

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成20年度

修士論文

Gd合金の磁気熱量効果

Magnetocaloric effects of Gd-based alloys

2009年1月27日提出

指導教員：高木 英典 教授 印

076139 野村 亮二

目次

第1章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	磁気冷凍についての理論	2
1.2.1	磁気冷凍の原理	2
1.3	磁気冷凍材料に求められる性能	4
1.3.1	磁気エントロピー変化 ΔS_m	4
1.3.2	動作温度度 ΔT	5
1.3.3	Relative Cooling Power、 RCP	5
1.3.4	目的に合った転移温度	5
1.3.5	耐久性	5
1.3.6	熱伝導率	6
1.3.7	断熱温度変化 ΔT_{ad}	6
1.4	サイクルについて	6
1.4.1	カルノーサイクル	7
1.4.2	エリクソンサイクル	8
1.4.3	プレイトンサイクル	9
1.4.4	ガス冷凍との比較	9
1.5	磁気冷凍に関する研究	10
1.5.1	Gd 金属	10
1.5.2	ErCo ₂	10
1.5.3	La(Fe _{1-x} Si _x) ₁₃	11
1.5.4	Gd ₅ (Ge _{1-x} Si _x) ₄	11
1.5.5	磁気冷凍機	11
1.6	Gd(Cu _{1-x} Ni _x) ₂	13
第2章	本研究の目的	15
第3章	実験	17
3.1	試料の合成と同定	17
3.1.1	秤量	17
3.1.2	アーク溶融法	17
3.1.3	アニール	17
3.1.4	X線回折による同定	19
3.2	磁化測定	19
3.2.1	磁化測定	19
3.2.2	磁気エントロピー変化の計算	19

3.2.3	SQUID 磁化測定装置	19
3.3	歪測定	20
3.3.1	歪ゲージ	20
3.3.2	歪の評価	22
3.4	熱的特性	22
3.4.1	熱伝導率	22
3.4.2	比熱	22
第4章	測定結果	24
4.1	X線回折法による物質の同定	24
4.1.1	結晶構造と格子定数	24
4.1.2	格子定数	24
4.2	磁化測定による磁気熱量効果の評価	26
4.2.1	磁化の磁場依存性	26
4.2.2	磁化の温度依存性	29
4.2.3	磁気エントロピー変化、動作温度幅	32
4.2.4	<i>RCP</i> 、他の物質との比較	33
4.3	歪測定によるサイクル耐性の評価	34
4.3.1	熱膨張	34
4.3.2	磁歪	34
4.3.3	他の物質との比較、熱膨張対磁歪	36
4.4	熱的特性によるサイクル効率の評価	39
4.4.1	熱伝導率	39
4.4.2	比熱	39
4.4.3	他の物質との比較	42
第5章	まとめ	43

第1章 序論

1.1 はじめに

現代社会において冷凍技術は無くしてはならないものである。身近なところでは冷蔵庫やエアコン、産業分野では天然ガスや窒素の液化装置など様々な場面で冷凍技術が使われている。最近ではペルチェ冷却を用いた冷蔵庫が市販されるようになったが、冷凍技術のほとんどは蒸発潜熱やジュールトムソン効果を用いたガス冷却である。しかし、ガス冷却に使われるガスはオゾン層を破壊するものや温室効果をもたらすもの、可燃性のものなどがありその扱いは難しい。

磁気冷凍とは、磁性体の磁気熱量効果を用いた冷凍方法である。磁性体に磁場を印加すると磁気モーメントが磁場方向に揃うのでエントロピーが減少する。これを断熱条件で行うとエントロピーの分だけ自由エネルギーが増大し、温度が上昇する。その温度の上昇分のエネルギーを冷媒によって系外に汲み出すことができる。さらに、断熱条件で磁場をなくすことによって今度は逆の過程により温度が下がる。これらの効果が磁気熱量効果と呼ばれている。磁場の印加と消磁の磁気熱量効果をうまく組み合わせることで冷凍サイクルを作ることができる。

磁性体の磁気熱量効果を利用した冷却は1926年 Debye[1] と Giauque[2] により理論的に提案され、1933年に Giauqueら [3] が断熱消磁冷却実験を成功した。その後、Heの液化など極低温領域での研究に活用され、この温度領域での磁気熱量特性に関する理論的および実験的研究も進展した。1976年 NASAの Brown[4] が室温付近での磁気冷凍実験を成功して以来、多くの研究者が磁気冷凍に注目するようになった。この頃になると超伝導技術の発展により数テスラという大きな磁場を作り出せるようになってきたため、その後の磁気冷凍研究がより進んだ。そして近年大きな磁気冷凍材料の開発とともに磁気冷凍機の開発も企業などを中心に進められている。平成18年11月には中部電力により室温から-1 程度までの冷却が可能な磁気冷凍機の試作機が発表された [5]。これは磁気冷凍材料に Gd 金属が用いられており、冷凍能力と消費電力の比である Coefficient of Performance (COP) が 1.8 という値を持つ。この値は家庭用の冷蔵庫やエアコンの COP である 4 から 5 には及ばないが、今後の更なる磁気冷凍材料探索や磁気冷凍機の開発が期待される。

現在、超伝導材料の冷却や水素燃料の液化など液体窒素温度以下での冷凍技術が求められている。液体窒素によって 77 K までの冷却は現在の技術でも容易である。しかし、そこから低温の領域での冷却は気体のジュールトムソン効果を用いて行われており、この効果は不可逆過程であるので効率が悪い。それに対して、磁気冷凍で用いられる磁気熱量効果は可逆過程であるので原理的に効率が良い。そのため、磁気冷凍により液体窒素温度以下での冷却が効率的になれば、超伝導や水素燃料などが今後広く使われるようになると思われる。

そこで、本研究の目的は液体窒素温度以下で用いられる磁気冷凍材料を開発すること

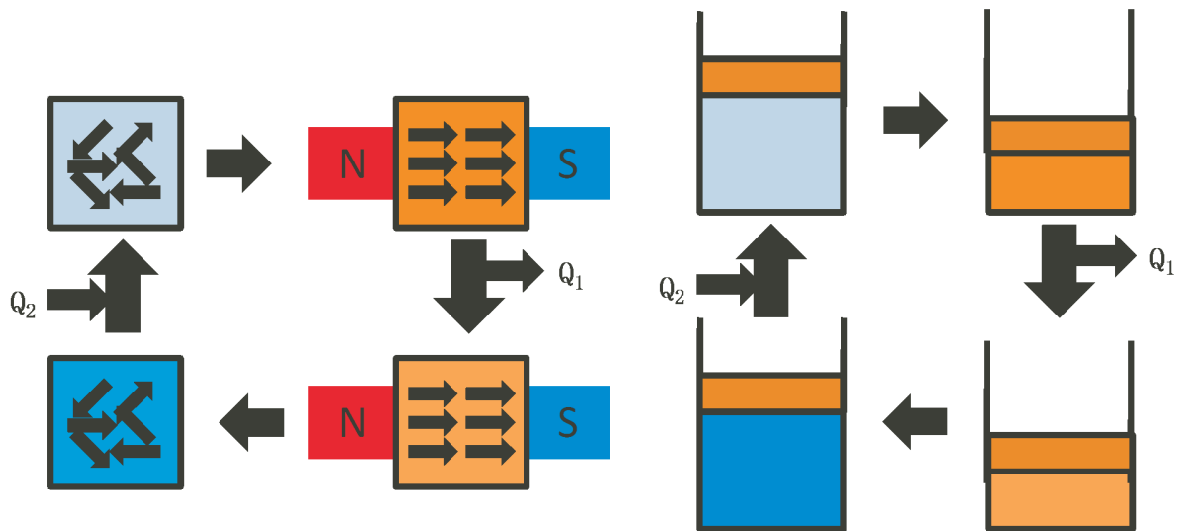


図 1.1: 磁気冷凍とガス冷凍のアナロジー

である。ここで注目したのは $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ 及び $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ という物質である。Gd は $4f$ 電子によるスピンの自由度が大きくその化合物は大きな磁気エントロピー変化が期待できる。また、Gd と比較的安価な金属材料を用いて磁気冷凍材料を作ることができないかと考えこの物質に着目した。 $\text{Gd}(\text{Cu}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_2$ の磁気転移温度は 50K [6] という液体窒素温度以下にあるため我々が求める温度域での磁気冷凍材料になると期待される。

1.2 磁気冷凍についての理論

1.2.1 磁気冷凍の原理

ガス冷凍は気体を圧縮・膨張させることにより熱の移動を起こすのに対し、磁気冷凍は磁性体の持つ磁気エントロピーを外部磁場によって変化させることにより物質中の自由エネルギーを変化させることができるという磁気熱量効果を利用した冷却方法である。すなわち、図 1.1 で示すように熱のくみ出し方が圧力による圧縮・膨張によるものか、磁場による磁化・消磁によるものかの違いである。気体の状態は圧力と体積によって表すことができるが、体積を磁化、圧力を磁場に置き換えることによって磁性体の状態を表すことができる。自由エネルギーを温度と磁場の関数で考えると

$$F = -S_m dT - MdH$$

$$S_m(T, H) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_H$$

と表すことができる。

エントロピー S は一般に温度に対して単調増加で図 1.2 のような温度磁場依存性を示す。ここで、温度を T_1 に保ったまま磁場を H_1 から H_2 まで増加させるとエントロピー S_m はスピンの整列のため減少するので磁気系は熱量 $Q_H = T_1 dS_m$ を外界に放出する。次に断熱条件で H_2 から H_1 まで減少させると温度が T_1 から T_2 に減少する。以上が磁気エントロピーのみを考慮した断熱消磁法である。ところが、高温領域では断熱消磁は以下の理由

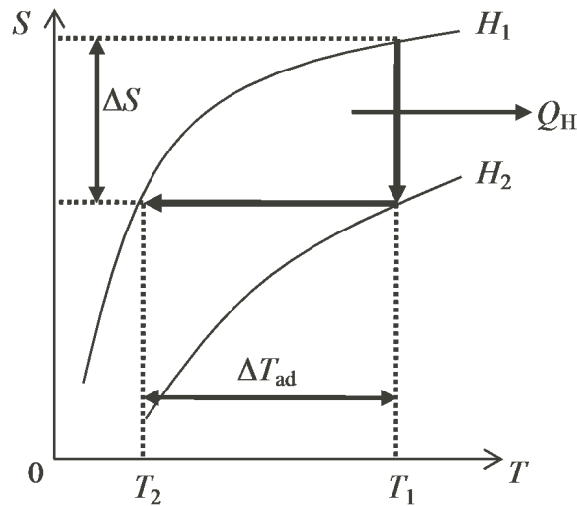


図 1.2: 磁気エントロピーの温度依存性

により冷却効果が薄い。第一に高温領域では格子エントロピーが大きく熱浴として働くため、断熱消磁による磁気エントロピー変化が格子エントロピー変化の揺らぎにかき消されてしまうことである。つまり、格子エントロピーが大きいため全エントロピーに対する磁気エントロピーの変化が無視できるくらい小さなものになってしまうのである。しかし、後述するようにこれは適切なサイクルを選択することにより原理的に解決される。もう一つの理由は、以下に示すように外部磁場の大きさの問題である。スピン間の相互作用が全く無い理想的な系を考えると、角運動量 J のとき $H = 0$ の極限での磁気エントロピーは

$$\begin{aligned} S_m &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_H \\ &= R\left(\ln(2J+1) - \frac{CH^2}{2T^2}\right) \\ &\simeq R\ln(2J+1) \end{aligned}$$

また、高磁場での極限では

$$\begin{aligned} S_m &= R\left(\frac{2g\mu_B H}{kT}\right) \exp\left(\frac{2g\mu_B H}{kT}\right) \\ &\simeq 0 \end{aligned}$$

となり、磁場を印加することによって最大 $R\ln(2J+1)$ のエントロピーが失われることが分かる。しかし、1 K では 2 T 程度の磁場があれば高磁場の近似ができるが、高温領域においては熱揺らぎのエネルギー kT が大きくなるため、例えば室温では同様の近似を行うためには 600 T もの巨大な磁場が必要となる。つまり、温度域によって「大きな磁場」というものが異なるということだ。そのため、常磁性体による磁気冷凍は 1 K 程度の極低温でのみ行われる。一方、スピン間に相互作用のある強磁性体を用いるとその強磁性体のキュリー温度に対応した様々な温度域で磁気熱量効果が得られる。例えば、強磁性体にそのキュリー温度付近で磁場を印加することによりその磁化を飽和させることができる。すなわち、常磁性状態のスピンが乱雑な状態から磁場にスピンの強磁性相互作用を加える

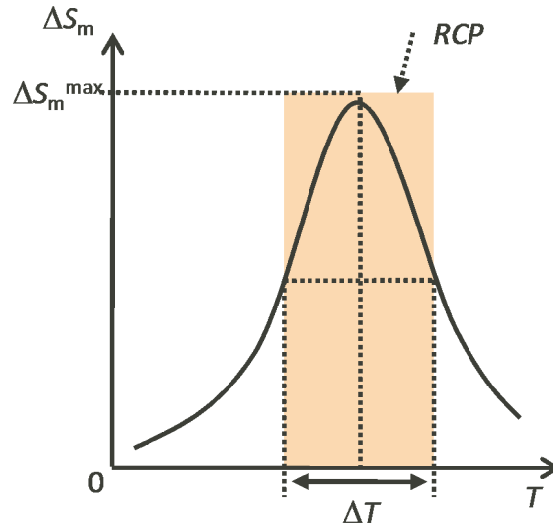


図 1.3: $RCP = \text{磁気エントロピー変化} \times \text{動作温度幅}$

ことによってスピンの整列状態を作るのである。このように強磁性体ではそのキュリー温度付近に限り磁気熱量効果を得ることができる [7]。

磁化曲線から磁気エントロピー変化 ΔS_m を得る場合、Maxwell の関係式

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T$$

から以下のように計算できる。

$$\begin{aligned} \Delta S_m &= \int \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \\ &\simeq \sum_H \frac{\Delta M}{\Delta T} \Delta H \end{aligned}$$

この式から、 $M - T$ 曲線の傾きの大きいもの、つまり磁化の温度依存性が大きいものほど磁気エントロピー変化が大きいことがわかる。例えば、強磁性から常磁性に 1 次転移を起こし急激な磁化変化があるようなものでは巨大な磁気エントロピー変化が得られる。

1.3 磁気冷凍材料に求められる性能

1.3.1 磁気エントロピー変化 ΔS_m

図 1.3 で表されるように等温条件で磁場を印加することによってどれだけの磁気エントロピー変化 ΔS_m があるかが磁気冷凍材料の性能として最も注目されるものである。しかし、求められる性能はそれだけではない。その ΔS_m を最大限用いるような磁気冷凍システムを構成するためには様々な条件が課せられる。そこで磁気冷凍材料の性能を示す要素を以下に挙げる。最大 ΔS_m だけでなく、以下の性能をうまく兼ね備えた物質の開発が望まれる。なお、 ΔS_m の多くは負の値であるがここでは絶対値で扱うことにする。

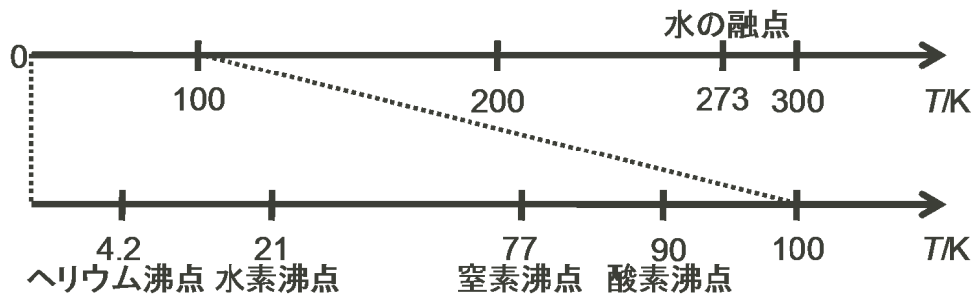


図 1.4: 様々な液体の沸点

1.3.2 動作温度幅 ΔT

磁気エントロピー変化の半値幅は磁気冷凍材料の動作温度幅 ΔT と言い、それはその材料がどんな温度幅で磁気冷凍材料として有効であることを示す値である。広い温度幅で磁気冷凍を行えることは装置設計などの実用上有利なことである。例えば、非常に大きな磁気エントロピー変化が得られる材料があったとしても、それが 300 K から 290 K までの 10 K の温度幅でしか有効でないとすると 10 K 下げだけの装置しか作れない。さらにこの場合、温度を下げるためには別の材料を用いるなどの方法を採用する必要がある。従って、広い動作温度幅 ΔT を持つことは実用上重要なことである。

1.3.3 Relative Cooling Power、 RCP

磁気エントロピー変化の大きさと動作温度幅は一般にどちらかが大きいと一方は小さくなる。そのため、図 1.3 のような磁気エントロピー変化と動作温度幅の積である Relative Cooling Power (RCP) という量を導入して磁気冷凍材料の性能を比べる [24]。これは 1 サイクルでどれだけの熱量をくみ出せるかを表す目安となり、大きいほど磁気冷凍材料として優れていると言える。

1.3.4 目的に合った転移温度

磁気エントロピー変化は常磁性 - 強磁性の転移温度で最大となる。また、冷凍は気体の液化だけ考えても図 1.4 で示されるように様々である。従って、室温冷凍や窒素の液化など磁気冷凍の目的によって適切な転移温度を持つ物質を用いる必要がある。

