

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 21 日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13945

研究課題名(和文) 電界による磁気エントロピー変化を応用した革新的冷却素子

研究課題名(英文) Innovative refrigerator using magnetic entropy change induced by electric field

研究代表者

五味 學 (Gomi, Manabu)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80126276

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：菱面体晶(R相)反強磁性強誘電体BiFeO₃結晶のFe位置へのGa置換による結晶系の変化を、新たに開発した有機前駆体法により常圧低温合成した粉体試料を用い詳細に調べた。その結果、R相はGa量0.1～0.2で擬正方晶(T相)に相転移すること、磁気秩序温度はT相では140 Kに低下し、R相-T相転移により室温で磁気秩序は反強磁性から常磁性に変化することを明らかにした。また、電界印加が可能な焼結体をプラズマ焼結法により作製できることが示された。

研究成果の概要(英文)：Crystallographic change induced by substituting Ga for Fe of rhombohedral ferroelectric antiferromagnet BiFeO₃ has been investigated in detail for powder samples synthesized using a novel sol-gel route at ambient pressure and low temperature. The crystal structure changed from rhombohedral (R) to pseudo-tetragonal (T-like) at Ga substitution of 0.1-0.2 per a formula unit. The magnetic order temperature of the T-like phase reduced to 140 K. This means that the magnetic order can be changed from antiferromagnetic to paramagnetic by the R-T phase transition at room temperature. It was shown that the bulk ceramics permitting us to apply an electric field can be prepared using the plasma-sintering method.

研究分野：電子物性工学

キーワード：マルチフェロイクス 磁気冷却 磁気エントロピー ビスマスフェライト 構造相転移 結晶対称性
擬正方晶 菱面体晶

1. 研究開始当初の背景

電子機器の高性能化に伴い省エネ小型で強力な冷却技術は必須要素となっているが、現行は空調に代表される気体サイクル、または省エネ性の低いペルチェ素子が主流で革新の無いままである。このため、磁性と誘電性など二つの秩序状態を同時に持ち合わせるマルチフェロイック物質の電界による磁気エントロピー変化を利用した室温で動作する実用的超小型磁気冷凍法の実現が期待される。この原理は、電界誘起による構造相転移とそれに伴う磁気的秩序(エントロピー S : 小) \leftrightarrow 無秩序 (S : 大) 間の1次磁気転移を利用し、電界の ON、OFF のみで吸熱、発熱サイクルを構成するものである。この方法の実現には、室温付近で相転移を起こすマルチフェロイックバルク材料が必要であるが、それらを満たす材料は皆無であるのが現状であった。

筆者は、最近の研究から、菱面体晶(R)相反強磁性強誘電体 BiFeO_3 (以降 BFO と略す) が室温付近で相転移を示す有望な材料であることを示した。すなわち、結晶格子中の Fe 位置 (以降、B サイトと呼ぶ) の一部を Ga で置換すると、擬正方晶(T)相を誘起し、R-T 間モルフォトピック相境界 (以降、MPB と呼ぶ) を形成すること (J. Yan, M. Gomi et al., Appl. Phys. Lett., **102**, 222906(2013)) および、この T 相は室温で常磁性(磁気的無秩序)であることを示した。また、Ga 置換 BFO は従来高温高压下でのみしか合成できていなかったが、有機前駆体法により、世界で初めて、常圧低温化で粉体の作製することに成功している。これらの成果は、作業物質として上記の B サイト置換 BFO が優れ、バルク体として合成可能であることを意味する。

2. 研究の目的

本研究の目的は、省エネルギーで超小型な革新的冷凍法を提案するため、電界による磁気エントロピー制御の実現性を具体的な提案作業物質を用いて実証することである。このため、独自の常圧低温合成法を用いて B サイト置換 BFO 粉体を作製し、MPB を示す B サイトイオン種と誘電的磁気的性質およびバルクセラミックス合成手法を探るとともに、作製したバルク体について、電界誘起構造転移と磁気秩序およびそれに伴う熱量変化を明らかにし、本提案の有効性を検証する。

3. 研究の方法

本研究目的達成のためには、次の三つの条件をクリアする必要がある: R-T 相間の MPB が Fe 置換の少ない領域に存在する B サイト置換 BiFeO_3 を合成できること (R 相の磁気秩序温度を室温以上に保つため)、T 相が高温で安定であり、バルク体焼結が可能であること、電界により R-T 相間の構造転移を実現できること。このうち、
、
は本提案実現のための最重要キーである。本研究では

