特 集

磁気冷凍

室温磁気冷凍材料としての Mn 系化合物

Mn-based Compounds as Magnetic Refrigerant Materials near Room Temperature

和田 裕文^{*1}, 片桐 高大^{*2}

Hirofumi WADA, Kodai KATAGIRI

The Mn-based compounds with the Fe_2P -type structure undergo a first-order magnetic transition near room temperature. Since these compounds exhibit giant magnetocaloric effects, they are expected to be promising candidates for magnetic refrigerant materials. In this paper, we show our recent experimental data on the magnetocaloric properties of $\text{MnFeP}_{1-x}\text{Si}_x$. It is found that the refrigeration capacity, q , of $\text{MnFeP}_{1-x}\text{Si}_x$ with the temperature span of 30 K is 1.5-1.9 times as large as that of the conventional magnetic refrigerant, Gd. In order to obtain higher cooling capacity, a composite material is proposed.

Keywords: magnetocaloric effect, magnetic refrigeration, Mn, first-order magnetic transition.

1 緒言

磁気冷凍は磁性体の磁気熱量効果を用いた冷凍技術である。磁気冷凍を実用化するには、1 回の熱サイクルによって汲み出す熱量を増やすことと、単位時間当たりのサイクル数を増大させることが重要であり、前者が材料開発、後者がシステム開発の柱である。本稿では磁気冷凍材料の中でとくに Mn 化合物に焦点を当て、室温磁気冷凍材料としての最近の発展について述べる。

2 巨大磁気熱量効果

磁気熱量効果は磁性体に等温で磁場を加えた時の磁気エントロピー変化 ΔS_M と断熱状態で磁場を加えた場合の温度変化 ΔT_{ad} に大別される。これまで磁気冷凍の試作機に使われてきた材料は希土類元素の Gd であった。希土類金属は大きな磁気モーメントをもつので全磁気エントロピーが大きい。Gd は室温付近にキュリー温度を持つ強磁性であり、しかも磁気異方性が小さいので磁気冷凍材料として好都合である。この Gd の磁気熱量効果は他の物質と比べると非常に大きく、この物質を凌駕するような磁気熱量効果を発現するには、これまでとは異なる考えに基づいて物質開発を行う必要がある。

こうした状況で注目されてきたのが一次転移物質

連絡先： 和田 裕文，〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1，九州大学大学院理学研究院物理学部門，

e-mail: wada@phys.kyushu-u.ac.jp

^{*1}九州大学大学院理学研究院

^{*2}九州大学大学院理学府

である。多くの磁性体は強磁性から常磁性へ相転移する場合に二次転移を示す。しかし磁性体の中にもまれに一次転移を示すものがある。Fig. 1 は一次転移磁性体の磁気エントロピーの温度依存性を示したものである。一次転移はそもそも潜熱をもつのでキュリー温度でエントロピージャンプを示す。このエントロピージャンプが大きく、かつ磁場によってキュリー温度が大きく変化する物質があれば磁気熱量効果は大きい。これはガス冷凍の原理は断熱膨張であるが、実際には冷媒の気化熱が用いられることによく似ている。

2001 年にわれわれは一次転移物質が巨大磁気熱量効果を示す可能性を指摘し、 $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ が巨大磁気熱量効果を示すことを報告した[1]。ほとんど同じ時期にオランダのグループは $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ 化合物が室温で一

Fig. 1 Magnetocaloric effect of a first-order magnetic system.

