

# 量子特異点形成による磁気冷凍材料の開発

## Developments of magnetic refrigerants forming quantum singular point

研究代表者 広島大学 先進理工系科学研究科 准教授 志村 恭通

Yasuyuki Shimura

In this research, we develop magnetic refrigeration materials which can be cooled down by switching off the magnetic field to reach below 1 Kelvin, conveniently. For this purpose, materials whose spins do not freeze even around absolute zero should be selected. This is expected in the border between magnetically ordered phase and paramagnetic (non-magnetic disordered) phase in Yb/Ce-based intermetallic compounds. We grow  $\text{Ce}_2(\text{Cu}, \text{Ni})_2\text{In}$  and  $\text{Yb}(\text{Cu}, \text{Ni})_5$  with various ratio of Ni and Cu to tune to the border. The minimum temperature reached by adiabatic demagnetization in these compounds is studied by our compact magnetic refrigeration cell. The minimum temperature evidently decreases, compared with the parent compounds  $\text{Ce}_2\text{Cu}_2\text{In}$  and  $\text{YbCu}_4\text{Ni}$ . Especially, we found the minimum temperature goes down to 0.15 K in  $\text{YbCu}_{4.3}\text{Ni}_{0.7}$ .

### 要旨

本研究では簡便に1ケルビン以下の極低温環境を生成するために、磁場を使って冷やすことのできる磁気冷凍材料の開発を行った。そのために絶対零度付近でも、物質のスピンが凍結せず、量子揺らぎを保つ物質を使うべきと着想した。このような揺らぎはCeやYbを含む金属間化合物の磁気秩序相と無秩序相の境目の量子特異点にて発生する。私は $\text{Ce}_2(\text{Cu}, \text{Ni})_2\text{In}$ と $\text{Yb}(\text{Cu}, \text{Ni})_5$ に対して、CuとNiの比率を調整して、量子特異点に近い化合物を合成した。そして、私が開発した小型磁気冷凍セルを用いて、その最低温度を評価した。その結果、母物質 $\text{Ce}_2\text{Cu}_2\text{In}$ と $\text{YbCu}_4\text{Ni}$ よりも最低温度を下げる事ができた。特に $\text{YbCu}_{4.3}\text{Ni}_{0.7}$ では、0.15 Kまで下げることができた。

### 1. まえがき

絶対零度に極めて近い0.1 K以下の極低温領域は、物性物理学の研究のみならず、量子コンピューターの超伝導素子や、宇宙線の検出素子の冷却などのために、需要が世界的に高まっている。しかし、2 K以下の極低温を実現するためには、通常、高価な液体ヘリウム3を必要とするため、極低温に到達できる研究施設は限られている。希釈冷凍機を使わずに簡便に冷却する手法として、磁気冷凍がある。磁気冷凍とは、磁性体のもつ比熱(エントロピー)の磁場変化を利用した冷却手法で、磁場を印加した磁性体材料に対して、断熱状態で磁

場を下げることで冷却できる。磁気冷凍は磁場を発生させるマグネットと適切な磁性体材料さえあれば、容易に極低温環境を生成できるが、現在用いられている極低温用の磁気冷凍材料は極めて扱いにくい。具体的には、強い潮解性をもつため、経年劣化が激しく、さらに大気中で不安定で、人肌程度の熱で容易に分解する。さらに絶縁体であるため、熱伝導率が1 K以下で急激に下がる。

これらの問題を解決するため、希土類元素Ce(セリウム)やYb(イッテルビウム)を含む金属間化合物に着目した。これらは、もともと磁気転移温度が数ケルビン以下と低だけでなく、電子比熱係数が通常金属の100-1000倍程度に増強される。これを重い電子状態と呼び、この大きな電子比熱が磁気冷凍に有効に働く。実際に、いくつかのYbを含む化合物が磁気冷凍の観点から新しく見直され、いくつかのYb化合物が磁気冷凍材料として有用であることが見出された。研究代表者の志村も、7.5 J/K<sup>2</sup>molという巨大な電子比熱係数をもつYb系金属間化合物 $\text{YbCu}_4\text{Ni}$ が0.2 K程度まで冷えることを明らかにした<sup>[1](4)</sup>。をもつ一方、Ybに対してCeを含む重い電子系の化合物の研究は、Ybに比べ10年以上長く研究され、その実例となる化合物も多い。にもかかわらず、Ce系重い電子化合物を磁気冷凍に利用した研究はまだ無く、応用材料としての可能性が期待され

