

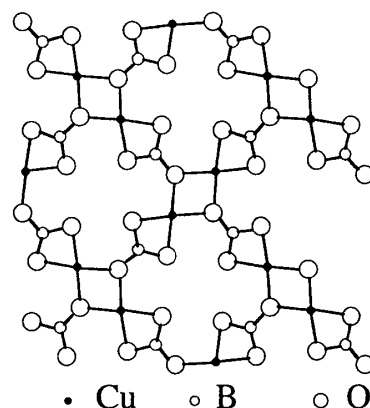
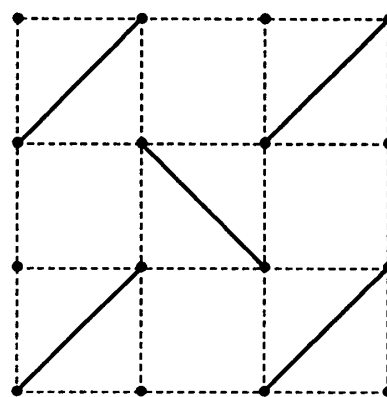
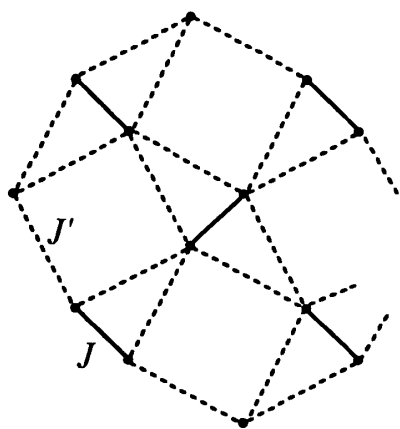
2次元スピンギャップ系 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の NMR

東京大学物性研究所 樹神克明、瀧川仁

§1. はじめに

低次元量子スピン系に対しては従来より数多くの実験的、理論的研究がなされてきた。これは低次元であることに起因する大きな量子ゆらぎの存在により、系が古典論からは予想されない特異な磁気的性質を示すためである。そのなかでも基底状態が非磁性であり、スピン励起に有限のエネルギーギャップもつ物質、いわゆるスピンギャップをもつ物質が興味をもたれている。これまでこのようなスピンギャップをもつ物質として1次元系では、ハルデン系¹⁾、交替結合鎖系²⁾、梯子格子系³⁾などいくつかの系があり、2次元系では plaquette RVB 基底状態をもつ CaV_4O_9 ⁴⁾が知られている。今回とりあげる $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ は CaV_4O_9 につづく、2例目の2次元系スピンギャップ系であるが、これから述べるようにその特徴的なスピン配列に起因した特異な磁性を示すことから注目を集めている物質である。

$\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ は図1に示す CuBO_3 面が間に Sr^{2+} イオンをはさみながら積み重なった構造をもつ⁵⁾。このとき隣り合う CuBO_3 面同士は 90° 回転している。すべての Cu イオンは+2価であり、スピン $1/2$ をもっている。 CuBO_3 面を Cu スピンに着目してみると CuO_4 四辺形の辺を共有したスピンが dimer を組み、それが間に B イオンを挟む Cu スピン間の相互作用を通してつながっているように見える。その様子を図2の左側に模式的に示した。J は dimer

図1 CuBO_3 面の構造図2 左： $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ のスピン配置。 右：Shastry-Sutherland 格子。

内スピン間の交換相互作用、 J' は dimer 間のそれをあらわす。図 3 に陰山らによって測定された帯磁率の温度変化の様子を示す⁶⁾。帯磁率は 15K 付近でピークをもち温度下降とともにゼロへ向かって減少し、この系がスピンギャップをもつことを示している。その後の中性子散乱⁷⁾や ESR⁸⁾測定などによってこのギャップの大きさ Δ は約 34K と見積もられている。また宮原らはこの帯磁率および比熱の測定結果から Cu スピン間の交換相互作用を $J=85\text{K}$ 、 $J'=54\text{K}$ 、面間の交換相互作用 $J''\sim 8\text{K}$ と見積もっている⁹⁾。

