磁場中での $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ の比熱とエントロピー

友清 彬昶, 矢山 英樹, 橋本 巍洲*
青峰 隆文**, 西田 盛嗣**, 阪口 新***

九州大学教養部物理学教室 福岡市中央区六本松4-2-1

* 東京工業大学理学部応用物理学教室 東京都目黒区大岡山2-12-1

** 九州大学大学院総合理工学研究科情報システム学専攻 福岡県春日市春日公園6-1

*** 信越化学工業株式会社 群馬県安中市磯部2-13-1

(1984年7月19日受理)

Specific Heat and Entropy of Dysprosium Gallium Garnet in Magnetic Fields

Akihisa TOMOKIYO, Hideki YAYAMA, Takasu HASHIMOTO*,
Takafumi AOMINE**, Moritsugu NISHIDA** and Susumu SAKAGUCHI***

Department of Physics, College of General Education, Kyushu University,
4-2-1, Ropponmatsu, Chuo-ku, Fukuoka-city

* Department of Applied Physics, Faculty of Science, Tokyo Institute of Technology,
2-12-1, Oh-okayama, Meguro-ku, Tokyo

** Department of Information Systems, Interdisciplinary Graduate School of Engineering
Sciences, Kyushu University, 6-1 Kasuga Koh-en, Kasuga-city, Fukuoka-ken

*** Shin-etsu Chemical Co. Ltd., 2-13-1, Isobe, Annaka-city, Gunma-ken

(Received July 19, 1984)

Synopsis:

Specific heat of dysprosium gallium garnet (DyGaG) single crystal has been measured between 20 and 2K in the magnetic fields up to 5T. From the specific heat and adiabatic demagnetization measurements, the temperature dependence of the entropy in various magnetic fields is determined. It is shown that DyGaG is one of the good materials for magnetic refrigeration between 12 and 2K.

1. はじめに

数年前から、磁気冷凍の可能性を追求するための理論的研究、ならびにいろいろな基礎実験が行われている¹⁾。ここにいう磁気冷凍とは、従来行われてきた常磁性塩を用いた単発のいわゆる断熱消磁に基づいて低温を実現することではなく、磁気冷凍サイクルによって連続的に冷却することを目的とした冷凍機を目指すものである。現在までに取り扱われてきた磁気冷凍作業物質はそのほとんどが希土類元素、あるいはこれらを含む化合物である。例えば、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (ガドリニウム・ガリウム・ガーネット) を作業物質とし、低熱源を4.2Kとした逆カルノーサイクルによるHe液化実験では50%カルノー効率を上まわる値が得られてい

る²⁾。この目的で使用する磁気作業物質に要求される最大の条件は、動作温度領域で、現実の見地から数テスラの外部磁場に対するエントロピー変化が十分大きいことである。磁気冷凍では、作業物質が固体であるため、気体冷凍に比べてポンプアップする熱エネルギー密度が非常に大きい。このことは、よりコンパクトな冷凍機を作ることができる可能性がある点で非常に有利であるが、迅速に熱交換を行わせるためには動作温度領域で作業物質の熱伝導が良好であることが強く望まれる。一般に磁性物質のエントロピーは磁気エントロピーと格子エントロピーとの和であるが、外部磁場で制御可能なものは磁気エントロピーであるから、格子エントロピーはできるだけ小さい方がよい。したがって格子エントロピーが十分小さくなる低温領域

(約20K以下と考えて良い)では逆カルノーサイクルでの動作が可能となり、磁気冷凍はその能力を十分発揮できるということができる。反強磁性体では Néel 点 T_N 以下の温度で外部磁場によるエントロピー変化が小さいため、 T_N 以上の常磁性領域に動作温度を選ぶのが好ましい。また、強磁性体の場合には Curie 点の近傍でエントロピー変化が最大になりその両側で急激に減小する。したがって磁気冷凍では動作温度領域に適した磁性体を選択しなければならない。

