

平成21年5月27日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2006～2008

課題番号：18340101

研究課題名（和文） スピンアイスの低温磁気緩和

研究課題名（英文） Low-Temperature Magnetic Relaxation of the Spin Ice Compounds

研究代表者

前野 悦輝（MAENO YOSHITERU）

京都大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：80181600

研究成果の概要： 結晶構造の幾何学的特性のために、低温でも大きなエントロピーが残る「幾何学的にフラストレートした磁性体」の典型例が、「スピンアイス」の現象を示すパイロクロア酸化物である。スピンアイスの残留エントロピー状態の本性を明確にすることを目的に、純良単結晶を用いて低温までの磁気緩和を研究した。その結果、磁気誘電応答、磁化、核磁気共鳴などによって、低温でも磁気緩和が強く残ることを明らかにした。また金属スピンアイスや金属三角格子など関連のフラストレート磁性体の物性も開拓した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	11,800,000	3,540,000	15,340,000
2007年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	15,400,000	4,620,000	20,020,000

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：スピンアイス、フラストレーション、パイロクロア酸化物、磁気緩和、核磁気共鳴

## 1. 研究開始当初の背景

結晶構造の幾何学的特性のために、基底状態のスピン配列にマクロな縮重が生じる「幾何学的にフラストレートした磁性体」の中で典型的な例のひとつが、「スピンアイス」の現象を示すパイロクロア酸化物（図1）である。三角格子の三次元版であるパイロクロア格子にイジング異方性をもつスピンのとき、磁気双極子相互作用による強磁性相関のために「スピンアイス」状態が実現する。

しかしながらその基底状態については、低温で磁気緩和が凍結して熱平衡状態でなくなることが「残留エントロピー」といわれてきた現象の実体であるのか、あるいは低温でも有効な磁気緩和が存在するのかどうか、実験的にも相反する結果があり、研究者の間でも意見の分かれる未解決問題とされていた。

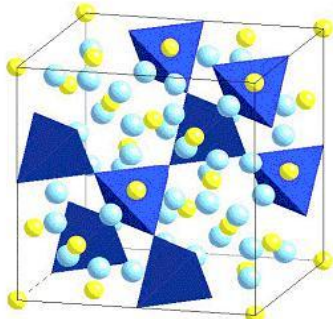


図1 パイロクロア酸化物  $A_2B_2O_7$  の結晶構造。  
A は正四面体の頂点にあり、その中心および青丸で示した位置に酸素がある。黄色は B 原子。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、スピニアイスの「残留エントロピー状態」の本性を明確にするため、純良単結晶を用いて 1 K より十分低温までの  $Dy_2Ti_2O_7$  などの磁気緩和を研究し、その機構を理解することにある。このために従来の交流磁化率の測定周波数でカバーできなかった低温までを含め、磁気誘電応答、磁化測定、核磁気共鳴など、いくつもの独自の研究方法を用いて研究することで、その低温緩和の実体と機構にせまることである。さらに関連の磁気フラストレーション物質の開発も行なう。

## 3. 研究の方法

### (1) 誘電率、磁化測定による磁気緩和研究

磁気誘電応答の測定により、外部磁場でスピンを揃えた状態から消磁した後の磁気緩和を 200 mK 程度の低温まで明らかにして、スピニアイスの緩和機構の理解を目指す。

### (2) 核磁気共鳴 (NMR) による磁気緩和研究

NMR により、低温での磁気緩和のミクロな機構を研究する。研究協力者の北川健太郎を中心に、NMR 測定を進める。 $^{47}Ti$  を濃縮した高純度  $TiO_2$  を原料に用いて  $Dy_2Ti_2O_7$  などの単結晶育成を行い、NMR 実験を進める。 $Ti$  周りには酸素が八面体 6 配位しており、それに隣接してスピニアイスの基本単位である  $Dy_2O$  正四面体が 6 個配位している。低温における  $Dy^{3+}$  のスピン揺らぎおよび磁気緩和の存在有無とその機構は、この  $Ti$  の NMR・NQR の緩和時間  $T_1$  の大きさと温度依存性をもとに判断できるはずである。

### (3) 新たなスピニアイス物質開発と研究

関連のパイロクロア酸化物  $Pr_2Ir_2O_7$  におい

て金属状態ながらもスピニアイス状態が実現している可能性が出てきた。このことを確実にするため、また主要となる強磁性的スピン間相互作用の起源を明らかにするため、比熱測定などを共同研究も含めて行う。

## (4) 磁気緩和機構の理論的研究

磁気緩和機構の理論的理解を目指して、海外共同研究者の Michel Gingras 教授 (Univ. Waterloo, Canada) と密接な研究情報交換を行う。その中で大きな磁気モーメントを持つ局在スピンの緩和にも量子性が重要になる現象に特に着目して研究の新展開をはかる。

