

# 破壊型超強磁場を用いた二次元直交ダイマー系 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の磁化過程の研究

国際超強磁場科学研究施設 松田 康弘

## 1. 研究背景

### 1-1. 破壊型超強磁場

マグネット技術の発展により現在では市販の超伝導マグネットを用いて 20 テスラ (T) 程度の強磁場を実験室で得ることができる。さらに強い磁場は大型専用施設またはパルス磁場技術によって得られ、定常強磁場では 30 - 45 T、パルス磁場では 50 - 100 T 程度を上限として様々な物性測定が可能である。一方で、100 T を大きく超える磁場はマグネットの破壊を伴い、破壊型と呼ばれる特別な手法で発生可能となる。

物性研究に応用可能な破壊型磁場発生法には磁束濃縮法と一巻きコイル法があり、物性研究所では 30 年以上にわたって開発研究が行われている。[1] 最近、電磁濃縮法を用いて 700 T 以上の強磁場発生が可能となり、[2] いくつかの重要な成果が得られている。[3, 4] しかし精密測定を様々な物質について行うためには未だ克服すべき技術的課題が残されており、現在もさらなる努力が続けられている。

破壊型超強磁場では数百 T の磁場を発生するため、コイルに流れる電流は数 MA ( $10^6$  A) 程度必要となる。40-50 KV まで充電されたコンデンサー電源から、10-50 nH ( $10^{-9}$  ヘンリー) 程度のインダクタンスのコイルに一挙にエネルギーを放電することで磁場を発生する。コンデンサーの静電容量は、物性研の装置では、電磁濃縮法で 6.25 mF、一巻きコイル法では 160  $\mu\text{F}$  (横型) または 263.5  $\mu\text{F}$  (縦型) である。このとき、放電電流波形を正弦波と近似してみなすと、その 1/2 波長が一巻きコイル法では数  $\mu\text{s}$  となり、磁場波形も概ね似た形状となる。電磁濃縮法の磁場波形は電流波形とは形状が大きく異なるが、やはり、磁場持続時間は  $\mu\text{s}$  の領域である。この高電圧・大電流のパルス回路からは、物性測定で扱う mV 程度の信号強度と比較して、桁違いに大きい種々の電磁ノイズが発生するため、電磁シールドやフィルター技術などが欠かせない。さらには、電磁誘導による応力・変形を避けるため、コイル周りの非金属化も必須であり、そのため低温環境との組み合わせにも工夫を要する。その他にも衝撃波対策や絶縁対策など、破壊型ならではの技術的要点は多い。

### 1-2. $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の物性

1999 年に陰山らによってスピングャップをもつ 2 次元量子スピン系と認識された  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  [5] は、Cu スピンがダイマー基底状態を持つことが知られている。結晶は空間群  $I4_2m$  の正方晶で  $\text{CuBO}_3$  層と Sr 層が c 軸方向に交互に積層している。図 1 には、 $\text{CuBO}_3$  層の模式図を示した。Cu のダイマーが、互いに直交配置していることがわかり、この幾何学的構造がこの物質の量子磁化過程を決定している。

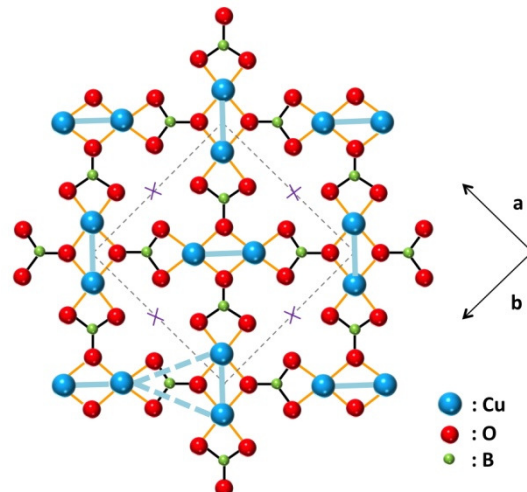


図 1  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  の  $\text{CuBO}_3$  層の模式図。水色の実線で結ばれた Cu がダイマー (対) をつくる。水色の点線は次近接相互作用を示す。(図を簡単にするため 2 本だけ描いている。)

