

# スピニアイスの異方的な磁化と比熱

深澤英人(京大院理), 東中隆二(京大院理), 前野悦輝(京大院理,京大国際融合創造セ)

## Anisotropic Magnetization and Specific Heat of the “Spin-Ice” Compound

H. Fukazawa (Dept. of Physics, Kyoto Univ., Kyoto 606-8502)

R. Higashinaka (Dept. of Physics, Kyoto Univ., Kyoto 606-8502)

Y. Maeno (Dept. of Physics, Kyoto Univ., Kyoto 606-8502,  
International Innovation Center, Kyoto Univ., Kyoto 606-8501)

We report magnetization and specific heat of single crystals of the spin-ice compound  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . We found that the magnetic anisotropy in  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  is indeed compatible with the dipolar spin-ice model.

パイロクロア酸化物  $A_2B_2O_7$  は、 $A$  サイト、 $B$  サイトともに様々な元素で構成可能であり、豊富な物質群を形成している [1]。  $A$  サイト、 $B$  サイトはそれぞれ独立に正四面体の頂点を共有した、パイロクロア格子に位置する。近年、「スピニアイス」と呼ばれる現象が  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [2] 及び  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [3] で確認され、注目を集めている。これらの物質では、希土類元素の大きな磁気モーメントが約 50 mK までは少なくとも長距離秩序を示さず [2,4,5]、基底状態近くまで巨視的に縮退した状態が実現している。基底状態において巨視的に縮退した状態が存在すれば、「絶対零度におけるエントロピーはゼロである」という熱力学第 3 法則に反するため、物理学の研究対象として非常に興味深い。このような巨視的に縮退した基底状態はこれまで、反強磁性ハイゼンベルグスピン (反強磁性量子スピン) をもつパイロクロア化合物に対してのみ、その実現 (量子スピン液体状態) が期待されてきた [6]。しかしながら、これらの物質ではスピン間の有効相互作用は強磁性的であり、その局在モーメントも量子スピンではなく、むしろ古典スピンとして扱ってよい。そのため、幾何学的フラストレーションに起因したこれまでにない物理現象を示す物質として大いに注目を集め、さかんに研究されている [2-5,7,8]。

これらの物質における巨視的に縮退した状態は、通常の氷 ( $I_h$  相) におけるそれと対応づけられる。氷の  $I_h$  相においては、酸素原子はパイロクロア格子の正四面体の重心に位置し、水素原子は正四面体の重心と頂点を結ぶ線上に位置する [9]。このとき、1 つの酸素原子に対して、2 つの水素原子は結合距離の短い共有結合で、残りの 2 つの水素原子は結合距離の長い水素結合で四面体を形成する (図 1(a))。したがって、1 つの四面体 (酸素原子) 当たり  $4C_2 = 6$  通り、結合を選ぶ場合の数が存在する。これは、水素原子の数を  $N$  とすると氷全体で、 $W = 2^N(6/16)^{N/2}$  通りの同じ結合エネルギー状態

が存在することに対応する。すなわち、基底状態で、 $k_B \ln W = (1/2) N k_B \ln(3/2)$  の残留エントロピーが存在することになる。 $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  及び  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  では、(1)大きなスピン ( $g_J J = 10 \text{ mB}$ ) をもつ  $\text{Ho}^{3+}$  イオン及び  $\text{Dy}^{3+}$  イオンがパイロクロア格子に位置し、(2) 結晶場により局所的な  $\langle 111 \rangle$  方向のイジング異方性をもち、(3) スピン間の有効相互作用が強磁性的であるため、1つの  $\text{ODy}_4$  正四面体では、内向きと外向きのスピンの数が等しい 2-in, 2-out (アイスルール) というスピン配置が最低エネルギー状態となる (図 1(b))。これは、氷における結合をスピンの向きに置き換えたものである。そのため、これらの物質は Harris らによって「スピンアイス」と命名された [2]。

