

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 8 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2008～2011

課題番号：20244053

研究課題名（和文） 極低温磁化・比熱・誘電測定による磁場誘起量子相転移の研究

研究課題名（英文） Field-induced quantum phase transitions studied by means of low-temperature magnetization, specific heat and dielectric measurements

研究代表者

榊原 俊郎 (SAKAKIBARA TOSHIRO)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：70162287

研究成果の概要（和文）：

量子相転移とは、物質の絶対零度における異なる状態間の相転移である。温度によって引き起こされる古典的な相転移と違い、量子相転移は磁場や圧力、化学組成といった制御変数を変化させることによってのみ実現される。量子相転移は多体系の量子ゆらぎが起源の基底状態の急激な変化であり、新奇な秩序相が現れる期待もあって大変注目されている。本研究課題では種々の磁場誘起の量子相転移現象を実験的に研究した。このために最低温 50 mK、最高磁場 17 T の磁場温度範囲で測定可能な世界最高性能の磁化測定装置を開発した。

研究成果の概要（英文）：

A quantum phase transition is a transition between different phases of matter at zero temperature. Contrary to the ordinary classical phase transitions which can be attained by decreasing temperature, quantum phase transitions can only be accessed by varying a controlling parameter such as magnetic field, pressure or chemical compositions at absolute zero temperature. Quantum phase transitions have attracted much attention because they describe abrupt changes in the ground state of many-body systems due to quantum fluctuations and exotic phases may appear. In this project, various magnetic-field-induced quantum phase transitions have been studied experimentally. For this purpose, we have developed a low-temperature magnetometer operating at low temperatures down to 50 mK in magnetic fields up to 17 T - a state of the art technology.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	23,600,000	7,080,000	30,680,000
2009 年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2010 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2011 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
年度			
総計	32,200,000	9,660,000	41,860,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：強相関電子系、量子相転移、磁化測定、比熱測定、メタ磁性転移、磁場誘起秩序

## 1. 研究開始当初の背景

古典的な相転移現象が有限温度において熱揺らぎと相互作用との拮抗によって生じるのに対して、 $T=0$  付近で圧力や磁場、組成

比などの制御パラメータを変化させることによって起こる相転移を量子相転移とよぶ。量子相転移では熱揺らぎに代わって系の基底状態近傍における秩序変数の量子揺らぎ

が重要な役割を果たすと考えられる。このような場合、1つの秩序相が不安定化することによって別の新奇な秩序状態が実現することも期待されることから強相物質の研究における重要課題となっている。

磁場誘起の量子相転移を研究する上において、熱力学量である磁化および比熱の測定は基本である。しかし 100 mK 以下の極低温かつ高磁場で磁化を高感度に測ることは容易ではない。一方比熱測定にしても、一般に用いられる低温用の抵抗温度計は高磁場中で磁気抵抗効果により温度表示がずれる問題があり、これが装置開発の障害となっていた。

研究代表者はこれまで、独自の方法によって市販の磁化測定装置（カンタムデザイン社 MPMS）ではカバーできない 500 mK 以下の極低温領域における高感度の磁化測定装置の開発を行ってきた。そこでこの技術をさらに発展させ、磁場誘起量子相転移を研究するための磁化測定システム、および比熱測定のための極低温高磁場中温度校正技術を確立する計画を立案した。

## 2. 研究の目的

(1) 研究代表者がこれまでに独自に開発を行ってきた極低温磁化測定装置を発展させ、磁場 16 T、温度 40 mK までをカバーする世界最高性能の磁化測定システムを構築し、各種量子相転移の研究を展開する。

(2) またこの装置の応用として、核スピン磁化の測定による極低温高磁場下での温度校正技術を確立し、低温高磁場下での比熱測定装置の開発を可能にする。併せて、高磁場マグネットに極低温誘電測定装置を導入し、マルチフェロイック転移の観測も可能にする。

## 3. 研究の方法

(1) 本研究課題の中心である極低温磁化測定は代表者がこれまで開発してきたキャパシタンス式ファラデー法を用いる。この方式は磁場勾配コイル付き超伝導マグネットを用い、試料に働く力を可動式電極のあるキャパシタンスセルで検出するものである。実質的に試料を固定したまま磁化が測れるので、希釈冷凍機に導入することが容易である。代表者がこれまで使用してきた装置のマグネットは内径 40 mm で常用 13 T（ラムダ点冷凍機を用いて 15 T）であったが、本課題により常用 15 T（ラムダ点冷凍機を用いて 17 T）に拡張するとともに内径を 50 mm に拡大することにより試料空間を確保し、比熱測定などを可能にする。

