赤外線加熱とコールドガスフローを併用した 広帯域温度連続スイープ型熱膨張計の開発

佐藤 真人¹⁾ 長屋 浩²⁾ 藤田 麻哉^{1)*}
山内 理恵^{2)*} 深道 和明^{3)**}

1. はじめに

最近の材料開発プロセスにおいては最終製品の微小化・高精度化に伴ない、材料自体の機能性の他に、温度などの外場に対する形状や体積変化への検討が重要になりつつある。例えば、薄膜デバイスの場合、材料と基板との熱膨張差に起因する熱歪がデバイスの特性に著しい影響を与える⁽¹⁾。

磁性の基礎研究の分野では、長年議論的であった局在電子モデルと遍歴電子モデルを統一するスピン揺らぎの理論が守谷により提唱され⁽²⁾、各種磁性体でのスピンの揺らぎの性質の研究が進行している。スピンの揺らぎに関する情報は中性子散乱や核磁気共鳴などの特殊設備を要する実験により得られる場合が多いが、守谷の理論は熱膨張にもスピンの揺らぎに起因した異常が生じることを指摘している⁽²⁾。特に従来の説明と異なる点は、常磁性領域でも熱膨張異常が生じることである。従って、精密な熱膨張測定はスピンの揺らぎに関する重要な情報を提供する。

現在市販されている熱膨張計はセラミックスの焼結に伴う体積収縮やガラス材料の軟化温度など巨視的な変化を高い温度域で測定することが主眼とされているが、新機能材料の開発では室温を中心とする温度範囲で高い精度を保ちつつ試料の体積変化を計測することが要求される場合が多くなった。特に連続的な温度制御の観点からは室温近傍は最も困難を伴

う領域であり、この点を最初から考慮して加熱・冷却方式を設計しない限り室温近傍での精密測定は実現できない。また、試料以外のバックグラウンド、例えば変位検出機構の熱膨張などを広範囲の温度変化の中でどれだけ抑制できるかが高精度測定を左右する。これらの問題を解決するため、赤外線イメージ炉と液体窒素の気化ガスフローを温度制御に用いた押し棒式高感度熱膨張計を開発した。

2. 開発技術の内容と特徴

(1) バックグラウンドの低減

加熱・冷却機構との組み合わせのメリットを考慮し、熱膨張検出法には縦型押し棒式を採用した。図1の装置模式図に示した通り、加熱方式には赤外線イメージ炉を用いた。図2には試料装着時にイメージ炉を開いた状態の写真を示す。図中A, B, C, およびDはそれぞれ赤外線イメージ炉、試料、押し棒および石英断熱2重管である。イメージ炉を用いたのは、試料外周の石英断熱2重管を通過した赤外線が主に焦点近傍の試料に吸収され石英製押し棒自体の加熱を抑制する効果を狙うためである。

試料は棒状あるいは板状であることを想定し、差動トランスの線形入出力と炉の均熱帯の都合から試料長さは10 mmが標準で±2 mm程度のクリアランスを有する。冷却方式としては装置上端側にある試料のみを効率良く冷却するため、液体窒素デューワーからの気化冷凍ガスを装置上端から導入した。さらに、装置下部からは室温の不活性ガスを導入し位置検出機構および押し棒の温度変化を抑制した。実際の測定時には試料および温度モニター用熱電対付近の空間が均一温度になるようにNiキャップで覆う事にした。

(2) 温度制御方式

温度制御の方法として赤外線加熱のみに頼ると常に冷媒が

* 真空理工株式会社 AE 事業部：1)技術2課主任 2)設計課副主任

** 東北大学大学院工学研究科：1)学振研究員 2)大学院生 3)教授

Development of the Wide-Temperature Continuous Sweep-Type Dilatometer Controlling by Infrared Radiation and Cold-Gas Flow; Masato Sato*, Hiroshi Nagaya*, Asaya Fujiya**, Rie Yamauchi**, Kazuaki Fukamichi**(*ULVAC Sinku-Riko, Inc., **Tohoku University)

2000年1月7日受理

図1 装置模式図.

図2 試料装着部付近の概観.
A: 赤外線イメージ炉, B: 試料, C: 押し棒,
D: 石英断熱2重管.

存在するため、室温付近から室温以上までの連続的な温度変化は困難である。そこで(1)で述べた冷却効率を損なわないで、温度変化に対し冷却ガスの導入量を変化できるように、窒素デューワー側のガスライン先端付近にマイクロヒーターを設置した。昇温時には温度コントローラが赤外線イメージ炉の出力を上げつつ、逆にマイクロヒーターの出力を下げることで冷却ガス流量を減らす。この方法により、適当なPID定数を選べば100 K付近から室温をはさんで1000 K程度までの連続温度掃引が可能であり、さらには、通常の温度制御方式では困難な一定速度で冷却しながらの測定も可能である。

図3 装置の温度特性(試料A1).

