

# スピニアイスの強磁場下における格子歪みの研究

唐 楠<sup>1</sup>, 巖 正輝<sup>2</sup>

1 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 中辻研究室

2 東京大学大学院 工学研究科 物理工学専攻 小濱研究室

## 著者紹介

唐 楠: 専門は希釈冷凍機を用いた熱力学量の低温測定。本研究では試料の合成、加工、データ解析を行った。

巖 正輝: 専門は強磁場測定。本研究では強磁場における磁歪測定とデータ解析を行った。

## 要旨

フラストレート磁性体において、様々な相互作用が拮抗することにより、スピンの磁気秩序が低温まで抑圧されるスピン液体状態が実現する。幾何学的フラストレーションを有するパイロクロア格子上で実現するスピニアイス状態がその代表例の一つである。スピニアイス状態ではスピンは長距離秩序せず、“2-in, 2-out”の短距離相関を示す。このスピン相関を形成するにあたって、結晶場効果などによってもたらされた局所的なイジング異方性が非常に重要となるが、この基本的な条件について系統的な研究はされていない。我々はイジング異方性が強い古典スピニアイスの  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  と横磁場の効果によってイジング異方性が少し弱い量子スピニアイスの  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  の高磁場下の磁歪測定を行い、未知現象を開拓するとともに、イジング極限でのスピニアイスの物理を格子歪みの観点から理解することを目指した。その結果、 $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の磁歪は~35 T でブロードな hump を形成するが、 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  の磁歪は単調減少することが観測された。これらの特徴は単純な結晶場効果では説明できず、主に exchange-striction によるものと推察する。

## 1. 研究背景と目的

パイロクロア酸化物  $R_2T_2O_7$  はフラストレート磁性体の代表的な物質として長年精力的に研究されてきた。 $R$  は磁性を担う希土類元素で、 $T$  は非磁性の遷移金属元素である。 $R^{3+}$  と  $T^{4+}$  はそれぞれ正四面体が連なったパイロクロア格子を形成する (図 1 (a))。  $R^{3+}$  イオンは酸素イオンに囲まれており、その結晶場効果によって、強い局所的なイジング異方性を有する。このようなイジング異方性と磁気的な相互作用の競合により、極低温においても秩序しないスピン液体状態が実現する。このようなスピン液体の有名な例として、“古典スピニアイス”がある。古典スピニアイスにおける基底状態では、局所的な拘束条件 (i.e., アイスルール) によって、一つの正四面体において 2 つのスピンが四面体の内、2 つのスピンが外を向く“2-in, 2-out”の短距離相関を形成する。このようなスピン相関は結晶全体にわたって巨視

的な縮退をもたらし、この縮退による残留エントロピーは 1999 年に A.P. Ramirez らによって行われた比熱測定で確認されている[1]。スピニアイスがこれほど注目を浴びたのは、珍しい基底状態の短距離相関だけでなく、新奇な“磁気モノポール”励起が発見されたからである。磁場を[111]方向にかけると“2-in, 2-out”状態のスピンを一つフリップすることができ、その結果“3-in, 1-out”と“1-in, 3-out”がペアでつくられ、正と負の磁荷をそれぞれもった素粒子の磁気モノポールと数学的に等価であることが知られており、凝縮系物理だけでなく、高エネルギー分野へも波及が及ぶ[2]。

$\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  と  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  は“古典スピニアイス”の代表的な物質であり、基本物性は双極子スピニアイスモデルによって良く記述できる[3]。Pr 化合物である  $\text{Pr}_2\text{T}_2\text{O}_7$  ( $T = \text{Zr, Hf, Sn}$ ) [4-7]は量子効果によってスピンの“融解”した“量子スピニアイス”の候補物質であると知られている。量子スピニアイスは量子的にエンタングルした“2-in, 2-out”のスピンの相関によって特徴づけられ、その励起は、新奇な線形分散を有するギャップレスな“フォトン”やギャップを有する“量子モノポール”と“磁気モノポール”がある。量子スピニアイスは摂動的に加わった横磁場の揺らぎによって、イジング異方性が古典スピニアイスとくらべ少し弱くなっている。このように局所的なイジング異方性は古典・量子スピニアイス状態を実現する非常に大事な要素でありながら、この基本的な条件に対する系統的な研究はなされてこなかった。

