

小型定荷重式加圧装置の開発と 近藤半導体CeRhAsの熱電能の圧力効果

梅尾 和則, 笹川 哲也, 高畠 敏郎, 山本 周平^A

広大院先端物質, ^A(株)アール・デー・サポート

近藤半導体：低温でフェルミ準位にエネルギー（擬）ギャップを形成

$\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$, CeNiSn , CeRhSb , CeRhAs [1]

ギャップ形成のメカニズム

CeNiSn , $\text{CeRhSb} \Rightarrow 4f$ 電子と伝導電子との混成効果に起因

$\text{CeRhAs} \Rightarrow ?$

巨大な熱電能 \Rightarrow 熱電変換材料としても注目

CeRhAsの物性

結晶構造：斜方晶 ϵ -TiNiSi type

(CeNiSn , CeRhSb と同型)

ギャップの大きさ： $\sim 200\text{K}$

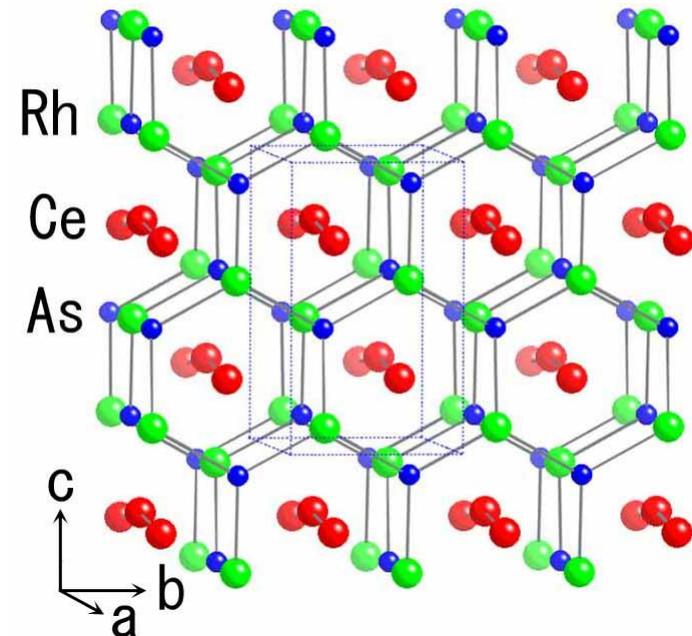
超格子形成を伴う3段の構造相転移

$T_1=360\text{K}$, $T_2=235\text{K}$, $T_3=165\text{K}$

(CeNiSn , $\text{CeRhSb} \Rightarrow$ 構造相転移無し)

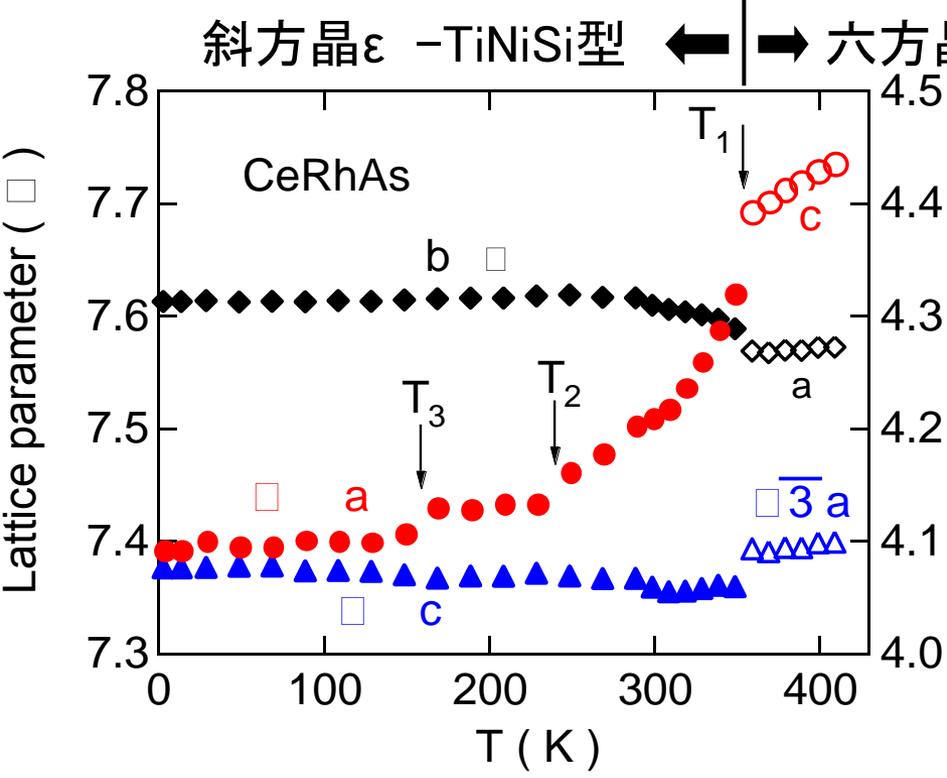
ギャップ形成は構造相転移と関連？

熱電能： $180\ \mu\text{V}/\text{K}$ @ 30K // a-axis



CeRhAsの逐次構造相転移

●低温粉末X線回折 [2]

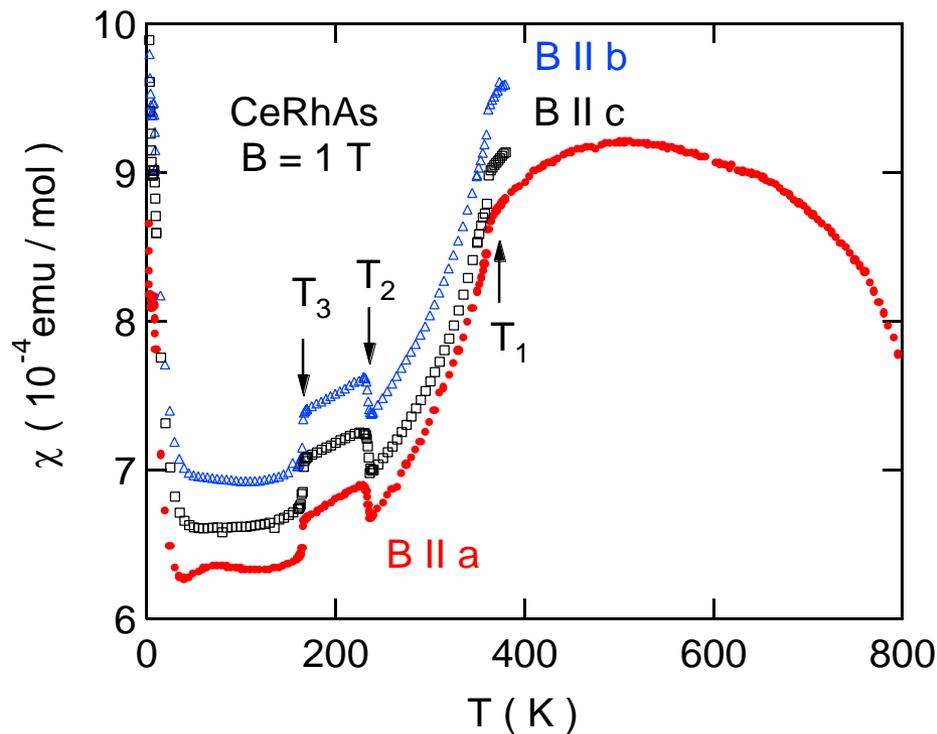
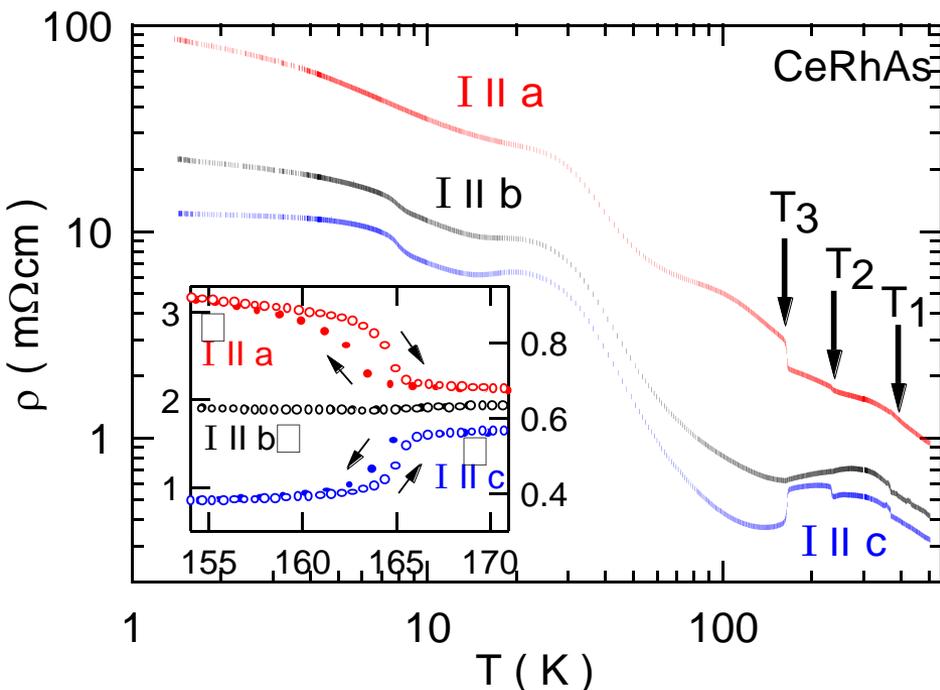


