

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-67329

(P2012-67329A)

(43) 公開日 平成24年4月5日(2012.4.5)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 2 C</b> 19/07 (2006.01)	C 2 2 C 19/07 C	
<b>F 2 5 B</b> 21/00 (2006.01)	F 2 5 B 21/00 A	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2010-210623 (P2010-210623)  
 (22) 出願日 平成22年9月21日 (2010.9.21)

(71) 出願人 504160781  
 国立大学法人金沢大学  
 石川県金沢市角間町ヌ7番地  
 (74) 代理人 100105809  
 弁理士 木森 有平  
 (74) 代理人 100126398  
 弁理士 浅野 典子  
 (72) 発明者 大橋 政司  
 石川県金沢市角間町ヌ7番地 国立大学法人金沢大学内

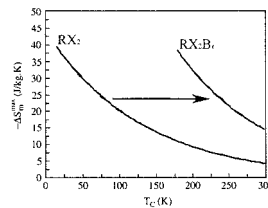
(54) 【発明の名称】 磁気冷凍システム用希土類磁気冷媒

(57) 【要約】

【課題】 磁気相転移時のエントロピー変化  $S$  が大きく、強磁性相転移温度  $T_c$  が室温付近にあり、毒性のない材料を使用して簡単且つ安全な方法で安定に作製することが可能な磁気冷凍システム用希土類磁気冷媒を提供する。

【解決手段】 希土類元素と遷移金属元素とからなる磁性合金を母体とし、ホウ素を含有する磁気冷凍システム用希土類磁気冷媒である。具体的には、一般式  $R X_2 B_x$  (ただし、式中、 $R$  は希土類元素の1種または2種以上を表し、 $X$  は遷移金属元素の1種または2種以上を表す。また、 $0 < x \leq 1$  である。) で表される。希土類元素と遷移金属元素とからなる磁性合金(母体)の結晶構造が保たれていることが特徴である。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

希土類元素と遷移金属元素とからなる磁性合金を母体とし、ホウ素を含有することを特徴とする磁気冷凍システム用希土類磁気冷媒。

## 【請求項 2】

一般式  $R X_2 B_x$  (ただし、式中、R は希土類元素の 1 種または 2 種以上を表し、X は遷移金属元素の 1 種または 2 種以上を表す。また、 $0 < x \leq 0.1$  である。) で表されることを特徴とする請求項 1 記載の磁気冷凍システム用希土類磁気冷媒。

## 【請求項 3】

希土類元素と遷移金属元素とからなる磁性合金の結晶構造が保たれていることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の磁気冷凍システム用希土類磁気冷媒。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、磁気冷凍システムに用いられる希土類磁気冷媒に関するものであり、ホウ素を含有する新規な磁気冷凍システム用希土類磁気冷媒に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

磁気冷凍は、磁気熱量効果を示す磁性材料を冷媒として用いる冷却技術であり、磁場増加・減少のサイクルによって強磁性・常磁性相転移を起こし、そこで生じる吸熱反応・発熱反応を利用して冷凍する技術である。

20

## 【0003】

一般的なヒートポンプ方式の冷却では、冷媒として  $CO_2$  やフロン等、温室効果ガスを利用するが、これを磁気冷凍システムに置き換えることで、温室効果ガスを使わない冷蔵庫やエアコン等、環境に優しい冷凍システムを実現することができるものと期待される。また、ヒートポンプ方式では、冷媒ガスの膨張・圧縮用のコンプレッサーが必要であるが、磁気冷凍システムにおいては、このようなコンプレッサーは不要であり、例えば冷蔵庫やエアコン等において低雑音・低振動化が図れるばかりでなく、室外機不要の小型エアコンや自動車エンジンの冷却等、小型冷凍機への応用も可能になるものと考えられる。

30

## 【0004】

ところで、磁気冷凍システムにおいては、高性能な冷媒（磁性材料）の開発が大きな課題となっている。例えば、磁気冷凍システムにおいては、磁気相転移時のエントロピー変化  $S$  の大きさが冷凍能力を決めることから、前記エントロピー変化  $S$  が大きく高い冷凍能力を持つ冷媒の開発及び実用化が磁気冷凍システムの高性能化の鍵となる。また、磁気冷凍システムにおいて、冷凍能力は強磁性相転移温度  $T_c$  付近で最も高くなることから、強磁性相転移温度  $T_c$  が室温付近にある冷媒を開発することができれば、例えば家庭用冷凍機が実用化できるものと期待される。

