

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 26 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25400345

研究課題名(和文) フラストレートした磁性体における量子スピン液体の研究

研究課題名(英文) Quantum spin liquid state in a frustrated magnetic system

研究代表者

門脇 広明 (Kadowaki, Hiroaki)

首都大学東京・理工学研究科・准教授

研究者番号：70194876

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：量子スピン液体状態の有力な候補と考えられていたが謎も多いフラストレートした磁性体 $Tb_2Ti_2O_7$ を詳細に研究した。このためには $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_7+y$ の純良単結晶、すなわち微小な組成 (x, y) をコントロールした結晶を育成することが非常に重要と考え、試行錯誤の後、結晶育成に成功した。そして純良単結晶を用いた比熱・磁化測定、中性子散乱実験等を行い、この系は磁気的スピンのみならずフラストレートした電気的多極子自由度を持つ系であること、また微小な組成変化により多極子秩序状態と量子スピン液体状態の間を量子相転移することを発見した。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the frustrated magnetic system $Tb_2Ti_2O_7$, known as a candidate for a quantum spin-liquid state, by using high-quality single crystals of $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_7+y$, i.e., crystals with well-controlled compositions x and/or y of the order 0.001. To study interesting but puzzling behavior of this system it is very important to grow high-quality single crystals. Although difficult, we have succeeded in growing high-quality crystals. By performing specific heat and magnetization measurements as well as inelastic neutron scattering experiments using these crystals, we have found that this system has not only magnetic spin degrees of freedom but also frustrated electric-multipole degrees of freedom, and that variation of x induces a quantum phase transition between an electric-multipole ordered state and the quantum spin-liquid state.

研究分野：物理学

キーワード：磁性 フラストレーション

1. 研究開始当初の背景

普通の反強磁性体は、交換相互作用によって、近接原子の電子スピンの up-down-up-down と、長距離秩序を示す状態となる。しかし、スピンは量子力学の演算子であり、その非可換性に由来する揺らぎにより長距離秩序にならない場合もあるだろうという可能性は古来考えられて来た [1]。そのなかで RVB 状態仮説「フラストレートした $S=1/2$ 三角格子反強磁性体の基底状態は長距離秩序のないスピン液体であろう」は有名である [2]。現在では、この仮説は三角格子では否定されているが、フラストレーションのより強い $S=1/2$ 籠目格子反強磁性体における基底状態は、RVB 的スピン液体と理解できることが確実視され、ホットに議論されている。

パイロクロア格子酸化物 $R_2M_2O_7$ は、フラストレートした磁性に関する多くの研究がなされて来た物質群である。その中で $Tb_2Ti_2O_7$ は、例外的に 50 mK といった低温でも通常の反強磁性長距離秩序を示さずスピン液体状態に留まると言われてきた [3]。この系が、なぜ通常の長距離秩序を示さないのか?という問題については、多くの興味を集め、すでに 300 以上の研究論文があるが、今もって謎である。研究上の困難のひとつは、単結晶サンプルの質に大きな問題があることに起因する。これは、低温比熱が結晶作成条件に大きく依存するという実験データに明瞭に現れる。また、フラストレートした 3 次元磁性体の理論は、大きな系での理論計算ができないために非常に難しく、はっきりした結論が出せないことも研究を困難にしている。

我々は「 $Tb_2Ti_2O_7$ が通常の反強磁性長距離秩序を示さない」事実は、再現性のある多結晶を用いた実験で確立されたことと、単結晶サンプルの様々な実験データを考慮すると「この系は本来 $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ であって、 x の微小変化により、未知の長距離秩序と量子スピン液体基底状態間の量子相転移が引き起こされる」だろうと予想して研究を始めた。多結晶 $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ を用いて実験を行ってみると、確かに x の微小変化により有限温度 ($T_c \sim 0.5$ K) で相転移するサンプル ($x > x_c = -0.002$) と、相転移しない ($x < x_c$) 場合があることが判明した [4]。

参考文献: [1] P.A. Lee, Science 321, 1306 (2008). [2] P.W. Anderson, Mater. Res. Bull. 8, 153 (1973). [3] J.S. Gardner et al. Phys. Rev. Lett. 82, 1012 (1999). [4] T. Taniguchi, H. Kadowaki et al. Phys. Rev. B 87, 060408(R), (2013).

