

## 二次元スピンギャップ物質 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$

東京大学物性研究所 陰山 洋, 上田 寛

### § 1. はじめに

低次元量子スピン系ではマクロスコピックな量子多体効果が様々な形態で現れる。その中でも基底状態が非磁性で最低励起状態との間に有限のエネルギーギャップをもついわゆるスピンギャップ系の研究が近年実験、理論両側面から非常に盛んに行われている。これらの研究の結果、スピン量子数の大きさ、幾何学的配列、異方性などがギャップの有無を本質的に支配することがわかってきた。理論的には、例えば一次元整数スピン系 ( $S=1, 2, \dots$ ) では (ハルデン) ギャップをもち得るのに対し、半整数スピン ( $S=1/2, 3/2, \dots$ ) の場合は最近接相互作用のみを考える限りギャップレスであることがわかっている。しかしながら、半整数スピン系でも格子との結合を導入すると (格子が二量化し相互作用が交替した結果)、系はギャップを獲得することができる (スピンパイエルス系)。またフラストレーション (次近接相互作用) を新たに導入することも系にスピンギャップをもたせる手段であることが理論的には確立されている。実験的には、例えば、 $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5(\text{Ni}^{2+}; S=1)$ [1]がハルデン物質、 $\text{CuGeO}_3(\text{Cu}^{2+}; S=1/2)$  [2]がスピンパイエルス物質の典型例として知られている。また二次元系としては、規則的に欠損した  $\text{V}^{4+}$ イオン ( $S=1/2$ )の正方格子構造を有する  $\text{CaV}_4\text{O}_9$ [3]においてスピンギャップが見いだされている。

本解説では  $S=1/2$  の二次元直交ダイマー格子をもつ  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  の大型単結晶育成と、得られた単結晶試料を用いて物性測定からこの物質の磁性を議論する。帯磁率などの結果から、この系が強くフラストレートした二次元スピンギャップ系であることを示す。また厳密な基底状態をもつ Shastry-Sutherland モデルとの対応についても述べる。さらに非弾性中性子散乱より明らかになったトリプレット励起の局在性をダイマーの直交性という観点から議論したい。

## § 2. 結晶構造

$\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  は空間群  $I 4 2m$  の正方晶に属し、格子定数は  $a=8.995 \text{ \AA}$ ,  $c=6.649 \text{ \AA}$  である[4].  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  からなる層 (図 1(a)) と  $\text{Sr}^{2+}$  のみからなる層とが交互に  $c$  軸方向に積層した構造をもつ.  $\text{CuBO}_3$  層内において  $\text{Cu}^{2+}$  は平面四配位により  $\text{CuO}_4$  のユニットをもつ. このユニット二つが稜共有によってダイマー  $\text{Cu}_2\text{O}_6$  を形成している. ダイマー同士は  $\text{BO}_3$  を介して二次元的に連なっている. 図 1(a) から  $S=1/2$  のスピンをもつ  $\text{Cu}^{2+}$  のみを抽出したのが図 1(b) である. 以下の議論では面内の最近接 (ダイマー内) 相互作用  $J$  と次近接 (ダイマー間) 相互作用  $J'$  のみを考慮することにする.  $\text{CuBO}_3$  層は  $\text{Sr}_2$  の非磁性層によって空間的に切り離されているので, 面内相互作用は無視できると考えてよい. この構造の最も重要な特徴は, 最近接のダイマーが直交している点にある. また  $J > 0$  (反強磁性的) ならばダイマー間相互作用の符号には関わらずフラストレーションを感じることもわかる.

