

# 擬 1 次元量子スピン系 $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$ におけるスピノンによる熱伝導

## Thermal Conductivity due to Spinons in the Quasi One-Dimensional Quantum Spin System $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$

東北大・工 上坂正憲、佐藤光秀、成瀬晃樹、小池洋二

理研・仁科セ 川股隆行

東北大・金研 工藤一貴、小林典男

M. Uesaka<sup>1</sup>, M. Sato<sup>1</sup>, K. Naruse<sup>1</sup>, Y. Koike<sup>1</sup>, T. Kawamata<sup>2</sup>, K. Kudo<sup>3</sup> and N. Kobayashi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Engineering, Tohoku University

<sup>2</sup>Nishina Center for Accelerator-Based Science, RIKEN

<sup>3</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University

### 1. はじめに

反強磁性的なスピン相関をもつ低次元量子スピン系物質の中には、スピン相関が強い方向で、スピン（正確には磁気励起子）による巨大な熱伝導が観測されているものがある[1,2]。そのスピンによる熱伝導の大きさは、1次元量子スピン系においては、最隣接スピン間の相互作用  $J$  におおよそ比例しているように見える。また、反強磁性的なスピン相関は磁場によって乱されるため、 $J$  が  $g\mu_B H$  ( $g$ :  $g$  因子、 $\mu_B$  : ボア磁子、 $H$  : 磁場) 程度に小さい物質では、スピンによる熱伝導が磁場によって抑制されることが期待される。

本研究で取り扱った  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  は、単位胞に 3 種類の V イオンがあり、そのうちの 2 つは  $\text{VO}_4$  四面体の中心に位置する非磁性の  $\text{V}^{5+}$  であり、残りの 1 つは  $\text{VO}_6$  八面体の中心に位置する、スピン量子数  $S=1/2$  のスピンをもつ  $\text{V}^{4+}$  である。Fig. 1 に示すように、 $\text{VO}_6$  八面体は点共有によって [101] 方向に繋がっているよう見える。しかし、Extended Hückel Tight Binding 法[3]や Local Density Approximation [4]によるバンド計算からは、スピン相関の強い方向は、 $\text{VO}_6$  八面体が  $\text{VO}_4$  四面体を介してつながっている  $[1 \ 0 \ \bar{1}]$  方向であると予測されている。一方、 $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  の多結晶体試料を用いた磁化率の測定結果は、Bonner-Fisher 型の温度依存性を示しており、 $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  は  $J/k_B \sim 82\text{K}$  の

擬 1 次元量子スピン系であると認識されている[4]。

そこで、本研究では、 $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  の単結晶試料を用いて、この系の磁気励起子であるスピノンによる熱伝導が存在する方向を調べ、スピン相関の強い方向を実験的に決定することを目的とした。また、スピノンによる熱伝導の大きさを見積もり、それが  $J$  におおよそ比例するという経験則が成立しているかどうかを調べることも目的とした。また、本研究においては、 $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  における  $J$  の値が、使用した磁場（最大 14T）のエネルギーに比べて著しく高くはないことから、スピノンによる熱伝導の磁場効果を調べることができた[5]。

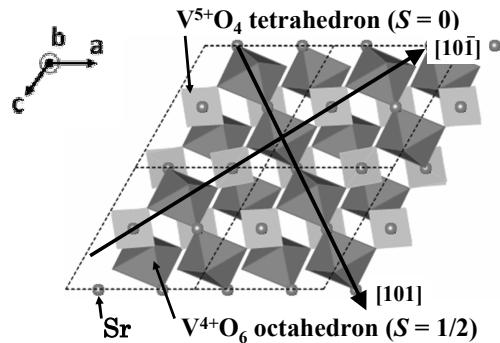


Fig. 1. Crystal structure of  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$ .  $\text{V}^{5+}$  ions and  $\text{V}^{4+}$  ions are located in  $\text{VO}_4$  tetrahedra and  $\text{VO}_6$  octahedra, respectively.

