

令和元年6月6日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04932

研究課題名(和文) 巨大磁気熱量効果を示す一次相転移磁性体の熱伝導度研究

研究課題名(英文) Thermal conductivity of giant magnetocaloric materials showing a first-order magnetic transition

研究代表者

和田 裕文 (Wada, Hirofumi)

九州大学・理学研究院・教授

研究者番号：80191831

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では巨大磁気熱量効果を示す磁気冷凍材料について、熱伝導度の温度依存性を調べた。まず巨大磁気熱量効果を示すMn化合物の試料作製条件を吟味し良質な試料を作製した。その結果、(MnFeRu)<sub>2</sub>(PSi)化合物でキュリー温度を2-3 の間隔で制御することに成功した。熱伝導度の温度依存性を測定したところ、最初の降温時にキュリー温度で、熱伝導度が急激に減少した。これは一次相転移でクラックが発生し、電子による熱伝導が極めて小さくなるためである。しかし一度クラックが入ると、その後の熱伝導度は同じ値になる。また昇温時にはキュリー温度で小さなこぶのような異常を示すが、この原因についても明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の意義は巨大磁気熱量効果を示すMn化合物について良質な試料を作製する最適条件を得たことと、熱伝導度の値が室温で2 W/m K程度であることを明らかにしたことである。前者は材料開発に、後者は磁気冷凍システムの開発に重要な情報を与えるものである。また、学術的な意義としては、熱伝導に対する格子、磁気、電子の寄与の温度依存性を考察することにより、一次相転移を示す磁性体のキュリー温度近傍の熱伝導異常に初めて物理的な説明を与えたことである。これは一次相転移を示す磁性体一般に適用できるので、その意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：We have studied the temperature dependence of the thermal conductivity  $\lambda$  of Mn-based giant magnetocaloric materials showing the first-order magnetic transition (FOMT) near room temperature. First, we synthesized high-quality (MnFeRu)<sub>2</sub>(PSi) samples by changing the compositions and the annealing temperature.

The thermal conductivity of (MnFeRu)<sub>2</sub>(PSi) is abruptly reduced on the first cooling due to the micro-cracks generated during the FOMT. On heating, the thermal conductivity smoothly increases with increasing temperature. It was found that the  $\lambda$ -T curve is not sensitive to the thermal cycle after the first cooling. This means that fewer micro-cracks were generated at subsequent phase transitions. The  $\lambda$ -T curves have small humps near the Curie temperature. We have proposed that the coexistence of a two-phase region by alloying is responsible for the humps in the  $\lambda$ -T curve.

研究分野：磁性物理学

キーワード：巨大磁気熱量効果 熱伝導 磁気冷凍 一次相転移

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

## 1. 研究開始当初の背景

磁気冷凍は磁性体の磁気熱量効果を用いた冷凍技術であり、地球環境にやさしく、省エネルギーが図れることから注目されている。今世紀に入って永久磁石を用いたシステムが提案され、大きな磁気熱量効果を示す材料開発も活発に行われるようになってきている。しかしながら材料特性としては磁気熱量効果だけが着目されており、熱サイクルとして用いる際に重要な指標である熱伝導度はほとんど注意が払われていなかった。もし材料の熱伝導度が非常に悪いと、熱サイクルの間に材料は同じ温度にならず、磁場をかけても効率的に熱を組み出せない。一方で現在の冷凍システムでは材料に温度勾配がつくが、熱伝導があまりに良すぎると温度が均一になり温度勾配がつかない。したがって材料には適度な熱伝導度が必要であるが、このような立場から磁気冷凍材料の熱伝導に関する研究はほとんど行われていなかった。

## 2. 研究の目的

われわれは強磁性から常磁性へ一次相転移する物質ではエントロピー変化が大きく、巨大磁気熱量効果を発現することに着目し、遷移金属ベースの室温磁気冷凍材料の開発に取り組んできた。本研究では巨大磁気熱量効果を示す Mn 化合物の純良結晶の作製を目指すとともに、熱伝導度の測定装置を作製し、広い温度範囲でこの物質の熱伝導度を測定する。その結果から実用材料としての熱伝導度の大きさを評価し、併せて熱伝導度の起源を明らかにする。また、熱伝導度は材料組織に強く依存することから、熱伝導度や電気伝導度の高い良質な試料の作製を目指す。

## 3. 研究の方法

(1) 熱伝導度は材料組織に強く依存することから、実用材料として着目されている  $(\text{MnFe})_2(\text{PSi})$  について良質な結晶の作製を目指す。まず、通常の固相反応法について最適な作製条件を確立する。その上で熱ヒステリシスが  $2\sim 3\text{ }^\circ\text{C}$  以下の材料を作製し、そのキュリー温度を  $2\sim 3\text{ }^\circ\text{C}$  おきにコントロールする。

