

微小単結晶の広温度域熱伝導率測定技術の開発と物性研究

大阪大学 大学院理学研究科 教授 中澤 康 浩

1. はじめに

温度差のできた物質中では、高温部から低温部に向かって自発的なエネルギーの流れである熱流が生じる。こうした熱の流れ易さ、難さを定量的に評価する物理量が熱伝導率である。熱伝導率は、温度制御や保温、省エネなどに関わる材料の特性評価にとって必須の物質パラメーターであり、熱伝導特性の向上による集積電子回路の熱はけ材料や、逆に短い距離で大きな温度勾配をつけることができる断熱材料、さらに熱電材料などのように電気を流すキャリアをもちながら熱を流しにくい材料開発などで常に必要とされる。また、物質内部での状態変化を調べる基礎研究でも、熱伝導率の正確な測定・評価は必要性が高い^{1)~5)}。直接、エントロピー、エンタルピーを求め相転移や熱励起の特徴を定量的な観点から検出する熱容量や、熱拡散率、熱弾性効果などとともに熱伝導率の精密な測定は材料の応用、基礎の両面から重要な意義がある^{3)~5)}。

分子密度の低い気相中の熱の流れなどは、分子運動等のモデルによって計算されシミュレーション等でも比較的定量性の高い結果が得られているが、緻密材料であるセラミックスや金属間化合物、ガラス、さらに分子性電荷移動塩や金属錯体、配位高分子などの固体、凝集体の熱伝導は、電子の運動や原子、分子の変位や熱振動であるフォノンやスピン、電荷等の量子自由度等がさまざまなかたちで関わっている。伝導体においては遍歴する電子や正孔の運動と、フォノンの伝搬に

よる寄与が、固体中の全熱伝導率に対して大きな寄与をもつ^{6), 7)}。また、熱伝導率の逆数である熱抵抗は、不均一性や固体中の欠陥、結晶の粒界とも関係しており、熱を伝搬する粒子の平均自由行程とこれらの試料の品質に関係した量の大小関係にも敏感に影響される。熱伝導率にはミクロスコピックなレベルでの動的な過程が反映されることになりその温度変化も複雑であり、温度依存性の解析や外場などの影響を解析することで物質内部のミクロなレベルの状態変化を理解していくことができる。我々は、各種の分子性電荷移動塩や金属錯体等の熱物性測定を行いその電子状態、フォノンの特性を研究している。本稿では、研究室で開発してきた、大量合成が困難な、微小単結晶に対して絶対値を正確に評価するとともに、広い温度領域にわたって熱伝導率を測定するための技術開発とその測定法について紹介していく。

2. 各種熱伝導率測定法と開発の目標

最初に材料開発や固体等の基礎研究で用いられる熱伝導率の測定法について整理しておきたい。固体結晶や焼結体などに対して、現在、使われている熱伝導の測定法には、定常法、ハーマン法、レーザーフラッシュ法、 3ω 法、ホットワイヤー法などがある。また物質の熱容量等のデータが得られていれば、薄膜等の試料であってもAC法や温度波解析法による熱拡散率から熱伝導を計算することもできる。ホットワイヤー法などの手法は高圧下でも使われている。測定手法に応じたさま

ざまな利点・欠点があるが、結晶固体の場合は、絶対値を正確に決めることができる定常法やハーマン法などが用いられることが多く、特に、低温まで含めて温度変化を精度良く検出する場合には定常法が最も広く用いられる^{1), 2), 4)}。しかしながら、定常法による市販の測定装置を用いて実験を行う場合、試料に一定の熱勾配をつくり温度差を高感度で検出するため、比較的大型のバルク材や、ペレット等に成型する場合でも比較的大量の試料が必要になる。熱伝導率は試料の品質や状態によっても大きく影響を受ける物理量であるため、物性の議論するためには良質な単結晶での測定が望ましい。さらに、分子性化合物の場合には分子の形状や積層方向に異方性があるため、輸送特性の方向依存性なども重要な情報になる。合成困難な分子性化合物等では最長方向の長さでも0.5mmに満たないような結晶しか得られないことしばしばある。分子性化合物に対して熱の伝搬機構を評価するためには、1. 絶対精度、相対感度ともに優れた広い温度領域での熱伝導の温度依存性 2. 単結晶を用いた方向依存性 3. 磁場などの外場の影響などを調べていく必要がある。

