

MPMS-XL 用極低温断熱消磁プローブ

多元物質科学研究所 スピン量子物性研究分野 佐藤卓、奥山大輔、那波和宏
(e-mail address : taku@tohoku.ac.jp)

1. はじめに

中性子散乱を生業としていると中性子施設での実験環境と同等の実験装置を実験室に構築することが困難なことが多々あります。極低温環境はその一つです。現在多くの中性子施設で希釈冷凍機を用いた 0.05 K 程度までの測定が可能になっていますが、大学の研究室で希釈冷凍機をコンスタントに整備運用できるグループはそれほど多くないと思われます。我々のグループでも、大型施設実験と実験室実験での温度範囲の違いが大きな問題でした。しかし、希釈冷凍機を導入し運営管理するほどのマンパワーはありません。というわけで、どうしようかと思っていたところ、東北大学金研グループによる断熱消磁を用いた PPMS 用極低温プローブの報告がありました [1]。PPMS で可能ならば当研究室所有の MPMS でも可能ではないかと安易に考え断熱消磁プローブを製作してみたところ、もちろん、この考えが大変甘かったことは後に明らかになるのですが試行錯誤の末なんとかそれなりに使用できるものとなりましたので、ここでその概要をご紹介します。なお、詳しいことは論文として報告しておりますのでそちらをご参照いただければと思います [2]。

2. MPMS を用いた低温実験

超伝導量子干渉素子(SQUID)を利用した帯磁率計である Quantum Design 社の MPMS は磁化に対する高い感度もさることながら、その測定の簡便さに定評があります。1.8 K から 300 K までの帯磁率測定でしたらおそらく初めて使用する方でもそれなりのデータがいきなり取得できることでしょう。一方で、1.8 K 以下の磁化測定に関して

は ^3He オプションが用意されていますが[3]、高価であることと外部にガスハンドリングシステムが必要なことからそれほど多く使用されているようには見えません。

断熱消磁法は極低温を簡単に得る方法として広く利用されて来ました。原理はいたって簡単で、磁場中で磁性体のスピンを揃えて冷却後、断熱状態を達成した上で磁場を取り去ります。この消磁の際のエントロピー変化は吸熱反応であり、これを用いて冷却します。

MPMS 帯磁率計は当然超伝導マグネットを備えていますから、磁場中冷却と消磁は簡単に実現可能です。また 1.8 K までは普通に冷却可能ですから、断熱消磁でそれ以下の極低温を達成するに十分な初期温度と言えます。一方で、MPMS のサンプルスペースが内径 9 mm 程度であること、また、サンプルスペースが ^4He 交換ガス雰囲気であり、断熱条件達成のためにこの中に真空槽を作る必要があること、試料が真空槽内にセットされるため用意に取り外し・取り付け可能な真空チューブを作る必要があること等が技術的な困難点でした。

3. T-ADR の設計と製作

上述の問題点を克服するため我々は以下のような断熱消磁プローブを作製いたしました。

磁気冷凍材料: $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) ガーネット単結晶 (約 2 グラム)。磁気冷凍材料としては過去に十分な実績があり MPMS サンプルスペースに入る小さな体積で十分なエントロピー変化を稼ぐことができる (スピンの十分大きい) GGG 単結晶を用いました。この単結晶は物質・材料研究機構 木村

秀夫先生により作製されたものです。

断熱真空槽：飲料用ストロー（外径約 8 mm、長さ約 210 mm）。断熱真空槽には軽く半透明で内部の確認が容易、かつ熱伝導が非常に悪いポリプロピレン製の飲料用ストローを用いました。このストローは試料交換の際に毎回取り替えますので、ストロー上下の接続部は簡単に取り外しできることが必要です。この目的に、ストローの上端には外径 3 mm のステンレスパイプ（MPMS のサンプルロッドとほぼ同サイズ）を銀ロウ付けした純銅のテーパーフランジを、また下部には純銅のテーパーフランジを有する栓を用意し、接着部に真空グリースとしてアピエゾン塗布しています。また、上部純銅テーパーフランジ内にはチャコールを配置し、真空槽全体が 10 K 程度以下になったときのみ真空槽内が高真空になるようにいたしました。これにより、室温から 10 K 程度までは極低温部は MPMS サンプルチャンバーと熱的にほぼ平衡です。

