高圧下での交流法による比熱測定

AC Calorimetry under High Pressure

芳賀 芳範

Yoshinori Haga

Recent advances in the specific heat measurement technique under high pressure are reviewed. It is shown that AC-calorimetry in the diamond anvil cell is successfully applied to detect a phase transition in a wide variety of pressure range.

[AC-calorimetry, diamond anvil cell]

1. はじめに

強相関電子系の研究における圧力の重要性が認識されるにつれ、多くの研究者が高圧下での物性測定に力を注ぐようになってきた。ピストンシリンダーによる 3 GPa クラスの圧力発生はもはや常識となりつつあり、以前から盛んに行われてきた電気抵抗測定ばかりでなく、NMR、磁化、ドハース・ファンアルフェン効果など、様々な手段が適用されるようになってきた。これを超える圧力領域では、日本で開発されたキュービックアンビル型加圧装置[1] 及び液体媒体を使用する改良型ブリッジマンアンビル[2] や、インデンターセル[3] 及びダイヤモンドアンビルセル (DAC) が利用されており、やはり電気抵抗の他に、NMR や磁化測定が行われている。

高圧下での物性研究の主たる目的は、圧力による物性の制御と、それによる新しい現象 (相転移) の発見であり、量子臨界点近傍での超伝導は特に重要視されている。ここで比熱は、相転移を特徴づけるもっとも直接的かつ重要な物理量である。従って、高圧下の比熱測定には古くから多くの努力が払われてきた。最も良く用いられている方法は、試料を小型の圧力セルに入れ、全体の熱容量を測定する方法である。

ここでの問題点は、試料の熱容量に比べて、圧力セルの熱容量が非常に大きいことであり、絶対値を決定するには全熱容量を極めて精度よく測定し、そ

れからバックグラウンドを差し引く必要がある。そのため、圧力セルの小型化に努力が払われ、従って発生圧力の上限も、他の物理量の測定に比べて低いのが現状である。

最近になって、圧力セルの中の試料だけを加熱することにより、緩和法あるいは交流法による比熱測定が試みられている[4, 5]。前者では原理的に絶対値測定が可能であり、物理量の議論をするためには最適である。一方交流法では、一般にはるかに熱緩和時間が短い状態で測定する (試料の熱容量が小さい) ためバックグラウンドの見積りが難しく、絶対値を得ることは困難である。しかし、交流測定のため感度が高いこと、DAC などを利用した超高圧での測定が容易であるなど多くの利点がある。

1999 年頃から、ジュネーブ及びグルノーブルのグループによって 10 GPa 以上での交流法による比熱測定が実際に行われており[5]、筆者はその素晴らしいアイデアと見事なデータに感銘を受け、ぜひその技術に触れたいと願っていた。2002 年に CEA (グルノーブル) の J. Flouquet 博士と共同研究をする機会に恵まれ、DAC 中での光交流法による比熱測定に取り組んだ。本稿はそこでの経験をもとに、交流法での比熱測定を、特に技術的側面に重点を置いて紹介する。

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4 日本原子力研究所 先端基礎研究センター

Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai, Ibaraki 319-1195

Electronic address: hagay@popsvr.tokai.jaeri.go.jp

2. 交流法による比熱測定

まず、交流法による比熱測定について簡単に復習し、この手法が高圧下での測定に適していることを示す。交流法では、緩和法と同様に試料は熱浴に弱く接続されており、試料に与えられた熱量が熱浴に逃げる時間を測定することにより比熱を計算する。ここで、

C : 試料の比熱

k : 試料と熱浴の間の熱伝導係数

$T_s(t)$: 試料の温度

T_b : 熱浴の温度

とする。

はじめ、試料と熱浴は同じ温度にある。ヒーターを用いて試料に熱 P を加えると、やがて試料の温度が上がり一定値

$$\Delta T = T_s - T_b = P/k$$

に近づく。

時刻 $t = 0$ でヒーターを off にすると、試料の温度は下がり始めるが、その割合は試料の比熱による：

$$T_s(t) = \Delta T \exp(-kt/C) + T_b$$

もちろん、ヒーターを再び on にしてから温度が上昇する過程も全く同様に表される。

交流法は、このサイクルの間隔を短くし、緩和時間 C/k よりも十分短い時間で測定を行うことに相当する。ヒーターを周波数 ω で変調する。

$$P(t) = P_0(1 + \cos(\omega t))$$

試料温度はヒーターと同じ周波数で振動するが、その振幅 T_{ac} は、 k 、 ω 及び C に依存する。熱の出し入れに関する微分方程式を解くと以下の簡単な式が得られる。

