

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2006~2008

課題番号：18340107

研究課題名 (和文) 圧力下におけるマンガン化合物の超巨大磁気熱量効果

研究課題名 (英文) Colossal Magnetocaloric Effect of Mn-based Compounds under Pressure

研究代表者

和田 裕文 (WADA HIROFUMI)

九州大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：80191831

研究成果の概要：

MnAs は室温で巨大磁気熱量効果を示す物質である。最近ブラジルのグループによって MnAs に圧力を加えると磁気熱量効果が極めて大きくなることが報告された。本研究ではこの超巨大磁気熱量効果の検証を行った。その結果超巨大磁気熱量効果は測定の問題で生じた現象で本質的な性質でないことが明らかになった。また、超巨大磁気熱量効果の起源といわれている格子のエントロピー変化を定量的に評価することに成功した、その値は全エントロピー変化の高々10%であることも明らかになった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	9,700,000	2,910,000	12,610,000
2007年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：磁性

## 1. 研究開始当初の背景

磁性体に一定温度で磁場を加えると、エントロピーは減少する。また断熱状態で磁場を取り除くと温度が下がる。これらが磁気熱量効果で、前者を(等温)磁気エントロピー変化 $\Delta S_M$ 、後者を断熱温度変化 $\Delta T_{ad}$ と呼んでいる。大きな磁気熱量効果を有する物質は磁気冷凍作業物質に利用できるため、その物質探索が世界的に活発に行われている。われわれはこれまで強磁性から常磁性へ一次転移する物質が大きな磁気熱量効果を示す可能性

を指摘し、室温で巨大磁気熱量効果を示す物質  $MnAs_{1-x}Sb_x$  を見出した。

2004年、ブラジルの Gama らは MnAs に 0.2GPa 程度の圧力を加えると  $\Delta S_M$  が飛躍的に増大し、200 J/K kg に達することを報告した (S. Gama et al. PRL 93 (2004) 232702.)。これは驚くべき結果である。というのは MnAs の全磁気エントロピーは高々 100 J/K kg にしかならないからである。彼らはこれを超巨大磁気熱量効果 (Colossal MCE) と呼んだが、その物理的起源は明らかになっていない。また、

その後 MnAs に Fe や Cu をドーピングした化合物や  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  についても常圧や圧力下で超巨大磁気熱量効果が観測されたと報告されている。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は MnAs 化合物の圧力下における超巨大磁気熱量効果を検証するとともに、その物理的起源を明らかにすることである。このために高圧下で磁化を精密に測定する装置を開発し、圧力下のエントロピー変化を評価する。次いでこの装置を用いて圧力下で  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  の磁気熱量効果を測定する。ここでこの系を選んだ理由は、 $x=0$  のときはブラジルのグループによって超巨大磁気熱量効果が報告されていること、 $0.05 \leq x$  では構造相転移を伴わない一次転移を起こすので、格子のエントロピー変化が超巨大磁気熱量効果の起源であるかを調べることができるからである。また、その他の系についても常圧や圧力下の磁気熱量効果を調べた。

## 3. 研究の方法

高圧下で磁化測定を行う方法を開発する。磁化測定は引き抜き法を用い、Cu-Ti クランプセルを使うことで、現在最大磁場 12T、最大圧力 1.2GPa、温度範囲 4.2K~320K での磁化測定法の開発を目指す。MnAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> や Co(Si<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>2</sub> の試料は固相-気相反応によって、La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> はアーク溶解と真空熱処理によって作製した。また、理論的に格子によるエントロピー変化が超巨大磁気熱量効果の起源となりうるかもモデル計算によって調べた。

## 4. 研究成果

初年度に新しい超伝導マグネットを導入し Cu-Ti 合金クランプセルを用いた引き抜き型の高圧下磁化測定装置の製作を行い、ほぼ目的とするスペックを達成した。以下に物質別に研究成果を示す。

### 4-1. MnAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>

MnAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> ( $x=0, 0.07, 0.3$ ) に対してさまざまな圧力下で磁化温度曲線を測定し、Maxwell の関係式

$$\Delta S_M = \int_0^H \left( \frac{dM}{dT} \right)_H dH \quad \dots\dots (1)$$

からエントロピー変化  $\Delta S_M$  を求めた。図 1 と図 2 に種々の圧力下における  $x=0$  と 0.07 の  $\Delta S_M$  の温度依存性を示す。特徴的なことは  $x=0$  では 2.5kbar 付近で、 $x=0.07$  では 6.9kbar 付近で  $\Delta S_M$  が大きく減少することである。これは圧力によって結晶構造が NiAs 型から MnP 型に変化するためであり、MnP 型は常磁性（低

