

Zn をドーピングした 2 次元量子スピン系 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の NMR

物質系専攻 47-096023 古林 宏之
 指導教員：瀧川 仁 (教授)

キーワード：核磁気共鳴法, 2 次元量子スピン系, 遷移金属酸化物

$\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ は空間群 $I4_2m$ を有する正方晶であり, 非磁性 Sr 層と磁性を担う CuBO_3 二次元面が交互に積み重なった層状構造を持つ. この CuBO_3 二次元面は理論的に Shastry-Sutherland 格子 (SSL) と等価である. SSL とは正方格子の対角線上に交換相互作用が規則的に直交するように並べられた理論模型である. このハイゼンベルグ系のハミルトニアンは対角線相互作用 J_1 , 正方格子上的相互作用 J_2 として次式で表される.

$$\mathcal{H} = J_1 \sum_{\text{diagonals}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J_2 \sum_{\text{square}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1)$$

Shastry と Sutherland はスピンの $S = 1/2$ の系について, 対角相互作用 J で結ばれたスピン一重項状態, $|S\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle$ の全ダイマーにわたる直積で表現される状態 $|\Phi\rangle = \prod_{\alpha} |S\rangle_{\alpha}$ が常に (1) 式に対する固有状態であり, ダイマー内相互作用とダイマー間相互作用の比が, $J_1/J_2 \ll 1$ のとき厳密なダイマー基底状態である事を理論的に明らかにしている [1]. 後に宮原と上田によってスピンギャップ状態と Néel 状態との臨界点が $J_2/J_1 \simeq 0.70$ であることが計算された [2]. さらに, 宮原らは $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の J_2/J_1 が 0.60 から 0.68 の間にあることを示した. このことから, $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ は臨界点近傍に位置している事が指摘された [4].

$\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ は磁化曲線に $1/8, 1/4, 1/3$ の磁化プラトーが観測される (FIG.1). 磁化プラトーは, triplet の運動エネルギーがフラストレーションのために小さく, 局在性が強いいため, ある磁場下において triplet の秩序化により超周期構造を形成し, その状態が安定になる領域で発現する [3]. その triplet 周辺の局所構造は, triplet のスピン密度が 3 つのダイマーに分布した構造である.

本研究では少量の Zn を不純物として Cu サイトに置換した. Zn と Cu はイオン半径がほぼ等しいた

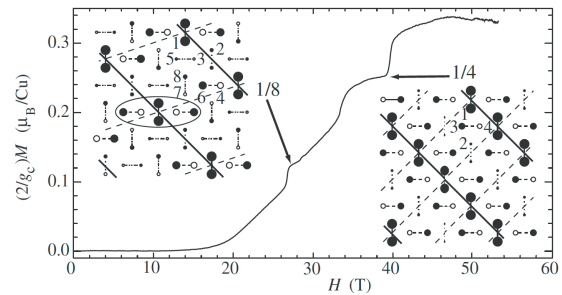


FIG.1 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の磁化過程と各プラトー状態における磁気構造 ($g_c=2.28$). 黒 (白) 丸は磁場に対して並行 (反平行) な磁気モーメントを表し, 面積はその大きさを示す. 図中の楕円は 3 つのダイマーに渡って伝搬した triplet unit を示す [5].

め, 格子を乱す効果が小さい. しかし Cu^{2+} のスピンの $S = 1/2$ に対し, Zn はスピンを持たないので, 局所的にダイマーシングレットが壊され, Cu^{2+} の持つモーメントが顕在化し周辺のスピン状態に影響を与える. $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ 場合, 磁化プラトー状態における三重項周辺の磁気構造から考察すると, 磁気励起の局在性を反映して, 不純物によりスピンが誘起される領域は小さく限られることが期待される. この周辺のスピン構造を調べることで, 系本来の性質の情報を得ようというのが本研究の目的である.

$\text{SrCu}_{2-x}\text{Zn}_x(\text{BO}_3)_2$ の単結晶は LiBO_2 ソルベントを用いた溶媒移動型浮遊帯域溶融法によって育成した. 試料は粉末 X 線回折法を用いて評価し, NMR 用に細いプレート状 ($1.1 \times 1.3 \times 5.2 \text{mm}^3$) に加工した. 不純物が十分に孤立している事を確認するため, 2 種類の Zn 濃度の異なる試料を用意した. Zn 濃度は誘導結合プラズマ質量分析 (ICP) からそれぞれ $x = 0.017, 0.0031$ であると分析された.

