

# 多重極限下の比熱測定

阪大基礎工 小林 達生

はじめに

筆者は多重極限下の物性に興味を持ち、その最も単純かつ重要なマクロ測定の一つとして比熱測定を行っている。現在、筆者のグループで行われている比熱測定は強磁場 ( $H < 13\text{T}$ ) 低温 ( $T > 80\text{mK}$ ) 実験であり、圧力下 ( $P < 2\text{GPa}$ ) の測定については開発の段階にある。重い電子系については、特にその超伝導状態に興味を持って実験を行っている。

このtextではまず常伝導状態の比熱を復習した後、重い電子系の比熱について述べる。さらにその超伝導状態について筆者らの実験例を交えて考え、最後に極端条件下の比熱測定について実験的なことを述べる。従来の測定結果については、筆者の不勉強のために適切に参照できない所も多いと思われるが、その点についてはみなさんの指摘を仰ぎたい。

## 1. 常伝導状態の比熱

もっとも単純な例として、低温実験でよく用いられる構造材であるCuの磁場中比熱を考える。筆者のグループでは試料ホルダーにCuを使っており、測定データではこの寄与を実測により差し引いている。まず、zero磁場での比熱は図1(a)のように  $C/T - T^2$  プロットをすると直線で表され、次の式に従うことがわかる。

$$C = \gamma T + \beta T^3 \quad (1)$$

$$\gamma = \pi^2 k_F^3 / 3 \cdot \rho(\epsilon_F), \quad \rho(\epsilon_F) = 3N/h^2 k_F^2 \cdot m, \quad \beta = 12\pi^4 / 5 \theta_D^3 \cdot R \quad (2)$$

この式はFermi粒子系の金属で成り立つ一般式で、 $\epsilon_F$ はFermi energy、 $\rho(\epsilon_F)$ はFermi面での状態密度、 $k_F$ はFermi面での電子の波数ベクトル、 $m$ は電子の質量、 $\theta_D$ はDebye温度である。(1)式の第一項は電子系のFermi面からの寄与が  $T$  に比例する関数で、第2項は低温での格子比熱が  $T^3$  に比例することを示している。格子系については、特殊な場合を除いてDebye則に従い、低温では  $T^3$  の温度依存性を持つ。

磁場中 ( $H=10\text{T}$ ) では、図1(b)に示すように核比熱が低温で観測される。核スピン系は外部磁

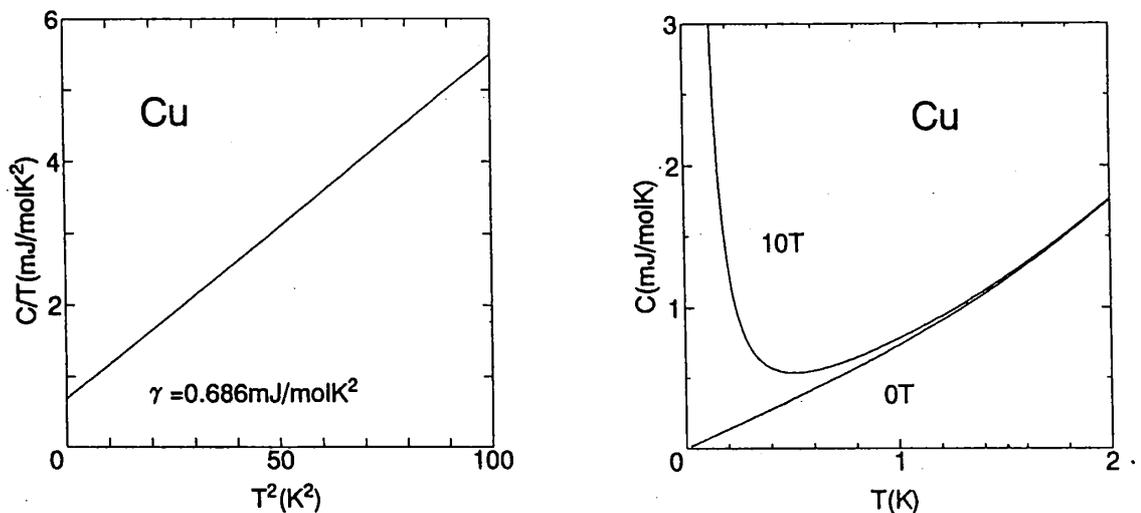


図1 (a) Cuのzero磁場での比熱。(b) Cuの磁場中比熱。低温強磁場中では核比熱が観測される。

場によってZeeman分裂し、Schottky型の比熱を示す。

$$C = R(\Delta/kT)^2 e^{\Delta/kT} / (1 + e^{\Delta/kT}) \quad (2 \text{ 準位系の場合}) \quad (3)$$

Cu核( $I=3/2$ )のZeemann分裂の大きさは $H=10\text{T}$ で $\Delta/k \sim 5\text{mK}$ 程度であり、希釈冷凍機を用いた通常の測定温度領域では $(\Delta/kT)^2$ の温度依存性を示し、強磁場中では $H^2$ に比例して増大する。低温磁場中での比熱測定ではこの核比熱のために測定精度が悪くなる。核比熱はzero磁場中でも磁気秩序状態、あるいは四重極分裂が大きい場合にも観測される可能性がある。

