

室温付近で巨大磁気熱量効果を示す遷移金属系化合物

Transition Metal-Based Compounds with Giant Magnetocaloric Effects around Room Temperature

和田裕文・藤田麻哉*・深道和明* 京都大学工学研究科材料工学専攻・*東北大学工学研究科材料物性学専攻

H. Wada, A. Fujita,* and K. Fukamichi,* Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University and *Department of Materials Science, Tohoku University

Magnetocaloric effects (MCEs) are the isothermal entropy change and the adiabatic temperature change caused by application or removal of a magnetic field. Because of the need for energy efficiency and environmental safety, magnetic refrigeration is an eagerly anticipated technology. Research on and development of new materials with large MCEs are strongly desired. In the present article, we first review recent progress in magnetic refrigeration around room temperature. Then, we report on the recent discovery in Japan of giant MCEs originating from a first-order magnetic transition from a ferromagnetic to a paramagnetic state around room temperature for $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ and $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}\text{H}_y$.

Key words: magnetocaloric effect, magnetic refrigeration, magnetic entropy, first-order magnetic transition, itinerant electron metamagnetic transition

1. はじめに

これからの科学技術は省エネルギーであることと、環境にやさしいことが社会的に要請される。冷凍技術も例外ではなく、この意味で磁気冷凍が再びクローズアップされるようになってきた。磁気冷凍とは後述するように磁気熱量効果を使った冷凍法であるが、オゾン層を破壊するフロンを使わないこと、またエネルギー効率に優れていることから、クリーンで省エネルギーな冷凍技術であると考えられている。磁気冷凍のターゲットは大きく分けて二つある。一つは冷蔵庫やエアコンへの利用を念頭においたいわゆる室温付近の冷凍であり、もう一つはクリーンエネルギー材料である水素の液化機への応用である。

この10年ほどの間に冷凍サイクルについて大きな進歩があり、上記いずれのターゲットについてもアメリカで磁気冷凍機が試作され、エネルギー効率が高いことが実証された。このように磁気冷凍機はかなり実現に近づいており、より高性能の磁気冷凍作業物質の開発が強く望まれている。このような背景から世界各国における磁気冷凍デバイスの研究報告の数が、この2,3年急速に増加している。本稿では、最近我が国で相次いで見いだされた、室温付近で巨大磁気熱量効果を示す $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ と $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}\text{H}_y$

を取り上げ、磁気冷凍作業物質の開発の現状を解説し、室温磁気冷凍の今後を展望する。

2. 磁気熱量効果と室温磁気冷凍の現状

典型的な磁性体のエントロピーの温度依存性を Fig. 1 に示す。磁性体のエントロピーは温度とともに増加するが、一定の温度では磁場中のほうがゼロ磁場のときよりもエントロピーが小さい。これは磁場によって磁気モーメントが配向するためにエントロピーが減少するからである。温度 T_1 で磁場をゼロから H まで増加させたときのエントロピーの減少分は ΔS_M で表され、磁性体は熱量 $\Delta Q = \Delta S_M T_1$ を熱浴に放出する。また、磁性体の温度が T_2 であるとき、断熱状態にして磁場をゼロから H に増加させるとの磁性体の温度は ΔT_{ad} だけ上昇する。この ΔT_{ad} は断熱温度変化と呼ばれる。エントロピー変化と断熱温度変化を総称して磁気熱量効果と呼ぶ。図から明らかなように温度 T_1 で磁性体を等温磁化し、その後断熱消磁すれば温度は T_2 に低下するが、これは Debye と Giauque によって提案された「断熱消磁法」にほかならない^{1),2)}。極低温 (20 K 以下) の磁気冷凍サイクルは、この断熱消磁過程を含んだカルノーサイクルを用いている。

これに対して、室温付近では格子のエントロピーが熱負荷となるため、気体冷凍のように蓄冷器を用いた冷凍サイクルによって冷却温度幅を稼がなければならない。最初に

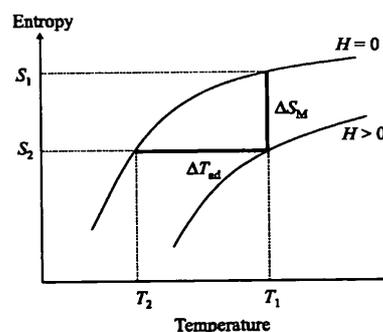


Fig. 1 Entropy vs. temperature diagram of magnetic materials with and without a magnetic field.

