

## 技術ノート「一軸性ひずみ下での低温物性測定」

### The Low Temperature Physical Property Measurement under the Uniaxial Strain

前里光彦

京都大学大学院理学研究科

Mitsuhiko Maesato

Graduate School of Science, Kyoto University,

#### 1. はじめに

固体電子物性、とくに多彩な電子状態を示す興味深い電子系を理解するためには、その結晶構造や電子構造と電子状態との関係を詳細に調べることが重要であることは言うまでもない。しかしながら、物質の結晶構造を自由に制御することは一般に非常に難しい事である。物質構造を物理的に制御する方法としてよく行われているのは、静水圧を印加する方法である。しかし、この方法では構造の異方性を意図通りに制御する事は出来ない。異方性を制御する方法としてよく知られているのは一軸性応力を加える方法である。ほとんどの物質は一軸性の応力を印加されると、応力方向へ縮むと同時にそれと垂直方向へ膨らむ。後者はいわゆるポアソン効果である。一軸性応力の方法は、応力方向の格子定数とそれに垂直方向への格子定数の比が物性を支配している場合には、有効な手段である。しかし、そのような単純な場合以外には、ポアソン効果のせいで、どの格子定数の変化が物性変化に本質的な影響を与えているのか分かりにくくなる。もし、任意の一方にのみ格子を变形させる事が出来れば、電子物性の詳細な研究にとって非常に有効であろう。このような動機から、我々は一軸性ひずみを加える方法の開発に取り組んだ。本稿では、分子性導体のように柔らかい弾性特性をもつ物質に一軸性ひずみを加えて電気伝導度測定を行う方法 [1, 2] について紹介する。

#### 2. 一軸性ひずみ発生の原理と方法

上述のように、試料に対し一軸性応力を印加すると、応力と垂直方向への膨らみ(ポアソン効果)が生じる。よって、試料に生じるひずみを一軸性にするためには、このポアソン効果を抑制する必要がある。そこで我々が考案したのは、試料をエポキシ樹脂のような固体の圧力媒体に埋め込み、それが横に膨らまないように樹脂全体を硬いシリンダーの中に入れて加圧するという方法である。この方法では樹脂には明らかに一軸性のひずみが発生する。試料にも同様の一軸性ひずみが発生するためには、圧力媒体の弾性特性が試料のそれと良く似たものであることが重要である。我々は圧力媒体としてスタイヤストというエポキシ樹脂あるいは凍結固化したオイルを用いる方法を開発した。前者を「エポキシ法」、後者を「固化オイル法」と呼んでいる。これらの方法では試料を加工する必要がないため、任意の方向にひずみを加える事が容易に出来る。また、圧力媒体が試料を保護してくれるため、分子性導体のように柔らかい試料も破壊する事なく、かなりの高圧を加えることが出来る。

## 2-1 エポキシ法

ここでは、圧力媒体としてエポキシ樹脂を使う方法の詳細について説明する。まず、真鍮製の円柱型プラグにフィードスルーから銅線を通したものを用意し、銅線の先に結晶試料をとりつける（図 1 (a)）。電極としては、15～20 μm の金線をカーボンペーストで取り付けており、この金線で試料は支えられる。その後、ワニスやエナメルで電極をつけた試料を薄くコーティングする。これは、直接スタイキャストと接触することによって試料表面や電極部分が劣化するのを防ぐためである。コーティングが終わった段階で、結晶試料の配向を決めておく必要がある。次に、この試料を取り付けたプラグをシリンダーと同じ内径をもつ円筒状の鋳型にいれ、試料を包むようにエポキシ樹脂を流し込む（図 1 (a)）。エポキシ樹脂としては、スタイキャスト 1266 を使用した。スタイキャストは使用前に軽く脱気して気泡を取り除いてから使用し、常温で硬化させている。また、鋳型はテフロンやジュラコン（金属に似た特性を持ち柔軟性をもつアセタール樹脂）などを加工して作った。後者のほうが、工作しやすく便利である。スタイキャストが硬化後に円筒状に成型されたエポキシ・試料を取り出して、ピストンと接触するエポキシの上端面を平らに整形する。スタイキャスト 1266 は透明なので、試料の配向のチェックは容易に出来る。最後に、このエポキシ・試料を BeCu 製ピストンシリンダー型圧力セルに入れてピストンを加圧する（図 1 (b)）。この方法の最大の利点は、比較的容易に出来るという事である。また、加圧後にピストンをバックアップネジでクランプする事で、加圧装置と切り離して測定出来るので、例えば低温磁場中で圧力セルを自由に回転させる事なども可能である。しかし、一度埋め込んだ試料を取り出して再利用する事が出来ないという欠点もある。

