

交流法を用いた低温高圧力下比熱測定

広島大学大学院先端物質科学研究科 梅尾和則

1. はじめに

比熱は磁気転移や超伝導転移などの相転移現象やその系の基底状態を知る上で重要な物理量である。近年、希土類元素やウランを含む化合物の磁気秩序を圧力で抑制した磁気臨界点近傍で、比熱や帯磁率がフェルミ液体論の予想とは異なる温度変化を示す非フェルミ液体的挙動や、圧力誘起超伝導が発見され[1]、低温、高圧力下の比熱測定の必要性がますます高まっている。しかし、電気抵抗や帯磁率が数十 GPa の高圧力下で常圧下と同程度の精度で測定されているのに対し、比熱はまだ数 GPa 以下で測定されているに過ぎず、その精度も十分とはいえない。現在、圧力下での比熱測定には主に断熱法と交流法が用いられている。

交流法には次の2つの利点がある[2, 3]。

- (i) 試料の量が微少でよい。
- (ii) 原理的に試料を断熱状態にする必要がない。

本稿では、セリウムを含む金属間化合物の 10 K 以下の比熱を圧力下で測定するために、私が開発、改良してきた交流法による高圧力下比熱測定装置について具体的な測定例を含めて詳細に解説する。さらに、その利点と問題点を述べる。

2. 交流法の原理

まず、常圧下での交流法による比熱測定の原理について簡単に紹介する。詳しい説明は他の論文や解説記事を参照されたい[2, 3]。

交流法は試料に角周波数 ω の交流熱流を加え、その応答で生じる試料温度の振動の振幅を測定することにより、熱容量を測定する方法である。Fig. 1 に交流法の熱的モデルを示す。熱容量 C_s 、熱拡散率 D の試料が熱抵抗 R で熱浴と熱接触している。試料には熱容量がそれぞれ C_H と C_θ のヒーターと

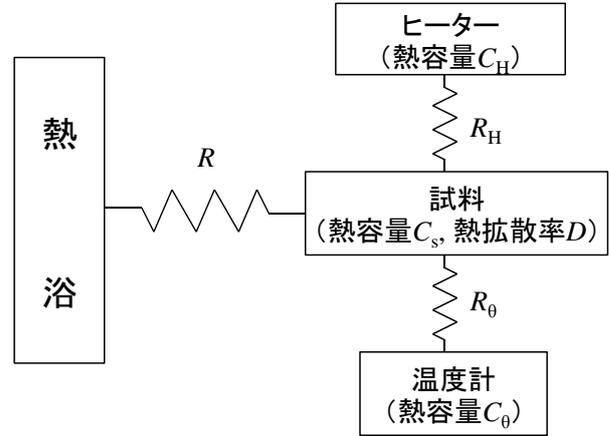


Fig. 1. 交流法の熱的モデル

温度計が熱抵抗 R_H 、 R_θ で熱接触している。ヒーターから試料に交流熱 $P(t) = P_0(1 - \sin(\omega t))$ を加えると、定常状態では試料の温度は熱浴より T_{dc} だけ上昇し、その上下に振幅 T_{ac} で振動する。この T_{ac} は Fig.1 についての熱伝導方程式を解く事により、次のように求められる。

$$T_{ac} = (P_0/\omega C)[1 + (\omega \tau_{int})^2 + (\omega \tau_{ext})^2 + K]^{-1/2} \\ = (P_0/\omega C)F(\omega) \quad (1)$$

$$C = C_s + C_H + C_\theta \quad (2)$$

ここで τ_{int} は試料内に熱が伝わる速さを示す時定数、 τ_{ext} は試料から熱浴へ熱が伝わる速さを示す時定数である。 K は角周波数に依存しない定数である。試料の厚さを d とすると、それぞれの定数は次のように表される。

$$\tau_{int} \approx [(d^2/D)^2 + (R_H C_H)^2 + (R_\theta C_\theta)^2]^{1/2} \quad (3)$$

$$\tau_{ext} = RC \quad (4)$$

$$K \propto \tau_{int}/\tau_{ext} \quad (5)$$

交流法では次のような条件（交流法の条件）を満たす ω で比熱を測定する。

$$\omega \tau_{\text{int}} \ll 1 \quad (6)$$

$$\omega \tau_{\text{ext}} \gg 1 \quad (7)$$

(6)は試料内の温度が一様のままで周期的に変化する条件であり、(7)は T_{ac} が減衰しない条件である。二つの条件が成り立つ時、(1)式の $F(\omega)$ は 1 と近似され、温度計、ヒーターを含めた試料部の比熱は次式で求まる。

$$C = P_0 / \omega T_{\text{ac}} \quad (8)$$

交流法の条件を満たすためには、試料の厚さ d が小さいほうが、 τ_{int} が小さくなり有利である。熱拡散率 D にもよるが、10K 以下での金属試料の場合では d の値は最大 1~2mm 程度である。また、常圧の測定では、試料の周りに低圧のヘリウムガスを入れて τ_{ext} が数秒から数十秒になるように R の値を加減している。ここでは詳しく述べなかったが、ヒーターから試料に加える交流熱と試料温度の交流成分との位相差は交流法の条件が満たされた場合、 $\pi/2$ となる。このことから、逆にその位相差を測定すれば交流法の条件が満足されているかどうかを判別することが出来る。

交流法では、試料と熱浴の間の熱抵抗 R が有限であるため、試料に加わる交流熱の正確な見積もりが難しい。そのため、熱容量の確度が断熱法などに比べて良くないのが欠点である。

3. 高圧力下の測定

断熱法による圧力下比熱測定では圧力容器ごと試料の比熱を測定するので、圧力容器の比熱を差し引く必要がある。これに対して、交流法では、上記の原理で述べたように、試料、温度計、ヒーターを圧力容器内に入れ、試料のみの比熱を測定する。この場合、熱浴は圧力容器であり、圧力媒体を通して試料と熱交換する。したがって、交流法の条件が満足するような圧力媒体の選択が重要となる。

その圧力媒体の性質としては、

(i) 熱容量が試料に比べ無視できるほど小さいこと。

(ii) 適度な熱抵抗 R をもっていること。

である。圧力下電気抵抗測定などで使用されるオイルやアルコール系の圧力媒体はデバイ温度が低

く、低温での熱容量が大きいので不適である。一方、圧力媒体に高圧気体を用い、交流法の条件からのずれを厳密に実験的に求めて、(1)式から比熱を 100K 以上で測定した例も報告されている[4]。しかし、その方法は 10K 以下では使えない。

Eichler と Grey [5]は 10K 以下の低温でこれらの条件を満足させる圧力媒体としてダイヤモンド粉末を使用した。ダイヤモンドはデバイ温度が高いため低温で比熱が小さい。また、粉末にして熱抵抗を増加させ、(7)の条件を満足する ω を決めることが出来る。

しかし私の初期の経験では、硬いダイヤモンドを圧力媒体に用いることで試料には非静水圧が加わることが問題点であった。また、ダイヤモンド粉末の中では、通常使用されるマンガニン線のような圧力計は使用できない。さらに、高圧力下では試料全体を取り囲む圧力媒体からの熱リークが無視できないため比熱の確度が悪くなることが予想された。そこで、私は試料をインジウム金属 (In) で包むことによってこれらの問題点の改良を試みた。そのポイントは次の 3 点である。

- ① 常圧下で In は 3.4K で超伝導転移を示し、その転移温度の圧力効果から試料に加わった圧力を直接測定できる。
- ② 常圧下での超伝導転移温度での比熱の跳びを文献値[6, 7]と比較することで、比熱の絶対値が較正できる。
- ③ In は比較的柔らかいので、非静水圧性の緩和が期待できる。

Fig. 2 に私が開発した比熱計の断面図を示す。ヒーターには電気抵抗の温度変化が小さいモレキュロイ線 (直径 $25 \mu\text{m}$) を楕型に折り曲げたものを使用した。抵抗は 60Ω 程度である。温度計には KOA 社製 RuO_2 厚膜抵抗 ($1 \times 0.5 \times 0.35 \text{ mm}^3$, $3.8 \text{ k}\Omega$) を用いた。この抵抗体はアルミナ基盤の上に焼付けられているので、そのまま使用すると温度計の熱容量 C_θ が大きくなり、 τ_{int} が増して測定が困難になる。また、不要なバックグラウンドが増える。そこで、そのアルミナ基盤の厚さを 0.1 mm まで削り、温度計の質量を 0.8 mg まで小さくした。ヒーターと温度計のリード線は直径 $50 \mu\text{m}$