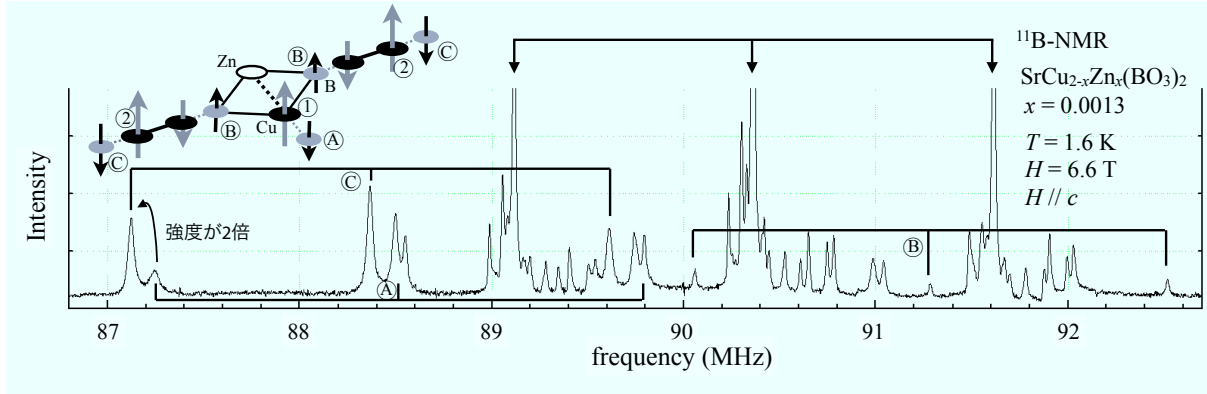


FIG.2 SrCu_{2-x}Zn_x(BO₃)₂ ($x = 0.0013$) の ¹¹B-NMR スペクトル. c 軸に対して, $H = 6.6$ T 印加し, $T = 1.6$ K において測定した. 内挿図は想定される不純物周辺の磁気構造を示す.

FIG. 2 に示した ¹¹B-NMR スペクトルは c 軸方向磁場に $H = 6.615$ T 印加し, $T = 1.6$ K の温度においてスピンエコーのフーリエ変換を, 周波数を少しずつ変えながら重ね合わせることで測定した. ¹¹B 核は $I = 3/2$ の核スピンを持っているために, 四極子相互作用によって NMR ラインが $m \leftrightarrow m - 1$ の遷移に対して 1 サイトにつき 3 本に分裂する. それは外部磁場を H_0 , Zn をドーブしたことにより誘起された局所磁場を H_{loc} とすると,

$$\nu_{m \leftrightarrow m-1} = \gamma(H_0 + H_{loc}) + \nu_Q(m - 1/2) \quad (2)$$

で表される. ここで, γ は核磁気回転比を示し, ¹¹B の値は $\gamma = 13.66$ MHz/T である. また, $H//c$ に対して $\nu_Q = 1.25$ MHz である. 下向きの矢印で記した巨大なピークは不純物によってスピン状態を乱されていない純粋な SrCu₂(BO₃)₂ において確認されるピークである. それ以外のピークは Zn 置換によって一重項が組めなくなって孤立した Cu イオンを中心としてスタッガード的に伝搬した内部磁場起因するピークである. 2 種類の Zn 置換量について, ピーク位置の置換量に対する依存性は見られなかった. このことから, いづれの置換量についても, 孤立した不純物周りの構造を反映したスペクトルになっているといえる. 不純物に起因するピークも四極子相互作用によって各サイトにつき 3 本に分裂するが, 分裂幅は変わらないので, それを手がかりにしてこれらのピークを 3 本ずつの組みにすることが出来る. さらに組みにされたピークのセンターラインを抽出し, (2) 式に代入するとそれぞれの ¹¹B が感じている内部磁場の大きさが算出される.

次に, 測定された磁気構造から, 想定される磁気構造について考察する. 純粋な SrCu₂(BO₃)₂ の高磁場におけるプラトー状態において triplet が 3 組のダイマーに渡って伝搬している磁気構造の様子がこの場合にも適用できると考えると, 不純物周りの Cu の磁気構造は, FIG.2 の内挿図に示したように, Zn を入れたことで singlet ペアが組めなくなった Cu モーメントが大きく正に誘起され, その Zn と Cu を挟むように横たわっているダイマーに, 大きな Cu モーメントからの距離が近い順に負, 正と Cu モーメントが誘起させられるはずである. この 3 種類の Cu モーメントが不純物周辺に誘起させられる特に大きなモーメントであると考えられる. これらの寄与によって, FIG.2 の内挿図中(A), (B), (C) で示した 3 つの B サイトが特に大きな内部磁場を感じていると考えられる. また, 最近接 Cu-B 間の超微細交換相互作用は負に働くため, 各 B サイトにおける内部磁場はそれぞれの B に最も近接した Cu とモーメントの符号が反転するはずである. 以上の考察から, B(B) サイトは正の内部磁場を, B(A) 及び B(C) サイトには負の内部磁場を感じていると考えられる.

