

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 5 月 6 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K13979

研究課題名(和文)パルスおよび定常強磁場を用いた巨大磁気熱量効果の発現機構解明

研究課題名(英文) Study on the origin of giant magnetocaloric effects using pulsed and steady high magnetic fields

研究代表者

木原 工 (Kihara, Takumi)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：80733021

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)：Ni-Mn基ホイスラー合金Ni-Mn-Z (Z = Ga, In, Sn, and Sb)は、室温付近でマルテンサイト変態する際に巨大な磁気熱量効果を示すことから、磁気冷凍材料候補として注目されている。本研究では、パルス強磁場を用いてNi-Mn基ホイスラー合金の磁気熱量効果を断熱温度変化として直接測定した。パルス・定常強磁場下の磁化、比熱、磁歪、イメージング観察などの測定と組み合わせることで各自由度におけるエントロピー変化を定量的に見積った。第一原理を用いた理論計算と比較することで、状態密度の磁場応答に起因する電子エントロピー変化が磁気熱量特性の組成依存性に寄与していることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

磁気冷凍は気体冷凍に代わる次世代冷凍技術として高い注目を集めているが、これまでに発見された磁気冷凍材料の多くは磁場誘起構造相転移に伴う格子エントロピー変化を活用していたため、一次相転移特有の大きな磁場ヒステリシスによってエネルギーロスが発生するという問題があった。本研究によって、電子エントロピー変化を用いた新しい磁気冷凍材料開発の道が示された。これにより一次相転移への拘りはもはや不要となり、今後ヒステリシスによるエネルギーロスの問題を解決する可能性がある。

研究成果の概要(英文)：Ni-Mn-based Heusler alloys Ni-Mn-Z (Z = Ga, In, Sn, and Sb) have been studied extensively as a class of promising magnetocaloric materials. These materials undergo a first-order martensitic transformation accompanied by the metamagnetic phase transition. In this study, the magnetocaloric effects were measured directly as the adiabatic temperature change using the pulsed high magnetic fields. By combining magnetization, specific heat, magnetostriction, and microscopy measurements under pulsed and steady high magnetic fields, we evaluated quantitatively the electronic, magnetic, and lattice entropy. First-principle based calculations revealed that certain non-stoichiometric compositions can show a giant magnetocaloric effect attributable to the electronic entropy change.

研究分野：磁性

キーワード：磁気冷凍 磁気熱量効果 ホイスラー合金 パルス強磁場 比熱

1. 研究開始当初の背景

磁気熱量効果(MCE)は、磁性体が外部磁場の変化に応答して自発的に発熱(吸熱)する現象であり、物質内部のエントロピーの磁場変化を反映している。このMCEを応用した「磁気冷凍」は、ポンプなどの機械的な動作機構が不要なため、従来の気体冷凍に比べエネルギー変換効率が高く、かつ有害なフロンガス等を用いないことから環境負荷の少ない次世代の冷凍技術として高い注目を集めている。1997年に、 $Gd_5(Si_2Ge_2)$ が室温付近で構造相転移に伴って巨大磁気熱量効果(GMCE)を示すことが発見されて以降[1]、室温領域で動作する磁気冷凍材料の開発が世界中で盛んに行われるようになった。本研究で注目したNi-Mn基ホイスラー合金Ni-Mn-Z (Z = Ga, In, Sn, and Sb)は、室温付近で磁性の変化を伴って構造相転移(マルテンサイト変態)する際に巨大なエントロピー変化を示すことから、磁気冷凍材料候補として注目されている。しかし、マルテンサイト変態(一次相転移)特有の大きな温度・磁場ヒステリシスによりエネルギーロスが生じることや、GMCEの発現機構とその組成依存性が完全には解明されていないことが原因で磁気冷凍材料として実用可能な組成領域の発見には至っていない。

2. 研究の目的

通常MCEでは、磁性体内の電子スピンの磁場方向に配向することで、磁気エントロピーが変化する。一方Ni-Mn基ホイスラー合金では、磁場誘起マルテンサイト変態に伴い、磁気に加え格子や電子エントロピーも磁場に応答し全体として巨大なエントロピー変化が得られる。従って、その発生メカニズムを解明するためには、磁気、電子、格子エントロピーをそれぞれ個別にかつ定量的に見積もることが重要である。そこで本研究では、パルス強磁場磁気熱量測定法[2]を用いてNi-Mn基ホイスラー合金の磁気熱量効果を断熱温度変化として直接測定する。そして、強磁場下の磁化、比熱、磁歪、イメージング観察などの測定と組み合わせることで、各自由度におけるエントロピー変化を定量的に見積もる。更に、第一原理を用いた理論計算との比較により、GMCE発生の微視的起源を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

