

高効率に作動する極低温冷凍機用の窒化物材料の合成

山本孝夫¹、高橋慧多¹、藤枝 俊¹、清野智史¹、中川 貴¹、増山新二²、藤岡加奈³

¹阪大工学研究科、²大島商船高専、³阪大レーザー科学研究所

はじめに

極低温の生成に広く普及している GM (Gifford-McMahon) 冷凍機の高性能化は、様々な分野で波及効果が予測されるため、その実現が強く望まれている。例えば、GM 冷凍機は寒剤の製造に利用されているため、レーザー分野においては冷却が必要な発振器への貢献が期待できる。GM 冷凍機は、冷媒ガスの断熱圧縮により極低温を生成し、蓄冷器に冷熱を蓄える仕組みになっている。従って、GM 冷凍機の性能は、蓄冷器の性能を強く反映する。GM 冷凍機の高性能化に向けて、体積比熱の大きな蓄冷材の開発が望まれている。

希土類窒化物 (LnN: Ln = Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) とそれらの固溶体は、NaCl 型構造を有し、6~70 K のキュリー温度 T_C において 2 次の磁気相転移を示す強磁性体である。本研究グループは、希土類窒化物が大きな磁気モーメントを有していることに着目して体積比熱を調べた結果、それらは T_C 近傍で大きな磁気比熱を示すことを明らかにした [1,2]。また、 $Er_xHo_{1-x}N$ の二元系窒化物の Er 組成 x を変化させることにより、 T_C は 4~12 K の温度範囲において任意に調整可能である。さらに、それらはステンレス鋼と同程度の熱伝導度を示す。そのため、 $Er_xHo_{1-x}N$ 窒化物は GM 冷凍機の蓄冷材として非常に有望である。

最近、本研究グループは、市販の 0.1 W の GM 冷凍機を用いて $Er_xHo_{1-x}N$ 窒化物の実装試験を行った [3]。典型的には蓄冷器は 2 段構造で、1 段目は Pb で構成され、2 段目は $HoCu_2$ で構成される。 $HoCu_2$ の代わりに様々な組成の $Er_xHo_{1-x}N$ を充填し、4.2 K

での冷凍出力が最適となる蓄冷器の蓄冷材の構成を検討した。その結果、図 1 に示すように、高温端側から低温端側にかけて T_C が段階的に低下するように異なる組成の $Er_xHo_{1-x}N$ 窒化物を積み重ねることにより、GM 冷凍機の冷凍能力が飛躍的に向上する可能性を見出した。しかし、上述の蓄冷器を構築して検証試験を行うには、蓄冷器に高密度で充填することが出来る球状の材料が必須となる。そこで、本研究では、球状の Er_xHo_{1-x} 合金粉末を出発素材として用い、形状を保持して組成の異なる $Er_xHo_{1-x}N$ 窒化物粉末を作製することを目的とする。

実験

球状の Er_xHo_{1-x} 合金粉末 ($x = 0.625, 0.875, 1$) を出発原料とし、それにレーザー研所有の熱間等方圧装置 O2-Dr.HIP (Kobelco Co. Ltd.) を用いて 1550°C および 200 MPa の比較的高温および高圧の N_2 中で 2 h 保持することで窒化試料を作製した。Cu 管球を用いた X 線回折測定により窒化試料の結晶構造を調べた。また、形態評価のために SEM 観察を行った。

