

〔論文〕

広温度域での電気抵抗測定装置の開発

前田 仁^{*1}・江藤 徹二郎^{*2}

Development of an Electrical Resistance Measuring System in a Wide Temperature Range

Hitoshi MAETA^{*1}, Tetsujiro ETO^{*2}

Abstract

We have developed a system capable of measuring electrical resistance over a wide temperature range. The system primarily consists of a vacuum device, a cryostat, a measurement unit, and a control computer. The downsized sample stage with a diameter of 18 mm and a height of 35 mm has been achieved by simplifying of the stage's design, which allows us to measure electrical resistance from a low temperature of ~100 K to a high temperature of ~400 K. As a demonstration of the measuring system, we measured the electrical resistance of a Pt 1000 resistor. The temperature coefficient obtained is 3.93×10^{-3} /K, which is almost identical to the well-known Pt1000 resistor. Moreover, we measured the resistivity of $\text{Ni}_{2.02}\text{MnGa}_{0.98}$ ferromagnetic Heusler alloy. The determined characteristic temperature corresponds with the values obtained by a commercial high-performance physical property measuring system with an accuracy of approximately 1K. Both results show that this measuring system can accurately measure electrical resistance across a wide temperature range.

Key Words : Electrical resistance, Resistivity, Cryostat, Ferromagnet, Heusler, Shape Memory Alloy, Ni_2MnGa

1. 緒 言

私たちの身の回りを眺めてみると、色々な物質が存在していることに気づく。柔らかいもの・硬いもの、光を透すもの・透さないもの、磁石につくもの・つかないもの、熱を伝えるもの・伝えにくいもの、等、様々な性質をもっている。物質の性質は種々の元素の組み合わせで無数に存在するが、人類は生活に有用な物質を人工的に合成し、それらを利用することで文明社会を築いてきた。ところで、これら物質の性質は物質中に数多くいる電子に起因する。日常で目にする物質中にはアボガドロ数($\sim 10^{23}$ 個)オーダーの電子が存在し、これらが互いに相互作用しあい、全体としてある電子状態を形成する。その結果として、多様な物質の性質が現れる。このように多くの電子が凝集した物質系に対して多数の電子の振る舞いを理解し、物質の性質の起源を解き明かしていくのが物性物理学である。

物質中の電気の伝えにくさ・伝えやすさの性質を調べるには、まず電気抵抗を測定すれば良い。物質には電気抵抗の小さい金、銀、銅、アルミニウムなどの金属と、紙、プラスチック、ガラスなどの電気抵抗が大きい絶縁体が存在する。他にシリコン、ゲルマニウム、ヒ化ガリウムのように金属と絶縁体の中間の電気抵抗を示す物質群もあるが、それらは絶対零度で電気抵抗が無限大となり、絶縁体に種別される。また、温度を下げると電気抵抗が急激にゼロになる、超伝導を示す物質も存在する。このような多彩な物質の電気物性を調べるのに、電気抵抗測定は最も基本的な実験手法である。この手法を用いることで、電気伝導特性の他、結晶構造、磁性、比熱などの基礎物性量の変化をも検出することが可能である。今回、ホイスラー磁性化合物における構造相転移や磁気相転移が電子状態とどのように関連しているのか検証するため、電気抵抗測定装置の開発を試みた。

2. 研究の目的

現在我々が研究対象としている物質は、磁場の変化で大きな歪と力を発生可能な強磁性形状記憶合金 Ni_2MnGa ⁽¹⁾で、磁性アクチュエータ、磁気センサーなどの様々な応用が可能な機能性材料として近年注目されている。本研究では Ni_2MnGa 系の強磁性転移やマルテンサイト変態 (M 変態) 周辺での電気抵抗の温度依存性について、広範囲測定が可能な装置開発を目指す。 Ni 基ホイスラー合金の磁気転移温度は約 200 K~380 K の領域に渡り、また M 変態温度は低温 200 K から高温の数百 K に達し、特に高温度域について市販の汎用装置で測定することは困難である。今回、 Ni_2MnGa の M 変態点 ($T_M=200$ K) 以下の温

^{*1} エネルギーシステム工学専攻, ^{*2} 共通教育科
令和 4 年 11 月 10 日受理

度から、強磁性転移温度 ($T_c = 380 \text{ K}$) を凌ぐ 400 K 近傍まで測定可能な電気抵抗測定システムの構築を試みた。基本コンセプトとして、可能な限り簡便、かつ自動的に測定できる装置の開発を目指した。

