



Title	17テスラまでの強磁場中熱電能測定装置の開発
Author(s)	仲間, 隆男; 辺土, 正人; 玉城, 純孝; Resel, R.; Burkov, A.T.; 矢ヶ崎克馬
Citation	琉球大学理学部紀要 = Bulletin of the College of Science. University of the Ryukyus(66): 21-38
Issue Date	1998-09
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12000/9287">http://hdl.handle.net/20.500.12000/9287</a>
Rights	

# 17 テスラまでの強磁場中熱電能測定装置の開発

仲間隆男<sup>\*</sup>, 辺土正人<sup>\*</sup>, 玉城純孝<sup>\*</sup>, R. RESEL<sup>†</sup>, A. T. BURKOV<sup>\*</sup>,  
矢ヶ崎克馬<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> 琉球大学理学部物質地球科学科

<sup>†</sup> *Institute for Solid State Physics, Technical University Graz, Austria*

NAKAMA Takao<sup>\*</sup>, Masato HEDO<sup>\*</sup>, Junkō TAMASHIRO<sup>\*</sup>, Roland RESEL<sup>†</sup>, Alexander  
T. BURKOV<sup>\*</sup> and Katsuma YAGASAKI<sup>\*</sup>: Thermopower Measurements in Magnetic  
Fields up to 17 tesla

## 概要

We describe the system for thermopower measurement in magnetic fields up to 17 T in the temperature range from 3 K to 300 K. A special heating technique named "Seesaw heating method", a method similar to ac method, was developed and resulted in good thermal stability and high accuracy. Finding an empirical formula for all the calibration curves of chromel wire utilized as reference material enables us to measure thermopower at any field and at any temperature. The experimental results on  $\text{GdAl}_2$  have been successfully analyzed on the basis of Mott's 2-band model with polarized conduction bands using linearized Boltzmann equation.

## はじめに

熱電能測定は電気抵抗と並び物質の輸送特性を理解するには不可欠な物理量で、特にフェルミ面上での伝導電子のふるまいを知る有効な手段であり、これまで様々な純金属および化合物の熱電能測定が行われているが、最近では、物性物理の分野で興味の集中している「強相関物質」あるいは「重い電子系」等についても盛んに測定されている。これらの測定は最新の測定においても零磁場あるいは5 T前後の低磁場中での測定がほとんどである。強磁場中においては、磁場中の微小温度差および電位差の正確な測定が困難であることに加え、参照物質の熱電能の磁場・温度依存を広範囲の磁場および温度わたって正確に知ることが極めて難しいため、強磁場中の測定手段の開発がほとんど進んでいない。

今回我々は、17 Tまでの強磁場中の熱電能測定を3 Kから300 Kまでの任意の磁場および温度で連続測定が可能な熱電能測定装置の開発を行った [1]。開発のポイントとなった方法は、以下の3点に要約できる。

1. 「シーソーヒーティング」法と名付けた独自の加熱法を採用した。

---

受理:

<sup>\*</sup>Department of Physics and Earth Sciences, College of Science, University of the Ryukyus, Nishihara, Okinawa 903-0213

<sup>†</sup>Institut für Festkörperphysik, Technische Universität Graz, Graz, Austria

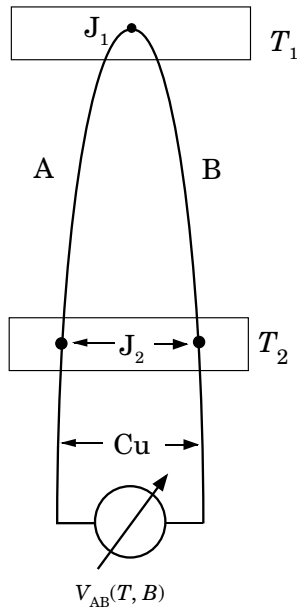


図 1: Seebeck effect.

2. 温度および磁場依存が小さく単純な振る舞いをするクロメル-コンスタンタン熱電対を測定プローブとして用いた.
3. クロメル線の磁気熱電能を, 磁場と温度の単一関数  $f(T, B)$  として求めた.

作製した装置の測定精度を知るため, In を試料として用い零磁場および磁場中での測定を行った. その結果, 全温度領域での熱電能は相対精度が  $\pm 0.1 \mu\text{V}/\text{K}$ , 絶対精度は  $\pm 2 \mu\text{V}/\text{K}$  に収まっていることを確認した.

## 測定方法

### 熱電能とは

1821 年, Seebeck は二種の導体を環状に接合しその接合点の間に温度差を与えると起電力が生じることを発見した. この現象を熱電気効果あるいはゼーベック効果 (Seebeck effect) という. 今, 図 1 のように接合点  $J_1$  と  $J_2$  を各々  $T_1$  および  $T_2$  ( $T_1 \neq T_2$ ) に保ったとき, この回路に起電力  $V_{AB}(T)$  が生じる. この起電力は, 以下のように表される.

$$V_{AB} = \int_{T_1}^{T_2} S_{AB}(T') dT' . \quad (1)$$

$S_{AB}$  は, 相対熱電能 (relative thermoelectric power, relative thermopower) で物質 A および B の絶対熱電能 (absolute thermoelectric power, absolute thermopower)  $S_A$  および  $S_B$  と次の関係がある.

$$S_{AB} = S_A - S_B \quad (2)$$

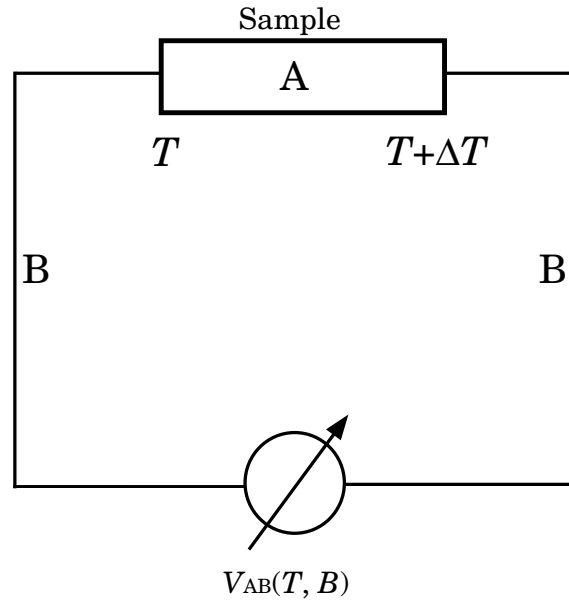


図 2: Differential method.