理論的な研究は物質の発見よりも 20 年ほど前に行われており、Shastry-Sutherland(SS)模型として知られていた。SS 模型では、図 2 の右図のように正方格子に規則的に対角線を入れ、最近接(NN)間と、対角線を入れた次近接(NNN)間に、それぞれ  $J$  と  $J'$  の大きさの反強磁性相互作用を考える。 $J'/J$  が小さい場合には、 $J$  で結合した一重項状態の直積でかかれる波動関数が厳密な基底状態となることが分かっている。 $J'/J$  を大きくした場合には基底状態が非自明となり興味深いが、対応する物質が実際に存在する可能性は低いと思われていた。

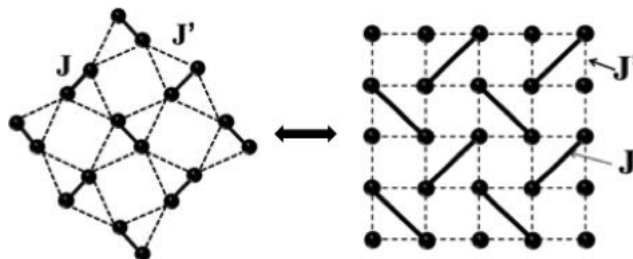


図 2 Shastry-Sutherland(SS)格子の概略図

図 2 の左図は、図 1 の Cu のサイトだけを抜き出して描いたものであるが、これから Cu ダイマーを繋ぐ実線を長くしていくと、図 2 の右の SS 格子に変換できることがわかる。(これらの格子がトポロジカルに等価であると言える。)実際に  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  の磁性を調べていくと SS 模型で予言される量子現象が次々に明らかになっていったことから、実験と理論の双方において研究が爆発的に進行し、現在も盛んに研究が行われている。[6] 中でも、低温の磁化過程に現れる非自明な多段の磁化プラトーは多くの研究者の興味を集めたが、図 3 の様に、70 T の強磁場では、飽和磁化の 1/3 にあたるプラトー相の観測までにとどまった。[7] そのため、最近までは 1/3 プラトーが始まる 40 T よりも低磁場領域での詳細な実験・理論的研究が主体となり、より強磁場領域での研究はしばらく休止状態にあった。

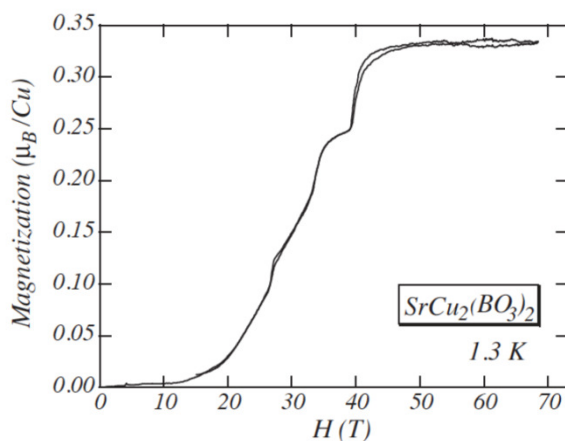


図 3  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  の磁化過程。[7] 磁場は c 軸に平行にかかっている。

この状況に変化があったのは 2008 年であり、80 T までの磁化測定 [8] がロスアラモスのグループにより報告された。また、同じくロスアラモスの別のグループからは、100 T までの磁歪測定 [9] が 2012 年に発表され、2/5 プラトー相や 1/2 プラトー相の観測を示唆する結果が示された。それにより理論的にも飽和磁化までの研究が発表される [10] など、強磁場領域での磁化過程が再注目されるようになった。

ロスアラモスの実験では 1/2 プラトー相の完全な観測はなされておらず、100 T を超える磁場領域において、一巻きコイル法によって 1/2 プラトー相の全貌を解明することは興味深い研究テーマであると考えられた。一方、縦型一巻きコイル法において、近年、磁化測定技術の向上があり [11]、液体ヘリウムクライオスタットとの組み合わせによる低温環境の

整備が成されていた。この様な背景から研究の気運が高まり、 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  の超強磁場磁化過程の研究を、当時(2011年4月)研究室に修士学生として配属になった新領域・物質系の阿部 望君と開始した。

## 2. 実験方法

図4には測定系の模式図を示した。パルス磁場では、磁場がゼロから有限の値まで時間とともに増大し、またゼロに戻る。そのため、パルス磁場中の磁性体の磁化  $M$  は、時間の関数として変化し、それは、ピックアップコイルによって  $dM/dt$  に比例する誘導起電力  $V(t)$  として捉えることができる。つまり、 $V(t)$  を時系列で測定すれば、それを時間  $t$  で積分することで  $M(t)$  が得られる。実験では、別のピックアップコイルによって、印加したパルス磁場  $H(t)$  も同時に計測しており、 $M(H)$  が最終的に得られる。