### 2. 実験方法

$\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  の大型単結晶をフローティング・ゾーン法で育成した。熱伝導率は 4 端子を用いた定常熱流法

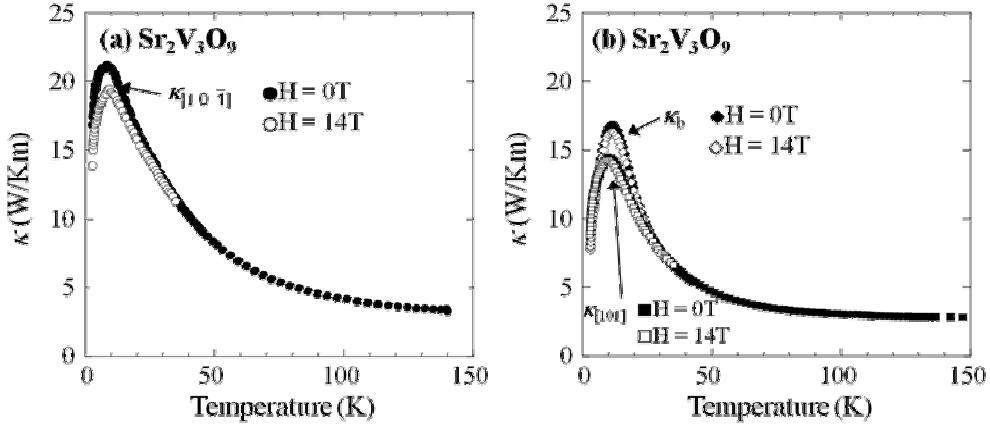


Fig. 2. Temperature dependence of the thermal conductivity of  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  along the  $[1\ 0\ -1]$ ,  $[101]$  and  $b$ -axis directions in zero field and in a magnetic field of 14 T parallel to the respective heat current.

で測定した。試料の一端に熱流源としてチップ抵抗(Alpha Electronics Corp, MP10k00)をGE7031ワニスで接着し、もう一端を熱浴にインジウム半田で固定した。温度差の測定には2つのCernox温度計(LakeShore Cryotronics, Inc., CX-1050-SD)を用い、磁場の印加には超伝導磁石(15T-SM)を用いた。

### 3. 結果と考察

Fig. 2に、 $[1\ 0\ -1]$ 方向の熱伝導率 $\kappa_{[1\ 0\ -1]}$ と $[101]$ 方向の熱伝導率 $\kappa_{[101]}$ 、 $b$ 軸方向の熱伝導率 $\kappa_b$ の温度依存性を示す。 $[1\ 0\ -1]$ 方向は、バンド計算によってスピノン相関が強いと予測されている方向であり、 $[101]$ 方向と $b$ 軸方向はそれに垂直な方向である。零磁場の熱伝導率は、いずれも10 K付近でピークを示すが、 $\kappa_{[1\ 0\ -1]}$ におけるピークは他の方向の熱伝導のピークに比べて大きく、ややブロードであることが分かる。しかも、 $\kappa_{[1\ 0\ -1]}$ のピークだけが、磁場の印加によって著しく抑制されている。

$\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$ は絶縁体であるので、熱伝導率はフォノンによる熱伝導率 $\kappa_{\text{phonon}}$ とスピノンによる熱伝導率 $\kappa_{\text{spinon}}$ の和で表わされる。一般に、 $\kappa_{\text{phonon}}$ の異方性はあまり大きくないが、 $\kappa_{\text{spinon}}$ はスピノン相関の異方性に敏感であり、スピノンの相関の強い方向でのみ顕著に観測される。したがって、 $\kappa_{[1\ 0\ -1]}$ が $\kappa_{[101]}$ や $\kappa_b$ に比べて大きいのは、 $\kappa_{\text{spinon}}$ の寄与によるものであると推察される。また、磁場の印加によって $\kappa_{[1\ 0\ -1]}$ のピークだけが抑制されていることも、 $\kappa_{[1\ 0\ -1]}$ にのみ $\kappa_{\text{spinon}}$ の寄与

があり、磁場の印加によって反強磁性的なスピノン相関が乱されたために $\kappa_{\text{spinon}}$ が抑制されたことに因ると理解することができる。以上の結果から、スピノン相関の強い方向は、バンド計算からの予測どおり、 $[1\ 0\ -1]$ 方向であると結論した。

