

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23340096

研究課題名(和文)パルス磁場下における測温技術の開発と磁性形状記憶合金への応用

研究課題名(英文)Development of temperature measurements in pulsed magnetic fields and its application to magnetic shape-memory alloys

研究代表者

徳永 将史 (TOKUNAGA, Masashi)

東京大学・物性研究所・准教授

研究者番号：50300885

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,000,000円、(間接経費) 4,500,000円

研究成果の概要(和文)：高速で試料の温度を測定できるシステムを立ち上げ、瞬間的に強磁場を発生可能なパルス磁場下における磁気熱量効果の測定を確立した。パルス磁場下では試料と外界との熱接触を抑えた断熱条件の実現が容易であり、高精度に磁気熱量効果を測定できる。本研究で立ち上げた測定システムを用いて磁性形状記憶合金において報告されていた巨大な負の辞意熱量効果の全貌を直接観測することに世界で初めて成功した。またその結果の詳細な考察によって、負の磁気熱量効果に対するスピン系、電子系および格子系の寄与をそれぞれ評価することにも成功した。

研究成果の概要(英文)：We developed high-speed measurements of sample temperature in pulsed high magnetic fields. In pulsed magnetic fields, we can easily achieve adiabatic magnetization process because of the small heat exchange between the sample and thermal bath in the short duration of pulsed field. Thus, we established reliable measurements of magneto-caloric effects in pulsed fields up to 55 T. With using this system, we measured magneto-caloric effects in magnetic shape memory alloys, which has been regarded to show large inverse magneto-caloric effects. Our experimental results clarified the direct evidence of this effect for the first time. In addition, through careful discussion on the results, we succeeded in evaluating each contribution of spin, charge, and lattice to this effect, and concluded the lattice sector showed the largest contribution to this effect.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性

キーワード：磁性 強磁場物性 磁気熱量効果

1. 研究開始当初の背景

これまで強磁場下の様々な相転移を調べる熱力学的な測定は、ほぼ磁化測定に限定されてきた。そのため超伝導体を含む様々な非磁性物質が示す磁場誘起相転移に対して有効な測定手段が確立されていなかった。そこで我々は磁化に変わる測定手段として熱物性に注目した。これまでも強磁場下における比熱測定などの先駆的試みとして幾つか報告されたものはあったが、その精度や実用性から、広く物性研究に活用できるレベルにはなかった。

2. 研究の目的

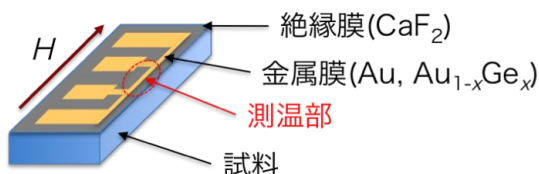
本研究の目的は 50T を越える強磁場を発生可能なパルス強磁場の環境下での熱物性測定を、実用可能なレベルで構築することにあった。磁場挿引速度の速いパルス磁場は断熱条件を実現するのに理想的である。この断熱磁化過程における試料の温度変化を測定し、磁気熱量効果を評価すると、物質のエントロピーを直接評価できる。またこの測温システムとヒーターを組み合わせると断熱法による比熱測定も可能になる。

50T を越える磁場領域まで実用可能な磁気熱量効果および比熱測定システムを実現すれば、様々な物質における磁場誘起相転移の新たな側面を観察できるようになるため、そのシステム構築を目的とした。

そしてこのシステムを用いてホイスラー合金における巨大な負の磁気熱量効果の起源解明を目指した。Ni-Co-Mn-In 系のホイスラー合金は、磁性形状記憶合金として多くの注目を集めて来たが、構造が磁場変化する際に巨大な負の磁気熱量効果を示すことも知られていた。そのため希土類を使わない磁気熱量材料としても脚光を浴びているが、その起源が何であるかは解明されていなかった。そこで本研究で立ち上げる磁気熱量効果測定システムを使って、このホイスラー合金における磁気熱量効果を詳細に研究し、その起源解明も目的とした。

3. 研究の方法

本研究の技術的な鍵は、パルス磁場中で瞬間的に変化する試料の温度を如何に素早く正確に測定するか、という点にあった。この問題を克服するため、試料表面に薄膜抵抗温度計を作製するという新しい試みに挑戦した(下図)。



