

2010年度 卒業論文  
鉄系超伝導体  $\text{CaFeAsF}_{1-x}\text{H}_\delta$  の電気抵抗の圧力依存性

日本大学文理学部物理学科 高橋研究室 B4

学生番号 5507001

青田 健一

平成 23 年 3 月 25 日

# 目次

要約	3
第 1 章 序論	4
1.1 銅酸化物超伝導体	4
1.2 背景	4
1.3 1111 系鉄系超伝導体	8
1.3.1 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$	8
1.3.2 $\text{CaFeAsF}$	8
1.4 $\text{CaFeAsF}_{1-x}\text{H}_\delta$	8
1.5 研究目的	8
第 2 章 実験装置と原理	9
2.1 圧力セルとピストンシリンダー	9
2.1.1 ピストンシリンダー型圧力発生装置	9
2.2 圧力の決定	10
2.2.1 室温での圧力の決定	10
2.2.2 ピストンシリンダー型圧力セルでの圧力測定法	11
2.3 圧力媒体について	11
2.3.1 Daphne 7373, Daphne 7474	11
2.4 交流帯磁率測定	12
2.5 直流四端子測定	13
2.5.1 熱起電力の発生	13
2.5.2 熱起電力を取り除く方法	13
2.6 定荷重装置	14
2.6.1 低温装置	14
2.6.2 圧力発生装置	15
2.6.3 測定装置	17
2.7 旧型圧力セルでの圧力校正	17
2.8 新型圧力セルのテスト	17
2.9 ダイヤモンドアンビル (DAC)	18
2.9.1 DAC での圧力測定法 ルビー蛍光法	19
第 3 章 $\text{CaFeAsF}_{1-x}\text{H}_\delta$ の圧力効果	21
3.1 試料	21
3.2 実験方法	21
3.3 実験結果と考察	21
3.3.1 $\text{CaFeAsF}_{0.9}$	21
3.3.2 $\text{CaFeAsF}_{0.9}\text{H}_{0.1}$	25
謝辞	28

<b>付 録 A 付 録 資 料</b>	<b>31</b>
A.1 圧力発生装置の使い方 . . . . .	31
A.2 定荷重装置のトランスファー手順 . . . . .	32

## 要約

1111 系鉄系超伝導体である  $\text{CaFeAsF}_{0.9}$ 、 $\text{CaFeAsF}_{0.9}\text{H}_{0.1}$  についての圧力効果について研究した。 $\text{CaFeAsF}_{0.9}$  は 0 GPa で超伝導転移が観測でき、 $\text{CaFeAsF}_{0.9}\text{H}_{0.1}$  の電気抵抗測定では  $\text{CaFeAsF}$  と同様に磁気相転移 SDW が観測され、圧力で抑制されていき、5 GPa で超伝導転移が  $T_c = 29$  K で観測された。また、ピストンシリンダー型圧力セルで、従来の 20t プレス機よりも高い圧力で四端子電気抵抗測定と交流帯磁率測定ができるように、定荷重装置を立ち上げた。

# 第1章 序論

## 1.1 銅酸化物超伝導体

1986年にベドノルツとミュラーによって銅酸化物超伝導体 La-Ba-Cu-O を発見して以来 [1]、高温超伝導体の研究が盛んに行われている。銅酸化物超伝導体の構成物質は電気抵抗が大きい絶縁体であるが、キャリアを元素置換によりドーピングすることにより超伝導を示す。銅酸化物超伝導体の結晶構造は層状構造をとる。現在、常圧下で最も高い  $T_c$  を持つ Hg 系銅酸化物超伝導体  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  の  $T_c$  は 138 K、30 GPa の圧力下で 164 K まで  $T_c$  が上昇する [2]。圧力をかけると、面間方向に圧縮されて、伝導面 Cu-O 面にキャリアがドーピングされることで  $T_c$  が上昇する。このようなことから圧力をかけると、物質の電化分布に変化が起きる。

## 1.2 背景

2008年に東京工業大学の細野グループによって鉄系超伝導体の  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  が  $T_c^{\text{onset}} = 26$  K を示す事が発見された [3]。さらに、日本大学の高橋グループにより、最適ドーピング量  $\text{LaFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$  が 4GPa で  $T_c^{\text{onset}}$  が 43 K まで上昇することが報告された [5]。Fe 原子は四面体的に、 $\text{FeAs}_4$  の四面体で構成されている。As-Fe-As のボンド角  $\alpha$  と  $\beta$  が  $109.47^\circ$  付近で  $T_c$  が高くなっている (Fig1.3)。これは、La サイトをイオン半径の小さい希土類イオン  $R$  (Gd, Nd, Sm) で置換し、化学圧力を印可した幾つかの試料で、 $T_c$  は 50 K を超えることから、印可圧力と同様な結果が多数報告されている [6]。現在、鉄系超伝導体での  $T_c$  の最高記録は、 $\text{Gd}_{0.8}\text{Th}_{0.2}\text{FeAsO}$  の  $T_c^{\text{onset}}$  が 56.0 K である [8]。これらのことから、圧力やイオン半径の小さい元素を  $R$  サイトに置換すること (化学圧力) は、 $T_c$  を上昇させるのに効果的である。鉄系超伝導体は、その結晶構造と組成比の違いから 11 系、111 系、122 系、1111 系に分類されている。Fig.1.1 にそれぞれの結晶構造を示した。LaFeAsO は 1111 系に分類される。

$R\text{FeAsO}$  ( $R = \text{rare-earth-metal}$ ) の結晶構造は正方晶で、Fe-As 層と  $R$ -O 層が積み重なった層状構造を取る。Fe-As 面が伝導層になっており、 $R$ -O 層からキャリアがドーピングされる事により、超伝導が起こる。 $R\text{FeAsO}$  では、低温で、正方晶から斜方晶への構造相転移と磁気相転移 (SDW) が起こることが確認されている。フッ素  $\text{F}^-$  を酸素  $^{2-}$  に置換することで、キャリアが FeAs 層へとドーピングされる。また、化学圧力による格子収縮が起こる。キャリアドーピングによって SDW は抑えられていき、超伝導がおこる。

La(原子番号:57) から Lu(原子番号:71) の元素をランタノイドといい、ランタノイドに Sc(原子番号:21) と Y(原子番号: 39) を加えた 17 元素のグループを希土類 (レアアース) という。ランタノイドのほとんどの元素は、最外殻電子が 3 つあまることから、3 価の陽イオンとなる。ランタノイドでは、他の原子と違い原子番号が大きくなっても、イオン半径・原子半径は大きくならない。これはランタノイドの電子が P 殻の 5d、6d 軌道に入り、N 殻である 4f 軌道に電子が入っていくため、P 殻にある電子が原子核の正電荷に引きせられていってしまう。このように、ランタノイドで原子番号が大きくなる程、イオン半径が小さくなっていく。また、この現象をランタノイド (ランタニド) 収縮という。

Fig.1.4 は  $R\text{FeAsO}_{1-y}$  の  $T_c$  の  $Ln$  依存性のグラフである。 $T_c$  は 28 K ( $R = \text{La}$ ) から 53 K ( $Ln = \text{Nd}$ ) まで上昇している。これは a 軸小さくなるにつれて、 $T_c$  が大きくなっている。Nd から Dy までは  $T_c$  が下がっている。Tb 以降の重い元素は合成が難しい。

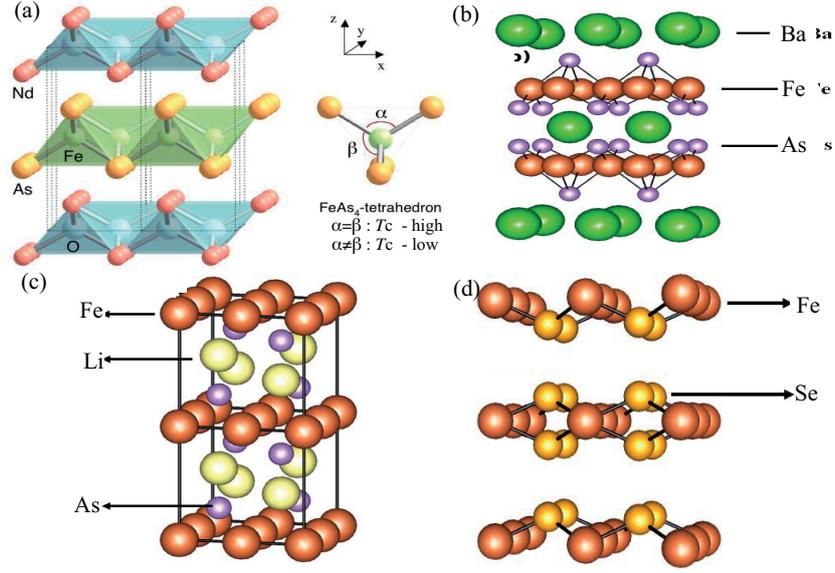


Fig. 1.1: Crystal structure of the four categories of iron pnictides (a)'1111' type. FeAs<sub>4</sub> clusters in the FeAs layers form a tetrahedral lattice. The definitions of the two As-Fe-As bond angles  $\alpha$  and  $\beta$  are illustrated on the right side with an FeAs<sub>4</sub>-tetrahedron. (b)'122' type (c)'111' type (d)'11' type. Ref.[22]

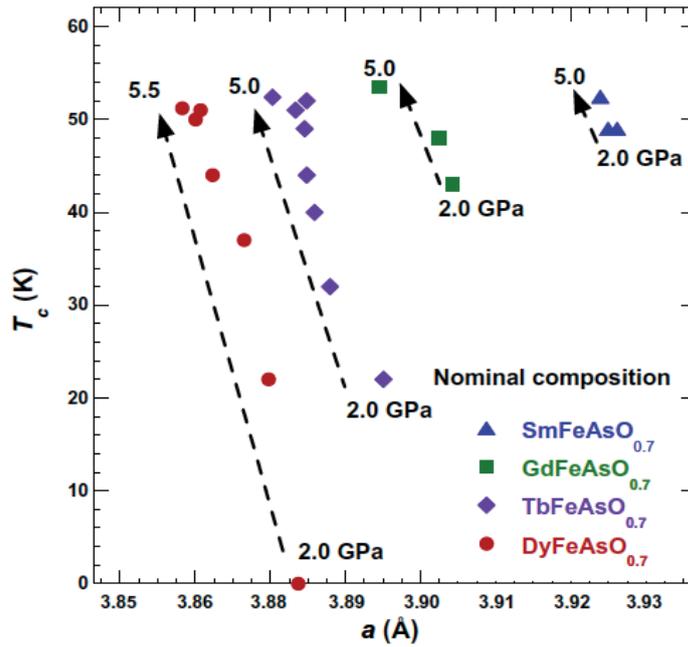


Fig. 1.2: The plot  $T_c$  of  $R\text{FeAsO}_{1-y}$  ( $R = \text{Sm, Gd, Tb, and Dy}$ ) samples against the  $a$ -axis lattice parameter at various pressure. Ref.[25]

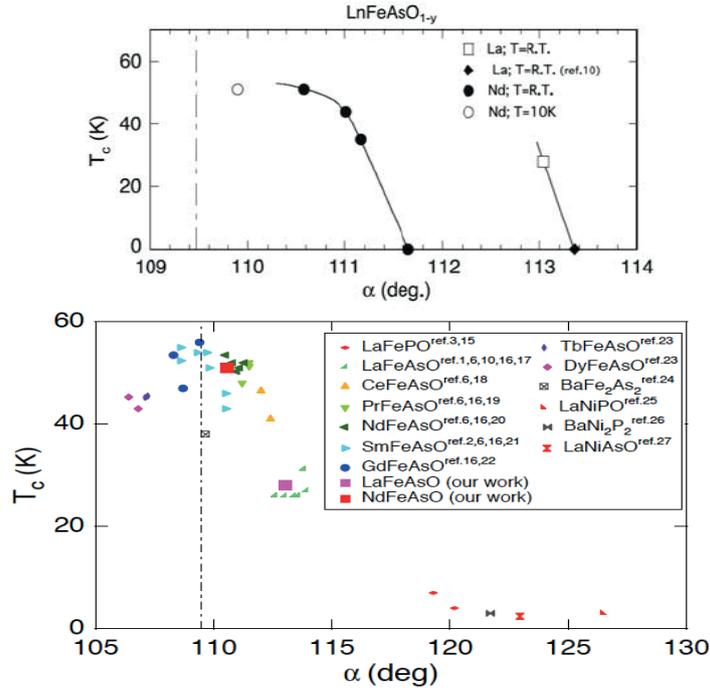


Fig. 1.3: The relation between  $\alpha$  and  $T_c$  of iron based superconductors.  $T_c$  approaches to maximum when  $\text{FeAs}_4$ -tetrahedrons forms a perfect regular where  $\alpha$ -corresponds to  $109.47^\circ$ . Ref.[19]