これらの物質の基底状態がスピンアイス状態であることを示す最も直接的な証拠は、残留エントロピーの存在である。これは、Ramirez らによる多結晶の  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  を用いた比熱の測定によって確認された [3]。彼らは、実験での最低温度 0.25 K 以上の比熱 (を温度で割ったもの) を温度で積分することにより、スピンアイス状態に対して期待されるエントロピーの値  $R \ln 2 - (1/2) R \ln(3/2) = 4.09 \text{ J/K mol}$  に近い  $3.9(2) \text{ J/K mol}$  という値を得た。これは、通常の 2 準位系に対しての期待値  $R \ln 2 = 5.76 \text{ J/K mol}$  より 30% 小さい。また、彼らは磁場を印加することによりこの残留エントロピーが開放されて、エントロピーの値が通常の  $R \ln 2$  に近づくことも見出した。これは、磁場によって各イジングスピンが図 2(a)-(c) に示すように特定の方向を向くことにより、巨視的な縮退が解けるからである。したがって、スピンアイス物質に対しては、磁気異方性が期待される。そこで我々は、この  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の単結晶を用いてその磁気異方性を明らかにすることを磁化及び比熱を測定することにより試みた。なお、本研究で使用した試料は浮遊帯域法 (FZ 法) で得られた単結晶である [5,8]。また、磁場は、結晶の基本軸である [100] 軸、[110] 軸、[111] 軸方向に印加した (図 2(d))。

図 3 に、1.8 K における磁化曲線を示した。[100] 軸、[110] 軸方向の飽和磁化は、局所的な  $\langle 111 \rangle$  方向のイジング異方性と Dy イオン間の有効強磁性相互作用を仮定したときの期待値と一致する。[100] 軸に対しては、磁場方向に沿って 2-in, 2-out の条件 (図 2(a)) が満たされ、期待値は  $g_J J (1/3)^{1/2} = 5.77 \text{ mB/Dy}$  となる。[110] 軸に対しては、磁場方向に沿っては 1-in, 1-out となり、残りのスピンは磁場に垂直なので磁化には反映されない (図 2(c))。そのため期待値は、 $g_J J \{(1/3)^{1/2} \times 2/4\} = 4.08 \text{ mB/Dy}$  となる。[111] 軸に対しては、0.5 T までにアイスルールが成り立っている場合の飽和磁化  $g_J J \{(1+1/3 \times 1)/4\} = 3.33 \text{ mB/Dy}$  に達する。それより高磁場ではアイスルールを満たすよりも、スピンをフリップさせてゼーマンエネルギーを得たほうがエネルギー的に有利なので、3-in, 1-out のスピン配置 (図 2(b)) をとる。実際に観測された磁化はその状態に対する期待値  $g_J J \{(1+1/3 \times 3)/4\} = 5.00 \text{ mB/Dy}$  に近い。0.5 T までに 3 方向全ての飽和磁化が、磁場中における対応するスピンアイス状態に対する期待値に近づく。この実験事実は、 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  における磁気異方性がスピンアイスモデルにおけるそれと対応していることを示している。加えて、[111] 軸方向において確かめられたアイスルールの

破れは、スピンの局所的な<111>方向のイジング異方性を持っていることを示している。

図 4 に、 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の [100] 軸方向の  $C_{\text{spin}}/T$  を示した [9]。0 T のデータは、0.35 K まで示してある。0.45 K 以下におけるスピン凍結は、 $c_{\text{ac}}$  の結果と同様である [4,5]。[100] 軸に磁場を印加した場合、上でもふれたようにスピン配置は一意に決まる。しかも、全てのスピンの磁場に対する平行成分が等しいので、同じ熱励起状態をもつ。これが、図 4 で見られるショットキー的なピークの起源であると考えられる。我々は、7 T でのデータをショットキー比熱の式でフィッティングすることにより、特性温度が 25(1) K であることを見出した。これは、期待されるゼーマンエネルギー  $(1/3)^{1/2} g_J J \mu_B B_{\text{ext}} = 27.1 \text{ K}$  とほぼ一致する。