最近、熱励起によるトポロジカル欠陥は疑似的な磁気単極子として記述できる、という別のグループ (Castelnovo *et al.*, Nature, 2008) による理論的提案が注目されており、この「擬似磁気単極子」の存在と有効性を実験的に検証することも興味深い課題である。

## 4. 研究成果

(1) 磁気誘電応答の測定により、外部磁場でスピンを揃えた状態から消磁した後の磁気緩和を 200 mK 程度の低温まで定量的に明らかにした。その結果、図 2 に示すように低温でもスピンの凍結せずに緩和することを明確にした。

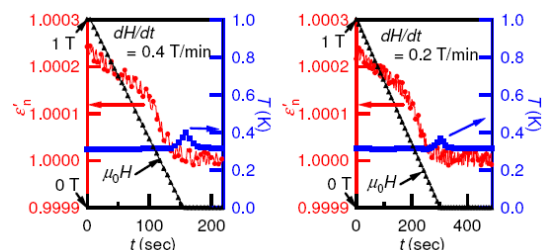


図2 スピニアイス  $Dy_2Ti_2O_7$  に対する低温でのスピン緩和。スピン配置の変化に敏感な誘電率が、消磁と共に変化していることを明確に示している。

なお、フラストレーション・エントロピーによる磁気冷却が可能かどうかの探索的実験を行なったが、熱スイッチによる発熱等の技術的問題が克服できておらず、予想した冷却にはいたっていない。

### (2) NMR による磁気緩和研究

$^{47}Ti$  を濃縮した高純度  $TiO_2$  を原料に用いた  $Dy_2Ti_2O_7$  の単結晶の育成に成功し、 $^{47}Ti$  や  $^{17}O$  を含む単結晶を用いて NMR (詳しくは核磁気共鳴 NMR および核四重極共鳴 NQR の両方) の測定を低温まで進めた。研究協力者の

北川健太郎（学振特別研究員、現東京大学物性研究所）を中心に、O および Ti の NMR 信号の観測に成功し、低温での磁気緩和のミクロな機構を研究した。その成果は 2006 年秋の日本物理学会でも報告した。

低温における  $Dy^{3+}$  のスピン揺らぎおよび磁気緩和の存在有無とその機構を明らかにするため、Dy に直接結合する O および  $Dy_2O$  正四面体に隣接する Ti について、NMR・NQR の緩和時間  $T_1$  の大きさと温度依存性の測定を進めた。

室温から 77 K までの Dy スピン緩和に、Dy の電気四重極モーメント同士の相互作用の役割の重要性が明らかになってきた。これを踏まえつつ、低温における  $Dy^{3+}$  のスピン揺らぎおよび磁気緩和の存在有無とその機構を明らかにするため、Ti および O の NMR・NQR の緩和時間  $T_1$  の大きさと温度依存性の測定を低温まで行なった（図 3）。その結果、共鳴周波数の温度依存の原因が Dy の 4f 電子の電気四重極モーメントの変化によることを見出し、磁気モーメントの揺らぎには、スピン間相互作用と電気四重極間相互作用が同程度に重要であることを明らかにした。この成果は 2007 年および 2008 年の日本物理学会、さらに論文で発表した。

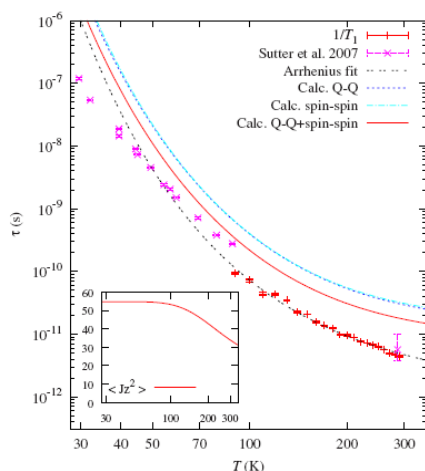


図 3 NMR と共鳴シンクロトロン放射の両方から決定したスピニアイス  $Dy_2Ti_2O_7$  の磁気緩和時間。

さらに最近、0.5 K 以下の低温では、熱活性化型スピン緩和とは別の機構によりスピン緩和が強く残る重要な結果が得られた。希釈冷凍機を用いて 0.1 K まで  $^{17}O$  同位体濃縮単結晶試料のゼロ磁場 NMR 実験を行った。広がったスペクトラムはスピニアイス状態における乱雑な内部磁場を反映しており、モン

テカルロ計算結果でよく説明できる。また緩和時間は 0.5 K 以上の温度域では熱励起型で、「擬似磁気単極子」の伝播によるゆらぎで説明できる。しかし、0.5 K 以下では、熱励起を必要としない量子ゆらぎによる緩和機構の存在を強く示唆している。 $^{17}O$  ゼロ磁場 NMR では「擬似磁気単極子」に特有のスペクトラムが予想されるので、その探索を行なった後にこれまでの成果を論文にまとめる予定である。この研究は、今後は協力研究者の北川健太郎が展開する予定である。

