

定荷重方式による 4 万気圧下核磁気共鳴法の開発

Development of NMR Measurement with Steady-Load Pressurizing Equipment

up to 4GPa

藤原直樹, 久田旭彦, 高橋輝雄

京都大学大学院人間・環境学研究科

Naoki Fujiwara, Akihiko Hisada, Teruo Takahashi

Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University

The NMR probe with steady-load pressurizing equipment was developed. The precise pressure control becomes possible by using the probe even at low temperatures. Pressure was monitored by ^{63}Cu NQR in Cu_2O and ruby fluorescence. The NiCrAl pressure cell attached with this probe was found to be reusable even after several pressurizing trials up to 4GPa.

1. 開発の動機

近年, 強相関電子系において圧力の果たす役割が大きくなっている. 従来強相関電子系においては, 金属絶縁体転移する物質は幾つか知られており, 金属絶縁体転移近傍での電子系の振る舞いに大きな関心が寄せられてきた. 近年では, 遷移金属酸化物, 希土類化合物, 低次元系有機伝導体といった物質群に関係なく圧力誘起超伝導体が幾つも発見され, 物理パラメーターとしての圧力の重要性がますます高まっている. 圧力誘起超伝導体の例としてスピン梯子銅酸化物, $\text{Sr}_x\text{Ca}_{14-x}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ [1], β ブロンズ AV_6O_{15} ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$) [2], 有機伝導体では, $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ [3], $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ [4]等の Bechgaard 塩, 重い電子系では CeCu_2Si_2 [5] や UGe_2 [6]等が知られている. スピン梯子銅酸化物, $\text{Sr}_x\text{Ca}_{14-x}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ は, 銅と酸素からなる梯子平面と一次元鎖平面が重なり合い積層構造を作っている. Ca を添加すると一次元鎖から梯子へホールが供給されることが光学伝導度から知られている. $\text{Ca} < 12$ のホールが少ない領域では電荷密度波(CDW)が存在し, $\text{Ca} > 12$ のホール濃度が高い領域では消滅することが, 抵抗や誘電率の測定から知られている. 超伝導は図 1 に示したように Ca 濃度が高い領域で 3GPa 以上の圧力をかけることで現れる [7]. 他の酸化物では, 最近 β ブロンズ AV_6O_{15} ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$)において 6 万気圧以上の圧力下で超伝導が発見された [8]. この超伝導相は電荷秩序相と隣接ないし共存していると報告されている. この物質は電荷の保存からバナジウム 6 サイトのうち 1 サイト分だけ 4 価で電子スピンを有する電子濃度の希薄な系であるにもかかわらず, 電子相関が重要な役割を果たし, 電子スピンの秩序相が現れる興味深い物質である. $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ ではスピン密度波(SDW)相が超伝導相と隣接する. 超伝導が現れ始める圧力は, 前者と後者各々 1, 4GPa である.前者は常圧では SDW 相であり, 1GPa の圧力で超伝導になる. 後者は, 常圧でスピンパイエルス状態であり, 圧力をかけると反強磁性(AF)相, SDW 相を経て超伝導状態に至る. Ce 化合物では超伝導相は反強磁性相と隣接し, その共存がしばしば議論される. 圧力を変えることで, 希土類の局在的電子スピン間の交換

相互作用や伝導電子のバンド幅が変化するので様々な相が現れる。

強相関電子系で現れる圧力誘起超伝導の共通点は、低圧側にスピンないし電荷の秩序相が現れることが多い点である。圧力をかけることでそれら秩序相が消滅して超伝導が現れる。この境界（量子臨界点）での異常物性や、秩序相と超伝導との競合共存は、強相関電子系分野でホットな話題になっている。圧力誘起超伝導体では様々な測定法により調べられているものがある一方、そうでないものもある。その一線をひく圧力は、ピストンシリンダー型汎用圧力セルの限界である 2.7GPa 程度である。確かに、キュービックアンビルを用いてより高圧で抵抗測定が行われている。（図 1 はキュービックアンビルを用いて測定されたものである。）しかし、試料空間は初期設定状態で 2mm^3 と制限され、装置も大掛かりになるので、様々な測定に応用できるものではない。ピストンシリンダー型圧力セルでは常圧の初期状態で $\phi 6 \times 10 \sim 15\text{mm}$ 程度の試料空間を確保することができるので、様々な測定手段に応用可能でこの研究分野では広く用いられている。2.7GPa の圧力はシリンダー部分にタングステンカーバイト（WC）を使った圧力セルによって実現される。最近、シリンダー部分に NiCrAl を用いた圧力セルが 3GPa 以上の圧力に耐えることが報告され注目されている [9, 10]。