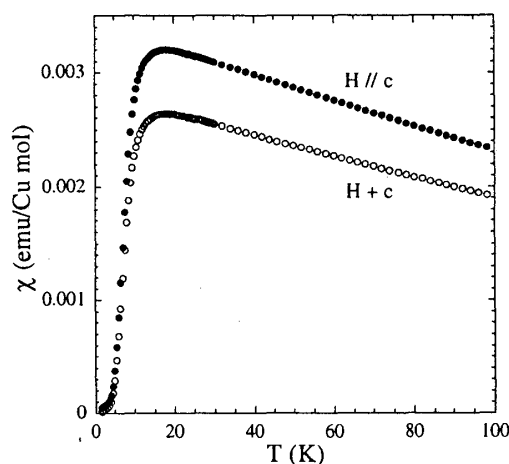


図 3 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の帯磁率⁶⁾

この系のスピンギャップの特徴については宮原ら¹⁰⁾によって以下のような指摘がなされている。(I)この系は図 2 右に示した Shastry-Sutherland 格子と等価であり、その基底状態は各 dimer の singlet 状態の直積でかきあらわされる。最近古賀らによってなされた Shastry-Sutherland 格子についての詳しい理論研究によると、その基底状態は $J'/J < 0.677$ ではその基底状態は上述の dimer の singlet 状態になり、 $0.677 < J'/J < 0.85$ では plaquette singlet 的な非磁性状態、そして $J'/J > 0.85$ では反強磁性長距離秩序状態となる¹¹⁾。現実の系では $J'/J \sim 0.635$ だから dimer の singlet 相と plaquette singlet 相の境界付近に位置していることになる。

(II)励起された triplet は強い局在性をもつ。それぞれの dimer が直交した位置関係にあることによって、ある一つの dimer サイトに励起された triplet は 6 次以上の摂動プロセスでしか他の dimer サイトへ移動することができず、それゆえにそのバンド幅は極端に小さくなることが予想される^{10,12)}。実際に中性子散乱によって第一励起状態のバンド幅は 0.2meV 程度しかないことが確かめられている⁷⁾。また 3 章でも述べるが、このような triplet の強い局在性に起因して、磁化曲線にプラトー構造が観測されている¹³⁾。さらにこの系の面間の相互作用は約 8K と比較的大きいものの、面間方向についてもやはり dimer が直交した位置関係にあるためにそちら方向へは triplet は全く移動することができないことも指摘されている⁹⁾。ただし最近の理論研究からはこのような強い局在性をもつのは単一の triplet であり、隣り合った二つの triplet が互いに相関をもちながら動くような場合 (correlated hopping) には比較的大きな運動エネルギーをもつことがわかっている。

本稿では ^{11}B -NMR からみたこの系のスピンドイナミクスについて報告する。NMR で測定されるスピン格子緩和率 $1/T_1$ は一般化帯磁率の虚数部分に比例するから、これを測定することにより、とくに低エネルギー域での動的磁性についての情報を得ることができる。次章ではギャップと比較して充分低磁場 ($H \ll \Delta$) での、すなわちギャップが充分開いているときのスピンドイナミクスの特徴を述べる。3 章では磁化曲線

にプラトーがみられる高磁場でのスピンドायナミクスについて述べる。

§2. 低磁場 ($H \ll \Delta$) でのスピンドायナミクス

(1) 実験結果と解析

図4にそれぞれ 25.7kG、84.3kG で得られた $1/T_1$ の温度依存性を示す。磁場は c 軸に平行に、すなわち面間方向にかけている。高温では $1/T_1$ は通常の Curie-Weiss 則で期待されるような温度によらないふるまいを示す。温度を下げていくと 20K 付近から零へ向かって減少し始め、やはりこの系がスピンギャップをもつことを示している。また全温度域で $1/T_1$ が磁場に依存していることがわかる。図5にそれぞれの温度における $1/T_1$ の磁場依存性を示す。ここで横軸は磁場の対数をとっている。これをみると $1/T_1$ は高磁場ではほぼ直線に乗り、それが 10~20kG で折れ曲がって見える。このような $1/T_1$ の磁場依存性は 2 次元のスピン拡散のモデルで説明することができる。

