

「シーソーヒーティング法」を用いた高圧力中における熱電能測定

仲村 大, 辺土 正人, 高江洲 義尚, 内間 清晴, 矢ヶ崎 克馬, 仲間 隆男, 藤原 哲也, 繁岡 透

Department of Physics and Earth Sciences,
Faculty of Science, University of the Ryukyus
Nishihara, Okinawa 903-0213, Japan

Reprinted from the
Bulletin of the Faculty of Science
University of the Ryukyus
No.91
March, 2011

「シーソーヒーティング法」を用いた高圧力中における熱電能測定

仲村 大^{1*}, 辺土 正人¹, 高江洲 義尚^{1,2}, 内間 清晴², 矢ヶ崎 克馬¹, 仲間 隆男¹, 藤原 哲也³,
繁岡 透³

¹ 琉球大学理学部物質地球科学科

² 沖縄キリスト教短期大学総合教育系, ³ 山口大学理学部

Experimental set-up for thermopower measurement under high pressure using “seesaw heating method”

Dai Nakamura¹, Masato Hedo¹, Yoshinao Takaesu^{1,2}, Kiyoharu Uchima²,
Katsuma Yagasaki¹, Takao Nakama¹, Tetsuya Fujiwara², Toru Shigeoka²

¹ Department of Physics and Earth Sciences, Faculty of Science, University of the Ryukyus, Nishihara Okinawa 903-0213, Japan

² General Education, Okinawa Christian Junior College, Nishihara Okinawa 903-0207, Japan

³ Faculty of Science, Yamaguchi University, Yamaguchi, Yamaguchi 753-8512, Japan

Abstract

We have developed a set-up with modified “seesaw heating method” for the simultaneous measurement of thermopower S and electrical resistivity ρ under hydrostatic pressures P up to 3 GPa at the temperature range between 1.5 K and 300 K. By using this set-up, S and ρ of single crystalline YbMn_2Ge_2 and EuCo_2P_2 under high pressure were measured with enough accuracy. The temperature dependences of S and ρ show drastic changes at the critical pressure P_c in both compounds. The measurement results indicate that the simultaneous measurement of S and ρ is a useful tool to study the pressure-induced phase transitions.

1 はじめに

電気抵抗率および熱電能等の輸送特性は、不純物、格子欠陥および結晶構造はもとより、フェルミ面、伝導電子と格子および磁気モーメントとの相互作用に非常に敏感で、これらの特性を解明するには非常に重要な物理量である。熱電能 S は、電子状態と散乱機構に非常に敏感な物理量で、フェルミレベル近傍の電子状態のわずかな変化を観測するのに有効な手段である。これまでに様々な物質の熱電能が測定されているが、最近では固体物性で注目されている重い電子系や強相関物質についても盛んに測定されている。重い電子系では、低温における熱電能の温度係数

S/T は電子比熱係数 γ との間に、Kadowaki-Woods の関係 $A \propto \gamma^2$ [1] とよく似た、 $S/T \propto \gamma$ の関係があることが知られている [2]。ここで、 A は電気抵抗率の温度係数である ($\rho = \rho_0 + AT^2$)。 S/T , γ および A の値は、フェルミレベルの電子状態密度の大きさに比例する。

重い電子系や強相関電子系では原子間、電子間距離のわずかな違いによって超伝導や新たな磁気相の出現、価数転移など多様な変化を示すため、電気抵抗率、磁化率、X線回折、中性子回折など多くの物理量の高圧力中における測定が盛んに行われている。

Received: January 28, 2011

* Email: dai@sci.u-ryukyu.ac.jp

高圧力中における熱電能測定は、安定性と精度に問題があり、一般にはあまり測定されていない。しかしながら、熱電能は上述したとおりフェルミエネルギー近傍の電子状態および電子散乱のエネルギー依存にきわめて敏感な量であるため、電気抵抗率と併用することで物性解明のための多くの情報を得ることができる。今回我々は、 ~ 3 GPa までの高圧力中の電気抵抗率および熱電能を、1.5 K \sim 300 K の温度範囲で同時測定する方法を開発した。この方法の特徴としては、(1) 熱電能を精度よく測定できる「シーソーヒーティング法」を用いた [3], (2) 熱電対に圧力依存が少ないクロメル-コンスタンタン線を用いた [4], ことが挙げられる。

