

令和元年6月10日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05150

研究課題名(和文) 反強磁性交替鎖における量子相転移の研究

研究課題名(英文) Study of quantum phase transition in antiferromagnetic alternating chain

研究代表者

長谷 正司 (Hase, Masashi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・グループリーダー

研究者番号：40281654

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：スピン3/2反強磁性交替鎖物質 RCrGeO_5 ($R = \text{Ho, Er, Nd}$)と NdCrTiO_5 の磁化と中性子散乱を測定し、磁性を調べた。過去に知られていた $R = \text{Y, Sm}$ の場合も含めて、全ての物質で、基底状態はボンド交替が強いダイマー状態であった。基底状態がボンド交替が弱いダイマー状態である物質は見つからなかった。

反強磁性スピン・クラスター物質も研究した。 CuInVO_5 の磁気モーメントが小さいこと、 FeVMoO_7 では、スピン5/2なのに量子ゆらぎが存在すること、 $\text{Rb}_2\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ のゼロ磁場での磁気秩序は、量子臨界点近傍の秩序のような、あまり安定ではない秩序だということが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

RCrGeO_5 ($R = \text{Y, Sm, Ho, Er, Nd}$)と NdCrTiO_5 の研究の結果、2つのCrスピン間に働く交換相互作用の大きさがCr-Cr距離にとっても強く依存することが分かった。Cr-Cr距離が少しでも長くなると、交換相互作用が急激に小さくなるため、これらの物質の2種類の交換相互作用の大きさが大きく異なり、ボンド交替が弱いダイマー基底状態が実現できなかった。

量子臨界点近傍の秩序は通常、圧力や磁場を加えて初めて現れる。 $\text{Rb}_2\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ では、大気圧下のゼロ磁場でも、量子臨界点近傍の秩序が可能なが分かった。

研究成果の概要(英文)：We investigated the magnetism of spin-3/2 antiferromagnetic alternating chain compounds RCrGeO_5 ($R = \text{Ho, Er or Nd}$) and NdCrTiO_5 using magnetization and neutron-scattering measurements. The compounds as well as already known $R = \text{Y or Sm}$ compounds have a strongly dimerized ground state. We were not able to find a compound with a weakly dimerized ground state.

We also studied antiferromagnetic spin cluster compounds. We found a small magnetic moment in CuInVO_5 , reduction of the magnetic moment by quantum fluctuation in FeVMoO_7 in spite of spin-5/2, and unstable ordered state in 0 T in $\text{Rb}_2\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ like an order in the vicinity of a quantum critical point.

研究分野：数物系科学

キーワード：反強磁性交替鎖 量子相転移 混晶 スピンギャップ 中性子非弾性散乱 磁化

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

量子相転移と量子臨界現象は、磁気転移、超伝導転移、金属絶縁体転移などの広範な物性分野で見られ、重要な研究対象となっている。量子相転移とは、量子ゆらぎによって生じる異なる基底状態間の相転移のことで、その境界を量子臨界点と呼ぶ。量子臨界点近傍では、量子ゆらぎの増大により、特異な現象が起こり、量子臨界現象と総称される。

量子スピン系においても、量子臨界現象と量子相転移が発現することがある。その典型例が、反強磁性交替鎖（図 1）である。2 つの交換相互作用の比（交替比 $\alpha = J_2/J_1$ ）が特定の値の時に、基底状態は朝永・ラッティンジャー液体という臨界状態となる。非磁性状態ではあるが、磁気秩序に近い状態である。第 1 励起状態との間にはエネルギー差は無い（ギャップレス）。図 2 に示すように、量子臨界点 α の値と個数はスピンの大きさ S に依存する。量子臨界点をはさんで、異なる非磁性基底状態間の量子相転移が起こる。それらの基底状態の模式図を図 2 に示す。ボンド交替が強いダイマー状態（以下、SD 状態と名付ける）、ボンド交替が弱いダイマー状態（WD 状態）、ハルデン状態（HD 状態）と呼ばれる。全ての非磁性基底状態で、第 1 励起状態との間に有限のエネルギー差（スピンギャップ）が有る。

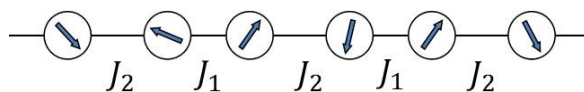


図 1 反強磁性交替鎖の模式図。隣接する 2 つのスピン間に働く交換相互作用の値が 1 つおきに変わる (J_1 、 J_2 、 J_1 …を繰り返す) 1 次元量子スピン系である。

