特集一低温高压技術の進展と物性研究一

DAC を用いた低温物性測定

Low Temperature Measurements Using a Diamond Anvil Cell

高橋 博樹

Hiroki TAKAHASHI

Recent developments of DAC (diamond anvil cell) experiments at low temperatures are briefly reviewed. Magnetic susceptibility measurements have been improved and the SQUID system is applied to the DAC measurements. Electrical resistivity measurements in the DAC are also reviewed. A DAC is a powerful tool in the investigation of superconductors and magnetic materials.

[DAC, low temperature, magnetic susceptibility, electrical resistivity, superconductivity, high-TC superconductor]

1. はじめに

近年の低温高压研究では扱いが手軽でコンパクトなクランプ型のピストンシリンダー高压発生装置やダイヤモンドアンビルセル (DAC) 高压発生装置などが広く使用され、学会講演等でも多くのグループによって高压下での物性測定データが発表されている。広く普及しているピストンシリンダー型装置では試料容積を大きくとる事が可能であるが、最近の材料開発により改良されているものの、最高発生圧力は数 GPa に限られている。一方、DAC では試料容積を大きくとることは難しいが 100 GPa を越える圧力領域での研究が可能であるため多くの研究者を引きつけている。筆者は磁性や超伝導を含む強相関電子系物質の研究を専門としており、高い圧力よりも高压下でのデータの精密さを要求される場合が多い。ピストンシリンダー型装置では試料容積を大きくとれるので静水压下での精密測定技術はかなり確立している。DAC の場合はヘリウムガスを圧力媒体に用いることが可能であるのでむしろ静水压性に関しては優れた面が多い。しかしながら、微少試料に対するセッティングの難しさや、微少シグナルに対する測定上の難しさなど問題点も多い。このような状況の中で実際にどのように DAC が低温高压測定へ応用されているのかということと、現在までにどのような成果が得られているのかということについて、主に磁性、超伝導の分野について筆者のグループの成果も含めて報告する。

2. ダイヤモンドアンビルセル高压発生装置

DAC は広い研究領域における高压研究手段として用いられて久しく、専門書も出版され[1]、本誌特集記事のほか非常に多くの解説やレビュー記事[2]が書かれているのでここでは DAC そのものについては簡単な紹介にとどめる。

よく知られているように DAC は Fig. 1 に示すように、ダイヤモンドアンビルと金属ガスケットからなる部分を上下からアンビルの平行度を保ち、試料をモニターしながらスムーズに荷重をかけることのできる装置である。

Fig. 1. Essential parts of diamond anvil cell.

荷重をかける方式としてはピストン・スクリー方式、ヘリウムガス駆動方式、レバー式、ブラケット方式等が報告されている。Fig. 2 に現在われわれが使用しているピストン・スクリー方式とヘリウムガス駆動方式の DAC を示す。

ピストン・スクリー方式はあらかじめ加圧装置で加圧を行い、クランプした状態で種々の測定を行う。低温実験の場合は、クランプ方式のため温度変化中に圧力が変化する可能性があることと、一つの圧力測定ごとにクライオスタットを分解し DAC を取り出し圧

力を変えてまた組み上げるという煩雑な作業が伴うという弱点がある。しかしながら、この方式は装置の小型化が可能であり、構造が簡単で試料のセッティング等が簡便であることから、広く低温で使用されている。また、温度変化中の圧力変化に対しては、樹脂を加圧軸に挿入することにより温度変化による熱収縮を相殺する工夫がされている[3]。

一方、ヘリウムガス駆動方式では加圧装置を内蔵しているため、外部よりヘリウムガス圧を変化させることによって低温でも圧力を変化させることが可能である。またガス圧を微妙に変化させることによって、よりスムーズに加圧する事も可能である。また、DAC を圧力を変える毎に低温装置から出し入れする必要はなく、温度変化中も圧力を一定に保てる。X線回折実験など光学系のアラインメント調整が必要な実験では、圧力変化のためのセルの取り外しによるアラインメント再調整の必要がないという利点がある。しかしながら、加圧装置を内蔵しているため装置が大きくなり低温用の試料空間に入らなかったり、十分に冷却できないという問題が生じることがある。このため加圧装置を低温部から離れたところに持ってくる工夫もなされている[4]。