- ・ $T_1=360\text{K}$ で
六方晶LiGaGe型⇒斜方晶 ϵ -TiNiSi型
- ・ a軸長は $T_2=235\text{K}$, $T_3=165\text{K}$ で階段状に減少
- ・ a軸長のみ大きく温度変化

●単結晶X線回折 [3]

- ・ $T < T_1$ で $(0 \ 1/2 \ 1/2)$ の超格子反射
- ・ $T_3 < T < T_2$ で $(1/3 \ 0 \ 0)$ と $(0 \ 1/3 \ 1/3)$ の超格子反射
- ・ $(0 \ 1/3 \ 1/3)$ の超格子反射は $T < T_3$ で消失

CeRhAsのギャップと逐次相転移 [4]

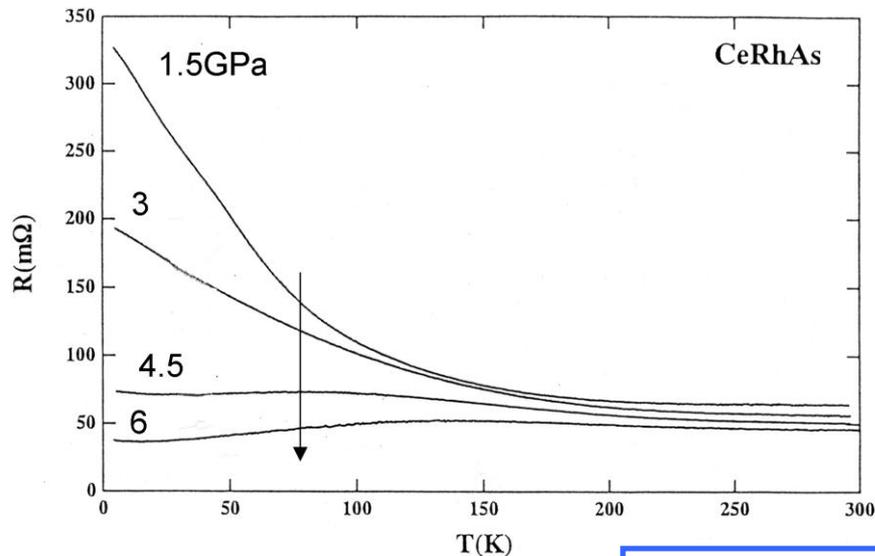


- $T_1 = 360$ K
- $T_2 = 235$ K
- $T_3 = 165$ K

E_g/k_B
 (30 ~ 80 K)
 a軸: 151 K
 b軸: 217 K
 c軸: 250 K



●多結晶の圧力下電気抵抗 [5]



・低温での電気抵抗は圧力とともに急減

→ **ギャップの抑制**

多結晶試料では構造相転移は観測されていない

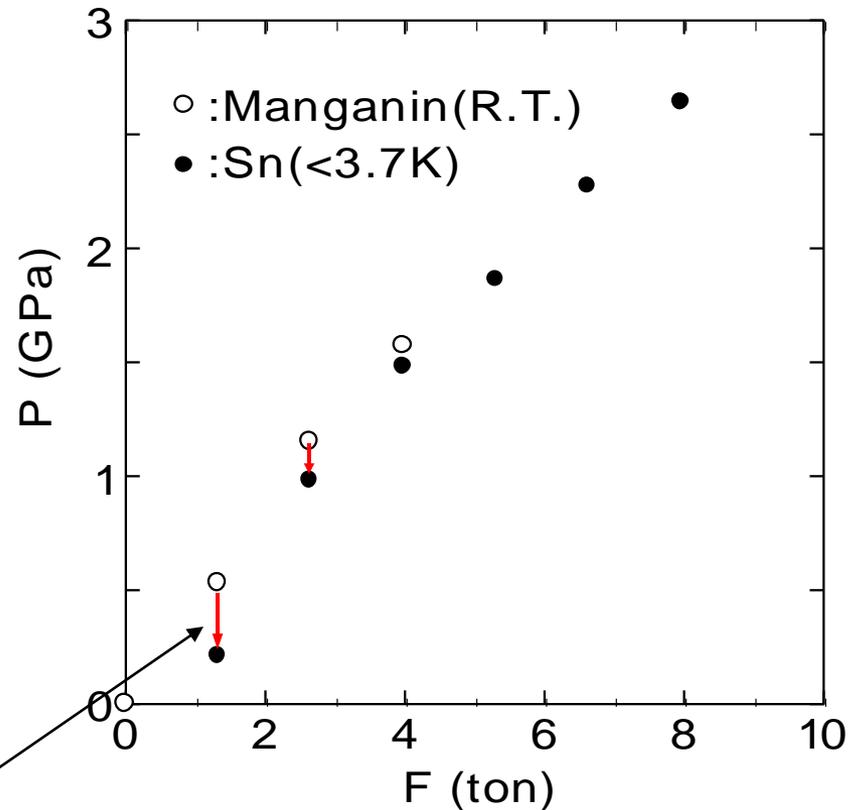
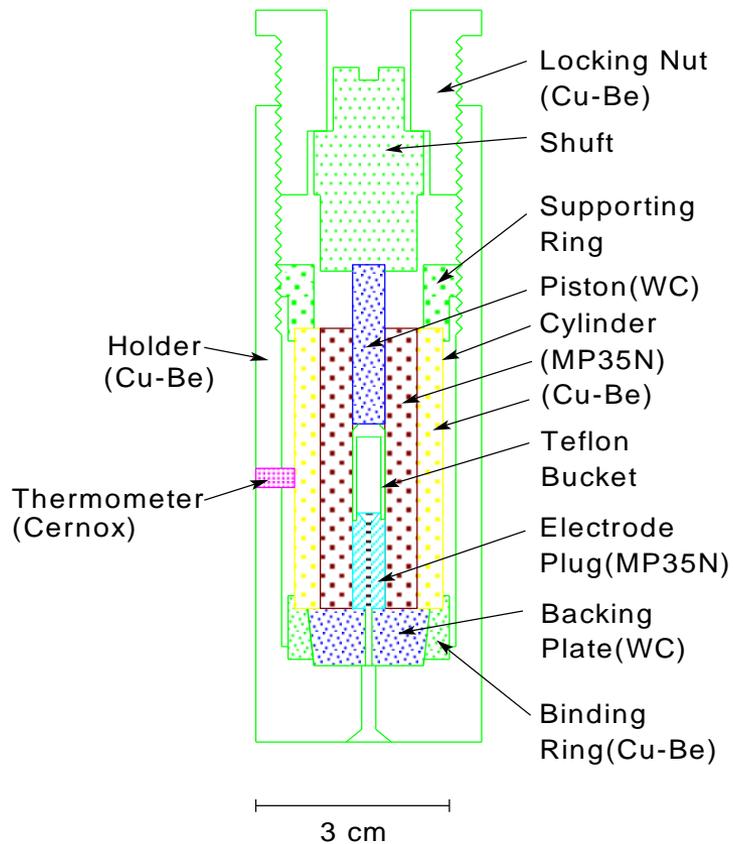
本研究の目的

