

## Gd合金の磁気熱量効果

物質系専攻 076139 野村 亮二

指導教員：高木 英典（教授）

キーワード：磁気熱量効果、磁気冷凍、RKKY相互作用、メタ磁性

### 緒言

超伝導や液体水素燃料が実用化するためには冷凍技術が必要不可欠である。例えば、超伝導はその転移温度が高々液体窒素温度程度であり、水素は沸点が 21 K と極めて低温である。現在、そういった温度域での冷却にはジュールトムソン効果を用いた方法が採られている。しかし、不可逆過程であるジュールトムソン効果は効率が悪く、新しい冷凍技術が求められている。

磁気熱量効果とは強磁性体に磁場を印加することにより磁気エントロピーの低下分の熱が放出される効果である。その効果はキュリー温度付近で常磁性状態から強磁性状態に変化するときに最も大きく現れる。磁気冷凍とはこの磁気熱量効果を適切なサイクルに組み込むことで強磁性体のキュリー温度に合わせた様々な温度域で応用可能な冷凍方法である。磁気熱量効果はジュールトムソン効果とは異なり可逆過程であるので効率的なサイクルが可能となると考えられている。

磁気熱量効果は磁場の印加による磁気エントロピー変化の最大値 $-\Delta S_m^{\max}$ と磁気エントロピー変化の温度依存性の半値幅 $\Delta T$ で評価される。これら二つの値が同時に大きい材料が優れた材料であり、磁気熱冷凍材料の性能を比べるためにはそれらの積である Relative Cooling Power、 $RCP = -\Delta S_m^{\max} \cdot \Delta T$ を用いる[1]。例えば、低温用磁気冷凍材料として期待されている  $\text{ErCo}_2$  は 35 K 付近で 1 次磁気転移による巨大な磁気エントロピー変化が得られるが、 $\Delta T$  は 10 K 程度でしかない。そのため、 $RCP$  は他の材料に比べて特別に大きいわけではない[2]。

さらに、磁気冷凍材料は多数回のサイクルを通じて、繰り返し温度変化や磁場変化に曝される。その際、大きな歪を伴うと材料の劣化が著しいことが予想される。したがって、磁気冷凍において熱膨張や磁歪の小さな材料を用いることも実用上考慮する必要がある。

### 目的

液体窒素温度以下で磁気冷凍を行うための磁気冷凍材料の開発が我々の目的である。この温度域の冷却は超伝導材料の冷却や水素の液化など数々の応用例が期待される技術である。しかし、未だ決定的な材料が提案されていない。

そこで我々は  $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ ) に着目した。 $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_2$  の結晶構造は図 1 に示す。 $\text{Gd}$  は  $4f$  電子に由来する大きなスピン自由度  $J = 7/2$  を持つ。 $\text{GdCu}_2$  はネール温度 40 K の反強磁性であるが、 $\text{Gd}(\text{Cu}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_2$  は反強磁性から 0.5 T

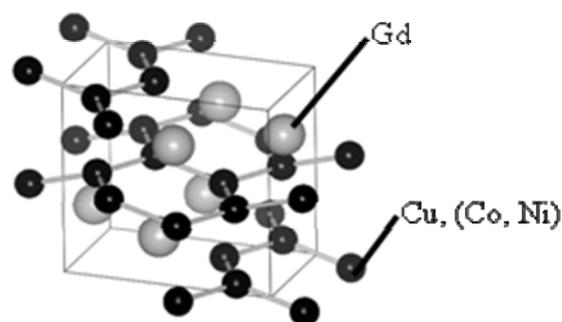


図 1.  $\text{GdCu}_2$  の結晶構造

でメタ磁性転移を起こして磁化が飽和することが知られている[3]。 $\text{Gd}$  の大きなスピン自由度やメタ磁性転移といった理由から巨大な磁気熱量効果が期待される。さらに、 $\text{Gd}$  と比較的安価な材料を組み合わせることで産業的にも有望な材料になると考えた。

## 実験

$\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ,  $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ )は、単体金属の混合物を Ar 雰囲気下でアーク溶融により合成した。その後、石英管に真空で封じて  $700^\circ\text{C}$  で 1 週間のアニールを行った。

磁化を SQUID 磁束計により測定した。磁化の磁場依存性は  $2\text{ K}$  において  $0\text{--}5\text{ T}$  まで測定し、温度依存性をいくつかの磁場 ( $H = 0.01, 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5\text{ T}$ ) において測定し下記の式により磁気エントロピー変化の温度依存性を求めた。

$$\Delta S_m = \int \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \approx \sum \frac{\Delta M}{\Delta T} \Delta H.$$

