

## 高圧，強磁場，低温下での光物性測定

### Spectroscopic experiments under high pressure, high magnetic field, and low temperature

東北大学 金属材料研究所  
 (現) 東京大学 物性研究所  
 松田 康弘 (Yasuhiro H. MATSUDA)  
 東北大学 金属材料研究所  
 黒田 規敬 (Noritaka KURODA)

The combination of a cryobaric apparatus with a high-field magnet allows us to investigate properties of solids under simultaneous conditions of high pressure, high magnetic field and low temperature. The spectroscopic techniques developed by using a diamond anvil cell, optical fibers and a hybrid magnet are briefly reviewed. Some examples of the experiments are also presented.

#### 1. はじめに

固体の電子物性は圧力によって大きく変化しますが、量子力学的な立場から圧力効果を議論するためには、圧力の他に第二、第三の外的因子を加え、その応答を調べるのが有効である。磁場は物質を構成する粒子のエネルギー状態を量子化し、低温下で多彩な量子現象を誘起するため、電子や原子核についての詳細な情報を得ることができる。さらに物質の磁気状態は磁場により制御されるため、低温下で十分な強磁場を用いれば、磁気相転移等の興味深い現象を誘起することもできる。従って、圧力に強磁場、低温を組み合わせた条件下での物性測定は、高圧物性のより深い理解に貢献し、多くの物質について変化に富んだ新しい物性を探ることが出来ると期待できる。

本稿ではわれわれの開発したダイヤモンドアンビルセル (DAC) と光ファイバーを組み合わせた装置のハイブリッドマグネットへの応用例を中心に、高圧，強磁場，低温下での実験装置の紹介を

すると共に、強磁場，低温下で高圧実験を行う際の問題点などを述べる。また、そのような複合極限条件下で半導体やイオン結晶に現れる興味ある現象について紹介する。

#### 2. 高圧，強磁場，低温下での光学測定装置

##### 2.1 DAC 光学クライオスタット

DAC は、可視光領域を含む広い波長領域で透過性がよく、光学実験を行うのに適している。その模式図を Fig. 1 に示す。厚さ 0.2~0.3mm の金

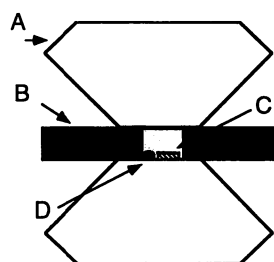


Fig. 1 Diamond anvil cell, A : diamond, B : metal gasket, C : sample, D : ruby

属ガスケット (Inconel 625) に開けた直径 0.3~0.4 mm の穴が試料空間となり、その中に、試料、ルビーの小片 (圧力マーカー)、圧力媒体をいれる。上下のダイヤモンドには先端が直径 0.5~1.0 mm に研磨された物を用い、それらによって試料空間を閉じ、ガスケットを押しつぶすことにより静水圧を発生させる。DAC には、強磁場発生用電磁石のボア径よりもひとまわり小さいことが要請されるため、われわれは直径が 30 mm または 40 mm のもの (清水製作所 MKD30, MK40) を用いている。このようなクランプ式の小型 DAC での平均的な発生可能圧力領域は大気圧~10 GPa (約 10 万気圧) 程度である。

作製した光学クライオスタット<sup>1)</sup>を Fig. 2 に示す。主に発光スペクトル測定用として作製したが、光学的な配置に若干の修正を加えて適正な分光システムを組み合わせればラマン散乱の測定も可能であると思われる。また、透過型の配置に DAC を置き<sup>2)</sup>、ガスケット等に工夫を加えれば吸収スペクトルの測定も可能になる。発光スペクトルを測定するための励起光源には Ar<sup>+</sup> レーザーの波長 514.5 nm の発振線を主に使用し、コア径 100

