

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13517

研究課題名（和文）交流熱を用いた多重極限下熱伝導率測定法の開発

研究課題名（英文）Development of a probe method of measuring thermal conductivity by using ac heat current under multi-extreme condition

研究代表者

井澤 公一（Izawa, Koichi）

東京工業大学・理学院・教授

研究者番号：90302637

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、これまで実行困難であった多重極限下における熱伝導率測定を可能とするための実験手法の開発に取り組んだ。従来の定常法の代わりに3 ω 法を採用し、温度センサー兼ヒーターとしてGe_{0.82}Au_{0.18}合金膜を用いた測定システムを構築し、極低温においても試料からの微小な交流熱応答の検出に成功した。さらに、構築したシステムにより圧力下においても熱伝導率が測定可能であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In this study, we investigated an experimental method which allows us to measure thermal conductivity under multi-extreme condition. We employed so-called three-omega method instead of the conventional steady-state method. We developed a system involving Ge_{0.82}Au_{0.18} thin-film as a thermometer/heater and succeeded to detect very tiny thermal response from the sample at low temperatures. Moreover, we demonstrated that the ability of our system/method to measure thermal conductivity even under pressure.

研究分野：固体物理

キーワード：熱伝導率 交流法 高圧

1. 研究開始当初の背景

金属絶縁体転移、価数転移、非従来型超伝導など、物性物理学において重要なトピックとして注目されている新奇な現象の多くは、圧力下で発現している。そのため圧力を用いた研究が盛んに行われており、当該研究分野の進展に重要な役割を果たしている。なかでも特に非従来型超伝導を示す物質は、常圧よりも圧力下で初めて発現するものの方が遥かに多い。実際、鉄ヒ素系超伝導体をはじめとした多くの物質群で圧力印加による超伝導の発現や転移温度の上昇がみられている。このことを考えると圧力が超伝導状態を決定づける重要なパラメータであることがわかる。このような圧力誘起非従来型超伝導では、高温超伝導以外にも、本来超伝導とは対極にある強磁性と超伝導が共存するもの、空間反転対称性が破れスピン一重項とスピン三重項の混ざったもの、さらには磁気双極子(磁性)ではなく高次の多極子秩序と超伝導が共存するものなど、従来では考えられないような特異な超伝導がみられ、その発現機構の理解を目指し、多くの研究者により精力的に研究がなされてきた。しかしながらこれまでの研究では、従来の s 波とは異なる超伝導対称性が示唆されているものの、その具体的な状態はほとんど明らかにされてはいない。これは圧力という極限環境下であるがゆえ、電気抵抗率、磁化率などのごく限られた物理量しか議論されていなかったことにその原因がある。それに対し、常圧で非従来型超伝導を示す物質については実に多くの実験がなされ、その超伝導状態や対関数の対称性などの理解がかなり進んでいる。このことからそのような常圧で実績のある実験を圧力下で適用することができれば、上記の新奇超伝導の理解に極めて重要な貢献ができるのは言うまでもなく、その実現が渴望されてきた。そこで本研究では、未だ圧力下での報告例のほとんどない熱伝導率に注目し、その実験領域を圧力下に拡張させるため、交流熱を用いた熱伝導率測定手法の開発に取り組むことを計画した。

圧力下での熱伝導率測定は世界的にみてもほとんど例はなく、特に本研究で想定としている極低温における強相関係物質の測定例は皆無といってもよい。極低温における熱伝導率の測定に使われている手法のほとんどは定常法である。この方法は、試料の一端を熱浴に固定し、もう一方の端にヒーターを取り付けて一定の熱流を流した時に試料内部に生じる温度勾配から熱伝導率を見積もる方法である。通常、この方法は超高真空中で行われるが、圧力下で適用すると熱が試料内部だけでなく、試料表面から試料を取り巻く圧力媒体にも流れ出てしまう。このような熱損失があると試料に流した熱流の見積もりや試料内部の温度勾配の測定が困難となる。これは水道水の中で電気抵抗の測定をするようなものであり、このことを考えると圧力下で定常法を用いて熱伝導率を評価するのはほとんど不可

能であることが容易に想像できる。仮に試料に比べ十分に小さな熱伝導率をもつ圧力媒体を使用して熱損失を抑えることである程度実験ができたとしても、定量性のある結果を得ることは困難なことはもちろんのこと、定性的な議論すら出来るかどうか定かではない。このような事情から、これまで圧力下での熱伝導率測定の例はほとんどなかった。

本研究で注目した熱伝導率は、超伝導準粒子低エネルギー励起構造を調べる上での強力なプローブとして理論的にも実験的にも認知されており、当該分野において必要不可欠な物理量の一つである。実際、これまで真空中極低温磁場下での熱伝導率の実験により数々の異方的超伝導体のギャップ構造が明らかにされてきた。超伝導ギャップ構造は、電子間にはたらく引力相互作用に密接に関係しているため、その解明は超伝導発現機構の理解に重要な情報を与えることができる。したがって、もし同様の実験を圧力下で行うことが出来れば、常圧の時と同様、非従来型超伝導の理解を格段に進展させることができるのはほぼ間違いない。さらに、圧力下での熱伝導率測定が可能となると、非従来型超伝導体に止まらず、上述の金属絶縁体転移、価数転移、その他量子相転移など、他の研究への展開が大いに期待される。このように本研究の波及効果は極めて大きく、幅広い分野にわたって重要な貢献が出来ると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、これまで実行困難とされていた多重極限下における熱伝導率測定を可能とすべく、従来にはなかったアイデアに基づく測定手法の開発、およびその実験手法の確立を目的とした。そしてその手法を用いた研究により圧力下で発現する新奇量子凝縮相の研究における新たな展開の礎を築くことを目指す。具体的には従来広く使われてきた定常法ではなく、試料の交流熱応答を利用した熱伝導率測定法を開発し、圧力を用いた研究における強力な実験手法として確立させる。その際、何パターンかの基本的実験を行うことにより、研究手法確立に有益な熱応答の詳細を理解する。これにより超伝導に限らず幅広い分野においてこれまで高圧下であるがゆえ滞っていた研究を進展させる礎となることが期待される。

3. 研究の方法

極低温における熱伝導率の測定に使われている手法のほとんどが定常法である。通常、この方法は超高真空中で行われるが、圧力下で適用すると上述の通り熱損失のため、試料に流した熱流の見積もりや試料内部の温度勾配の測定が難しくなり、それが実験そのものを実行困難にしている。このことから、本計画の遂行には、熱損失の抑制及び評価が重要な部分を占めていることがわかる。

本研究では 3ω 法と呼ばれる実験手法を採

用する。この手法では、試料上に作製した細長い薄膜抵抗を温度センサー兼ヒーターとして使用し、交流熱を与えた時の試料の熱応答から熱伝導率を見積もる。この手法における実験の配置から、今問題にしている熱損失の影響は小さいことが期待される。本研究では、この特徴を利用して圧力下の熱伝導率測定を実現する。そのためにこの 3ω 法の適用範囲を極低温高圧下にまで拡張するために次に挙げる項目を中心に研究を進めた。

- (1) 極低温に適した温度センサーの材質の選定・最適化,
- (2) 微小な交流熱応答を精度よく測定するためのシステムの構築,
- (3) 参照試料の熱伝導率測定によるシステムの評価・改良,
- (4) 圧力セルを用いた熱伝導率測定.

そして、これらの取り組みで得られた知見から、最終的に極低温高圧下熱伝導率測定の手法の確立を目指す。

4. 研究成果

本研究で得られた成果は、主に「研究の方法」で述べた4つに対応させた次の4つが挙げられる。

(1) 極低温に適した温度センサーの材質の選定・最適化

本研究で採用した 3ω 法では、試料上に作製した細い薄膜抵抗を温度センサー兼ヒーターとして使用し、交流熱を発生させた時の試料の熱応答から熱伝導率を見積もる。そこでまずこの手法を極低温高圧下で適用するために、極低温に適した温度センサーの材質の検討・評価を行なった。極低温での測定には、低温で感度が低下する従来の金属膜ではなく、むしろ低温で感度が良くなる半導体的な電気抵抗の挙動を示す材料を用いた薄膜が必要となる。その一方で測定原理上、あまり抵抗の高い材料は適しないため、できるだけ抵抗値を抑えた薄膜を選ぶ必要がある。

計画当初、これらの条件を踏まえ、 ZrN_x 膜に注目し、その検討を予定していたが、その後、成膜のしやすさ、感度等の特性において Ge-Au 合金膜がより優れている可能性が判明したため、Ge-Au 合金膜を作成し、その評価を行なった。その結果、Au 濃度 18% の Ge-Au 合金膜が、半導体的な抵抗の温度依存性を示す一方で極低温においてもその抵抗値そのものは大きすぎないこと、さらに従来の金属膜と比べ室温から 2 K までの広範囲に渡って高い感度をもつことを見出した。また、 ZrN_x 膜の成膜過程では、アルゴンガスと窒素ガスの割合を調整した混合ガスが必要であるのに対し、Ge-Au 合金膜の場合、通常のスパッタリングで成膜できるため、比較的簡単に成膜できるという利点がある。以上の結果から、作成方法、素子としての性能、両面において Ge-Au 合金