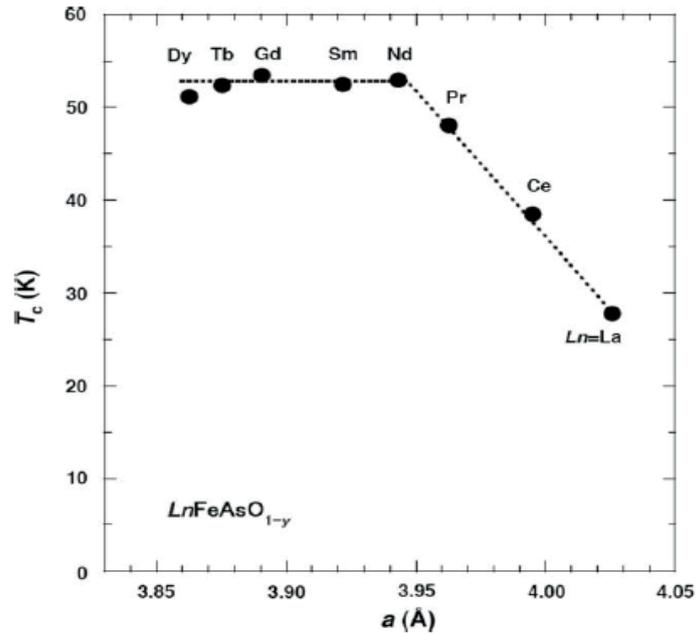


Fig. 1.4: The plot  $T_c$  of  $\text{LnFeAsO}_{1-y}$  samples against the  $a$ -axis lattice parameter, sample prepared by high-pressure synthesis technique. Ref.[25]

Type of superconductor	Examples	Value of $x$	$T_c^{\text{onset}}$ (K)
$R\text{FeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$	$R = \text{La, Ce, Nd, Sm, Gd, Y, Eu}$	0.11, 0.16, 0.12, 0.2, 0.17, 0.1, 0.15	26, 41, 50, 52, 36, 10, 11
$R\text{FeAsO}_{1-x}$	$R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb}$	0.1	31.2, 46.5, 51.3, 53, 55, 53.5, 48
$(R_{1-x}A_x)\text{FeAsO}$	$(\text{Gd/Tb, Th})(\text{La, Pb})$	0.2, 0.2	56, 52, 10

Table 1.1: Experimental data for  $R\text{FeAsO}$  superconductors. Ref.[22]

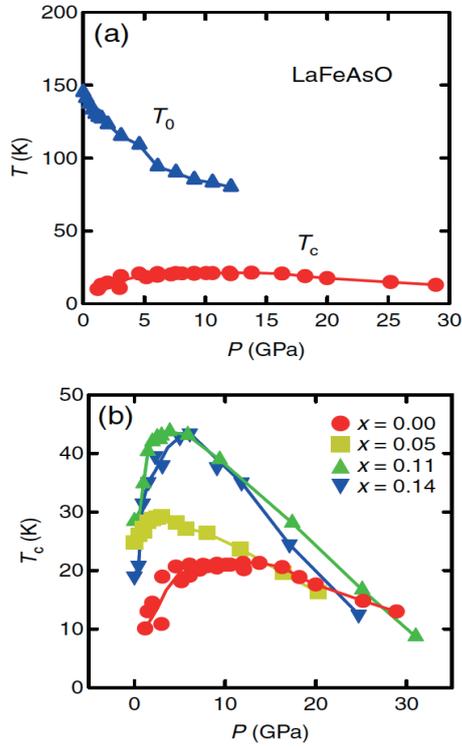


Fig. 1.5: (a) Pressure dependence of  $T_0, T_c$ . (b). Superconducting phase diagram for  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ . Ref.[4]

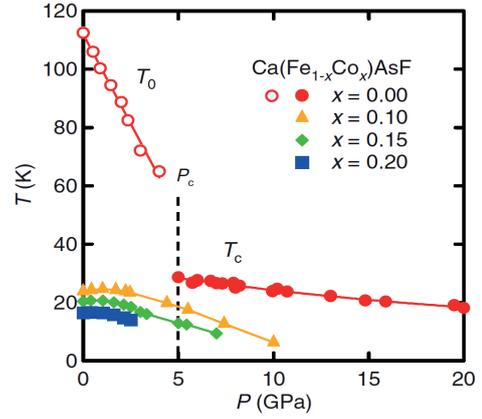


Fig. 1.6: Pressure dependence of  $T_0$  and  $T_c$  for  $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{AsF}$ . Ref.[9]

## 1.3 1111系鉄系超伝導体

### 1.3.1 LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>

LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> は (La<sup>3+</sup>O<sup>2-</sup>)<sup>+</sup> 層と (FeAs)<sup>-</sup> 層が積み重なった層状構造で、(La<sup>3+</sup>O<sup>2-</sup>)<sup>+</sup> 層から (FeAs)<sup>-</sup> 層に電子がドーピングされる事により超伝導となる。LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> の圧力効果は Fig.1.5 となる。[5]

アンドープの試料では常圧で超伝導にならず、150 K 付近で構造相転移と SDW が起こる。1.5 GPa 以上の圧力下で超伝導転移が確認され、 $T_c$  の最大値は 21 K となり、SDW 相と超伝導層が同時にみられる。

### 1.3.2 CaFeAsF

CaFeAsF は、LaFeAsO の LaO 層を CaF 層に置換した鉄系の化合物であり、これまで、La サイトに置換されるイオンは 3 価のものでしたが、Ca イオンは 2 価であり、La よりも原子半径が小さい。[9]。

CaFeAsF の結晶構造は、LaFeAsO と同様に ZrCuSiAs 型の正方晶であり、LaFeAsO の LaO 層を CaF 層で置換した酸素イオンが余った鉄系化合物である。この化合物は LaFeAsO と同様に低温で構造相転移おこり、斜方晶になる。Fe は 140K 以下で反強磁性になるが、FeAs 層に電子がドーピングされると超伝導状態になる。Fig.1.6 は CaFeAsF の  $T_0$  と  $T_c$  圧力依存性のグラフで、0 GPa での CaFeAsF の電気抵抗  $\rho(T)$  は超伝導転移を示さないが微分  $d\rho/dT$  で求めた最大値  $T_0$  は、 $T_0=112$  K になる。これは構造相転移よりも磁気相転移に対応すると報告されており、 $T_0$  は圧力によって次第に抑制されていき、5 GPa の圧力下で消失している。また、4 GPa の圧力下で電気抵抗の減少が観測され、5 GPa で 0 抵抗となり超伝導転移  $T_c$  が起こる。これらのことから磁気相転移 SDW が圧力によって抑制されていき、FeAs 層にキャリアがドーピングされ超伝導になっていると考えられている。CaFeAsF の  $T_c$  の最大値は 29 K である。

## 第2章 研究目的

この系では、圧力とキャリアドーピングがSDWの抑制・超伝導の出現に深く関係している。フッ素欠損系  $\text{CaFeAsF}_{0.9}$  , 水素ドーピング系  $\text{CaFeAsF}_{0.9}\text{H}_{0.1}$  の電気抵抗測定・磁化測定では、圧力と水素置換による構造の違いから、 $T_c$  がどのように変化するのかを確かめ、圧力と化学圧力による構造の変化が磁気相転移  $T_0$  と  $T_c$  にどう影響するのか、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  と  $\text{CaFeAsF}_{1-x}\text{H}_x$  と比較することで、より高い  $T_c$  を持つ鉄系超伝導体について考えたい。

## 第3章 実験装置と原理

### 3.1 圧力セルとピストンシリンダー

#### 3.1.1 ピストンシリンダー型圧力発生装置

ピストンシリンダー型圧力発生装置は、試料空間が大きく、圧力媒体に液体を用いるので静水圧性を高めることができる。また、構造が簡単で、容易に実験装置に取付けられるので電気抵抗・磁化・比熱といった測定に利用されている。現在使用されているピストンシリンダー型圧力セルの概略図を Fig.2.1 に示した。

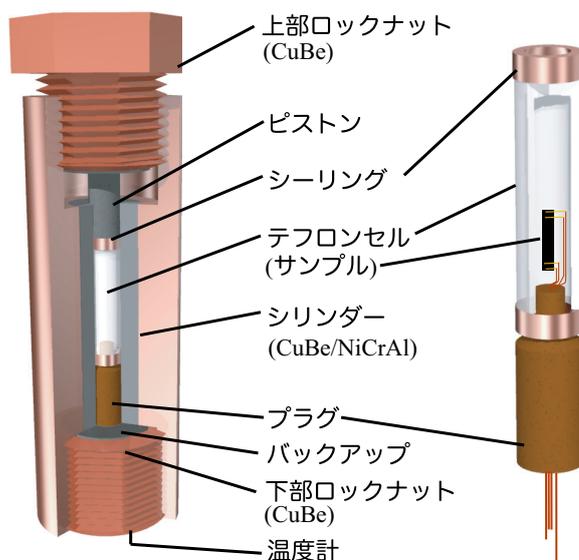


Fig. 3.1: Piston-type-pressure cell

#### 材料と構造

ピストンシリンダーでは、シリンダーの受圧面積  $S$  に作用するピストンの有効荷重  $F$  の関係から、発生圧力  $P$  は次式で決定される。

$$P = k(p) \frac{F}{S}$$

ここで  $k(p)$  は摩擦による補正定数である。荷重をかけた分だけ発生圧力はあがるが、シリンダーは圧力をかけていくと、変形や破断をして破壊をすることになる。これらの弱点を補い、発生圧力を上げるために内側に NiCrAl、外側には CuBe を使用した 2 重構造になっている。CuBe のみだと、2 GPa が限界圧力となる。NiCrAl 合金のみで、3 GPa まで発生圧力をあげることができるが、NiCrAl はもろいため、破断しやすくなる。現在、この 2 重構造で 4 GPa までの圧力を発生させることが可能であるが、この限界圧力はピストンの WC の限界圧力 4 GPa に左右される。

## 新型ピストンシリンダー型圧力セル

従来の圧力セルよりも高い圧力が発生できるように、新型の圧力セルを開発した。Table.??に旧型・新型圧力セルの違いをまとめた。新型圧力セルの大きな特徴としては、内径が4φとなったこと、Cu-ringがくさび形になったことが上げられる。これらの特徴から、5φの圧力セルに比べ、より高い圧力を発生可能になる。 新型ピストンシリン

	新型圧力セル	旧型圧力セル
高さ	47.0 mm	62.6 mm
内径	4φ	5φ
外形	25φ	25φ
テフロンセル	4.0φ × 2.5φ × 11	5.0φ × 4.0φ × 21
Cu-ring	くさび形	通常型

Table 3.1: comparison of ‘new’ piston-cylinder type pressure cell with ‘old’ piston-cylinder type pressure cell.

ダー型圧力セルの内径は3.8φの状態に納品される。これに圧力をかけ、一日放置するとNiCrAlが鍛えられる。その後、内径を4φに旋盤で削ることで初めて実験で使用できる。

## 内圧と外圧の計算

定荷重装置での外圧(メーターの圧力): $P_1$  からと100%効率での圧力セルに発生する圧力(内圧): $P_2$  を計算する。

定荷重装置で使用している10tプレス機の受圧面積( $S_1$ )は14.52 cm<sup>2</sup>である。

力のつりあいから、 $P_2$  を計算する。 $P_1$  を430 kgf/cm<sup>2</sup>、内径を5φとし計算すると、

$$P_2 = \frac{P_1 S_1}{S_2} = \frac{430[\text{kgf}/\text{cm}^2] \cdot 14.52[\text{cm}^2]}{\pi(2.5 \times 10^{-2})^2[\text{m}^2]} = 3180 \left[ \frac{\text{kgf}}{\text{cm}^2} \right] = 3.118 \times 10^9 [\text{Pa}] = 3.1 [\text{GPa}] \quad (3.1)$$

と計算できる。内径が3.8φ、4φの場合も同様に計算し、Fig.2.2にまとめた。

## 3.2 圧力の決定

### 3.2.1 室温での圧力の決定

室温での圧力の基準として、物質の相転移を用いる。相転移を起こす時の圧力が精密に測定されている金属・半導体の電気抵抗を測定する。相転移が観測した時の荷重と発生圧力の関係から、圧力校正曲線を求める。

本実験では、Biの2つの相転移(I-II点、II-III点)から、室温での発生圧力を決定する。

物質	相転移	転移圧力 [GPa]
Bi	I-II	2.55
Bi	II-III	2.70
Ba	I-II	5.50
Bi	III-V	7.70
Ba	II-III	12.30

