

スピン・パイエルス物質D-F_5PNNの極低温精密磁化測定

稲垣, 祐次
九州大学大学院工学研究院エネルギー量子工学部門

<https://doi.org/10.15017/1933252>

出版情報 : 九州大学低温センターだより. 12, pp.12-18, 2018-03. Kyushu University Low Temperature Center

バージョン :

権利関係 :

スピン・パイエルス物質 D-F₅PNN の極低温精密磁化測定

稲垣 祐次

九州大学 工学研究院 エネルギー量子工学部門

1. はじめに

金属的な物質で起こる構造相転移の一種であるパイエルス転移は一般によく知られている。格子系の構造変化は弾性エネルギーの増加を伴うが、同時に電子系ではフェルミ面にエネルギーギャップが開き（絶縁体化）、系全体としてエネルギーの低下が見込める場合にパイエルス転移が起こる。このパイエルス転移のスピン版をスピン・パイエルス転移と呼ぶ。スピン系のエネルギーは物質にも依るが、一般に 10K 程度のオーダーであり、電子系とは決定的に異なる。このことはスピン系エネルギーの利得により起こるスピン・パイエルス転移を経て実現される基底一重項の非磁性状態を、現実的な大きさの外部磁場印加で破壊可能であることを意味する。結果、期待される低エネルギー励起や量子相転移に関して詳細に調べることが可能となる。本稿では、詳細な磁化測定の結果を通して低次元量子スピン系におけるスピン・パイエルス転移について解説する。

2. 磁化測定と ³He インサート

磁化測定にはカンタムデザイン社の MPMS(Magnetic Property Measurement System)を用いている。この MPMS は国内外の多くの大学、研究機関で導入されており、九州大学でも数台設置されている。当研究室所有の MPMS は分析センターの共同利用機器として登録されており、学内外の多くのユーザーに利用されている。本装置を利用した研究成果は過去 5 年に限ってみても、論文 36 本、国際会議プロシーディングス 13 本に上る。

通常の運転では温度 1.7K~400K、磁場±7T の範囲で感度~10⁻⁸ emu で直流、交流磁化測定が可能であるが、本研究では更に自作の ³He インサートを組み合わせて最低温度 0.5K まで拡張して測定を実施した。MPMS 用の ³He インサートは iQUANTUM 社から市販もされている。iQUANTUM 社製のインサートは市販品だけあって利便性は高いが、磁化測定の試料引き抜きの際、インサートごと稼働させる機構を採用している為、本来の MPMS の感度から数桁感度が落ちる。感度の低下は試料量である程度はカバーできるが、微小磁化測定には困難を伴う。本研究で測定対象としているスピン・パイエルス系の基底状態は非磁性であり、絶対零度に向かって磁化は限りなくゼロに近づく。加えて、後述するように、微小な単結晶で測定を実施しなければならない事情もあり高感度が要求される。この点、我々の研究室で開発したインサートは試料部のみを稼働させる設計になっており、本来の MPMS の感度を保持したまま最低温度を 0.5K に拡張することに成功しており、本研究目的

には最適である。

本インサートでは液体 ^3He の排気減圧によりワンショット型で最低温度 0.5K を達成するが、最低温度保持時間は 10 時間以上であり、詳細な磁化過程の測定が可能となっている。更に活性炭による吸着ポンプを併用することで最低温度 0.36K を達成しているが、今回の測定では用いていない。インサートに関する詳細については日本語[1]、英語[2]の両解説があるのでそちらを参照していただきたい。

3. 研究背景

スピン・パイエルズ転移は 1960 年代に理論的に提案された概念であり[3]、その後、1980 年前後に有機磁性体で実験的に確認され、理論の発展も相まって研究が加速した[4,5]。1990 年代に入ると、無機物において初めてスピン・パイエルズ物質が長谷によって発見され、世界的な盛り上がりを見せた。以来、今日に至るまで様々なスピン・パイエルズ物質が見つかっており、継続的に興味深い研究対象となっている[6]。無機物系でのスピン・パイエルズ物質では無機物ならではの置換効果（不純物誘起反強磁性）など、極めて興味深い物理を含んでおり、多くの優れた研究が報告されている。ただし、無機物の場合は異方性や鎖間相互作用などの点から理想的なスピン・パイエルズ系とは言い難い側面もある。