次転移を示し巨大磁気熱量効果が発現していることを発表した[2]。これらの研究は一次転移物質が巨大磁気熱量効果を示すことを実証しただけでなく、遷移金属ベースの安価な化合物が希土類化合物を凌駕する室温磁気冷凍材料になりうることを示した点でも大きく評価されている。実際にこれ以降に報告されている巨大磁気熱量効果物質はほとんどが遷移金属化合物である。われわれはこれらの物質を第一世代の Mn 化合物と呼んでいる。しかし残念ながらこれらの物質はいずれも毒性の強い砒素を含んでいるため、実用材料にはならなかった。

Mn は 2 価のイオンの状態(Mn^{2+})では $3d$ 電子を 5 つ持つ。このときの磁気モーメントは $5 \mu_B$ で、これはすべての遷移金属イオンの中で最も大きい。 $3d$ 電子は金属になるとエネルギーバンドを形成するので、ここまですべての遷移金属イオンの中で最も大きい。 $3d$ 電子は金属になるとエネルギーバンドを形成するので、ここまですべての遷移金属イオンの中で最も大きい。 $3d$ 電子は金属になるとエネルギーバンドを形成するので、ここまですべての遷移金属イオンの中で最も大きい。ちなみに Fe は金属の化合物で $3 \mu_B$ が最大である。また単体の Mn は反強磁性であるが、化合物中では強磁性を示すことも多く、一次転移を示す化合物群も存在する。こうした意味で Mn 化合物の磁気熱量効果の研究は急速に進行した。その中で Delft 工科大学の Brück のグループは MnFe(PAs) 化合物の As が完全に Ge や Si に置換できることを示した[3, 4]。この MnFe(PSi) や MnFe(PGe) も室温で一次転移と巨大磁気熱量効果を示す。しかも毒性の強い元素を含んでいないため、環境にも優しい。これらの化合物は Mn 化合物の第二世代と呼べるべき物質であり、現在世界中でこの物質を磁気冷凍材料に実用化するための研究が盛んに行われている。以下では最近のわれわれの MnFe(PSi) の結果を中心に Mn 化合物の磁気熱量特性を紹介する[5]。

3 MnFe(PSi) 化合物の物性

MnFe(PZ) ($Z = \text{As, Ge, Si}$)は正確には $\text{Mn}_{2-y}\text{Fe}_y\text{P}_{1-x}\text{Z}_x$ のような化学式であらわされる化合物であり、六方晶 Fe_2P 型構造 (空間群 $P-62m$) を持つ。Fig. 2 に Fe_2P 型の結晶構造を示す。Fe の結晶学的サイトは 2 つでそれぞれ 3f サイトと 3g サイトと呼ばれており、P にも 2 つのサイトがあって 1b サイトと 2c サイトに分かれている。中性子回折実験の結果から、 MnFe(PZ) では Mn が 3g サイトを、Fe が 3f サイトを選択的に占め、P と Z は 1b と 2c サイトをランダムに占有することがわかっている。なお、 $Z = \text{As, Ge, Si}$ のいずれの場合も $x = 0$ と 1 の両端では別の結晶構造をもつ。すなわち Fe_2P 構

Fig. 2 Crystal structure of Fe_2P -type MnFe(PZ) .

Fig. 3 Temperature dependence of magnetization of $\text{MnFeP}_{1-x}\text{Si}_x$ compounds at a magnetic field of 1 T. Closed symbols and open symbols represent the data upon heating and cooling, respectively.

造は x の中間の組成でしか現れず、強磁性から常磁性への一次転移もこの構造の時に現れる。

$\text{MnFeP}_{1-x}\text{Si}_x$ は $0.3 < x < 0.65$ の組成で Fe_2P 構造をとる。Fig. 3 に $\text{MnFeP}_{1-x}\text{Si}_x$ の磁化(M)の温度(T)依存性を示す。このデータは磁場($\mu_0 H$) 1 T のもとで測定したものであるが、 $0.33 \leq x \leq 0.60$ ではいずれの試料もシャープな強磁性-常磁性転移を示す。キュリー温度は x が増加するほど上昇する。この図では昇温時のデータを黒い印で、降温時のデータを白い印で表している。図に見られるように昇温時のキュリー温度と降温時のキュリー温度は大きな差が観測されている。これを温度ヒステリシス (または熱ヒステリシス) と呼ぶが、 $\text{MnFeP}_{1-x}\text{Si}_x$ では、とくに室温以下にキュリー温度があるような場合に温度ヒステリシスが非常に大きく、 $x = 0.33$ ではおよそ 80 K にも及ぶ。室温付近での磁気空調システムの温度幅はたかだか 20°C くらいであろうか

