

## スピン液体の近くの“隠れた秩序”

国立大学法人 京都大学

公立大学法人 首都大学東京

国立研究開発法人 理化学研究所

国立大学法人 東京大学物性研究所

### 概要

京都大学(以下、「京大」)、首都大学東京(以下、「首都大」)、理化学研究所(以下、「理研」)、東京大学物性研究所(以下、「東大物性研」)、ラウエ・ランジュヴァン研究所(以下、「ILL」)、アメリカ国立標準技術研究所中性子研究センター(以下、「NCNR」)の研究チームは、テルビウムチタン酸化物  $Tb_2Ti_2O_7$  を温度  $-273^{\circ}C$  (絶対温度  $0.1$  ケルビン<sup>\*1</sup>) まで冷却すると、スピン液体<sup>\*2</sup> という量子的な液体が凝固して電気四極子と呼ばれる電子の「軌道の形」が秩序する珍しい固体ができることを明らかにしました。これは約  $20$  年来明らかにされてこなかった  $Tb_2Ti_2O_7$  の謎の秩序の問題を解く重要な成果であり、物質がとり得る新しい量子状態の理解につながる基礎学術上の重要な発見です。

$Tb_2Ti_2O_7$  はスピン液体と呼ばれる大変珍しい量子状態を示す物質として  $1999$  年の発見以来、精力的に研究されてきました。これまでに  $100$  を超える実験と様々な理論モデルが提案されてきましたが、そのスピン液体の性質については未だ十分にわかっていませんでした。また、実験的にはいくつかの試料においてしばしばスピン整列の長距離秩序とは異なる謎の秩序が観測されており、この秩序状態は一体何なのか？そして  $Tb_2Ti_2O_7$  は本当にスピン液体なのか？という問題が、基礎学術上の大きな研究テーマのひとつでした。

今回研究グループは度々観測される謎の秩序の理解が  $Tb_2Ti_2O_7$  のスピン液体の性質を理解する上でも重要な知見になると考えて、長距離秩序の性質を示す純良な単結晶を作成して磁場中の比熱や磁化の測定と中性子散乱実験に取り組みました。そして驚くべきことにそれらの実験結果は、電気四極子の寄与を取り入れた量子スピンアイス模型に基づいた理論計算と見事に一致することがわかりました。つまり、これまで謎であった  $Tb_2Ti_2O_7$  の秩序は、テルビウムイオンが持つ四極子という電子の軌道自由度の秩序化であることが明らかになりました。また、この秩序相の近くに現れるスピン液体は、量子スピンアイスというスピンアイス<sup>\*3</sup> の量子力学的な重ね合わせ状態と言えるエキゾチックな量子液体状態である可能性が浮き彫りとなりました。

本成果は  $2016$  年  $5$  月  $26$  日付けでアメリカ物理学会が発行する英文誌 *Physical Review Letters* 誌に掲載されました。

### 1. 背景

物質の磁石としての性質は物質を構成するイオンの周りを電子が回転(スピン)すること、そしてそれらが整列することで現れます。自然が興味深いのは、ある種のイオンを持つ物質では電子の回転に加えて電子が回転する「軌道の形」が強く影響することがあることで、このために普通とは一

味違った磁石の性質が現れることがあることです。電子の軌道自由度の秩序化で知られるこの現象は、スピンの整列現象である磁気秩序とは異なるため、通常の方法で検出・理解するのは難しく、「隠れた秩序」の問題としてしばしば科学者の好奇心を引き付けています。

