2. 新しい構造物性の芽

スピナイスにおける磁場によって誘起される
新しい巨視的縮退

九州工業大学工学部 松平和之

Kazuyuki MATSUHIRA: A New Macroscopically Degenerate Ground State in the Spin Ice Induced by a Magnetic Field

Pyrochlore oxides have attracted much interest because their crystal structures include the corner-sharing tetrahedra. This represents an ideal system for studying the effect of geometrical frustration in the limit of low disorder. Recently, a new class of magnetic state known as "spin ice" is discovered in the pyrochlore rare-earth oxides. Recent our study reveals a new macroscopically degenerate ground state in the spin ice induced by a magnetic field. This is called "kagomé ice".

1. はじめに

近年、パイロクロア酸化物においてその磁氣的性質に関心がもたれ盛んに研究が行われている。パイロクロア酸化物は一般式 $A_2M_2O_7$ (立方晶, 空間群 $Fd\bar{3}m$) と表され, 主に $\{A^{3+}, M^{4+}\}$, $\{A^{2+}, M^{5+}\}$ の価数の組み合わせからなる2種の金属元素を含む酸化物であり, ペロブスカイトやスピネルと並ぶ大きな物質群をなしている。このパイロクロア酸化物が近年注目を集めているのは, 幾何学的にフラストレートした磁性体の研究に理想的な結晶構造を有していることによる。

2. 幾何学的フラストレーションとパイロクロア格子

フラストレーションとは, スピン間に働くすべての相互作用が有効に作用することができずに, 秩序化を妨げるような状況をいう。つまり, すべてのスピンを満足させることができない欲求不満な状態(フラストレーション)といえる。一番単純な例としては二次元三角格子(図1)が知られている。今, スピンの向きが上向きと下向きの2通りの場合を考える。最近接スピン間の相互作用が強磁性的な場合はスピスがすべて上向き(もしくは下向き)の場合に最低エネルギー状態となる。しかし, 相互作用が反強磁性的な場合にはユニットセルである1つの三角形について考えるとすべての相互作用を同時に満たすようにスピンを配置することができない。このように幾何学的な要因によってフラストレーションが生じる場合を, 特に幾何学的フラストレーションと呼ぶ。

本稿で紹介するパイロクロア酸化物はその幾何学的フラストレーションの理想的な系と考えられている。パイロクロア酸化物の結晶構造の説明としていくつかの見方が知られているが, ネットワーク構造としての見方が幾何

図1 二次元三角格子における幾何学的フラストレーション。(Geometrical frustration in 2D triangular lattice.) 矢印はスピンを表す。スピンは上向きと下向きの2通りの場合を考える。スピン間の相互作用が強磁性的な場合(a)は三角形の3つのスピンはすべて同じ方向が安定になる。反強磁性的な場合(b)は2つのスピンは反平行に配置できるが, 残りの1つは反平行にできない。

図2 パイロクロア格子。(Pyrochlore lattice.) パイロクロア酸化物 $A_2M_2O_7$ のAサイトのみを図示している。Aサイトからなる正四面体が頂点共有することにより三次元ネットワークを形成している。

学的フラストレーションには有効である。図2にパイロクロア酸化物のAサイトのみを図示した結晶構造を示す。パイロクロア酸化物のAサイトは正四面体を成し, その頂点を共有することによって三次元ネットワークを形成して

いる。これは最近パイロクロア格子と呼ばれている。なお、 M サイトも A サイトとは独立にパイロクロア格子を形成している。正四面体は三角格子の三次元版ともいえ、頂点共有によるネットワーク構造が幾何学的フラストレーションの格好の舞台となっている。

3. スピンアイス (Spin Ice)

温度を下げていくとスピンは何らかの相互作用によって秩序化し、絶対零度ではエントロピーがゼロの状態になる(熱力学の第3法則)。フラストレートした系では強い揺らぎの効果によって、系の秩序化が低温まで抑制されたり、通常では見られない特異な秩序化現象が誘起されることが知られており、近年、盛んに研究が行われている。本稿ではその一例である“スピンアイス”という近年見出された新しい磁気状態を舞台とした話を紹介する。

