

高橋研・川上研合同発表会



軽井沢合宿

2012 9. 3

高橋研・川上研合同発表会の日程

9月3日(月)；軽井沢研修所：大講堂

午後14:00から全員の発表が終了するまで。

一人：20分～30程度（発表と質疑応答を含む）

PPT10枚程度をめどにご用意ください。

現地集合と致します。

初日は、軽井沢研修所・ロビー前に13時30分に集合。

第一部 当日14:00から（終了時間が遅くなる可能性があるため時間通りで始めます。）

1. 宗 駿樹 「 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ のCuへのBドーピングによる T_c 変化」
2. 上田高裕 「Bi系銅酸化物高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ のBドーピングによる変遷」
3. 三瓶駿太郎 「Bi系超伝導体（ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ）の合成と抵抗値の変移」
4. 石井洲伍 「LSCOにCを5%ドーピングした場合の合成と評価」
(休憩 5分)

5. 飯沼貴大 「測定精度の調査と磁場をかけた時の $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の研究」
6. 藤村千佳 「 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ のCuサイトへのSi置換の研究」
7. 横関裕貴 「ダイヤモンドアンビルセルを使用した電気抵抗測定」
8. 貫井無我 「高圧下でのビスマスの特性」
(休憩 5分)

9. 鍛冶田郁美 「ルビー蛍光法を用いた高圧電気抵抗測定について」
10. 徳道敬太 「 γ' - Fe_4N の高圧下X線回折」
11. 柚木麻里 「 $\text{DyCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の高圧メスbauer一分光実験」
12. 小林華奈 「 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の高圧下でのX線回折測定」
13. 秋葉卓郁 「炭素ドーピングによるLSCOの転移温度 T_c の変化」

18:00から

食事・風呂・休憩

第二部 20:00から

第一部が18時までに終了しなかった場合、学部生の残を行う。

その後、修士学生の発表開始

1. 杉本旭 「Ir酸化物超伝導体の開発～ $(\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x)_2\text{IrO}_4$ の高圧測定」
2. 石井穰 「無限層構造鉄酸化物 $\text{Sr}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{FeO}_2$ の高圧下メスバウアー分光」
3. 中倉勇 「 $\text{LuCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の圧力誘起スピン転移と高圧下 X 線回折測定」

(休憩 5分)

4. 添田英人 「 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の圧力効果」
5. 大熊健資 「元素置換した LaCo_2B_2 の圧力効果」
6. 江畑政哉 「低温・高圧下における X 線回折実験」

Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ の Cu への B ドープによる T_c 変化

日本大学文理学部物理学科 高橋研究室 4 年 宗 駿樹 (5509037)

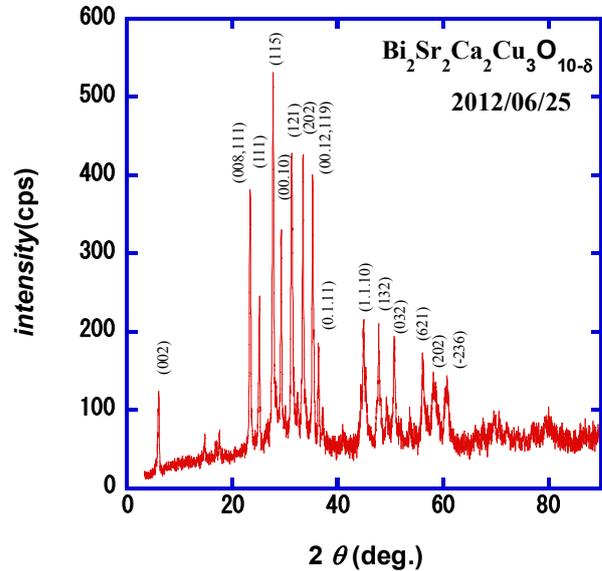
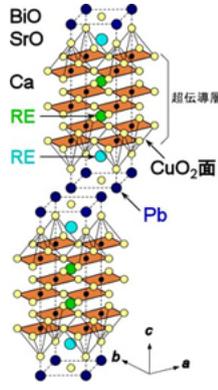
T_c dependence of B-doped Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀

Shunki SOU

1. はじめに

Bi 系超伝導体は、層状の結晶構造を持つ高温超伝導体の 1 種であり、化学式は Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4} で表される。

n = 1、2、3 各相は 2201、2212、2223 相とも表現される。2201 相の T_c は 30 K、2212 相の T_c は 85 K、2223 相の T_c は 110 K である。また右図は 2223 相の結晶構造である。[1]



2. 実験方法

Bi₂O₃、SrCO₃、CaCO₃、CuO、B₂O₃ を使って、Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ と Cu に B をドープした物質を固相反応法により作成し、4K 冷凍機による電気抵抗の測定と X 線解析を行った。仮焼きは 845°C で 20 時間 (1 回目)、本焼きは 850°C で 15 時間 (2、3 回目) 行った。

3. 結果と考察

今回は B をドープしていない B を 0% ドープしたものと、15% ドープを行った物質の T_c 測定を行いその値の比較を行う。

0% ドープである Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ は温度下降に伴い電気抵抗は減少した。また T_c は 85 K 付近となった。

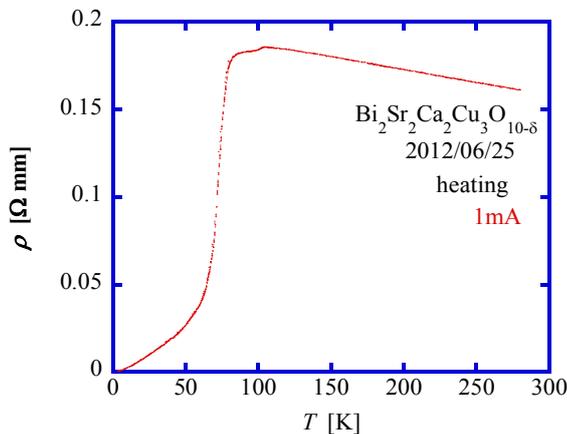
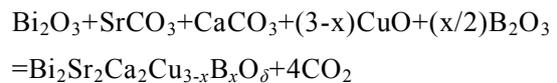


図 1、Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ の温度と抵抗の変化

図 2、Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ の X 線解析結果

15% ドープを行うに当たって以下の式を用いてドープに必要な B₂O₃ の量を計算し試料合成を行い測定を行った。[2]



この結果はまだ測定を行っている最中であるので、解析を行い当日に T_c の比較を行い、Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ の B ドープが T_c にどのような影響を与えるかを考察する予定である。

4. 参考文献

[1] <http://semrl.t.u-tokyo.ac.jp/themes/Bi/index.html>

[2] Bi 系超伝導体の B ドープによる変遷

高橋研究室卒業生 鈴木弘晃

Bi 系銅酸化物高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ の B ドープによる変遷

日本大学文理学部物理学科 高橋研究室 4 年 上田高裕 (5509017)

Changes by B doping in Bi-based copper oxide high- T_c superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$

Takahiro UEDA

1. はじめに

Bi 系銅酸化物高温超伝導体は毒性のない構成元素による超伝導体としては最高の転移温度 T_c を持つ超伝導体と言われている。110 K で転移する 2223 相と 85 K で転移する 2212 相、30 [K] で転移する 2201 相がある。Bi 系変化を見るためにに B を 0, 5, 10% と Cu にドープしていく。[1]

2. 実験方法

Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO を使って $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ を固相反応法により作成し、4K 冷凍機による電気抵抗の測定と X 線解析を行った。

仮焼きは 845° で 15 時間、本焼きは 850° で 15 時間行った。電気抵抗の測定は昇温時 (Ramp rate 0.3 [K/min], Setpoint 300 [K], Heater High) を使用した。X 線測定は、角度 $3^\circ \sim 90^\circ$ 、サンプリング幅 0.02、スキャンスピード 2、電圧 30 [kV]、電流 15 [mA]、受光スリット 0.3 mm で行った。

3. 結果と考察

作成した試料の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ はゼロ抵抗に転移することが確認できた。Fig. 1 より作成した試料はおよそ 70 K で転移を確認することができたが、ゼロ抵抗に転移したのは 60 K 付近であった。このことから、Bi2223 相よりも Bi2212 相が多く生成されていると考えられる。また Fig. 2 から 2223 相よりも 2212 相のトップが多かったことから 2212 相が多く混在する $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ であることが分る。

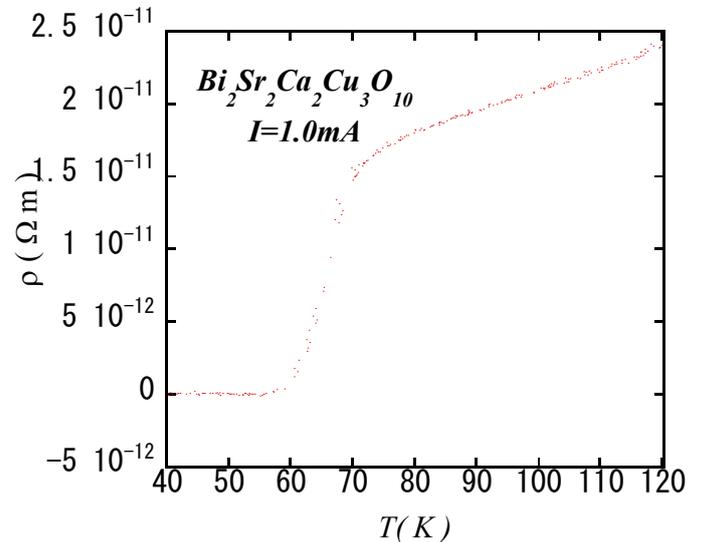


Fig. 1. 試料 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ の電気抵抗値

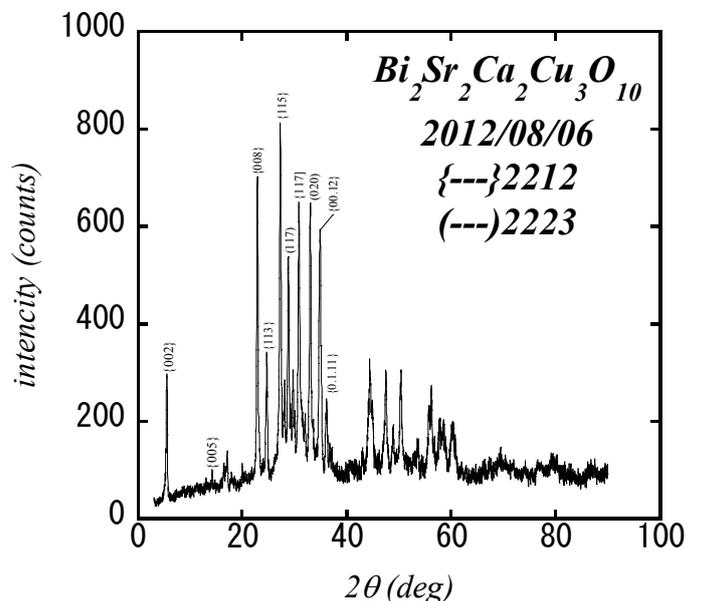


Fig. 2. 試料 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ の X 線解析

参考文献

[1] 福岡大学理学集報

「Bi 系銅酸化物高温超伝導体の作成と粉末 X 線解析」

高 千寿・中田 剛嗣・西田昭彦

Bi系超伝導体 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$) の合成と抵抗値の変移

日本大学文理学部物理学科 高橋研究室 4年 三瓶駿太郎 (5509061)

