

ハンダが不思議な磁石に？！

～磁石と超伝導の性質を活かして不揮発磁気熱スイッチングを実現～

1. 概要

電子デバイスなどの高性能化のために、熱流を自在に操るサーマルマネジメント技術が世界中で開発されています。特に、機械的接触がなくても熱伝導率[1]を大幅に変化させられる「熱スイッチング材料」[2]の開発が求められており、本研究の対象である磁気熱スイッチングもその一つです。しかし、磁気熱スイッチング技術[3]の有用性を高める不揮発性[4]を有する磁気熱スイッチング材料はこれまでに発見されていませんでした。東京都立大学大学院理学研究科物理学専攻の水口佳一准教授、有馬寛人博士（研究当時：特任研究員、現在：産業技術総合研究所 研究員）、モハمدリアドカセム特任研究員、物質・材料研究機構（NIMS）磁性・スピントロニクス材料研究センターの世伯理那仁グループリーダー、安藤冬希特別研究員、内田健一上席グループリーダー、東京大学物性研究所の木下雄斗特任助教、徳永将史准教授の研究チームは、世の中にありふれた Sn-Pb（スズ-鉛）ハンダに着目し、ハンダを磁場中で冷却することで磁石と超伝導[5]の二つの性質を持つことを見出しました。さらに、ハンダに含まれる Sn 領域の性質が、磁場印加によって超伝導から磁石に変わることを発見し、不揮発性を持った磁気熱スイッチング現象を実現しました。本研究における磁気熱スイッチングは、ハンダの超伝導転移温度[5]である 7.2 K（ケルビン）[6]以下でのみ生じる低温の現象ですが、今後、高温超伝導体[7]を用いた不揮発磁気熱スイッチング材料を開発できれば、より高温で動作する新たな熱スイッチ技術の創出につながると期待されます。

本研究成果は、3月15日（現地時間）付けで Springer Nature が発行する英文誌 Communications Materials に発表されました。本研究の一部は、JST 戦略的創造研究推進事業 ERATO「内田磁性熱動体プロジェクト」（研究総括：内田健一、課題番号：JPMJER2201）および東京都高度研究（研究代表：水口佳一、課題番号：H31-1）の支援を受けて行われました。

2. ポイント

- ・ Sn-Pb ハンダは Sn と Pb が完全に相分離した複合材料で、7.2 K 以下で超伝導を示す。
- ・ Sn-Pb ハンダを磁場中で冷却したり、低温で高磁場を経験させたりすると、Sn 領域のみが磁石になる。
- ・ 超伝導状態は熱伝導率が低く、磁石の時（常伝導状態）は熱伝導率が高い。
- ・ 磁場の印加により低熱伝導率から高熱伝導率への熱スイッチングを観測し、磁場を取り除いた場合にも高熱伝導率が維持する不揮発磁気熱スイッチングを実現。

3. 研究の背景

様々なデバイスの高性能化・集積化にともない、熱流を自在に制御する高性能熱スイッチング技術の開発が求められています。熱流のON-OFFは機械的な接触によっても実現されますが、様々なデバイスに応用するために

は、磁場や電場などの外場印加のみによって（機械的動作無しで）熱伝導率の大きさを変化させる熱スイッチ材料の開発が重要です（以下では、この熱伝導率変化を熱スイッチングと呼びます）。磁場による磁気熱スイッチングは、スピントロニクス材料などにおいて室温で磁気熱スイッチング比（MTSR : magneto thermal switching ratio）[8]が150%を超える材料が開発されるなど、新物質開発が進められていますが、磁場をOFFにした際に熱伝導率変化が維持される不揮発磁気熱スイッチングの実現には至っていませんでした。

また、本研究で対象としたSn-Pbハンダは、SnとPbが完全に相分離した低融点金属材料であり、古くから電子配線などに用いられてきたありふれた材料です。ハンダは7.2 K以下で超伝導を示すことに加え、一度強い磁場を印加し、その後消磁した場合に磁束トラップ現象[9]を起こすことが知られていました。しかし、ハンダにおける磁束トラップの起源は解明されていませんでした。

