

2-2 低温実験技術

概要

液化窒素や液化ヘリウムを寒剤として用いて得られる低温における物性測定，特に固体物理の測定を行うにあたって最低限必要であると考えられる技術について述べる．

1. はじめに

冷やす技術は，暖める技術に比べると格段に難しい．人類の歴史を見ても，火を使ってモノを焼く/煮る/加工する/溶かすといった技術はその時期を特定できないほど大昔に誕生している．一方，意図的に温度を冷やす技術は比較的最近である．たき火という寒さのための暖房がほとんど有史以来存在したのに対し，暑さのための冷房が普及したのはつい数十年前であることを見ても「冷却」あるいは「冷凍」の技術を得るに時を要していることがわかる．余談だが，昔は夏の暑いとき，用もないのにデパートや銀行に，「冷房にあたりに」行ったことを思い出す．昭和 50 年代，冷房はまだ一般家庭には珍しく，冷房の冷気はたき火のように「あたる」ものであったのだ．

室温以下の温度を得ることが出来るようになったのは熱力学の理解が進み，「液化ガス」¹を作る技術を得た後である．19 世紀の終わり頃まで，当時液相がないと考えられていた酸素，窒素，水素，メタン，一酸化炭素などの永久ガスと呼ばれた気体で，断熱膨張を利用することに気体を冷却し，さらには液化することが可能であることが明らかになった．1883 の窒素の液化成功，1898 年の Dewar (デュワー) 瓶にその名を残す James Dewar による水素の液化成功に加えて 1908 の Kamerlingh Onnes (カメリン オンネス)によるヘリウムの液化の成功により絶対零度まであと少しというところにまで近づいた．特に，取扱いが難しく危険な液体水素などではなく，基本的には不活性な液体窒素や液体ヘリウムを寒剤として用いる技術が確立したことにより，温度を下げた場合の「もの」の性質を研究することができるようになった．

寒剤，特に液体ヘリウムによってもたらされた物理学が受けた恩恵は計り知れない．それはただ単に測定可能温度範囲が広がったことにより熱力学，統計力学および物性物理学に関する知見が大いに得られただけではない．低温物理学において最も大きな発見の一つである

¹ 「液化ガス」とは奇妙な言葉である．何らかの方法で「液化」されてしまえばそれは「液体」であり，決して「ガス」ではない．高圧ガス保安法ではそのように呼んでいるので本稿でも液化ガスという呼称を使うことにする．主に寒剤として利用することを目的として，常温常圧では気相であるものを液化したもの、と考えればよさそうである．

超伝導という電子の凝集現象は液化ヘリウムがあればこそその発見である。その後超伝導は後にさまざまな元素や合金で発見され、科学や医学、工業に多いに役に立っている。今日では電気特性、磁気特性を担う電子(スピン)の振舞いを調べるのに低温にすること、超伝導磁石による磁場の印加は欠かすことができない。

本稿は物理学及び化学の分野で実験的研究を行う場合の技術、すなわち「低温実験技術」を紹介する。ただ、「低温実験技術」とは「低温を作る技術」を指す場合もあるし、「実現した低温で何らかの現象を観測する」ことを指す場合もある。いずれにしる日々進歩する低温実験技術の全てを網羅することは不可能であるし、本稿の目的ではない。ここでは、液化窒素 (LN_2 : 77 K@1 気圧) や液化ヘリウム (LHe: 4.2 K@1 気圧) を使って実験室で実現可能な低温を作る技術の概要と、その低温での簡単な物性測定技術の一部を紹介する。また、 ^3He や希釈冷凍機を使わねばならない 1 K 以下の超低温については本稿では触れないことにする。より深い理解を得るために、あるいは超低温に関しては章末に挙げた文献[1,2]を参照することを薦める。特に、文献[1]は低温で物性測定を行う者は必携の名著である。また、各測定の詳細についても[1,2]を含めて章末に挙げた文献を参照されたい。

