

極微量結晶の熱伝導測定開発

物質内で起こる様々な相転移を検出し、その機構や起源を議論する上で、熱測定は非常に重要な研究手法です。熱測定を行うにあたり、市販の測定装置では比較的大型・大量の試料量が要求されることから、合成困難な化合物に対する測定には不都合が生じる場合があります。我々の研究室では、微小な試料に対しても熱測定が可能な新しい技術・装置の開発を続けてきました。ここでは微量結晶を用いた熱伝導率測定装置の概略とその測定例について紹介したいと思います。

熱伝導率は「物質中の熱(エネルギー)の伝わりやすさ」を表す物理量です。熱伝導率測定は選択則を持たない熱容量測定と比べると、得られる情報は限定的ですが、系の不均一性や格子欠陥・変調の影響など熱容量には含まれない動的な情報を含むという特徴を持ち、相転移の種類によっては強力な検出手段となります。また、材料の基本物性として産業や工業の分野でも重視されており、その高精度測定の実現は大変重要な意味を持っています。我々は定常法の原理に基づいた測定装置を開発し、数百 μm 程度の微小試料に対する熱伝導測定に挑戦してきました。Fig. 1 に装置の概略を示します。RuO₂ チップヒーターによって試料に形成した熱勾配 ΔT を、金線を通じて熱的に接続された二つの温度計 (RuO₂ chip, 10 k Ω) で観測し、熱伝導率を計算します。最小 100 μm 程度の試料に対して測定が可能であり、温度範囲も 0.5 K ~ 30 K と広範囲に渡る測定が可能です。

本装置を用いた相転移検出の例として、有機超伝導体 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ の熱伝導率の温度依存性及び磁場依存性を Fig. 2 に示します。この物質は $T_c \sim 11.4$ K で超伝導転移を起こすことが知られていますが、この転移点付近で熱伝導率が急激に増加する挙動が観測されます。熱伝導率は主に電子熱伝導と格子(フォノン)熱伝導のそれぞれの寄与によって決まりますが、有機伝導体のように伝導キャリア数が少なく、格子振動が大きい物質では、主にフォノンの寄与によって熱伝導率が支配されています。通常、超伝導体転移ではギャップ形成によるキャリア密度の減少により熱伝導率の減少を引き起こしますが、有機伝導体ではギャップ形成により電子-フォノン散乱によるフォノン熱伝導の抑制される効果が大きく作用し、熱伝導率はむしろ増加するという逆の振る舞いを見せます。また、垂直磁場を印可すると超伝導状態が壊れることにより、熱伝導は大きく減少します。このような熱伝導率の挙動は有機超伝導体に特徴的なものであり、熱伝導率測定は有機伝導体における超伝導の検出に有効な手法であると言えます。また、熱伝導率は電気抵抗の測定と異なり、超伝導転移後も電子の伝導にマスクされることが無く、有限の値を取るため、超伝導と隣接する電子相が競合あるいは混在するような系で特に力を発揮します。

また別の例として、Fig. 3 に $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{ND}_4\text{Hg}(\text{SCN})_4$ の熱伝導率の温度依存性を示します。この物質の ²D-NMR 測定は 25 K 付近で ²D のピークが急激にブロードになるという挙動を示しますが、電気抵抗測定や磁化率測定では異常が観測されないことから、この温度における相転移の有無は明らかではありませんでした。今回行った熱伝導率測定から、25 K に明確な熱異常が存在することが明らかになりました。BEDT-TTF 分子の電子状態の変化に敏感な ¹³C-NMR 測定においても変化が見られないという先行研究の結果も踏まえると、この熱異常は ND₄ 分子の運動に起源を持つと考えられます。即ち、高温領域では結晶中の ND₄ 分子は回転運動をしており、25 K において分子の秩序-無秩序転移が起きて回転が停止するという機構の存在を示唆しています。このような回転秩序の存在は TMTSF 系など他のドナー系では報告されていますが、

BEDT-TTF 系では比較的珍しい例であると言えます。

以上例示しましたように、金属－超伝導転移、分子の秩序－無秩序転移など、固体内で起こる様々な相転移を熱伝導率測定によって捉えることが出来ます。測定にある程度の試料質量を必要とする熱容量と違い、熱伝導率測定は極微小の試料を用いた測定が比較的容易です。熱容量の測定が困難な物質に対する熱異常観測の手法としては、熱伝導率測定は有効な手法であると言えます。

(野本哲也, 中澤康浩)