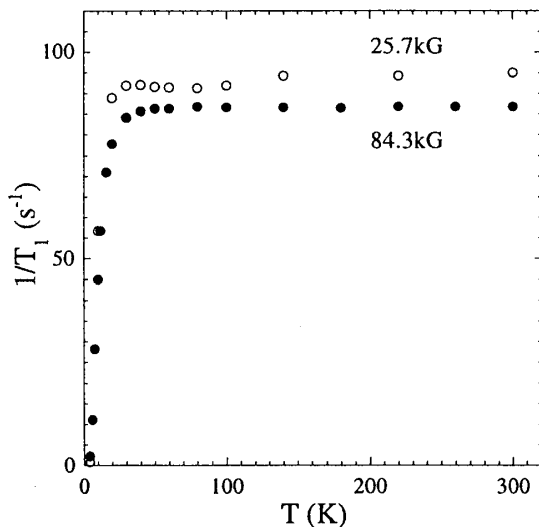


図4 スピン格子緩和率 $1/T_1$ の温度依存性

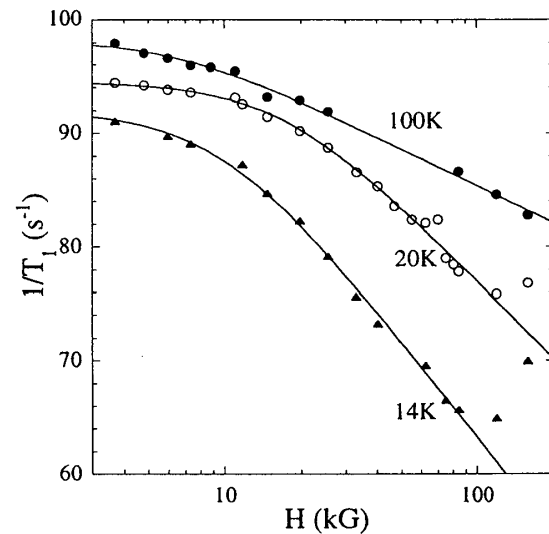


図5 $1/T_1$ の磁場依存性

スピン拡散モデルでは実空間のある位置に励起された磁化が、時間とともに拡散していくことにより空間的に均一になると考える。このような場合にはスピン相関関数の磁場に垂直な成分は波数 $q=0$ のまわりで拡散方程式をみたすと考えられるから、以下のように書きあらわすことができる。

$$S_{xx}(q, t) = \frac{\chi(q)}{g^2 \mu_B^2} k_B T \exp[-(Dq^2 + \omega_c)t] \exp(-i\omega_c t) \quad (1)$$

ここで $\chi(q)$ は波数依存する帯磁率であり、 D は拡散定数、 ω_c は電子の Larmor 周波数である。 ω_c は現象論的に付け加えた切断周波数で、この逆数より長い時間では 2 次

元面内での全スピンの保存則がみたされなくなる指標である。今回の場合についてはこれは3次元性を示すものとみてよい。相関関数がこのようかけるとき $1/T_1$ は近似的に下のようなになる。

$$1/T_1 = \text{const} - \frac{\gamma_N^2 k_B T}{g^2 \mu_B^2} \frac{\chi(0)}{2\pi D} (A_{xx}^2 + A_{yy}^2) \ln(\omega_c^2 + \omega_e^2) \quad (2)$$

$\omega_e \ll \omega_c$ であれば $1/T_1$ は磁場の対数に対して直線的になることがわかる。図5中の実線は(2)式を用いてフィットした結果である。これにより、この系の $1/T_1$ がスピン拡散モデルで説明されることがわかる。現在の測定条件では相関関数の磁場に平行な成分 (S_z 成分) もわずかながら $1/T_1$ に寄与しているものの、これは(2)式の磁場によらない成分のなかに含まれる。

(2) 議論 (スピンドイナミクスの特徴)

得られた実験結果を解析することによってこの系のスピンドイナミクスの特徴がみえてくる。(2)式を用いたフィットから得られた拡散定数 D の温度依存性を図6に示す。ここで D は隣接する Cu サイトへスピンが移動する時間の逆数である。高温では D はほとんど温度によらないが、約 80K 以下で温度の下降とともに減少する。このふるまいは他のスピンギャップ系で観測された拡散定数の温度依存性とは大きく異なる。これまでの例では拡散定数は温度下降とともに増大し、やがてマグノンの運動はコヒーレントになる^{14,15)}。これに対し $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ では、低温になるほどお互いに散乱されにくくなるにもかかわらず、マグノンは動きにくくなっていることがわかる。この結果から、理論的に指摘された (II) の特徴、すなわち triplet の低温での局在性が NMR から確認されたといえる。

