

強力中性子線を用いた資源環境調和型室温磁気冷凍材料及び関連物質の構造評価と物性解明

量子ビームユニット 中性子散乱グループ 間宮 広明

1. 背景・目的

近年の環境問題の深刻化とともに代替フロン温室効果の大きさが問題点として指摘され、室温磁気冷凍が注目されるようになった。ただし、年間数億台生産されるエアコンや冷蔵庫等の一般家電への普及を見据えれば、現在、その冷凍能力の高さを競っているような、砒素やリンといった毒性元素や、希土類元素等の希少金属を用いた作業物質を使用することは現実的でない (Fig. 1)。したがって、残る限られた元素を利用して冷凍能力を高めてゆくには、元素置換等を利用したスピン間の磁氣的相互作用の操作やナノ構造を利用した磁気相関の制御を通じて、エントロピー変化を担う磁気相転移をコントロールすることが不可欠となる。そこで、我々は、周期律表の隣接元素間の散乱断面積が大きく異なることで元素置換系の原子スケールでの構造決定に必須、なおかつメソスケールでの磁気相関の評価の唯一の手段である中性子散乱法に着目し、強力パルス中性子源を用いた高精度マルチスケール解析から磁気相転移をコントロールする指針を得ることを目指している。

今回、我々は、長年使用されてきたマンガン亜鉛フェライト  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  の安全性と耐久性、低資源負荷 (図 1) に注目し、その相転移温度を室温付近に調節するために非磁性元素による希釈操作を行った際の希釈によるサイトランダムネスの変化とそれともなう磁気相関の変化を明らかにすることを試みた [1,2]。この系における元素置換の研究の蓄積は膨大であるが、それらは自発磁化や透磁率を高めることに主眼を置いており、希釈が引き起こすランダムネスの磁気相転移への影響を詳しく解析した例は少なかった。このため、本研究で中性子散乱実験等から得られた知見は、安価なマンガン亜鉛フェライトの磁気熱量効果の制御を進める上で貴重な情報となると考えられる。

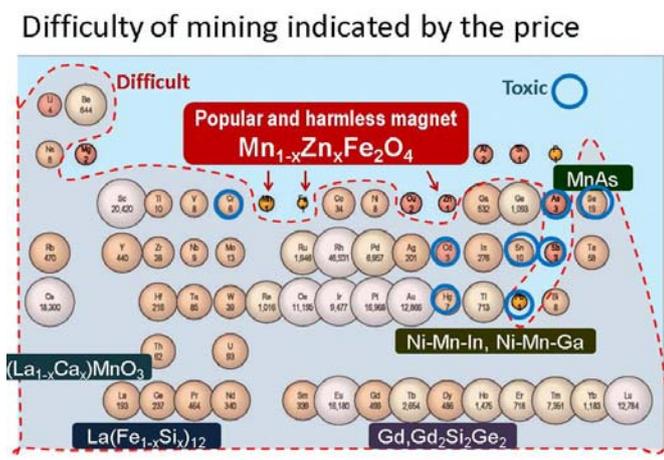


Fig. 1 Difficulty of mining normalized by that for silicon (Source: Elemental strategy outlook, NIMS 2009). Blue circles indicates toxic metals on the Food Sanitation Law. The names are the candidate compounds with great potential.

## 2. 研究成果

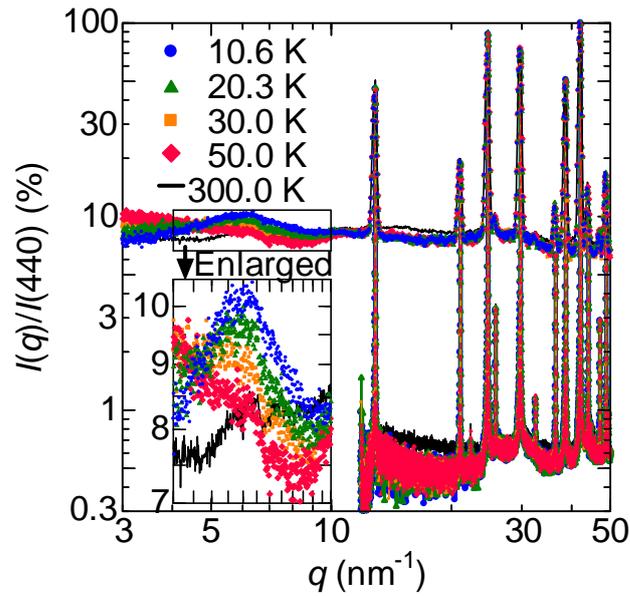
今回、研究対象としたマンガン亜鉛フェライトでは、亜鉛イオンがスピネル構造の A サイトに入ることが知られている。一方、X 線の散乱長はマンガンと鉄でほぼ同じであるため、これらのイオンの配置をきちんと評価した例は少ない。しかし、マンガンイオンが B サイトに入れば軌道角運動量の消失が弱まりランダムな磁気異方性を生じさせるため、B サイトのマンガンイオンは協力現象である磁気相転移に大きな影響を及ぼす可能性がある。そこで、本研究では、マンガンと鉄で散乱長が符号を含め全く異なる中性子を用いてこの寄与を評価した。実験には、J-PARC に設置された茨城県材料構造解析装置 (iMATERIA) を用いた。この結果得られた中性子散乱プロファイルをリートベルト解析したところ、マンガンイオンのほとんどが A サイトにあることがわかった[1]。Table 1 に典型的な解析結果を示す。