今回、価数転移が圧力により誘起され、その前後でフェルミエネルギー近傍の電子状態が大きく変化することが期待される、 YbMn_2Ge_2 および EuCo_2P_2 について 3 GPa までの高圧力中における S と ρ を 1.5 K \sim 300 K の温度範囲で測定した。

2 高圧力中における熱電能測定法

図 1 に、高圧力中の熱電能測定に用いた二層式ピストンシリンダー型のクランプ式圧力装置を示す。ピストンシリンダー型高圧力セルはネジ機構によって圧力を保持する方法であり、この装置の利点としては以下のことが挙げられる。

- 装置が小型であり、極低温、高磁場といった多重極限下の測定が容易に行える。
- 試料空間が広いため輸送現象、交流帯磁率、NMR 等の物性測定が可能。

しかしながら、圧力媒体と圧力セルの熱膨張のため温度変化によって圧力弛緩が生じる欠点があり、これを防ぐため適当な圧力媒体を選択するなどの対策が必要である。圧力は、シリンダーを二重円筒方式にし、用いる材料を選択することで 0 \sim 4 GPa まで到達可能である [5, 6]。

「シーソーヒーティング法」は、試料の両側に 2 つの温度勾配用ヒーターを用いて温度勾配を反転させることにより、熱起電力以外の余分な起電力を取り

除くことができる高精度な測定法で、高磁場中で安定した精度の高い熱電能測定を行うために開発された [3, 7]。高圧力中における測定では、試料室容積に制限があるため温度勾配用ヒーターをグラスエポキシの試料ホルダー板の片側だけに取り付けた「シーソーヒーティング法」を採用した。図 2 に、試料ホルダー板の様式図を示す。温度勾配用ヒーター (1) と試料 (2) をグラスエポキシ板上 (3) の Cu 薄膜 (4) に貼り付ける。板の反対側をコールドエンド (5) (アーチ状の Cu 線) にしっかりと取り付け熱がプラグを通して圧力容器のヒートシンク (熱浴) に流入するようにした。温度差測定には、圧力依存が少ないクロメル-コンスタンタン熱電対 ($\phi 0.02$ mm) を用いた [4]。熱電対の接合点はスポットウェルドで溶接した後、銀ペーストを使用してサンプルに直接固定した。また、正確な温度差 ΔT を測定するためには熱電対と圧力セル側の導線との接合点を同じ温度 T_0 にする必要があるため、熱容量が大きく熱伝導が良いコールドエンドに熱電対と導線の接合点を巻き付け固定した。クロメル 1 - 試料 - クロメル 2 (クロメル回路), コンスタンタン 1 - 試料 - コンスタンタン 2 (コンスタンタン回路) で測定される起電力 V_{chx} および V_{cox} は、それぞれ以下で与えられる。

$$V_{\text{chx}} = \int_{T_0}^{T_0+\Delta T} (S_x - S_{\text{ch}}) dT \approx (S_x - S_{\text{ch}}) \Delta T$$

$$V_{\text{cox}} = \int_{T_0}^{T_0+\Delta T} (S_x - S_{\text{co}}) dT \approx (S_x - S_{\text{co}}) \Delta T$$

ここで、 S_x , S_{ch} および S_{co} はそれぞれ試料、クロメルおよびコンスタンタンの絶対熱電能である。図 3 に、室温における V_{chx} および V_{cox} の時間依存を示す。測定では、ヒーター ON, OFF の切り替え時間 (modulation time) を 100 秒に設定した。 V_{chx} および V_{cox} は、約 20 秒後にはほぼ一定電圧になり、温度差一定の定常状態に達していることが分かる。実際に測定する際の modulation time は、室温付近では 45 秒、20 K 以下の低温では 25 秒に設定している。温度差 ΔT は、全温度範囲で 0.15 K \sim 0.25 K になるように制御した。熱浴の温度 T_0 は圧力プラグの外に設置された抵抗温度計 (CERNOX) によって測定し、試料温度 T_x は $T_x = T_0 + \frac{\Delta T}{2}$ として求めた。