図 5 に [110] 軸方向の比熱の実験結果から求めたエントロピーを示した。エントロピーは 0.35 K 以上の  $C_{\text{spin}}/T$  を積分することにより求めた。得られたエントロピーは 0 T で 4.3(2) J/K mol-Dy である。これは「スピンアイス状態」に対して期待される値にほぼ等しい。また、この残留エントロピーは磁場によって開放され、0.75 T では、ほぼ全ての残留エントロピーが開放されている。

今回我々は、フラストレーションに起因する特異な物性のひとつとして近年定着しつつある「スピンアイス」状態を取り上げた。そして、この状態が実現していると考えられる  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の単結晶試料の磁化と比熱から、その磁気異方性を明らかにした。最後に、 $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  や  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  におけるスピンアイス状態を記述するモデルとして den Hertog らによって提唱されている「双極子スピンアイスモデル」について紹介する [7]。磁性イオン間の有効強磁性相互作用の起源として、当初は最近接イオン間の交換相互作用が考えられていた。これに対して、den Hertog らは交換相互作用に比べて長距離の双極子相互作用が支配的であることを指摘した。そして、双極子相互作用は強磁性的に、交換相互作用は反強磁性的にイオン間で作用し、全体としての有効相互作用は強磁性的であることをモンテカルロシミュレーションの結果が中性子散乱や比熱の実験結果とよく一致することから示した。彼らの計算は磁化曲線に対しても行われ、我々の実験結果と非常によく一致した [5]。この事実は、幾何学的フラストレーションをもつ系の研究対象として、これらの物質が実験的にも理論的にも理想的であることを示している。

[1] 津田惟雄 他, 電気伝導性酸化物 (裳華房, 東京), p. 52.

[2] M.J. Harris *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 2554.

[3] A.P. Ramirez *et al.*, Nature **399** (1999) 333.

[4] K. Matsuhira *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **13** (2001) L737.

[5] H. Fukazawa *et al.*, Phys. Rev. B. **65** (2002) 054410.

[6] H. Tsunetsugu, J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 640.

[7] B. C. den Hertog and M. J. P. Gingras, Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 3430.

[8] R. Higashinaka *et al.*, to be published in J. Phys. Chem. Solids.

[9] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond* (Cornell University Press, Ithaca, 1945), p. 301.

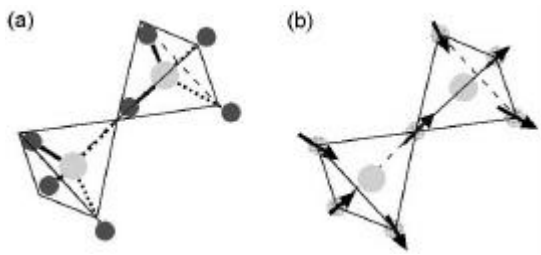


図 1. (a)氷 ( $I_h$  相) における結合状態及び(b) スピンアイス状態。氷の結合状態においては、太線は共有結合、破線は水素結合を表す。

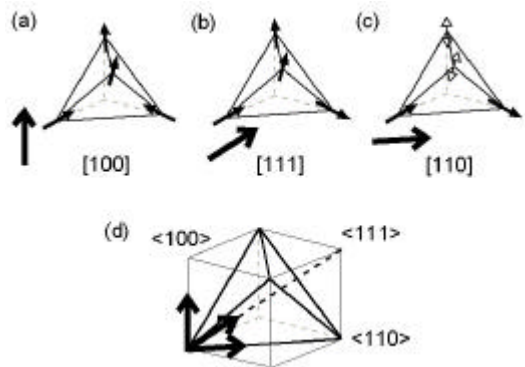


図 2. (a) [100]軸、(b) [111]軸及び(c) [110]軸方向の磁場に対するスピンの配置。[111]軸方向は、アイスルールが破れた状態を示した。(d) 印加磁場方向を見易くするための 3 次元図示。