## 【0005】

このような観点から、各方面で磁気冷凍システム用の冷媒（磁性材料）に関する研究が進められており、様々な磁気冷媒が開発されている（例えば、特許文献 1 や特許文献 2 等を参照）。

40

## 【0006】

例えば、特許文献 1 には、強磁性相において  $NiAs$  型六方晶構造を有し、第 1 元素としての  $Mn$  と、第 2 元素としての  $As$  と、前記第 2 元素と置換可能な第 3 元素とを含み、 $230K$  以上  $318K$  未満の温度範囲で磁気相転移を起こす磁気冷凍作業物質が開示されており、具体的な組成式として、 $Mn(A s_{1-x} S b_x)$  が記載されている。特許文献 1 記載の発明によれば、室温付近で大きな磁気熱量効果を呈する磁気冷凍作業物質が提供されるとしている。

## 【0007】

50

一方、特許文献2には、 $\text{NaZn}_{13}$ 型 $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}\text{H}_y$ において、 $\text{Ce}$ を部分置換、 $\text{H}$ を吸収させその組成を $\text{NaZn}_{13}$ 型 $\text{La}_{1-z}\text{Ce}_z(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}\text{H}_y$ とした磁気冷凍作業物質が開示されている。特許文献2記載の発明では、水素吸収量を制御することで、温度170K付近から340K付近までの任意の温度で大きな磁気熱量効果を示す $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ 及びその水素吸収化合物の $\text{La}$ を $\text{Ce}$ で部分置換することにより、磁気熱量効果を向上させることができるとしている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2003-28532号公報

【特許文献2】特開2006-89839号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、例えば特許文献1に記載される $\text{Mn}(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)$ は、作製中に砒素( $\text{As}$ )が気化する危険性が高いという問題がある。砒素は毒性が高く、取り扱いが難しい。一方、特許文献2に記載される $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ の水素添加物は、水素雰囲気中での加熱による合成が必要であり、製造に際して危険を伴うという問題がある。

【0010】

本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、磁気相転移時のエントロピー変化  $S$  が大きく、強磁性相転移温度  $T_c$  が室温付近にあり、毒性のない材料を使用して簡単且つ安全な方法で安定に作製することが可能な磁気冷凍システム用希土類磁気冷媒を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、大きな磁気エントロピー変化  $S$  を持つ希土類強磁性体  $\text{RX}_2$  に注目し、ホウ素等の軽金属添加により磁気エントロピー変化  $S$  や強磁性転移温度  $T_c$  が変化する様子を調べた。その結果、大きな磁気エントロピー変化  $S$  と室温付近の高い強磁性転移温度  $T_c$  を併せ持つ高性能な磁気冷媒を合成するに至った。

【0012】

本発明は、前記知見に基づいて案出されたものであり、希土類元素と遷移金属元素とからなる磁性合金を母体とし、ホウ素を含有することを特徴とする。具体的には、一般式  $\text{RX}_2\text{B}_x$  (ただし、式中、 $\text{R}$  は希土類元素の1種または2種以上を表し、 $\text{X}$  は遷移金属元素の1種または2種以上を表す。また、 $0 < x \leq 1$  である。) で表される磁気冷凍システム用希土類磁気冷媒である。

【0013】

希土類元素  $\text{R}$  と遷移金属元素  $\text{X}$  とからなる磁性合金においては、希土類元素  $\text{R}$  が持つ大きな磁気モーメントが反映され、低温での磁気エントロピー変化  $S$  が大きい。また、希土類元素  $\text{R}$  と遷移金属元素  $\text{X}$  の組成により、強磁性相転移温度  $T_c$  を制御することができる。ただし、強磁性相転移温度  $T_c$  が室温付近の組成では磁気エントロピー変化  $S$  が抑制され、熱効率が悪いという欠点がある。

