

# 磁気冷凍と巨大磁気熱量効果

## Magnetic Refrigeration and Giant Magnetocaloric Effect

和田裕文

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻

Hirofumi Wada

Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University

### 1. はじめに

近年, MRI を代表とする超伝導マグネットの普及などによって, 低温の需要がますます高まっている. 最近では超伝導ケーブルによる送電実験といった新たな低温利用技術も話題になっている. LTM センター誌の前身である極低温研究室月報の 77 号では, 新庄輝也氏(京大名誉教授)が 21 世紀の低温科学を展望しておられる[1]. 新庄氏はその中で, 磁気記録媒体を低温にすると, 記録密度の限界が 2 桁向上する可能性を指摘している. このように低温の利用は今後もますます増大しそうであるが, ここで注意すべきことは, 冷凍は必ず排熱を伴わなければならないということである. すなわち, われわれは低温を利用すればするほど, 地球の温暖化を促進しているわけである. ここにエネルギー効率が 高く, 省エネルギーの冷凍技術を開発する必要性が生じてきた. このような意味から, 近年注目を集めているのが磁気冷凍である. 磁気冷凍は次節で述べるように, 磁性体の磁気熱量効果を利用した冷凍技術であるが, エネルギー効率が 高く, コンプレッサが不要で動力が少なくすむため, 省エネルギーを図ることができる点が長所である. また, フロンなどを用いないので, 環境にやさしい冷凍法であるとも云われている. 本稿では磁気冷凍研究の現状を紹介し, 最近われわれが見出した物質を中心として, 磁気冷凍によって低温を生成するための物質の科学について解説する.

### 2. 磁気冷凍の原理

本誌の読者にとっては釈迦に説法であるが, まず磁気熱量効果の説明をしよう. 図 1 (a) は常磁性体のエントロピーの温度変化の模式図である. A の状態で磁性体に磁場  $H_1$  を加えると, 磁気モーメントが配向するので, 熱エネルギーによる乱れが減り, エントロピーは  $\Delta S_M$  だけ減少する. また, 断熱状態で磁場を取り除くと磁性体の温度は  $\Delta T_{ad}$  だけ低下する. これが磁気熱量効果で,  $\Delta S_M$  を (等温) エントロピー変化,  $\Delta T_{ad}$  を断熱温度変化と呼んでいる. 図 1 で  $0 < H_0 < H_1$  である磁場  $H_0$  を用い, aBcd のようにカルノーサイクルを作ると, よく知られた断熱消磁冷却になる. これは現在でも極低温領域で用いられている. より高温になると格子エントロピーが熱負荷になるので, 気体冷凍のように蓄冷器 (regenerator) を用いた冷凍サイクルが必要になる. 蓄冷器とは低温部と高温部をつなぐ熱交換器のことである. 現在最も有望であると考えられているのは, 磁気冷凍材料が蓄冷器の役割を兼ねた能動的蓄冷器 (active magnetic regenerator: AMR) とよばれる方式の磁気冷凍機である. 図 2 (a) に AMR 型磁気冷凍機の原理を示す. この冷凍機は AMR ベッド, 磁場, 熱交換器, およびディスプレイサーで構成されている. AMR ベッドとは磁気冷凍材料の微粒子を詰めたユニットのことで, この中をガス

や液体などの熱交換流体が通る仕組みになっている。この冷凍機は(1) 熱交換流体が低温側にある状態で AMR を断熱磁化して温度を上げる, (2) ディスプレーサーを移動させて熱交換流体を低温側から高温側に移す, 熱交換流体は AMR から熱を受け取り高温側熱交換器で排熱する, (3) AMR を断熱消磁して温度を下げる, (4) 熱交換流体を高温側から低温側に移す, 熱交換流体は AMR によって冷却され低温用熱交換器で吸熱する, という冷凍サイクルで運転される。その結果, AMR と熱交換流体の温度プロファイルは図 2 (b) のようになる。

