科学研究費助成事業 研究成果報告書



平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号: 12601 研究種目: 基盤研究(B) 研究期間: 2012~2014

課題番号: 24340075

研究課題名(和文)微小単結晶量子磁性体の極低温超高感度磁化測定

研究課題名(英文)Low-temperature high-sensitivity magnetization measurements on tiny single crystals of quantum magnet systems

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

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文): 低次元量子スピン物質や強相関物質などの純良単結晶試料は、微小な結晶としてしか得られないことが多い。本研究課題では、研究代表者がこれまで開発してきた極低温磁化測定装置を、微小結晶試料の測定に対応できるように従来比で100倍高感度化した。この装置による主要な成果は、(1)スピン1/2の一次元ハイゼンベルグ反強磁性体CuPzN単結晶の低温磁化の磁場温度依存性が厳密解と高い精度で一致することを検証、(2)スピン三重項超伝導の期待の高いSr2RuO4の低温におけるc面内方向の超伝導-常伝導転移が磁化に不連続な飛びを伴う一次転移となることを確認し超伝導対称性を特定する上で重要な知見を得た、等である。

研究成果の概要(英文): Low-dimensional quantum spin systems and strongly correlated electron systems can quite often be obtained only as tiny single-crystalline samples. In this project, sensitivity of the low-temperature magnetometer, which the present principal investigator has been developed, is improved by a factor of 100 to be able to measure those tiny crystals. Some selected achievements: (1) Field and temperature variations of the magnetization of a spin 1/2 one dimensional Heisenberg antiferromagnet CuPzN are confirmed to precisely follow the predictions of the exact solutions. (2) Magnetization of a high-quality single crystal of Sr2RuO4 in a magnetic field applied exactly parallel to the c plane exhibits a sharp magnetization jump at the upper critical field at low temperatures, evidencing a first-order superconducting-normal transition. The results provide an important clue for elucidating its pairing symmetry.

研究分野: 固体物理学

キーワード: 量子スピン系 強相関電子系 量子相転移 超伝導 磁化測定 極低温

1.研究開始当初の背景

近年、低次元量子スピン系や強相関電子系 研究において、様々な新規物質の開発が進ん でいる。それらの物性を明らかにし、また新 奇現象を見いだすためには、純良単結晶試料 と高精度な測定技術の組み合わせが必須で ある。強相関物質の純良単結晶はしばしば、 微小試料でしか得られないことがある。また、 それらの物質の基底状態の性質を明らかに するには、1 K 以下の極低温測定が必要とな ることが多い。基本的物理量である磁化に関 しては、市販の SQUID 磁化測定装置は非常 に高感度ではあるが、測定可能な磁場(7 T 以下)と温度(標準では1.8 K以上)に制限 がある。そこでより低温・高磁場まで測定可 能でかつ高感度な磁化測定装置の開発が望 まれていた。

一方、研究代表者はこれまでf電子化合物の重い電子系研究のために最低温 0.1 K、最高磁場 15 T の磁化測定装置(キャパシタンス式ファラデー法)の開発を行ってきた。この装置は、比較的磁化の大きいf電子化合物の測定に特化しているため、磁化の小さい試料の測定は困難であった。

2. 研究の目的

研究代表者が開発に取り組んできた極低温キャパシタンス式ファラデー法磁化測定装置の測定感度を従来比で100倍近く改善する。またこれを用いて、微小単結晶しか得られない各種の強相関・量子磁性体の極低温高磁場下の高感度な磁化測定を行い、それらの物質の基底状態を解明することを目的とする。

3.研究の方法

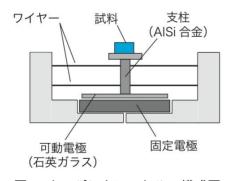


図1 キャパシタンスセルの模式図

研究代表者が開発したキャパシタンス式ファラデー法磁化測定装置の原理は、均一な磁場勾配中の試料に働く磁気力を、小型のキャパシタンス式トランスデューサー(キャパシタンスセル)により検出するというものである。このキャパシタンスセルの模式図を図1に示す。試料が乗る可動電極は細いリン青銅ワイヤーで支持されていて、垂直方向の力に比例して変位するようになっている。図か