希土類のガリウム・ガーネット³⁾は20K以下の温度領域で有望な磁気作業物質であると考えられる。これらは比較的容易に単結晶が得られるため、粉末試料等に比べて熱伝導率が大きく、冷凍サイクルの周期を短くすることができ、大きな冷凍出力を達成することができる。さらにこれらの物質は Debye 温度がかなり高いので、低温領域で格子エントロピーが小さいことや、絶縁物であるから渦電流損失が無い等の長所を有している。Gd₃Ga₅O₁₂ に関しては、断熱消磁による冷却テスト⁴⁾や He の液化実験²⁾が行われており、その有望性が確かめられている。

我々は一連の希土類ガリウム・ガーネットに興味をもち、中でも Dy₃Ga₅O₁₂ (DyGaG) は大きなエントロピー変化が期待されるため、これの単結晶を作成し、比熱を測定し、エントロピーを求めた。測定は2~20Kの温度範囲で、最高磁場5Tで行った。また、エントロピーを求めるための補助として、断熱消磁による温度変化の測定を合わせて行い、エントロピーを温度および磁場の関数として得ることができた。この結果、DyGaG は2~20Kの温度領域で磁気作業物質として非常に有望であることが分かった。

2. 実験

引上げ法で作成した DyGaG 試料は、およそ円錐形をしており、透明な黄色で重量は32gである。比熱測定用の試料ヒーターとして直径70 μ m のマンガン線約100 Ω を試料に直接巻き、試料との熱接触を良くするために GE のワニス少量で固めた。この試料を銅製の円筒試料室中に固定した4本のナイロン棒の間に、直径90 μ m のナイロン糸で四方に引っぱって吊し、良好な熱絶縁を達成することができた。試料の温度は、直径50 μ m の熱電対⁵⁾ (normal silver:iron 0.03 at% doped gold) を試料表面に銀ペーストで貼り付けた。熱電対の起電力は磁場によって変化するため、あらかじめ次のようにして校正した。非磁性絶縁物テスト試

料(アラルダイト円柱)にヒーターを巻き、これに熱電対と校正済みの Ge 温度計をセットした。テスト試料を断熱状態にしヒーターを用いて任意の温度が得られるようにした。Ge 温度計は磁場依存性が極めて大きいので通常零磁場でしか使用しない。したがって、まず零磁場で Ge 温度計で決めた温度における熱電対の起電力を測定した。次にテスト試料の温度が一定の状態で磁場を印加し、最大5Tまでの数点において起電力の変化を調べた。磁場を増加及び減少させたときの起電力の値は一致した。このことから磁場変化時の温度変化はなく、更に起電力の磁場に対するヒステリシスは無いことが確認された。以上の測定を異なる温度において繰り返し行った。この結果、5Tにおける熱起電力及び熱起電能の零磁場からのずれは測定温度範囲内で各々最大14%及び25%であった。このようにして校正した熱電対を用いて、磁場中においても正確な温度が求まり、比熱を測定することができた。

試料をセットした円筒形の容器は試料が超伝導磁石の中心に位置するようにステンレスパイプで吊り下げ、全体を液体ヘリウムの中に入れた。液体ヘリウムは油回転ポンプで気圧を下げ1.7Kを得た。この温度は水銀マノメーターでヘリウムの蒸気圧を知ることによって測定し、比熱の測定中一定に保った。試料室の到達真空度は約 3×10^{-6} Torr であるが、この真空度で試料の断熱状態は非常に良好であり、ヒーターからの電流引出し線および熱電対を通して熱流は極めて小さいことが確認された。

比熱の測定は以下に説明するように断熱条件下での連続加熱法を採用した。最初試料室に He ガスを導入して真空度を $2 \sim 5 \times 10^{-5}$ Torr にすると、断熱が悪くなり試料の温度は短時間で外側の液体 He の温度に等しくなる。次に真空度を十分上げてから、ヒーターを通して一定の電力を供給すると、試料の温度は次第に上昇する。この温度を時間に対してペンレコーダーに記録した。一般に低温で熱容量は温度と共に急激に増加するから、温度上昇率が次第に小さくなる。そこで電流を切り、供給電力を増加して再び電力を供給する。これを何度か繰り返し約20Kまで測定を行った。ヒーターのオン・オフに対する熱電対の応答の遅れが無視できるように、試料の熱容量と熱伝導率に応じて適当な供給電力値を選んだ。実際応答の遅れが十分小さいことは、ヒーターをオンした瞬間に温度上昇が始まり、オフした瞬間に温度上昇が停止することで確認された。また試料の断熱度は、電流を切った後の温度

