



Title	パルス強磁場・高圧力下磁化測定装置の開発とプ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	<a href="https://hdl.handle.net/11094/91012">https://hdl.handle.net/11094/91012</a>
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中心 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に、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  $\text{CsCuCl}_3$ （磁性イオンは  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $S = 1/2$ ）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  $\text{CsCuCl}_3$  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  $120^\circ$  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  $H_c$  (= 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  $H_{\text{sat}}$  (= 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 ( $\sim 15$  T)・圧力 ( $\sim 1$  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、 $\text{CsCuCl}_3$  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  $\text{CsCuCl}_3$  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。

パルスマグネット下での磁化測定は、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 $\phi 2$  mm, 外径 $\phi 6$  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ぬが、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マグネット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。

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 ( $-\Delta f$ ) 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るため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して更なる高圧力発生も期待できる。

内径 $\phi 2$  mm, 外径 $\phi 8.6$  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 $\phi 2$  mm, 外径 $\phi 6$  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（ $\phi 40 \mu m$ 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

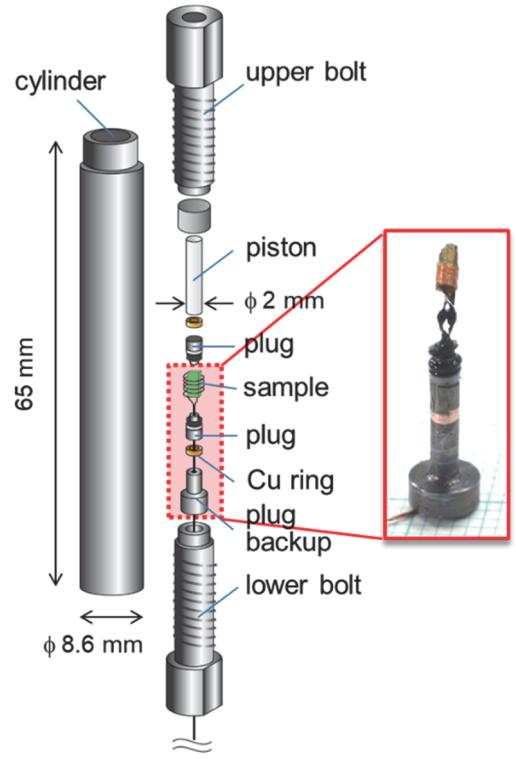


図1. ピストンシリンダー型圧力セルの概略図と試料まわりの様子。

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RuO<sub>2</sub>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CsCuCl<sub>3</sub>の強磁場・高圧力・極低温下の磁気特性を調べた。CsCuCl<sub>3</sub>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使いた。

### 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CsCuCl<sub>3</sub>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、 $H_{\text{sat}} \sim 30$  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

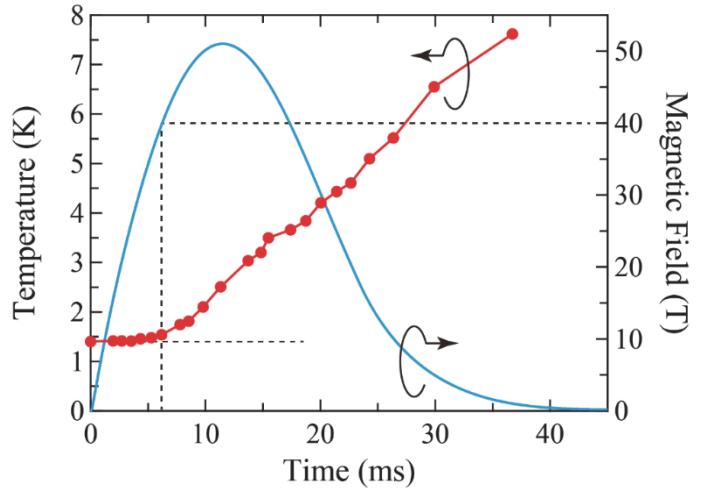


図2. 初期温度1.4 Kの場合のパルス強磁場掃引中における圧力セル内の温度変化。磁場波形（最高磁場：50 T、パルス幅：約36 ms）も同時にプロットしている。

