

## HfV<sub>2</sub>の強磁場と高圧下における磁氣的，熱伝的及び構造的 특성

著者	小山 佳一，五十嵐 利行，渡辺 和雄
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要=Reports of the Faculty of Science, Kagoshima University
巻	47
ページ	13-19
別言語のタイトル	Magnetic, thermoelectric and structural properties of HfV <sub>2</sub> under high magnetic fields and high pressure
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10232/00002965">http://hdl.handle.net/10232/00002965</a>

## HfV<sub>2</sub>の強磁場と高圧下における磁氣的、熱伝的及び構造的な特性

### Magnetic, thermoelectric and structural properties of HfV<sub>2</sub> under high magnetic fields and high pressure

小山佳一<sup>1)</sup>・五十嵐利行<sup>2)</sup>・渡辺和雄<sup>2)</sup>

Keiichi KOYAMA<sup>1)</sup>, Toshiyuki IGARASHI<sup>2)</sup> and Kazuo Watanabe<sup>2)</sup>

**Abstract:** Magnetic susceptibility  $\chi$ , electrical resistivity  $\rho$ , thermoelectric power (Seebeck coefficient)  $S$  and X-ray diffraction (XRD) measurements of Laves phase compound HfV<sub>2</sub> were measured in the temperature  $T$  range from 4.2 to 300 K under magnetic fields  $B$  up to 17 T and pressures  $P$  up to 1.2 GPa. The data of  $\chi$  and  $\rho$  show a hysteresis for  $50 < T < 110$  K, and  $S$  shows anomalies in the vicinity of 50 K and 100 K. The full width at half maximum of XRD peak increases rapidly for  $50 \leq T \leq 110$  K. The results obtained indicate that the structural transformation occurs in this temperature range and affects the magnetic, thermoelectric and structural properties.

#### 1. 緒言

ラーベス相化合物 HfV<sub>2</sub>は室温で立方晶 C15型の結晶構造をとり、超伝導転移温度  $T_c \sim 9$  K で超伝導を示す物質である [1,2]。この物質は  $T_m \sim 120$  K でマルテンサイト変態による構造相転移を示し斜方晶構造になる [3,4]。HfV<sub>2</sub>は第2種の超伝導体で、0 K における上部臨界磁場は30 T を越える大きな値を示す [5]。また、Smith らの圧力下電気抵抗測定の結果によると、圧力  $P \sim 2.4$  GPa までは  $P$  の増加とともに  $T_c$  は上昇する [6]。さらに Berman らの結果によると、 $P \sim 3$  GPa 以上では、 $P$  の増加とともに  $T_c$  は減少すると報告されている [7]。

HfV<sub>2</sub>の構造相転移温度  $T_m$  付近では、磁化率や電気抵抗率の温度変化を測定すると異常が現れるという報告がなされている [2–4, 8–10]。1998年に、Parsons らの高分解能粉末中性子回折実験によって、この構造相転移が立方晶 ( $Fd\bar{3}m$ ) から斜方晶 ( $Imma$ ) への転移と報告されているが [10]、その転移の過程について未だ不明な点も残されている。この常伝導領域での構造や伝熱特性を明らかにし、超伝導特性との関係を調べることは、将来の応用研究上でも重要である。

本研究の目的は、多結晶 HfV<sub>2</sub>試料について、X線回折測定、磁化率測定、電気抵抗率測定、熱電能測定により構造特性と輸送特性の関係を明らかにすることである。