変化から知ることができるが、数分以内で検知可能な変化は観測されなかった。ヒーターに用いたマンガン線の抵抗は測定温度範囲で数%程度変化する。したがって試料に一定の電力を供給するために定電力電源を自作した。この電源は0.1~100mW の間で任意の電力に設定可能で0.5%以上の精度で安定に動作する。零磁場および最高5 Tまでのいくつかの磁場を選び定磁場下で比熱の測定を行った。試料のモル比熱 C は試料温度対時間曲線の傾き dT/dt , 供給電力 P , 質量 m および DyGaG の分子量 M (1028.1) から次式で求めることができる。

$$C = \frac{M \cdot P}{m} \left(\frac{dT}{dt} \right)^{-1} \quad (1)$$

このようにして求めた比熱の誤差は断熱度, 温度計の精度, dT/dt の読み取り精度等を総合的に見積ると5%以内である。後述するように, 得られた比熱の値からエントロピーを求める際, ある定数値だけ不確定さが残るので, これを補うために断熱消磁による温度変化の測定を合わせて行った。最初約5 Tの磁場中で温度を約20Kにした後, 十分に断熱し一定の割合 (0.83 T/min) で消磁すると温度は次第に降下する。このときの温度と磁場をX-Yレコーダーに記録した。幾つかの異なる出発温度に対して同様の測定を行った。

3. 実験結果とその検討

最高5 Tまでの異なる幾つかの磁場中で得られた比熱の温度依存性をFig. 1に示す。測定は2~20Kで行ったが零磁場での曲線で2 K以下の様子を見やすくするため0~12Kの温度範囲を図示した。零磁場でのDyGaGの比熱はすでに他の研究者によって広範な温

Fig. 1 Temperature variation of the specific heat in the magnetic field. Zero-field specific heat below 2 K was quoted from ref.6 and dashed line presents the lattice specific heat calculated using a Debye temperature 396 K.

度領域で測定されている^{6,7)}。我々の測定値は Fig. 1のように2 K附近でこれらの結果とよく一致することから, 十分良い精度で測定できたと判断される。

1 K以下に見られる非常に鋭い比熱のピークは反強磁性常磁性転移に伴うものでその Néel 点は $T_N = 0.373$ Kと報告されている⁷⁾。またこのピークよりさらに低温側で温度が減少するにしたがって比熱が増加しているが, これは核磁気の超微細構造に起因している。 T_N のすぐ高温側で通常の二次の相転移に期待される減少を示さず0.6~3 Kでなだらかな広い肩を形成している。これは交換作用場と磁気双極子場との競合に基づくものだろうと Filippi 等は予想している。Filippi⁹⁾ならびに Goshorn⁷⁾等が報告しているように, Dy^{3+} の基底状態の多重項 $^6H_{15/2}$ は結晶場によって8つの Kramers 二重項に分裂する。第一励起状態 Γ_6 は基底状態から $\Delta_1 = 30$ Kのエネルギーにあり, 第二励起状態はおおよそ $\Delta_2 = 100$ Kに存在する。 Δ_1 に起因する Schottky anomaly は図の零磁場の曲線でおおよそ $\Delta_1/2 = 15$ Kに幅広い山として現れている。

外部磁場をかけると比熱の温度依存性はかなり大きく変化することが分かる。2 K以下の測定値が無いため, 零磁場で約0.4 Kに存在する反強磁性転移に起因する鋭いピークが外部磁場によってどのように変化するのか明らかでない。外部磁場 $B = 0.2$ Tの曲線で約2.1 Kに, $B = 0.47$ Tで約2.5 Kに現われるピークは, 基底状態の Kramers 二重項が分裂した準位からの寄与であろうと思われる。この分裂幅は磁場に比例するから, これに基づく比熱がピークを示す温度は磁場に比例することになる。しかし, 弱磁場では低温側で交換作用場と磁気双極子場の影響が重畳されており, 強磁場では第二励起二重項 Δ_2 の分裂に基づく準位からの寄与をも考慮しなければならない。