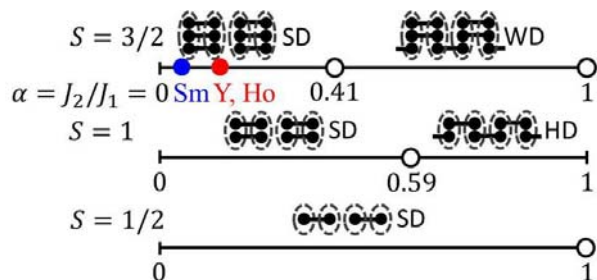


図 2 非磁性基底状態の模式図。スピンの大きさ S と交替比 α に依存する。各格子点（破線楕円）上にスピン 1/2（黒丸）が存在し、1 重項（棒）を形成して非磁性となる。SD、WD、HD はそれぞれ、ボンド交替が強いダイマー状態、ボンド交替が弱いダイマー状態、ハルデン状態を表す。○は量子臨界点で朝永・ラッティンジャー液体が現れる。

反強磁性交替鎖を持つ物質は見つかっている。様々な交替比が報告されていて、臨界状態、SD 状態、HD 状態を持つ物質が存在する。一方、WD 状態を持つ物質は見つかっていない。また、反強磁性交替鎖の量子相転移は実験的には確認されていない。交替比を系統的に変えた実験がなされていないためである。反強磁性交替鎖の量子相転移を実験的に確認するためには、 S が 1 以上で、結晶構造が同一で、混晶作製によって交替比を系統的に変えられる物質群の発見が切望されている。

研究代表者らは、 RCrGeO_5 (R は Y または Sm) [1] が $S = 3/2$ の反強磁性交替鎖を持つ物質であることを中性子非弾性散乱測定の結果から証明した [2]。基底状態は SD 状態で、 $S = 3/2$ ではスピンギャップを持つ初めての物質である。鎖内の交換相互作用の値は、 YCrGeO_5 では 16.0 and 2.3 meV、 $^{154}\text{SmCrGeO}_5$ では 20.9 and 1.1 meV である [2]。

2. 研究の目的

本研究では、反強磁性交替鎖物質 RCrGeO_5 (R は Y または希土類元素) について、複数の R を含んだ混晶物質を作製し、交替比を系統的に変えることで、量子相転移が起こるかどうかを実験的に調べる。

以下の手順で研究を進める。(1)WD 状態が基底状態となる RCrGeO_5 を見つける。隣接する2つのCr スピン間に働く磁気交換相互作用は、Cr-Cr 距離と Cr-O-Cr 角度で決まる。R を変えることで、これらの値が変わるので、交替比 $\alpha = J_2/J_1$ は R によって異なる。よって、WD 状態を持つ RCrGeO_5 が存在する可能性がある。(2)基底状態が SD 状態である物質と WD 状態である物質の混晶を作製し、量子臨界点（ギャップレス点）が存在するかどうかを調べる。

3. 研究の方法

7種類の RCrGeO_5 (R = Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er)の粉末試料を、空気中での固相反応法を用いて作製する。SQUID 磁束計と東京大学物性研究所の共同利用施設の装置を用いて、磁化を測定し、スピングャップの値を評価する。Cr-Cr 距離なども考慮して、WD 状態を持つと思われる RCrGeO_5 を選び出す。中性子非弾性散乱測定を行い、スピン鎖方向の磁気励起の分散関係を決める。理論計算の結果と比較して、WD 状態であることを確認する。WD 状態を持つ物質と SD 状態を持つ物質の混晶を作製する。交替比を系統的に変化させられると考えている。磁化曲線を測定し、ギャップレス現象が現れるかどうかを確かめる。ギャップレス現象は量子臨界現象であると考えられるので、交替比を変化させることで量子相転移が起こることを実験的に示すことができる。

