが理論的に示されている [97, 98]。このように、 $S = 1/2$ スピン三角格子反強磁性体のゼロ磁場での基底状態は定性的には古典的スピンモデルの基底状態と同じであるが、以下で述べるように、磁場中で顕著な量子効果が現れる。

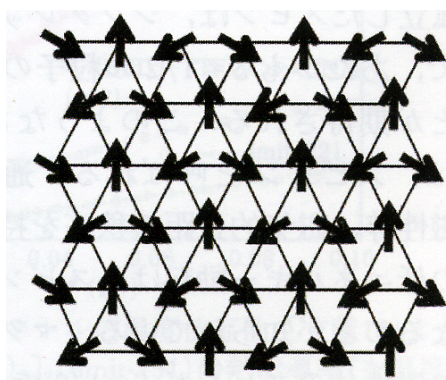
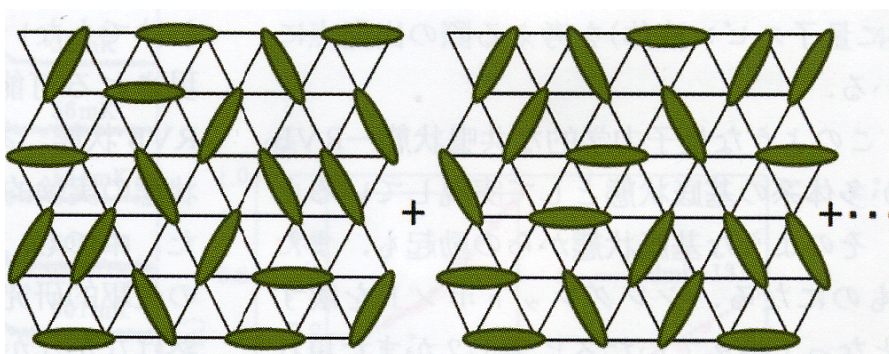
図 1.67: 120° 構造の秩序状態.

図 1.68: Resonating-Valence-Bond (RVB) 状態. 緑の楕円は一つのシングレット対を示し、シングレット対が組み変わった状態が重ね合わさっている。

磁化プラトー

磁場はスピンに直接作用して、物質の磁気状態を変えることができる。スピン間に働く反強磁性相互作用と外部磁場によるゼーマン効果による競合が磁気状態に影響を与えることが期待される。特に、フラストレーションスピン系においては、温度と磁場を変化させることで様々な磁気相が現れることが分かってきているため、磁場中物性の研究が精力的に行われている。その一つとして、量子揺らぎや熱揺らぎと結合して磁場中で変わった磁気構造をとることが注目されている。

スピン三角格子ハイゼンベルグ反強磁性体では、三角形の頂点にある三つのスピン副格子を持つ。フラストレーションにより基底状態でスピンの縮退が生じるが、量子揺らぎや熱揺らぎにより縮退が解かれ、図 1.69 に示す磁気構造が安定化される [99]。この安定化の原因は、“揺らぎによる秩序化” (order by disorder) [100] と呼ばれ、フラストレーションのある系において起こることが知られている。ゼロ磁場では、 120° 構造が安定化される。磁場中では、飽和磁化を H_s としたとき、 $H < H_s/3$, $H = H_s/3$, $H_s/3 < H < H_s$ と磁場を増加することで、それぞれ図 1.69 の (a), (b), (c) の構造が安定化されるようになる。

図 1.69(b) に示された up-up-down(UUD) 状態は、古典的モデルでは $H = H_s/3$ のときのみ安定化されるが、量子揺らぎ [101] や熱揺らぎ [102] によって有限の磁場範囲で UUD 状態が安定化されると、磁化曲線に飽和磁化の $1/3$ の位置にプラトーが現れる。以下で、二つのスピン三角格子反強磁性体 $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ と Cs_2CuBr_4 の磁場中の磁気相についての報告を示す。

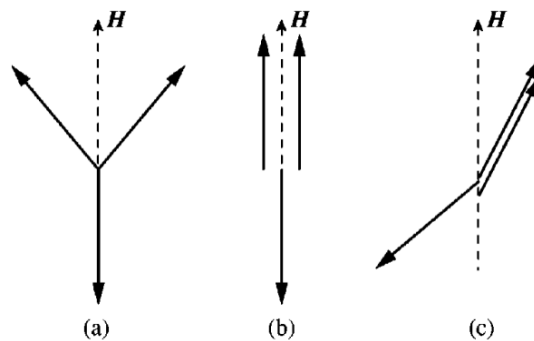


図 1.69: スピン三角格子反強磁性体の磁場中での磁気構造。(a) 低磁場の coplanar (共面的) 構造, (b) up-up-down 構造, (c) 高磁場の coplanar 構造。

スピン三角格子反強磁性体 $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ ($S=5/2$)

図 1.70 に、スピン三角格子反強磁性体 $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ の結晶構造を示す [103] . $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ は、 $S = 5/2$ のスピンを持つ Fe^{3+} イオンが三角格子を形成している . $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ は低温まで正三角形の構造を保ったままで、 $T_N = 3.8$ K 以下で 120° 構造の磁気秩序が現れることが分かっている . 磁場を 120° 構造を持つ面内方向に印加すると、スピンの傾いていき、図 1.71 に示す磁化過程において、飽和磁化の $1/3$ で磁化プラトーが現れる [104] .

図 1.72 に、比熱、磁化や NMR で得られた面内に磁場をかけた場合の磁気相図を示している [104] . ここで、面間の相互作用の存在を考慮して、隣り合う面の二つのスピン構造を実線と破線のスピンのスピンの構造を示している . 磁化プラトー領域 (P3 領域) は熱揺らぎの大きな高温領域で広がるため、熱揺らぎにより UUD 状態が安定化される一つの例と言える . 図 1.73 に、古典的 2 次元 XY モデルの相図を示す [105] . 磁場により P3 領域の T_N が上昇していることや、低温に向けてプラトーを示す P3 領域がゼロになる傾向があることなどから、古典的 2 次元 XY モデルでの理論計算による相図とよく一致していることが分かる .

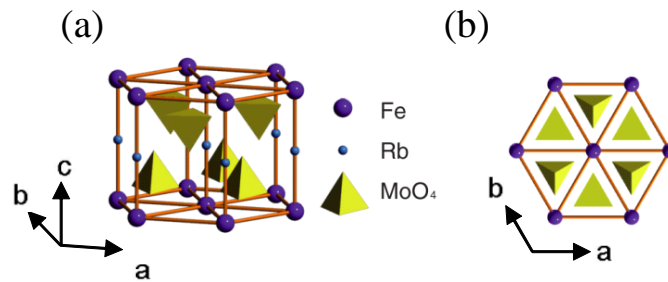


図 1.70: スピン三角格子反強磁性体 $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ の結晶構造 [103] .

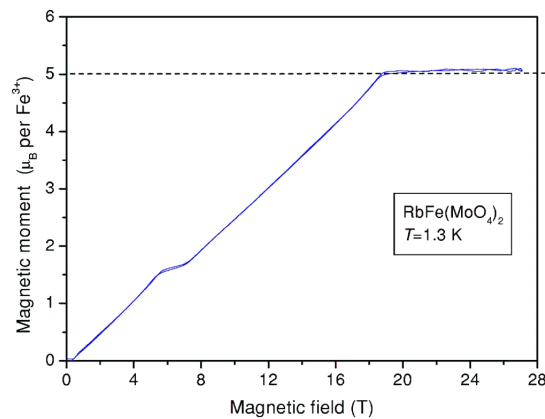


図 1.71: $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ における 120° 構造を持つ面内方向に磁場を印加した場合の磁化過程 [104] .

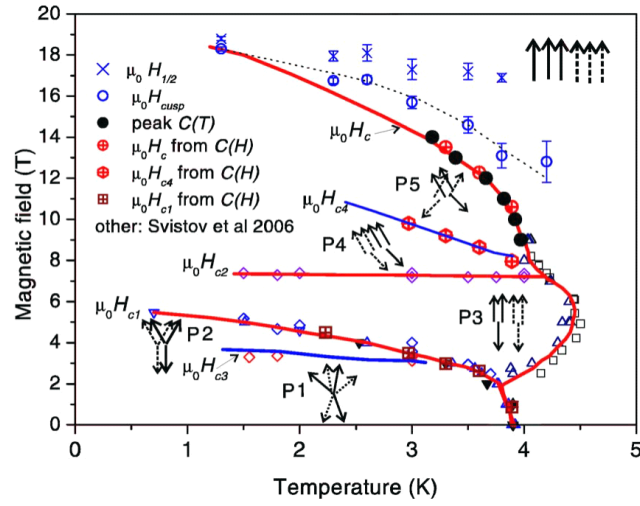


図 1.72: $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ における 120° 構造を持つ面内方向に磁場を印加した場合の磁気相図 [104] .

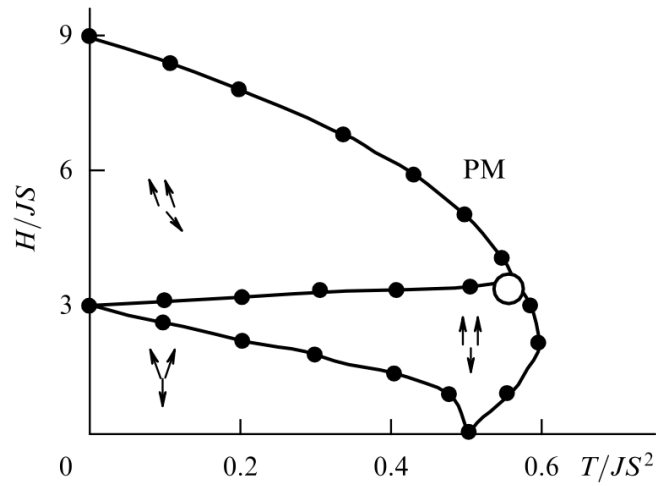


図 1.73: 古典二次元 XY モデルでのスピン三角格子反強磁性体の磁気相図 [105] .

スピン三角格子反強磁性体 Cs_2CuBr_4 ($S=1/2$)

$S = 1/2$ のスピン三角格子反強磁性体の量子現象を実験的に検証するため、モデル物質の探索が行われてきた。図 1.74 に、 Cs_2CuBr_4 の結晶構造を示す。 $S = 1/2$ のスピンを持つ Cu^{2+} イオンが三角格子を形成するため、量子揺らぎが期待できるスピン三角格子反強磁性体である。 Cs_2CuBr_4 は、 $T_N = 1.2$ K 以下において磁気秩序を示す。図 1.75 に示すように、60 mK における歪んだ三角格子である Cs_2CuBr_4 の磁化過程において、狭い磁場範囲で磁化プラトーが観測されている [106, 107]。

図 1.76 に、 Cs_2CuBr_4 における 28.5 T までの磁気相図を示す [108]。非常に低温まで $1/3$ プラトーが見られるため、プラトーが安定化する原因は、古典的 2 次元 XY モデルにおける熱揺らぎではなく、量子揺らぎであると考えられている。 $1/3$ 磁化プラトーが現れる磁場よりも高磁場でいくつかの量子相が観測されているが、三角格子が二等辺三角形形状に歪んでいるうえに、反対称な DM 相互作用 ($\mathbf{D}_{ij} \cdot [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j]$) が存在するために、磁気モデルは複雑で、定量的な解析が困難である。また、こうした磁化過程におけるプラトーは、異方性によるスピングャップが存在することを示唆する。実際、 Cs_2CuBr_4 の $1/3$ 磁化プラトーを示す UUD 状態においてスピングャップが存在することが報告されている [109, 110]。

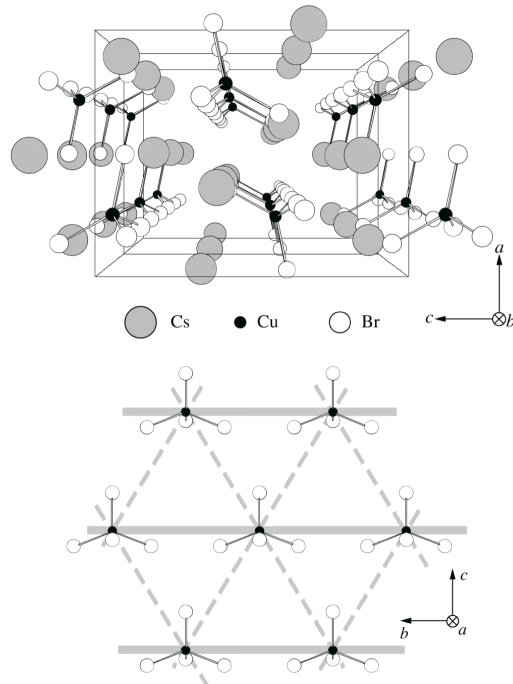


図 1.74: スピン三角格子反強磁性体 Cs_2CuBr_4 の結晶構造 [106]。

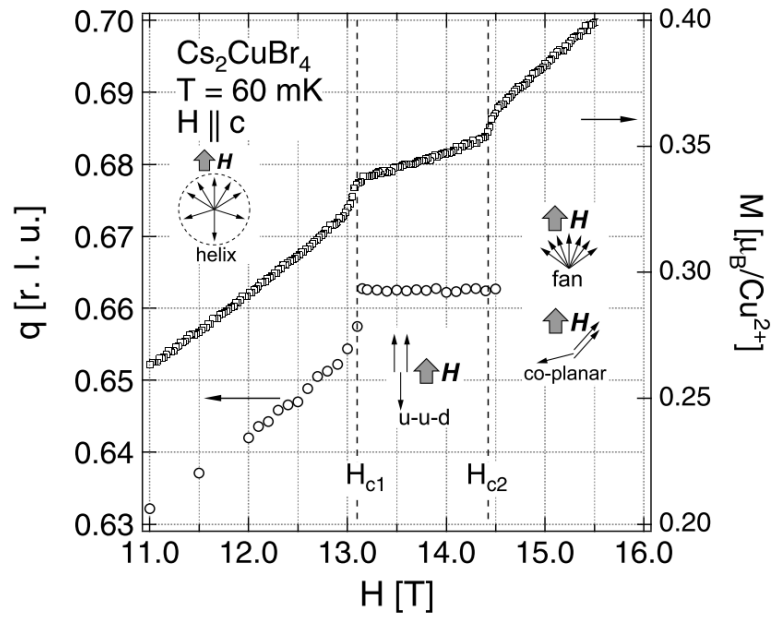


図 1.75: スピン三角格子反強磁性体 Cs_2CuBr_4 の磁化過程 [107] .

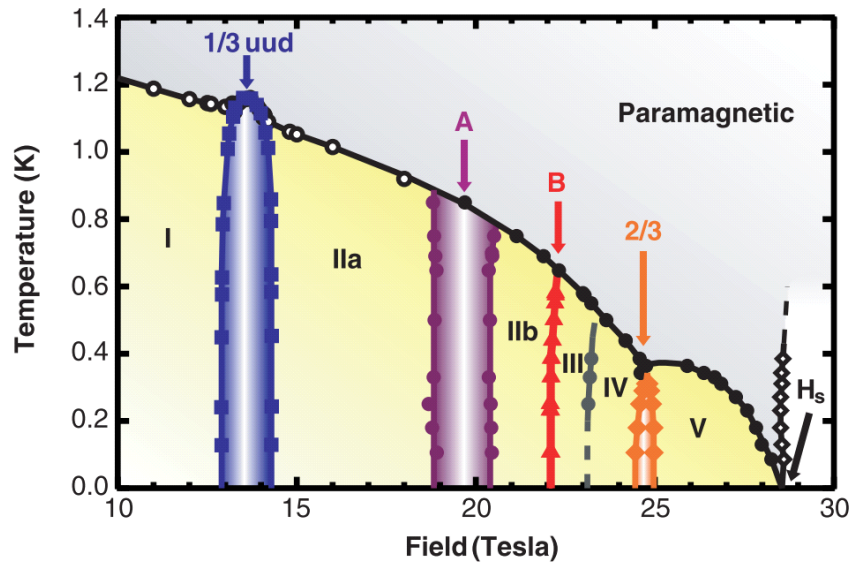


図 1.76: Cs_2CuBr_4 における面内方向に磁場を印加した場合の磁気相図 [108] .

結晶構造

図 1.77(a) に、 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ の結晶構造を示す。結晶は六方晶であり、格子定数は $a = 5.8562 \text{ \AA}$, $c = 14.4561 \text{ \AA}$ である [76, 111]。 CoO_6 八面体が ab 面内に三角格子を形成し、その面の間には、 SbO_6 の八面体 2 つが面共有した Sb_2O_9 と Ba の層がある。 CoO_6 八面体の層の間にある Sb と Ba は非磁性である。そのため、図 1.77(b) に示すように、スピンを持つ Co^{2+} イオンを抜き出すと、三角格子を形成している。 Co^{2+} イオンが CoO_6 八面体の中心にあり、八面体の結晶場とスピン-軌道相互作用により、スピン軌道相互作用定数 $\lambda \sim 250 \text{ K}$ よりも十分低温では、 $S = 3/2$ の Co^{2+} のスピンは有効的に $S = 1/2$ で表される [112, 113]。これまで、三角形に歪みのある Cs_2CuBr_4 においてのみ、 $S = 1/2$ スピン三角格子反強磁性体における量子揺らぎによる $1/3$ プラトーが見られ、研究が行われてきた。しかし、 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ は対称性の良い結晶構造であり、 $S = 1/2$ のスピンによる均一な三角格子を持つまれなモデル物質であるため、フラストレーションに対する詳細な研究が可能である。

面間の弱い反強磁性相互作用により、 $T_N = 3.8 \text{ K}$ で 120° 構造の秩序状態が現れる [76, 114]。磁化過程と $H \parallel c$ での ESR の集団励起モードの解析から、面内の反強磁性相互作用 $J = 18.5 \text{ K}$ 、三角格子面間の反強磁性相互作用 $J' = 0.48 \text{ K}$ が求められている [115]。

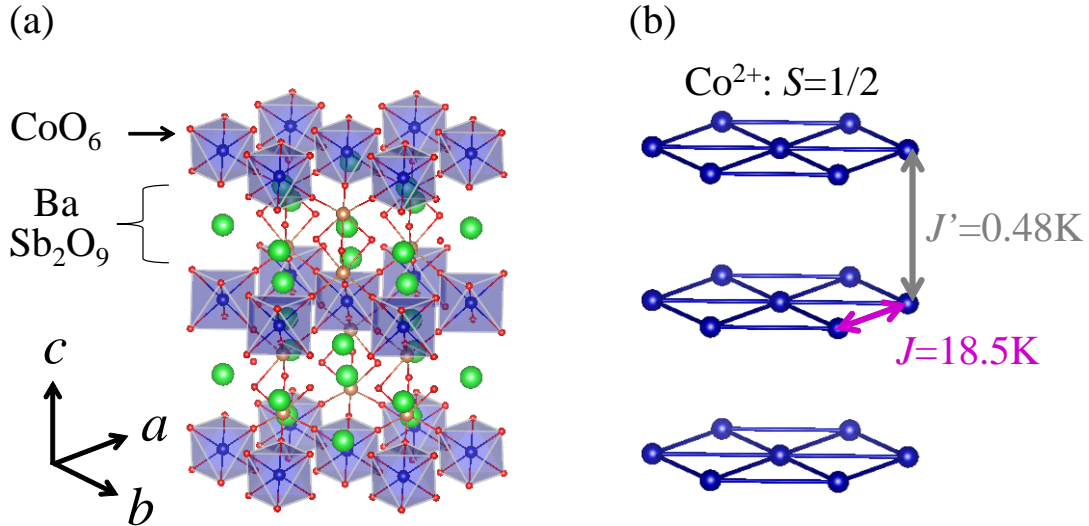


図 1.77: (a) $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ の結晶構造. (b) スピンを持つ Co^{2+} のみを抜き出した結晶構造.

磁性

図 1.78 に、 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ における $H \parallel ab$ の場合の磁気相図を示す [116] . 絶対零度まで広い磁場範囲で UUD 相が存在することから、量子揺らぎによって UUD 構造が安定化されていることが分かる.

図 1.79 に、 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ における $H \parallel ab$ と $H \parallel c$ の場合の磁化過程を示す [115] . $H \parallel ab$ では、飽和磁化の 1/3 に磁化プラトーが見られる. このことから、量子揺らぎにより UUD

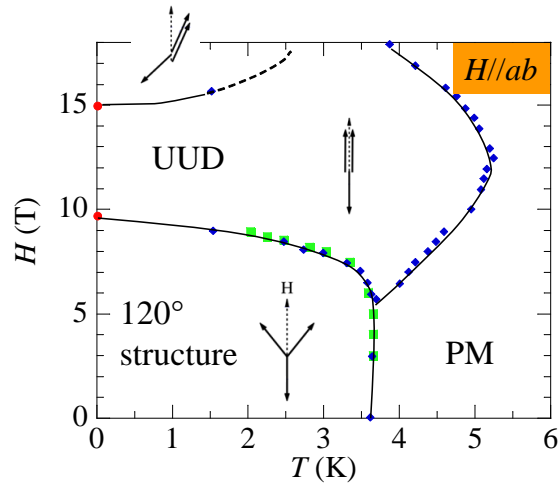


図 1.78: $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ における $H \parallel ab$ の場合の磁気相図 [116] .

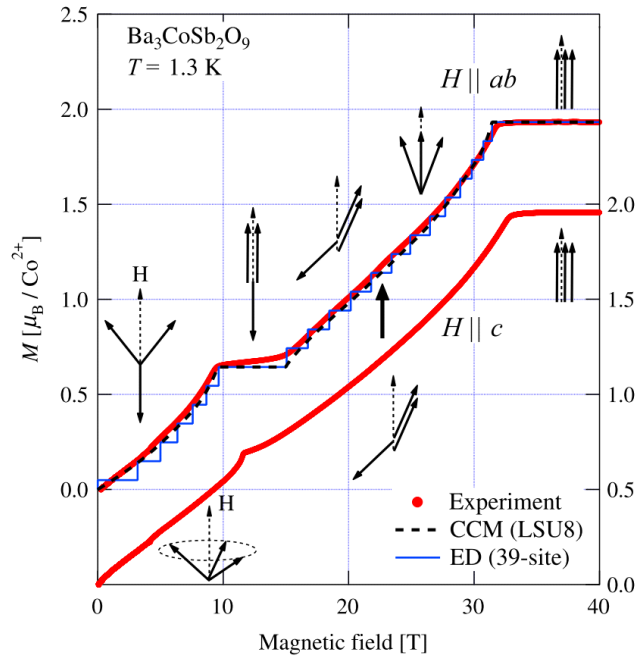


図 1.79: $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ の磁化過程 [115] .

状態が安定化されることで生じる $1/3$ 磁化プラトーが広い磁場範囲にわたって現れることが確かめられている。一方, $H \parallel c$ ではプラトーは見られず, カस्प上の異常が見られる。この磁化過程から, $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ の磁気異方性は容易面型であると考えられている。また, 実線で理論計算による磁化過程を示している。太い実線は 39 サイト厳密対角化法による計算結果 [117], 太い破線は高次の結合クラスター法による計算結果 [118] を示している。これを見ると, $S = 1/2$ ハイゼンベルグスピン三角格子反強磁性体の理論計算と磁化過程の振る舞いがよく一致している。そのため, $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ は, 磁場中の量子揺らぎによるスピン状態を調べるのに有効な物質である。

$\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ のスピン構造は, 図 1.79 に示すようになると予想される。ゼロ磁場では ab 面内で 120° 構造となる。 $H \parallel ab$ では, UUD 構造が安定化され, 次に, 高磁場では 2:1 coplanar (共面的) 構造となる。さらに, 22 T 以上で新しい相転移が見られ, 高磁場についての磁気構造についての理論研究が行われている [119, 120]。 $H \parallel c$ のとき, 低磁場では容易面型異方性を得する傘構造が安定であり, 磁場を増加すると, 傘構造から UUD 構造をスキップして高磁場の 2:1 coplanar 構造へ直接転移する。

研究方針

$\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ は, $|\Theta_{\text{CW}}|$ が 51 K と低い物質である。目的 1 に対しては, フラストレーションスピン系物質における $|\Theta_{\text{CW}}|$ と κ_{phonon} のピーク温度の関係を検証する。さらに, κ_{spin} の大きさを見積もり, 他のフラストレーションスピン系物質と比較することで, フラストレーションスピン系における κ_{spin} の特徴を明らかにする。

また, $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ は歪みの無い三角格子を持ち, $1/3$ 磁化プラトーを示す UUD 構造が現れることであり, 特に UUD 構造での磁気状態は興味深い。 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ では広い領域で UUD 構造が現れることから, UUD 構造を調べる上で良い物質であり, UUD 構造の内部での磁気状態の変化を調べ, 新しい磁気状態を見つけることができる可能性があると考えられる。目的 2 に対しては, 磁場中での熱伝導率測定により, 磁気状態を理解するとともに, 新しい磁気状態を探索する。

1.7.3 スピン三角格子系 CuFeO_2

結晶構造

図 1.80(a) に、 CuFeO_2 の結晶構造を示す。結晶は室温で六方晶であり、格子定数は $a = 3.03 \text{ \AA}$, $c = 17.09 \text{ \AA}$ である [121]。図 1.80(b) に示すように、 $S = 5/2$ のスピンの持つ Fe^{3+} イオンが ab 面内に三角格子を形成し、 c 軸方向に積層した構造を持つ。層間には非磁性の Cu^+ イオンによる層が存在する。

磁性

CuFeO_2 は、高温から低温に向って、まず、 $T_{N1} = 14 \text{ K}$ で常磁性相から partial disorder (PD) 相に転移する。図 1.81 に、 CuFeO_2 の磁気構造を示す。PD 相の磁気構造は、磁化容易軸が c 軸方向で、スピンの c 軸方向の成分が $[110]$ 方向に向かって正弦波を描くような構造である。周期は、格子の 5 倍であり、そのうちの一つのスピンの時間平均でモーメントがゼロになる常磁性状態になっている。さらに低温の $T_{N2} = 11 \text{ K}$ で、4-sublattice (4SL) 相という磁化容易軸の c 軸にスピンの向いた collinear なスピン配列 ($\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$) を持った秩序相に転移する。また、1.4.3 で述べたように、 CuFeO_2 は 4SL 相への転移に伴って結晶構造に歪みが生じることが分かっている [35]。 T_{N1} 以上の常磁性相で三角格子は正三角形であるが、4SL 相では不等辺三角形になる。図 1.82 に、 T_{N2} 以下における c 軸方向から見たスピン三角格子面を示す。構造が単斜晶になるため、 T_{N2} 以下では軸の取り方が変わっている。常磁性相での $[110]$ 方向が 4SL 相では b 軸方向になり、それを $b_{\text{monoclinic}}$ とする。

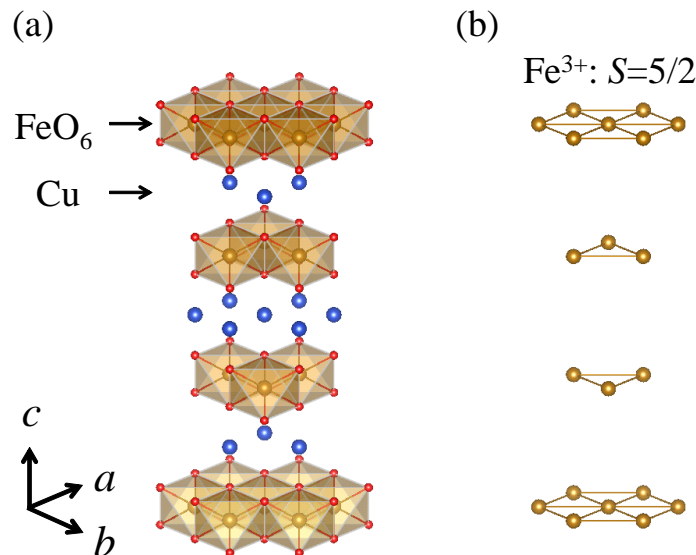
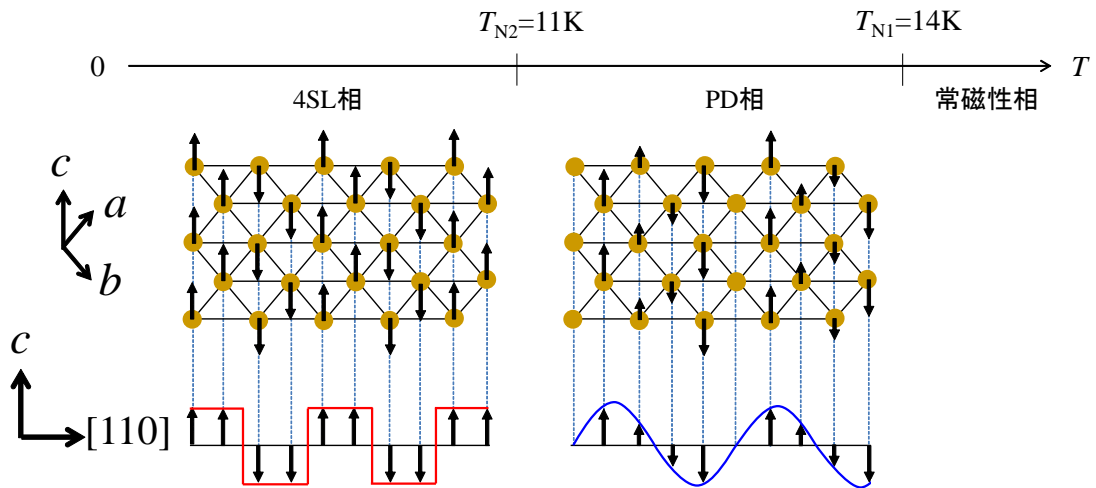
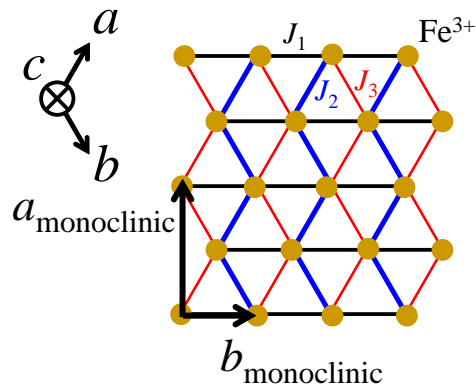


図 1.80: (a) CuFeO_2 の結晶構造。 (b) スピンを持つ Fe^{3+} のみを抜き出した結晶構造。

図 1.81: CuFeO_2 の磁気構造.図 1.82: c 軸方向から見た T_{N2} 以下の CuFeO_2 のスピン三角格子.

結晶構造の変化に伴って、最隣接の反強磁性相互作用も J_1 , J_2 , J_3 と三つに分かれる．それぞれの強さは、中性子非弾性散乱実験の解析から $J_1 = 3.0$ K, $J_2 = 3.4$ K, $J_3 = 2.0$ K という値が見積もられている [122]．また、相関の反強磁性相互作用は $J_z = 0.54$ K である．ここで、 Fe^{3+} は $3d$ 電子が 5 個存在するが、スピン $S = 5/2$, 軌道角運動量 $L = 0$ であるため、強い異方性は期待されず、ハイゼンベルグスピン三角格子反強磁性体として振る舞うことが期待される．しかし、ゼロ磁場における CuFeO_2 の基底状態は、理論的に予想される 120° 構造ではなく collinear な 4SL 相である．これはイジングスピン系の特徴であり、この磁気構造は結晶構造の歪みと関連していると考えられている [35]．

図 1.83 に、磁化率の温度依存性を示す [123] . 磁場を c 軸方向に印加した時、磁化率は温度の低下とともにゼロに向かう。一方、磁場が c 軸に垂直方向の時は、温度が 0 K に向かうにつれてほぼ一定値に近づく。そのため、 c 軸が磁化容易軸の反強磁性の基底状態であると言える。

図 1.84 に、 CuFeO_2 における c 軸方向に磁場を印加した場合の磁気相図を示す [124] . 7 T で 4SL 相かららせん磁気構造が現れる強誘電性-非整合磁気 (FE-ICM) 相に転移する。さらに、13 T で 5-sublattice (5SL) 相に転移する。FE-ICM 相での磁気構造はらせん

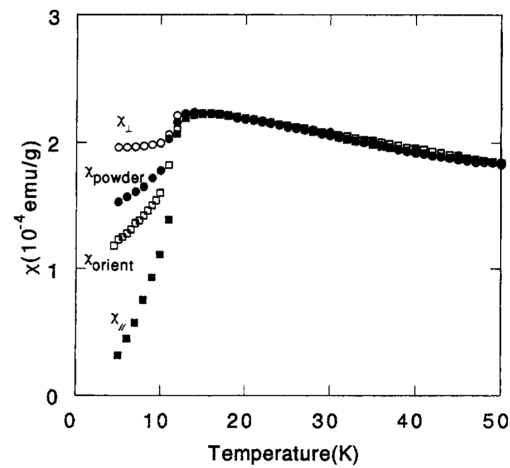


図 1.83: CuFeO_2 の磁化率の温度依存性 [123] .

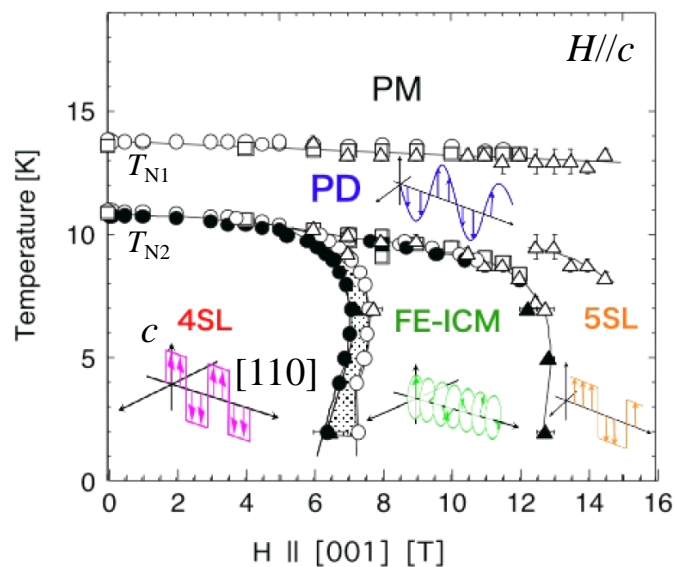


図 1.84: CuFeO_2 の磁気相図 [124] .

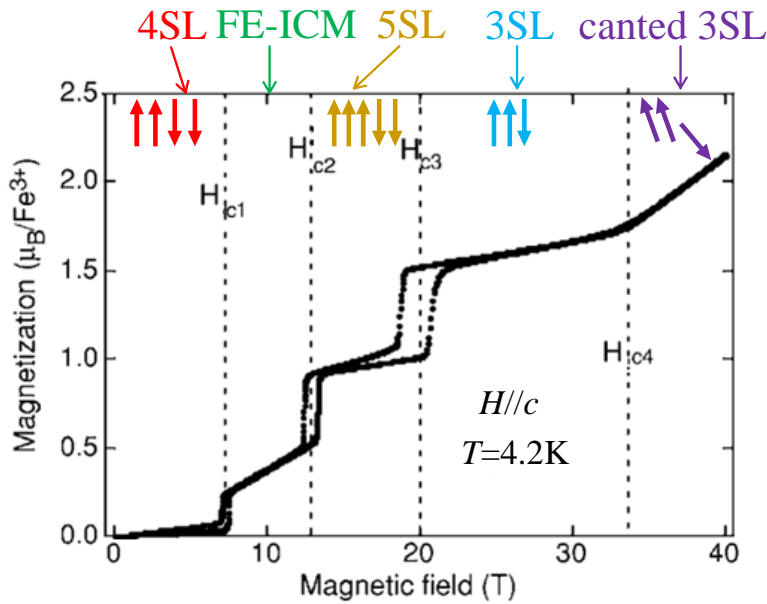


図 1.85: CuFeO_2 の磁化過程 [125] .

磁気構造であり， $[110]$ 方向に沿って回転した構造である．5SL 相では，磁化容易軸が c 軸で， $[110]$ 方向に collinear な $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ の構造となる．

図 1.85 に， c 軸に磁場を印加した時の磁化過程を示す [125] . 4SL は磁化がほぼゼロでプラトー状態になるが，7 T で FE-ICM 相に転移して，磁化のジャンプが現れる．FE-ICM 相では，磁場の増加に対して磁化は単調に上昇し，13 T で 5SL 相に転移して，再び磁化のジャンプが現れる．5SL 相では，飽和磁化の $1/5$ でプラトーが現れる．さらに磁場を強くすると，20 T で $[110]$ 方向に $\uparrow\uparrow\downarrow$ というスピン配列を持つ 3-sublattice (3SL) 相に転移し，磁化に $1/3$ プラトーが現れる．32 T では磁場方向に傾いた canted 3SL 相に転移し，磁場が強くなることで磁化が単調に上昇するようになる．ここで，こうした磁化プラトーの存在は，磁気異方性によるスピングャップの存在によるものである．

結晶構造の変化

磁場の変化に対する結晶構造の変化が，放射光を用いた実験から調べられている [125–127] . 図 1.86 に，格子定数 $a_{\text{monoclinic}}$ と $b_{\text{monoclinic}}$ の磁場依存性を示す [125] . $b_{\text{monoclinic}}$ の変化は，図 1.85 に示す磁化の振る舞いとよく似ている．これについては，磁気歪効果によって説明されている [125] . Fe-Fe 間の相互作用を考えると，直接交換相互作用による強磁性相関と O^{2-} イオンを介した 90° 超交換相互作用による反強磁性相関の足し合わせとなる． $T_{\text{N}2}$ 以下では，常磁性相の $a_{\text{hexagonal}}$ よりも $b_{\text{monoclinic}}$ が長くなるため，Fe-O-Fe 角度が大きくなり 180° に近づき，反強磁性の超交換相互作用が支配的になることで 4SL の反強

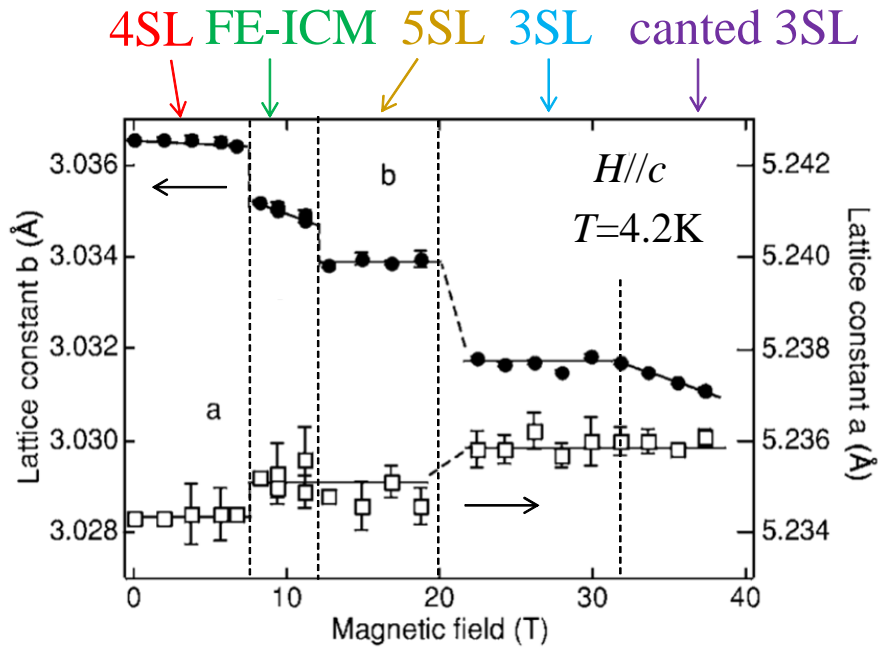


図 1.86: CuFeO_2 の格子定数 $a_{\text{monoclinic}}$ と $b_{\text{monoclinic}}$ の磁場依存性 [125] .

磁性秩序が起きると考えられている [125, 128] . ゼロ磁場から磁場を強くしていくと、磁気構造の変化に伴って、 $b_{\text{monoclinic}}$ 軸方向の強磁性結合の数が増える．そのため、直接交換相互作用のエネルギーが得するように、 $b_{\text{monoclinic}}$ が短くなるように格子が歪むと考えられている．

誘電性

Kimura らによって、らせん磁気構造を持つ FE-ICM 相で強誘電性 (FE) が現れることが報告された [128] . このマルチフェロイックの起源は、 $d-p$ hybridization によるものと考えられている [129] .

分散関係

Fe^{3+} を非磁性不純物である Al^{3+} に置換することにより、4SL 相が消え、らせん磁気構造の相が現れる．図 1.87 に、Al 置換をした $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ の磁気相図を示す [130] . 相図に示す通り、 $x > 0.15$ でゼロ磁場でも FE-ICM 相が現れるようになる．図 1.88 に、 CuFeO_2 ($x = 0$) と $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x = 0.0155, 0.0208$) の磁気励起分散関係を示す [131] . CuFeO_2 の分散関係を示した図 1.88(a) を見ると、1 meV 程度のスピンギャップが存在することが分か

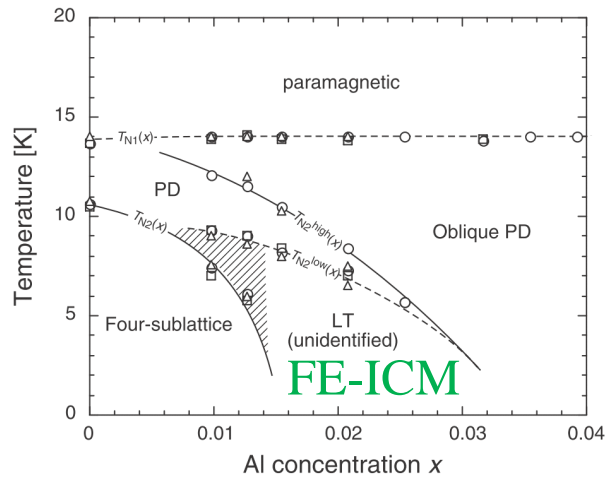


図 1.87: Al 置換した $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ の磁気相図 [130] .

る．一方， $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x = 0.0155, 0.0208$) の分散関係を示した図 1.88(b) を見ると，分散がエネルギーゼロにまで落ち，スピングャップが消えていることが分かる．ここで， $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x = 0.0155, 0.0208$) のエネルギーがゼロに落ちる波数のところで CuFeO_2 の分散関係が下に凸になっていることが分かる．このことから， Fe^{3+} のハイゼンベルグ性が分散関係の低エネルギーのブランチに隠れていて，不純物置換によって隠れていたハイゼンベルグ性が現れて，らせん磁気構造が現れたものと考えられている．

研究方針

CuFeO_2 は， $|\Theta_{\text{CW}}|$ が 90 K と低い物質である．目的 1 に対しては，フラストレーションスピン系物質における $|\Theta_{\text{CW}}|$ と κ_{phonon} のピーク温度の関係を検証する．さらに， κ_{spin} の大きさを見積もり，他のフラストレーションスピン系物質と比較することで，フラストレーションスピン系における κ_{spin} の特徴を明らかにする．

また， CuFeO_2 は， c 軸方向に磁場を印加した時に多彩な磁場中相転移が起こり，イジングスピンの特徴を持つ磁気構造やハイゼンベルグスピンの特徴を持つらせん磁気構造などに大きく変化する．本研究では，磁場中相転移での磁気状態の変化や，それぞれの磁気秩序相の内部の磁気状態を熱伝導率から調べることで，新しい磁気状態への変化を見つけることができる可能性がある．目的 2 に対しては，磁場中での熱伝導率測定により，磁気状態を理解するとともに，新しい磁気状態を探索する．

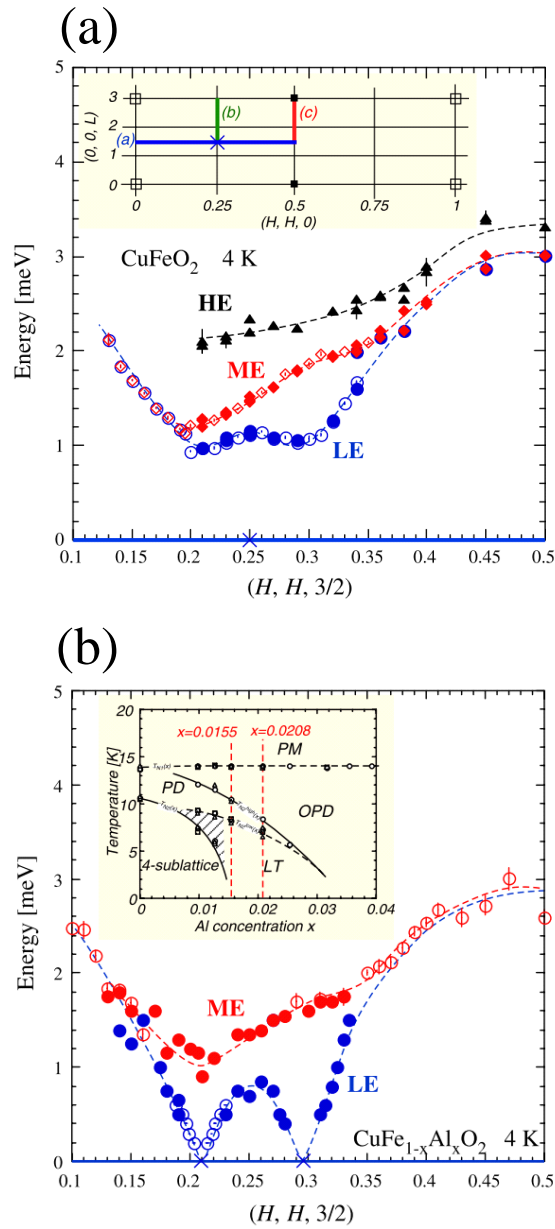


図 1.88: (a) CuFeO_2 と (b) $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ の 4 K における磁気励起の分散関係 [131] . LE, ME, HE は, それぞれ最低エネルギー, 中間エネルギー, 最高エネルギーのブランチを示している.

1.7.4 スピンパイロクロア格子系 MgCr_2O_4

結晶構造

図 1.89(a) に, MgCr_2O_4 の結晶構造を示す. 室温での結晶は立方晶であり, 格子定数は $a = 8.333 \text{ \AA}$ である [132]. 図 1.89(b) に示すように, $S = 3/2$ のスピンを持つ Cr^{3+} イオンがパイロクロア格子を形成している.

磁性

図 1.90 に, 磁化率の温度依存性を示す [37]. $T_N = 12.5 \text{ K}$ において, 構造相転移を伴って常磁性状態から反強磁性秩序への一次相転移が起こる. 1.4.3 で述べたように, この系は結晶構造の変化によってフラストレーションが解消されて磁気秩序が現れると考えられている. MgCr_2O_4 は, 1.5.2 で述べた ZnCr_2O_4 とほぼ同じ T_N と Θ_{CW} を持つため [133], 磁気的な相互作用は良く似ていると言える. スピン間の反強磁性相互作用については, 四面体分子場理論による磁化率のフィッティングから, MgCr_2O_4 では $J_1 = 34.4 \text{ K}$, $J_2 = 5.7 \text{ K}$, ZnCr_2O_4 では $J_1 = 33.4 \text{ K}$, $J_2 = 4.4 \text{ K}$ という値が見積もられている [134, 135]. MgCr_2O_4 の方がわずかに交換相互作用が強いが, これは, 非磁性の Mg^{2+} のイオン半径が Zn^{2+} のイオン半径よりわずかに小さいためと考えられる. ZnCr_2O_4 において, T_N 以下では結晶が立方晶から正方晶になることが中性子散乱実験からわかっている [36]. さらに, T_N での結晶構造の変化による誘電率のジャンプも観測されている [136]. T_N 以下の複雑な磁気構造についても, MgCr_2O_4 と ZnCr_2O_4 は基本的に同じである [137, 138].

図 1.91 に, クロムスピネル酸化物 ZnCr_2O_4 , MgCr_2O_4 , CdCr_2O_4 , HgCr_2O_4 の磁化過程を示す [47]. CdCr_2O_4 と HgCr_2O_4 は, それぞれ 28 T [139] と 10 T [140] で飽和

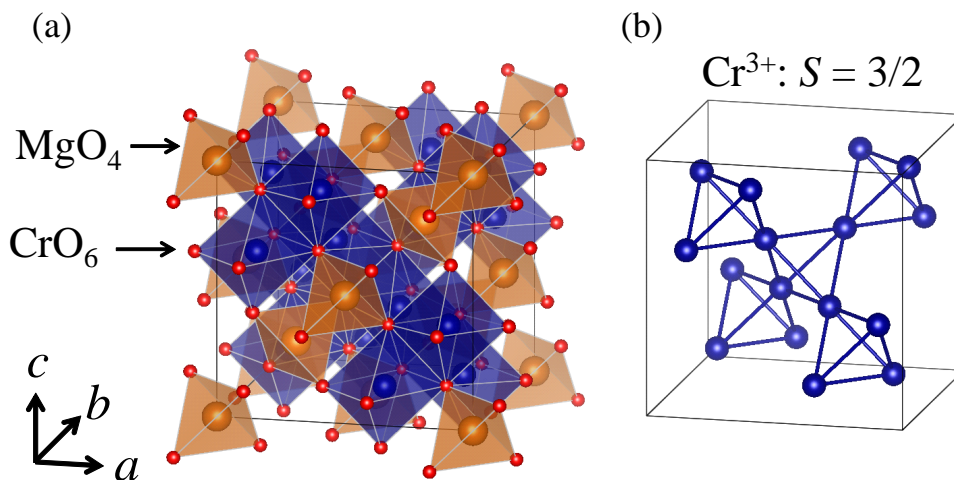


図 1.89: (a) MgCr_2O_4 の結晶構造. (b) スピンを持つ Cr^{3+} のみを抜き出した結晶構造.

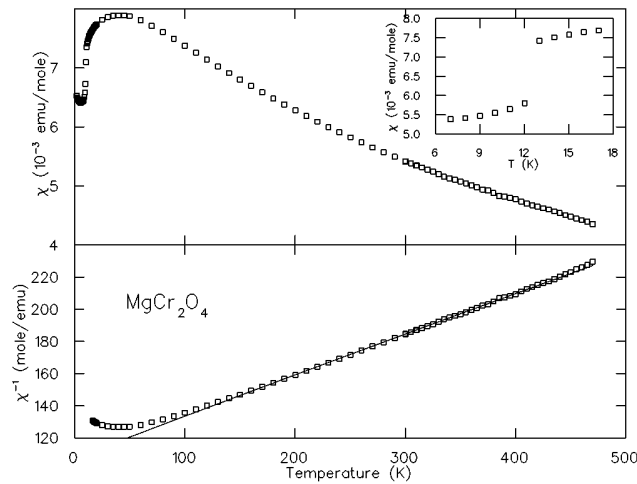


図 1.90: MgCr_2O_4 の磁化率の温度依存性 [37] .

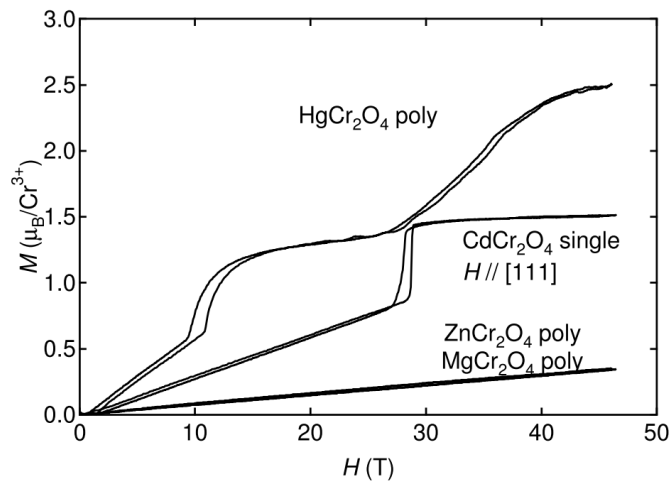


図 1.91: クロムスピネル酸化物 ZnCr_2O_4 , MgCr_2O_4 , CdCr_2O_4 , HgCr_2O_4 の磁化過程 [47] . 温度は, ZnCr_2O_4 と MgCr_2O_4 に対しては 4.2 K, CdCr_2O_4 と HgCr_2O_4 に対しては 1.8 K である. CdCr_2O_4 のみ単結晶で, 他は多結晶である.

磁化から 1/2 の磁化プラトーが現れている. 一方, ZnCr_2O_4 と MgCr_2O_4 では, 磁化は重なっていて, 50 T まで単調増加している. ここで, それぞれの物質の格子定数 a とワイス温度 Θ_{CW} と T_{N} を表 1.1 に示す [47] . 格子定数が大きくなるほど, Cr-Cr 距離が長くなり Θ_{CW} と T_{N} が小さくなっていることが分かる. そのため, Θ_{CW} の小さな HgCr_2O_4 と CdCr_2O_4 は, スピン間の相互作用が小さいため, 小さな磁場で磁化プラトーが現れたと考えられる. ZnCr_2O_4 と MgCr_2O_4 の磁化の重なりは, 格子定数が近くスピン間の交換相互

表 1.1: クロムスピネル酸化物 ZnCr_2O_4 , MgCr_2O_4 , CdCr_2O_4 , HgCr_2O_4 の格子定数 a とワイス温度 Θ_{CW} と T_{N} [47].

	a (Å)	Θ_{CW} (K)	T_{N} (K)
ZnCr_2O_4	8.3267	-390	12.0
MgCr_2O_4	8.3341	-370	12.5
CdCr_2O_4	8.567	-70	7.8
HgCr_2O_4	8.658	-32	5.8

作用がほぼ同じためである。 ZnCr_2O_4 と MgCr_2O_4 は大きな Θ_{CW} を持ち、スピン間の交換相互作用が大きいため、磁化プラトーが現れるのはさらに高磁場であると予想される。実際、 ZnCr_2O_4 において、120 T 程度の非常に強い磁場で磁化プラトーが現れることが分かっている [141].

T_{N} 以下では、磁気励起スペクトルにおいて低エネルギーに強度が存在し、このことから、六量体や七量体といったスピン分子が存在することが示唆されている [36, 142, 143]. こうしたスピン分子が、 MgCr_2O_4 と ZnCr_2O_4 における低エネルギー励起として考えられている。

研究方針

MgCr_2O_4 は、 $|\Theta_{\text{CW}}|$ が 370 K と高い物質である。目的 1 に対しては、フラストレーションスピン系物質における $|\Theta_{\text{CW}}|$ と κ_{phonon} のピーク温度の関係を検証する。さらに、 κ_{spin} の大きさを見積もり、他のフラストレーションスピン系物質と比較することで、フラストレーションスピン系における κ_{spin} の特徴を明らかにする。

また、 MgCr_2O_4 は、 T_{N} 以下で磁気秩序状態と同時に結晶構造の変化が起きることや、スピン分子と呼ばれる局所的な磁気励起が存在し、熱伝導率測定から新しい磁気状態への変化を見つけることができる可能性がある。目的 2 に対しては、磁場中での熱伝導率測定により、磁気状態を理解するとともに、新しい磁気状態を探索する。

第2章 実験方法

本研究では、フラストレートスピン系物質の磁気状態を熱伝導率から調べるため、単結晶を育成し、粉末 X 線回折、背面ラウエ法 X 線回折、磁化率により試料を評価し、熱伝導率の測定を行った。熱伝導率測定には大型の単結晶が必要であり、熱伝導率の大きさと温度依存性は不純物による影響を受ける。そのため、大型の単結晶が育成でき、かつ、るつぼなどとの接触が無く不純物の混入が無い浮遊帯域溶融法 Floating Zone 法 (FZ 法) が最適である。

2.1 試料作製

測定に用いた単結晶試料のうち、 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ と CuFeO_2 は FZ 法により育成した。 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ は、連続固相反応法 [144] により育成された単結晶試料を物材機構の長谷グループから提供していただいた。 MgCr_2O_4 は、FZ 法により育成された単結晶試料を東北大学の富安グループから提供していただいた [145]。

CuFeO_2 の単結晶育成については、Zhao らの論文 [146] を参考にして、原料、原料の焼成条件、FZ の育成条件を決めた。 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ と CuFeO_2 の単結晶育成に用いた原料を表 2.1 に示す。

表 2.1: $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ と CuFeO_2 の単結晶育成に用いた原料.

原料	純度	製造元
BaCO_3	99.9%	フルウチ化学
Co_3O_4	99.9%	高純度化学
Sb_2O_5	99.9%	高純度化学
CuO	99.9%	フルウチ化学
Fe_2O_3	99.9%	和光純薬工業

2.1.1 単結晶育成

図2.1に、FZ法に用いる装置の模式図を示す。使用した赤外線集中加熱炉（以後FZ炉と呼ぶ）は、楕円鏡が二つある双楕円鏡モデル（CANON MACHINERY INC. SC1-MDH11020 IR Image Furnace）と四楕円鏡モデル（Crystal Systems Inc. FZ-T-4000-H-I-S-T-K）である。この方法では、まず、棒状に焼き固めた焼結体試料（原料棒）を作製する。それをFZ炉に上下に設置し、石英管で覆い、石英管の内部には必要に応じて各種のガスを充満させる。下棒と上棒を接近させ、上下の棒の先端にハロゲンランプの光を集光させると、集光点を中心とした温度勾配ができ、融点に達した部分が溶ける。上下の棒の解けた先端をつなげることで溶融帯ができる。この状態を保ったまま楕円鏡を上方に動かすと、集光点が上方に動くことになり、溶融帯に上側の原料棒から原料が供給され、溶融帯の下部分で融点以下になった部分は固化し下側の原料棒の上部に析出する。この析出した部分が単結晶として成長していく。

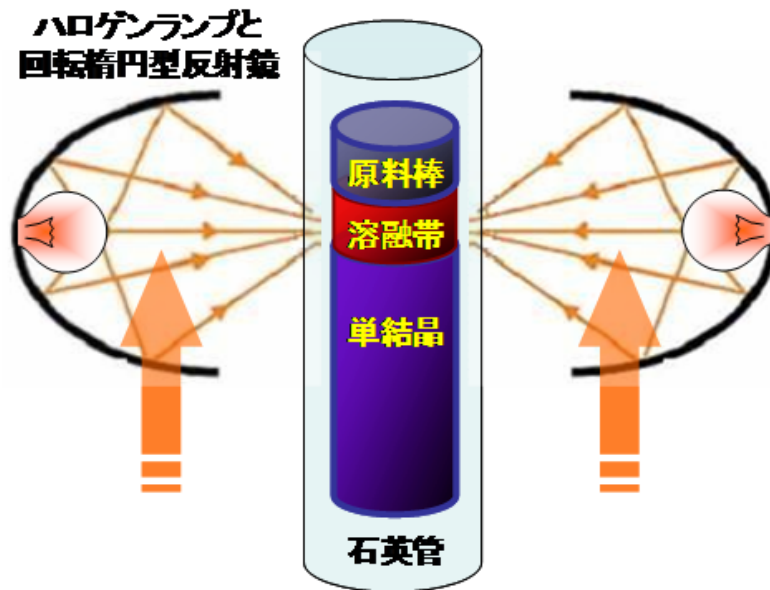


図 2.1: FZ 装置の模式図.

