

## 論文の内容の要旨

論文題目： Thermal conductivity of the spin-Peierls compound  
CuGeO<sub>3</sub> and its Mg-doped system

(スピンプाइエルス物質 CuGeO<sub>3</sub> とその Mg 置換系の熱伝導)

氏名： 竹谷 純一

1993年に、CuGeO<sub>3</sub>において無機化合物としては初めてのスピンプाइエルス転移が発見されたことは[1]、この現象の理解を大きく進展させるとともに、低次元スピングャップ系の研究に新たな展開をもたらした。中性子回折の実験に十分な大きさの単結晶が作成されるようになって、dimerization やスピん励起スペクトルのギャップというスピンプाइエルス状態の基礎的特性が直接観測された。一方、不純物置換が可能になってスピん系に系統的に disorder を導入できるようになったおかげで、わずかな disorder がスピンプाइエルス秩序を抑制し、反強磁性長距離秩序を引き起こすという大きな効果をもたらすことが明らかになった[図 1(a)]。置換量  $x$  が少量 ( $x < x_c$ ) の場合、相反すると思われていたこれら 2 つの長距離秩序が共存することも発見された。さらに、これをきっかけに、他の低次元スピングャップ系においても不純物効果の研究が行われ、スピングャップが抑制されながら反強磁性と共存する現象は、低次元スピングャップ系に普遍的であることがわかってきた。しかし、低次元スピん系においてこうした顕著な不純物効果が起こる機構については、最もよく研究されている CuGeO<sub>3</sub> においてすら完全な理解に至っていない。特に、(不純物サイト以外では) 超交換相互作用 ( $J_c \sim 120$  K) やスピん格子相互作用などのパラメータはほとんど変化しないにもかかわらず、帯磁率測定によると図 1(a) のように転移温度  $T_{SP}$  が  $x$  とともに急激に減少し、ある濃度  $x_c$  で突然消えるように見えることなどは、いまだ明らかにすべき課題である。

熱伝導率のような輸送係数は低エネルギー励起の散乱に影響されるので、disorder の効果を敏感に反映すると考えられる。しかも、熱伝導率はフォノンとスピん励起の両方の輸送特性の異常を観測できるので、スピんと格子の自由度が関与しているスピンプाइエルス転移を調べるのに適当なプローブである。これまで、帯磁率や比熱のように静的な測定の

報告は多いが、熱伝導率の測定はほとんど行われていない。本研究では、 $\text{CuGeO}_3$ 及びその不純物置換系の熱伝導測定を行い、スピンプाइエルス系、特にその不純物置換効果についてスピニ励起やフォノンの動的性質からの理解を試みる。

測定は、 $\text{CuGeO}_3$ 及びその  $\text{Cu}(S = 1/2)$  サイトを  $\text{Mg}(S = 0)$  に置換した単結晶について  $30 \text{ K} (\ll J_c)$  以下  $0.28 \text{ K}$  までの低温で行った。さらに、通常のスピンプाइエルス相における磁場の効果と  $H_c \geq 13 \text{ T}$  で実現する不整合相での振る舞いを調べるために、 $16 \text{ T}$  (chain 方向) までの磁場中でも測定した。通常の熱電対を用いる方法では低温で感度が小さくなる欠点があるので、本研究では、試料の2箇所の温度を磁場中で校正した抵抗温度計で測定する “one heater, two thermometers” 法を用いた。

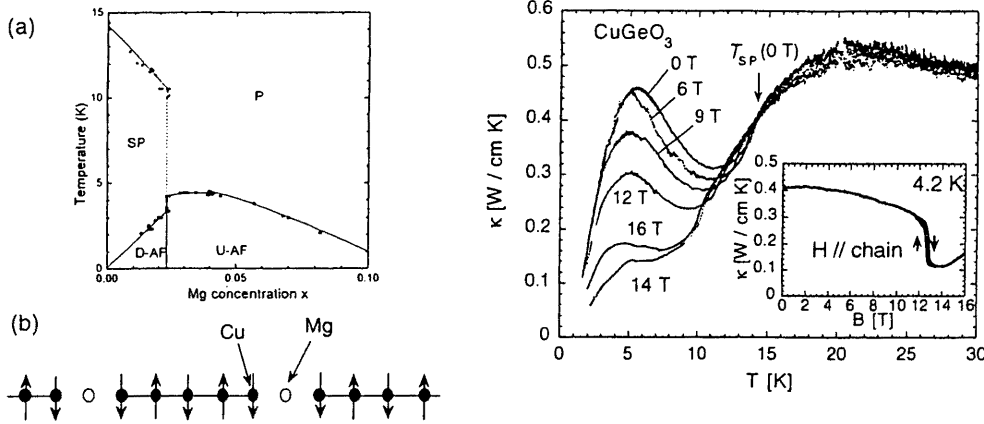


図1：(a) 帯磁率測定による  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$  の相図[1]。 図2： $\text{CuGeO}_3$  のCu-Oスピニ鎖方向の熱伝導率。  
(b) Mg置換によってCu-Oスピニ鎖に導入される disorder。磁場はスピニ鎖に平行。挿図は  $4.2 \text{ K}$  での磁場依存性。

## 1. $\text{CuGeO}_3$ の熱伝導

図1のように、 $\text{CuGeO}_3$  のスピニ鎖方向の熱伝導 (磁場はスピニ鎖に平行) には、 $5.5 \text{ K}$  付近のピーク、 $T_{SP}$  におけるキック、 $T_{SP}$  以下での大きな磁場依存性が現れ、通常の絶縁体におけるフォノン熱伝導の単純な温度変化とはかけ離れた振る舞いを示す。従って、これらの異常には、(一次元) スピニ系の性質やスピンプाइエルス転移を反映していることになり、次のように理解される。

- ・  $T_{SP}$  以上では、フォノンだけではなく (一次元) スピニ励起も熱伝導に寄与するため、 $T_{SP}$  でスピニギャップが開くと、急に熱伝導が減少する。そのため  $T_{SP}$  に折れ曲がりが見れる。

- ・  $T_{SP}$  より十分低温では、スピニ励起は少なくなっているため、フォノンが主な熱の運び手となっているが、スピニ-フォノン相互作用のためにフォノンの熱伝導にもスピニギャップの影響が見れる。即ち、高温側でスピニ励起によってフォノンが散乱されていたのが、スピニ励起が減るために大きなフォノン熱伝導が復活し、ピークを形成する (最低温ではフォノンは格子欠陥などに散乱され、この場合にはフォノンの population の減少とともに熱伝導は減少し、ゼロに向かう)。

- ・ 磁場中では、スピニギャップが壊れていくため、この  $5.5 \text{ K}$  のピークは小さくなる。

図1の挿図は、ピークの温度での磁場スイープの結果である。 $H_c$  において不整合相に一次相転移してソリトンが現れると、ドメインウォールでの散乱が加わるために、(フォノンの) 熱伝導が大きく減少する。このことは、不整合相においてフォノンの熱伝導がソリトンの空間分布を反映することを意味する。実際、 $14 \text{ T}$  以上の磁場中で熱伝導が再び上

昇するのは、NMRで観測されているように[3]、ソリトンが隣同士で重なり始めるためにドメインウォールにおける散乱が減少すると考えることで理解できる。

## 2. Mg 置換系の熱伝導

図3~6には、Mg 置換系の熱伝導を示す。disorderの効果は熱伝導率の $x$ 依存性として顕著に現れ、以下のように、1.の解釈を確認するのに加えて、不純物の効果について新たな情報が得られた。

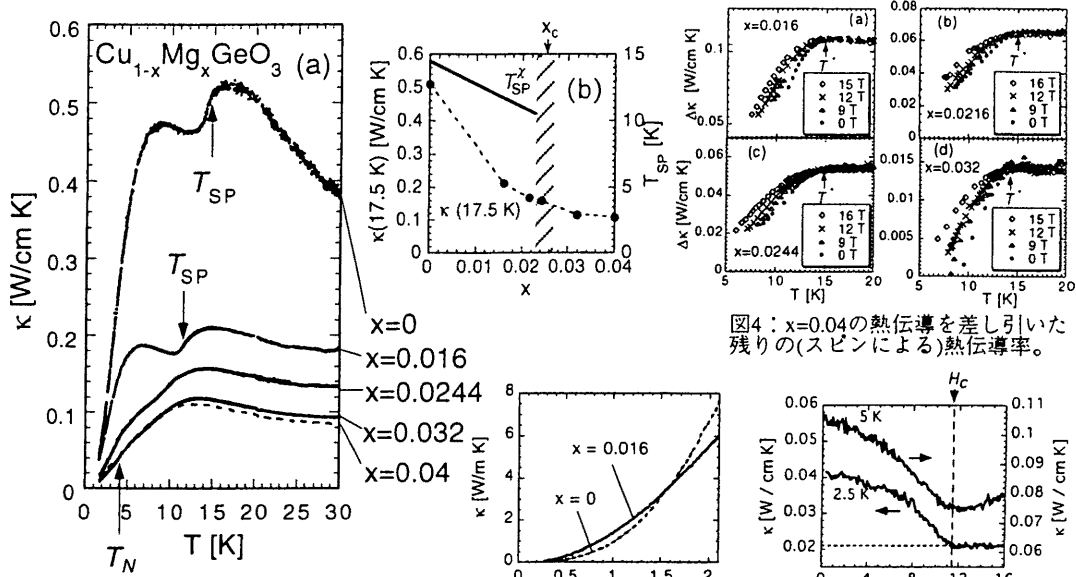


図3：(a)  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ の熱伝導率。  
(b) 17.5 Kにおける熱伝導率の $x$ 依存性。

図5： $x=0, 0.016$ の試料の極低温熱伝導率。

図4： $x=0.04$ の熱伝導を差し引いた残りの(スピンによる)熱伝導率。

図6： $x=0.0216$ の試料の高磁場熱伝導率( $T_N \sim 3$  K)。

1) 図2のように、不純物によってスピングャップが抑制されたときにも、磁場を印加した場合と同様に5.5 Kのピークは小さくなった。これにより、この熱伝導のピークがスピングャップを起源とすることが確認できた。

2) 図3(a)のように、 $T_{SP}$ 以上の常磁性相において熱伝導率は大きな $x$ 依存性を示す。これは、この温度領域で顕著な $x$ 依存性が見られない帯磁率や比熱とは対照的である。また、図3(b)に示す常磁性相の熱伝導は、スピンパイエルス長距離秩序がなくなる濃度 $x_c$ を越えるとあまり変化しなくなる。図1(b)のように、Mg置換はスピン鎖を分断することになるので、一次元スピン励起の伝導がある場合には、その輸送係数は(スピン相関の減少に伴って)置換とともに急激に減少することが期待される。一方、フォノンは3次元であるため、Mg置換によって点状の欠陥が導入されても(ピークより高温では)あまり変化が小さいと考えられる。こう考えると、 $x > x_c$ で残った熱伝導はフォノンによるもので、 $x < x_c$ ではこれ以外に一次元スピン励起の熱伝導が存在すると考えるのが自然である。 $x=0$ の試料の平均自由行程を見積もると、スピン間距離の400倍にもなり、コヒーレントな伝導が実現していることがわかる。また、スピン励起のmobilityはMgとともに急激に減少し、スピンパイエルス長距離秩序がなくなるときにスピン励起がほとんど熱を運ばなくなることは、スピンパイエルス転移と一次元スピン励起のコヒーレンスとのかわりを示唆する。

3) 図4では、2)のモデルに従って $x=0.04$ の試料の熱伝導率を差し引いて、スピンの寄与を取り出した。ゼロ磁場では $T^* \sim 15$  Kより低温で減少し始め、しかも磁場依存性は $T^*$

以下でのみ現れることから、局所的には  $T^*$  以下ですでにスピングャップが開いていることが示唆される。この  $T^*$  は  $x = 0$  の  $T_{SP}$  と一致し、測定した  $x$  の範囲ではほとんど変化しない。従って、(局所的な) スピンパイエルスオーダーパラメーター自身は少量の disorder の導入によってあまり変更を受けないが、不純物置換系ではより低温にならないとスピン相関が長距離に及ばないため、スピンパイエルス長距離秩序を起こす温度は  $x$  とともに急激に下がるという描像が成り立つ。

4) 図 5 に  $x = 0$  及び  $x = 0.016$  の試料の極低温におけるゼロ磁場熱伝導を示す。高温側では、 $x = 0.016$  の方が熱伝導が小さいが、最低温ではこの大小関係が逆転する。極低温では  $x = 0$  の試料の熱伝導はほぼすべてがフォノンによると考えられるので、 $x = 0.016$  の試料では別の励起も熱を運んでいることになる。この余分な熱伝導は反強磁性長距離秩序との共存のために現れる 3 次元マグノンによって運ばれていると考えるのが自然である。比熱測定の結果とあわせてマグノン速度を見積もると、通常の均一な反強磁性状態より 1 桁小さくなっていることがわかった。この遅いマグノンの存在は、スピンパイエルス的長距離秩序の影響で、不純物サイトの中間で staggared moment が小さくなっているとする斎藤・福山のモデル [4] とコンシステントである。

4) 図 2 の挿図のように、 $x = 0$  の場合は不整合相で熱伝導が磁場とともに再び上昇する。ところが、図 6 に示すように、Mg 置換した試料ではネール温度  $T_N$  以下の温度領域では、熱伝導の磁場変化が  $H_c$  以上で急になくなる。1. で述べたように、不整合相において熱伝導はソリトンの空間分布を反映するので、この結果は、不純物置換系では  $T_N$  以下でソリトンがフリーズすることを示唆する。 $T_N$  以上では  $x = 0$  の場合と同様な磁場依存性を示すので、反強磁性秩序の存在はソリトンがフリーズするための必要条件になっていることがわかる。

### 3. 擬一次元反強磁性体 $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の熱伝導

最近発見された擬一次元反強磁性体  $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  [5] の超交換相互作用は 240 K 程度であり、 $\text{CuGeO}_3$  のそれと 2 倍程度しか変わらないので、リファレンスとして  $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  の熱伝導も測定した。スピンパイエルス系の特徴である磁場依存する熱伝導ピークは現れなかったが、常磁性状態で  $\text{CuGeO}_3$  と同程度の大きさの一次元スピン励起による熱伝導が見られた。これにより、一次元スピン励起のコヒーレントな伝導は (スピン揺らぎの大きい) 低次元系のスピン液体状態に共通した現象であると考えられる。

以上のように、 $\text{CuGeO}_3$ 、その Mg 置換系、及び  $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  の測定を通じ、熱伝導率はこれら一次元スピン系に対して有用なプローブになることがわかった。これまで低次元スピン系の輸送係数の測定はあまり行われていなかったが、disorder の影響を敏感に反映するなどの有利な点がある。また、結晶成長技術が進歩し、良質な単結晶が得られるようになったことも輸送特性の測定機会を増やすことになると思われ、今後スピン励起の動的な性質や不純物効果の研究において重要度が増えると思われる。

[1] M. Hase, I. Terasaki, and K. Uchinokura, Phys. Rev. Lett. **70**, 3651 (1993).

[2] T. Masuda, A. Fujioka, Y. Uchiyama, I. Tsukada, and K. Uchinokura, Phys. Rev. Lett. **80**, 4566 (1998).

[3] M. Horvatić *et al.*, Phys. Rev. Lett. **83**, 420 (1999).

[4] M. Saito and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 3259 (1997).

[5] I. Tsukada, Y. Sasago, K. Uchinokura *et al.*, Phys. Rev. B. **60**, 6601 (1999).