



研究ノート

極低温と超高圧

天谷喜一*, 清水克哉**

Very Low Temperature and Ultra High Pressure

Key Words : Dilution Refrigerator, Diamond Anvil Cell, SQUID Magnetometer, Electric Resistance Measurement

1. はじめに

最近, 複合極端或いは多重極限と呼ばれる実験条件の達成とその下での物性研究が注目されている。従来, 極低温, 超高圧, 或いは強磁場といった単一の極端条件の下で行われて来た物性実験をこれら単一極限を組み合わせたより高度な複合条件下において行おうとするものである。ここでは, 極低温と超高圧の組み合わせに限って装置開発の現状を伝えることとする。

2. 極低温・超高温の生成

「極低温」の定義を1K以下1mKまでとすると, 複合条件における低温の守備範囲は室温以下1K以上の「低温」及び極低温であって, サブリリク領域の「超低温」は核断熱消磁等の仕掛がもう一つ加わる事となり, 一般的ではない。現在, 数K以下10mK以上の温度域は市販の $^3\text{He}/^4\text{He}$ 希釈冷凍機によって比較的容易に達成され, またこのような冷凍機に装着可能な小型

高圧容器としてダイヤモンドアンビルセル(DAC)が注目されている。対向させたダイヤモンドの圧力発生面をしぼる事により, 100万気圧以上の超高圧発生も可能となっているが, その代償として微少試料($10^{-6}\sim 10^{-8}\text{cm}^3$)に対する高感度測定が要求されることとなる。

我々は, 数年来, 極低温・超高圧下における高感度磁氣的・電氣的測定の開発を行ってきた¹⁾。図1に $^3\text{He}/^4\text{He}$ 希釈冷凍機本体に取り付けた圧力容器を示す。図2は自作のDACであるが極低温における磁気測定を考慮して圧力セルの構成部品は全て非磁性・熱的良導体で固めている。

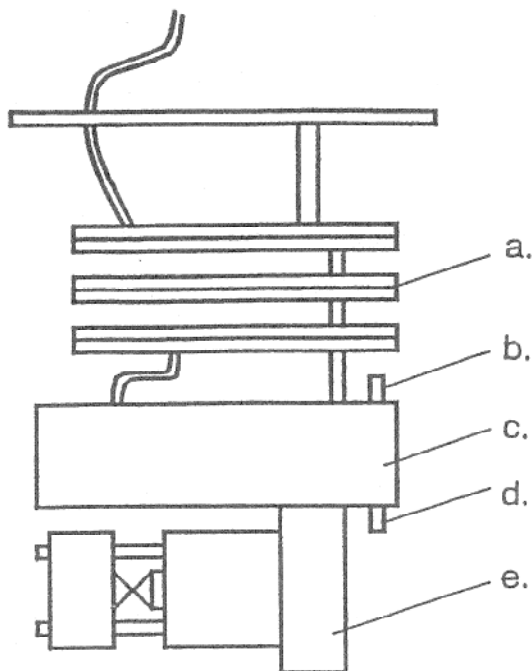


図1 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 希釈冷凍機に取り付けたDAC
a. 熱交換器, b. 温度計, c. 混合器, d. ヒーター,
e. DAC 取付台及びDAC



*Kiichi AMAYA
1938年12月3日生
1968年京都大学大学院理学研究科
博士課程修了
現在, 大阪大学基礎工学部物性物理
理工学科, 教授, 理学博士, 低温
磁性
TEL 06-844-1151 (内線 4675)