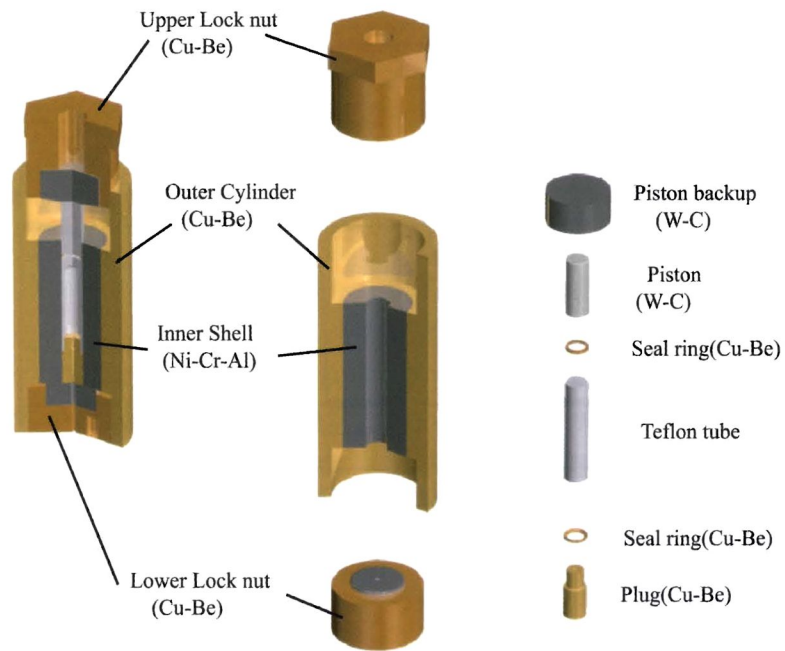


図1 二層式ピストンシリンダー型のクランプ式圧力装置.

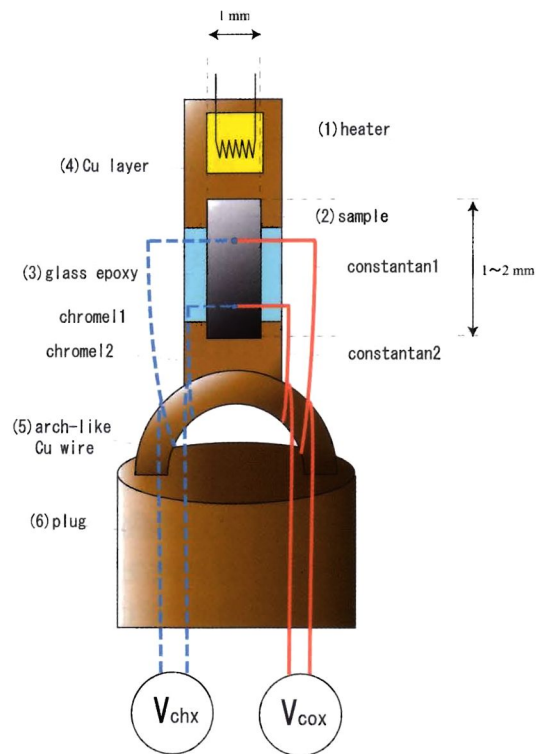


図2 高圧力中における熱電能測定の模式図.

