

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 17 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420698

研究課題名(和文) 数値計算による高性能な磁気冷凍材料の設計

研究課題名(英文) Development of High-Performance Magnetic Refrigeration Materials by Numerical Simulations

研究代表者

田村 亮 (Tamura, Ryo)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・理論計算科学ユニット・研究員

研究者番号：20636998

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：高性能磁気冷凍材料の開発を目指して、磁性模型を用いた大規模数値計算を行い、磁気冷凍性能を最大限引き出す手法の開発及び、磁気冷凍性能を制御する方法を検討した。その結果、磁気冷凍性能を最大限引き出す磁場印加手順は、強磁性体と非強磁性体では異なることを見出した。そして、あらゆる磁性体の磁気冷凍性能を最大限引き出す手法を発見した。また、磁気冷凍性能は不純物効果や圧力効果によって制御できることを示した。さらに、極低温磁気冷凍機での使用に適した磁性材料であるHo5Pd2を開発した。

研究成果の概要(英文)：In order to develop new high performance magnetic refrigeration materials, we established the method to obtain the maximum magnetic refrigeration efficiency and studied the control method of the magnetic refrigeration efficiency by numerical simulations. As a result, we found that the method where the magnetic refrigeration efficiency becomes maximum is different between ferromagnetic materials and non-ferromagnetic materials. We proposed new method to obtain the maximum magnetic refrigeration efficiency for all magnetic materials. Furthermore, we showed that the magnetic refrigeration efficiency can be controlled by the impurity effect and the pressure effect. In addition, we developed the magnetic refrigeration material Ho5Pd2 which is a candidate material for low-temperature magnetic refrigeration.

研究分野：大規模数値計算による磁性材料研究

キーワード：磁性材料 磁気冷凍 磁気エントロピー 磁気構造 不純物効果 圧力効果

様式 C - 19、F - 19、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

磁気冷凍は磁性体を用いた冷凍技術であり、気体冷凍技術における環境問題や騒音問題を解決できる次世代冷凍技術として注目を集めている。強磁性体に磁場を印加することにより、磁気モーメントは磁場と平行に揃い、磁気エントロピーが減少する。このとき、磁性体は磁気エントロピーの変化分に対応した熱量を外界へ向けて放出する。一方で、磁場を切ると、磁気エントロピーは増加し、磁性体は外界から熱量を吸収する。このように、磁性体に印加する磁場を制御することにより、外界を冷やしたり、熱したりすることが可能である(磁気熱量効果)。これを冷凍技術として応用する試みが磁気冷凍である。

磁気冷凍で使用する磁性材料として、磁気モーメントが大きい強磁性体が最も適していると考えられてきた。しかし近年、反強磁性体やスピングラス磁性体といった、強磁性体以外の物質も磁気冷凍材料として使用できる可能性が報告されている。そのため、磁気冷凍材料としてどのような磁気構造を持った磁性体を、どのように使用すると高い磁気冷凍性能を得ることができるかを明らかにすることは、これからの冷凍技術に対する重要な課題である。

2. 研究の目的

本研究課題では磁性模型を用いた大規模数値計算を行うことによって、どのような磁性材料が磁気冷凍に適しており、どのように使用することによって高い磁気冷凍性能を引き出すことができるかを明らかにすることが目的である。さらに得られた結果から高性能磁気冷凍材料の開発を目指す。具体的な課題として次の3つを設定する。

(1)磁気構造の違いによる磁性材料の磁気冷凍性能の特徴を磁性模型を用いた理論研究により明らかにする。そして、それぞれの磁性体の磁気冷凍性能を最大限引き出す使用法を検討する。

(2)磁性模型を用いた理論研究から磁性体の磁気冷凍性能を制御する方法を検討する。

(3)高性能磁気冷凍材料を開発する。

3. 研究の方法

上記の目的に対応してそれぞれの研究の方法をまとめる。

(1)強磁性体および非強磁性体の磁気冷凍性能の微視的性質を大規模数値計算によって調査する。具体的には、磁気エントロピーの振る舞いが精度よく計算できる

Wang-Landau 法を用いたモンテカルロシミュレーションにより、強磁性体および反強磁性体の磁気エントロピーの温度依存性を計算する。それぞれの磁性体が示す、磁気冷凍で重要な等温磁気エントロピー変化、