$Tb_2Ti_2O_7$  (図 1) は、結晶構造が幾何学的フラストレーション<sup>\*4</sup> と呼ばれる特殊な性質を持つため、低温でもスピンの秩序化しない「スピン液体」と呼ばれる大変珍しい量子状態を示す物質として 1999 年の発見以来、精力的に研究されてきました。スピン同士の相互作用のみを考えた最も簡単な理論モデルによるとこの物質は低温でスピン整列すべきであると予想されていますが、実際にはそのような整列は観測されていないため、これに代わる様々な理論モデルが提案されてきました。一方、実験的にはスピン液体の性質を示す試料はあるものの、いくつかの試料にはスピン整列の秩序とは異なる「隠れた秩序」ともいべき謎の秩序が度々観測されており、この秩序状態は一体何なのか？  $Tb_2Ti_2O_7$  は本当にスピン液体なのか？ という問題が、基礎学術上の大きな研究テーマのひとつでした。

京大工学研究科高津浩特定講師、首都大理工学研究科門脇広明准教授らの研究グループは 2013 年に多結晶を使った研究から、 $Tb_2Ti_2O_7$  にみられるスピン液体相と隠れた秩序相の問題は  $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$  というように  $x$  や  $y$  の組成がわずかに異なる効果で理解できること、そして、組成  $x$  をわずか 1% 以下と極微量変化させるとスピン液体から長距離秩序を誘発でき、それが量子相転移として起きている可能性を報告してきました。秩序の起源が何であるのか決定的にはわからなかったものの、組成をよくコントロールした純良な単結晶を使った実験研究と新しい視点に立った理論研究からのアプローチが  $Tb_2Ti_2O_7$  のスピン液体やその近くにあらわれる謎の秩序を理解する上で急務でした。

## 2. 研究手法・成果

今回研究グループは、長距離秩序の性質を示す  $Tb_2Ti_2O_7$  の純良な単結晶を世界に先駆けて合成することに成功し、その単結晶を使って磁場中における比熱や磁化の精密な物性測定、そして中性子散乱実験に取り組みました。

図 2 に磁場を結晶の [111] 方向に印加した時の比熱の振る舞いを示します。[111] 方向は  $Tb_2Ti_2O_7$  の結晶構造の中で対称性の良い方向のひとつです。従って、その方向に磁場をかけると秩序構造を反映した特徴的な振る舞いを観測できると期待されます。実際、ゼロ磁場における比熱の鋭いピークは磁場をかけると 0.3 テスラ<sup>\*5</sup> を超えたところで分裂する特徴的な振る舞いが観測されました。特に、高温側に現れるピークは、他の隠れた秩序の性質を示す物質と類似した磁場依存性を示すことがわかりました (図 2 挿入図)。また、秩序化に伴って磁化の磁場依存性や非弾性中性子散乱スペクトルにも特徴的な変化を示すことがわかりました。

理研の小野田専任研究員らの先進的な量子スピンアイス模型を用いた理論的予言によると、低温状態の  $Tb_2Ti_2O_7$  では Tb イオンに内在する「電気四極子」と呼ばれる電子軌道の自由度が秩序相やスピン液体相の出現に重要な役割を担うことが指摘されていました。そこで、今回の実験結果を理解するために四極子の寄与を取り入れた量子スピンアイス模型に基づいて理論計算を行い調

査しました。その結果、今回の様々な実験結果は、量子スピナイスという量子液体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で見事に説明できることがわかりました(図 3, 4)。この結果は Tb イオンと Ti イオンの比率を 1%以下の極微量変化させると、 $Tb_2Ti_2O_7$  がスピン液体のものから長距離秩序のものにかわるという実験結果とも良く符合します。これまで明らかにされてこなかった  $Tb_2Ti_2O_7$  の謎の長距離秩序の問題は、純良な単結晶を得て実験ができたこと、そして新しい視点に立ってその理論的解釈ができたことにより、テルビウムイオンが持つ電気四極子の自由度の秩序化であると約 20 年の時を経て解明されました。

