

1次元ボンド交替鎖系 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ におけるトリプルのボース・アインシュタイン凝縮 Bose-Einstein Condensation of Triplons in the One-Dimensional Bond-Alternating System $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$

理研・仁科セ
東北大・工
東北大・金研

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

T. Kawamata¹, N. Sugawara², M. Uesaka², N. Kaneko², M. Sato², Y. Koike², K. Koyama¹, K. Kudo¹, N. Kobayashi¹

¹ Nishina Center, RIKEN

² Faculty of Engineering, Tohoku University

³ Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

低次元量子スピン系の物質では、磁場や圧力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次元ダイマー系 TiCuCl_3 においては、低温においてスピンギャップを磁場で消失させると、磁気励起子であるトリプルがボース・アインシュタイン凝縮 (BEC) を起こすことが報告されている[1,2]。そして、その BEC 状態とスピンギャップ状態の相境界は、次式で与えられている。

$$\frac{g}{2} [H_c(T) - H_c(0)] \propto T^\phi \quad (1)$$

ここで、 g は g 因子、 $H_c(T)$ は温度 T における BEC 状態への転移磁場、 ϕ は臨界指数である。トリプルの数が希薄な場合、Hartree-Fock 近似を用いた計算では、 $\phi = 1.5$ となることが示されており[2]、実際、低温における比熱の測定からも、 $\phi = 1.5$ という値が得られている[3]。

また、我々は、以前、 TiCuCl_3 の熱伝導率を測定し、BEC 状態において熱伝導率の著しい増大を観測した[4]。そして、この増大は、液体 ^4He の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]で説明できると結論した。すなわち、超流動状態のトリプルが散乱に寄与しないことによると考えた。しかし、常流動状態のトリプルによる熱伝導 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 κ_{phonon} が増大しているのか、よく分かっていない。

最近、低温高磁場において BEC 状態を示す新しい物質として、 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ が報告されている[6]。この物質は、Fig. 1 のように、[101] 方向に $S = 1/2$ のスピンを持つ V^{4+} を含む VO_6 八面体が点共有で連なり、スピン鎖を形成している。しかし、そのスピン鎖は、中心の V^{4+} イオンが八面体の中心から交互にズレており、ボンド交替鎖となっている。そのため、スピンギャップ ($\sim 7\text{K}$) を持ち[6]、磁化率よりそのスピン間の交換相互作用は、 $J_1 \sim 30\text{K}$ 、 $J_2 \sim 20\text{K}$ と見積もられている[7]。さらに、様々な実験結果から $\phi = 1.9$ と見積もられている[6]。Hartree-Fock 近似から得られる値 $\phi = 1.5$ よりも大きく、この系でも TiCuCl_3 と同様に低温の転移点を使って ϕ の値を調べる必要がある。

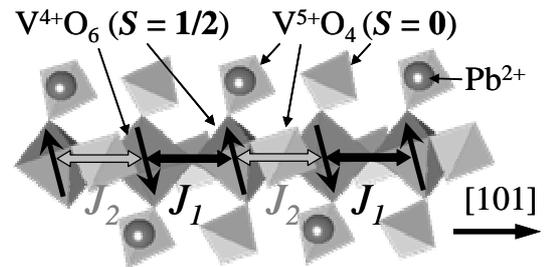


Fig. 1. Schematic bond-alternating spin-chain in $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$. The chain is connected at the corner of V^{4+}O_6 octahedra, running along the [101] direction.