らわかるように、キャパシタンスセルのレス ポンスは試料の磁化だけでなく、可動電極や 支柱部分の磁化を含む。

これまでの装置では、可動電極や支柱部分は銀やエポキシ樹脂などの反磁性物質で作製されていたため、キャパシタンスセルには10-7 emu 程度の反磁性帯磁率によるバックグラウンドがあった。このため、磁化の小さい微結晶試料の測定が困難であった。そこで、反磁性バックグラウンドを大幅に小さくするために、(a)可動電極部分の質量を極力小さくする、(b)反磁性材料とパウリ常磁性材料を組み合わせてバックグラウンドの磁化信号をほぼゼロに補償する、という改良を試みた。

4. 研究成果

(1) キャパシタンスセルの改良

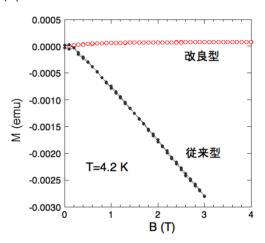


図2.キャパシタンスセルのバックグラウンドの比較

改良されたキャパシタンスセルと従来型セルのバックグラウンドの比較を図2に示す。可動電極には銀蒸着した石英ガラス薄板を使用し、従来比で質量を約1/10に小さくした。さらに、支柱部分にパウリ常磁性金属のAlo.98Sio.02合金を用い、反磁性磁化の補償をとった。この改良により、キャパシタンスセルのバックグランド磁化を従来比で約1/100以下に減少させることに成功した。

この AISi 合金にはしかし、(i) 約1 Kで超伝導転移する、(ii) Al 核スピン磁化によるキュリー則が低温で顕著となる、などの欠点がある。前者は 10 mT 以下で問題となり、後者は 100 mK 以下の低温、3 T 以上の高磁場で問題となることがある。この点を解消するために、パウリ常磁性金属として、超伝導転移せず核スピンモーメントの小さいMg0.98Alo.02 合金を用いたキャパシタンスセルを試作した。その結果、上記(i)および(ii)の問題点が解決できることを確認した。ただし現在のところ、使用した高純度(公称 6N)のMg 材料に含まれる磁性不純物の磁化が予想以上に大きく、まだ実用には至っていないても近々解決する見込みであ

る.

以下に、改良したキャパシタンスセルを用いた代表的成果について報告する。

(2) ボルボサイト単結晶の極低温磁化

ボルボサイト(Cu₃V₂O₇(OH)₂·2H₂O)はスピン 1/2 を持つ Cu イオンが歪んだカゴメ格子を組んでいる。約1Kで磁気秩序を示すが、磁気構造の詳細は不明である。NMR 測定などから、この秩序相(I相)は約4.5 Tで II 相へと転移することが知られている。しかし、先行研究の多結晶試料による磁化測定では磁化曲線に非常にブロードな異常しか観測されなかった。

本研究では、単結晶試料を用いた精密磁 化測定を行った。用いた試料の写真を図3 に示す。矢尻型の結晶で、質量0.23 mg、 紙面が ab 面である。

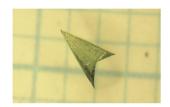


図3.ボルボサイト単結晶試料

図4に得られた磁化曲線を示す。約4.5 Tにおいて、ab 面内方向、面直方向ともに、磁化に明確な飛びが観測され、I 相から II 相への転移が1次転移であることがわかった。このような微小結晶でも高精度の磁化曲線が得られることがわかり、本装置の有用性を証明する結果であると言える。

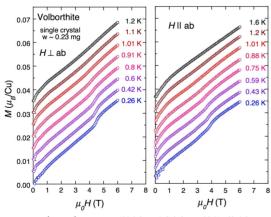


図4.ボルボサイト単結晶試料の磁化曲線

(3) S=1/2 一次元ハイゼンベルク反強磁性体 CuPzN の磁場誘起量子臨界性

 $Cu(C_4H_4N_2)(NO_3)_2$ (CuPzN) はスピン 1/2 の一次元ハイゼンベルク反強磁性体の 典型物質と考えられている。CuPzN 単結 晶試料の b 軸方向の磁化測定を行った。