梯子格子銅酸化物の超伝導は 3 万気圧以上で実現されるので、現在超伝導状態については殆ど研究されていないが、NiCrAl 圧力セルを用いれば手の届かない話ではない。実際、NiCrAl 圧力セルをもちいて 3.5 万気圧下でこの系の超伝導状態が核磁気共鳴（NMR）により調べられている [11]。この系の存在が NiCrAl 圧力セルの存在価値を、2.7GPa から 3GPa という数値以上に高めたといつてよい。しかし、NiCrAl 圧力セルの限界についてはまだ殆ど調べられていない状況である。この圧力セルを用いた技術開発及び評価を行うことは強相関電子系を研究する上で極めて重要な課題である。そこで、このセルの限界をルビー蛍光法と Cu_2O の核四重極共鳴（NQR）法より調べた。

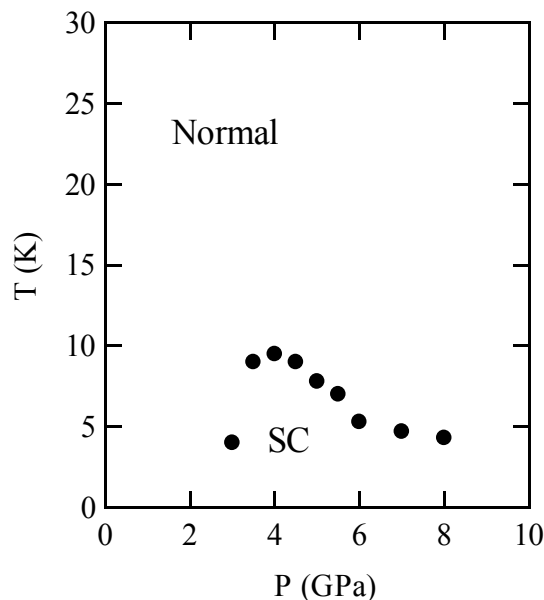


図 1 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{14-x}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ における T_c の圧力依存性. 超伝導は 3GPa 以上で現れ 4GPa で最大値をとる. T_c の最大値は $\text{Ca}=12$ の組成において約 10K である。

2. 測定装置の概要

今回開発した装置では、ルビー蛍光法と NMR 測定を同時に行うことが可能である。超伝導マグネットの温度可変インサート（VTI）に入れる測定プローブの全体図を図 2 に示す。この装置では油圧ポンプがプローブのトップフランジに常時備え付けられており、圧縮棒を介して一定荷重を圧力セルに伝達するように工夫されている。低温になると、圧力セルに実質作用する圧力は構成部品や圧力媒体の収縮率の違いからしばしば低下する。通常、ナット締めでピストンを押し込み

圧力を保持するクランプ方式では、低温になると圧力を制御することができない。定荷重方式はこの欠点を補うことができる。図3は圧力セル付近を拡大したものである。図4はその断面である。

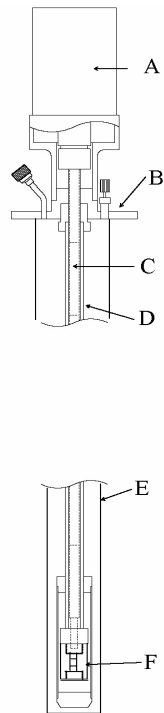


図2 定荷重方式の温度可変インサート

A : 油圧ポンプ B: トップフランジ C: 圧縮棒 D: 伸張コラム E: 温度可変インサート F: 圧力セル

NMR用の同調とインピーダンス整合をとるために2個の可変コンデンサーが圧力セルの下に装着されている。NiCrAl シリンダーが押し込まれている CuBe サポートの外径は $\phi 40$ と大きいために、トップフランジから直接コンデンサーのつまみを回すことができない。この装置ではワイヤーを途中に入れて回している。図3,4ではNMR用の同軸ケーブルと光ファイバーケーブルも示してある。

