

光交流法比熱容量測定 の超伝導材料開発 への応用

Application of AC Calorimetry to Development of Superconducting Materials

安積忠彦*, 岸 証*

1. はじめに

Y-Ba-Cu-O系のセラミックスが超伝導の可能性を示していることが、1986年BednorzとMüller¹⁾によって発表されて以来、その超伝導転移温度が従来の超伝導物質に比べて異常に高いことに注目され、常温超伝導物質の可能性が議論されてきた。その後、幾人かの研究者によって、室温近傍で超伝導物質ができたのではないかというような報告がなされているが、いまだ安定して室温近傍での超伝導物質ができたことは認められていない。

Y-Ba-Cu-O系のようなセラミックスが何故比較的高温で超伝導を示すか、そのメカニズムを解明することは常温超伝導物質を探索する上で非常に重要である。その手段として、電気抵抗の測定、磁化率の測定、結晶構造解析などが行われているが、超伝導転移点近傍にお

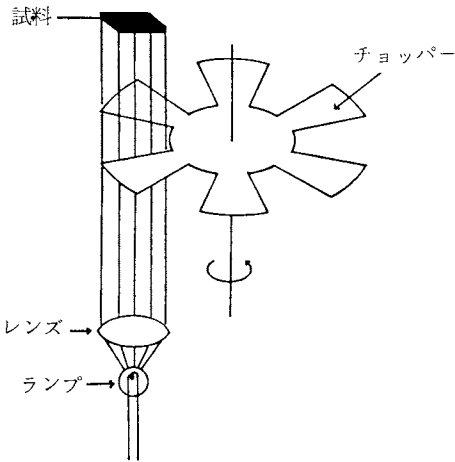


図1 光交流法比熱容量測定の原理図

る熱容量の異常を測定することも非常に重要な手段であることが指摘されている²⁾。

ところが、超伝導転移にともなう熱容量の異常は非常に小さいものであり、通常の熱分析手法(DTA, DSC等)では検出することが極めて困難である。このようなとき普通は断熱比熱容量測定法を用いるが、ここでは断熱法にない特長を備えた光交流法比熱容量測定法³⁾について報告する。

2. 光交流法比熱容量測定の原理

図1に示すように、一定の周期で交流的に断続した一様な光を比較的小さい薄板試料に照射し続ける。試料の温度はこの周期に対応した周波数の交流成分をもつ。光交流法比熱容量測定ではこの交流成分を測定することで試料の熱容量を測定しようとするものである。

詳細な式の導出は文献⁴⁾にゆずり、ここでは結果のみを掲げる。試料より熱リークがなく、試料内部に温度分布がない場合には、試料温度の交流成分の振幅 $|\theta_{ac}|$ は次式ようになる。

$$|\theta_{ac}| = \frac{Q}{2\pi fcd} \dots\dots\dots(1)$$

ここに、 Q は単位面積、単位時間当りに試料が吸収したエネルギーであり、 f は断続光の周波数である。また C 、 d はそれぞれ試料の単位体積当りの熱容量と厚みである。 Q をあらかじめ熱容量既知の標準試料で校正すると、未知試料の熱容量の絶対値を求めることができ、また Q に温度依存性がないとすれば、熱容量の温度変化を求めることができる。

3. 光交流法比熱容量測定の特長

$|\theta_{ac}|$ が数mK程度で測定できるので温度分解能が優れている。しかも測定精度が0.1%程度であるので、

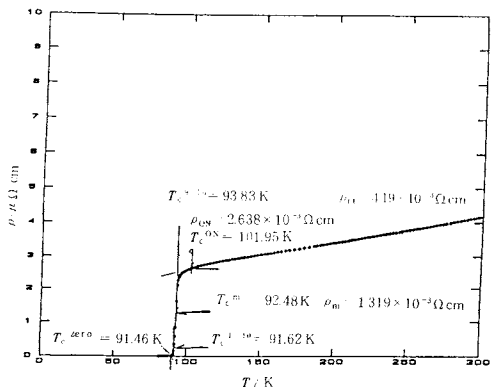


図2 YBa₂Cu₃O_{7-y}の電気抵抗

* 真空理工(株)：横浜市緑区白山町300 〒226

転移点近傍の熱容量の異常を詳細に求めるのに適している。

また一定温度に保持したままでも測定でき、試料の昇降温速度に関係なく熱容量の変化を求めることができる。

比較的小さい試料を用いることができる。2~3 mm 角で厚みは 100~300 μm 程度で十分であり、形状は比較的自由である。

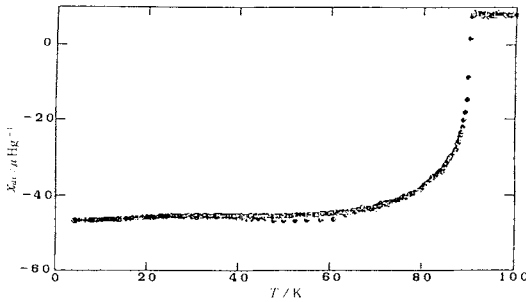


図3 YBa₂Cu₃O_{7-y} の交流磁化率

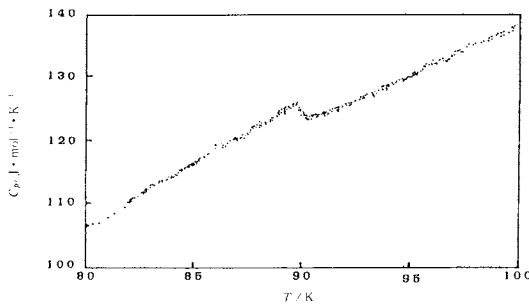


図4 光交流法によるYBa₂Cu₃O_{7-y} の熱容量測定

4. 超伝導材料の熱容量測定結果の紹介

図2, 図3, 図4に同一サンプルで超伝導転移温度近傍の電気抵抗, 交流磁化率, 熱容量を測定した例を示す。試料はYBa₂Cu₃O_{7-y} (東大工学部 笛木研究室より提供) で, 電気抵抗, 交流磁化率の測定は同研究室で行われたものである。熱容量の測定は真空理工製, 光交流法比熱測定装置 (acc-1 型) による。

