


東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 修士論文

カゴメ格子磁性体Cu-titmbの基底状態

指導教員：石本 英彦 教授 

学籍番号：46121

氏名：高 明淑

平成18年1月

目次

第1章 序論	3
第2章 Cu-titmbに関するこれまでの実験	5
2.1 Cu-titmbの構造	5
2.2 1.5K以上の比熱測定	6
2.3 パルス磁場法、ファラデー法による磁化測定	8
2.4 NMR測定、SQUIDによる磁化測定	10
2.5 本研究の目的	10
第3章 実験装置	11
3.1 希釈冷凍機	11
3.2 試料温度の決定	13
3.3 SQUID磁気測定	14
3.4 比熱測定	16
第4章 測定結果	22
4.1 磁化測定	22
4.2 比熱測定	24
4.3 2 K以上の帯磁率測定	28
4.4 まとめ	29
第5章 高磁場 SQUID 測定装置の開発	30
5.1 目的	30
5.2 実験方法	30
5.2.1 pick-up コイル	31
5.2.2 防振の工夫	33
5.2.3 LR フィルター	33
5.2.4 NbTi/Nb/Cu シールド	34
5.2.5 並列コイルによる感度調整	36
5.2.6 セットアップ	37
5.2.7 測定手順	39
5.3 測定結果	41
5.3.1 NbTi/Nb/Cu シールド特性	41
5.3.2 磁場中の SQUID	46
5.3.3 Cu-titmb の磁化測定	51
5.4 まとめ	53

謝辭	54
参考文献	55

第1章 序論

磁性体の量子現象は古くから研究され、中でも低次元量子スピン系は有限温度での長距離秩序は抑えられる。例えば1次元 Ising 模型、1、2次元の Heisenberg 模型などがそれに当てはまり、これらの場合は有限温度において長距離秩序は実現しないことが知られている。加えて、2次元三角格子、カゴメ格子上の反強磁性量子スピンのケースはより複雑で、格子状にスピンを配列すると幾何学的なフラストレーションも起こるため、基底状態が一意には決まらない。

二次元三角格子反強磁性体の場合、古典スピンを配置した場合は 120° 構造 (ネール秩序) になる。(図 1.1(A)) 一方で量子スピンを置いた場合、幾何学的フラストレーションが起こり、明確な秩序状態にはならない。(図 1.1(B)) 基底状態はスピン液体状態と予測されている。これは隣り合うスピン同士が一重項を作り、またそれが時間的にペアを変えながら揺らいでいるという量子的に乱れた基底状態である。このとき、シングレットを組んだ基底状態とトリプレットになった励起状態間にスピンギャップがあり、また飽和磁化の $1/2$ で磁化が変化しない領域があるプラトー構造を持つと予測されている。

カゴメ格子反強磁性体の場合、古典スピンを配置した場合であっても、スピン配置にカイラリティの自由度があるため、単純なネール秩序をとることは出来ない [1]。このため三角格子よりもフラストレーションが強いと言える。量子スピンを配置した場合、同様に幾何学的フラストレーションが起こる。(図 1.2) 基底状態は、スピン液体状態となり、基底状態と励起状態間でギャップがあると予想されている。加えて飽和磁化の $1/3$ のところでスピン配列が uud 構造を持ち、プラトーを持つという予測もある [2]。ただし、基底状態近傍に高密度に励起状態が存在するため、ギャップはないとする説もあり明確にはなっていない。

このように二次元カゴメ格子を組み、フラストレーションの強い系を実現する候補物質として、Cu-titmb がある。Cu-titmb に関してはこれまでに、比熱測定 [3]、磁化測定 [4]、H-NMR 測定 [5] などが行われているが、各々の測定が主張する基底状態は異なっている。本研究では、Cu-titmb の基底状態を明らかにすることを目的として、希釈冷凍機を使用した低温比熱測定と磁化測定を行った。第2章では Cu-titmb に関するこれまでの測定を紹介し、第3章で測定装置と方法、第4章では本研究で行われた測定の結果を述べ、第5章でまとめとなる。また、高磁場中での SQUID 測定装置を開発するにあたり、超伝導による磁気シールド効果が期待される NbTi/Nb/Cu の多層シールドの特性を調べると共に、テストとして Cu-titmb の磁化測定を行ったので第6章で紹介する。最後に、参考文献、謝辞という構成になっている。

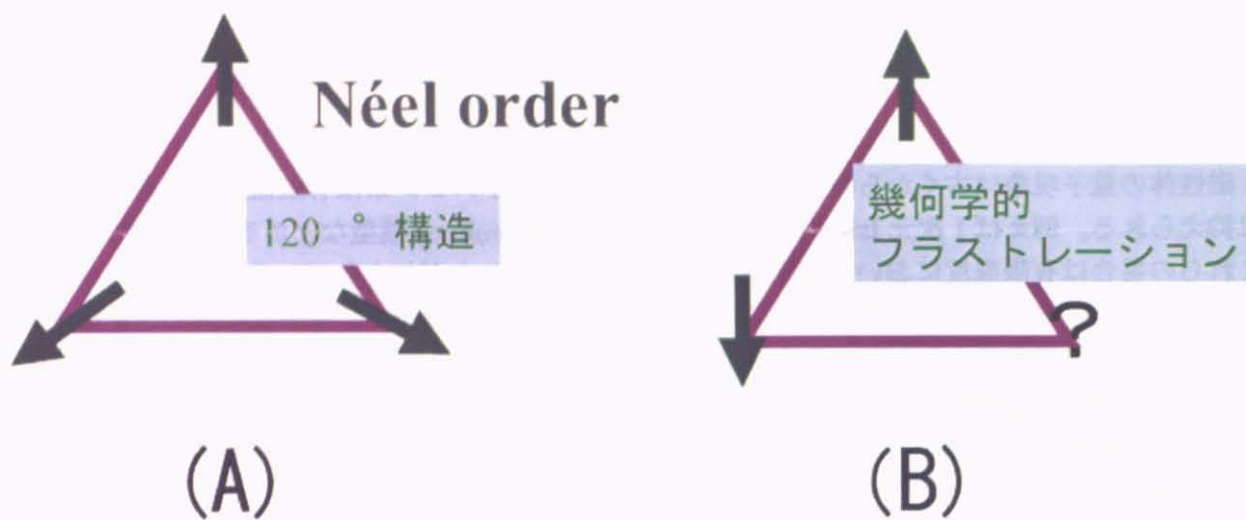


図 1.1: 三角格子反強磁性体

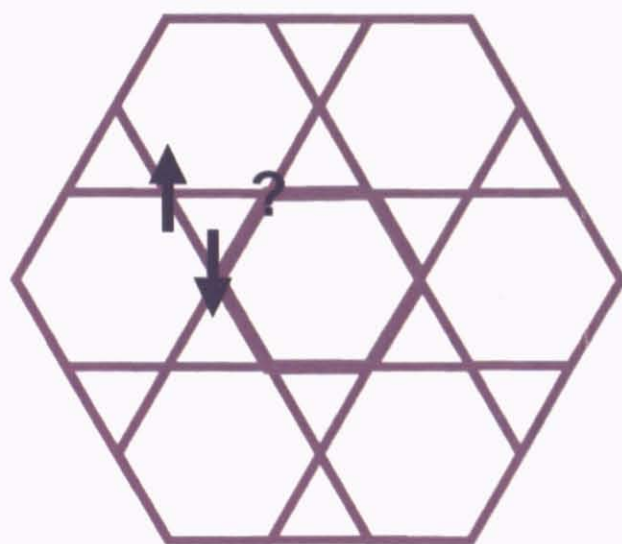


図 1.2: カゴメ格子反強磁性体

第2章 Cu-titmbに関するこれまでの実験

2.1 Cu-titmbの構造

Cu-titmbの正確な化学式は $\text{Cu}_3(\text{titmb})_2(\text{OCOCH}_3)\text{H}_2\text{O}$ で、分子量は 1283.38 g である。Cu-titmb の結晶構造は Liu らによって 1999 年に調べられた [6]。その概略が図 2.1(a) [4] で、 Cu^{2+} イオンが三角形の頂点に並んでいて、各々に CH_3CO_2 が配位している。面間の Cu^{2+} イオン同士の距離は 7.77 Å で、この三角形が蜂の巣状に並んでいる。 Cu^{2+} を頂点とするこのような配列をカゴメ格子と呼ぶ。カゴメ格子面の層間には、titmb と呼ばれるベンゼン環と N を含む 5 員環からなる分子 (図 2.1 挿入図 [6]) があり、titmb 分子同士は弱い π 結合でつながっている。よって面内の相互作用が支配的と考えられるので 2 次元性の強い物質だと言える。カゴメ格子面は c-軸に沿って層状に重なり合っていて、3 層ずつ周期的に並んでいる (ABC スタッキング) 層間の距離は 7.05 Å である。(図 2.1(b)) また、 Cu^{2+} イオンの電子は $3d^9$ 配置なので $S = 1/2$ である。これらのことから、Cu-titmb は 2 次元平面内で Cu^{2+} の持つスピン間に相互作用がある $S = 1/2$ のカゴメ格子磁性体だと言える。 Cu^{2+} イオン間には H_2O と CH_3COO^- を介した相互作用が考えられるが、後者の相互作用は弱い水素結合によっているので、前者の方が支配的と考えられる。

Cu-titmb の ESR 測定もされていて、超微細構造定数と g 値が調べられている。値は以下の通りである： $g_{\text{iso}} = 2.155$ 、 $A_{\text{iso}}(\text{Cu}) = 0.0078\text{cm}^{-1}$ 、 $A_{\perp}(\text{N}) = 0.0014\text{cm}^{-1}$ 、 $g_{\parallel} = 2.260$ 、 $A_{\parallel}(\text{Cu}) = 0.0176\text{cm}^{-1}$ 、 $g_{\perp} = 2.102$ 。

本研究で用いたサンプルは本田氏 (埼玉大) により合成されたものを使用した。

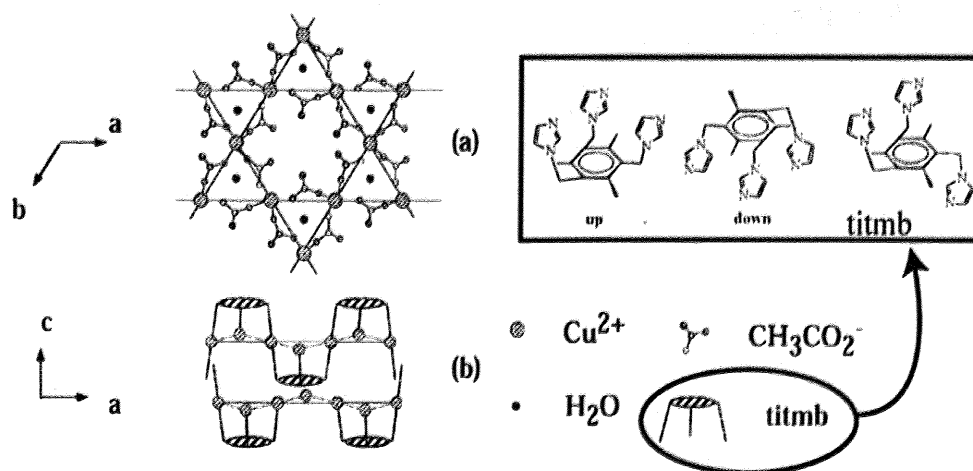


図 2.1: Cu-titmb の構造

2.2 1.5K 以上の比熱測定

Cu-titmb の最初の比熱測定は Z.Honda らによって PPMS(Quantum Design 社製の比熱測定システム) で行われた [3]。高温では格子振動による T^3 に比例した比熱や伝導電子による T に比例した項が支配的となるが、低温になるに従いこれはなくなり、代わって電子スピンや核スピンによる磁氣的比熱が支配的となる。Cu-titmb は錯体化合物であり、伝導電子による寄与は小さいと考えられる。

図 2.2 は十分高温側の比熱のデータを格子の比熱として T^3 でフィッティングし、それを低温側まで差し引いたものである。この結果によると、比熱に二つのピーク構造が見られる。13 K 付近の緩やかなピークはスピン間に明確な秩序はないが、近接スピン間の相関が見えていると考えられる (2 次元のショートレンジオーダー)。低温側のピークは磁場印加と共に高温側にシフトし、またピークの鋭さも広がっている。

Z.Honda らは低温側の鋭いピークをスピングャップに起因するものとして解析している。磁場によって分裂した励起状態のエネルギーを考慮して解析した結果、スピングャップ $\Delta/k_B = 0.37$ K、 $g = 2.20$ のときに測定結果を再現する。図 2.3 の実線はその結果で 0 磁場と 4 T はよく再現されている。

高温側のピーク位置をカゴメ格子反強磁性体の数値計算と比較した結果、最近接相互作用は $J/k_B \approx 19$ K となっている。2 T と 4 T の場合のみ、 C_m/T を積分してエントロピー S を算出した結果が図 2.3 挿入図である。これを見ると Cu-titmb のエントロピーは $S = 1/2$ のエントロピー $k_B \ln 2$ にほぼ飽和している。よって、比熱は Cu-titmb の銅スピンの磁気比熱を再現していると言える。

理論の予測から、カゴメ格子反強磁性体はその強いフラストレーションのために、比熱に二つのピーク構造を持ち、励起状態と基底状態間にギャップがあるとされている [7]。Cu-titmb 比熱測定の結果は、2 次元カゴメ格子反強磁性体のギャップ構造を示唆していると Honda らは主張した。

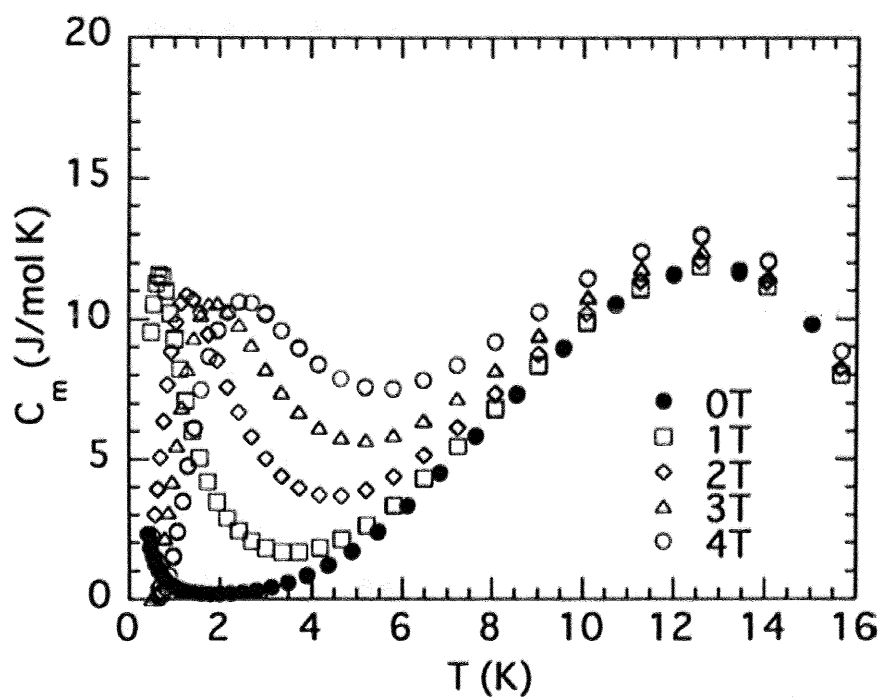


図 2.2: 1.5K 以上の比熱測定

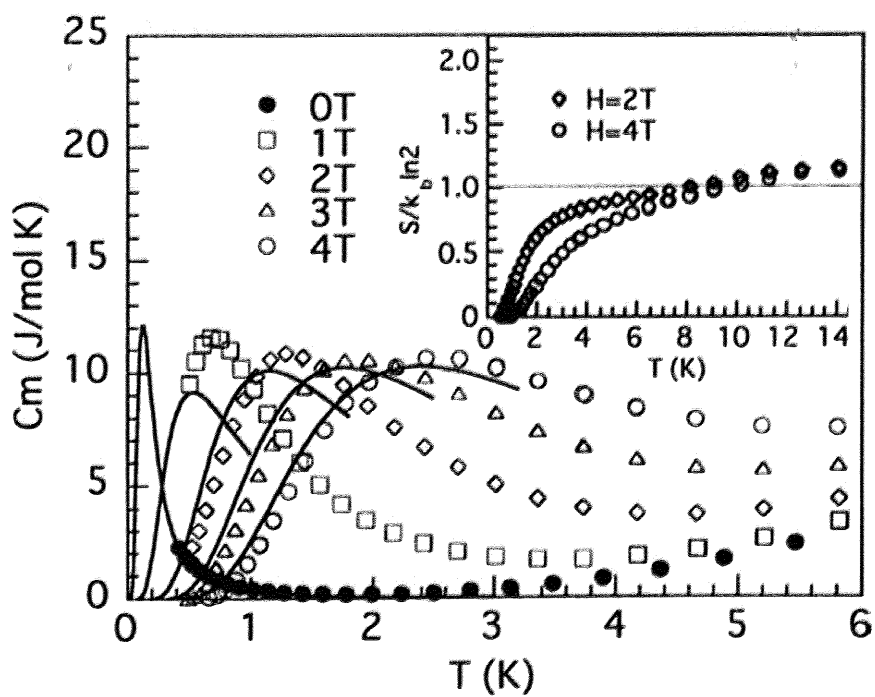


図 2.3: 解析の結果

2.3 パルス磁場法、ファラデー法による磁化測定

Cu-titmb の磁化測定は Narumi らによってパルス磁場と静磁場の両方で行われた [4]。パルス磁場の測定は $T = 100 \text{ mK}$ で行われ、飽和磁化の $1/3$ で磁化プラトーのような振る舞いが見られる (図 2.5 左)。このプラトーは磁場の上昇過程において $0.5 \text{ T} \leq B \leq 2.5 \text{ T}$ には見られるが下降過程では出現しない。プラトー以降は磁場の上昇と共に磁化は線形に増加し、 10 T 付近で飽和している。このとき Cu^{2+} イオンひとつにつき $1\mu_B$ の磁化が出ている。この結果は、Cu-titmb の反強磁性的相互作用による幾何学的フラストレーションに起因しているものと考えられる。また磁場のスイープレートを変えた実験では、スイープレートが早くなるにつれてプラトー構造が消え、スイープレートを遅くするとプラトーがなまっていくな様子が見られる。(図 2.5 右)

一方で静磁場を印加したファラデー法の実験では、最低温の 25 mK では外部磁場 0.2 T で磁化が飽和していることが分かる。温度が高くなるにつれて熱による励起から飽和磁場は上昇し、 500 mK では約 2 T で飽和している。しかし、パルス磁場で見られたような量子的なフラストレーションを示すプラトーの構造は見られない。

Narumi らとフランスの Domenge らは、磁化測定の結果を比熱測定の結果と合わせて $J_1 - J_2$ モデルで解析した [1]。 $J_1 - J_2$ モデルはスピン間の相互作用を再近接の J_1 と次近接の J_2 の二つの相互作用を導入するモデルで、

$$H = J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J_2 \sum_{\langle\langle i,k \rangle\rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_k \quad (2.1)$$

のような式で表せる。カゴメ格子 $J_1 - J_2$ モデルは図 2.4 のようになっている。上述のような準安定状態は強磁性的最近接相互作用 J_1 と反強磁性的次近接相互作用 J_2 の競合により、基底状態近傍に非常に高密度で励起状態が存在するために実現すると考えられている。このモデルでの Cu-titmb の相互作用は $J_1 = -19 \pm 2 \text{ K}$ 、 $J_2 = 6 \pm 2 \text{ K}$ となっている。ここで注目すべきは、Narumi らの主張によると Cu-titmb は単純なカゴメ格子反強磁性体ではなく、基底状態はむしろ強磁性的であると考えられている点である。これは Honda らの比熱測定による結果から主張されていることと矛盾している。

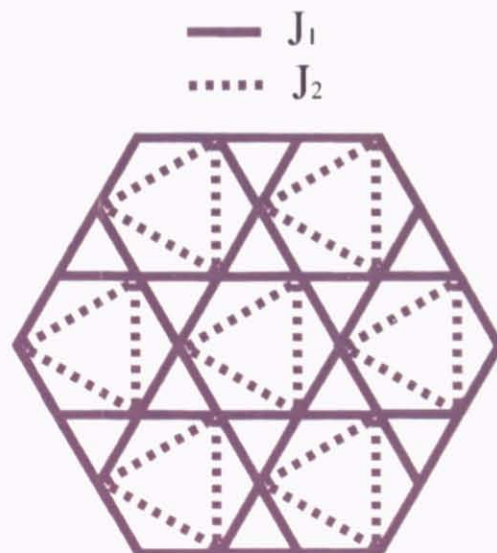


図 2.4: カゴメ格子 $J_1 - J_2$ モデル

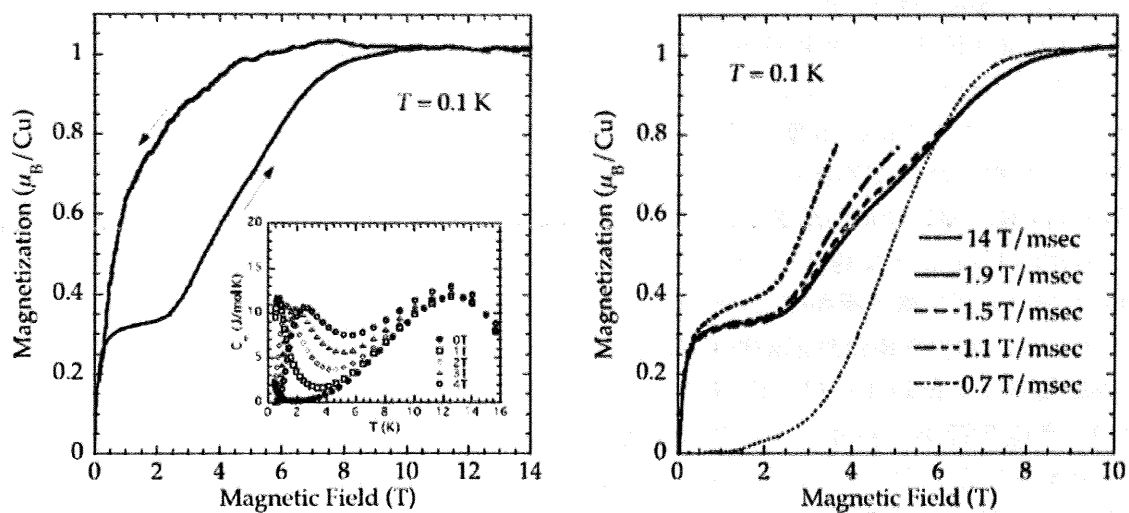


図 2.5: パルス磁場法による磁化測定 (左:磁場上昇過程と下降過程. スweepレートは「1.9 T/msec」
右:スweepレート依存性

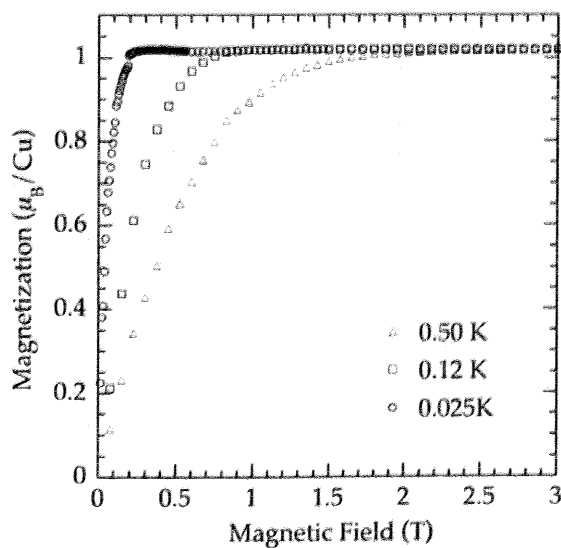


図 2.6: ファラデー法による測定

2.4 NMR 測定、SQUID による磁化測定

京都大学の Maegawa らによって、H-NMR 測定、SQUID による磁化測定も報告されている [5]。図 2.7(左) は印加磁場 500 G 中での SQUID 測定の結果で、磁化率の逆数の温度依存性を示したものである。1.8-300 K までの温度範囲で行われた。実線は 100K 以上のデータを直線でフィッティングしている。このとき、1.8 K までの磁化は Curie-Weiss 則に従うことが分かり、長距離秩序は持たない。このときの Curie 温度は $\theta = -1.21$ K、Curie 定数は $C = 0.95$ emu · K/mol である。分子場理論から得られる交換相互作用は $J = 1.21$ K で、反強磁性的であることを示している。