**Katsuya SHIMIZU
1965年4月18日生
1989年大阪大学基礎工学部物性物理
理工学科卒
低温高圧物性専攻

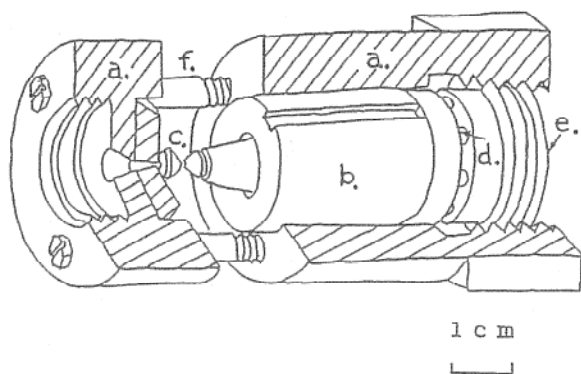


図2 磁気測定用ダイヤモンドアンビルセル
a. 本体, b., ピストン, c. ダイヤモンド,
d. ベアリング(アルミナセラミック球),
e. 加圧ナット, f. 平行度調整ネジ

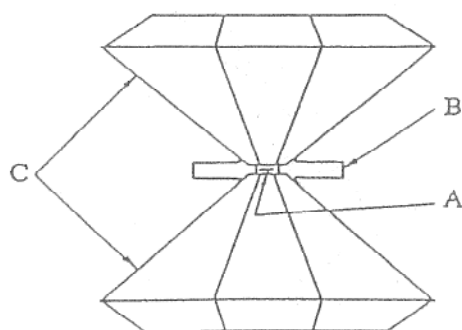


図3 DAC試料部
A. 試料, B. ガスケット, C. ダイヤモンド

図3にはDACの圧力発生部を示した。現在30 mKの極低温下74万気圧の圧力発生に成功しているが、10mK以下100万気圧以上も夢ではない。

3. 磁 気 測 定

磁気測定には高感度 SQUID 磁束計を用いているが、超伝導検出コイルは図4に示すように信号対雑音比を極力かせぐために試料直近に配

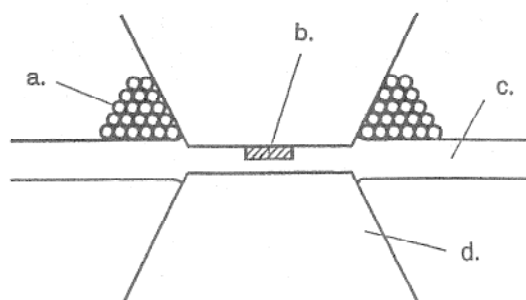


図4 DAC試料部の検出コイル
a. 検出コイル, b. 試料, c. ガスケット,
d. ダイヤモンド

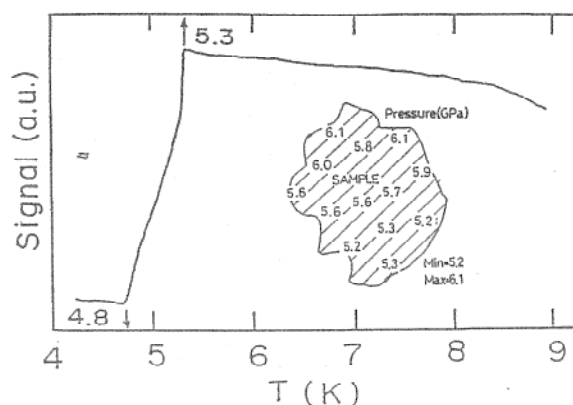


図5 SQUID 磁束計による鉛の高圧下超伝導反磁性磁化の検出例(挿入部は試料内の圧力分布)

置している。又我々は4K以上の温度域や強磁場下での測定のために常伝導コイルを用いた交流帯磁率測定も試みている。図5にはSQUID磁束計を用いた鉛の超伝導転移における反磁性磁化の検出例を示す。磁氣的測定における問題点として高感度が必要とされるという以外に広範囲の温度変化に際して圧力容器構成部品中の磁氣的不純物等による背景(バックグラウンド)信号の処理がある。更に絶対値測定も困難である。したがって、従来、DACを用いた測定は狭い温度域で大きな磁性的変化を示す超伝導