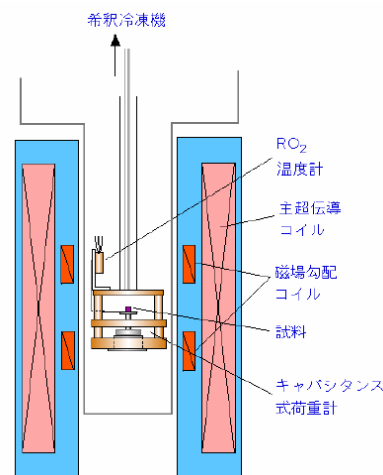


図 2. 本研究課題で用いる磁化測定装置の主要部分。

(2) 極低温高磁場下の比熱測定に不可欠な温度計校正のために、 $^{27}\text{Al}$  核の精密磁化測定を行う。 $^{27}\text{Al}$ （天然存在比 100%）は核スピン  $I=5/2$  を持ち、その磁化は 10 T の磁場下でも 10 mK 付近までほぼ厳密にキュリー一則に従う。したがって磁化を正確に測ることによって絶対温度が求められる。試料としては、純アルミではドハース・ファンアルフェン振動が生じるので高純度 Si を 2% 混ぜた合金を使用する。誘電体測定では磁化測定に用いるキャパシタンスブリッジを流用して誘電率測定を行う。

## 4. 研究成果

(1) 極低温磁化測定装置の高度化および磁化測定の成果について

### ① 極低温磁化測定装置の高性能化

本研究課題により性能を高度化した磁化測定装置の測定可能な磁場温度範囲を、市販の標準的な磁化測定装置（MPMS）と比較した結果を図 2 に示す。MPMS は最高磁場 7 T で、温度範囲については標準で 1.8 K まで、ヘリウム 3 冷凍機オプションにより 0.5 K までの測定が可能である。これに対し、本研究課題で実現した装置は最高磁場 17 T、最低温 50 mK まで測定が可能であることを確認した。最低温については冷凍機をより強力なものに入れ替える作業が進んでおり、30 mK 付近まで下げることが可能になる予定である。このような性能を持った磁化測定装置は世界的に見ても他に例がなく、世界最高性能であると断言できる。

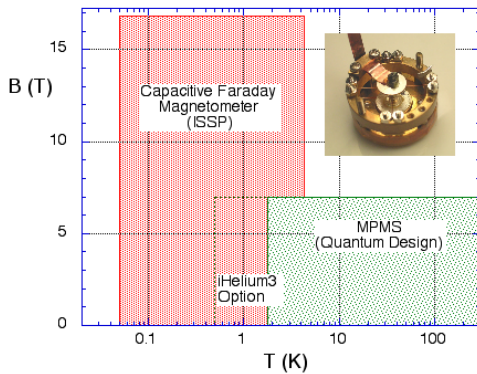


図2. 磁化測定装置の比較。赤は本課題で完成した装置、緑は市販の装置 (MPMS) の磁場温度範囲を示す。写真は本装置の磁化検出部分。

### ②重い電子系化合物 $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$ における磁場誘起秩序

$\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$  は最も大きな電子比熱係数を示す重い電子系化合物として注目されている。本課題により、 $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$  の[111]方向の磁化過程を極低温まで測定した結果、図3に示すように約6 Tにおいて磁場誘起秩序転移と見られる磁化の異常を見出した。挿入図は以前から知られていた弱磁場のメタ磁性である。

この6 Tの磁場誘起秩序転移を様々な温度で測定し、図4に示すような相図を得た。また、転移の機構として結晶場分裂したYbイオン準位 ( $J=7/2$ ) 間のゼーマン分裂による準位交差が原因であることを指摘した。磁場誘起相の秩序変数はまだ未解明であるが、反強四極子秩序の可能性が最近議論されている。Yb化合物における磁場誘起秩序は我々の知る限り初めての例であり、その秩序変数の同定に興味を持たれる。

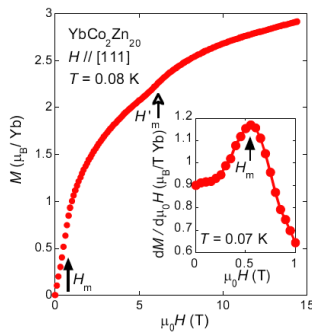


図3.  $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$  の[111]方向における磁化曲線。温度は80 mK。挿入図は低磁場付近の微分磁化率。

