

Gd-Dy 系ガーネットの ADR (断熱消磁冷却) への応用

沼澤健則 (独立行政法人 物質・材料研究機構 強磁場研究グループ)

Magnetocaloric effect of Gd-Dy garnets for ADR system below 2 K

T. Numazawa (Tsukuba Magnet Lab, NIMS)

A large magneto caloric effect (MCE) has been observed in $(Dy_xGd_{1-x})_3Ga_5O_{12}$ garnet single crystals below 2 K. The experimental results on specific heat show; (1) peak temperature of the specific heat decreases from 0.85 K at $x=0$ to 0.6 K at $x=0.05$, (2) temperature dependence of the specific heat at $0 < x < 0.25$ is similar to $Gd_3Ga_5O_{12}$, keeping a broad and large peak value, (3) entropy change produced by the external magnetic field of 1 T in a $x=0.25$ sample is about twice as large as that of $x=0$ at 0.5 K. The large entropy likely based on the frustration in the $Gd_3Ga_5O_{12}$ is useful to enhance the MCE using the strong internal field provided by substituting the Dy ion for Gd ion.

1. はじめに

ADR (Adiabatic Demagnetization Refrigeration=断熱消磁冷却)は、20 世紀前半に確立された極低温の発生方法であり、今日、核断熱消磁による超低温生成に不可欠な実験技術として広く認知されてる。一方、比較的「高温」領域? ここでは数 10mK から数 K まで? は、希釈冷凍機、ヘリウム 3 冷凍機、GM あるいは Pulse Tube 冷凍機などの飛躍的な進歩によって、予算さえ許せば容易に得ることが可能である。しかし宇宙空間は例外であり、微小重力、機械振動、電力、空間・質量などの制約からこれらの冷凍機を用いるにはきわめて困難を伴う。ADR は磁性体の磁場による熱量効果 (磁気熱量効果) を利用するため、本質的に無重力下で作動させることが可能である。また、固体であることから単位体積あたりのエントロピー密度が大きく、小型軽量化に大きく貢献できる。しかし、宇宙空間での ADR は意外なことに実例がほとんどなく、宇宙での冷凍機による発生温度は 300 mK を切ったことはない。昨年、宇宙科学研究所による Astro-E に初めて本格的な ADR が搭載され、? 60mK を生成する予定であった (残念ながらロケットの問題により破棄された)。現在、これに続く Astro-EII にも同様に搭載が予定されており、成功すれば本格的な高エネルギー X 線天体観測が可能となる。

我々は ADR の宇宙応用に関して、NASA / Gaddard Space Flight Center および文部科学省宇宙科学研究所と共同で研究を進めている。この中で特に課題となっている

のが ADR に使用する磁性体である。従来から用いられている水和物系の磁性材料（例えば $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = \text{FAA}$ ）は反強磁性転移温度が $\sim 0.03\text{K}$ と低くエントロピー変化も十分に得られるが、化学的安定性に乏しく結晶成長が難しい。これに対し、我々が研究を進めてきたガーネット系磁性体は安定性、熱伝導性に優れ、高品位単結晶の育成が可能である。実用化への鍵を握る ADR 用の磁性材料として大きく注目されている。

2 . “連続” カルノーサイクル型 ADR

図 1 には、NASA で開発が進められている ADR システムの概念図を示す。通常の ADR はいわゆるワンショットの磁場励磁と消磁でカルノーサイクルを完結するため、磁場を励磁している間は冷却ステージを冷やすことができず切り離す必要がある。これに対し、NASA の方法では冷却ステージに密着した磁性体 S1 と次の磁性体 S2 が交互に冷却する方法をとるため、“連続” 的な冷凍が可能となる非常に巧妙なシステムとなっている（S2 は S1 の発熱も合わせて吸熱する役割をもつ）。このようなシステムでは、複数の冷却ステージを熱スイッチによって組み合わせ、最終的に高温側の熱溜へ排熱する必要があり、各磁性体がどのような温度領域を受け持つかが大変重要である。現状では 400mK 以下を有効に発生するガーネットが存在せず、FAA 等を用いざるおえないため、 $1\text{K} \sim 6\text{K}$ 領域でガーネットを適用しようと試みている。

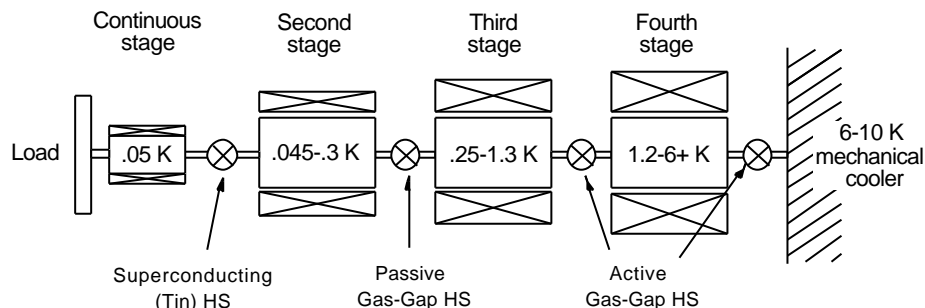


図 1 . 連続カルノーサイクル ADR 構成概念図

3 . Gd-Dy 系ガーネット

GdGa ガーネット ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} = \text{GGG}$) は超流動ヘリウム発生用磁気冷凍機に Grenoble の低温グループが採用して以来、最も代表的な磁気冷凍用磁性材料として認知されてきた。GGG はバブルメモリー用基板として高品位かつ大型結晶の育成方法が確立されており、また熱伝導性に優れる (4.2K で $\sim 1\text{W/cmK}$ 以上)。さらに、Gd 磁性イオンのモーメントが $J=7/2$ と大きくそのほとんどが 4K 領域でも有効であるため、磁場によって大きなエントロピー変化を発生させることができる。しかし、ゼロ磁場比熱のピークが $\sim 0.85\text{K}$ に存在するため、断熱消磁によって得られる最低到達温度が 0.5K 以下を切ることが難しく、 1K 以下の ADR には不向きであるとされてきた。こ

れに対し、 $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}=\text{DGG}$ は図 2 に示すように、0.4 K 付近にきわめてシャープな比熱を有し、より低温への到達が可能である。ところで、両者の比熱を較べると大きな相違が見られる。DGG は典型的な 型反強磁性転移を示すのに対し、GGG はブロードで大きな比熱をもつ。この比熱ピークと帯磁率とは大きな相関を示さず、0.35 K までは長距離的な磁氣的相互作用がほとんど存在しないことが知られている。ガーネット結晶構造において Gd イオンは c サイトを占有するが、このサイトは 2 つの三角格子配列をした副格子を形成し、Gd イオンは同じ副格子上にある 4 つのイオンと隣接する。これらは正三角格子を形成するため、反強磁性相互作用のフラストレーションを生じることが指摘されている。一方、DGG においては、Dy イオンは立方晶の結晶場の影響によって 7F_4 二重項の基底、 6F_3 二重項の励起、および 3 つの 8F_6 四重項の励起準位に分裂する、Kramers ion である。きわめて異方性が強く、容易軸方向に加えられた磁場で二重項の基底は容易に分裂するため、弱磁場でもエントロピー変化が大きいという特徴を有する。

筆者が両者の固溶体($\text{Dy}_x\text{Gd}_{1-x}$) $_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ に注目したのは、GGG のピークを如何に低下させられるのかという安易な発想であり、フラストレーションという高尚な(?) 概念はほとんど念頭になかった。さらに、単結晶育成において DGG は大型の結晶成長が難しく、Gd を入れていくことにより育成条件が緩和されやすいことも指摘しておく。図 3 には、 $X=0, 0.05, 0.25$ および 1 のゼロ磁場比熱測定結果を示す。Dy 濃度の増加に伴い比熱ピーク温度の減少がみられ、 $X=0.05$ においてはピーク自体が増加する。図 4 にはこれらをエントロピーに換算した計算結果を示す。測定点から 0 K までは外挿によるため一定の誤差を含むが、磁化測定などから高温側で補正することが可能である。 $X=0.25$ まで Dy によって置換された GGG は依然として大きなエントロピー値をもつ。これがフラストレーションと直接結びつくと考えられるべきかは即断できないが、単純に置換割合に比例するものでないことは確かである。一方、磁場を加えたときのエントロピー線図は大変興味深いものとなる。図 5 には 1 T と 5 T におけるエントロピー線図の比熱実験から求めた計算結果を示す。5 T の磁場を加えた場合、濃度依存性はほとんどみられず、この温度領域で飽和させるのに十分な磁場であることがわかる。一方、1 T では明らかに濃度依存性がみられ、濃度の増加と共にエントロピーが減少する傾向を示す。

ここでは、ADR の観点から次の点を指摘したい。第一に DGG の特性は 0.5 K 以下までの到達という点で大変望ましいものであるが、この温度領域では Kramers ion であるため二重項しか利用できずエントロピー変化の絶対値が限定されてしまう(ゼロ磁場のエントロピーが小さい)。第二に Dy イオンで置換した GGG は、予想に反して(?) GGG と大差ない大きなゼロ磁場エントロピーを示す。第三に比較的弱磁場領域では、Dy 置換 GGG の方がより大きなエントロピーの減少を示す、すなわちエントロピー変化が大きい。これは、宇宙のようなマグネットの電流や質量が限定されている環境下では大変重要な特性である。

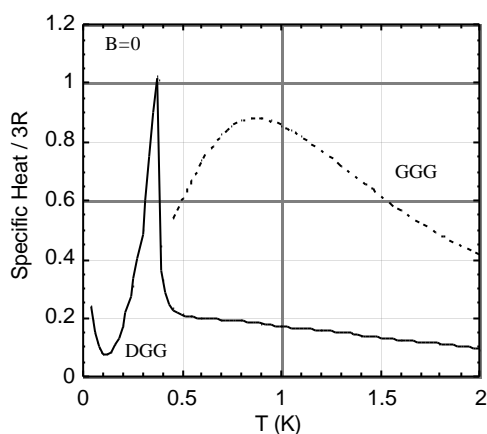


図2 . GGG と DGG の比熱

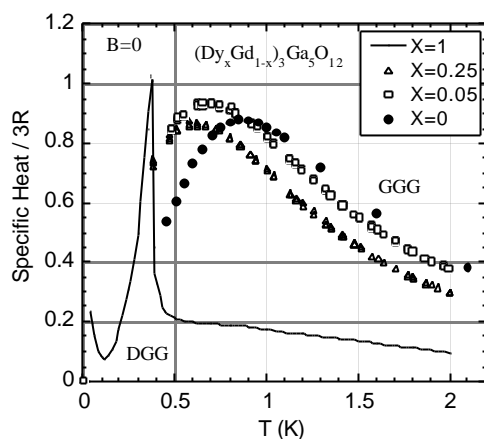


図3 . Dy 置換 GGG の比熱測定結果

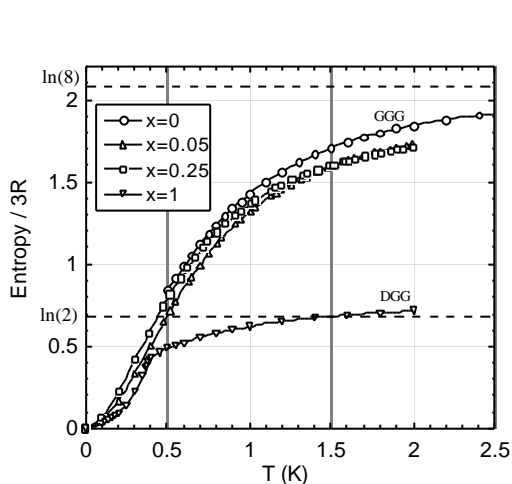


図4 . DGGG のゼロ磁場エントロピー

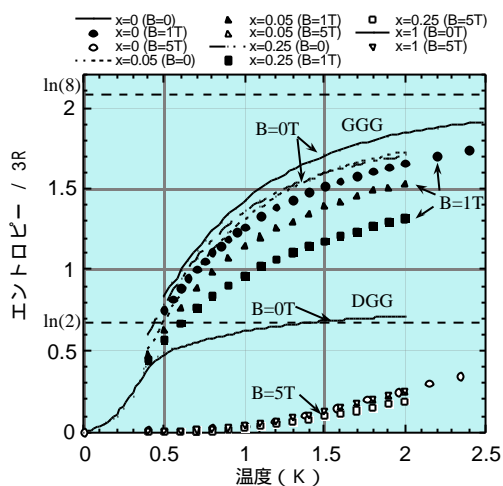


図5 . DGGG の磁場中エントロピー

4 . 結語

本研究は ADR への応用が先行し、物性的な観点からは甚だ不十分であることは明らかである。現在、 $X=0.75$ について比熱実験を行っているが、傾向としてはかなり DGG に近づくものの、依然として 型比熱とは異なった様相を示す。GGG はスピングラス相などの存在も指摘されており、筆者の浅学な知識ではますます混乱の極みである。ご興味をもたれた方々からの、ご教示・ご意見を期待する次第である。

参考文献 (スペースの関係上一部のみを記す)

- ・ P. Shirron, et al., Adv. Cryo. Eng. 45B, 1629 (2000)
- ・ W.I. Kinney and W.P. Wolf, J. Appl. Phys. 50(3), 2115 (1979)
- ・ W.K. Tsui, N. Kalechofsky, C.A. Burns and P. Schiffer, J. Appl. Phys. 85(8), 4512 (1999)