

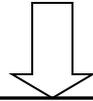
# ブリッジマンアンビルセルを用いた高圧下比熱測定法の開発

梅尾 和則, 久保 博一, 高畠 敏郎

広大院先端物質

# 1. はじめに

希土類、ウランを含む化合物



圧力誘起の量子相転移点近傍で  
非フェルミ液体的挙動 ( $C/T \propto -\ln T$ ) や  
超伝導を示すものがある

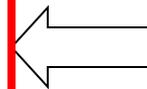


低温 (<10K)、高圧力下の比熱測定が必要

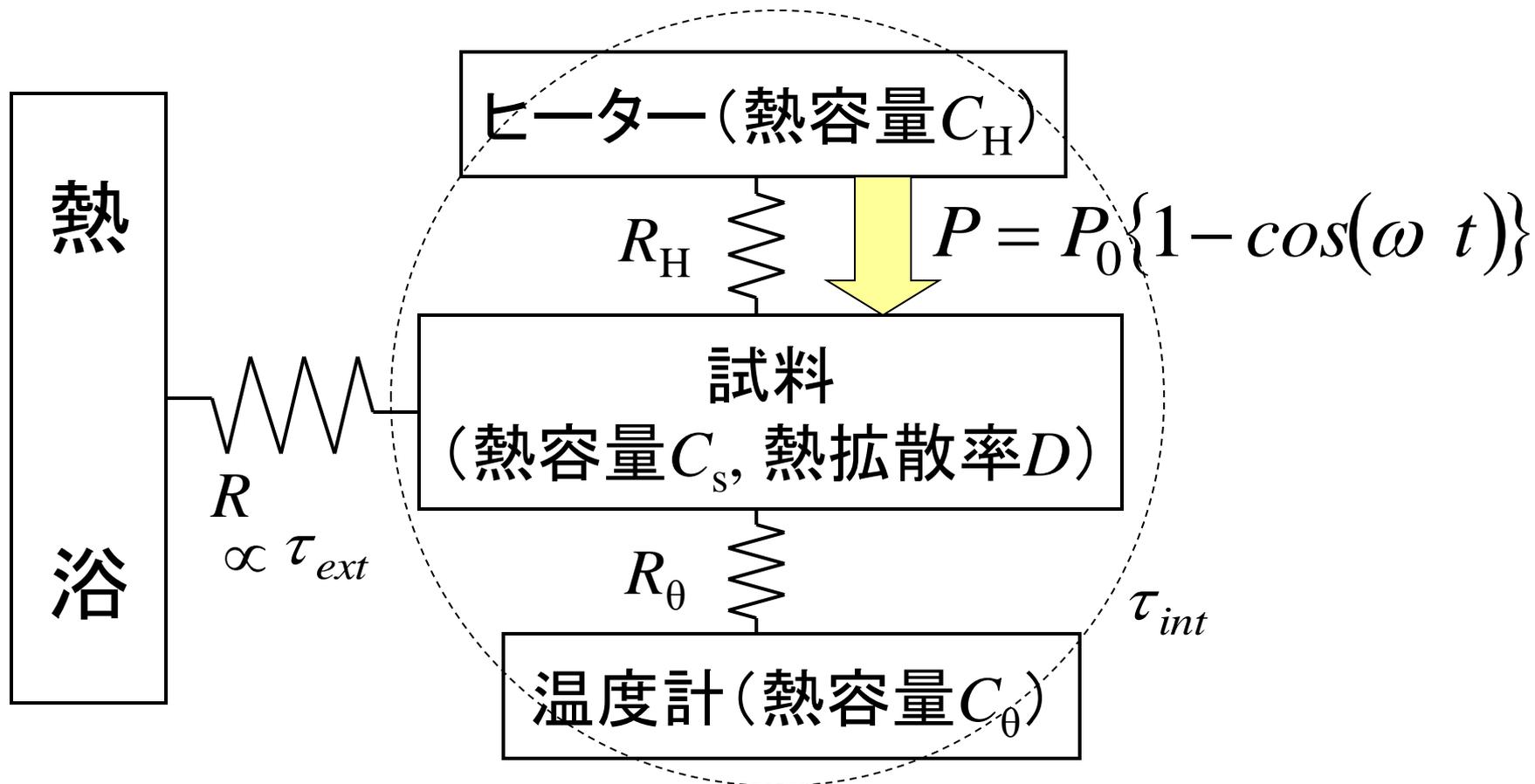
交流法の利点

- 試料の量が微少でよい
- 原理的に試料を断熱状態にする必要がない

高圧力下での  
測定に有利



# 1-1. 交流法の原理[1]



交流法の熱的モデル図

試料温度の交流成分の振幅 $T_{ac}$

$$T_{ac} = \frac{P_0}{\omega C} F(\omega)$$

$$F(\omega) = \left[ 1 + (\omega\tau_{int})^2 + (\omega\tau_{ext})^{-2} + K \right]^{-1/2}$$

$\tau_{int}$  : 試料内に熱が伝わる速さを示す時定数

$\tau_{ext}$  : 試料から熱浴に熱が伝わる速さを示す時定数

交流法の条件

$\omega\tau_{int} \ll 1$  (試料内の温度が一様に振動する)

$\omega\tau_{ext} \gg 1$  ( $T_{ac}$ が減衰しない(交流熱の断熱条件))