極低温部：断熱真空槽内に更に細い飲料用ストロー（外径約 6 mm）を配置し、その中に純銅板を挿入しました。この板の上に磁気冷凍材料(GGG)、温度計 (RuO_2 チップ抵抗 KOA 1 k Ω)、試料を配置しました。磁気冷凍材料はもちろん磁性体であり、温度計も低温でかなり強い磁性を示しましたので、これらは試料から十分に離す必要があります。試行錯誤の結果試料を 110 mm 程度離すことで試料の帯磁率が比較的満足に測定できることがわかりました。作製した断熱消磁プローブの外見を図 1 に示します。

このプローブの最大の特徴は小型であることです。Tiny Adiabatic Demagnetization Refrigerator (T-ADR) と名付けました。

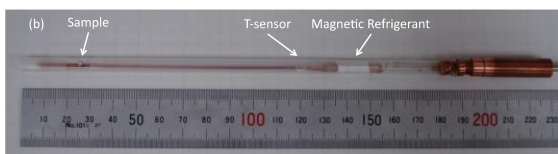


図 1: T-ADR の外形写真。文献 [2] より転載。

4. T-ADR の性能確認と実際の測定例

T-ADR の運転時の MPMS 本体温度計並びに T-ADR 温度計の時間変化を図 2 に示します。300 K から 20 K までほぼ通常通りに冷却した後、50 kOe の磁場を印加します。その後徐々に 2 K まで MPMS 本体を冷却します。8 K 程度で T-ADR の温度が MPMS 本体温度から大きな乖離を示すようになり、チャコールが動作を始め高真空が形成されたことがわかります。ここから数時間待ち T-ADR の温度が 3 K 程度になったところで磁場を取り去ると、短時間のうちに最低温度（センサー位置温度で 0.39 K）が達成されます。その後温度は 3 時間程度かけて 2 K まで上昇しますので、この 3 時間が測定時間となります。

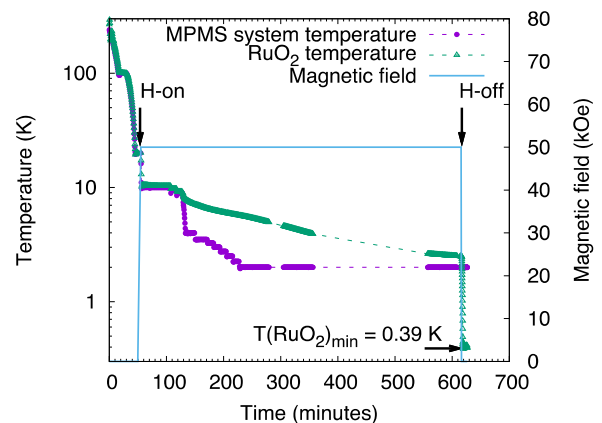


図 2: T-ADR 運転時の MPMS 本体（紫）並びに T-ADR の RuO_2 温度センサー（緑）の温度変化の時間依存性。冷却開始後 120 分程度以降で MPMS 本体と T-ADR の温度の乖離が始まっており、8 K 以下でチャコールが動作し高真空が形成されることがわかる。文献 [2] より転載。

温度校正も兼ねて研究室に落ちていた Zn (6N, 23.66 mg) の超伝導転移温度を種々の外部磁場下で測定したものを図 3 に示します。（横軸は超伝導転移温度ですすでに校正した試料温度となっています。）4.4 Oe から 28.1 Oe までの磁場でおおよそきれいに超伝導転移が測定できていることがわかります。ただし、低温側の振る舞いには不明な点があり、まだ少し注意する必要があります。