単結晶育成手順

FZ法による単結晶育成を行うために、目的の組成で仕込みを行った原料棒が必要である。原料棒を作製するためには、粉末の試料が必要となる。原料棒の作製、単結晶育成、単結晶面出しの手順を以下に示す。

全ての工程で、用具などは使用前に必ずエタノールで綺麗に拭き、不純物が混入しないように注意する。

1. 原料棒の粉末試料作製

- (a) 目的物質の組成になるよう原料を秤量する。Ba₃CoSb₂O₉ の場合は、原料の BaCO₃, Co₃O₄, Sb₂O₅ を Ba:Co:Sb = 3:1:2 となるように秤量する。CuFeO₂ の場合は、原料の CuO と Fe₂O₃ を Cu:Fe = 1:1 となるように秤量する。合計 70 g 程度で原料棒を 3-4 本程度作ることができる。
- (b) 乳鉢に原料を入れスプーンなどで均一に混ぜ、その後乳棒で 20-30 分間、手で攪拌する。攪拌の際、粉末試料をこぼさないように注意する。
- (c) 手動攪拌の後、自動攪拌器に粉末試料をセットして 90-120 分間攪拌する。この際、機械（瑪瑙乳棒の取り付け箇所など）からゴミが出てくることがあるため、ゴミを綺麗に取り除いて不純物が混ざらないよう注意する。
- (d) 自動攪拌終了後、粉末試料を仮焼きする。Ba₃CoSb₂O₉ の場合はアルミナるつぼに混ぜた粉末試料を入れて電気炉（マッフル炉）を用いて空気中で仮焼きを行った。CuFeO₂ の場合は Ar 中で仮焼きするため、粉末試料を 20 mmφ のペレットにして管状炉中で仮焼きを行った。本実験における焼成条件は、まとめて表 2.2 に示している。
- (e) 仮焼きの後、焼結した試料を瑪瑙乳鉢で碎き、乳鉢と乳棒で 20-30 分間手で攪拌し粉末状にする。その後、自動攪拌器に粉末にした試料をセットして 90-120 分間攪拌する。焼結した試料を碎く時は、碎けた試料が飛散しないよう、薬包紙などで乳鉢を覆う。

表 2.2: Ba₃CoSb₂O₉ と CuFeO₂ の原料棒の焼成温度と焼成時間。

試料	雰囲気	仮焼き	本焼 (2 回とも)	原料棒仮焼き	原料棒本焼
Ba ₃ CoSb ₂ O ₉	空気中	1000 °C 20h	1100 °C 24h	1100 °C 12h	1450 °C 24h
CuFeO ₂	Ar flow	950 °C 24h	950 °C 24h	950 °C 24h	

- (f) 自動攪拌終了後、粉末にした試料の本焼を行う。ここで、 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ を融点近くの高温で本焼した場合、静水圧による棒の作製時に棒が必ず折れてしまうので、本焼の温度を低くしている。
- (g) 本焼終了後、2度目の本焼として再度、(e),(f)の過程を行う。

2. 原料棒作製

- (a) 作りたい単結晶の棒径に合ったゴムチューブの中をエタノールで洗浄し、乾燥させる。ゴムチューブの径については、 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ の場合は本焼温度が低く粉末の焼きしまりが弱いため、静水圧印加後に径が小さくなるため $8\text{ mm}\phi$ を使用した。 CuFeO_2 では $7\text{ mm}\phi$ を使用した。ゴムチューブの一端を結んだ後に、同じ径のプラスチックの筒に通す。ゴムチューブの中にある白い粉は、トウモロコシのでん粉である。したがって、多少残っていても炉で焼成する際に CO_2 や H_2O となり飛散するため、不純物にはならない。結び方が甘かったり、きつく結びすぎて破けたりすると後に水がゴムチューブに入り、棒が作製できないので注意する。
- (b) プラスチックの筒から出たゴムチューブの結んだ先を、セロハンテープでプラスチックの筒に縛り付けて固定する。
- (c) ゴムチューブの空いている側をエタノールで綺麗に洗浄した漏斗の先端に取り付け、粉末試料を入れる。できるだけ粉末を密に、かつ、均一になるように、少し粉末試料を入れては筒の下部を作業台に打ち付けてゴムチューブ内に粉末を入れていく。この作業を繰り返す。
- (d) 粉末試料が筒の長さ程度まで詰まったら、水流アスピレータに取り付け水を流してゴムチューブ内を15分間かけて真空に引く。真空引き終了後、水流アスピレータに付いている状態でゴムチューブの空いた側を結ぶ。結び方が甘いと浸水するので注意する。
- (e) プラスチックの筒一式を静水圧印加装置にセットする。静水圧を印加して15分間圧力をかけ続け、粉末試料を棒状に固める。
- (f) その後、圧力を少しずつ下げていく。急激に圧力を下げると棒が折れるので注意する。
- (g) 圧力がゼロになったら一式を取り出し、ゴムチューブとプラスチックの筒を分離する。
- (h) 固まった粉末棒（以下、原料棒）からゴムチューブを剥がす。粉末を詰め込んでいないゴムチューブの先端部分からハサミを入れ、ピンセットを用いて棒と

ゴムチューブを少しずつ剥がし、剥がした部分をハサミで切る作業を繰り返す。これにより、長さ約 10 cm 程度の原料棒が得られる。

- (i) ゴムチューブから取り出した原料棒を Pt 板の上に乗せて電気炉 ($\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ はマッフル炉, CuFeO_2 は管状炉) で仮焼きする。
- (j) 仮焼きで焼き固めた原料棒の片方の端にドリルで穴を開け、FZ 炉に吊るすことができるようにする。 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ については、融点直下で固く焼しめるため、本焼を行った。
- (k) 焼結が終われば原料棒は完成である。

3. 単結晶育成

- (a) 2. で作製した原料棒の穴に Ni 線を通して輪を作る。この原料棒が長いほど、より大型の単結晶育成が望める。また、長さ 3–5 cm の原料棒を土台として使用する。
- (b) 原料棒を上棒として、土台を下棒としてそれぞれを FZ 炉にセットする。上棒と下棒の回転軸がほぼ中心にくるように調整する。
- (c) 試料空間を石英管で密封し、30 分程度 O_2 、もしくは Ar ガスを流して試料空間を置換する。その後、ガスの流量を減らして圧力の調整を行う。単結晶育成条件は、まとめて表 2.3 に示している。
- (d) 上下の棒を逆方向に回転させながらランプ電圧を上げ、上下の棒の先端を融かして接触させ、溶融帯を形成する。
- (e) 溶融帯が安定したことを確認したら、溶融帯を上を移動させて単結晶の育成を開始する。
- (f) 育成中は、溶融帯の組成変化のため融点が変わり、上棒と下棒がぶつかったりする。その場合、ランプの出力を上げ、かつ上棒を上げて育成が安定した状態にする。しかし、ランプの出力を上げて上棒が融けきらず、ぶつかったままで安定しない場合がある。その場合は、上棒を育成速度の 1 割程度の速度で上方方向に移動させると、安定した育成が行える。

表 2.3: $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ と CuFeO_2 の単結晶育成時の条件。

試料	雰囲気と圧力	育成速度	回転数 上/下
$\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$	O_2 flow 1–3 atm	10–20 mm/h	20/20
CuFeO_2	Ar flow 1 atm	1 mm/h	20/20

4. 単結晶面出し

熱伝導率測定用に単結晶を $1\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 程度の大きさに切り出す。手順を以下に示す。

- (a) 背面ラウエ法により、切り出したい面の方向をある程度把握しておく。
- (b) 切り出したい面を切り出せる方向になるように単結晶を素焼き板の上に乗せ、単結晶にロウを乗せる。このロウをホットプレートを用いて溶かして固めることで、補強する。
- (c) 素焼き板をゴニオメーターに乗せて、ラウエ装置に入れる。
- (d) 背面ラウエ法により、出したい面を合わせた後（精度は $\pm 0.5^\circ$ 以内）、ゴニオメーターをダイヤモンドカッターにセットし、単結晶を切り出す。他の面に関しても同様にして切り出す。

2.2 試料評価

2.2.1 粉末 X 線回折

育成した単結晶に不純物が含まれていないかどうかを調べるために、粉末 X 線回折を行った。基盤に溝ありの Si 無反射板を使い、試料は面が均一に水平になるように注意した。表 2.4 に測定条件を示す。

表 2.4: 粉末 X 線回折装置と測定条件.

測定装置	BRUKER 製 NEW D8 ADVANCE
線源	Cu K_{α} ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)
管電圧, 管電流	40 kV, 40 mA
フィルタ	Ni
走査範囲	$10^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$
走査方法	連続スキャン
測定温度	室温

2.2.2 背面ラウエ法 X 線回折

育成した単結晶の結晶方位は、背面ラウエ法 X 線回折を用いて決定した。表 2.5 に測定条件を示す。

表 2.5: 背面ラウエ装置と測定条件.

測定装置	RIGAKU R-AXIS (理学電機株式会社)
線源	タングステン
管電圧, 管電流	40 kV, 20 mA
照射時間	約 90 秒
フィルム	イメージングプレート (富士フィルム)

2.2.3 磁化率

磁化率の測定は、Quantum Design 社の SQUID 磁束計である Magnetic Property Measurement System (MPMS) を用いて行った。測定条件は以下の通りである。

表 2.6: 磁化率の測定装置と測定条件.

測定装置	MPMS (Quantum Design)
測定方法	RSO 法
印加磁場	0.1 T
測定温度範囲	2–300 K

2.2.4 比熱

熱拡散率から熱伝導を見積もるため、比熱を測定する必要がある。比熱測定は、Quantum Design 社の PPMS (Physical Properties Measurement System) を用いて、熱緩和法によって行った。表 2.7 に測定条件を示す。熱緩和法とは、試料に与えた熱が熱浴に逃げて緩和していく様子から比熱を求める方法である。測定系の模式図を図 2.2 に示す。試料は、ワイヤーによって熱浴とつながったプラットフォームの上に乗せる。プラットフォームには、試料に熱を与えるためのヒーターと、試料温度を測るためのセルノックス温度計がついている。試料と測定系との熱のやりとりが十分滑らかに行われるように、試料とプラットフォームをアピエゾン N グリースを用いて接着する。試料のある空間は、ターボ分子ポンプを使うことによって高真空に保たれ、試料の熱はほぼすべてワイヤーを伝ってやり取りされる。

ワイヤーの熱コンダクタンス、プラットフォームの温度、熱浴の温度をそれぞれ、 K_w 、 T 、 T_b とするとき、単位時間あたりにワイヤーを伝わる熱量は $K_w(T - T_b)$ と表される。一方、比熱 C の物質が時間 Δt のあいだに温度変化 ΔT だけしたとすると、単位時間あたりの熱量の変化は $C\Delta T/\Delta t$ と表せる。断熱真空系を考えているため、試料の熱はすべてワイヤーを伝って変化するものとする。したがって、以下の式が成り立ち、 T_b と T の時間発展から比熱を求めることができる。

$$K_w(T - T_b) = -C \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (2.1)$$

2 τ モデルは、プラットフォームがと試料の熱接触が悪い場合に使われるモデルであり、

表 2.7: 比熱の測定装置と測定条件.

測定装置	PPMS (Quantum Design, Model 6000)
測定方法	熱緩和法
印加磁場	0–9 T
測定温度範囲	2–70 K

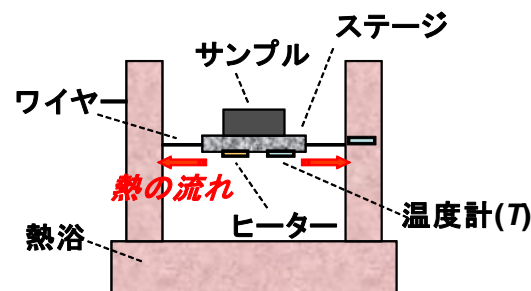


図 2.2: 熱緩和法による比熱測定系の模式図.

プラットフォームと試料の間に生じる温度勾配が考慮されている.

$$C_{\text{platform}} \frac{\Delta T}{\Delta t} = -K_w(T - T_b) + K_g(T_s - T_p) \quad (2.2)$$

$$(2.3)$$

$$C_{\text{sample}} \frac{\Delta T}{\Delta t} = K_g(T_s - T_p) \quad (2.4)$$

ここで, C_{platform} はプラットフォームの熱容量, C_{sample} は試料の熱容量, K_g はプラットフォームと試料の間のグリスを通した熱伝導率である. また, T_p と T_s はプラットフォームと試料の温度である.

2.3 測定方法

2.3.1 熱伝導率

熱伝導率の測定は、四端子定常熱流法を用いて行った。図 2.3 に測定系の模式図を示す。以下に定常熱流法による熱伝導率測定の原理を簡単に述べる。

1. ヒーターに電流を流して、試料に温度差を付ける。
2. 試料に巻いた銅線を介して cernox 温度計で試料の温度差を測定し、温度が十分に緩和するのを待つ。
3. 以下の式を用いて熱伝導率 κ を計算する。

$$\kappa = \frac{Q}{T_2 - T_1} \times \frac{l}{S} \quad (2.5)$$

ここで、 Q はヒーターの出力、 $(T_2 - T_1)$ は端子間の温度差、 l は端子間の距離、 S は試料の断面積である。表 2.8 に測定条件を示す。

ヒーターを on にした時と off にした時の温度計 T_1 、 T_2 の時間依存性とその温度差 $(T_2 - T_1)$ の時間依存性を図 2.4 に示す。ヒーターを on にする前、ヒーターを off にする前、測定終了前のそれぞれでデータ 5 点を平均した値をとる。ヒーターを off にする前の平均値から、ヒーターを on にする前の平均値と測定終了前の平均値の平均した値を引くことで、式 (2.5) に代入する $(T_2 - T_1)$ の値を決定する。

ヒーターの出力は、温度計 T_1 、 T_2 の温度差が熱浴温度の 1% になるよう設定する。最初の測定点では、ヒーターに流す電流の大きさは自分で設定し、それ以降はひとつ前に得られた熱伝導率の値を用いて電流の大きさを決定する。

また、測定する際に気を付けるのは、緩和時間である。熱伝導率の計算に必要な、ヒーターを on にする前、ヒーターを off にする前、測定終了前の三点の温度が十分に緩和するよう待つ時間を設定する。熱浴温度が上昇する程、緩和に時間がかかるので、測定中は温度差のグラフを見ながら適宜緩和時間を伸ばす必要がある。

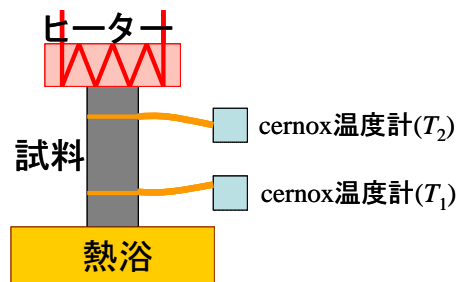


図 2.3: 熱伝導率測定の模式図。

表 2.8: 熱伝導率測定装置と測定条件.

測定装置	ゼロ磁場熱伝導率測定装置	磁場中熱伝導率測定装置
熱浴温度の変更方法	ステップ	スweep
試料の冷却方法	冷凍機	liq ⁴ He (5–150 K) liq ⁴ He の減圧 (3–5 K)
印加磁場	-	0–14 T
測定温度範囲	5–300 K	3–150 K

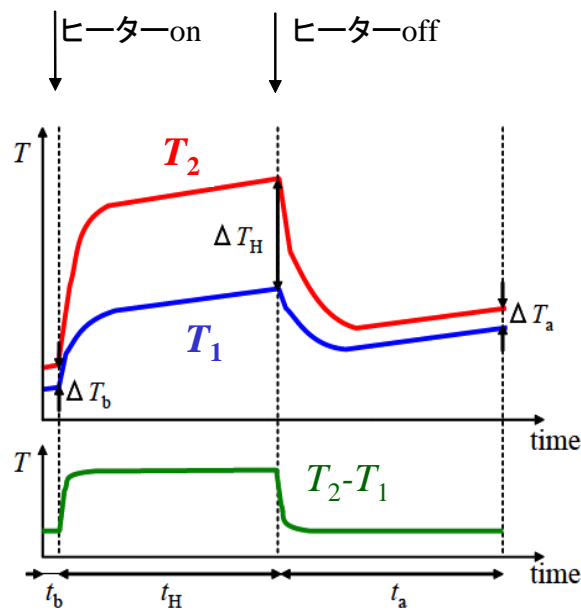


図 2.4: 温度差測定の様式図. 上の図が実際に測定される温度計の時間依存性. 下の図が温度差の時間依存性.

試料のセッティング

以下に試料のセッティングの手順を示す.

1. 試料に熱伝導測定用の温度端子を付ける. 端子には 0.12 mm ϕ の Cu 線を用い, これを 3 本まとめてより線にすることで, 1 本の時より直角に折れ曲がり, 試料の角の部分でも接触するようにした. 試料が細長いので, 端子付け中に試料を割らないように注意する. Cu 線を巻いた後, 銀ペーストで Cu 線と試料の隙間を埋め, GE7031 ワニスで固定する. このとき, 端子が試料の表面にしっかりと接着していないと正しい測定結果が得られない.

2. 試料の一端に、超音波ハンダを用いて In を馴染ませる。このとき、試料が割れる恐れがあるので強くこすりすぎないようにする。また、作業に時間かかるとハンダの熱で GE7031 ワニスが溶けるので注意する。
3. 140 °C 程度に熱したホットプレート上で熱した熱浴の穴の中の In をハンダごてで溶かした後、試料の In が馴染んでいる側を差し込み、息をふきかけて In を固化させて熱浴に試料を固定する。ピンセットで試料を押した時に試料が簡単に動いてしまう場合は、固定が弱すぎるため、試料の周りの In を軽く押しこみ固定させる。この時、誤ってサンプルにピンセットが当たらないように注意する。サンプルの長さが短い時、ホットプレートの熱で GE7031 ワニスが溶けることがあるので、サンプルを水で湿らせたキムワイプで巻き、熱を逃がすとよい。
4. 試料を取り付けた熱浴を装置本体に取り付ける。熱接触を良くするため、それらの間にアピエゾン N グリースを薄く塗る。
5. cernox 温度計を乗せた Cu ボートの穴にアピエゾン N グリースを塗り、試料から伸びている温度端子である Cu 線の先端を差し込んでねじ止めする。ねじを回す時、ピンセットで cernox 温度計についた電圧、電流端子を切る恐れがあり、切れた場合は作業効率が著しく低下するので注意する。
6. 試料の頭の部分にヒーターが自然に乗るように、ヒーターの導線を調節する。ヒーターに不必要な張力がかかっていると、測定中にヒーターが外れる原因となる。
7. 試料の頭に GE7031 ワニスを塗り、ヒーターを取り付ける。GE7031 ワニスが固まるまで 2 時間程度かかる。待っている間にヒーターが外れないようにするため、ヒーターの上から爪楊枝を先端につけたアームで垂直に力を加えて固定する。

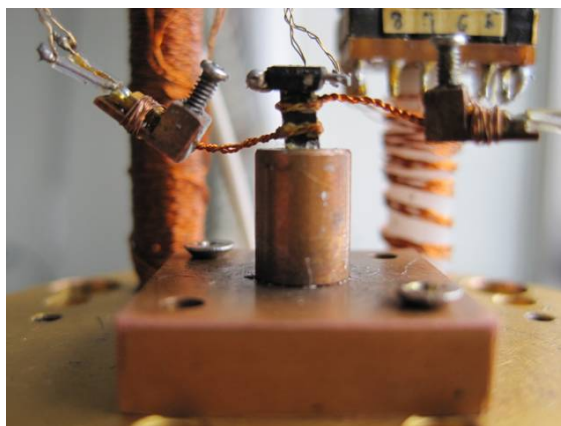


図 2.5: 実際の熱伝導率測定の実験装置の試料セッティング。

8. GE7031 ワニスが固まったら、測定系を真空槽内に封入し、 1×10^{-5} Torr 程度まで真空引きする。Oリングで真空封入するが、Oリングにごみ等が付着していると隙間が生じるため注意する必要がある。
9. 試料を冷却し、目標温度に達したら測定を開始する。

熱伝導率の測定における注意点

精度のよい熱伝導率の測定に大切なことは、熱損失 (heat leak) を抑えることである。熱損失があるとヒーターで発生した熱のすべてが試料を通らないので、温度差を過小評価することにより熱伝導率を大きく見積もってしまう。

一般に、熱のやりとりの方法には、熱伝導、対流、輻射の3つがある。熱伝導による熱損失として、ヒーターや温度計の配線を通じて熱が逃げるのが問題となる。この問題に対しては、熱抵抗の十分大きいマンガニン線を用いることで、熱流を防いでいる。対流に関しては、試料空間を高真空 ($\sim 1 \times 10^{-6}$ Torr) に引くことで防いでいる。

熱伝導率の測定で一番問題になる熱損失は、輻射である。輻射は、温度を持った物質同士が電磁波を放出することにより熱のやり取りを行うことである。試料の表面積 S_s が、その周りの熱浴、輻射シールドの表面積に比べて十分に小さければ、輻射による熱のやり取りを熱伝導率として

$$\kappa_{\text{rad}} = 4\sigma\epsilon_s S_s T^3 \quad (2.6)$$

と与えることができる [147]。ここで、 σ はステファン-ボルツマン定数 ($= 5.67 \times 10^{-8}$ W/m² · K⁴)、 ϵ_s は試料の放射率であり、試料と黒体での熱の放射能の比を放射率と呼ぶ。黒体とは外部からの熱放射を完全に吸収することができる理想的な物体で、その放射率は $\epsilon_s = 1$ である。一般には $0 < \epsilon_s < 1$ となる。試料表面に輻射が入射するときに、反射されるエネルギー割合を反射率、吸収されるエネルギー割合を吸収率と呼ぶ。吸収が強く不透明な表面では、(反射率) + (吸収率) = 1 という関係が成り立つ。キルヒホッフの法則から放射率と吸収率は等しく、(放射率) = 1 - (反射率) という関係が成立する。そのため、黒い色や表面の凹凸があるほど放射率は大きくなる。一方、表面を磨いた光沢のある金属では、反射率が極めて高いため、放射率はより小さくなる。光沢のあるステンレスの放射率は $\epsilon_s = 0.07$ である。

式 (2.6) のように、輻射による熱伝導は T^3 に比例しているため、低温ではほとんど問題にならない。ところが、高温における熱伝導率測定が困難になってしまう。対策としては、

1. 試料の表面積を小さくする
2. 試料の放射率を小さくする

である。しかし、1. は試料の形状の見積もり誤差や試料マウントの問題のため限界があり、2. は酸化物の測定では表面を研磨しても大きな反射率を得ること（放射率を小さくすること）はできず、これを軽減することは難しい。さらに言えば、ヒーターからの輻射、温度計からの輻射など様々な部分からの輻射の影響などもあり、高温領域における正確な熱伝導率の測定は、現在の我々の行っている定常熱流法では、不可能であろう。輻射の影響を計算で引く、または、試料に流れている正味の熱量を測定する、などの手法を行う必要がある。

試料サイズ程度の標準試料オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 の熱伝導率の測定を行ったので、図 2.6 にそれを示す。約 150 K 以上の温度域で輻射の影響が現れ、300 K では 5 W/Km 程度の大きさである。

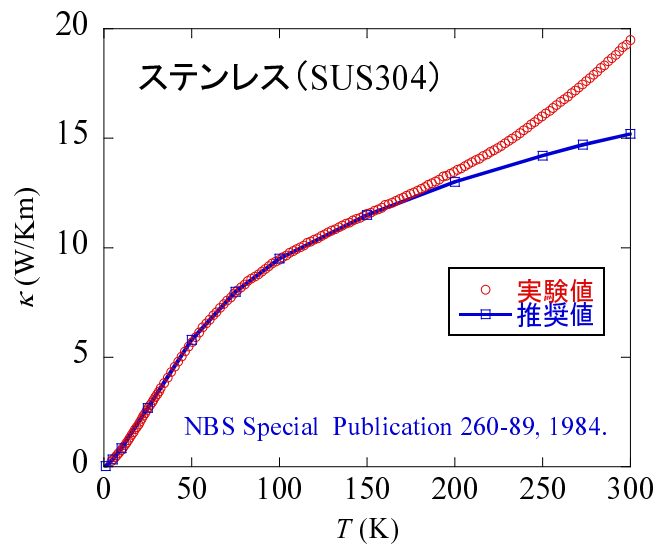


図 2.6: 標準試料オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 の測定結果.

第3章 単結晶試料の育成と評価

3.1 スピン四面体鎖 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$

単結晶試料

$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 単結晶は、連続固相反応法 [144] により育成された単結晶試料を物材機構の長谷グループから提供していただいた。

3.2 スピン三角格子系 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$

単結晶育成

$\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ の単結晶については, Zhou らが溶媒移動型浮遊帯域溶融法 Traveling-Solvent Floating-Zone 法 (TSFZ 法) を用いて育成したという報告 [116] があるが, 詳しい条件については書かれてはいない. そこで, 育成条件を探しながら $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ の単結晶を FZ 法により育成した. 原料の焼結温度や FZ 法の条件を変えて育成を行い, 表 3.1 に示すように育成条件を決めた. この物質は非常に融点が高く, ランプの出力を高いものに行っている. これによりランプの焦点が広がるが, 図 3.1 に示すように, 石英管の上部と下部にアルミホイルを巻いて遮光することで, 温度勾配が広くならないようにした. しかし, 溶融帯の粘性が低いいためか, 育成速度が遅いと溶融帯がたれてしまい, 育成が非常に困難であった. 温度勾配をさらに狭くするため, 上下のアルミホイルの間隔を 30 mm 程度まで狭めたが, 改善されなかった. そこで, アルミホイルの間隔は 40 mm 程度で, 育成速度を 10 mm/h 以上と速めに設定して育成を行ったところ, 単結晶の育成に成功した.

表 3.1: $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ の単結晶育成条件.

原料組成	Ba:Co:Sb = 3:1:2
仮焼条件	1000 °C 20h 空气中
本焼条件	1100 °C 24h 空气中
原料棒仮焼条件	1100 °C 12h 空气中
原料棒本焼条件	1450 °C 24h 空气中
FZ 雰囲気	O ₂ flow 1–3 atm
スキャン速度	10–20 mm/h
回転数 上/下	20/20
FZ 炉	CANON MACHINERY INC. SC1-MDH11020 IR Image Furnace
ランプ	1500 W

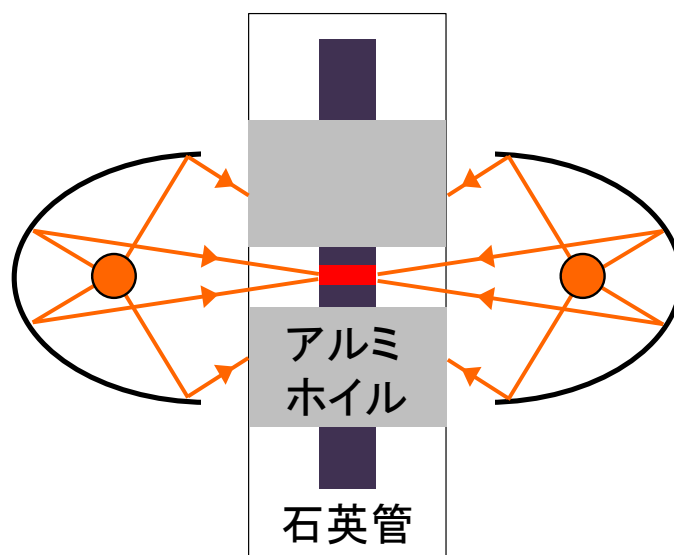


図 3.1: 石英管の上部と下部にアルミホイルを巻いた FZ 装置の模式図.

3.2.1 単結晶試料の評価

粉末 X 線回折と背面ラウエ法 X 線回折

図 3.2 に、 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ 単結晶の写真を示す。図 3.3 に、粉末 X 線回折パターンを示す。ピークはいずれも $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ のものであり、単結晶試料は不純物の無い単相であることが分かった。図 3.4 に、 c 軸方向から X 線を当てたときの背面ラウエ写真を示す。スポットはシャープであり、良質な単結晶であることが分かる。



図 3.2: FZ 法により育成した $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ 単結晶。

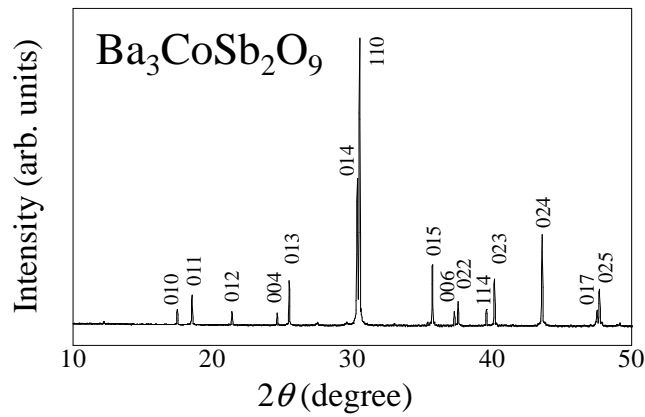


図 3.3: $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ 単結晶の粉末 X 線回折の結果。

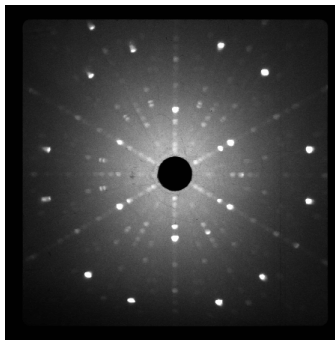


図 3.4: $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ 単結晶の c 軸方向から X 線を当てたときの背面ラウエ写真。

磁化率

図 3.5(a) に、磁化率の温度依存性を示す。磁化率は温度の低下につれて上昇し、7 K でピークを示したあと、さらに低温に向かうにつれて減少した。図 3.5(b) に示すように、高温の磁化率をキュリー・ワイスの式

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_{\text{CW}}} \quad (3.1)$$

でフィッティングした。ここで、 C はキュリー一定数、 Θ_{CW} はワイス温度である。その結果、 $\Theta_{\text{CW}} \sim -54$ K、 $C = 3.4$ emu K/mol が得られた。この結果は、以前の多結晶での報告にある $\Theta_{\text{CW}} = -107.5$ K [111]、 $-51(4)$ K [76] とおおよそ同じオーダーである。 C から求めた有効磁気モーメントは、Doi ら [76] の結果と近い値になった。また、磁化率の低温にアップターンが見られないことから、不純物は少ないと考えられる。

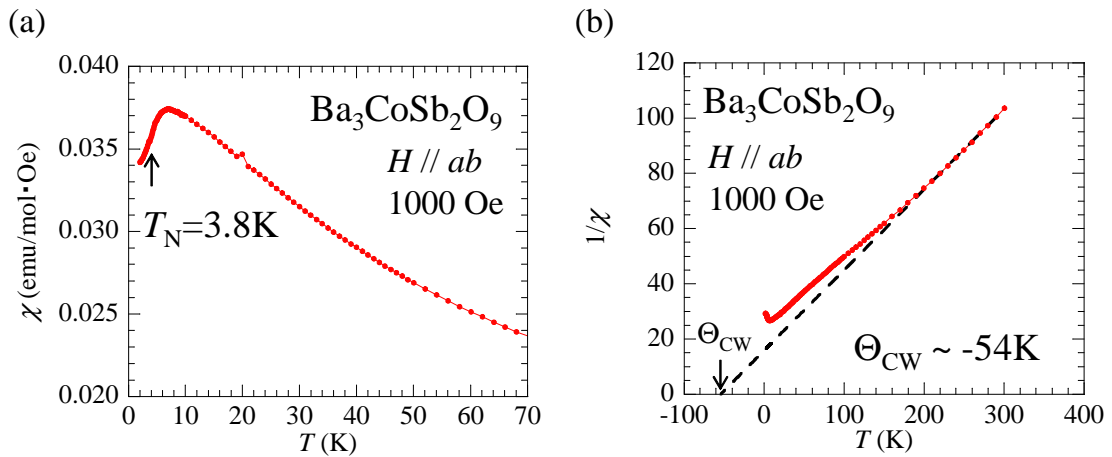


図 3.5: (a) $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ 単結晶の磁化率の測定結果. (b) 磁化率の逆数の温度依存性によるキュリー・ワイス則のフィッティング.