ギャップ形成⇒
4f電子と伝導電子との混成 (CeNiSn等と同じ) ?
加圧⇒ギャップは増大
構造相転移に起因 (例えばCDW) ?
相転移温度と相関

圧力下における電気抵抗と熱電能測定から
ギャップと構造相転移温度の変化を調べる。

定荷重式加圧
装置が必要

クランプ式圧力容器の問題点



室温で加えた圧力が温度低下とともに減少（最大50%以上）

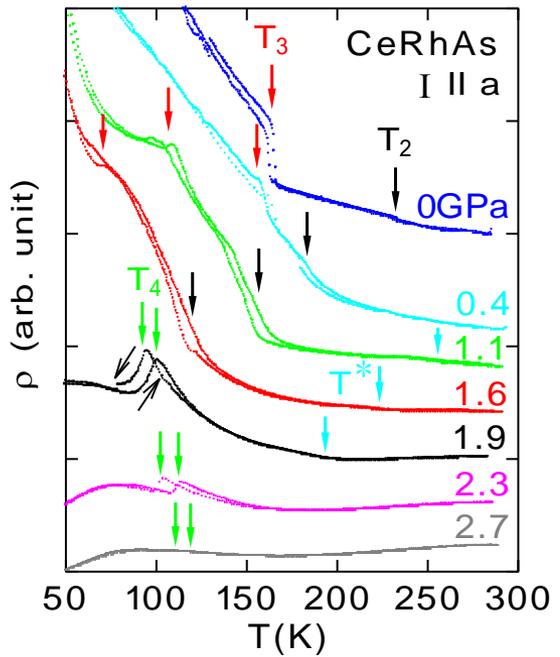
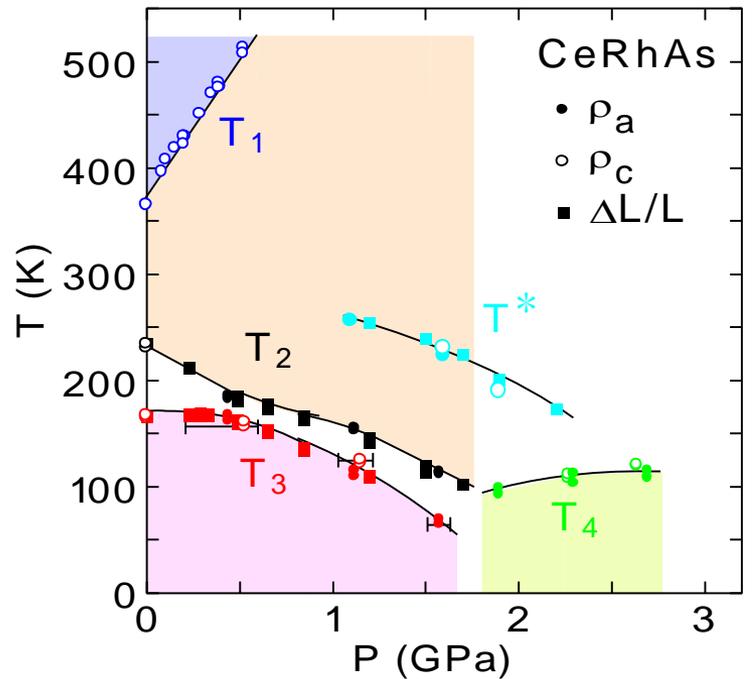
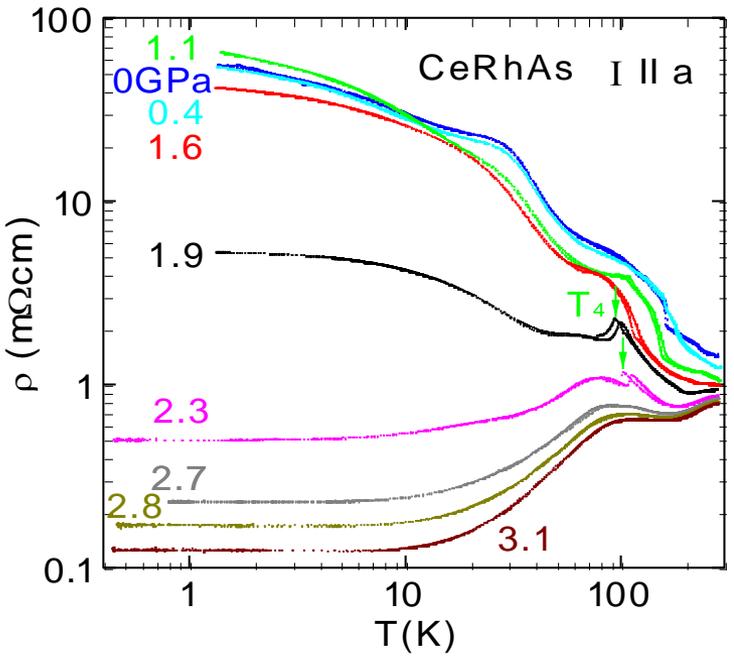
1.5~300Kの広い温度範囲で精密な物性測定には不向き



荷重を常に一定に保ちながら温度変化させる。

クランプ式圧力容器で測定した抵抗 [6]