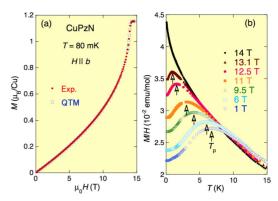


図5.CuPzN の磁化磁場依存性および温度 依存性

図 5 (a)に 80 ミリケルビンにおける磁化曲線を示す。磁化は臨界磁場 $H_s=13.97$ Tに向かって顕著な上そり傾向を示し、 $M_s=1.15$ μ_B/Cu の値に飽和する。 $H_s=J/M_s$ の関係から、鎖内相互作用 J=10.8 K が得られる。図中の 印は量子転送行列法による 80 mK における厳密計算の結果で、実験結果と極めてよく一致している。

スピン 1/2 の一次元八イゼンベルク反強磁性体は H_s において、ギャップレスの朝永ラッティンジャー液体状態から、ギャップを伴う飽和状態へと量子相転移することが理論的に知られている。この量子臨界現象を調べるために、 H_s 近傍での磁化の温度依付さる磁化の温度変化 M(T) である。弱磁場におでは、M(T) は T_p =6.89 K で最大値をとる。磁場上昇とともに、 T_p は低温にシフトし、 H_s のである 14 T では、M(T) は自由フェルミオン描像の理論予測 M_s -M= bM_s (k_B T/J) に従う結果が得られた。実験データから得られる係数 b は 0.460 と求まり、理論で導かれる b=0.48264 とよい一致を示す。

図 6 に今回の測定で得られた CuPzN の磁場温度相図を示す。白丸は各磁場における $T_p(H)$ を示し、低温の朝永ラッティンジャー液体状態へのクロスオーバー温度に対応する。 自由 フェルミオン 描像 では $k_BT_p=1.52476~M_s(H_s-H)$ が予測される(図中実線)が、 $T_p(H)$ の実験結果は H_s の近傍で理論と極めてよく一致している。

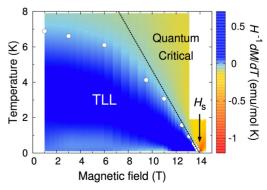


図6.CuPzNの磁場温度相図

(4) 超伝導体 $\mathrm{Sr_2RuO_4}$ の上部臨界磁場における 1 次転移

三重項超伝導の期待の大きい Sr_2RuO_4 では最近、熱測定から c 面内方向の上部臨界磁場 H_{c2} における超伝導転移が 0.8K 以下で一次転移になっていることが報告された。スピン三重項超伝導の枠組みでこの一次転移を説明できる理論は今のところなく、その起源に大きな関心が持たれている。そこで磁化からこの一次転移についての知見を得る目的でこの実験を行った。

先行研究の熱測定によると、1 mg 以下の微小結晶でしか明確な一次転移を示さない。本研究で用いた試料は 0.7 mg の単結晶なので、超高感度の磁化測定が必須である。また Sr_2RuO_4 は二次元性が高いために、正確に c 面に磁場をかけないと一次転移が観測されないことが先行研究からわかっている。そこで、0.1 度以内の精度で c 面に磁場を合わせて測定を行った。

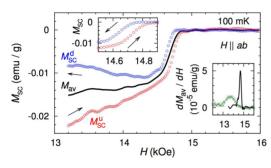


図7. Sr_2RuO_4 のc面内 H_{c2} 近傍の磁化

100 mK における磁化曲線の例を図7に 示す。一次転移において明確な磁化の飛び を観測することに成功した。磁化の飛びの 大きさは約 0.01 emu/g で、0.7 mg の試料 に対してはわずか 7×10⁻⁶ emu の変化に相 当する。このような小さな磁化は本研究課 題によって初めて測定可能となった。得ら れた磁化曲線は、形の上ではスピン一重項 超伝導体の CeCoIn5 のそれと酷似してい る。実際、スピン一重項超伝導を仮定する と、パウリ常磁性効果によって磁化曲線を かなり定量的に再現することが可能である ことがわかった。一方、過去の NMR ナイ トシフトの実験からは超伝導状態において スピン磁化率の減少が観測されないと報告 されていて、その結果を尊重する限り、パ ウリ常磁性効果で説明することはできない。 今後、この一次転移をいかにして説明でき るかが、Sr₂RuO₄の超伝導対称性を確定す る上で重要となる。

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26件)