ら、このような大きな温度ヒステリシスを持った物質は磁気冷凍材料に使えない。これは MnFe(PGe) および MnFe(PSi) が最初に合成されたときから見出されている最大の欠点であり、この温度ヒステリシスを改善することが最も重要な課題となっている。現在ではシャープな磁気転移を損なわずに温度ヒステリシスをほとんど持たない材料が開発されているが、それについてはこの稿の最後で述べる。

Fig. 4 にこの系のキュリー温度と温度ヒステリシスの幅の組成依存性を示す。ここでキュリー温度は昇温時のキュリー温度と降温時のその平均値として求めた。キュリー温度は組成とともに直線的に上昇する。一方、温度ヒステリシスの幅も組成に対して直線的に減少している。 $x = 0.6$ におけるキュリー温度は 350 K を超えている。このことは $\text{MnFeP}_{1-x}\text{Si}_x$ 化合物は磁気冷凍だけでなく磁気ヒートポンプの材料としても有望であることを示唆している。

Fig. 5 にこの系の磁場 2 T を印加したときの磁気エントロピー変化 ΔS_M の温度依存性を示す。ここで ΔS_M は次の Maxwell の関係式から求めた。

$$-\Delta S_M = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (1)$$

すなわち Fig. 1 に示したような $M-T$ 曲線をいろいろな磁場で測定し、各温度でその傾きを求めて足し合わせれば、その温度における ΔS_M が得られる。磁場を印加するとエントロピーは減少するので、 ΔS_M はマイナスの量である。そこで Fig. 5 では縦軸を $-\Delta S_M$ で表示

Fig. 4 Concentration dependence of the Curie temperature, T_C , and the thermal hysteresis width, ΔT_{hys} , of $\text{MnFeP}_{1-x}\text{Si}_x$ compounds.

Fig. 5 Temperature dependence of magnetic entropy change, ΔS_M , of $\text{MnFeP}_{1-x}\text{Si}_x$ for $\mu_0 H = 2$ T obtained from the $M-T$ curves (upon heating) through eq. (1).

している。なおこのデータは昇温時の $M-T$ 曲線を用いて求めている。 $x = 0.33$ の ΔS_M のピーク値は 15 J/K kg を超えている。これは Gd の値の 3 倍以上の大きさである。また ΔS_M のピーク幅はかなり狭い。全体的な傾向として x が増加するにつれてピーク値は小さくなるが、ピーク幅は広がっている。

4 冷凍性能

次に Mn 化合物の冷凍性能について考えてみたい。冷凍機の冷凍能力は単位時間にどれだけの熱を汲み上げられるかで評価される。しかし材料の特性は時間に依存しないので、その材料がどのくらい熱を奪うことができるかを考えることになる。これを冷凍性能と呼ぶことにする。温度スパン $\delta T = T_2 - T_1$ における冷凍性能 q は次式で評価される。

$$q = \int_{T_1}^{T_2} |\Delta S_M| dT \quad (2)$$

これは温度 T_1 から T_2 までの $-\Delta S_M - T$ 曲線の面積である。この式からわかるように q は温度スパン δT に強く依存するし、同じ δT でも T_1 の選び方によって変わる。そこでまず δT を決めた時、 q は T_1 を動かして最大となる値を採用するものとしよう。このことは q が最大の冷凍性能を示していることになるのであまり問題はない。しかし δT をいくらで評価するかについては議論の分かれるところである。以下では $\delta T = 30$ K とした場合を考える。これは室温磁気冷凍機の作動温度領域を考えれば、磁気冷凍材料は最低でも 30 K くらいのスパン