圧力は室温での値



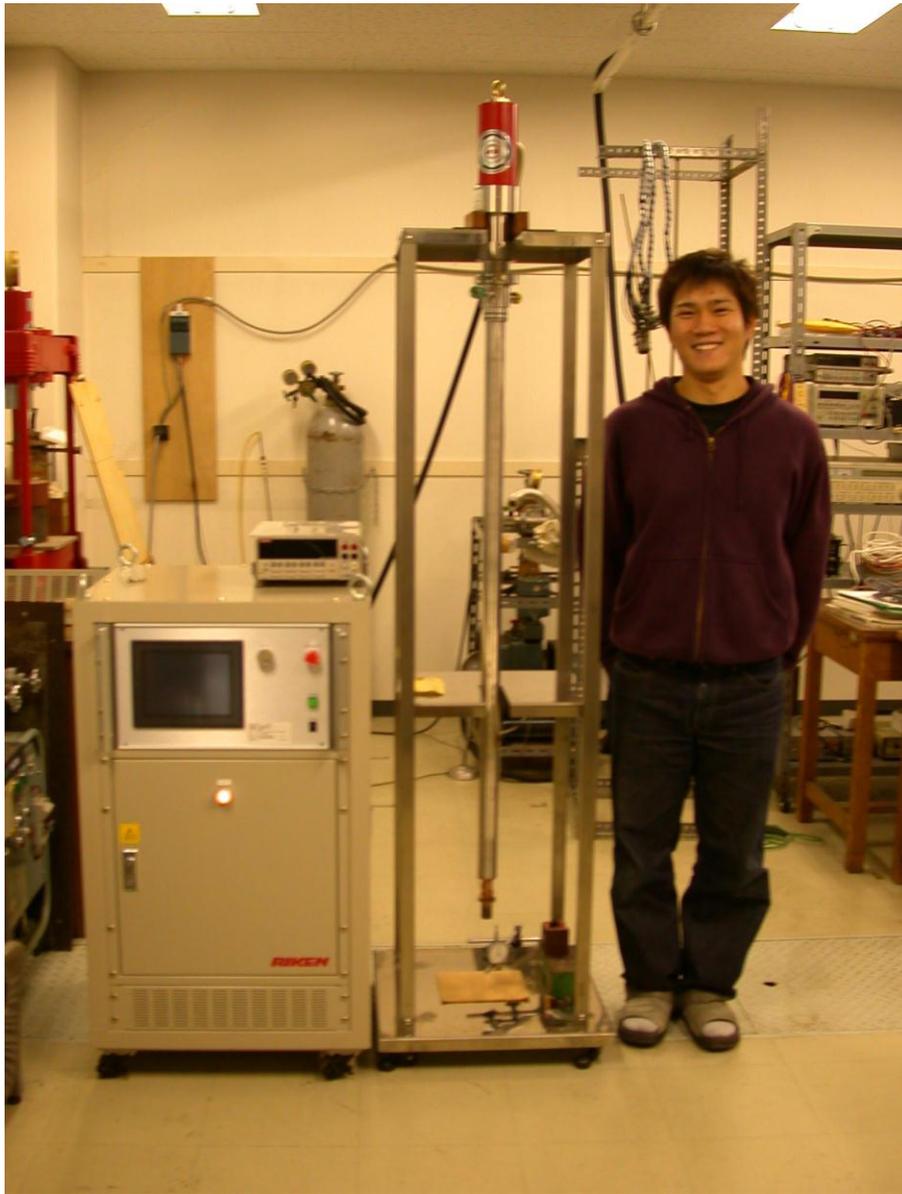
1.9 GPa以上では低温の電気抵抗の増大は抑制される

1.9GPa以下では構造相転移温度 T_2 , T_3 は圧力とともに低温側にシフト

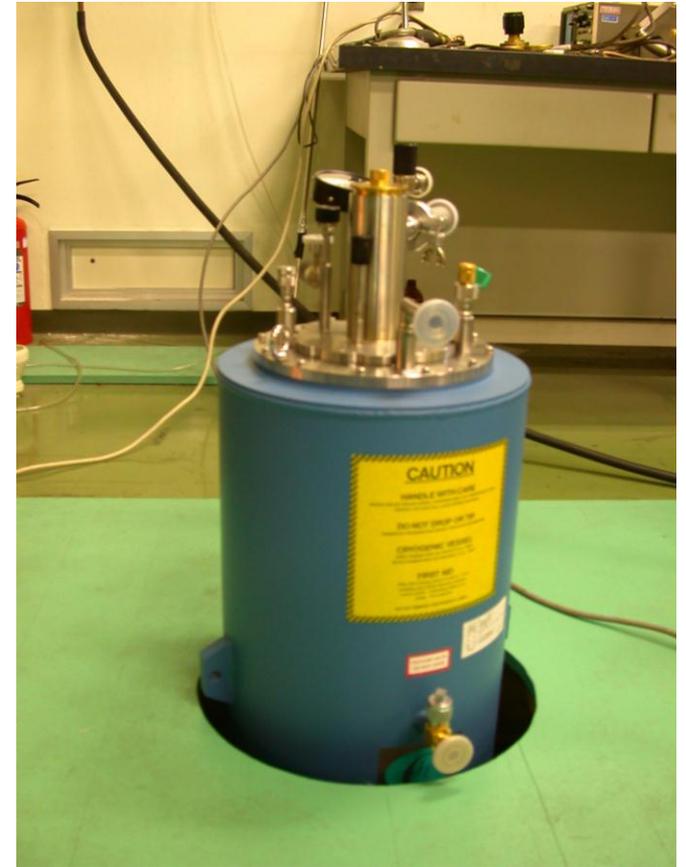
ギャップの大きさを見積もるのは困難

⇒ 圧力を一定に制御しながら測定する必要あり

定荷重式加圧装置と油圧コントローラ

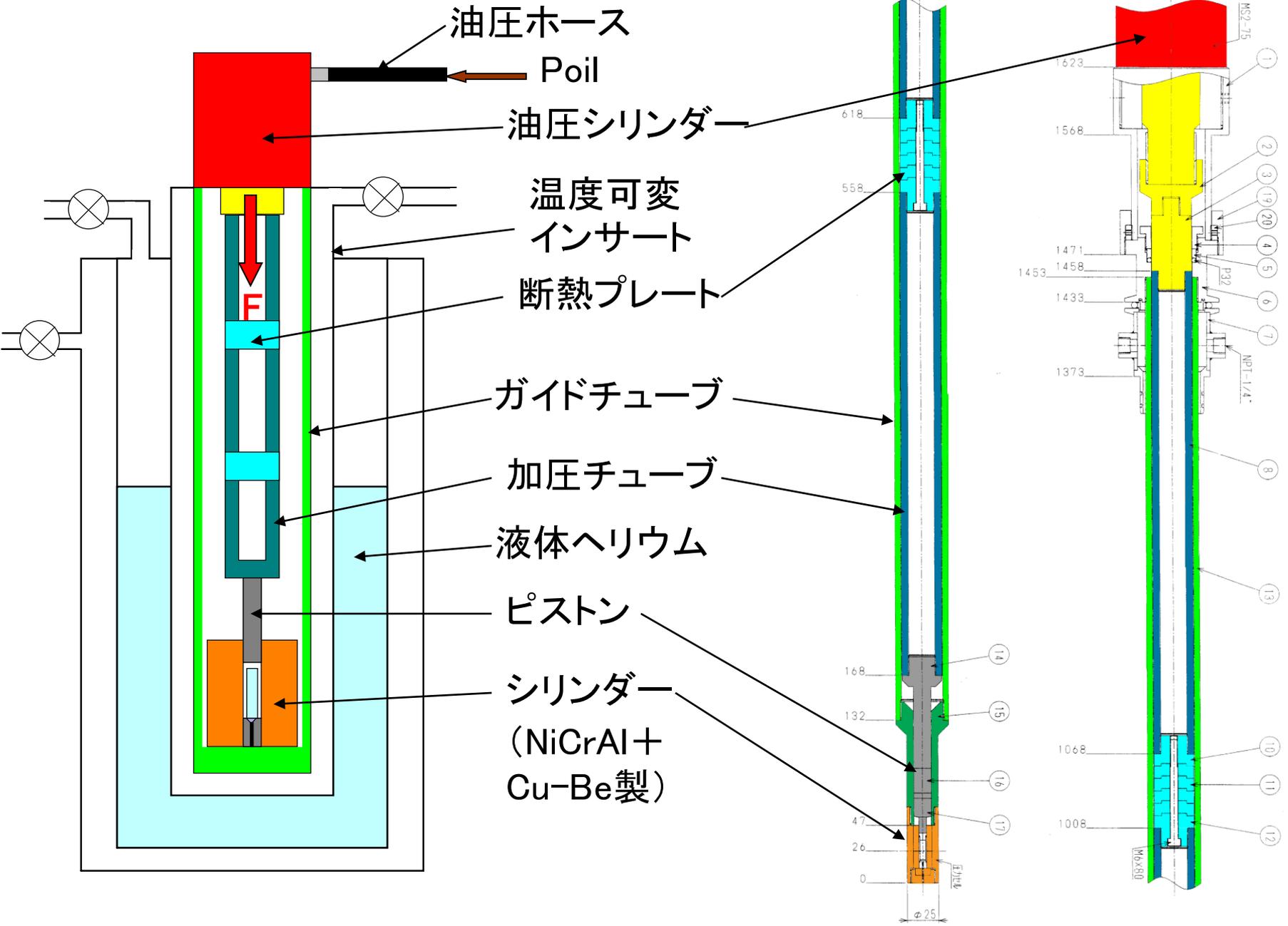


液体ヘリウムデューワー



定荷重式加圧装置の模式図

設計図面



装置の設計性能

圧力: 0~3 GPa (外径5mmのピストン使用)

温度: 1.5~500 K

磁場: 0~10 T

10T超伝導マグネット用温度可変インサート(内径50mm)に挿入

必要な荷重Fは8 ton以上

工夫した点

ガイドチューブ、加圧チューブの材質:

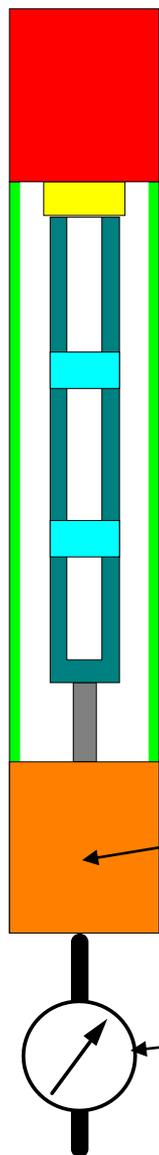
⇒ SUS304N2(世界初の試み)

