

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18540351  
 研究課題名（和文）  
 高圧力下での熱物性測定による重い電子系化合物の研究  
 研究課題名（英文）  
 Thermal properties of heavy fermion compounds under pressure.  
 研究代表者  
 西郡 至誠 (Nishigori Shijo)  
 島根大学・総合科学研究支援センター・准教授  
 研究者番号：50273917

## 研究成果の概要：

反強磁性を示す重い電子系化合物  $CeTX_3$  ( $T=Rh, Ir, X=Si, Ge$ ) の圧力中熱電能測定を行い磁気転移点の観測および近藤効果の強さの評価とその圧力依存性について調べ、 $X=Ge$  の化合物に比べ  $Si$  化合物では近藤効果が強く、磁気秩序が抑えられていること、圧力下での傾向が高まることを明らかにした。また、圧力中における比熱・熱伝導率測定法の精密化を行い今後の研究への展望を開いた。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,600,000	0	1,600,000
2007年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	510,000	3,810,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：強相関電子系，磁性，圧力，熱特性，熱電能

## 1. 研究開始当初の背景

$CeCu_2Si_2$  を初めとし  $CeCoIn_5$ ,  $URh_2Si_2$ ,  $UPd_2Al_3$ ,  $UPt_3$  など重い電子系化合物で超伝導状態が見出され、その特異な超伝導状態について、超伝導の対称性、スピンゆらぎと超伝導状態の相関などについて詳細な研究が行われてきたが、その発現機構は未だ解明されていない。近年発見された  $CeRh_2Si_2$ ,  $CeCu_2Ge_2$ ,  $CePd_2Si_2$ ,  $CeIn_3$ ,  $CeRhIn_5$ ,  $UGe_2$  などの圧力誘起超伝導体では、常圧で観測されていた磁気秩序が加圧とともに抑えられ、磁気転移点が消失する臨界圧力のま

わりで超伝導状態が出現する。この事から磁性と超伝導との相関を系統的に研究できる格好の物質と考えられ、現在、電気抵抗率、交流磁化率、核磁気共鳴、中性子回折などの測定手法により精力的に研究が行なわれている。一方、比熱、熱伝導率、熱電能といった熱物性は基本的な物理量であるにも拘らず圧力中での測定が困難であり、その事が詳細な物性研究の妨げとなっている。この様な現状を打開するため、私は新しい発想により高圧力中で比熱及び熱伝導率を測定できる手法の開発を進めてきた。(平成16年度「緩和法を用いた圧力中比熱測定による重い電

子系超伝導体の物性研究」(若手研究 B)) この手法では 10K 以上の比較的温度的の高い領域で圧力下における比熱、熱伝導率の磁気転移点に対応する異常の観測に成功している。また、この測定手法の開発の過程で培った測温技術を使えば熱電能は比較的容易に測定できるようになると考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究では、私の開発した緩和法による圧力中比熱および熱伝導率測定法をさらに精度を上げて発展させ、熱電能測定も加えて、熱力学的な立場から重い電子系化合物の物性を詳細に調べる事を目的とした。

(1) まず、圧力媒体中の試料に対する温度測定技術を生かして圧力中での熱電能の測定手法を確立する。これら実験手法を  $CeTX_3$  (T=Rh, Ir, X=Si, Ge) 系の重い電子系化合物に適用する。ここで、 $CeTX_3$  は極最近  $CeRhSi_3$ ,  $CeIrSi_3$  において約 2GPa の圧力下で超伝導転移を起こす事が発見され注目を集めている物質群である。熱電能測定から磁気転移点の圧力依存性、近藤効果の強さ及び結晶場効果についての知見を得る。

(2) 緩和法による圧力中比熱および熱伝導率測定法をさらに精度を上げて、測定温度・圧力領域を拡大する。その後  $CeTX_3$  (T=Rh, Ir, X=Si, Ge) に対して、比熱測定から①磁気転移点のとその転移に関するエントロピーの変化について調べる。

②低温領域における電子比熱係数の圧力依存性を調べる。

③また、近年磁場中における熱伝導率測定が超伝導状態の対称性を決める重要な実験として注目されているが、本研究における圧力中熱伝導率測定の磁場中測定への応用についてもその可能性を調査する。

以上の研究を通して、 $CeTX_3$  系化合物における磁性の圧力依存性と共通の超伝導出現条件に関して知見を得る。

## 3. 研究の方法

### (1) 高圧力中熱物性測定装置の整備

これまで開発を行ってきた緩和法による比熱及び熱伝導率測定装置について、温度依存性などの相対変化については精度を持っているが、絶対値測定の精度は十分ではない。これを向上するための方策を講じる。次に、圧力下での熱電能の測定手法を確立する。熱電能測定においては試料の熱起電力を計測するために取り付けられたリード線が持つ絶対熱電能がどの様に圧力依存するか正しく評価する必要がある。圧力下における絶対熱電能が調べられた基準物質が存在しないため、熱電能を測定する上での大きな問題

となる。原理的に熱起電力が 0 となる超伝導体を基準に用いるなどの対応策を検討する。次に液体ヘリウムを使用した低温クライオスタットを導入し、各測定の測定温度領域を約 2K の低温まで拡張する。緩和法測定装置の開発の過程で熱電対の圧力依存性の測定手法を確立しているため、この手法を用いて低温用熱電対の圧力中での較正を行ない測定精度を向上させる。

### (2) 圧力中での熱物性の測定

$CeTX_3$  (T=Rh, Ir, X=Si, Ge) の圧力中熱電能、比熱および熱伝導率の測定を行う。試料は多結晶試料とし、現有のアーケ炉による融解と電気炉による焼鈍によって作成する。この試料を使って 2~300K の広い温度範囲、およそ 2GPa までの圧力範囲で反強磁性転移における異常の圧力依存性、近藤効果による影響のデータ収集を行う。特に比熱では磁気転移に関わるエントロピーの変化を定量的に議論できる絶対値測定を目指す。熱電能では磁気転移に関する異常と高温領域でのピークの観測を行い、この物質系での近藤効果と磁気秩序について統一的な知見を得る。

## 4. 研究成果

### (1) 圧力中熱電能測定方法の確立

まず、本研究で中心的な役割を果たす、圧力下での熱電能の測定手法を確立した。図 1 は試料のセッティングの様子である。熱電能の測定には細長い棒状の試料を用い、その両端に温度測定用の熱電対温度計と試料の両端の熱起電力を測定するための Pt リード線をスポット溶接した。また、温度差を付けるための小型ヒーターを片端に取り付けた。これを電極プラグに取り付け、圧力媒体 (ダフネオイル 7373) とともに圧力セル内に封入し、加圧した。熱電対による温度測定および熱起電力測定は冷接点側の温度が安定している事が必要だが、銅のピンをエポキシ樹脂に埋め込んだオリジナルの電極プラグを用いることにより、再現性の良いデータを得ることに成功した。また、熱電対を電流端子に Pt 線を電圧端子に用いて電気抵抗率の測定も同時に行えるようにした。

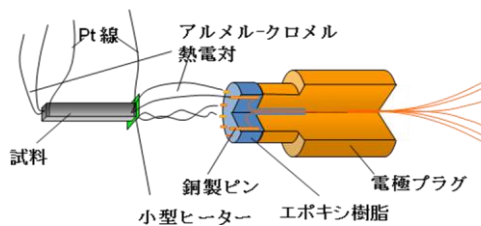


図 1. 熱電能測定のセッティング

熱電能の測定では、得られたデータをリード線である Pt の熱電能を用いて補正する必要があるため、予め Pt の熱電能の圧力依存性を知っておく必要がある。そこで予備実験として高温超伝導体  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  を試料に持ちいた熱電能測定を行った。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  は超伝導転移点 ( $T_c = 90\text{K}$ ) 以下では熱電能が零となるため、観測される熱電能は Pt のリード線による物のみとなる。この実験から Pt の熱電能が 1GPa 強の圧力ではほとんど変化しないことを確認した。

次に、室温近傍での測定試験として熱電材料  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  の熱電能および電気抵抗率測定を行った。図 2 はその結果である。熱電能と電気抵抗率から算出される出力因子は、熱電材料の性能を表す指標となるものだが、これが 2.5GPa の圧力で約 1.5 倍に向上するという結果が得られた。