μm の多成分ガラス光ファイバー (昭和電線 TKCF-100/140) によってクライオスタット内に導く。ガラス光ファイバーのコネクタの型式は SHP4025S であり、クライオスタットの外側でレーザー光集光素子 (シグマ光機製 Σ-77-F) と組み合わせて光を導入する。100 μm というコア径は、最終的に照射される試料の大きさが一辺 200 μm 程度であることから決まる。試料からの発光スペクトルも同様に光ファイバーによって導出され、分光器へと導かれる。ただしこちら側の光ファイバーには信号を余裕を持って検出するために、直径 1000 μm の大口径石英光ファイバー (三菱電線工業 ST1000H-LG) を使い、クライオスタットの出口で直径 1000 μm のバンドル石英ファイバー (三菱電線工業 ST100A/72) とコネクタにより接続している。また、この様な 2 本の光ファイバーを用いる方式の他に、1 本の光ファイバーで光源導入と信号光の取り出しを行う方式も考えられる。1 本の光ファイバーで行う方式は光学系に要する空間を少なくし、単純な光路を組む上で適している。しかし一方で、ダイヤモンドの面や試料面で反射した強いレーザー光を必然的に分光器直前まで導入してしまうため、分光装置に強い光を導入してしまう結果となり、迷光によるゴーストスペクトルの原因となる。分光器の直前で色ガラスフィルターなどを用いれば解決できる場合もあるが、信号が弱い場合には色ガラスフィルターのレーザー光による発光が無視できなくなることもあるため、実験条件に合わせて一本または二本のどちらのファイバーシステムを採用するか考慮すべきである。また、どちらの方式を採用する場合も光ファイバーそのものがレーザー光によって発光する場合や、ある波長域で吸収帯を持っている場合があるためあらかじめよく確かめておくことが肝要である。

東北大学金属材料研究所のハイブリッドマグネット HM2b のボア径は 52 mm であり、専用の金属デュワーと組み合わせて Fig. 2 の DAC 光学クライオスタットを用いれば、最高磁場 27 T、温度 1.4~4.2 K で、10 GPa 程度までの高圧下での発光

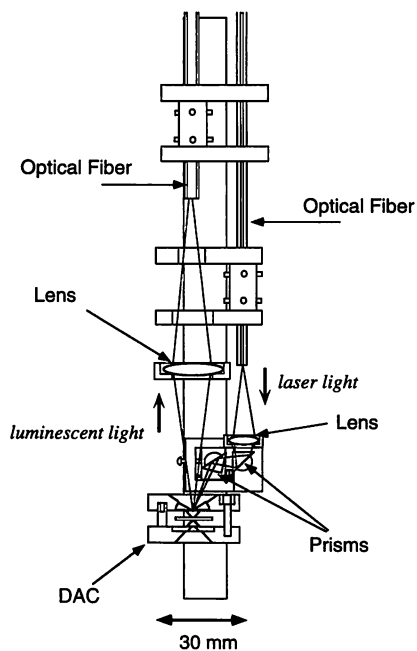


Fig. 2 Arrangement of a miniature DAC and optics

スペクトルの測定が可能となる。液体ヘリウムの屈折率は1.03と空気とほぼ同じであり光学経路にほとんど影響を及ぼさないので直接ヘリウムに浸して測定を行える。ちなみに液体窒素の屈折率は1.20と大きいため、77 Kなどでの測定が必要である場合は、光学セル内をHe ガス等で置換して冷却する必要がある。また、現在、50 mm 程度のボア径をもつ20 T級の超伝導マグネットも市販されているため、そのようなマグネットを利用することも可能である。

## 2.2 圧力校正と圧力媒体

圧力校正はルビーのR<sub>1</sub> 発光線の波長シフトをモニターすればよい。10 GPa程度までの圧力では波長は圧力によってほとんど直線的に変化することが知られており、極低温から数百度の高温において圧力係数は2.74 GPa/nm で一定である<sup>3)</sup>。0.1 GPa程度の精度で圧力をモニターしたい場合は、波長分解能の高い分光システムが必要となるが、その際、波長スキャン方式では波長の再現性が悪い場合があるため、一画素あたりの波長が0.03 nm以下程度の逆分散を持つCCDマルチチャンネル分光システム等がより適している。