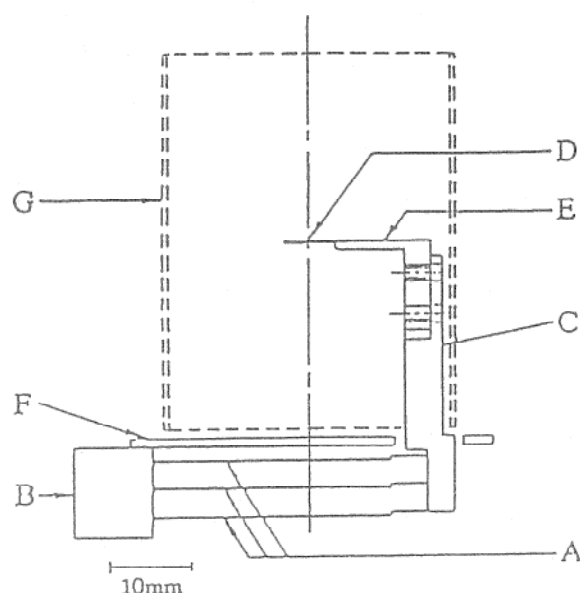


図6 試料磁化検出コイル振動用アクチュエータ本体三枚の圧電素子の中央部は振幅制御用
A. アクチュエータ, B. 支持台, C. 振動伝達材,
D. 検出コイル, E. コイル取付台,
F. 超伝導シールド, G. 磁場トラップ

転移や磁氣的転移等の検出に限られていた。我々は、磁気測定装置の一つに振動試料磁束計 (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) がある事をヒントに、振動コイル法 (我々は位置微分検出法—Position Differentiating Detection, PDD と呼ぶ) の検討²⁾を行った。

原理的には VSM も PDD も同じで、コイルを貫く磁束 $\Phi(t)$ の時間変化が磁化に比例するとしてその誘導起電力によってコイルに流れる電流を検出するものであるが、DAC 中の試料は極低温において固定されている必要性があった。図 6 に我々が採用したコイル振動用アクチュエータを示す。液体ヘリウム域まで冷却されたアクチュエータに交流電圧をかけ、アクチュエータの先に取り付けられた検出コイルを振動させるものであり実測によればコイルの振動幅は $50\mu\text{m}$ であった。この方式の特徴は得られる信号が $d\Phi(t)/dt$ $d\Phi/dl$ (l は試料より測った検出コイルの位置) より、 $l=0$ において Φ の最大値があるのに対して、 $d\Phi/dl$ の最大値を与える $l \neq 0$ のコイル位置がある事にある。図 7 に具体的な測定例を示す。又、 $\Phi(l) \sim l^3$ で減衰するのに対し、 $d\Phi/dl \propto l^4$ であり、試料より離れた位置からのバックグラウンドの寄与が小さい事が期待される。更に、磁化測定に際し磁場発生用コイル内に補助コイルを設置、外場により $d\Phi/dl$ 信号の補償を行う事により、磁化過程

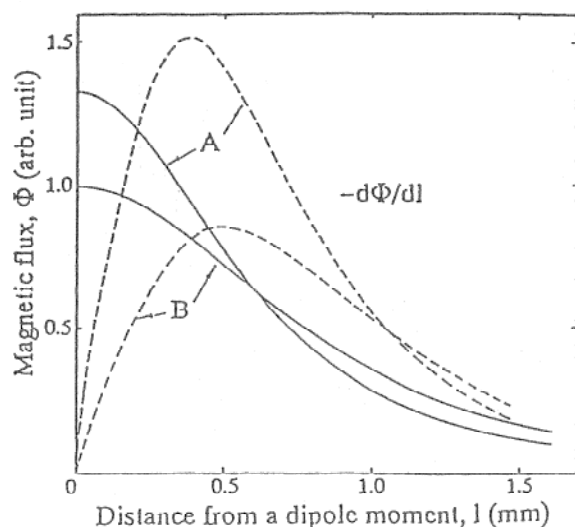


図7 試料磁束 Φ とその位置微分 $d\Phi/dl$ の距離依存性
実線：磁束 Φ ，点線 $d\Phi/dl$ ，A. B. は各々直径 1.5mm，及び 2mm のコイル。