3. 低温高圧測定

3.1 圧力測定

ルビー蛍光法はルビーの R_1 線が圧力に対しシフトすることを利用した正確かつ簡便な DAC の圧力決定方法である。低温で注意しなければならないのは R_1 線のシフトが温度変化のみでも見られことである[5]。低温では圧力に対する R_1 線のシフトする割合が温度によらないとみて、一定温度でのシフト量から圧力を決定している[6]。ただし、川村らによると低温におけるルビースケールは NaCl スケールとの比較によると室温での値からわずかにずれることを報告している[7]。筆者らのグループでは液体窒素温度以下の低温の圧力決定は液体窒素を用いて行っている。CuBe の熱収縮が窒素温度以下ではさほど大きくないことからそれ以下の温度では圧力は温度変化に対してほとんど変化しないと考えている。

一方、超伝導転移温度の圧力依存性から圧力を決定することも可能である。Pb や Sn など超伝導転移温度が高圧下でよく調べられている物質の帯磁率や電気抵抗を試料と同時に測定する事により圧力を決定している[8]。

Fig. 2. Schematic view of typical diamond anvil cells, (a) piston-screw type and (b) pneumatic loading type.

3.2 磁気的測定

低温高圧下での磁気的測定は本特集号上床氏の解説に詳しく述べられている。低温高圧下では変位法、試料振動法、相互誘導法（交流帯磁率測定法）、ファラデー法などの磁気測定法が行われているが、ここではそのなかでも DAC と組み合わせた磁気測定について紹介する。

3.2.1 交流帯磁率測定

我々のグループも含め DAC で広く行われている高圧下での磁気測定法の一つは交流帯磁率測定である。Fig. 3 にシステム構成図を示す。試料の周りに巻いた一次コイルで交流磁場を発生し二次コイルに発生する誘導起電力を測定することで、コイルの相互インダクタンスを求め試料の帯磁率を求める。通常、ロックインアンプを用いて信号の増幅を行う。この手法はピストンシリンダー装置やキュービックアンビル装置でもよく用いられている。Fig. 4 に交流帯磁率測定に用いる DAC とコイルの構成図を示す。ここでは二次コイルと直列に巻いた補償コイルでバックグラウンド信号を打ち消している。また、二次コイルが検出する信号

Fig. 3. AC susceptibility measurement system.

Fig. 4. AC susceptibility measurement assembly for DAC.

Fig. 5. (a) Assembly of AC susceptibility measurement using a cubic anvil press. (b) Pressure dependence of AC susceptibility for $\text{HgCa}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$. The superconducting transitions are observed.

は試料の双極子モーメントによる磁束の変化であり、信号強度は距離の3乗に反比例して減少する。それ故コイルをなるべく試料に近づけたほうが測定に有利となるので、Fig. 4 に示すように最も試料に近い位置に二次コイルを配置している。

ここで他の高压装置との比較を行う。キュービクアンビルセルやピストンシリンダー型装置では圧力セルの容積が DAC よりも大きいことから、試料に二次コイルを直接巻くことも可能である。Fig. 5 にキュービクアンビルセルを用いた酸化物超伝導体 $\text{HgCa}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ の交流帯磁率測定の結果を示す[9]。この物質は現在最も高い T_c を持つ物質で、高压下で 150 K をこえる世界最高の T_c を記録した物質である。まだこの超伝導転移温度の最高記録は破られていない。

キュービクアンビル装置の場合、試料の重さは 1 mg 程度であるのに対し DAC で測定する場合には試料の重さは 1 μg の程度である。それ故 DAC の場合検出信号はきわめて小さくなる。Fig. 6 に筆者らのグル

Fig. 6. Pressure dependence of AC susceptibility for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ using DAC.

ープが DAC を用いて測定した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の高压下の交流帯磁率測定の結果を示す。信号が非常に微弱であることから、ここでは三次高調波を用いて信号を検出している。三次高調波を用いることにより試料のない場合のブランク信号をほぼゼロにすることができるので高い感度で試料からの信号を検出することができる。またガスケットはバックグラウンド信号を抑えるために非磁性の材料が好ましい。我々のグループでは CuBe 合金板を使用している。その他、非磁性の Ta-W 合金、NiCrAl 合金やレニウム板などが磁性実験に用いられている。川村らはガスケットを超伝導物質で覆うことによって磁束を効率よく試料部に導入するとともにガスケットの磁気遮蔽も行っている[10]。

3.2.2 SQUID

Webb らはダイヤモンドのまわりに超伝導線のコイルを巻き試料の磁気モーメントの変化を SQUID マグネトメーターで検出するという高感度測定を行っている[11]。また、石塚らは SQUID マグネトメーターの検出コイルをダイヤモンドの周りに巻き、コイルをアクチュエーターで小さく振動させることにより、試料磁化の磁束勾配を高感度に検出し、高压下での磁気測定を行っている[12]。これらの SQUID を用いた測定では原理的にきわめて微弱な磁束の変化を検出できるので感度が高く、前節でのべた交流帯磁率測定法に比べて得られる磁気的情報は多い。ただし、非常に高い感度が得られる一方、装置の構造が複雑であり、ノイズやバックグラウンドを抑えるための磁気遮蔽を注意深く行わなければならない。

また近年、非常に簡便に高精度な磁気測定のできる SQUID マグネトメーターが市販されるようになってきており、多くの研究機関に普及している。筆者の研究室でも最近 SQUID マグネトメーター (MPMS, Quantum Design 社製) を導入した。ここ数年、いくつかのグループで市販の SQUID マグネトメーターにピストンシリンダー型高压発生装置を組み込んだ高压下での磁気特性測定が行われている[13]。この装置では試料の位置を変位させたときの磁束の変化をコイルで検出するので、変位の際の高压装置自身による磁束の変化を極力減らす為に高压容器は変位方向に長い形状に設計されている。また、試料スペースが内径 9 mm に限られていることから外径は 8.5 mm に設計されている。非磁性の CuBe 合金を使用したピストンシリンダー型装置であるので発生圧力は 2 GPa 以下である。

一方、最近竹田らは外径 8.5 mm の DAC を製作し市販の SQUID マグネトメーターに組み込んで約 10

GPa 程度の圧力まで磁気測定を行っている[14]。試料が微量であるので帯磁率の微妙な変化を求めるのは困難であるが、強磁性転移や超伝導転移は検出可能である。Fig. 7 に市販の SQUID マグネトメーターを用いた圧力実験の概略図を示す。

Fig. 7. Schematic drawing of MPMS SQUID magnetometer.

3.2.3 その他の磁気測定法

その他の高圧下の磁気測定法には変位法（引き抜き法）、試料振動法、ファラデー法（磁気天秤）等があり、クランプ型のピストンシリンダー装置を用いて測定が行われている。いずれの場合も試料とともに高圧装置全体の磁性を測定しているので、後で高圧容器の磁性を差し引くなどの磁気補償が必要である。DAC では試料からの磁気信号がきわめて小さいため、バックグラウンドやノイズの扱いが難しく、これらの方法が試みられることは少ない。

3.3 電気的測定と高温超伝導研究

金属—絶縁体転移を示す強相関電子系物質等の研究では磁気的測定よりも電気的測定の方が多くの情報を得られる場合がある。高圧下の電気抵抗測定は必要に応じて様々な高圧装置を使用して行われている。ガスあるいは液体媒体を直接増圧機で圧縮する装置が最も単純であるが発生圧力は 2 GPa 以下であり、またピストンシリンダー型では 3 GPa 程度の圧力まで発生可能である。また、多面体アンビル装置や対向アンビル装置では液体媒体を用いて 10 GPa 以上の圧力下での測定が可能である。

一方、DAC を用いた電気抵抗測定はいろいろなグループによって試みられている。DAC は対向アンビル装置であり、金属ガスケットを用いずに金属箔を電極として試料に重ねラッピングフィルムを圧力媒体として加圧する方法も可能である [15]。しかしながら、静水圧性をあげ高圧力をめざすためには金属ガスケットを用いる必要がある。金属ガスケットを用いた場合、電極とガスケットを絶縁するために金属ガスケットを Al_2O_3 [16]やポリマー[17]などでコーティングする方法がとられる。ガスケットの中には圧力媒体として液体媒体の他 MgO , NaCl や CaSO_4 などの柔らかい粉末固体を用いる場合[16,18]や、試料自身を圧力媒体とする場合[19]もある。液体媒体としてはフロリナート、Daphne オイルなどが用いられるが、最も静水圧性にすぐれているのはヘリウムガスをガスケット中に充填し圧力媒体とする場合である[20]。Fig. 8 に清水らによる液体媒体を用いた場合の試料のセッティングの模式図を示す[3]。金属試料の場合は金線や白金線を試料に溶接することで電極を形成する事ができるが、酸化物超伝導体や有機伝導体の場合は銀ペーストなどの導電性接着剤を用いてリード線を接着し電極を形成する。以上述べてきた DAC での電気抵抗測定は試料のセッティングが非常に難しくまた加圧中にリード線の断線、接触等のトラブルが起きやすいため誰でも定常的に結果を出すのは難しい。しかしながら、小型で最も高い圧力が発生可能であり、また希釈冷凍機と組み合わせたり、強磁場装置と組み合わせる測定を行うことも可能であることから今後の進展が期待される。

高温超伝導体の分野では、1986 年に $(\text{La,Ba})_2\text{CuO}_4$ の超伝導が発見されて以来[21]、そのメカニズムを探るために精力的に高圧実験が行われ、大きな圧力効果が報告されてきた。キュービックアンビルプレスを

Fig. 8. Schematic drawing of the sample assembly for electrical resistivity measurement using DAC.