その達成のため、従来常圧では作製不可能であった新しいマルチフェロイック物質の合成法【有機前駆体法】を提案した。この手法は、有機鎖中に原子スケールで分散させた構成元素の凝集を防ぐため低温で有機鎖を分解、除去し、非晶質酸化物を前駆体として得るもので、既に、従来、高温高压下でのみしか得られなかった T 相の結晶対称性を持つ Ga 置換 BFO 粉体の常圧合成に成功している。

このため、初年度には、有機前駆体法を用いた B サイト置換 BFO 粉体の合成による R-T 相間 MPB を示す置換イオン種の探索および T 相の熱的安定性の検討とバルク焼成体の作製を試み、最適材料を見出す。次年度には、提案した磁気冷却原理を実証するため、バルク焼結体の MPB 近傍での電界による構造転移およびそれに伴う磁気秩序の変化を詳細に検討し、電界による磁気エントロピー変化に伴う熱量出入および冷却能力を評価するとともに高効率化への検討を行う。

4. 研究成果

(1) B サイト置換 BFO 粉体の常圧低温合成手法の確立

粉体の前駆体は、各成分の硝酸塩を酢酸 (10 倍 mol/BFO1 mol) およびエチレングリコール (20 倍 mol/BFO1 mol) 中に溶解させた溶液を 40 ~ 60 で約 1 週間保持し、ゲル化乾燥したものを粉砕後、不完全に密閉したピーカー中での 200 に昇温、24 時間保持により硝酸塩を分解して作製された。これを 500 まで 5 /分で昇温し 2 時間保って熱処理し、結晶性の粉体とした。BFO 乾燥ゲル粉体に対し測定した示差熱 - 重量 (DTA-TG) 曲線とこの方法により得られた熱処理後の BFO 粉体の X 線回折図 (XRD) をそれぞれ Fig. 1、2 に示す。ゲルの分解は発熱ピークを示す 180 および 270 付近で起こり、200 程度までに硝酸塩や有機鎖の分解により、前駆体は非晶質のブロードなピークに $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$ による小さなピークが重畳した XRD を示した。この前駆体を 500 ~ 700 で熱処理すると全く異相の無い R 相特有の XRD を示す BFO 粉体が得られた。

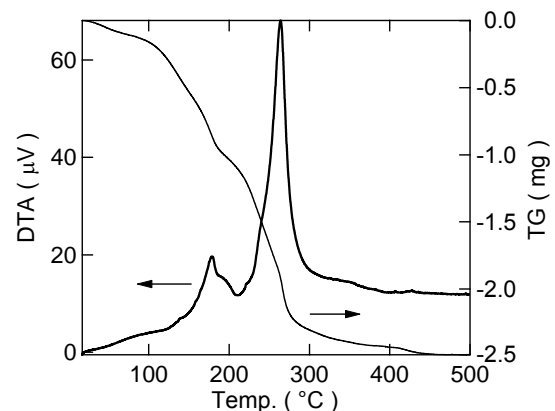


Fig. 1 BFO 乾燥ゲルの DTA-TG 曲線

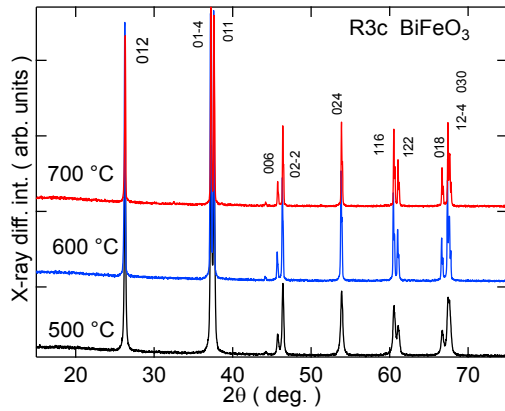


Fig.2 作製された BFO の X 線回折図 (Co:K α)

(2) BiFe_{1-x}Ga_xO₃ 粉体の合成と熱的安定性

上記の手法を用い、大気圧下で B サイトを Ga 置換した BiFe_{1-x}Ga_xO₃ を合成した。Fig. 3 は、その XRD を示す。x=0.1 以上の Ga 置換により R 相とは異なる結晶相による回折線が現れ、x=0.25 以上では完全にその相に転移する。また、x=0.4 以上では BFO の分解による Bi₂Fe₄O₉ と Bi₂₄Fe₂O₃₉ が異相として現れ始める。X=0.1 以上で現れた新しい結晶相の構造を明らかにするため、放射光 X 線回折測定結果のリートベルト解析を行った。Fig. 4 は、x=0.3 試料に対する観測 (ポイント) および計算 (実線) された XRD を示す。これ