クランプ式の圧力セルの場合は室温で圧力を発生させ、ネジなどでその圧力を保持し、低温下で使用する。その際、低温での圧力が室温での値とどの程度一致しているかが良く問題になる。圧力セルと圧力媒体、試料などのそれぞれについて低温にした時の体積収縮率が異なるために、一般に低温下で圧力の値は室温での値から変化してしまう。クランプ式DACの場合にアルコールなどを圧力媒体に用いた時は、5~6 GPa以上程度の圧力では室温での値から余り変化しないようであるが、1~2 GPa以下程度では大きく変化する場合が多いため注意が必要である。また、圧力の値と共に低温でよく問題となることの一つに静水圧性がある。圧力媒体として一般によく用いられるものにフロリナートや、メタノールとエタノールの4:1混合液があるが、これらは室温でそれぞれ3 GPaおよび10 GPa程度まで液体であり、良好な

Table 1 Specific parameters of pressure transmitting mediums

媒体	融点 (K)	沸点 (K)	凝固圧 (室温) (GPa)	静水圧範囲 (GPa)
CH <sub>3</sub> OH-EtOH (4:1)			10.4	> 20
He	0.9	4.2	11.8	> 60
Ne	24.5	27.0	4.7	16
Ar	83.9	87.2	1.2	9
Xe	161.2	165.0		30
H <sub>2</sub>	14.0	20.3	5.7	> 60
N <sub>2</sub>	63.3	77.3	2.4	13

静水圧性を示す。それ以上の圧力では媒体は個化するが、凝固圧以下で圧力をクランプした状態であれば、低温にした場合も静水圧性はあまり悪化しない。しかしながら媒体が固化した状態で加圧した場合は静水圧性が著しく低下するため、10 GPa以上の超高圧下での実験や、低温で圧力可変の装置を用いた場合に、良い静水圧性を得るためには圧力媒体に工夫が必要である。静水圧性を向上させるためにはヘリウム、アルゴン、キセノン等の希ガスを液化させ、圧力媒体として用いると良いことが知られている。Table 1に各種の圧力媒体の諸定数を掲げる。なかでも液化ヘリウムは最も適しており、実際に低温下で圧力可変の装置などではヘリウムを圧力媒体として用いた装置も多い。しかしながら、液化ヘリウムは圧縮率が非常に大きく、また、固化する際の体積収縮率も大きいため、圧媒体として用いて超高圧を発生させるには高度の技術を要するようである。また、ネオンなども若干沸点(融点)が低く、取り扱いが難しい。アルゴン、キセノンは液体窒素を用いれば液化が容易であるが、キセノンは少し高価であるため頻繁な実験には適さないと思われる。アルゴンの沸点(融点)が液体窒素温度の77 Kに近いことは、液化の際に特別な温度調整の機構を設けなくてもうまく液化できる可能性が高く、簡便な方法でDACに封入することが出来る。Fig. 3はわれわれがGrimsditchら<sup>5)</sup>の方式を参考にして製作した装置<sup>6)</sup>で、液体窒素を用いて液化させたアル

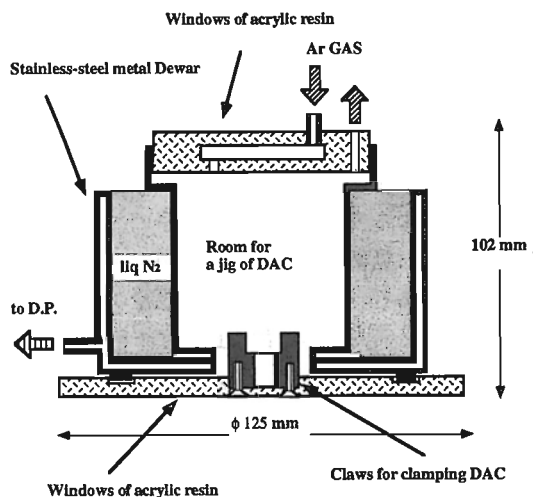


Fig. 3 Schematic diagram of an apparatus to liquefy argon in a clamp-type diamond anvil cell

ゴンを容易にDACに封入できる。ただし、アルゴンを媒体に用いた場合、室温での凝固圧である1.2 GPa以下でクランプして低温に下げると、圧力がほとんど抜けてしまう。これはアルゴンが固化する際の体積収縮率が大きいためであると思われる。1.2 GPa以上の圧力でクランプした場合は、大幅に圧力が抜けてしまうことはなく、むしろ室温での圧力の値からのずれはアルコール等の場合よりも小さいようである。

