

S = 1 の1次元反強磁性ハイゼンベルグスピン系 RbNiBr₃における熱伝導 Thermal Conductivity in for the S = 1 One-Dimensional Antiferromagnetic Heisenberg Spin System RbNiBr₃

川股隆行¹, 松岡禎知¹, 西脇洋一², 加藤徹也³, 成瀬晃樹¹, 大野真澄¹, 佐々木孝彦⁴, 小池洋二¹

¹東北大・工, ²芝浦工大, ³千葉大・教育, ⁴東北大・金研

T. Kawamata¹, Y. Matsuoka¹, Y. Nishiwaki², T. Kato³, K. Naruse¹, M. Ohno¹, T. Sasaki⁴, Y. Koike¹

¹ Graduate School of Engineering, Tohoku University

² College of Engineering, Shibaura Institute of Technology

³ Faculty of Education, Chiba University

⁴ Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

低次元量子スピン系において, 大きなスピンによる熱伝導 κ_{spin} が観測されており, それを利用した絶縁性高熱伝導材料への応用が期待されている. そのため, κ_{spin} のメカニズムを知ることは非常に重要である. これまでの研究で, スピン量子数 $S = 1/2$ の1次元反強磁性ハイゼンベルグスピン系[1-5]において, Fig. 1 のように, スピン鎖内の最隣接スピン間の交換相互作用 J にほぼ比例して, κ_{spin} が大きくなる傾向があることが分かってきた. これは, 波数 $k = 0$ 周辺の磁気励起の速度 v_{spin} が J に比例するためと考えられる.

一方, κ_{spin} の S による変化は分かっておらず, $S = 1/2$ 以外の1次元スピン系における実験の報告例は, $S = 1$ において 2 種類の物質[6,7]でしかない. 1次元の反強磁性スピン系におけるマグノンの分散関係では, v_{spin} は JS に比例する形で得られる. したがって, S が大きくなると κ_{spin} が大きくなる可能性がある. しかし, S が整数のときにはハルデンギャップ系となるため, κ_{spin} の S 依存性がどのようになるかは分からず, 実験的に明らかにする必要がある.

以前より我々は, ABX_3 ($A=\text{Rb,Cs}$; $B=3d$ 遷移金属; $X=\text{Cl,Br}$)系に注目して κ_{spin} の研究を行っている. ABX_3 は, Fig. 2 のように BX_6 八面体が面共有して c 軸方向に連なり, B^{2+} のスピンによるスピン鎖を形成している. そして, このスピン鎖は ab 面内で三角格子を形成している. 結晶構造が同じで, B イオンがもつスピンに依存して様々なスピン鎖が形成されるため, 1次元スピン系における κ_{spin} の S 依存性を明らかにするためには最適の物質である.

我々は, $B = \text{Co}$ の $S = 1/2$ のイジングスピン系 ACoX_3 において κ_{spin} の研究を行い, 確かにこの系で κ_{spin} を観測し, Fig.1 のように κ_{spin} の大きさがハイゼンベルグスピン系よりも若干小さいことを明らかにした[8]. 今回は, $B = \text{Ni}$ として, $S = 1$ のハイゼンベルグスピン系である RbNiBr_3 に注目する. この系は, c 軸方向に $S = 1$ の反強磁性スピン鎖を持ち, そのスピン鎖内の交換相互作用 J は 50K である[9]. 一方, スピン鎖間の交換相互作用 J' は 10K と, J の約 1/5 の大きさであると見積もられている[10]. 面内の三角格子に起因するフラストレーションが存在するが, 低温に向かって $T_{\text{N1}} = 23.5\text{K}$ で常磁性状態から c 軸方向にスピンが向いた反強磁性秩序状態

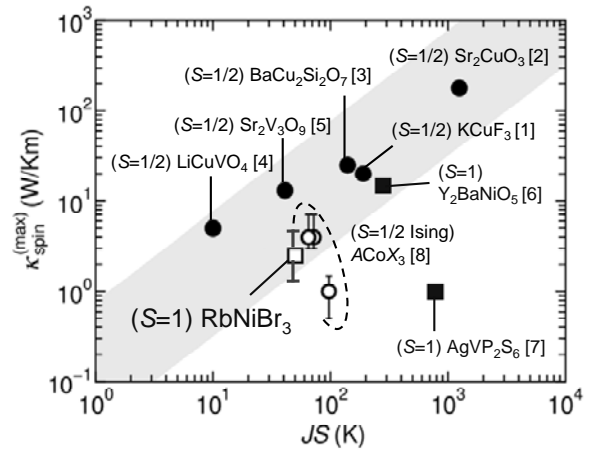


Fig. 1. Maximum values of the thermal conductivity due to spins, $\kappa_{\text{spin}}^{(\text{max})}$, plotted against the product of the intra-chain exchange interaction J and the quantum spin number S in $S = 1/2$ one-dimensional (1D) Heisenberg spin systems (solid circles) [1-5], $S = 1$ 1D Heisenberg spin systems (solid squares) [6,7] and $S = 1/2$ 1D Ising spin systems (open circles) [8]. A open square is obtained from the present work.