3. 測定装置の概要

3・1 電気抵抗率の測定原理

電気抵抗を測定する簡便な方法として、図 1(a)のように試料の両端に電極を取り付け、電流を流してその両端に生じる電圧を測定する二端子法がある。この手法では測定機器から試料までのリード線が 2 本しかいらず、試料に電極を 2 つ付けるだけで良い。しかし A-B 間の測定電圧は、リード線自身の抵抗と電流端子の接触抵抗からなる電圧降下の誤差を含んでいる。この誤差を回避できるのが図 1(b)に示した四端子法である。四端子法では対象物質に一定の電流を流すための二端子と、電圧測定のための二端子の合計四端子を接続することで、配線抵抗や接触抵抗の影響を除くことができる。この場合、電圧測定の経路に電流はほとんど流れないため、電圧測定による誤差は生じない。今回開発した装置では四端子法を採用した。

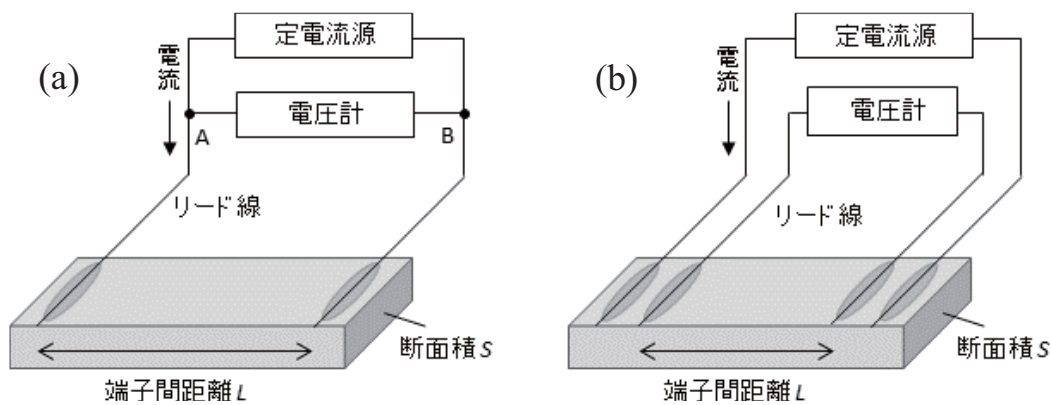


Fig.1 Schematic diagram of electrical resistance measurement by (a) two-terminal method and (b) four-terminal method