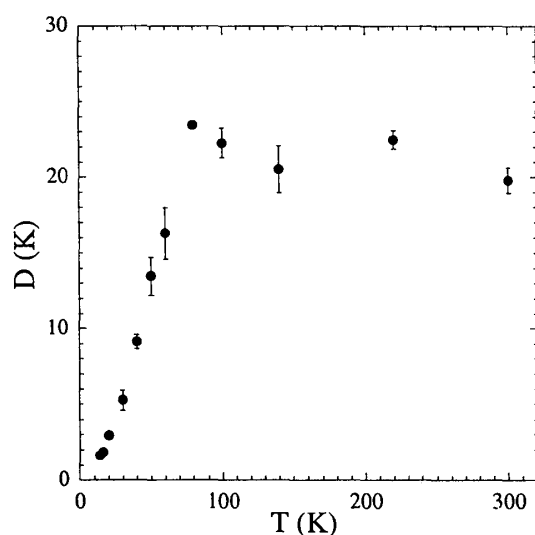


図6 拡散定数の温度依存性

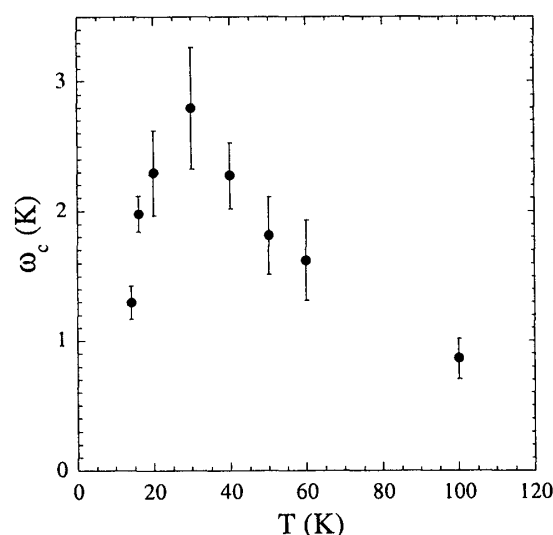


図7 切断周波数の温度依存性

図7に切断周波数の温度依存性を示す。データ点は100K以下しかないが、これまでのやや粗い測定では、これ以上の温度ではほとんど温度変化していないようである。すでに述べたように ω_c は3次元性を示すものであり、正確には同じものではないが面間方向の拡散定数に対応するものとみてよい。 ω_c は約30K、すなわちスピンギャップにはほぼ一致する温度でピークをもつ。30K以下で減少することについては(II)で述べた面間方向の triplet の局在に対応するものと思われるが、30K以上で温度の上昇とともに減少する理由は今のところわかっていない。またDと ω_c の温度依存性を見比べると、この系の2次元面内、および面間方向のスピンの伝導の特徴的なふるまいがみえてくる。すなわち $T > J$ の温度領域では両者ともほとんど温度によらないが、温度が下がり $T \sim J$ 、 J になると2次元面内ではマグノンが動きにくくなるのに対し、面間方向へは動きやすくなる。さらに温度が下がり、 $T \sim \Delta$ になりギャップが形成されはじめるとマグノンは面間方向へも動きにくくなる。しかしこのとき面内方向のスピン伝導には顕著な異常はみられない。Dと ω_c がそれぞれ特徴的な温度でこのようなふるまいを示す理由についてはいまのところわからないが、この系の特殊なスピン配列に起因する、特徴的なふるまいといえる。

§3. 磁化プラトー領域付近でのスピンダイナミクス

(1) 高磁場での磁化過程

この章ではスピンギャップの消失するような高磁場における、NMR からみたこの系の動的磁性について述べる。まずはこれまでに報告された高磁場における磁化のふるまいとそれに対する理論的考察について述べる。陰山らによって得られた磁化曲線を図8に示す¹³⁾。飽和磁化の1/8、1/4、1/3ではっきりとプラトー構造がみられる。この場合磁場を増大させても磁化が増大しないのだから、磁気励起にはギャップが開いていることになる。また1/8プラトーより低磁場側に着目すると、磁化はギャップの値から予想される臨界磁場 H_c よりやや低磁場からすでに増大しはじめている。