光ファイバー及びNMRコイルのリード線はCuBeプラグ中央に開けられた穴から試料空間の外へ取り出されている。試料は、テフロンチューブ($\phi 6 \times 16\text{mm}$)の中に置かれ、圧力媒体であるフロリナート混合液に浸されている。混合液は、ピストンやプラグにはめられた CuBe シールリングによって漏れないようになっている。

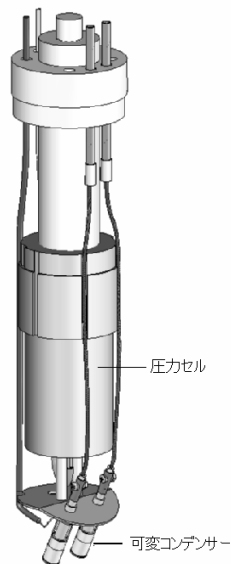


図3 圧力セル付近の拡大図

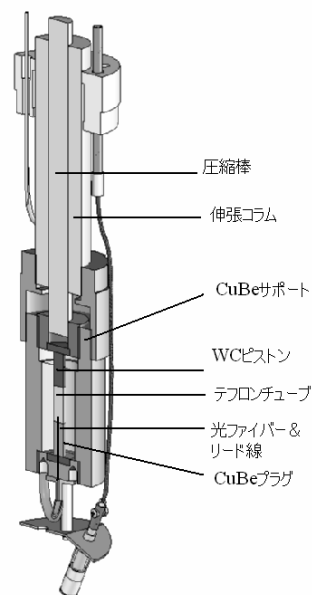


図4 圧力セルの断面

3. 測定結果と圧力セルの評価

a) ルビー蛍光法

ファイバーを介して緑色のレーザー光を圧力セルに導入すると、圧力セル中のルビー粉末に当

たって赤色の光が現れる. 図 5 に示すように, 長い波長の R1 蛍光吸収線と, 短い波長の R2 蛍光吸収線が現れる. 二つの吸収線の波長は圧力と線形の関係にあることが知られている. R1 吸収線に関しては, 常圧からのシフトを $\Delta\lambda$ とすると,

$$P(\text{GPa}) = \Delta\lambda / 0.365(\text{nm})$$

[12]で与えられる. このR1シフトを荷重に関して図示したものが図6である. 15トンの荷重をかけておよそ4GPaが達成されている. この値は非磁性ピストンシリンダー型圧力セルとしては世界最高の部類に入る. 荷重に対してR1シフトは線形ではない. これは高压に伴うシリンダーの膨らみと, それに伴うシールリングの変形から圧力効率が落ちるためである.