3・2 装置の構成

製作した抵抗率測定装置の概略図を図 2 に示す。主に真空装置、クライオスタット&試料部、計測部、コンピュータの 4 つから構成される。

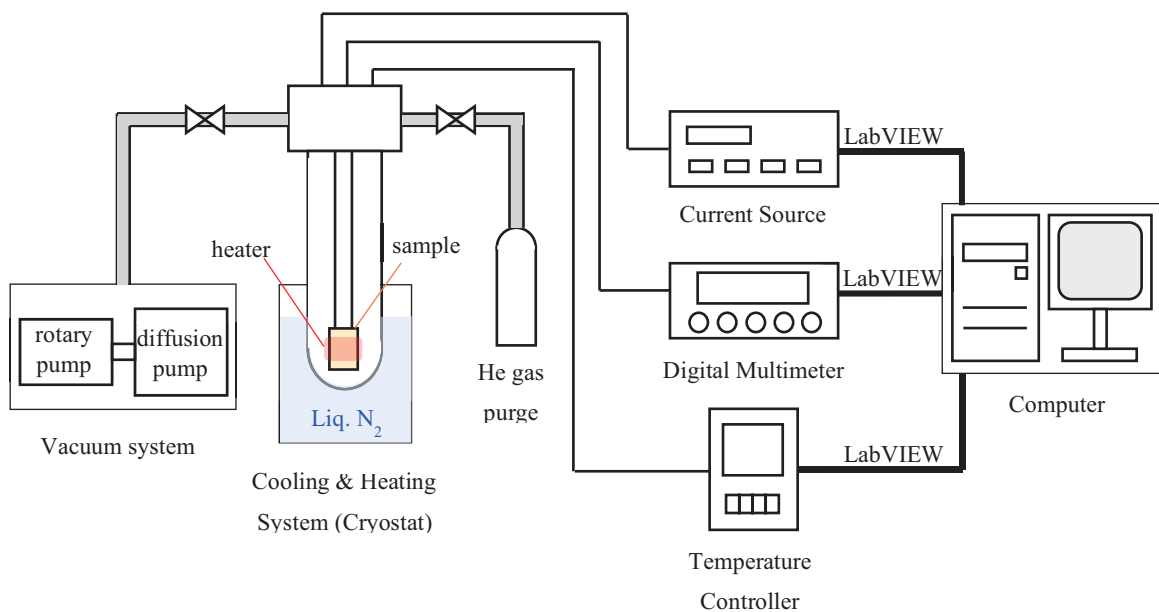


Fig.2 Block diagram of electrical resistance measuring system

・真空装置

クライオスタット内の真空引きには、油回転ポンプと油拡散ポンプで構成される高真空排気装置（大亜真空株式会社，DS-A312Z）を用いた。排気装置とクライオスタットとは、NW25 規格のフレキシブルチューブ、バルブ等によって接続した。また、液体窒素による冷却のための熱伝達媒体をクライオスタットに導くため、He gas 導入パスも設置した。

・クライオスタット

試料の冷却のための寒剤として液体窒素（Liq.N₂）を用いる。Liq.N₂ で満たした二重層構造のデュアー瓶に、パイレックスガラスで覆った試料ステージを沈め、低圧の He ガスを介した熱交換によって試料を冷却する。また、試料の外側キャップにマンガン線を幾重に巻き付けて電流を流し、このジュール熱で試料ステージを加熱する。クライオスタット内の真空確保のため、NW25 規格のフランジ、O-リング、クランプ等を用いた。クライオスタットへの各種リード線の接続としていろいろと思案したが、物理的・化学的強度を確保できる、シース（外皮）で覆われた 4 本束の銅線（AWG34）を採用した。

・定電流源装置、デジタルマルチメータ、温度コントローラー

計測部は、測定物質に一定の電流を供給する定電流源装置（ADCMT 社，6146）と電圧降下を読み取るデジタルマルチメータ（GWINSTEK 社，GDM-9060）、試料温度の制御とモニターを行う温度コントローラー（CHINO 社，KP1000C）で構成した。当初、温度センサーとして試料ステージへの取り付けが容易な熱電対を候補としたが、測定時に 0℃ 基準としての氷水が必要であり完全自動測定には向かない。温度センサーとしてのサイズは大きくなるが、今回はクライオバイアル白金抵抗体（CHINO 社，R907-31，使用温度範囲：-200～180℃）の使用を前提に設計した。CHINO 社の温度コントローラー（KP1000C）にソリッドステートリレー（SSR）と交流電圧調整器（スライダック）を接続し、コントローラーからの信号でマンガン線からジュール熱を発生させて試料温度を自動的に制御する。

・測定制御プログラム

図 2 に示す通り、全ての計測機器はコンピュータを通じて LabVIEW ソフトウェアによって計測・制御を行う。インターフェースには GPIB と USB を用いたが、KP1000C はそれらの規格が備わっていないため、8 ピンのシリアルケーブルを改造・接続して通信させた。今回、1. 試料のオーミック接触確認と、2. 電気抵抗の温度依存性測定 の 2 つ LabVIEW プログラムを作成した。測定画面の例を図 3 に示す。主に電流 (A)、電圧+ (V)、電圧- (V)、温度 (K)、平均電圧 (V)、日付、時間を読み取り、随時、データをファイルに書き込ませる。システム全体として、偶発的に通信エラーが生じて測定が中断することが予測される。測定終了時にデータをまとめてファイルに書き出す方式だとデータが全て失われる懸念があるため、測定データを取得次第、順次ファイルに書き込む方式とした。