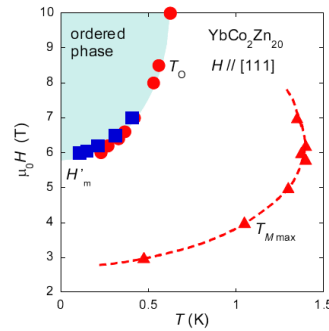


図4.  $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$  の[111]方向における磁場温度相図。三角印は磁化温度依存性に極大が表れる温度を示す。

### ③ダイマー基底状態を持つ $\text{YbAl}_3\text{C}_3$ の磁場誘起一重項-三重項遷移

$\text{YbAl}_3\text{C}_3$  は室温でYb原子が三角格子を組む半金属で、約80 Kで斜方晶に構造相転移を起こす。最近の研究からYbイオンの基底クラマース二重項がダイマーを形成し、低温ではシングレット状態にあることが提案されている。本課題により $\text{YbAl}_3\text{C}_3$ 単結晶 (質量約200  $\mu\text{g}$ ) の磁化測定を行い、高磁場下でシングレット状態からトリプレット状態へのスイッチングに伴う磁化の急激な増大を観測することに成功した。測定結果を図5に示す。磁化過程には多段の構造があり、その機構はまだ明らかでないが、ダイマー間の相互作用により誘起トリプレット状態がなんらかの配列を組んでいる可能性が考えられる。

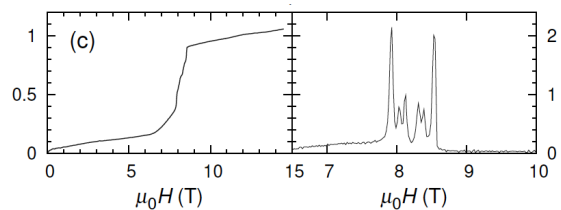


図5.  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  単結晶の磁化および微分磁化率。磁場はc軸方向で温度は100 mK。

### ④ $S=1/2$ カゴメ格子反強磁性体 Volborthite 単結晶の磁場誘起相転移

Volborthite ( $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) は $\text{Cu}^{2+}$ が歪んだカゴメ格子を組む反強磁性体で、その基底状態に興味を持たれている。NMR測定からは1 K付近に磁気秩序、および4.5 T付近に磁場誘起転移を示す結果が得られている。本課題ではまず粉末試料 (~25 mg) を用いて極低温磁化測定を行い、4.3 T付近に非常に弱いブロードな異常を観測した。最近Volborthite単結晶が合成され、1.18 Kと0.81 Kにおいて比熱に相転移を示す明確なピークが観測された。そこで単結晶試料 (30  $\mu\text{g}$  程度の微結晶6個) を用いて、再び極低温磁化測定を行った結果、磁化は4.6 T付近で明確な

ステップを示し、微分磁化率にもシャープなピークが観測された。

図6に粉末試料および単結晶試料における磁場誘起転移の微分磁化率を比較する。この磁場誘起転移 (I-II 相転移) は1次転移であること、また多少の異方性を除いて磁場方向にあまりよらないことが磁化測定からわかった。このような1次転移は通常反強磁性体では見られないものであり、この系の特異な基底状態を解明する重要な知見の1つになると考えられる。

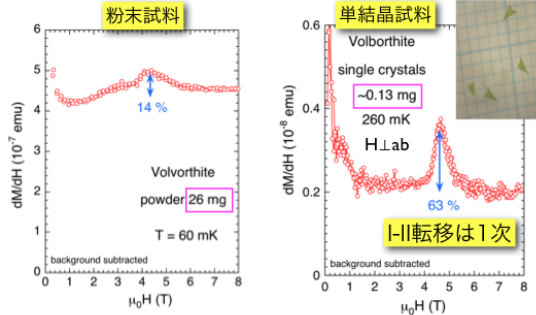


図6. Volborthite 粉末(左)および単結晶(右)試料の微分磁化率。

### ⑤磁化測定に関するその他の成果

以上の他にも、非クラマース二重項基底状態を有する  $\text{PrMg}_3$  の極低温磁化、四極子転移物質  $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$  の磁気相図、重い電子系  $\text{YbIr}_2\text{Zn}_{20}$  のメタ磁性転移、 $\text{Pr}(\text{Cu},\text{Ga})_{13}$  の極低温磁化、反強磁性体酸化物  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  および  $\text{Rb}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$  の磁気相転移、 $\beta\text{-YbAlB}_4$  の量子臨界現象などの研究に本装置を応用した。

