

フラストレートした磁性体による ミリケルビン領域への冷却

Frustrated magnet for milli-Kelvin range low temperature cooling

常盤 欣文 重元素材料物性研究グループ
TOKIWA Yoshifumi Research Group for Materials Physics for Heavy Element Systems



概要

0.1K 以下の極低温への冷却は基礎研究のみならず、量子コンピューターなどの応用にも必要とされており、現在も旺盛な需要があります [1, 2]。現在の冷却の主流は希釈冷凍法ですが、非常に希少なヘリウム3を必要とします。また、米国同時多発テロ以降、核物質検出器に必要なヘリウム3の需要が急増したことから、供給不安定となり [3,4]、断熱消磁冷却が注目されています。

断熱消磁冷却では、磁気モーメントの揺らぎによるエントロピーが周囲の熱を吸収します。しかし、低温では、磁気モーメントが磁気相互作用 (J) に対応する温度において磁気秩序することでエントロピーを消失し、到達温度に限界がありました。

我々は、磁気フラストレーションの効果を持つ $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$ という物質で、本来の限界である J 以下の温度にも冷却できることを示しました [5]。これはフラストレーションによる磁気秩序の抑制によって、エントロピーが低温でも大きな値を保つためです。

また、従来の冷媒は水分子を多く含むため、潮解、風解といった劣化を起こす問題もあったが、本研究で用いた $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$ は水分子を含まないため、空気中で安定です。

本物質は、到達温度、空気中での安定性、体積当たりの磁気モーメント密度の高さ、という全てを兼ね備えた理想的な冷却材です。

1. 研究の背景・経緯

量子力学で記述される量子効果は、室温では熱揺らぎにかき消されて見ることが出来ません。温度を下げることによって熱ゆらぎが抑制され、多彩な量子現象が顔を出します。例えば、量子ホール効果や超流動性/超伝導性などは低温において発見されてきました。また、量子コンピューターや暗黒物質検出用のセンサーなどにも極低温が必要です [1, 2]。このように、極低温冷却技術は

Abstract

Cooling to an extremely low temperature of 0.1K or less is required not only for basic research but also for applications such as quantum computers [1,2]. Dilution refrigerators are currently mainly used, but, requires helium-3. Due to the unstable supply of helium-3 because of sharp demand for neutron detector after the synchronized terrorist attacks, September 11 attacks [3,4], adiabatic demagnetization refrigeration (ADR) for cooling to the millikelvin temperature has received a great deal of attention.

In ADR, the entropy due to the fluctuation of the magnetic moments absorbs the heat. However, at low temperatures, the entropy disappears due to the magnetic ordering of the magnetic moments at the temperature corresponding to the magnetic interaction (J), and therefore the final temperature is limited.

We have shown that a frustrated magnet $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$ can be cooled to temperatures well below the conventional cooling limit of J[5]. This is because the entropy remains large even at low temperatures due to the suppression of magnetic order caused by frustration.

In addition, since the conventional refrigerants contain many water molecules, there is a problem of deterioration such as deliquescence and efflorescence, but $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$ used in this study is stable in the air because it does not contain water molecules.

This material is an ideal coolant that combines the low final temperature, stability in air, and high magnetic moment density per volume.

基礎、応用面で現在も旺盛な需要があります。

0.1K 以下の温度範囲に到達するための方法の1つは、常磁性塩を使用した断熱消磁冷凍 (ADR) です。現在主流の技術である ^3He - ^4He 希釈冷凍に勝る主な利点は、冷却装置の構造が簡単で、高価な ^3He を必要としないことです。米国同時多発テロ事件以降の中性子検出器の建設による需要の増加によって引き起こされた最近の ^3He の危機は、現在の主流の冷凍技術について深刻な懸念を引き起こした。これにより、ADR に対する新たな関心が高まり、まったく新しいタイプの ADR 用の冷媒に関する研究が活発に行われています。

