HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	微小試料の低温比熱測定
Author(s)	柿崎, 裕司; 山谷, 和彦
Citation	北海道大學工學部研究報告, 111, 55-62
Issue Date	1982-10-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41758
Type	departmental bulletin paper
File Information	111_55-62.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第111号（昭和57年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 111 (1982)

微小試料の低温比熱測定

柿崎裕司*　　山谷和彦**

（昭和57年6月30日受理）

Measurements of Low Temperature Specific Heat on Small Samples

Yuji KAKIZAKI and Kazuhiko YAMAYA

(Received June 30, 1982)

Abstract

For measuring heat capacity of small samples (10 - 100mg) in a range of 1.2-15K, we construct the calorimeter using a silicon on sapphire (SOS) bolometer as the sample holder, temperature sensor, and sample heater. The heat capacity is measured by the thermal relaxation method in which the heat capacity C is determined from the thermal conductance K_W and the relaxation time τ, $C=K_W\tau$.

The specific heat of platinum as a standard sample was measured in the range of 1.5−5.5K with an accuracy of ± 6.0%. From the temperature dependence of the specific heat, the electronic specific heat coefficient and the Debye temperature were determined and their values were found to be in good agreement with published values.

1. はじめに

通常，金属の低温比熱は電子比熱の項と格子比熱の項の和で書き表わすことができる。

$$C=\gamma T+\beta T^3$$

ここで，γ は電子比熱係数，β は格子比熱係数である。各々の係数は自由電子近似及びデバイ近似では次式で与えられる。

$$\gamma=(2/3)\pi^2 k_B^2 N(0)$$

$$\beta=(12/5)\pi nR\Theta_D^{-3}$$

ここで，$N(0)$はフェルミエネルギーでの電子状態密度，Θ_D デバイ温度，k_B ボルツマン定数，nモル数，R気体定数である。このように低温比熱を測定することにより，電子系に関する物理量として$N(0)$，格子運動に関する物理量としてΘ_Dを同時に得ることができる。さらに，相転移に関しては，異常比熱として観測されるため，相転移の機構を解明する上でも重要な研究である。

ところで，近年，低次元物質の研究がさかんに行われてきている[1]。これら低次元物質はその異方的な性質と共に低次元特有の相転移（CDW及びパイエルス転移）を示すことが知られ，

*　松下電子工業株式会社　半導体事業本部
**　原子工学科　量子計測工学講座

特に構造解析及び電気的、磁気的性質等の研究は精力的になされてきている。しかし，熱的性質の研究はこれらの研究と比較すると多くはない。その主な理由は毛状や層状の低次元物質では試料が微小（～数10mg以下）であるため，低温での比熱測定が非常に困難であることによる。そこで微小試料の比熱測定を可能にするため，従来から行われてきた断熱法と異なる熱緩和法が開発されている[2]。

我々は，多くの微小試料の低温比熱測定を行うことを目的とし，熱緩和法による微小試料用低温比熱測定装置の作製を試みた。

2. 測 定 理 論[3]

熱緩和法とは，試料がある熱伝導度 K_w のリード線で周囲とつながれているとき，試料にパワーPを与え，試料温度が一定となったところでパワーを切ると，試料温度がある時定数 τ をもって指数関数的に緩和することを利用し，$C=K_w\tau$ の関係式より熱容量を求める方法である。以下に，熱の流れに関して微分方程式を考え，その解を導き，測定についての理論的な解析を示す。

2.1. 最も簡単なモデル

Fig. 1-(a) は熱の流れの最も簡単な場合を示している。リード線の熱伝導度を K_w とし，その熱容量を無視する。又，試料とボロメーターは無限の熱伝導度をもっているとする。ボロメーター（熱容量 C_b，温度 T_b）のヒーター要素から試料（熱容量 C_s，温度T）にパワーPが与えられる。熱は熱伝導度 K_w のリード線を通って温度 T_0 の熱浴に向って流れる。ここで，$T_b=T$ である。このときの熱バランス方程式は，