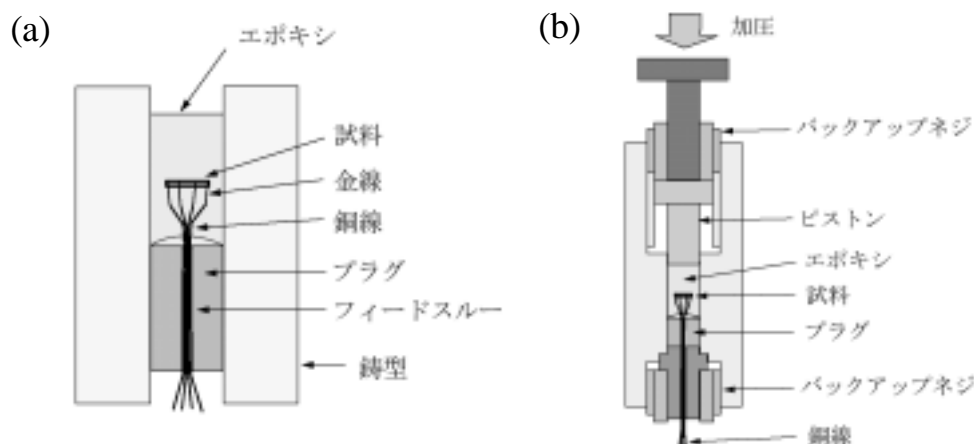


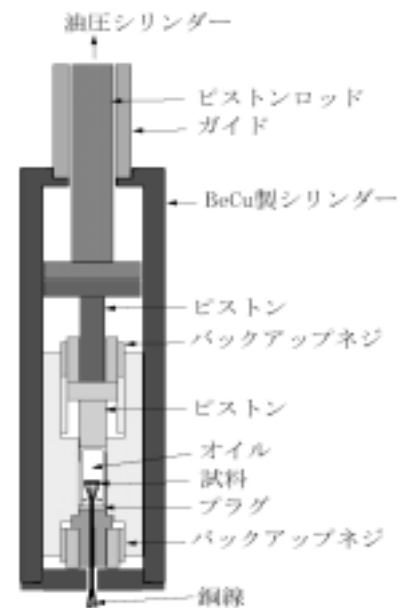
図 1 (a) 電極のついた試料をエポキシ中に埋め込む様子。円筒状の鋳型に試料を取り付けたプラグを入れ、上からエポキシを流し込む。(b) BeCu 製ピストンシリンダー型圧力セルにエポキシ・試料を入れて一軸性ひずみを加える様子。

## 2-2 固化オイル法

この方法には通常の静水圧実験で使用する圧力セルをそのまま使用する。通常の使用法と異なるのは、圧力媒体であるオイルが凍結固化する低温で圧力セルを加圧するという点だけである。圧力媒体が液体であれば静水圧が発生するが、固化してしまえば一軸性ひずみが生じるというわけである。この方法では、圧力セルを低温で加圧する装置が必要となる。我々は、図 2 のような低温加圧装置を作