Fig. 9. T_c as a function of pressure for several high- T_c superconductors.

使って筆者らが測定した結果を Fig. 9 に示す[22]。主な成果は以下の通りである。(1) $\text{Nd}_{1.3}\text{Ce}_{0.2}\text{Sr}_{0.5}\text{CuO}_4$ などのように非常に大きな T_c の enhancement がある物質群の存在。これらの物質では、圧力によって物質中の電荷分布が変化し、伝導面である Cu-O 面にホールキャリアが大きく増加する事によって T_c が大きく増加すると考えられる。現在最高の T_c を持つ $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ の T_c が高压下で 150 K にも達しているが、DAC を用いたの電気抵抗測定では 30 GPa で 164 K を記録している[23]。(2) $\text{TlBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_{6+y}$ などのように圧力で T_c が大きく抑制される物質の存在。酸化物超伝導体において 1 気圧下で元素置換によってキャリアをドーピングする場合、キャリアの増加につれて T_c は増加し、最適値をすぎると T_c は減少に転ずる。 T_c の圧力による抑制はこのキャリア増加に伴う T_c の減少に関係していると考えられる。(3) T_c の圧力効果がほとんど見られない物質の存在。結晶構造的に圧力下で電荷分布が変化しにくく、Cu-O 面内の電子構造が圧力下でほとんど変化していないためと考えられる。(4) Cu_2O_3 面というスピラダー面を持つ $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ が高压下で金属—絶縁体転移を示した後、超伝導になることを高压下で初めて示した。高温超伝導体と同様に層状銅酸化物であるが、高温超伝導体とは本質的に異なる Cu_2O_3 面を持つ物質であり、理論的に超伝導が予測されていたにもかかわらず、1 気圧下では成功せず、高压下で初めて超伝導を示すことができた物質である。以上、高温超伝導体では Cu-O 伝導面が圧力下で影響を受けやすく超伝導現象に大きく影響を与えることや、圧力によって置換効果だけでは実現できない電子状態の変化が可能であることなど、新しい物理現象を調べる上で圧力が非常に有効な手段であることを示している。

最近、超伝導研究の分野では MgB_2 など新物質の発見があり[24]、まだまだ新しい物質が開発される可能性が示された。圧力は物質の電荷分布や磁気的・電気的相互作用を物質の組成を変えないで制御することができるのであって、その制御領域を広げるためにはより高い圧力をめざす必要があり、DAC に対する期待は大きい。また単純な物質である酸素やイオウなどの元素が 100 GPa 付近の圧力で超伝導を示すことも DAC を用いた実験で報告されている[25]。ヘビーフェルミオンの分野でも CeCu_2Ge_2 が高压下で初めて超伝導を示すことが DAC によって示されている[26]。

3.4 その他の測定

その他、本稿では詳しくとりあげなかったが、DAC

を用いた低温高压実験にはX線回折実験, X線吸収, 光学測定, メスバウワースペクトル測定や NMR などがあり, 近年の周辺装置の精密化にともなって格段の進展がある。

近年, 地球科学の分野を中心に DAC を利用した高压合成実験が活発に行われている。筆者のグループでも DAC で酸素を圧力媒体として加圧し, YAG レーザーで加熱することにより酸化物合成実験を行っている。あらかじめ DAC の周りに帯磁率測定用のコイルを巻いておくことで, 合成した試料を DAC 内に封じたまま低温高压で評価するシステムを構築している。将来, 再び低温高压関係の記事を書く機会に恵まれることがあれば高压合成と低温高压測定を組み合わせた実験に関する成果も報告したいと思う。

4. おわりに

本稿では DAC を用いた磁性と超伝導に関する低温高压実験についての現状を紹介した。物質の電子状態や磁性に関しては, 精密な実験データを要求される場合が多いが, DAC の改良や測定技術の進展によってデータの質も向上してきており, これからはますます信頼度の高い実験データが出てくることを期待している。また, 本稿では紹介しなかったが, X線や光学測定は DAC の比較的得意とする分野であるので, 今後, これらの実験とうまく連携をとりながら研究を進めていくことがさらに重要になってくると思われる。