本研究では、古典スピニアイスの  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  と量子スピニアイスの候補物質である  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  における ~ 53 T に上る強磁場下での磁歪測定を行った。磁歪とは、磁場下におけるマクロな格子の伸び縮みであり、ミクロなスピン相関の情報を反映している。さらに、我々が行う強磁場下での磁歪測定は、先行研究の高磁場下磁化測定[8]との比較を行うことによって、magnetoelastic coupling の強さに関して知見を得ることができる。Magnetoelastic coupling は、格子を歪ませることによってフラストレーションを解消する作用があるため、フラストレート磁性体においては非常に重要な相互作用の一つである。これらスピニアイス物質の強磁場下での磁歪測定を行い、未知現象を開拓するとともに、イジング極限でのスピニアイスの物理を格子歪みの観点からさらに理解することを目指す。

## 2. 実験方法

### ■ 結晶合成

$\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  の単結晶試料は、焼結した  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  の多結晶試料棒をフローティングゾーン炉にセットして成長した。フローティングゾーン炉は、東京大学物性研究所 5F の高温キセノンランプフローティングゾーン炉(Crystal Systems Co., model: FZ-T-12000-X-VPS-B)を用いた。合成の手順は[9]に記されている。フローティングゾーンでは、原料となる多結晶の試料棒の一部 (feed rod)を加熱し、種結晶(seed rod)となる下部の単結晶と試料棒との間に溶融部を作り、その融液部を表面張力によって支えながら全体を下方に移動させ、融液部を冷却して単結晶を得ている。炉の模式図を図 1 (b)に示した。坩堝を用いないため、坩

坩堝からの不純物混入が避けられ、純度の高い結晶が得られる。さらに、坩堝の耐熱温度が融解の最高温度の律速にならないため、高融点物質も扱える。実際の  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  単結晶成長時の写真は図 1 (c)に示し、成長時の重要なパラメータは表 1 にまとめた。合成した試料は後方散乱ラウエ X 線回折装置 (Photonic Science)を用いて[111]方向の方位出しを行った(図 1(d)(e))。試料は結晶方位切断機(CU-02, Crystal Systems Corporation)を用いて F B G 法用に長方体に加工した。

Ar-H <sub>2</sub> flow rate	0.2 L/min
Pulling down rate	Feed: 19 mm/h Seed: 19 mm/h
Rotation	Feed: 10 rpm, clockwise Seed: 10 rpm, counterclockwise
Xe lamps	3 kW × 4 ON
Melting start	~14 % power
Connect two rods	25~30 % power

