

論文の内容の要旨

論文題目 : Study of Impurity Effects in Quantum Spin Systems with a Spin Gap

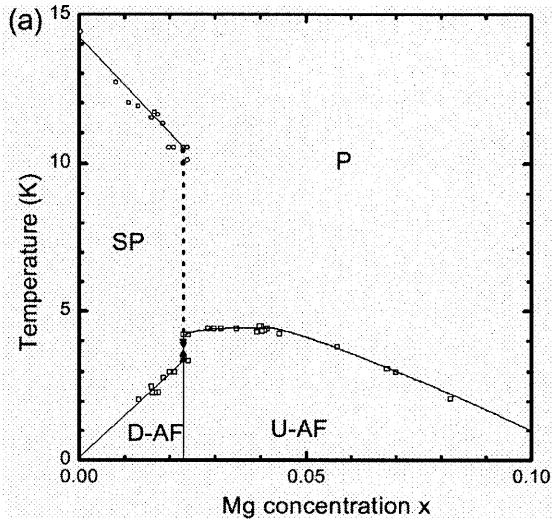
(スピン・ギャップを有する量子スピン系の不純物効果)

氏名 : 益田 隆嗣

1983年のハルデン仮説の提唱及び、1986年の高温超伝導発見以来、量子スピン系は理論のみならず、実験的研究も以前にまして精力的に行われるようになった。最近注目されているのは、スピン・パイエルス系、ハルデン系、2本足梯子系、ダイマー系等、スピン・ギャップを有する系である。本論文においては、スピン・ギャップ系にスピン欠陥を導入した場合に、基底状態や低エネルギー励起がどのように変化するかに着目し、スピン・ギャップを有する量子スピン系の不純物効果の研究を行った。

スピン・ギャップ系の基底状態は非磁性なスピン一重項状態であり、スピン相関関数は指数関数的に減衰することが知られている。このような状態に、非磁性不純物の置換を行いスピン欠陥を導入すると、不純物の近傍で周囲のスピンが誘起される。不純物濃度が小さく、不純物間距離が長い場合、これら誘起されたスピンが長距離秩序を有することは、直感的には考えにくい。しかし長谷らによる先駆的研究により、スピン・パイエルス物質 CuGeO_3 においては少量の不純物による反強磁性長距離秩序の発現が明らかになった。また、数多くの理論、実験両面から、この不純物誘起反強磁性相においては、反強磁性的なスピン波励起のみならず、スピン・ギャップ励起も共存していることが明らかとなった。この新奇な反強磁性状態が、不純物濃度を増大させていくことにより、どう変化していくかを調べるために、 $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ の温度-組成 ($T-x$) 相図の研究を行った。

磁化率測定により作成された $T-x$ 相図を図1に示す。不純物濃度 x の増加にともない、 $x = 0.023$ までは、スピン・パイエルズ転移温度(T_{SP})は、ほぼ線形に減少し、反強磁性転移温度(T_N)



は、ほぼ線形に増加している。ところが、 $x = 0.023$ においてスピン・パイエルズ相の消失と反強磁性転移温度に跳びが同時に観測されている。このことから $x = 0.023$ を臨界濃度(x_c)として、 x_c 以下の低濃度領域においてはスピン波励起とスピン・ギャップ励起が共存した新奇な反強磁性相が存在しているのに対し、 x_c 以上の高濃度領域においてはスピン波励起のみ存在する通常反強磁性相が存在していることが分かる。また T_N に跳びが観測されたことから、これら

図1 : $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ の $T-x$ 相図

二相間には組成的な一次相転移が存在することが明らかとなった。 $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ における