Ni-Mn基ホイスラー合金のマルテンサイト変態は、バンドヤーンテラー効果で理解されている。よって、転移に伴い結晶構造だけでなくフェルミ面近傍の状態密度変化もエントロピーに寄与する可能性がある。本研究では、Ni-Mn基ホイスラー合金における電子の遍歴性がMCEの組成依存性に与える影響を調べるため、強磁場物性測定と理論計算を用いて $Ni_{45}Co_5Mn_{36.7}In_{13.3}$ と $Ni_{50-x}Co_9Mn_{31.5}Ga_{18.5}$ ($x = 9$ and 9.7)の比較を行った。パルス・定常強磁場中の測定は、東京大学物性研究所と東北大学金属材料研究所でそれぞれ実施した。

ホイスラー合金の磁気相図は、1原子あたりの価電子数(e/a)によってある程度コントロールすることができる。このことを利用し、 $Ni_{45}Co_5Mn_{36.7}In_{13.3}$ と $Ni_{50-x}Co_9Mn_{31.5}Ga_{18.5}$ ($x = 9$ and 9.7)は、室温付近で高温の強磁性オーステナイト相から低温の常磁性マルテンサイト相へマルテンサイト変態するよう組成を調節されている。同じ13族元素であるZ = GaとInを比較することで、e/aを変えずに原子間距離を変えることができ、オーステナイト相とマルテンサイト相の磁性を変えずにバンド構造を調節することができる。

4. 研究成果

①ホイスラー合金 $Ni_{50-x}Co_9Mn_{31.5}Ga_{18.5}$ ($x = 9$ and 9.7)の磁気相図の決定

我々が過去に行った $Ni_{45}Co_5Mn_{36.7}In_{13.3}$ [3]との比較を行うために、マルテンサイト変態変態温度や各相におけるキュリー温度を調節した $Ni_{50-x}Co_9Mn_{31.5}Ga_{18.5}$ ($x = 9$ and 9.7)についてパルス強磁場磁化測定を用いて磁気相図を調べた[4]。結果、当初の目的通り $Ni_{45}Co_5Mn_{36.7}In_{13.3}$ と同様の磁気相図を得ることが出来た。加えてZ = Ga系では、磁場誘起マルテンサイト変態に伴う磁場ヒステリシスが低温に向けて減少するというZ = In系では見られなかった特異な変化が観測された。我々は、マルテンサイト相のバリエーション(双晶)構造が磁場中でゼーマンエネルギーを得るように再配列するというモデルを提案した[4]。

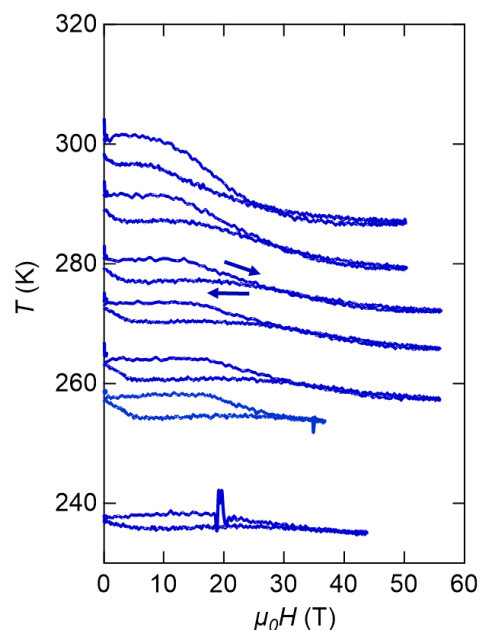


図1 $Ni_{41}Co_9Mn_{31.5}Ga_{18.5}$ のMCE

②ホイスラー合金 $\text{Ni}_{41}\text{Co}_9\text{Mn}_{31.5}\text{Ga}_{18.5}$ の磁気熱量効果の直接測定に成功

パルス強磁場磁気熱量効果測定法[2]を用いて、 $\text{Ni}_{41}\text{Co}_9\text{Mn}_{31.5}\text{Ga}_{18.5}$ の磁気熱量効果を断熱温度変化として直接測定することに成功した[5]。図1に示すように、磁場誘起マルテンサイト変態に伴い急激な温度降下（負のMCE）が観測された。この負のMCEは、転移磁場近傍だけでなく、磁場誘起オーステナイト相においても観測された。これは、 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$ とは大きく異なる温度変化であり、強磁性相の磁気エントロピーのみでは説明できないことを示している。