1.3.5 耐久性

サイクルを繰り返しても劣化のない材料が望ましい。磁気冷凍では温度変化及び磁場変化に繰り返し曝されるため、熱膨張や磁歪を繰り返すことになる。それらの歪が大きいと材料が劣化してしまう恐れがある。従って、熱膨張や磁歪の小さな材料を用いることが良いと考えられる。

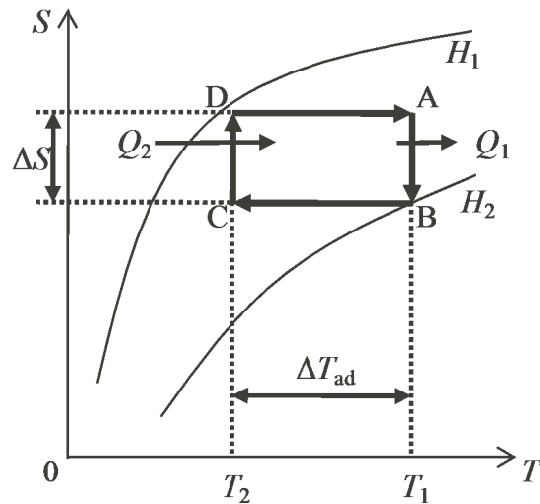


図 1.5: カルノーサイクル

1.3.6 熱伝導率

熱伝導率が高いほど材料内での熱拡散が速やかに行われることになり、サイクルの回転の速さを上げることができる。そのため、金属や合金は熱伝導率が大きく酸化物などよりも有利であるといえる。[8]。

1.3.7 断熱温度変化 ΔT_{ad}

断熱状態で磁化を印加することによりどれだけの温度変化が得られるかを示す値である。磁気冷凍は磁気冷凍材料と熱媒体との間の熱の交換によってサイクルを構成する。熱交換は温度勾配によって起こるため、磁気冷凍材料の温度変化が大きいほど熱交換が速やかに行われることになり効率の良いサイクルができる。なお、動作温度幅 ΔT とは別のものであるので注意が必要である。

1.4 サイクルについて

磁気冷凍は物質そのものの開発だけでなく冷凍サイクルの設計も非常に重要な点である。磁気冷凍材料そのものには熱を運ぶ能力は無く、物質内でエントロピーと自由エネルギーを変換するだけである。そのため、大きな磁気エントロピー変化が得られる物質を用いても適切なサイクルによるシステムを構成しなければ十分に熱をくみ出すことができない。そこで磁気冷凍におけるサイクルについて述べたい。

一般に冷凍を行うには高温の冷凍開始温度 T_1 で冷媒に等温的に外力を加えてエントロピー S を減らすことから始める。エントロピーの減少量を ΔS_1 とすればこの過程で $Q_1 = T_1 \Delta S_1$ の熱が高温熱浴に排出される。低温 T_2 に達した後、等温的に外力を減らすとエントロピー ΔS_2 だけ増大し $Q_2 = T_2 \Delta S_2$ だけ低温熱源から熱を吸収することになる。二つの等温過程を断熱過程で結ぶと図 1.5 のようなカルノーサイクルとなりサイクルの効率は最大となる。1 サイクルで外力の成す仕事 W と冷却効果 Q_2 の比 $\varepsilon = Q_2/W$ を

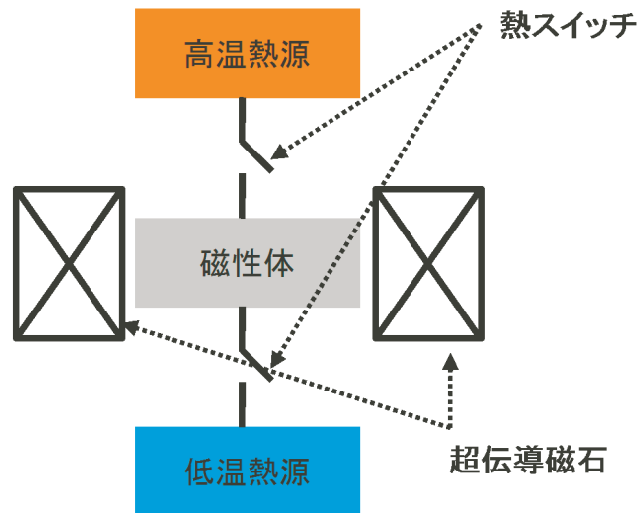


図 1.6: 熱スイッチ式磁気冷凍機概念図

Coefficient of Performance(COP) という。COP が大きいほど効率のよい冷凍ということになる。

磁気冷凍の原理の項で説明したように、室温付近では磁場に依存しない格子エントロピーが大きく、これが熱浴となってしまうため磁気エントロピー変化がかき消されてしまう。このため、カルノーサイクルは室温における磁気冷凍には向かないが、等磁場過程または等磁化過程を用いることにより格子比熱の問題を原理的に解決することができる。

1.4.1 カルノーサイクル

温度がデバイ温度よりも十分低ければ格子エントロピーは無視できるほど小さくなるのでカルノーサイクルが有効となる。カルノーサイクルは図 1.5 のように AB の等温磁化の放出過程、BC の断熱消磁の冷却過程、CD の磁性体が低温熱源から吸熱する等温消磁過程、DA の断熱磁化過程を結んだサイクルである。このサイクルの利点は構造や各過程における動作が単純であることと効率が高いことである。

例えば、図 1.6 のような仕組みで等温過程では熱スイッチを接触させて、断熱過程では熱スイッチを離すという簡単な磁気冷凍機が考えられる。

10 K 以下の極低温においては格子比熱が十分小さいのでカルノーサイクルを用いることができる。また、この温度領域ではスピンの熱揺らぎも小さいため常磁性体でも十分な磁気熱量効果が得られる。このカルノーサイクルを利用して 1984 年に東京工業大学と東芝のグループが世界で初めて磁気冷凍による He の液化に成功した [8]。この試作機の磁気冷凍材料はガドリニウムガリウムガーネット ($Gd_3Ga_5O_{12}$ 、GGG) の単結晶である。この物質は磁性イオンである Gd^{3+} が $J=7/2$ という大きな値であるため巨大な磁気熱量効果を示す。また、酸化物でありながら熱伝導率も銅の数分の 1 程度とサイクルの速さもという観点からも良い材料であることが分かる。さらに GGG は大きな単結晶が工業的に量産されているということも実用上大きな利点となる。

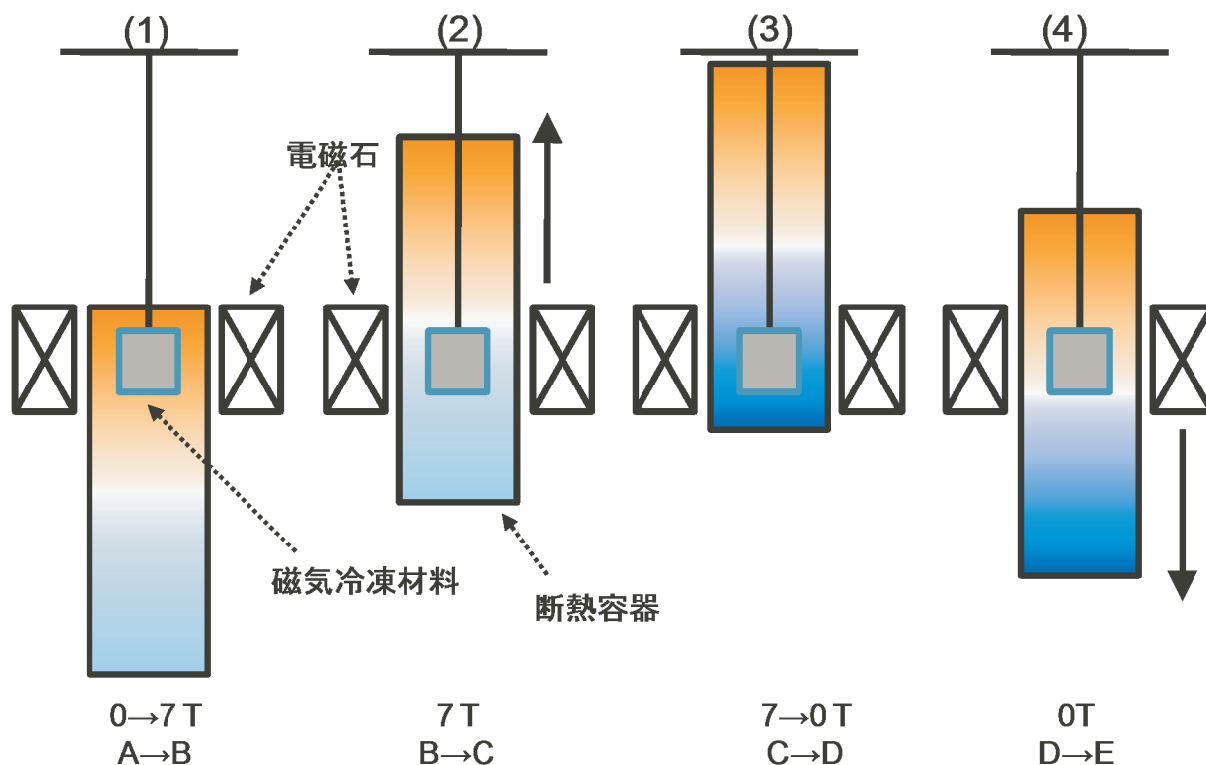


図 1.7: Brown の磁気冷凍機概略図

1.4.2 エリクソンサイクル

等温過程と等磁場過程を結んだものをエリクソンサイクルと呼ぶ。これは等磁場過程において十分大きな熱容量を持つ熱浴と材料を接することにより、磁気冷凍材料のエントロピー曲線に沿って構成するサイクルである。すなわち、等磁場過程で熱浴と格子エントロピーをやり取りすることにより磁気エントロピー変化を最大限利用して冷却を行う。熱浴の熱容量が小さいと磁化過程および消磁過程で磁気熱量効果により温度変化が生じるため次に述べる Brown のサイクルのようになる [4]。

「はじめに」で述べた Brown の磁気冷凍の概略図とサイクルを図 1.7 に示した。まず、(1) の状態で電磁石をによりゼロ磁場から 7 T の磁場を印加すると磁気熱量効果により Gd は発熱し蓄冷液上部の温度は上昇する。磁場を 7 T に保ったまま断熱容器を引き上げる、Gd は中・下部の蓄冷液に熱を与え続け (2) の状態でほぼ室温に戻っている (B-C)。この結果、蓄冷液上部は下部よりも温度が高くなっている。さらに (3) の状態で消磁すると Gd は吸熱し液温は降下する (C-D)。最後にゼロ磁場の状態で容器をゆっくりと下ろして (1) の状態に戻り第一サイクルは完結するが、Gd は熱を奪いながらこの過程を経るので図 b では A を通過して E に到達する。つまり、片方の熱をバケツに入れて反対側に移動させているようなものである。こうしてサイクルを繰り返すことにより蓄冷液の上部と下部で温度勾配が大きくなっていく。Brown は 50 サイクルの後、上部 328 K 下部 248 K の状態を得た。

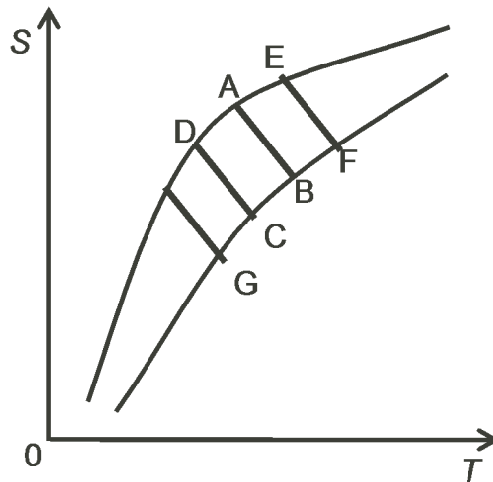


図 1.8: Brown の磁気冷凍機のサイクル

1.4.3 ブレイトンサイクル

断熱過程と等磁場過程を結んだものをブレイトンサイクルという。エントロピー曲線に沿った等磁場過程を経るのでエリクソンサイクルのように格子エントロピーの影響を原理的に抑えることができる。

Styert[9] は多孔質 Gd を車輪状容器に詰め、この中に熱交換流体を強制還流させる通路を設けた回転型磁気冷凍機を考案した。車輪が回転すると Gd 強・弱・ゼロ磁場空間を巡回しながら等磁場及び断熱過程を構成し、1 回転で 1 ブレイトンサイクルが完結するようになっている。この方式では Brown が用いたような蓄冷器が使用されておらず、熱交換流体は車輪の回転に対向して還流しながら Gd と熱交換を行い、さらに収納容器に接続されたパイプを通して外部の高・低温熱源と熱交換を行うという仕組みであった。

1.4.4 ガス冷凍との比較

ジュールトムソン効果による冷却と磁気冷凍を比較すると、可逆過程である磁気冷凍の方が原理的に効率の良い冷却である。ジュールトムソン効果は真空中に気体を断熱膨張させることによって温度変化が起こるという効果であるが、これは不可逆過程である。すなわち、サイクルの過程で系のエントロピーが増大するため、その分効率が落ちてしまう。一方、磁気冷凍は可逆過程で構成されるサイクルであるため効率が良い。エリクソンサイクル、ブレイトンサイクルは可逆過程で構成されている。そのため、実際の装置を最適化することによりジュールトムソン冷却よりも高い効率の冷却が可能になると考えられる。

磁気冷凍にはガス冷凍に比べいくつかの優れた点がある。第一に磁気冷凍はガス冷凍とことなり作業物質が固体であるため単位体積あたりのエントロピー変化が大きく取れることである。つまり、ガス冷凍よりも冷凍装置の小型化が可能である。第二としてコンプレッサーを用いないため振動や音が少ないことである。この利点は近い将来、磁気冷凍機が一般家庭に普及していく際の動機付けになるに違いない。そして第三の利点として、磁気冷凍は低温であるほど格子エントロピーの影響を排除できるので原理的に低温領域

での利用に向いているという点である。一方、Heの液化などの低温領域でのガス冷凍にはジュールトムソン効果を用いられている。一般にこの効果による冷却は蒸発潜熱を用いる冷却に比べ効率が悪いが、やむを得ずこの効果を利用している。しかし、液体Heの温度域で潜熱を用いた冷却を可能にするガスは存在しない。また、工業的な水素の液化は、水素ガスを液体窒素で80 Kまで冷却した後、さらにHeを用いた冷凍サイクルによって達成している[10]。ジュールトムソン効果によるこれらの冷却に代わり、より高効率な磁気冷凍技術が用いられる可能性がある。

以上のようにガス冷凍に対して優れた磁気冷凍であるが、いくつかの課題もある。第一にそれぞれの磁気冷凍材料に関して動作温度範囲が限定される点。このため元素置換によって動作温度範囲を変化させることや、ガス冷凍と組み合わせることを考えることが必要である。第二に固体の材料に対して熱膨張や磁歪を繰り返すことになるので材料の耐久性が要求される点。このため磁気転移に構造相転移を伴うような材料の場合、多数回のサイクルに対する耐久性が劣ると予想される。第三に磁気冷凍材料以外に熱を運ぶ媒体が必要になる点。ガスそのものが熱を運ぶガス冷凍に比べ機構が複雑になると考えられる。

1.5 磁気冷凍に関する研究

磁気エントロピー変化の測定は簡便であるため、さまざまな材料での測定がなされている。そのため、すでに様々な磁気冷凍材料が報告されている。しかし、液体窒素温度以下から水素の沸点の範囲での材料は限られている。ここでは、磁気冷凍材料として代表的なものを挙げる。

1.5.1 Gd金属

NASAのBrownの室温磁気冷凍機や最新の磁気冷凍システムの試作機に用いられた。キュリー温度は293 Kである。この転移温度は室温付近で使うには最適である。Gd金属の単結晶では磁気エントロピー変化は転移温度で5 Tの磁場を印加することにより $\Delta S_m = 10.5 \text{ J}/(\text{kg K})$ が得られる[11]。この値は1次転移物質ほどは大きくない。動作温度幅は $\Delta T = 70 \text{ K}$ であり、RCPは735 J/kgになる。

1.5.2 ErCo₂

立方晶ラーベス相化合物であり $T_C = 32 \text{ K}$ でフェリ磁性から常磁性に1次の磁気転移を示す。転移温度において6 Tの磁場を印加することにより42 J/(kg K)程の磁気エントロピー変化が得られる[12]。1次転移物質の特徴として強い磁場を印加すると動作温度幅は広がる傾向にあるが、それでも10 K程度である。Coを10%程度Niで置換すると1次転移を保ったまま転移温度を下げるができる[13]。そのため沸点21 Kの水素を液化するための磁気冷凍機の作業物質として期待されている。

1.5.3 La(Fe_{1-x}Si_x)₁₃

東北大学深道和明教授のグループにより研究されている物質系である。この物質は NaZn₁₃(cubic) の構造をとり、局所構造に Fe と Si からなる 20 面体クラスターをもつ。T_C において強磁性と常磁性の 1 次転移を示し、転移温度付近の常磁性状態で磁場を印加すると強磁性状態に磁場誘起相転移する、いわゆる遍歴電子メタ磁性転移を示す。1 次の磁気転移を起こし 1μ_B 以上の大きな磁気モーメントの変化があるため、転移温度近傍で巨大な磁気エントロピー変化が起こりその値は 5 T の磁場では 23 J/(kg K) である [15]。この値は Gd 金属の最大磁気エントロピー変化の 2 倍以上である。動作温度幅は 20 K であり RCP は 5 T で 460 J/kg となる。磁気転移において構造変態は起こらないが、磁気モーメントの消失に伴い等方的に約 1.2% の体積収縮が生じるためサイクルに対する耐久性が懸念されている [16]。この系は T_C が 200 K 前後であるが水素を吸蔵させることで転移温度を室温付近まで上昇させることができる。一般にメタ磁性の出現は 3d 電子のバンド構造に敏感であるため置換による T_C 制御は難しい。そのためメタ磁性を保ったまま T_C を変化させたい場合、バンド構造を変化させないように格子定数のみを変化させると良いと考えられる。そこで水素を吸蔵させることで、メタ磁性を保ったまま転移温度が室温程度まで上昇することが分かった [17]。そのため、室温磁気冷凍用の材料としても期待されている。

