

ナノ構造による磁気熱量効果の飛躍的増進は可能か?



研究ノート

山本孝夫*

Enhancement of Magnetocaloric Effect by the Nanostructure

Key Words : Nanostructure, Magnetic Entropy Magnetocaloric Effect, Nanoconposife

1. はじめに

「磁気熱量効果」という物理現象, 「断熱消磁冷却」という冷却手段, 「磁気冷凍」という熱機関, これらは一般にあまり知られていないが, 物性や熱力学の教科書の片隅にはそっと紹介されている. これらの場面で磁性体は磁場(システムとしてはこれを操作する)の下で, 磁気と熱の間のエネルギー交換を行う作業物質の働きをする. 現状では, 超伝導磁石による強磁場で極低温において有効に作動するだけで, 一般の目に触れる出番は殆どない. しかし, 冷却・冷凍手段の観点からは, フロンフリー, ソリッドステート, 高効率, といった本質的な優位性を持っていて, 室温とは言わずとも液体窒素温度ぐらいで, 或いは, 永久磁石の磁場でも働けば, その出番は飛躍的に増えるはずである. それを可能にする作業物質を, 創製・解析・評価の面で進歩の著しいナノ構造材料工学の応用で作れないかというのが, この研究の課題である.

2. 磁気熱量効果・磁気冷凍とは

磁性体中の磁気モーメントは外部磁場を加えればある程度方向が制御され, 秩序と無秩序間で状態変化する. この系の秩序状態はボルツマンの関係,

$$S = k_B \ln W \quad (1)$$

によってエントロピー S として定量的に表現される. W は系の取り得る状態の数, k_B はボルツマン定数である. 熱力学の教えでは, 状態変化に伴う ΔS は,

$$\Delta Q = T \Delta S \quad (2)$$

を介して熱量変化 ΔQ に変換され得る. こうして磁性体が作業物質として外部磁場の変化を熱量変化に変える過程が, 磁気熱量効果である. 図1に常磁性体を例にこの概念図を示した. なお, 磁気熱量効果

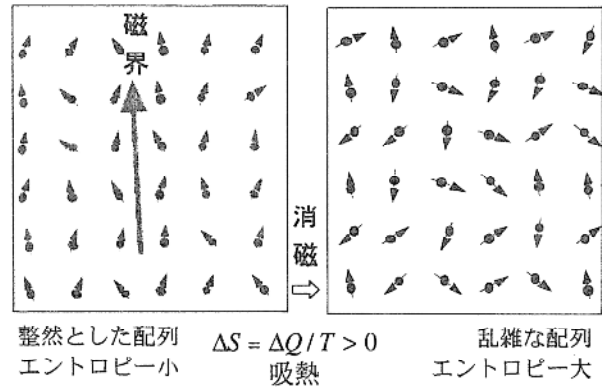


図1 磁気エントロピーの概念図. 常磁性体を念頭に描いた. 黒丸は単位磁気モーメントとなる原子・イオンであり, 矢印はモーメントの方向を示す.

に直接関係する現象を例示すると, 強磁性体のキュリー点付近での異常比熱と, 常磁性塩を使った断熱消磁が挙げられる. 適切な熱スイッチと消磁・励磁過程を組み合わせると, この効果に基づく熱サイクルが組めて冷凍システム^{注1}が可能となる(図2参照). 実際, 数テスラの強磁場で約30K以下で働く冷凍システムが実用化されたし, Gdの金属^{注2}や金属間化合物^{注3}の強磁性転移点(室温付近)を利用して室温領域での冷却サイクルも実証された. しかし, 超伝

*Takao YAMAMOTO
1955年5月28日生
1981年大阪大学大学院工学研究科原子力工学専攻博士前期課程修了
現在, 大阪大学大学院・工学研究科・原子力工学専攻, 助教授, 工学博士, 原子力材料工学・エネルギー変換材料工学
TEL 06-6879-7888
FAX 06-6879-7888
E-Mail takao@nucl.eng.osaka-u.ac.jp