室温磁気冷凍に成功した Brown は、蓄冷器として水とエタノールの混合液を用い、そのなかで磁気冷凍作業物質である Gd を移動させ、7 T の磁場を用いて蓄冷液の上部と下部の間に 80°C の温度差を作り出した³⁾。このパイオニアワークに刺激され、1980 年代には世界で室温磁気冷凍の研究が活発に行われるようになった。日本でも 1980 年に (社) 未踏加工技術協会の後援によって高温磁気冷凍研究会が発足し、大学、国立研究所、および二十数社の企業が参加して磁気冷凍の可能性を検討した。当時は室温磁気冷凍の実現には至らなかったが、極低温の磁気冷凍技術で着実な成果を上げ、東工大(株)東芝のグループが 20 K を起点としたヘリウム液化用磁気冷凍機の試作に成功している⁴⁾。その後、日本の磁気冷凍研究は下火になっていったが、アメリカでは地道な研究が続けられ、1990 年代に入って注目すべき研究報告が続出した。

現在、最も有望であると考えられている室温磁気冷凍機は磁性体が蓄冷器の役割を兼ねた active magnetic regenerator (AMR) 方式を採用している⁵⁾。Fig. 2 に AMR の原理図を示す。磁気冷凍機は AMR ベッド、磁場、熱交換器および熱交換流体を移動させるためのディスペンサーから構成されている。AMR ベッドとは磁性体の粒子を詰めたユニットのことである。冷凍機の運転は (i) 熱交換流体が低温側にある状態で AMR を断熱磁化して温度を上げる、(ii) ディスペンサーを移動させて熱交換流体を低温側から高温側に移す、ガスは AMR から熱を受け取り高温側熱交換器で排熱する、(iii) ガスが高温側にある状態で AMR を断熱消磁して温度を下げる、(iv) ディスペンサーを移動させてガスを高温側から低温側に移す、ガスは AMR によって冷却され低温用熱交換器で吸熱する、というプロセスを繰り返す。このタイプの磁気冷凍機は最初小型の液化水素製造機に応用され、その有用性が確認された⁶⁾。その後、1998 年にアメリカの Astronautics 社の Zimm らが AMR 型室温磁気冷凍機を発表した⁷⁾。彼らは磁気冷凍作業物質として Gd を用い、熱交換流体として水を使用した。そして 5 T の超伝導マグネットのなかで 2 本の AMR ベッドを交互に移動するという巧妙な方法で 600 W (家庭用の大型冷蔵庫の 3 倍以上) の冷凍能力を得た。日本では中部電力(株)が(株)東芝との共同研究で同じ

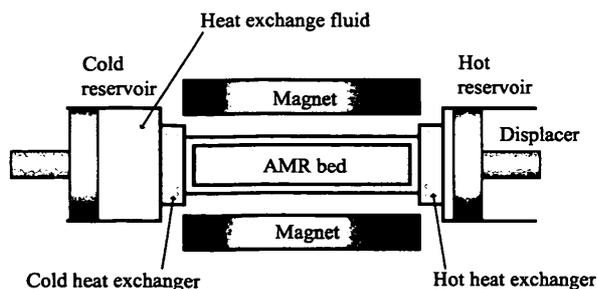


Fig. 2 Schematic illustration of the AMR.⁵⁾

ような磁気冷凍機の開発を報告している⁸⁾。さらに Astronautics 社は、2001 年 9 月に永久磁石で作動する室温磁気冷凍機を製作したとプレス発表を行っている⁹⁾。一方、2000 年 8 月の NEDO の海外レポートによるとアメリカの Ames 研究所が EV 車などのために磁気熱量効果を応用した冷暖房技術を開発中であるとの報告がなされており¹⁰⁾、アメリカが室温磁気冷凍にいかにか本腰を入れているのかがい知ることができる。

このように、室温磁気冷凍は着実な進歩を示しているが、冷凍機の冷却能力を最終的に決定するのは磁気冷凍作業物質であり、より大きな磁気熱量効果を示す物質を開発することが磁気冷凍実現への重要な課題となっている。この研究のブレークスルーは 1997 年 Ames 研究所の Pecharsky と Gschneidner, Jr. によってもたらされた。彼らは Gd₅Si₂Ge₂ 3 元系化合物が室温付近で非常に大きい磁気熱量効果を示すことを見いだした¹¹⁾。この物質は強磁性から常磁性へ移るときに結晶構造の変化を伴った一次転移を起こすことが確認され、一次転移が大きな磁気熱量効果の起源であることが明らかになった。この研究をきっかけとして一次転移物質の磁気熱量効果の研究が世界中で活発に行われるようになっていく。

筆者の一人は当時、低温で大きな磁気熱量効果を示す物質の研究を行っており、その過程で Ames のグループとは独立に、一次の強磁性-常磁性転移を示す物質が大きな磁気熱量効果を示す可能性があることを指摘した¹²⁾。Fig. 3 に一次転移物質のエントロピーの温度変化を模式的に示す。一次転移の場合は潜熱があるので、キュリー温度でエントロピーがジャンプを示す。キュリー温度直上でこれらの物質に磁場をかけると、常磁性から強磁性へとメタ磁性転移を起こすので、大きなエントロピー変化が期待できる。図からわかるように ΔS_M が大きいためには、ゼロ磁場におけるキュリー点でのエントロピージャンプが大きいことが重要である。一方、 ΔT_{ad} が大きいためには、磁場中でもシャープな一次転移が保たれており、かつ磁場によってキュリー温度が大きく上昇することが必要である。このよ

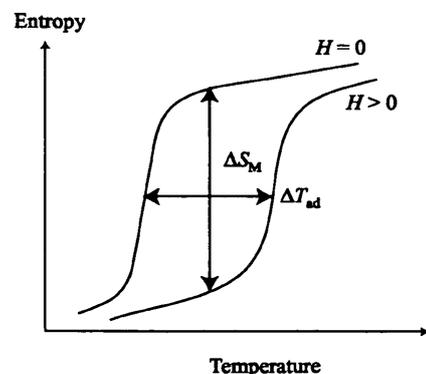


Fig. 3 Entropy vs. temperature diagram of magnetic materials showing a first-order magnetic transition.

