

强耦合磁失措自旋冰系统 $Dy_2Ti_2O_7$ 单晶生长和基本磁性质测量*

汤 征¹⁾ 李长真¹⁾ 尹 镞¹⁾ 朱本鹏¹⁾ 汪丽莉¹⁾
王俊峰¹⁾ 熊 一¹⁾ 王取泉¹⁾ 石 兢^{1) 2) 3) †}

1) 武汉大学物理系, 武汉 430072)

2) 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110016)

3) 武汉大学声光材料与器件教育部重点实验室, 武汉 430072)

(2005 年 12 月 6 日收到, 2006 年 7 月 20 日收到修改稿)

利用红外光源浮区法生长出大尺寸、高质量的磁失措自旋冰化合物 $Dy_2Ti_2O_7$ 单晶体. X 射线衍射实验证实晶体具有面心立方结构, 空间群为 $Fd\bar{3}m$, 晶胞参数 $a = 1.011(2) \text{ nm}$ [111] 和 [400] 方向 X 射线衍射摇摆曲线半高宽分别仅为 0.07° 和 0.05° . 直流磁化率与温度关系测量给出晶体的 Van Vleck 顺磁因子为 $2.46 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$, 有效磁矩 $\mu_{\text{eff}} = 10.24(4)\mu_B$, Curie-Weiss 温度 $\Theta_{\text{CW}} = 1.1 \text{ K}$, 揭示 $Dy_2Ti_2O_7$ 具有弱的铁磁性. 对磁性起源的综合分析表明, 该自旋冰晶体磁性质主要来源于磁偶极相互作用, 且相关最近邻长程偶极相互作用能量标度 $D_m = 3.00 \text{ K}$.

关键词: $Dy_2Ti_2O_7$, 浮区法晶体生长, 关联电子系统, 自旋冰

PACC: 6150C, 7127, 7540C

1. 引 言

20 世纪 90 年代后期以来, 通过中子衍射及低温磁比热测量, 发现烧绿石结构的稀土-过渡金属氧

化物 $R_2Ti_2O_7$ ($R = Dy, Ho$) 中稀土磁性离子 R^{3+} 的自旋构型与结晶水中的质子构型相类似(图 1), 且其基态零点熵符合失措结晶水的冰规则^[1, 2]. 显然, 从几何失措^[3]的角度, 这类化合物与冰具有完全相似的特征, 故人们将其命名为“自旋冰”(spin ice).

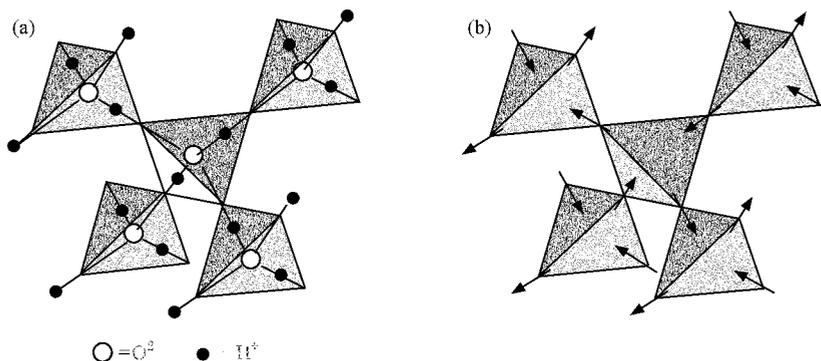


图 1 结晶水(冰)中的质子构型(a)和自旋冰中磁性离子 Dy^{3+} 的自旋构型(b)

自旋冰系统是一种不同于自旋玻璃系统的新的磁失措关联电子系统, 其中磁性离子因几何失措导致无序、多重宏观量子简并的自旋耦合基态, 由于这

种基态, 系统呈现出许多奇异的物理现象, 如异常 Hall 效应基础上的 Berry 相^[4]、微小无序状态中的玻璃化过程^[5, 6]、重费米子行为^[7, 8]和低温超导^[9]等. 对

* 国家自然科学基金(批准号: 10474074, 10534030, 10674105)资助的课题.

