

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25600077

研究課題名(和文)磁気熱量効果測定のための高精度磁場中示差走査熱量計の開発

研究課題名(英文)Development of differential scanning calorimetry in magnetic field for magnetocaloric effect

研究代表者

和田 裕文(Wada, Hirofumi)

九州大学・理学(系)研究科(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) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：磁気熱量効果とは磁性体に磁場を加えた場合の温度変化やエントロピー変化である。磁気冷凍は磁気熱量効果を用いた冷凍法であり、環境に優しく省エネルギーが図れることから、最近大いに注目されている。とくに一次相転移物質は潜熱を発生するので、巨大磁気熱量効果材料として期待されている。本研究は一次相転移物質の磁気熱量効果を正しく測定する方法として示差走査熱量計(DSC)に着目し、磁場中で作動するDSCの製作を行った。現在までにゼロ磁場中で一次転移物質の吸熱ピークを精度よく測定することに成功した。今後磁場中での測定を行う予定である。

研究成果の概要(英文)：Magnetocaloric effect (MCE) means the isothermal entropy change or the adiabatic temperature change by application/removal of a magnetic field. Magnetic refrigeration based on MCE is expected to be forthcoming technology, because of its energy efficiency and environmental safety. Recently, several systems undergoing a first-order magnetic transition (FOMT) have been found to exhibit giant MCEs. However, it is difficult to estimate the isothermal entropy change of FOMT systems, correctly, because the commercial specific heat measurement system is inadequate for a sharp phase transition. In this study, we focus on differential scanning calorimeter (DSC), which is often used to measure the latent heat of materials. The purpose of this study is to construct a DSC in magnetic fields. We used Peltier elements as heat sensors. We have successfully measured the endothermic peak of MnFeSiP compounds near room temperature in zero field. The measurements in magnetic fields are in progress.

研究分野：磁性物理学

キーワード：磁気熱量効果 示差走査熱量計 一次相転移

1. 研究開始当初の背景

磁場による磁性体の温度変化やエントロピー変化を磁気熱量効果という。磁気冷凍は磁気熱量効果を用いた冷凍法であり、環境にやさしく、省エネルギーが図れることから、最近大いに注目が集まっている。特に 2000 年代前半に巨大磁気熱量効果を示す一次転移物質が見出されて以来、一次転移物質は磁気冷凍材料の候補として精力的に研究されている。ところで一次転移の場合には等温磁気エントロピー変化 ΔS_M や断熱温度変化 ΔT_{ad} の温度依存性を正確に求める方法が確立していない。このため磁気熱量効果は間接的な方法で評価されることが多く、信頼性のあるデータが得られているケースは少ない。

2. 研究の目的

そこでわれわれは相転移の熱分析の研究によく用いられる示差走査熱量計 (DSC) を超伝導磁石や電磁石と組み合わせる方法を提案する。DSC とは試料と参照物質を一定の昇温速度で加熱または冷却している炉の中に置き、両者の温度を同じにするために必要なエネルギーを測定するもので一次転移物質の潜熱も測定できる。本研究では磁場中で精度よく熱量を測定できる DSC 装置を作製することを目的とする。

また測定の対象物である Mn 化合物と Co 化合物はそれぞれ揮発性の高い S や P や S を含んでいるため、通常は密閉容器内で固相-気相反応により作製されるので非常にポラスである。DSC では速やかに熱が試料に伝わることを要求されるので、測定に適したバルク状の試料の作製も行い、あわせて間接的な方法で磁気熱量効果を測定し巨大磁気熱量効果が発現していることの確認を行う。

3. 研究の方法

DSC についてはこれまでに国内外で報告されている種々の方法を検討した。これまでの装置は磁気熱量効果の測定を目指したものではないが、微小な試料を高感度で測定する方法がいろいろ考案されている。その結果、サーモジュールを用いて標準試料と測定試料の温度差を計測する方法を採用することにした。また一定速度での昇温・降温についてもサーモジュールを用いることにした。この方法では昇温過程だけでなく降温過程についても測定することができる。本研究で用いる DSC は熱流束型である。研究開始当初われわれは試料容器の周りを断熱セルで囲み、高真空中で精密な温度コントロールを行いつつ、一定速度で昇温する方法を描いていた。しかしその後の調査で周りを高真空にするのではなく、何重ものシールドを配置し、温度をゆっくりと変化させることにより断熱的に変化させる方法が千葉大学で開発されていることを知った。そこで本研究でもこの方式を採用している。

図 1 は本研究で作製した DSC の試料部分の

構造図である。中央にある 2 つの黒い小さな部分が試料と標準物質を載せるサーモジュールでその温度差を測定する。

第 3 インナーカバーから第 2 カバーまでの 4 つのシールドがついており、これで温度の均一化と断熱化が図られている。第一ステージの下にある黒い部分がサーモジュールでこれに通電することにより、昇温、降温を行う。温度は第一ステージに取り付けてある Pt 温度計によって測定する。

