

令和 5 年 5 月 29 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05254

研究課題名(和文) 一次相転移を利用した液体水素～窒素温度領域における磁気冷凍材料の開発

研究課題名(英文) Development of magnetic refrigerant materials in liquid H<sub>2</sub> - liquid N<sub>2</sub> temperature range by utilizing 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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は液体水素温度から液体窒素温度領域での磁気冷凍材料の開発することで、開発目標は5Tにおける磁気エントロピー変化が30 J/K kg以上、熱ヒステリシスが1 K程度である。われわれは低温で強磁性から反強磁性に一次相転移するGd<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub>に着目した。この物質は43 Kで25 J/K kgの磁気エントロピー変化を示す。われわれはGeをSiで置換した系において40～120 Kの温度範囲において、上記の条件を満たす磁気冷凍材料の開発に成功した。また、Siを置換すると一次相転移温度も磁気エントロピー変化も増加する。この現象は強磁性から反強磁性への一次相転移に起因することも明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではあらたに低温で巨大磁気熱量効果を有する磁気冷凍材料を開発することができた。この結果は水素や天然ガスの液化に磁気冷凍を応用する上で大変有益であり、その意義は大きい。磁気冷凍材料に一次相転移を示す物質を使うという考えはわれわれによって提案されているが、これまで室温磁気冷凍材料の候補となる物質はすべて一次相転移物質であり、またその中で日本の寄与が大きいことは特筆される。また本研究では一次相転移温度が上昇するとき磁気エントロピー変化が増大するメカニズムも解明することができた。このことは今後の物質開発においても有用であり、その学術的意義も大きいといえる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of the present study is development of magnetic refrigerant materials working in liquid H<sub>2</sub> - liquid N<sub>2</sub> temperature range. The target values of the magnetic entropy change and the thermal hysteresis are 30 J/K kg and 1 K, respectively. We focused on Gd<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub>, which undergoes a first-order magnetic transition (FOMT) from a ferromagnetic state to an antiferromagnetic state on heating. We succeed in developing magnetic refrigerant materials with the target values between 40 and 120 K by substituting Si for Ge. We noticed that the substitution of Si for Ge increases both the FOMT transition temperature and the magnetic entropy change. This is unusual, because the entropy change is expected to decrease, when the FOMT transition temperature is raised. We have successfully explained this behavior by taking account of temperature dependence of magnetic entropy change in both the ferromagnetic and antiferromagnetic states.

研究分野：磁性物理学

キーワード：磁気冷凍材料 磁気熱量効果 液体水素 一次相転移

### 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、環境にやさしく省エネルギーであることから注目を集めている。これまで磁気冷凍は室温近傍での応用が考えられてきたが、今後はより強い磁場が利用可能な液体水素～液体窒素温度の低温での応用が見込まれる。水素はカーボンフリーのクリーンなエネルギー材料であるが、輸送や貯蔵には液体であることが不可欠であり、超伝導マグネットも利用できることで磁気冷凍の応用には都合がよい。申請者はかなり以前からこのことを指摘してきたが、2018年にはJST 未来社会創造事業において「磁気冷凍技術による革新的水素液化化システムの開発」プロジェクトが開始され、ようやく気が熟してきた感がある。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、これまでいろいろな温度領域で磁気冷凍材料の開発を行ってきた。低温領域でもすでに  $\text{ErCo}_2$  や  $\text{HoCo}_2$  などが磁気冷凍材料として有望であることを報告している。ごく最近これらの物質を組み合わせた  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Er}_x)\text{Co}_2$  がすぐれた磁気冷凍材料となることが NIMS から発表されているが、新たに優れた材料を開発することは磁気冷凍実現のために極めて重要であり、2019年から本研究が開始したことは時宜を得たものであると言える。

### 2. 研究の目的

研究の目的は一次の磁気相転移を利用した液体窒素から液体水素温度領域の磁気冷凍材料の開発である。材料開発の具体的な数値目標として、5Tの磁場を加えたとき、磁気エントロピーの変化  $\Delta S_M$  の最大値を  $30 \text{ J/K kg}$  とする。この値は室温磁気冷凍材料の代表的な値より大きい。液体水素温度では超伝導磁石が使えるので目標値もその分大きく設定している。また、熱ヒステリシスは 1K 以下を目指す。さらに今後は電子状態の計算により材料の性能予測を行うことが必要になってくる。そこで本研究ではこれまでわれわれが対象としてきた物質に対して電子状態の計算を行い、物性の計算値と実験値の比較を行うことも目的とした。