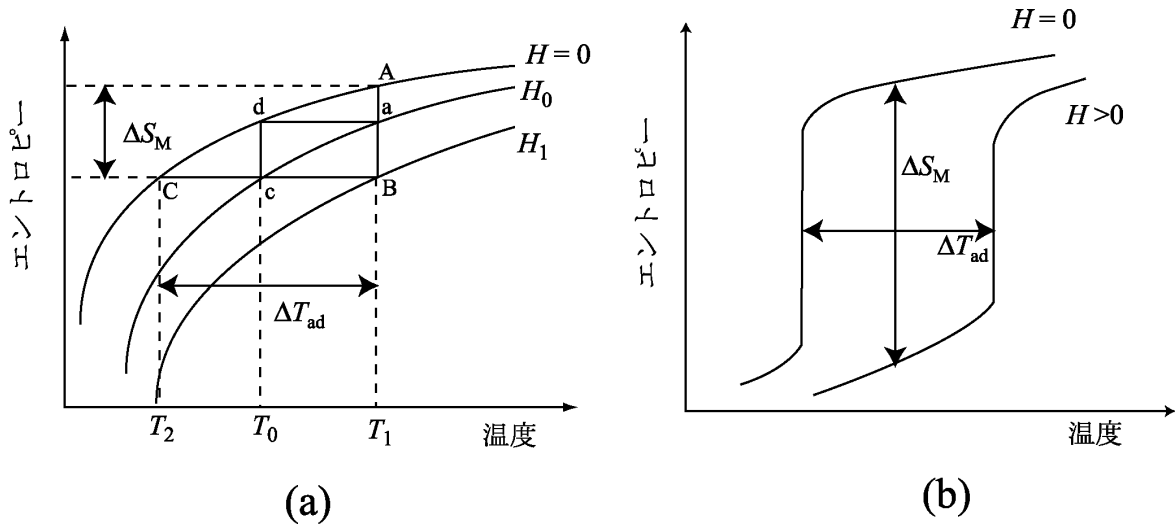


図 1 磁性体のエントロピーの温度依存性の模式図。(a) は常磁性体の場合, (b) は一次転移物質の場合。

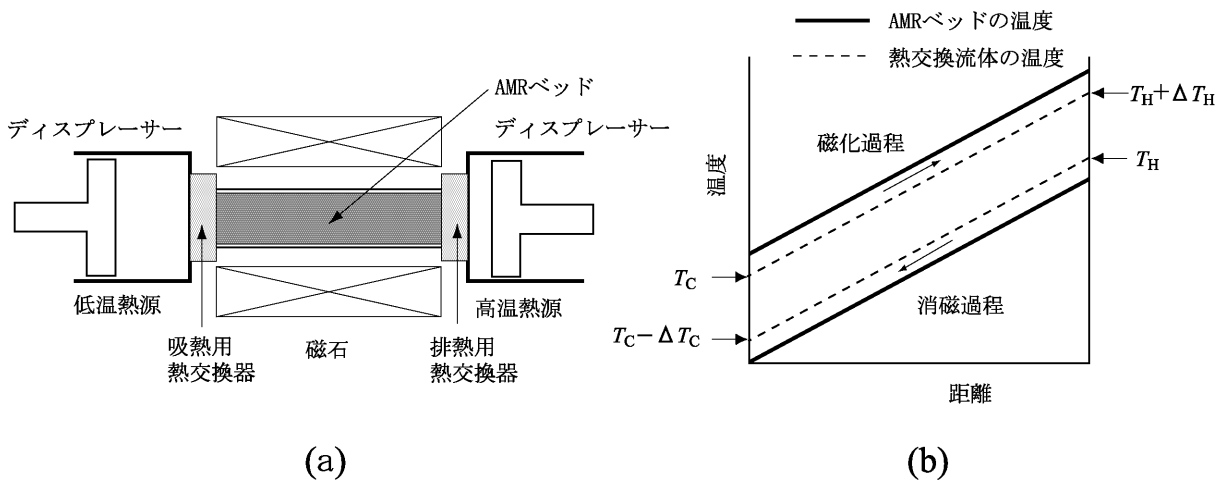


図 2 (a) AMR 型磁気冷凍機の構造。(b) AMR ベッドと熱交換流体の温度プロファイル。

1998 年に米国 Astronautics 社の Zimm らは AMR 型の室温磁気冷蔵庫を発表した[2]。この磁気冷蔵庫は磁気冷凍材料に Gd を用い, 熱交換流体には水を使用している。彼らは 5T の超伝導マグネットの中で 2 本の AMR ベッドを交互に移動するという方法で, 室温で 600W もの冷凍能力を得て磁気冷凍