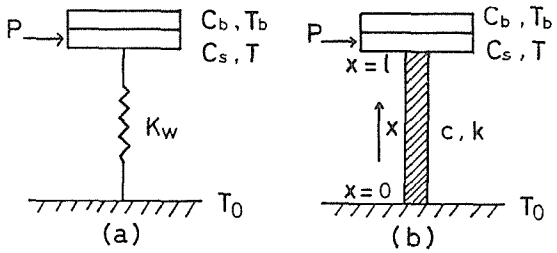


Fig. 1. Model of the heat flow problem, (a) simple case, (b) finite wire heat capacity c per unit lenght.

$$P(t)=(C_b+C_s)\frac{dT}{dt}+K_wT \tag{1}$$

となる。ここで t は時間である。一定のパワーPが与えられて，試料温度が定常になったとき，試料温度の上昇は，

$$T=P/K_w\equiv \Delta T \tag{2}$$

となる。今，$t=0$ でパワーが切られたなら，(1)式の解は，

$$T(t)=T_0+\Delta T\ \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)\qquad \tau_1=\frac{C_b+C_s}{K_w} \tag{3}$$

となり，緩和時間は(3)式で与えられる。

2.2. リード線の熱容量を考慮したモデル

微小試料に対してはリード線の熱容量の寄与が重要となる。ここで，リード線の熱容量を考える。Fig.1-(b) に示すように，試料とボロメーターは長さ l，断面積Sのリード線で熱浴とつながれている。ここで，リード線の単位長さ当りの熱容量を c，単位長さ，単位断面積当りの熱伝導度を k とする。リード線の中での，熱バランス方程式を考えると，

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t}=K\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2}\qquad 0\leqq x\leqq l,\qquad K=\frac{kS}{c} \tag{4}$$

となる。境界条件は，

1. $T(0,\ t)=0$

2. $-Ak\left.\frac{\partial T}{\partial x}\right|_l=(C_b+C_s)\left.\frac{\partial T}{\partial t}\right|_l$

である。ここで，ボロメーターと試料とは無限の熱伝導度でつながれていて，$T_b\cong T$ である。変数分離法により，

$$T(x,\ t)=Y(x)\phi(t)$$

とおくと，(4)式の解は，

$$\phi=\exp(-K\alpha^2 t)$$

$$Y=A\sin\alpha x+B\cos\alpha x \tag{5-b}$$

となる。ここで，α は境界条件より導かれる。境界条件1.より

$$B=0 \tag{6}$$

が得られる。又，境界条件2.より固有値方程式

$$\frac{1}{\alpha l}\left(\frac{C_w}{C_b+C_s}\right)=\tan\alpha l\quad,\quad C_w=c\,l \tag{7}$$

が得られる。この固有値方程式を満たす，固有値 α_n が存在し，(5-b) は，

$$Y_n(x)=A_n\sin\alpha_n x\qquad n=0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \cdots\cdots$$

となる。ここでは，$C_w/(C_b+C_s)<1$ という条件が満たされていなければならない。そこで，(7)式で，$C_w/(C_b+C_s)<1$ という条件を考えると，

$$\alpha^n l\cong n\pi\qquad\qquad n=1,\ 2,\ 3,\ \cdots\cdots\cdots$$

となる。α_0 については，$\tan\alpha_0 l$ を $\alpha_0 l$ について考えると，

$$\frac{1}{\alpha_0 l}\left(\frac{C_w}{C_b+C^s}\right)=\alpha_0 l+\frac{(\alpha_0 l)^3}{3}+\cdots\cdots\cdots$$

となり，2次まで考えると，

$$\alpha_0^2 l^2\cong\frac{C_w}{C_b+C_s}\left\{1-\frac{1}{3}\left(\frac{C_w}{C_b+C_s}\right)\right\} \tag{8}$$

