

氏名	く どう かず たか
与学位	工藤一貴
学位授与年月日	博士(工学)
学位授与の根拠法規	平成15年3月24日
研究科, 専攻の名称	学位規則第4条第1項
学位論文題目	東北大学大学院工学研究科(博士課程)応用物理学専攻
指導教官	低次元量子スピン系銅酸化物における相転移と熱伝導の研究
論文審査委員	東北大学教授 小池 洋二
	主査 東北大学教授 小池 洋二 東北大学教授 松原 史卓
	東北大学教授 高中 健二 東北大学助教授 加藤 宏朗

論文内容要旨

第1章 研究の背景と目的

近年, 低次元量子スピン系銅酸化物の熱伝導率は, 電子スピンの状態と密接につながっていることがわかり, 大いに注目されている. 特に, $S=1/2$ の1次元量子スピン系でハミルトニアンが可積分である場合には, マグノンの運ぶ熱伝導率が無限大になるという理論的な指摘もあり, 大変興味深い. 現在までのところ, 観測されている熱伝導率は有限の値を示しているが, マグノンの運ぶ熱伝導率 κ_{magnon} がフォノンの運ぶ熱伝導率 κ_{phonon} と比べても非常に大きい物質がいくつか発見されている. しかし, マグノンが大量の熱を運んでいるという確証の得られている物質は少なく, マグノンが大量の熱を運ぶ機構も明らかにはなっていない. そこで, 本研究では, 種々の低次元量子スピン系銅酸化物の熱伝導率を測定し, さらに, 磁場効果と銅サイトの不純物置換効果を調べることによって κ_{magnon} を検証し, マグノンが大量の熱を運ぶ機構を解明することを目的とした. また, 種々の磁気相転移に伴い, κ_{magnon} と κ_{phonon} が劇的に変化することが期待される. そこで, 本研究では, 熱伝導率が磁気相転移を捉えるプローブとなる可能性を探るために, 磁気相転移に伴う熱伝導率の変化を調べ, その機構を明らかにすることも目的とした.

第2章 実験方法

ゼロ磁場におけるスピンの基底状態にエネルギーギャップをもつ, いわゆるスピンギャップ系である2次元直交ダイマー系 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$, 3次元ダイマー系 TlCuCl_3 , 反強磁性秩序系である1次元スピン鎖系 $\text{Ca}_2\text{Y}_2\text{Cu}_5\text{O}_{10}$, 4本足梯子格子系 $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, 2次元スピン系 $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ の単結晶試料を用いて, 定常熱流法で熱伝導率の測定を行った. 磁場は最大 14T まで印加した. 測定に用いた $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$, $\text{Ca}_2\text{Y}_2\text{Cu}_5\text{O}_{10}$, $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 単結晶試料については, 溶媒移動型浮遊帯域法で育成し, TlCuCl_3 単結晶試料については, 東工大田中研究室より提供していただいた. 育成した試料は, 粉末 X 線回折により単相であることを確認した. また, 背面ラウエ法により単結晶であることを確認し, 結晶軸の方向を決定した.

第3章 実験結果と考察

[3-1] κ_{magnon} の検証とその機構

A. スピンギャップ系

図1に、 $\text{SrCu}_{2-x}\text{Zn}_x(\text{BO}_3)_2$ の a 軸方向(面内方向)における熱伝導率の温度依存性を示す。熱伝導率は、スピンギャップを開く温度 $T_{\text{Spin gap}}$ 以下で鋭いピークを示し、それが、Cu サイトを 1% の Zn で置換しても変化しないことが分かった。したがって、スピンギャップ状態においてフォノン-マグノン散乱が減少し、 κ_{phonon} が増加したために鋭いピークが現れたものと理解された。磁場を印加すると κ_{phonon} が減少したが、これは、スピンギャップの抑制によってフォノン-マグノン散乱が増加したためと理解された。一方、スピンギャップ系である 2 本足スピン梯子格子系 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ では、巨大な κ_{magnon} が観測されている[工藤一貴：修士論文]。 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ と $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の違いは、励起状態のマグノンの分散関係の幅の広さであり、 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ のようにそれが広い場合には、 κ_{magnon} がスピンギャップ状態で大きくなることが分かった。