### 2.3 他の測定装置

圧力を強磁場と組み合わせる際、極限的な高圧力がDACによって発生できるとすれば、極限的な強磁場はパルスマグネットによって発生される。定常磁場では現在30 T程度が限界であるのに対し、破壊的な方式によれば100~1000 Tの超強磁場発生も可能である。しかし残念ながらDACとパルスマグネットの相性は非常に悪い。金属ガスケットに、パルス磁場に誘起された渦電流が流れ、試料の温度上昇が避けられないためである。非破壊パルスマグネットは現在最高60~80Tの磁場発生が可能であるが、内田ら<sup>7)</sup>はパルス幅10 ms, 最高50 Tまでのパルス磁場下でDACを用いた場合の試料の温度上昇は、4.2 Kでの測定時に約20 K程度であると見積もっている。これらの問

題を解決するには試料回りに全く金属を用いない、テフロンランプセル等を用いれば良い<sup>7)</sup>。このようなセルの場合、到達圧力は1~2 GPa程度であるが、半導体や有機結晶のように比較的柔らかい物質を対象とする実験には有効である。

一方、可視領域だけではなく、赤外、遠赤外領域での測定は、高圧下でサイクロトロン共鳴やESRについて調べることができ、興味深い。最近 Jiangら<sup>8)</sup>は遠赤外光による透過測定が可能な装置<sup>9)</sup>によりGaAsのサイクロトロン共鳴の圧力依存性について報告している。彼らの装置は、磁場0~9 T, 温度2~300 K, 圧力0~15 GPaで測定可能であり、ベローズを用いたヘリウムガスによる加圧方式を採用している。このような装置の場合、圧力発生装置内に遠赤外用の検出素子も組み込まれており、かなり複雑な構成となっている。そのため20 T以上の磁場との組み合わせにはさらに改良が必要かもしれないが、他の様々な装置との組み合わせが可能となり、装置の外径は約30 mmという大きさに押さえられている。

## 3. 興味ある現象

### 3.1 アレキサンドライト

アレキサンドライトはクリソベリル ( $Al_2BeO_4$ ) の  $Al^{3+}$  を  $Cr^{3+}$  で置換ドーブした物質であり、 $Cr^{3+}$  イオンを発光中心としたR線と呼ばれるルビーと同様の強い発光線を観測することができる。ただし、 $Cr^{3+}$  を8面体的に囲む ( $CrO_6$ )<sup>9-</sup> の局所的な対称性によって励起状態のスピンの性格は大気圧下でハイゼンベルク型である。Fig. 4(a), (b) はそれぞれ大気圧, 5.1 GPaにおけるアレキサンドライトの発光スペクトルの磁場による変化である。強磁場中でR<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>線の全てのゼーマン分裂が観測されており、分裂の様子は圧力によって著しく変化している。これらの発光ピーク的光子エネルギーの値を調べることによって、結晶場の各対称性成分の大きさが圧力によってどの様に変化していくかが解析できる。その結果、大気圧下でハイゼンベルク型であったスピンの性格が、圧力下

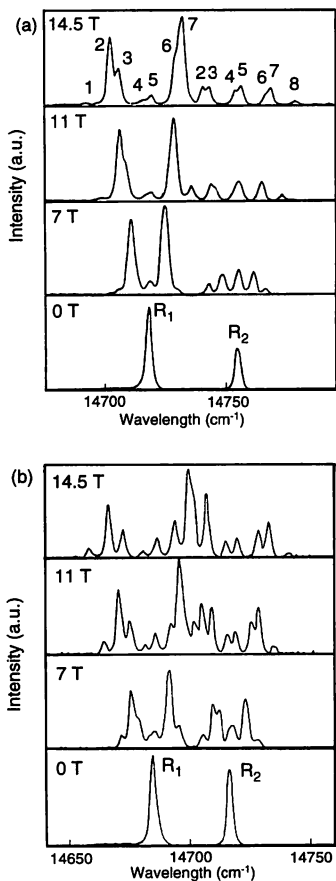


Fig. 4 The magneto-luminescence spectra of the R-lines in alexandrite at atmospheric pressure(a) and 5.1 GPa (b) at 77 K