ンで冷凍性能を評価するべきであろうという考えに基づいている。10~20 K の幅で評価しても、そのような温度範囲しか作動しない磁気冷凍機はだれも買わないだろう。

Fig. 6 に $\text{MnFeP}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ と Gd の磁場 2 T のもとでの $-\Delta S_M - T$ 曲線を示す。Gd の $-\Delta S_M - T$ 曲線ではピーク値は小さいが、ピークの幅は非常に広い。これは二次転移物質の典型的な振舞いである。ピーク値を挟む $\delta T = 30$ K で積分して求めた q の値は 109 J/kg である（濃い灰色の面積）。これに対して $\text{MnFeP}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ は ΔS_M のピーク値が 20 J/K kg を超えており非常に大きい。しかしピーク幅が狭いので $\delta T = 30$ K を考えるとピークのすその部分から積分しなくてはならない（うすい灰色の面積）。その値は 210 J/kg であった。つまり温度スパン 30 K で評価した場合、 $\text{MnFeP}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ の冷凍性能は Gd のその 1.9 倍大きいということになる。

システムサイドからの意見として磁気冷凍を実用化するには Gd の 2.5 倍の冷凍能力を持つ材料の開発が必要であると言われている。Fig. 6 の台形は Gd の 2.5 倍の冷凍性能を上底 20 K、下底 30 K で描いたものである。 $\text{MnFeP}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ の q は残念ながらこの Gd の 2.5 倍という基準に達していない。しかしここで注意すべきことはこの $q = 210$ J/kg という値は非常に大きいということである。以下にそれを説明しよう。

話を簡単にするために、われわれが磁化曲線を 1 K きざみで測定したとする。このとき(1)式によれば、隣接する温度の磁化曲線と最大磁場によって囲まれる面積が、そのままその温度の $-\Delta S_M$ になる。なぜならある磁場における二つの磁化曲線の差がそのまま $(\partial M / \partial T)_H$ になるからである。次に(2)で T_1 を 0、 T_2 を ∞ にとった場合を考える。これは $T = 0$ から ∞ までの $-\Delta S_M - T$ 曲線の面積であるが、隣接した磁化曲線の面積を足していけばよいのだから、最終的には飽和磁化と磁場の積で近似できると考えてよい。

$\text{MnFeP}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ の飽和磁化は 150 emu/g 程度であり、最大磁場が 2 T の場合を考えれば、その積はおおよそ 300 J/kg である。この値が q のとりうる最大値ということになる。実はこの値は非常に大きい。経験的にみて遷移金属化合物の磁性体で飽和磁化が 150 emu/g もあるようなものはあまり存在しない。しかも MnFe(PZ) ではこの 300 J/kg の値のうち、実に 70% におよぶ 210 J/kg が室温付近のわずか 30 K の温度スパンの間で生じているのである。これはもう限界に近いといってもよいくらいである。このように $\text{MnFeP}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ の q の値は

非常に大きく、それを超えるのはなかなか簡単ではない。

以上は $\text{MnFeP}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ を例にとって説明したが、 $\text{MnFeP}_{1-x}\text{Si}_x$ でも事情は変わらない。 $\text{MnFeP}_{1-x}\text{Si}_x$ の q を磁場に対してプロットした図を Fig. 7 に示す。比較のために Gd の結果も示している。Gd にしても Mn 化合物にしても q の値は低磁場を除くと磁場とともに直線的に増大している。磁場 2 T における q の値は $x = 0.4$

Fig. 6 Temperature dependence of ΔS_M of $\text{MnFeP}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ and that of Gd. The trapezoid represents the required q value, which is 2.5 times as large as that of Gd in the temperature span of 30 K.

Fig. 7 Refrigerant capacity, q , of $\text{MnFeP}_{1-x}\text{Si}_x$, a composite material of $x = 0.40$ and 0.45 with a 30% – 70% weight ratio, and Gd as a function of magnetic field for $\delta T = 30$ K.