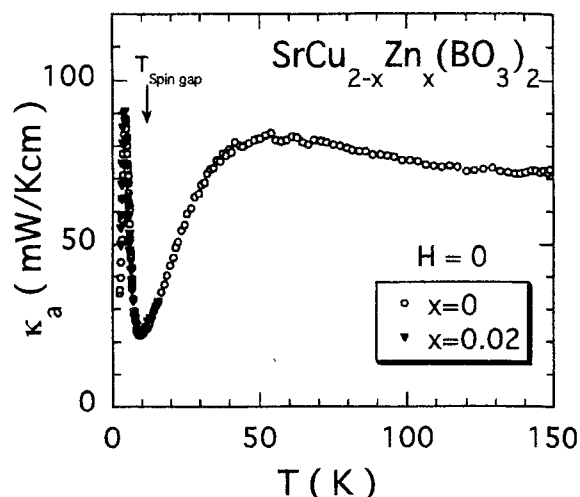


図1. $\text{SrCu}_{2-x}\text{Zn}_x(\text{BO}_3)_2$ の a 軸方向(面内方向)の熱伝導率の温度依存性.

B. ギャップレス系

図2に $\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{B}_2\text{O}_6$ の bc 面内方向、図3に $\text{Ca}_2\text{Y}_2\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ の a 軸方向(1次元鎖方向)における熱伝導率の温度依存性を示す。両者とも、反強磁性転移温度 T_N 以下の温度でピークが観測された。前者のピークは、1% の Zn 置換により著しく抑制されたことから、スピン相関長の増加による κ_{magnon} の増加のために生じていると結論されたが、後者については今のところはっきりしていない。しかし、熱伝導率の絶対値が小さいことから、 κ_{magnon} は小さいと推測された。これは、a 軸方向のスピン相関が強磁性的であり、マグノンの速度が遅いせいであるためと結論した。図4に、 $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ の a 軸(梯子格

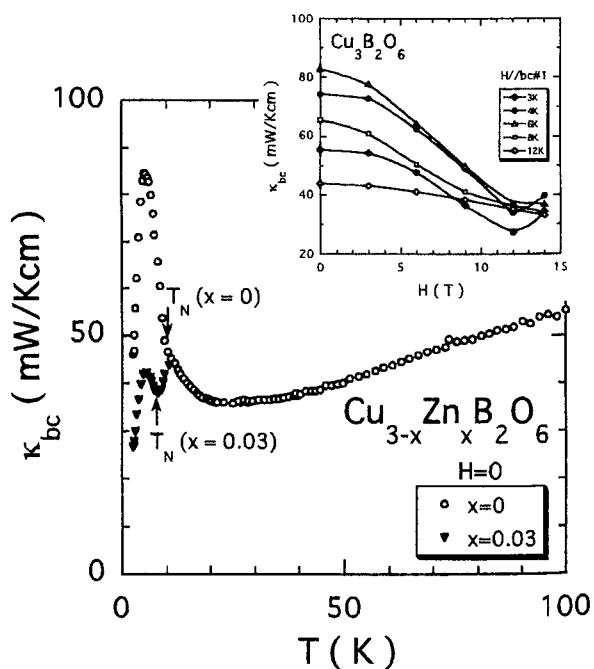


図2. $\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{B}_2\text{O}_6$ の bc 面内方向の熱伝導率の温度依存性. 挿入図は、熱伝導率の磁場依存性.