③実験データと理論計算の比較により電子エントロピーに起因する特異な磁気熱量効果発現機構の解明

定常強磁場中の比熱測定により、 $\text{Ni}_{41}\text{Co}_9\text{Mn}_{31.5}\text{Ga}_{18.5}$ では転移前後で電子比熱係数に大きな差が見られ、状態密度変化に伴う電子エントロピーがMCEに大きく関係していることが分かった。そこで、第一原理計算を用いて $\text{Ni}_{41}\text{Co}_9\text{Mn}_{31.5}\text{Ga}_{18.5}$ と $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$ における状態密度およびその正方晶歪依存性を調べた（図2）。結果、マルテンサイト相の基底状態がフェリ磁性の場合のみ状態密度が強い正方晶歪依存性を示すことが明らかとなった。 $\text{Ni}_{41}\text{Co}_9\text{Mn}_{31.5}\text{Ga}_{18.5}$ と $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$ とでは、磁性原子間の距離の違いを反映してマルテンサイト相の基底状態における磁気構造に違いが見られており、フェリ磁性が実現している $\text{Ni}_{41}\text{Co}_9\text{Mn}_{31.5}\text{Ga}_{18.5}$ では、状態密度が磁場に敏感に応答するところが明らかとなった。

まとめ

本研究によって、 $\text{Ni}_{41}\text{Co}_9\text{Mn}_{31.5}\text{Ga}_{18.5}$ と $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$ の磁気熱量特性の違いは、マルテンサイト相の磁性の違いを反映した電子エントロピー変化の違いによって説明できることが明らかとなった。今後、磁気構造とバンド構造との結合およびその組成依存性を詳しく調べることで、電子エントロピーを積極活用した新しい磁気冷凍材料の開発が期待できる。

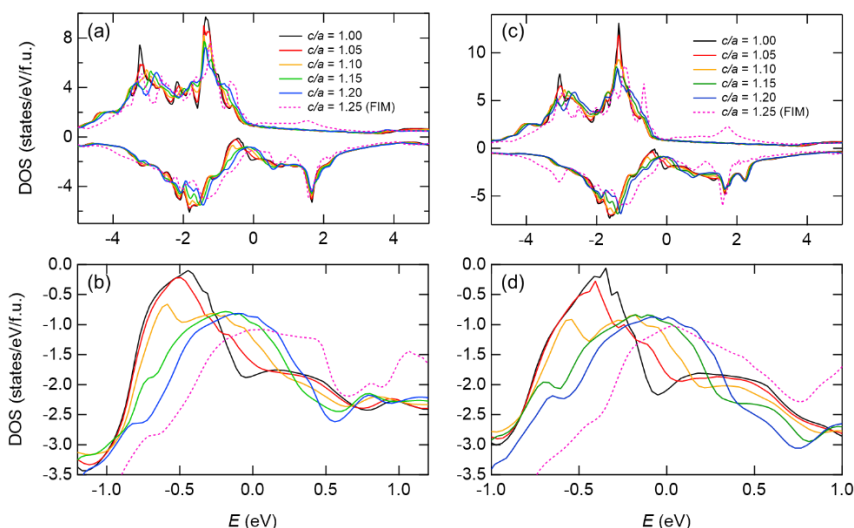


図2 第一原理計算による $\text{Ni}_{41}\text{Co}_9\text{Mn}_{31.5}\text{Ga}_{18.5}$ [(a), (b)] および $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$ [(c), (d)] の状態密度

参考文献

- [1] V. K. Pecharsky and K. A. Gshcneindner, *Phys. Rev. Lett.*, **78** 4494 (1997).
- [2] T. Kihara, Y. Kohama, Y. Hashimoto, S. Katsumoto, and M. Tokunaga, *Rev. Sci. Instrum.*, **84** 074901 (2013).
- [3] T. Kihara, X. Xu, W. Ito, R. Kainuma, and M. Tokunaga, *Phys. Rev. B*, **90** 214409 (2014).
- [4] T. Kihara, X. Xu, A. Miyake, Y. Kinoshita, M. Tokunaga, Y. adachi, and T. Kanomata, *Scripta Mater.*, **181** 25 (2020).
- [5] T. Kihara, T. Roy, X. Xu, A. Miyake, M. Tsujikawa, H. Mitamura, M. Tokunaga, Y. Adachi, and T. Kanomata, *Phys. Rev. Materials*, **5** 034416 (2021).

