

高圧下超音波測定系及び 歪み測定系の構築とスピン・軌道秩序に関する研究

松浦慧介¹, 松浦康平²

¹ 東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 博士課程 3年

² 東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 博士課程 1年

著者紹介

松浦慧介：専門分野は、強相関電子物質の物性測定。特に、軌道縮退を有する磁性絶縁体を対象としてきた。本研究では、超音波測定に関わる部分を主として担当した。

松浦康平：専門分野は超伝導の物性測定。特に高圧下における物性測定に従事している。本研究においては、高圧下物性測定の視点から、超音波測定及び歪み測定の測定系構築に取り組んだ。

abstract

多彩な物性を発現する強相関電子系の研究分野では、固体中の電子が形成する超伝導相や磁性相といった電子相が研究対象となっている。強相関電子系においては、上記の電子相が複雑に関係しており、この関係を明らかにするために研究が行われている。以上のような研究において、外部から特性を制御した上で物性測定を行い、電子状態相図を確立することは重要な情報を与える。圧力は外部から制御できるパラメーターの1つとして有効であると考えられ、これまで様々な物質系において圧力下物性測定がなされている。対象物質に高圧力を加えるため、様々な圧力セルが開発されている。高圧下物性測定では、対象物質の周囲に圧力媒体および、加圧セルがある。試料室が非常に小さいため、試料の置かれた温度や圧力を測定することが困難であるだけでなく、測定できる物理量が常圧条件と比較すると限定されてしまう。近年、強相関電子系の研究において、結晶構造の状態は物性を理解する上で重要な情報である。圧力下において、実験室レベルの測定によってこれらを測定した例は多くない。そのため、本研究においては、高圧環境下での測定手法の開拓のため、超音波測定と圧電フィルムを用いた物性測定の可能性を検討した。

1 研究背景

1.1 キュービックアンビル高圧装置

高圧下物性測定においては、技術的側面から以下の二点が要求される。

1. 加圧による物性変化に注目するため、常圧下での測定結果と比較できる程度の精度が必要となる。
2. 物性を制御する変数として、エネルギースケールの高い電子相を制御するためには到達圧力を拡張する必要がある。

一つ目の要求から、低温実験においてはピストンシリンダーセルがしばしば利用される。ピストンシリンダーセルは、試料室の容積が他の圧力セルと比較して大きく確保可能である。したがって、数 mm 程度の試料をセル内に挿入可能であり、電気抵抗、歪み、交流磁化率、超音波測定など常圧下で測定可能な種々の物理量の測定が行われてきた。しかし、ピストンシリンダーセルは、強度上、発生圧力の上限が 3 GPa 程度である。

二つ目の要求から、超高压の領域においては、ダイヤモンドアンビルセルが用いられている。ダイヤモンドアンビルセルはダイヤモンドの硬さという特性を利用した圧力発生装置である。静的圧力発生装置の中では発生できる圧力は最高である。アンビルに用いるダイヤモンドが光や X 線をよく透過するため、物質科学においては光学実験や、非接触測定に用いられることが多い。しかしながら、試料サイズは数 10 μm 程度という制約のため、接触測定には高い技術を要する。

これまで高压下物性測定では、必要な圧力の大きさや測定手法などに応じて、それぞれの圧力セルを使い分けて対応してきた。一方で、圧力下物性測定によって電子状態相図を決定するには、同一の圧力装置で複数の物性測定を行える方が本来望ましい。したがって、個々の圧力セルで計測できる物理量の幅を拡張することは、圧力を物性制御パラメータとして取り扱う上で、本質的に重要な問題である。

本研究では、10 GPa 級の圧力を発生可能である定荷重キュービックアンビル高压装置に注目した [1, 2]。キュービックアンビル高压装置は、立方体ガスケットの 6 面を等方的に加圧することで、超高压の静水圧力を発生させる装置である。図 1(a)、(b) に示すように、テフロンセルの中に圧力媒体とともに試料を封入し、そのセルを圧力を加える立方体のパイロフェライトでできたガスケットに取り付ける。それを図 1(c) に示すように上下に 2 つの、そして試料のある平面に 4 つのアンビルが備え付けられた台座の中央に設置する。上下方向からの油圧ポンプによる加圧を六方向の力に分散し加圧する仕組みになっている。試料のある平面に存在する 4 方向のアンビルは試料の 4 端子と密着し、アンビル自体が電極の役割を果たしている。また、アンビルにはテフロンシートが接着されている。これにより、4 つのアンビルと台座の間の電氣的接触を避けると同時に、摩擦を軽減する工夫がなされている。最大の特徴は、この圧力領域に到達できる圧力セルの中では、試料サイズを拡張可能な点である。現状では、 $0.8 \times 0.3 \times 0.3\text{mm}$ 程度の大きさの試料で、電気伝導度測定、交流帯磁率測定、比熱測定を安定的に測定できる。また、バルク測定に関しては常圧下とほぼ同程度の精度で測定可能である。

表 1 各圧力セルの現状比較

	ピストンシリンダー	キュービックアンビル	ダイヤモンドアンビル
加圧上限	~ 3 GPa	~ 10 GPa	~ 100 GPa
試料サイズ	数 mm	~ 1 mm	数 μm
物理量	電気抵抗、交流帯磁率、超音波測定など	電気抵抗、交流帯磁率、比熱測定	電気抵抗、光学測定

1.2 超音波を用いた固体中の弾性定数の測定

超音波測定は、電子軌道やスピンのゆらぎに起因する格子状態の微小な変化を検出できる。量子スピン系、超伝導物質、スキルミオン物質など広範な物質に対する超音波測定がこれまで行われてきた。特に軌道自由度を有する系では、超音波によって結晶中に誘起される微小な歪みが電気四極子 (電子軌道) と (摂動的に) 結合するため、スピン系における磁化率に対応した (軌道縮退系における) 軌道感受率を測定可能となる。高周波信号を用いるため、例えばパルス強磁場では超音波測定は磁化測定よりもノイズの影響を受けづらいため、極限環境下における強力な物性測定ツールの一つでもある。以下では、パルスエコー法による音速測定について説明する。

超音波パルス信号を試料中に図 2 にパルス・エコー法の模式図を示した。パルスエコー法では、パルス電気信号を片端の振動子に与えて、励起された弾性波は試料中を伝搬・反射されたのちに、逆端の振動子で再び電気信号に変換する。このとき、逆端で検出される信号は、一定間隔のパルス信号として検出され、検出された時刻の早いものから、0、1、2、3、... 番目のエコー信号と呼ばれる。

