

## スピンによる熱伝導

*Thermal Conductivity Due to Spins*

小池 洋二，川股 隆行（東北大学）

Yoji KOIKE, Takayuki KAWAMATA (Tohoku University)

e-mail: koike@teion.apph.tohoku.ac.jp

### 1. はじめに

固体物理学の教科書には、「熱を運ぶキャリアは伝導電子とフォノンである」と記されている。しかし、最近、電子のスピンも熱を運ぶことが分かってきた。具体的には、 $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  や  $\text{SrCuO}_2$  のような  $\text{Cu}^{2+}$  イオンを含む酸化物において、フォノンの他に、 $\text{Cu}^{2+}$  イオンが持つ電子スピンも熱伝導に大きく寄与していることが分かってきた。これらの物質は、スピン量子数  $S=1/2$  のスピン（スピンの向きが上向きか下向きの2つしかないスピン）を持ち、スピン間の相互作用が結晶中の特定の方向にのみ強い「低次元量子スピン系」と呼ばれる物質群に属しており、電気的には絶縁体なので、電気的絶縁性の高熱伝導材料としての応用も期待できる[1,2]。

本稿では、まず、スピンが熱を運ぶメカニズムを直感的に説明する。次に、スピンによる熱伝導の観測例を紹介し、スピンによる熱伝導が大きくなる条件を検討する。さらに、スピンによるパリスティックな熱伝導を実証し、スピンによる熱伝導率の世界最高値を達成した我々の研究成果も紹介し、今後の展望を述べたい。

### 2. スピンによる熱伝導のメカニズム

「スピンが熱を運ぶ」ということは、図1(a)のような強磁性相関をもつ  $S=1/2$  のスピン鎖における熱励起を考えれば、容易に理解できる。まず、図1(b)のようにスピンの一つが反転すると、反転した部分は周りよりもエネルギーの高い状態（局所的磁気励起状態）になる。そして、図1(c)のように、反転した部分が隣りと入れ替わることによって、局所的磁気励起状態が移動していく。このようにして、エネルギー、つまり、熱が運ばれていくのである。したがって、スピンが熱を運ぶための必要条件は、スピンが隣りのスピンと相互作用すること（すなわち、隣りのスピンを平行（あるいは反平行）にしよとする強磁性（あるいは反強磁性）相関があること）で

あり、スピンが隣りのスピンとは無関係に自由にゆらいでいる常磁性状態では、スピンは熱を運ぶことはできない。一方、フォノンが熱を運ぶ場合は、熱によって励起された格子振動が原子から原子に伝わっていくのであり、格子振動が熱を運ぶための必要条件は、原子が隣りの原子と相互作用する（すなわち、隣りの原子に近づけば斥力が働き、遠ざかれば引力が働く）ことである。このように考えると、スピンによる熱伝導も格子振動による熱伝導も同じように理解することができる。スピン間に相互作用のあるスピン系における熱励起は、マグノン（ $S$  の変化が1の励起の場合）やスピノン（ $S$  の変化が1/2の励起の場合）などと粒子的に呼ばれる。また、格子振動の粒子的呼称がフォノンである。これらの粒子がスピン間相互作用や原子間相互作用を介して熱を運んでいるのである。

次に、熱伝導率の表式とその温度変化について、簡単に説明する。まず、熱伝導率の表式を気体運動論に基づいて求めてみよう[3]。高温側から低温側に運動する粒子は、何かに衝突したところで、熱を周りに放出すると考える。一方、低温側から高温側に運動する粒子も存在し、何かに衝突したところで、熱を周りから吸収すると考える。すると、いずれの

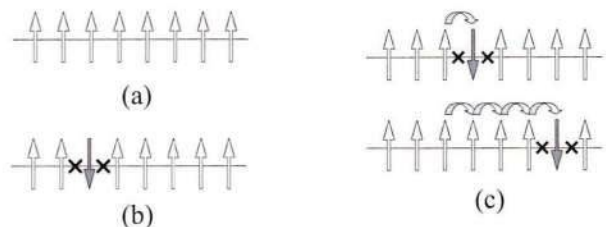


図1. スピンが熱を運ぶ様子. (a)のような1次元強磁性スピン鎖を考えた場合、(b)のように1つのスピンの反転をしたとき、その部分でエネルギーが高くなる。スピンの反転を隣りのスピンと入れ替えることによって、(c)のようにエネルギーの高い部分（局所的磁気励起状態）、つまり、熱が運ばれていく。



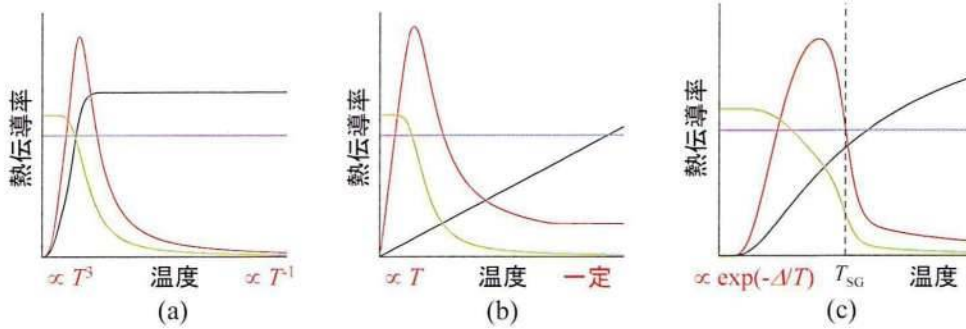


図2. 熱伝導率の温度依存性. 熱を運ぶ粒子が、(a)フォノン、(b)伝導電子あるいは1次元反強磁性スピン系のスピン、(c)スピンギャップ系のスピンの場合. 黒線は比熱、青線は速度、緑線は平均自由行程、赤線は熱伝導率を表す.