【0014】

本発明の磁気冷凍システム用希土類磁気冷媒においては、ホウ素添加により結晶体積増加と試料硬化とを同時に達成し、前記欠点を解消することに成功した。希土類元素  $\text{R}$  と遷移金属元素  $\text{X}$  とからなる磁性合金において、前記ホウ素を添加すると、安定な結晶構造を保ったまま結晶体積が増加し、強磁性相転移温度  $T_c$  が高くなる。また、試料硬化により磁気エントロピー変化  $S$  増加する。すなわち、希土類元素  $\text{R}$  と遷移金属元素  $\text{X}$  とからなる磁性合金の長所である大きな磁気エントロピー変化  $S$  を保ったまま、強磁性相転移温度  $T_c$  の室温付近へのシフトが実現される。

10

20

30

40

50

## 【発明の効果】

## 【0015】

本発明によれば、大きな磁気エントロピー変化  $S$  と室温付近の高い強磁性相転移温度  $T_c$  を併せ持つ高性能な磁気冷凍システム用希土類磁気冷媒を提供することが可能である。また、本発明の希土類磁気冷媒は、毒性の高い元素を使用しておらず、水素雰囲気中での加熱による合成のような危険を伴う工程も不要であり、安全性を損なったり製造コストの増大を招くことなく、簡単な方法で安定に製造することが可能である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0016】

【図1】磁気冷凍システムにおける熱サイクルを説明する図である。

10

【図2】 $RX_2$  化合物の強磁性転移温度  $T_c$  と磁気エントロピー変化  $S$  の関係を示す図である。

【図3】 $ErCo_2$  に  $B$  を添加した際の X 線回折パターンを示す図であり、(a) は  $ErCo_2$  の X 線回折パターン、(b) は  $ErCo_2B_{0.02}$  の X 線回折パターン、(c) は  $ErCo_2B_{0.04}$  の X 線回折パターン、(d) は  $ErCo_2B_{0.07}$  の X 線回折パターン、(e) は  $ErCo_2B_{0.1}$  の X 線回折パターンである。

【図4】 $ErCo_2$  における  $B$  添加量  $x$  と格子定数の関係を示す図である。

【図5】格子定数と強磁性転移温度  $T_c$  の関係を示す図である。

【図6】 $ErCo_2$  における  $B$  添加量  $x$  と強磁性転移温度  $T_c$  の関係を示す図である。

## 【発明を実施するための形態】

20

## 【0017】

以下、本発明を適用した磁気冷凍システム用希土類磁気冷媒について、図面を参照しながら詳細に説明する。

## 【0018】

磁気冷凍システムは、気体冷凍技術とは異なり、磁性体の内部自由度（エントロピー）を利用した冷凍技術であり、磁場印加の有無により磁気冷媒に強磁性・常磁性転移を起こし、そこで生じる吸熱反応・発熱反応による熱エネルギーを利用して冷凍を行う。例えば、磁気冷媒に磁場印加を行うと、電子スピンの方向が揃い、磁気エントロピーが小さくなり、発熱反応が起こる。これに対して、磁場を下げて、磁気冷媒の電子スピンの状態をランダムにすると、磁気エントロピーが大きくなり、吸熱反応が起こる。磁気冷凍システムでは、このような磁気エントロピーの変化（磁気熱量効果）を利用して冷却を行う。

30

## 【0019】

図1は、磁気冷凍システムにおける熱サイクルを示す図である。磁気冷凍システムでは、冷媒となる磁性材料を図1に示すように熱サイクルさせる。すなわち、

(a) 強磁性相転移温度  $T_c$  で等温励磁 ( $S$ )

(b) 断熱消磁により冷却 ( $T$ )

(c) ゼロ磁場で元に戻す。

という循環サイクルで、1サイクル当たり  $Q_1 - Q_2 = W$  の熱量を排熱する。したがって、前記熱サイクルにおいて、熱効率を良くするためには、前記  $W$  を大きくすれば良いことになる。