表 1: 単結晶成長時のパラメータ。

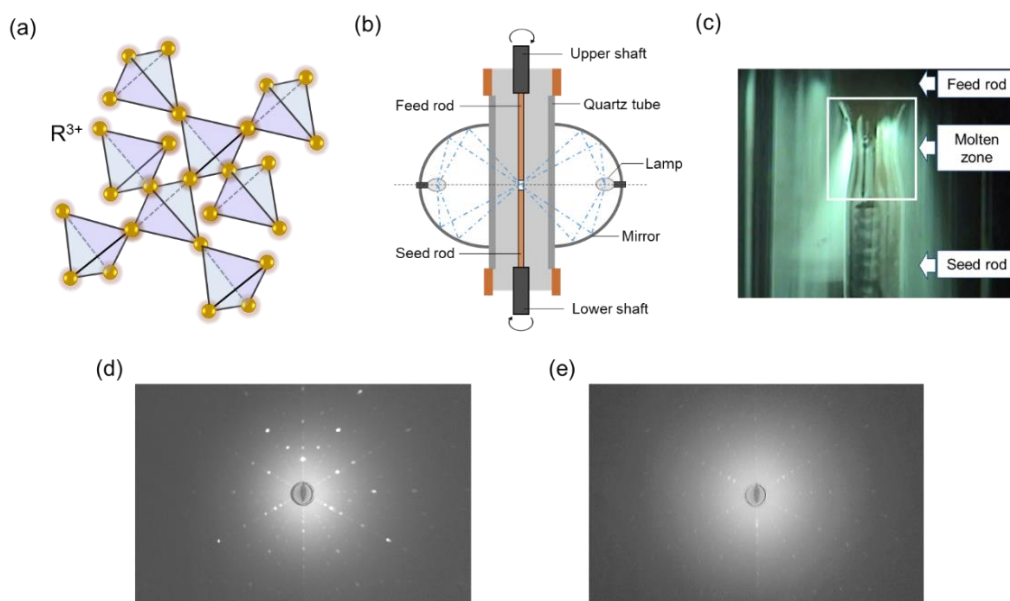


図 1: フローティングゾーン法を用いた  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  の単結晶合成。(a) パイロクロア格子。(b) フローティングゾーン法の模式図。Feed/seed 試料棒はそれぞれ上部/下部シャフトにセットする。ガラス管を試料棒の外に設置することによって、真空あるいは雰囲気ガス環境を可能にする。ランプは楕円鏡内に設置されており、ランプからの光 (青い点線)は楕円鏡内で反射し、試料空間の中心に集光される。この焦点は  $2000 \sim 3000 \text{ }^\circ\text{C}$ までにする。Feed/seed 試料棒の先端がこの焦点に来るようにあらかじめセットし、加熱されて液体とな

った融液部を molten zone あるいは floating zone と呼ぶ。上下のシャフトは、融液部を効果的に混ぜるため、それぞれ反対方向に回転する。全体を下方に移動させ、融液部を冷却すると単結晶が得られる。(c)  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  の実際の単結晶成長時の写真。(d) 単結晶  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の[111]方位のラウエ X 線写真。(e) 単結晶  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  の[111]方位のラウエ X 線写真。

#### ■ FBG 法による高磁場下磁歪測定

“Fiber Bragg Grating (FBG)”とは光ファイバー型の歪み計測素子である。シングルモード光ファイバー中のコアに屈折率の変調が書き込まれ、グレーティングが構築されている。近赤外光領域の白色光を入射されると、ブラッグ波長 $\lambda_B = 2nd$  ( $n$ : 屈折率、 $d$ : グレーティング間隔)を満たす光のみが反射され、それ以外の光は透過する。ここで、試料をファイバーに接着すると、試料の歪みがファイバーの伸縮に反映される。このとき、ブラッグ波長の変化はファイバーの伸縮比例するため、試料の歪の検出が可能になる。これは光学的な手法であるため、破壊型強磁場下での物性測定で障壁となる電磁ノイズの問題を回避できるのが強みであり、キャリブレーションを必要としないことから、 $\Delta L/L \sim 10^{-7}$ の精度を誇る[10]。図2(a)に示すように、ブラッグ波長付近で透過率が大きく変化する光フィルターを光源に対して挿入することで、FBG への入射光強度を変化させ、試料の歪 $\Delta L/L$ をFBGからの反射光強度の変化 $\Delta I/I$ を通して検出するというものである。光フィルターは、透過率の変化が大きい波長領域では、 $\Delta I/I = a_f \Delta \lambda_B / \lambda_B$  ( $a_f$ : 変換率,  $\Delta \lambda_B$ : 波長の変化)の関係が成り立つ。 $\Delta I/I$ の減少(増加)は試料の $\Delta L/L$ の増加(減少)に対応している。図2(b)は、光学ファイバーが単結晶試料の  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  と  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  に接着されている様子を示している。強磁場の発生には、物性研究所国際超強磁場科学研究施設のミッドパルスマグネット(磁場発生時間36ミリ秒)を用いた。

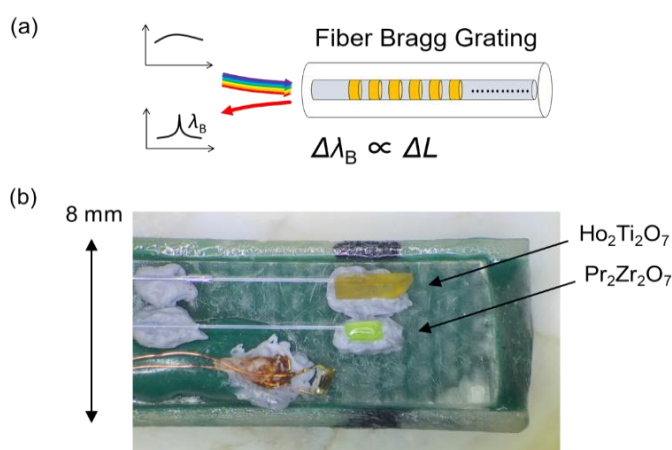


図 2: 高磁場における  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  と  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の磁歪実験。(a) ファイバーブラッググレーティング(FBG)法の模式図。(b) 単結晶  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  と  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  試料のマウント。