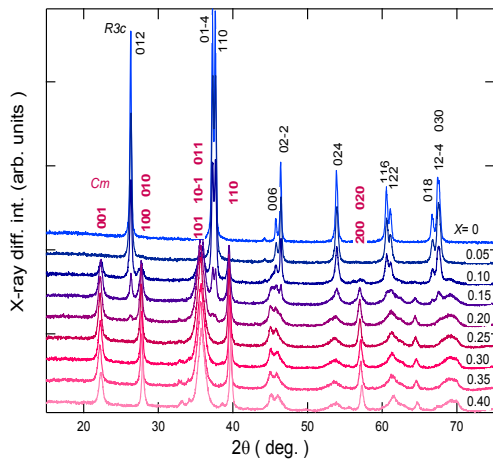


Fig.3 大気中 500 で作製された BiFe_{1-x}Ga_xO₃ の X 線回折図(CoK α)

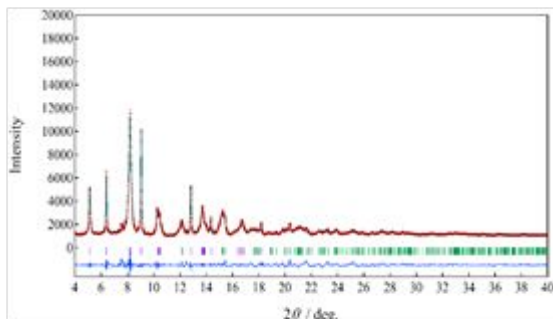


Fig. 4 BiFe_{0.7}Ga_{0.3}O₃ の放射光 X 線回折図 (点線: 観測値、実線: 計算値、ブラッグ反射を棒状縦マークで示す)

より新しく表れた結晶相は単斜晶 Cm 相 (a=0.529573 nm, b=0.529551 nm, c=0.465915 nm, $\beta=90.8594^\circ$, unit-cell volume=0.1306446 nm³) と同定された。高温高压合成された Ga 置換 BFO は x=0.2 以上で同様の構造を持つことが既に報告されているが、常圧下で Cm 相が得られることを示したのは初めてである。

得られた Cm 結晶相の熱的安定性を調べるため、熱処理温度を変えて作製した BiFe_{0.7}Ga_{0.3}O₃ の XRD を Fig. 5 に示す。350 では Bi₂₅FeO₄₀ 相のみが現れるが、500 では Cm 相に変化する。しかし、550 での熱処理では、Bi₂Fe₄O₉ と Bi₂₄Fe₂O₃₉ の回折ピークが強く現れ、Cm 相は分解してしま

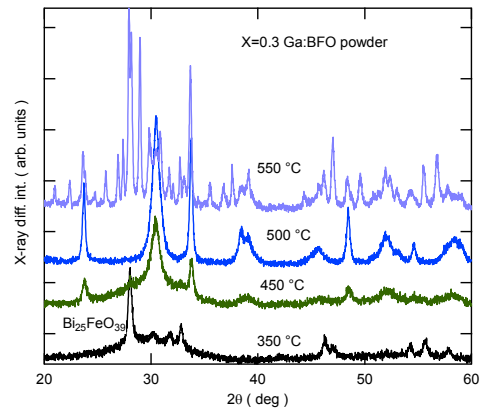


Fig. 5 大気下温度を変えて作製した BiFe_{0.7}Ga_{0.3}O₃ 粉体の X 線回折図

うことがわかる。この結果は、高压合成で得られた試料に対する熱的安定性に対する報告とよく一致している。

Fig. 6 は BiFe_{1-x}Ga_xO₃ 粉体の作製相図を示す。T 相は 450 ~ 500 の狭い温度領域で Ga 組成 0.2 ~ 0.4 に対して得られた。