比熱

図 3.6(a) に、 ab 面内方向の磁場中における比熱の温度依存性を示す。ゼロ磁場では、 $T_N = 3.8$ K 付近に一つのピークが現れている。Shirata らの報告では、図 3.7(b) に示すように、ゼロ磁場で比熱において、 T_N で三つのピークが観測されている [114]。一方、本研究と Zhou らによる報告 [116] では、それぞれ図 3.7(a) と図 3.6(b) に示すように、 T_N でのピークは一つしか観測されていない。本研究では PPMS を用いた熱緩和法により比熱を測定したが、ゼロ磁場のみ、 T_N のピーク付近でフィッティングが合わなかった。原因は不

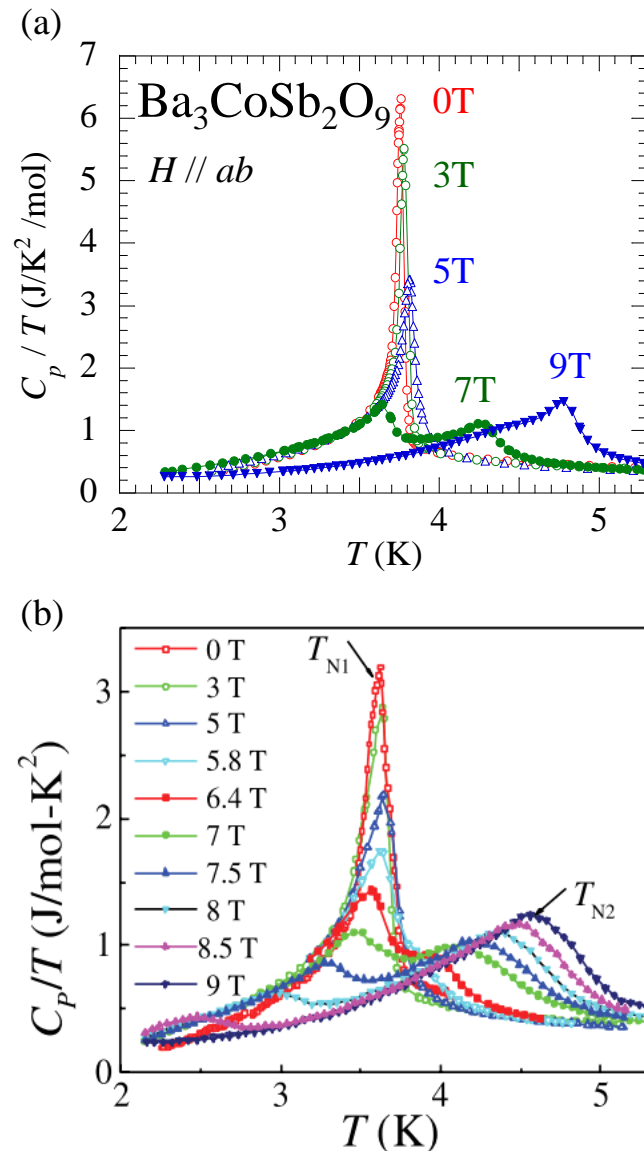


図 3.6: (a) $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ 単結晶における ab 面内方向の磁場中での比熱の温度依存性。(b)Zhou らによる比熱の温度依存性の測定結果 [116] .

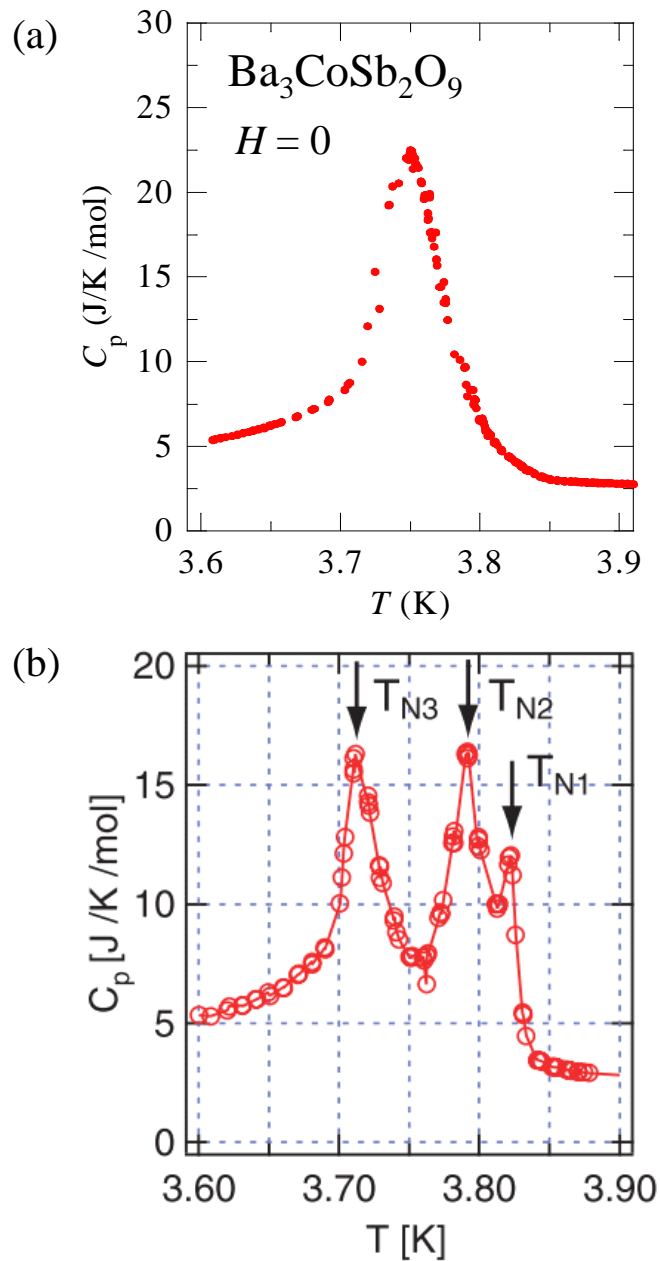


図 3.7: (a) $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ 単結晶における T_N 付近での比熱の温度依存性. (b) Shirata らによる T_N 付近での比熱の温度依存性の測定結果 [114].

明であるが、このために、 T_N 付近で誤差が非常に大きくなっている。そのため、本研究ではゼロ磁場で三つのピークが現れるかはまだ分かっていない。

図 3.6 を用いて、本研究で得られた磁場中での比熱の結果を Zhou らの結果と比較すると、相転移によってピークが現れる温度がよく一致していることが分かる。磁場中比熱の測定結果を図 1.78 に示す相図と比較すると、0 T から 5 T までの 3.8 K 付近のピークは、

常磁性相から 120° 構造相への相転移と一致している。7 T において 3.6 K と 4.3 K に二つのピークが存在している。4.3 K のピークは常磁性相から UUD 相への相転移、3.6 K のピークは UUD 相から 120° 構造相への相転移と一致している。9 T においては、4.8 K にのみピークが現れている。このピークは、常磁性相から UUD 相への転移と一致している。以上から、比熱のピークの位置は Zhou らの磁化率や比熱による相図 [116] とほとんど一致していることが確認できる。

3.3 スピン三角格子系 CuFeO_2

単結晶育成

CuFeO_2 単結晶の育成条件については, Zhao らの論文 [146] の条件を参考にし, 表 3.2 に示すように育成条件を決めた. 詳しくは第 2 章に記載されている.

表 3.2: CuFeO_2 の単結晶育成条件.

原料組成	Cu:Fe = 1:1
仮焼条件	950 °C 24h Ar flow
本焼条件	950 °C 24h Ar flow
原料棒仮焼条件	950 °C 24h Ar flow
FZ 雰囲気	Ar flow 1 atm
スキャン速度	1.0 mm/h
回転数 上/下	20/20
FZ 炉	Crystal Systems Inc. FZ-T-4000-H-I-S-T-K
ランプ	500 W

3.3.1 単結晶試料の評価

粉末 X 線回折と背面ラウエ法 X 線回折

図 3.8 に、 CuFeO_2 単結晶の写真を示す。図 3.9 に、粉末 X 線回折パターンを示す。ピークはいずれも CuFeO_2 のものであり、単結晶試料は不純物の無い単相であることが分かった。図 3.10 に、 c 軸方向から X 線を当てたときの背面ラウエ写真を示す。スポットはシャープであり、良質な単結晶であることが分かる。

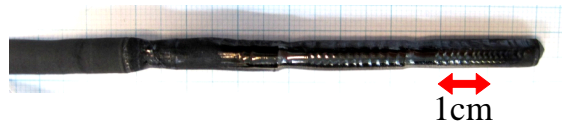


図 3.8: FZ 法により育成した CuFeO_2 単結晶.

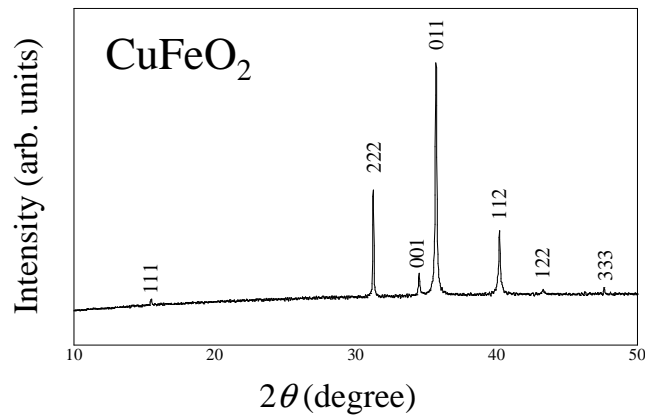


図 3.9: CuFeO_2 単結晶の粉末 X 線回折の結果.

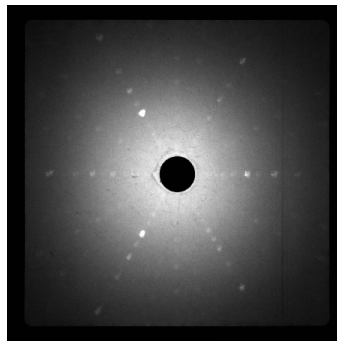


図 3.10: CuFeO_2 単結晶の c 軸方向から X 線を当てたときの背面ラウエ写真.

磁化率

図3.11(a)に、磁化率の温度依存性を示す。磁化率は温度の低下につれて上昇し、 $T_{N2} \sim 14 \text{ K}$ で減少する。図3.11(b)に示すように、高温の磁化率に対して、キュリー・ワイスの式

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_{CW}} \quad (3.2)$$

でフィッティングを行った。ここで、 C はキュリー定数、 Θ_{CW} はワイス温度である。その結果、 $\Theta_{CW} \sim -87 \text{ K}$ 、 $C = 0.025 \text{ emu K/g}$ が得られた。以前の報告では、 $\Theta_{CW} = -67 \text{ K}$ [123]、 -90 K [77, 148]、 -105 K [149]、 $-108(1) \text{ K}$ [150]などがあるが、本研究で得られた結果と同じオーダーである。また、磁化率の低温にアップターンが見られないことから、不純物は少ないと考えられる。

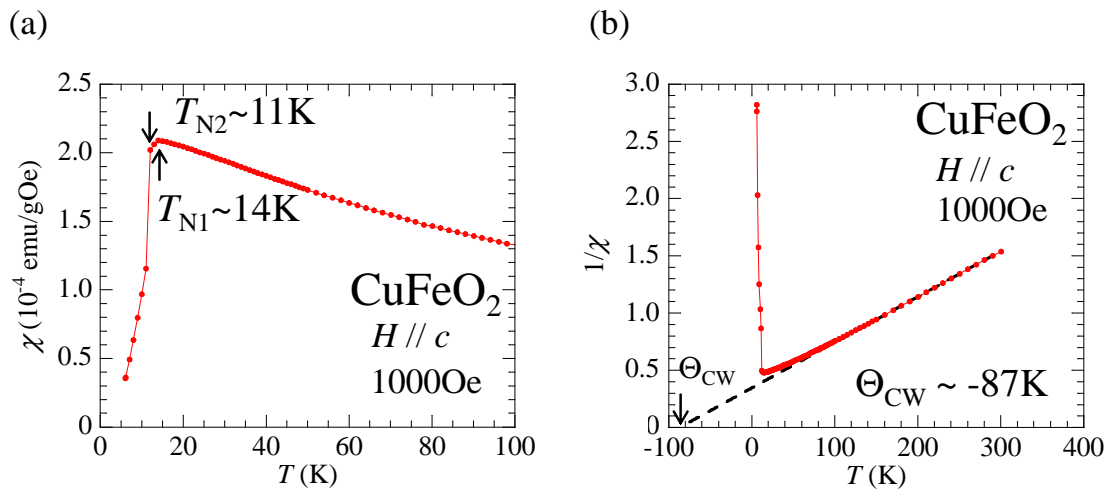


図 3.11: (a) CuFeO_2 単結晶の磁化率の測定結果. (b) 磁化率の逆数の温度依存性によるキュリー・ワイス則のフィッティング.

3.4 スピルパイロクロア格子系 MgCr_2O_4

単結晶試料

MgCr_2O_4 単結晶は、FZ法により育成された単結晶試料を東北大学の富安グループから提供していただいた [145] .

第4章 実験結果と考察1：フラストレーションスピ系における熱伝導の特徴

四つのフラストレーションスピ系物質に対して、ゼロ磁場で熱伝導率の測定を行い、フラストレーションスピ系物質の熱伝導の特徴を明らかにする。まず、 κ_{phonon} に注目し、 $|\Theta_{\text{CW}}|$ と κ_{phonon} のピーク温度の関係を検証する。その次に、熱伝導率の異方性から κ_{spin} の寄与を見積もり、 κ_{spin} の特徴を見出す。

4.1 フォノンによる熱伝導

4.1.1 スピン四面体鎖 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$

図 4.1 に、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ における a , b , c 軸方向の熱伝導率 κ_a , κ_b , κ_c の温度依存性を示す。その温度依存性を見ると、150 K から 20 K にかけては、 κ_b と κ_c は単調に減少している。一方、 κ_a のみ、80 K 付近でブロードなピークを示している。20 K 以下では、 κ_a と κ_c は減少し続け、 κ_b のみ上昇に転じる。さらに低温である $T_N = 8$ K においては、全ての方向で熱伝導率が上昇し、5 K 付近にピークを示す。

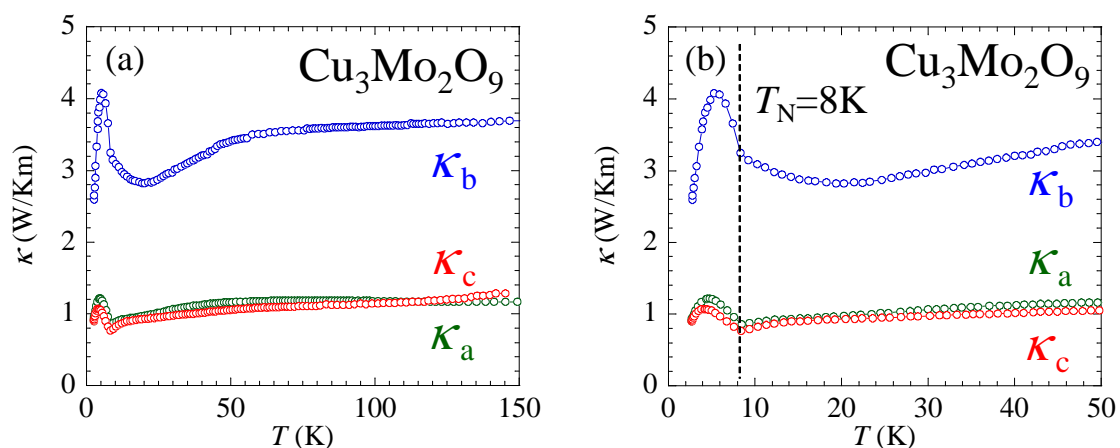


図 4.1: $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ における a , b , c 軸方向の熱伝導率 κ_a , κ_b , κ_c の温度依存性。(a) は 150 K 以下を示し、(b) は 50 K 以下を拡大している。

b 軸方向はスピン鎖に平行な方向であること、スピン鎖内の交換相互作用の大きさが43 Kであることから、 κ_b での20 K以下の熱伝導率の上昇は κ_{spin} の寄与の可能性がある。この κ_{spin} の振る舞いに関しては、後ほど議論する。しかしながら、その絶対値はさほど大きくないため、 κ_{phonon} が支配的と考えて κ_{phonon} の振る舞いを考察する。つまり、 T_N 以下の温度での κ_a , κ_b , κ_c の上昇は、 κ_{phonon} の上昇である。 T_N 以上では、 κ_a のみ80 K付近にブロードなピークを示している。一方、 κ_b と κ_c では、ピークが見られないが、これは、熱伝導率の大きさが小さいために、輻射の影響を強く受けているためと考えられる。2.3.1において述べたように、輻射による熱のやり取りの影響は、温度の3乗に比例する熱伝導率として表すことができる。そのため、高温になるほど、物質本来の熱伝導率よりも測定値が大きくなってしまったために、 κ_b と κ_c における80 K以上での熱伝導率の減少が見られなかったものと考えられる。このことから、輻射の影響を無視すると、 κ_{phonon} のピークが80 K付近に現れると考えられ、ワイス温度 $|\Theta_{\text{CW}}| = 43 \text{ K}$ [75]と近い値になっている。

4.1.2 スピン三角格子系 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$

図 4.2 に、 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ における ab 面内方向の熱伝導率 κ_{ab} と c 軸方向の熱伝導率 κ_c の温度依存性を示す。 κ_{ab} も κ_c も 40 K 付近でピークが現れ、 T_N 以下の温度では、 κ_{ab} は減少から上昇に転じ、 κ_c は減少の傾きが小さくなっている。

スピンネットワークの方向である ab 面内方向には、 κ_{spin} が存在することが考えられる。しかし、 κ_{ab} と κ_c の温度依存性が似ていることから、 κ_{spin} の寄与は小さく、 κ_{phonon} が支配的であると考えられる。 κ_{spin} の詳細は後で述べる。 T_N 以下の温度で、 κ_{ab} は明確な上昇、 κ_c の減少の傾きが小さくなることから、 κ_{phonon} が上昇していると考えられる。 T_N 以上における κ_{ab} と κ_c の 40 K 付近のピークは、 κ_{phonon} のピークが 40 K 付近に現れることを示している。そして、この温度は、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ と同じくワイス温度 $|\Theta_{\text{CW}}| = 54 \text{ K}$ と近い値になっている。

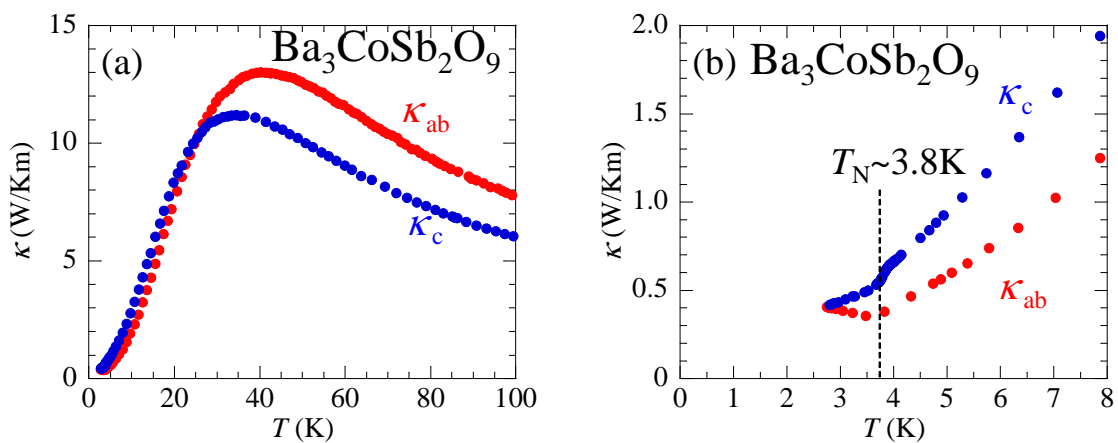


図 4.2: $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ 単結晶における ab 面内方向の熱伝導率 κ_{ab} と c 軸方向の熱伝導率 κ_c の温度依存性。(a) は 100 K 以下を示し、(b) は 8 K 以下を拡大している。

4.1.3 スピン三角格子系 CuFeO_2

図4.3に、 CuFeO_2 における ab 面内の $[110]$ 方向の熱伝導率 $\kappa_{[110]}$ と c 軸方向の熱伝導率 κ_c の温度依存性を示す。 $\kappa_{[110]}$ と κ_c は、高温から温度を下げていくと、60 K付近でピークを示し、 T_{N1} 以下で減少の傾きがわずかに大きくなり、 T_{N2} 以下で上昇に転じている。

スピンネットワークの方向である $[110]$ 方向には、 κ_{spin} が存在することが考えられる。しかし、 $\kappa_{[110]}$ と κ_c の温度依存性が似ていることから、 κ_{spin} の寄与は小さく、 κ_{phonon} が支配的であると考えられる。 κ_{spin} の詳細は後で述べる。 T_{N2} 以下の温度では、PD相から4SL相に転移して磁気的な長距離秩序の発達する。この時、 $\kappa_{[110]}$ と κ_c は明確に上昇していることから、 κ_{phonon} が上昇していると考えられる。しかしここでは、4SL相でスピングャップが現れることで磁気励起数が減少して、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が小さくなるとも考えられる。 T_{N1} 以下では、常磁性相からPD相に転移する。このとき、 $\kappa_{[110]}$ と κ_c は減少の傾きが大きくなっているように見えるが、これは、常磁性状態の時よりも $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が大きくなっていることを示している。PD相では、 $[110]$ 方向に正弦波を描くような磁気相関が発達しながらも、5個のうち1個のスピンの常磁性状態である。このスピンの揺らぎがフォノンを散乱するために $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ を大きくしていると考えられる。 T_{N2} 以上では、 $\kappa_{[110]}$ と κ_c は60 K付近にピークを示している。このことは、 κ_{phonon} のピークが60 K付近に現れるということを示しており、ワイス温度 $|\Theta_{\text{CW}}| = 87 \text{ K}$ と近い値になっている。

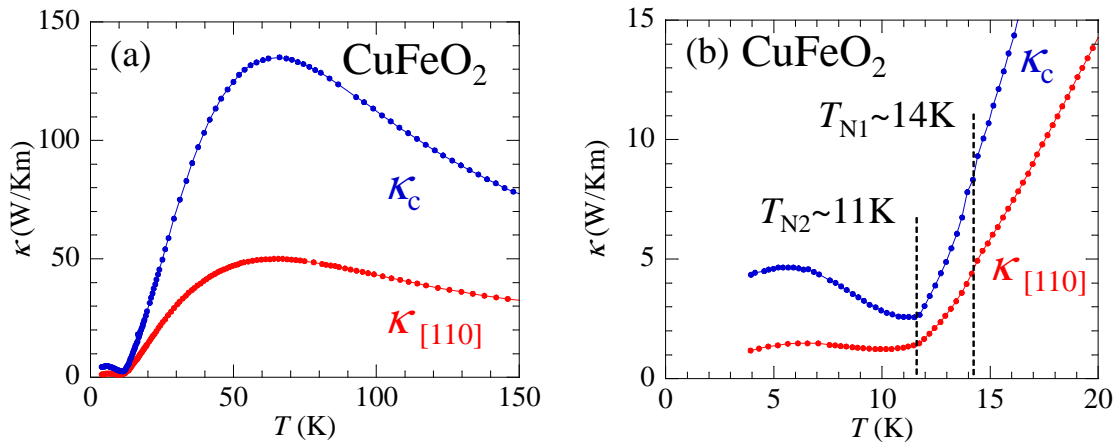


図4.3: CuFeO_2 単結晶における $[110]$ 方向の熱伝導率 $\kappa_{[110]}$ と c 軸方向の熱伝導率 κ_c の温度依存性。(a)は150 K以下を示し、(b)は20 K以下を拡大している。

4.1.4 スピンパイロクロア格子系 MgCr_2O_4

図 4.4 に、 MgCr_2O_4 における [110] 方向の熱伝導率 $\kappa_{[110]}$ と [100] 方向の熱伝導率の温度依存性 $\kappa_{[100]}$ を示す。熱伝導率の温度依存性は、1.5.2 で述べた ZnCr_2O_4 の熱伝導率 [48] と同様の振る舞いであり、 T_N 以下で $\kappa_{[110]}$ と $\kappa_{[100]}$ は上昇し、 T_N から 200 K まで $\kappa_{[110]}$ と $\kappa_{[100]}$ は単調に増加している。

$\kappa_{[110]}$ と $\kappa_{[100]}$ の温度依存性が似ていることが分かる。 κ_{spin} の詳細は後で述べるが、この系のスピネットワークは 3 次元的であるため κ_{spin} の大きさは見積もることはできないが、ここでは κ_{phonon} が支配的であるとして議論する。 T_N 以下で、 $\kappa_{[110]}$ と $\kappa_{[100]}$ は高温から低温に向って不連続に上昇している。これは、長距離秩序の発達による $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ の減少だけでなく、 T_N において構造相転移が伴うために、 v_{phonon} の急激な変化 [151] の二つの影響があると考えられる。このことは、 $\kappa_{[110]}$ と $\kappa_{[100]}$ の寄与は κ_{phonon} が支配的であることを示しているかもしれない。いずれにしろ、 T_N 以下の 10 K 付近にピークが存在するため、長距離秩序の発達により κ_{phonon} が上昇していると考えられる。 T_N 以上は、 $\kappa_{[110]}$ と $\kappa_{[100]}$ は 200 K 以下でピークを示していない。このことは、ワイス温度が $|\Theta_{\text{CW}}| = 370$ K [47] と高いことを反映し、 κ_{phonon} のピーク温度が測定範囲を超えているためと予想できる。

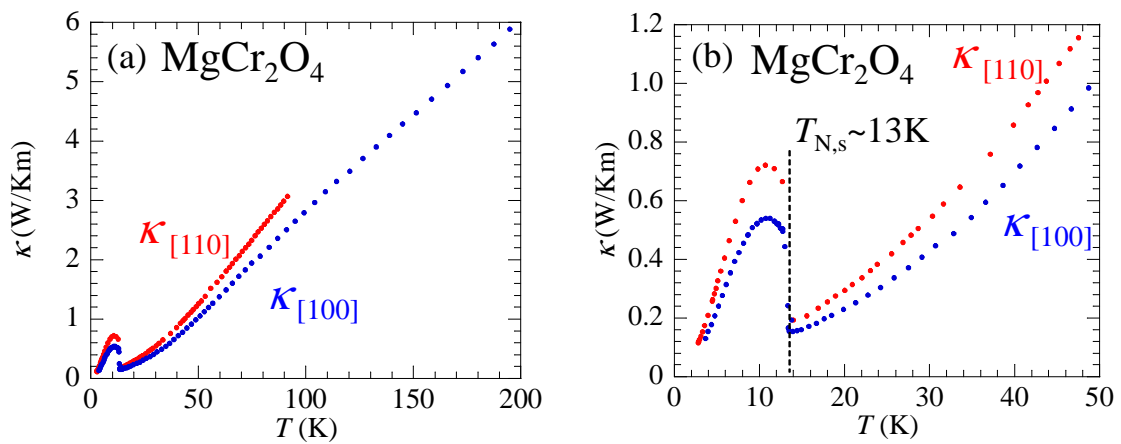


図 4.4: MgCr_2O_4 単結晶における [110] 方向の熱伝導率 $\kappa_{[110]}$ と [100] 方向の熱伝導率 $\kappa_{[100]}$ の温度依存性。(a) は 200 K 以下を示し、(b) は 50 K 以下を拡大している。

4.1.5 フラストレーションスピン系物質におけるフォノンによる熱伝導の特徴

$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$, CuFeO_2 , および, MgCr_2O_4 の熱伝導率の温度依存性を図 4.5 に示す. 4.1.1–4.1.4 で述べたように, いずれの物質も, T_N 以下の温度で κ_{phonon} が上昇し, MgCr_2O_4 以外で T_N 以上の温度でピークを示した. MgCr_2O_4 は, 測定上限よりも高い温度に κ_{phonon} のピークがあると思われる. この温度依存性は, 図 1.54 で予想した温度依存性で説明することが可能である. このことを明確に示すために, 四つの物質の $|\Theta_{\text{CW}}|$ と κ_{phonon} のピーク温度を図 1.55 に加えたものが, 図 4.6 である. これを見ると, 赤の帯

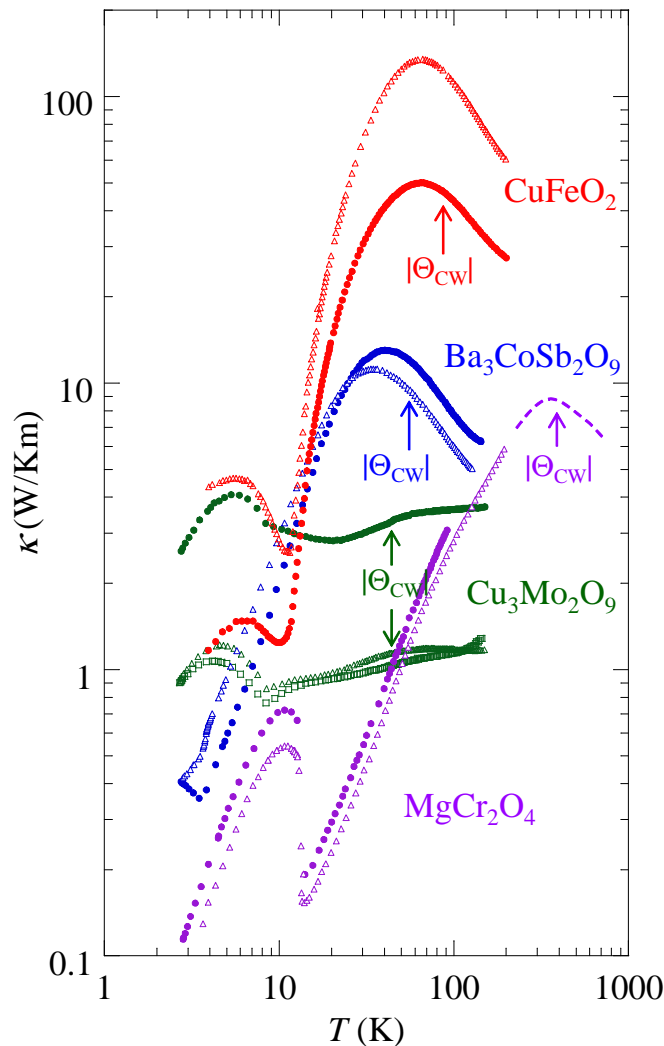


図 4.5: $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$, CuFeO_2 , および, MgCr_2O_4 における熱伝導率の温度依存性. MgCr_2O_4 における点線は, ワイス温度付近にピークが現れることから予想した熱伝導率の温度依存性である. また, 測定を行ったすべての結晶軸方向の熱伝導率を示している.

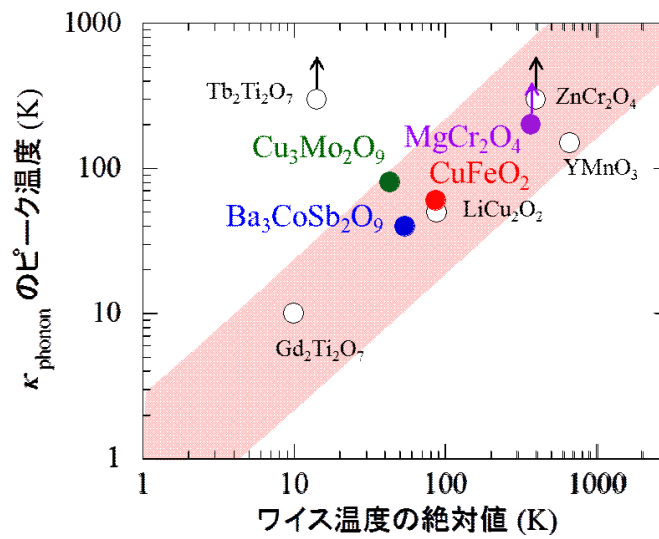


図 4.6: ワイス温度の絶対値と κ_{phonon} のピーク温度の関係. ●は $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, ●は $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$, ●は CuFeO_2 , ●は MgCr_2O_4 を示している.

のように, $|\Theta_{\text{CW}}|$ と κ_{phonon} のピーク温度に比例関係が確かにあることが分かる. ただし, $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の場合は大きくこの傾向からずれている. これは, κ_{phonon} が低エネルギーに存在する Tb^{3+} の結晶場励起によって高温から抑制されるためである.