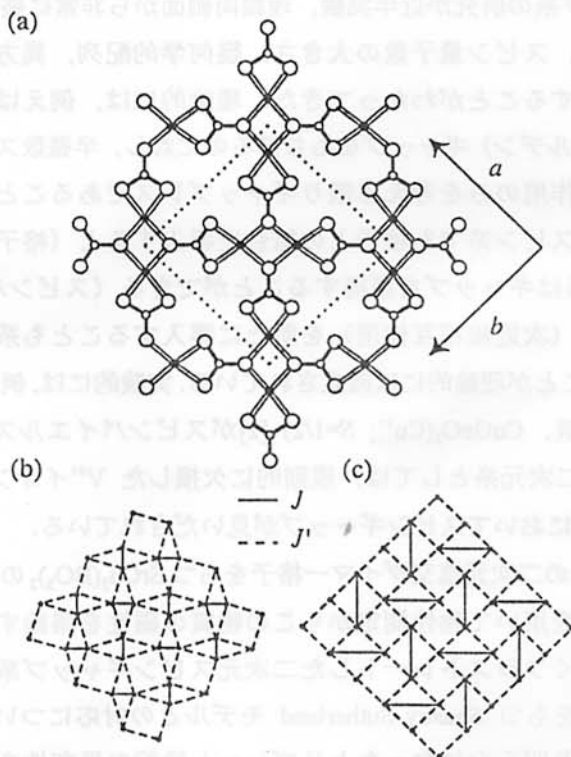


図 1  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  の結晶構造. (a)  $\text{CuBO}_3$  層. (b)  $\text{Cu}^{2+}$  による直交ダイマー格子と相互作用  $J$ ,  $J'$ . (c) Shastry-Sutherland 格子.

### § 3. 単結晶育成

粉末試料合成はこの物質を発見した Smith ら[4]に従い、通常の固相反応法により行った。高純度（99.99%）の出発物質  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  を乳鉢に入れ、丹念に混合した後、一気圧の酸素流中 850 °C で仮焼きをする。さらに 900 °C で数日間の熱処理を数回繰り返せばほぼ酸素欠損のない定比の目的物質が得られる。

$\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  は 950 °C 付近で  $\text{CuO}$ ,  $\text{SrO}$  などに分解するため単結晶育成には何らかの融剤が必要不可欠である。実際 Smith らは  $\text{LiBO}_2$  を融剤とし、白金るつぼを用いたフラックス法により単結晶育成に成功をおさめている[4]。しかしながら結晶のサイズは  $0.20 \times 0.08 \times 0.03 \text{ mm}^3$  と非常に小さく通常の物性測定には不十分な大きさである。当初、我々は彼らのやり方を踏襲し  $\text{LiBO}_2$  を用いたフラックス法による育成を試みた。降温速度、酸素雰囲気、るつぼの大きさや材質など様々に条件を変えたのだが、得られた単結晶はやはり非常に小さかった（あるいは得られなかった）。その上、 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  は 40 °C 程度の水にも分解するため結晶と融剤を分離することすら困難を極めた。この他にも種々の融剤も試したが目的の単結晶を得ることはできなかった。るつぼを用いる通常のフラックス法は融剤を用いる方法として最も簡便で広く使われている方法であるが、育成時に小さな種結晶がお互いに妨害して結晶成長を阻害すること、るつぼからの汚染の可能性などなどの問題点を抱えている。

そこで次に TSFZ 法 (travelling solvent floating zone method ; 溶媒移動浮遊帯域法) を試みた[5]。(融剤を用いない) FZ 法では、原理的に育成開始直後の幾つかの小さい単結晶の中から最終的に一つの結晶が勝ち残るので、大型の単結晶を育成することが可能である。また上述した簡便なフラックス法での問題点（るつぼからの汚染、融剤を単結晶から分離する困難）もない。つまり融剤を用いるフラックス法と良質で大型単結晶が育成できる FZ 法の利点を組合わせたのが TSFZ 法なのである。融剤には  $\text{LiBO}_2$  を使い、装置は物性研付属物質評価施設の FZ-T10000N high-pressure type (クリスタルシステム社) を使用した。最適な育成条件を探すには多くの試行錯誤を要したが最終的に 1 気圧の酸素流中、6 mm  $\phi$  の試料棒、0.5 mm/h の育成速度、20 rpm で回転させた場合、成長開始からおよそ 10 mm 以降でモノドメインが得られることがわかった (図 2(a))。ここでは特に育成速度の重要性を強調しておきたい。上記の速度よりも速いと、例えば 1.0 mm/h で育成すると双晶構造ができるなど良質の結晶は得られない。ゆっくりと育成することで