$$T_{ac} = P_0/(k + i\omega C)$$

$\omega = 0$ の極限では、 $T_{ac} = P_0/k$ に近づき、熱伝導係数に支配される。この時、 T_{ac} は比熱の情報を含まない。周波数が十分大きければ、 $T_{ac} = P_0/\omega C$ と近似でき、 T_{ac} は比熱の逆数に比例する。比熱が大きいほど、 T_{ac} がヒーター電力の変化に追従しにくくなる、という結果は直感的に理解出来る。この様子を Fig. 1 に示した。周波数を増加させ、カットオフ周波数 $\omega_1 = k/C$ を超えると T_{ac} が ω の逆数に比例する。このとき、 T_{ac} は試料の比熱を反映しており、交流法が成立している。周波数を更に上げて行くと、これまで無視してきた試料内部での熱緩和効果が重要となる。すなわち試料内部での熱緩和が ω に追いつかず、見かけの T_{ac} が非常に小さくなって測定感度に影響する。この特性周波数を ω_2 とする。測定は二つの特性周波数の間で行わなければならない。また、試料の平均温度は、熱浴に比べて P_0/k だけ上昇している点に注意する必要がある。

ヒーターと試料温度の振動に位相差 ϕ が生じ、これも比熱の情報を含む。

$$\tan \phi = k/C$$

ϕ は ω によらない。実際の測定の際、信号振幅が小さくて ω_1 に近い周波数で測定しなければならない場合がある。この時、 T_{ac} はほとんど k に支配されており比熱の異常を観測することは難しい。一方、 ϕ はこのようなときでも比熱に敏感であり、相転移の検出に有効である。

Fig. 2 に、これを真空中でテストした結果を示す。ここでは、約 0.2 mg の試料 ($\text{U}_3\text{Ni}_5\text{Al}_{19}$: $T_N = 23$ K の反強磁性体) を使い、Au-Au(Fe) 熱電対を銀ペーストで試料に固定している。ヒーターとしては、 ϕ 10 μm の金線を、やはり銀ペーストで試料に固定している。全ての配線を金で出来るようにしておく

Fig. 1. Variation of the amplitude of the temperature oscillation as a function of the heater frequency ω .

Fig. 2. Example of an AC-calorimetry experiment at ambient pressure.

と、実験をDACに発展させるときに都合が良い。

また、金線がヒーターになるのかという疑問も生ずるが、上述の例では、金線の抵抗値は室温で $1\text{ m}\Omega$ 程度であり、試料温度を一秒間に 0.1 K 上昇させる程度の熱 (0.01 mW) を発生させることが出来る。この実験では試料は真空中にあり、熱浴との熱伝導係数 k が小さいため、カットオフ周波数 ω_c は非常に低く 1 Hz 以下であった。熱電対からの出力電圧は転移温度付近で 10^{-8} V 程度であり、これから $T_{ac} = 1\text{ mK}$ と見積られた。この逆数が比熱に比例する。

以上のテクニックを高圧下の測定に適用することを考える。常圧（真空）との最大の違いは、圧力媒体の存在であり、これは熱浴（圧力セル）と試料との間の熱伝導係数を増大させ、特性周波数 ω_c を高周波側にシフトさせる。圧力媒体の熱伝導係数は、温度及び圧力により大きく変動する。圧力媒体として Ar を用いた場合、例えば 2 GPa , 10 K では $\omega_c \sim 10^3\text{ Hz}$ 程度となる。試料内部の熱緩和はこれよりも早くなければならない。これを満たすためには、試料を非常に小さくする必要がある。上記の条件では、試料サイズは約 0.1 mm 角程度である必要があり、これはちょうど DAC 用の試料サイズである。

