

常磁性セラミックス断熱消磁冷凍機の開発と 超音波位相比較法による極低温量子物性研究への応用

北海道大学 大学院理学研究科 柳澤達也

Development of Adiabatic Demagnetization Refrigerator using Paramagnetic Ceramic and
Its Application to the Study of Quantum Properties at Very Low Temperatures by Means of
Ultrasonic Phase Comparison Method

Department of Physics, Graduate School of Science, Hokkaido University

汎用物性測定システム (PPMS) を用いて, 簡便に 1 K 以下の低温で高周波物性測定を達成することを目標にして, 常磁性酸化物 $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$ を用いた断熱消磁冷凍機 (ADR) を開発し同軸線の搭載を試みた. RF 信号を入力せず冷却試験を行った場合, 室温から 7 時間で 0.73 K までの冷却に成功した. しかしながら, 冷却時に RF 信号を入力した場合, 冷却能力が足りないという課題が残った. そのため, 極低温領域での人工ダイヤモンドの弾性特性の測定は ^3He - ^4He 希釈冷凍機を用いて行った. その結果, 1 K 以下でダイヤモンドの横波弾性定数 C_{44} が 20 mK まで温度に反比例してソフト化する現象を発見した. このソフト化は磁場に対して鈍感であり, Si でも同様のソフト化が報告されている. 群論的考察から, ソフト化の起源は既知の格子欠陥ではなく, 試料内に数 ppb のレベルで存在する未解明の格子欠陥の量子基底状態 (T_1 または T_2 対称性) が持つ電気四極子自由度に由来することを強く示唆する.

We have developed a technique to measure high-frequency properties at temperatures below 1 K using an adiabatic demagnetization refrigerator (ADR) with a paramagnetic oxide $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$, and built-in coaxial wires, in combination with a general-purpose Physical Property Measurement System (PPMS). The system successfully achieved cooling to 0.73 K within 7 hours from room temperature. However, the cooling capacity was insufficient when an RF signal was continuously applied during cooling. To investigate the elastic properties of synthetic diamond below 1 K, we use a conventional ^3He - ^4He dilution refrigerator. Our results revealed a softening of the transverse elastic constant C_{44} down to 20 mK. This softening is insensitive to magnetic fields, and similar softening has been reported for Si, strongly suggest that a presence of an as-yet-unidentified, defect-derived quantum ground state with T_1 or T_2 symmetry at ppb-level concentrations in all three diamonds studied.

1. イントロダクション

固体中の量子系の真の基底状態の研究を行うためには, mK (ミリケルビン) オーダーの極低温環境が必要である. そういった極低温は ^3He - ^4He 希釈冷凍機を用いることで得ることができ, 基礎から応用に至るまで最先端の科学で汎用的に用いられている. 例を挙げると非従来型の超伝導や磁性材料の基礎物性研究, 超流動ヘリウムの物理, 量子コンピュ

ーターにおける安定的な量子ビット制御など枚挙に遑がない。しかしながら、従来の希釈冷凍機では極低温を得るために、原子炉で生成される希少な資源である ^3He ガスが必須となり、さらに多段の熱交換器と大型のガスハンドリングシステムから構成されるデリケートかつ大変高価な設備が必要である。そのため、mK領域は限られた研究機関のみが到達できる温度領域であり、近年の国家財政の縮減やヘリウム供給危機と相まって持続的な低温物理学研究を行う障壁となっている。

一方、 ^4He 冷凍機と超伝導磁石を組み合わせ、常磁性塩を用いた断熱消磁法により、(シングルショットではあるが)簡便に極低温を得る断熱消磁冷凍機(ADR)が開発されており、一部は市販もされている。¹⁾しかしながら、市販のADRで測定が可能な物理量は電気抵抗やホール効果などの輸送現象に限られており、RF信号を用いた高周波測定を行うためには別途同軸線を配線する必要がある。また、一般的なADRに用いられている鉄ミョウバンは $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ の化学式で表され、1価のイオン NH_4 と3価の金属イオンFeを含む複合塩であるが、ミョウバン結晶は含水結晶であるため分解・風解しやすく、高温・湿度を避けるなど適切な取り扱いに注意を要するという短所がある。²⁾