熔融帯の組成と温度の揺らぎを抑制することができるのであろう。育成物が単結晶であることはラウエ写真，中性子回折などから確認した。結晶は濃青色で透明である。層状構造であることを反映して  $c$  面が容易に劈開する (図 2(a))。

言うまでもないことだが，単結晶を得られたことによって初めて多くの物性測定，例えば中性子散乱で磁気励起の分散関係，ESR やラマン散乱によるトリプレット励起の観察などが可能になった。以下に紹介するように  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  のもたらず興味深い物理の理解はここ 1, 2 年で急速に進展した感はあるが，固体化学屋としては大型単結晶の育成に成功したことの意義を強調したい。

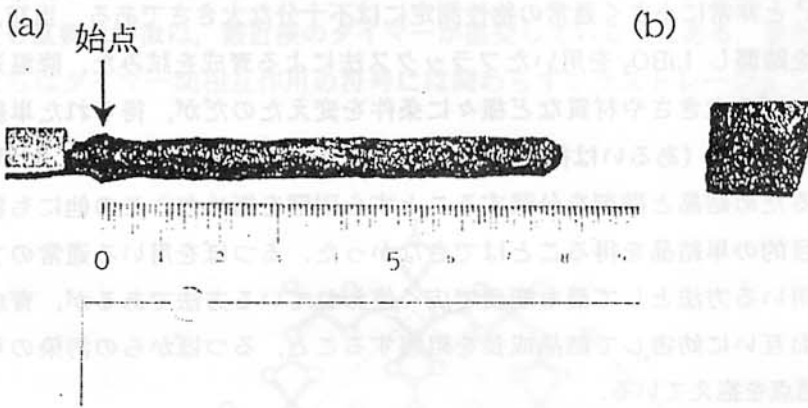


図 2 TSFZ 法により得られた  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  単結晶。(a)試料棒。

育成開始後 (矢印) 約 10 mm 以降はモノドメイン。(b) 劈開した単結晶 (6mm × 6mm × 3mm)。

#### § 4. 二次元スピングャップ系

$\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  がスピングャップ系であることは最初に帯磁率の温度変化より示唆された [6]。図 3 に SQUID 装置を用いて測定した粉末試料 [6] および単結晶 [7] の帯磁率データを示す。粉末試料の 150 K 以上の高温領域の振る舞いは  $S=1/2$  のキュリー・ワイス則に良くあい，ワイス定数  $\theta$  は  $-92.5$  K， $g=2.14$  と見積もられた。単結晶試料の平行及び垂直帯磁率を比べると印可磁場の方向による違いが顕著に見られる。この異方性の原因は  $g$  因子の異方性によるもので，ESR 測定から見積もられた  $g_{\parallel}=2.28$ ， $g_{\perp}=2.05$  を用いると単結晶

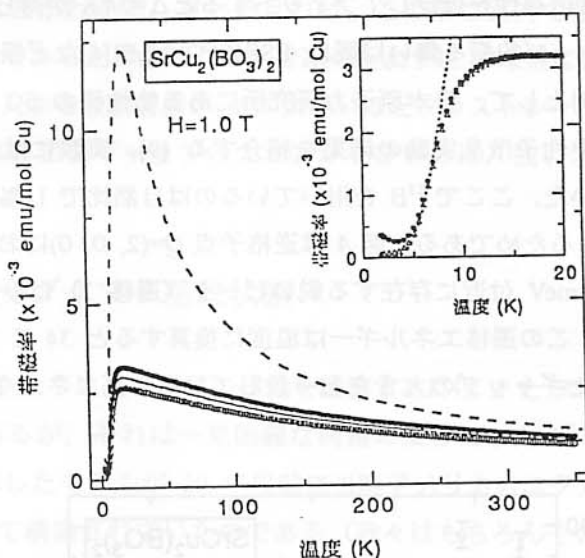


図3  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  の平行帯磁率(●:  $H//c$ )および垂直帯磁率(○:  $H \perp c$ )。実線は粉末試料のデータ，波線は式(2)の孤立ダイマーモデル( $J=30$  K)に基づいた理論曲線。挿入図：平行帯磁率(●)から低温部の不純物項を差し引いたスピン帯磁率( $\Delta$ )。点線は式(1)を用いたフィッティング。

