特集 —— 複合極限環境下における精密物性測定 ——

ダイヤモンドアンビルを用いた
良質な静水圧下電気抵抗測定

High-Pressure Resistivity Measurement Under High Quality Hydrostatic Condition

崔 亨波^{1,*}Alimamy Forkie BANGURA²加藤 礼三¹HengBo CUI^{1,*}Alimamy Forkie BANGURA²Reizo KATO¹

In this article, a modified technique using diamond anvil cell (DAC) for four-probe resistivity measurement is introduced. The full detail of sample mounting technique in a DAC is described. We performed high-pressure transport measurements for a Mott insulator β - ET_2Icl_2 up to 12 GPa. By comparing the result obtained by the cubic anvil cell measurement, we proved that a choice of small culet size, small samples, and encapsulating the sample provides high quality hydrostatic pressure in DAC.

[DAC, four-probe resistivity measurement, hydrostatic pressure, molecular conductor, superconducting transition, encapsulation technique]

1. はじめに

アメリカの Bridgman (1946 年にノーベル賞を受賞) が超高圧力下での電気輸送特性の測定技術を開発して以来、超高圧力下での物性研究が活発に行われるようになった。当時は主に無機物試料の輸送特性研究が行われ、圧力の静水圧性はあまり考慮されていなかった。しかし近年、結晶格子が柔らかい分子性導体や、圧力印加方向に物性が影響されやすい物質が数多く出現し、静水圧下での測定の需要が高まりつつある。今まで、数多くの先輩研究者達の研究と努力により、これらの物質における静水圧下物性測定に応じた様々な形状を持つ圧力セルと圧力測定技術が開発されてきた。その中で、ヘリウムガスをを用いた圧力発生装置は最も良質な静水圧を発生できるが、法律上、高压ガス使用制限と測定限界圧力が 1 GPa という制限により、使用できる場所と機会は非常に限られている。一方、Cu-Be クランプタイプの圧力セルはその価格の安さ、試料室容積の大きさ、およびセル外径の太さも設計可能という利

点から多くの研究者の間に普及している。しかし、通常市販されているセルの内壁を変形させることなく使用するには、約 1.8 GPa 以下での測定に条件が限られる。また、圧力セル壁を二重にしたセルも開発され、現在約 4 GPa までの測定ができるようになった[1]。さらに圧力の質を向上するための研究も進められており、例えば村田らにより良質な静水圧性を発生するための圧力媒体 Daphne 7474 が開発されている[2]。

より高い圧力下 (~10 GPa) での測定には、ブリッジマンアンビルセル (BAC) やキュービックアンビルセル (CAC) 圧力発生装置が一般的によく用いられている。現在、CAC 圧力発生装置では約 20 GPa まで測定できる[3]。CAC 圧力発生装置は、圧力セルを六方向から同時に圧力を加えるため、静水圧性が高い装置として知られているが、高価でセル外径が大きく、低温物性測定時の冷却コストと磁場印加時に要求されるマグネットのボア径が大きい欠点がある。また、BAC 圧力発生装置を用いた測定では、静水圧性を高めるために、液体アルゴン

¹ 〒351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1 理化学研究所 加藤分子物性研究室
Condensed Molecular Materials Laboratory, RIKEN, 2-1 Hirosawa, Wako-shi, Saitama 351-0198

² Max Planck Insutitute for Solid State Research, Heisenbergstrasse 1, 70569 Stuttgart

* Electronic address: hcui@riken.jp

や液体ヘリウムを圧力媒体として用いる場合があるが、低温ガスの扱いが難しく、加圧時のガスケット変形が大きい欠点等からそれほど普及していない。更に高圧力下で測定を遂行する場合にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) 圧力発生装置が適しているが、特別な圧力媒体を使用しないと静水圧を発生できないと考えられていた。そこで我々は、DAC 圧力発生装置を用いた四端子測定技術の改良を行い、有機分子性結晶に対しても良質な静水圧下での測定を可能にし、圧力誘起超伝導を発見するに至った [4]。本論文では、改良した DAC を用いた圧力下測定技術の紹介と、この技術を用いた分子性導体 β' -ET₂ICl₂ (ET = Bis(ethylenedithio) tetrathiafulvalene) の高圧力下電気抵抗測定 (四端子法) で得られた結果を、従来の DAC および CAC 圧力発生装置を用いた測定結果と比較し、技術改良後の圧力下電気抵抗測定における静水圧性の向上について議論する。