スピンアイスは1997年にM. J. Harris (UK) らによって見出された新しい磁気状態である。^{2),3)} パイロクロア格子は正四面体が頂点共有した構造をしているので、正四面体を1つのユニットとして考えることができる。この正四面体は正三角形を三次元的に組み合わせて作られているので、先程の二次元三角格子の例でみたように、スピン配列がどのように決まるかはスピンの磁気異方性とスピン間の相互作用が重要である。スピンアイスは1軸磁気異方性があり、最近接スピン間の有効的な磁気相互作用は強磁性的な場合に起こり得る。注意すべき点は、頂点にあるスピンの向きは四面体の中心と頂点を結ぶ軸上に制限され、頂点から中心方向とその反対の向きという1軸磁気異方性になっていることである(図3a)。これら4つの軸はそれぞれ $[111]$ と等価な方向にあり、 $\langle 111 \rangle$ 方向の局所的1軸磁気異方性と呼んでいる。この正四面体の1つの面の三角形を見てみると、スピンのすべて上向きになっているのがわかる。これはこの状況が三角形上の強磁性相互作用の場合とはほぼ同じためである。正四面体

図3 (a) スピンアイスにおける単一の正四面体でのスピン配位。(Spin configuration for a single tetrahedron in the spin ice) 2つのスピンの内側を向き、2つが外側を向いている (2-in 2-out)。 (b) 水 (H_2O) の局所構造。(Local proton arrangement in water ice.) Oには4つのHが近接しており、その中の2つのHがOと結合し、2つがほかのOと結合している。O-O間の中間点からのHの変位ベクトルとスピンの向きが物理的に等価な状況にある。

全体では、2つのスピンの正四面体の内側を向き、2つのスピンの外側を向いたスピン配列が安定となる(このようなスピン配列を“2-in, 2-out”と呼んでいる)。この“2-in, 2-out”のスピン配列は6通りある。

面白いことにこのような6通りの配列は、われわれの日常生活で身近な固体である水 (H_2O) において知られている。図3bに水の局所構造を示す。最近接の酸素イオン(O)は4つあり、その酸素イオンの間に水素イオン(H)が存在している。氷においてOはダイヤモンドと類似の格子を組んでおり、規則正しく配列している。しかしながらHはO-Oの中間の位置ではなく、Oと結合しているHは近くに位置している。O-Oの中点からの変位をみると、4つのHは2つが内側、2つが外側に移動していると見ることができる。これは水 (H_2O) であるためにOの周りにはある4つのHの中から2つと結合しているためである(これをアイスルールという)。このように氷の局所構造には6通りの自由度があり、これが無数にあると考えると巨視的な自由度があることになる。熱力学第3法則(絶対零度ではエントロピーがゼロ)によると、このすべてのエントロピーが絶対零度までには解放されなければならない。しかしながら、実際の氷では温度を下げていっても、系のとり得る状態が無数にあるためにエントロピーはゼロにはならず、残留エントロピーが観測されている。L. Paulingは60年以上前に上記のような考察⁴⁾を行い、水素イオン1モル当たり $(R/2)\ln(3/2) \sim 1.69 \text{ J/K mol}$ のエントロピーが残ることを指摘し、実測とよい一致をみている。

このような氷におけるHの変位の状況がスピンの向きと対応していることをM. J. Harrisらは見出し、氷との類似性から“スピンアイス”と名付けた。これまでにスピンアイスを示す物質として $Ho_2Ti_2O_7$,²⁾ $Dy_2Ti_2O_7$,⁵⁾ $Ho_2Sn_2O_7$,^{6),7)} $Dy_2Sn_2O_7$ ⁸⁾ の4つのパイロクロア型希土類酸化物が知られている。TiやSnは4価で非磁性であり、 Ho^{3+} や Dy^{3+} が磁性を担いパイロクロア格子を形成している。 Ho^{3+} や Dy^{3+} がもつ磁気モーメントの大きさは $10 \mu_B/\text{ion}$ と大きくかつ非常に強い $\langle 111 \rangle$ の局所的1軸磁気異方性をもっている。これらの物質はすべて絶縁体であり双極子間相互作用が主要な相互作用となっている。パイロクロア格子において $\langle 111 \rangle$ の局所的1軸磁気異方性がある場合に双極子間相互作用は強磁性的に働き、スピンアイス化合物では1~2 K程度の強磁性的な相互作用が働いている(このため、“dipolar spin ice”とも呼ばれている)。しかしながら、ほぼ絶対零度(数十 mK)においても長距離磁気秩序の兆候を示すことなく、スピン配列が1通りに決まらずに、L. Paulingによる氷の残留エントロピーと同じ値が実験で確認されている。⁵⁾ スピンアイス状態 ($T < \sim 0.6 \text{ K}$) になると、スピン相関の発達とフラストレーションの効果によりスピンの動きは非常に遅くなり、通常の巨視的測定のタイムスケール ($10 \sim 100 \text{ sec.}$) では磁気モーメントは