が得られる。(5-a) 式から，時定数 τ は，

$$\tau=\frac{1}{K\alpha^2} \tag{9}$$

となる。ここで，α_0 と α_1 からなる時定数の比を考えると，

$$\frac{\tau_{\alpha_0}}{\tau_{\alpha_1}}=\frac{K\alpha_1^2}{K\alpha_0^2}\sim\pi^2\frac{C_b+C_s}{C_w}\gg 1$$

となり，$\tau_{\alpha_0}\gg\tau_{\alpha_1}$ である。つまり，τ_{α_0} 以外からなる τ_{α_n} は非常に短いと考えて，τ_{α_0} のみを考えれば良いことを示している。

(8)式，(9)式，$K_w=Sk/l$ より

$$\tau_{\alpha_0}=\tau_1=\frac{C_b+C_s+\frac{1}{3}C_w}{K_w},\qquad\frac{C_w}{C_b+C_s}<1$$

となる。つまり，測定される熱容量にはリード線の熱容量の $\frac{1}{3}$ が含まれていることになる。

3. ボロメーター

比熱の測定では，試料の他に試料以外の熱容量（以後，アデンダと呼ぶ）も含んで観測され

ることを前節の測定理論で示した。つまり，微小材料の比熱の測定では，アデンダの熱容量を小さくする必要がある。アデンダとは主に次の5つをいう。①試料ホルダー，②温度計，③ヒーター，④リード線，⑤試料接着剤（グリース）。

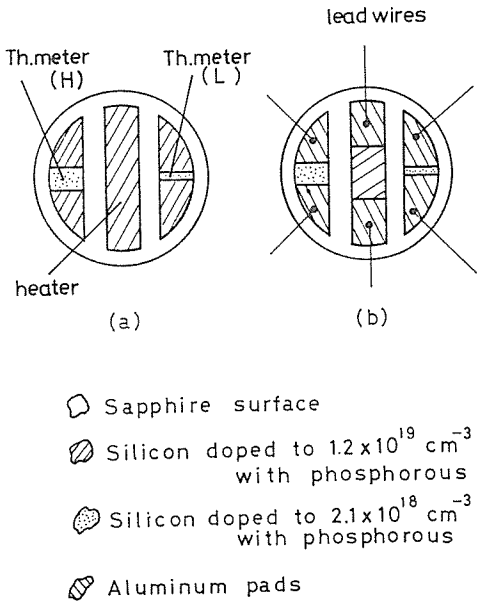


Fig. 2. Top view of SOS bolometer.

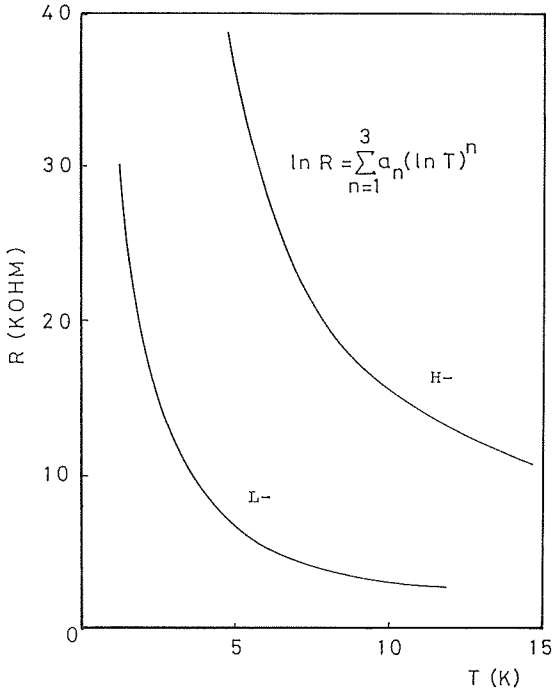


Fig. 3. Typical SOS resistances of the high- and low- resistance elements in the region of 1.2 - 15K.

