

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01697

研究課題名(和文) Fe系磁気冷凍材料における水素再分配現象の解明と抑制

研究課題名(英文) Elucidation and control of hydrogen re-distribution in Fe-based magnetocaloric materials

研究代表者

藤田 麻哉 (Fujita, Asaya)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究チーム長

研究者番号：10323073

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：優れた特性を示すFe系磁気熱量材料において出現する水素再分配現象(スプリット現象)について、解明制御を試みた。熱量効果の源である1次相転移の進中に現れる二相共存状態において、強磁性と常磁性相が隣接すると、水素は徐々に常磁性相から強磁性相に移動する。磁気核生成/成長を直接観測し、更に同一箇所の金属組織観察を行ったところ、粒界3重点が磁気生成ドメインをピンングし、拡散パスとなることがわかった。また、第一原理計算より、磁気状態を慎重に選択して電子状態を解明することで、実験と整合する説明が可能であり、水素の電子状態が現象を支配することがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素スプリット現象は、1)磁気状態に依存した、2) up-hill拡散というユニークな性質を有するが、電子論的な考察により、水素に加え、磁気状態下でのFeの電子状態を強く反映していることを明らかにした。また、この現象は、本材料をもちいてフロンフリーな固体冷凍を実現する上で、動作点シフトによる劣化を引き起こすウイークポイントとなりえるが、本研究では、単なる磁気解析にとどまらず、材料の金属組織とのリンクを明らかにできた。このため、今後の応用に向けた材料設計にも大いに役立つ。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen redistribution phenomenon, called the splitting phenomenon, was investigated in noble Fe-based magnetocaloric compounds. The H atoms move between the ferro- and para- magnetic states that coexist at transition temperature. By direct Magneto-optical observation, together with metallographic one at the same place, the nucleated domain boundary is pinned by the grain-boundary triple points, and this interfaces are the diffusion path of hydrogen. It was also confirmed that, by performing the first-principle calculation under careful selection of the magnetic state, the experimental results are well realized by calculations, and this means that the electronic state of hydrogen is the key factor for the splitting phenomenon.

研究分野：磁性材料

キーワード：磁気冷凍 磁気熱量効果 遍歴電子メタ磁性転移 水素

1. 研究開始当初の背景

現代社会においてインフラに組み込まれている空調・冷房機器は、蒸気圧縮式と呼ばれる気体—液体相変化とその潜熱を利用してヒートポンプを構成している。しかし、この蒸気圧縮方式は原理自体が19世紀に着想されたものであり、現在使用されている機器の設計コンセプトも100年以上にわたり根本的な変化が生じていない。特に、現在はフロンあるいは代替フロンの環境破壊が問題となり、蒸気圧縮方式自体の効率限界と相俟って、蒸気圧縮以外の原理に基づくヒートポンプ構築が模索されている。このなかで、最近、室温において“熱量効果”を発生する物質を用いた磁気冷凍・ヒートポンプが注目されている。この技術によれば冷凍分野からフロン類を撤廃でき、効率も抜群に向上する。室温磁気冷凍には大きな潜熱を伴う磁気相転移を示す材料探索が必須であり、2000年台はじめに物質探索が活発化したが、その中で研究代表者らは $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ の巨大熱量効果を独自に発見した (A. Fujita, Y. Akamatsu and K. Fukamichi, *Journal of Applied Physics* 85,(1999)4756, A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, and K. Fukamichi, *Physical Review B* 67, (2003) 104416)。その後、本化合物は、最も実用的な材料として発展し続け、世界的な注目を集め続けている。 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ の磁気熱量効果の原因は、遍歴電子メタ磁性転移と呼ばれる特異な1次相転移である。1次転移の潜熱発生は転移温度 T_C 近傍に限られ、磁場により相転移点をシフトさせることで磁場誘起の熱量効果を得るが、印加磁場の大きさはかぎられるため、1材料での冷凍可能範囲に限られ、このため異なる T_C の材料を直列配置 (カスケード) することが冷凍範囲拡充に必須である。遍歴電子系の本化合物では、磁性が Fe 原子間距離に敏感であるので、格子間の水素による化学圧力を巧みに応用し、水素化により T_C を連続制御する。このような場合、水素の安定性が問題となるが、本系の場合は化学反応としての(窒化、酸化と同じ意味の)“水素化”であり、実際、室温保存した試料の水素濃度は2~3年経過しても全く変わっていない。しかし1次相転移の進行中に現れる二相共存(水と氷に相当する関係)を保持すると、強磁性と常磁性相が共存して隣接し、当初は同一濃度であった水素が、徐々に常磁性相から強磁性相に移動する。この結果、強磁性相の T_C はより上昇し、常磁性側の T_C は低下する。熱量計などで観測すると当所は1点の T_C で潜熱変化のピーク形態が、相ごとの T_C に別れてダブルピークに分裂したように見えるため、しばしばこの現象はスプリット現象と呼ばれる。スプリット現象は、 T_C での二相共存を保持した時だけ現れるので、出現頻度が乏しいように見える。しかし、想定されるヒートポンプ・サイクルの中では、二相共存状態が出現し続けるため、冷凍サイクル運行中にカスケード設定が壊れてしまい、良好なヒートポンプ動作ができなくなる。現状での対処としては水素を侵入可能な最大濃度に設定し“動く余地”をなくすことでスプリット現象を抑制しているが、 T_C 制御が水素濃度で調整できず、複数の置換元素を使用する状況となっており、熱量特性にも影響を及ぼしている。