具体的な測定方法に関して説明する。位相比較法という方法を用いて、弾性定数の測定を行った [3]。

n 番目 ($n = 0, 1, 2, \dots$) のエコーの位相は、参照信号に対して ϕ_n だけシフトする。 ϕ_n は、

$$\phi_n = 2\pi(2n + 1)fT_0 = 2\pi(2n + 1)f\frac{L}{v}, \quad (1)$$

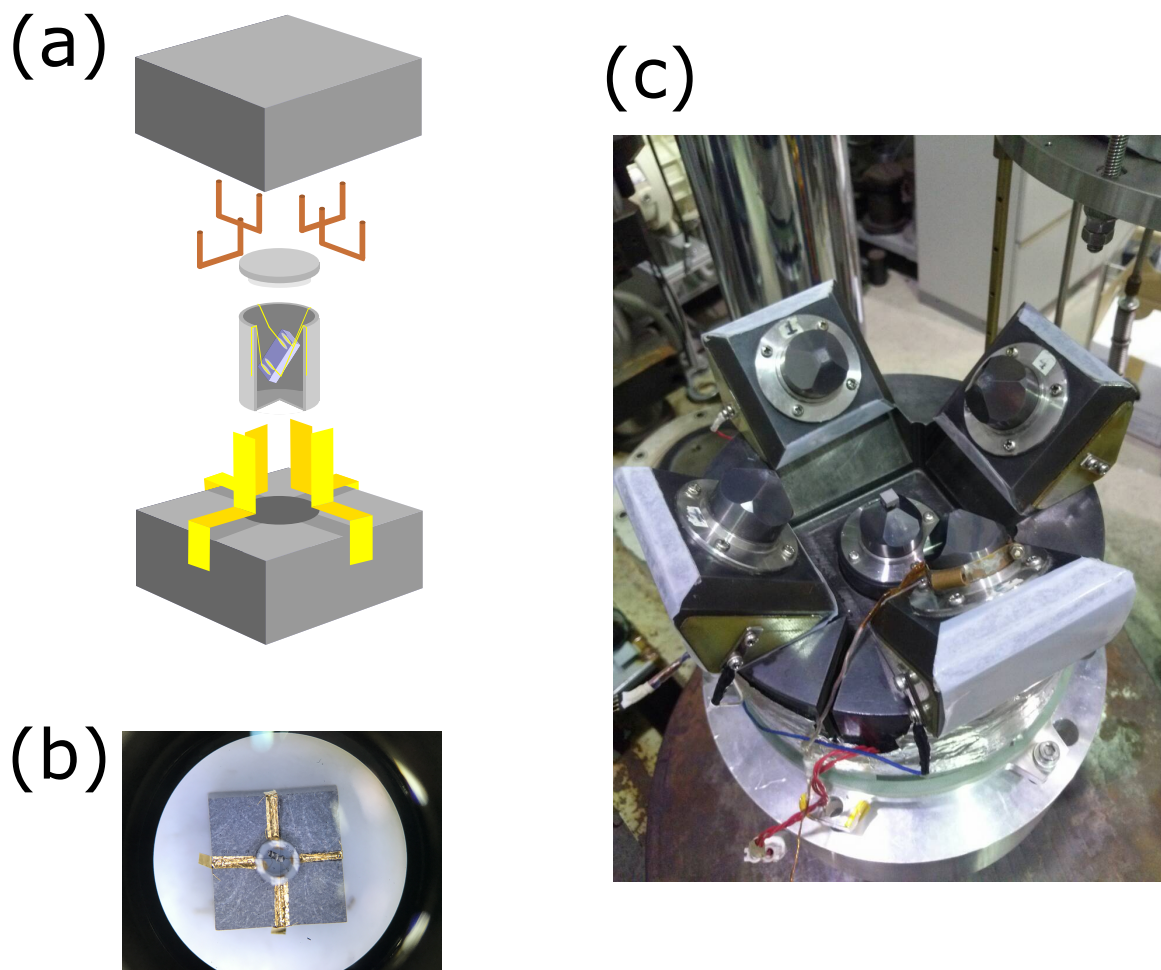


図1 キュービックアンビル高圧装置。(a) 加圧部分のセットアップ。(b) 加圧部分の写真。(c) 試料を加圧しつつ電極の役割を果たすアンビル。

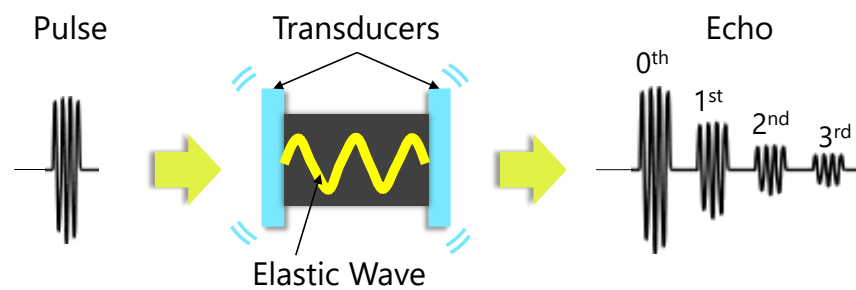


図2 パルスエコー法の模式図。

のように計算される。式 (1) において、両辺を全微分したのち、両辺を ϕ_n で割ることによって、次の関係式が得られる。

$$\frac{d\phi_n}{\phi_n} = \frac{df}{f} + \frac{dL}{L} - \frac{dv}{v}. \quad (2)$$

試料長の変化がほぼ無視でき ($\Delta L = 0$)、周波数を固定して測定できる場合 ($df = 0$) は、音速の相対変化 $\Delta v/v$ は、

$$\frac{dv}{v} = -\frac{d\phi_n}{\phi_n} \quad (\because df = 0). \quad (3)$$

で与えられる。したがって、音速の相対変化 dv/v は、位相変化として検出される。

図 3 が超音波測定系のブロックダイアグラムである。信号発生器 10-200 MHz の高周波信号は試料側と参照側に分配器を用いて分配する。パルス生成器からのパルス信号が入ると、ダイオードスイッチ (R&K Co., Ltd., SW series) が閉回路となり、試料側の高周波信号が通過できる。したがって、パルス生成器とダイオードスイッチを用いることで、高周波信号が一定間隔に分離される。

さて、分配器を用いて試料側へ伝わる高周波信号は、超音波の振動子に到達し、逆圧電効果によって試料中を弾性波として伝搬する。試料を通過して、試料の逆端に到達した弾性波は、再び圧電効果によって電気信号に変換される。これを 0 エコーと呼ぶ。試料の逆端に到達した後で、反射されてから次々と電気信号に変換されていく。逆端で 1、2、3、... 回反射されて、電気信号に変換されたものをそれぞれ 1st、2nd、3rd エコーと呼ぶ。

一方で、参照側では、90 度位相分配/合成器 (quadrature hybrid, R&K Co., Ltd., QH series) によって、0 度 ($V_{\text{ref}}^{\cos} = |V_{\text{ref}}| \cos(\omega t)$) と 90 度 ($V_{\text{ref}}^{\sin} = |V_{\text{ref}}| \sin(\omega t)$) に位相がシフトした信号に変換される。