1. はじめに

Bi系超伝導体はY系超伝導体と同じく、酸化物超伝導体として位置づけられ、従来の超伝導体と比べ、非常に高い温度で超伝導を示す性質を持っている。今回は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ の合成と測定を行い、どのように電気抵抗が振る舞うかを測定し、実験結果について考察した。

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ はペロブスカイト構造を持つ斜方晶の結晶であり、構成する元素数によって、異なる構造を持つ。今回合成しようとしているものは、それぞれの元素の指数をとって2223型とよばれる。その他に2201型、2212型が存在し、それぞれで超伝導の変移温度が異なる。

2. 実験方法

試料を合成後4K冷凍機で冷却し、4K付近から室温までの温度変化による抵抗値の変化を測定した。また、X線解析装置によって、格子定数を求め、おおまかな結晶構造について考察した。

3. 結果と考察

4K付近から室温までの抵抗値を測定した結果、60K付近で超伝導転移が見られた。しかし、文献値(110K)と比較するとかなり低い温度で転移している。X線解析装置によって結晶構造を調べてみると、2212型の構造によるものと思われるピークが見られ、格子定数も過去の2223型の解析より小さいものが導かれた。

調べてみると、2212型の転移温度は85K、2201型は30Kであることがわかり、試料生成時における条件によって、2223型の結晶含有量が変化することから、今回生成した

試料には2223型の割合が低く、2212型や、2201型の結晶が多く含まれたことにより、このような測定結果になったのではないかと考えられた。

本来は試料生成の際に0.1GPaほどの圧力によってペレット状にするはずのものを、今回は誤って1GPa以上の圧力をかけてしまった経緯があり、それが原因となって2201型や2212型よりも大きい2223型の結晶構造が破壊されてしまったのではないかと考えられる。

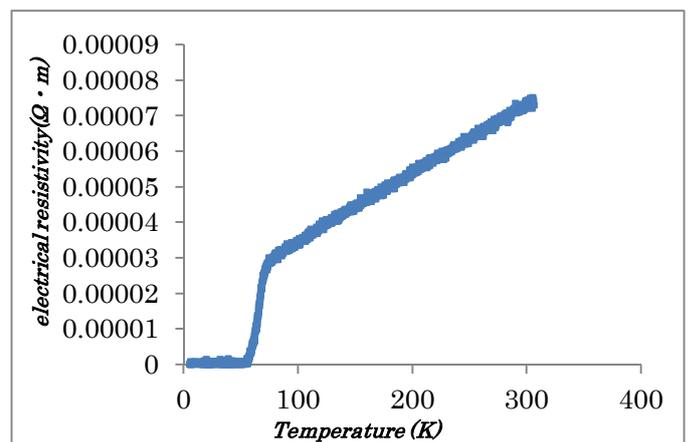


Fig. 1 resistivity ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$)

参考文献

Bi系銅酸化物高温超伝導体の作成と粉末X線解析 (高千寿・中田剛嗣・西田昭彦) (2007)

福岡大学理学集報 37 (2) 1~19 (2007)

LSCOにCを5%ドープした場合の合成と評価

日本大学文理学部物理学科 高橋研究室 4年 石井洲伍 (5509008)

Synthesis and Evaluation for 5% C-doped LSCO

Shyuugo ISHII

1. はじめに

銅酸化物超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ は 214 系超伝導体と呼ばれる超伝導体でペロブスカイト構造をしている。 CuO_2 面に Cu と O からなる八面体が二次元的に連なった形状を持っていてこの面と LaO_2 面のブロック層が交互に積み重なっている。 La_2CuO_4 という物質が元になっていて、この La を電子またはキャリアで置換することで超伝導を示すようになる。ドープするキャリア濃度によって様々な相に変化するという特徴を持っており $x=0.15$ のときに最も高い転移温度 ($T_c=38$ K) で超伝導になることが知られている。今回はこの $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ の La_2O_3 サイトに C を 5% ドープすることで転移温度 T_c と格子定数の変化を測定していく。

2. 実験方法

今回は固相反応法 (セラミックス法) を用いて原料である La_2O_3 (C5%) と SrCO_3 と CuO を合成して試料を作成した。試料の測定方法には直流 4 端子法を用いて 4 K 冷凍機で冷却し、電気抵抗の温度依存性を調べて試料が超伝導状態になることを確認した。そして、X 線回折装置による解析を行い、その回折パターンから不純物の有無の確認と格子定数の算出をした。

3. 結果と考察

図 1 より T_c (onset)=40.97 K、 T_c (offset)=36.11 K で超伝導状態に転移してゼロ抵抗であることが明らかになった。Onset と offset で差が見られたが、文献値に近似した値であると思われる。

一方、図 2 よりこの X 線回折パターンより不純物と思しきピーク値は特に見られず、このグラフから算出した格子定数は $a=b=5.386$ Å、 $c=13.198$ Å と文献値と近似した値になった。

今回、cooling による電気抵抗の測定には成功したが warming での測定に若干のエラーが生じてしまい、あまり正確な値を出すことができなかったためこれからは、10%のCドープに挑戦する前にもう一回同じ試料を作成する予定。

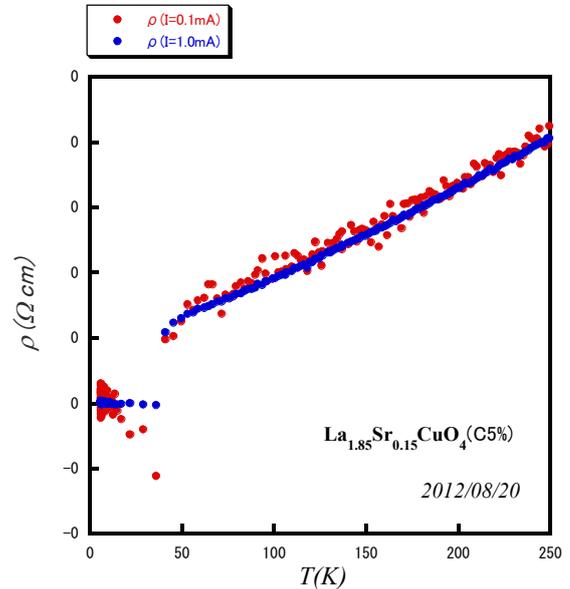


図 1. $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ (C5%) の電気抵抗率温度特性

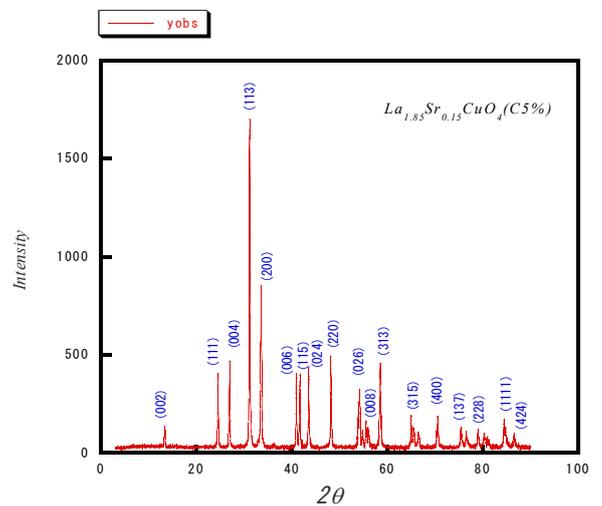


図 2. $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ (C5%) の X 線回折パターン

測定精度の調査と磁場をかけた時の $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の研究

日本大学文理学部物理学科 高橋研究室 4年 飯沼貴大 (5509007)

Investigation of the measurement accuracy and research of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ when I applied the magnetic field

Takahiro Inuma

1. はじめに

銅酸化物超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) は反強磁性モット絶縁体 ($x=0$) から、アンダードープ領域の超伝導相 ($0.05 < x < 0.15$)、超伝導転移温度 T_c が最も高い最適ドープの超伝導相 ($x=0.15-0.16$)、オーバードープ領域の超伝導相 ($0.16 < x < 0.30$)、さらに超伝導が消滅するノーマル金属相 ($0.30 < x$) まで、ホール濃度の異なる様々な層の試料が得られるためさまざまな実験が行われてきた[1]。今回は T_c が最も高くなるという $x=0.15$ を用いて前期に行なった 4 K 冷凍機での測定がどのくらいの精度を持っているかを MPMS を用いて比較と検証を行い、さらに磁場をかけた時の反応を調査した。

2. 実験方法

MPMS を用いてゆっくり 10 K 付近まで温度を下げて、その間の電気抵抗の変化を調べた。

また、同じく MPMS を使い 1000 ガウスほど磁場をかけて温度変化を行い、その時の電気抵抗の変化を調べた。

3. 結果と考察

MPMS での結果 (図 1 左) は 4 K 冷凍機で調べたときの結果よりも抵抗率が小さい値で出て T_c (図 1 右) が若干高い値が出た。しかし、その後装置自体を調査した結果、測定器の感度に対して温度計の感度があっていないのかより正確な測定が出来ていないということが判明したためこの実験は精度の低いものとなってしまっているようである。

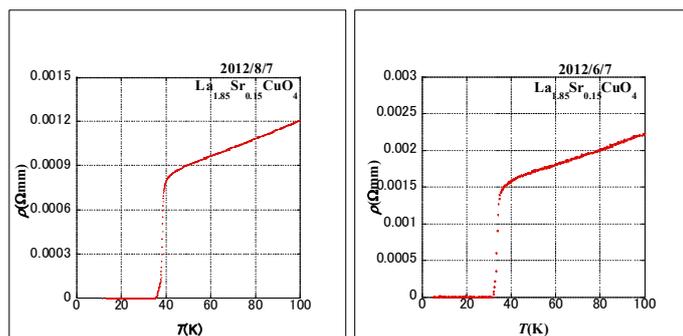


図 1. 4 K との比較

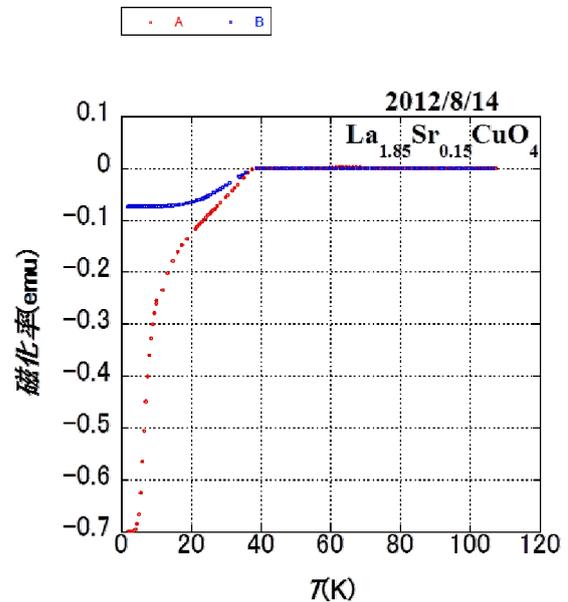


図 2. 磁場をかけた時の変化

図 2 は磁場をかけながら温度を下げて行った時 (A) と超伝導になった後磁場をかけたまま温度を上げて行った時の値 (B) をグラフにしたもので、A も B も転移温度付近から磁化率の変化が確認できるが、B は最初から磁場がかかっていた影響か内部に磁束が入り込んでしまっていて超伝導状態が破壊されてしまっているようである。