1次元ボンド交替鎖系 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ では、3次元ダイマー系 TiCuCl_3 よりも交換相互作用の異方性が大きい。そのため、BEC 状態において、 κ_{triplon} に大きな異方性があると予想される。したがって、BEC 状態の $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ において、スピン鎖方向とそれに垂直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} の寄与によるものであるか、あるいは、 κ_{phonon} の寄与によるものである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、まず、 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ のスピン鎖方向と垂直方向の熱伝導率を測定し、BEC 状態において増大する熱伝導の起源を調べることで、さらには、低温で磁化を測定し、BEC 転移の臨界指数 ϕ を求めることを目的とした。

2. 実験方法

浮遊帯域溶融法で $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の大型単結晶を育成し、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 (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。磁化の測定は引き抜き法で行い、 ^3He クライオスタットを利用して 0.5K までの低温で測定した。磁場の印加には超伝導磁石 (15T-SM, 20T-SM) を用いた。

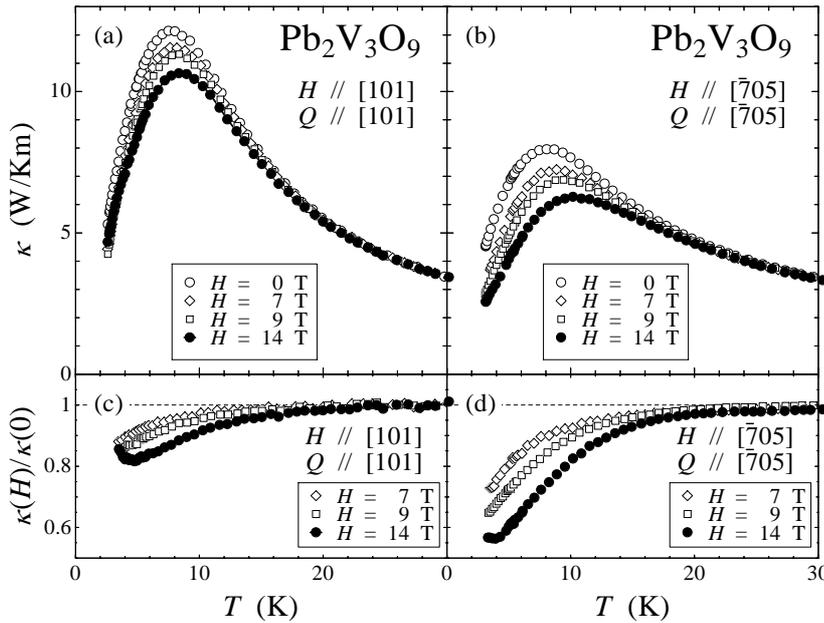


Fig. 2. Temperature dependence of the thermal conductivity along (a) [101] and (b) $[\bar{7}05]$ directions, $\kappa_{[101]}$ and $\kappa_{[\bar{7}05]}$, in magnetic fields, H , parallel to the heat current, Q . Both (c) and (d) show the temperature dependence of the thermal conductivity in magnetic fields, $\kappa(H)$, divided by that in zero field, $\kappa(0)$.

3. 結果と考察

Fig. 2(a)と(b)に、磁場中における[101]方向の熱伝導率 $\kappa_{[101]}$ と $[\bar{7}05]$ 方向の熱伝導率 $\kappa_{[\bar{7}05]}$ の温度依存性を示す。[101]方向はスピン鎖に平行であり、 $[\bar{7}05]$ 方向はスピン鎖と 79° の角をなしている。磁場は、熱流方向と平行に印加した。零磁場の $\kappa_{[101]}$ と $\kappa_{[\bar{7}05]}$ は、両者とも8K付近にピークを持ち、このピークが磁場の印加とともに抑えられていくことが分かる。これは、 TiCuCl_3 などスピンギャップを持つ物質[4,8]でも見られている現象であり、磁場の印加によって、スピンギャップが減少し、磁気励起子の数が増加することによって、フォノンと磁気励起子との散乱確率が増加し、 κ_{phonon} が減少するためと理解することができる。

磁場中における熱伝導率の温度依存性からは、 TiCuCl_3 のBEC状態に見られるような明白な増大[4]は認められない。磁場による変化を明確に見るために、零磁場の熱伝導率との比 $\kappa(H)/\kappa(0)$ の温度依存性をFig. 2(c)(d)に示す。これを見ると、低温高磁場において、折れ曲がりが見られる。この折れ曲がり、BEC状態への転移点とよく一致しており、BEC状態への相転移に起因するものであると考えられる。この温度以下で、 $\kappa(H)/\kappa(0)$ は増加している。これは、温度の低下による熱伝導率の減少が、BEC状態では少し緩和されていることを意味している。つまり、BEC状態において、熱伝導