の測定及び磁化の絶対値測定が可能である事が実験的に示された。

4. 電氣的測定

磁氣的測定においては、できるだけ試料の近くにコイルを巻きさえすればよいというものであったが、電氣的測定においては、直径 0.1 mm 以下という試料空間そのものが直接的な技術的困難をきたす。

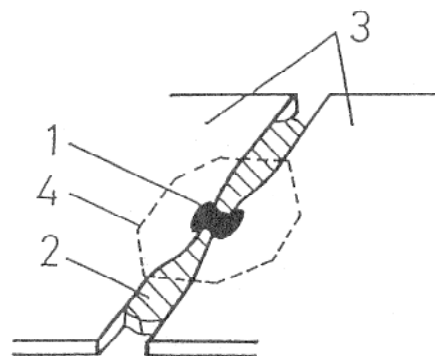


図8 分割ガスケットによる電気抵抗測定
1. 試料，2. マイカ，3. 分割ガスケット，4. ダイヤモンド圧力発生面

図 8 は割をいれた金属ガスケットを試料でブリッジさせて夫々ガスケットに電極を取り付け、ガスケット込みの抵抗を測定している。この方

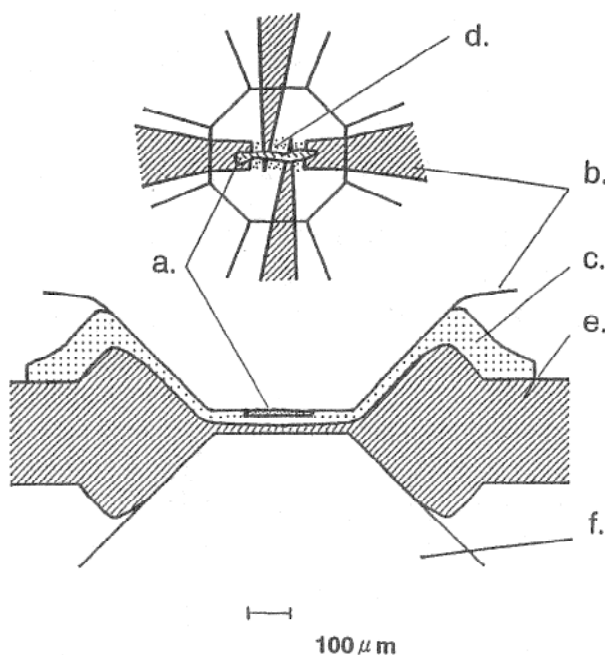


図9 DAC による超高压下電気抵抗測定
a. 試料，b. 測定端子，c. アルミナ粉末，d. ルビー粉末，e. ガスケット，f. ダイヤモンド

式は簡便であるが20万気圧を越える圧力発生が難しく使いづらい。

最近、割りを入れないガスケットを用いて74万気圧までの電気抵抗測定に成功した³⁾が、その例を図9に示す。金属ガスケット表面にアルミナ粉末をおいて加圧、絶縁膜を作った上で圧力を取り除き、電気抵抗測定用4端子を取り付け、試料をのせ、再び加圧する。この方式は端子取り付けに技術を要するが、100万気圧までの超高压発生に耐える方式という点で重要と

