

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 3 月 31 日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23740262

研究課題名（和文） 籠目格子反強磁性体におけるスピンの固体-液体量子相転移

研究課題名（英文） Quantum phase transition between spin solid and liquid states on kagome antiferromagnet

研究代表者

小野俊雄（ONO TOSHIO）

大阪府立大学・大学院理学系研究科・准教授

研究者番号：40332639

研究成果の概要（和文）：

本研究では、基底状態の異なる籠目格子反強磁性体の混晶を系統的に作成することにより、基底状態とそのスピンドYNAMIKSの制御を試みた。混晶の基になる両端の物質は、それぞれ低温でスピンの秩序化するものと、非磁性なpinwheel VBS状態と呼ばれる基底状態を持つものである。混晶系の混合比を調整した試料について磁気測定を行ったところ、非磁性な基底状態から磁気的な状態への励起ギャップおよび、反強磁性転移温度が混合比により系統的に変化することを観測した。研究期間の初年度に作成した単結晶試料で、中性子非弾性散乱の測定を試みたが、相互作用のランダムネス効果が強く、十分な強度の磁気励起を観測することができなかった。この実験に関しては、研究期間の終了間際に良質な単結晶が得られたため、今後の発展に繋げることが出来ており、今後到低次元磁性体の研究に係数効率の綿で有利な中性子飛行時間分解法を用いた磁気励起の研究を進めていく予定である。

研究成果の概要（英文）：

I have tried to control the ground states and the spin dynamics of the kagome antiferromagnets (KAF) by synthesizing the systematic mixture system of two kinds of fluoride kagome compounds which have the different ground states. An end member of the mixture system has the antiferromagnetically ordered state. Another end member has the non-magnetic pinwheel VBS state as the ground state. It was found that the phase transition temperature and the excitation energies from non-magnetic ground state to first excited magnetic state exhibit systematical change from the results of magnetic measurements carried out for the samples with various mixing ratio. In the first year of this project, first trial of the inelastic neutron scattering experiments using the single crystal have been performed, however, any strong magnetic excitations were not observed because of the broadening of the excitation signals caused by the randomness effects. At the end of the period of the present project, sufficiently large crystals suitable for the neutron scattering experiments were obtained. A detailed research for magnetic excitations for the mixed system will be performed using the neutron time-of-flight spectrometers, which has the advantage of counting efficiency for the low dimensional antiferromagnetic system.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：物性実験，磁性フラストレーション系

### 1. 研究開始当初の背景

籠目格子は，図1のように正三角形の頂点を共有するように2次元平面に敷き詰めることで構成される．この格子点上に反強磁性的

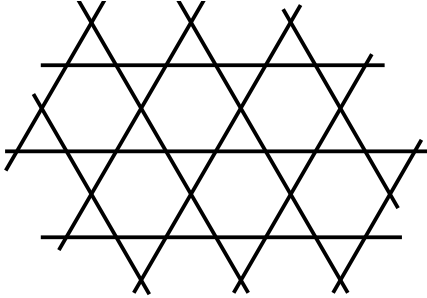


図1 籠目格子

な最近接相互作用持つ磁性イオンを配置したものが，籠目格子反強磁性体である．籠目格子反強磁性体はフラストレーションの強い系として知られており，量子効果が顕著に現れる $S=1/2$ の量子スピン系においては，古典スピン系とは全く異なる基底状態が出現する可能性があることが予想されている．その中でも隣接する2つの $S=1/2$ のスピンでダイマーを組んだモデル（ダイマーモデル）を出発点とする方法を用いると，予測される基底状態として，以下の2つがある．

- a) 非磁性なスピン1重項状態を形成したダイマー（共有結合）が長周期配列をする共有結合固体（Valence-Bond-Solid: VBS）状態．
- b) 不特定の相手とダイマーを組んだ状態が共鳴する共鳴共有結合（Resonating-Valence-Bond: RVB）状態．VBSとは異なり対称性の破れないためスピン液体とも呼ばれる．

