

「高周波電子スピン共鳴によるマグノン熱伝導の制御」

研究期間：2018年10月～2022年3月

研究者：高橋 英幸

1. 研究のねらい

固体中では、伝導電子やフォノンやマグノンなどの準粒子が熱伝導を担う。一つの準粒子に着目すれば、エネルギーや運動量で特徴付けられているが、熱的に励起された準粒子集団では、個々の準粒子の運動量情報は打ち消しあい失われる。逆に言えば、特定のエネルギー・運動量情報を持つマグノンやフォノンを作り出すことができれば、固体中の熱伝導率を制御することができると考えられる。

本研究では磁性体中の素励起であるマグノンによる熱伝導に着目した。マグノンの熱伝導への寄与は適当な条件ではフォノンよりも大きくなり、事実、低次元量子スピン系では金属に匹敵する熱伝導が観測されている。多くの磁性体は電気的には絶縁体なので、絶縁性の高い熱伝導材料としての応用が期待される。熱制御の観点からも、低次元性のために異方的なバンド分散を持つマグノンはフォノンよりも適した準粒子ともいえる。しかしながら、マグノンの熱輸送においてどのようなパラメータが本質的に重要なのかという根本的な部分はいまだ不明瞭であり、経験的、もしくは現象論的にしか説明されていない。

本課題の目的は、スピンを共鳴的に励起することができる電子スピン共鳴(ESR)技術を用いて、磁性体中の熱輸送をスペクトル学的に理解し制御することである。ESRのエネルギースケールはスピン状態やスピン間相互作用に応じて大きく変化するため、マイクロ波からミリ波・テラヘルツ領域までわたってカバーできるブロードバンドな手法が必要となる。そこで、これまで開発してきた力検出法等の高感度 ESR 手法と熱輸送測定を複合的に行い、マグノンのダイナミクスと磁性体を特徴づける微視的なパラメータ(磁性イオン周囲の局所構造、スピン間相互作用パラメータ等)と熱物性の関係を明らかにする。また、磁気構造の多様性を生かした効率的な熱制御手法を提案することを目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

磁気共鳴によって励起されたマグノンによる熱輸送の変化の観測を目指し、ミリ波・THz領域の電磁波照射下で磁性体の熱伝導率を測定する装置を開発した。熱伝導率計測は、電磁波による加熱の影響が小さい熱電対細線を用い、定常熱流法のセットアップで行った。電磁波は円形導波管を伝送し試料に照射した。10T 横磁場超伝導磁石と組み合わせて磁場印加方向を連続的に変化させられる測定系を構築した。

装置完成後、低温から測定を開始した。まず磁気共鳴による電磁波吸収に伴う試料の内部発熱が計測誤差に与える影響を吟味した。その結果、比熱が小さく、熱伝導の変化が大きい 20K 以下では、試料加熱による見かけ上の効果とスピン熱伝導変調の効果を分離することが難しいことが分かった。そこで、内部発熱の影響が小さい 50K 以上の温度領域でスピ

ン熱伝導が観測される一次元ハイゼンベルグスピン鎖 Sr_2CuO_3 をターゲットに電磁波照射効果を調べた。しかし、共鳴の線幅にはスピン熱伝導と一定の相関は見られたものの、260 GHz までの周波数領域では熱伝導率の有意な変化を観測することはできなかった。理由として励起されるスピノンのエネルギーが格子振動のエネルギーとマッチしていないことが考えられ、より強磁場・高周波領域での実験で検証する必要がある。

一方、試料の電磁波吸収を定量する手法は、熱検出型の高周波電子スピン共鳴分光法という形に発展した。この手法では、 10^{12} spins/gauss 以上のスピン感度が 500GHz 以上の周波数領域まで得られる。従来の ESR 手法では難しかった磁場中の連続的な角度回転測定も可能になり、その有用性は Shastry-Sutherland 磁性体のダイマー-3 重項状態の励起エネルギーの磁場角度依存性を調べることで示された。また、この手法は高圧力発生セル中でも有効であることがわかった。

期間後半には低温における試料の内部発熱の問題を根本的に解決するために断熱を要しない非接触手法としてサーモリフレクタンス法の導入に着手した。定常熱流法は断熱真空中で行うため、加熱ヒーター以外の熱源がある場合、その影響を完全に排除することは難しい。一方で、サーモリフレクタンスは熱交換ガス中で試料を強制冷却した条件で実験を行える。将来的に低温強磁場中への測定に活用することを念頭に、ファイバー-自由空間のハイブリッド光学系を構築し、予備的な測定を行った。