Table 3.2: 室温での圧力校正に用いる物質と転移圧力

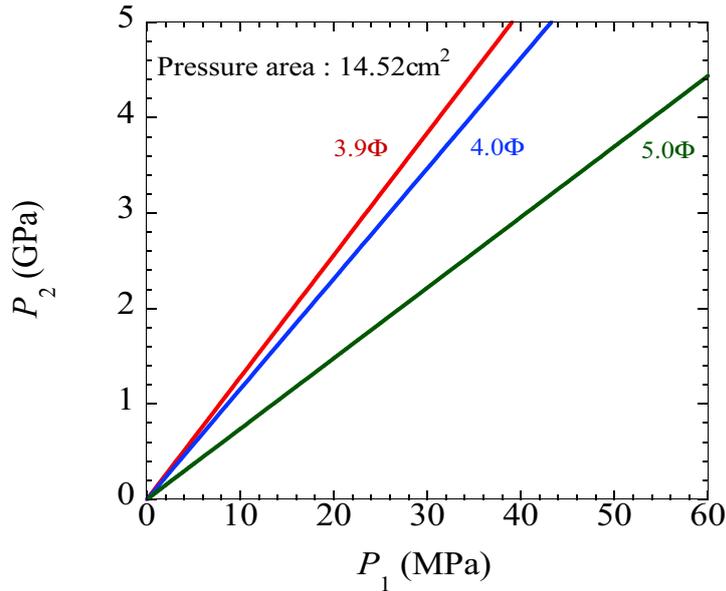


Fig. 3.2: 定荷重装置使用時の  $P_1$  と  $P_2$  の関係 (100 % 効率)

### 3.2.2 ピストンシリンダー型圧カセルでの圧力測定法

ピストンシリンダー型圧カセルでの圧力校正には、Pb の超伝導転移温度を用いる。0 GPa での Pb の  $T_c$  は、7.19 K だが、圧力をかけていくと  $T_c$  は低温側にシフトする。この Pb の  $T_c$  の圧力校正式は以下の式で表せる。

$$T_c(P \text{ GPa}) = T_c(0 \text{ GPa}) - 0.384(\text{K/GPa}) \times (P \text{ GPa}) \quad (3.2)$$

ピストンシリンダー型圧カセルを用いた実験では、Pb を試料と一緒に測定し、(2.2) 式を算出することで、圧カセル内の発生圧力を決定している。

## 3.3 圧力媒体について

圧力媒体とは試料を包み込み、試料に圧力を伝えるものである。圧力媒体に必要な条件は、次のようなことである。

1. 圧力を等方向に試料に伝え、静水圧を保つ事。
2. 圧縮率が大きすぎない事。
3. 電気伝導度が小さい事。
4. 化学的に不活性である事。
5. 熱による分解・相転移を起こさない事。

電気伝導性・化学的安定性は、試料からの情報を正しく得るために必要な事。

### 3.3.1 Daphne 7373, Daphne 7474

本実験で使用した圧力媒体は Daphne 7373 と Daphne 7474 である [16]。テフロンセルに圧力媒体を満たして、使用するが気泡が入ると圧力媒体の効果が下がるので、気泡が入らないように作業する。

### Daphne 7373

Daphne 7373 は村田恵三氏が出光石油が開発した圧力媒体で、室温での固化圧力は 2.2 GPa である。

### Daphne 7474

Daphne 7474 は村田恵三氏と出光興産が開発した圧力媒体で、室温での固化圧力は 3.7 GPa。NiCrAl-CuBe の 2 重ピストンシリンダーが 4 GPa までの圧力を発生できるので、Daphne 7474 を使えば、4 GPa までの圧力下では静水圧での実験が可能になる。しかし、値段が非常に高い (98,000 円/30 ml) ので、Daphne 7474 を使用する際は慎重に扱い、測定後は圧力媒体を回収する。

	Daphne 7373	Daphne 7474
固化圧力 (室温)	2.2 GPa	3.7 GPa
値段	安価	高価 (98,000 円/30 mL)

Table 3.3: 圧力媒体 Daphne 7373 と Daphne 7474 の比較

## 3.4 交流帯磁率測定

交流帯磁率測定では、プライマリー (1 次) コイルで電流を発生させ、相互インダクタンスによる電圧の変化をセカンダリー (2 次) コイルで読み取っている。

プライマリー・セカンダリーコイル、それぞれ単位長さ当りの巻き数  $n_1, n_2$ 、長さ  $l_1, l_2$ 、断面積  $S_1, S_2$  とする。ロククインアンプから、プライマリーコイルに電流  $I_1$  (A) ( $I_1 = I_0 e^{i\omega t}$ ) を流すと、プライマリーコイルの内部に磁場  $H = n_1 I_1$  (A/m) ができる。セカンダリーコイルの総巻き数は  $n_2 l_2$  回なので、セカンダリーコイルを貫く全磁束は、

$$\Phi_2 = n_2 l \Phi_1$$

となる。よって、電流  $I_1$  による起電力  $V$  は、相互インダクタンスを  $M$  として、

$$V = -M \frac{dI_1}{dt}$$

透磁率  $\mu$  の変化に伴いセカンダリーコイルに生じる電圧  $V_2$  が変化する。 $\mu = \mu_0(1 + \chi)$  となるので、 $V_2 \propto 1 + \chi$  となる。よって、コイルに試料を入れるとセカンダリーコイルに生じる電圧の変化から磁化率を測定できる。

試料の磁化は、交流磁場に対して、位相の遅れとなる。外部磁場

$$H = H_0 e^{i\omega t}$$

を磁性体に加えた場合の磁束密度は、

$$B = B_0 e^{i(\omega t + \delta)}$$

となる。この時の透磁率  $\mu$  は、

$$\mu = \frac{B}{H} = \frac{B_0 e^{i(\omega t + \delta)}}{H_0 e^{i\omega t}} = \frac{B_0}{H_0} e^{i\delta} = \mu' + i\mu''$$

となる。 $\mu', \mu''$  は、

$$\mu' = \frac{B_0}{H_0} \cos \delta, \mu'' = \frac{B_0}{H_0} \sin \delta$$

この  $\mu'$  は  $\mu$  の実部で  $H$  の変化に対し、同位相ですすむ  $B$  を表す透磁率。 $\mu''$  は  $\mu$  の虚数部で  $H$  の変化に対して  $\frac{\pi}{2}$  の位相の遅れですすむ  $B$  を表す透磁率。 $\mu = \mu_0(1 + \chi)$  なので、同様に、 $\chi = \chi' + i\chi''$  とおける。よって、

$$\mu = \mu' + i\mu'' = \mu_0 + \mu_0\chi' + i\mu_0\chi''$$

$$\therefore \mu' = \mu_0 + \mu_0\chi', \mu'' = \mu_0\chi''$$

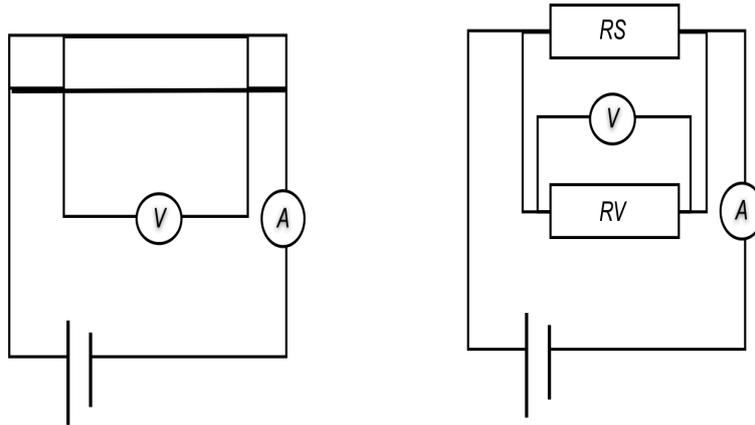


Fig. 3.3: Four wire method

### 3.5 直流四端子測定

電気抵抗の測定は、試料の抵抗が低い場合には、試料と導線との接触抵抗や導線自体の抵抗が無視できず、正確な測定ができない。

四端子法の場合、 $RS$  が  $RV$  より十分に小さい時、 $RV$  を流れる電流は無視する事ができ、抵抗を正確に測定できる。しかし、電圧計の内部抵抗に比べ  $RS$  が無視できない時は、電圧計内部を流れるで電流も測定するので、試料の抵抗が低く測定されてしまう。

#### 3.5.1 熱起電力の発生

2つの異なる金属に温度勾配があると、その回路に電力が生じ、この起電力を熱起電力という。四端子測定では、測定する試料に温度差がある場合には試料に熱起電力が発生する。このままでは正確な測定ができない。

#### 3.5.2 熱起電力を取り除く方法

熱起電力  $V_T$  を測定から取り除くために、試料に流す電流の向きを反転させて測定している。試料に発生する起電力 ( $V = R \cdot I$ ) は

$$V_+ = R \cdot I + V_T$$

となり、電流を反転させるとマイナス ( $V = R \cdot (-I)$ ) になるが、熱起電力は電流の向きには依らず、温度勾配のみで決まる。

$$V_- = R \cdot (-I) + V_T$$

よって、測定時に電流を反転させれば熱起電力を相殺することができ、抵抗成分のみの起電力を得ることができる。

実際の四端子測定では、電流を反転させ、幾つか測定した平均を測定値にすることで正確な測定ができるようにしている。

### 3.6 定荷重装置

高圧実験に用いられる装置には、主にピストンシリンダーが使われている。ピストンに油圧で荷重することにより高圧を発生させるが、力を増やしていくピストンシリンダーが壊れてしまう。現状、クランプ式ピストンシリンダー型圧力セルの限界発生圧力は3 GPaとされている。4、クランプ式ピストンシリンダー型圧力セルより高い圧力をピストンシリンダーで発生できるように定荷重装置での四端子電気抵抗測定・交流帯磁率測定を立ち上げた。

定荷重装置とは、温度変化に対し、一定の圧力をピストンシリンダーに断続的に加えることが可能な圧力発生装置である。従来のクランプ式ピストンシリンダー型圧力セルでは、低温で圧力媒体の熱収縮による圧力降下が起こる。定荷重装置では、低温での圧力降下が起こらない。よって、クランプ式ピストンシリンダー型圧力セルと比べ、高い発生圧力をかけられる。また、圧力媒体が固化してからの静水圧性が高いという特徴を持つ。

Fig.2.4 は、定荷重装置の概略を示した図である。四端子電気抵抗測定と同時に交流帯磁率測定ができる。四端子電気抵抗測定では試料を測り、交流帯磁率測定で圧力校正用の Pb と試料をコイルに入れ測定する。温度計は2つ取付け、温度計 A はピストンシリンダーの下部ナットの穴に取付けることから、試料の温度に近い。温度計 B はピストンシリンダーの外部を測り、ピストンシリンダーに取付けるバンドに装着する。各測定装置は GPIB で PC につながっており、測定プログラム “LabVIEW” から制御ができる。

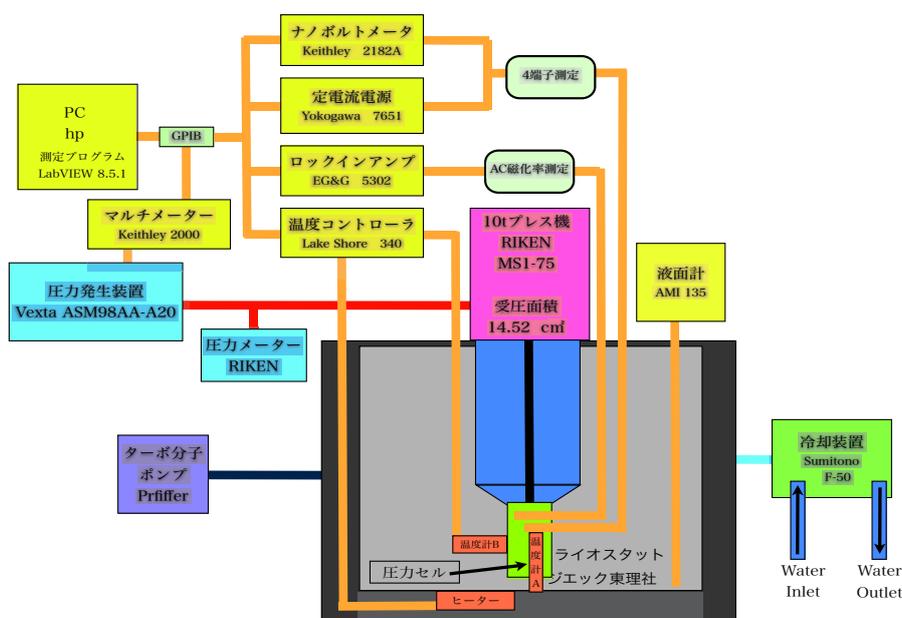


Fig. 3.4: 定荷重装置の概略図

#### 3.6.1 低温装置

冷凍機は交換ガスに He を使用し、ジュール・トムソン効果を利用し、冷却している。

#### ジュール・トムソン効果

ジュール・トムソン効果は、容器 A から容器 B に細孔栓を挟んで圧力の異なる気体がある時、容器 A から容器 B に気体を移動させると、容器 B の気体の温度が変化する現象である。

この時のエネルギーの変化は、断熱変化なので

$$\Delta U = U_b - U_a = p_a V_a - p_b V_b$$

$$U_a + p_a V_a = U_b + p_b V_b$$

これは、等エンタルピー変化を表している。このときの圧力差  $\Delta p$  に対する温度変化  $\Delta T$  の比、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

をジュール・トムソン係数  $\mu$  という。

エンタルピーの変化  $dH$  は、

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dH = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left[V + T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)\right] dP$$

ここで、 $C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$  を使うと、

$$dH = C_P dT + \left[V + T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)\right] dP$$

定圧体膨張率  $\alpha$  を使うと、

$$dH = C_P dT + V(1 - T\alpha) dP$$

となる。 $dH$  を 0 として、 $dT/dP$  を解くと、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{V}{C_P} (\alpha T - 1)$$

十分に温度が低い時、 $\mu > 0$  で膨張で温度が冷える。 $\mu < 0$  の時は温度が上昇する。

冷凍機では、コンプレッサーで圧縮された気体が圧力の低い方に噴射し、噴射された気体がジュール・トムソン効果で冷える。気体はコンプレッサーへと移動し、これを繰り返して冷却している。

### 冷凍機:F-50

交換ガスとしてヘリウムを入れ、冷凍機 (Sumitomo, F-50) のみを使用して、6.8 K までは、冷冷却可能である。6.8 K 以降は、トランスファーをして液体ヘリウムをクライオスタットにためる必要がある。4.2 K 以下の温度領域で測定する場合はポンピングを行う必要がある。ポンピングをすると、1.5 K までの冷却が可能である。なお、実際の測定では昇温過程でのデータを用いる。

Fig.2.5 は、冷凍機のみを使用し、室温から 6.8 K までの冷却時間を表したグラフである。室温から 6.8 K まで冷却するのに約 6 時間かかり、100 K までは一定の速さで温度が下がるが、100 K 以降は温度が早く下がっていく。Fig.2.6 は、温度計を A,B と 2 つ取り付け、ヒーターを使わず温度を上げた時のピストンシリンダー型圧力セルの温度勾配 ( $T_A - T_B$ ) を表したグラフである。温度計 A は一つは圧力セルのナットの穴に、温度計 B は温度計が入る銅バンド (Fig.2.7) 作成し、圧力セルに巻き付け測定した。

### 3.6.2 圧力発生装置

図 2.8 に圧力発生装置の概略図を記した。圧力発生装置 (Vexta, ASm98AA-A20) の移動によって油圧が 10t プレス機 (RIKEN, MSI-75, 重圧面積:14.52 cm<sup>2</sup>) に伝わる。ストロークを使い切ったときには、バルブ A を閉めることで、圧力発生装置側と 10t プレス機側が遮断することで、圧力発生装置を原点に戻しても圧力は維持される。圧力発生装置を原点に戻した後は、メーターに表示される圧力まで手動荷重装置 (RIKEN) で圧力をかけてから、バルブ A を開ける。

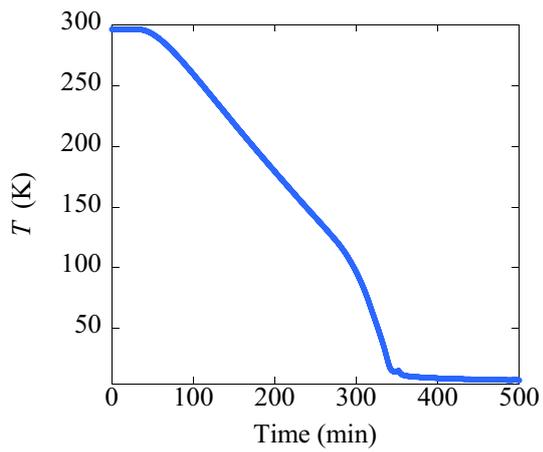


Fig. 3.5: 冷凍機のみを使用しての冷却時間

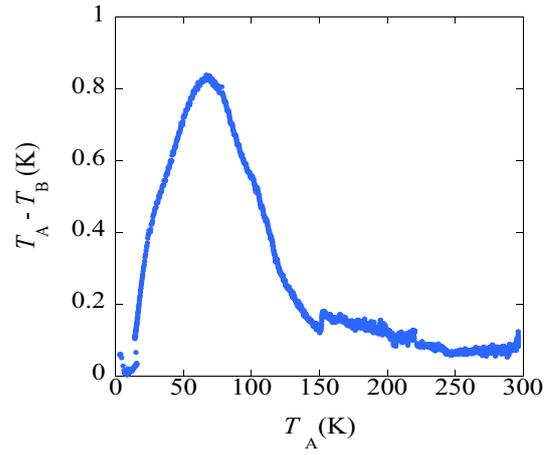


Fig. 3.6: 圧力セルの温度勾配  $T_A$  は圧力セル内部の温度,  $T_B$  は圧力セルの外部の温度



Fig. 3.7: 圧力セルに取付けるバンド

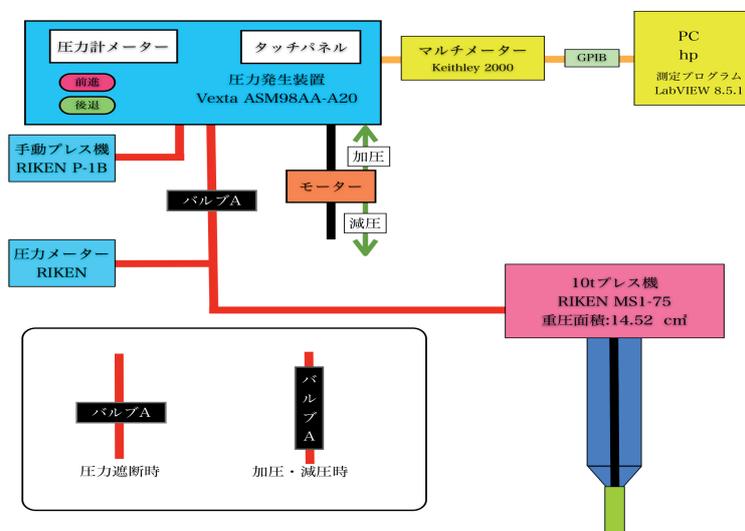


Fig. 3.8: 圧力発生装置の概略

### 3.6.3 測定装置

**ロックインアンプ** 交流磁化率測定に使用する。ロックインアンプは、参照信号と同じ振動数と位相のみを増幅する装置である。

**ナノボルトメーター** 4端子測定に使用する。試料にかかる電圧を測定できる。

**定電流計** 4端子測定に使用する。試料に2つの異なる大きさの電流をけられる。

**温度コントローラ** 温度制御に使う。温度計 A,B があり、温度計 A はセルに取り付け、温度計 B はクライオスタット側に装着されている。また、ヒーターはクライオスタット側についている。

## 3.7 旧型圧力セルでの圧力校正

定荷重装置での旧型圧力セルでの圧力校正と、温度制御の最適化をする実験をした。

- 旧型圧力セルの定荷重装置での室温・低温での圧力校正ができるようにすること。
- 温度制御が 300K から 4.2K までできる事を確かめる。

Fig.2.9 に、Bi の電気抵抗の圧力依存性を 3つの条件 (1)Daphne 7373 , 定荷重装置で加圧 (2) Daphne 7373 , 20t プレス機で加圧 (3)Daphne 7474 , 定荷重装置で加圧、で測定したものをまとめた。定荷重装置を使うと Daphne 7373 でも 20t プレス機で Daphne 7474 使用時のほぼ同等な圧力効率が得られた。したがって、Daphne 7474 を圧力媒体に使い、定荷重装置で測定すれば、より高い圧力をピストンシリンダー型圧力セルで発生できると予想できる。

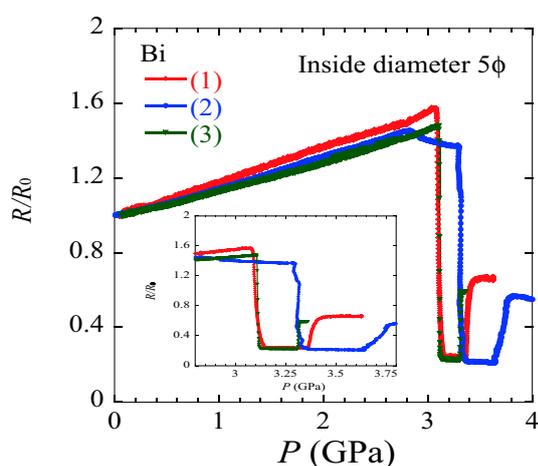


Fig. 3.9: Pressure dependence of electrical resistivity of Bi.(1)Daphne 7373 , 定荷重装置で加圧 (2) Daphne 7373 , 20t プレス機で加圧 (3)Daphne 7474 , 定荷重装置で加圧

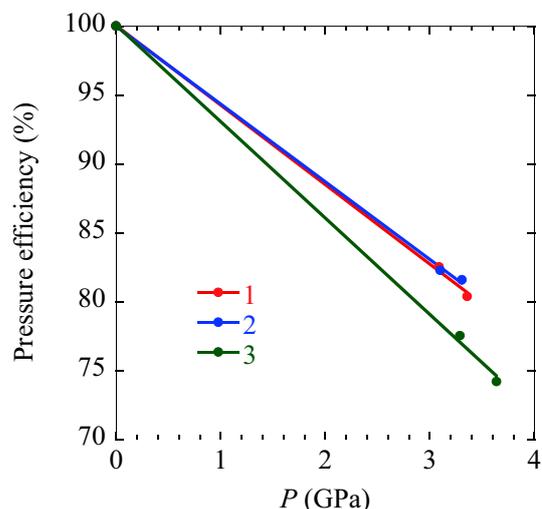


Fig. 3.10: 5φ の圧力セルでの圧力効率 (1)Daphne 7373 , 定荷重装置で加圧 (2) Daphne 7474 , 定荷重装置で加圧 (3)Daphne 7373 , 20t プレス機で加圧

## 3.8 新型圧力セルのテスト

新型圧力セルのテストのために Pb と Bi を測定した。内径 4φ の新型圧力セルで室温で Bi の電気抵抗と低温での Pb の超伝導転移を観測する事により、圧力セル内の圧力が室温・低温下で変化があるかを調べる。また、300 K から 7.2 K までの温度領域で圧力セル内で温度勾配があるか確かめる。

- 内径  $4\phi$  の新型圧力セルを使用し、定荷重装置で測定した。
- 圧力媒体には Daphne7474 を使用した。
- 室温での Bi の圧力変化に対する電気抵抗を 4 端子法で測定した。
- 低温での Pb の超伝導転移を交流磁化測定した。
- Pb の測定は最初に圧力 (圧力メーターの値) 0 MPa で測定し、次に 38 MPa まで加圧して測定した。

