一次磁気相転移を示す化合物の 磁気熱量効果 —高効率磁気冷凍をめざして—

和田裕文* 志賀正幸**

はじめに

冷凍技術とは低温生成技術のことであり、現代社会になく
てはならない技術である。身近なところでは冷蔵庫やクーラ
ーなどに、工業分野では天然ガス、酸素、窒素やヘリウムな
どのガス液化機などに応用されている。このような冷凍機の
原理はいずれも気体の断熱膨張やジュール・トムソン効果を
用いた気体冷凍である。ところが20世紀も終わりを迎える
頃になって、これらの気体冷凍に問題が生じてきた。ひとつ
はクーラーや冷蔵庫の冷媒に使われているフロンガスがオゾ
ン層を破壊するという問題である。もうひとつはガス液化機
の効率の低さが省エネルギー化を妨げている点である。

磁気冷凍は気体冷凍に比べ高効率であり、環境にやさしい
冷凍法であることから広く注目を集めてきた。そしてここ
10年ほどの間にアメリカを中心として新たな発展があり、
実用化に見込みのある冷凍機が提案されてきた。このような
状況において、磁気冷凍機実現のために、高性能の磁気冷凍
作業物質を開発することは材料科学の立場からきわめて重要
である。本稿ではこのような物質として一次の磁気相転移を
示す化合物をとりあげる。

1. 磁気冷凍の原理

ある温度で強磁性体や常磁性体に磁場を加えると、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。ま
た、逆に断熱状態で磁場を減少させると、磁性体の温度は低
下する。これらの現象は磁気熱量効果として知られている。
磁気冷凍とはこの磁気熱量効果を利用した冷凍法である。図
1(a)に典型的な磁性体のエントロピーの温度依存性を示す。
この図で温度 T_1 において磁場を 0 から H_1 まで増加させた
とき磁性体のエントロピー変化 ΔS_M は線分 AB で表され
る。磁性体はこのエントロピー変化に相当する熱量 $\Delta Q =$
 $\Delta S_M T_1$ を熱浴に放出する。一方、断熱状態で磁場を H から
0 に戻したときの磁性体の温度低下は図 1(a)の線分 BC にな
る。これは断熱温度変化 ΔT_{ad} とよばれるが[†]、この量を
磁気熱量効果ということもある。したがって、AB の等温磁
化過程と BC の断熱消磁過程を組み合わせれば冷却を行うこ
とができる。これは Debye と Giauque によって提案された
「断熱消磁法」に他ならない⁽¹⁾⁽²⁾。断熱消磁法は単発の冷却
であるが、これらの過程を冷凍サイクルに組み込むことによ
ってサイクル運転を行う磁気冷凍が可能となる。4 K 以下の
極低温で用いられる冷凍サイクルはカルノーサイクルであ
る。これは H_1 の磁場の他に $0 < H_0 < H_1$ である磁場 H_0 を用
いて図 1(a)に示した $A' \rightarrow B \rightarrow C' \rightarrow D$ のサイクルを考えれば
よい。図 1(b)に示した装置を用いて最初に T_1, H_0 の状態
(A')から出発し、(i)高温熱浴側の熱スイッチを入れ $H_0 \rightarrow H_1$
へと等温磁化させる ($A' \rightarrow B$)、磁性体は熱を高温熱浴に放出
する、(ii)両方の熱スイッチを切り $H_1 \rightarrow H_0$ へ断熱減磁する
($B \rightarrow C'$)、このとき磁性体の温度は T_1 から T_0 へ低下する、

* 京都大学助教授；工学研究科材料工学専攻(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

** 京都大学教授；工学研究科材料工学専攻

Magnetocaloric Effects of First-order Magnetic Phase Transition Systems—Towards High Efficient Magnetic Refrigeration—;
Hirofumi Wada, Masayuki Shiga(Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto)

Keywords: magnetocaloric effect, first-order phase transition, metamagnetism, magnetic refrigeration, active magnetic regenerator