まとめると、高圧下での交流法による比熱測定は原理的に可能であるが、最適な試料サイズと、測定周波数を見つけることが必要であると言える。次の

節では、実際に行われた実験を紹介する。

3. 高圧下での交流法比熱測定の実際

3.1 DAC による光交流法

筆者が最初に目にした高圧比熱のデータは、グルノーブルのグループによる CuGeO_3 のものであった[5]。そこでは、圧力セルとしては Ar を封入した DAC を用いる。温度計としては Au-Au(Fe) 熱電対を使う。ヒーターとしては、ルビー蛍光測定用のレーザー光をチョッパーで変調した物を用いる。熱電対として 2 本のリード線をアンビル内に導く技術は電気抵抗測定（4 本）よりも簡単だし、ルビー測定用の光源とそれを導く光学系は DAC を使う研究室には必ずあるので、要するにチョッパーさえ導入すれば比熱測定が可能になるという点で、実に理にかなった方法である。

筆者はグルノーブル滞在中にこの手法を用いて“gold phase” SmS での圧力誘起相転移[7]を発見し、比熱測定の重要性を示すことができた。

Fig. 3 は、DAC 中の試料空間である。試料空間は加圧前で $\phi 0.35\text{ mm}$ 程度であり、2 端子をつけるには十分なスペースがある。熱電対としては $\phi 10\text{ }\mu\text{m}$ の金線と、適当な幅に切った Au(Fe) 箔を試料に直接スポットウェルドする。絶縁体の試料の場合は、GE ワニスなどで、試料に熱的に接触させておけば十分である。余談であるが、グルノーブルタイプの DAC は、超高圧を狙うというよりは、 20 GPa 程度

Fig. 3. Experimental setup for AC-calorimetry in a diamond anvil cell. A Au-Au(Fe) thermocouple directly bonded on the sample is lead into the sample chamber ($\phi 0.35\text{ mm}$).

の圧力を簡便に発生するように設計されており、筆者のような素人でもわずかの期間で習得することが出来る。また、Ar や He のガス媒体の封入システムが完成しており、現在考えられる限り最も静水圧に近い実験が行えるようになっている。この実験においては Ar を使用した。また、低温でピストンにかかる加重を変えられるようになっているため、圧力を変えるためにいちいち室温までセルを暖める必要がなく、特に極低温実験の効率が著しく高い[6]。

熱電対の起電力は、通常のロックインアンプで検出する。温度の振幅 T_{ac} は、ヒーター（レーザー）のパワーに依存するが、相転移をシャープにとらえるためには、 T_{ac} は 0.1 K 以下にする必要がある。Au-Au(Fe) 熱電対の起電力はこのとき $1 \mu\text{V/K}$ 程度であるので、100 倍のトランスフォーマで増幅すれば容易に測定できる電圧である。

いくつかの温度で測定した典型的な周波数特性を Fig. 4 に示す。低温では、約 400 Hz 以上で $T_{ac} \propto 1/\omega$ が成立している。22 K は比熱のピークに相当し (Fig. 5), ω_2 が小さくなっているために、 $1/\omega$ に比例する領域が狭くなっている。光交流法の場合は試料に加えられたパワーを知ることが出来ないで、原理的に絶対値は得られないが、常圧から

Fig. 4. Frequency dependence of the thermocouple voltage from the pressurized DAC.

の変化を連続的に追うことで、半定量的なデータを得ることが出来る。常圧の結果 (Fig. 2) と比較して、カットオフ周波数が高くなっていることが分かる。圧力媒体が存在するため、熱浴と試料の間の熱伝導係数が大きいためである。低周波での V_{ac} は温度を下げるとともに上昇するが、これは圧力媒体の熱伝導係数が温度降下とともに減少するためである。Fig. 5 には、このような測定から得られた比熱 $C/T \propto 1/T_{ac} T$ をプロットした。17 K 付近にピークを持つ比熱の異常が明瞭に観測され、相転移の存在を直接示すことが出来た。

以上のように、DAC を用いた光交流法は、比較的簡便な方法で超高圧領域の比熱を測定できる優れた方法であるが、熱源としてクライオスタット外においたレーザー光源を使用するために、レーザーの安定度や、試料への光の当たり方が信号振幅 (= 比熱⁻¹) に直接影響するという点に注意する必要がある。

3.2 抵抗加熱による交流法比熱測定

Holmes らは、DAC を使用して CeCu_2Si_2 の高圧下電気抵抗と比熱を測定した[8]。彼らは、DAC の試料空間に Au-Au(Fe) 熱電対を 2 組、電気抵抗測定用に 2 本、合計 6 本のリード線を試料空間内に導き、同じ圧力条件かつ同じ試料で、電気抵抗と比熱を測定するという実験を成功させた。ここで、2 組の熱電対の片方を加熱用ヒーターとして、他方を温度測定用として用いている。また、静水圧を作り出すために He を圧力媒体として使用している。He は極めて圧縮率の大きな物質であり、加圧により試料空

Fig. 5. Specific heat of SmS under pressure measured by the AC-calorimetry.