サイクル耐性を評価するために歪ゲージを用いて熱膨張や磁歪を求めた。

## 結果と議論

図 2 に一定温度  $2\text{ K}$  における磁化の磁場依存性を示す。置換量を増やすと磁場による反強磁性から強磁性へのメタ磁性転移が観察された。Ni5%、Co5%の両置換ともに反強磁性であったが後者は  $1\text{ T}$  の磁場でメタ磁性転移が起こった。 $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$  は RKKY 相互作用により磁気配列が決まっているが、 $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_2$  も同様の相互作用が働いていると考えられる。そのため、 $3d^9$  である Cu の置換において Ni が  $3d^8$  であるのに対し Co は  $3d^7$  であるため、価電子数の変化が大きい Co 置換の方が置換に対する磁性の変化が大きいと解釈できる。

図 3 に一定磁場  $0.01\text{ T}$  における磁化の温度依存性を示す。置換によって磁化が大きくなり、磁気転移温度が上昇している。RKKY 相互作用の変化により反強磁性相互作用が弱くなることで、磁化が大きくなっていき、最終的には Ni の 15%置換のような強磁性が現れたと考えられる。一方、Co 置換では 15%置換でも強磁性にはならなかった。

以上の結果を踏まえ、これらの磁気エントロピー変化などの磁気冷凍材料としての性能を評価した。図 5 の上部は  $5\text{ T}$  の磁場を印加した時の磁気エントロピー変化  $-\Delta S_m$  の温度依存性である。Ni の 10%置換が最大の磁気エントロピー変化  $10.6\text{ J/kg K}$  を示した。半値幅である動作温度幅  $\Delta T$  に着目すると  $\text{ErCo}_2$  は  $10\text{ K}$  であるのに対し、今回の物質は  $52\text{--}72\text{ K}$  であった。これは広い温度範囲で磁気冷凍を行うことができるということであり装置設計に有利な条件である。磁気エントロピー変化と動作温度幅の積である  $RCP$  を図 5 の下部に示した。横軸はそ

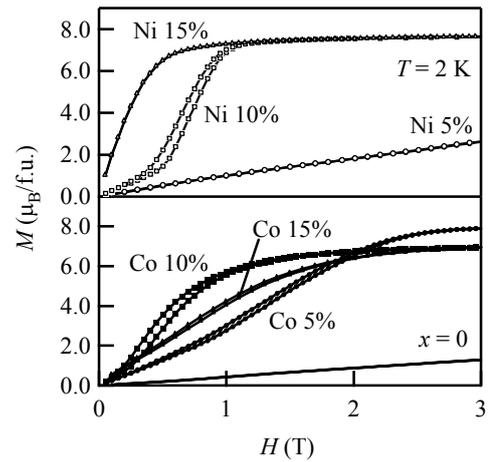


図 2.  $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_2$  の磁化の磁場依存性

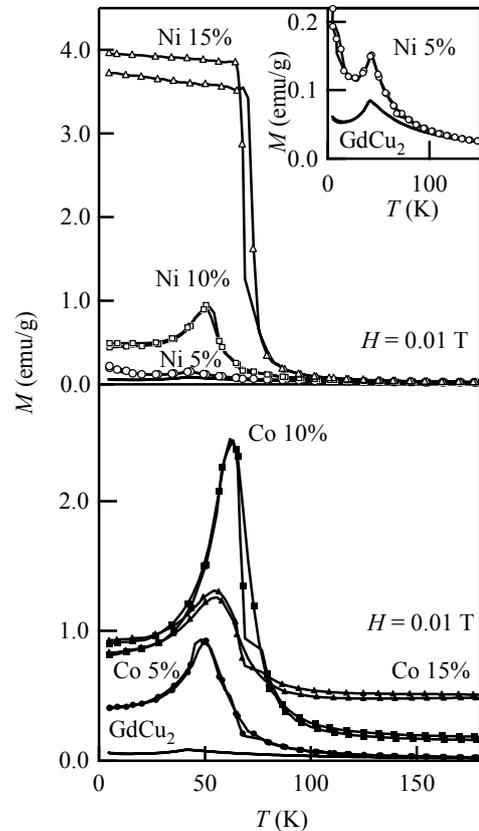


図 3.  $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_2$  の磁化の温度依存性

それぞれの物質の磁気転移温度を示している。それぞれ 0-5 T の磁場変化での RCP は 529-583 J/kg であった。一方、35 K に磁気エントロピー変化の最大値を持つ ErCo<sub>2</sub> は 0-6 T の磁場変化で RCP は 424 J/kg である。従って、液体窒素温度以下での磁気冷凍に関して、今回の材料の方が優れた材料であると言える。