1.5.4 Gd₅(Ge_{1-x}Si_x)₄

1997 年に Pecharsky と Gschneidner のグループにより報告された巨大磁気熱量効果を示す物質群である [18]。組成によって転移温度が変化し、それぞれの組成で 1 次磁気転移により巨大な磁気エントロピー変化を示す。例えば、Gd₅(Ge₂Si₂)₄ では 276 K において 5 T の磁場を印加することにより 19 J/(kg K) の磁気エントロピー変化が見られる。また、動作温度幅は 25 K であり、RCP は 475 J/kg である。しかし、この磁気転移は単斜晶から斜方晶への構造相転移を伴い、そこで異方的で大きな歪を生じる [19]。そのため、磁気冷凍サイクルを通して熱膨張や磁歪を繰り返すことにより材料が急速に劣化してしまうことが予想され、磁気冷凍材料としてサイクルへの耐久性に劣ると考えられている。

1.5.5 磁気冷凍機

現在、中部電力による磁気冷凍冷却システムが発表されている [5]。これは Gd 単体を作業物質としていて、冷媒は水とアルコールである。このシステムは中部電力が NEDO から受託して進められている地球温暖化防止新技術開発プログラムの国家プロジェクト「ノンフロン型省エネ冷凍空調システム開発」の一環として開発されたものである。

中部電力は平成 12 年に発表した超伝導磁石を用いた 20 度から 0 度付近までの冷却能力を持つ磁気冷凍システムから始まり、平成 15 年には永久磁石による磁気冷凍システム、そして今回の磁気冷凍機と積極的に開発を進めている。

磁気冷凍システム製作の重要な点は、大きな磁場変化、熱交換の効率、断熱性である。この磁気冷凍システムは図 1.9 のように磁気冷凍材料を筒の側面に配置し、筒の内側の磁石を回転させることにより磁化と消磁を繰り返す構造である。その磁石を V 字型に配置して最適化し磁場の反発を高めることで 1.1 T の大きな磁場変化を可能にした。熱交換

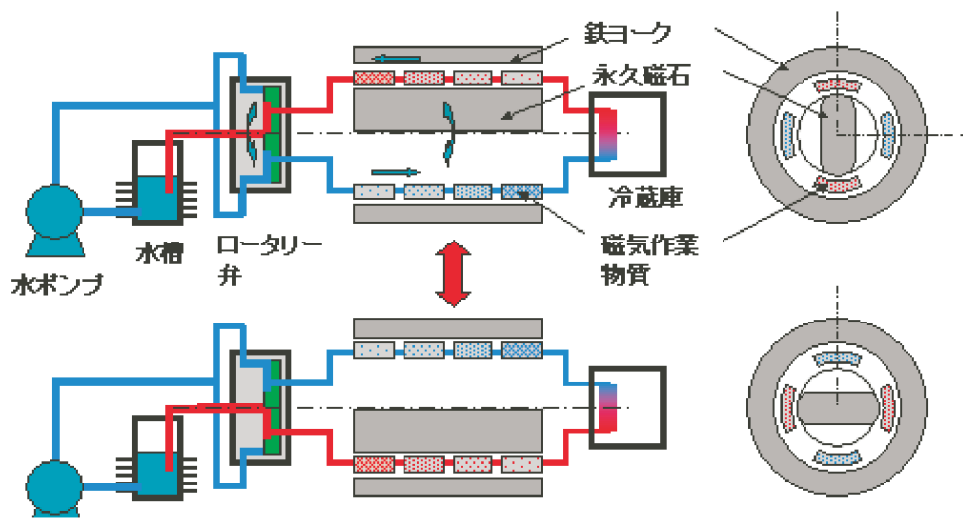


図 1.9: 磁気冷凍システム試作機、概念図

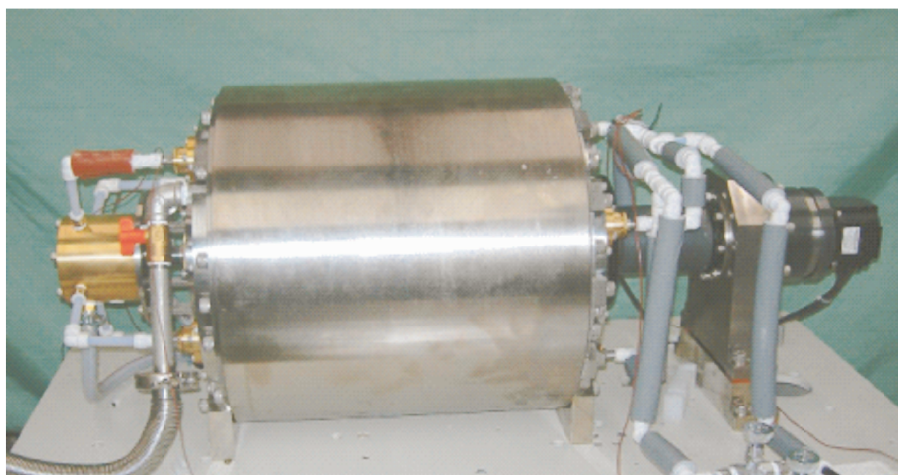


図 1.10: 磁気冷凍システム試作機、概略図

器は流水管を短くし流速を速めることにより熱交換の効率を良くした。さらに、筒の外周部に断熱材を挟み込むことで断熱性を向上させた。さらに、磁気冷凍材料を従来は Gd 系の合金を用いていたが、新しい磁気冷凍機では Gd 金属を用いている。以上の工夫により COP(冷却能力と消費電力の比) は従来の 0.1 から 1.8 まで大幅に上昇し実用化に大きく近づいた。現在市販されている冷蔵庫やエアコンの COP は 4 から 5 であるから、このシステムは効率の面で既存の冷凍機に劣っている。しかし、前述のようにガス冷凍に比べ多くの利点がある磁気冷凍は今後ますます研究開発が盛んになっていき、いずれは次世代冷蔵庫として世の中に広まっていくことが期待される。

1.6 $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$

磁気冷凍材料にはスピン自由度の大きさが求められる。ここでは $4f$ 電子による大きなスピン自由度を持つ Gd を用いた材料の探索を行い、 GdCu_2 に着目した。 GdCu_2 はネール温度 40 K の反強磁性であるが、Cu を Ni で置換していくと低磁場でメタ磁性転移を起こして磁化が飽和するようになることが知られている [6]。このメタ磁性転移により巨大な磁気エントロピー変化が得られると考えた。

GdCu_2 の反強磁性は Gd の $4f$ 電子が価電子を介した異方的 RKKY 相互作用によって安定化されている。そこで価電子の数を変えてフェルミ面を変化させることにより、RKKY 相互作用の反強磁性的成分が弱められて強磁性的成分と競合するようになると考えられる。そのため、磁場などの外力によって容易に磁性が変化するようになったと解釈できる。同じようなことが Co 置換で起こるのではないかと考えて、今回は Ni 置換体と合わせて Co 置換体についても磁気熱量効果に関する研究を行った。

一般に AB_2 で表される金属間化合物は Laves 相化合物として知られているが、 GdCu_2 の構造は CeCu_2 型の結晶構造である。図 1.11 のように単位格子は斜方晶で Cu が歪んだ六角形を構成していて、その上下に Gd が位置しているという構造である。

GdCu_2 の磁気配列は Gygax らより明らかにされている [20]。その配列を図 1.12 に示した。Gd は ac 面で三角格子を作っているが、それぞれのモーメントは互いに 120° の角度をつけて安定化している。b 軸方向に並んだ Gd のモーメントは互いに反平行になっている。以上のように GdCu_2 は反強磁性となっている。

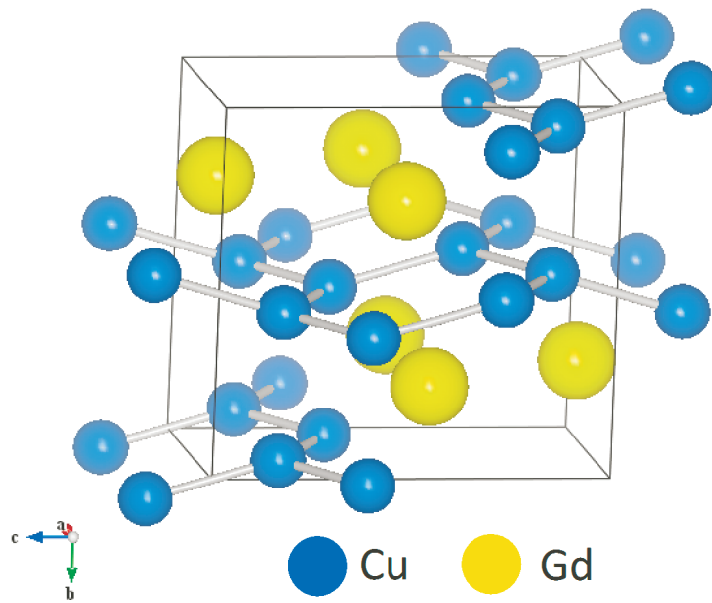


図 1.11: GdCu₂ の結晶構造

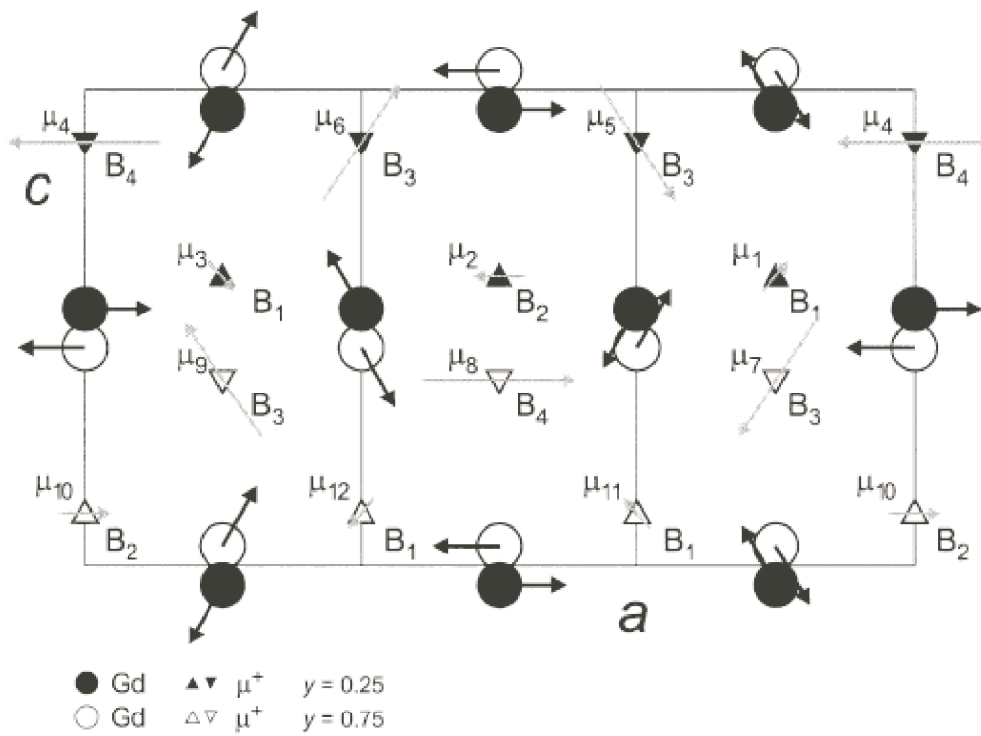


図 1.12: GdCu₂ の磁気配列 [20]

第2章 本研究の目的

液体窒素温度以下で動作し、大きな磁気エントロピー変化 ΔS_m と広い動作温度幅 ΔT を持つ磁気冷凍材料の開発

近年、磁気冷凍は新しい冷凍手法として盛んに研究が進められている。磁気冷凍とはスピンの自由度を磁場によって制御することによってエントロピーを変化させ熱の移動を起こす冷却である。最近では中部電力が室温から-1 程度まで冷却可能な磁気冷凍の試作機を発表した。

現代では低温域での冷却の重要性も高まっている。例えば、超伝導材料の冷却や水素の液化などである。それらの温度域はジュールトムソン効果によるガス冷凍よりも磁気熱量効果を用いた磁気冷凍が原理的に効率が良いと考えられている。そのため、すでにいくつかの材料が提案されているが、歪や動作温度幅などの制約により未だ決定的なものはない。そこで、我々は液体窒素温度以下での材料を開発を目指すことになった。

磁気冷凍の性能は磁気エントロピー変化の大きさ ΔS_m と動作温度幅 ΔT で表される。磁気エントロピー変化の大きさ ΔS_m は磁場印加によってどれだけの熱をくみ出せるのかを表わす。また、動作温度幅 ΔT は最大磁気エントロピー変化の半値幅で表され、その材料がどれだけの温度範囲で磁気冷凍材料として応用できるかを示す。一般に ΔS_m と ΔT とはあちら立てばこちら立たずの関係になることが多いため、磁気冷凍材料の能力を評価する指標としてRelative Cooling Power(RCP)= $\Delta S_m \Delta T$ が用いられる。これは1サイクルでどれだけの熱量をくみ出すことができるかという指標であり、大きいほど磁気冷凍材料として優れていると言える。そのため、我々の材料は ΔS_m と ΔT が共に大きな材料を開発しなくてはならない。以上をまとめると、我々の目的はこの項の冒頭で述べた通りになる。

目的を達成するための戦略として大きな ΔS_m を得るためには大きなスピン自由度を持つ $4f$ 元素の化合物を探索した。本研究では $Gd(Cu_{1-x}Ni_x)_2$ 、 $Gd(Cu_{1-x}Co_x)_2$ に着目した。 Gd を含む化合物は Gd 金属と同様に希土類の $4f$ 電子の大きなスピン自由度を持つため大きな磁気熱量効果が期待できる。その中で $GdCu_2$ は反強磁性を持つ Gd 化合物であるが、 Cu を Ni で置換することにより反強磁性から強磁性に変化する。磁気転移温度で大きな磁化変化が得られることから高性能な磁気冷凍材料であると期待される。

本研究では $Gd(Cu_{1-x}Ni_x)_2$ 、 $Gd(Cu_{1-x}Co_x)_2$ について以下のような測定を行った。様々な一定磁場下における磁化の温度依存性を測定することにより、熱力学的関係式から磁気エントロピー変化 ΔS_m を求めた。 ΔS_m の温度に対する変化のグラフから半値幅を読み取り動作温度幅 ΔT を見積もり、磁気冷凍材料の性能を示す RCP を求めた。さらに、磁気冷凍としてサイクルの耐久性を評価するために熱膨張や磁歪を測定し、サイクルの回転の速さを評価するために熱伝導率や比熱を測定した。磁気転移にともなう歪が大きいと材料の劣化は著しく、時には材料が割れてしまうことが予想される。そのため、磁気冷凍材

料は歪を測定し材料としての適性を考える必要がある。また、磁気冷凍を行う上で磁気冷凍材料と冷媒との熱交換はサイクルの回転の速さを決める重要な因子である。すなわち、磁気エントロピー変化によって冷媒との間で大きな温度差が生じることと材料内部での熱拡散が速やかに起こることはサイクルの効率を上げるために必要なことである。

第3章 実験

3.1 試料の合成と同定

$\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ 及び $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ はアーク溶融で合成し、ガラス管に真空封管して 700 °C で 1 週間のアニールを行った。その後、X 線回折法により結晶構造を確認し格子定数を求めた。

3.1.1 秤量

以下の試薬を化学量論比で秤量し混合した。

Co：株式会社高純度化学研究所製、2N+ powder

Ni：株式会社淵川金属事務所、4N powder

Cu：株式会社高純度化学研究所製、4N powder

Gd：株式会社高純度化学研究所製、3N turning

3.1.2 アーク溶融法

アーク溶融法は Ar ガス中でアーク放電を行い、試料を高温で溶融させて合成する方法である。アーク溶融炉の概観は図 3.1 の通りであり、ハースやトーチは中に水が流れるようになっていて温度の上昇を抑えられている。炉内は余計な反応を抑えるため酸素や窒素を取り除く必要がある。そのためにはまずロータリーポンプでの粗引きと Ar ガス供給を繰り返す炉内の友洗いを数回行う。続いて、ターボ分子ポンプで炉内を高真空にした後、Ar を大気圧程度まで供給する。こうして空気の分圧を下げておくことで酸素や窒素との反応を抑えながら合成をすることができる。ただし、アーク溶融法は簡便な合金の合成法であるが合成中に金属の蒸発も容易に起こりうるので、完成した試料の組成は仕込みの組成と若干のずれが生じる。以下の記述における $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_2$ の組成は仕込みの組成を示している。