## 2. 重い電子系の比熱

図2に典型的な重い電子系である $\text{CeAl}_3$ の低温比熱を示す[1]。zero磁場での測定点は、低温領域で温度に比例した振る舞いをし、(1)式の第一項の係数 $\gamma = 1620\text{mJ/molK}^2$  (Cuの約2000倍) を与える。このことは、 $\text{CeAl}_3$ の電子系がFermi面上での状態密度 $\rho(\epsilon_F)$  が異常に大きなFermion系として記述されることを表している。低温では、伝導電子が局在性の強い $f$ -電子と混成し、Fermi面での状態密度 $\rho(\epsilon_F)$  が増大していると考えられる。また(2)式から、

$\rho(\epsilon_F)$  が大きいことは電子の有効質量 $m$ が大きいことを意味する。これが重い電子系と呼ばれる理由であり、低温比熱の大きな $\gamma$ は重い電子系において象徴的である。

磁場中における低温での比熱の上昇はAl核の核比熱と考えられている。また格子比熱については、その大きな電子比熱に比べて無視できるほど小さい。

重い電子は強い相互作用の存在を意味している。そのような系で低温まで磁気長距離秩序が起きない理由として次のようなシナリオが考えられている。

1. RKKY相互作用は、2つのスピンの積に比例しているので、Ceのようなスピン $1/2$ の系では、Gdなどのスピンの大きな系に比べRKKY相互作用は小さくなっている。
2. 近藤効果に対しては $f$ -電子が1個の時はHund則が効かず、 $f$ -電子の軌道縮退の全てのチャンネルを通してスピンを遮蔽することが可能で、近藤温度 $T_K$ は高くなる。結晶中では結晶場が存在するためこの効果は抑えられるが、 $T_K$ には高いenergy領域のプロセスも関与するので、ある程度軌道縮退の効果が残る。

これらのことから、RKKY相互作用でスピナーがオーダーしてしまう前に近藤効果が起こりスピナーが消失してしまうことが可能になる。

### 2.1 磁気転移

磁気長距離秩序が観測されている例を図3にあげる[2]。 $\text{CeCu}_2\text{Ge}_2$ と $\text{CeRu}_{2.16}\text{Ge}_2$ はそれぞれ反強磁性( $T_N=4.2\text{K}$ )および強磁性転移( $T_C=7\text{K}$ )による $\lambda$ 型の比熱異常を示す。それぞれCeをLaに置換した参照物質の比熱を実測、補正して格子比熱を差し引いてある。磁気転移のため、近藤効果は抑えられてしまって重い電子状態は観測されない。ただし、U系では後で取り上げる $\text{UPd}_2\text{Al}_3$ のように反強磁性転移を示した後に重い電子状態の超伝導転移を起こす例もある。

