

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成18年度
修士論文

高磁場下におけるグラファイト上2次元ヘリウム3
の熱容量測定

2007年1月30日提出

指導教員：石本英彦教授



56134 夏目 恭平

目次

1	序論	2
1.1	グラファイト吸着基盤	3
1.2	グラファイト上に吸着した2次元 ³ Heの状態相図	5
1.3	4/7整合相	7
1.4	4/7相近傍面密度領域	10
1.5	本研究の目的	13
2	実験装置	14
2.1	希釈冷凍機	14
2.2	熱容量測定装置	16
2.2.1	試料セル	16
2.2.2	熱容量測定用ヒーター	20
2.2.3	熱スイッチ	20
2.2.4	試料用圧力計	21
2.3	温度計	23
2.3.1	炭素抵抗温度計	23
2.3.2	CMN 帯磁率温度計	24
2.3.3	³ He 融解圧温度計	27
2.3.4	超伝導温度定点素子 (SRM 768)	29
3	実験方法	31
3.1	試料の準備方法	31
3.2	熱容量測定法	33
3.2.1	断熱ヒートパルス法	33
3.2.2	緩和法	35
3.3	アデンダ熱容量の測定	39
4	実験結果と考察	40
4.1	正常 Fermi 流体領域	40
4.2	4/7 相近傍面密度領域	41
5	結論と今後の課題	46
6	謝辞	47

1 序論

強相関電子系の示す物性の理解という問題は高温超伝導、様々な磁気相転移、重い電子など多彩な現象に関連した物性物理学の基本問題であり、古くから精力的な研究が行われてきた。特に2次元層状物質では、金属絶縁体転移近傍の多体電子系が高温超伝導などの魅力的な電子状態を示すことから、近年盛んに研究されている。

本研究の対象であるグラファイト上に吸着した ^3He 単原子層は理想的な2次元Fermi粒子系であると考えられている。その状態は、吸着する ^3He の低面密度側から順に、Fermi流体相、下地に対する整合相、不整合固相と変化することがわかっている。最近吸着第2層で低密度のFermi流体相から、固体的な性質を持つ4/7整合相とよばれる整合相への相転移がMott-Hubbard型の量子局在転移として理解できるとする主張がなされている [1]。このことに関連して、そもそも3次元バルクの液体 ^3He がMott転移寸前の“almost localized”な状態にあるという議論が以前よりなされていた [2]。この場合、系に仮想的な格子点を仮定してHubbardモデルを適用するという点で、その妥当性は必ずしも自明でない。ところが、グラファイト上に吸着した2次元 ^3He 系の場合は、実際に下地の原子層が作る周期的吸着ポテンシャルによって用意された現実の格子点に束縛されて局在するのであるから、Mott-Hubbard転移のシナリオは自然である。またこの系の特色として、非常に純度の高い試料を容易に実現することができ、かつ電子系の諸物質と異なりdisorderを一切導入すること無しに、粒子密度すなわちキャリア濃度を広範囲に変えることが出来る点がある。この意味で、グラファイト上の2次元 ^3He 系は2次元強相関Fermi粒子系のモデル物質として理想的であり、非常に興味深い系である。

さらに最近、吸着第2層において熱容量のより詳細な面密度依存性の測定が行われ、4/7整合相の近傍面密度領域で、零点空格子（ホール）がドーブされたMott局在相という新しい量子相の実現が示唆されている [3]。この相は1 mK付近のピークと数十 mK付近のなだらかなピークという二つのピークの特異な共存によって特徴付けられる。本研究ではこの特異な状態の正体、性質を探るためこの熱容量のピークの共存状態が、磁場の印加 ($B \leq 9.0$ T) によってどのように変化をするかを調べる。

1.1 グラファイト吸着基盤

我々が吸着基盤として用いるへき開性グラファイトは、グラフォイル (Grafoil) [4] という商品名の、へき開面を多数内包したグラファイトである。グラファイトは、炭素原子が図1に示すようなハニカム格子の2次元的な結晶構造で層状に積み重なったものである。2次元平面内の最近接原子間距離は0.142 nm であり、また面間の距離は0.337 nm である。

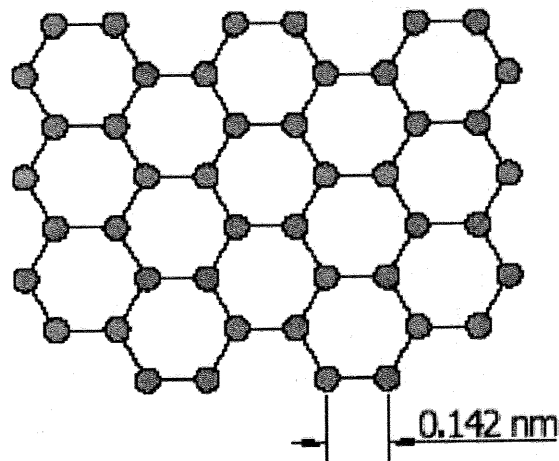


図 1: グラファイトの構造

グラフォイルの単結晶の大きさは散乱実験から約 10 ~ 20 nm であることがわかっており [5]、この大きさにわたり原子レベルで平坦な吸着表面が得られる。単結晶の2次元平面同士がなすモザイク角は $\pm 15^\circ$ 程度に収まっており、へき開の頻度は c 軸方向に 30 層に 1 回程度で、単結晶の厚みは約 10 nm 程度である。グラフォイルの模式図を図2に示す。1 K 以下におけるグラフォイルの熱伝導度は低く、面内方向で 1 mW/mK 以下、面に垂直方向ではさらにこれより 2 桁小さい [6]。このため銀もしくは銅フォイルに熱圧着して熱リンクとする方法が一般にとられている。実際、この方式の熱リンクを用いた試料が核断熱消磁冷凍法によって冷却され、グラファイト上 ^3He 一層目の常磁性相の磁化測定から、10 μK 程度まで冷却可能であることが確認された [7]。我々の最低測定温度は 7 mK なので、この方式を用いれば問題なく冷却できると考えられる。

グラファイト表面に垂直方向の He 原子-グラファイト基盤間の吸着ポテンシャルを図3に示す [8]。吸着ポテンシャルが最も深い部分はハニカム構造の六角形の中心部で -200 K 程度である。図の右側の縦軸上に示された矢印は吸着した ^3He 、 ^4He のエネルギー準位を表している。吸着した ^3He 原子の基底状態と第1励起状態のエネルギーはそれぞれ -136 K、-63 K であり、極低温において励起状態を考慮する必要は無い。すなわち ^3He 原子の

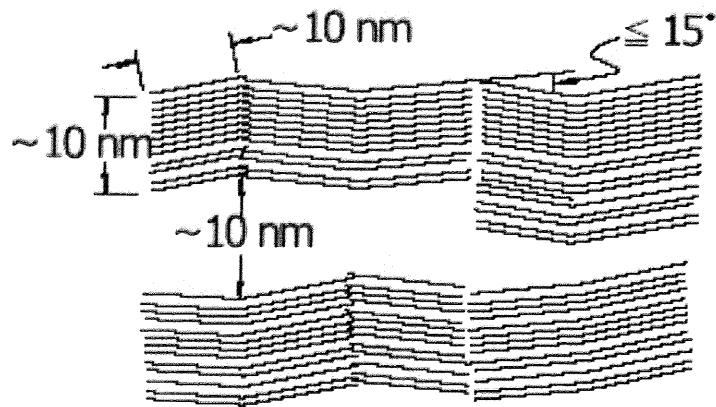


図 2: グラフォイルの模式図

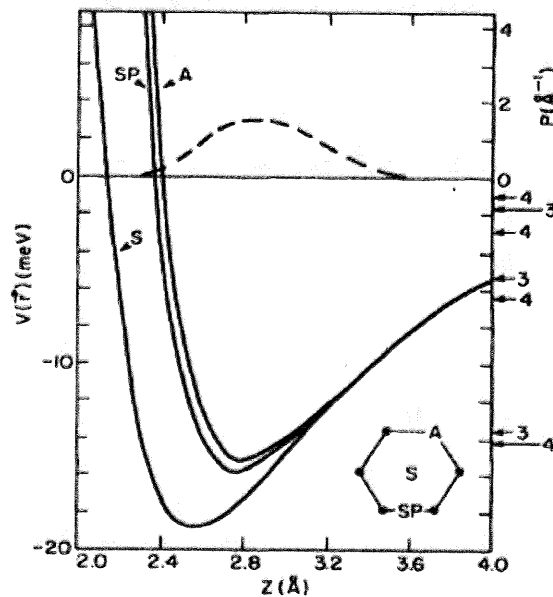


図 3: He 原子-グラファイト基盤間の吸着ポテンシャル。破線は吸着したヘリウム原子の基底状態の存在確率。右側の軸上に示された矢印は ^3He 、 ^4He のエネルギー準位を表している。

運動は完全に 2 次元面に制限され、 ^4He 原子についても同様である。図の破線はヘリウム原子の基底状態の存在確率を表している。1 層目 ^4He 原子は、基底状態においてグラファイト表面から約 0.29 nm の場所に存在し、グラファイトの格子構造を反映した振幅約 10 K の周期ポテンシャルを感じる。図 4 は、その周期的ポテンシャルを表した図である。吸着第 2 層以降ではこの周期的ポテンシャルの振幅は急速に減少するので、その存在は無視できる。

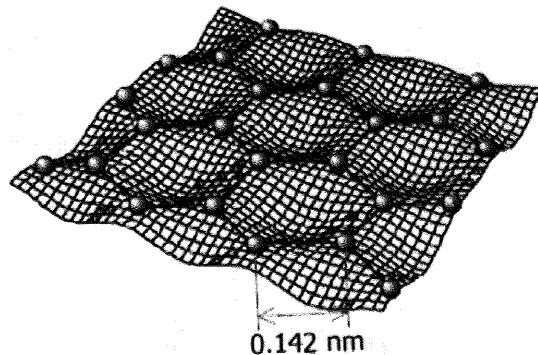


図 4: 最も存在確立が大きい、グラファイト表面からの距離が約 0.29 nm での吸着ポテンシャルを表した図。He 原子はグラファイトの格子構造を反映した振幅約 10 K の周期ポテンシャルを感じる。

1.2 グラファイト上に吸着した 2 次元 ^3He の状態相図

グラファイト表面上に物理吸着した He 原子は、吸着量の増加とともに 1 層目から層毎に成長していく。0.6 K での ^4He の等温吸着圧力測定では層完了を特徴づけるステップが見られ、少なくとも 7 層までは層構造を作ることが明らかになっている [9]。

2 層目まで ^3He 原子を吸着させた場合 1 層目は固相を形成し、層間の粒子の交換はほとんど起きず [10]、2 層目に対して 1 層目は不活性な基盤として振る舞うことがわかっている [11]。1 K 以上での比熱測定から、1 層目、2 層目共に ^3He 原子を吸着させた場合の状態相図として図 5 が提案されている [12]。

第 2 層目の低面密度領域は一様な流体相であり、Fermi 流体理論によって理解されている。したがって、Fermi 縮退温度 (数百 mK) より十分低温では温度に比例する熱容量 [12]、温度に依存しない帯磁率 [16] が観測されている。また面密度が増加すると準粒子間の相互作用の増大に伴って、有効質量 (m^*) と帯磁率の増加が見られる。

面密度を増すと、熱容量と帯磁率に固体の形成を示す振る舞いが見られる [12], [16]。この相は下地である 1 層目の He 原子に整合した相がであると考えられ、面密度は 1 層目の面密度の $4/7$ になっていることから $4/7$ 整合相と呼ばれている [17]。 $4/7$ 整合相についての詳細は次節で述べる。面密度を増加していくと 3 層目にも He 原子が吸着され始め、さらに増すと 2 層目は 1 層目の He 原子に対して不整合な固相になる。 $4/7$ 整合相と不整合相の間の構造はいまだはっきりしたことは分かっていない。

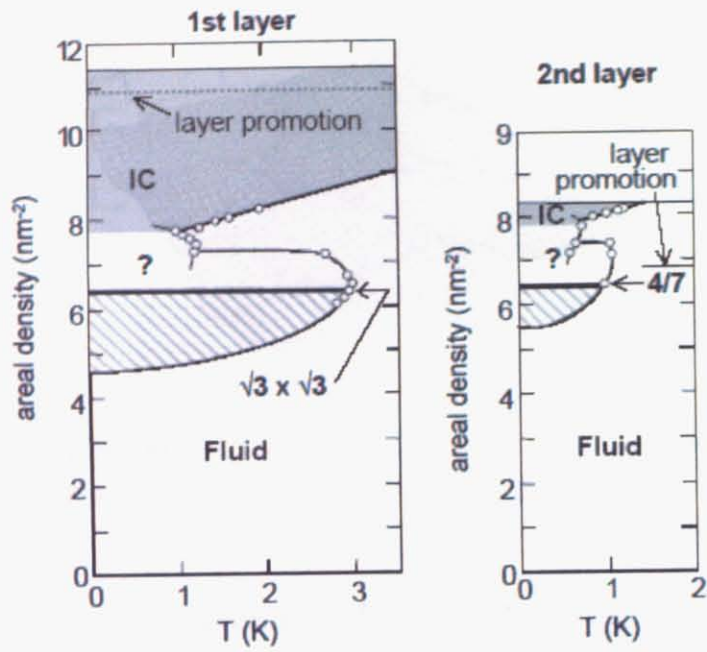


図 5: グラファイト上に吸着した³Heの状態相図。ICは不整合固相を表す。2層目の整合相の低面密度側の斜線部が、本研究で測定する領域である。

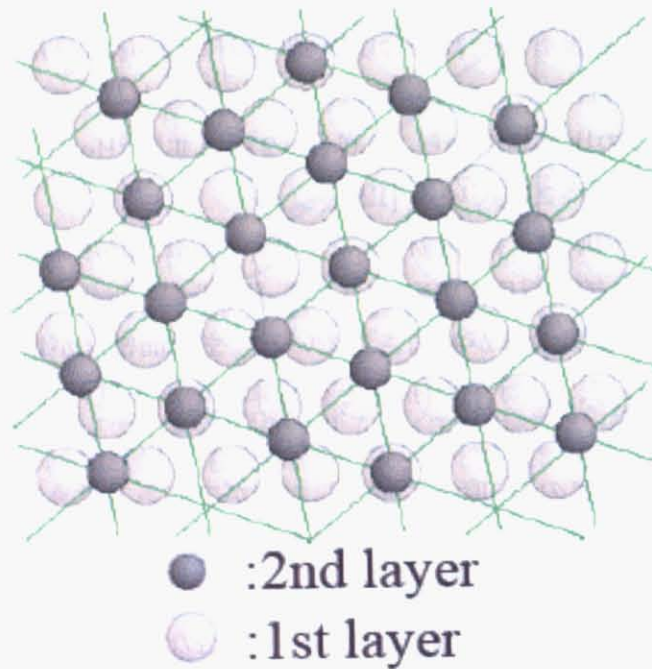


図 6: 4/7 整合相。第1層のHe原子に対する整合相である。

1.3 4/7 整合相

4/7 整合相の構造を図 6 に示す。この整合相の存在を示す中性子散乱などによる直接的な実験は行われていないが、Abraham らの数値計算の結果 [18] から安定な相だと考えられている。また、下地となる 1 層目を、 ^3He とは面密度の異なる ^4He や HD 2 層に置き換えた場合でも、下地に対してほぼ 4/7 の面密度で局在スピン系が形成されることが分かっている [19] [20]。下地の面密度は、HD 2 層 ($^3\text{He}/\text{HD}/\text{HD}/\text{gr}$)、 $^3\text{He}(^3\text{He}/^3\text{He}/\text{gr})$ 、 $^4\text{He}(^3\text{He}/^4\text{He}/\text{gr})$ の順に大きくなり、それぞれ 9.1、11.4、12.0 nm^{-2} である。すなわちこれは下地により 4/7 整合相の格子間隔を制御できることを意味している。He 原子にはハードコア斥力があるので、格子間隔が小さくなるほど交換相互作用が小さくなる。

4/7 相の磁性は多体交換相互作用 (MSE) モデルによって理解されると考えられている。 ^3He 原子はハードコア斥力を持つため、粒子の交換の過程で周囲を大きく押しよける必要があり、2 体の交換より 3 体、4 体で循環的に交換する多体交換が重要な寄与を持つ。多体交換ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \sum_n J_n (-1)^n P_n \quad (1)$$

で記述される。ここで P_n は n 体の置換演算子、 $J_n (\geq 0)$ は n 体交換の相互作用定数である。Fermi 粒子の場合、偶数体の交換には反強磁性的な相互作用が、奇数体の交換には強磁性的な相互作用が働く事が知られている [23]。有限系の厳密対角化法による計算から、MSE モデルでは、 J_n の大きさによっては 2 つの異なる基底状態が存在することが、Misguish らによって予想されている [24]。2 つの基底状態とは、強磁性的な相互作用が強い場合の強磁性的にオーダーした状態と、反強磁性的な相互作用が強い場合の状態である。特に後者においては、 $T = 0$ であってもいかなる長距離秩序の兆候も確認されず、スピングャップを伴った量子スピン液体状態と考えられている。彼等によって理論的に求められた相図を図 7 に示す。高温の熱容量や帯磁率測定から実験的に求められる交換相互作用はこの相図上、量子スピン液体状態の領域に位置している。