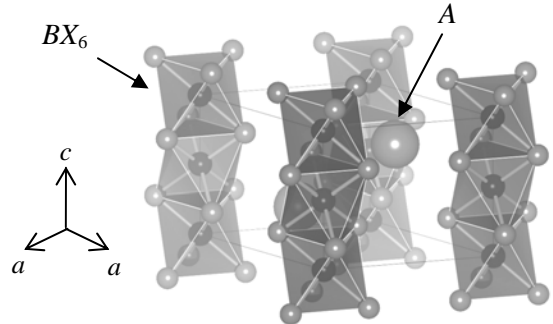


Fig. 2. Crystal structure of ABX_3 ($A=\text{Rb,Cs}$; $B=3d$ transition metal; $X=\text{Cl,Br}$).

に転移する. その後, $T_{\text{N2}} = 21.5\text{K}$ で 3 本のスピン鎖の内 2 本のスピン鎖のスピンが c 軸から傾き, 面内にあるスピンが 120° 構造をとる反強磁性秩序状態へ転移する[11].

本研究では, RbNiBr_3 の単結晶試料において, 零磁場および磁場中で c 軸に平行な方向の熱伝導率 $\kappa_{\parallel c}$ を測定することによって, $S = 1$ の反強磁性ハイゼンベルグスピン鎖におけるスピンによる熱伝導とそのメカニズムを調べた.

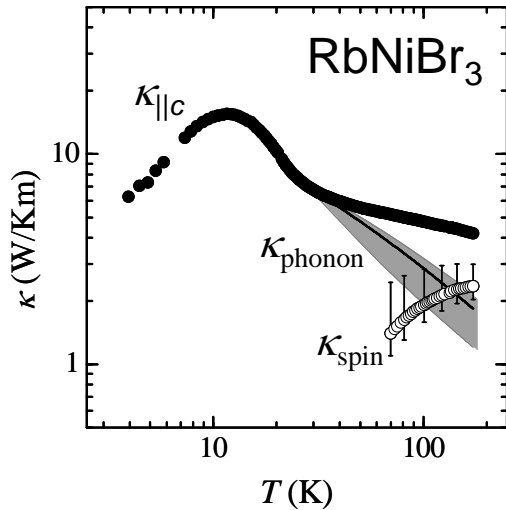


Fig. 3. Temperature dependence of the thermal conductivity along the c -axis parallel to spin chains, $\kappa_{||c}$, in zero-field. The Solid line shows the thermal conductivity due to phonons, κ_{phonon} , estimated by the Debye model and the shaded area around the line shows the uncertainty of this estimation. Open circles show the thermal conductivity due to spins, κ_{spin} , obtained by subtracting κ_{phonon} from $\kappa_{||c}$.

2. 実験方法

ブリッジマン法で育成した RbNiBr_3 単結晶を用いて、実験を行った。熱伝導率は4端子を用いた定常熱流法で測定した。試料の一端に熱流源としてチップ抵抗をアラルダイトで接着し、もう一端を熱浴にインジウム半田で固定した。試料は潮解性が強いため、取扱いが難しく、今回の測定で得られた熱伝導率の絶対値の誤差は大きい。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. 3 に零磁場におけるスピン鎖に平行な $\kappa_{||c}$ の温度依存性を示す。これを見ると、 $\kappa_{||c}$ は 10K の低温でピークを持つことが分かる。これは、フォノンによる熱伝導 κ_{phonon} の寄与だと考えられる。一般的に、 κ_{phonon} は、フォノン同士のウムクラップ散乱によって、高温に向かって T^{-1} で減少する。しかしながら、 $\kappa_{||c}$ は明らかに 20K 以上で減少の割合が低下し、高温における $\kappa_{||c}$ の減少が小さい。そのため、 $\kappa_{||c}$ には高温で κ_{spin} の寄与があると考えられる。このような温度依存性は、 κ_{spin} が観測されている ACoX_3 を含む他のスピン系物質における振る舞いと非常によく似ている [1-8]。

次に、 κ_{spin} の大きさを見積もる。 RbNiBr_3 は絶縁体であるため、 $\kappa_{||c}$ は κ_{phonon} と κ_{spin} の和で表される。したがって、 $\kappa_{||c}$ から κ_{phonon} の寄与を引くことによって、 κ_{spin} を見積もることができる。 κ_{phonon} は、 $\kappa_{||c}$ における低温の熱伝導の寄与がすべて κ_{phonon} の寄与である仮定して、デバイモデルを用いて見積もった。この見積もりにより得られた κ_{phonon}