2. 研究の目的

拡散現象としてスプリット現象を捉えた際は、均一濃度から濃度高低差が生じるので、教科書的な Fick 型の拡散とは逆傾向の、いわゆる Up-hill 拡散と呼ばれる異常現象である。しかも、1次相転移の二相共存という非平衡状態において、磁気状態だけが異なる二相間で生じるという特殊性が際立った現象である。従って、単に応用上の不都合を解消するというだけでなく、この現象は、どのような動的(拡散)特性を有し、何が駆動力で、どうすれば抑制できるのか、という学術的疑問点が本研究の出発点である。本研究の目的として、工学的観点からは、磁気冷凍実現のために、Fe 系化合物の課題=スプリット現象を抑制し、有力な磁気冷凍材料を創生することにある。また、学術基盤の観点からは、非平衡における磁氣的性質に由来する異常拡散の特徴、原因およびその制御方法を解明することにある。研究代表者が見出した本化合物は、現在、磁気冷凍材料の (Mn 系、ホイスラー系と並ぶ) 3大有力候補にまでなっており、その課題・弱点を除去できれば、材料を中心に磁気冷凍技術が格段に進展し、大きなイノベーションを引き起こせる。また、材料科学として、現状のスプリット現象へ対策が、世界的にも対処療法的な対応しか取られていないことを鑑み、その機構に迫るのは学術的にも価値が大きい。特に、スプリット現象の問題を Up-hill 型の異常拡散として捉えて進めた研究は、これまでに皆無であり、非平衡磁気拡散が絡む極めてユニークな探求となる。

3. 研究の方法

本研究では、 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 化合物の一次転移途中の非平衡状態における水素の異常拡散について、以下の項目1-3)に述べる視点と手法により、機構解明と制御方策の探索を行う。

1) スプリット現象のダイナミクス: 実際スプリット現象が生じる試料を作製し、磁気二相共存が実現する温度での保持時間とスプリットの進行を追跡する。熱磁気曲線をスプリット進行に合わせて測定し、成分分解することで、共存する各磁気領域がどのようなモードの元で水素濃度変化を招くのか明らかにし、スプリット現象のダイナミクスを整理する。

2) 水素拡散パスの解明: 水素拡散パスを明らかにするために、強磁性と常磁性領域の間の界面

情報を得る必要がある。例えば冷却過程では、常磁性マトリックス中に、強磁性ドメインが形成されるが、結晶粒界が小さい場合は、ドメインが粒界にピンニングされ、界面と粒界が一致する。一方、粒径が大きければ、強磁性ドメインは静磁気力の影響で成長が止まり、粒内で界面を形成する可能性がある。そこで磁気ドメインと結晶粒の関係を磁気光学を利用して観察する。磁気光学増幅フィルタを試料上に載せ、磁気偏光観察を行う。この方法は光学顕微鏡を利用できるので粒界を観察した同一の視野で、磁気ドメインの様子を調べて、両者の関係を明らかにする。