本研究では磁気異方性の極めて小さい有機磁性体を対象とし、理想的なスピン・パイエルズ系で期待される相図、低エネルギー励起に着目した。上述した 1980 年代前後における有機磁性体を対象とした集中的なスピン・パイエルズ系の研究を経てもなお、未解決の問題が残っている。この点を図 1(a)の理想的スピン・パイエルズ系で期待される温度-磁場相図を参照しながら説明する。系は $S=1/2$ スピンの反強磁性一次元鎖で、高温ではスピン間の格子間隔が一定の一樣鎖である。温度を下げていくと徐々に反強磁性相関が発達し、磁化率は反強磁性相互作用 J に相当する温度領域でブロードなピークを持つ Bonner-fisher 曲線の特徴づけられる。この時、スピン系と格子系がカップルして、所謂、パイエルズ不安定性

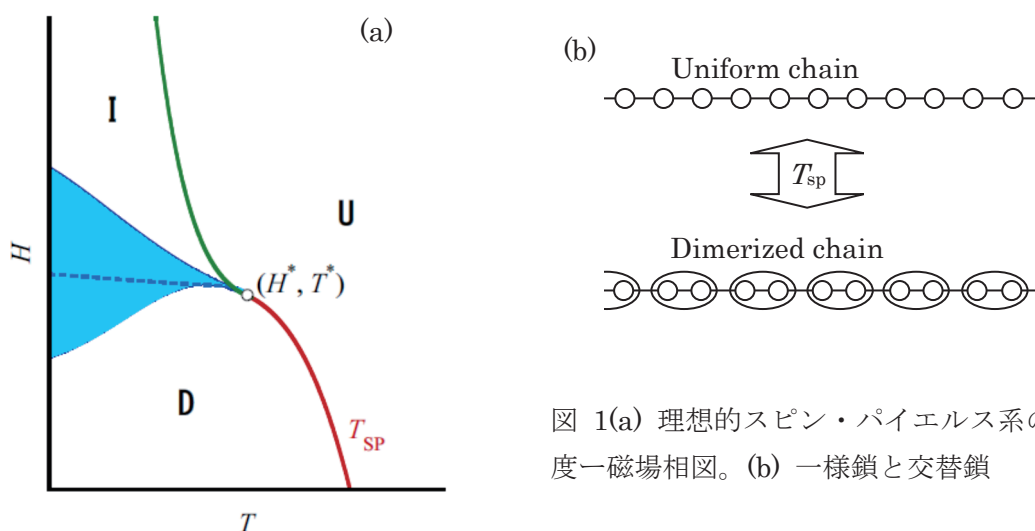


図 1(a) 理想的スピン・パイエルズ系の温度-磁場相図。(b) 一樣鎖と交替鎖

により、格子歪みを伴った二量体化 (dimerization)の相転移が起こる場合がある。この転移をスピン・パイエルス転移と呼び、図 1(a)の相図で U 相から D 相への転移がこれに対応する。D 相では二量体化によりスピン系の基底状態は非磁性一重項であり、磁気的な活性を失っている。この状態に磁場を印加すると、ヒステリシスを伴う 1 次転移を経て系は I 相へと転移する。I 相では磁性が復活していて格子系とスピン系の周期の比が無理数となる *incommensurability* (非整合性) によって特徴づけられている。

位相ハミルトニアンを用いた有名な中野・福山理論[7]によると、自然な帰結によって低エネルギー領域にソリトン励起が現れる。この励起は通常のマグノン ($S=1$)と異なり $S=1/2$ の励起であり、D 相における交替鎖にひねりを加えてキルクを生成したようなものに相当する (図 2)。