^3He - ^4He 希釈冷凍の唯一の利点は、連続冷却が可能なことですが、従来の ADR は、冷却後、一旦温度が上昇してしまうシングルショット技術です。これにより、 ^3He - ^4He 希釈冷凍機が ADR よりも一般的に使用されています。しかし、最近の研究により連続冷却機が開発されています [6]。したがって、ADR は、少なくとも mK の温度範囲では、近い将来、主要な冷却技術になる可能性があります。

2. 研究の内容

ADR は、磁気相互作用 J が小さい、ほぼ理想的な常磁性体を使用します。相互作用が弱いため、磁気モーメントは外部磁場によって容易に整列され、エントロピーの低下を引き起こします (図 1(a, b))。このエントロピー差が ADR の鍵です。有限の磁場から断熱状態 (等エントロピー) で磁場をゼロに掃引すると磁性体が冷却されます。ここで、磁性体が磁気秩序を起こすと、エントロピーが消失するため冷却が秩序温度で止まります。このため、弱い相互作用を持ち秩序温度が低い物質が極低温冷却に適しています。

一般的に使用される常磁性塩では、水分子がスパーサーとなって磁性イオン間の大きな距離を保っているため、磁気相互作用が小さくなっています。ただし、水分が豊富なため、これらの塩は分解しやすくなります。それらは湿気のある雰囲気では潮解し、真空中では脱水します。したがって、劣化することなく繰り返し使用するには、水を含まない材料が望まれます。さらに、ADR は、超高真空 (UHV) 装置、特に UHV に到達するために高温、高真空でのチャンバーベーキングの必要がある走査型トンネル顕微鏡および角度分解光電子分光法などに有望な冷却法です。しかし、現在の ADR 材料は真空中で劣化するため、そのような使用には不向きです。

本研究では、 H_2O を含まないフラストレートした磁性体 $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$ が効果的な冷却材であることを示します (図 1(c))。この化合物では、 Yb^{3+} イオンが磁気モーメントを持ち冷却を担います。十分に低い温度では、

1. Background

Suppression of thermal fluctuations by lowering temperature gives access to intricate and potentially usable quantum effects. Major discoveries, such as quantum Hall effect and superfluidity/superconductivity, have been made by explorations of matter close to absolute zero. Recently, the development of quantum computers and sensors for dark matter detection rendered low-temperature refrigeration an important technological challenge. One of the viable methods for reaching milli-K (mK) temperature range is adiabatic demagnetization refrigeration (ADR) using paramagnetic salts. Its main advantages over the currently dominant technique, ^3He - ^4He dilution refrigeration, are the simple construction of a cooling device and its operation without the usage of expensive ^3He . The recent crisis of ^3He , which was caused by the increased demand due to construction of neutron detectors for defense against nuclear terrorism, raised serious concerns about the strong dependence of the current technology on such a scarcely available and ever more expensive gas. This triggered renewed interest in ADR, as well as interesting proposals for completely new types of ADR materials.

The only advantage of ^3He - ^4He dilution refrigeration is its capability of continuous cooling, while conventional ADR is a single-shot technique. This makes the ^3He - ^4He dilution refrigeration more commonly used than ADR. However, the situation may change thanks to recent developments of continuous ADR cooling and availability of commercial continuous refrigerators based on ADR [6]. Therefore, ADR has the potential of becoming the main cooling technology already in near future, at least in the mK temperature range.

2. Contents of research

ADR uses magnetic moments of almost-ideal paramagnets with very weak magnetic interaction J . Because the interaction is weak, magnetic moments are easily aligned by external magnetic field, causing reduction of entropy (Figure 1(a,b)). The entropy difference is the key for ADR. Sweeping the magnetic field from a finite value to zero in an adiabatic condition (isentropic) cools the magnetic material. Here, when the magnetic material causes magnetic order, the entropy disappears and cooling stops at the ordered temperature. For this reason, substances with weak