3. 測定原理と温度領域の広範化

ここでは、まず定常法による測定の基本原理について簡単に説明したい。この方法は、測定試料の一方を加熱し定常的な熱流をつくり、その際の温度勾配を測定することから熱伝導率を決定するという最も定義に忠実な測定方法である。考慮すべきパラメーターが比較的単純であり、試料が小型化しても一定の温度差をつけることができれば信頼性の高い絶対値測定が可能となる。図1に示したように、長さ L 、断面積 S の直方体状の試料の両端が T_1 、 T_2 ($T_2 > T_1$) の熱浴に接している場合には、高温部から低温部にむけて熱の流れ Q が生じる。両端の温度を一定に制御することで流れは定常的になり、そこから $\kappa = QL / (T_2 - T_1) S = QL / \Delta TS$ として熱伝導率を決める。絶対値測定の精度を高めるためには、断面積 S が小さく、長さ L が定常的な温度差がつく程度に十分に長いこ

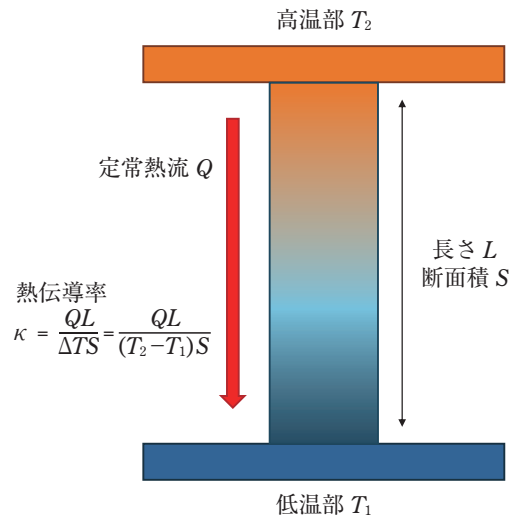


図1 定常法による熱伝導測定の実理

とが有利である。試料を微小化して行った場合には、温度検出部位を試料にあわせてコンパクト化するとともに、小さい温度差を、検出する必要が生じる。さらに、ヒーター部、熱浴部、試料の温度差検出を行う際の高温側、低温側部位の温度を広い温度範囲にわたって厳密に測定する必要がある。一方、熱もれを最小限にするため、微小のヒーターチップとリード線として極細の抵抗線を用い、試料に生じた微小の温度差を正しく検出するために試料部は拡散ポンプを用いて 10^{-1} Paのオーダーの真空度まで排気し、周辺のガスによる熱もれがない状況が必要となる。また、200K以上になると試料と熱浴の間の温度差の違いによる輻射による熱もれが無視できなくなるため、適切な方法でその補正が必要になる^{1), 6)}。

温度領域を低温から室温付近あるいはそれ以上に広げて、熱力学的な測定するためには、各温度領域によって感度の良い温度センサーが異なっていくことが度々問題になる。熱の計測は、試料およびその周辺部の温度をいかに感度良く測定するかが本質的には重要である。センサーのタイプによって検出方法も異なり、その比較も困難なこともあり、目指す温度域でどのようなセンサーを選ぶかの判断は簡単ではない。そのため温度域に応じて熱測定を行う場合に標準的な計測器を用いた検出系を用いてセンサーとして実現できる感度(温度分解能)を調べたものが図2である。ブリッ