† E-mail: jshi@whu.edu.cn

于自旋冰系统的深入研究,可以丰富人们对凝聚态物质、特别是关联电子行为的认识.

$Dy_2Ti_2O_7$ 被认为是很好的具有自旋冰行为的几何失谐自旋系统,其晶体结构为面心立方,空间群为 $Fd\bar{3}m$. 磁性 Dy^{3+} 和非磁性 Ti^{4+} 各自形成共角的四面体子晶格,分别占据 $16d$ 和 $16c$ 的位置,子晶格满足 D_{3d} 的点群对称性. 由于晶体场的限制作用, Dy^{3+} 角动量量子态为 $\left| \pm \frac{15}{2} \right\rangle$, 具有 Ising 各向异性,最近邻铁磁相互作用导致位于四面体顶角上的四个自旋具有两内、两外指向的六重简并基态(图 1(b)).

$Dy_2Ti_2O_7$ 因其在低温下表现出丰富的物理行为而引起广泛关注和研究,但目前大多数研究工作是以 $Dy_2Ti_2O_7$ 的多晶样品完成的. 由于 Dy^{3+} 的 Ising 各向异性,自旋对不同方向磁场的响应不同,其 $[111]$ 方向为易磁轴,因此以单晶样品研究其物理特性就显得十分必要. 随着研究的深入,对样品的质量及尺寸的要求也越来越高.

生长单晶的方法很多,各有优劣,其中较重要的一种方法是助熔剂法^[10]. 这种方法适用性很强,只要能找到适当的助熔剂,就可以长出质量很好的单晶. 这个方法也有一些缺点,如生长周期长、坩埚或助熔剂对所合成的晶体可能会有污染,特别是由于它生长的晶体尺寸小,限制了许多物性的测量. 相对而言,使用红外光源浮区法可以生长出大尺寸的单晶,生长条件易于控制、能达到比较高的生长温度、生长周期相对短,且因不使用坩埚,可以避免其对生成晶体的污染. 所以,采用红外光源浮区法已成为单晶生长、特别是反应物熔点较高的含氧化合物单晶生长的首选^[11]. 目前已有浮区法生长 $R_2Ti_2O_7$ ($R =$

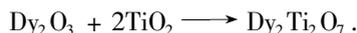
Sm, Tb, Dy, Ho) 单晶的报道^[12,13], 但对单晶质量鉴定的全面报道仅有 $Tb_2Ti_2O_7$ 单晶^[12], 其 X 射线衍射摇摆曲线显示 Bragg 峰半高宽约为 0.3° , 表明所生长的单晶质量较好.

我们应用红外光源浮区法生长了大尺寸的 $Dy_2Ti_2O_7$ 单晶, 由于仔细控制及优化生长条件, 所生长的单晶品质很高. 本文介绍 $Dy_2Ti_2O_7$ 单晶的生长过程、结构表征及基本磁性测量.

2. 实验方法

晶体生长分两步进行:多晶棒制备和单晶生长.

通过经固相反应制备 $Dy_2Ti_2O_7$ 多晶, 反应式为



原料采用 CERAC 公司的 Dy_2O_3 (99.99%) 和 TiO_2 (99.9%) 在称重前先分别在 $600^\circ C$ 煅烧 6 h, 使杂质、水分充分挥发, 然后按名义组分配比、混合, 经球磨、预烧及研磨后将样品粉末装入特制胶管, 填装时压实粉料, 排空气体, 保证准直及粗细、密度均匀以利晶体生长. 装料的胶管密封后置于静水压机中, 加压至 25 MPa, 10 min 后取出. 此时样品被压成直径约 6 mm、长 90 mm 左右的原料棒. 将原料棒置于高温炉, 升温至 $1250^\circ C$, 烧结 90 h 后得到 $Dy_2Ti_2O_7$ 多晶, 取其上一小块作 X 射线衍射, 结果表明已形成 $Dy_2Ti_2O_7$ 单相. 各取一根多晶棒作为料棒和生长棒, 安装在单晶生长炉中.