この例からも分かるように、一般に比熱測定から強磁性反強磁性の同定を行うのは難しい。

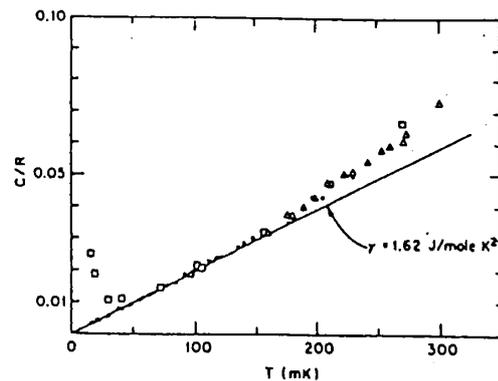


図2  $\text{CeAl}_3$ の低温比熱の温度変化。

●△:  $H=0$ , □:  $H=1\text{T}$

## 講義ノート

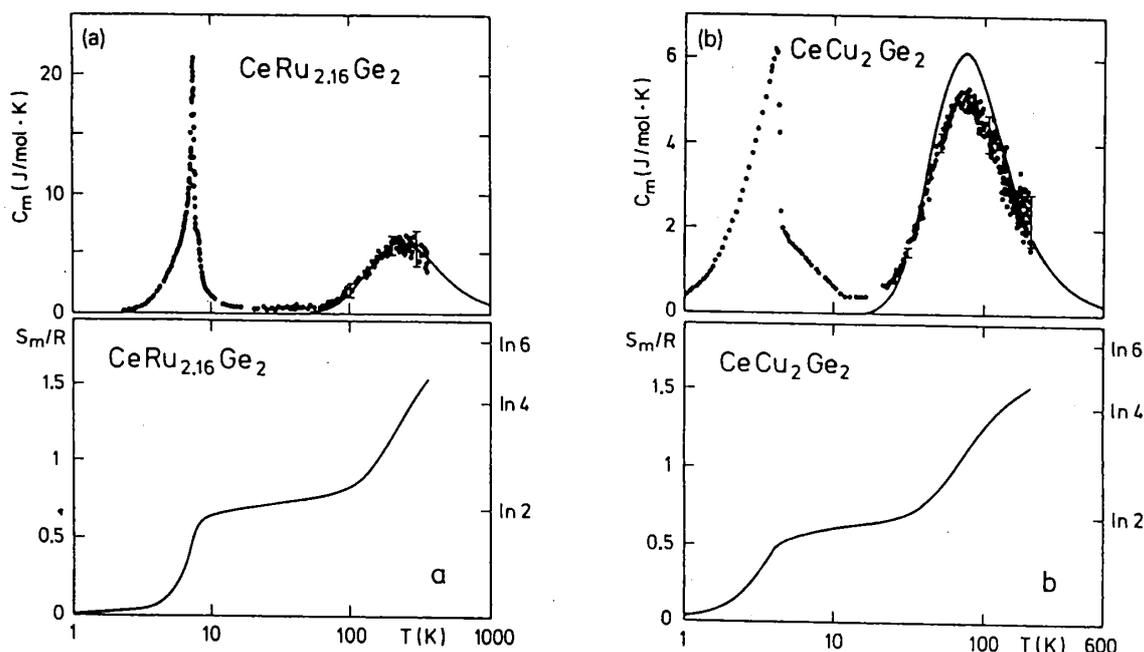


図3 (a)CeRu<sub>2.16</sub>Ge<sub>2</sub>と(b)CeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>における4f-電子の比熱とentropyの温度変化。

## 2.2 結晶場分裂

これらの物質では高温で結晶場分裂によるSchottky型の比熱異常が観測されている(図3)。Hund則によるCe<sup>3+</sup>の基底状態は六重縮退( $J=5/2$ )であり、結晶中では結晶場により3つのKramers doubletに分裂する。これはSchottky型の比熱異常( $\Delta=500$  and  $700\text{K}$  for CeRu<sub>2.16</sub>Ge<sub>2</sub>,  $\Delta=170\text{K}$  for CeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>)として観測される。これらの例では磁気転移と結晶場の効果が分離されて観測されており、entropyは磁気転移で $R\ln 2$ になり、高温では期待される $R\ln 6$ に向かっている。

この系よりc-f混成の大きいCeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>では、Schottky異常( $\Delta=360\text{K}$ )のすそが低温までのびて超伝導転移が起きている(図4)[3]。これはSchottky異常と近藤効果によるピーク( $T_K=13\text{K}$ )が重なったものと考えられている。CeCu<sub>6</sub>ではさらに $T_K$ と $\Delta$ の値が近くなり、これらが一つになったブロードな比熱異常( $T_K\sim 7\text{K}$ ,  $\Delta\sim 60\text{K}$  and  $80\text{K}$ )が観測されている[3]。これらの結果は先のシナリオを支持する例であるといえよう。

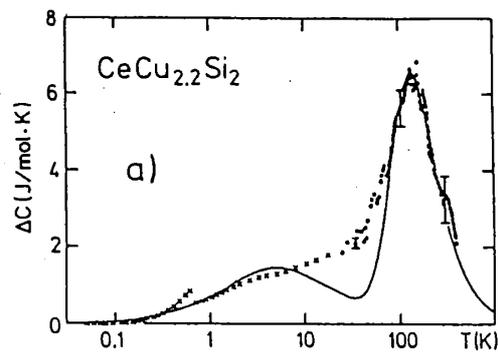


図4 CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>における4f-電子の比熱

## 3. 重い電子系の超伝導

いくつかの試料で、重い電子がさらに超伝導転移を示すことが発見され、従来のBCS超伝導体と異なる振る舞いが観測された。BCS超伝導体では電子-格子相互作用によってCooper pairが形成され、その波動関数の対称性はs-波でsingletである。そのためenergy gap ( $\Delta$ )は等方的で図5の実線に示すような状態密度を持つ。また $\Delta$ の温度変化は図6に示されるように $T\sim 0$ ではゆるやかであり、 $T\sim T_C$ では次式に従い急激にzeroになる。