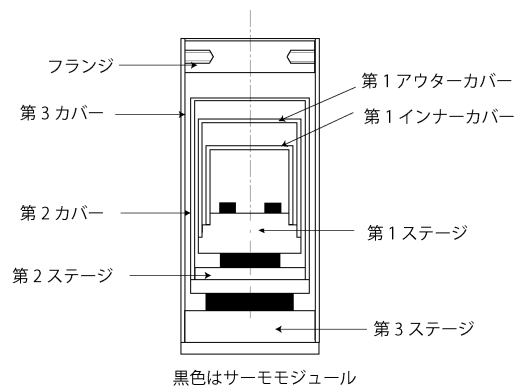


図 1 DSC 装置の構造図

4. 研究成果

今回作製した DSC 装置の写真を図 2 に示す。中央に見えるのが第 1 ~ 第 3 ステージをくみ上げたもので、一番上に見える黄色の四角部分がサーモジュールである。このサーモジュールにはフェローテック社のミニチュアサーモジュール 9500/007/012M を用いた。この素子の起電力は 7.8mV/K である。試料はこのモジュールの上にアルミ箔を介しておかれる。また同じ面上には小型の Pt 温度計が取り付けられている。第 1 インナーカバー、第 1 アウターカバー、第 2 カバーはそれぞれ入れ子の構造になっており、手でステージにはめ込むことができる。第 3 カバーにはヒーターが巻いてある。これは超伝導マグネットに入れるときに用いられる。超伝導マグネットは内側に温度可変インサートがあり、そのなかに DSC 装置が装着される。

このため装置は奥に見えるロッドの先端に取り付けられるようになっている。われわれの超伝導マグネットは液体ヘリウムを用いるため、温度可変インサートは最高 200K までしか温度制御できない。それ以上にコントロールするために第 3 カバーにヒーターを巻き、フランジに取り付けたシリコンダイオード温度計を用いて温度コントローラにより制御される。試料のセットにはすべてのカバーを外さなければならないので、DSC 部分は写真のようにロッドから取り外して分解される。写真ではリード線がロッドのフランジと接続されたままになっているが、第 3 ステ

ージの下に電子回路用のコネクタがあり、そのコネクタが取り外し可能になっている。サーモモジュールの温度差は電圧として検知されるが、高精度に測定するためケースレー社のナノボルトメータを用いた。また昇温・降温用のサーモモジュールへの電源はアジレント社の E3600 を用いている。それ以外に Pt 抵抗温度計測定用の DC 電流源と電圧計および温度コントローラが装置につながっている。すべての測定器は GPIB を介してコンピュータに接続されており、Labview のプログラムによって測定されるようになっている。



図 2 作製した装置の写真

ゼロ磁場で装置の精度を確認するため、本体をガラスデューワールに入れ、真空にして温度を安定させてベースラインを測定した。その結果、1 時間で $\pm 10\text{mK}$ 程度の安定性があることがわかった。

熱流束型の DSC では、2 つのサーモモジュールの起電力差を ΔE とすると、

$$\Delta E = K (C_s - C_r) dT/dt$$

の関係が成り立つ。ここで C_s , C_r はそれぞれ標準物質と試料の熱容量、 dT/dt は昇温速度であり、 K は装置定数である。まず K を測定するために、標準物質の測定を行った。ここで試料のほうは空にしてある。標準物質に Cu を選び、Cu の比熱の文献値を用いることによって K を決定した。 K は緩やかに温度変化していることも確認された。またその値の確認を行うために Ga の融解熱の測定を行ったが、これはきれいな曲線が得られなかった。この理由をよくわかっていない。実際のところ次に述べるように Mn 化合物については測定できているので特に問題ないように思われる。

巨大磁気熱量効果を示す Mn 化合物についての測定結果の例を図 3 に示す。この物質は一

次転移を示し、大きな潜熱を持つことが知られているが、本研究の装置で大きな吸熱ピークが観測された。またその値も市販の DSC の装置で測定した値と余り変わらないことも確認された。

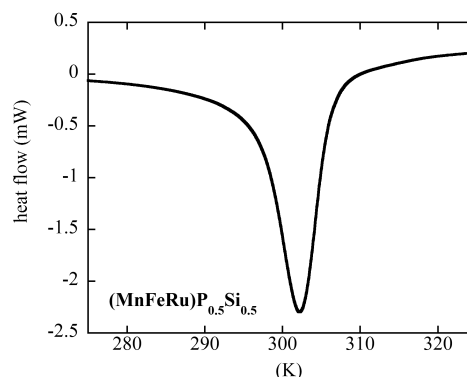


図 3 ゼロ磁場での DSC の測定結果例

ゼロ磁場での測定が十分行えることが確認されたので、次いで磁場中で行うための準備を行った。測定は室温付近で行うため、250K 付近で第 3 カバーを温度コントロールするための PID 定数を決定した。このあと磁場中で測定を行う予定であったが、期間内にはそこまで達成することはできなかった。その理由は、最終年度にキャンパス移転があり、実験室の移転と研究室の移転が当初計画から大幅に変更になったこと、および移転後に温度コントローラが故障したためである。後者については当初温度計の故障と思われる、そちらの方を修理していたが、コントローラのほうに問題があることが発覚したので現在修理を待っているところである。しかし DSC のノウハウも得てきたので近いうちの磁気熱量効果も測定できるものと考えている。また当初は精度の高い測定にはベースラインの安定性が非常に重要であると認識していたが、実際のところ Mn 化合物の一次転移の吸熱ピークは非常に大きいので、杞憂であった。