4. 研究成果

(1) RCrGeO_5 の磁気励起

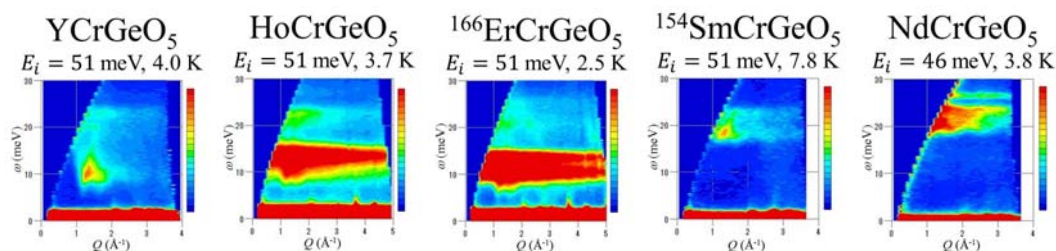


図3 RCrGeO_5 粉末の中性子非弾性散乱強度の Q (散乱ベクトル) と ω (散乱エネルギー) 依存性。

| | d_1 (Å) | d_2 (Å) | d_2/d_1 | Excitations (meV) | J_1 (meV) | J_2 (meV) | J_2/J_1 |
|----|-----------|-----------|-----------|-------------------|-------------|-------------|-----------|
| Y | 2.811 | 2.872 | 1.022 | 10~24 | 16.0 | 2.3 | 0.14 |
| Ho | 2.813 | 2.875 | 1.022 | 10~24 | 16.0 | 2.3 | 0.14 |
| Er | 2.809 | 2.873 | 1.023 | 10?~25 | | | |
| Sm | 2.770 | 2.952 | 1.066 | 18~24 | 20.9 | 1.1 | 0.05 |
| Nd | 2.781 | 2.964 | 1.066 | 18?~25? | | | |

表1 RCrGeO_5 の Cr-Cr 距離 (d_1, d_2)、磁気励起のエネルギー範囲、交換相互作用の大きさ (J_1, J_2)。

J-PARC の HRC 分光器を用いて、 RCrGeO_5 (R = Ho, ^{166}Er or Nd)粉末の中性子非弾性散乱測定を行った。Ho 系と Er 系のそれぞれで、10 から 15 meV と 9 から 15 meV に、強い励起を観測した(図3)。この励起には、Cr の磁気励起と希土類の結晶場励起が含まれている。また、Ho 系と Er 系のそれぞれで、24 と 25 meV 付近まで、弱い励起が見られた。Y 系では、8 から 23 meV に磁気励起が存在する。これら3つの物質では、鎖内で近接する Cr-Cr 距離がほぼ同じで(表1)、Cr の磁気励起もほぼ同じエネルギー域に存在する。Nd 系と Sm 系では、それぞれ、20 から 25 meV と 18 から 23 meV に、Cr の磁気励起が存在する。これら2つの

物質でも、鎖内で近接する Cr-Cr 距離はほぼ同じである。結果として、これら 5 つの物質の基底状態は SD 状態で、WD 状態を持つ RCrGeO₅は見つからなかった。

(2) NdCrGeO₅ と NdCrTiO₅ の比較

RCrGeO₅ 系で、基底状態が WD 状態である物質を見つけるのは難しいと判断し、同じ結晶構造を持つ NdCrTiO₅ に注目した。この物質の反強磁性転移温度は 21K と高いので、小さなスピギャップ、すなわち、WD 状態が期待される。J-PARC の HRC 分光器を用いて、中性子非弾性散乱測定を行った。スピギャップは 6.9meV で、NdCrGeO₅ の値 (18meV) よりも小さかった。しかしながら、磁気励起の解析結果から、基底状態は SD 状態であった。

スイス PSI の HRPT 回折計を用いて、中性子回折測定を行い、NdCrGeO₅ の磁気構造を決めた。Nd の磁気モーメントのみが秩序化することが分かった。一方、NdCrTiO₅ では、Nd と Cr の両方の磁気モーメントが秩序化する [3]。NdCrGeO₅ の方がスピギャップが大きいので、Cr スピンがほぼ非磁性化していて、秩序化しないと結論付けられる。