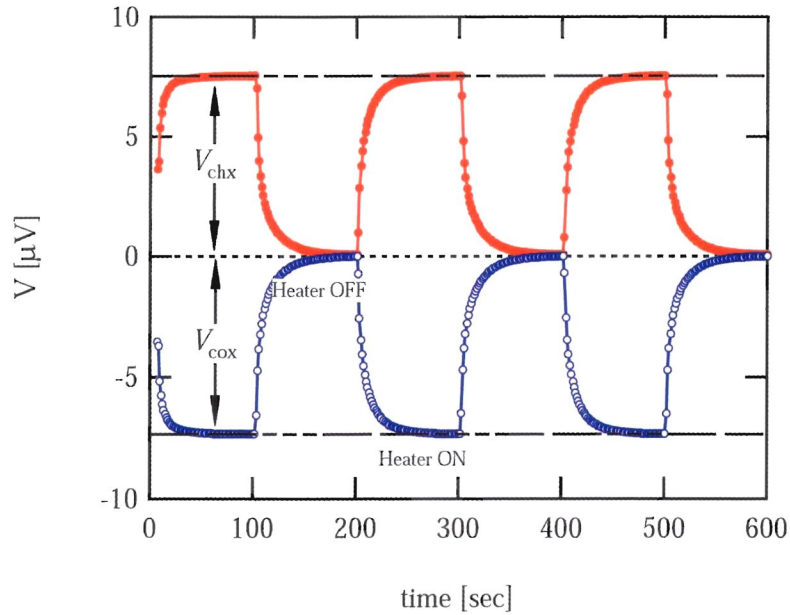


図3 室温での V_{chx} および V_{cox} の時間依存.

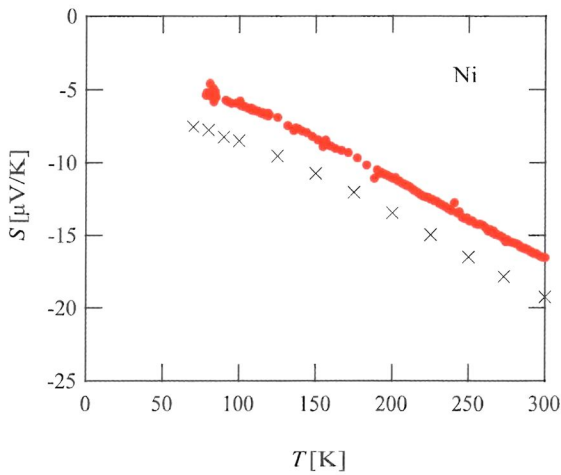


図4 Niの S の温度依存. (●) は常圧での測定データ. (×) は文献値 [8].

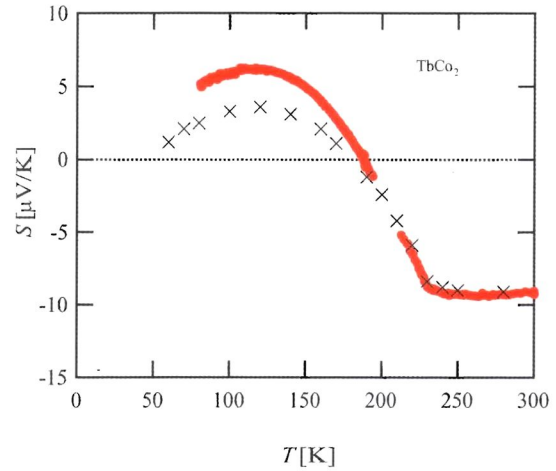


図5 TbCo_2 の S の温度依存. (●) は常圧での測定データ. (×) は文献値 [9].

作製した装置を用いた熱電能測定の精度を確認するため、標準試料としてNiおよび TbCo_2 を用いて測定を行った。図4および5に示すとおり、Niと TbCo_2 の熱電能は文献値とほぼ同様な温度依存を示した[8, 9]。Niの S は、全温度領域で文献値より約 $2 \mu\text{V}/\text{K}$ 程小さくなっており誤差は約14%~30%となった。装置の構造上の計測誤差は、端子間距離が短いほど大きくなり、電位差測定をする熱電対端

子間距離が1 mm程で熱電対の直径が $\phi 0.02 \text{ mm}$ だとすると誤差は2~3%程度になる。10%以上の誤差が生じる原因としては、電位差測定における銀ペーストの寄与および圧力媒体中での温度差測定の誤差等が考えられる。また、試料の純度の違いによる S の値の違いの可能性もある。 TbCo_2 は、室温から180 K付近までは文献値と良い一致を示し、それ以下の温度領域では文献値と最大 $\sim 2.5 \mu\text{V}/\text{K}$ の違

いを示した。 $T_C \approx 230$ K での磁気転移点は文献値のデータと同じ温度で明瞭に確認でき、 T_C 以下の温度領域ではほぼ同じ振る舞いをしている。以上の結果より、文献値と最大 ± 2.5 $\mu\text{V}/\text{K}$ 程度の誤差が生じているが、今回作製した装置を用いて熱電能の測定が相対的に十分な精度でできることがわかった。