当日は、体積分率などについても触れながら報告する予定である。

参考文献

[1] 214 系銅酸化物 (T 構造)

(<http://www.apph.tohoku.ac.jp/low-temp-lab/214.pdf>)

La_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄ の Cu サイトへの Si 置換の研究

本大学文理学部物理学科 高橋研究室 4年 藤村 千佳 (5509075)

Investigation for Si substitution into Cu-site of La_{1-x}Sr_xCuO₄

Tika FUJIMURA

1. はじめに

1986年のベドノルツとミュラーによる報告から研究されている銅酸化物超伝導体は現在、 T_c が100 Kを超えるものまで発見されている。結晶構造にLaを含むLa系超伝導体と呼ばれる超伝導物質であるLa_{1-x}Sr_xCuO₄はLa₂CuO₄を母体結晶とし、La₂CuO₄は絶縁体であるが積層ペロブスカイト構造をとっている。

銅酸化物は結晶構造中に必ずCuO₂面を持っていて、CuO₂面は超伝導の重要な役割を担っているとされる。キャリア濃度に依存して性質が反強磁性から超伝導と変化することがわかっているため、CuサイトにSiを置換していくと、置換する濃度によってどのようにT_cが変化するかを実験した。

2. 実験方法

Siをドーピングしていない0%La_{1-x}Sr_xCuO₄(x=0.15)とSiを5%置換したLa_{1-x}Sr_xSi_yCu_{1-y}O₄(x=0.15, y=0.05)をLa₂O₃とCuOとSrCO₃とSiO₂を混合し作成した。(混合した量は表1を参照)

酸化物を混合し焼成を繰り返す。

焼成は一回目900°C12時間、二回目1150°C24時間、三回目1150°C24時間800°C48時間で行った。

その後4K冷凍機でT_cを調べ、X線回折で格子定数を求めた。

表1 試料の混合量

	La ₂ O ₃	CuO	SrCO ₃	SiO ₂
0%	2.2735g	0.6001g	0.1670g	0g
5%	2.2834g	0.5725g	0.1683g	0.0232g

3. 結果と考察

0% La_{1-x}Sr_xCuO₄(x=0.15)に比べ5%置換したLa_{1-x}Sr_xSi_yCu_{1-y}O₄(x=0.15, y=0.05)のT_cは下がった。(図1, 表2参照) 参考資料ではonsetで5%置換することで約1K上昇していた。再検証の必要がある。

図2のX線回折では0%と比べピークの位置と格子定数での変化はあまりない。(表3)

当日は、10%置換した結果を追加し報告を行う予定である。

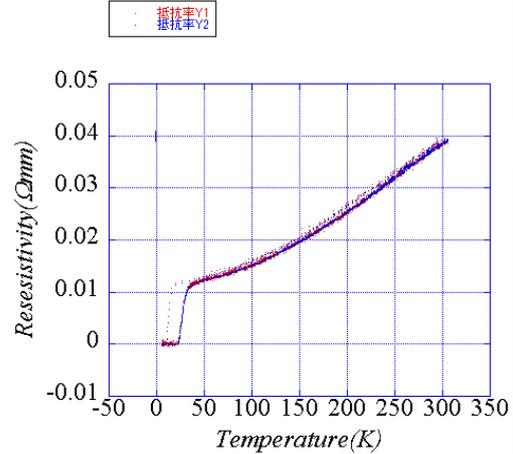


図1 5%ドーピングの温度と抵抗率(1.0mA)

表2 T_cの変化

	Onset	Offset
0%	34.1875K	32.4285K
5%	31.5282K	22.4263K

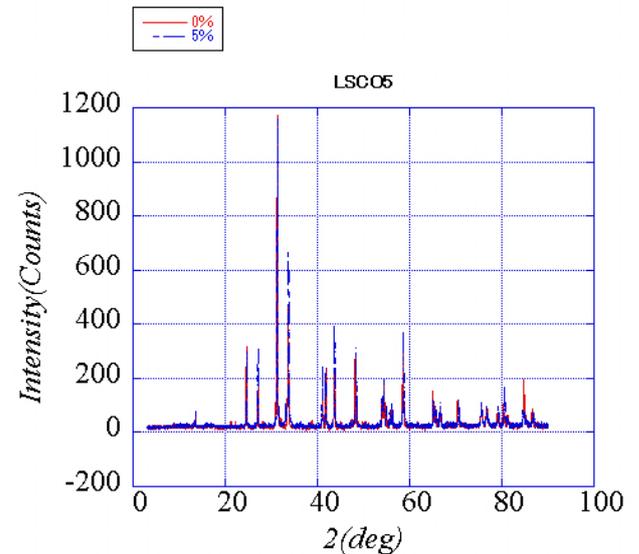


図2 X線回折

表3 格子定数

	a, b	c
0%	3.7659 Å	13.1374 Å
5%	3.7692 Å	13.6109 Å

参考資料

[1] 2012年卒業論文 水口篤史

ダイヤモンドアンビルセルを使用した電気抵抗測定

本大学文理学部物理学科 高橋研究室 4年 横関裕貴 (5508043)

Electrical resistivity measurements using diamond anvil cell

Hiroki YOKOZEKI

1. はじめに

高压発生装置として DAC と呼ばれるものがある。今回はその装置を使用して低温までの電気抵抗測定を行った。DAC (ダイヤモンドアンビルセル) とは一对のダイヤモンドを向かい合わせ、その間に微小な空間(おおまかに直径 0.5 mm、厚さ 0.1 mm)を作り、その上下から強い圧力をかけると、ダイヤモンドに挟まれた微小な空間に高い圧力を発生させる装置である。

使用した試料は $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ であり、理由としてこの試料は Fig.1. のように $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ では作成できなかったオーバー領域をフッ素を水素に変えることで作成できた試料である。(x=44%)

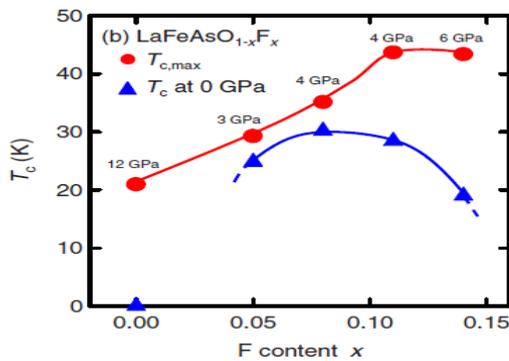


Fig.1. F content for $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$.

The pressures at which the maximum T_c was observed are shown for each compound. The solid and dashed lines are guides to the eye. The data of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ were reported in Ref [1]

例えば、Sm系ではFをHに変えたことにより Fig.2. のような結果出た為、La系はどういった結果になるのかを、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ より先のオーバードープ領域が可能な $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ で調べるために圧力効果による実験をした。[2]

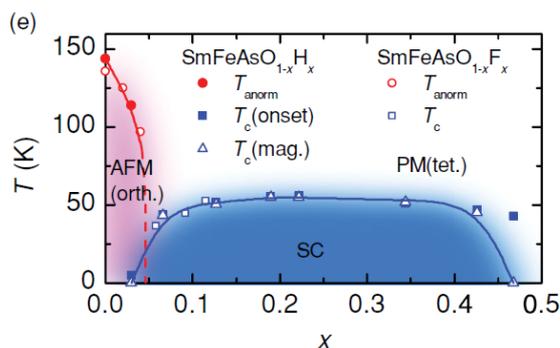


Fig.2. x-T diagram of $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ superimposed by that of $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$

2. 実験方法

今回、固相反応法を用い作成した多結晶試料 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ を細野研から提供して頂いた。

ダイヤモンドアンビルセル装置を使用し、ガスケットはレニウム金属、圧力媒体は NaCl、圧力測定法はルビー蛍光法、電気抵抗は 4 端子法で加圧を行なった

3. 結果と考察

$\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ (x=44%) を 2 GPa まで加圧して低温 4 K まで下げたところ、Fig.3. のように $T_c=40$ K 付近で抵抗の急激な下がりが見ることが確認できた。

そこから T_c を以下のように確認したところ約 32 K となるということがわかった。前回の測定した x=18% の $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ に比べると T_c は下がってしまっていた。今回は 2 GPa で圧力をかけたが、今後 4 GPa 以上の圧力下での抵抗の変化を実験し、その結果を報告する予定である。

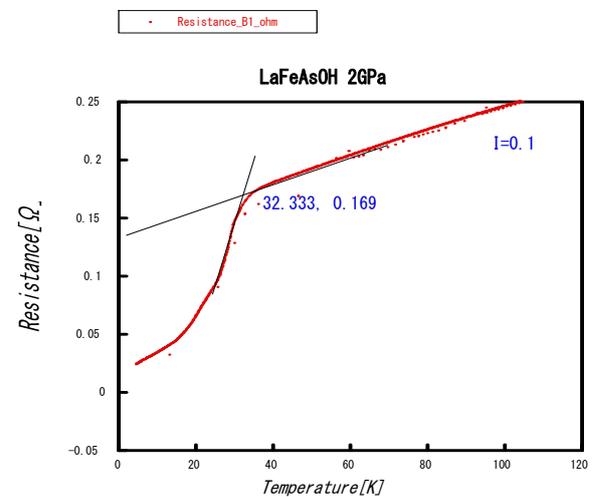


Fig.3. $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の電気抵抗

参考文献

- [1] H. Okada *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 054507 (2010)
- [2] T. Hanna *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 024521 (2011)

高圧下でのビスマスの特性

本大学文理学部物理学科 高橋研究室 4年貫井無我

Characteristics of Bismuth under Pressure

Muga NUKII

1. はじめに

ビスマス (Bi) は原子番号 83 の 15 族の半金属であり、常温で安定に存在し、加圧することで構造相転移を起こす物質である。

Bi は室温にて、その転移圧力が 8GPa まで 3 つの圧力定点 ($\text{Bi}^{\text{I-II}}$ が 2.55 GPa, $\text{Bi}^{\text{II-III}}$ が 2.70 GPa, $\text{Bi}^{\text{III-IV}}$ が 7.68 GPa) が存在するため、他の純良原子が示す Te ($P_c=4.04$ GPa)、Sn ($P_c=9.4$ GPa) より、定点が多いため、圧力較正物質としての精度が高い。今回はその Bi の圧力における構造相転移の観測ならびに DAC のセッティング、測定機材の使い方を学ぶことを目的として実験を行った。