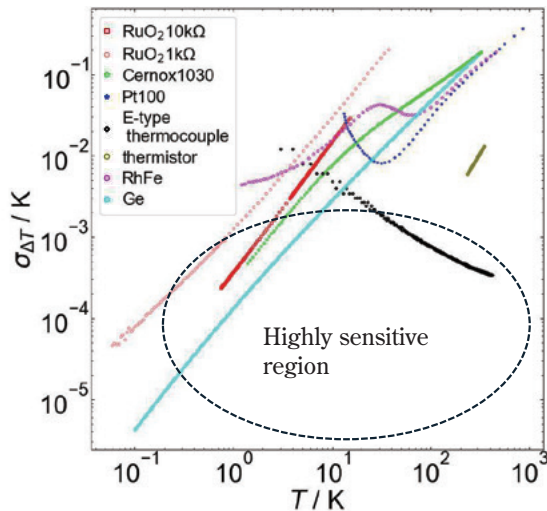


図2 各種センサーの各温度での温度分解能

ジなどの回路を組んだ検出系の装置を用いることで検出感度をあげることができるが、ここでは電圧計測の場合は、ナノボルトメータ、四端子計測のセンサーの場合は6桁の高精度交流ブリッジを用いた場合を想定して、各種センサーの検出可能な温度分解能特性を評価した。図2は、縦軸が低いほど温度計測の誤差レベルが低くなることを意味し、より高感度の検出ができるため、極低温域ではゲルマニウムなどの半導体、酸化ルテニウムセンサー、セルノックス、高温域はクロメル-コンスタンタンのE型熱電対が優れた特性をもつとすることができる。1.0×0.5mm²以下のサイズで加工性の良い10kΩセンサーが手に入ることから低温では酸化ルテニウムのチップセンサーを、高温側ではクロメル-コンスタンタン（E型熱電対）の極細線を用いることで、広範な温度域で感度の良いセンサーを用いた測定が可能となる⁷⁾。

4. 微小単結晶試料を用いた熱伝導率測定技術の開発

4.1 装置の構造

このような必要条件を考慮して作成した微小単結晶試料の熱伝導率測定システムのサンプルセル部の概略を図3に示す^{6), 7)}。熱浴部の銅ブロックには、12本の熱浴から電気的には絶縁されたリードターミナルがつけられており、各ターミナルか

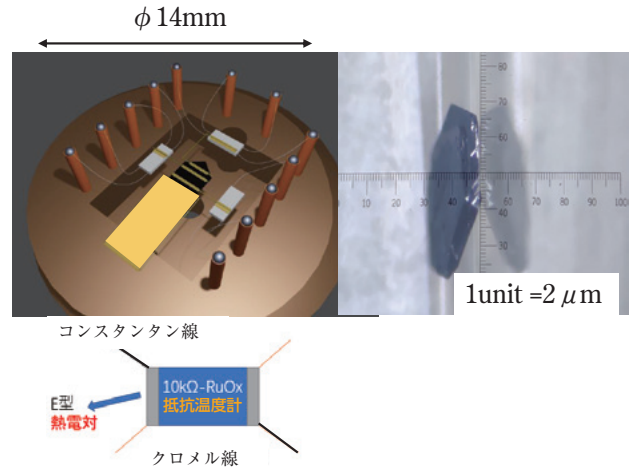


図3 左上 微小単結晶での熱伝導率測定装置の試料部
左下 極微サイズのセンサーチップ（酸化ルテニウム）
右 分子性電荷移動塩の単結晶

ら細いリード線が2つの小型チップ型温度計と1つのヒーターに接続されている。試料とこれらの温度計とヒーターは、熱伝導が良く比較的柔らかいアニールした金線（ $\phi = 20 \mu\text{m}$ ）で接続されている。ヒーターは試料の高温側の先端に、2つの温度計はこのヒーターから加えられた熱流が試料を流れていく際に生じる温度勾配を検出するためサイドに配置する。ヒーターに接続したのと反対側の試料端は、厚さ20μmの金箔をサーマルリンクとして使い熱浴に繋げられている。金箔の幅は試料の幅にあわせて調整し、試料の低温端が熱浴と常に同じ温度になるようにする。金箔と銅ブロックの接続にはワニス（GE社）で固定されており、熱的な接触をとるとともに、試料そのものを支えるかたちになっている。金線と金箔は少量の銀ペーストで試料と温度計の表面に接着されている。温度計チップとヒーターチップに市販の10kΩ、1kΩの厚膜酸化ルテニウムチップ（1.0mm×0.5mmあるいは0.6mm×0.3mm KOA社製）を厚み0.02-0.03mmあるいはそれ以下まで研磨し熱容量を最小限にしたものを用いている。一方、酸化ルテニウム温度計の4端子の計測リードには（ $\phi = 13 \mu\text{m}$ ）のコンスタンタン細線とクロメルの細線を用いている。これらの細線は、四端子計測のリードになるとともにE型熱電対としてセンサーの役目も果たす。10K以上の高温になるに従い、徐々に感度を失う酸化ルテニウム温度計から逆に