粒子も高温側から低温側に熱を運んでいることには変わりなく、ひとつの粒子が1回の衝突で運ぶ熱量  $q$  は、 $c\Delta T$  である。ここで、 $c$  は粒子1個の比熱であり、 $\Delta T$  は高温側と低温側の温度差である。粒子の熱流方向 ( $x$  方向とする) の平均速度を  $v_x$  とすると、試料の  $x$  方向に垂直な単位断面積を単位時間に通過する粒子の数  $N$  は  $nv_x$  となる。ここで、 $n$  は粒子の密度である。したがって、この単位断面積を単位時間に流れる熱量  $J = Nq$  は  $nv_x c\Delta T$  となる。粒子の散乱の緩和時間 (粒子が一度衝突してから次に衝突するまでの時間の平均値) を  $\tau$  とすると、粒子の  $x$  方向の平均自由行程 (粒子が一度衝突して次に衝突するまでに自由に走る距離の平均値)  $l_x$  は  $v_x \tau$  となる。したがって、 $\Delta T = -(dT/dx)l_x = -(dT/dx)v_x \tau$  であるので、 $J = -ncv_x^2 \tau (dT/dx)$  となる。熱伝導度  $\kappa$  は、 $J = -\kappa (dT/dx)$  と定義されるので、 $\kappa = Cv_x^2 \tau = Cv_x l_x$  と求められる。ここで、 $C$  は粒子の単位体積あたりの比熱  $nc$  である。

このように、熱伝導率は、熱を運ぶ粒子の比熱と平均速度と平均自由行程の積で表されるので、熱伝導率の温度変化は、この3つの物理量の温度変化を考えれば理解することができる。たとえば、熱を運ぶ粒子がフォノンの場合を考えよう。フォノンの比熱は、高温ではデュロン-プティ則により一定であり、低温では温度  $T$  の3乗に従って零に向かう。通常、フォノンの速度は温度変化が小さく、一定とみなせる。平均自由行程は、高温ではフォノンの数が  $T$  に比例して多くなるので、フォノン-フォノン散乱の確率が  $T$  に比例して増大するため、 $T^{-1}$  の温度依存性を示し、低温では不純物や格子欠陥等による散乱が効くため、一定となる。したがって、低温に向かって小さくなる比熱と大きくなる平均自由行程の積によって、フォノンによる熱伝導の温度依存性は、図2(a)のように低温でピークを持った振る舞いを示す。

伝導電子が熱を運ぶ場合には、電子比熱は  $T$  に比例し、フェルミ速度は一定であり、平均自由行程は、高温では電子-フォノン散乱の確率が  $T$  に比例する

ために  $T^{-1}$  の温度依存性を持ち、低温では不純物や格子欠陥等による散乱が効いて一定になる。したがって、熱伝導率の温度依存性は、フォノンの場合と同様に、図2(b)のように低温でピークを示す。しかし、フォノンの場合も伝導電子の場合も、不純物や格子欠陥等による散乱が強くて、平均自由行程が温度変化しないときには、熱伝導率はピークを示さず、温度の低下とともに単調に減少する。

スピンによる熱伝導の温度変化も、フォノンや伝導電子による熱伝導と同様に考えることができる。すなわち、スピンの励起子であるマグノンやスピノンの比熱 (磁気比熱) と平均自由行程の温度依存性によって、熱伝導率の温度変化を予測することができる。低温での振る舞いは、磁気相関によって決まる磁気比熱の振る舞いに依存する。たとえば、反強磁性相関を持つハイゼンベルグ・スピン系 (スピンの向きが等方的で、磁化容易軸がない系) の場合は、磁気比熱が  $T^d$  に比例する。ここで、 $d$  はスピン間に働く相互作用が強い部分を繋いで形成されたスピンネットワークの次元数である。したがって、1次元反強磁性ハイゼンベルグ・スピン系の場合には、磁気比熱が  $T^1$  に比例するので、図2(b)のような、伝導電子による熱伝導と同じ温度依存性を示す。また、励起エネルギーにギャップが存在するスピン系 (スピンギャップ系) では、図2(c)のように、スピンによる熱伝導率は低温で指数関数的に零に向かうと考えられる。ただし、スピンギャップが開く温度  $T_{SG}$  付近では、マグノン-マグノン散乱の確率が急激に減少するため、マグノンの平均自由行程が長くなり、熱伝導率が急激に増大することが予想される。

### 3. スピンによる熱伝導の観測例

実は、スピンによる熱伝導の観測の歴史は古く、1970年代に平川らによって  $KCuF_3$  や  $K_2CuF_4$  等の低次元量子スピン系において観測されていた[4-7]。しかし、それ以降、スピンによる熱伝導を積極的に議