図3はA1試料をセットして100 K $<$ T $<$ 400 Kの範囲において掃引速度120 K/hの場合の温度制御特性をテストした結果である。赤外線加熱の特徴を反映して室温上下への昇降温がスムーズに行われ、モニター温度変化に呼応して試料熱膨張が速やかに追従し、試料温度の制御が非常に容易であることがわかる。

3. 適用例

本熱膨張計の開発がいかに重要であるか、実用および基礎的観点から典型的な2つの適用例を以下に示す。

(1) スピンバルブ用反強磁性体 γ -Mn-Rh 合金の熱膨張特性

最近の磁気ディスク再生ヘッドの主流である巨大磁気抵抗効果(GMR)を基本とするスピンバルブヘッドには強磁性体の磁化反転を制御するため反強磁性体を用いられる⁽³⁾。 γ -Mn-貴金属系反強磁性体は高いネール温度を有し、薄い膜厚でも良い特性が得られることが知られている。スピンバルブヘッド特性において重要な強磁性-反強磁性層間の交換結合は歪敏感な性質を有しており⁽¹⁾、形成プロセス中に反強磁性膜と周囲との熱膨張差により生じる歪の制御が特性向上へのキーポイントの一つとなるが、実際に γ -Mn-貴金属合金の熱膨張特性を測定した報告例は少ない。

今回開発した熱膨張計を用い、スピンバルブ用反強磁性材料の1つである γ -Mn₇₅Rh₂₅合金の熱膨張を計測した結果を図4に示す。実線は熱膨張曲線であり、数値微分で得られた線膨張係数も併せてプロットした。図から明らかなように、ネール温度 T_N の上下で熱膨張の温度変化に差が生じており、熱膨張に磁気的な寄与が含まれることがわかる。本系の磁気的な寄与の特徴は磁気秩序の発生に伴い体積が収縮する、すなわち負の自発体積磁歪が生じることである。また、線膨張係数は T_N 近傍で正側に発散しており、体積変化が T_N 近傍で最も顕著に生じていることがわかる。

図4 γ -Mn₇₅Rh₂₅ 規則合金の熱膨張曲線と線膨張係数の温度変化.

自発体積磁歪の存在は同時に外部応力による体積変化が T_N に影響を及ぼすことを意味しており、スピンバルブヘッドの重要な特徴である交換結合の大きさに影響する⁽¹⁾. 従って、このような材料において熱膨張測定は非常に重要な検討項目であり、本熱膨張計が薄膜デバイス開発において重要な役割を果たすことがわかる.

(2) 遍歴電子メタ磁性 La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ 化合物の自発体積磁歪

磁気体積効果の研究では、磁気転移温度の上下で広範囲に渡り熱膨張測定を行う必要があるが、従来の熱膨張計のように室温以下と以上で個別に測定を行う方式では、磁気転移温度が室温近傍の場合は測定が連続的に行えず、データの信頼性の低下が不可避であった. 今回開発した装置では室温近傍での連続的な測定を主眼としているため、磁気転移温度が室温近傍でも精度を落とすことなく測定が可能になった.

La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ 化合物は $x \geq 0.86$ においてキュリー温度 (190~210 K) で強磁性から常磁性への1次相転移を生じる⁽⁴⁾. さらに、キュリー温度直上で磁場を印加することで常磁性から強磁性への磁場誘起相転移、いわゆる遍歴電子メタ磁性転移を示す⁽⁴⁾. 遍歴電子メタ磁性転移は局所磁化の発生・消失を伴うため、大きな体積変化が期待される. 実際に $x = 0.88$ の試料について行った熱膨張測定の結果を図5に示す. 良好な温度追従のために転移温度 T_C で約1.2%におよぶ急激な体積変化が明瞭に観測される. なお、 T_C 直上でも若干収縮が続いているが、常磁性温度領域におけるこの挙動は装置に起因するのではなくスピンの本質的な現象である. 本系の磁気体積効果においては磁気モーメントの発生・消失に加え、スピンの揺らぎの影響が顕著であることを示す貴重

図5 La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃ 化合物の熱膨張曲線.

なデータである. また、 T_C 以上で体積が膨張する温度域でも格子振動に加えスピンの揺らぎの寄与が存在することが知られており、遍歴電子磁性体では常磁性温度領域での熱膨張測定も重要な意味を有する. 注目すべきは図5に見られるように、体積膨張が始まる温度が室温に近いにもかかわらず、本熱膨張計ではスムーズなデータが得られることであり、スピンの揺らぎに関する情報を得る上で信頼性の高い解析が可能となる事がわかる. 以上のように、本熱膨張計は応用材料開発ばかりではなく、物性研究の分野でも重要な貢献を果たす事が示された.

4. ま と め

先進デバイス開発や基礎物性研究に有益な、広温度範囲で精密測定可能な熱膨張計を開発した. 特に従来困難な低温から室温を経て高温域までを連続的に温度スイープできる温度制御システムを搭載しつつ、熱膨張計本来の精度を失うことなく測定を可能にした. 本稿では実用材料および物理的に興味深い材料への典型的な適用例を示したが、いずれも満足できるデータが得られている. 従って、本装置開発は様々な分野で貢献することが期待される.

文 献

- (1) 及川勝成: 私信.
- (2) T. Moriya: *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*, Solid State Sciences **56**, Springer-Verlag, Berlin, (1985).
- (3) 日本応用磁気学会: 第99回研究会資料, (1997).
- (4) A. Fujita, Y. Akamatsu and K. Fukamichi: J. Appl. Phys., **85**(1999), 4756.