機のエネルギー効率の高さを実証した。この冷凍能力は家庭用の大型冷蔵庫のそのの3倍に相当する。さらに Zimm らは 2001 年に永久磁石を用いた磁気冷蔵庫を発表している。日本でも中部電力(株)と(株)東芝の共同グループが同じような AMR 型の磁気冷凍機を試作している。最新の報告では、回転する永久磁石の周りに 4 組の AMR ベッドを配置し、磁場の变化を繰り返し与えるというシステムで、室温から 0 以下まで温度を下げることに成功している[3]。永久磁石の磁場は 0.76 T で、各 AMR ベッドは 3 種類の Gd 系合金を直列につないで用いており、熱交換流体は水 + アルコールである。

### 3. 巨大磁気熱量効果

上述のように、磁気冷凍のシステムは着実な進歩を遂げているが、冷凍能力を左右するのは磁性体の磁気熱量効果である。したがってより大きな磁気熱量効果を示す物質の開発が求められている。筆者はかつて希土類と Co のラーベス相化合物が示す、フェリ磁性から常磁性への一次転移の研究を行っていたが、その過程で、このような物質は潜熱を持つので磁気熱量効果が大きくなる可能性があることに気がついた。図 1 (b)に一次転移を示す磁性体のエントロピーの温度変化を示す。よく考えてみれば、気体冷凍の原理は理想気体の断熱膨張であるが、実際に用いられているのは気化熱である。同じことを磁気冷凍に当てはめてみれば、一次転移物質を利用するのは当然のことに思われる。このような考えから ErCo<sub>2</sub> の磁気熱量効果を調べたところ、30 ~ 50 K の温度領域で磁気熱量効果が非常に大きいことを見出した[4]。1997 年 米国 AMES 研究所の Perchasky と Gschneidner, Jr. は Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> が室温で非常に大きな磁気熱量効果を示すことを報告した[5]。この物質の  $\Delta S_M$  の最大値は、実用材料として用いられている Gd のほぼ 2 倍に達し、彼らはこれを巨大磁気熱量効果と呼んだが、実はこの物質は強磁性から常磁性への一次転移を示す物質だったのである。そこでわれわれも室温付近にターゲットを絞り、磁気熱量効果の研究を始めた。図 1(b)からわかるように、一次転移物質が大きな磁気熱量効果を示す条件は、

- 1) ゼロ磁場のキュリー温度  $T_C$  における磁気エントロピーの変化が大きいこと、
- 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)  $T_C$  の磁場依存性が大きいこと、

である。このような観点から種々の一次転移物質を検討した結果、われわれは MnAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> が巨大磁気熱量効果を示すことを見出した。

### 4. MnAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> の巨大磁気熱量効果[6,7]

六方晶 NiAs 構造をもつ MnAs は飽和磁気モーメント 3.4  $\mu_B$ /Mn,  $T_C=317$  K の強磁性体である。 $T_C$  での転移は結晶構造の変化を伴う一次転移で、常磁性では MnP 型に格子が歪む。さらに高温では再び NiAs 構造に戻る。この物質は古くから実験・理論の両面で詳細な研究が行われている。先の大きな磁気熱量効果を示す条件を吟味してみると、1) MnAs の  $T_C$  におけるエントロピージャンプは 32 J/K kg である。この値は Mn のモーメントを  $S=3/2$  の局在モーメントとしたときの全エントロピー  $R \ln(2S+1)=11.5$  J/K mol の 35% であり、 $T_C$  が室温以上であることを考えると非常に大きい。2) MnAs は六方晶であるが、遷移金属磁性体であるため磁気異方性が比較的小さい。このため、多結晶でも磁場中でもきわめてシャープな相転移を示す。3) 磁場による  $T_C$  の上昇率は 4K/T ほど大きく、大きな  $T_{ad}$  が期待できるということがわかった。図 3 に MnAs のいろいろな磁場における  $|S_M|$  の温度依存性を示す。ここで  $S_M$  はマックスウェルの関係式、

$$\Delta S_M = \int_0^H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad \dots\dots (1)$$