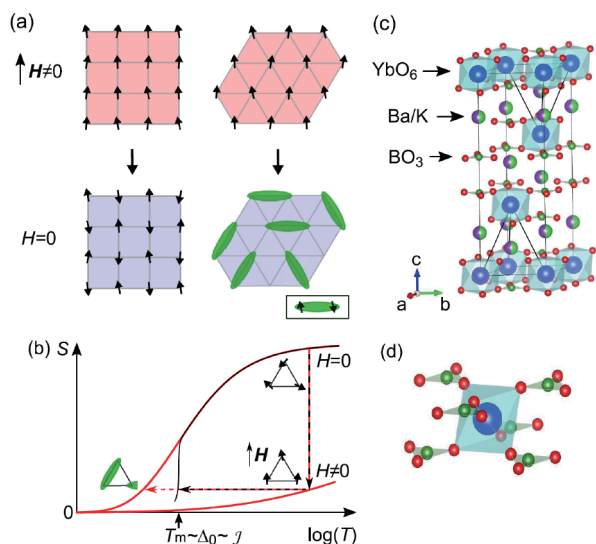


図1.(a) 磁場とゼロ磁場下での磁性体の振る舞い。左は通常磁性体。右はフラストレートした磁性体。(b) エントロピーの温度変化。黒線は通常磁性体で、ある温度 T_m で秩序化しエントロピーが減少する。赤線はフラストレートした磁性体で磁気秩序が抑制されている。(c) $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$ の結晶構造。(d) Yb を囲む BO_3 。

Figure 1. (a) Difference in behaviors of magnets under zero and finite magnetic field. The left is a usual magnet and the right is a frustrated magnet. (b) Temperature dependence of entropy. Entropy decreases below ordering temperature T_m . The Red and black lines are frustrated and usual magnets, respectively. (c) Crystal structure of $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$. (d) BO_3 surrounding Yb ion.

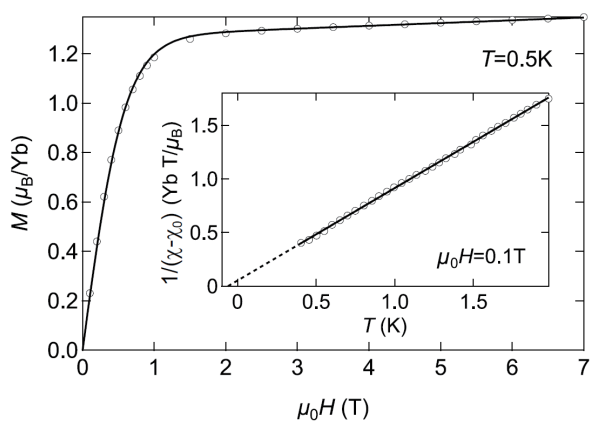


図 2. $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$ の磁化の磁場依存性。インセットは逆帯磁率の温度依存性。直線は Curie-Weiss 則によるフィッティングでワイス温度は $\theta = -60\text{mK}$ が得られる。

Figure 2. Magnetic field dependence of magnetization of $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$. Inset shows temperature dependence of inverse magnetic susceptibility. The line is a fit by Curie-Weiss law, resulting in $\theta = -60\text{mK}$.

interactions and low ordered temperatures are suitable for cooling.

In commonly used paramagnetic salts, these interactions are reduced by large distances between the magnetic ions, which are separated by water molecules. However, abundance of water makes these salts prone to decomposition. They deliquesce in humid atmosphere and dehydrate in vacuum or upon even mild heating. Therefore, for repeated use without degradation, stable water-free materials with very weak magnetic interactions are desirable. Furthermore, ADR would be certainly beneficial for applications in ultra-high-vacuum (UHV) apparatus, especially in scanning tunneling microscopy and angle-resolved photoemission spectroscopy where the necessity of chamber baking at high temperature and high vacuum for reaching UHV makes the use of current ADR materials essentially impossible.

Here, we demonstrate the effective refrigeration with an H_2O -free frustrated magnet $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$ that shows excellent ADR performance on par with conventional water-containing paramagnetic salts, and achieves an end temperature 16mK.