2. 研究の目的

申請時における目的は、量子スピン液体状態だろうと言われていたフラストレートした (謎だが非常に興味深い) 磁性体

$Tb_2Ti_2O_7$ の基底状態を実験的に究明することであった。より具体的には、申請時における研究に基づいて立てた仮説「 $Tb_2Ti_2O_7$ とは本来 $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ と記述すべきものであり、 x の微小変化により、未知の長距離秩序状態と、未知の量子スピン液体状態の間で量子相転移が起こる」を検証することであった。

未知の二つの基底状態とその間の量子相転移とは、これまでに研究された例がほとんど無いスピン-格子系が揺らいだ状態であろうと予想を立てた。この予想に実質的な内容、つまり現象を記述できる理論的枠組みを付与することができれば (定量的な理論を組み立てることはすぐには無理かもしれないが) 本研究の目標が達成される。

3. 研究の方法

本研究では、微小な x と y をコントロールして $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ の純良単結晶を育成することが最重要課題であった。 $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ 単結晶は、赤外線イメージ炉を用いた FZ 法で育成する。純良単結晶育成とは、 x と y を 0.001 の精度でコントロールされた単結晶インゴットを得ること、もしくは育成後の結晶インゴットから 0.001 の精度で x と y が分かっている部分を切り出すことを意味する。また、微小な x と y の値を測定する手段は自明ではなかったため、この測定手段を何とかして見出す必要もあった。

数 mg 程度の純良単結晶が得られれば、希釈冷凍機温度における比熱測定を行って有限温度の相転移の有無 (長距離秩序の有無) を判定することが可能である。さらに磁場中の比熱測定や磁化測定を行って、何らかの理論に基づいた解析を行えば、 $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ の有効ハミルトニアンに関する情報が得られるものと期待される。

さらに大型の、つまり数 g 程度の純良単結晶が得られれば、非弾性中性子散乱実験を行って、量子スピン液体状態と期待される低温領域で、スピンの揺らいだままになっているのかどうか?に関する直接的な証拠が得られるため、この中性子散乱実験にも大きな期待をかけて研究を進めた。

4. 研究成果

研究をスタートしてみると、純良単結晶を育成すること、すなわち微小な組成 (x and/or y) をコントロールした $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ 結晶を得ることには大きな困難が待ち受けていることが分かった。その理由は、既存の赤外線イメージ FZ 炉を用いた単結晶育成法は (この研究の要求に合うような) 安定して結晶を育成させる条件をコントロールする機能を十分には持ち合わせていないことにあった。しかし、いろいろな方法を試行錯誤しながら試し、最終的には (2.5 年ほどかかったが) 本研究の要求を満たす結

晶を育成することに成功した。現在も $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ の物理を明らかにする実験及び解析を進めている。この報告書執筆時点は、物理を明らかにするという意味では、スタートラインから少し進んだ所にいると考えている（今後やるべきことは多い）。研究最前線では、 $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ の謎を解くには、 Tb_{3+} が持つ磁気双極子（スピン）自由度だけではなく、電気的多極子自由度を考慮して議論を進める必要があることを発見した。未知と思われた長距離秩序状態は、研究当初には予想もしていなかったが、電気的多極子の長距離秩序であることが分かった（see 発表論文② H. Takatsu et al. PRL 116, 217201 (2016) and 報道発表：<http://www.tmu.ac.jp/news/topics/12819.html>）。今後は、謎の量子スピン液体状態の解明などの研究を進めるつもりである。

(1) 単結晶育成

赤外線イメージ炉を用いた FZ 法で育成する $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ 単結晶は、微小な組成変化に注目すると、一定の x and/or y を持った結晶にすることが非常に難しいことが分かった。そこで、なるべく同様な育成条件が得られるように結晶育成技術を（名人芸として）練習した。こうして得られた単結晶インゴットの棒をよく観察すること等により、以下の5点が分かった。(A) 組成は色により推定可能である。(B) 組成は原料の仕込量などにより、ある程度コントロールできる。(C) 育成した結晶インゴットの棒には組成勾配がある。(D) 酸素量 y に関しては、結晶育成後のアニールによって、 x に依存して決まる値になると思われる。(E) 格子定数測定により組成 x と組成勾配を測定することが可能である。