図 2.7(右) は H-NMR 測定の結果でスピン-格子緩和率 T_1^{-1} を温度の逆数 T^{-1} の関数として表している。測定は 1.74 T と 6.49 T でそれぞれ 1.5-300 K の温度範囲で行われた。測定によると室温から 20K までのスピン格子緩和率は一定であるが、4 K 以下のより低温の領域では $\exp(-\Delta/k_B T)$ で減少していく。図の実線は外部磁場を B として 4 K 以下で $B \exp(-\Delta/k_B T)$ を表していて、スピン格子緩和率は 4 K 以下ではこの直線と一致していることが分かる。このときの $\Delta/k_B T$ は、6.49 T のときに 8.77 K、1.74 T のときに 1.49 K と見積もられている。これは比熱測定から見積もられた 0 磁場のときのギャップ 0.37 K から磁場によるゼーマン分裂のエネルギー分をひいた、 $E = 0.37 - g\mu_B H$ と一致する。 $S = 0$ の状態と $S = 1$ 、 $M = -1$ の状態が重なるのは磁場が 0.25 T のときであるので、測定の際の基底状態は $S = 1$ 、 $M = -1$ である。この結果から、Cu-titmb は $S = 0$ のシングレットの基底状態と $S = 1$ のトリプレットの状態間にギャップがあることを示していて、2.2 節で述べた Honda らの主張とコンシステントである。

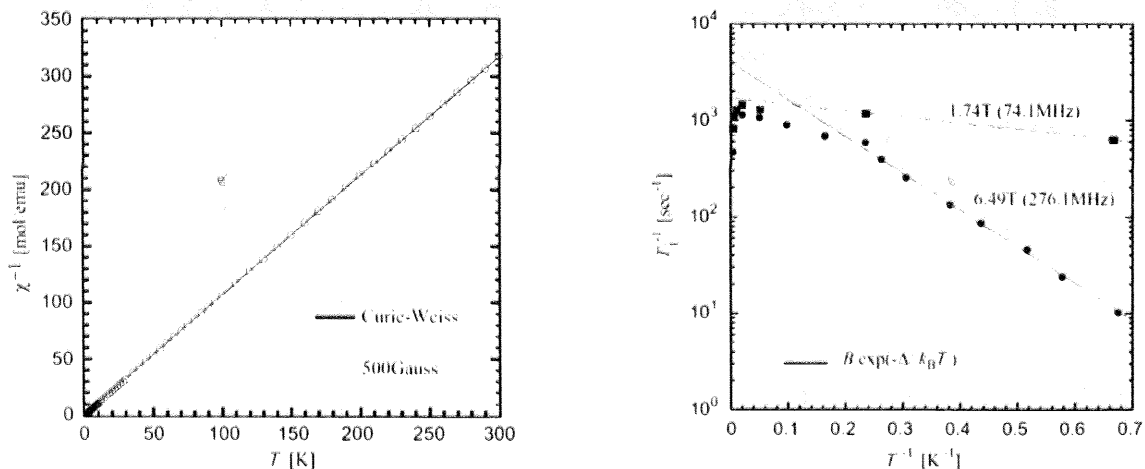


図 2.7: SQUID(左)、NMR(右) 測定の結果

2.5 本研究の目的

Cu-titmb にはこれまでの実験結果から矛盾した二つの解釈がある。ひとつは Honda、Maegawa らによる、スピンギャップを持つカゴメ格子反強磁性体であるという主張で、もう一つは Narumi らによる $J_1 - J_2$ モデルで記述される基底状態が強磁性に近い磁性体であるという主張である。本研究ではこれまでに測定されていない極低温領域での磁化、比熱を精密に測定することでこの論争に決着をつけようと試みた。そして、Cu-titmb の基底状態を明らかにすることを目的としている。

第3章 実験装置

3.1 希釈冷凍機

本研究では研究室保有の MDR と呼ばれる希釈冷凍機を用いて実験を行った。希釈冷凍機とは ^3He と ^4He の混合溶液によって冷却される冷凍機である。 ^3He - ^4He 混合液は、高い温度ではどんな割合でも混ざり合うが、0.87 K 以下では ^3He 濃厚相と希薄相の2相に分離する (図 3.1)。温度を下げていくと $T = 0$ において ^3He 濃厚相は純粋な ^3He 溶液に近づくのに対し、希薄相は 6.4% だけ ^3He が溶けた状態になる。これは ^3He - ^3He よりも ^3He - ^4He の方が強い原子間結合力を持つために起こる。

0.5 K 以下において ^4He は超流動状態にあるので常流動成分は無視できる。つまり希薄相とは、超流動 ^4He 中を自由に運動する ^3He を「気体」と見ることができる。一方濃厚相は ^3He が強く相互作用しあう「液体」ということができる。ここで、希薄相から強制的に ^3He を取り除けば、相分離面での化学ポテンシャルの釣り合いが破れ、濃厚相から希薄相へ ^3He が溶け込む。これを「液体」状態の ^3He の「蒸発」と見なすことができる。通常の蒸発では、冷却とともに蒸気圧が小さくなるが、相分離した ^3He - ^4He 混合溶液の場合、 $T=0$ においても 6.4% の ^3He が希薄相には溶け込んでいるので、低温でもこの系での「蒸気圧」は大きいままで保たれる。また、フェルミ縮退した ^3He のエントロピーは T に比例することから、 T^2 に比例した冷却能力を得られる。

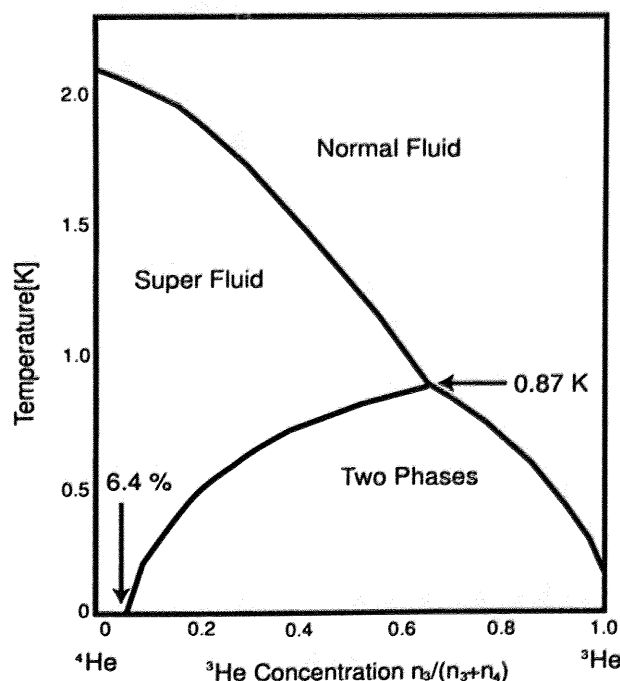


図 3.1: ^3He - ^4He 混合溶液の相図

実際の希釈冷凍機概念図が図 3.2 に示されている。混合室 (Mixing Chamber) 内の ^3He 濃厚相 (C 相) は希薄相 (D 相) に比べて比重が軽いために、希薄相の上に来る。分溜器 (STILL) の温度は常に $0.7\sim 0.8\text{ K}$ に保つようにすると、分溜器での ^3He 濃度は図 3.1 でも分かる通り、1 % 弱となる。これと熱平衡にある気相での ^3He 濃度は、97~99.5 % 以上の値を持つので、分溜器を真空ポンプで引くと ^3He が選択的に排気される。排気された ^3He は熱交換器を通して十分冷却された後、再び混合器へ戻すので、連続運転によって低温を生成することが可能となる。混合器での冷却力は大きな表面積を持つ混合器の壁から十分アニールされた金属を通して試料に伝えられる。

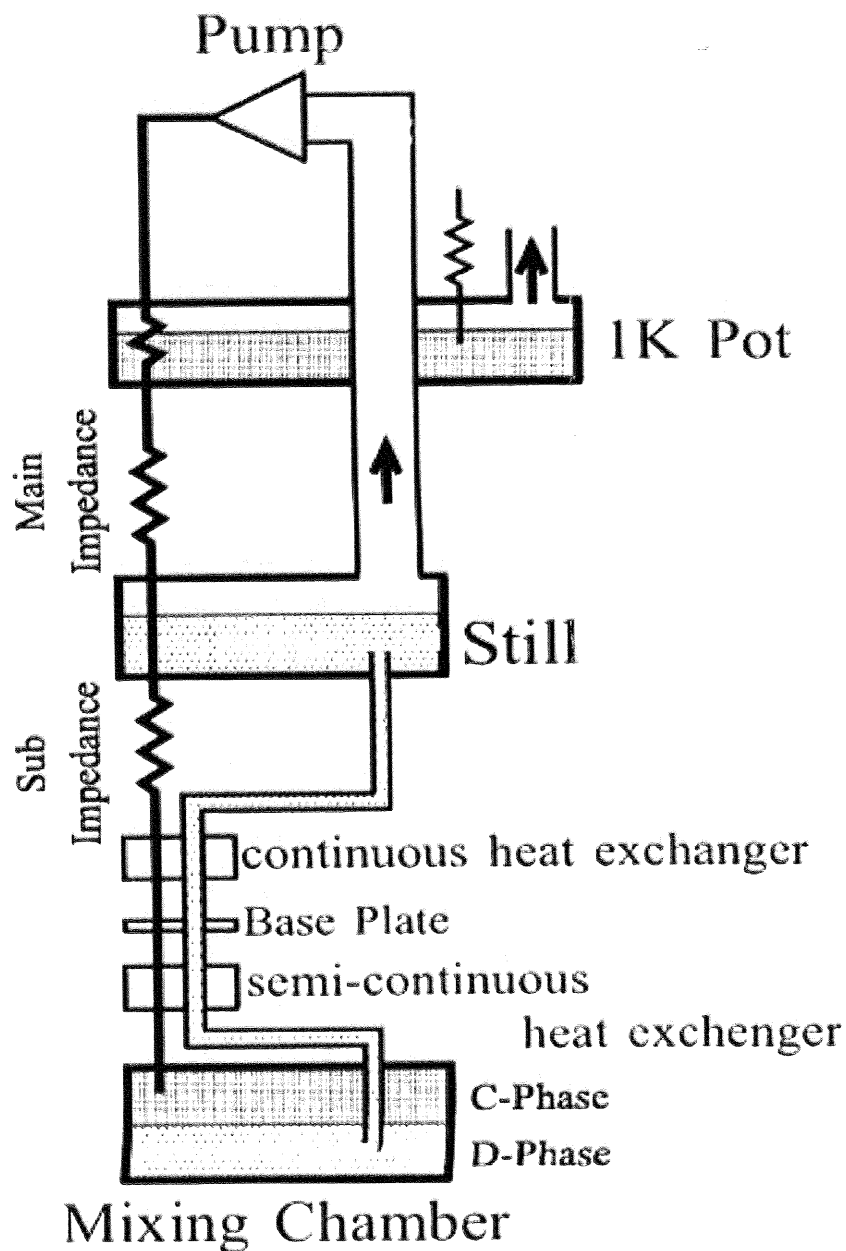


図 3.2: 希釈冷凍機概念図 : C-Phase は ^3He 濃厚相、D-Phase は ^3He 希薄相

3.2 試料温度の決定

極低温という特殊な環境下における測定では、温度の決定が非常に重要である。今回試料温度を決定するのに使用したものは炭素抵抗温度計である。炭素の抵抗は半導体的温度依存性があるので、これを利用して温度を決定することが出来る。測定は四端子法により、熱発生を抑えるため低周波の微小電流を流し、両端電圧を Lockin-Amp で測定している。炭素抵抗温度計の較正には ^3He 融解压温度計 (MCT) を使用した。MCT とは ^3He の融解压曲線の温度依存性を利用した温度計である。以下、 ^3He 融解压曲線について簡単に述べる。

飽和蒸気圧のもとでは、 ^3He は $T = 0$ まで液体であるが圧力をかけると飽和蒸気圧下でも固化する。この液体と固体の共存曲線は圧力極小点 M (2.9316 MPa、0.318 K) を持っていて、この M 点が最も高い定点である。さらに、この曲線上を低温側に移動すると、M 点の次に高いのが超流動 A 相転移点 A (3.4340 MPa、2.48 mK)、次に超流動 B 相転移点 B (3.4360 MPa、2.48 mK)、最後最も低い温度である固体 ^3He の反強磁性転移点 S (3.43925 MPa、0.914 mK) となっている。これらの定点は相転移にともなう潜熱や比熱のとびを反映して、温度を変えるとそれにともない融解压の変化が不連続になる。この不連続な変化を検出することにより、極低温環境でも正確な温度を知ることが出来る。この融解压と温度の関係は約 1 mK まで正確に分かっており、この温度領域では非常に有効な温度計となっている。

今回使用した炭素抵抗温度計の較正表が図 3.3 である。炭素抵抗は松下製のものを使用し、MCT の温度スケールは超低温の実験に一般的に用いられる Greywall らによるもの [8] を使用した。

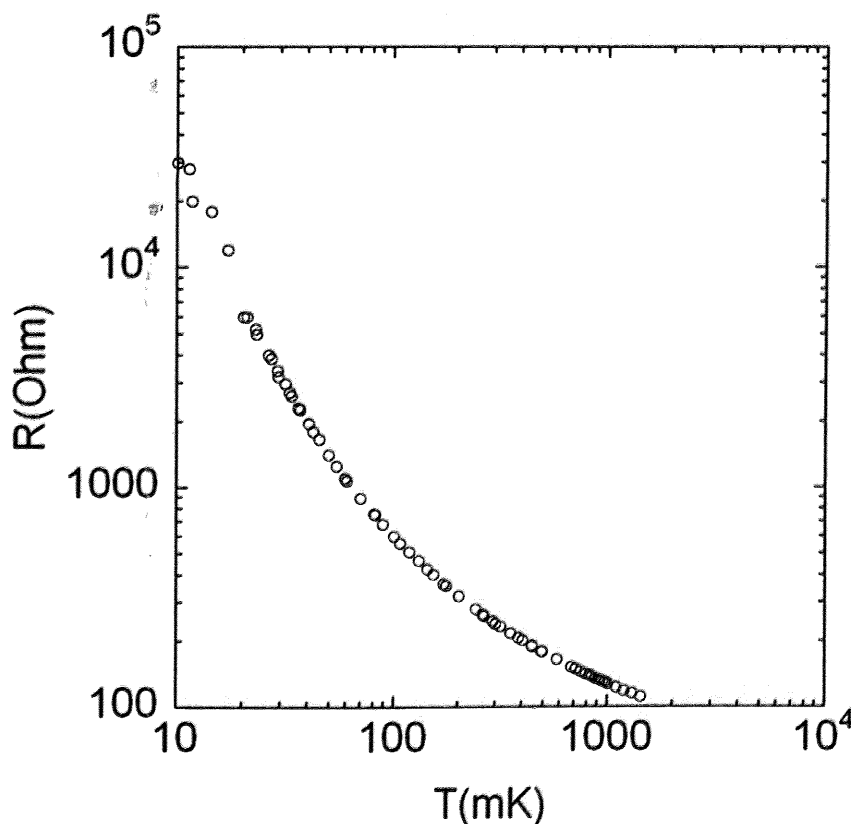


図 3.3: MCT で較正された炭素抵抗温度計

3.3 SQUID 磁気測定

SQUID 超伝導量子干渉装置を用いて低磁場における AC 帯磁率測定と DC 磁化測定を行った。装置は S.H.E 社の model 30 で測定部は図 3.5 に示されている。AC 帯磁率測定の際の交流周波数は 16 Hz を用いた。試料部は図 3.4 左のようになっている。試料は Apiezon-N-Greece で固定し、その外側にクォーツのチューブを設置した。クォーツチューブにはピックアップコイル (2 次コイル) と AC 磁場を振るためのコイル (1 次コイル) が巻かれている。その外側を覆うようにしてボビンがあり、それには DC 磁化用の磁場を掃引するためのコイルが巻かれている。冷凍機との熱接触はクォーツチューブの上側を支えているボビンからとっている。図 3.4 右に実際に使用したコイルの写真を示す。

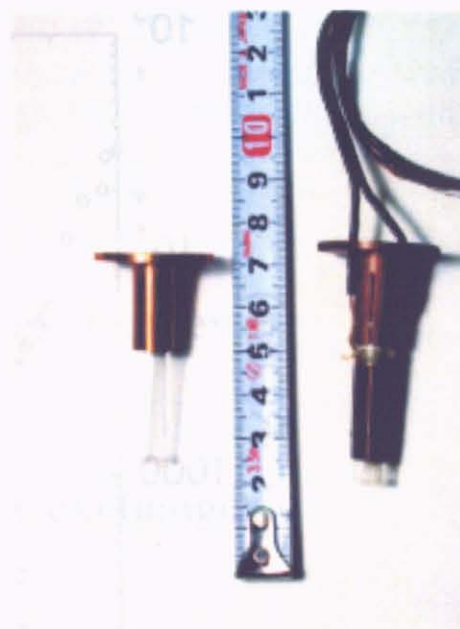
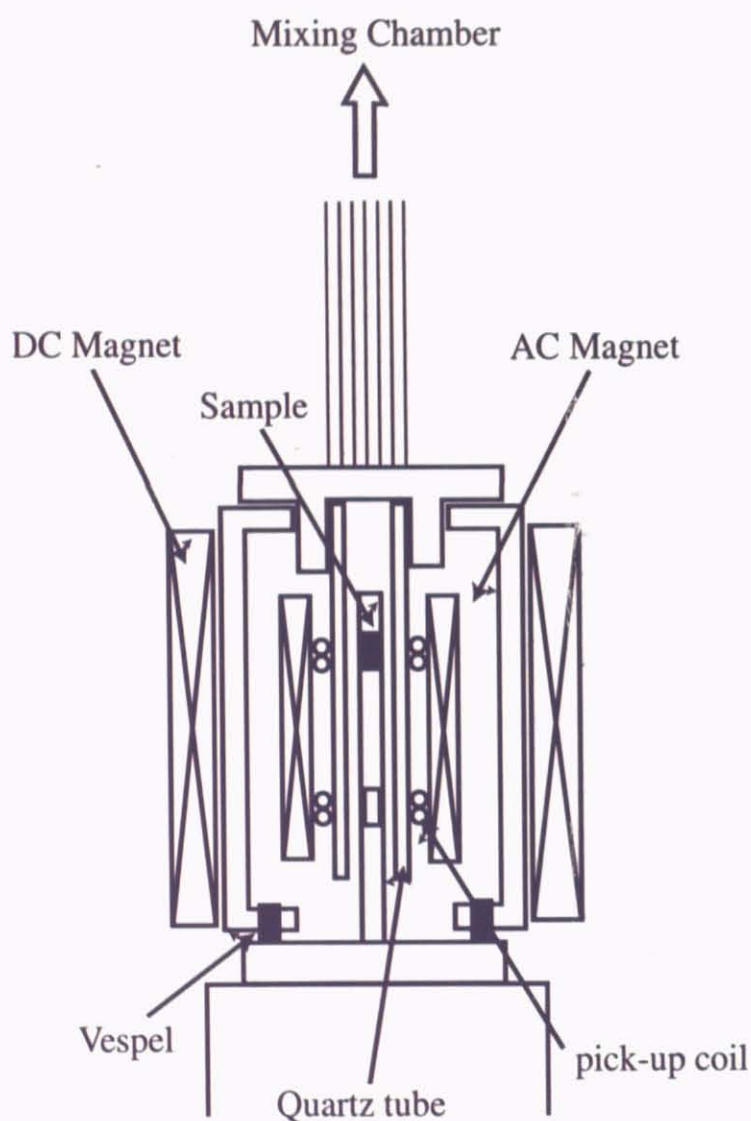


図 3.4: AC、DC-SQUID コイルのセットアップ

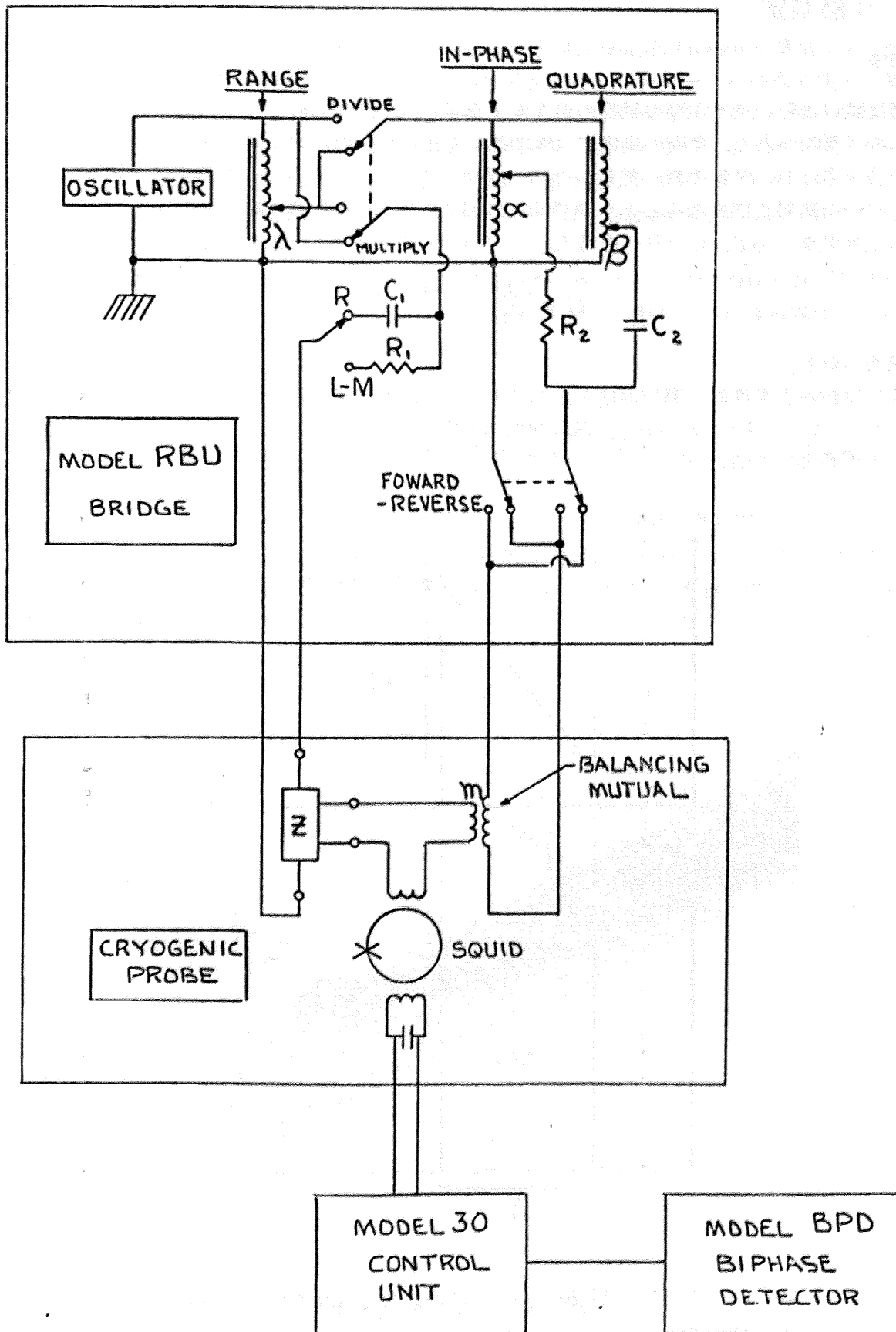


图 3.5: SQUID 带磁率测定装置

3.4 比熱測定

擬断熱法

比熱は試料に熱を与えた際の試料の温度変化を見ることで得られる。比熱測定には緩和法と擬断熱法の二種類があり、今回の測定では擬断熱法を用いた。擬断熱法は、外部と試料との熱的接触を十分小さくし、試料の持つ熱量が外部へ緩和していかないようにする測定法である。

