

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400336

研究課題名(和文) スピンアイスにおける磁気モノポールのダイナミクスの解明

研究課題名(英文) Research on Monopole Dynamics in Spin Ice Compounds

研究代表者

高津 浩 (Takatsu, Hiroshi)

京都大学・工学研究科・特定講師

研究者番号：60585602

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：スピンアイスの典型例であるパイロクロア磁性体 $Dy_2Ti_2O_7$ を取り上げて、クーロン相相互作用するディラック・モノポールに極めて良く似たトポロジカルな励起のダイナミクスを研究した。本研究課題ではとくにカゴメ格子面内の2次元モノポールのダイナミクスに注目して研究に取り組んだ。そして2次元状態では1 Hz の遅いダイナミクスから1000 Hz 以上の速いダイナミクスへと3桁も周波数測定レンジが変化することを明らかにし、「協力的なモノポールの集団励起」が起きえることを見出した。また類縁系の $Tb_2Ti_2O_7$ では、四極子秩序相の近くに量子スピンアイスと呼ばれる量子液体相が現れる可能性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have investigated monopole dynamics in the spin-ice compound  $Dy_2Ti_2O_7$ , which is a topological point defect theoretically similar to the Dirac monopole interacting with magnetic Coulomb force. In particular, we have studied two dimensional monopole dynamics by using ac magnetic susceptibility experiments in an ac field perpendicular to dc. We demonstrated that the slowing down of monopole dynamics in a certain field ( $\sim 0.4$  T) and the extreme speeding up under dc field close to the critical point ( $\sim 0.9$  T). We also have investigated  $Tb_2Ti_2O_7$ , which bears resemblance to  $Dy_2Ti_2O_7$ , and found that it could be a quantum spin ice in the vicinity of a quadrupole order state, tuned by a precise composition ration of Tb/Ti.

研究分野：低温物性実験、中性子散乱実験

キーワード：磁性 スピンアイス 磁気モノポール 量子スピン液体 量子スピンアイス 四極子

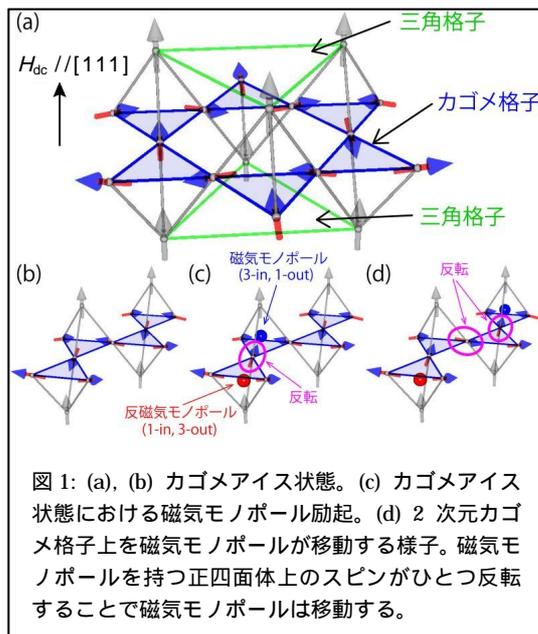
## 1. 研究開始当初の背景

(1) 固体凝縮相には新奇な相転移や位相欠陥が現れる。そのひとつの例がスピナイスに現れる磁気モノポールの素励起であり、これは位相欠陥の中でも全く新しいタイプの集団励起現象である。このため近年その理解にむけて理論・実験の双方から精力的に研究されていた。

スピナイスのモノポール素励起はこの系に内在するトポロジカルな性質(アイズルール)によるもので、例えば  $Dy_2Ti_2O_7$  ではクーロン相互作用する磁気モノポールという、ディラックモノポールに良く似た形で記述できることが 2008 年に理論的に指摘された。同物質では 3 次元系においてスピナイス可能なソリトン型励起がおきる初めての磁性体である点も重要である。「スピナイスにおける磁気モノポール」の研究は、フラストレート磁性体研究分野の枠を超えて、近年大きな注目を集める研究テーマのひとつであった。

(2) 本研究課題ではこの研究の流れの中で、特にこれまで十分に明らかにされてこなかった磁気モノポールの 2 次元ダイナミクスを実験的に研究することに着目した。

$Dy_2Ti_2O_7$  等のスピナイス物質では[111]方向の磁場 ( $H_{dc} // [111]$ ) でカゴメアイス状態と呼ばれる 2 次元的なスピナイス状態が実現することが知られており(図 1)、外部磁場によりアイス状態の次元制御が可能である。このため、磁気モノポールの 2 次元ダイナミクスを研究する格好の舞台に成り得ると考えた。