2. 実験装置

2.1 クライオスタット

低温実験とは、つまりは、室温より低い目的の温度での物理量を測定することである。低温を実現するのに最も簡単で最も効果的な方法は温度の低いものと熱的に接触させることである。液化窒素 (沸点 77K@ 1 気圧)と液化ヘリウム (沸点 4.2 K@ 1 気圧) を用いる装置が最も普及しており、操作性もよい。液化窒素や液化ヘリウムのように冷やすための媒体を「寒剤 (cryogen)」という。寒剤を用いて試料温度を制御し、且つ各種測定を行う装置を「クライオスタット (cryostat)」という。測定の種類によってクライオスタットの構造は異なるが、本稿では、それぞれの場合において最も簡便なクライオスタットを用いることを仮定する。

図 1 に簡単なクライオスタットの構造の概念図を示す。寒剤の沸点より高い目的の温度で安定させるためには「寒剤の蒸発ガスを吹き付けることによる冷却」と「電熱線(ジュール熱)による加熱」を拮抗させることで得る。外界からの熱の流入があると中の寒剤の蒸発量が必要以上に多くなる。このことは単に経済的な問題だけではなく、低温を維持できる時間が短くなることを意味するので、測定に制限を与えることになる。このため、低温実験容器/装置は外界との熱の接触を可能な限り小さくするための工夫が必要である。

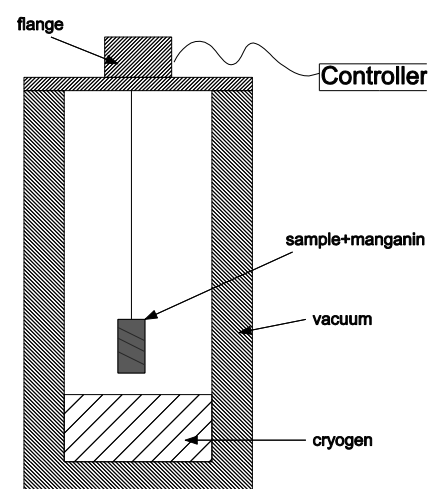


図 1. 低温用クライオスタットの模式図

液化ガスを保存する場合は、真空層によって外界から断熱された容器を用いることは高圧ガスの章で既に述べた通りである。熱の流入は伝導，対流，輻射によって起きるので断熱真空層を設けることで伝導による効果を(ある程度)抑えることができる。しかし，それだけでは不十分である。ガラス，非磁性ステンレス，又は真鍮のように熱伝導度が小さい材料で作成されるべきである。後述するように低温実験では磁場を用いることが多いので非磁性材料が望ましい。ガラスは熱伝導度の観点では低温実験容器を作るのに非常に優れた材料である。しかし，ガラスでは輻射の効果を抑えるために内側をメッキ加工する必要がある(図)。

ガラスであろうが，金属であろうが，低温実験装置は図のように断熱層，窒素層，断熱層，ヘリウム層の構造である。断熱真空層の真空度が悪化すると低温容器として用を成さなくなる。クライオ



図 2. 磁性測定用ガラスデュワー。

スタット表面が冷たい，霜がついているなどの症状が見出された場合は直ちに断熱真空層の再排気，あるいはリークチェックをする必要がある。詳しくは文献[1]を参照するとよい。

低温では磁場を使う実験が有効なので非磁性材料を使うべきである。磁場を使わないまでも低温では磁性が気になることもあるかもしれない。真鍮かステンレスがよい。

2.2 クライオスタットの冷却

クライオスタットやヘリウム容器を室温からヘリウム温度まで冷却する場合，液化窒素による「予冷」が必要である。室温付近では物質の比熱は非常に大きいので，暖かい容器に冷たいヘリウムを入れようとしても蒸発するだけである。77 K までは安価で扱いも比較的容易な LN2 を使う。

室温から LHe 温度まで装置や容器を冷却する手順は以下の通りである。詳しくはその装置の取扱説明書を参照のこと。

1. 断熱真空層を真空引きする。ロータリーポンプで到達できる真空度では足りない。油拡散ポンプかターボ分子ポンプを用いる。断熱真空層の真空引きは室温にて行うこと。
2. He の回収ラインに蒸発した N₂ ガスが入らないようにした上で，LN₂ をヘリウム層に注入する。
3. LN2 を入れ始めてすぐは，蒸発口から激しく N2 が吹き出す。これは注入された LN₂ が