完全に凍結している。このために、われわれの測定時間内においては真の平衡状態には到達できず、巨視的に縮退した状態に留まっていると考えられている。現在までにスピナイスの長距離磁気秩序は見つかっていない。

4. カゴメアイス (Kagomé Ice)

われわれはこのスピナイスに磁場を印可することによって残留エントロピーが磁場によってどのように解消されていくのか？ について研究を行い、[111] 方向に磁場を印可したときに新しい巨視的に縮退した基底状態が実現していることを見出した^{9,10} 図4に[111]方向を垂直として見たパイロクロア格子を示す。パイロクロア格子は[111]方向にカゴメ格子と三角格子が交互に積み重なった構造をしているとみることができる。

スピナイス状態ではすべての正四面体が2-in 2-outの6通りの状態になっている。この状態に磁場を印可すると、磁場によるゼーマンエネルギーによってスピンの磁場方向と平行になるようになる。しかし、磁気異方性のエネルギーはきわめて大きいため、磁場とは完全に平行にならずに、磁場と平行な成分が生じるようになる。図5にスピナイス化合物 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の温度 0.48 K で [111] 方向に磁場を印可したときの磁化過程を示す。ゼロ磁場では6通りの2-in 2-outの状態がすべて等しく存在しているため、磁化はゼロとなっている。磁場を印可すると6通りの2-in 2-outのエネルギーに違いが生じ磁化がゼロではなくなる。注目すべきは磁化過程が階段状になっていることである。この中間状態の磁化の値は2-in 2-outの状態で予測される飽和磁化の値 ($\sim 3.3 \mu_B/\text{Dy}$) とほぼ一致している。つまり、正四面体はすべて2-in 2-outの状態を保っていると考えられる。

高温 ($T \sim 30 \text{ K}$) では個々のスピンの2通りの自由度をもつことにより $R \ln 2$ のエントロピーが存在しており、

図4 [111] 方向を垂直方向としてみたパイロクロア格子. (Pyrochlore lattice viewed along the [111] direction.) カゴメ格子面と三角格子面が交互に積み重なっている。

実験結果から得られる磁気エントロピー変化を差し引くことによって、低温で残留しているエントロピーを見積もることができる。われわれは磁場中での比熱の測定から磁気エントロピー変化をていねいに見積もり、スピナイスのもつ残留磁気エントロピーがどのように解消されていくのかについて調べた。図6に[111]方向に磁場を印可したときの残留磁気エントロピーの磁場変化を示す。図5でみられた磁化のプラトーに対応して残留磁気エントロピーの磁場変化にもプラトーが現れることがわかった。このことから、磁化のプラトー状態では、スピナイスの巨視的縮退が部分的に解消されているが、まだ巨視的に縮退した状態にあると考えられる。

実験結果から予測される磁化のプラトーにおけるスピン配置を図7に示す。四面体の中で三角格子にあるスピ

図5 スピナイス化合物 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の 0.48 K での磁化過程. (Magnetization process of spin ice compound $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ at 0.48 K.) 磁化のプラトーでは2-in 2-outの状態にある。1 T 付近で磁場と反平行成分をもつ1つのスピンの反転し、3-in 1-outの状態へと変化する。

図6 スピナイス化合物 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の残留磁気エントロピーの磁場変化. (Magnetic field dependence of residual magnetic entropy of spin ice compound $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.) 磁化のプラトーに対応して、残留磁気エントロピーにもプラトーがみられる。プラトー状態は巨視的に縮退した状態(カゴメアイス)であることを示している。

ンは磁化の容易軸が磁場と平行方向にあり、すべてのスピ
 ンが磁場と平行になっていると考えられる。カゴメ格子
 には上向き (Δ) と下向き (∇) の2つの向きの三角形が
 あり、これは正四面体の1つの面の三角形からなっている。
 すべての正四面体は2-in 2-outの状態にあるので、カ
 ゴメ格子の上向きの三角形は2-in 1-outの3通り、下向
 きの三角形1-in 2-outの3通りの自由度がそれぞれ存在し
 ている。このようにカゴメ格子に新しい巨視的に縮退
 した状態が出現していると考えられる。われわれはこれ
 をカゴメアイスと名付けた。カゴメアイス状態の残留
 エントロピーは0.65 J/K moleと見積もられ、スピナイス
 の1.63 J/K moleの40%程度の値をもっている。この
 カゴメアイスの残留エントロピーは厳密に計算 (0.672
 J/K mole) されており、¹¹⁾ 実測とよく一致している。