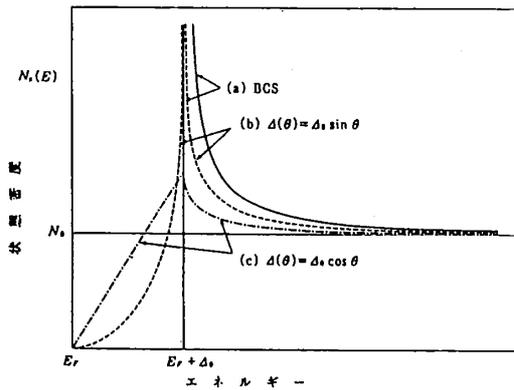


図5 超伝導状態における状態密度。(a)BCS *s*-波, (b)*p*-波 axial state, (c)*p*-波 polar state

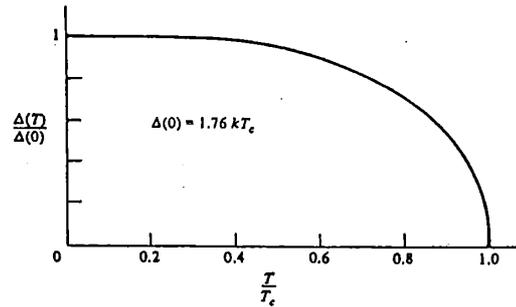


図6 BCS理論のenergy gapの温度依存性

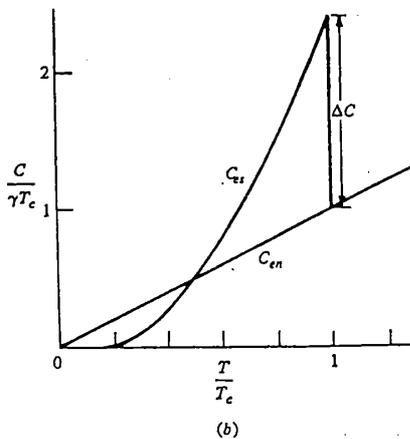


図7 BCS超伝導体の比熱の温度変化。

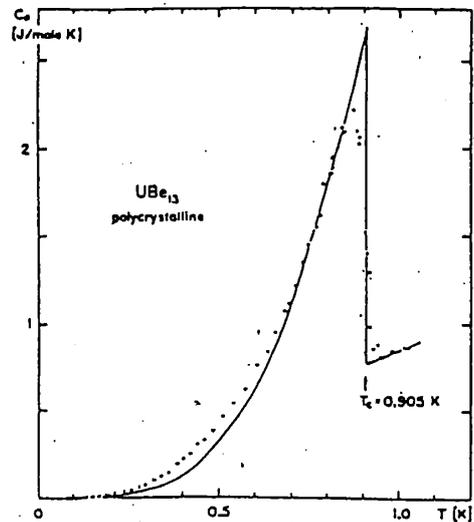


図8 UBe<sub>13</sub>の比熱の温度変化。実線は *p*-波超伝導としての計算結果。

$$\Delta(T)/\Delta(0) \sim (1-T/T_c)^{1/2}$$

このことから、定性的に低温では  $\exp(-\Delta/kT)$  の温度依存性が期待され、転移点  $T=T_c$  では  $\Delta C = 1.43 C_N$  ( $C_N$ は $T=T_c$ での常伝導状態の比熱) の比熱の飛びが得られる。(図7)

重い電子系の超伝導をUBe<sub>13</sub>の低温比熱(図8)を例に考える[4]。  $T=T_c$ での比熱の飛びは  $\Delta C = 2.5 C_N$ であり、異常に大きな値である。また温度変化については、この図からは明らかでないが $T^3$ に比例している。このべき乗の温度依存性は、単純な*s*-波の超伝導では説明できない。

*p*-波超伝導体では異方的な energy gap をもつ polar state と axial state の2つの状態が考えられる。 polar state ではFermi球の赤道上でgapがzeroになっており、 axial state では両極でgapがzeroになっている。これらの場合、状態密度は図5に示すようにgaplessであり、BCS超伝導体と異なり種々の物理量は低温でべき乗則に従うことが期待される。比熱とNMRの $T_1$ を例にあげる。

polar state:  $C \sim T^2, 1/T_1 \sim T^3$

axial state:  $C \sim T^3, 1/T_1 \sim T^5$

*d*-波の場合、energy gap はさらに複雑で、Fermi面上の点や線でgaplessとなる。しかし比

## 講義ノート

熱と $T_1$ の低温での温度依存性は、gapか点で消えているか線で消えているかに対応して、上に示した相関が期待される。 $UBe_{13}$ の場合、 $^9Be$ の $1/T_1$ は $T^3$ の温度依存性を持ち矛盾している[5]。また、他の系でも矛盾した温度依存性が報告されている。この点について、同じ試料を用いた比熱とNMR測定により、実験的にはっきりさせたいというのが筆者らの研究の1つの大きな動機である。

3.1  $UPd_2Al_3$ 

この系は反強磁性( $T_N=14K$ )と超伝導( $T_c=2K$ )が共存している系である。超伝導状態での低温比熱は $C=\gamma T+\beta T^3$ で表され[6,7]、NMRの $1/T_1$ の $T^3$ の温度依存性[8]と矛盾している。そこで筆者らは、実際NMR測定が行われた試料について比熱測定を行った。その結果(図9)、この試料の比熱は $0.3K<T<1K$ で $C=\alpha T^2$ の温度依存性を示し、その係数 $\alpha$ についても $T_1$ の温度変化から求めた状態密度の結果と定量的に一致した。これから $UPd_2Al_3$ の超伝導状態は線上でgaplessであると考えられる。低温での比熱上昇は反強磁性秩序による核比熱では説明できない。

