

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17700

研究課題名(和文) プラスチック製高圧力装置を用いた高圧力・パルス磁場中量子振動測定法の開発

研究課題名(英文) Development of quantum oscillation measurements using plastic pressure cells under pressure and in pulsed magnetic fields

研究代表者

三宅 厚志 (Miyake, Atsushi)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：10397763

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：磁場変化速度の大きなパルス磁場中ではうず電流による発熱が問題となるために、絶縁体であり高い引張強度を持ちプラスチック材料を用いて圧力装置の開発を行なった。直径0.3 mm、高さ0.1 mmの試料空間を持つダイヤモンドアンビルセルにおいて、10 GPaを超える圧力発生に成功した。さらに大口径のパルス磁石を用いて、冷凍機内で圧力装置ごと回転できる機構も自作した。対象として、圧力誘起半導体-半金属転移を示す黒燐の研究を行なった。1.5 GPa以上で半金属転移の直接的な証拠である量子振動の観測に成功した。その他、常圧下でのf電子系におけるメタ磁性の研究にも取り組んだ。

研究成果の概要(英文)：In order to avoid heating due to eddy current in pulsed magnetic fields, we have developed pressure cells using insulating plastic materials having high tensile strength. The diamond anvil cell having a pressure chamber of 0.3 mm in diameter and 0.1 mm in height can apply pressure above 10 GPa. We have also developed the system rotating the pressure cell in cryostat. As an application of these systems, semimetallic black phosphorus under pressures have been studied. A clear pressure-induced semiconductor to semimetal transition around 1.5 GPa was confirmed through the direct observation of quantum oscillation. We also studied the metamagnetic behaviors in f-electron systems at ambient pressure.

研究分野：極限物性

キーワード：パルス磁場 プラスチック製圧力装置 量子振動 メタ磁性

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、圧力・磁場誘起量子相転移現象の研究が格段に進み、より高い磁場・圧力の複合極限下での電子状態の解明が重要な課題となっている。定常磁場と圧力の組み合わせは広く普及しているが、より強い磁場発生が可能なパルス磁石と圧力の複合極限環境の報告例は限られている。パルス磁場はその磁場変化速度が早いいため、定常磁場中で用いられる通常の金属製圧力装置はうず電流による発熱のために低温、特に寒剤内での使用は好ましくない。海外の強磁場施設ではプラスチック材料、伝導度の低い金属材料を使用した圧力装置を使用することでパルス強磁場下での測定を可能にしてきた。

(2) 申請者は今まで 10 GPa を超える高圧力下でダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた電気抵抗、交流比熱、交流磁化率、誘電率等の測定手法を確立してきた。本研究では、パルス磁場中でも発熱のないプラスチック製 DAC の開発、その複合極限環境下で今まで困難であった量子振動測定法を確立することを目指した。

(3) これらの測定系を用いて、圧力誘起半導体-半金属転移を示す黒燐の半金属相でのフェルミ面、希土類原子を含む遍歴電子系でのメタ磁性、量子相転移の研究を行う。

### 2. 研究の目的

本研究ではパルス磁場中においても、うず電流による発熱のないプラスチック製圧力装置を開発し、それらとパルス磁石を組み合わせた複合極限環境領域を拡大することを目的とした。圧力装置内の微小な試料空間内の電気抵抗測定方法を確認し、研究対象として、シュブニコフ-ド・ハース (SdH) 振動により黒リンの圧力誘起半金属相でのフェルミ面を明らかにすること、遍歴電子系におけるメタ磁性、量子臨界現象の解明を目標とした。

### 3. 研究の方法

(1) 低温、パルス強磁場中でも使用可能な高強度プラスチック材料を用いた DAC を作製し、加圧テストを行い、金属製 DAC との性能の比較を行う。

(2) また、DAC に比べて、試料空間を大きく取れるブリッジマンアンビルセル (BAC) 型圧力装置の開発を行う。

(3) 大口径のパルス磁石を用いることで、クライオスタットに入れた状態で圧力装置ごと回転できる機構の開発を行い、その性能の評価を行う。

(4) 黒燐は約 1.5 GPa 付近で半導体-半金属転移を示すことが知られていたが、そのバンド構造に関する情報はほとんどなかった。定常磁場中でピストンシリンダー型圧力装置を用いて、電気抵抗、磁気抵抗測定を行い、SdH 振動による半金属転移の直接的な観測、フェルミ面に言及していく。さらに、プラス