#### 2. 実験方法

試料は Hf 元素 (純度99.9%) と V 元素 (99.9%) を化学量論比で秤量し、アルゴンガス雰囲気において、アーク溶解法で作製した。溶解後の試料について1000°C、168時間の熱処理を施し、徐冷を行った。室温における粉末 X線回折実験により、立方晶 C15型構造の試料が得られていることを確認した。低温 X線回折実験は東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センターの強磁場低温 X線回折装置 [11] を用いて行った。このときの線源は CuK $\alpha$  である。電気抵抗測定はゼロ磁場および17 T の強磁場下、レジスタンスブリッジを用いた交流4端子法で行った。圧力下の磁化測定は、試料を Cu-Be 合金製のピストンシリンダー型圧力セル [12] に入れて、超伝導量子干渉素子 (SQUID) 磁束計を用いて行った。このとき、圧力媒体として FC70 : FC77 = 1 : 1 を用いた。さらに、自作の強磁場中熱電能測定装置を用いて、

1) 鹿児島大学大学院理工学研究科 物理・宇宙専攻  
〒890-0065 鹿児島県鹿児島市郡元1丁目21-35

2) 東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センター  
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2丁目1-1

熱電能（ゼーベック係数）測定を行った。熱電能の測定は Nagy と Thoi の方法 [13] を用いて、ゼロ磁場と17 Tの磁場下、昇温過程で測定した。

### 3. 実験結果と考察

Fig.1にゼロ磁場 (a) と磁場17 T (b) での電気抵抗率  $\rho$  の降温過程と昇温過程の結果を示す。ゼロ磁場において、250 K から118 K までは、温度の低下とともに  $\rho$  は単調に減少し、金属的振る舞いを示す。しかし、118 K で極小をとり、82 K までの温度領域では温度の低下に対して  $\rho$  が増大する。82 K 以下では、再び  $\rho$  は減少し、 $T_c = 9.5$  K で超伝導転移を示した。さらに、Fig.1(a) の挿入図に示すように60–100 K の温度領域で温度ヒステリシスを観測した。この温度ヒステリシスの端点を  $T_{mf} = 60$  K、 $T_m = 100$  K とすると、 $T_{mf} - T_m$  の温度範囲は40 K であった。この電気抵抗率の温度変化の振る舞いは、Lüthi らにより報告されている結果とよく一致している [9]。強磁場17 T では  $T_c$  は減少 ( $T_c = 6.0$  K) したが、 $T_{mf} - T_m$  の温度範囲はで大きな変化は見られなかった。

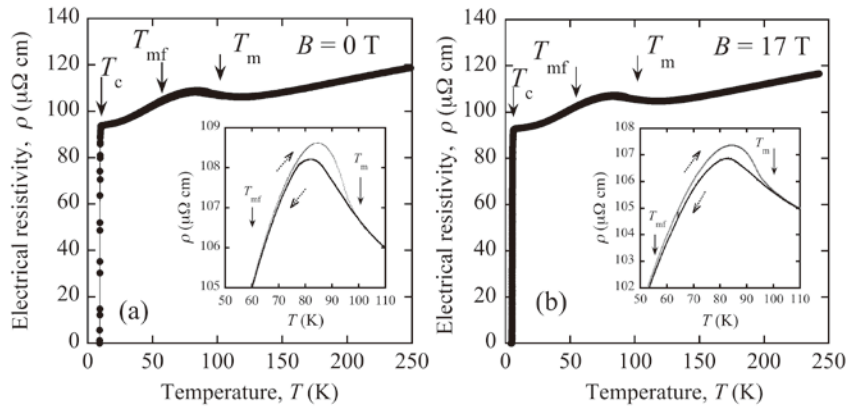


Fig. 1. Temperature dependence of electrical resistivity of HfV<sub>2</sub> in a zero field (a) and magnetic field of 17 T (b). The insets show the enlarged data for 40–140 K.

