

平成 30 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17734

研究課題名(和文) 高速比熱測定法を用いたPr系カゴ状物質における非従来型超伝導の起源解明

研究課題名(英文) Study of Unconventional Superconductivity in Pr based Cage Compounds by High-Speed Calorimetry

研究代表者

木原 工 (Kihara, Takumi)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：80733021

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：定常強磁場マグネットと希釈冷凍機に搭載可能な高速比熱測定装置を開発した。本測定系では、0.1秒以下の時間で比熱測定が可能であり、これによって電子比熱と核スピン比熱とを緩和時間の違いにより分離できる。当初、この特徴を活かしPr系籠状物質における非従来型超伝導の起源解明を目指したが、試料の最低到達温度が予想以上に高く、冷凍機の改良の必要があることが分かった。一方、測定が短時間で完了するという本測定の特徴を活かし、すでに基礎物性を評価していたホイスラー合金NiCoMnGaの比熱測定を行った。結果、この物質の磁気熱量特性は、他の組成と大きく異なっていることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：We developed a high-speed calorimetry system, which can be combined with high field magnet and dilution refrigerator. This system can measure a heat capacity within 0.1 second at low temperatures and high magnetic fields, and therefore, it enables us to measure the heat capacity with the removal of delayed contribution of nuclear spins. We originally planned to study the unconventional superconductivity in Pr based cage compounds by the developed system. However, since the lowest achieved temperature of the sample is higher than expected, the continual improvement of the measurement system is still needed. On the other hand, taking advantage of the high-speed measurement of the present system, we carried out the heat capacity measurements for Heusler alloys NiCoMnGa. The results indicate that the magnetocaloric properties of NiCoMnGa is different from other compounds.

研究分野：強磁場物性

キーワード：極低温 強磁場 強相関電子系 比熱

1. 研究開始当初の背景

我々は、試料表面に直接薄膜の抵抗体を成膜し、その抵抗値の変化を測定することで瞬時に試料温度を測定する高速測温手法を開発した。センサー部分の熱容量を限りなく小さくすることで、 $100\mu\text{s}$ を超える時間分解能を実現し、これを利用して瞬間的に 50T を超える巨大な磁場発生が可能なパルス強磁場下で磁気熱量効果を直接測定する手法を開発した[1]。さらに、小濱等はこの測温技術を応用し準断熱法によるパルス強磁場高速比熱測定法を開発した[2]。これ等一連の研究によって、磁場挿引速度の速いパルス磁場中では困難とされてきた熱量測定が可能となり、強磁場物性研究が大きく発展した。

一方、我々は高速比熱測定の高い時間分解能を利用すると物質中の複数の自由度における比熱を緩和時間の違いによって分離できる点に着目し、低温・強磁場下で高速比熱測定を行い、銅の電子比熱と核スピン比熱とを分離することに成功した。そして、核比熱の増大する低温・磁場中でも電子比熱を精密に測定可能であることを実証した[3]。このように電子比熱と核スピン比熱とを実験的に分離できる本測定は、大きな核スピン比熱によって電子系の測定が困難な強相関 f 電子系の多彩な相転移現象の研究において重要な実験手法になり得ると予想される。しかしながら、現状の実験装置では到達可能温度は 3He を用いて 0.5K 程度までであり希釈冷凍機に搭載可能な比熱測定系の開発が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、高速比熱測定法の高い時間分解能を用い、核スピン比熱が増大する極低温・磁場中で電子比熱を精密に測定できる測定装置の開発を第一の目的とした。

そして、開発した測定装置を用いてユニークな低温強磁場物性研究を展開することを第二の目的とした。特に、巨大な核スピン比熱を持つ Pr 系籠状物質 $\text{PrT}_2\text{Zn}_{20}$ ($T=\text{Rh, Ir}$) が極低温下で示す非従来型の超伝導相に対し、電子比熱を精密測定することで、残留エントロピーを見積もり、それに基づく定量的な議論の展開を目指した。

3. 研究の方法

東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター(金研強磁場センター)の定常強磁場マグネットおよび希釈冷凍機に搭載可能な測定系の開発を行った。Fig. 1 に本研究で用いた比熱測定セルの模式図を示す。従来の測定系では温度計およびヒーター薄膜を試料表面に直接成膜していたが、この場合測定の度に温度計の作製や較正が必要になってしまう。そこで、熱伝導の良いサファイア板を厚さ $50\mu\text{m}$ まで研磨し、そこに2種類の抵抗薄膜を成膜し温度計およびヒーターとして使用することで、高速で試料温度に

