

1次元ボンド交替スピン系 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ における熱伝導とボーズ・アインシュタイン凝縮

Thermal Conductivity and Bose-Einstein Condensation in the One-Dimensional Bond-Alternating Spin System $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$

東北大・工 佐藤 光秀、成瀬 晃樹、小池 洋二
名古屋大・理 川股 隆行
岡山大・自然 工藤 一貴
東北大・金研 小林 典男

M. Sato¹, K. Naruse¹, Y. Koike¹, T. Kawamata², K. Kudo³ and N. Kobayashi⁴

¹Graduate School of Engineering, Tohoku University

²Graduate School of Science, Nagoya University.

³Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University.

⁴Institute 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(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]。また、低次元量子スピン系においては、磁場などの外場によって新奇な磁気状態が現れることが多い。たとえば、3次元スピンダイマー系 TlCuCl_3 では、低温において磁場の印加によってスピンギャップを消失させると、長距離磁気秩序が形成され、この磁気秩序状態は磁気励起子であるトリプロン(スピンダイマー系における基底状態であるスピン一重項状態から励起されたスピン三重項状態の粒子的描像)のボーズ・アインシュタイン凝縮(BEC)状態と見なすことができる[3]。

以前我々は、 TlCuCl_3 を磁場で BEC 状態にすると熱伝導率が著しく増大することを報告した[4]。そして、この増大は、液体 ^4He の BEC 転移(超流動転移)に伴う熱伝導率の増大と同様に、2流体モデル[5]で説明できることを示した。すなわち、BEC 状態では、凝縮したトリプロンが熱を運ぶ粒子の散乱に関与しなくなるために熱伝導率が上昇したと考えた。しかしながら、熱を運ぶ粒子である凝縮していないトリプロンによる熱伝導率 κ_{triplon} が増大しているのか、あるいは、フォノンによる熱伝導率 κ_{phonon} が増大しているのか、よく分かっていない。

そこで、低温強磁場でトリプロンが BEC 転移する1次元ボンド交替スピン系 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ [6,7]に注目した。この物質では、Fig. 1 のように、[101]方向にスピン量子数 $S=1/2$ のスピンを持つ V^{4+} イオンを含む VO_6 八面体が繋がっており、スピン鎖が形成されている。そして、 V^{4+} イオンが八面体の中心から交互にずれているため、最隣接スピン間の交換相互作用の大きさが $J_1=29.2\text{K}$ 、 $J_2=19.3\text{K}$ と交替するボンド交替スピン鎖となっており、7K 程度の

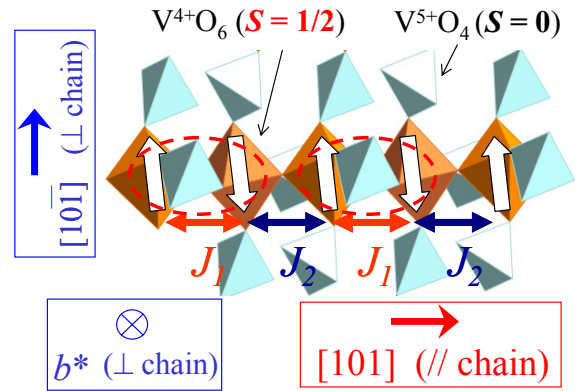


Fig. 1. Crystal structure of $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$. V^{5+} ions ($S = 0$) and V^{4+} ions ($S = 1/2$) are located in VO_4 tetrahedra and VO_6 octahedra, respectively.