うな考えに基づいて、京大では室温付近で一次転移を起こす MnAs に着目しその磁気熱量効果の研究が行われた。一方、東北大では遍歴電子メタ磁性転移の研究が行われていたが、同様な発想から $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}\text{H}_y$ の大きな磁気熱量効果の発見に至っている。

3. 磁気熱量効果の評価法と大きさの基準

ΔS_M の測定には、エントロピー S の磁場変化は磁化 M の温度変化に等しいという次式で与えられるマックスウェルの関係がよく用いられる。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad (1)$$

この式を積分して、

$$\Delta S_M = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (2)$$

したがって、いろいろな磁場のもとで磁化の温度変化を詳細に測定し、それを磁場で積分すればその温度における ΔS_M を求めることができる。通常 $(\partial M/\partial T) < 0$ であるので ΔS_M も負の値をとる。一次転移では T_C で $|\partial M/\partial T|$ が極めて大きいので、 ΔS_M の絶対値も大きいことが予想される。一方、断熱温度変化 ΔT_{ad} はゼロ磁場でのエントロピーを求めておいた上で、 ΔS_M を用いて磁場中でのエントロピーの温度依存性を計算し、それから ΔT_{ad} を求める方法がよく用いられる。室温磁気冷凍作業物質の ΔS_M や ΔT_{ad} は大きければ大きいほどよいが、まずは実際の磁気冷凍機に用いられている Gd の値をどのくらい上回るかが指標となる。Gd は普通の磁性体で見られるような二次転移物質であるので、 ΔS_M や ΔT_{ad} の大きさは磁場に強く依存する。磁場 5 T における ΔS_M の ΔT_{ad} のピーク値はそれぞれ 10 J/K kg, 12 K である¹¹⁾。 ΔT_{ad} の値はだいたい磁場に比例するので、1 T 当たり 2 K が磁気冷凍作業物質としての目安である。Pecharsky と Gschneidner, Jr. が見いだした $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ は磁場 5 T において $\Delta S_M = 18 \text{ J/K kg}$, $\Delta T_{ad} = 15 \text{ K}$ を記録している¹¹⁾。特に ΔS_M は Gd のそれの 2 倍にも達していることは注目に値する。なお、 ΔS_M は慣例に従って単位質量当たりのエントロピーで表しているが、実用上の観点からは磁気冷凍デバイスとしては単位体積当たりで評価するのが妥当である。したがって、密度にあまり大きな差がない場合はエントロピー変化を単位質量当たりで比較しても大きな問題は生じないが、密度が大きく異なる酸化物のような場合は注意を要する¹³⁾。

4. $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ の磁気熱量効果

六方晶 NiAs 構造をもつ MnAs は飽和磁気モーメント $3.4 \mu_B/\text{Mn}$ 、キュリー温度 $T_C = 317 \text{ K}$ の強磁性体である¹⁴⁾。 T_C での転移は結晶構造の変化を伴う一次転移で、常磁性では MnP 型に格子が歪む。面白いことにさらに高温では再び NiAs 構造に戻る¹⁵⁾。このように、この物質は

数々の興味深い物性を示すので、日本を含め多くの国々でいろいろな実験・理論の研究が行われている。磁気熱量効果についても 1985 年に Kuhrt らが断熱温度変化を直接測定する方法を用いて ΔT_{ad} の温度依存性を報告している¹⁶⁾。それによると ΔT_{ad} は磁場 0.65 T でただか 0.2 K であった。これは 1 T 当りに換算すると 0.3 K 程度になり、先に述べた磁気冷凍作業物質の目安より 1 桁小さい。このことは MnAs は磁気冷凍作業物質には不向きであることを意味している。しかし、筆者らは彼らの結果に疑問をもった。Kuhrt らの論文では、試料内の温度勾配が非常に大きいという前提で実験結果に大きな補正を加えているので、 ΔT_{ad} は最低限の値しか与えていない。一方、Grøn-vold らによる比熱測定の結果では、MnAs の T_C における転移のエントロピージャンプは非常に大きく 32 J/K kg である¹⁷⁾。ちなみに、この値は Mn のモーメントを $S=3/2$ の局在モーメントとしたときの全エントロピー $R \ln(2S+1) = 11.5 \text{ J/K mol}$ の 35% である。一般に遍歴電子系のエントロピーが局在モーメント系のそれより小さいことを考えれば、MnAs では相当量のエントロピーが T_C で一挙に開放されているといえる。また、磁化測定などによってキュリー温度の磁場変化も調べられており、それによると T_C は 1 T の磁場で 3 K ほど増加している¹⁸⁾。したがって 2 節の最後に述べた条件から考えると、これらの結果は MnAs が非常に大きな磁気熱量効果を示す物質であることを示唆している。そこで、この物質の詳細な磁化測定を行い、(2) 式によってエントロピー変化を評価した^{19), 20)}。Fig. 4 にいろいろな磁場における MnAs の ΔS_M の温度依存性を示す。 ΔS_M は 315 K で鋭い立ち上がりを示す。この立ち上がりのところで鋭いピークが見られるが、これは (2) 式の積分を実験では和で置き換えたために生じたピークであり、実質的な ΔS_M の最大値は 32 J/K kg 程度である。この値は先に述べたゼロ磁場での T_C におけるエントロピージャンプにほぼ一致している。MnAs の ΔS_M の最大値を $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ のそれと比較すると、おおよそ 2 倍の大きさをもっていることがわかる。すなわち、MnAs は非常