3.1.3 アニール

アーク溶融は反応中に 3000 °C 程度の高温になるが、放電を止めるとハースを流れる水により急冷されるため得られる試料の結晶構造には乱れがあることが多い。そのため、アニールによって格子を整える必要がある。そこで、今回は石英管にアーク溶融によって得た試料を入れて真空に封じて電気炉で 1 週間、700 °C でアニールした。

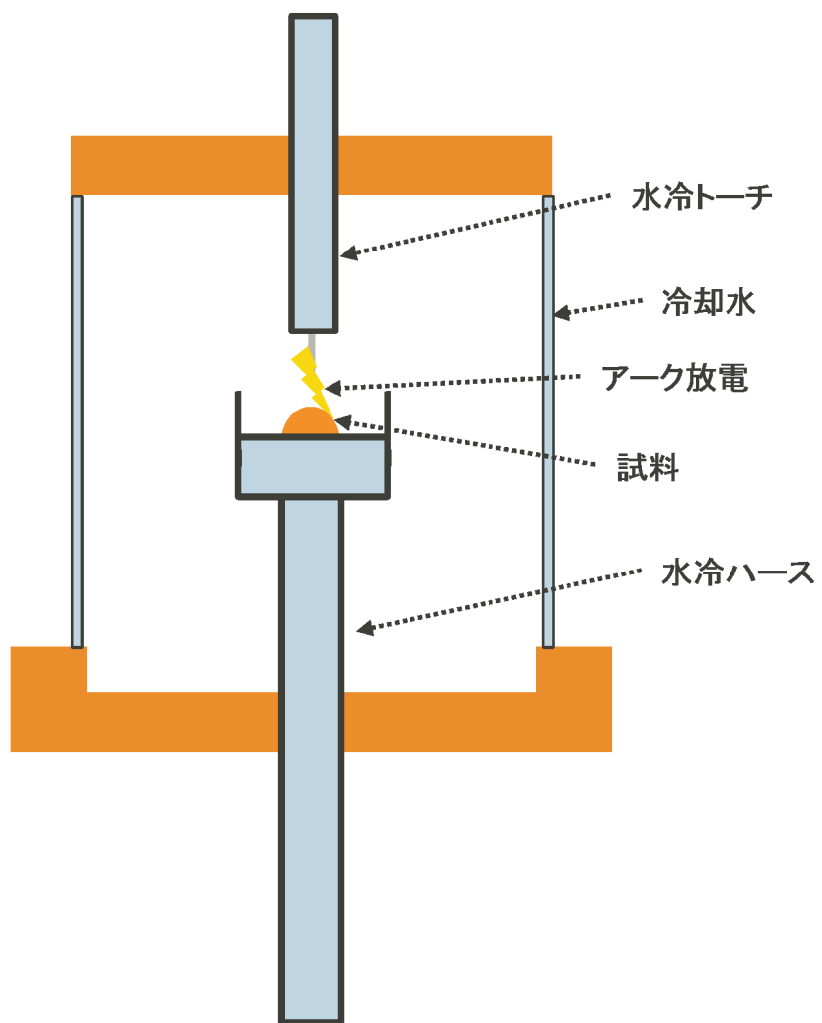


図 3.1: アーク溶融炉、概略図

3.1.4 X線回折による同定

試料の同定および格子定数を決定するためにCuK α 線を用いた粉末X線回折による分析を行った。測定にはリガグ社のXRD(X-Ray diffractometer)の平行ビーム法を用いた。ガラス平板に粉末にした試料を乗せて測定した。

3.2 磁化測定

磁気冷凍材料の磁気エントロピー変化を求めるために磁化の温度磁場依存性を測定した。各試料の磁化はQuantumDesign社のMagnetic Properties MeasurementSystem(MPMS)を用いて測定した。

3.2.1 磁化測定

試料の磁化測定は磁場依存性の測定から行った。MPMSの測定可能な磁化は1 emuまで、強磁性の飽和磁化は大きいもので150 emu/g程度であるから、試料は砕いて上限を超えないように2 mg程度のかげらを用いた。その後、0.01 Tで磁化の温度依存性を測定して転移温度を確認し、磁化の磁場依存性の大きい低磁場を考慮して、0.1、0.5、1、2、3、4、5 Tというそれぞれの磁場において転移温度の前後40 Kを掃引して磁化の変化を測定した。

3.2.2 磁気エントロピー変化の計算

得られた磁化の温度・磁場依存性から一定磁場における磁化の温度による傾きを計算し以下の熱力学的関係式により磁気エントロピー変化 ΔS_m を求め、さらに温度と ΔS_m のグラフから半値幅 ΔT を読み取った。なお、反強磁性であるために磁気エントロピー変化の算出できないものや、磁気転移温度以上で磁化が十分に下がらないものを除いて、Ni置換では10,15%、Co置換では5,10%の試料について磁気熱量効果を調べた。

$$\begin{aligned}\Delta S_m &= \int \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \\ &= \sum_H \frac{\Delta M}{\Delta T} \Delta H\end{aligned}$$

3.2.3 SQUID 磁化測定装置

MPMSはSuperconducting Quantum Interference Device(SQUID)を利用した高感度な磁化測定装置である。

図3.2左のようなJosephson接合を持った超伝導磁束量子干渉計素子を貫く磁束の微弱的な変化を、接合を通るトンネル電流の変化として測定し試料の磁化を測定する。しかし、1つのコイルでは外部の磁場も検出してしまうので少し工夫が必要である。1重のコイルを互いに逆向きに1回巻いた組を用いると十分遠くで発生した磁場は相殺され二つのコイル間の距離程度にある試料の磁化を検出することができる。磁束計はこれを図3.2右の

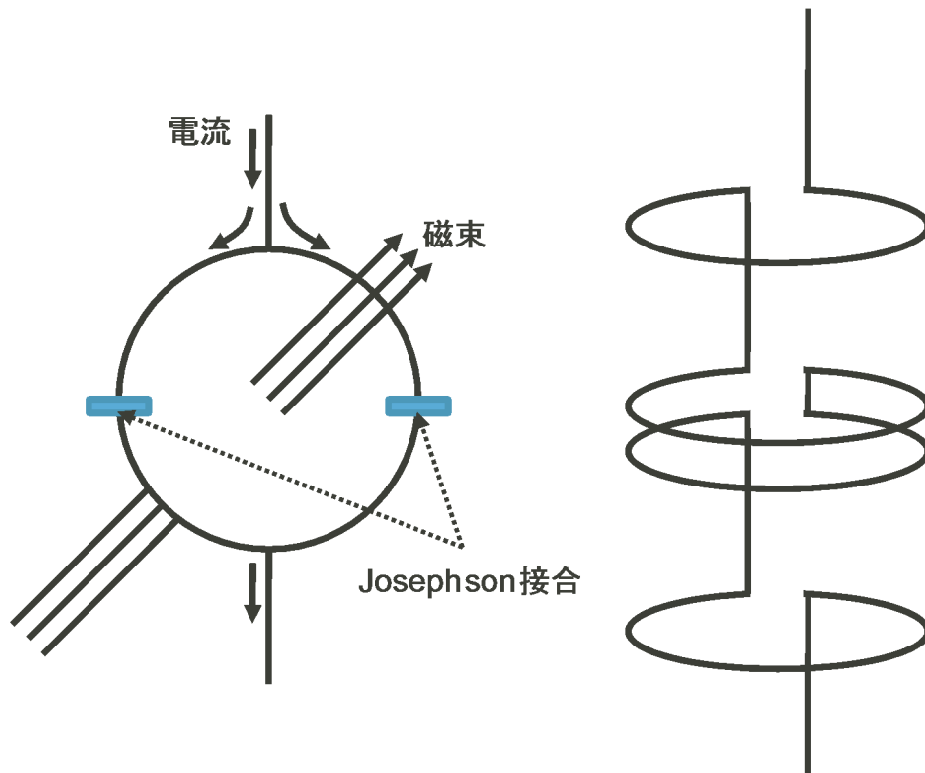


図 3.2: Josephson 接合 (左)、二重コイル (右)

ように 2 組接続することによって外部の磁気ノイズをさらに除去している。MPMS の磁化測定感度は 10^{-8} emu から 1 emu までで磁場は 7 T まで印加することができ、2 K から 400 K の温度範囲で測定できる。典型的な磁性体や超伝導物質に限らず、その高感度を生かして微弱な磁化率の変化も測定できる。シークエンスを組むことにより磁化の一定磁場での温度依存性や磁化の一定温度での磁場依存性などの測定を自動で行うことができる。

3.3 歪測定

磁気冷凍において材料は温度変化や磁場変化に繰り返し曝される。そこで起こる熱膨張や磁歪は材料を劣化させる可能性がある。そのため、熱膨張や磁歪を測定してサイクル耐性を評価した。歪は次に述べる歪ゲージの抵抗を QuantumDesign 社の Physical Properties Measurement System (PPMS) で測定することにより求めた。ここで用いた機能は抵抗測定のみである。素子の抵抗は 120 Ω 程度と大きいので接触抵抗などは無視できるとして測定は 2 端子法で行った。

3.3.1 歪ゲージ

歪ゲージは歪によって抵抗を変える、図 3.3 のような素子である。試料に密着させることにより歪を素子の抵抗の変化として測定することができる。Cu は 10 K から 400 K の範囲で構造相転移を起こさず、歪ゲージを用いた歪測定の参照試料としてよく用いられる物質である。歪 $\Delta L/L$ と歪ゲージの抵抗 R の関係式は以下のような式で表される。

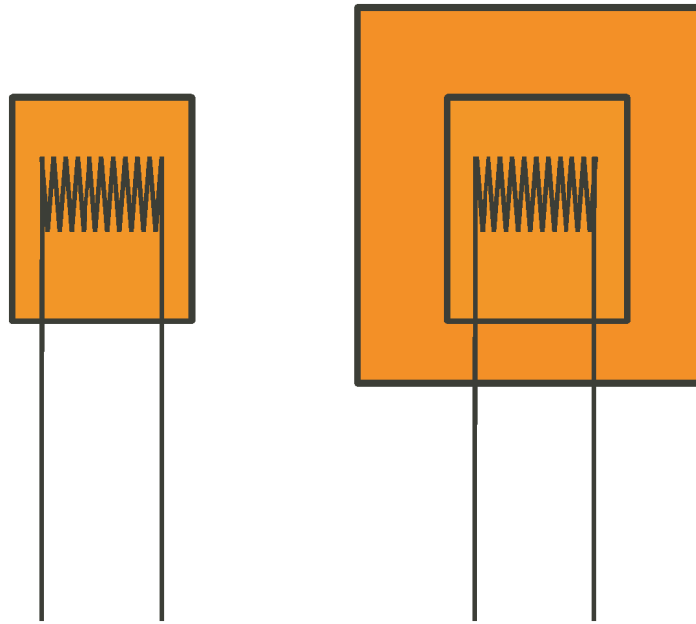


図 3.3: 歪ゲージと歪ゲージ + Cu 板

$$\frac{L(T) - L(300)}{L(300)} = \frac{R(T) - R(300)}{R(300)} \frac{1}{K(T)} - X(T)$$

$$K(T) = 1.97(-0.00017(T - 294) + 1)$$

ここで $K(T)$ と $X(T)$ はそれぞれ歪ゲージに固有なゲージ率と補正項である。ゲージ率は経験的に与えられているものを用い、補正項は既知の参照 Cu のひずみと測定した抵抗を利用することで求める。同じロットの歪ゲージの補正項は同一であるとして、試料に歪ゲージを取り付けて抵抗を測定し補正項と抵抗を上のに代入して歪を求めた。歪ゲージは共和電業社の型式 KFL-02-120-C1-11, ロット No.Y017-073A を用いた。歪ゲージの取り付けは次のように行った。まず、試料の表面を紙やすりで削り、傷や穴のないように水平にする。傷などがあると接着剤がそこに入り込み接着剤が圧力媒体となって歪ゲージを損傷させてしまうからである。試料に傷や穴の無い水平な面を作った後、試料と歪ゲージにワニス塗りテフロンテープで固定しゴム板を挟んでクリップで固定した。そして図 3.4 のようなシーケンスを組んで Ar 気流中で仮焼付けを行い、クリップとゴムをはずして Ar 気流中で本焼きを行った。この測定で試料の熱膨張が得られるが、磁場中で熱膨張を測定してゼロ磁場中の熱膨張と比較することにより磁歪を求めることができる。熱膨張や磁歪は元の長さの高々1%なので下の式のような近似が成り立つ。すなわち、磁場中の熱膨張の値とゼロ磁場での熱膨張の値の差が磁歪となる。

$$\begin{aligned} \frac{L(H, T) - L(0, T)}{L(0, T)} &= \frac{L(H, T) - L(0, T)}{L(0, 300)} \frac{L(0, 300)}{L(0, T)} \\ &\approx \frac{L(H, T) - L(0, T)}{L(0, 300)} \\ &= \frac{L(H, T) - L(0, 300)}{L(0, 300)} - \frac{L(0, T) - L(0, 300)}{L(0, 300)} \end{aligned}$$

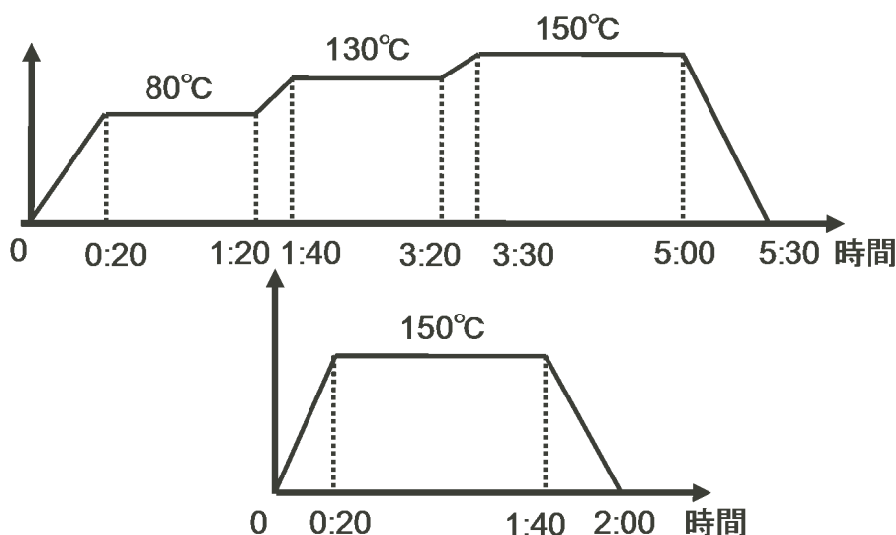


図 3.4: 仮焼き (上) と本焼き (下)

3.3.2 歪の評価

磁気冷凍サイクルを通してどれだけの歪が生じるかという観点で歪を評価した。熱膨張はサイクルで用いられる温度幅での熱膨張に着目した。すなわち、動作温度幅 ΔT の範囲で最大でどれだけの歪の変化があるかを求めた。一方、磁歪はサイクルの過程で 5 T の磁化を印加すると仮定して、様々な温度で 5 T の磁場を印加した時の磁歪の最大のものを評価に用いた。これらのサイクルでの熱膨張と磁歪を縦軸と横軸にプロットすることにより、サイクルでの歪を比べることができる。

3.4 熱的特性

冷凍は熱の授受により行うため、熱伝導率や比熱を測定することは装置構成の重要な指標であると考えられる。

3.4.1 熱伝導率

熱伝導率は磁気冷凍サイクルの回転の速さを決める因子である。熱伝導率が高いと材料内部での熱拡散が速やかに行われて冷媒との熱交換の効率が良くなり、サイクルの回転数を上げることができる。熱伝導率は Quantum Design 社の Physical Property Measurement System (PPMS) の thermal transport option を用いて測定した。測定は磁場を印加せずに、300 K から 10 K まで降温過程で行った。

3.4.2 比熱

熱の交換は温度差によって起こる。同じ磁気エントロピー変化でも比熱が小さいほうが大きな温度差が生まれることになり磁気冷凍サイクルの効率を上げる上で望ましい。

比熱は Quantum Design 社の Physical Property Measurement System (PPMS) の heat capacity option を用いて測定した。測定は磁場を印加せずに、110 K から 20 K まで降温過程で行った。比熱により材料の磁気エントロピー変化がどれくらいの温度変化に対応するのか知ることができる。断熱条件で磁場を印加した時の温度変化を断熱温度変化 ΔT_{ad} と言うが、今回用いた装置では測定できない量なので、以下の近似式を用いて計算した。

$$\Delta T_{\text{ad}} = \frac{-\Delta S_{\text{m}}T}{C}$$

第4章 測定結果

4.1 X線回折法による物質の同定

4.1.1 結晶構造と格子定数

得られたX線回折パターンは図4.1,4.2のようになった。図に示したものはバックグラウンドやノイズを除いたものである。棒グラフで示したのはCeCu₂型のGdCu₂の計算値である。すなわち棒グラフは、GdCu₂の大きい順にピークを5本選んで格子定数を計算し、Crystal Makerに得られた格子定数と結晶構造を入力してシミュレーションを行った結果である。棒グラフの位置とピーク比を見比べることですべての組成でこの構造を持っていることがわかる。所々に不純物とみられるピークが見られる。構成元素はそれぞれ沸点が2500 から3000 の間なのでアーク溶融による蒸発それほど多くはないと考えられる。しかし、GdCu₂の融点が800 程度であるため高い温度のアニールができなかった。そのため、アニールが不十分であり不純物が残ったという可能性がある。また、それらの不純物を構成元素から同定しようと試みたが該当する物質は見つからなかった。