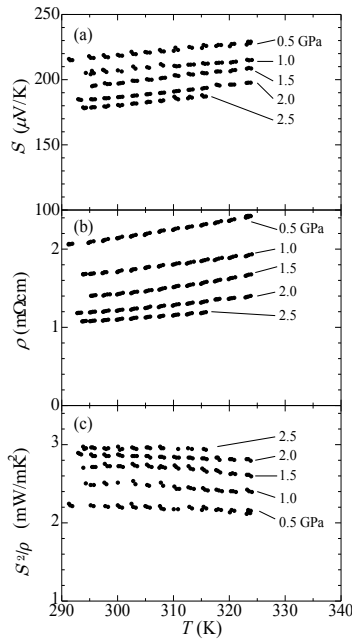


図 2. (a) 熱電能  $S$ , (b) 電気抵抗率  $\rho$ , (c) 出力因子  $S^2/\rho$  の圧力依存性

## (2) $\text{CeTX}_3$ の高圧力下熱電能測定

熱電能は金属の状態密度におけるフェルミ準位近傍の情報を敏感に反映する。重い電子系の化合物では、反強磁性磁気秩序に対応して負の鋭いピークを示す、結晶場の下での近藤効果に起因する状態密度の増大に対応して大きな正のピークを示す、などの性質が見られ磁性を調べる上で有力な測定手段となっている。本研究では上記手法によって確立した圧力中熱電能測定を  $\text{CeTX}_3$  ( $T = \text{Rh}, \text{Ir}, X = \text{Si}, \text{Ge}$ ) 化合物に適用した。

$\text{CeRhGe}_3$  は  $T_{N1} = 14.6\text{K}$ ,  $T_{N2} = 10\text{K}$ ,  $T_{N3} = 0.55\text{K}$ ,  $\text{CeIrGe}_3$  は  $T_{N1} = 8.7\text{K}$ ,  $T_{N2} = 4.7\text{K}$ ,  $T_{N3} = 0.7\text{K}$  とそれぞれ 3 つの逐次相転移を示

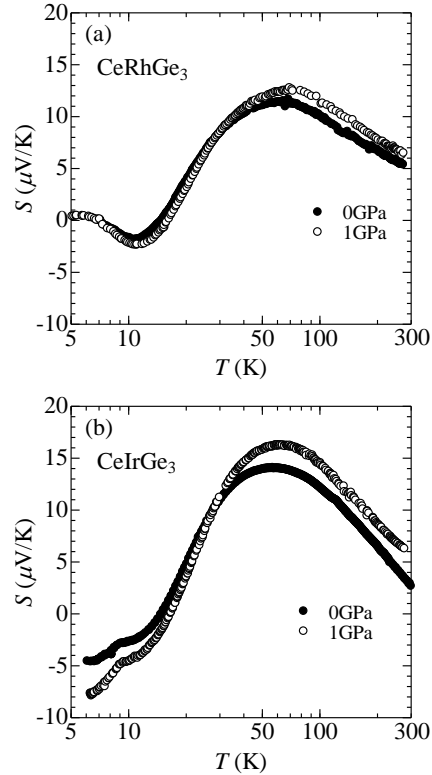


図 3. (a)  $\text{CeRhGe}_3$  と (b)  $\text{CeIrGe}_3$  の熱電能の圧力依存性

す反強磁性を持つ重い電子系化合物である。図 3 に  $\text{CeRhGe}_3$ ,  $\text{CeIrGe}_3$  の熱電能の圧力依存性を示す。 $\text{CeRhGe}_3$  では  $T_{N1}$  に対応する異常は見られないが、 $T_{N2}$  では明確な負のピークが観測され加圧と共に僅かに高温側にシフトする振る舞いが見られた。電気抵抗率では  $T_{N2}$  に明確な異常が無いことから、圧力中での転移点の決定に熱電能を併用することは有効と考えてよい。一方  $\text{CeIrGe}_3$  では  $T_{N1}$  に対応して明確な折れ曲りが観測された。測定温度範囲の関係で  $T_{N2}$  は観測されていないが、負のピークを持つと推察される。 $\text{CeIrGe}_3$  の  $T_{N1}$  も加圧と共に僅かな上昇が見られた。