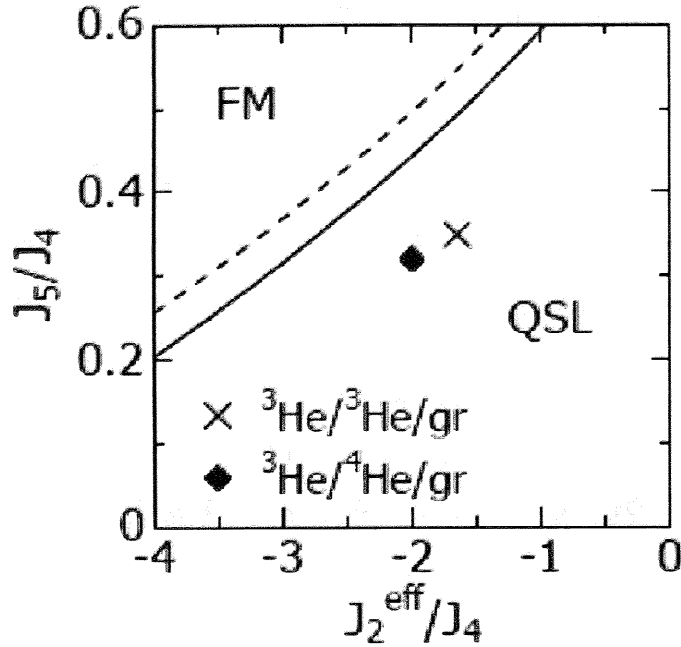


図 7: MSE モデルの基底状態に対する有限サイズ (19 スピン) 厳密対角化計算から求められた磁気相図 [24]。 J_n は n 体の交換相互作用を表す。実線 (破線) において $J_6/J_4 = 1.0$ ($J_6/J_4 = 0.8$) の場合に $T = 0$ での強磁性 (FM)、量子スピ液体 (QSL) 間の量子相転移が起こる。図中の \times , \blacklozenge はそれぞれの系において実験的に求められた 4/7 相の交換相互作用の位置 ($^3\text{He}/^3\text{He}/\text{gr}$ [25], $^3\text{He}/^4\text{He}/\text{gr}$ [26])。

Ishida 等によって測定された 4/7 相の熱容量の実験結果 [21] を図 8 に示す。最低温度 (90 μK) に至るまで有限温度相転移を示唆するような比熱異常は観測されず、フラストレーション系に特有のなだらかなダブルピーク構造が見られた。また低温側のピーク以下の領域 ($T \leq 0.3 \text{ mK}$) で、熱容量の温度依存性は温度に比例している。測定された温度範囲で既に全スピントロピー ($k_B \ln 2$) が観測されているので、これ以上低温での比熱異常はないと考えられる。二つのピークのうち、2 mK 付近の高温側のなだらかなピークはスピンの短距離秩序の成長に対応していると考えられている。また低温側のピークは数多くの低エネルギー励起状態が縮重していることの現れだと考えられており、この相の基底状態としてギャップレスの量子スピ液体状態が提案されている [21]。

Masutomi 等によって測定された 4/7 相の帯磁率測定の結果を図 9 に示す。10 μK に至る超低温度まで磁化は緩やかに増加し、スピンギャップや反強磁性的な転移を示唆するような異常は観測されていない。先の熱容量の結果と合わせて、この系の磁氣的基底状態がギャップレスであることを強く支持する結果となった。

先の MSE モデルに対する厳密対角化法による計算から予想される 4/7 相の基底状態は

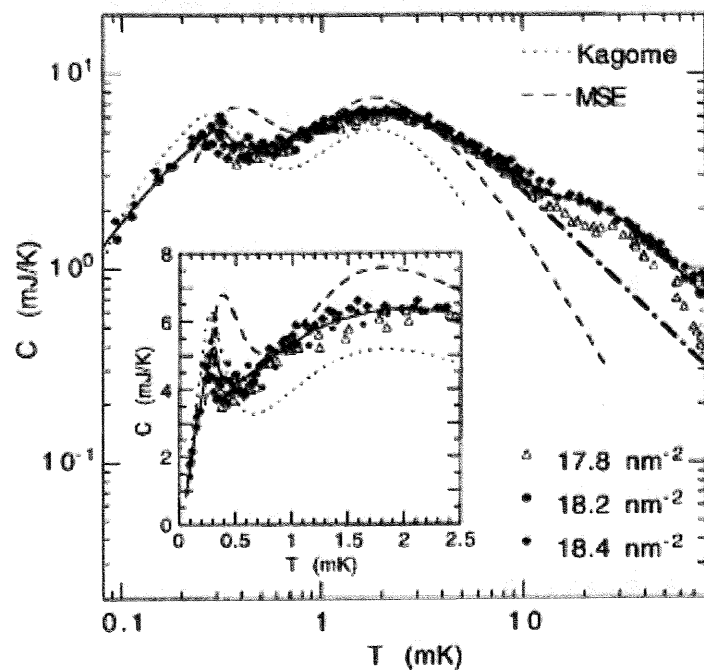


図 8: $^3\text{He}/^3\text{He}/\text{gr}$ 系における 4/7 相の熱容量。破線は MSE モデルによる計算値 ($J_4 = J_6 = 0.81$ mK, $T_g = -3.23$ mK) [22]。

ギャップを伴った量子スピン液体状態であるのに対し、実験結果はギャップレスであり、この点が理論的予想と合致していない。しかし、理論的に調べられた多体交換パラメータの領域は限られており、計算に用いた原子数も十分とは言えない。多体交換が重要なこの系ではより大きな原子数での計算が望まれる。

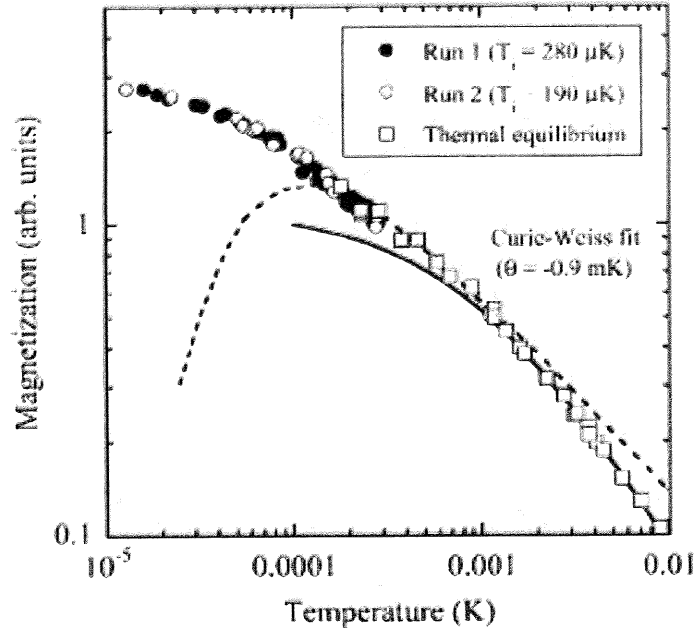


図 9: ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}/\text{gr}$ 系における $4/7$ 相の帯磁率。破線は Colin らの結果をスピングャップ $\Delta = 80 \mu\text{K}$ から予想されるもの。実線はキュリー・ワイス則 ($\theta = -0.9 \text{ mK}$)。

1.4 $4/7$ 相近傍面密度領域

数年前 HD 2 層上の ${}^3\text{He}$ 系 (${}^3\text{He}/\text{HD}/\text{HD}/\text{gr}$) において熱容量の面密度依存性が測定された。面密度を $4/7$ 相近傍面密度まで増していくと、 m^*/m が 13 程度まで発散的に増大する (図 10)。これをもとに流体相から $4/7$ 整合相への相転移が Mott-Hubbard 転移であるという主張がなされた [1]。

また最近、 ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}/\text{gr}$ 系において $4/7$ 相近傍面密度領域の熱容量のより詳細な面密度依存性が測定された [3]。この系の利点は、一層目に非磁性の ${}^4\text{He}$ を用いることによって、一層目のスピンによる寄与を考える必要がなくなる点がある。またグラファイトの表面欠損に局在する ${}^3\text{He}$ 原子を ${}^4\text{He}$ 原子に置換する事によって、その影響を除去できるという実験上のメリットもある。

まず、フェルミ流体相と考えられる低面密度領域における熱容量測定から得られた ${}^3\text{He}$ 準粒子の有効質量 (m^*) を図 10 に示す。図中には ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}/\text{gr}$ 系その他、 ${}^3\text{He}/\text{HD}/\text{HD}/\text{gr}$ 系や ${}^3\text{He}/{}^3\text{He}/\text{gr}$ 系の結果も示してある。 ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}/\text{gr}$ 系においても $4/7$ 相に向かって有効質量の発散が見られ、これは $4/7$ 相への相転移が Mott-Hubbard 転移であることを支持している。

次に図 11 に $4/7$ 相近傍面密度域における熱容量測定の結果を示す。スピン交換相互作用

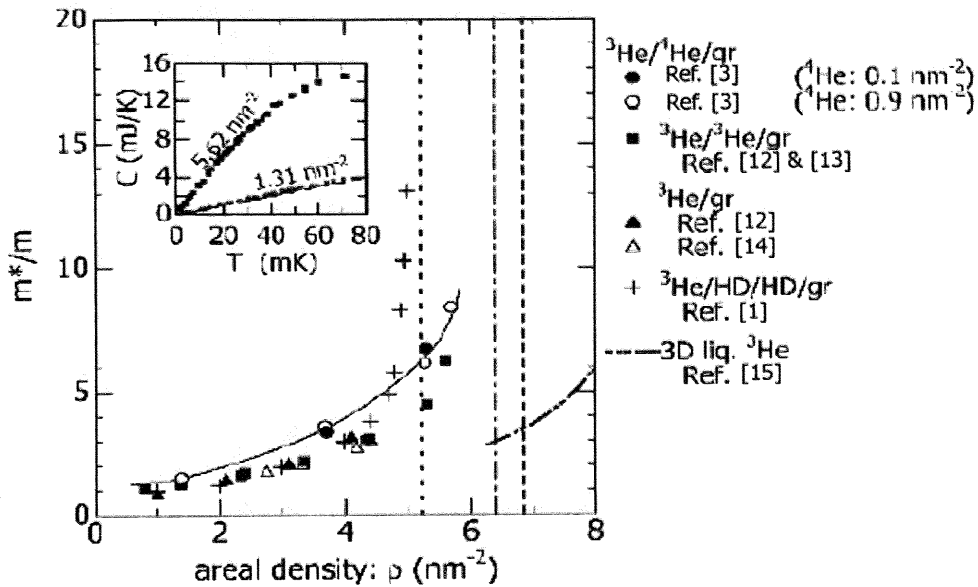


図 10: フェルミ流体相における m^*/m の面密度依存性 [3]。点線、一点鎖線、破線はそれぞれ ${}^3\text{He}/\text{HD}/\text{HD}/\text{gr}$ 、 ${}^3\text{He}/{}^3\text{He}/\text{gr}$ 、 ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}/\text{gr}$ の 4/7 相の面密度。挿入図は典型的な二つの面密度における熱容量の温度依存性を示す。

用の大きさ J に対応した 1 mK 付近のピークと共に、30 mK 付近のなだらかなピークが存在している。4/7 相に向かって面密度を増していくと、高温側のピークの高さは減少し、低温側のピークの高さは増加していく。また、面密度の増加に伴って高温側のピークの温度が低くなっていく。

図 11 の熱容量測定の結果から得られた、4/7 相近傍面密度領域の熱容量等温曲線を図 12 に示す。4/7 相の面密度は、高温域の熱容量が極小値を取る 6.8 nm^{-2} としている。もしこの相が単純な Fermi 流体と 4/7 相の 2 相共存相であるとしたら、等温曲線は全温度域にわたって面密度に対して線形に変化するはずであり、またピークの温度は面密度によって変化しないはずである。しかし、測定結果は異なっている。この相の 30 mK 付近のなだらかなピークの正体を調べるために、熱容量からこのピークの寄与のみを抜き出し、その振る舞いが検討された。このピークの振る舞いは離散格子上的弱い相関のあるフェルミ粒子系の振る舞いと非常によく似ており、実際三角格子上的 $U = \infty$ の Hubbard model における高温展開 [27] から計算された値とよく対応していると考えられることなどから、ホールをドーピングした Mott 局在相であると提案されている [28]。その場合熱力学的性質はホールのホッピングにより支配される。

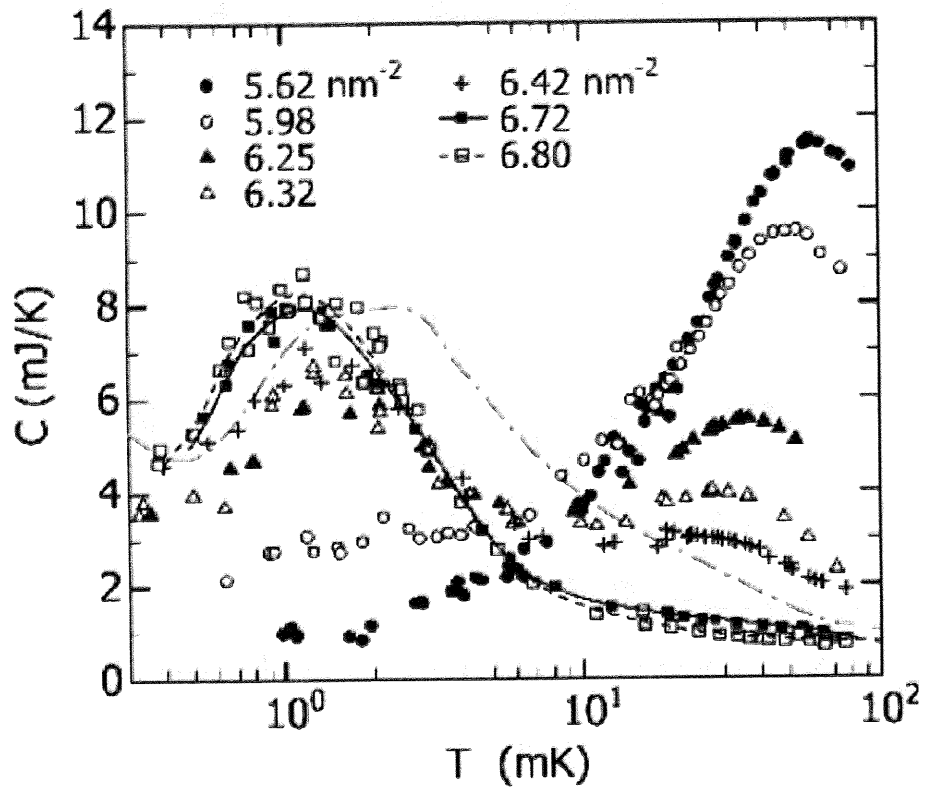


図 11: $^3\text{He}/^4\text{He}/\text{gr}$ 系における $4/7$ 相近傍面密度領域の熱容量

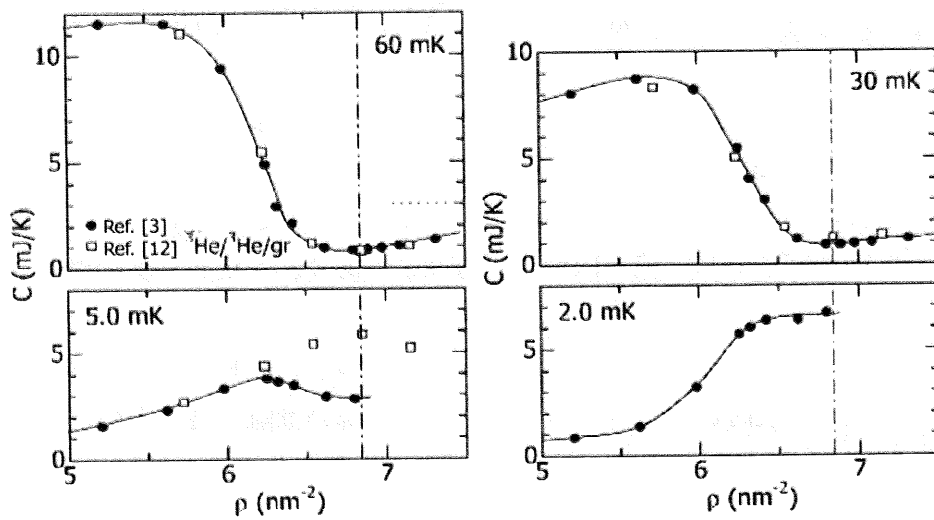


図 12: $^3\text{He}/^4\text{He}/\text{gr}$ 系における $4/7$ 相近傍面密度領域の熱容量の等温曲線 [3]。図中の白抜き四角のプロットは $^3\text{He}/^3\text{He}/\text{gr}$ 系 [12]。