(3) 反強磁性スピン・クラスター物質の磁性

量子相転移に関連して、反強磁性スピン・クラスター物質も研究した。孤立した反強磁性スピン・クラスターの基底状態は非磁性状態である。一方、クラスター間相互作用が存在する場合、反強磁性秩序状態が現れることがある。孤立系の非磁性基底状態を反映して、臨界点近傍では、磁気モーメントが小さいので、磁気励起のヒッグス・モード (縦ゆらぎ) の発現が期待されている。スピン 1/2 の反強磁性ダイマー (2 つのスピンからなるクラスター) 物質 TiCuCl₃ や KCuCl₃ では、圧力もしくは磁場印加で発生する磁気秩序状態で、ヒッグス・モードの存在が確認されている。理論的には、温度低下によって現れる反強磁性スピン・クラスターの磁気秩序状態でも、ヒッグス・モードは存在し得るのだが、実験的には検証されていない。そこで、以下の 3 種類の反強磁性スピン・クラスター物質の磁性を調べた。

(3-1) CuInVO₅

結晶構造からスピン 1/2 のテトラマー (4 つのスピンからなるクラスター) が弱く結合したスピン系の存在が期待できる [4]。孤立テトラマーのハミルトニアンは、 $\mathcal{H} = J_1 S_2 S_3 + J_2 (S_1 S_2 + S_3 S_4)$ と表される。磁化と比熱を測定した。T_N = 2.7 K 以下で反強磁性秩序が現れる。1.3 K での磁化曲線では、30 T 以上で 1/2 量子磁化プラトーが現れる。理論計算の結果との比較から、J₁ = 240 K (反強磁性) , J₂ = -142 K (強磁性) と評価した。オーストラリア ANSTO の幾つかの装置を用いて、中性子回折を測定したが、磁気反射は観測できなかった。予想通り、磁気モーメントは小さいことが分かった。

(3-2) MVMoO₇ (M = Fe or Cr)

結晶構造からダイマーが弱く結合したスピン系の存在が期待できる。スピンの大きさは Cr では 3/2、Fe では 5/2 である。孤立ダイマーのハミルトニアンは、 $\mathcal{H} = JS_1 S_2$ と表される。FeVMoO₇ の磁化と比熱測定の結果、T_N = 10.8 K 以下で反強磁性秩序が現れることが分かった [5]。理論計算の結果との比較から、J = 10.5 K (反強磁性) と評価した。オーストラリア ANSTO の ECHIDNA 回折計を用いて、中性子回折を測定し、4 K での磁気モーメントを 4.00(7) μ_B と評価した。この値は古典値 4.95(7) m_B (g = 1.98) よりも小さい。量子ゆらぎによる磁気モーメントの短縮を意味していて、スピンの大きさが 5/2 と大きくても、量子ゆ

らぎが存在することを示すことができた。

CrVMoO₇の磁化と比熱測定の結果、T_N = 26.5 K 以下で反強磁性秩序が現れることが分かった[6,7]。理論計算の結果との比較から、J = 25 K (反強磁性) と評価した。オーストラリア ANSTO の WOMBAT 回折計を用いて、中性子回折を測定し、5 K での磁気モーメントを 2.92(7) m_B と評価した。予想に反して、最も短い Cr-Cr 間の相互作用は強磁性であった。磁気構造から、J = 25 K の反強磁性相互作用は、2 または 3 番目に短い Cr-Cr 間に存在すると考えられる。

(3-3) Rb₂Ni₂Mo₃O₁₂

結晶構造からスピン 1 のテトラマーが弱く結合したスピン系の存在が期待できる[8]。孤立テトラマーのハミルトニアンは、 $\mathcal{H} = J_1 S_2 S_3 + J_2 (S_1 S_2 + S_3 S_4)$ と表される。磁化と比熱を測定した。理論計算の結果との比較から、J₁ = 9 K (反強磁性) , J₂ = 18 K (反強磁性) と評価した。比熱の温度依存性では、3T 以上の磁場で磁気転移が見られた。転移温度の磁場依存性から 0T でも磁気転移があると予想される。ゼロ磁場での磁気秩序は、量子臨界点近傍の秩序のような、あまり安定ではない秩序と考えられる。