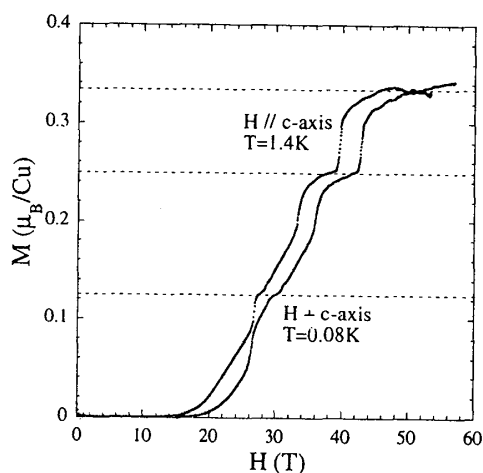


図8 磁化曲線¹³⁾

この実験結果に対し、宮原ら¹⁶⁾はプラトー領域では励起された triplet が超格子を組んで局在していると考えた。つまりこの系の triplet は運動エネルギーが非常に小さいために、triplet 間の斥力の効果がこれに打ち勝ち、長距離秩序をもって動けなくなってしまう。この超格子は正方格子ではなく、triplet が1次元的にならぶいわゆるスト

ライブ的な構造をもつと予想されている。

また低磁場での磁化の立ち上がりについては、以下のような指摘がなされた。宮原ら¹⁷⁾は triplet が格子振動と強くカップルしていると考えた。 triplet の局在性は dimer 間の直交関係から生じているから、格子がわずかでも歪めば直交関係はくずれ、 triplet は大きな運動エネルギーをもつことができる。そして動的な格子の歪みによりギャップが小さくなり、 H_c より低磁場から磁化が発生すると考えている。これに対し、桃井ら¹⁸⁾は4つのスピンからなる $S_z=2$ の状態がこの磁場領域での磁性に効いていると考えた。隣り合った2つの triplet がお互いに相関をもちながら動き回ることにより (correlated hopping)、大きな運動エネルギーをもつ。この運動エネルギーの利得が triplet が隣り合うことによる斥力のエネルギーのそれを上回れば、この準位のギャップは $S_z=1$ の triplet のそれより低磁場で消失することになる。また桃井らは全磁場範囲での相図を示した。これによると、プラトー領域で形成された1次元的な triplet の壁のあいだをスピンの超流動成分が動き回るといった相も予測されている。

このようにこの系の磁化プラトーおよびその周辺の磁場領域における磁気的性質には大きな注目があつまっている。磁化プラトー相から非プラトー相への転移はいわば金属-絶縁体転移に対応するものであるから、スピンドYNAMICSには大きな変化がみられるはずで実験的にも大変興味深い。次節で我々が行った高磁場中での ^{11}B -NMR について報告する。

(2) 実験結果

高磁場中の NMR 測定は Grenoble High Magnetic Field Laboratory で行われた。磁場は c 軸方向に引加した。最高磁場は 28T であり、測定した磁場領域は 1/8 プラトーまでということになる。図9にシフトの磁場依存性を示す。もちろんこれは磁化曲線に対応するものである。1.5K で ^{11}B -H 曲線に折れ曲がりが見られ、図8の磁化曲線ほど顕著ではないもののやはり 1/8 プラトーが存在することがわかる。

様々な磁場中での $1/T_1$ の温度依存性を図10に示す。(2)式から予想されるように、高温 ($>20\text{K}$) では磁場によって $1/T_1$ の値に大きな差異はみられない。ところが約 10K 以下では磁場により $1/T_1$ に顕著な変化がみられる。低磁場ではスピンギャップを反映して熱活性型の温度依存性をもつが、磁場が増大すると低温の $1/T_1$ は増大し、 H_c ($\sim 23\text{T}$) 付近では約 2K ではっきりとしたピークをもつようになる。さらに磁場が増大し 1/8 プラトー領域になると、このピークの