典型的な結晶育成例を Fig. 2 in 発表論文③ M. Wakita et al. JPCS 683 (2016) 012023. に示した。この例では、範囲 $0 < x < 0.04$ の組成の結晶インゴットが得られている。組成勾配の小さい部分からサンプルを切り出せば、 x を 0.001 までコントロールした結晶が得られることはこの図より推察できる。同様な単結晶インゴットの棒から、組成勾配の小さい部分を選んで切り出し、中性子非弾性散乱実験にも使えるサンプルが得られる。

(2) 電気的多極子自由度

磁性において従来用いられてきたスタンダードモデルでは「 $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ の Tb_{3+} イオンは磁気双極子モーメント自由度を持ち、その間には超交換相互作用が働く」という考え方をする。この近似では不十分な場合もあり得ることは、昔から知られていたが、あまり深くは追求されてはいなかった。パイロクロア格子上の Tb_{3+} イオンなどについて、小野田他 (PRB 83, 094411 (2011)) による注意深い理論的研究がなされ、具体的

何が不足しているのか？が明らかにされている。それによると「 $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ の Tb_{3+} イオンは、磁気双極子モーメントの自由度と電気的多極子モーメントの自由度を持ち、磁気双極子モーメント間に働く超交換相互作用と電気的多極子モーメント間に働く超交換相互作用がある」というモデルに変更すべきであると指摘されている。こう考えれば、 $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ の未知の長距離秩序状態としては、電気的多極子モーメントの長距離秩序状態が自然に候補に上がる。我々は、発表論文⑤ H. Kadowaki et al. SPIN 05, 1540003 (2015). において、この可能性で多結晶サンプルの実験データが理解可能であることを示した。

我々は、長距離秩序を持つ（つまり有限温度の相転移をする）純良単結晶を用いて、比熱測定、磁化測定実験を行い、電気的多極子秩序状態の可能性を追求した。電気的多極子モーメントまで含めた有効ハミルトニアンを仮定し、量子及び古典モンテカルロシミュレーションを用いて実験データを半定量的に解析した結果、確かに電気的多極子モーメントの長距離秩序状態になっているという結論を得た。この成果は発表論文② H. Takatsu et al. PRL 116, 217201 (2016) (報道発表：<http://www.tmu.ac.jp/news/topics/12819.html> に分かりやすい解説記事がある) で発表した。電気的多極子モーメントの長距離秩序は、所謂隠れた秩序（直接の観測は難しい）であるため今後多少の修正を受けるかもしれない。この研究成果は、フラストレートした電気的多極子モーメントが秩序化しているという新しい物理的な見方を提示したという意味で重要な意義を持つ。

また、実験データ解析によって得た有効ハミルトニアンのパラメータは、とても興味深いことに、提示した電気的多極子長距離秩序状態のすぐ近くに量子スピン液体状態が存在していることを示すものだった。これが現実を説明するものかどうか？は、今後の研究課題であるが、組成 x を少し変化させると $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ の基底状態が変化して量子スピン液体状態になるという実験データ (Fig. 4 in 発表論文③ M. Wakita et al. JPCS 683 (2016) 012023.) と矛盾はなく、YES という答になる可能性は十分ある。

(3) 中性子非弾性散乱

非弾性中性子散乱実験を行うことが可能な大型純良単結晶も 2015 年 10 月に育成に成功したので、2015 年 11 月-2017 年 1 月に、ILL-IN5 (フランス), ILL-IN14 (フランス), JPARC-AMATERAS (日本原子力開発機構) で実験を行った。最近の単結晶 TOF 中性子非弾性散乱装置は、非常に良い実験ができるのだが、大量のデータ処理も要求するようになって

た。このため、計算時間を短縮するために解析プログラムを大幅に書き直す必要が生じ、予想外に時間がかかり現在も実験データ解析中である。解析結果は、残念ながら、この報告書に書くことはできませんので（解析なしに）定性的にも分かる結果をいくつか記す。(A) 長距離秩序を持つ単結晶と長距離秩序を持たない単結晶の中性子非弾性散乱スペクトルには明らかな差がある。（これも単結晶が確かに純良であることの証拠と言える。）(B) 長距離秩序を持たない単結晶の中性子非弾性散乱スペクトルは、磁気双極子モーメントも電気的多極子モーメントも 0.1 K まで揺らいだままであることを示している。従って低温では（たぶん $T=0$ も）確かに量子スピン液体状態（もしくは量子スピン-4 極子液体状態と書くべきか？）であると言える。(C) 長距離秩序を持たない単結晶は磁気的相互作用が若干強くなっていることを実験データは示している。これは、発表論文②の有効ハミルトニアンを用いた解釈が正しいであろうことを示唆している。

