

## マルテンサイト変態と量子臨界現象に着目した 磁気冷凍材料の開発

鹿児島大学 大学院理工学研究科 重田 出

Development of Magnetic Refrigeration Materials Focusing on Martensitic Transformation  
and Quantum Critical Phenomena

Iduru Shigeta

Graduate School of Science of Engineering, Kagoshima University

極低温領域で利用可能な革新的固体冷凍材料を開発するために、マルテンサイト変態と量子臨界現象に注目して、これらを同時に合わせ持つ多機能性ホイスラー合金の創製を試みた。ホイスラー合金の組成制御が可能である点に着目して、我々が発見した新奇3元系ホイスラー合金 X-Y-Z の組成の制御および最適化に取り組み、その結晶構造や磁気特性、輸送特性を評価した。そして、① 僅か数%の元素置換で強磁性-常磁性相転移を示すことから、強磁性体では稀有な量子臨界点を有する可能性があること、② マルテンサイト変態温度を 50 K~200 K の極低温の広い温度範囲において制御可能であることを明らかにした。以上の結果から、新奇3元系ホイスラー合金 X-Y-Z が極低温で動作する固体冷凍材料としての必要な特性を有していることを示すことができた。

To develop innovative solid-state refrigerants applicable to the cryogenic temperature range, we focused on martensitic transformations and quantum critical phenomena, aiming to design multifunctional Heusler alloys that simultaneously exhibit both characteristics. Recognizing the compositional tunability of Heusler alloys, we controlled and optimized the composition of the novel ternary Heusler alloy X-Y-Z, and evaluated its crystal structure, magnetic properties, and transport properties. We found that: (1) a ferromagnetic-paramagnetic phase transition emerges with a few percent elemental substitution, suggesting a rare quantum critical point in ferromagnets; and (2) the martensitic transformation temperature can be widely controlled between 50 K and 200 K. Our results indicate that the novel ternary Heusler alloy X-Y-Z has the essential characteristics needed for solid-state refrigeration in the low-temperature range.

### 1. はじめに

マルテンサイト変態を利用した磁気冷凍材料や形状記憶合金への応用は、Ni 基ホイスラー合金が有名である<sup>1)</sup>。しかし、Co 基ホイスラー合金でリエントラント・マルテンサイト変態が発見<sup>2)</sup>されて以降、Co 基ホイスラー合金が注目されている。他方、量子臨界現象は非フェルミ液体と呼ばれる異常な電子状態に起因して、超伝導の発現などが期待される舞台である<sup>3,4)</sup>。マルテンサイト変態や量子臨界点近傍では大きなエントロピー変化を伴うため、形状記憶合金のみならず、個体冷凍材料への応用も期待される。冷蔵庫やクーラーなどの日常生活に不可欠な電化製品だけでなく、水素の利用や入手が困難になりつつあるヘリウム事情の観点から、低温環境を実現するための高性能・高効率な固体冷凍材料は重要である。

申請者は、機能性材料としてホイスラー合金のハーフメタル特性<sup>5-7)</sup>に着目した研究に取り組む過程において、第一原理バンド計算ではハーフメタル特性が期待されているにも関わらず、自発磁化などの物理量の実験結果と第一原理バンド計算の結果が合致しない3元系ホイスラー合金 X-Y-Z を発見した。この3元系ホイスラー合金 X-Y-Z について、本申請課題の予備実験として磁気特性を調べてみたところ、① 僅か数%程度の元素置換

で急激な強磁性-常磁性相転移を示すことを発見した。② 磁化の温度依存性において, 1 次構造相転移に起因すると考えられるヒステシスを観測した。

以上を踏まえて, 3 元系ホイスラー合金 X-Y-Z が, ① 強磁性体では稀有な量子臨界点を有する可能性があり, ② マルテンサイト変態を示すという多機能性を有する機能性材料である可能性に着目して, 新奇 3 元系ホイスラー合金 X-Y-Z が示す多機能性から得られるエントロピーの利得を活用した極低温で動作する固体冷凍材料への応用・実用化を目指して, 本申請課題では以下に挙げる項目に取り組んだ。

(1) 構成元素である X と Y, Z の組成比を制御して 3 元相図上での単相領域の評価。

(2) 強磁性-常磁性相転移が生じる組成領域の決定と強磁性の評価。

(3) マルテンサイト変態を生じる組成領域とマルテンサイト変態の特性の評価。

なお, 現在, 国内特許出願の準備中であるため, 特許内容に該当する試料を構成する元素や組成, 試料の合成条件, 得られた実験データなどの詳細に関しては, 本成果報告書に掲載できないことを日本板硝子材料工学助成会事務局にも了承を得ていますので申し添えます。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料合成