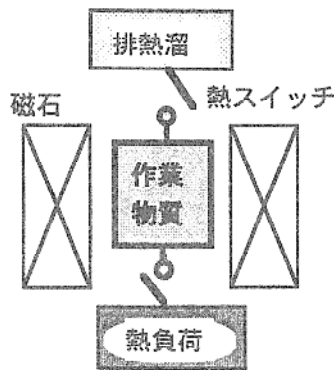


図2 磁気冷凍システムの基本構成

導磁石の強磁場が必要な限り、液体ヘリウム温度以上の温度域での利用には非常に大きな制約がある。

磁気熱変換の潜在能力は、ガスの圧縮・膨張に伴う熱サイクルに比べ、等モル比較では、遜色ない。この説明のため、磁性体が持つ磁気エントロピーの量を見積もる。まず、磁気モーメントの整列が完全な場合、明らかに配列エントロピーは零である。従って、可能な最大エントロピー変化 ΔS_{\max} は、完全に乱雑な配列エントロピーと考えてよい。さて、磁性体中の構成原子あるいはイオンの角運動量子数は、 $-J, -J+1, \dots, 0, \dots, J-1, J$ の $(2J+1)$ 通りの方向に向く可能性を等しく持つので、 N 個のモーメントが完全に乱雑に配列する場合の数は、 $W_{\max} = (2J+1)^N$ となる。従って N, R をアボガドロ数、ガス定数として ΔS_{\max} を次式のように得る。

$$\Delta S_{\max} = k_B \ln W_{\max} = k_B \ln (2J+1)^N = R \ln (2J+1) \quad (3)$$

原子・イオンを単位とする系では、この多重度 $(2J+1)$ の値は高々 8 といった値である。次に、理想気体の圧縮(膨張)を等温過程で考えると、内部エネルギー U は変化しないので、 $dU=0$ 。熱力学第一法則、 $dU = TdS - PdV$ と組み合わせると、次式を得る。

$$\Delta S = \int dS = \int R d \ln V = R \ln (V_2/V_1) \quad (4)$$

(3)、(4)式を比較すると、どちらも ΔS は物質 1 モルあたり $R \ln X$ で表され、ガス機関では X は圧縮比 (V_2/V_1) 、磁気熱量変換では $(2J+1)$ である。圧縮比の方が高い値が可能だろうが、 X の対数が効くので、 ΔS は磁気熱量効果とガス機関では大きくは変わらないと言える。

3. 磁気熱変換の制約条件・ナノ構造による克服

このような優位点を持つ磁気熱量効果による冷凍・冷却機関だが、その利用が進まないのは、一言で言って、簡単に利用できる磁場が弱いからだ。弱いというのは、磁性体中の磁気モーメントを熱エネルギー $k_B T$ による擾乱に打ち勝って整列させる、という意味である。磁気モーメント μ と磁界 H との相互作用エネルギー μH と $k_B T$ との関係が、

$$\mu H > k_B T \quad (5)$$

となれば整列が進むことは簡単に理解できよう。 H として通常の超伝導磁石で得られる 6T (テラス) を、 μ として 4f 軌道に 7 個の対電子を持つ Gd を考える。 μ は $7\mu_B$ 程の大きさになる (μ_B はボア磁子)。この場合 (5) 式が成り立つ条件は、温度は 28K 以下、となる。これは、現在極低温で作動している常磁性体を使った磁気冷凍システムの作動上限温度におよそ等しい。強磁性体の自発的なモーメントの整列は交換相互作用によるが、これを現象論的な内部磁場に換算すれば数百 T の強烈な磁場に相当する。

(5) 式の制約を克服するには μ か H を大きくすればよい。 H の増大は他分野に任せ、 μ が大きな人工材料をつくらうというのが本研究の目標で、筆者はここ 3 年ほど、ナノメートルサイズの粒子 (以下ナノ粒子と略称) を単位とした磁性体をつくり評価する研究を進めて来た。これらのナノ粒子の中では、磁性の起源となるイオンや原子は強磁性結合していて、これが単位となって巨視的な磁氣的挙動は決まり、バルク材料と違った特性を発現させ得る。いわば、小さな $\mu_{\text{小}}$ を n 個束ねて大きな $\mu_{\text{大}} = n\mu_{\text{小}}$ をつくり、天然物質を模倣しようとしている。この時、同じ磁性原子を含む場合、ナノ構造を持たせると磁気熱量効果 ΔS が大きく増進し得る、という指摘がある^{註4}。

4. ナノコンポジットの創製と評価

つくりたい材料は、強磁性物質のナノ粒子が磁性を持たないマトリックス中にうまく分散している複合材料 (ナノコンポジット) である。粒子のサイズの狙い目は数 nm から 10 nm 前後である。この領域では、粒子は結晶化し、交換相互に起因する“強磁性”も既に発現しているが、まだ磁区に分割されず単磁区状態にある。また、結晶磁気異方性エネルギーも小

さく、熱擾乱で粒子の“束ねられた”磁気モーメントの方向は揺動し得る。なお、直径6nmの金属鉄の球形粒子を例をとれば、含有原子数は約一万個で、その12%以下が表面層(厚さが結晶中の最短原子間距離)にある。