る。

私は Yb/Ce 化合物の磁気冷凍性能を向上させるために、以下の点に着目した。Yb/Ce は化合物中において、磁性を担う局在 4f 電子を持つ場合と持たない場合がある。そのため、4f 電子による磁気秩序を示すものと、4f 電子を持たずに磁気秩序を示さないものに大別される。この磁気秩序相と無秩序相の境目が量子臨界点と呼ばれる特異点となる。そこでは量子臨界揺らぎにより磁気転移温度が絶対零度まで下がるため、電子比熱係数が低温に向かって発散的に増大する。本研究では、この絶対零度付近に残る巨大な比熱を磁気冷凍に活用する。

## 2. 研究方法

### 2.1 試料の合成と構造/組成の評価

本研究では、5.5 K で磁気秩序を示す Ce 系の金属磁性体  $Ce_2Cu_2In$ <sup>(2)</sup> に着目して実験を行った。この物質を選んだ理由は、Ce の濃度が比較的高く、少量で磁気冷凍が可能となるためである。また、 $Ce_2Ni_2In$  が秩序を示さないため、 $Ce_2(Cu_{1-x}Ni_x)_2In$ <sup>(3)</sup> において、最も冷える組成があるはずである。

$Ce_2Cu_2In$  の Cu サイトに Ni を置換した試料を合成し、磁気転移温度を下げ、量子臨界点に位置する材料を開発する。試料は原料となる Ce, Cu, Ni, In をアーク放電により溶解し合金化する。そして、合金化した試料を石英管に真空封入し、650 °C で 1 週間アニール(焼鈍)する。

これに加えて、0.2 K で短距離磁気秩序をほのめかす異常が観測されている  $YbCu_4Ni$  を研究対象とした<sup>(4)</sup>。Ni の入っていない  $YbCu_5$  が磁気秩序を示さないため、 $Yb(Cu_{1-x}Ni_x)_5$  のどこかに最も冷える組成があるはずである。Cu と Ni の比率を変えた様々な組成の試料を合成し、量子臨界点に位置する材料を開発する。まず原料の Cu と Ni をアーク放電により溶解し合金化する。なお、Yb は蒸気圧が高く蒸発しや

すいため、アーク溶解の段階では混ぜない。つづいて、Cu, Ni の合金と Yb を石英管に封入し、高周波炉を用いて溶解して合成する。最後に、合成した試料を 700 °C で一週間アニールして構造を安定化させ、最後に水中に入れて急冷する。

以上の手順で様々な組成の試料  $Yb(Cu_{1-x}Ni_x)_5$  と  $Ce_2(Cu_{1-x}Ni_x)_2In$  を合成した。試料はすべて数グラムの質量をもつものが得られた。得られた試料は粉末 x 線回折により結晶構造を確認し、電子プローブマイクロ分析により、その元素の組成を実験的に決定した。

### 2.2 磁気冷凍性能の評価

合成した試料に対して、磁気冷凍実験を行い、その最低温度を評価した。磁気冷凍実験には、研究室が所有する米国 Quantum Design 社製の汎用物性測定装置 PPMS に取り付けることが可能な自作の磁気冷凍セルを作成した。図 1 に磁気冷凍セルの概観を示す。