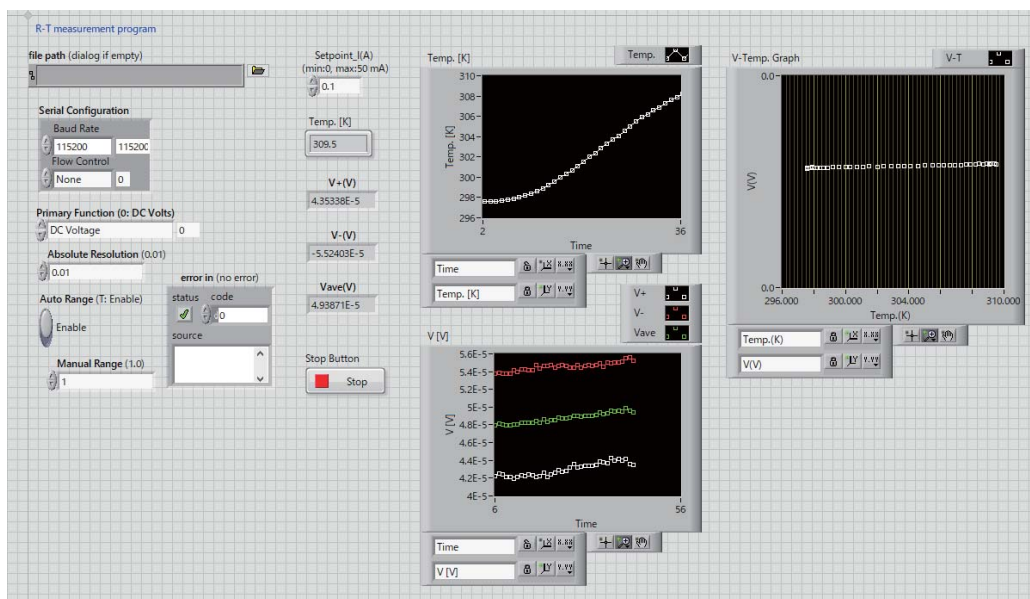


Fig.3 An example of LabVIEW measurement screen

3・3 クライオスタットの設計と製作

図4 (a) にクライオスタットの全体図を示す。パイレックスガラスにSUSクロスとNWクランプを結合し、試料ステージを取り付けたステンレス棒を上部の真鍮製キャップに固定した。SUSクロス (図4 (b)) の水平方向にはパイレックスガラス内部を真空引きするための配管や、試料と液体窒素との間で適度に熱交換させる He gas の配管が通っている。また、上下方向には、試料ステージに取り付ける温度センサー、加熱用ヒーター線、電気抵抗用の四端子の各リード線をクライオスタット内部に導くためのパスを設け、導線の固定および真空度確保のため、キャップ上部の配管の内部を二液混合エポキシ系接着剤で埋めて固定した。試料ステージとステンレス棒の接合には、ダイス加工の容易な真鍮材をアダプターとして使い、ネジ締めによる接合後ははんだで間隙を埋めて固定した (図4 (c))。各リード線は外部からの熱の流入を抑える為、ステンレス棒に幾重にも螺旋状に巻き付けている。二重層構造のデュアー瓶は、図4 (d) に示すように木製の箱で囲い、緩衝のため空隙を発泡ウレタン材で包んだ。このデュアー瓶に液体窒素を入れ、クライオスタットを沈めて冷却する。

試料ステージ (図5 に設計図を示す) の材料には熱伝導率の良い銅を使用した。ステージはクライオスタットのパイレックスガラス内に収まるように直径 ϕ : 18 mm, 高さ H : 35 mm の小型サイズにする必要がある。ステージの中央には試料を載せる IC ソケット用の貫通穴をあけ、試料毎に取り外し可能な IC ソケットを穴に設置する。またソケットの横には温度センサーを内蔵するためのスペース (内径 2 mm / 深さ 32 mm の穴) を確保し、ものづくりセンターの旋盤やフライス盤を用いて制作した。温度均一化のため、試料ステージの外側には厚さ 1 mm 程度の銅の試料キャップをかぶせて、その外側に加熱用のヒーター (マンガン線) を巻き付けた。この際、試料ステージとマンガン線との絶縁のためにカプトンテープを用いた。