その後、試料側の信号と参照側の信号は、周波数変換器 (double balanced mixer, R&K Co., Ltd., MX series, Frequency band: 0.1-1000 MHz) によって掛け合わせられる。 n 番目のエコー信号 ($V_{\text{echo}}^{(n)} = |V_{\text{echo}}^{(n)}| \cos(\omega t + \phi_n)$) は、参照信号の sin-と cos-成分と掛け合わせることで、

$$\begin{aligned} V_{\text{ref}}^{(\cos)} \cdot V_{\text{echo}}^{(n)} &= |V_{\text{ref}}| \cos(\omega t) \cdot \left[|V_{\text{echo}}^{(n)}| \cos(\omega t) \exp(-(2n+1)\alpha L) \cdot \cos(\omega t + \phi_n) \right] \\ &= |V_{\text{ref}}| \cdot |V_{\text{echo}}^{(n)}| \exp(-(2n+1)\alpha L) \frac{1}{2} (\cos(2\omega t + \phi_n) + \cos(\phi_n)), \end{aligned} \quad (4)$$

と

$$\begin{aligned} V_{\text{ref}}^{(\sin)} \cdot V_{\text{echo}}^{(n)} &= |V_{\text{ref}}| \sin(\omega t) \cdot \left[|V_{\text{echo}}^{(n)}| \cos(\omega t) \exp(-(2n+1)\alpha L) \cdot \cos(\omega t + \phi_n) \right] \\ &= |V_{\text{ref}}| \cdot |V_{\text{echo}}^{(n)}| \exp(-(2n+1)\alpha L) \frac{1}{2} (\sin(2\omega t + \phi_n) + \sin(\phi_n)), \end{aligned} \quad (5)$$

になる。高周波成分 ($\geq 2\omega$) は、ローパスフィルター (R&K Co., Ltd., LP series, DC-1MHz or 10MHz) によって取り除かれ、DC 信号 ($\cos \phi_n$ and $\sin \phi_n$) のみが通過する。これらの DC 信号をオシロスコープを用いて検出する。

n 番目のエコーの位相 ϕ_n および振幅 A_n は

$$\hat{\phi}_n = \arctan \left(\frac{V_{\text{sin}}^{(n)}}{V_{\text{cos}}^{(n)}} \right), \hat{A}_n = \sqrt{\left(V_{\text{cos}}^{(n)} \right)^2 + \left(V_{\text{sin}}^{(n)} \right)^2}. \quad (6)$$

と計算される。これらの値を用いて、音速の相対変化は

$$\frac{dv}{v} = -\frac{d\phi_n}{\phi_n} = -\frac{\hat{\phi}_n(x) - \hat{\phi}_n(x_0)}{\hat{\phi}_n}, \quad (7)$$

となり、超音波吸収は

$$\frac{d\alpha}{\alpha} = \frac{-20 \log_{10} \left(\frac{\hat{A}_n(x)}{\hat{A}_n(x_0)} \right)}{(2n+1)L}. \quad (8)$$

のように得ることができる。したがって、電圧信号の cos 成分と sin 成分から位相 ϕ_n や振幅 A_n が得られる。

2 本研究の目的

低温用キュービックアンビル高圧装置では主に電気抵抗測定や交流帯磁率測定は行われてきたが、超音波計測との組み合わせはいまだ確立されていない。本研究では、まず、キュービックアンビル高圧装置で、高圧条件下で構造相転移によって生ずる歪を検出し、電子相図上で構造相転移点を直接決定する手法を検討した。さらに超音波測定を実現し、結晶構造の情報を与える物理量の温度依存性を精密に計測する手法を確立することを目的とした。本研究においては、実際に超音波測定系を構築し、常圧において、試料を実際に圧力セルに圧力媒体とともに封じた状態で超音波エコーが観測されるか検証した。

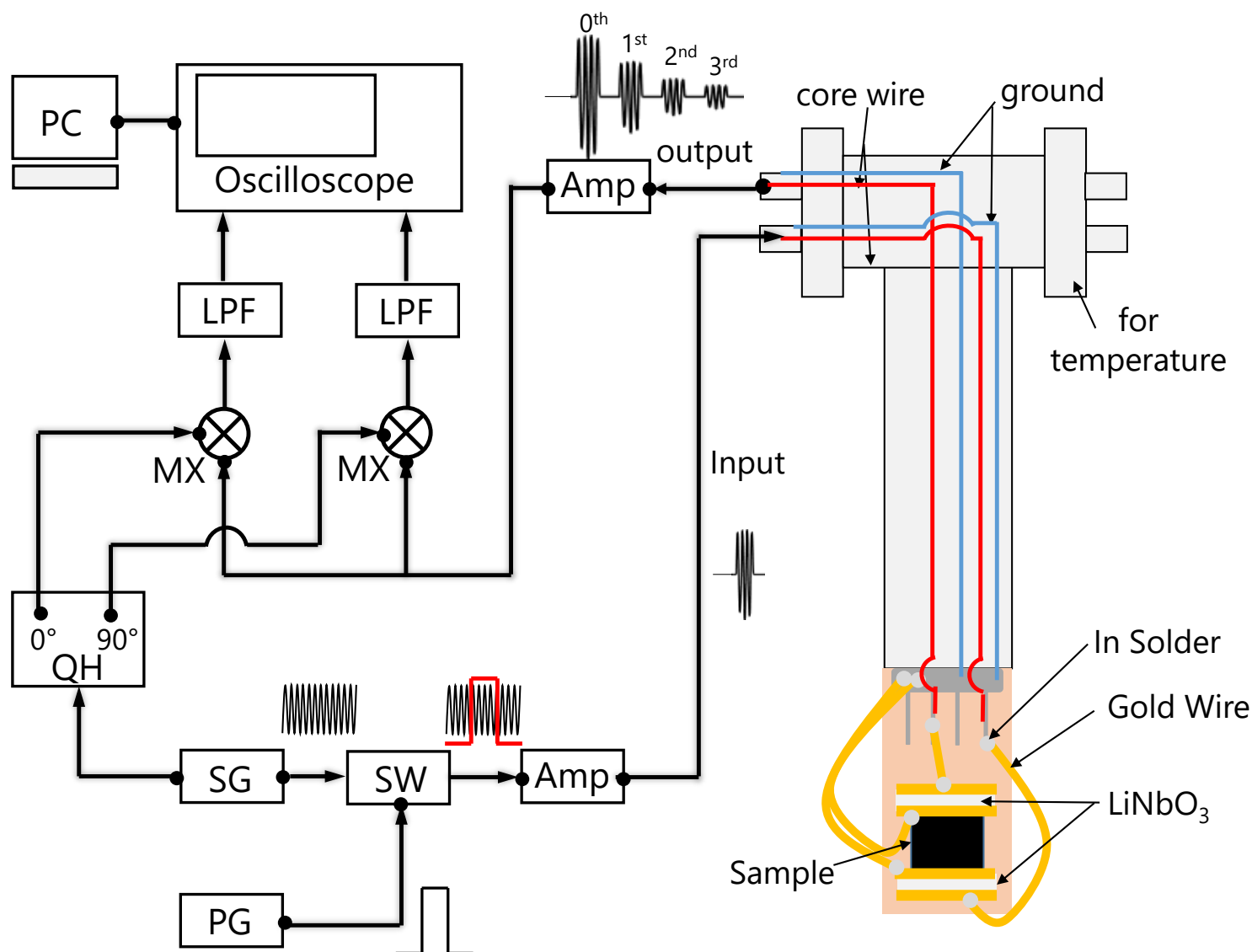


図3 本研究で高圧装置と組み合わせた、超音波測定系のブロックダイアグラム。省略記号は次の通りである：PG (パルス生成器)、SG (信号発生器)、Amp (信号増幅器)、QH (90 度位相分配/合成器)、Mixer (周波数変換器)、SW (ダイオードスイッチ)、LPF (ローパスフィルタ)、Oscilloscope (オシロスコープ) である。