↓  $F(\omega) = 1$

$$C = \frac{P_0}{\omega T_{ac}}$$

## 1-2. 高圧力下の測定

交流法の条件を満たすために

(i) 適度な熱抵抗を持ち、熱容量の小さい圧力媒体を選択

⇒  $\tau_{\text{ext}}$  を大きくする ⇒ (例) ダイヤモンドパウダー



比較的大きな試料の測定が可能

問題点: ダイヤモンドパウダーによる非静水圧性

(ii) 試料を小さくして  $\tau_{\text{int}}$  を小さくする

⇒ 温度計: 熱電対

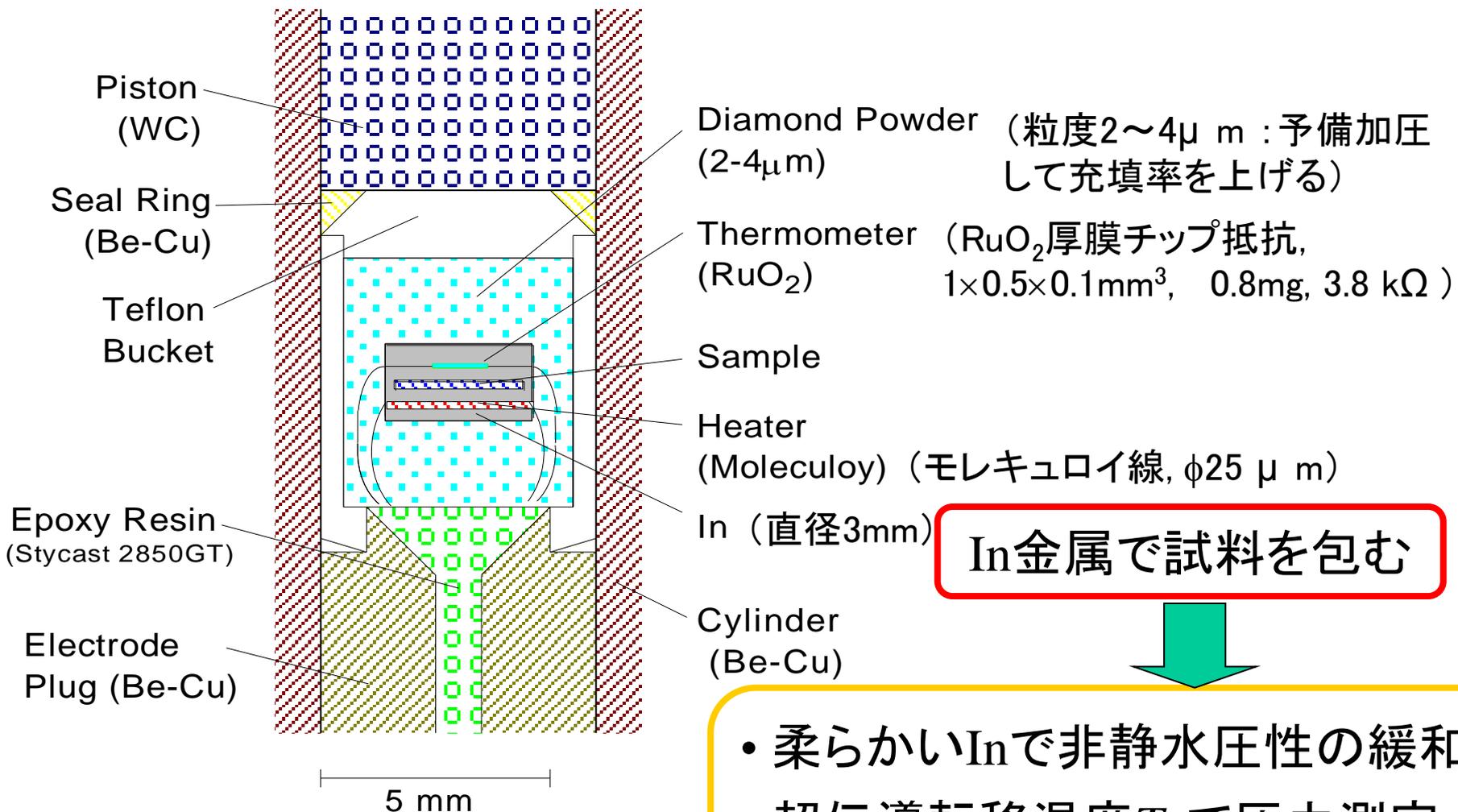


$\tau_{\text{ext}}$  の小さな液体の圧力媒体でも測定可能

比熱の絶対値を求めるのが困難

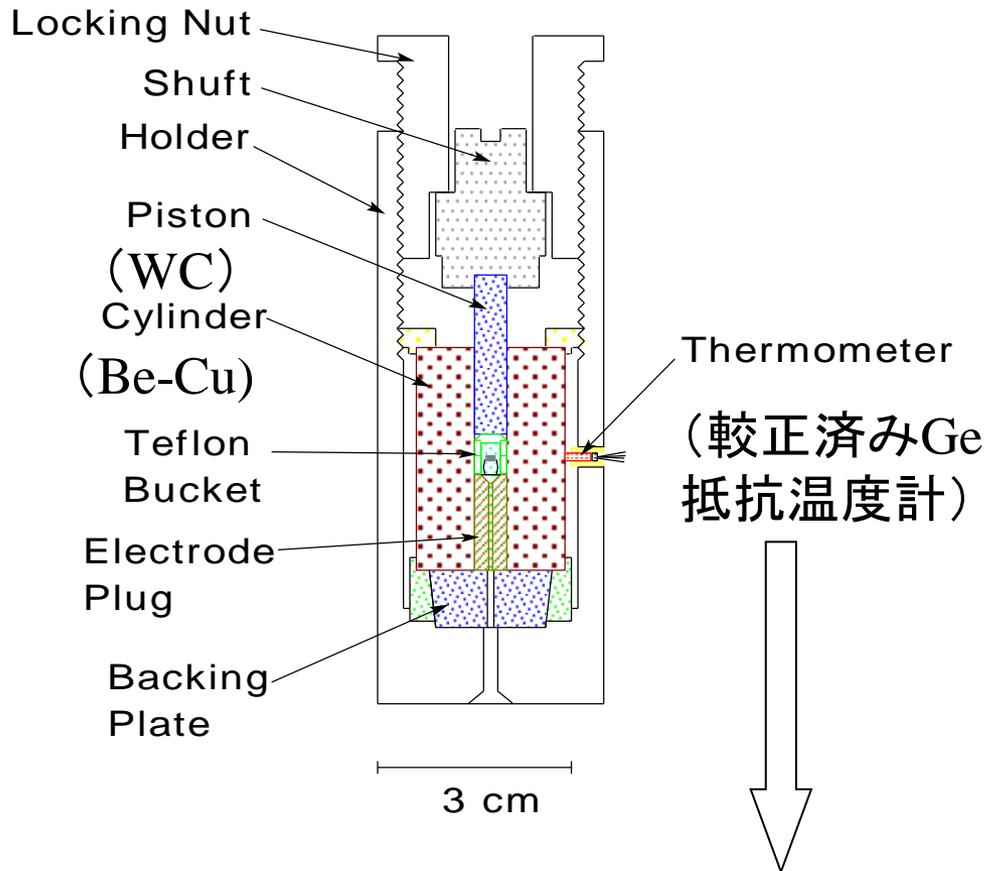
# 1-3. ピストン・シリンダー圧カセルを用いた高圧下交流法熱量計の例

## ●我々が開発した熱量計の試料部分[2]



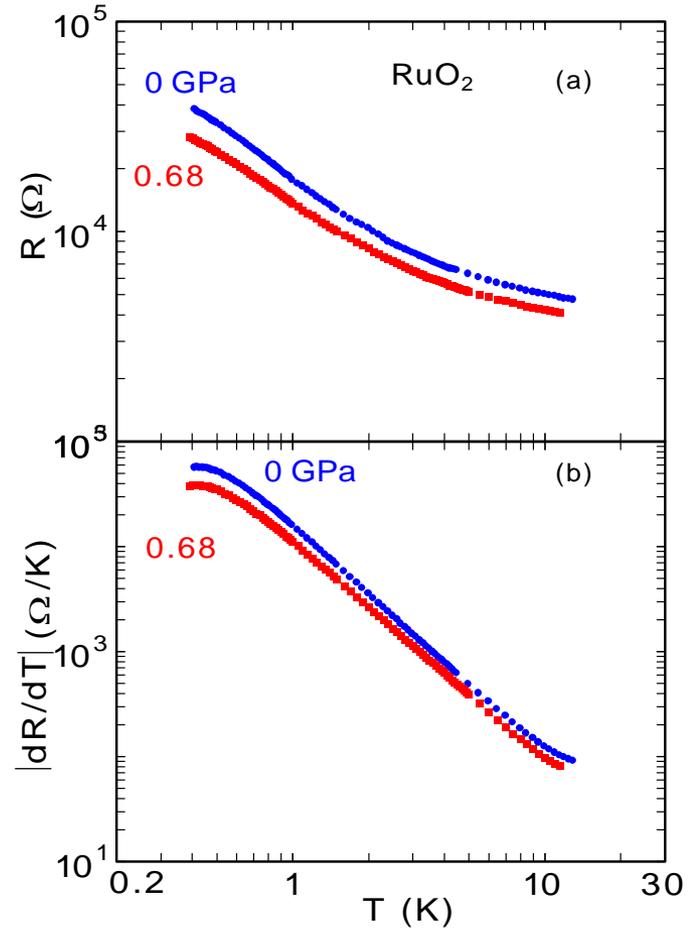
- 柔らかいInで非静水圧性の緩和
- 超伝導転移温度 $T_c$ で圧力測定
- $T_c$ での比熱の跳びで絶対値の校正