### (3) 共鳴シンクロトロン放射によるスピンドイナミックスの研究

$Dy_2Ti_2O_7$  と  $Ho_2Ti_2O_7$  の磁気緩和を定量化・比較し、その機構を理解することを目的に、両物質の単結晶を用いて SPring8 の Baron 博士のグループとの共同実験を行った。その結果、Dy 原子核からの共鳴シンクロトロン放射により、室温から 8 K までのスピンドイナミックスの観測に成功した（図 3）。電子と原子核の相互作用による超微細相互作用磁場の測定から、スピン緩和がエネルギーギャップ 272 K の熱励起型になることを明らかにした。緩和時間は  $Ho_2Ti_2O_7$  スピニアイスの 3 倍程度と長く、両物質での最近接交換相互作用の大きさの違いを反映している。この成果は論文発表した。

### (4) パイロクロア酸化物 $Pr_2Ir_2O_7$

関連のパイロクロア酸化物  $Pr_2Ir_2O_7$  に関しては、大きな研究展開があった。すなわち、金属でスピニアイス状態が実現していることを見出した。これまで単結晶育成に成功し、磁化曲線の異方性から  $Pr^{3+}$  イオンの結晶場基底準位がイジング性を満たすことを見出し、共同研究の Broholm 教授（Johns Hopkins University, USA）らによる中性子散乱実験からも確認できた。

この物質は 2 K 以下の低温で、スピニアイスの条件を満たすことが示唆された。金属性を生かしたホール効果の測定から、外部磁場に比例しない異常ホール効果の成分が大きく、なおかつそれが従来から知られているスピン・軌道相互作用ではなく、スピнкаイラリティー機構によって説明できることを明らかにして論文発表した（図 4）。その後、低磁場での大きな異常ホール効果に関しては、スピнкаイラリティー機構以外に、軌道効果による新機構も含める必要性が認識されている。

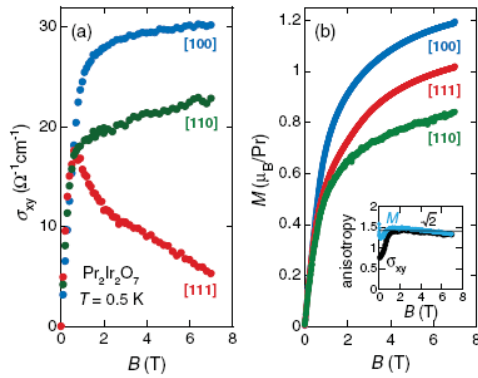


図4 金属スピニアイスと考えられる  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  のホール伝導度と磁化。磁化に比例しない大きなホール伝導度が低磁場でも現れる。また[111]方向の磁場では磁化と逆の振る舞いを示す。これらはスピン、カイラリティーの効果として部分的には説明できる。

#### (5) 「量子スピニアイス」の研究

磁気緩和機構の理論的理解を目指して、海外共同研究者の Michel Gingras 教授 (Univ. Waterloo, Canada) とは、理論・実験の密着した共同研究を展開した。

パイロクロア酸化物のなかでスピニアイスの振る舞いをするかどうか見解の分かれていた  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  について、Gingras 教授から「量子スピニアイス」物質という視点の理論的提唱があり、当研究室でスピニアイスを研究してきた研究協力者の東中隆二 (理化学研究所研究員、現首都大学東京助教) と協力してその低温基礎物性を見直し、相互作用パラメターの負の値に関わらずスピニアイスとみなせることを明らかにした。

#### (6) フラストレート磁性体の研究展開

当初計画を超えた成果として、磁気フラストレーションの典型例である二次元三角格子系の物質・物性開発に成功した。すなわち絶縁体  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  と金属  $\text{PdCrO}_2$  の単結晶を用いた研究を推進して、磁気フラストレーションに伴う新奇な物性を明らかにした。特に  $\text{PdCoO}_2$  では磁気フラストレーション系の典型例である二次元三角格子上のハイゼンベルグ・スピンと導電性が共存しており、フラストレート磁性の研究にとって重要な物質系となる可能性を秘めている。実際、20 K 以下の温度で、非従来型の異常ホール効果を観測したため、今後の研究テーマとして発展する流れが生まれた。

#### 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 8 件)

① H. Takatsu, H. Yoshizawa, S. Yonezawa and Y. Maeno, “Critical behavior of the metallic triangular-lattice Heisenberg antiferromagnet  $\text{PdCrO}_2$ ”, *Physical Review B*, **79** (10), 2009, 104424-1-7, 査読有.