3 結果及び考察

3.1 高圧条件下における構造相転移による歪の検出

実験室レベルで、物質の構造相転移に伴う歪の検出手法として、ストレインゲージ法が挙げられる。市販される箔歪ゲージを試料表面に接着し、図 4(a) に示すように、歪ゲージの電気抵抗を測定することで歪を検出する。ピストンシリンダーセルにおいては、実際にこの手法を用いた歪の検出が報告されている [4]。しかし、キュービックアンビル高圧装置の場合、現在市販されている歪ゲージを試料に接着して、テフロンセル内に封じるのは困難である。キュービックアンビル高圧装置を用いて歪の検出を行うためには、ストレインゲージに代わるセンサーの考案する、あるいは試料空間を現状より拡張する必要があると考えた。本研究では歪ゲージに代わるセンサーとして、超音波トランスデューサーである PVDF(ポリフッ化ビニリデン) で作製された piezofilm の利用を試みることにした。また、試料空間を拡張した新たなセルを設計し、従来のセルの場合と同程度に圧力を発生できるかを検証した。

3.1.1 圧電フィルムによる歪みの検出

圧電フィルムは、圧電効果によって機械歪みを自ら電荷に変換する。図 4(b) に示すように、この電荷により生じる電気信号を計測することで歪を検出できる可能性があると考えた。これまでに、歪ゲージの代替のセンサーとして、

様々な分野で利用されている [5, 6, 7]。特に本研究で圧電フィルムに注目したのは、歪ゲージとは異なり、フィルムを自由な形に簡便に切り取って、利用できる点である。そのため、この手法によって、歪を検出できれば、従来の試料室の大きさで、歪み測定が可能ではないかと考えた。

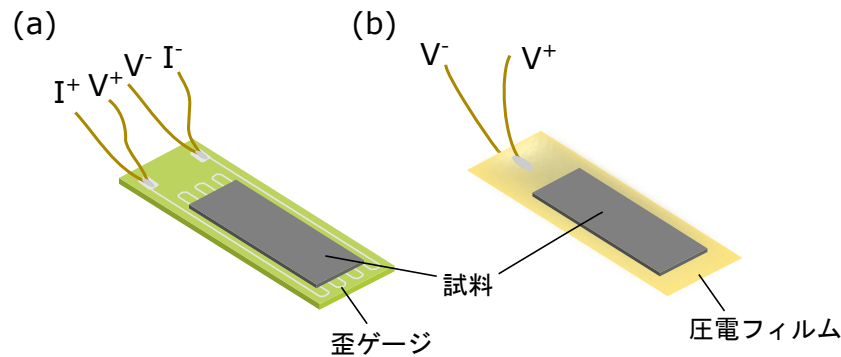


図4 (a) ストレインゲージ法での試料の構造相転移に伴う歪の検出方法の概念図。(b) 圧電フィルムを用いた歪の検出方法の概念図。

この手法の有用性を検証するために、図5のようにピエゾアクチュエーターに歪ゲージと圧電フィルムを張り付け、室温でピエゾアクチュエーターを駆動した際の応答を調べた。圧電フィルムは、圧力下測定に用いられる試料サイズ程度の大きさである1 mm程度の大きさに切り取り用いた。得られた結果を図6に示した。ピエゾアクチュエーターを駆動させた際の圧電フィルムの応答を縦軸、横軸をストレインゲージ法で用いられるブリッジ回路を構成して測定した歪ゲージの抵抗の変化量である。圧電フィルムに誘起された電圧はマルチメーターを用いて測定した。図6から、歪に対する応答について圧電フィルム及びストレインゲージの応答に対する相関はあるが、特に歪が小さい領域で圧電フィルムの応答にばらつきがある。この結果について考察するため、圧電フィルムを用いた静的な歪みの検出に関する論文を調べた。圧電フィルムでは機械的な歪みにより誘起された電荷が測定系と接続した際に減衰する。一方で、圧電フィルムは動的な歪みに対して敏感に応答を示す微分センサーである。先行研究では、圧電フィルムの形状の自由度や費用対効果に注目し、静的な歪みの検出に応用する試みがなされていた。そのためには、圧電フィルムに対して非接触で電荷を測定する方法や、二枚の圧電フィルムでバイモルフ構造を構成してその間の共進周波数の変化を調べる手法などが考案されている。しかし、先行研究では室温での測定に限られており、低温実験で利用可能であるかは、今後検証すべき課題である。

3.1.2 試料室の検討

本研究では、高圧下において構造相転移に伴う歪みの検出、さらに超音波測定を実現することを目的としている。従来のようにストレインゲージ法によって、測定を行うためには、試料室の容積を大きくする必要がある。従来、テフロンセルの大きさは外径が $\phi 2$ mmで、高さが3 mmである。この試料室で静水圧性を保持したまま、測定が可能である試料のサイズは電気抵抗測定の場合には $0.8 \times 0.3 \times 0.3$ mmである。国内で市販されている範囲で、最小の大きさの歪みゲージは東京測器研究所の高温用歪みゲージ(ゲージ長0.2 mm、ゲージ幅0.8 mm)である。この歪みゲージですら、テフロンセルに封入できないため、ゲージ部以外を切り落として使用する必要がある。この状態で試料に接着し、さらに圧力下で端子が外れないように端子を接着するのは極めて困難である。また、パルスエコー法を用いて音速測定をする場合、一定間隔で現れる0,1,2,3,...番目のエコーを時間的に分離できている必要がある。エコー間隔は試料長に依存するが、典型的には1 mm-3 mm程度の試料が望ましい。さらに、測定試料の厚みに加えて、試料の両端に貼り付ける振動子(100 μ m程度)の厚みを考える必要があるため、電気抵抗測定で可能な試料のサイズを超えてしまう。

以上から、試料室を大きくしても、所望の圧力を再現できるかを検証することは重要な問題である。キュービックアンビル高圧装置で加えることが可能な圧力の上限は、6つのアンビルの先端のサイズに依存する。[1, 2]