<引用文献>

- [1] R. V. Shpanchenko et al., *J. Solid State Chem.* 181, 2433 (2008).
- [2] M. Hase et al., *Phys. Rev. B* 90, 024416 (2014).
- [3] S. Kori et al., *Phys. Rev. B* 91, 144403 (2015).
- [4] M. Hase et al., *Phys. Rev. B* 94, 174421 (2016).
- [5] M. Hase et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* 88, 034711 (2019).
- [6] M. Hase et al., *Phys. Rev. B* 95, 144429 (2017).
- [7] M. Hase et al., *Phys. Rev. B* 98, 139901E (2018).
- [8] M. Hase et al., *Phys. Rev. B* 96, 214424 (2017).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① M. Hase, J. R. Hester, K. C. Rule, V. Yu. Pomjakushin, A. Matsuo, and K. Kindo, Reduction of the ordered magnetic moment by quantum fluctuation in the antiferromagnetic spin-5/2 dimer compound FeVMoO₇, *J. Phys. Soc. Jpn.* 88, 034711 (2019). 査読有, 10.7566/JPSJ.88.034711.
- ② M. Hase, Y. Ebukuro, H. Kuroe, M. Matsumoto, A. Matsuo, K. Kindo, J. R. Hester, T. J. Sato, and H. Yamazaki, Erratum: Magnetism of the antiferromagnetic spin-3/2 dimer compound CrVMoO₇ having an antiferromagnetically ordered state, *Phys. Rev B* 98, 139901E 1-1 (2018). 査読有, 10.1103/PhysRevB.98.139901.
- ③ M. Hase, M. Matsumoto, A. Matsuo, and K. Kindo, Magnetic properties of the antiferromagnetic spin-1/2 tetramer compound CuInVO₅, *J. Phys.: Conference Series* 969, 012100 (2018). 査読有, 10.1088/1742-6596/969/1/012100.
- ④ M. Hase, A. Matsuo, K. Kindo, and M. Matsumoto, Magnetism of the spin-1 tetramer compound A₂Ni₂Mo₃O₁₂ (A = Rb or K), *Phys. Rev B* 96, 214424 1-8 (2017). 査読有, 10.1103/PhysRevB.96.214424.

- ⑤ M. Hase, Y. Ebukuro, H. Kuroe, M. Matsumoto, A. Matsuo, K. Kindo, J. R. Hester, T. J. Sato, and H. Yamazaki, Magnetism of the antiferromagnetic spin-3/2 dimer compound CrVMoO_7 having an antiferromagnetically ordered state, Phys. Rev B 95, 144429 1-7 (2017). 査読有, 10.1103/PhysRevB.95.144429.
- ⑥ M. Hase, M. Matsumoto, A. Matsuo, and K. Kindo, Magnetism of the antiferromagnetic spin-1/2 tetramer compound CuInVO_5 , Phys. Rev B 94, 174421 1-7 (2016). 査読有, 10.1103/PhysRevB.94.174421.
- ⑦ M. Hase, S. Asai, M. Soda, T. Masuda, D. Kawana, T. Yokoo, S. Itoh and M. Kohno, Magnetic excitations in antiferromagnetic alternating spin-3/2 chain compounds RCrGeO_5 , J-PARC annual report 2015, 30-31. 査読有,

[学会発表] (計 14 件)

- ① M. Hase, Magnetic excitations in antiferromagnetic alternating spin-3/2 chain compounds RCrGeO_5 (invited), 物性研短期研究会「固体物性の中性子散乱研究の現在と将来～日米協力事業の今後を見据えて～」、2018
- ② 長谷正司、浅井晋一郎、左右田稔、益田隆嗣、川名大地、横尾哲也、伊藤晋一、河野昌仙、スピンの 3/2 反強磁性交替鎖物質 RCrGeO_5 の磁気励起、日本物理学会、2018
- ③ 長谷正司、浅井晋一郎、左右田稔、益田隆嗣、川名大地、横尾哲也、伊藤晋一、河野昌仙、スピンの 3/2 反強磁性交替鎖物質 RCrGeO_5 の磁気励起、MI・計測合同シンポジウム 2018、2018
- ④ M. Hase, S. Asai, M. Soda, T. Masuda, D. Kawana, T. Yokoo, S. Itoh, and M. Kohno, Magnetic excitations in antiferromagnetic alternating spin-3/2 chain compounds RCrGeO_5 , 日本中性子科学会・第 17 回年会、2017
- ⑤ M. Hase, S. Asai, M. Soda, T. Masuda, D. Kawana, T. Yokoo, S. Itoh, and M. Kohno, Magnetic excitations in antiferromagnetic alternating spin-3/2 chain compounds RCrGeO_5 , 28th International Conference on Low Temperature Physics (LT28), 2017

他 9 件

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

https://samurai.nims.go.jp/profiles/hase_masashi

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：河野 昌仙

ローマ字氏名：Kohno Masanori