結果と考察

図 1 に、異なる組成の Er_xHo_{1-x} 合金粉末から得た窒化試料の X 線回折パターンを示す。すべての回折

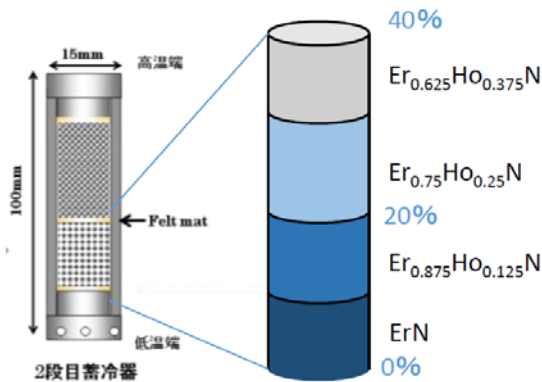


Fig. 1 優れた冷凍能力が期待される GM 冷凍機用の蓄冷器の模式図。異なる組成の $Er_xHo_{1-x}N$ 窒化物を積み重ねた構造。

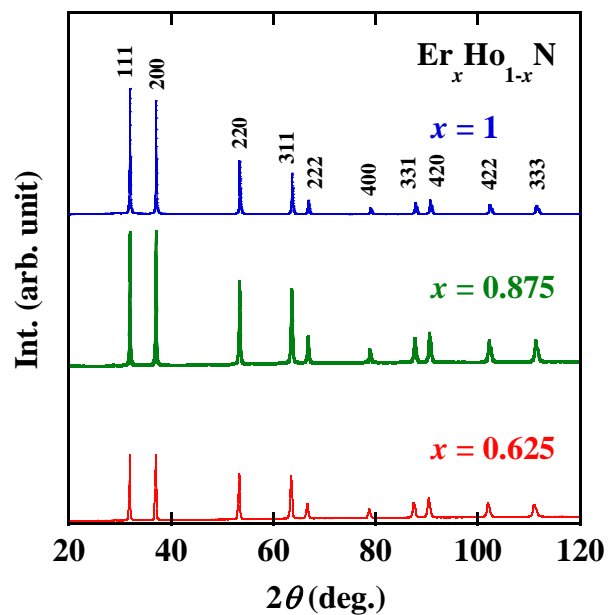


Fig. 2 異なる組成の $Er_xHo_{1-x}N$ 合金粉末から得た窒化試料の X 線回折パターン。

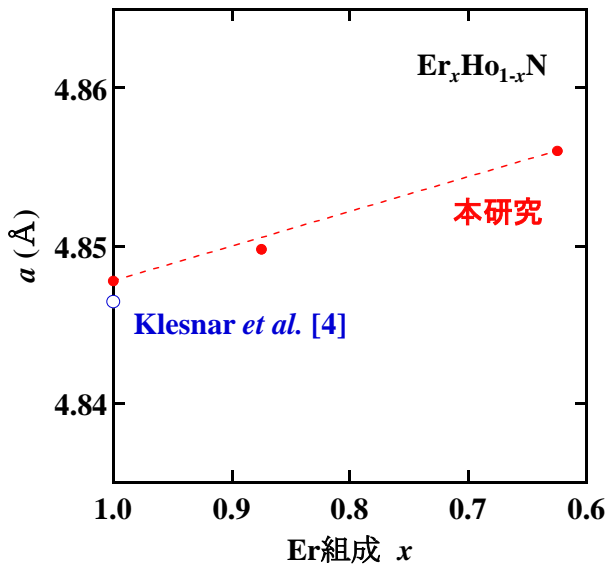


Fig. 3 $\text{Er}_x\text{Ho}_{1-x}\text{N}$ 窒化物の格子定数 a のEr組成 x 依存性。比較のために既報[4]の値も示す。また、ErとHoのイオン半径の差から予測される格子定数の変化を点線で示す。

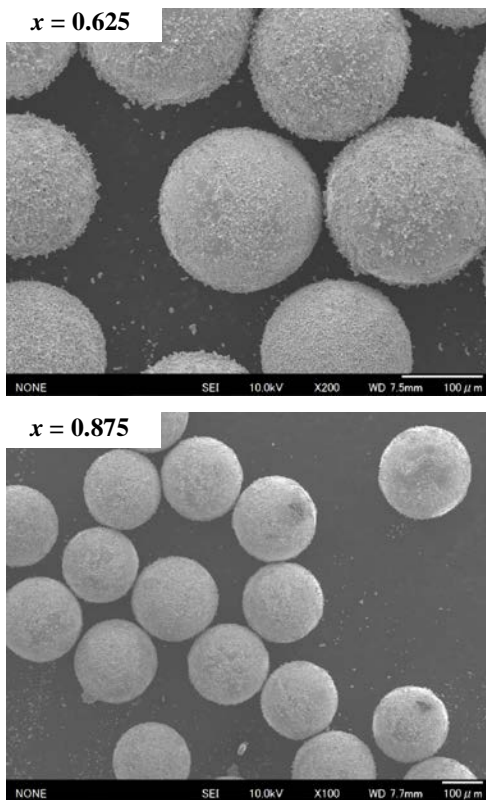


Fig. 4 異なる組成の $\text{Er}_x\text{Ho}_{1-x}\text{N}$ 窒化物の SEM 像。

ピークは NaCl 型構造で指数付け出来る。つまり、熱間等方加圧装置を用いた比較的高温および高压での窒化処理により単相の $\text{Er}_x\text{Ho}_{1-x}\text{N}$ 合金窒化物が得られた。Er 組成 x の減少に伴い回折パターンは全体的に低角度側にシフトし、格子は膨張する。そこで、X線回折パターンから求めた格子定数の Er 濃度 x 依存性を図 3 に示す。比較のために、ErN の既報の格子定数も示す。 $x=1$ における格子定数は、既報と近い値を示す。希土類元素のイオン半径は、ランタノイド収縮により、原子番号が大きいほど小さくなる。つまり、原子番号 67 の Ho は原子番号 68 の Er よりも大きなイオン半径を有する。図中に点線で示した Er と Ho のイオン半径の差から予測される格子定数の変化と実験データはほぼ一致することより、Er 濃度 x の減少に伴う格子定数の増加はランタノイド収縮に起因する。

異なる組成の $\text{Er}_x\text{Ho}_{1-x}$ 合金粉末から得た窒化試料の SEM 像を図 4 に示す。どちらの組成の試料においても、球状の粉末が観察された。つまり、出発素材の形状は窒化処理後も保持される。窒化処理により、球状粉末の表面は微細粒子で覆われるが、ヘプタン中での超音波洗浄で取り除けることも確認された。従って、異なる組成の $\text{Er}_x\text{Ho}_{1-x}\text{N}$ 合金窒化物の球状粉末の作製に成功した。

まとめ

熱間等方加圧装置を用いた比較的高温および高压での窒化処理により、異なる組成の $\text{Er}_x\text{Ho}_{1-x}\text{N}$ 窒化物の球状粉末の作製に成功した。これらを適切に積み重ねて蓄冷器を構築することにより、GM 冷凍機の特性向上が期待される。

REFERENCES

- [1] T. Nakagawa, T. Arakawa, K. Sako, N. Tomioka, T. A. Yamamoto, T. Kusunose, K. Niihara, K. Kamiya, and T. Numazawa, *J. Alloys Comp.* **408-412** (2006) 191.
- [2] S. Nishio, T. Nakagawa, T. Arakawa, N. Tomioka, and T. A. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 08K901.
- [3] T. Nakagawa, T. Miyauchi, T. Shiraishi, S. Seino, T. A. Yamamoto, Y. Fujimoto, and S. Masuyama, *J. Phys.: Conf. Ser.* **897** (2017) 012008.
- [4] H. P. Klesnar and P. Rogl, *High Temp.-High Pressures* **22** (1990) 453-457.