

プロジェクト名：新規磁気冷凍用磁性材料の探索

プロジェクト代表者：神島 謙二（理工学研究科・助教）

1 背景

クーラーに代表される冷凍機は、フロンや代替フロンなどの冷媒気体の圧縮-膨張サイクルを応用した気体冷凍が主力である。しかしながら、気体冷凍では機械的な仕事を要し、気体を圧縮・膨張する際、損失が発生する。一方、近年、機械的な仕事を必要としない磁気冷凍技術が注目されている。これは、固体である磁性体に磁界変化を与えることで一瞬かつ瞬時に温度変化が得られることを利用しており、気体冷凍よりも効率の良い冷凍サイクルに近づけることが可能となる。

磁気冷凍に必要な材料は、磁界を印加することにより、大きなエントロピー変化をもたらす物質が望ましい。1次転移についてのクラウジウス-クラペイロンの関係式から考えると、磁場印加で「急激な磁化変化」を起こす物質なら、磁化変化と同時に大きなエントロピー変化をもたらすものと期待される。

本研究では磁気冷凍に適切な、磁化が急激に変化する可能性のある磁性材料を作製することを目標としている。そのため、一般に非磁性である炭素に対し、磁化を発現させることを試みた。

2 炭素系磁性体の新規探索

通常、炭素を主成分とした有機物質では結合性軌道に反対向きのスピンを持つ電子が2個入り、磁気モーメントが消失する。したがって、ほとんどの有機物質は磁性を示さない。

しかし、近年、室温でも強磁性を示す熱分解有機物について報告され、我々のグループで追試実験を行ったところ、トリエチルアミンを800°C~1000°Cで熱分解する事により微量（~mg）の強磁性炭素質試料が得られることを確認した。その磁化は10-1 emu/g程度であった。この強磁性試料を800 Kまで磁化測定を行い、室温に戻したところ、自発磁化が増大していることを見いだした。他の強磁性試料についても、石英管中に真空封入を行い、670 K付近で磁場中熱処理を行うことにより、室温での磁化が10%程度上昇することを確認した。このように、熱分解で得られた試料は磁場中熱処理することにより自発磁化が増大する。したがって、最初の熱分解の段階で磁場を印加しておくことにより、強磁性試料の収率および磁化値が向上することが期待される。

ここで、物質・材料研究機構 強磁場共用ステーションに設置されている大口径超伝導磁石を利用し、6 Tの磁場中で試料を作製したところ、300 Kで3.0 emu/g、2 Kで3.2 emu/gの磁化を示した。したがって、熱分解時に磁場を印加することにより、熱分解炭素内での強磁性構造の形成が促進されている可能性がある。

R. B. Little と R. Goddard は、通常、カーボンナノチューブが生成する条件で、磁場を印加してCVDを行うと、単結晶ダイヤモンドの結晶核が生成することを見いだした (J. Appl. Phys. 95 (2004) 2702)。彼らは、sp³炭素がより低い温度で安定化して生成することからダイヤモンドの生成に繋がることを指摘している。したがって、外部印加磁場が化学結合の生成に影響しうることを示唆している。

もし、ダイヤモンドの核生成が磁場印加と関係しているなら、ダイヤモンドの存在が磁場の効果を更に促進することが期待される。これより、強磁場中熱分解装置の石英反応管の中に非磁性ダイヤモンド粉末を挿入し、その上に熱分解生成物を堆積させた。6 Tの磁場を印加しながらダイヤモンド粉末上に

熱分解炭素を堆積させたところ、得られた強磁性試料の磁化は 300 K では 6.4 emu/g, 5 K では 6.9 emu/g であった。これはダイヤモンド粉末なしで作製した強磁性試料の 2 倍以上の大きさである。

ダイヤモンド構造 (3 次元) が強磁性に寄与しているのか、それともグラファイト構造 (2 次元) が寄与しているのか調べるため、磁性の次元性について検討した。2 次元イジング模型では有限温度で強磁性転移が起こりうるということが指摘されている (Phys. Rev. 65 (1944) 117) が、等方的なスピン系では有限温度では磁気秩序が発現しないことが予言されている (Phys. Rev. Lett. 17 (1966) 1133)。ただし、2 次元系であっても、異方性があると強磁性が発現しうる (Phys. Rev. B 47 (1993) 5027)。

これらを踏まえ、複数のモデルと比較した磁化の温度依存性のグラフを図 1 に示す。2 次元モデルだと、直線的に磁化が減少し、実験結果である曲線的な温度依存性を再現しない。また、ブロッホの $T^{3/2}$ 則にも従わない。一番合致しているのは、ワイスの分子場 ($S=1/2$) モデルのときである。一般に、次元性が高く、配位数が多い場合に、分子場 (平均場) モデルが合うことが知られている (N. W. Ashcroft and H. D. Mermin, "Solid State Physics", p.717 (Saunders college, Philadelphia), 1976)。したがって、このダイヤモンド上熱分解強磁性炭素は、配位数が多く、3 次元的なダイヤモンド構造を有している可能性が高いことが、磁気特性からも示された。

これらの結果は、研究成果[1]にて論文発表した。

研究成果

[1] K. Kamishima, T. Tokue, D. Miyata, Y. Sato, F. Kadonome, T. Noda, K. Kakizaki, N. Hiratsuka, Y. Imanaka, T. Takamasu, Magnetic property of pyrolytic carbon prepared on diamond powder in applied magnetic field, J. Magn. Mater. 324, pp.1106-1111 (2012).

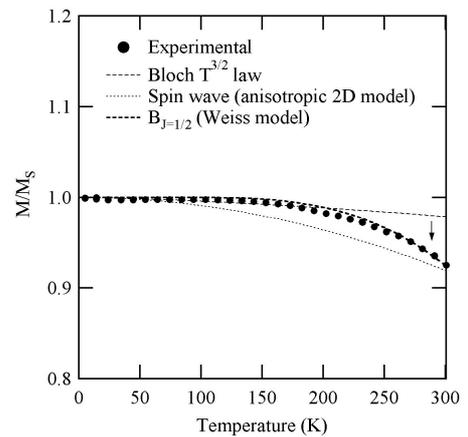


図 1 ダイヤモンド上熱分解炭素の磁化の温度依存性