ヒーターで試料に熱を与えると、理想的には図 3.6 のような加熱曲線が得られる。このときの試料の上昇温度を ΔT 、ヒーターの電流を I 、電圧を V とすると、試料の比熱 C は

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{I \cdot V \cdot \Delta t}{\Delta T} \quad (3.1)$$

と、求められる。

実際には試料と温度計の間に温度差があるので、一度温度が上昇した後下降してから一定になる(オーバーシュート)ことがある。試料空間の温度によって与えるヒートパルスの大きさを調整することが重要である。

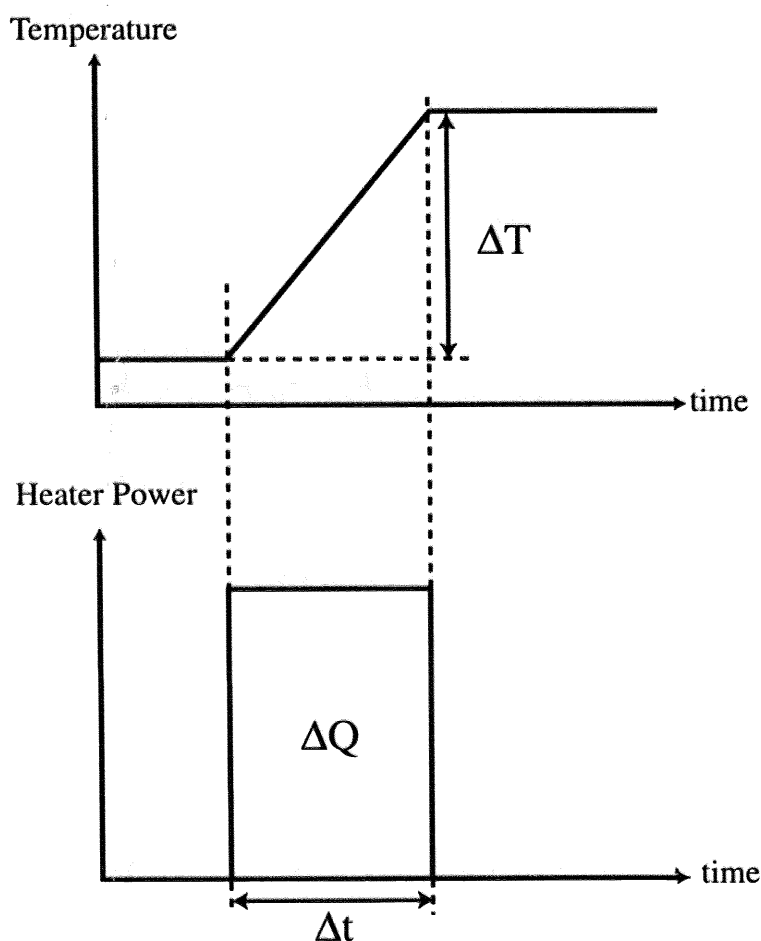


図 3.6: 擬断熱法の加熱曲線 (上)、外部から与えられるヒートパルス (下)

比熱セル

試料は、銀フォイル (厚み $20\ \mu\text{m}$) に銀粉末 ($1\ \mu\text{m}$) と Apiezon-N-Greece を重量 1:2 の割合で混合したもので接着した。これは銀粉末で試料の隙間を埋め、ヒーター、及び冷凍機との熱接触を良くするための工夫である。試料台 (銀) には銀フォイルで試料を 3 重に重ね、銀ペーストで接着した。試料台は鉛のチューブで覆われていて、周囲と絶縁を取るためにナイロンワイヤーで空中に固定されている。(図 3.8) 鉛チューブは低温で超伝導転移し、試料に入る磁氣的ノイズを減らす効果がある。試料台には冷凍機との熱リンク、前述した Carbon 抵抗温度計 (室温で $47\ \Omega$)、ヒーターとして Strain ゲージを設置した。

試料と冷凍機間の熱抵抗が大きいと、試料の到達温度が高くなるので、適切な径、長さの熱リンクを選ぶ必要がある。比熱測定は 3 回の RUN に分けて行い、熱リンクは 3 種類使用した。それぞれの最低到達温度は以下のようになっている。

- 白金ロジウム線 ($\phi 50\ \mu\text{m}$ 、長さ 8 cm) : $T_{\min} = 47\ \text{mK}$
- 白金ロジウム線 ($\phi 50\ \mu\text{m}$ 、長さ 2 cm)+銀線 ($\phi 50\ \mu\text{m}$ 、長さ 8 cm) : $T_{\min} = 47\ \text{mK}$
- 銀線 ($\phi 50\ \mu\text{m}$ 、長さ 8 cm) : $T_{\min} = 34\ \text{mK}$

Strain ゲージは東京測器研究所製で室温での抵抗値は $350\ \Omega$ である。今回使用した試料その他の量は、Cu-titmb : $0.0295\ \text{g}$ ($2.297 \times 10^{-5}\ \text{mol}$)、銀の総量 : $0.09255\ \text{g}$ ($8.58 \times 10^{-4}\ \text{mol}$)、Apiezon-N-Greece : $0.07519\ \text{g}$ である。

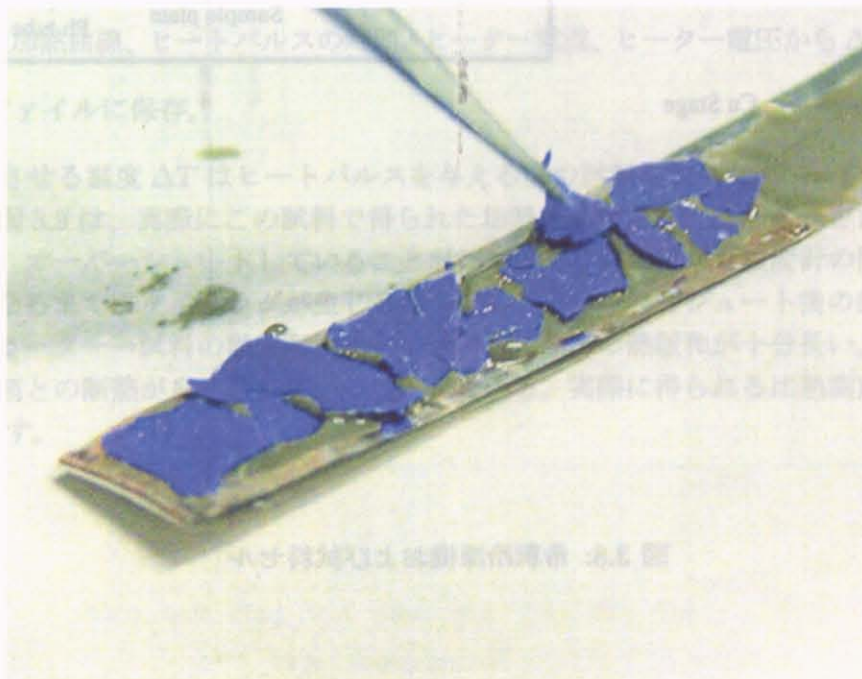


図 3.7: 銀フォイル上の試料

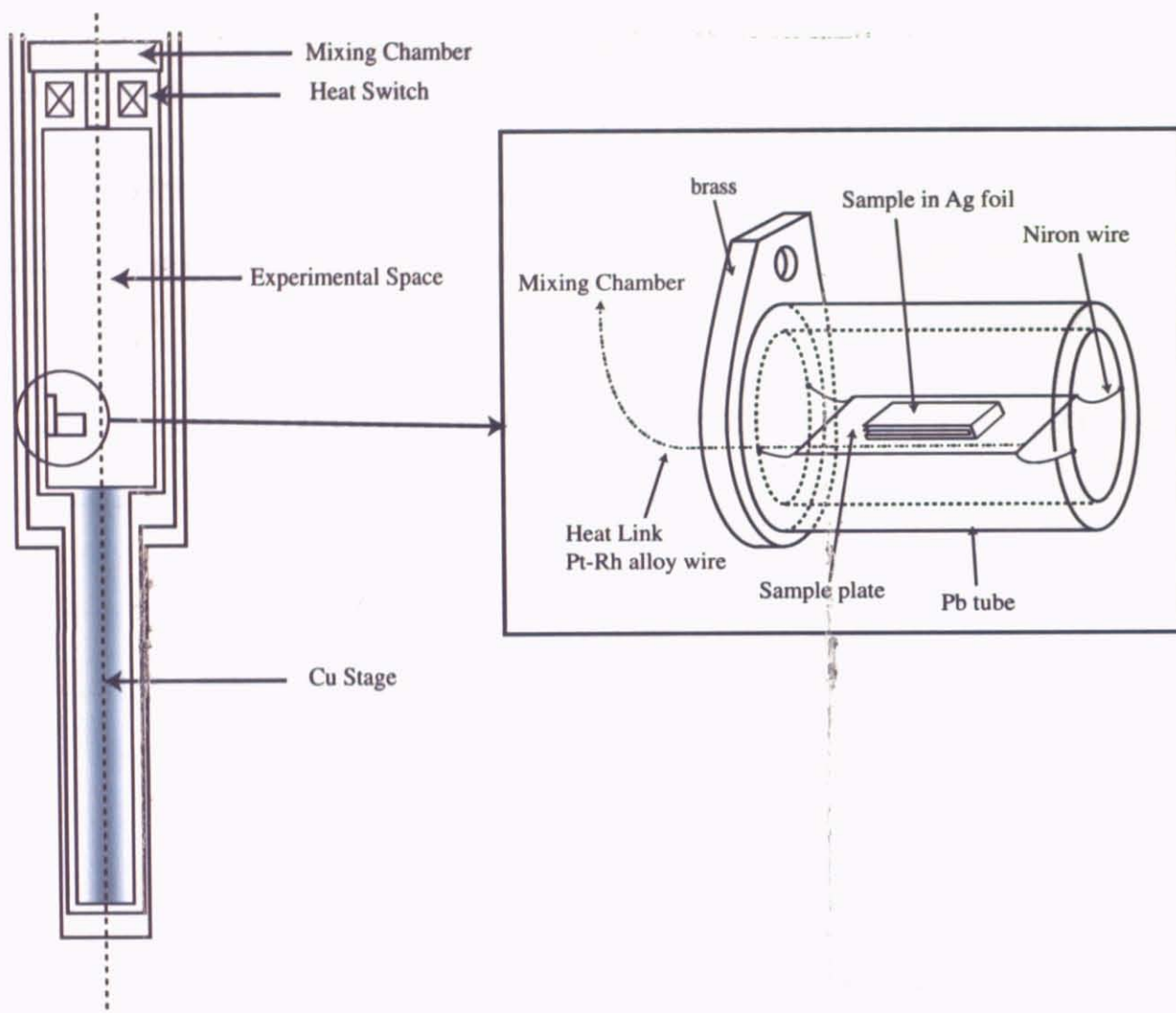


図 3.8: 希釈冷凍機および試料セル

比熱測定システム

実際の比熱測定は比熱測定プログラムを使って行う。この比熱測定プログラムは試料に与えるヒートパルスの電流と上昇させたい温度を入力すれば自動的に試料の温度をモニターし、与えた熱量を計算して比熱を算出する。このプログラムは横浜国立大学の梅原研で開発されたものである。

比熱測定システムの模式図が図 3.11 に示してある。炭素抵抗温度計の抵抗値を PICOWATT 社の AVS-47 を用いて四端子法で測定している。ヒーターのストレインゲージには電流、電圧端子が付いている。ヒーターの電流源は YOKOGAWA7651 を、電圧計は東陽テクニカの KEITHELEY2000 を使用した。AVS-47、YOKOGAWA7651、KEITHELEY2000 は GP-IB を介して PC に接続している。

プログラムを動作させるには、上述のようにヒートパルスの電流値と上昇させたい温度 ΔT を設定する。これらのパラメータを指定すると、測定が開始される。プログラムでの測定の流れは以下のようになっている。

1. AVS-47 から抵抗値を読み取り温度を出力、時間変化をモニターする。
2. ヒートパルスの電流値、上昇させたい温度 ΔT 、サブヒーター電流値を決定する。
3. 再び温度モニターを開始し、時間と温度のデータをファイルに読み込む。
4. 手動でヒーターに電流を流す。
5. 温度が ΔT 上昇すると、自動的にヒーター電流が切れる。
6. 温度上昇後、熱平衡になったら手動で測定終了。
7. 得られた加熱曲線、ヒートパルスの時間、ヒーター電流、ヒーター電圧から $\Delta Q/\Delta T$ を計算。
8. 結果をファイルに保存。

実際に上昇させる温度 ΔT はヒートパルスを与える前の試料温度に対して、5~10%になるようにとった。図 3.9 は、実際にこの試料で得られた加熱曲線である。ヒーターをたいて試料温度が上昇した後、オーバーシュートしていることがわかる。これは試料と温度計の間に温度差があり、熱平衡になるまでにタイムラグが生じるためである。オーバーシュート後の温度は一定に保たれており、ヒーター→試料の熱緩和に比べて試料→外部への熱緩和が十分長い。このことから試料空間と外部との断熱が良く取れていることがわかる。実際に得られる比熱測定の結果の一例を図 3.10 に示す。

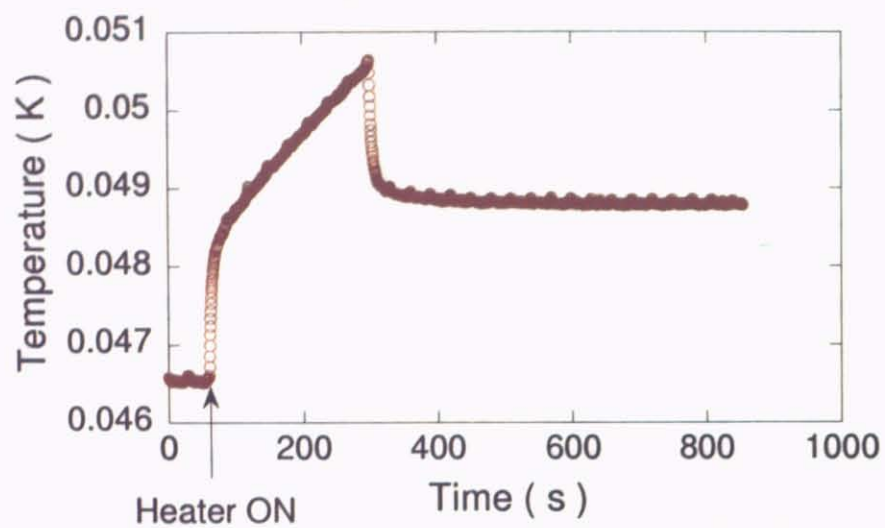


図 3.9: Cu-titmb 測定時の加熱曲線

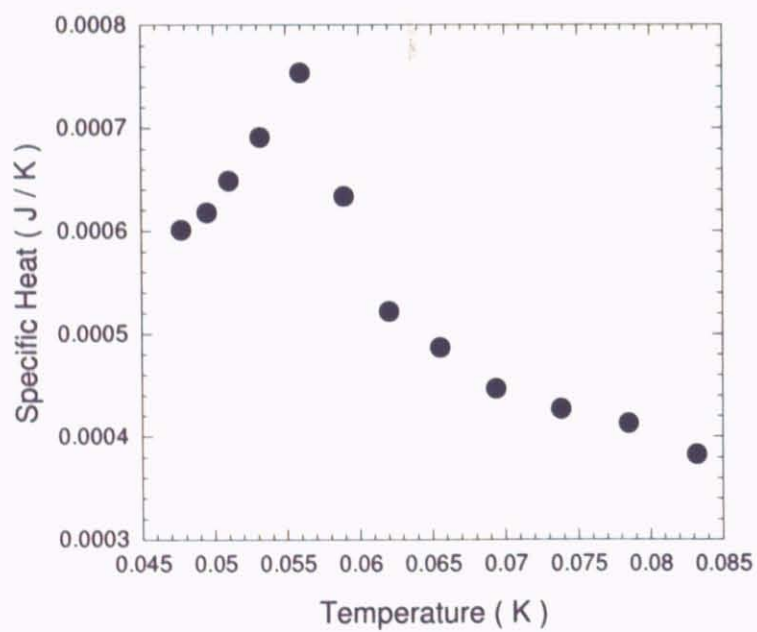


図 3.10: プログラムで得られる比熱

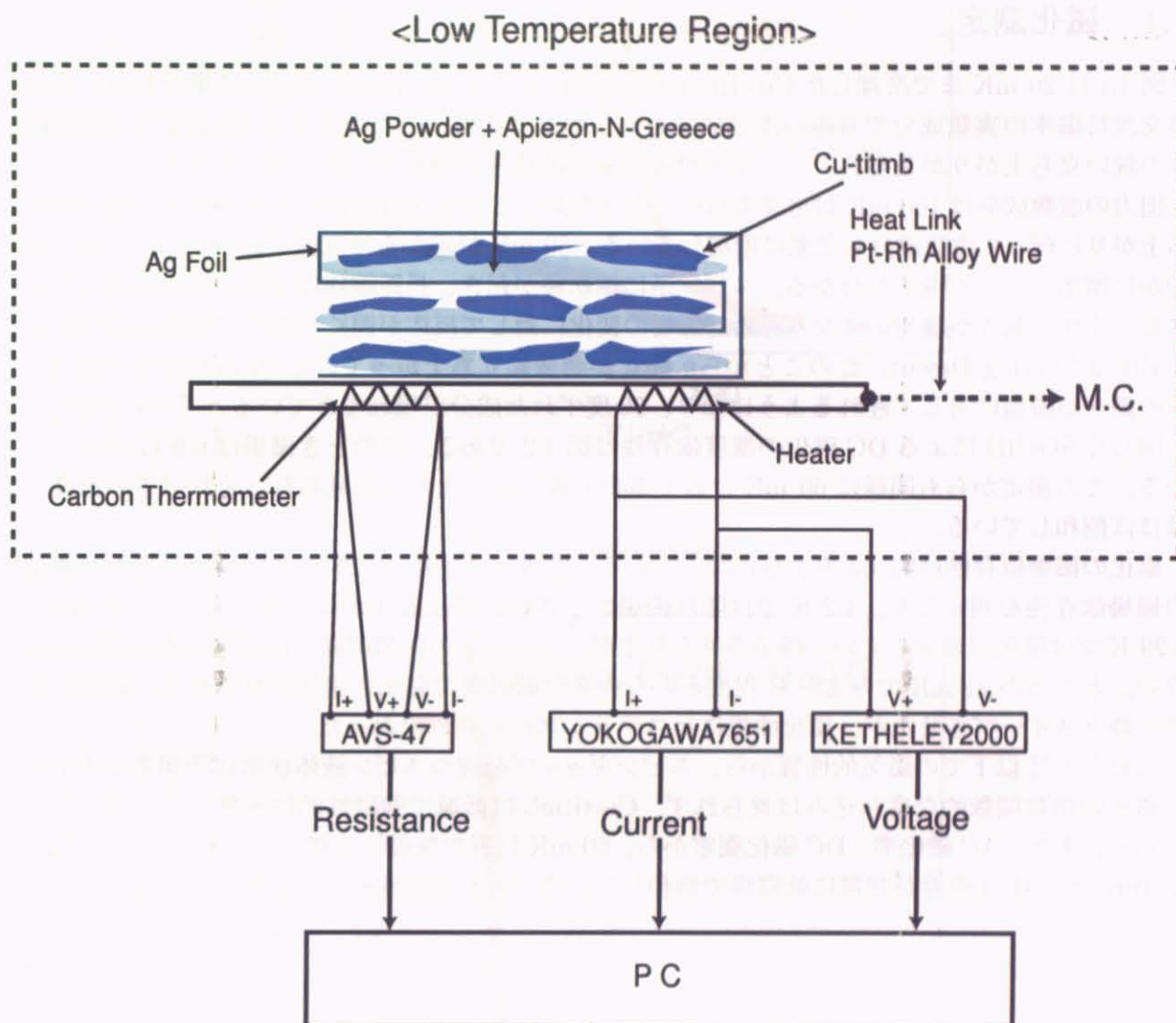


図 3.11: 比熱測定システムの模式図

第4章 測定結果

4.1 磁化測定

図 4.1 は 20 mK まで冷却した Cu-titmb の SQUID による AC 帯磁率測定の結果である。赤線が交流帯磁率の実数成分で青線が虚数成分をあらわしている。これを見ると 60 mK で AC 帯磁率の鋭い立ち上がりが見られ、この温度付近で磁氣的秩序が現れていると考えられる。

出力の虚数成分は 100 mK 付近まではほとんどない。しかし 100 mK 以下からの実数成分の立ち上がりに伴って虚数成分も急激に増加している。60 mK 付近からは温度が低くなるにつれ、緩やかに増加していく様子が分かる。スピン系に相転移が起き、長距離秩序を持つとその付近ではスピン全体の動きが緩やかになり、外部磁場の変化に対して反応が遅くなることが知られている (Critical Slowing Down)。このことから、磁化が急激に立ち上がっている 60 mK 付近ではスピンの動きが磁場に対して遅れるようになり、90 度ずれた成分が現れてきていると考えられる。

同じく SQUID による DC 磁化の温度依存性は図 4.2 である。このとき磁場は 0.9 G 印加している。この測定からも同様に 60 mK 付近で磁化の鋭い立ち上がりが見られ、それ以下の温度ではほぼ飽和している。