暖かい容器に入った途端に蒸発し、体積が増えるためである。

4. クライオスタットが LN₂ 温度まで冷えると液が溜まり始める。そうすると蒸発口からの噴出が静かになる
5. LN₂ がある程度 (満たす必要はないが、半分程度?) 溜ったら LN₂ の注入をやめる。
6. ヘリウム層の外側の窒素層に LN₂ を注入する
7. この状態で容器やクライオスタットを動かさないこと。LN₂ は LHe に比して圧倒的に重いので余計な振動を与えると破損する恐れがある。
8. LN₂ を追い出す。転送管と同じ太さの管を容器の底まで届くように差し込み、LHe 蒸発口から N₂ ガス、又は He ガスで加圧する。この際溢れ出た LN₂ は LN₂ 容器で受取る
9. 中に LN₂ が残らないように十分大きい圧力で LN₂ を追い出し、その後にクライオスタット又は容器の中を He ガスで置換する。中に LN₂ が残っていると LHe は溜らない。
10. トランスファーチューブをクライオスタット又は容器の底まで差し込む。底まで差し込むことが出来ない場合でも出来るだけ奥深くまで差し込み LHe をゆっくり転送する。奥まで差し込むのは、クライオスタットの底で蒸発した He ガスが周囲を冷やししながら蒸発させるので冷却の効率が良くなるからである。
11. LHe 温度まで冷えると LHe が溜り始める。大きさや構造にもよるが、高橋研で運用している容積 45L の LHe 層の Oxford 社製超伝導磁石で約 1 時間程度かかる。通常の Messer 社 100L 容器だと 30 分程度で冷える。

2.3 減圧ヘリウム温度域 (4.2K 以下) での測定

760torr での He の沸点は 4.2 K であるが、100torr でのそれは 2.64 K、10torr で 1.74 K、1 torr で 1.27 K になる。このことを利用して液化ヘリウムが溜った試料スペースを真空ポンプで減圧することにより温度を下げる事が出来る[1]。この温度領域での温度調整はヒータを使うより、圧力を調整することで制御した方がよい。

減圧する際は流量調節バルブを (ニードルバルブのような) を介してポンプに繋げる。マノスタットの利用も有効である。また、超流動転移温度(2.17K)以上の温度域では圧力が安定してから液体が一様な温度に安定するまでに時間を要する。数分から数十分程度末必要がある。

尚、ポンプの能力が高ければいくらかでも温度は下がると考えがちであるが、実際の実験装置では 1 K あたりが限界である。高橋研究室で多く用いられている Oxford 社製 TesratronH シリーズのクライオスタットだと 1.5 K あたりが限界である。これより低い低温が必要な場合、He の安定同位体 ³He を用いる。

2.4 温度測定

理想的なクライオスタットを作成したとしても、ただ単に低温を作り上げただけでは意味

がない。「目的の温度に制御しつつ実験を行」ってこそその scientific research である。そのため、低温での温度測定には気をつけなければいけない。

多くの場合、温度、電気抵抗の温度依存性が明らかになっている抵抗体の電気抵抗を測定することによって測定する。熱起電力を利用した熱電対温度計の他、CGR (Carbon Glass Resistor) と略称される炭素抵抗素子やシリコンダイオードなどが有名である。試料と温度を測定するための温度センサを熱伝導度の高い銅のような材質に装着し、温度センサの温度を測定する。しかし、シリコンダイオードは磁場中で大きく電気抵抗の値が変化するし、CGR は 100K 付近以上の感度が悪い、など、それぞれ特徴がある。値段も大きく異なるので測定環境によって適切な温度センサを選ぶ必要がある²。現在普及している各低温用温度センサの特徴を下記に羅列する³。目的に応じて使い分けるとよい。

表 1: 低温用温度センサとその特徴

温度計の種類	特徴など
熱電対	低温用の Au(5%Fe)/クロメル熱電対はそれなりに高価なものの、抵抗温度計に比して安価。減圧ヘリウムから室温までの幅広い温度範囲で使用可能。磁場中でも使用可
シリコンダイオード	比較的安価。目安として 4K 以上。磁場中では使用不可
CGR	ヘリウム温度以上で比較的広い温度範囲で用いることが出来る
Cernox	使用温度範囲が広い。10T(@4K)以下であれば磁場を気にしなくてよい
Pt 抵抗	10 ¹ K 以下の低温で有効
RuO ₂	1K 以下で有効。強磁場中でも使用可

