

氏 名	木 村 秀 夫
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成 3 年 2 月 13 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 58 年 3 月 東北大学大学院工学研究科金属材料工学専攻 前期 2 年の課程修了
学 位 論 文 題 目	磁気冷凍用希土類ガーネット単結晶の結晶成長に 関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 平野 賢一 東北大学教授 鈴木 謙爾 東北大学教授 本間 基文

論 文 内 容 要 旨

本論文は、液体ヘリウム及び超流動ヘリウムの生成を目標とした高効率の磁気冷凍作業物質開発のために、磁気冷凍に応用可能であると考えられる酸化物単結晶の結晶成長に関して、結晶成長学上の問題点を明らかとし、その解決を図ることを目的とした研究結果を述べたものである。従来までの磁気冷凍に関する研究では、 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 単結晶を作業物質として用い、カルノーサイクルを使用したシステムの検討が主であったが、本研究では、単結晶作業物質、カルノーサイクルを用いたシステムとシステムを限定し、そのシステムに応用するための作業物質に関して、従来からの化学量論組成単結晶に加えて、新たに固溶体単結晶による磁気冷凍性能制御の概念を導入し、検討を加えた。その際、従来の化学量論組成単結晶に関しては、実用化のための研究を、固溶体単結晶の成長に関しては、単結晶育成条件の検討を主として行った。最後に、単結晶の磁気特性、熱伝導率等について検討することにより成長させた単結晶の磁気冷凍作業物質としての応用可能性を明らかとした。

本論文は10章から構成される。以下に、本研究において明らかとなった結果を各章ごとに要約する。

第 1 章 序 論

磁気冷凍研究の現状、磁気冷凍作業物質研究の現状、ガーネット単結晶成長技術研究の現状について述べ、作業物質が主として熱伝導率の観点から単結晶でなければならない理由、作業物質育成

の結晶成長学的課題を明らかとして、本研究の目的及び研究成果の概要について述べた。

第2章 実験方法

本研究で用いた実験方法について述べた。単結晶の結晶成長においては、チョクラスキー法を用いたこと、及び、るつぼ原料の調整法について述べた。また、育成した単結晶の、X線回析、偏光顕微鏡観察等を用いた転位等の結晶欠陥の結晶学的評価法、及び磁気測定等を用いた磁気冷凍性能評価法について述べた。

第3章 Dy系ガーネット単結晶

従来用いられてきた $Gd_3Ga_5O_{12}$ 単結晶よりも、磁気モーメントの発現機構が異なることにより15K以上まで磁気冷凍性能が良いと考えられるDy系ガーネットの育成を試み、結晶成長学上の問題点を検討した。まず、 $Dy_3Ga_5O_{12}$ 単結晶は、Gaの蒸発が激しいこと、成長途中からねじれ（スパイラル成長）が始まりやすいことから、単結晶の育成は可能であるが、磁気冷凍作業物質として応用できる大きさの単結晶を育成することは困難であることを明らかとした。次に、 $Dy_3Al_5O_{12}$ 単結晶は、育成条件を最適に制御することにより一定直径をもつ単結晶の育成が可能であることを明らかとした。結晶成長条件を最適化した結果、磁気冷凍システムに組み込むための大形化のための結晶成長学的知見が得られ、直径50mm、長さ60mmの大形単結晶育成に成功した。また、 $Dy_3Al_5O_{12}$ 単結晶の育成過程において、過冷却現象により、るつぼ中のガーネット構造をもつはずの原料が、ペロブスカイトとアルミナとに分解する現象を新たに見い出した。

第4章 $Gd_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12}$ 単結晶

$Gd_3Ga_5O_{12}$ 単結晶の育成条件の改善、および磁気冷凍作業物質としての特性改善を行うために効果的であると考えられる単結晶の固溶体化のひとつとして、 $Gd_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12}$ 固溶体単結晶の結晶成長学上の問題点及びその解決方法について示した。単結晶の育成条件や結晶評価の結果について示した後、固溶体単結晶育成において問題となる転位発生の抑制法について検討し、Gdの過剰添加が効果的であることを明らかにした。また、結晶構造解析ならびに熱伝導率について検討し、 $Gd_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12}$ 固溶体単結晶においては、Gaと置換したAlはガーネット構造の16aサイトに入りやすいことを見出し、この結果は熱伝導率のAl量 \times 依存性からも支持されることを明らかとした。この原因について、Gdが通常占めるべき24cサイトだけでなく、大きさの小さな16aサイトにも入ることから、イオン半径がGaより小さいAlが16aサイト導入されやすく、16aサイトの平均イオン半径が小さく調整され、単結晶に導入される歪が緩和されるためと説明した。

第5章 $(Dy_{1-x}Gd_x)_3Ga_5O_{12}$ 単結晶

$Dy_3Ga_5O_{12}$ 単結晶と異なり、Gdを添加した固溶体とすることによりスパイラル成長が抑制されることを見い出した。また、スパイラル成長は、固液界面の形状とファセット成長とが原因となって生じるとの仮説を提案した。不定比性の格子定数に対する影響はほとんど観察されなかった。

第6章 $(Gd_{1-x}Y_x)_3Ga_5O_{12}$ 単結晶

広い不定比性をもつ固溶体単結晶の育成の際に問題となる、結晶成長方向における格子定数変化を最小にする方法について $(Gd_{1-x}Y_x)_3Ga_5O_{12}$ 単結晶の場合に関して検討し、格子定数に対して相反する影響を与える固溶効果と不定比性効果を組み合わせることにより、結晶成長方向における格子定数変化が小さい固溶体単結晶が成長可能であることを明らかとした。この方法は、従来の装置に特別な改良を加えないで行える方法であり、結晶成長の効率化、歩留り向上に寄与できる。