2. DAC を用いた高圧力下電気抵抗測定 (四端子法) の特色と問題点

DAC を用いた四端子測定法を分子性結晶に応用した最初の報告は、ペンタセンの圧力下電気抵抗測定である (1964 年)。Drickamer らは圧力印加により半導体のペンタセンが金属化することを報告した [5]。しかし、最近の高圧ラマン分光による研究 [6] と第一原理法を用いたバンド計算 [7] では、圧力下におけるペンタセンの金属化が疑われるような結果が報告されている。Drickamer らの測定では、試料を圧力媒体無しに加圧する静水圧性を無視したものであったため、測定するグループによって圧力の性質も変化し、互いに一致しない結果であった [6]。

このような問題を解決するためには、静水圧の発生に影響を与える問題点をよく分析し、解決策を探索する必要がある。DAC では二つのダイヤモンドアンビルで上下方向から力を加えることにより圧力を発生させるため、静水圧性が非常に悪いことが知られている (Fig. 1)。静水圧向上の解決策の一つとして、高圧力下で固化し難い液体ヘリウムや液体アルゴンを圧力媒体として選択することが挙げられる。しかしヘリウムやアルゴンの液体媒体は、加圧時の媒体の圧縮率が大きくガスケットの変形が激しい。これらの圧力媒体は、光学測定や結晶構造測定には問題なく使用できるが、電気抵抗測定のように

Fig. 1. (Color online) The pictures of DAC and pressure device.

試料室からリード線を外側に出すような測定には難儀を極める。そのため、DAC を用いた高圧力電気抵抗測定で使用する圧力媒体には、圧縮率が小さいオイルを用いることが多い。しかし、液体の媒体は一定の高圧下で固化する。この固化した媒体は組成によっては圧力増加に伴い試料よりも密度が高くなることで単結晶試料にダメージを与え、物質本来の性質が測定により検出できなくなる。

また、DAC で発生できる圧力は、アンビル先端のキュレット面積に反比例するため、高い圧力を得るためにはキュレット面の直径が小さいダイヤモンドアンビルを選択する必要がある。使用するガスケットの材質によっても少し異なるが、直径が 0.7 mm のキュレット面を持つアンビルの場合、約 15 GPa まで発生できる。キュレットの直径が小さくなるに伴い、試料室、試料サイズ、金線の太さも細くせざるを得なくなる。そのため、小さい試料に四つの配線を行う技術の習得と、ガスケットおよび配線の絶縁の確保に工夫が必要になる。現在、広く使われている四端子配線は、直接ダイヤモンドの圧力発生面に手作業 (金属箔を整形) 或いはスパッタリングにより電極を作製し、加圧することにより導通させる手法を取っている [8]。この場合、圧力媒体を使用しない、または NaCl や BN パウダー等の

固体の媒体を使用する場合が多い。しかし、静水圧性の低下と試料に直接力が加わるため、分子性結晶の場合、本質的な物性を測定するためには適していない。

その外に注意しなければならない点は、金線と試料をつなぐペースト、ガスケット材質の選択等が挙げられるが、次の章で詳しく説明する。

3. 改良した DAC を用いた四端子法測定技術

3.1 ガスケット

DAC を用いた四端子法測定では試料の電気抵抗の圧力依存性と温度依存性の繰り返し測定を行うため、各過程において実験に不利になる問題を改良しなければならない。まず初めの改良点は、ガスケットの予備加圧、配線の絶縁処置が挙げられる。ガスケットは加圧時に圧力を保持する役割を担うため主に固い金属板を使用している。入手し易い材料としてはステンレス板、Cu-Be 合金板、インコネル合金板、Re 板、W 板がある。我々の経験から 30 GPa 以下の圧力下での測定では、インコネル 625 が適していた。通常ガスケットの予備加圧は発生できる最高圧力の 60% まで行った方がよい。予備加圧が不足した場合、加圧に伴いガスケットの変形が大きくなり、試料室の膨張により静水圧性が悪くなる。また加圧途中で配線が切れる問題が生じる。逆に予備加圧が高過ぎる場合、ガスケットが薄くなり過ぎて試料が直接アンビルの表面に接触してしまい静水圧性が悪くなる。8 面カットアンビルを用い