製した。装置上部には小型の複動式油圧シリンダーが取り付けられており、油圧ポンプから油圧を加える事によって、ピストンロッドを上下に稼動できるようになっている。試料が入っている小型圧力セルは装置下部のBeCu製シリンダー内にセットされる。小型圧力セルの内径は3.2 mmで油圧シリンダーの内径は32 mmのものを使用しているため、油圧シリンダーに加えた圧力の100倍の圧力が圧力セル内の試料に加えられる。我々は、外径10.5 mmのステンレス製ガイドと直径7 mmのステンレス製のピストンロッドを使用した。試料への圧力は約10 kbar程度まで印加可能である。また、この装置をトップロード型の<sup>3</sup>He冷凍機に入れて使用することで、約0.5 Kの低温まで実験することが出来た。ちなみに、我々が使用したDEMNUMというオイルは約100 K以下では固化しているため、それより十分低温で圧力を加えている。

図2 低温加圧装置の概要図。BeCu製シリンダー内に小型圧力セル（外径12 mm、内径3.2 mm）を収納し、この部分を低温に下げる。装置上部にある油圧シリンダーからの力をピストンロッドで試料に伝えている。圧力媒体は、オイル以外にもエポキシなども使用できる。



### 3. 実験結果

まず、実際に一軸性のひずみが生じる事をひずみゲージを使って確認した[1, 2]。試料の代わりにひずみゲージを埋め込んで、外部から印加した圧力に対するゲージの抵抗変化を測定した。抵抗変化  $R/R$  とゲージのひずみ  $\varepsilon$  ( $= L/L$ ) との関係は、

$R/R = \varepsilon K$  であり、 $K$ はゲージファクターと言われるゲージ固有の定数である。我々が使用したひずみゲージ（共和電業製のKFL-02-120-C1-16またはKFEL-2-120-C1）の場合、通常の使用法（被測定物に貼り付ける方法）だと  $K = 2$  である。我々は通常と異なる使用方法をしているため、 $K$ の正確な値は分からないが、 $K$ は1から2の間であると考えられる。固化オイル法での結果を図3に示す。室温の静水圧下では、ひずみゲージの抵抗変化はゲージの向きに依らない。それとは対照的に4 Kの低温では、ひずみゲージの向きを外部からの圧力と平行方向に置いた場合、抵抗は大きく減少するが、ゲージを圧力方向と垂直方向にセットすると抵抗はほとんど変化しない。これは、圧力方向と平行方向には大きなひずみが生じているが、圧力方向と垂直方向へのひずみは小さいという事を意味している。これらの結果から、

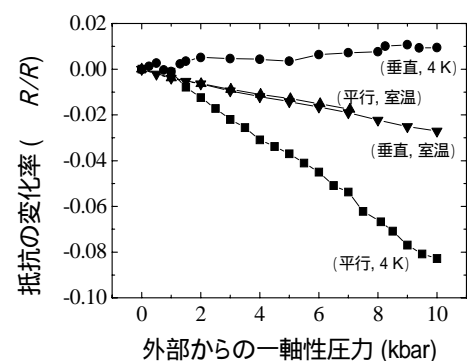


図3 外部から加えた一軸性圧力に対するひずみゲージの抵抗変化。平行および垂直とは、外部からの圧力の方向に対するゲージの向きを表している。圧力媒体はDEMNUM。

実際にひずみが一軸性であることが確認できた。

我々はこの一軸性ひずみの方法を使って、 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MHg(SCN)<sub>4</sub> [M=K, NH<sub>4</sub>]という有機伝導体の物性制御を試みた[3]。この物質は、BEDT-TTF という分子の作る二次元伝導層と陰イオンの作る絶縁層が交互に積層した構造をしている。両塩は結晶構造がほぼ等しいにもかかわらず、低温の電子状態が全く異なっており、K 塩は約 8 K 以下で一次元フェルミ面部分のネスティング不安定性によって密度波状態[4]となり、一方 NH<sub>4</sub> 塩は約 1 K 以下で超伝導状態になる。この物性の違いの起因を調べるために、固化オイル法を用いて一軸性ひずみ下での電気伝導度測定を行った。常圧下で超伝導となる NH<sub>4</sub> 塩の場合、伝導面内の *c* 軸方向へ一軸性ひずみを加えると転