2. 実験方法

今回、 0.6Φ のキュレットサイズのダイヤモンドを使用したダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用い、ルビー蛍光法により圧力を確認しながら、電気抵抗測定を行った。圧力媒体 NaCl を用いて DAC 加圧装置により 0.15 GPa 程度の間隔で圧力を 8.77 GPa までかけ各電気抵抗値をプロットしていった。

3. 結果と考察

今回の測定した圧力と電気抵抗の依存性は、Fig. 1 のようになった。常圧の電気抵抗は、2.5 GPa までほぼ直線的に電気抵抗は上昇して、常圧のほぼ 1.5 倍 ($=R(P)/R(P=0)$) となった圧力で、Bi の I 相から II 相への構造相転移現れた。その後、電気抵抗は、急激に下がり、2.7GPa 付近 (II 相から III 相への構造相転移) で、常圧の 2 倍ほどまで電気抵抗が上昇した。その後、電気抵抗は、徐々に下がっていき、7.7GPa ほどで、電気抵抗の急激な変化が見られた (III-IV 相の構造相転移)。これらの電気抵抗から決定された、各転移圧力は文献値の 2.55、2.70、7.68GPa と比較するとわずかにずれがあったが全体的な変化としては悪くはないと思われる。文献値とのわずかな差は圧力媒体を固体媒体 NaCl を用いており静水圧性が足りないのが原因ではないかと思われる。

2.55、2.70 GPa 付近の転移については測定の精度上あまり細かくは測定できなかったのだが、加圧間隔を小さくし、印加してからの圧力・電気抵抗の測定までの待ち時間を長くすることで、より精度の高い測定ができると考えられる。

今後については 10 GPa 以上でのビスマスの変化に関する資料が私が探した限りでは見つけられなかったので、もし測定されていないのであれば何か新たな変化がみられるかもしれない。

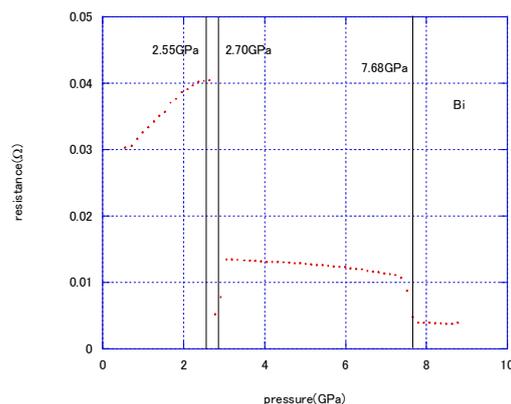


Fig. 1 ビスマスの圧力での相転移

参考文献

- [1]新しい低温超高压発生装置 (毛利信男、高橋博樹)
- [2]高压技術ハンドブック: 丸善 毛利信男、高橋博樹、上床美也、村田恵三、富田崇弘 他

ルビー蛍光法を用いた高圧電気抵抗測定について

日本大学文理学部物理学科 高橋研究室 4年 鍛冶田郁美 (5509028)

About the high-pressure electric resistance measurement using a ruby fluorescence method.

Ikumi KAJITA

1. はじめに

ルビーの特性について、蛍光とは、黄色い光、青い光など単一の光からなる単色光の下では、その光と同じ色以外の物体は色みを失いくすんだ灰色に見えるようになる。トンネルの中もこれと同じ現象が見られる。しかし、ルビーは単色光の下でも赤い色を発光する。その発光される光が蛍光である。しかし、ルビーは単色光の下でも赤い色を発光する。その発光される光が蛍光である。Cr³⁺イオンの価電子が回っている。軌道を基底状態いう。外部から光や熱などのエネルギーを与えないかぎり、価電子は基底状態を回っている。ルビーに光を照射することによってエネルギーを吸収した価電子は基底状態から高い軌道へと励起される。励起状態にある価電子が再び基底状態に戻るときに、吸収したエネルギーを放出するが、一度別の軌道に入るのでエネルギーの一部が格子振動等に使われる。そして基底状態に戻るときに放出されるエネルギーが赤い光に相当する。[1-3]

2. 実験方法

今回、Daphne 7474 を圧力媒体としダイヤモンドアンビルセルを用いて、ルビーを測定した。(Fig. 1 and 2)このとき、圧力決定の式は Mao を用いた。[1]

3. 結果と考察

今回 BN をボンドで固め Daphne7474 を圧力媒体として用いたが、液体が BN に浸みてしまい同じ場所でルビーを捉えることが出来なかった。また、ゆっくり圧力をかけることが出来ず個体となる 4 GPa まで一気に圧をかけた。そのため、静水圧としての圧力を観測できなかった。

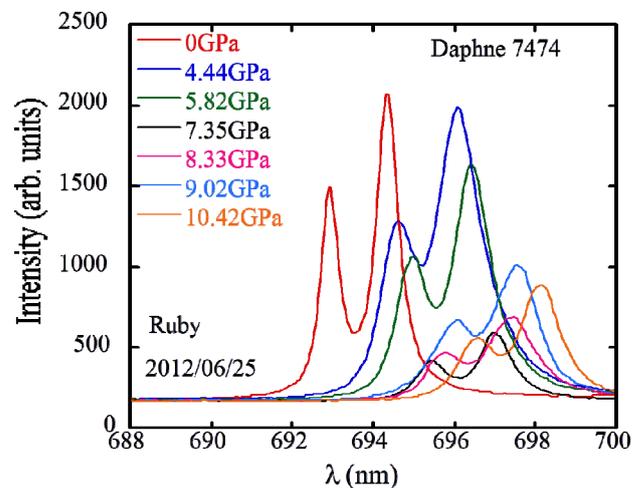


Fig. 1 ルビー蛍光の強度とシフト

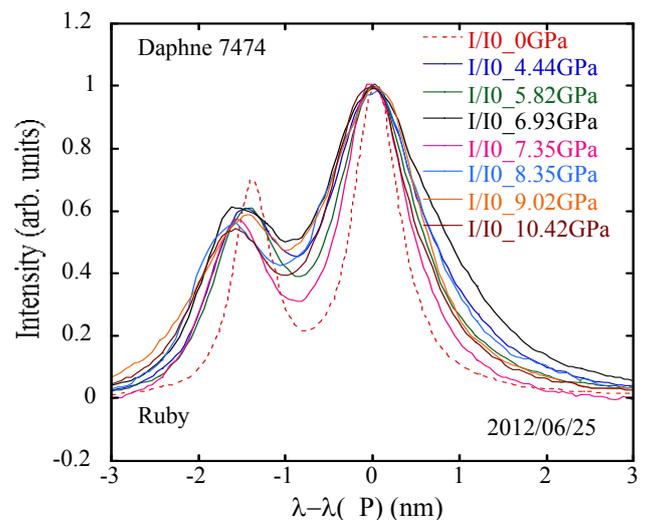


Fig. 2 ルビー蛍光の圧力波形

当日は、圧力媒体を変え Ruby の測定結果について議論する予定である。

参考文献

- [1] 高圧下での光物性研究
(www.phys.sci.kobe-u.ac.jp/~infrared/high-pressure.html)
- [2] ルビー蛍光法による圧力の計算
(staff.aist.go.jp/h.yamawaki/P-calc.html)
- [3] Ruby ~ α -Al₂O₃ ; Cr³⁺ ~
(physics.edu.shimane-u.ac.jp/HP/Ruby.pdf)

γ' -Fe₄N の高圧下 X 線回折

日本大学理工学部物理学科 川上研究室 4 年 徳道 敬太

X-ray Diffraction of γ' -Fe₄N at High Pressures.

Tokumichi Keita

1. はじめに

γ' -Fe₄N は面心立方構造(fcc 構造)を持つ強磁性鉄窒化物である。窒化鉄は α'' -Fe₁₆N₂ や γ' -Fe₄N など様々な窒素濃度のものがあり、その中でも α'' -Fe₁₆N₂ は 3.0 μ_B もの巨大な磁気モーメントを持つ。しかし、安定した単層の試料作製が困難なため、 α'' -Fe₁₆N₂ ほど大きくないが純鉄よりも大きな磁気モーメントを持ち化学的にも安定している γ' -Fe₄N について活発に研究がなされてきた。 γ' -Fe₄N は fcc 構造を組む Fe の体心位置を N が侵入することにより、格子定数が γ -Fe の 0.358 nm から 0.380 nm へ大きくなり、結晶構造は最近接位置に N を持たない corner site の Fe0 と最近接位置に 2 つの N を持つ face center site の Fe2 の 2 成分に分かれる (Fig.1)。大気圧下での磁気モーメントは中性子回折の実験より Fe0 が 2.98 μ_B 、Fe2 が 2.01 μ_B でその平均は 2.25 μ_B であることが分かっている[1,2]。fcc-Fe の磁性は格子間隔に由来している[3]と考えられているため圧力を加えて体積圧縮させて行う測定は興味深い。先行研究では室温高圧下でメスbauer分光実験を行い、四極子分裂の大きさの比が変化しないことから結晶構造の変化はないと推測された。我々はその結果を確かめるため圧力を加えて γ' -Fe₄N の X 線回折実験を行った。

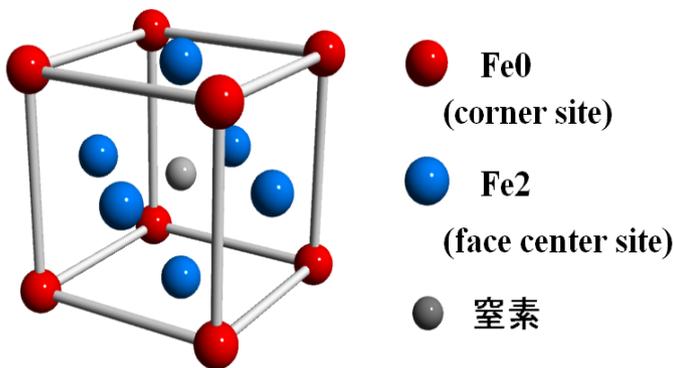


Fig.1. Unit cell of γ' -Fe₄N.