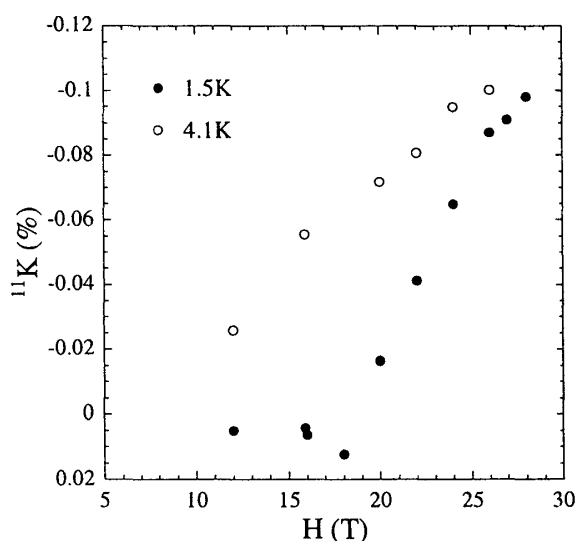


図9 ^{11}B のシフトの磁場依存性

位置は 4K 付近へ急激にずれる。図 11 にスピンエコーの緩和率のガウシアン成分 $1/T_{2G}$ の温度依存性を示す。 $1/T_1$ がピークをもつような磁場中で、 $1/T_{2G}$ は低温に向かって増大する。これらの結果から高磁場中での triplet の運動についての情報が得られる。

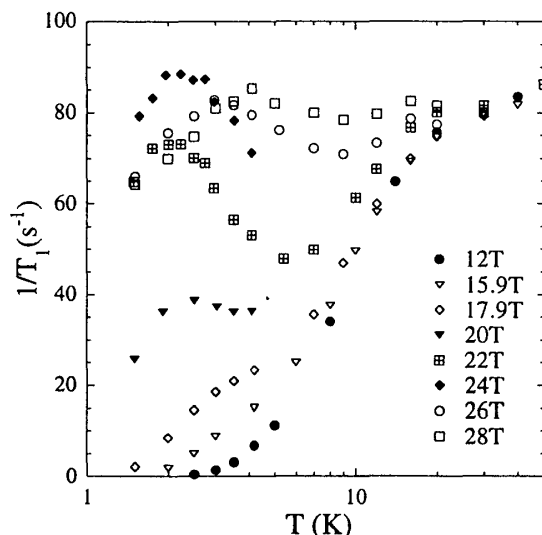


図 10 $1/T_1$ の温度依存性

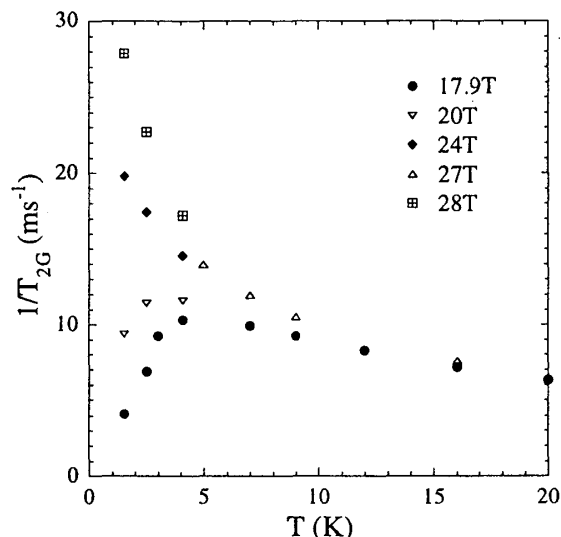


図 11 $1/T_{2G}$ の温度依存性

(3) 高磁場中でのスピンドイナミクス

上で述べた $1/T_1$ 、 $1/T_{2G}$ のふるまいから、磁化の立ち上がり (H_c 付近) および $1/8$ プラトー領域でのスピンドイナミクスの特徴を議論する。その前に今のような低温、高磁場でこれらの物理量がスピンゆらぎのどの成分をみているのかを考える。

$1/T_1$ は核スピンの感じる超微細結合磁場の、外部磁場に対して垂直な成分のゆらぎでかける。そのため通常はスピン相関関数の磁場に垂直な成分に対応すると考えられるが、これは外部磁場が超微細結合の主軸方向にかけられている場合のことである。今の場合、磁場は c 軸に平行にかけているが、超微細結合の主軸はそれから 7 度程傾いていることがわかっている。そのため超微細結合テンソルは非対角成分をもつので、 $1/T_1$ にはスピン相関関数の磁場に平行な成分 (S_z 成分) がふくまれる。結果として今の場合 $1/T_1$ は

$$1/T_1 = F_\perp \sum_q S_\perp(q, \omega) + F_z \sum_q S_z(q, \omega), \quad F_\perp/F_z \approx 0.04 \quad (3)$$

