

微量試料を用いた熱伝導度測定手法の開発

物質中の熱輸送は、金属では伝導電子が、ガラスや繊維などの絶縁体では格子振動（フォノン）が、その主たる担い手になっています。熱伝導の大きさを表す熱伝導率は電子やフォノンの状態に大きく影響されるため、熱伝導率の測定によって伝導電子やフォノンが引き起こす相転移の挙動を観測することができます。

市販されている熱伝導測定装置は、測定試料として小さいものでも数 mm 程度の細長い針状結晶、あるいはインゴットから切り出した短冊状の試料を必要とするものが多く、大型の単結晶を合成するのが難しい有機電荷移動錯体などの熱伝導率測定には様々な困難が生じます。このような分子性結晶、特に多成分系の電荷移動塩で溶液中から析出する数百 μm 程度の微量の結晶に対しても熱伝導を精度よくかつ簡便に測定することは、これらの基礎研究をする上で極めて重要です。本研究では、分子性化合物を対象とした測定装置の開発を行いました。

熱伝導の測定法は対象物質の性質に応じて様々ですが、今回は定常法と呼ばれる手法を採用しました。Fig. 1 に作成した装置の概略図を示します。

直方体状試料に定常的な温度勾配 ΔT を形成した系を考えます。このとき、試料の長さを L 、断面積を S 、高温熱源から試料に流れ込む熱量を Q とすれば、熱伝導率 κ は、

$$\kappa = \frac{QL}{\Delta TS} \quad (1)$$

と定義されます。熱源であるヒーターの抵抗と加熱に用いた電流値から Q を計算し、温度勾配を測定すれば κ を求めることができます。今回開発した装置では、1 k Ω の抵抗 (RuO_x) をヒーターとして取り付けた白金温度計 (100 Ω) を細線 (コンスタンタン, $\phi = 13 \mu\text{m}$) で吊り下げ、温度計と無酸素銅の熱浴の間を橋渡しするように試料を置き、試料に形成される温度差を測定して熱伝導率を計算しています。

まず、式(1)の成立と装置の性能評価のために、熱伝導率が既知であるガラスの測定を行いました。Fig. 2 にヒーターの発する熱量と温度勾配の関係を示しました。Fig. 2 から、 Q と ΔT が比例関係にあり、式(1)の関係が成立していることがわかります。グラフの傾きから実際に熱伝導度を算出すると、 $\kappa = 1.18 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ という値が得られました。文献値は $1.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 程度であり、多少の誤差を含んではいますが、熱伝導度の大まかな値を求めることが出来ていると言えます。誤差の原因の大部分は、試料と熱浴とのコンタクト面の評価の問題と厚み方向の補正、その他にも配線からの発熱の影響などが考えられ、これらの補正は精度向上を図る上で今後の課題として挙げられます。

続いて、有機電荷移動錯体における電荷秩序転移に基づく金属—絶縁体転移挙動の検出を行いました。電荷移動塩 $\theta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{RbZn(SCN)}_4$ は 190 K 付近で電荷秩序転移を起こし、転移による絶縁化によって、熱伝導率は減少することが予想されます。転移温度付近の温度領域について熱伝導率を測定した結果が Fig. 3 になります。熱伝導率の絶対値は既に測定がなされている同種の塩と近い値になっています。また、Fig. 3 に示されたように、190 K 付近で熱伝導率の大きな減少が見て取れます。これは電荷秩序転移とそれに伴う構造相転移による熱伝導度の変化を捉えているものと考えられます。すなわち、高温側では電子が移動でき、遍歴電子による熱伝導が現れますが、低温側では強い電荷揺らぎによる影響を受けて熱伝導率が急激に減少します。この変化のうち、電荷秩序転移そのものの寄与がどの程度であるのかは現状では捉えられていませんが、相転移に伴う熱伝導度の変化を観測することが出来たと言えます。

以上の結果から，今回開発した装置によって微小量の結晶に対する熱伝導率の測定及び転移挙動の観測が可能であることが示唆されました．今後は金属－超伝導転移など，より複雑な転移挙動の観測を目指して精度向上に努めたいと考えています．

(野本哲也，中澤康浩)

