

平成 21 年 5 月 25 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2006～2008

課題番号：18560671

研究課題名 (和文) 極低温用酸化物蓄冷材の開発

研究課題名 (英文) Development of cryogenic regenerator by perovskite oxide samples

研究代表者 池田 博 (IKEDA HIROSHI)

筑波大学・大学院数理工学物質科学研究科・准教授

研究者番号：50272167

研究成果の概要：本研究では金属間化合物や鉛に対して安価で製造が簡単な酸化物磁性体による高性能な蓄冷材の開発を目的としており  $ABO_3$  型ペロブスカイト酸化物に rare earth を Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er として置換物質の試料作製を行い、比熱測定と磁化測定を試みた。また、B サイトを Mn, Fe, Cr に置換したペロブスカイト酸化物も作成し、同様に測定を行った。その結果より極低温用酸化物蓄冷材としての可能性を考察した。

それぞれの酸化物物質の磁化と比熱の比較から、B サイトが Mn の場合に原子番号順に系統性が認められた。また、A サイトが Gd から Tb に代わると低温部における比熱のピーク位置が高温側にシフトする事が確かめられた。そして、A サイトが Ho の場合比熱の値が 20K 以下においてゼロに近づかず、ある程度の値を持つことも確かめられた。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成18年度	1,700,000	0	1,700,000
平成19年度	800,000	240,000	1,040,000
平成20年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	450,000	3,650,000

研究分野：低温工学・低温物性

科研費の分科・細目：材料工学・構造機能材料

キーワード：酸化物蓄冷材、ペロブスカイト構造、置換効果、比熱測定

## 1. 研究開始当初の背景

極低温 (液体ヘリウム温度から液体水素温度) における小型冷凍機で使用されている蓄冷材材料は金属間化合物や鉛それに銅やステンレスのメッシュなどである。金属間化合物の代表として液体ヘリウム温度で使用されている ErNi などは構造が複雑で高価であり、産業界からは安価で高性能な蓄冷材が切

望されている。

## 2. 研究の目的

本研究では極低温蓄冷材材料として使用されている金属間化合物や鉛に対して安価で製造が簡単な酸化物磁性体による高性能な蓄冷材の開発を目的とする。

### 3. 研究の方法

- (1)  $ABO_3$ ペロブスカイト構造を持つ酸化物蓄冷材の開発を行う。
- (2) AサイトおよびBサイト置換を試みる。Aサイト置換としては比較的イオン半径の大きく磁性イオンであるGd, Tb, Ho, Yb, Er, Dyを選択し、Bサイト置換としては比較的イオン半径の小さい元素としてAl, Ga, Feを行う。

### 4. 研究成果

本研究は極低温冷凍機に用いる蓄冷材の性能改善のために、近年セラミックスの磁性蓄冷材候補として発表された  $GdAlO_3$  が、古くからもよく研究されているペロブスカイト構造であることに着目しスタートした。まず初めに 20K 前後の温度で磁性に変化のあるペロブスカイト構造の材料を文献から幾つかピックアップし試料の作製と磁化測定比熱測定を行った。 $RCoO_3$ 系と  $RMnO_3$ 系については低温部である 5K から 10K までの比熱は A サイトの希土類元素が役割を担っていると考えられた。

さらに A サイトの希土類元素や B サイトの元素が磁性と比熱にどのように影響を及ぼすかを調べるために系統的に試料を作成し、測定を行った。A サイト元素として、希土類の Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er の 9 種類を選択し、B サイト元素として 3 価のイオンを取りうる Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Y の 9 種類を選択してそれぞれの組み合わせで 81 種類の試料を作成した。

B サイトが Cr, Mn 及び Fe がある時は磁性に複雑な振る舞いを示した。また、V の時は  $ABO_3$  型のペロブスカイト構造にはならなかった。ほかの元素の場合はどれも常磁性の振る舞いをしたが、比熱については Co, Ni において大きなピークがある試料が得られた。

A サイトについては Pr, Nd, Sm, Eu の時には磁化の値が小さく、比熱の上昇が見られる試料が少なかった。Gd, Tb, Dy, Ho, 及び Er の時には大きな磁化の値が得られ、Gd, と Tb では 10K 以下の低温で比熱の増大が見られる試料が多かった。また、Ho は広い温度域で比熱の上昇が見られた。

試料設計の展望としては今回、蓄冷材応用を目指して作製した  $ABO_3$  のペロブスカイト構造の酸化物について、まず液体ヘリウム温度付近については A サイトに Gd があることが有効である。蓄冷材候補である  $GdAlO_3$  も 3K に比熱のピークがあり、我々が作製した

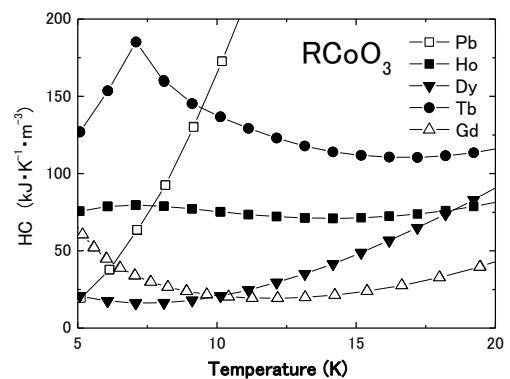
$GdCoO_3$  も比熱のピークを持っている。他の試料についても低温で上昇する傾向があり、この Gd の傾向は十分有効である。

また、もう少し高い温度域では 7K にピークを持つ傾向がある Tb が A サイトの位置にあることが有効である。また、広い温度域において比熱の増大が見られる Ho については今までの比熱にピークを持つ材料を重ねて作られる蓄冷器において、その間を埋める比熱を持つことで今までにない効果を得られる可能性も示唆される。