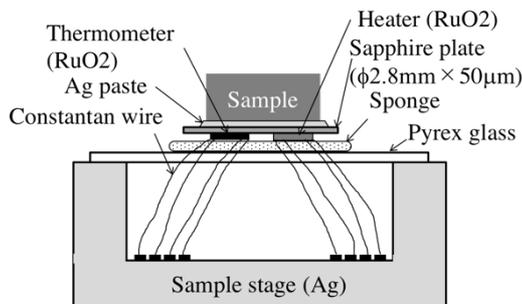


Fig. 1 本研究で作製した比熱セルの模式図
応答するステージを作製した。

4. 研究成果

このシステムを東北大金研の 20T 級超伝導マグネットと希釈冷凍機に搭載し、冷却試験および比熱測定を行ったところ、試料の到達温度が予想以上に高く、当初予定していた Pr 系籠状物質の超伝導転移温度以下の比熱測定を行うのが困難であることがわかった。この原因としては、今回使用した希釈冷凍機では mixing chamber がマグネットの上部に位置しており、そのため mixing chamber から試料位置(マグネット中心)までの距離が遠く、試料位置における冷却能力が低下してしまつたためと考えられる。そこで、 3He - 4He 混合液中に試料スペースがあるタイプの希釈冷凍機を用いた測定系の開発を行った。この希釈冷凍機は、金研強磁場センターの 28T 級ハイブリッドマグネットに搭載することができる。ハイブリッドマグネットは磁場発生時間が数分程度と短いため、過去に比熱測定の実績は無いが、高速比熱測定は短時間で測定が完了するため、ハイブリッドマグネットを用いた実験でも十分な量のデータを得ることが可能と予想される。Fig. 2 にハイブリッドマグネット用希釈冷凍機に搭載し比熱測定を行うことを目的に作製した比熱セルの模式図(a)と実際の写真(b)を示す。Fig. 2(a)に示すように、 3He - 4He 液体中で比

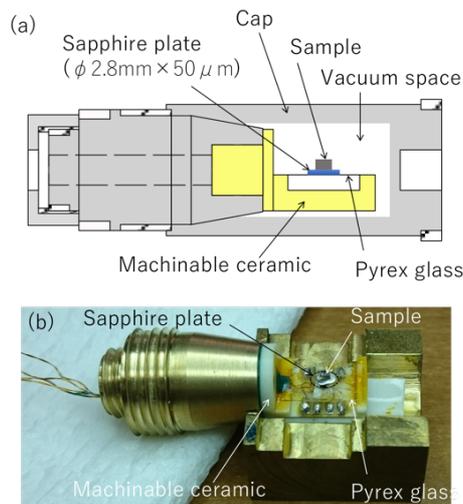


Fig. 2 本研究で開発した東北大金研強磁場センターの 28T 級ハイブリッドマグネットおよび希釈冷凍機に搭載可能な高速比熱測定セルの(a) 模式図、および(b)写真

熱測定を行うために、真空断熱空間を設けた構造になっている。試料をマウントした比熱セルに真空中で cap を嵌めることで断熱空間を実現している。またシール部分には少量のグリースを塗っており、低温でグリースが固化することで cap とセルとを固定できるようになっている。まず、4He 超流動液体中でリーク試験を行い、その後 3He 温度までのテスト実験を行いこのセットアップで問題なく比熱を測定できることを確認した。Fig. 2(b) のテスト用の比熱セルは真鍮製であるが、極低温・強磁場中ではセルに含まれる銅の核スピン比熱が増大するためセルの温度制御が困難になる。今後は、核スピンの小さい銀製のセルを作製し希釈冷凍機中での比熱測定を行っていきたいと考えている。

本研究で開発した準断熱法による高速比熱測定手法は、0.1s 以下の時間で比熱の測定が可能であるので、一般的に用いられる緩和法に比べ短時間で実験が完了する。よってマシンタイムの限られている強磁場中の実験や多くの試料を系統的に調べる必要がある研究に対しては、特に有効な測定手法と言える。本研究ではこの特徴を活かし、最近磁気冷凍機への応用が期待されている Ni-Mn 基ホイスラー合金の研究を並行して進めた。この物質群は、室温付近で構造相転移する際に巨大なエントロピー変化（巨大磁気熱量効果）を示すことから室温領域で動作する磁気冷凍材料の候補物質として注目を集めている。しかし、巨大磁気熱量効果の起源は未だ解明されておらず、加えて、転移時のエントロピー変化量は大きな組成依存性を示すため、組成依存性を含めた巨大磁気熱量効果の起源を解明するためには、非科学量論組成も含めた数多くの組成における実験結果の比較が重要となる。そこで本研究では、定常強磁場を使った高速比熱測定によって、様々な組成における比熱の温度・磁場依存性を調べた。Fig. 3 は、0, 10, 16T で測定したホイスラー合金 NiCoMnGa の比熱の温度依存性である。熱浴をゆっくり温度変化させながら測定することで、比熱の温度変化(1.5-13K)のデータを 20 分以下程度の時間で得ることができる。この結果から、電子比熱係数とデバイ温度とを見積もり他の組成と比較した結果、NiCoMnGa の巨大磁気熱量効果は、関連物質である NiCoMnIn[4] とはその発現機構が異なることが明らかになってきた。