高温領域では近藤効果と結晶場効果の絡んだ大きな正のピークが観測された。0GPa では  $\text{CeRhGe}_3$  で 65K に、 $\text{CeIrGe}_3$  で 55K に 12 ~ 16  $\mu\text{V/K}$  の極大値をもつピークがあり、加圧と共に高温側にシフトし極大値も大きくなった。このピークの温度と極大値は結晶場分裂の大きさと近藤効果の強さに依存しており、両物質が同程度の近藤温度を持つ物質であることが示唆される。

図 4 に  $\text{CeTSi}_3$  ( $T = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) の熱電能の圧力依存性を示す。 $\text{CeRhSi}_3$ ,  $\text{CeIrSi}_3$  は 0GPa ではそれぞれ  $T_N = 1.8, 5\text{K}$  に反強磁性転移を持つ。

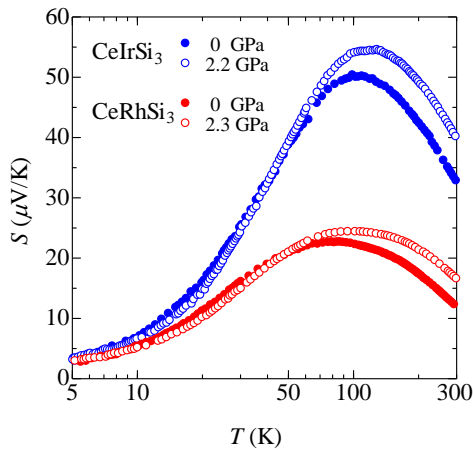


図4. CeTSi<sub>3</sub> (T=Rh, Ir)の熱電能の圧力依存性

電気抵抗率ではこれら転移点において折れ曲りが観測されたが、熱電能では重い電子系化合物では一般的な負のピークなどの異常は観測されず2Kまで正であった。磁気秩序の原因であるRKKY相互作用が強い近藤効果によって抑えられているためと考えられる。

また0GPaのデータではCeRhSi<sub>3</sub>で86Kに、CeIrSi<sub>3</sub>で107Kに大きな正のピークが観測された。特にCeIrSi<sub>3</sub>は50μV/Kという非常に大きな極大値を示した。反強磁性転移が消失する2GPa強の圧力を掛けた結果では、このピークは高温側にシフトし、Ge化合物と同様に極大値も大きくなった。低温領域では加圧により僅かに絶対値が増大しており、基底の4f二重項による近藤効果の異常が現れる前兆と考えられる。

正のピークの極大値から考えるとGe化合物に比べてSi化合物が、Rh化合物に比べてIr化合物がより強いc-f混成を起こしており、近藤効果も強いと言える。これによりSi化合物では磁気転移が抑えられており、転移に対応する異常も弱くなっている。圧力下では近藤効果が増強されている様子がすべての化合物で観測されており、これはDoniach Diagramに見られる定性的な説明と矛盾しない。

### (3) 圧力中比熱および熱伝導率測定法の精密化

我々は緩和法を基礎とした圧力中比熱・熱伝導率測定法の開発を行ってきた。この方法では、円筒形の圧力容器内に円柱形の試料を圧力媒体とともに封入し、試料の下底面をヒーターで局所的に加熱した時の上下底面およびヒーターの温度変化を熱電対で直接測定する。その温度変化を計算機シミュレーション

によって再現できるように数値計算のパラメータである比熱、熱伝導率を最適化して求める。これまでの研究では、参照実験としてヒーターのみを封入したときの温度変化も測定し、試料が在る時と無い時の全データが矛盾無く説明出来るようにパラメータを決める方式を採っていた。しかし、ヒーターと試料間の熱接触が不確定要素であること、ヒーターのみの測定では参照データとして情報量が不十分であるなどの問題があり十分な確度で絶対値が求まっていなかった。そこで、新しい手法として試料の長さを変えた2通りの実験を行い、比熱、熱伝導率を求めることとした。試料のセッティング方法を改良すると共に、有限要素法解析ソフトANSYS/EDを用いた解析プログラムを新たに開発して、その解析精度の評価を行なった。