断熱温度変化、熱吸収能力の振る舞いの違いを考察する。

(2)磁気冷凍性能をどのような効果で制御できるかを磁性模型を用いた大規模数値計算により検討する。具体的には、不純物効果及び圧力効果に着目する。

(3)高性能磁気冷凍材料の開発を目指して、 Ho_5Pd_2 の磁気冷凍性能を評価する。 Ho_5Pd_2 では、Ho イオンサイトに欠陥が多数存在しているため、Ho イオン濃度を制御することによって、磁気冷凍性能の向上を目指す。

4. 研究成果

上記の目的に対応してそれぞれの研究成果をまとめる。

(1)等温磁気エントロピー変化に関する考察を行った。数値計算の結果、強磁性体では、磁場を減少させる事によって、必ず等温磁気エントロピーが増加する現象が確認された。つまり、強磁性体において大きな磁気エントロピー変化を得るためには、磁場を有限磁場から零磁場まで変化させればよいことが確認された。この磁場印加手順は、従来から実験において用いられてきた手順である。一方で、反強磁性体の場合には、ネール温度以下で、磁場を減少させる事によって磁気エントロピーが減少する場が確認された。つまり、反強磁性体の場合、磁気エントロピーが最大となるのは零磁場下ではなく、有限磁場において最大となる。したがって、磁場を零磁場まで変化させるという従来型の磁場印加手順を用いてしまうと、得られる磁気エントロピー変化は小さくなってしまふ。そのため、反強磁性体で大きな磁気エントロピー変化を得るためには、磁場を有限磁場から各磁性材料固有の特徴的な有限磁場に変化させる必要があることを発見した。またこの発見した手順は断熱温度変化を最大限引き出す手順であることも確認した。

次に、熱吸収能力に関する研究を行った。非強磁性体の熱吸収能力を正確に評価できる Total Cooling Power (TCP) を導入した。これまで熱吸収能力を評価する量として Relative Cooling Power (RCP) が実験研究で用いられてきた。この RCP は、強磁性体においては一意に決まる。一方、提案方法を用いると、反強磁性体において RCP が一意には決まらない場合があり、熱吸収能力を評価する量として不十分であることがわかった。そのため、熱吸収能力を評価する新しい量として、TCP を導入した。この TCP を用いて、従来方法と上述の発見方法を用いた際に得られる熱吸収能力を強磁性体と反強磁性体において評価した。その結果、発見方法は熱吸収能力を最大限引き出す方法である事がわかった。

したがって、強磁性体ではない一般の磁性体では、本研究課題で発見した手順を用

いることで、磁気冷凍性能を最大限引き出すことが可能である。したがって、この発見により、すべての磁性体の最大の磁気冷凍性能を正確に把握する事が可能となった。ここで得られた成果の一部は、NIMS プレスリリース（2014年3月10日）を行い、マイナビニュース（2014年3月12日）、科学新聞（2014年3月28日2面）、化学工業日報（2014年3月19日8面）、Yano E plus 2015年5月号（2015年5月15日）で報道されました。

(2)磁気冷凍で用いられる Active Magnetic Regenerator (AMR) サイクルでは、巨大磁気エントロピー変化を示す温度の異なる複数の磁性材料が使用される。この巨大磁気エントロピー変化を示す温度は磁性材料固有であるが、不純物ドーピングをすることにより制御することが可能である。本研究課題ではガドリニウム合金において不純物ドーピングを扱うことができる数値計算プログラムを開発した。この数値計算プログラムでは、任意の不純物ドーピング濃度に依存した、磁気冷凍特性及び、巨大磁気エントロピー変化を示す温度が計算可能である。したがって、この数値計算プログラムを用いることによって、AMR サイクルで使用される磁性材料の選定及び適した不純物ドーピング濃度を見積もることが可能となった。

また、磁気冷凍では磁性材料が示す相転移の様相が、高い磁気冷凍性能を得る上で重要である。そのため、磁性体における相転移の様相の制御方法に関する基礎研究を行った。大規模数値計算による解析から、フラストレーションのある磁性体では、圧力効果による格子の歪みによって、相転移の次数や潜熱の大きさ、相転移温度を制御できる事を示した。