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 0件）

1. 著者名 Xu Xiao, Okada Hironari, Chieda Yusuke, Aizawa Naoki, Takase Daiki, Nishihara Hironori, Sakon Takuo, Han Kwangsik, Ito Tatsuya, Adachi Yoshiya, Kihara Takumi, Kainuma Ryosuke, Kanomata Takeshi	4. 巻 12
2. 論文標題 Magnetoresistance and Thermal Transformation Arrest in Pd ₂ Mn _{1.4} Sn _{0.6} Heusler Alloys	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 2308 ~ 2308
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma12142308	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 Kihara T., Xu X., Miyake A., Kinoshita Y., Tokunaga M., Adachi Y., Kanomata T.	4. 巻 181
2. 論文標題 High-field magnetization and magnetic phase diagram of metamagnetic shape memory alloys Ni ₅₀ CoMn _{31.5} Ga _{18.5} (x=9 and 9.7)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 25 ~ 29
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2020.02.009	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 Kanomata T., Nishihara H., Osaki T., Doi M., Sakon T., Adachi Y., Kihara T., Obara K., Shishido T.	4. 巻 503
2. 論文標題 Magnetic properties of ferromagnetic Heusler alloy Co ₂ NbGa	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Magnetism and Magnetic Materials	6. 最初と最後の頁 166604 ~ 166604
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmmm.2020.166604	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 Kihara T., Nojiri H., Narumi Y., Oshima Y., Kindo K., Heesing C., Schnack J., Muller A.	4. 巻 99
2. 論文標題 Evidence of low-energy singlet excited states in the spin-1/2 polyhedral clusters {Mo ₇ V ₃₀ } and {W ₇ V ₃₀ } with strongly frustrated kagome networks	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 064430-1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.99.064430	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 -

1. 著者名 Xu Xiao, Kihara Takumi, Miyake Atsushi, Tokunaga Masashi, Kanomata Takeshi, Kainuma Ryosuke	4. 巻 466
2. 論文標題 Magnetic-field-induced transition for reentrant martensitic transformation in Co-Cr-Ga-Si shape memory alloys	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Magnetism and Magnetic Materials	6. 最初と最後の頁 273 ~ 276
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmmm.2018.07.011	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7件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 木原工, Xiao Xu, 三宅厚志, 木下雄斗, 徳永将史, 安達義也, 鹿又武
2. 発表標題 メタ磁性形状記憶合金Ni50-xCoxMn31.5Ga18.5 (x = 9 and 9.7)における磁場誘起バリエーション再配列
3. 学会等名 強磁場科学研究会「強磁場コラボラトリーによる強磁場科学の新展開」
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木原工, Xiao Xu, 三宅厚志, 木下雄斗, 徳永将史, 安達義也, 鹿又武
2. 発表標題 メタ磁性形状記憶合金Ni50-xCoxMn31.5Ga18.5 (x = 9 and 9.7)の磁気相図
3. 学会等名 日本金属学会春期講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 木原工, Xiao Xu, 三宅厚志, Tufan Roy, 三田村幸裕, 徳永将史, 安達義也, 鹿又武
2. 発表標題 メタ磁性形状記憶合金Ni50-xCoxMn31.5Ga18.5 (x = 9 and 9.7)の磁気熱量効果測定
3. 学会等名 日本金属学会春期講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Kihara, X. Xu, A. Miyake, M. Tokunaga, Y. Adachi, T. Kanomata
2. 発表標題 Direct Measurement System of Magnetocaloric Effect under Pulsed High Magnetic Field and its Application to Metamagnetic Shape Memory alloys
3. 学会等名 Thermag VIII (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Kihara, X. Xu, A. Miyake, M. Tokunaga, Y. Adachi, T. Kanomata
2. 発表標題 Magnetic and Magnetocaloric Properties in Metamagnetic Shape Memory Alloys NiCoMnGa and NiCoMnIn
3. 学会等名 International Conference on Research in High Magnetic Fields (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 木原工, 許翕, 三宅厚志, 徳永将史, 三田村裕幸, 安達義也, 鹿又武
2. 発表標題 メタ磁性形状記憶合金におけるマルチカロリック効果の研究
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 木原工, 許翕, 三宅厚志, 徳永将史, 三田村裕幸, 木下雄斗, Tufan Roy, 安達義也, 鹿又武
2. 発表標題 メタ磁性形状記憶合金NiCoMnGaおよびNiCoMnInの電子構造とその強磁場効果
3. 学会等名 日本物理学会年次大会
4. 発表年 2019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
---------	---------