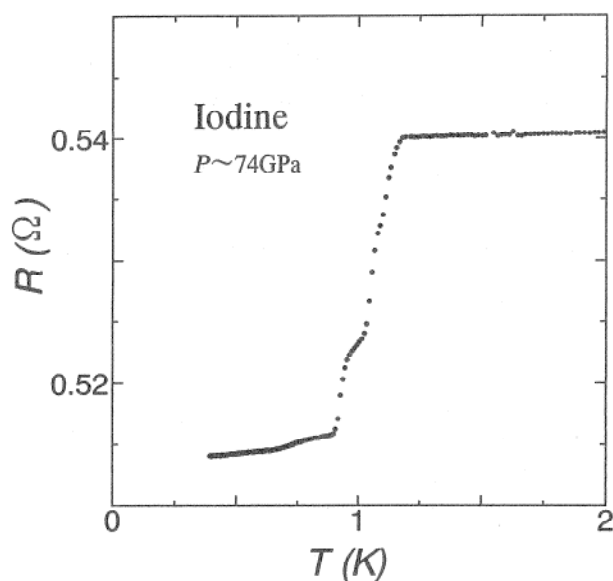


図10 高压下立方晶固体ヨウ素の超伝導転移

思われる。図10は、高压下立方晶固体ヨウ素の超伝導転移の測定例を示す。更なる高压発生に際しては、ダイヤモンド圧力発生面を現行の直径0.3mmより小さくする必要がある、電気的測定端子取り付けはよいよ難くなる。そこで、我々は新しく、半導体などにおける微細加工技術の適用を試みた。即わち、ダイヤモンド圧力発生面に対するリソグラフ加工である。

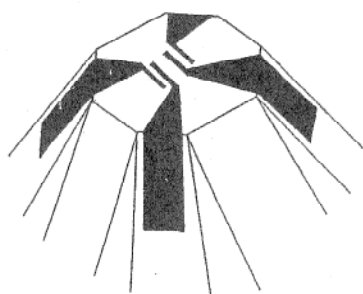


図11 ダイヤモンド圧力発生面の金属電極パターン

図11は試作した金属膜のパターン例であり、超高压下で強度テストを重ねつつある段階であるが、改良により将来の100万気圧超級の超々高压下の電気抵抗測定に必須の手法として採用し得るとの感触を得ている。

