

分子性固体を対象とした、弱圧印加装置の開発

(阪大院・理) 渡邊 あかり, 山本 貴, 山下 智史, 中澤 康浩

Methodology for applying small compression to the molecular crystals

(Graduate School of Science, Osaka University) Akari Watanabe, Takashi Yamamoto,

Satoshi Yamashita, Yasuhiro Nakazawa

【序】 分子性固体は、弱い圧力印加により大きな物性変化を引き起こすことができる物性群として知られている。その理由は、分子性固体は「比較的弱い力で凝集」した固体でありながら分子間に強い相互作用を形成する、「いわゆる強相間物質」であるものが多いからである。また、分子積層の異方性に起因した様々な低次元物性を示すため、物性変化が起こり易い加圧方向と起こり難い方向が顕著にあらわれる。そのため、弱圧での物性制御を目指すためには、1 kbar 以下の一軸圧で精密な圧力コントロールをした上で、低温物性測定を行う必要がある。現在、弱圧印加を行う有効な方法としては、ヘリウムガス駆動方式が知られているが、一軸圧印加は不可能である。一方、一軸圧印加状態での低温物性測定法としては、合金製ピストンシリンダー型圧力セルを用いた手法が確立されている^[1]。しかし、この手法では圧力セルと圧力媒体の熱収縮率の差により「圧抜け」という現象が起こるため、必ずしも弱圧の制御に対応した造りとは言えない。従って、異方的弱圧の印加法は確立されていないのが現状である。

そこで本研究では、1 kbar 未満の一軸圧の保持ができる新規圧力セルの開発を行った。これまでの実験から、延伸下電気抵抗測定法では延伸装置を総樹脂製にすることで、低温での急激な圧力変化の防止が可能であることが知られている^[2]。この手法を参考にして、ピストンシリンダー型圧力セルを総樹脂製にすることで、弱い圧力を印加できると考え、その実用化を精査した。

【実験】 まず、従来のピストンシリンダー型圧力セルと同じパーツを総てエポキシ樹脂で作製した(図 1)。圧力セルの内径は 6 mm にした。この内径の利点は、理論上 1 kbar までの加圧が可能であることにある。加圧には、引張り圧縮試験機を用いた。圧力印加は室温で行い、圧力は引張り試験機の荷重から求めた。



図 1: 総樹脂製圧力セル

次に、作製した圧力セルで一軸圧の印加が可能であるかを調べるための実験を行った。まず、試料の代わりに歪みゲージをエポキシ樹脂中に封入し、総樹脂製圧力セルにセットした。歪みゲージは、圧力印加方向に対して平行・垂直に配置した。これを加圧しながら、圧力印加方向の長さの変化(歪み) $\Delta L_{\parallel}/L_0$ と印加した圧力 P からエポキシ樹脂の応力-歪み曲線を得た。圧力印加方向の歪みゲージの抵抗変化率 $\Delta R_{\parallel}/R_0$ と圧力印加方向の長さの変化(歪み) $\Delta L_{\parallel}/L_0$ が 1 対 1 に対応していることを確認した。また、印加した圧力 P と、平行・垂直方向の歪みゲージの抵抗変化率 $\Delta R_{\parallel}/R_0 \cdot \Delta R_{\perp}/R_0$ の対応をとることで、ポアソン効果を評価した。続いて、低温での圧抜けの有無を検討するために、各圧力下での歪みゲージの抵抗の温度依存性(5-300 K)を調べた。

【結果と考察】 応力-歪み曲線を図 2 に示す。圧力 P と圧力印加方向の歪み $\Delta L_{\parallel}/L_0$ は、ほぼ比例関係を示しており、10 bar から数百 bar の圧力を再現性良く連続的に印加することが確認できた。一般的に、物体に一軸圧を加えると垂直方向は膨張を起こすことが知られている(ポアソン効果)。我々の実験では、加圧対象物が圧力セル内に収められているため、ある程度のポアソン効

果の抑制が期待できる。図3に平行方向と垂直方向の歪みゲージの抵抗値を比較した結果を示す。図3の線形領域を用いて、 $\Delta R_{\parallel}/R_0$ と $\Delta R_{\perp}/R_0$ の比(=歪みの比に相当する)を見積もると、平行:垂直 = 3.2:1であった。このように、弱い圧力領域でポアソン効果はある程度抑制され、弱圧でも異方的な圧力印加ができていることが分かる。以上のことから、今回作製した総樹脂製圧力セルを用いれば、一軸圧を弱圧領域の範囲内で任意に印加できることが分かった。