で 212 J/kg であり, $x=0.45$ では 186 J/kg である。Fig. 5 に見られるように $x=0.4$ の ΔS_M のピーク値は 10 J/K kg くらいで Fig. 6 の $\text{MnFeP}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ の半分程度である。にもかかわらず Si 化合物の q の値が Ge 化合物と同じくらい大きいのはピークの幅が広いからである。 $x=0.5$ では $q=173$ J/kg であるが, それでも Gd の値より 1.5 倍は大きい。

さて, 単一の材料で Gd の 2.5 倍の冷凍能力が得られないとなると, 材料を組み合わせで大きな冷凍能力を得ようと考えることになる。Fig. 8 は $x=0.40$ と 0.45 の材料を重量比 3:7 で混ぜ合わせたコンポジット材料の予想される $-\Delta S_M - T$ 曲線を示したものである。比較のために $x=0.40$ と 0.45 の ΔS_M も示している。当然のことながらピーク値は小さくなるが, ピーク幅は広くなり, $-\Delta S_M - T$ 曲線は台形に近い形になっている。このコンポジット材料の q 値の磁場依存性も Fig. 7 に示している。

しかし期待に反してコンポジット材料の q の値は $x=0.4$ や 0.45 よりも小さく, $x=0.5$ のそれに近づいている。その理由はコンポジット材料にするとピークの幅が広がるので, $\delta T=30$ K の範囲に入る面積はかえって減ってしまうからである。しかしこれは $\delta T=30$ K の場合でもあまり値が下がらないと見るべきであって, むしろ材料の温度スパンが広がることは好ましいことといえる。

以上の結果から, 巨大磁気熱量効果を示す Mn 化合物でも Gd の 2.5 倍の冷凍性能を得ることは難しいこと

がわかる。材料固有の冷凍性能としては Gd の 2 倍程度が限界であろう。しかし材料を磁気冷凍機に積んで冷凍能力をテストするというになれば, もう少し違うファクターが入る。現在磁気冷凍システムの主流である能動的蓄冷器(active magnetic regenerator)方式では磁性材料そのものに温度勾配が付いている。したがってもしコンポジット材料のそれぞれの構成要素が最も得意とする温度領域で磁気冷凍に寄与できれば, 冷凍能力はより大きくなると考えられる。別の言葉でいえば, Fig. 7 に示した冷凍性能は $x=0.40$ と 0.45 の材料をランダムに混ぜ合わせた時に期待される冷凍性能であって, これには材料を温度勾配に合わせてコンポジットにするという効果が含まれていない。このコンポジット化による冷凍能力のエンハンスメントを使えば, Gd を用いた時の 2.5 倍の冷凍能力は十分視野に入ってくるものと思われる。現在シミュレーションを用いて Mn 化合物のコンポジット化による冷凍能力の増強効果が調べられているが, 予備的な結果では, 予想以上の増強効果がありそうである。

5 結言

以上, 最近室温磁気冷凍材料として注目を集めている Mn 化合物について概観した。ここでのキーワードは一次転移による巨大磁気熱量効果である。MnFe(PZ) の温度スパン 30 K における冷凍性能は Gd のその 1.5~1.9 倍に達する。さらに材料をコンポジット化することにより Gd を用いたときの冷凍能力の 2.5 倍も達成可能であると考えられる。

ここで Mn 化合物の超巨大磁気熱量効果について注意しておきたい。Mn 化合物の磁気熱量効果の論文を読むと, ΔS_M のピーク値が 40~50 J/K kg を超えるようなデータが示されていることがある。ひどい場合は 100 J/K kg を上回っている場合があり, これでは磁性体の全磁気エントロピー (スピン量子数 S を $3/2$ として, $R \log(2S+1)$ の値. ここで R は気体定数) を超えてしまう。これは実は磁化測定の問題によって生じたみかけの ΔS_M であり, 超巨大磁気熱量効果と呼ばれている。その原因は温度ヒステリシスが大きい場合, 測定のシーケンスによってはキュリー温度付近で常磁性と強磁性が共存していることがあり, 磁化曲線 ($M-H$ 曲線) に中間の磁化を持ったプラトーが現れてしまうためである。したがって超巨大磁気熱量効果はいつも $M-H$ 曲線から ΔS_M が求められた場合に見られており, その $M-H$ 曲線を見れば超巨大磁気熱量効果かどうか

Fig. 8 The $\Delta S_M - T$ curve of a composite material of $x=0.40$ and 0.45 with a 30%–70% weight ratio for $\mu_0 H_{\max}=2$ T, together with those of parent compounds.

