

高圧下での磁化測定

Magnetic Measurements under High Pressure

上床 美也

Yoshiya UWATOKO

Magnetism is participating in various interest physical properties. The pressure is one of the most important physical parameters. In this paper, the piston cylinder type high-pressure apparatuses and cell materials for the magnetization measurements are reviewed. Furthermore some experimental results are given briefly.

[Magnetization, Magnetic susceptibility, Piston cylinder, Be-Cu alloy, Cu-Ti alloy, MP35N alloy, NiCrAl alloy]

1. はじめに

物性研究における磁化測定は重要な研究手段の一つである。日本の磁性研究には歴史がありこれまで多くの研究者によって研究が行われてきた分野である。このような磁化測定は、磁性研究における最も重要な測定手段の一つであると考えられる。したがって、磁化測定は磁性研究者固有の個性を持った研究装置で行われ、磁性研究の中心を担ってきた。しかし、約 10 年ほど前、アメリカのカンタムデザイン社から発売された磁化測定装置、Magnetic Properties Measurement System (MPMS)は、 10^{-6} emu 程度の測定分解能を有し、これまでの装置に比べ飛躍的な精度の向上をもたらした。と同時にコンピューターによるプログラミング測定は測定の自動化をもたらし、良くも悪くもブラックボックス化した物性測定装置の始まりであった。

一方、近年、2 GPa 以下程度の圧力はピストンシリンダー型の高圧発生装置を用いることにより、一般の研究室レベルで発生できるようになり、高圧下での物性研究が盛んに行われ、圧力(p)の重要性が再認識されてきている。これらの高圧下での物性研究は電気抵抗をはじめとする輸送現象の研究が主であり、磁化、比熱などの測定は手軽に出来るとは言いがたい。これは、磁化や比熱の測定が圧力容器と試料の両方の物理量が同時に測定（検出）されるた

め、試料のみの物理量として測定量から容易に分離できないことにある。しかし、磁化や比熱測定の重要性は古くから認識されており、物質の磁性、磁気構造等の決定にはなくてはならない測定のひとつである。

本稿では磁化測定に着目し、これまで行われて来たピストンシリンダー型圧力発生装置を用いた高圧下での磁化測定方法を概観する。

2. 磁化測定方法と圧力発生装置

ここでは磁化測定法としてこれまで一般に行われて来た、力による測定法、電磁誘導による方法さらに市販の磁化測定装置を用いた圧力下での磁化測定装置について概観する。

2.1 力による測定法：Faraday 法

最も古くから測定されている方法であり、磁気天秤と言われている。化学天秤を利用した装置である。磁場勾配を持つ磁場中に試料を置くと、試料には磁化に比例した力が作用する。この力を天秤により測定することにより強磁性体から常磁性体までこれ一台で大体の測定が可能である。測定原理の詳細は、教科書[1]に譲るとしてこの方法を用いた装置例として、物質・材料研究機構材料研究所（旧金属材料技術研究所）の装置を紹介する。Fig. 1 に装置の全

体図を示す。磁化の大きさを力に変換する天秤にはカーン式天秤(CAHN1000)を、温度変化用デュワーに 1K ポット付きクライオスタットを、磁場発生には勾配コイルを組み込んだ超伝導磁石(6T, 磁場勾配 0.1T/cm)を用いている。本装置を用いることにより室温から、1.6 K までの幅広い温度範囲で最高感度 10^{-5} emu, 分解能 10^{-7} emu 程度での測定が可能となっている。高圧発生装置には非磁性銅ベリリウム合金で作られたクランプ式ピストンシリンダー型装置が用いられている。精度良く測定するためには、圧力装置の磁化およびその温度変化を極力小さくする必要がある。このため圧力装置の材料は極力磁気不純物が取り除かれた合金を使用する必要がある。さらに、天秤の性質上ぶら下げられる重さに限界があるので、圧力装置の重さ等に制約が出てくる[2]。

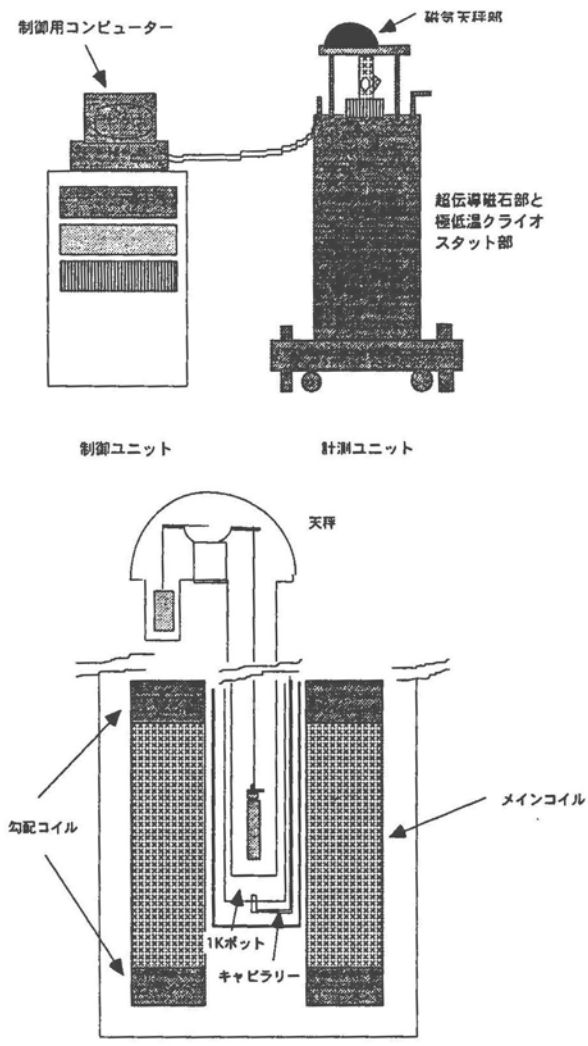


Fig. 1. Schematic diagram of magnetization

measurements system.

2.2 電磁誘導による方法：引き抜き法

磁気天秤とは違い均一磁場中に置かれた試料がコイルを通過するときに発生する誘導電圧を測定することにより磁化の大きさを測ることができる。装置例として Fig. 2 に東京大学物性研究所で使用されている磁化測定システムを紹介する[3]。全体は 20T 超伝導磁石, He クライオスタット, CuTi 合金製圧力発生装置, 試料駆動装置および測定用コンピューターから構成されている。本装置を用いることにより, 17 T の強磁場中で測定誤差 $\pm 2.5 \times 10^{-3}$ emu (相対誤差: $\pm 6 \times 10^{-4}$ emu) の精度で測定可能である。また, ^3He を用いた極低温での測定が可能となっており, 試料移動による温度上昇を考慮しても最低温度 500 mK で 30 秒間隔での測定が上述の精度で, 高磁場中の測定が可能となっている。このときの最高圧力は, 約 2 GPa 程度である。磁気天秤と同様に, 精度を上げるためには, 圧力装置の磁化を極力抑える必要がある。このため, 圧力装置の材料として, CuTi 合金

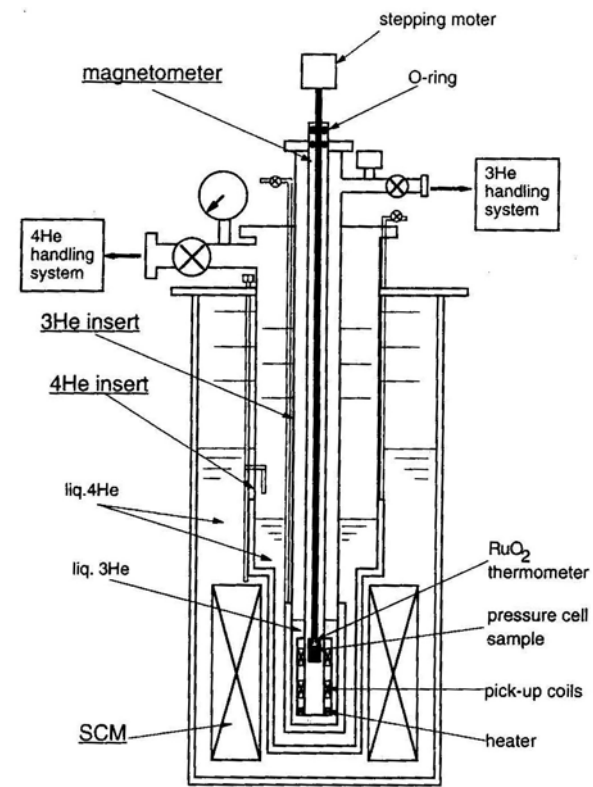


Fig. 2. Schematic diagram of magnetization measurements system.

が使用されている。CuTi 合金は、CuBe 合金と同程度の引っ張り強度を持ちながら磁化が小さいことが知られている。しかし、入手しにくい欠点がある。また、圧力容器を試料を中心に上下対称に設計することにより、検出コイルには乱れの無い波形が出力されている。

2.3 SQUID 素子を用いた磁化測定：MPMS 磁化測定装置を用いた高圧下での磁化測定

MPMS 磁化測定装置は、磁化検出部に SQUID 素子を用いているため、これまで考えられて来た磁化測定装置の中で高精度に測れる装置である。また、コンピューターコントロールにより、試料をセットさえすれば、マニュアルを見ながら誰でも測定が可能である。測定原理を知る必要はない。あえて欠点を挙げるとすれば、価格が高いことと故障を自分で修理できない点にある。修理を依頼するとボードごと交換してくれる。故障の箇所も良くわからないままに修理完了である。わたしは、運良くこの装置を自由に使うことが出来たため、この装置を用いた高圧下での磁化測定を計画した。最大の問題は上述の 2 方法に比べて試料スペースが極端に狭いことである。直径 8.85 mm の圧力容器を作成しなければならない。出来るだけ大きい試料を測定出来る様に圧力容器の内径は大きくしたい。一般に圧力容器の設計には内外径比を 1:4 以上になるように設計する。今回は、圧力発生を犠牲にして圧力容器を設計した。また、圧力を封止するためにこれまでテフロン容器が用いられてきたが今回は O-リングを利用することとした[4]。Fig. 3 に外径 8.85 mm、内径 3 mm の圧力発生装置の概観図を示す。全長は約 12 cm と長い。圧力容器を設計するとき、容器をできるだけ短くするほうが圧力効率が良い。しかし、本装置は磁化測定装置の測定性質上試料以外から検出される磁化を極力減少させる目的であえて長くした。本装置を用いることにより、現在最高 7 T の強磁場中で 10^{-7} emu 程度の帯磁率であれば圧力装置の影響なしに測定可能となっている。この精度は、MPMS 磁化測定装置の測定精度とほぼ同程度である。内外径比、圧力装置の長さなどを犠牲にしたせいで、現在のところ最高圧力が 1.1 GPa 程度である。現在この圧力を、他の磁化測定装置と同様に約 2 GPa 程度まで上げる努力を行っている。Fig. 3 には、一軸圧力容器も同時に示されている[5]。

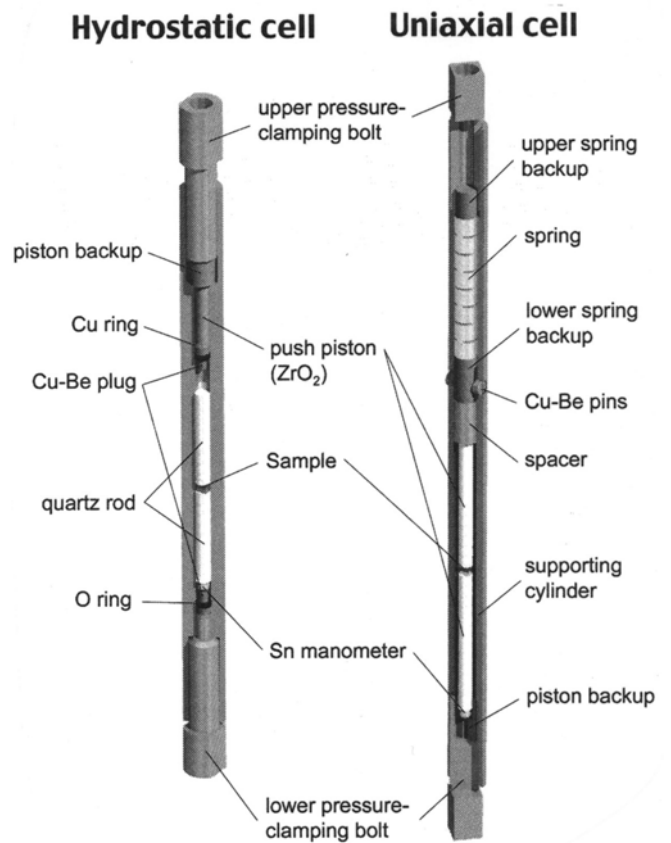


Fig. 3. A long type hydrostatic and uniaxial high pressure micro-cell in a commercial (Quantum Design) SQUID magnetometer..

3. 圧力発生装置の材料

これまでに紹介した磁化測定において精度に重要な影響を与えているものとして、圧力発生装置の磁化が上げられる。この章では、ピストンおよび発生容器の材料について紹介する。

3.1 ピストン

圧力装置のピストンとしては一般にタングステンカーバイト(WC)が使われているが、バインダーとしてコバルト(Co)を使用しているため磁化が大きく使用できない。変わるものとしてセラミックが考えられ、多くの研究者がジルコニア(ZrO_2)を使用している。Fig. 4 および 5 に私達がよく使用している ZrO_2 および WC の磁化率の温度依存性を示す。 ZrO_2 が WC に比べ特に低温では二桁程度帯磁率が小さいことがわかる。また、 ZrO_2 は高温側で反磁性を示す。なお WC をピストンとして使用したところ、ピストンの磁性が強く試料の帯磁率を測定することはできなかった。

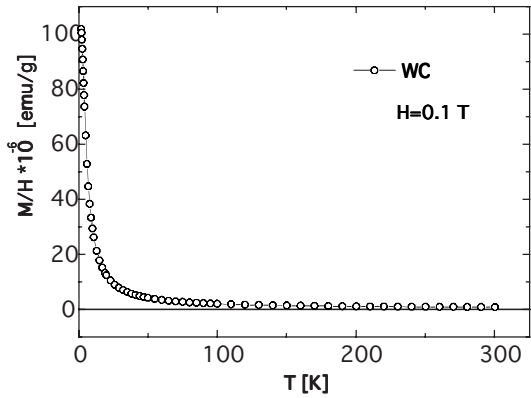


Fig. 4. Temperature dependence of magnetic susceptibility for WC alloy.

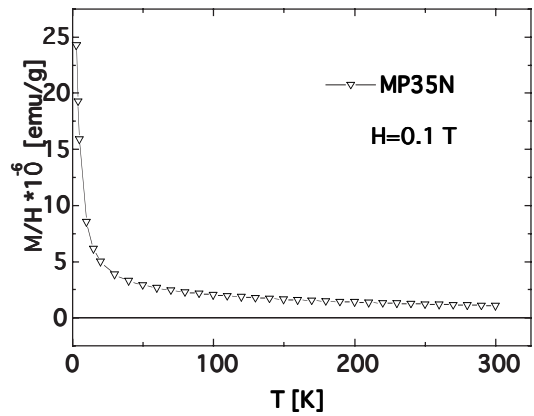


Fig. 6. Temperature dependence of magnetic susceptibility for MP35N.

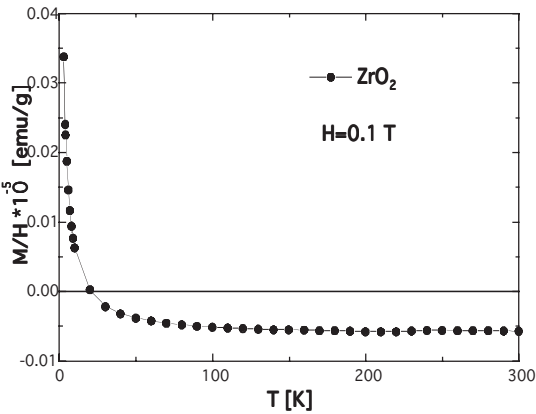


Fig. 5. Temperature dependence of magnetic susceptibility for ZrO_2 ceramic.

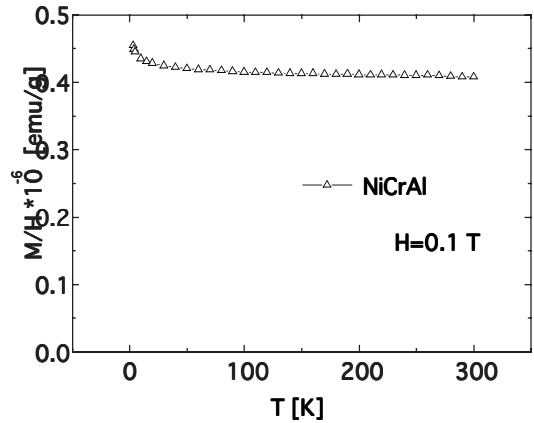


Fig. 7. Temperature dependence of magnetic susceptibility for NiCrAl alloy.

3.2 圧力容器

これまで、ピストンシリンダー用材料としては、非磁性 CuBe 合金(C1720BHT)が用いられてきた。この合金の高度はロックウェル強度で 42~3 程度である。この合金を用いると、内圧 1.6 GPa 以上では塑性変形を起こし発生圧力は良くて 2 GPa 程度といわれている。これを補うため、より強度の強い合金が望まれる。最近注目されている合金として、NiCrCoMo 合金(MP35N)[6]および NiCrAl 合金[7]がある。前者は高価ではあるが市販品であり誰でも手に入れることができるが後者は、いまだ市販されておらず、研究室レベルで作成されている。近い将来この合金が市販されるようになると思われるので

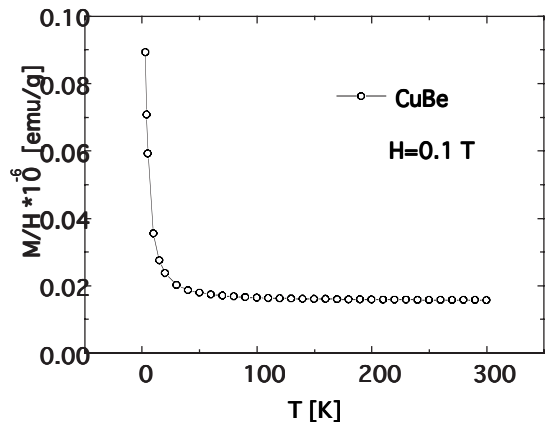


Fig. 8. Temperature dependence of magnetic susceptibility for CuBe alloy.

DATA を下記に示す。また、CuBe 合金より良い非磁性材料として CuTi 合金があるが、この材料は強度が CuBe 合金より若干おちる。したがって、発生圧力は CuBe 合金と同程度か下回る。Fig. 6-9 にそれぞれの材料の磁化の温度依存性を示す。MP35N が磁化が全般的に大きく特に低温では Fig. 6 の WC 合金と同程度の磁化を持っていることがわかる。NiCrAl 合金は MP35N 合金より約一桁小さい磁化を示しているが、CuBe 合金よりも一桁大きいしかし、温度依存性があまりない。CuBe 合金と CuTi 合金は磁化の符号が異なっていることを除けばほぼ同じ磁化を示している。温度依存性も他の合金に比べるとほとんど見られない。参考にしていただきたい。

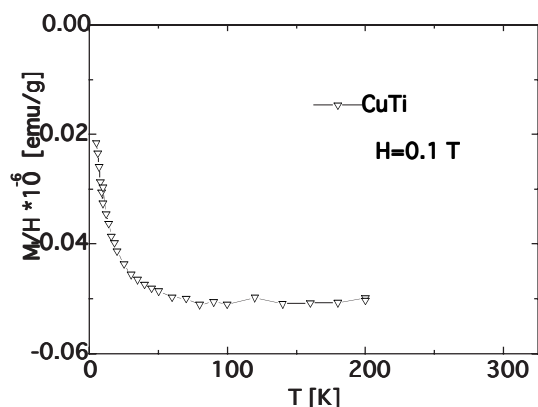


Fig. 9. Temperature dependence of magnetic susceptibility for CuTi alloy.

4. 測定例

測定例として、SQUID 磁化測定装置と圧力装置を組み合わせ得られた磁化の圧力依存性の結果を紹介する。Fig. 7 に YbInCu₄ の磁化の圧力依存性を示す。P = 1 bar において磁化は、温度下降と共にキュリーワイス則に従って上昇しているが、T = 40 K 付近で急激に減少し、その後ほぼ一定となっている。この磁化の急激な減少を示す温度は、電気抵抗でも異常が観測されており圧力と共に減少している。また、高温側では圧力による磁化の変化は、ほとんど見られないが低温側では圧力と共にわずかに増加している。この事は、Yb の価数が 3+の状態では、4f 電子の状態が体積に寄らず変化しないが、2+の状態になると体積が小さくなる事により、フェルミ面での伝導電子状態が圧力に対して敏感に変化している

事を示唆している。このように、圧力下でも常圧下での測定と同様に議論することが可能となっている。なおこれらの結果は、これまで報告されている結果を支持する結果である。

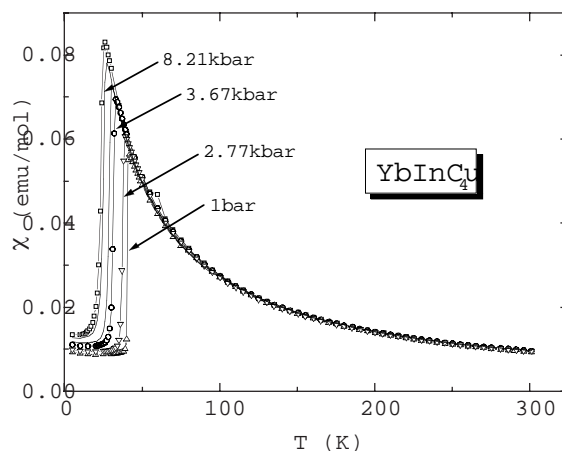


Fig. 10. Temperature dependence of magnetic susceptibility for YbInCu₄ single crystal.

5. まとめ

高圧下での磁化測定方法について3つの方法について簡単に概観した。どれもそれぞれ特徴があり一長一短がある。共通の問題点としては、発生圧力が 2 GPa 程度であることが第一に上げられる。この問題を解決するために、最近ダイヤモンドアンビル圧力発生装置を用いた磁化測定がなされているが、測定試料が小さく絶対値測定が難しい。また、極低温（希釈冷凍機温度）での磁化測定も重要であるが、この温度になると磁化測定そのものが難しい。最近力による測定法とキャパシタンスを組み合わせた磁化測定装置が開発され高精度での磁化が極低温でも測定可能となっている。今後この装置と高圧装置を組み合わせた装置の開発が望まれる。

謝辞

SQUID 磁化測定装置用圧力装置の開発は著者が埼玉大学で行った成果であり、小坂昌史博士および研究室の学生諸氏と一緒に開発にしました。圧力装置設計にあたっては、巨海玄道教授（九州大学）、毛利信男教授（埼玉大学）に助言をいただきました。また、磁化測定 DATA を快く提供していただいた、村田恵三教授（大阪市立大学）、松本武彦部長（物質・材料研究機構）に感謝いたします。

参考文献

- [1] 例えば, 実験物理学講座 磁気, 共立出版
- [2] T. Matsumoto, T. Shimizu, Y. Yamada, K. Yoshimura: *J. Magn. Magn. Mater.*, **104-107** (1992) 647-648.
- [3] 後藤恒昭, 固体物理, **34** (1999) 936.
- [4] Y. Uwatoko, T. Hotta, E. Matsumoto, H. Mori, T. Ohki, J.L. Sarrao, J.D. Thompson, N.Mori, G. Oomi: *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, **7** (1998) 1508.
- [5] Y.Uwatoko, M. Kosaka, T. Oki, K. Umeo, T. Takabatake, N. Mori, G. Oomi: *Sci Technol. High Pressure*, **2** (2000) 1113.
- [6] I.R.Walker: *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 3402 (1999).
- [7] M. Eremets: *High Pressure Experimental Methods* (Oxford University Press, Oxford, 1996).

[2001年7月16日受理]