では斜方歪みの減少に伴ってイジング型に変わって行くという珍しい現象が明らかになった。またこのとき強磁場を三重回転軸に垂直な方向に加えると結晶場と磁場との競合による一種のパッシュェンバック効果を引き起こすことができる<sup>2)10)11)</sup>。

### 3.2 希薄磁性半導体

磁性イオンをII-VIまたはIII-V族半導体の陽イオンサイトに数~数十%置換した物質を希薄磁性半導体と呼ぶ。局在した磁性イオンのd電子と結晶全体に広がったバンド電子がスピンを通して強く結合し、その結合の強さはsp-d交換相互作用によって決められる。中でももっとも良く研究されているのはCdTeやCdSeを母体としたMn系の希

薄磁性半導体であり、 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ や $Cd_{1-x}Mn_xSe$ が代表的である。これらの物質の半導体としての性質は母体の結晶と良く似ているが、磁場中ではsp-d交換相互作用によって交換磁場が誘起されるため、電子状態は大きく変化する。例えばバンド間遷移によって生成された励起子のスピンゼーマン分裂から見積もられる有効g値が100近くになることもある。従って磁気光吸収やファラデー回転などは、通常の半導体に比べて1桁から2桁程度も大きな変化を示す。最近ではスピンの性質を電子デバイスの動作に積極的に取り入れようとする試みが盛んに行われており、希薄磁性半導体に関する興味も基礎から応用を含め高まっている。希薄磁性半導体の磁気光学効果の大きさを主に決定しているのはsp-d交換相互作用定数であることから、交換相互作用の機構に関して十分な理解を得ることがデバイス等への応用の際に重要となる。Fig. 5は $Cd_{0.95}Mn_{0.05}Se$ の大気圧と1.2 GPaでの励起子の発光スペクトルの磁場依存性を示している。1.2 GPaでは発光線のエネルギー位置が大気圧での値に比べ高エネルギー側にシフトしているが、これは圧力によってバンドギャップが広がったためである。磁場と共にスペクトルは低磁場側にシフトするがこのシフト量が交換磁場の大小

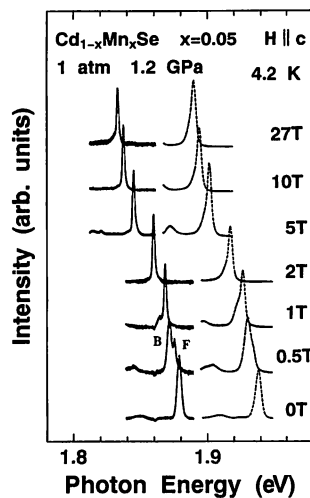


Fig. 5 Magneto-photoluminescence spectra due to A-exciton in  $Cd_{0.95}Mn_{0.05}Se$  at atmospheric pressure and 1.2 GPa

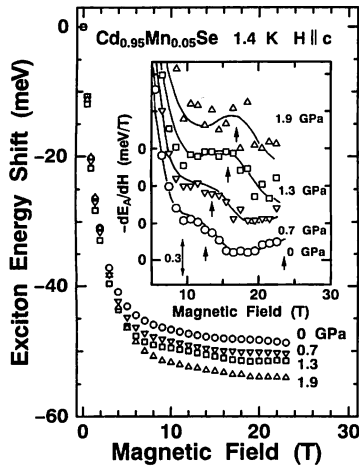


Fig. 6 Energy shift of the free exciton line in  $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}$  induced by the external magnetic field under various pressures at 1.4 K. The inset shows the derivative of the exciton energy with respect to magnetic field

