

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 27 年度
修士論文

S = 1 スピンラダー物質 BIP-TENO の超強磁場磁化過程

2016 年 1 月 26 日提出
指導教員 松田 康弘 准教授

野村 和哉

目次

1	序論	2
1.1	はじめに	2
1.2	本論分の構成	3
2	スピンラダー系	3
2.1	ハイゼンベルグ反強磁性ダイマー	3
2.2	スピンラダー	7
2.3	スピンラダー系のスピングャップ	7
2.4	スピンラダー系の超伝導	10
2.5	$S = 1$ スピンラダー	15
2.6	磁気熱量効果	21
2.7	研究目的	24
3	実験手法	25
3.1	磁場の発生	25
3.2	低温環境	30
3.3	磁化測定	30
3.4	実験試料	34
3.5	磁気熱量効果測定	35
4	実験結果	38
4.1	縦型一巻きコイル法での磁化測定	38
4.2	磁気熱量効果測定	88
5	考察	94
5.1	磁化プラトーについての考察	94
5.2	磁場の掃引速度による考察	98
5.3	温度条件の違いについての考察	100
5.4	格子変形の可能性についての考察	100
6	結論	103

1 序論

1.1 はじめに

1次元や2次元などの低次元でのスピンのふるまいは、我々の日常の感覚とはかけ離れた驚くような現象がおき、多くの研究者の興味を引いてきた。シュテルンとゲルラッハによるスピンの発見から90年以上が経過し、一見、1次元線上や2次元平面に規則正しくならんだスピンのふるまいを予測することは簡単そうに感じるが、明らかになっているのはほんの一部のみである。

低次元と言われたときに、一列にスピンを並べることは誰もが考え付く。1983年、Haldaneは一次元上に並んだ反強磁性的なスピン鎖において、 $S = 1/2$ などの半整数のスピン鎖は基底状態と励起状態の間にエネルギーギャップが存在せず、いわゆるギャップレスなふるまいをするのに対し、 $S = 1$ などの整数スピン鎖は基底状態と励起状態にエネルギーギャップ(スピンギャップ)が存在する、といった大胆な予測をした[1]。半整数と整数の間で物性が交互に変わるというのは奇妙に感じるが、現在ではNENPとよばれる $S = 1$ の反強磁性スピン鎖でエネルギーギャップが確認されるなどし[2]、Haldaneの予想は正しいであろうと信じられている。

また、スピン鎖が複数本並んだ系は梯子の形をしていることからスピンラダー系といわれている。この系においては $S = 1/2$ のスピンラダーで、スピン鎖の偶奇(梯子の足の偶奇)で物性が異なるといった予測がなされた[3]。こちらもまだまだ多くの研究がなされている段階であるが、これまでの研究からこの理論も正しそうということが分かりつつある。

スピン鎖のスピンの整数と半整数、スピンラダーの足の偶奇、については多くの研究がなされ、これらの物性が明らかになりつつある。では次はスピンラダーのスピンの整数半整数については、ということになりそうであるが、これに関しては未だ理論・実験ともにほとんど研究が行なわれておらず、未踏の領域であると言える。

本研究では極限強磁場の立場から、 $S = 1/2$ のスピンラダー系に比べて研究例の少ない、 $S = 1$ のスピンラダー系に着目し、 $S = 1$ スピンラダー系物質BIP-TENOの全磁化過程を明らかにすることを目的とし研究を行なった。

1.2 本論分の構成

本論分は6章からなる。第2章では、ハイゼンベルグ反強磁性的な2スピンの磁気的性質を説明した後に、スピンラダー系についてこれまでに明らかになっていることを簡単に説明する。第3章は本研究で行なった一巻きコイル法での磁化測定と非破壊パルスマグネットを用いた磁気熱量効果測定の実験手法について説明する。第4章は実験結果を述べる。第5章で実験結果を先行研究と比較しながら考察を行なう。第6章で本研究のまとめを述べる。

2 スピンラダー系

2.1 ハイゼンベルグ反強磁性ダイマー

本研究での対象であるスピンラダー系を取り上げる前に、 $S = 1/2$ および $S = 1$ ダイマーについて復習しておく。

まずはじめに、反強磁性的なハイゼンベルグ相互作用 $J(>0)$ が働いている $S = 1/2$ の2スピン S_1, S_2 を考える [4,5]。ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = J(S_1 \cdot S_2) + g\mu_B(S_1 + S_2)H \quad (2.1)$$

である。ここで、 g は g 因子、 μ_B はボーア磁子、 H は磁場である。この固有状態は $\psi_{S_{total}, S_{total}^z}$ として

$$\begin{aligned} \psi_{1,1} &= |\uparrow\uparrow\rangle \\ \psi_{1,0} &= 1/\sqrt{2}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ \psi_{1,-1} &= |\downarrow\downarrow\rangle \\ \psi_{0,0} &= 1/\sqrt{2}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \end{aligned} \quad (2.2)$$

の4つできる。これらのエネルギー固有値は、それぞれ $E_{S_{total}, S_{total}^z}$ として

$$\begin{aligned} E_{1,1} &= J/4 + g\mu_B H \\ E_{1,0} &= J/4 \\ E_{1,-1} &= J/4 - g\mu_B H \\ E_{0,0} &= -3J/4 \end{aligned} \quad (2.3)$$

となる。図 2.1 にエネルギーダイアグラムを示す。図 2.1 を見れば分かるとおり、磁場が $0 \sim H_1$ の範囲では $\psi_{0,0}$ が最もエネルギーが低く、基底状態となっている。そして磁場が

H_1 で基底状態が $\psi_{1,-1}$ に入れ替わる。図 2.2 の磁化曲線では磁場が $0 \sim H_1$ の範囲では $\psi_{0,0}$ が基底状態であるために磁化が現れず、 H_1 以降で基底状態が $\psi_{1,-1}$ となり 2 つのスピンの反対方向を向き飽和する。

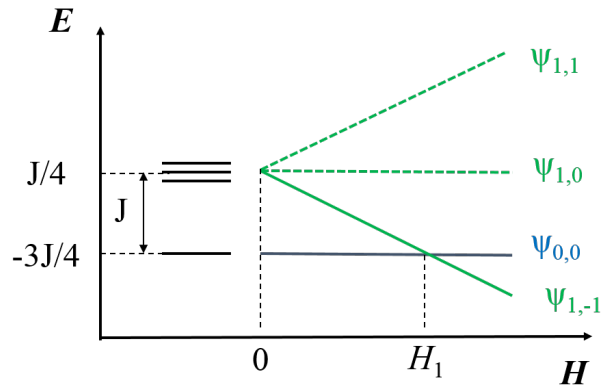


図 2.1 反強磁性的 $S = 1/2$ ハイゼンベルグダイマーのエネルギーダイアグラム

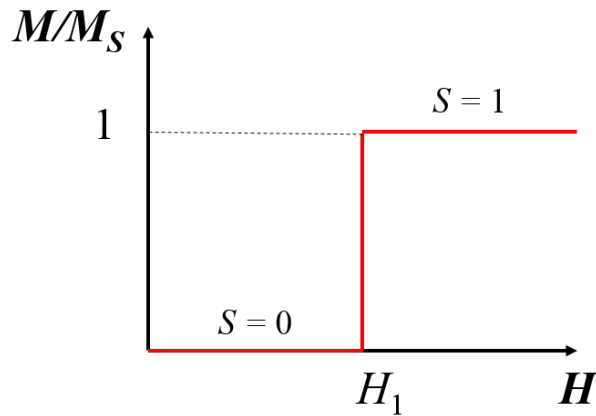


図 2.2 反強磁性的 $S = 1/2$ ハイゼンベルグダイマーの磁化曲線

次に $S = 1$ のダイマーを考える。 $S = 1$ のスピンは、 $S^Z = 1, 0, -1$ の 3 つの状態がある。これらを $|\uparrow\rangle, |0\rangle, |\downarrow\rangle$ と表す。計算が先ほどより複雑になるが、固有状態 $\phi_{S_{total}, S_{total}^Z}$ は

$$\phi_{2,2} = |\uparrow\uparrow\rangle$$

$$\begin{aligned}
\phi_{2,1} &= 1/\sqrt{2}(|\uparrow 0\rangle + |0 \uparrow\rangle) \\
\phi_{2,0} &= 1/\sqrt{6}(|\uparrow\downarrow\rangle + 2|00\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\
\phi_{2,-1} &= 1/\sqrt{2}(|\downarrow 0\rangle + |0 \downarrow\rangle) \\
\phi_{2,-2} &= |\downarrow\downarrow\rangle \\
\phi_{1,1} &= 1/\sqrt{2}(|\uparrow 0\rangle - |0 \uparrow\rangle) \\
\phi_{1,0} &= 1/\sqrt{2}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \\
\phi_{1,-1} &= 1/\sqrt{2}(|0 \downarrow\rangle - |\downarrow 0\rangle) \\
\phi_{0,0} &= 1/\sqrt{3}(|\uparrow\downarrow\rangle - |00\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)
\end{aligned}
\tag{2.4}$$

の9つの状態ができる。エネルギーダイアグラムは図2.3のようになり、磁場が $0 \sim H_1$ では磁化のない $\phi_{0,0}$ が基底状態となり、 $H_1 \sim H_2$ では $\phi_{1,-1}$ が基底状態、 H_2 以降で全てのスピンの反対方向を向く $\phi_{2,-2}$ が基底状態となる。したがって、磁化曲線は図2.4のようになる。磁化曲線には $H_1 \sim H_2$ の領域で飽和磁化の1/2の大きさに磁場が増大しても磁化が一定の値となる磁化プラトーが現れる。

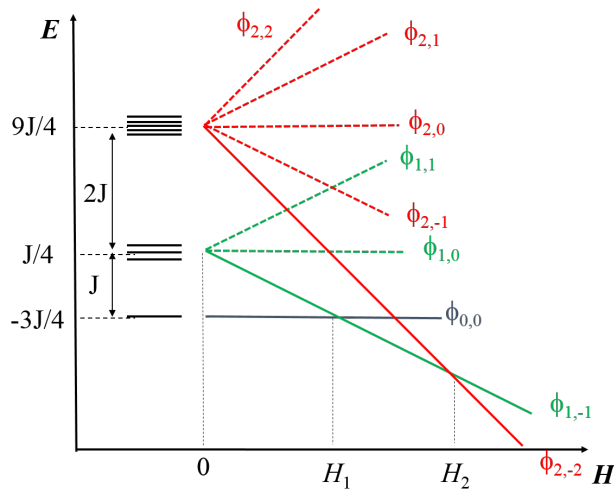


図 2.3 反強磁性的 $S = 1$ ハイゼンベルグダイマーのエネルギーダイアグラム

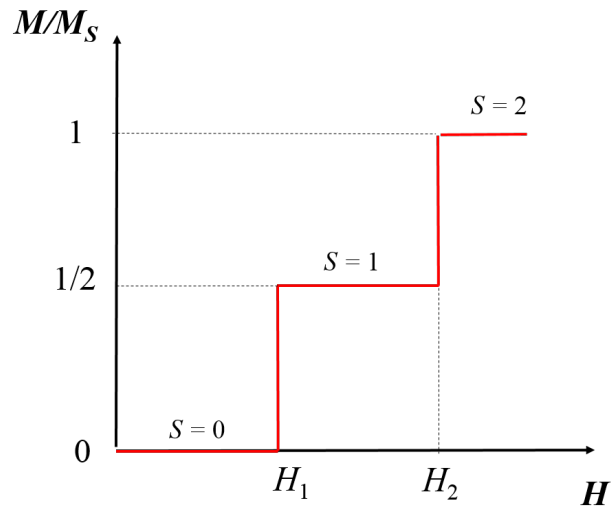


図 2.4 反強磁性的 $S = 1$ ハイゼンベルグダイマーの磁化曲線

2.2 スピンラダー

スピンラダー系とはスピン鎖が複数本並んだ系のことをいう。梯子のような形をしていることからスピンラダーといわれている。スピンラダー系は1次元と2次元の中間の次元を有しているといわれ、多くの興味を持たれている系のひとつである。スピン鎖が2本並んだものは2本足スピンラダー、スピン鎖3本で構成されているものは3本足スピンラダーという(図2.5)。スピンラダー系の研究がさかんに行なわれるきっかけとなったの

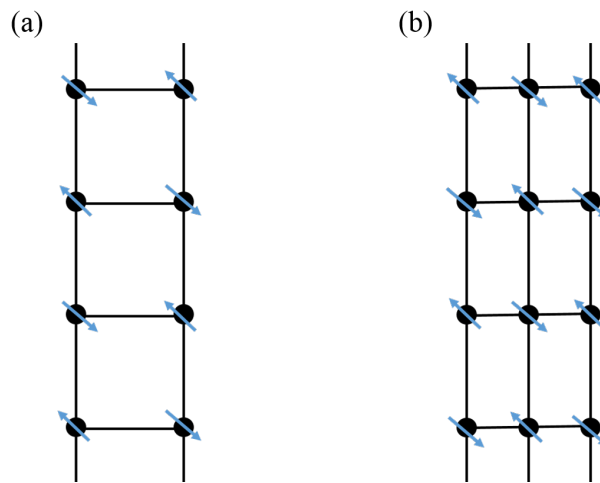


図2.5 (a)2本足スピンラダー (b)3本足スピンラダー

は、Dagotto、Rice らによる2本足 $S = 1/2$ スピンラダーにホールドープすることによる超伝導出現の予測と、梯子の足の偶奇で物性が異なるといった予測であった [3,6]。彼らは偶数足スピンラダーは基底状態と励起状態にエネルギーギャップ(スピングャップ)が存在し、相関関数は距離の関数で指数関数的に減少する。一方、奇数足スピンラダーはスピングャップが存在せず、相関関数は距離のべきで減少するといった予測をし、これをきっかけにしてスピンラダー系の研究がさかんに行なわれることとなった。

2.3 スピンラダー系のスピングャップ

1993年、Rice らは当時すでに合成されていた SrCu_2O_3 と $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ が [7]、それぞれ2本足、3本足のスピンラダー系とみなせることを指摘した [8,9]。その後これらの物質の帯磁率の温度依存性が測られ、2本足ラダーである SrCu_2O_3 は低温で帯磁率がゼロとなることからスピングャップが存在すること、一方3本足スピンラダーである $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$

は低温でも帯磁率が有限の値を持つことからスピングャップが存在しないことが実験的に確かめられた [10]。

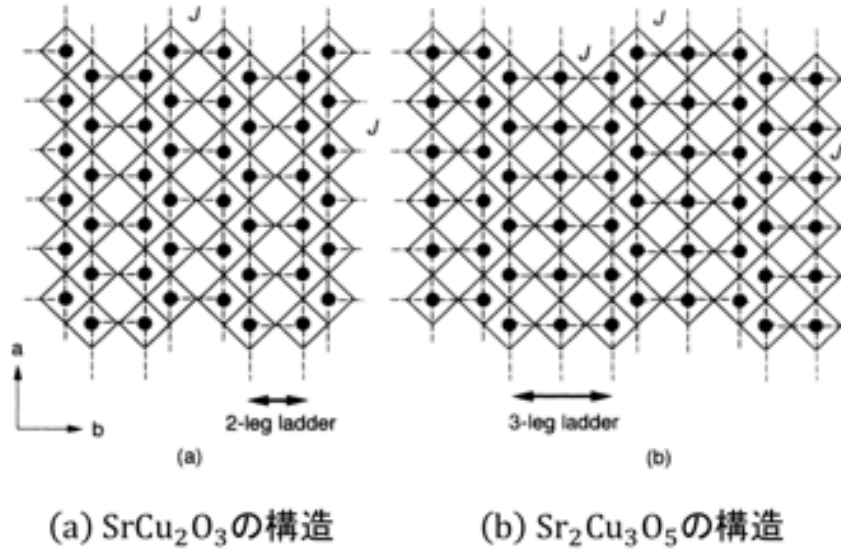


図 2.6 2 本足スピラダー物質 SrCu_2O_3 と 3 本足スピラダー物質 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の構造 [10]。黒丸の Cu^{2+} イオンが $S = 1/2$ のスピラダーを構成している。

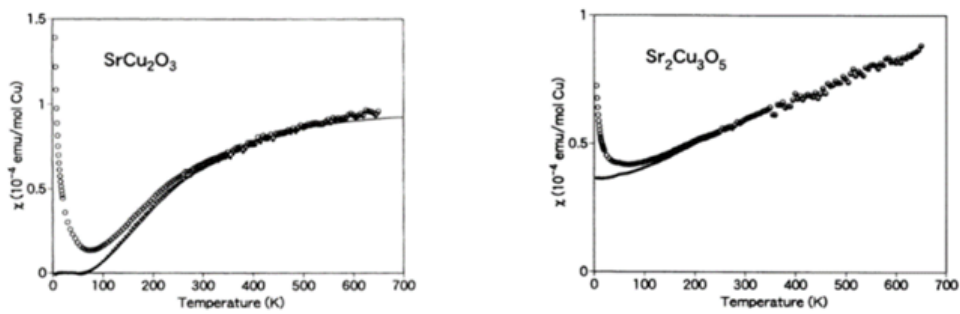


図 2.7 2 本足スピラダー物質 SrCu_2O_3 と 3 本足スピラダー物質 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の帯磁率の温度依存性 [10]。丸は実験値。実線は不純物の影響を差し引いた値。

また、2 本足スピラダー系物質 SrCu_2O の帯磁率の温度依存性の値に、一般的に 1 次

元ギャップ化合物に適用される式 [11]

$$\chi(T) = aT^{-1/2} \exp(-\Delta/T) \quad (2.5)$$

をフィットすることにより $\Delta = 420\text{K}$ と見積もられている。

現在では 2 本足スピンラダー系物質は数多く合成されるようになり、いくつかの化合物は飽和までの磁化過程が明らかになっている [13–15]。 $S = 1/2$ の 2 本足スピンラダー系物質の飽和までの磁化過程が明らかになっている例として、 $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N})_2\text{CuBr}_4$ を示す (図 2.8)。この分子は Cu^{2+} が $S = 1/2$ スピンを担っており、これらがラダーを成している [12]。この物質の磁化曲線は、0~5 T の領域でスピンギャップを反映した非磁性の基底状態を示し、その後約 5 T の臨界磁場で磁化が立ち上がり、そして飽和に至る。 J_{\perp} と J_{\parallel} の相互作用を考慮したスピンラダーモデルのハミルトニアンでフィットすることにより $J_{\perp} = 13.3\text{ K}$ 、 $J_{\parallel} = 3.8$ と見積もられている。これまでに飽和までの磁化過程が明らかになっている $S = 1/2$ の 2 本足スピンラダー物質では磁化曲線においては、この物質と同じように非磁性の基底状態が現れた後に臨界磁場で磁化が立ち上がり、その後飽和に至る磁化過程を示す。

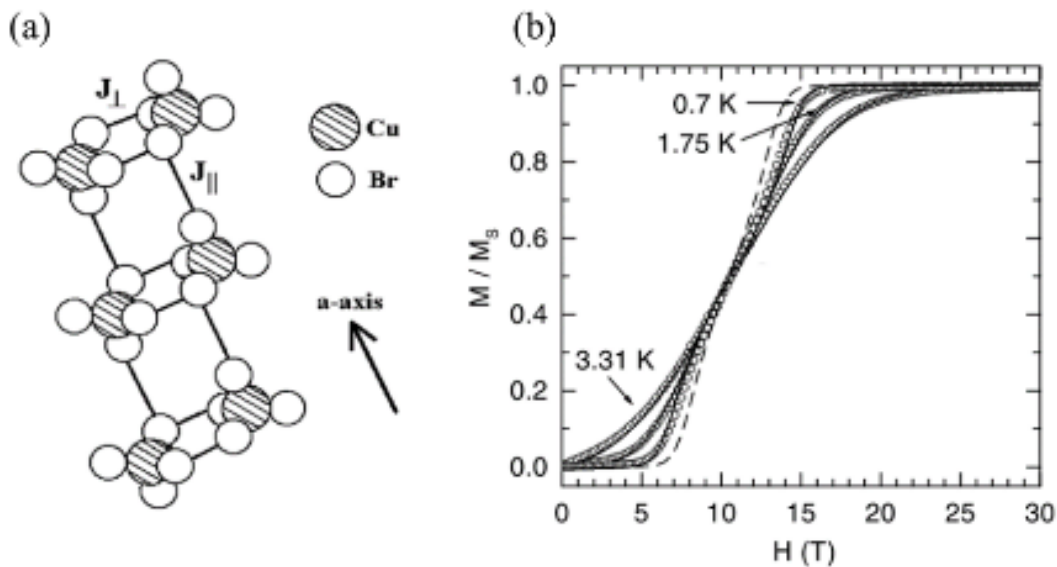


図 2.8 (a) $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N})_2\text{CuBr}_4$ の構造 (b) $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N})_2\text{CuBr}_4$ の磁化過程。丸はそれぞれの温度での実験値、実線は J_{\perp} と J_{\parallel} を考慮したスピンラダーモデルでの計算、点線は $S = 1/2$ ダイマーモデルの計算。 [13]

2.4 スピンラダー系の超伝導

1995年に広井らは銅酸化物の2本足スピンラダー $\text{LaCuO}_{2.5}$ [16, 17] に、Sr を置換することにより初めてスピンラダー物質にホールドープすることに成功した。[18]。しかしながら、そこには超伝導は観測されなかった。

1996年にスピンラダー物質 $\text{Sr}_{24}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ [19, 20] の Sr を Ca で置換した $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41.84}$ で 3 GPa の高圧下で $T_C = 12 \text{ K}$ の超伝導が発見された [21]。

しかしながら、この物質の超伝導は2次元系の超伝導体と考えたほうが適切であるとの指摘もある [22]。未だ他のスピンラダー系物質では超伝導は観測されておらず (2016年1月現在)、スピンラダー系超電導物質の探索は続いている。

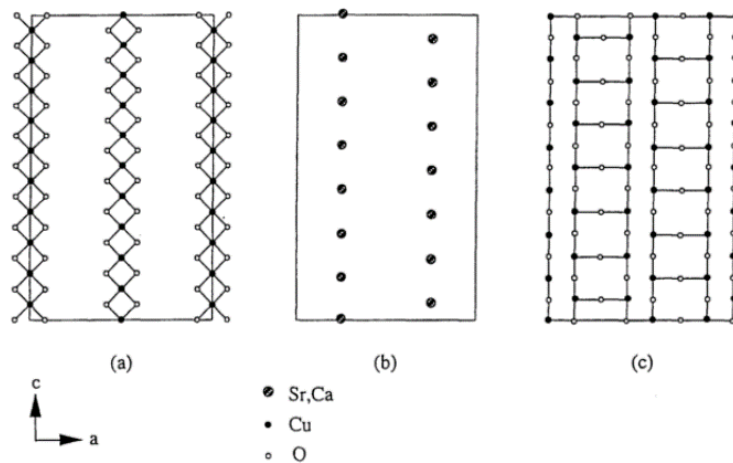


図 2.9 $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41.84}$ の構造 [21]。

(a)、(b)、(c) 面が b 軸方向に積み重なる構造をしている。(a) は 1 次元スピン鎖、(b) は Sr、Cu 面、(c) は 2 本足スピンラダーである。

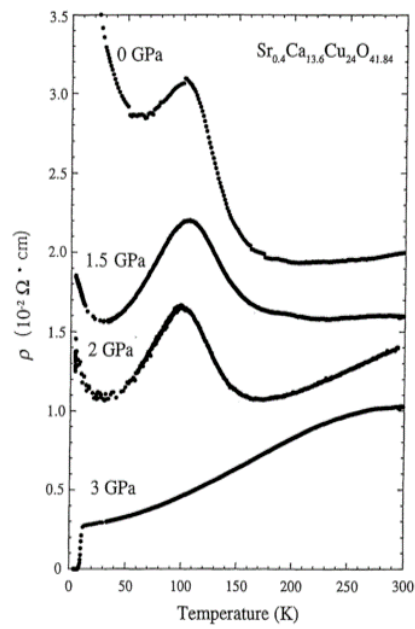


図 2.10 $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41.84}$ の電気抵抗率の温度依存性 [21]

2.4.1 $S = 1/2$ の 2 本足スピンラダーの磁化プラトー

磁化過程において、外部磁場が変化しても磁化の値が一定になる領域を磁化プラトーという。 $S = 1/2$ スピンで構成されたスピンラダー系物質の磁化は、先に述べたように磁化を持たない基底状態すなわち低磁場で磁化がゼロの領域が現れ、その後臨界磁場でスピンギャップが消失し磁化が現れ飽和に到る。これまでのところ $S = 1/2$ の 2 本足スピンラダー系物質において磁化プラトーは観測されていない。

坂井らは次近接、次々近接相互作用によって磁化プラトーが出現する可能性があることを指摘した [23, 24]。一般に磁化プラトーが現れるためには、

$$Q(S - m) = \text{整数} \quad (2.6)$$

の条件を満たす必要がある [25]。ここで、 Q は基底状態の周期、 S は単位胞あたりの全スピン、 m は単位胞あたりの磁化である。梯子の梯子方向 (図 2.11 の J_0 の方向) の 2 スピンを単位胞とすると、 S は 1 となる。したがって $m = 1/2$ 、 $Q = 2$ となったとき磁化プラトーが現れる可能性がある。

この $m = 1/2$ の磁化プラトーは磁化が飽和磁化の半分の値 ($1/2$ プラトー) であるから、基底状態である磁化を持たない状態の $\psi_{0,0} = 1/\sqrt{2}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$ と、磁化が飽和した状態の $\psi_{1,-1} = |\downarrow\downarrow\rangle$ とが半々に存在している状態であると考えられる。坂井らは次近接、次々近接相互作用を導入することにより、 $Q = 2$ を満たす 2 倍周期の状態が現れる可能性を考察し、プラトー A とプラトー B の 2 つの状態を提案した。

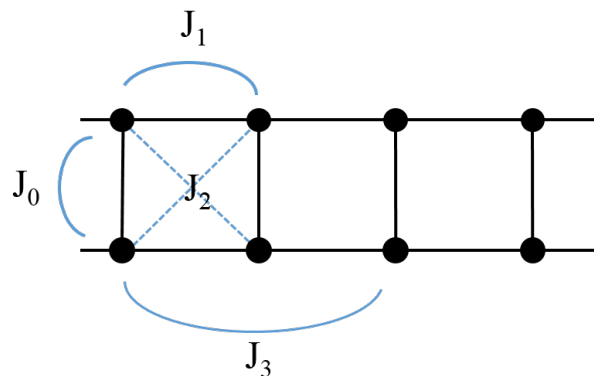


図 2.11 次々近接相互作用まで導入したスピンラダー

プラトー A は $1/\sqrt{2}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$ と $|\uparrow\uparrow\rangle$ が交互に配置している状態である。これは次近接相互作用である J_1 、 J_2 を導入することにより現れる。(図 2.13(a))

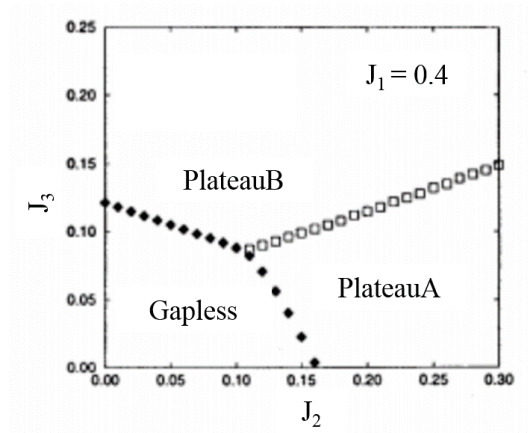


図 2.12 $J_0 = 1$ 、 $J_1 = 0.4$ としたときの相図。Gapless は $1/2$ プラトーが現れないことを意味する [23]。

プラトー B は $\psi_{0,0} = 1/\sqrt{2}(|\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow\rangle)$ と $\psi_{1,-1} = |\downarrow\downarrow\rangle$ が重ねあわせられ、 $1/\sqrt{2}|\psi_{0,0}\psi_{1,-1} - \psi_{1,-1}\psi_{0,0}\rangle$ と表される。これは次々近接相互作用 J_3 により出現する。(図 2.13(b))

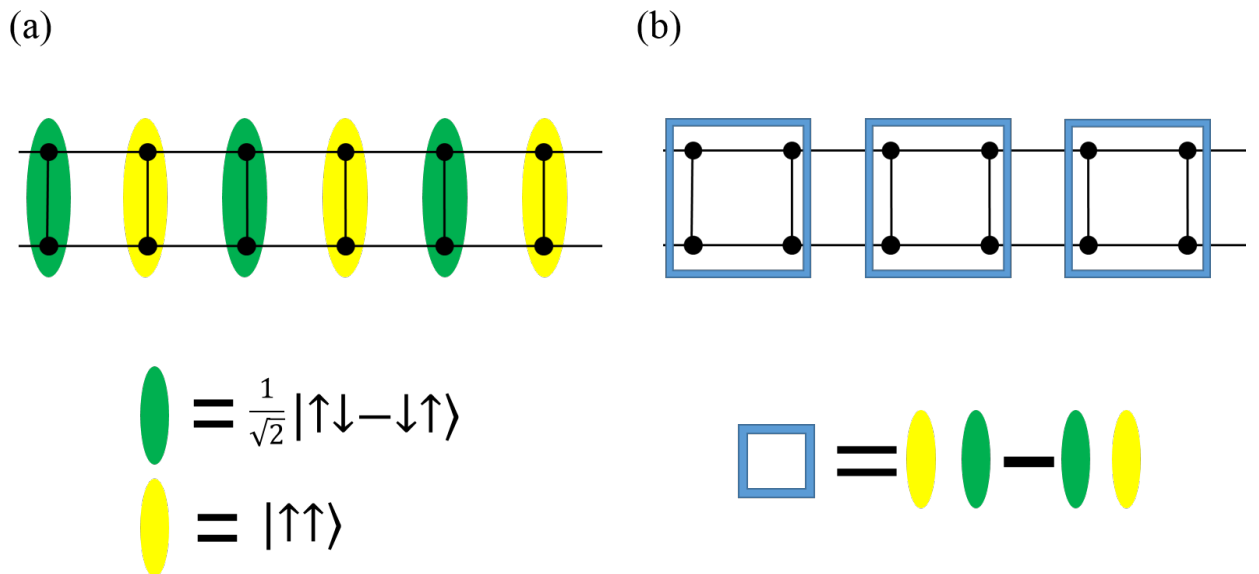


図 2.13 (a) プラトー A の量子状態 (b) プラトー B の量子状態

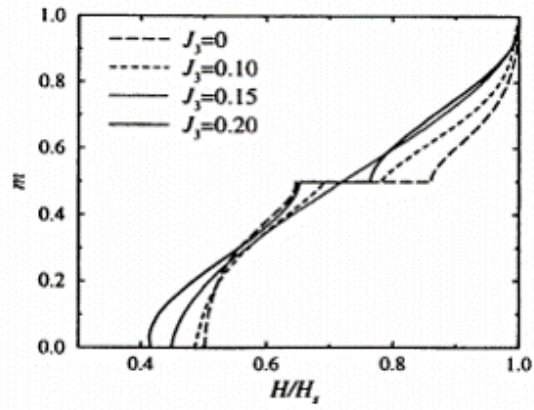


図 2.14 $J_0 = 1$ 、 $J_1 = 0.4$ 、 $J_2 = 0.3$ で J_3 を変化させたときの磁化曲線 [23]。1/2 プラトーが現れる。

2.5 $S = 1$ スピンラダー

2.5.1 $S = 1$ スピンラダーとしての BIP-TENO

これまでに述べたように $S = 1/2$ スピンラダーにおいては現在では数多くの物質が合成され、理論、実験共に数多くの研究があるが、 $S = 1$ のスピんで構成されるスピンラダー系の研究は未だ多くの研究は行なわれていない。

2000 年、細越らは初の $S = 1$ のスピンラダー系物質として、有機物質である 3,3',5,5'-tetrakis(*N*-*tert*-butylaminxyl)biphenyl (BIP-TENO) の合成に成功した [26]。BIP-TENO の分子構造を図 2.15(1) に示す。BIP-TENO の化学式は $C_{28}H_{42}N_4O_4$ 、結晶構造は斜方晶 (orthorhombic)、空間群は Pbcn である。図 2.16 に BIP-TENO の結晶構造を示す。図 2.16 の青枠で囲った部分が BIP-TENO の 1 分子である。

BIP-TENO は 1 分子中に NO ラジカルが 4 つ存在しており、それぞれが $S = 1/2$ スピンを持っている。

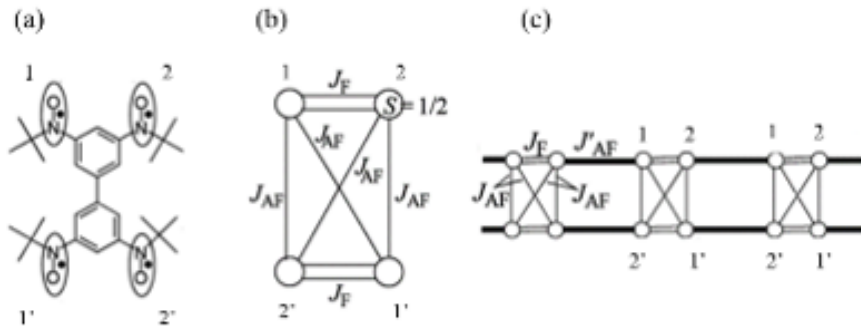


図 2.15 (a)BIP-TENO の分子構造 (b)4 スピンモデル (c) J'_{AF} を考慮した 4 スピンモデル [26]

4 スピンモデル (図 2.15(b)) のハミルトニアン

$$H = -2J_F(S_1 \cdot S_2 + S_{1'} \cdot S_{2'}) - 2J_{AF}(S_1 \cdot S_{1'} + S_2 \cdot S_{2'} + S_{1'} \cdot S_{2'} + S_2 \cdot S_{1'}) \quad (2.7)$$

を帯磁率の温度依存性の実験結果にフィットすることにより $2J_F/k_B = 590K$ 、 $2J_{AF}/k_B = -65K$ 、平均場として導入した 4 スピン間の相互作用 J'_{AF} は $2J'_{AF}/k_B = -78K$ の値と見積もられた [26]。強磁性的な相互作用 J_F が他の相互作用 J_{AF} 、 J'_{AF} よりも約 7~9 倍強いことから、この分子は近似的に 1 分子中に $S = 1$ の分子を 2 つ有していると考えられる (図 2.17(a))。 $S = 1$ の鎖間の相互作用

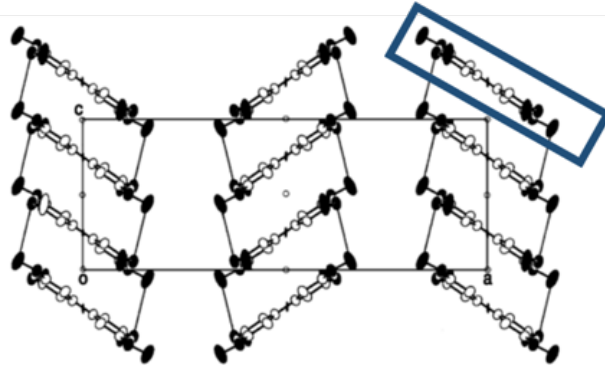


図 2.16 BIP-TENO の結晶構造 [26]

を平均場として導入した $S = 1$ 反強磁性ハイズンベルグ鎖モデル [27](図 2.17(b)) で $2J'_{AF}/k_B = -50K$ 、 $2J_{AF1} = -42K$ の値で 50 K 以上の帯磁率の温度依存性のデータとよい一致が見られる。しかしながら、4 スピンモデル、 $S = 1$ 反強磁性ハイゼンベルグ鎖モデルともに 50 K 以下の低温では計算結果が実験データと大きく異なり、どちらも改良が必要なモデルであるといえる。

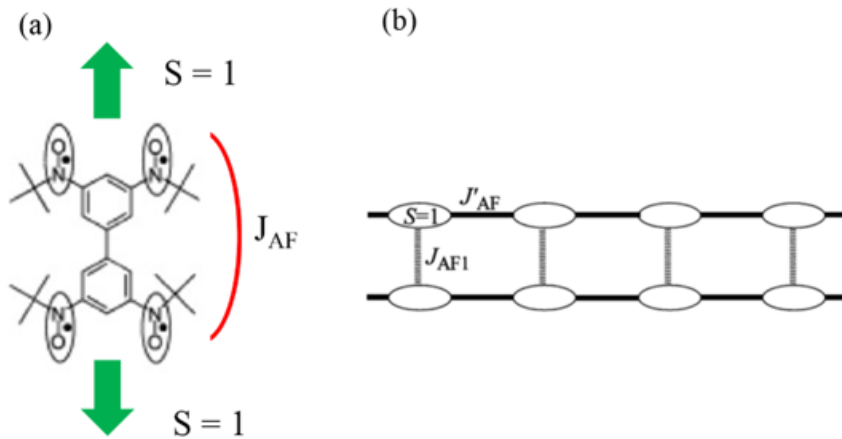


図 2.17 $S = 1$ スピンラダーとしての BIP-TENO の描写 [26]