これから，式 1 は次のように書くことができる．

$$\begin{aligned}
 V_{AB} &= \int_{T_1}^{T_2} S_A(T') dT' - \int_{T_1}^{T_2} S_B(T') dT' \\
 &= V_A - V_B .
 \end{aligned} \tag{3}$$

ここで， $\Delta T = T_2 - T_1$  が小さいとしそのとき物質 A および B の両端に生じる熱起電力を  $\Delta V_A$  および  $\Delta V_B$  とすると，物質 A および B の絶対熱電能  $S_A$  および  $S_B$  は，各々次のように書くことができる．

$$\begin{aligned}
 S_A &= \Delta V_A / \Delta T , \\
 S_B &= \Delta V_B / \Delta T .
 \end{aligned} \tag{4}$$

実際の測定では，式 1 からわかるように物質 A のみあるいは B のみの熱電能を単独で測定することは不可能である．そのため，熱電能測定では予め熱電能が既知の物質を測定プローブ (参照物質) として使い，式 2 を使い相対熱電能から絶対熱電能を求めることになる．

### 熱電能の測定法

熱電能の測定方法としては，熱電対のような線状の試料の熱電能を求めるには，図 1 に示したように接点の一端を定点として一定温度に保ち他端の温度を変化させたときの起電力  $V_{AB}$  を測定し，

$$S_{AB} = \frac{\partial V_{AB}}{\partial T} \tag{5}$$

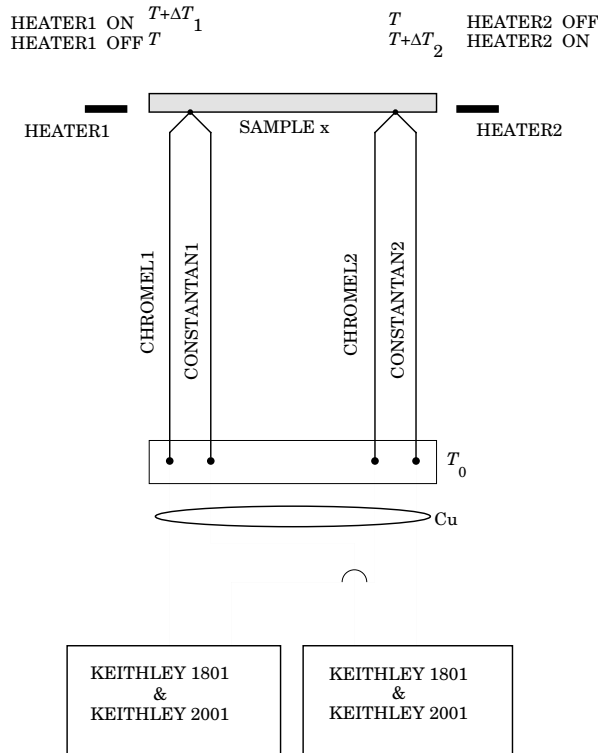


図 3: Schematic sketch of the measurement circuits along the chromel-constantan thermocouples and Cu leads, also the equipment for the voltage measurements is indicated. The function of the Seesaw heating is suggested above; the location of the heater is drawn symbolically besides the sample x.

を用いて相対熱電能を求め、それから試料物質の絶対熱電能を求める。この方法は、積分法 (integral method) といわれる。一方、図 2 のように試料の両端に微小温度差  $\Delta T$  を与え、式 4 を用いて熱電能を求める方法を微分法 (differential method) という。

微分法で、微小温度差  $\Delta T$  を与える方法として直流法 (DC method) と交流法 (AC method) がある。直流法は、一定の熱量を試料の一端に供給し温度差を与える方法で試料が定常状態になった時の起電力を測定する方法である。実際の測定では、余分な起電力を排除するため微小温度差を変化させて電圧を測定しその勾配から熱電能を求める方法がとられている。一方交流法は、時間的に変化する熱量を供給しそれに伴う温度差と起電力の変化を測定して熱電能を求める方法で、温度差の変化に伴う起電力の変化だけを測定することから測定装置のゼロオフセットあるいは接触電位差等の余分な起電力を相殺することができ精度の高い測定が可能な方法である。しかし、温度勾配をつけるための特性時間は、試料の熱容量および試料と周囲の雰囲気との熱的接触の状態等に非常に敏感であるため、この方法は試料の大きさおよび形状が制限される。

今回我々は、「シーソーヒーティング法」と名付けた特殊な加熱法を採用することにより交流法と同じように余分な起電力を相殺することができ、試料の大きさおよび形状に対しても柔軟に対応することができるようにした。

## シーソーヒーティング法

図 3 に「シーソーヒーティング」法の測定回路図を模式的に示す。「シーソーヒーティング」法は、図に示したように試料の両端にヒーターを置き同じ出力で試料の両端を交互に加熱する方法である。今、Heater 1 が ON および Heater 2 が OFF のときの、両端の温度差を  $\Delta T_1$  としクロメル 1-試料-クロメル 2 (クロメル回路) の起電力を  $V_{Chx}^{(1)}$  およびコンスタンタン 1-試料-コンスタンタン 2 (コンスタンタン回路) の起電力を  $V_{Cox}^{(1)}$  とすると、

$$\begin{aligned} V_{Chx}^{(1)} &= S_{Chx}\Delta T_1 + V_{Chw} \\ V_{Cox}^{(1)} &= S_{Cox}\Delta T_1 + V_{Cow} \end{aligned} \quad (6)$$

Heater 2 が ON および Heater 1 が OFF のときの、両端の温度差を  $\Delta T_2$  としクロメル 1-試料-クロメル 2 の起電力を  $V_{Chx}^{(2)}$  およびコンスタンタン 1-試料-コンスタンタン 2 の起電力を  $V_{Cox}^{(2)}$  とすると、

$$\begin{aligned} V_{Chx}^{(2)} &= S_{Chx}(-\Delta T_2) + V_{Chw} \\ V_{Cox}^{(2)} &= S_{Cox}(-\Delta T_2) + V_{Cow} \end{aligned} \quad (7)$$

となる。ここで、 $V_{Chw}$  および  $V_{Cow}$  は、クロメル回路およびコンスタンタン回路の熱起電力以外の起電力であり、 $S_{Chx}$  および  $S_{Cox}$  はクロメルおよびコンスタンタンと試料との相対熱電能で、クロメルおよびコンスタンタンの熱電能を各々  $S_{Ch}$ 、 $S_{Co}$  とし試料の熱電能を  $S_x$  とすると、以下の関係がある。

$$\begin{aligned} S_{Chx} &= S_{Ch} - S_x \\ S_{Cox} &= S_{Co} - S_x \end{aligned} \quad (8)$$

式 6 と 7 のクロメル回路およびコンスタンタン回路について各々差を求めると、

$$\begin{aligned} V_{Chx} &= V_{Chx}^{(1)} - V_{Chx}^{(2)} = S_{Chx}(\Delta T_1 + \Delta T_2) \\ V_{Cox} &= V_{Cox}^{(1)} - V_{Cox}^{(2)} = S_{Cox}(\Delta T_1 + \Delta T_2) \end{aligned} \quad (9)$$

となり、「シーソーヒーティング法」で測定することにより熱起電力以外の起電力  $V_{Chw}$  および  $V_{Cow}$  は相殺することができ、精度の高い熱電能測定が可能になる。また、この方法では常時どちらかのヒーターが ON の状態になっており、試料の中心付近の温度はほとんど変化しない。そのため「シーソーヒーティング法」は、熱的安定性にも優れており安定した測定が可能である。さらにこの測定法は基本的に「DC 法」であるため、試料の大きさおよび形状の違いに合わせヒーターの ON/OFF の時間を調整することにより、どのような試料に対しても柔軟に対応することができる。クロメル回路およびコンスタンタン回路の熱起電力  $V_{Chx}$  および  $V_{Cox}$  の時間変化を図 4 に示す。Heater 1 および Heater 2 の ON および OFF の時間 (accomodation time) は 88 秒として室温で測定したものである。図 4 からわかるように、 $V_{Chx}$  および  $V_{Cox}$  はある特性時間を持って起電力が一定値に達していることがわかる。この特性時間は、試料および試料ホルダー等の比熱および熱伝導度等の温度変化に伴い変化する。実際の測定では、低温領域 ( $\approx 4.2$  K) では 25 秒、室温付近では 45 秒程度となった。