### **3. 波及効果**

今回の研究成果は、幾何学的フラストレーションを持つ磁性体に電気四極子の自由度が絡むことを示した初めての例で、“frustrated quadrupolar system”と呼べるような新しい量子状態を研究できることがわかりました。また、秩序相の近くに現れるスピン液体は、量子スピナイスというスピナイスが量子力学的に重ね合わさった状態と言えるエキゾチックな量子液体状態である可能性が浮き彫りになりました。従って、本研究成果は、磁性体研究の枠組みを超えて固体物理学全体の研究に重要な視点を与えると考えられます。また、幾何学的フラストレート格子に四極子やより高次の多極子の自由度を組み合わせるといった視点をもとにして、さらに新しく面白い物質開発への波及が期待できます。

### **4. 今後の展望**

四極子秩序は格子のひずみと結合することが良く知られています。従って、今後は、微小な格子変形を観測すること、そして共鳴 X 線散乱実験のような少し特別な手法を使って直接的な方法で四極子秩序の様子を明らかにすることが重要な課題のひとつだと考えられます。また、秩序相の近くにあるスピン液体の性質を非弾性中性子散乱の手法を使ってより深く調査することも重要な課題のひとつと考えられます。

### **5. その他**

本研究は日本学術振興会による科学研究費補助金事業 (KAKENHI 25400345, 26400336, 26800199, 15H01025, 16K05426, 24740253) の支援を受けました。また、実験の一部は東大物性研の共同利用のサポートを受けて行いました。中性子散乱実験の一部は東大物性研附属中性子科学研究施設の ILL 支援枠のサポートを受けて行いました。

<書誌情報>

論文タイトル

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

著者

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

<用語解説>

\*1. ケルビン(K)

絶対温度の単位。−273.15°Cがゼロケルビンに対応し、1 ケルビンの温度差が 1°Cの温度差と等しくなるように定義されています。

\*2. スピン液体

低温でスピンの量子学的にゆらいだ状態。結晶構造の幾何学性などの影響でスピン間の相互作用にフラストレーションが働くときに実現するものと期待されています。1973 年のアメリカの理論物理学者 P. W. Anderson による理論的予測に端を発し、実験・理論の両面から磁性体研究の中心テーマのひとつとして精力的に研究されています。本研究対象の  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  では結晶構造の幾何学的フラストレーションに加えて、どうやらテルビウムイオンが持つ電気四極子の自由度がその実現に大きな役割を果たすことが、今回の研究の結果、浮き彫りとなりました。

\*3. スピンアイス

スピンアイスは、三角格子の三次元版であるパイロクロア格子上の強磁性イジングモデルとして知られ、その基底状態は氷(アイス)と同様のフラストレーション、すなわちアイスルールによって特徴づけられます。実験的には、パイロクロア格子酸化物の  $R_2T_2O_7$  ( $R = \text{Dy}, \text{Ho}, T = \text{Ti}, \text{Sn}$ )がスピンアイスの性質を示す興味深い例として知られており、統計学的な理論と実験とを比較できる理想的な物質系のひとつです。

\*4. 幾何学的フラストレーション/幾何学的フラストレーションを持つ磁性体

幾何学的フラストレーションを持つ磁性体は、結晶構造の幾何学的特徴のためにスピン対としての安定配置を系全体で同時に満たせない(満たしにくい)磁性体です。通常の磁性体は、例えばスピンの平行にそろった強磁性体や反平行にそろった反強磁性体が良く知られていますが、これらは系全体でスピン対が安定配置をとっています。本研究で対象としたパイロクロア格子磁性体は図 1 に示すように、磁性イオンで構成される四面体が点共有で 3 次的に連なった構造を持ち、幾何学的フラストレーションを持つ磁性体の代表例です。

\*5. テスラ(T)

磁束密度の単位ですが、磁場の大きさを表すのにもよく使われます。例えば、地磁気の大きさは約 0.00005 テスラ(50 マイクロテスラ)、文房具にも使われるネオジム磁石の磁束密度は大体 0.1 から 0.5 テスラ程度です。