Quantum phase near the saturation

field in the S=1/2 frustrated spin ladder, H. Yamaguchi, H. Miyagai, Y. Kono, <u>S. Kittaka</u>, <u>T. Sakakibara</u>, K. Iwase, T. Ono, T. Shimokawa, Y. Hosokoshi, Phys. Rev. B 91, 125104(1-5) (2015). 查読有 DOI:

http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.91.1 25104

S=1/2 ferromagnetic-antiferromagnetic alternating Heisenberg chain in a zinc-verdazyl complex, H. Yamaguchi, Y. Shinpuku, T. Shimokawa, K. Iwase, T. Ono, Y. Kono, S. Kittaka, T. Sakakibara, Y. Hosokoshi, Phys. Rev. B 91, 085117(1-6) (2015). 查読有 DOI:

http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.91.0 85117

Field-Induced Quantum Criticality and Universal Temperature Dependence of the Magnetization of a Spin-1/2 Heisenberg Chain, Y. Kono, <u>T. Sakakibara</u>, C. P. Aoyama, C. Hotta, M. M. Turnbull, C. P. Landee, and Y. Takano, Phys. Rev. Lett. 114, 037202(1-5) (2015). 查読有

 $\label{eq:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.1} \\ 14.037202$

Sharp magnetization jump at the first-order superconducting transition in Sr₂RuO₄, <u>S. Kittaka</u>, A. Kasahara, <u>T. Sakakibara</u>, D. Shibata, S. Yonezawa, Y. Maeno, K. Tenya, and K. Machida, Phys. Rev. B 90, 220502(R) (1-5) (2014). 查読

DOI:

http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.2 20502

Field-induced incommensurate phase in the strong-rung spin ladder with ferromagnetic legs, H. Yamaguchi, H. Miyagai, M. Yoshida, M. Takigawa, K. Iwase, T. Ono, N. Kase, K. Araki, S. Kittaka, T. Sakakibara, T. Shimokawa, T. Okubo, K. Okunishi, A. Matsuo, and Y. Hosokoshi, Phys. Rev. B 89, 220402(R) (1-7) (2014). 查読有 DOI:

http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.89.2 20402

Fine-Tuning of Magnetic Interactions in Organic Spin Ladders, H. Yamaguchi, H. Miyagai, T. Shimokawa, K. Iwase, T. Ono, Y. Kono, N. Kase, K. Araki, S. Kittaka, T. Sakakibara, T. Kawakami, K. Okunishi, and Y. Hosokoshi, J. Phys. Soc. Jpn. 83, 033707(1-4) (2014). 查読有

DOI: 10.7566/JPSJ.83.033707

Possible Evolution of Antiferromagnetism in Zn-Doped Heavy -Fermion Superconductor CeCoIn₅, M. Yokoyama, K. Fujimura, S. Ishikawa, M. Kimura, T. Hasegawa, I. Kawasaki, K. Tenya, Y. Kono, and <u>T. Sakakibara</u>, J. Phys. Soc. Jpn. 83, 033706(1-5) (2014). 查読有

DOI: 10.7566/JPSJ.83.033706

Multiband superconductivity with unexpected deficiency of nodal quasiparticles in CeCu₂Si₂, <u>S. Kittaka</u>, Y. Aoki, Y. Shimura, <u>T. Sakakibara</u>, S. Seiro, C. Geibel, F. Steglich, H. Ikeda, and K. Machida, Phys. Rev. Lett. 112, 067002(1-5) (2014). 查読有

DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.067002

Quasi-one-dimensional S=1/2 Heisenberg antiferromagnetic chain consisting of the organic radical p-Br-V, K. Iwase, H. Yamaguchi, T. Ono, Y. Hosokoshi, T. Shimokawa, Y. Kono, <u>S.</u> <u>Kittaka, T. Sakakibara</u>, A. Matsuo, and K. Kindo, Phys. Rev. B 88 (2013) 184431(1-5). 查読有

DOI: 10.1103/PhysRevB.88.184431

Various regimes of quantum behavior in an S=1/2 Heisenberg antiferromagnetic chain with fourfold periodicity, H. Yamaguchi, T. Okubo, K. Iwase, T. Ono, Y. Kono, S. Kittaka, T. Sakakibara, A. Matsuo, K. Kindo, and Y. Hosokoshi, Phys. Rev. B 88 (2013) 174410(1-5). 查読有