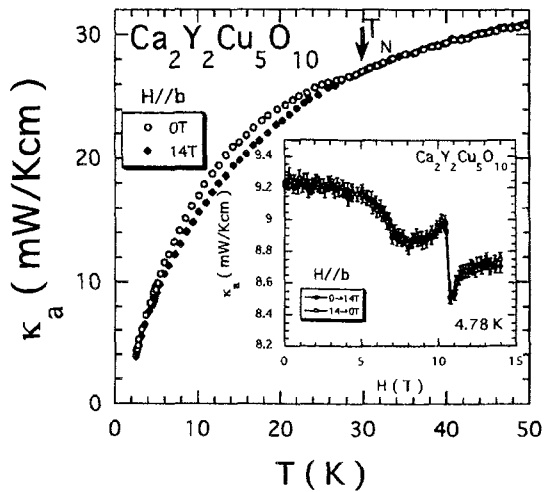


図3. $\text{Ca}_2\text{YCu}_5\text{O}_{10}$ の a 軸方向(一次元鎖に平行な方向)の熱伝導率の温度依存性. 挿入図は、熱伝導率の磁場依存性.

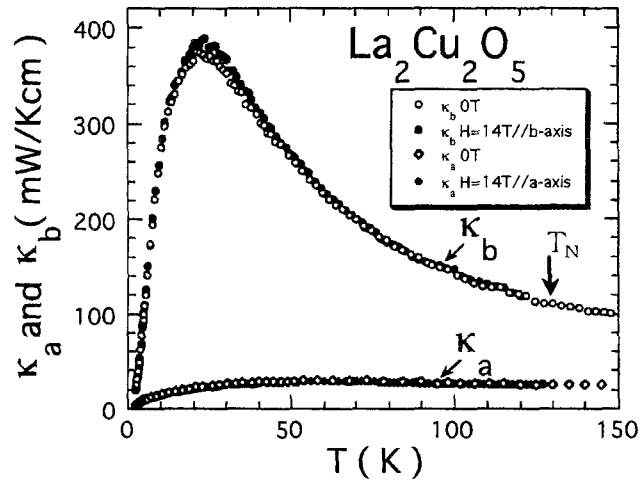


図4. $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ の a 軸(梯子格子面に垂直な方向)、b 軸方向(梯子格子の足に平行な方向)の熱伝導率の温度依存性.

子面に垂直な方向), b 軸方向(梯子格子の足に平行な方向)の熱伝導率の温度依存性を示す. 熱伝導率は非常に異方的であり, 異方性は最大で 20 程度あることが分かった. これは, κ_{phonon} の異方性では説明しがたく, J の異方性すなわち κ_{magnon} の異方性を考慮しないと説明がつかない. また, b 軸方向の熱伝導率は絶対値も大きい, それは, J が大きい($\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ の約 10 倍)のためにマグノンの速度が大きくなっているためであると結論した. T_N では熱伝導率が変化を示さなかった(図4)が, これは, スピン間の相互作用 J が大きい $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ では T_N で既に相関長が伸びているために, 急激な熱伝導率の増加は観測されないためと推測された. 以上の結果から, ギャップレス系では, J が大きく, マグノンの速度が速い系において, κ_{magnon} が大きくなることが分かった.

以上 A, B より, スピン相関が反強磁性的で, J が大きく, マグノンの分散の幅の大きな系において, κ_{magnon} が大きいと結論できた.

[3-2] 磁気相転移に伴う熱伝導率の変化

図5に, TlCuCl_3 の $[201]$ 方向の熱伝導率の温度依存性を示す. 熱伝導率はゼロ磁場で 4K 付近にピークを示した. このピークはスピンギャップの形成によるものであると思われるが, κ_{magnon} の増加によるものであるか, あるいは, κ_{phonon} の増加によるものであるか, よく分かっていない. 磁場の印加によりピークは抑制されたが, 抑制は 7T 付近で止まり, 7T 以上の磁場中

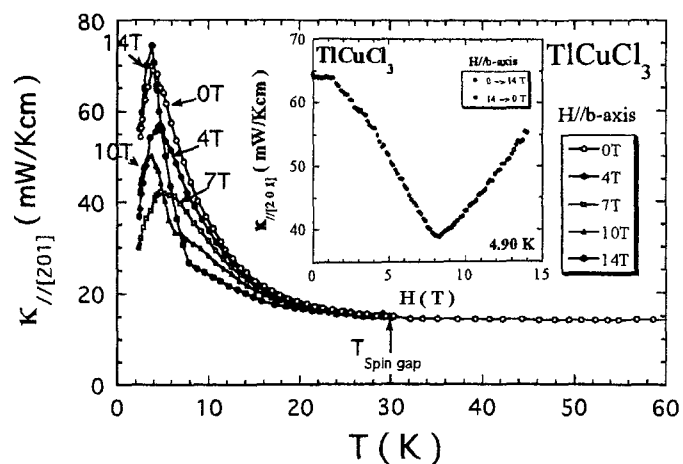


図5. TlCuCl_3 の $[201]$ 方向の熱伝導率の温度依存性. 挿入図は、熱伝導率の磁場依存性.

では逆に熱伝導率が増加した。熱伝導率が増加しはじめる温度を磁場と温度の相図にプロットすると、中性子散乱と磁化測定の結果から得られているマグノンのボーズ・アインシュタイン凝縮温度と一致することが分かった。このことから、7T以上の磁場中での熱伝導率の増加は、マグノンのボーズ・アインシュタイン凝縮によって引き起こされる κ_{magnon} の急激な増加(図5の挿入図)によるものと結論した。

また、図2、3の挿入図に示すように $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ と $\text{Ca}_2\text{Y}_2\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ では、磁場の印加によるスピントロップ転移に伴って熱伝導が急激に変化することを見い出した。

第4章 総括

本研究により、新たに $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_2\text{Y}_2\text{Cu}_5\text{O}_{10}$, $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, TlCuCl_3 の低次元量子スピン系において、 κ_{magnon} の存在が明らかになった。さらに、スピン相関が反強磁性的で、 J が大きく ($J \sim 1000\text{K}$ の場合、フォノンのデバイ温度の10倍程度となる.)、マグノンの分散の幅の大きな系において、 κ_{magnon} が大きいと結論した。このとき、スピンギャップが開いていると、マグノンの数が減少する低温では κ_{magnon} が小さくなるが、マグノンが存在する中間温度領域では、マグノン-マグノン散乱が減少するので κ_{magnon} が大きくなるものと理解できた。絶縁性高熱伝導材料の開発は応用上重要であるが、ここで得られた κ_{magnon} の大きい条件は、その指針になる。図6に、低次元量子スピン系銅酸化物と種々の材料の熱伝導率の温度依存性を示す。今のところ、低次元量子スピン系銅酸化物の熱伝導率は最大で真ちゅう程度であるが、上記の指針に従えば、さらに大きな κ_{magnon} をもつ物質が見つかる可能性のあることが分かった。

さらに、熱伝導率が、スピンギャップの形成や抑制、反強磁性転移、スピントロップ転移、さらには、マグノンのボーズ・アインシュタイン凝縮等のスピン状態の変化に伴って劇的に変化することから、種々の磁気相転移を捉えるプローブとして大変有効であることが分かった。