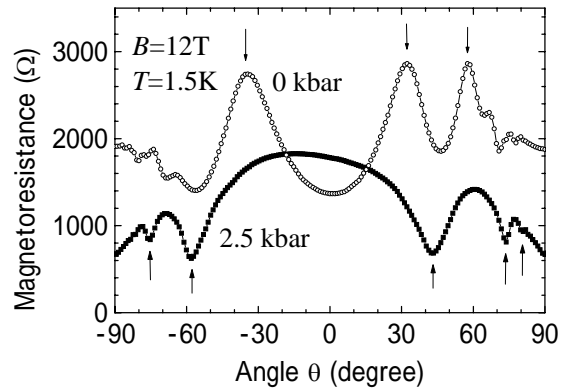


図 4 常圧および *a* 軸ひずみ (2.5 kbar) 下における  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>Hg(SCN)<sub>4</sub> の磁気抵抗の磁場角度依存性。磁場は伝導面に垂直方向 ( $\theta=0$ ) から *a* 軸方向へ回転している。矢印は、特徴的なピーク (常圧) およびディップ (2.5 kbar) の位置を示している。

移温度が 6 K まで上昇し、その後下降する振る舞いが観測された。次に、伝導面内の *a* 軸方向へ一軸性ひずみを加えると、今度は超伝導が単調に抑制されたあと、K 塩と同様の密度波相が約 10 K 以下で出現した。これがフェルミ面のネスティング不安定性に起因したものである事は、エポキシ法によって低温磁場で磁気抵抗の磁場角度依存性を測定する事によって明らかになった。その結果を図 4 に示す。一軸性ひずみ下でも明瞭な角度依存磁気抵抗振動が観測されており、フェルミ面の再構成によって振動のパターンが劇的に変化している事が分かる。より詳しい解析は文献[3]に述べている。*a* 軸方向へさらに大きなひずみを加えると密度波相は抑制され、ノーマルな金属相が出現した。これらの結果は、伝導面内の格子定数の比 *c/a* が電子物性を支配する重要なパラメーターであることを示している。また、K 塩における一軸性ひずみ下での伝導度測定も同様に行い、その電子状態の変化も *c/a* をパラメーターとする相図によく当てはまる事が分かった (図 5)。

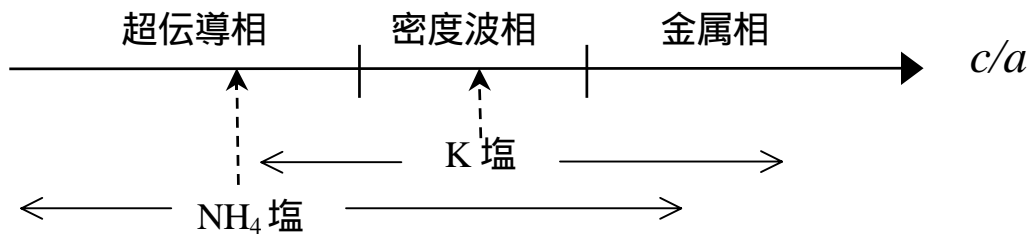


図 5  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MHg(SCN)<sub>4</sub> [M=K, NH<sub>4</sub>]の統一相図。K 塩および NH<sub>4</sub>-塩は常圧下では点線の矢印で示す位置にあり、一軸性ひずみにより左右の矢印の方向へ電子状態が変化する。

このように電子状態がひずみを加える方向によって劇的に変化する事が分かった。では、試料の結晶格子には実際に一軸性ひずみが生じているのであろうか？それを調べるために、一軸性ひずみ下での X 線結晶構造が鹿児島、近藤らによって行われた[5]。図 6 に室温でエポキシ法により、一軸性ひず

みを加えた時の格子定数の変化を示す。圧力を加える方向に若干依存するものの、ひずみがよい一軸性をもっている事が分かる。なお、電子物性との関係などの詳細については文献[5]を参照されたい。