申請者のグループで発見したフッ化物の籠目格子反強磁性体である $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ および $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ は，結晶学的な $ab$ -面内で磁性イオンの $\text{Cu}^{2+}$ -イオンが籠目格子を形成している．これまでの研究から， $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ は基底状態で図2の(a)のように相互作用の最も大きな $J_1$ ボンドで結合する2つのスピンで1重項ダイマーを形成するVBS状態の一種であることが分かった．また，磁気的な励起状態との間に約 $2\text{meV}$ のギャップが存在することを確認している．一方， $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ では，磁気的な状態とはギャップレスで，基底状態は図2の(b)のように，スピンの長距離秩序をして

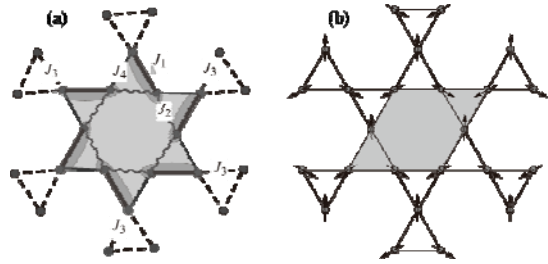
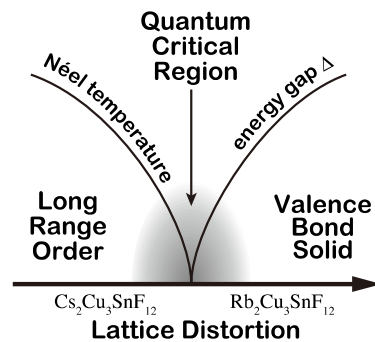


図2 (a)  $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ : 非磁性なVBS状態  
(b)  $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ : 磁気的な長距離秩序状態

この両者の差は，籠目格子の面間に位置する $\text{Rb}^+$ -イオンと $\text{Cs}^+$ -イオンのイオン半径の差に由来する． $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ では，室温ですでに籠目格子を構成する三角形の一部が歪んでいて，図2(a)のように4種類の相互作用が存在し，最小の $J_4$ に対し，最大の $J_1$ は2倍程度の大きさを持つ．この大きな歪みが，VBS状態を安定させている．一方， $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ では歪みが小さいために，VBS状態が不安定になり面間の相互作用によって秩序化すると考えられる．

### 2. 研究の目的

籠目格子反強磁性体である $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ は，非磁性な共有結合（Valence Bond）固体状態を基底状態として持つ．一方 $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ は，磁気的な長距離秩序状態を基底状態として持つ．本研究の目的は，両者の混晶系 $(\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x)_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ を作成して，その基底状態が $x$ に対してどのように変化するかを系統的に調べ，基底状態間の相転移である量子相転移，およびその近傍の新たな基底状態の振る舞いを捕らえることである．



$\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ の $\text{Rb}^+$ -イオンを $\text{Cs}^+$ -イオンに置換していくことで，格子の歪みが緩和されていくことが考えられる．そして，ある特定の置換比のところでは，VBS状態に存在するギャップがゼロになり，基底状態がVBS状態から長距離秩序状態へと転移する量子相転移が起こると考えられる．

図3は本研究の概要を表したものである。横軸の格子歪みは、両者の混晶系  $(\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x)_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$  の  $x$  を変化させることで制御する。その際に、長距離秩序相側では磁気相転移温度を、VBS相側ではギャップの大きさを指標にして量子相転移を起こす  $x_c$  を求めることが本研究の第1の目的である。

$x = x_c$  においては、ギャップレスな非磁性励起状態をもつ、スピン液体的なRVB状態が実現されていると考えられる。RVB状態が実現されていると、一重項ペアを励起した際に2つのスピノンに励起エネルギーが分配されることから、磁気励起に連続領域が現れると予想される。本研究の第2の目的は、 $x = x_c$  の単結晶について中性子散乱法により、スピン液体的なRVB状態を捕らえることである。