单晶生长是在 NEC-N35HD 型双椭球面红外反射炉中进行的. 整个炉子分为加热系统、循环水系

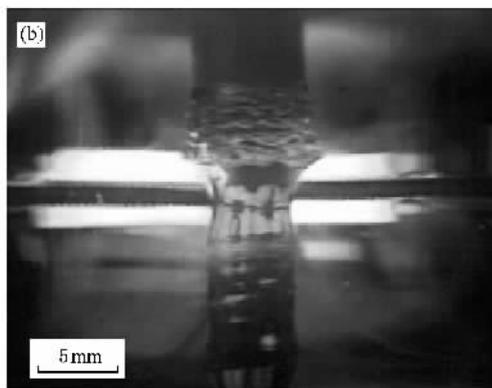
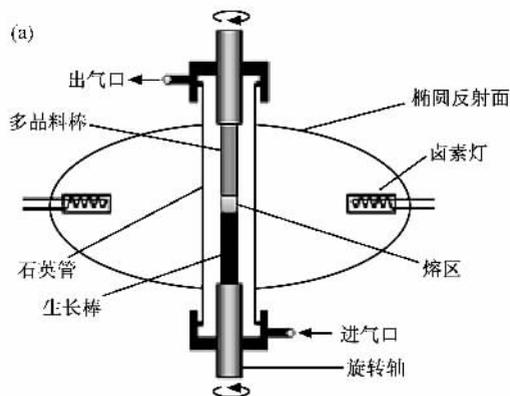


图 2 红外光源浮区法晶体生长 (a) 加热系统示意图 (b) 晶体稳定生长时的照片

统、气氛控制系统、旋转及上下移动装置和观察摄像系统.图 2(a)是加热系统的示意图,其红外辐射源为两个 3.5 kW 的卤素灯,分别安装在两个椭球反射镜的一个焦点处,两椭球镜另一焦点重合,卤素灯光经反射到达该焦点,使其温度升高,形成晶体生长的熔区.多晶料棒和生长棒分别安置于熔区上方和下方,在生长过程中,控制两棒以 10—20 r/min 的转速反向旋转,同时以 4.5 mm/h 的速度向下移动通过熔区.为防缺氧,实验在氧气氛中进行,氧压为 0.3 MPa.

生长炉带有观察摄像系统,晶体生长过程通过电荷耦合图像传感器将图像传送到显示器以便实时监控生长情况.图 2(b)为晶体稳定生长时的照片.

样品的相及结构分析借助粉末 X 射线衍射仪、四圆单晶 X 射线衍射仪进行,晶轴方向采用 X 射线劳厄像法及 OrientExpress3.4 辅助软件确定.

直流磁化率采用 Quantum Design 公司的多功能

物性测量系统 (PPMS) 测量.

3. 实验结果

3.1. 晶体的微结构表征

图 3 是所生长的一个典型 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 单晶的照片,晶体尺寸约为 $\phi 5 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$.