磁化の磁場依存性は図 4.3 のようになっている。温度が 4.2 K、0.29 K、20 mK の各々で磁化の磁場依存性を測定した。4.2 K では印加磁場が小さいために磁化がほとんど変化していない。0.29 K では磁化が増加していく様子が見られるが、このときの印加磁場では磁化の飽和は見られない。ところが 21 mK では 350 G 程度という非常に低磁場で磁化の飽和が見られる。磁場を上昇下降とスイープさせたが、磁化曲線にヒステリシスは見られなかった。

これら 1 K 以下での磁氣的性質から、スピギャップを持つスピン液体状態に予想さるような磁化の指数関数的な落ち込みは見られず、Cu-titmb は低温で強磁性的に振舞っていることがわかる。また、AC 磁化率、DC 磁化測定から、60 mK 付近で強磁性転移していると考えられる。21 mK での M-H 曲線が非常に低磁場で飽和していることも強磁性転移を示唆している。

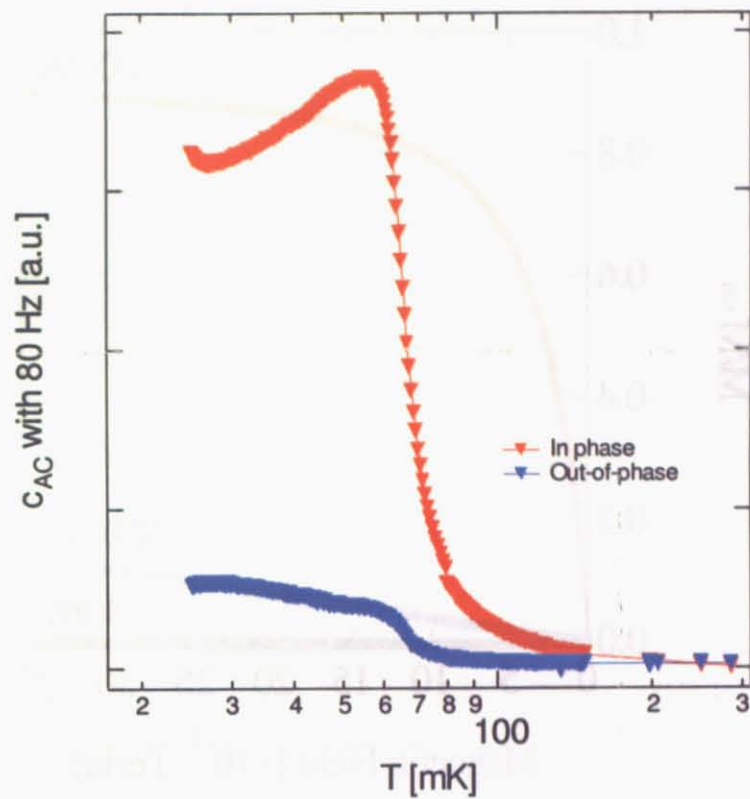


図 4.1: AC 磁化率測定

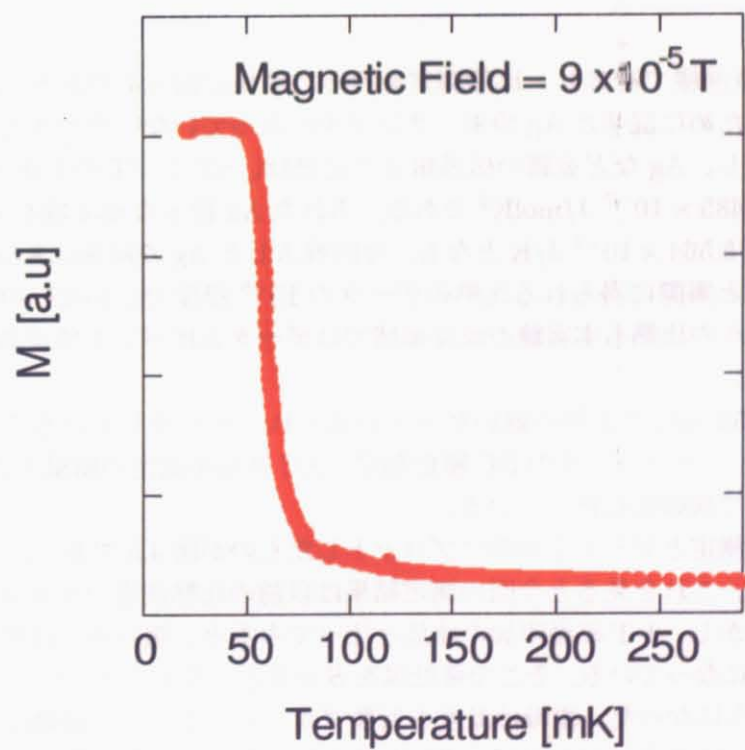


図 4.2: DC 磁化測定

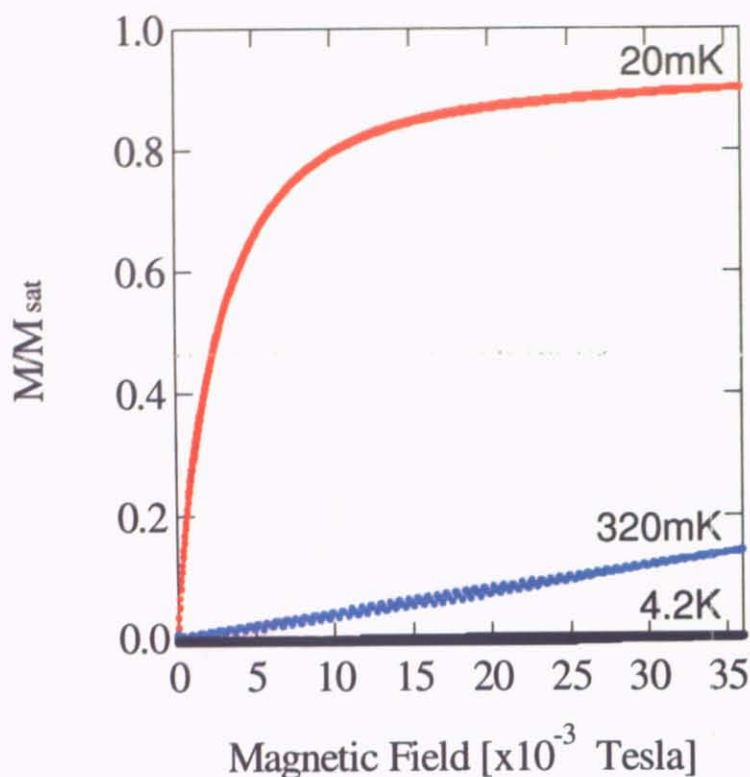


図 4.3: M-H 曲線

4.2 比熱測定

34 mK まで希釈冷凍機で冷却し、比熱測定を行った結果は図 4.4 である。図の結果は、試料の熱伝導をよくするために混ぜた Ag 粉末、サンプルの入っていない空セルなどの BG 比熱は差し引いてある。ただし、Ag など金属の伝導電子の比熱は、 γT と、 T の 1 次で表すことが出来、Ag の場合は $\gamma = 0.6485 \times 10^{-7} \text{ J/molK}^2$ である。入れた Ag 粉末の mol 数を n とすると比熱は、 $C_{Ag} = n \cdot \gamma \cdot T = T \cdot 5.564 \times 10^{-7} \text{ J/K}$ となる。今回投入した Ag の総量は $8.58 \times 10^{-4} \text{ mol}$ で、これを上式に代入すると実際に得られる比熱のデータの 10^{-6} 程度でしかないので、ほとんど寄与はない。また、空セルの比熱も本実験の温度領域ではデータと比べて 1 % 未満なので測定に影響を与えることはない。

図 4.4 を見ると、56 mK で比熱の鋭いピークが見られ、相転移していることが分かる。以前に行われた SQUID、ファラデー法の DC 磁化測定、AC 帯磁率測定の結果と合わせて考えると、Cu-titmb は 56 mK で強磁性転移している。

以前行われた比熱測定とデータを同時にプロットしたものが図 4.5 である。温度 (横軸) は対数プロットにしている。これを見ると今回の測定結果は以前の比熱測定の 0 磁場の結果と滑らかにつながっている。しかし、1 T 磁場印加の結果と比べてみると、明らかに比熱が大きく、ピークでの比熱は 3 倍近くになっている。そこで最低温を $S = 0$ としてエントロピー $\int \frac{C}{T} dT$ を算出してみると、図 4.6 のようになった。横軸は温度を対数プロットしていて、縦軸はエントロピー S を Cu^{2+} の持つスピン 1/2 の全エントロピー $R \ln 2$ でスケールしている。 R は気体定数で 8.314472 J/molK とした。図 4.6 を見ても明らかなように、100 mK を越えた時点でエントロピーが S を Cu^{2+} の全エントロピー $R \ln 2$ を超えている。これは Cu^{2+} の電子スピン以外の自由度がエント

ロピーに寄与している。

Cu-titmb のエントロピーに寄与しているものとして、低温での Cu^{2+} の核スピンの自由度ではないかと考え、ESR の結果と DC 磁化測定の結果 4.2 をもとにして核磁化がどの程度寄与するかを調べた。核スピンは電子スピンモーメントによる内部磁場を感じて整列する。電子スピンがオーダーしない領域では、熱励起の方が大きいこと、電子スピンのモーメントがそろわず内部磁場がないことから核スピンのエントロピーは残っている。Cu 核スピンの場合、スピン状態は $S = -2/3, -1/2, 1/2, 3/2$ の四つの状態を取りうるので、核スピンの全エントロピーは $R \ln 4$ である。ESR 測定による Cu-titmb の Cu の超微細構造定数は [6]

$$A_{iso}(\text{Cu}) = 0.0078 \text{cm}^{-1} \quad (4.1)$$

これをエネルギーの次元に直すと、

$$A_{iso}(\text{Cu}) = h \cdot c \cdot 0.0078 \text{cm}^{-1} = 1.54945 \times 10^{-25} [\text{erg}] \quad (4.2)$$

となり、電子と核の相互エネルギーのハミルトニアンは

$$H = A_{iso} \cdot I \cdot S(T) = g_N \mu_N I \cdot H \quad (4.3)$$

と書ける。 h はプランク定数、 c は光速、 I は核スピン (Cu の場合 $I = 3/2$)、核磁子 μ_N 、核の g 因子 g_N 、 $S(T)$ は温度に依存した電子スピン (full moment で $S = 1/2$) を表している。 n mol の核スピンが磁界 H 中にあるとき、エントロピーは

$$\frac{S}{nR} = \frac{x}{2I} \coth \frac{x}{2I} - \frac{(2I+1)x}{2I} \coth \frac{(2I+1)x}{2I} + \ln \left[\frac{(2I+1)x}{2I} / \sinh \frac{x}{2I} \right] \quad (4.4)$$

$$x = \frac{\mu_N g_N I H}{k_B T} = A_{iso} \cdot I \cdot S(T) / k_B T \quad (4.5)$$

となる。この温度に依存する $S(T)$ は図 4.2 の低温で磁化が飽和した状態をスピン偏極率 $S_p = 1$ として、 $S(T) = 1/2 \cdot S_p(T)$ とした。上記にしたがって、核スピンのエントロピーを算出したところ、図 4.7 のようになった。70 mK 以上では核スピンのエントロピーは $R \ln 4$ の全てが残っている。70 mK 以下では、核スピンが内部磁場の影響でそろい始め、エントロピーが吐き出されていく様子が分かるが、最低温度の約 30 mK でも $3 \times 10^{-3} \cdot R \ln 4$ 程度しかエントロピーには寄与していない。よって核スピンが原因であるとは考えられない。この原因は現在考察中である。

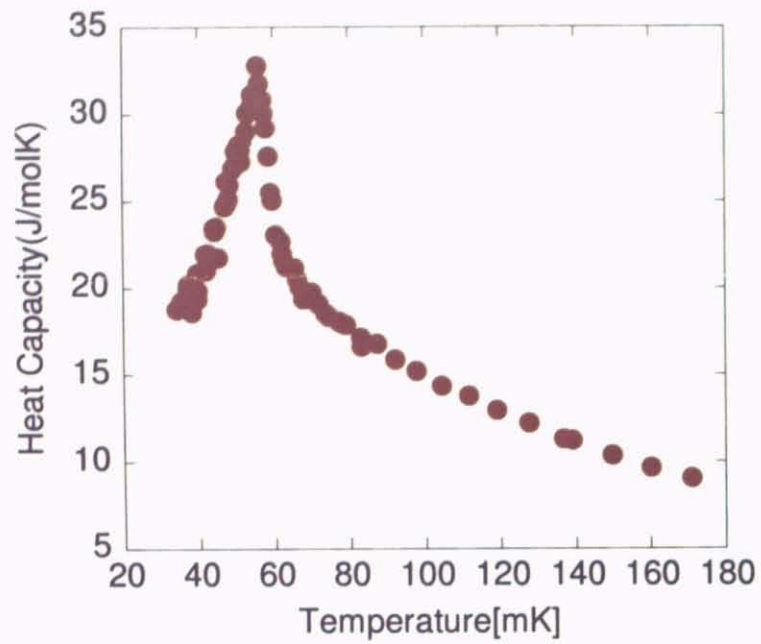


図 4.4: 34 mK への比熱測定

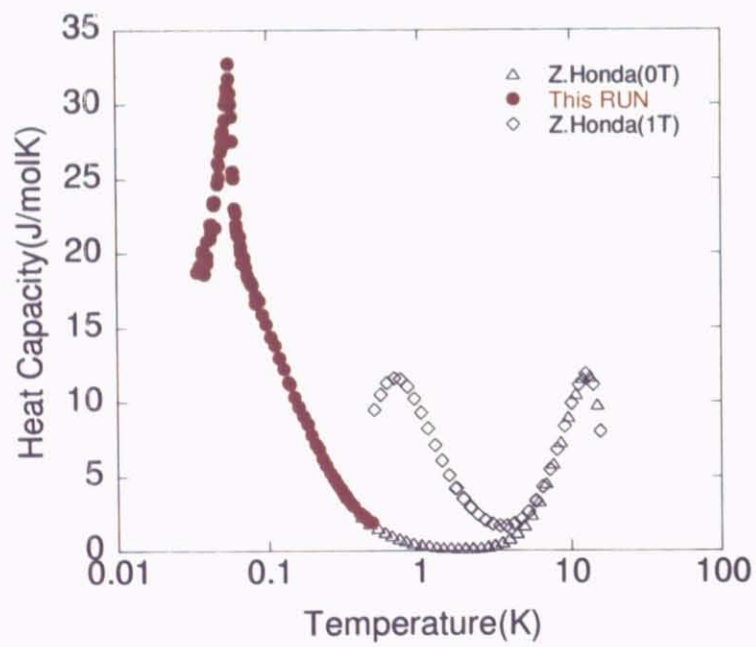


図 4.5: 以前の比熱測定との比較

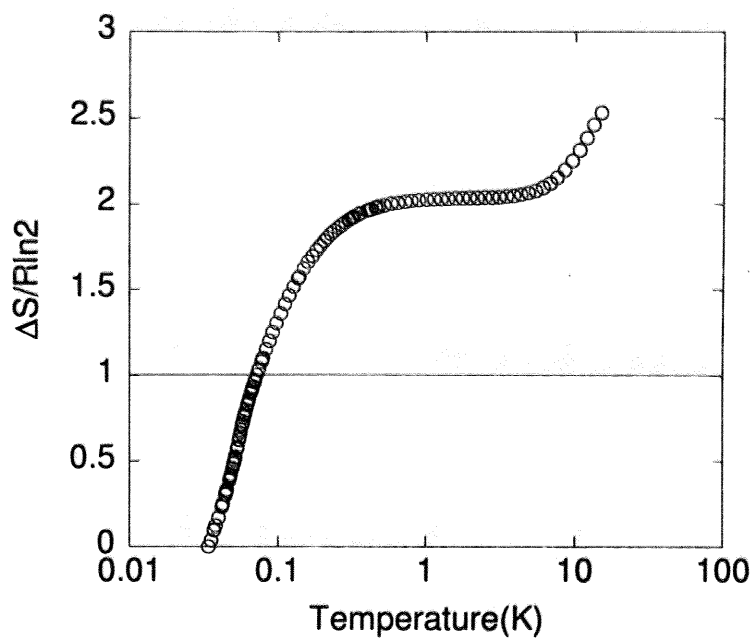


図 4.6: Cu-titmb のエントロピー

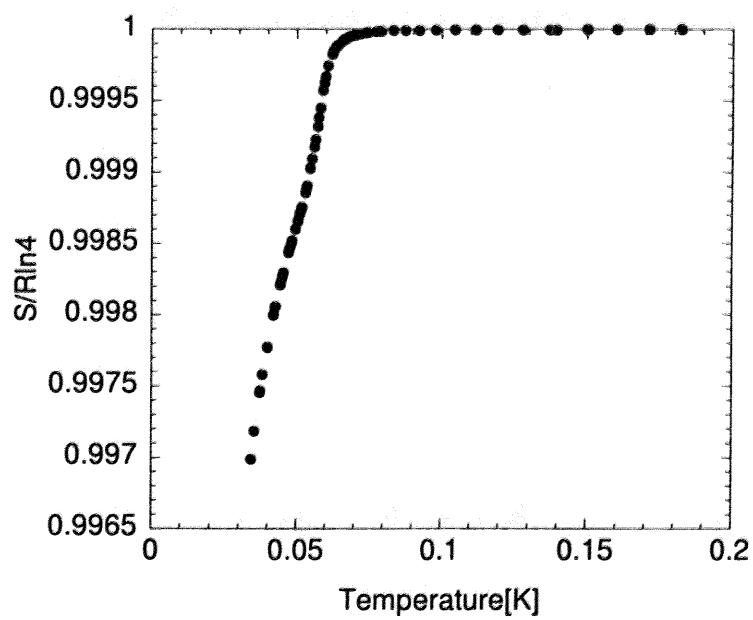


図 4.7: Cu^{2+} 核磁気モーメントのエントロピー

4.3 2 K 以上の帯磁率測定

Quantum Design 社の SQUID 帯磁率測定装置を用いて 2 K 以上での磁化測定を行った。このときの試料は 50.33 mg セットした。結果は図 4.8 である。実線が Curie-Weiss 則を表している。2.4 節での Maegawa らの測定結果と同様に、高温側では Curie-Weiss 則を再現する結果となった。

Curie-Weiss 則は、

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (4.6)$$

のように、磁化率が温度の逆数に対して線形になる。 C は Curie 定数、 θ は Weiss 温度を表している。このときの Curie 定数は $C = 1.08 \text{ emu} \cdot \text{K/mol}$ 、Weiss 温度は $\theta = 0.92 \text{ K}$ となり、Maegawa らの反強磁性という結果とは反して強磁性的な相互作用となった。どちらの結果も $\theta = \pm 1$ と非常に小さい。

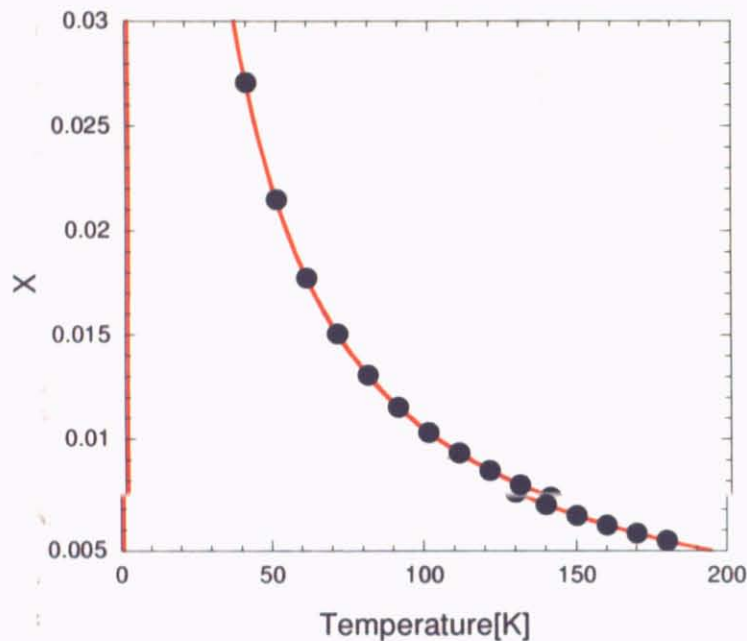


図 4.8: MPMS 測定の結果

ここで、相互作用でもある Weiss 温度 θ の変化を高温でより明確に見るために、磁化率に温度をかけた

$$\chi T = \frac{CT}{T - \theta} \quad (4.7)$$

となる。このようにプロットしたものが図 4.9 である。実線は $\theta = 0.92 \text{ K}$ の Curie-Weiss 則を表している。温度が下がるに従い、強磁性的な相互作用が見え始め χT が立ち上がり始めるが、20 K 付近で一度下がり始める様子が見られる。この温度領域で反強磁性的な相互作用が出始めたために、強磁性相互作用と競合が起き、一度強磁性が押さえられたためと考えられる。一度下がり始めた後、10 K 以下では強磁性が支配的になり、急激に χT が立ち上がっている様子が見られる。これは 2.3 節でもあった $J_1 - J_2$ モデルを支持している。このあと、一点あたりの待ち時間を長くして (5 分) 2-30 K を細かく磁化のデータをとってみたが、やはり同じような振る舞いが見られた。

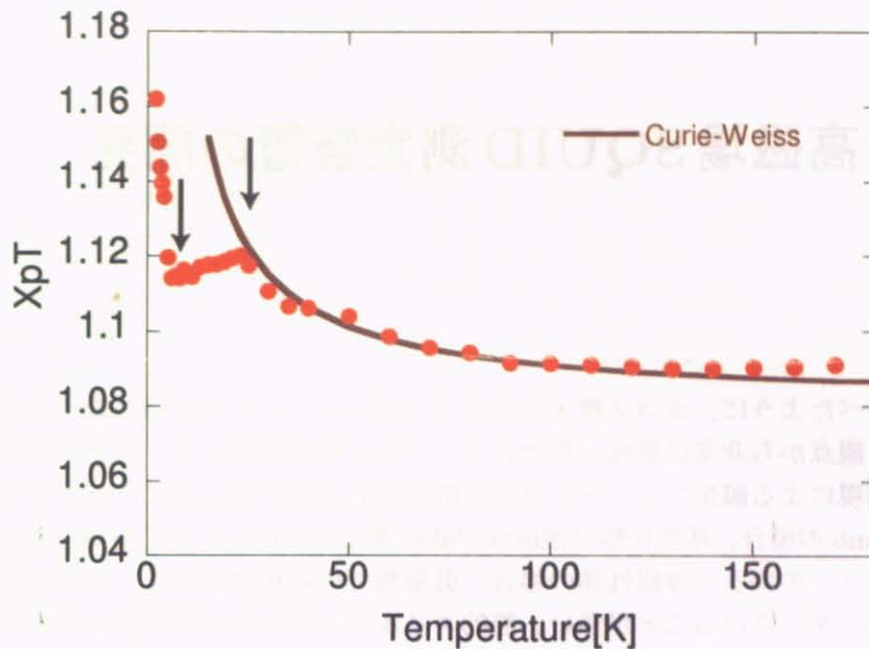


図 4.9: XT でプロットした MPMS 測定結果

4.4 まとめ

これまでに反強磁性カゴメ格子磁性体 Cu-titmb の基底状態に関して矛盾した議論があったが、今回の測定から 56 mK で強磁性転移することが明らかになった。