膜が本手法の温度センサーとして適した薄膜であると判断し採用した。このように本計画の要である温度センサーとして適当なものが見つかり、本研究手法の極低温への拡張の目処がたったことは重要な進展である。

(2) 微小な交流熱応答を精度よく検出するためのシステムの構築

3ω 法の実験では、センサーに周波数 ω の電流 $I(\omega)$ を流すことにより、試料に周波数 2ω の熱流を印加する。このとき、試料からの熱応答はセンサー両端に現れる電圧として検出される。その検出される電圧には基本波 (ω) 成分とその高調波 (3ω) 成分が含まれるが、そのうちの 3ω 成分から熱伝導率を見積もられる。したがって、検出される電圧 (ω 成分 + 3ω 成分) からいかに正確に 3ω 成分を取り出すかが、この実験の成否を握っている。しかし、この 3ω 成分は ω 成分の $1/1000$ 程度と非常に小さいため、単純にフーリエ変換やスペクトラムアナライザなどによって取り出そうとしてもそれほど精度は得られない。そこで本研究では、 3ω 成分と ω 成分を精度良く分離するための回路を設計・製作した。この回路では、まず検出信号の大部分を占める ω 成分を測定し、その ω 成分と同じ振幅の信号を生成して検出信号の ω 成分を打ち消すように重ね合わせることで 3ω 成分を取り出す。その結果、微小な 3ω 成分を精度よく取り出すことに成功した。図 1 に検出した 3ω 成分から試料の熱応答として試料の温度振幅を見積もり、それを周波数 ω の関数とし

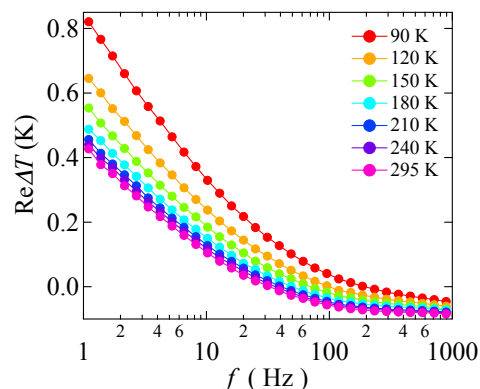


図1 3ω 成分の周波数依存性

てプロットしたものを示す。図 1 から微小な 3ω 成分を精度良く検出できていることが確認できる。そして得られた周波数依存性は、実際に本手法において期待される交流熱応答のそれと定性的に非常によく一致していることがわかった。さらにこの 3ω 成分のヒーターに流す電流依存性を調べたところ、同手法で期待される電流の 3 乗に比例する振る舞いも確認できた。これらの結果は、熱伝導率の見積もりに必要不可欠な試料の熱応答を観測できていることの強い証拠を与えるものである。一方、他の可能性として測定機器のリニ

アリティイなどの問題により信号が歪むことで見かけ上の 3ω 成分が観測されている可能性が考えられるが、この結果からそれを排除することができる。さらに、この 3ω 成分の低周波極限における周波数に対する傾きが熱伝導率の逆数に対応していることを考えると、図 1 の結果は、熱伝導率の温度変化を十分捉えられていることを示している。

次に、この 3ω 成分の周波数依存性の測定を Au 膜に加え、Ge-Au 合金膜に対しても行い、その評価を行なった。その結果、Ge-Au 合金膜では、低温においても高い感度を有することに起因して、Au 膜では測定困難であった低温においても周波数依存性を精密に測定できることを確認した。これは極低温においても 3ω 法が十分機能していることを示している。しかしその一方で、高周波領域における周波数依存性がモデル計算から期待される熱応答のそれとは異なることが判明した。これは計画当初想定していなかった問題である。そこでこの原因を詳しく調べると、当初 Ge-Au 合金膜の抵抗値が極低温においても $2\text{ k}\Omega$ 程度とそれほど大きくないことから今回構築した回路の動作に与える影響は極めて小さいと判断していたが、実際にはそれが予想外に影響を与えていることが原因であることがわかった。そこで、V-I コンバータなどの回路の仕様を検討し、測定システムをより高いインピーダンスの膜にも対応できるように回路の再設計・再構築を行なった。