2.5.2 BIP-TENO の磁化過程

BIP-TENO の磁化過程は 2002 年に 50 T までの磁化測定が非破壊パルス磁場下で行なわれた [28]。この結果から 1.7 K での測定において 9 T まで磁化が現れない非磁性の基底状態、すなわちスピングャップを示すこと、そして 44.8 T から飽和磁化の 1/4 の大きさに磁化プラトー (1/4 プラトー) に入ることが観測された (図 2.18)。

その後 2003 年には 1.3 K 下で 70 T までの磁化測定が同じく非破壊パルス磁場下で行なわれた [29]。この結果では 66 T で 1/4 プラトーが終わることが示された。

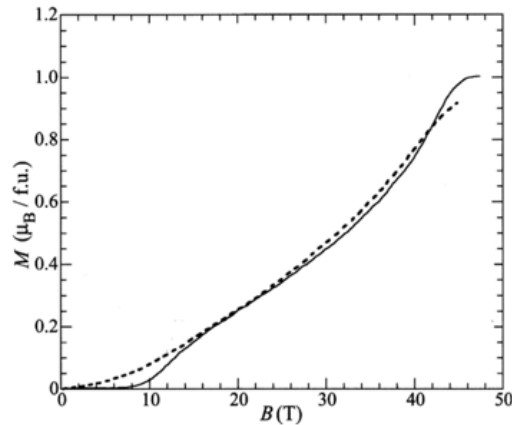


図 2.18 非破壊パルス磁場下による 50 T までの BIP-TENO の磁化曲線 [28]。実線は 1.7 K、点線は 4.2 K での測定

単純な孤立 $S = 1$ スピンドイマーを考えた系では磁化過程に 1/4 プラトーは現れない。 $S = 1$ スピンラダー系の 1/4 プラトーはいわゆる非自明の磁化プラトーであり、その量子状態に興味を持たれる。坂井らは第三次近接をとり入れた $S = 1$ のスピンドイマーモデル (図 2.20) のハミルトニアン

$$H = J_0 \sum_i^L S_{1,i} \cdot S_{2,i} + J_1 \sum_i^L (S_{1,i} \cdot S_{1,i+1} + S_{2,i} \cdot S_{2,i+1})$$

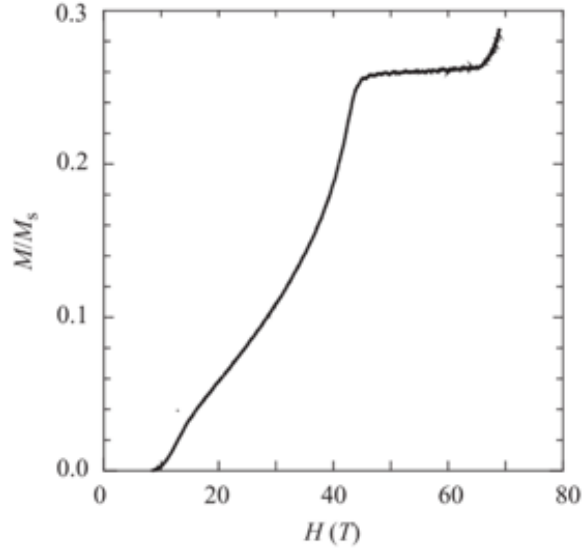


図 2.19 非破壊パルス磁場下による 1.3 K 下 70 T までの BIP-TENO の磁化曲線 [29]

$$\begin{aligned}
& + J_2 \sum_i^L (S_{1,i} \cdot S_{2,i+1} + S_{2,i} \cdot S_{1,i+1}) \\
& + J_3 \sum_i^L (S_{1,i} \cdot S_{1,i+2} + S_{2,i} \cdot S_{2,i+2}) \\
& - H \sum_i^L (S_{1,i}^z + S_{2,i}^z)
\end{aligned} \tag{2.8}$$

で数値対角化の計算を行い、1/4 プラトーが現れることを示し [30]、さらに高磁場領域において 1/2、3/4 プラトーが出現することを予測している (図 2.21)。スピン間の相互作用は 70 T までの実験データにフィットすることにより、 $J_0 = 1$ として、 $J_1 = 1.7$ 、 $J_3 = 0.4$ と見積もられている。このとき $J_2 = 0$ としている。また、帯磁率においても第三次近接相互作用 J_3 を考慮することにより、50 K 以下の低温領域でも実験データをよく再現できる [29]。

1/4 プラトーの量子状態を考える。磁化プラトーが現れるための必要条件である式 2.6 は梯子の棧方向 (図 2.20 の J_0 方向) を 1 つのユニットとして、 $S = 2$ となる。1/4 プラトーであるから $m = 1/4$ である。したがって式 2.6 を満たす最小の Q は 2 である。これは $S = 1$ のダイマーを考えたときの基底状態である $\phi_{0,0} = 1/\sqrt{3}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle - |00\rangle)$ と第一励起状態のひとつである $\phi_{1,-1} = 1/\sqrt{2}(|\downarrow 0\rangle - |0 \downarrow\rangle)$ が半々にある状態と考えるこ

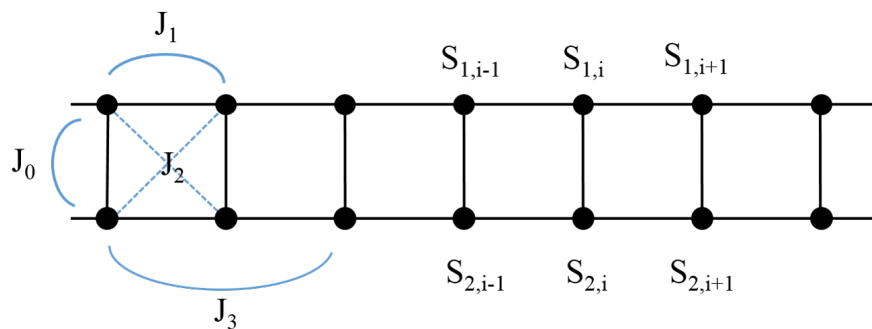


図 2.20 第三次近接相互作用まで考慮したスピンラダーモデル

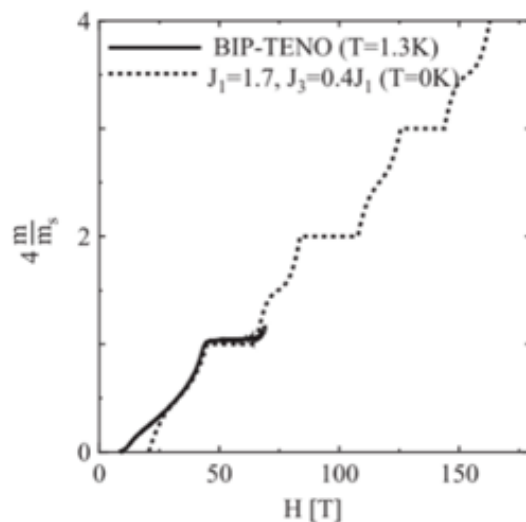


図 2.21 BIP-TENO の磁化曲線 [29]。実線は BIP-TENO の実験結果。点線は厳密対角化による数値計算。

とができる。2.4.1 節と同様の議論で、 $Q = 2$ を満たすためには $\phi_{0,0}$ と $\phi_{1,-1}$ が交互に並ぶ状態 (プラトー A) と、 $\phi_{0,0}$ と $\phi_{1,-1}$ が $1/\sqrt{2}(\phi_{0,0}\phi_{1,-1} - \phi_{1,-1}\phi_{0,0})$ と重ねあわされる状態 (プラトー B) が考えられるが、理論的な考察から BIP-TENO の $1/4$ プラトーはプラトー B の状態が実現していると考えられている。[30–34]

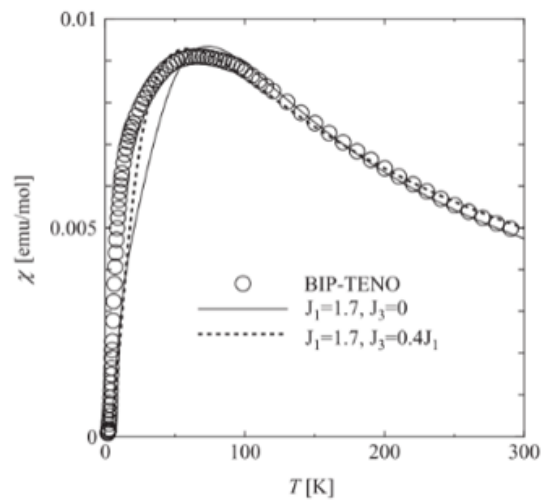


図 2.22 BIP-TENO の帯磁率の温度依存性 [29]。丸は BIP-TENO の実験結果。実線と点線は Laczos 法 [35] での計算。

2.6 磁気熱量効果

磁気熱量効果とは、磁性体に磁場を印加することにより、磁性体の温度またはエントロピーが変化することである。1881年に鉄イオンで初めて観測された [36]。磁気熱量効果の原理を簡単に説明する。図 2.23 に磁性体の温度とエントロピーの関係の例を示す。エントロピーが一定に保たれる断熱過程では H_1 の磁場を印加することにより温度が T_0 から T_1 に上昇する。逆に H_1 の磁場を取り除くことで温度は T_1 から T_0 に減少する。この温度が下がる過程は断熱消磁といわれ、この原理を用いて約 1 K 程度の低温を得ることができる。また、温度を一定に保つ等温過程で H_1 の磁場を印加することにより、エントロピーは S_0 から S_1 に変化する。

1997年には、 $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ で室温で巨大磁気熱量効果が発見されるなど [37]、新たな冷凍技術としての期待が高まっている。

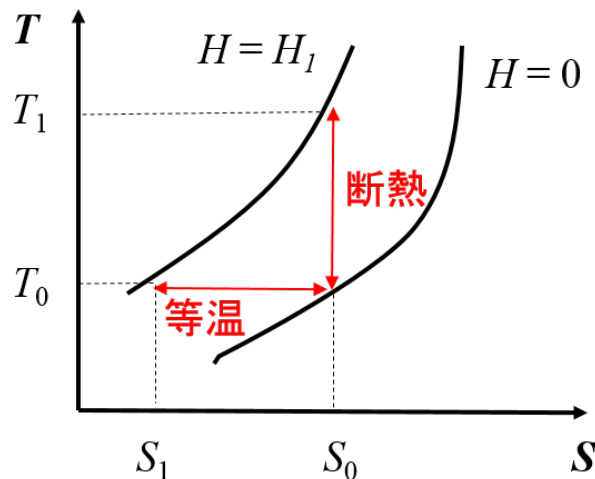


図 2.23 磁性体の相図

近年、低次元磁性体でも磁気熱量効果を示すことが予測され興味を持たれている [38–40]。本研究では $S = 1$ スピンラダー系 BIP-TENO の磁気熱量効果測定を行なったが、 $S = 1$ のスピンラダー系での磁気熱量効果についての研究例はないため、ここでは本研究に比較的近いと考えられる $S = 2/3$ のスピン鎖と $S = 1$ のスピン鎖からなるスピンラダー系の磁気熱量効果についての計算を行なった研究 [41] を簡単に紹介する。図 2.24 にモデルを示す。黒丸、灰色のスピンはそれぞれ $S_1 = 2/3$ 、 $S_2 = 1$ のイジングスピンであり、相互作用は J_1 - J_4 はすべて反強磁性的な相互作用である。Yan Qi らはこの系で

様々なパラメータで転送行列を用いた計算を行った。

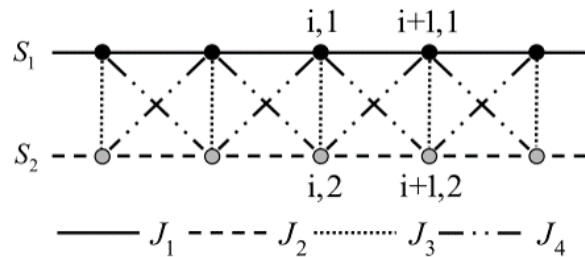


図 2.24 $S_1 = 2/3$ と $S_2 = 1$ のスピン鎖からなるスピンラダー [41]

図 2.25 は $J_1 = J_2 = J_3 = 1$, $J_4/J_1 = 0.5$, $T/J_1 = 0.08$ としたときの (a) 磁化曲線 (図 2.25(a) の青線と赤線の m_1 , m_2 はそれぞれ S_1 鎖と S_2 鎖の 1 スピンあたりの平均である。) と (b) 等エントロピー曲線である。断熱過程での磁気熱量効果測定はエントロピー一定での測定であるため、もしこの系で磁気熱量効果測定をした場合、図 2.25(b) の曲線のデータが得られる。図 2.25(a) の磁化曲線では $h/J_1 = 0$ から $h/J_1 = 2$ の領域で非磁性の基底状態が現れ、 $h/J_1 = 2$ から $h/J_1 = 5$ の領域で飽和磁化の $2/5$ のところに磁化プラトーが現れる。図 2.25(b) の等エントロピー曲線では、低温で磁場がゼロからスピングャップが終わる $h/J_1 = 2$ に向かって温度が下がり、 $h/J_1 = 2$ から $h/J_1 = 5$ の磁化プラトーが現れる領域ではひとつのドーム状のようなかたちを描くふるまいが見られる。

図 2.26 は $J_1 = J_2 = J_3 = J_4 = 1$ としたときの (a) 磁化曲線 (b) 等エントロピー曲線である。この条件下では図 2.26(a) に見られるように、飽和磁化の $2/5$ と $3/5$ に磁化プラトーが現れる。そして図 2.26(b) の等エントロピー曲線では、低温で磁場がゼロからスピングャップの終わる磁場にかけて温度が下がっていき、磁化プラトーに対応するところでは図 2.25 と同じようにひとつのプラトーでひとつのドーム状のようなかたちを描いている。

また、他の低次元スピン系においても、ひとつの磁化プラトーで T-B 曲線がひとつのドーム状のかたちを描くことが計算から予測されている [42, 43]。

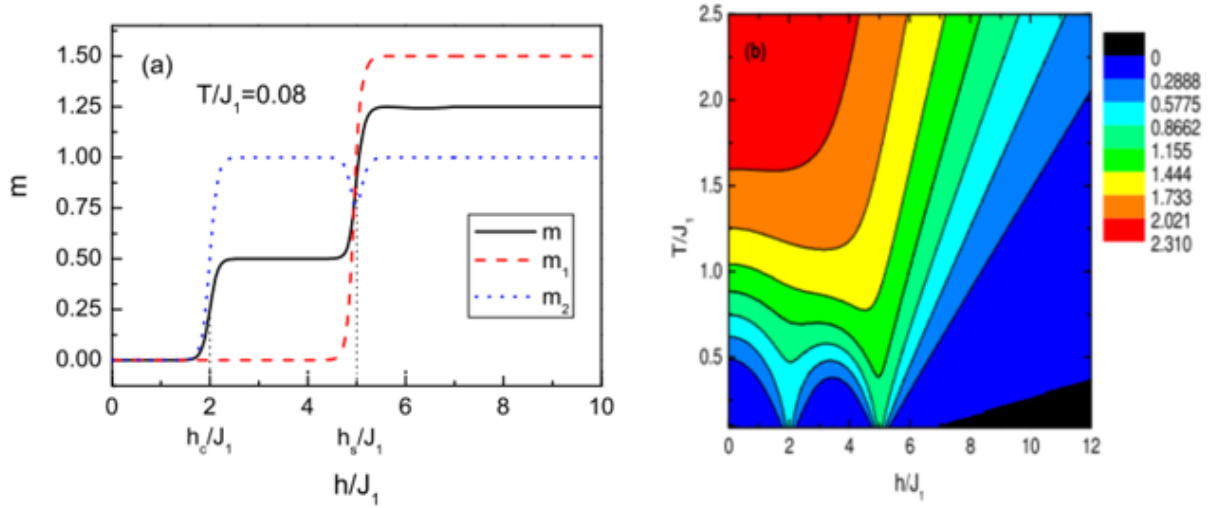


図 2.25 $J_1 = J_2 = J_3 = 1$, $J_4/J_1 = 0.5$ としたときの (a) 磁化曲線 (b) 等エントロピー曲線 [41]

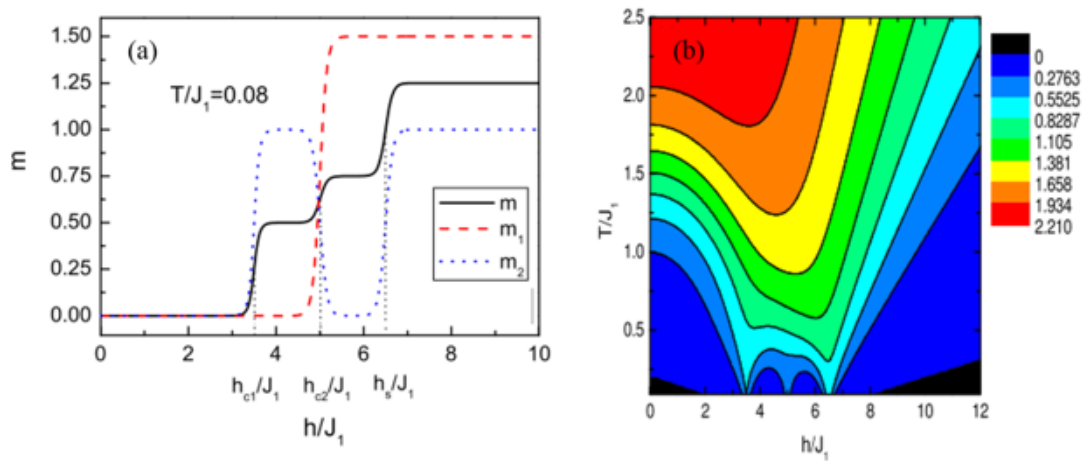


図 2.26 $J_1 = J_2 = J_3 = J_4 = 1$ としたときの (a) 磁化曲線と (b) 等エントロピー曲線 [41]

2.7 研究目的

これまでに述べてきたように $S = 1$ で構成されたスピンラダー系は、単純な $S = 1$ のスピンドイマーを考えただけでは現れることのない $1/4$ プラトールが BIP-TENO で観測されるなど、興味深い物性を示す。しかしながら対象となる物質が限られており、また理論的にも $S = 1/2$ のスピンラダーより複雑になることから数少ない研究しか行なわれていない。厳密対角化による数値計算では $1/4$ プラトールと同様に非自明の磁化プラトールである $3/4$ プラトールの出現も予測されている [29]。これまでに $S = 1$ のスピンラダー系物質の飽和までの磁化過程を実験的に示した例はなく、 $S = 1$ のスピンラダー系物質と考えられている BIP-TENO の全磁化過程を明らかにすることは低次元磁性体の研究において非常に重要である。本研究では一巻きコイル法を用いて 100 T を超える磁場下で BIP-TENO の磁化測定を行い、その全磁化過程を明らかにすることを目的とする。

3 実験手法

3.1 磁場の発生

磁場は物理学において重要なパラメータのひとつである。地球上で最も強い永久磁石はネオジウム磁石といわれるもので、1 T 程度の磁場の強さである。これ以上の強い磁場を得るためにはコイルに電流を流し電磁石の原理で磁場を発生させる。定常磁場においては、水冷式マグネットと超伝導マグネットを組み合わせたハイブリッドマグネットで 45 T 程度までの磁場発生が可能である [44]。しかしながらこれ以上の磁場を発生させるには主に 2 つの問題に直面する。電流を流すことによるジュール熱による発熱と、コイルに働くマクスウェル応力の問題である。発熱の問題を回避するためにはコイルに流れる電流を定常電流からパルス電流にすることにより回避できる。これにより磁場もパルス磁場となる。さらに、コイルにはたらくマクスウェル応力に関しては、コイルが壊れない範囲で磁場を発生させる非破壊型の手法と、コイルが破壊される破壊型の手法がある。本研究では東京大学物性研究所国際超強磁場科学施設にある非破壊型パルス磁場及び破壊型パルス磁場のひとつである一巻きコイル法を用いて実験を行なった。それぞれの手法を以下に述べる。

3.1.1 非破壊型パルス磁場

先に述べた磁場を発生する際のマクスウェル応力に耐えうる範囲で強い磁場を発生させるのが非破壊型パルスマグネットである。本研究では磁気熱量効果測定をするにあたり、東京大学物性研究所国際超強磁場科学施設、金道研究室にある非破壊型マグネット (図 3.1) を用いた。

金道研究室にある非破壊型パルスマグネットは Cu-Ag 合金線で巻かれているソレノイドコイルである。使用できるコンデンサーバンクは最大蓄電エネルギーが 250 kJ のものと 900 kJ のものがある。それぞれのコンデンサーバンクを使用したときの磁場波形を図 3.2 に示す。250 kJ のコンデンサーバンクを使用したものをショートパルス (磁場発生時間は 4~8 ms)、900 kJ のものはミッドパルス (磁場発生時間は約 36 ms) とよばれている。本研究では最大蓄電エネルギー 900 kJ、電気容量 18 mF のコンデンサーバンクを用いたミッドパルスで実験を行なった。



図 3.1 非破壊型パルスマグネットの写真

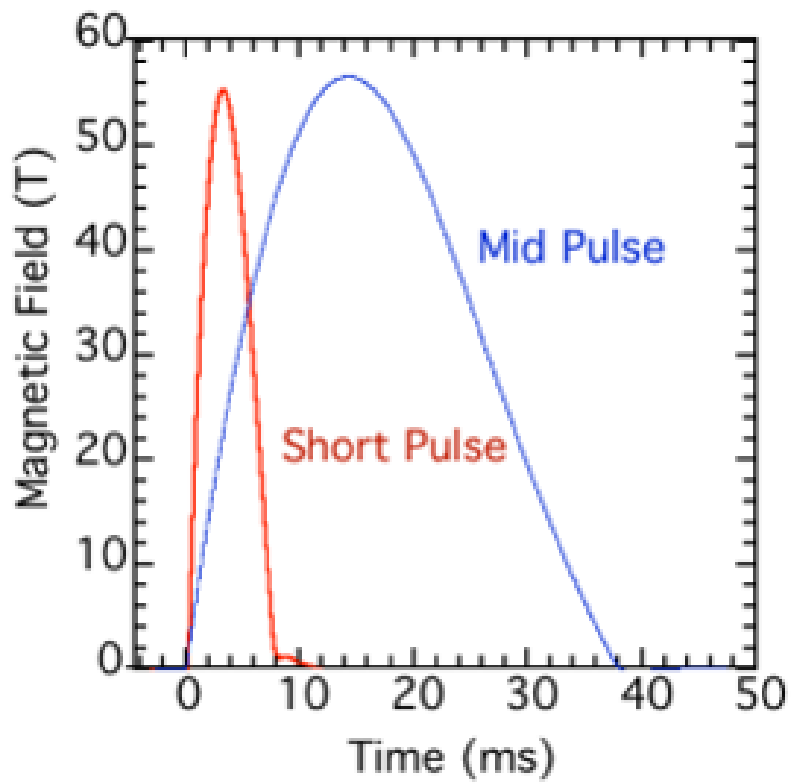


図 3.2 非破壊型パルス磁場の磁場波形 [46]

3.1.2 一巻きコイル法

一巻きコイル法とは、銅製の一巻きのコイルにコンデンサーバンクに充電した電圧を放電し、磁場を得る手法である [45]。一巻きコイル法の概略図を図 3.3 に示す。コイルに流れる約 2~3 メガアンペアの大電流と発生する磁場からコイルは強いローレンツ力を受け実験ごとに破壊される (図 3.4)。コイルの破壊は放電後約 10 マイクロ秒後に起こるが、磁場発生は約 6~7 マイクロ秒で完了するため測定が可能である (図 3.5)。

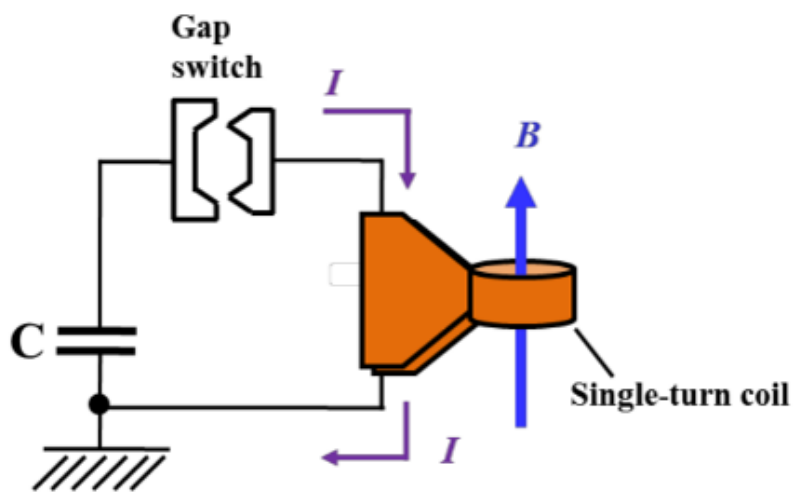


図 3.3 一巻きコイルの回路図 [47]

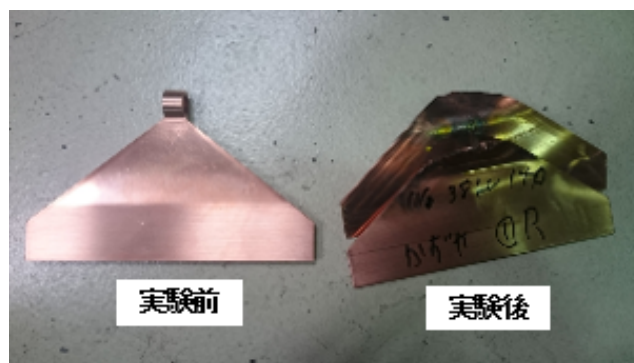


図 3.4 一巻きコイルの写真

東京大学物性研究所はコイルを地面に対して平行にセットする横型一巻きコイルと、地面に対して垂直にセットする縦型一巻きコイルの 2 台所有している。本研究では、低温で

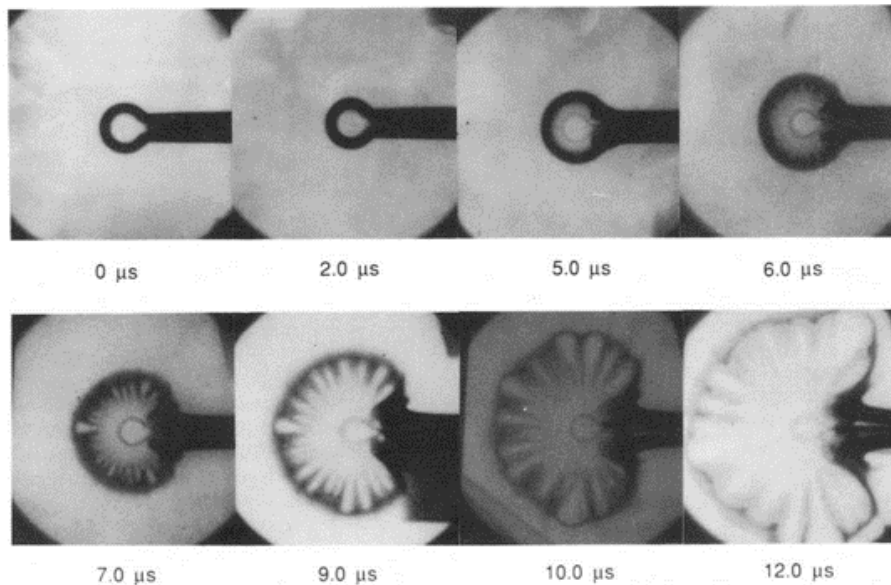


図 3.5 コイル破壊が破壊される様子 [48]

測定する必要があったため 4 層構造のクライオスタットを設置でき低温測定に有利な縦型一巻きコイルを用いた。縦型一巻きコイル装置は最大電圧 40 kV、コンデンサーバンクの静電容量は $263.5 \mu\text{F}$ 、最大蓄電エネルギーは 211 kJ である。

発生磁場の上限は充電電圧とコイル径によって決まる。本研究ではコイル内径が 14、16、18 mm のものを用いた。一巻きコイル法で得られる磁場波形を図 3.6、図 3.7 に示す。

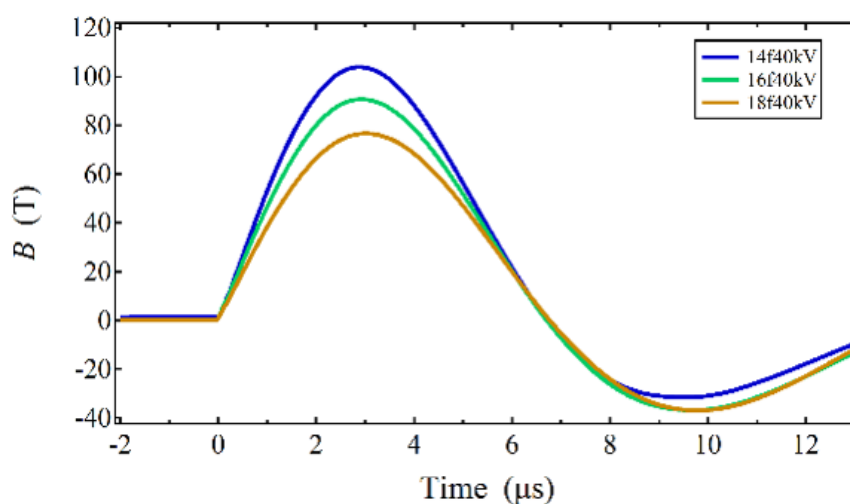


図 3.6 充電電圧 40 kV、コイル径を変えたときの磁場の時間依存

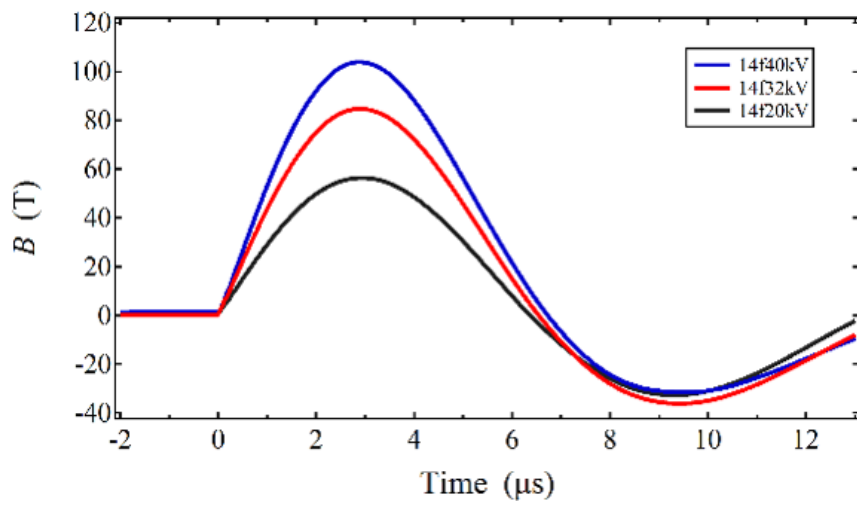


図 3.7 コイル径 14 mm、充電電圧を変えたときの磁場の時間依存

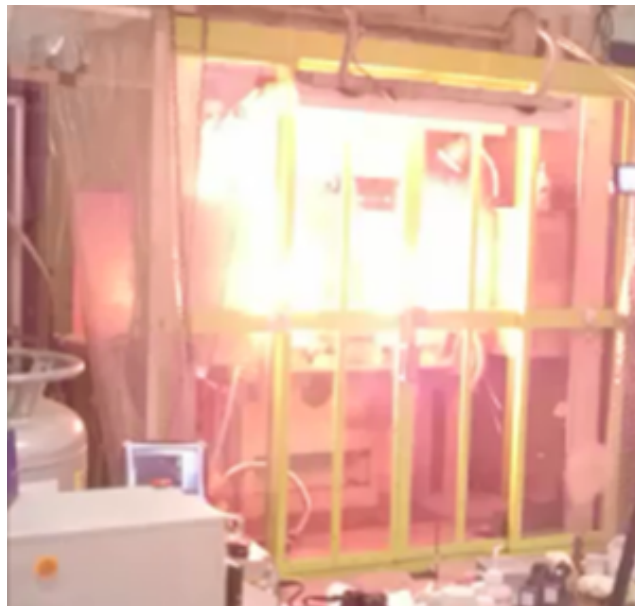


図 3.8 一巻きコイル法の磁場発生瞬間

3.2 低温環境

本研究では、一巻きコイル法での磁化測定を低温環境下で行なった。低温環境をつくるために、図 3.9 に示したようなクライオスタットを用いた。このクライオスタットは 4 層構造をしており内側から液体ヘリウム層、真空層、液体窒素層、真空層の構造になっている。コイルの内部は非常に強い磁場が発生するためコイル付近のそれぞれの層は非金属の繊維強化プラスチック (FRP) でできている。サンプルは第一層目の液体ヘリウム層にセットする。したがって液体ヘリウム温度 4.2 K での測定が可能である。また液体ヘリウム層を減圧することにより 2.0 K 程度での低温測定が可能である。本研究では一巻きコイル法において 4.2 K および 2 K での磁化測定を行なった。

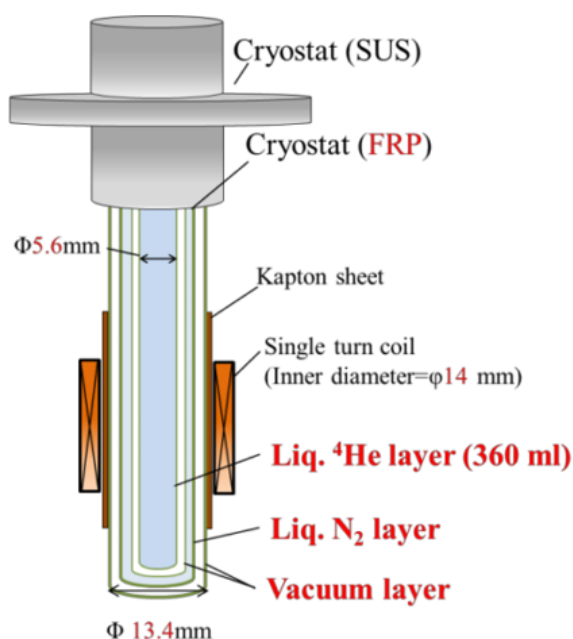


図 3.9 縦型一巻きコイル用クライオスタット [49]

3.3 磁化測定

一巻きコイル法での磁化測定には平行型のピックアップコイルを用いた (図 3.10)。内径 1.0 mm、厚さ 0.06 mm のカプトンチューブに直径 60 μm の導線を左右 20 回ずつ逆向きに巻いたものである。外部磁場の磁場の時間変化による誘導起電力が打ち消しけされ

るように巻くが、実際には誤差が残る。

磁化測定は、まずコイルの片側に試料を入れ測定し、その後試料を反対側に入れ替え2回測定を行なう。

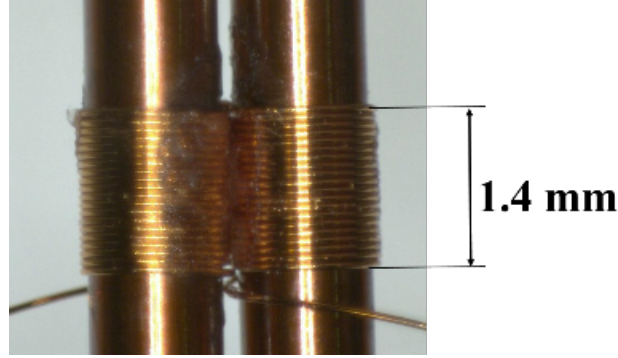


図 3.10 磁化のピックアップコイル

左右のコイルの断面積を S_L 、 S_R 、巻き数を n_L 、 n_R 。磁場の不均一性を考慮し、1回目にそれぞれのコイルに発生する磁場を H_{L1} 、 H_{R1} とする。サンプルを左のチューブに入れたとすると、それぞれのコイルを貫く磁束は

$$\Phi_L = \mu_0 n_L S_L H_{L1} + \mu_0 n_L S_L M \quad (3.1)$$

$$\Phi_R = \mu_0 n_R S_R H_{R1} \quad (3.2)$$

コイルに発生する誘電起電力 V_1 は

$$V_1 = -\frac{d}{dt}(\Phi_L - \Phi_R) = \mu_0 n_L S_L \frac{dM}{dt} - \mu_0 (n_L S_L \frac{dH_{L1}}{dt} - n_R S_R \frac{dH_{R1}}{dt}) \quad (3.3)$$