4.1.2 格子定数

それぞれ格子定数を計算して置換量に対してプロットしたのが図4.3である。置換量に対しては線形ではなく、ベガードを満たしていない。これは、ただ固溶するだけではなく、価電子や磁性など様々な要因が格子定数に影響するからだと考えられる。また、アニールの不足により原子が熱力学的に安定な位置にないことも考えられる。

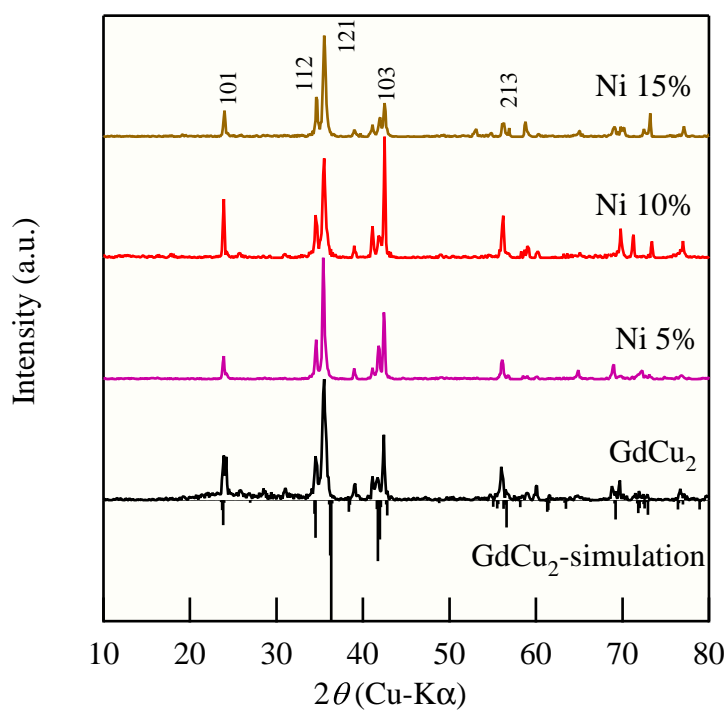


図 4.1: $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ の X 線回折パターン

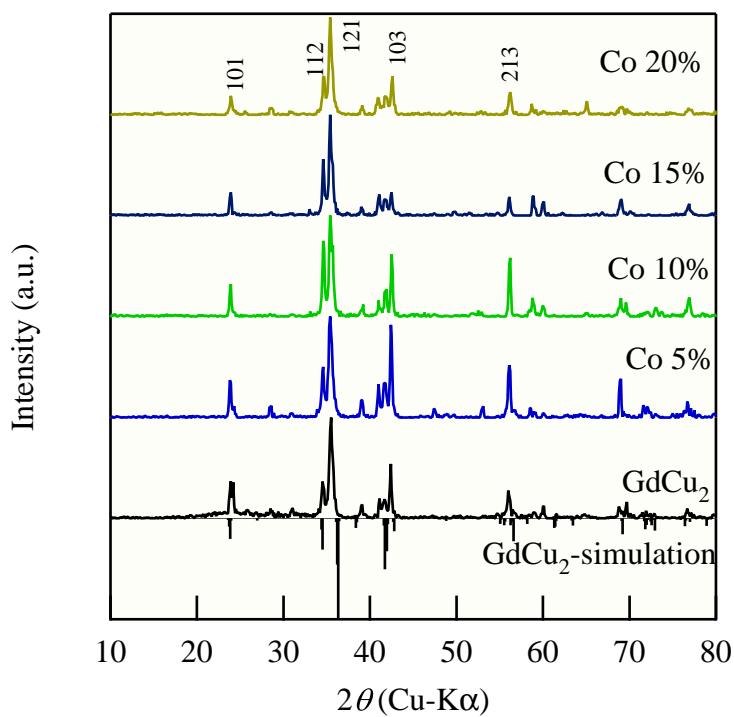


図 4.2: $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ の X 線回折パターン

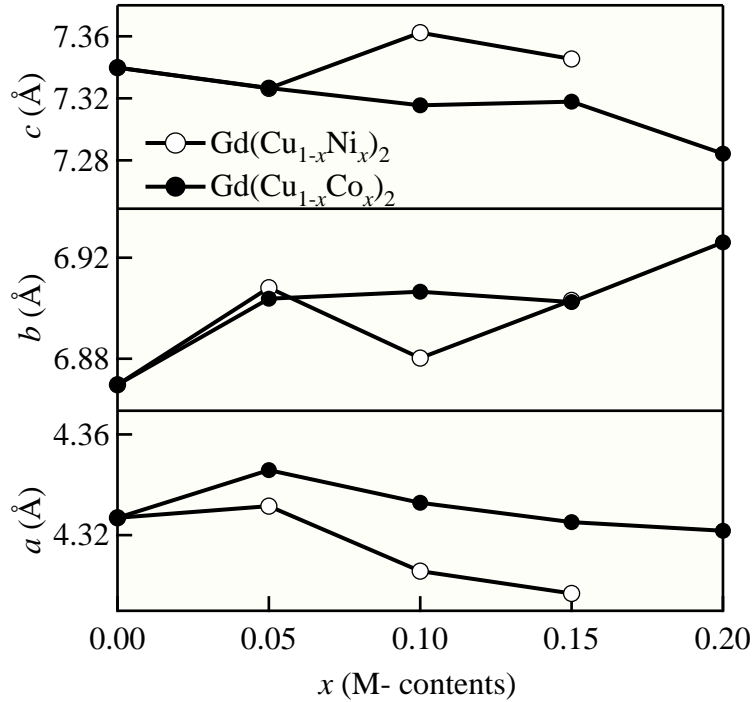


図 4.3: $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_2$ の格子定数

4.2 磁化測定による磁気熱量効果の評価

4.2.1 磁化の磁場依存性

一定温度 2 K における磁化の磁場依存性は図 4.4-4.6 のようになった。

$\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$

Ni5%置換では反強磁性を示した。低磁場側では磁化は磁場に比例していて、その傾きは GdCu_2 のものよりも大きい。5 T 付近の高磁場ではその傾きがさらに大きくなり 7 T で $7\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ に飽和した。Ni10%置換では反強磁性からメタ磁性転移を起こして強磁性になった。0.5 T 以下の低磁場では磁場に比例して増加し、0.5 T から 1 T にかけて急激に磁化が増大し飽和した。飽和磁化は $7.7\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ であった。また、磁場に対してヒステリシスが存在している。消磁過程ではヒステリシスを示したが、残留磁化はなかった。Ni15%置換では低磁場から急激に磁化は増大しそのまま飽和するという典型的な強磁性を示した。飽和磁化は Ni10%置換と同等の $7.7\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ であった。

$\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_2$

Co5%置換では 0.5 T まで反強磁性でそこからメタ磁性転移を起こし、2 T で磁化が飽和した。飽和磁化は $8.0\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ であった。消磁過程では僅かなヒステリシスを示したが、残留磁化はなかった。Co10%置換では 0.3 T まで反強磁性でそこからメタ磁性転移を起こし、1 T で磁化が飽和して $7\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ となった。消磁過程ではヒステリシスを示したが、残

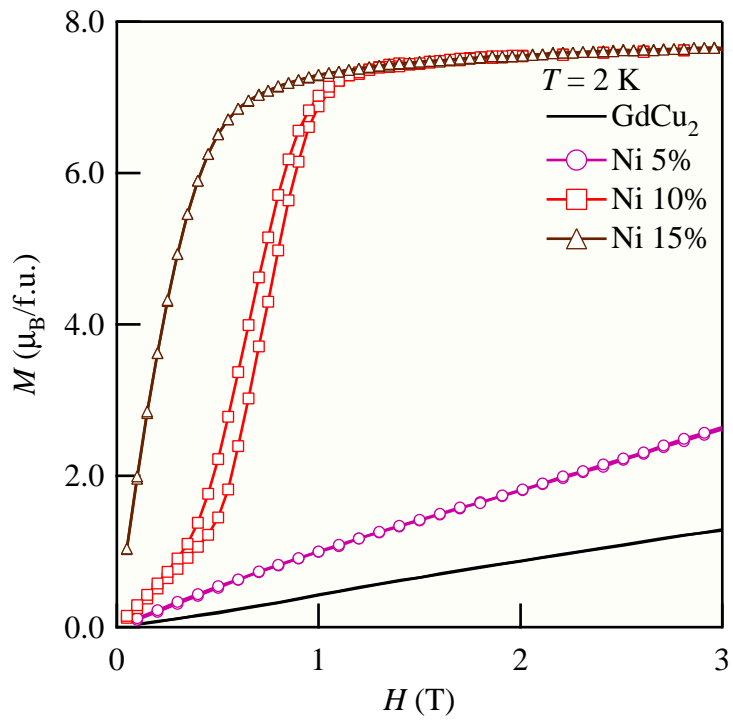


図 4.4: $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ の磁化の磁場依存性

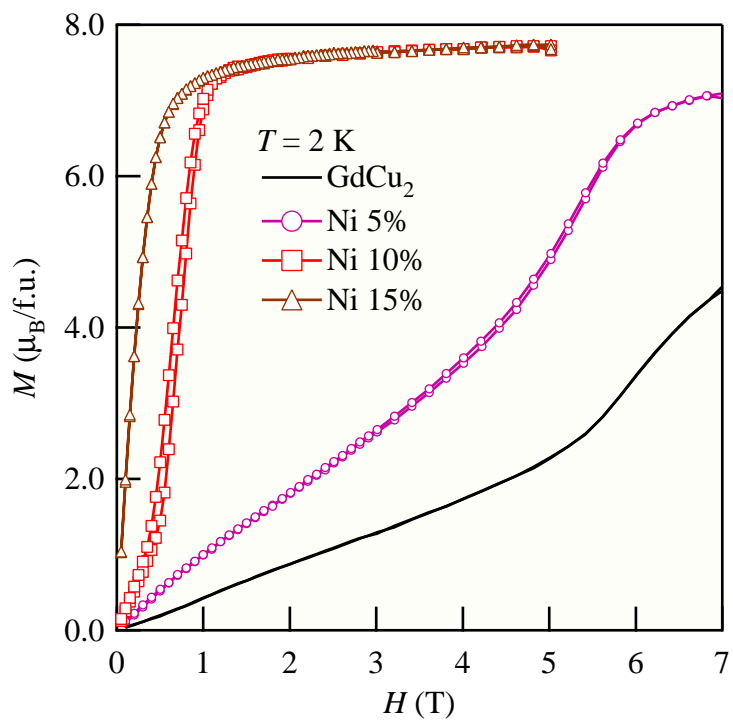


図 4.5: $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ の磁化の磁場依存性、高磁場を印加。

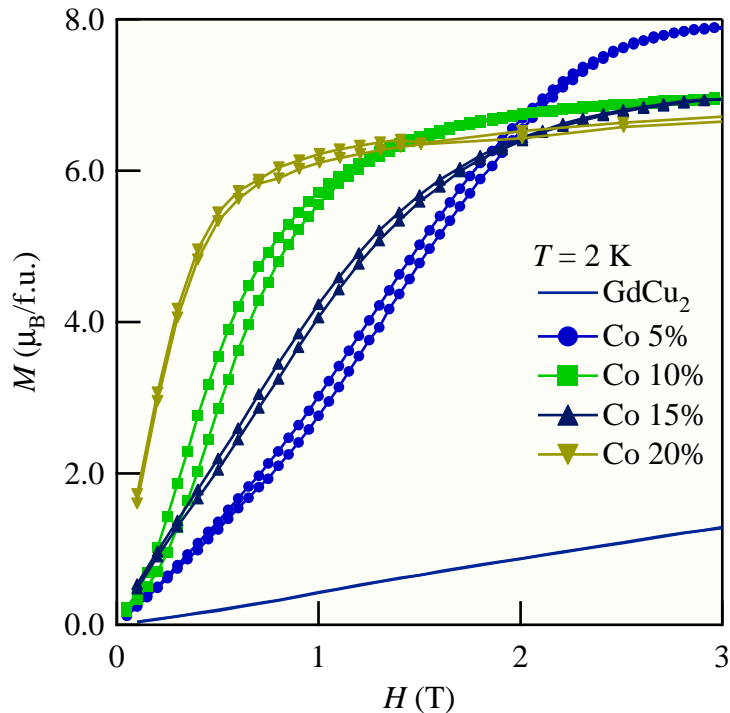


図 4.6: $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ の磁化の磁場依存性

留磁化はなかった。Co15%置換では磁場に対して磁化は緩やかに増大し1.8 Tで飽和してCo10%置換と同等の $7 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ となった。消磁過程では僅かなヒステリシスを示したが、残留磁化はなかった。20%置換では強磁性になった。飽和磁化は $7 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ となり、ヒステリシスはわずかに存在し、残留磁化はなかった。さらに、Co置換のメタ磁性転移はNi置換体よりもなだらかであり、ヒステリシスも小さかった。

磁化の磁場依存性の測定により置換量に従って反強磁性から強磁性に変化することがわかった。その中間の組成のものは低磁場でヒステリシスを伴うメタ磁性転移を起こした。この磁性の変化は価電子数の変化によりRKKY相互作用も変化して磁気秩序の配列が変わった結果であると考えられる。その中間の状態では異方的RKKY相互作用のうち反強磁性相互作用と強磁性相互作用が競合しているため弱い磁場でその磁性が変化してしまうと解釈できる。その中での特に5%置換ではCo置換の方が低磁場でメタ磁性転移が起こった。これは、 $3d^9$ 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、Co置換の方が価電子数の変化が大きいことに由来していると考えられる。

Co置換体はNi置換体に比べてメタ磁性転移がなだらかであった。これは、Coの異方性が一つの理由だと考えられる。すなわち、異方性があると磁化容易軸とそうでないものが混ざることになって磁化の変化が均質化されてしまうのである。そもそも GdCu_2 は斜方晶であり異方性の大きい結晶であるが、Coの大きな異方性でその影響が顕著になっていると考えられる。

飽和磁気モーメントは $7 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ から $8 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ であった。これらの値はGdの $4f^7$ によるモーメントと遍歴電子によるモーメントの和であると考えられる。従って、Co置換では置換に対して飽和磁気モーメントが減少したことはCo置換体はGdとCoが反平行に配

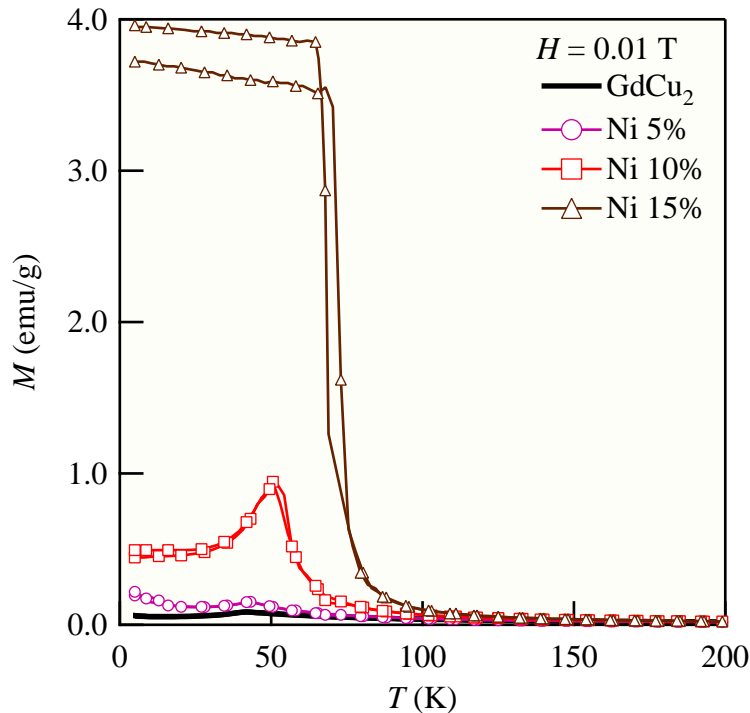


図 4.7: $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ の磁化の温度依存性

列するフェリ磁性であることを示している。また、Fe 金属の磁気モーメントが $2.2 \mu_B/\text{f.u.}$ であることを考えると、今回の材料の $7.0 \mu_B/\text{f.u.}$ 以上のモーメントは大きい。その大きな磁気モーメントにより巨大な磁気エントロピー変化が期待できる。

4.2.2 磁化の温度依存性

図 4.7-4.9 は一定磁場 0.01 T での磁化の温度依存性である。

$\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$

5%置換は GdCu_2 と同様に反強磁性であった。ネール温度は GdCu_2 が 40 K であり 5%置換 43 K となり置換によりわずかに上昇した。10%置換でも反強磁性であったが、5%置換と比べて磁化率が大きくなりネール温度も上昇して 50 K となった。15%置換では強磁性となった。キュリー温度は 70 K となった。温度に対するヒステリシスがあった。

$\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_2$

5%置換では反強磁性であった。 GdCu_2 よりも磁化率が大きくなりネール温度が上昇して 48 K となった。10%置換、15%置換ではネール温度がそれぞれ 63 K、55 K の反強磁性であった。20%置換では強磁性になった。図 4.9 のように 10%以上の置換体は 50 ~ 60 K の磁気転移温度以上でも大きな磁化を保っていた。