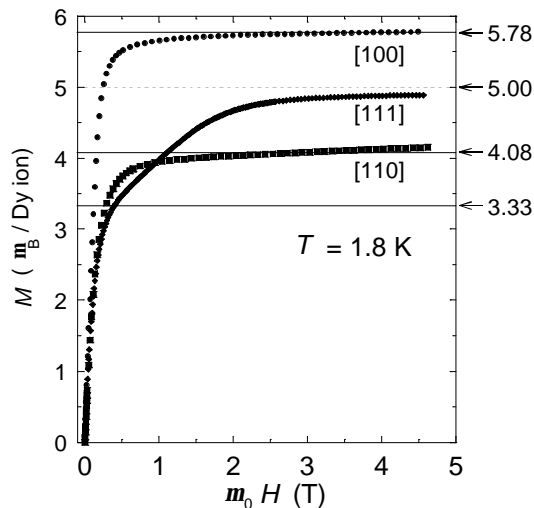


図 3.  $Dy_2Ti_2O_7$  の 1.8 K における[100]軸、[110]軸及び[111]軸方向の磁化。実線は 2-in, 2-out 配置が実現した場合に期待される飽和磁化：点線は、3-in, 1-out 配置に対する磁化。

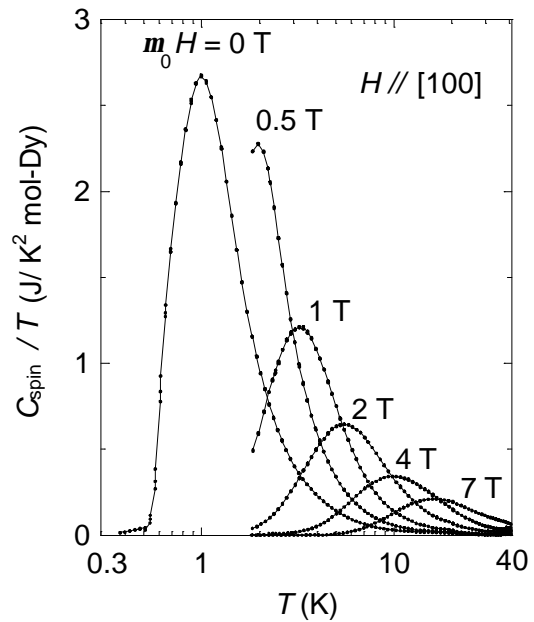


図 4.  $Dy_2Ti_2O_7$  の[100]軸方向の  $C/T$  のスピン成分。

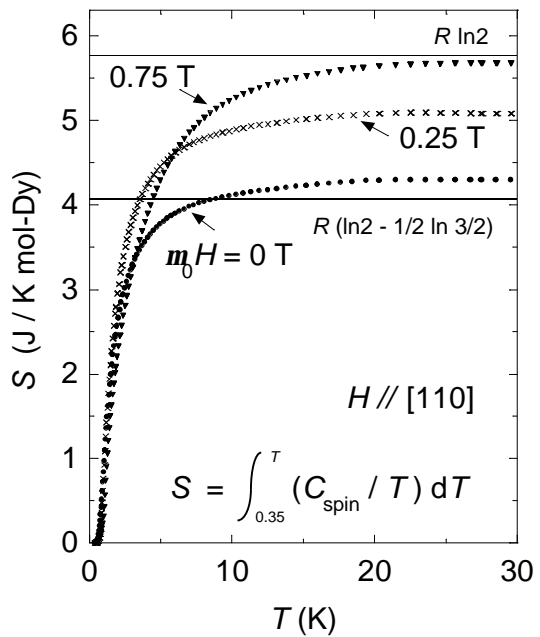


図 5.  $Dy_2Ti_2O_7$  の[110]軸方向のエントロピー。0.35 K 以上での  $C/T$  のデータを積分して得た。実線は、スピンアイス状態（下）と通常の 2 準位系（上）に対する期待値を示す。