温では反強磁性）であるために、磁気熱量効果が消失するからである。Gama らの測定結果では 2.3kbar 付近で極めて大きな  $\Delta S_M$  が報告されているが、本結果では対応する圧力で  $\Delta S_M$  のわずかなエンハンスメントはみられたものの、巨大磁気熱量効果は観測されなかった。これは  $x=0.07$  についても同様である。

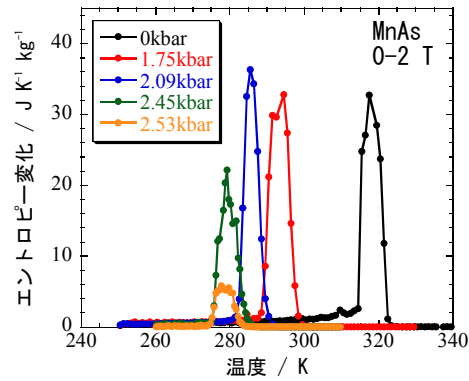


図 1 MnAs の圧力下におけるエントロピー変化の温度依存性 (0-2T) .

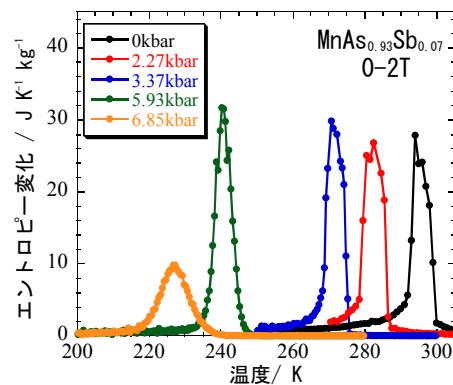


図 2 MnAs<sub>0.93</sub>Sb<sub>0.07</sub> の圧力下におけるエントロピー変化の温度依存性 (0-2T) .

ところで一次転移では (1) 式による磁気エントロピー変化の見積には注意を要する。これは一次転移では  $(dM/dT)$  が本質的に発散する量であるからである。

そこで次の Clausius-Clapeyron の関係式を用いて  $\Delta S_M$  を評価した。

$$\Delta S_M = - \left( \frac{\partial T_C}{\partial H} \right)^{-1} |\Delta M| \quad \dots\dots (2)$$

ここで  $(\partial T_C / \partial H)$  はキュリー温度の磁場依存性、 $\Delta M$  は強磁性から常磁性へと一次転移す

るときの磁化の変化分である。図3に  $x=0.07$  の(2)式から評価した  $\Delta S_M$  の圧力依存性を示す。比較のために図2で得られた  $\Delta S_M$  のピーク値も一緒に示している。これらの値は組成依存性も絶対値もおおむね一致しており、われわれが求めたエントロピー変化の値は十分信用できるものであることを示している。同様な結果は MnAs についても得られている。

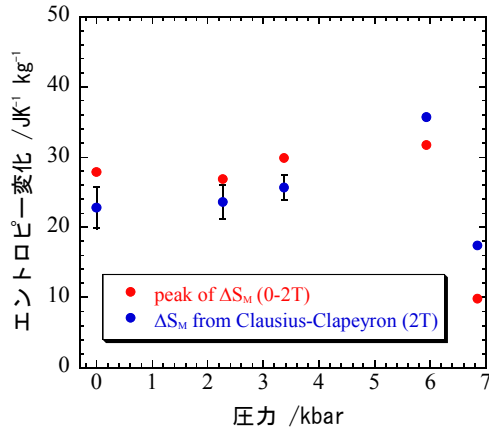


図3 MnAs<sub>0.93</sub>Sb<sub>0.07</sub>の(2)式から求めた  $\Delta S_M$  (青)と(1)式から求めた  $\Delta S_M$  (赤)の圧力依存性。

それではなぜ Gama らは MnAs で超巨大磁気熱量効果を観測したのかという疑問が残るが、これについては MnAs の磁化曲線に問題があることが明らかになった。この物質は一次転移であるので、キュリー温度  $T_C$  の直上では磁場によって強磁性状態が誘起される。すなわち常磁性から強磁性への一次転移が起こる。ところが、ブラジルのデータでは常磁性から強磁性へ転移するのではなく、ゼロ磁場で磁化を持った中間相が観測されており、そこから強磁性へ転移する。この中間相の磁化は温度とともに減少していくが、これは一次転移の現象ではない。おそらくこの原因は測定シーケンスの問題ではないかと考えられる。ただしそれだけではこのような問題は起こらない。MnAs の一次転移は非常に大きな熱ヒステリシスを持つために、それによって強磁性と常磁性の混在する中間相が現れたものであると考えるのがもっとも合理的である。すなわち、大きな温度ヒステリシスをもつ一次転移物質の磁気熱量効果を磁化曲線から評価するのは非常に危険であることがわかった。一方、われわれは磁化温度曲線から  $\Delta S_M$  を求めている。この場合、磁化温度曲線を十分低温から測定すれば正しい値が求められることも、今回の研究で明らかにすることができた。