2. 実験方法

試料はガス窒化法によって作製された物を使用した。圧力発生にはダイヤモンドアンビルセルを用いた。ダイヤモンドの先端は 600 μm 、ガスケットには Re を用いた。試

料室内には試料、ルビー粉末、圧力媒体ダフニー7474 を封入した。高圧 X 線回折実験は日本大学文理学部の高輝度 X 線発生装置にておこなった。解析ソフトには IP Analyzer 及び PDIndexer を使用し格子定数を決定した。

3. 結果と考察

今回の回折パターンはすべて立方晶で説明できる。Fig.2. に本実験で得られた 300 K における γ' -Fe₄N の体積-圧力のグラフを示す。測定結果より圧力-体積データを Birch-Murnaghan 状態方程式でフィッティングした結果 B_0 (体積弾性率)=180 GPa, B_0' (圧力微分)=4.3 を得た。46 GPa まで圧力を加えても回折パターンの変化は無く結晶構造は変わっていないと考えられる。このことはメスbauer分光実験で得られた結果と一致した。

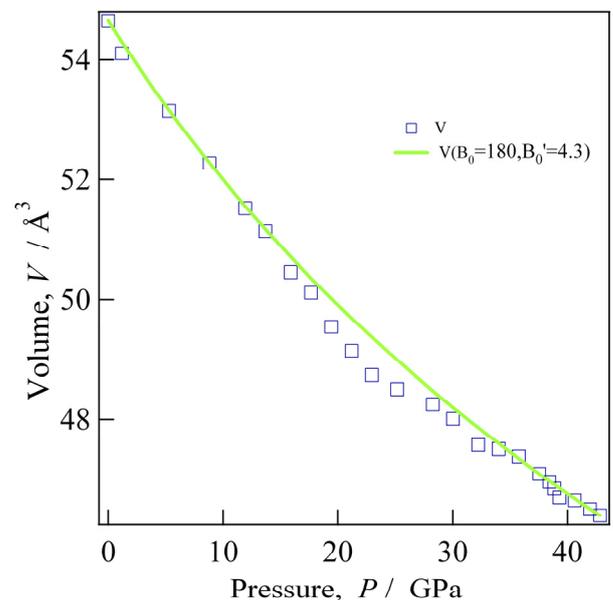


Fig.2. Pressure response of volume in Fe₄N.

参考文献

- [1] B.C.Frazer.Phys.Rev.112 (1958) 751.
- [2] 佐久間昭正：日本応用磁気学会誌 17, 4 (1993) 741.
- [3] 新庄輝也：「人工格子入門」(内田老鶴圃, 2002)

DyCu₃Fe₄O₁₂ の高圧下メスバウアー分光実験

日本大学理工学部物理学科 川上研究室 4年 柚木麻里

High pressure Mössbauer spectroscopy of DyCu₃Fe₄O₁₂.

Mari YUKI

1. はじめに

近年、高圧合成の技術の発展により A サイト秩序型ペロブスカイト鉄酸化物(AA'B₄O₁₂)の試料の合成が盛んに行われている。中でも、CaCu₃Fe₄O₁₂(CCFO)やLaCu₃Fe₄O₁₂(LCFO)についての研究は多くされ、物性の解明も進んでいる。LCFOの低温・大気圧中では6つのピークをもつスペクトル(sextet)が観測された[1]。これは、LCFO中のFeが室温ではFe^{3.75+}を示しているが、低温になるとA'サイト(Cu)とBサイト(Fe)の間でサイト間電荷移動(3Cu²⁺ + 4Fe^{3.75+} → 3Cu³⁺ + 4Fe³⁺)を起こしたためである。LCFOの低温・高圧下メスバウアー分光の先行研究[2]では、4 GPaまで加圧を行うと、sextetが3成分現れた。これは、Fe同士で電子の再分配を行う電荷不均化(8Fe^{3.75+} → 5Fe³⁺ + 3Fe⁵⁺)が起こったためである。電荷不均化で現れたFe³⁺は高スピン状態であり、この状態は26 GPaまで続くが、これ以上の圧力になると、Fe³⁺は低スピン状態になる(Low spin 転移 Fe³⁺ (S=5/2): t_{2g}³ e_g² → Fe³⁺ (S=1/2): t_{2g}⁵ e_g⁰)。今回の実験では、2011年に合成されたDyCu₃Fe₄O₁₂(DyCFO)の低温・高圧下メスバウアー分光を行った。DyCFOは、LCFOと比較すると、Aサイトのイオン半径が小さい。DyCFOの先行研究で低温・高圧下のメスバウアー分光を行った結果、大気圧でLCFOの4 GPaのスペクトルのようなsextetが3成分観測された。また、DyCFOの先行研究から、10 GPa~20 GPaの間でLow spin 転移が起こることがわかっている。本実験ではDyCFOの詳細なLow spin 転移圧力を調べた。

2. 実験方法

高圧発生装置にダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた。ダイヤモンドアンビルのキュレット径は600 μmのものを用いた。金属ガスケットにはReを使用し、中心に350 μmの穴を開けて試料室とした。試料室にはDyCFOの粉末試料を入れ、圧力校正にルビー蛍光法を用いた。圧力媒体としてダフニー7474を用いた。測定方法には高圧下メスバウアー分光を用い、線源にはRh中に拡散した⁵⁷Coを使用した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に DyCFO の先行研究で得られた低温・高圧下

メスバウアー分光のスペクトルを示す。0.1 MPa は sextet が 3 成分みられる。深緑色の sextet はサイト間電荷移動で現れた Fe³⁺ である。12 GPa では黄緑色(Fe³⁺)と青色(Fe⁵⁺)の 2 成分の sextet だけになったことから、12 GPa では電荷不均化だけが起こり、加圧によりサイト間電荷移動が抑制されたことがわかった。また、23 GPa では 12 GPa ではみられなかった水色の成分が現れた。この水色の成分の内部磁場(HF)は 7.2 T で 12 GPa の Fe³⁺ (High spin) の HF の 1/5 以下になる。電荷不均化によって現れた Fe³⁺ のスピン状態は 12 GPa では Hund 則にしたがって高スピン状態(t_{2g}³ e_g²)になっている。これが 23 GPa になると Fe-O 間が縮まり強い結晶場になる。すると、Hund 則を保つよりも電子対を作るほうが安定になるので Hund 則が破れ、Low spin 転移が起こる。このため、23 GPa の水色の成分は Low spin 転移した Fe³⁺ であると考えられる。本研究より、DyCFO と LCFO の Low spin 転移が起こる圧力の比較を行った。DyCFO は LCFO よりも低い圧力で Low spin 転移することがわかった。これは、Dy が La よりもイオン半径が小さいために Fe-O 間も短く、より低い圧力で Fe-O 間が縮まり Hund 則が破れたためと考えられる。

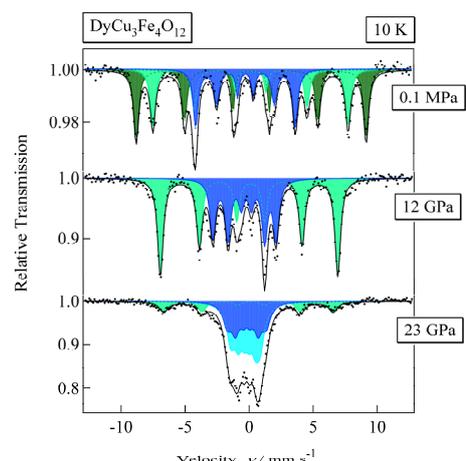


Fig.1. Mössbauer spectra of DyCu₃Fe₄O₁₂ under several pressures at 10 K.

参考文献

- [1] Y.W.Long *et al.*, *Nature* **458** 60-63 (2009).
- [2] 鎌谷 孝則, 2010 年度修士論文, (2011)

CaCu₃Fe₄O₁₂ の高圧下 X 線回折測定

日本大学理工学部物理学科 川上研究室 4 年 小林華奈

X – Ray Diffraction Measurement Of CaCu₃Fe₄O₁₂ Under High Pressure.

Kana KOBAYASHI

1. はじめに

A サイトオーダー型ペロブスカイト構造をもつ CaCu₃Fe₄O₁₂ は、2008 年に、京都大学化学研究所で研究をしていた山田幾也氏らにより発表され、電荷不均化 ($2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$) を示す 4 価の鉄を含む鉄酸化物として、30 年ぶりに発見された物質である。[1]

大気圧から 9 GPa までの圧力範囲では、電荷不均化した高スピン状態の成分 ($\text{Fe}^{3+} : S = 5/2 ; t_{2g}^3 e_g^2$, $\text{Fe}^{5+} : S = 3/2 ; t_{2g}^3 e_g^0$) が現れる。11 GPa では、電荷不均化が抑制され始め ($\text{Fe}^{(4-\delta)+}$, $\text{Fe}^{(4+\delta)+} ; \delta < 1$) , 32 GPa で、電荷不均化は完全に抑制される。32 GPa のスペクトルは、He 温度近傍での内部磁場が、 Fe^{3+} と Fe^{5+} の平均値の半分以下まで減少することから、 Fe^{4+} の低スピン状態 ($S=1 ; t_{2g}^4 e_g^0$) であると考えられる。この低スピン転移が 2 次相転移だった場合、低スピン転移の臨界圧力は 22 GPa である。また、この低スピン転移が構造相転移を伴った 1 次相転移であるならば、低スピン転移の臨界圧力は 27 GPa である。

今回の実験では、スピン転移圧力での構造相転移の可能性があるので、SPring-8 (BL10XU) で高圧下 X 線回折測定を行った。

2. 実験方法

今回、15 GPa・1300 K で高温高圧合成した試料、CaCu₃Fe₄O₁₂ を用いて、ダイヤモンド・アンビル・セルで 51.2 GPa まで加圧し、高圧下での X 線回折測定を行った。その際、圧力測定には試料室内にルビーを入れておき、2.8 GPa から 20 GPa まではルビー蛍光法を用い、20GPa 以上ではラマン散乱測定を用いた。

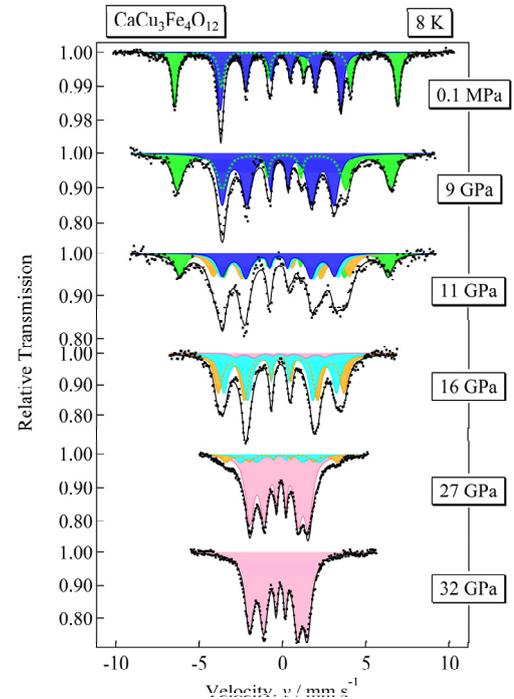


Fig.1. Pressure dependence of the Mössbauer spectra.

3. 結果と考察

低スピン転移後も、X 線回折測定から得たピークに変化がなかったため、低スピン転移圧力での構造相転移は起こらなかった。そのため、この転移は 2 次相転移であるといえる。また、X 線回折測定により得たピークから d 値を求め、体積と圧力の関係を求めたところ、低スピン転移圧力近傍で、体積弾性率 K_0 が 235 GPa から 170 GPa に変化した。これは、 FeO_6 八面体において、酸素方向に軌道をもつ Fe の e_g 軌道から、酸素方向に軌道を持たない t_{2g} 軌道へ低スピン転移し、Fe 原子同士が近づきやすくなったため、体積が縮みやすくなったものと考えられる。

参考文献

- [1] I. Yamada, K. Takata, N. Hayashi, S. Shinohara, M. Azuma, S. Mori, S. Muranaka, Y. Shimakawa, and M. Takano, Angew. Chem.Int.Ed, **47** (2008) 7032.