スピンギャップを持っている[7]。したがって、 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ は1次元スピンダイマー系と見なすことができ、 κ_{triplon} に TlCuCl_3 の場合よりも大きな異方性が期待される。それゆえ、 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の BEC 状態において、スピン鎖方向とそれに垂直な方向の熱伝導率を測定し、その違いを調べることで、BEC 状態で増加している熱伝導率が κ_{triplon} の増大によるものであるか、あるいは、 κ_{phonon} の増大によるものかを決定することができると思われる。

そこで、本研究では、 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の大型単結晶を育成し、スピン鎖に平行な[101]方向の熱伝導率 $\kappa_{[101]}$ とスピン鎖に垂直な[10 $\bar{1}$]方向と b^* 軸方向の熱伝導率 $\kappa_{[10\bar{1}]}$ と κ_{b^*} を熱流に平行と垂直な方向の磁場下で測定し、BEC 状態における熱伝導率の増大の原因を調べることを目的とした。平成20年度には、一部の熱流方向、磁場方向における測定結果を報告しているが[8,9]、ここでは、それを含む最終的な結果を報告する[10]。

2. 実験方法

$\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の単結晶は、4気圧のAr雰囲気中でフローティング・ゾーン法を用いて育成した。熱伝導率の測定は、定常熱流法で行った。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(a)-(i)に、スピン鎖に平行方向の熱伝導率 $\kappa_{[101]}$ と、スピン鎖に垂直方向の熱伝導率 $\kappa_{[10\bar{1}]}$ と κ_{b^*} について、種々の方向に印加した磁場中における温度依存性を示す。いずれの熱伝導率も8K付近でピークを示し、このピークは磁場の印加によって抑えられていくことが分かる。これは、 TlCuCl_3 などスピンギャップを持つ物質に共通に見られる現象である[4]。スピンギャップ系における低温での熱伝導率は κ_{phonon} が主であるが、磁場の印加によってスピンギャップが減少すると、トリプロンが増加し、それによってフォノンとトリプロンの散乱確率が増加するため、 κ_{phonon} が低下したことによるものと理解できる。

なお、ゼロ磁場における熱伝導率のピークの値が、熱流方向によって異なるだけでなく、同じ熱流方向の測定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や試料の経年酸化の程度の違いによるものと推測される。すなわち、試料の酸化によって $\text{V}^{4+}(S=1/2)$ が $\text{V}^{5+}(S=0)$ に変化したり、過剰酸素が導入されたりすることによって、試料中の欠陥が増加し、そのために熱伝導率のピークの値が抑えられ、試料による値のばらつきが生じているように思われる。

また、熱伝導率の温度依存性からは、 TlCuCl_3 で見られたような熱伝導率の顕著な上昇[4]は認められない。そこで、磁場による変化を明確に見るために、各磁場中での熱伝導率をゼロ磁場での値で規格化した $\kappa(H)/\kappa(0)$ の温度依存性をFig. 2(a')-(i')に示す。 $\kappa_{[101]}$ では、14Tの磁場下において、いずれの磁場方向でも4K付近に折れ曲がりが見える。この折れ曲がり、Fig. 3に示す $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ のBEC転移点とよく一致しており[6,11]、BEC転移温度以下において熱伝導率に増加成分があることを意味している。 $\kappa_{[10\bar{1}]}$ や κ_{b^*} では、顕著な折れ曲がりは見られないが、4K付近で少し折れ曲がりが見られる。したがって、BEC転移点は磁場の方向に依らないが、BEC状態における熱伝導率の振舞いは熱流の方向に依存していることが分かった。前者は、この系におけるスピンの向きに異方性がない、すなわち、この系がハイゼンベルグ・スピン系であることを意味している。

次に、BEC状態における熱伝導率の増加成分を詳し

く見るために、3Kにおける熱伝導率の磁場依存性を測定した。Fig. 4に示すように、いずれの場合も、低磁場では、磁場の印加とともに熱伝導率は低下し、7T付近で折れ曲がりを示し、低下が緩やかになっていることが分かる。低磁場での振舞いは、前に説明したように、磁場の印加によってスピンギャップが減少し、 κ_{phonon} が低下したことによるものと理解できる。