### 3. 研究の方法

本研究は、大きく分けて以下の3つのプロセスに分けて行う。

- 1). 混晶の母物質となる  $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$  と  $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$  の作成
- 2). 混晶系  $(\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x)_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$  の作成と磁化・比熱の測定による量子臨界点の探索
- 3). 量子臨界点近傍の試料の大型化と中性子散乱による磁気励起の測定・強磁場物性の観測

混晶系の作成には、多量の母物質を合成する必要がある。そのため、1)については研究期間の初年度を通して、2)と並行して継続する。研究の第一段階としては、1)と2)により、磁気秩序温度および励起ギャップの  $x$  に対する依存性をまとめることである。第二段階では、2)の結果より得られた臨界点  $x_c$  の試料について単結晶の大型化を行い、中性子散乱により磁気励起を観測することで、RVB的な振る舞いを捕らえる。また、2つの母物質の間で見えていた強磁場物性の差を理解するために、臨界点付近の試料についても強磁場による磁化・ファラデー回転の測定を行う。

### 4. 研究成果

研究機関の序盤は混晶系の合成を行い、混晶比の変化に対する磁性の変化を研究した。図4は、混晶系の両端の物質の帯磁率と、非磁性状態と磁気的な状態とのエネルギーギャップが小さくなる、RbとCsの比が2:1 ( $x=1/3$ ) となる混晶についての帯磁率の比較である。

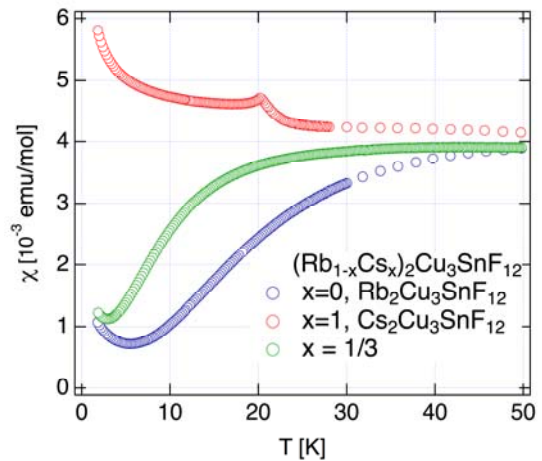


図4 混晶系の両エンドメンバーと、Rbの1/3をCsで置換した試料の帯磁率

得られたデータについて、 $\Delta$ が一意に決まると仮定すると、 $x=0$ の試料では  $\Delta/k_B \sim 22$  Kとなるのに対して、 $x=1/3$ の試料では  $\Delta/k_B \sim 12$  Kと半分程度に減少することが分かった。Xの変化による、磁気状態への励起エネルギーと、反強磁性転移温度の依存性をまとめると、図5ようになる。

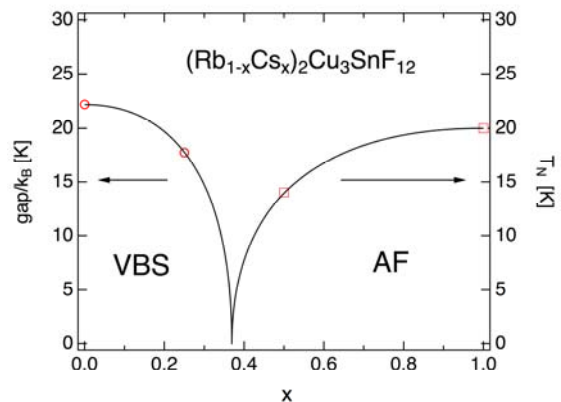


図5 励起ギャップ（左軸）および反強磁性転移温度（右軸）の混晶比  $x$  依存性。

この図から、この混晶系の基底状態が変化する量子相転移点は  $x=0.36$  付近であることが分かる。

この量子相転移点より僅かに小さいVBS相側にある  $x=1/3$  の試料について、大型単結晶の育成に成功したので、中性子非弾性散乱による磁気励起の測定を行った。図6に示す。