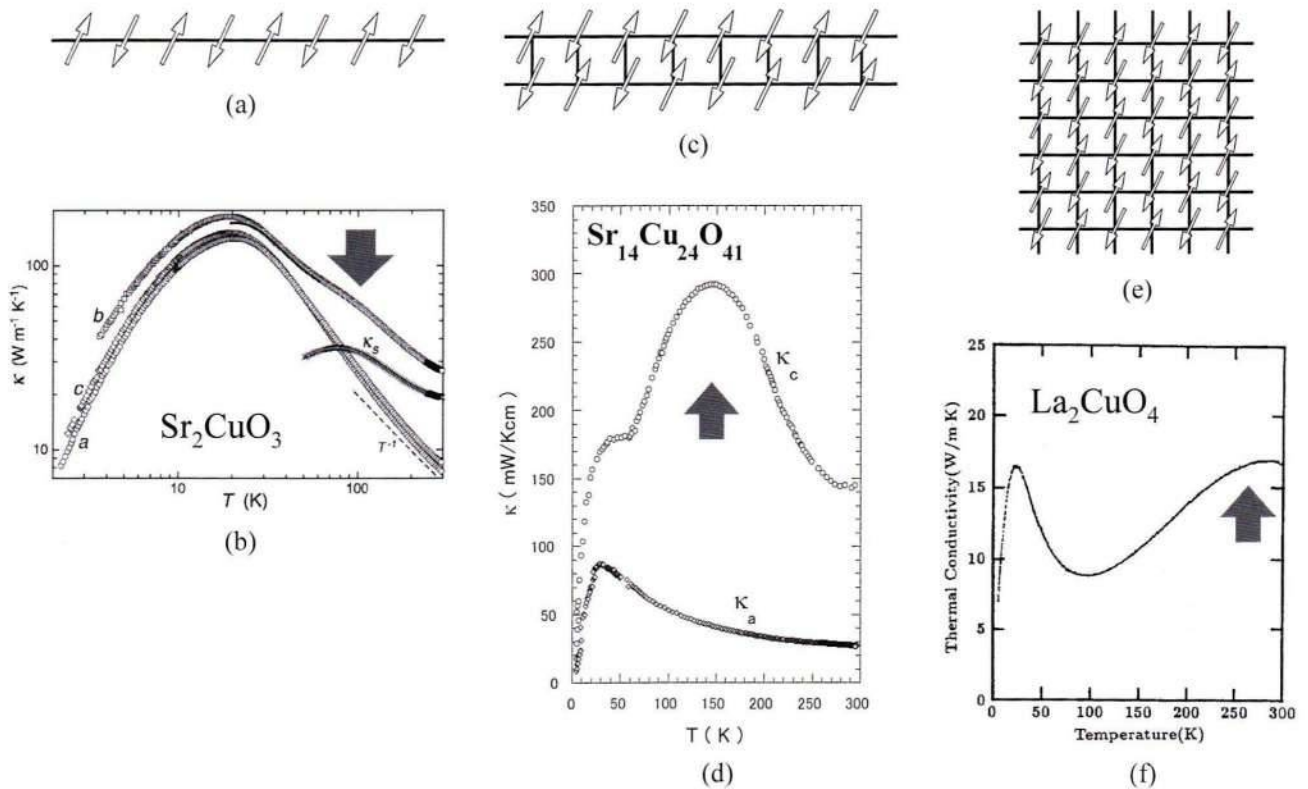


図3. スピンネットワークと熱伝導率の温度依存性. 赤い矢印で示した付近で、スピンによる熱伝導が顕著に現れている。(a) 1次元反強磁性スピン鎖と(b)そのスピン鎖を持つ $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ の熱伝導率[11]. b軸方向がスピン鎖に平行な方向.  $\kappa_s$ はb軸方向の熱伝導率からフォノンによる熱伝導の寄与を引いたもの、すなわち、スピンによる熱伝導の寄与。(c) 2本足スピン梯子格子と(d)その梯子格子を持つ $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の熱伝導率[10]. c軸方向が梯子の足に平行な方向。(e) 2次元スピン正方格子と(f)その格子を持つ $\text{La}_2\text{CuO}_4$ の2次元面内の熱伝導率[22].

論している報告は跡絶え、2000年頃から、再び、 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ [8-10]や $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ [11,12]等で、スピンによる熱伝導の観測が報告されるようになった。その頃一世を風靡した銅酸化物における高温超伝導との関連で、低次元量子スピン系としての銅酸化物が注目されるようになったためかもしれない。また、熱伝導の測定に必要な大型単結晶の育成技術が進歩したことも、研究が進化した一因かもしれない。

はじめに、図3(a)のような最も単純なスピンネットワークを持つ1次元スピン系物質における熱伝導を紹介しよう。S=1/2のスピンが反強磁性相関を持つ $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ [11-14]、 $\text{SrCuO}_2$ [12]、 $\text{CuGeO}_3$ [15-17]、 $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [18]、 $\text{LiCuVO}_4$ [19]、 $\text{CaCu}_2\text{O}_3$ [20]、 $\text{M}_2\text{X}$  (M=TMTTF, TMTSF; X= $\text{PF}_6$ ,  $\text{ClO}_4$ )[21]、 $\text{KCuF}_3$ [5]、TMMC[6]等で比較的数量多く報告されている。これらの物質は絶縁体なので、熱伝導に伝導電子の寄与はなく、図4のように、スピンによる熱伝導がフォノンによる熱伝導に足し合わさったものとして観測されている。代表的な例として、 $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ の結果を図

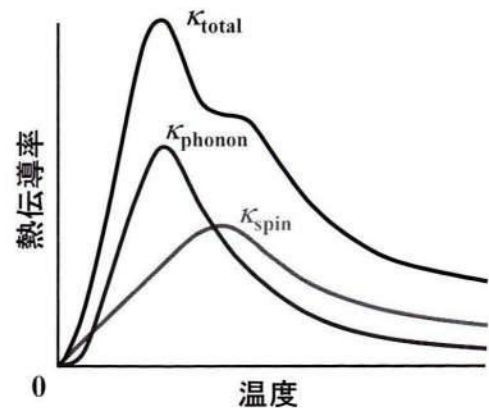


図4. スピン系物質の典型的な熱伝導率  $\kappa_{\text{total}}$  の温度依存性. フォノンによる熱伝導率  $\kappa_{\text{phonon}}$  とスピンによる熱伝導率  $\kappa_{\text{spin}}$  の和で表すことができる。

3(b)に示す[11]. 熱伝導率は、結晶のすべての軸方向で20K付近にピークを持っているが、スピン鎖に平行なb軸方向においてのみ100K付近に肩を持つ。結晶構造は比較的等方的であるので、20K付近のピークはフォノンによる熱伝導の寄与と考えられ、

100K 付近の肩がスピンによる熱伝導の寄与であると考えられている。他の物質でも同様に、特定の方向のみに余分に観測される熱伝導は、スピンによる熱伝導の寄与であると理解されている。

2 本足スピン梯子格子を持つ  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  においても、非常に大きなスピンによる熱伝導が観測されている。この物質では、 $S=1/2$  のスピンの、図 3 (c)のように、梯子状に反強磁性的に強く結合している。梯子の足の数が無限大になったスピンネットワークは 2 次元スピン系と見なされるが、足の数が有限のスピン梯子格子系は、擬 1 次元スピン系と見なされる。熱伝導率は、図 3 (d)のように、梯子の足方向である c 軸方向においてのみ 150K 付近で非常に大きなピークを示し、これがスピンによる熱伝導の寄与であると考えられている[10]。この物質は、400K 程度のスピンギャップを持っているため、150K 付近のスピンギャップ状態では熱を運ぶマグノンの数は少なくなっている。そのため、マグノンの比熱は小さくなっているが、マグノン-マグノン散乱の確率が著しく減少し、マグノンの平均自由行程が著しく伸びたためにスピンによる熱伝導が大きくなったと理解されている。