て予備加圧を施したガスケット (Fig. 2) にマイクロドリルで直径 ~ 0.2 mm の穴を開け試料室にする。ステンレス針を用いてガスケットの表面に直接深さと幅が約 20 $\sim$ 30 μ m の四本の溝を平行に掘る。市販されている針は先端が鈍いため砥石かサンドペーパーで先端を鋭く磨いて使用する。また、配線と金属ガスケットの接触を防ぐため、溝の中をアルミナとアラルダイトの混合物 (1:1) で埋める。その後、針の先端で金線を通る浅い溝を作製する。このような工夫を行うことにより、金線の (加圧に伴う変形による) 断線とガスケットとの接触を防ぐことが可能となった。

3.2 試料と配線

測定する圧力が高いほどアンビルと試料室が小さくなるので、試料も小さく加工する必要がある。例えば、0.7 mm のアンビルを使用して 15 GPa まで測定する場合、試料の大きさは 0.15 mm より小さく、0.4 mm のアンビルを使用して 40 GPa 以上の圧力まで測定する場合、試料の大きさは 0.07 mm より小さくする必要がある。分子性導体の場合、Fig. 3a のように試料をカミソリで必要な大きさに整形して使用する。整形中、試料の飛散を防止する

Fig. 2. (Color online) The pre-pressurized gasket with four grooves filled with mixture of alumina and Araldite.

Fig. 3. (Color online) The processes of (a) sample cutting (b), (c) preparation of 5 μ m gold wires (d) attaching four gold wires on the sample with gold paint (e) setting on the gasket (f) encapsulating the sample.

ため、スライドガラスの上に試料に影響を与えない溶媒の薄い膜を作製し、試料をその上に固定してから作業する。このような試料に四端子配線を行うためには細い金線の準備が要求される。現在市販されている一番細い金線は径 $10\text{ }\mu\text{m}$ だが、金線はペーストを付けて試料に配線すると約 3 倍以上太くなり、小さい試料の場合には四端子配線ができなくなる。そこで、 $10\text{ }\mu\text{m}$ より細い金線が必要な場合、Fig. 3b, c のように、径 $10\text{ }\mu\text{m}$ の金線を加圧して約 $20\text{ }\mu\text{m}$ に延ばしてからカミソリで四本にカットし、先端を $5\text{ }\mu\text{m}$ より細くする。

Fig. 3 は実際測定に用いた試料の四端子配線手順を示した写真である。予め $0.12 \times 0.02 \times 0.01\text{ mm}^3$ の大きさにカットした単結晶をスライドガラスに配置する。その後、試料の近くに予めシンナーで少し薄めた金ペイント（徳力化学研究所、シルベスト No. 8560 改 1）一滴を置く（Fig. 3d）。この措置は金線に付ける金ペーストの量が少ないため、試料へ持っていき距離を短くし、ペーストの乾燥によって接着できなくなる問題の解決にもなる。また、通常分子性導体は黒い結晶が多いため、金ペーストを使うことによって端子間の接触を目で確認できる。ピンセットで金線の末端を摘み、先端だけペーストに浸けてすぐ出すことによりできるだけ少ない量のペーストが残るようにして試料に貼り、Fig. 3d のように四端子を平行に作製する。試料は配線した後、ガスケットに移す時に端子の剥がれを防ぐために固定しない方が良いが、ペーストを付けた金線が試料に接触するとペーストの表面張力により結晶が動く場合が多い。ペーストが乾く前であれば、金線をピンセットで摘み結晶をスライドガラスの角に軽く接触させ試料と金線が垂直になるように微調整することが可能である。四端子配線が完了した後、ペーストが乾いたら、ガスケットに移し固定する。配線に使用する四本の金線中 1 本を長くしておくことと試料の移動時に便利である。