# 圧力容器



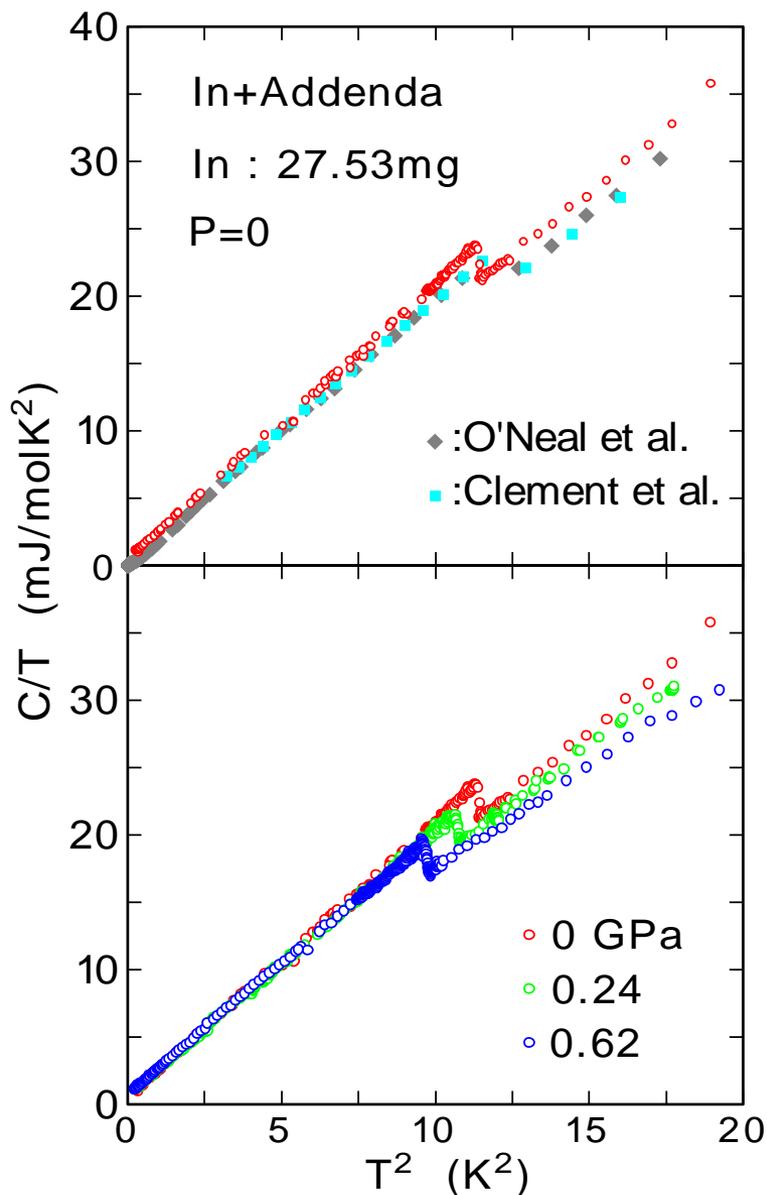
実験ごとにシリンダー内の RuO<sub>2</sub> 抵抗温度計を校正

# RuO<sub>2</sub> 抵抗温度計の抵抗の圧力効果



Rと  $|dR/dT|$  は圧力とともに減少

# Inの比熱の測定例



• 3.4K付近に超伝導転移に起因する比熱の跳び

• 文献値より僅かに大きい

↑  
温度計とヒーターの比熱

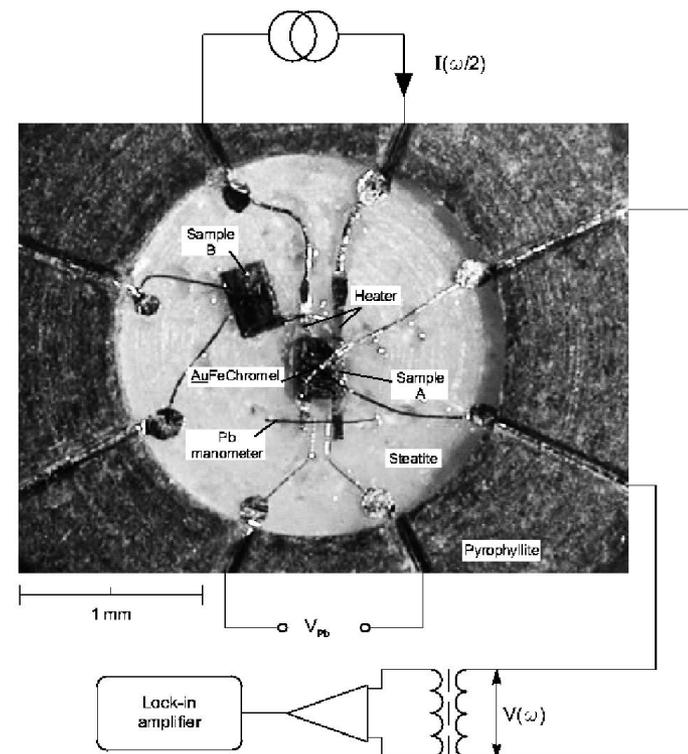
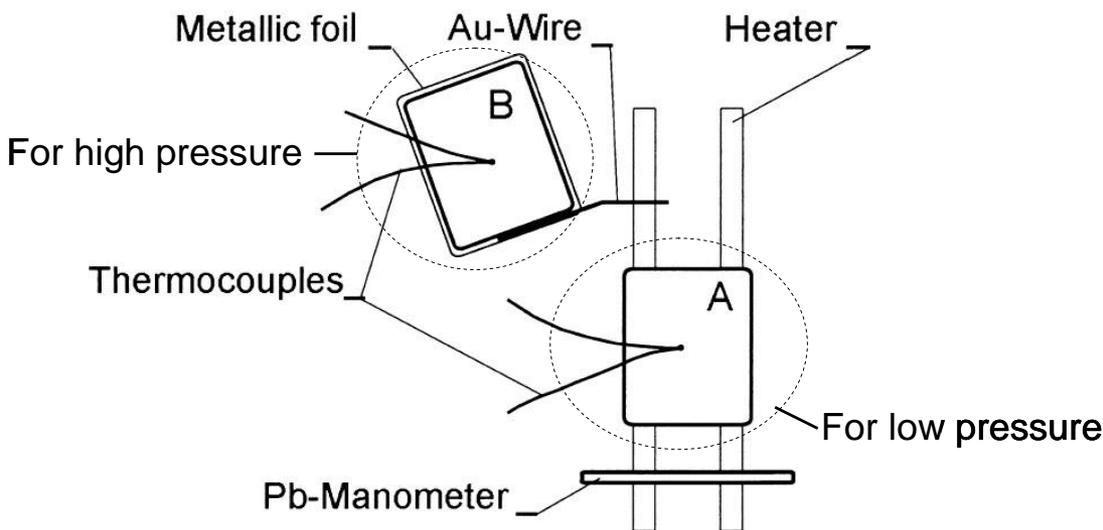
圧力下でも $T_c$ での比熱の跳びは鋭い

↓  
試料内の圧力分布  $\leq \pm 0.02$  GPa

圧力増加とともに比熱減少

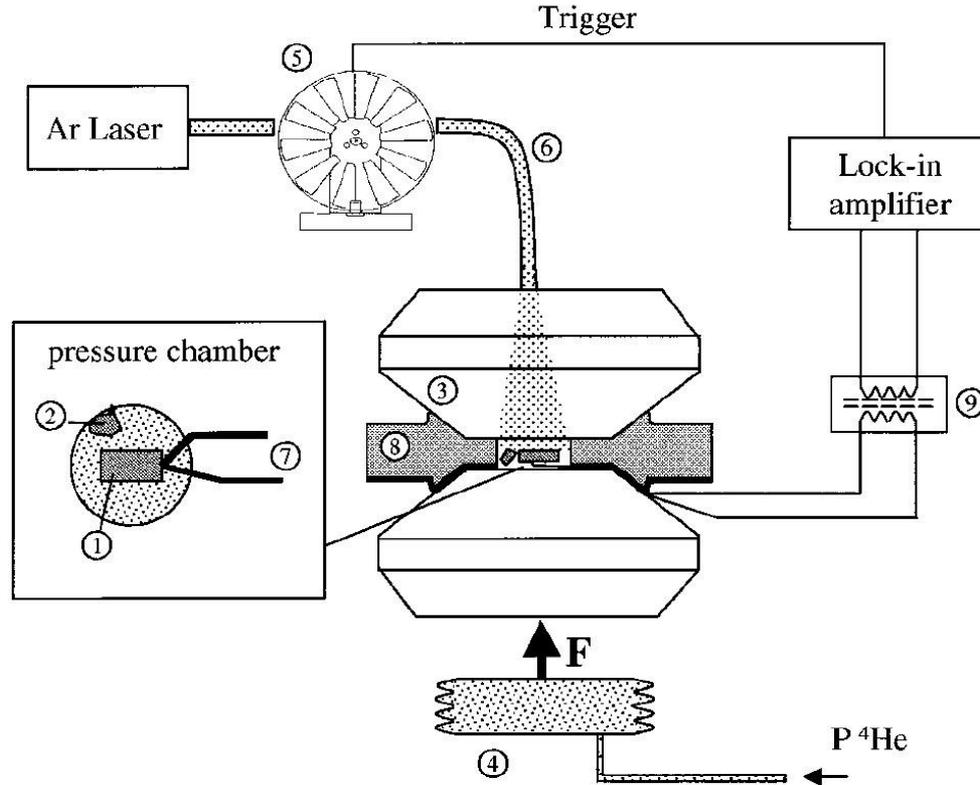
↓  
デ바이温度の増加

# 1-4. ブリッジマンアンビルセルを用いた高圧下交流法熱量計の例



ブリッジマンアンビルセルを用いた交流比熱測定における試料セッティングの様子[3, 4]。サンプルAはヒーターの上に置かれている。サンプルBは鉛の箔で覆われており、サンプルAよりも静水圧に近い圧力下にある。熱電対はAu (Fe)ークロメルである。圧力媒体はステアタイトである。

# 1-5. ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧下交流法熱量計の例



ダイヤモンドアンビルセルを用いた交流比熱測定システム[5]  
(1)サンプル、(2)圧力測定用ルビー、(3)ダイヤモンドアンビル、  
(4)Heガス駆動型加圧装置、(5)光チョッパー、(6)光ファイバー、  
(7)Au-クロメル熱電対、(8)ステンレススチール製ガasket、  
(9)トランス。

## 1-6. これまでの高圧下交流法熱量計の問題点

(ピストン・シリンダー圧カセルを用いた場合)

- (1) 抵抗温度計の加圧による感度低下
- (2) 発生圧力が低い( $\sim 2\text{GPa}$ )

(ブリッジマンアンビルセルなどを用いた場合)

- (1) 熱電対の圧力効果の正確な評価が困難
- (2) 圧力媒体の比熱の見積もりが困難  
⇒比熱の絶対値の測定が困難

### 対策

温度計に圧力を加えない

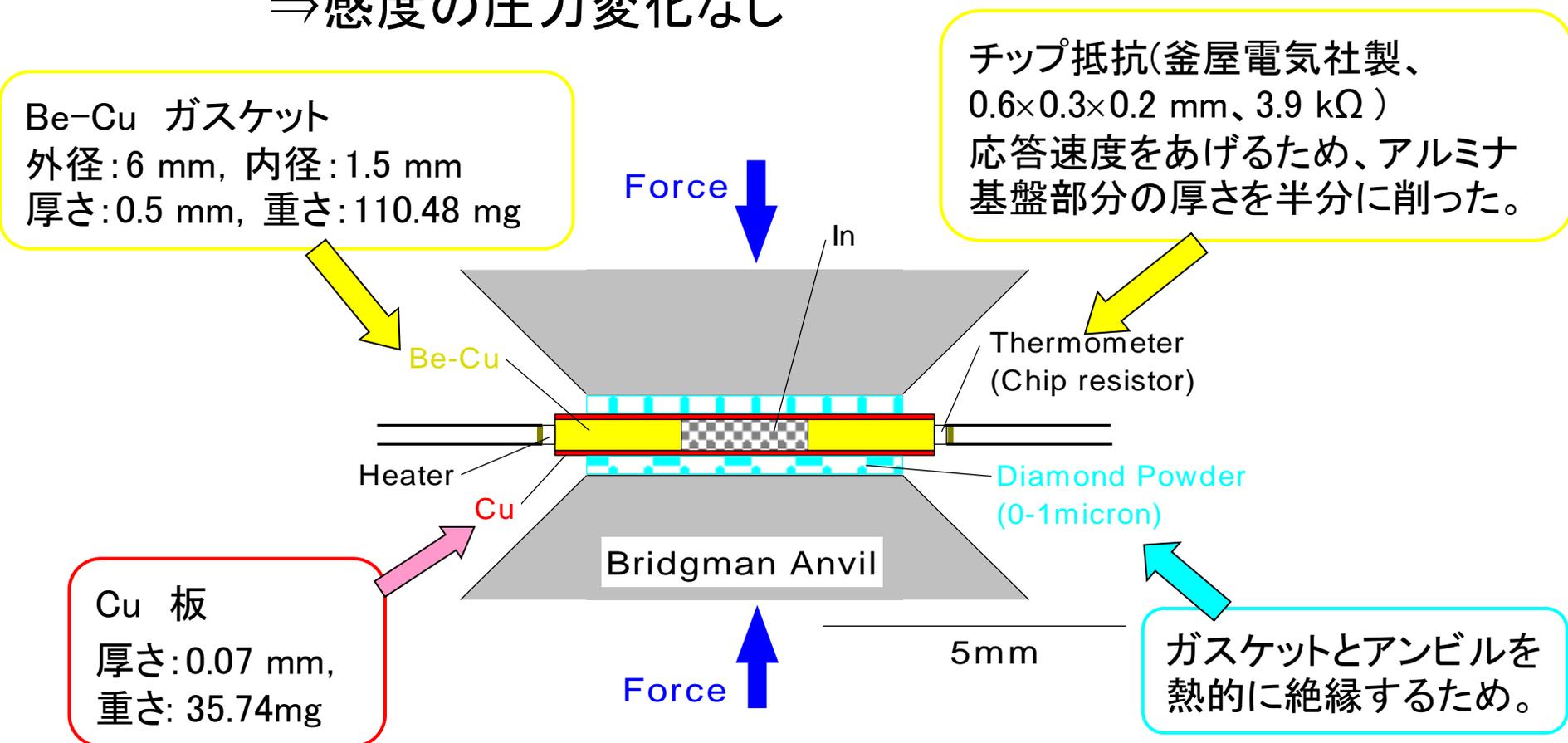
⇒常圧下と同程度の精度での比熱測定  
より高圧下( $\sim 10\text{GPa}$ )の測定を目指す

⇒ブリッジマンアンビル

## 2. 新しい交流法熱量計のデザイン

### 改良点

- (1) ブリッジマンアンビルセル(アンビル面 $\phi 5$ )の採用  
⇒より高圧下( $\sim 10$  GPa)を発生
- (2) 温度計をガスケット(Be-Cu)の外縁に配置  
⇒感度の圧力変化なし



# 2-1 試料部の様子

アンビル面にダイヤモンドパウダー  
を乗せたところ。

温度計・ヒーター  
用電極ターミナル

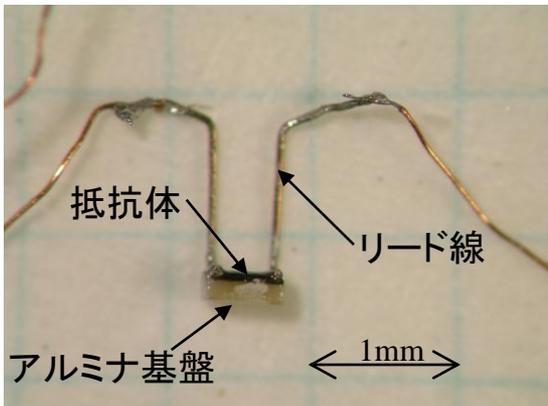
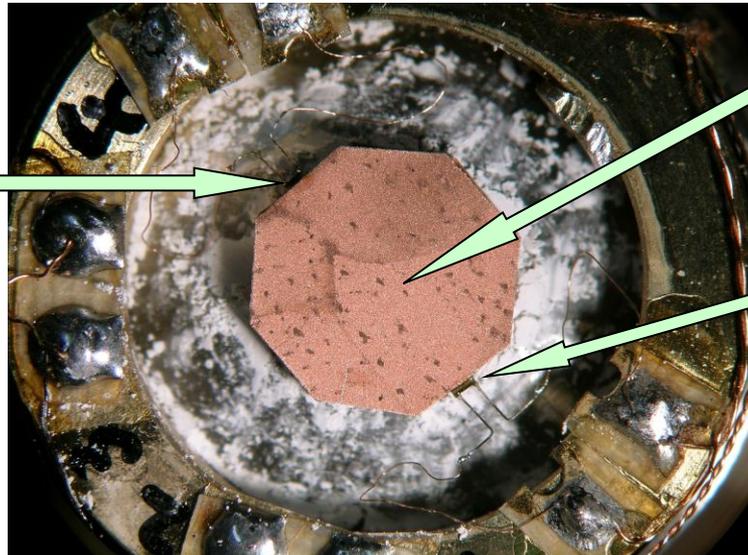


ダイヤモンドパウダーの上に試料  
部を乗せて、温度計・ヒーターの  
リード線を配線したところ。

チップ抵抗温度計

試料部  
(Cu板)

ヒーター  
(チップ抵抗)