測定対象が金属の場合、試料と測温度の導通を避けるため間に CaF₂ の絶縁膜を蒸着する。この方法で、これまでより応答速度が二桁速

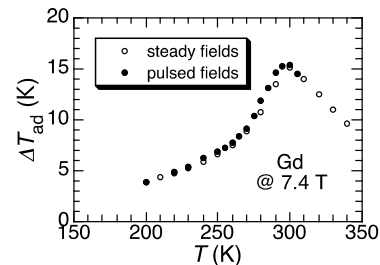
い 0.1ms 以下で応答する高速温度計を実現した。

またこの方式による温度の測定精度は、パルス強磁場下における磁気抵抗測定の精度で決まる。そこで市販のロックインアンプを越える精度を持つ数値的ロックイン法における交流磁気抵抗測定技術を確立することも、本研究における重要なポイントになった。そのため様々な物質の磁気抵抗測定を通じて、抵抗測定の技術向上にも努めた。

4. 研究成果

(1) パルス磁場下における磁気熱量効果測定系の構築

前述の方法を用いてパルス磁場下における磁気熱量効果測定系を構築した。その試験試料として磁気熱量効果の標準的物質である Gd を用いた。下図に示したようにパルス磁場下で測定したデータは定常磁場下の測定結果と定量的に良い一致を示しており、充分信頼性の高い実験がパルス磁場下でできる環境を実現した。



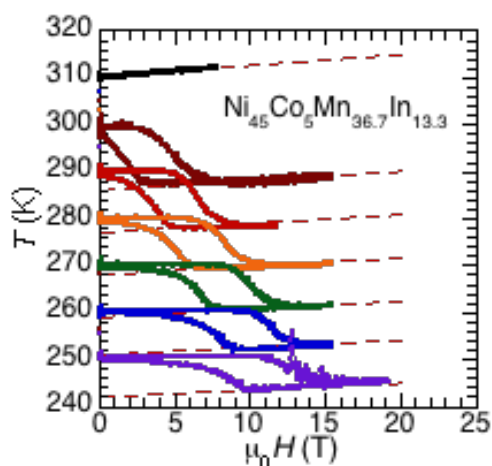
(2) 磁気熱量効果測定によるフラストレート磁性体の評価

この磁気熱量効果の測定が実際にどのような物理の解明に役立つかを調べるために、フラストレート磁性体である Gd₃Ga₅O₁₂ の磁気熱量効果を測定した。フラストレート磁性体では低温までスピンの長距離秩序を起こしにくく、そのため極低温でも多くのエントロピーが残留する。エントロピーの温度変化に対応する物理量である比熱の測定では、この残留エントロピーの正確な評価は困難である。そこで我々はこの物質の磁気熱量効果をパルス強磁場下で測定した。強磁場下でスピンの偏極した状態を基準とすることで初期状態におけるエントロピーを議論できることが明らかになった。今後様々なフラストレート磁性体への応用が期待できる。

(3) 磁性形状記憶合金における負の磁気熱量効果の起源解明

Ni-Co-Mn-In 系ホイスラー合金に対して、パルス強磁場下における磁気熱量効果などの測定を行った。その結果この物質が磁場誘起相転移で示す温度変化を完全な形で観測する事に初めて成功した(次頁図)。また観測された結果に対して強磁性体の平均場理論に基づく解析を行い、磁気熱量効果におけるスピン系の寄与を定量的に見積もった。また合わせて行った比熱測定の結果から電子

系および格子系の寄与もそれぞれ求める事に成功した。それらの寄与の比較から、この物質における巨大な負の磁気熱量効果が主に格子系に由来していることを明らかにした。



(4) 熱量測定 の 発展

本研究で確立した熱量測定技術は、その後いくつかの発展を見せている。

小濱らはこの高速温度計にヒーターを組み合わせる事で、パルス強磁場下において準断熱法による比熱測定を実現した。これは世界で挑戦されている同様の試みより精度が高く、今後様々な磁性体・超伝導体の相転移の研究に強力な手段となる。

木原らは高速熱量測定技術の極低温環境下での比熱測定に活用している。極低温環境下の比熱測定ではしばしば核スピンによる寄与が大きくなり、それ以外の自由度に対する研究の障害となってきた。木原らの研究では、試料の温度変化を高速モニターすることで、熱緩和曲線の中で比較的遅い緩和として現れる核スピンの寄与を分解できることを示した。今後極低温環境下の物性研究に、重要な測定手段となることが期待できる。