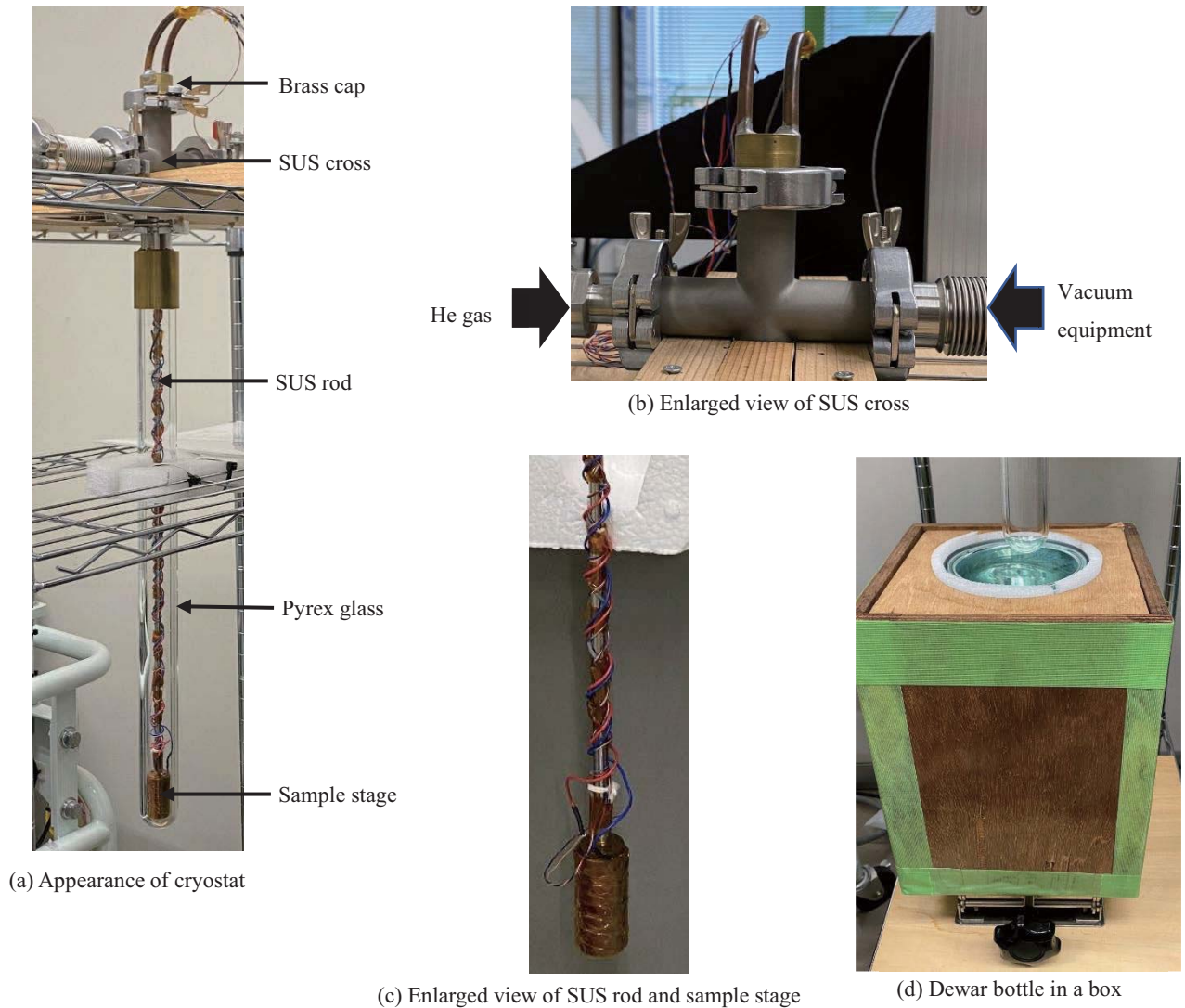


Fig.4 Photo images around cryostat

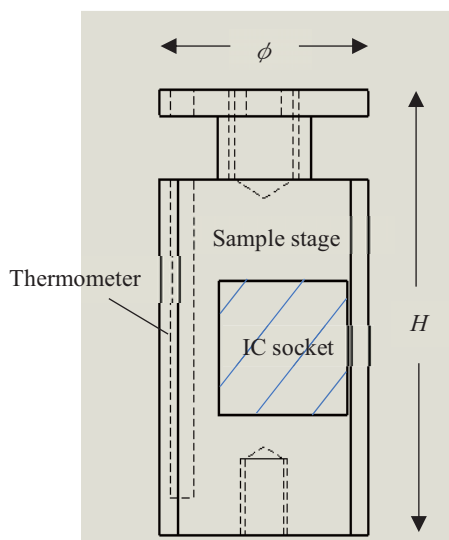


Fig.5 The design of sample stage

4. 測定方法

今回開発した電気抵抗装置による標準的な測定手順について記述する。

- まず抵抗測定用の試料を、長さ:5 mm、幅:1 mm、高さ:0.5 mm 程度のサイズにダイヤモンドカッターを用いて加工する。その試料を図 6 のように市販電子パーツの IC ソケットに載せてワニス (GE7031) で固定する。つづいて、融点が 456 K – 500 K の板金用はんだ (Sn/Pb:45%/55%) を用いて直径 0.5 mm 程度の銅線と試料を接続し、4 つの電極端子を形成する。試料を乗せた IC ソケットのオスピンを試料ステージに取り付けている IC ソケットのメス側にはめ込むだけで、試料をステージ上に簡便に取り付けられる (取り外しも然り)。クライオスタット外側のリード線と測定機器からリード線は中継器を介して接続する。