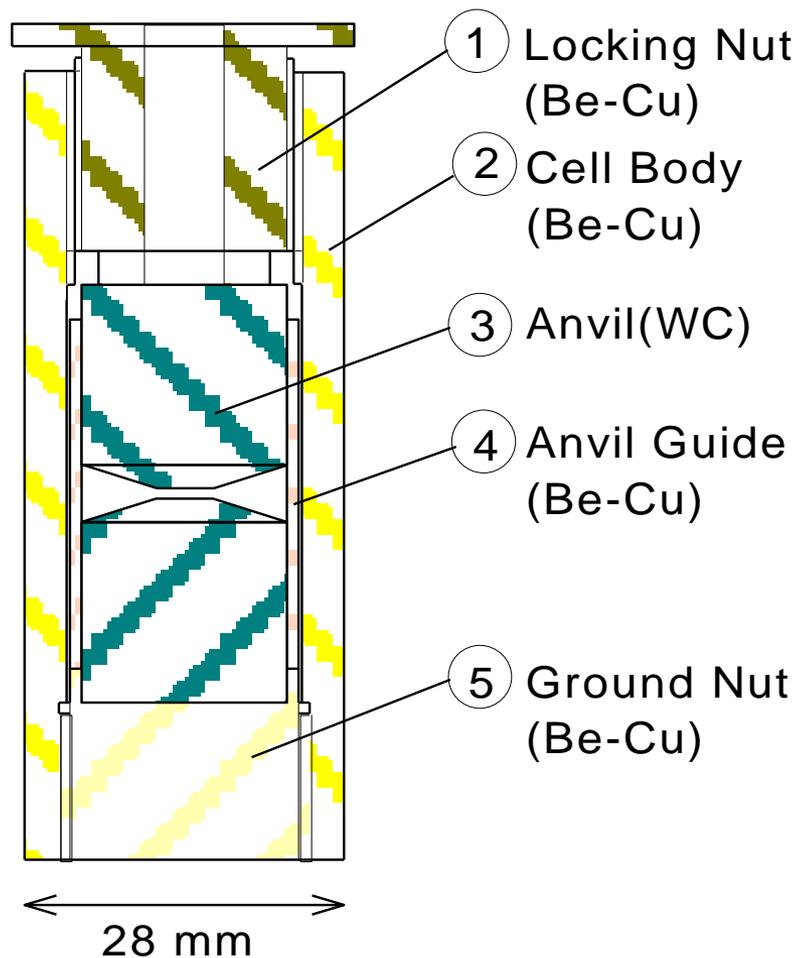
## 2-2 実験方法

試料: In (5.64 mg)

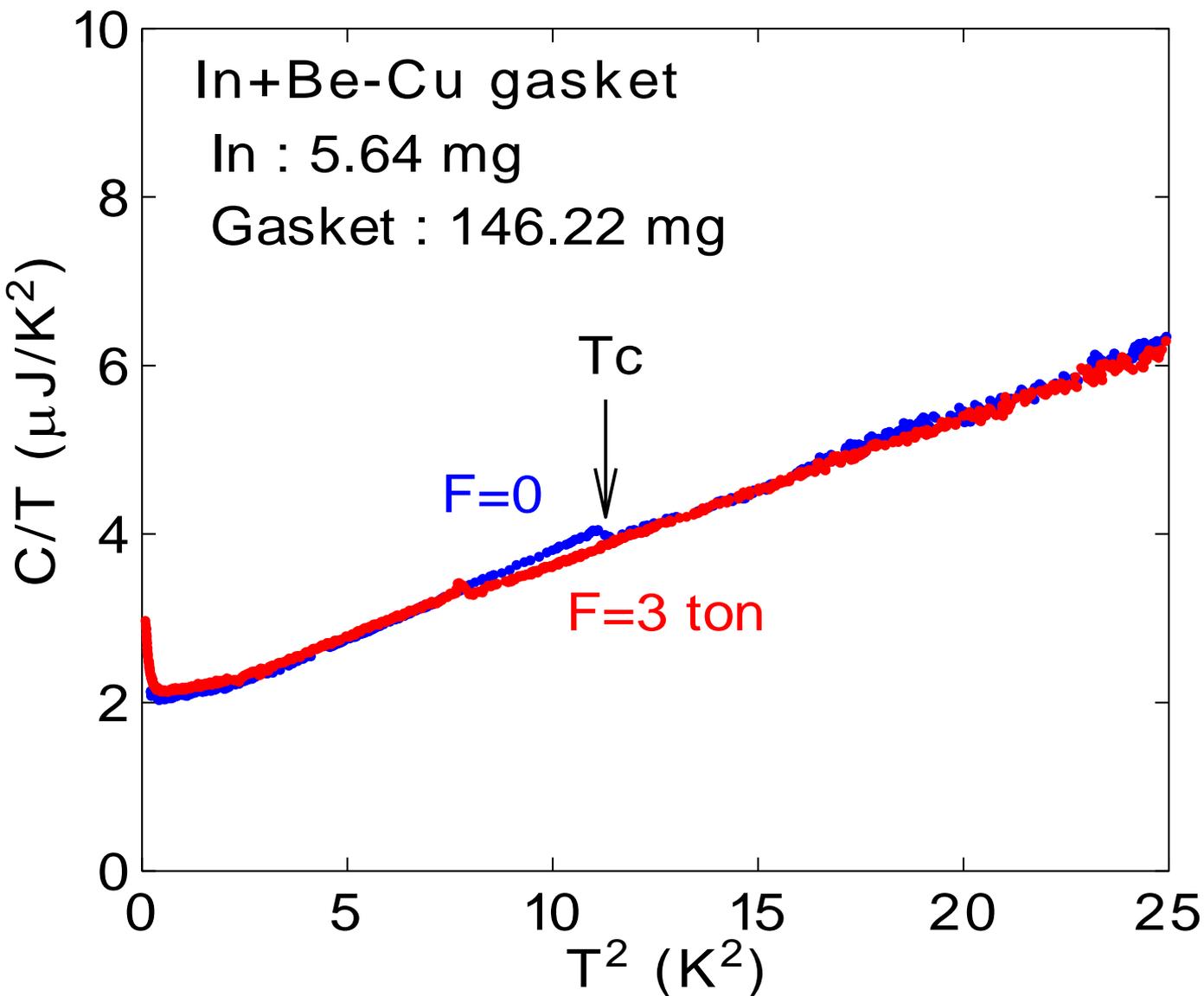
加圧: クランプ式圧カセル

温度: 0.4~5 K ( $^3\text{He}$ クライオスタット)