(2) 定常熱流法により  $4.2\text{ K}$  から室温まで測定可能な熱伝導測定装置を設計製作し、巨大磁気熱量効果を示す  $\text{Mn}(\text{AsSb})$  化合物や  $(\text{MnFeRu})_2(\text{PSi})$  化合物の熱伝導度を測定し、その起源を議論する。装置は温度降下時の熱伝導度測定が行える仕様にして、一次相転移の熱伝導度に及ぼす影響を調べる。

(3) 一方、固相反応法で作製した試料はある程度ポーラスになることが避けられないので、いろいろな作製法や元素添加により、緻密で強度の高い材料を開発する指針を得る。

## 4. 研究成果

(1) これまで  $\text{Mn}_{2-y}\text{Fe}_y\text{Ru}_x\text{P}_{1-z}\text{Si}_z$  の試料で  $0.03 \leq x \leq 0.16$ ,  $y \approx 0.75$ ,  $z \approx 0.55$  付近の組成が室温で巨大磁気熱量効果を示すことを見出している。組成と熱処理を変えてキュリー温度のコントロールを行った。熱処理はアルゴン雰囲気下で 2 回行っている。最終的に得られた試料の磁気エントロピー変化  $-\Delta S_M$  の温度依存性を次ページの図 1(a) と 1(b) に示す。図中の番号は試料の番号で、それぞれ組成や熱処理条件が異なっている。図に示すように巨大磁気熱量効果を保ったまま、キュリー温度を  $275\text{ K}$  から  $315\text{ K}$  の間で  $2\sim 3\text{ }^\circ\text{C}$  おきにコントロールすることに成功した。また、磁場  $1.5\text{ T}$  で  $-\Delta S_M$  の最大値が  $15\text{ J/K kg}$  を超えるものがあり、十分実用材料になる大きさを持っている。これらの試料の熱ヒステリシスはいずれも  $2\text{ }^\circ\text{C}$  未満であった。

(2) 図 2 に  $\text{Mn}_{1.24}\text{Fe}_{0.60}\text{Ru}_{0.16}\text{P}_{0.46}\text{Si}_{0.54}$  の熱伝導度  $\lambda$  の温度依存性を示す。virgin 状態の室温では  $4\text{ W/m K}$  近くの熱伝導度を示している。この試料を冷却していくとキュリー温度のところで急激に  $\lambda$  が減少し、相転移が完了する温度では  $1\text{ W/m K}$  程度の値となった。この物質の場合、 $\lambda$  の起源としては、格子の寄与、電子の寄与および磁気寄与が考えられる。

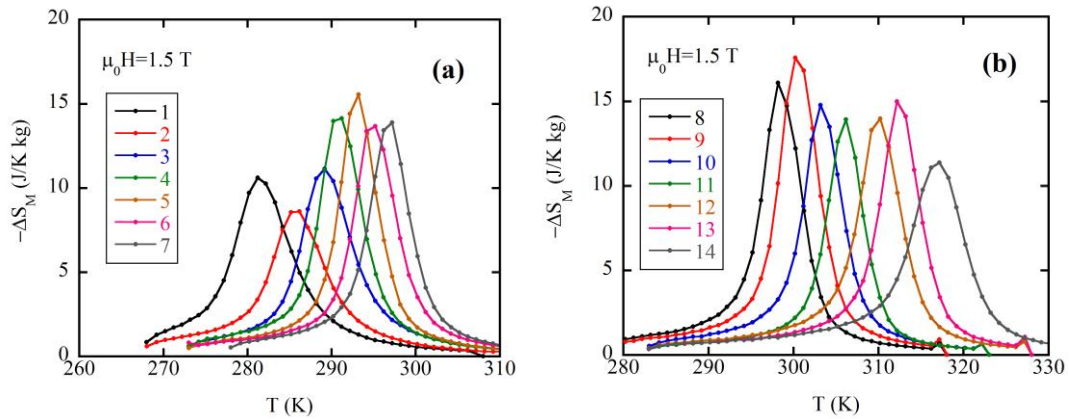


図1 (a) (b)  $\text{Mn}_{2-y}\text{Fe}_y\text{Ru}_x\text{P}_{1-z}\text{Si}_z$  ( $0.03 \leq x \leq 0.16$ ,  $y \approx 0.75$ ,  $z \approx 0.55$ )の磁気エントロピー変化の温度依存性 数字は試料の番号を表す.