## 2. 研究の目的

本研究の目的は、スピナイスにおける磁気モノポールのダイナミクスを明らかにすること、特に 2 次元空間に運動を制限されたモノポールのダイナミクスを明らかにすることである。具体的には、スピナイスの典型例とされる  $Dy_2Ti_2O_7$  や量子スピナイスの候補とされる  $Tb_2Ti_2O_7$  を取り上げて、固体結晶中における磁気モノポールの励

起やそのダイナミクスが「次元性」や「モノポールの密度の揺らぎ」、「スピンの量子性」の影響を受けた結果どのように振る舞うのかを調べ、その理解を深めることである。

本研究では浮遊帯域法やフラックス法による単結晶育成の技術を使って純良大型単結晶を育成し、これまで行われてこなかった  $Dy_2Ti_2O_7$  のカゴメ格子平面内の交流磁化成分をモノポールの 2 次元ダイナミクスとして検出すること、およびモンテカルロシミュレーション等の計算から実験結果を検証することを目指して研究を行った。また類縁の  $Tb_2Ti_2O_7$  において量子スピナイスの実現の可能性を追究することを目指して研究を行った。

## 3. 研究の方法

本研究の遂行には以下の方法・アプローチで臨んだ。

### (1) 結晶育成

これまで確立してきたノウハウを生かし、浮遊帯域法やフラックス法により  $Dy_2Ti_2O_7$  や  $Tb_2Ti_2O_7$  の単結晶を育成して研究に臨んだ。

また  $Tb_2Ti_2O_7$  の結晶育成は Tb と Ti の固溶比率を正確に制御することを行って、この系の量子スピナイス相とその近くに現れる謎の「隠れた秩序」の相の解明に取り組んだ。組成同定は高分解能 X 回折実験、低温比熱測定等から行った。特に比熱測定は 0.1 K まで測定可能な装置を新しく開発して研究に臨んだ。

### (2) 2 次元モノポールの研究

カゴメ面内における磁気応答からモノポールのダイナミクスを調べるために直流磁場と交流磁場が直交する配置で交流磁化率を測定可能にする装置を開発して研究に臨んだ。そして  $Dy_2Ti_2O_7$  の単結晶を使って  $H_{dc} // [111]$  下の磁気応答を調べた。

### (3) 量子スピナイス候補物質 $Tb_2Ti_2O_7$ の研究

$Tb_2Ti_2O_7$  では  $Tb_{2-x}Ti_xO_{7+y}$  というように  $x$  や  $y$  の組成ずれが物性に大きな影響を与えるため、化学組成を含んだパラメータの精密制御が重要である。本研究では、特にこれまで十分に明らかにされてこなかった隠れた秩序相の理解が  $Tb_2Ti_2O_7$  の量子スピナイスの性質を理解する上でも重要な知見となると考えて、 $T_c = 0.53$  K に相転移を示す  $x = 0.005$  の純良単結晶を開発し、その試料を使って 0.1 K までの極低温・磁場中比熱測定や磁化測定、そして中性子散乱実験を行ってその性質を調べた。

## 4. 研究成果

本研究課題では以下に述べる(1)、(2)の成果を得た。また得られた結果は論文にまとめ、学会等でも発表した。

### (1) 磁場依存性に現れる協力的なモノポール集団励起

[111]磁場下でカゴメ面内成分の交流磁化測定を行うと、カゴメアイス相の温度-磁場条件において実部  $\chi'$  と虚部  $\chi''$  に大きな変化が現れるこ

とを見出した(図 2)。これは磁気モノポールの 2 次元運動を反映した応答と考えられ、交流磁場によりそれを検出できたものと考えられる。さらに、 $\chi''$  の 0.5 T 近傍のピーク位置の周波数・磁場変化を見ると、1 Hz の遅いダイナミクスから 1000 Hz 以上の速いダイナミクスへと 3 桁も周波数測定レンジが変化することがわかった。このことはカゴメ相における臨界点近傍では「自由に動き回るモノポール」から「協力的なモノポールの集団励起」へと変化することが示唆しており、興味深い結果である。最近の理論研究によると、臨界点近傍はモノポールの密度が揺らいでおり、プラズマ振動するモノポールの集団運動に起因した高速のダイナミクスが実現するものと予想されている。本研究で検出した磁気応答もそれに関係したモノポールの集団ダイナミクスである可能性がある。今後詳細な研究が望まれる。

