圧力装置の現状

Recent Progress in High-Pressure Apparatus

高橋 博樹

Hiroki TAKAHASHI

Recently there has been a lot development in high-pressure work in physics. The quality of hydrostatic pressure is an important factor. In this article recent advances in the high-pressure apparatuses for precise experiments are reviewed. A piston-cylinder cell, opposed-type anvil cells, and a cubic-type anvil cell are described.

[*high pressure apparatus, piston-cylinder cell, DAC, Bridgman anvil cell, cubic anvil cell*]

1. はじめに

高圧力技術は、物性実験技術のなかでも近年大きく発展してきた分野の一つである。大型施設を利用することなく手軽に利用可能で、ノウハウも十分に公開され、装置によっては製品として購入することも可能であることから、近年飛躍的に普及し様々な分野で利用されている。また応用範囲が広がり、高圧力技術を用いたデータが物性研究の重要局面で利用されるにつれ、データのクオリティに関しても厳しい注文が付けられるようになった。実際、データのクオリティに関しては、1 気圧での測定と同程度のものが要求されることも多い。現在最も普及している高圧装置であるピストンシリンダー装置は、圧力媒体として液体を用い、物性測定法を工夫することによって、かなり良質のデータを得ることが可能である。このように本稿では、多様化している装置の現状をふまえ、今回の特集記事のイントロダクションとして様々な高圧装置とそれらを利用した物性測定法を紹介し、できる範囲でその実験結果と意義についても紹介する。詳細は他稿に譲るが、どのような条件で、どの程度の圧力範囲まで精密測定が可能かということについてもふれる。

2. 様々な高圧装置

2.1 ピストンシリンダー装置

ピストンシリンダー装置は Fig. 1 に示すようにピストンとシリンダーによって構成され、シリンダー内に試料と圧力媒体を封入し、ピストンに荷重をかけることによって内部に静水圧を発生する装置である。基本的な構造は確立されており、用途に応じ様々な形状が設計されている。構成材料としてはタングステンカーバイドや非磁性 CuBe 合金などの高強度

Fig. 1. Piston-cylinder type high pressure cell.

Fig. 2. High pressure system at low temperature. The load is kept constant during changing temperature [1].

Fig. 3. Sample cell for electrical resistivity measurement by a DC four terminal method.

材が用いられることが多く，通常 2~3 GPa までの圧力が発生可能である。圧力媒体は測定に応じ，不活

性液体のフロリナートや鉱物油，有機溶媒などが用いられている。

ピストンシリンダー型圧力発生装置の利用方法には大きく分けて二通りある。一つは直接加圧しながら定荷重の下で物性測定を行う方法であり，もう一つは圧力をクランプして使用する方法である。

Fig. 2 に東京大学物性研究所に設置されている定荷重型低温高圧発生装置の概略図を示す。2~300 K の温度範囲と 20 T までの磁場範囲で物性測定ができるように設計されており，温度変化中においても油圧プレスで荷重を制御し FRP 積層板を通じて荷重をピストンに加えることができるようになっているため，物性測定を行っている間，低温でも試料部の圧力を一定に保つことができる。Fig. 3 に実際の直流四端子法による電気抵抗測定用のアッセンブリを示す。Fig. 3 に示すように試料部にはテフロン製のカプセルを用いて液体の圧力媒体の漏れを防ぎ，内部からのリード線の取り出しには金属製プラグにスタイキャストを埋め込んで漏れを防いでいる。同様の圧力封入技術を用いることによって電気抵抗測定の他に，コイルを使用した交流帯磁率測定(相互インダクタンス法)，ストレインゲージを用いた熱膨張測定，交流ブリッジを用いた誘電率測定，NQR 測定，熱電能測定などがこれまでに行われてきている。また外部磁場を印加することによりホール係数測定や磁気抵抗測定も行われている。しかしながら，この方法は，装置全体が大がかりとなり，手軽に始めようという装置ではない。

一方，Fig. 4 に示すクランプ型ピストンシリンダー装置は，室温でプレスを用いて試料部に圧力を印加し，ナットでその圧力を保持する機能を備えている。このように圧力を保持した状態で持ち運び可能であり，種々の測定系に組み込むことが可能であるので，現在広く普及している。物性測定は基本的に定荷重型と同様の測定が可能であるが，物性測定に応じて様々なタイプが考案されている。また温度範囲は希釈冷凍機を用いることにより数十ケルビンの低温まで測定が可能であり，磁場もパルス磁場を用いることによってより高い磁場下での測定が可能である。以下，応用例を述べる。

Fig. 4. Clamp-type piston cylinder cell.