サイクル耐性を調べるために歪の大きさを評価した。図 5 はサイクルを通して起こる磁歪と熱膨張を表したものである。横軸はサイクルで起こりうる温度変化での熱膨張、縦軸は 5 T 印加したときの磁歪である。図中で左下に行くほど歪が小さいことになり、サイクルの耐久性に優れているといえる。Gd(Cu<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>2</sub> の歪は他の磁気冷凍材料と比べると最大で 2 桁小さい。従って、他の磁気冷凍材料に比べてサイクル耐性に優れていると考えられる。

### 結論

新規磁気冷凍材料 Gd(Cu<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>2</sub> を開発した。Gd(Cu<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>2</sub> は磁気転移温度が 50 K 付近で、(1) 他の材料と同等の RCP を持ち磁気冷凍材料としての性能に優れている。(2) 動作温度幅が広いため装置設計に有利である。(3) 歪がほかの材料に比べて小さいため、サイクルを通じての劣化が小さいと考えられる。これらのことから Gd(Cu<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>2</sub> は液体窒素温度以下での磁気冷凍において優れた性能を発揮できると期待される。

[1] K. A. Gschneidner *et al.*, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **30** 387 (2000)

[2] H. Wada *et al.*, *Cryogenic* **39** 915 (1999)

[3] C.A.Poldy *et al.*, *Phys. Stst. Sol. (b)* **65** 553 (1974)

[4] F.Pourarian, *Phys. Lett* **67A** 407 (1978)

[5] S. Fujieda *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **79** 653 (2001)

[6] A.S. Chernyshov *et al.*, *The Physics of Metal and Metallography* **93** S19 (2002)

【学会発表】

第 143 回 日本金属学会秋季大会 「メタ磁性材料 Gd(Cu<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>2</sub> (M = Co, Ni) の磁気熱量効果」

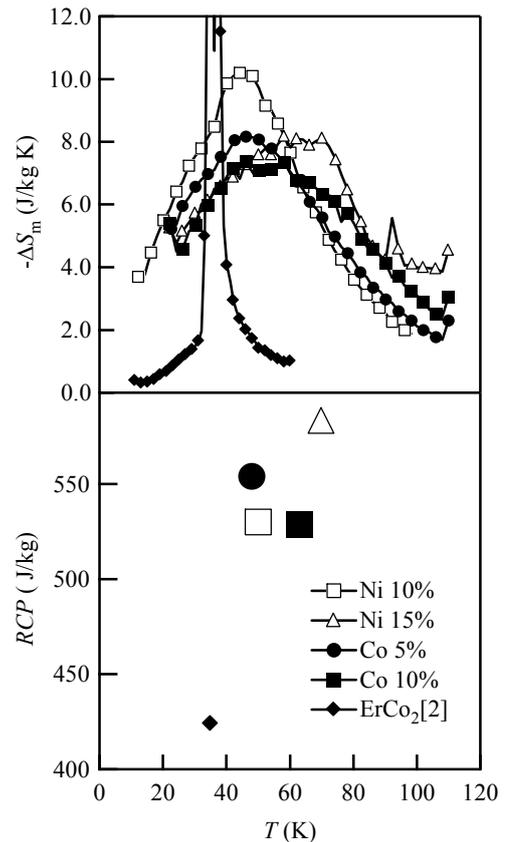


図 4. Gd(Cu<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>2</sub> の磁気エントロピー変化 ( $\Delta H = 5$  T) と RCP

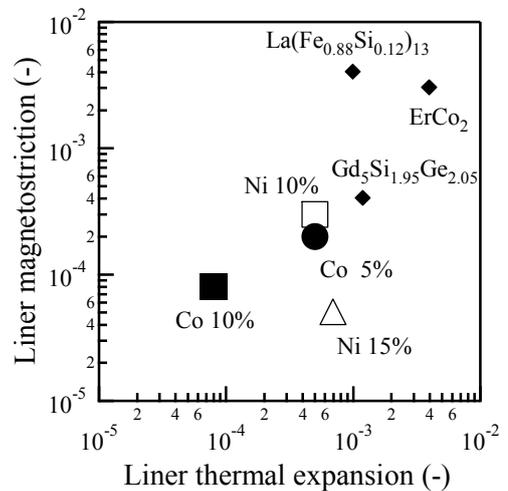


図 5. Gd(Cu<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>2</sub> と他の磁気冷凍材料の歪 (ErCo<sub>2</sub>[4], La(Fe<sub>0.88</sub>Si<sub>0.12</sub>)<sub>13</sub>[5], Gd<sub>5</sub>Ge<sub>1.95</sub>Si<sub>2.05</sub>[6])