より磁化の温度変化から求めている。また、一般に  $S_M$  はマイナスの量なので、ここでは絶対値で示している。MnAs の  $|S_M|$  は 315 K で鋭い立ちあがりを示し、ピークをとった後に減少する。 $|S_M|$  のピーク値は 32 J/K kg 程度である。この値は  $Gd_5Si_2Ge_2$  のそののほぼ 2 倍にあたり、室温の磁気熱量効果としては極めて大きい。磁場が大きくなると  $S_M$  のピーク値はほとんど変わらないが、その温度幅だけが増加する。これは一次転移の特徴であり、磁場中においてもシャープな一次転移が保たれていることを示している。図 4 には MnAs の  $T_{ad}$  の温度依存性を示す。 $T_{ad}$  はピーク値もピーク幅も磁場に依存する。5T の磁場による  $T_{ad}$  の最大値は 13 K であるので、1T あたりに直せば 2.6 K である。この値は  $Gd_5Si_2Ge_2$  の 3 K/T には少し及ばないものの、磁気冷凍材料の目安といわれる 2 K/T より十分に大きい。これらの結果から、MnAs は巨大磁気熱量効果を示す物質であると結論してよさそうである。

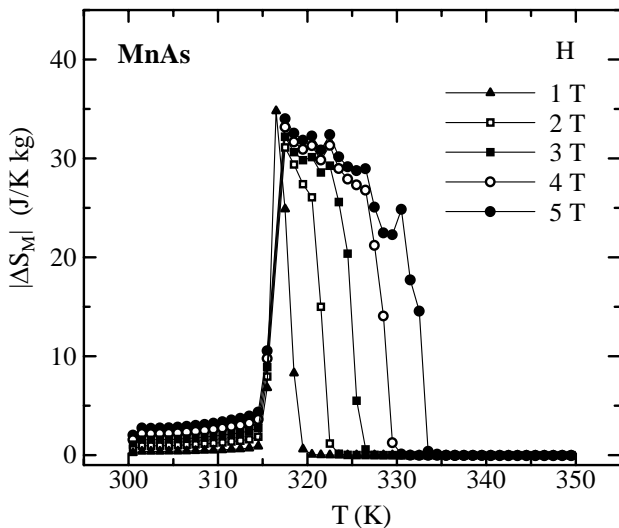


図 3 MnAs のいろいろな磁場における  $S_M$  の温度依存性。

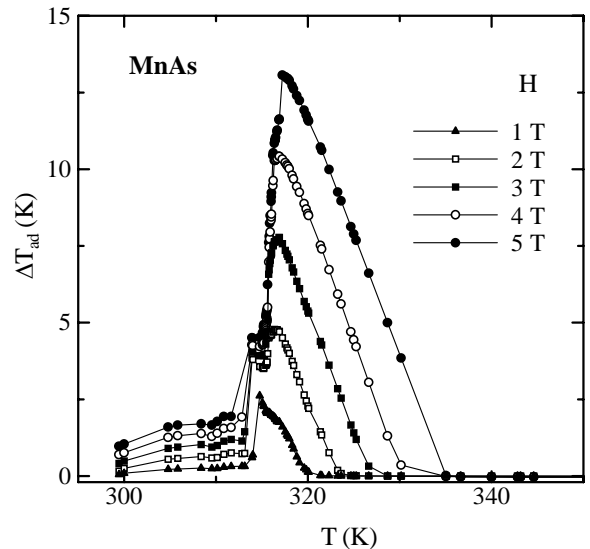


図 4 MnAs の  $T_{ad}$  の温度依存性。

ところで、室温磁気冷凍材料への応用を考えると、磁気熱量効果が大きい温度領域を、室温の上から 0 以下までコントロールする必要がある。また MnAs の一次転移は約 6 K の幅の温度ヒステリシスが観測されているが、これは磁気冷凍材料にとっては都合が悪い。そこでわれわれは As の一部を Sb で置換した  $MnAs_{1-x}Sb_x$  の磁気熱量効果を調べた。Sb を置換すると、NiAs 構造が安定化し、構造相転移が抑えられる。また、 $T_C$  は最初  $x$  の増加に伴って低下し、 $x=0.4$  で極小値 210 K をとった後、 $x$  の増加とともに上昇することが知られている。面白いことに、構造相転移が消失しても、一次転移的な性質は残っている。図 5 に  $MnAs_{0.85}Sb_{0.15}$  の  $T_C$  近傍での磁化曲線を示す。 $T_C=260K$  以上の温度では、磁化曲線はメタ磁性的な振る舞いを示しているが、これは磁場によって常磁性から強磁性状態が誘起されたものである。MnAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> の磁場 5T における  $|S_M|$  の温度変化を図 6 に示す。比較のために  $Gd_5Si_2Ge_2$  の  $|S_M|$  も実線で示した。一次転移的な性質が保たれているため、 $x \leq 0.3$  の  $|S_M|$  は依然とし