チック製 DAC、一軸回転機構、パルス磁石を用いてフェルミ面のトポロジーを明らかにしていく。

(5) 常磁性  $\text{YbNi}_2\text{Ge}_2$  は圧力下で磁気転移を示す。また、その Ce 置換系である反強磁性近傍に位置すると考えられている  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  は強磁場下でメタ磁性転移を示すことが知られている。Ce、Yb 系両者共に常磁性である稀有な系である。パルス強磁場下で磁化測定を行い、両者のメタ磁性の比較を行う。

### 4. 研究成果

#### (1) プラスチック製 DAC の作製

非金属性高強度材料として容易に入手でき、引張強度が最も高いポリベンゾイミダゾール (PBI) で DAC を作製した (図 1)。クライオスタットの内径に収まるように DAC の最大径は 20 mm とした。直径 0.8 mm のキュレット面を持つダイヤモンドアンビル、SUS 製ガスケットを用いて、室温での加圧テストを行った。その結果、同じ形状の金属製圧力装置に比べて、発生効率が著しく悪いことが分かった。加圧に伴い加圧軸方向にセル本体が伸びていることが原因であると考えている。これは通常の圧力装置に用いられている高強度金属材料に比べて、PBI の引張強度が 160 MPa と一桁程度小さいことが原因で、荷重を保持できていないと考えられる。そこで、直径 0.6 mm のアンビルに変更して、同様のテストを行った。その結果、10 GPa 程度の圧力発生には問題がないことが分かった。また、図 1 (左図) から (右図) のように、セルの断面積を大きくすることで、圧力発生効率を向上することができた。ただし、試料空間は直径 0.3 mm、高さ 0.1 mm 程度と微小な空間となる。