そのため、従来どおり、到達圧力を8 GPaに保つため、ガスキットの大きさを変えずに、セルのサイズを変更す

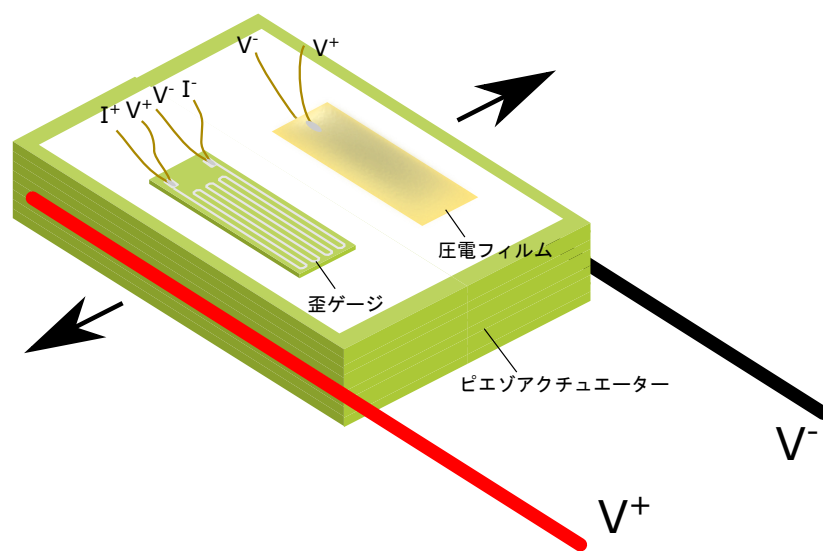


図5 圧電フィルムでの歪みの検出が可能であるかの試験の概念図。アクチュエーターを駆動させた際の歪みゲージおよび圧電フィルムの応答を調べた。

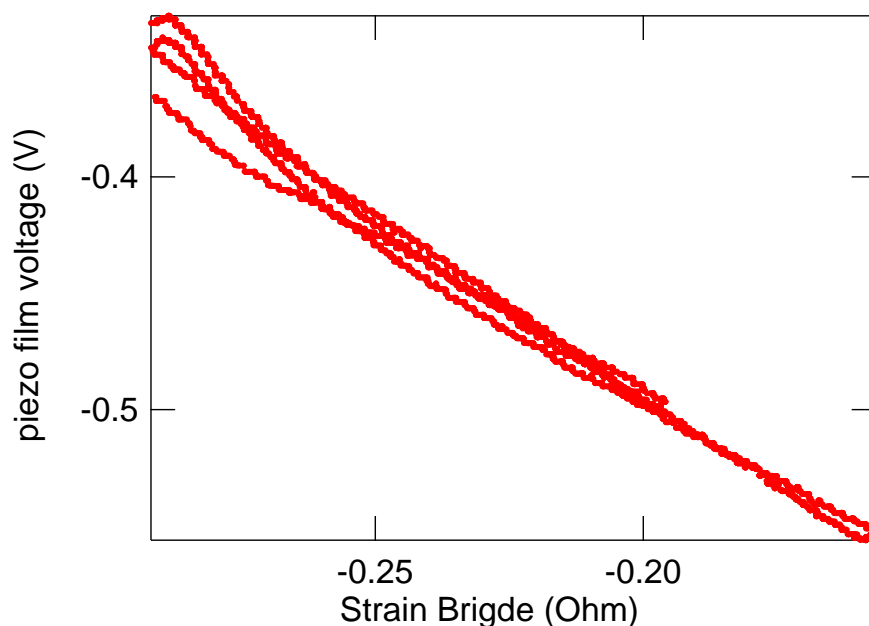


図6 ピエゾアクチュエーターを駆動させた際の圧電フィルムの応答と歪みゲージの応答

ることにした。従来、テフロンセルの大きさは外径が $\phi 2$ mm で、高さが 3 mm である。本研究では直径が $\phi 3$ mm で、高さが 3 mm のテフロンセルを改めて設計した。この拡張したテフロンセルを用いて、圧力校正を行った。具体的には、Bi の電気抵抗測定を行い、加圧下での 3 度の構造相転移点が観測できるかを検証した。Bi はそれぞれ、2.55 GPa で I-II の構造相転移、2.7 GPa で II - III の構造相転移が、そして、7.7 GPa で III' - V の構造相転移が観測される。[1, 2]

新たに設計したセルをはめ込むガスケットの穴がわずかに小さかったため、今回は試験的に、ヤスリを用いて削り試料のセットアップを行った。この結果を図 7 に示す。比較のため、従来の $\phi 2$ mm で、高さが 3 mm のテフロンセルの圧力校正の結果もともに示す。横軸は、圧力ポンプで加えた荷重の大きさを、縦軸は電気抵抗の大きさを示す。低圧側の 2 つの構造相転移点は従来のものと同様に観測することができたが、最も高圧の構造相転移点を観測できなかった。観測された構造相転移点を従来のセルでの圧力の校正曲線上にプロットしたものが、図 8 である。低圧側二点は、従来とほぼ同じ荷重で観測されたため、同様に圧力を発生できていることがわかる。低圧の荷重をかけ始めた

領域で電気抵抗がかなり大きく変化していることがわかる。セルが大きくなったため、ガスケットが圧縮され始める際に、従来に比べ、端子に大きく影響があることが考えられる。そのため、加圧する速度を従来よりも抑制する必要があると考えられる。高圧で、電気抵抗が上がっていく振る舞いがあったので、減圧してからガスケットを取り出し、観察したところ、セルの側面が裂けていることが分かった。これが、ガスケットをわずかに削ったことに起因しているのか今後検証する必要がある。今回の結果により、セルの大きさを従来のもよりも大きくできる可能性は期待できる。直径方向を $\phi 2$ mm から $\phi 3$ mm の間で安定的に圧力下測定を行える最大のセルサイズを検討したい。