他方, DyGaG の1.98 Kと3.00 Kの二点の温度における中性子線回折の実験結果を, g -因子および Van Vleck 機構に起因するいわゆる“induced staggered magnetic field effects”として説明した報告⁸⁾がある。外部磁場を加えた場合約2 Kに現われるピークは一樣な外部磁場で g 因子機構によって誘起されるstaggered field に起因するものと解釈することができるかもしれない。したがって, これら考えられる幾つかの素過程に基づく比熱のそれぞれの寄与を考慮しなければ測定された全比熱を定量的に説明することはできないと思われる。この物質では上に述べた要素に加えてかなり大きな g -因子の異方性⁹⁾が報告されており, Fig. 1

に示される比熱のふるまいを定量的に解釈するのはかなり難しいように思われる。

一般に測定された比熱の値から、磁場中でのエントロピーの温度依存性は次式で求めることができる。

$$S(T, B) = \int_0^T \left(\frac{C}{T} \right)_B dT \quad (2)$$

ここに $S(T, B)$ は絶対温度 T 、磁場 B でのエントロピーで、 C は比熱である。積分の下限は $T=0$ であるから、この式を使って $S(T, B)$ を求めるためには非常に低い温度まで比熱の値が分かっているなければならない。この困難を避けるため我々は次のような方法でエントロピーを求めた。零磁場で 0.1 K 以下に現れる核磁気モーメントの秩序化に伴う比熱は 5 T 程度の外部磁場で影響を受けないと考えられるから、この比熱に対応するエントロピーは外部磁場によって変化しない。したがってこの部分を無視して零磁場でのエントロピー $S(T, 0)$ を求めた。このように計算した $S(T, 0)$ には 0.1 K 以上の温度領域で一定の定数だけ不確定が残る。この問題は外部磁場が存在する場合の計算でも同様に生じるが、後述するように断熱消磁の実験値を用いて解決することができる。

磁場 5 T の場合、反強磁性転移に基づく比熱のピークはほとんど消失するものと仮定し、比熱曲線をなめらかに 0 K に外挿し上式を用いて $S(T, 5)$ を求め Fig. 3 に示した。断熱消磁の測定結果を Fig. 2 に示す。この図で例えば一番下の曲線上の点 H は測定の出発点 $T =$

Fig. 2 Temperature decrement in adiabatic demagnetization. On the lowest curve, for example, the point H is at starting temperature 15.3 K and magnetic field 4.91 T. As the magnetic field is decreased adiabatically, the point H moves to the point I, J and L along the curve. These points H, I, J and L correspond to the points H, I, J and L in the figure 3, respectively.

Fig. 3 Temperature variation of the entropy in the magnetic field. Points H, I, J and L are on a equi-entropy line and correspond to the points marked by the same letter in the figure 2. These data are consistent with those obtained by demagnetization measurements. Dashed line shows the lattice entropy of DyGaG.

15.3 K, $B=4.91$ T である。試料を十分良好な断熱状態にして一定の割合 (0.83 T/min) で減磁すると温度は次第に低下し点 I, J を通過した後 $B=0$ T で点 L に至る。断熱下で再び磁場を増加させると温度が上昇し、下降時の逆をたどり点 J, I を経て H に到達する。このように幾つもの出発点を選んで測定したものが Fig. 2 の曲線である。これらの点 H, I, J, L はそれぞれ Fig. 3 に示した点 H, I, J, L に対応しており等エントロピー線上にある。Fig. 3 は幾つもの外部磁場に対して得られた比熱の値を用いて求めたエントロピーを磁場 5 T のものを基準にし、断熱消磁の測定値と矛盾しないように平行移動して決定したものである。