40

## 【0020】

このことを前提にして、磁気冷凍システムを実用化するための条件を考えると、以下のことが必要となる。

(1) 熱サイクルの動作温度、すなわち強磁性相転移温度  $T_c$  を室温付近 ( $-30 \sim 30$ ) にする。

(2) 前記  $W$  を大きくするために  $S$ ,  $T$  が大きな材料を選ぶ。

(3) 材料コストや毒性等の安全面も考慮する。

## 【0021】

本発明では、環境負荷が無く大きな磁気熱量効果を持つ  $RX_2$  化合物 ( $R$  は希土類元素、 $X$  は遷移金属元素) をベースとして、ホウ素 ( $B$ ) 添加により大きな磁気エントロピー

50

変化  $S$  と室温付近の高い強磁性相転移温度  $T_c$  を併せ持つ希土類磁気冷媒を実現する。

【0022】

$RX_2$  化合物は、希土類元素  $R$  が持つ大きな磁気モーメントを反映し、低温での  $S$ 、 $T$  が大きく、構成元素に適当な希土類元素  $R$ 、遷移金属元素  $X$  を選ぶことにより、 $S$ 、 $T$  の大きさを制御することができる。しかしながら、図 2 に示すように、一般に強磁性相転移温度  $T_c$  が高くなるほど磁気エントロピー変化  $S$  が小さくなる傾向にある。

【0023】

これに対し、前記  $RX_2$  化合物にホウ素を添加し、 $RX_2B_x$  とすると、次のような効果を得ることができる。

(1) ホウ素が母物質 ( $RX_2$  化合物) の空隙に入り込み、結晶構造を損なうことなく体積が増す。実際、 $ErCo_2$  において、 $B$  の 7% 添加により格子体積が 0.8% 程度増加することが実験的に確かめられている。

(2) 強磁性相転移温度  $T_c$  は希土類元素の持つ磁気モーメント間の距離、格子定数・体積に大きく影響を受けるので、ホウ素の添加は強磁性相転移温度  $T_c$  を制御する手法として有効である。

(3) 磁性体のエントロピー変化  $S$  は以下の式で表わされる。

$$S = S_{mag} + S_{ph}$$

一般に、希土類材料は柔らかいために  $S$  に対する  $S_{ph}$  の割合が大きく、励磁・消磁に伴う磁気エントロピー変化  $S_{mag}$  が  $S_{ph}$  に流れて熱効率  $W$  をロスしやすい。ここで、 $S_{ph}$  の寄与を小さくするためには、材料硬度を硬くすることが効果的であるが、ホウ素を添加することにより、 $RX_2$  化合物の高硬度化が見込まれる。

(4) 前記 (2)、(3) により、ホウ素添加により磁気エントロピー変化  $S$  の増大と強磁性相転移温度  $T_c$  の高温化が同時に実現される。

【0024】

前記ホウ素添加により、図 2 に示すように、 $RX_2B_x$  における磁気エントロピー変化  $S$  と強磁性相転移温度  $T_c$  の関係を示す曲線が、 $RX_2$  化合物の場合よりも右側にシフトし、大きな磁気エントロピー変化  $S$  と強磁性相転移温度  $T_c$  の上昇という相反するファクターを両立させることができる。

【0025】

本発明の磁気冷凍システム用希土類磁気冷媒は、前記の観点に基づき、希土類元素  $R$  と遷移金属元素  $X$  とからなる磁性合金をベースとなる化合物とし、これにホウ素 ( $B$ ) を添加したものである。ここでベースとなる化合物は、希土類元素  $R$  と遷移金属元素  $X$  とからなる磁性合金であれば如何なるものであっても良く、例えば一般式  $RX_2$  で表される磁性合金を例示することができる。勿論、これに限らず、例えば希土類元素  $R$  と遷移金属元素  $X$  との比率は任意に設定することができる。また、希土類元素  $R$  は、1 種類の希土類元素から構成しても良いし、2 種類以上の希土類元素から構成しても良い。同様に、遷移金属元素  $X$  についても、1 種類の遷移金属元素から構成しても良いし、2 種類以上の遷移金属元素から構成しても良い。

【0026】

母物質である磁性合金において、希土類元素  $R$  としては任意の希土類元素を使用することができ、遷移金属元素  $X$  としても任意の遷移金属元素を用いることができる。具体的な化合物としては、例えば  $ErCo_2$  等が好適である。