4. 研究の詳細

本研究では、市販のヤニ無しハンダ（Sn45-Pb55 : SnとPbの重量比が45:55のハンダ）を使用し、定常法による熱伝導率測定を行いました。ハンダの超伝導転移温度は7.2 Kであり7.2 K以下の低温に冷却する際、外部磁場の有無や、またどれくらいの磁場を印加するかによって、ハンダの熱伝導率が大幅に変わることがわかりました。図1に本研究成果の概念図を示します。一般的に、熱伝導率は電子などのキャリアによる寄与と格子振動[10]による寄与を含みます。超伝導体では電子がクーパー対を形成することで、キャリアによる寄与がなくなります。図1 (a)の状態では、低熱伝導率を示します。一方、臨界磁場[5]を超える磁場を印加した場合、超伝導状態が壊れるため、キャリア熱伝導が回復し、高熱伝導率を示します（図1 (b)）。一般的な超伝導体の場合、この印加磁場を取り除いた場合、再び超伝導状態に戻るため図1 (a)のような低熱伝導率の状態に戻ってしまいます。しかし、Sn-Pbハンダの場合は、図2に示すようなSnとPbの完全相分離状態にあるため、Pb領域は超伝導状態に戻るものの、Sn領域には磁束が残りSnが常伝導状態を保ち、磁石としての性質を示します（図1 (c)）。その結果、高熱伝導率状態が維持され、不揮発性を持った磁気熱スイッチングが実現します。

図3 (a)にSn45-Pb55ハンダの熱伝導率の磁場依存性を示します。測定は2.5 Kで行い、ゼロ磁場中で冷却した後測定を開始しているため図1 (a)の状態が初期状態です。このとき熱伝導率は約 $10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ です。次に、図中の赤矢印に沿って磁場を上昇させます。ハンダの臨界磁場は約800 Oe [11]（Snの臨界磁場は約300 Oe、Pbの臨界磁場は約800 Oe）であるため、臨界磁場以上の磁場下では図1 (b)の常伝導状態（高熱伝導率）になっており、このとき熱伝導率は約 $35 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ です。この状態から印加磁場をゼロにします。図1 (c)の状態になるため、このとき熱伝導率は約 $25 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ と高い値を維持します。状態aと状態cの差は約 $15 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であり、ここから見積もった不揮発性MTSRは150%でした。また、磁場印加方向を逆（図3 (a)中のマイナス磁場）にした場合も、高熱伝導率は維持され、ゼロ磁場では同じ値をとることがわかりました。同様の実験をSn量が少ないSn10-Pb90ハンダ（特注品として購入）で行ったところ、さらに大きい約300%の不揮発性MTSRが観測されました。

以上の現象のメカニズムは、ハンダが完全相分離系複合材料であり、Sn領域に磁束がトラップされ超伝導性を失う（常伝導状態になる）ことで理解できます。どの程度の磁束がトラップされているのかを、図4に示す磁化測定によって評価しました。ゼロ磁場冷却の場合は、図4 (a)のように超伝導体特有の反磁性が転移温度以下で観測されます。一方、1500 Oeの磁場中で冷却した場合には、磁化の温度依存性が超伝導体の反磁性を示さず、大きな正の磁化が観測されます。低温では500 G [12] 以上の磁化が残っており、このことはSn領域がSnの臨界磁場である300 Oe以上の磁場にさらされていることを意味しています。図4 (b)の磁化の温度依存性は磁石の強

磁性転移付近での振る舞いとよく似ており、磁場中冷却したハンダが磁石になっていることがわかります。Sn領域の磁束トラップと超伝導状態の抑制は、比熱測定および磁気光学画像測定によっても確認されました。