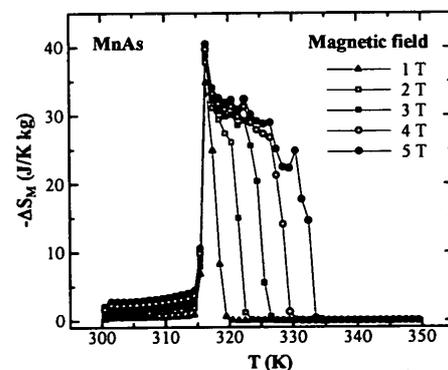


Fig. 4 Magnetic entropy change caused in MnAs by a magnetic field, ΔS_M , as a function of temperature.¹⁹⁾

に大きな磁気熱量効果を示す物質である。磁場が高くなると ΔS_M のピーク値はほとんど変わらないが、その温度幅だけが増加する。これは一次転移の特徴である。これらの結果は磁場中においてもシャープな一次転移が保たれていることを示している。

MnAs のゼロ磁場におけるエントロピーの結果は文献によってわかっている¹⁷⁾、Fig. 4 の結果と組合せると断熱温度変化 ΔT_{ad} を求めることができる。Fig. 5 に ΔT_{ad} の温度依存性を示す。 ΔT_{ad} はピーク値もピーク幅も磁場に依存する。5 T の磁場による ΔT_{ad} の最大値は 13 K であるので、1 T 当たり直せば 2.6 K である。この値は $Gd_5Si_2Ge_2$ の 3 K/T には少し及ばないものの、磁気冷凍作業物質の目安である 2 K/T より十分に大きい。

以上のように、MnAs は先の報告に反して非常に大きな磁気熱量効果を示すことが明らかになった。ところで実用材料を考えた場合、大きな磁気熱量効果を示す温度範囲をコントロールする必要がある。また MnAs に見られる温度ヒステリシスも問題になる。一般に一次転移を示す物質では昇温時の T_C と降温時の T_C が一致しないが、これは磁気冷凍材料にとっては都合が悪い。そこで、筆者らは T_C を変化させ、かつ温度ヒステリシスをなくすために As の一部を Sb で置換した系の磁気熱量効果を調べた²⁰⁾。Sb 置換を行うと NiAs 型構造が安定になり、構造相転移がなくなることが知られている²¹⁾。また、井門らは $MnAs_{1-x}Sb_x$ の T_C が $0 \leq x \leq 0.4$ で降下し、 $x=0.4$ で極小値 210 K をとった後、 x の増加とともに上昇することを報告している²²⁾。Fig. 6 に $0 \leq x \leq 0.1$ の磁化温度曲線を示す。MnAs は約 6 K の幅の温度ヒステリシスが存在するが、Sb を 5% 以上置換すると温度ヒステリシスがなくなることがわかる。 $x=0.1$ の格子定数の温度変化は、 T_C で急激な変化を示すが、連続的であることがわかっており²²⁾、これらの結果から一次転移は $0.1 \leq x$ では消失しているものと推察される。

$MnAs_{1-x}Sb_x$ の磁場 5 T における ΔS_M の温度変化を Fig. 7 に示す。比較のために $Gd_5Si_2Ge_2$ の ΔS_M も点線で示した。図に見られるように $0.1 \leq x \leq 0.3$ の ΔS_M は MnAs のそれよりは少し小さくなるものの依然として $Gd_5Si_2Ge_2$ のそれを大きく上回っている。また図には示していないが $x \leq 0.3$ の ΔS_M はピーク値が磁場によらず、ピーク幅だけが磁場とともに増大するという一次転移の特徴を示していることも明らかになった。Sb 置換によって転移が二次になったにもかかわらず、一次転移的な特徴を示しているのは、Sb を置換した系において起こっている二次転移が一次転移に非常に近い性質をもっているためであると考えられる。実際 $x=0.3$ の磁化曲線は T_C 直上でメタ磁性的な振舞を示している。このようなメタ磁性的な磁化曲線は磁気熱量効果の小さい $x=0.4$ では観測されない。Sb 置換系の断熱温度変化のほうは現在評価を行っている