SUS304では8ton以上の荷重を加えると塑性変形を起こす

SUS304N2の引張強さはSUS304より約60%高い

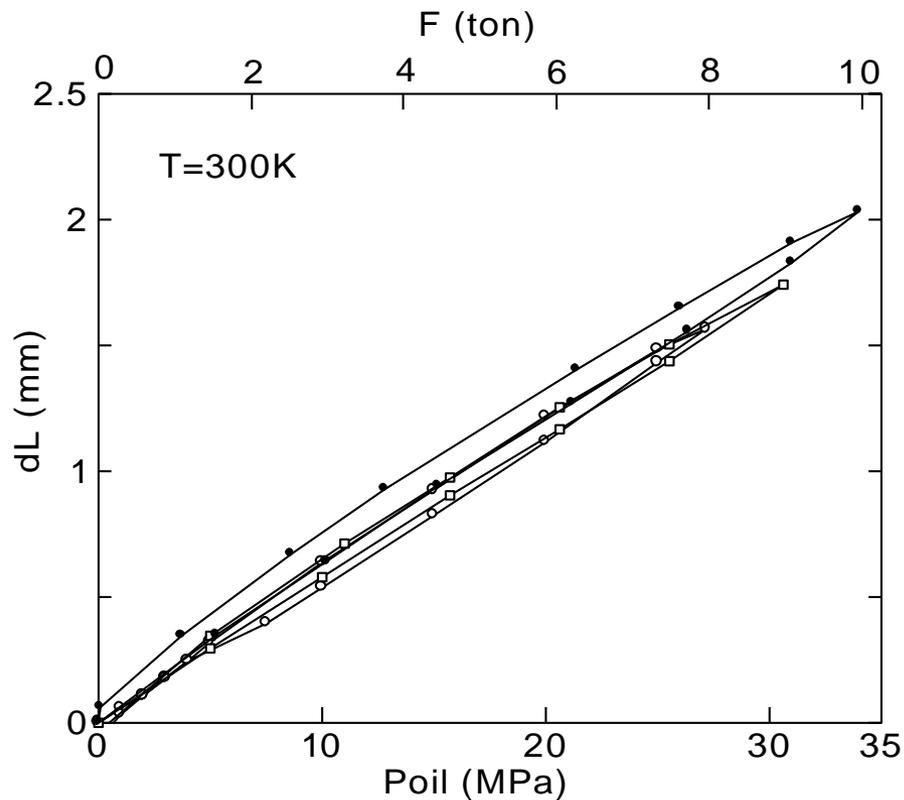
⇒ 小型化に成功

耐荷重試験



Cu-Be製
キャップ

ダイヤル
ゲージ



10 tonまでの荷重に対して装置はほぼ直線的に伸びる。

元の長さに戻っている。

⇒10 tonまでは弾性変形領域

圧力発生試験

転移圧力が既知の物質の転移圧を測定し、発生圧力と荷重との関係を調べる。

圧力定点物質

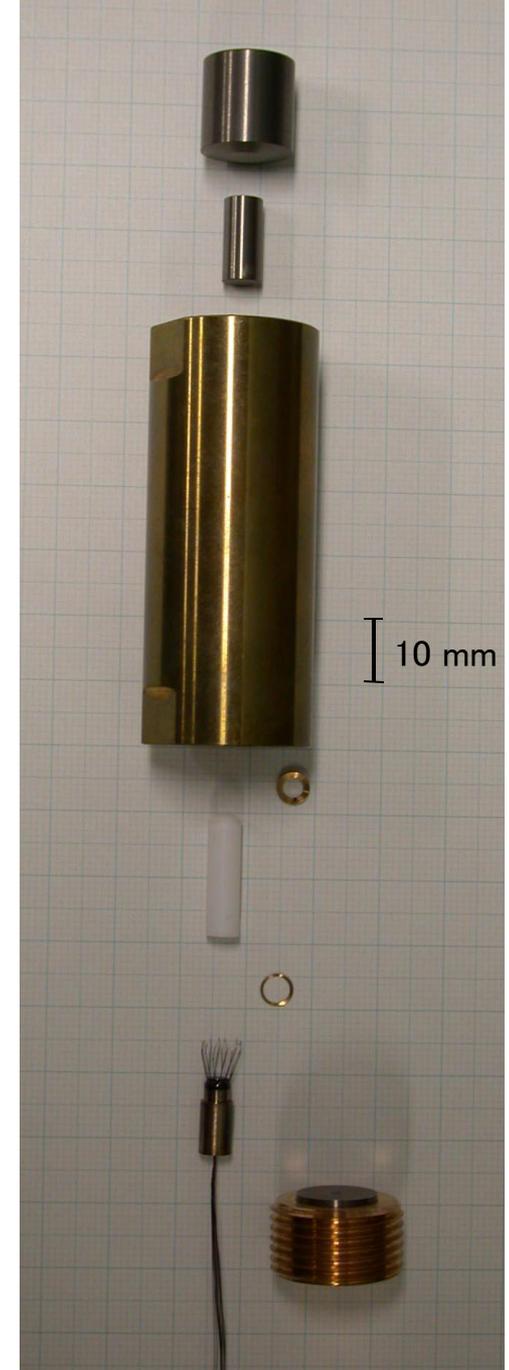
物質	転移圧力(GPa)	温度	測定
NH ₄ F I-II	0.365	27°C	体積変化
NH ₄ F II-III	1.17	27°C	体積変化
KCl I-II	1.966	室温	体積変化
Bi I-II	2.55	室温	電気抵抗
Bi II-III	2.70	室温	電気抵抗