(2) 磁化測定以外への応用に関して

### ①極低温高磁場中比熱測定のための温度校正技術の開発

$\text{Al}_{0.98}\text{Si}_{0.02}$  合金 53.9 mg を用いて磁化測定を行った。測定には専用開発したキャパシタンスセルを用いた。図7に12 Tの磁場下における測定結果を示す。横軸は測定に使用した  $\text{RuO}_2$  温度計 (Scientific Instrument 社 RO600、ゼロ磁場校正済み) の温度表示を SI 社が推奨する近似式を使って磁場補正した温度  $T^*$  である (温度計にも12 Tの磁場がかかっている)。赤線は反磁性やAlのパウリ常磁性を取り除いたAl核磁化を表し、青線は核磁化から求めた温度 ( $T_{\text{Al}}$ ) との相対偏差を示す。200 mK 付近までは偏差がほとんどないが、200 mK 以下で増え始め、60 mK では  $T^*$  に10%近い誤差が生じていたことがわかった。この結果からAlの核磁化測定が~200 mK 以下の高磁場下での温度計校正として極めて有効であることが実証できた。DC核磁化の直接測定による温度計測は世界的に見てもあま

り例がなく、オリジナルな技術である。

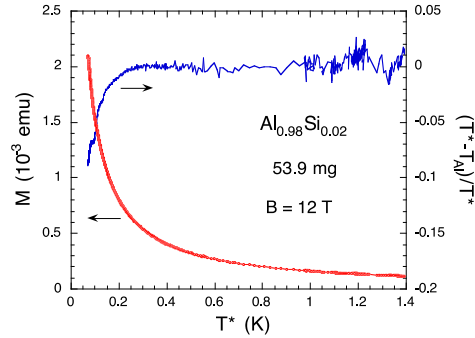


図7. 極低温磁化測定装置で測った12 Tの磁化磁場下におけるAl-Si合金の $^{27}\text{Al}$ 核スピン磁化(赤線)、およびキュリー則から求めた絶対温度 $T_{\text{Al}}$ と $\text{RuO}_2$ 温度計表示 $T^*$ との相対偏差(青線)。

### ②極低温誘電測定に関して

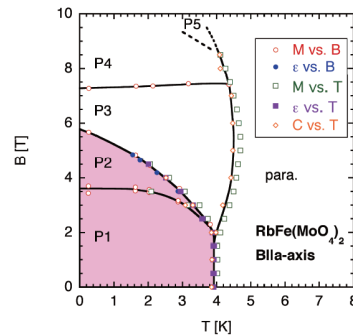


図8.  $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$  の相図。紫色の部分は電気分極が観測される領域を示す。

三角格子反強磁性体  $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$  の強誘電転移を極低温高磁場下で調べた。この系のFe磁気モーメントは4 K以下で $120^\circ$ 構造を示し、磁気転移とともに電気分極を生じる。この強誘電発生機構を探るために、キャパシタンスブリッジによる誘電測定を磁場中を行い、低磁場領域のP1およびP2相は強誘電を示すが、高磁場相のP3およびP4は常誘電相であることがわかった(図8)。これは強誘電発生機構が三角格子スピンのカイラリティによるものであることを示唆する結果である。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計23件)

1. Destruction of the Kondo effect in the cubic heavy-fermion compound  $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$  J. Custers, K.-A. Lorenzer, M. Müller, A. Prokofiev, A. Sidorenko, H. Winkler, A. M. Strydom, Y. Shimura, T. Sakakibara, R. Yu, Q. Si and S.

Paschen, Nat. Mater. 11 (2012) 189-194.  
DOI: 10.1038/nmat3214

2. Evidence of a Field-Induced Ordering in YbCo<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub> in a [111] Magnetic Field Y. Shimura, T. Sakakibara, S. Yoshiuchi, F. Honda, R. Settai, and Y. Onuki *J. Phys. Soc. Jpn.* 80 (2011) 073707(1-4).  
DOI: 10.1143/JPSJ.80.073707

3. Low-Temperature Magnetization of the Metamagnetic Heavy Fermion Compound YbIr<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub>, Y. Shimura, T. Sakakibara, S. Yoshiuchi, F. Honda, R. Settai, and Y. Onuki *J. Phys. Soc. Jpn.* 80 (2011) Supplement A pp. SA051 (1-3).  
DOI: 10.1143/JPSJS.80SA.SA051