3.3 試料の設置と保護膜

四端子配線が完了した試料は絶縁膜を作製したガスケットの溝に移して、試料がガスケットの穴の中心に配置できるように、アルミナとアラルダイトの混合物（1 : 1）で四本の金線をそれぞれ四つの溝に固定する（Fig. 3e）。アラルダイトが固化した後、同じ混合物で金線と絶縁溝の隙間を埋める。この時注意すべき点は、混合物で充たした溝の上面が周り

のガスケットと同じ高さになるように混合物の量を調節することである。この混合物が適量でないと、加圧時に混合物がはみ出たり、配線がガスケットに接触する原因となる。

従来の測定と一番大きく異なる点は、配線した試料の周りにアルミナとアラルダイトの混合物で厚さ約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の保護膜（Fig. 3f）を作製したことである。具体的には、まつげあるいは眉毛の中から特に細い毛を選び爪楊枝の先端にアラルダイトで固定した工具を製作し、その毛先に泡が混入していない少量の混合物を付け、試料の周りに少しずつ塗ることにより保護膜を作製する。この膜は、加圧時に圧力媒体の固化が試料を破壊することを防ぐと同時に、加圧時の金線の変形による端子の剥がれを防ぐ役割を果たす。また、加圧時に金線が伸び試料が試料室の壁と接触しても導通を防ぐことができるため、実験の成功率を大幅に向上させる。アラルダイトはゆっくり（12 時間）硬化するタイプを用い、使用前に真空引きを一時間ほど行うことで、端子の接触抵抗に悪影響を与える揮発成分を抜く。

保護膜作製後、約 $5\text{ }\mu\text{m}$ のルビーを電圧端子の間の保護膜に直接貼っておくとサンプルの圧力を正確に反映できる。圧力はルビー蛍光測定装置を用い、室温で R1 ラインのシフトを測定することにより決定した。最後に、外側の金線を測定に使用する導線と繋げば電気抵抗測定を始められる。圧力媒体は Daphne oil 7373 を使用しているが、Fluorinert FC70 と FC72 の混合液体（1 : 1）を使用しても結果はほぼ同じであった。

4. β' - ET_2ICl_2 の高圧四端子法測定における静水圧性の比較

4.1 従来の実験結果

分子性導体 β' - ET_2ICl_2 は常圧でモット絶縁体であり、22 K で反強磁性転移を示す[9]。谷口らが、CAC を用いた静水圧性の高い圧力下での四端子測定を行った。この物質は圧力増加に伴い室温抵抗率と活性化エネルギーが小さくなり、6.5 GPa で金属状態が出現し、8 GPa、14.2 K において超伝導転移を示す[10]。この報告が行われる以前、安達らは DAC を用いた四端子法測定を 10.4 GPa まで行っている[11]。しかし、低圧領域では、CAC を用いた測定結果とよく似た振る舞いを示すものの、測定した全ての圧力領域において超伝導転移は確認され

なかった。8.3 GPaでの測定結果では、室温から約80 Kまで金属状態が現れ、それ以下の温度領域では半導体に転移する。更に高い圧力を印加すると、室温抵抗率が上昇し、全ての温度領域において半導体的振る舞いをする。この二つの実験結果から、低圧領域では二つの圧力発生装置における静水圧性はそれほど差がないが、高圧領域では、DACの静水圧性が悪くなると予測される。