アデンダの中で④，⑤の熱容量は測定上決まってしまうため，①，②，③の熱容量，つまり，ボロメーターの熱容量を小さくする必要がある。そこで，スタンフォード大学，T. H. Geballe 教授のもとで開発された，SOS (Sillicon on Sapphire) ボロメーターを用いた[4]。これは，サファイア板上にシリコンがエピタキシャル成長させられたもので，Fig. 2-(a) に示すように，2つの温度計と，1つのヒーター要素から成り立っている。ボロメーターへのリード線の取り付けは，電極として Al が蒸着され，熱圧着により行われている（Fig. 2-(b) 参照）。2つの温度計の抵抗温度変化が Fig. 3 に示されている。

SOS ボロメーターの利点を以下に示す。

①サファイアの熱容量（Θ_D=1035K[5]）は，従来用いられていたシリコンチップボロメーターの熱容量（Θ_D=645K）に比べて小さい。

②サファイアは，その構造上の強さを失ったり，ひびが入ったりすることはなく，薄く加工できる。

③熱サイクル（1.2K⇌300K）に非常に強い。

④イオン打ち込み法によりシリコン層にリンをドープすることができ，シリコンの抵抗を任意に変化させることができる[6]。

⑤サファイア板上に，直接ハンダ付けすることができる。

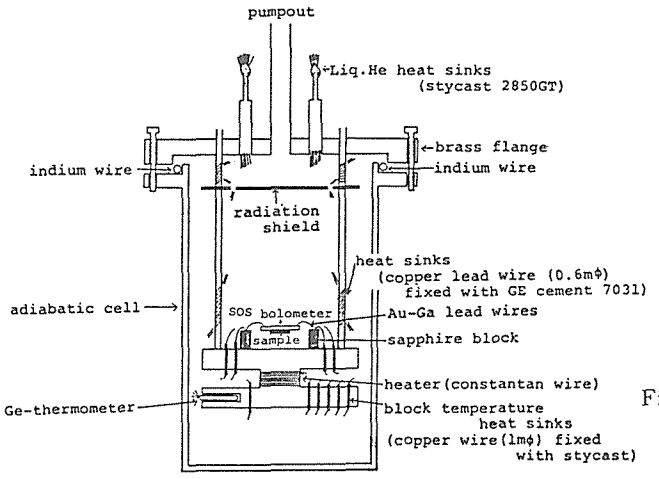
⑥シリコンがエピタキシャル成長させられているため，シリコンとサファイアの温度が等しくなるのに要する時間が非常に短い。

⑦温度計要素が2つあるため，低温領域，高温領域によってその温度計を使い分けることが可能になる。そのため，温度計として働く温度領域が非常に広い。

4. 測 定 方 法

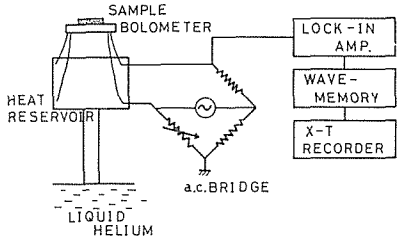
今まで述べてきたように，熱容量Cは，試料に与えるパワーP，試料温度の温度上昇ΔTより，①リード線の熱伝導度K_wを求め（$K_w=P/\Delta T$），さらに，②緩和時間τを測定することにより，決定される（$C=K_w\tau$）。

装置と測定体系をFig. 4に示す。試料の温度変化に相当するSOSボロメーターの抵抗変化は，a.c.ブリッジにより，ロックインアンプで検出される。さらに，緩和時間を求めるために，レコーダーに緩和曲線が記録される。緩和時間が短いとき（$\lesssim 1$ sec）は，ウェーブメモリーで時間軸を広げ，X-tレコーダーに記録される。緩和時間は，a.c.ブリッジの電圧変化が試料の温度変化ΔTに相当することから，$V=\Delta V\exp(-t/\tau)$より，lnVとtとのプロットにより決定される。又，先に述べたように，ここで決定される熱容量にはアデンダの熱容量が含まれているため，アデンダの熱容量の補正が必要である。我々の用いたグリース，ボロメーターの熱容量の温度依存性は共にRef.(3), (7)に報告されており，その値を用い補正を行った。



(a)

Fig. 4-(a) a heat capacity cryostat.