2. 同軸内蔵ADRの開発

そこで、本研究ではミョウバン結晶の短所を克服し、水を含まず空气中で安定、且つ大きな磁気エントロピーを持つ常時性酸化物として、近年報告³⁾された、常時性セラミックス $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$ を用いた断熱消磁冷凍機(ADR)(図1)を開発した。温度計にはRuOを用い、高周波伝送用に極細(外径0.33mm ϕ)のセミリジッド同軸ケーブルを2本配線し、低温下におけるRF測定を実施できる測定系を構築した。図2に予備冷却実験の結果を示す。これは汎用物性測定システム(PPMS)の温度と磁場、ADRの試料ステージの温度の時間変化を示す。トップロードイングプローブ無し(ADR単体)・同軸線有りの条件下では最低温度は158mK(室温からの到達時間200分)、トップロードイングプローブに装着・同軸線有りの条件下では最低温度は730mK(室温からの到達時間430分)に達した。しかしながら、冷却時に並行して

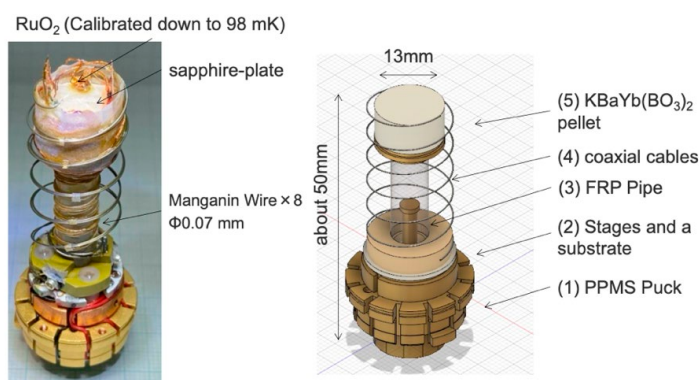


図1 本研究で作成した同軸線内蔵断熱消磁冷凍機の外観(左)と模式図(右)。

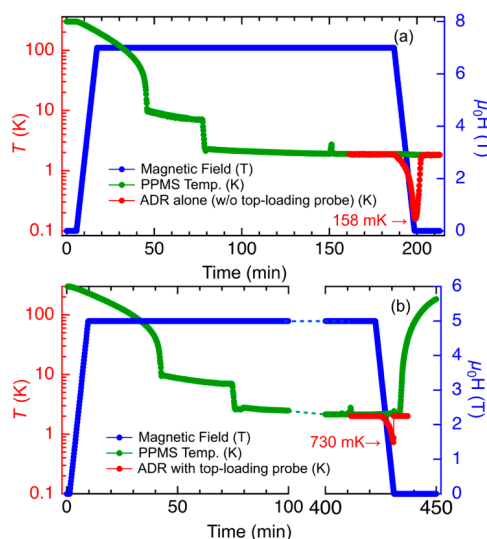


図2 ADRの冷却実験の結果：(a)同軸線無し，(b)同軸線有り。左軸は温度(PPMS, ADR 共通)，右軸は磁場を示す。

超音波実験を実行した場合、試料温度は1K以下に下がらなかった(未掲載)。これはRF信号の入力による発熱が想定以上に生じており、ADRの冷却能力を上回ったことに依る。今後は超伝導材料を芯線に用いた同軸線への交換や、常磁性塩の体積の増加による冷却能力の向上、室温部から同軸線を導入するためトップローディングプローブからの熱流入を削減する熱アンカーの改善等を試し、実用に耐える冷凍機を開発する予定である。

3. 人工ダイヤモンドの極低温超音波実験

3-1. 動機

本研究の眼目であった人工合成ダイヤモンドの極低温における超音波測定は、上記のADRでは1K以下に達することができなかったため、従来通り ^3He - ^4He 希釈冷凍機を用いて遂行した。人工合成ダイヤモンドは宝飾用途や機械分野への応用のみならず、将来の量子情報分野の半導体素子の基板として期待されており、特にダイヤモンド中の原子空孔と窒素から成る NV^- 中心(図3(b))はスピン三重項状態を持つことから、常温動作が可能で量子情報処理やセンシングへの応用が期待されている。⁴⁾ 一方、常温動作での応用化が先行していることで、原子空孔が本来持つ特性や構造評価に関する研究において、未解明な部分が多い。特に、中性原子空孔 V_0 (図3(c))は、高温での結晶合成中に形成され、量子デバイスの品質に悪影響を及ぼす可能性がある。これまでの研究では、主に照射済みダイヤモンド試料においてppm(100万分の1)レベルの V_0 濃度が報告されている^{5, 6)}が、非照射の合成ダイヤモンドに自然に存在する原子空孔の詳細はまだ明らかにされていない。我々は、非照射ダイヤモンド中の中性原子空孔の存在を確認するために、単結晶ダイヤモンドを極低温に冷却し、超音波測定を行うことで弾性定数を測定した。⁷⁾