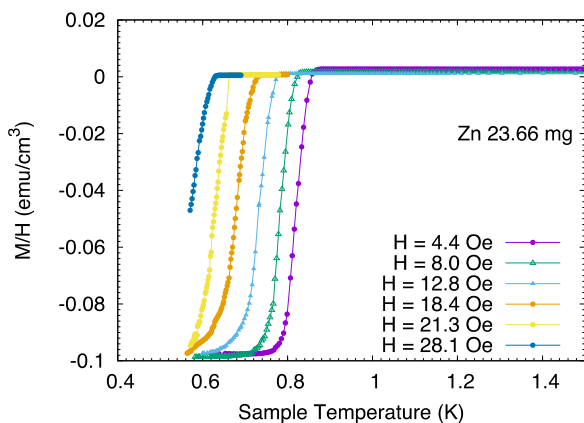


図 3: Zn の超伝導転移の外部磁場依存性。横軸 (温度) はすでに本データを用いて校正している。文献[2]より転載。なお、校正前の測定結果に関しては[2] Appendix を参照のこと。

断熱消磁ですから測定磁場はそれほど大きくはできません。しかし、どの程度まで磁場をかけても低温を保てるかは興味の持たれるところです。最低温達成後に種々の磁場を印加したところ、5 kOe 印加において 0.01 K 程度の温度上昇が見られました。最低温度の 0.01 K の上昇は多くの場合問題にならないと考えられますので、5 kOe 程度までの外部磁場下での磁気測定が可能であろうと考えられます。

図 4 に実際の試料の測定例としてブリージングカゴメ格子構造を持つ磁性体 $\text{Yb}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$ の帯磁率測定の結果を示します。この物質は結晶構造に関しては多少報告されていたものの、その詳細、更には磁気特性等は全く知られていませんでした。当時大学院生であった高橋らは本物質について詳細な研究を行い、興味深い物性を示すことを明らかにしました。T-ADR を用いて測定した本物質の帯磁率の温度変化を図 4 に示します。帯磁率は 0.6 K 程度まで異常を示さず、磁気秩序が抑えられていることがわかります[4]。この結果に勇気づけられ、希釈冷凍機を用いた中性子回折実験を行ったところ、この物質が極低温 (おそらく 0.05 K 程度まで) 磁気秩序を示さないことが明らかとなりました。比熱や磁化過程から、この系の Yb^{3+} の結晶場基底状態がクラーマース二重項であることも判明しました。この二重項は擬スピン $S = 1/2$ として

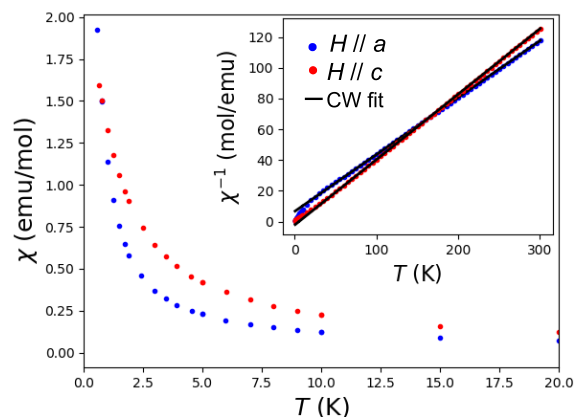


図 4: $\text{Yb}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$ 単結晶の $H // a$ (青) および $H // c$ (赤) 条件における低温帯磁率測定結果。挿入図: 逆帯磁率とそのキュリー-ワイスフィット。文献[4]より転載。

記述できるため、最低温無秩序状態が興味深い量子スピン液体状態である可能性も考えられます[5]。

もう一つの測定例として図 5 に古典パイロクロア反強磁性体 $\text{Na}_3\text{Mn}(\text{CO}_3)_2\text{Cl}$ の帯磁率測定を示します。本物質は当研究室の那波が開発した新物質であり、 Mn^{2+} の持つ等方的な古典スピン ($S = 5/2$) が強くフラストレートしたパイロクロア格子上に配置する極めて興味深い物質です。図 5 にこの系の直流および交流帯磁率の測定結果を示します。T-ADR を用いた極低温測定(b)から明らかのように 0.6 K まで目立った異常は観測されず、本系でも古典的スピン液体状態が形成されていることが示唆されます。事実、希釈冷凍機を用いた中性子回折実験では 0.05 K においても長距離秩序は観測されない一方で、パイロクロア反強磁性構造を反映した磁気短距離相関の発達が明瞭に観測されています[6]。