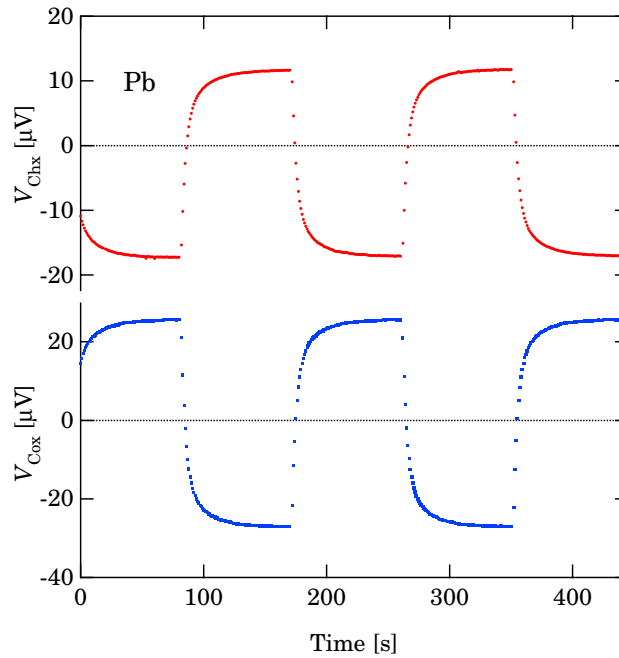


図 4: Thermal voltages  $V_{Chx}$  and  $V_{Cox}$  as a function of the time in response to Seesaw heating. The accommodation time was chosen as 88 s, the heating power at 40 mW at a temperature of 300 K.

## 余分な起電力について

熱電能で測定される起電力には、以下に示すような余分な起電力が重畳して測定される。

1. 熱電対の基準点の温度が正確測定されないため、その測定された温度と実際の温度の差に対応する熱電対の起電力。これは、正確な起電力測定を行えば問題にならない。
2. 起電力を測定する測定器のゼロオフセットとノイズによる誤差。これも、測定器の較正および信号線をシールドすることにより防ぐことができる。
3. 熱電対線の化学的、機械的不均一性による起電力。温度差があるところでそのような不均一性がある均一な線に比べて余分な起電力が生じる原因となる。
4. 熱電対と試料の接触により発生する接触電位差。

今、不均一な熱電対および均一な試料の場合について考える。クロメル回路の起電力は、

$$V_{Chx}^1 = - \oint E d\vec{l} = \int_{T_0}^{T_1} S_{Ch}(T', l) \frac{dT'}{dl} dl + \int_{T_1}^{T_2} S_x dT' + \int_{T_2}^{T_0} S_{Ch}(T', l) \frac{dT'}{dl} dl$$

で与えられる。ここで、 $T_0$  は基準点の温度を表し、 $T_1$  はクロメル1と試料  $x$  の接点温度、 $T_2$  はクロメル2と試料  $x$  の接点温度を表す。 $S_{Ch}(T, l)$  は、与えられた温度分布に対して

$S_{Ch}(T)$  と置き換えることができる．また，クロメルの各々のワイヤーについてそれぞれ絶対熱電能を  $S_{Ch1}(T)$  および  $S_{Ch2}(T)$  とする．試料両端の温度差が  $\Delta T_1$  とすると上式は，

$$V_{Chx}^1 = \int_{T_0}^{T+\Delta T_1} S_{Ch1}(T')dT' + \int_{T+\Delta T_1}^T S_x(T')dT' + \int_T^{T_0} S_{Ch2}(T')dT' \quad (10)$$

となる．今，クロメルワイヤー 1 の絶対熱電能を， $S_{Ch1} = S_0 + \delta_1$  とする．ここで， $S_0$  は理想的なクロメルワイヤーの絶対熱電能で  $\delta_1$  はそれからのずれを表す．同様に  $S_{Ch2} = S_0 + \delta_2$  とすると，

$$V_{Chx}^1 = \int_{T_0}^{T+\Delta T_1} (S_0 + \delta_1)dT' + \int_{T+\Delta T_1}^T S_x dT' + \int_T^{T_0} (S_0 + \delta_2)dT' \quad (11)$$

となり，

$$V_{Chx}^1 = (S_0 - S_x)\Delta T_1 + \bar{\delta}_1(T + \Delta T_1 - T_0) - \bar{\delta}_2(T - T_0) \quad (12)$$

とすることができる． $\bar{\delta}_1$  および  $\bar{\delta}_2$  は，それぞれ  $\delta_1$  と  $\delta_2$  の平均値である．上式で  $(T - T_0) \gg \Delta T_1$  であるから， $(T - T_0)$  を  $(T + \Delta T_1 - T_0)$  で置き換えると，

$$V_{Chx}^1 = (S_0 - S_x)\Delta T_1 + (\bar{\delta}_1 - \bar{\delta}_2)(T + \Delta T_1 - T_0) \quad (13)$$

となる．第 1 項目が求めたい熱起電力である．第 2 項が誤差に寄与する項で，ほぼ  $(T - T_0)$  に比例する． $(T - T_0) \gg \Delta T_1$  であるから誤差の起電力が，求めたい有効な熱起電力程度の大きさになる得る．また，温度勾配を逆転させ温度差  $\Delta T_2$  を与えた場合は上と同様に，

$$V_{Chx}^2 = -(S_0 - S_x)\Delta T_2 + (\bar{\delta}_1 - \bar{\delta}_2)(T + \Delta T_2 - T_0) \quad (14)$$

が得られる．式 13 と 14 の差をとると，

$$V_{Chx} = V_{Chx}^1 - V_{Chx}^2 = (S_0 - S_x)(\Delta T_1 + \Delta T_2) + (\bar{\delta}_1 - \bar{\delta}_2)(\Delta T_1 - \Delta T_2) \quad (15)$$

となり「シーソーヒーティング法」を採用した場合は通常の測定に比べて誤差の起電力は，

$$\frac{(\Delta T_1 - \Delta T_2)}{(T - T_0)} \approx 0$$

となり，有効起電力に対して完全に無視できる．

また「シーソーヒーティング法」では，クロメルワイヤーの不均一性による余分な起電力だけでなく，上記 4 の接触電位差はもちろん，参照温度のずれ，測定機器のゼロ点シフトによる余分な起電力等も，時間的な変化がヒーターの切り替え時間に比較して緩やかであれば，大幅に除去することができる．

以上のことから「シーソーヒーティング法」は電気抵抗測定における電流反転および電流磁気測定における電流・磁場反転法と同じように，輸送特性を精度良く測定するための基本的な手段の一つとして位置づけることができる．



## 測定装置

### 測定回路

図 3 に示したように、起電力の測定プローブとしては磁場依存が小さく温度依存が単純な 2 組のクロメル-コンスタンタン熱電対を使用した。1 組目の熱電対の各々のワイヤーをクロメル 1, コンスタンタン 1 とし、2 組目をクロメル 2, コンスタンタン 2 とする。熱電対の接合点は直接試料と接触させ、反対側のワイヤーの端は銅線と接合し温度が一定になるように銅でできた参照温度用のブロックに互いに絶縁させ固定した。これら 4 本の導線は、接触電位差および余分な熱起電力の原因となるようなスイッチングスキャナー等は介さず、クロメル 1-クロメル 2 およびコンスタンタン 1-コンスタンタン 2 の組でダイレクトに 2 台のデジタルボルトメータ (Keithley 1801 Preamplifier & Keithley 2001 Multimeter) に接続し、各々独立に起電力の測定を行った。

