

³He의 고체-액체 용해압력 측정

김상보*, 최창호, 이일수*, 김동락
*경북대학교 물리학과, 기초과학지원연구소

³He Solid-Liquid Melting Pressure Thermometry

Sangbo Kim*, Chang-Ho Choi, Ilsoo Rhee*, Dong-Lak Kim

*Department of Physics, Kyungpook National University
Joint Research Division, Korea Basic Science Institute

dlkim@comp.kbsi.re.kr

Abstract - ³He melting curve thermometer is made, tested, and compared with Greywall scale. The experimental results show that we can identify the temperature within a few percentage. To improve the accuracy of our thermometer we need temperature fixed points like ³He superfluid phase transition temperature.

1. 서 론

최근에는 시판되고 있는 희석냉동기를 사용하여 특별히 저온전문가가 아니라도 0.01K 정도의 극저온을 비교적 간단히 얻을 수 있다. 이와 같이 희석냉동기에 의한 극저온의 대중화는 mK 온도영역에서 양자액체, 양자고체, 전자의 국제현상, 양자 Hall 효과, mesoscopic system, heavy electron system 등의 최근의 다양한 응집계물리학의 발전에 큰 기여를 하고 있다.

그러나 극저온을 발생시키는 기술에 비하여서 온도를 측정하는 방법, 즉 간단하고 정밀도 높은 극저온영역에서의 온도측정기술의 확립은 상대적으로 뒤떨어져 있다. 시판되고 있는 희석냉동기의 온도측정에는 Ge 또는 RuO₂ 등, 수십 mK까지 사용할 수 있는 간편한 저항온도계가 있다. 그러나 어지간히 본격적인 전자차폐 또는 noise filter를 설치하고 저항자체도 열접촉을 잘하는 등의 공리를 하지 않으면 일반적으로 이러한 종류의 온도계로는 약 40mK 이하의 온도를 정확히 측정하는 것은 무척 어렵다. 저온이 될수록 소자의 저항 값은 급속히 커지고 소자와 실험시료와의 계면열저항도 $T^{-2} \sim T^{-3}$ 으로 커진다. 이 때문에 미소한 외부 전자차폐나 self-heating에 의해 실험시료와 온도계의 사이에 온도차가 생기고 만다. 이 외에 ⁶⁰Co 등의 방사성원자핵에서 방출되는 감마선의 이방성

을 이용하는 핵정렬 온도계(nuclear orientation thermometer)나 열잡음에 의한 전압을 SQUID로서 측정하여 온도를 결정하는 잡음온도계(noise thermometer) 등이 있다. 그러나 이것들은 절대 온도를 결정하는 1차 온도계로서는 중요하나 고정밀도의 측정온도분해능이나 정밀도를 얻기 위해서 10분에서 1시간 가까이 시간을 필요로 하는 등 일반적인 물성 연구용의 온도계로서는 적당하지 않다.

³He의 용해압력곡선은 연속적으로 압력-온도 정점을 가지며, 1mK 이하까지 정밀한 온도표준을 제공할 수 있다. 이러한 사실은 이미 알려져 있으나 아직 온도표준으로서는 충분히 이용되지 못하고 있다. 상유동 ³He의 비열과 열전도도 측정으로부터 용해압 온도측정법이 저온의 온도측정방법으로 다른 방법을 대치할 수 있다는 것이 주목받고 있다.

³He의 용해압은 양자액체와 양자고체에 의하여 결정되기 때문에 흥미로운 모습을 보여준다. 액체 ³He은 Fermi액체이며 증기압 하에서는 0.9mK에서 질서화가 일어나 초유동 전이(superfluid transition)를 한다.

액체 ³He을 34기압으로 가압하면 액상에서 고상으로 상전이를 한다. 고체가 되어도 원자질량이 작기 때문에 영점 진동이 커서 격자점에 위치하는 원자는 기저상태에서도 최근접 원자와 서로 위치를 교환할 수가 있다. 이것은 양자역학적인 Tunnel효과에 의한 운동이며, 이 때문에 원자간에는 핵스핀의 방향에 의존하는 교환상호작용이 작용하게 된다. 이 상호작용은 최근접된 원자간에 가장 강하다고 생각하는 것이 당연하므로 고체 ³He의 핵스핀계는 소위 Heisenberg형의 spin hamiltonian에 의해 기술된다.

1K 이하에서의 ³He의 상 그림과 용해압 곡선을 Fig. 1에 보인다. 헬륨의 용해압은 여러 연구자들에 의해 자세하게 연구되어져 있으며 자기장이 없

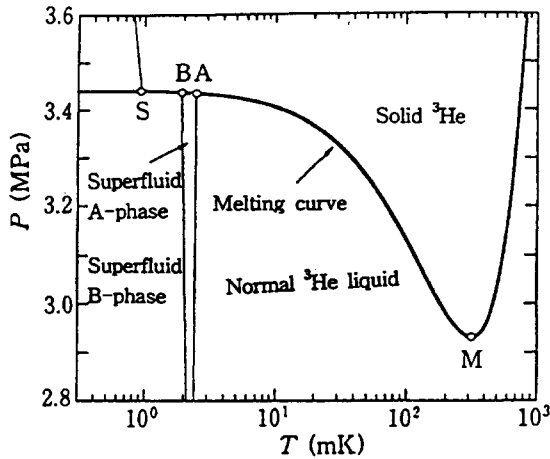


Fig. 1. ³He phase diagram.

는 상태에서 용해압력(P)과 온도(T)와의 관계, dP/dT 는 Clausius-Clapeyron 방정식으로부터 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_l - S_s}{V_l - V_s}$$

여기에서 S는 몰엔트로피, V는 몰체적, 첨자 l과 s는 각각 액상과 고상을 나타낸다.

액체 ³He의 축퇴온도는 1K 부근이며, 이보다 충분히 저온에서의 액체의 엔트로피 S_l 은 온도에 거의 비례하여 작아진다. 한편 고체 ³He의 Debye온도는 약 20K이므로 1K이하에서는 phonon의 자유도가 거의 무시되므로 고체의 엔트로피 S_s 는 핵스핀 1/2의 자유도에 의한 $R \ln 2$ 에 거의 일정하다. 액상 및 고상의 두가지 상태의 엔트로피는 $T = 315.8 \pm 0.5 \text{ mK}$ (M점)에서 같게되며 여기서는 $dP/dT = 0$ 즉 용해압력은 극소가 된다. M점보다 저온에서는 $S_l < S_s$ 이라는 역전현상이 일어나 용해압 곡선은 음의 기울기를 가진다. $S_l < S_s = R \ln 2$ 와 근사할수 있는 비교적 넓은 온도 범위 ($1 \text{ mK} \leq T \leq 60 \text{ mK}$)에서 용해압곡선은 기울기가 거의 일정한 ($dP/dT = -3 \sim -4 \text{ kPa/mK}$) 직선적인 모양을 보인다. 이러한 사실은 액체 또는 고체 ³He이 양자다체계인 것을 의미한다.

고체 ³He의 핵스핀계는 교환상호작용으로 인해 $T_s = 0.93 \pm 0.01 \text{ mK}$ (S점)에서 반강자성상태로 상전이한다. 이것은 강한 1차상전이로서, S_s 는 전이점에서 $0.4 R \ln 2$ 도 감소하므로 용해압곡선의 기울기는 불연속적으로 2/7이 되어 이곳보다 저온에서는 온도계로서의 감도를 급속히 잃어버린다. 또 S점 부근에서 고체의 비열은 최대가 되어 전이점을 통과할 때에 잠열이 크게 발생하므로 열완화시간도 상당히 길다. 이러한 사정으로 용해압온도계의 하한은 특수한 경우를 제외하고 대체로 1mK라고 할 수 있다.

용해압곡선상에는 M점과 S점 이외에, 액상에

서의 상유동상(normal fluid phase) ↔ 초유동 A상(superfluid A Phase) (A점 : $T_A = 2.49 \pm 0.02 \text{ mK}$), 초유동 A상 ↔ 초유동 B상(B점 : $T_B = 1.94 \pm 0.02 \text{ mK}$)의 상전이의 2개의 온도정점이 있다. S점, A점, B점의 3정점은 희석냉동기만으로는 도달할 수 없는 온도영역이지만(즉 핵자기 냉각법이 필요함), 이러한 존재는 온도 scale의 하한을 수 mK까지 확장하는데 중요하다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 실험 장치

³He 용해압온도계의 전체적인 구성은 ³He시료와 용기 벽과의 열접촉을 좋게 하기 위한 열교환기, 용해압력을 측정하기 위한 용량형압력계, ³He시료의 압력제어를 위한 gas handling system과 고압발생장치, capacitance bridge 등으로 구성되어 있다.

³He 용해압온도계의 심장부인 저온압력 cell의 구조를 Fig. 2에 보인다. 열교환기는 피측온물체와 온도계 사이의 열 교환이 충분히 이루어져 온도차가 없도록 하는 중요한 기능을 가지고 있다.

액체 ³He시료와 cell 벽과의 사이의 Kapitza 저항을 될 수 있는 한 작게 하기 위해 평균 70nm 직경의 은미립자를 소결하여 접촉표면적을 크게 한 열 교환기를 가지고 있다. 제작법은 다음과 같다. 평균 70nm 직경의 은미립자를 진공전기로서 질소분위기(0.5기압)에서 430°C에서 예비소결(표면적: 2.2m²/g)한다. 온도금을 한 무산소동으로 만들어진 cell 내부에 예비소결된 은가루를 넣고 충전율 40~50%가 되도록 압력을 가한다. 충전된 열교환기를 은가루와 온도금된 cell 표면과의 접촉을 좋게 하기 위하여 압력이 가해지도록 도구로 묶은 상태에서 150°C에서 1시간 정도 본소결을 실시한다. 열교환기와 피측온부와의 접촉을 양호한 상태로 유지하기 위하여 피측온부분과 접촉하는 면을 금도금을 실시하여 열전도를 좋게 하고 무산소동의 표면산화에 의한 영향을 막도록 하였다.

cell 내부에 ³He시료의 도입은 외경 0.5mm, 내경 0.2mm의 CuNi 튜브를 통하여 이루어진다. 이것은 단면적이 작은 튜브를 사용함으로써 튜브 및 액체 ³He 시료를 통한 열침입을 최소한으로 하기 위함이다.

cell 내의 ³He의 용해압력의 측정은 용량형 압력계로서 측정한다. cell 상부의 벽이 diaphragm으로 되어 있으며, 그 변위를 diaphragm에 부착된 전극과 이에 대응하는 고정전극으로 이루어진 평행평판콘덴서의 정전용량의 변화로서 검출한다. 저온에서의 diaphragm 재료로서 Be-Cu를 사용하였으며, 그 두께 0.5mm 정도로 하였다. cell과 diaphragm과의 접촉은 용접용 납으로 하여 급속간의 열적팽창 및 수축과 압력에 대해서 견딜 수 있도록 하였다. diaphragm 반대편의 전극과 cab의 재질은 무산소동이며 diaphragm과의 접촉은

stycast 1266으로서 접착하였다.

^3He 시료가스의 불순물제거, 고압의 발생, 압력 조절 등을 위해서는 gas handling system이 필요하다. 배관은 주로 1/8" sus pipe와 고압에 견딜 수 있는 leak tight형의 밸브를 사용하여 배관의 내용적을 될 수 있는 한 작게 하였다. ^3He 시료가스는 시판되는 99.999%순도의 가스를 사용하였다. 99.999%순도의 가스를 사용할 경우, cell 내의 시료체적은 대체로 0.1 cm 라고 할 때, 0.2m 또는 그 이상의 열교환기의 표면이 ^4He 불순물로 뒤덮히고 만다. 질량차이로 영점 에너지가 보다 작은 ^4He 가 선택적으로 표면흡착되기 때문이다. 이것은 ^3He 핵스핀과 은미립자표면의 자성 불순물스핀과의 사이에 있으리라고 생각되는 자기적 결합을 약하게 하여 10mK 이하에서 Kapitza 저항을 크게 한다. 더욱이 모두 표면 흡착되지 못할 만큼의 다량의 ^4He 가 섞여 있으면, 순수한 ^3He 의 용해곡선에서 벗어나거나 ^3He - ^4He 상분리에 따르는 압력이상 등의 문제도 발생한다. 시료 가스는 될 수 있는 한 고순도를 사용하고 실험중에도 ^4He 로 오염시키지 않도록 주의한다.

^3He 시료를 필요한 고압으로 가압하기 위해서 dip stick 이라는 흡착식의 고압발생기를 이용한다. dip stick의 중심부는 길이 200mm, 외경 12mm, 내경 10mm의 sus pipe이며, 이 안에 평균직경 0.5nm의 다공질로 된 직경 2nm의 구 모양의 molecular sieve를 8g 충전한 구조로 되어 있다. 이것을 액체 헬륨용기에 담그어 ^3He 가스를 흡착시킨 뒤, 실온으로 온도를 올리면 간단히 20Kg/cm 이상의 고압을 발생시킬 수 있다.

헬륨용해압온도계의 온도계로서의 정밀도는 압력측정의 정밀도가 좌우한다. 용량형 압력계의 읽기를 교정하기 위해서는 실온부의 압력계를 될 수 있는 한 고정밀도를 사용하는 것이 바람직하다. 이를 위해 압력계의 dial 직경이 30cm 이며, 0~50kg/cm 의 측정영역과 정밀도가 $\pm 0.1\%$ 인 절대압을 읽을 수 있는 bourdon type의 압력계를 부착하였다.

용량형 압력계의 전기용량 C의 변화는 압력 분해능 0.000,000.5 pF, 정밀도 0.5ppm의 성능을 가진 8단위의 숫자표시를 할 수 있는, 기준콘덴서를 가진 자동 capacitance bridge를 사용한다. 여기에 2개의 저온동축선을 cell과 연결하면 자동으로 정밀하게 측정할 수 있다.

capacitance bridge의 안정성을 높이기 위해서는 저온부, 실온부를 가리지 않고 동축선으로 잘 고정시켜야 한다. 또한 cryostat 내의 액체헬륨의 액면변화로 인한 영향을 없애기 위해 적절한 단열공간과 진공파이프를 통과시키는 것도 중요하다.

2.2 ^3He 용해압 측정법

고체소자를 사용하는 여타의 온도계와 달리 ^3He 용해압온도계는 냉각할 때에 액체 ^3He 시료를 cell 에 넣고 적당한 밀도에 맞추어 놓아야 한

다.

cell 에 액체 He을 넣을 때는 희석냉동기 전체의 온도가 0.8K~1.5K 사이의 적당한 온도에 일정하게 두고 넣는다. 이것은 1K pot 만으로 냉각하여 전체가 열평형일 때의 온도라도 좋다. 0.8K 이하로 차가워진 곳이 시료도입부에 한곳이라도 있으면 압력이 35기압에 달하기 전에 ^3He 시료가 고체로 되어 도입파이프가 막혀버리므로 주의해야 한다.

다음에 29기압 $\leq P \leq$ 35기압 사이에 압력을 수차례 높였다가 낮추었다가 되풀이하면서 diaphragm 의 압력에 대한 순응을 실시한 후 같은 압력범위에서 용량형 압력계의 capacitance를 실온부의 압력계에 대하여 교정한다. 순응과정은 반드시 필요한 것은 아니나 실온에서 냉각하여 최초의 가압과정에서는 큰 hysteresis가 있으므로 교정자료로는 사용하지 않는다. 실재의 data는

$$P = \sum_{n=0}^3 a_n C^n$$

과 같이 나타낼 수 있다. 이 때 P의 단위는 bar이고 C의 단위는 pF이다. 여기서 계수는

$$a_0 = -78.01135$$

$$a_1 = 12.24659$$

$$a_2 = -0.36836$$

$$a_3 = 0.0028$$

와 같이 fitting 결과가 나왔다.

압력교정이 끝나면 시료압력(밀도)을 적당한 값에 고정하여 냉각을 시작한다. 그러나 cell 내부에 갇혀진 시료의 밀도는 일종의 마개와 같은 막힌 고체의 성장으로 인하여 처음의 밀도보다 약간 감소한다. 저온에서의 용해압 온도계의 성능은 고체의 체적이 작을수록 좋아지므로 제작후의 최초의 냉각에서는 여러 가지로 시행착오를 하여 최저 온도까지 고체가 남아 있도록 최소의 초기압력을 찾아보는 것이 좋다. 실험에서는 1K에서 약 35 bar로 가압하여 740mK로 냉각하여 33.35 bar 가 되도록 하였다.

3. 실험 결과

현재 가장 신뢰받고 많이 사용되고 있는 ^3He 용해압 온도 scale, 즉 용해압 곡선상의 P-T관계식은 Greywall [1] 이 발표한 것이다. 이 문헌에는 T, P, dP/dT의 수표도 주어져 있다. data의 유효 온도범위는 $1\text{mK} \leq T \leq 250\text{mK}$ 이다. Greywall의 온도 scale은 15mK이상에서 NBS(현재의 NIST)의 온도 scale 에 대해서 교정한 CMN 대자율온도계를 사용하여 정한 것이다. 그때까지 알려져 있던 Cornell 대학 저온그룹 [2] 의 P-T관계식과 1mK부근에서 18%나 틀려서 당시 논쟁이 있었다. 그러나 Greywall의 온도 scale 에 의하면 액체 ^3He 의 저온비열이 T에 비례하는 것과 H. Fukuyama [3] 등에 의해 행해진 백금 핵대자율온도계를 사용한 측정과 잘 일치하는 결과로부터 오늘날은 소위 Greywall scale 이 "준"국제

표준 scale 로서 널리 인정받고 있다.

최근 미국과 독일의 표준국을 포함한 몇몇 그룹에 의해 ^3He 용해압온도눈금의 새로운 측정이 행하여졌다.[4-6] 그들의 온도눈금은 $15\text{mK} \leq T \leq 250\text{mK}$ 에서 $\pm 0.5\%$, 15mK 이하에서 $\pm 1\%$ 이내에서 일치한다. 이 중에서 NIST그룹 [4] 이 가장 정확한 온도계측을 하고 있으나 최저온도 부근 ($T=7\text{mK}$)에서 Greywall 눈금과 실험오차 이상의 불일치(1.6%)가 있는 것을 보고했다. 그들은 실험에서 저온에서의 ^3He 의 온도정점을 확인하지 않았으므로 이 불일치가 압력 또는 온도측정의 어느 쪽에 잘못이 있는지 불명확하다.

Fig. 2 에서는 우리가 제작한 ^3He 용해압 온도계의 P-T 곡선을 Greywall scale과 비교하였다. 여기서 40mK 이상의 온도에서는 RuO_2 온도계를 사용하였고 40mK 이하에서는 핵정열 온도계 (nuclear orientation thermometer)를 사용하였다. 그래프에서 볼 수 있듯이 100mK 이하에서는 대체로 Greywall scale 과 일치함을 알 수 있고 100mK 에서 200mK 까지는 systematic한 오차를 보이고 있다. 200mK 에서 Greywall이 측정 한 압력은 29.79 bar 이고 본 실험에서는 29.54 bar 로 측정되어 약 1%의 차이를 보이고 있다. 이 차이는 여러 가지 원인에서 기인할 수 있다. 그

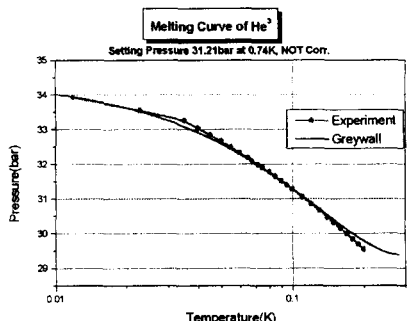


Fig. 2. Comparison of ^3He melting curve with Greywall scale.

가능성이 가장 큰 것은 이용한 온도계의 차이로 생각된다. Greywall은 CMN과 LCMN 온도계를 이용하였다. 그러나 본 결과에서 사용한 온도계는 RuO_2 저항온도계로 영국 Oxford 사에서 CMN 자기온도계로 20 mK 까지 교정한 것이다. 그 외의 원인으로 C-P calibration의 정밀도, ^3He 시료의 순도, cell의 특성 등에 기인할 것으로 예측된다.

4. 결 론

본 실험에서는 ^3He 용해압 온도계와 그 부대시설을 제작하여 운용해 보았다. 그 결과를 Greywall scale과 비교하여 수 %이내의 신뢰도를 갖는 온도를 얻을 수 있다는 것을 알았다.

^3He 용해압온도계를 정확하게 교정하기 위해서는 다른 온도정점을 이용하는 것이 필요하다. 그 한가지로서 $1\text{mK} \sim 3\text{mK}$ 사이의 ^3He 의 상전이 온도정점을 이용하는 것이다. 이를 위하여서는 희석 냉동기를 예비 냉동기로 사용한 핵자기 냉각법 (Nuclear Magnetic Cooling)으로 1mK 이하로

^3He 을 냉각하여 온도정점을 관측함으로써 압력-온도 관계를 확인하는 것이다.

(참고 문헌)

- [1] Greywall D.S., Phys. Rev. **B33**, 7520, (1986).
- [2] Halperin W.P. et al., J. Low Temp. Phys. **31**, 617, (1978).
- [3] Fukuyama H. et al., Phys. Rev. **B36**, 8921, (1987).
- [4] Soulen R. et al., J. Low Temp. Phys. **94**, 385, (1994).
- [5] Hoffmann A. et al., Physica **B194-196**, 19, (1994).
- [6] Ni W. et al., J. Low Temp. Phys. **99**, 167, (1995).