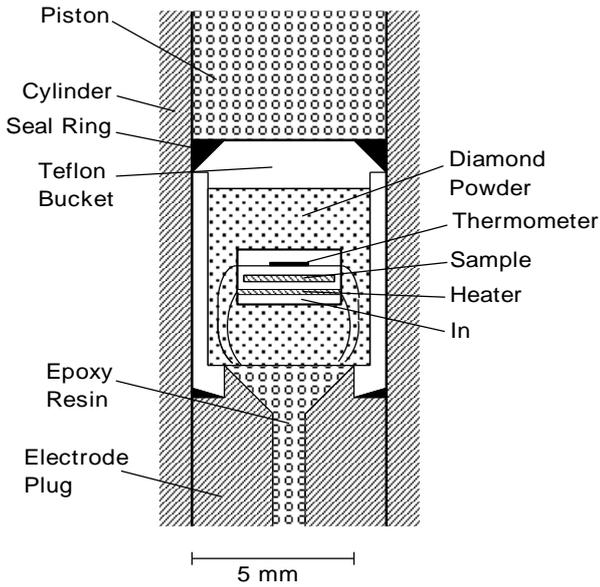


Fig. 2. 試料付近の断面図

のマンガニン線を使用した。このリード線は電極プラグからのCu線 ($50\mu\text{m}$) とダイヤモンド粉末中で接続している。試料は直径 2.5mm 、厚さ約 0.2mm の円盤状に整形し、温度計、ヒーターとともに直径 3mm のIn盤の間に挟み込んだ。使用したInの質量は $20\sim 30\text{mg}$ 、試料の質量は $2\sim 10\text{mg}$ であり、Inを含めた全体の厚さは約 1mm 程度である。温度計、ヒーターとInとの電気的絶縁のために、それぞれの間には厚さ $15\mu\text{m}$ のカプトン箔を挟んだ。

ダイヤモンド粉末としては研磨剤として市販されている粒度 $2\sim 4\mu\text{m}$ のものを使用した。テフロンセルにダイヤモンド粉末を単に入れるだけでは充填率が低く、圧力をかけた際、試料部が大きく変形してヒーターや温度計が破壊される。そこで試料部をセットする前にダイヤモンド粉末だけを 1ton 程度の荷重をかけて押し固めた。

圧力発生にはクランプ式ピストン・シリンダー型圧力容器を用いた。シリンダーは硬化処理したBe-Cu製、ピストンはWC製である。シリンダーにはRuO₂抵抗温度計を較正するためにGe抵抗温度計が熱接触させてあり、各圧力ごとに圧力下の温度計を較正した。圧力容器は³Heクライオスタットに取り付けられ、 0.3K まで冷却された。温度

計の抵抗 r の温度微分 dr/dT は加圧とともに減少した。その減少率は低温ほど大きく、 0.3K では 1GPa で常圧の約 40% 減少する。 2GPa までは問題ないと思われるが、さらに高圧力下の測定では工夫が必要であると思われる。

温度の交流成分の検出にはロックインアンプ (5610B, (株)NF回路設計ブロック) を用いた。測定の前に、 4.2K , 1.5K , 0.3K で τ_{int} と τ_{ext} を測定し、交流法の条件を満たす周波数をおおよそ決定している。 τ_{ext} は試料に一定の熱を加えて定常状態に達した後、加熱を止めてから試料温度が熱浴の温度に緩和していく過程を測定することで求めた。 τ_{int} は T_{ac} の周波数依存性の結果に(1)式をフィッティングすることで求めた。中間の温度では、交流熱と試料温度の交流成分の位相差が $\pi/2$ となるように周波数を変えた。熱容量は(8)式から算出した。

4. 測定例

我々は上記の方法を用いて、重い電子系反強磁性体 Ce₇Ni₃ [8], CePdAl [9], Ce₂Rh₃Ge₅ [10] の圧力下比熱測定を行ってきた。ここでは Ce₇Ni₃ を例に測定結果の詳細について述べる。

Fig. 3(a) に常圧の Ce₇Ni₃ の比熱測定結果を C/T 対 T で示す。Ce₇Ni₃ を取り除いた場合のデータはInおよびアデンダとして温度計とヒーターなどの C/T である。Ce₇Ni₃ とInの質量はそれぞれ 3.22mg 、 20.31mg であった。この測定の際の τ_{ext} は $50\text{s}\sim 100\text{s}$ 、 τ_{int} は $0.01\text{s}\sim 0.05\text{s}$ であった。測定周波数は $1\sim 2\text{Hz}$ とした。どちらの結果にも 3.4K にInの超伝導転移に起因した比熱のとびが観測されている。試料を除いた場合の比熱の値はInの文献値 [6, 7] と比べ 10% 程度大きく、この差がアデンダの熱容量である。Ce₇Ni₃ の 2K 付近での比熱異常は反強磁性転移に起因する。

Ce₇Ni₃ 試料を含んだ結果から、それを含まない結果を差し引くことによって、試料の比熱を算出した結果を Fig. 3(b) に示す。参考までに、断熱法で測定した結果 [11] と Sereni らが測定した結果 [12] をあわせて示している。交流法で測定した結果は断熱法と 10% 程度の誤差でよく一致してい

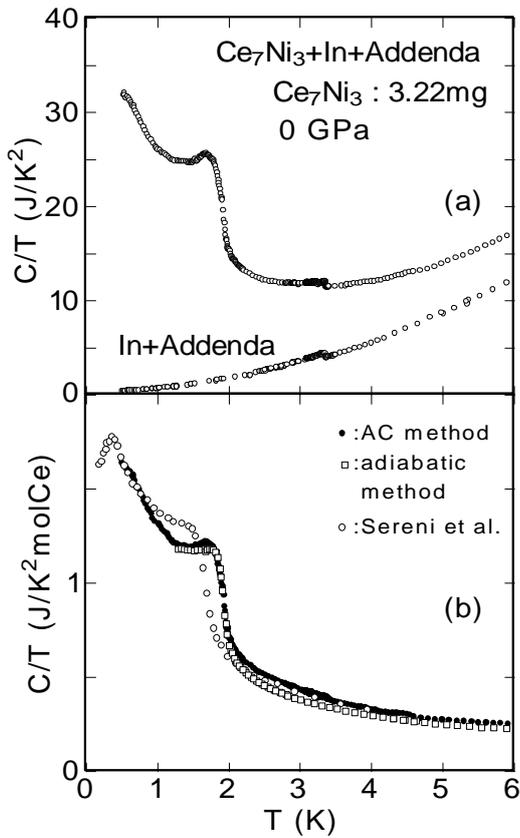


Fig. 3 高圧力下交流法比熱測定装置で測定した Ce_7Ni_3 の常圧下の比熱。(a)生データと試料を含まない熱容量。(b) Ce_7Ni_3 の比熱。

る。Sereni らの結果と若干異なるのは試料依存性に起因すると考えられる。

Fig. 4 にいろいろな圧力下で測定した Ce_7Ni_3 の比熱の温度変化を示す[10]。縦軸の C_m は比熱の格子振動の寄与として La_7Ni_3 の比熱を差し引いた値である。常圧の反強磁性秩序に起因した比熱異常は圧力増加とともに低温側へシフトしている。帯磁率などの測定結果から磁気秩序が消失する圧力 P_C は 0.39GPa と見積られた。その圧力に近い 0.38GPa では広い温度範囲で C_m/T が $-\log T$ に比例する非フェルミ液体的挙動が見られる。しかし、 P_C 以上の 0.62GPa 以上では低温で C_m/T が温度変化しないフェルミ液体的挙動が回復している。このような圧力依存性は断熱法で測定された Ce_7Ni_3 の圧力変化の結果[13]と良い一致を示した。図中の実線はスピン揺らぎの SCR 理論による計算結果で、この物質の磁気臨界点近傍の比熱は SCR 理論で説明できることを示している。