炭素ドーピングによる LSCO の転移温度 T_c の変化

日本大学文理学部物理学科 高橋研究室 4 年 秋葉 卓郁 (5509002)

Effect of T_c in C-doped LSCO

Takafumi AKIBA

1. 研究の背景

1986 年に発見された銅酸化物高温超伝導体は T_c が約 30 K とそれまで合金系超伝導体の 23 K を大きく超える超伝導転移温度を示し、その後の発展により、135 K の超伝導転移温度を示す銅酸化物高温超伝導体が見つかっている。今回測定するのは、銅酸化物高温超伝導体の LSCO である。図 1 に LSCO の結晶構造を示す。Sr を含有しない $x=0$ の La_2CuO_4 は絶縁体である。La 原子を Sr 原子で置き換えると同じ量だけホールが銅酸化物にドーピングされ、最適ドーピング量の $x=0.15$ で約 37 K の転移温度をもつ超伝導体になることが確認されている。ホール・ドーピング量 (x) と超伝導転移温度の関係はドーム状の形をし、ドームの頂点位置 ($x=0.15$) を境にして、 $x < 0.15$ の領域をアンダー・ドーピング領域、 $x > 0.15$ の領域をオーバー・ドーピング領域と呼ぶ。

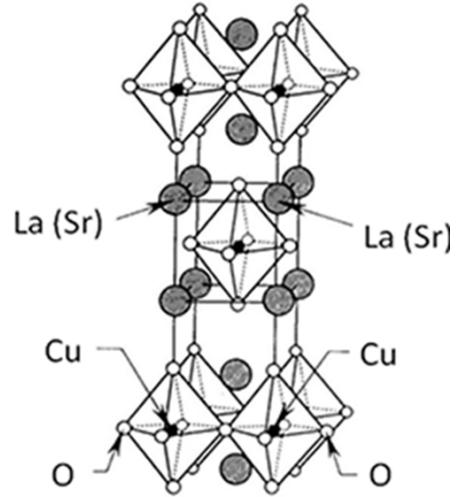


図 1. LSCO の結晶構造 (積層ペロブスカイト構造)

2. 実験方法

試料の生成方法は固相反応法 (セラミックス法) を用いて行う。La₂O₃、SrCO₃、CuO、C を元に測定する試料を作成した。乳鉢を用いて、エタノールで 1 時間ほど混ぜ合わせ、整形器具を使い 20 MPa で約 20 分加圧し固めたものを電気炉を用いて加熱した。この手順を繰り返す。

1 度目 900 °C で 12 時間

2 度目 1150 °C で 24 時間

3 度目 1150 °C で 24 時間 900 °C で 48 時間

その後、4 K 冷凍機と X 線装置で測定を行う。

3. 結果と考察

今回は炭素をドーピングすることで、図 2 に示すように逆に T_c が下がってしまった。また、全体的に抵抗率が上がっているのが確認できる。電気炉で加熱した際に試料が溶けてしまっていたので、原因としては、しっかりと混合できなかったか、あるいは不純物が混じってしまったことが考えられる。試料の分量が間違っていたことも考えられるので、もう一度計算しなおしてから試料を作り直したい。

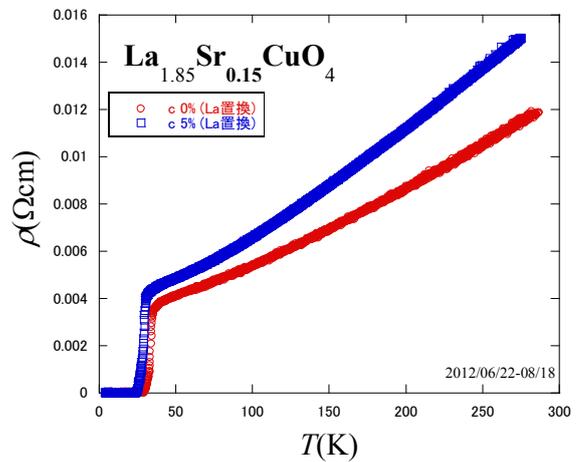


図 2. 炭素ドーピングによる T_c の変化

参考文献

- [1] 214 系銅酸化物 (T 構造) 小池洋二
<http://www.apph.tohoku.ac.jp/low-temp-lab/214.pdf>
- [2] 卒業論文: 諏訪敦之、「高温超伝導体 LSCO への C ドーピングでの T_c の変化」
- [3] 超伝導ハンドブック (朝倉書店) 福山秀敏/秋光純

Ir 酸化物超伝導体の開発～(Sr_{2-x}La_x)₂IrO₄の高圧測定～

日本大学文理学部物理学科 高橋研究室 博士課程前期1年 杉本旭 (6212M21)

Development of Ir oxides superconducting ~Hi-pressure measurement in (Sr_{2-x}La_x)₂IrO₄~.

Akira SUGIMOTO

1. はじめに

この試料のノンドープ物質である Sr₂IrO₄ は K₂NiF₄ 型のペロブスカイト構造のキャントされた反強磁性絶縁体である (Fig. 1 (a)) [1]。これは、超伝導を引き起こす (La_{1-x}Sr_x)₂CuO₄ の母物質である La₂CuO₄ と同じ結晶構造を持ち、またメタ磁性転移温度が 240 K 付近と磁性絶縁体であったり (Fig. 1 (b))、La₂CuO₄ と Sr₂IrO₄ は、構造的・磁氣的性質で類似点があげられ、新たな超伝導機構として最近、関心もたれている。

前述したように、この化合物は絶縁体であるが本来の考えならばそれはおかしい。理由としては Ir サイトを同族で若い番号の Co、Rh に置き換えた Sr₂RhO₄、Sr₂CoO₄ の場合、両者はいずれも金属であるので、d 軌道が大きくなる Sr₂IrO₄ は、その波動関数の広がりから金属的になるはずである。しかし、実際は絶縁体であることから、他の要因がこの物質に寄与している可能性があると考えられその結果、強いスピンと軌道の相互作用によって全角運動量 J_{eff} が $J_{\text{eff}}=1/2$ と $J_{\text{eff}}=3/2$ のバンドに分裂し、 $J_{\text{eff}}=1/2$ が弱いクーロン斥力でも Mott 状態を形成すると結論付けた[2]。この物質は、上述の超伝導体の母物質の La₂CuO₄ における Mott 状態 ($S=1/2$ による、電子局在型の Mott 絶縁体) と同じように、外部から、フィリング制御をすることで(不純物のドーピングによる化学圧力、あるいは直接試料へかける外部圧力)電子が動けるようになるかもしれない[3]。そこで我々は La を Sr サイトに電子ドーピングを行い、更に高圧をかけてこのスピン軌道相互作用を解くことで金属化、そして、超伝導化を目指して調査を行った。

2. 実験方法

今回、Sr_{1.8}La_{0.2}IrO₄ の硬焼結多結晶試料を青山学院大学の秋光研究室より提供頂いた。この試料を用いてピストンシリンダー(以下ピストン、ここで圧力媒体は

Daphne7474、圧力校正物質に Pb)装置とダイヤモンドアンビルセル装置(以下 DAC、キュレットサイズは 0.4 φ、圧力媒体を NaCl、圧力決定法としてルビー蛍光法)二つを用い、前者では 2.6 GPa までを、後者では 45 GPa までの加圧を行なった。

このときの加圧はすべて室温で行い、その電気抵抗測定は、直流 4 端子法を用いて、温度依存性 ($T \geq 4.2$ K) を各圧で調べた。

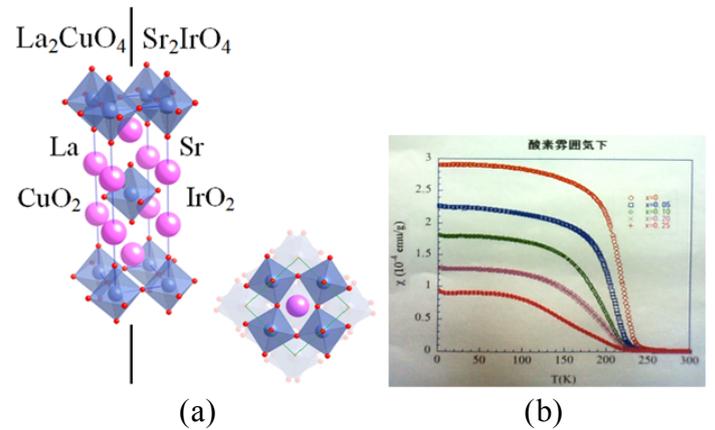


Fig. 1. (a) Comparison of the structure La₂CuO₄ (left) and Sr₂IrO₄ (right) (Gray lines show unit structure). (b) T dependence of the Magnetic Susceptibility in (Sr_{2-x}La_x)₂IrO₄ [3].

3. 結果と考察

本研究で測定を行った Sr_{1.8}La_{0.2}IrO₄ は加圧による電気抵抗の変化については、高圧につれて減少していくが、DAC では限界圧力付近になるにつれて常温での抵抗が上昇していった (Fig. 2)。温度変化に関しては抵抗は低温になるにつれ、絶縁体的に上昇した。また、低温付近で抵抗の試料電流依存性が低圧付近で見られたが、高圧になるにしたがって、その依存性はなくなった。

電気抵抗から見積もられた $\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{IrO}_4$ の活性化エネルギー (Fig. 3) は、ピストンでは、1.9 GPa で 0.042 eV、DAC では 18 GPa で、0.012 eV となった。また、両装置の活性化エネルギーの値が 2.5 GPa 付近で大きくずれた。これは、DAC のキュレットサイズが 0.4 ϕ であったため、静水圧性があまり良くなく、ピストンとの圧のかかり方が異なったことに起因したと考えられる。

今回の調査では、 $\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{IrO}_4$ は残念ながら 45 GPa まで金属化は起こらなかった。

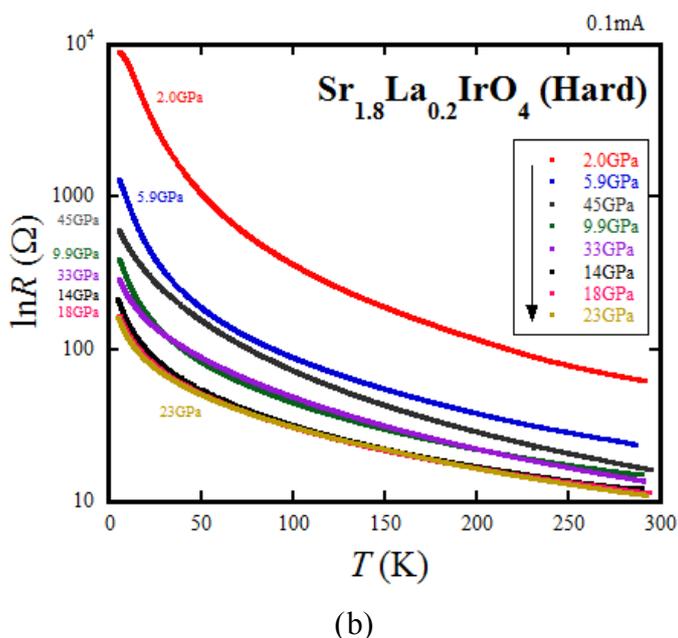
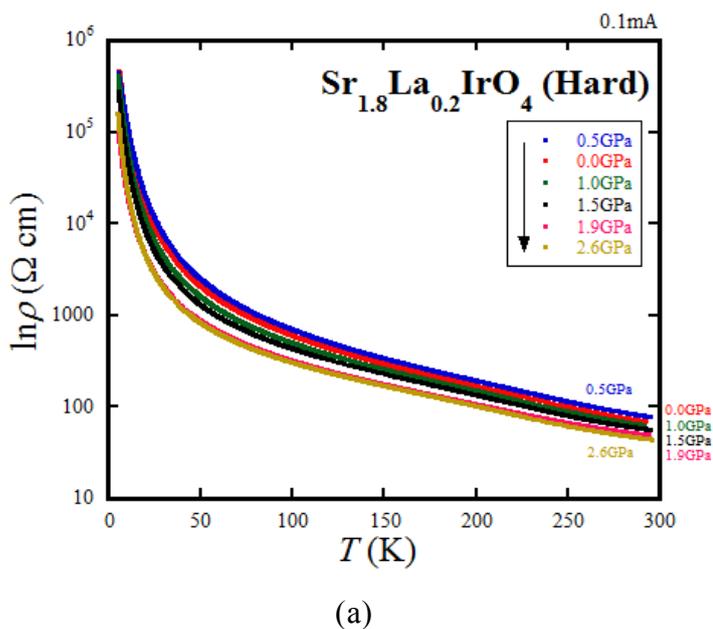


Fig.2. (a) T dependence of the electrical resistivity (ρ) in $\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{IrO}_4$ under pressure to 2.5 GPa in piston cylinder, (b) T vs R in $\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{IrO}_4$ under pressure to 45 GPa.

4. まとめ

今回、高温超伝導体 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ の母物質 La_2CuO_4 とよく似た性質を持つ Sr_2IrO_4 に La ドープを施した化合物 $\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{IrO}_4$ に高圧をかけ、電気抵抗測定を行った。この結果、高圧 45 GPa までかけて測定を行ったが金属化は起こらなかった。本研究から、推察するにピストンにおける活性化エネルギーから、32 GPa の高圧をかけることで、金属状態に転移することが考えられる。そこで、DAC において静水圧性の問題を解決すれば金属状態に転移する可能性があるのではないかと考えられる。

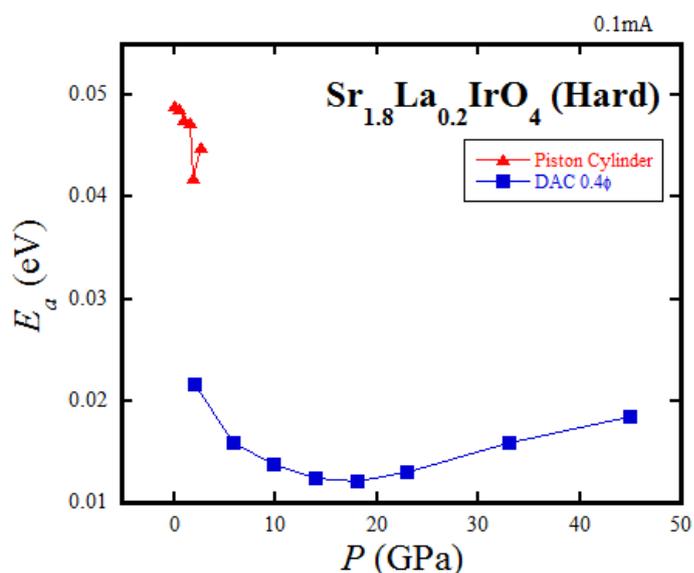


Fig.3. Pressure dependent activation energy estimated from transport measurements in $\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{IrO}_4$.

参考文献

- [1] G. Cao, J. Bolivar, S. McCall, J. E. Crow and R. P. Guertin, *Phs. Rev. B* 52, 9143 (1995)
- [2] B. J. Kim, H. Ohsumi, T. Komesu, S. Sakai, T. Morita, H. Takagi, T. Arima Phase-Sensitive Observation of a Spin-Orbital Mott State in Sr_2IrO_4 .
- [3] Private connection

LuCu₃Fe₄O₁₂ の圧力誘起スピン転移と高圧下 X 線回折測定

日本大学大学院理工学研究科量子理工学専攻 川上研究室 博士課程前期 2 年 中倉勇太

Pressure-induced spin transition and high pressure XRD in an *A*-site-ordered perovskite iron oxide LuCu₃Fe₄O₁₂

Yuta NAKAKURA

1. はじめに

近年、高圧合成の技術の発達により、*A* サイト秩序型ペロブスカイト構造（立方晶，化学式 $AA'_{3}B_{4}O_{12}$ ）（Fig. 1）をもつ鉄酸化物が合成された。また、*A'* サイトに遷移金属である Cu を入れることに成功し、 $CaCu_{3}Fe_{4}O_{12}$ (CaCF0) や $LaCu_{3}Fe_{4}O_{12}$ (LaCF0) が合成された。

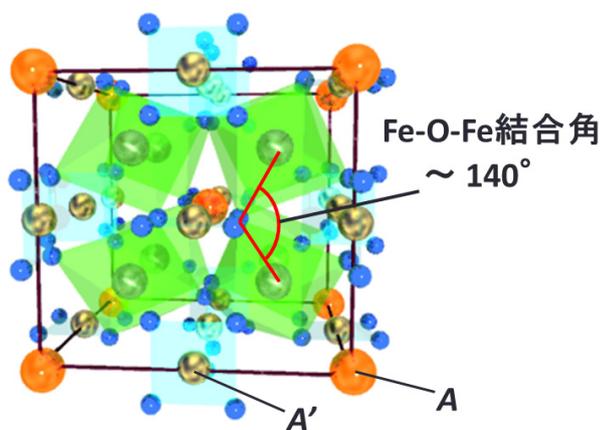


Fig.1. Structure of *A*-site ordered perovskite iron oxide.

CaCF0 は大気圧下において、220 K で電荷不均化 ($2Fe^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{5+}$) および磁気秩序が同時に起こることが確認されている[1]。LCF0 は大気圧メスバウアー分光測定により、393 K 以下で非常に珍しい Cu^{3+} を伴う $Cu - Fe$ サイト間電荷移動 ($3Cu^{2+} - 3e^{-} \rightarrow 3Cu^{3+}$, $4Fe^{3.75+} + 3e^{-} \rightarrow 4Fe^{3+}$) を引き起こし、同時に負の熱膨張と反強磁性秩序を示す物質である[2]。

CaCF0 のスピン状態は低温・高圧下メスバウアー測定から、23 GPa で電荷不均化した高スピン状態 (Fe^{3+} ; $S = 5/2$, $t_{2g}^3 e_g^2$; Fe^{5+} ; $S = 3/2$, $t_{2g}^3 e_g^0$) から電荷均一な低スピン状態 (Fe^{4+} ; $S = 1$, $t_{2g}^4 e_g^0$) へ転移することがわかっている。また、LaCF0 の高圧下メスバウアー測定もおこなわれており、3 GPa ではサイト間電荷移動によって現れた Fe^{3+} の sextet1 成分のみが観測されたが、4 GPa ではサイト間電荷移動成分の Fe^{3+} に加えて電荷不均化 ($8Fe^{3.75+} \rightarrow 5Fe^{3+} + 3Fe^{5+}$) し

た Fe^{3+} と Fe^{5+} (高スピン) が現れた。30 GPa まで加圧すると電荷不均化成分 Fe^{3+} において、高スピン状態 ($t_{2g}^3 e_g^2$, $S = 5/2$) から低スピン状態 ($t_{2g}^5 e_g^0$, $S = 1/2$) へ転移することがわかっている。CaCF0、LaCF0 の両方でみられた高スピン-低スピン転移は、*A* サイト秩序型ペロブスカイト構造における $Fe-O-Fe$ 結合角が、 140° まで折れ曲がり、バンド幅が狭くなっているためだと考えられる。本研究では、愛媛大学無機化学研の山田幾也氏（現大阪府立大）らによって合成された *A* サイト秩序型ペロブスカイト鉄酸化物 $LuCu_{3}Fe_{4}O_{12}$ の圧力誘起スピン転移の有無を調べるために、高圧下メスバウアー分光をおこなった。さらに高スピン-低スピン転移が構造相転移をとともなう転移であるか調べるために、高圧下 X 線回折測定をおこなった。

2. 実験方法

高圧発生装置にはダイヤモンドアンビルセル、ガスケットには Re を用いた。圧力媒体は Daphne7474 を使用した。0.1 MPa から 55 GPa の圧力範囲で測定を行った。メスバウアー分光の際、線源は ^{57}Co を使い、速度の較正は室温での $\alpha-Fe$ のスペクトルと比較することによって行った。

高圧 X 線回折測定は大型放射光施設 SPring-8 BL10XU にておこなった。

3. 結果と考察

$LuCu_{3}Fe_{4}O_{12}$ の低温メスバウアー分光スペクトルを Fig. 2 に示す。大気圧下・250 K 以上で $Fe^{3.75+}$ で、キュリー温度は 250 K 以下であり、磁気秩序と同時に一部の $Fe^{3.75+}$ が $Cu - Fe$ サイト間電荷移動 ($3Cu^{2+} + 4Fe^{3.75+} \rightarrow 3Cu^{3+} + 4Fe^{3+}$) を起こし、残りの $Fe^{3.75+}$ は電荷不均化 ($8Fe^{3.75+} \rightarrow 5Fe^{3+} + 3Fe^{5+}$) を起こす。加圧にともない $Cu - Fe$ サイト間電荷移動は抑制され、20 GPa では完全に消失し、電荷不均化の Fe^{3+} ($S = 5/2$, 43.1 T) と Fe^{5+} ($S = 3/2$, 17.3 T) の 2 成分で解析できる。さらに加圧する

と、35 GPa で内部磁場の小さなスペクトルが現れた。このスペクトルの内部磁場は 6.7 T であり、20 GPa の電荷不均化した Fe^{3+} と Fe^{5+} の内部磁場と比べると、大きく減少していた。このことから、電荷不均化した Fe^{3+} と Fe^{5+} の高スピン状態 (Fe^{3+} ; $S = 5/2$, $t_{2g}^3 e_g^2$; Fe^{5+} ; $S = 3/2$, $t_{2g}^3 e_g^0$) から $\text{Fe}^{3.75+}$ の電荷均一な低スピン状態 ($\text{Fe}^{3.75+}$; $S = 1$, $t_{2g}^{4.25} e_g^0$) へ転移したと考えられる。

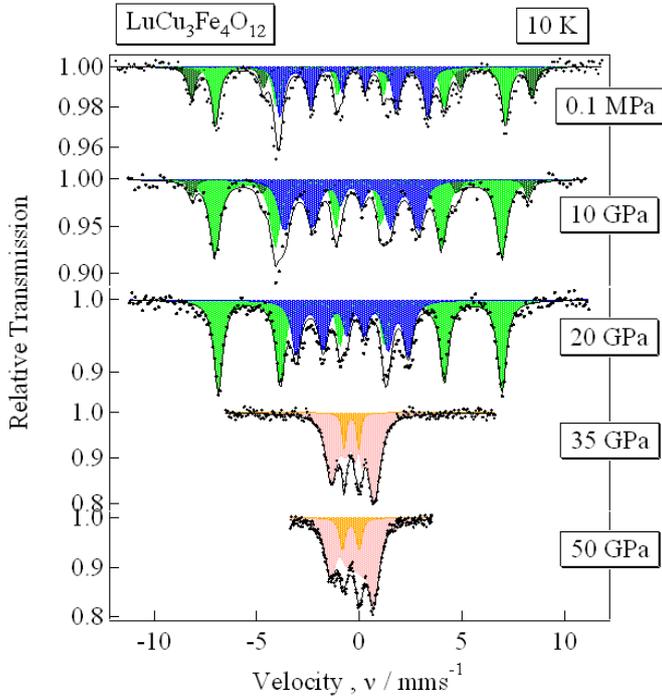


Fig.2. Mössbauer spectra for $\text{LuCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ at 10 K several pressure.