て大きく、 $Gd_5Si_2Ge_2$ のそれを大きく上回っている．このように  $MnAs_{1-x}Sb_x$  は 220-320K の範囲で大きな磁気熱量効果を示す系であり，室温の磁気冷凍材料として有望であることが明らかになった．

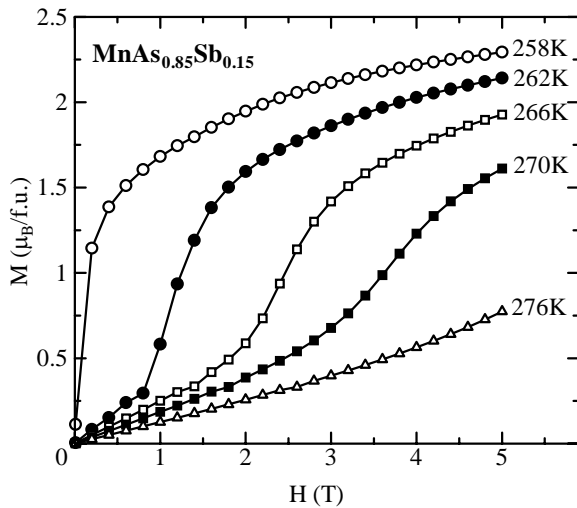


図5  $MnAs_{0.85}Sb_{0.15}$  の  $T_C$  近傍での磁化曲線．この図は磁化温度曲線の測定から求めたものである．

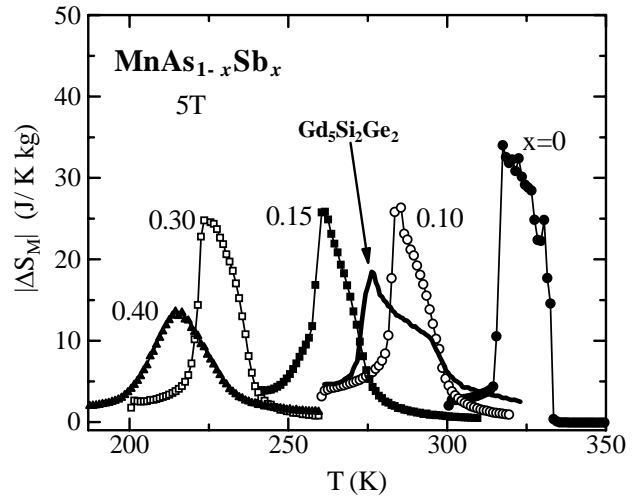


図6  $MnAs_{1-x}Sb_x$  の磁場 5T における  $S_M$  の温度依存性．比較のために  $Gd_5Si_2Ge_2$  の結果も示してある．

筆者は  $MnAs_{1-x}Sb_x$  の巨大磁気熱量効果の発見の意義は 2 つあると考えている．ひとつは一次転移物質が巨大な磁気熱量効果を示すことを実証したことであり，もうひとつは，希土類元素を含まない遷移金属の化合物が磁気冷凍材料の候補になりうることを示したことである．従来の磁気冷凍材料は希土類元素を含んでいることが必須であった．これは希土類の持つ大きな磁気モーメントによるエントロピーを利用しようとしたものであるが，同時に希土類元素は大きな磁気異方性を示すという難点がある．磁性体を微粒子にして用いる AMR ベッドでは，異方性が大きいと，磁場をかけたとき転移がブロードになってしまう．このため，いままでは磁気異方性の小さい Gd の化合物を用いるか，あるいは対称性の高い立方晶の化合物を利用するしかなかったのである．これに対して遷移金属化合物は，一般に磁気異方性が小さいので，磁気熱量効果が大きければ磁気冷凍材料としては扱いやすい．われわれの結果は磁気冷凍材料の選択肢が広がったこと意味している．遷移金属のスピ量子数  $S$  は希土類元素の全角運動量の量子数  $J$  よりも小さいので，全エントロピー  $R \ln(2S+1)$  は小さい．それにもかかわらず大きな磁気熱量効果を示すのは，遷移金属化合物の交換相互作用が希土類化合物のそれより一般に強いからである．交換相互作用の強さは，二次転移のキュリー温度  $T_C'$  で評価される．一次転移物質ではもちろん  $T_C'$  は観測されないが，低温での磁化温度曲線を外挿することによって大雑把に見積ることができる． $MnAs$  の場合は  $T_C'$  450 ~ 500K であり，これに比べて一次転移温度  $T_C$  は 317K と低い．このことは  $T_C$  以下で解放されている磁気エントロピーが少ないことを意味している．そのため  $T_C$  における磁気エントロピーのジャンプが大きくなり，結果的に大きな  $S_M$  を与える．したがって一次転移による磁気熱量効果を室温で実現させるという意味では，遷移金属化合物のほうが本質的に有利である．実際，本研究の後に室温で大きな磁気熱量効果を示す物質として見出された  $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$  [8] や  $MnFeAs_{0.45}P_{0.55}$  [9] はいずれも遷移金属ベースの化合物である．