5. 測定例

今迄紹介して来た磁気的電気的測定技術は、低温における固体ヨウ素の圧力誘起超伝導の探索という具体的目標を念頭において開発されて

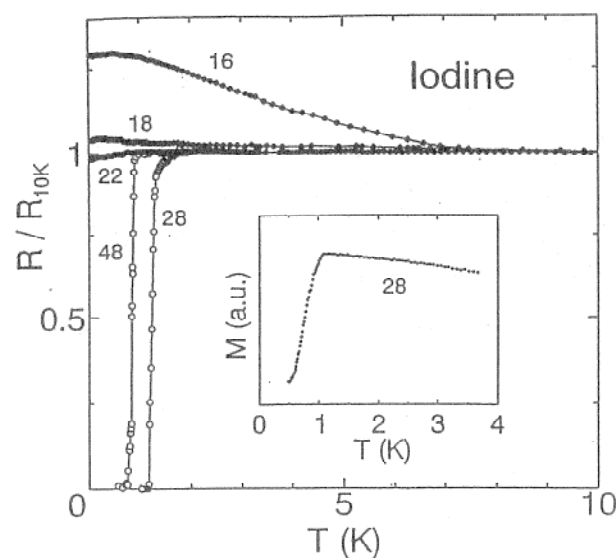


図12 压力下固体ヨウ素の圧力誘起超伝導転移の磁化・電気抵抗測定例

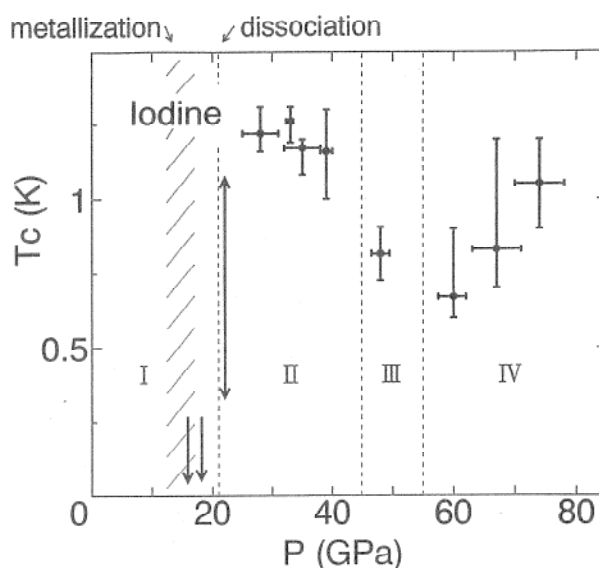


図13 固体ヨウ素の超伝導転移温度 T_c の圧力依存性

きた。ヨウ素は常温常圧下で分子性固体であり、非磁性絶縁体である。圧力下における結晶構造転移については既に藤井ら⁴⁾によって実験的に調べられており、21 万気圧において分子解離を起こし、その前駆現象として分子性金属状態が存在する。我々は圧力下金属ヨウ素が非磁性であることから低温における超伝導性発現を期待して極低温・超高圧下の物性研究のための実験装置開発を開始した。その概略については既に述べた通りである。固体ヨウ素に対する電気抵抗、磁化測定⁵⁾の例を図 12 に示す。又、図 13 に現在までに得られている超伝導転移温度 T_c の圧力依存性を示す。転移温度の外部磁場 H 依存性は図 14 に示すように T_c 近傍で直線的である。高压第 IV 相における立法晶固体ヨウ素の転移温度までの観測結果まで含めて、理論的に解析が持たれる所である。尚、電気抵抗測定に関連して、ホール効果の測定を行った。図 14 にその結果を示すが、バンド計算の予想通り、キャリアがホールである事が実験的にも明かとなった。

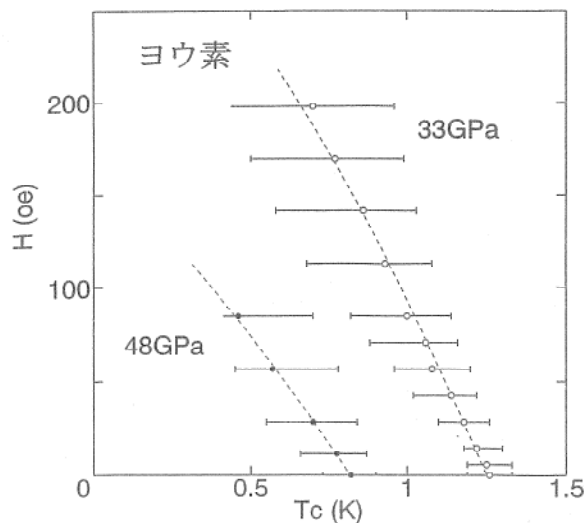


図 14 固体ヨウ素の超伝導転移温度 T_c の磁場依存性

6. 周辺の装置

低温・高压実験を遂行する上で、どうしても避けて通れなかった事について述べる。まず、低温における圧力測定である。室温での圧力測定に対し、チッ素温度以下の低温では、圧力セル構成材及びガスケット、絶縁物、圧力媒体の熱収縮のため、極端な場合 3～4 倍の圧力発生