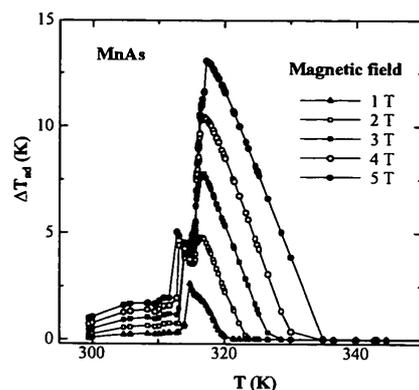


Fig. 5 Adiabatic temperature change, ΔT_{ad} , of MnAs.¹⁹⁾

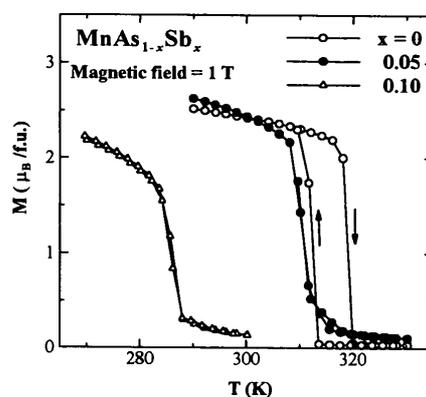


Fig. 6 Magnetization vs. temperature curves of $MnAs_{1-x}Sb_x$ with $0 \leq x \leq 0.1$ in both heating and cooling processes.

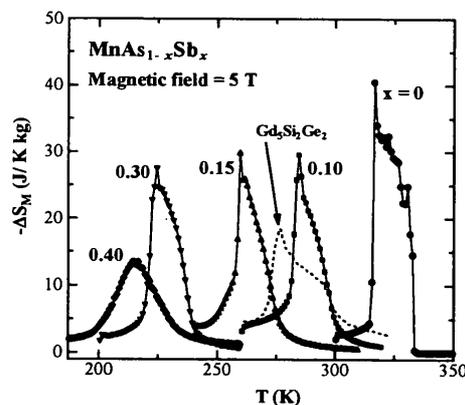


Fig. 7 ΔS_M in a field change of 0-5 T vs. the temperature of $MnAs_{1-x}Sb_x$ with $0 \leq x \leq 0.4$.²⁰⁾ The dotted line represents the ΔS_M -T curve of $Gd_5Si_2Ge_2$ in a field change of 5 T.¹¹⁾

ところであるが、予備的な測定で $MnAs_{0.9}Sb_{0.1}$ の磁場 5 T における ΔT_{ad} は 12 K くらいと見積もられており、こちらでも 2 K/T より大きい値を維持している。このように、 $MnAs_{1-x}Sb_x$ は 220~310 K の範囲で温度ヒステリシスがなくて、大きな磁気熱量効果を示す系であることが明らか

になった。

なお、ごく最近オランダのグループが遷移金属ベースの化合物で、室温付近の磁気冷凍作業物質の候補になる物質として $\text{MnFeAs}_{0.45}\text{P}_{0.55}$ を開発し *Nature* 誌に報告した²³⁾。この化合物は Fe_2P 型の結晶構造をもち、305 K で一次転移を起こす新物質である。しかしながら、 ΔS_M の大きさは $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ と同程度であり、 $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ の $1/2 \sim 2/3$ 程度でしかないことを付け加えておく。

5. $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}\text{H}_y$ の磁気熱量効果

$\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 化合物は NaZn_{13} 型立方晶構造を有し、局所構造が Fe と Si からなる 20 面体クラスターで特徴づけられる²⁴⁾。La と Fe が非固溶であるため、Fe 高濃度の試料は作製に工夫が必要である。Palstra らによる従来の研究で単相の試料が得られていたのは $0.83 \leq x \leq 0.86$ の範囲であり、この組成域では単純な強磁性が観測された²⁴⁾。しかし、筆者らのグループでは、作製条件を吟味し $0.86 \leq x \leq 0.90$ の試料作製に成功し、Fe 高濃度側ではキュリー温度 T_C での強磁性-常磁性転移が一次相転移であることを見いだした²⁵⁾。また、 T_C 直上の常磁性領域で磁場を印加すると強磁性状態への磁場誘起相転移、いわゆる遍歴電子メタ磁性転移を示すことが明らかになった^{25)~28)}。 T_C での転移は構造変態を伴わず、磁気体積効果により磁気モーメントの消失に伴い等方的な約 1.2% の体積収縮が生じる^{25)~27)}。Fe 系化合物で遍歴電子メタ磁性転移が観測されたのは本系が初めてであるが、大きな特徴は、転移に伴う磁気モーメントの変化が $1 \mu_B$ を超えることである²⁵⁾。したがって、本系化合物は一次の磁気相転移により大きな磁気モーメントの変化が急峻に生じる系であるので、(2) 式の $\partial M / \partial T$ が非常に大きくなる。Fig. 8 に磁化測定より得られた $x=0.88$ の種々の磁場変化で得られた ΔS_M の温度変化を示す²⁹⁾。 ΔS_M は $T_C=195$ K 直上で鋭い立ち上がりを示し、20 J/K kg を超える最大値を示す。また、前節で

紹介された MnAs の結果と同様に磁場変化が大きくなると、最大値の変化は数 J/K kg であるが、大きな ΔS_M を示す温度域が広がり、磁場変化 0~5 T のデータでは、23 J/K kg 近傍で 15 K 程度のプラトー上の変化が見られる。なお、磁場中比熱測定で得られた転移に伴うエントロピー変化 ΔS は磁化測定より得られた S_M と一致しており、転移に伴う電子系や格子系のエントロピー変化に比べ、磁気系の変化 ΔS_M が最も大きな変化を示すことがわかる。