このソリトン励起、誘起磁性体 TTF-AuBDT($\text{AuS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4$)で ESR[8]や NMR[9]といった磁気共鳴測定により間接的には観測されたとの報告がある。しかしながら、比熱や磁化率といった熱力学的諸量に当然反映されるべきソリトン励起が観測された報告はない。このことは極めて不自然であるにもかかわらず、明確にされないまま今日に至っている。本研究では誘起磁性体の良質の単結晶を用い、精密磁化測定を実施することで理想的スピン・パイエルス系における低エネルギー励起の検証を行った。

測定対象は誘起磁性体 Pentafluorophenyl nitronyl nitroxide F_5PNN を重水素化した D- F_5PNN である。結晶系は Monoclinic($C2/c$)で結晶パラメーターは F_5PNN とほぼ同じである。中性子散乱実験用に京都大学の酒井らによって合成された単結晶を本研究でも用いている[10]。ILL (Grenoble) で実施された中性子散乱の結果、低温で特徴的な構造相転移が観測されている[11]。ゼロ磁場で冷却すると約 0.7K で $C2/c$ (uniform chain) から Pc (dimerized chain) へと構造相転移を起こし、これは一見、スピン・パイエルス転移を思わせるが、大きなヒステリシスを伴う一次転移であることが報告されている。スピン・パイエルス転移は一般に二次転移である。更に最低温 0.05K で磁場を印加すると、この場合もヒステリシスを伴って、約 1.5T 付近で Pc から $C2/c$ へと戻ることも報告されている。

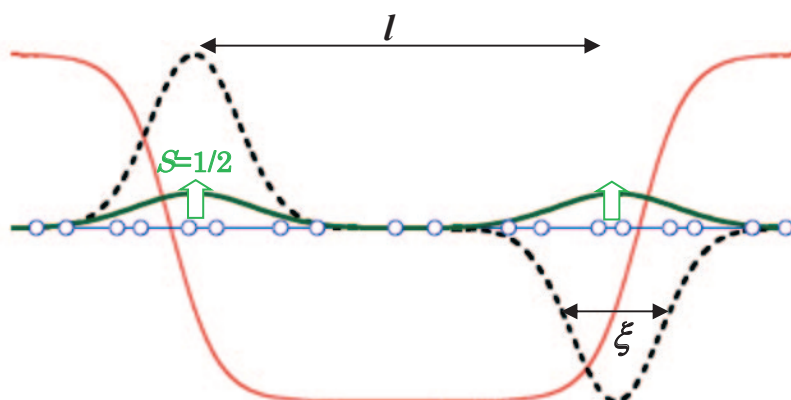


図 2 ソリトンの概念図。点線のスタガード成分と実線の z 成分から成る。赤の実線は格子ひずみの度合いを表す。

4. 実験

実験は上述した MPMS に自作 ^3He インサートを組み合わせて最低温度 0.5K、外部磁場 7T までの範囲で行った。試料は 1mg 程度の単結晶を用い、磁場が一次元鎖方向 ($a+c$ 方向) に加わるように配置した。F₅PNN を含めて、本系は試料サイズやグリースの使用等による外部応力に非常に敏感な試料であることがわかっている[12,13]。そういった曖昧さを排除する目的で、本研究では極小の単結晶試料を用いて測定を実施した。

5. 結果と議論

図 3(a)に様々な外部磁場下における磁化率の温度依存性の結果を示す。表示しているデータはすべて降温過程で観測されたものである。最も低磁場の 0.05T 下では、約 0.9K 付近に磁化率の急激な折れ曲がりが見測されており、この温度で相転移を起きていると考えられる。1K 以上の温度領域は $S=1/2$ のハイゼンベルグ反強磁性一様鎖の理論曲線で相互作用を $J/k_B=4.2\text{K}$ とした場合に一致する[14]。ただし理論曲線からの逸脱は 2K 付近からすでにおこっており、これは構造揺らぎに伴う擬ギャップに起因していると考えられる。印加磁場を強くしていくと、この折れ曲がり徐々に鈍っていき、2T では上述の一様鎖モデルで全温度領域が再現できている。