の帯磁率データ二つを規格化することができる。ただしワイス温度は  $\theta = -102.5$  K と粉末試料のそれに比べやや上方修正した値が得られた。

150 K から温度を下げていくと、キュリー・ワイス則から逸脱し、約 15 K で極大値をとった後、急激な減少を見せる。最終的に絶対零度でゼロに近づくように見える。図3の挿入図を見ればわかるように実際には 4 K 以下で帯磁率の上昇がみられるが、これは結晶の不完全性等に由来して誘起された局在スピンによるものであろう。この非本質的と考えられる項 ( $S=1/2$  として  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  の僅か 0.14 %) を差し引いた結果得られるスピン帯磁率をみると、絶対零度では帯磁率ゼロの非磁性状態であること、すなわちこの系がスピンギャップ系であることがわかる。スピンギャップの大きさ  $\Delta$  (基底一重項と最低励起三重項状態とのエネルギー差) は、

$$\chi \propto \exp(-\Delta/T) \quad (1)$$

のような熱活性型の温度依存性を仮定してフィットすると  $\Delta=34$  K が得られた。

この系のスピンギャップ的振る舞いは既に ESR[8]や NMR[6]など様々な物性測定から明らかとなっている。例として、日本原子力研究所にある物性研の 5G PONTA 分光器を用いて行われた非弾性中性子散乱実験の結果を紹介する [9]。実験には 1.5 cm<sup>3</sup> 程度の単結晶 SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を用いた。ここで <sup>11</sup>B を用いているのは自然比で 11% 存在する <sup>10</sup>B による中性子線の吸収をさけるためである。図 4 は逆格子点  $Q=(2, 0, 0)$  におけるエネルギーキャンの結果ある。3.0 meV 付近に存在する鋭いピーク (遷移 1) はトリプレット一個を励起するモードである。この遷移エネルギーは温度に換算すると 34 K であり、上述した帯磁率から見積もられたギャップの大きさと一致している。高エネルギー側の遷移 2, 3 については §5 で議論する。

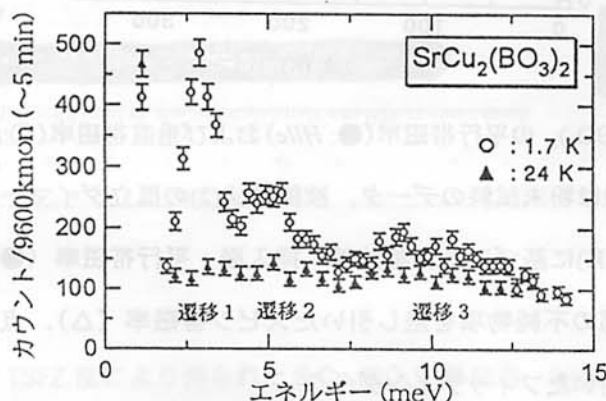


図 4  $Q=(2, 0, 0)$  における中性子散乱強度のエネルギー依存性。

以下では、スピンギャップの機構について議論する。図 2(b)の結晶構造を一瞥すると、 $J$  のみを考える孤立ダイマーモデルで十分のようにも思える (もしそうならば trivial な問題である)。しかし、 $S=1/2$  孤立ダイマーモデルの帯磁率

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3k_B T} \left[ 1 + \frac{1}{3} \exp(J/T) \right]^{-1} \quad (2)$$