電気抵抗の測定では 100 K 近傍から超伝導転移の傾向を示すが, 交流磁化率と熱容量測定においては 100 K 近傍では何ら変化はなく, 90 K 近傍から転移傾向を示す。これは, 電気抵抗の測定が試料中の極く一部の電気伝導特性を反映しているのに対して, 交流磁化率と熱容量測定は試料全体の状態の物理量を反映していることによる

ものと考えられる。このことは超伝導物質を研究する手段として電気抵抗測定だけでは不十分であることを意味する。また交流磁化率の測定においてもスクリーニング効果のため必ずしも試料全体の特性が反映されるとは限らない。

図4からわかるように光交流法比熱容量測定では超伝導転移点近傍で熱容量に異常な変化があることが明瞭に認められる。この熱容量の異常変化を詳細に解析することによって, 電子比熱, 超伝導にかかわる電子の状態密度などがわかる。

Y-Ba-Cu-O系のような複雑な系のセラミックスでは製法によって特性が異なる。出発原料の純度, 種類, 生成過程, 生成雰囲気, 処理などによって超伝導特性は大きく左右される。また室温で長く放置すると空気中の水分を吸って超伝導特性が劣化することがある。このような試料の光交流法比熱容量測定の結果の一例を模式的に図5に示した。転移点近傍の熱容量の異常パターンの様子が試料によって若干異なり, 超伝導性の良い試料では図4や図5の実線のように鮮明な熱容量の異常ピークが現われるが, あまり良くないものでは破線で示すようにピークがあまり鮮明ではなくなる。

表1 光交流法比熱容量測定法と断熱法の違い

測定法	光交流法	断熱法
試料量	数mg	数g
測定時間	数時間	1日以上
温度分解能	0.01℃	0.1℃
精度	± 0.1%	± 0.1%
確度	± 2%	± 0.2%

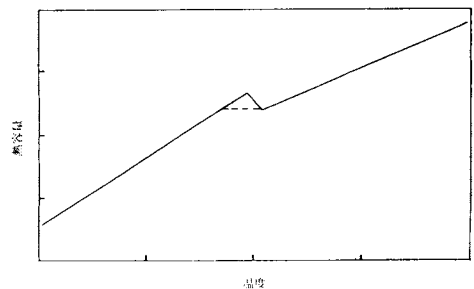


図5 超伝導特性の良いサンプルとあまり良くないサンプルの相転移近傍の熱容量異常の現われ方の違いを表わす模式図

実線は良いサンプルの例

点線はあまり良くないサンプルの例

5. おわりに

超伝導セラミックスの相転移にともなう異常熱容量の測定は断熱法によっても行うことができ、そのことについては本誌にもすでに報告されている⁹⁾。断熱法と光交流法の相違点を表1に示した。

断熱法熱容量測定法は比較的少量の試料を用いて、熱容量の絶対値を求めるのに適しているのに対し、光交流法では微量試料の微量温度区間毎の熱容量の微細変化を追跡するのに適しており、両者は互に相補的な関係にあると考えられる。さらに断熱法は相当の熟練を要する測定法に対して、光交流法はそれほど測定に習熟していなくても結構良いデータが得られるので、比較的容易な測定法に分類できよう。

最後に本報告に試料および測定データを提供して頂いた、東大・工学部の笹木研究室の北澤教授に深く感謝します。

文 献

- 1) J.G. Bednorz and K.A. Muller, *Z. Phys.*, B **64**, 189 (1986).
- 2) 阿竹徹, 齋藤安俊, 第23回熱測定討論会講演要旨集 136 (1987).
- 3) I. Hatta and A. J. Ikushima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 1995 (1981).
- 4) 八田一郎, 熱・温度測定と熱分析, 74 (1973).
- 5) 神本正行, 阿竹徹, 熱測定 **14**, 164 (1987).

熱測定の進歩 第5巻

(熱・温度測定と熱分析 1987)

編集：日本熱測定学会

発行：(株)科学技術社

B 5 版 5,000円 (送料300円)

〒113 東京都文京区湯島 1-5-31
第一金森ビル Tel. 03-815-8163

目 次

1. 医薬品と熱分析…………… (武田薬品試験分析センター) 仲町秀雄
 2. 遷移金属硫化物の構造と不定比性…………… (東工大) 谷口雅男
 3. 金属酸化物の不定比性化学…………… (東工大工材研) 丸山俊夫, 齋藤安俊
 4. 高温領域における温度概念…………… (東京農工大) 大沢敏彦
 5. レーザーフラッシュ・カロリメトリーによる熱容量測定…………… (東大工) 高橋洋一
 6. 高温カロリメトリー…………… (阪大工) 西脇 醇, 荻野和己
 7. MS, GC/MS, FTIR を用いた発生気体分析…………… (島津製作所) 沖野孝之
 8. 光交流法熱測定装置の最近の進歩…………… (真空理工) 前園明一, 加藤良三
 9. 拡張熱機械測定装置と粘弾性測定…………… (セイコー電子工業) 中村信隆, 寺本芳彦
 10. 非接触超高温熱膨張計…………… (理学計測) 鈴木左門, 中澤幸二
- 付. 熱測定関連機器資料