

シンプルで高分解能な比熱測定系の構築Ⅱ

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. はじめに

低温物性測定においては、測定対象となる試料の物理量が温度に対してどのように変化するかを明らかにすることが主要な目的となる。そのため、試料温度を正確に把握し、制御しながら測定を行うことはほぼ不可欠であり、温度計測は低温測定における最も基本的かつ重要な要素の一つであると言える。特に極低温領域では、わずかな温度変化が物性に大きな影響を及ぼすことも多く、温度計測の精度や信頼性が測定結果全体の質を左右する。比熱や熱伝導度に代表される熱物性量は、試料の温度応答を直接的に反映する量であり、その多くは温度計測によって得られる情報を基礎として評価される。これらの熱的物性は、電子状態や格子振動、さらには相転移や量子臨界現象など、物質の本質的な性質を理解する上で極めて重要な指標である。その意味で、比熱測定は低温物性測定の中でも特に基本的かつ汎用性の高い手法の一つとして位置づけられている。本記事では、以前に本誌において紹介した比熱測定手法の一つである **long relaxation method** について [1]、改めて取り上げる。特に、本手法を実際の低温測定に適用した具体例や、測定条件に応じた工夫、さらには応用的な利用方法に焦点を当てて解説する。やや手前味噌な内容ではあるが、日常的に低温測定を行う研究者や、これから比熱測定に取り組もうとする読者にとって、実践的な参考資料となることを目的としている。

2. 微小単結晶に対する測定

以前の記事で紹介したように、本手法ではバックグラウンド成分である **addenda** の熱容量を、約

0.5 K の温度領域において nJ/K 以下にまで抑制することが可能である。低温における金属の比熱は、一般に電子比熱項が支配的であり、例えば電子比熱係数を $\gamma = 1.0 \text{ mJ}/(\text{molK}^2)$ と仮定すると、1 K における電子比熱は $C_{el} = 1.0 \text{ mJ}/(\text{molK})$ となる。このとき、nJ/K 程度の比熱を与える試料量はおよそ 10^{-6} mol に相当する。単純金属である銅を例にとれば、これは約 $10 \mu\text{g}$ 程度の質量に対応し、商用の PPMS による比熱測定で一般的に想定される下限試料質量である 1 mg と比較すると、桁違いに小さな試料が測定可能であることが分かる。さらに重要なのは、上述の見積もりがあくまでバックグラウンドと同程度の熱容量を有する試料重量を評価したに過ぎない点である。実際の測定データのばらつきはこれよりも十分に小さく、実効的なノイズレベルは nJ/K を下回る。その結果、本手法は極めて高い感度を有しており、微小試料の熱容量測定に特に適した手法であると言える。この特長を活かし、例えば図 1 に示すように、筆者が近年測定対象としている小さな単結晶しか得られない鉄系超伝導体においては、 μg 程度の質量しか持たない単結晶試料に対しても、超伝導転移に伴う比熱異常を明瞭に観測できるだけでなく、転移温度以下におけ

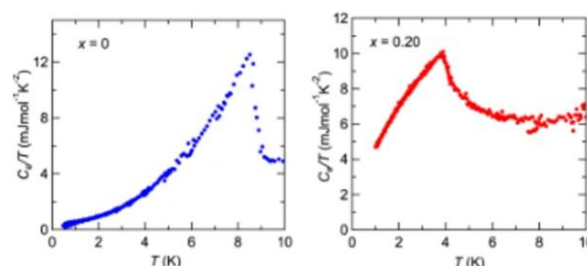


図 1: 鉄系超伝導体 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ の μg 級の試料に対する **long relaxation method** の測定例 [2]。

る比熱の温度依存性を高い精度で決定することが可能である [2]。このことは、例えば電子比熱が大きな重い電子系化合物においては、より一層小さな試料でも測定が可能であり、サブ μg オーダーの試料に対しても問題なく比熱測定を実施できる。

新規物質の開発初期段階では、十分なサイズの単結晶を得ることが困難な場合が少なくないが、そのような状況において本手法は特に有効である。また、すでに比較的大きな単結晶が得られている物質であっても、相分離やドメイン構造などの空間的不均一性が存在する場合には、より小さな試料を用いることでそれらの影響を低減し、物質本来の熱物性を抽出できる可能性が高まる。