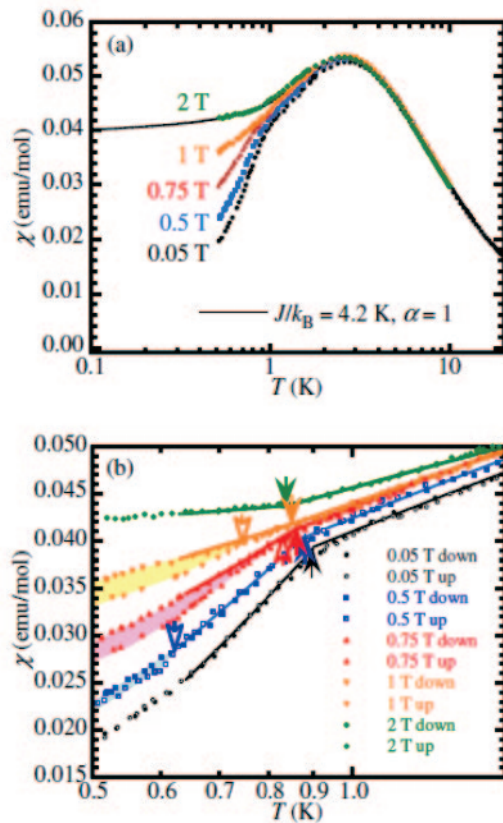


図 3 (a) 磁化率の温度依存性と (b) 低温領域におけるヒステリシス。

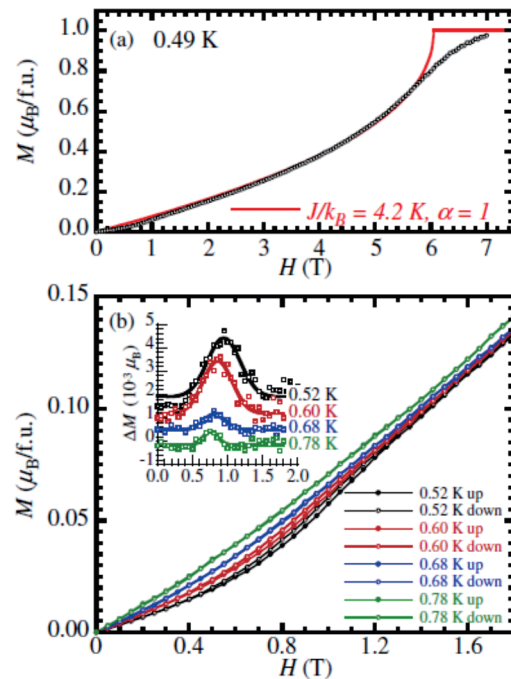


図 4 (a) 7T までの磁化過程。実線は一様鎖に対する理論曲線。(b) 低磁場領域におけるヒステリシス。インセットは差分。

図 3(b)はヒステリシスに着目して測定を行った結果である。中間の磁場領域で降温過程と昇温課程との間にヒステリシス（図中の空矢印）が観測されているが、低磁場の 0.05T や高磁場の 2T では磁化は折れ曲がり（図中の矢印）を示すのみでヒステリシスは観測されていない。この点は中性子散乱の結果と一致しない。この点はやはり上述したように、試料に依存するのではないかと考えられる。本測定では極小の単結晶を用いていることから D-F₅PNN の本質的な磁性を捉えており、低磁場でのヒステリシスを伴わない転移は 2 次の純粋なスピン・パイエルズ転移と考えるのが妥当である。