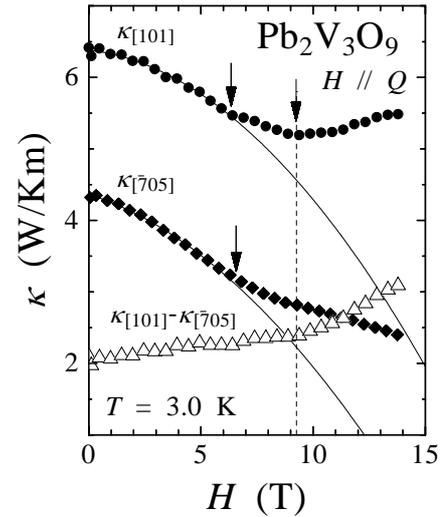


Fig. 3. Magnetic-field dependence of the thermal conductivity along the [101] and $[\bar{7}05]$ directions, $\kappa_{[101]}$ and $\kappa_{[\bar{7}05]}$, at 3.0 K. Solid lines are the best-fit results between 0 T and the arrowed points using parabolic field-dependence of the thermal conductivity. Open triangles show the magnetic-field dependence of $\kappa_{[101]} - \kappa_{[\bar{7}05]}$.

率に増加成分があることが分かる。

この低温高磁場における増加成分を詳しく見るために、3Kにおける $\kappa_{[101]}$ と $\kappa_{[\bar{7}05]}$ の磁場依存性をFig. 3に示す。両者とも低磁場では、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、低下が抑制されていることが分かる。スピン鎖に平行な方向の $\kappa_{[101]}$ は、その後、9T付近で上昇に転じている。一方、スピン鎖にほぼ垂直な方向の $\kappa_{[\bar{7}05]}$ はそのまま低下しており、上昇はしていない。3KにおけるBEC状態への転移磁場は約7.5Tであるため、 $\kappa_{[101]}$ の変化は、単純に転移点が鈍って観測されているのかもしれない。しかし、両者の差をとってみると、低磁場では単調に上昇し、9Tで折れ曲がりをして大きく上昇していることが分かる。これは、9T以下では、 $\kappa_{[101]}$ と $\kappa_{[\bar{7}05]}$ の振る舞いの起因が同じであることを示しており、9Tにおいて何らかの異常があるかもしれない。

まず、各方向における熱伝導の寄与を考えてみる。 $\kappa_{[101]}$ では、スピン鎖に平行な方向の熱伝導率であるため、 κ_{triplon} と κ_{phonon} の寄与が考えられるが、 $\kappa_{[\bar{7}05]}$ では、スピン鎖にほぼ垂直な方向の熱伝導率であるため、 κ_{phonon} の寄与が支配的である。つまり、 $\kappa_{[\bar{7}05]}$ の振る舞いは、ほぼ κ_{phonon} の振る舞いを示していると考えられる。7T付近の $\kappa_{[\bar{7}05]}$ の減少の緩和は、BEC転移によって、常流動トリプルの一部が超流動トリプルとなり、フォノン-常流動トリプル散乱の確率が減少したために

起こったものと考えられる。

κ_{phonon} の異方性は通常小さいので、 $\kappa_{[101]}$ における κ_{phonon} は、 $\kappa_{[705]}$ のように振る舞うと考えられる。つまり、 $\kappa_{[101]}-\kappa_{[705]}$ の振る舞いは、ほぼ、 κ_{triplon} の振る舞いであると考えることができる。しかし、9T という、3K における BEC 状態への相転移磁場よりも大きな磁場以上で、 κ_{triplon} が急激に上昇している理由とはよく分からない。磁場の印加方向が異なるためかもしれない。あるいは、7T では別の磁場誘起磁気秩序状態が実現し、9T で BEC 状態に転移しているのかもしれない。