とかけることがわかっている。2 章で議論した高温では $1/T_1$ はほとんど相関関数の横成分で決まっているが、今議論しようとしているギャップより充分低温では S_z 成分の寄与は無視できず、むしろほとんど S_z 成分で決まっていると考えられる。その理由を以下に述べる。

すでに述べたようにこの系の triplet のバンド分散は約 2K と非常に小さい。そのた

め triplet の分散が意味をもつような、ギャップより充分低温では、数 T 程度の磁場で電子スピンの Lamor 周波数がバンド幅を超えてしまい、相関関数の横成分は零になってしまう。それに対し縦成分は磁場によってギャップが減少し triplet の数が増大することを反映して増大する。図 12 にギャップより充分低温での $1/T_1$ の磁場依存性を示す。縦軸は対数でプロットしている。4 < H < 20 T では $1/T_1$ は磁場の対数に対して直線的であり、 $\exp[-(\Delta-H)/T]$ に比例する。このふるまいは絶対値を含めて S_{zz} 成分の寄与として説明できる。

磁場がギャップの値より大きくなりギャップが消失しまえば、横成分は有限の値をもつことになる。この場合それぞれの $1/T_1$ に対する寄与を定性的に決定するのは難しい。しかし図 10 をみると横成分で決まっている高温からの $1/T_1$ がすべての磁場範囲で 30 K 付近で一度減少すること、そして磁場とともに徐々に大きくなる 2 K 付近でのピークが少なくとも 20 T 付近までは縦成分からの寄与で説明できることから、それ以上の磁場中においても縦成分が低温でのピークに寄与していると考えてよいであろう。また同様に S_{xx} 成分があまり大きくないと考えれば当然 $1/T_{2G}$ も S_{zz} 成分で決まっていると考えられる。ただし $1/T_1$ が核スピンの Lamor 周波数 (数百 MHz) の電子スピンゆらぎを反映しているのに対し、 $1/T_{2G}$ はずっと低い周波数 (数百 kHz) のゆらぎを反映している。

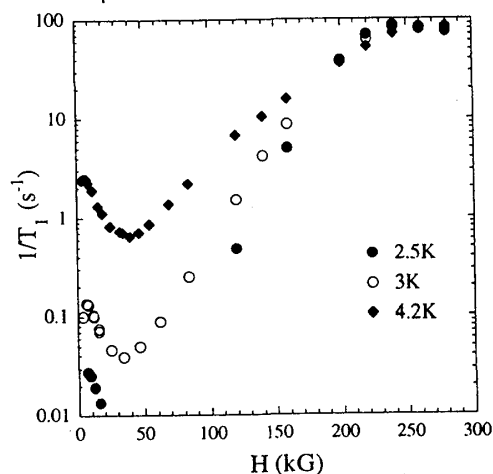


図 12 $T \ll \Delta$ における $1/T_1$ の磁場依存性

上で述べた議論および実験結果から、高磁場中では次のようなことが起きていると考えられる。それは磁場引加により非常に遅いスピンゆらぎが誘起されているということである。そのゆらぎの特徴的なエネルギーが温度の下降とともにより低エネルギー側にシフトしていく。そのために $1/T_1$ 、 $1/T_{2G}$ は増大する。そしてゆらぎのエネルギーが核スピンの Lamor 周波数を横切った温度で $1/T_1$ はピークをもつ。すなわち磁化の立ち上がり (H_c 付近)、1/8 プラトー領域とともに triplet は温度の下降とともに局在していることになる。

この結果と理論からの予想を比較する。1/8 プラトー領域では基底状態では triplet は動けなくなると予想されているから、実験結果は理論の予想と一致するといえる。ただしスペクトルをみた限り、今回の測定では長距離秩序の徴候はみえていない。1/8 プラトー領域での磁気励起のギャップの大きさはせいぜい 2 K 程度と考えられるから、もし基底状態が長距離秩序をもつとしても今回の測定温度 (≥ 1.5 K) ではそれを検出することはできない。これを調べるにはより低温での測定が必要である。