では実験結果を再現する試みは完全な失敗に終わった。例えば、帯磁率が極大をとる温度 (15 K) を合わせようとした理論曲線 (図 3 の波線) は実験データより遙か上方にずれている。また高温の極限でこのモデルはキュリー・ワイス則と  $\theta = -J/4 (= -\Delta/4)$  の関係にあるが、 $\theta$  は上述したように -100 K 程度であることから  $\Delta=400$  K という現実 (34 K)



とはかけ離れた値がでてしまう。これらの事実から、ダイマー間相互作用  $J'$  を無視することはできないことがわかる。言い換えれば、この系は面内で強く相関をもった二次元スピンギャップ系であるといえる。§2 で述べたように  $J'$  は系に幾何学的なスピンプラストレーションを導入する役割を担い、 $J'$  が大きいほどプラストレーションの効果は大きい。ワイス温度に比べスピンギャップの大きさが小さいのは、強いスピンプラストレーションのあらわれである。

## §5. 厳密な直交ダイマー基底状態

前章で議論したようにこの物質の磁性を議論するには  $J$  と  $J'$  を露わに考慮した二次元モデルが必要であるが、それは一見困難な問題のように見える。ところが驚くべきことにその物質に対応したモデルが 20 年程前に当時アメリカのユタ大学の理論家 Shastry と Sutherland によって構築されていたのである（我々はもちろんその事実を知らずに実験を始めたわけであるが…）[10]。彼らが考察した格子は図 1 (c) に示すように正方格子に規則的に対角線を入れたものであり、 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  の格子と異なる。しかし、図 1 (c) において  $J$  に対応した対角線の長さを短くすれば図 1 (b) の  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  の格子に変換できることからわかるように、この二つの格子はトポロジカルには全く等価である。従って  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  は Shastry-Sutherland 格子の良いモデル物質になっているわけである。

Shastry らによると、この系を記述する二次元ハイゼンベルグモデルのハミルトニアンは次式で与えられる。

$$\mathcal{H} = J \sum_{\text{n.n.}} s_i \cdot s_j + J' \sum_{\text{n.n.n.}} s_i \cdot s_j \quad (3)$$

ここで、 $J$  からなるダイマーのスピンシングレットの積で書いた波動関数

$$|\Psi\rangle = \prod_a \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \right\rangle_a \quad (4)$$

は " $J'$  の値によらず" 厳密な固有関数になり、特に  $J \gg J'$  のときに厳密な基底状態になる。 $J'=0$  のときに厳密であるのは当たり前のことであるが、 $J' \neq 0$  のときにも厳密性が成り立つのはダイマーが直交する特殊な配列によって  $J'$  に関する相互作用がキャンセルするからである（詳しくは宮原、上田の論文[11]を参照されたい）。式(4)のような厳密なダイマー基底状態をもつ理論モデルは現在までに数多く構築されている。その中で初めて見いだされ、かつ最も有名なモデルが Majumdar と Ghosh によって考察された最近接、次近接

相互作用（それぞれ  $J_{NN}$ ,  $J_{NNN}$ ）からなる一次元鎖モデルである[12]. しかしながらこのモデルが厳密性を満足するためには  $J_{NN}=2J_{NNN}$  を満足しなければならないため, 現実の物質でこの厳格な関係が実現することは不可能であろう（また存在しているとしてもそれを実験的に証明するのは無理であろう）.  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  は Shastry-Sutherland モデルを実現しているばかりではなく, 多くの理論モデルの中で厳密なダイマー基底状態をもつ初めての物質であることは特筆すべき事実である.

宮原, 上田は Shastry-Sutherland モデルより  $\theta$  と  $\Delta$  を  $J$  と  $J'$  の関数として表した[11]. 粉末試料の測定データ ( $\theta=-92.5$ ,  $\Delta=30$  K) から  $J=100$  K,  $J'=68$  K と評価し, これらの値を使うと図 3 の帯磁率の温度変化が見事に再現できることを示した. また単結晶試料による最近のデータ  $\theta=-102.5$ ,  $\Delta=34$  K を用いると  $J=110$  K,  $J'=75$  K が得られている. 粉末試料, 単結晶いずれの場合でも  $J'/J=0.68$  であるから,  $J'$  の寄与が重要であることが理論的にはっきりと示されたわけである.