高温超伝導体の母物質である  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ [22] や  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [23] においても、スピンによる熱伝導の寄与が観測されている。これらの物質は、図 3 (e)のように、 $S=1/2$  の 2 次元正方格子状のスピンネットワークを持っており、熱伝導は図 3 (f)のような振る舞いを示す[22]。20K 付近のピークは結晶のすべての方向で観測されるので、フォノンによる熱伝導の寄与であると考えられている。一方、300K 付近のブロードなピークは、2 次元面内でのみ観測されており、スピンによる熱伝導の寄与であると考えられている。

図 3 で紹介した実験結果は、熱伝導がフォノンとスピンの寄与によるダブルピークを示す、非常に分かりやすい結果であるが、その他にも、様々な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。場合によっては、ふたつのピークが重なって、ひとつのピークになり、一見スピンによる熱伝導の寄与がないように見えることがある[24]。その場合、異方性の大きさからスピンによる熱伝導の寄与を判断するか、磁場に対する変化によって判断するか、あるいは、スピンを持つ元素の代わりに非磁性元素を部分置換することによって、スピンネットワークを分断し、スピンによる熱伝導の抑制のされ方を見て判断することになる。

4. スピンによる熱伝導が大きくなる条件  
ここで、これまでの実験結果に基づいて、スピンによる熱伝導が大きく観測される経験則を導いてみよう。表 1 に代表的な物質における実験結果を載せた。まず、スピンネットワーク内の最隣接スピン間の相互作用  $J$  が大きい物質において、スピンによる熱伝導が大きくなる傾向があることが分かる。これは、 $J$  が大きければ、マグノンやスピノンのエネルギー・バンドの幅が広がり、エネルギーの波数微分に比例するマグノンやスピノンの速度が大きくなるので、スピンによる熱伝導が大きくなっていると理解することができる。原子間の結合が強い、すなわち、硬いダイヤモンドやサファイアにおいてフォノ

表 1. 低次元量子スピン系物質におけるスピンによる熱伝導率  $\kappa_{\text{spin}}$  の最大値、最隣接スピン間相互作用  $J$ 、磁気転移温度  $T_N$ 、スピンネットワーク間相互作用  $J'/J$  の概算値。  $J'$  の計算値は、1 次元スピン系では  $J'=(T_N^3/J)^{1/2}$ 、2 次元スピン系では  $J'=T_N^3/J^2$  として求めた。AF は反強磁性相関、F は強磁性相関を意味する。

物質	次元	相関	$\kappa_{\text{spin}}$ (最大値) (W/Km)	J (K)	$T_N$ (K)	J'/J	
						計算値	実験値
<b>[ S = 1/2 ]</b>							
$\text{SrCuO}_2$	1次元	AF	100	2000	$\leq 5$	$\leq 10^{-4}$	
$\text{Sr}_2\text{CuO}_3$	1次元	AF	100	2000	$\leq 5$	$\leq 10^{-4}$	$\leq 10^{-5}$
$\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	1次元	AF	25	280	9	0.006	0.01
$\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$	1次元	AF	13	82	2.8	0.006	
$\text{Ca}_2\text{Y}_2\text{Cu}_5\text{O}_{10}$	1次元	F	0	80	30	0.2	$\leq 0.2$
$\text{LiCuVO}_4$	1次元	AF	5	20	$\leq 2.3$	$\leq 0.04$	
$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	擬1次元	AF	70	1500	-	0	
$\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$	擬1次元	AF	0	1000	137	0.05	
$\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$	擬1次元	AF	0	1000	103	0.03	
$\text{La}_2\text{CuO}_4$	2次元	AF	10	1500	320	0.01	$\leq 10^{-5}$
$\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$	2次元	AF	$\leq 9$	90	10	0.001	
<b>[ S = 1 ]</b>							
$\text{AgVP}_2\text{S}_6$	1次元	AF	1	780	-	0	
$\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$	1次元	AF	10	280	-	0	
$\text{La}_2\text{NiO}_4$	2次元	AF	1	330	325	1	

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。場合によっては、ふたつのピークが重なって、ひとつのピークになり、一見スピンによる熱伝導の寄与がないように見えることがある[24]。その場合、異方性の大きさからスピンによる熱伝導の寄与を判断するか、磁場に対する変化によって判断するか、あるいは、スピンを持つ元素の代わりに非磁性元素を部分置換することによって、スピンネットワークを分断し、スピンによる熱伝導の抑制のされ方を見て判断することになる。

#### 4. スピンによる熱伝導が大きくなる条件

ここで、これまでの実験結果に基づいて、スピンによる熱伝導が大きく観測される経験則を導いてみよう。表 1 に代表的な物質における実験結果を載せた。まず、スピンネットワーク内の最隣接スピン間の相互作用  $J$  が大きい物質において、スピンによる熱伝導が大きくなる傾向があることが分かる。これは、 $J$  が大きければ、マグノンやスピノンのエネルギー・バンドの幅が広がり、エネルギーの波数微分に比例するマグノンやスピノンの速度が大きくなるので、スピンによる熱伝導が大きくなっていると理解することができる。原子間の結合が強い、すなわち、硬いダイヤモンドやサファイアにおいてフォノ