4. Low Temperature Magnetic Properties of Pr(Cu,Ga)<sub>13</sub> with Orbitally Degenerate Ground State Y. Shimura, T. Sakakibara, K. Kuga, J. Y. Cho, and Julia Y. Chan *J. Phys. Soc. Jpn.* 80 (2011) Supplement A pp. SA072 (1-3).  
DOI: 10.1143/JPSJS.80SA.SA072

5. Quantum Criticality Without Tuning in the Mixed Valence Compound  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>, Y. Matsumoto, S. Nakatsuji, K. Kuga, Y. Karaki, N. Horie, Y. Shimura, T. Sakakibara, A. H. Nevidomskyy, and P. Coleman, *Science* 331 (2011) 316-319.  
DOI: 10.1126/science.1197531

6. Absence of Meissner State and Robust Ferromagnetism in the Superconducting State of UCoGe: Possible Evidence of Spontaneous Vortex State, K. Deguchi, E. Osaki, S. Ban, N. Tamura, Y. Simura, T. Sakakibara, Isamu Satoh, and Noriaki K. Sato *J. Phys. Soc. Jpn.* 79 (2010) 083708 (1-4).  
DOI: 10.1143/JPSJ.79.083708

7. Low Temperature Magnetic Properties of Ce<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Si<sub>6</sub>, H. Mitamura, T. Tayama, T. Sakakibara, S. Tsuduku, G. Ano, I. Ishii, M. Akatsu, Y. Nemoto, T. Goto, A. Kikkawa, and H. Kitazawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* 79 (2010) 074712. (1-6)  
DOI: 10.1143/JPSJ.79.074712

8. Time-reversal symmetry breaking and spontaneous Hall effect without magnetic dipole order, Y. Machida, S. Nakatsuji, S. Onoda, T. Tayama and T. Sakakibara, *Nature* 463 (2010) 210-213.  
DOI: 10.1038/nature08680

9. Unusual Low Temperature Magnetization of a Cubic  $\Gamma_3$  Non-Kramers Doublet Ground State Compound PrMg<sub>3</sub> - Evidence of a Hybridization Effect, T. Morie, T. Sakakibara, H.S. Suzuki, H. Tanida and S. Takagi *J. Phys. Soc. Jpn.* 78 (2009) 033705 (1-4).  
DOI: 10.1143/JPSJ.78.033705

10. Scalar Order in PrFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> Studied by Thermal Expansion and Magnetostriction, T. Tayama, Y. Isobe, T. Sakakibara, H. Sugawara and H. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* 78 (2009) 044708 (1-9).  
DOI: 10.1143/JPSJ.78.044708

11. Magnetization "Steps" on a Kagome Lattice in Volborthite, H. Yoshida, Y. Okamoto, T. Tayama, T. Sakakibara, M. Tokunaga, A. Matsuo, Y. Narumi, K. Kindo, M. Yoshida, M. Takigawa and Z. Hiroi *J. Phys. Soc. Jpn.* 78 (2009) 043704 (1-4).  
DOI: 10.1143/JPSJ.78.043704

12. Magnetic-Field Induced Bose-Einstein Condensation of Magnons and Critical Behavior in Interacting Spin Dimer System, F. Yamada, T. Ono, H. Tanaka, G. Misguich, M. Oshikawa and T. Sakakibara, *J. Phys. Soc. Jpn.* 77 (2008) 013701 (1-4).  
DOI: 10.1143/JPSJ.77.013701

13. Successive phase transitions to antiferromagnetic and weak-ferromagnetic long-range orders in quasi-one-dimensional antiferromagnet Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, T. Hamasaki, T. Ide, H. Kuroe, T. Sekine, M. Hase, I. Tsukada and T. Sakakibara, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 134419 (1-7).  
DOI: 10.1103/PhysRevB.77.134419

14. Superconductivity and quantum criticality in the heavy-fermion system  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>, S. Nakatsuji, K. Kuga, Y. Machida, T. Tayama, T. Sakakibara, Y. Karaki, H. Ishimoto, S. Yonezawa, Y. Maeno, E. Pearson, G.G. Lonzarich, L. Balicas, H. Lee and Z. Fisk, *Nature Physics* 4 (2008) 603-607.  
DOI: 10.1038/nphys1002