いずれにしろ、9T から、 $\kappa_{[101]}-\kappa_{[705]}$ が増加していることは、BEC 状態において、 κ_{triplon} が上昇していることを意味している。BEC 状態への相転移によって、熱を運べる常流動トリプロンが熱を運べない超流動トリプロンに変わり、常流動トリプロンの数が減少する。しかし、常流動トリプロン-常流動トリプロン散乱の確率が減少する効果が勝り、常流動トリプロンの平均自由行程が著しく伸び、 κ_{triplon} が上昇していると考えられる。これは、液体 ^4He の超流動状態における熱伝導率の上昇と同じメカニズムである。したがって、 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の BEC 状態における熱伝導率の上昇は、液体 ^4He の超流動状態と同様な現象が起きていることを示しており、 TlCuCl_3 の BEC 状態における熱伝導率の上昇も κ_{triplon} の上昇が原因である可能性が高い。

しかしながら、 $[705]$ 方向はスピン鎖に対して完全に垂直ではないため、スピン鎖に対して垂直な方向である b 軸方向の熱伝導率の測定や、磁場の印加方向を同じにした熱伝導率の測定が必要である。

Fig. 4(a)に $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ の b 軸方向の磁化過程の結果を

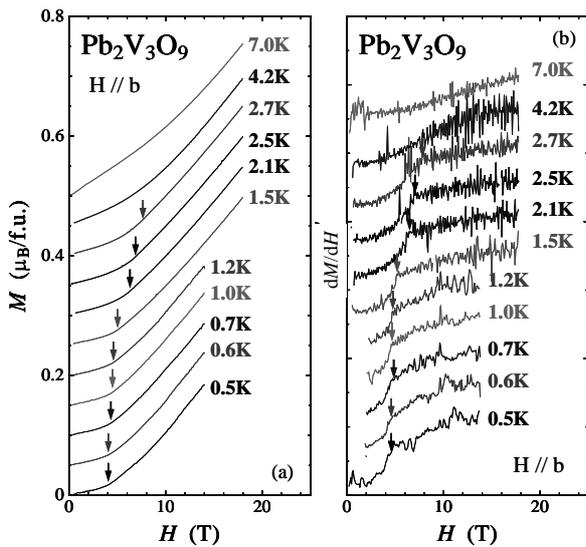


Fig. 4. (a) Magnetization curve and (b) dM/dH curve in magnetic fields along the b -axis of $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$. Arrows indicate the critical field, $H_c(T)$, determined from the anomaly of the dM/dH curve.

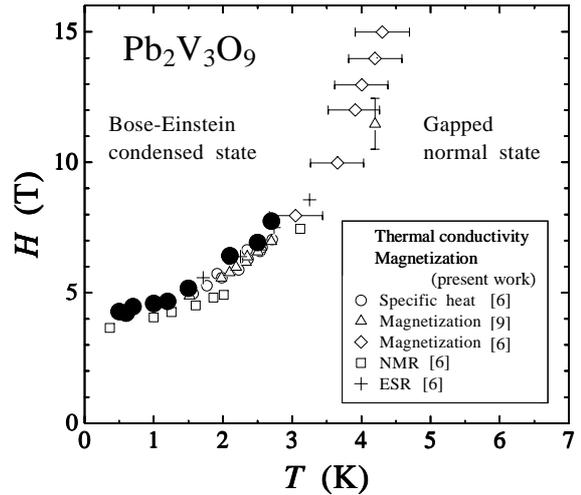


Fig. 5. Critical fields between the Bose-Einstein condensed state of triplons and the gapped normal state in $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$, $H_c(T)$, determined from the present thermal conductivity and magnetization measurements and others [6,9].