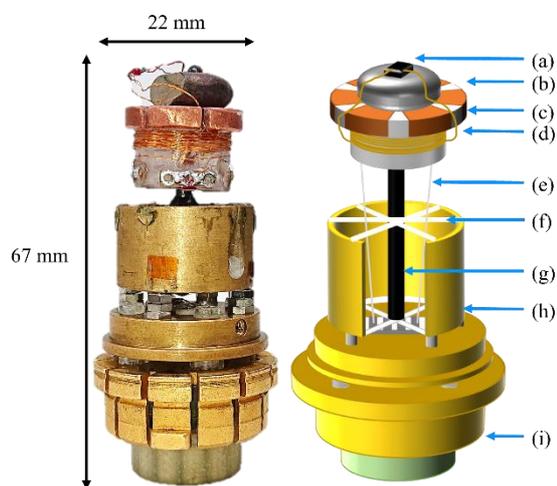


図 1 作製した磁気冷凍セルの写真(左)と図(右)

なお、図の各パーツは以下のとおりである。(a)  $RuO_2$  抵抗温度計、(b) 測定したサンプル、(c) 銅の試料台、(d) リン青銅線、(e) 超伝導線、(f) ナイロン線、(g) グラファイト棒、(h) 真ちゅう製の棒、(i) PPMS との接続部分

磁気冷凍実験のためには、試料をできるだけ理想

的な断熱状態において、磁場を下げても冷却する必要はある。そのためには試料を支えるために物理的強度を保ちつつ、PPMSの接続部分からの熱流入を抑えるために、熱伝導を抑える必要がある。この二つの条件を満たすための磁気冷凍セルを作成した。例えば、ナイロン線やグラファイトの棒を使用したのは熱伝導率を下げるためである。また温度計の導線にリン青銅線および超伝導線を使用しているのも、温度計への熱流入を抑えるためである。このような工夫をほどこしたセルに試料を乗せて、磁気冷凍実験、即ち断熱消磁冷却を行った。なお試料は2.7 gに統一している。

実験の手順は、まず試料に磁場(主に8 Tを使用)をかけ、1.8 Kまで予備冷却する。その後、試料の断熱性をより向上させるために、PPMSに搭載されているクライオポンプを用いて、試料空間の残留ヘリウムガスを排気する。十分に排気したら、磁場を下げても断熱消磁冷却を行う。磁場は0.6 T/min.のスピードで下げるため、20分程度で最低温度に到達する。ここまでで半日程度を要する。

さらに、磁気冷凍の性能はゼロ磁場と磁場中の比熱を比較することにより、より定量的に評価できる。そこで、PPMSの3Heオプションを用いて、比熱を0.4 Kまで測定した。磁場は最大で14 Tまで印加できる。比熱から、冷却性能に直結するエントロピーを求めることができるだけでなく、磁気相転移の有無や、量子揺らぎによって誘起される、比熱/温度が低温に向かって発散的に増大する振る舞いが観測できる。その一方で、比熱の測定には数日の時間がかかるため、試料は厳選する必要がある。

### 3. 実験結果

#### 3.1 $\text{Ce}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{In}$

図2に初期磁場8 T、初期温度1.8 Kからの断熱消磁冷却の結果を示す。まず  $x = 0$  では高磁場では

温度が下降するものの、4.5 T付近でカスプを伴い温度が上昇に転ずる。ゼロ磁場では1.8 Kよりも高い温度となる。つまり、 $x = 0$  ( $\text{Ce}_2\text{Cu}_2\text{In}$ ) そのままでは極低温磁気冷凍には役に立たない。

その一方、 $x = 0.23$  では明確に消磁に伴い温度が

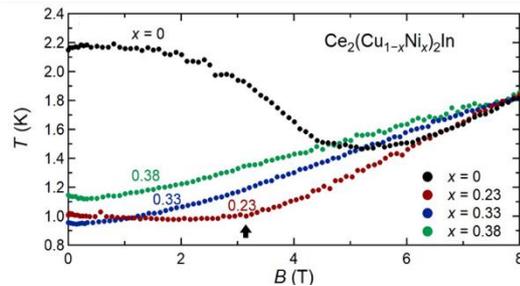


図2  $\text{Ce}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{In}$ の断熱消磁冷却過程

