

# シンプルで高分解能な比熱測定系の構築

極低温科学センター/大学院理学研究科

水上雄太 (mizukami@tohoku.ac.jp)

## 1. 比熱測定

比熱容量 (比熱) は、最も基本的な熱力学量の一つであり、単位量あたりの物質の温度を単位温度上昇させるために必要な熱量として定義される。大学学部における熱力学や統計力学等で習うように、比熱の温度依存性から系の相転移や励起を議論することができ、比熱は物理学や化学、生物学に至るまで、幅広い分野で初学者から触れる物理量である。その測定の歴史は大変長く、古くは18世紀にまでさかのぼり、これまでに様々な測定手法が提案され確立している。その詳細については、多くの専門家により様々な良書にまとめられており [1]、また筆者自身、比熱測定の経験が長いわけではないので、そちらに譲ることとする。現在では、比熱測定は Quantum design 社の物理特性測定システム (PPMS) によりほぼ全自動でその温度依存性や磁場依存性を測定できるようになっており [2]、測定の利便性が大きく向上している。このような状況から、比熱は物質科学または材料科学においては、当たり前のように測定されている。一方で、物性の実験においては、極低温、圧力、高磁場、回転磁場といった環境下での比熱測定の必要性がしばしばあり、そのような比熱測定に対する多彩なニーズについて、現状の PPMS だけでは応えることは難しい。このような事情もあり、現在でも比熱測定を行う研究者は独自の測定系に創意工夫を凝らして実験を行っている。さらには、PPMS においては、測定分解能が 2 K で 10 nJ/K となっており、測定可能な試料の質量として、1~500 mg と記載されている [2]。バルク単結晶試料の測定を多く行う研究者は実感しやすいと思われるが、1 mg というのは少なくない量である。このような事情

から、研究者によっては、高分解能な比熱測定を独自に実現している場合もある。実際、開発されて間もない化合物であれば、1 mg の質量にするためには、いくつもの結晶片をかき集める必要があることもしばしばある。しかしながら、結晶片ごとに組成や結晶の不均一性が大きい場合や、結晶方位に対する磁場角度を精密に制御して測定する場合は、このような対応は望ましくない。そのような状況では、一つの質量が小さな単結晶の結晶片に対して測定せざるを得ない。また、そもそも 1 mg も集まらない場合もある。このような事情から、微量の試料も測定可能な高分解能な比熱測定系を自作する必要性が生ずる。本記事では、このような高分解能な比熱測定系構築の一例として、筆者が最近実施してきた、シンプルではあるが比較的高い分解能で比熱が得られる long relaxation method (長時間緩和法) という手法を、簡単な概略にはなるが、ご紹介する。

## 2. Long relaxation method

本記事で長時間緩和法をご紹介する目的は、極限的な分解能を持つ最先端の測定手法の解説ではなく、簡便で低価格で実現するセットアップの割には、比較的高い分解能と広く応用できる高い拡張性がある手法としての解説である。本記事でご紹介する長時間緩和法は、基本的には以前に筆者が英国 Bristol 大学の Antony Carrington 教授の研究室に滞在した際に教えて頂いたものであり [3]、それを改良してより高分解能化、効率化して運用している。比熱の測定系は、通常、試料ステージ、温度計、ヒーターからなるが、比熱測定ではよくこれらをまとめて addenda と呼ぶ。この addenda の

熱容量が、測定のバックグラウンドとなり、試料を設置した際に測定した熱容量から、試料が無い際に測定した **addenda** の熱容量を差引くことで、試料の比熱が得られる。従って、単純ではあるが、まずは **addenda** の熱容量を抑制することが、高分解な比熱測定を実現する一つのアプローチとなる。長時間緩和法においては、**addenda** をできる限り小さくするため、一つの抵抗温度センサーに、上記の試料ステージ、温度計、ヒーターの 3 つの機能を担わせる。これにより高い分解能を実現する。筆者の比熱測定系のセットアップの一例としては、Lakeshore 社製の温度計である Cernox の Bare chip を用いる。必要に応じてこれを少し研磨するが、基本的には 1 mm 程度以下の小さな抵抗温度センサーであり、これを試料ステージとして用いる (図 1(a))。当然温度センサーであるので、この抵抗を測定することで系の温度を計測するが、特徴的であるのが、この温度センサーに通常使用時以上の大きな電流を印加し、自己発熱させて、ヒーターとして機能させながら、同時に温度も計測する点である。通常発熱させてはならない抵抗温度センサーを過度な電流により、あえて発熱させるというやや強引な手法ではあるが、これにより抵抗温度センサー一つを用いて、比熱の算出に必要な系の熱緩和過程を計測することができる。ただし、このような **addenda** の熱容量をさらに抑制する考え方の一つとして、絶縁体試料に薄膜温度計部分のみを接着、または蒸着する手法がある。実際にこのような手法は既に開発されており、例えば強磁場環境下で高い分解能での比熱測定が行われ