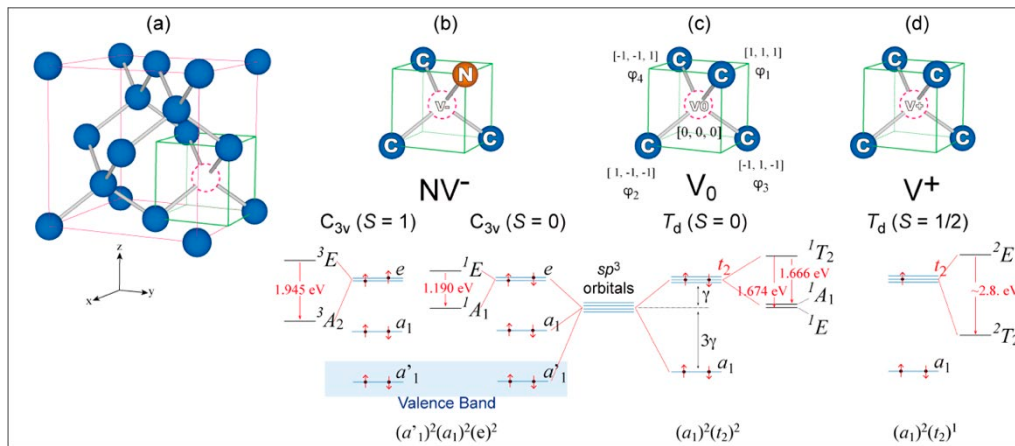


図3 ダイヤモンドの(a)結晶構造と、原子空孔の量子基底状態の概念図：(b) NV^- 中心，(c) 中性原子空孔 V_0 ，(d) 正に帯電した原子空孔 V^+ .¹²⁾

3-2. 実験方法

本研究では窒素・ホウ素含有量、および育成方法が異なる3つのダイヤモンド試料を用いた。図4の挿入図にサンプルの写像が示されている。Sample 1はHPHT合成法で育成されたType Ibイエローダイヤモンド、Sample 2はCVD(化学気相成長)法で育成された市販の無色透明のType IIaダイヤモンド、Sample 3はHPHT(高压高温)合成法で育成されたType IIaダイヤモンドを用いた。Sample 1が黄色になるのは、Sample 2や3に比べ

て窒素不純物が多い所以である。先行研究において低温領域におけるダイヤモンドの弾性特性は10K付近までは評価されていたが、それ以下の極低温領域ではまだ行われていない。我々はドレスデン強磁場研究所が有するトップローディング型 ^3He - ^4He 希釈冷凍機を用い、最低温 20mK、最高磁場 17T までの超音波測定を遂行した。

3-3. 実験結果

ダイヤモンドのゼロ磁場における横波弾性(スティフネス)定数 C_{44} の温度依存性の比較を図4に示す。3つすべての試料において弾性定数 C_{44} は、1K から 20mK まで温度に反比例した減少(ソフト化)を示す。このように温度に反比例したキュリー型の温度依存性を示す弾性定数の温度依存性は、電気四極子自由度を持つ縮退した量子基底状態が存在することを意味し、電気四極子感受率として解析できる。同じダイヤモンド構造を持つ単結晶 Si の極低温における弾性定数でも同様の挙動が観測されており⁸⁾、その研究との類推から、本研究でダイヤモンドにおいて発見された弾性ソフト化の起源も、中性原子空孔 V_0 の混成軌道が有する電気四極子自由度に起因することが示唆される。しかしながら、Si とダイヤモンドはスピン-軌道相互作用が異なり、同じ結晶構造、同じ中性原子空孔とはいえ、異なる量子基底状態を持つ可能性が高い。特にダイヤモンドは可視光に対して透明であるため、光学実験により様々な格子欠陥の量子基底状態が既に明らかになっている。