### 3. 研究の方法

希土類化合物、遷移金属化合物など低温で一次相転移を示す物質の文献調査を行い、その中からもっとも磁気冷凍材料として有望な物質を選択し、試料作製と磁気熱量効果の測定を行う。この段階で上記の数値目標に適合しそうなものを絞り込む。さらに熱処理条件の変更や第三元素の添加によって磁気熱量効果の大きな温度範囲をコントロールするとともに、熱ヒステリシスの低減化を目指す。物性値の実験と計算の比較については大阪大学産業科学研究所と共同研究を行い、これまで研究を行ってきた  $\text{Co}(\text{Si}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ 、 $\text{ErCo}_2$ 、 $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_{13}$  などについて電子状態を計算するとともに、今回は輸送現象であるホール効果の実験値と計算値の比較を行った。

### 4. 研究成果

最初の 1.5 年は文献から有望物質を探し出し、試料作製と磁気熱量効果の測定を通して作製が可能で数値目標を達成できそうな物質の絞り込みを行った。この絞り込みに長い時間を要したのはコロナ禍によって研究が進展しなかったことも一因である。その中で最も有望と思える物質が  $\text{Gd}_5\text{Ge}_4$  であった。この物質は直方晶  $\text{Sm}_5\text{Ge}_4$  型構造をもち、基底状態は反強磁性でネール温度  $T_N$  は 130 K くらいである。 $\text{Gd}_5\text{Ge}_4$  に低温で磁場を加えると強磁性が誘起される。強磁性のまま温度を上げるとある温度で強磁性から反強磁性に一次相転移し、その後  $T_N$  で常磁性になる。強磁性から反強磁性になる一次相転移温度  $T_C$  は 20～60 K で磁場に依存する。この物質の  $\Delta S_M$  は 5T の磁場を加えたとき、 $25 \text{ J/K kg}$  くらいである。興味深いのは Ge を Si で置換すると  $T_C$  が増加し、 $\Delta S_M$  や断熱温度変化  $\Delta T_{ad}$  が増加することである。ただし Si が 20% を超えると結晶構造が変化する。なお、Si を 50% を置換した  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  は室温で巨大磁気熱量効果を示す物質として名高い。そこで  $\text{Gd}_5\text{Ge}_4$  の Ge や Gd をさまざまな元素で置換し、その磁気熱量効果を調べることとした。以下に代表例として  $\text{Gd}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_4$ 、 $\text{Gd}_5(\text{Ge}_{1-y}\text{Ga}_y)_4$ 、 $(\text{Gd}_{1-w}\text{La}_w)_5\text{Ge}_4$  の結果を示す。試料はすべてアーク溶解で作製し、 $\text{Gd}_5(\text{Ge}_{1-y}\text{Ga}_y)_4$  を除いて真空中で 950℃、一週間のアニールを施した。 $\text{Gd}_5(\text{Ge}_{1-y}\text{Ga}_y)_4$  は未熱処理のものを測定に用いている。

#### (1) $\text{Gd}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_4$

Si を置換すると低温での反強磁性は消えて最初から強磁性になる。しかし  $x=0.20$  までは途中の温度で強磁性から反強磁性に一次相転移する振る舞いが観測された。この一次相転移温度  $T_C$  は磁場 5T では  $x=0$  で 50 K くらいであるが、 $x=0.20$  では 120 K 近くまで上昇する。一方反強磁性が常磁性になるネール温度  $T_N$  はあまり組成に依存せず 130 K くらいであった。反強磁性の温度領域では磁場をかけるとメタ磁性転移が起こり強磁性が誘起されることも確認されている。図 1 に  $\text{Gd}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_4$  の  $\Delta S_M$  の温度依存性を示す。磁場は 5T を引加した場合の値で、以下のグラフも同様である。いずれの組成でも  $\Delta S_M$  の温度依存性は大きなピークを示し、一次相転移の特徴である巨大磁気熱量効果が観測された。 $|\Delta S_M|$  のピークの値は  $x=0$  では  $25 \text{ J/K kg}$  であるが、 $x$  が増えるにしたがって増加し、 $x=0.10$  では  $25 \text{ J/K kg}$  では  $37 \text{ J/K kg}$  とほぼ 1.5 倍の大きさに達し