## 5. $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ の $T_C$ の組成依存性

$\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  の巨大磁気熱量効果の起源はこの物質が示す一次転移である。特に Sb を置換したときは構造相転移を伴わない一次転移が生じる。この転移については、従来二次転移的であるといわれてきたが、最近磁場中の X 線回折実験を通して、われわれは  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  の転移が一次であることを突き止めた。しかし、この一次転移の起源についてはまだ明らかになっていない。バンド計算では NiAs 構造をもつ MnAs は遍歴電子メタ磁性体の特徴を有していないことが報告されている[10]。一次転移の起源を明らかにするため、現在も実験・理論の両面から活発な研究が行われている。最近の結果を一つだけを紹介しておく、MnAs に Sb を置換したとき、 $T_C$  が下がる原因が次第に明らかになりつつある。図 7 は、 $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  の  $T_C$  の組成依存性である[7,11]。すでに述べたように  $T_C$  は  $x$  の増加とともに最初降下し、 $x=0.4$  付近で極小値をとった後に増加する。MnSb は MnAs の低温相と同じ NiAs 構造を持つが、その  $T_C$  は 600 K くらいである。また Sb は As と同族であり、しかも原子半径が大きい。金属磁性体では、格子間距離の増大はバンド幅の減少を招く。このため状態密度が増加して強磁性を安定化されるので、Sb を添加して  $T_C$  が上昇するのは容易に理解できる。問題はなぜ最初に  $T_C$  が降下するかである。この理由は今までよくわかっていなかったが、どうやら過剰に入った Mn 原子が原因となっているようである。図 8 に NiAs 型構造の単位格子を示す。純粋な NiAs 構造では Mn は図の白丸の位置にしか入らない。ところで状態図によると NiAs 構造の MnSb は化学量論組成では存在せず、 $\text{Mn}_{1+\delta}\text{Sb}$  ( $\delta \sim 0.1$ ) の形で生成する。このときの過剰の Mn は図 8 の二重丸の位置を占めると考えられている[12]。この過剰な Mn 原子は正規のサイトの Mn の磁性を弱めることが報告されている[13]。同じことが  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  でも起こっていると考えれば、 $T_C$  の降下は説明される。われわれの結果から、化学量論組成で  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  を仕込むと必ず Sb が析出することがわかってきた。単相にするには Mn を少し過剰に入れなければならない。これは化学量論組成の  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  では Sb 近くの二重丸のサイトに Mn が入るために、Mn が足りなくなって Sb が析出することを示唆している。この過剰な Mn が全体の磁性を弱めるから、 $T_C$  が下がると考えられる。Sb の量が増えると、やがて過剰サイトの Mn が飽和に達し、その後は  $T_C$  が上昇するとすれば、 $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  での  $T_C$  の組成依存性は無理なく説明される。

## 6. おわりに

本稿では磁気冷凍の現状とわれわれが見出した  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  の巨大磁気熱量効果について解説した。一次転移物質の特徴は弱い磁場でも大きな磁気熱量効果が得られることである。ただし、通常の二次転移物質に比べればその温度範囲は狭い。実用化を考えた場合、弱い磁場で磁気熱量効果が大きいということは永久磁石を用いる場合に有利である。また、AMR 型磁気冷凍機では磁気冷凍材料そのものに温度勾配がつくので、温度範囲が狭いということあまり問題にはならない。それぞれ最適温度の異なる磁気冷凍材料を積層化すればよいからである。このように一次転移物質は AMR 型磁気冷凍機の磁性材料としては本質的に優れている。最近試作されている磁気冷凍機は室温で作動するものが多いが、現在米国や日本で磁気冷凍がもっとも有力であると考えられているのは水素の液化である。水素はクリーンエネルギーデバイスとしてますます需要が高まっており、日本でも水素ステーションが各地に誕生しているほどである。水素の貯蔵・運搬には液化するのがもっとも有利であるといわれているが、現在水素の液化に用いられているジュール・トムソン効果はエネルギー効率が低いという問題がある。磁気冷凍は新しい水素液化法としても注目されており、今後は室温から 20K までの巨大磁気熱量効果物質の開発が必要になってくると考えられる。