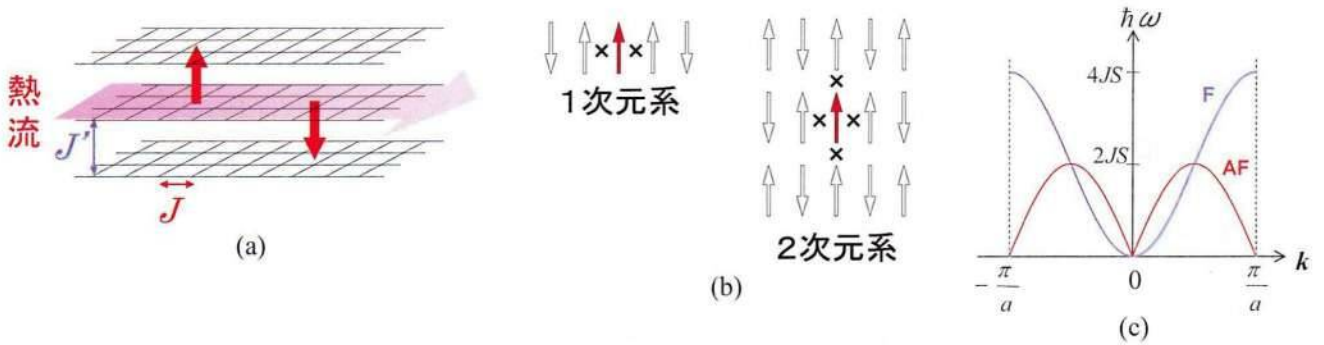


図5. (a)スピンネットワーク間の交換相互作用  $J$  によるマグノンやスピノンの散乱. (b)反強磁性相関を持った1次元スピン系と2次元スピン系におけるスピンの反転. (c)最隣接スピン間相互作用のみを考慮した1次元反強磁性体(AF)と1次元強磁性体(F)のマグノンの分散関係. ここで、 $S$  はスピン量子数、 $J$  はスピン間の交換相互作用、 $\omega$  はマグノンの角振動数、 $k$  はマグノンの波数、 $a$  は最隣接スピン間距離、 $h$  はプランク定数を  $2\pi$  で割ったものである.

による熱伝導が大きいことと同じである。SrCuO<sub>2</sub> や Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> では、酸素を介した Cu<sup>2+</sup> スピン間の超交換相互作用が 2000K と大きいことがスピンによる熱伝導に効いていると言える。

次に、スピンネットワーク間の相互作用  $J$  が十分に小さいことも大切であると考えられる。3次元的な長距離磁気秩序を示すためには、スピンネットワーク間の相互作用が重要であり、磁気転移温度  $T_N$  は、大雑把には、1次元スピン系では  $(J^2)^{1/3}$ 、2次元スピン系では  $(J^2J)^{1/3}$  で与えられる。そこで、 $T_N$  の値から  $J$  の値を見積もってみると、 $T_N$  の高い4本足スピン梯子格子系 La<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> や5本足スピン梯子格子系 La<sub>5</sub>Cu<sub>7</sub>O<sub>19</sub> では  $J$  が比較的大きい。そのために、スピンによる熱伝導が観測されていないように思える [25]。直感的には、図5(a)のように、 $J$  の働きによってマグノンやスピノンが隣りのスピンネットワークに散乱され、マグノンやスピノンのスピンネットワーク内の流れ、すなわち、熱の流れが妨げられるものと理解することができる。

また、1次元スピン系から擬1次元スピン梯子格子系、2次元スピン系へとスピンネットワークの次元数を上げていくと、スピンによる熱伝導が小さくなる傾向にある。これは、次元数が大きくなることによりスピンのゆらぎが小さくなるためと推察される。スピンが熱を運ぶには、隣りのスピンを反転させる必要がある。しかし、次元数が大きくなると、図5(b)のように、隣接するスピンの数が増えるために反転に伴うエネルギーの増加が大きくなり、スピンが反転しづらくなるからである。

スピン間の相互作用には、強磁性相関と反強磁性相関の2種類がある。図5(c)のような1次元スピン

系におけるマグノンの分散関係を考えると、波数  $k=0$  付近の分散関係の傾きは反強磁性の方が大きい。低温では反強磁性相関の方がマグノンの速度が大きくなり、スピンによる熱伝導が大きくなると考えられる。実際、強磁性相関を持つ  $S=1/2$  の1次元スピン系物質 Ca<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>10</sub> においては、スピンによる大きな熱伝導は観測されていない [26,27]。しかし、この物質の  $J$  はそれほど大きくないため、この推論を実証するためには、もっと大きな  $J$  を有する1次元強磁性スピン系物質での測定が必要である。

最後に、 $S$  の大きさについて考えてみよう。 $S=1$  のスピン系の熱伝導については、1次元スピン系、いわゆるハルデンギャップ系物質である AgVP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> [28]、Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub> [29,30] と2次元スピン格子を持つ La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> [31] の報告がある。いずれも、スピン間相互作用の強い方向の熱伝導率においてのみ、比較的高温で余分の熱伝導が観測されており、スピンによる熱伝導の寄与と解釈されている。スピンによる熱伝導率の値は決して大きくはないが、これらの物質の  $J$  の値を考慮すれば、 $S=1/2$  の場合と同様に理解できる。したがって、現段階では、 $S=1/2$  と1の有意な差はないと言える。

結局のところ、実験結果から得られる経験則は、「スピンによる大きな熱伝導を示す物質は、 $J$  が大きく  $J$  が小さい1次元量子スピン系、つまり、3次元的な長距離磁気秩序を引き起こさない、理想的な1次元量子スピン系の物質である」ということになる。ただし、ここでの考察においては、スピンの励起子とフォノンの間の散乱については考慮していないので、このような散乱が強い場合には、スピンによる熱伝導率は小さくなるはずである。



### 5. スピンによるバリスティックな熱伝導

スピンによる熱伝導の理論的な研究について簡単に紹介しよう．詳しくは，文献[32-34]を参照されたい．古くは，1950年頃，de Gennes らによって現象論が展開された．その結果，古典スピン系においては，スピンによる熱伝導は十分高温では熱拡散で決まると発表された[35,36]．この場合，マグノンの平均自由行程はスピン間の距離程度になるので，古典的な極限では，スピンによる熱伝導は非常に小さくなる．それに対して，スピンによる熱伝導がバリスティックになるという理論がある．最初は，1970年頃に Huber らによって提唱されたが[37,38]，2000年前後から，再び理論的研究が活発になった[39-41]．その結果， $S=1/2$  の 1次元ハイゼンベルグ・スピン系においてハミルトニアンが可積分な場合（すなわち，すべての固有状態が独立な場合）は，すべての温度領域において，スピンによる熱伝導がバリスティックになるが， $S \geq 1$  の 1次元スピン系や 2次元スピン系，3次元スピン系，あるいは， $S=1/2$  の 1次元スピン系でもハミルトニアンが不可積分な場合には，スピンによる熱伝導が拡散的になると結論された．バリスティックということは，スピンの励起子同士の衝突がないことを意味し，それが真実であれば，スピン鎖が途中で切れていない限り，スピンによる熱伝導率は無限大になるということである．