3 元系ホイスラー合金 X-Y-Z は, 全ての原料の純度が 99.9%以上の高純度原料を用いて, アルゴン雰囲気中でアーク溶解法を用いて合成した。得られた結晶試料の均一性と結晶規則度を高めるために, 石英管に真空封入した試料を管状炉中で熱処理を行った後, 氷水中でクエンチした。なお, 合成した試料の融点や規則-不規則転移温度などを評価することによって熱処条件を最適化するために, 示差走査熱量計 (DSC) や視差熱分析 (DTA) による熱分析も活用した。得られた 3 元系ホイスラー合金 X-Y-Z の単相試料の磁気特性の評価には, MPMS (カンタムデザイン) を使用した。また, 電気抵抗やホール効果などの輸送特性の評価には, PPMS (カンタムデザイン) を使用した。

1 次構造相転移であるマルテンサイト変態の有無を直接的に実証するためには, 結晶構造解析が欠かせない。そこで, 粉末 X 線回折および粉末中性子回折の実験にも取り組んだ。室温での粉末 X 線回折測定は, 申請者の研究室で所有している粉末 X 線回折装置 (RINT-2000, リガク) を利用して実施した。しかし, 3 元系ホイスラー合金 X-Y-Z のマルテンサイト変態が極低温で生じる関係上, 極低温から室温の温度領域での回折パターンの測定が必要不可欠である。そこで, GM 冷凍機を備えた粉末 X 線回折装置 (SmartLab, リガク) は, 申請者が共同利用委員会委員を務める東京大学物性研究所の装置を活用した。さらに, GM 冷凍機を備えた粉末中性子回折装置 (HERMES) は, 日本原子力研究開発機構の原子力科学研究所が保有する研究用原子炉施設 (JRR-3) に設置してある分光器を利用した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 3 元系ホイスラー合金 X-Y-Z の 3 元相図上での単相領域の評価

3 種類の元素 X と Y, Z に関して, X:Y:Z=2:1:1 の化学量論組成をもつ合金  $X_2YZ$  をホイスラー合金と呼ぶ。本申請課題における 3 元系ホイスラー合金 X-Y-Z に関しては, これまでに化学量論組成で強磁性を示すという報告が複数存在しているものの, キュリー温度の値には数十 K 程度のばらつきが見られる。そこで申請者らが, 実際にアーク溶解法を用いて多結晶試料の合成を試みたところ, この 3 元系ホイスラー合金 X-Y-Z は化学量論組成では不純物相が混入するために, 単相試料を得ることができないことが確認できた。そこで, 構成元素の組成比を精密に制御して, 非化学量論組成の多結晶試料の合成を試みた。次いで, 室温にて粉末 X 線測定とリートベルト解析を行うことによって, 合成した試料の結晶構造の解析に取り組んだ。そして, 我々が合成することができた組成領

域の試料において、後述する 3.2 節と 3.3 節に関連するホイスラー構造 ( $L2_1$  構造) を有する単相試料が得られる組成領域を  $X$ - $Y$ - $Z$  三元相図上にて決定することができた。単相試料領域は、 $X:Y:Z = 2:1:1$  の化学量論組成よりも  $Z$ -poor の組成領域において、 $X$ -rich から  $Y$ -rich の方向へ伸びて分布していることを明らかにすることができた。

### 3.2 強磁性-常磁性相転移が生じる組成領域と強磁性の評価

第一原理バンド計算では、化学量論組成の  $X_2YZ$  がスピン分極率 100% のハーフメタルであると予想されている。しかし、3.1 節で述べたように、申請者らが実際に合成してみると、化学量論組成では単相試料を得ることができないことが明らかになった。そこで、組成を整数比からずらした非化学量論組成の試料を合成してみたところ、単相試料を得ることができた。単相が得られた化学量論組成付近の試料の磁化測定を行ったところ、合成したホイスラー合金は強磁性を示した。しかし、① 第一原理バンド計算で予想される自発磁化の値とは全く異なること、さらに、② その自発磁化の値がハーフメタル特性をもつホイスラー合金で予想される Slater-Pauling 則に従わないことから、実際に合成された 3 元系ホイスラー合金  $X$ - $Y$ - $Z$  はハーフメタルの電子状態をもたない、つまり、高スピン分極材料ではないと考えられる。

次いで、構成元素  $X$  と  $Y$ ,  $Z$  の組成比を制御した系統的な試料を合成して、磁気特性や電気抵抗測定を評価したところ、以下の項目が明らかになった。