このようなナノ粒子材料は、多方面で盛んに研究されており、ゾルゲル法・スパッタリング法、共沈法、プラズマ法、ミリング法…など多様な製法が報告されているが、我々は主に希ガス堆積法という方法で、10nm前後の粒径の材料をつくっている。これはヘリウム雰囲気中で二種の原材料を同時に蒸発し、ガス分子の急冷効果でナノサイズの結晶粉末を生成させ低温捕集器に回収する方法で、比較的大量(数百mg単位)に、しかも清浄な結晶粒界の試料が得られる⁵。しかし一方、粒子サイズの分布から逃れ難いという難点もある。得た試料は、電子顕微鏡による粒径・粒形・組織の観察⁶、化学分析、X線回折法やX線吸収分光法⁷(EXAFS, XANES)などによって材料評価を行い、作成条件と併せて、磁気的評価との相関を調べることで研究を進めている。

磁気熱量効果 ΔS は、直接的には比熱測定(磁場中も含め)、間接的には磁化測定⁸によって評価できる。磁界を H から零に等温消磁した際のエントロピー変化 $\Delta S(T, H \rightarrow 0)$ は、無磁界比熱と磁界中比熱 C_0, C_H のデータから次式で評価できる。

$$\Delta S(T, H \rightarrow 0) = \int_0^T \{ (C_0 - C_H) / T \} dT \quad (6)$$

しかし比熱測定には多大な時間と労力が必要で、材料の一次スクリーニングには、磁化データからの換算で十分である。磁化 M を磁界 H の関数として様々な温度 T で測定しておけば、次式が使える。

$$\Delta S(T, H \rightarrow 0) = \int_H^0 \{ (\partial M / \partial T)_H \} dT \quad (7)$$

より直接的には、断熱消磁実験で実測される温度降下 $\Delta T(H \rightarrow 0)$ は次式で比熱や磁化と関係付けられる。

$$\Delta T(H \rightarrow 0) = \int_H^0 (C_H / T) (\partial M / \partial T)_H dT \quad (8)$$

5. ナノ構造による ΔS 増進の検証

ナノコンポジットの磁気構造のうち、最も簡明で

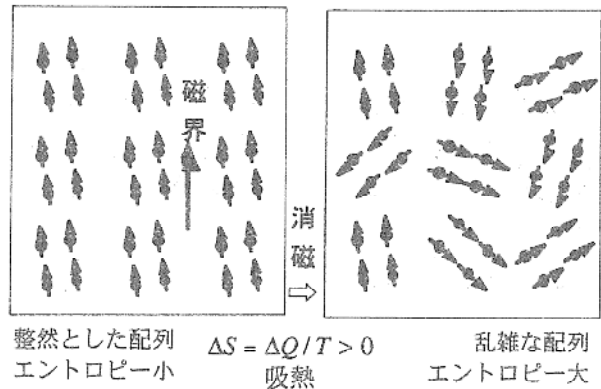


図3 超常磁性ナノ複合材料の磁気構造。強磁性結合したナノメートルサイズの粒子が巨大な常磁性モーメントとしてふるまう。

理解しやすいのは「超常磁性」で、単磁区の粒子が磁気的に独立している状態である。先の図1と対応する概念図を図3に示した。このような試料について ΔS の増進を検証した一例を以下に紹介する。試料は鉄酸化物($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)の10nm程度の粒子が銀中に分散したもので、鉄濃度は9at%である。様々な温度で測定された磁化 M を H/T に対してプロットすると、室温から150K程度までの範囲で、単一曲線上に乗った(図4)。これは次式で表現される Langevin 超常磁性の発現と解釈できる。