$S=1/2$  でハミルトニアンが可積分な 1次元ハイゼンベルグ・スピン系と見なすことができる物質のひとつが，図 3 (b)でも紹介した  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  である．実際，非常に大きなスピンによる熱伝導が観測されている．しかし，現実の物質では，スピン鎖間の相互作用や第 2 隣接スピンとの相互作用，フォノン等との相互作用によって理想的な状態ではない可能性があるため，熱伝導がバリスティックであるという保証はない．そこで，我々は，バリスティック性を実証するために，スピン鎖を非磁性不純物である Pd で意図的に分断した  $\text{Sr}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_3$  の単結晶を作製し，熱伝導率と磁化率を測定した[13,14]．その結果を図 6 に示す． $x$  の増加とともに熱伝導率は低下している．20K 付近のピークはフォノンによる熱伝導によるものであり，スピンによる熱伝導の寄与は 50K 付近から高温で顕著に現れている．フォノンによる熱伝導率はデバイモデルでよくフィットできるので，それを差し引くことによってスピンによる熱伝導率を求めた．その結果，スピンによる熱伝導率も  $x$  の増加とともに低下していることが分かった．一方， $S=1/2$

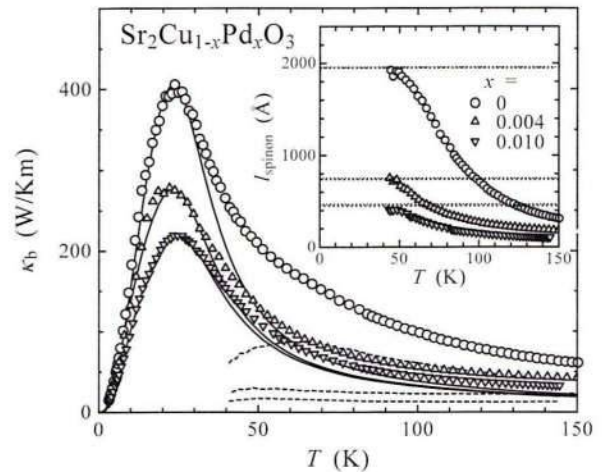


図 6.  $\text{Sr}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_3$  ( $x=0, 0.004, 0.010$ ) のスピン鎖に平行な  $b$  軸方向の熱伝導率  $\kappa_b$  の温度依存性[14]．実線は，デバイモデルから見積もったフォノンによる熱伝導率．破線は，スピノンによる熱伝導率．挿入図は，スピノンの平均自由行程  $l_{\text{spinon}}$  の温度依存性．挿入図中の点線は，磁化率のキュリー項から見積もったスピン鎖の平均の長さ．ともに，上から  $x=0, 0.004, 0.010$ ．

の 1次元反強磁性ハイゼンベルグ・スピン系におけるスピンの励起子であるスピノンの比熱[42]と速度[43]は， $k_B T \ll J$  の低温では，それぞれ， $2N_s k_B^2 T / (3J)$ ， $\pi J a / (2\hbar)$  であることが分かっている．ここで， $N_s$  はスピンの数であり， $a$  は最隣接スピン間の距離である．したがって，実験で求めたスピンによる熱伝導率をスピノンの比熱と速度で割ることによってスピノンの平均自由行程を求めることができた．また， $J$  の大きい 1次元反強磁性スピン系では，磁化率の温度変化は小さいが，奇数個のスピンから成るスピン鎖は，低温でキュリー則に従う磁化率の増大を生じさせる．それゆえ，そのキュリー項の大きさから奇数個のスピンから成るスピン鎖の数を求めることができた．そして，偶数個のスピンから成るスピン鎖も確率的には同じ数だけ存在すると考えられるので，試料中のスピン鎖の数が分かり，欠陥によって分断されたスピン鎖の平均の長さを求めることができた．その結果，図 6 の挿入図に示すように，スピノンの平均自由行程とスピン鎖の平均の長さが，低温でほぼ一致することが分かった．これは，フォノンによるスピノンの散乱が抑えられている低温では，欠陥や不純物で分断された各スピン鎖内においてスピンによる熱伝導がバリスティックになっていることを意味しており，まさに，理論的に指摘されていたバ



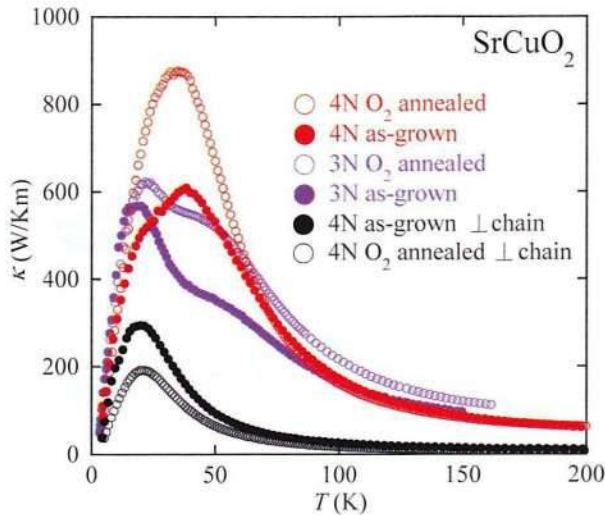


図7. SrCuO<sub>2</sub> 単結晶 (as-grown の試料と酸素アニールした試料) のスピンの鎖に平行な方向の熱伝導率 (赤,青)と垂直な方向の熱伝導率(黒)の温度依存性 [44]. 3N と 4N は単結晶の原料の純度を表す.

リスティック性を実証するものである.