次に試料を右のチューブに入れ測定を行なう。コイルに発生する誘導起電力 V_2 は、左右それぞれのコイル内部に発生した磁場を H_{L2} 、 H_{R2} とし、

$$V_2 = -\mu_0 n_R S_R \frac{dM}{dt} - \mu_0 (n_L S_L \frac{dH_{L2}}{dt} - n_R S_R \frac{dH_{R2}}{dt}) \quad (3.4)$$

となる。1回目と2回目の磁場発生は同じ充電電圧で行なうため、 $H_{L1} \approx H_{L2}$ 、 $H_{R1} \approx H_{R2}$ である。 V_1 と V_2 の差をとると

$$V_1 - V_2 \approx \mu_0 (n_L S_L + n_R S_R) \frac{dM}{dt} \quad (3.5)$$

となり、磁化の時間微分に比例した信号が得られる。これを積分し磁化 M に比例する値を得ることができる。

図 3.11 は実際に用いた縦型一巻きコイル用磁化測定プローブの写真である。測定プローブの先端に図 3.10 のピックアップコイルが取り付けられている。プローブによりピックアップコイルの巻き数、断面積、導線の接続が異なる。

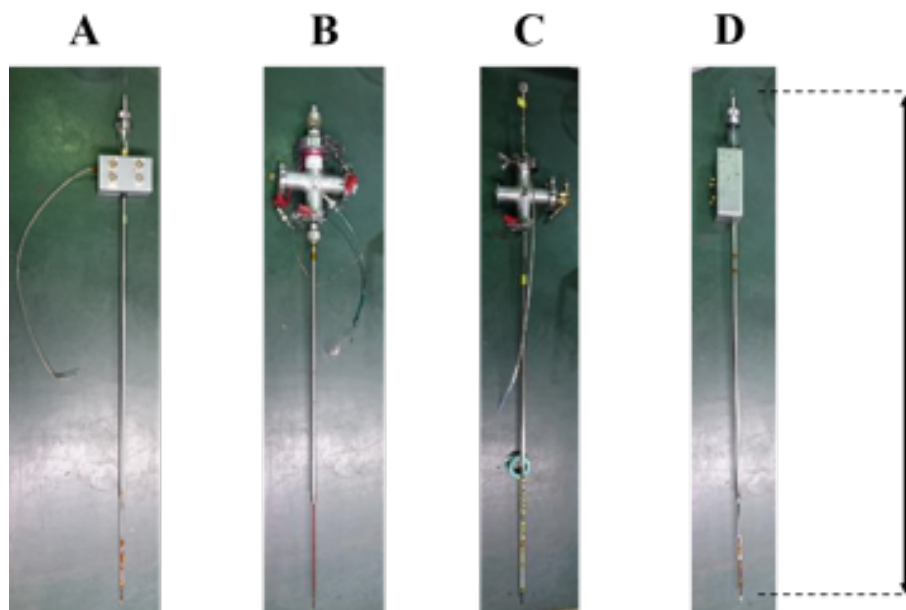


図 3.11 縦型一巻きコイル用磁化測定プローブ

表 3.1 それぞれのプローブのピックアップコイル

プローブ	コイルの巻き数	コイルを巻いたカプトンチューブの外径 (mm)
A	20	1.0
B	16	1.0
C	26	1.3
D	20	1.0

プローブ D は自作した。プローブ D では、ピックアップコイルからの信号を 2 つの端子から測定する差動信号の方式とした。一般的に差動信号では 2 つの信号の差をとるため、グラウンドに入ったノイズの影響を受けにくい。さらにピックアップコイルから SMA 端子間に同軸線を用いたことによりノイズが軽減したという報告があったため [47]、

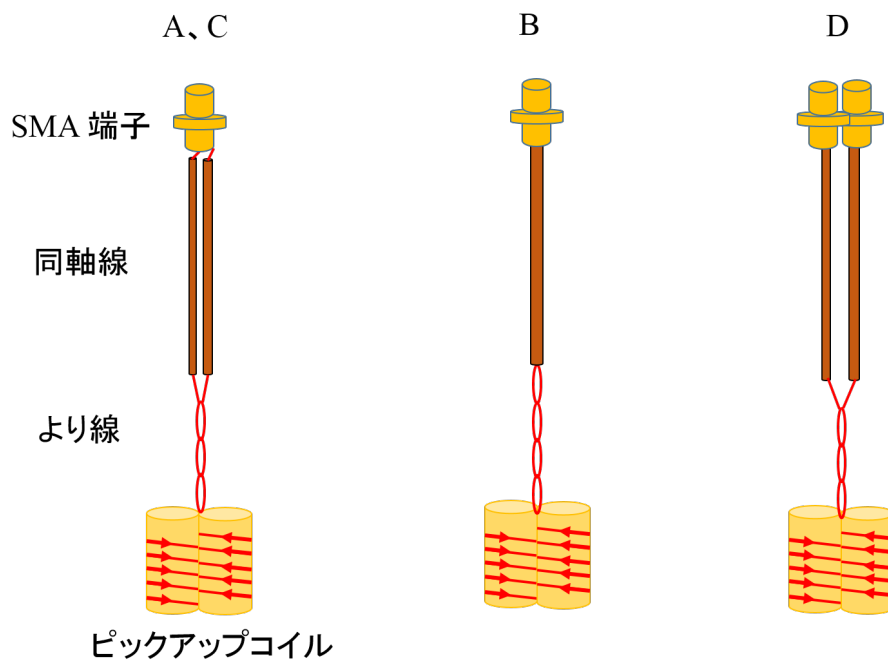


図 3.12 プローブのピックアップコイルから SMA 端子間の接続

プローブ D にも同軸線を採用した。ピックアップコイルは 40 個ほど作り、最も性能がよいものを採用した。

3.4 実験試料

測定に使用した試料は BIP-TENO の単結晶である (図 3.13)。これは大阪府立大学の細越研究室から提供して頂いた。

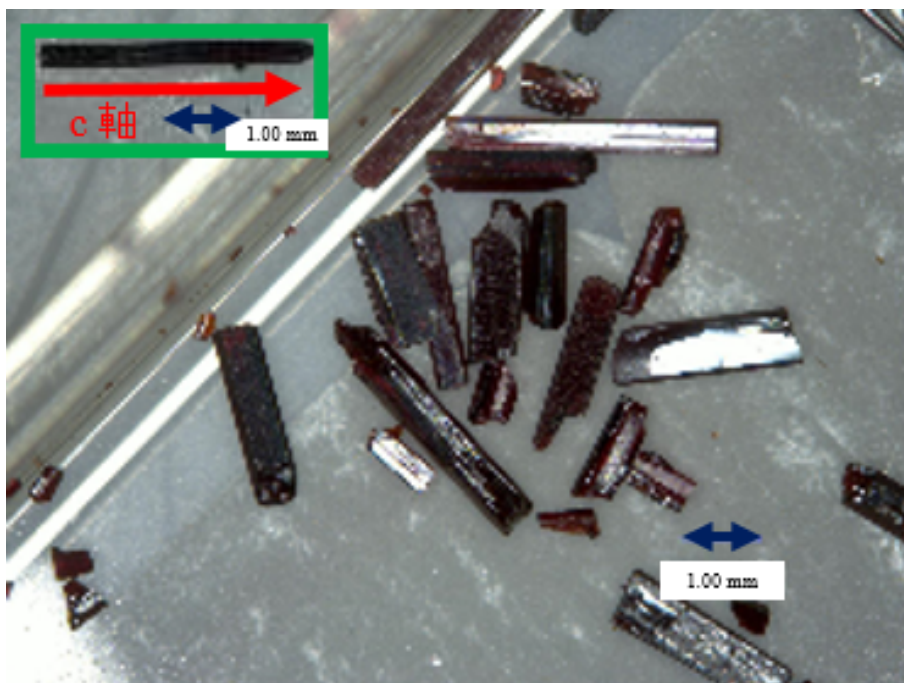


図 3.13 BIP-TENO の単結晶

磁化測定をするにあたり、図 3.14 のように外径 0.7~1.3 mm のカプトンチューブに BIP-TENO の単結晶を数本入れ、これを図 3.10 のピックアップコイルに挿入し測定を行った。

本研究では試料依存性や試料を固定する接着剤の影響などを調べるために複数の試料で測定した。表 3.2 に実験を行なった試料の情報を示す。

表 3.2 磁化測定を行なった試料

試料	単結晶の本数 (本)	単結晶の長さ (mm)	カプトンチューブの外径 (mm)	単結晶を固定した接着剤
a	4	4 ~ 5	0.9	スタイクキャスト 1266
b	2	2 ~ 3	0.9	スタイクキャスト 1266
c	1	5	0.7	なし
d	5	3 ~ 4	1.3	スタイクキャスト 1266

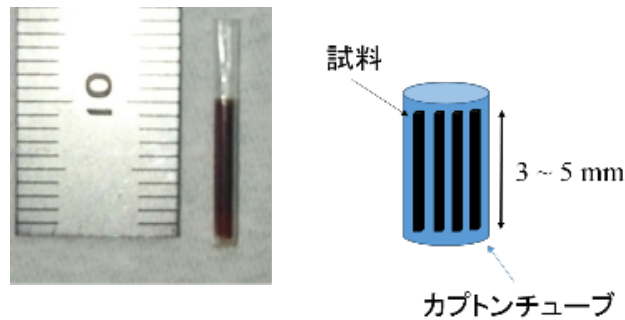


図 3.14 磁化測定用に準備した試料とその概略図

3.5 磁気熱量効果測定

本研究では東京大学物性研究所、金道研究室と共同で BIP-TENO の磁気熱量効果測定を行なった。磁気熱量効果測定では、抵抗温度計のひとつであるセルノックス温度計を用いて試料の温度を測定した。温度計の抵抗測定は 4 端子法を用いた。試料台には熱伝導の小さいパイレックスガラス、そして抵抗の測定に使ったワイヤーには熱伝導率の低いコンスタンタン線 (直径 $25\ \mu\text{m}$ 、長さ $2\ \text{mm}$) を用いた。また、2 流性銀エポキシ (EPO-KEK、H20E) を用いて試料を温度計に貼り付けた (図 3.15)。

サンプル空間は真空になっているため、外部との熱伝導はコンスタンタン線のみとなる。コンスタンタン線の熱伝導は $4\ \text{K}$ で $0.3\ \text{W/m}\cdot\text{K}$ であるため長さ $2\ \text{mm}$ 直径 $25\ \mu\text{m}$ のコンスタンタン線 4 本の熱伝導はおよそ $3 \times 10^{-7}\ \text{W/K}$ である。

一方、セルノックス温度計と試料まわりの熱容量であるが、これは磁性体の BIP-TENO が支配的であると考えられる。BIP-TENO のサンプルの比熱は報告されていないが、仮に $0.01R \sim 1R$ (R は気体定数) 程度の磁気比熱を持つとすると、約 $1\ \text{mg}$ の BIP-TENO は、 $1.66 \times 10^{-7} \sim 1.66 \times 10^{-5}\ \text{J/K}$ の熱容量をもつ。この系の熱緩和時間は $\tau = C/\kappa \approx 0.55 \sim 55.3\ \text{s}$ となる。この熱緩和時間 τ は実験に使った非破壊型パルス磁場の発生時間 $36\ \text{ms}$ よりも十分大きいので、断熱条件での磁気熱量効果測定となる。

セルノックス温度計は温度が上がるにつれて抵抗が下がる負の温度係数をもった温度計である。測定に用いたセルノックス温度計のゼロ磁場下での抵抗の温度依存性を図 3.16 に示す。実際には磁気抵抗効果により磁場の影響を受けるため磁場下では図 3.16 の曲線からずれが生じる。そのためパルス磁場を等温条件で印加する実験を複数回行い、磁場および温度変化によるセルノックス温度計の抵抗値の変化を測定した。(図 3.17)。これによ

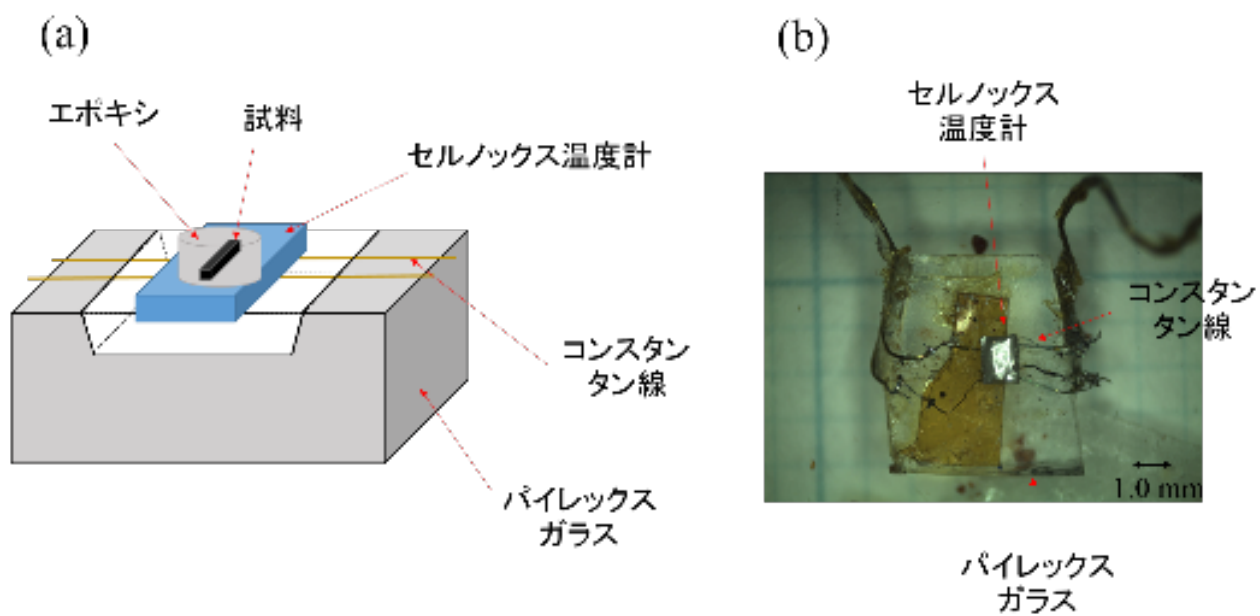


図 3.15 (a) 磁気熱量効果測定の概略図 (b) 測定を行なった試料台を上から撮影した写真

り試料の温度は温度計の抵抗と磁場の関数 $T(H, R)$ となり、磁場とセルノックス温度計の抵抗が分かれば試料の温度を見積ることができる。

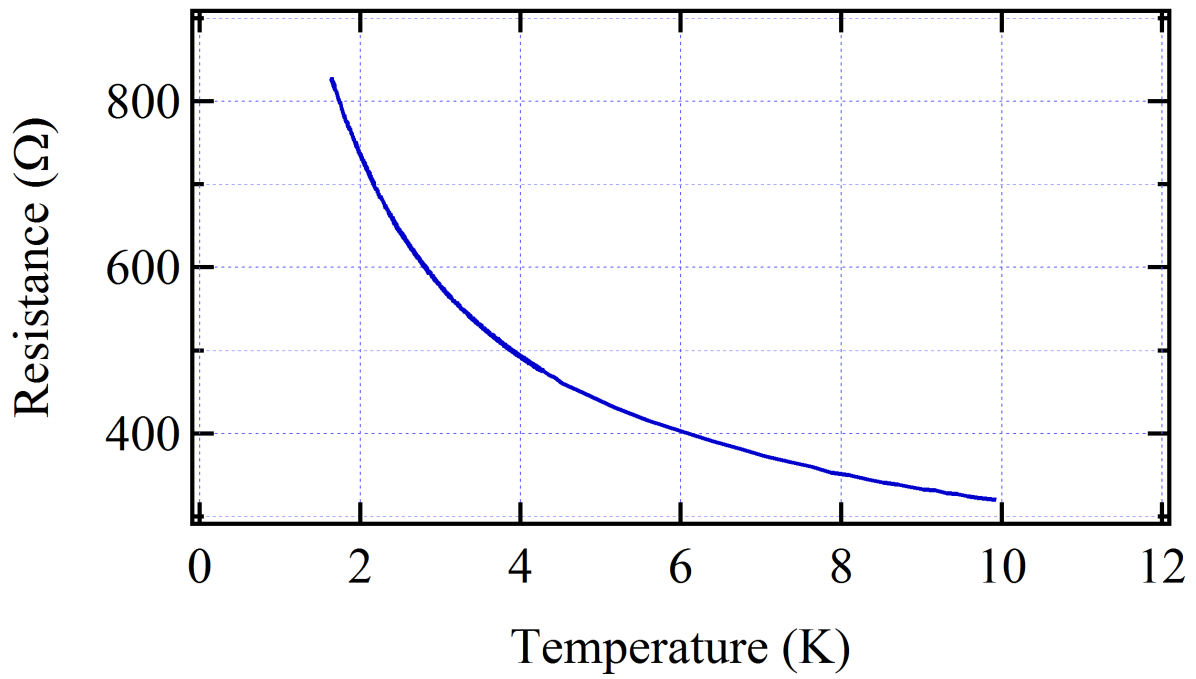


図 3.16 ゼロ磁場下でのセルノックス温度計の温度の抵抗依存性

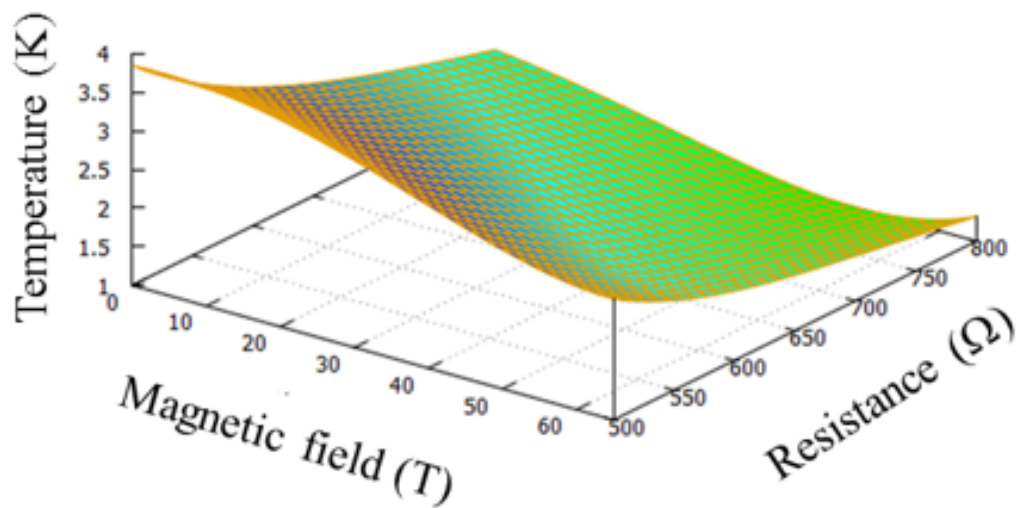


図 3.17 磁場下でのセルノックス温度計の抵抗依存性

4 実験結果

4.1 縦型一巻きコイル法での磁化測定

ここでは一巻きコイル法で行なった BIP-TENO の磁化測定を No.1~No.17 とし、それぞれについて結果を述べる。測定 No.1~No.17 のそれぞれの実験条件は表 4.1 に示した。一巻きコイル法での磁場発生は、コイルの内径、充電電圧により最大磁場が異なる。使用したコンデンサーバンクは 132 μF である。測定の初期温度は No.1~15 が 4.2 K。No.16、17 が 2 K である。

表 4.1 縦型一巻きコイル法の実験条件

測定	コイル内径 (mm)	充電電圧 (kV)	エネルギー (kJ)	最大磁場 (T)	プローブ*1	試料*2
No.1	14	20	26	55	D	a
No.2	14	38	95	100	A	a
No.3	14	38	95	101	A	a
No.4	14	40	106	102	B	a
No.5	18	38	95	77	A	a
No.6	14	38	95	100	D	a
No.7	14	38	95	100	D	a
No.8	14	26	45	70	D	a
No.9	14	26	45	71	D	a
No.10	14	38	95	99	B	b
No.11	14	40	106	102	B	c
No.12	16	40	106	94	C	d
No.13	16	40	106	91	C	d
No.14	16	40	106	88	C	d
No.15	16	40	106	87	C	d
No.16	14	38	95	95	A	a
No.17	14	38	95	95	A	a

各測定では (1) 左右それぞれに試料を入れた際のピックアップコイルからの電圧信号、(2) ピックアップコイルの左右に試料を入れた電圧信号の差 (dM/dt)、(3) 磁場上昇

*1 表 3.11

*2 表 3.2

時の磁化 dM/dt の積分値（磁化 M に対応する）と dM/dB に対応する値、(4) 磁場下降時の dM/dt の積分値と dM/dB に対応する値、の 4 つのグラフを示す。

4.1.1 サンプル a (4.2 K) の測定

[測定 No.1] 測定条件：サンプル a プローブ D コイル内径 14 mm 充電電圧 20 kV
初期温度 4.2 K

図 4.1(a) は発生した磁場の時間依存性 (黒線) と、磁化ピックアップコイルの左右それぞれにサンプルを入れたときに得られた電圧信号の時間依存性である (緑、青線)。磁場発生から $1 \mu\text{s}$ 程度まで、磁場発生の際の電磁ノイズが $\pm 1 \text{ V}$ 程度生じている。 $1 \mu\text{s}$ 以降にも信号にはバックグラウンドがあるが、これは 2 回の測定で再現することが多い。図 4.1(b) は図 4.1(a) の 2 つの信号の差をプロットしたものである。1 回目と 2 回目の測定でバックグラウンドが十分に再現されていると仮定すると、この値が磁化の時間微分 (dM/dt) に比例した信号となる。この測定では磁場上昇時 (Up sweep) には正のピークが 2 つ、磁場下降時 (Down sweep) には負のピークが 2 つ観測された。磁場上昇時のピークを低磁場側から p、q、またそれらに対応すると考えられる磁場下降時でのピークを p^* 、 q^* とする。

図 4.2(a)(b) のグラフ上側は磁場上昇時と磁場下降時それぞれについて、 dM/dt を積分した値^{*3}をプロットした。これは磁化 M に対応するものである。また、図 4.2(a)(b) のグラフ下側は磁場上昇時と磁場下降時それぞれについて、 dM/dt を磁場の時間微分 dB/dt でわった値、すなわち磁場微分 dM/dB の値をプロットしたものを示した。

図 4.2(a) 下側、磁場上昇時の dM/dB には 40 T および 52 T にピークが見られる。この 2 つのピークを低磁場側から B_{C1} 、 B_{C2} とする。これは図 4.1(b) における p,q に対応している。また、図 4.2(b) の下側、磁場下降時の dM/dB には 42 T にピークが観測された。これを B_{C1}^* とする。これは図 4.1(b) における p^* に対応するものである。 q^* は最高磁場付近のため、対応する dM/dB でのピークは観測できなかった。磁化曲線には磁場上昇時、磁場下降時ともに B_{C1} 、 B_{C1}^* のピークの直後に磁化プラトーのような振る舞いが見られる。この磁化プラトーと考えられる領域をそれぞれ P、 P^* とする。

^{*3} 積分は dM/dt の値を長方形近似で行なっている。長方形の横幅は $2.0 \times 10^{-10} \text{ s}$ を横幅 1 としている。縦幅は 2.0×10^{-10} ごとの dM/dt の値を $t = 0$ から足し合わせたものである。したがって、足し合わせは磁場上昇時は磁場 0 から最高磁場にかけて、逆に磁場下降時は最高磁場から磁場 0 にかけて行なっている。また、2 回の磁場発生で完全にバックグラウンドを完全に再現することはできないため積分を行なう際には dM/dt の値に多少のオフセットをかけた後に積分を行なっている。オフセットをかける場合は、40~46 T 付近での dM/dt の値が 0 となるようにオフセットをかけた。その理由は、バックグラウンドが 1 回目と 2 回目の磁場発生で比較的良く再現されている測定 (例えば測定 No.2) で 40~46 T の領域では dM/dt の値が 0 付近でほぼ一定となっていること、先行研究において 40 T から始まる磁化プラトーが観測されていること [28, 29]、の 2 点である。

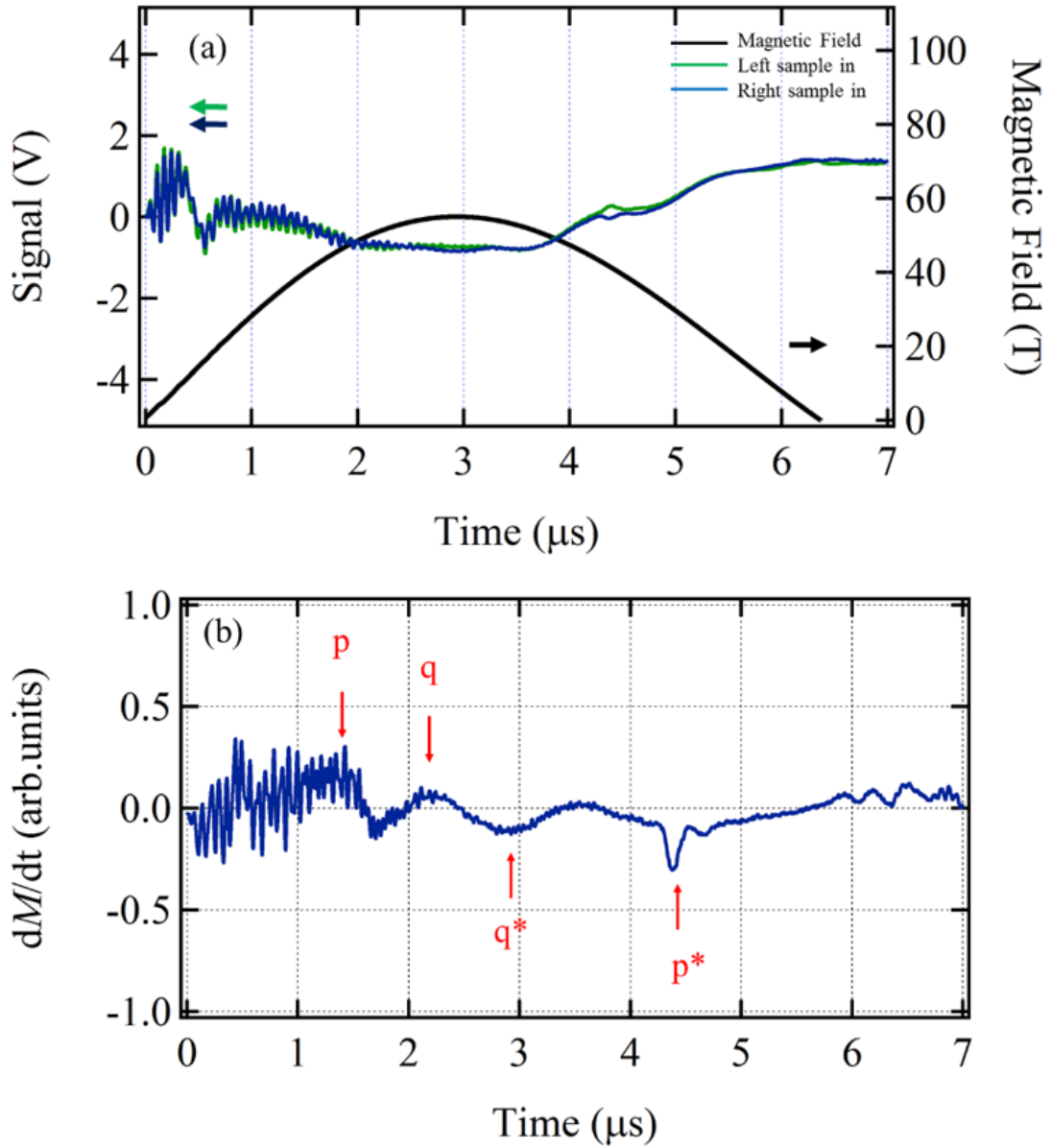


図 4.1 [測定 No.1] (a) ピックアップコイルの左右それぞれに試料を入れた場合の信号と磁場波形 (b) ピックアップコイルの左右に試料を入れた信号の差

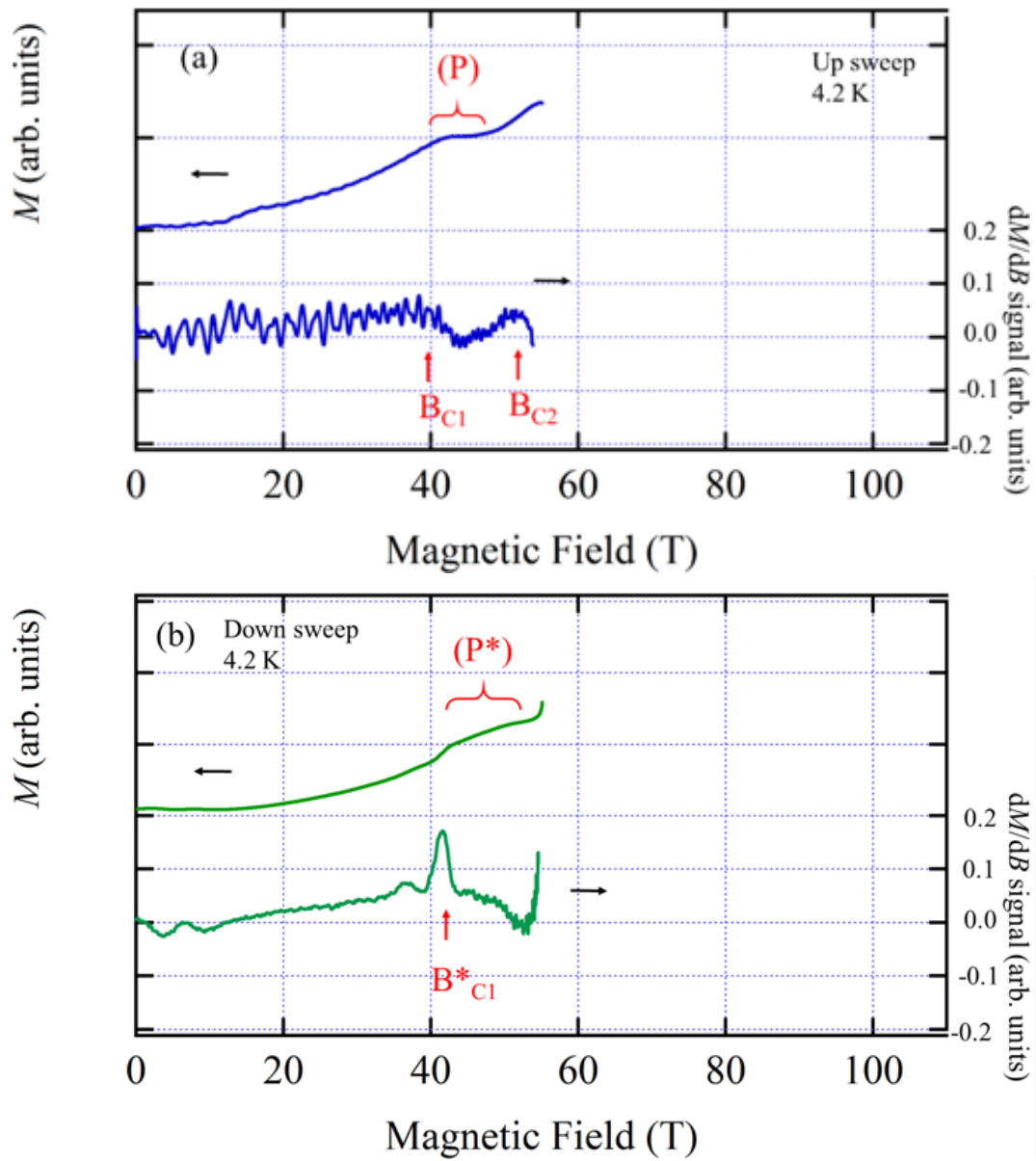


図 4.2 [測定 No.1] (a) 磁場上昇時の dM/dB に比例する信号と磁化曲線 (b) 磁場下降時の dM/dB に比例する信号と磁化曲線

[測定 No.2] 測定条件：サンプル a プローブ A コイル内径 14 mm 充電電圧 38 kV 温度 4.2 K

測定 No.1 よりも充電電圧が高いために $1 \mu\text{s}$ 程度までのスターティングノイズは ± 2 V 程度生じている (図 4.3(a))。 dM/dt には $1 \mu\text{s}$ 以降に図 4.4 に見られるように磁場上昇時に正のピークが 3 つ、磁場下降時に負のピークが 4 つ観測された。

磁場上昇時では測定 No. 1 で観測された p はこの測定ではスターティングノイズに埋もれて観測できていないが、 $1.0 \mu\text{s}$ にピークが見られる。これは測定 No.1 の dM/dt における q のピークと考えられる。さらに高磁場領域において 2 つのピークが観測された。これを r、s とする。磁場下降時には 4 つの負のピークが観測された。低磁場側の 2 つは測定 No. 1 に観測された p^* 、 q^* と考えられる。さらに高磁場に 2 つの負のピークが観測された。この 2 つのピークを低磁場側から r^* 、 s^* とする。

図 4.4(a) の磁場上昇時の dM/dB には測定 No. 1 で観測された dM/dB のピーク B_{C1} はスターティングノイズに埋もれ観測できなかつたが、磁化曲線では測定 No. 1 と同様に 40 T 以降から磁化プラトーのようなふるまいが見られる (P)。さらに高磁場の領域には 3 つの磁化プラトーのようなふるまいが観測された (Q、R、S)。また、 dM/dB には Q、R、S のプラトーに入る直前にピークが観測された (B_{C2} 、 B_{C3} 、 B_{C4})。このピークの磁場の値はそれぞれ 51 T、65 T、89 T である。

図 4.4(b) の磁場下降時の磁化曲線においても、測定 No.1 と同様に 40 T から磁化プラトーのようなふるまいをしていることが確認できる (P^*)。さらに高磁場にも 3 つのプラトーのようなふるまいが見られる。これらを低磁場から Q^* 、 R^* 、 S^* とする。これらの磁化プラトーは磁場上昇時と磁場下降時では P と P^* 、Q と Q^* 、R と R^* 、S と S^* が対応すると考えられる。磁場下降時でも磁化プラトーのようなふるまいをする P^* 、 Q^* 、 R^* 、 S^* の直前に dM/dB でピークが観測された (B_{C1}^* 、 B_{C2}^* 、 B_{C3}^* 、 B_{C4}^*)。これらの磁場値は B_{C1}^* から 38 T、54 T、74 T、94 T である。

測定 No.1 と No.2 で観測された dM/dt でのピークを示す磁場値、 dM/dB のピークを示す磁場値、磁化プラトーのようなふるまいを示す領域は、以降に示す測定においても再現性よく観測された。

以降、磁場上昇時での 39 T、52 T、67 T、90 T 付近の dM/dt でのピークを p、q、r、s、 dM/dB でのピークを B_{C1} 、 B_{C2} 、 B_{C3} 、 B_{C4} とする。また、40~46 T、53~63 T、77~85 T、93 T~、付近の dM/dt の積分値 (磁化に対応する) が一定になるようなふるまいが見られる領域を P、Q、R、S と表す。

磁場下降時では 40 T、56 T、75 T、94 T 付近の dM/dt のピークを p^* 、 q^* 、 r^* 、 s^* 、 dM/dB でのピークを B_{C1}^* 、 B_{C2}^* 、 B_{C3}^* 、 B_{C4}^* とする。40~50 T、58~64 T、76~83 T、