一方、7T以上のBEC状態においては、熱伝導率の変化に大きな異方性があることが分かる。スピン鎖方向の熱伝導率 $\kappa_{[101]}$ が、磁場を[101]方向に印加した場合においてのみ、BEC状態で上昇に転じている。しかし、それ以外の熱流方向、磁場方向では、磁場による低下が緩やかになるのみで、上昇には転じていない。スピン鎖に垂直な方向では、スピン間の交換相互作用は非常に小さいので、 $\kappa_{[10\bar{1}]}$ と κ_{b^*} に寄与しているのは κ_{phonon} のみであると考えてよい[12]。凝縮したトリプロンはフォノンを散乱しないと考えられるので、7T以上のBEC状態では、フォノン-トリプロン散乱が減少し、フォノンの平均自由行程が伸びた結果、熱伝導率の磁場による低下が緩やかになったと推察される。一方、スピン鎖に平行な[101]方向の熱伝導率 $\kappa_{[101]}$ には κ_{triplon} と κ_{phonon} の寄与があることを考慮すると、磁場を[101]方向に印加した場合における $\kappa_{[101]}$ の上昇は、 $\kappa_{[10\bar{1}]}$ や κ_{b^*} で見られた κ_{phonon} の低下の抑制に加え、 κ_{triplon} の増大によるものであると考えられる。凝縮したトリプロンは、エントロピーがゼロであるため、熱を運ぶことはできないので、凝視していないトリプロンが熱を運んでいるはずである。BEC転移によって凝縮していないトリプロンの数は減少するが[13]、トリプロン同士の散乱確率が劇的に減少し、凝縮していないトリプロンの平均自由行程が著しく伸び、 κ_{triplon} が増大していると考えられる。これは、液体 ^4He のBEC状態(超流動状態)における熱伝導率の増大の機構と類似である[5]。

通常、 κ_{phonon} の異方性は小さいので、BEC状態における熱伝導率の変化の大きな異方性を κ_{phonon} の異方性だけで解釈することは難しい。上で述べたように、スピン間相互作用の強い[101]方向において、 κ_{triplon} が大きく寄与しているのが自然である。 $\kappa_{[101]}$ の上昇が磁場を[101]方向に印加した場合にのみ顕著であり、磁場の印加方向に強く依存していることも、 κ_{phonon} の寄与だけでは考えにくく、 κ_{triplon} が大きく寄与していることを示唆するものである。

4. まとめ

低温強磁場でトリプロンがBEC転移する1次元ボンド交替スピン系 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の単結晶を育成し、様々な方向の熱伝導率を様々な方向に磁場を印加して測定した。