本稿で述べた研究は,大学院生の田部雄治,谷口賢太郎,森川貴博諸氏との共同研究である.なお, $S_M$ の測定には,細かい磁場ステップで,詳細な磁化の温度変化をとる必要があるが,この測定にはLTM センターに設置されている SQUID に負っているところが大きい.いつも SQUID を使わせていただいている LTM センターにもお礼を申し上げたい.

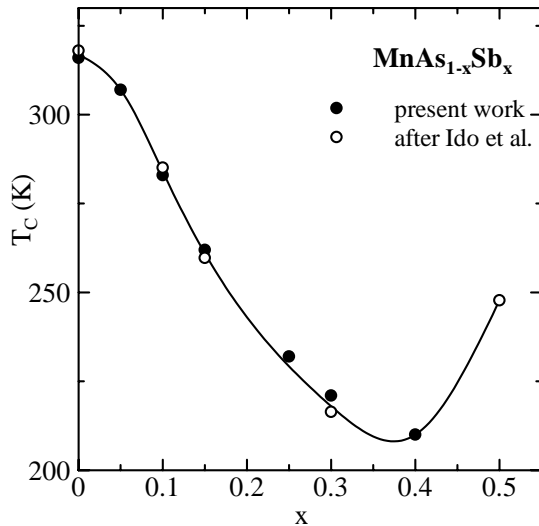


図7  $MnAs_{1-x}Sb_x$ のキュリー温度  $T_C$ の組成依存性.

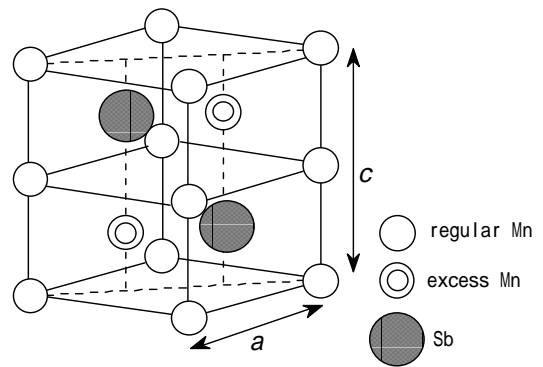


図8 NiAs型の結晶構造.

#### 参考文献

- [1] 新庄輝也, 京都大学極低温研究室月報 **77**, 22 (2000).
- [2] C. Zimm, A. Jastrab, A Sternberg, V. Pecharsky, K. Gschneidner, Jr., M. Osborne and I. Anderson, *Adv. Cryog. Eng.* **43**, 1759 (1998).
- [3] 中部電力(株)ホームページ, [http://www.chuden.co.jp/press/data/pre2002/pre0303\\_01.html](http://www.chuden.co.jp/press/data/pre2002/pre0303_01.html)
- [4] H. Wada, S. Tomekawa and M. Shiga, *Cryogenics*, **39**, 915 (1999).
- [5] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4494 (1997).
- [6] H. Wada and Y. Tanabe, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3302 (2001).
- [7] H. Wada, K. Taniguchi and Y. Tanabe: *Mater. Trans.* **43**, 73 (2002).
- [8] A. Fujita, S. Fujieda, K. Fukamichi: Y. Yamazaki and Y. Iijima: *Mater. Trans.*, **43**, 1202 (2002).
- [9] O. Tegus, E. Bruck, K. H. J. Buschow and F. R. de Boer: *Nature*, **415**, 150 (2002).
- [10] T. Goto, M. I. Bartashevich, K. Kondo, K. Terao, H. Yamada and H. Ido, *J. Alloys Comp.* **325**, 18 (2001).
- [11] H. Ido, S. Yasuda, M. Kido, G. Kido and T. Miyakawa, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **49**, C8-167 (1988).
- [12] I. Teramoto and A. M. J. G Van Run, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 347 (1968).
- [13] Y. Yamaguchi, H. Watanabe and T. Suzuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **41**, 703 (1976).