H_c 付近でもやはり triplet は局在するから、大きな運動エネルギーをもつスピンの粒子が動きまわっているとは考えられない。だから $S_z=2$ のスピンのダイナミクスに寄

与しているということはないであろう。むしろ triplet がフォノンとカップルしている可能性のほうが考えられる。励起された triplet が格子の歪みを引きずるのであれば、たとえばポーラロンなどとの類推から、それは当然動きにくくなると思われる。このように考えれば、この予想は実験結果と一致する。しかし宮原らはフォノンとのカップルはむしろ運動エネルギーを得するためだと考えているから、この場合にはこれは必ずしも triplet の局在を意味しない。H_c付近で triplet が局在する理由についてはもう少し議論が必要である。

§4. まとめ

2次元スピンギャップ系 SrCu₂(BO₃)₂ のスピンドイナミクスを、ギャップの充分開いている低磁場域、ギャップが消失し 1/8 プラトーのみられる高磁場域の 2 つの領域で調べた。低磁場でのスピンドイナミクスはスピン拡散モデルで説明できる。また面内方向のスピンの伝導と面間方向のそれに特徴的なふるまいがみられることがわかった。これは他のスピンギャップ系とは異なるふるまいであり、この系特有のスピン配列に起因した、興味ある結果といえる。

高磁場では H_c 付近の非プラトー領域、1/8 プラトー領域ともに励起された triplet が温度下降とともに局在することがわかった。これは双方の領域とも非常に運動エネルギーの小さいスピンの粒子が励起されていることを意味する。ただし 2 つの磁場領域（相）で定性的には同じようなふるまいがみられているが、1/T₁ のピーク温度が大きく異なっているおり、やはりスピンドイナミクスにはなんらかの違いがあるだろう。

SrCu₂(BO₃)₂ ではこの系特有のスピン配列をもつことに起因した、興味ある物性が多くみられている。また §1 でも述べたようにこの系が 2 つの異なる非磁性相の相境界近傍に位置する可能性があることから、これになんらかの手を加えることによってさらに新奇な物性が出現することが期待できる。もちろんそのときには NMR でみるスピンドイナミクスにも大きな変化がみられるだろう。

ここに述べた研究成果は多くの方々との共同研究によって得られたものです。測定に用いた試料は陰山洋、鬼塚賢三、上田寛（東大物性研）の各氏より提供していただきました。高磁場での NMR 測定は M. Horvatic、C. Berthier（GHMFL）の両氏との共同研究です。また宮原慎、上田和夫（東大物性研）両氏からは理論面からの有益なコメントをいただきました。深く感謝いたします。

- 1) 例えば、J. Darriet and J. P. Pagnault : Solid State Commun. 86 (1993) 409.
- 2) 例えば、J. C. Bonner et al. : J. Appl. Phys. 50 (1979) 1810.
- 3) 例えば、M. Azuma et al : Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 3463.
- 4) S. Taniguchi et al : J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 2758.
- 5) R. W. Smith and D. A. Keszler : J. Solid State Chem. 93 (1991) 430.
- 6) H. Kageyama et al. : J. Phys. Soc. Jpn. 68 (1999) 1821.
- 7) H. Kageyama et al. : Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 5876.
- 8) H. Nojiri et al. : J. Phys. Soc. Jpn. 68 (1999) 2906.
- 9) S. Miyahara and K. Ueda : J. Phys. Soc. Jpn. 69 (2000) Suppl. B. 72.
- 10) S. Miyahara and K. Ueda : Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 3701.
- 11) A. Koga and N. Kawakami : Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 4461.
- 12) Z. Weihong , C. J. Hamer and J. Oitmaa : Phys. Rev. B60 (1999)6608.
- 13) K. Onizuka et al. : J. Phys. Soc. Jpn. 69 (2000) 1016.
- 14) M. Takigawa et al. : Phys Rev. Lett. 76(1996)2173.
- 15) J. Kikuchi et al. : J Phys. Soc. Jpn. 66(1997)1622.
- 16) S. Miyahara and K. Ueda : Phys. Rev. B 61 (2000) 3417.
- 17) S. Miyahara and K. Ueda : private communication.
- 18) T. Momoi and K. Totsuka : Phys Rev. B61(2000)3231.