最近、狩野らはturn-buckle型DACを用いて同じ試料の四端子測定を行った。8.3 GPaの電気抵抗率の温度依存性では、12.4 Kで抵抗率が急激に減少する。この抵抗率の減少は磁場印加と共に抑制され、0.6 Kでは18 Tの外部磁場で消失することから、超伝導転移であることが判明した[12]。この結果から、turn-buckle型DAC測定では低温領域における静水圧性が向上したと考えられる。二種類の測定条件を詳しく比較してみると、アンピルの直径と試料の大きさが小さくなっていることが分かる。安達らの測定では直径1 mmのアンビルと $0.28 \times 0.08 \times 0.04 \text{ mm}^3$ の単結晶、狩野らは直径0.9 mmのアンビルと $0.15 \times 0.05 \times 0.03 \text{ mm}^3$ の単結晶を用いている。圧力媒体は両方共有機溶媒を使用しているの、溶媒の固化による影響には大差がないと仮定すれば、より小さいアンビルと試料の選択が実験結果に影響を与えたと考えられる。また、CACを用いた測定結果では、圧力印加により半導体状態から金属状態が出現(6.5 GPa)し、より高い圧力印加により超伝導状態になる。しかし、DACを用いた測定は共に、超伝導になるべきである圧力付近では、電気抵抗の温度依存性がCACを用いた測定結果と異なり、8 GPa以上の圧力では静水圧性が悪く、本質的な物性を測定できなくなったと考えられる。そこで、考えられる点は超高圧力で固化した圧力媒体が試料に与える影響である。

圧力媒体が分子性結晶に与える影響を明らかにするため、RuetschiらはBACを用いて、液体媒体(Daphne oil 7373)と固体媒体(NaCl)の条件下、分子性導体(TMTTF)₂BF₄(TMTTF = Tetramethyltetrathiafulvalene)の電気抵抗を7 GPaまで測定した[13]。その結果、5.3 GPaで起こる超伝導転移が固体媒体では液体媒体の場合と比べてブロードになった。また、6.5 GPaにおいて、液体媒体では金属状態を示しているのに対し、固体媒体では半導体的振る舞いが観測された。この結果は、高圧力下の固体媒体が試料に与えるダメージの大きさ

をよく示している。安達らの測定でも8.3 GPa以上の圧力下では全ての温度領域で半導体的振る舞いをしていることから、液体媒体でも超高圧力下では固化し、固体媒体と同じような影響を与えると考えられる。この影響から試料を保護する目的も兼ねているのが、配線した試料の外側をアルミナとアラルダイトの混合物で保護する改良法である。

4.2 改良した四端子法測定結果

我々が使用したDACは安達らの装置[14]をもとに改良を行い、直径0.7 mmのDACを用いた。圧力媒体はDaphne oil 7373を使用した。長さ $0.12 \times 0.04 \times 0.01 \text{ mm}^3$ の単結晶に10 μm の金線と金ペイントで上述した方法を用いて四端子配線し、直流四端子法で電気抵抗測定を行った。Fig. 4aに測定した β' -ET₂ICl₂の様々な圧力下における電気抵抗率の温度依存性を示した。常圧では半導体的な温度依

Fig. 4. (Color online) (a) Temperature and pressure dependences of the resistivity of β' -ET₂ICl₂. (b) Details of measurements during release of the pressure. (c) Magnetoresistance measurements at 10.1 GPa.

存性を示し、活性化エネルギー (E_a) は 103 meV であった。室温抵抗率と E_a は共に圧力印加に伴い減少し、8.4 GPa 下では金属領域が現れ、150 K 付近まで金属状態を保つ。更に高い圧力では 13.8 K (10.1 GPa) で超伝導転移が確認された。

Fig. 4c に 10.1 GPa における超伝導状態の磁場依存性を示す。この超伝導状態は磁場印加と共に抑制され、7 T 下では超伝導状態が液体ヘリウム温度で消失することが確認された。今回、実験に用いた分離型 DAC は、加圧装置で加圧してからネジを締めて圧力を保持するために圧力の調節が難しい。しかし、ネジを緩めて減圧する場合、調節が容易である。そのため、10.6 GPa から 8.5 GPa まで減圧する過程で、金属-絶縁化-超伝導転移が起こる詳細な変化を観察することができた (Fig. 4b)。この圧力調節は 0.2~0.3 GPa の単位で調節が可能であるため、我々が最近報告した単一成分分子性超伝導体のような狭い圧力領域 (約 1 GPa) にしか超伝導が現れない系の詳細な相図の研究に非常に有効である[4]。

