

新しい装置の制作 1

吸着型 ^3He 冷凍機を用いた低温緩和型熱測定システム

近年、有機分子だけから構築される伝導性物質や磁性体が注目をあびています。これらの物質は、低温領域で、超伝導になったり強磁性転移を起したり、さらにはスピン密度波や電荷密度波などという面白い状態へ変化したりと、様々なタイプの相転移をおこす事が知られています。「何故、この様な状態変化がおこるのか？」という疑問を解明し、新物質の設計指針を確立するためには、各状態での基本的な性質を詳細に調べて行かなければなりません。極低温領域での熱容量測定は、物質の基底状態とそこからの励起構造に関する情報を定量的にかつ高い精度で与えてくれるため、この様な目的には欠く事の出来ない手段です。ところが、こうした測定を行なう上で問題になるのは、有機化合物結晶では単体の金属、合金や金属間化合物などの様な大型の単結晶がを作る事が非常に困難である点です。私たちは、有機物質の小型単結晶でも精密な熱測定を行いたいと考え、mg オーダーの試料でも絶対値測定が可能な熱緩和法を用いた極低温熱測定装置を作りました。この方法は、試料の回りに精密温度コントロール可能な熱浴を作り、その温度を $\pm 1\text{--}3\text{ mK}$ のオーダーで正確にコントロールし、試料温度が熱浴の温度に近づいて行く過程を解析する事によって熱容量を求める測定法です。試料装着部 (Addenda部) は Fig. 1 に示した様に、チップ型の温度計とフィルムタイプの抵抗体からなり、それが熱浴と細いリード線を通した熱伝導パスで結ばれています。熱浴に比べてこの試料部分の熱容量は無視出来るくらい小さくする事が必要です。

Fig. 2 は、実際の測定の際の試料と熱浴の温度変化をあらわしています。まず、熱浴と試料部は同じ温度に保持しておきます。試料の温度変化が $8 \times 10^{-6}\text{ K s}^{-1}$ 以下で安定している事を確認したら、試料ヒーターに一定の電流 (I) を流します。試料と熱浴の間には、温度差 ΔT が出来た定常状態になります。この ΔT の大きさとヒーターから加えられる熱量 $Q=I^2R$ から、リード線の熱伝導パスを通した熱浴への熱

伝導度 k が $k = Q/\Delta T$ のかたちで求められます。温度差がついた状態で再度、傾きが $8 \times 10^{-6}\text{ K s}^{-1}$ になっている事を確認し、この状態から一気にヒーターを切ります。試料の温度は、熱浴に向かって $T = T_0 + \Delta T \exp(-t/\tau)$ の形で緩和して行きます。緩和過程のカーブを解析して時定数 τ を決定します。この τ は、試料部の熱容量 C_p とリード線を通した熱伝導 k によって $\tau = C_p/k$ と表されるため、 k , τ を独立に決定すれば、熱容量が求まるわけです。ただし、試料内部での熱分布や、試料と温度計間に大きな熱抵抗があると、きれいな指数関数型の緩和曲

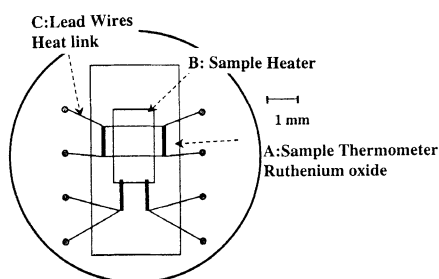


Fig. 1. Schematic drawing of the sample cell for the thermal relaxation calorimeter. A: ruthenium oxide thermometer, B: film heater, C: thermal link between the sample holder and the heat bath.

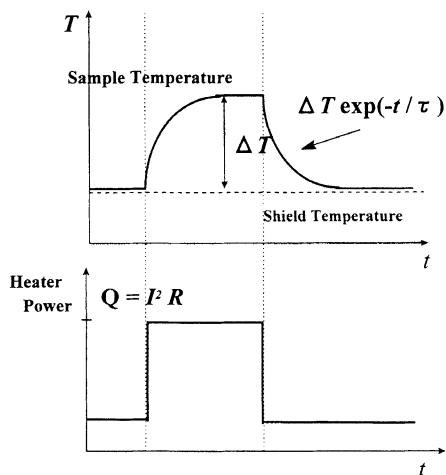


Fig. 2. Variation of sample temperature for measuring heat capacity by the thermal relaxation method.

