

令和 2 年 6 月 3 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06796

研究課題名(和文) 構造相転移を持つスピネル化物を用いた熱整流素子の創生

研究課題名(英文) Creation of thermal rectifier using spinels with structural phase transition

研究代表者

伊藤 昌和 (Ito, Masakazu)

鹿児島大学・総合科学域総合教育学系・准教授

研究者番号：40294524

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：スピネル化合物を含め広い物質系において、一次転移の発現が期待できる系の物性を調べた。一次転移を持つFe<sub>2</sub>VSiの低温磁化でみられる異常は、磁氣的ガラスによることがわかった。一次転移の発現が報告されている、Ni-Mn-Al系化合物の一つ、Ni<sub>55</sub>Mn<sub>26</sub>Al<sub>19</sub>では一次相転移を示さないことがわかった。硫化物BaCo<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>S<sub>1.9</sub>は温度 $T_s = 220$  Kで一次転移に伴うステップ状の異常が熱伝導率において現れることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

環境問題が重要視される現代社会において、エネルギーの効率的な利用は、ひとつの大きな課題となっている。こういった流れの中で、熱の流れをコントロールする熱整流素子の創生に向けて、材料探索及び開発を行った。本研究で研究を行った物質系は、特徴的な一次相転移を示し、その熱伝導特性をはじめとする物性に大きな影響を与える物も見出した。本研究で見出した研究結果は本分野の今後の指針となりうる。

研究成果の概要(英文)：We investigated the wide range of material systems including spinel compounds, in which the first-order transition can be expected. The anomaly observed at low-temperature in the magnetization of Fe<sub>2</sub>VSi with the first-order transition is caused by the magnetic glass like state. Ni<sub>55</sub>Mn<sub>26</sub>Al<sub>19</sub>, one of the Ni-Mn-Al-based compounds, has been reported to have a first-order transition. We revealed, however, this material has no the first-order phase transition. Sulfide BaCo<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>S<sub>1.9</sub> has a step-like anomaly associated with the first-order transition at the temperature  $T_s = 220$  K.

研究分野：固体物理

キーワード：熱整流素子 構造相転移 熱測定

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

環境問題が重要視される現代社会において、エネルギーの効率的な利用は、ひとつの大きな課題となっている。こういった流れの中で、エネルギーそのものをマネジメントする技術の確立が主流となる一方、熱の流れをコントロールする技術に大きな注目が集まってきている。最近では熱流制御に対し様々な素子の概念や、実際の素子製作が提案されてきており、研究の活発さが増している。

この研究の先駆けとして Payrard らは熱伝導の温度依存性が異なる二種類の物質を接続することで、熱整流効果を実現できることを理論的に示した<sup>1)</sup>。この理論的予想を受け、実験的に熱整流素子の作成が試みられ、実際に熱整流効果が得られたことが報告されている<sup>2,3)</sup>。これらの熱整流素子では、その特性は構成する物質の熱伝導率をはじめとする基礎物性によるところが大きい。つまり、実際の熱整流素子の開発に当たっては構成物質の理解が大変重要となる。

### 2. 研究の目的

本研究では、上記のような背景を踏まえ、高い熱整流比を持つ熱整流素子制作を目指すとともに、その構成材料となり得る物質の基礎物性を調べていくことを目的とする。特にスピネル化合物を始めとする一次相転移を持つ諸物質において熱物性、磁気物性、電気的物性等の基礎物性に対する理解を深める。

### 3. 研究の方法

本研究では、物質の精密な熱伝導率の温度依存性測定が研究のカギとなる。実験的研究では主として我々の研究室で本研究機関中に開発した、定常熱流法による熱伝導測定装置を用いた。本装置の大きな特徴として、熱電対へ逃げる熱流の対サンプル比が極力小さくなるようにしている。熱伝導率測定に加え、一次相転移の検出する実験手法として、ストレインゲージ法による熱膨張率や、断熱ヒートパルス法による比熱、さらに直流4端子法による電気抵抗率の温度依存性測定を行った。また、物質の磁気的特性については SQUID 磁束計を用いた磁化測定を行った。科研費の補助による研究期間は終了してしましたが、今後も本装置を主力にして研究を続けていく。