ここで  $J=0$  の場合を考えると, 図 1(c)からわかるように  $J'$  による二次元正方格子に還元される. このとき系は言うまでもなく反強磁性秩序をもつ. 従って  $J'/J$  を変化させたときスピンギャップ状態から反強磁性状態への相転移が期待できる. 実際, 臨界点は  $(J'/J)_c=0.70$  と決定されているが[11],  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  では  $J'/J=0.68$  であることから臨界点近傍に位置することがわかる. したがって実験的に相互作用の比を変えてやることができれば転移点を越えて反強磁性状態にすることが期待できる. このような観点から今まで Sr サイトの Ba や Ca への置換等を試みたが, 残念ながら系は依然ギャップをもったままで  $\Delta$  の大きさにも殆ど変化が見られていない[13].

## § 6. 局在したトリプレット励起

前章までは  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  の主に基底状態について考察してきたが, 本章では非弾性中性子散乱の結果から励起されたトリプレットの動的性質について議論する[9]. 図 4 に示したように 1.5 K で存在する 3, 5, 9 meV 付近の励起が 24 K では消失することから, これらは全て磁気的な起源をもつ励起であることがわかる. 実際, 他の実験結果と合わせる[8, 9, 14]とエネルギーの小さい順にトリプレットを一, 二, 三個励起するモードであることが明らかになっている. これら三つの励起モードを様々な  $Q$  にわたって測定して得られた分散関係を図 5 に示す. ここで最も重要なのはモード 1 に分散が殆どないこと, 言い換えれば励起された一個のトリプレットが著しく局在していることである. 励起エネルギー



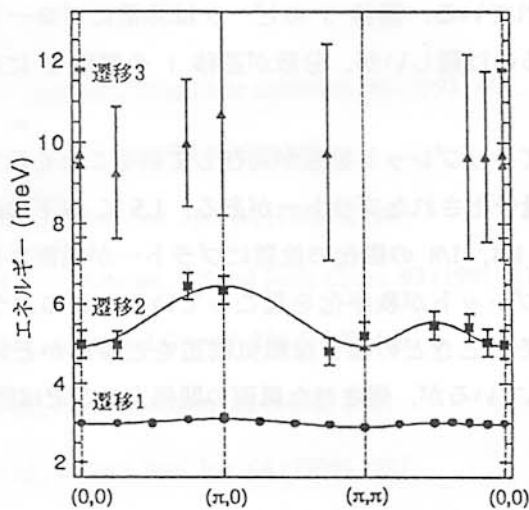


図5 遷移1, 2, 3の分散関係.

ギーの極大値は 3.1 meV, 極小値は 2.9 meV でありその差  $\Delta E$  は僅かに 0.2 meV である. これは他の低次元スピンギャップ系に見られる分散と比べ著しく狭い. 例えば,  $\text{CuGeO}_3$  では鎖方向に 14 meV [15],  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  では面内に 7 meV [16]の分散の幅が観測されている. 通常, このようにトリプレット励起が局在するような状況が生じるのは孤立ダイマー系のように空間的に幾つかのスピンの孤立して存在している場合に限られていた. しかしながら既に述べたように  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  では  $J'/J=0.68$  であり, ダイマーは二次元面内で極めて強い相互作用により結びついているから, トリプレット励起が局在するには何か別の要因を考えなければならない.

実は, ここでもダイマーの直交配列が重要な役割を果たしているのである. 詳細については理論の文献[11]に譲るが, 式(2)の第二項を摂動項として扱ったとき, 六次摂動から初めて一個のトリプレットが動くことが可能になる. すなわち, 五次までの範囲では分散は全くなく, 分散の幅を作り出すのはせいぜい六次摂動以降の項によるものである.