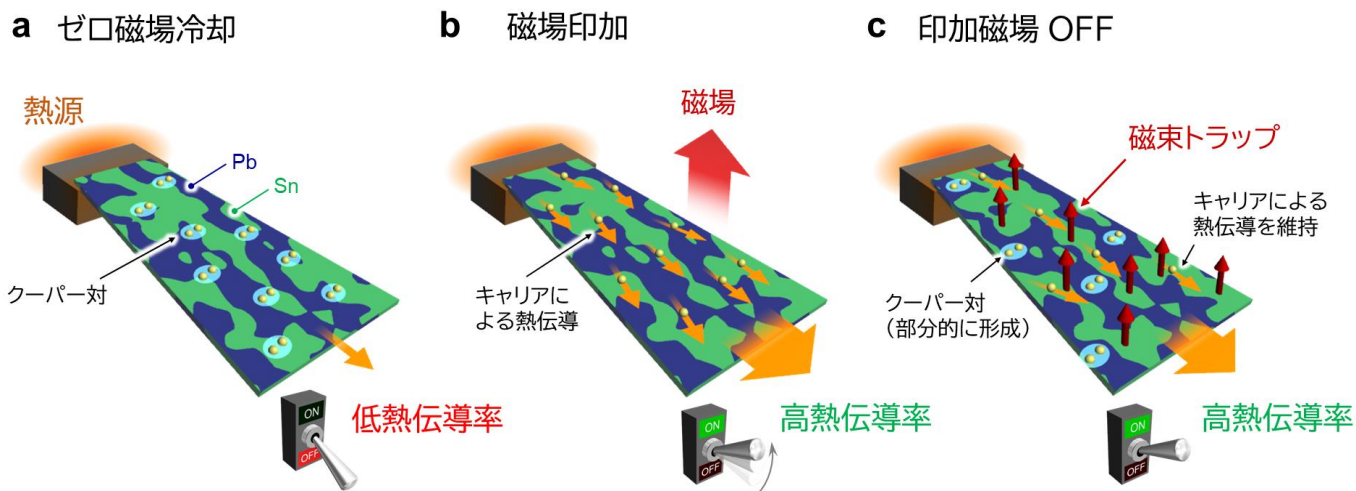


図1. Sn-Pbハンダにおける不揮発磁気熱スイッチングの概念図。(a) ゼロ磁場中でハンダを超伝導転移温度以下に冷却した場合。Sn領域とPb領域の両方が超伝導状態であり、クーパー対が形成されている。そのため熱伝導率が低くなる。(b) aの状態では磁場（臨界磁場よりも高い磁場）を印加した場合。Sn領域とPb領域の両方が常伝導になり、熱伝導率が高くなる。(c) bの状態から印加磁場をなくした場合。Sn領域に磁束トラップが生じ、Sn領域は常伝導状態、Pb領域は超伝導状態になる。Sn領域の高い熱伝導率のために、高熱伝導率が維持される。