5. まとめと今後の課題

本稿に紹介しました T-ADR は MPMS 帯磁率計を用いた 0.5 K 程度までの簡便な帯磁率測定を可能にするものです。特別な材料・部品を使用せず容易に入手可能な部品からできているため (例: 飲料用ストロー。種々のサイズが簡単に入手できる。)、MPMS だけでなく他のクライオスタットへ

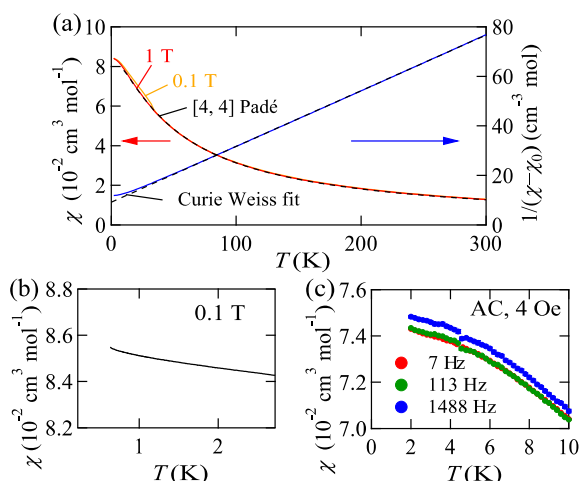


図 5: (a) $\text{Na}_3\text{Mn}(\text{CO}_3)_2\text{Cl}$ 粉末試料の帯磁率測定結果 (赤、オレンジ)、並びにその逆帯磁率 (青)。高温展開によるフィットの結果 (黒、点線) も示されている。(b) T-ADR を用いた極低温帯磁率測定結果。外部磁場 $H=0.1\text{ T}$ での測定。(c) 交流帯磁率 ($H_{ac}=4\text{ Oe}$) の測定結果。文献 [6]より転載。

の応用も考えられると思います。

一方で、ストローを利用したためどうしても真空度の再現性がよくありません。最近ではほぼ毎回冷えるようになりましたが、それでも、ストローが低温で割れるようなことはたまに起こります。これは手軽さとのトレードオフということで頭を悩ませております。

8 K 以下の待ち時間が長いことも問題点の一つです。少し低温で動作を開始するチャコールを探す、もしくは何らかの熱スイッチ (超伝導体等) を利用することが考えられますが、現時点ではどちらもうまく行っておりません。今後の検討が必要な事項です。

GGG を使用したため最低温度は 0.4~0.5 K に制限されてしまいます。他の磁気冷凍材料を探索することもより低い温度を達成するためには必要な項目と考えています。

謝辞

T-ADR の開発には純良で巨大な GGG 単結晶が必須でした。この結晶をご提供くださいました物質・材料研究機構 木村秀夫先生に深く感謝いたします。また、本稿で紹介いたしました物性測定例

は当時大学院生の高橋満君を始めとする共同研究グループの多くの方々の協力によるものです。ここに深く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] https://www.qdusa.com/siteDocs/productBrochures/1084-500_PPMS_ADR.pdf
- [2] T. J. Sato, D. Okuyama and H. Kimura, Rev. Sci. Inst. 87, 123905 (2016).
- [3] https://www.qdusa.com/siteDocs/productBrochures/MPMS3_iQuantum_He3.pdf
- [4] “歪んだカゴメ格子反強磁性体 $\text{Yb}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$ の低温磁性”、高橋満、東北大学理学研究科修士論文(2019).
- [5] M. Takahashi, K. Nawa, D. Okuyama, H. Nojiri, M. D. Frontzek, M. Avdeev, M. Yoshida, D. Ueta, H. Yoshizawa and T. J. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. 89, 094704 (2020).
- [6] K. Nawa, D. Okuyama, M. Avdeev, H. Nojiri, M. Yoshida, D. Ueta, H. Yoshizawa and T. J. Sato, Phys. Rev. B 98, 144426 (2018).