1.5 本研究の目的

グラファイト上に吸着された ^3He の吸着第2層の $4/7$ 整合相近傍の面密度領域における特異な量子相の性質、正体は未だ理解されていない。この相の理解を助ける新たな知見を得るために、本研究では $^3\text{He}/^4\text{He}/\text{gr}$ 系について熱容量の 1 mK 付近と数十 mK 付近の二つのピークの共存状態が、磁場の印加によってどのように変化するかを極低温 ($T \leq 7\text{ mK}$)、高磁場下 ($B \leq 9.0\text{ T}$) の測定によって調べる。

2 実験装置

2.1 希釈冷凍機

本研究では試料を冷却するために ^3He - ^4He 希釈冷凍機を使用する。以下、原理を簡単に説明する。図 13 は ^3He - ^4He 混合系の相図を示す。相図は 3 重点 ($T = 870 \text{ mK}$) から始まる 2 本の共存線を持ち、共存線で囲まれた条件にある状態では右側の共存線上の状態 (^3He 濃厚相、c 相) と左側の共存線上の状態 (^3He 希薄相、d 相) の 2 相に分離する。 ^3He は ^4He よりも軽いため c 相は d 相の上に浮かぶことになる。c 相の ^3He 濃度は 100 mK 以下では純粋な ^3He とみなしてかまわない。一方 d 相は $T = 0$ でも約 6.4% の ^3He 濃度をもつ。

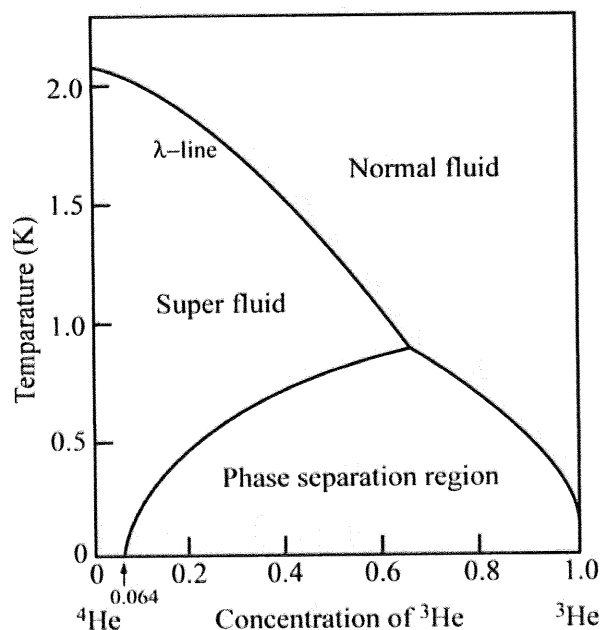


図 13: ^3He - ^4He の混合液の相図

c 相、d 相の ^3He 1 モル当りのエントロピーを考えると、 ^3He は低温でフェルミ縮退を起こし、エントロピー S は

$$S = \int \frac{C}{T} dT = \frac{\pi^2}{2} R \frac{T}{T_F} \quad (2)$$

となる。フェルミ縮退の目安となうフェルミ縮退温度 T_F は、

$$k_B T_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{3\pi^2}{v} \right)^{2/3} \quad (3)$$

で与えられる。ここで m^* は粒子の有効質量、 v はモル体積である。d 相でのモル体積は ^4He によって希釈されている分、c 相より大きく、したがって T_F は低い。これは同じ温

度ではd相のエントロピーはc相に比べて大きいことを意味する。したがって、d相の ^3He 濃度をわずかに減らし、c相の ^3He をd相に溶け込ませれば、このエントロピー差に比例した吸熱、 $Q = T\Delta S$ が起こる。この吸熱を連続して起こす事によって低温を生成する。式(2)より、エントロピーは温度に比例することから冷却能力は T^2 に比例する。

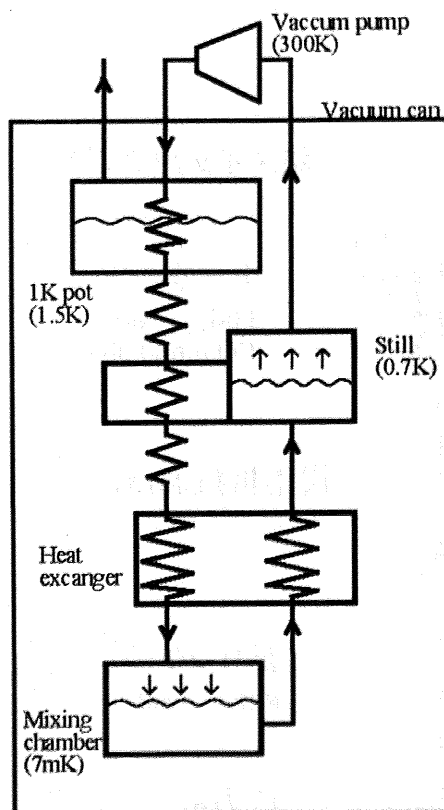


図 14: 希釈冷凍機の概略図

図 2.1 は希釈冷凍機の概略図である。最も温度が下がるのは混合器 (mixing chamber (M.C.)) であり、ここに相分離面がある。希釈冷却された ^3He 希薄相中の ^3He は分留器 (still) に向かう。分留器で分留された ^3He は室温部にある真空ポンプで圧縮され、液体 ^4He の減圧によって得られた1.5 Kのステージ(1K pot)中の凝縮器 (condenser) で液化される。この後熱交換器で十分に冷却され、再び混合器にもどる。したがって運転は連続的に行われ、最低温度を長時間維持出来る。本研究では市販の希釈冷凍機 (Oxford instruments 社製 Model Kelvinox-500) を使用し、測定に用いる熱容量測定装置等を全て設置した状態における最低到達温度は約7mKになった。

2.2 熱容量測定装置

熱容量測定装置は主に試料セル、ヒーター、熱スイッチ、超伝導マグネット、試料用圧力計、温度計で構成されている。図15はその模式図と写真である。希釈冷凍機の vacuum can の外側に超伝導マグネットを設置し、試料に均一度1%以内で9 Tまでの磁場を印加できる。また磁場による影響を極力避けるため、温度計は試料から離し、磁場のかからない場所に設置した。

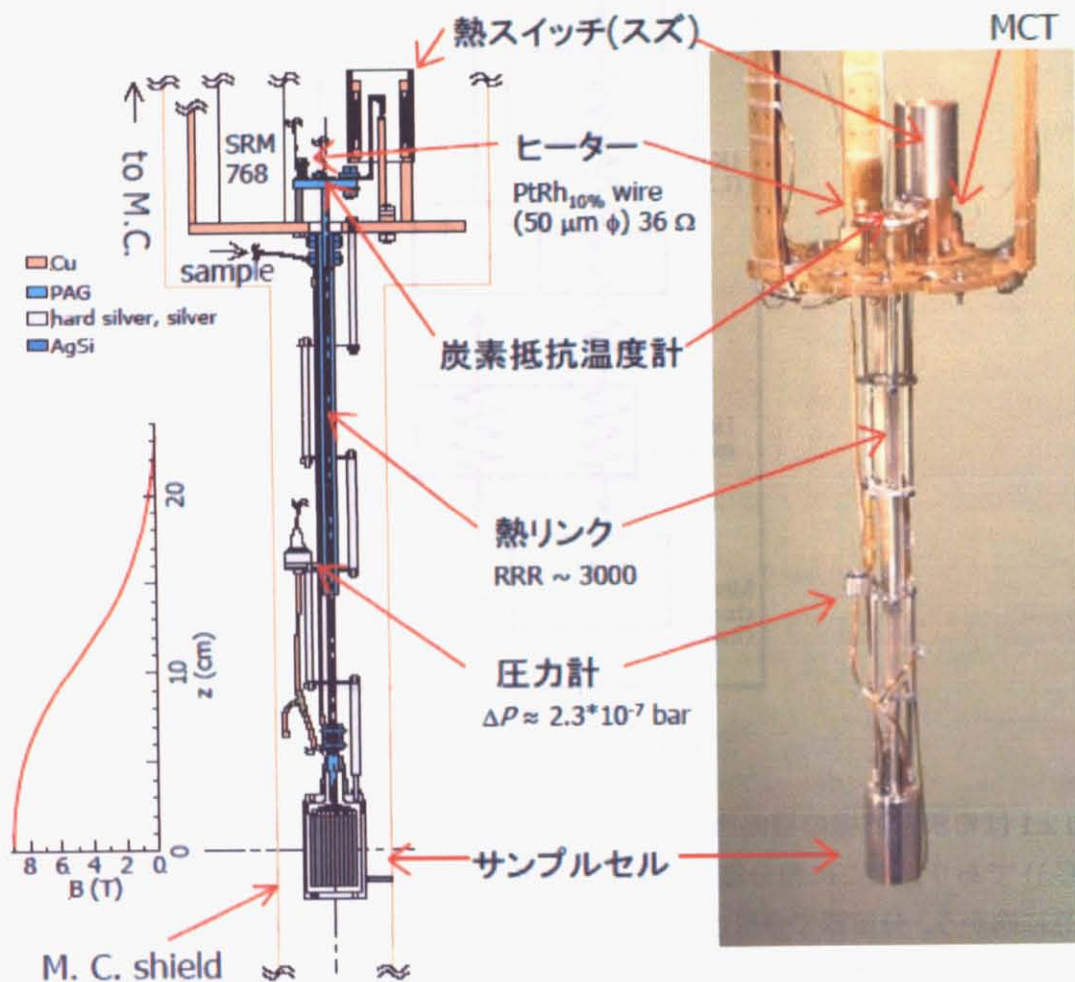


図 15: 熱容量測定装置の断面図と写真

2.2.1 試料セル

試料セルはグラファイト吸着基盤を内部に納めた真空容器である。グラフォイルは厚さ 20 μm の高純度銀フォイルの両面にサンドウィッチ状に熱圧着させ、これらを重ね合わ

せたもの（以下、グラフォイルサンドウィッチ）を高純度銀の台座にシリコン銀のボルト、ナットで固定している。空の試料セルの熱容量、すなわちアデンダ熱容量を出来るだけ小さくするために、真空容器部分と内部のグラフォイルサンドウィッチ部分との間は断熱材 vesper SP-22 のスペーサーによって熱的に切り離れた。また試料と真空容器が内部で直接接触しないようにするためと、試料が振動しないようにするために、試料の角にマイラーシートとポリイミドチューブで出来た振れ止めを付けた。真空容器壁は素材としては硬銀を用い、希釈冷凍機の M.C. ステージに高純度銀で熱アンカーされている。

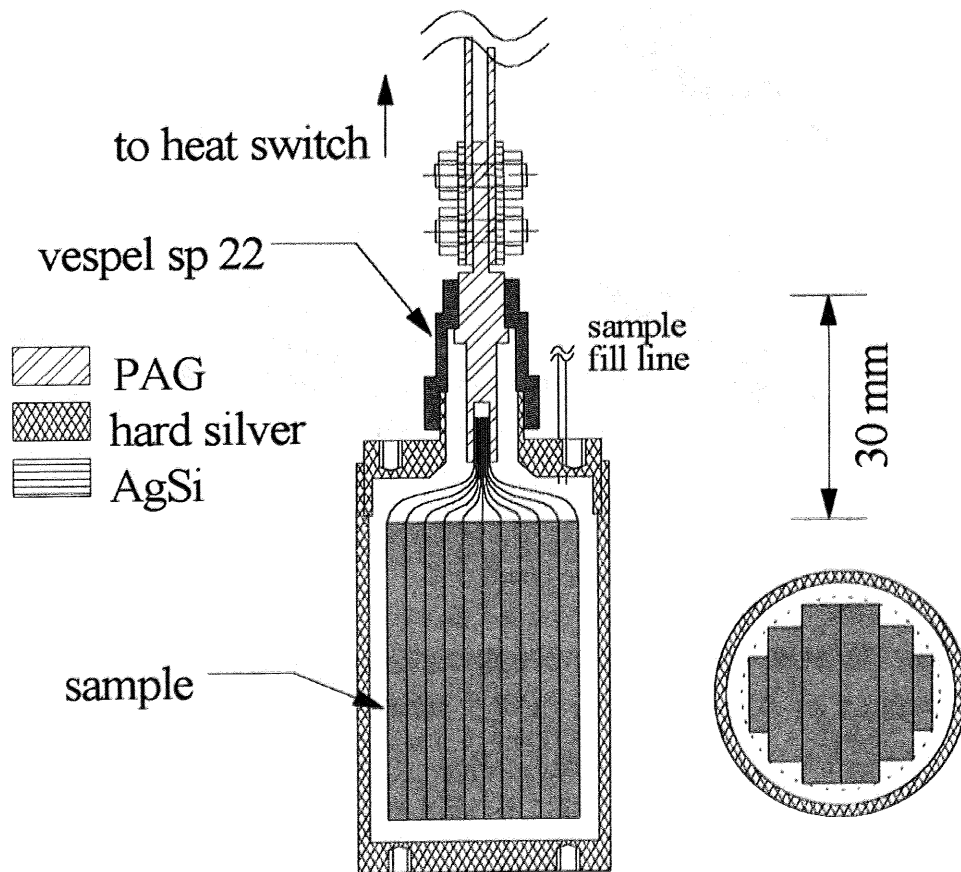


図 16: 試料セルの断面図。試料と真空容器壁は断熱材 vespel sp-22 のスペーサーによって熱的に切り離してある。試料は熱スイッチを介して M.C. ステージと繋がっている。真空容器壁はアニールされた銀で M.C. ステージに直接アンカーしてある。

グラフォイル表面に吸着した ^3He を効率良く冷やすために、銀フォイルをグラフォイルに熱圧着 (diffusive bond) した。このグラフォイルサンドウィッチの製作は以下の手順で行った。グラフォイルは長さ 40 mm、幅 10、18、20 mm のものをそれぞれ 36、64、72 枚使用し、真空中、1000 °C の条件下で予め 24 時間 baking したものを使用した。また銀

フォイルは7%希硝酸で約10分エッチングしたものを使用した。これらを積み重ね(図17)、SUS(ステンレス鋼)製のジグを使ってスタック方向に圧縮し、真空中、650℃で3時間加熱し熱圧着した。全てのSUSのジグ及びネジ、ナット等は予め、真空中750℃で3時間空焚きし、熱圧着時にサンドウィッチが汚染されることの無いようにした。試料ガス導入時のインピーダンスを減らすために、熱圧着されたサンドウィッチ同士の間には厚さ20μmのタバコ紙を挟んだ。出来上がったグラフォイルサンドウィッチの写真を図18に示す。

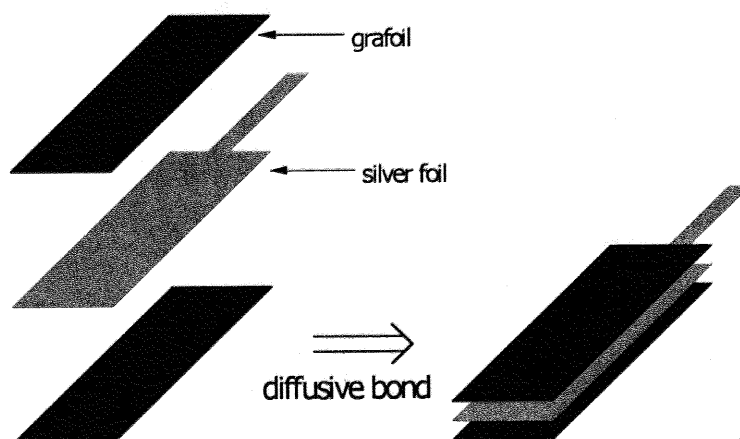


図 17: グラフォイルサンドウィッチ製作の模式図。グラフォイル(×2)と銀フォイルを図のように重ねてジグに詰め、スタック方向に圧縮し真空中650℃で3時間加熱し、熱圧着(diffusive bond)する。

真空容器には試料導入用、バイパス引き用の2種類の焼鈍された銅のキャピラリー(外径2.0φ, 内径1.7φ)が取り付けられている。試料導入用経路は途中で外径1.0φ, 内径0.8φのCuNiのキャピラリーに繋ぎ換えられる。バイパス引き経路は試料セルを冷凍機に取り付けて最初に真空引きをする際に用いるもので、冷凍機に設置された長い経路よりも圧倒的に大きなコンダクタンスで試料セルを真空引きできる。真空引きが終了した時点でバイパス引き配管は封じ切れ、先端はハンダでシールする。バイパス引きラインは途中で分岐し、試料用圧力計に繋がっている。