(2) 詳細

1. 磁気共鳴励起による熱伝導率変化の観測の試み

A) 電磁波照射下熱伝導率測定法の開発

磁気共鳴によって励起されたスピンドायナミクスによる熱伝導の変化の観測を目指し、低温・強磁場・電磁波照射の条件下で定常熱流法による熱伝導率測定を試みた。

低温での熱伝導測定には試料に取り付ける温度センサーとして抵抗温度センサーを用いるのが標準的であるが、初期の実験で電磁波照射の際にセンサー部で無視できない発熱が生じたため、体積の小さな熱電対細線を用いた。共鳴時に試料が吸収する電磁波のパワーは照射前後の試料ステージヒーターの出力の変化から見積もった。

いくつかの磁性体について、ミリ波照射下で試料に熱流を流しながら磁場を掃引し、試料内の温度勾配の変化を記録した。しかし、共鳴に伴うスピン緩和の際に生じる内部発熱が計測誤差の要因になることが分かった。試料が吸収する電磁波のエネルギーを評価し、吸収パワーが熱流発生ヒーター出力よりも十分小さくなるように条件を調整してもなお、極低温においては、スピン励起の効果と内部発熱による試料の熱伝導率変化を切り分けて議論することが難しいことが判明した。

B) 1次元スピン鎖 Sr_2CuO_3 のスピン熱伝導のミリ波照射効果の研究

上記の誤差要因の影響が無視できる 50K 以上での実験を、1次元ハイゼンベルグスピン鎖を持つ Sr_2CuO_3 に対して行った。この物質は一次元鎖の特徴的なスピン励起であるスピノンが熱キャリアとなり、約 60K で熱伝導率が最大となる。まず、熱検出法により電子スピン共鳴分光を行い、10-120K までの温度領域でスピノンの共鳴信号を観測した。スピン熱伝導が大きくなる温度領域で線幅と共鳴磁場が極値をとり、スピノンの平均自由行程の変化との関連が示唆された。ミリ波照射効果についても調べたが、260 GHz までの周波数領域では有

意な変化を観測することはできなかった。現在の測定条件では励起できるスピンのエネルギーが格子振動のエネルギーとマッチしていない。実験的には 10T までの磁場で共鳴励起できるスピンの周波数は 280 GHz であるので、今後より強磁場下での実験により検証する。

2. 熱検出型磁気共鳴法の開発

電磁波照射下熱伝導測定の実験では、試料が磁気共鳴の際に吸収する熱量を評価した。この手法を応用することで、高感度な磁気共鳴測定が行えることを発見し、その手法を確立した。(研究成果1)

この手法は図 1(a)に示すセットアップで断熱真空下で行う。まず、試料ステージ上の熱浴に BeCu カンチレバーを接着し、その先端に試料を固定する。電磁波を照射し、磁気共鳴条件が満たされると、スピン緩和に伴い生じた熱がカンチレバーを流れる。この熱流によるカンチレバー内の温度勾配を熱電対細線で測定する。電磁波に変調をかけ、熱起電力の変化をロックイン検出することで 0.1 mK を切る温度感度で測定が行える。共振器法が難しいミリ波-THz 領域では以下の点で既存手法よりも優位性がある。

- ① 高感度かつ広帯域: 比熱が小さくなる低温では感度が飛躍的に向上し、従来の主流である透過型測定を 2-3 桁上回るスピン感度を得られる。そのため、これまで難しかった体積 1mm^3 を下回る微小試料の測定が可能である。スピン緩和に伴う発熱は磁気共鳴に普遍的なため、結晶試料以外にも用途が広い。
- ② 定量性: 従来法よりも電磁波吸収量を正確に見積もることができる。
- ③ 角度回転測定: 電磁波透過法などの光学的測定では、磁場角度の精密制御が難しい。熱検出法では熱電対を用いた電氣的な測定に置き換えられるため、狭小な磁石ボア内でも連続的な角度回転測定ができる。このことは異方性の大きなスピン系の研究にとって非常に重要である。測定例として $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の共鳴スペクトルを図 1(b)に示した。角度依存性はこの系特有の磁場角度依存性を示しており、相互作用パラメータを精密に決定できた。
- ④ 圧力は格子定数の変化を通して物性を制御することができるパラメータである。量子スピン系物質の中には、圧力印加により多彩な磁気相を発現させるものが報告されており、注目を集めている。熱検出法による ESR 測定は低熱伝導の圧力媒体で満たされた圧力セル中でも有効で、圧力下での微視的な性質を調べるための有力な手法となる。(研究成果2)