(3)高性能磁気冷凍材料の開発を目指して、 Ho_5Pd_2 の磁気冷凍性能の Ho イオン濃度依存性を評価した。その結果、Ho イオン濃度に依存して磁気冷凍性能が変化することを見出した。Ho イオンをドーピングする事によって大きな磁気冷凍性能を引き出す事に成功した。ここで開発した磁性材料は、最大磁気冷凍性能を 35K で示すため、水素液化技術といった極低温磁気冷凍機に使用できる磁性材料と考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計8件)

R. Arai, R. Tamura, H. Fukuda, J. Li, A. T. Saito, S. Kaji, H. Nakagome, and T. Numazawa, Estimation of magnetocaloric properties by using Monte Carlo method for AMRR cycle,

IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 査読有, Vol. 101, 2015, pp. 012118-1-8, DOI: 10.1088/1757-899X/101/1/012118

Saori Toyoizumi, Hideaki Kitazawa, Yukihiro Kawamura, Hiroaki Mamiya, Noriki Terada, Ryo Tamura, Andreas Dönni, Kengo Morita, and Akira Tamaki, Sample Dependence of Giant Magnetocaloric Effect in a Cluster-Glass System Ho_5Pd_2 , Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 117, 2015, pp. 17D101-1-3, DOI: 10.1063/1.4906296

Ryo Tamura, Shu Tanaka, Takahisa Ohno, and Hideaki Kitazawa, Magnetic Ordered Structure Dependence of Magnetic Refrigeration Efficiency, Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 116, 2014, pp. 053908-1-12, DOI: 10.1063/1.4891803

Ryo Tamura, Takahisa Ohno, and Hideaki Kitazawa, A Generalized Magnetic Refrigeration Scheme, Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 104, 2014, pp. 052415-1-4, DOI: 10.1063/1.4864161

Ryo Tamura, Shu Tanaka, and Naoki Kawashima, Phase Transitions with Discrete Symmetry Breaking in Antiferromagnetic Heisenberg Models on a Triangular Lattice, JPS Conference Proceedings, 査読有, Vol. 1, 2014, pp. 012125-1-5, DOI: 10.7566/JSPSC.1.012125

Ryo Tamura and Shu Tanaka, Interlayer-Interaction Dependence of Latent Heat in the Heisenberg Model on a Stacked Triangular Lattice with Competing Interactions, Physical Review E, 査読有, Vol. 88, 2013, pp. 052138-1-9, DOI: 10.1103/PhysRevE.88.052138

Ryo Tamura, Shu Tanaka, and Naoki Kawashima, Second-Order Phase Transition in the Heisenberg Model on a Triangular Lattice with Competing Interactions, Physical Review B, 査読有, Vol. 87, 2013, pp. 214401-1-5, DOI: 10.1103/PhysRevB.87.214401

〔学会発表〕（計 31 件）

豊泉沙織, Lukasz Zrodowski, 北澤英明, 田村亮, 森田憲吾, 田巻明, クラスターストラス系 $\text{Ho}_{5-x}\text{Er}_x\text{Pd}_2$ の磁気熱量効果, 日本物理学会 第 71 回年次大会, 2016 年 3 月 21 日, 東北学院大学 (宮城・仙台市)

Ryo Tamura, Shu Tanaka, Takahisa Ohno, and Hideaki Kitazawa, Magnetic Ordered Structure Dependence of Magnetocaloric Effect, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, 2015 年 12 月 15 日, ハワイ (アメリカ)

Ryo Tamura and Shu Tanaka, Control of the Nature of the Phase Transition in Frustrated Systems, STAC-9 & TOEO-9, 2015 年 10 月 20 日, つくば国際会議場 (茨城県・つくば市)

豊泉沙織, 北澤英明, 田村亮, 寺田典樹, 間宮広明, 森田憲吾, 田巻明, クラスターストラス系 $\text{Ho}_5\text{Pd}_{2-x}\text{A}_x$ ($\text{A}=\text{Ni}, \text{Ag}$) の磁気熱量効果 II, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 2015 年 9 月 18 日, 関西大 (大阪府・吹田市)

Ryo Tamura, Shu Tanaka, Takahisa Ohno, and Hideaki Kitazawa, A New Method for Maximizing Magnetic Refrigeration Efficiency in Antiferromagnets, 20th International Conference on Magnetism, 2015 年 7 月 6 日, バルセロナ (スペイン)