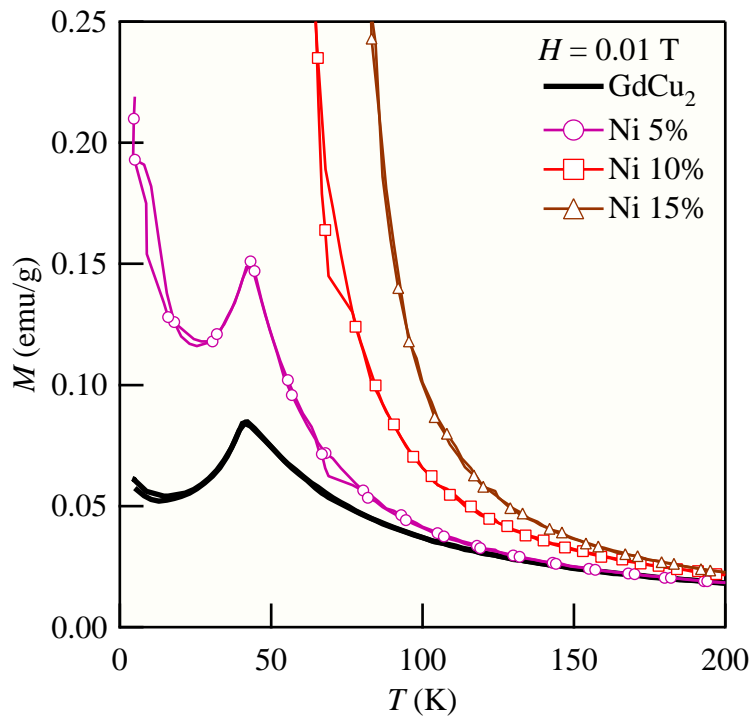


図 4.8: $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ の磁化の温度依存性拡大図

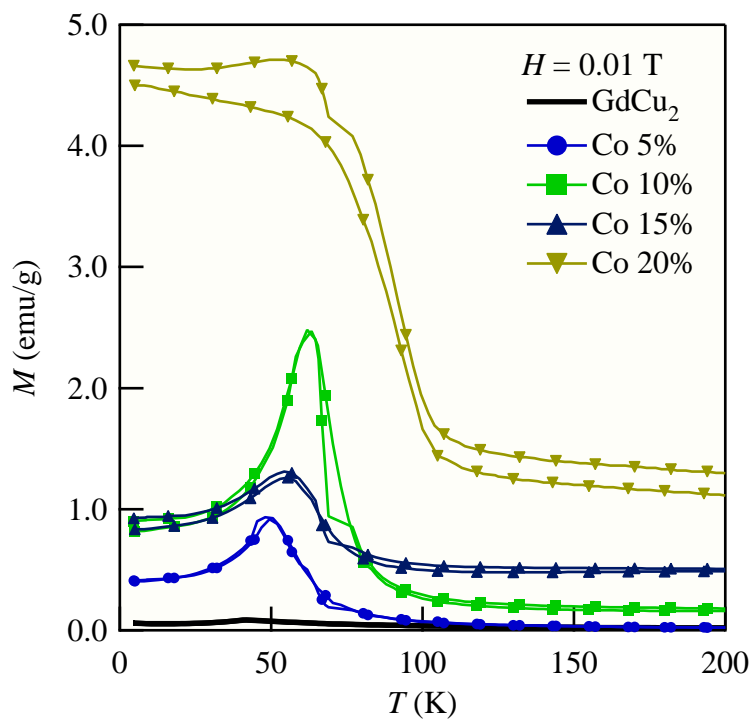


図 4.9: $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ の磁化の温度依存性

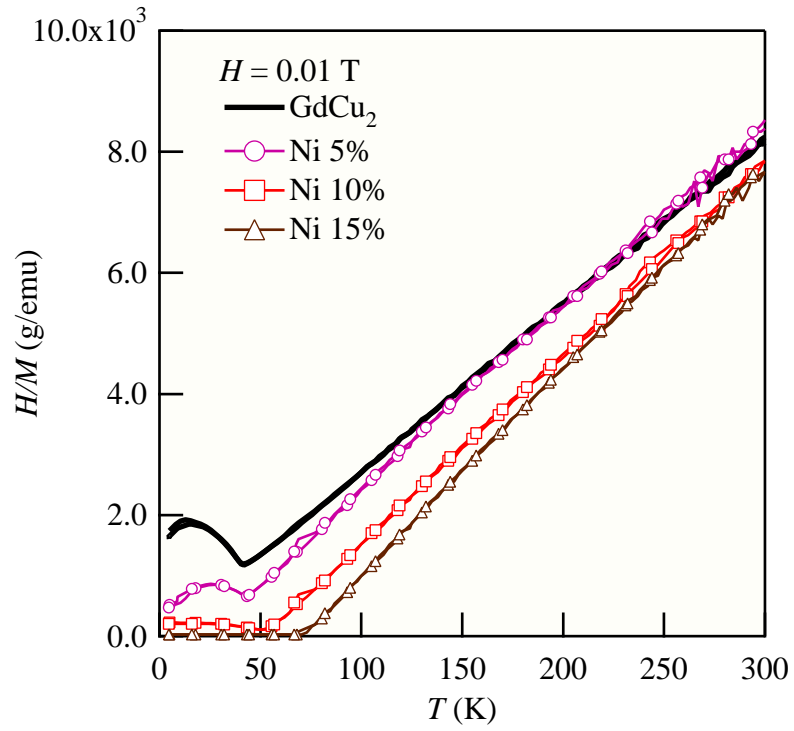


図 4.10: $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ の逆磁化率

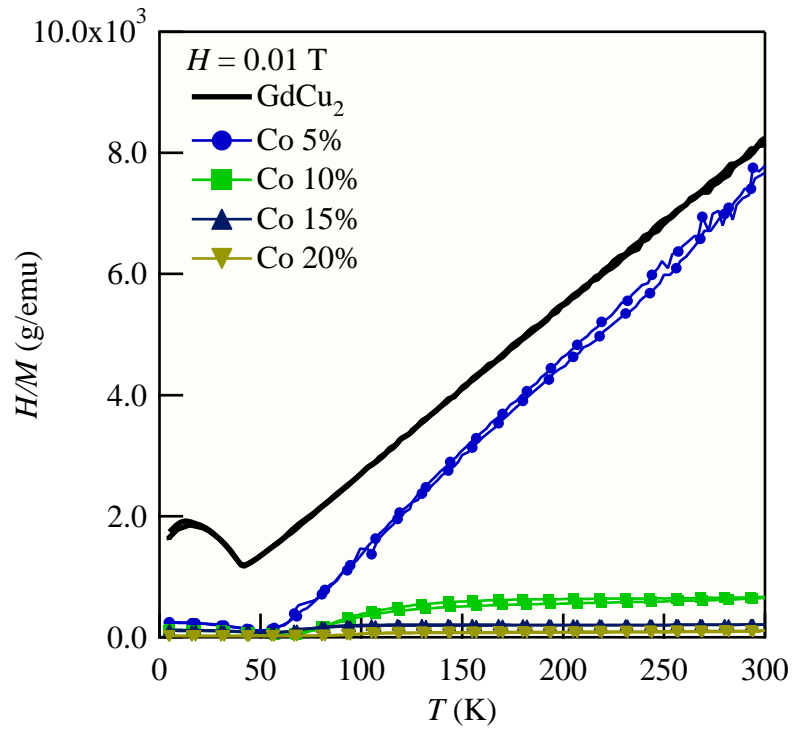


図 4.11: $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ の逆磁化率

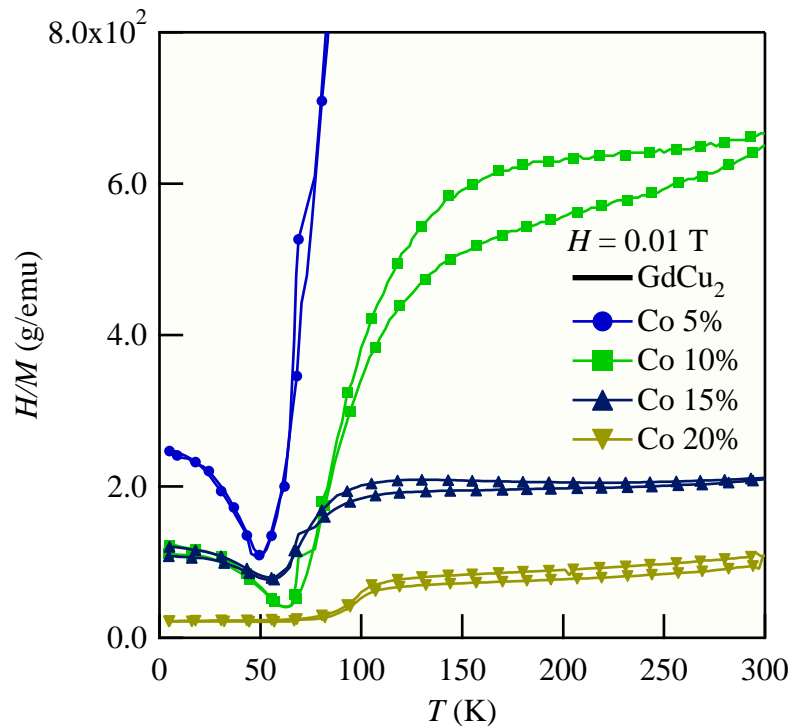


図 4.12: $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ の逆磁化率、拡大図

逆磁化率

磁気転移温度以上での逆磁化率を図 4.10-4.12 に表した。Ni 置換体と Co の 5% 置換体の逆磁化率はキュリー・ワイス則に従ったのに対し Co で 10% 以上置換したものはキュリー・ワイス則に従わなかった。

置換を増やすに従って磁化が大きくなり磁気転移温度が上昇した。磁化の増大は 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しやすくなった結果だと考えられる。さらに、最終的には反強磁性相互作用がなくなり Ni15% 置換や Co20% 置換のような強磁性が現れたと考えられる。

また、Co を 10% 以上の過剰量置換していくと、磁気転移温度以上での逆磁化率の振る舞いや磁場の温度依存性が複雑に変化した。これは Co 置換のほうがフェルミ面の変化による RKKY 相互作用の変化が大きいことのほかに、価電子数の変化が大きいことためバンド構造も変化してしまうのではないかと推察される。そのために、キュリー・ワイス則に従わない複雑な磁性が表れたのではないかと考えられる。

4.2.3 磁気エントロピー変化、動作温度幅

これまでの結果を踏まえ磁気熱量効果の測定を行った。測定は 2 K, 5 T で磁化が飽和したものについて行い、磁気転移温度以上でも大きな磁化が残っているものは除いた。すなわち、Ni の 5%、10% 置換及び Co の 5%、10% 置換について測定を行った。

5 T の磁場を印加した時の磁気エントロピー変化は図 4.13 のようになった。Ni の 10% 置換体が最大の磁気エントロピー変化 $10.6 \text{ J}/(\text{kg K})$ を示し、動作温度幅 52 K であった。そ

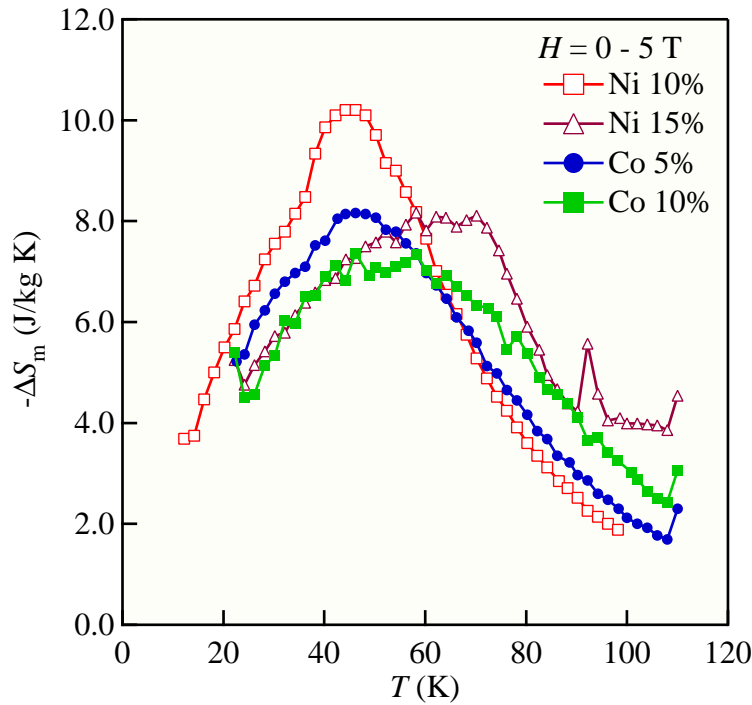


図 4.13: $Gd(Cu_{1-x}M_x)_2$ の磁気エントロピー変化

他のものはそれぞれ磁気エントロピー変化は 7.3 ~ 8.2 J/(kg K) であり、動作温度幅は 68 ~ 72 K であった。Co 置換体は Ni 置換体に比べて磁気エントロピー変化は小さく、動作温度幅が広いという傾向にあった。

4.2.4 RCP、他の物質との比較

それぞれの RCP は 529 ~ 583 J/kg であった。Co10%置換体は磁気エントロピー変化が小さく動作温度幅が広いが RCP ではこの 4 物質の中で最小であった。

今回の材料は主に Gd のモーメントが磁気熱量効果を担っていると考えられ、以下に示すように Gd 単体金属よりも効率の良い磁気熱量効果になっていると推察される。Gd 単体金属の RCP は 735 J/kg である。これを mol あたりに直すと 115 J/mol である。一方、 $Gd(Cu_{0.9}Ni_{0.1})_2$ の RCP である 530 J/kg は 150 J/mol である。ここで、Ni のモーメントは高々 $1 \mu_B/f.u.$ であることを考えると、10%の置換では Ni によるモーメントは $0.1 \mu_B/f.u.$ 程度で Gd の $7 \mu_B/f.u.$ に対する影響はほとんど無いと言える。すなわち、今回の物質は Gd 単体に比べて磁気熱量効果に対する Gd の磁気モーメントの影響が大きいと言える。このことは他の Gd 合金でも同じように単体よりも効率のよい磁気熱量効果が得られる可能性があることを示唆しており、今後の磁気冷凍材料探索の指針となると考えられる。

図 4.14 では 5 T の磁気熱量効果の RCP を液体窒素温度以下での代表的な磁気冷凍材料である $ErCo_2$ や $Gd_5Ge_{3.85}Si_{0.15}$ と比較した。その結果、今回の物質はそれらの磁気冷凍材料と比べても優秀であることがわかった。

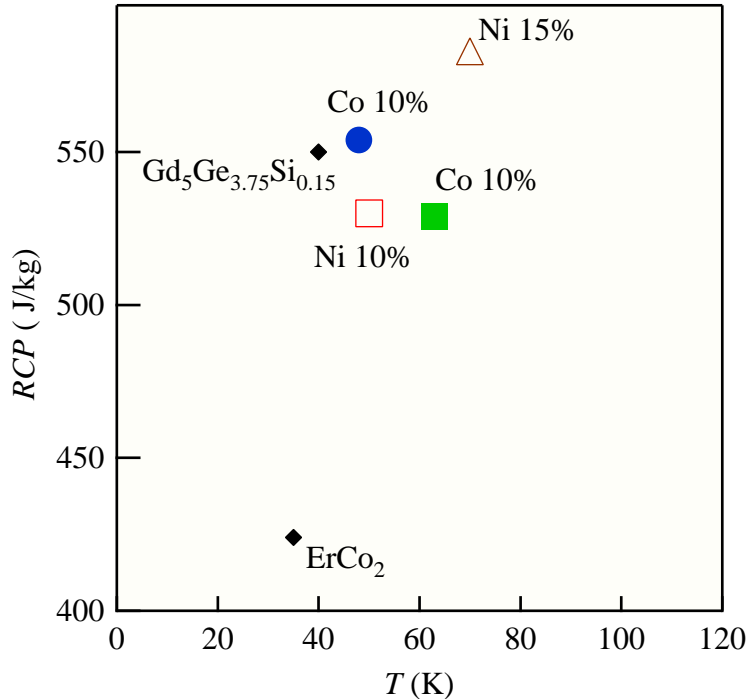


図 4.14: $Gd(Cu_{1-x}M_x)_2$ の RCP

4.3 歪測定によるサイクル耐性の評価

4.3.1 熱膨張

それぞれの熱膨張を表したのが図 4.15, 4.16 である。Ni 置換体において熱膨張係数は 5%、10%、GdCu₂、15% の順番で大きくなった。また、Co 置換体では 5% 置換と 10% 置換の熱膨張係数はほぼ等しく、GdCu₂ のものよりも大きかった。

磁気転移温度以下では様々な歪の変化が見られた。GdCu₂ や Ni5% 置換では磁気転移温度を境に熱膨張係数が大きくなった。Ni10% や Co5% 置換では負の熱膨張が見られた。Co10% 置換では熱膨張係数が 0 に近くなった。Ni15% では磁気転移温度以下でも大きな変化は見られなかった。

GdCu₂ のスピン配列は RKKY 相互作用によるものであるから、例えば強磁性的配列が斥力になるかというのは自明ではない。しかし、GdCu₂ や Ni5% 置換体は 1 T 程度の低い磁場では磁化が飽和しない反強磁性であり、磁気転移温度以下で熱膨張が大きいことと、Co 置換体や Ni10% 置換体が低い磁場でメタ磁性を起こして飽和する反強磁性であり、負の熱膨張を示すということを見比べると磁性と熱膨張の間に何らかの関係があると考えられる。