† 普通、 ΔT_{ad} は磁化の場合の断熱温度変化を指すので、温度 T_2 の ΔT_{ad} が線分 BC であるという。

2000年6月9日受理

図1 (a)磁性体のエントロピーの温度変化の模式図。
(b)カルノー磁気冷凍機の原理。

(iii)低温側の熱スイッチを入れ $H_0 \rightarrow 0$ へ等温消磁する ($C' \rightarrow D$)，低温熱浴から磁性体に熱が流入する，(iv)断熱状態にして $0 \rightarrow H_0$ へ断熱磁化する ($D \rightarrow A'$) とサイクルは一周する．図1(a)に見られるように，幅広い冷凍温度幅を得るためには磁気熱量効果の大きい物質が要求される．しかしながら高温になると一般に固体の格子振動によるエントロピー(格子エントロピー)が大きくなるので，磁場によって制御できるエントロピー変化は相対的に小さくなり，その結果上に述べたカルノーサイクルでは冷却温度幅を十分に取ることができない．このため1970～80年代にかけては20 K～室温の磁気冷凍については蓄冷器を用いたさまざまな冷凍サイクルの研究が行われてきた．この間の発展については橋本らの成書に詳しい⁽³⁾．しかしながら，いずれの磁気冷凍技術も実用化には至っていなかった．

1990年代に入って Active Magnetic Regenerator(AMR)型冷凍機とよばれる新しい磁気冷凍機がアメリカで開発され⁽⁴⁾，実用化に見通しがつくようになってきた．AMR とは磁気冷凍作業物質が蓄冷器の役割を兼ねた冷凍方式である．図2(a)にAMRの原理図を示す⁽⁵⁾．低温熱源と高温熱源の間に磁気冷凍作業物質がおかれるが，そのなかを熱交換ガスが循環する仕組みになっている．冷凍サイクルは，(i)熱交換ガスが低温側にある状態でAMRを断熱磁化して温度を上げる，(ii)ディスプレイサーを移動させて熱交換ガスを低温側から高温側に移す，ガスはAMRから熱を受け取り排熱用

図2 (a)AMR 型磁気冷凍機の仕組み。
(b)AMR ベッドと熱交換ガスの温度プロファイル． T_H ， T_C はそれぞれ高温熱源，低温熱源の温度を表す．

熱交換器で排出する，(iii)ガスが高温側にある状態でAMRを断熱消磁して温度を下げる，(iv)ディスプレイサーを移動させてガスを高温側から低温側に移す，ガスはAMRによって冷却され吸熱用熱交換器で熱を吸収する，という過程をたどる．図2(b)にAMRとガスの温度プロファイルを示す．アメリカではすでに小型の液化水素製造機の試作が進められ⁽⁶⁾，さらに4 Kから室温に至るまでさまざまな温度領域を対象としたAMR型冷凍機が提案されている⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾．いずれの場合でも対象とする温度領域において ΔS_M や ΔT_{ad} の大きなAMR用の作業物質が必要であることはいうまでもない．なおAMRについては沼澤の優れた解説がある⁽¹⁰⁾．このように磁気冷凍が本格的な実用を迎えつつある現状において，より大きな磁気熱量効果を示す物質の開発が以前にも増して強く望まれている．これまでのところ，磁気熱量効果の研究対象は主として常磁性体かキュリー温度近傍の強磁性体(二次転移物質)であった．ところが最近室温付近で一次の相転移を示すFeRhや $Gd_5(Si_2Ge_2)$ が極めて大きな磁気熱量効果を示すことが見出され大きな反響を呼んでいる⁽¹¹⁾⁽¹²⁾．

筆者らはこれまで一次転移を示す物質のなかでとくに強磁性から常磁性へと転移する化合物に着目し，磁気熱量効果の研究を行ってきた．ある種の遷移金属と希土類金属の化合物の中には低温でフェリ磁性から常磁性へ一次転移するものがある．これらの化合物はキュリー温度以上で磁場によって常磁性から強磁性へのメタ磁性転移を起こすことが知られているが，これは磁場によって大きなエントロピー変化が起こることを示唆している．大きな磁気熱量効果を得るには，

