

10 μg オーダー微小量結晶による熱容量絶対値測定が可能な緩和型熱量計

エントロピーはミクロな状態数を表す物理量であり、マクロな情報でありながら分子・原子に起源を持った微視的な情報を与える熱力学量です。エントロピーの定量的な評価には熱容量のデータが必要であり、物性研究において熱容量測定は重要な立ち位置を占めます。しかし分子性導体のように合成の観点から大きな単結晶が得にくい・大量合成が難しいなどの問題から正確な熱容量測定をされていない物質があります。それらの物質の熱容量による情報はこれからの物性研究に重要な鍵となる可能性があります。

そこで今回、我々は今まで以上に微量の分子性導体単結晶試料でも熱容量が測定可能な緩和型熱量計の開発とその測定セルの性能評価を行いました。具体的には10 μg オーダーの結晶を対象に考えました。単結晶によるX線回折ができる程度の微小結晶です。我々が選択した熱容量測定法は熱緩和法で、測定方法は試料を載せて温度を均一になるようにした試料ステージを熱浴と熱リークを与える細い緩和線によって弱く結合させ、試料ステージごと加熱させます。その緩和線からのみ熱は逃げると仮定し、加熱による温度上昇と緩和線による熱リークから熱伝導率を算出し、加熱終了後の試料ステージの温度緩和は次式のような関係があります。

$$T = T_0 + \Delta T \exp\left(-\frac{\kappa t}{C_p}\right)$$

T_0 は熱浴の温度、 ΔT は加熱による温度上昇幅、 κ は緩和線からの熱伝導率、 C_p が熱容量です。緩和時の時間と温度を計測し、それをこれらのパラメータから最小自乗法によってフィッティングを行い、熱容量を算出します。熱容量測定を行う上で注意すべき点ですが、試料の熱容量を算出する際、全体の熱容量からホルダーの熱容量を差し引くためホルダー熱容量が小さければ試料の寄与が相対的に大きくなり、精度のよい測定につながります。また、装置の時間分解能に限界があるため早い熱緩和では信頼性の高い緩和カーブが記録できず、熱容量を正確に算出することができません。同様に温度計の感度が悪いと正確な温度が読み取れずに熱容量に誤差が生じます。そのため正確な熱容量測定のためには適切な緩和時間と高い温度分解能をもつ温度計をつけた測定セルが必要になり、今回の研究ではこれらの点を改善した測定セルの作成を行いました。

今回の制作した緩和型熱量計は温度計の感度上昇とホルダー熱容量軽減のためにKOAのRuO_xチップの10 k Ω 抵抗を削って14 k Ω 程度にし、体積を約1/4程度にしました。Fig. 1は通常の10 k Ω 抵抗と削った後の抵抗の感度の比較です。通常のセンサーに比べて高温まで感度が高いことがわかります。ヒーターも同様に100 Ω チップを削りました。これらの改良によってホルダー熱容量が軽減されましたが、同時に C/κ で表される時定数 τ も小さくなったために低温で非常に早い緩和となってしまいます。そこで熱伝導度の低い緩和線を選ぶために複数の線材の試験を行いました。素材としてはマンガン系やSUS304なども熱伝導率は低いのですが、径の細い線が入手できな

いため最終的には $\phi 13\ \mu\text{m}$ コンスタンタン線を使用しました。配線も最低限の温度計に四端子，ヒーターに二端子の計6本で行ったために測定に十分な緩和速度になりました。これらの改善によって作られた測定セルのホルダー熱容量がFig.2になります。従来使用していた試料ホルダーの熱容量に対して約1/10程度まで軽減され，同時にS/N比が劇的に向上していることがわかります。

性能評価には試験的に単体金属のインジウム(In) $54.0\ \mu\text{g}$ で熱容量測定を行いました。インジウムは約3.4 K付近で超伝導転移することが知られています。Fig.3は今回測定したインジウムの超伝導転移近傍の電子比熱です。電子比熱の詳細を捉えており，微量で小さな熱異常の詳細を知ることのできる十分な精度で測定できていることがわかりました。

今回の結果から緩和法の精度から考えると，単体金属に比べて熱容量の大きい分子性導体ならば数十 μg 程度で，低温で大きな熱容量を持つものであれば10 μg 以下でも測定が可能であると考えられます。今年度本レポート記事「 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ の合成とd波対称性超伝導の可能性」でもこの装置によって高い精度の測定結果が得られました。このような微量での高感度熱容量測定はこれからの固体物性の熱的研究をする上で研究の幅を広げるような改良となると考えられます。

(今城周作，中澤康浩)

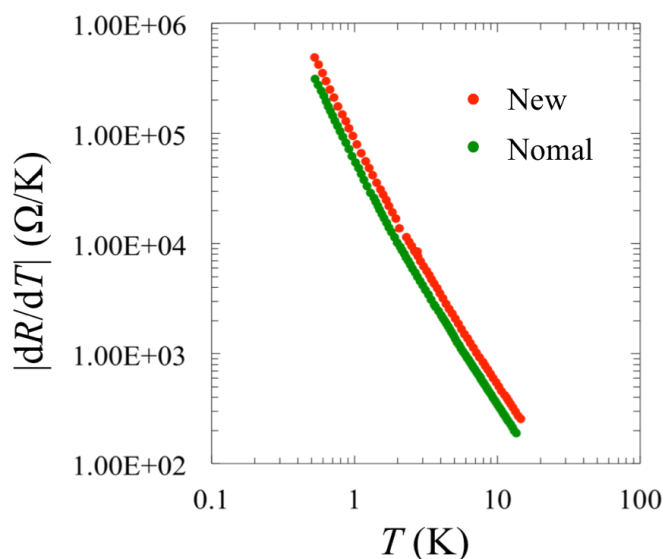


Fig.1. Comparison of sensitivity of the present RuO_x sensor with previous one. Sensitivity is calculated from absolute value of differentiated resistivity by temperature. Red circles represent temperature dependence of the resistance designed in this work and the green circles show that of normal sensor.

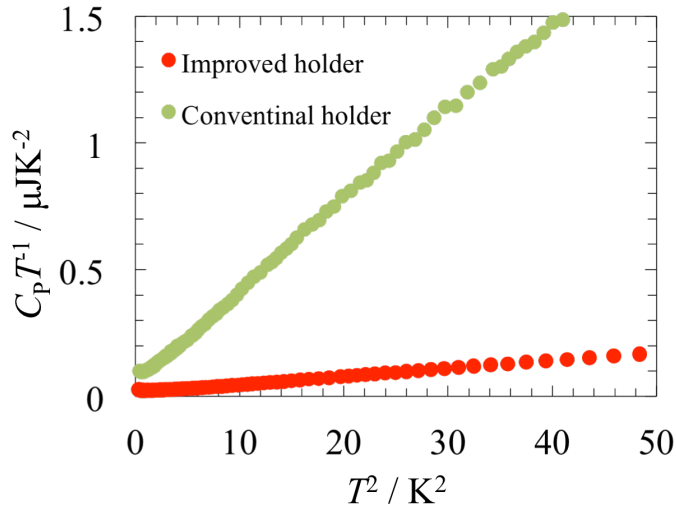


Fig.2. Comparison of temperature dependence of heat capacity of sample holder plotted as $C_p T^{-1}$ vs. T^2 . New holder (red dots) with much reduced size shows drastic reduction of absolute values heat capacity and the S/N ratio as compared to conventional holder (green dots).

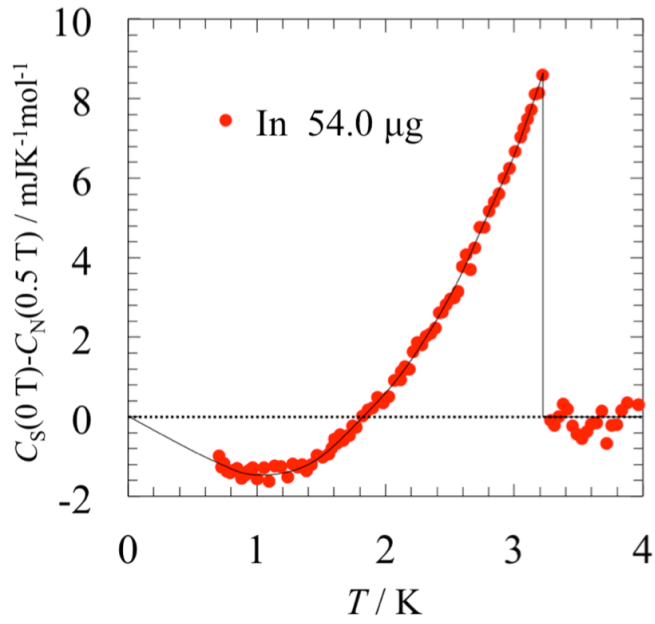


Fig.3. Temperature dependence of electronic heat capacity of metal indium with 54.0 μg . Electronic heat capacity coefficient γ is 1.69 $\text{mJ K}^{-2} \text{mol}^{-1}$ which coincides well with literatures.