試料の温度測定用の測温抵抗体 (Lake Shore, Cernox) は、試料ホルダーの中央に設置し測温抵抗体用の抵抗 (温度) 測定装置 (Temperature Monitor, Lake Shore 社製 234D-115) に接続した。試料の温度は、この装置で得られた抵抗値から換算して求める。温度勾配を与えるための 2 つのヒーターと電源の間には可変抵抗を取り付け、試料の温度勾配がほぼ同じになるようにヒーター電流を調整できるようにした。またヒーター電流は、測定温度範囲で試料両端の温度差  $\Delta T$  が 0.2 K~0.5 K の範囲に収まるようにコンピュータで制御した。

### 試料ホルダー

作製した装置の試料ホルダー内部を図 5 に示す。これまでの熱電能測定用試料ホルダーは、試料の両端を測定プローブではさみ温度勾配を与え起電力を測定する方法、あるいは電圧測定用熱電対をハンダ等で金属板に固定し、その金属板間の起電力を測定する方法などが報告されている。しかし、そのような方法では、試料のサイズおよび形状が大きく制限されたり、熱電対の接合点が試料に直接コンタクトしていないため熱起電力の安定な測定および測定精度に問題がある。今回開発した試料ホルダーは、ac 法で使用されているような、ヒーターおよび熱電対が試料ホルダーの中心に対して対称な位置になるような構造になっている。試料はガラスエポキシの板 (1) で AlN 板 (2) に押しつけられ、2 つのクロメル-コンスタンタン熱電対の接合部と接触するようになっている。クロメル-コンスタンタン熱電対は、リン青銅のパネ (9) で押されたアルミナの絶縁管 (8) に入れられ、試料と接合部の接触が安定するようになっている。ヒーター (4) には、抵抗の温度変化のほとんどない市販のストレインゲージ ( $R = 120 \Omega$ ) を用いた。AlN は、熱伝導性がよく電気絶縁性がよいため [4]、試料とガラスエポキシ (5) 上の Cu (3) との電氣的絶縁を保ちながらヒーターからの熱量を試料に伝えるようになっている。ガラスエポキシ (5) は、熱浴 (6) とヒーターおよび試料との間に適度な熱的カップリングを得るためのもので、これが薄過ぎるとヒーターからの熱量はほとんど熱浴 (6) に流れるため、試料に温度勾配を得るには大きなパワーが必要となる。ヒーターパワーが大きくなると温度勾配を作る出す前に試料そのものの温度が上昇してしまい熱的に不安定になる。また、逆にガラスエポキシ板の厚いと、Heater を OFF にした時の熱的な緩和時間が大きくなるため測定に要する時間が長

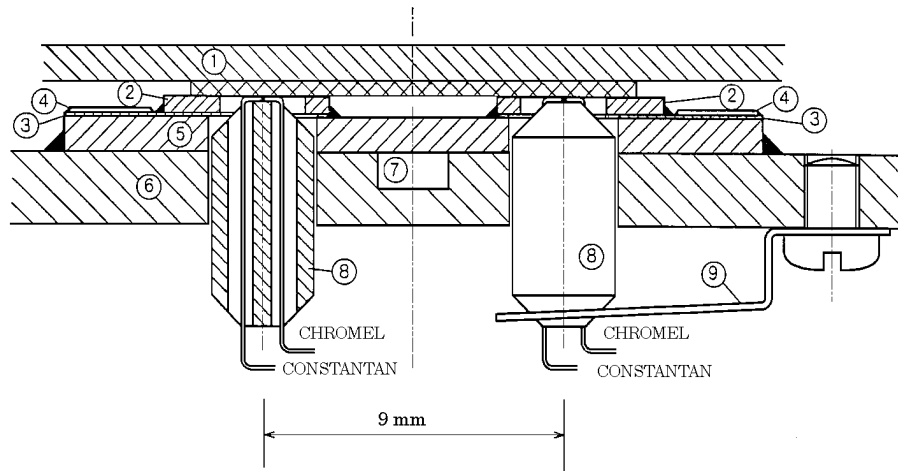


図 5: Detail drawing of the inner part of sample holder . The construction is symmetrical to the middle line. The sample is crosshatched; further notation of the parts: 1 glass epoxy material, 2 AlN plates, 3 Cu layers, 4 heater, 5 glass epoxy material, 6 heat sink, 7 temperature sensor (Cernox), 8  $\text{Al}_2\text{O}_3$  parts, 9 spring.

くなってしまう．ここでは，厚さ約 1 mm のものを使用した．熱浴は真鍮を用い，その中心部に磁場依存をほとんどしない測温抵抗体 (Cernox)(7) [2] を取り付けその温度を試料の温度とした．

## 測定装置の較正

試料の熱電能  $S_x(T, B)$  を正確に求めるには，で述べたようにクロメル線の絶対熱電能の温度および磁場依存  $S_{Ch}(T, B)$  とクロメル-コンスタンタン熱電対の相対熱電能の温度および磁場依存  $S_{ChCo}(T, B)$  を知る必要がある．我々は，クロメル-コンスタンタン熱電対およびクロメル線の磁場較正を以下の方法で行った．

### クロメル-コンスタンタン熱電対の相対熱電能の較正

相対熱電能の較正は積分法を用いて行い，クロメル-コンスタンタン熱電対の相対熱起電力  $V_{ChCo}$  を，0 T および 15 T の磁場中で 3 K から 300 K の温度で測定した．2 つの熱電対とも同様の温度および磁場依存を示し，文献値とよく一致した結果を得た．熱電対の相対熱電能は，測定した相対熱起電力の温度微分，

$$S_{ChCo}(T, B) = \frac{\partial V_{ChCo}(T, B)}{\partial T}$$

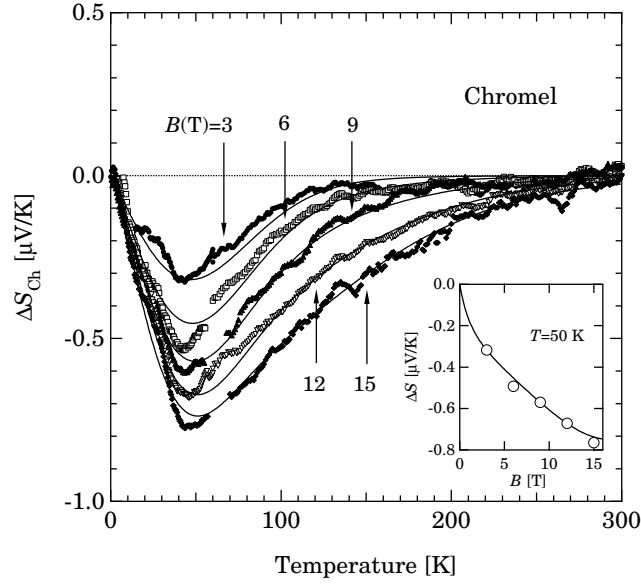


図 6: The magneto-thermopower  $\Delta S_{Ch}(T, B) = S_{Ch}(T, B) - S_{Ch}(T, 0)$  of the reference material chromel obtained by calibration measurements (points) and the fitted correction function  $f(T, B)$ .