3) 第一原理計算による検討: 本系の場合、Si が Fe サイトをランダムに置換しているため、水素のランダムなサイト占有と競合する。そこでランダム系に協力なツールとなる Coherent Potential Approximation (CPA) を利用可能なコード (例えば大阪大学で開発された cpa2002) を利用して、電子論的エネルギー計算から水素の化学的安定性を評価する。スプリット現象は up-hill 拡散として濃度勾配が強まる現象のため、まず、エンタルピー項に相当する全エネルギーの差について中心に検討する。

4. 研究成果

1) スプリット現象のダイナミクス:

スプリット現象が発生すると、熱磁気曲線には2つの T_C に相当する2回の磁化飛びが出現する。この温度位置が水素濃度の変化による T_C シフト (低温側が水素低濃度、高温側が高濃度) を示しており、また、磁化のジャンプの大きさが、それぞれのドメインの体積割合を反映することになる。試料として $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}\text{H}_y$ を用意し、水素濃度はフルチャージ ($y=1.5$) よりもやや低濃度の $y=1.1$ に設定した。この場合の T_C は約 290K である。最初に濃度均質性を確認するために、吸収マムの状態で熱磁気測定を行い、その後、測定機の試料環境温度を T_C と同じ 290K にセットしてスプリット・アニールを行った。一定時間 (τ_{spl}) 経過後に再び温度掃引して熱磁気曲線を観察する、という繰り返しにより、 τ_{spl} 増加にともなうスプリット後の熱磁気曲線の変化をとらえた。特徴として、高濃度 (高 T_C) ドメインは τ_{spl} の増加とともに温度軸の変化よりも磁化ジャンプ量の方が顕著に変わっている。ところが、低濃度 (低 T_C) ドメインの方は、磁化ジャンプ量があまり変わらないまま温度の低下が目立つ。したがって、スプリット現象における水素量変化は、対称に生じるのではなく、各ドメインの体積 V と濃度 y の積の値において総量が保持されるように変化することがわかる。 ($|V_{\text{high}} * y_{\text{high}}| = |V_{\text{low}} * y_{\text{low}}|$) この関係を定量化するために、モデル曲線を用意し、 T_C が変化しても形状が変化せず、温度軸に対しては平行移動、磁化軸に対しては規格化値に体積分率を乗じた値となるように、フィッティングを行った。この結果、図2に示すように、両者のスプリット後の転移温度 $T_{s, \text{low, high}}$ の変化 (=すなわち平均水素量変化) および体積分率の変化が明らかになった。 T_s すなわち濃度の変化についてみると、低水素濃度の $T_{s, \text{low}}$ の変化は、拡散現象の常例らしく、長時間飽和する指数関数的な変化を示しているが、 $T_{s, \text{high}}$ の方は、短時間の間に不連続的に高温側に移動し、その後は値自体は大きく変わらずわずかに増加している。このことより、強磁性側での水素増加によるエネルギー利得のほうが大きく、より短時間で水素を集める効果が働くが、水素濃度には上限があるため、濃度増加に抵抗効果として作用する。このため、一定濃度まで上昇したのちは、その濃度に達した体積分率が増加する形で水素濃度集中が発生すると考えられる。このような磁性に応じた水素侵入によるエネルギー利得、あるいは水素の化学ポテンシャルの違いについては、後続の3) 節において、第一原理計算の結果を交えながら説明する。