一方で、このような微小試料を扱う場合には、試料質量の正確な評価が大きな課題となる。現状では、一般的な電子天秤の測定限界は高精度なものでもおおよそ $10\ \mu\text{g}$ 程度であり [3]、それ以下の質量を直接測定することは極めて困難である。正確な質量が不明でも、測定された熱容量データそのものから温度依存性を議論することは可能であるものの、電子比熱係数などの絶対値を評価するためには比熱への換算が不可欠であり、そのためには試料重量の正確な見積もりが必要となる。この点は、本手法でより高分解な測定を実現していく上で重要な課題の一つである。

3. 磁場角度回転下測定への応用

比熱の磁場依存性を測定することにより、系の相転移温度やエントロピーが磁場に対してどのように変化するかを詳細に議論することが可能となる。特に磁氣的・電子的異方性の大きな系においては、磁場強度のみならず、結晶軸に対する磁場の印加方向によって比熱が顕著に変化する場合がある。このような異方性を調べる手法として、比熱の磁場角度依存性測定はこれまで多くの物質系に対して用いられてきた。超伝導体においては、超伝導ギャップの異方性やノード構造を反映して、磁場中での準粒子励起に明確な磁場角度依存性が現れることが知られている。この性質を利用し、超伝導ギャップ構造の同定を目的として、比熱の磁場角度

依存性測定が多様な超伝導体に対して精力的に行われてきた [4]。また、磁性体においても、磁気転移温度の磁場方向依存性や、マグノン励起のエネルギー分散の異方性などが、比熱の磁場角度依存性を通じて議論可能であり、磁気異方性の理解において重要な情報を与える。

試料の結晶軸に対して磁場角度を変化させる方法としては、大別して二つのアプローチが存在する。一つは磁場自体の方向を変える方法であり、この場合にはベクトルマグネットが用いられる。スプリットコイルと通常のソレノイドコイルを組み合わせ、それぞれの磁場強度を独立に制御することで、空間内の磁場方向を連続的に変化させることが可能である。もう一つは、磁場方向を固定したまま試料の向きを変える方法であり、こちらはさらに、インサート全体を回転させる方法と、低温インサート内部に設置された試料ステージのみを回転させる方法に分類される。インサート全体を回転させる方式では、デュワー上部においてインサートを固定するフランジを回転可能な構造とすることで実現されるが、回転軸はインサートの長手方向に限られる。このため、磁場としてはスプリットコイル型マグネットの使用が前提となる。一方、低温インサート内部で試料ステージを回転させる方式では、通常のソレノイドコイルを用いることが可能であり、 $10\ \text{T}$ を超える高磁場環境下での測定が実現できる点が大きな利点である。ただし、試料ステージ回転方式では、回転ステージ上に比熱測定系を構築する必要があるため、空間的制約が

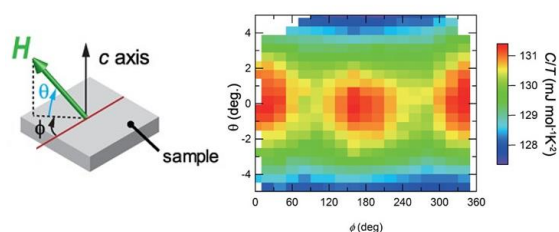


図 2: long relaxation method の磁場角度回転機構の適用例。プローブ回転機構とベクトルマグネットを用いることで、磁場を全方位に印加可能な状況で、微小単結晶の測定が可能である [7]。

存在する。この点において、long relaxation method は、既に述べたように直径約 10mm 程度の小さなスペースがあれば測定系を収めることが可能であり、その高いコンパクト性を最大限に活かすことができる。回転ステージとしては、インサートの室温部からシャフトを介してギア機構により試料ステージを回転させる機械的方式と、低温環境下で動作する piezo 素子駆動型ローテーターを用い、室温からの電圧印加によって回転させる方式の二つが一般的である。いずれの方式においても long relaxation method の適用実績があり、安定した比熱測定が可能であることが確認されている。筆者は、比較的汎用的に利用されている attocube 社製の低温用ローテーターを主に用いているが、小型タイプのローテーター（例えば ANRv51）であっても十分な余裕をもって熱量系を構築することが可能である。これら熱量計を備えた回転ステージは、筆者が用いている内径 41 mm の一般的な ^3He 冷凍機インサートにおいても、問題なくセットアップが行えることを確認している [5,6]。また、筆者はベクトルマグネットとプローブ全体を回転させる回転機構を併用することで、図 2 に示すような磁場方向を三次元的に制御した比熱測定も実施しており [7]、磁場角度依存性の詳細な解析に有効であることを確認している。