以下では, この比例関係に対して, 他のスピン系物質に関してプロットし, 比較する.

まず、3次元反強磁性体であるNiO, CoO, UO₂, および, CoF₂に注目する. 図4.7に, NiO, CoO, UO₂, および, CoF₂の熱伝導率の温度依存性 [21, 152] と, それぞれの $|\Theta_{CW}|$ の値 [153, 154]を示す. これを見ると, $|\Theta_{CW}|$ が高すぎるNiO以外は, $|\Theta_{CW}|$ と T_N 以上の熱伝導率のピーク温度が近い値になっていることが分かる. したがって, 図4.8に示すように, CoO, UO₂, および, CoF₂もこの関係に乗ることが分かった. ここで, 図4.9に示すように結晶構造を考えてみると, UO₂は, NiOとCoOと同様に, スピンを持つU⁴⁺がFCCを形成し, CoF₂は, スピンを持つCo²⁺が体心正方格子(BCT)を形成している. FCCでは最隣接相互作用を考慮すると, また, BCTでは第二隣接相互作用まで考慮すると, スピンは三角形状に相互作用していることになる. つまり, これらの系ではフラストレーションによるスピンの揺らぎが存在している可能性がある. これにより, T_N と $|\Theta_{CW}|$ に差が生じ, $T_N < T < |\Theta_{CW}|$ の温度領域で κ_{phonon} が抑制されると考えられる. NiO, CoO, CoF₂は, 臨界揺らぎによって, その熱伝導率の温度依存性が解釈されている [21, 22]. 一方, UO₂については, 抑制される温度範囲が広すぎるために, 臨界揺らぎではない解釈で説明されている [152]. しかしながら, 図4.8に示す結果は, これらの物質の熱伝導率の温度依存性の解釈が臨界揺らぎではなく, フラストレーションによるものとするのが妥当であることを強く主張する.

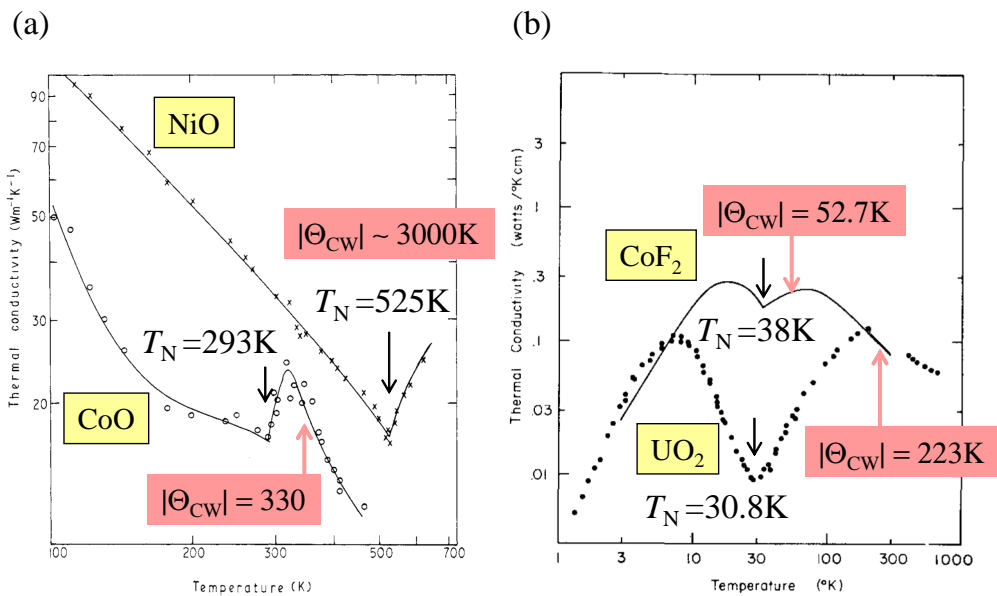


図 4.7: (a)3次元反強磁性体 NiO, CoOにおける熱伝導率の温度依存性 [21]. (b)UO₂とCoF₂における熱伝導率の温度依存性 [152]. ワイス温度の絶対値 $|\Theta_{CW}|$ も示している [153, 154].

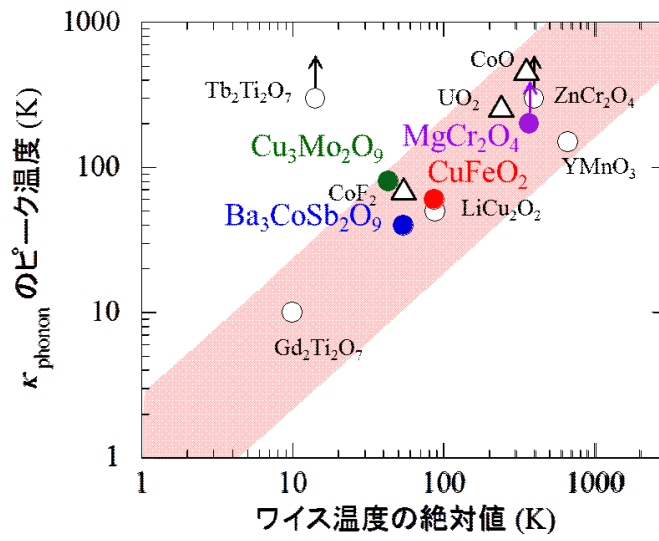


図 4.8: ワイス温度の絶対値と κ_{phonon} のピーク温度の関係. 3次元反強磁性体を Δ で示している [21, 152–154].

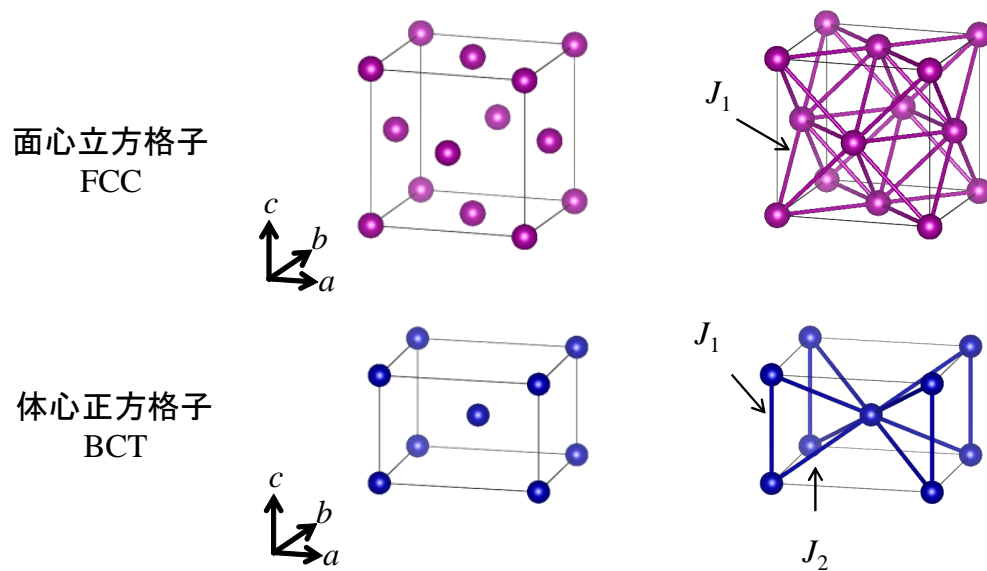


図 4.9: 面心立方格子と体心正方格子の構造と, 最隣接相互作用 J_1 と第二隣接相互作用 J_2 を結んだ構造.

次に、フラストレーションの無い低次元量子スピン系物質に関してプロットして、考察する。低次元量子スピン系物質では、 Θ_{CW} が見積もられていないことが多い。そこで、 Θ_{CW} の代わりに J でプロットを行う。なぜなら、低次元量子スピン系は、 J 以下の温度で磁気相関が発達して、磁化率がキュリー則から外れるためである。図4.10に示すように、 Sr_2CuO_3 [10], $\text{BaCuSi}_2\text{O}_7$ [155], $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_7$ [156], KCuF_3 [157], および、 LiCuVO_4 [158] では、 κ_{phonon} のピークは20 K付近にあり、フラストレーションスピン系物質で見られている比例関係からは外れている。これは、1.3.2で述べたとおり、低次元量子スピン系物質では、 J に対応する温度以下で長距離の磁気相関が発達するため、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が大きくなり、低温でピークを示す通常の κ_{phonon} の温度依存性となるためである。この違いは、発達した磁気相関が長距離的であるか、短距離的であるかによって生じている。このことは、フラストレーションスピン系物質において、 $|\Theta_{CW}|$ と κ_{phonon} のピーク温度が比例関係にあることを支持している。

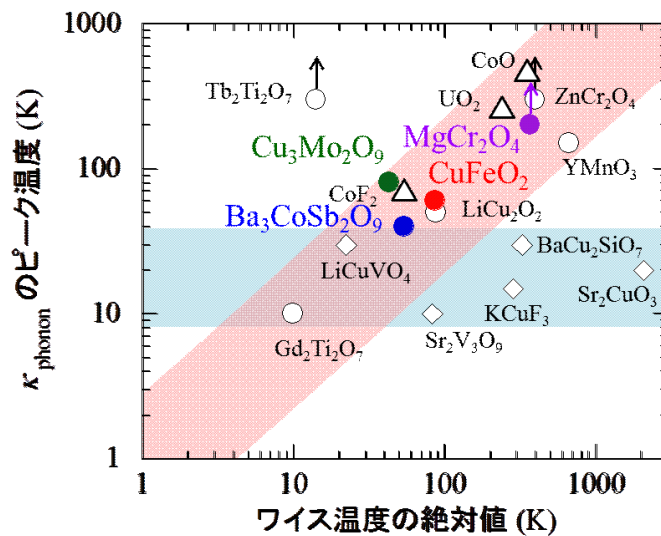


図 4.10: ワイス温度の絶対値と κ_{phonon} のピーク温度の関係。低次元量子スピン系物質を◇で示している [10, 155–158]。

4.2 スピンによる熱伝導

4.2.1 スピン四面体鎖 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$

4.1.1 で述べたように、 κ_b にのみ 20 K 以下で上昇が見られている。b 軸方向はスピン鎖に平行方向であるため、 $J = 46$ K 以下の温度で、 κ_{phonon} だけでなく κ_{spin} の寄与も存在すると考えられる。つまり、それぞれ

$$\kappa_b = \kappa_{\text{phonon}} + \kappa_{\text{spin}} \quad (4.1)$$

$$\kappa_{a,c} = \kappa_{\text{phonon}} \quad (4.2)$$

と表すことができる。図 4.11 に示すように、 κ_{phonon} の異方性を考慮して、 κ_b から定数倍した κ_a を引くことで、 κ_{spin} の温度依存性を求めた。その結果、 T_N 以上の温度で最大 0.8 W/Km 程度の大きさの κ_{spin} を見積もることができた。

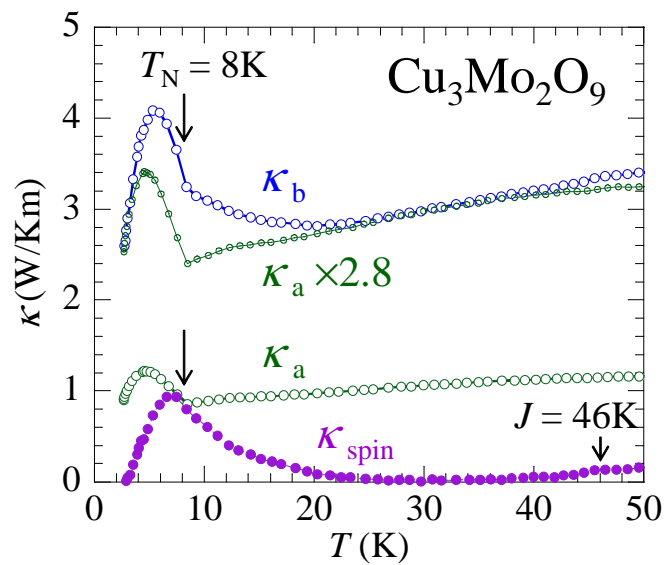


図 4.11: $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ において κ_b から定数倍した κ_a を引くことで求めた κ_{spin} の温度依存性。

4.2.2 スピン三角格子系 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$

4.1.2で述べたように、 κ_{ab} と κ_c の温度依存性は似ているため、 κ_{spin} は非常に小さいと予想できる。図4.12に、 $J = 18.5 \text{ K}$ 付近を拡大した κ_{ab} と κ_c の温度依存性を示す。これらは、スピンのネットワークが ab 面に平行であるため、

$$\kappa_{ab} = \kappa_{\text{phonon}} + \kappa_{\text{spin}} \quad (4.3)$$

$$\kappa_c = \kappa_{\text{phonon}} \quad (4.4)$$

と表すことができる。磁気相関が発達していなければ、磁気励起子は熱を運べないため、 κ_{spin} は、おおよそ J 以下の温度で出現するはずである。しかしながら、その温度以下で κ_{ab} が大きくなるような振る舞いは見られないため、 κ_{spin} はほぼゼロであると考えられる。

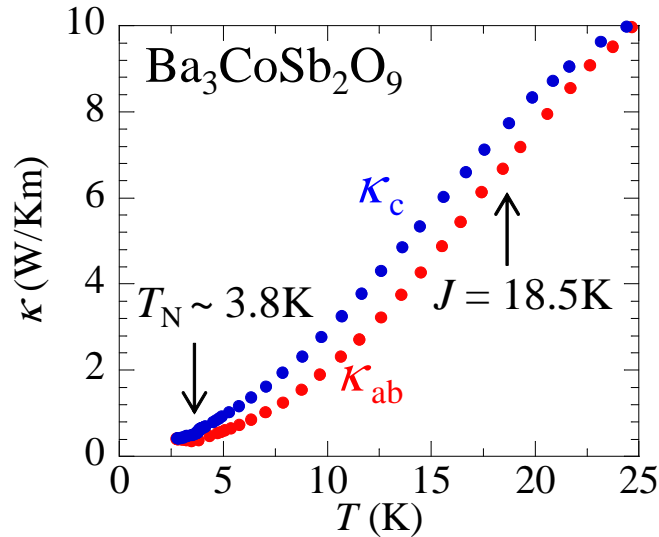


図 4.12: $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ 単結晶における ab 面内方向の熱伝導率 κ_{ab} と c 軸方向の熱伝導率 κ_c の温度依存性。

4.2.3 スピン三角格子系 CuFeO_2

4.1.3で述べたように、 $\kappa_{[110]}$ と κ_c の温度依存性は似ているため、 κ_{spin} は非常に小さいと予想できる。図 4.13 に、 $J \sim 3 \text{ K}$ 付近を拡大した $\kappa_{[110]}$ と κ_c の温度依存性を示す。これらは、スピネットワークが ab 面に平行であるため、

$$\kappa_{[110]} = \kappa_{\text{phonon}} + \kappa_{\text{spin}} \quad (4.5)$$

$$\kappa_c = \kappa_{\text{phonon}} \quad (4.6)$$

と表すことができる。しかし、 κ_c の方が大きく、 J の大きさは $\sim 3 \text{ K}$ と非常に小さいため、それ以上の温度では、 κ_{spin} はほぼゼロであると考えられる。

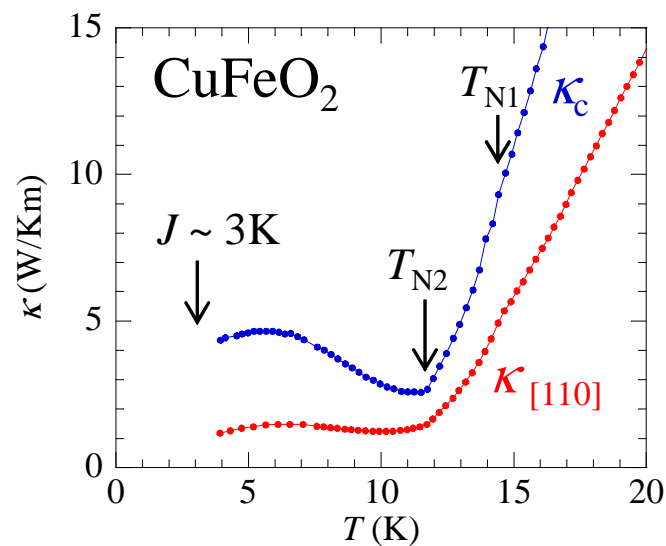


図 4.13: CuFeO_2 単結晶における $[110]$ 方向の熱伝導率 $\kappa_{[110]}$ と c 軸方向の熱伝導率 κ_c の温度依存性。

4.2.4 スピンパイロクロア格子系 MgCr_2O_4

4.1.4で述べたように、 $\kappa_{[110]}$ と $\kappa_{[100]}$ の温度依存性は似ている。ここで、パイロクロア格子のスピンネットワークは3次元であり、6本のスピン鎖が存在すると見ることができる。そのため、表 4.1 に示すように、今回測定を行った $[110]$ 方向と $[100]$ 方向には、それぞれ3本と2.8本のスピン鎖の寄与が存在するため、異方性からは κ_{spin} の寄与を見積もることはできないと考えられる。しかし、 J が 34.4 K であり、この温度の熱伝導率が全て κ_{spin} の寄与であると仮定すると、図 4.4 から、最大でも $\sim 1 \text{ W/Km}$ はあると見積もられる。

表 4.1: MgCr_2O_4 の $[110]$ 方向と $[100]$ 方向におけるスピン鎖の寄与の比較.

	$[110]$	$[101]$	$[011]$	$[\bar{1}10]$	$[\bar{1}01]$	$[0\bar{1}1]$	スピン鎖の寄与 の和
$[110]$ 方向との角度	0°	60°	60°	90°	60°	60°	-
$[110]$ 方向のスピン鎖の寄与	1	0.5	0.5	0	0.5	0.5	3
$[100]$ 方向との角度	45°	45°	90°	45°	45°	90°	-
$[100]$ 方向のスピン鎖の寄与	0.7	0.7	0	0.7	0.7	0	2.8

4.2.5 フラストレーションスピン系物質におけるスピンによる熱伝導の特徴

4.1.1–4.1.4により, $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ では $\kappa_{\text{spin}} \sim 0.8 \text{ W/Km}$, $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ と CuFeO_2 では $\kappa_{\text{spin}} \sim 0 \text{ W/Km}$, MgCr_2O_4 では $\kappa_{\text{spin}} < \sim 1 \text{ W/Km}$ という値が見積もられた. この値に対して, 1次元量子スピン系物質と比較を行う. これまで, 低次元量子スピン系物質では, 磁気励起子の分散幅に比例している JS が大きいほど v_{spin} , つまり, κ_{spin} が大きくなるという経験則が得られており [10, 155–158], JS と κ_{spin} の最大値に比例傾向がある. この傾向に, 今回の物質で見積もられた κ_{spin} をプロットしたものが図 4.14 である. これを見ると, フラストレーションスピン系物質では, この傾向よりも κ_{spin} の大きさが小さくなるのが分かった. この原因について考察する. 低次元量子スピン系では, 図 4.15 に示すように, J に対応する温度以下で長距離の磁気相関が発達し, それによる磁気励起子の分散が現れるが, フラストレーションの効果があると, $|\Theta_{\text{CW}}|$ 以下の温度で低エネルギーに波数に幅を持った磁気励起子が現れると考えられる. つまり, 熱を運ぶ磁気励起子がこの低エネルギーの磁気励起子によって強く散乱され, $\tau_{\text{spin-spin}}^{-1}$ が増大して, κ_{spin} が抑制される可能性がある. これは, 図 4.16 に示す, フラストレーションのある低次元量子スピン系物質における $\tau_{\text{spin-spin}}^{-1}$ の温度依存性を用いて解釈することができる. 1.3.2 で述べたように, 低次元量子スピン系では, ウムクラップ散乱である $\tau_{\text{spin-spin}}^{-1}$ が l_{spin} に対して支配的である. しかし, フラストレーションの効果によって, $T_{\text{N}} < T < |\Theta_{\text{CW}}|$ の温度領域では熱を運ぶ磁気励起子が低エネルギーの磁気励起子によって散乱されやすくなるため, $\tau_{\text{spin-spin}}^{-1}$ が大きくなり, κ_{spin} が小さくなると考えられる.

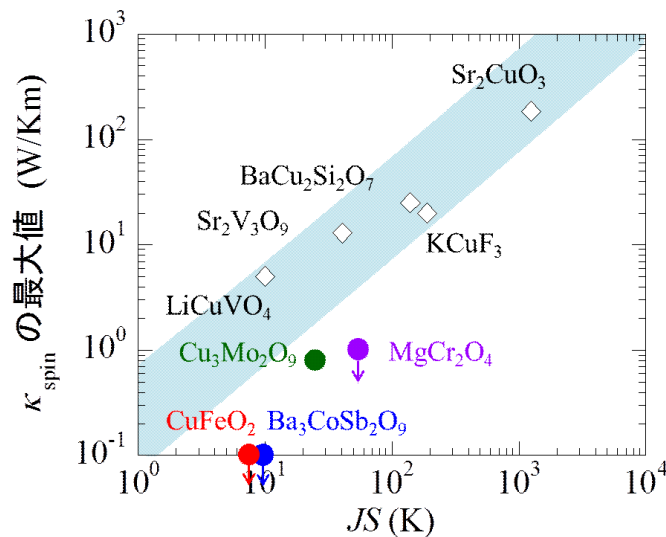


図 4.14: $S = 1/2$ の 1次元ハイゼンベルグスピン系物質におけるスピンによる熱伝導の最大値とスピン間反強磁性相互作用 JS の関係 [10, 155–158]. ●は $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, ●は $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$, ●は CuFeO_2 , ●は MgCr_2O_4 を示している.

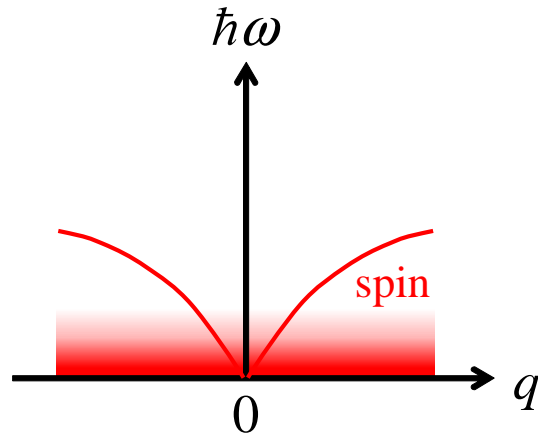


図 4.15: フラストレーションのある低次元量子スピン系における磁気励起の分散関係の模式図.

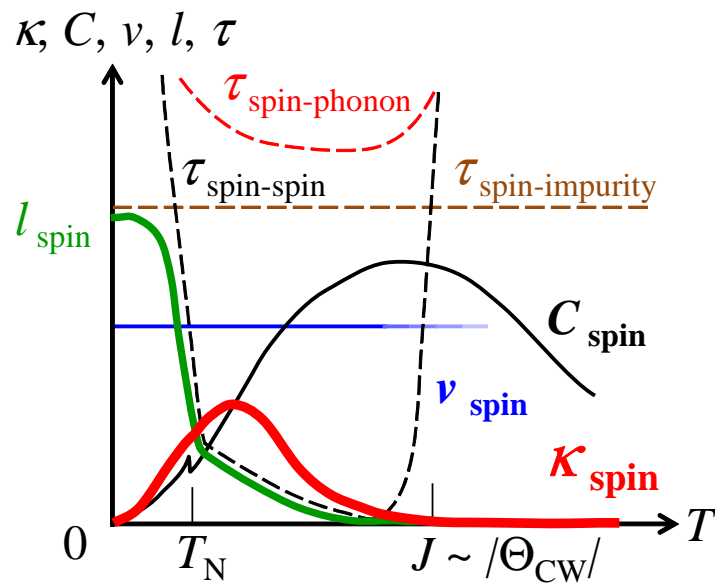


図 4.16: フラストレーションのある低次元量子スピン系における κ_{spin} , C_{spin} , ν_{spin} , l_{spin} の温度依存性の模式図.

4.3 小括

4.3.1 フォノンによる熱伝導

フラストレーションスピ系物質において、 $|\Theta_{CW}|$ と κ_{phonon} のピーク温度に比例関係があることを予測し、検証を行った結果、この比例関係を確かめることができた。以上のことから、フラストレーションスピ系物質における κ_{phonon} の特徴は、 κ_{phonon} が温度依存性において $|\Theta_{CW}|$ 周辺でピークを示すことと結論した。これは、 $|\Theta_{CW}|$ 以下の温度においてスピ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を強く散乱しているためである。

4.3.2 スピンによる熱伝導

フラストレーションスピ系物質における κ_{spin} の特徴は議論されていなかった。そこで、フラストレーションスピ系物質の κ_{spin} を見積もり、その特徴を考察した。その結果、フラストレーションスピ系における κ_{spin} の特徴は、 κ_{spin} が小さいことと結論した。これは、 $|\Theta_{CW}|$ 以下の温度において、フォノンだけでなく、磁気励起子も強く散乱されるためである。

第5章 実験結果と考察2：磁場中での熱伝導 と新しい磁気状態の探索

四つのフラストレーションスピン系物質に対して磁場中での熱伝導率の測定を行い、それぞれの物質において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を検出する。

5.1 スピン四面体鎖 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$

5.1.1 磁場中での $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の熱伝導率の温度依存性

図 5.1 に、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ における a , b , c 軸方向に磁場を印加したときの κ_a と κ_b の温度依存性を示す。 κ_a と κ_b において、40 K 以下で磁場による熱伝導率の抑制の大きさに違いがあることが分かる。 κ_{phonon} の寄与のみである κ_a の磁場による抑制は、 κ_{phonon} が磁場によって抑制されることを示唆している。一方、 κ_b では κ_a より強く抑制されていることは、 κ_{phonon} に加えて κ_{spin} も磁場によって抑制されているためと考えられる。磁場によって κ_{phonon} が抑制されることについては、 Cu_2 と Cu_3 によるスピンドイマーを考えることで解

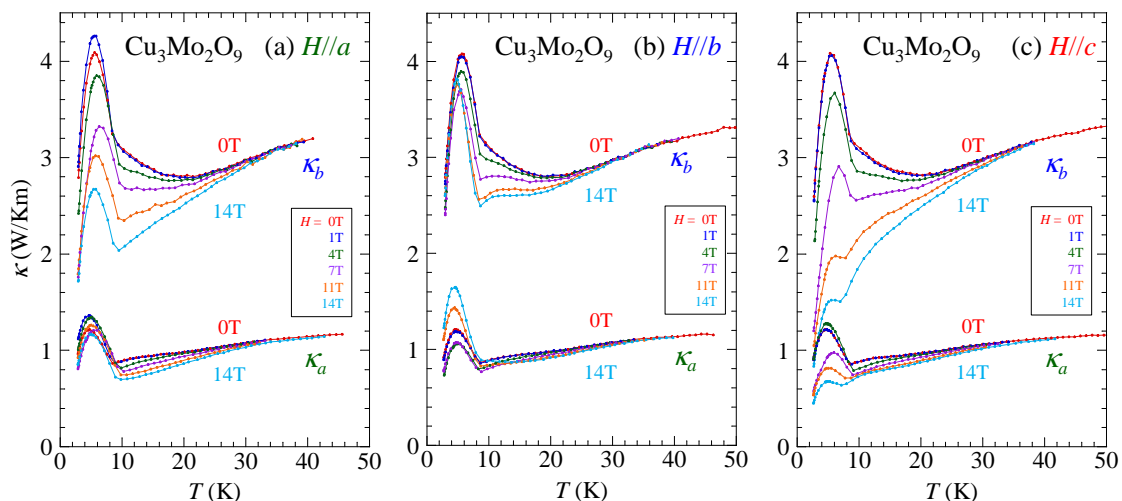


図 5.1: $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ における (a) a 軸, (b) b 軸, (c) c 軸方向に磁場を印加したときの a 軸方向と b 軸方向の熱伝導率 κ_a と κ_b の温度依存性。

積することができる。40 K以下で磁場による抑制が起きていることから、 $\Delta \sim 46$ K [80] 以下で磁気励起子の数が減少するため $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が減少するが、磁場によってスピングャップが抑制されることで磁気励起子の数が増え、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が増大しているためと考えられる。スピングャップ系である $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ では、スピンのダイマーを組むと $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が減少し、熱伝導率が上昇し、温度依存性にピークを示す。しかし、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ では、 $|\Theta_{\text{CW}}|$ 以下の温度で短距離相関に現れる磁気励起子が存在するために、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ の減少が小さく、ダイマーを組むことによる κ_{phonon} のピークが見られないと考えられる。また、 κ_{spin} が磁場によって抑制されることについては、Cu1によるスピン鎖を考えることで解釈できる。 κ_{spin} はスピン間に働く反強磁性相関が重要になるが、磁場を印加するとゼーマン効果によってスピンの磁場方向に向こうとする。つまり、反強磁性相関を乱すことになるので、磁場によって κ_{spin} が抑制されると考えられる。実際に、 J の大きさが $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ と同程度の1次元量子スピン系 $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$ ($J = 82$ K) において、 κ_{spin} が磁場により抑制されることが報告されている [156, 159]。

もう一度、図5.1についてよく見ると、磁場方向によって抑制の大きさが違うことが分かる。 $H \parallel a$ と $H \parallel c$ の時は、磁場の増大とともに κ_a と κ_b は単調に減少している。一方、 $H \parallel b$ の時の κ_a を 0 T と 14 T で比較すると、 T_N 以下では 14 T の方が明らかに大きな値になっている。これについて詳しく考察するため、熱伝導率の磁場依存性について見ていく必要がある。

5.1.2 磁場中での $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の熱伝導率の磁場依存性

図 5.2 に、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ における 3 K と 10 K での κ_a と κ_b の磁場依存性を示す。図 5.2(a) にあるように、3 K での κ_a の磁場依存性は、磁場方向によって非常に複雑な振る舞いを示す。まず、 $H \parallel a$ では 0.5 T、 $H \parallel c$ では 0.8 T において κ_a が上昇している。また、 $H \parallel a$ と $H \parallel c$ の 2–6 T、 $H \parallel b$ の 0–5 T で κ_a が減少している。さらに、 $H \parallel c$ のみ 7 T 付近にキックが見られる。 κ_a では κ_{phonon} が支配的であるため、この振る舞いは、磁場によって $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が変化しているためと考えられる。これについては、 κ_{phonon} の磁場依存性は WF-LRO とスピングャップ、そして磁気相図により説明できる。 $H \parallel c$ のみ 7 T 付近に見られるキックについては、図 1.63 の磁気相図にあるように、自発電気分極の向きが変化する相転移によるものである。WF-LRO とスピングャップについては、以下の式のように $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ をそれぞれ WF による $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ とスピングャップによる $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ に分けて考える。

$$\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1} = \tau_{\text{phonon-WF}}^{-1} + \tau_{\text{phonon-SG}}^{-1} \quad (5.1)$$