(5) まとめ

以上により本研究ではパルス強磁場下での磁気熱量効果測定系を構築し、それを用いた物性研究の第一歩を踏み出した。その成果は現在パルス強磁場下の比熱測定や、極低温環境下での比熱測定として発展しつつあり、今後の物性研究の発展に寄与する成果を挙げられたものと考えている。

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)

[雑誌論文](計16件:全て査読あり)

Y. Mizuguchi, A. Miyake, K. Akiba, M. Tokunaga, J. Kajitani, and O. Miura, "Anisotropic Upper Critical Field of BiS₂-Based Superconductor La_{0.5}F_{0.5}BiS₂", to be published in Phys. Rev. B.

R. Gautier, K. Oka, T. Kihara, N. Kumar, A. Sundaresan, M. Tokunaga, M. Azuma, and K. R. Poeppelmeier, "Spin Frustration from cis-Edge or -Corner Sharing Metal-Centered Octahedra", J. Am. Chem. Soc. **135**, 19268-19274 (2013). DOI: 10.1021/ja409831h.

H. Murakawa, M. S. Bahramy, M. Tokunaga, Y. Kohama, C. Bell, Y. Kaneko, N. Nagaosa, H. Y. Hwang, and Y. Tokura, "Detection of Berry's Phase in a Bulk Rashba Semiconductor", Science **342**, 1490-1493 (2013). DOI: 10.1126/science.1242247.

Y. Kohama, Y. Hashimoto, S. Katsumoto, M. Tokunaga, and K. Kindo, "Heat-pulse measurements of specific heat in 36 ms pulsed magnetic fields", Meas. Sci. Tech. **24**, 115005/1-9 (2013). DOI: 10.1088/0957-0233/24/11/115005.

X. Xu, T. Kihara, M. Tokunaga, A. Matsuo, W. Ito, R. Y. Umetsu, K. Kindo, and R. Kainuma, "Magnetic field hysteresis under various sweeping rates for Ni-Co-Mn-In metamagnetic shape memory alloys", Appl. Phys. Lett. **103**, 122406/1-4 (2013). DOI: 10.1063/1.4821184.

X. Xu, W. Ito, M. Tokunaga, T. Kihara, K. Oka, R. Y. Umetsu, T. Kanomata, and R. Kainuma, "The Thermal Transformation Arrest Phenomenon in NiCoMnAl Heusler Alloys", Metals **3**, 298-311 (2013). DOI: 10.3390/met3030298.

T. Kihara, Y. Kohama, Y. Hashimoto, S. Katsumoto, and M. Tokunaga, "Adiabatic measurements of magneto-caloric effects in pulsed high magnetic fields up to 55 T", Rev. Sci. Instrum. **84** 074901/1-7 (2013). DOI: 10.1063/1.4811798.

X. Xu, I. Katakura, T. Kihara, M. Tokunaga, W. Ito, R. Y. Umetsu, and R. Kainuma, "Optical microscopy study on Ni-Co-Mn-Al metamagnetic shape memory alloy by in situ observation under a pulsed high magnetic field", Mater. Trans. **54**, 357-362 (2013). DOI: 10.2320/matertrans.MBW201202.

K. Matsuhira, M. Tokunaga, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, and S. Takagi, "Giant Magnetoresistance Effect in the Metal-Insulator Transition of Pyrochlore Oxide Nd₂Ir₂O₇", J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 023706/1-4 (2013). DOI: 10.7566/JPSJ.82.023706.

M. Tokunaga, T. Kihara, Y. Mizuguchi, and Y. Takano, "Field-Induced Magnetostructural Transitions in Antiferromagnetic $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ " J. Low Temp. Phys. **170**, 340-345 (2013). DOI: 10.1007/s10909-012-0673-9.

M. Akaki, T. Tadokoro, T. Kihara, M. Tokunaga, and H. Kuwahara, "High Magnetic Field Dependence of Magnetodielectric Properties in $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ crystals" J. Low Temp. Phys. **170**, 291-295 (2013). DOI: 10.1007/s10909-012-0796-z.