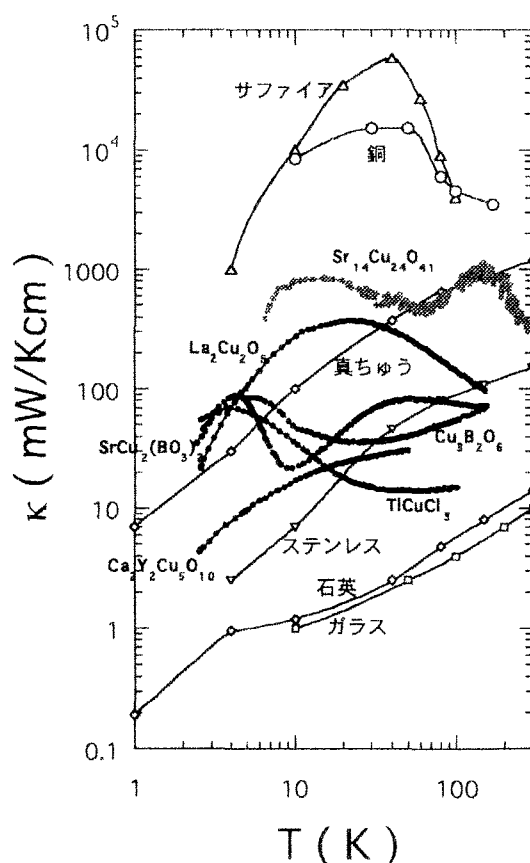


図6. 低次元量子スピン系銅酸化物と種々の材料の熱伝導率の温度依存性。

論文審査結果の要旨

近年、低次元量子スピン系銅酸化物の熱伝導率は、電子スピンの状態と密接につながっていることがわかり、大いに注目されている。特に、 $S=1/2$ の1次元量子スピン系でハミルトニアンが可積分である場合には、マグノンの運ぶ熱伝導率が無限大になるという理論的な指摘もあり、大変興味深い。現在までのところ、観測されている熱伝導率は有限の値を示しているが、マグノンの運ぶ熱伝導率がフォノンの運ぶ熱伝導率と比べても非常に大きい物質がいくつか発見されている。しかし、マグノンが大量の熱を運んでいるという確証の得られている物質は少なく、マグノンが大量の熱を運ぶ機構も明らかにはなっていない。そこで、本論文では、種々の低次元量子スピン系銅酸化物 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ 、 TlCuCl_3 、 $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Ca}_2\text{Y}_2\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ の熱伝導率を測定し、さらに、磁場効果と銅サイトの不純物置換効果を調べることによってマグノンの運ぶ熱伝導を検証し、その機構を調べた。その結果、新たに TlCuCl_3 、 $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Ca}_2\text{Y}_2\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ において、マグノンがかなりの熱を運んでいることを明らかにした。さらに、スピン相関が反強磁性的であり、交換相互作用が大きく、マグノンの分散の大きな系において、マグノンの運ぶ熱伝導率が大きくなると結論した。熱伝導率の大きい絶縁体材料は基盤材料等への応用に役立つが、この結果は、マグノンを利用した絶縁性高熱伝導材料を開発するための指針を与えるものでもある。また、本論文では、熱伝導率の測定がスピン状態の変化を検出するプローブとなる可能性を探るために、いくつかのスピン状態の変化に伴う熱伝導率の変化も調べた。そして、スピンギャップの形成や抑制、反強磁性転移、スピフロップ転移、さらには、マグノンのボーズ・アインシュタイン凝縮等のスピン状態の変化に伴って熱伝導率が劇的に変化することを発見し、熱伝導率の測定がスピン状態の変化を検出するプローブとして大変有効であると結論した。本論文は、これらの研究成果をまとめたものであり、全編5章から成る。

第1章は序論である。本研究の背景と目的を述べている。

第2章は、試料作成方法とその評価方法、そして、測定方法について述べている。

第3章は、育成した単結晶の評価の結果、磁氣的性質、熱伝導率の測定結果について述べている。

第4章は総括である。マグノンの運ぶ熱伝導の検証と機構、スピン状態の変化に伴う熱伝導率の変化、そして、電氣的絶縁性の高熱伝導材料の開発の指針についてまとめている。

第5章は今後の課題である。本論文の内容をさらに発展させるための研究について述べている。

以上、要するに本論文は、明らかにならなかったマグノンの運ぶ熱伝導の性質を、種々の低次元量子スピン系銅酸化物に対して包括的に調べた先駆的な内容であり、応用物理学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。