以上から最も正にシフトしたピークは, 一番大きな正のモーメントを感じていると考えられる B(B) サイトによるものであると指定できた. 続いて, 負にシフトしたピークの指定である. 不純物周辺の結晶構造に存在する鏡面構造から, B(C) サイトは B(A) サイトの 2 倍存在する. サイト数が 2 倍になれば, ピークの積分強度も 2 倍になるはずである. そこで最も低周波側にある 2 つのピークの積分強度

を比較したところ、丁度2倍であった。これにより、最も負にシフトしたピークの組はB(Ⓐ), その隣のピークの組はB(Ⓒ) サイトであると指定できた。以上の考察から、B(Ⓐ) に近接するCu(Ⓐ) よりもB(Ⓒ) に近接するCu(Ⓑ)の方が大きいモーメントを持っていることがわかった。直感的には不純物に最も近く、ダイマーを切られた相手であるCu(Ⓐ)に最も大きなモーメントが誘起されるであろうと予想されるが、この系においては不純物から少し離れたCu(Ⓑ)に最も大きなモーメントが誘起されるという描像が示された。

Capponi らは理論計算によって、Cu(Ⓐ) とCu(Ⓑ) サイトにおけるのモーメントの大小関係が、ダイマー内相互作用とダイマー間相互作用の比、 J_1/J_2 に依存することを説明してる [6]. J_1/J_2 値が小さいときは、Cu(Ⓐ) サイトに生じるモーメントの方が大きいが、 $J_1/J_2 = 0.66$ でCu(Ⓑ) サイトの方が大きくなり、 $J_1/J_2 = 0.68$ で singlet が崩壊する。この狭い領域の中に、 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の J_1/J_2 値が存在することが分かった。

ところで、B サイトに働いている超微細相互作用はトランスファー成分とダイポール成分の2種類の足しあわせである。トランスファー成分は最近接と次近接のみに効きそれぞれの値が、 $A_1 = -0.269T/\mu_B$, $A_2 = 0.04T/\mu_B$ であると過去の実験から決定されている。一方、ダイポール成分は周辺にある全てのCuモーメントからの寄与を反映する。これらの相互作用を考慮することで、実験的に不純物周辺の7つのCuサイトについてスピンの大きさが決定された。その結果を FIG.3 に示す。不純物周辺の磁気構造は、スタッガードモーメントの伝搬として表現された。また、不純物周辺のCuスピンを対称性を考慮して足し合わせると、0.463 となった。これにより、ダイマーを切られて誘起した $S = 1/2$ のCuのスピン密度は、切られたCu自身に局在するのではなく、周辺にスピン密度が分布していることが分かった。また、実験的に決定されたインピュリティー周りのCuの磁気構造は、Capponi らによる理論計算において $J_1/J_2 = 0.67$ の場合とよく整合した。これにより、非常に高い精度で J_1/J_2 値が0.67であると決定出来た。

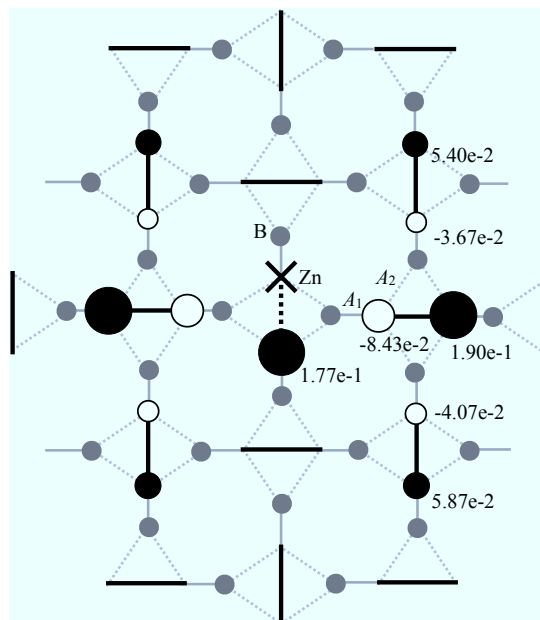


FIG.3 実験的に決定された $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の不純物周辺のスピン構造。黒(白)丸は外場と平行(反平行)に向けたスピンを示す。また、丸の面積はスピンの大きさを示す。

参考文献

- [1] B.S. Shastry and B. Sutherland, *Physica B* **108**, 1069 (1981).
- [2] S. Miyahara and K. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **82**, (1999) 3701.
- [3] H. Kageyama *et al.*, *J. Phy. Soc. Jpn.* **68**, (1999) 1821.
- [4] S. Miyahara and K. Ueda, *J. Phy. Condens Matter* **15**, (2003) R327.
- [5] K. Onizuka *et al.*, *J. Phy. Soc. Jpn.* **69**, (2000) 1016.
- [6] S. Capponi *et al.*, *Phys. Rev. B* **80**, (2009) 094407.

【学会発表】

1. 日本物理学会 2009 年秋季大会「Zn をドーブした 2 次元量子系 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の NMR」
2. 日本物理学会 第 64 回年次大会「Zn をドーブした 2 次元量子系 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の NMR-II」