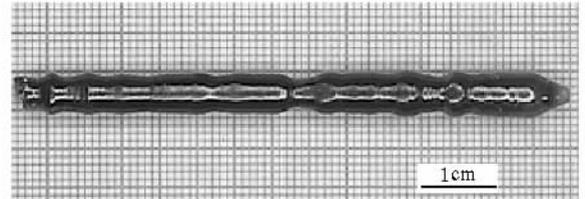


图 3 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 单晶照片

图 4 为室温下样品的粉末 X 射线衍射图及对

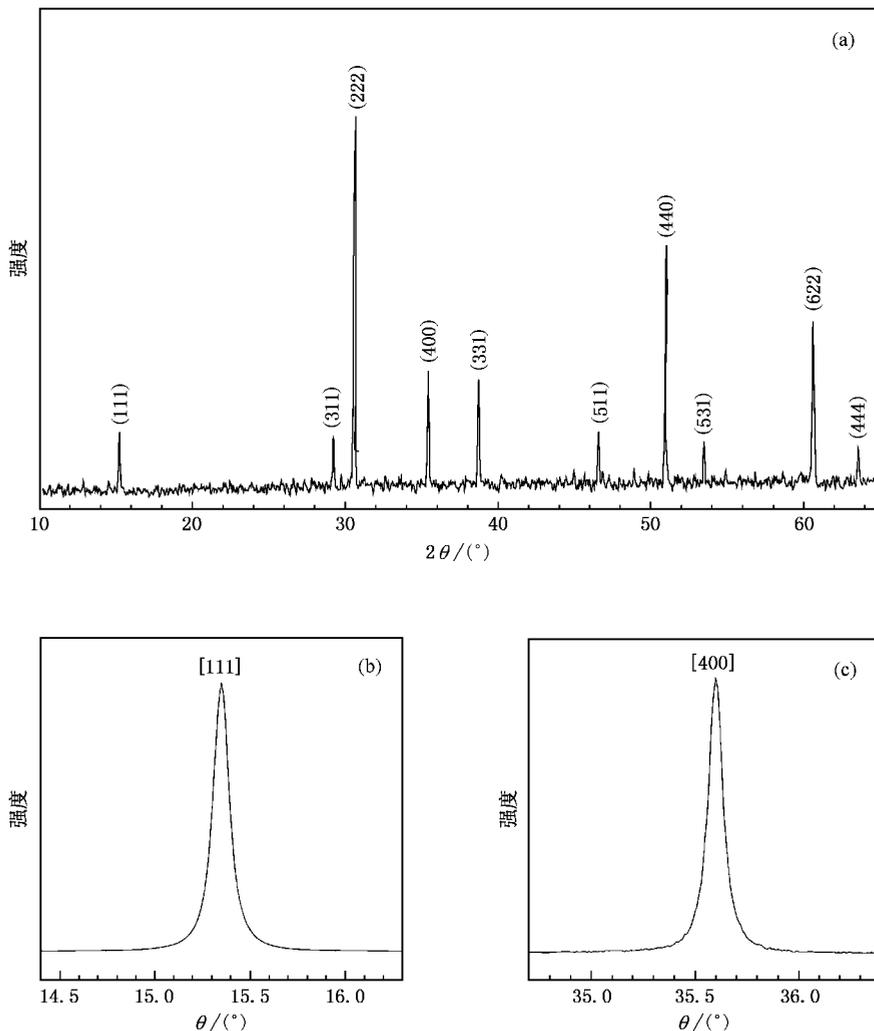


图 4 室温下样品的粉末 X 射线衍射谱 (a) 及对应 [111] (b) 和 [400] (c) 方向的 Bragg 衍射峰摇摆曲线

沿 [111] 和 [400] 方向 Bragg 衍射峰摇摆曲线. 图 4(a) 给出的粉末衍射结果与国际射线粉末衍射联合会的卡片数据 (PDF17-0453) 对比符合很好, 每一个峰都能指标化, 没有杂相峰, 表现出非常好的单相性. 四圆单晶 X 射线衍射仪测得晶胞参数为 $a = 1.0112(2) \text{ nm}$, 亦与卡片数据符合很好. 衍射摇摆曲线得到的 [111] 及 [400] 方向 Bragg 峰的半高宽分别为 0.07° 和 0.05° . 这一结果是 $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) 晶体生长所见报道中最好的数据, 揭示了晶体具有相当好的质量, 说明我们在生长条件的把握、生长过程的控制等方面具有独到之处.

3.2. 基本磁学性质

图 5 给出 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 单晶在 5—300 K 温度区间内的直流磁化率 χ_m 与温度 T 的关系曲线, 实验中外加磁场后的磁感应强度 $B = 0.1 \text{ T}$, 沿晶体 [111] 方向. 为了与 Cure-Weiss 定律比较, 图 5 同时给出磁化率倒数 $1/\chi_m$ 与温度 T 的关系.