北澤英明, 豊泉沙織, M. Bochenek, 田村亮, 寺田典樹, 間宮広明, 田巻明, クラスターストラス系 $\text{Ho}_5\text{Pd}_{2-x}\text{A}_x$ の磁気熱量効果, 日本物理学会 第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 23 日, 早稲田大 (東京都・新宿区)

田村亮, 田中宗, 大野隆央, 北澤英明, 磁気冷凍における磁気構造に依存した熱吸収能力の比較, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014 年 9 月 7 日, 中部大 (愛知県・春日井市)

北澤英明, 豊泉沙織, L. Keller, 河村幸彦, 田村亮, 間宮広明, 寺田典樹, A. Dönni, 田巻明, 磁気冷凍材料 Ho_5Pd_2 の磁場中中性子回折, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014 年 9 月 7 日, 中部大 (愛知県・春日井市)

Ryo Tamura and Shu Tanaka, Spatial Dimension Dependence of First-Order Phase Transition Nature in Stacked Triangular Lattice System, International Conference on Highly Frustrated Magnetism 2014, 2014 年 7 月 8 日, ケンブリッジ (イギリス)

Shu Tanaka, Ryo Tamura, and Naoki Kawashima, Second-Order Phase Transition in Two-Dimensional Frustrated Systems, International Conference on Highly Frustrated Magnetism 2014, 2014 年 7 月 8 日, ケンブリッジ (イギリス)

田村亮, 田中宗, 大野隆央, 北澤英明, 磁気冷凍性能の磁気構造依存性, 日本物理学会 第 69 回年次大会, 2014 年 3 月 27 日, 東海大 (神奈川県・平塚市)

北澤英明, M. Bochenek, 豊泉沙織, 河村幸彦, 田村亮, 間宮広明, 寺田典樹, A. Dönni, L. Keller, 田巻明, 磁気冷凍材料 R_5Pd_2 ($\text{R}=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) の磁気熱量効果, 日本物理学会 第 69 回年次大会, 2014 年 3 月 27 日, 東海大 (神奈川県・平塚市)

田村亮, 大野隆央, 北澤英明, 磁気熱量効果の磁気構造依存性, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013 年 9 月 28 日, 徳島大 (徳島県・徳島市)

Ryo Tamura, Shu Tanaka, and Naoki Kawashima, Second-Order Phase Transition in Heisenberg Model on Triangular Lattice with Competing Interactions, XXV IUPAP International Conference on Statistical Physics (STATPHYS 25), 2013 年 7 月 22 日, ソウル (大韓民国)

Ryo Tamura, Shu Tanaka, and Naoki Kawashima, Second-Order Phase Transition in Antiferromagnetic Heisenberg Model on Triangular Lattice, The 12th Asia Pacific Physics Conference of AAPPs (APPC12), 2013 年 7 月 16 日, 幕張メッセ (千葉県・千葉市)

〔その他〕

ホームページ

http://www.nims.go.jp/cmssc/fps1/ryo_tamura/tamura_home_j.html

NIMS プレスリリース，反強磁性体の磁気冷凍性能を最大にする方法を発見，2014 年 3 月 10 日，
<http://www.nims.go.jp/news/press/2014/03/p201403100.html>

マイナビニュース，2014 年 3 月 12 日，
<http://news.mynavi.jp/news/2014/03/12/046/>

科学新聞，2014 年 3 月 28 日 2 面

化学工業日報，2014 年 3 月 19 日 8 面

Yano E plus 2015 年 5 月号，2015 年 5 月 15 日

6．研究組織

(1)研究代表者

田村 亮 (TAMURA, Ryo)
国立研究開発法人・物質材料研究機構・
理論計算科学ユニット・研究員
研究者番号：2 0 6 3 6 9 9 8

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

北澤 英明 (KITAZAWA, Hideaki)
国立研究開発法人・物質材料研究機構・
量子ビームユニット・ユニット長
研究者番号：0 0 1 9 5 2 5 7

田中 宗 (TANAKA, Shu)
早稲田大学・早稲田大学高等研究所・
助教
研究者番号：4 0 5 0 7 8 3 6