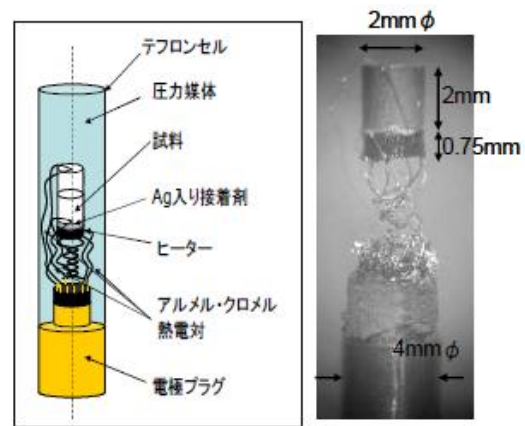


図5. 圧力中比熱・熱伝導率測定の設定概略図と実際の写真

図5は本手法における試料セッティングの概略図と、実際に試料としてBi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub>を用いた時の写真である。計算機シミュレーションのモデルと現実のセッティングが一致するように試料整形の精度を上げ、全体が効率よく発熱する直径2.0mmφの円盤状小型ヒーターの開発も行った。ここでは試料の長さを2mmとして測定を行っているが、この状態からヒーターへの接着やプラグへの配線を保持したまま試料を切断し、長さを1mmとした状態での測定も行っている。その後、両セッティングでのデータがシミュレーションの結果と一致するように試料、圧力媒体の比熱・熱伝導率を最適化した。その結果、圧力媒体中で約0.3GPaを掛けた状態で試料の比熱110J/Kmol、熱伝導率8.39mW/cmKを得た。これらの値は過去の文献値と比較しても矛盾は無い。これらの値の絶対値の誤差は大体2%程度と見積ることができ温度変化をさせた時などの相対誤差はさらに小さいことから、この手法が十分に有効である事が分かった。今回、この手法を重

い電子系化合物に適用するところまで至らなかったが、本測定手法は基本的に圧力や温度などの測定条件に左右されないため、今後直ちに、圧力・温度を変化をした状況での測定に広げていくことが出来る。本手法の開発は、これまで十分な測定が行われてこなかった圧力中熱伝導率測定や高温高压領域での比熱の絶対値測定を可能にした点で、各種物質への応用など波及効果は大きい。特に磁場中熱伝導率・比熱測定による超伝導状態の対称性の研究に繋げていきたいと考えている。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

① Shijo Nishigori and Shingo Nagira,  
Thermoelectric power of  $\text{CeTGe}_3$  ( $T = \text{Rh}$  and  $\text{Ir}$ ) under pressure,  
Journal of Physics: Conference Series 150  
(2009) 042143.

② S. Nishigori, H. Araki, H. Kitagawa and  
K. Hasezaki,  
Thermoelectric Measurements on  
 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  Under Hydrostatic Pressure,  
Proceedings of 25th International  
Conference on Thermoelectrics (2006)  
556-557.

[学会発表] (計 4 件)

① Shijo Nishigori and Shingo Nagira,  
Thermoelectric power of  $\text{CeTGe}_3$  ( $T = \text{Rh}$   
and  $\text{Ir}$ ) under pressure,  
25th International Conference on Low  
Temperature Physics, 6–13 August 2008,  
Amsterdam (Netherlands)

② 中田光彦, 西郡至誠  
高圧力中における熱伝導率の測定法の開発  
43 回熱測定討論会 日本熱測定学会  
2007 年 10 月 1–3 日  
札幌コンベンションセンター

③ Shijo Nishigori, Taiki Sueyoshi and  
Nobuki Miyamoto,  
Experimental and numerical thermal  
analysis for specific heat and thermal  
conductivity,  
Joint 21st AIRAPT and 45th EHPRG  
International Conference, 17-21 September  
2007, Catana (Italy)

④ Shijo Nishigori, Hiroshi Araki, Hiroyuki  
Kitagawa and Kazuhiro Hasezaki  
Thermoelectric Measurements on  
 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  Under Hydrostatic Pressure,  
XXV International Conference on

Thermoelectrics,  
6-10 August 2006, Vienna (Austria)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

西郡 至誠 (Nishigori Shijo)  
島根大学・総合科学研究支援センター  
・准教授

研究者番号 : 5 0 2 7 3 9 1 7