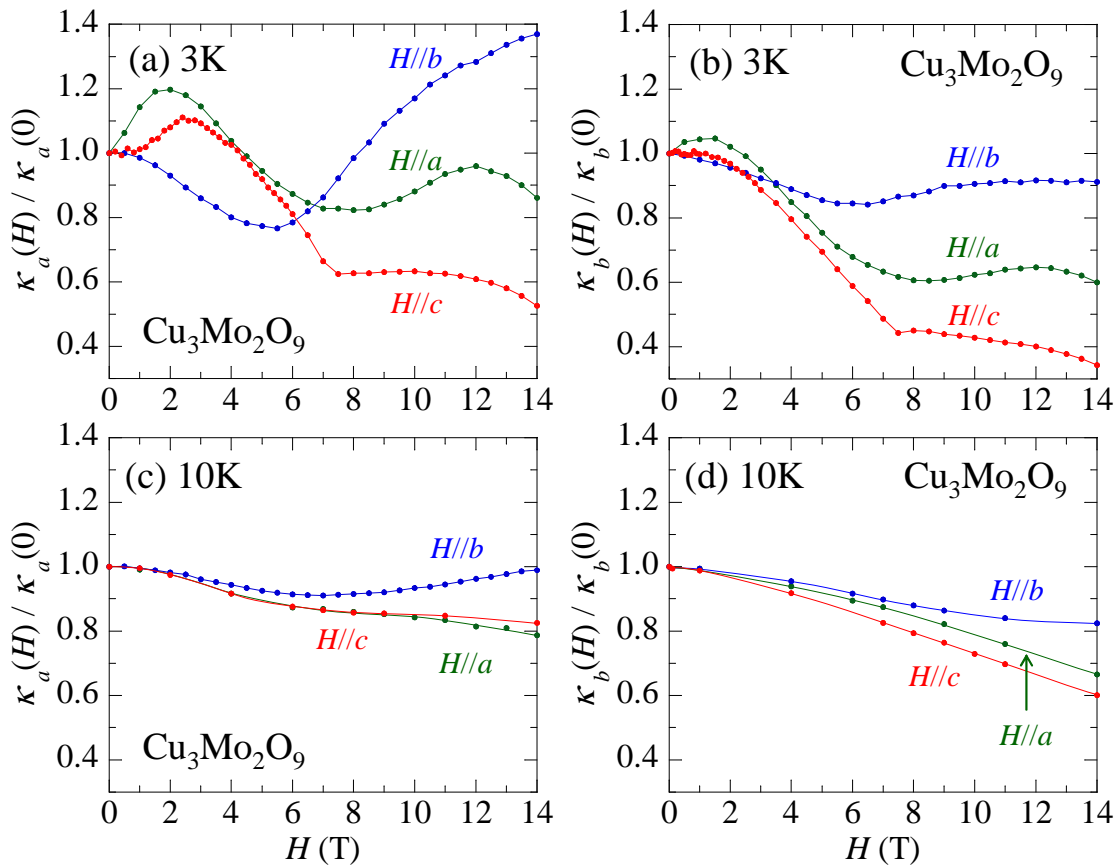


図 5.2: $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ における 3 K と 10 K での a , b 軸方向の熱伝導率 κ_a , κ_b の磁場依存性。縦軸はゼロ磁場の値で規格化している。

ここで、 $\tau_{\text{phonon-WF}}^{-1}$ は WF の形成による $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ 、 $\tau_{\text{phonon-SG}}^{-1}$ はスピンギャップによる $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ である。実験結果を説明するために、それぞれの磁場依存性を図 5.3 に示すように考える。 $\tau_{\text{phonon-SG}}^{-1}$ の磁場依存性については、磁場方向に違いは無く、2次元直交ダイマー系 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ と同様の磁場依存性になると考えられる。 $\tau_{\text{phonon-WF}}^{-1}$ の磁場依存性については、WF-LRO が起こる磁場、つまり、図 1.59 に示した磁化過程において磁化が飛ぶ磁場で $\tau_{\text{phonon-WF}}^{-1}$ が急激に抑制されると考えられる。以上のように、 $\tau_{\text{phonon-WF}}^{-1}$ と $\tau_{\text{phonon-SG}}^{-1}$ という二つの散乱確率を考慮することで、7 T 以下の低磁場での κ_a の磁場依存性を説明することができる。

7 T 以上の高磁場では、 κ_a は b 軸方向の磁場の印加で上昇し続け、 a 軸方向の磁場で 12 T 付近にピークが現れ、 c 軸方向の磁場では 7–10 T で変化しなかった。これは、図 5.3 に示すように、高磁場においては全磁場方向で $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が強く抑制され、 $H \parallel b$ では 14 T まで磁場の増大とともに抑制され、 $H \parallel a$ では 12 T 付近に $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ のピークが現れ、 $H \parallel c$ では $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ は 7–10 T で一定になると考えられる。こうした磁場依存性は、磁場の増大によって単調減少する $\tau_{\text{phonon-SG}}^{-1}$ だけでは説明できない。

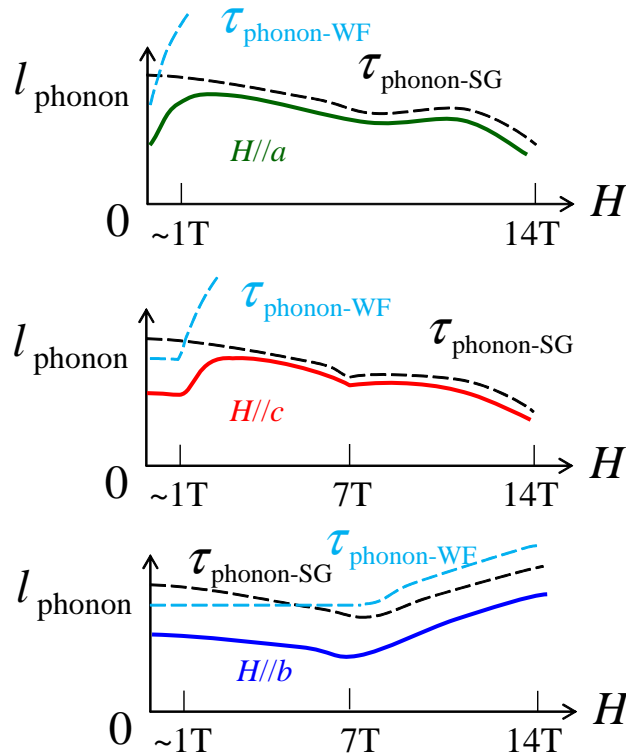


図 5.3: $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ における各磁場方向での l_{phonon} の磁場依存性。 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ を WF による $\tau_{\text{phonon-WF}}^{-1}$ とスピンギャップによる $\tau_{\text{phonon-SG}}^{-1}$ と分けている。

熱流方向による熱伝導率の磁場依存性の違いを考察する．図 5.2(b) は，3 K での κ_b の磁場依存性である． κ_b は図 5.2(a) の κ_a と比較して，単調減少する振る舞いが見られる．これは， κ_b は κ_{phonon} に加えて κ_{spin} も存在するため，図 5.4 に示すように， κ_{spin} が単調減少する磁場依存性となるためと考えることができる．実際に，大雑把な κ_{spin} の寄与である，引き算をした $\kappa_b - \kappa_a$ の磁場依存性は，磁場により単調減少する．つまり，7 T 以上では磁場方向にかかわらず， κ_b においても κ_a と同様に κ_{phonon} が上昇していると考えられる．

図 5.2(c) と (d) に， T_N 以上である 10 K での κ_a と κ_b の磁場依存性を示す． T_N 以上では WF-LRO は起きないため，7 T 以下の低磁場ではスピングャップの抑制による κ_a と κ_b の減少が見られる．一方，7 T 以上の高磁場においては， κ_{phonon} のみの寄与である κ_a は， $H \parallel b$ では大きく上昇し， $H \parallel a$ と $H \parallel c$ でも減少率が緩やかになっている． κ_{phonon} と κ_{spin} の寄与である κ_b は， $H \parallel b$ は，減少が小さくなっているが， $H \parallel a$ と $H \parallel c$ では単調に減少している．これは， κ_{spin} の減少の効果に対して， $H \parallel b$ では κ_{phonon} の上昇が大きく， $H \parallel a$ と $H \parallel c$ では κ_{phonon} の上昇が小さくて見えないためと考えられる．つまり，高磁場での κ_{phonon} の上昇は T_N 以上でも T_N 以下でも起こっていることになる．

高磁場における熱伝導率の上昇の原因について考察する．熱伝導率が上昇する 7 T 付近では，磁場中の比熱測定からは秩序の存在は報告されていない [84]．図 1.60 に示す高磁場までの磁化過程を見ても，比熱と同様に秩序の発達は見られていない．しかし，図 5.5 のように，2 K での微分磁化の磁場依存性を見ると， b 軸方向に印加した 6 T の磁場中において，微分磁化に折れ曲がりが見られる [160]．これは， $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ において何らかの磁気状態の変化があることを示すものと考えられる．

この磁気状態の変化について考察するため，Bulaevskii の理論 [93] に注目する．Bulaevskii の理論には電荷再配列効果と自発電流に関するものがあるが， $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の T_N 以下の強誘電性は，1.7.1 で述べたように，この電荷再配列効果によって説明することができる [86]．そのため，この理論は $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の磁気的な特性をよく表しており，熱伝導率の振る舞い

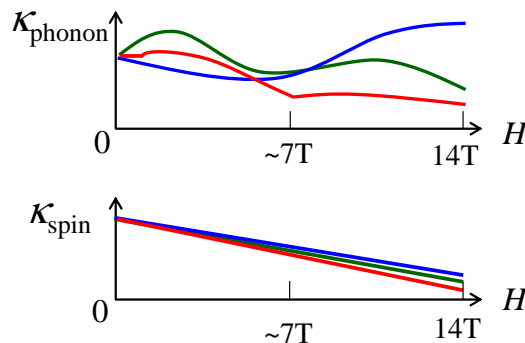


図 5.4: $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ における κ_{phonon} と κ_{spin} の磁場依存性.

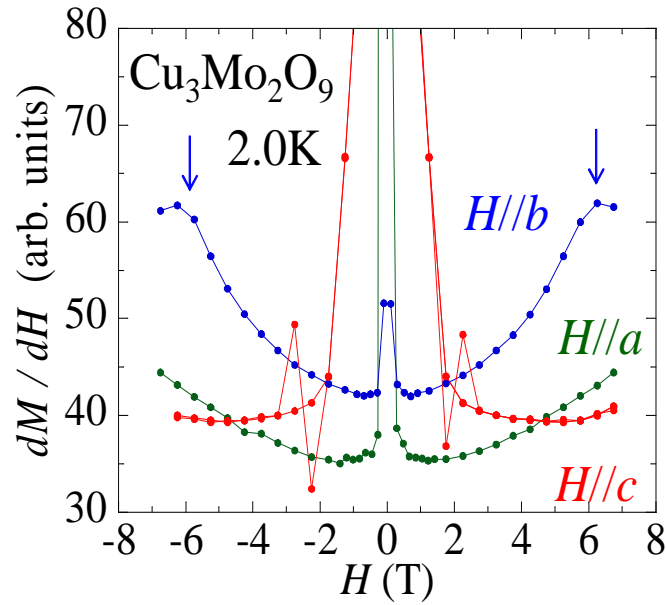


図 5.5: $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ における 2 K での微分磁化の磁場依存性 [160] .

をこの理論によって説明することができる可能性がある。

この理論では、図 1.65 のような三サイト (i, j, k) の Half-filled ハバードモデルにおいて、クーロン斥力 U がトランスファー積分 t より十分大きく、系をハイゼンベルグ型の交換相互作用が働く局在スピン系 (S_i, S_j, S_k) とみなせる系を考えている。このとき、式 (5.2) のように、三つのスピンによるスカラーカイラリティに比例した電流が流れることが導かれている。

$$\tilde{I}_{ij,k} = \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \frac{24e}{\hbar} \frac{t_{ij}t_{jk}t_{ki}}{U^2} [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j] \cdot \mathbf{S}_k \quad (5.2)$$

ここで、 $\tilde{I}_{ij,k}$ は ij サイト間に流れる電流の寄与、 \mathbf{r}_{ij} は i サイトと j サイトを結ぶベクトル、 t_{ij}, t_{jk}, t_{ki} はそれぞれ i サイトと j サイト間、 j サイトと k サイト間、 k サイトと i サイト間のトランスファー積分、 e は電気素量、 \hbar はプランク定数、 U はクーロン斥力である。三つのスピンの同一平面上にある時、スカラーカイラリティはゼロになるため、電流は流れない。しかし、スピンの傾いて有限のカイラリティが生じると、自発的に電流が出現することを意味する。

図 5.6 を用いて、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ におけるカイラリティを考える。まず、ゼロ磁場の時、 Cu_2 と Cu_3 がシングレットダイマーを組むとカイラリティはゼロになる。しかし、磁場を印加してダイマーが壊れると、ダイマーサイトのスピンは値を持ち、スピンの傾くことで有限のカイラリティが生じ始める。0–7 T の低磁場では、カイラリティの大きさとスピンは、時間的、空間的にバラバラに揺らいだ状態である。しかし、磁場を強くして 7 T 以上の高磁

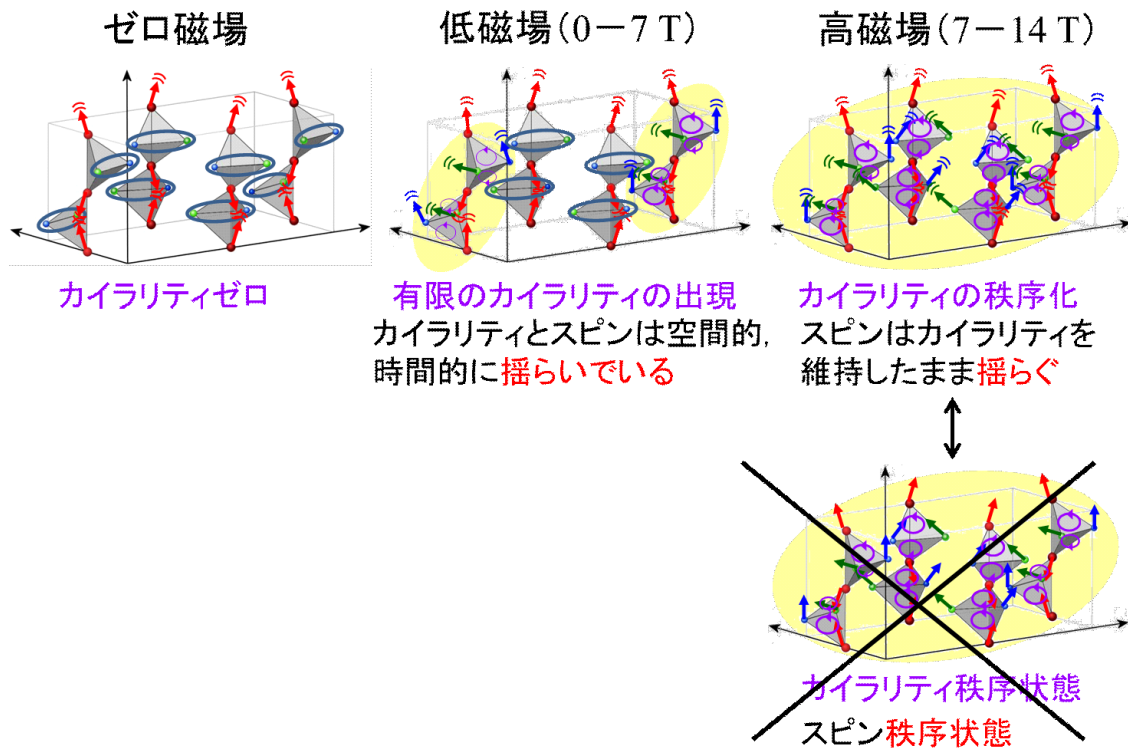


図 5.6: $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ における，磁場によるカイラリティの出現とスピン状態の模式図．

場になると，ダイマーの励起数が増え，カイラリティ同士が相関を持って秩序化する可能性がある．このカイラリティの秩序状態では，三角形の頂点にある三つのスピンは，ある一定のカイラリティを維持したまま相関を持って揺らいだ状態になる．ここで，スピンも秩序化した状態も考えられるが，14 T までの磁場で磁気秩序の発達は報告されていないため，考えられる秩序の一つの可能性として，このようなカイラリティの秩序があると言える．

図 5.7(a) に $H \parallel b$ の κ_a の磁場依存性，図 5.7(b) に磁場によるカイラリティの秩序化と l_{phonon} の模式図を示す．これにより，以下のように κ_a の磁場依存性を解釈することができる．0-7 T の低磁場では，磁場を強くすることでダイマーの励起数が増え，カイラリティの相関の領域が発達した数が増える．相境界でフォノンが散乱されるため，磁場の増大に伴って $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が大きくなり， κ_{phonon} である κ_a が抑制される．しかし，7 T 以上の高磁場ではカイラリティの相関が発達した領域が広がり，相境界によるフォノンの散乱が起きにくくなり，かつ，カイラリティの秩序化によりカイラリティの相関が発達した領域内のフォノンが散乱されづらくなる．そのため， $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が小さくなり， κ_{phonon} である κ_a が上昇すると考えられる．

以上のように，磁化過程などからは磁気秩序の発達は報告されていないことから，7 T

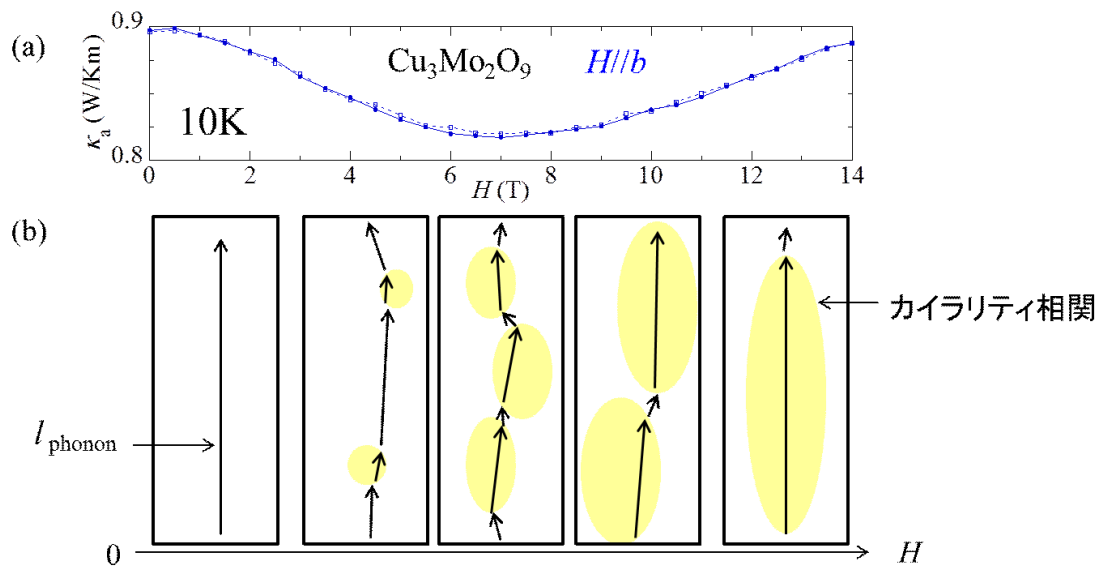


図 5.7: (a) $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ における b 軸方向の磁場中での 10 K の κ_a の磁場依存性. (b) 磁場の増加におけるカイラリティの秩序化とフォノンの平均自由行程 l_{phonon} の模式図. 黄色の領域はカイラリティの相関が発達した領域を示し, 黒の矢印は l_{phonon} を示している.

以上の高磁場での熱伝導率の上昇は新しい磁気秩序の発達によるものと考えられる. そして, この秩序の一つの可能性としてカイラリティの秩序化が考えられる.

5.2 スピン三角格子系 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$

5.2.1 磁場中での $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ の熱伝導率の温度依存性

図 5.8(a) と (c) に、 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ における ab 面内方向の磁場中での κ_{ab} と κ_c の温度依存性を示す。 κ_{ab} と κ_c に見られる 40 K 付近のピークが、磁場の印加によりわずかに抑制されている。この原因については、断定的な結論は得られていないが、磁場がスピン揺らぎに影響を与えることで $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が少し大きくなっているかもしれない。そして、図 5.8(b) と (d) に、 T_N 付近を拡大した温度依存性を示す。これを見ると、 T_N 以下では磁場による κ_{ab} と κ_c の抑制が見られる。しかしながら、よく見ると、この抑制は磁場に対して非常に複雑であるため、次に示す温度を一定にした κ_{ab} と κ_c の磁場依存性を使って詳しく議論していく。

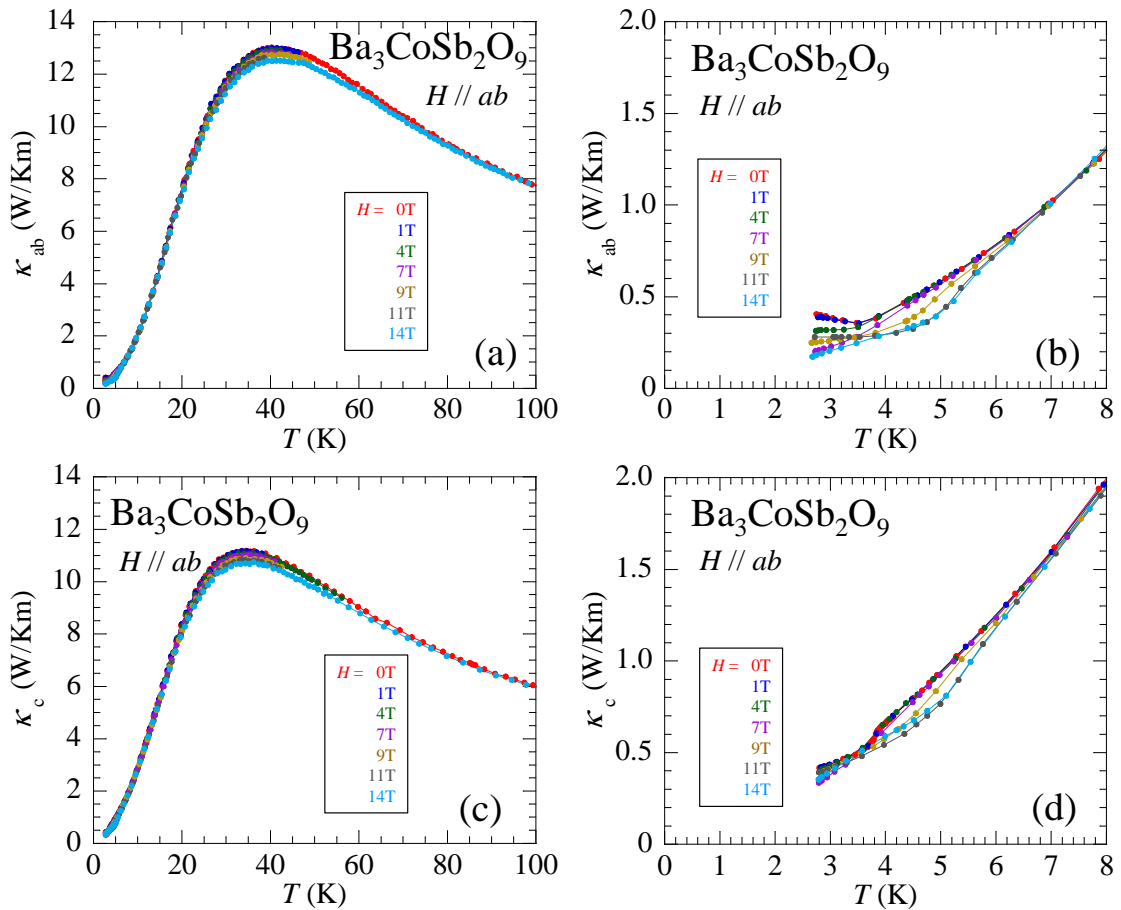


図 5.8: $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ 単結晶における ab 面内方向の磁場中での ab 面内方向と c 軸方向の熱伝導率 κ_{ab} と κ_c の温度依存性。

5.2.2 磁場中での $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ の熱伝導率の磁場依存性

図 5.9 に、 $T = 2.8 \text{ K}$ から 5 K における ab 面に平行な方向の磁場を印加した場合の $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ の κ_{ab} と κ_c の磁場依存性を示す。縦軸は全てゼロ磁場の値で規格化している。まず、図 5.9(a) と (c) に示した、 T_N 以下である 2.8 K と 3.4 K における κ_{ab} と κ_c に注目する。まず、 κ_{ab} と κ_c の磁場依存性の振る舞いが非常に似ているのは、 κ_{spin} の寄与がほとんどなく κ_{phonon} が支配的なためである。7 T 以下の低磁場において、磁場の増加により κ_{ab} と κ_c が減少している。これは、磁場によって 120° 構造を乱し、磁気励起子の数が増えることで、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が増大したためと考えられる。しかし、8 T において κ_{ab} と κ_c が上昇に転じている。この 8 T での上昇が始まる磁場を図 5.9(a) と (c) において矢印で示し、図 5.10 の磁気相図に星で示す。図 5.10 のように、 κ_{ab} と κ_c の上昇が起きる磁場は 120° 構造相と UUD 相の境界である。そのため、 κ_{ab} と κ_c の上昇は、 120° 構造相からスピングャップのある UUD 相に移り、磁気励起子の数が減少し、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が抑制されたためと考えられる。

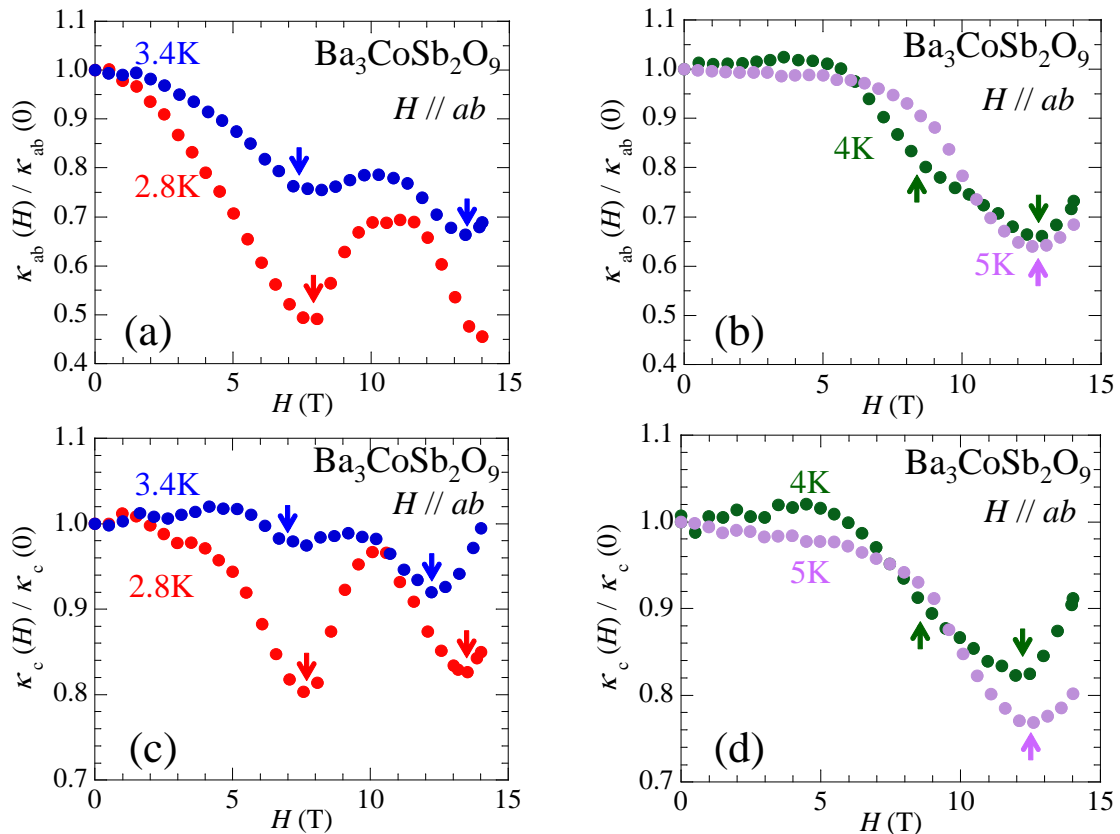


図 5.9: $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ 単結晶における ab 面内方向の磁場中での ab 面内方向と c 軸方向の熱伝導率 κ_{ab} と κ_c の磁場依存性。縦軸はゼロ磁場の値で規格化している。

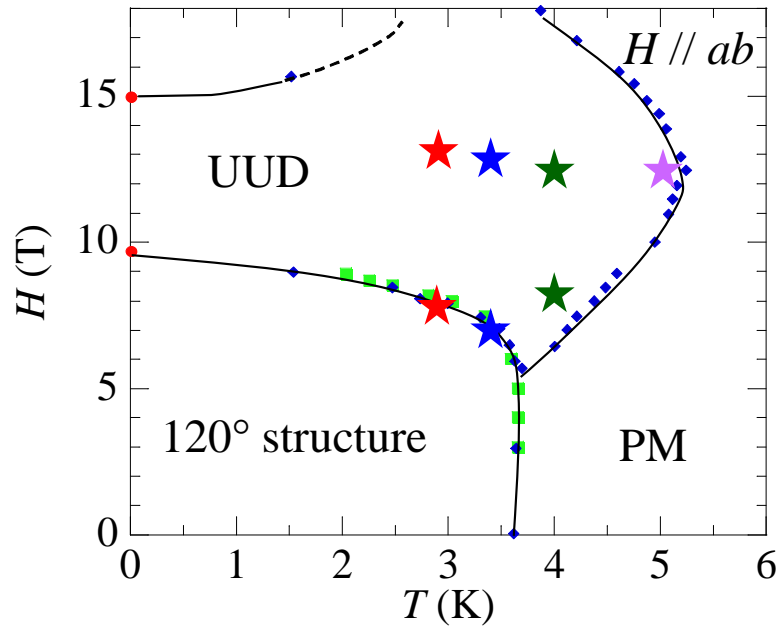


図 5.10: $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ 単結晶における ab 面内方向の磁場中での磁気相図 [116] . 図 5.9 の矢印の温度と磁場を星でプロットしている.