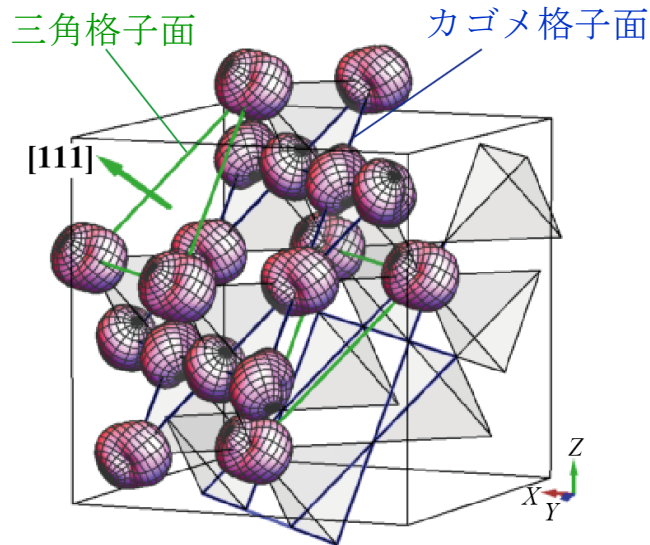


図 1.  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の結晶構造と四極子秩序構造。 $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  は、パイロクロア格子と呼ばれる四面体（グレーのピラミッド）が点共有で 3 次的に連なった構造を形成します。四面体頂点にはテルビウムイオンが配置しており、紫色の歪んだ球は四極子秩序後のテルビウムイオンの電荷分布を表しています。それらの周期構造が四極子秩序の構造を表します。[111]方向は三角格子面とカゴメ格子面が交互に積層する 2 次元構造が特徴的な方向です。

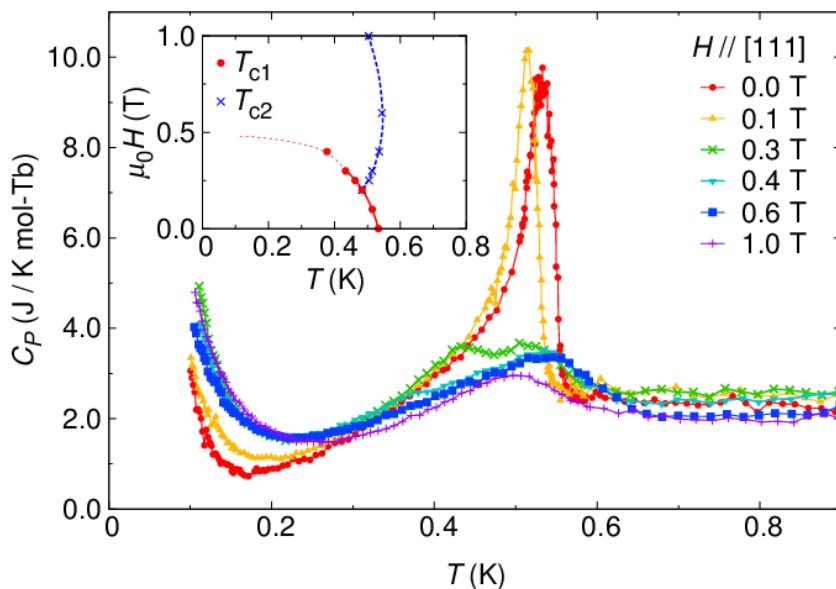


図 2.  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の比熱の温度依存性。ゼロ磁場下では絶対温度 0.5 ケルビンに鋭いピークが現れ、秩序が起きたことがわかります。磁場を結晶の[111]方向に印加すると 0.3 テスラの所でピークが分裂する特徴的な振る舞いが見られます。挿入図はそれら 2 つのピークの温度-磁場相図を表します。

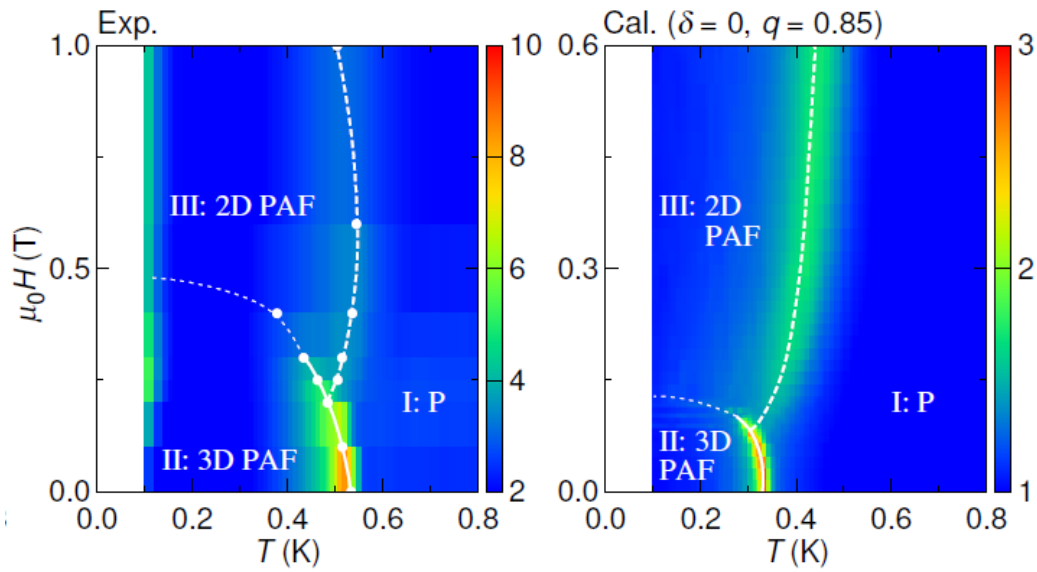


図 3. [111]磁場下の比熱の実験結果(左)と計算結果(右)の比較。量子スピニアイス模型による計算は定性的に実験結果を再現することがわかりました。低磁場領域で温度を下げると高温の常磁性相 (P) から 3 次元の PAF と呼ばれる四極子秩序(3D PAF、図 1 に示した紫丸の秩序構造)の状態になることがわかりました。また、磁場を上げると結晶構造の特徴等を反映して、カゴメ格子面のみで四極子が秩序化する 2 次元の状態 (2D PAF)になることがわかりました。

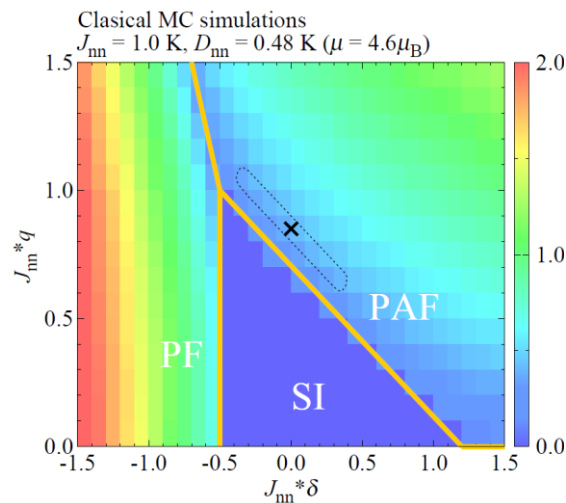


図 4. 古典近似で計算したパラメーター相図。中心のスピニアイス (SI, 量子論的に扱おうと量子スピニアイスになる) の相とそれに隣接して PAF、PF と呼ばれる 2 つの四極子秩序相があります。PAF、PF では四極子の秩序構造が異なります。今回の研究から、実験に見られた  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の秩序は図の点線で囲んだ PAF 領域にあることがわかりました。×印はパラメーターの代表的な一点  $(\delta, q) = (0, 0.85)$  で図 4 右図の計算を行ったパラメーターです。カラー強度は計算から算出された秩序の起きる温度を表しています。