DOI: 10.1103/PhysRevB.88.174410

Unconventional Magnetic and Thermodynamic Properties of S=1/2 Spin Ladder with Ferromagnetic Legs, H. Yamaguchi, K. Iwase, T. Ono, T. Shimokawa, H. Nakano, Y. Shimura, N. Kase, S. Kittaka, T. Sakakibara, T. Kawakami, and Y. Hosokoshi, Phys. Rev. Lett. 110 (2013) 157205(1-5). 查読有 DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.157205

Evidence of a High-Field Phase in PrV₂Al₂₀ in a [100] Magnetic Field, Y. Shimura, Y. Ohta, <u>T. Sakakibara</u>, A. Sakai, and S. Nakatsuji, J. Phys. Soc. Jpn. 82 (2013) 043705(1-4). 查読有 DOI: 10.7566/JPSJ.82.043705

Long-range order and spin-liquid states of polycrystalline Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}, T. Taniguchi, H. Kadowaki, H. Takatsu, B. Fåk, J. Ollivier, T. Yamazaki, T. J. Sato, H. Yoshizawa, Y. Shimura, T. Sakakibara, T. Hong, K. Goto, L. R.

Yaraskavitch, and J. B. Kycia, Phys. Rev. B 87 (2013) 060408(R)(1-5). 查読有 DOI: 10.1103/PhysRevB.87.060408

Simultaneous superconducting and antiferroquadrupolar transitions in PrRh₂Zn₂₀, T. Onimaru, N. Nagasawa, K. T. Matsumoto, K. Wakiya, K. Umeo, S. Kittaka, T. Sakakibara, Y. Matsushita, and T. Takabatake, Phys. Rev. B 86 (2012) 184426(1-7). 查読有 DOI: 10.1103/PhysRevB.86.184426

Low Temperature Magnetization of Yb₂Pt₂Pb with the Shastry-Sutherland Type Lattice and a High-Rank Multipole Interaction, Y. Shimura, <u>T. Sakakibara</u>, K. Iwakawa, K. Sugiyama, and Y. Onuki, J. Phys. Soc. Jpn. 81 (2012) 103601(1-4). 查読有 DOI: 10.1143/JPSJ.81.103601

Destruction of the Kondo effect in the cubic heavy-fermion compound Ce₃Pd₂OSi₆, J. Custers, K-A. Lorenzer, M. Müller, A. Prokofiev, A. Sidorenko, H. Winkler, A. M. Strydom, Y. Shimura, <u>T. Sakakibara</u>, R. Yu, Q. Si and S. Paschen, Nat. Mater. 11 (2012) 189-194. 查読有 DOI: 10.1038/nmat3214

[学会発表](計 35件)

極低温高磁場下磁化測定による S=1/2 一次元鎖反強磁性体 CuPzN の一次元性の検証,河野洋平,<u>榊原俊郎</u>,C. P. Aoyama, 堀田知佐,M. M. Turnbull,C. P. Landee, Y. Takano, 2015 年 3 月 21 日,日本物理学会第70回年次大会,早稲田大学(東京都・新宿区)

超伝導体 Sr₂RuO₄の磁場方向を精密制御した極低温磁化測定及び磁気トルク測定, 笠原聡 , <u>橘高俊一郎</u> , <u>榊原俊郎</u> , 柴田大輔 , 米澤進吾 , 前野悦輝 , 天谷健一 , 町田一成, 2014年9月10日, 日本物理学会2014年秋季大会, 中部大学(愛知県・春日井市)

新規スピンラダー有機磁性体-2-Cl-4-F-Vの低温物性,河野洋平,<u>榊原俊郎</u>,山口博則,濱田領平,細越裕子,2014年9月8日,日本物理学会 2014年秋季大会,中部大学(愛知県・春日井市)

超伝導体 Sr₂RuO₄の磁場方向を精密制御した低温磁化測定, 笠原聡, <u>橘高俊一郎</u>, <u>榊原俊郎</u>, 柴田大輔, 米澤進吾, 前野悦輝, 天谷健一, 町田一成, 2014 年 3 月 28日, 日本物理学会第 69 回年次大会, 東海

大学湘南キャンパス(神奈川県・平塚市)