96 T~付近の dM/dt の積分値が一定になるようなふるまいが見られる領域を P*、Q*、R*、S*と表す。

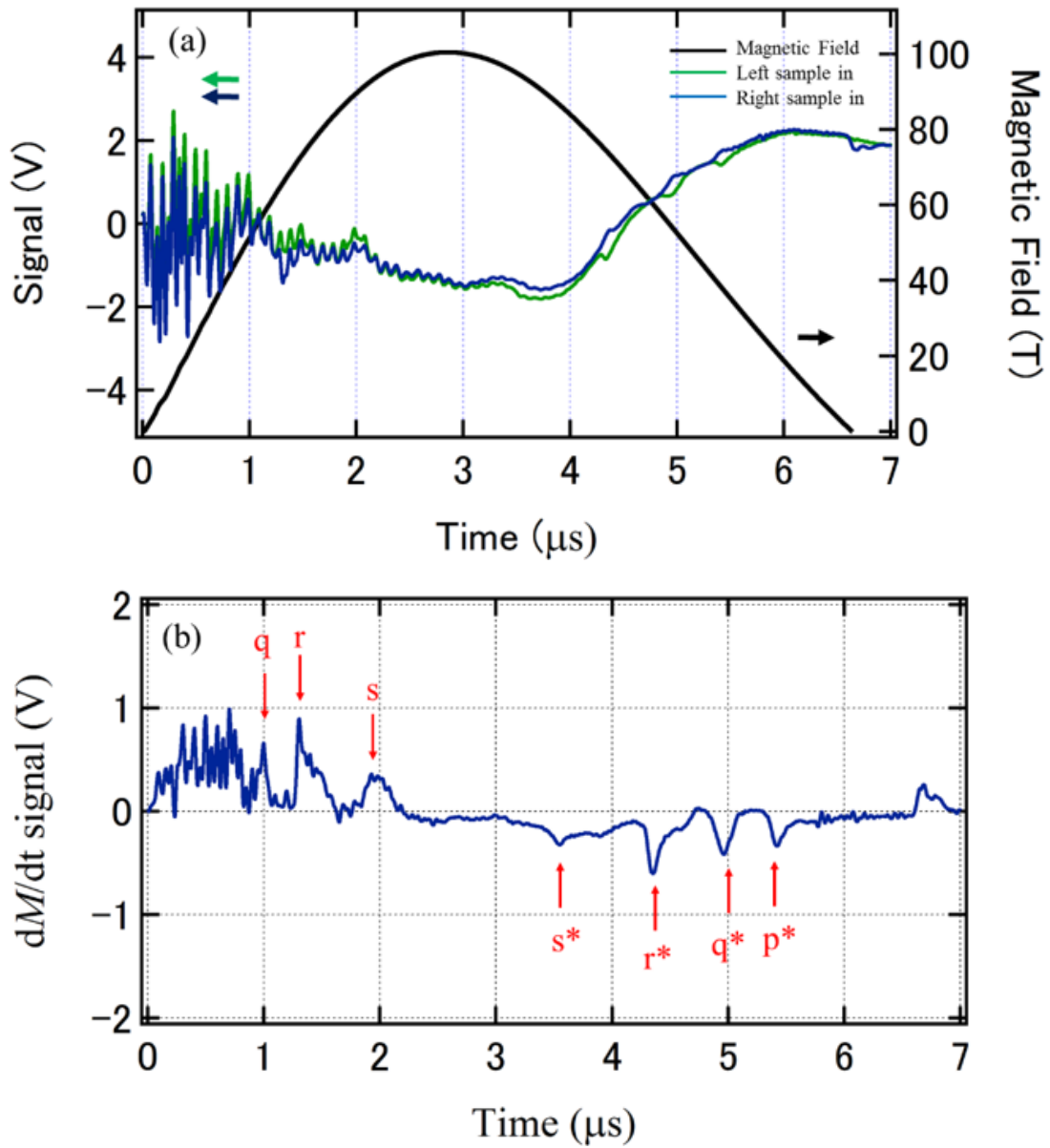


図 4.3 [測定 No.2] (a) ピックアップコイルの左右それぞれに試料を入れた場合の信号と磁場波形 (b) ピックアップコイルの左右に試料を入れた信号の差

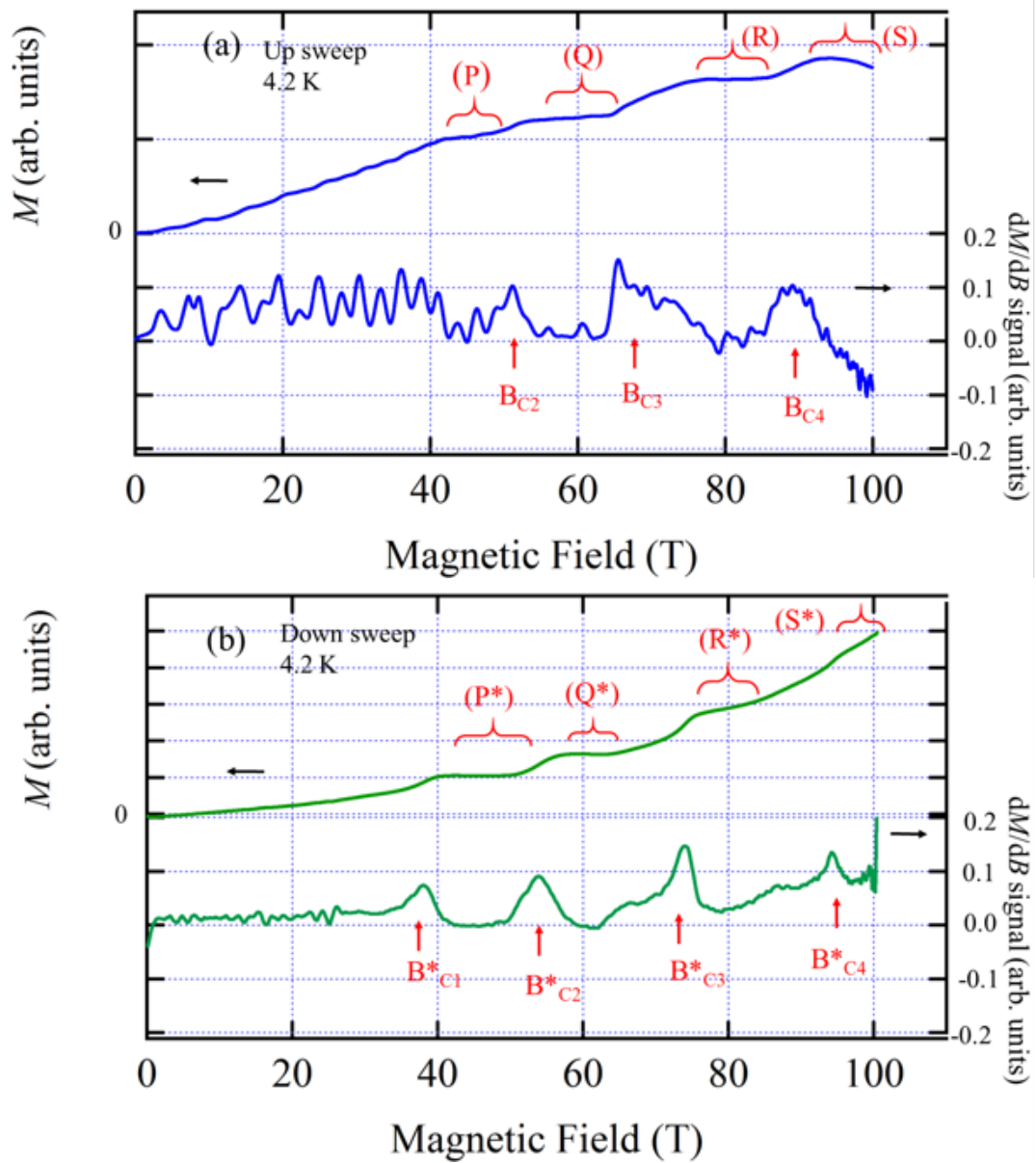


図 4.4 [測定 No.2] (a) 磁場上昇時の dM/dB に比例する信号と磁化曲線 (b) 磁場下降時の dM/dB に比例する信号と磁化曲線

[測定 No.3] 測定条件：サンプル a プローブ A コイル内径 14 mm 充電電圧 38 kV
初期温度 4.2 K

測定 No.2 と同じ条件での測定であるが、図 4.5(a) を見れば分かる通り、1 回目と 2 回目の測定でバックグラウンドが十分に再現していない。図 4.5(b) の dM/dt には磁場上昇時に q、r、磁場下降時に p*、q*、r* のピークが観測された。

図 4.6 の dM/dB には磁場上昇時に $B_{C3} = 69\text{T}$ 、磁場下降時に $B_{C1}^* = 38\text{T}$ 、 $B_{C2}^* = 54\text{T}$ 、 $B_{C1}^* = 74\text{T}$ のピークが確認された。バックグラウンドが十分に引ききかれていないために dM/dt の積分値の値は、80 T 以降で急激に発散した。そのため図 4.6 (a)(b) 磁化曲線は発散を始める直前までのものとした。

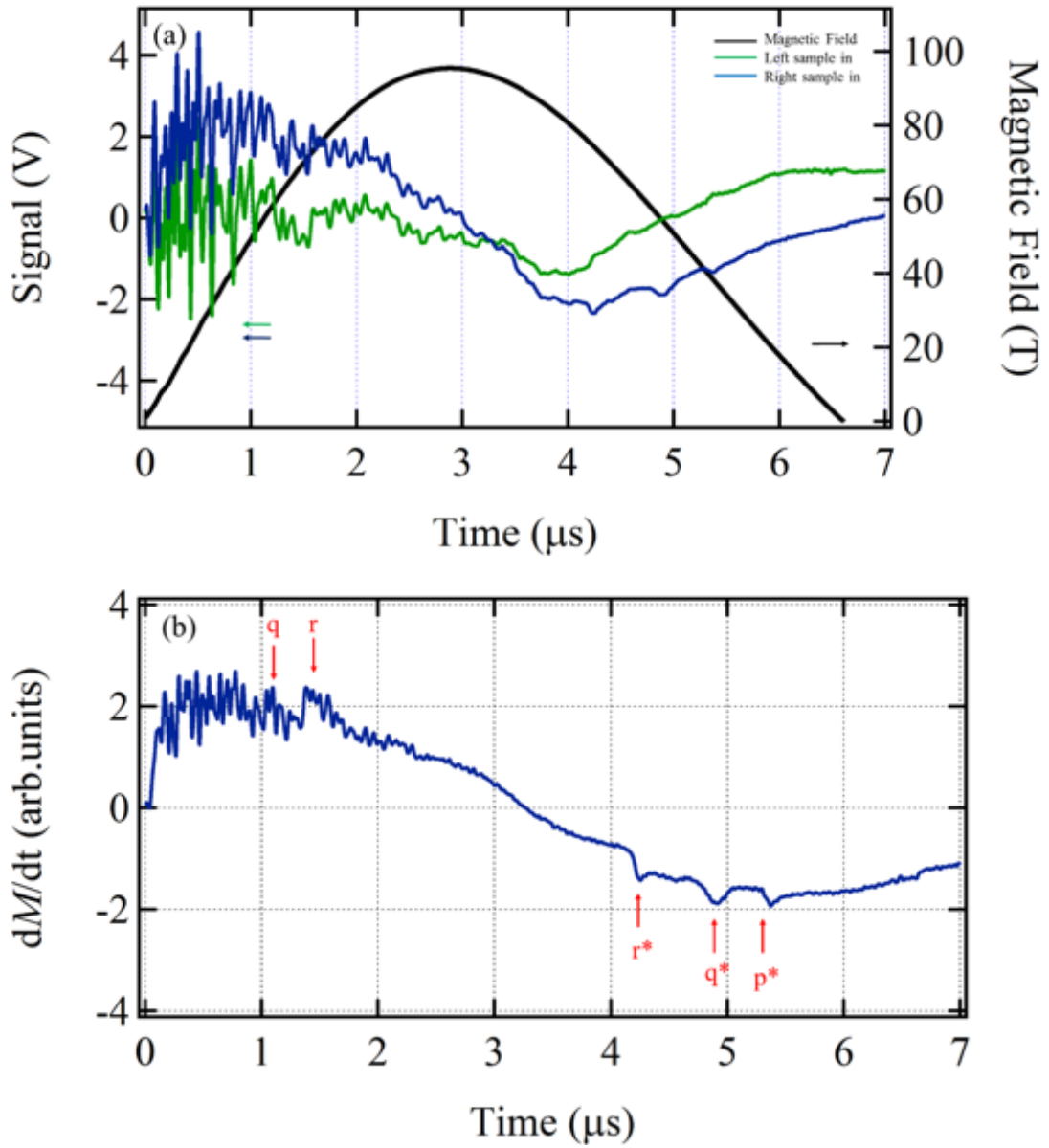


図 4.5 [測定 No.3] (a) ピックアップコイルの左右それぞれに試料を入れた場合の信号と磁場波形 (b) ピックアップコイルの左右に試料を入れた信号の差

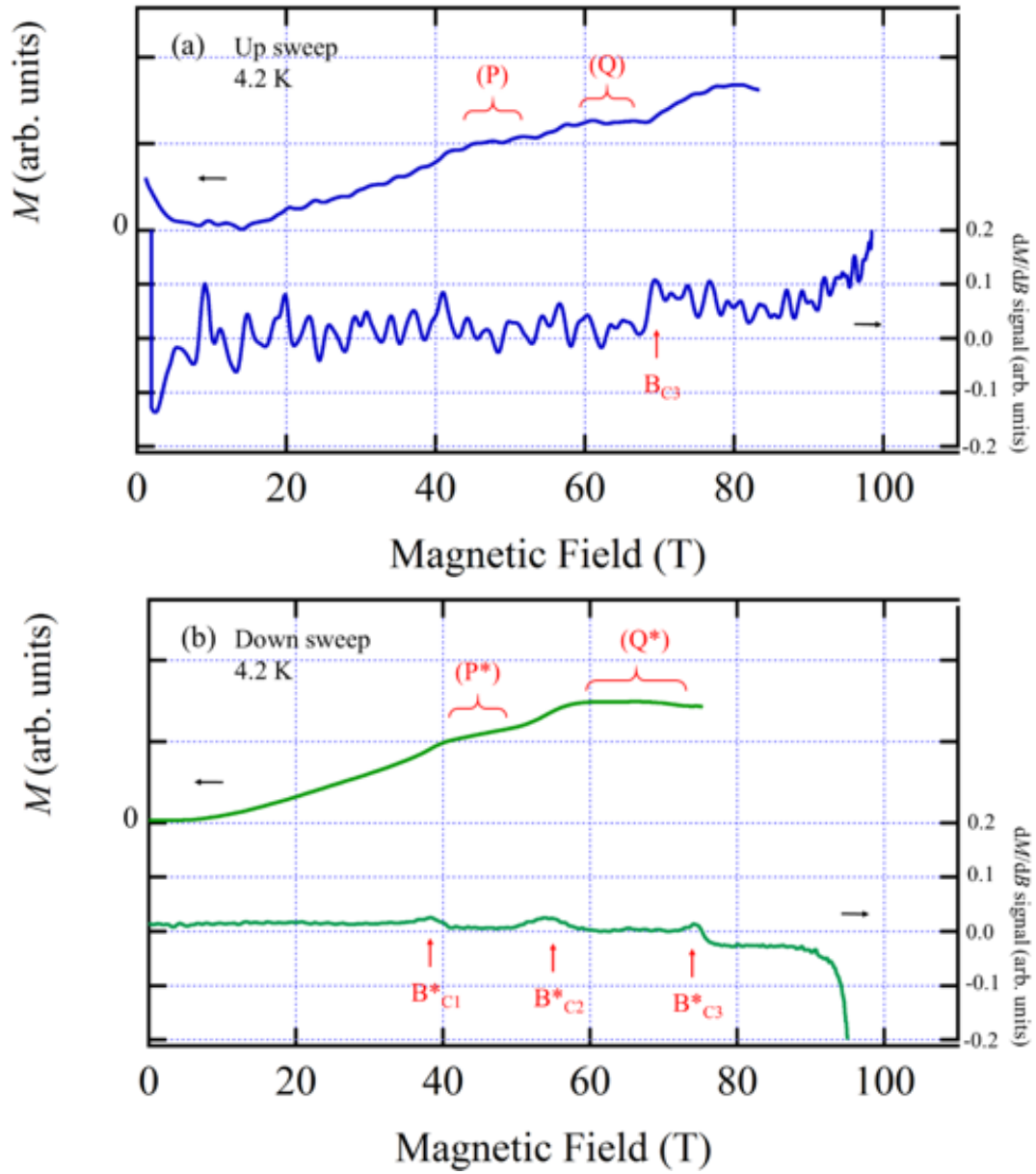


図 4.6 [測定 No.3] (a) 磁場上昇時の dM/dB に比例する信号と磁化曲線 (b) 磁場下降時の dM/dB に比例する信号と磁化曲線

[測定 No.4] 測定条件：サンプル a プローブ B コイル内径 14 mm 充電電圧 40kV
初期温度 4.2 K

この測定では、4.7(b) の dM/dt に磁場上昇時に q、r、s のピークが、磁場下降時には p*、q*、r*、s* のピークが観測された。磁場上昇時の磁化曲線 (図 4.8(a)) には P、Q、R、S の磁化プラトーのようなふるまいが見られた。4.7(b) をみると約 3 μs 以降には約 3 μs から 5 μs (磁場下降時の 50~100 T 付近) にかけて傾きをもったバックグラウンドが残ってしまった。そのため図 4.8(b) の dM/dB も 50 T 以降から右肩上がりになってしまっている。 dM/dt の積分値は 50 T 以降から急激に発散するかたちになった。これはバックグラウンドの影響により正しい磁化曲線が得られないためである。したがって磁化曲線は 50 T までのものとした。

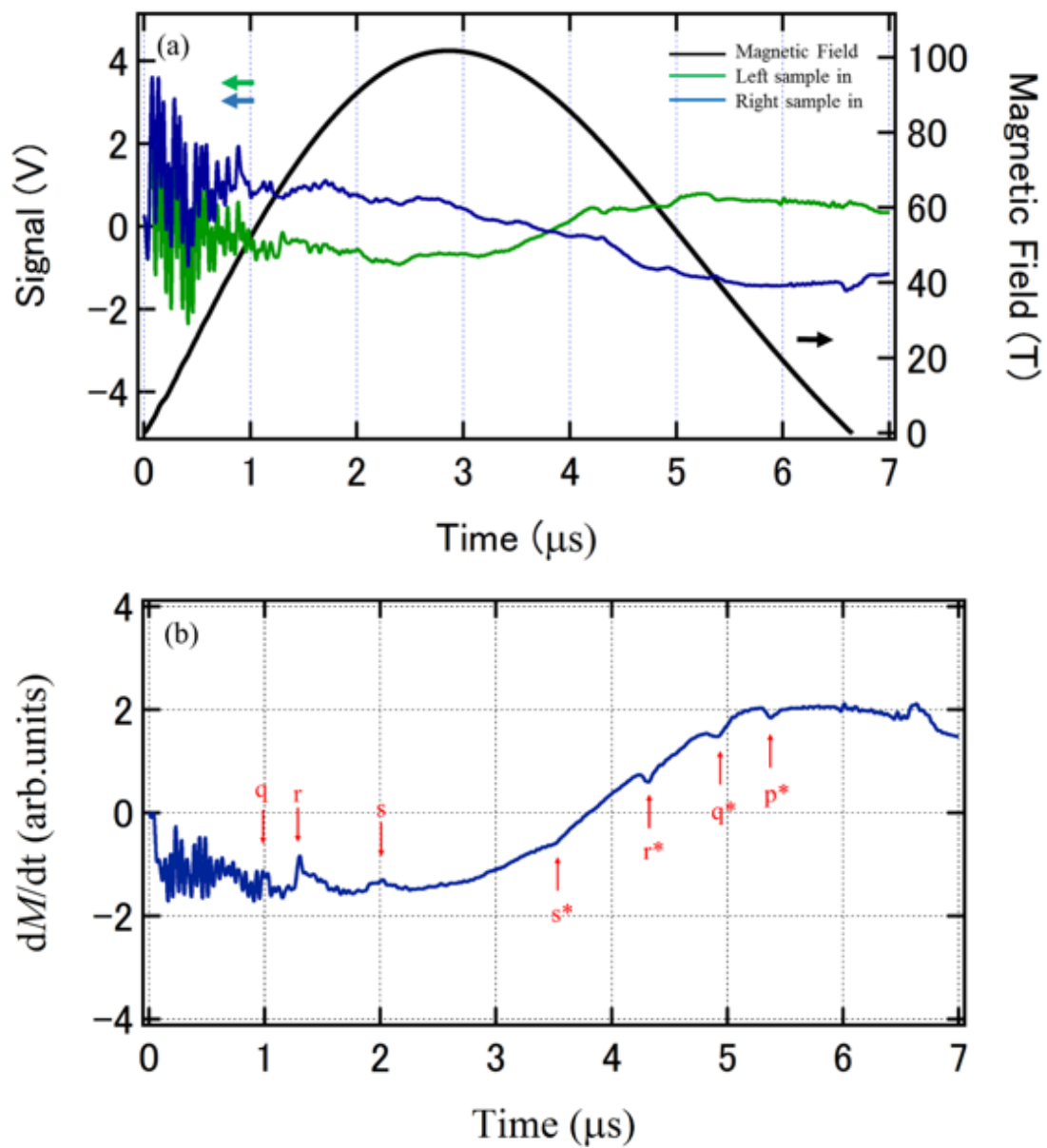


図 4.7 [測定 No.4] (a) ピックアップコイルの左右それぞれに試料を入れた場合の信号と磁場波形 (b) ピックアップコイルの左右に試料を入れた信号の差

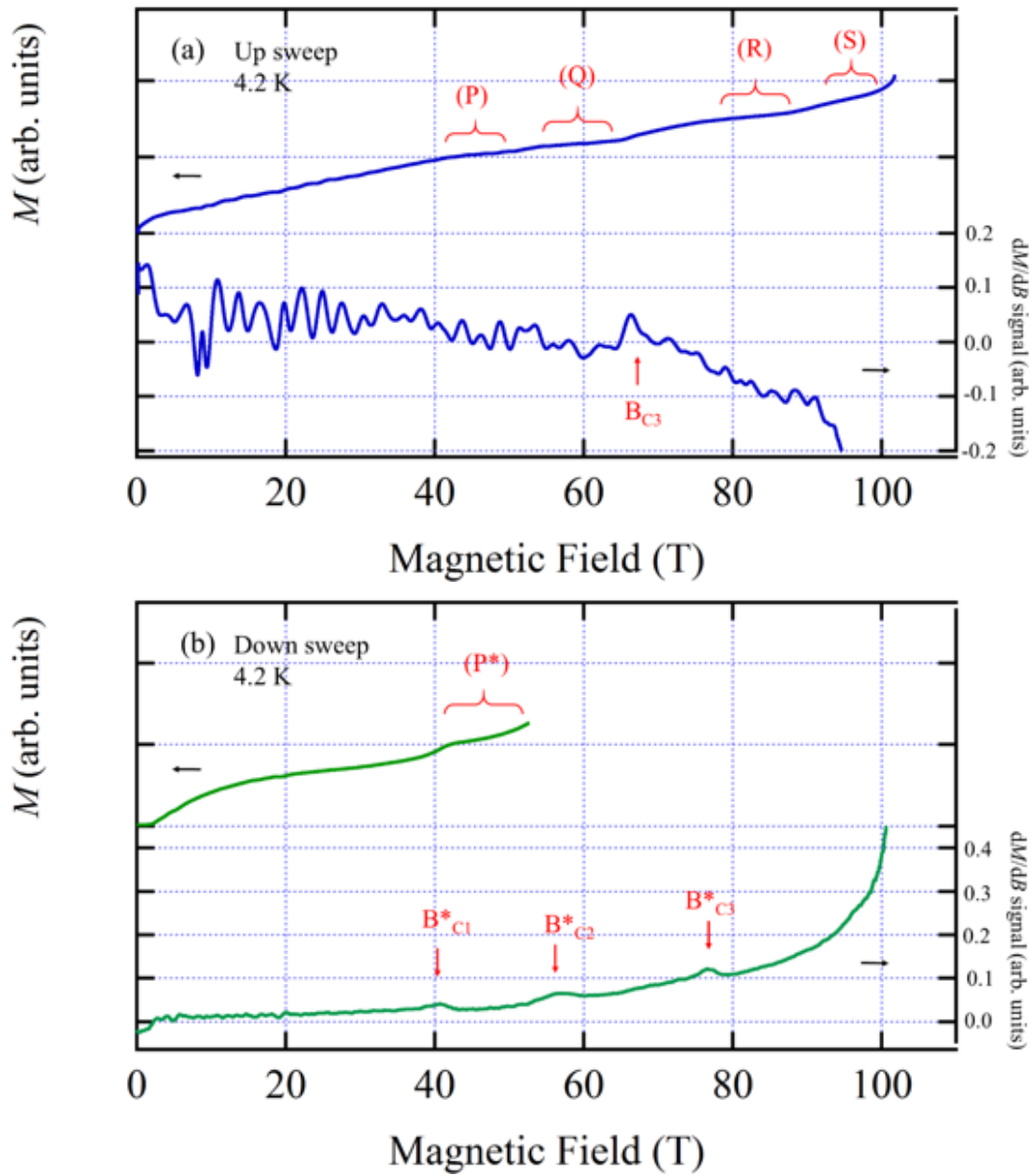


図 4.8 [測定 No.4] (a) 磁場上昇時の dM/dB に比例する信号と磁化曲線 (b) 磁場下降時の dM/dB に比例する信号と磁化曲線

[測定 No.5] 測定条件：サンプル a プローブ A コイル内径 18 mm 充電電圧 38kV
初期温度 4.2 K

この測定では、サンプルをピックアップコイルの右側に入れた際の 5.5 μ s 付近に異常な信号が入った (図 4.9(a) の青線)。図 4.9(b) の dM/dt には磁場上昇時に q、r のピーク、磁場下降時に p*、q*、r* のピークが観測された。

図 4.10(b) の磁場下降時の磁化曲線は 0 T から 40 T にかけて磁化が下がっていくような結果が得られた。これは磁場発生から 5.5 μ s 付近 (磁場下降時の 38 T 付近) のノイズ影響し、0 T から 38 T までの磁化曲線は正しい値は得られていないためと考えられる。

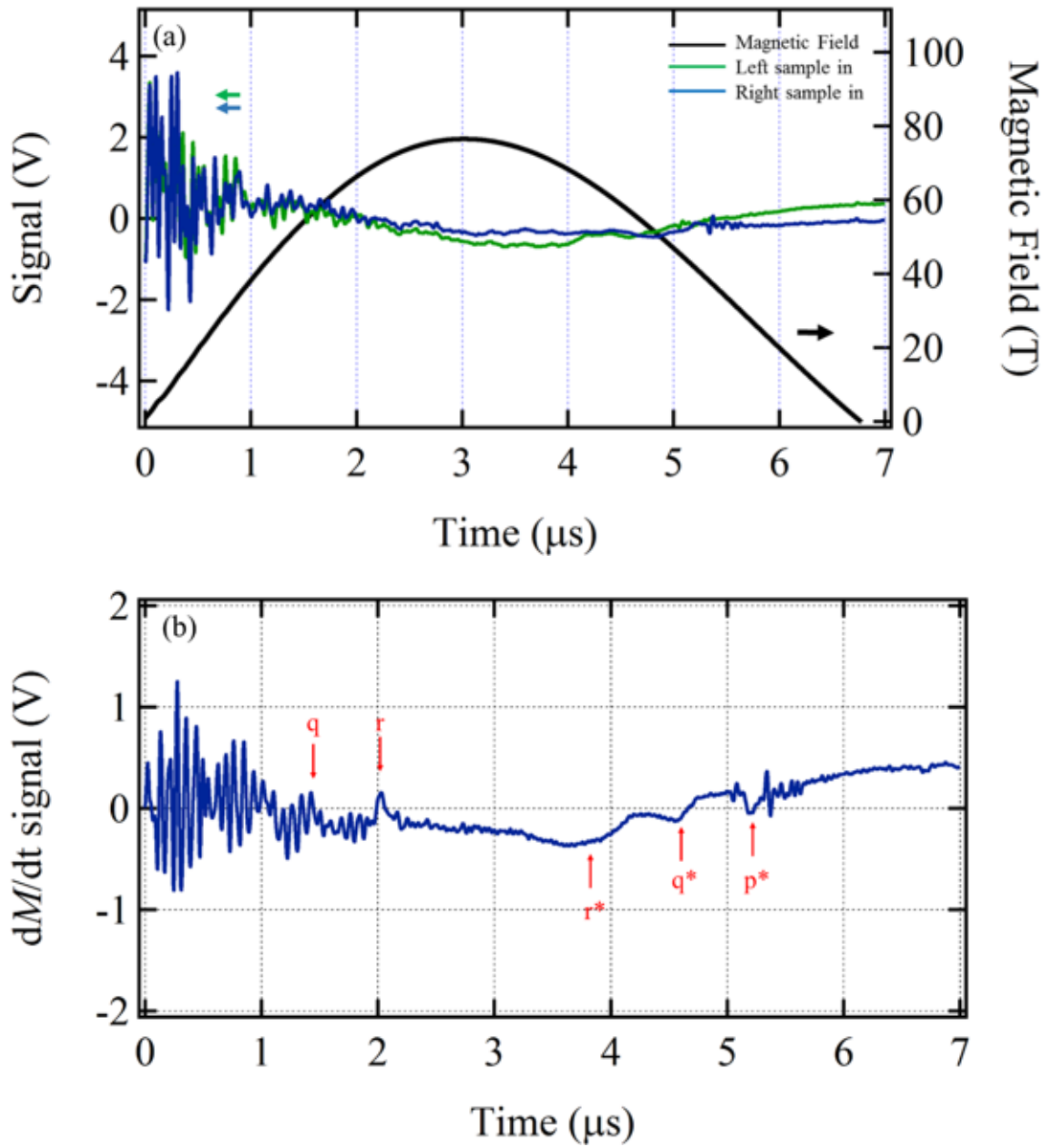


図 4.9 [測定 No.5] (a) ピックアップコイルの左右それぞれに試料を入れた場合の信号と磁場波形 (b) ピックアップコイルの左右に試料を入れた信号の差

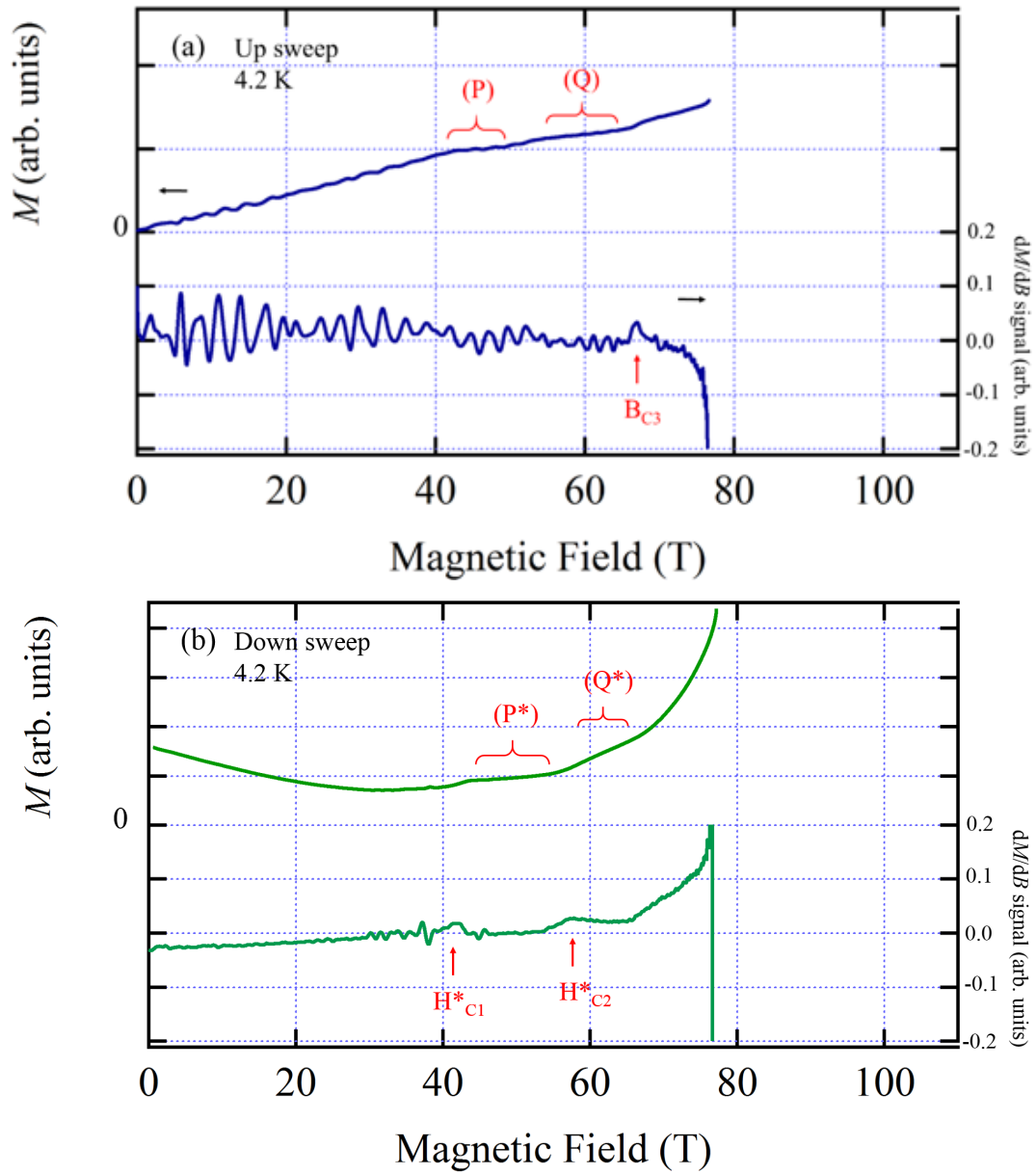


図 4.10 [測定 No.5] (a) 磁場上昇時の dM/dB に比例する信号と磁化曲線 (b) 磁場下降時の dM/dB に比例する信号と磁化曲線

[測定 No.6] 測定条件：サンプル a プローブ D コイル内径 14 mm 充電電圧 38kV
初期温度 4.2 K

この測定では $1 \mu\text{s}$ 程度までのスターティングノイズが 10 V 程度と大きいものとなった。図 4.12(a) の磁場上昇時の dM/dB は 45 T 程度まで大きなノイズが見られる。磁場下降時はスターティングノイズも減少していき、1 回目と 2 回目の磁場発生でバックグラウンドがよく再現されている。磁化曲線に P*、Q*、R* の領域、 dM/dB に B_{C1}^* 、 B_{C2}^* 、 B_{C3}^* が観測された。

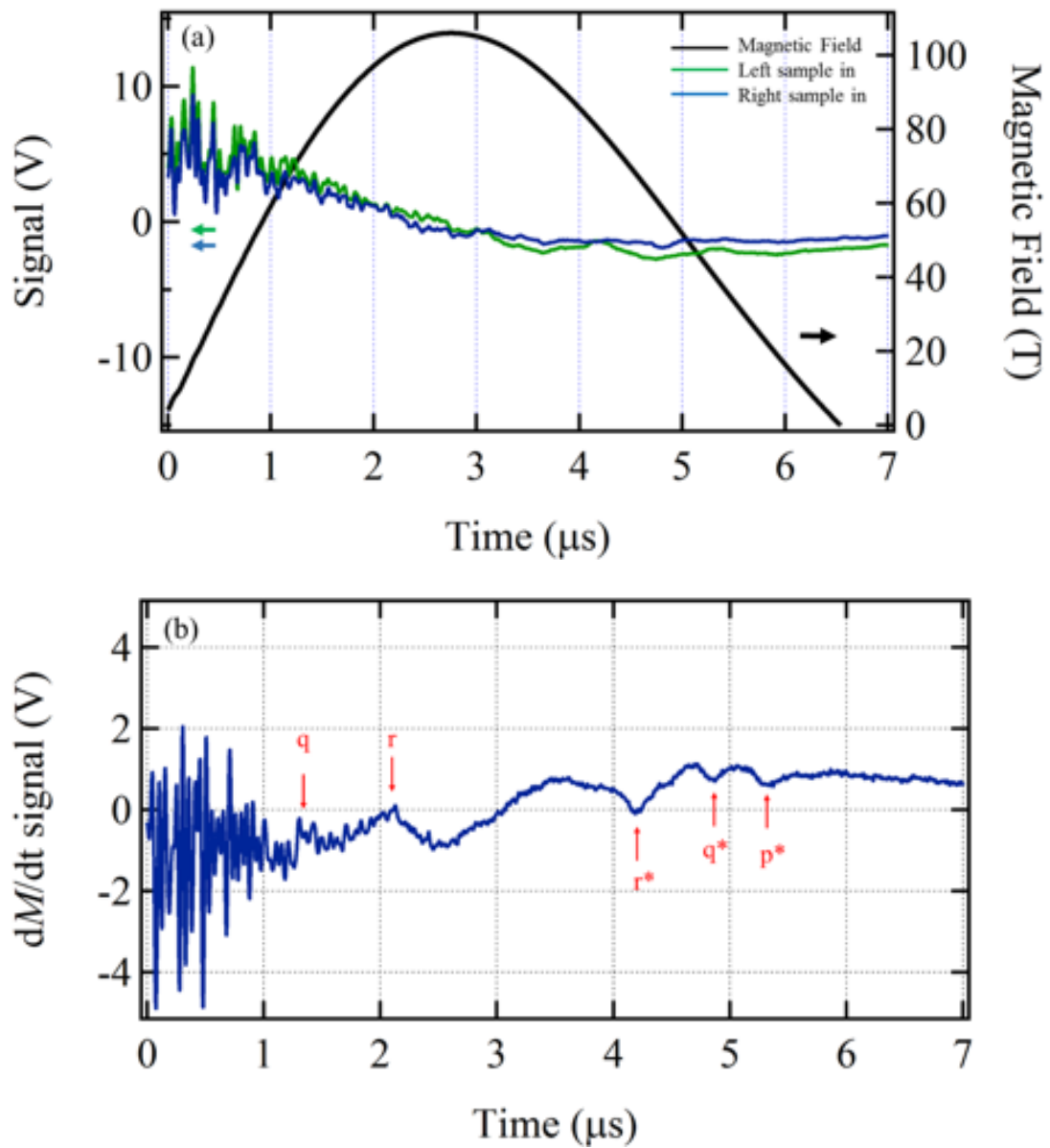


図 4.11 [測定 No.6] (a) ピックアップコイルの左右それぞれに試料を入れた場合の信号と磁場波形 (b) ピックアップコイルの左右に試料を入れた信号の差