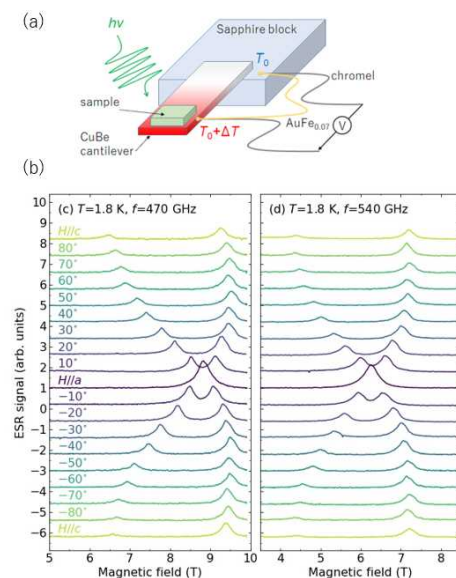


図 1. (a)熱検出高周波 ESR 法の模式図。
(b) $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ のサブミリ波 ESR スペクトルの磁場角度依存性。

3. 低温・強磁場サーモフレクタンス光学系の構築

極低温におけるセンサーや試料の発熱による問題を根本的に解決するために定常熱流法に代わる手法として、サーモフレクタンス法を導入した。定常熱流法は断熱真空中で行うため、加熱ヒーター以外の熱源がある場合、その影響を完全に排除することは難しかった。一方、サーモフレクタンス法は熱交換ガス中で試料を強制冷却した条件で実験を行えるので、試料の電磁波加熱による影響を軽減できると考えられる。そこでポンプ光波長 488 nm, プローブ光 532nm のレーザーを用いて周波数領域サーモフレクタンス法の光学系を構成した(図2)。将来的に低温強磁場中への測定に活用することを念頭に、ファイバーと自由空間のハイブリッドの光学系とした。室温において行った金をトランスデューサーとしたガラス及びシリコンウエハの熱拡散の計測結果は、文献値と良く一致している。光学系の構築に当たってはさきがけ同領域の東北大学寺門博士に助言をいただいで進めた。

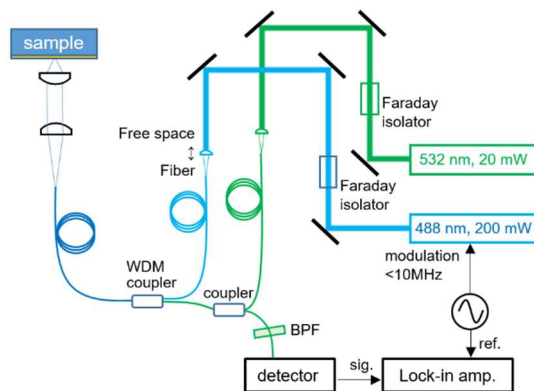


図 2. ファイバー光学系によるサーモフレクタンス測定の基本的なセットアップ。

3. 今後の展開

【マグノン熱伝導の実証に関して】

磁性体の秩序温度、スピン熱伝導の発現する温度領域、共鳴条件が満たされる磁場・電磁波周波数など複数の、複雑なパラメータが両立する条件を実現することがスピン励起の操作による熱伝導変調の実証を難しくする一つの要因となっている。今後の研究は、期間中に得られた知見をベースにしつつ、新たなスピン熱伝導物質開発と並行して進めることが必要と考える。

【社会実装に関して】

マグノン熱伝導の制御が実証されたとして、社会実装へむけて以下の点が課題となると考える。材料開発としては、ゼロ磁場で実現するために、THz 程度のエネルギーギャップを持つ低次元スピン熱伝導体を探さなければならない。制御技術開発の面ではミリ波-THz 帯の光源やデバイスとどのように組み合わせるかが課題になる。現状この周波数帯では日常で使えるような便利な高強度光源が無いが、革新的な THz 発生技術が生まれれば社会実装までのタイムスパンが短縮されると期待する。

4. 自己評価

【研究目的の達成状況・進め方に関して】

本課題ではまず磁気共鳴によるスピン熱伝導の変化を観測し、さらに制御するという計画を提案していたが、最初のハードルである熱伝導変調の観測に至らず、計画通りに進行しなかった。電磁波照射下で熱伝導測定を行うという技術の開発において予期しなかった問題が