Fig. 3に、磁場を $[1\ 0\ -1]$ 方向、 $[101]$ 方向、 $b$ 軸方向に印加した場合における、 $\kappa_{[1\ 0\ -1]}$ 、 $\kappa_{[101]}$ 、 $\kappa_b$ の温度依存性を示す。 $\kappa_{[101]}$ と $\kappa_b$ は、磁場をいずれの方向に印加してもほとんど変化しないが、 $\kappa_{[1\ 0\ -1]}$ は、磁場をいずれの方向に印加しても抑制されることが分かる。その抑制の大きさを見るために、磁場による熱伝導率の変化率 $(\kappa_{14T} - \kappa_{0T})/\kappa_{0T}$ をFig. 3(a')-(c')に示す。変化率の大きさは、磁場方向によって少し異なるが、変化率が最大になる温度は、いずれの磁場方向でも約5Kであり、ゼロ磁場における $\kappa_{\text{spinon}}$ が最大を示す温度であると推察される。また、変化率の磁場方向依存性が小さいので、スピノンの向きに関する異方性はそれほど大きくはないと思われる。なお、Fig. 3において、ゼロ磁場での熱伝導率の低温における値が、熱流方向が同じ場合でも異なっているが、これは、試料をインジウム半田でセットする際の加熱による酸化の程度や経年酸化の程度の違いによるものであると推測される。すなわち、試料中の $\text{V}^{+4}(S=1/2)$ が $\text{V}^{+5}(S=0)$ に酸化されることによって、試料にスピノン欠陥や格子歪みが生じ、 $\kappa_{\text{spinon}}$ や $\kappa_{\text{phonon}}$ の低下の程度が試料ごとに異なっているものと思われる。

