

# 圧力下磁化測定マニュアル（MPMS，パルスマグネット）

文責：木田（2007.10.3）

## 1. 本マニュアルについて

- (1) ピストンシリンダ型圧力セルのクランプ手順，MPMS を用いた圧力下磁化測定における圧力較正方法およびパルスマグネットを用いた圧力下磁化測定方法について述べる。
- (2) MPMS の標準的な使用方法の詳細は省略する。

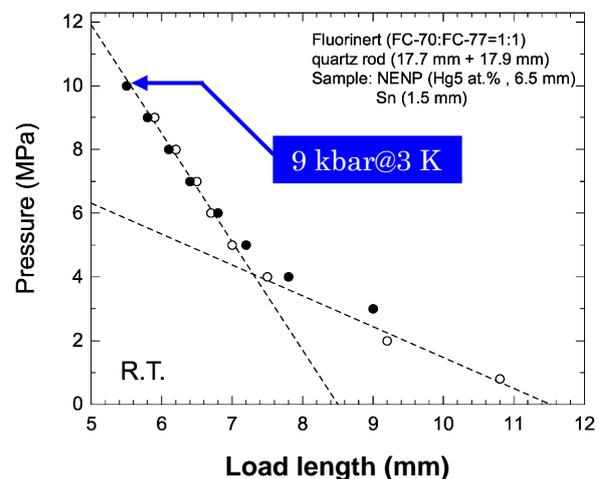
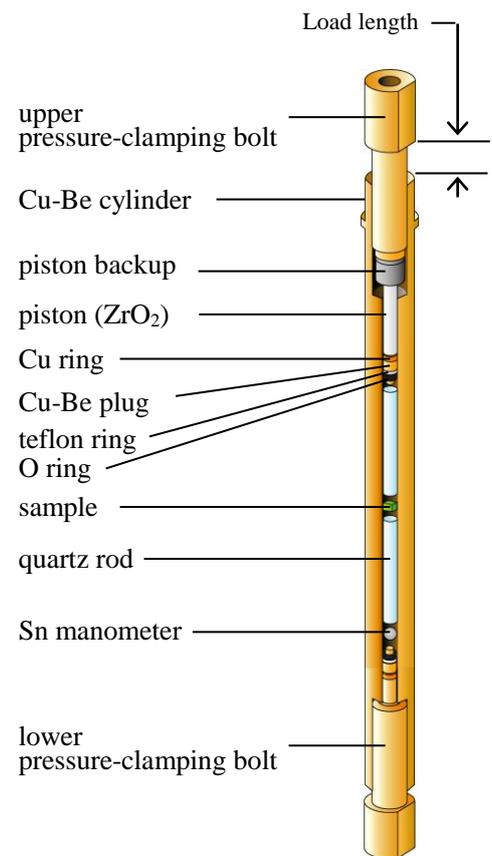
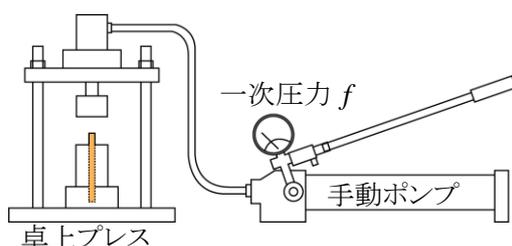
## 2. ピストンシリンダ型圧力セル（Uwatoko-cell）の仕様

- (1) シリンダ：Cu-Be（C1720BHT）
  - 内径：φ2 mm（サンプルスペース）
  - 外径：φ6 mm（最大 φ8.6 mm）
  - 長さ：105 mm
- (2) 加圧方式：静水圧
  - 卓上プレスセット使用
- (3) 圧力媒体：フロリナート（3M社製）
  - FC-70：FC-77 = 1：1
- (4) 最大印加圧力：約 1 Gpa（= 10 kbar）
- (5) クランプボルト：Cu-Be
- (6) ピストン：ZrO<sub>2</sub>
- (7) ピストンバックアップ：Cu-Be
- (8) プラグ：Cu-Be
- (9) 押し棒（パンチブランク）：SK4
- (10) マノメータ：Sn
- (11) 真鍮製穴あきボルト（φ2 mm）：C3604B