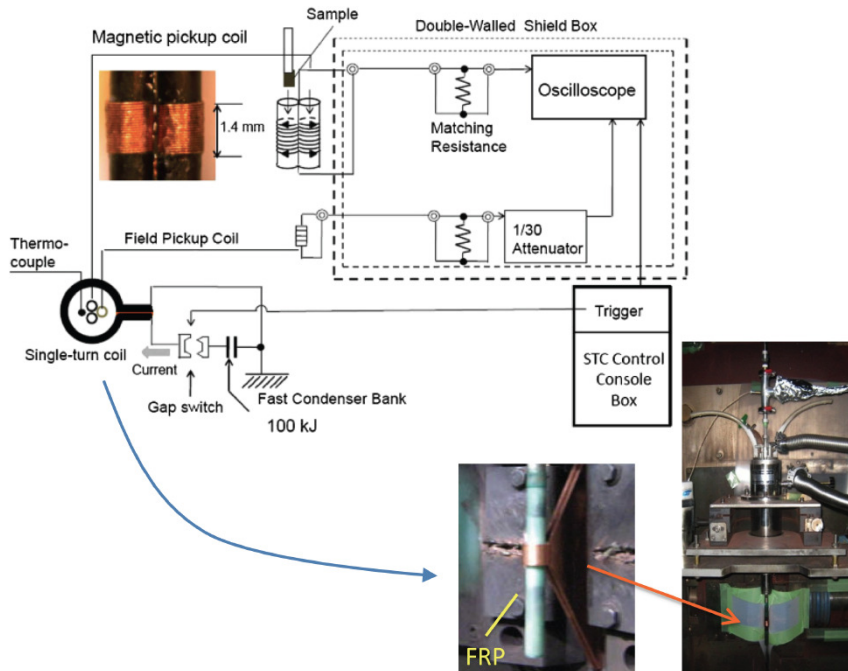


図4 測定系模式図[11]と縦型一巻きコイル法装置の一巻きコイルとクライオスタットの写真。

この様に書くと測定は簡単であるかのように思われるかもしれないが、最初の難関は、磁化用ピックアップコイルに混入する磁場成分をいかに軽減するかである。ピックアップコイルは直径約 1 mm のカプトンチューブに  $\phi 60 \mu\text{m}$  の高絶縁 Cu 線を 20 回巻きしている。 $dM/dt$  信号 ( $V_M$ ) は電圧にして高々 1 V 程度であるのに対して、 $dH/dt$  信号は、数 kV にも達する。この  $dH/dt$  信号 ( $V_H$ ) は、同じ形状の極性が逆のコイルと直列に接続することで打ち消すことができる。我々は現在のところ、幾何学的に左右に並列配置させた図4の中の写真にあるようなピックアップコイルを使用している。 $dH/dt$  成分を打ち消すことを補償と呼んでいるが、左右のコイルの  $V_H$  をそれぞれ  $V_{HL}$ 、 $V_{HR}$  として、少なくとも  $||V_{HL}| - |V_{HR}|| < (|V_{HL}| + |V_{HR}|) \times 10^{-4}$  程度に良い補償をとらないと信号の小さい量子スピン系の磁化測定は成功しない。さらに、どれほど良く補償のとれたコイルが作製できても、完全に  $dH/dt$  成分を打ち消すことは不可能である。その理由は、一巻きコイルは磁場発生過程において変形して空間電流分布も変化するため磁場の空間分布にも時間依存性が生じて、場所の異なる左右のピックアップコイルで僅かに磁場が異なるためである。[11] そのため、実験では1回の磁場発生で打ち消すことができなかった  $dH/dt$  成分、また、その他の電磁ノイズを引き算するために、ピックアップコイルの試料位置を左右入れ替えて、2回目の磁場発生を行う。もちろん1回目の測定で一巻きコイルは壊れてしまうため、2回目では、別の一巻きコイルをセットし直す。図4には一巻きコイルの写真も示した。1回目と2回目で、試料の入れ替えを注意深く行い、他の実験条件を限りなく揃えることが良い測定のキーポイントとなる。一巻きコイル自体の機械加工も高い精度である必要があり、コイルの個体差が大きいと発生される磁場波形が異なる為、うまくノイズ成分を引くことができない。