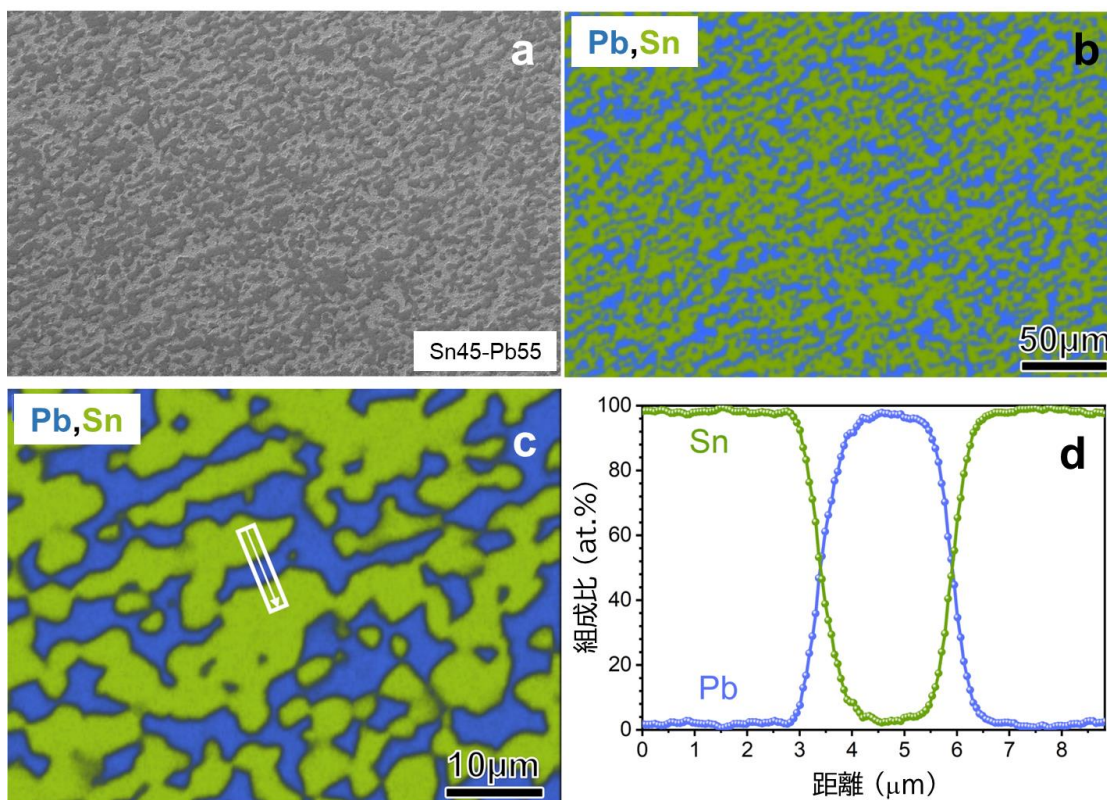


図2. (a) Sn45-Pb55ハンダの電子顕微鏡像。(b, c) EDX（エネルギー分散型X線分光法）による元素マッピング分析結果。(d) cに示した矢印に沿った線分析結果。

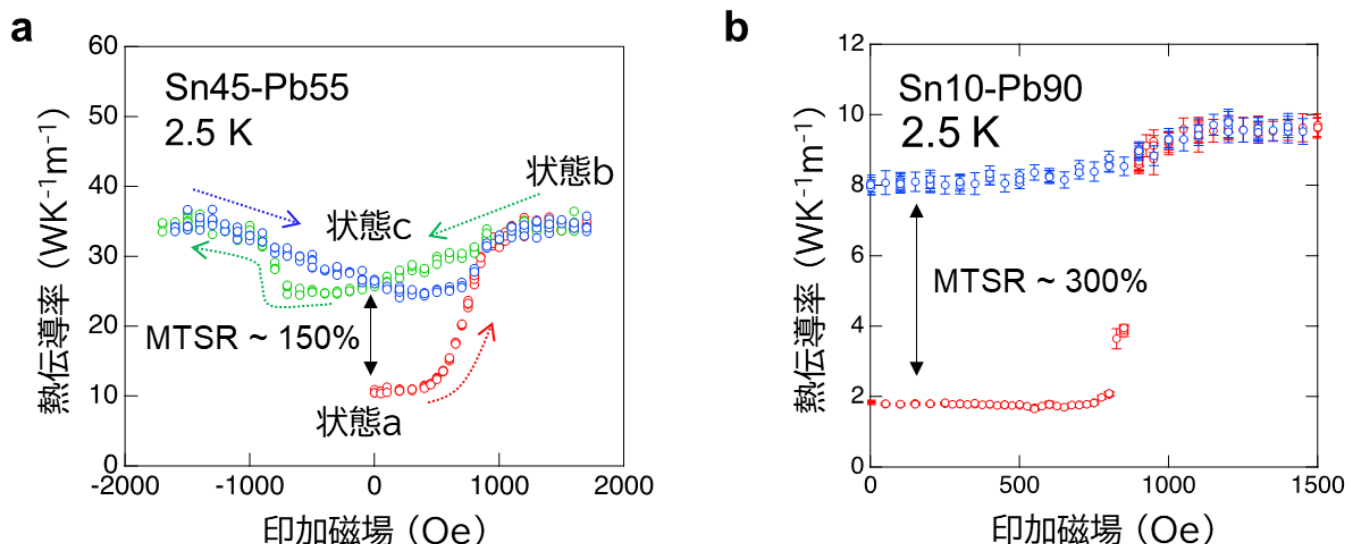


図3. (a) Sn45-Pb55ハンダの熱伝導率の磁場依存性 ($T = 2.5 \text{ K}$)。測定はハンダを2.5 Kまでゼロ磁場冷却後 (図1の状態a) に磁場を印加。臨界磁場 (約800 Oe) を超える磁場を印加すると、高熱伝導率を示す図1の状態bになる (赤シンボルのデータ)。磁場をゼロに戻すと図1の状態cになり (緑シンボルのデータ)、高熱伝導率を維持する。その後、マイナス磁場まで下げ (緑シンボルのデータ)、さらに最高磁場まで上げた場合 (青シンボルのデータ) も、状態aには戻らない。(b) Sn10-Pb90の熱伝導率の磁場依存性 ($T = 2.5 \text{ K}$)。図中のMTSRは不揮発性MTSRである。