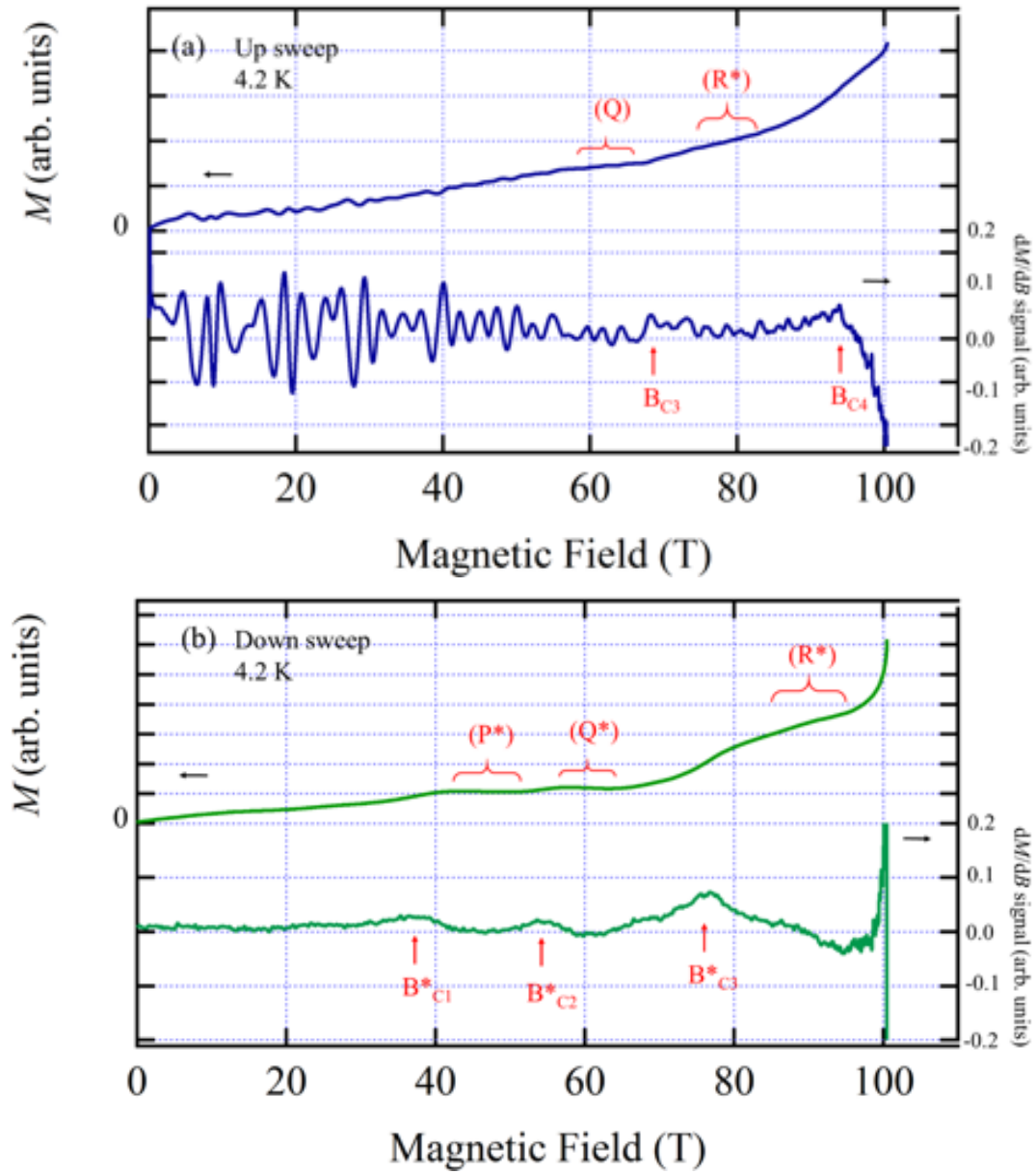


図 4.12 [測定 No.6] (a) 磁場上昇時の dM/dB に比例する信号と磁化曲線 (b) 磁場下降時の dM/dB に比例する信号と磁化曲線

[測定 No.7] 測定条件：サンプル a プローブ D コイル内径 14 mm 充電電圧 38kV
初期温度 4.2 K

この測定は測定 No.6 と同様の条件で行なったものであるが、スターティングノイズが No.6 よりも大きくなった。したがって、図 4.14(a) の磁場上昇時の M および dM/dB には明確なプラトーやピークは観測できていない。図 4.14(b) の磁場下降時の dM/dB には B_{C1}^* 、 B_{C2}^* 、 B_{C3}^* のピークが見られ、 M には P*、Q* のプラトーのようなふるまいが観測された。

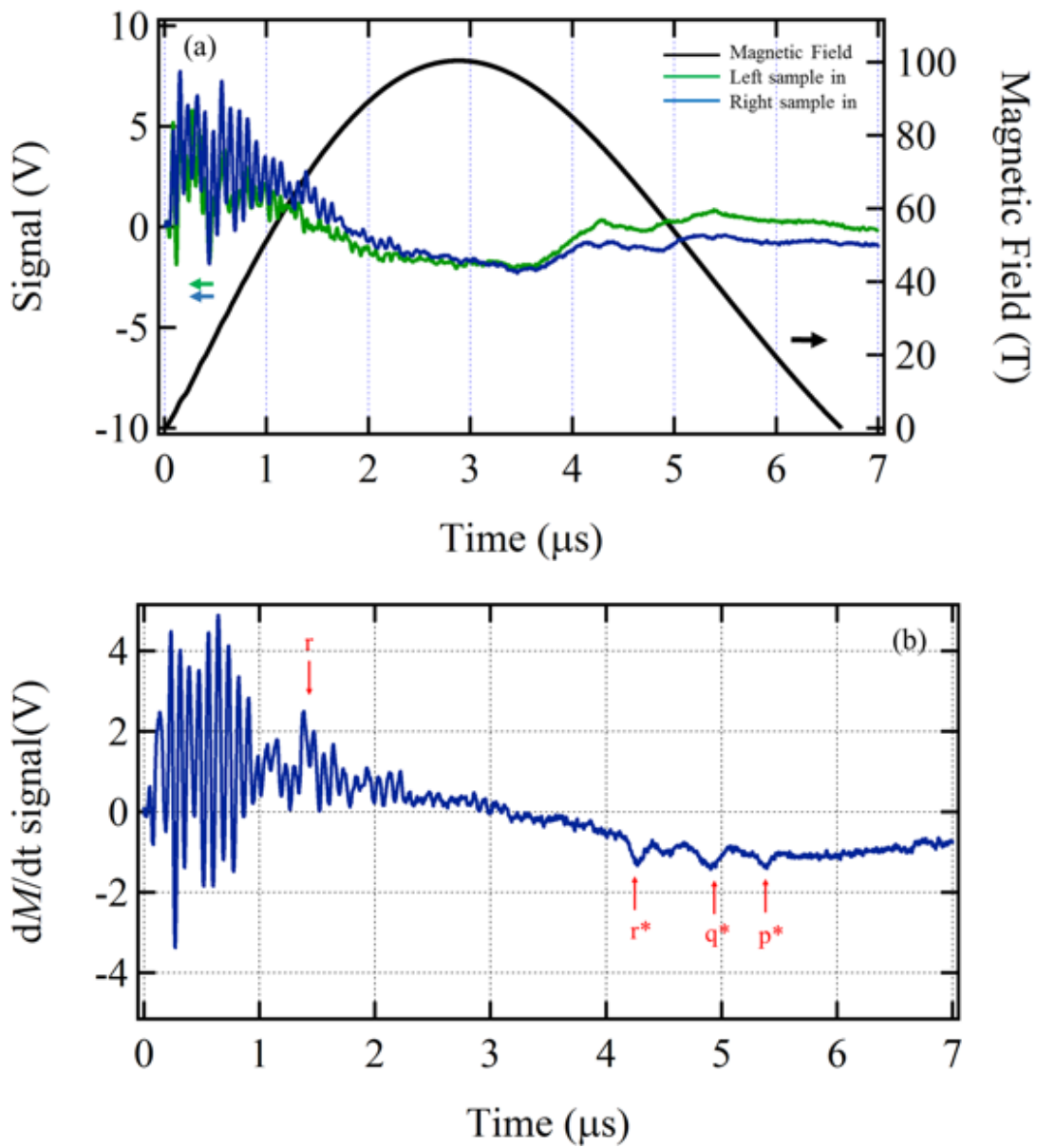


図 4.13 [測定 No.7] (a) ピックアップコイルの左右それぞれに試料を入れた場合の信号と磁場波形 (b) ピックアップコイルの左右に試料を入れた信号の差

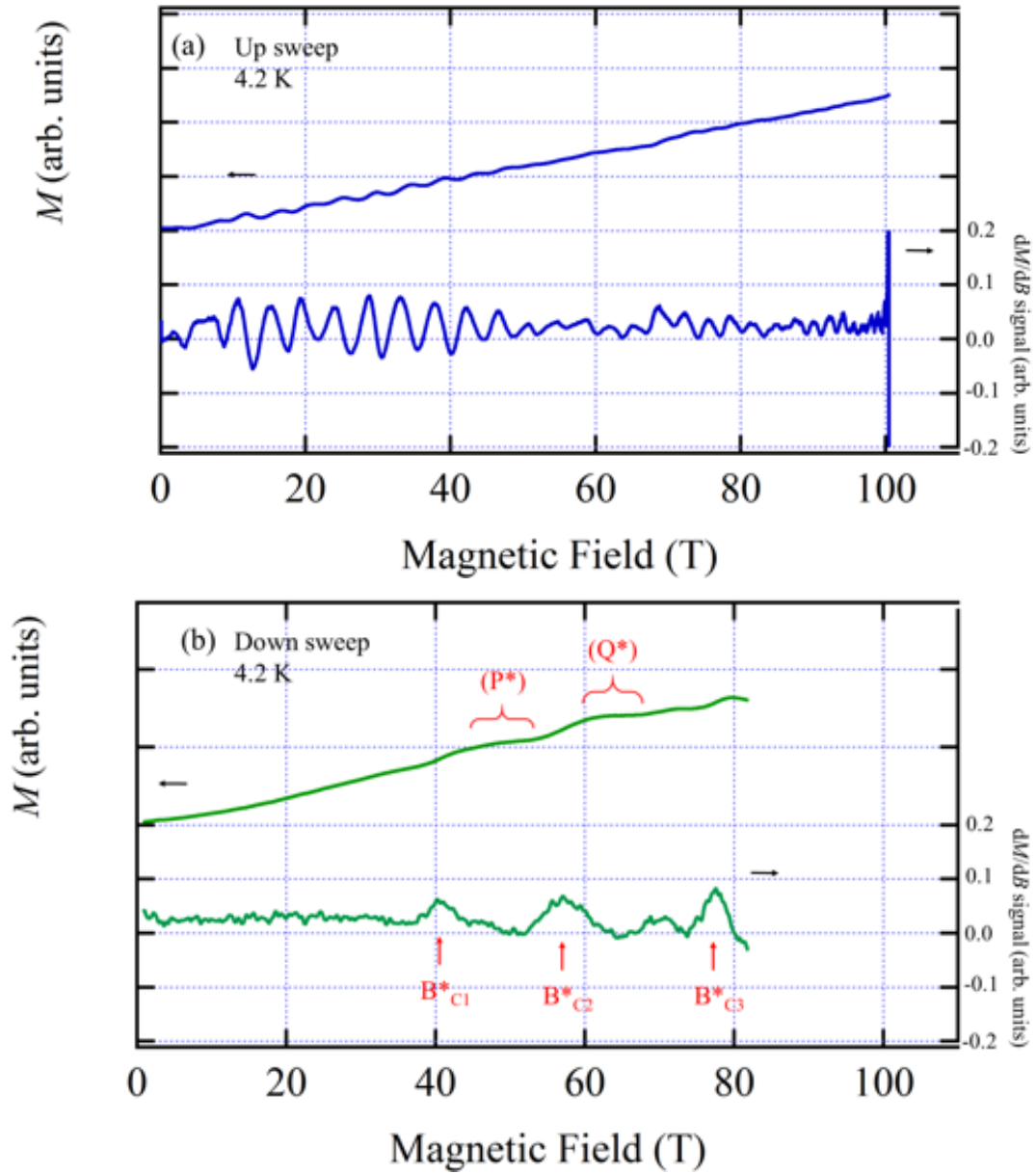


図 4.14 [測定 No.7] (a) 磁場上昇時の dM/dB に比例する信号と磁化曲線 (b) 磁場下降時の dM/dB に比例する信号と磁化曲線

[測定 No.8] 測定条件：サンプル a プローブ D コイル内径 14 mm 充電電圧 26kV
初期温度 4.2 K

この測定は、電圧を下げ 26 kV と低めにし、スターティングノイズを減らし磁場上昇時を精度よく測定するために行なった。図 4.16(a) の磁場上昇時の磁化曲線は 43 T から 48 T 付近にかけて一定の値になっているのと (P)、 dM/dB においても P に対応する範囲で値が 0 付近で一定になっていることが確認できる。

磁場下降時にはバックグラウンドが 1 回目と 2 回目の磁場発生で十分に再現できず、図 4.16(b) の磁化曲線は正しいものを得られていないと考えられる。

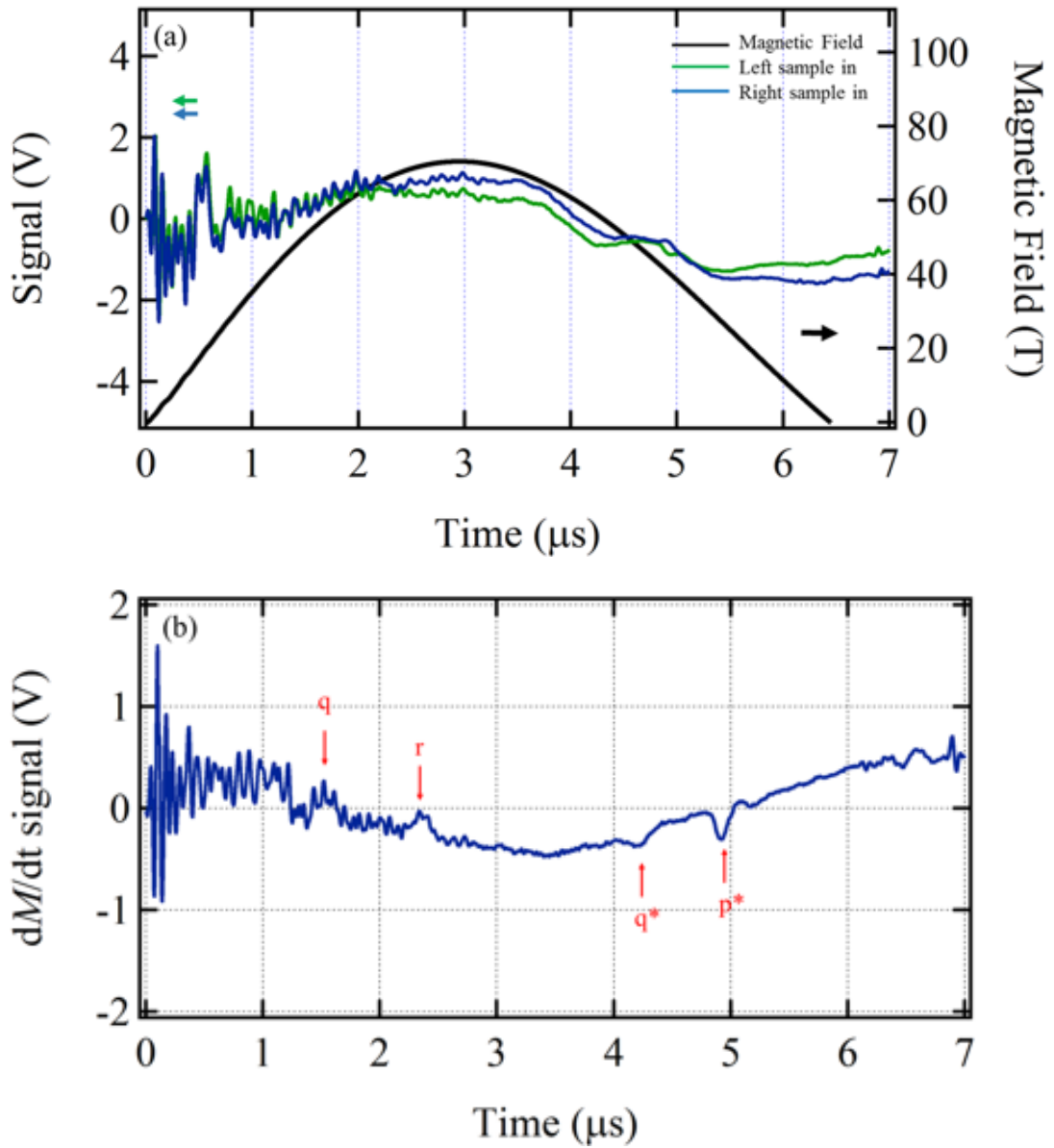


図 4.15 [測定 No.8] (a) ピックアップコイルの左右それぞれに試料を入れた場合の信号と磁場波形 (b) ピックアップコイルの左右に試料を入れた信号の差

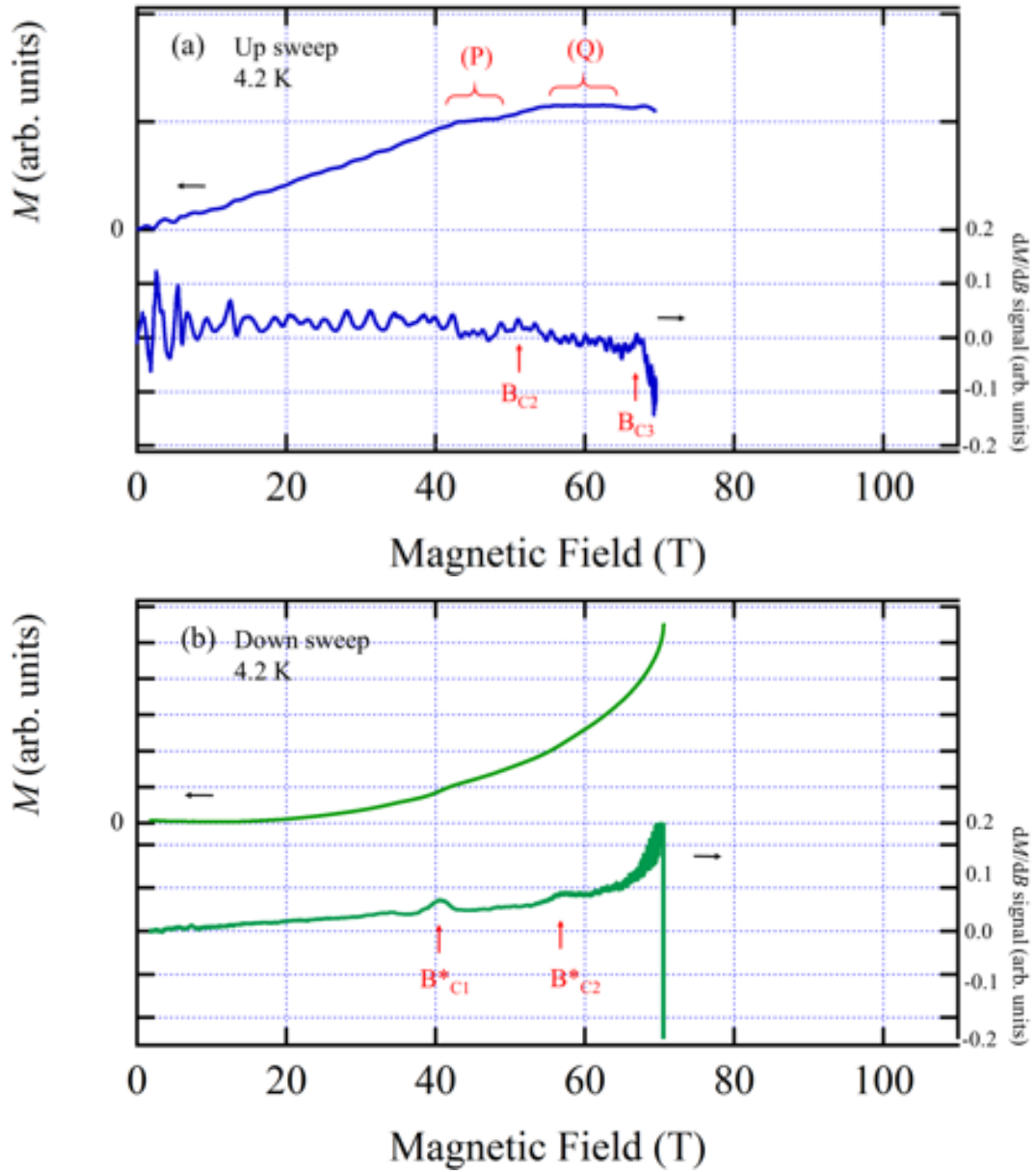


図 4.16 [測定 No.8] (a) 磁場上昇時の dM/dB に比例する信号と磁化曲線 (b) 磁場下降時の dM/dB に比例する信号と磁化曲線

[測定 No.9] 測定条件：サンプル a プローブ D コイル内径 14 mm 充電電圧 26kV
初期温度 4.2 K

この測定は測定 No 8 と同じ条件での測定である。サンプルを右に入れた測定で磁場発生から $4 \mu\text{s}$ で異常な信号が入った (図 4.17(a) の青線)。そのため磁化 M および dM/dB は磁場上昇時のみ示す。磁場上昇時は図 4.17(b) の dM/dt には $1.1 \mu\text{s}$ (磁場値は 39 T) に p のピークが観測された。 dM/dB で 39 T 付近に p に対応するピークは非常に分かりにくくなり確認できないが、磁化曲線では 42 T から 47 T 付近にかけて磁化プラトーのようなふるまいが見られた (P)。

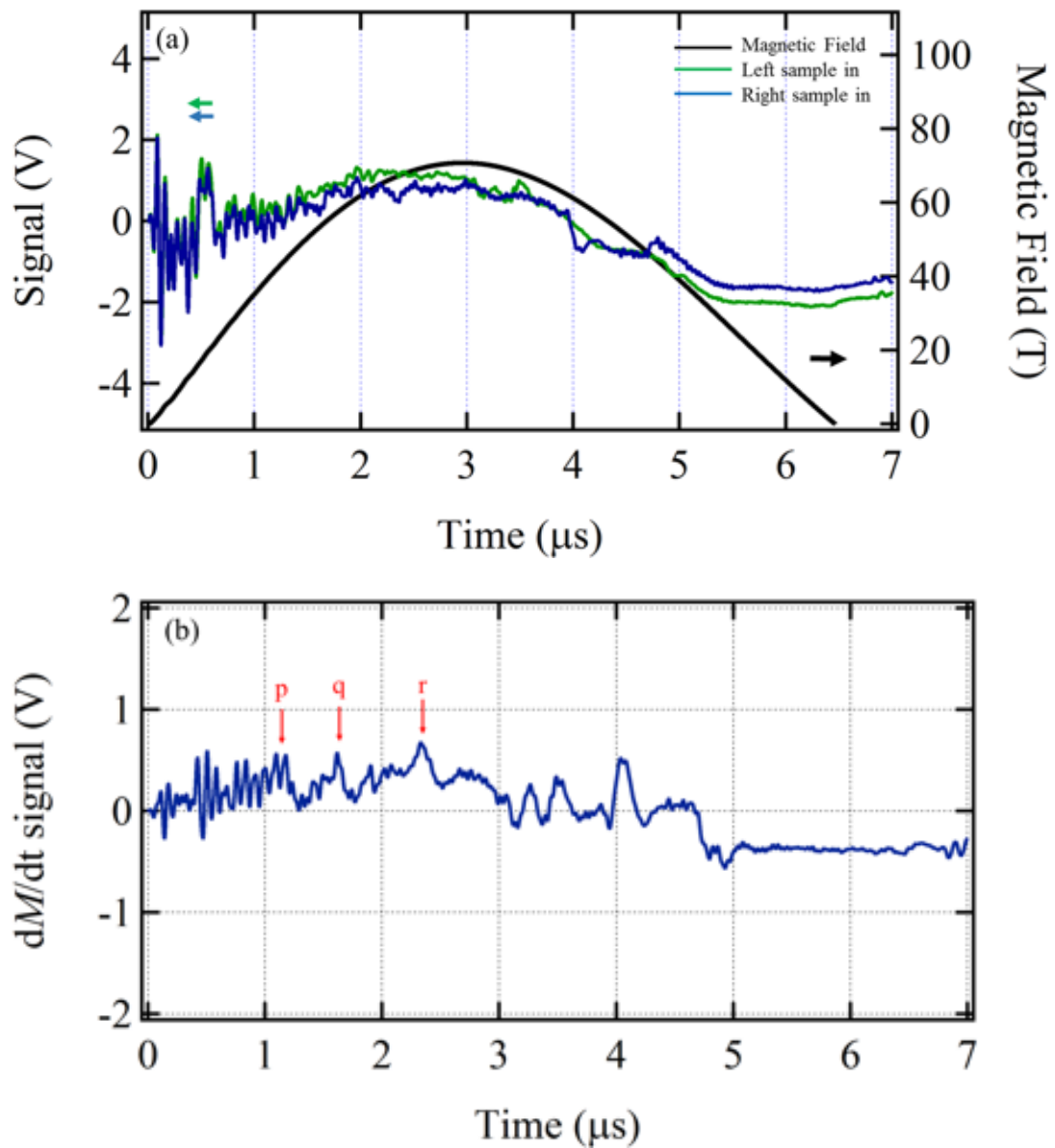


図 4.17 [測定 No.9] (a) ピックアップコイルの左右それぞれに試料を入れた場合の信号と磁場波形 (b) ピックアップコイルの左右に試料を入れた信号の差

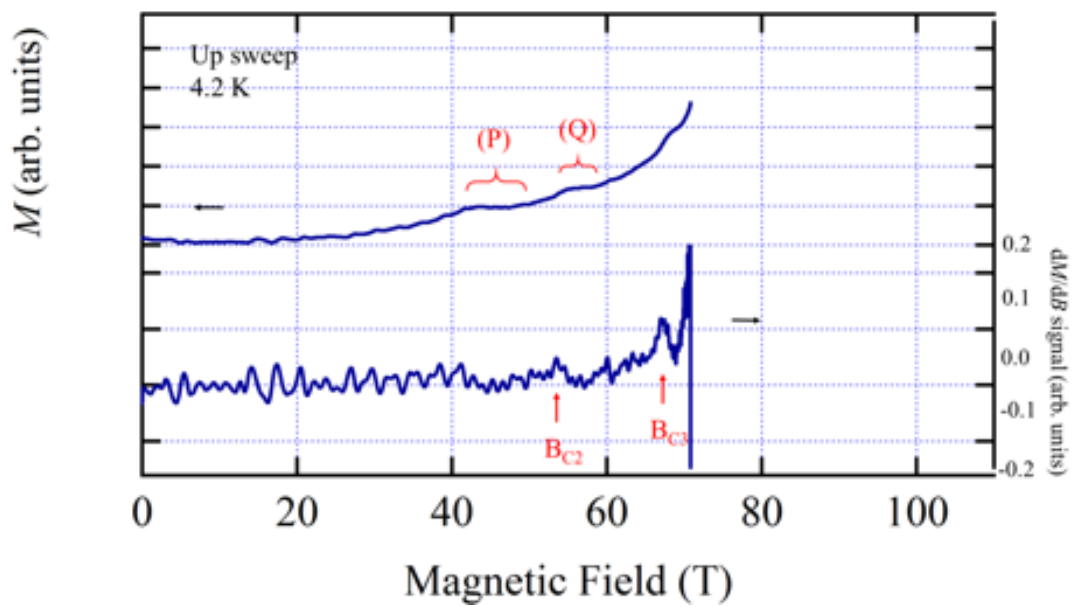


図 4.18 [測定 No.9] (a) 磁場上昇時の dM/dB に比例する信号と磁化曲線 (b) 磁場下降時の dM/dB に比例する信号と磁化曲線

4.1.2 サンプル b (4.2 K) の測定

[測定 No.10] 測定条件：サンプル b プローブ B コイル内径 14 mm 充電電圧 38 kV
初期温度 4.2 K

この測定はサンプル b の測定である。サンプル依存性を確かめるために行なった。図 4.20(a) の磁場上昇時の dM/dB には 53、68、92 T にそれぞれ B_{C1} 、 B_{C2} 、 B_{C3} のピークが、図 4.20(b) には 40、57、77 T に B_{C1}^* 、 B_{C2}^* 、 B_{C3}^* が観測された。これらは測定 No.1 ~ No.9 のサンプル a での測定で観測された dM/dB でのピーク値にほぼ一致する。

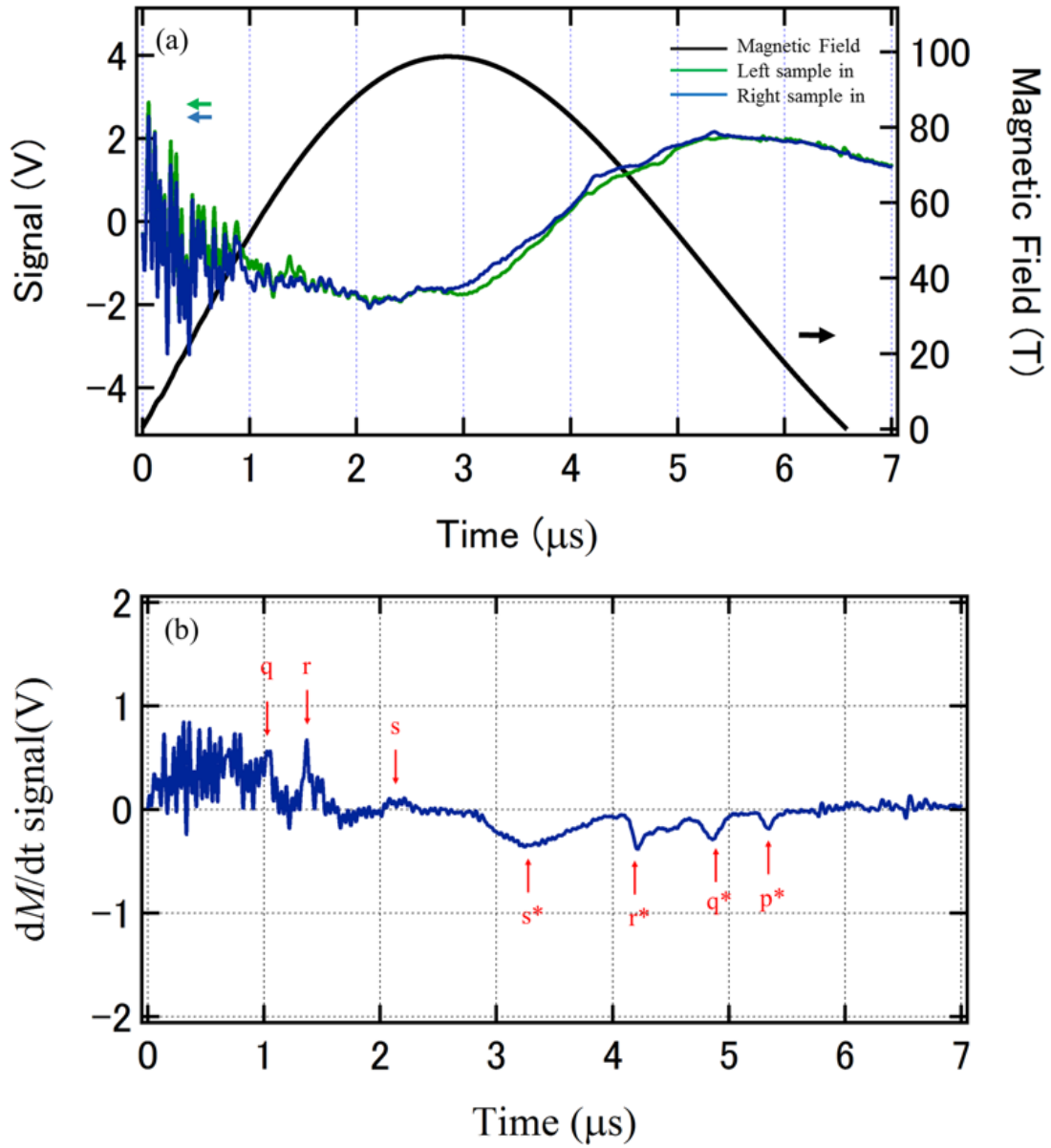


図 4.19 [測定 No.10] (a) ピックアップコイルの左右それぞれに試料を入れた場合の信号と磁場波形 (b) ピックアップコイルの左右に試料を入れた信号の差

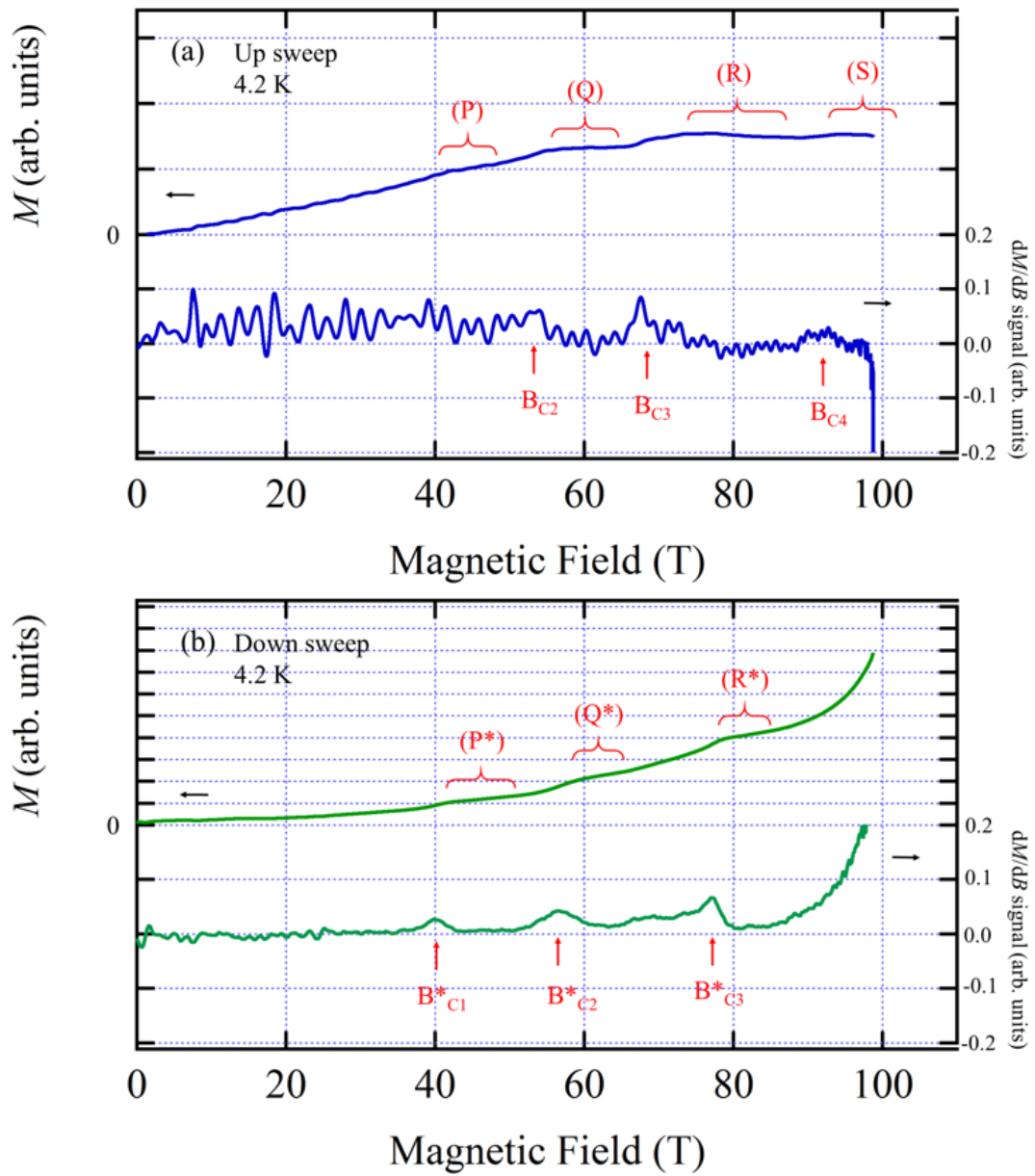


図 4.20 [測定 No.10] (a) 磁場上昇時の dM/dB に比例する信号と磁化曲線 (b) 磁場下降時の dM/dB に比例する信号と磁化曲線

4.1.3 サンプル c (4.2 K) の測定

[測定 No.11] 測定条件：サンプル c プローブ B コイル内径 14 mm 充電電圧 40 kV 初期温度 4.2 K

この測定はサンプル c の測定である。サンプル c は他の測定に用いたサンプルと異なり、単結晶を固定するための接着剤を用いていない。サンプル固定の際の接着剤の影響を調べるために行なった。この測定では 1 回目の磁場発生でクライオスタットが壊れてしまい、2 回目の磁場発生が行なえなかった。図 4.21(b) は、サンプルをピックアップコイルの左側に入れた際の電圧信号の時間依存。また、図 4.21(b) は磁場下降時でのサンプルをピックアップコイルの左側に入れた際信号の磁場依存を示した。2 回目の磁場発生を行なえなかったためにバックグラウンドは引かれていないが、40、57、77 T にピークが観測された。これは他のサンプルで確認された磁場下降時でのピーク値とほぼ一致する。