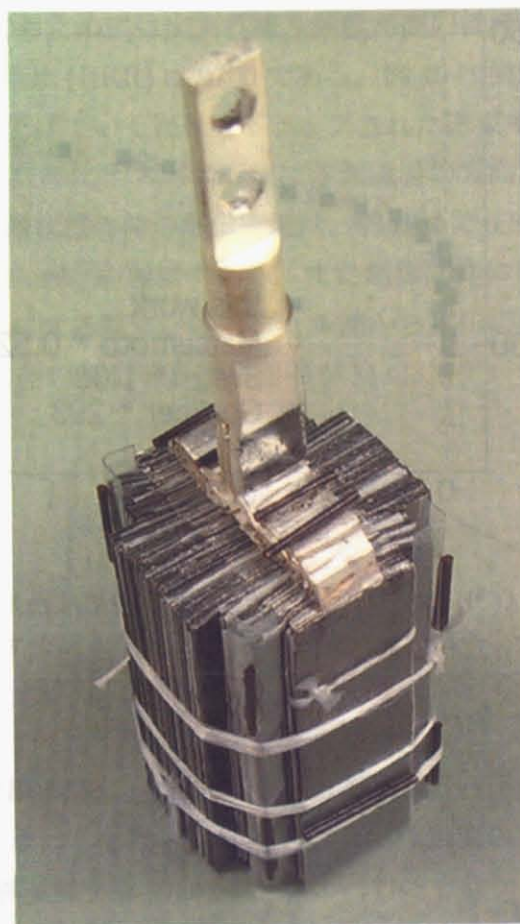


図 18: グラフオイルサンドウィッチの束。サンドウィッチ間にはタバコ紙を挟んである。また試料と試料セルの真空容器が内部で直接接触しないようにするため、試料が振動しないようにするために、試料の角にマイラーシートとポリイミドチューブで出来た振れ止めを付けた。外周を縛っている糸は、アセトンで油分を落としたデンタルフロスを使用している。銀フォイルは銀の熱リンクに熱圧着されている。

試料セルの吸着表面積は 4.2 K における ^4He ガスの等温吸着曲線から求める。図 19 は、4.2 K における ^4He ガスの等温吸着曲線である。過去測定された同様の試料の吸着表面積を参照 [28] することによって、我々の試料の吸着表面積として $S = 293 \text{ m}^2$ が求まった。

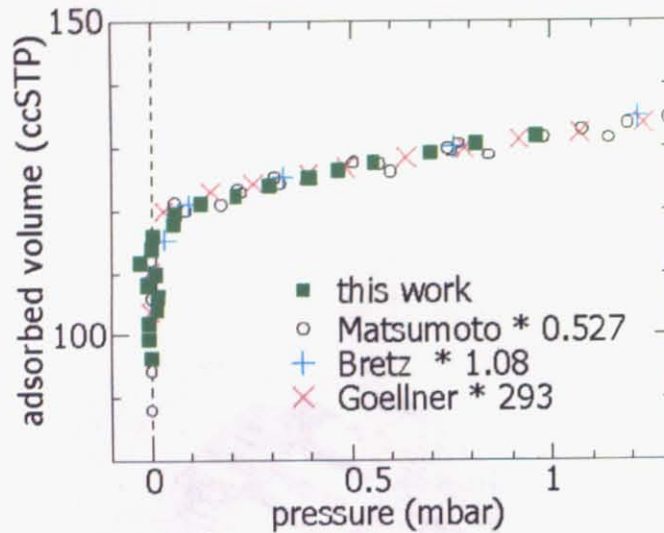


図 19: 4.2 K における ^4He ガスの等温吸着曲線。図中には過去行われた同様な試料の測定結果を、それぞれの吸着表面積でスケールしたものが示されている。

2.2.2 熱容量測定用ヒーター

熱容量測定用のヒーターとして直径 $50\ \mu\text{m}$ の PtRh_{10%} 線を用いた。この線材を用いる理由は、低温での抵抗率の変化が小さく、熱容量も小さいためである。高純度銀のポピンに、タバコ紙をワニスで巻きつけ、この上に PtRh 線が無誘導巻きした。抵抗値は 4.2 K で $36\ \Omega$ である。PtRh 線は銀線の端子を経て超伝導線に接続され、超伝導線の先で電流端子と電圧端子に分かれて 4 端子測定される。試料セルへの熱流入を防ぎ、ヒーターで発生した熱を外部に逃がさないために、超伝導線の CuNi クラッドを途中で剥離してある。またヒーターに入る電気ノイズを減らすために、室温部の冷凍機入り口部分に、 $100\ \mu\text{H}$ のインダクタンスと $1\ \text{nF}$ のキャパシタンスで構成されるローパスフィルタを設けている。

2.2.3 熱スイッチ

希釈冷凍機の M.C. ステージと熱容量セルステージを熱的に接続、絶縁するために超伝導熱スイッチを用いる。その原理は超伝導体の常伝導状態の熱伝導度 (K_n) と超伝導状態における熱伝導度 (K_s) の比が非常に大きいことを利用するというものである。超伝導体にその臨界磁場 B_c 以上の磁場を印加すればスイッチの閉状態、磁場を印加しなければスイッチの開状態がそれぞれ実現できる。我々は熱スイッチの超伝導体にスズを用いた。スズの臨界磁場及び超伝導転移温度はそれぞれ、 $B_c = 30.6\ \text{mT}$ 、 $T_c = 3.72\ \text{K}$ で

ある。 K_n/K_s を大きくするためには出来る限り純度が高いほうが良い。我々が使用したスズ(純度 5N)の残留抵抗比(RRR)は9700である。図20に使用した熱スイッチの断面図を示す。また、磁場を下げていく過程でトラップされた磁束中の常伝導部分を通じて、熱が流れないようにするために、スズの形状に外部磁場の方向が熱流に垂直になる部分を作った。熱スイッチが開状態の時の熱伝導度は、65 mK で $0.33 \mu\text{W/K}$ 程度であり、閉状態の時は 8 mK で 0.04 mW/K 程度である。また超伝導体に印加する磁場に勾配をつけ、熱スイッチを開状態にする際に、熱容量セル側から超伝導状態になるようにしている。これは超伝導転移に伴い発生する磁気潜熱が M.C. ステージ側に選択的に流れるようにする工夫である。

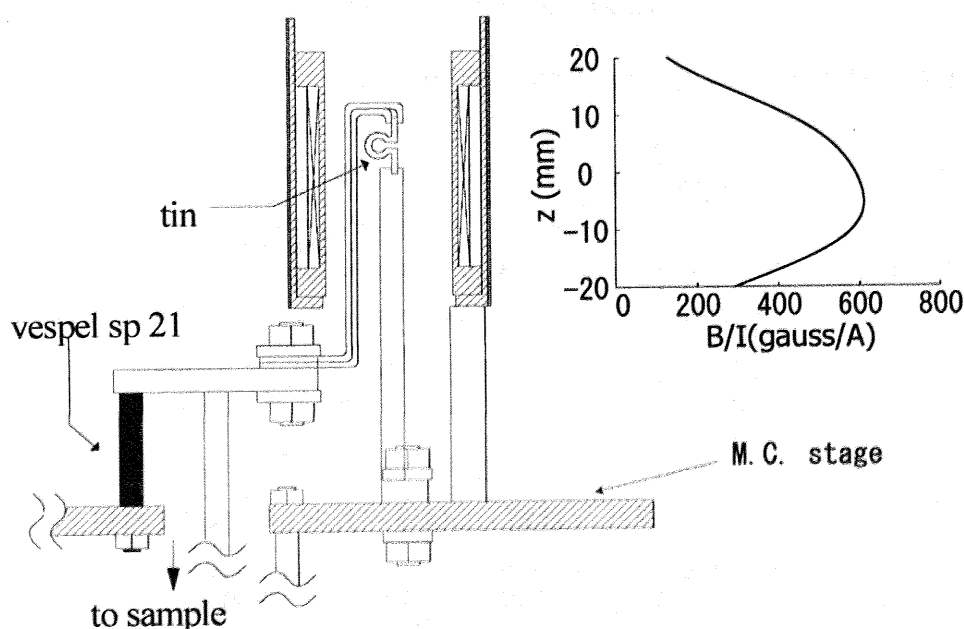


図 20: 超伝導熱スイッチ

2.2.4 試料用圧力計

試料用圧力計として、容量型歪み圧力計を用いた。容量型歪み圧力計は容器壁の一部がダイアフラムになっており、圧力によるダイアフラムの変位を、ここに取り付けられた電極と、これに対向する固定電極間のキャパシタンスとして計測するものである。我々はダイアフラムの素材としてシリコン銀を用いた。製作法については文献 [29] にならった。資料用圧力計の断面図を図4に示す。

キャパシタンスの測定には市販の自動キャパシタンスブリッジ (Andeen-Hagerling Inc. Model AH 2500A) を使用した。圧力の較正は他の較正済み圧力計に繋いでキャパシタ

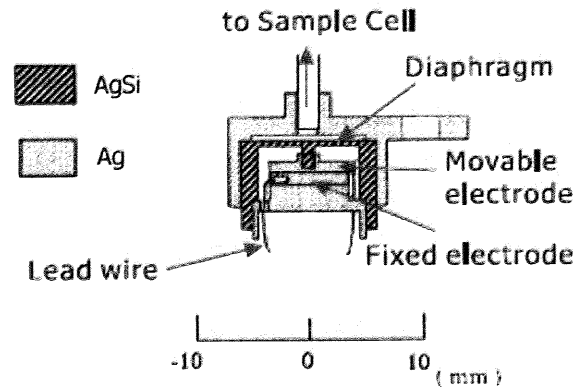


図 21: 資料用圧力計の断面図

ンスと圧力の関係を測定する。較正結果を図 22 に示す。

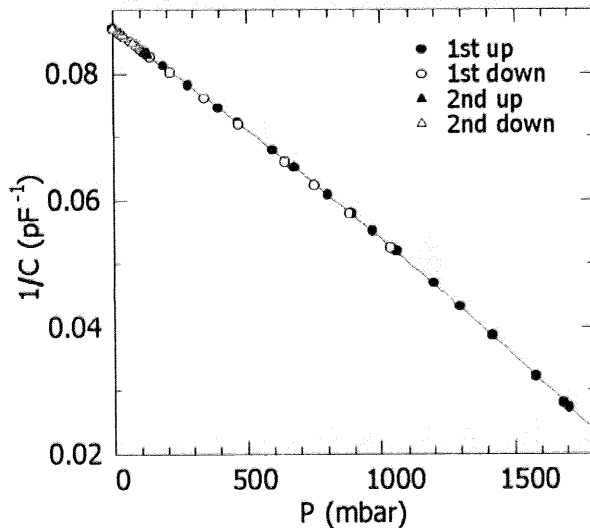


図 22: 試料用圧力計の較正結果。丸印と三角形印は2回の圧力上下に対応している。2回目は150mbarまでの圧力範囲においてより詳細に測定した。実線は式(4)でフィッティングした曲線。

得られた結果を式(4)でフィッティングする。Cはキャパシタンスブリッジの読み、Pは較正に用いた圧力計の読みである。

$$1/C = \sum_{n=0}^2 a_n P^n \quad (4)$$

較正の結果、 $a_0 = 0.087041128$, $a_1 = -3.0587931 \times 10^{-5}$, $a_2 = -2.6148001 \times 10^{-9}$ となった。また試料用圧力計は最大約2 barまで計測でき、分解能は 1.7×10^{-1} Pa程度であることがわかった。

2.3 温度計

熱容量測定用の温度計として、炭素抵抗温度計と CMN 帯磁率温度計を使用した。またこれらの較正に ^3He 融解圧温度計 (MCT) を用いた。各々の温度計の詳細について以下に述べる。

2.3.1 炭素抵抗温度計

15 mK 以上の測温には炭素抵抗温度計 (CRT) を使用した。抵抗素子として松下電器社製の室温の抵抗値が $47\ \Omega$ のものを用いた。製作手順を以下に述べる。まず熱伝導度の向上と接触性の改善のために、素子を紙やすりで厚さ 0.6 mm 程度まで薄く削る。銅リード線 (直径 0.1 mm) を抵抗素子の両端にハンダ付けし、タバコ紙で電気絶縁をとりつつ厚さ $50\ \mu\text{m}$ の銀フォイルで包む。出来るだけ薄くスタイキャスト 1266 を塗布し、全体を接着、固定する。銀フォイルの端をタブ状にして、ここにネジ止め用の穴を開ける。銀フォイルは熱リンクと電磁ノイズ遮断の 2 つの役割を果たす。出来上がった CRT は冷凍機に取り付ける前に、液体窒素中に 20 回程度出し入れして、熱サイクルを繰り返した。こうすることで、熱サイクルに対する抵抗値の再現性が良くなるからである。銅リード線は電流ライン、電圧ラインをそれぞれツイストペアにし、抵抗素子から 2 cm 程度の所で超伝導線 (直径 0.1 mm、CuNi クラッド) に繋ぎ変えられる。熱流入を減らすために、超伝導線は一部で CuNi クラッドを除去した。室温部の冷凍機入り口部分に、試料セル用ヒーターと同様の π 型フィルターを設け、電磁ノイズを防いでいる。抵抗測定には市販の自動交流レジスタンスブリッジ (Linear Reserch 社製, LR-700) を用いた。また、信号対雑音比 (S/N 比) は 2000 程度である。後述する ^3He 融解圧温度計 (MCT) に対する温度較正結果を図 23 に示す。その結果を式 (5) でフィットすることによって得た、各係数の値を表 1 に示す。

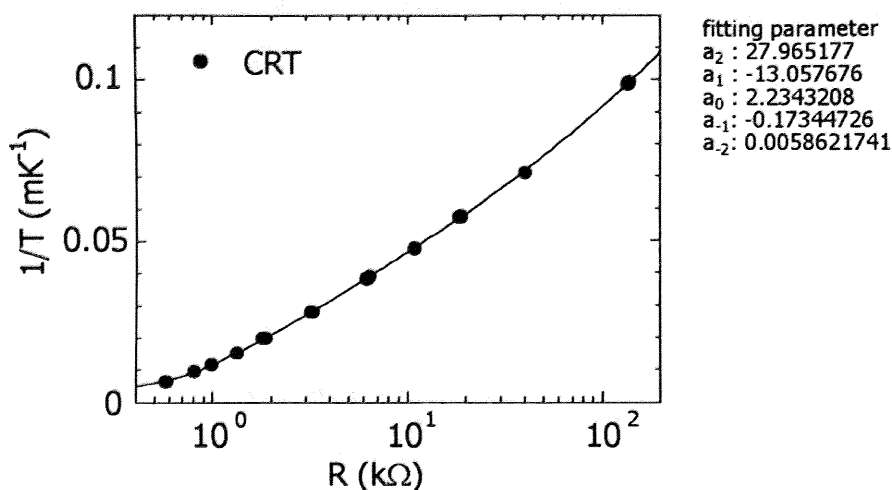


図 23: 炭素抵抗温度計 (CRT) の ^3He 融解圧温度計 (MCT) に対する較正結果。図中の実線は式 (5) でフィットした結果である。

$$1/T = \sum_{n=-2}^2 a_n (\ln R) \quad (5)$$

表 1: 炭素抵抗温度計の較正結果を式 (5) でフィットした結果得られた係数の値

$a_{-2} = 0.0058621741$	$a_{-1} = -0.17344726$	$a_0 = 2.2343208$
$a_1 = -13.057676$	$a_2 = 27.965177$	

15 mK 以下では抵抗値が非常に大きくなる。そのため微小な外部電磁ノイズによる自己発熱によって被測温物と温度計の間に温度差が生じ、温度と抵抗値の関係に再現性が無くなり温度計として信用性が乏しくなる。

2.3.2 CMN 帯磁率温度計

そこで 15 mK 以下の测温には CMN 帯磁率温度計を使用した。CMN とは、セリウム・マグネシウム硝酸塩 ($\text{Ce}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12}24\text{H}_2\text{O}$) の略である。CMN は Ce イオン (電子スピン 1/2) 間の相互作用が弱く、磁気秩序温度が 2 mK 以下である。6 mK 以上では帯磁率がキュリー則に従うので温度が求まる。

CMN の結晶は、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ をモル比で 2:3 の飽和溶液を作り、そこからゆっくり析出させることによって作られる。結晶は乳鉢で砕いて粉末にし、ふるいで粒径 40 μm 以下のものが集められ、銀粉 (粒径 400 Å) と体積比 1 対 1 で混ぜ

合わせられる。混ぜ合わせられた粉末は厚さ 20 μm 、幅 2.5 mm のタブ状の銀フォイルの上に圧着される。銀フォイルは 4 枚あり、高純度銀で出来た台座部分に挟み込まれ事前に熱圧着されている。今回最終的に温度計に使用した CMN は 36 mg になった。コイルは、断熱材 vespel sp-22 によって CMN と熱的に切り離された部分に巻かれ、M.C. ステージに熱アンカーしてある。図 24 は製作した CMN 温度計の断面図である。