Fig.2に磁場1 T中における磁化率  $\chi$  の昇温過程と降温過程の測定結果を示す。常伝導領域9–300 Kでは、磁化率  $\chi$  の値は  $\sim 10^{-2} \text{ JT}^{-2} \text{ kg}^{-1}$  のオーダーとなっており、通常の金属よりやや大きい。また、145 Kで  $\chi$  は最大値をとり、112 Kで磁化率の落ち込みが見られ、これまでの報告に良く一致している [8, 10]。112 K以下では、温度低下とともに  $\chi$  は単調に減少した。磁化率の昇温過程と降温過程を詳しく見てみると、Fig.2の挿入図に示すように、52 K–112 Kの温度領域で、温度ヒステリシスを観測した。ヒステリシスの温度範囲は60 Kであった。

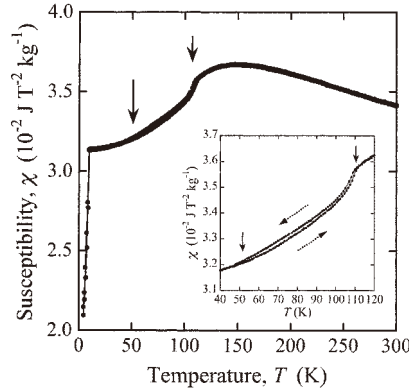


Fig. 2. Temperature dependence of magnetic susceptibility of HfV<sub>2</sub> under ambient pressure. The inset shows the enlarged data for 40–120 K.

Fig. 3 (a) は磁場  $B = 1$  mT を印加し、0.1 MPa から1.2 GPa までの各圧力下で測定した低温における磁化率  $\chi$  の温度変化である。常圧0.1 MPaにおいて、磁化率は  $T_c = 8.7$  K で反磁性を示し、超伝導転移を示している。0.4 GPa, 0.8 GPa, 1.2 GPa と加圧すると、 $T_c$  は8.9 K, 9.2 K, 9.4 K と増加する。

この  $T_c$  の圧力変化をプロットしたものが Fig.3(b) である。 $\Delta T_c$  は、圧力印加に対する  $T_c$  の増加分を表し、 $\Delta T_c = T_c(P) - T_c(0.1 \text{ MPa})$  である。 $T_c$  は圧力  $P$  に対して、変化率  $dT_c/dP = 0.6$  K/GPa で線形に増加する圧力依存性を示す。この結果は、Smith らの電気抵抗測定から求めた圧力印加による  $T_c$  の振る舞い [6] と矛盾しない。

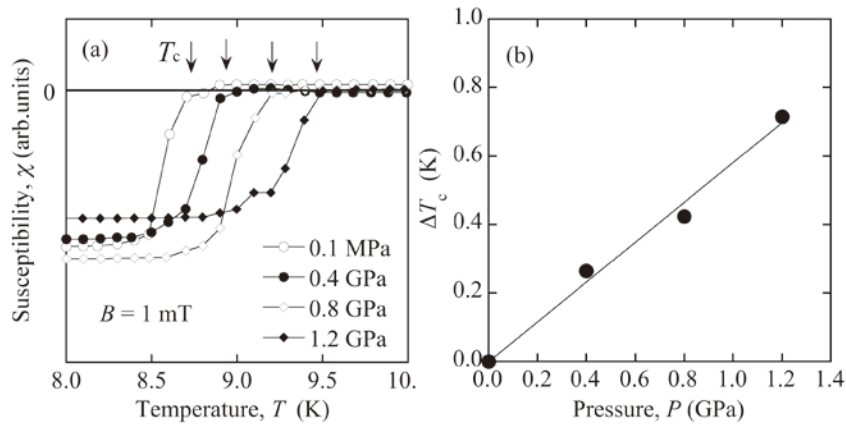


Fig. 3. Temperature dependence of magnetic susceptibility of HfV<sub>2</sub> for 8–10 K under various pressures up to 1.2 GPa (a) and pressure dependence of change of critical temperature  $T_c$  (b).