この温度域から感度をあげていくE型の熱電対に変更することで、0.5K付近から室温まで連続的に熱伝導率を測定することが可能になる。このセットアップで、酸化ルテニウムの四端子計測と、熱電対による温度差検出ができるため、室温部にあるセンサー検出系の切換えを行えば、試料部に一切触ることなしに熱伝導率の温度依存性を検出することができる。リレー回路を用いての自動切換えも可能である。分子性化合物の単結晶は微小だけでなく、温度変化などでクラックが入りやすく測定中に試料が割れたり、ペーストで付けた金線等の接触が悪くなったりすることがしばしば起こる。分子性物質の熱伝導計測では、できるだけ試料部にタッチせずに連続的にデータを取得することが要求されるケースが多く、そのためにも本手法は有効である。

この測定装置では、2つの温度計とヒーターからこの極細抵抗線による熱浴への熱リークの大きさは、金線や金箔のそれよりもはるかに小さいため、定常状態を得ることが可能である。実際の測定中では2つの温度計と熱浴のセンサーの温度を常時測定しており、ヒーター加熱による両温度計の加熱カーブをモニターすることで測定の有効性を確認する。温度の上昇幅はヒーター電流によって調整できるが、通常はヘリウム温度付近の低温で50-80mK、室温付近は200-500mK程度に設定している。ヒーターチップによる定常的な熱流の中で、2つの温度計の温度を測定することで、高温部と低温部の温度差 (T) を求めている。このセットアップで試料ヒーターから温度差のついた平衡

状態になるまでにだいたい数秒程度かかるため、定常法の計測は十分に可能である。

図4は実際に測定を行う、クライオスタットである。液体ヘリウム槽には8Tの超伝導磁石がついており、磁石中央部の温度可変インサートに³He冷却用のプローブを挿入する。プローブの低温部の磁場中心位置に図3のセルを装着させ、温度、磁場を外的なパラメーターとして熱伝導度を計測する。

4.2 具体的な測定例と解析

これらの微小単結晶測定用に開発した装置を用いて得られた分子性化合物の薄片状単結晶のデータの一部を紹介する。 ϕ 0.1と0.2mmの外径、長さ1mmのマンガニンのワイヤで測定し、1Kから室温付近まで文献値と一致したデータを得ることができた。ほぼ同じくらいの熱伝導を示す分子性の電荷移動塩である α -(BEDT-TTF)₂I₃（長さが0.5mm厚みは0.01mmの結晶試料）の測定結果を図5に示す⁶⁾。この物質は、室温で電気伝導性をもち金属的な振る舞いを示すが、強い分子間クーロン相互作用によって引き起こされる電荷秩序形成の相転移のために、常圧下では135Kで金属-絶縁体転移を起こすことが判っている。加圧下ではDirac型のバンド構造を示すトポロジカル物質としての興味を持たれている。熱容量の測定でこの温度で非常にシャープな相転移ピークを示す（図5の挿入図）。これらの電荷移動塩では