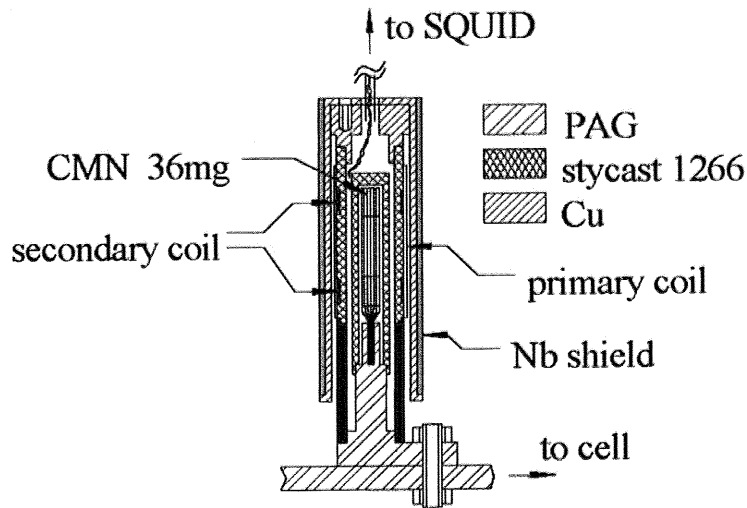


図 24: CMN 温度計の断面図

帯磁率 χ の測定には試料の周りに 1 次、2 次のコイルを巻いて、そのコイルの相互誘導をゼロバランスに SQUID を用いたブリッジ法で測る。我々は SQUID 素子を 1K pot ステージに置いた。この場合素子は液体 He に浸っていないので、SQUID 素子自体の温度が変化しやすい。従って、SQUID 素子やそのワイヤリングラインの熱リンクの取り方には十分留意する必要がある。我々は素子が埋め込まれているプラスチック樹脂に直接銅板を貼り付け、そこから銅のワイヤーを 1K pot ステージに熱アンカーした。測定に使用した相互誘導ブリッジ回路を図 25 に示す。

実際に MCT と CRT を用いて行った温度較正結果の例を図 26 に示す。10 mK において信号対雑音比 (S/N 比) は 1100 程度、時定数は 10 秒以下である。

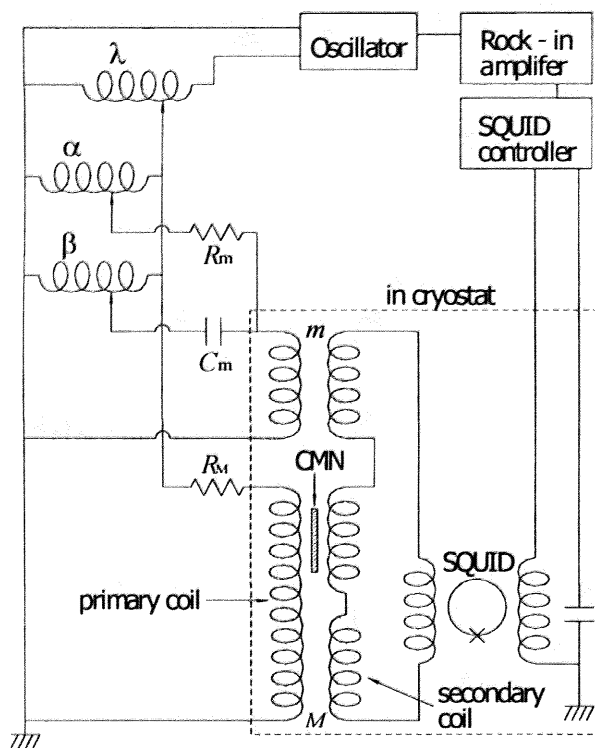


図 25: CMN の帯磁率を測定するために使用した、SQUID を用いた相互誘導ブリッジ回路。

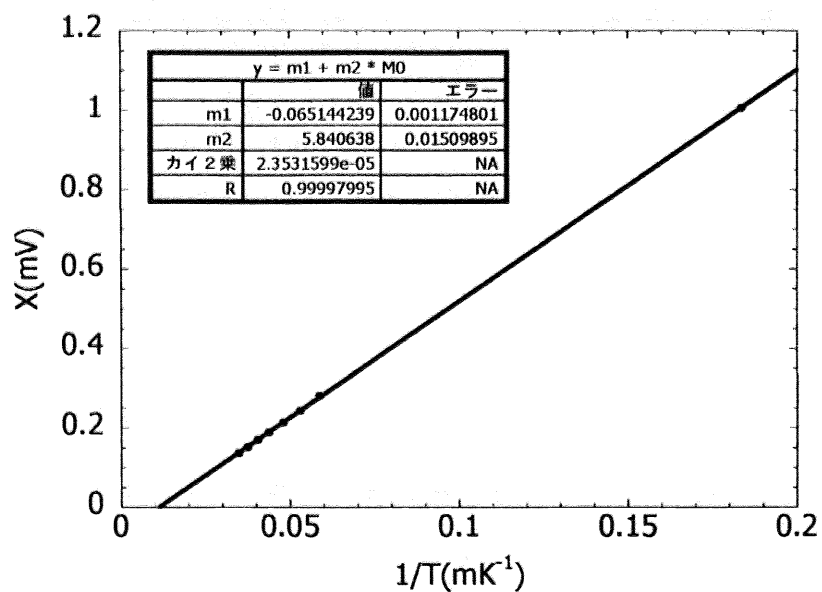


図 26: CMN 温度計の較正結果。帯磁率はコイルのインダクタンスとして測定し、実際はロックインアンプの出力 X がそれに対応している。

2.3.3 ^3He 融解圧温度計

^3He 融解圧温度計 (MCT) は、 ^3He 融解圧力が 1mK に至る超低温まで比較的大きな温度変化を示すことを利用した二次温度計である。その原理は、温度計のセル内にキャピラリーブロック法で ^3He の液体と固体を共存させ、 ^3He の融解圧力を容量型歪み圧力計で測定するというものである。この温度計は高い分解能 ($\Delta T/T = 10^{-6} \sim 10^{-3}$ K) と再現性を持ち、測温範囲が広い ($1 \text{ mK} \leq T \leq 750 \text{ mK}$) という特徴をもつ。

MCT の全体的な構成を図 27 に示す。液体 ^3He 試料とセル壁との間のカピツァ抵抗をなるべく小さくするため、銀粉を焼結して接触表面積を大きくした熱交換器を備えている。ダイアフラムにはベリリウム銅、セル本体には無酸素銅を使用している。ダイアフラムとセル本体との間の真空シールには stycast 1266 を用いた。設計、製作および使用法については文献 [29] が詳しい。

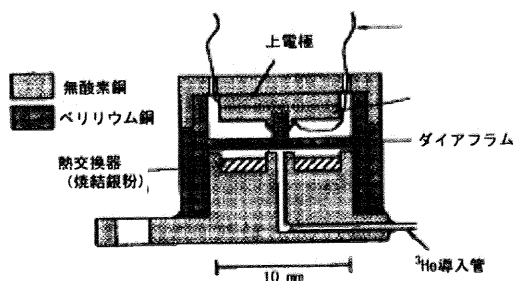


図 27: ^3He 融解圧温度計の内部構造。ダイアフラムとセル本体との間の真空シールには stycast 1266 を用いている。

我々はキャパシタンスの測定に市販の自動キャパシタンスブリッジ (Andeen-Hagerling Inc. Model AH 2500A) を使用した。圧力較正はまず温度計のセルと室温部間のキャピラリーが固体 ^3He でブロックされる前に、冷凍機内部が 1.5 ~ 2.0 K 付近の状態、室温部のガスハンドリングシステムに取り付けられた真空計 (Setra Systems, Inc. Model 204) に対して行う。次にキャピラリーブロック後、より低温で融解圧曲線が極小値を取る圧力定点である M 点 ($T_M = 318 \pm 1 \text{ mK}$, $P_M = 2.93175 \pm 0.0003 \text{ MPa}$) と、超伝導温度定点素子 (SRM 768 [30]) の温度定点 (5 点) を用いて行う。SRM 768 の温度定点は Greywall スケール [15] によって圧力に換算される。温度較正結果の例を図 28 に示す。

フィッティングラインの決定方法は、まず 1.5 ~ 2.0 K 付近での圧力較正によって得られた結果のみを用いて式 (6) によってフィットする。次に得られた a_0, a_1, a_2 の値のうち a_2 を固定して、今度は M 点と SRM 768 の定点測定によって得られた結果だけを式 (6) によって再度フィットする。このようにして得られた a_0, a_1, a_2 の値 (表 2) が最終的な較正

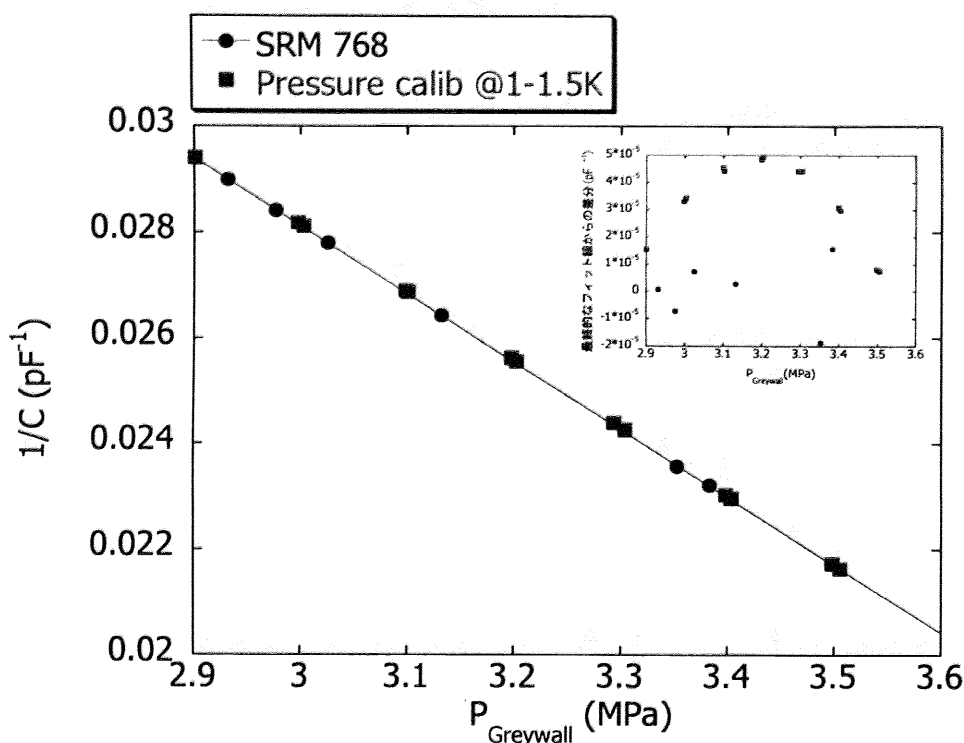


図 28: ^3He 融解圧温度計の圧力較正結果の例丸いプロットは M 点と SRM768 素子の定点に対する結果。四角いプロットは 1.5 ~ 2.0 K 付近における結果。図中の実線は、最終的なフィッティングライン。挿入図は得られたフィッティングラインと測定点との差分を示している。

式を決定する。

$$1/C = \sum_{n=0}^2 a_n P^n \quad (6)$$

表 2: 図 28 の例より得られた較正式 (6) の係数

$$a_0 = 0.067295126 \quad a_1 = -0.013266515 \quad a_2 = 6.8894748 \times 10^{-5}$$

このような方法で較正を行うのは、実際の測定に使用する低温下での較正結果の方に重みを付ける事によって、より正確に測温するためである。

また使用した MCT の熱緩和時間は 15 mK で 3 分程度であり、200 mK 以下ではおよそ T^{-3} に比例する。この温度計は M.C. ステージに取り付けられ、主に炭素抵抗温度計、CMN 帯磁率温度計の較正に用いられる。

2.3.4 超伝導温度定点素子 (SRM 768)

MCTの温度較正に用いたSRM 768の概略と、その温度定点の測定について述べる。SRM 768は予め転移温度がNBS(米国)で決定されている5種類の超伝導体の小片がコイルの中に置かれている。図29にSRM 768の断面図を、表3に素子とその転移温度をそれぞれ示す。またSRM 768は磁場の影響を受けるので、ミューメタルのシールドとPbの超伝導シートで覆われている(図30)。

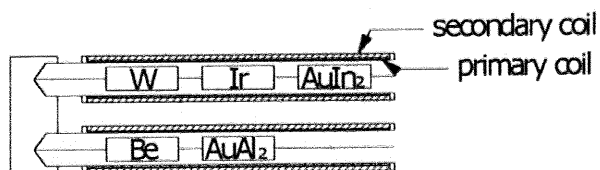


図 29: SRM 768 の断面を模式的に描いた図

表 3: SRM 768 の各素子の転移温度

material	T_c (mK)
W	15.09
Be	23.1
Ir	98.9
AuAl ₂	160.62
AuIn ₂	204.83

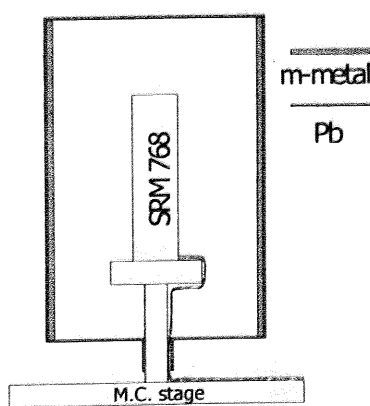


図 30: SRM 768 の磁気シールドの模式図

超伝導体は転移温度において、マイスナー効果により超伝導体中の磁場をはじき出さ

れる。よってその時のコイルのインダクタンスの変化を観測することで温度を決定できる。本研究では、相互インダクタンスブリッジとロックインアンプを用いて超伝導転移点の測定を行った。この測定で使用した回路を図 31 に示す。

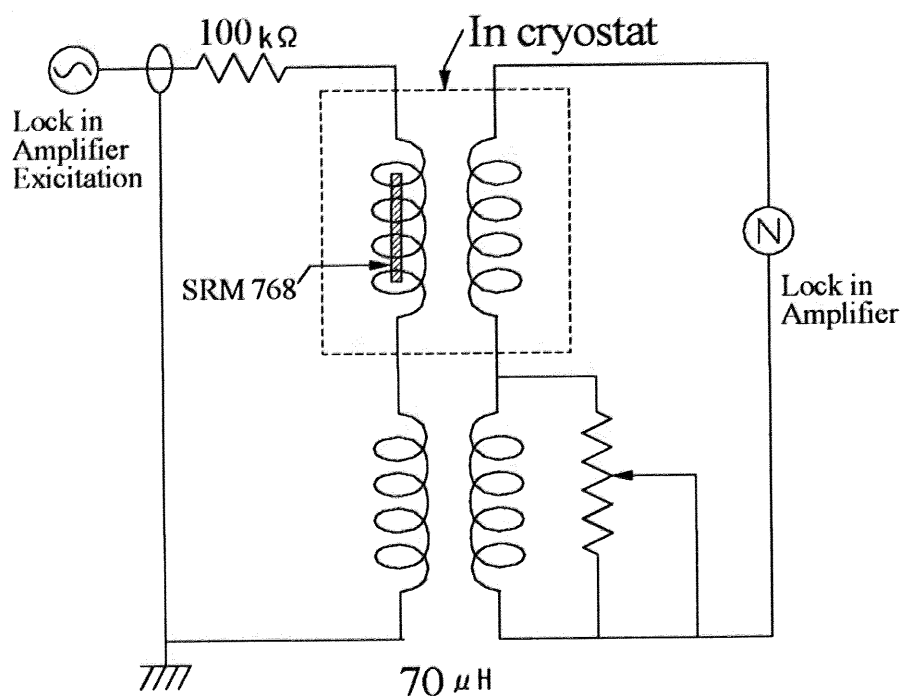


図 31: 相互インダクタンスブリッジ回路

図 32 は Ir 転移点の測定例である。超伝導転移点の定義はインダクタンスがジャンプしたとき、その前後の値の中点を通過したときの温度とする。超伝導転移では過冷却を起こすので、測定は温度上昇過程で行わなければならない。MCT の熱緩和時間は低温では長くなるので、低い温度の定点程、十分時間をかけて転移点を横切るように温度調整しなければならない。本研究では W 点転移時、0.015 mK/min 程度で昇温した。

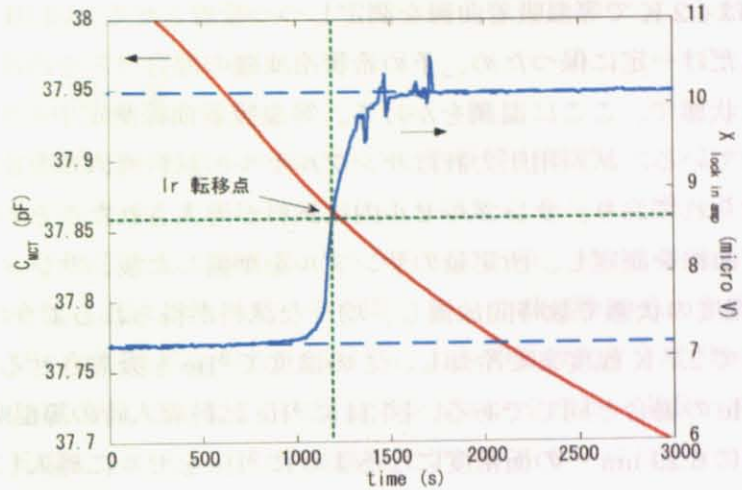


図 32: SRM 768 の温度定点の測定例: Ir 転移点。転移点はインダクタンスがジャンプしたとき、その前後の値の midpoint を通過したときの温度としている。ロックインアンプの出力 X がインダクタンスに対応している。