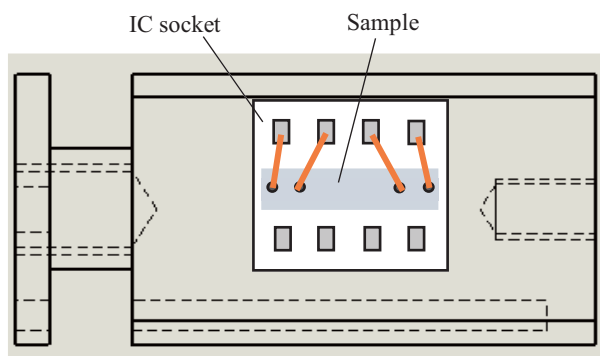


Fig.6 Sample stage with IC socket

- 対流による熱移動を抑制するためクライオスタット内を真空引きし、 ~ 0.1 Pa の中真空状態にする。温度レート等の条件にも依るが、このときクライオスタット内を少量の He ガスでパージしても良い。
- オーミック接触確認プログラム (LabVIEW) で I - V 特性を測定する。 I - V 線形性を保つ範囲内で、温度依存測定の電流値を決定する。
- 温度コントローラー KP1000C にて温度変化シーケンスの設定を行う。通常測定では、温度レートを 0.02 K/s に設定する (次章で後述)。また、クライオスタットを液体窒素につけた直後に測定を開始すると、実温度 (PV) と設定値 (SV) に誤差を生じたまま測定が始まる可能性がある。それを回避するため、本測定条件の前に予備加熱を入れることで誤差を極力なくす。

- 温度調整用のスライダックの二次電圧を約 10 V 程度に設定し、ヒーターに電圧を印可する（ヒーター出力は最大 10 W 程度）。温度依存性測定プログラム（電流値はオーミック接触測定で決めた値をセット）を走らせ、温度コントロールを開始した後、デュアー瓶の中の液体窒素にクライオスタット外部のパイレックスガラスを浸す。この際、PV と SV が 1 K 以上の誤差が生じないか、SV が時間とともに振動していないか確認する。
- 基本となる測定シーケンスは、①室温→低温（～100 K）、②低温→高温（～400 K）、③高温→室温であり、冷却と加熱の各過程を少なくとも一回ずつは測定する。全体の測定時間は約 10 時間である。

5. 実験結果と考察

5.1 白金抵抗体を用いた事前検証

本測定の前に事前検証として、白金抵抗体（PT1000 センサ）による電気抵抗の温度依存性を確認した。温度変化による測定データにばらつきが出ないこと、冷却および加熱過程でデータに履歴効果（ヒステリシス）が現れないことを目安に、特に温度レートと測定シーケンス条件について検証した。温度レートが早すぎると温度センサーと試料の実際の温度との間に差が生じるし、また遅すぎると試料温度が微小振動する懸念が生じ、また測定時間が無駄に増える。本研究では特に温度レートと加熱・冷却の測定シーケンスの条件を検証した。現在の最適条件で測定した温度依存結果を図 7 示す。測定条件は、温度範囲 120K～400K、スライダック二次電圧 10V、電流 2 mA、温度レート 0.02K/s である（低温側は 100 K まで下がることを確認済み）。加熱と冷却特性ともに線形性を保ち、両者はほぼ一致している。室温から±20K の温度領域で温度係数 α を算出した結果 $\alpha = 3.93 \times 10^{-3} / \text{K}$ であった。この値は汎用の白金抵抗体 PT1000 の温度係数（ $\sim 3.9 \times 10^{-3} / \text{K}$ at 20°C）とほぼ一致しており、本システムの温度計測はほぼ正常といえる。

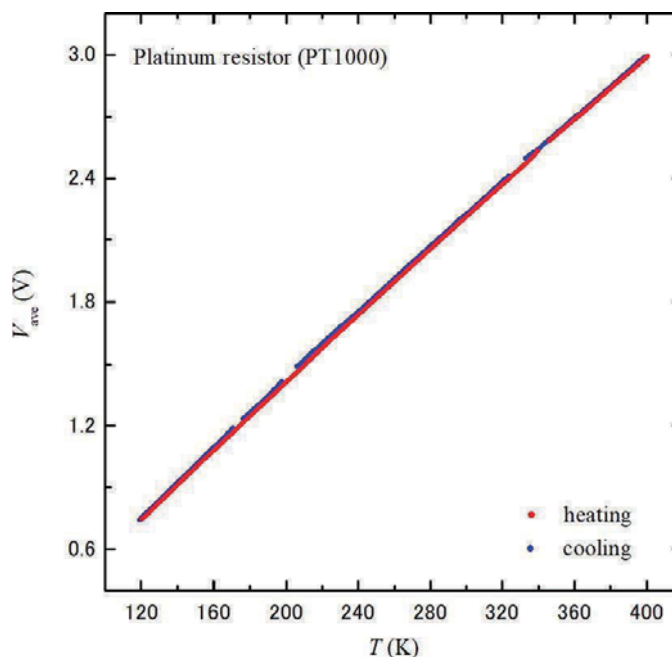


Fig.7 Temperature dependence of electrical resistance for platinum resistor (PT 1000)