[学会発表] (計 28 件)

1. S=1/2 カゴメ格子反強磁性体 Volborthite 単結晶の極低温磁化測定、榊原俊郎, 三田村裕幸, 山浦淳一, 岡本佳比古, 広井善二, 吉田紘行, 磯部雅朗、2012 年 3 月 25 日、日本物理学会第 67 回年次大会、関西学院大学

2. PrV<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> の極低温磁化と磁気相図、志村恭通, 大田健雄, 榊原俊郎, 酒井明人, 中辻知、

2012年3月26日、日本物理学会第67回年次大会、関西学院大学

3. キャパシタンス式ファラデー法の高感度化及びYbAl<sub>3</sub>C<sub>3</sub>微結晶の磁化測定(2)、杉山友理, 橋高俊一郎, 志村恭通, 榊原俊郎, 松田沙織, 落合明、2011年9月23日、日本物理学会2011年秋季大会、富山大学

4. RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の磁場中誘電分極測定 II、三田村裕幸, 綿貫竜太, 小野崎紀道, 榊原俊郎, 鈴木和也、2011年3月26日、日本物理学会第66回年次大会、中止(新潟大)

5. Zero-field quantum criticality in the valence fluctuating heavy fermion superconductor  $\beta$ -YbAlB, Yosuke Matsumoto, Satoru Nakatsuji, Kentaro Kuga, Yoshitomo Karaki, Naoki Horie, Yasuyuki Shimura, Toshiro Sakakibara, Andriy H. Nevidomskyy and Piers Coleman, 2010年7月1日, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES 2010), Santa Fe, USA

6. Low temperature magnetic properties of Pr(Cu,Ga)<sub>12.85</sub>, Yasuyuki Shimura, Toshiro Sakakibara, Kentarou Kuga, Jung Young Cho and Julia Y. Chan, 2010年6月29日, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES 2010) Santa Fe, USA

7. S=5/2 擬二次元三角格子反強磁性体 Rb<sub>4</sub>Mn(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>における磁気相図とその定量的考察、石井梨恵子, 中辻知, 田中宗, 徳永将史, 榊原俊郎、2009年9月28日、日本物理学会2009年秋季大会、熊本大学

8. 重い電子系 $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>の零磁場量子臨界点と非フェルミ液体-フェルミ液体クロスオーバー、松本洋介, 久我健太郎, 柄木良友, 富田崇弘, 町田洋, 榊原俊郎, 志村恭通, 中辻知、2009年9月28日、日本物理学会2009年秋季大会、熊本大学

9. 強磁性超伝導体 UCoGe の低温磁化測定、出口和彦, 尾崎英祐, 坂聖光, 田村暢之, 佐藤憲昭, 志村恭通, 榊原俊郎, 本間佳哉, 塩川佳伸, 佐藤伊佐務, 石田憲二、2009年9月25日、日本物理学会2009年秋季大会、熊本大学

10. Magnetic Properties of Ce<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Si<sub>6</sub> at Very

Low Temperatures, H. Mitamura, T. Sakuraba, T. Tayama, T. Sakakibara, S. Tsuduku, G. Ano, I. Ishii, M. Akatsu, Y. Nemoto, T. Goto, H. Kitazawa, 2009年7月28日, The International Conference on Magnetism ICM2009, Karlsruhe, Germany

11. Low-Temperature Magnetization of PrMg<sub>3</sub> with a  $\Gamma_3$  non-Kramers Doublet Ground State, T. Sakakibara, T. Morie, H.S. Suzuki, H. Tanida, S. Takagi, T. Onimaru, 2009年7月27日, The International Conference on Magnetism ICM2009, Karlsruhe, Germany

12. Ce<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Si<sub>6</sub>の極低温磁化、三田村裕幸, 桜庭孝明, 田山孝, 榊原俊郎, 都竹星志, 阿野元貴, 石井勲, 赤津光洋, 根本祐一, 後藤輝孝, 北澤英明、2008年9月21日、日本物理学会2008年秋季大会、岩手大学

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

榊原 俊郎 (SAKAKIBARA TOSHIRO)  
東京大学・物性研究所・教授  
研究者番号：70162287

##### (3) 連携研究者

田山 孝 (TAYAMA TAKASHI)  
東京大学・物性研究所・助教  
研究者番号：20334344

三田村 裕幸 (MITAMURA HIROYUKI)  
東京大学・物性研究所・助教  
研究者番号：60282604