※卓上プレスで発生させた一次圧力  $f$  とロード長（Load length）には，右下図のような関係があり，目標圧力  $P$  [kbar@3 K] をある程度見積もることができる。

$$P \text{ [kbar@3 K]} = 1.12f \text{ [Mpa@R.T.]} - 1.95$$

Ref: Y.Uwatoko *et al.*, Rev. High Pressure Sci. Technol., 7 (1998) 1508.



### 3. 準備

(1) クランプに必要な部品が揃っているか確認する。

- ・ Cu-Be シリンダ (内径： $\phi 2$ , 外径： $\phi 6$ )
- ・ 上/下クランプボルト ← 上ボルト内側のネジ穴 (M3) が変形・磨耗しやすい。
- ・ ピストンバックアップ：1 個 ← 変形しやすいので，外形を常に check しておく。
- ・  $ZrO_2$  ピストン ( $\phi 2$ , 長さ 12 mm 程度)：2 本以上
- ・ 石英棒 ( $\phi 1.8\sim 1.9$ , 長さ 20 mm 程度)：4 本以上
- ・ Cu-Be プラグ：2 個
- ・ テフロンリング：4 個以上
- ・ O リング (#013)：8 個以上
- ・ Cu リング：4 個以上
- ・ 真鍮穴あきボルト：2 本
- ・ 押し棒 (パンチブランク，全長 32mm 程度)：2 本以上
- ・ テフロン棒 ( $\phi 1.5$  程度，長さ 120mm 程度)：1 本
- ・ フロリナート (3M 社製，FC-70：FC-77 = 1：1)：少量
- ・ 注射器 (フロリナート注入用)：1 本
- ・ シリコングリス：少量
- ・ トルクレンチ：大小 2 本
- ・ 油圧式卓上プレス
- ・ クランプ用台座 (真鍮製)
- ・ Sn (マノメーター)：1 かけら， $\phi 2$  シリンダに入る大きさ
- ・ 測定試料： $\phi 2$  シリンダに入る大きさ

(2)  $ZrO_2$  ピストン，石英棒およびパンチブランクはダイヤモンドカッターを用いて規定の長さに切り出し，両端面が平行になるようにサンドペーパーで研磨しておく。

(3) シリンダ，上/下クランプボルト，ピストンバックアップ， $ZrO_2$  ピストン，石英棒，プラグ，真鍮穴あきボルト，パンチブランク，テフロン棒，Sn マノメーターおよび試料をエタノール (またはアセトン) で洗浄する。特にシリンダと真鍮穴あきボルトの内部は丹念に洗浄する。また，シリンダ上下端のネジ穴部分および上/下クランプボルトのネジ山部分に異物が残らないように綿棒などを使って丁寧にふきあげておく。

(4) 油圧式卓上プレスの取り扱いに慣れておく。

① 減圧弁を開けてからラムを上方にスライドさせ，対象物を土台に載せる。

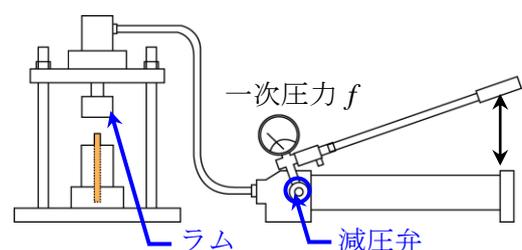
② アクリル製の保護板 (遮蔽板) を卓上プレスと使用者の間にセットする。 ← 必ず！！