4.3.2 磁歪

磁歪を求めるために磁場中の熱膨張を測定し、図 4.17 にそれぞれの結果を示した。磁場中でも前に述べた熱膨張の傾向が表れている。

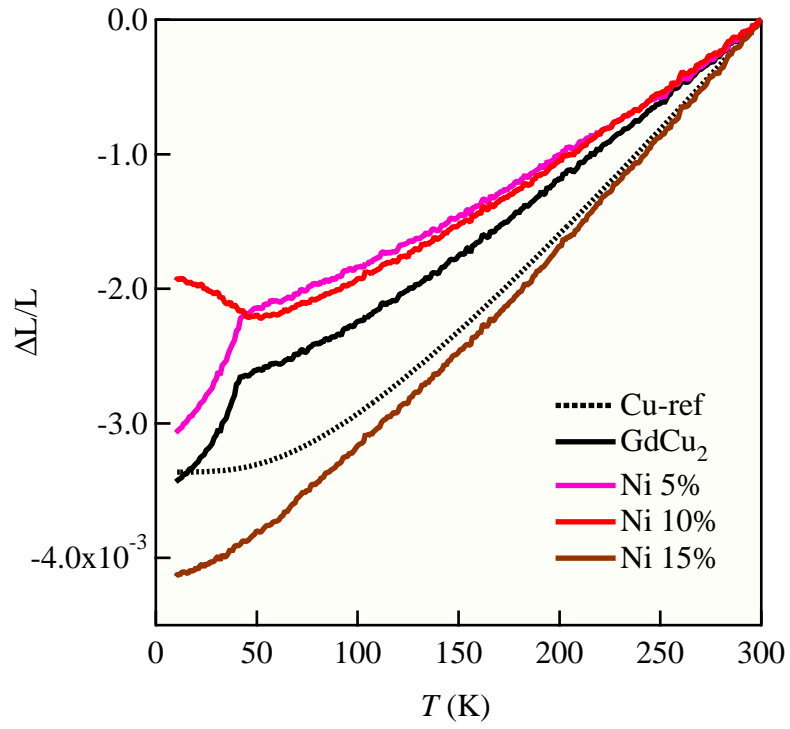


図 4.15: $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ の熱膨張

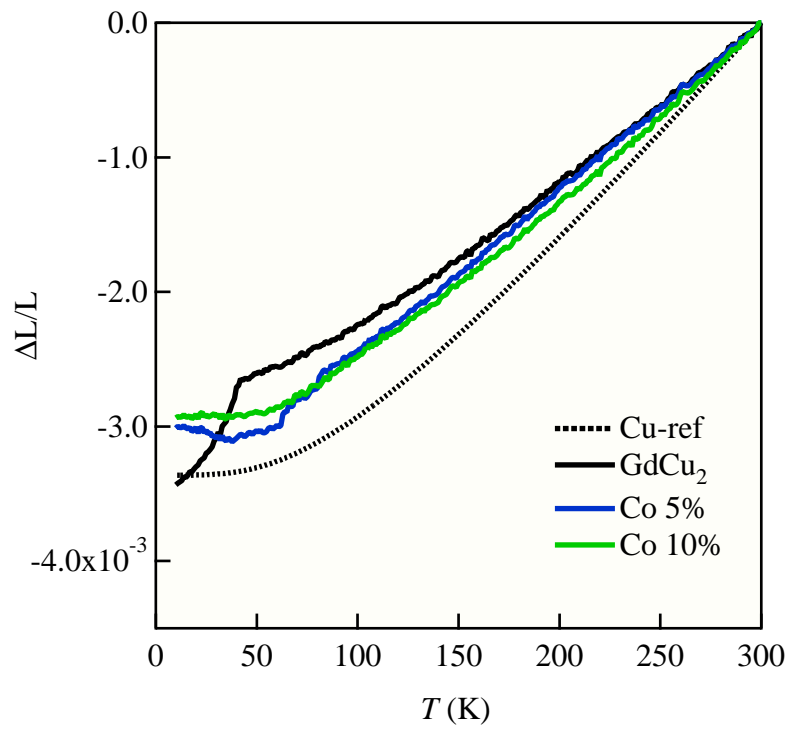


図 4.16: $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ の熱膨張

図 4.18 は様々な温度 (20, 40, 60, 80 K) での磁歪を示したものである。Ni の 5% 置換体が最も大きな磁歪を示し、その値は 5 T で 0.1% であった。Ni10% や Co5% が次に大きな磁歪を示し、強磁性の Ni15% はほとんど磁歪がなかった。

これらの磁歪はすべて膨張である。磁場を印加することによってスピンの向きが揃い、それが反発となって膨張したと考えられる。強磁性によりスピン同士の斥力が働くとする、 $Gd(Cu_{1-x}M_x)_2$ の磁気構造が推定できる。ここで格子の配位数を考える。 $GdCu_2$ ではある Gd 原子に最近接の Gd 原子は ac 面内の六角形の 6 個ある。それに対して第二近接の Gd 原子は b 軸方向の 2 個である。従って、最近接 Gd 間の相互作用が格子に強い影響を与えると考えられる。一方、磁化の項で述べたメタ磁性転移は反強磁性相互作用と強磁性相互作用の競合であると考えた。つまり、面内のスピンと面間のスピンのうち片方が強磁性相互作用でもう片方が反強磁性相互作用である。以上のことから Ni10% 置換体や Co5% 置換体の負の熱膨張は面内の強磁性相互作用による反発であるといえる。面内の強磁性と面間の反強磁性により全体の磁性は反強磁性になる。それらは磁化の温度依存性や磁場依存性に表れていることである。また、面間の相互作用は距離が離れていることから面内の相互作用よりも弱いものであり、Ni10% 置換体や Co5% 置換体の磁化が大きいことも理解できる。

4.3.3 他の物質との比較、熱膨張対磁歪

ここでは磁気冷凍サイクルを通じてどれくらいの歪が生じるかを評価するために、熱膨張では動作温度幅内での熱膨張、磁歪では 5 T 印加した時の最大の歪を読み取った。図 4.19 は熱膨張を横軸に、磁歪を縦軸にプロットしたものである。左下に行くほど歪が小さく、サイクルを通じた劣化が小さいと考えられる。今回の材料は熱膨張も磁歪も 0.1 0.01% であり他の磁気冷凍材料に比べて 1 桁から 2 桁小さい。そのため、他の材料に比べてサイクル耐性に優れると考えられる。

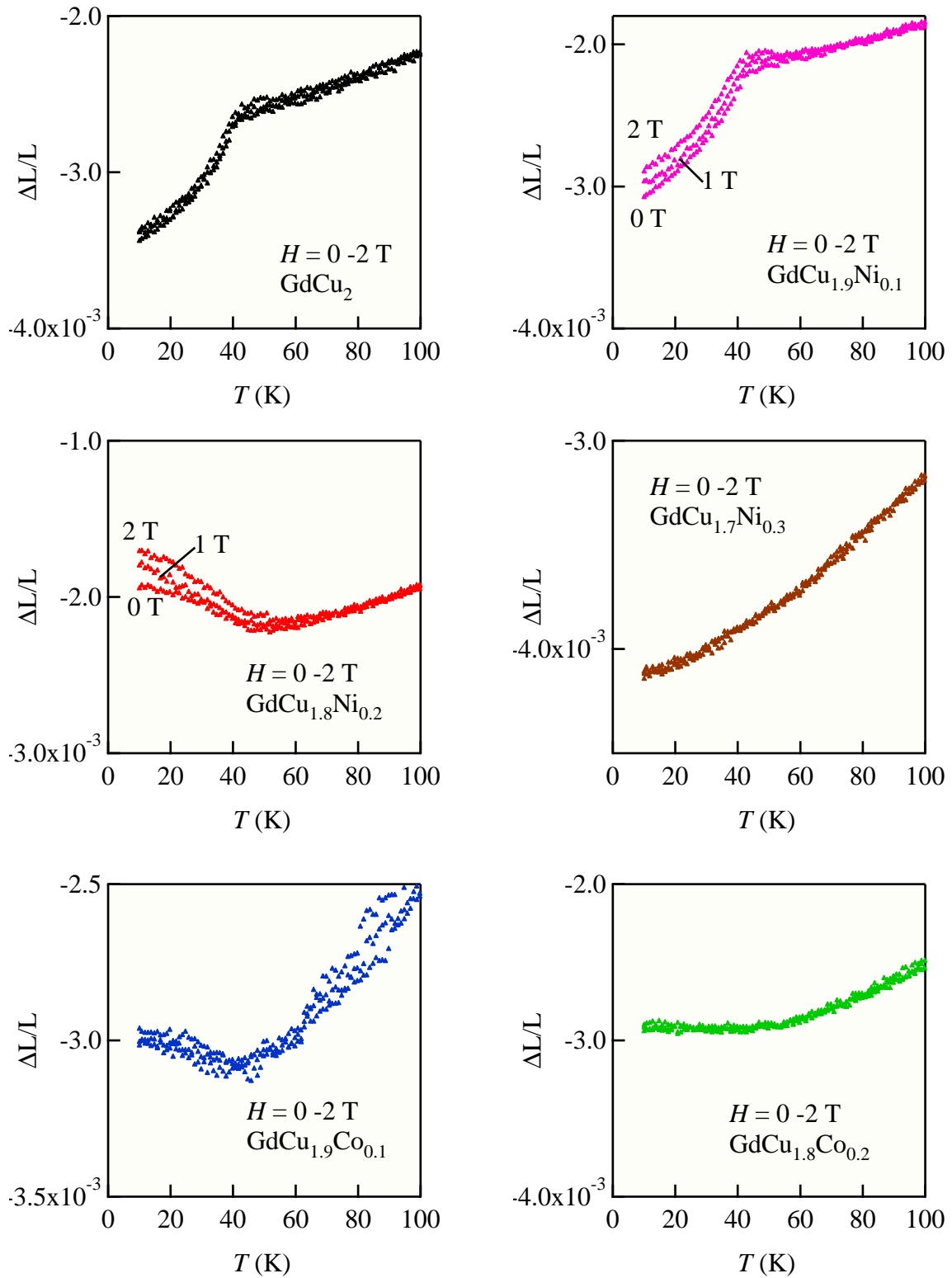


図 4.17: $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_2$ の熱膨張

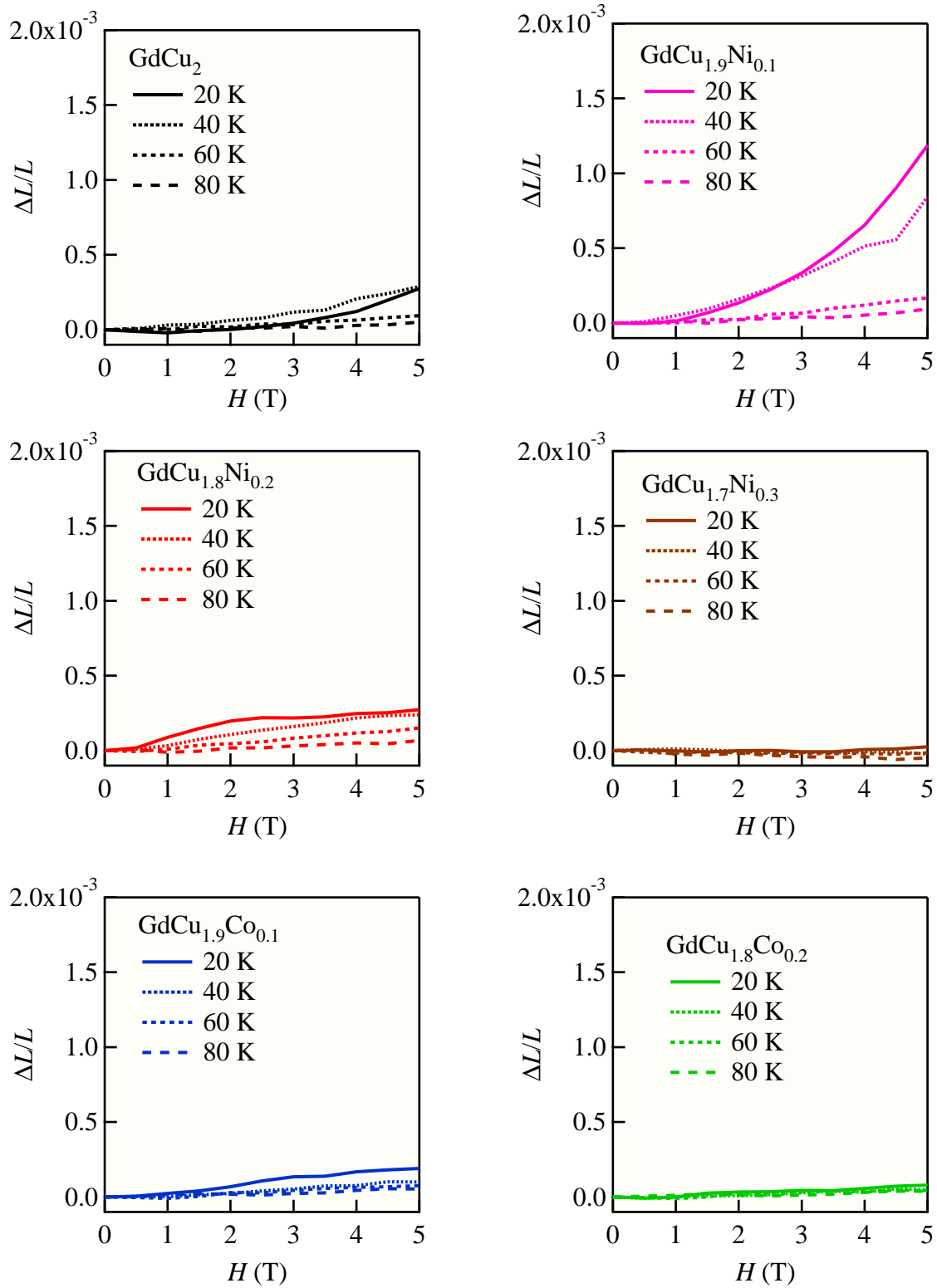


図 4.18: $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_2$ の磁歪

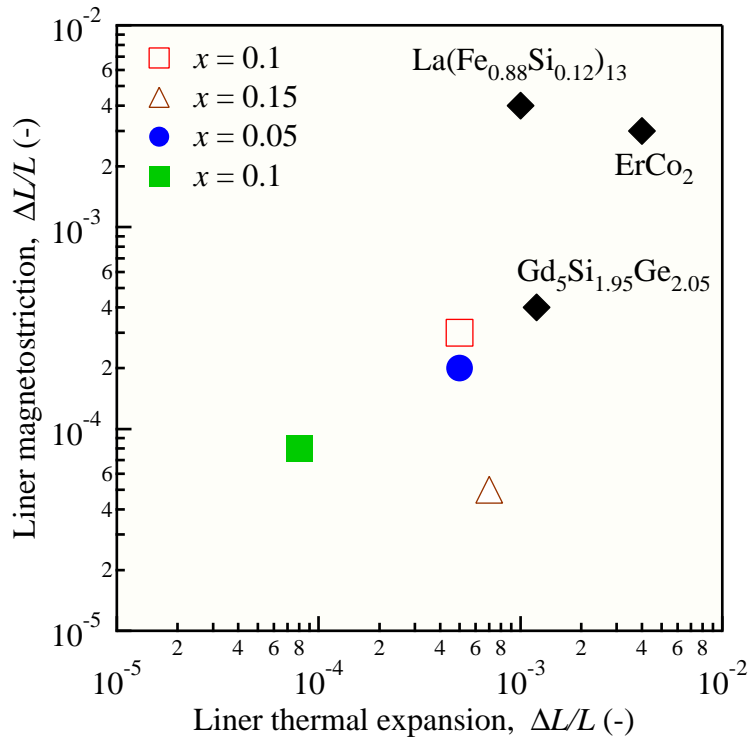


図 4.19: 熱膨張と磁歪の比較 (ErCo₂[14], La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃[16], Gd₅Ge_{1.95}Si_{2.05}[21])

4.4 熱的特性によるサイクル効率の評価

4.4.1 熱伝導率

図 4.20 は Gd(Cu_{1-x}M_x)₂ の熱伝導率を示したものである。温度を下げるに従って熱伝導率も減少した。100 K 以上の温度域では直線状に減少していったが、それ以下の温度域では 0 に向かって急速に減少した。熱伝導率の大きさは Ni10%, 15%, Co5% のものではそれぞれ全体にわたって同等であったが、Co10% 置換では他のものの 2/3 程度であった。

4.4.2 比熱

図 4.21 は Gd(Cu_{1-x}M_x)₂ の比熱を表している。Ni5%、15% 置換体では磁気転移温度でピークが見られるが、他の物では見られなかった。磁気転移温度の前後で傾きが変わっているのが読み取れる。これは常磁性状態ではスピンの自由度による比熱があるのに対して、スピン配列が起こるとその分の熱振動の自由度が急速に失われるため磁気転移温度以下の比熱の傾きが大きくなっていると解釈できる。この比熱を利用して前述の磁気エントロピー変化によってどれだけの温度変化、断熱温度変化 ΔT_{ad} があるのかを見積もり図 4.22 に示した。