【0027】

その他、 $R_3Co$ 、 $R_2Co_4$ 、 $R_2Co_7$ 、 $R_5Co_{19}$ 、 $RCo_5$ 、 $R_2Co_{17}$ 、 $RCo_{13}$ 、 $RMn_2$ 、 $R_6Mn_{23}$ 、 $RMn_5$ 、 $RMn_{12}$ 、 $RTc_2$ 、 $RRe_2$ 、 $R_5Re_{24}$ 、 $RFe_2$ 、 $RFe_3$ 、 $R_6Fe_{23}$ 、 $R_2Fe_{17}$ 、 $RRu$ 、 $RRu_2$ 、 $ROs_2$ 、 $R_3Rh$ 、 $R_7Rh_3$ 、 $R_5Rh_3$ 、 $R_4Rh_3$ 、 $RRh$ 、 $RRh_2$ 、 $RRh_3$ 、 $R_2Rh_7$ 、 $RRh_5$ 、 $R_7Ir_3$ 、 $RIr$ 、 $RIr_2$ 、 $RIr_3$ 、 $R_2Ir_7$ 、 $RIr_5$ 、 $R_3Ni$ 、 $R_7Ni_3$ 、 $R_2Ni$ 、 $R_3Ni_2$ 、 $RNi$ 、 $RNi_2$ 、 $RNi_3$ 、 $R_2Ni_7$ 、 $R$

10

20

30

40

50

Ni<sub>5</sub>、R<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>、R<sub>5</sub>Pd<sub>2</sub>、R<sub>7</sub>Pd<sub>3</sub>、R<sub>2</sub>Pd、R<sub>3</sub>Pd<sub>2</sub>、RPd、R<sub>3</sub>Pd<sub>4</sub>、RPd<sub>3</sub>、R<sub>7</sub>Pt<sub>3</sub>、RPt、R<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub>、RPt<sub>2</sub>、RPt<sub>3</sub>、RPt<sub>5</sub>、RCu、RCu<sub>2</sub>、RCu<sub>5</sub>、RCu<sub>6</sub>、RCu<sub>7</sub>、RAg、RAg<sub>2</sub>、RAg<sub>3</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>2</sub>Au、RAu、RAu<sub>2</sub>、RAu<sub>3</sub>、RAu<sub>3.6</sub>、RAu<sub>4</sub>、RAu<sub>6</sub>、RZn、RZn<sub>2</sub>、RZn<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>Zn<sub>11</sub>、RZn<sub>4</sub>、R<sub>13</sub>Zn<sub>58</sub>、RZn<sub>5</sub>、R<sub>3</sub>Zn<sub>22</sub>、R<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>、RZn<sub>11</sub>、RZn<sub>12</sub>、RZn<sub>13</sub>、R<sub>3</sub>Al、R<sub>2</sub>Al、R<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>、RAL、RAL<sub>2</sub>、RAL<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>Al<sub>11</sub>、R<sub>3</sub>Tl、R<sub>2</sub>Tl、R<sub>5</sub>Tl<sub>3</sub>、RTL、RTL<sub>3</sub>、R<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>、R<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>、RSi、RSi<sub>2-x</sub>、RSi<sub>2</sub>、R<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>、R<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub>、R<sub>11</sub>Ge<sub>10</sub>、RGe、RGe<sub>2-x</sub>、RGe<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>Sn、R<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>、R<sub>5</sub>Sn<sub>4</sub>、R<sub>11</sub>Sn<sub>10</sub>、RSn<sub>2</sub>、RSn<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>Pb、R<sub>5</sub>Pb<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>Pb<sub>3</sub>、R<sub>5</sub>Pb<sub>4</sub>、R<sub>11</sub>Pb<sub>10</sub>、RPb<sub>2</sub>、RPb<sub>3</sub>等も使用可能である。ここで、希土類元素Rは、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luから選ばれる1種または2種以上であり、例えばRMn<sub>2</sub>の場合、Pr<sub>0.5</sub>Nd<sub>0.5</sub>Mn<sub>2</sub>であっても良い。