#### 4. まとめと今後の展望

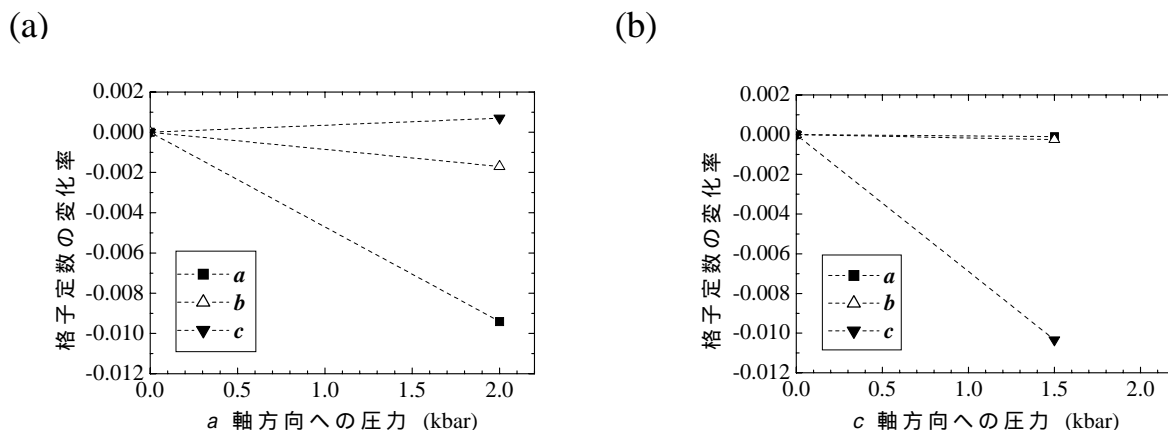


図6 エポキシ法を用いて室温で $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$ のa軸方向(a)およびc軸方向(b)に一軸性ひずみを加えた時の格子定数の変化率。

以上では、分子性導体に対して一軸性ひずみ下での電気伝導度測定を行う方法について紹介した。一軸性ひずみ法は、電子物性の変化と格子定数の変化との関係を明瞭に出来るため、電子物性の精密な研究に役に立つばかりでなく、新規な電子状態を発見するのにも有効な手段であるといえる。特にエポキシ法は比較的簡単に行うことが出来るという利点をもっており、実際に他のいくつかのグループでもすでにこの方法を用いた物性測定が行われている。今後の課題としては、電気伝導度測定以外のいろいろな物性測定方法の開発という事があげられる。最近では SQUID 磁束計に入れる事の出来るクランプ式圧力セルが市販されており、それを用いて一軸性ひずみ下での磁化率測定を行うことも可能となっている。しかし、バックグラウンドの影響が大きいため、それを減らす工夫をしていく必要がある。また、NMR や低周波 ESR などの測定も可能であろうし、光学測定も圧力セルのシリンダーやピストンを工夫すれば、一部の波長領域では可能であろう。また、試料と弾性特性の近い圧力媒体を選択することによって、一軸性ひずみの方法は分子性導体以外のいろいろな物質にも適用できるであろう。

最後に、ここで紹介した一軸性ひずみ法の開発は、筆者が東京大学大学院在学中に鹿児島誠一教授のご指導の下で行ったものです。共同研究者である同教授および近藤隆祐助手に感謝致します。

#### 参考文献

- [1] M. Maesato, Y. Kaga, R. Kondo, S. Kagoshima, Rev. Sci. Instrum. **71** (2000) 176.
- [2] 鹿児島誠一, 前里光彦, 加賀保行, 近藤隆祐, 日本物理学会誌 第 54 巻 第 12 号 (1999) 969.
- [3] M. Maesato, Y. Kaga, R. Kondo, S. Kagoshima, Phys. Rev. B **64** (2001) 155104.
- [4] 電荷密度波かスピン密度波かは長い間謎であったが、X 線散漫散乱実験で超格子が観測されたと

いう報告が最近あったため、前者である可能性が高い。P. Foury-Leylekian, S. Ravy, J.-P. Pouget, H. Müller, Synth. Met. **137** (2003) 1271.

[5] R. Kondo, S. Kagoshima, M. Maesato, Phys. Rev. B **67** (2003) 134519.