磁場の下降時にはコイルの変形の影響による磁場均一度の低下によってバックグラウンドノイズが大きくなるため、磁場上昇時の結果のみをプロットしている。過去に非破壊パルス磁場で精密に測定された磁化曲線[13]も同時に示したが、今回得られた結果と良い一致を示すことがわかる。1/8、1/4 プラトーは今回得られた磁化曲線からはあまりはっきりしないが、プラトー相に入る直前の磁化のジャンプに対応するピーク構造が  $dM/dH$  曲線には明瞭に観測されている。(H<sub>e1</sub>、H<sub>e2</sub>とラベルした。)1/3 プラトー相に入る際の磁化のジャンプは同様に H<sub>e3</sub>とラベルした約 40 Tで観測されるピークに対応する。

1/3 プラトー相は極めて安定であり、40 T から 74 T 付近まで続くことが分かったが、プラトーの終わる磁場では鋭いピーク構造は  $dM/dH$  カーブに観測されていない。それと対応して磁化曲線も有限の傾きをもって、磁場の増加に従って単調に増加する領域が続き 84 T 付近で 1/2 プラトー相に入る。この 1/3 プラトー相と 1/2 プラトー相の間には、理論的には複数の別の相の存在が示唆されている。[12] それに従えば、ブロードな構造 H<sub>e4</sub> と H<sub>e5</sub>の間にはいくつかの別のピークが重なっていると予想できる。また、過去に存在が示唆された 2/5 プラトー相は観測されていないことがわかる。

さらに、84 T から 108 T の強磁場領域において、1/2 プラトー相の全貌を初めて捉えることができた。1/2 プラトー相の終わりを示す H<sub>e6</sub> ピークは鋭く、理論で期待される 1/3 超固体相への 1 次相転移を反映していると考えられる。[12] 1/2 プラトー相は、予想される三重項ダイマーの配置がチェッカーボード型で格子との整合性が良く、極めて安定であるように思えるが、実際のプラトー長さは 24 T で、1/3 プラトーの長さ 34 T と比べると 70% しかなく、1/3 プラトー相に比べると不安定な相であるといえる。

このことは、三重項ダイマーの局在性が、周りに三重項が存在することで抑制されることと関係していると考えられる。つまり、直交配置した隣接ダイマーが一重項状態であれば、三重項状態は隣に移ることが量子力学的に許されず局在性が高くなるが、隣接サイトに三重項があると、比較的移動ができるようになる。その結果、三重項ダイマーの密度が大きな強磁場下では、三重項の局在した超構造を取りづらくなる。J'/J がある程度大きくなるとこの効果が顕著になり 1/2 プラトー相が安定に存在できないことは、研究当初から理論的に示されていた。[14]

今回の実験結果は、スイス連邦工科大ローザンヌ校の Frederic Mila 教授らの理論計算グループにより複数の手法を用いた理論計算と比較され、J'/J が 0.63 のときに広い磁場範囲にわたって定量的に良い一致が得られることが示された。[12] また、2/5 プラトー相は J'/J=0.63 では理論的に存在しないことも明らかになった。図 7 は理論計算の結果を模式的に示したものである。赤線は J'/J=0.63 を示している。強磁場において 1/3 プラトー相と 1/2 プラトー相の間、及び 1/2 プラトー相の後に、1/3 超固体相などの並進対称性の破れた相の存在が予測されている。磁化曲線の振る舞いはこれらの予測と整合するが、格子の歪みや局所的な磁化などを実験的に調べ直接的に検証することは、今後の挑戦的な課題である。