Fig. 1 および Fig. 3 に点線で示した曲線は DyGaG の Debye 温度を 396 K⁷⁾ として求めた格子比熱と格子エントロピーである。断熱消磁の実験で我々は約 3 K 以上の温度値しか得ていないが、これは熱電対の感度が 2 K 以下で急激に小さくなり測定できないためである。しかし実際に、Fig. 3 の点 P ($T=7$ K, $B=0$ T) から出発して 5 T まで等温磁化するとエントロピーは約 11.9 J/mol·K だけ減少して点 Q に至る。ここから断熱消磁すると点 R に達し、1 K 以下の温度が得られることが分かる。

得られたエントロピー $S(T, B)$ を基に、任意のある温度と磁場から出発して断熱消磁したとき試料の温度が何度低下するかを見易く書き直したのが Fig. 4 である。ここでは出発点の磁場を 2, 3, 4, 5 T に選んだ。この図から磁場 5 T では出発点の温度を約 13

Kにしたとき、最大降下温度幅11Kが得られることが分かる。図の中の点線で示した直線は出発点の温度と降下温度が等しい場合である。どの曲線も出発温度が低くなると、この点線に漸近するが、このこととFig. 3で零磁場での比熱が非常に低い温度で急激に立ち上がっていることが対応している。

現在のところ磁気サイクルを用いた冷凍機として二種類の用途が考えられている。一つは大気圧下で4.2 Kの液体ヘリウムを冷却して1.8 Kの超流動ヘリウムを製造するものであり^{10,11,12,13}、他の一つは一度気化して12 Kあるいはそれ以上になった気体を再液化しようとするものである^{2,14,15}。DyGaG はどちらの目的に対しても高効率で動作する物質であると考えられる。

最後に、比熱の物理的解釈に関して有益な御議論をいただいた九州大学の瓜生典清教授に深く感謝致します。

本研究は昭和58年度科学技術振興調整費に基づく成果である。

Fig. 4 Temperature change vs. initial temperature, in adiabatic demagnetization from a given magnetic field. Dashed line shows a temperature change equal to the initial temperature.

参考文献

- 1) J.A. Barclay and W.A. Steyert: Los Alamos National Laboratory Report LA-8746-MS (May 1981).
- 2) H. Nakagome, N. Tanji, O. Horigami, H. Ogiwara, T. Numazawa, Y. Watanabe and T. Hashimoto: *Advances in Cryogenic Engineering* **29** (1984) 583.
- 3) D.G. Onn, H. Meyer and J.P. Remeika: *Phys. Rev.* **156** (1967) 633.
- 4) R.A. Fisher, G.E. Brodale, E.W. Hornung and W.F. Giauque: *J. Chem. Phys.* **61** (1974) 282.
- 5) The thermocouple used here was manufactured by Tanaka Noble Metal Co. Ltd., Japan.
- 6) J. Filippi, J.C. Lasjaunias, A. Ravex, F. Tchéou and J. Rossat-Mignod: *Solid State Commun.* **23** (1977) 613.
- 7) D.P. Goshorn, D.G. Onn and J.P. Remeika: *Phys. Rev.* **B15** (1977) 3527.
- 8) M. Steiner, L.M. Corliss, J.M. Hastings, M. Blume, N. Giordano and W.P. Wolf: *J. Magn. Mat.* **15** (1980) 451.
- 9) J. Filippi, F. Tchéou and J. Rossat-Mignod: *Solid State Commun.* **33** (1980) 827.
- 10) G.E. Brodale, E.W. Hornung, R.A. Fisher and W.F. Giauque: *J. Chem. Phys.* **62** (1957) 4041.
- 11) W.P. Pratt, Jr., S.S. Rosenblum, W.A. Steyert and J.A. Barclay: *Cryogenics* **17** (1977) 689.
- 12) W.A. Steyert: *J. Appl. Phys.* **49**(1978)1227.
- 13) C. Delpuech, R. Beranger, G. Bon Mardion, G. Claudet and A.A. Lacaze: *Cryogenics* **21** (1981) 579.
- 14) J.A. Barclay and W.A. Steyert: Los Alamos National Laboratory Report LA-8134 (February 1980).
- 15) J.A. Barclay: *Cryogenics* **20** (1980) 467.