In this compound, Yb^{3+} ions are responsible for magnetic properties and thus for the ADR. At sufficiently low temperatures, the lowest doublet state of Yb^{3+} is occupied. The crystal structure of $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$ depicted in Figure 1(c, d) reveals isolated YbO_6 octahedra surrounded by six BO_3 triangles. Here, Yb-ions form a triangular lattice, the feature that already caused interest in this and isostructural rare-earth borates from the perspective of frustrated magnetism. Such geometrical frustration may shift the magnetic ordering transition toward lower temperatures or even suppress the magnetic order completely.

The enhanced ADR performance in frustrated magnets has been observed, but temperatures in the mK-range could not be reached because of the relatively strong magnetic interactions. $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$ is a novel type of an H_2O -free refrigerant combining several properties that are beneficial for reaching lowest temperatures: large separation between the magnetic ions, geometrical frustration of magnetic interactions.

Magnetization measured down to 0.5K shows the typical paramagnetic behavior (Figure 2). The inverse magnetic susceptibility $1/(\chi - \chi_0)$ shows the Curie-Weiss law. The fit returns Curie-Weiss temperature $\theta = -60\text{mK}$. This temperature scale corresponds to strength of magnetic interaction and usually magnets

Yb^{3+} の最も低い基底 2 重項のみが占有されます。図 1 (c, d) に示されている $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$ の結晶構造は、6 つの BO_3 三角形に囲まれた孤立した YbO_6 八面体を持っています。ここで、 Yb イオンは三角格子を形成しており、フラストレートした磁性の観点から研究が行われてきました。このような幾何学的な磁気フラストレーションは、磁気秩序の転移をより低い温度にシフトさせたり、磁気秩序を完全に抑制したりする可能性があります。

フラストレートした磁性体の ADR は研究されてきましたが、これまでの物質は比較的強い磁気相互作用のために、mK 範囲の温度に到達できませんでした。 $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$ は、 H_2O を含まない新しいタイプの冷媒で、最低温度に到達するのに有益な特性を持ち合わせています。それは、磁気イオン間の距離と磁気相互作用の幾何学的フラストレーションです。

0.5K で測定された磁化は、典型的な常磁性の振る舞いを示しています (図 2)。逆帯磁率 $1/(\chi - \chi_0)$ はキュリーワイス則に対応するの線形の温度依存性を持ち、ワイス温度 $\theta = -60\text{mK}$ となります。このワイス温度がおおよそその相互作用の強さを示しており、通常はこの温度付近で磁気秩序を起こします。

そして、 $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$ と銀粉末を混ぜた 4.02g のペレットを使用して冷却実験を行いました。銀は、絶縁性の $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$ のペレット内の熱伝導率を向上させます。粒子間の熱伝導率を改善するために、プレスしたペレットを 600 度で焼結しました。ペレットは、4 本の径 $50\mu\text{m}$ の釣り糸により宙吊りにされ、熱的に絶縁されています。ペレット上には RuO_2 抵抗温度計が接着剤で取り付けられています。このセットアップは、希釈冷凍機の真空チャンバー (圧力 $\sim 10^{-6}\text{mbar}$) に取り付けられました。

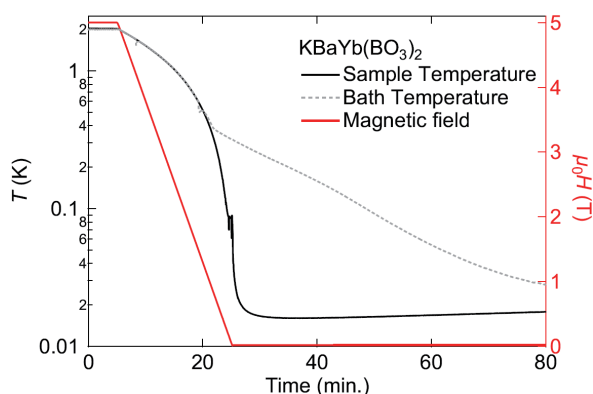


図 3. 冷却のテスト。赤線は磁場 (右軸)。黒線は $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$ の試料温度。灰色点線は熱浴の温度。熱浴の温度は試料への熱流を防ぐため試料温度に追従するよう制御した。

Figure 3. Cooling test. The red is magnetic field (right axis). The black is the sample temperature and the grey dotted is bath temperature. The bath temperature is feed-back controlled to follow the sample temperature to prevent heat flow.

order around this temperature.