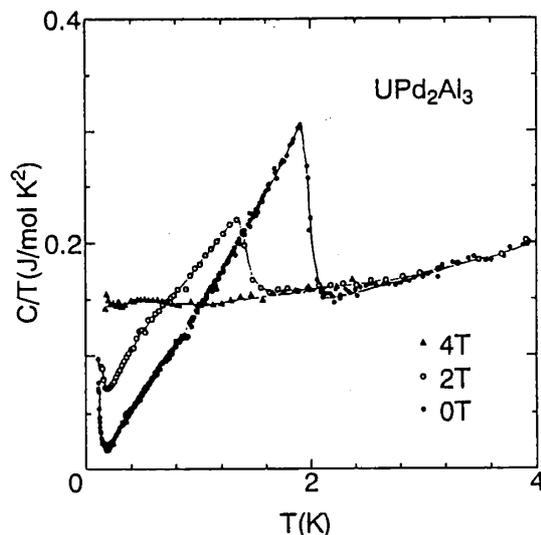


図9  $UPd_2Al_3$ の磁場中比熱の温度変化。

3.2  $CeCu_2Si_2$ 

$CeCu_2Si_2$ はCe系で唯一の重い電子系の超伝導体( $T_c=0.7K$ )であると考えられている。(他の

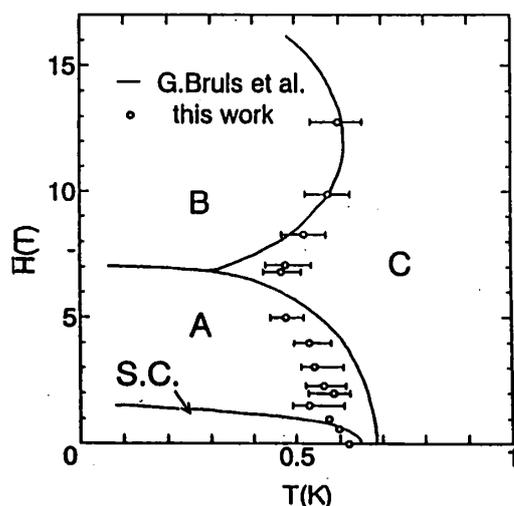


図10  $CeCu_{2.05}Si_2$ の $H-T$ 相図。実線は熱膨張、弾性定数から求められた相境界。

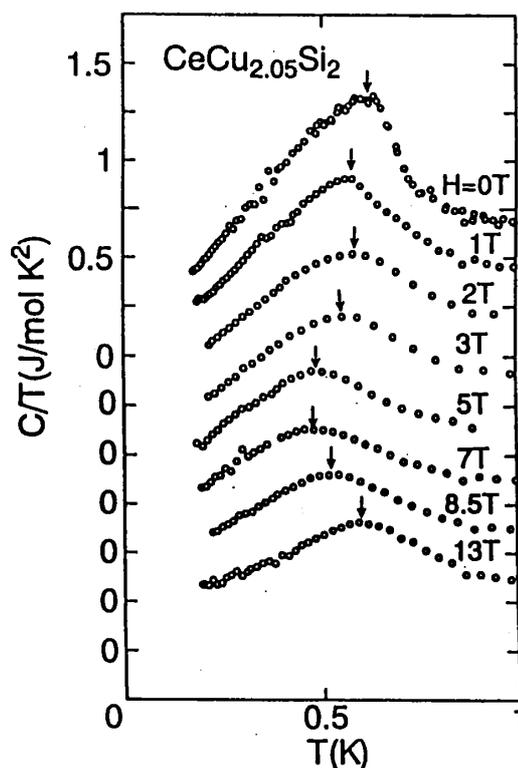


図11  $CeCu_{2.05}Si_2$ の磁場中比熱。異常磁性を反映した比熱異常が観測された。

Ce化合物の超伝導体は $\gamma$ が小さい。)この系は $C \sim T^2$ ,  $1/T_1 \sim T^3$ であり線上でgaplessであると考えられている。筆者等の研究の動機はその異常磁性にある。この異常磁性は、NMR[9]、磁気抵抗[10]、 $\mu$ SR[11]で観測されており、 $H$ - $T$ 相図(図10)に示すように異常磁性相Aの中に超伝導状態が存在することが分かっている[12]。NMR測定より異常磁性を示すことが確認されている試料 $\text{CeCu}_{2.05}\text{Si}_2$ について比熱測定を行った。[13]

13Tまでの磁場中比熱の結果を図11に示す。まず特徴的なことは $T_c$ での飛びがブロードであること、そして $H_{c2}=2\text{T}$ 以上の磁場をかけてもブロードな比熱異常が残ることである。これから、このブロードな比熱異常は異常磁性によるものであると推測できる。またその比熱異常は磁場中で低温側にシフトして、 $H=7\text{T}$ で最小値をとりさらに強磁場側では高温側に動いていく。図10にこの様子をプロットし、時を同じくして行われたBrulsらの弾性定数、熱膨張係数で求められた相図[14]を示す。これらの実験から、強磁場磁性相Bの存在が明らかになった。比熱から分かることはその磁性相が単純な長距離秩序状態でないことである。Brulsらは磁性相Aと超伝導相について共存していないと主張している[14]。さらに低温での比熱測定( $H=0$ )を行い、磁性の寄与(電子比熱、核比熱)が存在するか興味が残されている。また、この磁性と超伝導はCeとCuの比に敏感であることが知られており、圧力効果にも興味を持たれる。