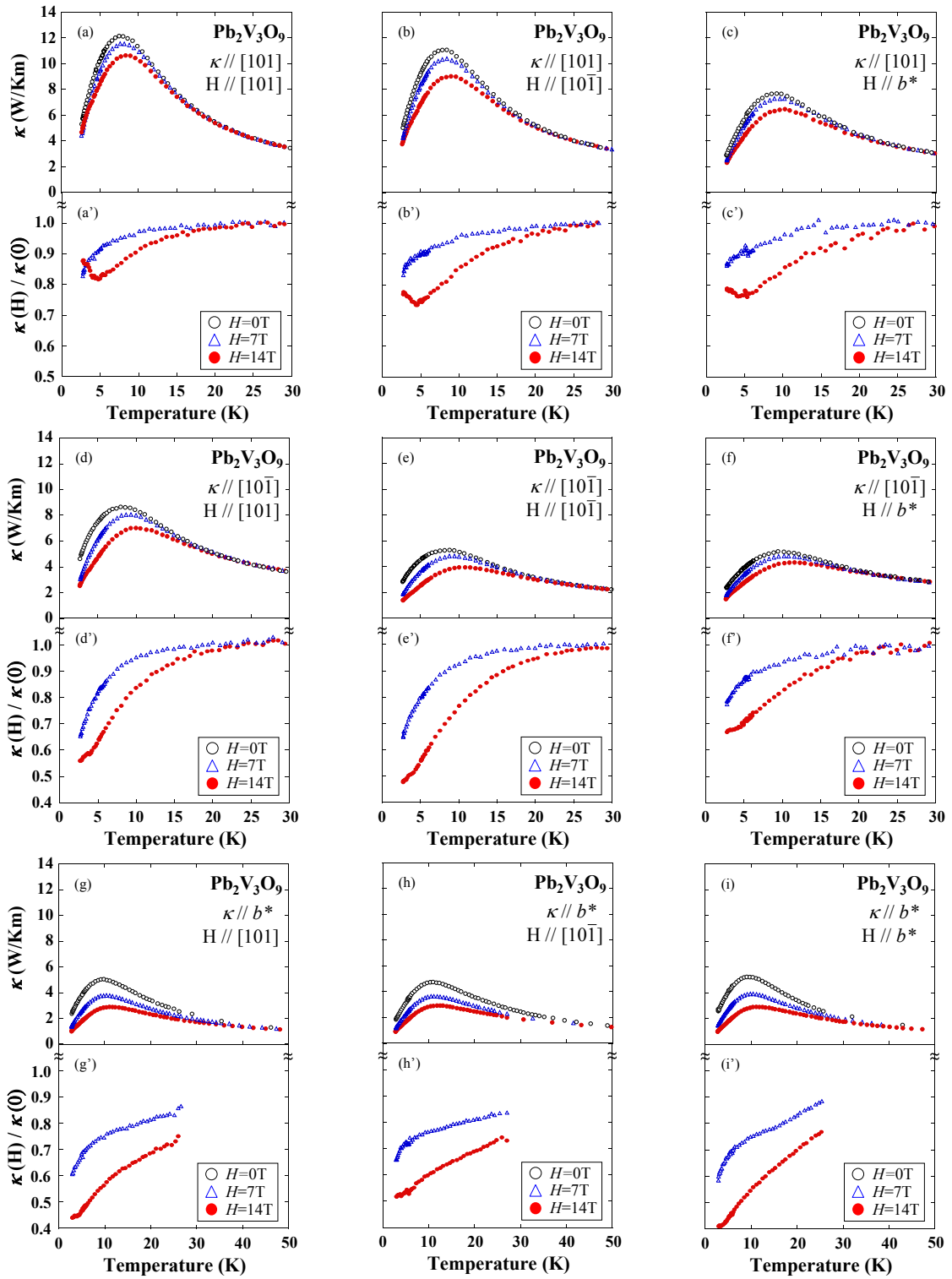


Fig. 2. Temperature dependence of the thermal conductivity, $\kappa(H)$, of $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ (a)-(c) along the $[101]$ direction, (d)-(f) along the $[10\bar{1}]$ direction and (g)-(i) along the b^* -axis in zero field and in magnetic fields of 7 T and 14 T parallel and perpendicular to the heat current. Temperature dependence of the thermal conductivity in magnetic fields of 7 T and 14 T normalized by that in zero field, $\kappa(H)/\kappa(0)$, is also shown in (a')-(i').

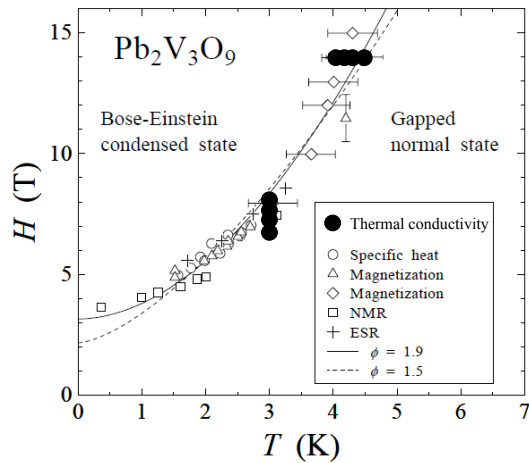


Fig. 3. Phase boundary between the Bose-Einstein condensed state of triplons and the gapped normal state in $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$, determined from the present thermal conductivity measurements. The phase boundary determined from other measurements of polycrystalline samples by Waki et al. [6,11] is also plotted for reference.