このカゴメアイスにおける巨視的縮退はより強い磁場
 によって解くことが可能である。2-in 2-outの状態は強磁
 性的相互作用によって安定化されているので、相互作用
 より強い磁場を印可することによって、すべてのスピ
 ンを磁場方向の成分をもつようにすることができる。図5の
 磁化過程の階段状の最上部では3-in 1-outの状態になっ
 ている。このとき2-in 2-outから3-in 1-outへの移り変わ
 りが磁化の急激な増加として現れている。3-in 1-outの状態
 の飽和磁化は5.0 μ_B/Dy との予測とよい一致を見ている。
 この3-in 1-outの状態では巨視的な縮退はなく、1.5 T以
 上では残留エントロピーはゼロとなっている (図6)。

われわれはさらに低温における磁化の詳細な研究に
 よって、この2-in 2-outから3-in 1-outへの変化は0.4 K
 以上では連続的であるが、0.4 K以下では磁化が不連続な
 飛びを示し、0.4 K以下で液体-気体型の一次相転移¹²⁾
 となることを明らかにした。このような一次相転移は遍
 歴電子系のメタ磁性転移において知られていたが、局在
 スピン系では初めてのケースである。この一次相転移の
 詳細については本稿では省略するので原著論文を御参照
 頂きたい。

図7 カゴメアイスにおける巨視的縮退。(Macroscopic degeneracy in Kagomé ice) カゴメ格子の上向きの
 三角形 ∇ (a, b, c) は1-in 2-out, 上向きの三角
 形 Δ (d, e, f) は2-in 1-outのそれぞれ3通り
 の自由度をもつ。磁場方向は紙面から出てくる方向。

5. おわりに

本稿では幾何学的にフラストレートした磁性体におけ
 る最近の話題の1つである“カゴメアイス”について紹介
 した。スピナイスに磁場を印可することにより、三次元
 的な巨視的縮退から二次元のカゴメ格子上に巨視的な
 縮退が現れることを磁化と比熱の実験から明確に示した。
 現在、カゴメアイス状態を中性子散乱によって観測する実
 験が進行中であり、液体-気体型の一次相転移についての
 研究も継続している。

本稿で紹介した内容は東大物性研の広井善二氏、榊原
 俊郎氏、田山 孝氏、九工大工の高木精志氏のご協力による
 成果であり、東大物性研外来研究員制度において行われ
 た。また、著者は文部科学省科学研究費補助金若手研究
 (B)の援助を受けている。

文 献

- 1) M. A. Subramanian, G. Aravamudan and G. V. Subba Rao: *Prog. Solid State Chem.* **15**, 55 (1983).
- 2) M. J. Harris, S. T. Bramwell, D. F. McMorrow, T. Zeiske and K. W. Godfrey: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2554 (1997).
- 3) S. T. Bramwell and M. J. P. Gingras: *Science* **294**, 1495 (2001).
- 4) L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, p.301, Cornell Univ. Press, New York (1945).
- 5) A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddharthan and B. S. Shastry: *Nature* **399**, 333 (1999).
- 6) K. Matsuhira, Y. Hinatsu, K. Tenya and T. Sakakibara: *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, L649 (2000).
- 7) H. Kadowaki, Y. Ishii, K. Matsuhira and Y. Hinatsu: *Phys. Rev. B* **65**, 144421 (2002).
- 8) K. Matsuhira, Y. Hinatsu, K. Tenya, H. Amitsuka and T. Sakakibara: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1576 (2002).
- 9) K. Matsuhira, Z. Hiroi, T. Tayama, S. Takagi and T. Sakakibara: *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, L559 (2002).
- 10) Z. Hiroi, K. Matsuhira, S. Takagi, T. Tayama and T. Sakakibara: *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 411 (2002).
- 11) M. Udagawa, M. Ogata and Z. Hiroi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2365 (2002).
- 12) T. Sakakibara, T. Tayama, Z. Hiroi, K. Matsuhira and S. Takagi: *Phys. Rev. Lett.* **90**, 207205 (2003).

プロフィール

松平和之 Kazuyuki MATSUHIRA
 九州工業大学工学部電気工学科電子工学教室
 Department of Electronics, Faculty of Engineering,
 Kyushu Institute of Technology
 〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町1-1
 1-1 Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu 804-8550,
 Japan
 TEL. 093-884-3273, FAX. 093-884-3206
 e-mail: matuhira@elcs.kyutech.ac.jp
 最終学歴：北海道大学大学院理学研究科物理学専
 攻博士後期課程修了
 専門分野：固体物理、低温物理、磁性
 現在の研究テーマ：パイロクロア酸化物の低温磁
 性、充填スクッテルダイト化合物の物性