3 測定結果

作製した装置を用いて、 ThCr_2Si_2 型体心立方晶の YbMn_2Ge_2 および EuCo_2P_2 の単結晶試料について高圧力中の熱電能 S および電気抵抗率 ρ の測定を行った。両試料とも、圧力誘起の価数転移を示し、それに伴い磁性が変化することが知られている。バンド計算の結果、両化合物ともに 3d 電子バンドの大きな状態密度 (DOS) がフェルミエネルギー近傍に存在することが報告されている [10, 11]。これは、 ρ および S 等の輸送特性がこの 3d 電子状態に密接に関連することを示している。しかしながら、これまで高圧力中における S の詳細な振る舞いは報告されていない。

単結晶試料は、 YbMn_2Ge_2 は In-フラックス法、 EuCo_2P_2 は Sn-フラックス法を用いて作製した。測定試料サイズは、 $\sim 0.05 \times 1 \times 2$ mm^3 で、温度勾配 ∇T と電流 i は、c-軸に垂直方向に加えた。圧力媒体には、ダフニ 7373 オイルを使用した [12]。

図 6 に、 YbMn_2Ge_2 の磁気相図を示す。 YbMn_2Ge_2 は、ネール温度 $T_{N1} \approx 400$ K で反強磁性 (AFM-I) に転移し、さらに $T_{N2} \approx 165$ K (AFM-II) で反強磁性転移を示す。この試料は、室温、常圧において Yb イオンが 2 価と 3 価の混合原子価状態 ($\text{Yb}^{2.4+}$) にあり、圧力を加えると臨界圧力 $P_c = 1.25$ GPa で $\text{Yb}^{2.4+}$ から $\text{Yb}^{2.8+}$ へ価数転移を示すことが報告されている [13, 14, 15]。図 7 に、2 GPa までの圧力中における YbMn_2Ge_2 の S と ρ の温度依存を示す。図中に矢印で示したように、常圧の $\rho(T)$ および $S(T)$ とともに $T \approx 165$ K で折れ曲がりを示す。この温度は、低温の磁気相転移温度 T_{N2} と一致する。圧力を加えると、 T_{N2} は上昇し臨界圧力 P_c で最大値を示した後、それ以上の圧力で

は低温側へシフトする。図 7 に示したように、 S と ρ の温度依存も P_c で大きく変化していることがわかる。 $S(T)$ では、全圧力範囲で磁気相転移点で特徴的な振る舞いを示すが、 $P > P_c$ の $\rho(T)$ では AFM-III から AFM-IV への磁気相転移ははっきりと観測されない。図 6 に示した $S(T)$ および $\rho(T)$ から得た磁気転移点 T_{N2}^S (\times) および T_{N2}^R (Δ) は、 $S(T)$ および $\rho(T)$ の温度微分係数がそれぞれ極大値を示す温度で定義した。 T_{N2}^S と T_{N2}^R とともに、文献値と良く一致していることがわかる [13, 14]。

EuCo_2P_2 は、常圧で $T_N = 66.5$ K の反強磁性体である。中性子回折の結果、この系の磁性は Eu^{2+} の副格子が担い、Co 3d 電子はモーメントを持たないことが報告されている [16]。圧力を加えると、臨界圧力 $P_c \approx 3$ GPa で約 8 % の体積減少を伴う Eu^{2+} から Eu^{3+} への価数転移を示す。それに伴い、Eu の 4f 局在磁気モーメントは消失し、Co 3d 遍歴磁気モーメントが磁気秩序 ($T_N^* = 260$ K) を示すことが知られている [17]。図 8, 9 およびその挿入図に、 EuCo_2P_2 の 3 GPa までの圧力中における ρ と S の温度依存を示す。図中の矢印は、常圧における磁気転移温度 T_N である。 ρ と S とともに報告されている温度とはほぼ同じ $T_N \approx 66$ K で折れ曲がりを見せている。 $P \leq 2$ GPa の圧力範囲では、圧力の増加とともに T_N が高温側にシフトする変化が見られるが、全体的な ρ と S の温度依存はほとんど変化せず、0 GPa とほぼ同様な温度依存を示している。しかしながら、図 8 および 9 の挿入図に示したように、 $P = 2.5$ GPa まで加圧すると ρ および S の変化の大きさと温度依存性は大きく変化している。それに伴い、60 K 付近にみられた T_N は消失し、 ρ では $T \approx 260$ K で折れ曲がりが見られる。この折れ曲がりの温度は、報告されている Co 3d 遍歴磁気モーメントの反強磁性転移温度 T_N^* とよく一致している。一方、 $S(T)$ では T_N^* における振る舞いの変化は見られない。 ρ と S のデータより、臨界圧力 P_c は $2.0 < P_c < 2.5$ GPa であることがわかる。図 10 に EuCo_2P_2 の T_N の圧力依存を示す。0~2.0 GPa で $dT_N/dP \approx 6$ K/GPa で直線的に増加し、臨界圧力 P_c で不連続な飛びを示し、高圧相の磁気転移温度 T_N^* は圧力増加とともにわずかに増加