一方, 遷移2の分散は 1.5 meV とやはり小さいが, 逆にここで注目したいのは励起モード1の 0.2 meV に比べると遙かに分散が大きいという事実である. これが意味するのは, トリプレット二個の励起はトリプレット同士の相関により, 動きやすくなっていることである [16, 17]. 理論的にも最近接の位置にいる二つのトリプレットは四次摂動から伝播

可能であることが示されている。遷移 3 のピークは非常にブロードで強度も弱いいため分散関係を正確に議論するのは難しいが、分散が遷移 1 や遷移 2 に比べて大きいとってよさそうである。

$\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  においてトリプレット励起が局在していることを示す他の実験的証拠として磁化曲線にみられる量子化されたプラトーがある。1.5 K 以下の低温で測定した磁化曲線には飽和磁化の 1/3, 1/4, 1/8 の磁化の位置にプラトーが観測された。プラトーの領域では局在性の強いトリプレットが秩序化を起こしている。どのような磁化の値のときに秩序化するのか、またそのときどのような磁気構造をとるのかという問題は非常に興味深く現在活発に議論されているが、残された紙面の関係上ここでは割愛させていただく。

## § 7. まとめ

本稿では二次元直交ダイマー系  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  についての我々の研究の成果を理論結果と交えて報告した。まず TSFZ 法を採用した結果幸運にも得られた大型単結晶の育成について述べた。帯磁率測定よりダイマー間相互作用が強くフラストレートした二次元スピンギャップ系であることを示した。相互作用の大きさとスピンギャップの大きさはそれぞれ、 $J=110$  K,  $J'=75$  K (単結晶の測定データ),  $\Delta=34$  K と見積もられた。フラストレーションと聞くと何か混沌とした状態を連想するが、隣り合うダイマーが直交することに起因して基底状態は厳密に解くことができるという意味では非常にシンプルで美しいモデルといえよう。このように厳密な基底状態をもつことはこの系の励起状態を理論的により深く考察することを可能にした。非弾性中性子散乱の実験結果 (トリプレット一個の励起が殆ど局在してしまうこと、相関をもったトリプレット二個の励起は一個のそれに比べ動きやすくなること) は理論計算によって見事に証明された。

ここで述べた成果は国内外多くの研究者との共同研究によって得られたものである。特に物性研の鬼塚賢三 (以下敬称略) には単結晶育成に関して、同じく物性研の阿曾尚文、西正和、加倉井和久には非弾性中性子散乱実験に関して大変お世話になった。また宮原慎、上田和夫、戸塚圭一からは理論の立場から多くの有益なコメントを頂いた。ここに感謝の意を表したい。

## 参考文献

- [1] J. Darriet and J. P. Pignault, *Solid State Commun.* **86** (1993) 409.
- [1] M. Hase *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 3651.
- [2] S. Taniguchi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (1995) 2758.
- [3] R. W. Smith and D. A. Keszler, *J. Solid State Chem.* **93** (1991) 430.
- [4] H. Kageyama *et al.*, *J. Crystal Growth* **206** (1999) 65.
- [5] H. Kageyama *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 3701.
- [6] H. Kageyama *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999) 1821.
- [7] H. Nojiri *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999) 2906.
- [8] H. Kageyama *et al.*, submitted to *Phys. Rev. Lett.*
- [9] B. S. Shastry and B. Sutherland, *Physica* **108B** (1981) 1308.
- [10] S. Miyahara and K. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 3701.
- [11] C. K. Majumdar and D. K. Ghosh, *J. Math. Phys.* **10** (1969) 1399.
- [12] H. Kageyama *et al.*, *Proc. 4th Int. Symp. Advanced Physical Fields*, ed. G. Kido (National Research Institute for Metals, Tsukuba, Japan, 1999) p.235.
- [13] P. Lemmens *et al.*, to appear in *Physica B*.
- [14] M. Nishi *et al.*, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 6508.
- [15] K. Kodama *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 793.
- [16] T. Momoi and K. Totsuka, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 3231.
- [17] S. Miyahara and K. Ueda, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 3417.