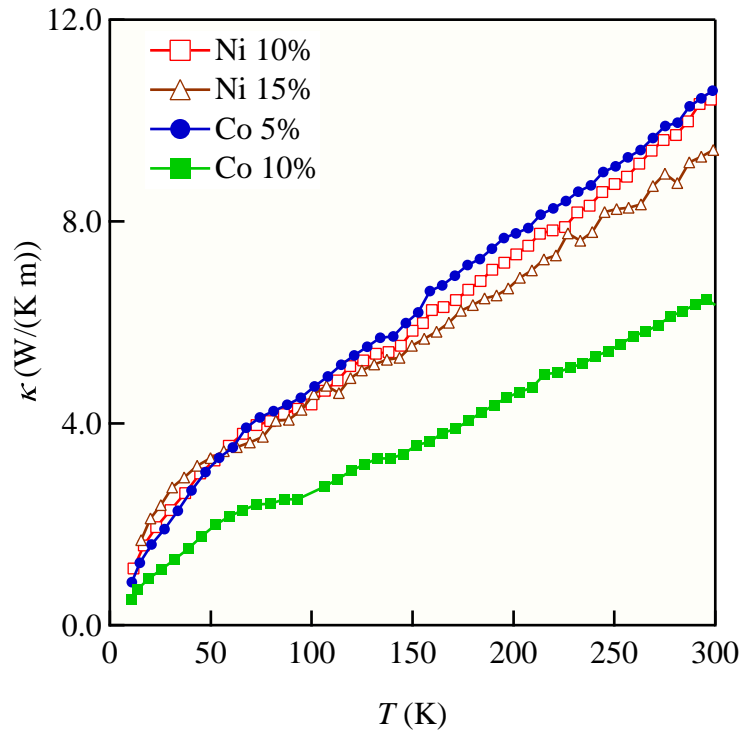


図 4.20: $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_2$ の熱伝導率

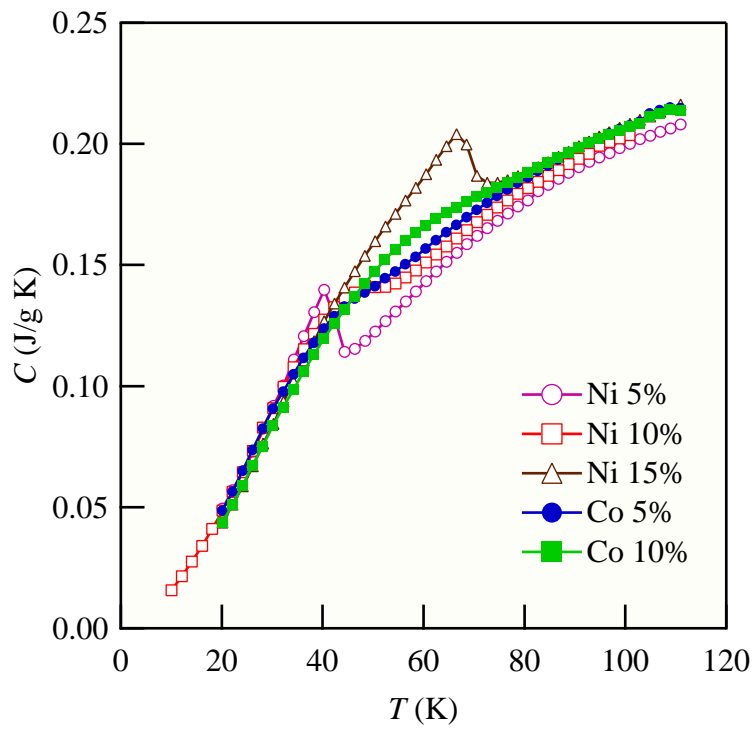


図 4.21: $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_2$ の比熱

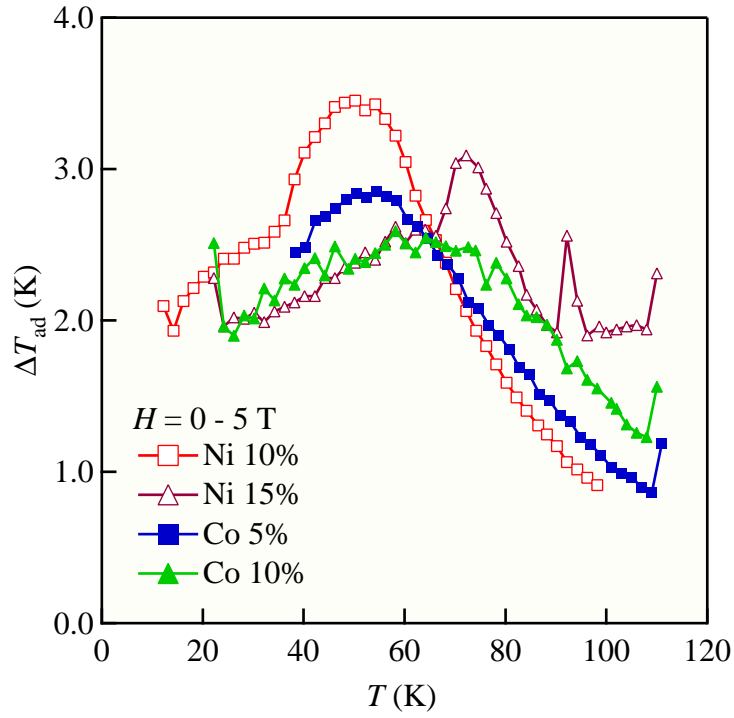


図 4.22: $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_2$ の断熱温度変化 ΔT_{ad}

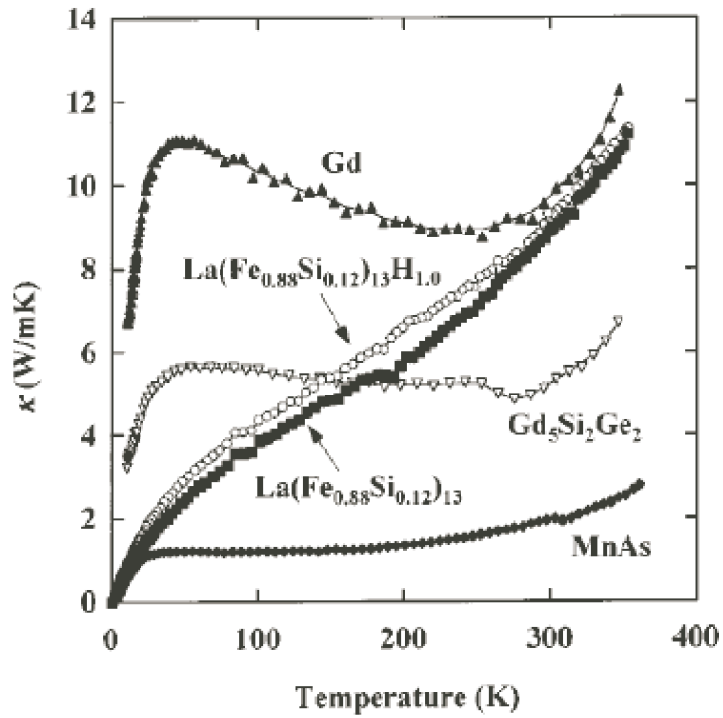


図 4.23: 他の磁気冷凍材料の熱伝導率 [25]

4.4.3 他の物質との比較

図 4.23 は他の磁気冷凍材料の熱伝導率を示したものである。これらは転移温度が今回の物質と異なる温度域にあるため単純な比較はできないが、図 4.20 と比べると熱伝導率は他の材料と同等である。

ErCo_2 の断熱温度変化 ΔT_{ad} は 6 T の磁場印加で最大 12 K[12]、 $\text{Gd}_5\text{Ge}_{3.85}\text{Si}_{0.15}$ 及び Gd 金属の ΔT_{ad} は 5 T の磁場印加でそれぞれ 8.8 K[23]、12 K[11] である。それらに比べると今回の材料は断熱温度変化が小さい。特に、同等の磁気エントロピー変化を示す Gd 金属と比べて断熱温度変化が小さいのは、今回の物質の比熱が大きいことを示している。これは Gd 由来の磁気熱量効果に対して今回の物質は Cu、Ni、Co など別の原子の格子比熱が存在しているからだと考えられる。この点は Gd を使った磁気冷凍材料に不可避な問題である。そのため、磁気熱量効果を担うような磁気モーメントをもつような原子の割合はできるだけ高いほうが良い。

以上の熱的性質をみると今回の物質は $\text{Gd}(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) と冷媒との熱交換は他の材料に比べると遅いと考えられる。従って、磁気冷凍機の製作においては熱交換の効率を良くする工夫が必要である。

第5章 まとめ

本研究では液体窒素温度以下での優れた磁気冷凍材料を提案することを目的として行われた。そこで、反強磁性化合物 GdCu_2 の Co, Ni 置換体について磁化測定、歪測定及び熱的測定を行い以下の知見が得られた。

磁性の変化

GdCu_2 は反強磁性であるが Cu を Ni で 15% もしくは Co で 20% で置換したものは強磁性になった。中間の組成のものは、0.5 ~ 2 T 程度の低磁場でヒステリシスを伴う反強磁性から強磁性へのメタ磁性転移を起こした。これは RKKY 相互作用の変化により反強磁性相互作用が小さくなり強磁性に変化したと考えられる。また、Co 置換では 10% 以上の置換で、磁気転移温度以上でも大きな磁化を保つなどの複雑な挙動を示した。それぞれの組成での物性値および磁気冷凍材料としての性能を以下に示した。

表 5.1: それぞれ組成の諸物性：飽和磁化、磁気転移温度、磁気エントロピー変化、動作温度幅、及び RCP

物質	$M_s(\mu_B/\text{f.u.})$	T_N, T_C (K)	ΔS_m (J/kg K)	ΔT (K)	RCP (J/kg)
GdCu_2		40			
Ni					
5%	7.0	43			
10%	7.7	50	10.2	52	530
15%	7.7	70	8.1	72	583
Co					
5%	8.0	48	8.2	68	554
10%	7.0	63	7.3	72	529
15%	7.0	55			
20%	6.8				
ErCo_2 [12]		32	42	10	420
$\text{Gd}_5\text{Ge}_{3.85}\text{Si}_{0.15}$ [22]		40	22	25	550
Gd[11]	7.6	293	10.5	70	735
$\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ [18]		276	19	25	475
$\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ [16]		195	23	20	460

磁気熱量効果

磁気エントロピー変化の最大値が液体窒素温度以下であることから、この温度域で磁気熱量効果を持つものとして提案できる。磁気エントロピー変化は 1 次磁気転移を示す材

料に比べ小さいものであったが、動作温度幅は他の材料よりも大きなものであり、その結果、 RCP はその他の材料と同等以上の優れたものであった。

また、 Gd あたりの RCP は単体 Gd よりも優れている。これは化合物にすると Gd のモーメントを効率よく磁気熱量効果に応用できることを示している。そのため、今後も新たな Gd 合金の磁気冷凍材料を探索することは有益である。

熱膨張及び磁歪

熱膨張や磁歪の大きさは他の磁気冷凍材料と比べて最大で2桁小さいものであった。磁気冷凍サイクルでは熱膨張や磁歪が繰り返されるため、それらの歪が小さいことが望まれる。その点を考慮すると、今回の物質 $Gd(Cu_{1-x}M_x)_2$ ($M = Co, Ni$)は磁気冷凍サイクルに対する耐性が他の材料に比べて高いと考えられる。

磁気転移温度以下での熱膨張は置換によって変化した。 $GdCu_2$ や $Ni5\%$ は磁気転移温度以下では急激に熱膨張係数が大きくなった。 $Ni10\%$ 置換体、 $Co5\%$ 及び 10% 置換体では負の熱膨張が見られた。 $Ni15\%$ 置換体では熱膨張係数の磁気転移温度での大きな変化が見られなかった。

磁場印加によって膨張することから、強磁性相互作用は原子間の斥力になると考えられる。そのため、負の熱膨張を見せる $Ni10\%$ 置換体や $Co5\%$ 置換体の結晶構造においては配位数が多い Gd 原子の最近接は強磁性に配列していると推察できる。

熱的性質

磁気転移温度において比熱の傾きに変化が見られ、転移温度以下では傾きが大きくなった。比熱により断熱温度変化 ΔT_{ad} を算出した結果、他の磁気冷凍材料に比べて小さいものとなった。特に今回の物質は磁気熱量効果を担っているモーメントをもっている Gd 原子以外の原子が存在するため Gd 単体金属と比べて比熱が大きくなり断熱温度変化が小さくなった。

結論、有望な材料

以上の結果から本研究における $Gd(Cu_{1-x}M_x)_2$ ($M = Co, Ni$)は液体窒素温度以下での有望な磁気冷凍材料であるといえる。他の材料と同等以上の RCP を持つためこの材料の磁気熱量効果は優れていると言える。また、 Gd 金属に匹敵する動作温度幅を持つため、磁気冷凍機の装置の設計が容易だと考えられる。さらに、他の材料に比べ熱膨張や磁歪が小さいためサイクル耐性が高いと考えられる。これまでの材料は RCP こそ大きなものが多かったが、動作温度幅が狭いため装置設計が難しいことや1次磁気転移による大きな歪などの理由で磁気冷凍への応用が進まなかった。 $Gd(Cu_{1-x}M_x)_2$ ($M = Co, Ni$)はそれらの問題を解決し、液体窒素温度以下での磁気冷凍を可能にする材料である。

謝辞

高木研究室は研究を進めるには本当に良い環境でした。それは豊富な機材と各自で自由に研究を進めるという文化、そして何より優秀なスタッフと個性的な先輩方でした。

高木教授は会食やミーティングでいつも本質を突くような難しくそして重要な問いかけをして下さり、自分の勉強や理解の浅さに気づかせて頂きました。そのおかげで、自分が何を知っていて何を主張したいのかを頭の中で整理しておくという習慣が出来ました。このことはこれから社会人になってからも重要なことだと思います。また、泥臭いことも厭わずにやらなくてはならないという教えも頂きました。横着ばかりせずに真面目に行動していきたいと思います。野原先生からはメッセージを持つことの大切さを学びました。この論文を書いている時も、どんなメッセージを込めるかということを中心に考えていました。高山助教には研究の方針やデータの解釈、論文や発表資料の添削など研究生生活の様々な場面でお世話になりました。昼寝ばかりしている自分にも毎回適切なアドバイスを授けてくださりました。中村助教には自分が装置の不調で困っているときには必ず助けていただきました。秘書さんたちはいつも自分たちの研究生生活が円滑に進むように気を使ってくれました。

矢島さんからはアーク炉の使い方からボスのあしらい方まで様々なことを学びました。ぴよんさんは猫屋の店主としていつでもおやつや夜食を食べられるように品揃えを調べていただけていました。栗山さんのグループミーティングでの深い洞察に基づいた意見は参考になりました。富田さんには自分がいつも昼寝をして通路を塞いでいたことを申し訳なく思っています。

M2の同期はよき競争仲間でした。お互いにけん制しあうことで論文のクオリティをあげることができたと思います。マージャンではやられまくりでしたが。M1やB4はかわいい後輩でした。時折、自分が先輩風を吹かせて偉そうに研究の話をするときには大人しくしてました。

最後に、ようやく社会に出る自分を温かく送り出してくれる両親に心から感謝します。

参考文献

- [1] P. Debye, Ann. Physik **81** (1926) 1154.
- [2] W. F. Giaque, J. Am. Chem. Soc. **49** (1927) 1870.
- [3] W. F. Giaque and D. P. MacDougall, Phys. Rev. **43** (193) 768.
- [4] G. V. Brown, J. Appl. Phys. **47** (1976) 3673.
- [5] 中部電力 website プレスリリース <http://www.chuden.co.jp/>
- [6] C. A. Poldy and H. R. Kirchmayr, Phys. Stat. Sol. **65** (1974) 553.
- [7] 橋本 巍洲、椎野 正寿、応用物理 **49** (1980) 1131.
- [8] 大塚 泰一郎、橋本 巍洲、応用物理 **54** (1985) 764.
- [9] W. A. Styert, J. Appl. Phys. **49** (1978) 1216.
- [10] 環境省、(独) 国立環境研究所、環境ネットワーク環境ライブラリ、
<http://ecotech.nies.go.jp/>
- [11] S. Yu. Dan'kov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Rhys. Rev. B **57** (1998) 3478.
- [12] H. Wada, S. Tomekawa and M. Siga, Cryogenics **39** (1999) 915.
- [13] M. R. Soares, A. Y. Takeuchi, F. Garcia, S. F. da Cunha and M. El Massalami, J. Magn. Mater. **202** (1999) 473.
- [14] F. Purarian, Phys. Lett **67A** (1978) 407.
- [15] S. Fujieda, A. Fujita and K. Fukamichi, Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 1276.
- [16] S. Fujieda, A. Fujita and K. Fukamichi, Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 653.
- [17] S. Fujieda, A. Fujita, Y. Hasegawa and K. Fukamichi, Phys. Rev. B **67** (2003) 104416.
- [18] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 4494
- [19] C. Magen, L. Morellom, P. A. Algarabel, M. R. Ibarra, Z. Arnold, J. Kamarad, T. A. Lograsso, D. L. Schlagel, V. K. Pecharsky A. O. Tsokol and K. A. Gschneidner Jr, Phys. Rev. B **72** (2005) 024416.

- [20] F. N. Gygax, D. Andreica, A. Schenck and Y. Onuki, *J. Magn. Magn. Mater.* **246** (2002) 101.
- [21] A. S. Chernyshov, D. A. Filippov, M. I. Ilyn, R. Z. Levitin, A. O. Pecharskaya, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr, V. V. Snegirev and A. M. Tishin, *The Physics of Metal and Metallography* **93** (2002) S19.
- [22] P. J. von Ranke, V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 12110.
- [23] Karl A. Gschneidner Jr and Vitalij K. Pecharsky, *Mater. Sci. Eng. A* **287** (2000) 301.
- [24] K. A. Gschneidner, Jr. and V. K. Pecharsky, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30** (2000) 387.
- [25] S. Fujieda, Y. Hasegawa, A. Fujita and K. Fukamichi, *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 2429.
- [26] 安達健五, 化合物磁性遍歷電子系, 裳華房, (1996).