## 2. 実験結果と考察

図 3 では、 $B=0.1$  T 下での (a)  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  と (b)  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  の逆磁化率  $\chi^{-1}$  の温度依存性を示した。Curie-Weiss 則が 16~40 K まで成り立つと仮定すれば、 $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の Curie-Weiss 温度と有効磁気モーメントはそれぞれ  $\theta_{CW}=1.4$  K と  $\mu_{eff}=10.4 \mu_B$  であり、10 K 以下では Curie-Weiss 則からのずれを観測した(図 3(a))。これらは先行研究[3, 11]とコンシステントである。正の  $\theta_{CW}$  は強磁性的な交換相互作用を示唆しており、古典スピナイスでは数 K オーダーの強磁性相互作用が磁気双極子相互作用と同程度くらい存在することが知られている[3]。同じように、 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  では 3~10 K の範囲で行った Curie-Weiss フィットから  $\theta_{CW}=-0.62$  K と  $\mu_{eff}=2.78 \mu_B$  を得た(図 3(b))。これらの値は先行研究と概ね一致している[5]。

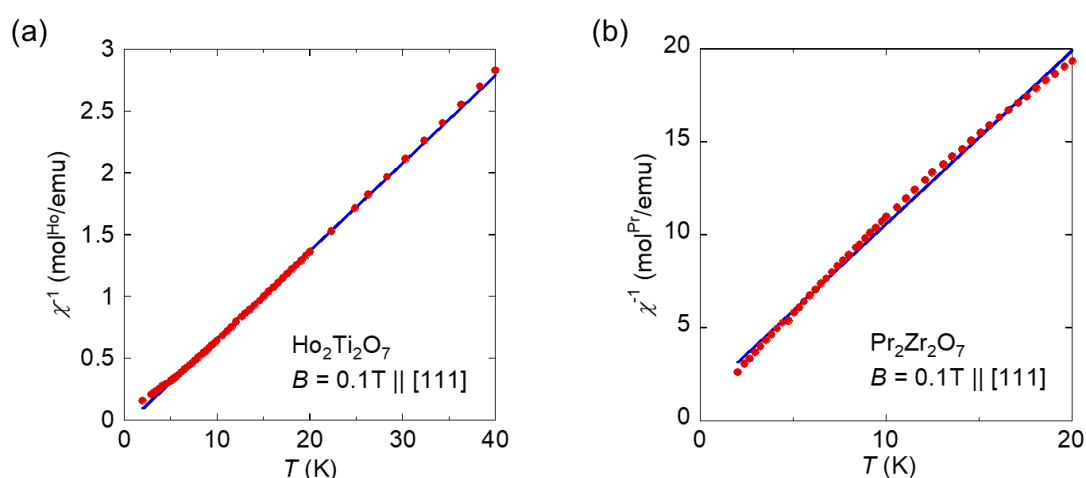


図 3:  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (a) $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (b)における磁場[111]方向の逆磁化率 $\chi^{-1}$ の温度依存性。赤点は ZFC 状態で測定した実験データであり、青線は Curie-Weiss フィットの結果である。

図 4 に  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  と  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  の  $B//\Delta L//[111]$  方向の磁歪の結果を示した。図 4(a)の灰色のデータは発生磁場の時間依存性である。緑(黄色)のデータは  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) に接着されたファイバーが示す規格化された反射強度の一パルス磁場下での時間依存性である。2. 実験方法で示したように、この反射強度は波長のシフト  $\Delta\lambda_B/\lambda_B$  に比例するため、試料の歪み  $\Delta L/L$  に直接変換できる。図 4(c)と 4(d)において、 $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  と  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  の  $T=4.2$  K における  $\Delta L/L$  の磁場依存性を示した。赤(青)のデータは磁場の上げ(下げ)に対応する。磁場の上げ下げで見られるヒステリシスは、異なる光学回路で再現したため、測定系による可能性は排除された。原因は以下の 3 通りが考えられる: 1) 試料の磁気熱量効果により、磁場の上げ過程の方が下げ過程より温度が高くなりやすいため。2) スピンの緩和が磁場の上げと下げ過程で違いがでる。3) 試料の接着が不完全なせいで、磁場の下げ過程で試料が軽く動いてしまった。 $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の場合はこの 3 つのうちどれも可能性があるため、再現実験を要する。 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  の場合は 1) の磁気熱量効果による影響が出ている可能性が高い。