(b)

Fig. 4-(b) Block diagram for heat capacity measurements.

5. 結果及び考察

標準試料として，Al，Ptを用いた。リード線には，直径50 μmのAu線とAu-3 wt%Ga線の2

種類を用いた。試料は，Wakefield grease によってボロメーターの裏側に取り付けられている。

5.1. 一定温度 (liq. He温度)

試料番号とそれらの測定条件を Table 1 に，測定結果を Table 2 に示す。一定温度での測定では，それぞれ

$$\begin{cases} K_w & \pm 3\%, \quad \tau \quad \pm 3\%, \\ C & \pm 2\% \end{cases}$$

の精度で測定された。ここで，K_w vs. ΔT の関係の一例 (Sample No. 6) を Fig.5 に示す。この図から，$K_w = P/\Delta T$ の関係が成立する最適な温度上昇 ΔT は，測定温度 T の約1% ($\Delta T \approx 0.01$ T)であることがわかる。この結果は，他の試料についても一致している。$K_w = P/\Delta T$ の関係が成立していない原因として，

① $\Delta T > 0.01$T の領域でのシフトは温度計の R vs. T の直線近似が成り立たないため，又，

② $\Delta T < 0.01$T の領域でのシフトはチャートから読み取る際のノイズの影響，パワー P を測定する際の誤差によるものと思われる。

以上より，lig. He温度では，$\Delta T \approx 0.01$T のとき，$K_w = P/\Delta T$ の関係が成立することが確認された。

緩和時間については，ウェーブメモリーを使用しないで測定できる数 sec. が最適条件である。これは，ウェーブメモリー使用の際に緩和曲線がチャート紙になめらかに記録されず，読み取り誤差が大きくなることによる。

比熱の温度変化の測定においても，温度制御を十分に行い，τ = 数 sec. となるように，リード線を選択することが精度を向上させる点で重要である。

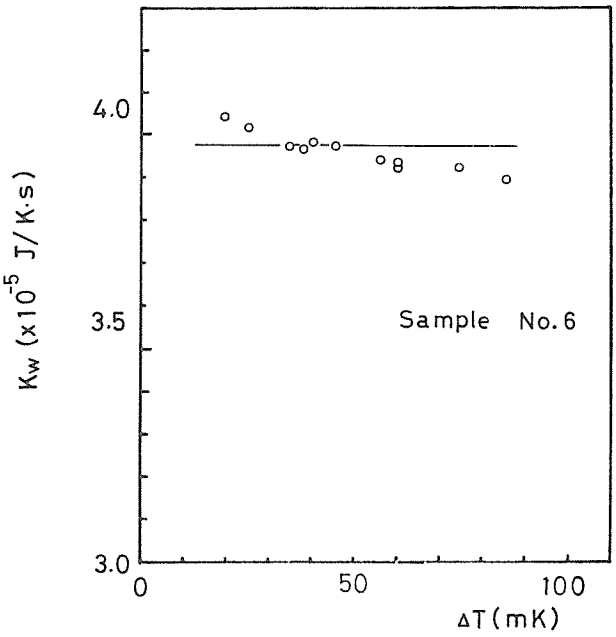


Fig.5. The thermal conductance at 4.2K.

Table 1. Measuremet conditions for specific heat measurement at 4.2K.

Sample number	Specimen	Weight (mg)	Lead wire	SOS No.
No. 1	Pt	12.3	Au-3wt%Ga (5) + Au (1)	12
No. 2	Al	72.3	Au-3wt%Ga (6)	6
No. 3	Pt	107.3	Au-3wt%Ga (5) + Au (1)	12
No. 4	Pt	107.3	Au-3wt%Ga (5) + Au (1)	12
No. 5	Pt	25.5	Au-3wt%Ga (6)	6
No. 6	Pt	107.3	Au-3wt%Ga (5) + Au (1)	12

Table 2. Experimental results of the thermal conductance, the relaxation time and the specific heat at 4.2K.