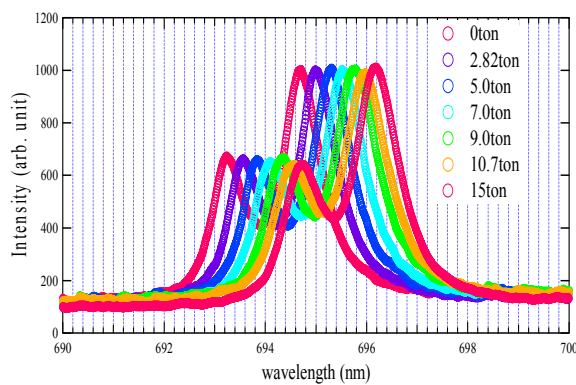


図5 ルビー蛍光スペクトル

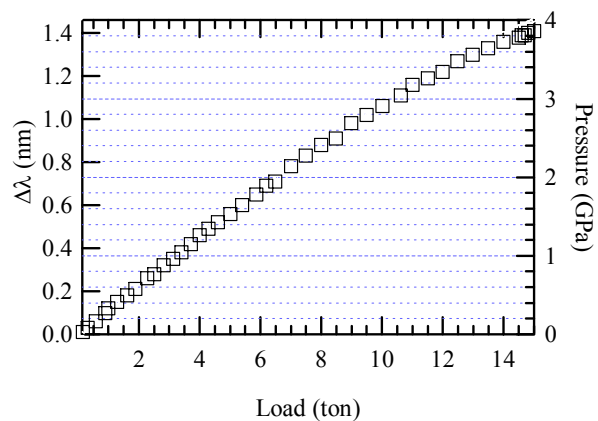


図6 R1吸収線の荷重依存性

b) Cu_2O の NQR 測定

この物質のCu核NQR信号はしばしば圧力校正に利用される. 2GPaまでの圧力に関しては,

$$\nu(\text{MHz}) = 26.0 + 0.32P(\text{GPa})$$

で与えられることが知られている [13, 14]. 今回ルビー蛍光法と同時に測定した NQR 測定結果を図7に示す. ルビーの結果と同様荷重に関しては線形の関係からずれる.

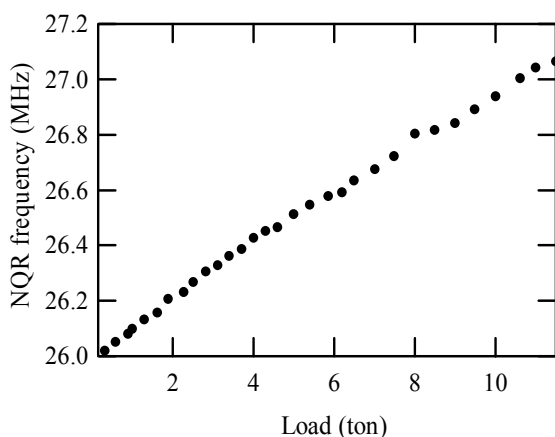


図7 Cu_2O の ^{63}Cu -NQR 信号の荷重依存性

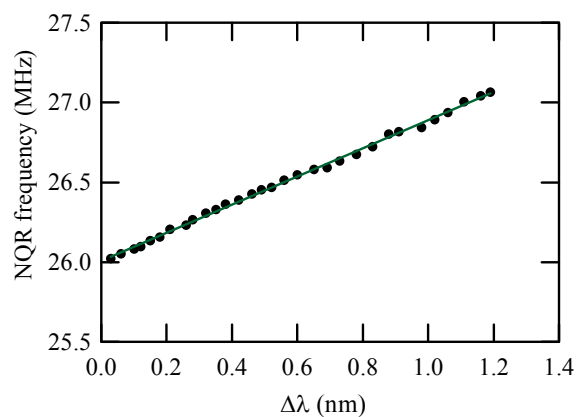


図8 Cu_2O の ^{63}Cu -NQR 周波数と波長の関係

図6と図7は、荷重に関しては線形でないが似た依存性を示すので、R1シフトとNQR周波数の関係をプロットすると図8に示すように線形の関係が得られる。図に示した直線は、

$\nu(\text{MHz}) = 26.0 + 0.883\Delta\lambda(\text{nm})$ で与えらるので、 $\nu(\text{MHz}) = 26.0 + 0.33P(\text{GPa})$ が得られ、以前に求められていた結果とは良い一致を示す。

試料空間は初期状態で長さ12mmであったが、4万気圧まで加圧すると6mmになっていた。歪は試料空間の中央ではなくむしろCuBeプラグ上側の圧力媒体に接する面の位置に相当した。減圧してホールマイクロメータでNiCrAlシリンダーの内径を測定してみたところ、2.4%膨らんでいた。一方、3GPaでは殆ど膨らみがなかった。通常、高压材料を用いて設計する際の安全値として2~3%を想定することから考えると、限界値に近いといえる。