4.3 静水圧性の考察

以上の結果から、静水圧性が議論されてきた DAC を用いた四端子法測定でも、改良を施すことで CAC を用いた測定結果を再現できるほどの良質な圧力下電気抵抗測定が実現できることが判明した。今回の実験では、①配線した試料に施した保護膜の効果により、高圧領域において試料へのダメージが軽減したこと、②小さい試料、より細い金線を選択することによって、加圧の過程で配線した試料がアンビルと接触することなく圧力媒体の中央に位置し、試料に均等に圧力が加わったことが圧力に敏感な分子性固体の DAC を用いた高圧力下電気抵抗測定を可能にした要因であると考えている。

5. おわりに

技術の改良により、DAC を用いた四端子法測定でも、良質な圧力環境で測定できることが可能になった。また、DAC は CAC 装置に比べ値段が安く、キュレット面の小さいアンビルを選択することにより CAC では到達できない高圧を発生できる。さらに、小型セルの設計が可能であり、実験コストを節約し、磁場中の回転も容易にできる優れた特性を持っている。このような特性と試料への配線を更に工夫していけば、DAC は将来の多重極限環境下物性

測定において欠かせない非常に強力な装置になると期待する。

謝 辞

この研究の一部は理化学研究所基礎科学特別研究員制度研究費および科学研究費補助金の支援を受けて行われました。

参考文献

- [1] N. Fujiwara, T. Matsumoto, K. Koyama-Nakazawa, Y. Uwatoko, A. Hisada, Y. Fujimaki, S. Uchida: J. Phys. Conf. Ser., **121**, 122004 (2008).
- [2] K. Murata, K. Yokogawa, H. Yoshino, S. Klotz, P. Munsch, A. Irizawa, M. Nishiyama, K. Iizuka, T. Nanba, T. Okada, Y. Shiraga, S. Aoyama: Rev. Sci. Instrum., **79**, 085101 (2008).
- [3] 竹下直: 未来を拓く高圧力科学技術セミナーシリーズ(40), 良質高圧力に支えられた物理学, p. 15 (2015).
- [4] H. Cui, H. Kobayashi, S. Ishibashi, M. Sasa, F. Iwase, R. Kato, A. Kobayashi: J. Am. Chem. Soc., **136**, 7619 (2014).
- [5] R.B. Aust, W.H. Bentley, H.G. Drickamer: J. Chem. Phys., **41**, 1856 (1964).
- [6] Q. Wang, H. Zhang, Y. Zhang, C. Liu, Y. Han, Y. Ma, Ch. Gao: High Pressure Res., **34**, 355 (2014).
- [7] B. Schatschneider, S. Monaco, A. Tkatchenko, J.-J. Liang: J. Phys. Chem. A, **117**, 8323 (2013).
- [8] 大塚洋一, 小林俊一: 実験物理学講座 11, 輸送現象測定, 第 3 章, p. 143 (1999).
- [9] M. Tokumoto, H. Anzai, T. Ishiguro, G. Saito, H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi: Synth. Met., **19**, 215 (1987).
- [10] H. Taniguchi, M. Miyashita, K. Uchiyama, K. Satoh, N. Mori, H. Okamoto, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Hedo, Y. Uwatoko: J. Phys. Soc. Jpn., **72**, 468 (2003).
- [11] T. Adachi, E. Ojima, B. Zh. Narymbetov, H. Kobayashi, T. Miyazaki, M. Tokumoto: Chem. Lett., 406 (2000).
- [12] 狩野みか, 辺土正人, 上床美也, 宮下将, 谷口弘三: 高圧力の科学と技術, **15**, 333 (2005).
- [13] A.-S. Rüetschi, D. Jaccard: Rev. Sci. Instrum., **78**, 123901 (2007).
- [14] T. Adachi, H. Tanaka, H. Kobayashi, T. Miyazaki: Rev. Sci. Instrum., **72**, 2358 (2001).

[2015 年 7 月 14 日受付, 2015 年 10 月 15 日受理]

© 2015 日本高圧力学会