3. 物性測定技術

物性を測定するということは何らかの電気信号(電圧)を測定することに帰着される。アンプや電圧計やオシロスコープなどの測定器は当然のことながら室温に置かれているのであるから、試料がヘリウム温度であれば 300 K 近い温度差を経て測定ケーブルが繋がっている。熱伝導度の高い材料(Cu など)で試料と測定装置を結線してしまったら、室温から熱流入してしまう。電気抵抗測定や温度センサの電気抵抗測定の場合などはマンガンと呼ばれる合金を用いる。配線の電気抵抗も気になる場合はそれでも真鍮線や非磁性ステンレス線などを用いる。また、温度センサと試料は熱的に接触している必要があるので銅製の塊(銅ブロック)に試料と温度センサを埋め込む方式がとられる。銅ブロックが使えない場合でも出来るだけ試料と温度センサの熱接触は確保しておく必要がある。

以下に 3.1 に最も基本的な物性測定技術である電気抵抗の測定と 3.2 に超伝導磁石の取

² 温度測定に関しては石井研の記述も参考にされたい

³ 東陽テクニカ(株)web site (<http://www.toyo.co.jp/>)を参考

り扱いについて簡単に述べる。

3.1 電気抵抗測定

電気抵抗測定は電子物性測定の最も基本的な測定技術である。電気抵抗測定と聞いて「試料に取り付けた電極にテストを繋ぐ」ことを考えるかもしれないが、接触抵抗の問題があるため、それでは正確な電気抵抗の値は得ることが出来ない。接触抵抗とは、試料にワ

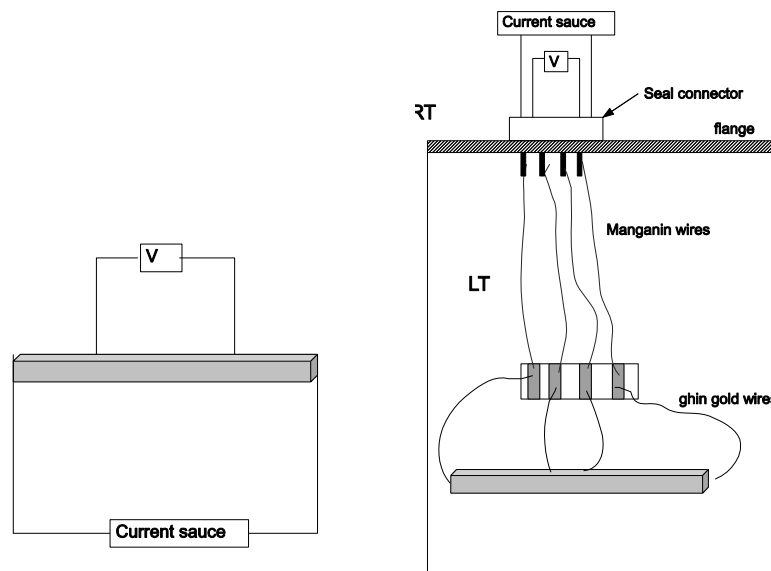


図 3. 四端子法による電気抵抗測定とクライオスタット中での測定の概念図

イヤ(多くの場合、金)を取り付ける際に生じる抵抗のことである。如何に上手に電極を取り付けても必ず接触抵抗は存在する⁴。図 3(左)に電気抵抗測定の概念図を示す。試料に取り付ける電線は 10~30micro m 程度の細い金線を使用する。金線は柔らかいので温度変化や振動による形状変化/衝撃を吸収してくれる。

また、せっかく実現した低温を効率的に利用するため、室温と試料の間での熱の接触は小さい方がよい。そのため、コネクタと試料の間の配線はマンガンなど抵抗の大きい材料で結線する。電気抵抗測定の概念図を図 3(右)に示す。

3.2 超伝導磁石の取扱い

低温物性測定では磁場の役割は重要である。実験室で磁場を発生する装置のことを磁石と呼ぶ。ここで言う磁石とは多くの場合永久磁石ではなく電磁石である。図 2(右)のガラスデュワーと一緒に写真に写っている。このタイプの電磁石によって発生させることが出来る磁場は高々 2T 程度である。しかし、超伝導状態では電流を流してもジュール熱による電力のロスが「ない」ので超伝導線を用いて小型で強力な磁石を作ることが出来る。超伝導線で作ら

