

^3He 温度領域での高圧熱容量測定の絶対評価の試み

圧力は磁場と並んで、外部から物性を変化させることができる重要なパラメーターの1つです。我々が研究対象としている分子性化合物の中には、外部圧力によって低温でモット絶縁体—金属—超伝導といった劇的な相転移現象や圧力誘起超伝導状態を示すものも少なくはありません。このような物性変化を熱力学的観点から研究することは大変重要ですが、圧力下では圧力媒体の影響を強く受けるため、特に、微少単結晶の分子性化合物の熱容量測定は困難になります。これまで我々は、上述の問題を解決するために、 10^{1-2} μg 級の微少単結晶で測定可能な圧力印加装置の開発・改良を行い、 RuO_x チップ型抵抗を温度計として使用し、高感度 AC4 端子抵抗ブリッジ (ASL 社製 F700) で読み取ることによる高精度の測定の実現や、装置周りの整備と検出系の見直しによる最低到達温度の拡張に成功し本レポートにおいて報告してきました (2007 年 (No. 28) 装置整備 2, 2014 年 (No. 35) 装置整備 3)。今回我々は、次のステップとして、1 K 近傍の温度域で物性変化を示す物質に対して、圧力下でもある程度熱容量の絶対値が評価可能な測定手法の開発を試みました。

圧力下において分子性化合物の熱容量の絶対値を決定するうえで大きな問題となるのが、圧力媒体の効果です。微小量の分子性化合物の熱容量を圧力媒体中で測定することを考えた場合、現実的な測定手法として交流法熱容量測定を選択する必要があります。交流法熱容量測定においては、主として試料の熱伝導率によって決定される内部の熱緩和 τ_{int} と試料部から熱浴への外部緩和時間 τ_{ext} (カットオフ周波数) の中間の周波数を測定周波数として選ぶことが重要です。しかし、分子性化合物の熱伝導率は金属間化合物に比べて悪いので、 τ_{int} と τ_{ext} の差が小さく、最適な周波数領域が狭いという問題があります。さらにこの最適周波数は温度や圧力によっても左右されるため、熱容量の絶対値の圧力依存性や、同一周波数を用いた広い温度領域熱容量挙動は困難です。そこで今回注目したのが、一般的な低温測定に使われる樹脂 Stycast 1266 よりも熱伝導率が良いとされる 2850FT です。Fig. 1 に試料部のセットアップの概略図を示します。試料の両端に温度計とヒーターを取り付け、圧媒体からの保護と静水圧性を保つためと内部熱伝導特性の向上を目的として 2850FT でコーティングしました。Fig. 2 に $(\text{Et-4BrT})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ を用いた際の交流熱容量測定における信号強度と周波数の関係をプロットしています。1 K ~ 4 K の温度域で 20 Hz 付近にシグナルのプラトー領域がみられました。この周波数特性は、圧力を印加した状態でもほとんど変化せず、圧力を変えても同一の周波数で測定が出来るようになりました。これは 2850FT を用いた熱伝導性の向上によって、カットオフ周波数が高周波側へシフトし、高周波での測定が可能となったことに起因します。実際に 4 K において異なる圧力で同一周波数、同一電流値により熱容量を測定した結果はほぼ同一値が得られ、良好な測定が実現できていることも確認できました。この手法を用いることで、圧力により熱異常のピークトップではなく、熱容量の絶対値が変化するような現象も追跡できると考えています。今後は、セットアップに参照用の試料を組み込む方法などによりさらに絶対値測定の精度・角度を高めていきたいと考えています。

(吉元 諒, 中澤康浩)

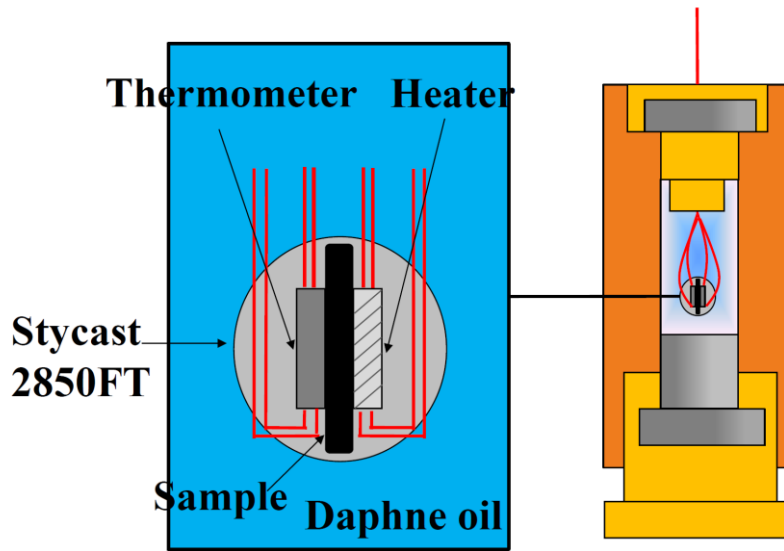


Fig. 1. Schematic view of setup of sample part. Sample part consists of sample, thermometer, heater, and Cu wires. This sample part was coated by epoxy resin Stycast 2850FT which has high thermal conductivity than Stycast 1266.

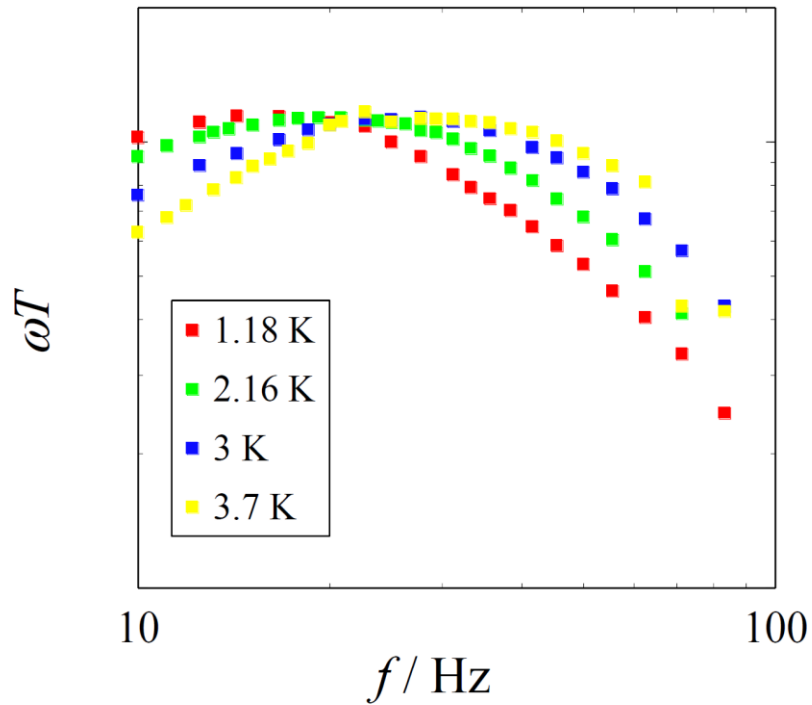


Fig. 2. Relation of signal intensity and measurement frequency in temperature range of 1 ~ 4 K. The plateau of signal intensity was observed around 20 Hz. These frequency characteristic was also observed under pressure.