### 3.3 $\text{UPt}_3$

図12にみられるように、 $\text{UPt}_3$ における最も顕著な特徴は2段の超伝導転移である( $T_{c1}=0.53\text{K}$ ,

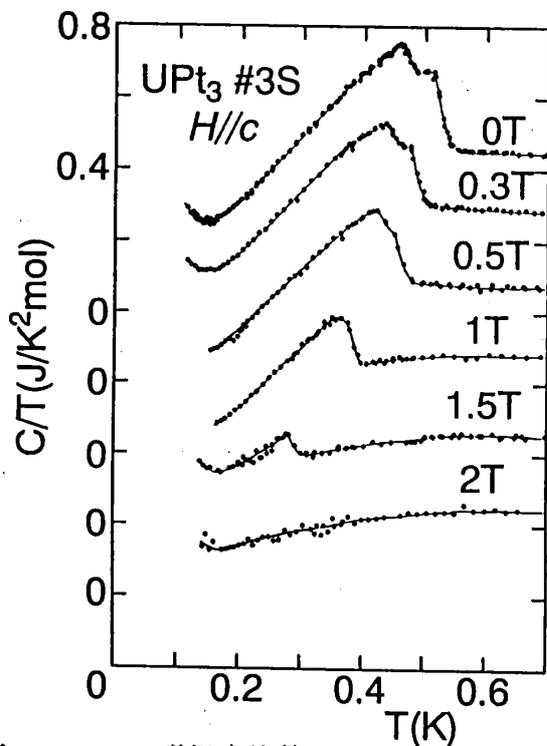


図12  $\text{UPt}_3$ の磁場中比熱。

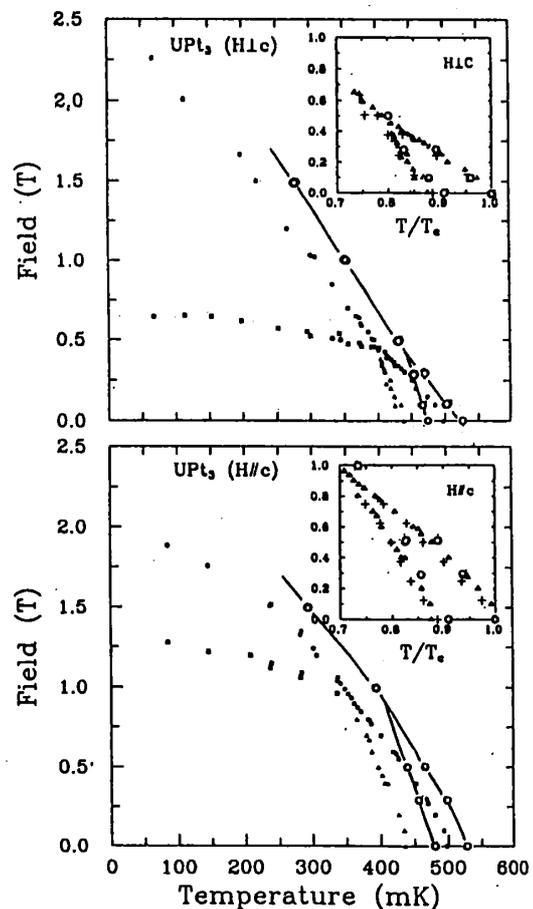


図13  $\text{UPt}_3$ の $H$ - $T$ 相図。■, ●, ▲: 音速測定  
+: 比熱 (other group)、○: our data

## 講義ノート

$T_{C2}=0.48\text{K}$ ) [15,16]。これは $p$ -波(triplet)の内部自由度から現れるものと考えられており、 $\text{UBe}_{13}$ にThを置換した系でも観測されている。比熱と音速測定から求められた超伝導相の $H$ - $T$ 相図を図13に示す[17]。超伝導相は4つの相からなり、特徴的な四重臨界点を持つことが知られている。同様の結果が熱膨張の実験からも得られている[18]。筆者らの比熱測定から求められた転移点を図13にプロットし比較してみると、良く再現されていることが分かる。

また中性子散乱の結果、この系では $T_N=5\text{K}$ で反強磁性秩序状態に転移すると報告されている[19]。この磁気秩序は圧力下で消滅することが報告されており、それと2段転移の関連から、その $P$ - $T$ - $H$ 相図に興味を持たれる。既に実験例[19-21]はあるが、まだconsistentな結果が得られていない。筆者らに課せられた課題である。

低励起状態については、 $T<0.1\text{K}$ で比熱が上昇するため明らかでないが、これより高温側では $T^2$ の温度依存性があり $\gamma\sim 0$ である。低温での比熱上昇は他のグループでも確認されている[22,23]が現時点ではミステリーであり、これが明らかになって初めて正確な低励起状態についての議論ができると考えている。

#### 4. 多重極限下の比熱測定

筆者のグループでは断熱法で実験を行っている。原理はごく単純である。まず、試料系(試料、保持板、ヒーター、温度計)を外界と断熱状態に保ち、わずかのヒートリークに対してはサブヒーターで補償を行う。メインヒーターで系をパルス的に加熱した後での系内部での熱平衡への過程を観測し、系に加えたジュール熱が100%有効に使われたときの系の温度上昇を見積もる。比熱測定の詳細については、和田信雄氏の解説[25]があるので参照されたい。ここでは測定におけるいくつかの重要な点について低温、強磁場、高圧の各項目ごとに触れたい。