その他、東北大金研強磁場センターでは最近 25T 級の定常強磁場マグネットが使用可能になってきているので、本研究では、このマグネットを使って比熱測定（緩和法および準断熱法）ができるよう測定系を整備し、ホイスラー合金や有機磁性体などの測定を進めた。

参考文献

[1] T. Kihara et al., Rev. Sci. Instrum., 84, 704901 (2013).

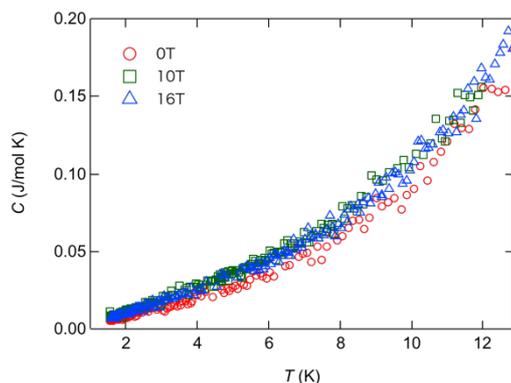


Fig. 3 ホイスラー合金NiCoMnGaの磁場中比熱

[2] Y. Kohama et al., Meas. Sci. Technol., 24, 115005 (2013).

[3] T. Kihara et al., JPS Conf. Proc., 3, 017025 (2014).

[4] T. Kihara et al., Phys. Rev. B 90, 214409 (2014).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 6 件)

- (1) 木原工, 許晶, 三宅厚志, 徳永将史, 三田村裕幸, 安達義也, 鹿又武, “ホイスラー合金 Ni_{50-x}CoxMn_{31.5}Ga_{18.5} (x=9, 11) の磁場誘起オーステナイト相における負の磁気熱量効果”, 日本物理学会第 73 回年次大会, 2018 年 3 月 22-25, 東京理科大学.
- (2) 木原工, 三宅厚志, 徳永将史, 許晶, 伊東航, 貝沼亮介, 安達義也, 鹿又武, “パルスおよび定常強磁場を用いた巨大磁気熱量効果の研究”, 強磁場研究会「強磁場コラボラトリーが拓く未踏計測領域への挑戦と物質・材料科学の最先端」, 2017 年 11 月 29-30 日, 物質・材料研究機構.
- (3) 木原工, 三宅厚志, 徳永将史, 安達義也, 鹿又武, “ホイスラー合金 NiCoMnGa の磁場誘起マルテンサイト変態に伴う磁気熱量効果”, 日本物理学会秋季大会, 2017 年 9 月 21-24, 岩手大学.
- (4) T. Kihara, X. Xu, W. Ito, R. Kainuma, Y. Adachi, T. Kanomata, and M. Tokunaga, “Magnetocaloric Effects of Metamagnetic Shape Memory Alloys NiCoMnIn and NiCoMnGa in Pulsed High Magnetic Fields up to 56 T”, Moscow International Symposium on Magnetism, Moscow (Russia), July, 1-5, 2017.

- (5) T. Kihara, X. Xu, W. Ito, R. Kainuma, Y. Kohama, and M. Tokunaga, “Development of Magneto-Caloric Effect Measurement system in Pulsed High Magnetic Fields and Its Application to the Metamagnetic Shape Memory alloys”, The World Conference of Smart Materials, Bangkok (Thailand), March, 16-18, 2017. (Invited)
- (6) 木原工, 小濱芳允, 徳永将史, “極低温・強磁場下で動作する高速比熱測定装置の開発”, 日本物理学会秋季大会, 2016年9月13-16日, 金沢大学.

[図書] (計1件)

- (1) T. Kihara, X. Xu, W. Ito, R. Kainuma, Y. Adachi, T. Kanomata, and M. Tokunaga, “Magnetocaloric Effects in Metamagnetic Shape Memory Alloys”, Shape memory alloys, InTech, Chapter 3, pp59-79 (2017).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木原 工 (TAKUMI, Kihara)
東北大学金属材料研究所・助教
研究者番号：80733021