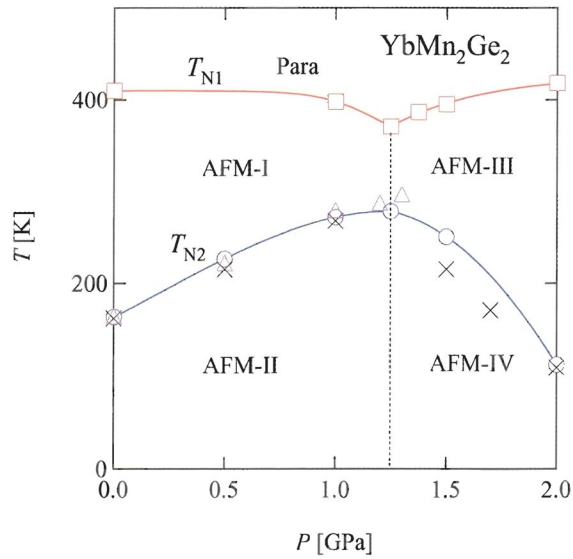


図6 YbMn₂Ge₂ の T_{N1} , T_{N2} の圧力依存. (×) および (△) は, 各々 $S(T)$ および $\rho(T)$ より得た値. T_{N1} (□), T_{N2} (○) は文献値 [13].

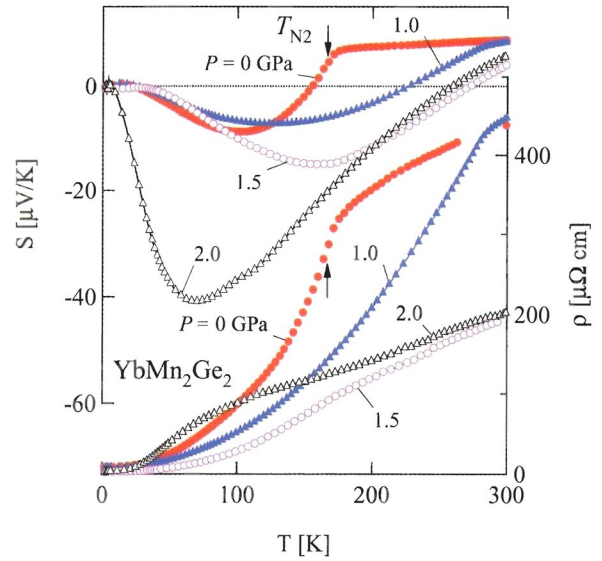


図7 各圧力中における YbMn₂Ge₂ の ρ および S の温度依存. 矢印は, 常圧中における磁気転移点 T_{N2} を示す.

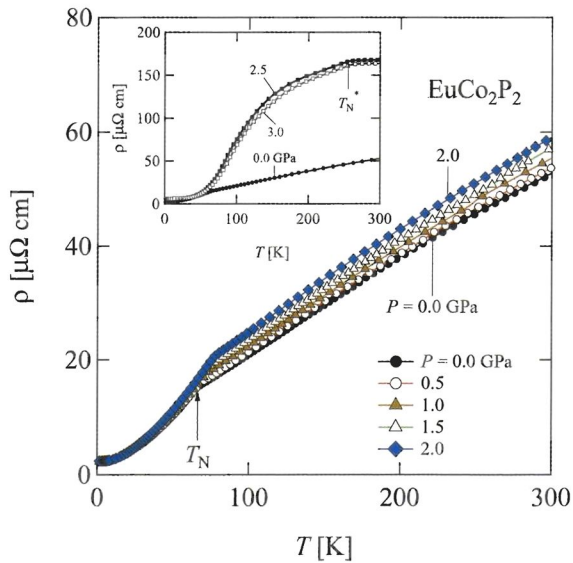


図8 各圧力中における EuCo₂P₂ の ρ の温度依存.