図 4(c)の  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  における磁歪  $\Delta L/L$  は ~35 T までは増加し、その後ブロードな hump を形成しながら減少していく。50 T 以上の磁場では、試料は 0 磁場での状態よりもさらに

縮むことが観測されている。低磁場(5 T 以下)の結果は、T. Stoter ら[12]が報告した定常磁場下でキャパシタンス熱膨張計を用いた測定結果と定量的に( $\Delta L/L \sim 1 \times 10^{-5}$ )一致している。次に、 $\sim 35$  T に現れるブロードな hump に関してその起源は不明である。35 T の磁場は約 24 K のエネルギースケールに対応しているが、結晶場の第一励起状態は基底状態より 200K 以上も離れているため、結晶場効果によるものではない。この hump が試料由来の intrinsic な効果かどうか、さらなる実験で確認が必要である。さらに、[9]では、 $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の磁化の磁場依存性は、磁場を[5513]方向にかけた時には 50 ~ 60 T の間に階段状の上昇が報告されている。我々が行った $\sim 53$  T までの[111]方向下の磁歪測定では、その異常は観測されなかった。直接比較をするために、今後磁場を[111]方向にかけた時の磁化を測定する必要がある。

対照的に、図 4(d)の  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  における磁歪 $\Delta L/L$  は最高磁場の 53 T まで単調減少を示し、相転移やクロスオーバーを示唆する異常は観測されなかった。結晶場の第一励起状態は基底状態よりも約 108 K ほど離れているため、結晶場単位の混成は現在の磁場領域 53 T ( $\sim 36$  K)内では非常に少ないと思われる。故に、 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  における磁歪 $\Delta L/L$  の単調減少は結晶場効果ではなく、主に exchange-striction 効果によるものだと推察する。スピン間の交換相互作用はイオン同士の相対位置に依存するため、スピンの方向は格子とカップルする。そのため、交換相互作用によって格子変形が引き起こされ、exchange-striction 効果として知られている。また、8T 以下の低磁場のデータは、図 4(b)に示した  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  の定常磁場下でのキャパシタンス熱膨張計を用いた測定結果と定量的に一致する。