また、フェリ磁性転移温度が室温以下にまで低下する亜鉛置換率 60%以上の希釈領域における回折プロファイルを調べたところ、置換率 100%の系で低温で短距離相関の発達を示す磁気散漫散乱(Fig. 2)とスピングラスに典型的なエイジング・若返り・メモリ効果が観測された。そこで、これらの関係を明らかとするために、さらに温度サイクルに対する時分割中性子散乱実験を行った。その結果、短距離相関にエイジング・若返り・メモリ効果に対応した振舞は見られず(Fig. 3)、一般的な認識と異なり、スピングラスが中性子散乱を引き起こす周期的な磁氣的短距離秩序と関連した現象でないことが強く示唆された[2]。一方、中間の濃度域では、一旦、強磁性的な応答を示したのち、低温でリエントラントスピングラス的な振舞が現れることがわかった[1]。このため、高温側の強磁性的応答を示すフェリ磁性転移を用いれば、転移温度が室温まで下げても磁気熱量効果の著しい低減はないことが明らかとなった。このフェリ磁性転移が比較的大きな置換率まで残存する理由の一つとして、この系では、上述のようにランダムな磁気異方性の程度が大きくないことが挙げられる。

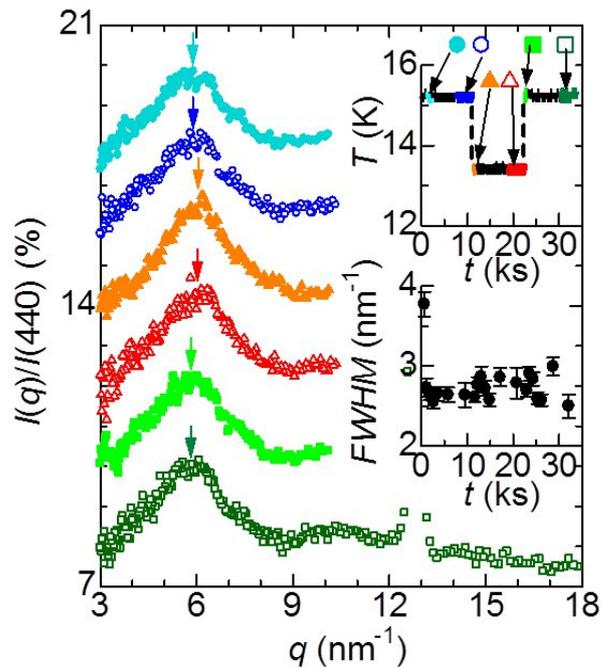
**Table 1**

Refined structural parameters of  $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ :  $x = 0.65$  at room temperature, where  $U_{\text{iso}}$  ( $\text{pm}^2$ ) is the isotropic displacement parameter. We also refined the mean scattering length of the ions in the A site,  $\langle b_A \rangle = \sum g_A(\text{M}_j) \cdot b(\text{M}_j)$ , where  $g_A(\text{M}_j)$  is the occupancy of the  $j$ -th cation  $\text{M}_j$  in the A site,  $b(\text{M}_j)$  is the scattering length of  $\text{M}_j$ , and the summations are made for the three cations,  $\text{M}_j = \text{Zn}$ ,  $\text{Mn}$ , and  $\text{Fe}$ . Similarly, we refined  $\langle b_B \rangle = \sum g_B(\text{M}_j) \cdot b(\text{M}_j)$  in the B site. \*Reproduced from [1] (© 2011, J. Magn.).

Ion	Site	$\sum g_k(\text{M}_j) \cdot b(\text{M}_j)$ (fm)	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}$ ( $\text{pm}^2$ )
Zn, Mn, Fe	8a	2.94(1)	0	0	0	48(1)
Zn, Mn, Fe	16d	9.21(1)	0.625	0.625	0.625	46.7(3)
O	32e	5.805	0.38580(1)	0.38580(1)	0.38580(1)	58.1(4)



**Fig. 2** Neutron powder diffraction patterns for  $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ :  $x = 1.0$  at various temperatures, where  $q$  is the scattering vector and the intensity is normalized by the maximum value at reflection from the (440) plane. The uppermost patterns were obtained by the low-angle detector bank and the lower by the high-resolution detector bank. The patterns around  $q = 6 \text{ nm}^{-1}$  are enlarged in the inset. \*Reproduced from [2] (© 2014, APS).



**Fig. 3** Evolution of diffuse magnetic scattering for  $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ :  $x = 1.0$  on the thermal history shown in the upper inset, where base lines have been shifted for greater clarity. The arrows mark the scattering vector  $q$  when the intensity becomes maximum. The lower inset

shows evolution of the full-width at half-maximum (FWHM) obtained by assuming a Lorentz profile for the diffuse scattering peaks. \*Reproduced from [2] (© 2014, APS).

このように、資源負荷生体影響ともに少ないマンガン亜鉛フェライトを用いても、マンガンイオンのサイトディスオーダーを抑制できれば、転移温度を調節してもフェリ磁性転移の散漫化が抑制され磁気冷凍性能を維持できる可能性が示されたほか、長年、基礎物理の課題となっていたスピングラスの理解についても有用な知見を得ることができた。

### 3. 展望

今回の研究例のように、強力パルス中性子源を用いた高精度マルチスケール解析によって結晶構造や磁気構造を詳細に分析し磁気相転移を制御する糸口が掴めれば、マンガン亜鉛フェライトだけでなく新たな磁気冷凍材料の探索・開発加速することが可能となると考えられる。

### 参考文献

- [1] H. Mamiya, N. Terada, H. Kitazawa, A. Hoshikawa, and T. Ishigaki, *J. Magn.* **16** (2011) 134-139.
- [2] H. Mamiya, N. Tsujii, N. Terada, S. Nimori, H. Kitazawa, A. Hoshikawa, and T. Ishigaki, *Phys. Rev. B* **90**, (2014) 014440.