最低温度 0.49K における磁化過程は約 7T で飽和に達し、図 4(a)に示すように 2T~6T の範囲で S=1/2 ハイゼンベルグ反強磁性鎖の理論曲線とよく一致する[15]。図中の α は交替比で $\alpha=1$ は一様鎖に対応する。磁場の関数としてヒステリシスが 1T 付近の低磁場領域で観測されている（図 4(b)）。ヒステリシス成分を抜き出してプロットしたものが図 4(b)のインセットで、低温ほどヒステリシス領域が広がっているのがわかる。

磁化の温度、磁場依存性から得られる D-F₅PNN の温度-磁場相図は図 5 のようになる。ここで FIMO とあるのは、磁場誘起磁気秩序 (Field-Induced Magnetic Ordering) 相のことで、以前の比熱測定から求められたものである[16]。比熱測定ではグリースを使用する為、相図の形は若干モディファイされる可能性があるが、参考までに載せてある。全体的な相図の概略は図 1 に示した理想的なスピン・パイエルズ系の相図を酷似している。U-D 相境界にヒステリシス領域はなく 2 次転移であり、D-I 相境界は広いヒステリシス領域を伴う 1 次転移である。赤点は Lifshitz point と呼ばれる多重臨界点であり、 $(H^*, T^*) = (0.43 \text{ T}, 0.91 \text{ K})$ に位

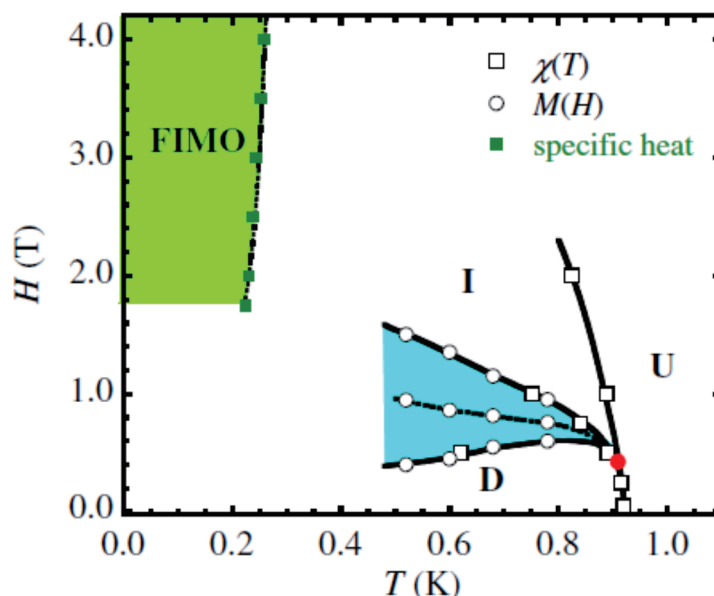


図 5 磁化測定から見積もられた D-F₅PNN の温度-磁場相図。参考までに比熱測定から求められた FIMO 相も合わせて示す。青色の領域はヒステリシスを伴う 1 次転移の相境界。赤点は Lifshitz point。

置している。これらの値から $\mu_B H^*/k_B T_{SP}(0) = 0.31$ と見積もられ、中野・福山理論の 0.28 と近い。相図に示す I 相において、磁化測定から非整合性は区別できていないが、少なくとも中性子散乱実験では整合ポイントで磁気ブラッグ散乱は観測されていない。

最後に D 相で期待される低エネルギーソリトン励起について述べる。中性子散乱の結果、ゼロ磁場の分散関係は $J/k_B=4.99\text{K}$, $\alpha=0.66$ で再現され、マグノンギャップ Δ_m は 0.2 meV (2.3 K or 1.7 T) と見積もられている。この値は T_{SP} 以下の磁化率を全く再現できない (図 6(a))。そこでソリトン励起を考慮に入れて考えてみる。図 6(b) のインセットに示すように、磁化率に反映されている有効ギャップ Δ_{eff} を $\ln(\chi(T)-1/T)$ プロットから見積もると、得られた Δ_{eff} の磁場依存性は図 6(a) に示すように直線には乗らない。この理由として、一つは特に高磁場領域で温度範囲が十分低温でないこと、もう一つはギャップにはマグノンとソリトンの両方からの寄与を含んでいることが考えられる。この曲線のゼロ磁場への外挿値は約 0.73K で、理論的に期待されるソリトンギャップ Δ_s の値 $\Delta_s \sim 0.3\Delta_m = 0.69\text{K}$ ($\Delta_m/k_B=2.3\text{K}$) と極めて近い。この一致は、低温・低磁場領域における磁化率がソリトンギャップに支配されていることを意味している。この考えに従い、ソリトン励起の寄与を評価してみる。簡単な為、ソリトン励起は孤立したダブレット励起、即ち、ギャップ Δ_s をもった $S=1/2$ スピンの集団と考えると、磁化率は容易に計算できて以下の式で与えられる。

$$\chi_{\text{sol}}(T) = n_s g^2 \mu_B^2 \beta \frac{e^{-2\Delta_s \beta} \{1 + 1/4 e^{\Delta_s \beta} \cosh(g\mu_B H \beta)\}}{\{1 + e^{-\Delta_s \beta} \cosh(g\mu_B H \beta)\}^2}, \quad (1)$$

ここで $\beta=1/k_B T$, n_s はソリトンの数である。これを観測された磁化率と比較すると、図 6(a) に示すように、6%のソリトン密度を仮定すると良い一致が得られることがわかった。6%のソリトン密度はソリトン間の平均距離 l が $17a$ (a は格子間隔) であることを意味する。また、ソリトンの半値幅は $\xi=\pi J a/2\Delta_m$ から $3a$ 程度と評価でき、これらの値から $l/\xi=5.7$ となる。この値は TTF-BDT(Au) に対して NMR から見積もられた値 $l/\xi=5.3$ と極めて近く、上述のモデル、解析の妥当性を保証している。

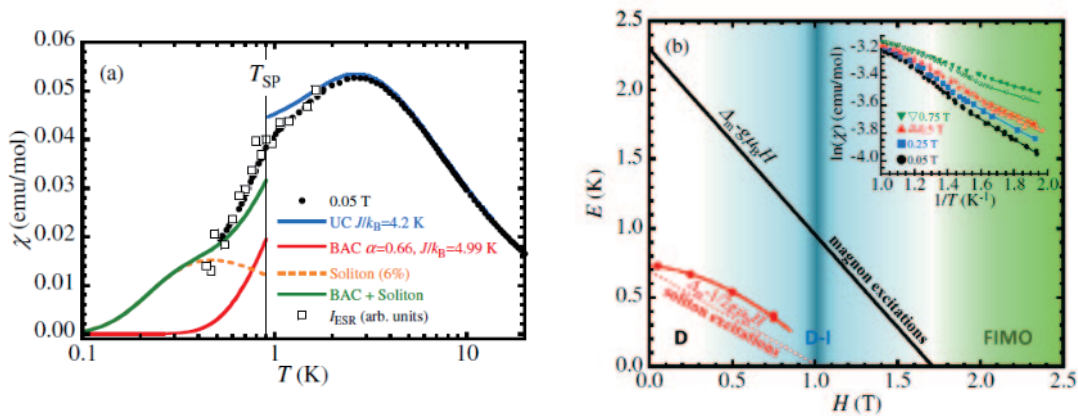


図 6 (a) 磁化率の温度依存性とソリトン、マグノンの寄与。□は ESR 積分強度の温度依存性 (詳細は文献[18]参照)。(b) 磁化率から見積もられる有効ギャップ。

マグノンギャップ Δ_m の大きさは FIMO 相が始まる磁場、ソリトンギャップ Δ_s の大きさは D-I 相の中心磁場に相当している。これらの事実から、磁場の関数としてソリトン密度の増大が広いヒステリシス領域を伴う一次の D-I 転移を引き起こし、一方で、マグノン励起のソフト化が FIMO 転移を誘起していると考えられる。

6. まとめ

誘起磁性体 D-F₅PNN の極小単結晶に対する磁化測定の結果を紹介してきた[18]。得られた相図は理想的スピン・パイエルス系で期待されるものとよく一致している。また、D 相における磁化率の挙動はソリトン・マグノン両励起を考慮することで再現できることがわかった。ここでは紹介しなかったが、これら磁化測定の結果は ESR の温度依存性の挙動を矛盾なく説明できることも明らかになっている。以上の実験事実に基づき、「D-F₅PNN が理想的なスピン・パイエルス系であり、磁化率にソリトン励起が観測された初めての例」というのが本研究の主張である。

謝辞

本研究は文献[18]の共著者、九州大学低温センターの皆様を始め、多くの方々の協力で実現しました。ここに感謝いたします。また、本研究の一部は科研費 (JP15K06424、JP25220605、JP25287076) の助成を得て行われました。

参考文献

- [1] 佐藤由昌 蓮尾齋彦、稲垣祐次、河江達也、固体物理 **49**, 327 (2014).
- [2] Y. Sato, S. Makimura, Y. Sakamoto, T. Hasuo, Y. Inagaki, T. Fujiwara, H. S. Suzuki, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko and T. Kawae, J. Appl. Phys. **52**, 106702 (2013).
- [3] D. B. Chesnut, J. Chem. Phys. **45**, 4677 (1966).
- [4] J. C. Bonner, J. A. Norhby, I. S. Jacobs and L. V. Interrante, Phys. Rev. B. **35**, 1791 (1987).
- [5] M. C. Cross and D. S. Fisher, Phys. Rev. B **19**, 402 (1979).
- [6] M. Hase, I. Terasaki, and K. Uchinokura, Phys. Rev. Lett. **70**, 3651 (1993).
- [7] T. Nakano and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **49**, 1679 (1980).
- [8] T. W. Hijimans and W. P. Beyermann, Phys. Rev. Lett. **58**, 2351 (1987).
- [9] T. W. Hijimans and H. B. Brom and L. J. de Jongh, Phys. Rev. Lett. **54**, 1714 (1985).
- [10] N. Sakai, *et al.*, To be published.
- [11] E. Canevet, B. Grenier, Y. Yoshida, N. Sakai, L.-P. Regnault, T. Goto, Y. Fujii and T. Kawae, Phys. Rev. B **82**, 132404 (2010).
- [12] N. Amaya, N. Obata, H. Yamaguchi, T. Ono and Y. Hosokoshi, J. Phys. Conf. Ser. **400**, 032002 (2012).
- [13] T. Harada, K. Shimizu, T. Matsushita, N. Wada and Y. Hosokoshi, J. Phys. Conf. Ser. **400**, 032016 (2012).
- [14] D. C. Johnston, R. K. Kremer, M. Troyer, X. Wang, A. Klumper, S. L. Bud'ko, A. F. Panchula and P. C. Canfield, Phys. Rev. B **61**, 9558 (2000).
- [15] R. B. Griffiths, Phys. Rev. **133**, A768 (1964).
- [16] Y. Yoshida, T. Kawae, Y. Hosokoshi, K. Inoue, N. Maeshima, K. Okunishi, K. Okamoto and T. Sakai, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 074716 (2009).
- [17] Y. Yoshida, O. Wada, Y. Nakaie, T. Kawae, N. Sakai, N. Kawame, Y. Hosokoshi, B. Grenier and J.-P. Boucher, J. Magn. Magn. Mater. **310**, 1215 (2007).
- [18] Y. Inagaki, T. Kawae, N. Sakai, N. Kawame, T. Goto, J. Yamauchi, Y. Yoshida, Y. Fujii, T. Kambe, Y. Hosokoshi, B. Grenier and J.-P. Boucher, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 113706 (2017).