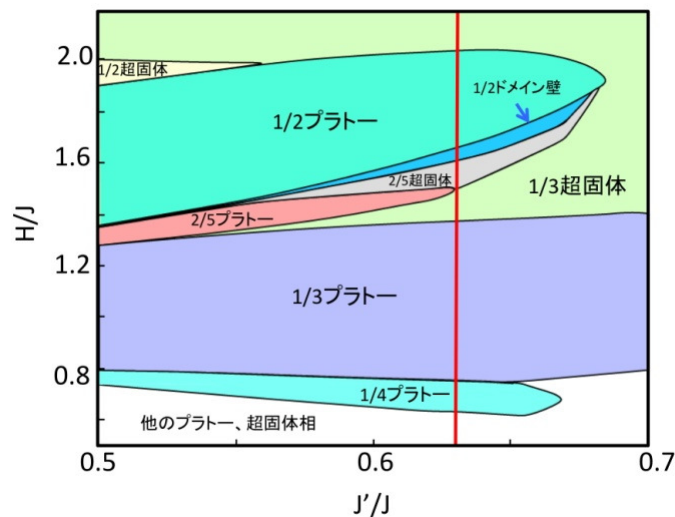


図 7 理論によって得られた相図の概略。[12] 縦軸は J で規格化された磁場。赤線は実験との一致が最も良い J'/J=0.63 を示した。



最後に、図 6 の磁化曲線に示されるように、観測された 1/2 プラトール相が厳密にはプラトール(平ら)でなく有限の傾きを持つことについて述べたい。実験技術の観点からは、パルス磁場の頂上近傍では  $dH/dt$ ,  $dM/dt$  が原理的にゼロに近づき精度が落ちるため、この有限の傾きが本質的な現象であるかどうかは、今後さらなる検証が必要であると考えている。一方、ジャロシンスキー・守谷相互(DM)作用の影響は可能性の 1 つとして挙げられる。実際に 1/8、1/4 などのプラトールではその影響が大きいことが知られている。[6] しかしながら、今回観測されている 1/2 プラトール領域の傾きは DM 相互作用で期待されるよりも大幅に大きいため、有限温度効果が起源の候補として考えられている。[12] 1/2 プラトール相と 1/3 超固体相間のエネルギーギャップは比較的小さく、温度の影響を受けやすいと理論からは予測されている。

#### 4. おわりに

今回、破壊型超強磁場発生法である一巻きコイル法を用いて、Shastry-Sutherland 格子のモデル物質である  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  の磁化測定を精密に行う事ができた。完全な 1/2 プラトール相の観測と、その周辺の強磁場で誘起される複数の量子相の存在を示唆する結果を得た。破壊型磁場を用いても、ある程度の精密な測定が可能であることを示すことができたのは、得られた結果の物理的意義とともに大きいものであると考えている。ただし、最高磁場は 118 T までの実験であり、非破壊のパルス磁場で 100 T が可能となってきた現在では、磁場領域のさらなる拡大が急務である。 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  についても、磁化の飽和までには 140 T 程度の磁場が必要になりそうである。

この研究は、冒頭でも書いたように、2011 年 4 月から 2013 年 3 月まで在籍した新領域・物質系所属の修士課程大学院生である阿部 望君と共にを行った。得られた成果は、阿部君が 2 年間にわたって行った 100 回以上の破壊磁場実験の結果の中からベストのデータによって得られたものであり、阿部君の研究への熱意の賜である。ただ逆に考えると、まだまだ超強磁場下での磁化測定の実験で高精度の結果を得るには、多大な努力と時間を要することを示している。今後ますます測定技術の改善・改良を推進していく必要があると痛感している。

$\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  の研究のパイオニアである京都大学の陰山洋さんには高品質の結晶を提供していただいたばかりでなく、色々と有益なアドバイスをもらった。陰山さんとは十数年前に、物性研で助教(当時は助手)仲間だったこともあり、私にとって分野外だった量子スピン系の研究に着手する際の心理的障壁が少なかったことは幸運だった。また、まともな磁化カーブが最初に得られた際に、この分野の専門家である瀧川先生にご相談したところ、親身になって考えて頂き、Mila 教授らの理論グループとの共同研究に発展できたことは大変ありがたかった。心より感謝したい。最後となったが、一巻きコイル法での低温磁化測定技術は、嶽山研究室の長年の努力によって開発・整備されており、嶽山さんをはじめとする嶽山研スタッフ、携わった学生の皆さんに深く感謝する。

- [1] N. Miura *et al.*, *J. Low Temp. Phys.* **133**, 139 (2003).
- [2] S. Takeyama *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 425003 (2011).
- [3] A. Miyata *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 207203 (2011).
- [4] D. Nakamura *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 044702 (2013).
- [5] H. Kageyama *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3168 (1999).
- [6] M. Takigawa *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 011005 (2010).
- [7] H. Kageyama *et al.*, *Prog. Theor. Phys. Supplement* **145**, 17 (2002).
- [8] S. E. Sebastian *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105**, 20 157 (2008).
- [9] M. Jaime *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **109**, 12 404 (2012).
- [10] J. Lou *et al.*, arXiv:1212.1999v1 (2012).
- [11] S. Takeyama, R. Sakakura *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 014702 (2012).
- [12] Y. H. Matsuda, N. Abe *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 137204 (2013).
- [13] K. Onizuka *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1016 (2000).
- [14] T. Momoi and K. Totsuka, *Phys. Rev. B* **62**, 15067(2000).