以上の結果より、磁気モノポールのダイナミクスに 2 次元性や臨界点特有の影響が及ぶ可能性が浮き彫りとなった。

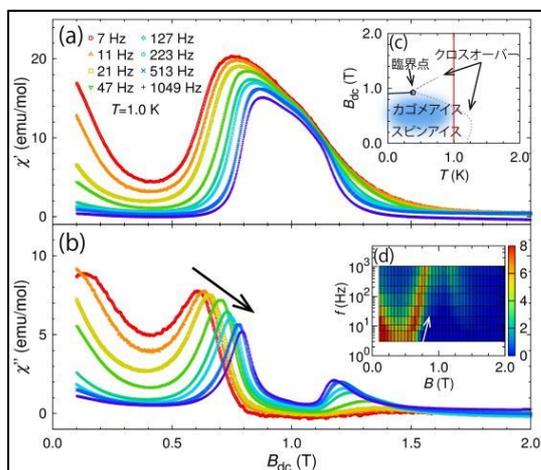


図 2: (a)交流磁化率実部  $\chi'$  と (b)虚部  $\chi''$  の磁場依存性。(c) 比熱のピークから作られた磁気相図。黒実線は一次相転移線、破線はクロスオーバーを示す。(d) 交流磁化率虚部の周波数・磁場依存性。

(2) 量子スピナイスの近くに現れる「隠れた秩序」

$T_c = 0.53$  K に鋭いピークを示す  $Tb_{2.005}Ti_{1.995}O_{7+y}$  の単結晶試料を使って[111]方向に磁場をかけた時の比熱を調べたところ、0.3 T を超えたところで比熱のピークが分裂する特徴的な振る舞いを観測した。興味深いことに、高温側のピークは、他の物質における隠れた秩序が示す温度-磁場依存性の性質と類似することが分かった。これは  $Tb_{2.005}Ti_{1.995}O_{7+y}$  の相転移がこの系に内在する多極子の自由度を反映したものである可能性を示唆している。さらに  $T_c$  前後の磁化測定や中性子散乱実験を行ったところ、相転移に伴ってそれぞれ特徴的な振る舞いが現れることが分かった。

これらの実験結果を理解するために量子スピナイス模型による理論計算を用いた解析を行った。この模型では電気多重極モーメント間の超交換相互作用が量子効果としてスピナイス模型に取り入れられている。驚くべきことに、今

回の様々な実験結果は量子スピナイス相に非常に近いところに位置する四極子秩序相のパラメーター ( $\delta, q$ ) で良く説明できることが分かった。この結果は Tb と Ti の比率を 1% 以下の極微量変化させると、量子スピナイスの振る舞いから長距離秩序の振る舞いへと状態が変化する実験結果とも符合する。つまり、 $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$  における微小な組成変化 ( $x, y$ ) は四極子モーメント間相互作用のパラメーター変化 ( $\delta, q$ )、そしてその精密制御と密接に結びついていることを明らかにした。

これまでに明らかにされてこなかった「隠れた秩序」の問題は、 $Tb^{3+}$  イオンの波動関数が示す量子多体状態が電気四極子の秩序となって量子スピナイス相の近くに現れるものであることが明らかとなった。今後、 $x < x_c = -0.003$  の量子スピナイスの試料を用いて量子モノポールを研究すること、そしてその凝集現象として四極子秩序を研究することは興味深い課題のひとつである。

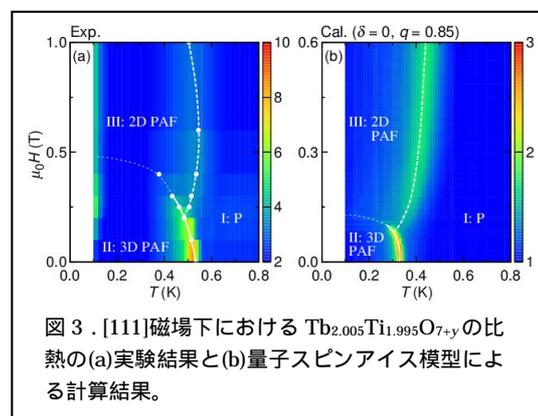


図 3 . [111]磁場下における  $Tb_{2.005}Ti_{1.995}O_{7+y}$  の比熱の (a)実験結果と (b)量子スピナイス模型による計算結果。

## 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 12 件)

[1] H. Takatsu, T. Taniguchi, S. Kittaka, T. Sakakibara, and H. Kadowaki

"Thermodynamic properties of quadrupolar states in the frustrated pyrochlore magnet  $Tb_2Ti_2O_7$ "

J. Phys.: Conf. Ser. **828**, 012007 (2017).

査読有

[2] Y. Ikeuchi, H. Takatsu, C. Tassel, Y. Goto, T. Murakami, and H. Kageyama

"High Pressure Synthesis of Fully Occupied Tetragonal and Cubic Tungsten Bronze Oxides"

Angew. Chem. Int. Ed. **56**, 5770-5773 (2017).