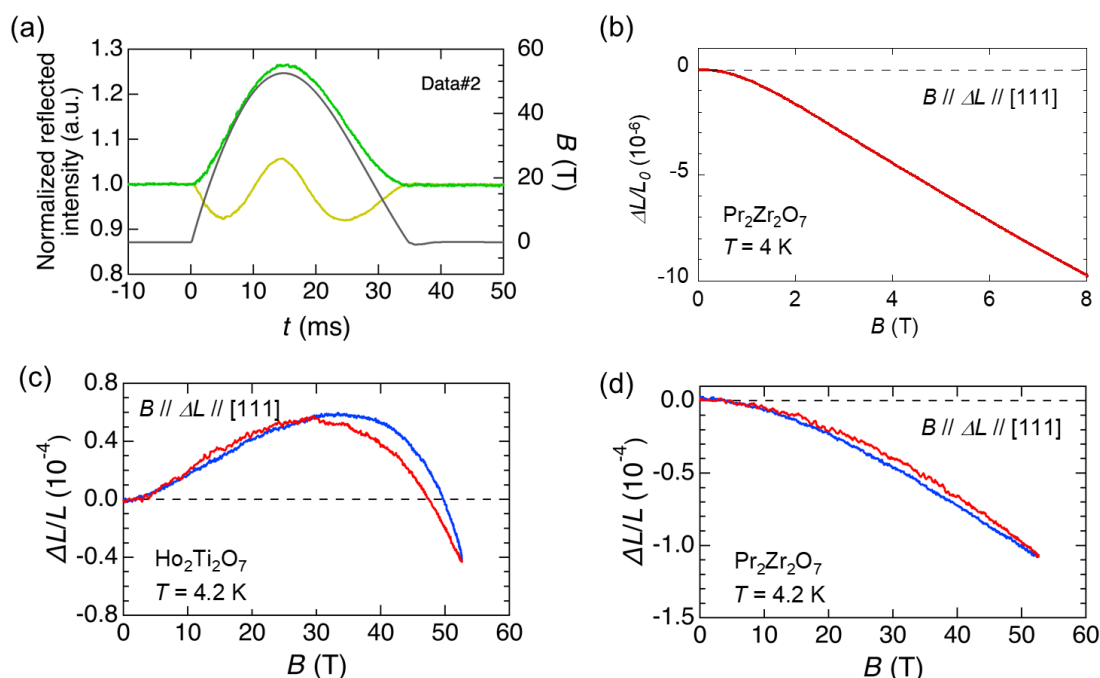


図 4:  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  と  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  における磁場[111]方向での磁歪 $\Delta L/L$  の磁場依存性。(a) 緑(黄色)のデータは  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) に接着されたファイバーが示す規格化された反射強度(左縦軸)の一パルス磁場下での時間依存性。灰色のデータは発生磁場(右縦軸)の時間依存

性。(b)  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  の  $T=4\text{ K}$  における[111]方向の  $\Delta L/L$  の磁場依存性。この測定はキャパシタンス熱膨張計を用いた定常磁場における測定である。(c)  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の  $T=4.2\text{ K}$  における[111]方向の  $\Delta L/L$  の磁場依存性。(d)  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  の  $T=4.2\text{ K}$  における[111]方向の  $\Delta L/L$  の磁場依存性。赤(青)のデータは磁場の上げ(下げ)を示す。

### 3. 結論と展望

本研究では量子スピナイス候補物質である  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  単結晶の合成に成功した。さらに、 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  と  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  単結晶を用いて、 $\sim 53\text{ T}$  までの高磁場下磁歪測定を  $B//\Delta L//[111]$  方位で行った。低磁場における測定データはキャパシタンス熱膨張計を用いた定常磁場下での測定結果と一致している。 $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の磁歪  $\Delta L/L$  は約  $35\text{ T}$  でブロードな hump を見せるが、その起源は不明である。対照的に、 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  の磁歪  $\Delta L/L$  は単調減少を見せ、exchange-striction による効果が主な寄与だと思われる。今後、 $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  におけるブロードなピークが真実かどうかを確かめるために、さらなる実験が必要である。また、詳細な磁歪計算を通して、スピナイス物質における magnetoelastic coupling の強さとその役割を明かにする必要がある。

### 謝辞

本研究の遂行にあたり指導教官である理学系研究科物理学専攻の中辻知教授、工学研究科物理工学専攻の小濱芳允教授に多大なご支援とご指導をいただいたことを深く感謝いたします。研究を進める上で物理学専攻 Fu Mingxuan 博士から多くの有益なアドバイスをいただきました。 $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の試料は松平和之教授からご提供いただきました。 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  の結晶成長に関しては東京大学物性研究所の石井理恵子技師と新領域創成科学研究科物質系専攻の木村健太助教にご指導をいただきました。MERIT の副指導教員である工学研究科の求幸年教授にも本研究の提案を許可いただいたことに感謝いたします。最後に共同研究の機会を与えてくださった MERIT プログラムに心より感謝いたします。

### 参考文献

- [1] A.P. Ramirez *et al.*, Nature **399**, 333-335 (1999).
- [2] C. Castelnovo *et al.*, Nature **451**, 42-45 (2008).
- [3] S.T. Bramwell and M.J.P. Gingras, Science **294**, 1495-1501 (2001).
- [4] K. Kimura *et al.*, Nat. Commun. **4**, 1934 (2013).
- [5] S. Petit *et al.*, Phys. Rev. B **94**, 165153 (2016).
- [6] R. Sibillie *et al.*, Nat. Phys. **14**, 711-715 (2018).
- [7] H. D. Zhou *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 227204 (2008).
- [8] L. Opherden, *et al.*, Phys. Rev. B **99**, 085132 (2019).
- [9] N. Tang, master thesis (2018).

- [10] A. Ikeda *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 083906 (2017).
- [11] K. Matsuhira *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, L649–L656 (2000).
- [12] T. Stoter, PhD dissertation (2019).