

磁気冷凍材料 Ho₅Pd₂ の結晶および磁気構造解析

Crystal structure and magnetic structure analysis in Magnetic Refrigerant Material Ho₅Pd₂

河村幸彦¹⁾ 北澤英明¹⁾ 鈴木博之¹⁾ 寺田典樹¹⁾ 間宮広明¹⁾
目時直人²⁾ 井川直樹²⁾ 金子耕士²⁾

Yukihiko KAWAMURA, Hideaki KITAZAWA, Hiroyuki SUZUKI, Noriki TERADA, Hiroaki MAMIYA, Naoto METOKI,
Naoki IGAWA, Koji KANEKO

¹⁾物質・材料研究機構 ²⁾日本原子力研究開発機構

(概要)

Ho₅Pd₂は反強磁性であるにも関わらず非常に大きな磁気熱量効果(MCE)を示すと Samanta 等^[1]によって報告されている。そこで我々は、磁化測定及び、中性子回折実験により磁気的性質について調べた。磁化測定の結果から、低温で非常に大きな磁気モーメントを観測したが、中性子粉末回折パターンにおいて、バルクの磁気モーメントの値から期待される(反)強磁性を示す強い磁気ピークを観測することはできなかった。しかし、温度依存性を示す非常にブロードで弱い散漫散乱的なピークが観測された。また、非常に低角において急激に立ちあがるピークが観測され、その温度依存性について観測したところ、相転移温度 28.5 K よりも高い温度 100 K からすでに短距離秩序が発達し始めていることが分かった。

キーワード : 磁気冷凍材料、磁気熱量効果、Ho₅Pd₂

1. 目的

磁気冷凍材料はフロンなどの環境破壊物質を使わず、かつ高い冷却効率が期待できるためグリーンエネルギー材料として注目されている。磁気冷凍効果の原理を考えると、強磁性秩序を示す物質の方が MCE は大きくなることが期待される。しかし、Samanta 等^[1]の報告によると、Ho₅Pd₂は反強磁性的な振る舞いをしていても関わらず、大きな MCE を示すと報告をしている。そこで、Ho₅Pd₂が大きな MCE を示す起因について調べる。

2. 方法

Ho と Pd をモル比 5:2 でアーク炉にて溶解し合金を作成した後、石英管に封入して 800 度で 72 時間アニールした試料をメノウ乳鉢で粉碎し粉末にした。その粉末試料を、HRPD で 100 K および 5 K で構造解析用のデータを収集し、LTAS で 5 K 冷凍機を用いて通常の回折計では測定できない低角のピークについて、2.5 MeV の波長を用いてピークの温度変化を観測した。また、この実験に先立ち、MUSASI で温度変化に伴うピークパターンの変化を観測した。

3. 研究成果

Fig. 1 は低温において観測された 111 反射の近傍に現れた磁気散漫散乱と思われるピークである。このピークは温度の上昇に伴い弱くなり、転移温度 28 K 以上では観測されない。この二つのピークをガウスフィットによりピークの位置を割り出し ($1 \pm \delta$, $1 \pm \delta$, $1 \pm \delta$) と仮定して指数付けをしたところ $\delta = 0.18$ となった。Fig. 2 は HRPD で 100 K および 5 K で観測した全パターンである。我々の磁化測定の結果からは、Ho 原子の磁気モーメントは $6.5 \mu_B$ (at 5 K) であった。もし、(反)強磁性体であるならば、それを示す強いブラッグピークが観測されるはずであるが、核散乱のまわりに磁気散漫散乱を示していると思われる弱く非常にブロードなピークが観測さ

れた。低温で、 2θ が0度近傍急激に立ちあがるピークが観測された。Fig. 3はこのピークについて温度依存性をLTASで観測したものである。また、Fig. 4はその結果をもとに積分強度の温度依存性をプロットしたものである。その結果、転移温度28.5Kから急速に発達しており、このピークは磁気散乱に由来するものであるということが分かった。