全磁気エントロピー変化は一般に、磁気モー

メントの配列によるエントロピー変化  $\Delta S_{Mo}$  と格子のエントロピー変化  $\Delta S_L$  の和であらわされると考えられている。たとえば巨大磁気熱量効果を示す Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> では  $\Delta S_L$  の寄与は大きく、全体の 50%に達するといわれている

(V. K. Pecharsky et al. PRL 91 (2003) 197204.)。MnAs の超巨大磁気熱量効果の起源として考えられるのはこの  $\Delta S_L$  であるという指摘がある。そこで MnAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> では  $\Delta S_L$  の寄与はどのくらいかについても検討した。これについては本研究の結果、次のような興味深い結果が得られた。MnAs の一次転移は構造変化を伴う。低温での強磁性相は NiAs 型構造であるが、高温での常磁性相は MnP 型構造を持つ。ところが Sb を添加すると NiAs 型構造が安定になる。一方圧力は MnP 型構造を安定化する方向に働くので、高圧下では MnP 型構造をとるようになる。詳細な解析の結果、 $x=0.07$  は 2.3kbar までは構造相転移を伴わない一次転移を示すが、2.3kbar から 5.9kbar の間は構造相転移を伴う一次転移を起こすことが判明した。すなわちこの物質では構造相転移は圧力に依存して発生する。図2や図3の結果に見られるように、 $\Delta S_M$  のピーク値は常圧に比べて 2.3kbar で少し増加するが、この増加量はたかだか全エントロピー変化の 10%程度である。この分が  $\Delta S_L$  の寄与によるものと考えることができる。このことから MnAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> の  $\Delta S_L$  は小さいことが明らかになった。これは Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> とは対照的である。その理由はこの系では強磁性になると、体積が増加するためであると考えられる。一般的に体積が増加すれば物質は柔らかくなる。これはデバイ温度が減少するというに等しい。つまり MnAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> では強磁性から常磁性に転移するとデバイ温度は上昇することが期待される。これは明らかに転移温度で負の格子エントロピー変化を生み出すことになる。実際はデバイ近似の荒さや異方性によって、必ずしも負の格子エントロピー変化が発生するとは限らないが、それでもこの系の格子エントロピー変化は小さいものと考えられる。これに対して Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> は強磁性になると体積が減少する。この場合は正の格子エントロピー変化が期待される。同様な結論は圧力の体積依存性が非線形である形を仮定したモデル計算によっても示されることを「主な発表論文等」の③で明らかにした。

この他にも MnAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> では常圧で断熱温度変化  $\Delta T_{ad}$  を直接測定する研究を行い、巨大磁気熱量効果を検証した。

#### 4-2. La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub>

この系も最近、圧力下で超巨大磁気熱量効果の可能性が指摘されている。これを確認するために La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> ( $x=0.84, 0.86, 0.88$ ) の圧力下磁化温度曲線をいろいろな磁場で測定し、

$\Delta S_M$ を求めた。図4に $\Delta S_M$ のピーク値をキュリー温度 $T_C$ に対してプロットした図を示す。この系ではいずれの組成でも $T_C$ は圧力とともに単調に減少することが知られている。ところが $\Delta S_M$ の圧力依存性は組成によって大きく異なる。すなわち、 $x=0.84$ では圧力とともに(すなわち $T_C$ が下がるにつれて)、 $\Delta S_M$ のピーク値は少しだけ減少している。一方、 $x=0.86$ では圧力とともに大きく増加する。 $x=0.88$ については圧力とともにピークを取るような振舞いであることがわかる。これは組成によって磁気転移の性質が変わることに起因している。 $x=0.84$ では強磁性-常磁性転移は二次転移であり、それは圧力が加わっても変わらない。一方、 $x=0.86$ は常圧では一次転移と二次転移の境目にあるが、圧力を加えると一次転移になる。 $x=0.88$ は最初から一次転移のままで、圧力を加えても変わらない。したがって、まず一次転移が発生すれば磁気熱量効果は急増する。しかし一次転移になっても $T_C$ が低下するとあるところで $\Delta S_M$ は最大値をとるといように理解できる。この理由については次の節で詳しく述べる。このように $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ では、組成によって圧力変化が大きく異なることがわかった。また $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ と同じく、超巨大磁気熱量効果は観測されなかった。この結果から、この系の一次転移の原因である電子状態は組成に極めて敏感であることがわかる。また、圧力変化を逆に眺めると、電子数を変化させずに単純に $T_C$ を増加させるような元素置換を行なったとしても、系は一次転移から二次転移になる可能性が高いということがわかる。すなわち、この系で室温磁気冷凍材料を開発する場合は、格子定数の増加だけではなく、電子状態の変化も必要になるということが結論される。