査読有

[3] H. Takatsu, O. Hernandez, W. Yoshimune, C. Prestipino, T. Yamamoto, C. Tassel, Y. Kobayashi, D. Batuk, Y. Shibata, A. M. Abakumov, C. M. Brown, and H. Kageyama

"Cubic lead perovskite  $PbMoO_3$  with anomalous metallic behavior"

Phys. Rev. B **95**, 155105 (2017).

査読有

[4] H. Takatsu, S. Onoda, S. Kittaka, A. Kasahara, Y. Kono, T. Sakakibara, Y. Kato, B. Fak, J. Ollivier, J.W. Lynn, T. Taniguchi, M. Wakita, and H. Kadowaki

"Quadrupole Order in the Frustrated Pyrochlore  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ "

Phys. Rev. Lett. **116**, 217201 (2016).

査読有

[5] H. Takatsu, S. Onoda, S. Kittaka, A. Kasahara, Y. Kono, T. Sakakibara, Y. Kato, B. Fak, J. Ollivier, J.W. Lynn, T. Taniguchi, M. Wakita, and H. Kadowaki

"Quadrupole order in the frustrated pyrochlore  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ "

2016 NCNR Annual Reports, 28-29

査読無

[6] 高津 浩

スピン液体相の近くに現れる「隠れた秩序」

物性研だより第 56 巻第 4 号 1-3

査読無

[7] H. Kadowaki, H. Takatsu, T. Taniguchi, B. Fak, and J. Ollivier

"Composite Spin and Quadrupole Wave in the Ordered Phase of  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ "

SPIN **5**, 1540003(2015)

査読有

[8] H. Takatsu, T. Taniguchi, S. Kittaka, T. Sakakibara, and H. Kadowaki,

"Quadrupole order in the frustrated pyrochlore magnet  $Tb_2Ti_2O_7$ "

J. Phys. Conf. Ser. **683**, 012022 (2016).

査読有

[9] M. Wakita, T. Taniguchi, H. Edamoto, H. Takatsu and H. Kadowaki,

"Quantum spin liquid and electric quadrupolar states of single crystal  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ "

J. Phys. Conf. Ser. **683**, 012023 (2016).

査読有

[10] H. Otsuka,

"Loop-string algorithm for Monte Carlo simulations of dipolar spin ice"

Phys. Rev. B **92**, 134401 (2015).

査読有

[11] H. Takatsu, K. Watanabe, K. Goto, and H. Kadowaki

"Comparative study of low-temperature x-ray diffraction experiments on  $R_2Ir_2O_7$  ( $R = Nd, Eu,$  and  $Pr$ )"

Phys. Rev. B **90**, 235110 (2014).

査読有

[12] H. Otsuka, H. Takatsu, K. Goto, and H. Kadowaki

"Scaling ansatz for the ac magnetic response in two-dimensional spin ice"

Phys. Rev. B **90**, 144428 (2014).

査読有

H. Otsuka

"Cluster algorithm for Monte Carlo simulations of spin ice"

Phys. Rev. B **90**, 220406 (2014).

査読有

(学会発表) (計 12 件)

[1] Hiroshi Takatsu

"Quadrupole order in the frustrated pyrochlore  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ "

8th International Conference on Highly Frustrated Magnetism 2016

2016 年 9 月 7-11 日

Nanyang Technological University (Taiwan, Taipei)

[2] Hiroshi Takatsu

"Quadrupole Order and Spin Liquid States in the Frustrated Pyrochlore  $Tb_2Ti_2O_7$ "

Kyoto-Krakow Symposium on Materials Science

2016 年 8 月 2 日

Kyoto University

[3] 高津浩

"Quadrupolar order and spin liquid states in the frustrated pyrochlore  $Tb_2Ti_2O_7$ "

第一回 量子スピン液体研究の新展開

2016 年 7 月 14-15 日

東京大学 本郷キャンパス

[4] 高津浩, 吉宗航, 山本隆文, Cedric Tassel, 小林 洋治, Olivier Hernandez, Dmitry Batuk,

Artem M. Abakumov, Craig Brown, 陰山洋

"新規ペロブスカイト型酸化物  $PbMoO_3$  の低温物性"