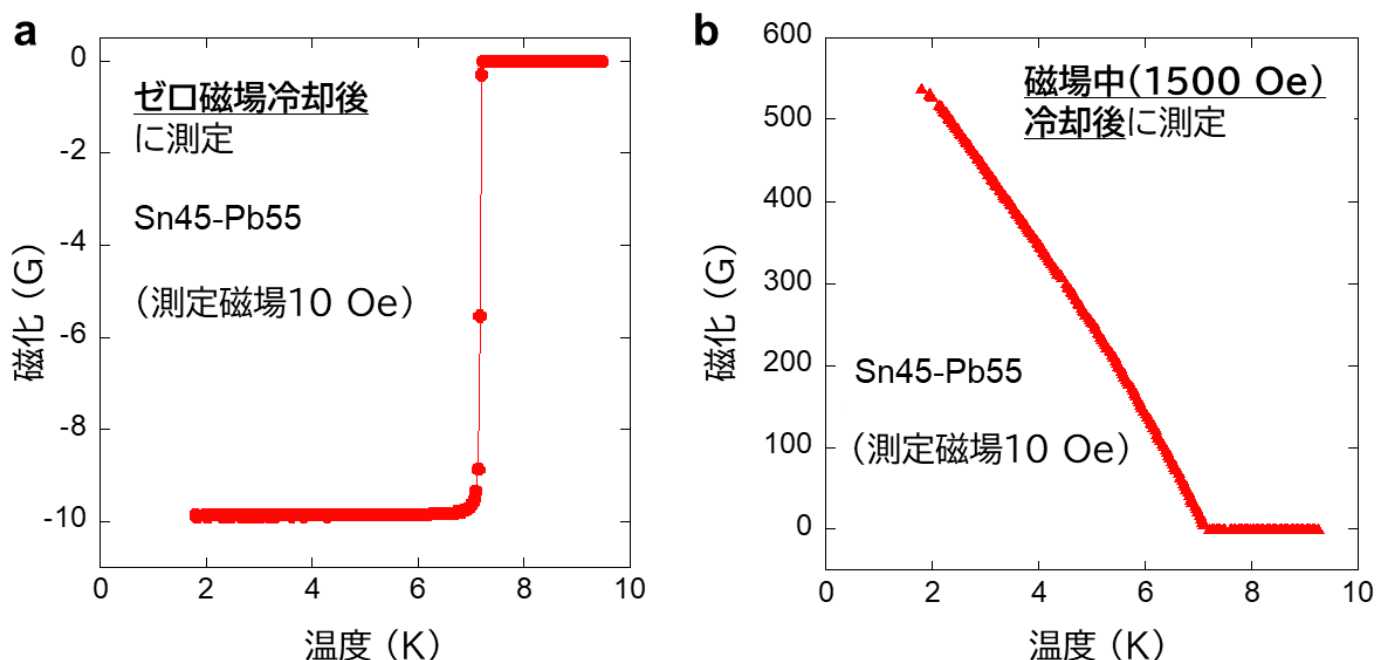


図4. Sn45-Pb55ハンダの磁化の温度依存性。(a) 1.8 Kまでゼロ磁場冷却した後に測定した結果。超伝導体の反磁性シグナルが観測され、Sn領域もPb領域も超伝導になっている。(b) 1.8 Kまで1500 Oeの磁場を印加した後に測定した結果。Sn領域に磁束がトラップされたことで、磁石の強磁性転移で観測されるような磁化の温度依存性が表れている。

5. 研究の意義と波及効果

本研究では、世の中にありふれた材料である Sn-Pb ハンダが、低温で不思議な磁石になることを見出しました。一度磁場を印加すると、消磁後も非常に多くの磁束をトラップするため、ハンダ中の Sn 領域の臨界磁場を超えてしまいます。よって、Sn 領域は磁場履歴に基づいて超伝導または磁石の性質をゼロ磁場中で示すことができます。その結果として、不揮発性を持った巨大な磁気熱スイッチングが実現しました。この現象は、ハンダが 2 種の超伝導体からなる完全相分離系複合材料であることで生じています。よって、今回見出した現象は Sn と Pb に限らず、様々な超伝導体の組み合わせによる複合材料で実現しうる現象です。今後、高温超伝導体を用いた材料開発によって、より高い温度域で動作する不揮発性磁気熱スイッチング材料が開発され、低温で動作する電子デバイスの高性能化に貢献することが期待されます。