#### 【0028】

本発明の希土類磁気冷媒において、ホウ素の添加量は任意に設定することができるが、0.1モル%以下とすることが好ましい。すなわち、前記希土類磁気冷媒をRX<sub>2</sub>B<sub>x</sub>と表した場合、0 < x < 0.1とすることが好ましい。前記xの値がゼロであると、ホウ素添加の効果を得ることができない。逆に、前記xの値が0.1を越えると、強磁性相転移温度T<sub>c</sub>が無添加の時よりも低下するおそれがある。

#### 【0029】

表1に各種磁気冷媒の強磁性相転移温度T<sub>c</sub>、磁気エントロピー変化ΔS、及びΔTを示す。表1に示すように、本発明の希土類磁気冷媒では、大きな磁気エントロピー変化ΔSを室温付近で得ることができるとわかる。

#### 【0030】

##### 【表1】

材料	T <sub>c</sub> (°C)	ΔS(J/kg °C)	ΔT(°C)
Mn(As <sub>1-x</sub> Sb <sub>x</sub> )	-50~50	30	5
La(Fe <sub>1-x</sub> Si <sub>x</sub> ) <sub>13</sub> H <sub>y</sub>	-70~70	25	6~7
RX <sub>2</sub> (R: 希土類)	-260~-120	15~40	2~4
RX <sub>2</sub> B <sub>x</sub>	-100~30	15~40	2~4

#### 【0031】

また、本発明の希土類磁気冷媒は、毒性の高い元素を含んでおらず、水素雰囲気中での加熱等も必要なく、簡単な操作で安全且つ安定に製造することができる。例えば、各元素を所定の比率で混合し、アルゴン雰囲気中でアーク溶解（高温で不揮発な金属を溶かして混ぜる方法）することにより合成することができる。したがって、本発明の希土類磁気冷媒は、製造コストの点でも有利である。

#### 【実施例】

#### 【0032】

以下、本発明を適用した具体的な実施例について、実験結果を基に説明する。

#### 【0033】

##### 希土類磁気冷媒の合成

希土類元素RとしてEu、遷移金属元素XとしてCoを用い、モル比でEu : Co = 1 : 2となるようにEuとCoを秤取するとともに、所定の割合でホウ素(B)を添加し、アルゴン雰囲気中でアーク溶解することにより希土類磁気冷媒を作製した。作製した希土類磁気冷媒は、ErCo<sub>2</sub>、ErCo<sub>2</sub>B<sub>0.02</sub>、ErCo<sub>2</sub>B<sub>0.04</sub>、ErCo<sub>2</sub>B<sub>0.07</sub>、ErCo<sub>2</sub>B<sub>0.1</sub>の5種類である。

#### 【0034】

10

20

30

40

50

X線回折による確認

作製した5種類の希土類磁気冷媒について、X線回折による解析を行った。各希土類磁気冷媒のX線回折パターンを図3(a)~図3(e)に示す。

【0035】

これら図面を見ると明らかなように、ホウ素添加によってX線回折パターンはほとんど変化しておらず、母体磁性材料( $\text{ErCo}_2$ )の結晶構造が維持されていることがわかる。

【0036】

格子定数

次に、各試料の格子定数を求めた。結果を図4及び表2に示す。

【0037】

【表2】

ErCo <sub>2</sub> B <sub>x</sub>	全ての回折角		高角の回折角	
	格子定数(Å)	標準偏差	格子定数(Å)	標準偏差
X=0	7.119	0.013380	7.124	0.00978364
X=0.02	7.151	0.005502	7.149	0.00387116
X=0.04	7.141	0.007345	7.140	0.00473741
X=0.07	7.140	0.007343	7.140	0.00436938
X=0.1	7.151	0.004545	7.152	0.00176257
X=0.2	7.103	0.029270	7.114	0.02494324

【0038】

図4や表1から明らかなように、ホウ素添加によって格子定数の増加が見られる。このことから、添加したホウ素が母体である $\text{ErCo}_2$ の空隙に入り込み、結晶構造を損なうことなく体積の増大をもたらしているものと考えられる。実際、 $\text{ErCo}_2$ では、ホウ素を7%添加することにより格子体積が0.8%増加した。

【0039】

強磁性相転移温度T<sub>c</sub>

さらに、作製した各試料について強磁性相転移温度T<sub>c</sub>を測定した。格子定数と強磁性相転移温度T<sub>c</sub>の関係を図5及び表3に、ホウ素の添加量xと強磁性相転移温度T<sub>c</sub>の関係を図6に示す。