We test this prediction in the actual cooling experiment that was performed with a 4.02g pellet containing equal weights of $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$ and silver powder. Silver improves thermal conductivity within the pellet of insulating $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$. To improve thermal conductance between the particles, we sintered the pressed pellet at 600°C . The pellet was mounted on a sapphire-plate sample holder, which is held on a plastic frame by four $50\mu\text{m}$ thin fishing wires. A resistive RuO_2 thermometer is attached to the pellet with glue. This setup was attached to the cold bath in a vacuum chamber (with pressure of $\sim 10^{-6}\text{mbar}$) of the dilution refrigerator.

In order to minimize the heat flow into the sample from the bath, we used a feedback control of the bath temperature (T_b) to follow the sample temperature (T_s). Because the heat flow is $\kappa \Delta T$ where $\Delta T = T_b - T_s$ and κ is the thermal conductance between the bath and the pellet, minimizing ΔT suppresses heat flow significantly. With the bath temperature of 2K, the pellet was slowly cooled to 2K at 5T. Then we swept magnetic field to zero with the 0.25T/min rate while giving the feedback control to the bath. As shown in Figure 3, the pellet is quickly cooled down to 16mK. After reaching the lowest temperature, the sample warms up slowly due to the heat flow from the surroundings (the bath and radiation). Note that T_b deviates from T_s below 0.4K. This is because the cooling rate of T_s is too fast for the bath to follow. The large temperature difference indicates a weak thermal conductance between the sample and the bath. Because of the difference there is finite heat flow into the sample. Therefore, under ideal adiabatic conditions the end temperature would be even lower than the extrapolated 16mK.

We note that there is no visible anomaly in sample temperatures. A phase transition of second (or first) order would cause a kink (or a local plateau). The absence of such an anomaly confirms the absence of magnetic ordering in $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$ down to 16mK, the temperature several times lower than $|\theta| = 60\text{mK}$. This behavior is in line with the geometrical frustration expected in $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$.

An immediate practical application of an ADR material would be its integration into commercial PPMS to achieve temperatures below 1.8K without using ^3He . To this end, we constructed a stage where the sample pellet is placed on a tall plastic straw and thermally isolated from the heat bath (Figure 4). A resistive RuO_2 thermometer is glued on the pellet. Then the setup is

熱浴からサンプルへの熱の流れを最小限に抑えるために、熱浴温度 (T_b) を制御して、サンプル温度 (T_s) に追従させるようにしました。熱流は $\kappa \Delta T$ であるため、 ΔT を最小にすることで熱流を抑えることが出来ます。ここで、 $\Delta T = T_b - T_s$ 、 κ は熱浴とペレット間の熱伝導率です。 T_b を制御しながら、0.25T/min の速度で磁場をゼロまで掃引しました。図 3 に示すように、ペレットは 16mK まで冷却されました。低温に達した後、周囲 (熱浴と輻射) からの熱流により、サンプルはゆっくりと暖まります。 T_b が T_s から 0.4K 以下で逸脱していますが、これは、 T_s の冷却速度が速すぎて、熱浴の温度が追従できないためです。大きな温度差は、サンプルとバス間の熱伝導率が弱いことを示しています。温度差があるため、サンプルへ熱が流れています。したがって、理想的な断熱条件下では、到達温度は 16mK よりもさらに低くなります。

サンプル温度には目に見える異常はないことが分かります。二次 (または一次) の相転移は、キンク (または局所的なプラトー) を引き起こします。このような異常がないことは、 $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$ に $|\theta|=60\text{mK}$ よりも数倍低い約 16mK の温度まで磁気秩序がないことが分かります。このような秩序の抑制はフラストレーションが引き起こしたものと考えられます。