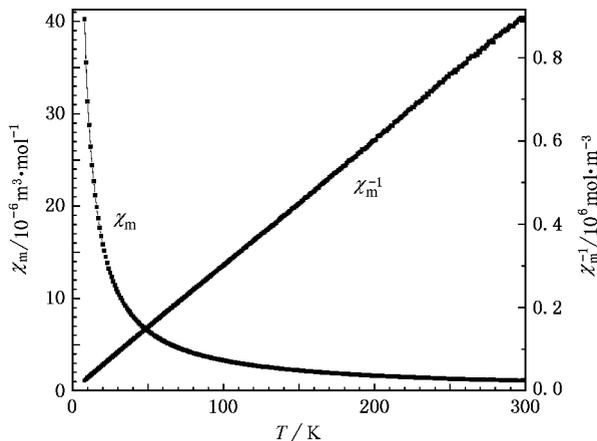


图 5 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 单晶的直流摩尔磁化率 χ_m 与温度 T 的关系曲线及摩尔磁化率倒数 $1/\chi_m$ 与温度 T 的关系

由图 5 可看到, 高温段曲线显示出与线性关系的少许偏离, 这是由于一个小的 Van Vleck 顺磁因子的影响. 利用 50—300 K 之间的实验数据, 我们可以估计所测 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 单晶体的 Van Vleck 顺磁因子为 $2.46 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$, 与 Bramwell^[14] 利用多晶样品测量数据分析给出的结果 $2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ 是非常相近的.

在低温段, 实验曲线很好地符合 Cure-Weiss 定律

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_{\text{CW}}},$$

式中, C 为 Cure-Weiss 常数, Θ_{CW} 为 Cure-Weiss 温度. 利用 10—50 K 间的实验数据, 通过拟合得到相关参数分别为 $C = 13.19(8)$, $\Theta_{\text{CW}} = -0.30(6) \text{ K}$. 由 $\mu_{\text{eff}} = 2.82 C^{1/2} \mu_{\text{B}}$ (μ_{B} 为玻尔磁矩) 得出 Dy^{3+} 的有效磁矩 $\mu_{\text{eff}} = 10.24(4) \mu_{\text{B}}$. 我们得到的 Cure-Weiss 温度数据与 Bramwell 和 Snyder 两个小组^[14, 15] 分别用多晶样品测量得到的数据 ($\Theta_{\text{CW}} = -0.24(1) \text{ K}$, $\Theta_{\text{CW}} = -0.20 \text{ K}$) 相比稍高一点. 负的 Cure-Weiss 温度似乎显示 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 化合物具有弱的反铁磁性, 然而 Bramwell 等^[14] 从理论上详细分析后得出: 对于 $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 两类自旋冰系统, 存在着一个极大的抗磁性影响, 这将导致观察到的 Cure-Weiss 温度减小. 经计算得到的抗磁修正值为 1.4 K. 综合考虑我们的观察值 $\Theta_{\text{CW}} = -0.30(6) \text{ K}$ 和 Bramwell 提出的抗磁修正值, $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 单晶实际 Cure-Weiss 温度 $\Theta_{\text{CW}} = 1.1 \text{ K}$, 该值非常接近于由多晶样品得到的 $\Theta_{\text{CW}} = 1 \text{ K}$ ^[14]. 这一结果表明, $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 自旋冰系统实际上呈弱铁磁性, 证实了由于晶体场的限制, $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中 Dy^{3+} 的基态的确是 $m_j = \pm 15/2$ 双重态. 如 Anderson^[16] 所预言的那样, 这种角动量量子数的双重态正是该系统在统计力学意义上与六角结晶水 (冰) 中质子具有等价性的基础.

4. 讨 论

进一步利用以上实验所给出的晶胞参数、有效磁矩和 Cure-Weiss 温度, 我们可以估计 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 这类自旋冰系统的磁性相互作用起源. Siddharthan 等^[17] 最早提出: 不同于一般过渡金属化合物, 在 Ising 烧绿石结构化合物 $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Dy}, \text{Ho}$) 中, Ising 磁矩间长程的磁偶极相互作用大于最近邻交换相互作用. den Hertog 等^[18] 则给出以上两种相互作用哈密顿算符

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i^z \cdot S_j^z + D r_m^3 \sum_{j>i} \frac{S_i^z \cdot S_j^z}{|r_{ij}|^3} - \frac{\chi S_i^z \cdot r_{ij} \chi S_j^z \cdot r_{ij}}{|r_{ij}|^5},$$

式中, 第一项是最近邻交换相互作用, 第二项是磁偶极相互作用, 其中 S_i^z 代表在格点 i 沿局域 [111] Ising 轴 z_i 方向的自旋矢量, $|r_{ij}| = r_m$ 是原胞中最近邻磁

性离子间的距离, J 代表交换能, 而

$$D = \frac{\mu_0 \mu_{\text{eff}}^2}{4\pi r_{\text{m}}^3},$$

对于面心立方烧绿石结构

$$r_{\text{m}} = \frac{\sqrt{2}}{4} a.$$

由于局域 Ising 轴的取向为 [111], 对应于最近邻交换相互作用和长程偶极相互作用的能量标度分别为

$$J_{\text{m}} = \frac{J}{3},$$

$$D_{\text{m}} = \frac{5}{3} D.$$

在 Ewald 求和方法^[19]的基础上, 利用 Monte Carlo 模拟且与低温下磁比热数据比较, den Hertog 等^[18]给出 $J_{\text{m}} = -1.24$ K, Bramwell 等^[20]则在多晶测量给出的有效磁矩 μ_{eff} 和晶胞参数 a 的基础上估计出 $D_{\text{m}} = 2.35$ K, 由此得 [111] Ising 磁矩间的最近邻有效相互作用能量标度 $J_{\text{eff}} = J_{\text{m}} + D_{\text{m}} = 1.11$ K. 这一结果反映出与 Siddharthan 的预言一致, Ising 烧绿石结构系统的磁性主要来源于最近邻的长程偶极相互作用. 然而由于以上所用的是多晶样品, 实验给出的有效磁矩 μ_{eff} 仅为 $9.62\mu_{\text{B}}$ ^[14], 相比而言, 我们用单晶样品测量得到的有效磁矩 $\mu_{\text{eff}} = 10.24\mu_{\text{B}}$, 更接近 Dy^{3+}

自由离子基态 $^6H_{15/2}$ 磁矩的理论值 $10.61\mu_{\text{B}}$. 利用我们的数据, 可以得出最近邻长程偶极相互作用能量标度 $D_{\text{m}} = 3.00$ K. 与最近邻交换相互作用能量标度 $J_{\text{m}} = -1.24$ K 相比较, 显然好的单晶样品更可证实, 在自旋冰系统 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中最近邻长程偶极相互作用是主要的.

5. 结 论

利用红外光源浮区法生长出大尺寸的磁失措自旋冰化合物 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 单晶体. X 射线衍射实验证实晶体具有面心立方结构, 空间群为 $Fd\bar{3}m$, 晶胞参数 $a = 1.011(2)$ nm [111] 和 [400] 方向 X 射线衍射摇摆曲线半高宽分别仅为 0.07° 和 0.05° , 这表明晶体样品具有相当好的质量. 直流磁化率与温度关系测量给出晶体的 Van Vleck 顺磁因子为 2.46×10^{-5} m^3/mol , 有效磁矩 $\mu_{\text{eff}} = 10.24(4)\mu_{\text{B}}$, Curie-Weiss 温度 $\Theta_{\text{CW}} = 1.1$ K, 揭示 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 具有弱的铁磁性. 晶格结构、磁化率测量结果与 Ising 磁矩间最近邻交换相互作用能、磁偶极相互作用能的综合分析表明, 该自旋冰晶体磁性质主要来源于磁偶极相互作用, 且相关最近邻长程偶极相互作用能量标度 $D_{\text{m}} = 3.00$ K.

- [1] Harris M J, Bramwell S T, McMorro D F *et al* 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 2554
- [2] Ramirez A P, Hayashi A, Cava R J *et al* 1999 *Nature* **399** 333
- [3] Feng D, Jin G J 2003 *Condensed Matter Physics* (Volume 1) (Beijing: Higher Education Press) p620 (in Chinese) [冯端、金国钧 2003 凝聚态物理学 (上卷) 北京: 高等教育出版社] 第 620 页]
- [4] Taguchi Y, Oohara Y, Yoshizawa H *et al* 2001 *Science* **291** 2573
- [5] Gardner J S, Gaulin B D, Lee S H *et al* 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 211
- [6] Snyder J, Slusky J S, Cava R J *et al* 2001 *Nature* **413** 48
- [7] Kondo S, Johnston D C, Swenson C A *et al* 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 3729
- [8] Lee S H, Qiu Y, Broholm C *et al* 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 5554
- [9] Sakai H, Yoshimura K, Ohno H *et al* 2001 *J. Phys. Condens. Matter* **13** L785
- [10] Xu Z, Zhao X R, Wu W B *et al* 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1562 (in Chinese) [徐政、赵小如、吴文彬等 1996 物理学报 **45**

1562]

- [11] Kou Z Q, Ma X, Di N L *et al* 2005 *Chin. Phys.* **14** 1896
- [12] Gardner J S, Gaulin B D, Paul D McK 1998 *J. Gryst. Growth* **191** 740
- [13] Balakrishnan G, Petrenko O A, Lees M R *et al* 1998 *J. Phys. : Condens. Matter* **10** L723
- [14] Bramwell S T, Field M N, Harris M J *et al* 2000 *J. Phys. : Condens. Matter* **12** 483
- [15] Snyder J, Ueland B G, Slusky J S *et al* 2004 *Phys. Rev. B* **69** 064414
- [16] Anderson A W 1956 *Phys. Rev.* **102** 1008
- [17] Siddharthan R, Shastry B S, Ramirez A P *et al* 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 1854
- [18] den Hertog B C, Gingras M J P 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 3430
- [19] Bron M 1968 *Dynamics of Crystal Lattice* (New York: Oxford University Press)
- [20] Bramwell S T, Harris M J, den Hertog B C *et al* 2001 *Science* **294** 1495

Single crystal growth and magnetic properties of strong geometric frustrated magnetic pyrochlore $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ *

Tang Zheng¹⁾ Li Chang-Zhen¹⁾ Yin Di¹⁾ Zhu Ben-Peng¹⁾ Wang Li-Li¹⁾

Wang Jun-Feng¹⁾ Xiong Rui¹⁾ Wang Qu-Quan¹⁾ Shi Jing^{1) 2) 3)}

1) *Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072, China*

2) *International Center for Material Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China*

3) *Key Laboratory of Acoustic and Photonic Material and Device of Ministry of Education, Wuhan University, Wuhan 430072, China*

(Received 6 December 2005 ; revised manuscript received 20 July 2006)

Abstract

Large, high quality single crystals of $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ have been successfully grown by the floating zone technique in an infrared image furnace. The obtained single crystal has been characterized by X-ray diffraction at room temperature and is shown to have the face centred cubic structure, $Fd\bar{3}m$, with a room temperature lattice parameter $a = 1.0112(2)$ nm. The full-width at half-maximum of rocking curves of $[111]$ and $[400]$ Bragg peaks are 0.07° and 0.05° , respectively. Magnetic susceptibility measurements give a Van Vleck paramagnetic parameter of $2.46 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$, the effective moment $\mu_{\text{eff}} = 10.24(4)\mu_{\text{B}}$ and Curie-Weiss temperature $\Theta_{\text{CW}} = 1.1$ K, indicating weak ferromagnetism for the $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ single crystal. The comparative studies of the experiment and theoretical analysis reveal that the long-ranged dipole-dipole interactions dominate the magnetic behaviors of this kind of spin ice system, and the dipolar energy scale $D_{\text{m}} = 3.00$ K.

Keywords : $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, crystal growth with floating zone method, correlated electron system, spin ice

PACC : 6150C, 7127, 7540C

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10474074, 10534030, 10674105).

† E-mail : jshi@whu.edu.cn