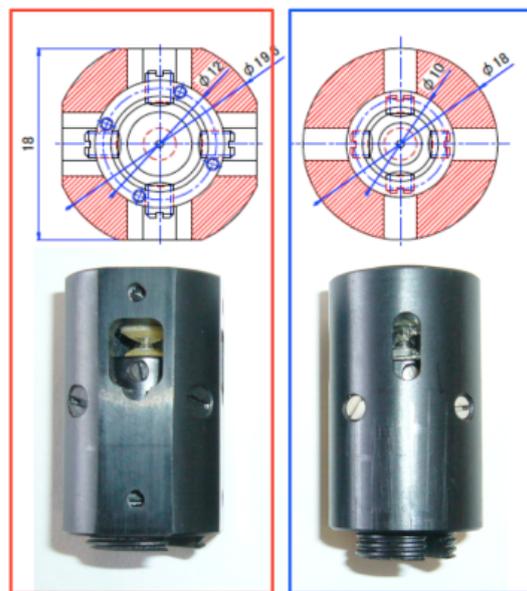


図 1. (左) 断面積  $94 \text{ mm}^2$  の角型 DAC と (右) 断面積  $128 \text{ mm}^2$  の丸型 DAC

#### (2) プラスチック製 BAC の作製

(1) のように、DAC では高い圧力発生が可能なのものの、試料空間が限られており、試料のセッティングが困難である。そこで、より広い試料空間を確保できる BAC の開発を行った。セルの外径は DAC と同様に最大 20 mm とした。アンビルにはキュレット面 2.5 mm のジルコニアを用いた。これによって、試料空間は直径 1 mm、高さ 0.2 mm を確保することを目指した。また、パルス磁場中で発熱しないように、厚さ 0.5 mm の FRP 板をドーナツ状に整形し、その中にダイヤモンドとアルミナの粉末、スタイヤキャスト 1266 の混合物からなる複合ガasketを開発した。圧力発生面積が DAC より大きいため、圧力発生に必要な荷重が大きくなることから、より引張強度の大きな材料が求められる。そこで、PBI より大きな約 200 MPa の引張強度を持つ Tecamax を採用した。室温でクランプしない状態での加圧テストを行うと、ビスマスの圧力誘起相転移圧力から、3 GPa 程度の圧力発生に成功した。しかし、圧力をクランプして冷やした際に、セルが壊れることが分かった。設計の問題もあるが、Tecamax は低温での使用に適していないことが明らかとなった。そこで、引張強度 186 MPa のポリアミドイミド (TI-5013) を用いてセルを作製した。本研究対象である黒リンに 4 端子取り付け、圧力下電気抵抗測定を行なった。室温で加圧していくと、黒燐の電気抵抗の圧力依存性から約 1 GPa の圧力がかかっていることが分かった。しかし、クランプがうまくできず、荷重を取り除くと圧力が急激に減少することが分かった。低温では約 0.3 GPa 程度になっていた。デザイン、材料の見直しが必要である。一方で、Tecamax とは異なり、TI-5013 は、この圧力領域では低温でセルが壊れることはなかった。PBI より強度があることから、プラスチック製圧力装置に適した材料であると言える。

(3) 圧力下での磁場方向依存性を明らかにすることを目指し、パルス磁石内で圧力セルを回転できる機構を自作した。セルの外径は直径 20 mm、高さ 30 mm 程度なので、広い空間が必要となる。そこで、最大磁場約 26 T、内径 64 mm のパルス磁石を用いて、クライオスタット内に直径 50 mm の空間を確保することができた。プーリーを自作し、単純な一軸回転機構を作製した。磁場方向はパルス磁場発生時に圧力セルに巻いたコイルに生じる誘導電流の大きさから求めた。テストとして、黒燐の磁気抵抗の磁場角度依存性を求めた。結晶構造の異方性を反映した磁気抵抗の変化を捉えることができ、一軸回転機構がうまく動作していることが分かった。

(4) 黒リンの圧力誘起半導体-半金属転移の直接的な証拠である量子振動の観測を目指して、まずはピストンシリンダー型圧力装

置を用いた 14 T までの定常磁場下で圧力下電気抵抗測定を行なった。加圧に伴い半導体的だった電気抵抗の温度依存性が 1.5 GPa 付近で金属的な正の温度依存性を示すようになった。さらに低温で磁気抵抗測定を行うと、低圧では磁気フォノン共鳴、図 2 で示すように約 1.5 GPa 以上で SdH 振動を観測し、半金属転移の直接観測に成功した [雑誌論文 3、5]。さらに横磁気、縦磁気抵抗共に 14 T では飽和しない巨大な磁気抵抗を観測した。磁場と電流方向によっては最大で 4 桁近く増大する磁気抵抗が観測された。直方晶の各結晶軸方向への磁場印加によって、フェルミ面の角度依存性を求めた。どの軸に磁場をかけても、少なくとも 2 つのフェルミ面があること、磁場方向によって大きさが異なることが分かった。

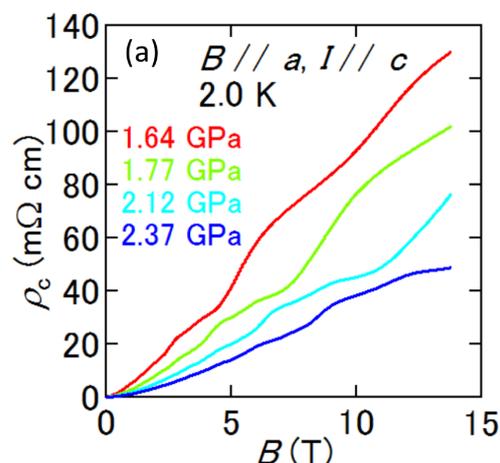


図 2. 黒燐の圧力誘起半金属相におけるシュブニコフ・ハース振動。

他グループの報告では、フェルミ面は波数に対して線形分散を持つ Dirac 電子的であるという報告もある。しかし、3 次元的なフェルミ面の情報はなないために、結論には至っていない。そこで、PBI 製 DAC と大口径パルス磁石、一軸回転機構を用いて、圧力・パルス磁場下磁気抵抗測定を行なった。試料を DAC の試料空間に入るように、約 0.2 mm × 0.1 mm にカットし、劈開して綺麗な面を取り出した。直径 0.01 mm の金線を油圧プレスでつぶし、先端を細く切り出したものをカーボンペーストで電極として取り付けた。加圧に伴い、ある端子間の接触抵抗が増大したために、感度の良い交流電気抵抗測定が困難となった。そこで、電気抵抗の絶対値は分からないが、量子振動の振動成分のみに着目して、電流、電圧を共通とする擬似的な 4 端子法による測定を行なった。1.6 GPa で量子振動と思われる磁気抵抗の振動を観測したが、ピストンシリンダー型セルの結果に比べて量子振動の振動数が小さく見積もられた。試料に電極を強固に取り付ける方法を模索しており、完全な 4 端子法による測定から、フェルミ面の形状を明らかにしていく。

(5)  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ ,  $\text{YbNi}_2\text{Ge}_2$  は希土類イオンが3価の場合、それぞれ4f電子、ホールを一つ持つ。両者共に常磁性基底状態である希土系であり、 $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ は元素置換により反強磁性相、 $\text{YbNi}_2\text{Ge}_2$ は圧力下で強磁性と思われる磁気相が誘起される。図3のように、パルス磁場中で磁化測定を行い、両者ともにメタ磁性的な非線形な磁化過程を観測した[雑誌論文2]。磁化の温度依存性から磁化の磁場の3次の項である非線形磁化率の温度依存性に明確な違いが現れた。他の物質との比較により、 $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ ,  $\text{YbNi}_2\text{Ge}_2$ はそれぞれ、反強磁性、強磁性近傍という異なった磁気ゆらぎを反映していると考察した。

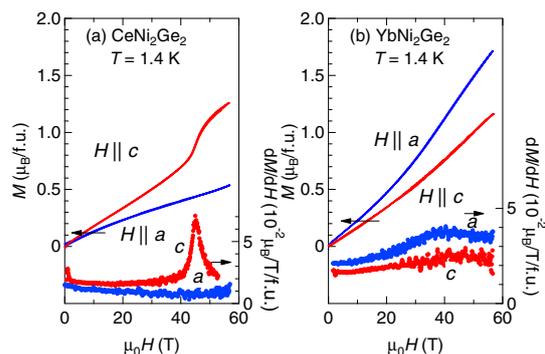


図3. (a) $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ 、(b) $\text{YbNi}_2\text{Ge}_2$ における磁化と微分磁化率の磁場依存性。

他にもウラン化合物で唯一のサイクロイド型磁気秩序を示す  $\text{UPtGe}$  の磁化測定を行い、サイクロイド面内での磁気異方性、多段のメタ磁性転移を観測した。現在、論文投稿に向けて準備中である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- 「圧力下の半金属黒燐における異常量子伝導」秋葉和人、三宅厚志、徳永将史、赤浜裕一、固体物理、**51**, 248-258 (2017). (査読あり)
- “Different metamagnetism between paramagnetic Ce and Yb isomorphs” A. Miyake, Y. Sato, M. Tokunaga, J. Jatmika, T. Ebihara, Phys. Rev. B, **96**, 085127-1-7 (2017). (査読あり) (10.1103/PhysRevB.96.085127)
- “Two-carrier analysis of the transport properties of black phosphorus under pressure” K. Akiba, A. Miyake, Y. Akahama, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, M. Tokunaga, Phys. Rev. B, **95**, 115126-1-7 (2017). (査読あり) (10.1103/PhysRevB.95.115126)
- “Quantum Hall effect in a bulk antiferromagnet  $\text{EuMnBi}_2$  with magnetically confined two-dimensional Dirac fermions” H. Masuda, H. Sakai, M. Tokunaga, Y. Yamasaki, A. Miyake, J. Shiozaki, S. Nakamura, S. Awaji, A.