Sample number	K_w (J/K·s)	τ (sec)	C (J/mg·K)
No.1	7.30 ± 0.18 ($\times 10^{-5}$)	0.128 ± 0.01	2.41 ± 0.17
No.2	1.04 ± 0.08 ($\times 10^{-6}$)	13.13 ± 0.36	1.88 ± 0.04
No.3	2.46 ± 0.07 ($\times 10^{-5}$)	0.127 ± 0.01	2.18 ± 0.05
No.4	5.03 ± 0.12 ($\times 10^{-5}$)	0.452 ± 0.02	2.01 ± 0.04
No.5	1.61 ± 0.03 ($\times 10^{-6}$)	4.547 ± 0.14	2.36 ± 0.05
No.6	3.15 ± 0.05 ($\times 10^{-5}$)	0.633 ± 0.02	2.27 ± 0.04

5.2. 温度変化

温度変化の測定については，No. 4 ～ No. 6 の試料について行ったが，以後 No. 6 について議論を進める。熱伝導度 K_w の温度変化を Fig. 6 に示す。K_w が T の 1 次に比例していることがわかる。各測定点の直線からのズレは ±3% 以内である。K_w はTの1次に比例している結果は，他の合金ワイヤーの場合と同様である[3][7]。すなわち，ここで測定された K_w の温度変化は，精度良く測定されていることを示している。

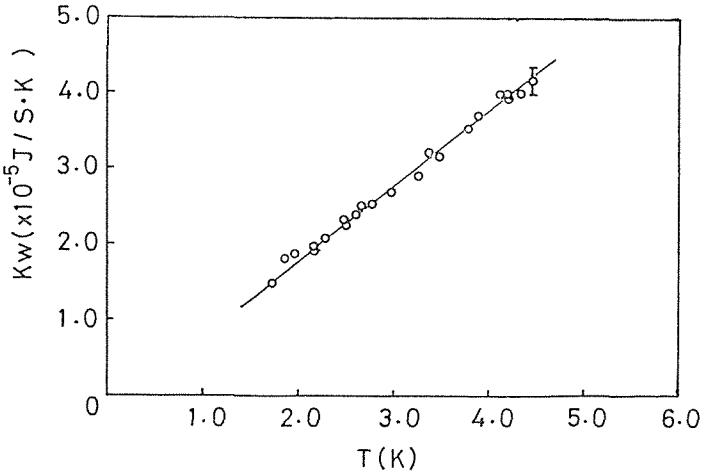


Fig. 6. Temperature dependence of the thermal conductance of (Au-Ga, Au)-wires.

電子比熱係数 γ と，デバイ温度 Θ_D は比熱の温度変化より求められる。すなわち，(1) 式より

$$C/T = \gamma + \beta T^2$$

となり，C/T vs. T^2 の関係式において直線の傾きから β が，又 T→0K に外挿した値から γ がそれぞれ求められる。測定された比熱の C/T vs. T^2 の関係が Fig. 7 に示されている。直線は，最小二乗法により求められたもので、各測定点の直線からのズレは ±6 %以内である。得られた γ, Θ_D の値を他の実験者の値[8][9]と比較して Teble 3 に示す。我々の結果は，γ, Θ_D ともに，従来の実験値と良い一致を示していることがわかる。

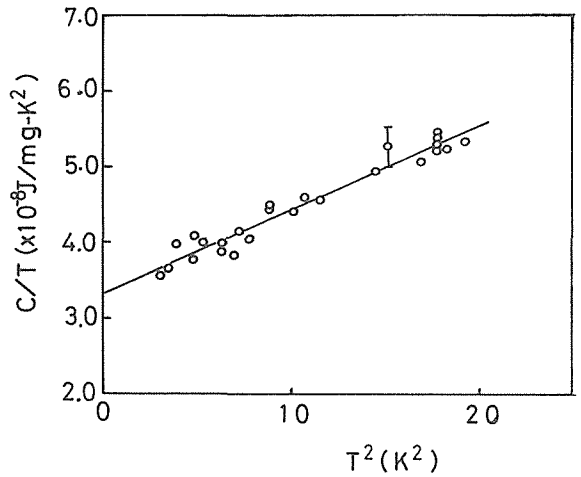


Fig. 7. Temperature dependence of the specific heat of Pt.