このように、本系は常磁性状態において磁場により大きなエントロピー変化の発生が可能であることがわかった。また、常磁性状態では遍歴電子系に特有の素励起であるスピン揺らぎが誘起されるため、温度上昇に伴う自由エネルギーの低下が強磁性状態よりも大きい。このため、両状態の自由エネルギー差を反映する転移磁場 $\mu_0 H_C$ の温度依存性はスピンの揺らぎの変化により温度 T にほぼ比例して上昇する。これは Fig. 3 の模式図に示されたエントロピー S の温度変化曲線が磁場により大きく高温側にシフトすることを意味している。したがって、本系はエントロピー変化 ΔS_M だけでなく、断熱温度変化 ΔT_{ad} も大きいことが予想される。Fig. 9 に比熱測定と ΔS_M より得られた $x=0.88$ の ΔT_{ad} の温度変化を示す³⁰⁾。 ΔS_M と同様に T_C 近傍で急峻な増加が観測される。本系の場合、格子振動による S の変化が比較的大きいため、2 T 以上では ΔS_M と $S(T_C + \Delta T_{ad}) - S(T_C)$ が拮抗するため、強磁場側の ΔT_{ad} の増加分は MnAs に比較すると小さい。しかし、2 T までの磁場変化に対して 7 K 程度の大きな変化が生じており、 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ の 3 K/T の値より大きいことがわかる。実際の冷凍機への搭載を考慮すると、永久磁石で制御できる範囲の低磁場での磁場変化で ΔT_{ad} が大きいことは大きなメリットである。また、本化合物の T_C での一次相転移の温度履歴は水素吸収前後のいずれの試料でも 1 K 以下であり、磁気冷凍サイクルへの影響は極めて小さい。

以上のように、 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 化合物は応用可能な良好

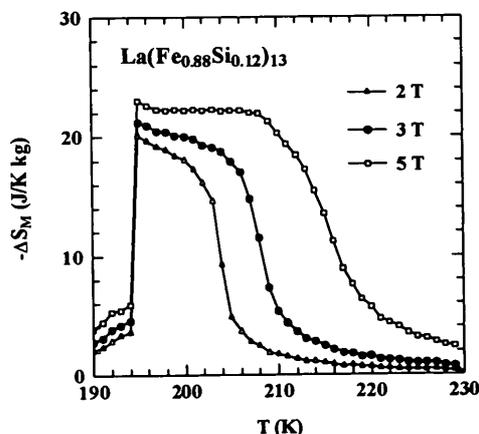


Fig. 8 Magnetic entropy change caused in $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ by a magnetic field change, ΔS_M , as a function of temperature.²⁹⁾

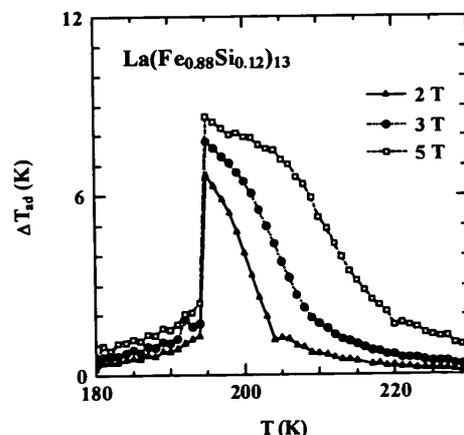


Fig. 9 Adiabatic temperature change, ΔT_{ad} , in $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$.³⁰⁾

な磁気熱量効果を示すことがわかった。そこで、本系の巨大磁気熱量効果を室温近傍での冷凍に用いるためには、遍歴電子メタ磁性転移の出現条件を保持したまま、 T_C を室温付近まで上昇させることが必要である。3d 磁性元素を含む化合物の場合、他の 3d 元素で置換して T_C を変化させることが多いが、メタ磁性転移出現条件は 3d 電子のバンド構造に非常に敏感であるため、構成元素の置換による T_C の制御は困難である²⁷⁾。前述のように、本化合物は遍歴電子メタ磁性転移に由来した磁気体積効果により、転移と体積変化が密接にかかわる。したがって、メタ磁性転移出現条件が消失しないように体積を膨張させることにより、一次相転移キュリー温度の上昇が期待できる。そこで着目したのは、水素吸収により、格子間に水素原子を侵入させ体積を膨張させる処理である。希土類と 3d 遷移金属により構成される化合物は比較的容易に水素を吸収することが知られており、実際、本系でも水素雰囲気中で熱処理することで水素化合物が得られることが確認された。50 気圧の水素雰囲気中での熱処理により得られた $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_{1.6}$ 化合物においては、水素吸収前に比べ約 3% の体積増加が見られ、 T_C は 333 K にまで上昇した^{31), 32)}。Fig. 10 には $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_{1.6}$ 化合物の T_C 直上での磁化曲線を示す^{31), 33)}。磁場の増加により非線型的に磁化が増加し、磁場昇降過程で履歴が現れており、明らかに遍歴電子メタ磁性転移が生じていることがわかる。すなわち、水素吸収はメタ磁性出現条件を壊さずに T_C を上昇させる手段として優れていることが確認された。また、水素濃度と体積変化はほぼ比例することが確認されたので³¹⁾、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_y$ 化合物では $y=0.0$ の $T_C=195$ K から $y=1.6$ の $T_C=333$ K までの範囲において、水素濃度を調整することにより連続的に T_C を制御できる。これは、民生用機器への磁気冷凍の応用でも、エアコンなどの室温より上での動作や、冷蔵・冷凍庫などの 0°C 以下での動作など実際には数十度以上の範囲が要求されることを考慮すれば、大きなメリットであることがわかる。