4. おわりに

4GPaを超えてより高压を目指す場合、3つの項目について検討する必要がある。まず、シリンダーが膨らむとそれに伴いCuBeシールリングが変形する。その変形によりシリンダー内壁とシールリングの接触抵抗が増大し圧力効率が落ちる。この効率の低下をどのように押さえ込むかである。現実のところ、シリンダーの膨らみは高压下では避けられないので、改善は新しい素材を見つけ出すことしかない。次に、ピストンの圧縮強度が問題になることがしばしばある。今使用している非磁性WCピストンの圧縮強度は4.5GPaなので、こちらのほうが障害となることが多い。この改善もやはり素材の探索ということになる。もう一つは、CuBeサポートとNiCrAlシリンダーの大きさのバランスである。φ32のCuBeサポートを使って他は同じ条件のもとで加圧実験を行ったところ、3.2GPaで既に最大約1%の膨らみが生じていた。φ40のCuBeサポートでは、ほとんど膨らまなかった点を考慮すると、この影響は結構大きいといえる。CuBeサポートとシリンダーのトータルデザインの改善は、素材の限界を超えて圧力限界をかなり高める可能性があるといえる。

5. 追伸

この研究の一部は、Journal of Physical Society Japan Suppl. (2007) に掲載予定である。

謝辞

この研究は、東京大学物性研究所、上床美也助教授、中澤和子技官、NIMS 顧問 松本武彦博士の協力のもとで行われた。本研究には、文科省科学研究費 基盤研究 (B) (H17年採択、代表者：藤原直樹)、基盤研究 (A) (H16年採択、代表者：上床美也)、特定領域研究「異常量子物質の創製」(H17年採択、代表者：藤原直樹)によって支援されている。

参考文献

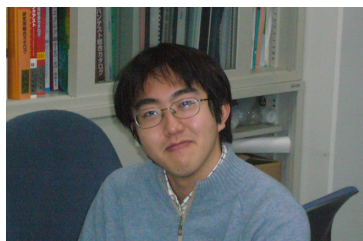
- [1] M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, and N. Mori, and K. Kinoshita, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, (1996) 2764
- [2] Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 149.
- [3] D. Jerome, *et al.*, J. Phys. Lett., **41** (1980) L195
- [4] D. Jaccard, H. Wilhelm, D. Jerome, J. Moser, C. Careel, and J. M. Fabre, J. Phys. Condens. Matter, **13** (2001) L89
- [5] D. Jaccard, H. Wilhelm, K. Alami-Yadri, and E. Vargoz, Physica B **259-261** (1999) 1.
- [6] S. Saxena, *{\it et al.}*, Nature **{\bf 406}** (2000) 587

- [7] T. Nagata, M. Uehara, J. Goto, J. Akimitsu, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, H. Takahashi, T. Nakanishi, and N. Mori, Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 1091.
- [8] T. Yamauchi, Y. Ueda, and N. Môri, Phys. Rev. Lett., **89** (2002) 057002.
- [9] M. I. Eremets, High pressure Experimental methods (Oxford, Science Pub. (1996))
- [10] Y. Uwatoko, S. Todo, K. Ueda, A. Uchida, M. Kosaka, N. Mori, and T. Matsumoto, J. Phys. Condens. Matter, **14** (2002) 11291
- [11] N. Fujiwara, N. Môri, Y. Uwatoko, T. Matsumoto, N. Motoyama, and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 137001.
- [12] G. J. Piermarni, S. Block, J. D. Barnett and R. A. Forman, J. App. Phys. **46** (1975) 2774.
- [13] A. P. Reyes, E. T. Ahrens, R. H. Heffner, P. C. Hammel, and J. D. Thompson, Rev. Sci. Instrum., **63** (1992) 3120.
- [14] T. Kushida, G. B. Benedek, and N. Bloembergen, Phys. Rev **104** (1956) 1364.

著者プロフィール



藤原直樹
京都大学大学院人間・環境学研究科 准教授
専門：高圧物性, 強相関電子系物質, 核磁気共鳴



久田旭彦
京都大学大学院人間・環境学研究科 博士後期課程 1 年
藤原研究室



高橋輝雄
京都大学大学院人間・環境学研究科 技術職員