第7章 $(Dy_{1-x}Gd_x)_3Al_5O_{12}$ および $(Dy_{1-x-y}Gd_xY_y)_3Al_5O_{12}$ 単結晶

アルミニウムガーネットでは、Gdのイオン半径が比較的大きいため、Gdは結晶中に入りにくく、融液からの単結晶育成においては、 $(Dy_{1-x}Gd_x)_3Al_5O_{12}$ におけるガーネット単相が得られる組成領域は、 $Dy_3Al_5O_{12}$ 近傍にしかなく、Gdを少量しか含ませることができないことを明らかとした。さらに、いくつかの希土類を組み合わせることで希土類の平均イオン半径を制御することにより、アルミニウムガーネット中に大量のGdを含む固溶体単結晶の成長方法に関して検討した。その結果、イオン半径の小さいYを添加し、平均希土類半径を0.1030nmに制御することにより、大量のGdを含む $(Dy_{1-x}Gd_xY_y)_3Al_5O_{12}$ 単結晶が育成できることを明らかとした。

第8章 希土類ガーネット単結晶の磁気冷凍性能

本研究において育成した単結晶の磁気冷凍性能を、磁気測定、熱伝導率測定等を行うことにより検討し、以下の結果を得た。

- $Dy_3Ga_5O_{12}$ 単結晶は、磁気測定の結果から1.8–15Kにおいて $Gd_3Ga_5O_{12}$ 単結晶より効率的であるが、熱伝導率が小さく、実用化は困難であることを明らかとした。また、実用上磁気異方性は無視できることを明らかにした。
- $Gd_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12}$ 単結晶は、磁気測定及び第4章で測定した熱伝導率から、 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 単結晶と同程度の磁気冷凍性能を示すことを明らかとした。
- $(Dy_{1-x}Gd_x)_3Ga_5O_{12}$ 単結晶は、磁気測定結果から $Gd_3Ga_5O_{12}$ 単結晶と $Dy_3Ga_5O_{12}$ 単結晶の中間の磁気特性を有することを明らかとした。この特性より、希土類イオンの固溶体を作製することによる磁気冷凍性能制御の有効性が明らかとなった。さらに、熱伝導率測定により $Dy_3Ga_5O_{12}$ 単結晶以上の熱伝導率が得られたことから、十分磁気冷凍システムに応用可能であることを明らかとした。
- $Dy_3Al_5O_{12}$ 単結晶をカルノー型磁気冷凍システムに実装し、冷凍試験を行った結果、4.2Kで550mWの冷凍能力が得られ、 $Dy_3Al_5O_{12}$ 単結晶は磁気冷凍に使用できることを明らかとした。
- $(Gd_{1-x}Y_x)_3Ga_5O_{12}$ 単結晶における断熱消磁実験から、非磁気イオンであるYの添加により磁気転移温度を低下させることができることを明らかとした。

第9章 総合的考察

本研究で育成した単結晶に関して、磁気冷凍作業物質としての応用性を検討し、 $Dy_3Ga_5O_{12}$ 単

結晶に関しては、応用は困難であるが、その他の単結晶は応用可能であることを明らかとした。

第10章 総 括

本研究の内容を章ごとに要約し、本研究で得られた成果を述べ、磁気冷凍材料研究に果たした意義を示した。

審 査 結 果 の 要 旨

磁気冷凍の研究では、従来、液体ヘリウム及び超流動ヘリウムの製造を目標とした、カルノーサイクルを用いたシステムに関するものが主であり、作業物質に関する研究はほとんど行われていない。しかし、高効率磁気冷凍システムを開発するためには、作業物質の研究も平行して行う必要がある。

本論文は、磁気冷凍作業物質として、希土類ガーネットに注目し、その単結晶の成長に関して行った研究の成果をまとめたものであり、全編10章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では実験方法を述べている。

第3章では、磁気モーメントの発現機構から見て、15K以上まで磁気冷凍性能が良いと考えられる $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 単結晶の成長の問題点を実験的に解決して直径50mm、長さ60mmの大形単結晶の育成に成功した経緯を述べている。

第4章では $\text{Gd}_3(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_5\text{O}_{12}$ 固体系単結晶に関する研究成果を述べている。Gdの過剰添加により転位の発生が抑制されることを見い出している。

第5章では、 $(\text{Dy}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 固溶体系単結晶に関する研究成果、特に単結晶の捻れを抑制する方法を検討した結果をのべている。

第6章では、 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_{3+y}\text{Ga}_{5-y}\text{O}_{12}$ 固溶体系単結晶のクラック制御に関する研究成果を述べ、 $x=0.9, y=0.02$ が最適であると示している。

第7章では、希土類イオンの組み合わせによって平均イオン半径を制御することにより、高Gd濃度固溶体系結晶の成長を可能としたことを述べている。

第8章及び第9章は実地試験の結果を述べたものである。本研究で育成した $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 単結晶は特に性能が優れ、磁気冷凍システムの高効率化に役立つことを実証している。

第10章は総括である。

以上要するに本論文は、磁気冷凍作業物質としての希土類ガーネット単結晶に注目し、その結晶成長機構及び結晶育成技術上の問題点を明らかにし、それらを解決した研究成果を述べたものであり、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。