きさに比例する。Fig. 6 は各圧力について励起子発光線のゼロ磁場からのシフト量を磁場についてプロットした図である。挿入図はシフト量を磁場について微分した値をプロットしている。圧力と共にシフト量が増加していることがわかり、これは  $sp-d$  交換相互作用定数の大きさが圧力と共に増大していることを示している<sup>12)</sup>。また高磁場でシフト量の磁場変化に階段状の変化が見られている。交換磁場の増加は試料の磁化にも比例しているため、これは Mn-Mn ペアクラスターのステップ状の磁化過程を反映した変化であると考えられる。Fig. 6 の挿入図に示したように微分をとればステップの生じる磁場の値が明瞭になる。大気圧でのそれらの磁場の値は約 13 T, 24 T であり、過去に得られている値と良く一致する。ステップの生じる磁場の値は Mn-Mn ペアの反強磁性的な  $d-d$  交換相互作用の強さを反映しているが、圧力と共にそれらの磁場の値が高磁場側に移動していることから、 $sp-d$  交換相互作用のみならず  $d-d$  交換相互作用も圧力によって増大していることがわかる。<sup>13)</sup> このような  $sp-d$ ,  $d-d$  交換相互作用の圧力依存性はこの測定結果から、はじめて実験的に明らかになった事柄である。また、測定結果を定量

的に解析することによって、 $p-d$  軌道混成の強さを表す  $p-d$  移動積分が圧力とともに増大するのに対し、 $\text{Mn}^{2+}$  の  $d^5$  軌道の on-site クーロン反発エネルギーが圧力によって減少することが明らかになった<sup>13)</sup>。これらの事柄は、広く物性物理一般において問題となる電子相関についての理解を深めるのに有用な情報となりうると共に、交換相互作用の大きさを量子構造などを作製することでコントロールしようとする場合に考慮されるべき重要な知見であると考えられる。

### 3.3 半導体量子構造

最近では半導体結晶成長技術の飛躍的な発展により、さまざまな物質の組み合わせで半導体量子構造の作成が可能である。量子閉じこめ効果等によって、このような系の電子状態はバルク結晶とは大幅に異なり、量子構造の形状や、組み合わせる物質群の電子帯構造や格子定数の相違などによって決定される。従って、一般に半導体量子構造の電子状態は圧力により大きく変化すると期待できる。GaAs/AlGaAs 短周期超格子では、圧力によって  $\Gamma-X$  交差がおこり、空間的な直接遷移型から空間的な間接遷移型への転移 (Type I-Type II 転移) がおこる。このとき同時に波数空間的にも直接型から間接型に変化している。この系では磁場によっても Type I-Type II 転移が起こるが<sup>14)</sup>、圧力誘起の転移とは電子状態の変化の様子がかなり異なる。高圧と強磁場を組み合わせれば、両者による転移機構を共存させた状態で測定を行うことが可能となり、転移機構についての詳しい知見を得ることができる。<sup>14)</sup> また Zhou ら<sup>15)</sup> は、GaAs/AlGaAs 多重量子井戸において、井戸内に閉じこめられているキャリアー数が、圧力によって大きく変化することに起因した発光スペクトルの変化を観測している。井戸内のキャリア数の減少ともなって、発光線のピークエネルギーの磁場依存性が、ランダウ準位間遷移的なものから磁場中励起子的なものに移り変わり、また、その際にランダウ準位間遷移から見積もられる電子の有効質量の圧力依存性が、一電子近似で

予想される値よりも3~4倍大きいことなどの興味深い事柄を見出している。

#### 4. おわりに

ここで紹介したように、圧力によって物質の性質をさまざまに変化させ、その磁場応答について調べることは、圧力の物質に及ぼす影響をミクロな視点から眺めることを可能にするとともに、すでに大気圧下で性質の良くわかっている物質についてさえも新しい物理の発見を期待することができる。また、光学的な手法のみならず、本稿では紹介しきれなかった、電気伝導や磁化測定を高圧、強磁場下で測定するための実験技術も飛躍的に高まり、様々な成果をあげつつあるようである。しかしながら、高圧、強磁場、低温下ではじめて現れる真に新しい物理現象の発見はまだ大変少ない。これは今後さらなる実験技術の発展と、測定物質の広範囲化によって達成されるべき目標であり、多くの研究者のこの分野への参入を期待したいと思う。