- ① 単相試料が得られる組成の中でも、化学量論組成である  $X:Y:Z = 2:1:1$  に近い組成の強磁性キュリー温度が高く、最も高いキュリー温度は  $\sim 100$  K である。
- ②  $Z$  原子の割合が少ない  $Z$ -poor かつ  $X$  原子の割合が多い  $X$ -rich の組成に変化させていくと、僅か数%の元素置換によって、強磁性-常磁性相転移温度であるキュリー温度が急激に減少して、特定の  $Z$ -poor かつ  $X$ -rich の組成領域において常磁性ホイスラー合金になる。
- ③ 他方、 $Z$  原子の割合が少ない  $Z$ -poor かつ  $Y$  原子の割合が多い  $Y$ -rich の組成変化に対しては、キュリー温度の減少が比較的緩やかであるが、①項と同様に、特定の  $Z$ -poor かつ  $Y$ -rich の組成領域において常磁性ホイスラー合金になる。
- ②項の結果が示す  $Z$ -poor かつ  $X$ -rich の組成領域における強磁性-常磁性相転移の急激な強磁性の消失は、強磁性体では稀有な「量子臨界点の存在」を期待させる振る舞いである。

本申請課題の 3 元系ホイスラー合金  $X$ - $Y$ - $Z$  は、 $X$  原子と  $Y$  原子が 3d 遷移金属元素であるため、 $X$  線回折実験だけでは、原子サイトの乱れや格子欠陥が評価しにくいという欠点が挙げられる。そこで、中性子回折実験を併用することによって、この欠点を補うことが可能となる。さらに、中性子回折実験を実施することで、3 元系ホイスラー合金  $X$ - $Y$ - $Z$  の強磁性状態の磁気構造を決定することにより、本研究課題に取り組み始めた動機でもあった 3 元系ホイスラー合金  $X$ - $Y$ - $Z$  の磁気モーメントの実験結果が、ハーフメタル特性を示す第一原理バンド計算の結果と全く一致しないという問題も解決することができる。ただし、令和 7 年 10 月に実施した中性子回折実験で得られた実験データは、現在解析中であるため、今後、3 元系ホイスラー合金  $X$ - $Y$ - $Z$  の磁気構造も明らかにした上で、その磁気構造を考慮した第一原理バンド計算にも取り組んでいく予定である。

### 3.3 マルテンサイト変態を生じる組成領域とマルテンサイト変態の特性の評価

1 次構造相転移であるマルテンサイト変態が生じていることを実証するために、磁化や電気抵抗の温度依存性で 1 次構造相転移であると考えられるヒステシスが観測された 3 元系ホイスラー合金  $X$ - $Y$ - $Z$  に関して、極低温粉末  $X$  線回折や極低温粉末中性子回折の実験に取り組んだ。実施した粉末  $X$  線回折や粉末中性子回折の実験から、母相である室温 (300 K) での  $L2_1$  構造の (220) 回折ピークが、温度の低下とともに 180 K 以下で 1 次構造相転移であるマルテンサイト変態が生じたことに起因して、マルテンサイト相での B19

構造の(221)回折ピークと(400)回折ピーク, (002)回折ピークの3つに分裂することが明らかになった。この実験結果は、申請者らがマルテンサイト変態を生じる新奇ホイスラー合金の発見に成功したことを示す明瞭な証拠である。

そこで、3.1 節で述べた非化学量論組成領域で得られた単相試料に関して、磁化や電気抵抗の測定を実施することによって、合成した3元系ホイスラー合金 X-Y-Z の特性を評価したところ、マルテンサイト変態を生じる試料の特徴として、以下の項目が挙げられることが明らかになった。

- ① Z 元素の割合が少ない Z-poor かつ X 原子の割合が多い X-rich の組成領域の試料でマルテンサイト変態が生ずる。Z 元素の原子半径が X や Y と比較して大きいいため、Z-poor の組成領域の試料では格子定数が小さくなる。それに伴って、3元系ホイスラー合金 X-Y-Z の体積も減少する。ホイスラー合金のマルテンサイト変態に関しては、一般的に、高温相である母相と比較して、低温相であるマルテンサイト相の体積が、構成元素にも依存するが数%程度小さくなることが知られている。それゆえに、元素置換によって3元系ホイスラー合金 X-Y-Z の体積が減少する組成領域の試料に関して、マルテンサイト変態が生じると考えられる。
- ② 3元系ホイスラー合金 X-Y-Z に関して、常磁性を示す試料においてマルテンサイト変態が生じることが明らかになった。X-Y-Z 三元相図において、この組成領域は3.2 節の②項に挙げた強磁性-常磁性転移を示す組成領域に隣接し、強磁性が消失する Z 原子の割合が少ない Z-poor かつ X 元素の割合が多い X-rich の組成領域に位置する。3元系ホイスラー合金 X-Y-Z は、組成に依存して 50 K~200 K の温度領域でマルテンサイト変態を生じることがわかった。3.3 節の①項と関連するが、3元系ホイスラー合金 X-Y-Z の格子定数が小さくなる、つまり、体積が小さくなるとマルテンサイト変態温度が上昇する傾向があることが明らかになった。
- ③ 圧力セルを用いた物理的圧力の印加によってマルテンサイト変態を誘起することも試みた。本申請課題の研究から、この3元系ホイスラー合金 X-Y-Z は極めて大きな圧力効果を示すことが明らかになった。キュリー温度が約 100 K の組成の試料では、僅か 1 GPa~2 GPa で自発磁化とキュリー温度が大きく減少して、6 GPa~8 GPa で完全に常磁性体へ相転移することがわかった。さらに、キュリー温度が約 20 K の試料に関しては、1 GPa 以下の圧力印加で強磁性-常磁性相転移が生じた。そして、常磁性転移をした後に、磁化の温度依存性において、約 100 K でマルテンサイト変態に起因すると考えられるヒステレシスも観測された。それゆえに、今後、これらの試料に関しても、高圧 X 線回折の実験によるマルテンサイト変態の検証が必要である。

### 3.4 今後の研究の見通し

現在、3.1 節から 3.3 節の研究成果に関する国内特許出願の準備中である。特許事務所と鹿児島大学知財部門とも協力して、現在、特許出願書類の内容確認中であるため、近い内に国内特許の出願ができるものと予想する。そこで今後は、現在取り組んでいる国内特許の出願を完了する。次いで、本申請課題の成果である特許を活用して研究開発を進展・発展させていくために、鹿児島大学知的財産部門とも協力して、共同研究としての支援を得るための企業を探していく計画である。

本申請課題の研究テーマである固体冷凍材料としての応用・実用化のためには、① エントロピー変化  $\Delta S$  の評価や② 歪-応力特性の評価が必要不可欠である。歪-応力特性の評価のためには単結晶試料の方が好ましい。そこで、X-Y-Z 系ホイスラー合金の単結晶合成も試みる。そして、X-Y-Z 系ホイスラー合金の多結晶試料や単結晶試料の歪-応力特性の評価から、形状記憶効果や超弾性効果の特性を明らかにしていく。また、現状では、強磁性では稀有な量子臨界点の存在を実証するには至っていないため、比熱測定などを通して量子臨界点の研究も継続する計画である。

#### 4. 結論

ホイスラー合金の原子の含有量を制御することが可能であるという特徴に着目して、我々が新たに発見した新奇 3 元系ホイスラー合金 X-Y-Z の組成の制御および最適化に取り組んだ。その結果として、① 強磁性-常磁性キュリー温度を 0 K~100 K, ② マルテンサイト変態温度を 50 K~200 K の極低温の広い温度範囲において制御可能であることを明らかにすることができた。これらの研究成果から、3 元系ホイスラー合金 X-Y-Z が極低温で動作する固体冷凍材料としての必要な特性を有することを示すことができた。しかし、現状では、強磁性では稀有な量子臨界点の存在を実証するには至っていない。

#### 5. 謝辞

本研究は、令和 5 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

#### 6. 参考文献

- 1) R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata and K. Ishida, *Nature*, 439, 957 (2006).
- 2) X. Xu, T. Omori, M. Nagasako, A. Okubo, R. Y. Umetsu, T. Kanomata, K. Ishida, and Ryosuke Kainuma, *Appl. Phys. Lett.*, 103, 164104 (2013).
- 3) D. van der Marel, H. J. A. Molegraaf, J. Zaanen, Z. Nussinov, F. Carbone, A. Damascelli, H. Eisaki, M. Greven, P. H. Kes & M. Li, *Nature*, 425, 271 (2003).
- 4) S. Lederer, Y. Schattner, E. Berg, and S. A. Kivelson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 114, 4905 (2017).
- 5) S. Fujii, S. Ishida, and S. Asano, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 63, 1881 (1994).
- 6) Y. Sakuraba; M. Hattori; M. Oogane; Y. Ando; H. Kato; A. Sakuma; T. Miyazaki; H. Kubota, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 192508 (2006).
- 7) I. Shigeta, Y. Fujimoto, R. Ooka, Y. Nishisako, M. Tsujikawa, R. Y. Umetsu, A. Nomura, K. Yubuta, Y. Miura, T. Kanomata, M. Shirai, J. Gouchi, Y. Uwatoko, and M. Hiroi, *Phys. Rev. B*, 97, 104414 (2018).