下がり、3 Tでカスプを伴い一定値となる。後述するが、このカスプは磁気相転移によるものと考えられる。 $x = 0.33, 0.38$ では明確なカスプが見られずに単調に温度が下がる。このふるまいは磁気相転移が無いことを示す。また0.33に比べて、 $x = 0.38$ の方が磁気冷凍による最低温度がより高いことは、1 K以下の低温域の比熱、即ちエントロピーがより小さいことを示す。これらの結果から、磁気秩序と無秩序の境目が  $x = 0.23 - 0.33$ にあることを示す。

上記の結果を確かめるために、図3に示すように比熱測定を行った。 $x = 0$ では磁気転移に伴う鋭いピークとカスプが4.5 Kと6 Kに観測された。Niを置

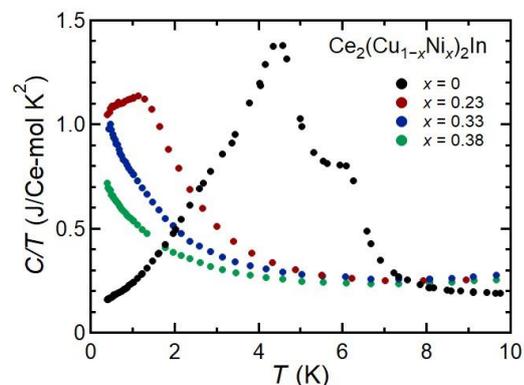


図3  $\text{Ce}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{In}$ の比熱/温度 ( $C/T$ )

換すると  $x = 0.23$  では鋭いピークが 1 K まで低下し、さらに  $x = 0.33$  と  $0.37$  では消失した。これは Ni 置換に伴い、磁気転移が消失したことを示す。また、図 3 の  $C/T$  の面積がエントロピーの大きさに相当するが、 $x = 0.37$  のほうが  $0.33$  に比べ、面積が小さく、エントロピーが減少していることが見て取れる。

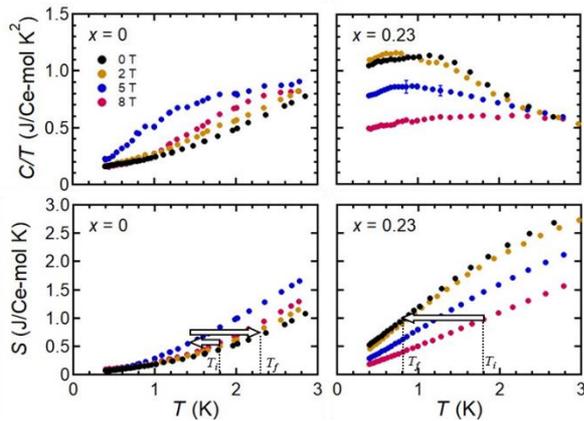


図4 磁場中の  $\text{Ce}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{In}$  の比熱/温度 ( $C/T$ ) とエントロピー ( $S$ ) ( $x = 0$  と  $0.23$  のもの)

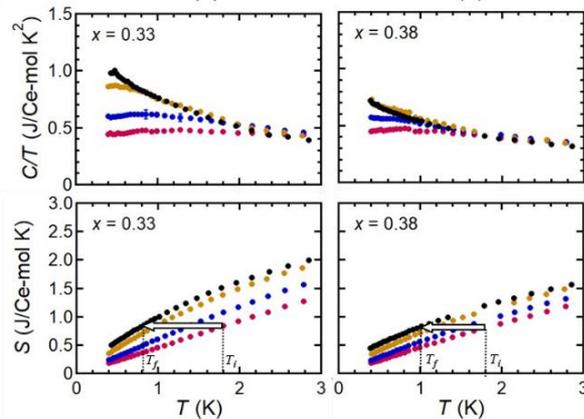


図5 磁場中の  $\text{Ce}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{In}$  の比熱/温度 ( $C/T$ ) とエントロピー ( $S$ ) ( $x = 0.33$  と  $0.38$  のもの)