B サイトについては Cr, Mn については特に強い電子相関が観察されるため複雑な振る舞いを示すが、10K 以下の比熱にピークを持つ試料がいくつかある傾向を利用できる。Co と Ni は常磁性ではあるが大きな比熱のピークが観察された試料であり、これらも有効な元素である。

また、系統的に試料作製するきっかけとなった、Sr や Co によって電子ドーピングされた試料については、そのドーピング量によって比熱の絶対的な大きさは小さくなるが磁性の転移温度をコントロールできるので、蓄冷材全体として調整が取れる可能性がある。本研究から得られた結果は今後の極低温蓄冷材開発の指針に役立つと考えられる。

- (1) 代表的な比熱の測定結果を示す。Tb の場合、7K 付近で比熱の増大が顕著であることが見出された。



$ABO_3$  型ペロブスカイト酸化物の比熱温度依存性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 12 件)

- (1) Heat capacity of potential regenerator  $ABO_3$  materials at low temperature  
H. Ikeda, T. Matsubara  
Cryogenics (2009) in press. 査読有
- (2) Effect of a hot-press method on the critical current density of  $MgB_2$  bulk samples  
K. Shnohara, T. Futatsumori and H. Ikeda  
Physica C **468** 1369-1371(2008) 査読有
- (3) Annealing Effect of 80 K-Class Superconductivity of Ca-Doped  $B2S2CuO_{6+\delta}$  in Bi-2201 Phase  
R. Yoshizaki, T. Nakajima, M. Tange and H. Ikeda  
Appl. Phys. Expr. Vol. 1 No. 4, 041701 (3 pages) (17) (2008) 査読有
- (4) 低温物理学を事例とした科学映像の教育利用に関する一考察  
吉江森男、榎原良正、池田 博  
科学教育研究、Vol. 31 No. 2 126-136 (2007) 査読有
- (5) Al addition effect of bulk  $MgB_2$  superconductor  
K. Shnohara, H. Ikeda and R. Yoshizaki  
Physica C **463-465** 471-473 (2007) 査読有
- (6) Size effect of critical current densities for Bi-2212 superconducting whiskers  
M. Tange, H. Ikeda and R. Yoshizaki  
Physica C **460-462** 388-389 (2007) 査読有
- (7) Freeze-dried platelets promote hepatocyte proliferation in mice.  
Hoshi R, Murata S, Matsuo R, Myronovych A, Hashimoto I, Ikeda H, Ohkohchi N.  
Cryobiology **55** 255-260 (2007) 査読有
- (8) 80K superconductivity in Bi-2201 phase.  
T. Nakajima, M. Tange, T. Kizuka, H. Ikeda, R. Yoshizaki and S. Sasaki  
Physica C **463** 93-95 (2007) 査読有

(9) Transport Property of  $MgB_2$  Bulk Sample

H. Ikeda, K. Shinohara and R. Yoshizaki  
ICEC21/ICMC'06 July 17-21, 2006 Praha, Czech Republic CryoPrague p105-108 (2006)  
査読有

- (10) Peak effect of critical current densities of  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  superconducting whiskers at high temperatures in a low-field regime  
M. Tange, H. Ikeda, and R. Yoshizaki,  
Physical Review B **74** 064514(8) (2006).  
査読有

(11) Optimization of Pb and La co-doped

$Bi_2Sr_2CuO_{6+\delta}$  superconductors  
Y. Arao, M. Tange, H. Ikeda, T. Koyano, and R. Yoshizaki,  
The 24th International Conference on Low Temperature Physics (LT24), Florida, U.S.A, August 10-17, 2005, AIP Conference Proceedings **850** 511-512 (2006). 査読有

- (12) Enhancement of critical current density under low magnetic fields around 70 K in  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$  superconducting whiskers  
M. Tange, Y. Arao, H. Ikeda and R. Yoshizaki,  
The 24th International Conference on Low Temperature Physics (LT24), Florida, U.S.A, August 10-17, 2005, AIP Conference Proceedings **850** 795-796 (2006). 査読有

[学会発表] (計 12 件)

- (1) 松原隆博、山本佳昭、池田 博  
「ペロブスカイト酸化物試料の置換効果による蓄冷材開発」2C-a01  
第79回低温工学・超電導学会講演会(高知市文化プラザ)  
平成20年11月12日~14日
- (2) 池田 博、早河秀章、東敏博、福田洋一  
「インドネシア超伝導重力計の設置」3C-a01  
第79回低温工学・超電導学会講演会(高知市文化プラザ)  
平成20年11月12日~14日

(3) 松原隆博、池田 博

「蓄冷材開発に向けたペロブスカイト酸化物試料の比熱測定(2)」3D-a03

第78回低温工学・超電導学会講演会(明星大学)

平成20年5月26日～28日

(4) 松原隆博、池田 博

「蓄冷材開発に向けたペロブスカイト酸化物試料の比熱測定」3D-a01

第77回低温工学・超電導学会講演会(仙台市宮城県民会館)

平成19年11月20日～22日

(5) 池田 博、松原隆博

「酸化物蓄冷材の比熱測定」2C-a03

第76回低温工学・超電導学会講演会(千葉大学)

平成19年5月16日～18日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

池田 博 (IKEDA HIROSHI)

筑波大学大学院数理物質科学研究科・准教授

研究者番号：50272167

(2) 研究分担者

吉崎亮造 (YOSHIZAKI RYOZO)

筑波大学・名誉教授

研究者番号：70011137