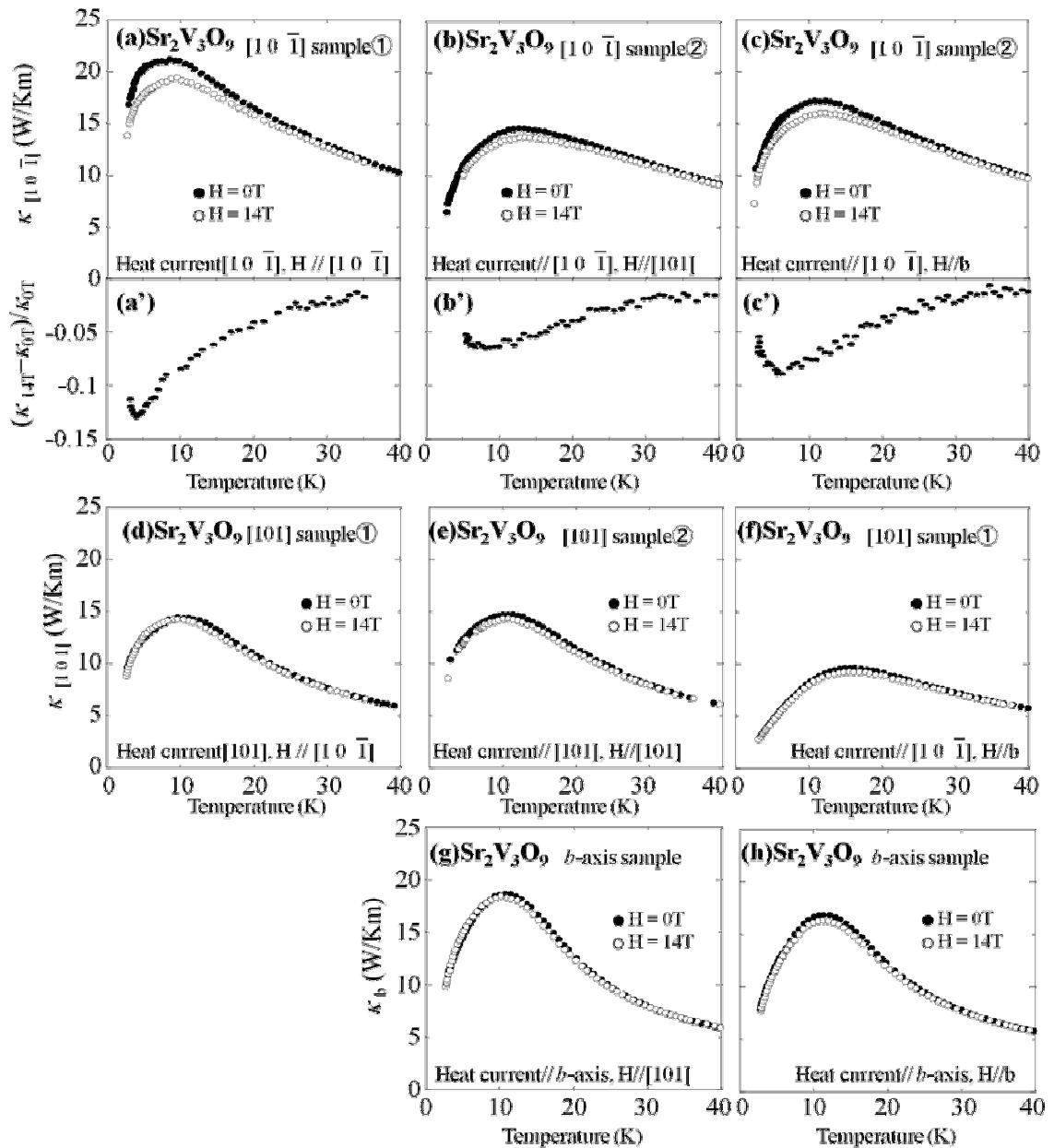


Fig. 3. Temperature dependence of the thermal conductivity of  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  (a)-(c) along the  $[10\bar{1}]$  direction, (d)-(f) along the  $[10\bar{1}]$  direction and (g), (h) along the b-axis in zero field and in a magnetic field of 14 T parallel to the  $[10\bar{1}]$ ,  $[101]$  and b-axis directions. Temperature dependence of the difference between thermal conductivities of  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  along the  $[10\bar{1}]$  direction in zero field and in a magnetic field of 14 T parallel to (a') the  $[10\bar{1}]$ , (b') the  $[101]$  and (c') the b-axis directions.

$\kappa_{[10\bar{1}]}$  の実験値から  $\kappa_{\text{phonon}}$  の寄与と  $\kappa_{\text{spinon}}$  の寄与を正確に分離することはかなり難しい。しかし、 $\kappa_{\text{phonon}}$ のみが寄与している  $\kappa_{[101]}$  や  $\kappa_b$  の実験値をデバイモデルでフィットし、そこで使ったパラメータを利用して  $\kappa_{[10\bar{1}]}$  における  $\kappa_{\text{phonon}}$  を見積もり、さらに、 $\kappa_{[10\bar{1}]}$  の実験値からその  $\kappa_{\text{phonon}}$  を差し引き、 $\kappa_{\text{spinon}}$  を見積もることができる。その結果、Fig. 4 に示すように、

5K で  $\kappa_{\text{spinon}}$  は最大になり、その値は 13W/Km と見積もられた。 $\kappa_{\text{spinon}}$  がピークを示す温度 5K が上で述べた  $(\kappa_{14T} - \kappa_{0T})/\kappa_{0T}$  の絶対値が最大になる温度と一致しており、この解析の妥当性を示すものである。また、 $\kappa_{\text{spinon}}$  の最大値は、Fig. 5 に示すように、スピノンによる熱伝導の大きさが  $J$  におおよそ比例するという経験則を支持している。

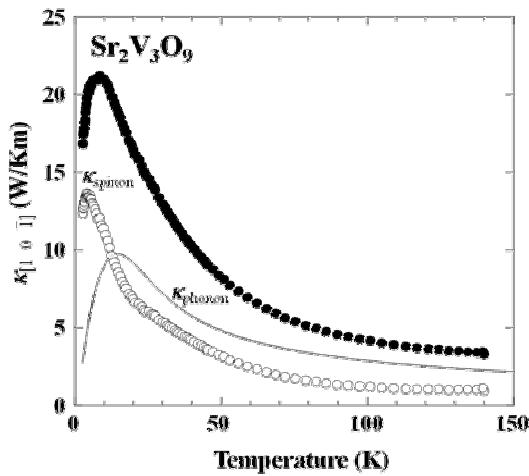


Fig. 4. Temperature dependence of the thermal conductivity of  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  along the  $[1 \ 0 \ -1]$  direction in zero field,  $\kappa_{[1 \ 0 \ -1]}$ ,  $\kappa_{\text{phonon}}$  estimated using the Debye model and  $\kappa_{\text{spinon}}$  estimated as  $\kappa_{[1 \ 0 \ -1]} - \kappa_{\text{phonon}}$ .