(1) キュリー温度における磁気エントロピーの変化が大きく、格子エントロピーに比べて小さくないこと。

(2) 磁場中でもシャープな一次転移が保たれていること。

(3) 磁場をかけるとキュリー温度が大きく上昇すること。が重要である。本稿では対象温度域を 50 K 以下として ErCo_2 と DyMn_2Ge_2 の磁気熱量効果の結果を紹介し、一次転移物質の磁気熱量効果の特性について議論する。またあわせて磁気冷凍材料への応用の可能性についても考察する。

2. 磁気熱量効果の測定方法

磁場によるエントロピー変化 ΔS_M や断熱温度変化 ΔT_{ad} は図 1 のようなエントロピーの温度変化を種々の磁場のもとで測定することによって得られるので、磁気熱量効果の測定には磁場中における比熱測定がよく用いられる。またマックスウェルの関係式によってエントロピー S の磁場変化は磁化 M の温度変化と

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad (1)$$

のように結ばれている。この式を積分して

$$\Delta S_M = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (2)$$

を得る。したがっていろいろな磁場のもとで磁化の温度変化を詳細に測定し、それを磁場で積分すればその温度における ΔS_M を求めることができる。通常 $(\partial M/\partial T) < 0$ であるので ΔS_M も負の値を取る。またこの式から T_C で $|\partial M/\partial T|$ が無限大になる一次転移物質は ΔS_M の絶対値も大きいことが予想される。断熱温度変化 ΔT_{ad} は直接断熱消磁実験によって測定することもできるが、 $(\partial M/\partial T)$ および比熱 C を用いて、

$$\Delta T_{ad} = - \int_0^H \left(\frac{T}{C}\right)_H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (3)$$

と表すこともできる。しかし実際はゼロ磁場での比熱のデータがあれば式(4)を用いて有限の磁場のもとでのエントロピーが得られるので、それから ΔT_{ad} を求めるほうが容易である。筆者らは磁場中比熱測定と SQUID による磁化測定を併用して磁気熱量効果を評価している。

3. ErCo_2 の磁気熱量効果⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾

立方晶ラーベス相化合物 ErCo_2 はキュリー温度 $T_C=32$ K でフェリ磁性から常磁性へと一次転移する。単結晶を用いた磁化曲線によって T_C よりも高温で磁場によって常磁性からフェリ磁性へのメタ磁性転移が生じることが報告されている⁽¹⁶⁾。この結果から T_C が磁場 0.80 MA/m ($\mu_0 H$ で表すと 1 T, 以下同じ) あたり 2 K 程度上昇していることが推定され、 ErCo_2 が前述の(2)と(3)の特性を満足していることがわかる。また私たちの以前の比熱の研究によってゼロ磁場での T_C におけるエントロピージャンプは 9 J/Kmol あることがわかっている⁽¹⁷⁾。これは T_C 直上の全エントロピーの約

40%に相当し、全エントロピーに対する磁気的なエントロピーの寄与が大きく、(1)の条件も満たしている。

図 3 に磁場中比熱測定の結果から求めた $H=0, 2.39$ MA/m (3 T), 3.98 MA/m (5 T) におけるエントロピーの温度依存性を示す。試料は単結晶で磁場は磁化容易方向である $\langle 111 \rangle$ 方向にかけている。まずどの磁場においてもエントロピーは一次転移点で大きなジャンプを示しており、 ErCo_2 が 3.98 MA/m (5 T) の磁場までシャープな一次転移を起こしていることがわかる。また T_C の磁場依存性も大きい。図 4 と図 5 に図 3 から求めた ΔS_M と ΔT_{ad} の温度依存性(丸印)を示す。 ΔS_M はゼロ磁場での T_C で鋭い立ち上がりを示し、シャープなピークを取った後に減少する。 ΔS_M の最大値は磁場によってあまり大きく変化せず、一方ピークの温度幅が磁場とともに拡大する。これは一次転移の特徴である。 ΔT_{ad} も同じような温度変化を示すが、 ΔS_M よりもピークは鋭い。 ΔT_{ad} の最大値は 3.98 MA/m (5 T) の磁場では 10 K に達している。ごく最近カナダの Giguere らはわれわれと同じような発想から ErCo_2 の磁気熱量効果を測定し発表した⁽¹⁸⁾。彼らのデータでは比熱測定から求めた ΔS_M や ΔT_{ad} と磁化測定から求めたそれらの間に大きな違いが見られている。そこでわれわれも磁化測定を行い磁気熱量効果を求めてみた。その結果を図 4 と図 5 に線で示す。われわれの結果では両者はほぼ一致しており、どちらの方法を採用しても問題ないことがわかる。表 1 に本研究で得られた ΔS_M と ΔT_{ad} の最大値を他の代表的な希土類化合物のそれとともに示すが、磁場が 5 T であることを考えると、 ΔS_M や ΔT_{ad} の最大値は RNi_2 (R =希土類)のそれよりも大きく、磁気冷凍作業物質として有望であるといわれている RAI_2 系化合物と比較しても同程度かそれ以上の値を持つ。また他の RCO_2 では $R=\text{Ho}$ の場合に ΔT_{ad} が報告されているが、 ErCo_2 の ΔT_{ad} の最大値はその倍程度の大きさに達している。

ΔS_M や ΔT_{ad} の大きい温度領域を制御することは磁気冷凍

図 3 ErCo_2 の $H=0, 2.39$ MA/m ($\mu_0 H$ で表すと 3 T, 以下同じ), 3.98 MA/m (5 T) におけるエントロピーの温度変化。

図4 ErCo₂の磁場によるエントロピー変化 ΔS_M の温度依存性. 丸印は磁場中比熱測定によって, 線は磁化測定によって求めた ΔS_M を表す.

図5 ErCo₂の断熱温度変化 ΔT_{ad} の温度依存性. 丸印は磁場中比熱測定から, 線は磁化測定から求めた.

表1 代表的な化合物の磁気熱量効果.

化合物	磁気転移点(K)	印加磁場 $\mu_0 H$ (T)	$ \Delta S_M $ の最大値 (J·K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔT_{ad} の最大値 (K)
ErCo ₂	32.0	5.0	10.5	10.0
Er(Co _{0.95} Ni _{0.05}) ₂	19.0	5.0	10.6	9.1
Er(Co _{0.90} Ni _{0.10}) ₂	12.4	5.0	8.4	9.5
DyMn ₂ Ge ₂	40	5.0	5.5	7.0
GdNi	70	7.0		7.5 ⁽²⁸⁾
GdPd	38	7.0		8.7 ⁽²⁸⁾
TbNi ₂	37	7.5	3.6 ⁽²⁹⁾	11 ⁽²⁹⁾
HoNi ₂	13	5.0	6.3 ⁽³⁰⁾	
ErNi ₂	6	5.0	6.9 ⁽³⁰⁾	
(Gd _{0.10} Dy _{0.90})Ni ₂	28	7.5	4.8 ⁽²⁹⁾	10.8 ⁽²⁹⁾
DyAl ₂	63.9	7.5	3.2 ⁽³¹⁾	9.18 ⁽³²⁾
ErAl ₂	13	7.5	4 ⁽³¹⁾	14.3 ⁽³²⁾
(Dy _{0.5} Er _{0.5})Al ₂	38	7.5		10.5 ⁽³²⁾
Er ₃ AlC	5.5	7.5		12.8 ⁽³³⁾
HoCo ₂	82	6.0		5.1 ⁽³⁴⁾
Fe _{0.49} Rh _{0.51}	313	0.65		-6.9 ⁽¹¹⁾
		1.95		-12.9 ⁽¹¹⁾
Gd ₅ (Si ₂ Ge ₂)	277	2	2.8 ⁽¹²⁾	9.3 ⁽¹²⁾
		5	3.6 ⁽¹²⁾	15.2 ⁽¹²⁾

作業物質としての応用を考える上で重要である. ErCo₂のCoを少量のNiで置換すると T_C が急速に減少することが知られている⁽¹⁹⁾. そこでEr(Co_{1-x}Ni_x)₂の $x=0.05$ と 0.10 についても磁気熱量効果を調べた. 図6にゼロ磁場での比熱の結果を示す. $x=0.05$ では T_C は20 K付近まで低下するが, 鋭い一次転移は観測された. しかし10%Niを置換すると転移はかなりブロードになっている. 3.98 MA/m (5 T)の磁場をかけたときの ΔS_M や ΔT_{ad} をそれぞれ図7, 図8に示す. 興味深いことにNiで置換すると ΔS_M , ΔT_{ad} ともピーク位置は変わるが, ピークの高さや幅はあまり変わらない. これら

図6 Er(Co_{1-x}Ni_x)₂の単位体積あたりの比熱の温度変化. 点線で示してあるのは代表的な磁性蓄冷材であるEr₃Niの比熱であり, 低温におけるEr(Co_{1-x}Ni_x)₂の単位体積あたりの比熱が大きいことを示すために図示した.