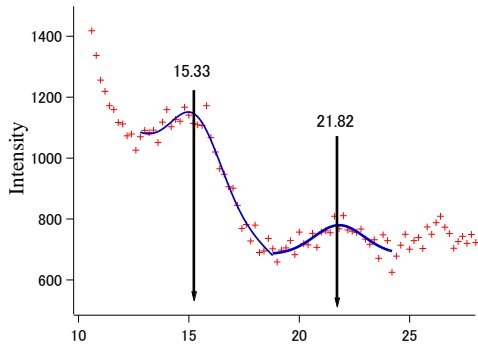


Fig.1 低温相において観測された111反射周りの磁気散乱 (MUSASI)

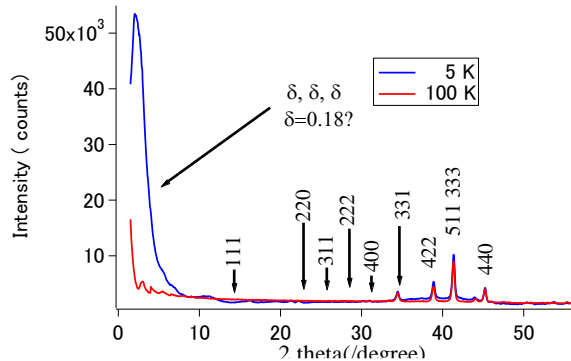


Fig.2 HEPDで観測した粉末回折パターン

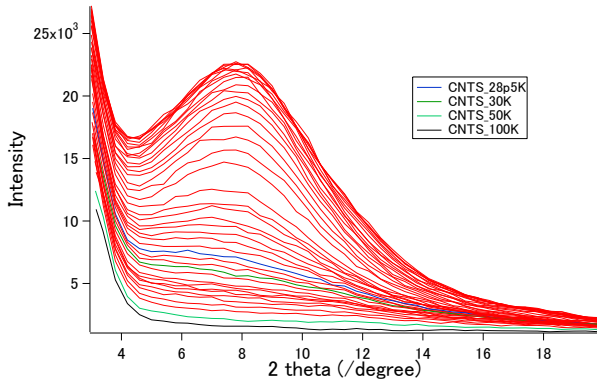


Fig.3 HRPDにて0度近傍で観測されたピークの温度依存性。

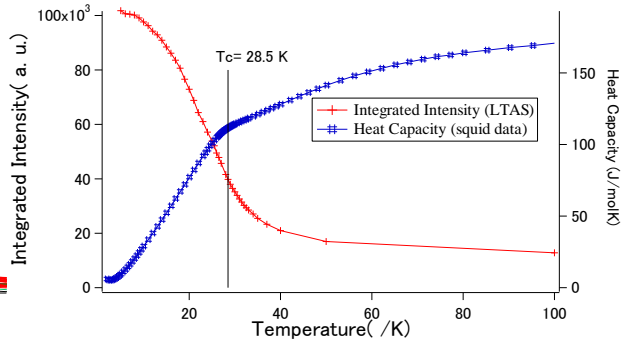


Fig.4 Fig. 3の結果を元にプロットした積分強度の温度依存性と、比熱の結果の比較

4. 結論・考察

我々の磁化測定の結果からは、やはり強磁性的な振り舞いをしているように見える。しかし、低温相において、 H_0 の磁気モーメントの値が $6.5 \mu_B$ (at 5 K)と非常に大きい、それを示す明確なブラッグピークが観測されていない。また、低温で散漫散乱的な非常に弱くブロードなピークが観測され、磁気構造を示すk-ベクトルは $k=(0.18, 0.18, 0.18)$ となった。さらに、比熱の温度変化では、28.5Kに2次転移に特徴的な明確な飛びが観測されなかった。

温度の低下により磁気秩序が発達した場合には、通常バググランドは低くなる。しかしながら、低角におけるピークを観測したところ、その積分強度は、100 K から単調に増加しているという結果が得られた。この事は相転移温度よりはるかに高い100 Kからショートレンジオーダーが発達しているためだと思われる事を意味する。従って、 Ho_5Pd_2 は、単純な強磁性体ではないが、お互いのモーメント間には強磁性体的な結合が存在しており、その強磁性相関が非常に短い磁性体であると言える。

5. 引用(参照)文献等

- [1] Tapas Samanta, I. Das, and S. Banerjee, APL, **91**, 082511 (2007)
- [2] M. L. Fornasini and A. Palenzona, J. Less-Common Metals, **38** (1974)