

SQUID 磁束計 (MPMS) を用いて行なう 2K 以下の 磁気測定 : *i*Helium3

Sub-2 K Magnetic Measurements Using MPMS: *i*Helium3

白川 直樹^a, 木村 紀孝^b, 坂本 秀夫^b

Naoki Shirakawa, Noritaka Kimura and Hideo Sakamoto

1. はじめに

米国カンタム・デザイン社製の SQUID (超伝導量子干渉素子) 磁気特性測定システム MPMS (Magnetic Property Measurement System) は 1990 年頃から本格的な普及が始まり, 現在では物性研究における磁性測定で欠くことのできない標準測定機の地位を確立したと言えよう。測定が高度に自動化されており, ユーザーは試料を準備し機械に装着するだけで, 後は放っておいてもデータを容易に得ることができる。従来は非常に測定者の時間的負担が大きかった

磁氣的測定が, 一気に身近なものになった。一方, この装置で到達可能な最低温度は 1.9 K であり, 大部分の重い電子系超伝導体, 有機磁性体などにおける転移の観測には用いることができなかった。また近年研究が進んだ単分子磁石は, ブロッキング温度が 1 K 以下のものがほとんどで, 1.9 K までの測定では量子トンネル磁化はおろか, そもそもヒステリシスを観測できない場合が多い。アイカンタム社の *i*Helium3 (Figure 1 左) はこのようなニーズを満たすために開発されたシステムで¹, MPMS と組み合わせて使うことにより, ³He 温度域 (約 0.5 K まで) での磁化測定を可能とする。MPMS 側の改造は必要なく, 着脱は 15 分程度で行なうことができる。測定は MPMS 同様シーケンスを組んで自動的に行なわせることができるようになっており, MPMS ユーザーであれば使用法にとまどうことはないだろう。

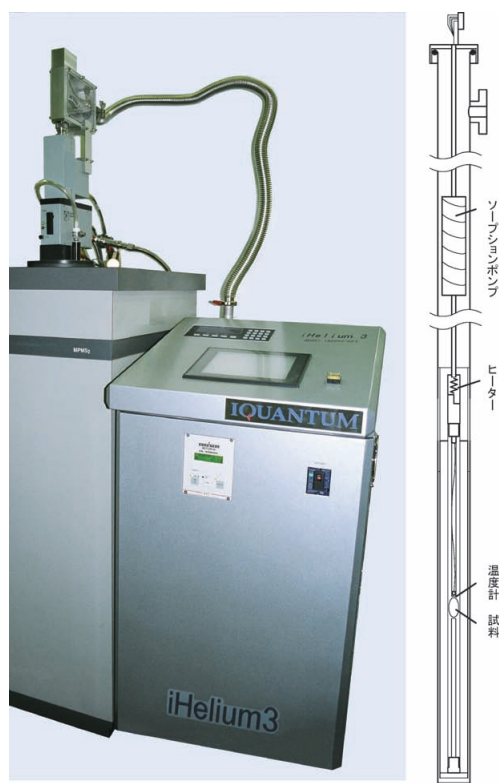


Figure 1. System photo and schematic drawing of the ³He cryostat.

2. 動作原理

測定原理は, 試料が装着された ³He クライオスタットごと, MPMS のモータードライブを使って鉛直方向にスキャンして磁化を測定する, というものである。Figure 1 右にクライオスタットの概念図を示す。冷却方式は, 断熱真空層を有するクライオスタット内で ³He を液化し, その後排気すると蒸発の潜熱によって液体 ³He の温度が下がるという, ワンショット型である。試料は液体中に浸かっていることになる。温度計は試料の直上に置かれ, 同じ ³He の液体中にあるので, 試料の温度を正しく測ることができる。温度計は 0.4–2 K, 0–7 T の範囲で磁場依存性も含めて較正されている。

クライオスタットごと動かすので, 試料からの信号以外に断熱二重管および温度計からのバックグラウンドが加わることになるが, 実際には温度計 (Cernox 裸チップ) の寄与は十分小さく, 無視することができる。二重管は非磁性であるチタンの薄肉管でできていて, 5T の磁場下で 3 cm 幅のスキャンを行なった場合, peak-to-peak で典型的には 2×10^{-4} emu 程度のバックグラウンドのうねりが生じる。これは磁性体 (1 formula unit 当り μ_B オーダーの磁気モーメントを持つような) や超伝導の測定ではまず問題にならない

^a アイカンタム株式会社 (産総研技術移転ベンチャー)
連絡先 〒 305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 産業技術総合研究所内

電子メール n.shirakawa@iquantum.jp

^b 日本カンタム・デザイン株式会社

連絡先 〒 171-0014 東京都豊島区池袋 4-32-8 サンポウ池袋ビル
電子メール matsci@qdj.co.jp

い。しかし、パウリ常磁性で重い電子系でないような場合、微量の試料では、測定が困難となる。その対応策として、iHelium3に同梱される測定用アプリケーションソフトにはバックグラウンド差し引き機能があり、試料の測定後バックグラウンドの差し引きが必要と判断したら、改めてブランクのデータを取得して後から差し引きができるようになってい

る。試料の装着にはMPMSで使われているのと同じストローがそのまま使えるが、 ^3He の突沸を防ぎ、かつ温調を容易にするため熱伝導シートをストロー内に挿入し、その中に試料を保持するようにする (Figure 2)。ストローと温度計アセンブリーを合体させ、温度計アセンブリーを試料ロッドに装着後、試料ロッドをクライオスタット内に収納すれば、クライオスタット側の準備は完了である。振動試料型トランスポート (RSO) の場合はトランスポートに気密ボックスを取り付けて、その中にクライオスタットを納める。標準トランスポートの場合は専用のスライドシールを使用する。後は温調関係のコネクターをつないで、トランスポートがRSOであるか標準型であるかに応じて、適合するペローズを接続すればよい。



Figure 2. Picture showing a sample setting.