【0040】

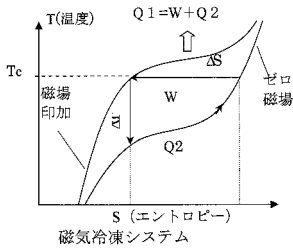
【表3】

	ErCo <sub>2</sub>	ErCo <sub>2</sub> B <sub>0.02</sub>	ErCo <sub>2</sub> B <sub>0.04</sub>	ErCo <sub>2</sub> B <sub>0.07</sub>	ErCo <sub>2</sub> B <sub>0.1</sub>	ErCo <sub>2</sub> B <sub>0.2</sub>
転移温度T <sub>c</sub> (K)	46	60.01	64	64.01	52	33.99
格子定数a(Å)	7.139	7.149	7.14	7.14	7.152	7.114

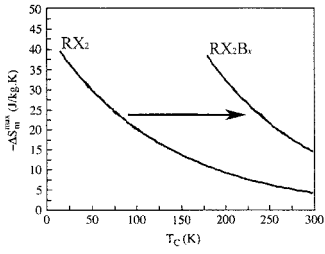
【0041】

まず、図5及び表3から明らかなように、格子定数の拡大に伴って強磁性相転移温度T<sub>c</sub>が上昇している。同様に、図6から明らかなように、ホウ素の添加に伴って強磁性相転移温度T<sub>c</sub>が上昇している。ただし、いずれの場合も極大値があり、格子定数7.14付近、ホウ素添加量7%(x=0.07)付近で強磁性相転移温度T<sub>c</sub>が最大となっている。

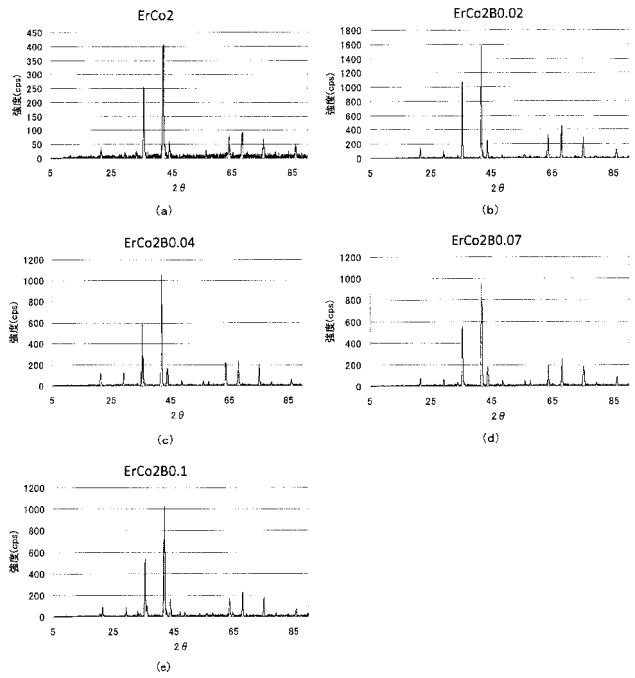
【 図 1 】



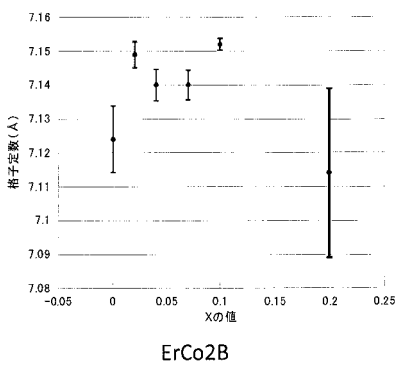
【 図 2 】



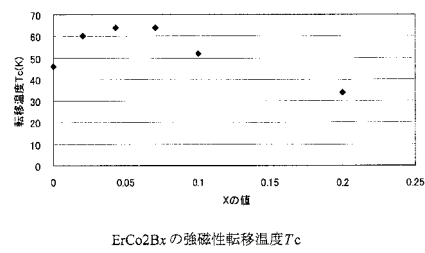
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 6 】



【 図 5 】

