

希土類元素の多極子自由度を利用したナノデバイスの開発

研究代表者 理工学研究部 (理学) 石川 義和

(1) プロジェクトの背景・目的

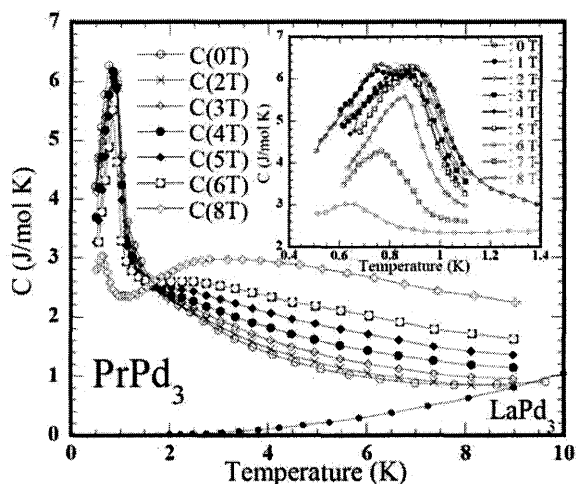
希土類金属を含む強相関電子系物質は、フェルミ面近傍に状態密度の高い状態が形成されることが一つの大きな特徴である。また、最近では、希土類元素の4f電子に由来する磁気的双極子だけでなく、電気的4重極子や8重極子の発現が原因と思われる特異な性質が注目され、これによるエントロピーの増大、新しい相転移の出現等の特異な性質を利用した熱・電気ナノデバイスの可能性が指摘されている。

我々は、このような新しいナノデバイスの、特に、磁場との相乗効果を持つ新規デバイスの低温・強磁場等の極端条件下での物性解明と、新素材の創製・試作・加工および評価を行い、特許化、起業化につなげていくことを目標とする。

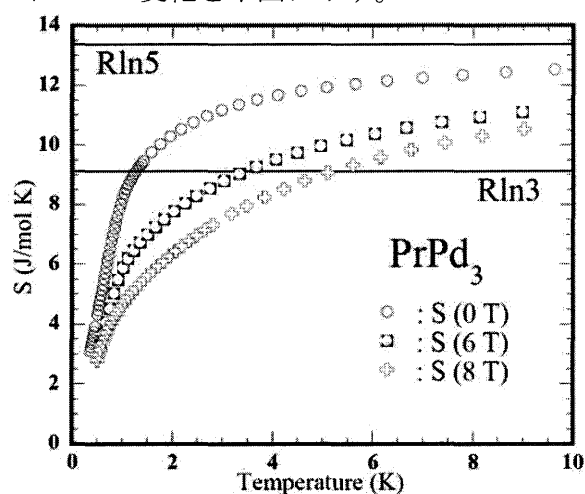
(2) 研究成果

[PrPd₃の磁場中での比熱]

今年度の成果としてプラセオジウム化合物の磁場中での比熱の研究で成果を得ることができた。特に PrPd₃の金属間化合物では、最低温度は絶対温度0.5 Kまで、最高磁場8テスラまでの比熱を測定した。その結果、0.5 Kから4 Kまでの極低温領域で大きなエントロピーの変化を見つけることができた。このエントロピー変化はプラセオジウム電子の4f電子によるものであり、結晶電場により基底状態が3重項に縮退した Γ_5 状態にあることが明らかになった。磁場中比熱とエントロピー変化を下図に示す。



磁場0テスラから8テスラまでの磁場下での、温度0.5から10Kまでの比熱の温度依存性。



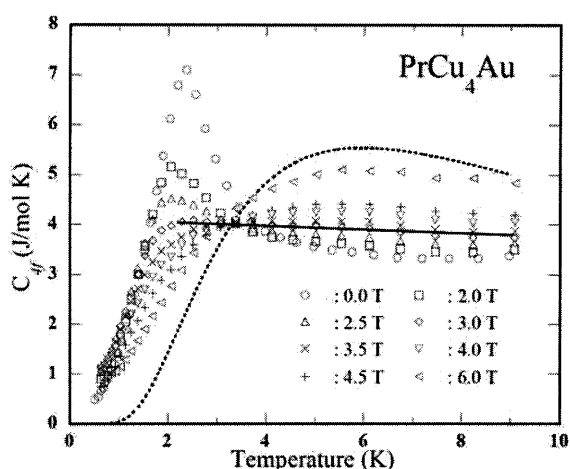
磁場0, 6, 8テスラでのエントロピーの温度依存性。

図からわかるように0.9 Kにある磁気転移と考えられる異常点は8テスラの高磁場でも大きな変化が見られない。磁場に鈍感なこの異常点の温度依存性を確定した。この成果

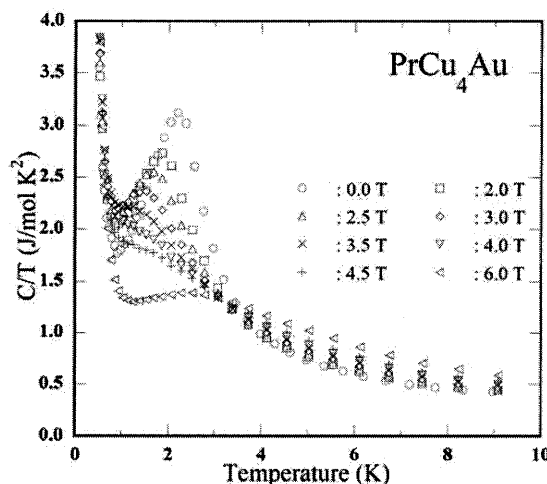
は昨年アムステルダムで開催された第25回低温国際会議で報告した。(発表論文の2)

[PrCu₄Au の磁場中での比熱]

この PrCu₄Au も希土類元素プラセオジウムを含む立方晶の結晶構造をしている金属間化合物である。磁気転移と考えられる異常温度 2.3 K が PrPd₃ と比較してやや高い。そのためプラセオジウムの原子核による核比熱の影響が明瞭に見られ、4 f 電子による寄与と分離することができた。下の2つの図から分かるように、PrCu₄Au では3テスラで異常温度が消失し、エントロピーが磁場により大きく減少していることが分かった。結晶電場による基底状態は、この場合も、3重項の Γ_3 であることを確定した。



磁場 0 テスラから 6 テスラまでの磁場下での、温度 0.5 から 10 K までの比熱の温度依存性。



6 テスラまでの磁場下での比熱/温度(C/T)の温度依存性。エントロピーは C/T と x 軸との間の面積。

上の左図の点線は、6 テスラでのゼーマン効果によるショットキー比熱の計算値である。また、核比熱の定量的な解析から得られる核位置での内部磁場の大きさが得られ、4 f 電子の基底状態が Γ_3 であるとの仮定と無矛盾である。この成果は、ヨーロッパの雑誌、Journal of Physics: Condensed Matter に受理され、現在、印刷中である。(発表論文の1)

[論文発表] 発表された研究論文を以下に示す。印刷中を含む。

1. Heavy-electron-like behavior in cubic PrCu₄Au, Shuai Zhang, Toshio Mizushima, Tomohiko Kuwai and Yosikazu Isikawa, J. Phys.: Condens. Matter (2009) in print.
2. The heat capacity of PrPd₃ in magnetic fields, S Zhang, T Kuwai, T Mizushima and Y Isikawa, J. Phys.: Conf. Ser. 150 (2009) 042074 (4pp). (LT25 Amsterdam, 8/6-13, 2008)
3. Transport properties of manganese perovskites Bi_{1-x}Ca_xMnO₃ (0.7 x 0.95), T. Mizushima, K. Shimizu, T. Kuwi, T. Atou, Y. Isikawa, J. Phys.: Conf. Ser. 150 (2009) 042130 (4pp). (LT25 Amsterdam, 8/6-13, 2008)
4. Onset of magnetic ordering in heavy fermion CeNi and (Ce_{0.97}Gd_{0.03})Ni, K Yano, K Nishimura, Y Isikawa, Y Sakurai, M Ito, T Ohta, A Yoshioka and K Sato, J. Phys.: Conf. Ser. 150 Volume 150 (2009) 042238 (4pp). (LT25 Amsterdam, 8/6-13, 2008)

5. Ordering mechanism and spin fluctuations in a geometrically frustrated heavy-fermion antiferromagnet on the Kagome-like lattice CePdAl: A ^{27}Al NMR study, Akira Oyamada, Satoru Maegawa, Masahide Nishiyama, Hideaki Kitazawa and Yosikazu Isikawa, Phys. Rev. B 77 (2008) 064432-1-9.
6. Magnetic and Specific Heat Properties of $\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$, Tsuyoshi Ikeno, Kenya Tanaka, Daisuke Kikuchi, Keitaro Kuwahara, Yuji Aoki, Hideyuki Sato, and Yosikazu Isikawa, J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) Suppl. A, 309-311. (New Quantum Phenomena in Skutterudite and Related Systems, Kobe, 2007/09/26-30).
7. Transport properties accompanied by collapse of antiferromagnetism of $\text{Eu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Si}_2$, A. Mitsuda, Y. Ikeda b, N. Ietaka b, S. Fukuda b, Y. Isikawa, Physica B 403 (2008) 786-788. (SCES07 Houston, 5/13-18, 2007)

(3) プロジェクト成果（特許，起業，技術移転等）

[特許出願] なし。

ただし、以下に述べるように、今度の起業化に向けた試験研究を申請している。

(4) プロジェクト成果の応用・効果・構想（起業計画，市場での応用・効果，特許化構想）

[シーズ発掘試験研究申請]

独立行政法人科学技術振興機構が募集するシーズ発掘試験研究に申請することができた。課題名は「電子スピンを利用した磁気断熱消磁による極低温生成技術の開発」である。この研究では、希土類金属の電子の磁気スピンエントロピーを利用して、極低温である絶対温度 1 K 近傍での極低温を生成する技術を構築する。具体的には、希土類金属を含む金属間化合物によるデバイスを作製し、電子スピンを利用した磁気断熱消磁による極低温を生成する。

一般的には原子核スピンを利用した冷却技術やヘリウム 3 元素を利用した冷却技術は既に確立されているが、この冷却技術は、自然界に存在しない人工元素であるヘリウム 3 元素を必要としない方法であり、原子炉で製造するヘリウム 3 と比較してはるかに安価なこと、金属間化合物によるデバイスは線材やバルク材への加工が容易なこと、電磁気的による冷却作業が可能等、種々の製品の応用が期待でき、経済的、実用的なメリットも多い。

新規性と優位性については、以下の点をあげることができる。(i)ヘリウム 3 を使用せず、希土類金属を使用することが重要な優位点である。通常、絶対温度 2 K 以下の極低温の生成方法としてヘリウム 3 を利用するが、ヘリウム 3 は原子炉で製造される高価な人工元素である。(ii) 希土類元素の電子スピンの自由度を利用して、エントロピーを得て極低温を生成しようとする点が新規な点である。通常は、原子核の核スピンによるエントロピーで極低温生成技術である。(iii) 我々は既に、極低温で巨大エントロピーを有するセリウム金属化合物を見出している。

(5) 利用施設

- 極限環境先進材料評価システム： 利用内容は極低温、強磁場下での電氣的・磁氣的・熱的材料評価。測定の温度範囲は絶対温度0.5 Kから300 K。測定磁場は8テスラまで。利用頻度は約14日/月
- 高出力・高分解能X線回折システム： 粉末回折総合解析装置部、利用内容はCu-K α X線粉末回折による構造解析、または、単結晶試料による結晶方位の決定。利用頻度は約5日/月