M. Akaki, T. Tadokoro, H. Kuwahara, T. Kihara, and M. Tokunaga, "Anisotropic Magnetic Properties in Åkermanite $\text{Sr}_2\text{MSi}_2\text{O}_7$ (M=Co, Mn) crystals" J. Korean Phys. Soc **62**, 1812-1814 (2013). DOI: 10.3938/jkps.62.1812.

T. Okuda, S. Oozono, T. Kihara, and M. Tokunaga, "Magnetotransport Property of the Hole-doped Delafossite $\text{CuCrO}_{0.97}\text{MgO}_{0.0302}$ with a Spin-3/2 Antiferromagnetic Triangular Sublattice" J. Korean Phys. Soc **62**, 2168-2172 (2013). DOI: 10.3938/jkps.62.2168.

T. Kihara, I. Katakura, M. Tokunaga, A. Matsuo, K. Kawaguchi, A. Kondo, K. Kindo, W. Ito, X. Xu, R. and Kainuma, "Optical imaging and magnetocaloric effect measurements in pulsed high magnetic fields and their application to Ni-Co-Mn-In Heusler alloy", J. Alloys and Compd. **577S**, S722-S725 (2013). DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.02.018.

M. Akaki, H. Iwamoto, T. Kihara, M. Tokunaga, and H. Kuwahara, "Multiferroic properties of an Åkermanite $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ single crystal in high magnetic fields", Phys. Rev. B **86**, 060413(R)/1-4 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.86.060413.

M. Tokunaga, T. Kihara, Y. Mizuguchi, and Y. Takano, "Field-Induced Magnetostructural Transitions in Antiferromagnetic $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ ", J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 063703/1-4 (2012). DOI: 10.1143/JPSJ.81.063703.

[学会発表](計 12 件)

木原工他、「高速比熱測定による電子系と核スピン系の分離」、日本物理学会第 69 回年次大会、2014 年 3 月 28 日、東海大学(神奈川県)

小濱良光他、「パルス磁場下比熱測定装置による $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の熱力学的研究」、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 25 日、徳島大学(徳島県)

木原工他。「パルス強磁場下における磁気熱量効果測定と比熱測定への応用」、物性研究所短期研究会、2013年10月31日、物性研究所(千葉県)

小濱芳充他、「パルス磁場下での比熱測定とその応用」、物性研究所短期研究会、2013年10月31日、物性研究所(千葉県)

T. Kihara *et al.*, "Heat Pulse Measurements of Specific Heat under High Magnetic Fields at Low Temperatures", The International Conference on Strongly Correlated Electron System 2013, 2013年8月7日、Tokyo (Japan).

小濱芳充他、「パルス強磁場下での準断熱法による比熱測定」、日本物理学会第 68 回年次大会、2013年3月26日、広島大学(広島県)

木原工他、「パルス強磁場を使ったメタ磁性形状記憶合金 NiCoMnIn の磁気熱量効果測定」、日本物理学会第 68 回年次大会、2013年3月26日、広島大学(広島県)

徳永将史他、「物性研非破壊マグネットを使った物性実験の現状と展望」、金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター研究会、2012年11月26日、東北大学(宮城県)

M. Tokunaga *et al.*, "Title: Developments at Pulsed High Field Laboratory in ISSP", Science and Technology at High Magnetic Fields, 2012年11月8日、Madrid (Spain)

M. Tokunaga *et al.*, "Field-induced magnetostructural transitions in antiferromagnetic $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ ", 10th International Conference on Research in High Magnetic Fields, 2012年7月5日、Wuhan (China)

松平和之他、「 $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の金属絶縁体転移における強磁場効果」、日本物理学会第 68 回年

次大会、2012年3月26日、関西学院大学（大阪府）

T. Kihara *et al.*, "Optical imaging and magnetocaloric effect measurements in pulsed high magnetic fields and their application to Ni-Co-Mn-In Heusler alloy", ICOMAT-2011, 2011年9月5日、Osaka (Japan)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1件)

名称：電気伝導性材料及びそれを用いた抵抗温度計

発明者：松平和之、分島亮、徳永将史

権利者：同上

種類：特許

番号：PCT/JP2014/059429

出願年月日：2014年3月31日

国内外の別：外国

取得状況(計 0件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

徳永 将史 (TOKUNAGA, Masashi)

東京大学・物性研究所・准教授

研究者番号：50300885

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし