

2. 物性 - 窒素の状態図と固体の電気抵抗

1. 目的

液体窒素の平衡蒸気圧の温度変化から窒素の状態図を決定し、気体、液体、固体の相平衡について理解を深める。減圧による低温生成技術、圧力測定、温度測定の技術を修得する。さらに、金属、合金、半導体の電気抵抗の温度変化から電子のバンド構造と電気抵抗の関係を理解する。

2. 原理

2-1. 状態図

物質は固体、液体、気体の三つの状態をとり、互いに**一次相転移***で転移する。熱平衡状態における相の領域を温度と圧力、または温度と組成に対して描いたものを平衡状態図、あるいはもっと簡単に**状態図**と呼ぶ。最も一般的な一成分系の平衡状態図を図 2.1 に示す。三相が共存するところが^{triple point}**三重点**で、物質固有の定点である。二相共存状態では相律†から自由度が 1 であるから、温度または圧力を固定すると他方を自由に変えることはできない。一気圧における固体と液体の二相共存温度を融点、液体と気体の共存温度を沸点という。

19 世紀の中頃まで永久気体と考えられていた窒素は、沸点が 77 K である。現在、液体窒素は比較的手軽で安全な冷却材料として実験に広く利用されている。ポンプで減圧すると液体窒素の一部が気化するので、蒸発熱によって周囲の液体窒素が冷え、気体と液体の共存線に沿って温度が下がる。温度が三重点に達すると液体窒素が凝固しはじめ、全体が固体になるまで温度

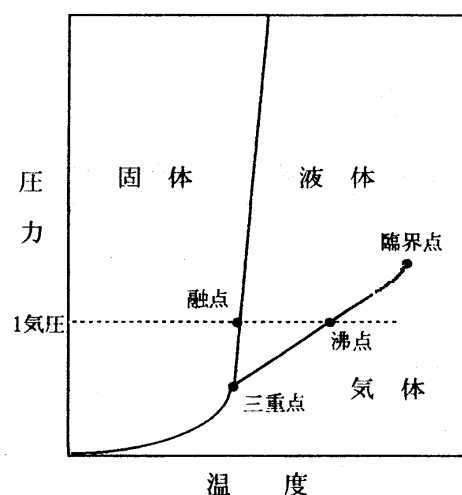


図 2.1 状態図の例

*自由エネルギーの一次微分に不連続性があるとき一次相転移と呼ぶ。氷と水の間転移のように、潜熱をとまらぬ相転移であり、二相の状態が相境界で共存する。

†Gibbs の相律「 c 種類の成分からなる物質が r 個の相に分かれて、平衡にあつて共存する場合、この平衡状態の自由度 f は、 $f = c - r + 2$ である。」

と圧力は変わらない。さらに減圧すると、気体と固体の共存線に沿って、昇華熱による冷却速度と熱の流入速度がつりあうまで温度が下がる。このようにして約 55 K までの低温が得られる。

液体窒素をゆっくり減圧して圧力の関数として温度を測定することにより、気体-液体の共存曲線、気体-固体の共存曲線、三重点を知ることができる。また、ポンプを止めると流入する熱によりゆっくり温度が上がり、三重点以上では余り圧力が高くない範囲でほぼ固体と液体の共存線に沿って圧力が増えるので、固体と液体の共存線の概略の形を知ることができる。

ここで二つの相（相 1，相 2）の相境界を考える。二つの相での 1 mol 当たりの体積がそれぞれ V_1 、 V_2 であるとき、Clapeyron-Clausius の式

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_1 - V_2)} \quad (2.1)$$

は相境界線の勾配 dP/dT と転移熱 L の関係を与える。相 1 が気体で相 2 が液体のときは臨界点に近くない限り $V_1 \gg V_2$ なので V_2 を無視し、 V_1 を理想気体の状態方程式で近似すると、(2.1)式は、 $\frac{dP}{dT} = \frac{L}{TV_1} = \frac{LP}{RT^2}$ となる。これを L が温度変化しないと

して、変数分離法 $\frac{dP}{P} = \frac{LdT}{RT^2}$ を用いて積分すると、 $\ln P = -\frac{L}{RT} + C$ となり、

$$P \propto \exp\left(-\frac{L}{RT}\right) \quad (2.2)$$

という関係が得られる。すなわち、圧力は温度の逆数に対して指数関数的依存性をもつ。ここで R は気体定数 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ である。図 2.1 のような P - T 相図を決定すると、(2.2)式を用いて転移熱 L （たとえば気体と液体の共存曲線の場合、蒸発熱 L_V ）が求められる。

2-2. 電気伝導

物質の電気伝導度 σ は、電気を運ぶ担体(carrier)の数 n とその移動度 μ に比例する。電気抵抗率 ρ は電気伝導度 σ の逆数で、素電荷を e とすると次式で与えられる。

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{en\mu} \quad (2.3)$$

金属の場合、担体数 n はほとんど温度変化しないので、抵抗の温度変化は主に移

動度 μ によって決まる。この μ は電荷担体が不純物や格子振動でどのように散乱されるかを表している。不純物による担体の散乱は温度変化せず、残留抵抗率 ρ_0 が生じる。また、格子振動による散乱から生じる電気抵抗率 $\rho(T)$ は温度の低下とともに小さくなる[‡]。金属の電気抵抗率はこれら二つの散乱による寄与の和 $\rho = \rho_0 + \rho(T)$ で表すことができる。 ρ_0 が小さい純金属では $\rho(T)$ の寄与により抵抗が温度変化するが、 ρ_0 が大きい合金では抵抗の温度変化は相対的に小さくなる。

一方、半導体では、
valence band conduction band
 価電子帯と伝導帯との間にバンドギャップが存在する (図 2.3 参照)。このバンド構造のために、電荷担体はバンドギャップ (エネルギー

Δ) を超える励起によって生じる。温度低下にともなって担体数が少なくなるので、金属の場合とは逆に抵抗が大きくなる。半導体の電気抵抗は低温で熱活性型の式、

$$\rho \propto \exp\left(\frac{\Delta}{2k_B T}\right), \quad (2.4)$$

で近似される。ここで k_B は Boltzmann 定数で $k_B = 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ である。

3. 実験装置

3-1. 圧力計：ピエゾ抵抗型圧力センサー

ピエゾ抵抗効果[§]を利用して圧力の変化を測定するものである。抵抗値の温度変化を補償するように、内部回路を通して圧力に比例した電圧を出力するようになっている。使用する圧力計は、0~1500 hPa で 0~10 V を出力するように設計されている。

[‡] $\rho(T)$ を表す近似式として Bloch-Grüneisen の関係式が知られている。この式によると $\rho(T)$ は $T \ll \theta$ のとき T^5 に比例し、 $T \gg \theta$ のとき T に比例する。詳しくは本章付録 5-2 節参照。

[§] ピエゾ抵抗効果とは、加えられた機械的応力に対して電気伝導度に変化する現象である。

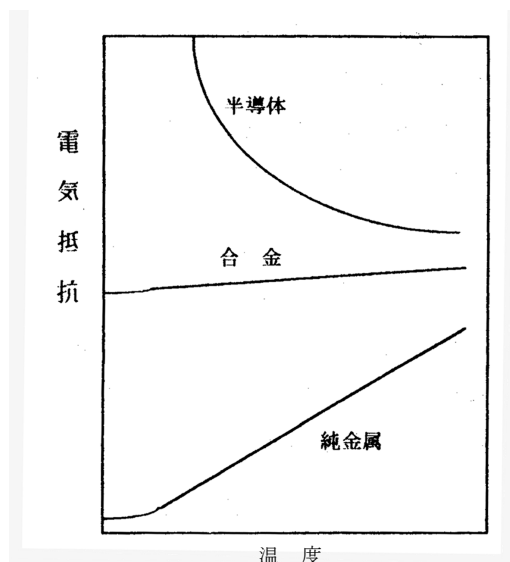


図 2.2 電気抵抗の温度変化の概略例

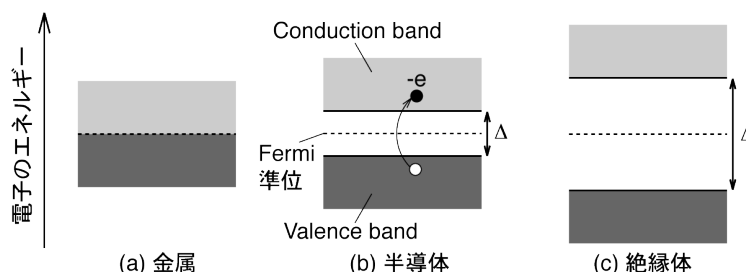


図 2.3 金属、半導体、絶縁体のバンド構造の概略図。 Δ はバンドギャップ。波数を無視しており、横軸に意味はない。

また、圧力計出力の線形性や測定値再現性の誤差をすべて含めて、フルスケール 0.2 % の誤差を典型値としている。

3-2. 蒸気圧測定装置

窒素の状態図を決めるのに図 2.4 のような蒸気圧測定装置を用いる。液体窒素を入れるクライオスタットは二つの導管をもつゴム栓で密封され、一つの導管からポンプで減圧できるようになっている。もう一つの導管には圧力計と圧力バッファとなるゴム風船がつながれている。それぞれのバルブの役割は下の通りである。

a : 試料部をポンプから遮断するため

b : ポンプの電源を切ったときに空気を入れるためのリークバルブ

c : 試料部を開放するためのリークバルブ

3-3. 温度測定装置

温度測定には銅-コンスタンタン熱電対を用い、氷水を基準温度として熱起電力を電圧計で測定する。標準的な熱起電力は表 1 に与えられている。1 K の精度で測定するためには、少なくとも $10 \mu\text{V}$ の桁まで測定可能な電圧計を用いる必要がある。また、温度上昇を速めるためにヒーター (図 2.4) で内部を加熱することができる。

3-4. 電気抵抗測定装置

低温実験では熱の流入を最小限に抑えるために細いリード線を使うので、抵抗値を精度良く測定するためにはリード線の抵抗の影響を避ける必要がある。そこで、電気抵抗測定には試料に一定の電流を流して試料の両端の電圧降下を測定する四端子法を用いる。

試料は銅線 (純金属) とマンガニン線 (合金) と炭素抵抗 (半導体) を用いる。

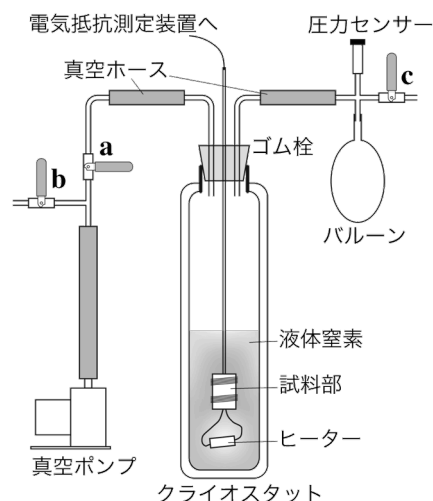


図 2.4 蒸気圧測定装置の概略図

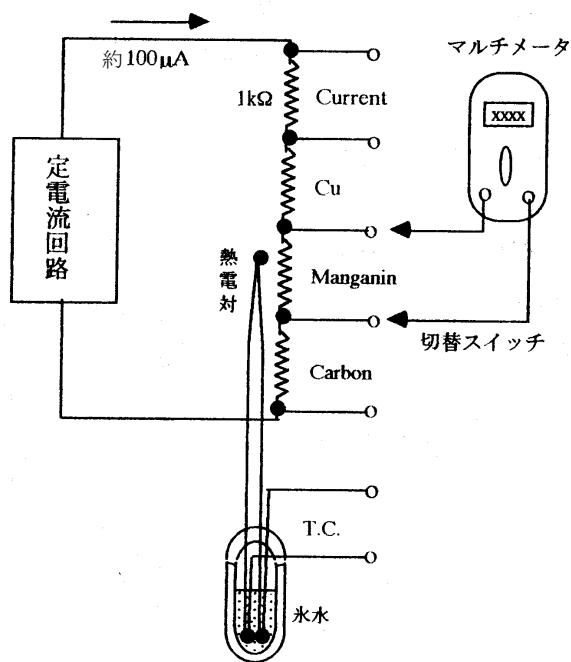


図 2.5 電気抵抗測定装置の概略図

表 1 : 銅-コンスタンタン熱電対の熱起電力 (単位 : mV, 基準温度 : 273 K)

K	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
50	-5.927	-5.864	-5.798	-5.723	-5.652	-5.570	-5.492	-5.403	-5.319	-5.223
100	-5.130	-5.028	-4.930	-4.822	-4.717	-4.602	-4.492	-4.371	-4.253	-4.126
150	-4.003	-3.870	-3.739	-3.603	-3.465	-3.320	-3.179	-3.029	-2.882	-2.725
200	-2.572	-2.410	-2.252	-2.085	-1.922	-1.750	-1.581	-1.404	-1.230	-1.048
250	-0.869	-0.682	-0.495	-0.305	-0.115	0.076	0.274	0.462	0.670	0.869

【例】左 50 上 5 の欄-5.864 mV は 55 K (= 50 + 5)における熱起電力を表す。

図 2.5 に示すように、試料と 1 k Ω の標準抵抗(Current)は直列につながれており、定電流回路から 100 μ A 前後の電流が流れる。試料および標準抵抗の両端電圧や熱電対の熱起電力を、スイッチで切り替えてそれぞれ測定することができる。定電流回路、1 k Ω 標準抵抗、切替スイッチが、青いボックス (定電流回路ボックス) に入っている。

4. 実験方法・課題

【注意】

1. 液体窒素などの極低温物が皮膚に触れると火傷する恐れがある。身体にかからないよう、取扱いに注意する。また、窒息しないよう換気に注意する。
2. クライオスタットの内部の圧力が上がり過ぎると爆発する恐れがある。内部が大気圧に戻ったらすぐにリークバルブ **c** を開けなければならない。
3. 回転ポンプを止めたときは必ずリークバルブ **b** を開いて内部を大気圧に戻す。さもないとオイルが逆流して試料部を汚す。
4. クライオスタットの内部の水は液体窒素を入れる前にきれいにふき取ること。
5. 熱起電力の温度定点とする氷水は氷を入れた直後は冷えていないことがある。全体が 0 $^{\circ}$ Cになるようかき混ぜて十分待つこと。測定中も時々混ぜたほうが良い場合がある。

4-0. 各自が用意するもの

筆記用具、定規、グラフ用紙 (線形および片対数プロット)、関数電卓

※第 1 週に課題 4-1~4-4 を行い、第 2 週に課題 4-5~4-6 を行う。

4-1. 準備

- (1) **大気圧の測定**：圧力センサーの出力をデジタルマルチメータにつなぎ、圧力センサーの電源をオンにする。大気にさらされた状態で圧力計の出力電圧を測定する。
- (2) **真空チェック**：クライオスタットの中は空のまま、真空ゴムホースを図 2.4 のようにつなぎ、バルブをすべて閉めてポンプをオンにする。バルブ **a** を徐々に開けていき、全開にする。ポンプの排気音はすぐに小さくなるはずであるが、音が小さくならないならば大きな漏れがあるので、すぐにバルブを閉めて漏れ箇所を探す。ポンプの排気音がしなくなって 1 分ほど待ち、バルブ **a** を閉じて圧力計出力電圧を観察する。電圧がすぐに (30 秒間で 0.1 V 以上) 上昇するようであれば、漏れている箇所を探し、漏れを最小限に抑える。漏れが無くなったら、バルブ **a** を全開にして 3 分ほど待ち、圧力計出力電圧の値を記録する。
- (3) 測定後、バルブ **a** を閉め、ポンプをいったんオフにし、バルブ **b** と **c** を開ける。
- (4) (1)で測定した大気圧での出力電圧と(2)で測定した最低圧力での出力電圧をそれぞれ hPa 単位に変換する。0 V で真空、10 V で 1500 hPa とし、良いものとする。

4-2. 熱電対の較正

ここでは、使用する熱電対の温度と熱起電力の関係を較正する。

- (1) 試料部をはずし (ゴムホースが短ければ、ホースもはずす) クライオスタットの中に液体窒素を半分ほど入れる。バルブ **c** を開けたまま、再び試料部をクライオスタットに挿入する。
- (2) 熱電対の端子を定電流回路ボックスの裏面につなぎ、表側にマルチメータをつなぐ。77 K に対する熱起電力を読みとる。この際、上記の注意点 5 によく注意すること。
- (3) 表 1 に与えられた標準の熱起電力の値の 77 K 近傍を数点プロットし、77 K における起電力を割り出す。この値と測定した起電力との差 $\Delta E(77 \text{ K})$ を求める。
- (4) 一般の温度 T での標準からのずれ $\Delta E(T)$ は、 $\Delta E(77 \text{ K})$ と $\Delta E(0^\circ\text{C}=273 \text{ K})=0 \text{ V}$ を通る一次関数であると近似して、次の式から求める (図 2.6 参照)。

$$\Delta E(T) = \Delta E(77 \text{ K}) \frac{273 - T}{273 - 77} \quad (2.5)$$

- (5) 表 1 に与えられた熱起電力を(2.5)式を用いて較正し ($\Delta E(77 \text{ K})$ が 1 K 以下の違いであるときは較正不要である)、較正後の温度 対 熱起電力のグラフを 1 K の精度ま

で読みとれるように作成する (5 K おきの起電力を曲線でなめらかにつなぐ)。グラフ用紙は複数枚使用しても構わない。また課題 4-5 で 200 K 以上まで測定するので、測定に十分な温度範囲のグラフを作成する。

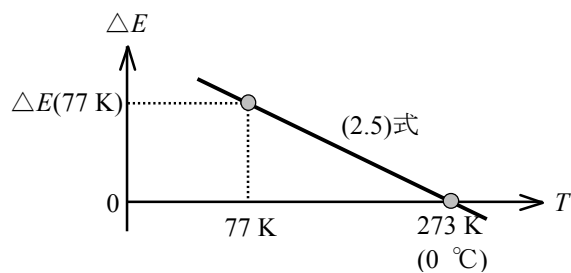


図 2.6 (2.5)式の考え方

表 2 状態図の作成における測定用の表の例

時刻 (参考までに)	熱起電力(mV)	温度 T (K)	$1/T$ (K^{-1})	圧力計出力(V)	圧力(hPa)
		77			

4-3. 状態図の作成

表 2 のような表を作成する。温度は前の課題で作った較正後のグラフを用い、圧力は 4-1.(4)と同様にして求める。

まず大気圧、77 K で測定値を記録しておく。

次に、バルブ **b**, **c** を閉じ、ポンプをオンにする。バルブ **a** を徐々に開けてゆっくり圧力を下げ (バルブの開け方をうまく調整すること)、熱起電力と蒸気圧を同時に読みとっていく。

【注意】バルブを開けすぎると圧力がすぐに下がってしまい、気体-液体共存線のデータ点数を十分に取れない。等間隔時間ごとに記録する必要はない。圧力が下がるスピードが遅くなったら、徐々にバルブ **a** を開けていく。

三重点に達するとバルブ **a** を全開にしても温度・圧力がしばらく変わらないが、しばらく待つとまた温度が下がり始める。三重点以下まで下がったら (ポンプの性能によっては三重点以下にならないので、その場合は三重点までで良い)、バルブ **a** を閉じ、ポンプを止め、リークバルブ **b** を開ける。流入するわずかな熱で試料部の温度と蒸気圧が上がり始めるので、大気圧に戻るまで測定を続ける。大気圧に戻り、バルーンが膨らみ始めたらバルブ **c** を開けて内部の圧力を逃がす。

配線を外し、クライオスタットのゴム栓を開け、残った液体窒素を他の魔法瓶に移し、次回まで乾かしておく。

測定値をプロットし、相境界線を推定して描き、窒素の状態図を作成する (図 2.1 参照)。状態図から三重点の温度と圧力を求め、文献値と比較せよ。

4-4. 窒素の蒸発熱の評価

表 3 電気抵抗測定における測定用の表の例

熱起電力(mV)	温度 T (K)	$1/T$ (K^{-1})	Current		銅		マンガン		炭素	
			電圧 (V)	電流 (μA)	電圧 (V)	抵抗 (Ω)	電圧 (V)	抵抗 (Ω)	電圧 (V)	抵抗 (Ω)

液体-気体共存線について、片対数グラフに縦軸 P 、横軸 $1/T$ でプロットする。データを直線で近似し、直線の傾きを求め、(2.2)式から蒸発熱 L_V を $J \cdot mol^{-1}$ で求める。このとき常用対数と自然対数の違いに注意すること。窒素の蒸発熱 L_V は 5.58 kJ/mol とされている (参考文献[3])。測定で得られた値と比較せよ。

4-5. 電気抵抗の温度変化の測定

前回同様に配線等を接続する。電気抵抗測定装置の電源をオンにする。ヒータースイッチがオフであることを確認する。切替スイッチを **Current** に切り替えて、1 k Ω 標準抵抗の両端の電圧から電流値を求める。装置が正常に働いていることを確かめるために、熱起電力と三つの試料の電圧を測定し、温度および試料の抵抗値を求める。配線が切れていると抵抗値がゼロや M Ω 程度になるであろう。

安全のためいったん配線を外す (ゴムホースが短ければ、ホースもはずす)。クライオスタットに試料がちょうど浸る程度の量の液体窒素を入れ、試料をセットする。配線を元に戻し、熱起電力が 77 K の値を示すことを確かめる (注意点 5 に留意)。前回と異なるときは再び較正が必要になる。

バルブ **a** と **b** を閉め、ポンプをオンにする。バルブ **c** を閉じてバルブ **a** を開け、試料部を減圧する。三重点付近になったら測定を開始する。圧力測定装置は、三重点の到達および大気圧に戻ったかどうかの判定のために使用する。

表 3 のような表を作り、各試料の電圧と熱起電力を測定していく。バルブ **a** を閉じ、ポンプを止めリークバルブ **b** を開ける。以降、温度をゆっくり上げながら 200 K を超えるまで測定する。4-3 と同様に徐々に温度が上がり、試料部の気圧が大気圧に戻り、バルーンが膨らみ始めたらバルブ **c** を開けて内部の圧力を逃がす。試料が液体窒素に浸かっている間は沸点以上にはならないので、ヒーターに電流を流し、残っている液体窒素を追い出す。蒸発しないときはゴム栓を少し開けて窒素を少しずつ捨てて良い。ただし、内部の温度勾配が安定した状態で測定したほうがデータのばらつきは小さい。

【注意】試料部の構造上、熱電対で測温する点と試料部には温度差が生じることは避けられない。

三試料の電気抵抗の温度変化をプロットし、その違いを検討せよ。なお、本実験では電気抵抗率は求めない。測定した抵抗値をそのままレポートすれば良い。

4-6. 炭素のエネルギーギャップの評価

片対数グラフに炭素の電気抵抗を $1/T$ に対してプロットし、(2.4)式を用いてバンドギャップの大きさ Δ を eV 単位 ($1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$) で求める。求め方は 4-4 と同様である。

5. 付録

ここでは本文を補足する内容を記す。

5-1. 水銀圧力計 (マノメータ)

かつてはこの学生実験で水銀圧力計が使用されていたが、現在は 1 台のみ実験室に設置されている。この装置は圧力を視覚的に理解できて教育的であるため、ここでその原理を紹介する。

図 2.7 のような水銀圧力計 (マノメータ) は、二つの水銀柱表面にかかる圧力の差 p を液面の高さの差 h から求めるものである。一方の水銀柱の上部を真空にしてコック d で遮断し、圧力の基準とする。もう一方の水銀柱を測定したい圧力下におく。そこで左右の水銀柱の力のつりあいを考えると、次式が成り立つ。

$$pS = dghS \quad (2.6)$$

ここで、 S は水銀柱の断面積、 g ($= 9.80 \text{ m/s}^2$) は重力加速度である。水銀の密度 d は温度によってわずかに変化し、室温では $13.5 \sim 13.6 \text{ g/cm}^3$ である (室温近傍で 4 桁めが変化するので理科年表を参照すること)。なお、上式で断面積 S は左右のガラス管で等しいとしたので、 $p = dgh$ となり、 h から圧力が容易に求められる。

標準大気圧 (1013 hPa) で h は約 760 mm である。このことから水銀柱の高さを表す mmHg という圧力単位もあり、mmHg とほぼ等しい単位として Torr (トル) もしばしば使われる。現在、mmHg および Torr を Pa に置き換えることが推奨されている。

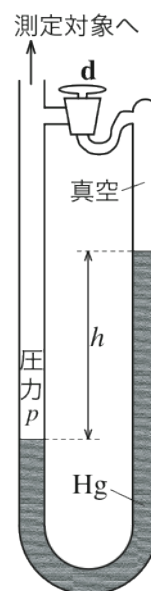


図 2.7 水銀圧力計の概略図

5-2. テキスト 2-2 節欄外についての補足

Bloch-Grüneisen の関係式 (参考文献[4]など) をあらわに書き下すと、

$$\rho(T) = a \left(\frac{T}{\theta} \right)^5 \int_0^{\theta/T} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx \quad (2.7)$$

となる。ここで、 θ は Debye 温度、 a は物質に依存する定数である。 $\rho(T)$ の温度変化は図 2.8 のようになる (図中の「 \sim 」は比例の意味)。 T/θ がおよそ 0.1 以下の低温で T^5 則にのる。銅の Debye 温度は 343 K (参考文献[3]) とされているので、本実験の温度範囲では最低温近傍を除いて直線的な温度変化をすることがわかる。実験結果と比べてみると良い。なお、銅の残留抵抗は純度に依存する。

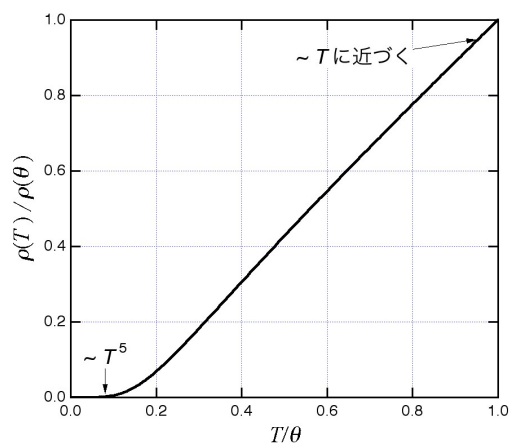


図 2.8 Bloch-Grüneisen の式による電気抵抗率の温度依存性。 $\rho(\theta)$ は Debye 温度($T=\theta$)における電気抵抗率。 T/θ が 0.2~1 の部分も厳密には直線になっていない。

6. 参考文献

- [1] キッテル 「熱力学」 §20 (丸善)
- [2] 横田伊佐秋 「熱力学」 §5 (岩波)
- [3] 「理化年表」 (丸善)
- [4] 藤田敏三ら 「低温の物性物理」 (講談社サイエンティフィック)