試料温度の交流成分の検出  
⇒ ロックインアンプ



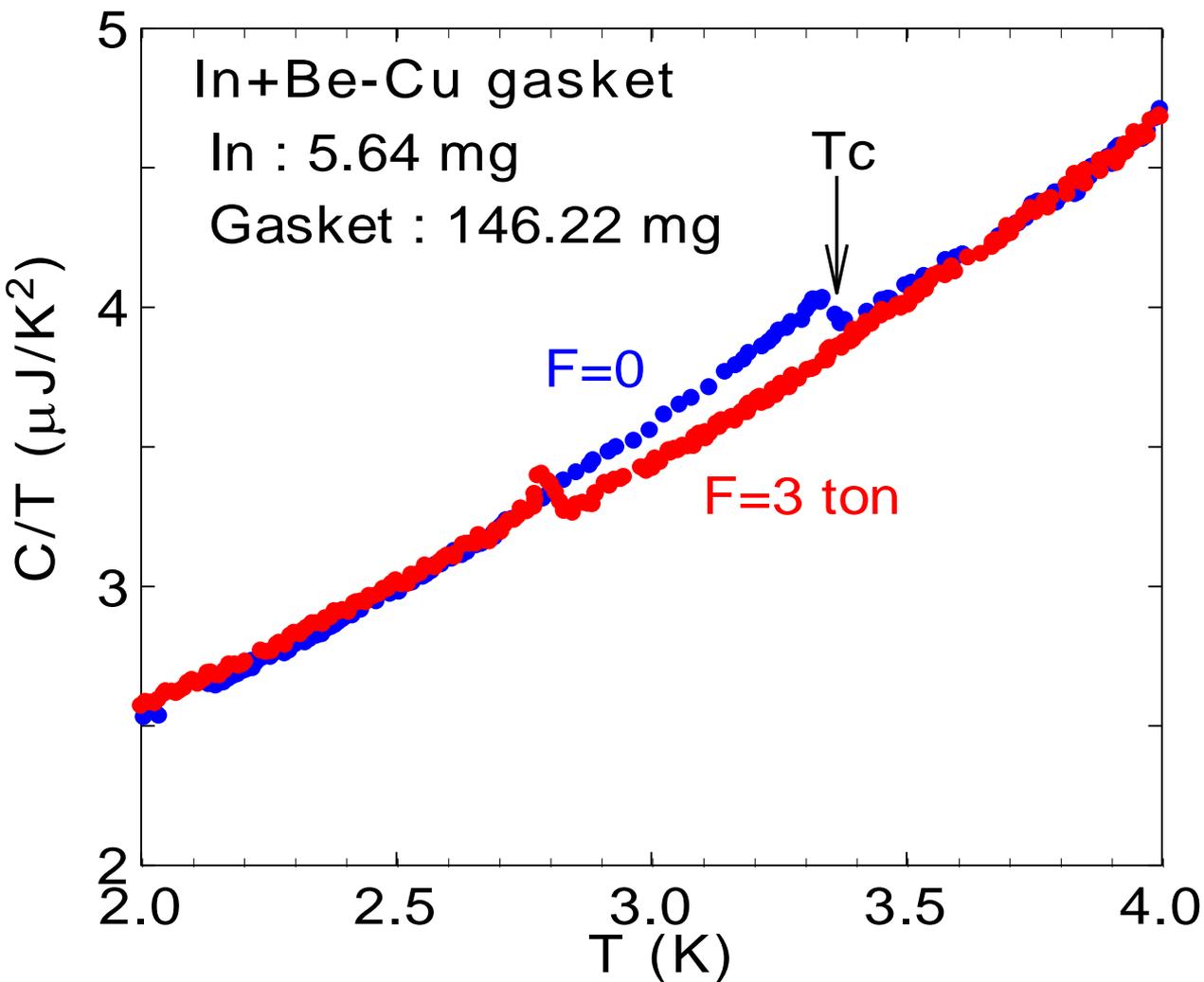
### 3-1. 結果 $-\ln$ の比熱



圧力を加えても比熱の絶対値はほとんど変化しない

低温の比熱の増加  
⇒ガasketの磁性不純物の寄与？

### 3-2. Inの超伝導転移による比熱異常



Inの超伝導転移に伴う明確な比熱の跳びを観測

荷重3tonを加えたときのInの超伝導転移温度2.82 K

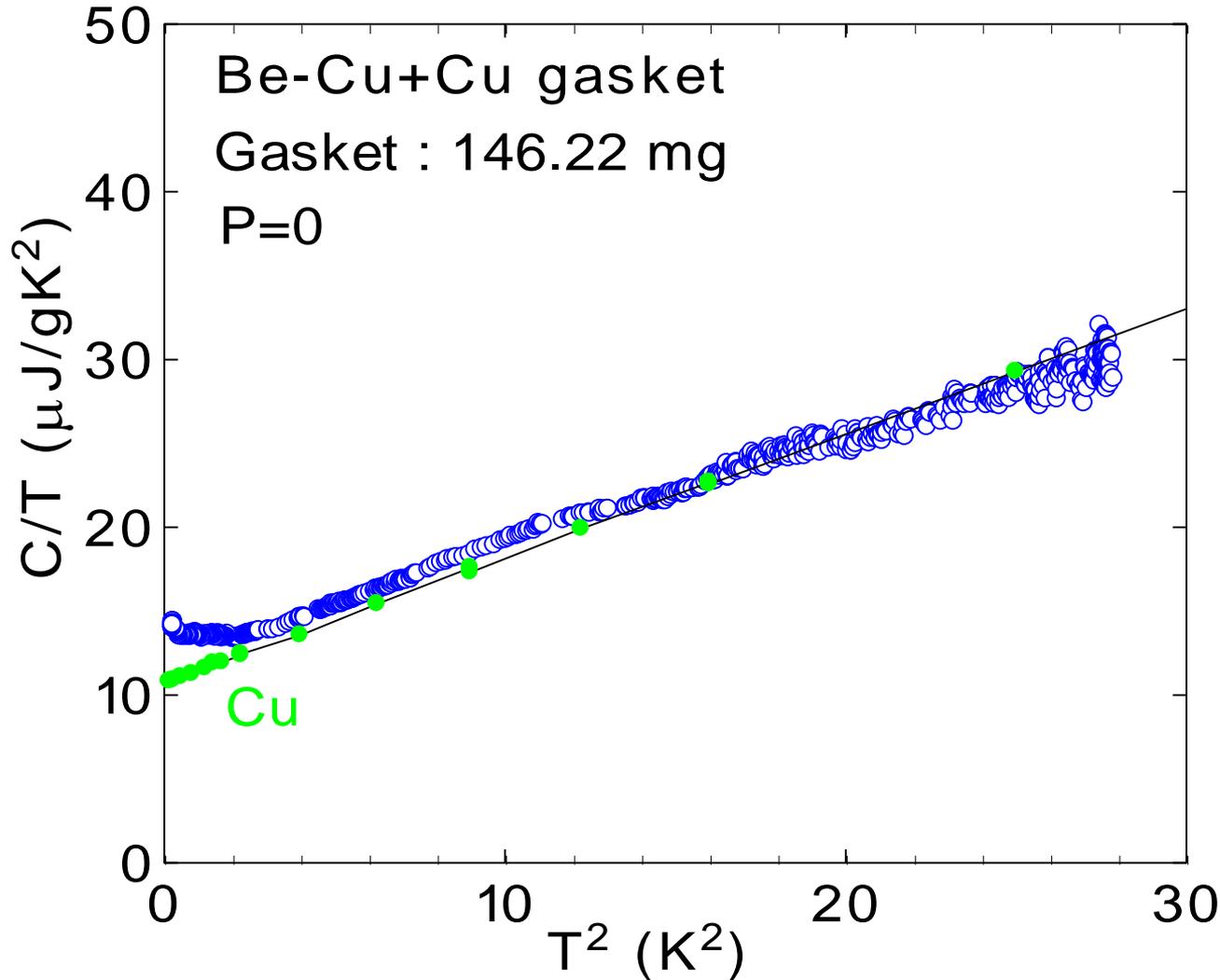
⇒圧力 $P=1.6 \text{ GPa}$

圧力下でも転移の温度幅はほとんど変化なし

⇒圧力分布は小さい

圧力を加えても比熱の絶対値はほとんど変化しない

### 3-3. Be-Cuガスケットの比熱の絶対値



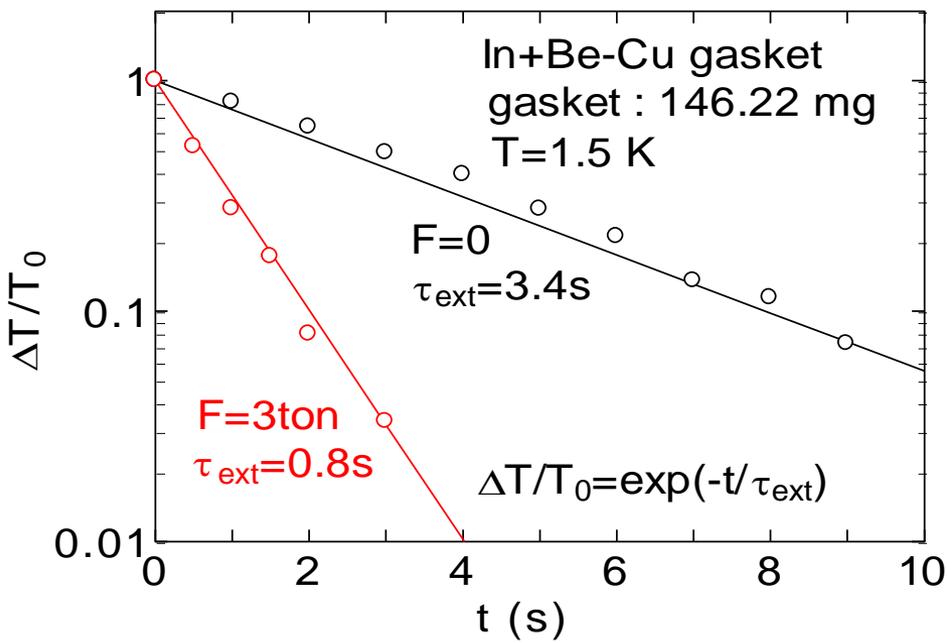
Inの超伝導転移の比熱の跳びから比熱の絶対値を較正



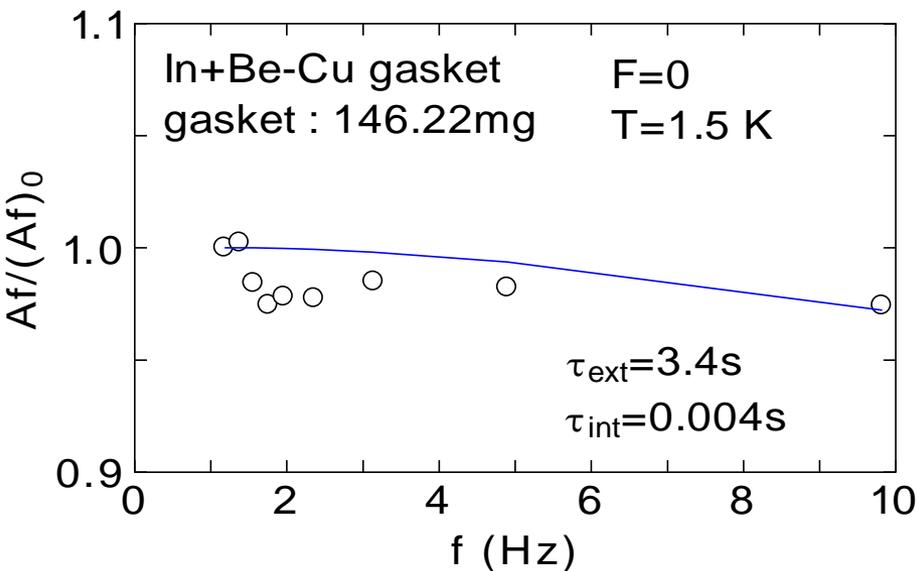
Inの比熱を文献値から差し引く

ガスケットの比熱はCuの比熱とほぼ一致

# 3-4. 緩和時間の測定



$\tau_{ext}$  : ヒーターに定常電流を流して、試料温度の緩和曲線から算出



$\tau_{int}$  : ロックインアンプの出力Aの周波数依存性から決定

$$A \propto T_{ac} = \frac{P_0}{\omega C} F(\omega) \quad \omega = 2\pi f$$

$$Af \propto \frac{P_0}{C} F(\omega) \propto [1 + (\omega\tau_{int})^2 + (\omega\tau_{ext})^{-2} + K]^{-1/2}$$

## 3-5. 緩和時間の圧力変化

荷重 (ton)	Inの超伝導 転移温度(K)	P(GPa)	$\tau_{\text{ext}}$ @1.5K (sec)	$\tau_{\text{int}}$ @1.5K (sec)	F( $\omega$ ) @1Hz