#### 参考文献

- 1) Y. Matsuda, N. Kuroda and Y. Nishina, "High-Field, High-Pressure, and Low-Temperature Magneto-optical Apparatus using a Diamond Anvil Cell", *Rev. Sci. Instrum.* 63/12 (1992) 5764~5766.
- 2) 黒田規敬, "超高圧・強磁場・低温における磁気光学測定—アレキサンドライトの磁気光物性への応用—", *固体物理*, 25/12 (1990) 961~968.
- 3) R. A. Noack and W. B. Holzapfel, "Calibration of the Ruby-Pressure-Scale at Low Temperatures", *High Pressure Science and Technology*, Plenum (1979) 748~753.
- 4) H. Iwasaki, S. Sueno and O. Shimomura, "New Modification of the High-Temperature X-Ray Diamond-Anvil Press and Accurate Method of Pressure-Temperature Determination", *X-Ray Instrumentation for the Photon Factory, Dynamic Analysis of Micro Structures in Matter*, KTK Scientific (1986) 283~298.
- 5) M. Grimsditch, P. Loubeyre, and A. Polian, "Brillouin Scattering and Three Body Forces in Argon at High pressures", *Phys. Rev. B* 32/10 (1986) 7172~7200.
- 6) 松田康弘, 黒田規敬 "クランプ式DACのための簡易Ar液化装置", *高圧力の科学と技術*, 4/4 (1995) 322~323.
- 7) 内田和人, 国松 洋, 三浦 登, "パルス強磁場下における光学測定用高圧クランプセルの開発", *固体物理*, 32/2 (1997) 89~96.
- 8) Z. X. Jiang, R. J. Chen, J. G. Tischler, B. A. Weinstein and B. D. McCombe, "Pressure Dependence of the Electron Effective Mass in GaAs up to the 1s ( $\Gamma$ ) - 1s (X) Crossover", *phys. stat. sol. (b)* 198/1 (1996) 41~47.
- 9) R. J. Chen, and B. A. Weinstein, "New Diamond Anvil Cell Design for Far Infrared Magnetospectroscopy Featuring *in situ* Cryogenic Pressure Tuning", *Rev. Sci. Instrum.* 67/8 (1996) 2883~2889.
- 10) N. Kuroda, Y. Oeda, G. Kido, M. Takeda, Y. Nishina and Y. Nakagawa "Magneto-Absorption and Luminescence of R-Lines in Alexandrite under High Pressures", *High Pressure Research* 2 (1989) 283~298.
- 11) N. Kuroda, H. Kanda, G. Kido, M. Takeda, Y. Nishina and Y. Nakagawa "Pressure-Induced Paschen Back Effect of R-Lines in Alexandrite under High Magnetic Field", *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 Part 2/6A (1992) L700~L702.
- 12) Y. Matsuda and N. Kuroda, "High-Pressure Effects on High-Field Magnetophotoluminescence in  $Cd_{1-x}Mn_xSe$  ( $M = Mn, Co$ )", *Phys. Rev. B* 53/8 (1996) 4471~4478.
- 13) N. Kuroda and Y. Matsuda, "Pressure Dependence of Hole-Mn and Mn-Mn Exchange Interactions in  $Cd_{0.95}Mn_{0.05}Se$ ", *Phys. Rev. Lett.* 77/6 (1996) 1111~1114.
- 14) N. Miura, Y. Shimamoto, Y. Imanaka, H. Arimoto, H. Nojiri, H. Kunimatsu, K. Uchida, T. Fukuda, K. Yamanaka, H. Momose, N. Mori and C. Hamaguchi, "Low-Dimensional System in Ultra-High Magnetic Fields: Magnetic-Field-Induced Type I to Type II Transitions in Short-Period Semiconductor Superlattices" *Semicond. Sci. Technol.* 11 (1996) 1586~1590.
- 15) W. Zhou, C. H. Perry and J. M. Worlock, "High-Pressure Magneto-Optical Studies of Two Dimensional-Electron and Exciton Transitions in  $GaAs-Al_xGa_{1-x}As$  Quantum-Well Heterostructures" *Phys. Rev. B* 42/15 (1990) 9657~9663.