Fig.4(a) は各圧力下に対する磁化率  $\chi$  の80–150 Kにおける温度変化である。0.1 MPaに対して、 $\chi$  は117 Kで極値を示した。この  $\chi$  の極値を示す温度を  $T_{mc}$  とすると、 $T_{mc}$  は、0.1 MPa から1.2 GPa までの静水圧印加に対し、低温側に移動した。この  $T_{mc}$  の常圧からの圧力変化分  $\Delta T_{mc} = T_{mc}(P) - T_{mc}(0.1 \text{ MPa})$  をプロットしたものが Fig.4(b) である。圧力1.2 GPa までにおいて、 $T_{mc}$  は圧力  $dT_{mc}/dP = -6.8$  K/GPa の変化率で低下した。この結果は Smith らが電気抵抗測定より求めた  $T_m$  の圧力変化と矛盾しない [6]。

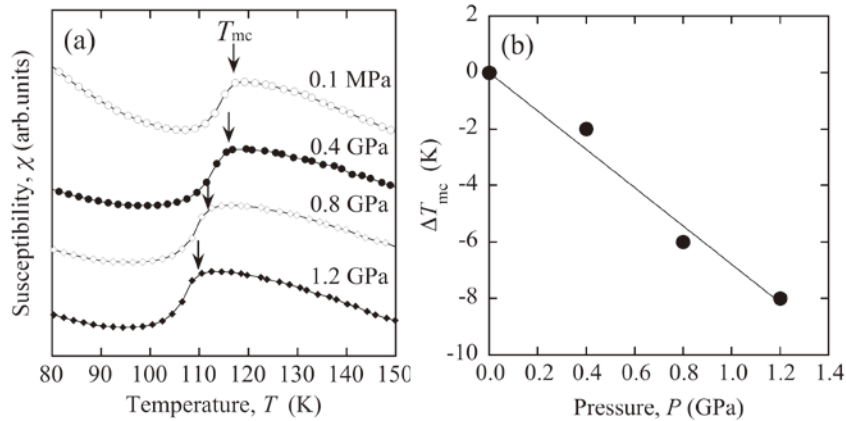


Fig. 4. Temperature dependence of magnetic susceptibility of  $\text{HfV}_2$  for 80–150 K under various pressures up to 1.2 GPa (a) and pressure dependence of change of transformation temperature  $T_{mc}$  (b).

Fig.5に C15型構造の440回折線について293 K から8 K までの降温過程の結果を示す。293–120 K の降温過程では440 回折線のピークが高角度側に移動しており、これは立方晶 C15型結晶格子の熱収縮のためである。一方、120–8 K までの降温過程においては、440回折線のピークが低角度側に移動すると同時に、回折線の半値幅が広がっている。

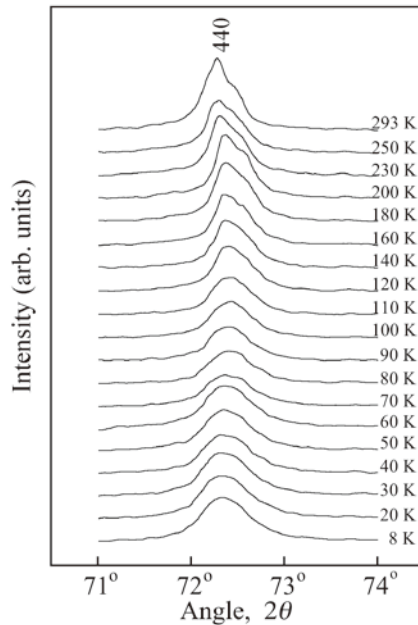


Fig. 5. X-ray powder diffraction profiles of  $\text{HfV}_2$  at 8–293 K in a zero magnetic field.