DC 磁化測定の磁場に対する磁化の応答から 21 mK で 350 G という非常に低磁場で磁化が飽和する強磁性的な振る舞いが見られた。外部磁場を 0.9 G 印加した磁化の温度依存性は、60 mK で鋭い立ち上がりを見せ、それ以下の温度では飽和している様子が得られ、これもまた強磁性的な振る舞いである。AC 帯磁率測定から、70 mK から磁化が鋭い立ち上がりを見せ、60 mK 付近でピークを迎えた後、帯磁率が下がり始めている。同時に AC 帯磁率の位相がずれた成分が立ち上がり始めている。これは 56 mK で比熱が鋭いピークを持ち、相転移していることに起因する。相転移点付近ではスピン間の相関が強まり、磁場に対する応答が急激に遅れる Critical Slowing Down という現象がある。このため、AC 磁場の変化に対して応答が遅れたスピンが相転移点以下で増えたために、SQUID の位相のずれた成分が増えたものと考えられる。

高温での磁化は Curie-Weiss 則で非常に良く表され、Weiss 温度は $\theta = 0.92\text{ K}$ と相互作用は非常に小さい。 χT のプロットから、温度の下降にしたがって強磁性相互作用が一度抑えられ、低温で再び立ち上がり始める様子が見られた。このことは $J_1 - J_2$ モデルを示唆するもので、最近接の強磁性相互作用と次近接の反強磁性相互作用の競合により、見られた現象と考えられる。比熱測定、磁化測定の結果から得られた最近接強磁性相互作用の $-19 \pm 2\text{ K}$ という値から比べ、転移温度が非常に低い 56 mK となっていることも、反強磁性相互作用があるために強磁性転移が抑えられたと考えられる。

34 mK を最低温度としたエントロピーの算出の結果、100 mK 付近で Cu の全スピンエントロピーを超えてしまうという現象に関してはまだ明確な答えは得られておらず、現在も考察中である。

第5章 高磁場 SQUID 測定装置の開発

5.1 目的

前章までに述べたように、カゴメ格子などのフラストレーションを持つ量子スピン系は基底状態の探索という観点から非常に興味を持たれる。これらの系に関して、磁場中の挙動、例えば磁場中安定相の実現による磁化プラトーなどは基底状態の本質を明らかにする上で重要な手がかりとなる。Cu-titmb の場合、基底状態は強磁性で低磁場での磁化も大きく観測されたが、一般的にフラストレーションのある反強磁性体の場合、低磁場での磁化は小さく、よって磁化プラトーの出現はテスラオーダーになることが多い。熱的エネルギーの小さい極低温の領域で、高磁場まで使用できる高感度の磁束計があれば、フラストレーション系の研究において有利な道具になる。このような動機から、高磁場で SQUID を用いた高感度の測定装置を開発を試みた。以下で今までに得られた結果を紹介する。

5.2 実験方法

SQUID 高感度磁束計は 1.7 K 以上の高磁場中 (0~8 T) のものは市販されており (Quantum Design 社など)、実験物理、化学物理などの分野で広く使用されている。その測定原理は、試料をピックアップコイル中で動かし、磁化が移動することによって流れる誘導電流を低磁場中におかれた SQUID 素子で検出すると言うものである。この場合、試料がピックアップコイル中を移動する数十秒の間 SQUID が安定していれば良く、ノイズに強いと言う利点があり、磁化の絶対値が分かると言う点もこの方法の大きな特徴である。極低温における測定の場合、試料を動かすと温度が上がってしまうためにこのような測定が困難である。そこで極低温で用いられる SQUID 測定というのは、ピックアップコイル中に試料を固定し、磁場や温度を変化させるという方法である。この方法は上記の条件の変化による試料磁化の変化分をピックアップコイルに流れる誘導電流として測定する手法である。この方法は試料を動かす必要はないが、温度や磁場を変える間 SQUID が安定していなければならない、比較的低磁場 (数百 Oe 程度) でしか測定が出来ない。

ここで問題になるのは特に磁場変化に対する耐性で、測定装置の開発で注目した点は以下の二つである。

1. 振動対策

SQUID 測定に関して最も深刻な問題となるのがピックアップコイル、トランスファーライン、試料部分の磁場中の振動によるノイズである。今回はヨーロッパのグループによる高磁場 SQUID の文献を参考にして測定系が出来るだけ振動しないように対策を施した。

2. ノイズ除去

磁場変動に起因する周波数の比較的大きな AC ノイズが入らないように対策した。一つは NbTi/Nb/Cu シールドでピックアップコイルをシールドし、印加磁場の交流揺らぎを極力

減少させるようにした [9]。二つ目は SQUID の入力コイルと並列に LR フィルターを入れ、トランスファーラインに乗った交流成分を落とすようにした。

以下にそれぞれについて詳しく述べる。

5.2.1 pick-up コイル

SQUID の磁化測定を行うにあたり、試料の磁化を検知するピックアップコイルを巻いた。この磁化測定に使うピックアップコイルは上下で非対称に巻かれる。ピックアップコイルの面を一定の磁束が貫くと、上下で逆向きの電流が流れて打ち消しあうため、理想的には出力は 0 になる。上下のコイル面の一方に試料を配置させると、試料磁化に応じた磁束の変化がコイルに生ずる。このとき、ピックアップコイルには磁束変化に応じた遮蔽電流が流れ、磁化を測定することができる。つまり、この遮蔽電流が SQUID 入力電流になる。コイルの磁束変化を入力電流に変換する変換係数は以下のように計算する。

まずコイルのインダクタンスを算出する。コイルのインダクタンスは文献より [10]

$$L_p[\mu\text{H}] = 0.004 \times \pi \times \text{コイル半径} [\text{cm}] \times \left\{ \ln \left(\frac{8 \times \text{コイル半径} [\text{cm}]}{\text{ワイヤ半径} [\text{cm}]} - 2 \right) \right\} \times N^2 \quad (5.1)$$

となる。

ピックアップコイルを入力端子間に接続すると、図 5.1 のような超伝導閉回路になる。 L_{in} は SQUID 入力コイルのインダクタンス、 L_p はピックアップコイルのインダクタンス、 L' はコイルの寄生インダクタンスを表している。

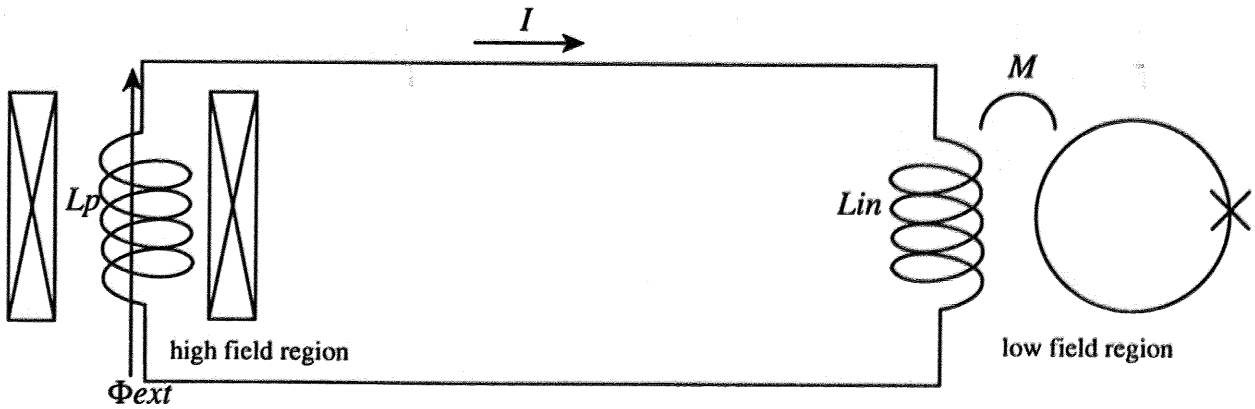


図 5.1: 超伝導閉回路

ピックアップコイルに Φ_{ext} の磁束変化が起こると、超伝導閉回路には電流 I が流れ、

$$\Phi_{ext} + L_{in}I + L_pI + L'I = 0 \quad (5.2)$$

が成り立つ。よって

$$I = -\frac{\Phi_{ext}}{L_{in} + L_p + L'} \quad (5.3)$$

となる。

ここで、コイル内に試料磁気モーメント M がある場合のコイルを貫く磁束を算出する。試料磁気モーメント M からコイル中心までの距離を x とする。コイル半径を a とし、 M からコイルまでの距離 r を半径とする閉曲面 (面積 S_0) を考える。磁束の角度成分 H_θ は対称性によりキャンセルされ、半径成分 H_r のみが寄与する。この閉曲面を貫く磁束は ϕ は

$$\phi = \mu_0 \int_{S_0} (-H_r) dS = \mu_0 \int_0^\alpha (-H_r) 2\pi r \sin\theta r d\theta \quad (5.4)$$

となる。 H_r は

$$H_r = \frac{M}{4\pi\mu_0} \frac{2\cos(\pi - \theta)}{r^3} \quad (5.5)$$

と表せるので ϕ は

$$\phi = \frac{M}{2r} \int_0^\alpha 2\cos\theta \sin\theta d\theta = \frac{M}{2r} [\sin^2\theta]_0^\alpha = \frac{M}{2} \frac{a^2}{(x^2 + a^2)^{\frac{3}{2}}} \quad (5.6)$$

となる。今回の測定では試料はコイル内にあり、 $x = 0$ なので

$$\phi = \frac{M}{2a} \quad (5.7)$$

となる。

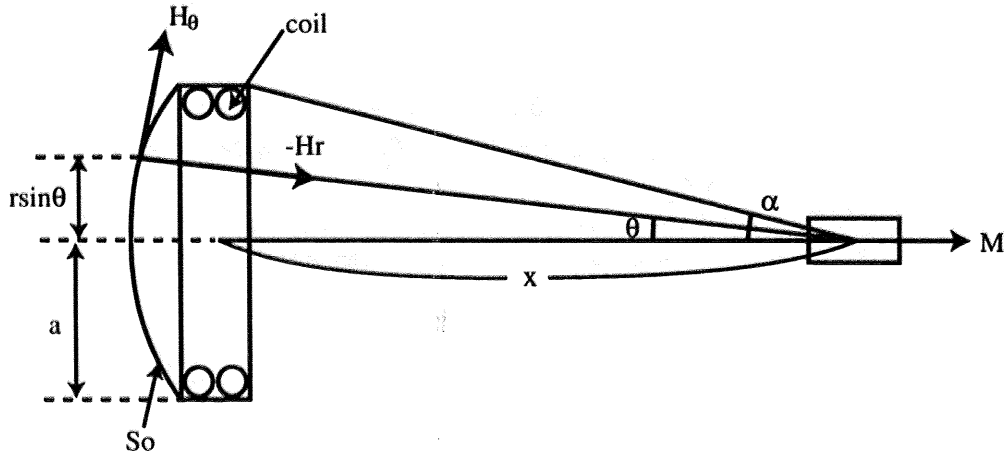


図 5.2: 磁気モーメント M がコイル内に作る磁束

先に出たように、SQUID は感度が非常に高い分、磁場中での振動によるノイズが問題になってくる。このため、ピックアップコイルのラインは出来る限り振動しないように固定することが重要であり、また SQUID の端子と試料間のトランスファーラインの寄生インダクタンスもできる限り小さくして余計な磁氣的シグナルが入るのを防ぎたい。そこで行ったのは以下の4点である。

1. トランスファーラインのコイルをツイストペアにしてねじり、寄生インダクタンスを抑えるようにした。
2. トランスファーラインを低温で超伝導磁気シールドとして働く鉛シースで覆い、外部からの磁氣的ノイズに対して対策をとった。
3. 鉛シースの内部を Apiezon-N-Greece で満たし、シース内部でのトランスファーラインの振動を抑えた。
4. トランスファーラインを冷凍機にワニスで固定した。

5.2.2 防振の工夫

SQUID のピックアップコイルが磁場中でより安定でいられるように、横方向と縦方向の振動に配慮して防振の工夫を施した。図 5.3(A) のように横方向の振動に関しては STILL シールドに 4 等配 M3 のねじ穴をあけ、ボビンの上下のふちを固定した。その際断熱を取るために熱伝導の小さい M3 のベスペルねじを使用した。縦方向の振動に関しては図 5.3(A) のようなばねを使った仕掛けを作り STILL シールド底部にセットした。また、マグネットの振動も出来るだけ抑えたい。そこでリン青銅の板を使って図 5.3(B) のようなばねを作り、マグネットと v-can を 4 等配で固定した。リン青銅板は図のような形に曲げた後、180℃で 20 分程度アニールした。

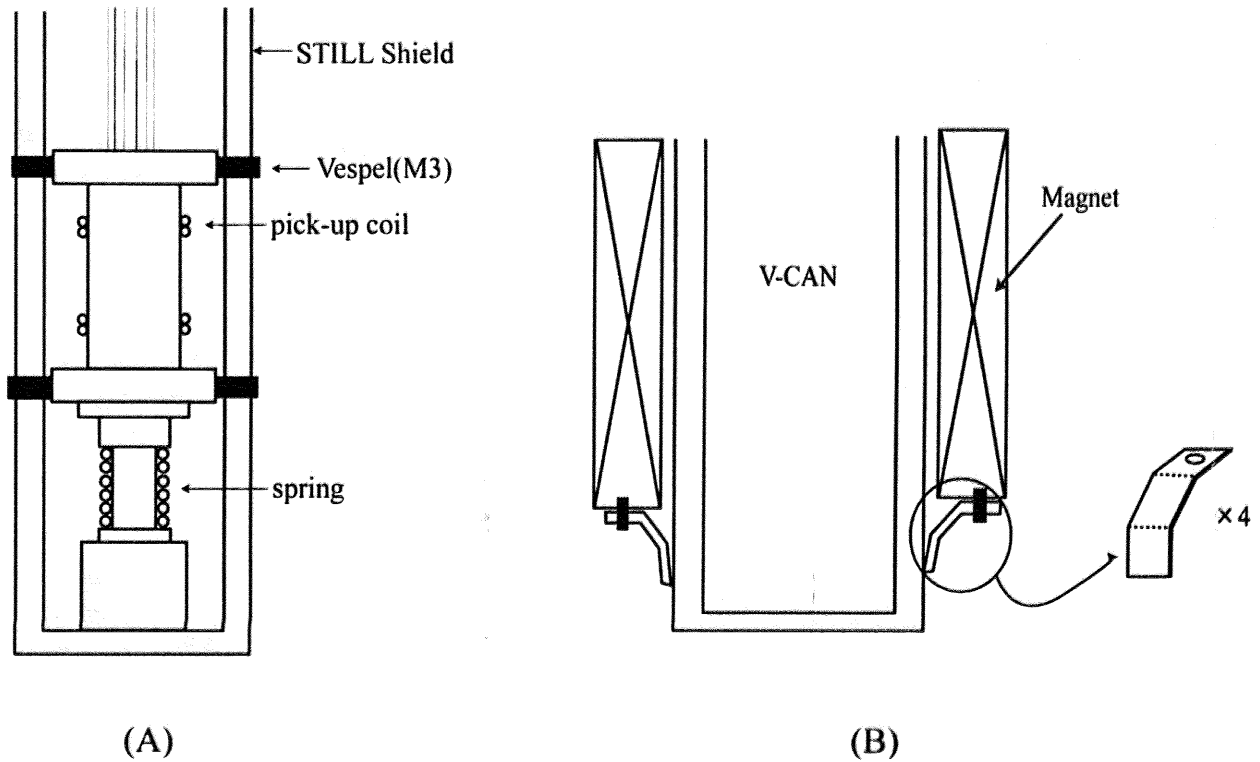


図 5.3: 防振の工夫

5.2.3 LR フィルター

他に SQUID に入るノイズを防ぐにはフィルターをつけるという手段がとれる。信号周波数領域が特定されていればこの方法は非常に有効である。今回は高周波ノイズを防ぐためにローパスフィルターを設置した。入力端子間にピックアップコイルと並列に抵抗 R をつけるという方法がとられる。このとき SQUID の入力電流は

$$I_{in}(f) = \frac{\Phi_{ext}(f)}{(L_p + L_{in})(1 + i(\frac{f}{f_c}))} \quad (5.8)$$

となり、遮断周波数 f_c は

$$f_c = \frac{R}{2\pi L} \quad (5.9)$$

となる。

5.2.4 NbTi/Nb/Cu シールド

SQUID を高磁場中で使用するにあたり、外部からのノイズを軽減する手段の一つとして、磁気シールドを使用した。磁気シールドにもさまざまなものがあり、超伝導線材で作られたものは固定された直流磁場に強く、かなり高磁場のシールドが可能である。しかし一方で多方向から飛来する変動磁場には弱く、シールド効果は期待できない。交流磁場をシールドするにはアルミニウム、銅などの高導素材が有効だが、表皮効果が効かなくなる低周波磁場に対しては性能が低いという欠点がある。

本実験で使用したのは新日鐵社製の超伝導磁気シールドで、NbTi/Nb/Cu をクラッド (圧延により二種類以上の金属を融合させること) させた多層構造になっている。このようなシールドは、交流磁場、直流磁場の両方に対してシールド効果が期待される。以下で今回使用した NbTi/Nb/Cu の多層磁気シールドの物性を紹介する [9]。

まず、直流磁気シールド特性は図 5.4 のようになっている。このときシールドの板厚 1 mm、円筒型に底の付いたカップ状のものを使用し、1~5 個を同心状に組み合わせて磁場を印加している。円筒ひとつにつき 0.8 T までのほぼ完全シールドが可能で、シールドの数を増やしていくにつれて、安定に保てる内部磁界も増加していく様子が分かる。カップを 2 個使用し、軸方向にホール素子を配置して磁場を印加し、各点での内部磁界の変化率 $S_{eff}(\%) = 100 \times (B_{ex} - B_{in})/B_{ex}$ の変化は図 5.5 のようになっている。円筒中心から底側にかけてはシールド効率が良く、1.0 T まではほぼ 100%、1.5 T で 80% のシールド効果を保っている。また開口端の最も端の部分でも 1.5 T までは 50% 以上のシールド効果がある。

直流高磁場下での交流磁場シールド効果は、板厚 0.5 mm の両端開放円筒を用いて調べられた。多層材内部の Nb 層が超伝導でなくなるまで直流磁場を印加しつつ、交流磁界を周波数を変えて印加した。例としてのっているのは 50 Hz と 300 Hz の場合である。このとき直流印加磁場は 1.53 T で内部磁場は 0.10 T となっている。Nb は $H_{c2} = 0.4T(@0K)$ であるので、このときシールドの Nb 層は完全に常伝導状態になっているはずである。よって、図 5.6 の磁気シールド効果はほとんど NbTi 層によるものと思われる。銅製の円筒でも同様の実験を行った結果と比較しても、超伝導シールドは交流磁場に対して圧倒的なシールド効果を持っていることが分かる。

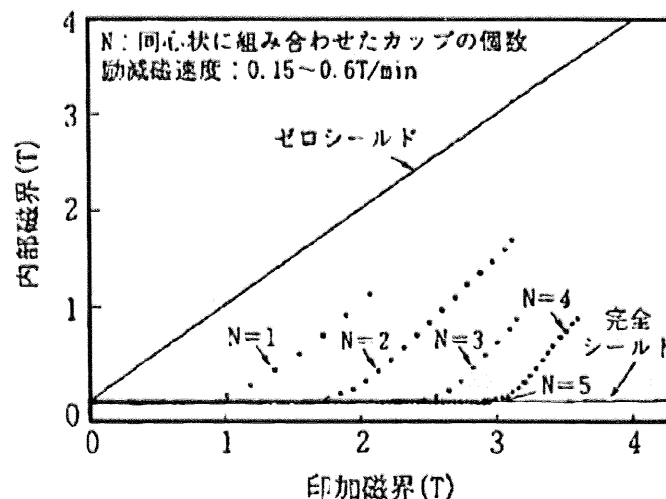


図 5.4: DC 磁場シールド特性

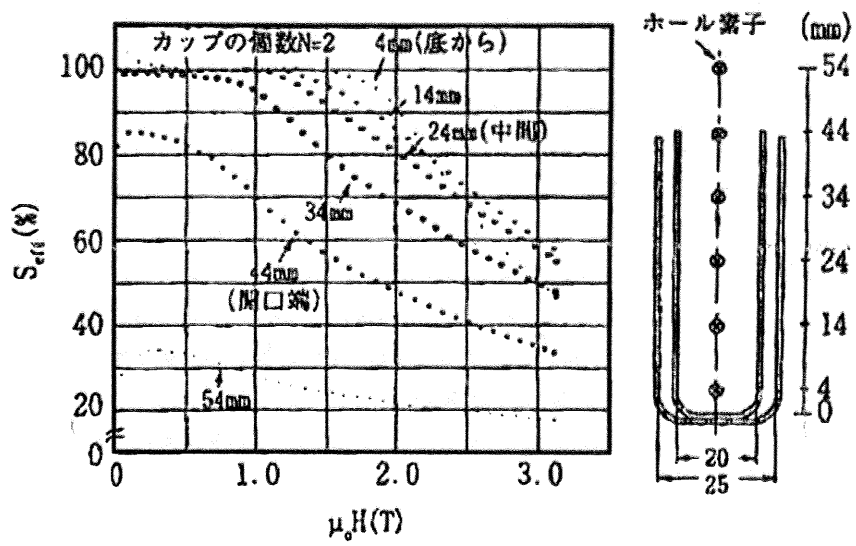


図 5.5: シールド内部の磁化変化率

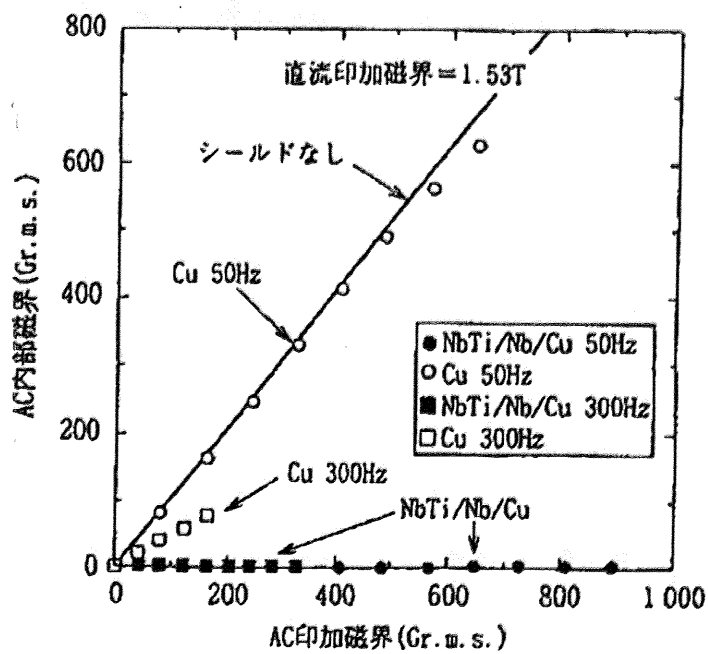


図 5.6: 直流磁場中の AC 磁場シールド特性

5.2.5 並列コイルによる感度調整

SQUID を使用する際には特に振動に対して気をつけなければならない。特に高磁場中ではピックアップコイルがほんのわずかな振動するだけでもピックアップコイルの磁束は変化してしまう。SQUID のフィードバックが追いつかないような早くて大きなノイズが入る場合、フィードバックが破れ、その前後で $n\phi_0$ 異なるシグナルが入る場合がある。これをフラックスジャンプという。フラックスジャンプの原因は、パルスの電磁ノイズや振動による場合が多い。フラックスジャンプが頻繁に起きると、シグナルがどれほど大きくても測定は不可能である。