日本物理学会 2016 年秋季大会

2016 年 9 月 13-16 日

金沢大学 角間キャンパス

[5] 池内勇哉, 高津浩, Cedric Tassel, 後藤能宏, 村上泰斗, 陰山洋

"タングステン酸化物の高圧合成・構造・電子物性"

日本物理学会 第 72 回年次大会 (2017 年)

2017 年 3 月 17-20 日

大阪大学 豊中キャンパス

[6] Hiroshi Takatsu

"Quadrupole order in the frustrated pyrochlore magnet  $Tb_2Ti_2O_7$ "

TMU International Symposium on "New Quantum Phases Emerging from Novel Crystal

Structure"  
2015年9月24-25日  
Tokyo Metropolitan University

[7] M. Wakita, H. Takatsu, and H. Kadowaki  
"Single crystal growth of a spin liquid  
 $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ "  
TMU International Symposium on "New  
Quantum Phases Emerging from Novel Crystal  
Structure"  
2015年9月24-25日  
Tokyo Metropolitan University

[8] H. Edamoto, H. Takatsu, and H. Kadowaki  
"Single crystal growth of precisely stoichiometric  
 $Dy_2Ti_2O_7$ "  
TMU International Symposium on "New  
Quantum Phases Emerging from Novel Crystal  
Structure"  
2015年9月24-25日  
Tokyo Metropolitan University

[9] 高津浩, 今井楽, 門脇広明  
"断熱消磁冷却を用いた低温比熱測定装置の  
開発"  
日本物理学会 2015年秋季大会  
2015年9月16-19日  
関西大学

[10] 門脇広明, 高津浩, 谷口智洋, 脇田美香,  
B. Fak, J. Ollivier  
" $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ におけるスピン多極子複合励起  
の研究"  
日本物理学会 2015年秋季大会  
2015年9月16-19日  
関西大学

[11] 門脇広明, 高津浩, 脇田美香, B. Fak, J.  
Ollivier  
"パイロクロア  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$  における4極子状態  
の研究"  
日本物理学会 2015年秋季大会  
2015年9月16-19日  
関西大学

[12] 脇田美香, 高津浩, 門脇広明  
"量子スピナイス  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$  の研究"  
日本物理学会 2015年秋季大会  
2015年9月16-19日  
関西大学

[13] 脇田美香, 高津浩, 門脇広明, B. Fak, J.  
Ollivier  
"量子スピン液体  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$  の単結晶中性子  
非弾性散乱"  
日本物理学会 第71回年次大会  
2016年3月19-22日  
東北学院大学

[14] 高津浩, 脇田美香, 谷口智洋, 門脇広明,

笠原聡, 河野洋平, 橘高俊一郎, 榊原俊郎,  
加藤康之, 小野田繁樹  
"低温磁化測定による  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$  の長距離秩序  
の起源の検証"  
日本物理学会 第70回年次大会  
2015年3月21-24日  
早稲田大学

[15] 高津浩, 谷口智洋, 門脇広明, 橘高俊一  
郎, 榊原俊郎,  
"極低温比熱測定からみた  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$  におけ  
る"隠れた秩序"と磁場誘起相転移"  
日本物理学会 2014年秋大会  
2014年9月7-10日  
中部大学

[16] 大塚博巳  
"クラスターアルゴリズムのダイポールスピナイス  
への適用"  
日本物理学会 第70回年次大会  
2015年3月21-24日  
早稲田大学

[17] 千枝光司, 大塚博巳, 岡部豊  
"クラスターアルゴリズムモンテカルロ法を用いた  
スピナイスの数値的研究"  
日本物理学会 2014年秋大会  
2014年9月7-10日  
中部大学

(図書)(計 件)

(産業財産権)

出願状況(計 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

{その他}  
ホームページ等

[1] プレスリリース  
「スピン液体の近くの“隠れた秩序”」  
[http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research/research\\_res](http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research/research_res)

[ults/2016/160520\\_2.html](#)

[http://www.houjin-tmu.ac.jp/news/press/5307.html?d=assets/files/download/press/20/press\\_HP20160516.pdf](http://www.houjin-tmu.ac.jp/news/press/5307.html?d=assets/files/download/press/20/press_HP20160516.pdf)

[2] RIKEN Research, Research Highlights

「The search for disorder in order」

October 28, 2016

<http://www.riken.jp/en/research/rikenresearch/highlights/8238/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高津 浩 (Hiroshi Takatsu)

京都大学・工学研究科・講師

研究者番号: 60585602

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

大塚 博巳 (Hiromi Otsuka)

首都大学東京・理工学研究科・助教

研究者番号: 10254145

### (4) 研究協力者

( )