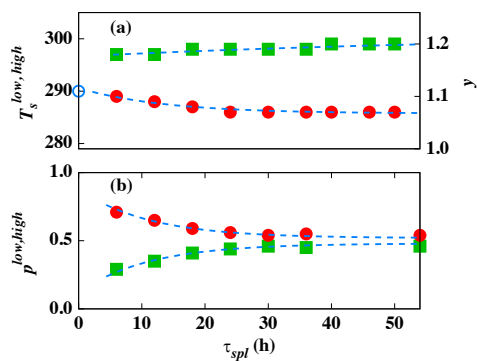


図 1 スプリット現象による高/低水素濃度相の(a)転移温度および(b)体積分率の割合の変化¹⁾

2) 水素拡散パスの解明

1次相転移の二相共存状態は、すなわち、常(強)磁性マトリックス中に核生成した強(常)磁性ドメインとして実現しているはずである。磁気的な核発生サイトやドメインピンニングは結晶粒界や欠陥などから影響をうけるので、金属組織と磁気ドメインの関係を把握し、2相共存中に定常的に強磁性-常磁性界面が生じる場所が、水素の拡散パスになると考えられる。そこで、磁気転写プレートを利用して、磁気像と金属組織像を同一試料で観察できるセッティングを用意し、相転移途中での磁気核生成・成長をトラップする要因と金属組織状態との関係を捉え、スプリット発生中心となる磁気核界面の状態を調べた。研究代表者は、以前の研究において、長距離相互作用である静磁場効果を反映した優先核生成(磁気的ギブストムソン効果: MGT)を提唱していた(A. Fujita, T. Kondo, M. Kano and H. Yako, Appl. Phys. Lett. 102, (2013) 041913)が、転移温度直上から冷却した際の磁気像観察には、初期状態での不均一核生成ステージを超えた後に、MGT効果を反映したバルクタイプの核生成が支配的に進行することが見いだされた。この場合、散発的な核生成型に比べ、強磁性-常磁性相間の界面は空間的に限定される。一方、初

期不均一核生成では、スポット状の優先核生成サイトの点在が確認されたが、続くバルキーな成長モードにおいて、これらのサイトが生成核界面の成長をピンングすることが確認された。このピンング界面が、スプリット拡散の中心である可能性が大きい。そこで、磁気転写を外した金属組織像と照らし合わせたところ(図2)、スポット状サイトは、結晶粒界の3重点近傍に存在する未ライブニング粒と対応していることが確認された。Ce:Mn置換系の試料においては、これまでに同一均質化した状態であっても、熱処理を延長して粒成長させた場合にスプリットがより抑制されることが観察されている。このことは、長時間熱処理によるライブニングあるいはコースニングが進んで、粒界3重点が他の大きな結晶粒に取り込まれ、結果としてバルクドメイン成長のピンングが抑制された結果であると説明できる。