ている [4]。長時間緩和法においては、薄膜部分のみの温度計ほど、**addenda** が最小化はされていないが、小さな抵抗温度センサー一つという、容易に準備が可能なものを用いるだけで、比較的高い分解能を持つ、汎用性の高い比熱測定系が実現される。次に重要であるのが、抵抗温度センサーと熱浴をどのようにつなぐかということである。これは、比熱算出のためにどのような熱緩和過程を実現するかということに相当するが、本手法では広い温度範囲に置いて連続的にデータが所得可能な **dual-slope method** を用いる [5]。この手法では、熱浴と系を弱く熱的に接触させ、系を大きく加熱および冷却する。これにより得られる昇温過程と降温過程における系の温度の時間依存性から、その温度範囲における比熱の温度依存性の連続的なデータが、熱浴と系の熱伝導などを用いず直接得られる。熱浴と系の熱接触の具体的なセットアップはもちろん一意ではない。筆者は、熱伝導度が比較的悪く加工しやすいものとして自作のグラスファイバーを用いている。細長いガラスとコイル状にした電熱線を準備し、電流により発熱させた電熱線の中でガラスを上下に引っ張るだけで、ファイバーの太さを自身で制御可能で、期待する熱伝導度のグラスファイバーが作製可能である。これに、銀や金を蒸着することで、熱伝導が比較的悪い、電気を通す線が出来上がる。これにより、抵抗温度センサーの発熱時に適度な緩和時間を持つ熱緩和が実現されるとともに、温度センサーの電気抵抗も計測可能となる。これを、試料ステージとして用いることで、一つの抵抗温度センサーをヒーター

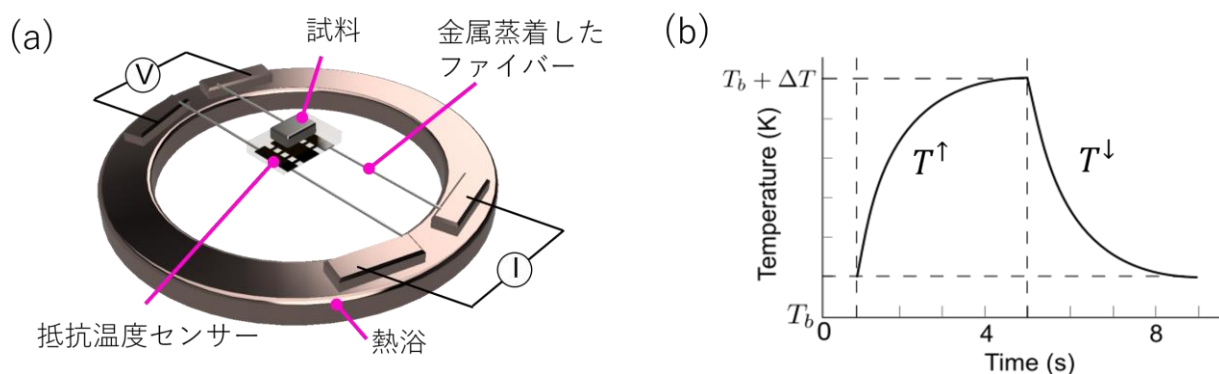


図 1: (a) 長時間緩和法の測定系の模式図。(b) 緩和過程における試料温度の時間依存性。

兼、ステージとして機能させる。この点が、長時間緩和法の大きな特徴の一つである。このセットアップを用いて、抵抗温度センサーに対して電流を矩形波として印加し、発熱させてその温度の時間依存性を調べ、比熱を算出する (図 1(b))。比熱測定で良く用いられる通常の緩和法や準断熱法においては、この際の温度上昇幅はせいぜい数パーセント程度である。しかしながら、長時間緩和法においては 50 パーセント程度以上、時には 2 倍以上温度上昇を伴うような電流を印加する。その後、少量の電流を印加することで、昇温過程と降温過程における系の温度の時間依存性を計測する。ここで、次式より昇温過程と降温過程の温度の時間依存性と時間微分から直接比熱の温度依存性  $C(T)$  が取得可能となる。

$$C(T) = \frac{P^{\uparrow}(T) - P^{\downarrow}(T)}{\frac{dT^{\uparrow}}{dt}(T) - \frac{dT^{\downarrow}}{dt}(T)}$$