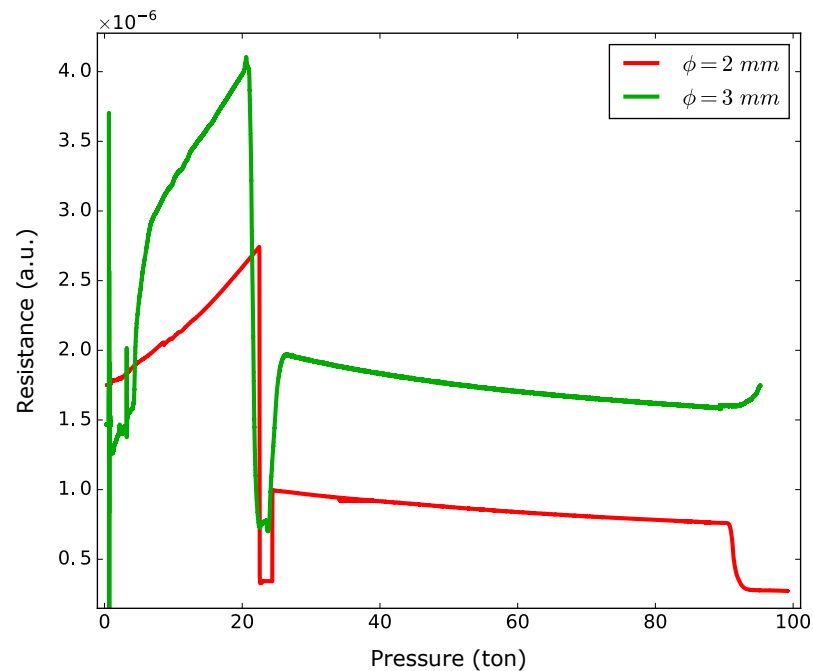


図7 室温における Bi の電気抵抗の圧力依存性

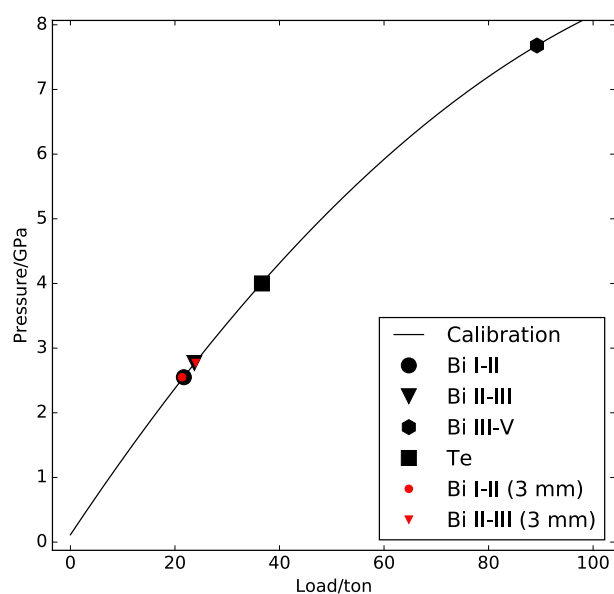


図8 外径 $\phi 2$ mm のセルにおける校正曲線上に外径 $\phi 3$ mm のセルにおいて観測された Bi の構造相転移点をプロットした図

また、超音波測定の帯域は MHz 帯であるため、高々 kHz 帯の電気抵抗測定と交流帯磁率測定とは信号の伝搬特性が異なる可能性がある。電気抵抗測定と交流帯磁率測定では、6つのうち上下を除く、4つのアンビルが電極として機能している。高周波信号の場合、この状況では、超音波信号が減衰してしまう可能性がある。先行研究によれば、ピストンシリンダーを用いた超音波測定では、ピストンシリンダーの内部の配線までに同軸ケーブルを用いており、信

号の減衰にまで配慮した測定となっている。したがって、キュービックアンビルを用いた超音波測定では、電気抵抗や交流帯磁率測定とは異なる電極配置を考える必要がある。従来、試料室の温度を測定するために、アンビルに温度計を取り付け、配線はアンビルの脇からアンビルと電氣的に接触することなく測定系に接続されている。このことから、同軸ケーブルをアンビルの脇から、ガスケットの部分まで通すことが可能であると考えた。しかし、これまでの試料のセットアップでは、金箔がアンビルと接してしまう。そのため、ガスケットの大きさを変更することなく、試料から電気信号の取り出す方法を考える必要がある。ガスケットの上下の厚みを変更することで、それが可能であるかを検証した。今回は、この形状で、上記結果を踏まえて、テフロンセルは従来の $\phi 2.5$ の大きさで、従来のようにアンビルを電極として、電気抵抗を測定できるかを検証した。結果として、試験は三回行ったが、加圧直後に電気信号が得られなくなってしまった。この結果については、ガスケットの上下の高さが異なることで、電極である金線、および金箔の位置が加圧中心ではないことにより、従来の配置よりもガスケットの圧縮の際の変形の影響が大きく働くものであると考えられる。同軸ケーブルを加圧部分に到達させるには別の機構を考える必要がある。

3.2 高圧印加用セルを用いた超音波測定

上記の圧力セルの大きさを大きくする試みから、外径 $\phi 3$ mm のテフロンセルにおいても、圧力下物性測定が可能であると期待できる。このセルを用いたセットアップで超音波エコーの観測が可能であるかを検証した。本研究では、図 9(a) のように、 MnV_2O_4 単結晶試料を $1.3 \text{ mm} \times 1.3 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 角に成形した。成形した試料表面は、#8000 番まで表面研磨した。その後、両面に金蒸着を施した LiNbO_3 を試料表面に貼り付けることで、振動子とした。図 9(b) のように、振動子を両面に貼り付けた試料をテフロンセルの中に、グリセリンとともに封入した。その後、プローブと試料を配線して測定を行った (図 9(c))。

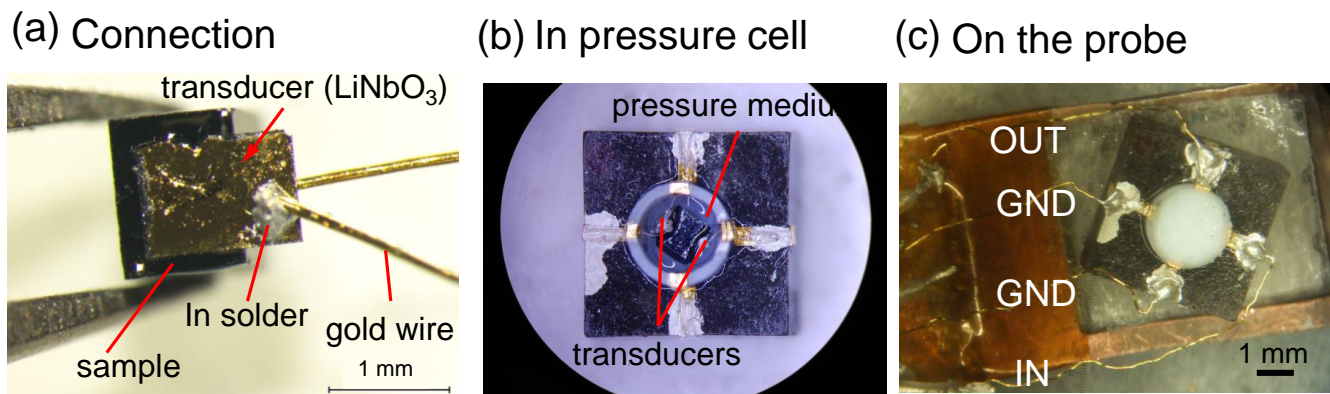


図 9 (a) 振動子を貼り付けた試料。(b) テフロンセル内の試料。(c) テフロンセルに入れた試料をプローブに取り付けた様子。

図 10(a) に超音波エコー信号を示す。縦軸は、電気信号の電圧である。横軸は、パルスが発生した時間を $t = 0 \text{ s}$ としたときに、オシロスコープで高周波電気信号を検出した時刻である。まず、 $T = 230 \text{ K}$ において、約 400 ns 間隔でピークをもつような信号を複数検出した。これらは、図に示すように、0 番目から 4 番目までのエコー信号に対応する。0 番目のエコーより前に検出された電気信号は電磁ノイズである。グリセリンの固化温度が 227 K であるため、グリセリンの固化がエコー波形に与える影響を調べた。 $T = 225 \text{ K}$ においても、エコー波形に顕著な変化は見られないということがわかった。