次に、高磁場の振る舞いを見ると、11 T でピークを示し、13 T で極小が現れている．この振る舞いについて、スピンギャップの磁場依存性から考える．図 5.11 は、 κ_{phonon} のみの寄与を持つ κ_c の磁場依存性と、スピンギャップの磁場変化から予想した l_{phonon} の磁場依存性を比較したものである．図 1.78 に示す磁気相図から、2.8 K における磁化の $1/3$ プラトーは 8–17 T の磁場範囲で現れる．このことから、スピンギャップの磁場変化については、UUD 相の境界でゼロ、UUD 相の中央である 13 T 付近で最大になることが予想できる．つまり、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ の磁場依存性を考えると、スピンギャップが最大になる 13 T で l_{phonon} 、すなわち κ_{phonon} は最大になることが予想できる．しかし、実際には κ_c は 13 T で極小を示していることから、 κ_c の磁場依存性はスピンギャップの磁場変化では説明できない．このことから、13 T で何らかの新しい磁気状態の変化が起きている可能性があると思われる．

図 5.9(b) と (d) に、 T_N 以上である 4 K と 5 K における κ_{ab} と κ_c の磁場依存性を示す．4 T 以下の低磁場では、 κ_{ab} と κ_c は磁場に対してほとんど変化していない．これは、常磁性状態にあるので磁場によって磁気励起が変化しないためと考えられる．つまり、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ は磁場変化しないと考えられる．しかし、磁場をさらに強くすると、4 T 以上において κ_{ab} と κ_c の減少が見られる．これは、常磁性状態では $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ は非常に小さいが、UUD 相に相転移すると、磁場の増加とともに磁気励起子の数が増えて、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が大きくなるためと考えられる．ここで、常磁性相から UUD 相に転移する場合は、スピンギャップは現

れるものの、磁気励起が出現してフォノンを散乱する効果が大きいものと考えられる。さらに高磁場では、4 Kでの κ_{ab} と κ_c の磁場依存性において、8 Tに折れ曲がりが見られる。ここで、常磁性相とUUD相の境界では、図3.6に示すように比熱のピークがブロードになっている。そのため、4 Kでの κ_{ab} と κ_c の磁場依存性における8 Tの折れ曲がり、常磁性相とUUD相の境界での臨界揺らぎによるものと考えられる。その折れ曲がり示す点を図5.10に星として示すと、それが相境界とずれていることが分かる。これは、4 T以上での κ_{ab} と κ_c の減少により、磁場の値の見積もりが難しいためと考えられる。5 Kでは、この折れ曲がりは見られないが、磁気相図から13 T付近に現れると予想できる。高磁場の13 Tに注目すると、 κ_{ab} と κ_c は磁場依存性に極小を示していることが分かる。13 Tで極小が現れる振る舞いは、図5.9(a)と(c)に示した T_N 以下の場合と同様に、新しい何らかの磁気状態の変化が現れて、 κ_{ab} と κ_c の磁場依存性に極小が生じたものと考えられる。ここで、5 Kでは、常磁性相とUUD相の境界による臨界揺らぎによる折れ曲がりは見られていない。しかし、これは、13 Tでの新しい何らかの磁気状態の変化による極小と重なっているためと考えられる。

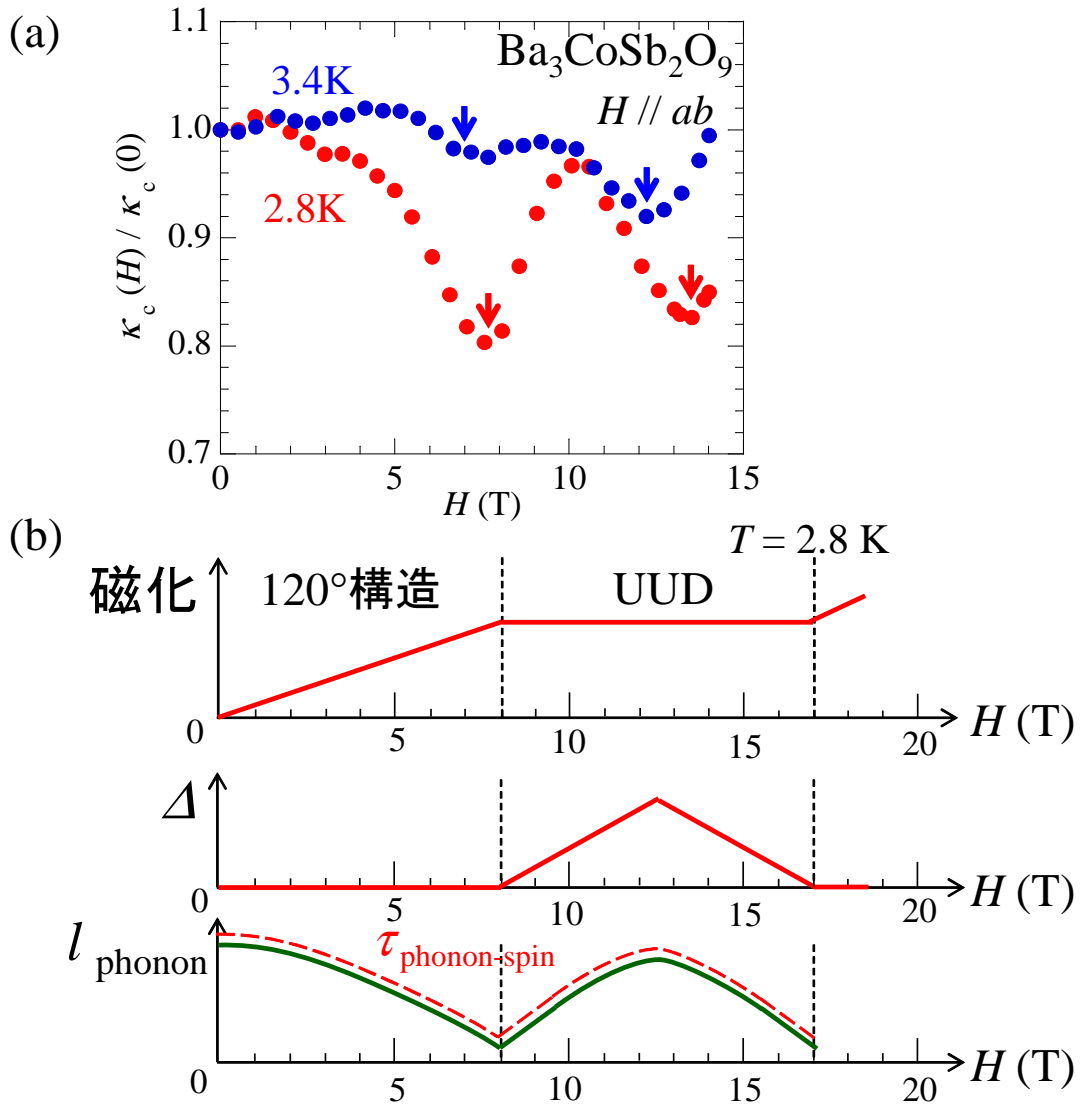


図 5.11: (a) $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ 単結晶における ab 面内方向の磁場中での c 軸方向の熱伝導率 κ_c の磁場依存性. 縦軸はゼロ磁場の値で規格化している. (b) 磁化とスピングャップの大きさ Δ とフォノンの平均自由行程 l_{phonon} の磁場依存性.

5.3 スピン三角格子系 CuFeO_2

5.3.1 磁場中での CuFeO_2 の熱伝導率の温度依存性

図5.12に、 CuFeO_2 における c 軸方向の磁場中での $\kappa_{[110]}$ と κ_c の温度依存性を示す。 $\kappa_{[110]}$ と κ_c に見られる60 K付近のピークが、磁場の印加によりわずかに大きくなっていることが分かる。 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ では、磁場の印加により κ_{ab} と κ_c がわずかに抑制されているため、磁場がスピンの揺らぎに影響を与えている可能性は低い。熱伝導率測定の際の端子付けの接触が悪かったという可能性もあるが、原因は不明である。また、 T_{N2} 以上では磁場に対してほとんど変化は見られないが、 T_{N2} 以下では、磁場による熱伝導率の抑制が見られる。磁場に対する $\kappa_{[110]}$ と κ_c の振る舞いを考察するため、温度を一定にした磁場依存性について詳しく議論する。

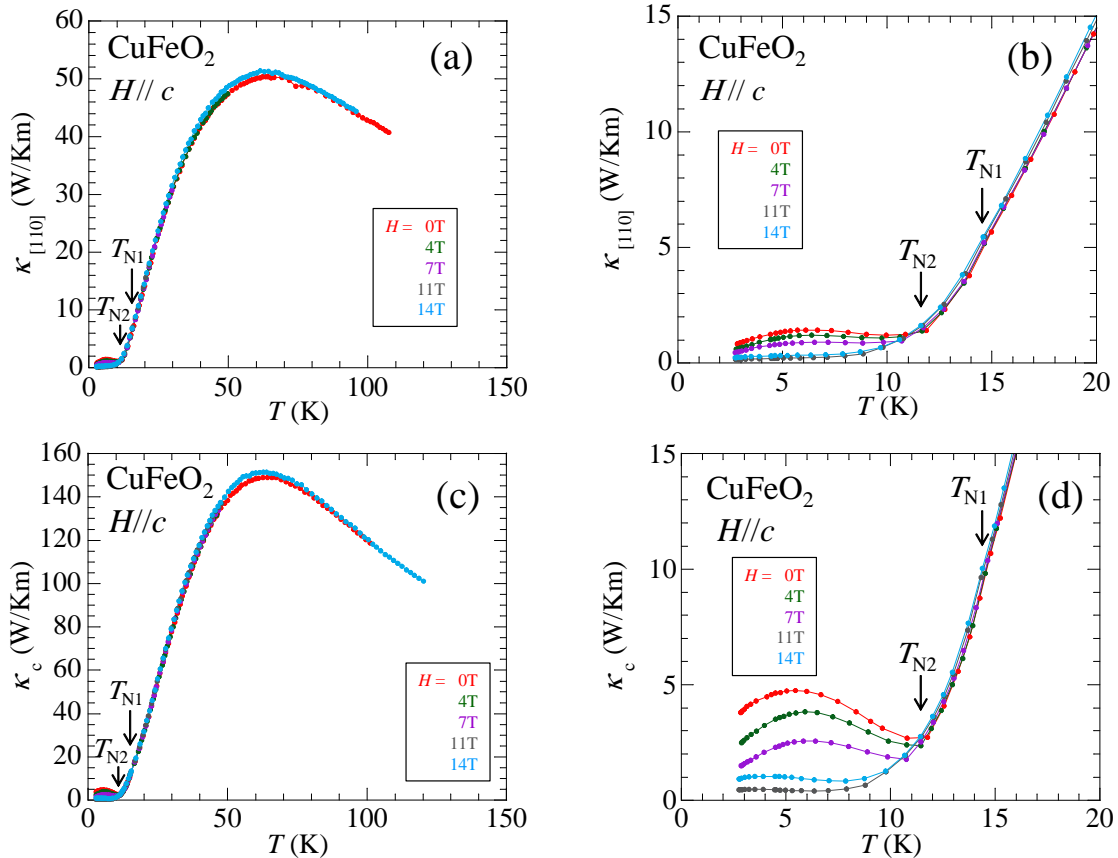


図 5.12: CuFeO_2 単結晶における c 軸方向の磁場中での $[110]$ 方向と c 軸方向の熱伝導率 $\kappa_{[110]}$ と κ_c の温度依存性. ゼロ磁場における T_{N1} と T_{N2} を矢印で示している.

5.3.2 磁場中での CuFeO₂ の熱伝導率の磁場依存性

図 5.13(a) と (b) に、3 K における c 軸方向の磁場中での $\kappa_{[110]}$ と κ_c の磁場依存性を示す。縦軸は全て、ゼロ磁場の値で規格化している。 $\kappa_{[110]}$ と κ_c の磁場依存性の振る舞いは非常に似ているが、これは、 κ_{spin} が小さく、 κ_{phonon} が支配的であることを意味している。7 T 以下の低磁場においては、磁場により $\kappa_{[110]}$ と κ_c が減少している。このとき、CuFeO₂ は 4SL 相であり、磁気異方性によるスピングャップ状態である。したがって、図 5.13(c) に示すように、磁場を強くすることでスピングャップが抑制されて磁気励起子の数が増え、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が増大することで、 $\kappa_{[110]}$ と κ_c が減少しているものと思われる。

また、図 5.13(a) と (b) を見ると、4SL 相から FE-ICM 相に一次相転移する 7 T において、 $\kappa_{[110]}$ と κ_c が不連続な減少を示している。 $\kappa_{[110]}$ と κ_c はともに κ_{phonon} が支配的であることから、この減少は κ_{phonon} が減少しているためと考えられる。その原因としては、スピングャップの無い FE-ICM 相に移り、磁気励起子の数が急激に増え、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が減少した可能性と、この磁気相転移で同時に起こる構造相転移 [126, 127] により v_{phonon} が変化した可能性が考えられる。しかし、Quirion らの超音波実験によって得られたこの相転移での v_{phonon} の変化は、およそ 0.5% 程度 [161] である。 $\kappa_{[110]}$ と κ_c の変化は数十% と大きいので、 $\kappa_{[110]}$ と κ_c の急激な減少は v_{phonon} の変化では説明することができない。よって、 $\kappa_{[110]}$ と κ_c の 7 T における急激な減少は、図 5.13(c) に示すように、磁気相転移によってスピングャップが急激に消え、磁気励起子の数が急に増えたためと考えられる。

FE-ICM 相に入り、7 T 以上でも、磁場が強くなるにつれて $\kappa_{[110]}$ と κ_c はわずかながら減少している。これは、FE-ICM 相において磁場によって秩序状態が乱され、磁気励起子の数が増え、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が増大したためと考えられる。さらに、13 T で FE-ICM 相から 5SL 相に一次相転移すると、 $\kappa_{[110]}$ と κ_c は不連続に上昇する。5SL 相では磁化過程にプラトーが現れており、再び磁気異方性によるスピングャップが現れている。つまり、図 5.13(c) に示すように、FE-ICM 相から 5SL 相に移ることで、スピングャップが再び現れ、 $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が抑制されるために $\kappa_{[110]}$ と κ_c が上昇したものと考えられる。

結局、 $\kappa_{[110]}$ と κ_c の磁場依存性からスピングャップの磁場変化を予想すると、図 5.13(c) のようになると考えられ、熱伝導率はスピングャップの振る舞いをよく反映していると言える。

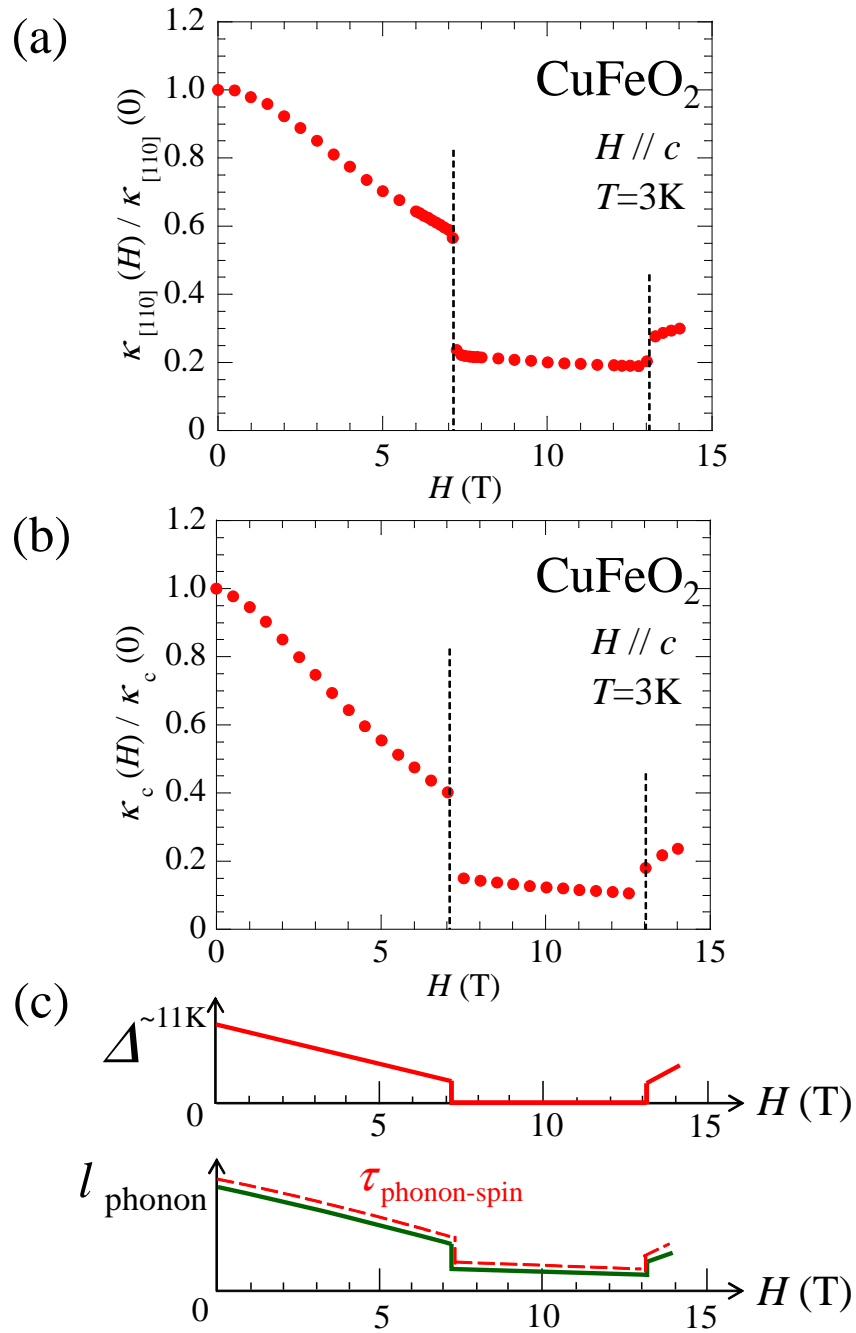


図 5.13: CuFeO_2 単結晶における c 軸方向の磁場中での (a)[110] 方向の熱伝導率 $\kappa_{[110]}$ と (b) c 軸方向の熱伝導率 κ_c の磁場依存性. 縦軸はゼロ磁場の値で規格化している. (c) 熱伝導率から予想される, スピンギャップの大きさ Δ とフォノンの平均自由行程 l_{phonon} の磁場依存性.

5.4 スピンパイロクロア系 MgCr_2O_4

5.4.1 磁場中での MgCr_2O_4 の熱伝導率の温度依存性

図 5.14 に、 MgCr_2O_4 における $[110]$ 方向の磁場中での $\kappa_{[110]}$ の温度依存性を示す。 T_N 以上では $\kappa_{[110]}$ の磁場変化は非常に小さいが、 T_N 以下では $\kappa_{[110]}$ の磁場変化がわずかに見られる。これを詳しく考察するため、一定温度における $\kappa_{[110]}$ の磁場依存性を見る。

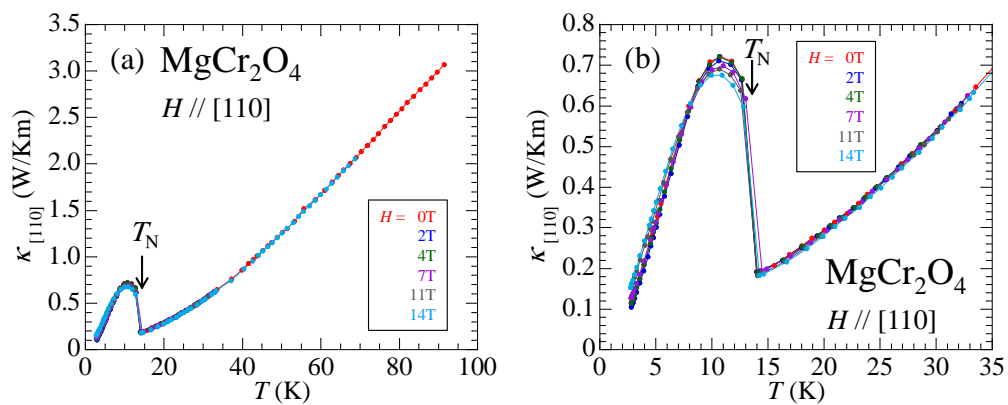


図 5.14: MgCr_2O_4 単結晶における $[110]$ 方向の磁場中での $[110]$ 方向の熱伝導率 $\kappa_{[110]}$ の温度依存性。ゼロ磁場における T_N を矢印で示している。

5.4.2 磁場中での MgCr_2O_4 の熱伝導率の磁場依存性

図5.15(a)に、 T_N 以下である2.8 K, 5 K, 10 Kと、 T_N 以上である15 Kにおける $\kappa_{[110]}$ の磁場依存性を示す。縦軸は全てゼロ磁場の値で規格化している。2.8 Kと5 Kにのみ、2 T付近に $\kappa_{[110]}$ の磁場依存性に極小が見られる。さらに、4 T以上の高磁場で $\kappa_{[110]}$ が上昇する振る舞いが見られる。

1.5.2 で述べたとおり、Zhou らによって、 ZnCr_2O_4 の単結晶の磁場中熱伝導率測定が92 mKで行われている [48]。 ZnCr_2O_4 では、2.5 Tまでの磁場では熱伝導率は磁場変化をせず、2.5 T以上で熱伝導率が上昇することが報告されている。また、4.2 Kにおける ZnCr_2O_4 の ESR 測定から、ゼロ磁場で開いていたスピングャップが1.5 Tで閉じ、2.5 T以上で再びスピングャップが開き、磁場の印加とともに大きくなっていくことが分かっている [49]。そのため、 ZnCr_2O_4 における2.5 T以上の熱伝導率の上昇は、スピングャップが増大したことによって $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が減少したためと考察されている [48]。一方、スピン

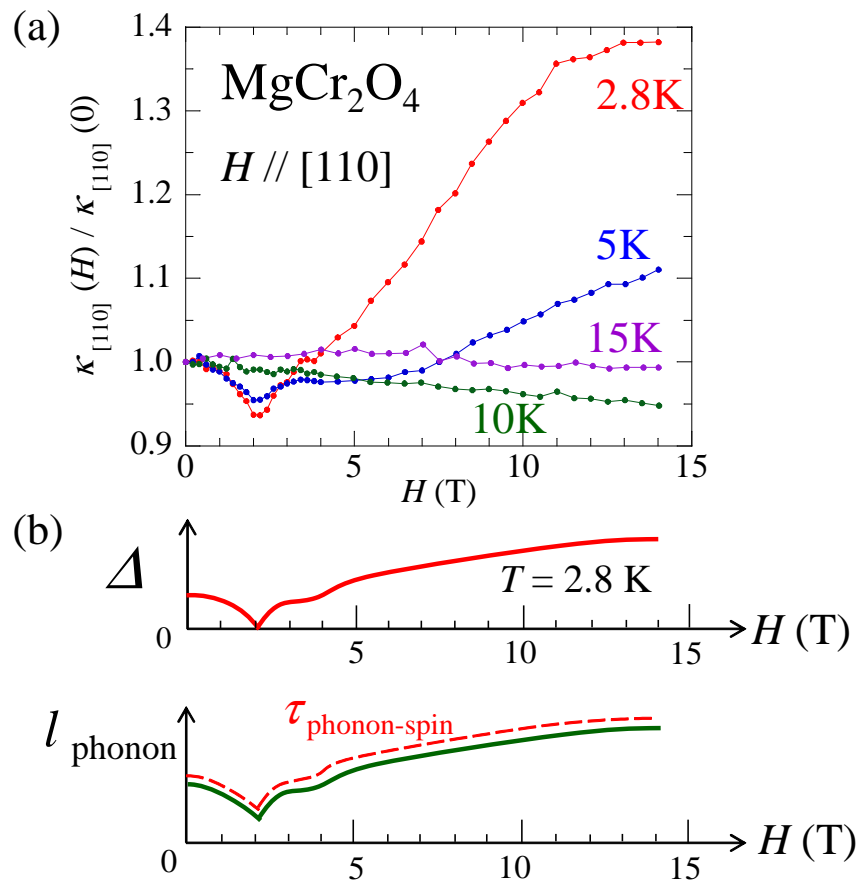


図 5.15: (a) MgCr_2O_4 単結晶における [110] 方向の磁場中での [110] 方向の熱伝導率 $\kappa_{[110]}$ の磁場依存性。縦軸はゼロ磁場の値で規格化している。(b) スピングャップの大きさ Δ とフォノンの平均自由行程 l_{phonon} の磁場依存性。

ギャップが閉じる 1.5 T においては, ZnCr_2O_4 の熱伝導率に変化は見られていない. スピンギャップが閉じることで, 熱伝導率の磁場変化が予想されるが, データ間隔が 1 T ごとと粗いためにその変化が見えていない可能性がある.

1.7.4 で述べたように, MgCr_2O_4 と ZnCr_2O_4 は非磁性元素が置き換わっただけであり, 磁気特性は酷似している. ZnCr_2O_4 の結果から類推すると, MgCr_2O_4 における $\kappa_{[110]}$ の 2 T での極小と 4 T からの上昇は, 2 T でスピンギャップが閉じて, 4 T 以上で開いたためと考えられる. つまり, 図 5.15(b) に示すように, 2 T まではスピンギャップの抑制により磁気励起子の数が増え, $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が増大し, $\kappa_{[110]}$ が減少したものと考えられる. そして, 4 T 以上ではスピンギャップが開くことで $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ が抑制され, $\kappa_{[110]}$ が上昇したものと考えられる. ここで, スピンギャップが閉じる磁場とスピンギャップが再び開き始める磁場の強さを比較すると, MgCr_2O_4 の方が ZnCr_2O_4 よりもわずかに強いことが分かる. この原因は, Mg^{2+} と Zn^{2+} のイオン半径の違いによるものと考えられる. MgCr_2O_4 は, Zn^{2+} よりもイオン半径の小さい Mg^{2+} で構成されているため, ZnCr_2O_4 に比べて格子が縮んでいる. これにより, Cr^{3+} の持つスピン間の J の大きさ, そしてゼロ磁場でのスピンギャップの大きさは, MgCr_2O_4 の方が ZnCr_2O_4 よりもわずかに大きくなる. よって, MgCr_2O_4 の方が, スピンギャップが閉じる磁場が強くなり, それにともなって, 再びスピンギャップが開き始める磁場も強くなると予想される.

このように, $\kappa_{[110]}$ と κ_c の磁場依存性はスピンギャップの磁場依存性により理解することができる.

5.5 小括

磁場中の $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$, CuFeO_2 , MgCr_2O_4 の熱伝導率測定から, $\tau_{\text{phonon-spin}}^{-1}$ を通して相転移やスピンギャップといった磁気状態の変化の検出することができた. 特に, $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ と $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ では, それぞれ新しい秩序状態や磁気状態の変化を発見した可能性が高い.

$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$

κ_a の磁場依存性は, 磁場方向によって非常に複雑な振る舞いを示した. 7 T 以下の低磁場での κ_a の磁場依存性は, WF-LRO と, Cu_2 と Cu_3 のダイマーによるスピンギャップの磁場変化として理解することができた. つまり, $H \parallel a$ と $H \parallel c$ の場合に起きる WF-LRO により, κ_a が上昇したものと考えられた. さらに, 磁場の増加によりスピンギャップが抑制され, 磁気励起子の数が増加し, κ_a が減少したものと考えられた. 一方, 7 T 以上の高磁場においては, これまでの磁気相図や実験結果では説明できない κ_a の上昇が見られた. 磁場中の比熱や磁化測定からは磁気秩序の発達は報告されていないため, 新しい何らかの秩序状態が発達しているものと考えられた. この新しい秩序の可能性の一つとして, カイラリティの秩序化が考えられると結論した.

$\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$

ab 面内に平行な磁場の印加により, κ_{ab} と κ_c は 8 T 付近までは磁場の増加により減少し, 8 T 付近で上昇に転じた. 8 T 付近までの 120° 構造相では, 磁場の増加により磁気励起子の数が増え, κ_{ab} と κ_c が減少したものと考えられた. そして, 8 T 付近において UUD 相に転移する. UUD 相ではスピンギャップが現れるため, 磁気励起子の数が減少し, κ_{ab} と κ_c が上昇したとも考えられた. しかし, さらに高磁場である 13 T 付近において, κ_{ab} と κ_c の磁場依存性に極小が現れた. この極小は, スピンギャップの磁場依存性では説明することができなかった. そのため, UUD 相の中央である 13 T 付近で, これまでに見つからない磁気状態の変化があると結論した.