ている。ふつう一次相転移では交換相互作用が大きく変わらない限り、相転移温度が上昇すれば  $|\Delta S_M|$  のピークは小さくなるので、これは極めて珍しい現象であり、のちに考察する。さらに  $x$  が増えると  $|\Delta S_M|$  のピークは減少するが、それでも  $|\Delta S_M|$  のピークは 30 J/K kg を維持している。なお、 $x = 0.20$  で熱ヒステリシスを調べたところ、その幅は 1K レベルであることがわかった。このことは室温で巨大磁気熱量効果を示す  $Gd_5Si_2Ge_2$  の熱ヒステリシスが 7~8 K と大きいことと対照的である。 $x = 0$  の熱ヒステリシスは 2~3 K であるので、Si の添加は熱ヒステリシスの低減にも価値のあることが明らかになった。

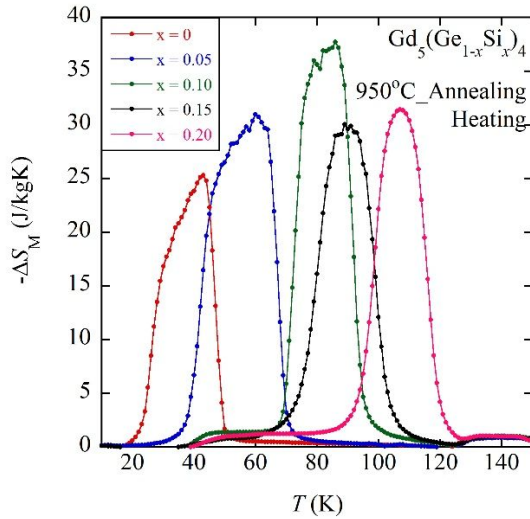


図 1  $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$  の  $\Delta S_M$  の温度依存性 (磁場 5T)。

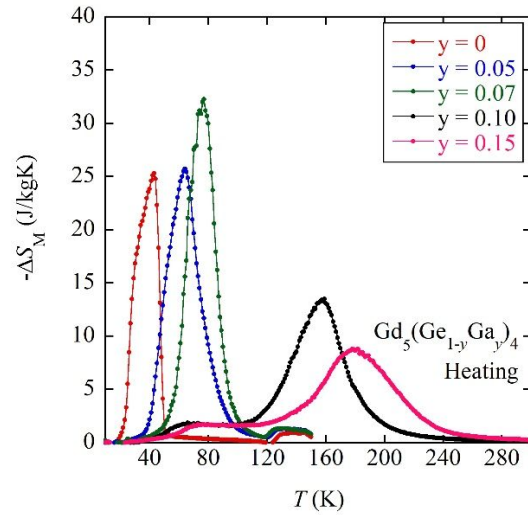


図 2  $Gd_5(Ge_{1-y}Ga_y)_4$  の  $\Delta S_M$  の温度依存性 (磁場 5T)。

### (2) $Gd_5(Ge_{1-y}Ga_y)_4$

この系は熱処理を施すと磁化が大きく減少する。一方未熱処理 (as cast) の試料は強磁性が安定になり磁化は大きい。おそらく熱処理によって相分離が起こるものと想像される。as cast の試料では、 $y = 0.07$  までは強磁性から反強磁性への一次相転移が観測され、 $T_C$  も  $y = 0.07$  で 80 K くらいまで増加する。この組成範囲では反強磁性状態の磁化曲線にメタ磁性的なふるまいも観測される。またネール温度  $T_N$  も 130 K くらいで組成変化しない。一方  $y = 0.10$  を超えると反強磁性状態がなくなり強磁性から直接常磁性へ転移する。この温度 (キュリー温度) は  $y = 0.10$  で 160 K、 $y = 0.15$  で 180 K くらいであり、二次相転移的である。つまり強磁性が消失する温度は  $y = 0.07$  では 80 K であるのに  $y = 0.10$  では 160 K にジャンプしていることがわかった。なぜ急増するのかはわからないが、この強磁性消失温度がネール温度である 130 K を超えてしまうと、強磁性から反強磁性に相転移できず、直接常磁性に相転移するので二次相転移になることは理解できる。この系の  $\Delta S_M$  の温度依存性を図 2 に示す。一次相転移の組成範囲では  $|\Delta S_M|$  のピークの値が 30 J/K kg に達するものもあるが、二次相転移になるとピーク値は小さくなり、またピークもブロードになることがわかった。なお、一次相転移を示す  $y \leq 0.07$  では 130 K 付近に反強磁性 - 常磁性転移による小さな磁気エントロピーの変化が観測されている。熱ヒステリシスは 2~3 K で母物質の  $Gd_5Ge_4$  と同じくらいであった。なお、Ga の代わりに Al を置換しても似たような振る舞いが観測されている。