は簡単にわかる。われわれは M - T 曲線から ΔS_M を求めているのでこのような問題は生じない。しかし最近でもこうした超巨大磁気熱量効果の報告は行われており、事情をよく知らないと、非常に魅力的な材料が発見されたように見えるので要注意である。

最後に途中で述べた温度ヒステリシスの研究の最近の進展について触れよう。MnFe(PGe)や MnFe(PSi)の研究が発表されて以来、多くの研究者が温度ヒステリシスの問題に取り組んでいる。一般に MnFe(PGe)と MnFe(PSi)では前者のほうが温度ヒステリシスは小さい。それでもその幅は 15~20 K くらいはある。同じ構造を持ち、一次転移も示す MnFe(PAs)では温度ヒステリシスは非常に小さい。こういったことから当初温度ヒステリシスは材料組織によるものではないかと考えられていた。しかし温度ヒステリシスは熱処理にあまり依存しないことが明らかになり、固有の性質であると考えられるようになってきた。したがってこういう場合は化合物の組成を大きく変えるか、あるいは別の元素を添加することによって温度ヒステリシスの改善を目指さなくてはならない。Delft 工科大のグループは前者の立場で研究を行い、Mn と Fe を 1 : 1 から Mn 高濃度にずらすことによって温度ヒステリシスが激減することを見出した[6]。われわれは後者の考えで置換元素により温度ヒステリシスの改善を目指し、少量の Ru 添加がヒステリシス減少に劇的な効果があることを見出している[7]。このように、MnFe(PSi)や MnFe(PGe)は、最大の課題であった温度ヒステリシスの解決については見込みがついてきた。したがってこれからは磁気冷凍材料としての形状加工や耐久性などより応用面からの研究が重要となる段階に移っていくものと思われる。それらの問題が解決した暁には Mn 化合物を搭載した磁気冷凍機が必ず実用化されると期待している。

謝辞

本研究は以下の方々の協力を得て行われた（敬称略）。中村昂史（九州大学理学府、現キャノン電子株式会社）、平野直樹（中部電力株式会社）、山下敬一郎（大電株式会社）、大西孝之（大電株式会社）。これらの方々には厚く御礼を申し上げます。また本研究の一部は JST ALCA 探索ステージおよびNEDO省エネルギー革新技術開発事業の助成によって行われたことを付記する。

参考文献

- [1] H. Wada, Y. Tanabe, Giant magnetocaloric effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$, *Applied Physics Letters*, Vol. 79, pp. 3302-3304 (2001).
- [2] O. Tegus *et al.*, Transition-metal-based magnetic refrigerants for room- temperature applications, *Nature* Vol. 415, pp. 150-152, 2002.
- [3] W. Dagula *et al.*, Magnetic-Entropy Change in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x$ Compounds, *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 41, No. 10, pp. 2778-2780, 2005.
- [4] D. T. Cam Thanh, *et al.*, Structure, magnetism, and magnetocaloric properties of $\text{MnFeP}_{1-x}\text{Si}_x$ compounds, *Journal of Applied Physics*, Vol. 103, 07B318, 2008.
- [5] K. Katagiri, K. Nakamura, H. Wada, Magnetocaloric properties and magnetic refrigerant capacity of $\text{MnFeP}_{1-x}\text{Si}_x$, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 553, pp. 286-290, 2013.
- [6] N. H. Dung, L. Zhang, Z. Q. Ou, E. Brück, From first-order magneto-elastic to magneto-structural transition in $(\text{Mn,Fe})_{1.95}\text{P}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$ compounds, *Applied Physics Letters*, Vol. 99, 092511, 2011.
- [7] 特願 2012-132897, 名称：磁気冷凍材料, 発明者：和田, 平野, 山下, 大西, 出願人：九州大学, 中部電力, 大電, 出願日 2012 年 6 月 12 日