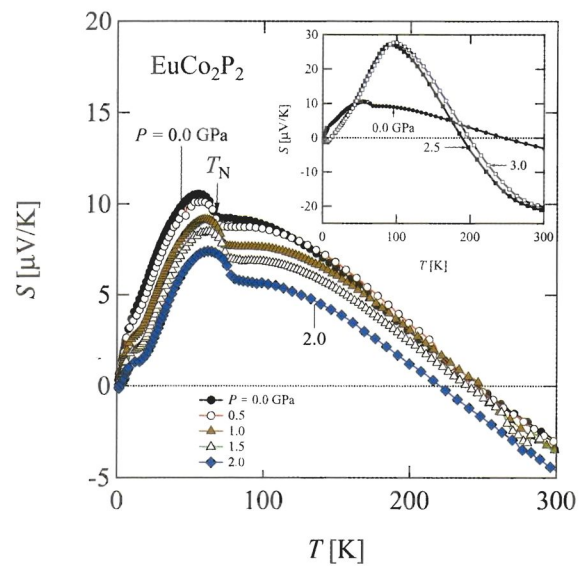


図9 各圧力中における EuCo₂P₂ の S の温度依存.

している. これは Eu^{2+} のみが反強磁性秩序を示す低圧相から価数転移に伴い非磁性となった Eu^{3+} に代わり Co が磁気秩序を持つ高圧相へと 1 次転移したことを示している. また, P_c での ρ と S の劇的な変化は, 圧力誘起による価数転移およびそれに伴う構造相転移によりフェルミレベル近傍に大きな状態密度を持つ 3d 電子状態が大きく変化したことを示

している.

4 まとめ

今回我々は, 熱電能と電気抵抗率を 3 GPa までの高圧力中において高精度で同時測定できる装置を開発した. Ni および TbCo₂ について, 標準試料と

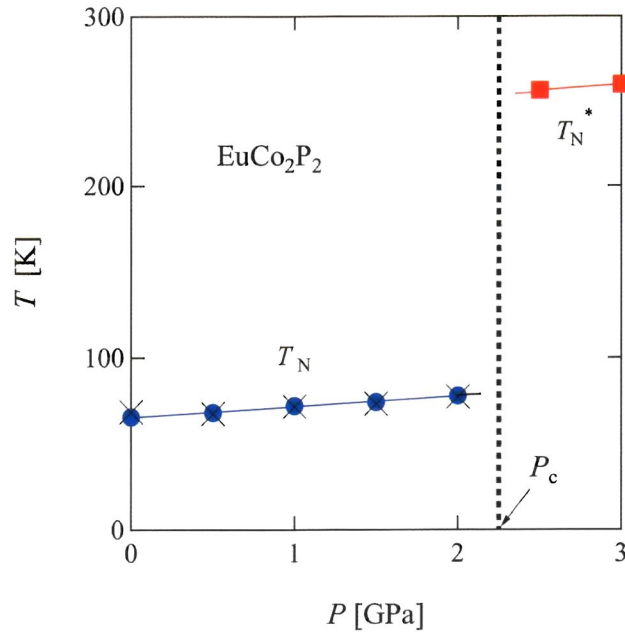


図 10 EuCo_2P_2 の磁気相転移温度 T_N (低圧相), T_N^* (高圧相) の圧力依存. 低圧相の (●) と (×) は, それぞれ $\rho(T)$ と $S(T)$ から得た. 高圧相の (■) は, $\rho(T)$ から得た値.