$$M = N\mu(\coth x - 1/x) \quad (9)$$

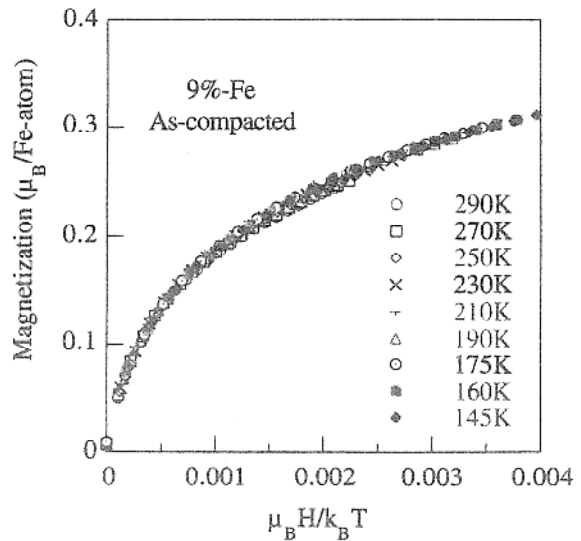


図4 様々な温度で測定したナノコンポジットの磁化

なお、 $x = \mu H / k_B T$ である。図4のデータを(7)式に代入して ΔS を計算し H/T に対してプロットする

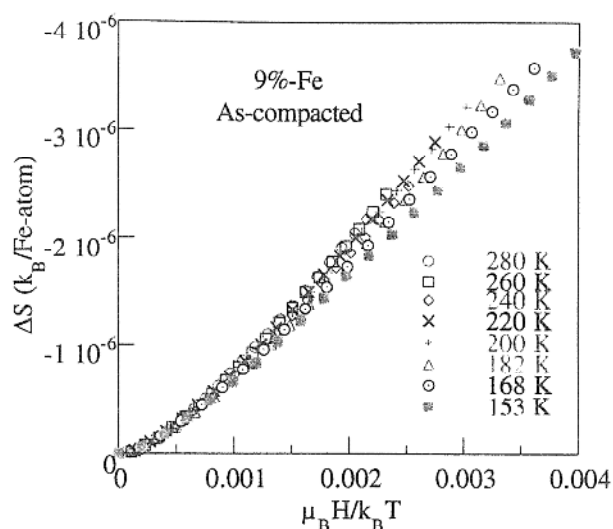


図5 ナノコンポジット磁気エントロピー変化

と、図5のようにやはり測定温度に係わらず単一曲線上に乗る傾向がある。これは(9), (7)式から解析的に得られる次式を反映している。

$$\Delta S/k = N[1 - x \coth x + \ln\{(\sinh x)/x\}] \quad (10)$$

このように理論的モデルに合致する超常磁性ナノコンポジットは確かに得られている。では次に、ナノ構造による ΔS 、即ち磁気熱量効果の増進を評価してみよう。このためには、鉄原子あたりの ΔS を鉄原子を含んだ常磁性体、例えば鉄ミョウバン、とこの試料中で比較してみる。 $T = 150\text{K}$, $H = 0.9\text{T}$ の場合、これは約10倍と計算される。つまり、コンポジットにしたことで常磁性 Fe^{3+} イオンを基準として一桁のゲインがある。磁性の起源である Fe^{3+} と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中の鉄原子あたりのモーメント ($5\mu_B$ と $1.2\mu_B$) を勘案すると、ゲインはさらに4倍はあると解釈できる。単位重量あたりで考えると、マトリックスによる希釈が必要なためこのゲインは損なわれる。

超常磁性モデルでの理想的なナノコンポジットは、 $x = \mu H/k_B T$ が3.5の時得られ、 ΔS は最大となる^{注9} それより μ が小さい時は熱擾乱に負けて μ の整列が不完全であり、 μ が大き過ぎると整列は完全となるが粒子数が減るので配置エントロピーが減る。上に紹介した材料と条件では、この最適値を越えているようである。

6. 今後の展開

現状は、理論と実測の対応が付け易い超常磁性ナノコンポジットで、ナノ構造による増進が検証された段階である。現在はこれらの比熱測定に取りかかり、断熱消磁実験の計画が具体化したところである。磁化測定から超常磁性を確認した温度以下で、磁気的性質がどうなっているかを探ることが、応用と基礎の両面から今後の最大の興味の対象である。なお、磁性相として鉄酸化物に加え強磁性の鉄窒化物^{注10} やGdも試みており、興味ある結果を得ており近く報告する予定である。

謝 辞

本研究は以下の方々(敬称略)との共同研究である。新原皓一/阪大産研、中川 貴/阪大工、沼澤健則/科技厅金材技研、松原一郎・舟橋良次/工技院大工研、中山忠親・西牧克洋・塩見和弘・田中正人/阪大院生。また、文部省科研費、大倉和親記念財団、ホソカワ粉体工学振興財団、泉科学技術振興財団、川鉄21世紀財団、岩谷直治記念財団から助成を得ている。

注1 磁気冷凍と磁性材料の応用、工業調査会(1987年)

注2 G. V. Brown, J. Appl. Phys., 47 (1976) 3673.

注3 V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., Phys. Rev. Lett., 78 (1997) 4494.

注4 R. D. Shull *et al.*: Proc. 6-th Int'l Cryocoolers Conf., David Tayler Res. Center Publ. #DTRC-91/002, Annapolis (1991) 231.

注5 T. Yamamoto *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) L1301.

注6 T. Nakayama *et al.*, Proc. Intn'l Symp. Sci. & Eng. Ceramics, Osaka, Sept. 6-9 (1998) pp.497.

注7 T. Yamamoto *et al.*, NanoStructured Matererials 6 (1995) 965.

注8 T. Yamamoto *et al.*, NanoStructured Materials 9 (1997) 539.

注9 R. D. McMichael *et al.*, J. Mag. Mag. Mater. 111 (1992) 29.

注10 T. Yamamoto *et al.*, NanoStructured Materials, 12 (1999) 523.