$\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_y$ ($y=0.0, 0.5, \text{および } 1.0$) について $0\sim 2$ T までの ΔT_{ad} を比較した結果を Fig. 11 に示す^{30), 33), 34)}。特筆すべきことは、水素吸収後も ΔT_{ad} の大きさがほとんど変化せず、7 K 程度の大きな値を保つことである。これは、水素吸収のメリットであり、磁気体積効果を応用してキュリー温度の調整を行った結果である。すなわち、遍歴電子メタ磁性体では、 T_C は体積変化に非常に敏感であるが、磁化の体積依存性が小さいため、キュリー温度を上下させても、転移に伴う巨大な磁化の変化が明瞭に生じるためである。このように、 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}\text{H}_y$ 化合物は低磁場での磁気熱量効果が大きく水素濃度の調整により広い範囲で動作可能となることから、磁気冷凍作業物質として非常に有望である。

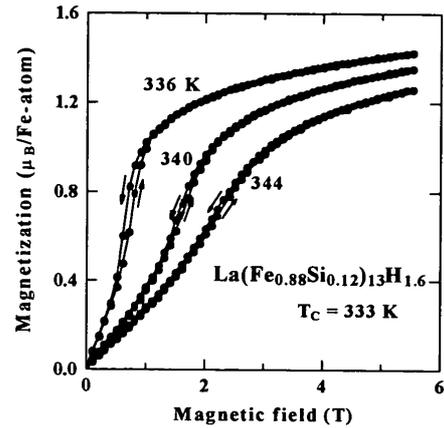


Fig. 10 Magnetization curves of $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_{1.6}$ at temperatures just above T_C .^{31), 33)}

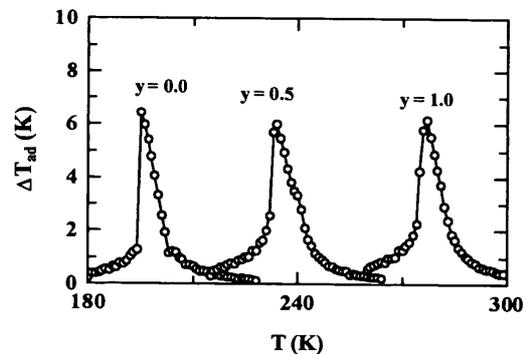


Fig. 11 ΔT_{ad} in a field change of 0-2 T for $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_y$ ($y=0.0, 0.5, \text{and } 1.0$).^{30), 33), 34)}

6. おわりに

以上、述べたように、 $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ や $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}\text{H}_y$ は極めて大きな磁気熱量効果を示し、室温磁気冷凍の作業物質として有望である。これまでの磁気冷凍作業物質が磁気モーメントの大きい希土類元素に頼っていたのに対して、本稿で述べた化合物の磁気熱量効果は遷移金属の磁性に起因している。これは材料のコストの面で有利に働くことも強調しておきたい。今回の巨大磁気熱量効果の起源は一次転移である。ところで、一次転移物質は大きな磁気熱量効果は得られても、その温度範囲は二次転移物質に比べると狭い特徴をもっている。磁気冷凍デバイスとしては広い温度範囲で磁気熱量効果が大きいことが重要であるので、これは材料としては不都合に思われる。しかしながら、先に述べた AMR 型磁気冷凍機では AMR ベッドそのものに温度勾配がつくので、種々の材料を積層構造にすることによって広い温度範囲をカバーする磁気冷凍作業物質を構成することができる。この意味では一次転移はむしろ小さな磁場でも大きな磁気熱量効果が得られるので、かえって有利である。

そもそも、気体冷凍の場合、冷凍の原理は断熱膨張であり、それは理想気体のカルノーサイクルから理解される。

ところが実際の冷凍サイクルには冷媒の気化という一次転移現象が用いられ、潜熱が有効に利用されている。磁気冷凍の場合も断熱消磁の原理は常磁性体のエントロピー-温度図から理解されるが、気体冷凍と対比から考えると、実用化に一次転移を利用するのは当然のことと言えるのかもしれない。

1980年代に国内で活動した高温磁気冷凍研究会をリードした橋本巍洲氏は磁気冷凍を普及する目的で「夢の磁気冷凍技術」を著されたが⁴⁾、いまや磁気冷凍技術は夢でなく、現実のものとなりつつある。磁気冷凍材料が応用磁気材料として認められる日はそう遠くないようである。今後も国内で磁気冷凍材料の研究が活発に行われ、世界をリードする材料が開発されることを期待したい。