Fig.5の440回折線の半値幅を温度  $T$  に対しプロットしたものを Fig.6に示す。この図から、半値幅が100 K 付近 ( $\sim T_m$ ) から急激に増大がしていることが分かる。さらに、半値幅は50 K ( $\sim T_{mf}$ ) 以下では温度変化しなくなっている。Parsons らは高分解能粉末中性子回折実験から、 $\text{HfV}_2$ は室温で空間群  $Fd\bar{3}m$  の立方晶であるが、温度30 K の低温相 (マルテンサイト相) の結晶構造は空間群  $Imma$  の斜方晶であると報告している [10]。立方晶から斜方晶への構造相転移によって、C15型構造の440回折線は斜方晶の224, 400, 040の3つの回折線に分裂する。しかし、本実験の低温 X 線回折実験では、角度分解能が低く、半値幅が広がって観測されたと考えられる。したがって、本実験における  $T_{mf} \leq T \leq T_m$  での半値幅の増大は立方晶から斜方晶への構造相転移 (マルテンサイト変態) に起因していると考えられる。

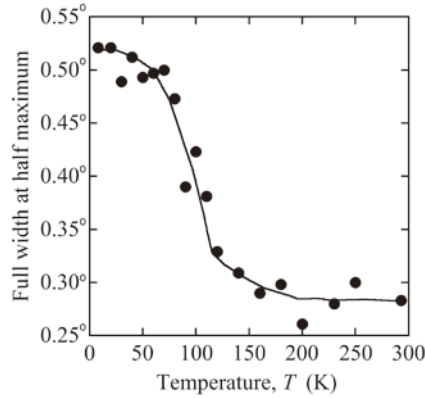


Fig. 6. Temperature dependence of full width at half maximum for 400 diffraction. The solid curve is a guide to the eye.

高圧下磁化測定では、印加する圧力を大きくすると、構造相転移温度  $T_{mc}$  が低下するという結果を得た。Parsons らの構造モデル [10] を考慮したとき、立方晶から斜方晶へ構造が変化すると、1化学式当りの体積は、

$$\text{立方晶 (125 K): } V_{\text{cubic}} = 0.39780 \text{ nm}^3$$

$$\text{斜方晶 (30 K): } V_{\text{ortho.}} = 0.40194 \text{ nm}^3$$

であるから、体積変化は、

$$\frac{V_{\text{ortho.}}}{V_{\text{cubic}}} \times 100 = 101.4\%$$

となり、構造相転移によって体積が約1%膨張する。圧力印加により構造相転移温度  $T_m$  が低下する理由は、立方晶から斜方晶への構造相転移による体積膨張を外部からの圧力により抑制したため起こる現象だと考えられる。

Fig.7にゼロ磁場と17 Tのときの熱電能の温度変化を示す。金属の電子拡散が起源の場合の熱電能  $S$  は、Mott の理論から、次式で表される [14–16]。

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 e N(\epsilon_F)} \left[ \frac{\partial N(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right]_{\epsilon=\epsilon_F} \quad (1)$$

ここで、 $k_B$  はボルツマン定数、 $e$  は電荷、 $\epsilon_F$  はフェルミ準位、 $N(\epsilon)$  はエネルギー  $\epsilon$  における状態密度である。熱電能  $S$  は  $N(\epsilon_F)$  に反比例し、そのエネルギー勾配  $[\partial N(\epsilon)/\partial \epsilon](\epsilon = \epsilon_F)$  に比例することから、フェルミ面近傍の状態密度の変化に敏感であることが分かる。ゼロ磁場についての熱電能  $S$  は4.2–250 K の温度領域で符号が正であり、(1) 式から  $[\partial N(\epsilon)/\partial \epsilon](\epsilon = \epsilon_F)$  が負であることが示唆される。これは、Chu らのバンド計算の結果とも定性的に一致する [17]。

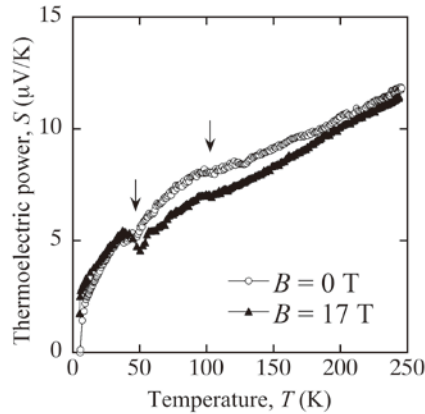


Fig. 7. Temperature dependence of thermoelectric power of  $\text{HfV}_2$  for a zero magnetic field and 17 T.