精密磁化測定[2]。市販の SQUID マグネトメーターに高压セルを挿入して測定する方法，磁気天秤を用いた方法，引き抜き法による方法などが行われている。これらは全て従来用いられてきた測定系に高压装置を組み込んだもので，非磁性の压力装置を用い，試料の磁化を压力装置ごと測定する方法である。

比熱測定。高压下では断熱法と交流法が行われている。断熱法は，熱容量の小さいセルを用いて試料の比熱を装置ごと測定する方法であり，交流法は試料室内で熱測定を行う方法である。

中性子線回折実験。原子炉では中性子線を比較的良好に透過するアルミナ製のシリンダーを用いたい。いわゆる Machan タイプ[3]と呼ばれる高压装置が用いられることが多い。シリンダーを外から機械的に締め付けることにより压力は 3 GPa 近くまで発生可能である。また，より高い压力での測定のためには，サファイア製の対向アンビル装置[4]が開発されて

いる。压力は，6 GPa まで発生可能である。

以上が，ピストンシリンダー装置の現状であるが，最近，CuBe 合金よりも強度の高い非磁性超硬材料である NiCrAl[5]や MP35N[6]を材料としたピストンシリンダー装置による実験が行われている。これらのセルではクランプ型で 3 GPa を越える压力を発生させることが可能であり，今後普及すると思われる。

2.2 対向アンビル装置

対向アンビル装置は Fig. 5 に示すように先端の面積を小さく加工した一対のアンビルを用意し，压力封入のためのガスケットをアンビル間に挟んでプレスで荷重をかけることによって压力を発生する装置である。試料はガスケットの中に压力媒体とともに封入される。

2.2.1 ブリッチマンアンビル装置

ブリッチマンにより開発された方法であり，超硬材料の特性を最大限引き出すためにマッシュサポートの原理を用いている。これは，アンビルの先端部を細く底面を広くし，先端部にかかる応力を分散させて高い压力を発生する方法である。タングステンカーバイドのアンビルを用いて，10 GPa 以上の压力を発生させることが可能ではあるが，軸性の压力であり高压を発生するために静水压性を犠牲にせざるを得ない欠点がある。そのため，精密測定用

Fig. 5. Bridgman type cell.

Fig. 6. Modified Bridgman anvil cell [7].

に静水圧発生に改良を加えたブリッジマンアンビル装置[7]が考案されている。概略を Fig. 6 に示す。アンビル先端に「くぼみ」をもうけそこにテフロンカプセルをおいて加圧するように設計されている。テフロンカプセル内には液体の圧力媒体とともに試料が封入されている。カプセル内部からはリード線を取り出すことができ、直流四端子法による電気抵抗

や交流帯磁率の測定が可能である。定荷重加圧方式で開発が進められ低温は 1.6 K 程度、圧力は最高 8 GPa まで発生可能である。また、クランプタイプとすることによって希釈冷凍機との組み合わせで数十ケルビンの低温まで測定が可能である。Fig. 7 にこの装置を用いた測定例としてスピンラダー物質 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の磁気抵抗を示す[7]。1 気圧での測定値と比べても遜色なく、この装置で可能な磁場温度圧力条件下での精密測定はほとんど他に例がない。液体を圧力媒体とし、クランプタイプで 3 GPa 以上発生できる装置としては次に示すダイヤモンドアンビルセルがあるが、試料室がきわめて微小なために精密測定が手軽にできないという欠点がある。

Fig. 7. Magneto-resistance of $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ under high pressure using modified Bridgman anvil cell [7].

2.2.2 ダイヤモンドアンビルセル(DAC)

DAC は Fig. 8 に示すようにダイヤモンド製のアンビルと金属ガスケットからなる部分をアンビルの平行度を保ちながら上下からスムーズに荷重をかけることのできる装置である。荷重をかける方式としては、ピストン・スクリュー方式、ヘリウムガス駆動方式、レバー式、ブラケット方式などが報告されており物性測定により様々な改良が施されている。DAC に関しての詳細な説明は省略するが、最近圧力媒体としてヘリウム等のガスを圧力媒体としてガスケットに充填する方法が確立され、これを用いるこ

Fig. 8. Diamond anvil cell (DAC).

とによって静水圧性の非常に高い状態で X 線回折実験等が行われるようになった。発生圧力は 100 GPa を越える圧力領域である。

また，DAC を用いた高圧磁気測定法として，SQUID マグネトメーターの検出コイルを DAC のアンビルの軸方向に微小振動させる磁化測定システム [8] や，DAC を市販の SQUID マグネトメーターと組み合わせて使用する測定が行われている。

3. マルチアンビルプレス装置

マルチアンビルプレス装置は一軸性の大きなブリッチマンアンビルに比べ試料容積をはるかに大きくとることができ静水圧性も高くできるように工夫された装置である。ホール [9] が開発した 4 方向から均等に加圧できるテトラヘドラルアンビル装置に始まり 6 方向から均等に加圧できるキュービックアンビル装置が開発された [10]。Fig. 9 に概略を示す。キュービックアンビル装置の発生圧力はアンビルの材質とアンビル先端のサイズできまり，タングステンカーバイドの先端 3 mm 角のアンビルを用いたときの最高発生圧力は 13 GPa である。従来，高温高圧下での物質合成や，放射光を用いた X 線回折実験用に精力的に開発されてきた装置である。しかしながらアンビルを電極とした直流四端子法による電気抵抗測

Fig. 9. Multi-anvil type high pressure apparatus.

Fig. 10. A sample assembly for cubic anvil press.

定や交流帯磁率測定が可能であることから低温用の装置として物性研で開発が行われた。Fig. 10 に電気抵抗測定用に開発された立方体のガasket部を示す。試料は液体の圧力媒体とともにテフロンセルに封入されるので室温では静水圧中で加圧が可能である。試料サイズはピストンシリンダー型よりかなり小さくなるが，DAC と比べるとはるかに大きくとれるため，精密測定が可能である。また，圧力発生方法は直接加圧しながら定荷重の下で物性測定を行う方式であり，圧力も精密に制御することが可能で

ある。Fig. 11 に測定例として代表的な酸化物超伝導体 $\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{16}$ の交流帯磁率を示す[11]。この物質は現時点で最も高い超伝導転移温度を高圧下で示す物質である。また、最近の展開としてキュービクプレスを用いた非磁性材料で作製し、超電導磁石とを組み合わせることによって高圧力低温強磁場下の物性測定が進められている。

Fig. 11. AC susceptibility of $\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{16}$ using cubic anvil press [12].

4. ガス圧力発生装置

最も静水圧性のよい圧力発生装置はガス直接加圧方式である。日本国内では高圧ガスの取り扱いについて法規で大きく規制されていることもあり、物性測定にはさほど利用されていない。海外では製品として購入可能であり、最高発生圧力は低いものの物性測定に利用されている。通常、ヘリウムガスが用いられ、増圧機で直接加圧を行う。市販のものは CuBe 合金製のシリンダータイプの高圧セルにキャピラリーでガスを送る構造になっており、最高発生圧力は約 1.5 GPa 程度である。セルよりリード線を取り出すことにより、低温強磁場下クランプ式ピストンシリンダー装置と同様の物性測定が可能である。圧力制御に関しては、液体ヘリウムが固化しない範囲で低温で圧力を変化させることも可能である。

また、精密な中性子線回折実験をするために直接ヘリウムガスで試料を加圧する方式が海外のパルス中性子源で行われている[12]。これは中性子線に対し透過率の高いアルミ製の高圧セルに増圧機で加圧されたヘリウムガスを送り込む構造になっており、1 気圧と同程度の精度で回折パターンを得ることが可能である。ただし、アルミのセル強度の問題から 0.6 GPa が最高圧である。

直接加圧方式とは異なるが先に述べたように DAC にヘリウムガスを封入した X 線回折実験が封入技術の進展と共に普及している。また DAC を用いた電気抵抗測定や帯磁率測定にもヘリウムガス媒体が利用されているが、技術的に難しくまださほど普及していない。