謝 辞

本論を執筆するに際し, 国内外の研究事情をご教示いただいた広島大学大学院先端物質科学研究科中村文彦博士, 産業技術総合研究所竹下直博士, 大阪大学基礎工学部清水克哉博士, および振動コイルを使った SQUID について親切にご教示いただいた大阪大学極限科学センター石塚守博士に深く謝意を表します。

参考文献

- [1] 箕村茂編:「超高压」共立出版実験物理学講座 18 (1988), M.I. Eremets: in *High Pressure Experimental methods* (Oxford University Press, Oxford 1996).
- [2] 特集記事: 高压力の科学と技術 No.1, **8**, (1998), No.4, **9**, (1999), A. Jayaraman: *Rev. Mod. Phys.*, **55**, 65 (1983).
- [3] 清水克哉, 天谷喜一: 高压力の科学と技術, **9**, 293 (1999).
- [4] R.K.W. Haselwimmer, A.W. Tyler, E. Pugh: *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, **7**, 481 (1998).
- [5] D.M. Adams, R. Appleby, S.K. Sharma: *J.Phys. E: Sci. Instrum.*, **9**, 1140 (1976).
- [6] R.A. Noack, W.B. Holtzapfel: *High Pressure Science and Technology*, ed. By Timmerhaus and M.S.Barber (Plenum, New York, 1979), p.748 (1979).
- [7] 中野和高, 中畑功, 松井直樹, 原俊文, 小林本忠, 赤浜裕一, 川村春樹, 大石泰生: 高压力の科学と技術 **8** 特別号, 67 (1998).
- [8] B. Bireckoven, J. Wittig: *J.Phys. E:Sci. Instrum.*, **21**, 841 (1988).
- [9] H. Takahashi, A. Tokiwa-Yamamoto, N. Mōri, S. Adachi, H. Yamauchi, S. Tanaka: *Physica* **C218**, 1 (1993).
- [10] H. Kawamura, T. Tachikawa: *Cryogenics*, **20**, 564 (1980).
- [11] A.W. Webb, D.U. Gubser, L.C. Towle: *Rev. Sci. Instrum.*, **47**, 59 (1976).
- [12] M. Ishizuka, S. Endo: *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, **7**, 484 (1998).
- [13] J. Diederichs, A.K. Gangopadhyay, J.S. Schilling: *Phys. Rev.* **B54**, R9662 (1996), Y. Uwatoko, T. Hotta, E. Matsuoka, H. Mori, T. Ohki, J.L. Sarro, J.D. Thompson, N. Mori, G. Oomi: *Rev. Sci. Instrum.*, **47**, 1508 (1998).
- [14] 美藤正樹, 谷本泰三, 河江達也, 竹田和義, 中辻慎一: 高压力の科学と技術 **10** 特別号, 120 (2000).
- [15] N. Sakai, K. Takemura, K. Tsuji: *J.Phys. Soc. Jpn.*, **51**, 1811 (1982).
- [16] R.L. Reichlin: *Rev. Sci. Instrum.*, **54**, 1674 (1983).
- [17] S.W. Tozer, H. E. King, Jr.: *Rev. Sci. Instrum.*, **56**, 260 (1985).
- [18] David-Erskine, Peter Y. Yu: *Rev. Sci. Instrum.*, **58**, 406 (1987).
- [19] E.N. van Eenige, R. Griessen, R.J. Wijngaarden, J. Karpinski, E. Kaldis, R. Rusiecki, E. Jilek: *Physica* **C168**, 482 (1990).
- [20] J. Thomasson, C. Ayache, I.L. Spain, M. Villedieu: *J. Appl. Phys.* **68**, 5933 (1990).
- [21] J.G. Bednorz, K.A. Muller: *Z. Phys.* **B64**, 189 (1986).
- [22] H. Takahashi, N. Mori: in *Studies of High temperature Superconductors* **16**, p.1 (1996), M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Mori, K. Kinoshita: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **65**, 3764 (1996).
- [23] L. Gao, Y.Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R.L. Meng, D. Ramierz, C.W. Chu, J.H. Eggert, H.K. Mao: *Phys. Rev.*

- B50**, 4260 (1994).
- [24] J. Nagamatsu, N. Nakazawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu: *Nature* **410**, 63 (2001).
- [25] K. Amaya, K. Shimizu, N. Takeshita, S. Kometani, M.I. Eremets, A. Onodera, T.C. Kobayashi, T. Mizutani, M. Ishizuka, S. Endo, M. Takai, N. Hamaya, I. Shirovani: *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, **7**, 688 (1998).
- [2001 年 6 月 12 日受理]