

## 電荷移動酸化物における巨大圧力熱効果

### Colossal barocaloric effects in charge transfer oxides

京大化研<sup>1</sup>, 産総研中部<sup>2</sup>, 高エネ研<sup>3</sup>

小杉 佳久<sup>1</sup>, 後藤 真人<sup>1</sup>, 藤田 麻哉<sup>2</sup>, 齊藤 高志<sup>3</sup>, 神山 崇<sup>3</sup>, 菅 大介<sup>1</sup>, °島川 祐一<sup>1</sup>

ICR, Kyoto Univ.<sup>1</sup>, AIST Chubu<sup>2</sup>, KEK<sup>3</sup>

Y. Kosugi<sup>1</sup>, M. Goto<sup>1</sup>, A. Fujita<sup>2</sup>, T. Saito<sup>3</sup>, T. Kamiyama<sup>3</sup>, D. Kan<sup>1</sup>, °Y. Shimakawa<sup>1</sup>

E-mail: shimak@scl.lyoto-u.ac.jp

*A* サイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物  $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  は、異常高原子価  $\text{Fe}^{3.75+}$  イオンの電子的不安定性を解消するために室温付近で *A'* サイトの  $\text{Cu}$  イオンと *B* サイトの  $\text{Fe}$  イオンの間で電荷移動 ( $3\text{Cu}^{2+} + 4\text{Fe}^{3.75+} \rightarrow 3\text{Cu}^{3+} + 4\text{Fe}^{3+}$ ) を起こし、転移点で高温の常磁性金属相から低温の反強磁性絶縁体相へと変化する [1,2]。今回、我々は示差走査熱量測定から、この相転移において 25.5 kJ/kg (エントロピー変化で 84.2 J/kg·K) という巨大な潜熱が発生することを見出し、さらにこの熱量を圧力熱効果として取り出せることを実証した [3]。

この系のサイト間電荷移動転移では、約 1.7% の格子変化が起こるが、フォノンからの寄与に加えて、電子状態変化に伴う磁気エントロピーの変化が大きな潜熱に寄与していると考えられる。中性子回折による磁気構造解析からは、電荷移動転移温度において磁気モーメントが発現するような 1 次的な磁気モーメントの変化が観測される。これは、多くの磁性材料で見られる磁気相互作用によって磁気モーメントが秩序配列する磁気転移とは大きく異なるものである。巨大なエントロピー変化を示す転移温度の材料制御を含め、新規な熱効果材料への展開を含めて紹介する。

#### 参考文献

[1] Y. Long, *et al.*, *Nature* **458**, 60 (2009), [2] Y. Shimakawa, *et al.*, *APL Materials* **6**, 086106 (2018), [3] Y. Kosugi, *et al.*, *submitted* (2020).

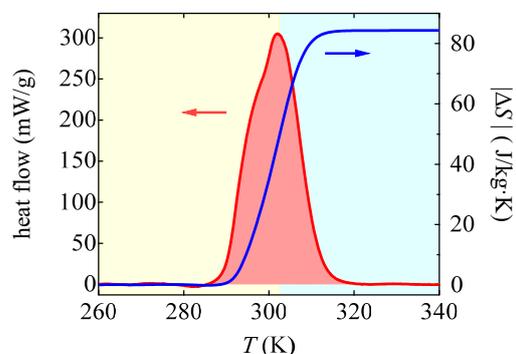
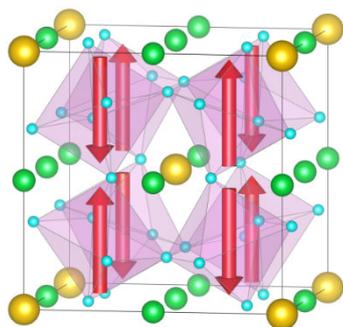


Figure: Crystal and magnetic structures (left) and a heat flow curve and the corresponding entropy change (right) of  $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  near room temperature.