測定結果と圧力効率を Fig.2.11 に示した。Pb の 38 MPa での  $T_c$  は、6.053 K となった

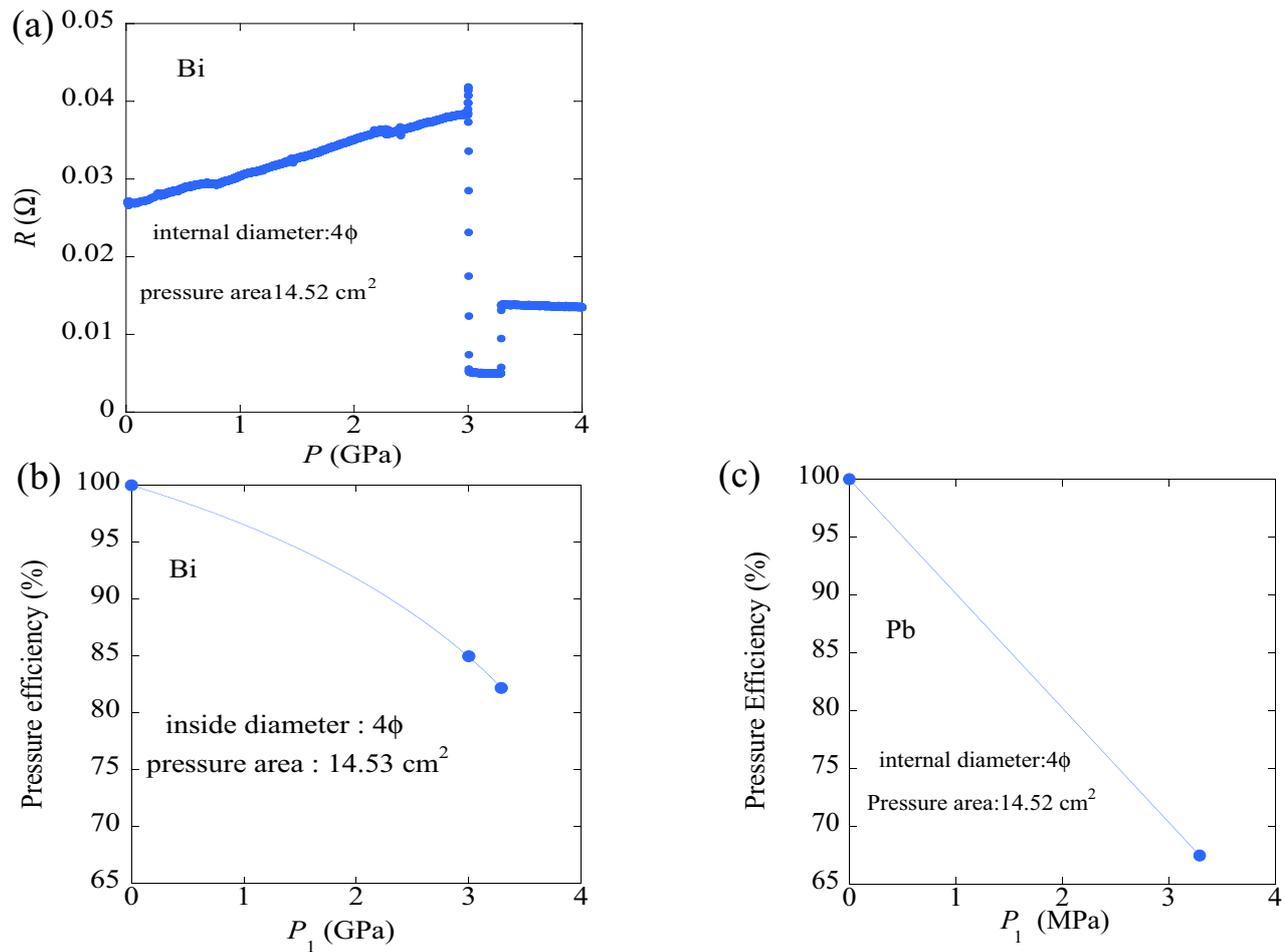


Fig. 3.11: (a) Pressure dependence for Bi. (b),(c) Pressure efficiency at room temperature and low temperature.

Pb の 38 MPa での  $T_c$  は、6.053 K となった

### 3.9 ダイヤモンドアンビル (DAC)

ダイヤモンドアンビル装置 (DAC) は、図 1 のようにダイヤモンドを向い合せ、ダイヤモンド間の空間 (ガスケット) に試料を入れ、上下から加圧し、ガスケット内に高圧を発生させる装置である。加圧には Fig.?? の DAC 加圧装置を使用する。ダイヤルを時計周りに回すと加圧され、減圧時は反時計回りにダイヤルを回す。DAC は小型で、透明なダイヤモンドは高圧下でも試料を観察でき、X 線測定や光学測定ができることから、普及した。

本実験で使用した DAC は先端のダイヤモンドアンビルの径は  $0.5 \text{ mm}\phi$  で、レニウム製のガスケットの中にサンプル

ルスペースがあり、この中に試料と圧力校正用のルビー (2.9.1 参照) を入れる。圧力媒体には NaCl を使い、サンプルスペースに入れる。四端子電気抵抗測定で使う端子は白金箔を使用している。

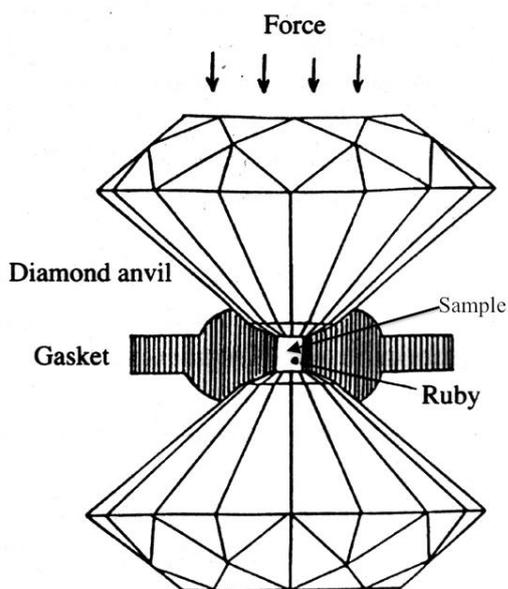


Fig. 3.12: Diamond anvil cell



Fig. 3.13: DAC 加圧装置

## 発生圧力

ダイヤモンドアンビルの先端の面積を変えることで圧力を高められ、最高圧力は、ガスケットの材質・厚さ・内径、圧力媒体の種類等によって変わるが、410 GPa までの圧力を発生させることができると報告されている (??)。また、本実験で使用したダイヤモンドアンビルでは、30 GPa までの圧力を発生させることが可能である。

### 3.9.1 DAC での圧力測定法 ルビー蛍光法

DAC での圧力校正は、ルビー蛍光法を使う。ガスケットと呼ばれるサンプルスペースに試料と一緒にルビーを均等に入れておく。ルビー蛍光線の波長から圧力に変換する式をルビー圧力スケールという。現在、ルビー圧力スケールには以下の 4 種類が提唱されている。

1. Piermarini ... Ref.[11]

$$P = (\lambda - \lambda_0)/0.365$$

圧力範囲:19.5 GPa まで、圧力媒体:メタノール+エタノール混合液 (4:1)、圧力基準:NaCl、

2. Mao (nonhydrostatic) ... Ref.[12]

$$P = 1904 \times ((\lambda/\lambda_0)^5 - 1)/5 \tag{3.3}$$

圧力範囲:100 GPa まで、圧力媒体:メタノール+エタノール混合液,H<sub>2</sub>O, 無し 圧力基準:Cu,Mo,Ag,Pd

3. Mao (quasihydrostatic) ... Ref.[13]

$$P = 1904 \times ((\lambda/\lambda_0)^{7.665} - 1)/7.665$$

圧力範囲:100 GPa まで、圧力媒体:Ar、圧力基準:Cu,Ag

4. Mao (hydrostatic) ... Ref.[14]

$$P = 1904 \times ((\lambda/\lambda_0)^{7.715} - 1)/7.715$$

圧力範囲:55 GPa まで、圧力媒体:He、圧力基準:MgO

同じ波長のシフト量であっても、同じ圧力は得られない。測定条件に適したルビー圧力スケールが使われる。本実験では 2. を用いた。2.14 はルビーの蛍光線  $R_1$  のシフト幅に対する圧力のグラフである。高圧になると圧力スケールによって圧力の値が違ってくる。

圧力校正に使うルビーは試料の位置から万遍なく選幾つか(今回の実験では 8 点) 選び、校正した圧力の平均値を試

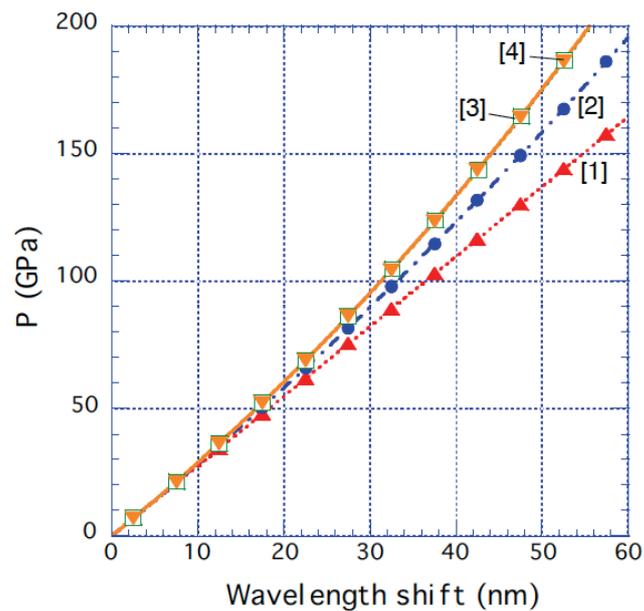


Fig. 3.14: Pressure as a function of wavelength shift of ruby  $R_1$  fluorescence line calculated with various ruby scales. Ref.[24]

料にかかる圧力としている。測定前後で圧力を測り、測定後の圧力校正結果を採用している。また、端子の位置やルビーの位置などを記録し、加圧でそれぞれの位置がずれていないかを確認する。

## 第4章 CaFeAsF<sub>0.9</sub> と CaFeAsF<sub>0.9</sub>H<sub>0.1</sub> の圧力効果

### 4.1 CaFeAsF<sub>0.9</sub> , CaFeAsF<sub>0.9</sub>H<sub>0.1</sub>

CaFeAsF<sub>0.9</sub> と CaFeAsF<sub>0.9</sub>H<sub>0.1</sub> は、東京工業大学の細野秀雄教授のグループによって合成され、提供された試料で、CaFeAsF のフッ素を水素で置換した 1111 系の鉄系超伝導体である。母物質である CaFeAsF の  $T_c^{\text{onset}}$  は 29 K と LaFeAsO の  $T_c^{\text{onset}} = 21$  K よりも高い。よって、CaFeAsF を母物質とするフッ素欠陥やフッ素を置換した試料は、より高い  $T_c$  が出現することが期待できる。フッ素イオンと水素イオンは価数は同じだが ( $F^-$ ,  $H^-$ )、イオン半径が違う ( $F:1.33 \text{ \AA}$ ,  $H:0.38 \text{ \AA}$ )。また、水素単体では、理論的に室温での超伝導になると言われている。

### 4.2 実験方法

CaFeAsF<sub>0.9</sub> と CaFeAsF<sub>0.9</sub>H<sub>0.1</sub> について、四端子法での高圧下電気抵抗測定と交流帯磁率測定を行った。0 GPa から 3 GPa までは、ピストンシリンダー型圧力セルを使用し、四端子電気抵抗測定と同時に交流帯磁率測定を行った。コイルの中には Pb と試料を両方入れ、2つの磁化の変化を観測し、Pb は圧力校正に用いた。また、圧力媒体には Daphne 7474 を用いた。ダイヤモンドアンビルセルで、27 GPa の圧力下まで四端子電気抵抗を測定した。圧力媒体として NaCl の粉末を使用し、レニウム製のガスケットの中のサンプルスペースに満たした。圧力校正方法はルビー蛍光法 2.9.1 を用いて測定後の圧力を何点下か選び、ルビー校正式 (式 2.3 より) から、それらの平均値を試料にかかる圧力とした。コイルの中に Pb と試料を両方入れ、2つの磁化の変化を観測し、Pb は圧力校正に用いた。

### 4.3 実験結果と考察

#### 4.3.1 CaFeAsF<sub>0.9</sub>

Fig. 3.1(a) に、ピストンシリンダー型圧力セルで測定した CaFeAsF<sub>0.9</sub> の電気抵抗  $\rho$  の温度依存性  $\rho(T)$  を示す。母物質である CaFeAsF の電気抵抗測定結果では、0 GPa で磁気転移が起こる  $T_0$  が観測されている。[9] Fig.3.1(a) では、抵抗が上がり、ある点で下がっていく。この点が  $T_0$  に対応すると考え、電気抵抗が最大値を取る温度を  $T_{\text{max}}$  とした。0 GPa で低温で急激な電気抵抗値の減少が観測され、この時の温度を  $T_c$  とした。 $T_c^{\text{onset}}$  は圧力で上昇し、 $T_c^{\text{max}}=27$  K (2.9 GPa) となった。Fig.3.1(b) は減圧過程での電気抵抗測定結果で、各圧力下での  $T_c, T_{\text{max}}$  は加圧過程での測定結果と良く一致した。Fig.3.1(c) はピストンシリンダー型圧力セルでの交流磁化率測定の結果である。低温で磁化率がマイナスとなり、この  $T_c^{\text{onset}}$  を接線の交点で求めた。 $T_c$  は圧力によって上昇し、2.9 GPa で最大値を取り  $T_c = 23$  K となった。減圧過程での  $T_c^{\text{onset}}$  は加圧過程での結果とほぼ一致した。Fig.3.1(d)] ピストンシリンダー型圧力セルで測定された  $T_{\text{max}}, T_c^{\text{onset}}$  の圧力依存性を Fig.3.2 に示した。 $T_{\text{max}}$  と  $T_c$  は共に上昇している。電気抵抗測定での  $T_c^{\text{(res)}}$  と磁化測定での  $T_c^{\text{(sus)}}$  を比較すると、5 K 程度の差があり  $T_c^{\text{(res)}}$  の方が高く、違いが生じた。電気抵抗測定では 0 抵抗はかんそくされなかったが、