② K. Kitagawa, R. Higashinaka, K. Ishida, Y. Maeno, and M. Takigawa, “High-temperature spin relaxation process in  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  probed by  $47\text{Ti-NQR}$ ”, *Physical Review B* **77** (21), 2008, 214403-1-8, 査読有.

③ H. Takeya, K. Ishida, K. Kitagawa, Y. Ihara, K. Onuma, Y. Maeno, Y. Nambu, S. Nakatsuji, D. E. MacLaughlin, A. Koda and R. Kadono, “Spin dynamics and spin freezing behavior in the two-dimensional antiferromagnet  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  revealed by Ga-NMR, NQR and  $\mu\text{SR}$  measurements”, *Physical Review B* **77** (5), 2008, 054429-1-13, 査読有.

④ J. P. Sutter, S. Tsutsui, R. Higashinaka, Y. Maeno, O. Leupold and A. Q. R. Baron, “Relaxation in the spin ice  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  studied using nuclear forward scattering”, *Physical Review B* **75**, 2007, 140402-1-4, 査読有.

⑤ J. N. Millican, R. T. Macaluso, S. Nakatsuji, Y. Machida, Y. Maeno and J. Y. Chan, “Crystal growth and structure of  $\text{R}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  (R = Pr, Eu) using molten  $\text{KF}$ ”, *Materials Research Bulletin* **42**(5), 2007, 928-934, 査読有.

⑥ Y. Machida, S. Nakatsuji, Y. Maeno, T. Tayama, T. Sakakibara, “Geometrical frustration and spin-liquid behavior of the metallic pyrochlore antiferromagnet  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **310**, 2007, 1328-1330, 査読有.

⑦ Y. Machida, S. Nakatsuji, Y. Maeno, T. Tayama, T. Sakakibara, “Anomalous Hall effect of the frustrated Kondo lattice  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **310**, 2007, 1079-1081, 査読有.

⑧ Y. Machida, S. Nakatsuji, Y. Maeno, T. Tayama, T. Sakakibara and S. Onoda, “Unconventional Anomalous Hall Effect Enhanced by a Noncoplanar Spin Texture in the Frustrated Kondo Lattice  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ”, *Physical*

Review Letters 98(5), 2007, 057203-1-4, 査読有.

〔学会発表〕(計 1 1 件)

①高津浩、導電性三角格子磁性体  $\text{PdCrO}_2$  の磁場中輸送特性、日本物理学会、第 64 回年次大会、2009 年 3 月 28 日、立教大学(東京都)。

②南部雄亮、二次元三角格子反強磁性体  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  における異常なスピン凍結状態、日本物理学会、秋季大会、2008 年 9 月 22 日、岩手大学(盛岡市)。

③北川健太郎、 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  スピンアイス状態における緩和機構の  $^{47}\text{Ti}$ -NQR,  $^{17}\text{O}$ -NMR による研究、日本物理学会、秋季大会、2008 年 9 月 21 日、岩手大学(盛岡市)。

④高津浩、導電性層状三角格子磁性体  $\text{PdCrO}_2$  における相転移の臨界性、日本物理学会、秋季大会、2008 年 9 月 21 日、岩手大学(盛岡市)。

⑤町田洋、パイロクロア金属磁性体  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  のスピン凍結と異常ホール効果、日本物理学会、第 63 回年次大会、2008 年 3 月 25 日、近畿大学(東大阪市)。

⑥Yoshiteru Maeno, "Unusual Spin Freezing in Triangular Antiferromagnet  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$ ", Meeting of the CIFAR (Canadian Institute for Advanced Research) Quantum Materials Program, Oct. 18-20, 2007, Lake Carling, Canada.

⑦北川健太郎、 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  スピンアイス状態の  $^{47}\text{Ti}$ -NQR による微視的測定、日本物理学会、第 62 回年次大会、2007 年 9 月 24 日、北海道大学(札幌市)。

⑧町田洋、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の極低温・高磁場下におけるホール効果、日本物理学会、第 62 回年次大会、2007 年 9 月 22 日、北海道大学(札幌市)。

⑨高津浩、導電性 Delafossite 型酸化物  $\text{PdMO}_2$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Cr}$ ) の低温物性と磁氣的性質、日本物理学会、第 62 回年次大会、2007 年 9 月 21 日、北海道大学(札幌市)。

⑩北川健太郎、 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{17}\text{O}$ -NMR/NQR による微視的測定、日本物理学会、秋季

大会、2006 年 9 月 26 日、千葉大学(千葉市)。

⑪町田洋、パイロクロア型金属磁性体  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の磁気臨界的低温状態における異常ホール効果、日本物理学会、秋季大会、2006 年 9 月 25 日、千葉大学(千葉市)。

〔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〕

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

前野 悦輝 (MAENO YOSHITERU)  
京都大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号：8 0 1 8 1 6 0 0

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者