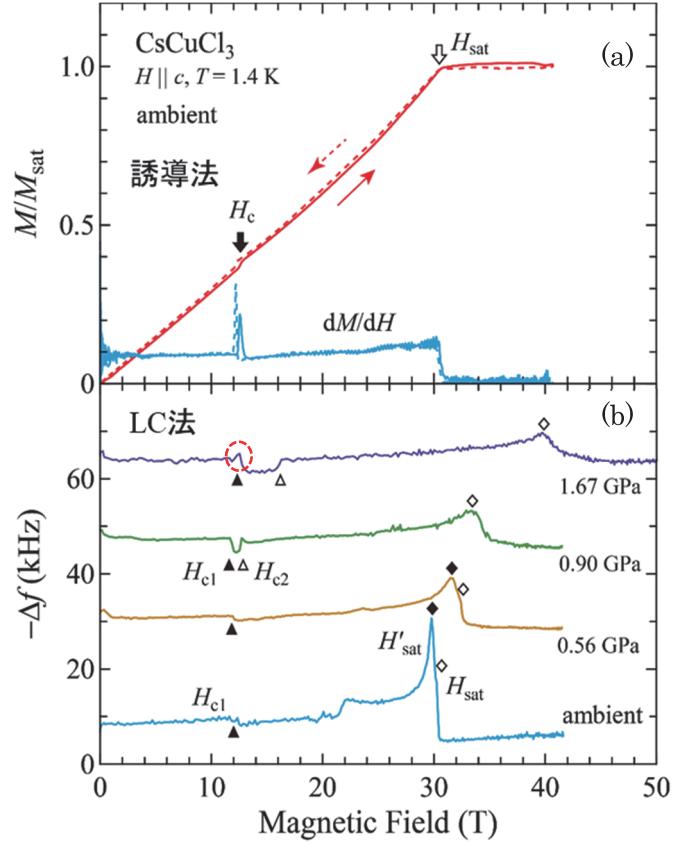


図3. (a) 誘導法で測定した常圧下、 $T = 1.4$  K の CsCuCl<sub>3</sub> の強磁場磁化 ( $M/M_s$ ) と微分磁化 ( $dM/dH$ ) および (b) LC 法で測定した LC 共振周波数 ( $-\Delta f$ ) の磁場変化の圧力依存性 [8]。

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  $H_{c1} \sim 12$  Tでの変化が小さく、 $H_{\text{sat}} \sim 30$  T直前にシャープなピーク ( $H'_{\text{sat}}$ ) 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、 $H_c$ 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、 $H_{c1}$ 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。 $H'_{\text{sat}}$ 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、 $H_{\text{sat}}$ は圧力とともに単調に上昇することがわかった。

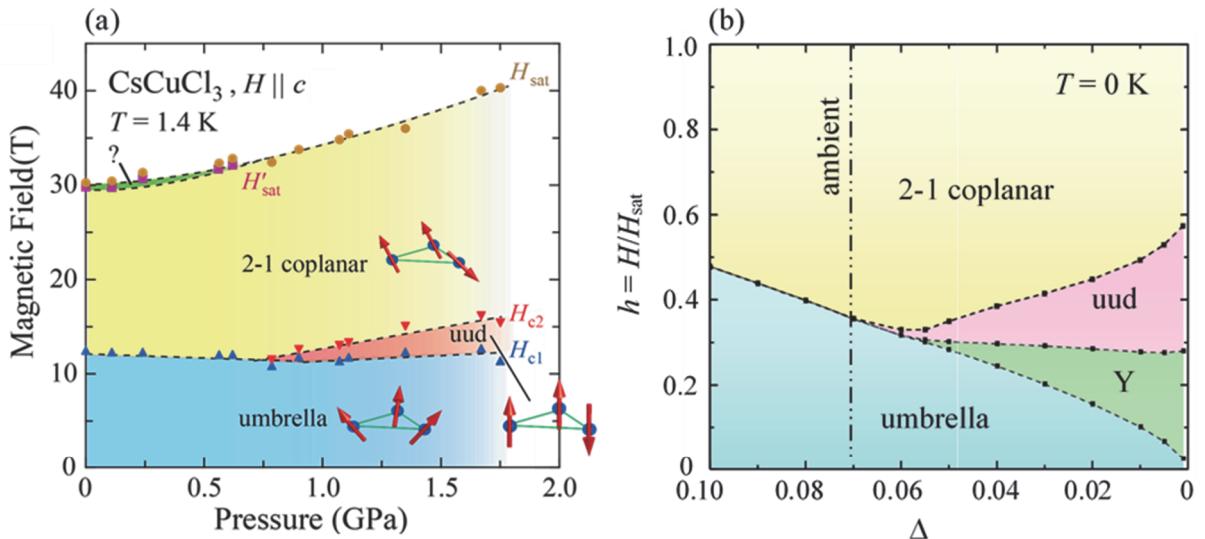


図4. (a)  $\text{CsCuCl}_3$  の  $T = 1.4$  K,  $H \parallel c$  における磁場-圧力相図[8]、(b) スピン波理論による  $h$ - $\Delta$  相図[7]。ここで、 $h = H/H_{\text{sat}}$ ,  $\Delta$  は異方性パラメーターである。Sera らの実験結果[6]と一致するように、ambient と 0.68 GPa で  $\Delta$  がそれぞれ 0.07 と 0.06 になるようにスケール補正されている。

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。 $\text{CsCuCl}_3$ 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 ( $\Delta$ ; 磁気異方性パラメーター。常圧時で  $\Delta = 0.07$ 。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  $\Delta \sim 0.06$  が Sera ら[6]の報告の  $P = 0.68$  GPaに対応し、 $\Delta < 0.55$  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  $H_{c1}$ 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CsCuCl<sub>3</sub>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畠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。

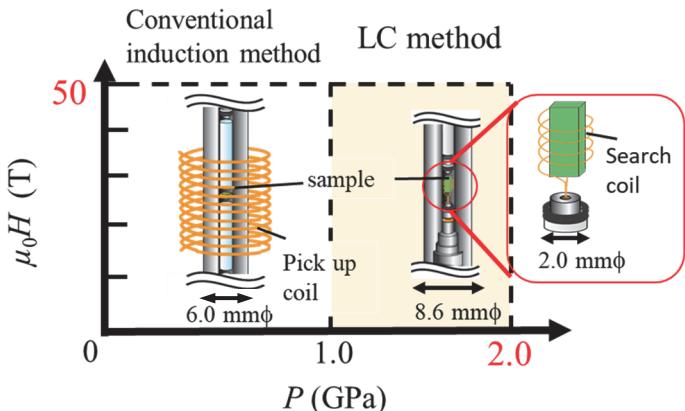


図5. 当センターにおいて圧力下磁化測定が可能な磁場-圧力範囲。

#### 謝辞

本研究は広島大学大学院先進理工系科学研究所の井上克也教授、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).