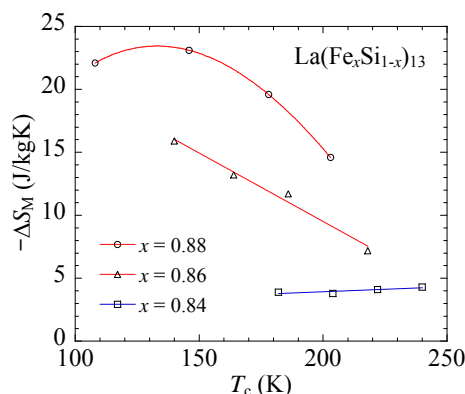


図4  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  ( $x=0.84, 0.86, 0.88$ ) の $\Delta S_M$ のピーク値の $T_C$ 依存性。

この他にも常圧における $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Si}_{1-x-y})_{13}$ の磁気熱量効果を調べ、磁気冷凍性能を評価するなどの研究を行った。

#### 4-3. $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$

パイライト化合物 $\text{CoS}_2$ は $T_C=120\text{K}$ の強磁性体であるが、一次転移に近い二次転移を示す。この化合物に $\text{Se}$ を置換したり、圧力を加えると磁気転移は一次転移になる。 $T_C$ 直上では磁場による常磁性-強磁性転移が観測され、その振舞いは遍歴電子メタ磁性の理論でよく説明される物質である。山田と後藤は遍歴電子メタ磁性の理論によって磁気熱量効果を計算した(H. Yamada and T. Goto, PRB 68 (2003) 184417.)。そこで理論の妥当性を調べるためにこの系の $\Delta S_M$ を調べた。

図5にその結果を示す。 $\text{Se}$ の組成を増加すると、 $T_C$ は単調に減少する。一方 $\Delta S_M$ は最初増加し、 $x=0.05\sim 0.07$ 付近で最大値を取った後に減少することがわかった。途中の組成で $\Delta S_M$ が最大とるのは圧力下の $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ と同様である。このような振舞いは遍歴電子メタ磁性の理論でほとんど理解される。(2)式によれば $\Delta S_M$ は $(\partial T_C / \partial H)^{-1}$ と $\Delta M$ の積に比例する。もし、交換相互作用が組成や圧力によって変化しなければ、 $\Delta M$ は $T_C$ が低くなるほど大きくなる。一方、遍歴電子メタ磁性の理論では $(\partial T_C / \partial H)^{-1}$ は $T_C$ が低下するにつれて小さくなることが示されている。よって両者の積はある $T_C$ で最大値を取るようになる。またこのような組成依存性だけでなく、 $\Delta S_M$ のピークの形も遍歴電子メタ磁性体の理論できわめてよく再現されることもわかった。さらに

現在この系の圧力下での磁気熱量効果を調べており、それを遍歴電子メタ磁性の理論で定量的に評価する研究が進行している。

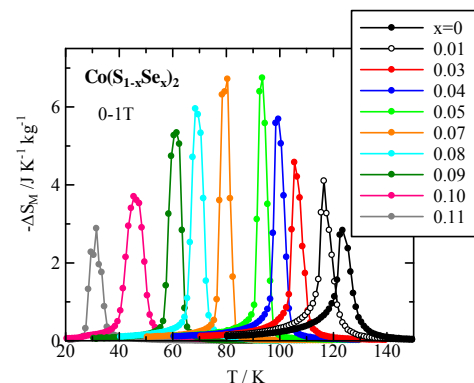


図5  $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  のエントロピー変化の温度依存性 (0-T)

