



Title	極低温、超高圧化の磁気測定装置の開発
Author(s)	清水, 克哉; 石塚, 守; 天谷, 喜一
Citation	大阪大学低温センターだより. 1991, 75, p. 15-19
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/12812
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

極低温、超高压下の磁気測定装置の開発

基礎工学部 清水克哉・石塚 守・天谷喜一（豊中 4676）

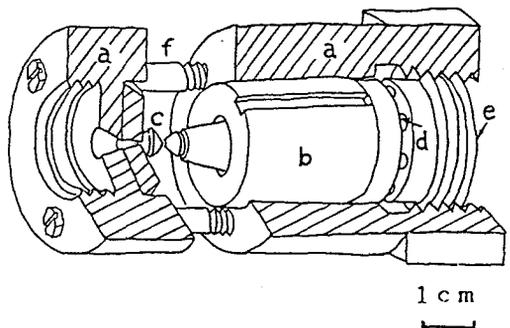
ダイヤモンドの単結晶を用いたダイヤモンドアンビルセル（以下DAC）は、手軽に超高压が発生でき、高压を特に専門としない分野でも広く活用されている。しかしながら磁性研究の分野での応用例は少ない。これは、試料サイズが極端に小さいため（ ~ 0.1 mm角）、メスbauer分光、¹⁹F NMR等の微視的測定は行われているものの、磁化や帯磁率測定が困難であることによる。我々は、高感度SQUID磁束計を用いることとして低温用の圧力クランプ型DAC及びクライオスタットを試作した。磁束計による磁化検出は、DAC中の試料サイズでもある程度期待できるが、試料に比べて巨大なDAC本体（体積比 $\sim 10^3$ ）やガスケットなどのバックグラウンドが測定に及ぼす影響は未知である。今回試作したシステムを働かせて、低温高压下での磁気測定の可能性について検討したので、その結果について紹介する。²⁾

極低温装置

低温装置はDAC専用として⁴Heクライオスタット（1.5K以上）、³Heクライオスタット（0.4K以上）を製作した。それ以下の温度域に対しては既存の³He/⁴He希釈冷凍機を用いた。今回は主に⁴Heクライオスタットを用いて実験した結果について報告する。

超高压装置

通常、DAC本体はステンレスで構成されているが、磁気測定を行うためには可能な限り非磁性の材料を使用しなければならない。今回は、ステンレスと比較すると強度は落ちるが、非磁性で低温脆性を示さないとされている銅ベリリウム合金（日本ガイシ製「ベリリウムA-25」）を用いることにした。しかし非磁性とはいえ、現在入手可能な銅ベリリウムは強度を増すためにコバルトを0.2～0.3%含んでいるので、コバルトの影響がバックグラウンドに効いてくることが予想される。圧力セルの構造は、極限物質研究センターの高圧部門で使われている「Bassett型」を手本に設計した。（図1）我々のセルの構造的特徴は、磁化測定用のピックアップコイルを取り付ける為にアンビルのまわりに広い空間を設けていることである。そ



a 本体 b ピストン c ダイヤモンド
d ベアリング(アルミナセラミック球)
e 加圧ナット f 平行度調整ネジ

図1 磁気測定用ダイヤモンドアンビルセル

のためにシリンダーを上下2つのブロックに分け、それらを3本のボルトで繋ぐことによりコイルスペースをとった。上下ダイヤモンド先端（キュレット面）の平行度の調節は、3本のボルトの締め具合によって上部ブロックの傾きを変えることにより行った。加圧ナットの力をピストンに伝えるベアリングには非磁性アルミナセラミック球を用いた。

磁気測定装置

磁気測定はBTi社のSQUIDシステム 330Xを用いて行った。当初は、ピックアップコイル(NbTi、0.1 mm ϕ 、Cu 被覆)をDAC本体の外に巻くことも考えたが、感度をあげるために試料の出来るだけ近くに置いた。ピックアップコイルは、内、外それぞれ互いに逆向きに巻いた補償型のもので、コイルが全体に受ける磁束の信号は打ち消し、内側のコイルの中の磁化のみを観測できるようになっている。磁化コイルとして、Cu線2層巻きのソレノイド型コイルをDACの外に置いた。電流1 mAあたりの発生磁場は約0.24 Oeである。装置の概観を図2に示す。