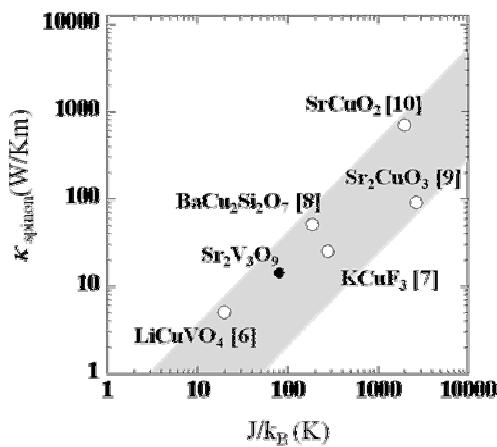


Fig. 5. Dependence of the maximum value of  $\kappa_{\text{spinon}}$  on the exchange interaction between the nearest neighboring spins for  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  and various one-dimensional quantum spin systems [6-10].

#### 4. まとめ

擬1次元量子スピン系  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$ において、理論的にスピン相関が強いと予測されている $[1 \ 0 \ -1]$ 方向と、それに垂直な $[101]$ 方向と  $b$  軸方向の熱伝導率を、ゼロ磁場と磁場中で測定した。その結果、 $[1 \ 0 \ -1]$ 方向において、他の方向よりも大きな熱伝導率を観測し、さらに、 $[1 \ 0 \ -1]$ 方向の熱伝導率のみが磁場によって抑制されることが分かった。このことから、スピン

相関の強い方向は、バンド計算からの予測どおり、 $[1 \ 0 \ -1]$ であり、その方向にスピンによる熱伝導が存在すると結論した。また、スピンによる熱伝導率は最大で  $13\text{W/Km}$  と見積もられ、スピンによる熱伝導の大きさが  $J$  におおよそ比例するという経験則が成り立っていることが分かった。さらに、スピンによる熱伝導の磁場による抑制は、磁場の印加方向にはあまり依らないことが分かったので、スピンの向きに関する異方性はそれほど大きくはない結論した。

#### 参考文献

- [1] K. Kudo, S. Ishikawa, T. Noji, T. Adachi, Y. Koike, K. Maki, S. Tsuji and K. Kumagai, J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 437.
- [2] T. Kawamata, N. Takahashi, T. Adachi, T. Noji, K. Kudo, N. Kobayashi and Y. Koike, J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 034607.
- [3] H. J. Koo and M. H. Whangbo, Solid State Sciences **9** (2007) 824.
- [4] E. E. Kaul, H. Rosner, V. Yushankhai, J. Sichelschmidt, R. V. Shpanchenko and C. Geibel, Phys. Rev. B **67** (2003) 174417.
- [5] M. Uesaka, T. Kawamata, N. Kaneko, M. Sato, K. Kudo, N. Kobayashi and Y. Koike, Proc. of ICM2009 (Karlsruhe, 2009); J. Phys.: Conf. Series (in press).
- [6] L. S. Parfen'eva, I. A. Smirnov, H. Misiorek, J. Mucha, A. Jezowski, A. V. Prokof'ev and W. Assmus, Phys. Solid State, **46** (2004) 357.
- [7] H. Miike and K. Hirakawa, J. Phys. Soc. Jpn. **38** (1975) 1279.
- [8] A. V. Sologubenko, H. R. Ott, G. Dhalenne and A. Revcolevschi, Europhys. Lett. **62** (2003) 540.
- [9] T. Kawamata, N. Takahashi, T. Adachi, T. Noji, K. Kudo, N. Kobayashi and Y. Koike, J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 034607.
- [10] T. Kawamata, N. Kaneko, M. Uesaka, M. Sato and Y. Koike, Proc. of ICM2009 (Karlsruhe, 2009); to appear in J. Phys.: Conf. Series (in press).