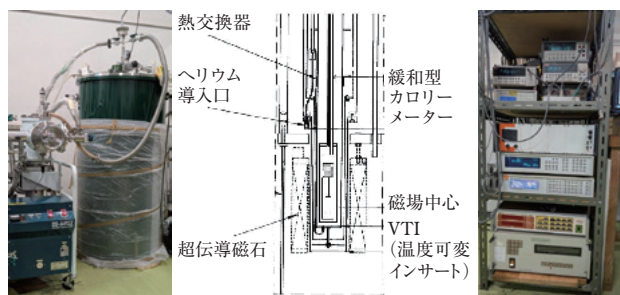


図4 熱伝導測定装置の写真

左：液体窒素，液体ヘリウムを用いた装置（超電導磁石8T）
中：上記装置の試料挿入部の概略図
右：検出系

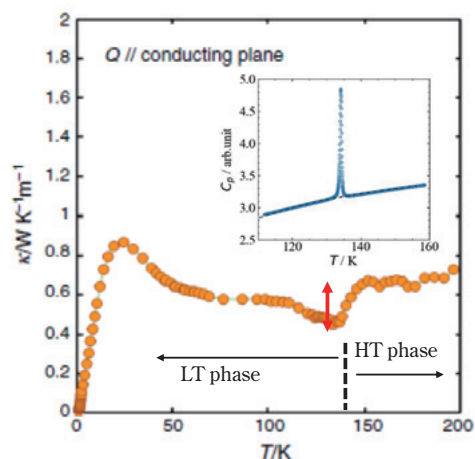


図5 α -(BEDT-TTF)₂I₃の単結晶で得られた熱伝導率の温度依存性
挿入図：同物質の熱容量の温度依存性

ドナー分子とカウンターイオンが交互に積層する二次元層状構造が形成されるため、金属伝導に関係する π 電子はドナー分子層を二次元的に伝導する。そのため、熱流の方向をこの伝導面に平行に設定し、金属伝導とフォノン伝導の特徴をとらえることとした。試料の熱伝導率の温度依存性は図5に示したように100Kで $0.57\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ 、200Kで $0.73\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ で、前の報告で同じ化合物の文献値と良く一致している。熱伝導率は200Kから徐々に低下し、その後135K付近で金属-絶縁体転移による低下を示した。電気伝導率測定の結果から、伝導電子による熱伝導率 κ_{el} はWiedemann-Franz則 $\kappa_{\text{el}} = \sigma LT$ から(σ はサンプルの電気伝導率、 L はローレンツ数であり、 $L = 2.44 \times 10^{-8}\text{W}\Omega\text{K}^{-2}$ 、 $\sigma \sim 30\text{Scm}^{-1}$)、 $\kappa_{\text{el}} = 9.88 \times 10^{-3}\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ の値として計算できる。金属-絶縁体転移における電子の熱伝導率の理論的に予想される変化は、135Kで観察された熱伝導率の減少と比較して非常に小さい。これは、熱伝導率の減少が電荷秩序化によって引き起こされるフォノンの変化によって引き起こされたことを示している。135Kの相転移点以下の低温では絶縁体的になり熱伝導はフォノンによる寄与が中心になる。135K以下では、フォノン散乱のUmklapp過程が抑制されEucken則で示されるように、熱伝導率は温度の低下とともに緩やかに増加し、先に示したように20K付近にピーク構造を形成する結晶特有の性質を示す。

結晶試料の場合には、面内での端子の配置を変えることによって熱流の方向を変えた測定も可能である。また、酸化ルテニウム温度計は10T程度までの比較的強い磁場下でも使用が可能であるため、磁場下での計測も可能である。

5. お わ り に

単結晶を用いた熱伝導率測定の意義、そこからわかるさまざまな物性、さらに具体的な装置につ

いて紹介をしてきた。分子性化合物材料の開発が進むとともに、極微量試料でも熱的情報を得る必要性が年々高まっている。熱伝導率は、常に絶対値測定が必要な測定であり、材料開発、物質開発、その基礎、応用研究に必須である。よりミクロな領域への展開が将来にむけての課題である。

謝 辞

本研究は、大阪大学理学研究科附属熱・エントロピー科学研究センターの開発研究として進められています。また研究の一部は、日本学術振興会科研費補助金の援助を受けて行われました。

参 考 文 献

- 1) 実験化学講座6 温度, 熱, 圧力 日本化学会編 第5版 p.391-403 (丸善)
- 2) 熱量測定, 熱分析ハンドブック 日本熱測定学会編 第2版 p.102-103 (丸善)
- 3) 熱分析 吉田博久, 古賀信吉 第4版 p.69-74 (講談社)
- 4) Comprehensive Handbook of Calorimetry & Thermal Analysis p.167-174 ed. M. Sorai (J. Wiley & Sons, Ltd).
- 5) 熱電材料の物質科学 寺崎一郎著 (内田老鶴圃)
- 6) T. Nomoto, S. Imajo, S. Yamashita, H. Akutsu, Y. Nakazawa, A. I. Krivchikov, *J. Therm. Anal. Calorim.* 135, 2831-2836, (2019) DOI: 10.1007/s10973-018-7799-1.
- 7) L. Zhang, T. Nomoto, S. Yamashita, H. Akutsu, A. I. Krivchikov, Y. Nakazawa, *Low. Temp. Phys.* 49, 539 (2023) DOI: org/10.1063/10.0017814.

*マンガニン (MANGANIN) は, Isabellenhütte Heusler GmbH & Co. KG の登録商標です。

筆者紹介



中澤 康浩

大阪大学 大学院理学研究科 化学専攻
熱測定を用いた物性研究, 分子性物質
のミクロ熱計測開発等に従事
理学博士

日本化学会, 日本物理学会, 日本熱測定学会, 分子学会会員