3 実験方法

3.1 試料の準備方法

試料の準備は、室温部に設置された専用のガスハンドリングシステム (GHS) を利用して行う (図 33)。GHS 中の標準体積 (50.48 cc) に導入された ^3He および ^4He ガスの量は圧力計と温度計によって測定される。また、この標準体積を用いて室温部配管の体積も測定されている。これより我々は、サンプルセル空間内への試料導入量を約 ± 0.01 ccSTP の精度 (試料の面密度にすると約 ± 0.001 nm^{-2}) で知ることが可能である。He ガスポンペと圧力計との間に液体窒素トラップを設けて、不純物を除去している。

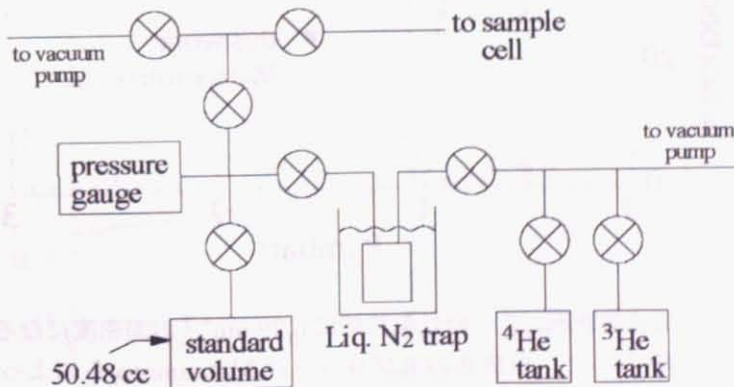


図 33: 試料用ガスハンドリングシステム

1層目の ^4He は4.2 Kで等温吸着曲線を測定しつつ吸着させる(図19)。サンプルセルの温度を出来るだけ一定に保つため、予め希釈冷凍機の混合ガスを冷凍機内にある程度液化して溜めた状態で、ここに温調をかける。等温吸着曲線測定中の温度変化は ± 0.01 K以下に保たれている。試料用圧力計はサンプルセルの試料導入口と反対側のキャピラリーに取り付けられており、サンプルセル内に試料が導入されたことの確認に使用している。等温吸着曲線を測定し、所定量のサンプルを準備した後、サンプルセル内の圧力が1~2 mbar程度の状態で数時間放置し、均一な試料が得られるようにする。その後、数時間程度かけて2.7 K程度まで冷却し、この温度で ^3He を吸着させる。温度の違い以外は1層目の ^4He の場合と同じである。図34に ^3He 試料導入時の等温吸着曲線を示す。この時は最終的に 6.29 nm^{-2} の面密度になるように ^3He をセルに導入した。白抜き丸のプロットはMatsumotoら[28]によって測定されたものとほぼ同じ面密度の試料のデータ。ここでもサンプルセル内の圧力が1~2 mbar程度の状態で数時間放置し、その後、数時間程度で1.5~2 Kまで冷却する。それ以後は希釈冷凍機により冷却し、熱容量測定を行う。面密度を変える場合はまた温度を2.7 Kに戻して ^3He 試料を追加する。本研究では吸着2層目の ^3He 面密度が 5.24 nm^{-2} と 6.29 nm^{-2} の2種類の試料について熱容量測定を行った。

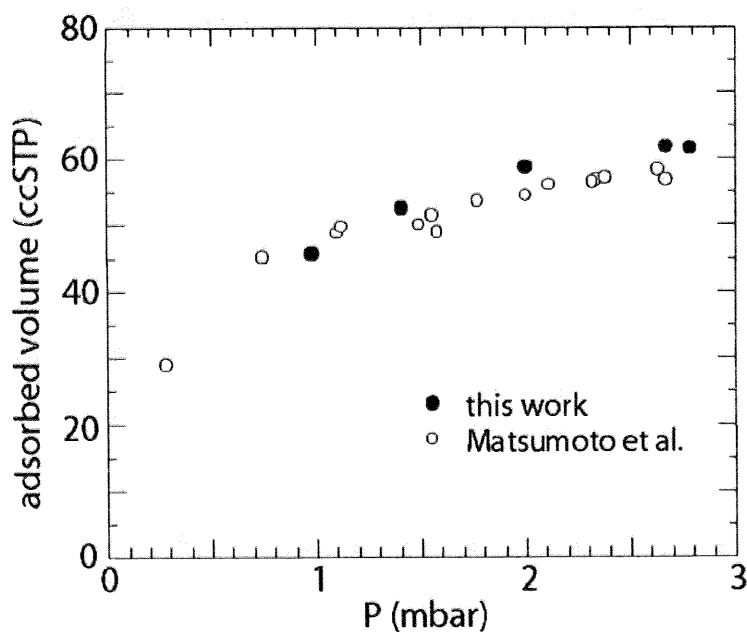


図 34: ^3He の等温吸着曲線。この時は最終的に 6.29 nm^{-2} の面密度になるように ^3He をセルに導入した。白抜き丸のプロットはMatsumotoらによって測定された、ほぼ同じ面密度の試料のデータ。

3.2 熱容量測定法

3.2.1 断熱ヒートパルス法

本研究では主に断熱ヒートパルス法を用いて熱容量を測定した。この方法は、断熱状態におかれたサンプルセルにヒートパルスにより熱量 Q を与えた際の温度上昇 ΔT から、熱容量 C を $C = Q/\Delta T$ として求めるというものである。15 ~ 40 mK の範囲の測定では、試料を十分冷却した後、熱スイッチを開くと、まずは熱スイッチの超伝導体の転移熱によってサンプルセルは昇温する。転移熱による昇温の大きさは ^3He 試料の熱容量によるが、0.2~0.4 mK 程度である。この後はアンビエントなヒートリークにより、サンプルセルは徐々に昇温していく。この昇温過程でサンプルセルにヒートパルスを与え、その温度上昇を測定すればよい。40 mK 以上の温度域での測定については後述する。

実際の測定例を図 35 に示す。図中の矢印の時刻にヒートパルスを打っている。ヒートパルスは温度が約 1 割上昇するような大きさに選び、約 60 ~ 180 s 程度の時間にわたって一定の電流をヒーターに流すことで与えた。ヒートパルスの熱量はヒーター用電源の電流値 I とヒーターの両端の電圧 V およびヒーターに電流を流した時間 Δt から $Q = IV\Delta t$ として求まる。最低温度付近の測定や高磁場中での測定では、系の熱緩和に時間がかかるため、パルス間隔は十分な長さをとるように注意する必要がある。

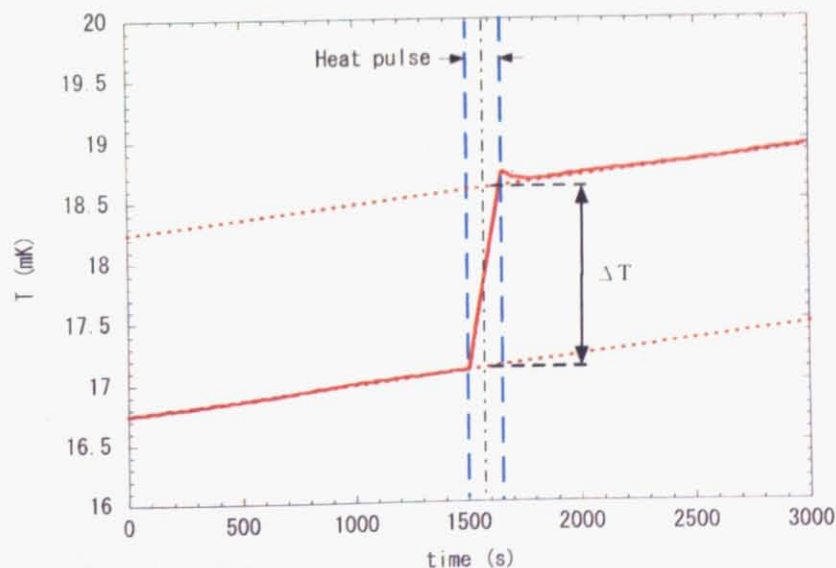


図 35: 断熱ヒートパルス法の測定例。一点鎖線はヒートパルスの中心時刻を表す。

まずヒートパルス前後の十分な長さの時間にわたって、系全体の熱容量が変わらないとみなせる場合の断熱ヒートパルス法の解析方法を説明する。このとき、系の温度は時間に対して直線的に変化する。測定された温度の時間変化に対して、ヒートパルス前後の適当な部分をそれぞれ直線でフィットし、これをヒートパルスの中心時刻に外挿した交点の差を ΔT とすればよい。零磁場での測定や、高磁場でも 15 mK 以上の温度領域、つまり我々の測定の大部分の領域ではこの解析方法で熱容量が求まる。

高磁場中ではセルに使用されている銀や ^{13}C の核比熱の熱容量が T^{-2} に比例するため、特に 20 mK 以下の温度域では温度に対して熱容量の変化が大きくなる。また銀の核スピン-格子緩和時間は 10 mK で約 10^4 秒弱と長く、熱緩和時間に非常に時間がかかる。従って、ヒートパルス前後の系の温度変化は時間に対して直線的ではなくなる。この場合、ヒートパルスの中心時刻にパルス前後のそれぞれの温度変化を自然な形で外挿するのに直線近似は不十分である。例えば、熱容量が $C = AT^\alpha$ のように温度のべき乗で表されると仮定すると、自然昇温時の温度の時間微分は次式で与えられる。

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{C} \frac{dQ}{dt} = \frac{\dot{Q}}{C} \quad (7)$$

この両辺を積分すると

$$t - t_0 = \begin{cases} \frac{(\alpha+1)A}{\dot{Q}} T^{\alpha+1} & \alpha \neq -1 \\ \frac{A}{\dot{Q}} \log T & \alpha = -1 \end{cases} \quad (8)$$

が得られる。これより熱容量が $C = AT^\alpha$ のように表される温度範囲において、ヒートパルス前後のそれぞれ適当な部分の $T^{\alpha+1}$ もしくは $\log T$ が、時間にたいして直線的に変化し、さらにこれらの直線が平行になるはずである。ヒートパルスによる温度上昇は、ヒートパルス前後のそれぞれ適当な部分の直線を、パルスの中心時刻に外挿し、得られた交点を温度に戻して、その差を ΔT とすれば良い。

上記の解析において直線フィットされる適当な領域とは、自然昇温しているとみなせる領域である。ヒートパルスの直後は系全体が熱的に緩和しておらず、温度計部分の温度のみが先に上昇し、その他の He 試料等との間に温度差がついた状態になっている。このオーバーシュートの状態が緩和し終わったところからを自然昇温とみなせば良いが、その判別がし難い場合がある。その場合は、自然昇温過程を一度測定しておき、得られた自然昇温曲線を参考にする。

また約 40 mK 以上の温度域ではヒートスイッチの熱伝導度が徐々に大きくなり、ヒートパルスを与えても熱が M.C. 側に逃げてしまう。そこで M.C. に温調をかけ、M.C. とサンプルセルの温度差を調節することで、熱の逃げを出来る限り小さくする。またヒートパルス後の熱の逃げによる温度変化は $\Delta T e^{-t/\tau}$ でよくフィット出来るので、熱の逃げ

を見積もることができ、そこから熱容量の値を求めることも出来る。温調をかける温度や、試料と M.C. の温度差を変えて複数回測定したが、得られる熱容量の値はほぼ一致していた。

3.2.2 緩和法

高磁場において約 15 mK 以下の温度域ではアデンダの熱容量が大きくなり、また銀の核スピンの緩和時間が長くなる。そこで緩和法による熱容量測定も試みた。緩和法ではアデンダ熱容量を差し引く必要が無く、長い緩和は分離して解析する事が可能になるため、このような条件下では緩和法による測定は効果を発揮する。以下に緩和法の原理と解析法 [31] について説明する。まず最も単純な場合を説明し、緩和法の概念を明らかにした後、それが我々の測定系に適用されるモデルに対して、どのように拡張されるかを述べる。

緩和法の最も単純なモデルにおいて、 ^3He 試料は吸着基盤、温度計やヒーターとともにひとつの熱浴をなし、これが比較的低い熱伝導度 K_b の熱リンクを介して無限大の熱浴に接続している。このとき、ヒーターによって試料に一定の熱流入 \dot{Q} を与えると、試料は無限大の熱浴に対して温度的に浮き、十分な熱平衡状態で2つの熱浴間にある一定の温度差 ΔT がつく。ここでヒーターを切ると、試料の温度 T は熱リンクを介して、無限大の熱浴の温度 T_0 に緩和していく。このときの緩和の時定数 τ_1 は ^3He 試料を含む熱浴全体の熱容量 C に依存する。熱リンクの熱容量が無視でき、 ΔT が十分に小さく、 $K_b = \text{const}$ 、 $C(T + \Delta T) = C(T)$ とみなせるという条件の下、次式が成り立つ。

$$T(t) - T_0 = \Delta T e^{-t/\tau_1}, \quad \tau_1 = C/K_b \quad (9)$$

$$K_b = \dot{Q}/\Delta T \quad (10)$$

これらの関係式より、温度の緩和曲線から熱容量 C が求まる。ただし、ヒーターを切った時刻を $t = 0$ としている。

実際の我々の系では、図 36 に示すように ^3He 試料と吸着基盤の間の熱伝導度 K_a が有限な値をとる。 K_a はグラファイトの c 軸方向の熱伝導度か、 ^3He 試料とグラファイト基盤間のカピッツア抵抗である。試料自体の熱伝導度は良いものとする。我々は吸着基盤、温度計、ヒーター、及びこれらを接続する構造材等の熱容量、すなわち比熱セルステージ上の ^3He 試料以外の熱容量をアデンダ熱容量と呼ぶ。この場合、温度の緩和曲線は早い緩和と遅い緩和の重ね合わせになり、次式で表される。

$$T(t) - T_0 = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (11)$$

ここで、早い緩和は熱スイッチを介したアデンダの緩和であり、遅い緩和は同じく熱スイッチを介したアデンダと ^3He 試料の緩和と表すと近似的に理解できる。緩和曲線中の変数 A_1 、 A_2 、 τ_1 、 τ_2 と \dot{Q} 、 ^3He 試料の熱容量 C_{sample} 、アデンダ熱容量 C_{add} 、 K_a 、 K_b との間には、次の関係式が成り立つ。

$$K_b = \dot{Q}/\Delta T = \dot{Q}/(A_1 + A_2) \quad (12)$$

$$C_{\text{sample}} + C_{\text{add}} = K_b(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)/(A_1 + A_2) \quad (13)$$

$$\tau_{\text{sample}}\tau_{\text{add}} = \tau_1\tau_2 \quad (14)$$

$$\tau_{\text{sample}} \equiv C_{\text{sample}}/K_a = (A_2\tau_1 + A_1\tau_2)/(A_1 + A_2) \quad (15)$$

$$\tau_{\text{add}} \equiv C_{\text{add}}/K_b \quad (16)$$

すなわち、実験で得られた緩和曲線から、 ^3He 試料とアデンダの熱容量、 K_a 、 K_b がすべて求まる。

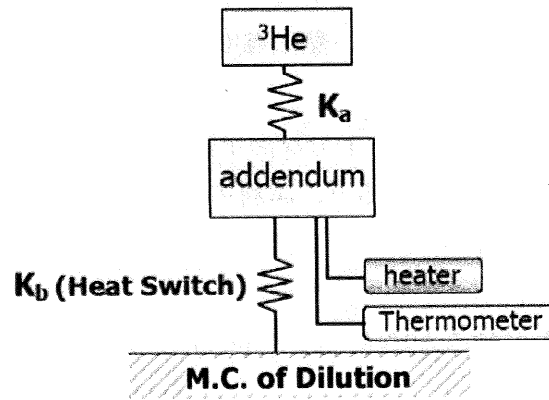


図 36: 零磁場下における熱浴モデル

磁場中ではさらに銀、 ^{13}C の核スピンの緩和が加わる。その場合の熱浴モデルを図 37 に示す。この第 3 の緩和は非常に遅いので解析上は、単に緩和の寄与 $A_3 \exp(-t/\tau_3)$ を差し引くことにする。実際このモデルに基づいて数値シミュレーションを行い、第 3 の遅い緩和を単純に差し引いても、得られる熱容量にはほとんど影響を与えないという事がわかった [28]。シミュレーションの際の K_a 等は零磁場での実験から得られた値をもとに決定した。

磁場中での緩和法による実際の測定結果を図 38 に示す。我々は、測定された緩和曲線を以下に述べるようにして解析した。まず図中の破線のようにバックグラウンドを引き、 ΔT を時間に対してプロットすると、図 39 が得られる。ここからさらに核スピン系の緩和の寄与部分を差し引く。得られた緩和曲線 (図 40) を式 (11) でフィッティングし、ここ

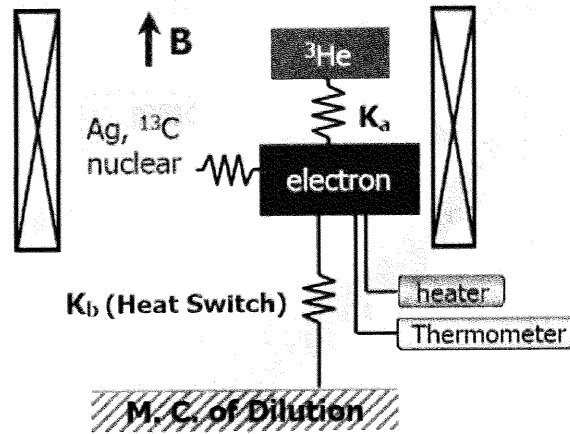


図 37: 磁場印加時における熱浴モデル

から ^3He 試料とアダプタの熱容量、 K_a 、 K_b が求まる。このときこれらの値が測定された温度は、緩和前後の温度の midpoint であるとする。

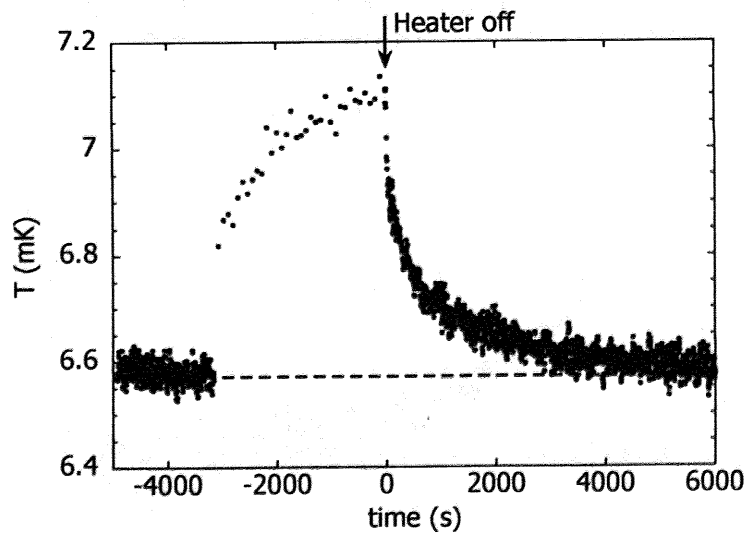


図 38: 緩和法の測定例。ヒーターを OFF にした時刻を 0 s としている

このように緩和法を用いるとアダプタの熱容量を差し引くというプロセスを経ずに、試料そのものの熱容量が得られる利点がある。但し断熱ヒートパルス法に比べると1つのデータを取るのに時間が掛かる。本研究ではアダプタ熱容量が大きくなる低温高磁場下での測定においては、この二つの測定法を併用したが、実際に求めた同じ温度における熱容量の値の差は1割程度で収まった。

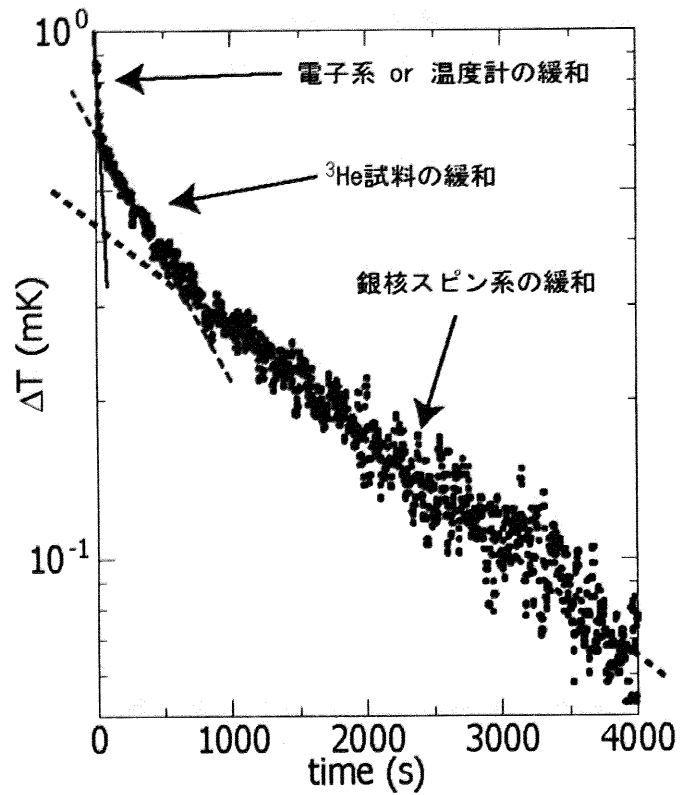


図 39: バックグラウンドとして図 38 の破線を引いた場合の緩和曲線。

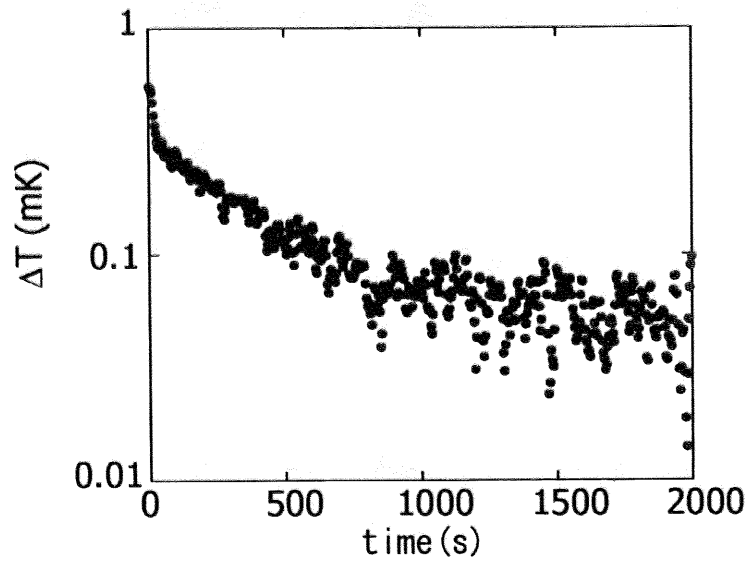


図 40: 図 39 の曲線から核スピン系の緩和の寄与部分を差し引いた場合の緩和曲線。
この曲線を式 (11) でフィッティングすることで、試料の熱容量が求まる。

3.3 アデンダ熱容量の測定

断熱ヒートパルス法で測定される熱容量は ^3He 試料以外の寄与、すなわちアデンダ熱容量を含んでいる。よって予めアデンダ熱容量を測定し、これを測定された熱容量から差し引く必要がある。測定されたアデンダ熱容量を図 41 に示す。測定は零磁場と $B = 4.0, 6.0, 8.6$ T の磁場中で行われた。式 (17) から理論的にアデンダ熱容量を見積もることができる。第 1 項目は磁場中の銀と ^{13}C の核スピン熱容量、第 2 項目は電子系の熱容量をそれぞれ表している。第 3 項目は、零磁場のデータのフィッティング時に値の小さな定数項を仮定すると、測定された熱容量によく合う事から、grafoil の磁性不純物等の寄与と考えられる定数項の存在を仮定している。各磁場での測定結果より α, γ を決定し、アデンダ熱容量として用いる。求めると $\alpha = 3.936, \gamma = 0.0021$ となる。

$$C_{\text{addendum}} = \alpha \left(\frac{B}{T} \right)^2 + \gamma T + (\text{grafoil の磁性不純物等}) \quad (17)$$

こうして測定されたアデンダ熱容量は、我々のセルに使用された銀と ^{13}C の量から見積もられる値と概ね一致している。また Matsumoto ら [28] が行なった、同様のセルのアデンダ熱容量測定の結果から予想される値ともほぼ一致している。従ってアデンダ熱容量測定は正しく行われていると考えられる。

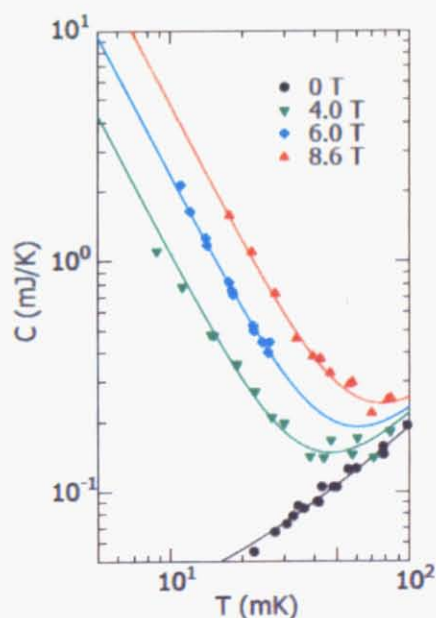


図 41: アデンダ熱容量の測定結果。実線はそれぞれの磁場における式 (17) によるフィッティング結果。

4 実験結果と考察

まずフェルミ流体相と考えられる低密度領域で測定を行い、正しく測定が行われているかを検証し、その後、研究対象である 4/7 整合相近傍面密度領域での測定を行った。

4.1 正常 Fermi 流体領域

図 42 に 2 層目の面密度が 5.24 nm^{-2} における結果を示す。40 mK 以下の温度域では、熱容量は温度に対してほぼ線形に変化している。よってこの系のフェルミ温度は、Landau のフェルミ流体論から $T_F = \pi \hbar^2 \rho / k_B m^*$ 、 $C = \pi k_B^2 m^* A T / 3 \hbar^2$ の関係式により、420 mK 程度であるとわかる。また、 $B = 6 \text{ T}$ の磁場下における測定結果は零磁場の結果と重なり、磁場による熱容量の変化は見られなかった。6 T の磁場による ^3He 原子核のエネルギー準位の分裂幅は 4.7 mK であり、フェルミ温度に比べて非常に小さいことから、磁場による変化が見えない事は容易に予測される。また、Matsumoto らによって測定された同様な試料の同一面密度の結果ともよく一致し、熱容量測定が正常に行われていると考えられる。

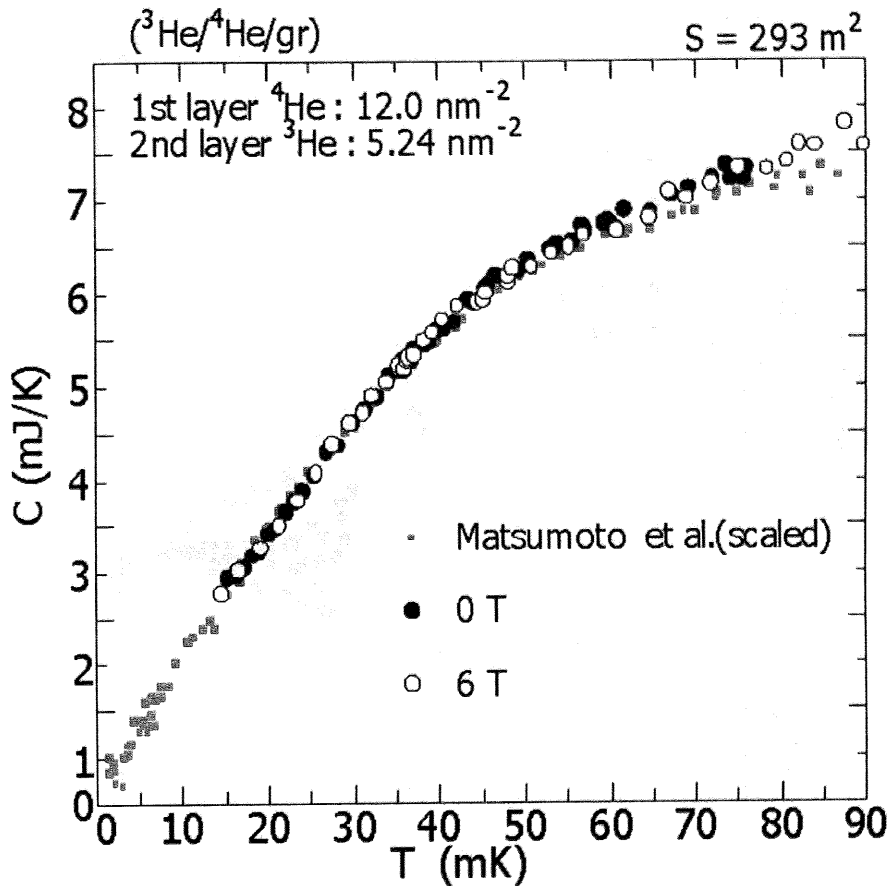


図 42: グラファイト上の ^3He の第 2 層の面密度 5.24 nm^{-2} における熱容量測定の結果。小さい灰色の四角いプロットは Matsumoto らによって測定されたデータ [28]。

4.2 4/7 相近傍面密度領域

図 43 に 2 層目の面密度 6.29 nm^{-2} において測定した熱容量の結果を示す。印加された磁場が $3.0 \sim 7.0 \text{ T}$ の結果は、 $15 \text{ mK} \sim 45 \text{ mK}$ の温度範囲で測定し、 0 T と 8.6 T における測定は $7 \text{ mK} \sim 90 \text{ mK}$ の温度範囲まで測定を行った。零磁場での熱容量は松本ら [3] によって行われた測定結果より若干小さいが、概ね一致した。わずかな差は測定された試料の面密度の差から生じていると考えられる。磁場を増していくと 40 mK 付近のピークの低温側が増大していき、さらに 7 mK まで測定している 8.6 T における測定では、 10 mK 付近にピークが現れる。

まず 8.6 T における結果を考察する。図 44 は 0 T と 8.6 T の結果のみを示してある。黒の破線と赤の破線は、 0 T と 8.6 T のそれぞれのピーク温度以下で、 $C \propto T$ と $C \propto T^2$ を仮定した場合の線であり、赤の実線はその和を示している。

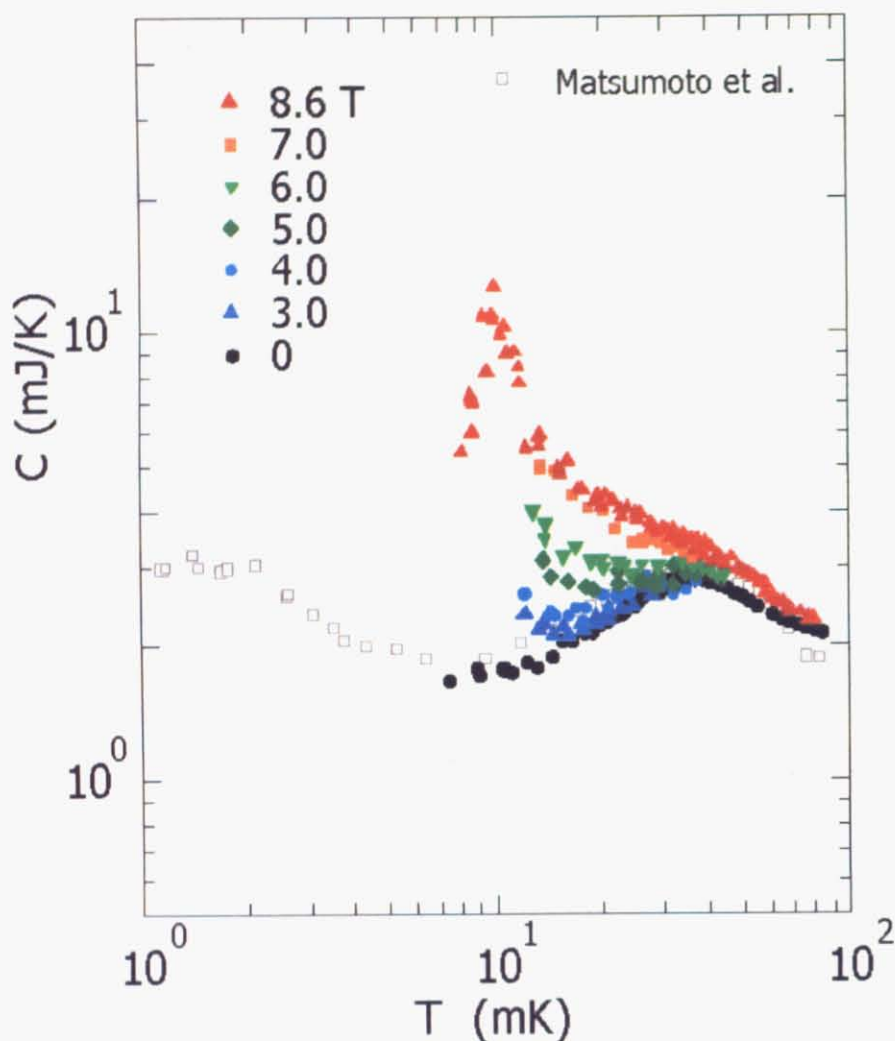


図 43: グラファイト上の ^3He の第 2 層の面密度 6.29 nm^{-2} における熱容量測定の結果。磁場を増していくと 40mK 付近にあるピークの低温側が増大していく。7 mK まで測定している 8.6 T における測定では、10 mK 付近にピークが現れるのがわかる。