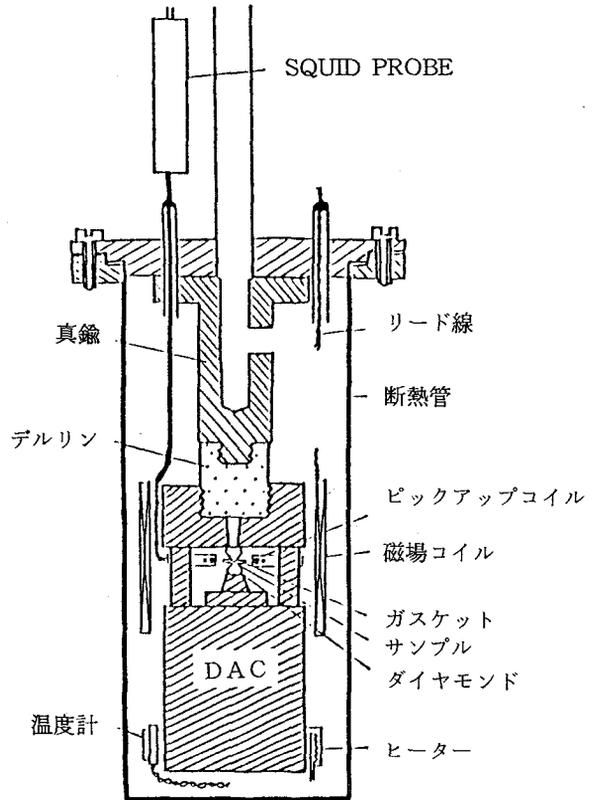


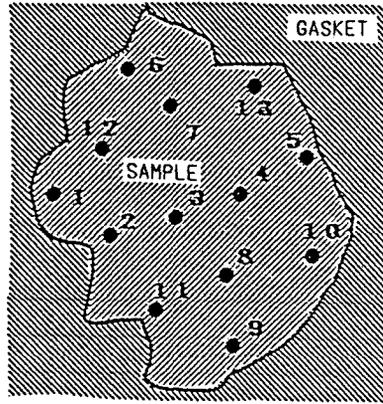
図2 装置の概観図

鉛の超伝導転移温度の圧力依存性

今回試作したシステムの性能を評価するために、高圧下での鉛の超伝導転移を観測した。鉛は常圧下においては約7.2 Kで超伝導転移し、圧力をかけていくと、その転移温度が低下することが知られている。³⁾ その超伝導転移温度の圧力依存性を、約10万気圧まで測定して信号のS/N比、バックグランド信号の温度変化等を調べた。以下に実験の詳細を記す。

サンプリング

ダイヤモンドは先端径0.7 mmのものを用いた。ガスケット(銅ベリリウム板、厚さ0.2 mm)の中心に試料空間(0.3 mm ϕ \times 0.05 mm)を作り、鉛試料(純度99.999%、大きさ0.1 mm \times 0.1 mm \times 0.02 mm)を入れる。圧力測定のためのルビーの粉末(数 μ m)を試料の表面に散りばめる。圧力媒体としてメタノール：エタノール：水=16：3：1を入れ、加圧した。試料空間の圧力はルビー蛍光法により



番号	圧力 (万気圧)
1	5.6
2	5.6
3	5.5
4	5.7
5	5.9
6	6.1
7	5.8 Min.=5.2
8	5.3 Max.=6.1
9	5.3
10	5.2
11	5.2
12	6.0
13	6.1

● 圧測定点

図3 圧力分布図

毎回10点程度測定し、圧力分布も測定した。図3に約5万気圧に加圧したときの圧力分布を示す。

液体窒素予冷

冷却ともなり圧力変化が、DACを構成する材料間の熱収縮率の違いから生じると考えられるが、この変化を実際の測定の前に一度経験させる。液体窒素温度(約77K)まで徐冷し再び室温に戻して圧力を測定して、冷却による圧ぬけがないことを確認する。DACに急激な温度変化を与えることを避けるために、この作業は約一日かけて行った。

磁化測定

DACを⁴Heクライオスタットに取り付け、約0.2 Oeの磁場のもとで試料の磁化の温度変化を測定した。測定は、温度上昇過程、下降過程でそれぞれ行った。「本当に測定できるのか？」の懸念の中で、まず、5.2~6.1万気圧の圧分布がある試料について測定を行った。超伝導転移ともなり反磁性磁化が、4.8 K~5.3 Kの温度幅をもって観測された。この転移の信号の感度はS/N比で約100程度であった。次に圧力を抜き同一試料、同一形状で常圧下の測定を行った。既知のデータと同じ7.2 Kにおいて、