4. 今後の展望

以上のように、long relaxation method は、限られた空間内に高分解能な熱量計測系を構築できるという特長を有しており、そのコンパクト性と高感度を活かしたさまざまな応用例を紹介してきた。これまで主に比熱測定への適用について述べてきたが、近年の筆者による実験から、本手法は比熱測定にとどまらず、熱輸送測定へも応用可能であることが分かっている。一般に、熱輸送測定では、試料の両端に金線などを用いて電極を取り付け、温度計と熱的につなぎ、試料一端から他端へと定常的な熱流を印加することで、温度勾配と熱流量の関係から熱輸送係数を求める手法が広く用いられている。これは定常法として確立された測定手法

である一方、電極の取り付けや試料形状への制約が大きく、また測定系全体が比較的複雑かつ大型になりやすいという課題を伴う。これに対し、long relaxation method を応用した熱輸送測定では、試料に電極や配線を直接取り付ける必要がなく、測定系を大幅に簡素化できるという利点がある。その結果、試料に課される制約が緩和されるとともに、測定系全体の空間サイズを著しく低減することが可能となる。この特性は、比熱測定の場合と同様に、回転機構への搭載や狭い低温インサート内での測定を容易にし、磁場角度回転測定などの高度な実験手法への展開を可能とする。さらに、本手法では熱流の印加方向を反転させることも可能であり、これにより熱輸送係数の熱流方向依存性を直接的に評価できる点も大きな特長である。加えて、磁場方向と熱流方向を独立に、かつ同時に制御した測定も実現可能であり、磁場中における異方的熱輸送現象や、対称性に由来する新奇な熱輸送応答の解明に対して、有力な測定手法となることが期待される。以上の点から、long relaxation method は、従来の比熱測定手法としての枠を超え、熱輸送測定を含む多様な低温物性研究へと展開可能な汎用性の高い測定手法であると言える。今後、本手法のさらなる改良と応用範囲の拡張により、極低温・高磁場環境下における新たな物性の探索が一層進展するものと期待される。

5. まとめ

本記事では、比較的低予算かつシンプルな測定セットアップでありながら、高い分解能を実現可能な比熱測定手法である long relaxation method について、その具体的な応用例を中心に紹介した。本手法を用いることで、従来の測定手法により議論されてきた熱容量の温度依存性や磁場依存性に加え、磁場角度依存性についても、十分に高い感度で測定できることを示した。さらに、本手法は比熱測定に限定されるものではなく、近年の検討から熱伝導度測定への応用も可能であることが明らかになりつつある。以上のように、long relaxation method は、装置的制約の少なさと高感度測定を両立した

手法として、微小試料や特殊環境下での測定において特に有効である。今後、本手法のさらなる改良と応用範囲の拡張により、極低温・高磁場環境下における新規物性の解明に貢献することが期待される。

K. Hashimoto, T. Shibauchi, PNAS Nexus **4**, pgaf060 (2025).

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。比熱測定系の熱伝導度測定への拡張行う際には、東北大学の木村 憲彰教授には様々なご協力を頂きました。ここに厚くお礼申し上げます。

参考文献

- [1] 水上雄太, 東北大学 極低温科学センターだより No.25 (令和6年11月) 技術ノート: シンプルで高分解能な比熱測定系の構築。
- [2] 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).
- [3] 例えば、METTLER TOLEDO 社 ウルトラミクロ天秤
- [4] 橘高俊一郎, 物性研究・電子版 Vol.6, No.1, 061204.
- [5] 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).
- [6] S. Fang, K. Imamura, Y. Mizukami, R. Namba, K. Ishihara, K. Hashimoto, T. Shibauchi, Physical Review Letters **134**, 106701 (2025).
- [7] Y. Mizukami, O. Tanaka, K. Ishida, A. Onishi, Y. Kageyama, M. Tsujii, R. Ohno, N. Kimura, T. Mitsui, S. Kitao, M. Kurokuzu, M. Seto, S. Ishida, A. Iyo, H. Eisaki,