3つの相、すなわち強い量子揺らぎによりスピン・ギャップを有するスピン・パイエルズ相、量子揺らぎが抑制された古典的な反強磁性相、そして、強い量子揺らぎを伴った反強磁性相、の相図が実験的に得られ、多くの注目を集めた。この組成的二次相転移は、多くの研究者たちにより、詳細な磁化率測定、中性子回折、X線回折、熱伝導率測定など様々な手法により研究され、その存在は、いずれの実験からも支持された。 $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ のみならず、 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$ 、磁性イオンによる不純物置換を行った $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ においても組成的二次相転移は観測されたことから、 CuGeO_3 のサイト置換効果に一般的な現象であることが明らかとなった。一方ボンド置換に相当する $\text{CuGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ の相図も作成されたが、組成的二次相転移は観測されなかった。スピン・パイエルズ相が消失する臨界濃度で、反強磁性転移温度の跳びは観測されず、その急激な増加のみが観測された。従って、ボンド置換においては、組成的二次相転移が存在していることが示唆された。位相ハミルトニアンを用いた理論により、不純物により乱れたスピン・パイエルズ系の基底状態の研究がなされ、我々の実験とは独立、かつ同時期に、組成的相転移の存在が予想されていた。当初は二次相転移であるとされていたが、 CuGeO_3 のように鎖間相互作用の強い系においては、一次相転移が生じる可能性もあることが現在では分かっている。

スピン・パイエルズ転移は磁気相転移であると同時に、構造相転移でもある。したがって、圧力印加によりスピン・パイエルズ系は大きな影響を受けることが予想される。実際 CuGeO_3 においては、圧力印加によりスピン・パイエルズギャップは増大すること及び、スピン・パイエルズ転移温度は大きな圧力依存性 ($\Delta T_{SP} = 4.8\text{K/GPa}$)を有することが報告されている。そこで、 $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ の $T-x$ 相図が圧力印加により変化していく様子を調べるため、温度-圧力-組成($T-P-x$)相図の研究を行った。図2(a)に、 x が十分大きく、スピン・パイエルズ相が消失してい

る高濃度試料における磁化率測定結果を示す。圧力により、最近接スピ間相互作用 J_1 が抑制されることと、次近接スピ間相互作用を J_2 とすると J_2/J_1 で表される、スピ間相互作用のフラストレーション α が增大することが分かる。西らにより、不純物を置換していない純粋な CuGeO_3

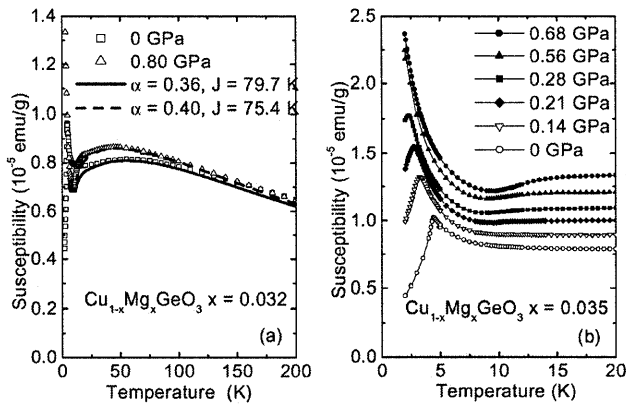


図 2 : (a) $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ の圧力下磁化率 (b) 磁化率の低温部

α の増大は CuGeO_3 のスピ・パイエルス相を安定化させる要因となっていることが分かる。高圧下においては J_1, α, J' の競合の結果、反強磁性相よりスピ・パイエルス相が安定化し、圧力誘起スピ・パイエルス転移が生じていると考えられる。磁化率測定により、 $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ の $T-P-x$ 相図が得られ、この相図は J_1, α, J' の競合により決定されることが示唆された。

において、実効的な鎖間相互作用 (J') は圧力により増大することが報告されている。 J_1 の抑制、 J' の増大はともにスピ・パイエルス相を不安定化させ、反強磁性相を安定化させる。 α の増加は系にどのような影響を与えるのであろうか? 図 2 (b) に示された、磁化率の低温部をみると圧力印加によりスピ・パイエルス相が復活することが分かる。X 線回折から、格子歪みの存在も観測された。このことから、