### 4. 研究成果

#### (1) Ni-Mn-Al 系ホイスラー化合物の磁気的性質

Ni-Mn-Ga や Ni-Mn-Al 系ホイスラー化合物は一次のマルテンサイト転移を起こすことから、基礎・応用的に注目されている物質系である。本研究では、化学量論組成をもつ試料育成の困難さから、その基礎物性についてよくわかっていない Ni-Mn-Al 系ホイスラー化合物 ( $\text{Ni}_2\text{MnAl}$ ) について調べた。作成した試料の元素組成比を電子線マイクロアナライザで決定したところ、化学量論組成の  $\text{Ni}_2\text{MnAl}$  から組成のずれた、 $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{26}\text{Al}_{19}$  であったが、これまでの報告では、この組成領域ではネール温度  $T_N=280$  K を持つ反強磁性転移に加え、 $200\sim 280$  K の間に一次相転移である、マルテンサイト転移を持つことが指摘されていた<sup>4)</sup>。しかしながらこの物質の磁化率、比熱、熱膨張の測定を行ったところ、構造相転移を伴うマルテンサイト転移を示すような異常は見られなかった(図-1)。つまり、 $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{26}\text{Al}_{19}$  は一次相転移を示さないことがわかった。一方、この物質の磁化の低温領域では磁場中冷却と零磁場冷却過程の磁化に差がみられた。このことから  $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{26}\text{Al}_{19}$  の磁気的基底状態はスピングラスであることがわかった。スピングラスが起きるスピン凍結温度  $T_f$  および  $T_N$  の圧力依存性を調べたところ、どちらの温度とも圧力とともに増加することが分かった。 $T_f$  の増加は圧力による磁気的フラストレーションの増加を意味する。

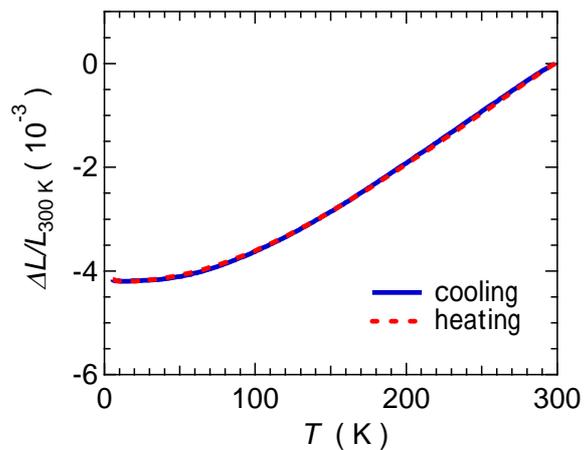


図-1 :  $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{26}\text{Al}_{19}$  の熱膨張の温度依存性。

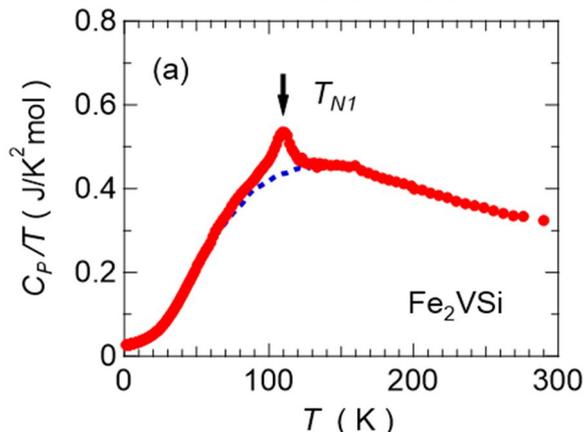


図-2 :  $\text{Fe}_2\text{VSi}$  の比熱の温度依存性。破線は見積もられたも格子比熱。

(2) ホイスラー合金  $\text{Fe}_2\text{VSi}$  の一次相転移と磁氣的性質

ホイスラー合金  $\text{Fe}_2\text{VSi}$  は  $T = 120 \text{ K}$  で高温の立方晶から低温の正方晶に構造相転移を起こすことが知られているが<sup>5)</sup>, 詳しい熱物性は調べられていない. 図-2 に示すようにその比熱には  $120 \text{ K}$  で一次転移に特徴的な鋭い異常が現れている. 今後この物質の熱伝導特性を測定する. また,  $35 \text{ K}$  以下で磁場中冷却と零磁場冷却過程の磁化に差がみられ, この物質の基底状態がスピングラスであることがわかった. また, 系における  $\text{Fe}$  と  $\text{V}$  のランダムネスがスピングラスを引き起こす磁氣的フラストレーションの原因であることを指摘した.

(3)  $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_{2-y}$  の一次相転移とその特性

化学式  $\text{BaMS}_2$  ( $M: \text{Co}, \text{Ni}$ ) は  $\text{MS}_2$  の層状構造を持つことから, 興味を持たれている物質群である.  $\text{BaNiS}_2$  は正方晶(空間群  $P4/nmm$ ) の結晶構造を持つ金属で, 磁化はパウリ常磁性を示す. 一方,  $\text{BaCoS}_2$  の結晶構造は斜方晶 ( $Cmma$ ) でネール温度  $T_N \sim 300 \text{ K}$  を持つ反強磁性絶縁体である. これらの混晶系である  $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_{2-y}$  は  $0.05 \leq x \leq 0.20$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.20$  の組成範囲で特徴的な一次転移を示すことが知られているが<sup>6)</sup>, その起源などはわかっていない. 我々は  $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_{2-y}$  ( $x = 0.1, y = 0.1$ ) の試料を作成し, その物性を調べた. 電気抵抗率では, ステップ状の異常が見られ, 昇温と降温過程で大きなヒステリシスがあることから一次相転移が存在することがわかった.