このようなノイズへの対策として、SQUID の磁束輸送効率を意図的に小さくする、つまり感度を落とすという手段がある。これは図 5.7 のように SQUID 入力端子間にピックアップコイルと並列に小さなコイルを取り付けるという方法がとられる。このときの SQUID のシグナルは以下になる。

$$L_p I + L_{in} I' + \Phi_{ext} = 0 \quad (5.10)$$

$$L_{in} I' - L_c (I - I') = 0 \quad (5.11)$$

が成り立ち、したがって SQUID の磁束は

$$\Phi_{SQUID} = - \frac{M}{L_{in} + L_p + \frac{L_p L_{in}}{L_c}} \Phi_{ext} \quad (5.12)$$

となる。 L_c が小さいほど SQUID の感度をより落とすことが出来る。

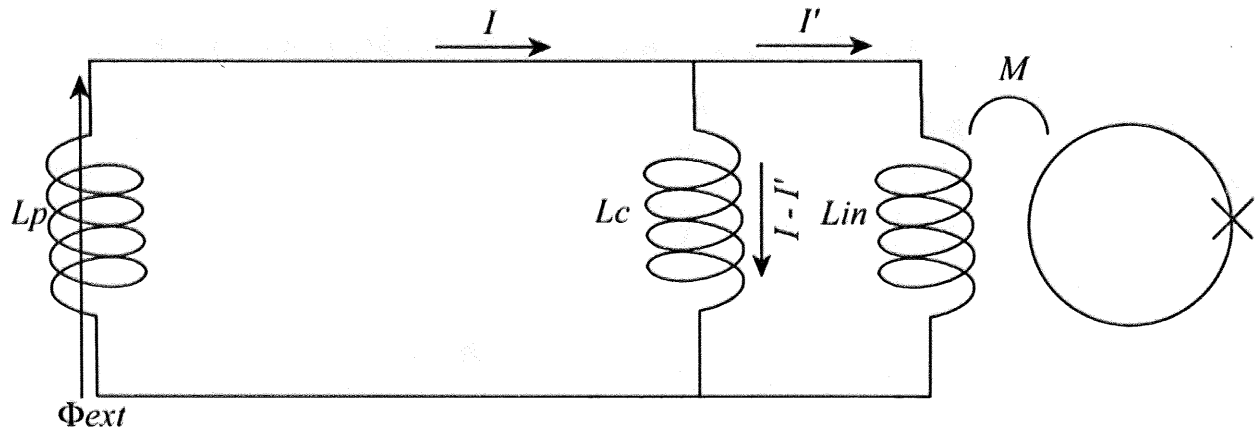


図 5.7: SQUID 感度調整

5.2.6 セットアップ

測定のセットアップの概略図は図 5.8 のようにした。今回使用した SQUID 素子は S.H.E. 社の rf-SQUID である。

ピックアップコイルは $\phi 0.16$ mm の NbTi 線を使用し、5.2.1 の通りにノイズ、防振対策を施した。NbTi は H_{c2} がヘリウム温度で約 9 T と非常に高い第二種超伝導体である。今回使用したボビンは $\phi 17$ mm であるので、ピックアップコイルのインダクタンスは式 5.1 を使って、 $L_p = 0.203$ μ H と算出される。入力コイルのインダクタンスは SQUID マニュアルより、 $L_{in} = 2$ μ H である。 $\phi 0.1$ mm 程度の NbTi 線をきつくよじって作ったツイストペアの寄生インダクタンスは 0.3 μ H/m である。今回トランスファーラインに使用したツイストペアコイルは約 1 m なので、 $L' = 0.3$ μ H とした。

このセットアップでピックアップコイル内に磁束が入ったときの SQUID 出力電圧を算出する。ピックアップコイル内に磁束量子 $\phi_0 = 2.07 \times 10^{-15}$ [Wb] が入ったとき、超伝導閉回路には磁束を保存するように誘導電流が流れる。このとき流れる電流は式 5.3 を使って

$$I = -\frac{\Phi_{ext}}{L_{in} + L_p + L'} = \frac{\phi_0}{2 + 2 \times 0.203 + 0.3 [\mu H]} = 7.66 \times 10^{-4} [\mu A] \quad (5.13)$$

と書ける。SQUID 素子に発生する磁束 Φ_{SQUID} は入力コイルと SQUID の相互インダクタンス M を用いて

$$\Phi_{SQUID} = M \cdot I \quad (5.14)$$

と書ける。SQUID の感度が $\times 1$ の場合、SQUID マニュアルより出力は 20 mV/ ϕ_0 である。この場合入力電流が $\pm 50 \mu A$ ごとに $\pm 500 \phi_0$ の磁束が SQUID に発生する。すると $M = 10 \phi_0 / \mu A$ となるので SQUID 出力は

$$V_{SQUID} = \Phi_{SQUID} \times 20 [\text{mV}/\phi_0] = 0.153 [\text{mV}] \quad (5.15)$$

となる。

ピックアップコイルを巻いたボビンの上にホール素子 (60 mV/T) が設置してあり、ボビンの中心が Magnet の中心になっている。ボビンは STILL シールドで覆われ、その外側に NbTi シールドがあり、このシールドも Magnet の中心に位置する。今回使用した NbTi シールドは両端が開放端で、 $\phi 46.2$ mm、長さ 168 mm のチューブ型をしている。NbTi シールドの上下はステンレス製のチューブで支えられていて、チューブとシールドはカプトンテープで断熱している。NbTi シールドの熱リンク兼ヒーターは図 5.8(B) のように $\phi 0.12$ mm のマンガニン線を付けている。縦に長くヒーターを配置したのは効率よく NbTi シールドのシールド状態を壊せると考えたからである。シールド下部からは銅線につなげている。このときのヒーター間の抵抗は 35.7 Ω で、V-CAN 下部にスタイクキャストでフィールドスルーを設け、銅線はそこを通して定電流源につながっている。

NbTi シールド設置の際、特に気をつけたのは熱リンクの強さである。熱リンクが強いほどシールドが冷えやすく測定に適しているようにも思えるが、あまり強すぎると、今度はシールドが常に超伝導状態になってしまい、試料に与える磁場をコントロールすることが出来なくなってしまう。ヒーターを暖めることによって超伝導状態を壊すことが出来る適当な熱リンクの強さが必要である。

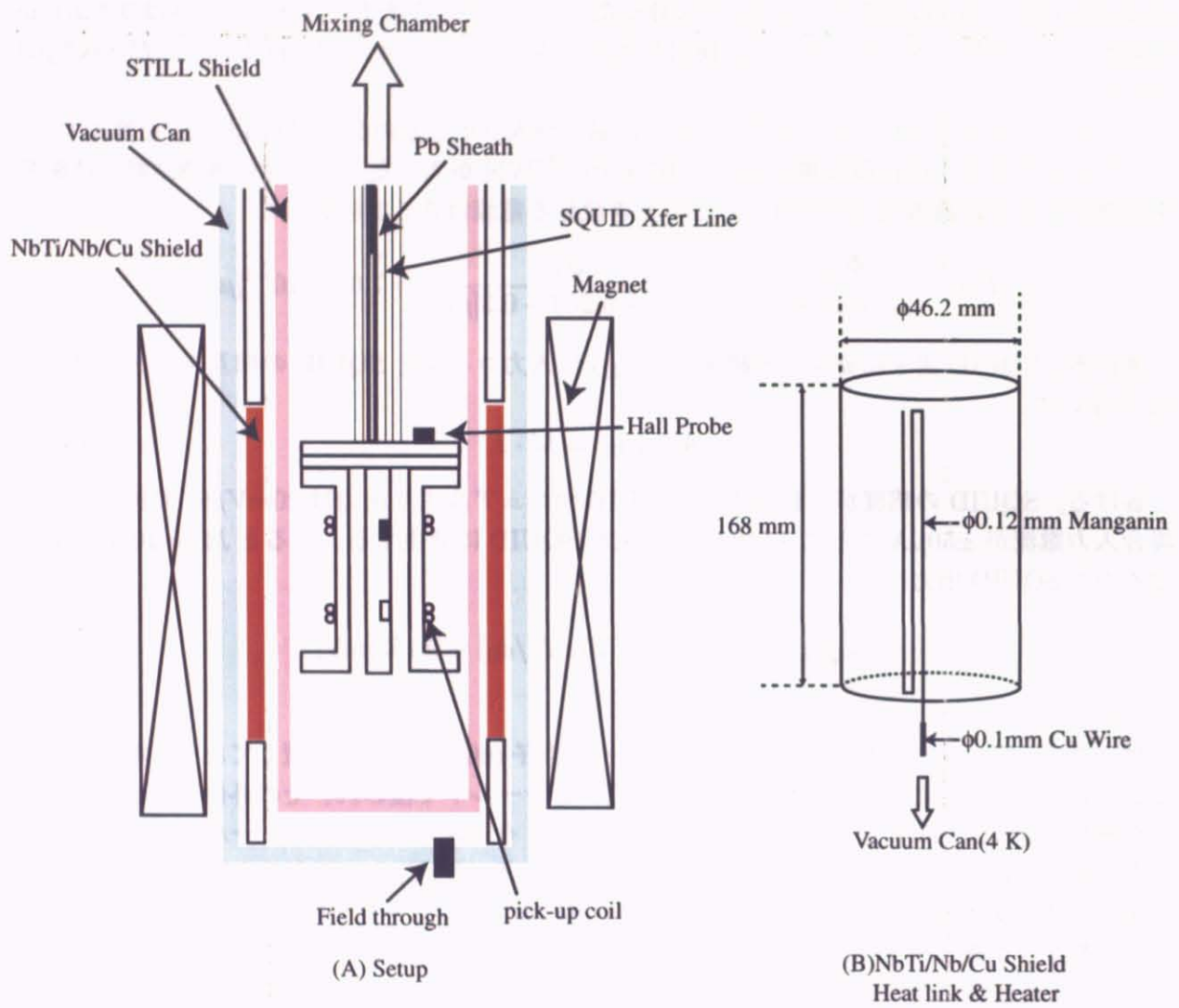


図 5.8: 測定のセットアップ

5.2.7 測定手順

実際の測定は3回のRUNに分けて行い、それぞれで磁場中のNbTiシールドの特性、磁場中のSQUIDの振る舞いを調べ、Cu-titmbの磁化測定を行った。各々のRUNで行ったことを以下に書く。

RUN1

- 真空中液体⁴He温度下でシールドの磁場トラップ性能を調べた。

シールド内部にホール素子を設置し、外部磁場を印加した状態でシールドの内部のトラップ磁場を測定した。また、SQUIDの出力をデジタルオシロスコープ (Lecroy9450A) につなげ、AC成分をモニターした。

- 磁場中のSQUIDの振る舞いを調べた。

シールドをトラップ状態にしてSQUIDの出力を長時間モニターした。トラップ磁場はそれぞれ0.16 T(交換ガスなし)、0.5 T(交換ガス³He 1torr)で行った。

RUN2

RUN1のセットアップに合わせて、防振の工夫、NbTiシールドの熱リンク強化を施し、RUN1と同様の測定とCu-titmbの磁化測定を行った。入れた試料は11.39 mg(8.875×10^{-6} mol)である。RUN2では交換ガスは一切投入しなかった。熱リンクの強化は図5.9のように、ヒーター兼熱リンクであるマンガニン線と対称の位置に $\phi 0.1$ mmの銅線を縦につけた。真空槽からシールドまでの銅線の長さは2.3 cm、マンガニン線と真空槽までの長さは3.4 cmである。1 Kでのマンガニン線の熱伝導率は $\kappa_{\text{Man}} \sim 10^{-3}$ [W/Kcm]、銅線の熱伝導度は $\kappa_{\text{Cu}} \sim 10^0$ [W/Kcm]である。熱伝導度は熱伝導率 κ を使って、 S をワイヤーの半径、 l をワイヤーの長さとする

$$K = \kappa \frac{S}{l} \quad (5.16)$$

と書ける。熱リンクの強さは、 $K_{\text{Cu}} = 10K_{\text{Man}}$ となるようにセットした。

RUN3

RUN2に加えて、LRフィルターを取り付けると同時に、並列コイルを取り付け、SQUIDの感度の調整を行った。LRフィルターは縦2.5 mm、幅7 mm厚み80 μm の銅板を使用し、⁴He温度での抵抗は4 $\mu\Omega$ だったので、式5.8より遮断周波数 f_c は0.32 Hzとなり、1 Hz以上の周波数成分を減らすことが出来る。感度の調整のための並列コイルは、 $\phi 2$ mmのテフロンチューブに $\phi 0.16$ mmのNbTi線を2回巻いて作成した。この並列コイルは $L_c = 3.274 \times 10^{-3} \mu\text{H}$ であり、計算上では感度は1/100になる。測定はRUN2で行ったことに加えて、交換ガスとして⁴Heを1気圧未満投入してシールドのトラップ性能を見た。サンプルとして取り付けたCu-titmbの磁化の温度変化を0.5 T、1 T、2 Tで測定した。

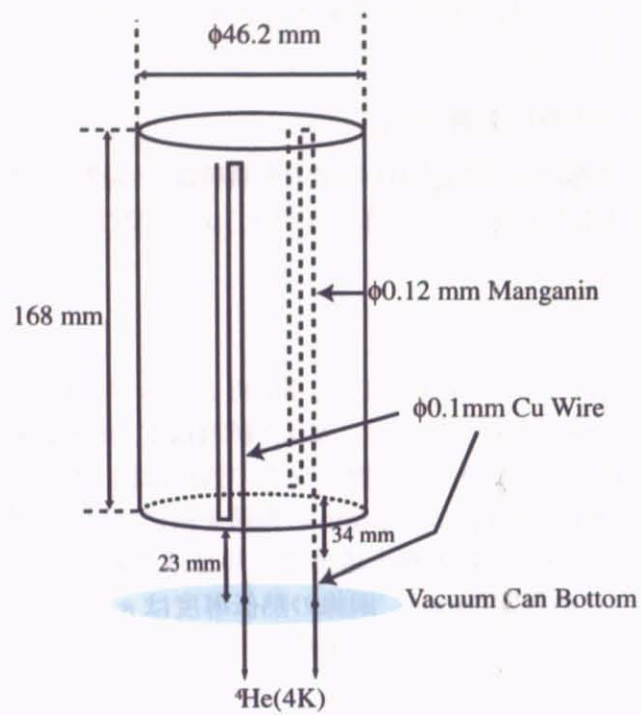


図 5.9: 熱リンクの強化

5.3 測定結果

5.3.1 NbTi/Nb/Cu シールド特性

1:液体 He 中

予備実験として液体 ^4He に NbTi シールドを浸漬した状態で磁場をかけ、シールド内に侵入する磁場をホール素子で測定した。Magnet の磁場は $0\text{ T} \rightarrow 4\text{ T} \rightarrow 0\text{ T}$ とスイープさせた。下のグラフがその結果である。印加磁場が上昇する過程では最初はシールド内に磁場が入らず、印加磁場が 1 T を越えるとシールド内部に磁場が侵入してくる。これは文献に報告されている結果と同様であるが、高磁場になっていくにつれて、シールドの渦電流によってキャンセルできる磁場が減り、 4 T では内部に 3.5 T 以上の磁場が侵入している。

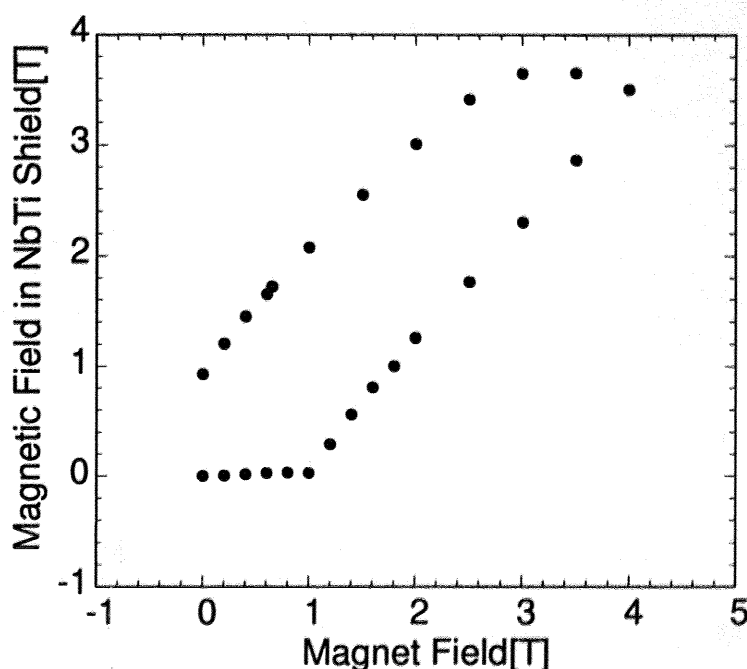


図 5.10: 液体ヘリウム中での NbTi シールド特性

2: Vacuum Can(V-CAN) 内での特性

V-CAN 内では液体 ^4He につかった状態と異なり、液による熱伝導がない。NbTi シールドが期待通りの性能を持つかどうかを調べるためにテストを行った。以下にその方法を示す。

NbTi シールドトラップ性能測定 NbTi シールドに磁場をトラップさせた状態 (図 5.11(A) 参照) を作るには以下の手順を踏む。

1. 外部磁場を印加する。
2. NbTi シールドをヒーターで暖め、超伝導→常伝導にする。
3. シールド内の磁場をホール素子で測定する。

4. 磁場の侵入が確認できたらシールドのヒーターを切る。図 5.11(B)
5. シールドの超伝導が回復するまで冷却する。
6. シールドが超伝導になったら外部磁場を下げる。

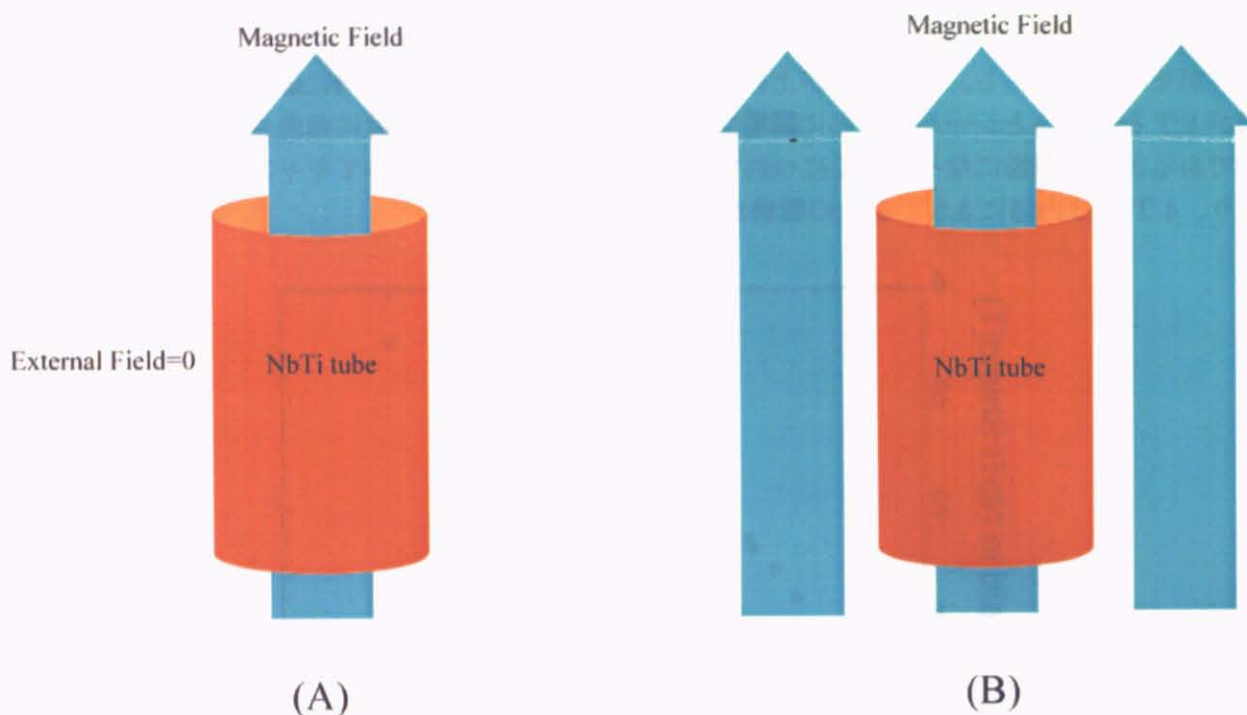


図 5.11: NbTi シールド磁場トラップ模式図

このような手順を踏み、シールドのトラップ性能をホール素子で測定した。また、SQUID の出力をオシロスコープ (Lecroy9450A) につなげ、AC 成分をモニターした。

RUN1

NbTi シールドのヒーターの ON/OFF によって、シールドの超伝導を壊したり、回復させたりすることが出来た。ただしこのセットアップではシールドの超伝導を壊してからヒーターを切って、超伝導が回復するまで約 40 分かかった。

0.168 T での磁場のトラップ実験では、中に設置した Hall 素子電圧は 7.2 mV を示していた。シールドの永久電流による磁場のトラップが成功している。ただし、真空状態ではトラップは 0.168 T までしか成功せず、それ以上の磁場をトラップしようとする、Magnet 磁場を下降させていく過程でシールドの超伝導が壊れてしまった。

熱リンクに問題があるのではないかと考え、交換ガス (^3He) を数 torr 以上投入し、同様の実験を 0.5 T で試みた。結果は図 5.12 の通りである。外部磁場を時刻 A で落としても内部磁場はほぼ 0.5 T にとどまり、真空状態とは異なって 0.5 T でも一応トラップすることは出来た。ただし、この時の内部磁場を良く見ると、シールド内部から時間とともにわずかずつではあるが抜けていく様子が分かる。超伝導磁気シールドは永久電流により磁場をトラップすることが出来るが、時