^3He のガスハンドリングシステムはタッチパネル式のシーケンサーで自動化されており、試料空間の真空引き、 ^3He の液化、 ^3He の排気・回収がボタン一つで行なえるようになっている。

^3He の液化終了後、最低温度までの冷却は、密閉型ロータリーポンプによる排気、ターボポンプによる排気および活性炭を用いたソーブションポンプによる排気の3段階で行なわれる。最低温度到達後の昇温時の温度制御は、試料ヒーター+回転数可変型ターボポンプによる排気速度制御+ソーブヒーターを組み合わせで行ない、例えば最低温度到達後そのまま1.9 Kまで昇温というようなシーケンスを無人で走らせてデータを取ることができる。但しワンショットなので液体 ^3He の量は時間とともに減っていく。液の量が変れば同じ目標温度であっても温調のパラメーターを変える必要があるため、最低温度到達後、例えば磁化曲線を取ってから温度変化を取ろうとすると、先述の温度変化のシーケンスでは温調が安定しない。磁化曲線測定後、 ^3He を再コンデンスしてから温度変化のデータを取った方がよい。

3. 測定例

本装置を用いて測定したデータの例を挙げる。一定温度下の磁化曲線の例として、最近合成された単分子磁石 [$\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{III}}_4(5\text{-NO}_2\text{-hbid})_6$] $\cdot 5\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (Mn_7 wheel) のヒステリシスループを Figure 3 に示す²。

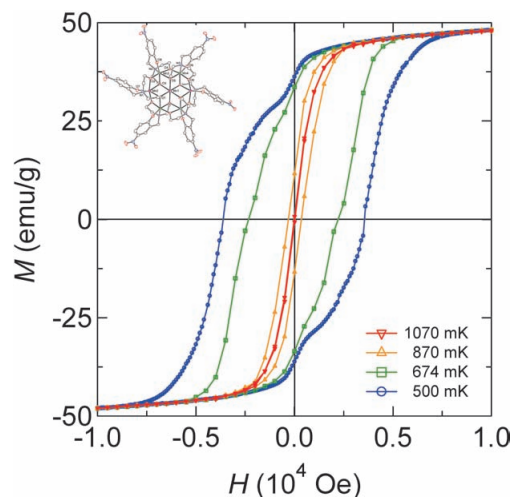


Figure 3. Hysteresis loops taken at various temperatures on the Mn_7 wheel. Data reproduced by courtesy of Prof. Oshio.

また磁化率の温度変化の例としてカドミウムの超伝導転移を示す (Figure 4)。

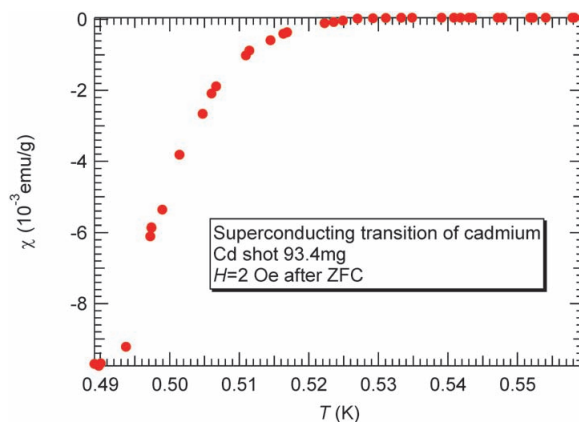


Figure 4. Superconducting transition of cadmium metal.

4. 今後の展開

オプションとして電気抵抗測定用の試料ロッドが供給可能である。LabVIEW³の心得があれば、iHelium3のソフトをベースにお手持ちの電流源・デジボル等を組み合わせたシステムを構築するのは難しくないはずである。また、そのようなシステム構築の受託も可能なので、必要があればご相談いただきたい。

また、交流帯磁率測定について多くのお問い合わせをいただいているが、現在 ^3He クライオスタットを含んだシステムとしての評価を行なっている最中である。100 Hz までの測定ならば特に問題はないが、0.46 K で 1 kHz の AC 磁

場を入れたところ、振幅を 1 Oe 以内にしないと温度が上がってしまったので、MPMS の仕様である 5 Oe の AC 磁場をフルにかけられるのは 100 Hz までと考えていただくのが安全かと思う。結果がまとまり次第アナウンスさせていただきます予定である。

5. おわりに

以上、MPMS の測定温度下限を約 0.5 K にまで拡張する *i*Helium3 について解説した。新超伝導体探索、低次元磁性体、ブロッキング温度の低い超常磁性体等の研究に極めて有効なツールなので、ますます多くの研究者の方々に使っ

ていただけることを願っている。

引用文献

- (1) Shirakawa, N.; Tamura, M. *Polyhedron* **2005**, *24*, 2405–2408.
- (2) Koizumi, S.; Nihei, M.; Shiga, T.; Nakano, M.; Nojiri, H.; Bircher, R.; Waldmann, O.; Ochsenein, S. T.; Güdel, H. U.; Fernandez-Alonso, F.; Oshio, H. *Chem.–Eur. J.* **2007**, *13*, 8445–8453.
- (3) *LabVIEW*, National Instruments Corp., 11500 N. Mopac Expwy, Austin, TX 78759-3504, USA, 2001.

(受理日 2007 年 11 月 26 日)