

Title	パルス強磁場・高圧力下磁化測定装置の開発とフラス トレート量子磁性体への応用
Author(s)	二本木, 克旭; 木田, 孝則; 鳴海, 康雄 他
Citation	大阪大学低温センターだより. 2023, 173, p. 8-13
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/91012
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

パルス強磁場・高圧力下磁化測定装置の開発と フラストレート量子磁性体への応用

理学研究科附属先端強磁場科学研究センター 二本木 克旭*,木田 孝則,鳴海 康雄,萩原 政幸 E-mail:nihongi@mag.ahmf.sci.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

何らかの要因で相互作用の競合が生じて、磁性イオンのスピン配置を一意に決めることができな い磁性体はフラストレート磁性体と言われる。特に、格子を組む磁性イオンが三角形の頂点に位置 して、幾何学的な配置に基づいてフラストレーションが生じる磁性体を幾何学的フラストレート磁 性体と呼称する。二次元平面上で三角格子やカゴメ格子を形成する反強磁性体が代表的な例である。 スピン量子数Sが小さいフラストレート磁性体(フラストレート量子磁性体)の場合には量子効果 が顕著になり、基底状態におけるスピン配置の決定にフラストレーションの効果も伴って、量子揺 らぎが重要な役割を持つ。

強磁場あるいは高圧力は量子揺らぎを変化させることができるため、フラストレート量子磁性体 は多彩な量子相転移、すなわち通常の温度揺らぎにより起こる相転移とは異なり、磁場や圧力など の変化により量子揺らぎで起こる相転移を起こすことが示されてきている[1,2]。このため、圧力の 印加により磁性イオン間の交換相互作用と磁気異方性の大きさを変化させることで磁気状態を変化 させた上で、様々な圧力下で磁場誘起の複数の量子相転移の発現が近年報告されてきている[3]。磁 気フラストレーションと量子揺らぎの相乗効果により発現する磁気構造を理解する上において、強 磁場・高圧力・極低温を組み合わせた複合極限環境下での実験的研究が必要不可欠となっている。

本研究では、フラストレート量子磁性体の一つである三角格子反強磁性体CsCuCl₃(磁性イオン はCu²⁺, S = 1/2)を対象としている。この物質の反強磁性磁気秩序温度(ネール温度T_N)は10.7 K である。常圧、1.1 Kの温度で、三角格子面と垂直なc軸方向に磁場を印加した際のCsCuCl₃の磁 化は、以下に示す磁気構造に対応して変化している。零磁場では三角格子の各頂点に位置する隣り 合うスピンが120°の角度を有してc面内に配列しており、磁場の増加と共にそれらが磁場方向に立 ち上がり、傘が開いたようなアンブレラ磁気構造を有する。臨界磁場*H*₆ (= 12.5 T)においてアン ブレラ (umbrella)相から2つのスピンがそろい、残りの1つが同一面内で別の方向を向く2-1共面 (2-1coplanar)相への磁気相転移を起こし、磁場*H*_{sat} (= 31 T)で飽和する[4,5]。また、2-1共面相へ移 る直前にアップ-アップ-ダウン (uud)相の出現が磁場(~15 T)・圧力(~1 GPa)下磁化測定から 報告されている[6]。さらに、飽和磁場に至る未探索の磁場・圧力範囲で新奇磁気相の発現が理論的 に予想されている[7]。そこで、CsCuCl₃の飽和に至る全磁気相の圧力依存性を明らかにするため、 本研究では最高圧力2 GPa、最大磁場50 Tのパルス強磁場・高圧力下磁化測定装置の開発を行った [8]。本稿では、装置開発の現状と工夫、そしてこの装置を用いて行ったCsCuCl₃の磁化測定の結果 とそれにより得られた磁場-圧力相図について報告する。