図 4, 5 にはゼロ磁場と磁場中の比熱/温度および、それらを温度で積分したエントロピーを示す。磁場中とゼロ磁場のエントロピー曲線から、断熱消磁冷却を行った際の最低温度を評価できる。断熱とはすなわちエントロピー不変を意味するので、ある温度、ある磁場から横軸に平行に線を引き、ゼロ磁場のエントロピー曲線と交わるところが理想的な断熱環境下での到達最低温度となる。今回、1.8 K から

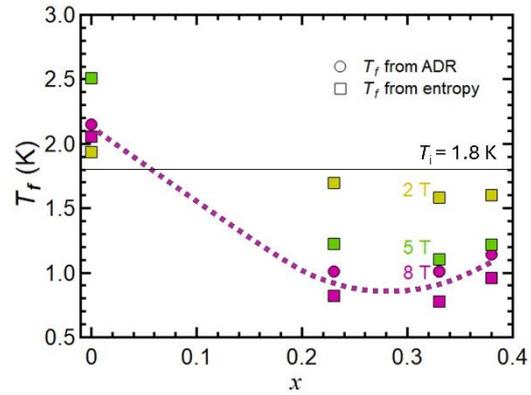


図6  $\text{Ce}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{In}$  の様々な初期磁場からの断熱消磁冷却(ADR)とエントロピーから求められた最低温度

冷却を行っているため、図には初期温度  $T_i = 1.8$  K としたときの最低温度  $T_f$  を示している。図 6 には、図 3 から得られた断熱消磁冷却による最低温度と、図 4, 5 から得られたエントロピーから得られた最低温度を示す。磁気冷凍により得られた最低温度は 1 K 弱と目標の 0.1 K には届かなかったものの、全く冷えなかった  $x = 0$  と比較すると、量子揺らぎが磁気冷凍性能を向上させることを示唆する重要な実験的証拠である。

加えて、磁気冷凍(断熱消磁)の実験は比熱測定に比べて、はるかに簡単に短時間で行うことができる。一般的に磁気秩序相と無秩序相の臨界組成を調べるには、たくさんの試料に対して、 $^3\text{He}$  冷凍機を用いて比熱測定を行う必要がある。しかし、今回の磁気冷凍法であれば、 $^4\text{He}$  の冷凍機のみを使用して、一つの試料あたり半日程度と短時間に評価できる。この簡便な評価法の確立は、量子臨界現象の研究の進展につながることを期待される。

最後に、今回研究を行った母物質の  $\text{Ce}_2\text{Cu}_2\text{In}$  の磁気転移温度は 4.5 K であり、元素置換を行うことで磁気冷凍による最低温度が 1 K 弱となった。今後、最低温度をさらに下げするためには、母物質の段階で、磁気転移温度が低い化合物を選ぶべきと考えた。そこで、 $\text{CePd}_3\text{Sn}_2$  という Ce 系化合物の低温物性

を調べたところ、その転移温度が0.6 Kと低く、母物質として適していることを明らかにした<sup>[2]</sup>。

### 3.2 Yb(Cu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>5</sub>

本研究では、最も冷える組成  $x$  を決定するために10個のさまざまな組成の試料を合成した。磁気冷凍実験の結果の前に、試料評価の結果を示す。

図7に合成時に仕込んだ組成  $X$  と、電子プローブマイクロ分析により決定した実際の組成  $x$  の関係を示す。 $X$  と  $x$  が一致していれば、図の点線に乗ることになる。図7に示すように、 $x$  のほうがわずかに大きいことがわかる。これは仕込んだ一部の銅(Cu)が、合

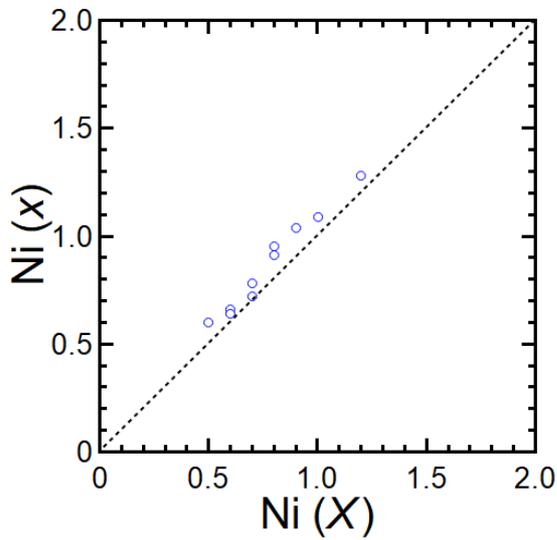


図7 合成時に仕込んだCuとNiの比率 $X$ と得られた試料に対して実験的に決めた比率 $x$ の関係

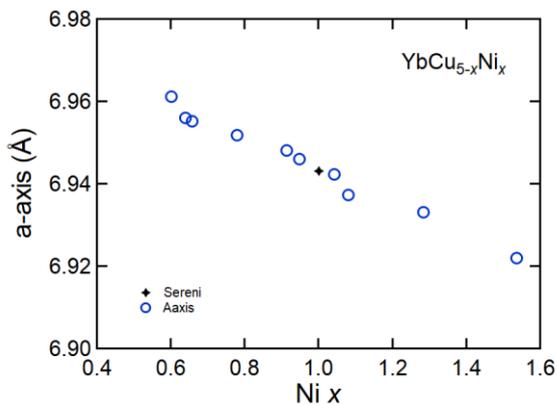


図8 Yb(Cu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>5</sub>Niの $x$ に対する格子定数  
成した試料の表面に析出するため、Niがより多く含

まれる。ただし、概ね仕込んだ通りにYb(Cu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>5</sub>NiのNiの量が決まる。

図8には、粉末X線回折により算出した格子定数の値を示す。格子定数を求めるための粉末X線回折のデータの解析には、中性子散乱実験の解析にも使われているFullProfと呼ばれるソフトウェアを使用した。すべての試料において、YbCu<sub>4</sub>Niと同様に立方晶の構造を保ち、その格子定数は単調に変化していることが分かった。

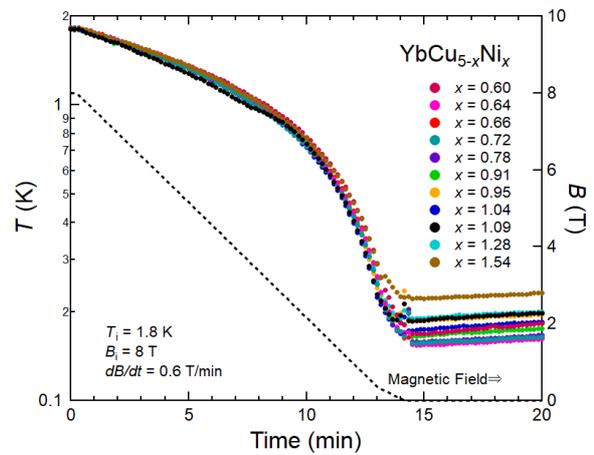


図9 Yb(Cu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>5</sub>Niの断熱消磁冷却過程、横軸を時間とし、磁場の時間変化を点線で示す。

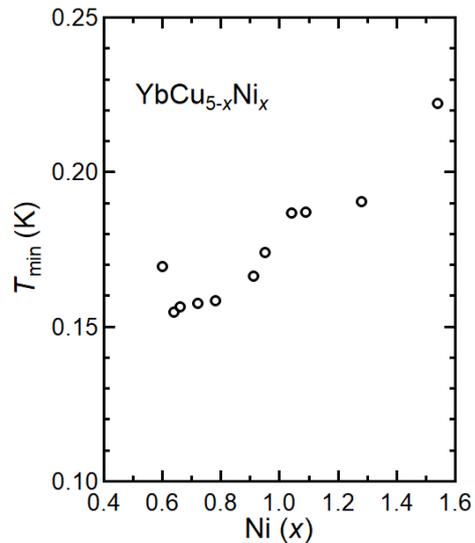


図10 Yb(Cu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>5</sub>Niの断熱消磁冷却(図8)により得られた最低温度の $x$ 依存性

続いて得られた試料に対して行った、磁気冷凍実験の結果を示す。図9には初期温度1.8 K、初期磁場

8 T からの断熱消磁冷却の結果を示す。

磁場の減少に伴い、試料の温度が単調に減少し、最低温度に到達する。図 9 の最低温度を組成  $x$  に対してプロットしたものが図 10 となる。 $x$  が減少すると最低温度が下がるが、 $x = 0.6$  では上昇に転ずることが見て取れる。つまり、 $x = 0.7$  が最も冷える組成となる。以上のように Ni の置換により、最低温度を更新することができた。

#### 4. まとめ

本研究では、Yb および Ce の金属間化合物に期待される磁気秩序相と無秩序相の境目で発達する量子揺らぎを利用した、磁気冷凍材料の開発を行った。 $\text{Ce}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{In}$  および  $\text{Yb}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$  を対象として、様々な組成の試料を合成および試料評価し、自作の磁気冷凍セルを用いて、 $^4\text{He}$  で簡単に冷やすことができる 1.8 K から断熱消磁冷却を行った。その結果、母物質の  $\text{Ce}_2\text{Cu}_2\text{In}$  では全く冷えなかったが、 $\text{Ce}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{In}$  ( $x \approx 0.3$ ) では 1 K 弱まで冷やすことができた。また、 $\text{Yb}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$  においても最低温度を更新し、 $x \approx 0.7$  で 0.15 K 程度まで冷やすことができた。

現在、極低温の生成は容易でないが、極低温は物性研究だけでなく、宇宙物理学や量子情報分野にも必要とされている。物性物理学の基礎研究と応用研究の橋渡しとなる学際的研究として、今後も研究に尽力する所存である。

#### 5. 謝辞

本研究の遂行に当たり、広島大学 大学院先進理工系科学研究科の渡邊 寛大 氏、富田 光太郎 氏、川上 雄大 氏、梅尾 和則 准教授、鬼丸 孝博 教授、高島 敏郎 特任教授、および東北大学 金属材料研究所の谷口 貴紀 助教、藤田 全基 教授に感謝申し上げます。また、支援をいただきました公益財団法人 マツダ財団の関係者各位に感謝申し上げます。

#### 発表論文

- [1] 志村 恭通, 常盤 欣文, 日本物理学会誌 **78**, 461 (2023) 年 8 月.
- [2] Y. Kawaue, R. Oishi, C. Yang, R. Yamamoto, Y. Shimura, K. Umeo, T. Onimaru, D. T. Adroja, H. C. Walker, and T. Takabatake: “Weak Kondo Coupling Antiferromagnet  $\text{CePd}_3\text{Sn}_2$  with Quasi-One-Dimensional Ce chains”, J. Phys. Soc. Jpn **93**, 034706, 2024 年 2 月.

#### 口頭発表

- [3] K. Watanabe, Y. Shimura, T. Onimaru, and T. Takabatake: “Magnetic refrigeration down to 1 K with heavy-fermion alloys  $\text{Ce}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{In}$  tuned to the quantum critical point”, Strongly Correlated Electron System 2023, A20230228-1160, 2023 年 7 月.
- [4] 渡邊 寛大, 志村 恭通, 梅尾 和則, 鬼丸 孝博, 高島 敏郎: “PPMS に装着可能な自作磁気冷凍セルを用いた  $\text{Ce}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{In}$  の磁気冷凍” 日本物理学会 秋季大会 2023 年 3 月
- [5] 志村 恭通, “重い電子系化合物を用いたサブケルビン温度域の磁気冷凍と性能評価”, 広島大学 先進理工系科学研究科 設立記念シンポジウム 量子物質研究の新展開 2023 年 3 月

#### 参考文献

- (1) Y. Shimura *et al.*, J. Appl. Phys. **131**, 013903 (2022).
- (2) R. Hauser, *et al.*, Physica B **230-232**, 211-213 (1997).
- (3) A. P. Pikul and D. Kaczorowski, J. Phys: Condens. Matter **23**, 456002 (2011).
- (4) J. G. Sereni *et al.*, Phys. Rev. B **98**, 094429 (2018).