スピ・ギャップ励起と反強磁性スピ波励起が共存する不純物誘起反強磁性相は、 CuGeO_3 に特有な現象なのか、それとも、他のスピ・ギャップ系でも観測される現象なのか? この観点から、ハルデン系の不純物効果の研究を行った。反強磁性状態は 3 次元秩序状態であるので、鎖間相互作用の存在が不可欠である。 CuGeO_3 において不純物誘起反強磁性相が実験的に観測された理由には、鎖間相互作用が大きく、基底状態が、秩序状態とスピ・ギャップ状態の境界付近に位置していたことが挙げられる。ハルデン物質 $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ は負の方向に比較的大きな単イオン異方性を有し、比較的大きな鎖間相互作用を有しており、基底状態は、秩序状態とハルデン状態の境界付近に位置している。従って、 CuGeO_3 同様の不純物誘起反強磁性相が観測できる可能性がある。実際、すでに予備的な不純物効果の研究は $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ においてなされており、不純物置換による反強磁性秩序の誘起が報告されていた。しかし、その反強磁性相において、ギャップ励起とスピ波励起が共存しているのか、スピ波励起のみを有するものなのかは明らかではなかった。ハルデン系において後者のような、高温側でハルデン・ギャップ励起を有するものの、反強磁性転移温度以下ではスピ波励起のみを有する物質は CsNiCl_3 等がすでに知られている。しかし、前者のような系は未だ報告されていなかった。 $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ は CuGeO_3 と異なり、分解溶融型の物質であるため、単結晶が未だ得られていない。したがって、中性子非弾性散乱による磁気分散の直接観測は困難である。そこで、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ におい

て、反強磁性転移温度以下の低温における高磁場下磁化測定が行った。図3に示すように、高磁

場で磁化の急激な上昇が観測された。磁化曲線の振る舞いは、純粋試料と類似しており、この急激な上昇は、ゼーマン分裂による、非磁性な基底一重項状態と磁性を有する励起状態との準位交差によるものと考えられる。このことはすなわち、反強磁性転移温度以下においても、スピン・ギャップ励起が存在していることを示唆する。従って、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ で観測された不純物誘起反強磁性相においても、スピン・ギャップ励起と反強磁性スピン波励起とが共存していることが強く示唆された。スピン・パイエルス系の CuGeO_3 、ハルデン系の $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ 以外にも同様の現象が、二本足梯子系、 SrCu_2O_3 、ダイマー系、 TlCuCl_3 においても観測されている。従って、2つの励起が共存する不純物誘起

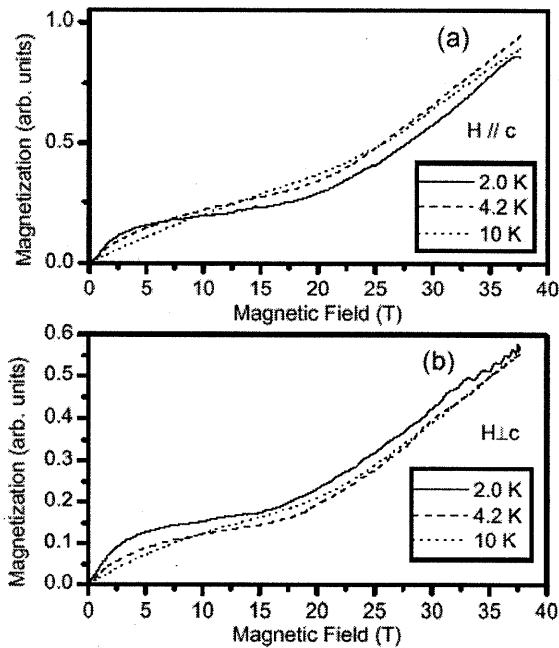


図3 : $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ の磁化曲線 (a) $H // c$ の場合 (b) $H \perp c$ の場合

反強磁性相は、スピン・ギャップ系一般に観測されうる現象であることが分かった。