Table 3. γ and Θ_D determined from $C/T = \gamma + \beta T^2$

	γ (mJ/mole-K^2)	Θ_D (K)
present work	6.76 ± 0.55	212 ± 7
by N.Pearlman	6.8	240
by E.S.R.Gopal	6.63	221

本実験における C の測定精度について議論する。先にも述べたように，K_w は ±3 %の精度で求められたが，C は ±6 %の悪い測定精度で求められている。この C の誤差の要因は緩和時間の測定誤差によるもので主な原因は，次の 2 つが考えられる。

①読み取りによる誤差

緩和時間は，緩和曲線の縦軸(温度T)と横軸(時間t)を読み取り，$\ln T = -t/\tau + \ln \Delta T$ より求められる。本実験ではTの精度は ±0.5％であるが，緩和時間の誤差は ±4％となっている。

②熱浴温度の温度変化による誤差

熱浴の温度制御は，測定温度Tの0.1％以内で行われている。つまり，2Kでは熱浴の温度変化は2mK以内である。ここで，熱浴の温度変化を2mKであるとすると，緩和時間の誤差としては ±10％となる。

このように，比熱の測定誤差には，緩和時間の測定誤差が大きい要因と思われる。①の誤差を小さくするためには，一定温度での測定回数を増やし，その平均操作を行うことによって精度を向上させる。又，②の誤差を小さくするためには，熱浴温度の温度変化を，さらに小さく（測定温度の0.01％以下）にすることが必要である。このように，温度制御を確立（約10^{-4}T/min.）することにより，さらに精度が良くなることが期待される。

6. むすび

①試料の熱容量がアデンダの熱容量の約10倍である時，その比熱の温度変化を ±6％の精度で求めることができた。しかし，相転移などの比熱の異常を求めるためには，測定精度を少くとも1％以下にする必要がある。

②繊維状結晶などの，より微小な試料を測定するためには，アデンダ自身の熱容量の温度変化を精度良く測定する必要がある。

これらを実行するには，温度制御系を確立することが必要である。その結果一定温度での測定回数を増やし，平均操作がコンピューターやシグナルアベレージャーの使用により可能となり，さらに高精度な低温比熱の温度変化の測定が期待される。

謝辞

本研究の遂行に当り，議論，助言をいただいた原子工学科・阿部寛教授並びに今井和明助手，長谷川好道氏に感謝いたします。また，リード線熱圧着装置，フォトレジスト装置等の借用に当り，電気工学科・長谷川英機教授，沢村孝幸助手に，又，ウェーブメモリーの借用に当り，原子工学科・諸住高教授，粥川尚之助教授に深く感謝いたします。本研究の一部はタケダ科学振興財団の援助の下で行われました。ここに謝意を表します。

参考文献

(1) 伊土政幸，三本木孝，山谷和彦 ：固体物理 vol.16, No.7 (1981) 31.
(2) Bachmann, R. et al: Rev. Sci. Instrum. 43 (1972) 205.
(3) King, C. N.: Stanford Univ. Ph.D. Thesis.(1972).
(4) Early, S. and Geballe, T. H.: Physica 107 B+C (1981) 327.
(5) Fucate, R. A. and Swenson, C. A.: J. Appl. Phys. 40 (1969) 3034.
(6) Yamaguchi, C. et al: J. Phys. Soc. Japan 22 (1967) 3.
(7) Early, S.: Stanford Univ. Ph.D. Thesis.(1981).
(8) Lien, W. H. and Phillips, N. E: Phys. Rev. 133 (1964) A1370.
(9) Gopal, E. S. R.: Specific Heats at Low Temperatures, p.63(Plenum Press, New York 1966)