の事実はEr(Co_{1-x}Ni_x)₂は大きな磁気熱量効果を保ったまま磁気転移温度を変化させられる系であることを示している.

4. DyMn₂Ge₂の磁気熱量効果⁽²⁰⁾

DyMn₂Ge₂は正方晶ThCr₂Si₂型構造をもち, DyとMnが磁気モーメントを持つ. 低温ではこれらは反平行に結合したフェリ磁性を示すが, $T_L=36$ Kと $T_H=40$ Kでそれぞれ

図7 磁場を 3.98 MA/m (5 T) かけた場合の $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ のエントロピー変化 ΔS_M の温度依存性。

図8 $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ の断熱温度変化 ΔT_{ad} の温度依存性。磁場は 3.98 MA/m (5 T) かけた場合である。

一次転移を起こし、中間相をはさんで T_H 以上で Mn 副格子のみが反強磁性にオーダーする⁽²¹⁾。したがって Dy のモーメントは 40 K で磁気秩序を失い、それによって大きなエントロピーが開放される。中間相の磁気構造は確立していないが、 c 軸方向に 3 倍の周期を持つ長周期構造であるといわれている⁽²²⁾。ゼロ磁場の比熱には 36 K と 40 K に鋭いピークが見られ、それに対応してエントロピーには 2 段のジャンプが観測されている⁽²³⁾。一次転移によるエントロピージャンプは T_H 直上の全エントロピーの 36% と大きい。ところでこの物質は磁気異方性が非常に大きく、多結晶を用いて磁場中で比熱を測定すると T_H での転移がブロードになってしまうことがわかった。そこでわれわれは単結晶を用いた磁化測定によって磁気熱効果の評価した。図 9 に代表的な磁場における DyMn_2Ge_2 の磁化温度曲線を示す。磁場は磁化容易方向である c 軸方向にかけている。磁場が 0.40 MA/m (0.5

図9 DyMn_2Ge_2 の種々の磁場における磁化温度曲線。

図10 DyMn_2Ge_2 の磁場によるエントロピー変化 ΔS_M の温度依存性。

T) 以上の場合、磁化温度曲線は T_L と T_H に跳びが観測された。高温側の転移点 T_H は磁場とともに増加し、3.58 MA/m (4.5 T) では 56 K に達している。それに対して低温側の転移点 T_L はほとんど磁場によらない。また 2.39 MA/m (3 T) 以上の磁場では T_L 直上で磁化が増大するという現象が見られているが、これは中間相の磁気構造に由来する。図10と図11に DyMn_2Ge_2 の ΔS_M と ΔT_{ad} の温度依存性を示す。 ΔS_M の温度依存性は台形のようなかたちをしており、その最大値はあまり磁場に依存しないが、温度幅は磁場とともに増加する。これは磁場の下でもシャープな一次転移が起こっているからである。さらに注目すべき点として磁場が大きくなると T_L 近傍での ΔS_M がプラスになるということである。これは T_L での磁化が増加することに対応している。 ΔT_{ad} も同じよ

図11 DyMn₂Ge₂ の断熱温度変化 ΔT_{ad} の温度依存性.

うに台形型の温度依存性を示している. 表1に示すように DyMn₂Ge₂ の ΔS_M と ΔT_{ad} の最大値はともに ErCo₂ に及ばないが, この化合物の特徴は比較的弱い磁場でも大きな ΔS_M と ΔT_{ad} が得られることであるといえよう. なお DyMn₂Ge₂ の磁気熱量効果が ErCo₂ ほど大きくない理由のひとつは, 2つの一次転移のうち T_H の転移のほうだけが大きな磁気熱量効果を起こし, T_L の転移はほとんど磁気熱量効果を示さないか, または逆符号の寄与をするからである. すなわち中間相の存在がネックになっている. この中間相は同じような一次転移を示す GdMn₂Ge₂ や TbMn₂Ge₂ には見られないので⁽²¹⁾, 今後置換効果などで中間相を取り除ければより大きな磁気熱量効果が得られると期待される.

5. 一次転移物質の磁気熱量効果の特性

一次転移を示す化合物の磁気熱量効果をまとめると,

(1) ΔS_M や ΔT_{ad} はゼロ磁場での一次転移点で急激に立ち上がりを見せ, 最大値を取る.

(2) ΔS_M や ΔT_{ad} の最大値は磁場にあまり依存しないが, その温度幅は磁場によって大きく変化する.

という特徴があることがわかる. 通常の二次転移物質では ΔS_M や ΔT_{ad} の温度依存性はキュリー温度を頂点とした山型を示し, その最大値も磁場に強く依存するが, 一次転移物質ではまったく異なった特徴が現れる. 云いかえれば狭い温度範囲であっても比較的弱い磁場で大きな磁気熱量効果が現れるところが一次転移の特徴である. また ΔS_M の最大値はゼロ磁場における一次転移点でのエントロピージャンプの大きさで決まることがわかる. この意味でいかに大きなエントロピージャンプを示す物質を探し出すかが重要である. 希土類化合物の場合はこのエントロピージャンプは結晶場による J 多重項の縮退で決まると考えてよい. たとえば ErCo₂ では常磁性状態での結晶場の基底状態は4重縮退であると考えられており, キュリー温度以下で磁気秩序によって分裂して

いたレベルが一挙に4重項に縮退するのでおおよそ $R \ln 4 = 11.5 \text{ J/Kmol}$ に近いエントロピージャンプが現れる⁽¹⁷⁾.

一方, 断熱温度変化 ΔT_{ad} は一次転移温度の磁場依存性が大きいほど大きくなる. 熱力学的に T_C の磁場依存性は,

$$\frac{\partial T_C}{\partial H} = -\frac{\Delta M}{\Delta S} \quad (4)$$

と表される. ここで ΔS はエントロピージャンプ, ΔM は T_C における磁化の跳びである. 上に述べたように ΔS が大きいことは ΔS_M を大きくする上で望まれるので, 結局 $\partial T_C / \partial H$ を大きくするには ΔM の大きいことが重要となる.

磁気異方性や結晶の対称性は多結晶体の磁気熱量効果に大きな影響を与える. 本稿で紹介した物質はいずれも大きな磁気異方性を示す化合物であり, 5 T 程度の磁場では磁気モーメントは磁化容易方向を向いたままである. そのため各磁気モーメントは磁場の磁化容易方向への射影成分を感じることであり, 多結晶体では磁気モーメントの感じる磁場に分布ができる. ErCo₂ は立方晶であるので, この磁場の分布は小さい. 実際多結晶を用いた測定でも単結晶とほとんど変わらない結果が得られている. それに対して対称性の低い DyMn₂Ge₂ では磁場の分布が大きく転移がブロードになってしまう. 最近室温付近で一次転移を示す Gd₅(Si₂Ge₂) が巨大磁気熱量効果を示すことがアメリカの AMES のグループによって報告された⁽¹²⁾. 表1に示すようにこの物質の ΔT_{ad} の最大値は 1.59 MA/m (2 T) で 8 K, 3.98 MA/m (5 T) では 15 K にも及ぶ. Gd は軌道角運動量がゼロであるので, 磁気異方性が小さい. このため多結晶体でも単結晶と同様の磁気熱量効果が観測される. このように単結晶が得られにくい場合は磁気異方性の小さい Gd の化合物か対称性の高い物質を用いることも大事である.

6. 磁気冷凍材料への応用の可能性

第1節に述べたように, 現在もっとも有望な磁気冷凍法は AMR 型の磁気冷凍機であり, ささまざまな温度領域での応用が提案されている. 低温では液化水素の製造プラントが最初のターゲットであったが, 今後液体ヘリウムの製造も視野に入ってくるであろう. 最近磁性蓄冷材を用いた気体冷凍機 (GM 冷凍機) が 2 K 付近まで到達できるようになったとはいえ, まだまだ液体ヘリウムの用途は広い. したがって本稿で示したような物質もこのようなガス液化用冷凍機の作業物質として応用されることが期待される. ところで元来蓄冷器は広い温度範囲をカバーすることを想定しているので, 作業物質は多層構造を持った複合磁性体でもよい. そうなると一次転移のように狭い温度範囲でも弱い磁場で大きな磁気熱量効果を示す物質の方が有利である. このことは室温付近の冷凍では一層重要になる. 最近 Zimm らは室温付近で作動する AMR 型の磁気冷凍機を提案している⁽⁹⁾. 彼らは作業物質として Gd を想定し, 熱交換流体に水を考えているが, 3.98 MA/m (5 T) の磁場を用いたときで 600 W の冷凍能力

文 献

と60%のカルノー効率を、1.19 MA/m(1.5 T)のとき200 Wと30%を試算している。3.98 MA/m(5 T)はともかく、1.19 MA/m(1.5 T)といえば現在の希土類永久磁石で手の届く磁場である。したがって、磁気熱量効果の大きな一次転移物質が開発されれば、近い将来永久磁石とディスプレイを電気で動かすだけのAMR型磁気冷凍機が小型の冷凍庫や冷蔵庫に応用される可能性は高い。最後に蛇足であるが、図6に示したように $\text{Er}(\text{Co}_{0.85}\text{Ni}_{0.15})_2$ の単位体積あたりの低温比熱はGM冷凍機の磁性蓄冷材として有名な Er_3Ni と同程度の大きさであり、そちらへの応用の可能性もあるかもしれない。

お わ り に

磁気冷凍作業物質の開発で世界的な指導者であるAMESのGschneidner教授はJ. Magn. Magn. Magn. 誌で特集されたMagnetism beyond 2000の中で磁気冷凍の将来について次のように述べている⁽²⁴⁾。

「磁気冷凍は効率がよく、また環境にやさしいので近い将来急速に発展する冷凍技術である。一層の研究努力によってさまざまな温度領域でより高性能の新しい磁気冷凍作業物質はかならず発見されるであろう。そのためには物質探索だけでなく、作製プロセスに至るまでの総合的な基礎研究が必要である」。

とくに地球的な規模で温暖化現象が問題となっている今、磁気冷凍は改めて注目を集めるようになってきている。またあわせてヘリウムレスマグネット進歩など、かつて磁気冷凍を実用化するには困難であると考えられてきた壁が克服されつつある。

新物質については世界中で探索が行われている。本原稿執筆中にも中国から Ni_2MnGa 合金において大きな磁気エントロピー変化があるという報告がなされた⁽²⁵⁾。この合金は強磁性で熱弾性マルテンサイトを示す系であり、大きな双晶磁歪を示すことで話題を集めている物質である⁽²⁶⁾。

ふりかえるとこれまで日本は磁気冷凍技術の発展に多大な貢献をしてきた。20 Kからのヘリウム液化用磁気冷凍機の試作もGM冷凍機に用いられる磁性蓄冷材の開発も日本の発明によるところが大きい⁽²⁷⁾。このような歴史的な伝統の上にたち、今後も新たな磁気熱量効果材料の研究や冷凍技術の開発が我が国から生み出されていくことを期待したい。

本稿をまとめるにあたり、㈱東芝の栗山 透氏にはAMRの文献について教えていただきました。ここで紹介したわれわれの結果は京都大学の留河 悟氏、田部雄治氏、東京都立大学の佐藤英行教授、菅原 仁博士との共同研究によるものです。なお、研究費の一部は文部省科学研究費基盤研究(B)による援助を受けたことを付記する。