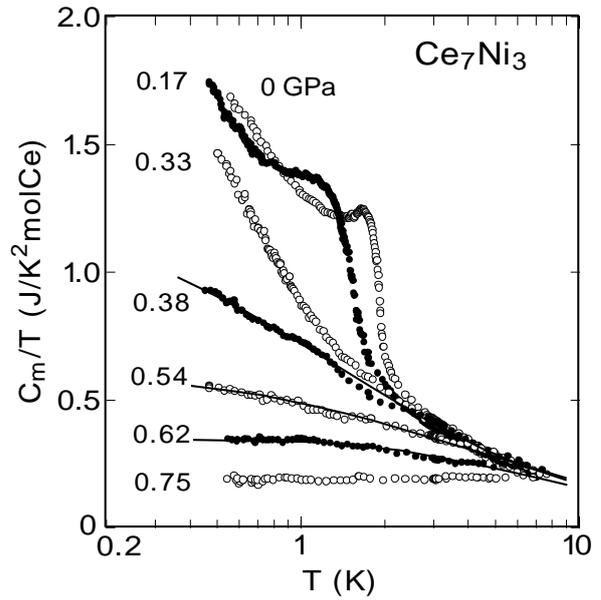


Fig. 4 圧力下における Ce_7Ni_3 の比熱の磁氣的寄与 C_m の温度変化。

4. おわりに

これまで述べてきたように、交流法を用いて $1 \sim 2\text{GPa}$ の圧力下における比熱の精密測定が可能である。特に純良な試料が少量しか得られない場合は交流法が有効である。しかし、本稿で述べてきた方法は In を圧力媒体として静水圧性を向上させたとはいえ、異方的な圧力に敏感な試料の場合はその非静水圧性の影響が現れる。この圧力媒体の問題はさらに改良すべき点である。完全な静水圧性を実現することは難しいが、逆に一軸性加圧下における比熱測定にも交流法は容易に応用できる[14]。

また、交流法は圧力媒体や温度計を工夫すれば、ブリッジマンアンビルセルやキュービックアンビルセルなどの他の高圧発生装置に応用できる。ごく最近、まだ比熱の絶対値までは決定できてないようであるが、ダイヤモンドアンビルセルやブリッジマンアンビルセルを用いて 8GPa までの比熱測定も報告されている[15, 16]。このように交流法による比熱測定は微量試料の測定が可能であるという特徴を活かし、さらに高圧力領域で応用されるであろう。

5. 謝辞

交流法による高圧力下比熱測定装置の開発においては門松秀興（故人）、野村基之両氏から有益な助言を頂いた。また、Ce 化合物の比熱の圧力効果の研究は広島大学大学院先端物質科学研究科の越前勇次、高畠敏郎両氏との共同研究である。また、測定は広島大学低温センターで行った。本研究の一部は文部科学省の科学研究費補助金（奨励研究(A)）の援助を受けて行った。

参考文献

- [1] G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.*, **73**, 797 (2001).
- [2] 日本熱測定学会編「熱量測定・熱分析ハンドブック」p. 68
- [3] 八田一郎, 生嶋明, *固体物理*, **5**, 471 (1970).
- [4] J. D. Baloga and C. W. Garland, *Rev. Sci. Instrum.*, **48**, 105 (1977).
- [5] A. Eichler and W. Gey, *Rev. Sci. Instrum.*, **50**, 1445 (1979).
- [6] C. A. Bryant and P. H. Keesom, *Phys. Rev.* **123**, 491 (1961).
- [7] H. R. O'Neal and N. E. Phillips, *Phys. Rev.* **137**, 748 (1965).
- [8] K. Umeo et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, 9743 (1996).
- [9] S. Hane : Dr. Thesis, ISSP, Univ. of Tokyo, (2001).
- [10] K. Umeo et al., *Phys. Rev. B***64**, 144412 (2001).
- [11] K. Umeo et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66**, 2133 (1997).
- [12] J. G. Sereni et al., *Physica B* **199-200**, 567 (1994).
- [13] K. Umeo et al., *Phys. Rev. B***58**, 12095 (1998).
- [14] K. Umeo et al., *Phys. Rev. B***60**, R6957 (1999).
- [15] A. Demuer et al., *J. Low Temp. Phys.*, **120**, 245 (2000).
- [16] F. Bouquet et al., *Solid State Commun.*, **113**, 367 (2000).