して熱電能を測定した結果, 両試料とも文献値との誤差は $\pm 2.5 \mu\text{V/K}$ 以内であった. 誤差の原因としては, 試料サイズ, 温度差測定の精度および試料純度が考えられるが, 得られた測定結果は非常に安定しており相対的に十分な精度で測定できることがわかった.

この装置を用いて, 圧力誘起の価数転移を示す YbMn_2Ge_2 および EuCo_2P_2 の単結晶試料について, 電気抵抗率と熱電能を 3 GPa までの圧力中で測定した. 両化合物ともに, 価数転移臨界圧力の前後で, 電気抵抗率および熱電能の大きさおよび温度依存性に大きな変化が見られた. YbMn_2Ge_2 の $S(T)$ は, 全圧力範囲で磁気相転移にともなう異常が観測できたが, $\rho(T)$ では $P > P_c$ の圧力中では磁気相転移による変化は観測できなかった. 一方, EuCo_2P_2 では $\rho(T)$ で磁気相転移が全測定圧力中で観測されたにもかかわらず, $S(T)$ では $P > P_c$ で明瞭な変化は観測できなかった. このことは, 高圧力中で電気抵抗率および熱電能の同時測定が, フェルミエネルギー近傍の電子状態の変化を理解する上で有効な手

法であることを示している.

謝辞

本論文を査読して下さった物質地球科学科物理系の二木治雄教授に感謝いたします.

参考文献

- [1] K. Kadowaki, S. B. Woods: Solid State Commun. **58** (1986) 507.
- [2] K. Behina, D. Jaccard, J. Flouquet: J. Phys.: Condens. Matter. **16** (2004) 5187.
- [3] R. Resel, E. Gratz, A. T. Burkov, T. Nakama, K. Yagasaki: Rev. Sci. Instrum. **67** (1996) 1970.
- [4] E. S. Choi, Haeyong Kang, Y. J. Jo, W. Kang: Rev. Sci. Instrum. **73** (2002) 2999.
- [5] 毛利信夫, 村田恵三, 上床美也, 高橋博樹編: 高圧技術ハンドブック丸善 (2007).
- [6] Y. Uwatoko, S. Toda, K. Ueda, M. Kosaka,

- N. Mori, T. Matsumoto: *J. Phys. : Condens. Matter* **14** (2002) 11291.
- [7] 仲間 隆男, 辺土 正人, 玉城 純孝, R. Resel, A. T. Burkov, 矢ヶ崎 克馬: 琉球大学理学部紀要, **63** (1998) 21-38.
- [8] F. J. Blatt, D. J. Flood, V. Rowe, P. A. Schroeder, J. E. Cox: *Phys. Rev. Lett.* **18** (1967) 395.
- [9] E. Gratz, M. J. Zuckermann: *J. Magn. Magn. Mater.* **29** (1982) 181.
- [10] A. Szytula, A. Jezierski, B. Penc, M. Hofmann, and S. J. Campbell: *J. Alloys Compd.* **363** (2004) 46.
- [11] B. Ni, M. M. Abd-Elmeguid, H. Micklitz, J. P. Sanchez, P. Vulliet, D. Johrendt: *Phys. Rev. B* **63** (2001) 100102.
- [12] K. Murata, H. Yoshino, H. O. Yadav, Y. Honda, N. Shirakawa: *Rev. Sci. Instrum.* **69** (1997) 2490.
- [13] T. Fujiwara, H. Fujii, Y. Uwatoko, K. Koyama, M. Motokawa, T. Shigeoka: *Acta Phys. Pol. B* **34** (2003) 1541.
- [14] T. Fujiwara, Y. Uwatoko, H. Fujii, K. Koyama, M. Motokawa, T. Shigeoka: *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276** (2004) 599.
- [15] T. Nakama, M. Hedo, D. Nakamura, Y. Takaesu, K. Yagasaki, T. Fujiwara, Y. Uwatoko: *J. Phys.:Conf. Series* **150** (2009) 042135.
- [16] M. Reehuis, W. Jeitschko, M. H. Möller, P. J. Brown: *J. Phys. Chem. Solids.* **53** (1992) 687.
- [17] M. Chefki, M. M. Abd-Elmeguid, H. Micklitz, C. Huhnt, W. Schlabit, M. Reehuis, W. Jeitschko: *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 802.