熱容量測定の結果から $S = \int_0^T \frac{C}{T} dT$ を用いて得られたエントロピーを図 45 に示す。エントロピーの絶対値を決定するために 80 mK の値を、零磁場下において 0.1 mK まで測定されたデータの値 [28] に合わせてある。実線は図 44 の赤の実線をもとに計算されたエントロピーである。一点鎖線は更に熱容量に定数項 (0.1 mK 以上で 0.35 mJ/K) の存在を仮定して見積もられた値である。これらは零磁場、0.1 mK までの測定で観測されたエントロピーと概ね一致しているのがわかる。従って 10 mK 付近のピークより低温で、更なる熱容量のピーク等は存在しないと考えられる。つまり低温側のピークが磁場によって高温側にシフトしていると考えることが出来る。すると、零磁場で 40 mK 付近にある

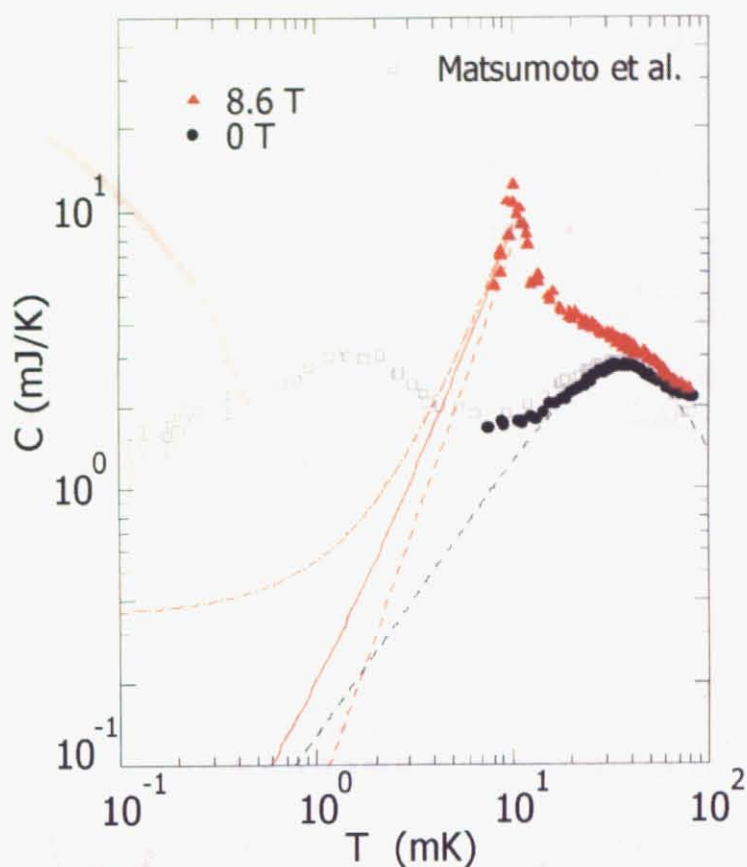


図 44: 図 43 の 0 T と 8.6 T の結果のみを示している。黒の破線と赤の破線は、0 T と 8.6 T のそれぞれのピーク温度以下で、 $C \propto T$ と $C \propto T^2$ を仮定した場合の線であり、赤の実線はその和を示している。一点鎖線は更に熱容量に定数項 (0.1 mK 以上で 0.35 mJ/K) の存在を仮定し、加えた場合の線。

ピークは磁場の印加に対して変化していない事になり、このピークの由来が、何らかの局在スピンの自由度によるものであるとは考えにくい。他の起源としては 4/7 相に存在する空格子 (ホール) 等の何らかの運動の自由度が考えられるが、今の所ははっきりしたことは不明である。

磁場の印加によって出現した 10 mK 付近のピークを考える。4/7 相近傍面密度領域は、系全体が完全な三角格子を形成するには面密度が足りないことにより、ある程度の欠陥が存在しているが、4/7 相的な構造、性質を持っていると仮定する。理論的には 2 次元 ^3He 三角格子は、磁場を印加することで有限温度で uuud 相と呼ばれる長距離秩序相への相転移が存在する可能性が、MSE モデルにおけるモンテカルロ法による計算から示唆されている [32]。また実験的には 4/7 整合相の高磁場下、1 mK での磁化測定が行われ、磁場を 3 T まで印加しても磁化が飽和せず、飽和磁化の 1/2 の所にプラトーの出現が観測さ

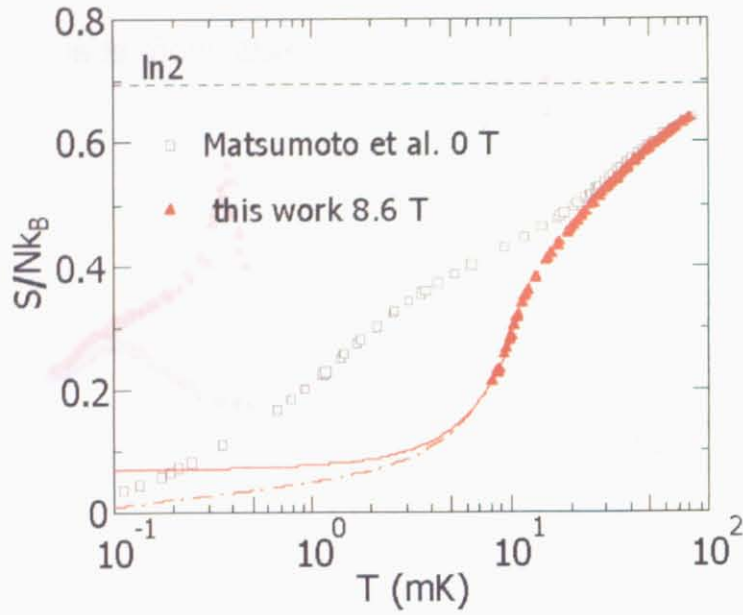


図 45: 熱容量測定の結果から得られたエントロピー。実線は図 44 の赤の実線をもとに計算された結果である。一点鎖線は更に熱容量に定数項 (0.1 mK 以上で 0.35 mJ/K) の存在を仮定して見積もられた値である。

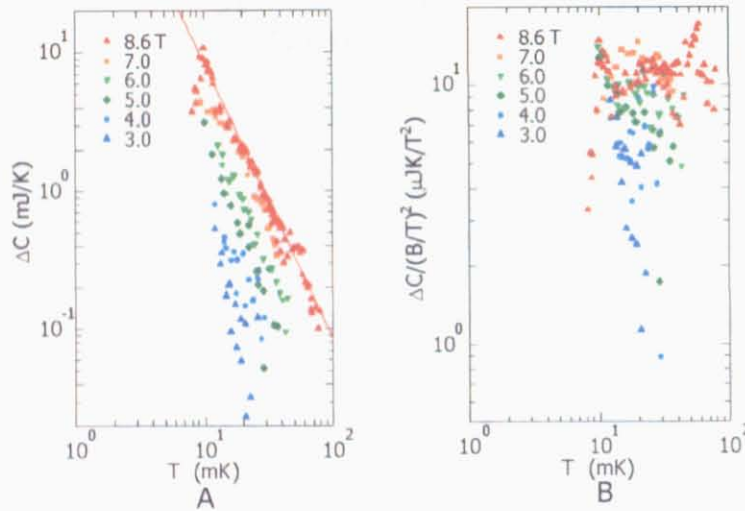


図 46: 零磁場熱容量からの差分 (A) と、その差分を B^2/T^2 で割った値 (B)。(A) の実線の傾きは $C \propto T^{-2}$ を示し、磁場が低くなるとその傾きから外れていくのがわかる。(B) において高磁場での測定では、温度によらずほぼ一定の値を示し、 $C \propto B^2/T^2$ であることがわかる、低磁場ではやはりその関係から外れている。

れたという結果が得られている [33]。この磁化測定の結果は $uuud$ 相が予想する磁化の振る舞いに一致している。従って、本研究の熱容量測定の結果に現れた 8.6 T、10 mK ピークは $uuud$ 相への相転移によるものである可能性が考えられる。

次に高温側の熱容量の振る舞いについて考えてみる。3.0 ~ 8.6 T における測定結果の零磁場からの差分 ΔC と、その差分を B^2/T^2 で割った値を図 46 に示す。6 T 以上では ΔC はほぼ B^2/T^2 に比例していることと、磁場が低くなるに従ってその関係から外れていくのがわかる。零磁場での 1 mK 付近のピークの高温側は $C \propto T^{-1}$ で、ピークは緩やかである。この異常な T^{-1} の振る舞いはフラストレーションによる縮退を意味しているとすると、今回の結果は磁場を印加したことによってその縮退が解け $C \propto B^2/T^2$ になったと考えることが出来る。

5 結論と今後の課題

本研究ではグラファイト上2次元 ^3He の熱容量を極低温 ($T \geq 7$ mK)、高磁場下 ($B \leq 8.6$ T) において測定するための装置を製作し、測定を開始した。

Fermi 流体であると考えられている2層目の面密度 5.24 nm^{-2} において、磁場を6 Tまで印加して測定を行った。磁場の印加による熱容量の変化は観測されなかった。これは系のフェルミ縮退温度 (420 mK 程度) に比べ、磁場によって分裂する準位間のエネルギー (4.7 mK) が非常に小さい事から考えると、妥当な結果である。

4/7 相近傍面密度領域である2層目の面密度 6.29 nm^{-2} において、磁場を8.6 Tまで印加して測定を行った。40 mK 付近のピークの低温側が磁場によって増大していく事がわかり、零磁場からの差分の温度依存性は6T以上では $C \propto B^2/T^2$ になった。また8.6 Tにおいては7 mKまで測定を行い、10 mK 付近にピークが存在することがわかった。その低温側を図44の点線や一点鎖線のように外挿した場合、熱容量から得られるエントロピーは零磁場、0.1 mK までの測定で観測されたエントロピーと概ね一致する。従って零磁場で1 mK 付近にあったピークが、磁場によって高温側にシフトしてきたと考えられる。よって、零磁場で40 mK 付近にあったピークは磁場の印加によっては変化せず、局在スピンの自由度によるものであるとは考えにくい。また磁場によって高温側にシフトし、鋭くなった低温側のピークの由来を考える1つのシナリオとして、 $uuud$ 相への相転移の可能性はある。

本研究ではこの系の正体を決定出来るような結果は、現在の段階では得られなかった。しかし、高磁場下における熱容量の振る舞いを研究する事は、この系の正体を探るためには重要であり、そのための方法として本研究の実験装置、測定方法が有効である事は証明された。

今後は4/7 相近傍面密度域から4/7 相に至るまでのより詳細な面密度依存性、磁場依存性を調べるべきだと考える。特に10 mK 付近のピークがどのような物理的な機構によって出現しているのかを明らかにする事は非常に重要であり、そのための理論的な考察や議論は今後の課題である。

6 謝辞

まず、本研究の機会を与えてくださるとともに、研究全般の面倒を見てくださいました指導教官の石本英彦教授に心より感謝致します。

山口明助手には、研究や大学院生としての生活に関して様々な面で助けていただきました。心より感謝申し上げます。

PDの松本洋介氏には実験を一緒に行ってもらい、何もわからない自分に実験、研究のいろはを一からご指導頂きました。また本修士論文をまとめるに際しても、本研究や実験装置に関する様々な知識、情報を教えて頂くと共に懇切丁寧なアドバイスを頂きました。ここに深く感謝致します。

物性研究所久保田研究室の柄木良友助手には、実験に関して色々な知識や手法を教えて頂き、心より感謝致します。

久保田研究室の久保田実助教授、技官の五十嵐武氏には色々な面でお世話になりました。ここに御礼申し上げます。

久保田研究室PDのAndrey Penzev氏、物性研究所森研究室PDの武田啓司氏、理化学研究所低温物理研究室PDの斉藤政通氏には研究生活を送る上で色々な面でお世話になりました。心からお礼申し上げます。

石本・久保田研究室秘書の平真雪氏、兼子芳枝氏には事務手続きなどでお世話になりました。心からお礼申し上げます。

石本・久保田研究室の博士課程の泉名健氏、根間裕史氏、修士課程を終了された小林聡氏、高明淑氏、伊藤勇司氏、今井章夫氏、同期の佐藤年裕氏には、入学当時から暖かく接して頂き、研究生活を健やかに過ごす事が出来ました。心より感謝致します。

最後に修士課程に進学させて頂き、研究生活を影ながら支えて頂いた両親と祖父母に深く感謝致します。

参考文献

- [1] A. Casey, H. Patel, J. Nyéki, B. P. Cowan, and J. Saunders, Phys. Rev. Lett. **90**, 115301 (2003).
- [2] D. Vollhardt, Rev. Mod. Phys. **56**, 99 (1984).
- [3] Y. Matsumoto, D. Tsuji, S. Murakawa, H. Akisato, H. Kambara, and Hiroshi Fukuyama, J. Low Temp Phys. **138**, 271 (2005)
- [4] Grafoil は米国 Advanced Energy Technology Inc. 社製。
- [5] Kjems, J. K. *et al.* Phys. Rev. **B13**, 1446 (1976)
- [6] H. Godfrin and H.J. Lauter, *Progress in Low Temperature Physics*, edited by W. P. Halperin (Elsevier, Amsterdam, 1995), Vol. XIV, p. 213.
- [7] R. Masutomi, Y. Karaki and H. Ishimoto, Phys. Rev. Lett. **92** 025301 (2004).
- [8] M. W. Cole, D. R. Frankl, and D. L. Goodstein, Rev. Mod. Phys. **53**, 199 (1981).
- [9] G. Zimmerli, G. Mistura, M. H. W. Chan, Phys. Rev. Lett. **68**, 60 (1992).
- [10] M. F. Secca and M. G. Richards, LT-17(Contributed Papers), edited by U. Eckern, A. Schmid, W. Weber, H. Wühl (Elsevier Science Publishers B. V., 1984), p742.
- [11] P. Schiffer, M. T. O'Keefe, and D. D. Osheroff, and Hiroshi Fukuyama, Phys. Rev. Lett. **71**, 1403 (1993); P. Schiffer, M. T. O'Keefe, and D. D. Osheroff, and Hiroshi Fukuyama, J. Low Temp. Phys. **91**, 489 (1994).
- [12] D. S. Greywall, Phys. Rev. **B41**, 1842 (1990).
- [13] D. S. Greywall and P. A. Busch, phys. Rev. Lett **65**, 64 (1990).
- [14] E. O. McLean, Ph. D. thesis, University of Washington, 1972 (unpublished).
- [15] D. S. Greywall, Phys. Rev. **B33**, 7520 (1986).
- [16] K. D. Morhard, J. Bossy, and H. Godfrin, Phys. Rev. **B51**, 445 (1995).
- [17] V. Elser, Phys. Rev. Lett. **62**, 2405 (1989)

- [18] F. F. Abraham, J. Q. Broughton, P. W. Leung, and V. Elser, *Europhys. Lett.* **12**, 107 (1990).
- [19] C. P. Lusher, J. Saunders and B. P. Cowan, *Europhys. Lett.* **14**, 809 (1991).
- [20] M. Siqueira, J. Saunders and B. P. Cowan and J. Saunders, *Phys. Rev. Lett.* **71** 1407 (1993).
- [21] K. Ishida, M. Morishita, K. Yawata, and H. Fukuyama, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3451 (1997).
- [22] M. Roger, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 297 (1990).
- [23] D. J. Thouless, *Proc. Phys. Soc. (London)* **86** 893 (1965).
- [24] G. Misguish, B. Bernu, C. Lhuillier, and C. Waldtmann, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1098 (1998).
- [25] M. Roger, C. Bäuerle, Yu. M. Bunkov, A. S. Chen, and H. Godfrin, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1308 (1998).
- [26] E. Collin, S. Triqueneaux, R. Harakaly, M. Roger, C. Bäuerle, Yu. M. Bunkov, and H. Godfrin, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2447 (2001).
- [27] T. Koretsune, M. Ogata, *Physica B* **378-380**, 323 (2006).
- [28] Y. Matumoto *et al.*, to be published.
- [29] 福山寛, *固体物理* **30**, 938 (1995).
- [30] 西田信彦, 篠原元雄, *固体物理* **16**, 47 (1981).
- [31] J. P. Shepherd, *Rev. Sci. Instrum.* **56** 273 (1985).
- [32] T. Momoi, H. Sakamoto, K. Kubo, *Phys. Rev. B* **59**, 9491 (1999).
- [33] H. Nema, private communication.