圧力媒体：ダフニーオイル

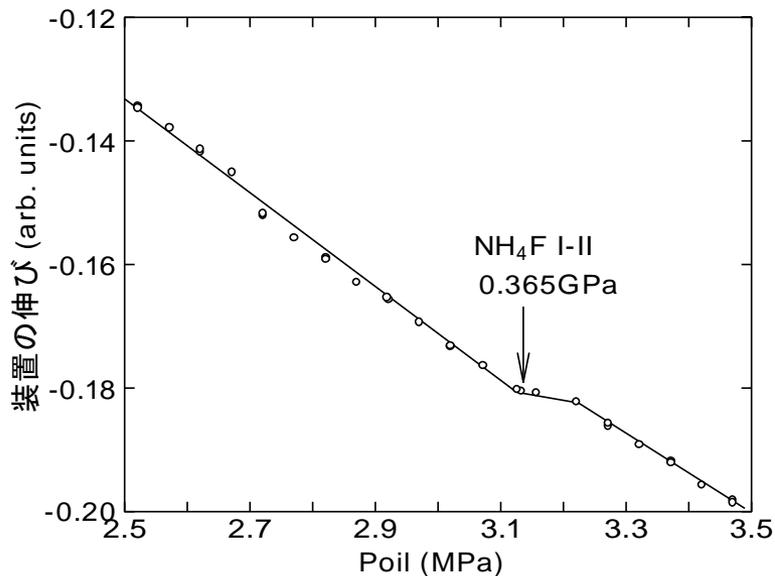
シリンダー内径：5mm

体積変化：ガイドチューブに貼ったストレインゲージの抵抗変化（ホイートストンブリッジの電圧 (V_{SG}) 変化）

Biの抵抗測定：直流4端子法

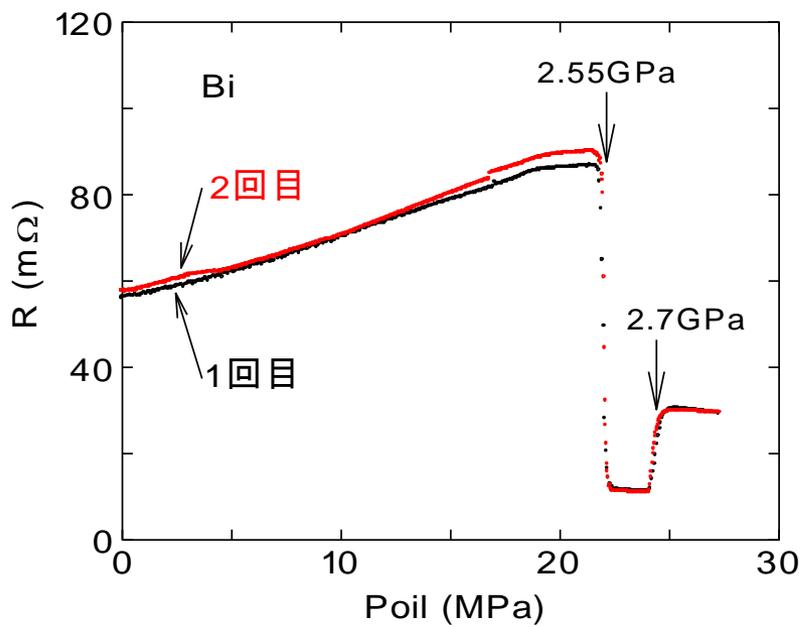


装置の伸びの圧力変化

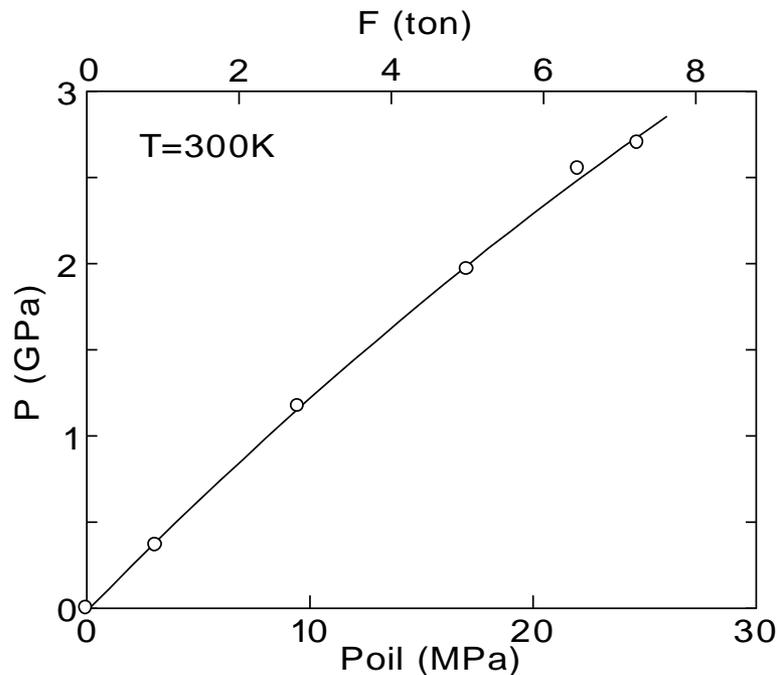


NH₄F, KClの転移圧は2回以上の測定で一致
Biの転移圧力は2回の測定でよく一致している

Biの抵抗の圧力変化



圧力較正曲線



わずかに上凸のカーブ
荷重8 tonで3 GPaの圧力発生

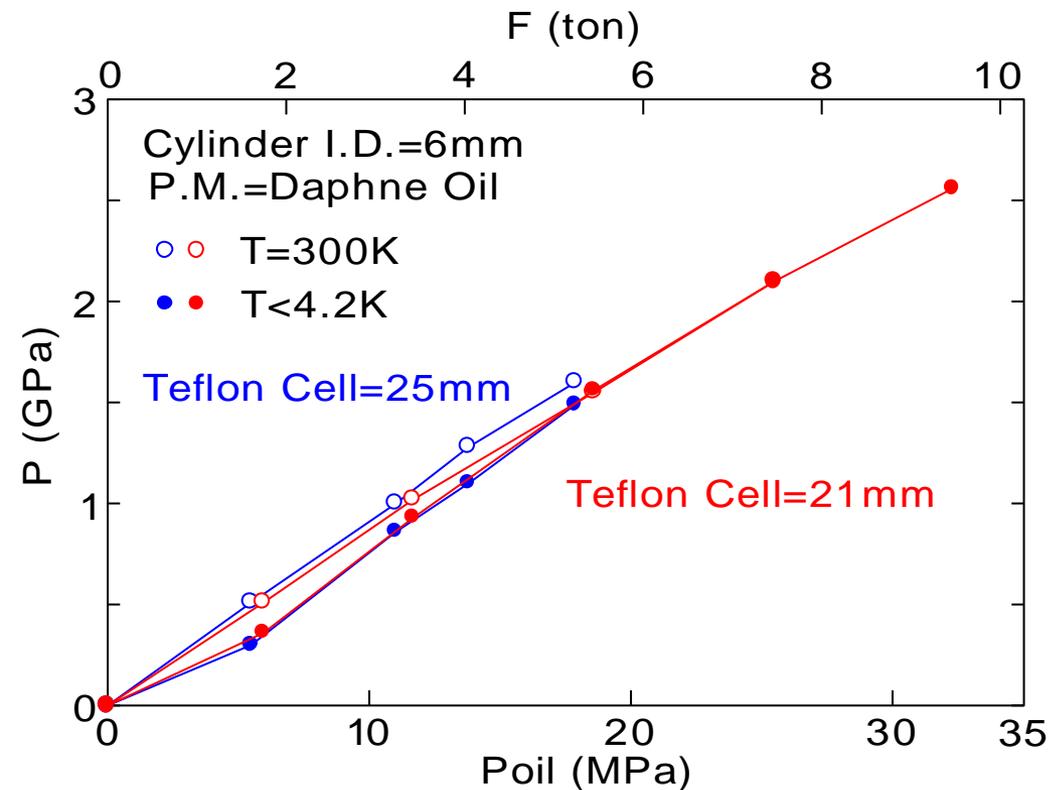
冷却テスト

- 室温で加えた荷重を保持したまま、装置を1.5 Kまで冷却
- 室温での圧力 (P_{RT}) と低温での圧力 (P_{LT}) の比較

P_{RT} : マンガン線線の抵抗変化 $\Delta R/R_0 = 2.45 \times 10^{-2} P$ (P in GPa) [7]

P_{LT} : Snの超伝導転移温度の変化

$$\Delta T_c = -4.63 \times 10^{-1} P + 2.16 \times 10^{-2} P^2 \quad (P \text{ in GPa}) \quad [8]$$



$P < 1 \text{ GPa} : P_{LT} < P_{RT}$

$P \sim 0.5 \text{ GPa}$ 付近では P_{LT} は P_{RT} の 30% 程度減少

テフロンセルを短くすると $P > 1 \text{ GPa}$ で P_{LT} と P_{RT} は 10% 以内で一致

小型定荷重加圧装置開発のまとめ

CeRhAsの逐次構造相転移とギャップ形成との関連を調べるため、電気抵抗、熱膨張、熱電能の温度変化を一定の圧力下で測定できる**定荷重式加圧装置を開発した。**

ガイドチューブ、加圧チューブ⇒ **SUS304N2** ⇒ **小型化に成功**

性能

圧力: 0~3 GPa

温度: 1.5~500 K

磁場: 0~10 T

低温、高圧、強磁場下 (**多重極限環境**) で電気抵抗、磁気抵抗、ホール係数、熱電能、比熱の**精密**測定が行える。

3GPaまでの圧力を繰り返し発生できることがわかった。

問題点

P<1 GPaで室温での圧力が低温で減少
⇒(対策) テフロンセルをさらに短くする
圧力媒体の選択?

CeRhAsの圧力下熱電能測定

熱電能：定常法

ヒーター：チップ抵抗

($R_{300K}=120\Omega$)