5.2 強磁性ホイスラー合金を用いた本測定

本測定に使用した試料は、強磁性ホイスラー合金 $\text{Ni}_2\text{MnGa}^{(1)}$ から僅かに元素組成比を変更した $\text{Ni}_{2+x}\text{MnGa}_{1-x}$ ($x=0.02$)⁽²⁾ である。 Ni_2MnGa は高温オーステナイト相で立方晶ホイスラー構造をもち、キュリー温度 $T_C \cong 365 \text{ K}$ 以下で強磁性を示した後、約 260 K でプレ-マルテンサイト相 (P 相) へ、その後約 200 K で斜方晶マルテンサイト相へ変態する (M 変態)^{(1),(2)}。 Ni_2MnGa は形状記憶材料、超磁歪材料、磁気熱量材料などの新機性能性材料として注目されているが⁽³⁾⁻⁽⁵⁾、M 変態や P 相の出現機構は未解決であり、現在も精力的な研究が続けられている⁽⁶⁾。

本測定の条件は、温度範囲 120K～400K、スライダック 10V、電流 0.1A、温度変化のレートを 0.02K/s とした。図 8 に $\text{Ni}_{2.02}\text{MnGa}_{0.98}$ の電気抵抗率 $\rho(T)$ の温度依存性を示す。電気抵抗 R から抵抗率 ρ の絶対値に変換する際、測定試料の断面積 S と端子間距離 L の値が必要となる。 S は試料の幅と厚さから計測できるが、図 1(b)に示すようにはんだで作成した端子に

は一定の幅があり、 L を正確に見積もるのは難しい。今回、試料上にはんだで形成した2端子間内側の最短距離を L として ρ を算出した。はんだが試料へ接触する面全体の影響を考慮する必要があるが、現時点では未検証である。したがって、今回の ρ の絶対値を参考値として捉えて頂きたい(相対誤差100%程度のずれが生じる可能性もある)。絶対値は今後の課題である。

図8において、試料を400 Kから冷却すると約370 Kで $\rho(T)$ が折れ曲がっているが、これはオーステナイト相(A相)における常磁性(PM)から強磁性(FM)へ相転移する温度(キュリー温度: T_C^A)に相当する。 T_C^A を境に磁気散乱の影響が増すことで電気抵抗の減少率が増加している。つづけて冷却すると約260 Kにて $\rho(T)$ 曲線に僅かな屈曲がみられるが、これはP相へのプレマルテン転移温度 T_P に相当する。さらに低温側230 K付近での抵抗率の跳びはM相への転移、すなわちM変態点 $T_M (= (T_{Ms} + T_{Af})/2)$ によるものである。M変態は構造変化を伴う一次の相転移であるため、 $\rho(T)$ の降温と昇温の両過程でヒステリシスがみられている。

本測定から決定した各種特性温度と、国内外の研究施設で使用されている汎用物性測定装置PPMS(Quantum Design社)で得られた特性温度⁽²⁾との比較を、表1に示す。今回の電気抵抗測定装置から求められた特性温度と、PPMS装置から求められた特性温度の差はほぼ1 K以内であり、本測定装置による転移点の検出性能はPPMSに劣っていない。PPMSの許容温度上限が実質的に~380 Kであるのに対し、本システムは試料に四端子を形成する際に用いる板金用はんだの融点(~450 K)以下での高温測定が原理上可能である。まずは450 Kまでの高温測定を検証し、さらなる高温(450 K以上)を目指して、リード線と試料をスポットウェルダで溶接する、耐熱性に優れたリード線を採用する等、改良を試みたい。

Table 1 Comparison of various characteristic temperatures of $Ni_{2.02}MnGa_{0.98}$ determined from electrical resistivity measurements

	今回開発した装置	PPMS 装置 ⁽²⁾
T_C	369.2	368.7
T_P	262.2	260.5
T_{Af}	240.2	239.2
T_{Ms}	233.5	232.8