##### 4.1 低温

###### ○温度測定について

比熱測定では、温度計の校正が重要であることは言うまでもない。筆者は $0.3\text{K}$ 以上の温度では市販の校正済みGe抵抗温度計を用いている。それより低温では、CMNの帯磁率[26]をNBSの超伝導温度定点[27]を用いて温度校正し、それを用いてさらにGeあるいはCarbon抵抗温度計を温度校正する。Ge抵抗温度計は金属製の容器の中に宙ぶらりんになっており、低温になると熱接触が極端に悪くなる。したがってこの温度領域ではCarbon抵抗が適している。この場合、端子と素子の接続がヒートサイクルで劣化する場合があります、いくつかの素子を予めチェックして良いものを使う。また取り扱いの際、素子と端子の接続部分に力が加わらないよう、予め補強しておくなどの工夫をしたほうがよい。どちらの温度計を使う場合も、リード線を試料ホルダーに熱的にきっちりアンカーすることが重要である。

抵抗測定には抵抗ブリッジ(AVS、RV-Electronics社)を用いる。(最近のAVSは良くなっているかもしれないが)0.1K以下の低温ではリード線に乗るノイズのために素子の発熱が起きる。これはクライオスタット上部(室温部)の端子の接続部分にノイズフィルター(NFM61、村田)を入れることで解決される。

###### ○ヒートスイッチについて

図14に $^3\text{He}/^4\text{He}$ 希釈冷凍機の比熱測定部を示す。熱スイッチとしてメカニカルヒートスイッチを用いている。メカニカルスイッチの難点は、試料を断熱状態にするときに試料系が振動

し発熱が起きる点である。これを緩和するためには、できるだけスムーズに動作するスイッチを作ることと試料ホルダーをきっちり固定することが重要である。

実験は断熱状態で行われるが、実際はわずかのヒートリークが存在する。ここで mixer に熱を奪われる状態にセットすることが重要である。そのために全てのリード線は mixer にきっちりアンカーし、輻射シールドをとりつけてある(図14)。そうすることで、スイッチを離れた後しばらく待ってやれば、より低温からの実験が可能になる。U系など自己発熱がある物質を冷やすときには、mixer と試料ホルダーの間の断熱を少し悪くしてやればよい。もちろん試料の熱緩和時間が十分短いことが前提である。

また、希釈冷凍機で使える熱スイッチとして超伝導スイッチがある。これは超伝導状態と常伝導状態の熱伝導度の違いを利用したもので、スイッチの on/off は磁場で行う。スイッチの材料としては、転移温度と臨界磁場が適当な Sn ( $T_c=3.7\text{K}$ ,  $H_c=3050\text{Oe}$ ) か In ( $T_c=3.4\text{K}$ ,  $H_c=2930\text{Oe}$ ) を用いる。利点としては、スイッチの on/off 時のヒートアップがないことと手軽に mixer に取り付けられる点が挙げられる。弱点は、測定の上限が超伝導転移温度で決まる(実際には  $T_c/2 \sim 1.5\text{K}$  程度まで)ことと、試料の比熱の大きさによってスイッチの太さを変えて熱伝導を制御する必要があることである。

## 4.2 強磁場

市販されている超伝導 magnet は良くできていて、20T までの磁場が比熱測定には十分な安定度、均一度で手に入れることができる。比熱測定で唯一しかし重大な問題になるのは、抵抗温度計の磁場変化である。筆者のグループでは compensation coil 付の超伝導 magnet を用いており、磁場が打ち消されている場所に温度計を付けることで、抵抗の磁場変化から逃げている(図14)。compensation coil のない magnet を使う場合は、測定するそれぞれの磁場値で温度計を校正しておく必要がある。この場合、磁場変化の少ない温度計( $\text{RuO}_2$ 等)を使うほうがベターであろう。

低温強磁場実験では、前述したように核比熱が問題になる。筆者らは試料ホルダーとして

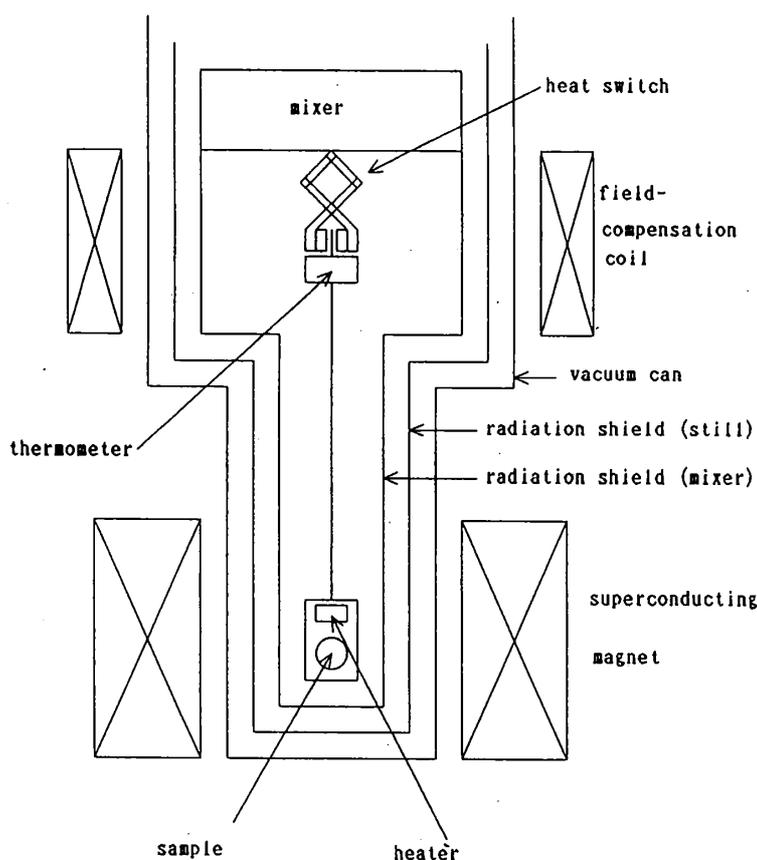


図14  $^3\text{He}/^4\text{He}$ 希釈冷凍機の比熱測定部。

## 講義ノート

Cuを用いているが、その核比熱のために測定精度が悪くなる。改善すべき点である。また磁場スweepの際の発熱を防ぐために、輻射シールド(mixer)にはスリットが入っている。

## 4.3 高圧

低温で高圧実験を行う場合、その手軽さからクランプ型の圧力セルを用いるのが便利である。現在ピストン-シリンダー型のセルを用いた比熱測定を行うべく準備中である。セルを十分に冷却するため、材質はCu-Beを用いている。一般的にこのタイプのセルで1GPa程度の圧力が発生可能で、それ以上の圧力を発生させる場合はシリンダーの材質を変えたりする工夫が必要だろう。

比熱測定では圧力セルごと比熱を測定して試料以外の比熱を実測により差し引くために、圧力セルの比熱を試料と同程度まで小さくする必要がある。また低温では通常用いられる液体の圧力媒体は熱伝導が悪いと考えられ今後の大きな課題である。

## 4.4 測定値について

断熱法は絶対値を測定できる方法である。といっても、断熱状態が理想的でないために試料ホルダー内に温度勾配が存在すれば、測定値に誤差がでてくる。また、温度計の校正についてはその微分が比熱の値に効いてくるため精度の高い校正が必要である。経験的には、これらの理由で簡単に数%の測定誤差がでてくる。そのときはリファレンスとしてCuのブロックを測ってみよう。理科年表にのっている $\gamma$ が観測されればOKだし、磁場中ではCu核の核比熱が観測されるはずである。

## 参考文献)

- [1] K.Andres, J.E.Graebner and H.R.Ott, Phys.Rev.Lett.35(1975)1779.
- [2] N.Grewe and F.Steglich, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 14(1991)343.
- [3] H.Rietschel *et al.*, J.Magn.Magn.Mater.76&77(1988)105.
- [4] H.R.Ott, H.Rudigier, Z.Fisk and J.L.Smith, Phys.Rev.Lett.50(1983)1595.
- [5] D.E.MacLaughlin *et al.*, Phys.Rev.Lett.53(1984)1833.
- [6] R.Caspary *et al.*, Phys.Rev.Lett.71(1993)2146.
- [7] T.Sakon, Dr.thesis (Tohoku Univ.)
- [8] H.Tou *et al.*, J.Phys.Soc.Jpn.64(1995)725, Y.Kitaoka *et al.*, Physica B206&207(1995)55.
- [9] H.Nakamura *et al.*, J.Magn.Magn.Mater.76-77(1989)517; J.Phys.Condens.Matter 4(1992)473, Y.Kitaoka *et al.*, Physica B206&207(1995)55.
- [10] U.Rauchschwalbe *et al.*, J.Magn.Magn.Mater.63-64(1987)347.
- [11] Y.J.Uemura *et al.*, Phys.Rev.B39(1989)4726.
- [12] M.Lang *et al.*, Phys.Scripta T39(1991)135.
- [13] T.C.Kobayashi *et al.*, Physica B206&207(1995)600.
- [14] G.Bruls *et al.*, Phys.Rev.Lett.72(1994)1754.
- [15] R.A.Fisher *et al.*, Phys.Rev.Lett.62(1989)1411.
- [16] R.A.Hasselbach *et al.*, Phys.Rev.Lett.63(1989)93.

- [17] S.Adenwalla *et al.*, Phys.Rev.Lett.65(1990)2298.
- [18] N.H.van Dijk *et al.*, Phys.Rev.B48(1993)1299; J.Low Temp.Phys.93(1993)101.
- [19] G.Aeppli *et al.*, J.Magn.Magn.Mater.76&77(1988)385.
- [20] M.Boukhny, G.L.Bullock, B.S.Shivaram and D.G.Hinks, Phys.Rev.Lett.73(1994)1707.
- [21] N.H.van Dijk, A.de Visser, J.J.M.Franse and L.Taillefer, Physica B 199&200(1994)159.
- [22] M.Sieck, H.v.Lohneysen, L.Taillefer, Physica B 206&207(1995)603.
- [23] E.A.Schuberth, B.Strickler and K.Andres, Phys.Rev.Lett.68(1992)117.
- [24] J.P.Brison *et al.*, Physica B199&200(1994)70.
- [25] 和田信雄、固体物理24(1989)757.
- [26] J.E.Gaebner, Rev.Sci.Instrum.46(1975)571.
- [27] D.L.Martin, Rev.Sci.Instrum.46(1975)1670.

なお重い電子系一般について「重い電子系の物性」(平原榮治)、「遍歴電子系の磁性と超伝導」(川畑有郷、安岡弘志編)を、BCS超伝導については「超伝導現象」(Tinkham)を参考にした。