ここで、 $dT^{\uparrow}/dt$  ( $dT^{\downarrow}/dt$ ) と  $P^{\uparrow}$  ( $P^{\downarrow}$ ) はそれぞれ、昇温(降温)過程における系の温度の時間  $t$  微分と、系に与えられた熱量の  $t$  微分である。各緩和過程において高い周波数でデータを取得することにより、緩和過程の温度範囲において多量のデータ点数密度の比熱の温度依存性が得られる。筆者は最大 100 kHz でデータ取得が可能な Keysight 3458A を用いているが、他の同様な機能を持つ計測器でももちろん代用可能である。以上のように、長時間緩和法は、従来の比熱測定手法を拡張および、修正を施したものではあるが、そのシンプルなセットアップにもかかわらず、非常に高い分解能で比熱測定が実施できる。長時間緩和法で得られた addenda の熱容量の温度依存性を図 2 に示す。特に、最低温度領域である 0.5 K では nJ/K を下回るが、これは PPMS の 1000 分の 1 程度に相当する。仮に、addenda の熱容量が長時間緩和法における測定分解能を決めるという単純な仮定のもとでは、長時間緩和法においては  $\mu\text{g}$  程度の質量の試料の熱容量も測定できることになる。手前味噌になり恐縮ではあるが、実際、筆者はこれまで  $\sim\text{mg}$

から  $\sim\mu\text{g}$  程度の試料の比熱を長時間緩和法を用いて測定することに成功している [3,6-12]。特に、小さな単結晶試料しか得られない物質に対しては大変有用で、試料の熱緩和時間も小さいため、多量のデータを比較的短時間で取得することができ、系の相転移や低エネルギー励起について非常に多くの知見を得ることができる。さらに、測定系が 10 mm 以下に収まり、非常にシンプルでコンパクトであるため、例えば極低温ローテーター等に容易に搭載が可能である。実際に、磁場角度回転比熱測定等を行う際には非常に有用な手法であり、1 軸回転ローテーター、および 2 軸回転ローテーターにおいても特に試料スペースの制限をあまり受けず、容易に測定系の構築が可能となる [8,11-12]。

### 3. 改善点と今後の展望

以上のように長時間緩和法は、非常にシンプルな測定系で比較的高分解能な比熱測定が実施可能であるが、当然デメリットもいくつか存在する。まずは、測定シーケンスとして dual-slope method を用いるため、温度の上昇過程と下降過程でヒステリシスを伴うような物理現象においては、その比熱を正確に算出できない。従って、例えば一次相転移における比熱の温度依存性などを正確に測定することは難しいと考えられる。また、原理上、比較的大きな電流により抵抗温度計を自己発熱させるが、時には定格電流以上の電流も印加する。この

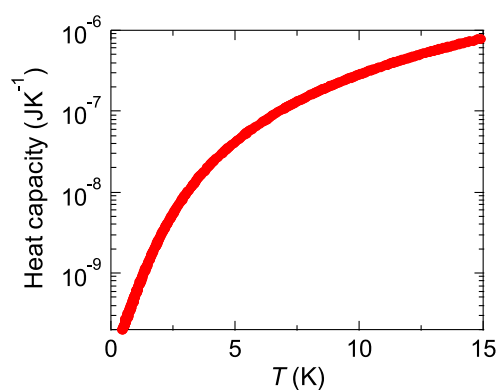


図 2: 長時間緩和法における addenda の熱容量の温度依存性。

ため、これにより既存の温度計校正が損なわれることが無いが頻繁に確認することが必要となる。他にも、機械的な脆弱性や、極低温領域での発熱など、軽微なデメリットがいくつか挙げられるが、測定者の何かしらの工夫により克服可能であると考ええる。

長時間緩和法は、測定系が非常にコンパクトであるため応用範囲が広く、例えば数センチ程度の断熱真空セルに入れることで、断熱環境にないシステムにおいても比熱測定が可能となる。例えば、ヘリウム3や希釈冷凍機のmixtureに直接挿入式のインサートや、ヘリウムガス雰囲気下の温度可変インサート、ギフォード・マクマホン型冷凍機などにも原理的には搭載可能である。実際、東北大学の強磁場センターにおいても、小型の断熱真空セルを用いた測定が強磁場中で進められている[14]。このように、セットアップが比較的容易である割に高い分解能が得られることと、高い応用性があることにより、今後も新しい用途で利用されることが期待される。

#### 4. まとめ

本記事では、簡単なセットアップにも関わらず、比較的高い分解能が得られる比熱測定手法である長時間緩和法を紹介した。比熱測定は、非常に古くから実施されている物性測定であり、これまで様々な手法が確立している。しかしながら、そのような状況においても、測定対象試料に依っては、測定者側でシステムを自作しないといけない状況がしばしば訪れる。長時間緩和法は、決して極限的な分解能を持っている最先端の手法というわけではないが、従来の手法を拡張、修正することでnJ/Kを下回る比較的高い分解能が得られる。その自作のハードルは低く、測定系も非常にコンパクトであるため、広い測定対象および測定環境に適用されることが期待される。

#### 謝辞

本記事で紹介した比熱測定手法について技術的な面で支援頂いた University of Bristol の Antony

Carrington 教授、Liam Malone 博士、Philip Walmsley 博士に感謝申し上げます。また比熱測定系の立ち上げにあたり、筆者の当時の所属先である東京大学大学院新領域創成科学研究科の藏田聡信氏(当時)、田中 桜平氏(当時)、芝内 孝禎教授には多くのご協力とご助言を頂きました。ここに厚くお礼申し上げます。

#### 参考文献

- [1] 例えば、日本化学会編, 実験化学講座 6 温度・熱、圧力, 丸善出版, (2005).
- [2] <https://www.qd-japan.com/products/ppms/>
- [3] P. Walmsley, C. Putzke, L. Malone, I. Guillamon, D. Vignolles, C. Proust, A. I. Coldea, M. D. Watson, S. Kasahara, Y. Mizukami, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and A. Carrington, Phys. Rev. Lett. **110**, 257002 (2013).
- [4] Y. Kohama, Y. Hashimoto, S. Katsumoto, M. Tokunaga, and K. Kindo, Meas. Sci. Technol. **24**, 115005 (2013).
- [5] S. Riegel, and G. Weber, J. Phys. E: Sci. Instrum. **19**, 790 (1986).
- [6] Y. Kasahara, T. Ohnishi, Y. Mizukami, O. Tanaka, S. Ma, K. Sugii, N. Kurita, H. Tanaka, J. Nasu, Y. Motome, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, Nature **559**, 227 (2018).
- [7] Y. Sato, Z. Xiang, Y. Kasahara, T. Taniguchi, S. Kasahara, L. Chen, T. Asaba, C. Tinsman, H. Murayama, O. Tanaka, Y. Mizukami, T. Shibauchi, F. Iga, J. Singleton, L. Li, and Y. Matsuda, Nat. Phys. **15**, 954 (2019).
- [8] Y. Mizukami, M. Konczykowski, O. Tanaka, J. Juraszek, Z. Henkie, T. Cichorek, and T. Shibauchi, Phys. Rev. Res. **2**, 043428 (2020).
- [9] O. Tanaka, Y. Mizukami, R. Harasawa, K. Hashimoto, K. Hwang, N. Kurita, H. Tanaka, S. Fujimoto, Y. Matsuda, E.-G. Moon, and T. Shibauchi, Nat. Phys. **18**, 429-435 (2022).
- [10] K. Ishihara, M. Roppongi, M. Kobayashi, K. Imamura, Y. Mizukami, H. Sakai, P. Opletal, Y.

- Tokiwa, Y. Haga, K. Hashimoto, and T. Shibauchi, Nat. Commun. **14**, 2966 (2023).
- [11] Y. Mizukami, M. Haze, O. Tanaka, K. Matsuura, D. Sano, J. Böker, I. Eremin, S. Kasahara, Y. Matsuda, T. Shibauchi, Communications Physics **6**, 183 (2023).
- [12] K. Imamura, Y. Mizukami, O. Tanaka, R. Grasset, M. Konczykowski, N. Kurita, H. Tanaka, Y. Matsuda, M. G. Yamada, K. Hashimoto, T. Shibauchi, Physical Review X **14**, 011045 (2024).
- [13] K. Imamura, S. Suetsugu, Y. Mizukami, Y. Yoshida, K. Hashimoto, K. Ohtsuka, Y. Kasahara, N. Kurita, H. Tanaka, P. Noh, J. Nasu, E.-G. Moon, Y. Matsuda, and T. Shibauchi, Science Advances **10**, eadk3539 (2024).
- [14] M. Kimata, and M. Akaki, private communication.