⁴ 試料によって異なるが、導電性ペーストを用いた場合、数十から百数十Ω程度であれば問題ないだろう。導電性ペーストを直接付ける代わりに、試料表面に電極として金を蒸着させその蒸着面に電極を付けることにより接触抵抗を減少させることが出来る。

れた空洞コイルを超伝導磁石と呼ぶ。超伝導体は超伝導転移温度(T_c)よりも温度が低くないと超伝導にならないので、超伝導コイルが内蔵されたクライオスタットも含めて「超伝導磁石」と呼ぶことが多い。汎用タイプだと 18 T 程度まで実験室で得ることが出来る。

3.2.1 構造

汎用超伝導磁石の模式的な構造を図に示す。試料空間の外側に断熱層を隔てて液化ヘリウム層がある。銅でコーティングされた超伝導コイルはこの液化ヘリウム層に存在し、通常は液化ヘリウムに浸っている。液化ヘリウム層の外側には断熱層を隔てて液化窒素層がある。液化窒素層も断熱層で外界と熱接触を小さくしている。超伝導線が銅にコーティングされているのは、液化ヘリウムが減って液化ヘリウムに浸っていない部分があったとしても熱伝導のよい銅でコーティングされているせいで超伝導転移温度以下にコイル全体を保つためである。それにしても、**超伝導コイルに電流が流れている (磁場が発生している) 間液化ヘリウムを枯らしてはいけない**。何かの拍子で超伝導が一部壊れたとしてもその常伝導部分で発生した莫大な量のジュール熱は近隣の超伝導を次々に破壊する。結果として型全体の超伝導が破壊されてしまう。このことを超伝導の Quench (消失)と呼ぶ。

一般に超伝導体の常伝導相の電気抵抗は大きい。Quench が起きるとそれまで流れていた大電流が発生(復活)した電気抵抗により電気抵抗ジュール熱になり、ヘリウム層の液化ヘリウムを蒸発させる。ヘリウム層内の圧力は瞬時に上昇し、物理爆発を起こす。市販の超伝導磁石には安全弁がついており、Quench を感知するとその安全弁からヘリウムガスを逃がすので本当に物理爆発が起きることはない。ただ、実験室内の酸素濃度が低下するので Quench が起きた場合はすぐに換気をよくするべきである。

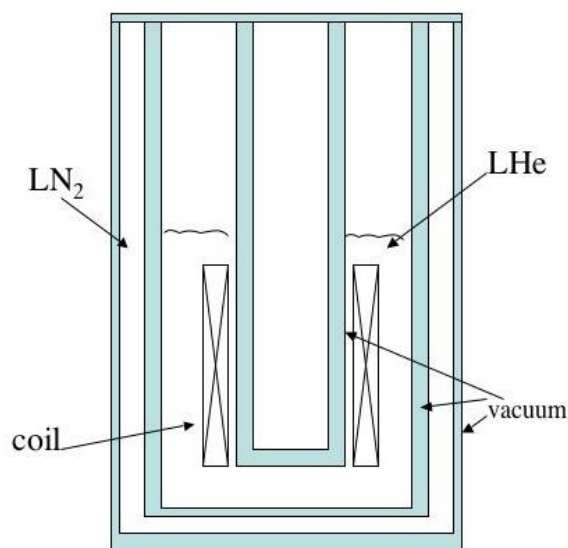


図 4. 一般的な超伝導磁石の構造の模式図

Quench が起きると超伝導磁石そのものやスイッチヒーターや周辺機器に損傷を与える可能性があるので十分に気をつけること。Quench の最も大きな原因は以下の二つである。

- 寒剤の減少
- 電流掃引き速度が速い

日々クライオスタット内の寒剤の量と後述する励磁/消磁の際は十分注意すること。

温度可変インサート (Variable Temperature Insert) 式の試料層だと、液化ヘリウム層と試料空間とをニードルバルブを介して繋ぎ、試料空間の温度をヘリウム層から引き込んだヘリウムを使って温度を制御することが出来る。VTI で試料空間を 10 K 以下にするとヘリウム層の液化ヘリウムの減り方が激しくなるので注意が必要である。