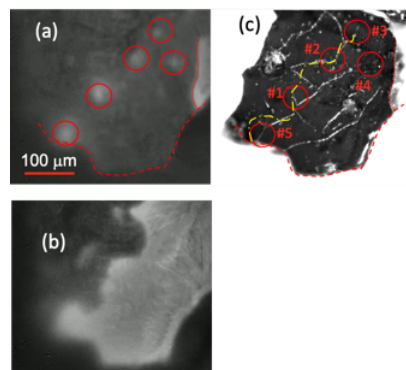


図2 磁気像(a:初期, b:成長ステージ)と金属組織像(c)との比較¹⁾

3) 第一原理計算による検討

第一原理計算としてKKR-CPA法を用い、SiおよびHがランダムに配置された化合物状態について、全エネルギーの変化から水素挙動に関する情報をえることを試みた。同一サイズの単位胞群について強磁性および常磁性の場合について計算し、両者のそれぞれのエネルギー値に $p:1-p$ の存在比を乗することで、二相混合状態の全エネルギーを見積もった。最初に同一存在比、同一水素濃度で見積もったエネルギー値を基準とし、各水素濃度について計算した強/常磁性状態のエネルギー値に、上記1)で説明した $|V_{high} * y_{high}| = |V_{low} * y_{low}|$ の関係が成り立つように、存在比を乗算して、元の状態からのゲイン・ロス进行评估した。この方法は、by handで水素を動かし、ゲインが生じる場合はそちらに水素濃度変化が生じるとみなす、ナイーブな方法であり、各水素濃度について個別に計算(格子定数の最適化まで)する必要がある一方で、比較的簡便に電子状態とスプリット進行との関係を知ることができる。ただし、単位胞全体での格子定数の最適化は可能であるが、CPA法では特定の水素サイト周りでの原子緩和が計算できないため、細部については今後、より精密な計算を必要とする。本研究では、より俯瞰的な視座を獲得するために、まず、「常磁性」について、upスピン電子とdownスピン電子が同数となるパウリ常磁性(非磁性)の場合と、ネット磁化はゼロとなるが局所的に磁化が発生しているDisordered Local Moment(DLM)状態の2つを検討した。(DLMについてはup磁化/down磁化を有するFe原子を異なる元素と見做してCPA計算を実施することで電子状態を得た)。この結果、両状態の体積分率が等しい場合には、非磁性、DLMどちらの場合でもスプリットさせたほうが元状態よりはエネルギーゲインが現れるが、DLMのほうがよりその利得が大きいことが示された。さらに、磁性ごとに分率のアンバランスを与えた場合、非磁性ではむしろスプリットはエネルギーロスを招くが、DLMでは同比率の場合よりもさらに利得が合わられてスプリットが進行しやすくなる結果となった。このことから、スプリット進行は、水素とFeの(磁性を含んだ)電子状態の変化に影響されており、従来言われていたような単純な弾性論(Cheical Pressureの反作用)では説明できないことを示す。逆に、体積変化が原因である場合にはその対策が極めて困難となるが、水素の電子状態あるいは結合等が影響するということは、添加元素等で化学的に改善できる可能性を示唆するものである。今後は水素の電子状態に注目したスプリット抑制元素の探索に展開していく。

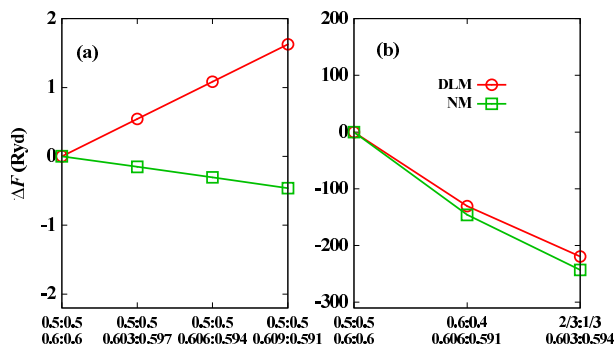


図3 強磁性と常磁性(非磁性 NM&DLM)の電子状態計算から算出したスプリット発生に伴う利得/損失の比較(a:等体積, b:非等体積)¹⁾

<参考文献> 1) Asaya Fujita, "Influence of electronic and metallographic structures on hydrogen redistribution in La(Fe,Si)₁₃-based magnetocaloric compounds", *Acta Materialia* 169 (2019) 162-171.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Fujita A.	4. 巻 127
2. 論文標題 Kinetic features for nucleation-growth process of magnetic phase transition in La(Fe _{0.88} Si _{0.12}) ₁₃ compounds	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 123902 ~ 123902
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0002220	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fujita Asaya	4. 巻 169
2. 論文標題 Influence of electronic and metallographic structures on hydrogen redistribution in La(Fe,Si) ₁₃ -based magnetocaloric compounds	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 162 ~ 171
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2019.03.006	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Asaya Fujita
2. 発表標題 Impact of itinerant-electron features on the magnetocaloric properties and hydrogen stability in La(Fe,Si) ₁₃ -based magnetocaloric compounds
3. 学会等名 International Conference on Caloric Cooling: Thermal VIII (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Asaya Fujita
2. 発表標題 Toward realization of reliable high-performance magnetic refrigerants based on La(Fe,Si) ₁₃ variants
3. 学会等名 PRICM 10 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Asaya Fujita
2. 発表標題 Itinerant-electron magnetism, spin-fluctuations, and magnetocaloric effect in La(Fe,Si)13-based magnetocaloric compounds
3. 学会等名 TMS2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤田麻哉
2. 発表標題 La(Fe,Si)13系磁気熱量化合物の核生成・成長観察
3. 学会等名 日本金属学会2019春期公演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Asaya Fujita
2. 発表標題 Comparison of magnetocaloric properties and hydrogen stability in La _{1-z} R _z (Fe,Si,Mn) ₁₃ H (R = Ce and Pr) compounds
3. 学会等名 International Conference on Caloric Cooling: Thermal IX (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------