電子の寄与は Wiedemann-Frantz 則から評価することができる. 青線の $\lambda_e$ は1回目の転移前における電子の寄与である. キュリー温度より上では磁気寄与はないから, virgin 状態での熱伝導度は電子の寄与と格子の寄与がほぼ同程度だといえる. これが1回目の相転移で急減したのは冷却中にクラックが発生したので電子による熱伝導が極めて小さくなったためである. 一方昇温過程では大きなジャンプは見られず, キュリー温度で小さなこぶのような異常を示すことがわかった. 詳細は論文に譲るが, この原因は格子の寄与と磁気寄与であり, 試料が合金であって, キュリー温度近傍で強磁性と常磁性の2相が共存している領域が存在することによって説明できることを示した. なお, 2相の共存はX線回折で確認されている. この試料を4回昇降温を繰り返して, 熱伝導度の温度依存性を測定(昇温時)した結果を図3に示す. 熱伝導度の温度依存性はすべて同じラインを描いている. これは一度クラックが発生した後は格子の熱伝導度はほとんど相転移に影響を受けないことを示している. すなわち試料のクラックは最初に発生すればその後はあまり増えないことがわかった. なお, 同じような結果は  $\text{Mn}_{1.30}\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.06}\text{P}_{0.49}\text{Si}_{0.51}$  についても得られている.

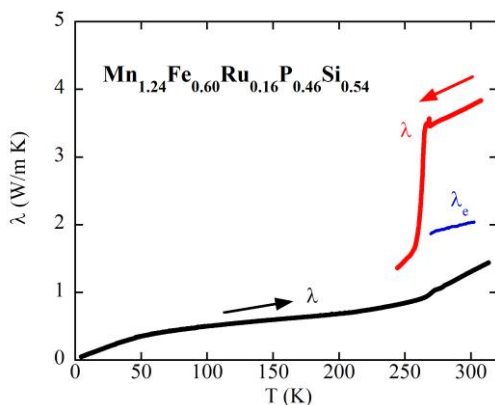


図2  $\text{Mn}_{1.24}\text{Fe}_{0.60}\text{Ru}_{0.16}\text{P}_{0.46}\text{Si}_{0.54}$  の熱伝導度の温度依存性.

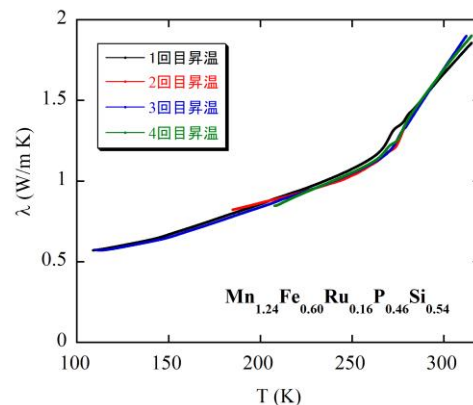


図3  $\text{Mn}_{1.24}\text{Fe}_{0.60}\text{Ru}_{0.16}\text{P}_{0.46}\text{Si}_{0.54}$  の熱伝導度の温度依存性 (繰り返し昇温時).

(3)  $\text{Mn}_{1.03}\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}$  化合物の熱伝導度の温度依存性も測定した. この場合昇温時でも室温で 3 W/m K くらいの値を示す. キュリー温度では小さな折れ曲がりが見られ, その原因も上に述べ

た合金による 2 相共存であると理解される。

(4) 固相反応でできた(MnFe)<sub>2</sub>(PSi)試料はポーラスであるので、緻密な試料を得るために試料作製プロセスの途中で溶解過程を挟み込むという手法を試みた。実際は固相反応で得た試料をアーク溶解して、その後再び熱処理を行うという手順で試料を作製した。試料は P という元素を含んでいるが、開放系のアーク溶解を行って融解させても P が蒸発することはない。溶解後の試料は Fe<sub>2</sub>P 型の構造を有しているものの、一次相転移は示さない。しかし再度熱処理することにより一次相転移を示すようになる。これはおそらく Mn と Fe が溶解直後ではランダムに複数サイトを占有しているのに対して、熱処理すると preference site を占有するためだろうと考えられる。このようにして作製した試料は固相反応のみの試料と比べて格段に強度が上がる。たとえばこの試料を液体窒素につけても試料は壊れないが、固相反応のみの試料は簡単に粉末になる。しかし溶解した試料の電気抵抗を測定してみると、強磁性に転移したとき電気抵抗が 100 倍くらい増加し、試料内部でかなりクラックが入っていることがわかった。当時ちょうどオランダで(MnFe)<sub>2</sub>(PSi)に B を添加すると強度が増大するという報告がなされたので、我々も試してみた。しかしそれは溶解過程を含む試料と同程度であった。面白いことに Ru を添加した(MnFeRu)<sub>2</sub>(PSi)では、溶解過程を含まなくても B 添加度同様の強度があることがわかった。またこの試料に溶解と再熱処理を施しても、あまり強度の増加は見られなかった。つまり Ru 添加そのものが B 添加と同じくらいの効果を持つことが明らかになった。