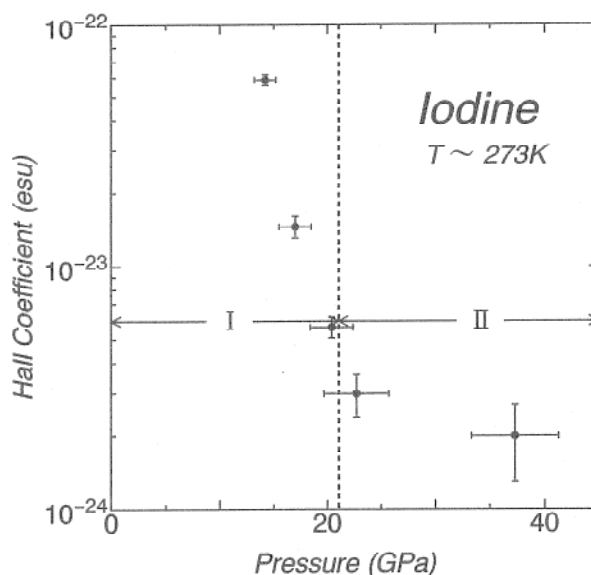


図 15 固体ヨウ素のホール効果測定例

が見いだされ、測定以前の問題としてダイヤモンドの破壊につながる場合があった。従って、少なくとも液体チッ素温度域での圧力測定がどうしても必要となった。我々はルビー蛍光法による圧力測定を行っているが、セル全体を液体チッ素温度に冷却するクライオスタットを自作し、かつその状態で光学測定を可能とする装置を開発した。実際、チッ素温度以下の冷却による圧力変化は小さいが、将来液体ヘリウム温度域での圧力測定を現実のものとしていたいと考えている。

低温の実験に際し、もう一つの課題は静水圧性の限界である。室温においては適当な圧力媒体によって数十万気圧までも静水圧発生が可能である。一方、低温においては、たとえば液体ヘリウムなどの寒剤を試料空間に封入する事により圧力下固化するものの相当な高压域まで静水圧性を確保し得ると期待されている。この目的で、我々はチッ素、酸素、ヘリウムなどの寒剤を DAC 内圧力発生部に封入する事を試み、数万気圧までの静水圧達成に成功している。液体ヘリウムの静水圧限界を探る実験を残しているが、今後の課題と考えている。

7. まとめに代えて

分子性固体の中で、超高圧下で最も興味があるのは水素であろう。最もシンプルで厳密な理

論解析の対象となるほか、最も軽い分子であるという事で高い量子性が期待されるためである。200 万気圧以上の圧力下での金属水素は高温超伝導との予想もある。磁性分子である酸素も 100 万気圧域で金属化すると考えられているが、その前後で磁性がどう変化するか、特に低温での磁気秩序の圧力変化は興味深い。水分子の金属化は 1800 万気圧との理論的予想もある。じっくりとこの圧力をかける事は不可能としても、衝撃圧の様な過渡的手段によっては短時間内での発生なら期待できるのではないかな？

話をもう少し現実に戻すと、最近、有機分子の強磁性に関連した研究⁶⁾を行っているが、磁性の圧力効果を構造の変化に関連させて調べる事により、有機強磁性の機構にせまる事ができると考えている。対象を分子に限ってもこのように色々あって、更に金属、合金、半導体にまで手を広げるなら、まだまだエキサイティングな実験ができるのではないかと期待している。元々、我々が高圧実験を始めるキッカケとなったのは、低温・高圧下では鉄も超伝導性を示す可能性があるというショッキングな論文⁷⁾であった。これに関連しては未だに実験的結論を出すに至っていないが、いずれにせよ、圧力誘起超

伝導という現象は、将来、超伝導機構の解明にとって強力なヒントを与えてくれるものと期待している。

参 考 文 献

- 1) 天谷喜一, 石塚守, 清水克哉, 竹下直, 民谷直幹, 遠藤将一, 固体物理 28(1993)435
- 2) M. Ishizuka and K. Amaya, Proc. EM-MA Conf. (Kosice 1993)
- 3) K. Shimizu, N. Tamitani, M. Ishizuka, K. Amaya and S. Endo, Proc. M. O. S., Sattelite Meeting of 20th Conf. Low Temp. Phys. (Eugene 1993)
- 4) 藤井保彦, 日本結晶学会会誌 30(1988)185
- 5) K. Shimizu, N. Tamitani, N. Takeshita, M. Ishizuka, K. Amaya and S. Endo, J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 3853
- 6) T. Kobayashi, M. Takiguchi, K. Amaya, H. Sugimoto, A. Kajiwar, A. Harada and M. Kamachi, J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) 3239
- 7) F. P. Wohlfarth, Physics Letters 75A (1979) 141