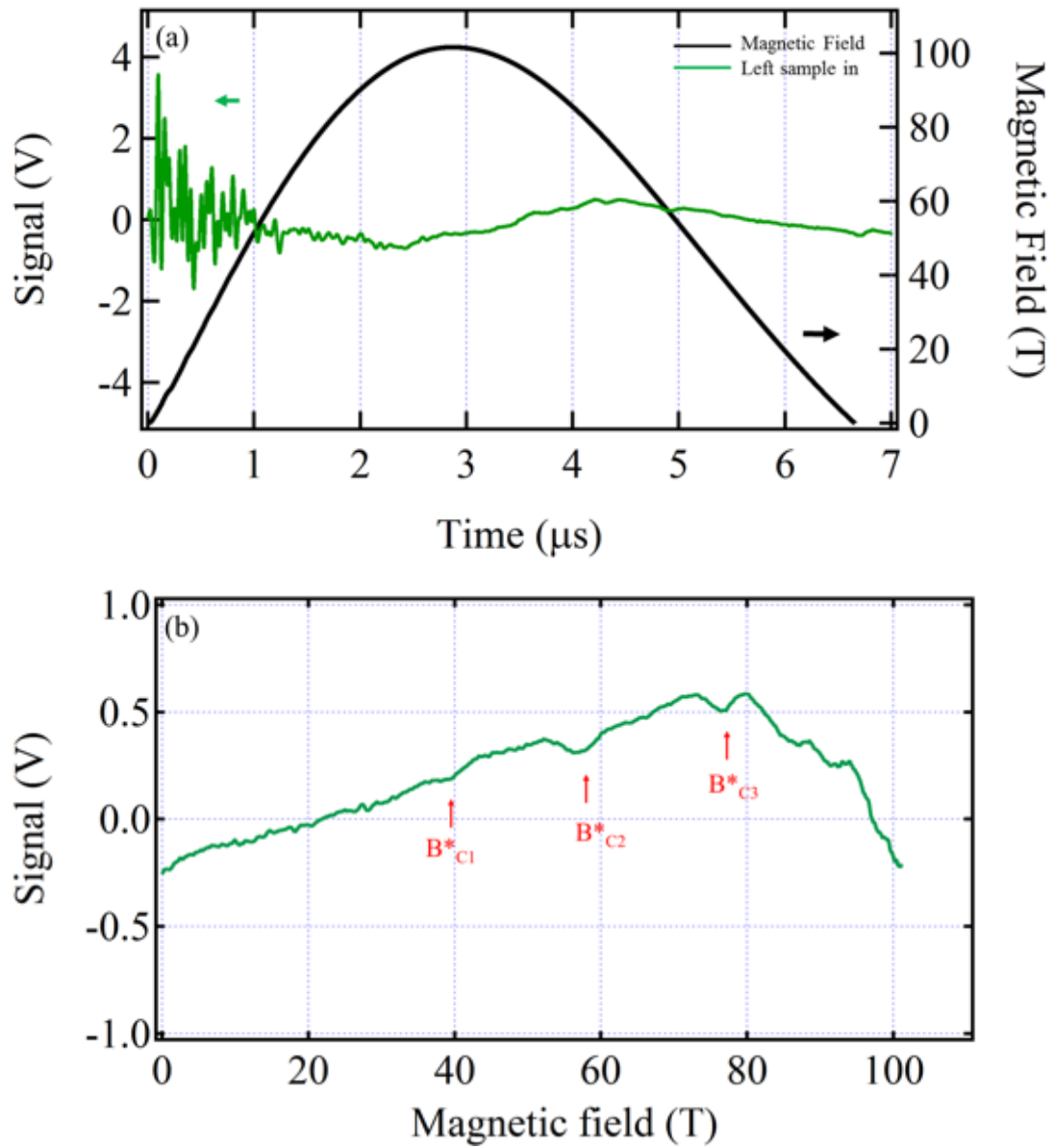


図 4.21 [測定 No.11] (a) ピックアップコイルの左右それぞれに試料を入れた場合の信号と磁場波形 (b) ピックアップコイルの左右に試料を入れた信号の差

4.1.4 サンプル d (4.2 K) の測定

測定 No.12~15 は同じ条件での測定である。この条件ではすべての測定でバックグラウンドが引ききれずに正確と思われる磁化曲線が得られなかった。したがって測定 No. 12~15 ではピックアップコイルの左右それぞれにサンプルを入れた電圧信号、それらの電圧の差、磁場上昇時の磁化の磁場微分 (dM/dB)、磁場下降時の磁化の磁場微分 (dM/dB) の4つのグラフを示す。

[測定 No.12] 測定条件：サンプル d プローブ C コイル内径 16 mm 充電電圧 40 kV 初期温度 4.2 K

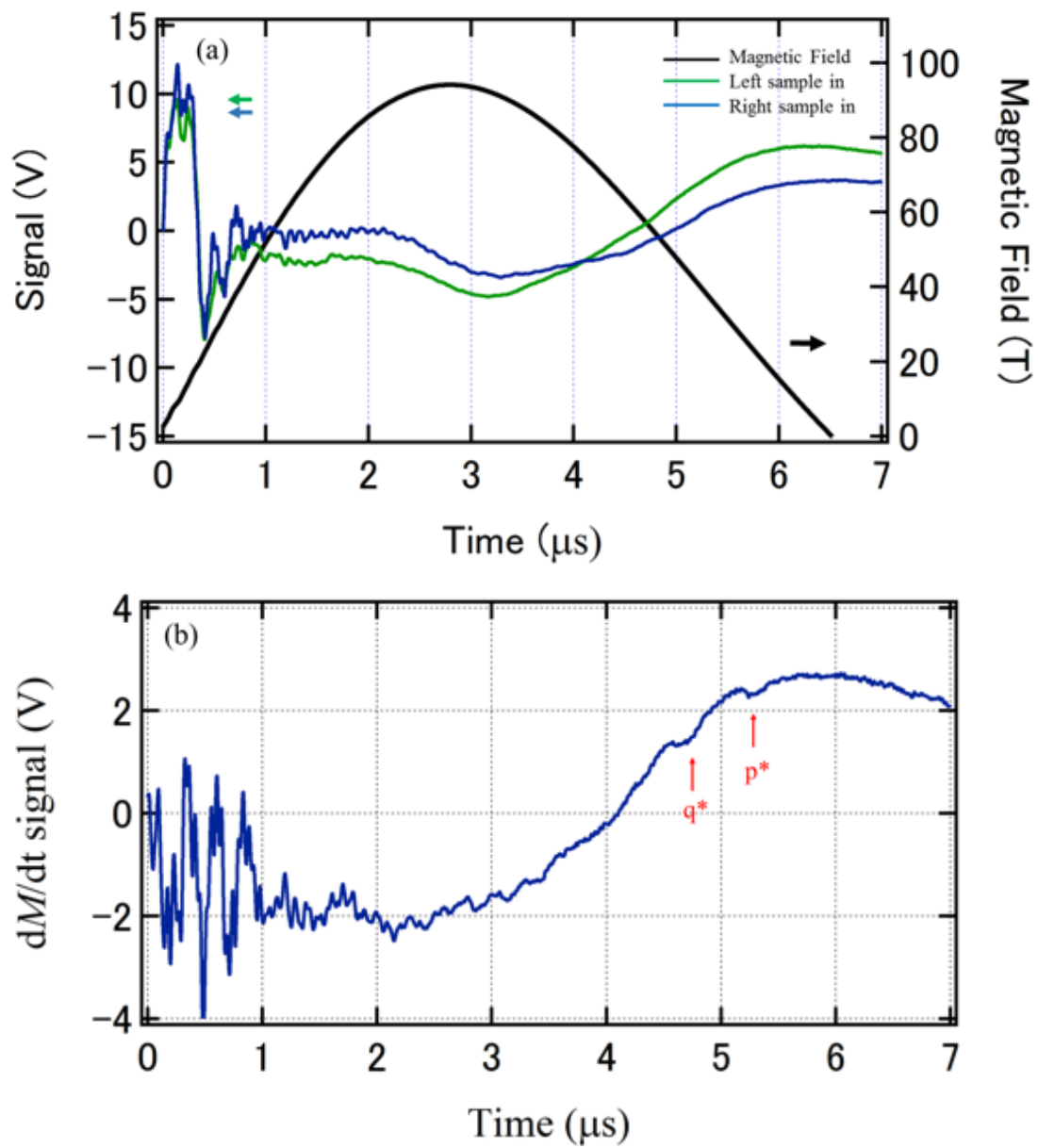


図 4.22 [測定 No.12] (a) ピックアップコイルの左右それぞれに試料を入れた場合の信号と磁場波形 (b) ピックアップコイルの左右に試料を入れた信号の差

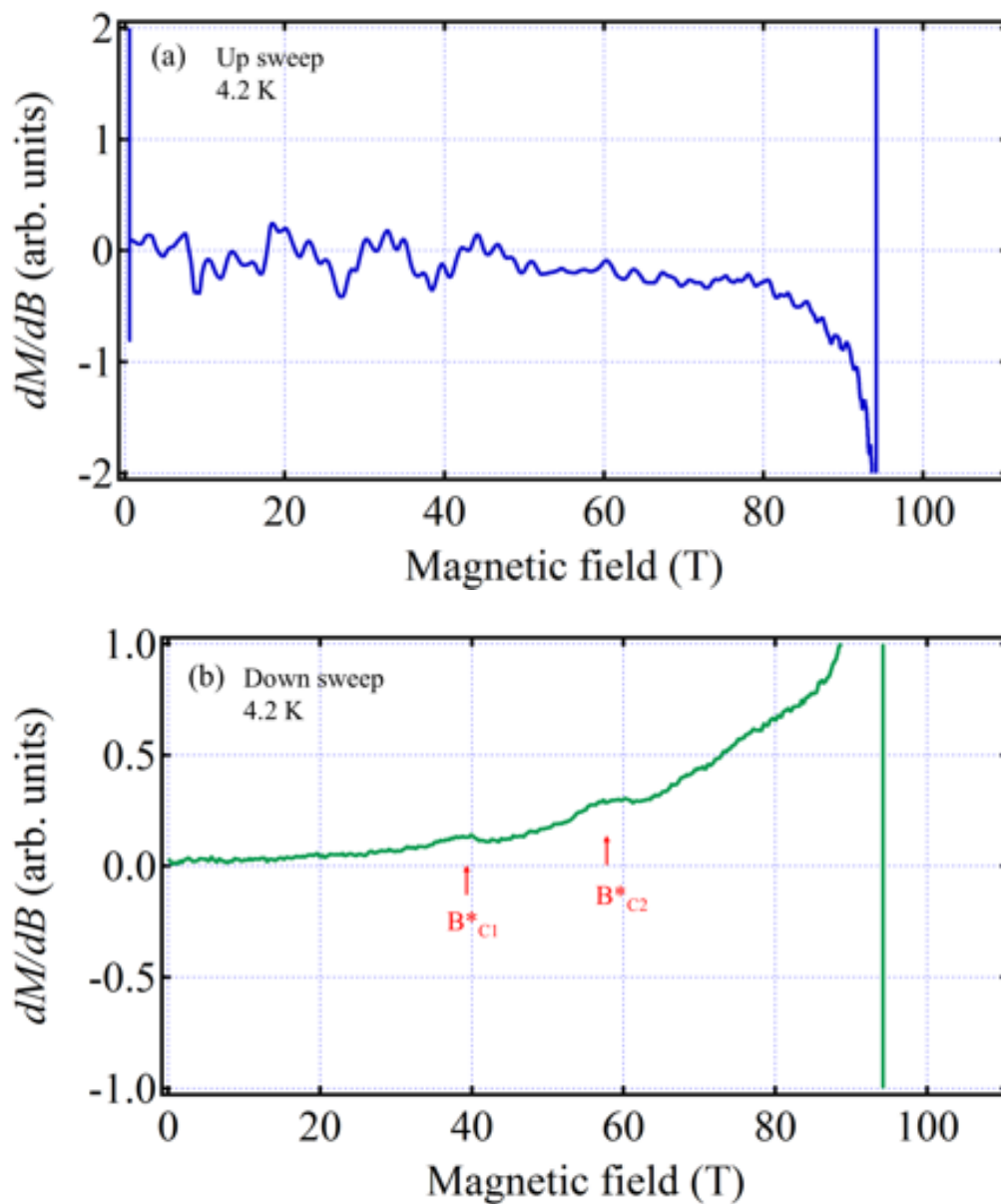


図 4.23 [測定 No.12] (a) 磁場上昇時の dM/dB に比例する信号 (b) 磁場下降時の dM/dB に比例する信号

[測定 No.13] 測定条件：サンプル d プローブ C コイル内径 16 mm 充電電圧 40 kV 初期温度 4.2 K

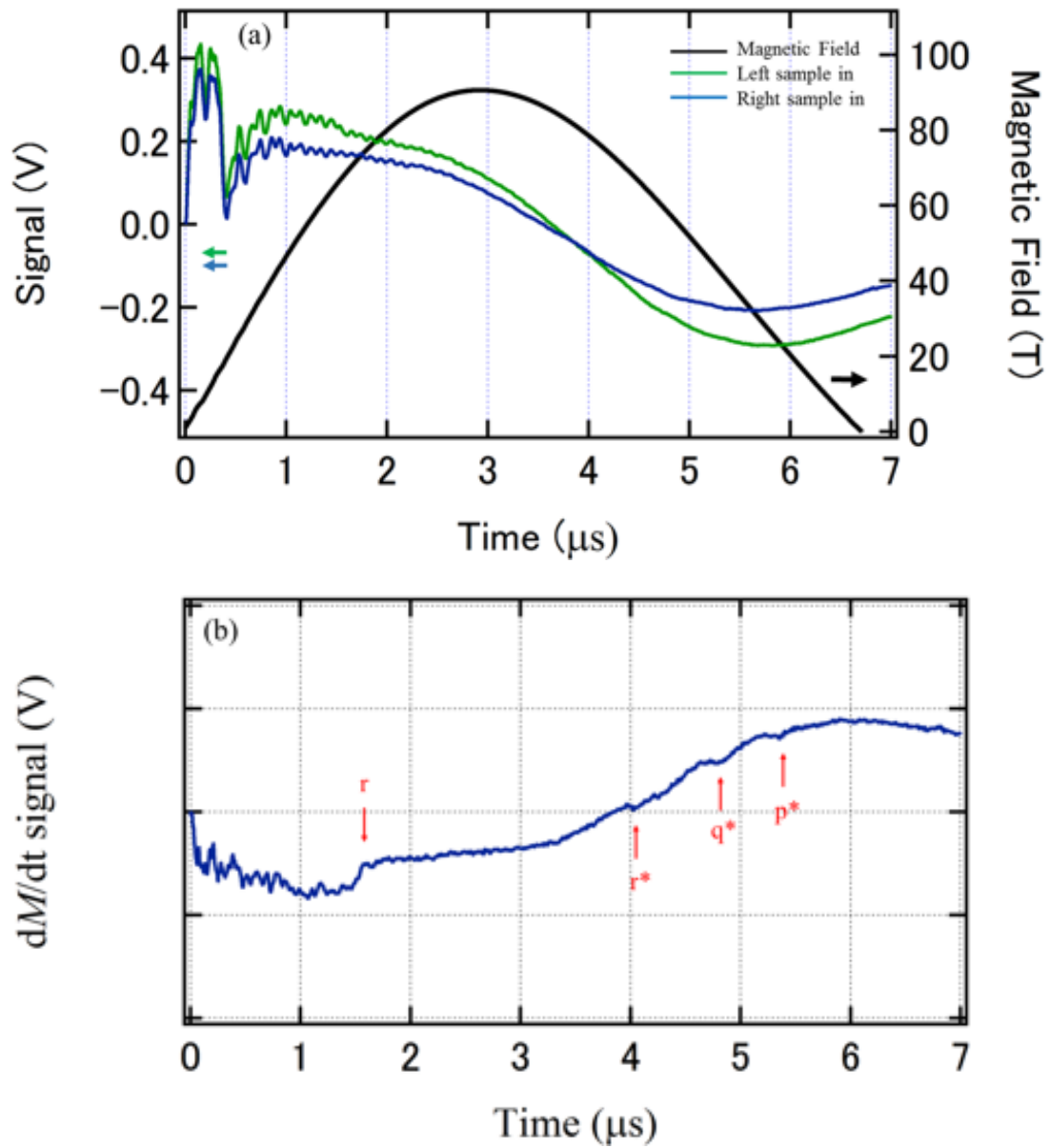


図 4.24 [測定 No.13] (a) ピックアップコイルの左右それぞれに試料を入れた場合の信号と磁場波形 (b) ピックアップコイルの左右に試料を入れた信号の差

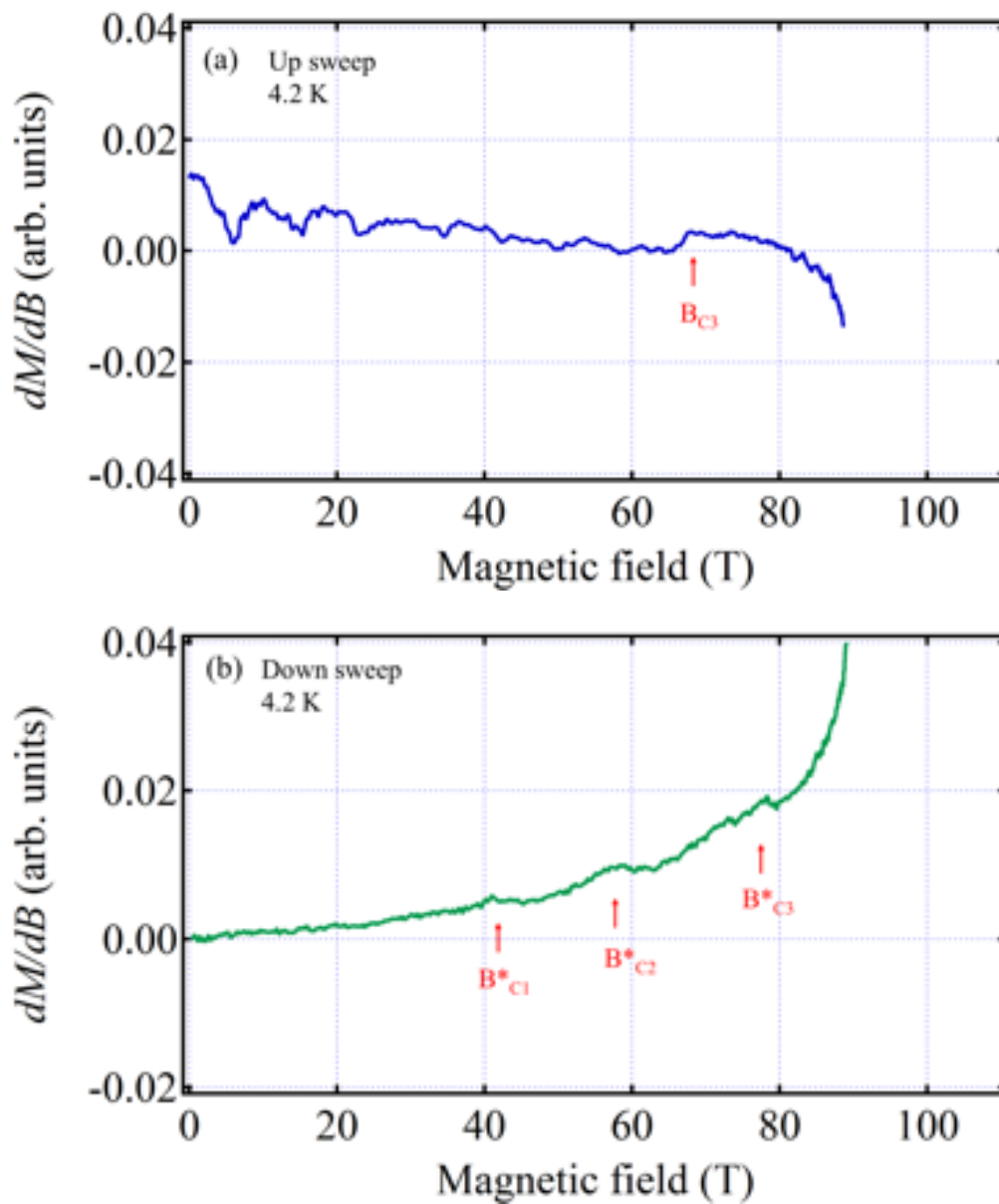


図 4.25 [測定 No.13] (a) 磁場上昇時の dM/dB に比例する信号 (b) 磁場下降時の dM/dB に比例する信号

[測定 No.14] 測定条件：サンプル d プローブ C コイル内径 16 mm 充電電圧 40 kV 初期温度 4.2 K

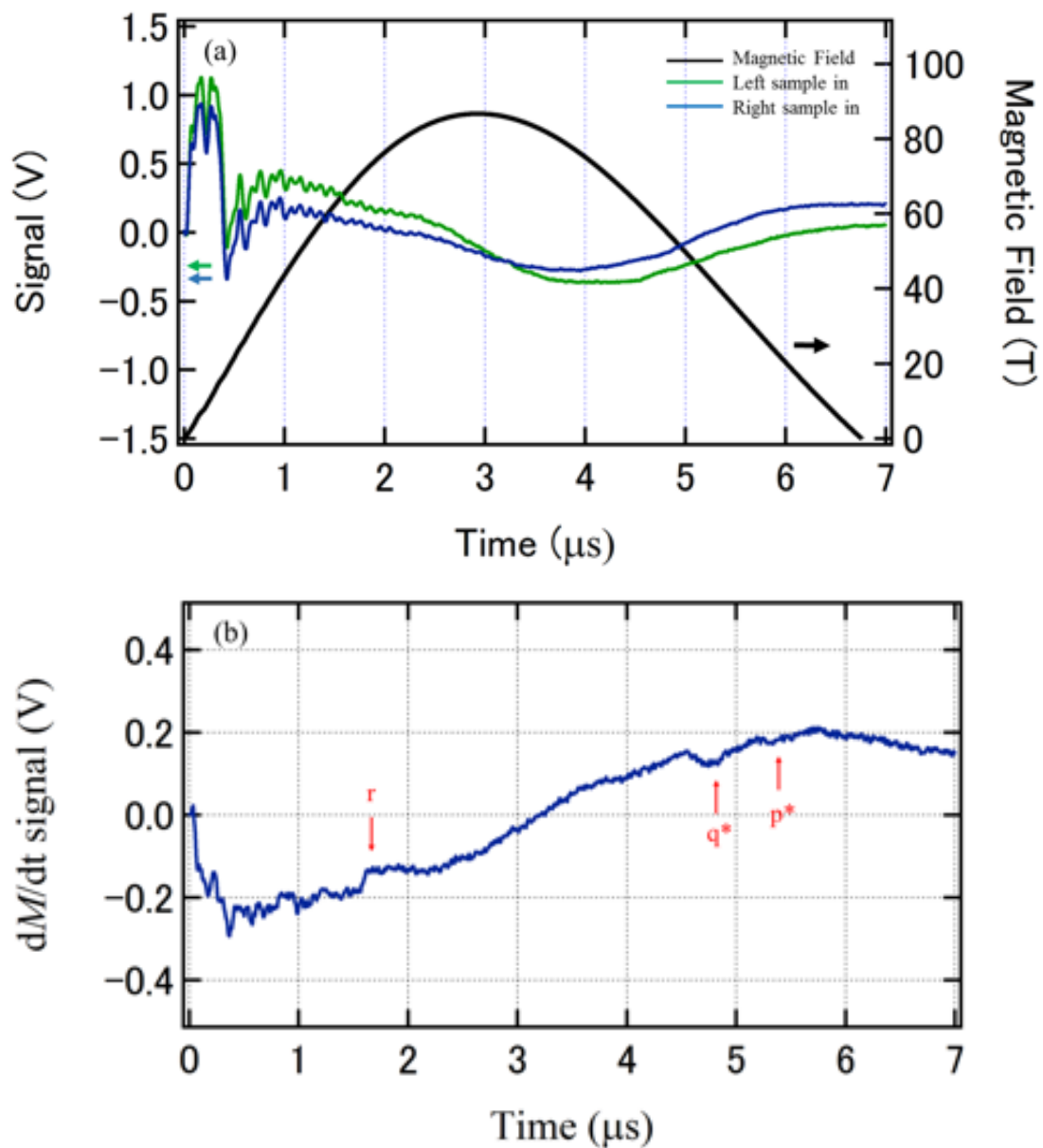


図 4.26 [測定 No.14] (a) ピックアップコイルの左右それぞれに試料を入れた場合の信号と磁場波形 (b) ピックアップコイルの左右に試料を入れた信号の差

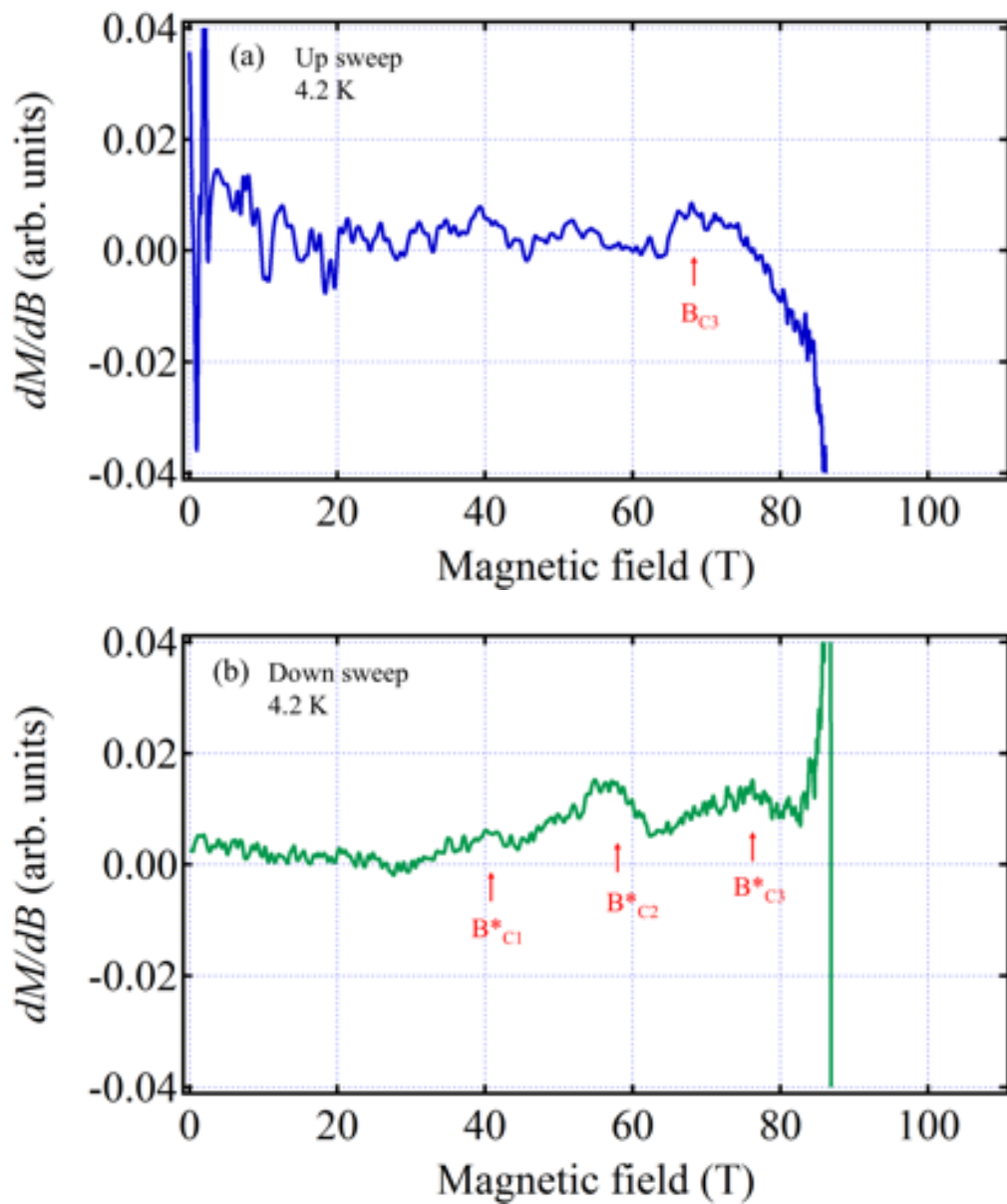


図 4.27 [測定 No.14] (a) 磁場上昇時の dM/dB に比例する信号 (b) 磁場下降時の dM/dB に比例する信号

[測定 No.15] 測定条件：サンプル d プローブ C コイル内径 16 mm 充電電圧 40 kV 初期温度 4.2 K

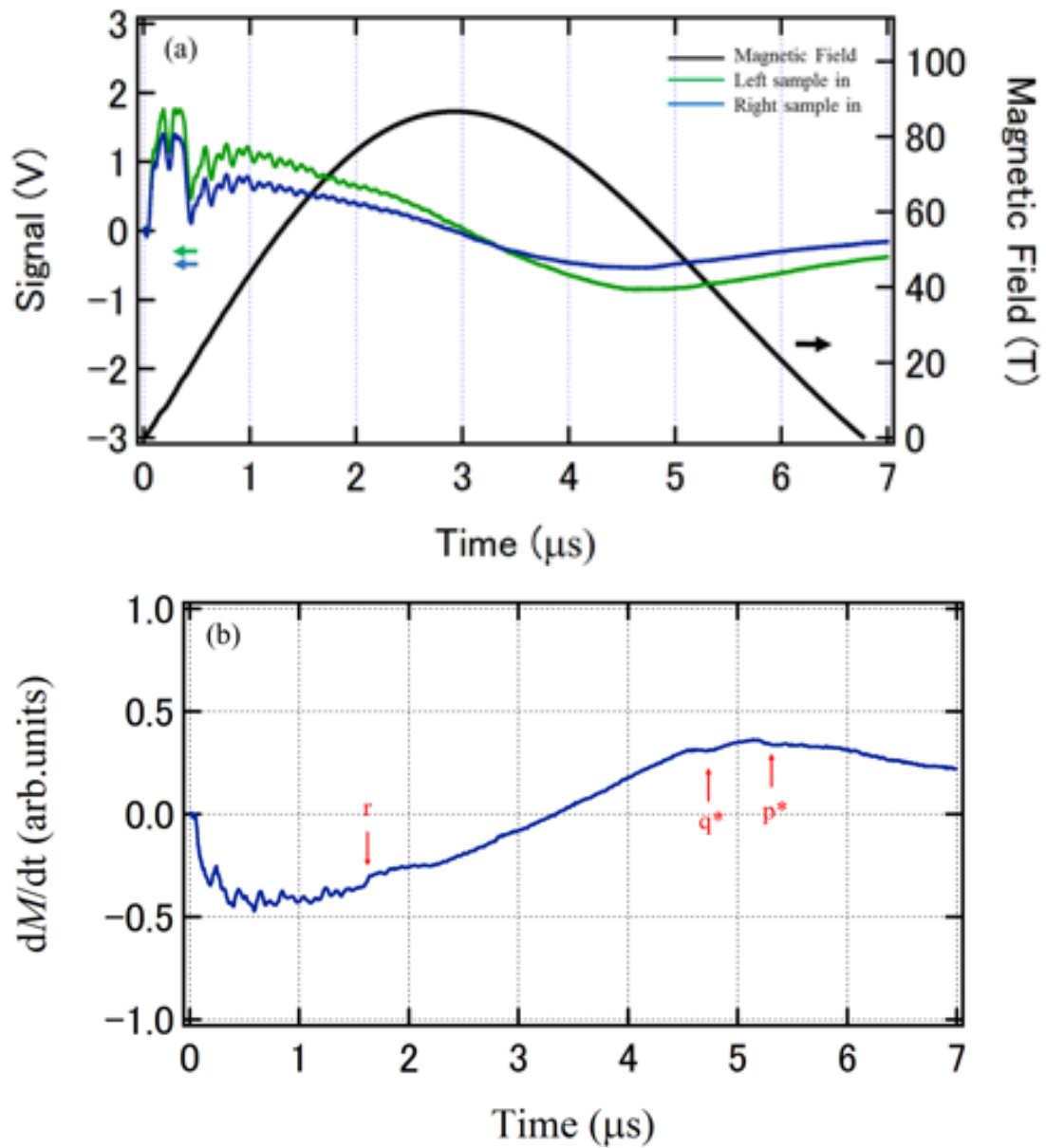


図 4.28 [測定 No.15] (a) ピックアップコイルの左右それぞれに試料を入れた場合の信号と磁場波形 (b) ピックアップコイルの左右に試料を入れた信号の差