間が著しく収縮する。6本のリード線を、断線やショートトラブルなく加圧させるのは困難であつたろうと想像できる。また、HeはArに比較して熱伝導係数 k が大きいため、一般に比熱測定には向かない。Holmesらの測定が成功したのは、極低温領域で、かつ重い電子系の巨大な熱容量を測定したためであると考えられる。

「光」交流法との大きな違いは、ヒーターが直接試料に接触している点である。従って、ヒーターと試料の間の熱接触は安定している。また、試料だけが加熱され、アンビルは低温に保たれるために極低温実験にも向いている。さらに、この技術を用いると、窓を持たない圧力セルでも交流法比熱測定が可能となる。比較的試料空間が広いブリッジマンアンビルセルではWilhelmらによりCePd₂Ge₂の結果が詳しく報告されている[9]。また、ピストンシリンダーによる低压領域の実験も発展している[10]。

4. 最後に

ここで紹介した交流法は、手法としては決して新しい物ではないが、物性を議論する上で極めて重要な物理量である比熱が測定できるようになったという意味で、高圧科学の発展に大きく寄与することは間違いない。交流法を高圧に適用するというアイデアも優れているが、これが実現可能なパラメータを見つけ出すことは容易ではない。ゲルノーブルでは、研究活動を支えるベテランの技術者たちが存在し、研究者との交流を通じて新しい実験手段の開発が活発に行われている。ここで紹介した交流法による比熱測定は、J. Thomasson, M.-J. Blanchard (DAC, 交流法), B. Salce (高圧)らの協力によって成功し

た。また、このような機会に巡り会えたのはJ. Flouquet氏の助言によるものであり、ここに感謝する。

参考文献

- [1] N. Mori, Y. Okayama, H. Takahashi, Y. Haga, T. Suzuki: in *Physical Properties of Actinide and Rare Earth Compounds* (JJAP Series 8), eds. T. Kasuya, T. Ishii, T. Komatsubara, O. Sakai, N. Môri, T. Sato (Institute of Pure and Applied Physics, Tokyo, 1993), p. 182.
- [2] T. Nakanishi, N. Takeshita, N. Môri: *Rev. Sci. Instrum.*, **73**, 1828 (2002).
- [3] M.I. Eremets, K. Amaya, K. Shimizu, T.C. Kobayashi: *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, **7**, 469 (1998).
- [4] 西郡至誠, 末吉太樹, 宮本伸樹: 日本物理学会講演概要集, 第59巻, 第2号, 第3分冊, p. 569 (2004).
- [5] L. Devoille, B. Salce, J. Thomasson, C. Marcenat, R. Calemczuk, T. Ziman, O. Cepas, G. Dhalenne, A. Revcolevschi: *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 2569 (2002).
- [6] B. Salce, J. Thomasson, A. Demuer, J.-J. Blanchard, J.-M. Martinod, L. Devoille, A. Guillaume: *Rev. Sci. Instrum.*, **71**, 2461 (2000).
- [7] Y. Haga, J. Derr, A. Barla, B. Salce, G. Lapertot, I. Sheikin, K. Matsubayashi, N.K. Sato, J. Flouquet: *Phys. Rev. B*. (to be published).
- [8] A. Holmes, D. Jaccard, K. Miyake: *Phys. Rev. B*, **69**, 024508 (2004).
- [9] H. Wilhelm: *Adv. in Solid State Phys.*, **43**, 889 (2003).
- [10] 立岩尚之, 芳賀芳範, 松田達磨, 橋本信, 植田泰輝, 竹内徹也, 接待力生, 大貫惇睦: 日本物理学会講演概要集, 第59巻, 第2号, 第3分冊, p. 545 (2004).

[2004年9月10日受理]