そこで，我々は，スピンによる熱伝導がパリスティックであれば，スピンの欠陥を減らすことによって熱伝導率をさらに向上させることができると考えた. そして， $S=1/2$  の1次元反強磁性スピン鎖を二重に持つ SrCuO<sub>2</sub> では，スピンによる熱伝導率が最も大きく，Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> と同様に，スピンによる熱伝導がパリスティックであると予想されたので，SrCuO<sub>2</sub> においてスピンによる熱伝導率のさらなる向上を目指した [44]. 具体的には，単結晶試料の作製に使う原料である SrCO<sub>3</sub> と CuO の純度を 99.9%

(3N) から 99.99% (4N) に上げ，育成した as-grown の単結晶試料に酸素中でのアニールを施した. その結果を図7に示す. スピン鎖に平行な方向の熱伝導率の温度依存性には2つのピークが観測され，スピン鎖に垂直な方向の熱伝導率の温度依存性にはフォノンによる1つのピークのみが観測された. 3N の原料を用いて作製した as-grown の単結晶のスピンの鎖方向の熱伝導率に現れた 50K 付近のブロードなピークが，スピンによる熱伝導率のピークである. このピークは，4N の原料を用いたり，酸素アニールを施したりすることによって増大した. そして，4N の原料で作製した単結晶に酸素アニールを施した試料において，1000W/Km に近い熱伝導率が観測された. この熱伝導率をフォノンの寄与とスピンの寄与に分離すると，スピンによる熱伝導率の最大値は約 800W/Km である. 同様の結果は，同じ頃に Hlubek ら

[45]によっても報告されたが，我々の値はスピンによる熱伝導率としては世界最高の値である. さらにスピンの欠陥を少なくすれば，熱伝導率のさらなる向上が期待できると思う.

## 6. おわりに

本稿では，低次元量子スピン系の物質において観測されているスピンによる熱伝導を紹介した. 実験結果の考察により，「スピンネットワーク内の最隣接スピン間相互作用  $J$  が大きく，スピンネットワーク間の相互作用  $J'$  が小さい，理想的な1次元量子スピン系物質において，スピンによる熱伝導が大きくなる」という経験則が導かれた. 換言すれば，「スピン同士が強く結合し，スピンが大きくゆらいでいる系」という，一見矛盾したように思える物質でスピンによる熱伝導が大きくなるということである. また， $S=1/2$  の1次元ハイゼンベルグ・スピン系においてハミルトニアンが可積分な場合にはスピンによる熱伝導がパリスティックになるという理論的な指摘があり，我々は Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> においてそれを実証した. さらに，スピンによる熱伝導がパリスティックであると予想された SrCuO<sub>2</sub> において，欠陥を極力減らした単結晶試料を作製し，スピンによる熱伝導率の世界最高値 800W/Km を達成した.

$S=1/2$  の低次元スピン系物質の熱伝導については，かなり理解が進んだと言えるが，スピンによる熱伝導における強磁性相関と反強磁性相関の違いについてはまだ結論が出ていない. また， $S=1/2$  と 1 の違いについてもまだよく分かっていない. まして， $S=3/2, 2, 5/2$  等の大きなスピンをもつ d 電子系物質，あるいは，スピン角運動量と軌道角運動量が結合した f 電子系物質の熱伝導についてはほとんど研究されていない. 今後の研究課題である.

最後に，図8を見ながら，低次元量子スピン系物質の熱伝導率を各種材料の熱伝導率と比較してみよう. 低次元量子スピン系物質の熱伝導率は室温付近では真鍮と同程度であるが，低温では真鍮よりも大きく，銅やサファイア等の高熱伝導材料の値に近づいていることが分かる. スピンによるパリスティックな熱伝導を示す1次元スピン系物質においては，試料中の欠陥を減らすことによって，熱伝導率のさらなる向上が期待できるし，今後，もっと大きなスピンによる熱伝導を持つ物質が見つかる可能性もある. したがって，今後，電気的絶縁性の高熱伝導材料としての応用も期待できる. また，低次元量子ス



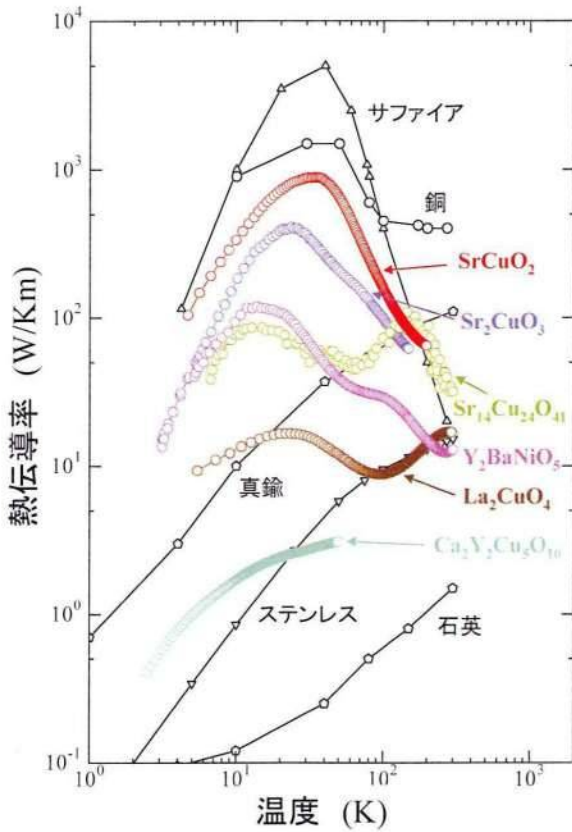


図8. 低次元量子スピン系物質および各種材料の熱伝導率の温度依存性。

ピン系物質におけるスピンによる熱伝導には大きな異方性があるので，伝熱性と断熱性を兼ね備えた材料としての応用も考えられるかもしれない。今後の研究の進展を大いに期待している。

#### 謝辞

本稿で紹介した我々の研究では，学生であった工藤一貴，黒木章悟，高橋伸雄，宮島祐一，菅原直樹，笠松隼樹，金子直人，上坂正憲の各氏に特に協力していただき，前川禎通，遠山貴巳，土浦宏紀の各氏には，有益な議論をしていただいた。また，文部科学省，日本学術振興会の科学研究費補助金，および，科学技術振興機構（JST）の戦略的創造研究推進事業の援助を受けた。この場を借りて，皆様に深く感謝の意を表したい。

#### 参考文献

[1] 工藤一貴，小池洋二，固体物理 **38** (2003) 889.  
 [2] 川股隆行，小池洋二，応用物理 **77** (2008) 525.  
 [3] キッテル，固体物理学入門，丸善 (2005).