0	3.37	0	3.4	0.004	0.99
3	2.82	1.6	0.83	0.004	0.98

加圧すると $\tau_{\text{ext}}$  は低下 $\Rightarrow$ ダイヤモンドパウダーの層の熱伝導率の増加

加圧しても $\tau_{\text{int}}$  は変化なし $\Rightarrow$ 試料部分の熱伝導率は変わらない

# 4. まとめと今後の予定

ブリッジマンアンビルを用いた新しい交流法熱量計を考案

1. 温度計をガスケットの外縁に配置  
⇒常圧と同じ精度での測定を実現
2. 試料部分とアンビルとをダイヤモンドパウダーで熱的に絶縁



より高精度で簡便な測定が可能

## 今後の予定

さらに高圧(~10 GPa)を目指して

アンビル径とガスケットの厚さ、内径の最適化

アンビル面の形状の改良

Be-Cu ガスケットの硬化処理

さらに低温(<100 mK)を目指して

希釈冷凍機で圧力セルを冷却

# 参考文献

- [1] 日本熱測定学会編「熱量測定・熱分析ハンドブック」
- [2] K. Umeo, H. Kadomatsu and T. Takabatake: J. Phys.: Condens. Matter 8 (1996) 9743.
- [3] F. Bouquet, Y. Wang, H. Wilhelm, D. Jaccard and A. Junod: Solid State Commun. 113 (2000) 367.
- [4] H. Wilhelm: cond-mat/0303457; Adv. Solid State Phys., Vol. 143, ed. B. Kramer (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2003) p. 889.
- [5] A. Demuer et al.: J. Low Temp. Phys. 120 (2000) 245.