### (3) $(Gd_{1-w}La_w)_5Ge_4$

La を置換元素に選んだのは同じ希土類で非磁性元素であるからである。 $(Gd_{1-w}La_w)_5Ge_4$  では  $w = 0.15$  まで基底状態は反強磁性であり、磁場をかけて強磁性になった後は  $T_C$  で強磁性 - 反強磁性転移が観測され、 $T_N$  で常磁性になる。 $T_C$  は  $w$  とともに直線的に増加するが、 $w = 0.15$  で 65 K くらいで Si 置換や Ga 置換に比べると上昇幅は小さい。この系の  $\Delta S_M$  の温度依存性を図 3 に示す。すべて一次相転移による大きなピークが観測されたが、全体的にあまり大きく変化していない感じである。ただし  $T_N$  は  $w$  の増加とともに低下しているようだが、これは磁性元素が減っているためであろう。なお  $w = 0.10$  の熱ヒステリシスは 5 K くらいで、 $Gd_5Ge_4$  とよりも大きくなっていることもわかった。これまで Gd を非磁性の Sc で置換した系の磁性は報告されているが、この場合も La と同様の結果が得られている。しかし同じ非磁性の Y や Lu を 5% 置換すると強磁性が壊れてしまい反強磁性が安定になり、磁気熱量効果も小さくなることが本研究で明らかになった。原子半径は La が一番大きく、Sc が一番小さいので、これらの結果は磁性の変化が置換元素の大きさに依存しているわけではないことを示している。

以上のことから今回の研究の結果 30 K ~ 120 K の温度範囲では  $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$  は大きな  $\Delta S_M$  と小さな熱ヒステリシスを示し、磁気冷凍材料として大変有望であることがわかった。この 120 K は当初設定した液体窒素温度を超えるが、最近では天然ガスの液化温度でも磁気冷凍を応用しようという試みがありその温度範囲には入っている。

最後に  $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$  や  $Gd_5(Ge_{1-y}Ga_y)_4$  で  $T_C$  が上昇すると  $|\Delta S_M|$  のピークの値が増加する理由を考察する。図 4(a) に普通の磁性体の磁気エントロピーの温度依存性の模式図を示す。この物質が二次相転移を示す場合の転移温度を  $T_C'$  とする。もし  $T_C$  で強磁性から常磁性への一次相転移を示せば磁気エントロピーの差は図の  $\Delta S_M$  になり、これがほぼ磁気エントロピー変化のピーク値に相当する。したがって  $T_C$  が  $T_C'$  に近づくほど  $\Delta S_M$  は小さくなるのがわかる。

一方、本系のように強磁性から反強磁性への相転移が起こる場合、それぞれの相の磁気エントロピーの温度依存性は図 4(b) のように描かれる。ここで強磁性（青色）の二次相転移温度  $T_C'$  は反強磁性（赤色）のネール温度  $T_N$  よりも高くなければならない。そうでないと反強磁性相が出現しないからである。ここで赤色の線にしても青色の線にしても磁気エントロピーは低温では緩やかに上昇し、中間の温度で急増し、 $T_C'$  や  $T_N$  で一定値に達するのが特徴である。そのため、もし強磁性から反強磁性への一次相転移が低温の  $T_{C1}$  で発生すれば、両者のエントロピーの差  $\Delta S_{M1}$  は小さい。しかし反強磁性のエントロピーが急増する  $T_{C2}$  で一次相転移が起こればエントロピーの差  $\Delta S_{M2}$  は  $\Delta S_{M1}$  よりも大きくなる。さらに一次相転移温度が上昇し  $T_{C3}$  になると両相のエントロピーは最大値に近くなっているので  $\Delta S_{M3}$  は再び小さくなる。このように考えれば、 $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$  や  $Gd_5(Ge_{1-y}Ga_y)_4$  で  $T_C$  が上昇すると  $|\Delta S_M|$  のピークが大きくなることは理解される。また、この考察から巨大磁気熱量効果が発現するためには強磁性から反強磁性に一次相転移することが不可欠で、 $Gd_5Ge_4$  系ではネール温度が 130 K で留まっていることも考慮すれば、巨大磁気熱量効果は 130 K 以下でなければ現れないことも結論される。