一方, この物質の熱伝導率においても電気抵抗率で異常がみられた温度で, ステップ状の異常がみられた. 図-4 に示すように高温相の熱伝導率が低温相の熱伝導率よりも小さいことが分かる. 図中の実線で示すように低温相の熱伝導率は典型的なデバイモデルで再現でき, 得られたデバイ温度は  $314 \text{ K}$  であった.

本研究では, 高い熱整流比を持つ熱整流素子の実現のため, 特徴ある相転移を持つ物質の熱基礎物性を調べてきた. 今後は, ここで得られた研究結果を基に, 熱整流素子の作成を続けていきたい.

< 引用文献 >

- 1) M. Peyrard, Europhys. Lett. 76, 49 (2006)
- 2) W. Kobayashi<sup>1</sup>, Y. Teraoka, and I. Terasaki, Appl. Phys. Lett. 95, 171905 (2009).
- 3) W. Kobayashi, D. Sawaki, T. Omura, T. Katsufuji, Y. Moritomo and I. Terasaki, Appl. Phys. Express. 5, 027302 (2012).
- 4) V. K. Srivastava, R. Chatterjee, Solid State Commun. 149, 247 (2009).
- 5) M. Kawakami and T. Uchimura, J. Phys. Soc. Jpn. 67, 2758 (1998)
- 6) L. S. Martinson, J. W. Schweitzer, and N. C. Baenziger, Phys. Rev. Lett 72, 3863 (1993).

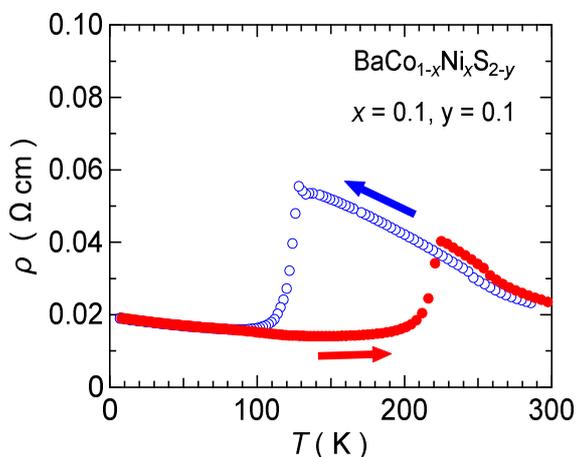


図-3:  $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_{2-y}$  ( $x = 0.1, y = 0.1$ ) の電気抵抗率の温度依存性.