なお、DSC の作製と並行して Mn 化合物と Co 化合物についてバルク状試料の作製を行った。Co 系では $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ に着目した。この系ではプレスして焼結することにより、電気抵抗やホール効果の測定が可能であることを見出した。また、一次転移の前後でも資料が割れることはなく再現性のあるデータが得られている。今回さらにわれわれは常磁性の $x = 0.12$ も大きな磁気熱量効果を示すことを明らかにした。これは磁場によって強磁性が誘起されるためである。基底状態が常磁性の物質での磁気熱量効果の報告はこの物質が初めてである。

Mn 系については $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Y})\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ ($X = \text{Ru}, \text{Ni}, \text{Cu}$) について調べた。これも熱処理条件を吟味することによって市販の DSC で十分測

定が可能な試料の作製に成功した。

(Mn_{1-x}Fe_x)P_{0.5}Si_{0.5} は一次転移を示し、巨大磁気熱量効果を発現するが、同時に大きな熱ヒステリシスを持つ。熱ヒステリシスは一次転移の特徴であるが、それが大きいと、一般に相転移を経験すると割れやすいことが知られている。われわれは熱ヒステリシスの幅が、一次転移の際の格子定数 a の変化と大きな相関があることを見出し、現象論モデルで説明することに成功した。

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 3 件)

H. Wada, K. Nakamura, K. Katagiri, T. Ohnishi, K. Yamashita and A. Matsushita, Tuning the Curie Temperature and Thermal Hysteresis of Giant Magnetocaloric (MnFe)₂PX (X = Ge and Si) Compounds by the Ru Substitution, Jpn. J. Appl. Phys. vol. **53** (2014) 063001 (4 pages). (査読有り) DOI: 10.7567/JJAP.53.063001

H. Wada, D. Kawasaki and Y. Maekawa, Magnetocaloric Effect and Magnetoresistance due to Itinerant Electron Metamagnetic Transition in Co(S_{1-x}Se_x)₂, IEEE Trans. Magn. vol. **50**, No. 6, (2014) 2501806 (6 pages). (査読有り) DOI: 10.1109/TMAG.2014.2303818

H. Wada, T. Takahara, K. Katagiri, T. Ohnishi, K. Soejima, and K. Yamashita, Recent progress of magnetocaloric effect and magnetic refrigerant materials of Mn compounds, J. Appl. Phys. vol. **117** (2015) 172606 (6 pages). (査読有り) DOI: 10.1063/1.4914120

[学会発表](計 5 件)

高原剛, 和田裕文, 片桐高大, (Mn,Fe,X)_{2-δ}(P,Si)(M-Ni,Cu) の磁気熱量効果と磁気的性質, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013 年 9 月 25-28 日, 徳島大学

H. Wada, D. Kawasaki and Y. Maekawa, Magnetocaloric Effect and Magnetoresistance due to Itinerant Electron Metamagnetic Transition in Co(S_{1-x}Se_x)₂, International Symposium on Frontiers in Materials Science,

Nov. 17-19, 2013, Hanoi(Vietnam)

H. Wada, T. Takahara, K. Katagiri, K. Sadamatsu, T. Ohnishi, K. Soejima and K. Yamashita, Recent progress of magnetocaloric effect and magnetic refrigerant materials of Mn- and Fe-based compounds, 59th Annual Magnetism and Magnetic Materials Conference, Nov. 3-7, 2014, Honolulu (USA)

M. Hirashima and H. Wada, Magnetocaloric Properties of (MnFe)₂PGe and (MnFe)₂PSi Compounds Fabricated by a Melting Method, 2nd International Symposium on Frontiers in Materials Science Nov.19-21, 2015, Waseda Univ. (Tokyo).

平嶋将大, 和田裕文, (Mn,Fe,Ru)_x(P,Si) の磁性に及ぼす作製プロセスの効果, 第 121 回日本物理学会九州支部例会, 2015 年 12 月 5 日, 九州工業大学 (北九州市)

[図書](計 1 件)

和田裕文, 丸善, 日本磁気学会編 磁気便覧, 2016 年, 4.2.6 磁気熱量効果測定法 pp. 519-521, および 5.8.4 磁気冷凍 pp.815-820.

6. 研究組織

(1)研究代表者

和田 裕文 (WADA HIROFUMI)
九州大学・大学院理学研究院・教授
研究者番号: 80191831