(3) 参照試料の熱伝導率測定によるシステムの評価・改良

本研究では、まず参照試料としてガラスを用いた熱伝導率測定を行い、構築した検出回路を含めたシステムの評価を行なった。参照試料であるガラスの熱伝導率は、あらかじめ真空中で定常法により測定し、それを参照データとした。そして、その参照データと 3ω 法により同条件（真空中）で測定した結果を比較することで構築したシステムの評価を行なった。

① 熱伝導率の温度依存性（参照データとの比較）

Au 膜を用いた 3ω 法では、 30 K 以下で温度センサーの感度が低下するため熱伝導率が測定困難になるが、Au 膜の代わりに Ge-Au 合金膜を用いることにより 3 K までの交流熱応答を捉えることが可能となり、その結果から熱伝導率を見積もることができた。その結果、 3ω 法により見積もった熱伝導率の温度依存性は、定常法で測定した結果を室温から最低温までほぼ再現できることが明らかとなった。しかしながら 10 K 以下の極低温で 3ω 法のデータと定常法のデータに振る舞いのわずかな違いが生じることがわかった。これは温度低下とともに交流熱の侵入長が増大し、試料サイズと同程度になってしまったためであると考えられる。

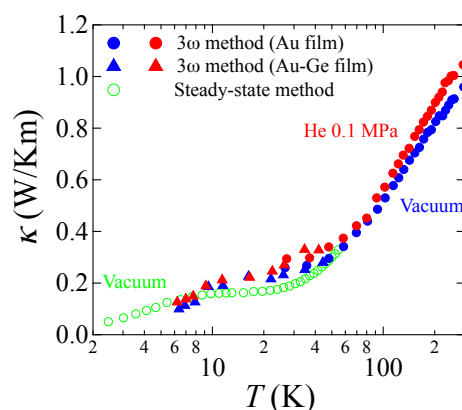


図 2 3ω 法で測定したガラスの熱伝導率

② 熱損失効果の評価

真空中における熱伝導率測定により、熱伝導率が従来の定常法の結果をほぼ再現することを確認できたため、次に圧力媒体中で問題となる熱損失の効果を評価するため、 3ω 法により 1 気圧 (0.1 MPa) のヘリウムガス中でのガラスの熱伝導率を測定し、真空中での結果と比較した。図 2 にその結果を示す。真空中の熱伝導率に比べ、He ガス雰囲気中でのガラスの熱伝導率は、全測定温度領域に渡って大きいことがわかる。これは交流熱の一部が He ガスへ流出したことが原因であると考えられる。ここで重要なのは、He ガス 1 気圧中であるにもかかわらず、その絶対値は真空中の熱伝導率と同程度であることである。従来の定常法では、真空度が僅かに低下しただけでも熱損失によって測定される熱伝導率の絶対値が 1 桁以上大きくなり、試料の熱伝導率の測定そのものができなくなる。このことを考えると、 3ω 法がいかに熱損失の効果が小さく、圧力下熱伝導測定の実現に有力な手法であるかが、この結果から明らかとなった。しかし、熱損失の効果が小さいとはいえ有限にあるため、試料の熱伝導率を得るには、熱損失の評価を行い、それを取り除く必要がある。 3ω 法では、試料が気体や液体などに囲まれている場合、単純にはその熱流に関する回路は試料と圧力媒体の並列回路とみなせる。このとき、得られる熱伝導率は、それぞれの熱伝導率の

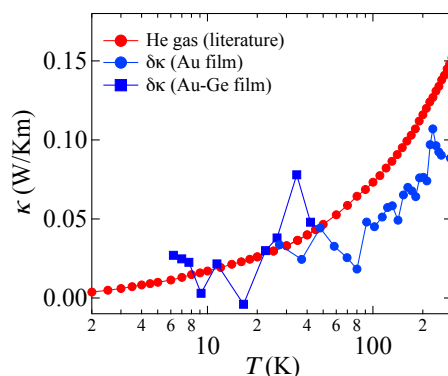


図 3 He ガスの熱伝導率と $\delta\kappa$

和で表される。したがって、圧力媒体の熱伝導率がわかっていれば、原理的にはそれを差し引くことで試料の熱伝導率を定量的に見積もることが可能となる。もしこれが正しければ、図2において、Heガス中と真空中の熱伝導率の差を取れば、それがHeガスの熱伝導率と一致するはずである。そこで両者の差 $\delta\kappa$,

$$\delta\kappa = \kappa(\text{He0.1MPa}) - \kappa(\text{Vacuum})$$

を見積もり、1気圧のHeガスの熱伝導率(文献値)と比較した(図3)。その結果、熱伝導率の差 $\delta\kappa$ は、実験精度を考慮すればHeガスの熱伝導率と同程度であることがわかった。このことから、3 ω 法において圧力媒体がある場合には試料と圧力媒体の並列回路とみなして解析することにより試料の熱伝導率を評価することが可能であることがわかった。