(5) なお、学術面では正常ホール効果が熱伝導度と同じくフェルミ速度の情報を与えるので、一次相転移物質のホール効果についても調べている。たとえば Co(SSe)<sub>2</sub>では磁場によって強磁性にすると正常ホール効果が大きく変化することを見出している。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

### ① Thermal conductivity of giant magnetocaloric Mn compounds

Hirofumi Wada, Kosuke Fukuda, Takayuki Ohnishi, Kei Soejima, Kensuke Otsubo, Keiichiro Yamashita

Journal of Alloys and Compounds 785 (2019) 445-451.

doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.188 査読有。

### ② Pressure and magnetic field effects on the valence transition of EuRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>

A. Mitsuda, E. Kishaba, T. Fujimoto, K. Oyama, H. Wada, M. Mizumaki, N. Kawamura and N. Ishimatsu

Physica B vol. **536**, (2018) 427-431.

DOI: 10.1016/j.physb.2017.10.045 査読有。

### ③ Transport Properties of EuNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> under High Pressure

H. Wada, Y. Goki and A. Mitsuda

J. Phys. Soc. Jpn. vol. 87, (2018) 034707 (7 pages).

DOI: 10.7566/JPSJ.87.034707 査読有。

### ④ Magnetocaloric properties of (MnFeRu)<sub>2</sub>(PSi) as magnetic refrigerants near room temperature

Takayuki Ohnishi, Kei Soejima, Keiichiro Yamashita and Hirofumi Wada

Magnetochemistry vol. **3** (2017) 6 (8 pages).

DOI:10.3390/magnetochemistry3010006 査読有。

### ⑤ Magnetocaloric properties of (MnFe)<sub>2</sub>PGe and (MnFe)<sub>2</sub>PSi compounds fabricated by a

melting method

M. Hirashima and H. Wada

AIP Conference Proceedings vol. **1763** (2016) 020004 (4pages).

DOI: 10.1063/1.4961337 査読有.

⑥ High-field transport properties of itinerant electron metamagnetic  $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$

Hirofumi Wada, Yoshiro Maekawa, Daichi Kawasaki

Journal of Science: Advanced Materials and Devices vol. **1** (2016) 179-184.

DOI: 10.1016/j.jsamd.2016.06.001 査読有.

⑦ 固体の熱量効果による冷却技術

I. タケウチ, K. サンデマン, 和田裕文 訳

パリティ (丸善) 11月号, (2016) 4-12. 査読無.

〔学会発表〕(計 8件)

①  $\text{EuRh}_2\text{Si}_2$  の圧力下ホール抵抗測定

大山耕平, 光田暁弘, 和田裕文

日本物理学会第74回年次大会

2019年3月14~17日 九州大学

② 遍歴電子メタ磁性体  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$  のホール抵抗測定

田邊巧祐, 光田暁弘, 和田裕文

日本物理学会第74回年次大会

2019年3月14~17日 九州大学

③ 巨大磁気熱耐効果を持つ Mn 系化合物の熱伝導度測定

福田光祐, 和田裕文

第123回日本物理学会九州支部例会

2017年12月9日 鹿児島大学

④ Transport property of  $\text{EuT}_2\text{P}_2$  (T = Ni, Co) in magnetic field

K. Tanabe

International Workshop on Multipole Physics and Related Phenomena

2017年9月24~28日

Hachimantai Royal Hotel, Iwate

⑤  $\text{EuT}_2\text{P}_2$  (T=Ni,Co)の磁場中輸送現象

田邊巧祐, 山本伊吹, 光田暁弘, 和田裕文

日本物理学会 2017年秋季大会

2017年9月21日(木)~24日(日) 岩手大学

⑥  $\text{ErCo}_2$  の高圧下のホール効果

鳩山慎太郎, 和田裕文, 光田暁弘

日本物理学会 第72回年次大会

2017年3月17~20日 大阪大学

⑦ 巨大磁気熱量効果を示す Mn 化合物の磁性

和田裕文

平成28年度磁性材料研究会

2017年1月19日 東京エッサム神田ホール

⑧【基調講演】磁気熱量効果と磁気冷凍—材料の  
立場から  
和田裕文  
日本冷凍空調学会 2016 年度年次大会  
2016 年 9 月 7～9 日 神戸大学

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年:

国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名:

ローマ字氏名:

所属研究機関名:

部局名:

職名:

研究者番号 (8 桁):

### (2)研究協力者

研究協力者氏名:

ローマ字氏名:

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。