CuFeO_2

c 軸方向の磁場中において, $\kappa_{[110]}$ と κ_c の磁場依存性に 7 T と 13 T の相転移点で不連続な飛びが観測された. 7 T では, スピンギャップが存在する 4SL 相からスピンギャップの無い FE-ICM 相に転移する. そのため, 磁気励起子の数が急激に上昇し, $\kappa_{[110]}$ と κ_c が急激に減少したものと考えられた. そして, 13 T では, 再びスピンギャップが存在する 5SL 相に転移する. そのため, 磁気励起子の数が急激に減少し, $\kappa_{[110]}$ と κ_c が急激に上昇したも

のと考えられた。以上のように、 $\kappa_{[110]}$ と κ_c の磁場依存性は、磁場中でのスピングャップの大きさの磁場変化として理解することができた。また、新しい磁気状態を見つけることはできなかった。

MgCr₂O₄

2.8 K における $\kappa_{[110]}$ の磁場依存性は、2 T 付近で極小を示し、4 T 以上で $\kappa_{[110]}$ が上昇した。ZnCr₂O₄ における ESR [49] と熱伝導率 [48] の結果と比較し、2 T でスピングャップが閉じ、4 T 以上でスピングャップが再び開いたためと結論した。つまり、2 T までは、磁場の増加によってスピングャップが閉じ、磁気励起子の数が増加し、 $\kappa_{[110]}$ が減少したものと考えられた。そして、4 T 以上ではスピングャップが開き、磁気励起子の数が減少し、 $\kappa_{[110]}$ が増加したものと考えられた。このように、磁場中での熱伝導率の振る舞いをスピングャップの大きさの磁場変化として理解することができた。また、新しい磁気状態を見つけることはできなかった。

第6章 結論

本研究では、様々なワイス温度を持つフラストレーションスピ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、さらに、磁場中での熱伝導率の測定から磁気状態を理解するとともに、新しい磁気状態を探索することを第2の目的とした。

そこで、フラストレーションスピ系物質である、スピンドイマーを伴う1次元スピ鎖を持つ $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 、スピ三角格子を持つ $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ と CuFeO_2 、および、スピパイクロア格子を持つ MgCr_2O_4 の熱伝導率を測定した。得られた結論を以下に示す。

6.1 フラストレーションスピ系における熱伝導の特徴

スピ間に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 $|\Theta_{\text{CW}}|$ の大きさが異なる四つのフラストレーションスピ系物質の熱伝導率測定を行った。その結果、 $|\Theta_{\text{CW}}|$ と κ_{phonon} のピーク温度の間に比例関係があることが確かめられた。また、この比例関係が、 T_{N} と $|\Theta_{\text{CW}}|$ に関係があり、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が分かった。さらに、フラストレーションの無い低次元量子スピ系物質は、この比例傾向に当てはまらないことが分かった。これは、 $|\Theta_{\text{CW}}|$ と κ_{phonon} のピーク温度の間の比例関係が、フラストレーションスピ系物質における熱伝導の特徴であることを意味している。一方、スピによる熱伝導 κ_{spin} を見積もり、低次元量子スピ系物質と比較した。その結果、最隣接スピ間の交換相互作用の大きさを考慮しても、 κ_{spin} が小さいという結果を得た。以上のことから、フラストレーションスピ系物質における熱伝導の特徴は、 κ_{phonon} が $|\Theta_{\text{CW}}|$ 周辺の温度でピークを示すこと、 κ_{spin} が小さくなることと結論した。これは、 T_{N} から $|\Theta_{\text{CW}}|$ の間の温度領域において、スピ間の短距離相関の発達によって出現した磁気励起子が、熱を運ぶフォノンと磁気励起子を強く散乱しているためである。さらに、これは、強いフラストレーションを持つスピ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。

6.2 磁場中での熱伝導と新しい磁気状態の探索

$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ では、7 T 以上の磁場で熱伝導率が上昇することが分かった。比熱や磁化測定からは磁気秩序の発達は報告されていないため、新しい秩序状態が発達している可能性がある。その一つの可能性として、スピнкаイラリティの秩序化が起こっていると結論した。また、 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ では、13 T 付近で熱伝導率の磁場依存性に極小が見られた。これは、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 付近で新しい磁気状態の変化が起きている可能性が高いと結論した。 CuFeO_2 と MgCr_2O_4 については、熱伝導率の磁場依存性はいずれもスピングャップの大きさの磁場変化で理解することができた。以上のように、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ と $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ の二つの物質において、新しい秩序状態や磁気状態の出現の検出に成功した。これは、熱伝導が新しい秩序状態や磁気状態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するものである。

6.3 今後の課題

$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ における 7 T 以上の高磁場での秩序状態については、カイラリティの秩序化の可能性はあるが、この物質におけるカイラリティを調べるため、偏極中性子散乱実験を行う必要がある。

また、 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ における 13 T 付近では、実際にどのような磁気状態の変化が起きているかはわかっていないため、中性子散乱実験や NMR など、別の実験で調べる必要がある。

謝辞

本研究は、東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻小池研究室において、小池洋二教授、川股隆行助教の指導の下で行いました。

小池洋二教授には、講義から実験方法、考察、発表の仕方まで、本研究の全般にわたり、多大なる御指導、激励を賜りました。深く感謝し、心から厚く御礼申し上げます。

本研究の審査にあたり、佐久間昭正教授、宮 讓教授、土浦宏紀准教授、木村尚次郎准教授には審査員として有益なご指導並びにご助言いただきました。深く感謝いたし、厚く御礼申し上げます。

川股隆行助教には、研究全般にわたって最もお世話になりました。研究の指針から実験装置の使用法、発表の仕方や考察にいたるまですべてにわたって助言をいただきました。特に、測定の際にはかなり有益な御助力をいただきました。川股助教の力添えがあってこそ、本研究の結果が出たものだと感じています。深く感謝いたし、厚く御礼申し上げます。

加藤雅恒准教授には、研究室ゼミにおいて多くの指導をして下さいました。深く感謝いたし、厚く御礼申し上げます。

上智大学理工学部機能創造理工学科の黒江晴彦准教授には、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の熱伝導率の振る舞いについて貴重な意見をいただきました。また、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の物性について教えていただきました。深く感謝いたし、厚く御礼申し上げます。

物質・材料研究機構の長谷正司博士には、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の単結晶試料を提供していただきました。深く感謝いたし、厚く御礼申し上げます。

東北大学大学院理学研究科富安啓輔助教には、 MgCr_2O_4 単結晶試料を提供していただきました。深く感謝いたし、厚く御礼申し上げます。

野地尚助教には、FZ装置による単結晶の育成についてや、さまざまな実験装置の使い方に関して、多くの有益な助言をいただきました。また、Ar フローが必要な CuFeO_2 の焼結について相談に乗っていただくなど、実験の力添えをいただきました。深く感謝いたし、厚く御礼申し上げます。

現上智大理工学部の足立匡准教授には、さまざまな実験装置の使い方について助言をいただき、また、研究室ゼミにおいて多くの指導をしていただきました。深く感謝いたし、厚く御礼申し上げます。

佐藤秀孝技術専門員には、研究室での実験において多大な便宜を図っていただきました。

学会参加などの事務手続きから、実験用具の供給など、さまざまな面で助けをいただきました。また、いつも気楽に話しかけていただき、よくしてもらいました。深く感謝いたし、厚く御礼申し上げます。

金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センターの淡路智准教授、小黒英俊助教には、同センターでの熱伝導率測定の際に便宜を図っていただきました。また、装置のメンテナンスなど、数多くの協力をしていただきました。深く感謝いたし、厚く御礼申し上げます。

小池研究室の後輩である大野真澄氏、松岡禎知氏、須藤皓紀氏、長澤秀樹氏、萩谷勇太氏には、金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センターでの熱伝導率測定の際に、測定を手伝っていただくことや、熱伝導に関する議論などにおいて協力いただきました。深く感謝いたし、厚く御礼申し上げます。

指導して下さった教員の方々をはじめ、小池研究室の皆様には、勉学、研究室生活、さまざまな面で多くの叱咤激励や御助力をいただきました。皆様に深く感謝いたし、御礼申し上げます。

最後に、陰ながら支えて下さり、生活の援助をして下さった両親に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] 工藤一貴: 修士学位論文, 東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻 (2000).
- [2] K. Kudo, S. Ishikawa, T. Noji, T. Adachi, Y. Koike, K. Maki, S. Tsuji and K. Kumagai: *J. Low. Temp. Phys.* **117**, 1689 (1999).
- [3] K. Kudo, S. Ishikawa, T. Noji, T. Adachi, Y. Koike, K. Maki, S. Tsuji and K. Kumagai: *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 437 (2001).
- [4] K. Kudo, Y. Koike, K. Maki, S. Tsuji and K. Kumagai: *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 361 (2001).
- [5] 成瀬晃樹: 修士学位論文, 東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻 (2012).
- [6] K. Naruse, T. Kawamata, M. Ohno, Y. Matsuoka, K. Kumagai and Y. Koike: *Solid State Commun.* **154**, 60 (2013).
- [7] A. V. Sologubenko, E. Fielder, K. Gianno, H. R. Ott, A. Vietkine and A. Revcolevschi: *Rhys. Rev. B* **62**, R6108 (2000).
- [8] A. V. Sologubenko, K. Gianno and H. R. Ott: *Phys. Rev. B* **64**, 054412 (2001).
- [9] N. Takahashi, T. Kawamata, T. Adachi, T. Noji and Y. Koike: *AIP Conf. Proc.* **850**, 1265 (2006).
- [10] T. Kawamata, N. Takahashi, T. Adachi, T. Noji, K. Kudo, N. Kobayashi and Y. Koike: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 034607 (2008).
- [11] T. Kawamata, N. Kaneko, M. Uesaka, M. Sato and Y. Koike: *J. Phys.: Conf. Ser.* **200**, 022023 (2010).
- [12] N. Hlubek, P. Ribeiro, R. Saint-Martin, A. Revcolevschi, G. Roth, G. Behr, B. Büchner and C. Hess: *Phys. Rev. B* **81**, 020405(R) (2010).
- [13] G. A. Slack and R. Newman: *Phys. Rev. Lett.* **1**, 359 (1958).
- [14] K. Kudo, T. Noji, Y. Koike, T. Sakon, M. Motokawa, T. Nishizaki and N. Kobayashi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 569 (2003).
- [15] K. Kudo, T. Noji, Y. Koike, T. Nishizaki and N. Kobayashi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1448 (2001).
- [16] M. Hofmann, T. Lorenz, G. S. Uhrig, H. Kierspel, O. Zabara, A. Freimuth, H. Kageyama and Y. Ueda: *Phys. Rev. Lett.* **87**, 047202 (2001).

- [17] K. Kudo, M. Yamazaki, T. Kawamata, T. Noji, Y. Koike, T. Nishizaki, N. Kobayashi and H. Tanaka: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2358 (2004).
- [18] K. Kudo, M. Yamazaki, T. Kawamata, T. Noji, Y. Koike, T. Nishizaki, N. Kobayashi and H. Tanaka: *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276**, 214 (2004).
- [19] W. P. Ke, X. M. Wang, C. Fan, Z. Y. Zhao, X. G. Liu, L. M. Chen, Q. J. Li, X. Zhao and X. F. Sun: *Phys. Rev. B* **84**, 094440 (2011).
- [20] C. Kittel: “固体物理学入門（下）”（丸善株式会社，東京 日本橋，1988）第6版，宇野義春，津屋昇，森田章，山下次郎 訳。
- [21] F. B. Lewis and N. H. Saunders: *J. Phys. C: Solid State Phys.* **6**, 2525 (1973).
- [22] H. Stern: *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 153 (1965).
- [23] Y. Nakamura, S. Uchida, T. Kimura, N. Motohira, K. Kishio, K. Kitazawa, T. Arima and Y. Tokura: *Physica C* **185-189**, 1409 (1991).
- [24] T. M. Rice, S. Gopalan and M. Sigrist: *Europhys. Lett.* **23**, 445 (1993).
- [25] K. Kudo, T. Noji, Y. Koike, T. Nishizaki and N. Kobayashi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 3497 (2004).
- [26] H. Kageyama, M. Nishi, N. Aso, K. Onizuka, T. Yosihama, K. Nukui, K. Kodama, K. Kakurai and Y. Ueda: *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5876 (2000).
- [27] K. Kudo, M. Yamazaki, T. Kawamata, T. Noji, Y. Koike, T. Nishizaki, N. Kobayashi and H. Tanaka: *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276**, 94 (2004).
- [28] 黒木章悟: 修士学位論文，東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻 (2003).
- [29] H. Kawamura: *Phys. Rev. B* **36**, 7177 (1987).
- [30] M. Hasenbusch, S. Pelissetto and E. Vicari: *Phys. Rev. B* **72**, 184502 (2005).
- [31] 川村光，谷口年史: *パリテイ*. Vol. **25**, No. 3, 64 (2010).
- [32] Y. Taguchi, Y. Oohara, H. Yoshizawa, N. Nagaosa and Y. Tokura: *Science* **291**, 2573 (2001).
- [33] Y. Taguchi, T. Sasaki, S. Awaji, Y. Iwasa, Y. Tayama, T. Sakakibara, S. Iguchi, T. Ito and Y. Tokura: *Phys. Rev. Lett.* **90**, 257202 (2003).
- [34] 求幸年: *パリテイ*. Vol. **25**, No. 5, 68 (2010).
- [35] N. Terada, S. Mitsuda, H. Ohsumi and K. Tajima: *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 023602 (2006).
- [36] S.-H. Lee, C. Broholm, T. H. Kim, W. Ratcliff and S.-W. Cheong: *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3718 (2000).

- [37] M. T. Rovers, P. P. Kyriakou, H. A. Dabkowska and M. Luke: Phys. Rev. B **66**, 174434 (2002).
- [38] Y. Ueda, N. Fujiwara and H. Yasuoka: J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 778 (1997).
- [39] S.-H. Lee, D. Louca, H. Ueda, S. Park, T. J. Sato, M. Isobe, Y. Ueda, S. Rosenkranz, P. Zschack, J. Iniguez, Y. Qiu and R. Osborn: Phys. Rev. Lett. **93**, 156407 (2004).
- [40] Y. Yamashita and K. Ueda: Phys. Rev. Lett. **85**, 4960 (2000).
- [41] O. Tchernyshyov, R. Moessner and S. L. Sondhi: Phys. Rev. Lett. **88**, 067203 (2002).
- [42] H. Mamiya, M. Onoda, T. Furubayashi and I. Nakatani: J. Appl. Phys. **81**, 5289 (1997).
- [43] P. A. Sharma, J. S. Ahn, N. Hur, S. Park, S. B. Kim, S. Lee, J.-G. Park, S. Guha and S.-W. Cheong: Phys. Rev. Lett. **93**, 177202 (2004).
- [44] J. Park, J.-G. Park, G. S. Jeon, H.-Y. Choi, C. Lee, W. Jo, R. Bewley, K. A. McEwen and T. G. Perring: Phys. Rev. B **68**, 104426 (2003).
- [45] L. Jiang, M. Zhang and Q. Jiang: J. Appl. Phys. **104**, 083718 (2008).
- [46] X. M. Wang, C. Fan, Z. Y. Zhao, W. Tao, X. G. Liu, W. P. Ke, X. Zhao and X. F. Sun: Phys. Rev. B **82**, 094405 (2010).
- [47] H. Ueda, H. Mitamura, T. Goto and Y. Ueda: Prog. Theor. Phys. Suppl. **159**, 256 (2005).
- [48] H. D. Zhou, Z. Y. Zhao, X. F. Sun, M. Nieto Suarez, B. Rivas-Murias, V. Tsurkan, J. Deisenhofer V. S. Zapf and F. Rivadulla: Phys. Rev. B **87**, 174436 (2013).
- [49] V. N. Glazkov, A. M. Farutin, V. Tsurkan, H.-A. Krug von Nidda and A. Loidl: Phys. Rev. B **79**, 024431 (2009).
- [50] S. Zvyagin, G. Cao, Y. Xin, S. McCall, T. Caldwell, L.-C. Brunel, A. Angerhofer and J. E. Crow: Phys. Rev. B **66**, 064424 (2002).
- [51] X. G. Liu, X. M. Wang, W. P. Ke, W. Tao, X. Zhao and X. F. Sun: Phys. Rev. B **83**, 144408 (2011).
- [52] M. Tachibana: Solid State Commun. **174**, 16 (2013).
- [53] P. Bonville, H. A. Hodges, M. Ocio, J. P. Sanchez, P. Vulliet, S. Sosin and D. Braithwaite: J. Phys.: Condens. Matter **15**, 7777 (2003).
- [54] Hamid R. Molavian, Michel J. P. Gingras and Benjamin Canals: Phys. Rev. Lett. **98**, 157204 (2007).
- [55] H. Fukuzawa, R. G. Melko, R. Higashinaka, Y. Maeno and M. J. P. Gingras: Phys. Rev. B **65**, 054410 (2002).

- [56] M. J. Harris, S. T. Bramwell, D. F. McMorrow, T. Zeiske and K. W. Godfrey: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2554 (1997).
- [57] 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**, 6496 (2000).
- [58] F. B. Zhang, Q. J. Li, Z. Y. Zhao, C. Fan, S. J. Li, X. G. Liu, X. Zhao and X. F. Sun: *Phys. Rev. B* **89**, 094403 (2014).
- [59] Q. J. Li, Z. Y. Zhao, C. Fan, F. B. Zhang, H. D. Zhou, X. Zhao and X. F. Sun: *Phys. Rev. B* **87**, 214408 (2013).
- [60] G. Kolland, O. Breunig, M. Valldor, M. Hiertz, J. Frielingsdorf and T. Lorenz: *Phys. Rev. B* **86**, 060402(R) (2012).
- [61] G. Kolland, M. Valldor, M. Hiertz, J. Frielingsdorf and T. Lorenz: *Phys. Rev. B* **88**, 054406 (2013).
- [62] C. Fan, Z. Y. Zhao, H. D. Zhou, X. M. Wang, Q. J. Li, F. B. Zhang, X. Zhao and X. F. Sun: *Phys. Rev. B* **87**, 144404 (2013).
- [63] W. H. Toews, Songtian S. Zhang, K. A. Ross, H. A. Dabkowska, B. D. Gaulin and R. W. Hill: *Phys. Rev. Lett.* **110**, 217209 (2013).
- [64] C. R. Wiebe, J. E. Greedan and G. M. Luke: *Phys. Rev. B* **65**, 144413 (2002).
- [65] J. P. C. Ruff, Z. Islam, J. P. Clancy, K. A. Ross, H. Nojiri, Y. H. Matsuda, H. A. Dabkowska, A. D. Dabkowski and B. D. Gaulin: *Phys. Rev. Lett.* **105**, 077203 (2010).
- [66] K. C. Rule, J. P. C. Ruff, B. D. Gaulin, S. R. Dunsiger, J. S. Gardner, J. P. Clancy, M. J. Lewis, H. A. Dabkowska, I. Mirebeau, P. Manuel, Y. Qiu and J. R. D. Copley: *Phys. Rev. Lett.* **96**, 177201 (2006).
- [67] Y. Yasui, M. Kanada, N. Ito, H. Harashina, M. Sato, H. Okumura and K. Kakurai: *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 343 (2001).
- [68] S. Legl, C. Kley, S. R. Dunsiger, H. A. Dabkowska, J. A. Rodriguez, G. M. Luke and C. Pfleiderer: *Phys. Rev. Lett.* **109**, 047201 (2012).
- [69] L. Yin, J. S. Xia, Y. Takano, N. S. Sullivan, Q. J. Li and X. F. Sun: *Phys. Rev. Lett.* **110**, 137201 (2013).
- [70] O. A. Petrenko, M. R. Lees, G. Balakrishnan and D. McK Paul: *Phys. Rev. B* **70**, 012402 (2004).
- [71] J. R. Stewart, G. Ehlers, A. S. Wills, S. T. Bramwell and J. S. Gardner: *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, L321 (2004).
- [72] Z. Y. Zhao, X. M. Wang, C. Fan, W. Tao, X. G. Liu, W. P. Ke, F. B. Zhang, X. Zhao and X. F. Sun: *Phys. Rev. B* **83**, 014414 (2011).

- [73] X. M. Wang, Z. Y. Zhao, C. Fan, X. G. Liu, Q. J. Li, F. B. Zhang, L. M. Chen, X. Zhao and X. F. Sun: *Phys. Rev. B* **86**, 174413 (2012).
- [74] O. A. Petrenko, M. R. Lees, G. Balakrishnan, V. N. Glazkov and S. S. Sosin: *Phys. Rev. B* **85**, 180412(R) (2012).
- [75] S. Vilminot, G. Andre and M. Kurmoo: *Inorg. Chem.* **48**, 2687 (2009).
- [76] Y. Doi, Y. Hinatsu and K. Ohoyama: *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 8923 (2004).
- [77] J. P. Doumerc, A. Wichainchai, A. Ammar, M. Pouchard and P. Hagenmuller: *Mater. Res. Bull.* **21**, 745 (1986).
- [78] U. Steiner and W. Reichelt: *Acta Cryst.* **C53**, 1371 (1997).
- [79] W. Reichelt, U. Steiner, T. Söhnel, O. Oeckler, V. Duppel and L. Kienle: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631**, 55 (2003).
- [80] T. Hamasaki, T. Ide, H. Kuroe and T. Sekine: *Phys. Rev. B* **77**, 134419 (2008).
- [81] H. Kuroe, T. Hamasaki, T. Sekine, M. Hase, K. Oka, T. Ito, H. Eisaki, K. Kaneko, N. Metoki, M. Matsuda and K. Kakurai: *Phys. Rev. B* **83**, 184423 (2011).
- [82] T. Hamasaki, H. Kuroe, T. Sekine, M. Hase and H. Kitazawa: *J. Phys.: Conf. Ser.* **150**, 042047 (2009).
- [83] H. Kuroe, T. Hamasaki, T. Sekine, M. Hase, K. Oka, T. Ito, H. Eisaki and M. Matsuda: *J. Phys.: Conf. Ser.* **200**, 022028 (2010).
- [84] T. Hamasaki, H. Kuroe, T. Sekine, M. Akaki, H. Kuwahara and M. Hase: *J. Phys.: Conf. Ser.* **200**, 022013 (2010).
- [85] T. Hosaka, S. Hachiuma, H. Kuroe, T. Sekine, M. Hase, K. Oka, T. Ito, H. Eisaki, M. Fujisawa, S. Oubo and H. Ohta: *J. Phys.: Conf. Ser.* **400**, 032022 (2012).
- [86] H. Kuroe, T. Hosaka, S. Hachiuma, T. Sekine, M. Hase, K. Oka, T. Ito and H. Eisaki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 083705 (2011).
- [87] H. Katsura, N. Nagaosa and A. V. Balatsky: *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057205 (2005).
- [88] M. Kenzelmann, A. B. Harris, S. Jones, C. Broholm, J. Schefer, S. B. Kim, C. L. Zhang, S.-W. Cheong, O. P. Vajk and J. W. Lynn: *Phys. Rev. Lett.* **95**, 087206 (2005).
- [89] M. Mostovoy: *Phys. Rev. Lett.* **96**, 067601 (2006).
- [90] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizawa, T. Arima and Y. Tokura: *Nature* **426**, 55 (2003).
- [91] K. Taniguchi, N. Abe, T. Takenobu, Y. Iwasa and T. Arima: *Phys. Rev. Lett.* **97**, 097203 (2006).

- [92] S. Park, Y. J. Choi, C. L. Zhang and S.-W. Cheong: Phys. Rev. Lett. **98**, 057601 (2007).
- [93] L. N. Bulaevskii, C. D. Batista, M. V. Mostovoy and D. I. Khomuskii: Phys. Rev. B **78**, 024402 (2008).
- [94] D. I. Khomskii: J. Phys.: Condens. Matter **22**, 164209 (2010).
- [95] 黒江晴彦, 関根智幸, 長谷正司: 固体物理. **47**, 79 (2012).
- [96] P. W. Anderson: Mater. Res. Bull. **8**, 153 (1973).
- [97] D. A. Huse and V. Elser: Phys. Rev. Lett. **60**, 2531 (1988).
- [98] Th. Jolicoeur and J. C. Le Guillou: Phys. Rev. B **40**, 2727 (1989).
- [99] 斯波弘行: 固体物理. **40**, 845 (2005).
- [100] J. Villain, R. Bidaux, J. P. Carton and R. J. Conte: J. Phys. Paris **41**, 1263 (1980).
- [101] A. V. Chubukov and D. I. Golosov: J. Phys.: Condens. Matter **3**, 69 (1991).
- [102] H. Kawamura and S. Miyashita: J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 4530 (1985).
- [103] H. Mitamura, R. Watanuki, K. Kaneko, N. Onozaki, Y. Amou, S. Kittaka, R. Kobayashi, Y. Shimura, I. Yamamoto, K. Suzuki, S. Chi and T. Sakakibara: Phys. Rev. Lett. **113**, 147202 (2014).
- [104] A. I. Smirnov, H. Yashiro, S. Kimura, M. Hagiwara, Y. Narumi, K. Kindo, A. Kikkawa, K. Katsumata, A. Ya. Shapiro and L. N. Demianets: Phys. Rev. B **75**, 134412 (2007).
- [105] D. H. Lee, J. D. Joannopoulos and J. W. Negele: Phys. Rev. B **33**, 450 (1986).
- [106] T. Ono, H. Tanaka, H. A. Katori, F. Ishikawa, H. Mitamura and T. Goto: Phys. Rev. B **67**, 104431 (2003).
- [107] T. Ono, H. Tanaka, O. Kolomiets, H. Mitamura, T. Goto, K. Nakajima, S. Oosawa, Y. Koike, K. Kakurai, J. Klenke, P. Smeibidle and M. Meißner: J. Phys.: Condens. Matter **16**, S773 (2004).
- [108] N. A. Fortune, S. T. Hannahs, Y. Yoshida, T. E. Sherline, T. Ono, H. Tanaka and Y. Takano: Phys. Rev. Lett. **102**, 257201 (2009).
- [109] Y. Fujii, H. Hashimoto, Y. Yasuda, H. Kikuchi, M. Chiba, S. Matsubara and M. Takigawa: J. Phys.: Condens. Matter **19**, 145237 (2007).
- [110] H. Tsujii, C. R. Rotundu, T. Ono, H. Tanaka, B. Andraka, K. Ingersent and Y. Takano: Phys. Rev. B **76**, 060406(R) (2007).
- [111] S. Ya. Istomin, V. A. Koutcenko, E. V. Antipov, F. Lindberg and G. Svensson: Mater. Res. Bull. **39**, 1013 (2004).

- [112] M. E. Lines: Phys. Rev. **131**, 546 (1963).
- [113] H. Shiba, Y. Ueda, K. Okunishi, S. Kimura and K. Kindo: J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 2326 (2003).
- [114] Y. Shirata, H. Tanaka, A. matsuo and K. Kindo: Phys. Rev. Lett. **108**, 057205 (2012).
- [115] T. Susuki, N. Kurita, T. Tanaka, H. Nojiri, A. Matsuo, K. Kindo and H. Tanaka: Phys. Rev. Lett. **110**, 267201 (2013).
- [116] H. D. Zhou, Cneke Xu, A. M. Hallas, H. J. Silverstein, C. R. Wiebe, I. Umegaki, J. Q. Yan, T. P. Murphy, J.-H. Park, Y. Qiu, J. R. D. Colpey, J. S. Gardner and Y. Takano: Phys. Rev. Lett. **109**, 267206 (2012).
- [117] T. Sakai and H. Nakano: Phys. Rev. B **83**, 100405(R) (2011).
- [118] D. J. J. Farnell, R. Zinke, J. Schulenburg and J. Richter: J. Phys.: Condens. Matter **21**, 406002 (2009).
- [119] G. Koutroulakis, T. Zhou, C. D. Batista, Y. Kamiya, J. D. Thompson, S. E. Brown and H. D. Zhou: cond-mat/1308.6331.
- [120] D. Yamamoto, G. Marmorini and I. Danshita: Phys. Rev. Lett. **112**, 127203 (2014).
- [121] A. Pabst: Am. Mineralogist **31**, 539 (1946).
- [122] S. Kimura, T. Fujita, N. Nishihagi, H. Yamaguchi, T. Kashiwagi and M. Hagiwara: Phys. Rev. B **84**, 104449 (2011).
- [123] Y. Ajiro, T. Asano, T. Takagi, M. Mekata, H. Aruga Katori, T. Goto: Physica B **201**, 71 (1994).
- [124] S. Mitsuda, M. Yamano, K. Kuribara, T. Nakajima, K. Matsuda, K. Yoshitomi, N. Terada, H. Kitazawa, K. Takenaka and T. Takamasu: J. Phys.: Conf. Ser. **200**, 012120 (2010).
- [125] N. Terada, Y. Narumi, Y. Sawai, K. Katsumata, U. Staub, Y. Tanaka, A. Kikkawa, T. Fukui, K. Kindo, T. Yamamoto, R. Kanmuri, M. Hagiwara, H. Toyokawa, T. Ishikawa and H. Kitamura: Phys. Rev. B **75**, 224411 (2007).
- [126] N. Terada, Y. Tanaka, Y. Tabata, K. Katsumata, A. Kikkawa and S. Mitsuda: J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 113702 (2006).
- [127] N. Terada, Y. Narumi, K. Katsumata, T. Yamamoto, U. Staub, K. Kindo, M. Hagiwara, Y. Tanaka, A. Kikkawa, H. Toyokawa, T. Fukui, R. Kanmuri, T. Ishikawa and H. Kitamura: Phys. Rev. B **74**, 180404(R) (2006).
- [128] T. Kimura, J. C. Lashley and A. P. Ramirez: Phys. Rev. B **73**, 20401(R) (2006).
- [129] T. Arima: J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 073702 (2007).

- [130] N. Terada, S. Mitsuda, T. Fujii, K. Soejima, I. Doi, H. Aruga Katori and Y. Noda: J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 2604 (2005).
- [131] N. Terada, S. Mitsuda, T. Fujii and D. Petitgrand: J. Phys.: Condens. Matter **19**, 145241 (2007).
- [132] E. J. W. Verwey and E. L. Heilmann: J. Chem. Phys. **15**, 174 (1947).
- [133] P. K. Baltzer, P. J. Wojtowicz, M. Robbins and E. Lopatin: Phys. Rev. **151**, 367 (1966).
- [134] A. J. García-Adeva and D. L. Huber: Phys. Rev. Lett. **85**, 4598 (2000).
- [135] Ch. Kant, J. Deisenhofer, V. Tsurkan and A. Loidl: J. Phys.: Conf. Ser. **200**, 032032 (2010).
- [136] I. Kagomiya, K. Kohn, M. Toki, Y. Hata and E. Kita: J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 916 (2002).
- [137] H. Shaked, J. M. Hastings and L. M. Corliss: Phys. Rev. B **1**, 3116 (1970).
- [138] S. Ji, S.-H. Lee, C. Broholm, T. Y. Koo, W. Ratcliff, S.-W. Cheong and P. Zschack: Phys. Rev. Lett. **103**, 037201 (2009).
- [139] H. Ueda, H. A. Katori, H. Mitamura, T. Goto and H. Takagi: Phys. Rev. Lett. **94**, 047202 (2005).
- [140] H. Ueda, H. Mitamura, T. Goto and Y. Ueda: Phys. Rev. B **73**, 094415 (2006).
- [141] A. Miyata, H. Ueda, Y. Ueda, H. Sawabe and S. Takeyama: Phys. Rev. Lett. **107**, 207203 (2011).
- [142] S.-H. Lee, C. Broholm, W. Ratcliff, G. Gasparovic, Q. Huang, T. H. Kim and S.-W. Cheong: Nature **418**, 856 (2002).
- [143] K. Tomiyasu, H. Suzuki, M. Toki, S. Itoh, M. Matsuura, N. Aso and K. Yamada: Phys. Rev. Lett. **101**, 177401 (2008).
- [144] K. Oka, T. Ito, H. Eisaki, T. Hamasaki, H. Kuroe, T. Sekine: J. Cryst. Growth **334**, 108 (2011).
- [145] Y. Kousaka, K. Tomiyasu, T. Yokobori, K. Horigane, H. Hiraka, K. Yamada and J. Akimitsu: J. Phys.: Conf. Ser. **320**, 012040 (2011).
- [146] T. R. Zhao, M. Hasegawa and H. Takei: J. Cryst. Growth **166**, 408 (1996).
- [147] 吉田育之: “温度と熱”. (日本化学会編: 共立出版株式会社, 1970) pp. 261–326.
- [148] K. Takeda, K. Miyake, M. Hitaka, T. Kawae, N. Yaguchi and M. Mekata: J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 2017 (1994).

- [149] T. R. Zhao, M. Hasegawa, M. Koike and H. Takei: *J. Cryst. Growth* **154**, 322 (1995).
- [150] O. A. Petrenko, M. R. Lees, G. Balakrishnan, S. de Brison and G. Chouteau: *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 2741 (2005).
- [151] T. Watanabe, S. Ishikawa, H. Suzuki, Y. Kousaka and K. Tomiyasu: *Phys. Rev. B* **86**, 144413 (2012).
- [152] K. Aring and A. J. Sievers: *J. Appl. Phys.* **38**, 1496 (1967).
- [153] 安達健吾: “化合物磁性・局在スピン系” (裳華房, 1996) p. 173.
- [154] K. Kubo and T. Hotta: *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 013702 (2006).
- [155] A. V. Sologubenko, H. R. Ott, G. Dhalenne and A. Revcolevschi: *Europhys. Lett.* **62**, 540 (2003).
- [156] M. Uesaka, T. Kawamata, N. Kaneko, M. Sato, K. Kudo, N. Kobayashi and T. Koike: *J. Phys.: Conf. Ser.* **200**, 022068 (2010).
- [157] H. Miike and K. Hirakawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **38**, 1279 (1975).
- [158] L. S. Parfen'eva, I. A. Smirnov, H. Misiorek, J. Mucha, A. Jezowski, A. V. Prokof'ev and W. Assumus: *Phys. Solid State* **46**, 357 (2004).
- [159] T. Kawamata, M. Uesaka, M. Sato, K. Naruse, K. Kudo, N. Kobayashi and Y. Koike: *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 054601 (2014).
- [160] H. Kuroe: Private Communication.
- [161] G. Quirion, M. L. Plumer, O. A. Petrenko, G. Balakrishnan and C. Proust: *Phys. Rev. B* **80**, 064420 (2009).