本物質の利用で考えられるのは、物性研究で広く用いられている汎用物性測定装置 PPMS を用いた極低温冷却です。これにより、電気抵抗などの簡便な極低温測定が実現します。我々は、サンプルペレットをプラスチックストローに置き、熱浴から熱的に隔離するステージを構築しました (図 4 インセット)。 RuO_2 抵抗温度計が本物質ペレットに接着されています。次に、周囲からの熱放射を減らすために金属キャップでシールドされています。PPMS の「高真空モード」($\sim 10^{-4}\text{mbar}$ 以下) を使用して、5T の磁場で温度を 2K に安定させた後、磁場を 0.15T/min の速度でゼロに掃引したところ、ペレットは 40mK の温度に達しました。ペレットは弱い熱伝導により約 50 分で 2K に戻ります。この緩やかな温度上昇は、電気抵抗率などの輸送特性のデータ収集には十分です。セットアップの違いを考慮に入れる必要がありますが、本物質のパフォーマンスは、常磁性塩 CPA を利用し、100mK に達する PPMS の市販の ADR オプションよりも優れています。

$\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$ は、水分子を含まず、空気への暴露と加熱に対しても安定であり、効率的な冷却を示すことが分かりました。

通常、磁気モーメント同士の距離が近くなると相互作用が強くなり秩序温度が高くなるので、吸収熱量を増やすため磁気モーメントの密度を上げようとするとう到達温度が高くなってしまいうジレンマがありました。本物質は磁気モーメントの密度は従来の常磁性塩と比べて数倍大きいにも拘らず常磁性塩と同等の到達温度を実現しています。このように、フラストレーションの効果により、

shielded by a metallic cap to reduce thermal radiation from the surroundings. Using the "high-vacuum mode" of the PPMS (pressure below $\sim 10^{-4}\text{mbar}$), we set the bath temperature to 2K at a magnetic field of 5T. After reaching 2K, the field is swept to zero with a rate of 0.15T/min. The pellet reaches temperatures below 40mK. The pellet warms up back to 2K in about 50 minutes by the weak heat conduction. This warming rate is slow enough for data collection of transport properties, such as electrical or Hall resistivity. Although the difference in setup has to be taken into account, the performance of our stage is better than the commercial ADR option for PPMS, which utilizes the paramagnetic salt, CPA, and reaches 100mK only.

Normally, as the distance between the magnetic moments becomes shorter, the interaction becomes stronger and the ordered temperature rises, so there was a dilemma that the final temperature increases if the density of the magnetic moments was increased in order to increase the amount of absorbed heat. Although the density of the magnetic moment of this material is several times higher than that of the conventional paramagnetic salt, it achieves similar final temperature as the paramagnetic salt. In this way, the effect of frustration realizes these two mutually incompatible properties.

3. Significance and impact of research results

In summary, we demonstrated the H_2O -free refrigerant $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$ with the high entropy/volume ratio and excellent ADR performance of achieving 16mK upon demagnetization from 5T at 2K. The absence of water molecules in this new refrigerant brings several additional advantages over conventional and commercially used paramagnetic salts. In such paramagnetic salts, delicate treatment to avoid degradation and ensure a good thermal contact by incorporating wires to the refrigerant pill, which makes production very advanced. With $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$, improving thermal contact is much easier because rough treatments are possible. In the present study, for example, we ground the sample into fine powder and sintered the pressed pellet of a mixture with silver powder at high temperatures. Moreover, water-containing paramagnetic salts have to be sealed air-tight and cannot be heated because of their low stability, but the proposed material $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$ is free from all above problems. The chemical stability combined with the excellent cooling performance renders $\text{KBaYb}(\text{BO}_3)_2$ ideal for ADR applications.