#### 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 10 件)

- ① H. Wada, S. Matsuo, and A. Mitsuda  
Pressure dependence of magnetic entropy change and magnetic transition in  $MnAs_{1-x}Sb_x$   
Phys. Rev. B vol. 79 (2009) 092407 (4 pages).
- ② A. Matsumoto, M. Tsunekawa, S. Suga, H. Wada, T. Muro, T. Nakamura and S. Imada  
Electronic and Magnetic States of  $Mn_{2.97}Co_{0.03}GaC$  Studied by Soft X-ray Photoemission and Magnetic Circular Dichroism  
Jpn. J. Appl. Phys vol. 47 (2008) 1567-1569.
- ③ J. D. Zou, H. Wada, B. G. Shen, J. R. Sun and W. Li  
Giant Magnetocaloric Effect and Soft-mode Magneto-structural Phase Transition in  $MnAs$   
EPL vol. 81 (2008) 47001 (4 pages).
- ④ M. Tsunekawa, S. Imada, A. Matsumoto, A. Yamasaki, H. Fujiwara, S. Suga, B. Schmid, H. Higashimichi, T. Nakamura, T. Muro and H. Wada  
Soft X-ray magnetic circular dichroism of  $Ce(Fe_{0.8}Co_{0.2})_2$   
AIP Conference Proceedings vol. 879 (2007) 1703-1706.
- ⑤ N. Hirano, S. Nagaya, T. Okamura, T. Kawanami and H. Wada  
Development of Room Temperature Magnetic Refrigerator –overall plan  
Proc. 2nd Int. Conf. on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, 2007, p.281-p.287.
- ⑥ H. Wada, T. Asano, M. Ilyn and A. M. Tishin  
Direct measurements of magnetocaloric effects of  $Mn_{1+\delta}As_{1-x}Sb_x$   
J. Magn. Magn. Mater. vol.310 (2007) 2811-2812.
- ⑦ 和田裕文  
磁気熱量効果と磁気冷凍材料熱測定 第33巻第3号 (2006) 98-103.
- ⑧ H. Wada, A. Mitsuda, and K. Tanaka  
Magnetic entropy change of itinerant electron metamagnetic system  $Co(S_{1-x}Se_x)_2$   
Phys. Rev. B vol. 74 (2006) 214407(5 pages).
- ⑨ F. Ishikawa, K. Koyama, K. Watanabe, T. Asano and H. Wada  
First-order phase transition at the Curie temperature in  $MnAs$  and  $MnAs_{0.9}Sb_{0.1}$   
J. Phys. Soc. Japan vol. 75 No.8 (2006) 084604 (6 pages).
- ⑩ H. Wada, C. Funaba and T. Asano  
Effect of heat treatment on the magnetic phase transition and magnetocaloric

properties of  $Mn_{1+\delta}As_{1-x}Sb_x$   
Mater. Trans. vol.47 No.3 (2006) 486-491.

[学会発表] (計 7 件)

- ① H. Wada  
Pressure Dependence of Magnetocaloric Effect of  $MnAs_{1-x}Sb_x$  and  $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$   
Delft Days on Magnetocalorics 2008年10月31日 TU Delft (オランダ)
- ② 佐田國修, 光田暁弘, 和田裕文  
 $Co(S,Se)_2$  の高圧下磁気熱量効果  
日本物理学会 2008年9月21日岩手大学
- ③ 貞松康史, 光田暁弘, 和田裕文  
 $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$  の高圧下における磁気熱量効果  
日本物理学会 2008年9月21日岩手大学
- ④ H. Wada  
Possible Magnetic Refrigerant Materials near Room Temperature:  $La(Fe_xCo_ySi_{1-x-y})_{13}$   
International Conference on Magneto-Science 2007年11月13日 Int. Conf. Center, Hiroshima (広島市)
- ⑤ 松尾省吾, 光田暁弘, 和田裕文  
 $MnAs$  の磁気熱量効果に及ぼす圧力効果  
日本物理学会 2007年9月22日 北海道大学
- ⑥ Y. K. Kim, H. Wada and S. Itoh  
Shock Compaction of  $MnAs_{1-x}Sb_x$  Powder using Underwater Shock Wave  
Proc. 15th APS Topical Conference on Shock Compression of Condensed Matter, 2007年6月26日 Hawaii
- ⑦ N. Hirano, S. Nagaya, T. Okamura, T. Kawanami and H. Wada  
Development of Room Temperature Magnetic Refrigerator –overall plan  
2<sup>nd</sup> IIF-IIR Int. Conf. Magnetic Refrigeration at Room Temperature  
2007年4月11日 Portoroz (スロベニア)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

和田 裕文 (WADA HIROFUMI)  
九州大学・大学院理学研究院・教授  
研究者番号：80191831

### (2) 研究分担者 (2006-2007年度)

連携研究者 (2008年度)  
光田 暁弘 (MITSUDA AKIHIRO)  
九州大学・大学院理学研究院・准教授  
研究者番号：20334708

### (3) 研究分担者 (2006年度のみ)

浅野 貴行 (ASANO TAKAYUKI)  
九州大学・大学院理学研究院・助教  
研究者番号：00301333