図3(b)-(c)に3種類の原子空孔とそれぞれの量子基底状態を模式的に示す。 sp^3 混成軌道が形成する四重縮退した波動関数を考えると、図3(b)の NV^- 中心の場合、ヤーン・テラー歪みにより、立方晶から低下した C_{3v} 対称性の静電ポテンシャル(結晶場)によって、四重縮退は2つの一重項(a_1 と a_2)と1つの二重項(e)に分裂する。さらにスピン軌道相互作用によって 3A_2 と 3E の量子状態に分裂することがわかっている。他の NV 中心の電荷状態(NV_0 , NV^+)においても、同様にヤーンテラー歪みにより基底状態が一重項となるた

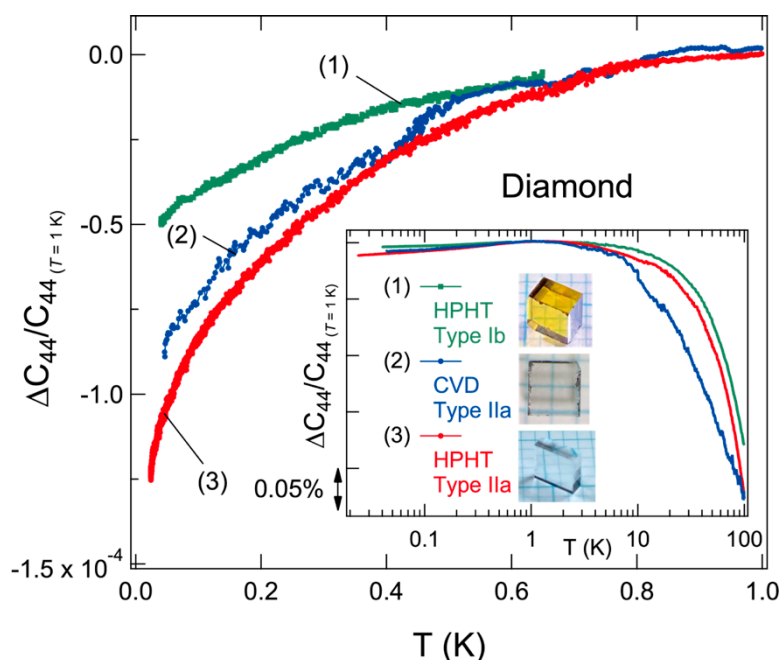


図4 3種類のダイヤモンドの弾性定数 C_{44} の比較。挿入図は、100K までの結果を対数温度スケールで示したものである。サンプルの写真も示す。

め^{9,10)}, それらは電気四極子自由度を持たず, C_{44} のソフト化に寄与しない. 一方, 図 3(c) の単一中性原子空孔 V_0 の場合, 動的ヤーン・テラー効果によって低温でも原子空孔サイトは T_d 対称性を保っていることが報告されており, 立方晶の結晶場により, 一重項(a_1)と三重項(t_2)に分裂する¹¹⁾. ここで t_2 準位の 2 つの電子は T_2 対称の電気四重極自由度 O_{yz} , O_{zx} , O_{xy} を有するが⁸⁾, スピン軌道相互作用により 1E 二重項と 1A_1 一重項に分裂するため, 直接 T_2 対称性のフォノンと結合するとは考えられず, V_0 がソフト化には寄与しない¹²⁾.

また, 3 つの試料を比較すると, Sample 1 (Type Ib) の弾性定数のソフト化の変化量は, Sample 2 と 3 (Type IIa) の約 1/3 であることに気づく. この変化量の違いは, 窒素ドーピングにより中性原子空孔が他の原子空孔に変化したことに由来すると考えられる. ここで, 2T_2 を基底状態に持つと理論的に提案されている正に帯電した原子空孔子 V^+ (図 3(d) の可能性も, ソフト化が磁場に鈍感であることから(図省略)自然に排除される. 結晶中に V^+ が安定に存在するには, V_0 に対する電子ドナーが必要であり, これは一般に窒素ドーピングによって供給される. 一方, 本研究で測定された 3 つのダイヤモンドは, それぞれ窒素濃度が 1 桁異なるが, ソフト化の大きさの変化量の差異はそれに比べて小さい. これらの事実は, 窒素濃度に強く依存すると考えられる V^+ はソフト化の原因となり得ないことを強く示唆する. また, 育成方法の異なる Sample 2 (CVD) と 3 (HPHT) はホウ素濃度においても 1 桁以上の差があるにもかかわらず, Sample 2 の軟化は Sample 3 と同程度であることから, ホウ素由来の原子空孔や不純物の影響は再び排除される.