また、110–250 K の温度領域では、 $S$  は温度  $T$  に対して直線的な変化を示し、(1) 式を満たすことから、この温度領域では、電子拡散による熱電能が支配的であることを示唆している。一方 110 K と 50 K 付近で  $S$  の温度変化に異常が見られ (Fig.7 中矢印)、50 K 以下で  $S$  は急激に減少した。6.1 K では  $S$  はゼロとなり  $\text{HfV}_2$  が超伝導体に転移したことを示す。磁場 17 T を印加した場合、50–200 K の範囲でゼロ磁場の結果に比べ  $S$  の値が小さくなっているが、250 K 以下の温度変化は定性的に変わらず、50 K と 110 K 付近に異常が見られた。

熱電能では、低温においてフォノンドラッグによるブロードなピークが観測される場合がある [15, 18–20]。フォノンドラッグによる熱電能は低温領域において  $T^3$  で増加し、デバイ温度  $\theta_D$  の 1/6 程度の温度でピークをとり、さらに高温では減少する [15, 18–20]。 $\text{HfV}_2$  のデバイ温度  $\theta_D$  は 151–190 K 程度と報告されており [2, 9, 10, 21]、フォノンドラッグによる熱電能  $S$  は低温から  $T^3$  で増加し、30 K 付近でピークをとることが予想されるが、Fig.7 からは明確にそれを判別できない。

一方、 $S$  の温度変化に異常が見られた 50–110 K の温度範囲は、 $T_m - T_m$  の温度範囲と矛盾無く、電気抵抗率や磁化率で温度ヒステリシスを示す温度範囲にほぼ一致している。また、50–110 K の温度範囲は、低温 X 線回折実験による 440 回折線の半値幅が急激に増大する温度領域でもある。Lue らは  $\text{Fe}_2\text{VSi}$  の構造相転移 (マルテンサイト変態) によって、 $S$  の急激な変化を観測した [22]。この  $S$  の急激な変化は  $\text{Fe}_2\text{VSi}$  構造相転移による電子状態密度の変化に起因しているとはバンド計算の結果をもとに報告している [22]。以上のことから、 $\text{HfV}_2$  で観測された  $T_m$  以下の  $S$  の異常は、約 60 K の大きな温度ヒステリシスを持って構造相転移が起こっていることに伴う、フェルミ面付近の状態密度変化に起因していると考えられる。

## 5. 結言

ラーベス相化合物  $\text{HfV}_2$  の多結晶試料について、強磁場中実験を含む電気抵抗測定、高圧下磁化測定、低温 X 線回折実験、熱電能測定を行った。

磁化率から見積もった超伝導転移温度  $T_c = 8.9$  K の圧力効果は、変化率  $dT_c/dP = 0.6$  K/GPa で上昇することを確認した。117 K 付近で観測された磁化率の異常は構造相転移に伴う現象と考えられ、圧力 1.2 GPa 以下において、 $T_m$  は  $dT_m/dP = -6.8$  K/GPa の変化率で低下した。これは、立方晶から斜方晶への構造相転移による体積膨張を外部からの圧力によって抑制したため、圧力印加とともに構造相転移温度が低下したものの考えられる。

$\text{HfV}_2$  の熱電能の符号は正を示しており、常伝導領域で  $\text{HfV}_2$  の  $[\partial N(\epsilon)/\partial \epsilon]$  ( $\epsilon = \epsilon_F$ ) が負であることが実験的に示唆された。また、110 K 以上では、温度の 1 次に比例した熱電能の変化が観測され、電子拡散による熱電能が支配的であることが示唆された。50 K と 110 K 付近に熱電能の異常が観測され、この範囲で熱電能は上に凸の形で降温とともに減少する。17 T 中の熱電能の温度変化はゼロ磁場中のそれと定性的に変わらない。熱電能が直線的な温度変化をしない温度域 50–110 K は、電気抵抗率と磁化率が温度ヒステ