次に、低温での測定結果を述べる。図4(a),(b)にそれぞれ、 $R_{\parallel}(T)/R(300\text{K})$ と $R_{\perp}(T)/R(300\text{K})$ の温度依存性を示す。ここでは、縦軸を室温・加圧なしでの抵抗値で規格化した値 $R(T)/R(300\text{K})$ として表している。加圧なしでの冷却では、両方向ともに室温(300 K)から低温(5 K)まで約2.5%の減少が観測された。これは、エポキシ樹脂の熱収縮率に依ると考えられる。次に、一軸圧を加えたことによる抵抗の温度依存性を追跡した。加圧前後の抵抗の差は、室温から低温まで保持される。つまりグラフが平行関係を保つことになる。この関係は圧力印加方向(図4.(a))とこれに垂直な方向(図4.(b))とも成立している。よって、室温で印加した異方的な圧力は、低温でも保持されていると結論できる。以上の実験から、今回作製した総樹脂製圧力セルでは、室温で印加した数百 bar という弱い異方的圧力を低温でも保持できることが判明した。

また、総樹脂製圧力セルに封入した $(\text{hs-DMe-DCNQI})_2\text{Cu}$ の抵抗値を測定したところ、100 K付近で抵抗の上昇(金属-絶縁体転移)を検出することができた。この結果の詳細およびその他の測定については、当日報告する予定である。

本研究の一部(圧力下測定)は、大阪大学の構造熱科学研究センターとの協同研究として行われました。装置面で協力頂いた宮崎裕司准教授、稲葉章教授に感謝致します。

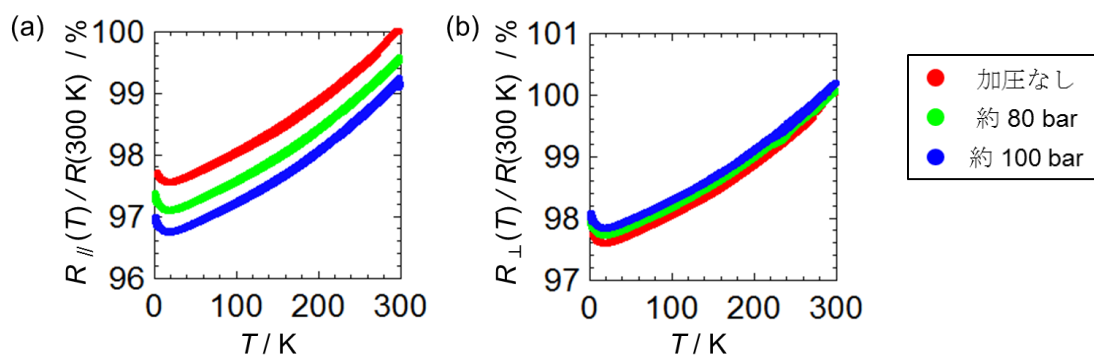


図4. 各圧力における歪みゲージの抵抗値の温度依存性。歪みゲージの配置は、(a)圧力印加方向に平行、(b)圧力印加方向に垂直。

【参考文献】

- [1]: M. Maesato, Y. Kaga, R. Kondo, S. Kagoshima., *Rev. Sci. Instrum.* **71**.176 .(2000).
 [2] :T. Yamamoto, R. Kato, H. M. Yamamoto, A. Fukaya, K. Yamasawa, I. Takahashi, H. Akutsu, A. A.Sato, P. Day., *Rev. Sci. Instrum.* **78**. 083906. (2007).

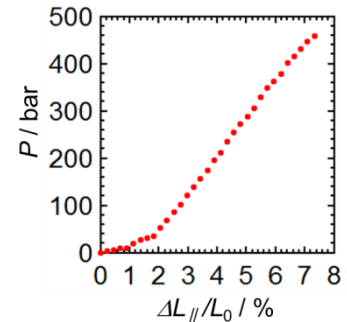


図2. 応力-歪み曲線

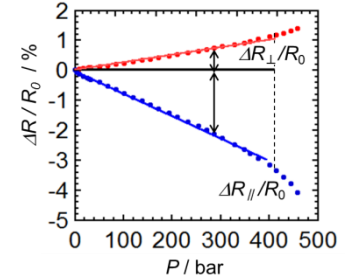


図3. 平行方向と垂直方向の歪みゲージの圧力依存性