間がたつにつれて内部から磁束が抜け出ていってしまう。今回の RUN では、 ~ 66 Gauss/day の減衰が見られた。

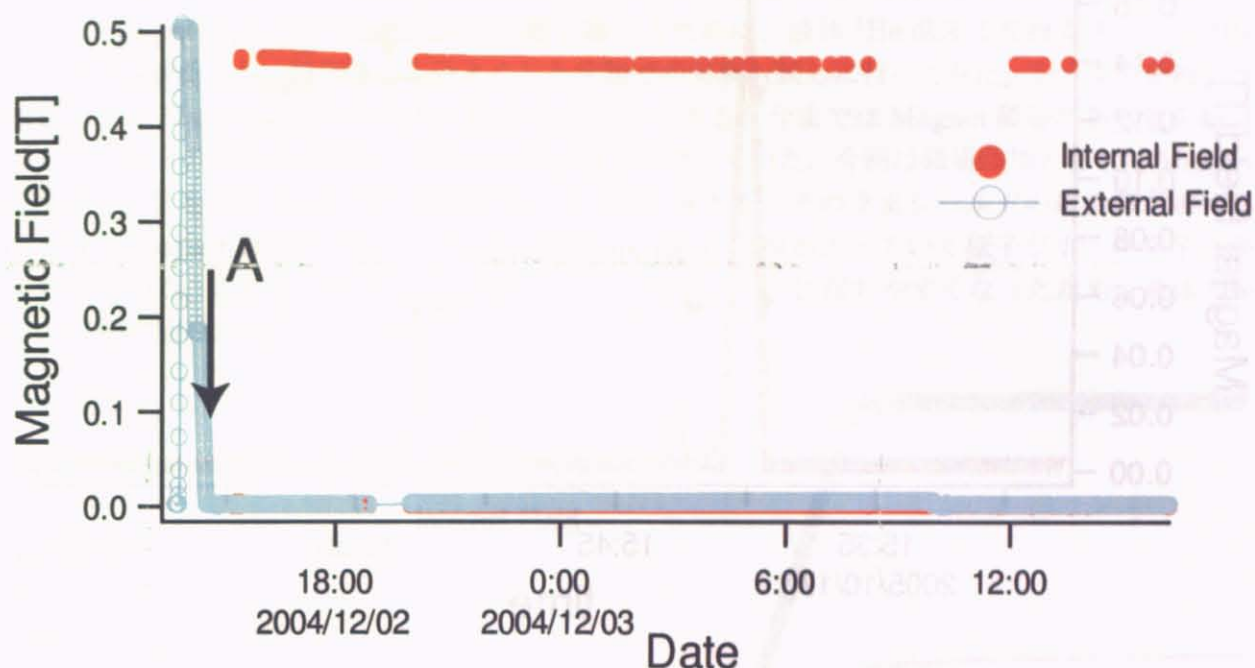


図 5.12: 0.5T トラップ

RUN2

まず、熱リンクを強化したことによるトラップ回復性能のテストを行った。結果は図 5.13 である。熱リンクを強化する前はシールドを温めて常伝導状態にしたのち、超伝導に戻るまでの時間は約 40 分だった。今回同様にして 0.16 T の磁場を完全にシールド内に侵入させたあと、シールドのヒーターを切ったのち、何度か外部磁場を上昇させ、Hall 素子でシールド内部に磁場が侵入するかどうかを見た。図 5.13 で、外部磁場を上昇させると同時に内部磁場が上昇しているのは、まだシールドが常伝導状態であるので、トラップが回復したとはいえない。ヒーターを切って 12 分たったところで外部磁場を上昇させると、内部磁場は上昇せずシールド内に磁束が侵入していない。ここで、シールドの超伝導電流によるトラップ機能が回復した。熱リンクを強化したことによってシールドがより冷却されるようになり、常伝導→超伝導への冷却時間が約 12 分と短縮された。

次に、外部磁場を 0.16 T、0.32 T、0.5 T にそれぞれセットし、トラップ手順に従ってトラップできる磁場の測定を行った。結果は図 5.14 で、図中の矢印部は NbTi シールドのヒーターを ON にした時間である。シールドのヒーターを ON にした瞬間に、内部磁場が上昇している。図 5.14 では、0.16、0.32 T においては、内部磁場=外部磁場の状態にしてから外部磁場を落としても、内部磁場は落ちない。シールドは 0.32 T までは磁場トラップに成功している。RUN1 ではトラップは 0.16 T であったのに対し、トラップ磁場が上昇しているのは熱リンクの強化によるものである。0.5 T でもトラップを試みているが、磁場の下降過程で Magnet 磁場とトラップ磁場差が 0.32 T でシールドが壊れている。

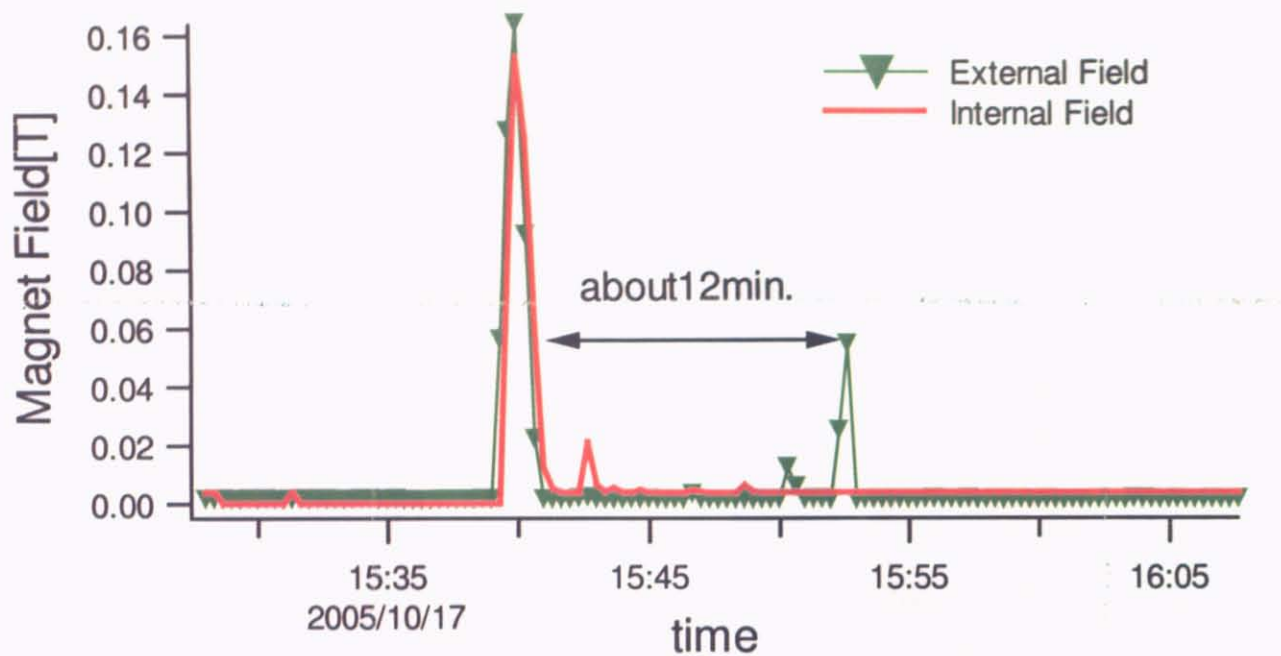


図 5.13: トラップ回復テスト

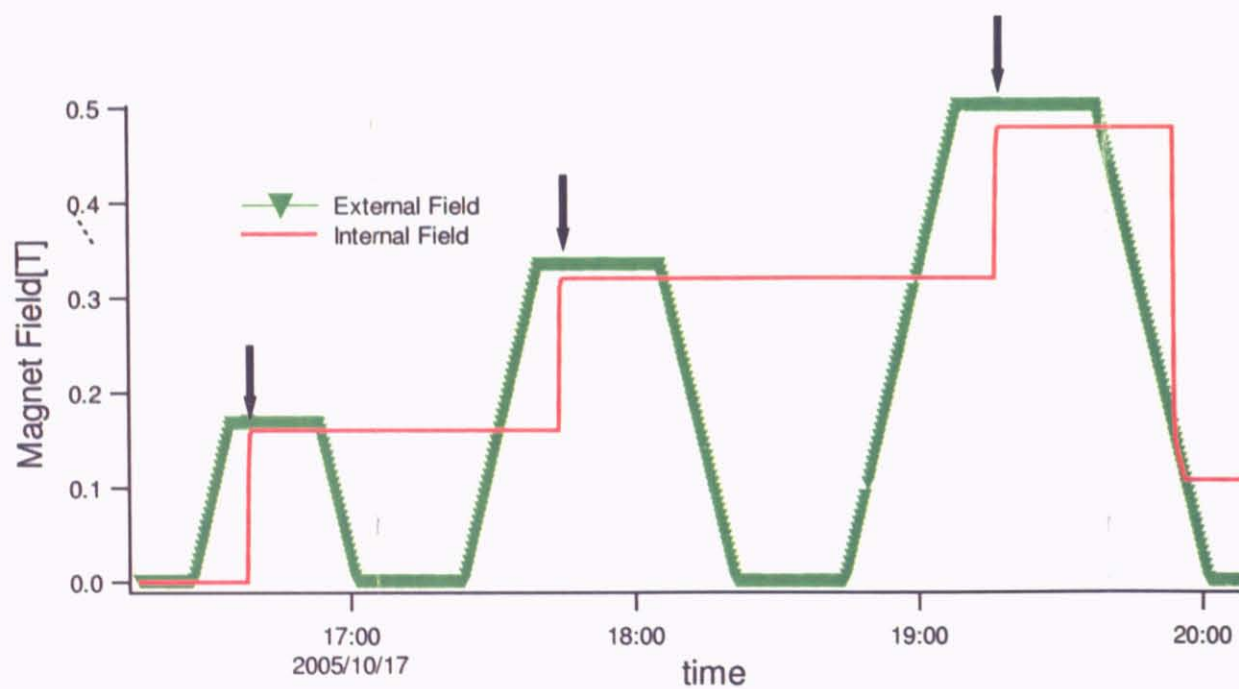


図 5.14: NbTi シールドトラップ磁場 (RUN2)

RUN3

RUN3では熱リンクなどはそのままなので、トラップ回復時間はRUN2と変わらない。RUN3では0.5 Tより高磁場でのSQUIDの挙動を調べるために、液体 ^4He 温度で交換ガスとして ^4He を1気圧未満投入し、熱伝導を十分よくした状態での実験も試しに行ってみた。シールドを超伝導状態のままMagnet磁場を印加した結果が図5.15である。今まではMagnet磁場がある値を超えるとシールドの超伝導が壊れ、内外の磁場が等しくなっていた。今回は磁場印加とともにMagnet磁場が ~ 1 Tを越えたあたりで磁束がシールド内に進入し、そのままシールドの超伝導が壊れることなくMagnet磁場の上昇にしたがってシールド内に磁束が入っていく様子がホール素子の様子から分かる。これは交換ガスを大量に投入し、温度が4 Kに保ちやすくなったため、液体 ^4He 中と同様の結果が得られたと考えられる。

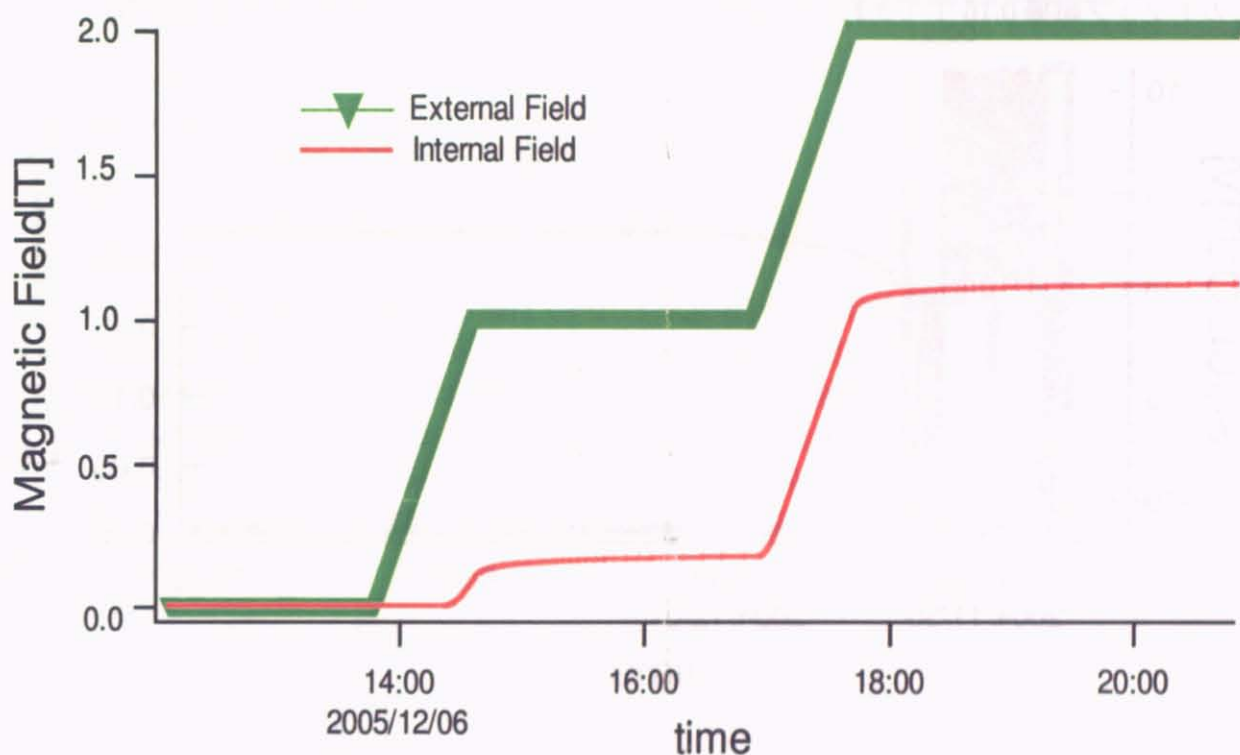


図 5.15: シールドトラップ磁場 (RUN3)

5.3.2 磁場中の SQUID

今回の測定は一定磁場下で温度をスweepさせ、磁化測定を行うことを目的としている。そのためには温度変化する間、SQUID が安定でいなければならない。SQUID は高感度のために、外部からのノイズが原因でフラックスジャンプやドリフトがしばしば起こりやすい。そこで、まず磁場中において SQUID 出力が安定であるかどうかを調べた。

RUN1

NbTi シールドに 0.168 T トラップした際の SQUID は図 5.16 のような振る舞いをしている。縦軸は SQUID 素子からの出力電圧で $20\text{mV}/\phi_0$ に対応している。結果から、半日以上置いてもこのトラップ磁場 0.16 T であれば SQUID は非常に安定でいられると分かる。

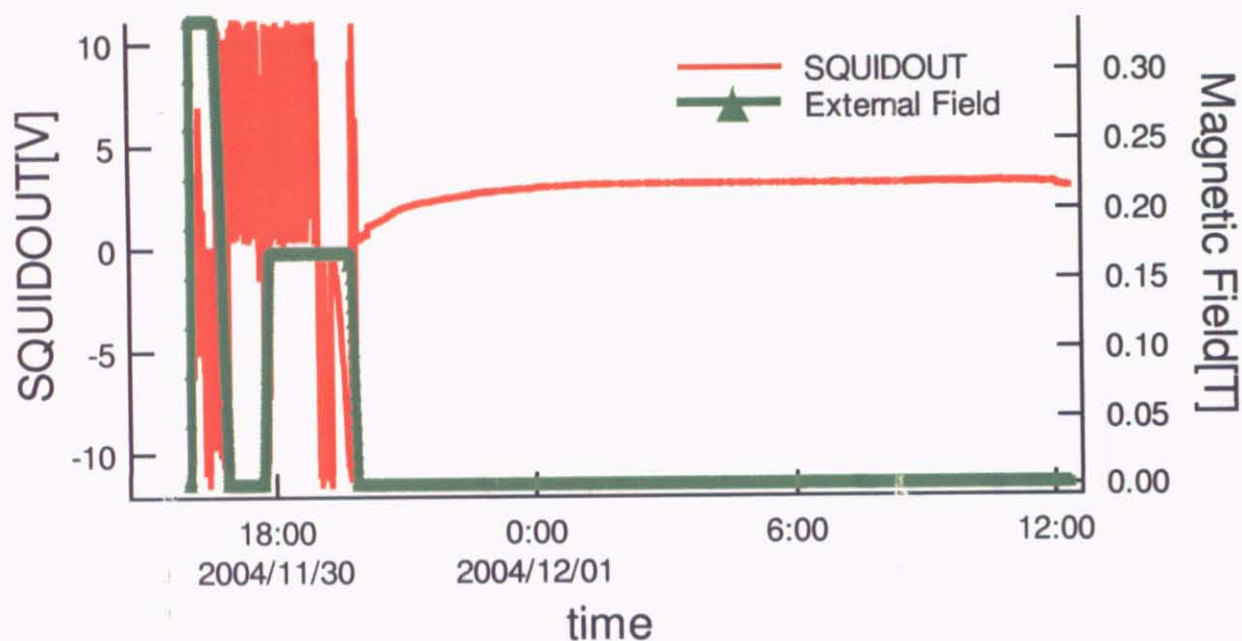


図 5.16: 0.168T トラップ状態 (RUN1)

交換ガスとして ^3He を 1 torr 投入し、磁場を 0.5 T トラップした結果は図 5.17 である。見ると、外部磁場を 0T に落として 18 時間以上待っても SQUID は安定せずにドリフトを続けている。これはシールド内部から磁場が流出していることが原因と考えられる。(図 5.12) トラップが不安定であると SQUID は安定に働かない。

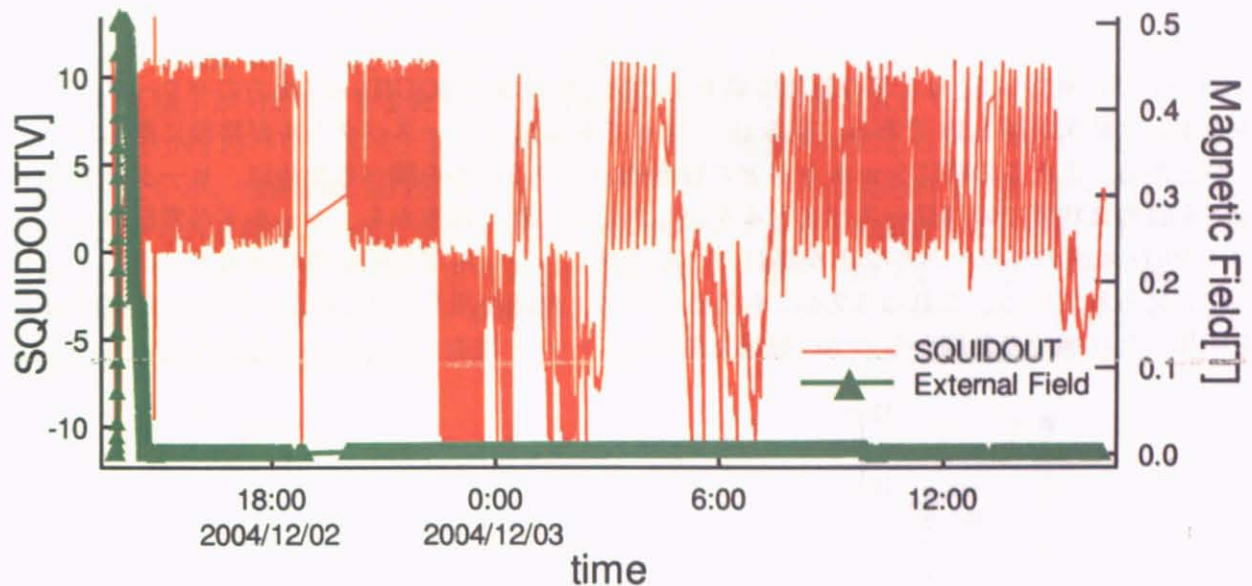


図 5.17: 0.5 T トラップ状態での SQUID 出力 (RUN1)

0.5 T においても、外部磁場をかけ続けていれば SQUID は安定に測定できる。そこで、外部磁場をかけ続けた状態でノイズやドリフトの要因となるものを探るため、SQUID の AC 出力をオシロスコープで読み取り、フーリエ解析してパワースペクトルを出した。その結果が図 5.18 である。低周波側に鋭いパワースペクトルが見られることから、冷凍機に入ってくる音や振動が原因ではないかと考えた。ここでは示さないが、外から振動や音を与えたときに、このノイズレベルが変化するという事実もこの仮説を支持している。そこで RUN2 ではより振動対策に気をつけて測定をした。

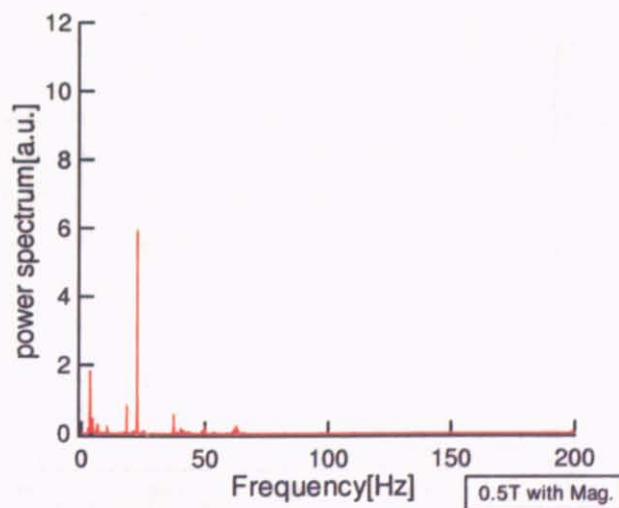


図 5.18: SQUID パワースペクトル : 0.5 T 外部磁場印加時

RUN2

RUN1 と同様にして、0.5 T の外部磁場をかけ続けた状態で SQUID-AC 出力のパワースペクトルを出した結果が図 5.19 である。図 5.18 と比べても 5.19 パワースペクトルが格段に落ちているのが分かる。またこの時にシールドがどの程度効いているのかを調べるために、ヒーターでシールドを暖めた状態でのパワースペクトルを出した (図 5.20)。結果から、シールドが常伝導の状態では 50Hz 未満のパワースペクトルが目立つのに対し、シールドが超伝導の状態ではほぼ 1 以下におさえられている。これは 5.2.4 にもあるように、今回使用した NbTi シールドにも直流磁場を印加した状態での外部からの AC 磁場に対するシールド性能があるためと思われる。

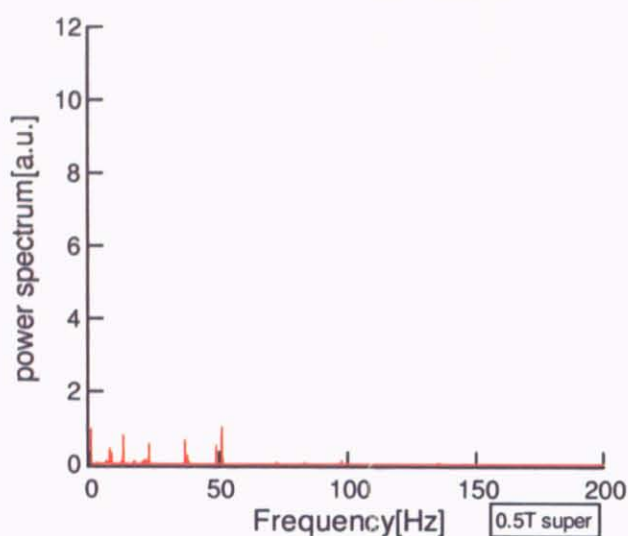


図 5.19: 0.5 T : シールド超伝導

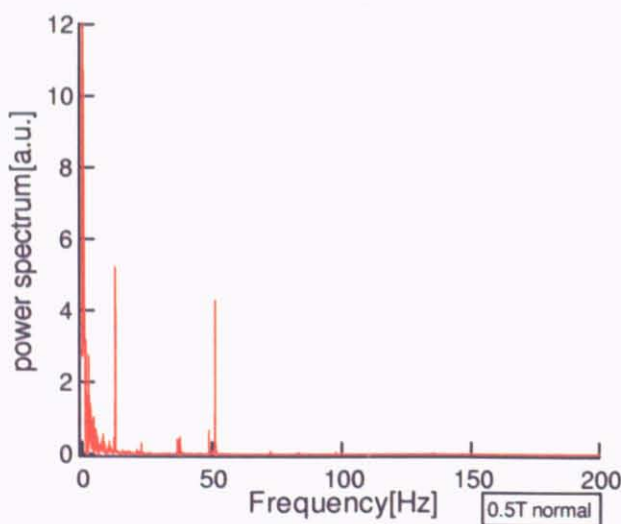


図 5.20: 0.5 T : シールド常伝導

RUN1 と RUN2 で磁場に対してパワースペクトルが 1 以上出力された周波数をプロットしたものが図 5.21 である。50 Hz でパワースペクトルがしばしば大きく出ているのは電源からのノイズ