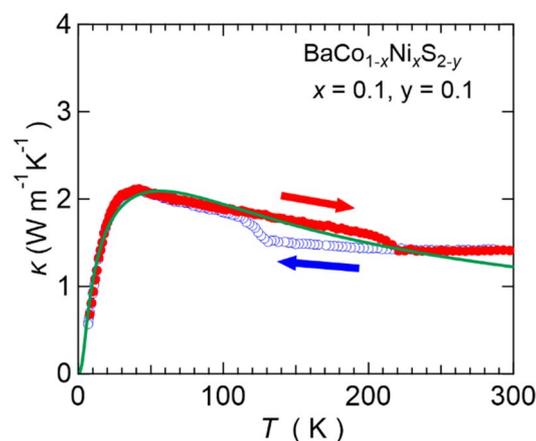


図-4:  $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_{2-y}$  ( $x = 0.1, y = 0.1$ ) の熱伝導率の温度依存性. 実践はデバイモデルによるフィッティング結果.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Ito Masakazu, Onda Keijiro, Taira Atsushi, Sonoda Kazuki, Hiroi Masahiko, Uwatoko Yoshiya	4. 巻 8
2. 論文標題 Magnetic and thermodynamic properties of Heusler alloys Ni55Mn26Al19	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 0557121-0557125
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1063/1.5007265">https://doi.org/10.1063/1.5007265</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Masakazu Ito, Keita kai, Tatsuya Furuta, Hirotaka Manaka, Norio Terada, Masahiko Hiroi, Akihiro Kondo, Koichi Kindo	4. 巻 8
2. 論文標題 Thermodynamic Properties of Heusler Fe2VSi	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 0557031-0557035
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1063/1.5007322">https://doi.org/10.1063/1.5007322</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Masakazu Ito, Tatsuya Furuta, Keita Kai, Atsushi Taira, Keijiro Onda, Iduru Shigeta, Masahiko Hiroi	4. 巻 428
2. 論文標題 Thermodynamic Properties of Heusler Fe2-xCoxMnSi	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Magnetism and Magnetic Materials	6. 最初と最後の頁 390-393
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.12.070">https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.12.070</a>	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 M. Ito, Y. Imamura, R. Kashima, T. Inomoto	4. 巻 30
2. 論文標題 Transport properties of BaCo1-xNixS2-y	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conf. Proc.	6. 最初と最後の頁 11074
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.7566/JPSCP.30.011074">https://doi.org/10.7566/JPSCP.30.011074</a>	査読の有無 無
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16件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 伊藤昌和, 園田一貴, 上床美也, 真中浩貴, 寺田教男, 廣井政彦
2. 発表標題 ホイスラー化合物 Fe <sub>2</sub> -xNi <sub>x</sub> Al の磁気・熱・輸送特性
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 M. Ito, K. Kai, T. Furuta, A. Kondo, H. Manaka, N. Terada, K. Kindo, M. Hiroi
2. 発表標題 Thermodynamic Properties Of Heusler Fe <sub>2</sub> VSi
3. 学会等名 2017 Magnetism and Magnetic Materials Conference (MMM) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 K. Onda, M. Ito, A. Taira, K. Sonoda, Y. Uwatoko, M. Hiroi
2. 発表標題 Magnetic And Thermodynamic Properties Of Heusler Alloys Ni <sub>55</sub> Mn <sub>26</sub> Al <sub>19</sub>
3. 学会等名 2017 Magnetism and Magnetic Materials Conference (MMM) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 園田一貴, 尾上昌平, 恩田圭二郎, 廣井政彦, 上床美也, 小山圭一, 三井好古, 重田出, 伊藤昌和
2. 発表標題 ホイスラー化合物 Fe <sub>2</sub> -xNi <sub>1+x</sub> Al のメスbauer測定
3. 学会等名 第123回日本物理学会九州支部例会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 恩田圭二郎, 甲斐友也, 廣井政彦, 真中浩貴, 寺田教男, 近藤晃弘, 金道浩一, 伊藤昌和
2. 発表標題 MnNiGe-CoNiGe 系の磁気・熱物性
3. 学会等名 第123回日本物理学会九州支部例会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 伊藤昌和, 恩田圭二郎, 廣井政彦, 近藤晃弘A, 金道浩一
2. 発表標題 Mn <sub>1-x</sub> CoxNiGeの磁場中物性
3. 学会等名 日本物理学会第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 伊藤昌和, 園田一貴, 永田正一
2. 発表標題 スピネルCuIr <sub>2</sub> S <sub>4</sub> の輸送特性
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 恩田圭二郎, 佐藤佑汰, 廣井政彦, 真中浩貴, 寺田教男, 近藤晃弘, 金道浩一, 伊藤昌和
2. 発表標題 MnNiGe-CoNiGe 系の輸送特性
3. 学会等名 第124回日本物理学会九州支部例会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 白濱透, 恩田圭二郎, 増満勇人, 三井好古, 小山佳一, 藤井伸平, 伊藤昌和
2. 発表標題 CrAlGe の磁性と熱物性
3. 学会等名 第124回日本物理学会九州支部例会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 伊藤昌和, 恩田圭二郎, 廣井政彦, 近藤晃弘, 金道浩一
2. 発表標題 Mn <sub>1-x</sub> CoxNiGeのスピンガラス相における熱測定
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤昌和, 今村有助, 鹿島頌太, 井元達郎
2. 発表標題 BaCo <sub>0.9</sub> Ni <sub>0.1</sub> S <sub>1.9</sub> の輸送特性
3. 学会等名 第 16 回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Ito, Y. Imamura, R. Kashima, T. Inomoto
2. 発表標題 Transport properties of BaCo <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> S <sub>2-y</sub>
3. 学会等名 International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 白濱透, 恩田圭二郎, 増満勇人, 小山圭一, 藤井伸平, 三井好古, 伊藤昌和
2. 発表標題 CrAlGe の輸送特性
3. 学会等名 第125回日本物理学会九州支部例会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今村有助, 鹿島頌太, 伊藤昌和
2. 発表標題 CuCr <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> の輸送特性
3. 学会等名 第125回日本物理学会九州支部例会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鹿島頌太, 今村有助, 伊藤昌和
2. 発表標題 CuIrRhS の輸送特性
3. 学会等名 第125回日本物理学会九州支部例会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤昌和, 鹿島頌太, 今村有助, 井元達郎, 永田正一
2. 発表標題 カルコゲナイドスピネル Cu(Ir <sub>1-x</sub> Rh <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>4</sub> の熱輸送特性
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2020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
--	---------------------------	-----------------------	----