5. 圧力校正

プレスを使って加圧する装置では、プレスの発生荷重と高圧装置の発生圧力の関係を事前に調べ、その関係を用いて発生圧力を決める。通常、よく調べられている物質の相転移点や、電気抵抗や超伝導転移点の圧力効果を利用して圧力校正を行う。ピストンシリンダー装置の場合は NH_4F , Hg, Bi がそれぞれ 0.36 GPa, 0.76 GPa, 2.55 GPa で相転移を示すことからこれを室温の圧力定点として、またその中間の圧力に対してはマンガニン抵抗ゲージが圧力に対し直線的に変化することを利用する。低温では Sn の超伝導転移温度の圧力変化 $T_c(\text{K}) = 3.733 - 0.495P(\text{GPa})$ [13] や Pb, In などの超伝導転移温度の圧力変化を用いて圧力を決定する。直接加圧方式の場合は室温と低温の圧力変化は小さいが、クランプ型では低温で 1 割以上の圧力が抜ける場合があるので低温でも発生圧力を確認しておく必要がある。ブリッチマンアンビルやキュービクアンビル装置においても同様の方法を用いて圧力を決定している。Tl, Ba, Bi, Sn の室温における相転移圧力がそれぞれ 3.68 GPa, 5.53 GPa, 7.68 GPa, 9.4 GPa であることを圧力定点として利用する。

ダイヤモンドアンビルセルの場合には試料室にルビーの小粒をいれ、ダイヤモンドを通してレーザー

で励起し，蛍光スペクトルを測定することにより圧力を決定する。

6. おわりに

最近の物性科学で高圧力技術が重要な役割を果たした実験についていくつか紹介する。高温超伝導の分野では $\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{16}$ で最高の超伝導転移温度 164 K を高圧で記録している。また，理論的に超伝導となることが予想されていたスピンラダー系酸化物について，約 3 GPa で超伝導となることが初めて高圧力下で示され，磁場下での振る舞いも高圧力下で精密に調べられた。高圧力下でのみ観測される現象については高圧力技術が必須であり，それにともない測定技術も発展してきた。ヘビーフェルミオン分野でも物性が圧力に対して大きく変化することから様々な成果が得られている。最近のトピックスとしては強磁性体として知られていた UGe_2 が高圧力下で強磁性が抑制され約 1–1.6 GPa で超伝導となる事が報告されたことがあげられる[14]。一方，ダイヤモンドアンビルセルを用いた圧力誘起超伝導探索によりヨウ素，イオウ，酸素などの分子性結晶や鉄元素でも超伝導が報告されている[15]。

現在広く普及している高圧力技術は，発生圧力は 2–3 GPa と，さほど高くはないが精密なデータへの要求が大きい。今後はダイヤモンドアンビルセル等を用いたさらに高い圧力領域での精密測定の確立が望まれ，普及することが期待される。

参考文献

- [1] 毛利信男: 実験物理学講座 2「基礎技術 2」(丸善 1999) 本河光博, 三浦登編 p.187.
- [2] 上床美也: 高圧力の科学と技術, **11**, 181 (2001).
- [3] 小野寺昭史ら: 固体物理, **27**, 27 (1992).
- [4] 長壁豊隆: 高圧力の科学と技術, **11**, 203 (2001).
- [5] M. Eremets: in *High Pressure Experimental Methods* (Oxford University Press, Oxford, 1996).
- [6] I.R. Walker: Rev. Sci. Instrum., **70**, 3402 (1999).
- [7] T. Nakanishi, N. Takeshita, N. Mori: Rev. Sci. Instrum., **73**, 1828 (2002).
- [8] M. Ishizuka, K. Amaya, S. Endo: Rev. Sci. Instrum., **65**, 3307 (1995).
- [9] H.T. Hall: Rev. Sci. Instrum., **29**, 267 (1958).
- [10] N. Môri, Y. Okayama, H. Takahashi, Y. Haga, T. Suzuki: Jpn. J. Appl. Phys., Series **8**, 182 (1993).
- [11] H. Takahashi, A. Tokiwa-Yamamoto, N. Môri, S. Adachi, H. Yamauchi, S. Tanaka: Physica, **C218**, 1 (1993).
- [12] J.D. Jorgensen Shiyu Pei, P. Lightfoot, D.G. Hinks, B.W. Veal, B. Dabrowski, A.P. Paulikas, R. Kleb, I.D. Brown: Physica, **C171**, 93 (1990).
- [13] C.A. Swenson: in *Metallurgy at High pressure and High Temperature* (Gordon & Breach, New York, 1964).
- [14] S.S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F.M. Grosche, R.K. Haselwimmer, M.J. Steiner, E. Pugh, I.R. Walker, S.R. Julian, P. Monthoux, G.G. Lonzarich, A. Huxley, I. Sheikin, D. Brathwaite, J. Flouquet: Nature, **406**, 587 (2000).
- [15] K. Shimizu, T. Kimura, S. Furomoto, K. Takeda, K. Kontani, Y. Onuki, K. Amaya: Nature, **412**, 16 (2001).

[2002 年 7 月 29 日受理]