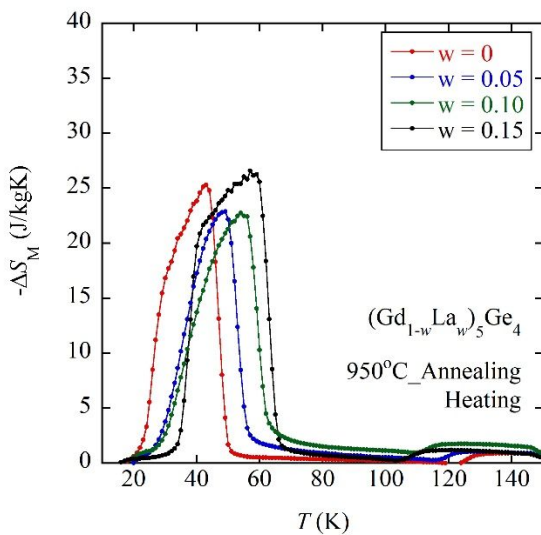


図 3  $(Gd_{1-w}La_w)_5Ge_4$  の  $\Delta S_M$  の温度依存性 (磁場 5T)

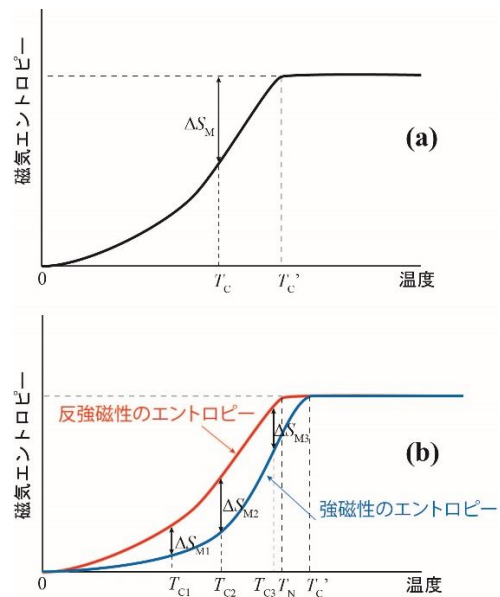


図 4 磁気エントロピーの温度変化の模式図。(a) は普通の (反) 強磁性の場合。(b) は異なる磁気相転移温度を持つ強磁性と反強磁性の場合。

$Co(S_{1-x}Se_x)_2$ ,  $ErCo_2$ ,  $Lu(Co_{1-x}Al_x)_{13}$  など電子状態の計算では、正常ホール係数の計算を行った。詳細は省略するが強磁性状態では計算値と実験値とよい一致を示すことがあきらかになった。今後遍歴電子系での理論が進展し、磁気エントロピーの理論式が導かれれば計算機による巨大磁気熱量効果物質の探索も可能になると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kosuke Tanabe, Shintaro Hatoyama, Hirofumi Wada, Alexander V. Andreev, Kunihiko Yamauchi, Tamio Oguchi, Hisatomo Harima	4. 巻 undecided
2. 論文標題 Hall effect of RCo <sub>2</sub> (R= Er and Lu) compounds	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 J. Alloys Compd.	6. 最初と最後の頁 accepted
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2023.170743	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 該当する

1. 著者名 Kosuke Tanabe, Yoshiro Maekawa, Hirofumi Wada, Kunihiko Yamauchi, Tamio Oguchi and Hisatomo Harima	4. 巻 557
2. 論文標題 Hall effect of itinerant electron metamagnet Co(S <sub>1-x</sub> Se <sub>x</sub> ) <sub>2</sub>	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Magn. Magn. Mater.	6. 最初と最後の頁 169460-1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmmm.2022.169460	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 Kei Soejima, Kensuke Otsubo, Takayuki Ohnishi, and Hirofumi Wada	4. 巻 34
2. 論文標題 Large magnetocaloric effect of Ge-doped (MnFeRu) <sub>2</sub> (PSi) above room temperature	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Supercond. Nov. Magn.	6. 最初と最後の頁 2879-2884
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10948-021-05995-8	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 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 白木陽, 和田裕文
2. 発表標題 Gd <sub>5</sub> (Ge <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> ) <sub>4</sub> (M=Si, Ga, Sn) の磁気熱量効果
3. 学会等名 第128回 日本物理学会九州支部例会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田邊巧祐, 和田裕文, 前川佳朗, 山内邦彦, 小口多美夫, 播磨尚朝
2. 発表標題 遍歴電子メタ磁性体 $\text{Co}(\text{S}1-x\text{Sex})_2$ のホール効果
3. 学会等名 第128回 日本物理学会九州支部例会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 和田 裕文, 白木 陽, 木下 啓也
2. 発表標題 Gd5Ge4 系の磁気熱量効果
3. 学会等名 2022年度 固体冷媒冷凍技術連絡会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田邊巧祐, 鳩山慎太郎, 前川佳朗, 船島洋紀, 光田暁弘, 和田裕文
2. 発表標題 ErCo <sub>2</sub> , CoS <sub>2</sub> のメタ磁性転移と電子/磁気構造
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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------