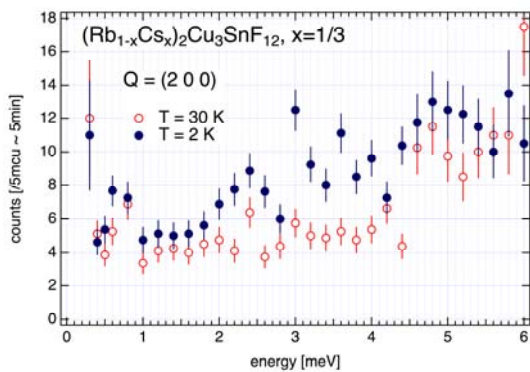


図6  $x=1/3$ の試料における、逆格子点 $Q=(2\ 0\ 0)$ におけるエネルギースキンの結果. 青塗りの点が  $T=2\text{K}$ , 赤の白抜き丸が $T=30\text{K}$ のデータに対応している.

実験結果を見ると、低温( $T=2\text{K}$ )のデータと高温( $T=30\text{K}$ )のデータの間には有意な差があるように見えるが、 $x=0$ ないしは $x=1$ の試料で観測されたような明瞭な温度変化は観測できなかった。これは、混晶系特有のランダムネス効果により、磁気励起が十分な強度を持っていないためであると考えている。今後はまず、 $x$ が小さく、ランダムネス効果の小さい試料について磁気励起を観測し、 $x=0$ のスペクトルからの変化を調べる必要がある。

今年度は、引き続き両者の混晶系を様々な組成比で合成し、磁気測定を行ってきたが、使用している試薬の問題から大型単結晶の育成は遅れを生じてしまった。この混晶系についての磁気励起の実験は、平成25年度によりRb側に近い $x=0.2$ の混晶について測定を開始する予定である。並行して行っている $A=\text{Cs}$ の物質についてのスピン波励起の測定からは、磁気測定等から分かっている隣接スピン間の相互作用に比べて、異常に分散関係の振幅が小さくなっていることが分かった。これは、フラストレーションのある量子スピン系に特徴的な、大きな量子再規格化現象であると考えられる。現在、より高分解能での磁気励起測定を進めて、分散関係の詳細を調べるとともに、低温での格子歪みを反映したスピン波のモード計算を進めている。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① 小野俊雄, スピン 1/2 のカゴメ格子反強磁性体の基底状態と磁気励起, 波紋, 23 巻, 25-28, 2013 年, 査読あり
- ② Umegaki, H. Tanaka, T. Ono, M. Oshi-

kawa and K. Sakai, Thermodynamic properties of quantum sine-Gordon spin chain system  $\text{KCuGaF}_6$ , Phys. Rev. B, 85 巻, 144423 (1-9), 2012 年, 査読あり

- ③ T. Amemiya, I. Umegaki, H. Tanaka, T. Ono, A. Matsuo and K. Kindo, Ferromagnetism in induced in the anisotropic stacked kagome lattice antiferromagnet  $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{CeF}_{12}$ , Phys. Rev. B, 85 巻, 144409 (1-9), 2012 年, 査読あり
- ④ Y. Shirata, H. Tanaka, T. Ono, A. Matsuo, K. Kindo and H. Nakano, Quantum Magnetization Plateau in Spin-1 Triangular-Lattice Antiferromagnet, J. Phys. Soc. Jpn, 80 巻, 093702 (1-4), 2011 年, 査読あり
- ⑤ F. Yamada, H. Tanaka, T. Ono and H. Nojiri, Transition from Bose glass to a condensate of triplons in  $\text{Tl}_{1-x}\text{K}_x\text{CuCl}_3$ , Phys. Rev. B, 82 巻, 020409 (R) (1-4), 2011 年, 査読あり.