Tsukazaki, H. Nakao, Y. Murakami, T. Arima, Y. Tokura, S. Ishiwata, Sci. Adv., **2**, e1501117-1-6 (2016). (査読あり)

(10.1126/sciadv.1501117)

5. “Anomalous Quantum Transport Properties in Semimetallic Black Phosphorus”

K. Akiba, A. Miyake, Y. Akahama, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, H. Arai, Y. Fuseya, M. Tokunaga, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 073701-1-4 (2015). (査読あり) (10.7566/JPSJ.84.073708)

6. “Possible Excitonic Phase of Graphite in the Quantum Limit State”

K. Akiba, A. Miyake, H. Yaguchi, A. Matsuo, K. Kindo, M. Tokunaga, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 054709-1-6 (2015). (査読あり)

(10.7566/JPSJ.84.054709)

[学会発表] (計 12 件)

1. A. Miyake *et al.*, “Pressure and magnetic field angle dependence of magnetoresistance of black phosphorus under pulse magnetic fields” International Conference on Research in High Magnetic Fields (RHMF 2018)、2018年

2. 三宅厚志 他、「サイクロイド型磁気秩序を示す  $\text{UPtGe}$  のメタ磁性転移」日本物理学会第73回年次大会、2018年

3. 三宅厚志 他、「 $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ ,  $\text{YbNi}_2\text{Ge}_2$ におけるメタ磁性」強磁場研究会「強磁場コラボラトリーが拓く未踏計測領域への挑戦と物質・材料科学の最先端」、2017年

4. A. Miyake *et al.*, “Metamagnetism in  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  and  $\text{YbNi}_2\text{Ge}_2$ ” Strongly Correlated Electron Systems (SCES) 2017、2017年

10. 秋葉和人 他、「単元素半導体  $\text{Te}$  の強磁場・圧力下における電気伝導特性」日本物理学会 2017年秋季大会、2017年

5. 田原大夢 他、「 $\text{NiCrAl-DAC}$  を用いた高圧力-強磁場下電気抵抗測定の開発」日本物理学会 第72回年次大会、2017年

6. 三宅厚志 他、「 $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ ,  $\text{YbNi}_2\text{Ge}_2$ におけるメタ磁性II」日本物理学会 第72回年次大会、2017年

7. 三宅厚志 他、「ジグザグ鎖を有する  $\text{UPtGe}$ ,  $\text{U}_2\text{Ir}_3\text{Si}_5$  の磁気相図」東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センター 平成28年度 大洗研究所、2016年

8. 三宅厚志 他、「 $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$ ,  $\text{YbNi}_2\text{Ge}_2$ におけるメタ磁性」日本物理学会2016年秋季大会、2016年

9. 三宅厚志 他、「ジグザグ鎖構造を有する化合物  $\text{UPtGe}$ ,  $\text{U}_2\text{Ir}_3\text{Si}_5$  の磁気相図」東京大学物性研究所短期研究会「強磁場コラボラトリー、国際協力と強磁場科学」、2016年

10. 三宅厚志 他、「 $\text{UPtGe}$  の強磁場磁化過程」日本物理学会第71回年次大会、2015年

11. 三宅厚志 他、「パルス磁場中で発熱のないプラスチック製圧力装置の開発」第56回高圧討論会、2015年

12. A. Miyake *et al.*, "Pressure cells for using in a pulsed-field" 11th International Conference "Research in High Magnetic Fields" RHMF、2015年

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

東京大学物性研究所徳永研究室論文リスト  
[http://tokunaga.issp.u-tokyo.ac.jp/Tokunaga\\_Lab/lun\\_wen.html](http://tokunaga.issp.u-tokyo.ac.jp/Tokunaga_Lab/lun_wen.html)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

三宅 厚志 (MIYAKE, Atsushi)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：10397763

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

なし