多く生じ、とくに温度センサーの発熱の問題・試料のスピンの緩和発熱によるアーティファクトの検証と対策に多く時間を割くことになってしまった。

抵抗温度計から熱電対に温度センサーを変更し、装置設計から抜本的に見直した結果、測定自体は軌道に乗った。その過程で熱検出型の高周波 ESR 手法という予期せぬ成果が得られた。この手法は今後の熱制御の研究にも活用できる。研究開始当初は、高感度な ESR が可能なのは極低温に限られていた。そのため、磁気秩序温度が低い物質に対象試料を絞らざるを得なかったが、熱検出法の開発により Sr₂CuO₃ のように高温でスピン熱伝導が発現し、応用にも近い物質の研究に取り組めるようになったことは一つの収穫である。

【研究費執行状況】

初年度・2年度に導入したミリ波・サブミリ波発振器は研究に大いに役立てられた。以前は研究グループ内で発振器を共有していたため、定常熱流法のような長時間測定に用いることに懸念があったが、導入により問題を回避できた。

一方で、装置改良のサイクルを短縮するためにもっと研究費執行をうまくできたのではないかという反省点がある。また、超伝導マグネットの寒剤充填などのルーチン化された作業を研究補助者に依頼するなどの工夫も考えられたと思う。

【研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果、今後の見込み】

研究期間中にスピン励起による熱伝導変化の観測に至らなかったが新たにとるべき方向性が見えたので、今後も努力する。

熱検出型の磁気共鳴は新しい手法として期間中に確立された。本課題以前の高周波 ESR 分光では常にスピン感度が問題となり、利便性の高い実験手法ではなかった。高感度・広帯域・角度回転の能力を併せ持ち、光源以外には特別な機器を用いずに実行できる本手法の開発は高周波 ESR にブレークスルーをもたらすと期待している。とくに化学・バイオ領域を含むスピン科学・強磁場科学の業界にアピールしていきたい。また、スピン濃度が薄い生体試料測定への応用が期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 4件

1. H. Takahashi, T. Sakurai, E. Ohmichi and H. Ohta,

“Field-angle-dependent multi-frequency electron spin resonance spectroscopy in submillimeter wave range based on thermal detection”

Review of Scientific Instruments **92**, 083901-1/6 (2021).

熱検出型の高周波電子スピン共鳴(ESR)法を開発した。真空下で、カンチレバー型デバイスを用いて、マウントされた試料の ESR 吸収をビーム方向の温度差として検出する。試料ステージは、口径 25mm の 10T 横磁場用超伝導マグネットで使用できるほど小型であり、

500GHz を超える複数の周波数で精密な磁場角度依存 ESR 測定を可能にする。その有用性を Shastry-Sutherland 磁性体のダイマー-3 重項状態の励起エネルギーの磁場角度依存性を調べることで示した。

2. 長澤直生, 櫻井敬博, 高橋英幸, 大道英二, 太田仁.
“ミリ波領域における熱的検出型高圧下 ESR 測定手法の開発”
日本赤外線学会誌 (in press)

ミリ波領域における熱検出型強磁場高圧下電子スピン共鳴測定法を開発した。本手法では、ピストンシリンダー型圧力セル内にセットされた試料の共鳴時に発生する温度上昇を、試料に接着した熱電対細線で検出する。本手法にはいくつかの利点がある。即ち、従来の冷却型ミリ波ボロメーターを用いた検出手法よりも測定系がコンパクトに構成されるため、横磁場印加可能なスプリットペア型超伝導磁石と組み合わせることで、従来法では難しい磁場角度依存性測定が可能になる。また正確な圧力較正や圧力領域の拡張も可能になる。更に典型的な常磁性塩である $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4) \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$ 単結晶の測定から、スピン感度は 8.9×10^{12} spins/G と評価された

(2) 特許出願

該当事項無し

(3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【招待講演】

1. “Force-detected high-frequency electron spin resonance at 154 GHz using high-power millimeter-wave source gyrotron”
The 8th International Workshop on Far-Infrared Technologies (IW-FIRT 2021), No.9-7,
2021 年 3 月 9 日, FIR Center, Univ. of Fukui (online)
2. “High-sensitivity THz-ESR as a tool to probe and manipulate antiferromagnetic magnon”
The future of topological materials, 2019 年 10 月 3 日, Princeton Center for Theoretical
Science, Princeton University
3. 「テラヘルツ領域における機械検出型磁気共鳴法」
テラヘルツ波科学技術と産業開拓第 182 委員会, 2021 年 4 月 8 日, オンライン
4. 「ナノメンブレンを用いたテラヘルツ領域における力検出電子スピン共鳴法の開発」
第 57 回電子スピンサイエンス学会年会, 川崎市コンベンションホール, 2019 年 11 月 8
日

【受賞】

2019 年度 電子スピンサイエンス学会奨励賞