以上の群論的考察と, 3 つの試料の比較から, 我々はソフト化の起源は, 既知の格子欠陥ではなく, 未解明の格子欠陥にあると結論した. その格子欠陥は T_1 または T_2 対称性に対して三重縮退した量子基底状態を持つと仮定し, Sample 3 のソフト化を四極子感受率の現象論を用いて解析したところ, ppb レベルの濃度でその格子欠陥が存在すると結論できる.⁷⁾

4. まとめと課題

常磁性酸化物 $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$ を用いた同軸内蔵型の断熱消磁冷凍機のプロトタイプの開発に成功し, PPMS を用いて RF 信号無しの状態で 0.73 K まで冷却可能であること確認した. 実用に耐える冷却能力を得るために, 今後さらなる改善を行う予定である.

一方, 我々は ^3He - ^4He 希釈冷凍機を用いて, 人工ダイヤモンドの超音波測定を 20 mK まで行い, 単結晶ダイヤモンドが弾性ソフト化を示す新奇現象を発見した. 群論的考察から, 電気四極子自由度をもつ量子基底状態をとる未解明の格子欠陥が, 非照射ダイヤモンドにおいても ppb レベルで存在することを裏付ける結果を得た. この結果は, 量子デバイスに広く用いられている CVD ダイヤモンドにも, HPHT 成長ダイヤモンドに匹敵する中性単一空孔が存在することを示している. 今後は, NV 中心等の研究で用いられる「照射有り」の試料と「照射無し」のダイヤモンド試料において, 表面弾性波を用いた同様の実験を行い, 未解明の格子欠陥とその量子基底状態の詳細を明らかにするつもりである. また, 他に考えうる様々な不純物の影響を排除するためにも, それらを意図的にドーブした人工ダイヤモンドに対する超音波測定は必至である.

5. 謝辞

本研究は、令和4年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行なわれました。極低温におけるダイヤモンドの弾性定数測定は、日比野瑠央、日高宏之、網塚浩、田嶋俊之、赤津光洋、根本祐一、Sergei Zherlitsyn, Joachim Wosnitza との共同研究であり、JSPS 科研費 Grants Nos. JP23H04868, JP21KK0046, JP22K03501, 2021 年度公益財団法人豊田理化学研究所豊田理研スカラー共同研究(Phase 1), DFG through the Würzburg-Dresden Cluster of Excellence on Complexity and Topology in Quantum Matter - *ct.qmat* (EXC 2147, project-id 390858490), ならびにドレスデン強磁場研究所からサポートを受けたものです。心より感謝申し上げます。

6. 参考文献

- 1) 青木大, 「世界最速, 極低温冷凍機の開発」, 東北大学プレスリリース (2014), https://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv-press_20140903_01web_.pdf
- 2) 志村恭通, 常盤欣文, 日本物理学会誌 **78** (2023) 8 月号 461.
- 3) Y. Tokiwa, S. Bachus, K. Kavita, A. Jesche, A. A. Tsirlin and P. Gegenwart, Commun. Mater. **2**, 42 (2021).
- 4) M. Kasu, N. C. Saha, T. Oishi, and S.-W. Kim, Appl. Phys. Exp. **14** (2021) 051004.
- 5) A. Stoneham., Solid State Commun. **21**, 339 (1977).
- 6) S. Subedi, V. Fedorov, S. Mirov, and M. Markham, Optical Materials Express **11**, 757 (2021).
- 7) T. Yanagisawa, R. Hibino, H. Hidaka, H. Amitsuka, T. Tashima, M. Akatsu, Y. Nemoto, S. Zherlitsyn, and J. Wosnitza, arXiv.2401.03377.
- 8) T. Goto, H. Yamada-Kaneta, Y. Saito, Y. Nemoto, K. Sato, K. Kakimoto, and S. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 044602 (2006).
- 9) P. Siyushev, H. Pinto, M. Vörös, A. Gali, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, Phys. Rev. Lett. **110** (2013) 167402.
- 10) C. J. Meara, M. J. Rayson, P. R. Briddon, and J. P. Goss: Phys. Rev. B **100** (2019) 104108.
- 11) C. Clark and J. Walker: Proc. Royal Soc. Lond. A **334** (1973) 241.
- 12) G. Davies, S. C. Lawson, A. T. Collins, A. Mainwood, and S. J. Sharp, Phys. Rev. B **46** (1992) 13157.