によるもので、室外機の ON/OFF などにより入ることが多い。RUN1 では 0.5 T でもパワースペクトルが 25 Hz 未満で大きく出ている。磁場の上昇にともない、高周波側にパワースペクトルが出ている様子が分かり、4 T に至っては 200 Hz でも交流信号が大きく出ている。

一方で RUN2 のパワースペクトルを見ると、50 Hz の電源系統によるノイズがしばしば入るのは変わらないが、全体的に 10 Hz オーダーのパワースペクトルは見られず、数 Hz のパワースペクトルが見られる程度であるピックアップコイル部やマグネットの固定をより強固なものにしたため、測定系の振動がおさられたと考えると説明できる。また、RUN2 では熱リンクを強化したため、NbTi のシールドがより良く冷やされるようになり、交流ノイズに対して耐性が強化された効果も一部あるかもしれない。

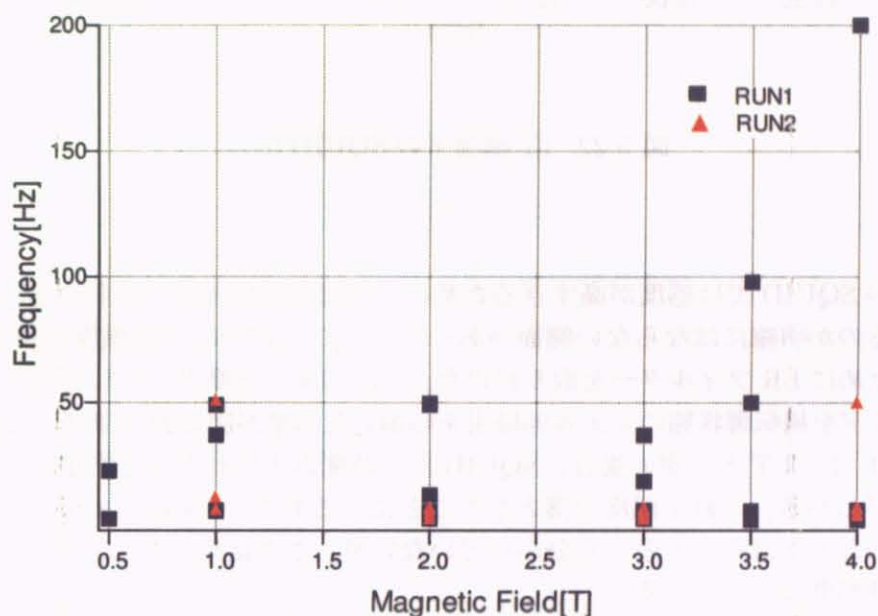


図 5.21: パワースペクトルが 1 以上出力された周波数 (RUN1 & RUN2)

次に 1 T 以上の高磁場をかけた状態で、SQUID の安定度を調べた。図 5.22 は、1 T 磁場を印加した状態の SQUID 出力である。この時、外部磁場=内部磁場=1 T、NbTi シールドは超伝導状態である。磁場を 1 T で一定に保ち、SQUID 出力を一時間半以上見ているが、ドリフトは落ち着く方向に行くものの、完全に安定とは言いがたい。同様の実験を 2、3、4 T と行い、待ち時間を 1 時間以上とったが、SQUID のドリフトは止まらず、また磁場が大きくなるにつれてドリフトも激しくなっていった。Magnet をパーシステント状態にするなどの手段をとってはみたが、特に変化はなかった。この原因は明らかではないが、パワースペクトルのところでも述べたように高磁場中ではノイズによる鋭いピークが見られる。これらのノイズが SQUID が不安定な要因になっている可能性があると考え、RUN3 では高周波の信号を落とすために LR フィルターを導入した。また、ノイズの影響を小さくするために、並列コイルを設置し、SQUID の感度を落とすことにした。

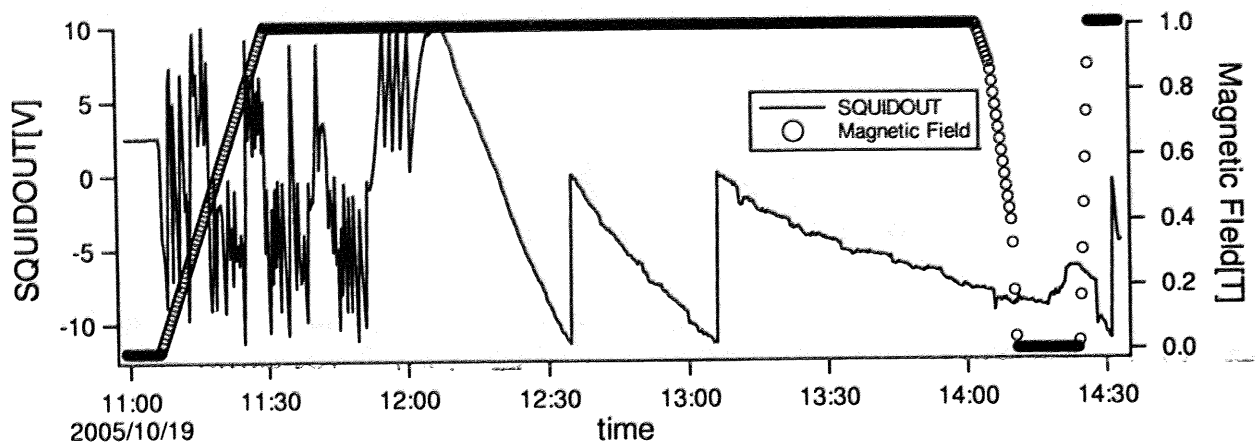


図 5.22: 1T 磁場下の SQUID 出力

RUN3

RUN2 までの SQUID では感度が高すぎるために、外部磁場印加中では特に SQUID の信号が何を拾っているのか明確にはならない側面があった。そこで RUN3 では感度の調整を行い、AC ノイズを除くために LR フィルターを取り付けた。 ^4He 温度で交換ガスとして ^4He を 1 気圧未満投入し、シールドを超伝導状態のまま外部磁場を印加した結果が図 5.23 である。この結果を見ると外部磁場が 0、1、2 T と一定の場合、SQUID は一時間以上にわたって安定し、ドリフトも起こらないことがわかる。これが感度を落としたことによるものか、LR フィルターを取り付けたことによるものなのかは現在のところ分かっていないが、この結果より SQUID 磁束系として利用できる可能性が開けたと言える。

ここで磁場スイープ中の SQUID の挙動について簡単に述べる。外部磁場が 0-1 T に上昇する過程では、内部磁場が一定の領域においても SQUID は激しくドリフトを繰り返している。これはシールドに含まれる Nb が原因で Nb は H_{c2} が 1993 Oe の第二種超伝導体である。このために、1 T 上昇過程では Nb 部分に磁束のトラップがあり、SQUID が激しくドリフトした。1-2 T の上昇過程では外部磁場内部磁場共に、Nb の H_{c2} を超えているため、磁束のトラップは起きず SQUID は安定していると考えられる。

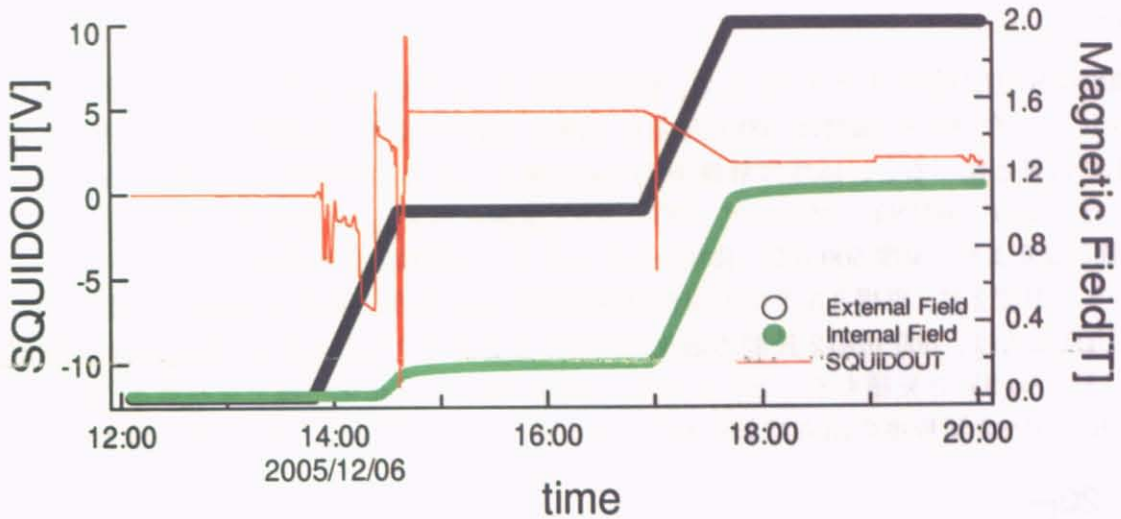


図 5.23: RUN3 での SQUID の安定性

5.3.3 Cu-titmb の磁化測定

RUN2

1 T 磁場下で温度は 500 mK-1.5 K の間をスweepさせ、Cu-titmb の磁化測定を行った。結果は RUN3 の結果と共に、図 5.24 に示した。RUN2 のセットアップでは、ピックアップコイルに $\phi_0 = 2.07 \times 10^{-15}$ Wb の磁束が入ると、式 5.3 より SQUID 入力電流は $I = 7.65 \times 10^{-10}$ A となる。SQUID の出力電圧は式 5.15 より $V_{SQUID} = 0.153 \text{ mV}/\phi_0$ である。電子スピンの磁気モーメントは、 μ_B をボーア磁子、 S を電子スピン、 g を g 値とすると、

$$\mu_S = -g\mu_B S \quad (5.17)$$

と表される。今回使用した Cu-titmb: 8.875×10^{-6} mol に含まれる Cu^{+2} の全磁気モーメントがコイル内に作る磁束は 5.2.1 節で述べたように式 5.7 を使うと求められる。 g 値を Liu らの ESR 測定結果 $g = 2.155$ を使い、磁束量子を $\phi_0 = 2.07 \times 10^{-15}$ Wb として、上式を使うと

$$\Phi_{\text{Cu-titmb}} = 5.68 \times 10^6 \phi_0 \quad (5.18)$$

となる。高温で磁化 0 のときの SQUID 出力電圧を 0 V とすると、RUN2 のセットアップで試料が完全に磁化された場合の出力電圧は $V_{full} = 868 \text{ V}$ となる。

SQUID 出力は 10 V を超えるとリセットがかかり、出力が 0 V に戻る。よってこの場合、磁化が 0 の状態を出力 0 V とすると、約 80 回のリセットがかかることになる。実際にこの時 SQUID の出力はリセットを繰り返したが、RUN2 の測定ではこのリセットが試料の磁化によるものなのか、5.3.2 節でも述べたような SQUID が不安定であることによるドリフトなのか判別が出来なかった。次で述べる RUN3 の感度を落としたあとの磁化測定の結果と比べた結果、RUN2 と RUN3 の温度変化は一致していたので試料の磁化を測れているということが分かった。試料の磁化が十分に大きい場合、5.3.2 節 RUN2 で見られたような SQUID のドリフトは無視できると結論付けられる。

RUN3

高磁場中 SQUID 測定の実験として、静磁場 0.5、1、2 T での磁化測定を行った。測定は RUN3 のセットアップで行い、温度は 300 mK-4 K の間をスweepさせ、結果が図 5.24 である。RUN2 の磁化の結果と比べると、感度は計算上 1/100 に落としたつもりだったが、実際には 1/45 に落ちている。よって RUN3 のセットアップにおいて全磁化は $V_{full} = 19.3 \text{ V}$ と見積もられる。

2.3 節図 2.6 より、温度 500 mK、磁場 0.5 T のもとでは飽和磁化の約 60 % が出ている。MPMS 測定から、温度 2 K、磁場 0.5 T での磁化は飽和磁化の約 13 % と見積もられる。これらのことから SQUID 出力は、500 mK-2 K 間の磁化の差分が出ると考えられるので、 $V_{SQUID} = 19.3[\text{V}] \times (60 - 13)\% = 9 \text{ V}$ と見積もることが出来る。実際に得られた磁化曲線をみると、0.5 T、500 mK-2 K 間で ~9 V 程度の出力であるので、試料磁化を正しく測定できていると言える。

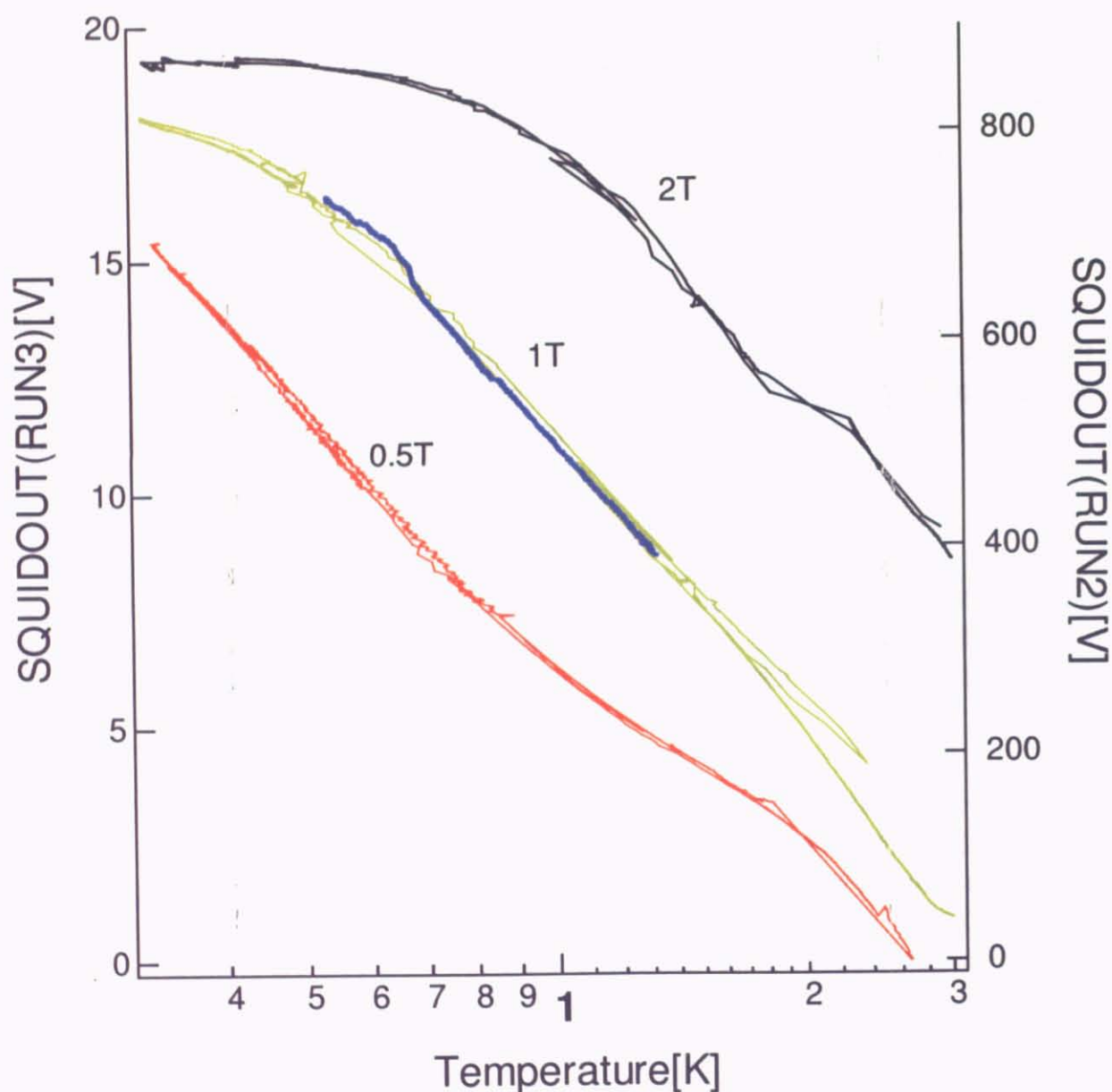


図 5.24: Cu-titmb 磁化測定

5.4 まとめ

今回極低温高磁場中の SQUID 測定装置の開発をてがけ、そのための手段の一つとして超伝導磁気シールドを用いた。文献にもある通り、今回使用した NbTi/Nb/Cu の超伝導磁気シールドは直流磁場下で AC 磁場に対するシールド性能があることが確認できた。追実験として液体 ^4He 中でシールドのトラップ性能を見たところ、約 1 T まで直流磁場をトラップすることが出来、外部磁場を 4 T まであげても、0.8 T 程度トラップ可能であることが分かった。同じくホール素子を用いて、V-CAN でも同様のトラップ実験を行ったが、ある一定の磁場を越えるとシールドの超伝導が壊れ、全ての磁場がシールド内部に侵入し磁場のオフセットが変わってしまい、液体 ^4He 中で得られた結果とはまったく異なっている。これは、シールド自身に流れる超伝導電流により、シールド自身が加熱されることによって起こると考えられる。液体 ^4He の場合、電流によってシールドが暖められても、すぐに冷えるためにシールドの超伝導は壊れないが、V-CAN の場合、冷やす媒体は熱リンクとしてつけた線のみなので、発熱を冷やすのが十分でなく超伝導が壊れてしまう。現に、RUN3 で交換ガスとして ^4He を 1 気圧投入したものはトラップできる磁場以上に外部磁場を上げて、超伝導は壊れず液体 ^4He 中での測定と同様の結果が得られている。この問題を解決するには熱リンクをより強化し、またシールド全体が均一に冷えるようにすることが重要である。

SQUID を高磁場で使用するにあたり、今回さまざまな振動対策やノイズ対策を施した。振動対策、LR フィルター、磁気シールドを万全の状態にした RUN3 において Cu-titmb の磁化を 0.5 ~ 2 T の範囲で測定することが出来た。SQUID 素子の感度は並列コイルによって 1/45 まで落ちているものの、通常極低温で利用されている数千 Oe までの磁束系に比べれば非常に高磁場で利用できる。また感度を落としていない RUN2 においても微少なドリフトに対して十分大きな試料磁化を測定することが出来ていた。このことを考えると更に改良を加えれば高磁場中で高感度の磁束系を開発できると考えられる。試料をいれていない条件での BG 測定などを行うことが定量的に議論する上での今後の課題である。

謝辞

本研究を進めていくにあたり、たくさんの方々にお世話になりました。ここで感謝の意を表したいと思います。

まず、修士二年間の間、研究環境を与えてくださった石本英彦教授に深く感謝申し上げます。物性研という非常に充実した環境で研究できたのも、ひとえに私を石本研究室に配属してくださったおかげです。週に1度の Meeting 等を通して、研究のみならず暖かなアドバイスをいただきました。

山口明助手には、日々の実験について直接ご指導いただきました。低温の基礎から測定方法、まとめ方まで細やかなアドバイスをいただき、大雑把になりがちな私の研究を支えてくださいました。また研究室の円滑な運営に心を砕いていただきました。心よりお礼申し上げます。

柄木良友助手には比熱測定をするにあたり、測定の準備等を手伝っていただき、また磁性の研究について有益なアドバイスをいただきました。全てがはじめて取り組む事ばかりの私の拙い質問に丁寧に答えていただき、深く感謝いたします。

また、石本研究室 PD の山下穰氏、松本洋介氏、修士課程の小林聡氏、根間裕史氏、夏目恭平氏に深く感謝いたします。

同じく低温グループ久保田研究室の久保田実助教授、五十嵐武氏、Andrey Penzev 氏、伊藤勇司氏、泉名健氏、佐藤年裕氏、水崎研究室の国松貴之氏、原田研究室の今井彰夫氏、河野研究室 PD の斉藤政通氏、秘書の平真雪氏に深く感謝申し上げます。

本研究で使用した MPMS 装置、比熱測定プログラムを提供してくださった上床研究室の上床美也教授、辺土正人助手、横浜国立大学の富岡史明氏に深く感謝いたします。

金道研究室の鳴海康雄助手には、ご自身の測定、解析等について議論していただき、感謝申し上げます。

また大量のヘリウムを絶やさず供給してくださった低温液化室のみなさまに感謝いたします。

最後に、物理の議論のみならず普段の生活においても支えになってくれた友人諸氏のみなさまに深く感謝いたします。ありがとうございました。

参考文献

- [1] J.-C. Domenge, P.Sindzingre, and C.Lhuillier *Phys. Rev. B* 024433(2005)
- [2] D.C.Cabra,et.al.,*Phys.Rev.B*65(2002)
- [3] Z Honda, K Katsumata and K Yamada *J.Phys.:Condens. Matter* 14 L625-L629(2002)
- [4] Y.Narumi, K.Katsumata, Z.Honda, J.-C.Domenge, P.Sindzingre, C.Lhuillier, Y.Shimaoka, T.C.Kobayashi and K.Kindo *Europhys.Lett.* 65 705-711(2004)
- [5] S.Kawahara, M.Ueda, S.Maegawa, K.Fujita, R.Yamaguchi *J. Magn. Magn. Mater.* 272-276 e999-e1000(2004)
- [6] H.-K.Liu, W.-Y.Sun,W.-X.Tang, T.Yamamoto and N.Ueyama.*Inorg.Chem.* 38 6313-6316(1999)
- [7] Piotr Tomczak, Johannes Richter *Phys. Rev. B* 54(1996)
- [8] D. S. Greywall *Phys. Rev. B* 33 7520(1986)
- [9] 伊藤郁夫、藤澤和郎、大塚弘明 超伝導磁気シールド用 NbTi/Nb/Cu 多層複合材－超伝導特性と NbTi 層内部組織 - (2001) 新日鉄技報第 375 号 104-108
- [10] User's Manual for S2111 MFP LTS DC SQUID System
- [11] 田沼静一、馬宮孝好責任編集『実験物理学シリーズ 1：超低温』共立出版
- [12] 小林俊一編『シリーズ物性物理の新展開 2：SQUID、SOR、電子分光』丸善
- [13] 芳田奎『磁性』岩波書店
- [14] 『詳解 電磁気学演習』共立出版