熱電対：クロメル-コンスタンタン

温度差：0.05 K~0.3 K

圧力媒体：ダフニーオイル

シリンダ内径：6 mm

圧力：Snの超伝導転移温度変化

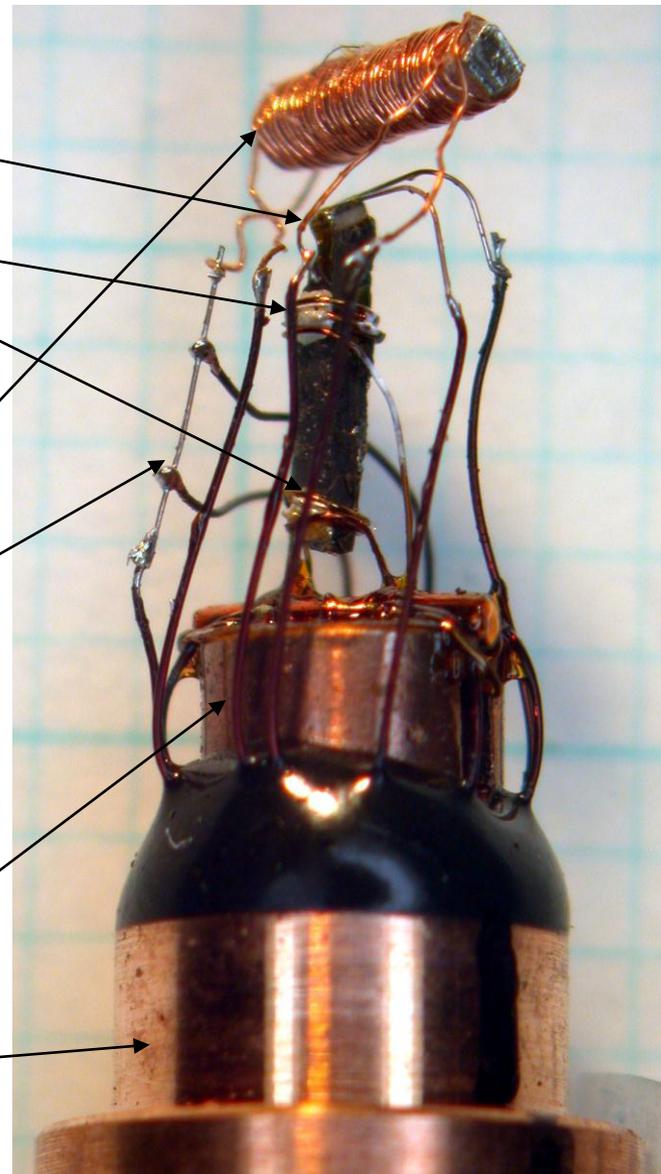
マンガン線抵抗の変化

圧力：0~2.6 GPa

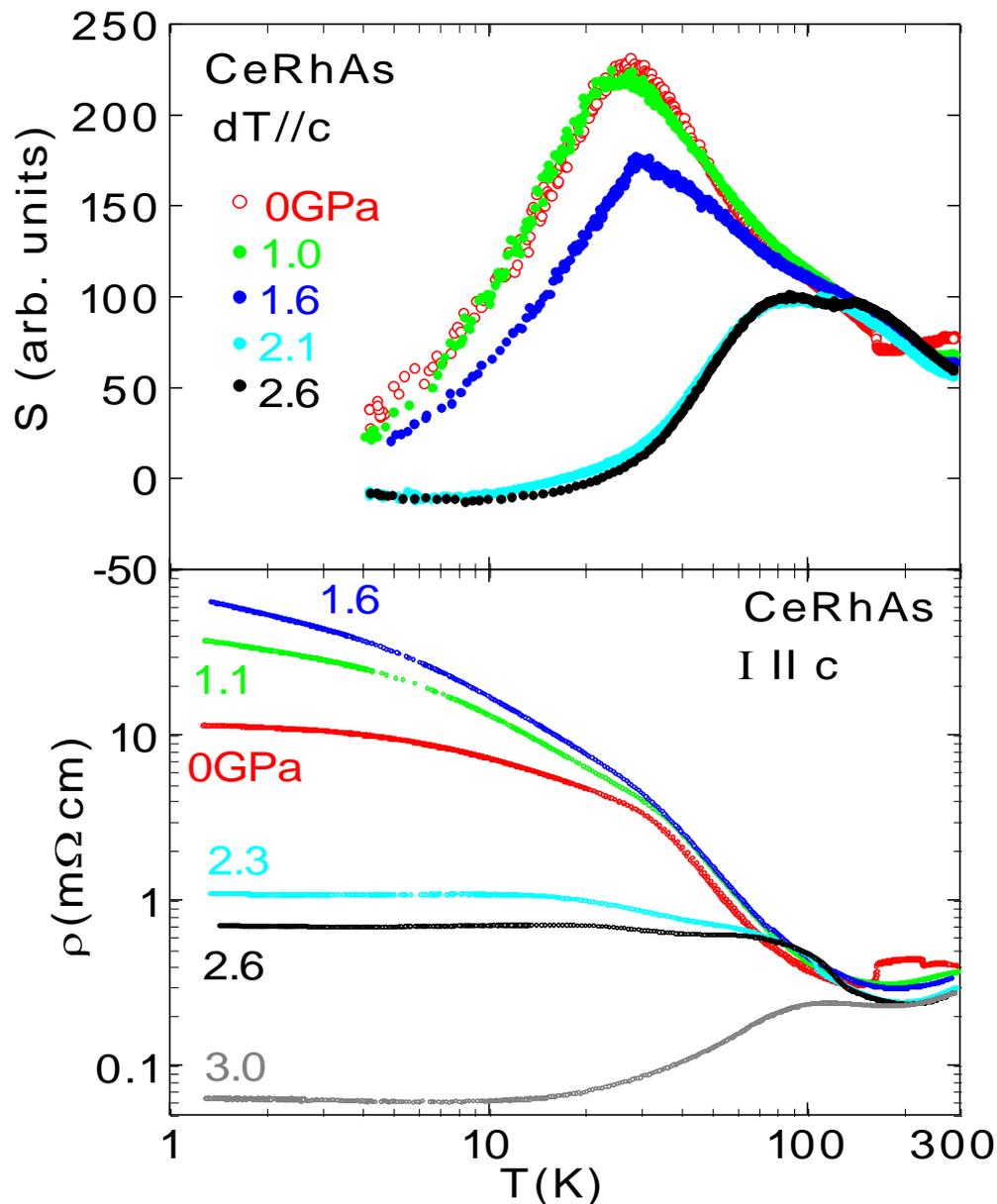
温度：4.2 K~300 K

コーン(Cu-Be)

電極プラグ(Cu-Be)



CeRhAsの圧力下熱電能



30 KでのSのピーク
⇒ $P < 1$ GPaでは変化しない
⇒ $P > 1$ GPaで減少
⇒ $P > 2.1$ GPaで消失



電気抵抗の急減と対応

$T < T^*$ で新たな斜方晶相の出現 [6]



ギャップを抑制

今後の計画

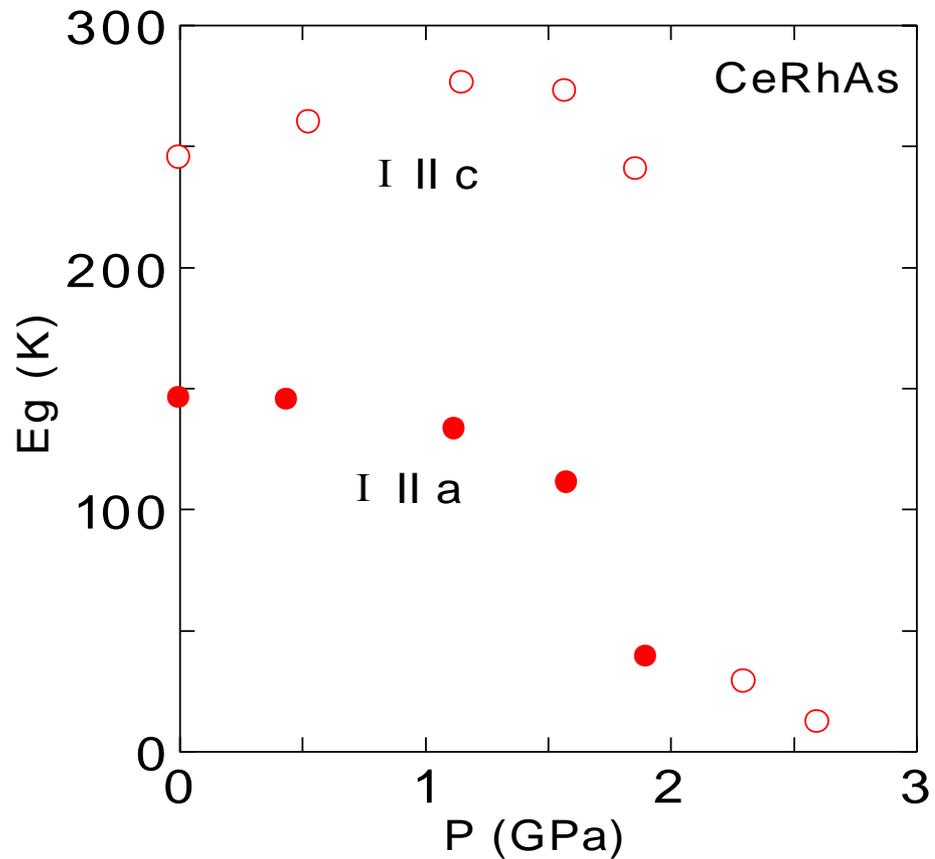
さらに高圧下の実験

他の結晶軸方向の測定

参考文献

- [1] T. Takabatake, F. Iga, *et al.*, J. Magn. Magn. Mater., **177-181** 277 (1998), 高畠敏郎, 伊賀文俊, まてりあ, 39, 38 (2000).
- [2] T. Sasakawa *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 262 (2004).
- [3] M. Nakajima *et al.*, Acta. Phys. Pol. B, **34** 1109 (2003).
- [4] T. Sasakawa *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 041103(R) (2002).
- [5] S. Yoshii *et al.*, Physica B **223 & 224**, 421 (1996).
- [6] K. Umeo *et al.*, submitted to Phys. Rev. B.
- [7] E. S. Itskevich, Cryogenic **4**, 365 (1964).
- [8] T. F. Smith and C. W. Chu, Phys. Rev. **159**, 353(1967).

●活性化エネルギーの圧力変化 (30K~100K)



- I//c: 1GPa付近でブロードな山
- I//a : 2GPa以上でギャップ消失