(4) 圧力セルを用いた熱伝導率測定

上述の通り、本手法では、圧力媒体中でも熱損失の効果は小さく、またそれを考慮して試料の熱伝導率も定量的に評価することが可能であることが明らかとなった。そこで、実際に圧力セルを用い、試料を圧力媒体中に入れた状態で測定を行ない、実際に圧力実験と同様の環境下でも測定が可能かどうか調べた。試料には銅酸化物高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶を用いた。温度センサーは、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶表面に SiO_2 薄膜を蒸着し絶縁したのちに試料表面に作成した。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の熱伝導率については、常圧の報告例が数多くあるため、その文献値と比較することが可能である。そこでまずは圧力セルに荷重をかけず常圧に近い状況で熱伝導率測定を行なった。

① 交流熱応答の周波数依存性

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ に対し、3 ω 成分の周波数依存性を測定した結果、高温領域ではガラスと同様の周波数依存性がみられた。しかし、温度を下げてゆくと徐々に熱応答の周波数依存性のうち低周波部分に非自明な異常が見られるようになった。これは、ガラスに比べ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の熱伝導率が大きいため、低温において熱の侵入長が試料サイズと同程度になり、試料のサイズ効果が見られるようになったためであると考えられる。実際、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の熱の侵入長を見積もると極低温で熱の侵入長が試料と同程度になることがわかった。このことから熱伝導率の大きい試料を測定する場合には、大きな試料を準備するか、熱の侵入長が試料サイズを超えないような周波数範囲で解析を行うといった注意が必要であることが明らかとなった。

② 熱伝導率の温度依存性

熱伝導率の温度依存性を測定した結果、測定精度に改善の余地があるものの熱伝導率は超伝導転移温度以下で急激に上昇し、より低

温でブロードなピークを示した後、最低温に向かって減少する振る舞いを確認した。この結果は、測定精度範囲内で定常法の結果(文献)と定性的に一致している。また、熱伝導率の絶対値に関しては、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の場合、試料依存性があるため一概には言えないが、少なくとも文献と同程度であることを確認した。さらに圧力を印加して同様に実験を行なったところ、常圧と同様に実験が行えることを確認した。その結果、0.5 GPa の圧力印加により、熱伝導率はわずかに変化するものの、温度依存性全体はほとんど変化しないことがわかった。この変化は優位であるかどうかは現時点では結論が難しいが、少なくともこれらの結果は、圧力下で熱伝導率の測定が可能であることを示している。圧力媒体の寄与の大きさなど、熱伝導率の定量的な議論は、現時点での測定精度では難しく、その為にはより精度を高めるための改良が今後の課題である。しかしながら上述の通り、これまで圧力下の熱伝導率がほぼ議論できなかったことを考えると、本研究により議論可能となったことの意義は極めて大きいと考えられる。

現在、以上の結果を論文にまとめると同時に、並行して、より高精度な測定ができるようさらなる改良を進めているところである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 2 件)

1. 村田一貴, 町田洋, 井澤公一, 北川健太郎, 辻本真規, 酒井明人, 中辻知, 四極子自由度をもつ $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ における圧力下ゼーベック係数測定, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016 年 9 月 21-24 日, 金沢大学 (石川県)
2. 吉田太地, 町田洋, 井澤公一, 北川健太郎, 島田祐樹, 長澤直裕, 鬼丸孝博, 高島敏郎, $\text{PrRh}_2\text{Zn}_{20}$ の電気抵抗率の圧力・磁場効果, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016 年 9 月 21-24 日, 金沢大学 (石川県)

[その他]

ホームページ等

<http://izawa.ap.titech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井澤 公一 (IZAWA KOICHI)
東京工業大学・理学院・教授
研究者番号: 90302637

(2) 研究協力者

福地 考平 (FUKUCHI KOHEI)