2. 実験概要

理学研究科附属の当センターは、大型コンデンサーバ ンクシステム(最大蓄電エネルギー10メガジュール)と 非破壊型パルスマグネットを用いて、50 Tを超える磁場 範囲での磁化や電気抵抗などの物性測定が可能である。 パルス強磁場下での磁化測定は、通常ピックアップコイ ルを用いた誘導法が用いられている。これまで、ピスト ンシリンダー型の金属(CuBe合金あるいはNiCrAl合金) 製圧力セル(内径 ¢ 2 mm,外径 ¢ 6 mm)を用いた高圧 力下(P < 1 GPa)での磁化測定においても誘導法が試 みられてきた[9,10]。測定感度を得るために百ターンを 超えるピックアップコイルを圧力セルの外側に巻かなけ ればならないが、本コイルに対する圧力セル内の小さな 試料の充填率の低さとパルス強磁場中で圧力セルに誘起 される渦電流によるノイズが本コイルに乗るために精密 な測定を困難にしてきた。



図1. ピストンシリンダー型圧力セル

の概略図と試料まわりの様子。

本研究ではこれらの問題を克服するためにピックアッ プコイルを圧力セル内部に配置し、インダクタンス-キ

ャパシタンス(LC)共振回路を利用する磁化測定法[11,12](以下LC法)を導入した。この測定回路には、金属探知機などに用いられる Proximity detector oscillator (PDO)素子が用いられている。 LC法ではピックアップコイル内に磁性絶縁体試料を入れた際、磁化の磁場微分(dM/dH)に対応するシグナルを共振周波数の変化(-△f)として検出できる[11]。この手法は、ピックアップコイルを直接試料の外に巻くことが可能なためにコイルの微小化ができて充填率が大変高くなり、試料空間が狭い圧力セル内に設置できることから圧力下測定との相性が良い。このために、ピックアップコイルの外側にある圧力セルに発生する渦電流の影響を受けることなく、高感度な測定が期待できる。また、圧力セルの内径を保ったまま外径を広げることが可能なため、高圧力発生には重要な内外径比を大きくできて更なる高圧力発生も期待できる。

内径 φ2 mm, 外径 φ8.6 mm のNiCrAl 合金製ピストンシリンダー型圧力セル(図1)をLC法で用 いるために開発した。この圧力セルは、誘導法で用いている圧力セル(内径 φ2 mm, 外径 φ6 mm) に比べて内外径比が大きく肉厚であるため、最高2 GPaの圧力発生が可能となった。LC法における ピックアップコイル(φ40 μmの銅線、巻き数5~30 ターン)は、測定試料に直接巻き付け(図1の 右側)、圧力セル内部に配置した。ピックアップコイルを圧力セル内に入れるときには、圧力セルの 内壁との直接接触を防ぐためにテフロンチューブをかぶせている。ピックアップコイルからの配線 は穴あきプラグを通して圧力セル外部へ出されており、エポキシ樹脂(STYCAST 2850FT)とコ ーン型の蓋を用いて封止している。圧力媒体にはダフニーオイル7373(出光興産)を用いている。 時間変化するパルス状の磁場を発生させている測定の際に、液体ヘリウム中に浸された圧力セル には渦電流によるジュール熱が生じている。さらに、熱伝導性の良い超流動ヘリウムに接していた としても、磁場掃引時間が数十ミリ秒と非常に短いため、系は準断熱状態にあると考えられる。そ こで圧力セル内の試料位置に温度センサーを配置して、パルス磁場掃引中のジュール発熱による試 料位置の温度変化を調べた。温度センサーには磁場中で温度較正をした RuO2チップ抵抗素子を用

いた。図2は初期温度1.4 Kの条件下での、 最高磁場50 T、パルス幅約36ミリ秒 (ms) の磁場掃引中における圧力セル内試料位置 での温度の時間変化である。温度センサー まわりの圧力媒体とさらにそれを覆ってい るテフロンチューブが熱伝達を阻害してお り、パルス強磁場発生時から約6.5 msまで 温度上昇が抑えられていることがわかる。 最大磁場50 Tを発生させた場合、約40 T まではあまりジュール発熱の影響がないこ とを示している。この測定装置を用いて CsCuCl₃の強磁場・高圧力・極低温下の磁 気特性を調べた。CsCuCl₃単結晶の測定試 料は、溶媒蒸発法により合成されたものを 用いた。

3. 結果と考察

図3(a) に誘導法で測定した常圧下、温度 1.4 KにおけるCsCuCl₃のc軸方向の強磁場 磁化と微分磁化 (dM/dH)を示しており、 磁化は飽和磁化の値で規格化している [8]。 過去の報告[4]と同様に、 $H_c \sim 12$ Tで磁場 の上昇・下降に対してヒステリシスを伴う 磁化の小さな跳びが観測され、 $H_{sat} \sim 30$ Tで 磁化が飽和している。図3(b) はLC法で測 定したLC共振周波数の磁場変化の圧力依存 性である。前述のとおり、パルス磁場掃引 時の発熱の影響がほとんどない磁場上昇過 程の6.5 msまでのデータのみプロットして いる。また、見やすくするため、圧力増加



図2. 初期温度1.4 Kの場合のパルス強磁場掃引中における圧力 セル内の温度変化。磁場波形(最高磁場:50 T、パルス幅: 約36 ms)も同時にプロットしている。



図3. (a) 誘導法で測定した常圧下、 $T = 1.4 \text{ K} \circ \text{CsCuCl}_3 \circ ص d c c d M/d H$) および (b) LC法で測定したLC共振周波数 ($-\Delta f$) の磁場変化の圧力依存性 [8]。

と共に上にシフトさせてプロットしている。常圧下では、誘導法のdM/dHと比較して、 $-\Delta f$ はHcl ~ 12 Tでの変化が小さく、 H_{sat} ~ 30 T直前にシャープなピーク(H'_{sat})が現れている。また、18 ~ 24 Tで振動するアノマリーが観測された。これらの不一致については、 H_e で磁歪が生じて[6]それ に伴う充填率変化がある事、あるいは高周波測定(本測定の場合、30 ~ 40 MHz)であるので、交 流磁化率の高次成分による非線形応答の寄与が予想される。圧力増加に伴い、 H_{e1} の近傍の振る舞い が変化している。0.90 GPaでは1.2 T(11.8 ~ 13 T)の磁場範囲でくぼみが観測され、さらなる高圧力 の1.67 GPaではその磁場範囲は4.1 T(12 ~ 16.1 T)に拡大している。これは、Seraら[6]が報告して いるように、圧力による uud 相の出現に対応していると考えられる。 H'_{sat} のピークは圧力の増加と ともに減少し、0.7 GPa以上では不明瞭となった(図3(b))。また、 H_{sat} は圧力とともに単調に上昇す ることがわかった。



図4. (a) CsCuCl₃のT = 1.4 K, $H \parallel c$ における磁場-圧力相図[8]、(b) スピン波理論によるh- \triangle 相図[7]。ここで、 $h = H/H_{sat}$, \triangle は異方性パラメーターである。Seraらの実験結果[6]と一致するように、ambient と0.68 GPaで \triangle がそれぞれ0.07と0.06になるようにスケール補正されている。

それぞれの圧力での転移磁場をまとめた結果が図4(a) であり、1.7 GPaまでの圧力範囲における 飽和磁場を超える磁場-圧力相図が得られた。CsCuCl₃の磁場-圧力相図は、Hosoiら[7]によってス ピン波理論に基づく計算がなされている。図4(b) は T = 0 Kの計算結果について横軸(\triangle ;磁気異 方性パラメーター。常圧時で $\triangle = 0.07$ 。圧力増加に伴い減少すると予想されている。)を反転して表 示したものである。Seraら[6]の圧力磁化の実験結果と一致するようにスケール補正されている。 我々の実験結果は、この理論計算と定性的に良い一致を示していることがわかる。理論相図では \triangle ~ 0.06がSeraら[6]の報告のP = 0.68 GPaに対応し、 $\triangle < 0.55$ で新たにY字型のスピン構造を示す Y相の出現が予測されている。圧力値は圧力セルの種類や較正ルールの相違により報告毎に若干の ズレがあるが、我々の実験はY相の観測が可能な圧力範囲にあると考えられる。これを踏まえて図 3(b)を見直してみると、1.67 GPaの H_1 の直前に観測されている小さなピーク(図3(b)の赤い破線丸 の部分)がY相に対応するシグナルであるかもしれない。さらなる高圧力下での磁化測定、あるい は圧力下でのESR 測定や中性子回折実験などによりこの相の存在が明らかになると考えられる。

4. まとめ

本研究では、LC法を用いた高圧力・ パルス強磁場下磁化測定装置を開発し た。NiCrAl合金製のピストンシリンダ ー型圧力セルを改良し、図5に示すよう に、測定可能な圧力範囲を2 GPaまで拡 大することに成功した。この装置を用 いることで、フラストレート量子磁性 体CsCuCl₃の1.7 GPaまでの圧力範囲に おける飽和磁場を超える磁場-圧力相図

を描くことができた。本測定技術が強



図5. 当センターにおいて圧力下磁化測定が可能な磁場-圧力範囲。

磁場・圧力下の相転移を検出するのに非常に強力なツールであることを示せた。一方、磁性と同時 に導電性、誘電性を示す物質におけるLC法を用いた磁化測定では、複数の物理量に由来する信号 が重畳してしまう事があるため、磁化を定量的に評価することが難しい。今後は、磁性絶縁体に留 まらず、様々な物質について同様の測定を実施し、定量性評価につながる定式化を図っていきたい と考えている。

謝辞

本研究は広島大学大学院先進理工系科学研究科の井上克也教授、大阪公立大学大学院工学研究科の 高阪勇輔助教、仏ネール研究所のJulien Zaccaro博士および東京大学物性研究所の金道浩一教授、 上床美也教授との共同研究による成果です。また、本研究はJSPS科学研究費助成事業研究(No. JP17H06137, JP17K18758, JP21H01035, JP19H00648, 25220803)、大阪大学フェローシップ創設事 業「超階層マテリアルサイエンスプログラム」および日本科学協会笹川科学研究助成の支援を受け たものです。最後に、平素よりヘリウム液化業務および寒剤の安定供給にご尽力頂いている低温セ ンター職員の皆様に感謝致します。

参考文献

[1] A. V. Chubukov and D. I. Golosov, J. Phys. Condens. Matter 3, 69 (1991).

[2] D. Yamamoto et al., Nat. Commun. 12, 4263 (2021).

[3] S. A. Zvyagin et al., Nat. Commun. 10, 1064 (2019).

[4] H. Nojiri et al., J. Phys. (Paris) 49, Suppl. C8, 1459 (1988).

[5] T. Nikuni and H. Shiba, J. Phys. Soc. Jpn. 62, 3268 (1993).

- [6] A. Sera et al., Phys. Rev. B 96, 014419 (2017).
- [7] M. Hosoi et al., J. Phys. Soc. Jpn. 87, 075001 (2018).
- [8] K. Nihongi et al., Phys. Rev. B 105, 184416 (2022).
- [9] T. Hamamoto et al., Physica B 281-282, 64 (2000).

- [10] T. Matsunaga et al., J. Low Temp. Phys. 159, 7 (2010).
- [11] M. M. Altarawneh et al., Rev. Sci. Instrum. 80, 066104 (2009).
- [12] S. Ghannadzadeh et al., Rev. Sci. Instrum. 82, 113902 (2011).