

新しい磁気冷凍作業物質の探索

1515051018 中島 陽平

1. はじめに

近年、地球温暖化などの環境問題が深刻化しており、科学技術には、環境への負荷が小さくなることが求められている。

一般的な冷凍システムは、気体の圧縮・膨張サイクルが使用されている。しかし、フロンガス、代替フロンガスの排出に伴う環境への影響が懸念されている。そこで、環境配慮型で効率の高い冷凍技術として、磁性体の磁気熱量効果を利用した磁気冷凍技術に注目した。本研究では、磁気冷凍技術の実用化に向けて磁気冷凍システムに適した新しい磁気冷凍作業物質の探索に取り組む。

2. 磁気冷凍システム

図1に従来の冷凍システムと磁気冷凍システムの比較をした概略図を示す。

気体冷凍の場合、作業物質の気体・液体相転移を利用して断熱変化と等温変化のサイクルを組むことで排熱、吸熱を行う。

一方、磁気冷凍の場合は常磁性・強磁性転移を起こす磁性体を実作業物質として用いる。強磁性相と常磁性相のエントロピー差を利用し等温および断熱で消磁、励磁のサイクルを組むことで排熱、吸熱を行う。

磁場または温度の変化によって磁性体の磁気エントロピーが変化することを磁気熱量効果と呼ぶ。

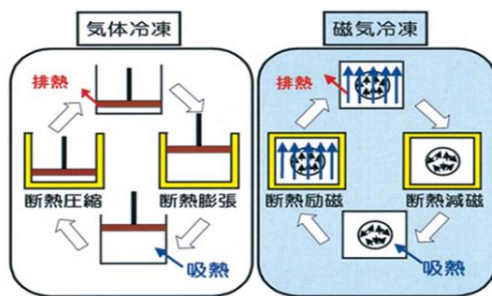


図1 磁気冷凍システム

4. 磁性材料

大きな磁気エントロピー変化を得るためには、遷移金属元素や希土類元素を、主たる構成元素として使用することが好ましい。また、磁場変化に伴い急激に磁化が変化するメタ磁性転移を生じる物質は転移磁場付近で大きな磁気エントロピー変化を生じる。従って、低い磁場Bc

でメタ磁性転移を起こす遷移金属や希土類化合物を実作業物質として選べば低磁場で熱サイクルを組んでも大きな磁気熱量効果が期待できる。

我々はPrRu₂Al₂B, CeRu₂Al₂Bといった物質において30K程度までと低温領域ではあるが数十Oe程度と非常に低い磁場でメタ磁性転移が生じる事に注目した。1)

そして新しい磁気冷凍作業物質の探索にあたり希土類と鉄の化合物を作成することで相互作用により優れた磁気冷凍作業物質を生み出すことができないかと考え、同様な構造を持つRFe₂SiC (R:希土類)の試料育成に取り組むこととした。RFe₂SiCは斜方晶であり希土類元素を多く含むため、メタ磁性転移を起こせば大きな磁気熱量効果が期待できる。図2にRFe₂SiCの構造モデルを示す。

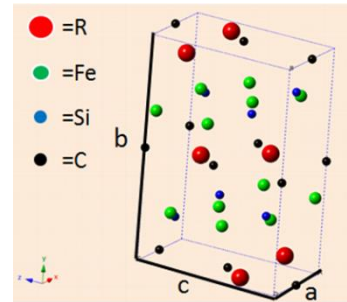


図2 RFe₂SiCの構造モデル

5. 実験方法

(1)アーク炉による試料の合成, (2) 目標としていた試料が作成できているかを、確認するために、粉末X線回折を用い、試料の構造を分析。(3)磁気冷凍に用いる磁性体としての適正を検証するために、SQUIDによる磁化測定。(4) 試料内の不純物の除去や、均質化のために試料の熱処理を行い、熱処理後再度粉末X線回折を用いた構造を分析、SQUIDによる磁化測定を行った。

6. 実験結果

(1)粉末X線回折の測定結果

GdFe₂SiCの粉末X線回折を過去の報告と比較すると同様の構造を持つ物質が作成できていることが分かった。R=Gd,Tb,Dy,Ho,Erの回折パターンを図3に示す。

5 試料は文献値²⁾と一致したピークパターンを持つことが分かった。一方でR=La,Ce,Pr,Ndは異なったパターンを持つことが分かりRFe₂Si₂が作成されることが分

かった。

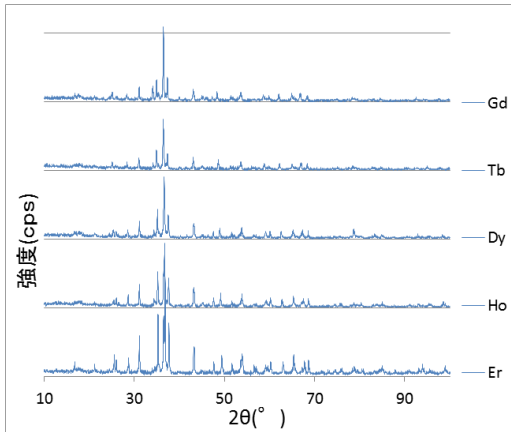


図3 RFe₂SiC(R=Gd,Tb,Dy,Ho,Er)の回折パターン

これらについて磁化測定を行ったところ R=Tb,Dy, Ho,Er においては 23K 以下で磁気相転移が観測された。

図4に磁化率測定の一例を示す。HoFe₂SiC 同様、すべての試料で熱処理後に熱処理後に磁化率が低下していることが分かった。これは鉄由来の不純物によって底上げされていた磁化が熱処理により不純物が減少したためであると考えられる。

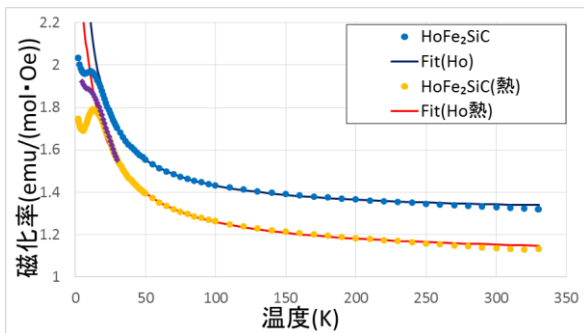


図4 HoFe₂SiC の温度と磁化率の関係

図5に 5K と 300K での磁化曲線の一例を示す。

R=Tb,Dy,Ho,Er において 1.5T 以上の磁場においてメタ磁性転移が観測された。またすべての試料において熱処理後に磁化曲線の形状は変化せず共通して熱処理前に比べ磁化が減少していることが分かった。

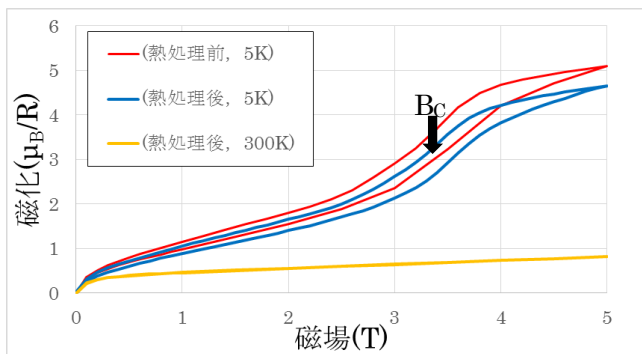


図5 TbFe₂SiC の磁場と磁化の関係

これは熱処理により鉄由来の不純物が減少し、試料が均一化したためであると考えられる。このことから RFe₂SiC に対して熱処理は有効であると考えられる。

しかし、300K での磁化測定より鉄に由来する不純物がまだ存在していると考えられる。

7. まとめ

磁気冷凍作業物質の探索をするために RFe₂SiC (R:希土類) に注目し、R=Gd,Tb,Dy,Ho,Er の作成に成功した。磁化測定より得られた磁気相転移温度 T₁, T₂, メタ磁性転移磁場 B_c を以下の表 1 に示す。

表 1 RFe₂SiC の転移温度と転移磁場

	T ₁ (K)	T _N (K)	B _c (T)	
GdFe ₂ SiC		9.00		
TbFe ₂ SiC	11.0		3.9	4.8
DyFe ₂ SiC	10.0	20.0	3.5	
HoFe ₂ SiC	7.00	11.00	2.2	4.3
ErFe ₂ SiC		3.60	1.5	
GdFe ₂ SiC(熱)		9.0		
TbFe ₂ SiC(熱)	8.50	23.0	3.9	4.8
DyFe ₂ SiC(熱)	8.00	21.0	3.5	
HoFe ₂ SiC(熱)	6.00	13.0	2.2	4.3
ErFe ₂ SiC(熱)		3.50	1.5	

T_c 近傍の温度領域でゼロ磁場から B_c 以上の磁場をかけることで磁気冷凍サイクルを組むことが出来る。表 1 より T_N は 30K 以下にあることから、磁気冷凍の冷媒としても用いる場合 30K をまたぐような低温領域で 1.5T 以上の磁場が必要である。省エネルギー、小型化の観点から永久磁石によって磁場を得ることが望ましく、永久磁石の磁場が 1T 程度であることをふまえると試料で磁気冷凍を行う場合永久磁石以上の磁場を必要とする。

磁気冷凍への利用を考えた場合、転移温度がより高温で転移磁場がより低い物質が必要であるため、どのような物質で転移温度が上昇するのか研究を進めていきたい。

また、磁化測定の結果より熱処理後も不純物が存在すると考えられた。そこで今後の課題として、他の熱処理条件を試み物性がどのように変化するか比較、検証を行う必要があると考える。

参考文献

- 1) Eiichi MATSUOKA, Yo TOMIYAMA, Hitoshi SUGAWARA, Takahiro SAKURAI, Hitoshi OHTA : Journal of Physical Society of Japan 81, p043704
- 2) Powder Diffraction File : International Centre for Diffraction Data(ICDD)