参考文献

- 1) P. Debye: *Ann. Physik*, **81**, 1154 (1926).
- 2) W. F. Giaque: *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1870 (1927).
- 3) G. V. Brown: *J. Appl. Phys.*, **47**, 3673 (1976).
- 4) 長谷田泰一郎, 橋本巍洲著: “夢の磁気冷凍技術”(工業調査会, 1983); 橋本巍洲著: “磁気冷凍と磁性材料の応用”(工業調査会, 1987).
- 5) V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr.: *J. Magn. Magn. Mat.*, **200**, 46 (1999).
- 6) A. J. DeGregoria, L. J. Feuling, J. F. Laatsch, J. R. Rowe, J. R. Trueblood, and A. A. Wang: *Adv. Cryog. Eng.*, **37**, 875 (1992).
- 7) C. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr., M. Osborne, and I. Anderson: *Adv. Cryog. Eng.*, **43**, 1759 (1998).
- 8) 長尾重夫, 平野直樹: *OHM*, **88**, 54 (2001).
- 9) Science News on Line Jan. 5, 2002.
<http://www.sciencenews.org/20020105/fob2.asp/>
- 10) NEDO 海外レポート 842号 (2000年10月).
<http://www.nedo.go.jp/kankobutsu/report/>
- 11) V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr.: *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4494 (1997).
- 12) 和田裕文, 志賀正幸: 日本金属学会報まてりあ, **39**, 909 (2000).
- 13) V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr.: *J. Appl. Phys.*, **90**, 4614 (2001).
- 14) C. Guillaud: *J. Phys. Radium*, **12**, 223 (1951).
- 15) 井門秀秋, 金子武次郎: 固体物理, **10**, 265 (1975).
- 16) C. Kuhrt, T. Schittny, and K. Barner: *Phys. Stat. Sol.(a)*, **91**, 105 (1985).
- 17) F. Grønvoild, S. Snildal, and E. Westrum, Jr.: *Acta Chem. Scand.*, **24**, 285 (1970).
- 18) A. Ziceba, Y. Shapira, and S. Foner: *Phys. Lett. A*, **82**, 243 (1982).
- 19) H. Wada and Y. Tanabe: *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3302 (2001).
- 20) H. Wada, K. Taniguchi, and Y. Tanabe: *Mater. Trans. JIM*, **43**, 73 (2002).
- 21) L. R. Edwards and L. C. Bartel: *Phys. Rev. B*, **5**, 1064 (1972).
- 22) H. Ido, S. Yasuda, M. Kido, and T. Miyakawa: *J. Phys. (Paris) Colloq.*, **49**, C8-167 (1988) 241-6.
- 23) O. Tegus, E. Bruck, K. H. J. Buschow, and F. R. de Boer: *Nature*, **415**, 150 (2002).
- 24) T. T. M. Palstra, J. A. Mydosh, G. J. Nieuwenhuys, A. M. Kraan, and K. H. J. Buschow: *J. Magn. Magn. Mat.*, **36**, 290 (1983).
- 25) A. Fujita, Y. Akamatsu, and K. Fukamichi: *J. Appl. Phys.*, **85**, 4756 (1999).
- 26) A. Fujita and K. Fukamichi: *IEEE Trans. Magn.*, **35**, 3796 (1999).
- 27) K. Fukamichi and A. Fujita: *J. Mater. Sci. Technol.*, **16**, 167 (2000).
- 28) A. Fujita, K. Fukamichi, H. Mitamura, and T. Goto: *Phys. Rev. B*, **65**, 014410 (2002).
- 29) A. Fujita, S. Fujieda, K. Fukamichi, Y. Yamazaki, and Y. Iijima: *Mater. Trans.*, **43**, 1202 (2002).
- 30) S. Fujieda, A. Fujita, and K. Fukamichi: *Appl. Phys. Lett.*, in press.
- 31) A. Fujita, S. Fujieda, K. Fukamichi, Y. Yamazaki, and Y. Iijima: *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **26**, 219 (2001).
- 32) S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi, Y. Yamazaki, and Y. Iijima: *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 653 (2001).
- 33) 藤田麻哉, 藤枝 俊, 深道和明: 日本金属学会報まてりあ, **41**, 269 (2002).
- 34) 藤田麻哉, 深道和明: 固体物理, **37**, 419 (2002).

(2002年6月3日受理)



和田裕文 わだ ひろふみ

昭60 京都大学大学院工学研究科博士課程修了, 同年 京都大学研究生, 昭61 京都大学工学部助手, 平4 京都大学工学研究科助教授, 現在に至る。

専門 磁性物理および磁性材料 (工博)



藤田麻哉 ふじた あさや

平6 日本学術振興会特別研究員(DC1), 平9 東北大学大学院工学研究科博士課程修了, 同年 日本学術振興会特別研究員(PD), 平12 東北大学大学院工学研究科助手, 現在に至る。

専門 磁気物性および磁性材料

(博士(工学))



深道和明 ふかみち かずあき

昭44 東北大学工学部修士課程修了, 同年 東北大学金属材料研究所助手, 昭54 IBM ワトソン研究所客員研究員, 同年 東北大学金属材料研究所助教授, 昭63 東京大学物性研究所客員研究員, 同年 東北大学工学部教授, 現在に至る。

専門 磁気物性および磁性材料 (工博)