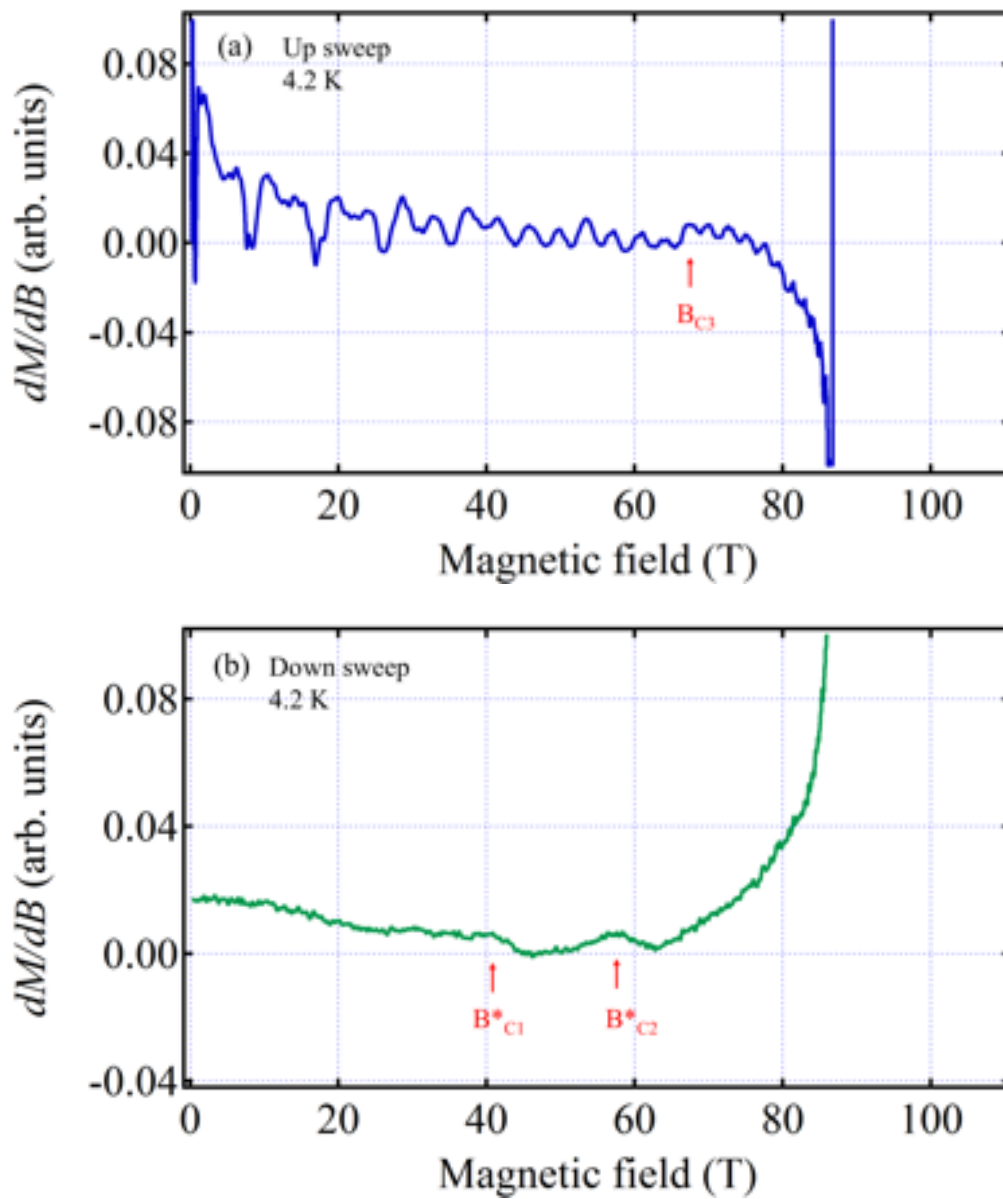


図 4.29 [測定 No.15] (a) 磁場上昇時の dM/dB に比例する信号 (b) 磁場下降時の dM/dB に比例する信号

4.1.5 サンプル a (約 2 K) の測定

[測定 No.16] 測定条件：サンプル a プローブ A コイル内径 14 mm 充電電圧 38 kV 初期温度 2.2 K

この測定では図 4.30(b) の dM/dt の磁場上昇時に p、q、r、s、磁場下降時に p*、q*、r*、s* のピークが観測された。図 4.30(a) の磁場上昇時の dM/dB には 39、52、67 T に B_{C1} 、 B_{C2} 、 B_{C3} のピークが観測され、磁化曲線には P、Q の磁化プラトーのような領域が見られた。図 4.30(b) の磁場下降時の dM/dB には 38、54、73、87 T に B_{C1}^* 、 B_{C2}^* 、 B_{C3}^* 、 B_{C4}^* のピークが、磁化曲線には P*、Q*、R* の磁化プラトーのような領域が観測された。

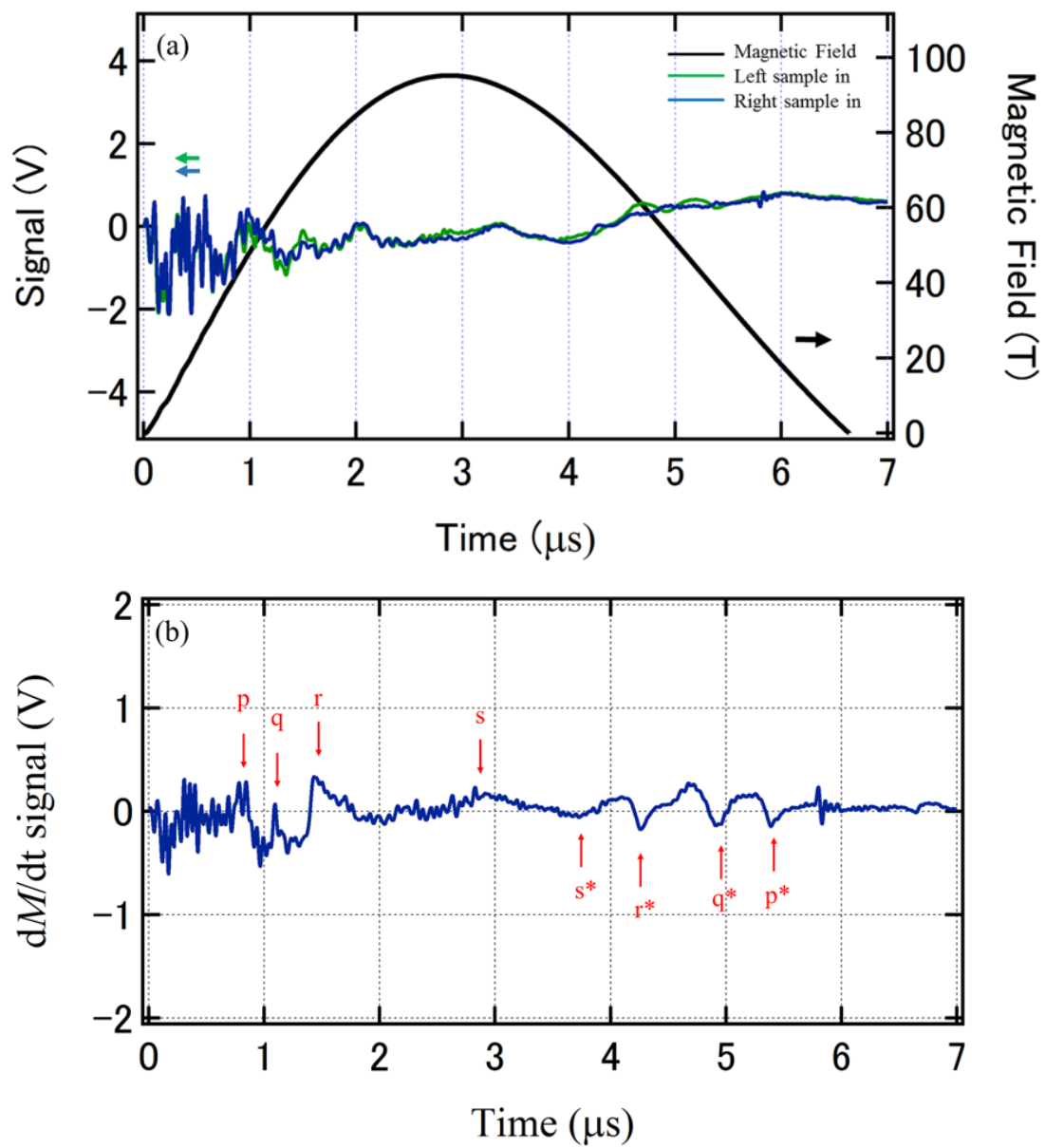


図 4.30 [測定 No.16] (a) ピックアップコイルの左右それぞれに試料を入れた場合の信号と磁場波形 (b) ピックアップコイルの左右に試料を入れた信号の差

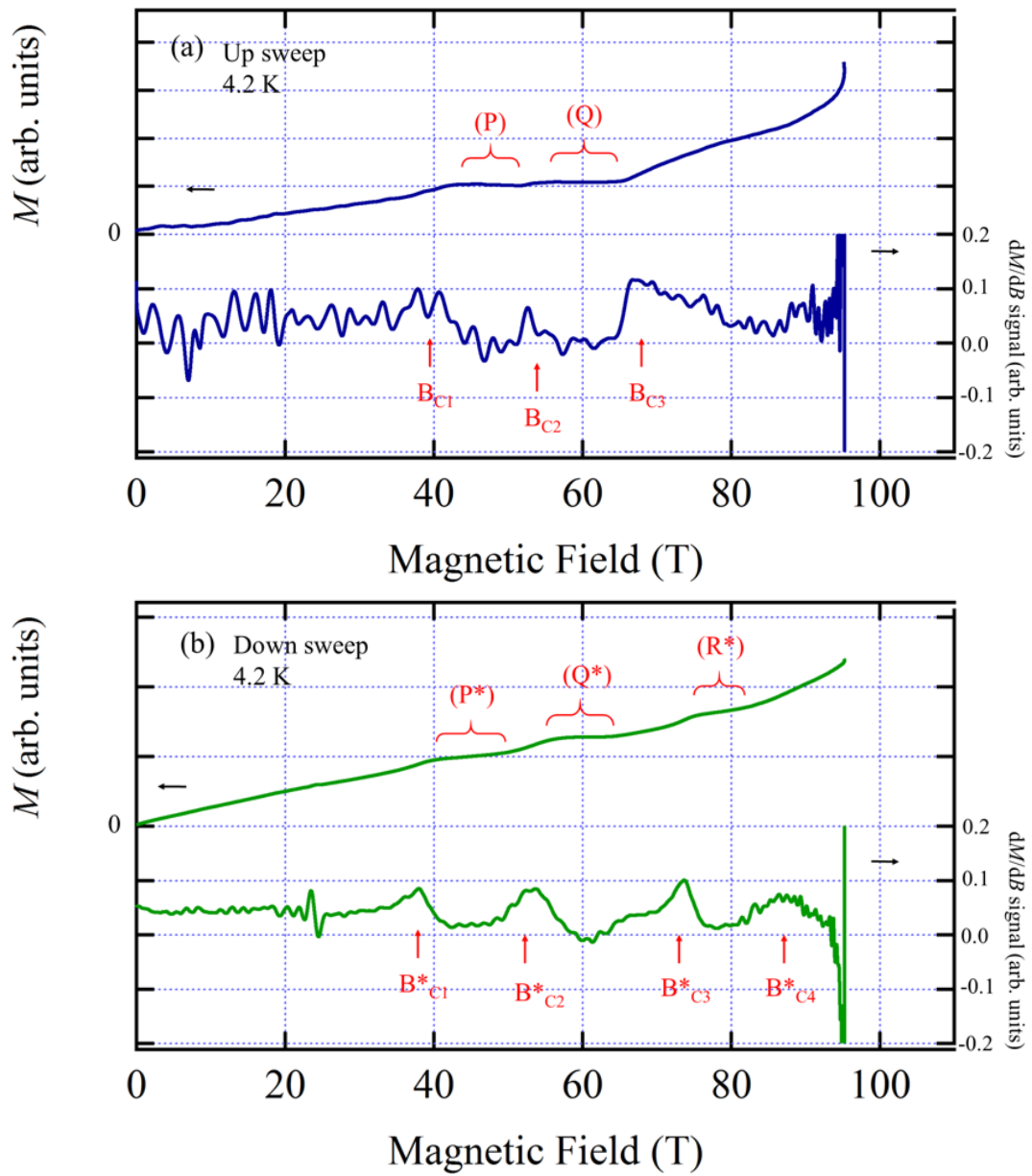


図 4.31 [測定 No.16] (a) 磁場上昇時の dM/dB に比例する信号と磁化曲線 (b) 磁場下降時の dM/dB に比例する信号と磁化曲線

[測定 No.17] 測定条件：サンプル a プローブ A コイル内径 14 mm 充電電圧 38 kV 初期温度 2.3 K

この測定は測定 No. 16 と同じ条件での測定であるが、2 回の磁場発生でバックグラウンドが再現できなかった。図 4.33 には dM/dB の値を示す。磁場上昇時の 68、90 T に B_{C3} 、 B_{C4} のピークが、磁場下降時の 38、54、73、94 T に B_{C1}^* から B_{C4}^* のピークが観測された。

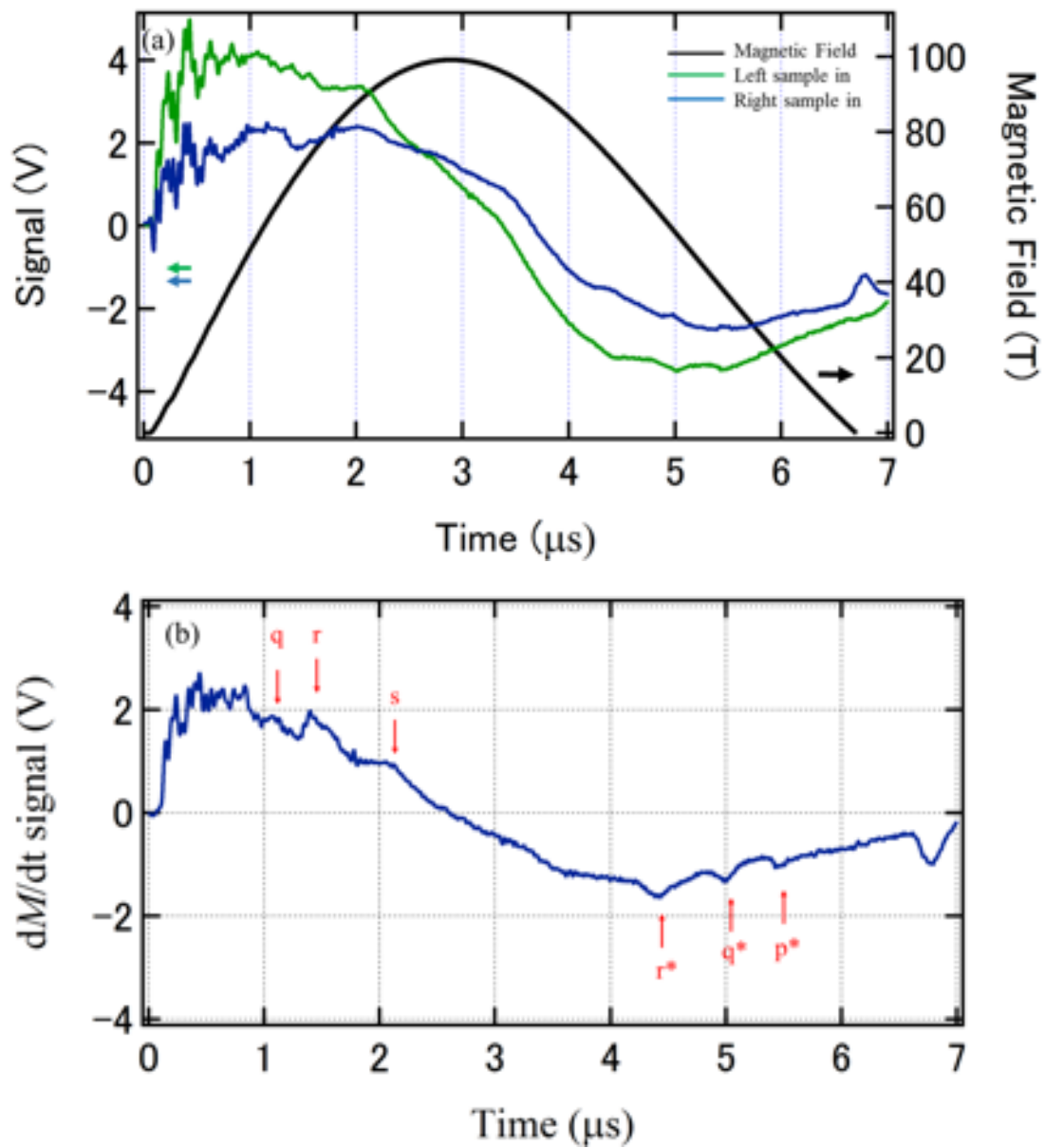


図 4.32 [測定 No.17] (a) ピックアップコイルの左右それぞれに試料を入れた場合の信号と磁場波形 (b) ピックアップコイルの左右に試料を入れた信号の差

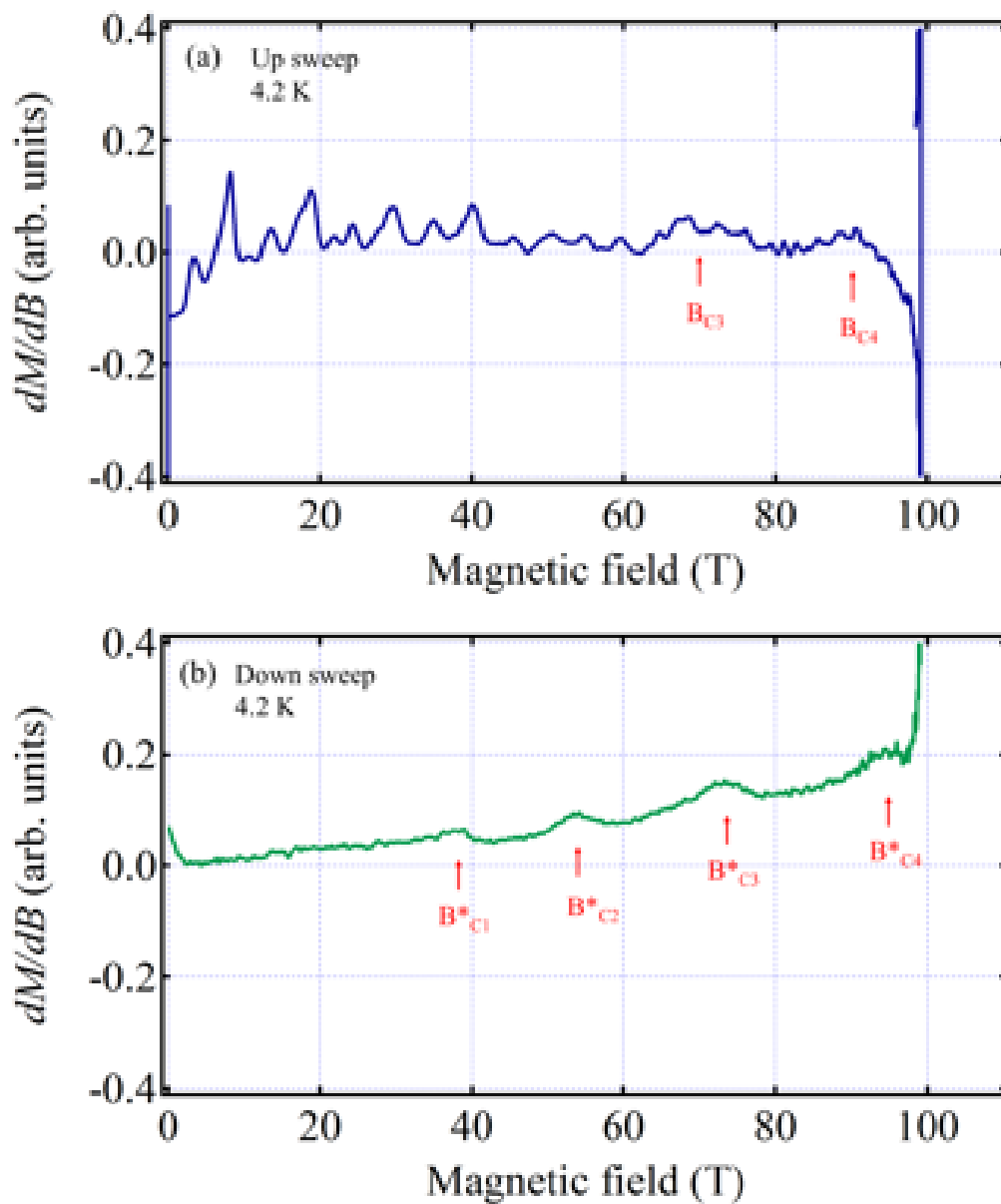


図 4.33 [測定 No.17] (a) 磁場上昇時の dM/dB に比例する信号と磁化曲線 (b) 磁場下降時の dM/dB に比例する信号と磁化曲線

17回の測定で観測された dM/dB のピーク値を表 4.2 と表 4.3 にまとめた。表の「-」はピークが期待される磁場値に測定の最高磁場が足りていないもの、「×」は最高磁場は足りているものの、ノイズ等の理由でピークが観測できていないものである。また、括弧は dM/dB にはピークが見られなかったが、 dM/dt にはピークが観測されたものである。

表 4.2 dM/dB のピーク値 (初期温度 4.2 K での測定)

測定	B_{C1}	B_{C2}	B_{C3}	B_{C4}	B_{C1}^*	B_{C2}^*	B_{C3}^*	B_{C4}^*
No.1	38	51	-	-	42	-	-	-
No.2	×	51	65	89	38	54	74	94
No.3	×	(55)	69	×	38	54	74	×
No.4	×	(52)	66	(90)	41	56	77	(97)
No.5	×	(52)	67	-	42	57	(73)	-
No.6	×	×	(68)	(93)	38	54	77	×
No.7	×	×	(68)	×	40	57	78	×
No.8	×	51	67	-	41	57	-	-
No.9	(39)	53	67	-	×	×	-	-
No.10	×	53	68	92	40	57	77	(97)
No.11	×	×	×	×	39	57	77	×
No.12	×	×	×	×	40	58	×	×
No.13	×	×	68	-	41	58	78	-
No.14	×	×	67	-	40	56	76	-
No.15	×	×	67	-	41	58	×	-

表 4.3 dM/dB のピーク値 (初期温度 2 K での測定)

測定	B_{C1}	B_{C2}	B_{C3}	B_{C4}	B_{C1}^*	B_{C2}^*	B_{C3}^*	B_{C4}^*
No.16 (2.2 K)	39	53	67	(90)	38	53	74	87
No. 17 (2.3 K)	×	(52)	68	90	39	53	73	95

4.2 磁気熱量効果測定

非破壊パルスマグネットを用いた磁気熱量効果測定の結果を示す。測定は初期温度を 2.0 K とし充電電圧を変え 19 回の測定を行なった。

図 4.34~4.37 に 19 回の測定のサンプルが貼り付けられたセルノックス温度計の抵抗値の磁場依存性を示す。

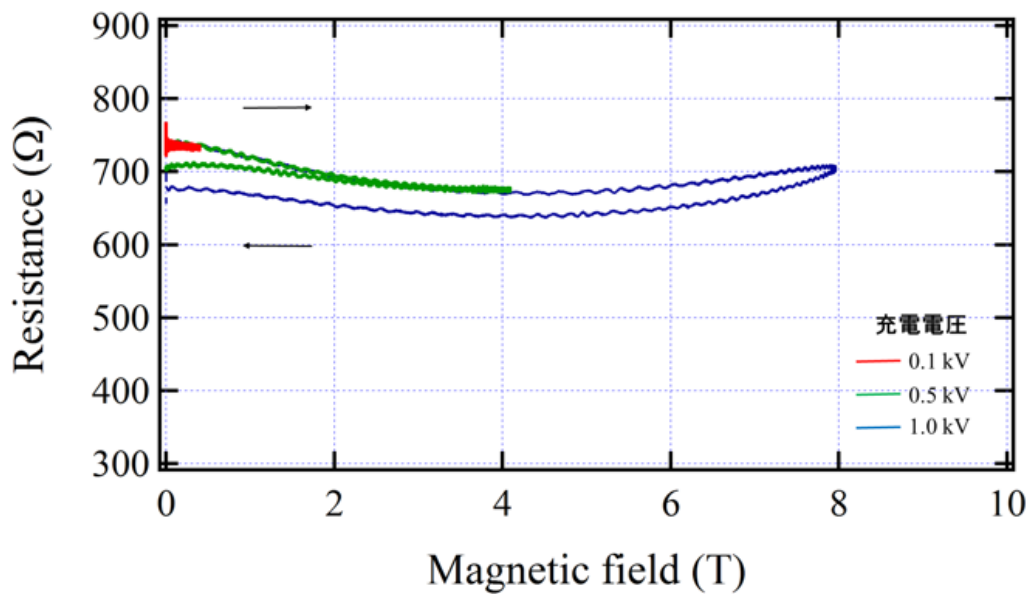


図 4.34 セルノックス温度計の抵抗の磁場依存性
最大磁場 0~8 T の測定

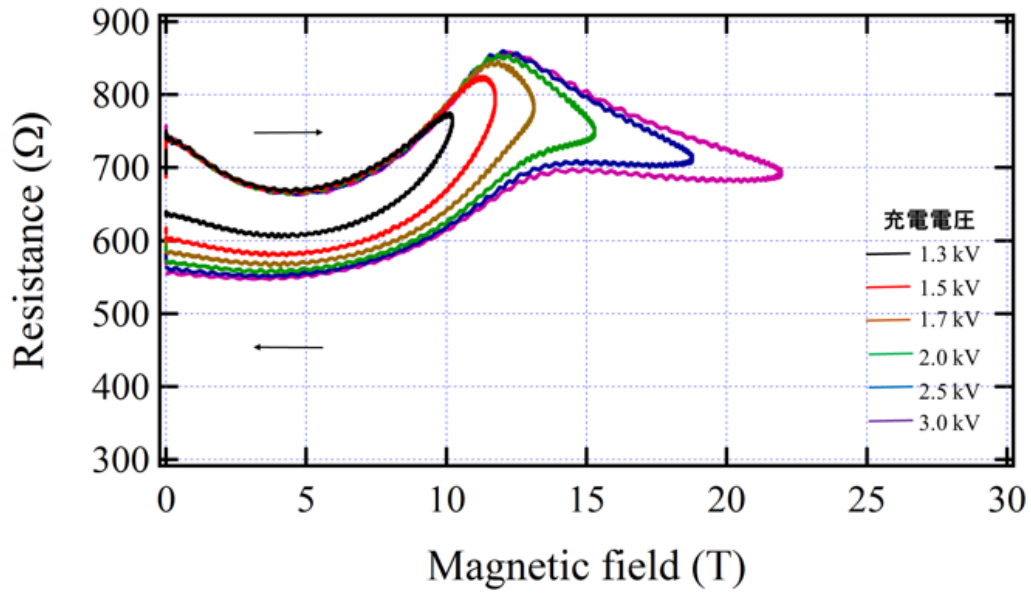


図 4.35 セルノックス温度計の抵抗の磁場依存性
最大磁場 10~23 T の測定

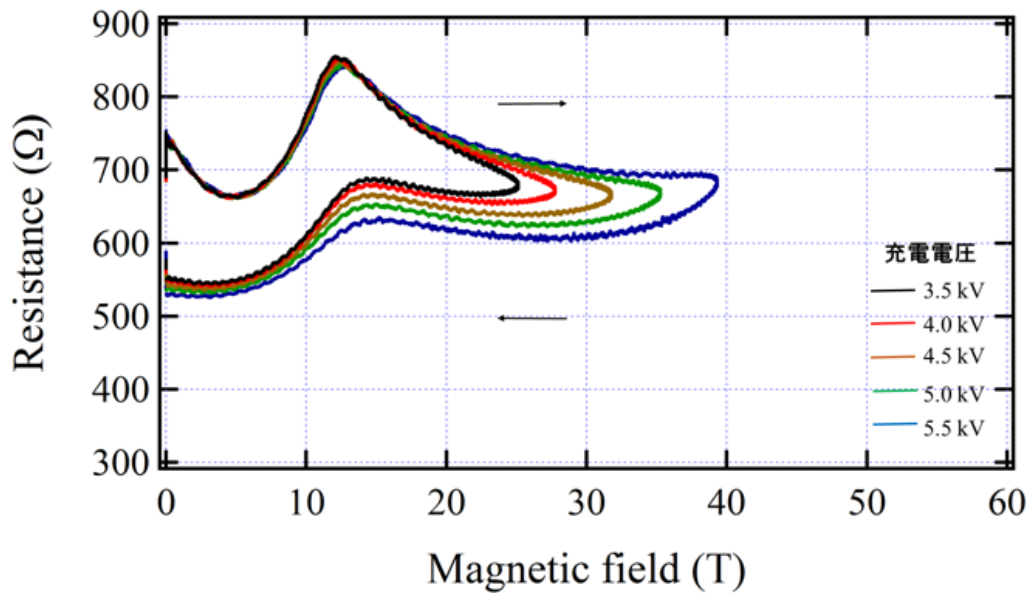


図 4.36 セルノックス温度計の抵抗の磁場依存性
最大磁場 25~40 T の測定

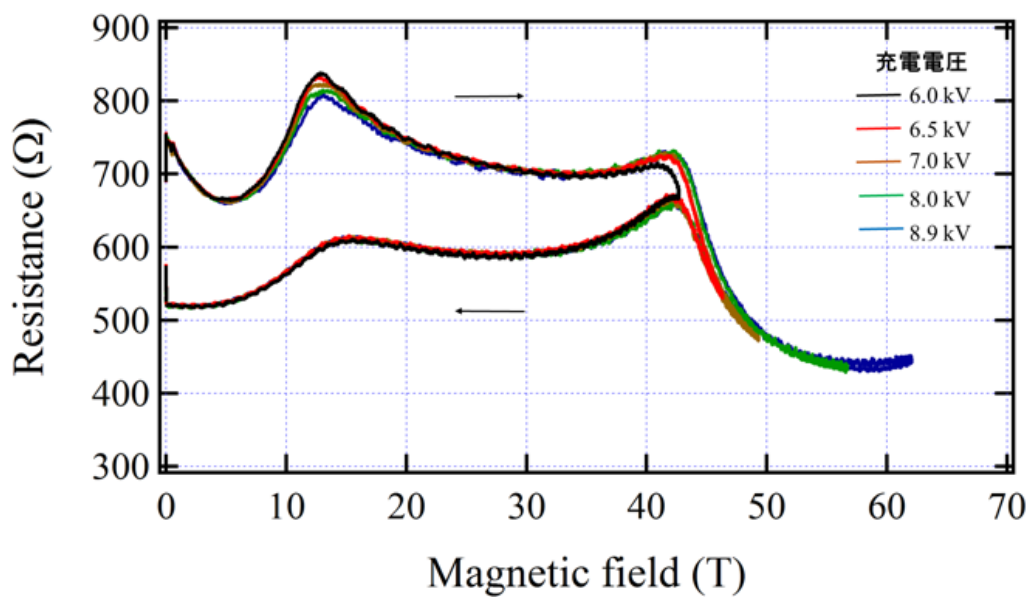


図 4.37 セルノックス温度計の抵抗の磁場依存性
最大磁場 42~62 T の測定

19回の測定で抵抗値を温度に変換した値を図 4.38~4.41 に示す。

磁場上昇時では 0 T から 4 T にかけて温度が上がり、4 T で 2.3 K まで上昇する。その後温度は下降を始め、13 T で最小値 1.4 K となる。13 T から 25 T は 0.3 K 程温度が上昇し、その後 42 T まで 0.3 K 程下降する。42 T 以降は急激な温度の上昇が観測された。この上昇は 57 T で 3.5 K となる。磁場下降時においても磁場上昇時と同じようなふるまいを示すが、磁場下降時の方が磁場上昇時よりも温度が上昇していることが分かる。

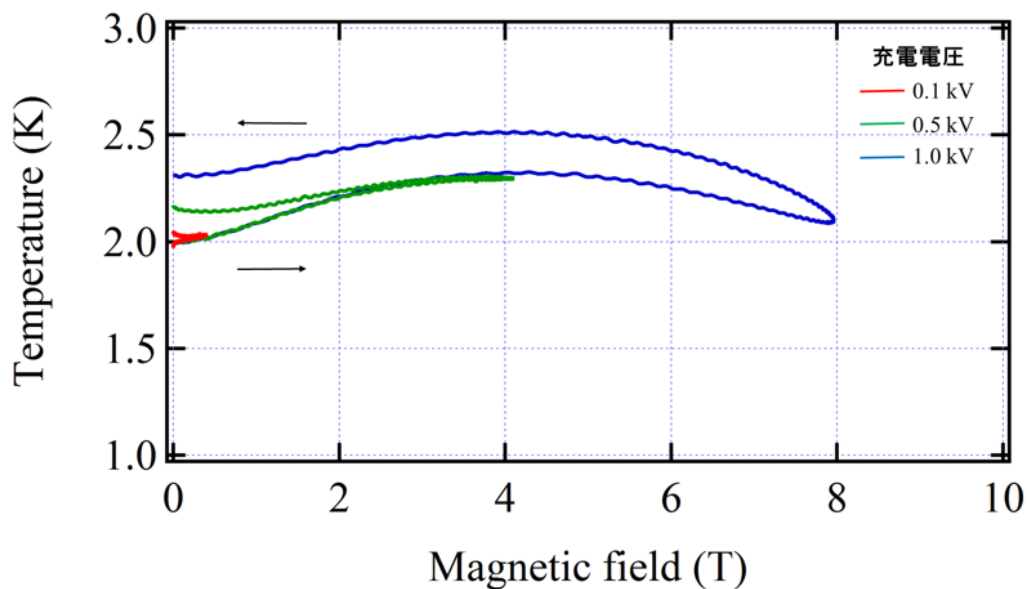


図 4.38 磁気熱量効果測定の結果
最大磁場 0~8 T の測定

全ての測定において、0 T での温度は磁場印加後に上昇している。この温度上昇値を横軸測定の最大磁場としてプロットしたものを図 4.42 に示す。

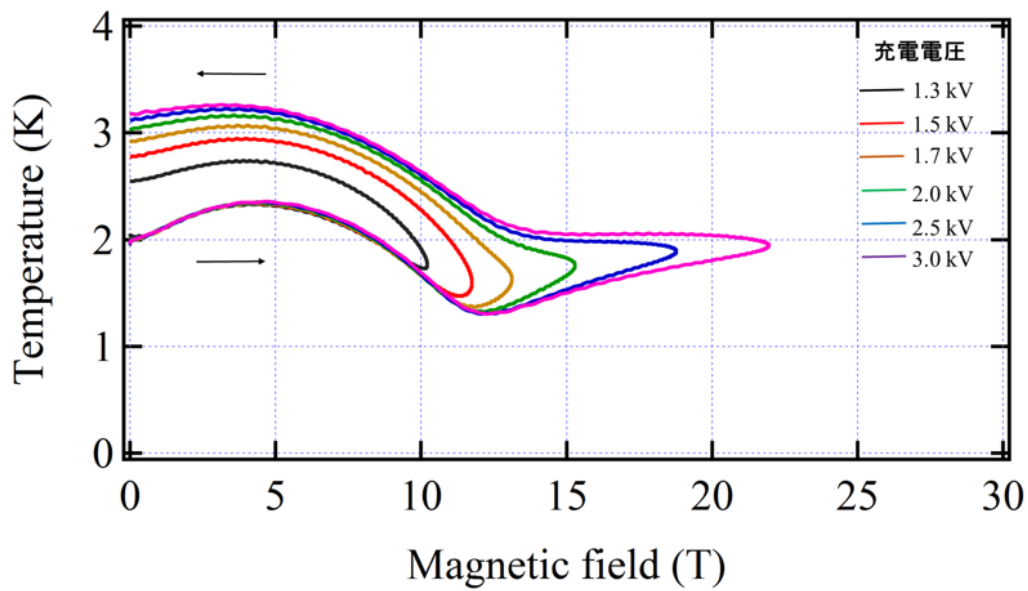


図 4.39 磁気熱量効果測定の結果
最大磁場 10~23 T の測定

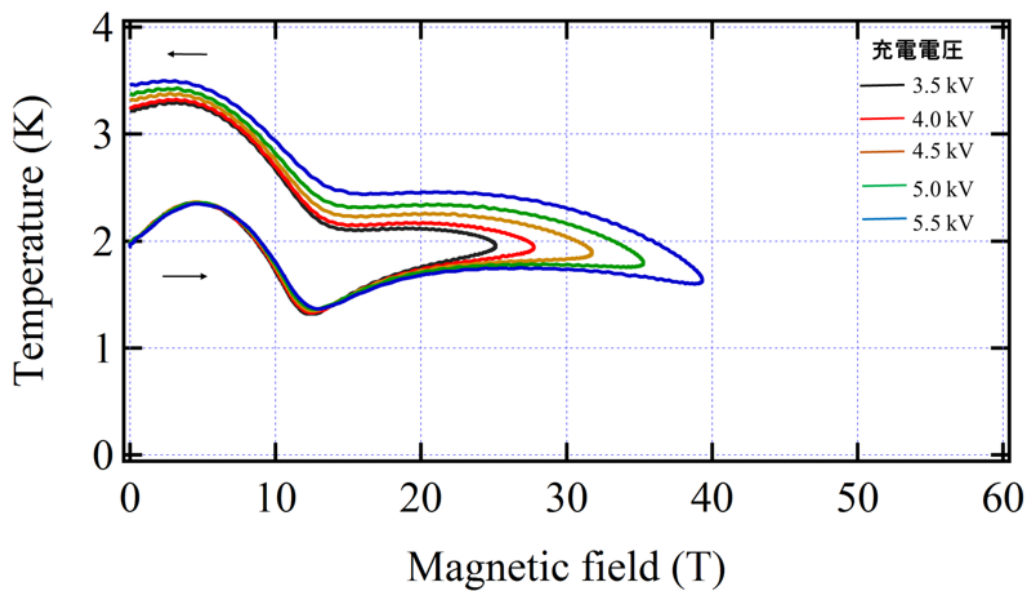


図 4.40 磁気熱量効果測定の結果
最大磁場 25~40 T の測定

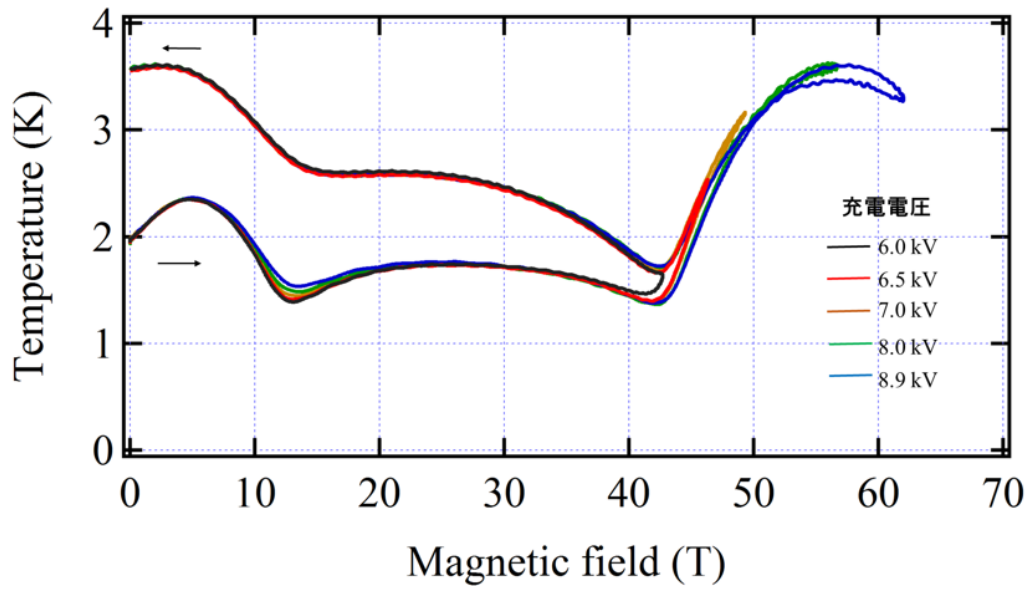


図 4.41 磁気熱量効果測定の結果
最大磁場 42~62 T の測定

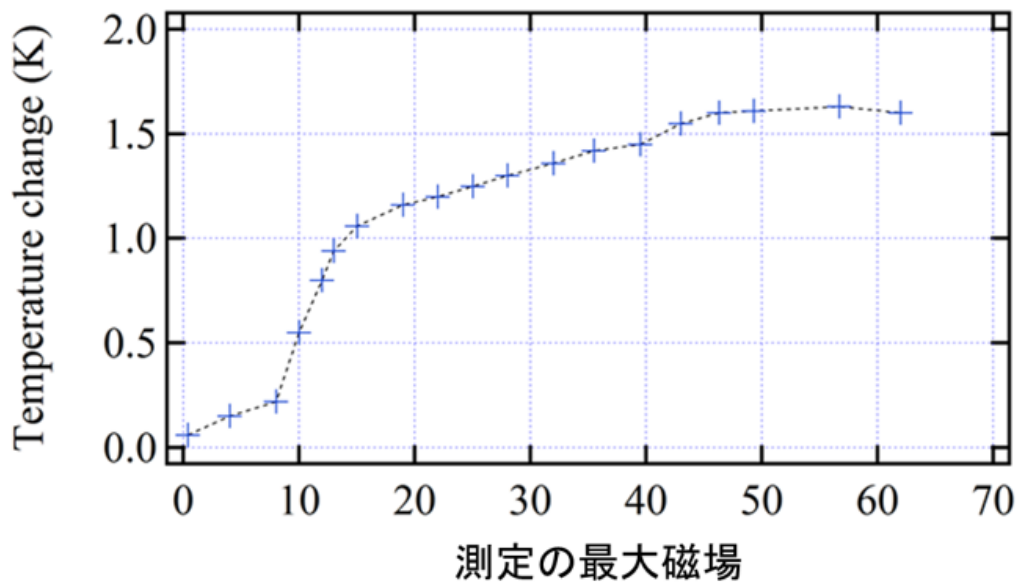


図 4.42 磁場を印加したことによる温度上昇値

5 考察

5.1 磁化プラトーについての考察

・磁化曲線

一巻きコイル法での磁化測定では、磁場上昇時には P、Q、R、S、磁場下降時には P*、Q*、R*、S* の 4 つの領域で磁化が一定になるようなふるまいが見られた。先行研究では 1/4 プラトーが 44 T から 66 T の領域で観測されており、41 T 付近から始まる P および P* は 1/4 プラトーであると考えられる。さらに高磁場領域でみられた Q(Q*)、R(R*)、S(S*) の領域は厳密対角化による数値計算で予測されている 1/2、3/4 プラトー、及び磁化の飽和に対応する可能性がある。しかしながら、本研究で得られた磁化曲線には測定によりこれらのプラトーと考えられる領域で磁化値にばらつきがあり、正しい磁化の値を見積もることができなかった。試料からの dM/dt に比例する電圧信号は 300 mV~500 mV 程度なのに対し、バックグラウンドが 2 回の磁場発生で相殺できなかった測定では最大で約 2 V のバックグラウンド成分が残った。磁化曲線はこの dM/dt の値を積分することで得ているため、バックグラウンドの影響を受けやすい。特に磁場上昇時には磁場発生のための大電流を放電する際のスターティングノイズが 2 回の測定の差をとった後にも残り、測定によってはバックグラウンド成分が試料からくる信号よりも大きいものになってしまう。