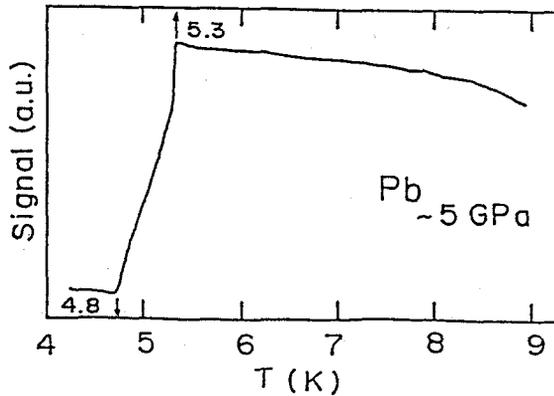


図4 鉛の超伝導転移 (約5万気圧)

室温での圧力 (万気圧)	観測転移温度 (K)	文献 ⁹⁾ より換算した圧力 (万気圧)
常 圧	7.2-7.3	常 圧
5.2-6.1	4.8-5.3	5.5-7.3
7.9-8.2	4.7-4.8	7.6-7.8
7.2-9.1	4.4-4.6	8.3-9.0

表1 実験結果と文献⁹⁾との比較

加圧前常圧下におけるのと同様のシャープな転移を観測した。次に約8万気圧、さらに加圧して約9万気圧下でも同じく測定を行った。約5万気圧における転移を観測したときの信号を図4に、我々の得た転移温度と文献⁹⁾のデータの比較を表1に示す。

考 察

今回使用したDACは、さまざまな制約及び、要求のもとに「本当に測定できるのか」という試作的なDACであったが (Bassett型DACで3本のボルトで平行度を調節し、高圧力に耐えるといった、他にあまり例のない構造にもかかわらず)、10万気圧程度まで加圧して、鉛の超伝導転移の圧力変化を高S/N比で観測することができた。現在、このDACで約40万気圧までの加圧に成功している。また、DACを³He/⁴He希釈冷凍機に取り付け、89 mKまで冷却できた。この二点も併せて、今回の装置の有効性つまり——当初の目標であった極低温、超高圧下の高感度磁気測定——が現実のものとなった。

観測したすべての圧力において、DACを冷却することにより室温でクランプした圧力からの変化が生じていると考えられる。現在のところ低温下の発生圧を見積もることは難しく、この変化を正確にとらえることが当面の課題である。また、転移温度に幅がみられたことは、室温での圧力分布、及び圧力媒体の固化による非静水圧に起因とすると考えられる。これらの解決にはDACの工作精度や試料のセッティング技術の向上、ガスケットの材質の見直し、そして圧力媒体に希ガスを用いる等の検討が必要になると思われる。信号のバックグラウンドの温度変化は、最初の予想よりもゆるやかで、超伝導転移のような大きな磁化の急激な変化を観測するという目的に対し測定系は十分な感度を持つことが判った。しかし、磁性体の磁化、帯磁率の温度変化を見るには十分とはいえず、DAC、ガスケット等の材質の検討や、ピックアップコイルの工夫等が必要である。

おわりに

今後さまざまな課題を解決しながら、さらに圧力、温度範囲を着実にのばして行きたい。現在はこのシステムを用いて、ハロゲンI₂等の分子性結晶の圧力誘起超伝導の可能性⁹⁾を追求している。また鉄の高圧相である常磁性 ϵ -Feの磁気相転移、¹⁰⁾あるいはmK温度域で理論的に予想されている超伝導発現の可能性についても挑戦したいと考えている。

謝 辞

DACの取扱いから高圧発生技術全般にあたって、素人であった我々に的確なご指導をいただいた遠藤教授をはじめとする阪大極限物質研究センターの方々、DACの設計及び銅ベリリウムの特性について助言いただいた阪大基礎工の小野寺助教授、貴重な鉛のサンプルをいただいた姫工大の小田教授、及びWittigらの鉛のデータをいただいた姫工大の川村教授に心からお礼を申し上げます。最後になったが、本開発研究は3年前の藤田英一教授との議論がきっかけとなってスタートしたもので、ここにお礼申し上げる次第です。

参考文献

- 1) S. Nasu *et al.* ; *Hyperfine Interactions* **29** (1986) 1583
- 2) 清水克哉 ; 修士論文(1991)
- 3) Wittig *et al.* ; *J. Phys. E. Instrum.* **21** (1988) 841
- 4) 藤井保彦 ; *日本結晶学会誌* **30** (1988) 185
- 5) G. Cort, R. D. Taylor, and J. O. Willis ; *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 3