- (1) P. Debye: Ann. Physik, **81**(1926), 1154.
- (2) W. F. Giauque: J. Am. Chem. Soc., **49**(1927), 1870.
- (3) 長谷田泰一郎, 橋本巍洲: 夢の磁気冷凍技術, 工業調査会, (1983). および橋本巍洲: 磁気冷凍と磁性材料の応用, 工業調査会, (1987).
- (4) A. J. DeGregoria, L. J. Feuling, J. F. Laatsch, J. R. Rowe, J. R. Trueblood and A. A. Wang: Adv. Cryog. Eng., **37**(1992), 875.
- (5) A. J. DeGregoria: Adv. Cryog. Eng., **37**(1992), 867.
- (6) D. Janda, T. DeGregoria, J. Johnson, S. Kral and G. Kinard: Adv. Cryog. Eng., **37**(1992) 891.
- (7) J. W. Johnson and C. B. Zimm: J. Appl. Phys., **79**(1996), 2171.
- (8) A. Smaili and R. Chahine: Cryogenics, **38**(1998), 247.
- (9) C. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., M. Osborne and I. Anderson: Adv. Cryog. Eng., **43**(1998), 1759.
- (10) 沼澤健則: 低温工学, **32**(1997), 192.
- (11) M. P. Annaorazov, K. A. Asatryan, G. Myalikgulyev, S. A. Nikitin, A. M. Tishin and A. Tyurin: Cryogenics, **32**(1992), 867.
- (12) V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr.: Phys. Rev. Lett., **78**(1997), 4494.
- (13) H. Wada, S. Tomekawa and M. Shiga: J. Magn. Magn. Mater., **196-197**(1999), 689.
- (14) H. Wada, S. Tomekawa and M. Shiga: Cryogenics, **39**(1999), 915.
- (15) H. Wada: 投稿準備中
- (16) V. V. Aleksandryan, N. V. Baranov, A. I. Kozlov and A. S. Markosyan: Phys. Met. Metall., **66**(1988), 50.
- (17) H. Imai, H. Wada and M. Shiga: J. Magn. Magn. Mater., **140-144**(1995), 835.
- (18) A. Giguere, M. Foldeaki, W. Schnelle and E. Gmelin: J. Phys. Condens. Matter, **11**(1999), 6969.
- (19) M. R. Soares, A. Y. Takeuchi, F. Garcia, S. F. da Cunha and M. E. Massalami: J. Magn. Magn. Mater., **202**(1999), 479.
- (20) H. Wada, Y. Tanabe, K. Hagiwara and M. Shiga: to be published in J. Magn. Magn. Mater.
- (21) T. Shigeoka: J. Sci. Hiroshima Univ. A, **48**(1984), 103.
- (22) G. Venturini, B. Malaman, K. Tomala, A. Szytuła and J. P. Sanchez: Phys. Rev. B, **46**(1992), 207.
- (23) H. Wada, H. Yamaguchi and M. Shiga: J. Magn. Magn. Mater., **152**(1996), 165.
- (24) V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr.: J. Magn. Magn. Mater., **200**(1999), 46.
- (25) F. Hu, B. Shen and J. Sun: Appl. Phys. Lett., **76**(2000), 3460.
- (26) K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley and V. V. Kokorin: Appl. Phys. Lett., **69**(1996), 1966.
- (27) 橋本巍洲: まてりあ, **36**(1997), 126.
- (28) C. B. Zimm, E. M. Ludeman, M. C. Severson and T. A. Henning: Adv. Cryog. Eng., **37**(1992), 883.
- (29) K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, M. J. Gailloux and H. Takeya: Adv. Cryog. Eng., **42**(1996), 465.
- (30) A. Tomokiyo, H. Yayama, H. Wakabayashi, T. Kuzuhara, T. Hashimoto, M. Sahashi and K. Inomata: Adv. Cryog. Eng., **32**(1986), 295.
- (31) T. Hashimoto, K. Matsumoto, T. Kurihara, T. Numazawa, A. Tomokiyo, H. Yayama, T. Goto, S. Todo and M. Sahashi: Adv. Cryog. Eng., **32**(1986), 279.
- (32) K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky and S. K. Malik: Adv. Cryog. Eng., **42**(1996), 475.
- (33) V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr.: Adv. Cryog. Eng., **42**(1996), 423.
- (34) S. A. Nikitin and A. M. Tishin: Cryogenics 1991, **167**(1991), 31.