(用語解説)

[1] 熱伝導率

物質の熱の伝えやすさを示す物理量で、熱伝導率が高いほど、熱を通しやすい。本研究では試料の一端に熱を与え、試料中の温度勾配を測定する定常法を用いて測定を行った。

[2] 熱スイッチング材料

熱伝導率の大きさが外場の印加などによって変化する材料。外場として、磁場や電場があげられる。

[3] 磁気熱スイッチング技術

磁場の印加や磁化の方向によって熱スイッチングを生じさせること。磁化とは、物質が外部磁場の影響で磁石の性質を得ること。

[4] 不揮発性

動力を切った場合でも生じさせた変化が維持される性質。USBメモリは典型的な不揮発性メモリである。今回の不揮発磁気熱スイッチングでは、外部から印加する磁場を動力ととらえている。

[5] 超伝導（超伝導転移温度、臨界磁場）

低温で生じる量子現象であり、電気抵抗の消失、完全反磁性など特徴的な性質を示す。物質が超伝導状態に転移する温度を超伝導転移温度と呼び、超伝導状態が消失する磁場を臨界磁場と呼ぶ。超伝導状態では、電子がクーパー対（電子対）を形成し、電子キャリアが担っていた熱伝導が大幅に抑制される。

[6] K（ケルビン）

絶対温度の単位。0℃は約273 Kである。

[7] 高温超伝導体

比較的高い超伝導転移温度を有する超伝導体の総称。39 Kの転移温度を持つMgB₂や、50 Kを超える転移温度を持つ鉄系超伝導体、さらに液体窒素温度（77 K）をはるかに超える転移温度を有する銅酸化物系がある。最近の研究では、水素を含む超伝導体において、超高压下ではあるが200 Kを超える超伝導転移温度が見出されている。

[8]磁気熱スイッチング比 (MTSR : magneto thermal switching ratio)

外場を印加する前の熱伝導率の値 (A) と外場を印加した後の熱伝導率の値 (B) の変化率を表す指標。AとBを使うと、 $MTSR = (B-A)/A$ と表せる。一方、本研究では不揮発性MTSRを評価しており、磁場印加後に消磁したときの熱伝導率を (C) としたとき、不揮発性MTSR = $(C-A)/A$ として評価している。

[9]磁束トラップ現象

超伝導体に磁場を経験させたときに、消磁後も一部の磁束が超伝導体内に残る現象の総称。例えば、超伝導体で作成したリングの中には磁束がトラップされ、リングに流れる超伝導電流によって保護される。

[10]格子振動

物質を構成する原子は周期的に配列されており、結晶格子点で振動している。このことを格子振動と呼ぶ。

[11]0e (エルステッド)

磁場の強さをあらわすCGS電磁単位。

[12]G (ガウス)

磁束密度をあらわすCGS電磁単位。

(論文情報)

タイトル : Observation of nonvolatile magneto-thermal switching in superconductors

著者 : Hiroto Arima, Md. Riad Kasem, Hossein Sepehri-Amin, Fuyuki Ando,

Ken-ichi Uchida, Yuto Kinoshita, Masashi Tokunaga, Yoshikazu Mizuguchi (責任著者)

掲載誌 : Communication Materials

DOI : 10.1038/s43246-024-00465-9

6. 問合せ先

(研究に関すること)

東京都立大学大学院 理学研究科 准教授 水口佳一

TEL : 042-677-2489 E-mail : mizugu[at]tmu.ac.jp

(JST 事業に関すること)

国立研究開発法人科学技術振興機構 研究プロジェクト推進部 グリーンイノベーショングループ 古川雅士

TEL : 03-3512-3528 E-mail : eratowww[at]jst.go.jp

(都立大広報担当)

東京都立大学法人

東京都立大学管理部 企画広報課 広報係

TEL : 042-677-1806 E-mail : info[at]jmj.tmu.ac.jp

(JST 報道担当)

国立研究開発法人科学技術振興機構 広報課

TEL : 03-5214-8404 E-mail : [jstkoho\[at\]jst.go.jp](mailto:jstkoho[at]jst.go.jp)