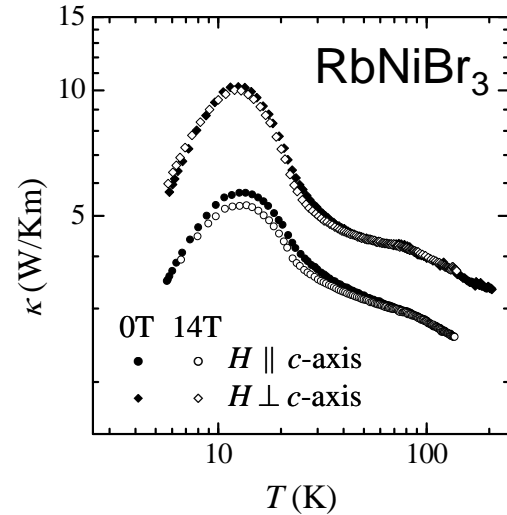


Fig. 4. Temperature dependence of the thermal conductivity along the c -axis parallel to spin chains, $\kappa_{||c}$, in zero-field and in a magnetic field of 14T parallel and perpendicular to spin chains.

と κ_{spin} を Fig. 3 に示す。これを見ると、 κ_{spin} の最大値はおおよそ 2.5 W/Km であり、この値を Fig. 1 にプロットした。 κ_{phonon} の見積もり誤差や測定端子間距離や試料の形状の測定誤差などを考慮すると、誤差は 2 倍程度である。Fig. 1 を見ると、 AgVP_2O_6 を除外して考えれば、 $S = 1$ の κ_{spin} も $S = 1/2$ の κ_{spin} と同様におおよそ JS に比例するとみることができる。しかし、はっきりと結論するためには、さらなる実験が必要である。

Fig. 4 に c 軸に平行方向と垂直方向の磁場中における $\kappa_{||c}$ の温度依存性を示す。これを見ると、どちらの磁場方向においても、 κ_{phonon} の寄与である低温ピークは抑制されているが、 κ_{spin} が大きく寄与している高温では、磁場よって変化していないことがわかる。磁場による κ_{phonon} の抑制は、スピンギャップ系でよく観測されている振る舞いである。したがって、この系は鎖間相互作用 J によって長距離磁気秩序を示すが、一方で、ハルデンギャップも持っていることを示唆している。また、80K の J を持つ $S = 1/2$ の 1 次元反強磁性ハイゼンベルグ系 $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$ における κ_{spin} は磁場変化するので [5]、 J の大きさだけを考えれば、50K の J を持つ RbNiBr_3 では κ_{spin} が磁場で変化するはずである。一方、280K と大きい J を持つ $S = 1$ の Y_2BaNiO_5 の κ_{spin} は磁場で変化しない。したがって、 $S = 1$ の系では、 $S = 1/2$ の系と違って、 κ_{spin} は磁場で変化しない可能性がある。

4. まとめ

$S = 1$ の 1 次元反強磁性ハイゼンベルグスピン系 RbNiBr_3 の熱伝導率を零磁場と磁場中で測定した。70K 付近の高温で κ_{spin} の寄与が観測され、その大きさは 2.5 W/Km 程度であることが分かった。そして、 $S = 1$

の系でも $S = 1/2$ の系と同様に, κ_{spin} が JS に比例すると見てもよいことが分かった. 一方, κ_{spin} は 14T の磁場で変化しないことが分かった. J の大きさを考えれば, κ_{spin} は磁場で変化してもおかしくないため, $S = 1$ の系では, $S=1/2$ の系と違って, κ_{spin} が磁場で変化しない可能性がある.

参考文献

- [1] H. Miike and K. Hirakawa, J. Phys. Soc. Jpn. **38** (1975) 1279.
- [2] A. V. Sologubenko *et al.*, Phys. Rev. B **62** (2000) R6108.
- [3] A. V. Sologubenko *et al.*, Europhys. Lett. **62** (2003) 540.
- [4] L. S. Parfen'eva *et al.*, Phys. Solid State **46** (2004) 357.
- [5] M Uesaka *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. **200** (2010) 022068.
- [6] T. Kawamata *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **310** (2007) 1212.
- [7] A. V. Sologubenko *et al.*, Phys. Rev. B **68** (2003) 094432.
- [8] 東北大学金属材料研究所 強磁場超伝導材料研究センター 平成 23 年度年次報告書, p.86.
- [9] H. T. Witteveen and J. A. R. van Veen, J. Phys. Chem. Solids **35** (1974) 337.
- [10] H. Tanaka *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 84.
- [11] K. Iio *et al.*, J. Magn. Soc. Jpn. **11** (1987) Suppl. 59.