図 10(b) は、位相検波後の信号波形である。赤線は、信号の \sin 成分、青線は \cos 成分であり、黒線は信号の振幅 (\sin 成分および \cos 成分の 2 乗和の平方根) である。黄線は、本研究の弾性定数測定で用いた、ボックスカー積分器のゲート信号波形である。このゲート位置で、 \sin 信号と \cos 信号を切り出して測定に用いた。振幅信号においても、エコーは明瞭に検出できていることを確認した。この振幅信号の温度依存性を詳細に調べたが、グリセリンの固化温度付近において、エコー波形は影響されないことがわかった (図 10(c))。

図 11 に MnV_2O_4 における弾性定数 C_{11} の温度依存性の測定結果を示した。構造相転移点 ($T_s = 56.5 \text{ K}$) 付近に

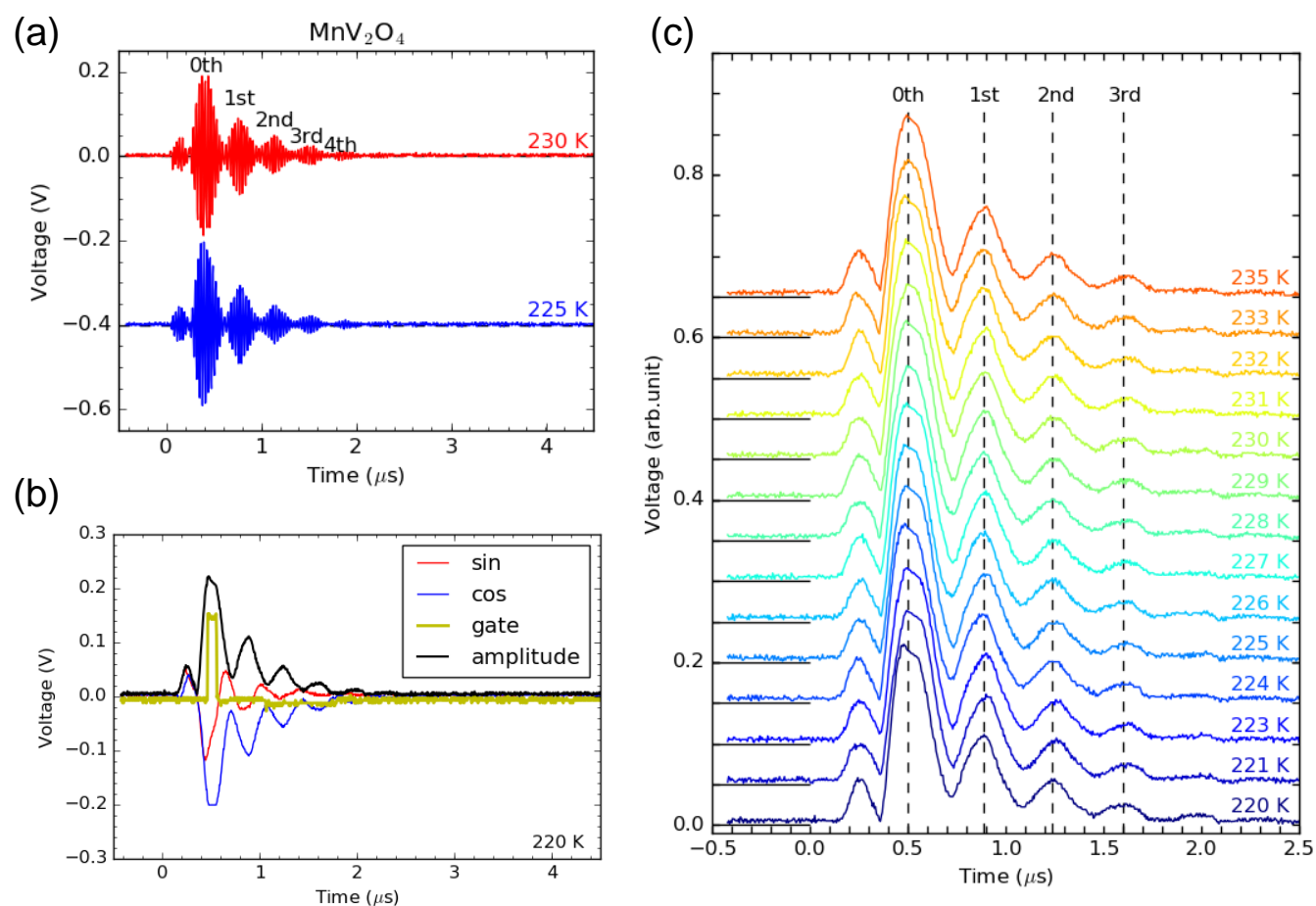


図 10 (a) グリセリン固化温度 ($T = 272$ K) 前後のエコー信号の比較。 $T = 225$ K の波形は、 -0.4 V オフセットをつけて表示した。(b) 実際のエコー信号波形。赤線:位相検波後の sin 信号、青線:位相検波後の cos 信号、黒線:位相検波後の信号から算出した振幅、黄線:測定に用いたゲート信号波形。(c) 振幅波形の温度依存性。図中の 0th、1st、2nd、3rd はエコー番号を指す。それぞれの波形には、 0.05 V ずつオフセットをつけて、波形変化を見やすくした。

向かって弾性定数の減少 (ソフト化) を観測した。このような弾性定数の振る舞いは、先行研究と一致している [8]。したがって、テフロンセルに封入した試料でも常圧下では問題なく測定が行えることがわかった。

4 今後の展望

本研究で、圧電フィルムを構造相転移による歪みの検出に用いるためには、歪みにより誘起された電荷が測定系と接続した際に減衰することを抑制しなければならないことが分かった。そのためには、電荷を非接触で測定する手法を考える、あるいは、静荷重の検出を試みた先行研究で報告されているようなバイモルフ構造を構成し、共鳴周波数が歪みにより変化することを検出するような機構が必要であることが分かった。また、上記のいずれの状態を実現できた場合においても、圧電フィルムの特性の圧力依存性、温度依存性を検証する必要がある。特に、圧電フィルムは焦電効果もあるため、温度変化をした際に、誘起される電荷に影響があるかを調査する必要がある。本研究によって、キュービクアンビルのテフロンセルについては従来のものよりも大きくできる可能性があると考えられるため、上記手法を検証する前に、歪みゲージで構造相転移に伴う歪みを検出できるか今後試みる。本研究においては、圧力校正のために用いられる Bi の室温における圧力下での構造相転移点を観測し、これまでのセルでの測定の場合と比較して、大きなセルを利用した場合にも同様の荷重で同程度の圧力が発生されていることがわかった。今回の測定では、途中で圧力セルが割れたことによって、Bi の 7.7 GPa で生じる構造相転移を検出することはできなかった。今後も、大きなセルを用いた測定を行い、安定的に 8 GPa までの圧力を発生させることが可能か検討したい。さらに、ガスケットの変更に対しても、同軸ケーブルを加圧部分にまで導入できるような機構を検討したい。