から求めた．相対熱電能  $S_{ChCo}(T, B)$  の磁場効果は，15 T の磁場中の値と 0 T の値の違いが 4.2 K で  $0.1 \mu\text{V}/\text{K}$  程度で， $\Delta S_{ChCo}/S_{ChCo} \leq 5\%$  と文献値とよく一致している [2]． $\Delta S_{ChCo}$  が非常に小さいため，実際の測定では相対熱電能  $S_{ChCo}(T, B)$  の磁場依存は考慮せず  $S_{ChCo}(T, B)$  の値としては零磁場中の値を用いることにした．

### クロメル線の絶対熱電能の較正

一方，クロメル線の絶対熱電能の磁場中較正は，60 K 以上の温度範囲で鉛 Pb(99.999%)，それ以下の温度範囲で高温超伝導体  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $T_C = 91$  K) の 2 つの標準試料を用いて行った．Pb は，文献から 30 K 以上の温度で磁場依存しないことが知られ [5]，熱電能測定の標準試料として広く受けいれられている物質である．ここで，Pb の絶対熱電能  $S_{Pb}$  は文献値を用いた [6]．低温領域の較正に使用される高温超伝導物質は，60 K 以下の温度では測定磁場の範囲で超伝導性を保持しており，熱電能は零となっている．

図 6 に，磁場が 3, 6, 9, 12 および 15 T のときの磁気熱電能  $\Delta S_{Ch}(T, B)$  ( $\Delta S_{Ch}(T, B) = S_{Ch}(T, B) - S_{Ch}(T, 0)$ ) の温度依存を示す (記号)． $\Delta S_{Ch}(T, B)$  の値は小さく，磁場の影響は 50 K 付近で最大となり高温になるに従い零に近づき，報告されている結果とほぼ同様な振舞いを示している [3]．

この結果を用いて  $\Delta S_{Ch}(T, B)$  の関数化を行った．まず，一定温度の時の  $\Delta S_{Ch}(T, B)$  の磁場依存の式を 60 K までは 5 K ごと，それ以上の温度では 10 K の温度間隔で求めた．その式から求めた各温度の  $\Delta S_{Ch}(T, B)$  を用いて，磁場一定のときの温度依存の関数を求め，さらにその関数の係数が磁場依存するとして関数  $f(T, B)$  を求めた．表 1 に，その関

数と各係数を示す．図 6 の温度依存 (実線) および挿入図の磁場依存に示すように，すべての磁場および温度範囲で測定値と計算値のずれは， $0.1 \mu\text{V}/\text{K}$  以下になっている．

上記のように，クロメルの磁気熱電能  $\Delta S_{Ch}(T, B)$  を温度および磁場の関数として一つの関数として表現することで，3 K から 300 K までの任意の温度で 17 T までの任意の磁場中における熱電能の連続測定が可能になった．

$$f(T, B) = aTe^{bT^2} + cT^2e^{dT}$$

$$a = \frac{2.10 \times 10^{-2} \times B}{-51.4 + 49.1 \times e^{(-2.91 \times 10^{-2} \times B)}}$$

$$b = -2.20 \times 10^{-4} - 1.02 \times 10^{-5} \times e^{0.187 \times B}$$

$$c = -4.18 \times 10^{-5} \times B$$

$$d = -7.47 \times 10^{-5} \times B^2 + 2.33 \times 10^{-3} \times B - 4.38 \times 10^{-2}$$

表 1: Empirical formula for the correction function  $f(T, B)$  and the values of four fitting parameters  $a, b, c$  and  $d$ .

## 測定用プログラム

上記の測定法-「シーソーヒーティング法」-を実現するため，ヒーター制御および温度コントロールなど測定のすべてをコンピューターで自動化した．特にヒーターの周期的な切り替えにはタイマー割り込みを用いて，正確な制御を行い測定の全過程において試料の熱的安定性が得られるようにした．

### ヒーター制御

「シーソーヒーティング」法は，いつでも試料の両端をある一定の周期で温度差を与えるように交互に加熱する方法であるため，測定中はもちろん測定を行っていないときでも両端のヒーターを周期的に ON/OFF し熱的に安定な状態を実現する必要がある．また，ヒーターの ON/OFF 時間は，で述べたようにサンプルホルダーおよび試料の比熱，熱伝導度の温度依存ともに変化するため，各測定温度において適切な ON/OFF 時間の設定を要する．今回開発した測定装置では，ヒーター ON/OFF の切り替え，ヒーター ON/OFF 時間の設定およびヒーター出力 (試料両端の温度差  $\Delta T$  の設定) のすべてをコンピュータプログラムで制御するようにした．図 7 に測定プログラムのフローチャートを示す．ヒーターの ON/OFF の切り替え時間  $T_{ac}$  およびヒーターの ON/OFF 時間は，測定温度から計算して決定する．この  $T_{ac}$  を用いてタイマー割り込みで測定ルーチンに入るようにし，周期的なヒーター切り替えを実現した．この割り込みは，コンピューターがどのような状態にあるときでも優先的に処理できるようにした．例えば，キーボード入力待ちの状態では入力が終了するまで割り込みがかからないため，キーボードからのデータ取得は通常の入力文は使用せず，タイマー割り込みが可能な文字取得関数等で処理するようにした．適切な試料両端の温度差を得るためのヒーター出力調整は，各測定時の試料両端の温度差を

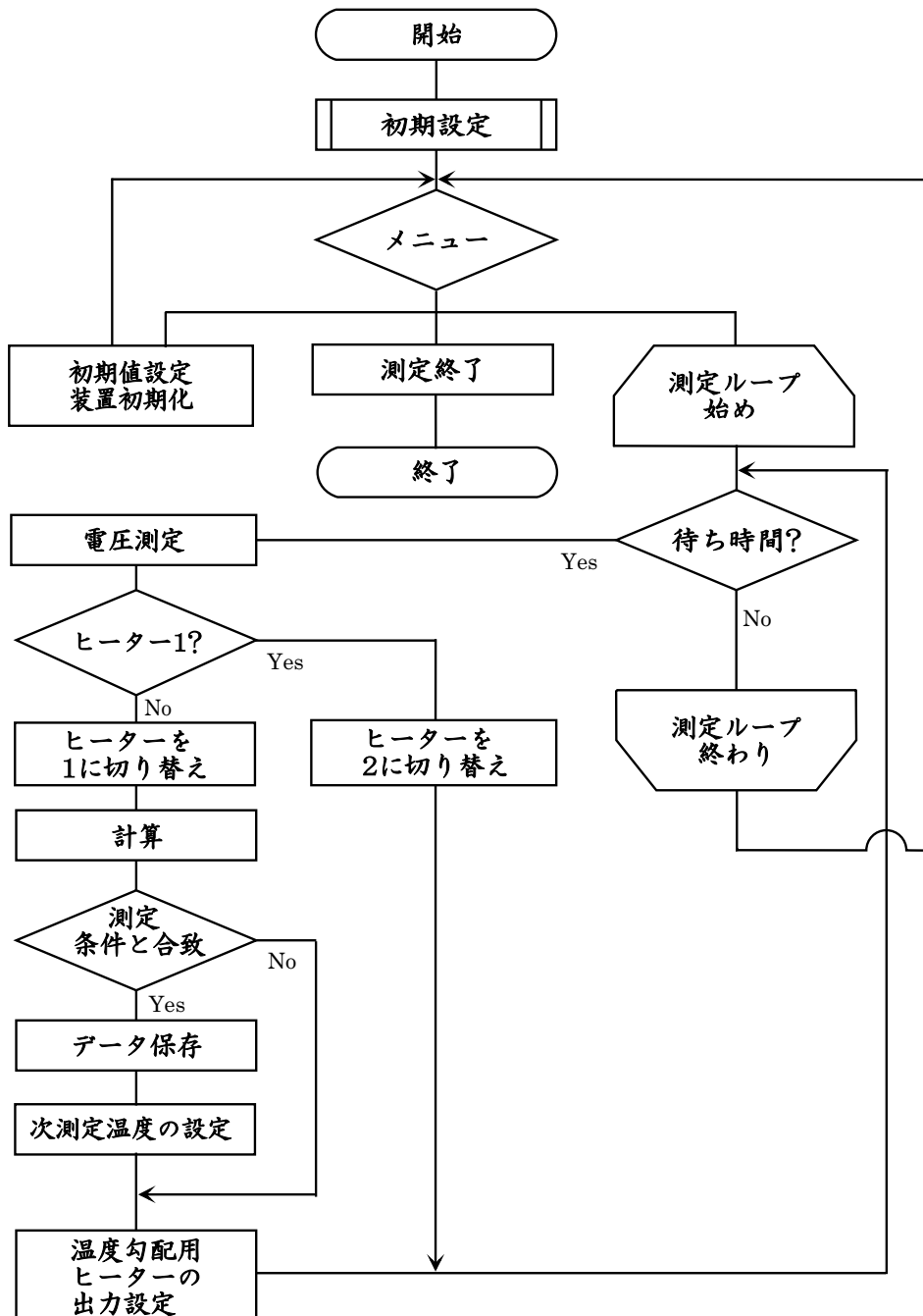


図 7: Flow chart of the program for measurement of thermopower.