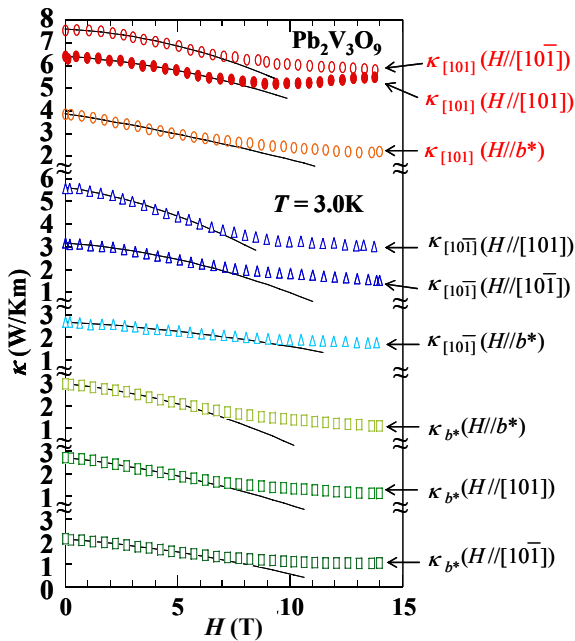


Fig. 4. Magnetic-field dependence of the thermal conductivity in magnetic fields parallel and perpendicular to the respective heat current at 3 K. Solid lines are the best-fit results between 0 T and 7 T using a parabolic field-dependence.

その結果、BEC 状態において、スピン間相互作用の強い[101]方向の熱伝導率が、[101]方向に磁場を印加した場合においてのみ上昇することが分かった。この上昇

は、凝縮していないトリプルによる κ_{triplon} の増大に因ると結論した。 κ_{triplon} の寄与が小さい方向においては、熱伝導の著しい上昇は観測されなかったので、3次元スピンドイマー系 TlCuCl_3 の低温強磁場のBEC状態において観測されていた熱伝導率の著しい上昇も、凝縮していないトリプルによる κ_{triplon} の増大によるものである可能性が極めて高いと結論できる。

参考文献

- [1] T. Kawamata, N. Takahashi, T. Adachi, T. Noji, K. Kudo, N. Kobayashi and Y. Koike, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 034607.
- [2] T. Kawamata, N. Kaneko, M. Uesaka, M. Sato and Y. Koike, *J. Phys.: Conf. Ser.* **200** (2010) 022023.
- [3] T. Nikuni, M. Oshikawa, A. Oosawa and H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 5868.
- [4] K. Kudo, M. Yamazaki, T. Kawamata, T. Noji, Y. Koike, T. Nishizaki, N. Kobayashi and H. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 2358.
- [5] J. Wilks, *The Properties of Liquid and Solid Helium* (Oxford Press, London, 1967).
- [6] T. Waki, Y. Morimoto, C. Michioka, M. Kato, H. Kageyama, K. Yoshimura, S. Nakatsuji, O. Sakai, H. Mitamura and T. Goto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 3435.
- [7] O. Mentré, A. C. Dhaussy, F. Abraham, E. Suard and H. Steinfink, *Chem. Mater.* **11** (1999) 2408.
- [8] 川股隆行、菅原直樹、佐藤光秀、上坂正憲、金子直人、小池洋二、小山佳一、工藤一貴、小林典男、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20年度年次報告 (2009).
- [9] T. Kawamata, N. Sugawara, M. Uesaka, N. Kaneko, T. Kajiwara, H. Yamane, K. Koyama, K. Kudo, N. Kobayashi and Y. Koike, *J. Phys.: Conf. Ser.* **150** (2009) 042087.
- [10] M. Sato, T. Kawamata, N. Sugawara, N. Kaneko, M. Uesaka, K. Kudo, N. Kobayashi and Y. Koike, *J. Phys.: Conf. Ser.* **200** (2010) 022054.
- [11] T. Waki, N. Tsujii, Y. Itoh, C. Michioka, K. Yoshimura, O. Suzuki, H. Kitazawa and G. Kido, *Physica B* **398** (2007) 148.
- [12] 益田隆嗣らによる最近の中性子散乱実験によれば、[10 $\bar{1}$]方向にも無視できないスピン間相互作用がある。
- [13] R. Dell'Amore, A. Schilling and K. Krämer, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 224403.