常圧において、実際に加圧の際のセットアップでガスケットの外側まで金箔で電気信号を取り出した状態でも、超

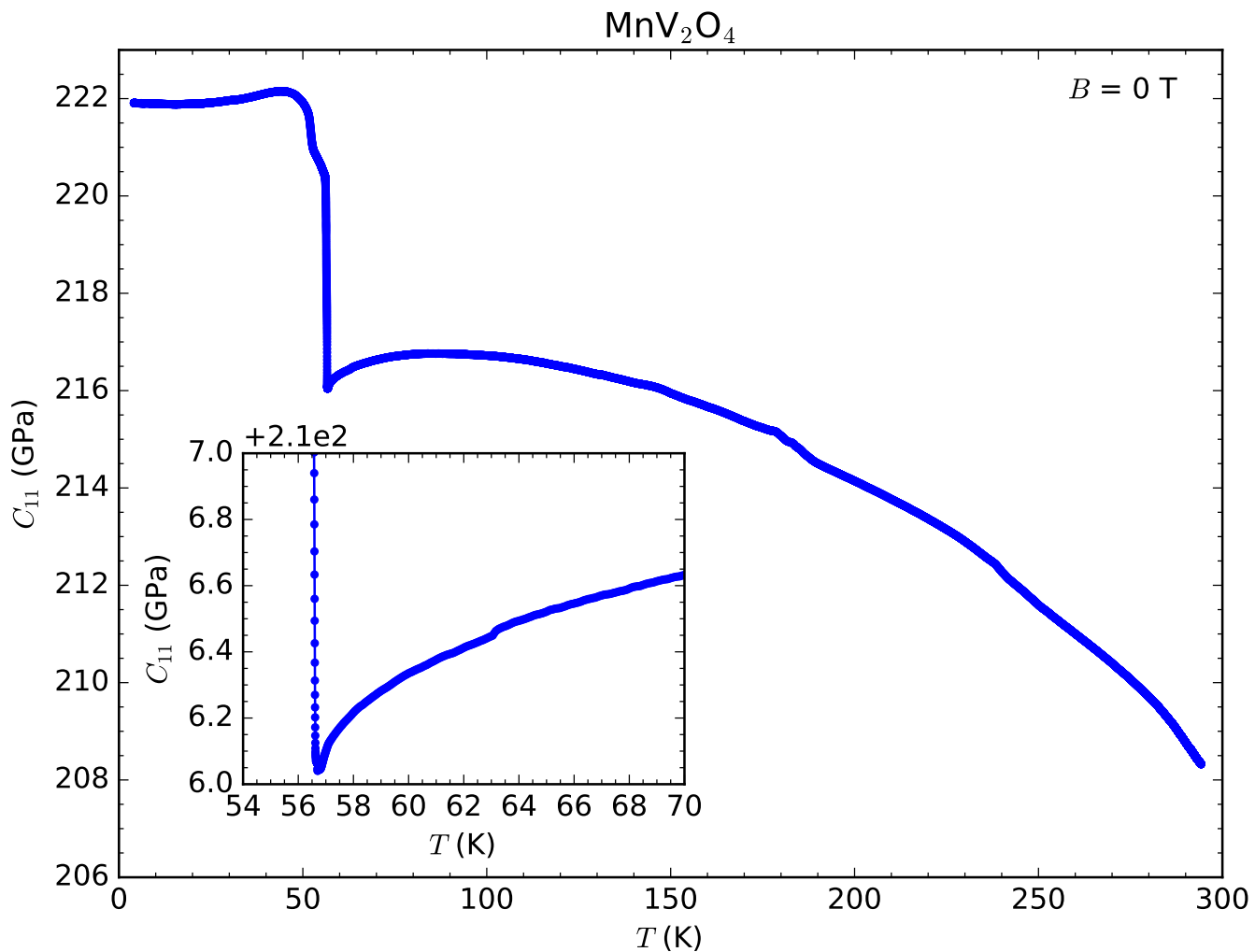


図 11 MnV_2O_4 における弾性定数 C_{11} の温度依存性。インセットは、構造相転移 ($T = 56 \text{ K}$) 付近の拡大図。

音波エコーを観測することができた。この結果から、少なくとも常圧においては、グリセリンの存在は問題なく、ガasketの外側まで金箔で電気信号を導出できるので、上記の課題を解決することで、圧力下においても超音波測定を実現できると期待する。

謝辞

本研究の遂行にあたり、指導教官である新領域創成科学研究科有馬孝尚教授、芝内孝禎教授、圧力下物性測定に関して、東京大学物性研究所上床美也教授、長崎尚子氏から多大なご支援、ご協力をいただきましたことを深く感謝致します。また、本研究では、 piezoelectric actuator を用いた弾性抵抗測定を行っている芝内研究室の細井優氏から歪み測定について実験的なテクニックなど多岐に渡る情報を共有していただきました。また、MERIT プログラムの副指導教官である、工学系研究科 物理工学専攻中村泰伸教授、新領域創成科学研究科物質系専攻雨宮慶幸教授には本研究の提案を快くご許可いただいたことにも感謝致します。そして、このような共同研究の機会を与えてくださった MERIT プログラムに心より感謝致します。

参考文献

- [1] N. Mori, H. Takahashi, and N. Takeshita, *High Pressure Research* **24**, 225 (2004).
- [2] 毛利信男、高橋博樹, *圧力技術* **28**, 124 (1990).
- [3] B. Lüthi, *Physical Acoustics in the Solid State*, Springer, New York (2005).
- [4] S. Kambe, D. Aoki, B. Salce, F. Bourdarot, D. Braithwaite, J. Flouquet, and J.-P. Brison, *Phys. Rev. B* **87**, 115123 (2013).

- [5] 大嶋和彦、安藤充宏、小暮俊介、田中裕幸, 日本 AEM 学会誌 **22**, 413 (2014).
- [6] X. Li and E. C. Kan, Sensors and Actuators A **163**, 457 (2010).
- [7] G. Park and D. J. Inman, Phil. Trans. R. Soc. A **365**, 373 (2006).
- [8] Y. Nii, N. Abe, and T.-h. Arima, Phys. Rev. B **87**, 085111 (2013).