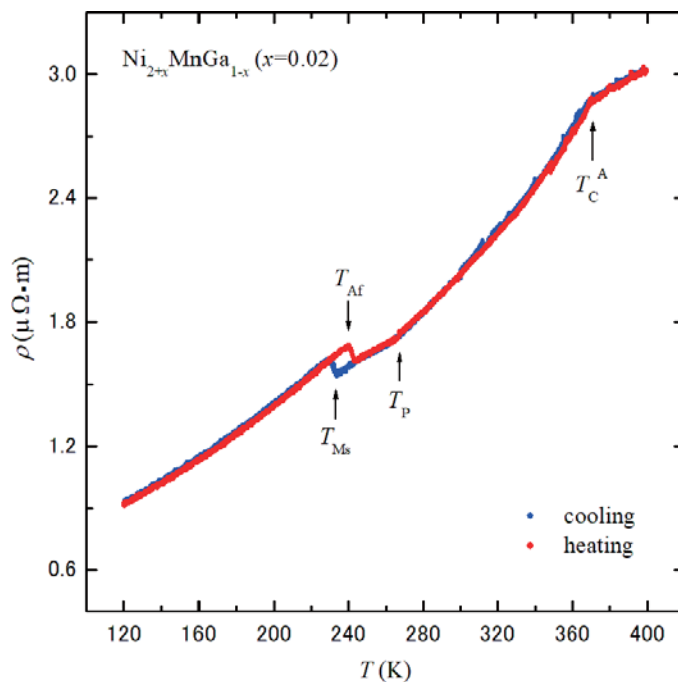


Fig.8 Temperature dependence of electrical resistivity for $Ni_{2+x}MnGa_{1-x}$ ($x=0.02$). T_{Ms} and T_{Af} are the martensitic transition starting temperature and the reverse martensitic transition finishing temperature, respectively.

6. 結 語

本研究では、以下の結論を得た。

- (1) 広温度域での電気抵抗測定装置の設計し、クライオスタットを含めた測定系を構築した。現在、最低温度 100 K から最高温度 400 K の温度領域で降温および昇温含めた連続測定が可能である。
- (2) 定電流源装置、デジタルマルチメータ、温度コントローラーをコンピュータで通信・制御するための LabVIEW プログラムを作成し、自動測定を可能とした。
- (3) 冷却および昇温過程で履歴現象の無い測定条件を確立した。電気抵抗の温度依存性に加えて、磁性および構造相転移点の検出が可能である。

本電気抵抗測定装置は、強磁性形状記憶合金以外の多種多様な物質の伝導特性測定が可能なることを付記しておく。

謝 辞

本装置を開発するにあたり、本学モノづくりセンターの野口聡仁 専門職員に装置の一部を製作頂きました。山形大学の安達義也 准教授に開発装置全般について多くのご助言を頂きました。2022 年 3 月末まで本学基幹教育センター所属の酒見龍裕 助教、および現在のセンター指導員の小倉弘幹 氏には LabVIEW ソフトの開発にあたり助言を頂きました。各位に心より感謝申し上げます。

文 献

- (1) Webster, P.J., Ziebeck, K.R.A., Town, S.L., Peak, M.S., “Magnetic order and phase transformation in Ni₂MnGa”, *Philos. Mag.* Vol. B 49, (1984), pp. 295–310.
- (2) Eto, T., Xu, X., Ito, T., Honda, F., Li, D.X., Oomi, G., Nakamura, F., Masumoto, H., Kainuma, R., Kanomata, T., “Martensitic and magnetic transitions in Ni_{2+x}MnGa_{1-x} ferromagnetic shape memory alloys”, *J. Alloys Compd.* Vol. 871, (2021), 159480.
- (3) Ullakko, K., Huang, J.K., Kantner, C., O’Handley, R.C., Kokorin, V.V., “Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals”, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 69, (1996), pp. 1966–1968.
- (4) Tegus, O., Brück, Zhang, E.L., Dagula, W., Buschow, K.H.J., de Boer, F.R., “Magnetic-phase transitions and magnetocaloric effects”, *Physica B* Vol. 319, (2002), pp. 174–192.
- (5) Khovaylo, V.V., Skokov, K.P., Koshkid’ko, Y.S., Koledov, V.V., Shavrov, V.G., Buchelnikov, V.D., Taskaev, S.V., Miki, H., Takagi, T., Vasiliev, A.N., “Adiabatic temperature change at first-order magnetic phase transitions: Ni_{2.19}Mn_{0.81}Ga as a case study”, *Phys. Rev. B* Vol. 78, (2008), 060403(R) pp.1–4.
- (6) Singh, S., Nayak, J., Rai, A., Rajput, P., Hill, A.H., Barman, S.R., Pandey, D., “(3 + 1)D superspace description of the incommensurate modulation in the premartensite phase of Ni₂MnGa: a high resolution synchrotron x-ray powder diffraction study”, *J. Phys.:Condens. Matter* Vol. 25, (2013), pp. 212203 1–5.