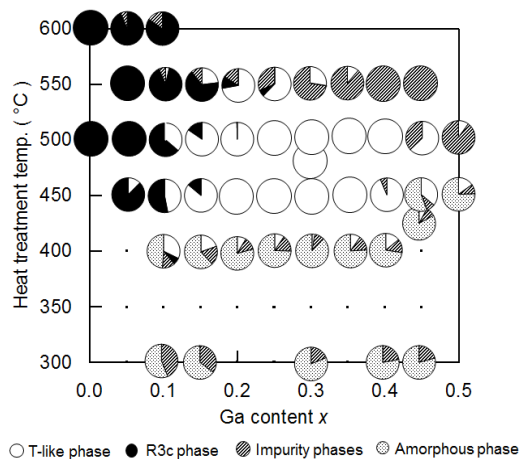


Fig. 6 BiFe_{1-x}Ga_xO₃ 粉体の作製相図

(3) 磁氣的性質

Ga 置換 BFO の磁性は従来調べられていなかったが、初めて得られた粉体を用いて磁気秩序温度を明らかにすることができた。Fig. 7 は、T 相 BiFe_{0.7}Ga_{0.3}O₃ のメスbauer分光スペク

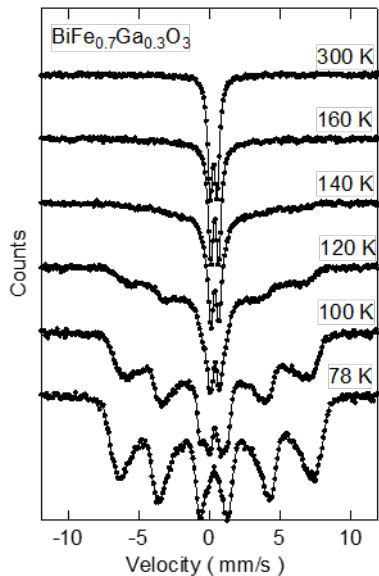


Fig. 7 BiFe_{0.7}Ga_{0.3}O₃ のメスbauer分光スペクトルの温度依存性

トルの温度依存性である。これより、反強磁性秩序温度 T_N は 140 K 付近にあり、室温では常磁性を示すことがわかる。R 相 BFO の $T_N=640$ K に対し 500 K ほど低いが、擬正方晶の c/a 比が BFO の 1.25 倍あること、および Fe サイトが非磁性の Ga により希釈されていることに起因する。この結果は、室温で R 相から T 相への相転移が起こるならば、磁気秩序 (R 相) から常磁性 (T 相) へと磁気相転移を起こせることを意味する。

上記で観察された T_N は、Ga 量が 0.3 から減少するとともに、T 相から R 相への転移と対応して増加していくことも確認した。

(4) Ga 置換 BFO バルク体の作製と抗電界の低減

当初計画に盛り込んだ、BiFe_{1-x}Ga_xO₃ 粉体の単相作製条件の確立と相図作製、BiFe_{1-x}M_xO₃ (M=Al, In, Zn-Ti) 粉体の常圧合成と相図決定、メスbauer分光測定による結晶相転移に伴う磁気秩序の探査に関し、大きな成果を得たが、電界による磁気冷却の実証に不可欠なバルク体の作製およびその強誘電特性の解析については未達成であった。そこで、バルク焼結体の低温での作製条件を明らかにするとともに、焼結が不十分な場合でも電気的特性を維持し、高電界印加による菱面体晶—擬正方晶間の相転移を誘起できる低い抗電界を有する組成、イオン置換種を探査した。その結果、以下のような具体的成果を上げた。

電界誘起による相転移に必要な菱面体晶—擬正方晶モルフォロピック相境界の組成を持つ BiFe_{1-x}Ga_xO₃ ($x=0.1\sim 0.2$) は、550 以上では分解するため、低温焼成は不可欠である。このため、プラズマ焼結法を用いて、低温でのセラミックス焼結条件を探査し、450~500 での粉体合成における前駆体を用いての焼結

が最も適していることを明らかにした。また、これらのセラミックスに対する強誘電性の評価から、十分に飽和した分極特性を得るには、高い Ga 置換量に対して異相の生成を抑える対策が必要となることが明らかとなった。

イオン置換による低い抗電界を達成するため、評価の容易な単結晶薄膜試料を作製し、電気特性を評価した。擬正方晶 BiFe_{0.7}Ga_{0.3}O₃ ($c/a=1.26$) と正方晶 BaTiO₃ ($c/a=1.03$) との固溶体 $(1-x)\text{BiFe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_3-x\text{BaTiO}_3$ では、 x の増加とともに $x=0.1\sim 0.2$ で緩やかに c/a が減少して 1 に近づき、比例して抗電界も減少し飽和した分極特性が得られることを明らかにした。