[4] Hirakawa, K., Hayashi, H. and Miike, H., J. Phys. Soc. Jpn. **32** (1972) 1667.  
 [5] Miike, H. and Hirakawa, K., J. Phys. Soc. Jpn. **38** (1975) 1279.  
 [6] Miike, H. and Hirakawa, K., J. Phys. Soc. Jpn. **39** (1975) 1133.  
 [7] Miike, H., Yoshinaga, J. and Hirakawa, K., J. Phys. Soc. Jpn. **41** (1976) 347.  
 [8] Kudo, K., Ishikawa, S., Noji, T., Adachi, T., Koike, Y., Maki, K., Tsuji, S. and Kumagai, K., J. Low Temp. Phys. **117** (1999) 1689.  
 [9] Sologubenko, A. V., Giannó, K., Ott, H. R., Ammerahl, U. and Revcolevschi, A., Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 2714.  
 [10] Kudo, K., Ishikawa, S., Noji, T., Adachi, T., Koike, Y., Maki, K., Tsuji, S. and Kumagai, K., J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 437.  
 [11] Sologubenko, A. V., Felder, E., Giannó, K., Ott, H. R., Vietkine, A. and Revcolevschi, A., Phys. Rev. B **62** (2000) R6108.  
 [12] Sologubenko, A. V., Giannó, K., Ott, H. R., Vietkine, A. and Revcolevschi, A., Phys. Rev. B **64** (2001) 054412.  
 [13] Takahashi, N., Kawamata, T., Adachi, T., Noji, T., Koike, Y., Kudo, K. and Kobayashi, N., AIP Conference Proceedings **850** (2006) 1265.  
 [14] Kawamata, T., Takahashi, N., Adachi, T., Noji, T., Koike, Y., Kudo, K. and Kobayashi, N., J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 034607.  
 [15] Vasil'ev, A. M., Kaganov, M. I., Pryadun, V. V., Dhalenne, G. and Revcolevschi, A., JETP Lett. **66** (1997) 898.  
 [16] Ando, Y., Takeya, J., Sisson, D. L., Doettinger, S. G., Tanaka, I., Feigelson, R. S. and Kapitulnik, A., Phys. Rev. B **58** (1998) R2913.  
 [17] Salce, B., Devoille, L., Calemczuk, R., Buzdin, A. I., Dhalenne, G. and Revcolevschi, A., Phys. Lett. A **245** (1998) 127.  
 [18] Sologubenko, A. V., Ott, H. R., Dhalenne, G. and Revcolevschi, A., Europhys. Lett. **62** (2003) 540.  
 [19] Parfen'eva, L. S., Smirnov, I. A., Misiorek, H., Mucha, J., Jezowski, A., Prokof'ev, A. V. and Assmus, W., Phys. Solid State **46** (2004) 357.  
 [20] Hess, C., ElHaes, H., Waske, A., Büchner, B., Sekar, C., Krabbes, G., Heidrich-Meisner, F. and Brenig, W.,



- Phys. Rev. Lett. **98** (2007) 027201.
- [21] Lorenz, T., Hofmann, M., Grüninger, M., Freimuth, A., Uhrig, G. S., Dumm, M. and Dressel, M., *Nature* **418** (2002) 614.
- [22] Nakamura, Y., Uchida, S., Kimura, T., Motoyama, N., Kishio, K., Kitazawa, K., Arima, T. and Tokura, Y., *Physica C* **185-189** (1991) 1409.
- [23] Takenaka, K., Fukuzumi, Y., Mizuhashi, K., Uchida, S., Asanoka, H. and Takei, H., *Phys. Rev. B* **56** (1997) 5654.
- [24] Uesaka, M., Kawamata, T., Kaneko, N., Sato, M., Kudo, K., Kobayashi, N. and Koike, Y., *J. Phys.: Conf. Series*, **200** (2010) 022068.
- [25] Kawamata, T. and Koike, Y., unpublished.
- [26] Kudo, K., Koike, Y., Kurogi, S., Noji, T., Nishizaki, T. and Kobayashi, N., *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276** (2004) 94.
- [27] Choi, J.-H., Messina, T. C., Yan, J., Drandova, J. I. and Markert, J. T., *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276** (2004) 970.
- [28] Sologubenko, A. V., Kazakov, S. M., Ott, H. R., Asano, T. and Ajiro, Y., *Phys. Rev. B* **68** (2003) 94432.
- [29] Kordonis, K., Sologubenko, A. V., Lorenz, T., Cheong, S.-W. and Freimuth, A., *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 115901.
- [30] Kawamata, T., Miyajima, Y., Takahashi, N., Noji, T. and Koike, Y., *J. Magn. Magn. Mater.* **310** (2007) 1212.
- [31] Yan, J., Zhou, J. and Goodenough, J. B., *Phys. Rev. B* **68** (2003) 104520.
- [32] 藤本聡, *日本物理学会誌* **57** (2002) 580.
- [33] 堺和光, *日本物理学会誌* **58** (2003) 422.
- [34] 堺和光, *物性研究* **87** (2006) 214.
- [35] de Gennes, P. G., *J. Phys. Chem. Solids* **4** (1958) 223.
- [36] de Gennes, P. G., *Magnetism Vol. III*, Academic Press (1963) p. 115.
- [37] Huber, D. L. and Semura, J. S., *Phys. Rev.* **182** (1969) 602.
- [38] Krueger, D. A., *Phys. Rev. B* **3** (1971) 2348.
- [39] Castella, H., Zotos, X. and Prelovšek, P., *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 972.
- [40] Zotos, X., Naef, F. and Prelovšek, P., *Phys. Rev. B* **55** (1997) 11029.
- [41] Klümper, A. and Sakai, K., *J. Phys. A* **35** (2002) 2173.
- [42] Takahashi, M., *Prog. Theor. Phys.* **50** (1973) 1519.
- [43] des Cloizeaux, J. and Pearson, J. J., *Phys. Rev.* **128** (1962) 2131.
- [44] Kawamata, T., Kaneko, N., Uesaka, M., Sato, M. and Koike, Y., *J. Phys.: Conf. Series* **200** (2010) 022023.
- [45] Hlubek, N., Ribeiro, P., Saint-Martin, R., Revcolevschi, A., Roth, G., Behr, G., Büchner, B. and Hess, C., *Phys. Rev. B* **81** (2010) 020405(R).