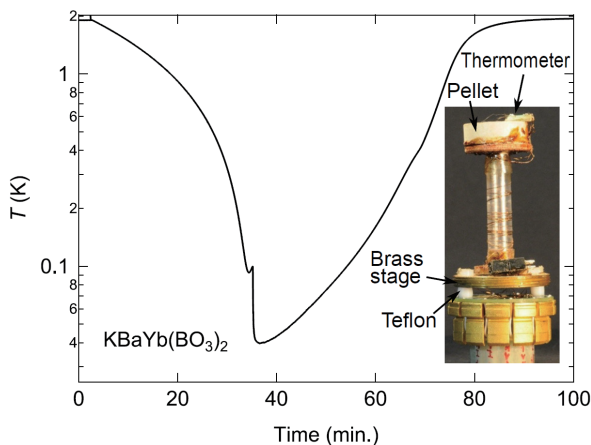


図 4. 試作装置（インセット）による汎用物性測定装置 PPMS を用いた冷却実験。

Figure 4. Cooling test using the prototype device (inset) and PPMS.

この2つのお互いに相容れない性質を実現しています。

3. 成果の意義と波及効果

本研究では、 H_2O を含まない冷媒 $KBaYb(BO_3)_2$ が、高い吸収熱量と、16mK の温度を達成する優れた ADR 性能を備えていることを示しました。この新しい冷媒には水分子が含まれていないため、従来の常磁性塩に比べていくつかの利点があります。常磁性塩では、熱伝導を向上させるため銀線に常磁性塩の結晶を成長させることが必要でした。 $KBaYb(BO_3)_2$ は劣化しないため、熱伝導の改善がはるかに簡単になります。本研究では $KBaYb(BO_3)_2$ を微粉末に粉砕し、銀粉末と混合したペレットを高温で焼結しました。常磁性塩は空气中で不安定なため容器に密封する必要があり、加熱することはできません。 $KBaYb(BO_3)_2$ には、これらすべての問題がありません。化学的安定性と優れた冷却性能を持ち合わせているため、 $KBaYb(BO_3)_2$ は ADR への理想的な材料と言えます。

4. 展望

現在主流のヘリウム冷凍機の長所は、連続冷却が可能のため低温が長時間維持できる点で、欠点は非常に複雑な構造、希少なヘリウム3の必要性です。一方、磁気冷却は構造が簡単でヘリウムが不要です。その簡単な構造のため、国際宇宙ステーションでの実験への利用も検討されています [7]。大きな欠点は連続冷却が出来なかったことですが、最近の研究開発によって、この欠点も解消されつつあり、今後はヘリウム冷凍機を代替していくことが期待されます。

本研究のフラストレートした磁性体は、従来物質より高性能な冷却材であり、空気中でも安定であるため、今後主流となる磁気冷凍機に搭載されるスタンダードな冷却材となり、広く活用されることが期待されます。

4. Perspectives

The advantage of the current mainstream helium refrigerator is that it can maintain a low temperature for a long time because it can be continuously cooled, and the disadvantage is the extremely complicated structure and the need for the rare helium-3. On the other hand, magnetic cooling has a simple structure and does not require helium. Due to its simple structure, it is also being considered for use in experiments at the International Space Station [7]. The major drawback is that continuous cooling was not possible, but recent research and development is eliminating this drawback, and it is expected that helium refrigerators will be replaced in the future.

Our material in this research is a coolant with higher performance than conventional materials and is stable in the air. Therefore, it may be a standard coolant to be installed in magnetic refrigerators that will become mainstream in the future and to be widely used.

参考文献 References

- [1] X. Zhu, et al. Nature 478, 221-224 (2011).
- [2] K. D. Irwin, Appl. Phys. Lett. 66, 1998-2000 (1995).
- [3] D. Shea, D. Morgan, Tech. Rep. R41419, Congressional Research Service (2010).
- [4] A. Cho, Science 326, 778-779 (2009).
- [5] Y. Tokiwa, et. al., Commun. Mater. 2, 42 (2021).
- [6] <https://kiutra.com/technology/>.
- [7] https://www.isas.jaxa.jp/j/researchers/symp/surc28/image/surc28_proc/M11.pdf