示す。その振る舞いは、3K 以下の低温では、低磁場でわずかな上昇を示しており、ある磁場以上で大きく上昇を示している。これは、磁場の印加によって、スピンギャップが消失し、BEC 状態へ相転移したことを示している。スピンギャップ状態において、0.5K の低温でさえ、磁化がわずかに上昇している。この原因としては、不純物による寄与、または、Van Vleck 常磁性による寄与が考えられるが、定かではない。

磁化過程から BEC 状態への相転移点を求めるため、磁場で微分したものを Fig. 4(b)に示す。高磁場から低磁場へ向かって、 dM/dH が急激の現象する点が見られ、この点を BEC 状態への相転移点とした。この定義は、Waki らの定義[6]と同じである。このようにして決定した転移点を Fig. 5 に示す。また、熱伝導率より決定した転移点も Fig. 5 に示す。これらの転移点は、Waki らによって報告された点とほぼ一致している。ここで、本研究で

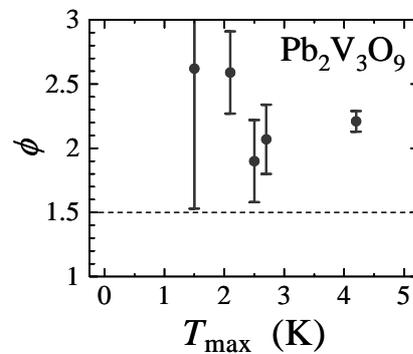


Fig. 6. Critical exponent ϕ as a function of T_{max} obtained by fitting eq. (1) to present experimental values of $H_c(T)$ between 0.5 K and T_{max} .

得られた低温からある温度 T_{\max} までの転移点を使って、式(1)のフィッティングによって、 $\kappa_{[101]}$ の値を見積もった。そのときの $\kappa_{[101]}$ と T_{\max} の関係を Fig. 6 に示す。これを見ると、 $\kappa_{[101]}$ の値の誤差が低温で大きくなってしまい、 $\kappa_{[101]}$ の正確な値を得ることはできなかった。今後、低温におけるデータの数を増やすとともに、希釈冷凍機を使って、極低温における転移点を調べる必要がある。

4. まとめ

トリプ隆の BEC 状態における熱伝導率の上昇の原因を調べるため、 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ のスピン鎖方向の熱伝導率 $\kappa_{[101]}$ とスピン鎖にほぼ垂直方向の熱伝導率 $\kappa_{[705]}$ を、熱流に平行な磁場を印加して測定した。3.0K において $\kappa_{[101]}$ と $\kappa_{[705]}$ の磁場依存性を調べたところ、BEC 状態では、磁場の増加に伴い $\kappa_{[101]}$ は上昇するが、 $\kappa_{[705]}$ は磁場による低下が緩和されるのみであることが分かった。スピン相関の異方性を考慮するにより、BEC 状態における $\kappa_{[101]}$ の上昇は κ_{triplon} の上昇によるものであると結論した。すなわち、液体 ^4He の超流動状態における熱伝導率の急激な上昇の場合と同じメカニズムが働いていると結論した。

また、 κ_{triplon} は BEC 状態への相転移磁場よりも少し高磁場から上昇していることが分かった。しかし、その原因は不明である。今後、熱流方向と磁場方向を変えた測定を行い、異方性をきちんと調べる必要がある。

0.5K の低温まで磁化の測定を行い、BEC 状態への転移点を決定し、臨界指数 β を見積もった。しかし、誤差が大きく、 β の正確な値は得ることはできなかった。今後、低温におけるデータの点を増やすことと、さらなる低温の測定が必要である。

参考文献

- [1] W. Shiramura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 1900.
- [2] T. Nikuni *et al.*, Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 5868.
- [3] F. Yamada *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 013701.
- [4] K. Kudo *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 2358.
- [5] J. Wilks: *The Properties of Liquid and Solid Helium* (Oxford Press, London, 1967).
- [6] T. Waki *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 3435.
- [7] O. Mentre *et al.*, Chem. Mater. **11** (1999) 2408.
- [8] K. Kudo *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 1448.
- [9] T. Waki *et al.*, Physica B **398** (2007) 148.