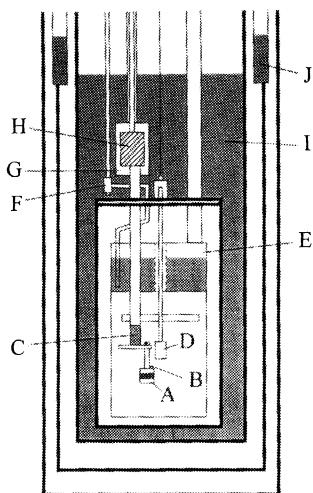


Fig. 3. Schematic view of the ^3He refrigeration system. A: sample cell, B: ruthenium oxide thermometer, C: ^3He pot, D: thermal switch, E: 1 K pot, F: needle valve, G: adiabatic shield for sorption pump, H: charcoal sorption pump, I: ^4He reservoir, J: N_2 reservoir.

線にならず、データは意味のないものになってしまいます。熱伝導が良く、また、ホルダーとの接触面積が十分にとれる様な形状の試料が測定にとっては理想的です。

作った測定セルを Fig. 3 に示した吸着型の ^3He 冷凍装置に取り付けました。この冷凍機は、 ^3He の減圧に外付けのポンプではなく低温部にある吸着槽 (Fig. 3 H) へのガス吸着力を用いているのが特徴です。このため、振動が少なく、減圧能力も通常の ^3He 冷凍機より高くなります。最低到達温度は、温度計のみ配線した状態で 288 mK になりました。温度計としては 1 K 以下でも十分に感度があり小型チップのかたち

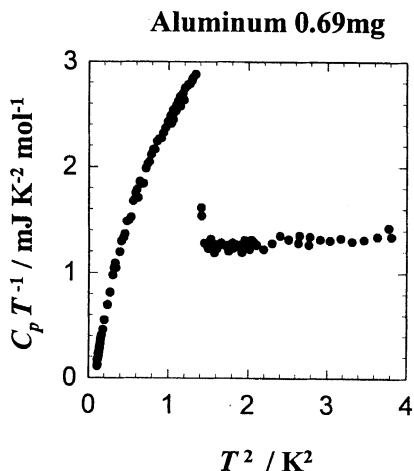


Fig. 4. $C_p T^{-1}$ vs T^2 plot of standard aluminum sample (0.69 mg).

で入手可能な、酸化ルテニウムを用いました。Fig. 4 に 0.69mg 金属 Al の測定結果を示します。試料装着部と試料の接着に用いるグリースは予め別に測定しておき、全体の熱容量からこの値を差し引く事によって、試料だけの熱容量を算出しました。約 1.1 K で Al の超伝導転移による熱容量の跳びがきれいに観測されています。T_c 直上での、試料の熱容量はホルダーを含む全体の熱容量に対する割合は約 45% 程度です。熱容量の跳びの大きさは BCS 理論から言われている $\Delta C_p / \gamma T = 1.43$ 程度になります。今後は測定温度域の拡張をはかりながら、有機伝導体や磁性体の試料の測定に活用して行きたいと思っています。

(中澤康浩, 関充朗)

Construction of a Thermal Relaxation Type Calorimeter Equipped with ^3He Refrigeration System

With a aim at measuring heat capacities of tiny crystals weighing about 1mg, we have constructed a thermal relaxation type calorimeter available at low-temperatures. The addenda part consists of a small chip-type ruthenium oxide thermometer and a film heater. This sample cell is equipped with a ^3He refrigeration system whose cooling power is controllable by adjusting the absorption rate of charcoal sorb located at low-temperature. part. The heat capacity data for 0.69 mg Al sample obtained by this calorimeter is presented. We are going to use this calorimeter for the thermodynamic studies of organic conductors and molecular based magnetic materials.

(by Y. Nakazawa & M. Seki)