Fig.3.3 はダイヤモンドアンビルセルを用いた各圧力下での電気抵抗測定の結果である。磁気転移と思われる  $T_{\text{max}}$  は観測されなかった。超伝導転移と見られる電気抵抗の減少は 2 カ所観測された。高温側の  $T_c$  を  $T_c^1$ , 低温側を  $T_c^2$  とし、onset で  $T_c$  を決めた。 $T_c^{\text{onset}-2}$  は 19 GPa 以降の圧力下では onset で求めるのが困難になったので、 $T_c^1, T_c^2$  を微分  $\frac{dR}{dT}$  でも求めた。DAC での測定で得た  $T_c$  の圧力依存性  $T_c(P)$  を Fig.3.4 に示した。エラーバーは、各圧力点での最大値と最小値を表している。DAC での測定結果は、ピストンシリンダー型圧力セルで得た結果と一致しなかった。

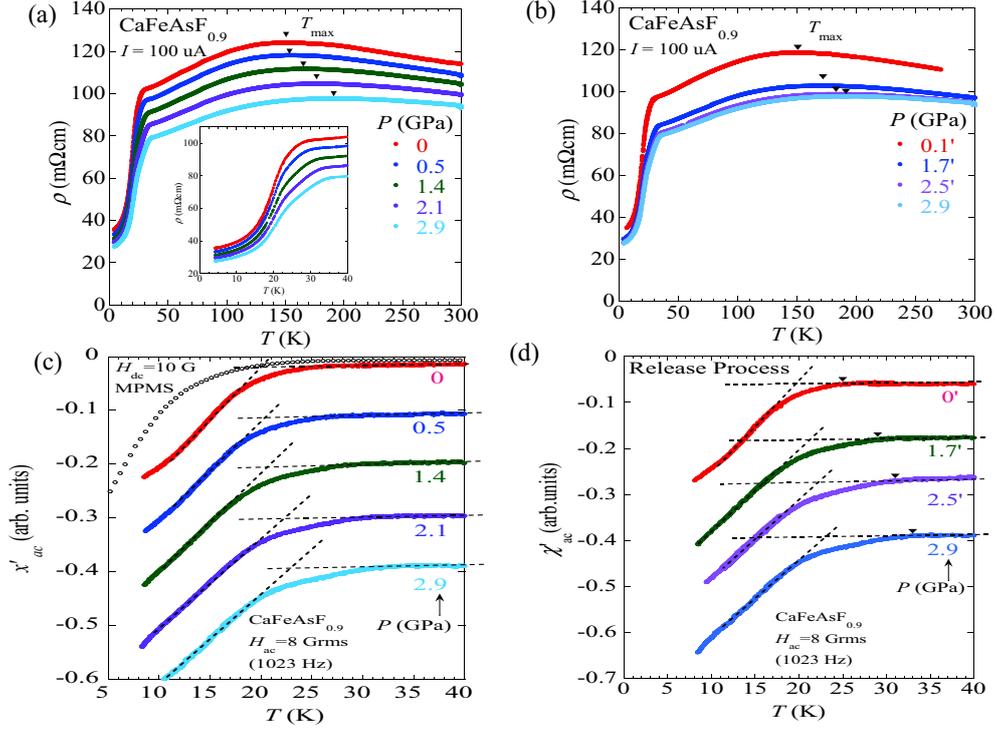


Fig. 4.1: Electrical and magnetic properties of CaFeAsF<sub>0.9</sub>. (a),(b) Temperature dependence of the electrical resistivity obtained using piston-cylinder-type pressure cell in the pressure-increasing and decreasing processes. (c),(d) Pressure dependence of the *ac* susceptibility obtained using piston-cylinder-type pressure cell in the pressure-increasing and decreasing processes.

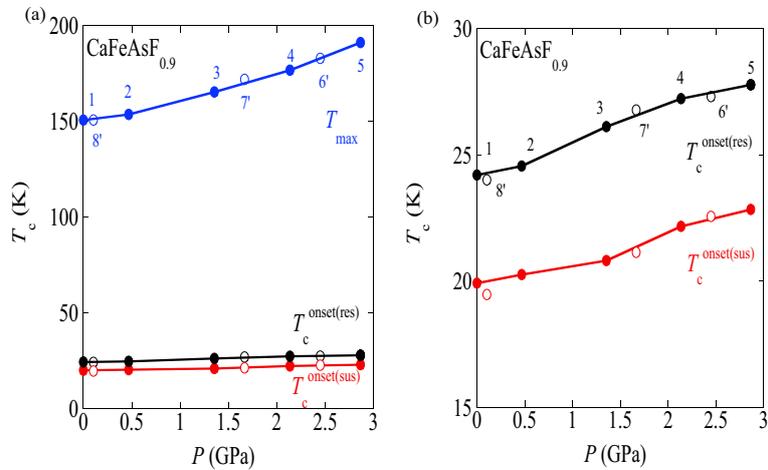


Fig. 4.2: (a),(b). Pressure dependence of  $T_c$  and  $T_{\max}$  for CaFeAsF<sub>0.9</sub>. Prime numbers mean the measurements in pressure decreasing processes. (b) Wide temperature range around  $T_c^{\text{onset}}$ .

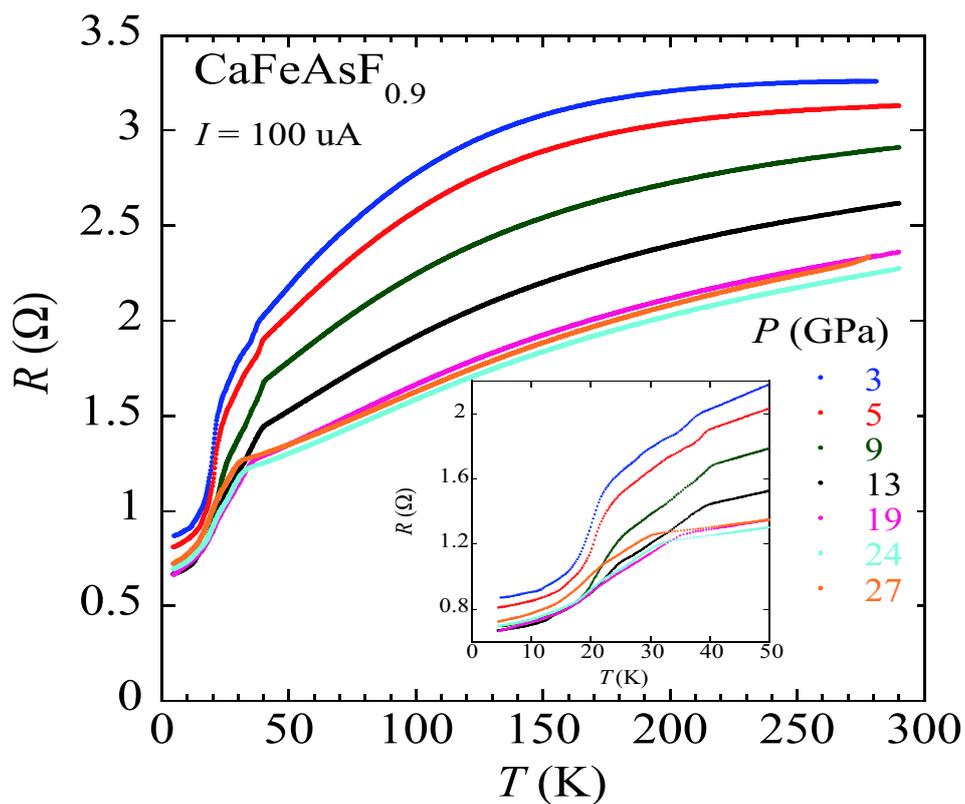


Fig. 4.3: Temperature dependence of electrical resistivity for  $\text{CaFeAsF}_{0.9}$  obtained using diamond anvil cell.

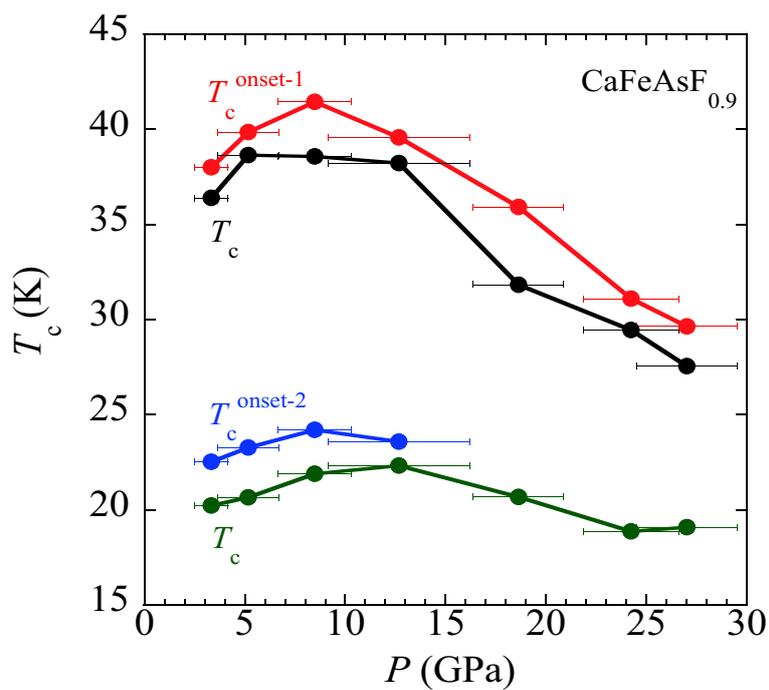


Fig. 4.4: Pressure dependence of  $T_c$  for  $\text{CaFeAsF}_{0.9}$ .

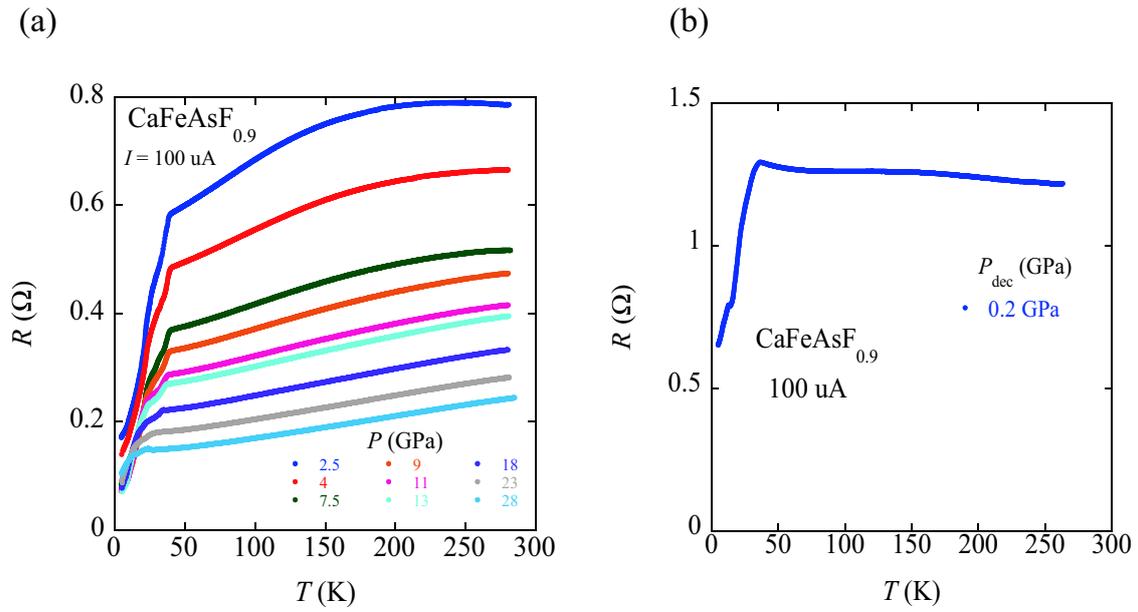


Fig. 4.5: Temperature dependence of electrical resistivity for  $\text{CaFeAsF}_{0.9}$  obtained using diamond anvil cell. (a) pressure-increasing processes. (b) pressure-decreasing process.

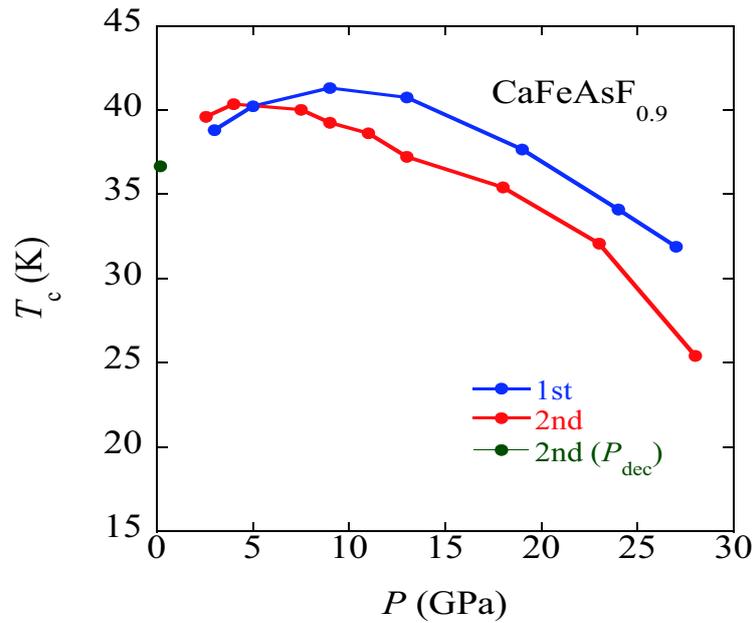


Fig. 4.6: Pressure dependence of  $T_c$  for  $\text{CaFeAsF}_{0.9}$ .

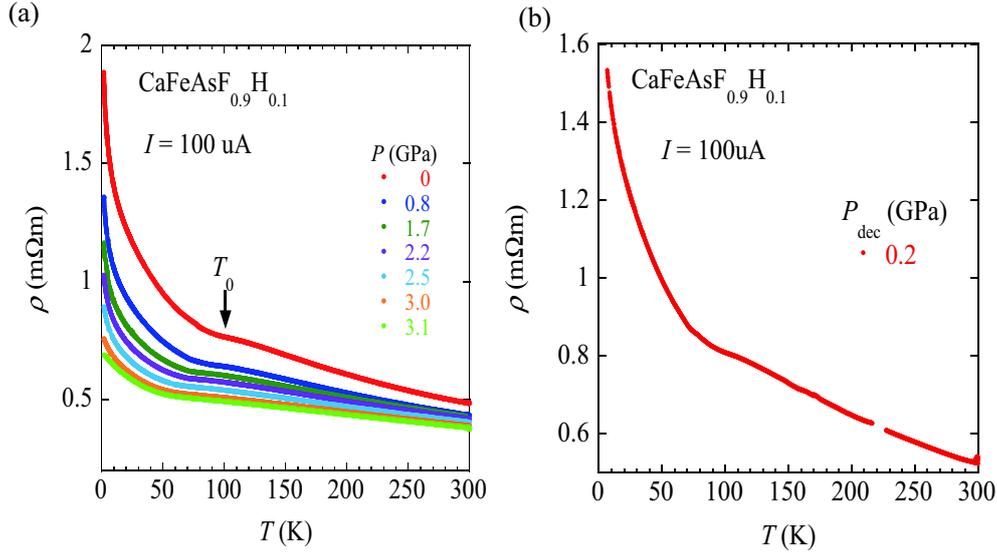


Fig. 4.7: (a),(b) Temperature dependence of the electrical resistivity for  $\text{CaFeAsF}_{0.9}\text{H}_{0.1}$  using piston-cylinder-type pressure cell. (a). pressure-increasing processes. (b) pressure-decreasing process.

Fig.??の結果の再現性を取るために、再度 DAC で  $\text{CaFeAsF}_{0.9}$  を測定した結果を Fig.3.5 にまとめた。(a) は加圧過程、(b) は減圧時の測定結果である。 $T_{c\text{onset}}$  を微分 ( $dR/dT$ ) で求めた。Fig.?? は 1 回目と 2 回目の  $T_{c\text{onset}}$  の圧力依存性をまとめたもので、 $T_c$  のピーク時の圧力は、1 回目 9 GPa と 2 回目 4.5 GPa と違いがあった。減圧過程での  $T_c$  は 37 K となり、DAC での圧力決定に試料の周りの圧力の平均値を用いていることから、違いが生じたと考えられる。

### 4.3.2 $\text{CaFeAsF}_{0.9}\text{H}_{0.1}$

Fig. 3.7(a),(b) は、 $\text{CaFeAsF}_{0.9}\text{H}_{0.1}$  のピストンシリンダーで加圧した電気抵抗の温度依存性を示したものである。(a) は加圧過程でのデータで、温度範囲が 300 K から 1.6 K まで測定したものである。(b) は減圧過程での 0.2 GPa でのグラフである。0 GPa での電気抵抗値  $\rho(T)$  を見ると 100 K で電気抵抗の異常が見られた。これは  $\text{CaFeAsF}$  と同様な磁気相転移 SDW に対応すると考え、 $T_0$  とした。この  $T_0$  を微分  $d\rho/dT$  で求めた。 $T_0$  の値は圧力によって抑えられていった。ピストンシリンダーで 3.1 GPa まで加圧して測定したが、超伝導転移は観測する事ができなかった。減圧過程の 0.2 GPa のグラフは加圧過程のものと同じであった。Fig.3.8 に DAC を用いて測定した電気抵抗の温度依存性  $R(T)$  についてまとめた。2 GPa ではピストンシリンダー型圧力セルでの結果と同じく電気抵抗値  $R(T)$  は低温で上昇し、SDW も観測された。しかし、5 GPa の圧力下では 30 K 付近で電気抵抗値が減少した。これを超伝導転移と見なし、 $T_{c\text{onset}}$  を微分  $dR/dT$  で求めた。 $T_c$  は 5 GPa の圧力下で 29.43 K となった。加圧と共に  $T_c$  は下がっていき、6 GPa で 27.88 K、9 GPa で 24.20 K、11 GPa で 20.81 K、15 GPa で 16.44 K、20 GPa で 12.23 K となった。

Fig.3.9 に  $\text{CaFeAsF}_{0.9}\text{H}_{0.1}$  の  $T_0$  と  $T_c$  の圧力依存性についてまとめた。 $T_0$  は圧力の増加に対し、直線的に下がっていき 5 GPa では消滅している。直線の傾き  $dT_0/dP$  は、10.7 (K/GPa) となった。5 GPa で、圧力誘起超伝導が  $T_c$  が 29.43 K で観測された。5 GPa が SDW が完全に抑えられ、超伝導が出現する臨界圧力  $P_c$  とした。

### 考察

Table 3.1 に今回の実験データと  $\text{CaFeAsO}$  と  $\text{LaFeAsO}$  についてのデータをまとめた。本実験での  $\text{CaFeAsF}_{0.9}\text{H}_{0.1}$  の圧力下での測定では、0 GPa から 27 GPa までピストンシリンダー型圧力セルと DAC を用いた。しかし、3 GPa から 5 GPa の間の圧力下での測定ができていない。なので、超伝導が発生する圧力  $P_c$  が 5 GPa よりも低い値であるかもしれない。

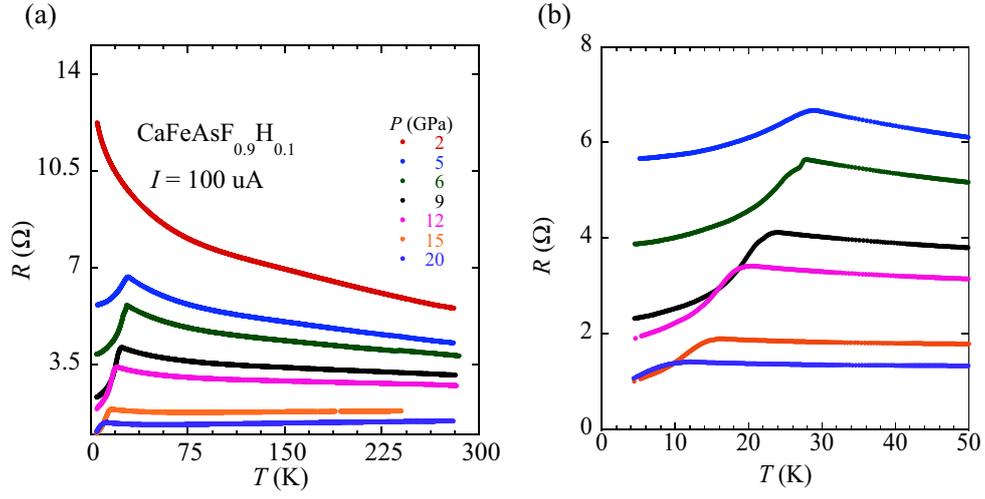


Fig. 4.8: Temperature dependence of the electrical resistivity for  $\text{CaFeAsF}_{0.9}\text{H}_{0.1}$  using diamond anvil cell. (b) Wide temperature range near  $T_c$ .

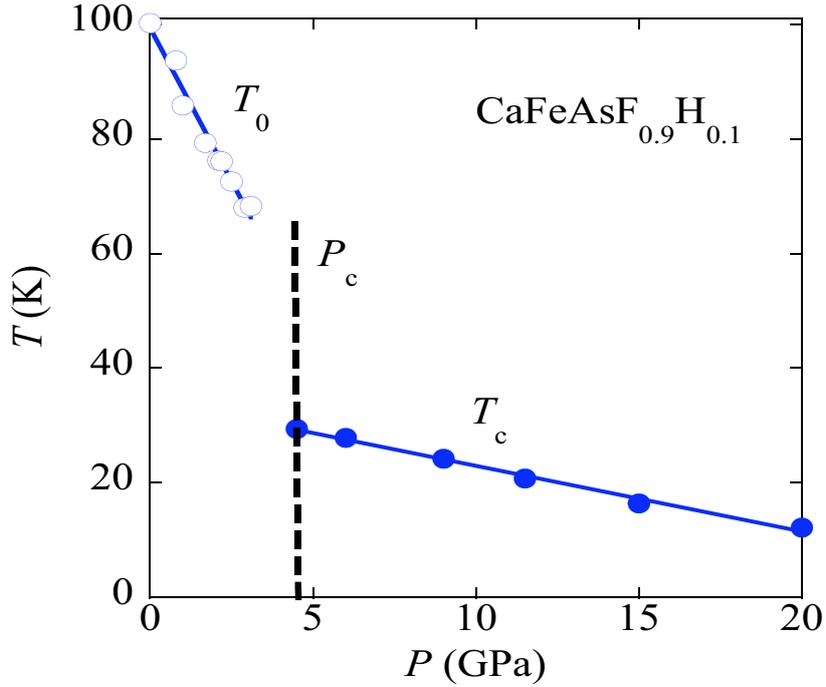


Fig. 4.9: Pressure dependence of  $T_0$ ,  $T_c$  for  $\text{CaFeAsF}_{0.9}\text{H}_{0.1}$ . The dashed lines indicate the critical pressure  $P_c$ .

CaFeAsF と CaFeAsF<sub>0.9</sub>H<sub>0.1</sub> の  $T_0$  はそれぞれ、119 K と 100 K となっている。これは水素置換による化学圧力によって SDW が抑制されていると考えられる。今回の実験では 3 GPa から 5 GPa の間の圧力下での測定ができていない。なので、超伝導が発生する圧力  $P_c$  が 5 GPa よりも低い値である可能性がある。

CaFeAsF<sub>0.9</sub> のピストンシリンダー型圧力セルでの  $P-T_c$  では、 $T_c$  は 27.77 K まで上昇している。今回の DAC の測定は上手くいかなかったが、DAC での再測定をすれば、 $T_c$  が 3 GPa までは上昇しているので、それ以降の圧力下でも上昇すると思われる。

	a (Å)	c (Å)	$T_0$ (K)	$dT_0/dP$ (K/GPa)	$P_c$ (GPa)	$T_c^{\max}$ (K)
CaFeAsF	3.87842	8.59266	112	12.3	5	29
CaFeAsF <sub>0.9</sub>						26
CaFeAsF <sub>0.9</sub> H <sub>0.1</sub>			100.7	10.18	5(4.5)	29.43
CaFeAsH	3.87821	8.25895				
LaFeAsO	4.03007	8.7368				21
LaFeAsO <sub>0.9</sub>	4.033	8.739				26
LaFeAsO <sub>0.9</sub> F <sub>0.1</sub>	4.025	8.730				26
SrFeAsF	4.004	8.973	173			
EuFeAsF	3.974	8.929	153			

Table 4.1: Experimental data for iron type superconductors

# 謝辞

本研究を行うに当たり、ご指導を頂いた高橋 博樹教授、冨田 崇弘助教に感謝致します。日常、有益な指導・議論をして頂いた大学院生の高橋弘幸さん、白崎暢大さん、金一圭さん、高畑惣一さんに感謝致します。4年生の江畑政哉さん、長田絢子さん、笠原良太さん、添田英人さん、田島徹さん、田村友理さん、大熊さんに感謝致します。また、試料を提供していただいた東京工業大学の細野秀雄教授のグループに感謝致します。

## 参考文献

- [1] J.G. Bednorz, K.A. Muller: *Z. Phys., B:Condens. Matter*, 64, 189 (1986).
- [2] L. Gao, Y.Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R.L.Meng, D. Ramierz, C.W. Chu, J.H. Eggert, H.K.Mao: *Phys. Rev. B*, 50, 4260 (1994).
- [3] Y.Kamihara, T.Watanabe, M.Hirano, H.Hosono: *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 3296 (2008)
- [4] H.Okada, K.Igawa, H.Takahashi, Y.Kamihara, M.Hirano, H.Hosono, K.Matsubayashi, and Y.Uwatoko : *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 77, No. 11
- [5] H.Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y.Kamihara, M.Hirano, H.Hosono, et al., *Nature*, 453, 376-378 (2008)
- [6] Z.A. Ren, J. Yang, W. Yi, X.L. Shen, Z.C. Li, G.C. Che, X.L. Dong, L.L. Sun, F. Zhou, Z.X.Zhao: *Chin. Phys. Lett.*, 25, 2215 (2008).
- [7] H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo: *J. Phys. Soc. Jpn.*, 77, 063707 (2008).
- [8] C.Wang, L.Li, S.Zengwei, Z.Ren, Y. Li, Y.Wang, X. Lin , Y.Luo, S jiang, X.Xu, G.Cao and Z. Xu : *EPL*. 83, 67006, (2008)
- [9] H. Okada : *Phys Rev B*.81.054507 (2009)
- [10] Y.Akahama and H.Kawamura : *The Review Of High Pressure Science and Technology* Vol. 19,p.248 (2009)
- [11] G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, R.A. Forman: *J.Appl. Phys.* 46, 2774 (1975).
- [12] H.K. Mao, P.M. Bell, J.W. Shaner, D.J. Steinberg: *J.Appl. Phys.* 49, 3276 (1978).
- [13] H.K. Mao, J. Xu, P.M. Bell: *J. Geophys. Res.* 91, 4673(1986)
- [14] Chang-Sheng Zha, Ho-kwang Mao, Russell J. Hemley: *Proc. Natl. Acad. Sci.* 97, 13494 (2000).
- [15] Y.Kamihara, H.Hosono: *The Review Of High Pressure Science and Technology* Vol. 19, No. 2 (2009).
- [16] K.Murata : *Review of scientific instruments* 79, 085101 (2008).
- [17] F.P.Bundy : *Phys.Lett.* Vol. 110, 2.
- [18] K.Takemura : *The Physical Society of Japan* Vol. 61, No. 2, (2006).
- [19] C.H.Lee, A.Iyo, H.Eisaki, H.kito, M.Teresa, F.Diaz, T.Ito, K.Kihou, H.Matsuhata, M.Barden, K.Yamada : *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 77. No. 8 (2008)
- [20] Z.A.Ren, G.C.Can, X.L.Dong, J.Yang, W.Lu, W.Yi, X.L.Shen, Z.C.Can, L.sun, A.Zhou, Z.Zhao : *EPL*, 83 (2008) 17002
- [21] S.Matsui, Y.Inoue, T.Nomura, H.Yanagi, M.Hirano, and H.Hosono, *J.Am. Chem. Soc.* 130, 14428(2008)
- [22] P.M. Aswathy, J.B. Anooja, P.M. Sarun and U. Stamaprasad: *Supercond.Sci.Technol.* 23 073001 (2010)

- [23] K.Murata, K.Yokogawa, H.Yoshino, S.Klotz, P.Munsch, A.Irizawa, M.Nishiyama, K.Iizula, T.Nanba, T.Okada, Y.Shiraga, and S.Aoyama, Rev. Sci. Instrum. 79, 085101 (2008)
- [24] K.Takemura : The review of high pressure science and technology Vol.112,No.2 (2002)
- [25] P.M.Shirage, K.Miyazawa, M.Ishikado, K.Kihou, C.H.Lee, N.Takeshita, H.Matsuhata, R.kumai, Y.Tomioka, T.Ito, H.kito, H.Eisaki, S.Shamoto and A.Iyo : Physica C 469, 355-269 (2009)
- [26] 滝沢武男：超伝導の科学, 講義資料,(2010)
- [27] 長岡洋介：電磁気学 II, 岩波書店,(1983)
- [28] 戸田盛和：熱・統計力学, 岩波書店,(1983)
- [29] 八木健彦：超高压の世界, 岩波書店,(2002)
- [30] 箕村 茂：超高压 (実験物理学講座), 共立出版,(1988)
- [31] 上床美他：高压力の科学と技術 Vol.112.No.4,(2002)
- [32] C. Kittel, H. Kroemer . Thermal Physics. W. H. Freeman. ISBN 0-7167-1088-9.(1980)
- [33] 産業技術総合研究所,<http://staff.aist.go.jp/>
- [34] 岡島光洋:化学の基本ノート [物理化学編], 中経出版,(2003)

# 付録 A 付録資料

## A.1 圧力発生装置の使い方

圧力発生装置 (Vexta,ASM98-A20) の使い方を説明する。装置を使用する際には、定荷重装置用のコネクタを PC につなげ、測定プログラムを立ち上げる。

### 加圧の方法

初期加圧の場合

1. 黒いバルブ (バルブ A と呼ぶ) を開け、自動制御圧力発生装置から 10t プレス機に圧力が伝わるようにする。
2. 手動の圧力発生装置で 3 kbar(セル内) までかける。(ゆっくり加圧すると、圧力媒体が漏れる可能性がある)
3. タッチパネルの [設定] から [目標圧力] に発生させたい圧力を入力,[自動速度] に圧力をかける速さを入力する。(4 mm/min 程度) 設定を確認したら、[OK] を押す。
4. タッチパネルの [自動速度]→[自動]→[自動スタート] を押すと、モーターが動き、圧力がかかることを確認する。
5. ストロークを使い切ったらモーターが止まり、画面に [圧力異常] という表示がでる。モーターを原点復帰させるが、このままモーターを動かすと圧力が下がってしまう。そこで、バルブ A を閉めることで、圧力発生装置と圧力セル側とで圧力が遮断される。これで圧力セル側にかかる圧力は維持される。
6. タッチパネルの [一時停止] を押し、画面の横にある後退ボタンを押し原点復帰させる。([原点復帰] を押しても良い)
7. 原点復帰させたら、圧力メーターに表示されている圧力まで、プレス機で圧力をかける。メーターとタッチパネルの圧力の表示が同程度になったら、バルブ A を開け、タッチパネルの [自動スタート] を押す。
8. 4. から 7. を目標の圧力になるまで繰り返す。(セル内の圧力が 3 GPa を超えたら、自動速度を 2 mm/min にした方が良い。) 目標の圧力になると、この圧力は自動で維持され、**「定荷重」** 状態となる。

### 減圧方法

1. バルブ A が開き、自動制御圧力発生装置から 10t プレス機に圧力が伝わることを確認。
2. タッチパネルの [一時停止] を押し、[設定]→[目標圧力] に [0.01 MPa] と入力 (0 MPa とは入力できない) ,[自動速度] に圧力をかける速さを入力する。(セル内の圧力が 3 GPa 以下の時は 4 mm/min 程度。3 GPa 以上の時は 2 mm/min 程度) 設定を確認したら、[OK] を押す。
3. タッチパネルの [自動速度]→[自動]→[自動スタート] を押すと、モーターが動き圧力が下がることを確認する。
4. ストロークを使い切ったらモーターが止まり、画面に [圧力異常] という表示がでる。モーターを最高点に移動させるが、このままモーターを動かすと圧力が上がってしまう。そこで、バルブ A を閉める。これで圧力セル側にかかる圧力は維持される。(手動プレス機の解放弁をリリースしておくこと)

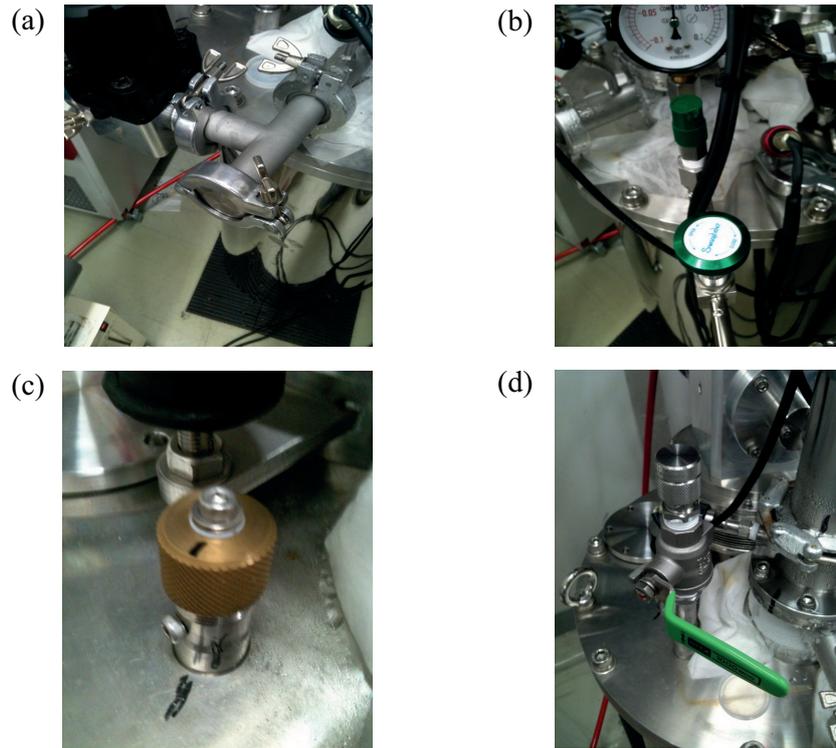


Fig. A.1: 定荷重装置クライオスタットの各部 (a) 排気弁. トランスファー時はここを外し、He を外に出す (b) 圧力メーターと逆止弁. 圧力メーターの値が0.5を超えないようにする. (c) ニードルバルブ. 詰まりやすいので注意する. (d) ホールバルブとトランスファーチューブ挿入口

5. タッチパネルの [一時停止] を押し、画面の横にある後退ボタンを押し最高点に移動させる。
6. モーターを移動させたら、圧力メーターに表示されている圧力まで、プレス機で圧力をかける。メーターとタッチパネルの圧力の表示が同程度になったら、黒いバルブを開け、タッチパネルの [自動スタート] を押す。
7. 4から7を圧力が0になるまで繰り返す。

## A.2 定荷重装置のトランスファー手順

定圧荷重装置のトランスファーの手順について述べる。

### トランスファーに必要な物

トランスファー時に以下の物を用意する。

ヘリウム容器、定荷重用トランスファーチューブ、手袋、ドライヤー、風船

### トランスファーの前に

トランスファーをする前に以下の事を確認しておく。

- トランスファーチューブの断熱層が真空引きをしてある事。(半年に1回が目安)

- ヘリウム容器の液面を量る事。(通常 30ℓ 容器を使用している。液面が 2ℓ 以下なら使用しないほうが良い。ポンピングをするのであれば、30ℓ 以上。)
- ニードルバルブが詰まっていない事を確認する。トランスファーチューブ挿入口から He ガスを流して、ニードルバルブを開けメーターの値で 0.5 まで加圧状態にする。この時、内圧が上がらなければニードルバルブが詰まっている。(詰まっていた場合、低温でトラップされている。もしトラップしていた場合、窒素が原因であることが多いので、クライオスタット側のヒーターをたき、温度を 80 K 程度まで上げる。その後、He ガスを流し真空引きをする。)

## トランスファー手順

ヘリウム容器に風船をつけ、安全弁も閉める。

1. 測定プログラムから [Helium Trans] モードにする。これは温度計のレンジ等が代わり、低温測定に最適化される。
2. トランスファーチューブのスクリューバルブを開け、ヘリウム容器に定荷重装置用トランスファーチューブを入れ、徐々に押し込んでいく。He ガスが出てくる事を確認したら、トランスファーチューブが十分に冷える(霜がついてくる、冷たい白いヘリウムガスが出てくる、音が変わる)まで待機する。
3. トランスファーチューブをクライオスタットのトランスファーチューブ挿入口に入れ、奥まで差し込む。緑色のボールバルブを開け He ガスが出てくる事を確認したら、ホールバルブを閉め、排気弁の蓋を取る。
4. 出てくる白いヘリウムガスの量を見ながら(白い煙が出てきたらニードルバルブを少し閉める)、ニードルバルブの開閉を調整する(経験上、1.5 回転が良い)。
5. 温度が 4.2 K まで下がったら、液面計の電源を入れる(この時、液面計の表示は 9.6 cm になっている)。液面計の表示が 10 から 11 cm になったら(1 cm 以上液体 He をためる)、液面計の電源をすぐに切る。(発熱の原因となるため)  
ニードルバルブを閉め、排気弁の蓋を閉める。
6. 「ポンピング」をする。ポンピングをしない場合は次の項へ。ポンプの電源を付け、ジョジョに黒色のバルブを開ける。温度は 4.2 K からゆっくり下がっていく。温度が下がり始めたら、トランスファーチューブを容器の口と挿入口で同時に引き抜いていく。温度は 1.5 K まで下がるが、He が無くなる可能性があるため 1.6 K で止める。1.6 K になったらバルブを閉める。温度は 4.2 K まで上昇する。4.2 K になるまで待機する。この間に He の液面を量っておくこと。
7. 緑色のバルブ (Swagelok) を開け、逆止弁を付ける。測定ソフトの [Auto] モードにする。これは、あらかじめ設定されたシーケンスでヒーター、ロックインアンプ、温度計の設定が変わる。