3.3.2 永久電流モードと励磁/消磁手順

超伝導コイルに電流を流せばジュール熱による電流の減衰はないので永久に電流が流れ続けることは前述した通りである。このことは一旦励磁した磁場は永久に同じ強さであり続けることを意味する。核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance) のように磁場の時間安定性が求められる実験手段においてはこのことは非常に重要である。この機能を永久電流モードという。永久電流モードを必要としない実験も多くあるので、この機能は全ての超伝導磁石に備わっているわけではない。本稿では永久電流モードが備わっている超伝導磁石を念頭においている。

図 5 に励磁電源の概念図を示す。超伝導コイルと並列にスイッチが繋がっている。このスイッチとは単なる超伝導体ある。スイッチの周囲にはヒーターが巻かれており、このヒーターに通電することによりスイッチ部分を超伝導/常伝導に切り替えることが出来る。零磁場から有限磁場へ励磁する場合は

1. スイッチヒーターを on (電源と超伝導コイルが繋がっている状態)
2. 電源から電流を超伝導コイルに流すことにより励磁。この際、励磁速度に注意する。速過ぎると quench する。
3. 目的の値の電流をコイルに流したら、スイッチヒーターを off。スイッチヒーターを操作する際は電流の掃引きを停めていることを確認する。
4. スイッチヒーターが冷えて超伝導状態になるまで待つ。これにて永久電流モードになった。
5. スイッチヒーターを off のまま電流発生器の電流を 0 にする
6. 実験を行う。

消磁する場合は基本的にはこれの逆である。基本的には

- 電流値、即ち磁場強度を変化させる場合、スイッチヒーターは常に on (コイルに流れている電流は電源を通過する)
- 電流値、即ち磁場強度を変化させる場合、コイルに流れている電流の大きさと電

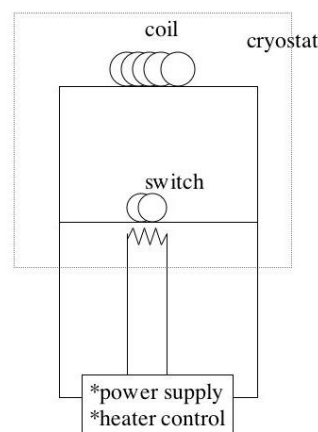


図 5. 超伝導磁石用励磁電源の模式図

源が発生している電流が同じ値であることに気をつければよい。参考のため、高橋研で使用している励磁/消磁マニュアルを添付する。

4. 最後に

以上低温測定技術について簡単に説明したが、とても十分とは言えない。筆者の知らない技術は数多く素材する筈である。「必要は発明の母」の言葉通り、何を明らかにしたいか、がどのような測定が必要か、に繋がるのでこれを読めば十分というものは存在しない。むしろ、自ら実験装置を設計し、測定を行う過程で様々な知恵が湧いてくることだろう。実際、実験室でのヘリウムの液化成功から 100 年以上の年月が経過しても、日本物理学会での講演では斬新な実験/測定技術が発表されている。まさに「新たな発見は新たな技術から生まれる」との格言通りである。

ルーチンワーク的な測定ではなく、目的意識をハッキリさせて実験に取り組むことが求められる。

尚、クライオスタットや超伝導磁石の取扱い説明に関しては高橋研で用いているものを念頭において記述した。実際に操作をする場合はその装置に付属の取扱説明書に従うのがよい。

参考文献

- [1] 小林俊一・大塚洋一著 "低温技術" 東京大学出版会
- [2]ウクライナ工科アカデミー低温物理工学研究所編 矢山英樹・I. B. ベルクトフ共訳 "超低温の実験技術" 九州大学出版会
- [3] 丸善実験物理学講座 本河光博・三浦登編 "基礎技術 II"-実験環境技術-
- [4] 丸善実験化学講座 日本化学会編 "電気物性, 磁気物性" 丸善
- [5] 丸善実験物理学講座 小林俊一・櫛田孝司編 "基礎技術 III"-測定技術-
- [6] 丸善実験物理学講座 近桂一郎・安岡弘志編 "磁気測定 I"
- [7] 丸善実験物理学講座 安岡弘志・本河光博編 "磁気測定 II"
- [8] Oxford instruments 社ユーザーズマニュアル