申請時の仮説「 $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ と記述するべきものであり、 x の微小変化により、未知の長距離秩序状態と、未知の量子スピン液体状態の間で量子相転移する」は、純良単結晶により可能となった実験で証明されたと言って良いだろう。その次の研究目標「現象を記述できる理論的枠組みを付与する」は、発表論文②によりある程度の成功を得たと考えている。特に、フラストレートした電気的多極子モーメントという新しい見方の必要性を示したことは、学問的に価値が高い。さらなる実験研究を進めているので、理論の進展も期待したい。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① H. Takatsu, T. Taniguchi, S. Kittaka, T. Sakakibara, H. Kadowaki, "Thermodynamic properties of quadrupolar states in the frustrated pyrochlore magnet $Tb_2Ti_2O_7$ ", Journal of Physics: Conf. Series 査読有 828 (2017) 012007. DOI:10.1088/1742-6596/828/1/012007
- ② 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, H. Kadowaki, "Quadrupole Order in the Frustrated Pyrochlore $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ ", Phys. Rev. Lett. 査読有 116, 217201 (2016). DOI:10.1103/PhysRevLett.116.217201
- ③ M. Wakita, T. Taniguchi, H. Edamoto, H. Takatsu and H. Kadowaki, "Quantum spin liquid and electric quadrupolar states of

single crystal $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ ", Journal of Physics: Conf. Series 査読有 683 (2016) 012023. DOI:10.1088/1742-6596/683/1/012023

- ④ H. Takatsu, T. Taniguchi S. Kittaka, T. Sakakibara, H. Kadowaki, "Quadrupole order in the frustrated pyrochlore magnet $Tb_2Ti_2O_7$ ", Journal of Physics: Conf. Series 683 (2016) 012022. DOI:10.1088/1742-6596/683/1/012022

- ⑤ H. Kadowaki, H. Takatsu, T. Taniguchi, B. Fak, J. Ollivier, "Composite spin and quadrupole wave in the ordered phase of $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ ", SPIN 査読有 05, 1540003 (2015). DOI:10.1142/S2010324715400032

- ⑥ H. Takatsu, K. Watanabe, K. Goto, H. Kadowaki, "Comparative study of low-temperature x-ray diffraction experiments on $R_2Ir_2O_7$ ($R = Nd, Eu, \text{ and } Pr$)", Phys. Rev. B 査読有 90, 235110 (2014). DOI:10.1103/PhysRevB.90.235110

- ⑦ H. Otsuka, H. Takatsu, K. Goto, H. Kadowaki, "Scaling ansatz for the ac magnetic response in two-dimensional spin ice", Phys. Rev. B 査読有 90, 144428 (2014). DOI:10.1103/PhysRevB.90.144428

- ⑧ H. Takatsu, G. Nenert, H. Kadowaki, H. Yoshizawa, M. Enderle, S. Yonezawa, Y. Maeno, J. Kim, N. Tsuji, M. Takata, Y. Zhao, M. Green, C. Broholm, "Magnetic structure of the conductive triangular-lattice antiferromagnet $PdCrO_2$ ", Phys. Rev. B 査読有 89, 104408 (2014). DOI:10.1103/PhysRevB.89.104408

- ⑨ H. Takatsu, K. Goto, H. Otsuka, R. Higashinaka, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, H. Kadowaki, "Two-Dimensional Monopole Dynamics in the Dipolar Spin Ice $Dy_2Ti_2O_7$ ", J. Phys. Soc. Jpn. 査読有 82 (2013) 073707. DOI:10.7566/JPSJ.82.073707

- ⑩ H. Takatsu, K. Goto, H. Otsuka, R. Higashinaka, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, H. Kadowaki, "AC Susceptibility of the Dipolar Spin Ice $Dy_2Ti_2O_7$: Experiments and Monte Carlo Simulations", J. Phys. Soc. Jpn. 査読有 82 (2013) 104710. DOI:10.7566/JPSJ.82.104710

[学会発表] (計 16 件)

① H. Takatsu, T. Taniguchi, S. Kittaka, T. Sakakibara, H. Kadowaki, "Thermodynamic properties of quadrupolar states in the frustrated pyrochlore magnet $Tb_2Ti_2O_7$ ", The 8th International Conference on Highly Frustrated Magnetism (HFM 2016), 7 - 11 Sept. 2016, Taipei, Taiwan.

② 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 泉キャンパス, 宮城県仙台市

③ Hiroaki Kadowaki, "Quadrupole order and spin liquid state of $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ ", The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), December 15-20, 2015, Honolulu, Hawaii, USA.

④ 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 千里山キャンパス, 大阪府吹田市

⑤ 脇田美香, 高津浩, 門脇広明, "量子スピンアイス $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ 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 千里山キャンパス, 大阪府吹田市

⑥ 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 千里山キャンパス, 大阪府吹田市

⑦ 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, 榊原俊朗, "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 早稲田キャンパス, 東京都新宿区

⑧ 脇田美香, 谷口智洋, 高津浩, 門脇広明, "フラストレート磁性体 $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ の純良単結晶とその物性", 日本物理学会 2014年秋季大会, 2014年9月7-10日, 中部大学 春日井キャンパス, 愛知県春日井市

⑨ 高津浩, 谷口智洋, 門脇広明, 橘高俊一郎, 榊原俊朗, "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年秋季大会, 2014年9月7-10日, 中部大学 春日井キャンパス, 愛知県春日井市

⑩ 谷口智洋, 脇田美香, 東中隆二, 後藤和基, 高津浩, 門脇広明, 池田陽一, 吉澤英樹, J. W. Lynn, J. Ollivier, B. Fak, "純良単結晶による $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ の長距離秩序の研究", 日本物理学会 第69回年次大会, 2014年3月27-30日, 東海大学 湘南キャンパス, 神奈川県平塚市

⑪ Hiroaki Kadowaki, "Long-range order and spin-liquid state of $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ ", International Workshop on Frustration and Topology in Condensed Matter Physics, Feb. 13-16, 2014, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan.

⑫ Hiroshi Takatsu, "Two dimensional monopole dynamics in the kagome ice state of $Dy_2Ti_2O_7$ ", International Workshop on Frustration and Topology in Condensed Matter Physics, Feb. 13-16, 2014, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan.

⑬ Kazuki Goto, "Dynamics and correlations of monopoles in the two dimensional kagome ice state of $Dy_2Ti_2O_7$ ", International Workshop on Frustration and Topology in Condensed Matter Physics, Feb. 13-16, 2014, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan.

⑭ 後藤和基, 高津浩, 大塚博巳, 東中隆二, 門脇広明, J. W. Lynn, 佐藤卓, 松平和之, 広井善二, 松林和幸, 上床美也, "Dy₂Ti₂O₇ のカゴメアイス状態における磁気モノポールの二次元ダイナミクス", 日本物理学会 2013年秋季大会, 2013年9月25-28日, 徳島大学 三島キャンパス, 徳島県徳島市

⑮ 高津浩, 渡邊邦彦, 後藤和基, 門脇広明, "パイロクロア磁性体 $Nd_2Ir_2O_7$ の異常な負の熱膨張", 日本物理学会 2013年秋季大会, 2013年9月25-28日, 徳島大学 三島キャンパス, 徳島県徳島市

⑯ 門脇広明, " $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ の長距離秩序と量子スピン液体状態", 日本物理学会 2013年秋季大会, 2013年9月25-28日, 徳島大学 三島キャンパス, 徳島県徳島市

[その他]

報道発表: スピン液体の近くの隠れた秩序
<http://www.tmu.ac.jp/news/topics/12819.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

門脇 広明 (KADOWAKI, Hiroaki)

首都大学東京・理工学研究科・准教授

研究者番号: 70194876

(2) 連携研究者

高津 浩 (TAKATSU, Hiroshi)

首都大学東京・理工学研究科・助教 (2016

年7月より京都大学・工学研究科・講師)

研究者番号: 60585602