設定温度差 ( $0.2 \leq \Delta T \leq 0.5$ ) と比較し、電流源の出力をコンピューターで増減させることにより行った。

## 温度コントロール

温度コントロールは、サンプルロッドが入る空間および試料ホルダーでそれぞれ独立に行った。まずサンプルロッドが入る空間の温度を、ヘリウムガスフローおよびヒーターを用いて粗くコントロールした後、銅の保護管に取り付けた測温抵抗体を用い、保護管に巻き付けたマンガニン線のヒーターで試料温度の精確なコントロールを行った。ヘリウムガスフロー量は測定温度により、ガスフロー調節器 (Oxford 社製 ITC4) を用い自動的にコンピューターで制御するようにし、50 K 以上の高温領域ではガスフローは使わないようにした。ヒーターは、各々温度コントローラー (Oxford 社製 ITC4, Lake Shore 社製 DRC-91CA) に接続した。全測定温度範囲で、試料温度が雰囲気温度より  $\sim 1$  K 程度高くなるように設定した。

測定温度は、設定された温度間隔で温度上昇・下降の過程で自動的に設定するようにした。測定温度間隔の既定値は、20 K 以下で 0.1 K, 20 ~ 50 K で 0.2 K, 50 ~ 100 K で 0.5 K そして 100 K 以上で 1 K であるが、測定に応じて任意の値に設定できるようになっている。

## 電圧測定

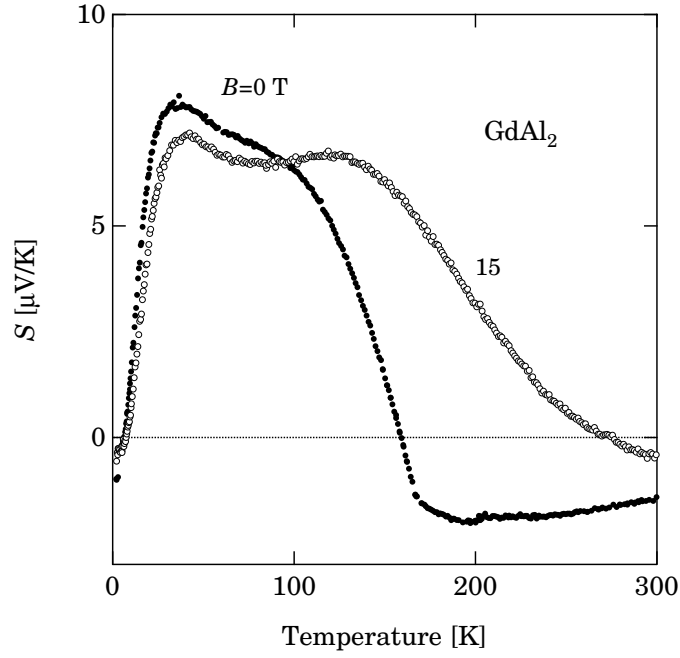
測定としては、クロメル回路およびコンスタンタン回路の電圧測定、測温抵抗体の抵抗値測定があるが、それらは以下の手順で行われる。

クロメル回路およびコンスタンタン回路の電圧測定は測定の全過程で行うが、試料の温度が設定温度に到達し各測定周期の始めと終わりの温度差が試料の温度差よりも小さく、熱的安定状態になった時の値を測定値として採用した。電圧測定は、クロメル回路およびコンスタンタン回路がそれぞれ独立に 2 台の電圧計に接続されているため、ほぼ同時に行うことができる。各電圧は 10 回読みとられ、その内の最大値と最小値をはぶき残り 8 個のデータの平均値を各々の回路の電圧とした。この方法は、外因的ノイズが信号に含まれたときそれを除去するためであり、ばらつきが大きいときは読みとり回数を増やし、同時に削除する最大最小値群の数も多くすることで測定精度を飛躍的に上昇させることができる。

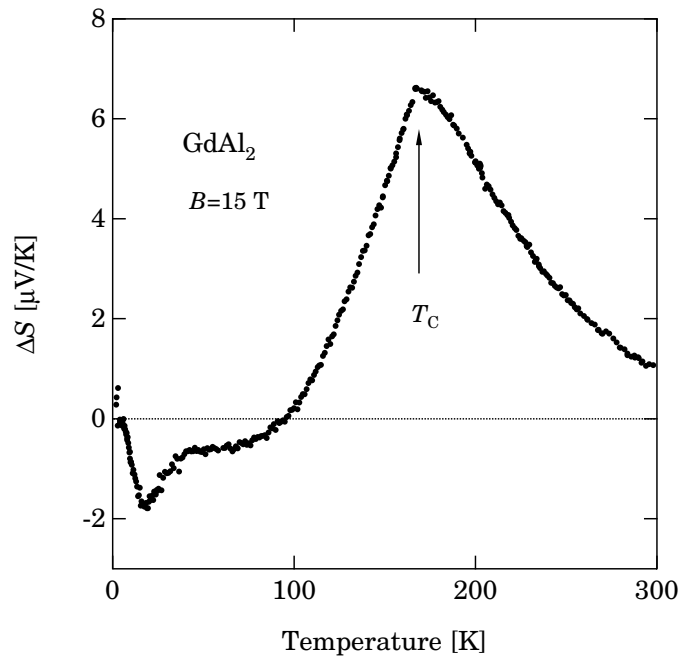
温度測定 (抵抗値測定) は、毎回ヒーターを切り替えた直後に行い、測定値として採用された電圧測定前後の温度の平均値をその時の試料の温度とした。

## 測定結果

今回作製した熱電能測定装置を用いて希土類金属化合物  $\text{GdAl}_2$  の熱電能測定を行った [7]。この化合物の熱電能は、強磁性キュリー点 ( $T_C \approx 170$  K) で大きく変化することが知られているが、理論的な解明はまだ行われておらずこの変化の機構はまだよくわかっていない。そこで今回われわれは、キュリー点近傍の熱電能の変化の基本メカニズムを理解するため、15 T の強磁場を加えて測定を行い熱電能の磁場変化を測定した。



⊗ 8: Thermopower of  $\text{GdAl}_2$  as a function of temperature at  $B = 0$  and  $15$  T.



⊗ 9: Temperature dependence of magneto-thermopower of  $\text{GdAl}_2$ .

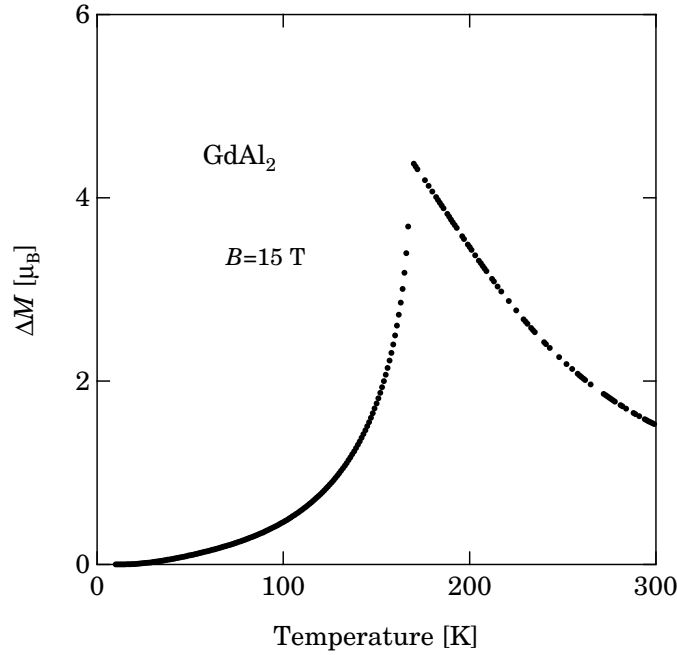


図 10: Temperature dependence of calculated induced magnetic moment  $\Delta M$  by the field of 15 T.

図 8 に,  $\text{GdAl}_2$  の 0 および 15 T における熱電能  $S$  の温度依存を示す. 0 T における  $S$  は, 約 20 K 付近で正のピークをとり 100 K 付近からキュリー温度  $T_C (=168 \text{ K})$  まで急激な減少を示している. また,  $T_C$  より少し低い温度でその符号を変え,  $T_C$  以上では負のほぼ一定な値となっている. 15 T における  $S$  は, 100 K 以下の低温側では 0 T での値に比べて小さくなっているが, 大きな変化はみられない. しかし,  $T_C$  付近およびそれ以上の温度領域では, 磁場による熱電能の大きな変化が観測された.

磁場による熱電能の変化 (磁気熱電能, Magnetothermopower) MTP の温度依存を図 9 に示す. MTP は,  $T_C$  で正の極大値, 低温側の約 15 K で負の極小値を示している. この  $T_C$  付近の大きな変化は, Gratz らの報告している横磁気抵抗でも見られ, 符号の違いを除けばほぼ同様な温度依存を示している [8].

分子場近似を用いて, 外部磁場を加えない場合と加えたときの磁化の温度変化を計算した. 図 10 に, 15 T の磁場により誘起された磁化  $\Delta M(T) = M(15, T) - M(0, T)$  の温度依存を示す.  $\Delta M(T)$  は,  $T_C$  でピークをとり MTP と同じような振舞いを示している. 計算の結果, 磁気抵抗は第一近似で Kasuya による RKKY 相互作用の磁気抵抗,  $\rho \propto (S-\nu)(S+\nu+1)$  ( $S$ :  $4f$  スピン,  $\nu$ : 熱平均スピン), を用いて説明できることがわかった [9]. このことは, MTP の温度依存も磁化の温度変化で説明でき, 熱電能そのものも磁化と密接に関連していることを示唆している. しかし, 電気抵抗は RKKY 相互作用により伝導電子が磁気モーメントにより散乱されるために生じるのに対し, 熱電能はフェルミレベル近傍のエネルギー領域における伝導度のフェルミレベルに関する非対称性のみにより決まるため, もし磁気的な散乱が上で示した Kasuya の式のようにエネルギー依存がなくフェルミ面が等方的であ



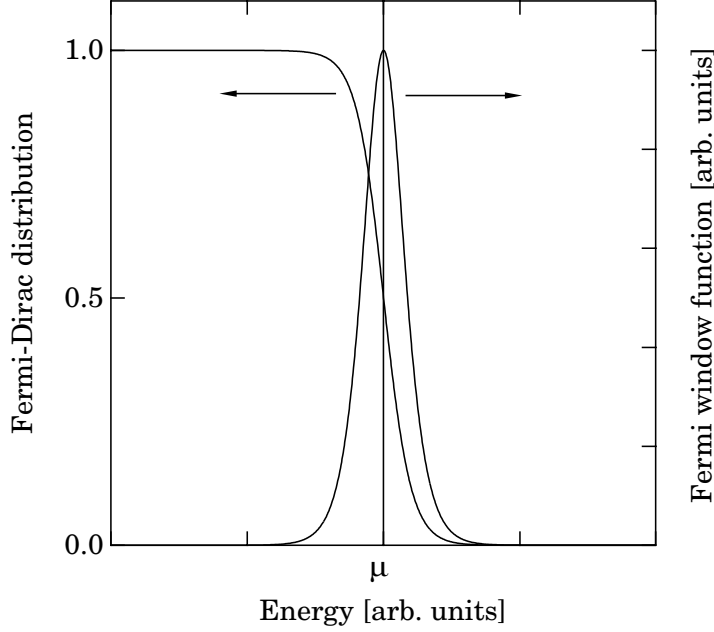


図 11: Fermi-Dirac distribution function and Fermi window function at a finite temperature.

るときは、この磁気的な散乱は熱電能の変化には寄与しないことになる。熱電能の温度依存は、局在磁気モーメントと伝導電子が RKKY 相互作用を行い、その結果伝導電子のアップスピンバンドとダウンスピンバンドのエネルギー差 (ゼーマン分裂) ができフェルミレベルの状態密度が変化することによっている。

熱電能  $S(T)$  は、線形ボルツマン方程式を用いて以下のように表される。

$$S(T) = -\frac{1}{eT} \frac{\int_0^\infty \sigma(\varepsilon, T) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) (\varepsilon - \mu) d\varepsilon}{\Sigma(T)}, \quad (16)$$

$$\Sigma(T) = \int_0^\infty \sigma(\varepsilon, T) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon. \quad (17)$$

ここで、 $\sigma(\varepsilon, T)$  はスペクトル伝導度 (spectral conductivity) と呼ばれるもので、伝導度のエネルギー依存を含む。 $f^0$  はフェルミ-ディラック分布関数、 $\mu$  は化学ポテンシャルで、 $\Sigma(T)$  は電気伝導度を与える。 $\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right)$  はフェルミ窓 (Fermi window) 関数とも呼ばれ、図 11 に示すように  $\varepsilon = \mu$  でピークをもち対称的な形をしており、両側に指数関数的に減少する関数で、ほぼ  $\pm k_B T$  のエネルギー範囲で値をもつ関数である。伝導度のエネルギー依存  $\sigma(\varepsilon, T)$  は、電子の状態密度、その形状および散乱機構等の関数である。熱電能あるいは電気伝導度を計算するには、この  $\sigma(\varepsilon, T)$  がフェルミレベルの  $\sim \pm k_B T$  の範囲のエネルギーに対してどのように依存するかを知る必要がある。

前述のようにわれわれは、RKKY 相互作用による分子磁場および外部磁場により  $\text{GdAl}_2$  の伝導バンドが  $\uparrow$  スピンバンドと  $\downarrow$  スピンバンドにスプリットするとして熱電能を計算を