フェルダジルラジカルを用いた金属錯体によるハニカム格子の形成,新福泰弘,山口博則,小野俊雄,下川統久朗,河野洋平,橘高俊一郎,榊原俊郎,細越裕子,2014年3月28日,日本物理学会第69回年次大会,東海大学湘南キャンパス(神奈川県・平塚市)

新規一次元鎖有機反強磁性体 -2-Cl-4-F-Vの極低温磁化測定,河野洋平, 榊原俊郎,山口博則,濱田領平,細越裕 子,2014年3月27日,日本物理学会第69回年次大会,東海大学湘南キャンパス (神奈川県・平塚市)

強磁性相互作用を含む梯子格子磁性体における新奇量子相,宮外浩嗣,山口博則,小野俊雄,下川統久朗,吉田誠,瀧川仁,河野洋平,橘高俊一郎,榊原俊郎,奥西巧一,大久保毅,川上貴資,細越裕子,2014年3月27日,日本物理学会第69回年次大会,東海大学湘南キャンパス(神奈川県・平塚市)

量子スピンアイス系 Yb₂Ti₂O₇ の新奇な 強磁性転移と磁気相図, 濱地紀彰, 安井 幸夫, 橘高俊一郎, 榊原俊郎, 小野田繁 樹, 2014 年 3 月 27 日, 日本物理学会第 69 回年次大会, 東海大学湘南キャンパス (神奈川県・平塚市)

S=1/2 擬一次元鎖ハイゼンベルク反強磁性体 CuPzN の量子臨界性,河野洋平,神原俊郎, C. P. Aoyama, M. M. Turnbull, C. P. Landee, Y. Takan, 2013 年 9 月 28日,日本物理学会 2013 年秋季大会,徳島大学(徳島県・徳島市)

4 倍周期磁気構造を持つ新規一次元磁性体の低温物性、山口博則、小野俊雄、木田孝則、萩原政幸、大久保毅、松尾晶、金道浩一、荒木幸治、橘高俊一郎、榊原俊郎、細越裕子、2013年9月28日、日本物理学会 2013年秋季大会、徳島大学(徳島県・徳島市)

Magnetization Study of the Quantum Critical Behavior of the One Dimensional Spin-1/2 Heisenberg Antiferromagnet CuPzN, Y. Kono, T. Sakakibara, C. Aoyama, M. Turnbull, C. Landee, Y. Takano, 2013 年 8 月 6 日, The International conference Strongly Correlated Electron Systems(SCES2013), The University of Tokyo (東京都・文京区)

Low-Temperature Magnetization of

Yb₂Pt₂Pb with the Shastry-Sutherland Lattice, Y. Shimura, <u>T. Sakakibara</u>, K. Iwakawa, K. Sugiyama, Y. Onuki, 2013 年 8 月 6 日, The International conference on Strongly Correlated Electron Systems(SCES2013), The University of Tokyo (東京都・文京区)

 Yb_2Pt_2Pb の極低温磁化過程, 志村恭通, 神原俊郎, 岩川健, 杉山清寛, 大貫惇睦, 2012 年 9 月 21 日, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 横浜国立大学(神奈川県・横浜市)

S=1/2 カゴメ格子反強磁性体 Volborthite 単一単結晶の極低温磁化測定,河野洋平, 榊原俊郎,石川孟,岡本佳比古,山浦淳 一,広井善二,2012年9月18日,日本物 理学会 2012年秋季大会,横浜国立大学 (神奈川県・横浜市)

Singlet-triplet crossover in the two-dimensional dimer spin system YbAl₃C₃, <u>S. Kittaka</u>, T. Sugiyama, Y. Shimura, <u>T. Sakakibara</u>, S. Matsuda, and A. Ochiai, 2012 年 7 月 10 日, The 19th International Conference on Magnetism with Strongly Correlated Electron Systems (ICM2012), Busan (Korea)

Magnetization steps in Yb₂Pt₂Pb with the Shastry-Sutherland Lattice, Y. Shimura, <u>T. Sakakibara</u>, K. Iwakawa, K. Sugiyama, and Y. Onuki, 2012 年 7 月 10 日, The 19th International Conference on Magnetism with Strongly Correlated Electron Systems (ICM2012), Busan (Korea)

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

(2)連携研究者

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

橘高 俊一郎 (KITTAKA, Shunichiro) 東京大学・物性研究所・助教 研究者番号:80579805