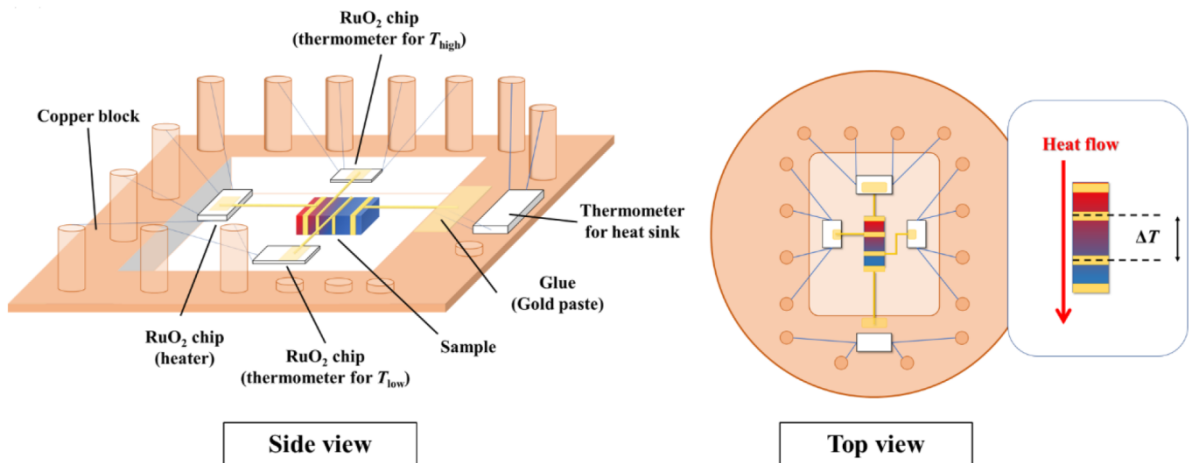


Fig. 1. Schematic illustration of thermal conductivity measurement system.

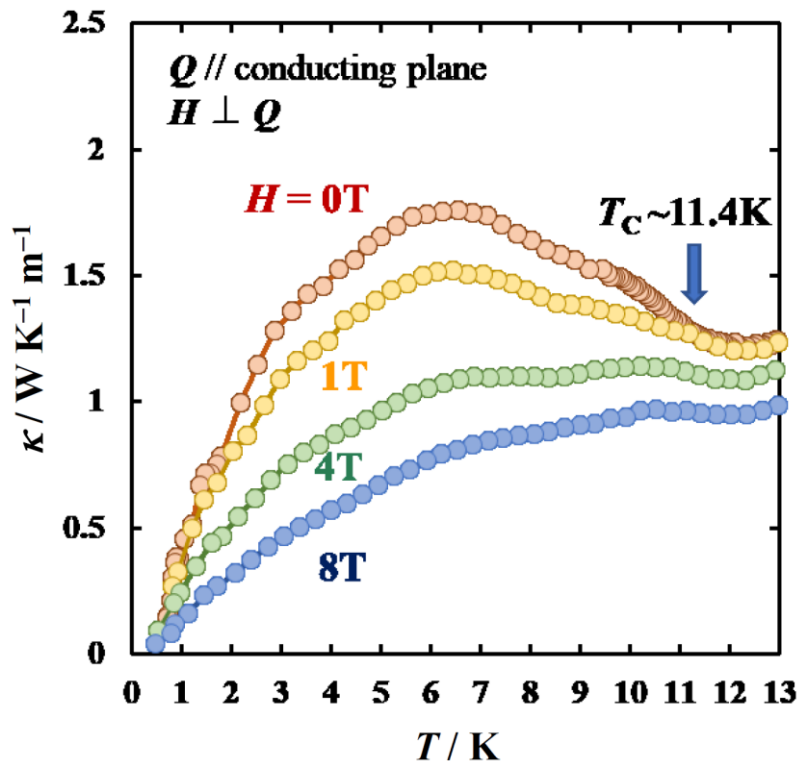


Fig. 2. Temperature and magnetic field dependence of the thermal conductivity of κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br. The direction of heat flow $\mathbf{Q}$ was parallel to the conducting plane. The direction of magnetic field $\mathbf{H}$ was perpendicular to the direction of heat flow.

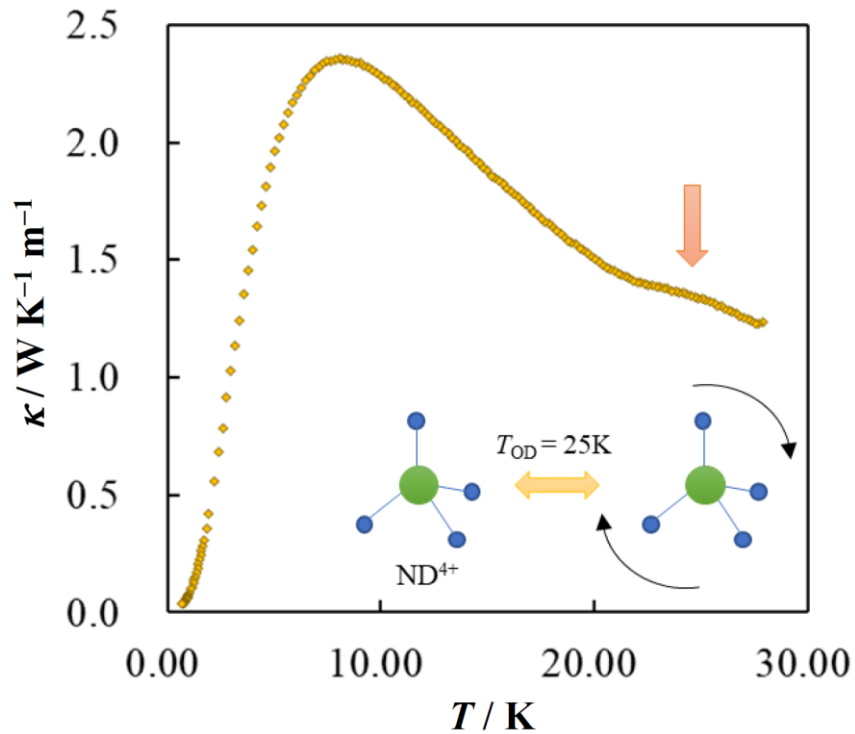


Fig. 3. Temperature dependence of the thermal conductivity of α -(BEDT-TTF)₂ND₄Hg(SCN)₄.