行った．今，外部磁場および RKKY 相互作用による分子磁場の効果が電子のエネルギーに依存しないと仮定すると，温度による分子磁場等の変化による伝導度の変化成分はエネルギー依存が独立となるため， $\sigma(\varepsilon, T)$  は次のように書ける．

$$\sigma(\varepsilon, T) = \Lambda(T)\phi(\varepsilon) . \quad (18)$$

ここで， $\Lambda(T)$  および  $\phi(\varepsilon)$  はそれぞれ伝導度の温度依存部分およびエネルギー依存部分である．これを，式 (16) に代入すると次式を得る．

$$S(T) = -\frac{1}{eT} \frac{\int_0^\infty \phi(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) (\varepsilon - \mu) d\varepsilon}{\int_0^\infty \phi(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon} . \quad (19)$$

このモデルによると，熱電能の温度依存はエネルギーに依存する関数  $\phi(\varepsilon)$  によって決定されることになる．

電子の散乱確率は散乱先の状態密度に比例し，散乱確率は平均緩和時間に反比例する．したがって，Mott の 2 バンド  $s-d$  散乱モデルによると， $\phi(\varepsilon)$  は

$$\phi(\varepsilon) \sim \frac{1}{N_d(\varepsilon)} \quad (20)$$

で与えられる [10, 11]．ここで， $N_d(\varepsilon)$  は  $d$ - バンドの状態密度である．このモデルは，フェルミレベル付近の  $d$ - 電子の状態密度が非常に大きい，遷移金属の輸送特性 (主に電気抵抗) を説明するのに用いられたモデルで， $d$ - 状態の電子の移動度は  $s$ - あるいは  $p$ - 状態の電子に比べて非常に小さいと仮定している．LaAl<sub>2</sub> のフェルミレベルは状態密度のピークの位置にあり，この状態密度のピークは主に  $d$ - バンドからなることが知られている [12]．GdAl<sub>2</sub> のバンド構造も，LaAl<sub>2</sub> と同様にフェルミレベル上で  $d$ - バンドの状態密度が高く，Mott の 2 バンド散乱モデルが成り立つと考えられる．

GdAl<sub>2</sub> の  $N_d(\varepsilon)$  として， $\uparrow$  スピンバンドおよび  $\downarrow$  スピンバンドをそれぞれローレンチアンで表し，次のように近似した．

$$N_d(\varepsilon) = \frac{1}{2} \frac{\beta^2}{(\varepsilon - b)^2 + \beta} + \frac{1}{2} \frac{\beta^2}{(\varepsilon + b)^2 + \beta} . \quad (21)$$

ここで， $2b$  はバンドのスプリット幅で，分子磁場および外部磁場に比例するとした． $\beta$  の値は，各々のローレンチアンでピークより高エネルギー側で 515 K，低エネルギー側で 485 K としたとき最適なフィットが得られた．これらの計算は，バンドがスプリットしても電子数  $n$  が変化しないという条件，

$$n = \int_0^\infty \{N_d(\varepsilon) + N_s(\varepsilon)\} f^0(\varepsilon, T) d\varepsilon = \text{constant} \quad (22)$$

として計算した．ここでは， $s$ - バンドの状態密度  $N_s(\varepsilon)$  として  $\varepsilon$  に依存しない平らな状態密度を仮定した．

図 12 に，上に述べたモデルを使って計算した熱電能の結果と測定値を示す．計算値は，0 および 15 T の磁場中のキュリー点  $T_C$  近傍の熱電能の振舞いを良く再現している．磁

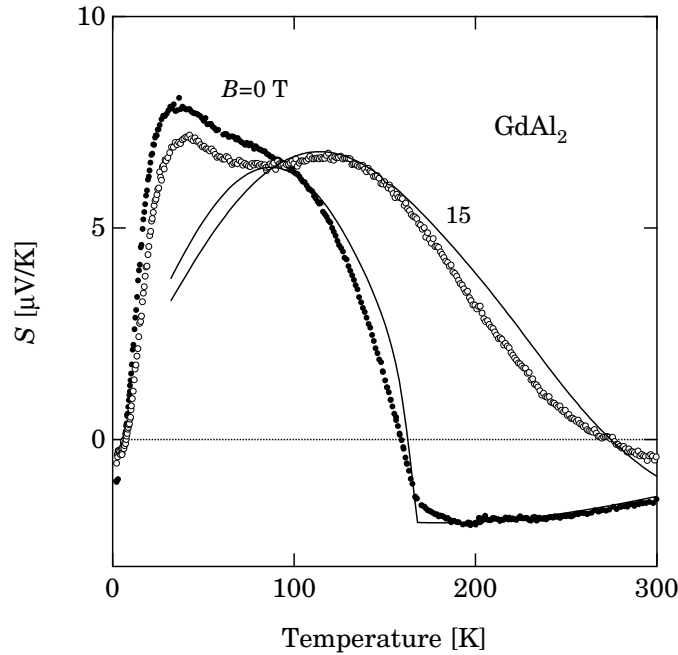


図 12: The calculated results for thermopower at  $B = 0$  and 15 T together with the experimental results of  $\text{GdAl}_2$ .

場を加えない時，フェルミレベルは常磁性領域で状態密度のピークより高エネルギー側に位置し，強磁性領域では↓スピンバンドのピークの低エネルギー側にシフトしている．熱電能は，常磁性領域で負の小さい値であったものが，フェルミレベルが状態密度のピークを通るときゼロになり，そしてバンドのスプリットが生じる強磁性領域では温度下降とともに急激な増加を示している．

一方，低温領域における計算値と測定値の一致はあまり良くない．この原因は，低温ではフォンドラッグなど拡散熱電能以外の熱電能の寄与が大きくなるが，計算ではそれらを全く無視しているからであると考えられる．

## まとめ

今回われわれは，3 – 300 K の温度範囲，17 T までの任意の温度および磁場中で熱電能測定が可能な装置を作製した．熱電能測定を精度良く行うため，温度勾配を逆転させて起電力を測定する測定法「シーソーヒーティング法」を開発した．この装置を用いて， $\text{GdAl}_2$  の熱電能を 0 および 15 T の磁場中で測定を行い，熱電能への磁場効果は磁気抵抗と同じように  $T_C$  近傍で大きな変化を示すことを示した．この  $\text{GdAl}_2$  の熱電能を，外部および分子磁場によりバンドが分極するというバンドスプリッティングモデルおよび Mott の 2 バンド  $s - d$  散乱モデルを用いて数値計算を行った．その結果，このモデルが  $\text{GdAl}_2$  の  $T_C$  近傍の熱電能の振舞いを記述するのに有効であることがわかった．

## 参考文献

- [1] R. Resel, E. Gratz, A. T. Burkov, T. Nakama, M. Higa and K. Yagasaki, *Rev. Sci. Instrum.* **67**(5) 1996 1970.
- [2] Performance specification for thermocouple, Lake Shore Cryogenics, Inc.
- [3] C. K. Chiang, *Rev. Sci. Instrum.* **45** 1974 985.
- [4] R. B. Dinwiddle, A. J. Whittaker and D. G. Onn, *Ins. J. Thermophys.* **10** 1989 1075.
- [5] A. D. Caplin and C. K. Chiang, *Phil. Mag.* **30** 1974 1177.
- [6] C. K. Roberts, *Phil. Mag.* **36** 1977 91.
- [7] K. Yagasaki, T. Nakama, M. Higa, E. Sakai, A. T. Burkov, E. Gratz and R. Resel, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 1996 suppl. B 181.
- [8] E. Gratz and M. J. Zuckermann, *J. Magn. Magn. mater.* **29** 1982 181.
- [9] T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **15** 1956 58.
- [10] N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc.* **47** 1935 571.
- [11] N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc. A* **147** 1935 396.
- [12] A. Hasegawa and A. Yanase, *J. Phys. F: Metal Phys.* **10**(5) 1980 847.