[学会発表] (計 10 件)

- ① 富永紘基, 小野俊雄, 山口博則, 細越裕子, 田中秀数,  $S=1/2$  三角格子反強磁性体混晶系  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$  のランダムネス効果, 日本物理学会第 68 回年次大会, 広島大学東広島キャンパス, 2013 年 3 月 26 日
- ② 小野俊雄, S. T. Hannahs, N. A. Fortune, J. -H. Park, T. P. Murphy, 高野安正, 富永紘基, 山口博則, 細越裕子, 田中秀数, 三角格子反強磁性体  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  における磁場中相転移の角度依存性, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 横浜国立大学常盤台キャンパス, 2012 年 9 月 18 日~21 日
- ③ T. Ono, K. Matan, Y. Nambu, J. Yamaura, T. J. Sato, H. Yamaguchi, Y. Hosokoshi, and H. Tanaka, Strong renormalization of spin-wave spectrum in  $S=1/2$  kagome antiferromagnet, 6<sup>th</sup> International Conference on Highly Frustrated Magnetism 2012, McMaster University, 2012 年 6 月 4 日~8 日
- ④ 梅垣いづみ, 田中秀数, 小野俊雄, M. Laver, Ch. Niedermayer, Ch. Ruëgg, 一次元反強磁性鎖  $\text{KCuGaF}_6$  の低エネルギー励起と量子 sine-Gordon モデルの素励起, 日本物理学会第 67 回年次大会, 関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス, 2012 年 3 月 24 日~27 日
- ⑤ 田代大志, 西山昌秀, 小山田明, 伊藤哲明, 前川覚, 矢野みどり, 小野俊雄, 田中秀数, スピンギャップ系かごめ格子反強磁性体  $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$  の磁気構造, 日本物理学会第 67 回年次大会, 関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス, 2012 年 3 月 24 日~27 日
- ⑥ 小野俊雄, Kittiwit Matan, 南部雄亮, 佐

藤卓, 山口博則, 細越裕子, 田中秀数,  
S=1/2 籠目格子反強磁性体のスピン波励起における負の量子再規格化, 日本物理学会第 67 回年次大会, 関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス, 2012 年 3 月 24 日~27 日

- ⑦ 白田雄高, 田中秀数, 小野俊雄, 松尾晶, 金道浩一, 中野博生, 三角格子反強磁性体における強磁場磁化過程の理論的な 1/3 磁化プラトーとの比較, 日本物理学会秋季大会, 富山大学五福キャンパス, 2011 年 9 月 21 日~24 日
- ⑧ 小野俊雄, Kittiwit Matan, 南部雄亮, 佐藤卓, 山口博則, 細越裕子, 田中秀数, S=1/2 カゴメ格子反強磁性体 Cs<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>SnF<sub>12</sub> の基底状態と磁気励起, 日本物理学会秋季大会, 富山大学五福キャンパス 2011 年 9 月 21 日~24 日
- ⑨ 臼居泰志, 梅垣いづみ, 小野俊雄, 田中秀数, 籠目格子反強磁性体 Cs<sub>2</sub>LiMn<sub>3</sub>F<sub>12</sub> における 2 次元的熱力学特性, 日本物理学会秋季大会, 富山大学五福キャンパス 2011 年 9 月 21 日~24 日
- ⑩ T. Ono, K. Matan, Y. Nambu, T. J. Sato and H. Tanka, Ground State and Magnetic Excitations of S=1/2 Kagome Antiferromagnets, 26<sup>th</sup> International Conference on Low Temperature Physics, 2011 年 8 月 10 日, 北京国際会議センター, 中華人民共和国

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小野 俊雄 (ONO TOSHIO)  
大阪府立大学・理学系研究科・准教授  
研究者番号: 40332639

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

田中 秀数 (TANAKA HIDEKAZU)  
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号: 80188325