リシスを示す範囲と矛盾しない。これは、低温 X 線回折実験の440回折線の半値幅が増大する温度域ともほぼ一致した。得られた結果は、HfV<sub>2</sub>は50–110 K で温度ヒステリシスが大きい構造相転移（マルテンサイト変態）を示唆する。

## 謝辞

本研究の実験は東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センター及び東北大学金属材料研究所低温物質科学実験室で行われた。

## 参考文献

- [1] V. Sadagopan, E. Pollard and H.C. Gatos, *Solid State Commun.* **3** (1965) 97.
- [2] Ö. Rapp and L.J. Vieland, *Phys. Lett.* **36A** (1971) 369.
- [3] A.C. Lawson, *Phys. Lett.* **36A** (1971) 8.
- [4] A.C. Lawson and W.H. Zachariasen, *Phys. Lett.* **38A** (1972) 1.
- [5] F.R. Drymiotis, J.C. Lashley, T. Kimura, G. Lawes, J.L. Smith, D.J. Thoma, R.A. Fisher, N.E. Phillips, Ya. Mudryk, V.K. Pecharsky, X. Moya and A. Planes, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 024543.
- [6] T.F. Smith, R.N. Shelton and A.C. Lawson, *J. Phys. F: Metal Phys.* **3** (1973) 2157.
- [7] I.V. Berman, N.B. Brandt, B.N. Kodess, I.E. Kostyleva and V.I. Sidorov, *Sov. Phys. Solid State* **26** (1984) 1095.
- [8] J.W. Hafstrom, G.S. Knapp and A.T. Aldred, *Phys. Rev. B* **17** (1978) 2892.
- [9] B. Lüthi, M. Herrmann, W. Assmus, H. Schmidt, H. Rietschel, H. Wühl, U. Gottwick, G. Sparn and F. Steglich, *Z. Phys. B – Condensed Matter* **60** (1985) 387.
- [10] M.J. Parsons, P.J. Brown, J. Crangle, K-U. Neumann, B. Ouladdiaf, T.J. Smith, N.K. Zayer and K.R.A. Ziebeck, *J. Phys.: Condens. Matter* **10** (1998) 8523.
- [11] K. Watanabe, Y. Watanabe, S. Awaji, M. Fujiwara, N. Kobayashi and T. Hasebe, *Adv. Cryog. Engin.* **44** (1998) 747.
- [12] K. Koyama, T. Goto, T. Kanomata, R. Note, *J. Phys. Soc. Jpn* **68** (1999) 1693.
- [13] E. Nagy and J. Tóth, *J. Phys. Chem. Solids* **24** (1963) 1043.
- [14] N.F. Mott and H. Jones, *The Theory and Properties of Metals and Alloys*, (Dover Publications, USA, 1958).
- [15] 竹内恒博, *日本金属学会誌* **69** (2005) 403.
- [16] 杉浦隆寛, 西野洋一, *日本金属学会誌* **73** (2009) 846.
- [17] F. Chu, D.J. Thoma, T.E. Mitchell, C.L. Lin and M. Šob, *Phil. Mag. B* **77** (1998) 121.
- [18] J.M. Ziman, *Electrons and Phonons*, (Oxford University press, London, UK, 1960).
- [19] J.M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, (Cambridge University press, UK, 1992)
- [20] F.J. Blatt, M. Garber and B.W. Scott, *Phys. Rev.* **136** (1964) A729.
- [21] Y. Kishimoto, N. Shibata, T. Ohno, Y. Kitaoka, K. Asayama, K. Amaya and T. Kanashiro, *J. Phys. Soc. Jpn* **61** (1992) 696.
- [22] C.S. Lue, Y.-K. Kuo, S.-N. Horng, S.Y. Peng and C. Cheng, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 064202.