(5) 今後の課題

以上のように、革新的冷却素子に向けた材料として Ga 置換 BFO が有望であることを、新しい材料合成法の提案とともに物性を探査して明らかにしてきたが、目標達成に不可欠な緻密なバルク体作製に大きな課題が残されている。その最大の原因は T 相の結晶学的安定性が乏しく、緻密な焼結体作製に不可欠な高い温度での焼成が困難な点にある。今後、焼結助剤を用いた緻密バルク体作製への挑戦が必要である。

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 0 件)

〔学会発表〕(計 15 件)

- 熊谷卓哉、横田壮司、五味 学「擬正方晶 BiFe_{0.7}Ga_{0.3}O₃ エピタキシャル薄膜への BaTiO₃ 固溶効果」、日本セラミックス協会東海支部平成 28 年度学術研究発表会、2016 年 12 月 10 日、名城大学天白キャンパス、名古屋市
- 倉田憲治、横田壮司、五味 学「BiFe_{1-x}Ga_xO₃ セラミックスの低温焼結とその強誘電特性」、日本セラミックス協会東海支部平成 28 年度学術研究発表会、2016 年 12 月 10 日、名城大学天白キャンパス、名古屋市
- Takuya Kumagai, Takeshi Yokota, Manabu Gomi “Solid solution effect of BaTiO₃ on BiFe_{0.7}Ga_{0.3}O₃ epitaxial thin films with pseudo-tetragonal structure” The 8th Japan-China Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications, 2016 9.29 ~ 10.2, Advanced Coating Technology Research Center, AIST. Tsukuba, Ibaragi
- 沢村俊貴、倉田憲治、横田壮司、五味 学「擬正方晶 Ga 置換 BiFeO₃ セラミックスの作製と電気特性評価」、日本セラミックス協会東海支部平成 27 年度学術研究

- 発表会、2015年12月12日、名古屋大学、名古屋市
5. 京兼広和、小寺大喜、熊谷卓哉、横田壮司、五味 学「Al 置換 BiFeO₃ スパッタエピタキシャル膜の結晶構造と構造安定性評価」日本セラミックス協会東海支部平成27年度学術研究発表会、2015年12月12日、名古屋大学、名古屋市
 6. 小林岳久見、斎藤 幹、横田壮司、五味 学「Fe サイト置換による擬正方晶 BiFeO₃ 塗布膜の作製と評価」日本セラミックス協会東海支部平成27年度学術研究発表会、2015年12月12日、名古屋大学、名古屋市
 7. 倉田憲治、沢村俊貴、横田壮司、五味 学「Ga 置換 BiFeO₃ 粉体の磁性および結晶構造の熱的安定性の改善」日本セラミックス協会東海支部平成27年度学術研究発表会、2015年12月12日、名古屋大学、名古屋市
 8. 熊谷卓哉、小寺大喜、横田壮司、五味 学「BiFe_{1-x}Ga_xO₃ スパッタエピタキシャル膜の電気特性への Sm 置換効果」日本セラミックス協会東海支部平成27年度学術研究発表会、2015年12月12日、名古屋大学、名古屋市
 9. 小寺大喜、熊谷卓哉、京兼広和、横田壮司、五味 学「BiFe_{1-x}Zn_{x/2}Ti_{x/2}O₃ エピタキシャル膜のスパッタ成長と熱的安定性」第76回応物秋季学術講演会2015年09月13日~2015年09月16日、熱田国際会議場、名古屋市
 10. 五味 学、小寺大喜、京兼広和、熊谷卓哉、横田壮司「電界による磁気秩序制御のための BiFe_{1-x}M_xO₃ (M= Ga, Al) エピタキシャル薄膜」日本磁気学会 2015年09月08日~2015年09月11日、名古屋大学、名古屋市
 11. 五味 学、倉田憲治、沢村俊貴、横田壮司、壬生 攻「電界による磁気秩序制御のための BiFe_{1-x}M_xO₃ (M= Ga, Al) 粉体の合成」日本磁気学会 2015年09月08日~2015年09月11日、名古屋大学、名古屋市

〔図書〕(計 1 件)

1. 五味 学 (共著)、磁気便覧 丸善出版 2016年4月 ISBN 978-4-621-30014-5

6. 研究組

(1) 研究代表者

五味 学 (GOMI Manabu)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：80126276

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()