③ 減圧弁を閉め，ハンドルを押し下げ (上下動)，ラムの下端面と対象物の上端面を合わせ，中心があっているか確認する。

④ さらにハンドルをゆっくりと上げ下げし，目標とする圧力まで加圧する。

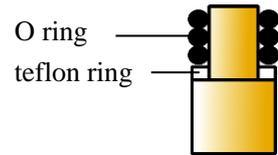
⑤ ハンドルを握ったまま，減圧弁をゆっくりと開け，ラムを上方にスライドさせる。

⑥ 圧力ゼロを確認後，減圧弁を閉める。



#### 4. クランプ手順

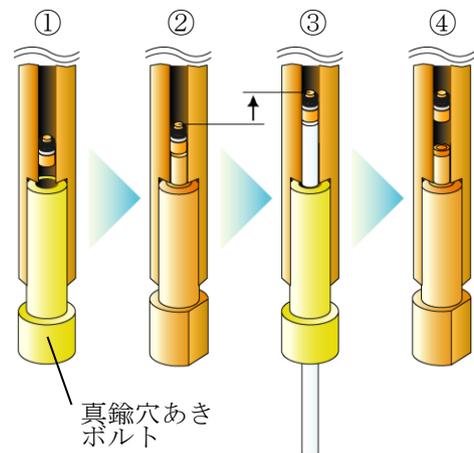
- (1) プラグの細い部分にシリコングリスを塗り、右図のようにテフロンリングと O リング×3 をはめる。これと同じものをもう 1 つ準備する。
- (2) シリンダの内径 $\phi 2$  部分の上下端に $\phi 2$  の  $ZrO_2$  棒（あるいはパンチブランク棒）を用いて、シリコングリスを 5 mm 程度塗っておく。



- (3) シリンダの下側に真鍮穴あきボルトを奥まではめる。
- (4) プラグの太い部分にもシリコングリスを塗り、プラグの細い部分が内側になるようにパンチブランクを用いてシリンダ内へ押し入れる。このとき O リングが傷つかないようにゆっくりと丁寧に押し込む（図①）。
- (5) 真鍮穴あきボルトを一旦はずし、下部クランプボルトを奥までネジ込む。反対側（上側）からテフロン棒を用いて、プラグの下端と下部クランプボルトの上端が接触するまで押す（図②）。このとき下部クランプボルトがどこまで入ったか確認しておく。
- (6) 再び真鍮穴あきボルトをはめ、 $ZrO_2$  棒でプラグを 5 mm 上方へ押し上げる（図③）。
- (7) 下部クランプボルトの上端面にシリコングリスを塗り、Cu リングを径をあわせて貼り付ける。（Cu リングの貼りあわせ面はテーパがない面である。）シリンダから真鍮穴あきボルトをはずし、下部クランプボルト+Cu リングをまっすぐにネジ込む。このとき、ある程度は手で回し入れ、きつくなったらトルクレンチを用いて奥までネジ込む（図④）。先に確認しておいた位置まで下部クランプボルトが入っているか確認する。

途中で「ガキッ」という音がした場合は、Cu リングが斜めに入っている可能性が高いので新しい Cu リングに替えてやり直す。

<これで下側のセットアップは終了>



- (8) 真鍮穴あきボルトをシリンダの上側に奥まではめ、クランプ用台座にシリンダをセットする。
- (9) フロリナート（FC-70 : FC-77 = 1 : 1）を注射器を使ってシリンダ内に注入する。その際、できるだけ空気が入らないように注射針の先をシリンダ内壁につけ、真鍮穴あきボルトの端からフロリナートが溢れるまで注入する。また、シリンダを振動させ、できるだけ脱気する。
- (10) Sn マノメータ、石英棒、試料、石英棒を順番にシリンダ内に入れていく。  
※内容物の全長は、試料がじか押しされない長さにしておく。(4.5 mm程度)  
なかなか下まで落ちてくれないので、注射器の先かテフロン棒を用いてゆっくり押し込む。このときフロリナートが溢れ出すので、その都度補充する。中の状態は見ることはできないが、内容物をなるべく均等に配置させる。Sn マノメータあるいは試料は、外形によって途中（シリンダの内径 $\phi 2$  部分の上端）で引っかかる場合があるので、無理に押し入れない。また、その場合は Sn あるいは試料の外形を調整した後、4 - (8) からやり直す。

(1 1) もう1つのプラグの太い部分にシリコングリスを塗り、プラグの細い部分が内側になるように真鍮穴あきボルトの開口部から入れる。パンチブランクを上から差し込んで手で押し入れる。この状態は図⑤に示すように、プラグの細い部分がシリンダのφ2の部分に入った状態であり、まだクランプされていない。さらにパンチブランクを押すと図⑥に示すように、上側プラグが完全にシリンダのφ2部分に入り、また先に作っておいた下部クランプボルトと下側プラグの間の空隙がつぶれ、シリンダのφ2部分が密閉される。

※手にパンチブランクの跡がつくぐらいに押し、グイグイ押し返してくるような感覚を感じたらクランプ成功である。

※あまり押しすぎると、その反発で内容物が飛び出す恐れがあるので注意する。

(1 2)  $ZrO_2$ ピストンの先端にシリコングリスを塗り、4-(7)と同じ要領でCuリングを貼り付ける。

※下部クランプボルトを6ターンゆるめて、 $ZrO_2$ ピストン+Cuリングを入れる隙間を作る。この操作は非常に忘れやすい！！

ここで、一旦パンチブランクを抜き、 $ZrO_2$ ピストン+Cuリング (Cuリングのテーパ面が下側)を入れる。内容物が飛び出す恐れがあるので、パンチブランクの引き抜きは慎重におこなう。再びパンチブランクを差し込め、ピストンバックアップを入れられる程度まで押し下げる(図⑦)。真鍮穴あきボルトをはずし、 $ZrO_2$ ピストンがまっすぐとシリンダのφ2部分に入っているか確認する。※内容物が飛び出す恐れがあるので注意する。

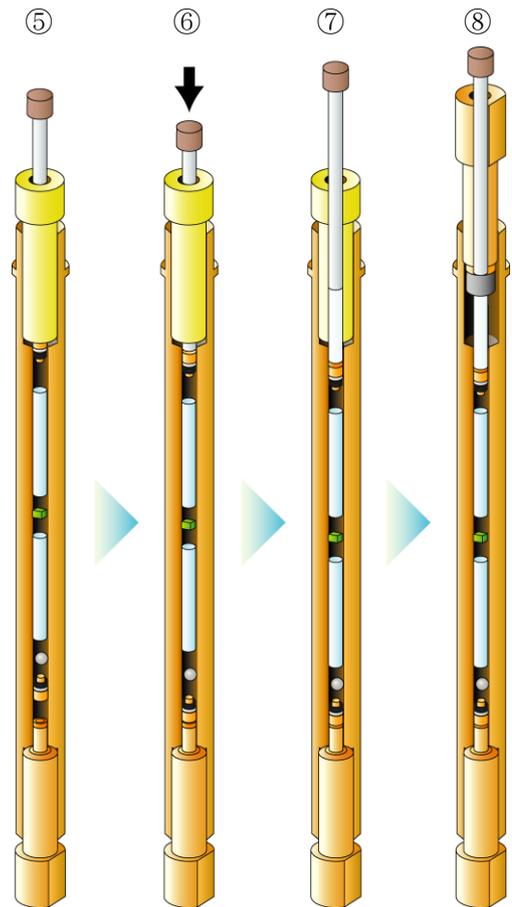
(1 3) ピストンバックアップを穴の掘られている側を下にしてシリンダ内に入れる。このとき $ZrO_2$ ピストン上端としっかり接面しているか確認する。

(1 4) 上部クランプボルトを手でネジ込み、再びパンチブランクを差し込む(図⑧)。

最後にトルクレンチを使って下部クランプボルトを完全にネジ込む。

<これでほぼ完成>

(1 5) 卓上プレスで押し下げつつ、目標とする圧力までトルクレンチを用いて上部クランプボルトをネジ込む。



※上手くクランプできるようになるまで、試料を入れない状態で何度も練習すること！！

## 5. 圧力セルのセッティング (MPMS, DC 測定)

(1) MPMS の DC 測定用サンプルロッドと圧力セルの下部クランプボルト側を樹脂製のジョイントでつなぐ。

※下部クランプボルトのネジ穴 : M3, 深さ 5

(2) 圧力セルを MPMS のサンプルスペースに挿入する前に, 試料および Sn のおおよその位置を把握しておく。また, サンプルロッドとジョイントの継手 (真鍮製), 上部/下部クランプボルトのエッジ部の位置関係も把握しておく。(サンプル中心の見積りの際に必要)



## 6. 圧力較正 (MPMS, DC 測定, マノメータ : Sn)

(1) MPMS のシステム温度を室温 (298 K) に設定し, Ultra Low Field オプションを用いて超伝導マグネットの残留磁場を mOe オーダーまで消磁させる。

(2) 室温以上, ゼロ磁場の状態で圧力セルを接続したサンプルロッドを挿入する。

(3) システム温度を 2 K まで段階的に下げる。(例 : 300K→50K→5 K[しばらく待つ]→2 K)

(4) サンプル (Sn) 中心の見積り

① システム温度を 2~3 K に設定し, 磁場を 10 Oe 印加する。

② MultiVu ソフトウェア上で **Center > DC** を開き, 通常と同じ DC centering を行う。

③ Full DC Scan をすると, 圧力セルの上部/下部クランプボルトのエッジ部の信号が大きく乗ってくるので注意が必要である。

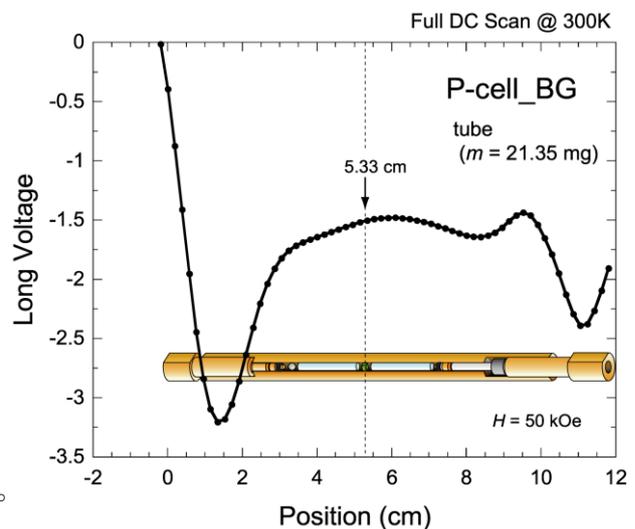
④ Sn が超伝導状態であれば, その反磁性が大きく観測される。

⑤ DC ユニット上部のロックナットを調節し, サンプル位置を上下に移動させ, 何度か Full DC Scan をする。エッジ部との位置関係から正確な Sn の位置を決定する。

⑥ Sn から 2 cm 程度下に測定試料の信号が観測されているか確認する。

※Full DC Scan の各測定結果を Scan 毎に名前を変えて保存しておくとうい。

>C:\¥Qdmpms¥center.dc.lastscan



(5) Sn マノメータについて

① 超伝導転移温度  $T_c = 3.76 \text{ K} @ 0 \text{ Oe}, 0 \text{ kbar}$  (文献値によって異なる場合もある。)

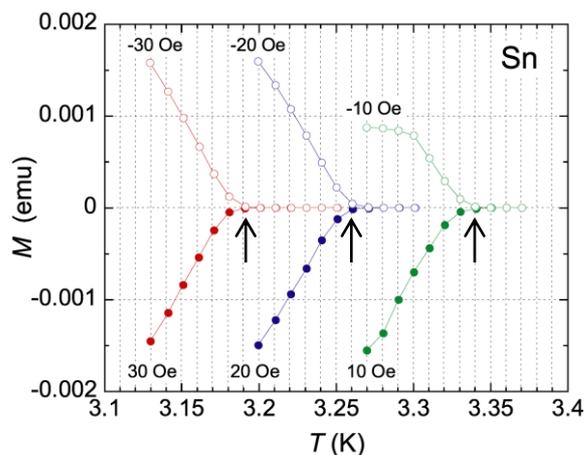
②  $T_c$  の磁場依存性  $\Delta T_c / \Delta H = 0.007 \sim 0.008 \text{ K/Oe}$

③  $T_c$  の圧力依存性  $\Delta T_c = 4.63 \times 10^{-2} P - 2.16 \times 10^{-4} P^2$  ( $P$  in kbar)

Ref: T. F. Smith and C. W. Chu, Phys. Rev., 159 (1967) 353.

## (6) 圧力の決定

- ① Sn の超伝導転移温度は、4 – (5) に示すように磁場・圧力によって変化する。
- ② 正確な圧力がわかっていないので、とりあえず  $H = 10 \text{ Oe}$  印加した状態で  $T = 3 \sim 4 \text{ K}$  の範囲で大まかに  $0.1 \text{ K}$  毎にテスト測定 ( $M-T$ , 昇温) を行う。
- ③ ある程度, Sn の超伝導転移温度が決定できたら,  $|H| \leq 30 \text{ Oe}$  の範囲で  $0.01 \text{ K}$  毎に  $M-T$  測定 (昇温) を行う。この際, マグネットの残留磁場を極力小さくさせるため, 磁場変化は  $+10 \text{ Oe} \rightarrow -10 \text{ Oe} \rightarrow +20 \text{ Oe} \rightarrow -20 \text{ Oe} \rightarrow +30 \text{ Oe} \rightarrow -30 \text{ Oe}$  と正/負交互に印加する。測定温度範囲は,  $T_c$  の磁場依存性を考慮して決定する。
- ④ 右図に実際の測定結果例を示す。  
転移温度は  $T_c\text{-onset}$  (図の  $\uparrow$ ) とし, 正/負それぞれの磁場での  $T_c$  を同時にプロットし, 正/負磁場それぞれの 3 点を最小二乗法で近似した直線の交点をゼロ磁場での  $T_c$  と決定する。
- ⑤  $T_c$  の圧力依存性 4 – (5) ③ から, このときの圧力を決定する。

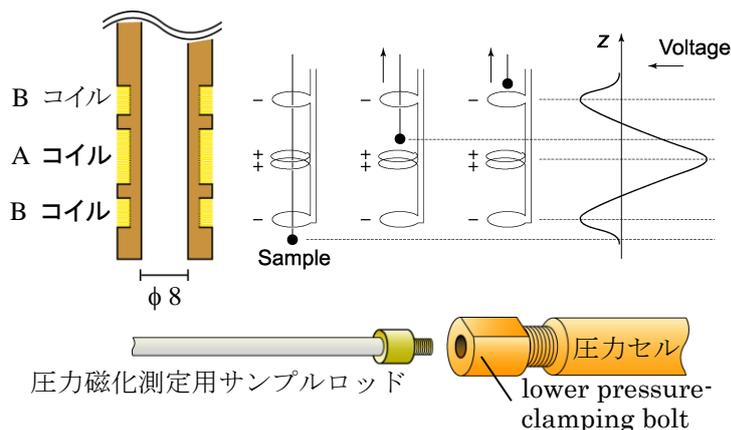


## 7. MPMS を用いた圧力下磁化測定

- (1) MultiVu ソフトウェア上で **Center > DC** を開き, 通常と同じ DC centering を行う。
- (2) Sn マノメータおよび圧力セルのエッジ部との位置関係を考慮し, サンプルの正確な位置を決定し, 通常の DC 測定を開始する。

## 8. パルスマグネットを用いた圧力下磁化測定

- (1) 圧力磁化測定用クライオスタット (圧力磁化 2 号機) と  $\phi 16\text{-Long}$  ガラスデューワーを使用する。このクライオスタットのピックアップコイル部は下図に示すような縦配置型 [B(-)/A(+)/B(-)] となっている。また, キュプロニッケル製のサンプルロッドと圧力セルを接続して使用する。



(2) サンプル中心の決定

① ここでは、実際の測定例 ( $\text{TbB}_4$ ,  $T = 4.2 \text{ K}$ ,  $B // [001]$ ) をもとに述べる。

※MPMS での結果からある程度のサンプル位置を把握しておく。

※パルス強磁場を用いた通常の磁化測定方法の詳細は省略する。

② 充電電圧 3 kV (超強磁場実験室) で

測定すると、右図(A)のような  $dM/dt$

波形が観測される。この図を↓で示した

ピーク位置の  $dM/dt$  をサンプル位置

に対してプロットすると、右図(B)の

ような波形が得られる。この図の↓を

サンプル中心 ( $L_0$ )、bg1 ( $L_1$ ) および

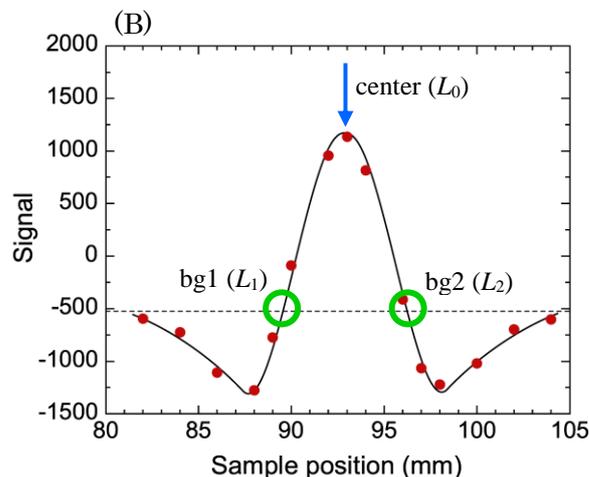
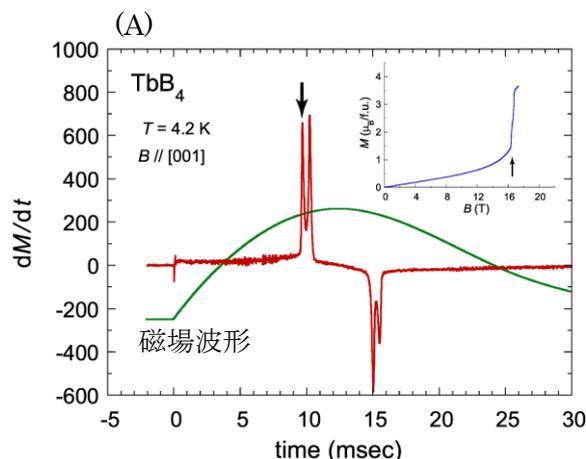
bg2 ( $L_2$ ) をバックグラウンドとし、下式

の計算から測定試料の磁化を算出する。

※実際の測定では、サンプル中心とバック

グラウンド 2 点の計 3 点での測定が 1 セット

となる。



$$\left(\frac{dM}{dt}\right)_{\text{calc}} = \frac{dM(L_0)}{dt} - \frac{\left[\frac{dM(L_1)}{dt} + \frac{dM(L_2)}{dt}\right]}{2}$$

center
background

↓

$$M(B) = \int \left(\frac{dM}{dt}\right)_{\text{calc}} dt$$

9. その他・注意事項

- (1) 確実にクランプができるようになるまで、ピストンシリンダ型圧力セルの取り扱いの習熟に努める。また、圧力セルの各部品に変形がないか常に Check しておく。
- (2) 長時間経過すると圧力セル内の圧力は徐々に低下するので、パルス強磁場を用いた圧力磁化測定を行う場合は、MPMS での圧力較正・磁化測定後、連続して実施したほうがよい。そのことを考慮してマシンタイムの予約をする。
- (3) 一度の圧力発生から、いくつかの圧力点で磁化測定を行う場合は、低い圧力から始めて、ロード長を短くすることで徐々に高い圧力を狙うほうがよい。高い圧力からロード長を長くして圧力を低下させても、圧力が安定するまでに時間がかかる。