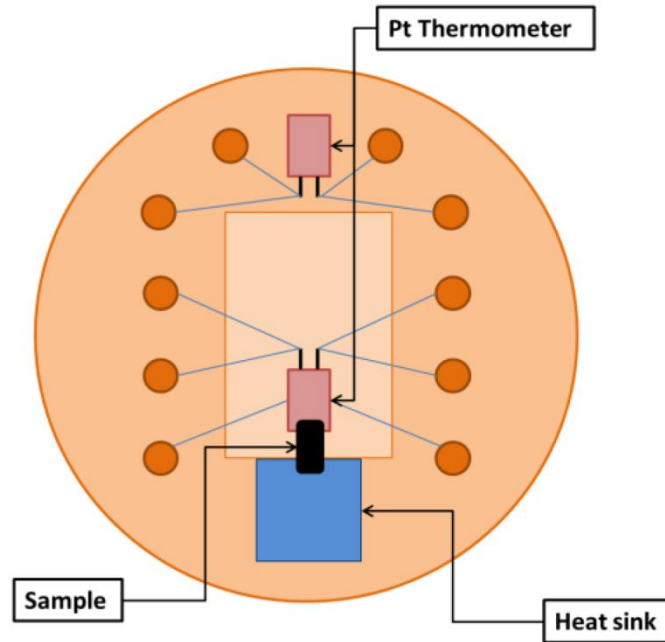


Fig. 1. Schematic drawing of the thermal conductivity measurement system for a small amount of sample.

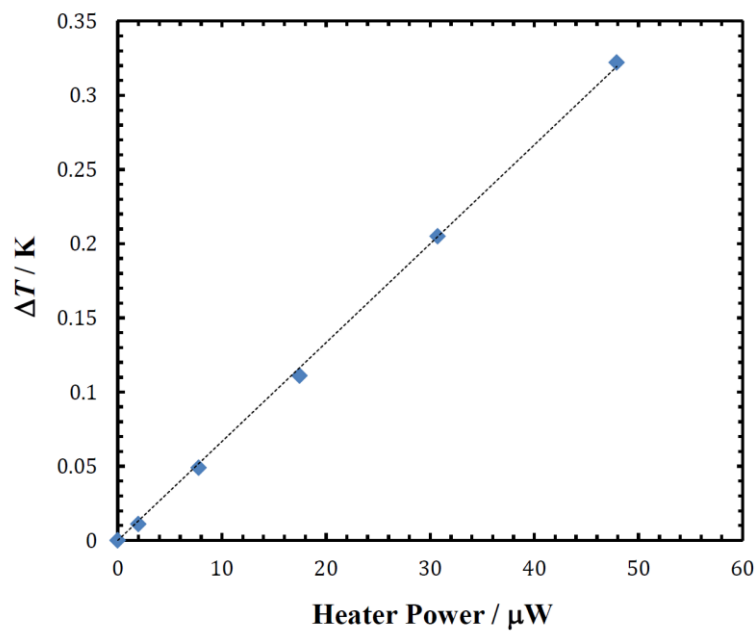


Fig. 2. Relation of temperature discrepancy ΔT between the sample stage and the heat sink against a heater power.

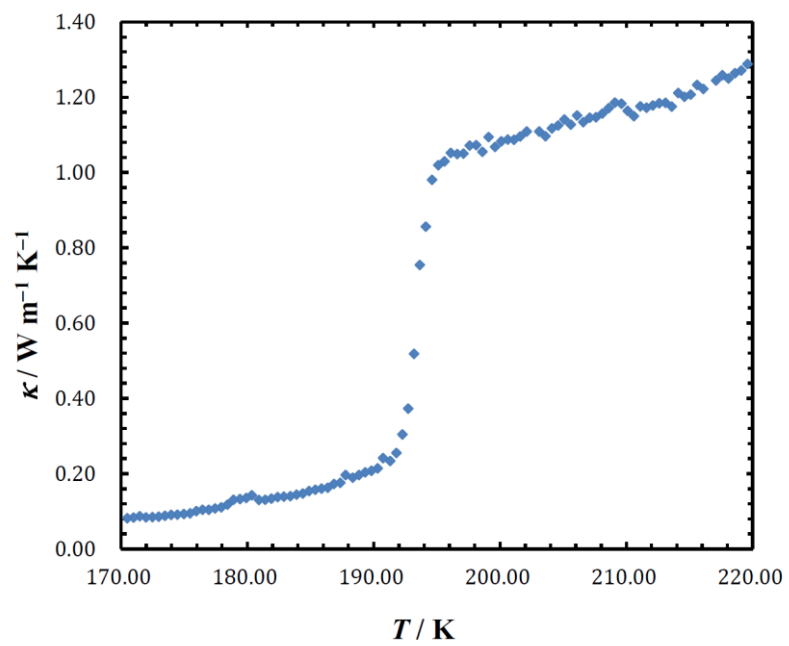


Fig. 3. Temperature dependence of the thermal conductivity κ of θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄.