

# 液体 $^3\text{He}$ への $^4\text{He}$ 溶解度の測定

中村 改樹・重松 利信・城田 剛造・藤井 佳子  
山口 稔・信貴豊一郎・長尾 敬介\*

岡山理科大学理学部応用物理学科

\*岡山大学地球内部研究センター

(昭和64年9月30日 受理)

## 1. はじめに

液体  $^3\text{He}$  と  $^4\text{He}$  の混合液は、0.87K 以下に二相領域を持ち、温度を下げて相分離曲線に達すると  $^3\text{He}$  濃厚相と  $^4\text{He}$  濃厚相に相分離する。 $^4\text{He}$  濃厚相については、Edwards の実験などにより絶対零度でも~6.4%の  $^3\text{He}$  が溶解得ることが分かっており、これが  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  希釈冷凍機の原理にも利用されている。一方、 $^3\text{He}$  濃厚相については、温度が下がると、液体  $^3\text{He}$  への  $^4\text{He}$  の溶解度は指数関数的に減少し、絶対零度で溶解度は零になると考えられている。

比較的高い温度では、Laheurte<sup>1)</sup>が272mK 以上での溶解度を測定しており、Edwards<sup>2)</sup>の理論式や Saam 等<sup>3)</sup>の理論式

$$\text{Edwards : } X_4 = 1.13 T^{3/2} e^{-0.71/T}$$

$$\text{Saam : } X_4 = 0.85 T^{3/2} e^{-0.56/T} \quad X_4 : \text{液体}^3\text{He への } ^4\text{He 溶解度}$$

とはほぼ一致している。さらに低い温度では、例えば Saam の式によれば、100mK で99ppm, 30mK では  $3.5 \times 10^{-5}$  ppm となり、いずれにしても極めて小さい溶解度が予測され、測定は非常に困難になる。そのため、Lahurte の測定温度以下で Edwards と Saam の式の違いが現れるにもかかわらず、今まで測定がなされていなかった。

最近、Fujii 等<sup>4)</sup>が液体  $^3\text{He}$  と磁性物質との間の界面熱伝達への磁気相互作用の役割についての実験を行い、液体  $^3\text{He}$  に非磁性の  $^4\text{He}$  を混ぜていくとき界面磁気相互作用が  $^4\text{He}$  フィルムによって次第にシールドされていく様子を調べ、その中で、液体  $^3\text{He}$  に  $^4\text{He}$  は従来予測されているよりも相当多量に溶解しているであろうと推論した。

この予測は、Edwards や Saam の計算値をかなり上回るものであるが、これを定量的に実証することは、界面磁気相互作用の機構を明らかにする上で極めて重要であるだけでなく、 $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$  の間の相互作用を知るといふ基本問題も含んでいる。

そこで、我々は100mK 以下の温度領域まで液体  $^3\text{He}$  への  $^4\text{He}$  の溶解度を測定することにした。この温度領域では  $^4\text{He}$  の溶解度は極めて小さいので、 $^4\text{He}$  の相分離に対して極めて

感度の高い特殊な方法を考案して、実験を行った。

## 2. $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ 希釈冷凍機

300mK~10mK の低温を生成し、それを長時間保持するには、 $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  希釈冷凍機が必要である。著者の一部\*が大阪市立大学で自作した希釈冷凍機を移設して使用した。希釈冷凍機は、図1に示すように、クライオスタット本体、 $^3\text{He}$  循環系、1 K 溜排気系、試料ガス操作系から構成される。クライオスタット本体内の断熱真空中には、上から順に1 K 溜、分溜室、熱交換器、混合室、測定セル等がある。室温にあるロータリーポンプによって加圧された  $^3\text{He}$  ガスは、精製器を通り、クライオスタット内の1 K 溜に送られて液化する。この液体  $^3\text{He}$  はインピーダンスを通った後分溜室で予冷され、チューブインチューブ熱交換器、6段のステップ熱交換器を通過して次々と予冷され、混合室内で液体  $^4\text{He}$  の中に溶解する。この液体  $^4\text{He}$  は極めて低い温度にあるため、超流体成分のみから成る超流動状態にある。この液体への  $^3\text{He}$  の溶解は、真空の中への  $^3\text{He}$  の蒸発に例えることが出来、気化熱に相当するものを奪い、吸熱が起こる。 $^3\text{He}$  の単なる真空中への気化は、温度の低下と共に蒸気圧が急激に小さくなり、冷凍能力が零になってゆくのに対し、液体  $^4\text{He}$  への  $^3\text{He}$  の溶解度は、絶対零度でも~6.4%という値を持つため、大きな冷凍能力を低温まで保持する。混合室内で溶解した  $^3\text{He}$  は、熱交換器を通過して0.6~0.7K に保たれた分溜室に移動し、室温部の油拡散ブースターポンプによって分溜排気され、再びロータリーポンプで加圧されて、循環を続ける。

使用した希釈冷凍機は、 $^3\text{He}$  の循環量が $50\mu\text{mole}/\text{sec}$ 、到達温度が7 mK、冷凍能力は20 mK で1  $\mu$  watt であり、比較的小型で液体 He の消費も少なく(3.5 l/day)、長期間の安定した運転が可能である。

## 3. 溶解度測定セル

既知濃度の  $^4\text{He}$  を含む液体  $^3\text{He}$  を徐々に冷却していくと、その濃度が溶解度となる温度で飽和溶液となり相分離して  $^4\text{He}$  濃厚相が析出しはじめる。その後、温度の低下とともに溶液の濃度は溶解度に従って減少する。(  $^4\text{He}$  濃厚相の中には  $^3\text{He}$  を絶対零度において~6.4%含むが、以下、単に  $^4\text{He}$  と呼ぶことにする。) 測定セルの中の液体  $^3\text{He}$  ( $^3\text{He}$  濃厚相) に含まれる  $^4\text{He}$  濃度を、直接測定するのはそう簡単ではない。従って、 $^4\text{He}$  の析出しはじめる温度とセル内に液化した試料ガス濃度からある温度における溶解度が求められる。同様な測定を種々な  $^4\text{He}$  濃度の液体  $^3\text{He}$  について行えば、溶解度と温度の関係(溶解曲線)が得られる。

比較的温度の高い領域で Laheurte は、析出してセルの底に溜まった  $^4\text{He}$  を検出して溶解

---

\*藤井 佳子・信貴豊一郎

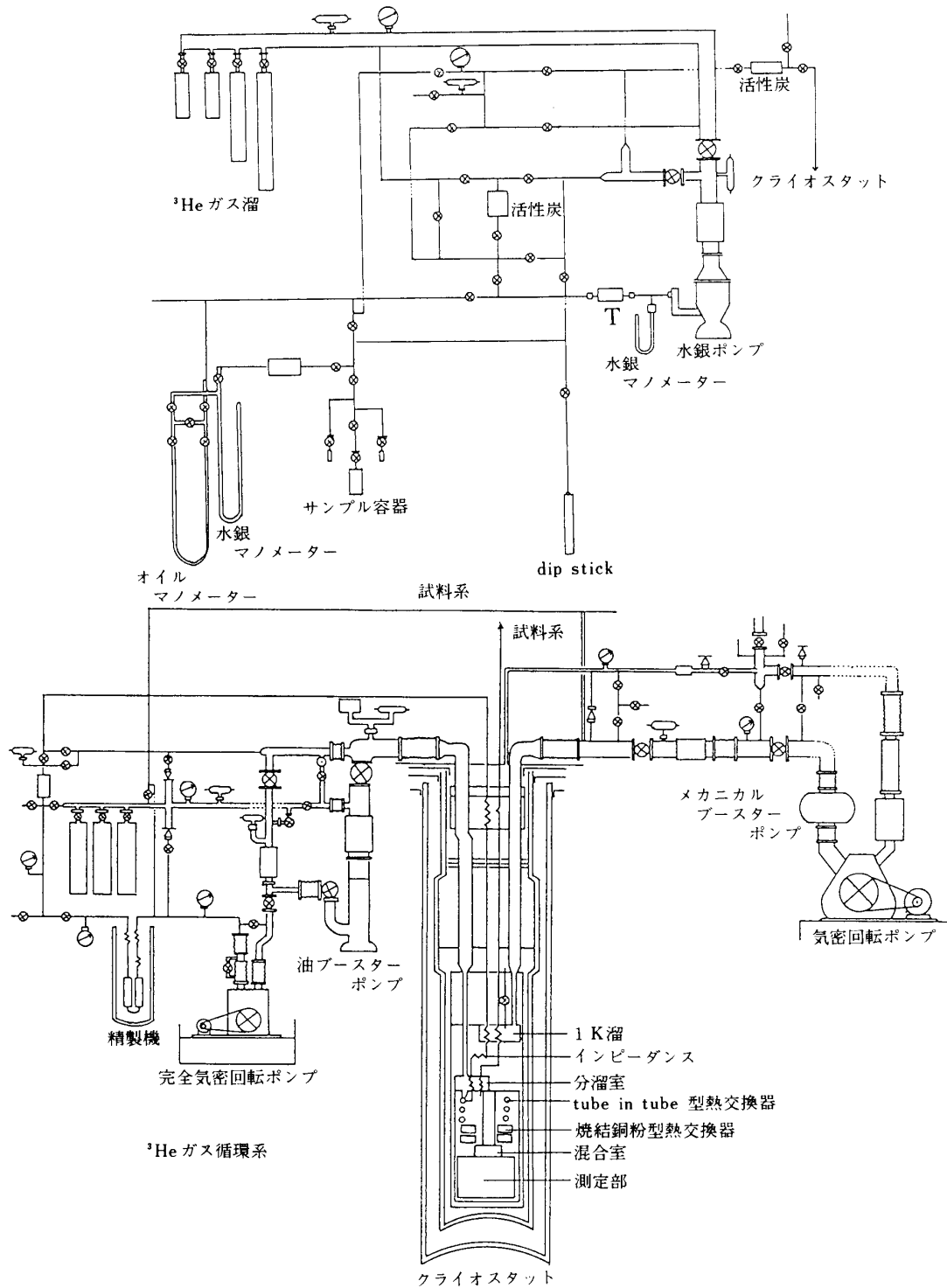


図1 <sup>3</sup>He-<sup>4</sup>He 希釈冷凍機

度を求めた。しかし、より低温では、従来までに予測されている溶解度は100mKで99ppm程度であり、このような微量の<sup>4</sup>Heは、析出してもセルの底部に溜るような形状をなさない。セルの壁からHeに及ぼされるファンデアワールス力がHe原子間に働く力より大きいため、液体<sup>4</sup>Heはセルの内壁を膜状に覆う。従って、溶液の相分離を検出するには、<sup>4</sup>Heフィルムが現れるのを高感度で検出する必要がある。さらに、その超流動性のため、析出

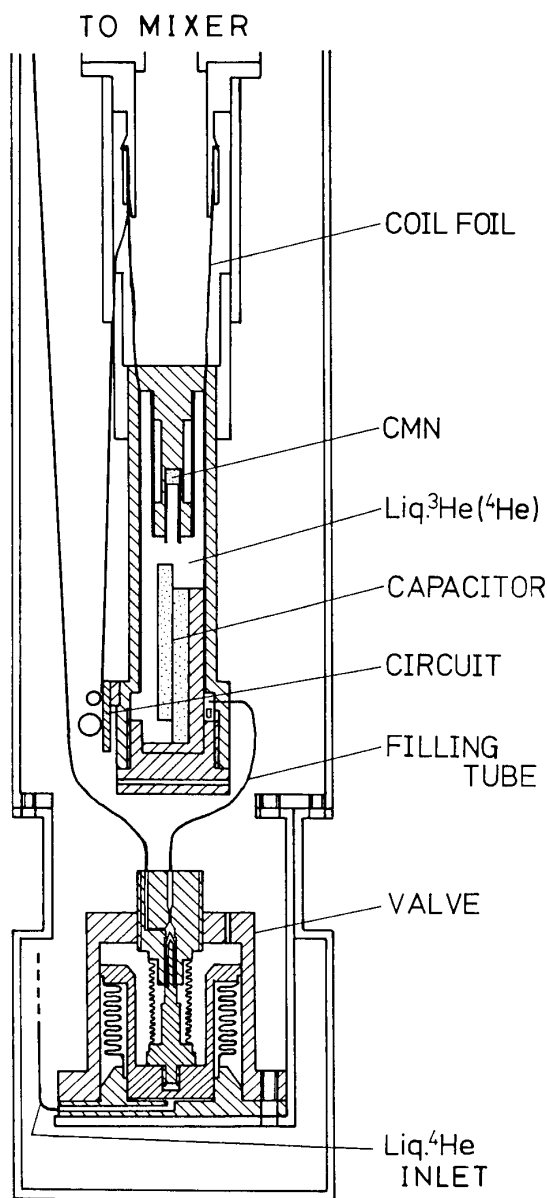


図2 液体 $^3\text{He}$ への $^4\text{He}$ 溶解度を測定するためのセルと低温閉止弁

した $^4\text{He}$ フィルムは液導入管を通してセル外部の温度の高い部分へ流出してしまう。このために、セルを閉止弁で封じきり、 $^4\text{He}$ フィルムの流出を防がねばならない。

液体 $^3\text{He}$ への $^4\text{He}$ 溶解度の測定セルを図2に示す。セル本体はエポキシ系樹脂 stycast 1266で作り、溶液は混合室からコイルフォイル（銅細線をすだれ状に並べて固めたもの）を通じて冷却する。溶液の温度は、SQUIDを用いたCMN帯磁率温度計、又はカーボン抵抗温度計で測る。セルの下部にネジを切った底蓋があり、 $^4\text{He}$ フィルム検出のためのキャパシターをセル中に入れた後、ソープグリセリン<sup>5)</sup>を塗って底蓋をねじ込み、真空シールをした。セルの側面に、キャパシターと共振回路を作るコイル、及び、それを発振させるためのトンネルダイオードがあり、これらもコイルフォイルを通じて冷却される。また、 $^4\text{He}$ フ

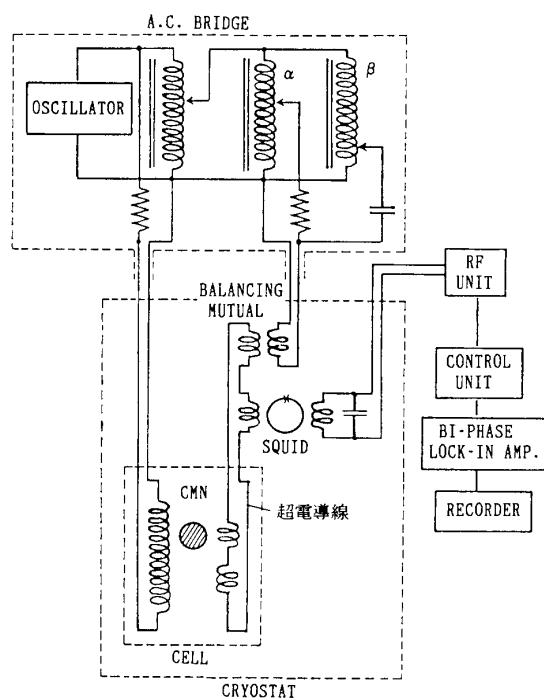


図3 SQUIDを用いた交流帯磁率測定回路

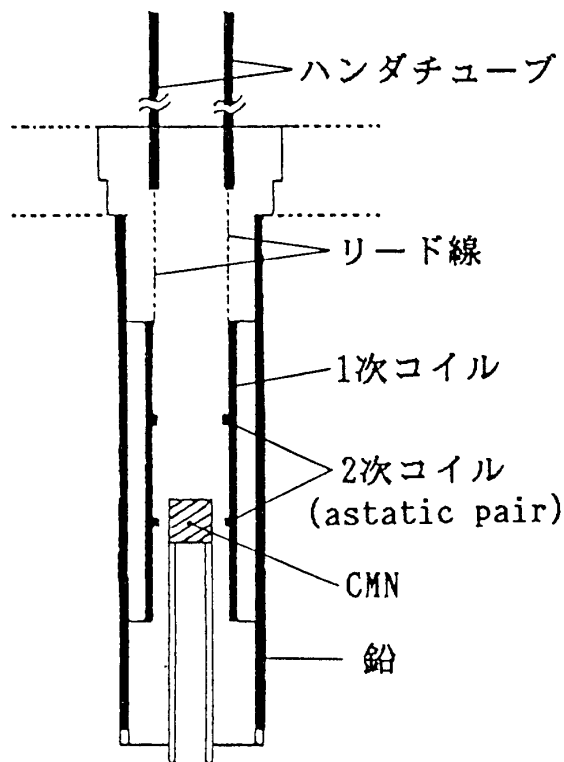


図4 CMN 交流帯磁率温度計

イルムの流出を防ぐために、セルの近傍で液導入管の途中に閉止弁を取り付けた。

### 3-1. CMN 帯磁率温度計

硝酸セリウムマグネシウム (CMN) の帯磁率が $\sim 6$  mK 以上でキューリー則に従うので (常磁性塩), その帯磁率から温度を求める。SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) を零検出器に用いた交流ブリッジ (図3) は少量のCMN で高感度の帯磁率測定ができ, かつ, 測定による発熱が極めて小さいので, セル内の<sup>3</sup>He-<sup>4</sup>He 混合液の温度を正確に測るのに適している。

温度計 (図4) の一次側コイルには渦電流による発熱をできるだけ小さくするために, 低周波 (16Hz) の交流を流す。同じ巻数で逆巻きの超伝導コイルの組 (astatic pair) からなる二次側コイルには, 一方のコイルにCMNが入っており, CMNの交流帯磁率に比例する起電力が発生する。二次コイルは, 液体 He 槽にある打消し用トランスフォーマー二次コイル (超伝導) と SQUID に超伝導線につながれている (flux transformer), この交流起電力と打ち消し信号の差が SQUID によって大きく増幅される。さらに, 室温部にあるヘッドアンプ, SQUID コントローラ, バイフェーズ・ロックインアンプで増幅され, その信号が零になるように交流ブリッジのダイヤル  $\alpha, \beta$  を調整する。 $\alpha, \beta$  の読みはそれぞれ交流帯磁率  $x'$  と  $x''$  に対応する。

CMN の交流帯磁率  $x'$  はキューリー則に従い,  $x' = C/T$  と表される (C はキューリー常数)。実際に測定される, 交流ブリッジのダイヤル  $\alpha$  の読みから直接求まる帯磁率 M は  $M =$

a  $x' + M_0$ と表され,

$$M = aC/T + M_0 \quad \therefore \quad T = aC / (M - M_0)$$

となる。ここで、 $M_0$ は二次コイルの astatic pair の僅かな不揃いに寄因するもので、 $aC$  と共に温度変化のない定数である。CMN 交流帯磁率温度計と混合室に置かれている基準となるゲルマニウム抵抗温度計とを 1 K 付近で熱平衡状態にして比較し、 $aC$ ,  $M_0$ を決める(温度計の較正)。

渦電流による発熱を防ぐために、温度計本体は stycast 1266 で作り、まわりを超伝導体の鉛の筒で囲んで磁気シールドをした。また、flux transformer を形成するリード線も超伝導のハンダチューブの中を通し、磁気シールドを施した。

### 3-2. $^4\text{He}$ フィルム検出のためのキャパシター

相分離して析出する  $^4\text{He}$  フィルムを高感度で検出することが測定の最も重要なポイントとなる。

液体  $^4\text{He}$  と液体  $^3\text{He}$  とでは、質量の大きい  $^4\text{He}$  の方が零点振動が小さく、その結果、液体のモル体積が小さい。一個の  $^4\text{He}$  原子と  $^3\text{He}$  原子の分極率(polarizability)は等しいが、このモル体積の違いが液体の誘電率の違いとなる。誘電率( $\epsilon$ )があまり大きくない液体の場合、次の Clausius-Mossotti の式で表される。

$$(\epsilon - 1) = 4\pi n\gamma / (1 - \frac{4}{3}\pi n\gamma)$$

ここで、 $n$  は数密度であり、 $\gamma$  は polarizability ( $\text{He}$  の場合  $N_A\gamma = 0.1234\text{cm}^3/\text{mole}$   $N_A$  : アボガドロ数)である。 $\sim 1\text{ K}$  での液体  $^4\text{He}$  と液体  $^3\text{He}$  のモル体積がそれぞれ  $27.5\text{cm}^3/\text{mol}$ ,  $37.2\text{cm}^3/\text{mol}$  であるので、上式から、誘電率はそれぞれ  $1.057$ ,  $1.042$  となり、これらの間には  $\sim 1.5\%$  の違いがある。誘電率の測定は極めて高精度で行うことが可能であり、この誘電率の違いを、 $^4\text{He}$  フィルムの検出に利用することができる。

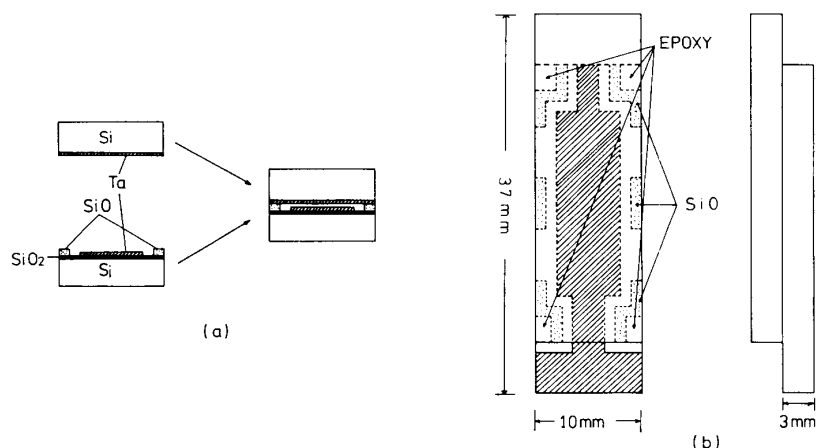
今、並行平板型キャパシターの電極間に液体  $^3\text{He}$  が満たされ、電極表面を  $^4\text{He}$  フィルムが覆うとすると、キャパシターの  $^4\text{He}$  に対する容量変化  $\Delta C$  は

$$\Delta C/C = (\Delta\epsilon/\epsilon)(2d_4/d)$$

となる。ここで、 $\Delta\epsilon$  は液体  $^4\text{He}$  と液体  $^3\text{He}$  の誘電率の差、 $d_4$  は  $^4\text{He}$  フィルムの厚み、 $d$  は電極間距離である。温度を変化させたとき、実際の容量変化には、これ以外に液体  $^3\text{He}$  の密度の温度変化による誘電率の変化が加わる。従って、 $^4\text{He}$  フィルムの膜厚に対する感度を上げるには、電極間距離をできるだけ小さくするのが望ましい。

$^4\text{He}$  フィルムはセルの内壁をほぼ一様に覆うため、特に下に溜る  $^4\text{He}$  を検出する必要はなく、キャパシターの電極面は壁とどこかでつながっておればよい。

図5に製作した  $^4\text{He}$  フィルム検出用キャパシターを示す。オブティカルフラットに研磨

図5  $^4\text{He}$  フィルム検出用キャパシター

した2枚のシリコン板に、一方は面全体に電極材料の Ta をスパッタで蒸着し、もう一方のシリコン板には次のような手順で電極を形成した。

(1) シリコン板を炉内で $1000^\circ\text{C}$ に加熱し、沸騰した水の中をバブリングした酸素ガスを通じる。150分間の処理を行い、シリコン板表面に $2000\text{\AA}$ の $\text{SiO}_2$ 膜を形成する。この処理は、室温での絶縁体層として利用するだけでなく、後で出てくるプラズマエッチングの進行を止めるためにも必要となる。

(2)  $\text{SiO}_2$ 膜の上に、面全体に Ta をスパッタで蒸着し ( $3000\text{\AA}$ )、さらに、Ta 膜の上に、プラズマエッチングの時のマスク材料である金を $3000\text{\AA}$ 蒸着する。

(3) スピナーの上で、金膜表面にフォトリソ液を一様に塗り、別に用意したマスクを置いて露光、現像し、形成されるべき電極表面だけがフォトリソ膜で覆われるようにする。

(4) ヨウ素とヨウ化カリの混合溶液で、フォトリソ膜で覆われた部分以外の金膜を溶解する。

(5) フォトリソ膜を溶剤で洗い流し、残った金膜をマスクとして、フロンガスのプラズマ中で、電極となる Ta 膜以外の Ta をエッチングする。最後に、マスクの金膜を溶解し、電極が形成される。

(6) さらに、電極以外の $\text{SiO}_2$ 膜の上に、マスクを使って図5に示すような形状の SiO 膜 ( $1.5\mu\text{m}$ ) を蒸着する。これは、二枚のシリコン板をはり合わせるときのスペーサーとなる。

熱伝導のよい絶縁体基板材料として、単結晶のシリコン板を用いた。また、Ta は超伝導になるため、電気抵抗が極めて小さいこと、さらに、シリコン基板とのなじみが良く強い膜ができることから、電極材料として用いた。蒸着基板を清浄用の溶剤、水などは高純度のものを使用し、多くの作業は、大気中のほこりを避けるためにクリーンベンチ内で行った。

以上のようにして、それぞれ電極を設けた二枚のシリコン板を四隅で、stycast 1266では

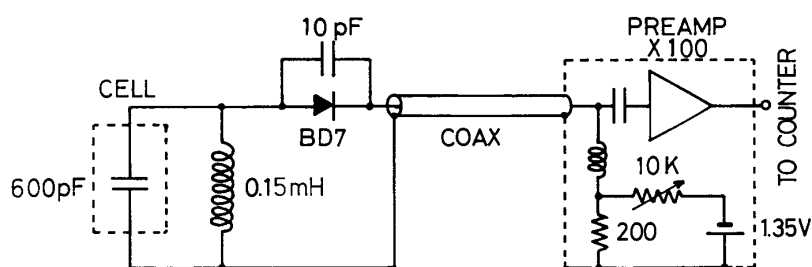


図6 トンネルダイオードを用いた発振回路

り合わせて、 $\sim 2 \mu\text{m}$ の電極間隔を持つ、容量600pFのキャパシターを作ることができた。

図6は、キャパシターの容量を求めるために用いた発振回路<sup>6)</sup>である。セル内にあるキャパシターとセルの外に付けたコイル ( $150\mu\text{H}$ ) とで並列共振回路を作り、それをトンネルダイオード BD-7\*で発振させる。浮遊容量を無視すれば、発振周波数は、 $f = 1/2\pi\sqrt{LC}$ であるから、 $^4\text{He}$  フィルムの電極表面への析出による発振周波数の変化 $\Delta f$ は

$$\Delta f/f = \Delta C/2C = (\Delta\epsilon/\epsilon)(d_4/d)$$

となる。発振周波数は $\sim 540\text{KHz}$ であり、発振周波数1 Hzの変化に対応する $^4\text{He}$ 膜厚の変化は $\sim 2.5\text{\AA}/\text{Hz}$ となる。さらに、セル内の表面積 ( $\sim 350\text{cm}^2$ ) とセル内容積 (3.6cc) から、 $^4\text{He}$ が1 ppmだけ析出すると、 $\sim 1\text{\AA}$ の膜厚の $^4\text{He}$ 膜がセル内壁を覆う。従って、1 Hzの発振周波数変化に対応する $^4\text{He}$ 濃度の変化は $\sim 2.5\text{ppm}/\text{Hz}$ となる。発振周波数のS/N及び安定度は $\sim 10^{-6}$  (0.5Hz)であるので、 $\sim 1\text{ ppm}$ 分の $^4\text{He}$ の析出が検出できる。

トンネルダイオードへのバイアス電圧を変えると、発振振幅を変化させることができる。発振振幅を大きくすると、液体 $^3\text{He}$ よりも誘電率が大きい $^4\text{He}$ フィルムは、キャパシター電極間の電界によって引き込まれるので、見かけの検出感度を大きくすることもできる。しかし、あまり大きい発振は、測定による擾乱(発熱や相分離に対する電界の影響)の問題などがあり、原理的にあまり望ましくない。バイアス電圧と発振周波数との関係で、バイアス電圧に対する発振周波数の変化が極値をとるところがある。このバイアス電圧( $\sim -55\text{mV}$ )では比較的発振振幅も小さく、周波数の安定度も良いので、多くの測定では、このバイアス電圧に設定した。

### 3-3. 低温閉止弁

相分離した後に現れる $^4\text{He}$ は超流動状態にあるため、フィルム・フローによって温度の低い部分から高い部分に向けて急速に流れる ( $\sim 10^{-4}\text{cm}^2/\text{sec}$ )<sup>7)</sup>。例えば、セル内の $^4\text{He}$ は1分間で $\sim 100\text{ppm}$ だけセル外に流出してしまう。従って、極めて微量の $^4\text{He}$ の相分離を検出するには、析出した $^4\text{He}$ フィルムが導入管を通してセルから流出するのを防がねばなら

\*G-E社製、現在は製造されていない。



ない。また、<sup>3</sup>He-<sup>4</sup>He 溶液が外部につながっていると温度によって<sup>4</sup>He濃度が異なるため、セル内の<sup>4</sup>He濃度が不確定となる。そのために、Roach等<sup>8)</sup>の文献を参考にして、セルの近傍に図2のような低温で働く閉止弁を設けた。外側の大きいペローの中を液体<sup>4</sup>Heで満たし、液体<sup>4</sup>Heを加圧して弁先を上方に移動させ、閉止する。液体<sup>4</sup>Heを減圧すると、ペローの延びる力で弁が開く。内側の小さいペローは試料<sup>3</sup>He-<sup>4</sup>He混合液を封じるためである。テフロンキャップで弁先を覆っているため、超流動<sup>4</sup>Heに対しても完全に閉止することができた。

#### 4. 測定結果

<sup>3</sup>He専用の精製装置\*を使って精製した高純度の<sup>3</sup>Heガス(～1 ppm<sup>4</sup>He)に、一定の<sup>4</sup>Heを定量して混合し、<sup>3</sup>He-<sup>4</sup>He試料ガスを用意する。セル温度を1 K付近に保ち、試料ガスの液化を行う。液化が終わった後、圧力をその温度の蒸気圧にまで落として低温閉止弁を閉め、弁から室温に至るまでの導入管内の試料を完全に排気する。0.5K～1.2Kの領域で、Ge温度計と比較することによりCMN帯磁率温度計の較正を行った後、徐々に温度を下げながら発振周波数と温度の測定を行う。完全な熱平衡状態を得るために、一つの測定を行うのに、100mK付近で～6時間、30mK付近で～12時間を要した。最低温度に達したのち、再現性をみるため温度を上げながら測定を行う。温度の上昇、下降に対して、測定結果は誤差の範囲内で一致しており、<sup>4</sup>Heフィルムの流出がないこと、<sup>4</sup>Heの溶解、析出にヒステリシスがないことがわかった。このようにして弁を閉めた測定を終えたあと、弁を開いて同様の測定を行う。弁を開くと、析出した<sup>4</sup>Heフィルムは導入管を通してセルから完全に流出するため、<sup>4</sup>Heフィルムが存在しない、基礎となる発振周波数の温度変化(ベースライン)が得られる。全ての測定を終えた後、セル温度を液体窒素温度にまで上げ、試料ガスを完全に回収する。回収した試料ガスの一部をサンプリングし、希ガス専用の質量分析器を用いて、別に用意した標準サンプルとの比較をしながら<sup>3</sup>Heの中の<sup>4</sup>He濃度を決定する。以下に出てくる溶液の濃度とは、測定終了後回収して、質量分析器で測定した試料ガスのモル濃度のことである。

図7(a)は、液体<sup>3</sup>Heの中に48ppmの<sup>4</sup>Heを含む試料の測定結果である。図中、□は低温弁を閉めて測定した時の発振周波数の温度変化であり、△は低温弁を開いて測定した結果である。△の温度変化の様子は、比較的低濃度の他の<sup>4</sup>He濃度試料の場合と同様であり、析出した<sup>4</sup>Heフィルムが完全に流出していることが分かる。従って、弁を開いた結果は発振回路や液体<sup>3</sup>Heの密度の温度変化によるもので、□と△の差が<sup>4</sup>Heフィルムの析出による周波数の変化分となる。以後、△の測定点を連ねた曲線をベースラインと呼ぶことにする。図7(b)は□とベースラインとの差を温度に対してプロットしたものであるが、<sup>4</sup>Heフ

---

\*大阪市立大学で自作のものを使用した。

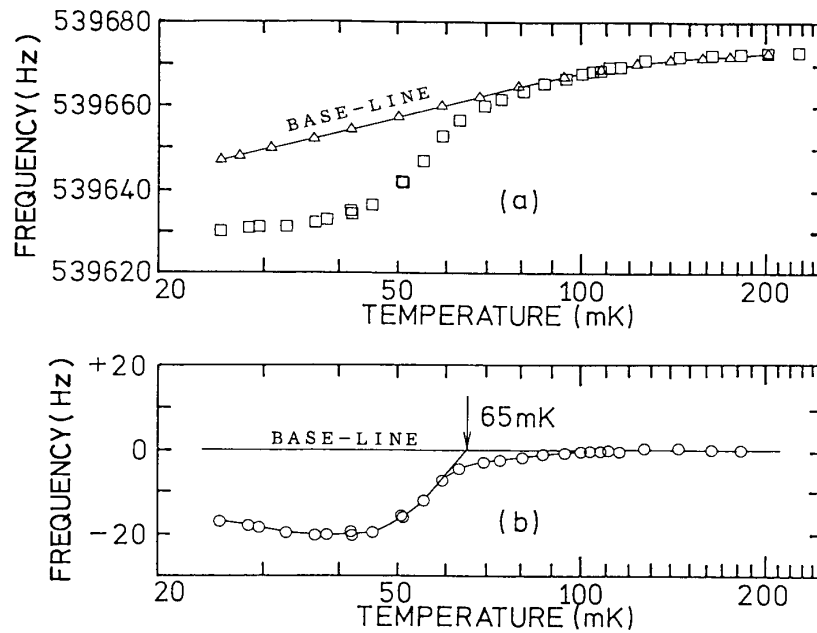


図7 (a)48ppmの $^4\text{He}$ を含む液体 $^3\text{He}$ の場合の発振周波数の温度変化：口は低温弁を閉めた測定,  $\Delta$ は開いた測定 (b)図7(a)の二つの測定の周波数の差

ルムは $\sim 100\text{mK}$ から徐々に現れ始め、 $65\sim 45\text{mK}$ 付近で大きな変化を持っている。セルの壁近傍には、壁からのファンデアワールス力によって $^4\text{He}$ 原子が引き寄せられ、 $^4\text{He}$ 濃度の高い部分が存在する。この部分が少し高い温度で先に相分離を始め、それ以下の温度域でバルクな液の相分離が起こる。濃度の高い場合には、析出する $^4\text{He}$ が多いため、バルクな液の相分離は明瞭であるが、このような低濃度の場合には、感度の高い測定をしているため、前駆現象が相対的に大きく現れ、バルクな液の相分離は明確な変化とならない。そこで、壁の影響のないバルクな液の相分離温度を求めるため、変化の最も大きくなる部分でこの曲線に接線を引き、その接線を外挿してベースラインと交わる温度を相分離温度とした。

2, 24, 46, 48, 76, 156, 1620ppm, 1.24%の $^4\text{He}$ 濃度の溶液について同様の測定を行い、それぞれの濃度の相分離温度を求めた。2, 24, 46ppmについては、周波数の変化が小さく相分離温度を求めることができなかった。これ以上の濃度の溶液については、それぞれ65, 72, 89, 147, 276mKであった。図8に我々が得た結果( $\circ$ )を示す。比較のためLaheurteの比較的高い温度での測定値( $\Delta$ )、Edwardsの式、及びSaam等の式から計算した値をのせた。(液体 $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ の相図の慣例により左側を $^4\text{He}$ 濃度の高い方に取った)。比較的高い濃度ではEdwardsの式とSaam等の式は一致し、実測値もこれにのっているが、より低い温度( $\sim 200\text{mK}$ 以下)では明らかにこれらの式から外れ、より大きい溶解度を示している。

セルの壁には $^4\text{He}$ 原子が選択的に吸着されるため、数百ppm以下の極めて低濃度の溶液

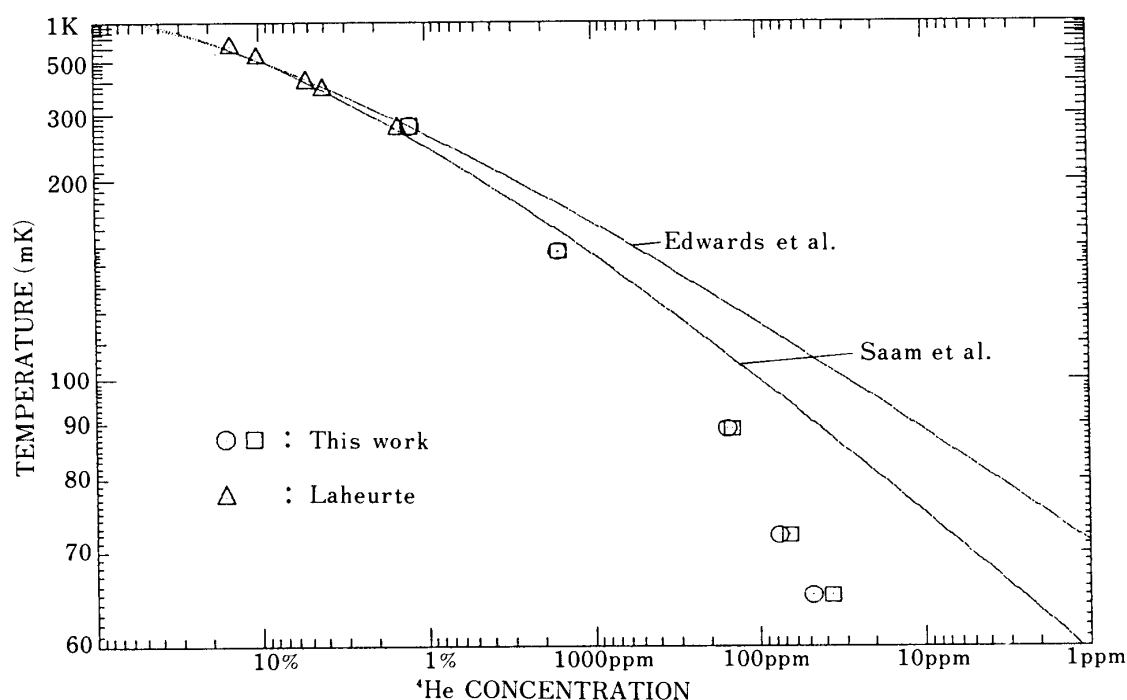


図8 希薄な<sup>4</sup>Heを含む液体<sup>3</sup>He相分離温度：○は試料ガス濃度での相分離温度のプロット，□は試料ガス濃度から11ppm（セルの内壁に吸着した<sup>4</sup>He）を引いたプロット

の場合には、吸着された<sup>4</sup>Heの量をガス濃度から差し引かなければ溶液中の<sup>4</sup>He濃度とまらない。Chan等<sup>9)</sup>によれば、壁に吸着されて動けない<sup>4</sup>Heは2原子層(31mole/m<sup>2</sup>)である。ここで使用したセルの内表面積は~350cm<sup>2</sup>、内容積は~3.6ccであるから、吸着した<sup>4</sup>Heの量は濃度に換算して~11ppmと見積られる。この値を上記のそれぞれのガス濃度の値から引いたのが図8中の□である。

しかし、この吸着量の値は単なる見積りにすぎず、我々の実験システムで測定する必要がある。今、容器内部の表面積と、内容積が異なる二つのセル(それぞれ $S_1, V_1; S_2, V_2$ )で相分離温度の測定をする時、同じガス濃度の試料に対しても、壁への<sup>4</sup>He吸着量の違いのため、溶液中の<sup>4</sup>He濃度が異なり、相分離温度に違いが生じる。そこで、同じ相分離温度を示す濃度がそれぞれ $C_1, C_2$ であれば、溶液中の濃度は同じであるから、ガス濃度の差は、<sup>4</sup>He吸着量の差に対応する。 $(S_1, V_1)$ のセルでの、濃度に換算した吸着量を $A_1$ とすると、

$$A_1 = (C_2 - C_1) (S_1 / V_1) (S_2 / V_2 - S_1 / V_1)^{-1}$$

と表わされる。

この測定を行うために、前と同じ測定セルを用い、内部にテトロンメッシュを挿入して、内表面積と内容積の比を前回の~2倍にして、現在、同様の測定を行っている。0~130ppmまでの測定を行ったが、相分離温度が決められるほどの<sup>4</sup>Heの析出が観測されず、<sup>4</sup>He吸

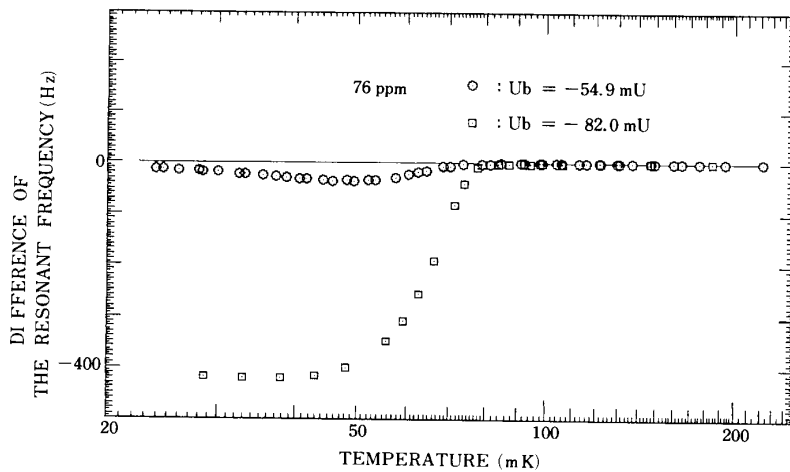


図9 トンネルダイオードへのバイアス電圧を変えて測定した例

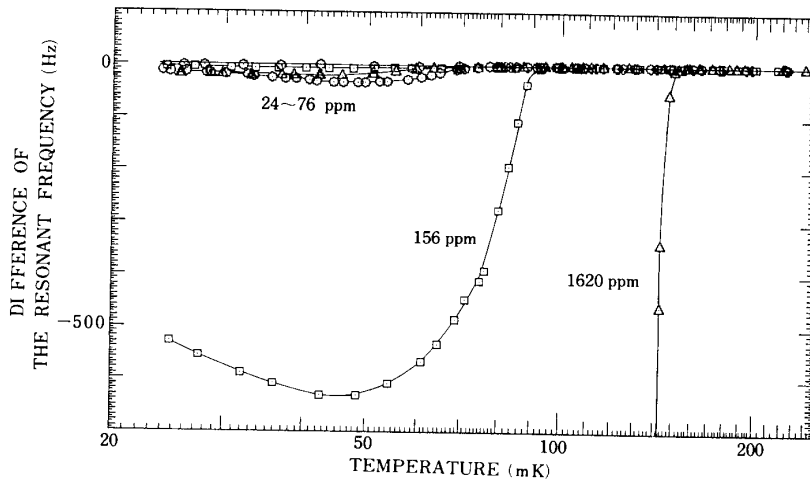


図10 測定した種々の濃度の試料の相分離

着量を決定するには至っていない。発振回路のトンネルダイオードへのバイアス電圧を変えると、発振振幅即ちキャパシターの電極間の電界強度を変えることが可能である。液体 $^3\text{He}$ よりも誘電率の大きい $^4\text{He}$ フィルムは電界によりキャパシターに吸い込まれるので、電界を大きくすることによって $^4\text{He}$ フィルムの検出感度を増すことができる。このような発振振幅の大きい測定条件のもとで相分離温度を求めると、上で見積った $^4\text{He}$ 吸着量(前に述べたセルの内表面積と内容積の場合に、濃度で換算して $\sim 11\text{ppm}$ )をほぼ支持する結果が得られている。

キャパシター電極間の電界の影響は、電界を大きくしたとき相分離温度が少し高く評価されることにも現れる。図9は、76ppmの場合に、バイアス電圧を変えて測定した例である。それぞれのバイアス電圧に対する発振振幅の大きさを直接測定するのは困難であるが、トンネルダイオードの特性から、バイアス電圧が $-55\text{mV}$ の時 $\sim 10\text{mV}$ 程度であると推定

される（電界で評価して、 $\sim 10^4$  V/m）。発振振幅を大きくすると、キャパシターへの<sup>4</sup>He フィルムの吸い込みが強くなり、周波数の変化が増大する。それに伴って、相分離温度も 3 mK 程度高く評価される。キャパシターへの<sup>4</sup>He フィルムの吸い込みが強くなると、セル壁を覆う<sup>4</sup>He フィルムの膜厚が減少する。前駆現象としての<sup>4</sup>He フィルムの析出は、壁近傍の<sup>4</sup>He 濃度の高い部分での相分離によるものであるが、セル壁を覆う<sup>4</sup>He フィルムの膜厚が減少すると、液は壁の影響をより強く受けるようになる。その結果、評価される相分離温度に違いが出ると考えられる。

図10は、測定したそれぞれの試料について、<sup>4</sup>He フィルムの析出の様子を示したものである。76ppm 以下の濃度の試料については、どれも $\sim 80$  mK から始まるなだらかな相分離を示すのに対して、156ppm 以上では非常に明確な大きな変化が見られる。比較的<sup>4</sup>He の析出量が少ない場合とセルの底部に液体<sup>4</sup>He が溜るほどの場合とでは、キャパシター内の<sup>4</sup>He フィルムの膜厚と析出した<sup>4</sup>He 全体の量との間の関係（<sup>4</sup>He 析出量に対する感度）が異なるので、これらの異なる濃度の間での比較は慎重に行う必要があるが、76ppm と156ppm の違いは本質的な意味を持っているものと思われる。セル内表面積を増した現在の測定についても、 $\sim 130$  ppm にまで濃度を増しても発振振幅の小さい測定条件では、明確な相分離は観測されない。キャパシターの電極間には局所的に狭まった強電界の部分があったとして、その部分でのみ相分離が引き起こされた可能性もある。現在の測定では、その様な強電界部分が無くなって、前回のシリーズの測定結果と大差を生じたと考えることもできる。この場合、バルクな液の相分離はより低い温度にあることになる。

図7～10で、周波数変化に最小値があり、より低い温度ではキャパシター用の<sup>4</sup>He フィルムが減少する様子が見られる。そのまま素直に理解すると、溶解度が逆転して再び増加する事を意味するが、<sup>4</sup>He フィルムの吸い込みの効果の変化によるものかどうかは現在のところ明らかではない。

## 5. ま と め

$\sim 2$   $\mu$ m の電極間隔を持つキャパシターと、<sup>4</sup>He フィルムの流出を防ぐ低温閉止弁を用いて、極めて高感度で<sup>4</sup>He フィルムを検出することにより、 $\sim 300$  mK 以下で液体<sup>3</sup>He への<sup>4</sup>He 溶解度を測定した。内表面積 $\sim 350$  cm<sup>2</sup>、内容積 $\sim 3.6$  ccのセルで、試料ガス濃度(モル濃度) 2, 24, 46, 48, 76, 156, 1620 ppm, 1.24%の<sup>4</sup>He を含む液体<sup>3</sup>He について測定を行った。46 ppm 以下では、析出する<sup>4</sup>He の量が少なく、明確な相分離を検出することができなかった。また、48 ppm 以上については、それぞれの相分離温度が65, 72, 89, 147, 276 mK であった。セルの壁への<sup>4</sup>He 吸着量は $\sim 11$  ppm と見積られ、この値をガス濃度から差し引くと溶液中の<sup>4</sup>He 濃度となる。<sup>4</sup>He 吸着量の問題、及びキャパシター電極間の電界の影響の問題があるため、 $\sim 100$  mK 以下で求められた溶解度には不確定さが残っている。しかし、Edwards 等や Saam 等の式で予測される値とは大きく異なっており、より大きい溶

解度を持っていることは確かである。このことは、 $^4\text{He}$ - $^4\text{He}$ ,  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  の相互作用の中に今までに考えられていない新しい相互作用があることを意味しており、フェルミ縮退した系の一般的な性質を与えるものと考えられる。

## 謝 辞

京都大学理学部の水崎隆雄氏に一部の試料の  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  混合比の測定をしていただきました。大阪府立産業技術総合研究所の四谷任氏には、キャパシターの製作に関してご助力を頂きました。これらの方々のご協力に感謝いたします。又、この研究費の一部として、文部省科学研究費補助金（特定研究：量子凝縮相の基礎研究）より補助を受けました。

## 参考文献

- 1) J. P. Laheurte : J. Low Temp. Phys. **12** (1973) 127.
- 2) D. O. Edwards and J. G. Daunt : Phys. Rev. **124** (1961) 640
- 3) W. F. Saam and J. P. Laheurte : Phys. Rev. **A4** (1971) 1170
- 4) Y. Fujii and T. Shigi : J. Low Temp. Phys. **66** (1987) 69
- 5) A. C. Mota : Rev. Sci. Instr. **42** (1971) 1541
- 6) C. Boghosian, H. Meyer and J. E. Rives : Phys. Rev. **146** (1966) 110
- 7) M. W. Toft and J. G. M. Armitage : J. Low Temp. Phys. **52** (1983) 343
- 8) P. R. Roach, J. B. Ketterson and M. Kuchnir : Rev. Sci. Instr. **43** (1972) 898
- 9) M. H. W. Chan, A. W. Yanof and J. D. Reppy : Phys. Rev. Lett. **32** (1974) 1347

# Measurements of <sup>4</sup>He Solubility in Liquid <sup>3</sup>He

Masaki NAKAMURA, Toshinobu SHIGEMATSU, Gohzo SHIROTA  
Yoshiko FUJII, Minoru YAMAGUCHI,  
Toyoichirō SHIGI and Keisuke NAGAO\*

*Faculty of Science, Okayama University of Science,*

*Okayama 700, Japan*

*\*Institute for Study of the Earth's Interior, Okayama University*

*Misasa, Tottori 682-02, Japan*

(Received September 30, 1988)

The solubility of <sup>4</sup>He in liquid <sup>3</sup>He have been measured from 500 mK to 25 mK by detecting tiny amount of <sup>4</sup>He-film appearing below the phase- separation temperature, using a dielectric technique. The capacitor to detect the <sup>4</sup>He-film has narrow gap,  $\sim 2$   $\mu\text{m}$ , between electrodes. To prevent the film flow of <sup>4</sup>He out of the cell through the filling tube, a valve tight for the superfluid was attached to the cell.

Saam et al. proposed a equation on <sup>4</sup>He solubility in liquid <sup>3</sup>He predicting the exponential decrease to almost zero,  $10^{-5}$  ppm, at 30mK. Our experimental results indicated that the <sup>4</sup>He solubility at very low temperatures is much larger than their prediction, which presents a new problem on the interaction between <sup>4</sup>He and <sup>3</sup>He in the dilute solution of <sup>4</sup>He in liquid <sup>3</sup>He.