測定 No.2 の磁場下降時は 2 回の磁場発生でバックグラウンドがよく再現されたもので、磁化曲線を求める際に dM/dt にオフセットをかけずに積分した。そのため本研究で行なった磁化測定のなかでは正しい磁化曲線に最も近い結果であると考えている。P* の領域を 1/4 プラトーと仮定したときの先行研究との比較を図 5.1 に示す。図 5.1 を見ると Q*、R* の領域は P* の磁化の 2 倍、3 倍の値とはずれがあり、Q*、R* が 1/2、3/4 プラトーであるかどうかはより正確な測定をし議論する必要がある。また、95 T 付近からの磁化の折れ曲がりには測定 No.2 の磁場上昇時と磁場下降時、測定 No.4 の磁場上昇時、測定 No.10 の磁場上昇時で見られたが、これらは再現性が低く最高磁場付近に近いため、より高い磁場で測定をし、再現性を確かめる必要がある。

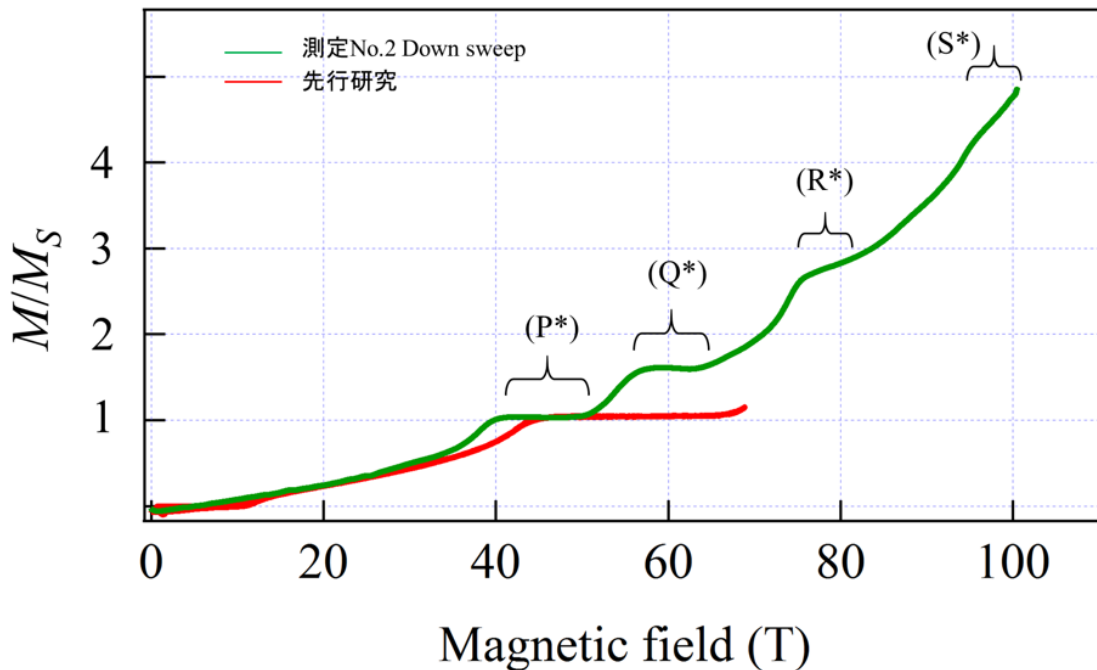


図 5.1 BIP-TENO の磁化曲線の先行研究との比較

・ 1/4 プラトートの幅の考察

図 5.1 をみると、先行研究と本研究での磁化曲線は 1/4 プラトートの幅が一致しない。先行研究では 44 T から 66 T の領域で 1/4 プラトールが観測されたが、本研究では磁場上昇時では 42 T から 47 T、磁場下降時では 41 T から 50 T 付近に 1/4 プラトールと考えられる P、P* の領域が観測されている。先行研究では 1/4 プラトールが続くと報告されていた 60 T 付近では、P、P* の領域は終わり、磁化がとび次の磁化プラトールであると考えられる Q、Q* の領域に入っている。

dM/dB のピーク値は磁化の値に比べノイズの影響を受けにくく、再現性が高い。そのため、 dM/dB のピーク値で先行研究との比較を行なう。非破壊型パルスマグネットでの先行研究と本研究で得られた dM/dB の比較を図 5.2、図 5.3 に示す。図 5.2 の上部は測定 No.1 と No.2 の磁場上昇時の dM/dB の値、下部は先行研究における dM/dB の値である。また、図 5.3 の上部は測定 No.2 における磁場下降時の dM/dB の値、下部は先行研究の値である。先行研究では磁場上昇時と磁場下降時がほとんど重なっている。

先行研究の dM/dB には 12 T 付近にスピンギャップが閉じることを示すピークが B_{C0} に観測され、そして $B_{C1} = 42$ T でもピークを示し、その後 66 T 付近までゼロの領域が

続く。このゼロが続く領域が1/4 プラトーに対応する。

本研究での一巻きコイル法での測定では、磁場上昇時には $B_{C1} = 38$ T、磁場下降時には $B_{C1}^* = 40$ T 付近にピークが観測され、その後値はゼロ付近が続く領域が見られる。磁化曲線においても、この領域では磁化プラトーのようなふるまいを示し、これが1/4 プラトーに対応すると考えられる。

そして、磁化のとびを示す dM/dB でのピークが磁場上昇時には 51 T (B_{C2})、磁場下降時には 56 T (B_{C2}^*) 付近に非常に高い再現性で観測された。このピークを示す磁場値は先行研究における非破壊型パルスマグネットによる測定では1/4 プラトーが続くとされている領域である。

また、この B_{C2} 、 B_{C2}^* のピークは異なるサンプルでの測定や異なるコイル径、充電電圧の測定でも ± 2 T 程度のところに確認できる。さらに、サンプル a を用いて非破壊型パルスマグネットを用いた磁化測定を行なったところ、これは先行研究の結果を再現した。したがってこの現象はサンプル依存性ではなく本質的な現象である可能性が高い。この結果の不一致について、次節以降でさらに考察を行なう。

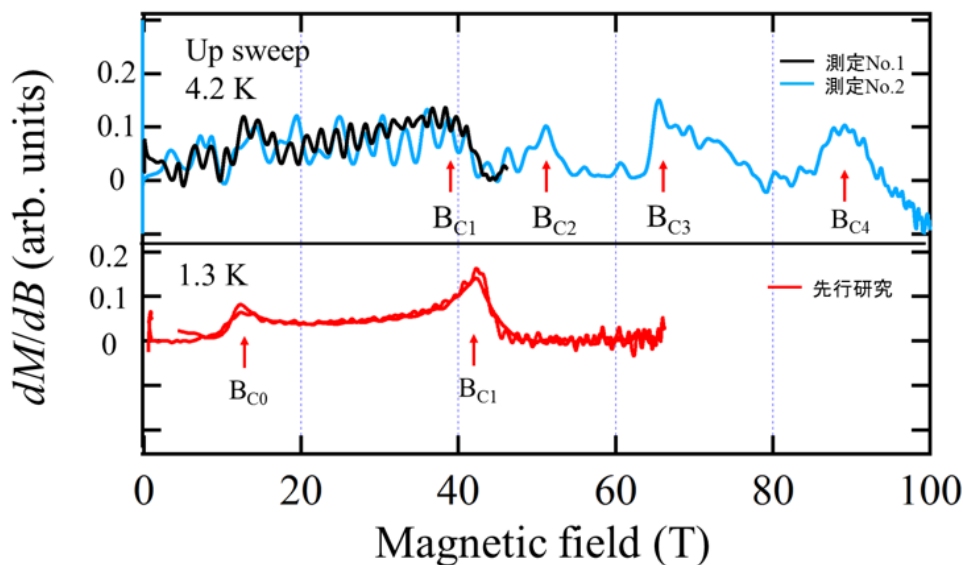


図 5.2 dM/dB の先行研究との比較。グラフ上部は一巻きコイル法での磁場上昇時の値。下部は非破壊型マグネットでの先行研究の値

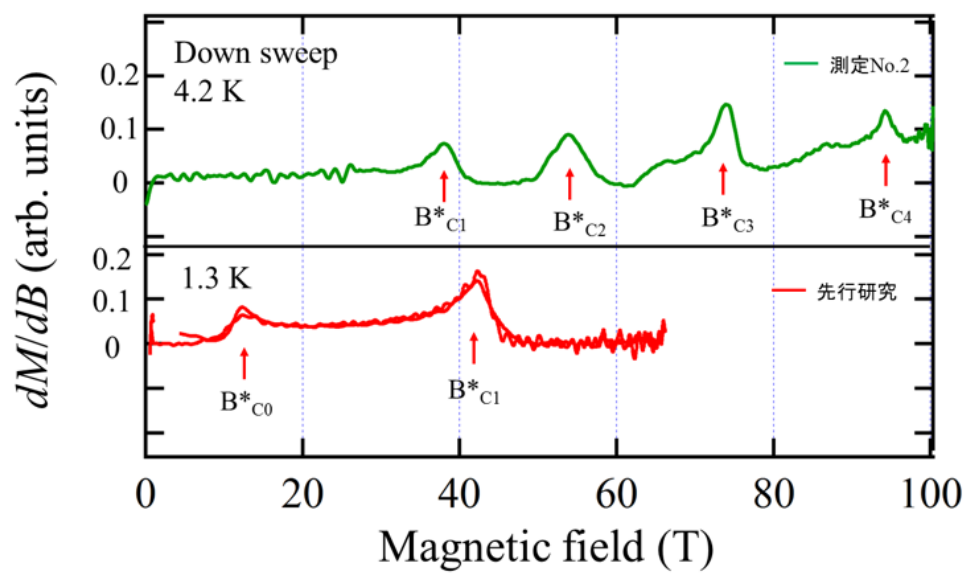


図 5.3 dM/dB の先行研究との比較。グラフ上部は一巻きコイル法での磁場下降の値。下部は非破壊型マグネットでの先行研究の値

5.2 磁場の掃引速度による考察

先行研究で用いられた非破壊型パルスマグネットと本研究で用いた一巻きコイル法での磁場発生はどちらもパルス磁場である。しかしながら、磁場の持続時間 (パルス長) が非破壊マグネットでは 4 ミリ秒程度、一方一巻きコイル法では 7 マイクロ秒程度と 3 桁ほどの違いがある。この磁場持続時間の違いが、先に述べた磁化過程の不一致を与えていると考えた。

一巻きコイル法ではコイル径と充電電圧を変えることにより、磁場持続時間を若干変化させることができる。本研究では様々なコイル径と充電電圧で測定を行い B_{C2} および B_{C2}^* のピークが観測されるか確かめた。一巻きコイル法と非破壊型パルスマグネットの B_{C2} 及び B_{C2}^* が観測された磁場値と 51 T、56 T 近傍での磁場の掃引速度を表 5.1、表 5.2 に示す。

表 5.1 磁場上昇時の B_2^* の観測と磁場の掃引速度

測定	コイル径 (mm)	充電電圧 (kV)	$B_{C2}(T)$	磁場上昇時 51 T の磁場掃引速度 (T/ μ s)
No.1	14	20	51	11
No.2	14	38	51	53
No.4	14	40	(52)* ⁴	49
No.5	18	38	(52)* ⁴	30
No.8	14	26	51	26
No.14	16	40	×	39
非破壊型マグネット			×	2.2×10^{-2}

一巻きコイル法での条件を変えることで約 10~50 T/ μ s の範囲で 51 T、57 T 付近の掃引速度を変えることができるが、非破壊マグネットとの 3 桁の掃引速度の違いを徐々に変化させていくことは 50 T を超える磁場発生では、現在の技術では困難である。

掃引速度の違いが磁化過程の違いをもたらす原因として、2 つの可能性を考えた。

(a) 温度条件の違い

磁場の持続時間が数ミリ秒の非破壊型パルス磁場では磁場持続時間が長いために周りと熱

*⁴ dM/dB に明確なピークは見られなかったものの、 dM/dt にピークが見られた測定

表 5.2 磁場下降時の B_2^* の観測と磁場の掃引速度

測定	コイル径 (mm)	充電電圧 (kV)	$B_{C2}^*(T)$	磁場下降時 56 T の磁場掃引速度 (T/ μ s)
No.2	14	38	54	-37
No.4	14	40	56	-35
No.5	18	38	57	-22
No.8	14	26	57	-20
No.14	16	40	56	- 30
非破壊型マグネット			×	-1.4×10^{-2}

交換をし、等温過程に近い条件での測定。一方、本研究で用いた一巻きコイル法は磁場の持続時間が数マイクロ秒と短く周りと熱交換が起こる前に測定が完了する。そのため断熱条件に近い測定である。断熱条件下では一般にスピングャップが閉じるときに磁気熱量効果により温度が下がる。非破壊型マグネットでの測定時よりも温度が大きく下がったため、等温過程で測定した先行研究とは違う磁化過程が現れている可能性がある。

(b) 磁場を印加した際の格子変形

磁場を印加した際に格子変形が起きているとすると、磁場の持続時間が長い非破壊型パルスマグネットでの測定では格子変形に追従する過程を測定をしていると予想される。一方、磁場持続時間が短い一巻きコイル法では格子変形が磁場に追従できず、スピン系のみが磁場に応答する異なった磁化過程が現れる可能性が考えられる。

これら 2 つの可能性を考えた。

5.3 温度条件の違いについての考察

前節での (a) の温度条件の違いが非破壊パルスマグネットでの先行研究と一巻きコイル法での本研究との結果の不一致をもたらしているかどうかを明らかにするために磁気熱量効果測定を行なった。磁気熱量効果測定は磁場発生には非破壊型マグネットを用いているが、断熱条件となるように工夫した測定であるため、温度条件は一巻きコイル法に近い条件での測定である。もし (a) の仮説が正しければ、この測定で 40~65 T 付近の領域で温度が大きく下がり、2 つの磁化プラトー (P、Q) が現れる結果を支持するものが得られるはずである。

図 5.4 に磁気熱量効果測定の結果を再び示す。12 T と 42 T に温度が下降から減少に転じる磁気熱量効果が観測された。これらはそれぞれスピングャップの閉じる磁場、および 1/4 プラトーが始まる磁場と一致している。42 T 以上では温度は上昇し 57 T で 3.5 K となりピークを示す。一般的にはひとつのプラトーで T-B 曲線は 1 つのドーム状のようなかたちを描くことから [41-43]、この結果は 57 T はプラトーのほぼ中心であるということを示唆している。これらの結果から、断熱過程においても試料温度の降下はたかだか 2 K 程度と比較的小さいこと、また、そのため 40~60 T において磁化の異常は現れないことが明らかになった。すなわち、先行研究と本研究との磁化過程の不一致は (a) 温度条件の違い、が原因ではないということが磁気熱量効果の測定から明らかになった。

5.4 格子変形の可能性についての考察

上述 (b) の、磁場印加によって格子変形が起こるために非破壊マグネットでの先行研究と一巻きコイル法での本研究との違いを与えている可能性について考察する。磁気熱量効果の測定では 0~40 T の領域で磁場下降時での温度の方が磁場上昇時の温度よりも高くなっている。もし、可逆的な現象であれば磁場上昇時と磁場下降時での曲線は一致するはずであり、これは何かしらの不可逆的な現象が起こっていることを強く示唆している。磁場印加前の 0 T では 2.0 K だったサンプルの温度は、磁場印加後に上昇している。この 0 T での温度上昇値を測定の最高磁場を横軸としてプロットしたものを図 5.5 に再び示す。

図 5.5 を見ると、磁場を印加することによる発熱は 0~40 T にかけて 1.5 K 程度上昇し、40~60 T ではほぼ一定の値になる。特に 10~20 T には急激に発熱していることが分かる。すなわち、何かしらの不可逆的な現象は 0~40 T にかけて起こっており、急激な変化が起きる磁場はスピングャップの閉じる磁場と対応しているように見える。

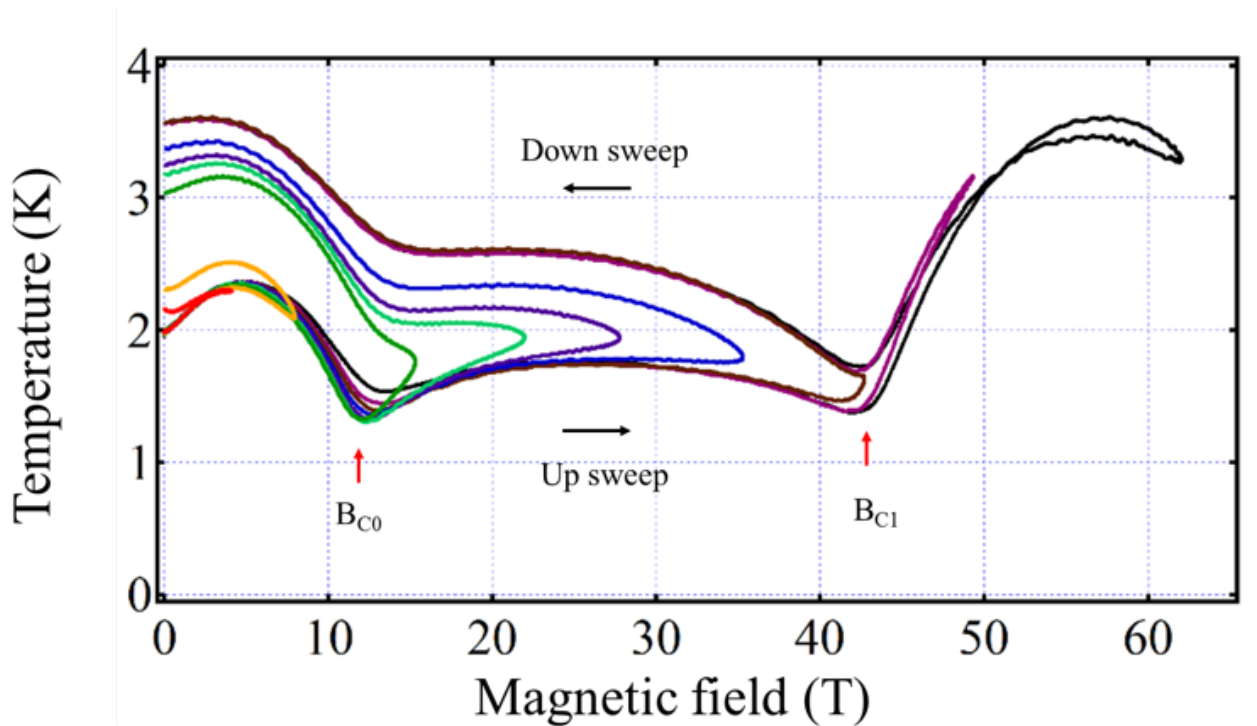


図 5.4 磁気熱量効果測定の結果

未だこの不可逆的な現象がどのようなものであるのか確かめられていないが、観測された現象を説明できる可能性のひとつとして、格子変形を考えることができる。もし格子変形が起きているとすれば先行研究と本研究での磁化過程の不一致の理由を説明できる。今後は格子変形が起きているかどうか磁歪や X 線回折等を用いて実験的に調べる必要がある。

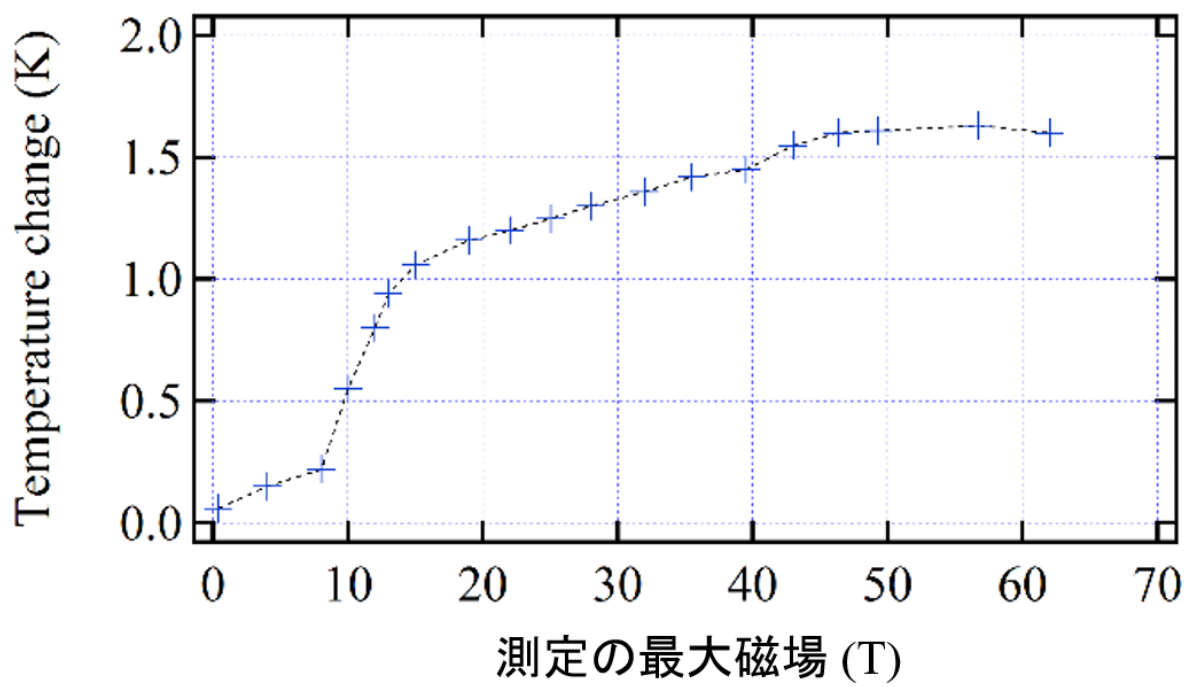


図 5.5 磁場印加による温度上昇値

6 結論

100 T を超える磁場下で $S = 1$ スピンラダー系物質 BIP-TENO の磁化測定を 4.2 K および 2 K において一巻きコイル法を用いて行なった。測定の結果、 dM/dB 曲線において磁場上昇時、下降時ともに 40、55、70、90 T 付近に明確なピークを観測することに成功した。磁化曲線においてもこれらのピークの直後に磁化が一定になるような 4 つの領域が見られ、これらはそれぞれ 1/4、1/2、3/4 プラトー、磁化の飽和に対応する可能性がある。

また、BIP-TENO の磁気熱量効果測定を行いスピングャップの閉じる磁場および 1/4 プラトーへの転移磁場で明瞭な磁気熱量効果を観測した。

一巻きコイル法で観測された 55 T 付近での磁化のとびは非破壊型パルスマグネットを用いた先行研究では観測されておらず結果に不一致がある。磁気熱量効果の測定から断熱過程で磁場を印加することにより 40 T までに何かしらの不可逆的な現象が起こっていることが分かった。未だこの不可逆的な現象がどのようなものか明らかになっていないが、磁場を印加することにより格子変形が起こっているとすると、その応答時間と磁場の掃引速度の関係がこの不一致をもたらしている可能性がある。仮にこの考えが正しいとすると強いスピン-格子結合を有する系において、速い掃引速度の磁場によって、スピンのみを操作し、格子は凍結されたままという状況をつくり出したことになる。このようなスピン-格子結合の磁場による制御はこれまでにおそらく報告はなく、大変興味深い現象であると考えている。

謝辞

本研究を行なうにあたり、多くの方にお世話になりました。ここに感謝の意を表します。

本研究は東京大学物性研究所、松田康弘准教授のご指導の下行なわれました。松田先生には私の覚えが悪いために研究の進みも遅くご迷惑をおかけしてしまいました。夜遅くまで実験につきあって頂いた事も多々ありました。それにも関わらず嫌な顔ひとつせずご指導していただき、感謝の気持ちでいっぱいです。ありがとうございます。松田研究室に入れてよかったなど常日頃思っております。これからも色々ご迷惑をおかけすることになるであろうと思いますが、どうかよろしく願いいたします。

嶽山正二郎教授には研究における様々なアドバイスをいただきました。直接ご指導していただいたことも多々ありました。定期的に調子に乗りすぎて怒られてしまいましたが、基本的にはかわいがって頂きました。

金道浩一教授には実験において金道コイルを用いた磁化測定や磁気熱量効果でお世話になりました。また、サッカーやイベント等でもご一緒させていただき非常に楽しい時間を過ごさせていただきました。

徳永将史准教授には日ごろのサッカーでご一緒させて頂きました。私がサッカーが下手なために徳永先生の期待に答えられず、はがゆい気持ちです。博士課程ではもう少し上手になりたいです。

大阪府立大学の細越裕子教授、小野俊雄准教授をはじめ細越グループの方々には良質な試料を提供して頂きました。細越先生、小野先生には学会のたびにお時間を頂き研究におけるアドバイス等を頂きました。

松田研究室の池田暁彦助教には、研究室生活において様々なことでお世話になりました。松田研究室が他の研究室からも羨ましがられるような、とても良い雰囲気であるのは池田さんの人柄によるところが大きいと思います。

嶽山研究室助教の中村大輔助教は、破壊型強磁場での実験を熟知されていて、実験のご指導をしていただくことが多々ありました。夜ご飯もご一緒させて頂いていますが、中村さんのギャグのセンスが高すぎるために、拾えないことが多く申し訳ない気持ちでいっぱいです。

金道研究室の松尾晶技術専門職員には、非破壊パルスマグネットでの磁化測定をして頂きました。また、私の研究について気にかけてくださり、相談にものって頂きました。松尾さんで行なっていたはずで私だけが事務に呼び出されて怒られたことは一生忘れないと思います。

金道研究室の小濱芳允特任助教には、磁気熱量効果測定で大変お世話になりました。小濱さんのおかげで研究が大きく進みました。また、本論文の第3章の磁気熱量効果測定の節は、お忙しいなか、小濱さんにご指導して頂きました。ありがとうございました。これからも実験でお世話になることと思います。よろしくお願いします。

嶽山研究室の澤部博信技術専門職員、金道研究室の川口孝志技術専門員は工具や工作器具等について熟知されており、ご指導をして頂きました。ありがとうございました。

新領域創成科学研究科の木村薫教授にはリーディング大学院の指導教官として担当して頂きました。木村先生は強磁場とはかけ離れた分野の専門であります、的確なアドバイスを数多く頂きました。

秘書の河野智恵美さん、荒木和代さんには日ごろの事務的な手続きをして頂きました。普段の研究室生活が不自由なく暮らせているのは河野さん、荒木さんのおかげです。

松田研究室の先輩である野村肇宏さん、寺島拓さんをはじめ、卒業されたイスヨンさん、西晃弘さん、また後輩の秋元昂君、市川俊和君には研究室生活で大変お世話になりました。金道研究室の望月健生さんは入学した当初から色々とお気にかけて下さりました。励まされることが多いです。また、去年卒業された沼田拓也さん、山下知大さん、渋谷純平さんには本当によく面倒をみていただきました。同期がひとりもない状況で入学した私が毎日楽しく過ごせたのはひとえに強磁場グループの先輩方のおかげです。

このほかにも、ここには書ききれなかった強磁場グループの方々、事務の方々、昼サッカーメンバーの方々には修士課程の2年間の生活で大変お世話になりました。ありがとうございました。

大学外においてもお世話になった方々がおりますのでこの場をお借りして感謝の意を表します。

学部1年生から修士1年の途中までアルバイトとして働いていた専修学院さかい校の方々には大変お世話になりました。修士課程1年の途中で、私の勝手な都合によりアルバイトを退職する際にも、ご理解をして頂き、おかげで研究に打ち込むことができました。朝倉芳一教室長をはじめ、ご迷惑をおかけした方々に感謝申し上げます。

最後に、様々なかたちで支援をしてくれた家族に感謝致します。もう少しだけ好きなことをやらせてください。

参考文献

- [1] F. D. M. Haldane, Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 1153.
- [2] K. Katsumata, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 86.
- [3] E. Dagotto, T. M. Rice, Science, **271** (1996) 618.
- [4] 小形正男、「量子力学」、裳華房、(2007).
- [5] Stephen Blundell, "Magnetism in Condensed Matter" Oxford, (2001).
- [6] M. Sigrist, T. M. Rice, Phys. Rev B. **49** (1994) 12508.
- [7] Z. Hiroi, *et al.*, J. Sol. State. Chem. **95** (1993) 230.
- [8] T. M. Rice, *et al.*, Europhys. Lett. **23** (1993) 445.
- [9] 東, 高野. 物性研究, **74** (2000) 343.
- [10] M Azuma, *et al.*, Phs. Rev. Lett. **73** (1994) 3463.
- [11] M. Troyer, *et al.*, Phys. Rev. B **50** (1994) 13515.
- [12] B. R. Patyal, *et al.*, Phys. Rev. B **41** (1990) 1657.
- [13] B. C. Watson, *et al.*, Phys. Rev Lett. **86** (2001) 5168.
- [14] C. P. Landee *et al.*, Phys. Rev B **63** (2001) 100402.
- [15] G. Chaboussant *et al.*, Eur. Phys. J. B **6** (1998) 167.
- [16] Cava, R. J. *et al.*, Physica C **177** (1991) 115.
- [17] L. Er-Rakho, *et al.*, J. Solid St. Chem. **73** (1988) 514.
- [18] Z. Hiroi, M. Takano, Nature, **377** (1995) 41.
- [19] E. M. McCarron, M. A. Subramanian, *et al.*, Mater. Res. Bull. **23** (1988) 1355.
- [20] T. Siegrist *et al.*, Mater. Res. Bull. **23** (1988) 1429.
- [21] M. Uehara, J. Akimitsu, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 2764.
- [22] T. Nagita *et al.*, Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 1090.
- [23] N. Okazaki *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 37.
- [24] 岡本, 坂井, 岡崎, 物性研究, **75** (2000) 89.
- [25] M. Oshikawa, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 5126.
- [26] K. Kato, Y. Hosokoshi, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 1008.
- [27] J. J. Borrás-Almenar *et al.*, Inorg. Chem. **34** (1995) 2699.
- [28] K. Kato, Y. Hosokoshi, *et al.*, J. Phys. Chem. Sol. **63** (2002) 1277.
- [29] T. Sakai *et al.*, Physica B 329-333 (2003) 1203.
- [30] K. Okamoto, T. Sakai, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 639

- [31] N. Okazaki, K. Okamoto, T. Sakai, J. Phys. Chem. Sol. **63** (2002) 1455.
- [32] K. Okamoto, T. Sakai, Physica B **329** (2003) 1207.
- [33] M. Kikuchi, K. Okamoto, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 169.
- [34] M. Kikuchi, K. Okamoto, *et al.*, Prog. Theor. Phys. Supplement **159** (2005) 251.
- [35] J. Jaklic, P. Prelovsek, Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 3411.
- [36] E. Warburg, Ann. Phys. **13** (1926) 1154.
- [37] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr. Phys Rev. Lett. **78** (1997) 4494.
- [38] M.S.S. Pereira, F.A.B.F. de Moura, M.L. Lyra, Phys. Rev. B **79** (2009) 054427.
- [39] M.E. Zhitomirsky, Phys. Rev. B **67** (2003) 104421.
- [40] F. Amiri, *et al.*, J. Low. Temp. Phys. **177** (2014) 203.
- [41] Y. Qi *et al.*, Phys. Lett. A **377** (2012) 27.
- [42] T. Verkholyk, *et al.*, Phys. Rev. B **88** (2013) 134419.
- [43] V. Ohanyan, A. Honecker, Phys. Rev. B **86** (2012) 054412.
- [44] 本河光博、「強い磁場をつくる」、岩波書店、(2002).
- [45] 三浦登、「強磁場の発生と応用」、共立出版、(1998).
- [46] 渋谷純平、修士論文、東京大学大学院理学系研究科徳永研究室 (2015).
- [47] 阿部望、修士論文、東京大学大学院新領域創生科学研究科松田研究室 (2013).
- [48] N. Miura, Physica B, **201** (1994) 40.
- [49] S. Takeyama, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 014702.