次に、Fig. 3 に $\text{LuCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の高圧 X 線回折パターンを示す。高スピン-低スピン転移が起こった 35 GPa 以上まで加圧した結果、X 線回折パターンにあらたなピークはみられなかった。このことから、高スピン-低スピン転移は構造相転移をとまなわない転移だとわかった。また、実験で得られたピークから d 値を計算し、体積と圧力の関係から体積弾性率 K_0 を求めた。結果、大気圧~25 GPa では体積弾性率が $K_0 = 230$ GPa、25 GPa 以上では $K_0 = 173$ GPa となった。体積弾性率が変化する 25 GPa は Fig. 2 のメスバウアースペクトルから、高スピン-低スピン転移が起こる圧力と考えられる。これは電荷不均化した Fe^{3+} (高スピン) の酸素方向に軌道をもつ e_g 軌道がなくなり、Fe 原子同士が近づきやすくなったためと考えられる。

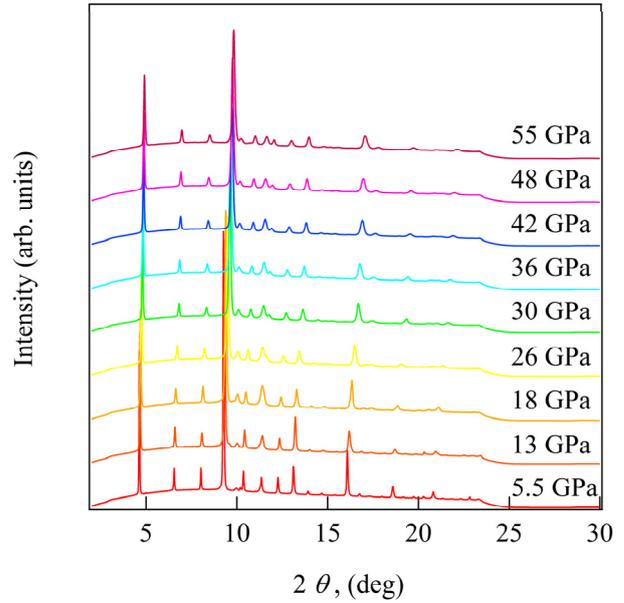


Fig.3. XRD pattern for $\text{LuCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ under high pressure.

4. まとめ

本研究の結果より、 $\text{LuCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の高スピン-低スピン転移は構造相転移をとまなわない転移だとわかった。結果から推測するに、同様の構造をもつ CaCF_0 や LaCF_0 についても、スピン転移後も立方晶を維持していると思われる。また、 $\text{LuCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の高スピン-低スピン転移にとまなない、体積弾性率が低くなることがわかった。これは高スピン-低スピン転移により、 FeO_6 八面体で酸素方向に軌道をもつ Fe の e_g 軌道に電子が存在しなくなったため、隣り合う Fe 原子同士が近づきやすくなったためと考えられる。

本発表では $\text{LuCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の P - V グラフを示し、高圧 X 線回折測定の結果を詳細に報告する予定である。

参考文献

- [1] I.Yamada, K.Takata, Hayshii, S.Shinohara, M.Azuma, S.Mori, S.Muranaka, Y.Shimakawa and M.Takano, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 7032-7035 (2008).
- [2] Y. W. Long, N.Hayashi, T.Saito, M.Azuma, S.Muranaka, Y.Shimakawa, *Nature* **458**, 60-63 (2009).

無限層構造鉄酸化物 $\text{Sr}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{FeO}_2$ の高圧下メスバウアー分光

日本大学大学院理工学研究科量子理工学専攻 川上研究室 博士課程前期2年 石井穰

High-pressure mössbauer of infinite layer iron oxide $\text{Sr}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{FeO}_2$ Minoru ISHII

1. はじめに

2007年に京都大学で合成された SrFeO_2 は鉄酸化物として初の平面四配位無限層構造を取る。この平面構造の発見は新奇な物性現象や新たな超伝導物質を期待させるものであった。

大気圧下の SrFeO_2 は 473 K という高いネール温度を持つ反強磁性絶縁体である。33 GPa まで加圧することで高スピン ($S = 2$) - 中間スピン ($S = 1$) 転移が観測され、それに伴い反強磁性 - 強磁性転移を示し、電気伝導性の向上が確認されている[1]。また、さらに圧力を加えることで低スピン ($S = 0$) 状態への転移が期待される。

しかし、これらの興味深い物性を得るには高圧力が必要であり、応用面やさらなる物性探索においては必要圧力の低下が課題となる。 SrFeO_2 は結晶構造が安定であり、結晶構造の一部を他のイオンに置換することで必要圧力の低下を期待することができる。しかし、これまで測定された平面四配位鉄酸化物はすべて 30 GPa 前後において高スピン-中間スピン転移を示し、必要圧力の低下は見られなかった[2]。

これまでの研究より、スピン転移には上下のレイヤー内の Fe-Fe 間距離が深く関わっていることが知られている。しかし、この距離を決定している Sr は同時に平面構造を保つ働きも持っている。その為、イオン半径の小さい物質で置換した場合、平面構造を保つことができず、圧力を印加すると結晶構造が崩壊してしまう。希土類元素の一種である Eu は複数価をとることができる。2 価の状態では Sr と近いイオン半径値をとるが、安定価である 3 価では Sr よりも小さくなる。そこで Eu を 2 価の状態で置換することができれば結晶構造を維持でき、さらに価数揺動によってイオン半径が収縮することでスピン転移圧力の低下を期待できる。平面四配位無限層構造への Eu 置換効果を調べるため、メスバウアー分光測定を行った。

2. 実験方法

高圧発生装置はダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた。DAC のキュレット径は 400~600 μm のものを用いた。金属ガスケットには Re 泊を用い、その中心に穴を開け試料室とした。試料室には多結晶粉末試料とルビー粉末を入れ、ルビー蛍光法を用いて圧力を調べた。メスバウアー分光測定の線源は Rh 中に ^{57}Co を拡散した線源を用いた。圧力媒体としてダフニー7474を使用した。

3. 結果と考察

室温 1 GPa でのメスバウアーパラメータは内部磁場 $H.F. = 39.4 \text{ T}$ 、アイソマーシフト $I.S. = 0.48 \text{ mm/s}$ 、四極子分裂 $Q.S. = -0.55 \text{ mm/s}$ であった。これらの値は母物質 SrFeO_2 に近く、平面四配位無限層構造を保っており、結晶中の Fe, Eu は 2 価となっているものと考えられる。さらに圧力を加えていくと 15 GPa からスペクトルに変化が見られ、25 GPa まで加圧すると $H.F. = 19.3 \text{ T}$ の中間スピン状態を示すスペクトルが観測された。これまでの転移圧力の半分程度の圧力で高スピン-中間スピン転移が得られた。I.S. は SrFeO_2 と比較して大きく、このことから Fe の価数が増えているものと推察される。この価数変化は Eu の価数揺動を受けてのものであると考えられ、サイト間電荷移動が起こっているものと推察される。

より詳細な物性を調べるために、10 K での低温測定を行った。その結果を Fig.1. に示す。10 K での中間スピン ($S = 1$) 状態では $Q.S. = 0.30 \text{ mm/s}$ となり、符号が逆転していることがわかった。また、この値は圧力を印加していてもほぼ一定の値を取ることがわかった。電場勾配と磁気モーメントとのなす角を θ としたとき、 $Q.S.$ は以下のように定義できる。

$$Q.S. = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2}$$

母物質である SrFeO_2 では磁気モーメントはレイヤー

に平行($\theta=180^\circ$)であることが知られている。温度変化によって結晶構造が変化せず、電場勾配が一定であると仮定すると、低温域での Q.S.の変化は磁気モーメントがレイヤーとは垂直方向($\theta=90^\circ$)に整列しているものと考えられる。

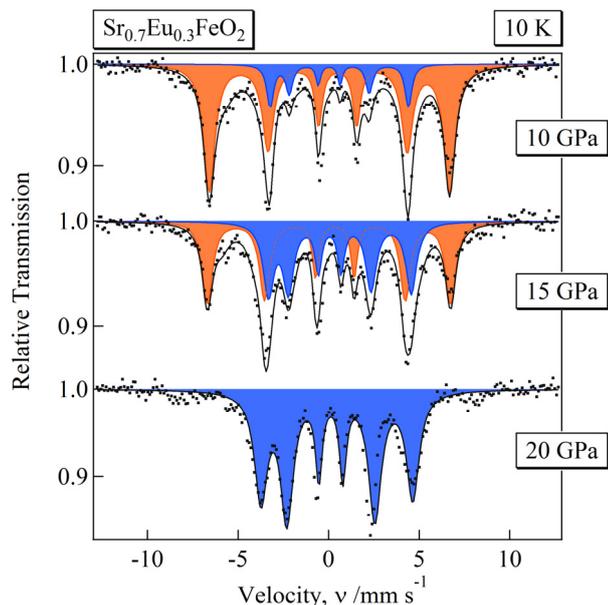


Fig.1. Transition from high spin to intermediate spin in high pressure.

磁気モーメントの変化が磁性へどのような影響を与えているか調べるため、外部磁場 3 T を印加し、磁場下メスbauer分光測定を行った。その結果、10 K では 2, 5 本目のピークの伸張が見られ、反強磁性的な振る舞いを示した。340 K では 2, 5 本目のピークは縮小し、内部磁場が減少した。このことから強磁性的な振る舞いを示していることがわかった。

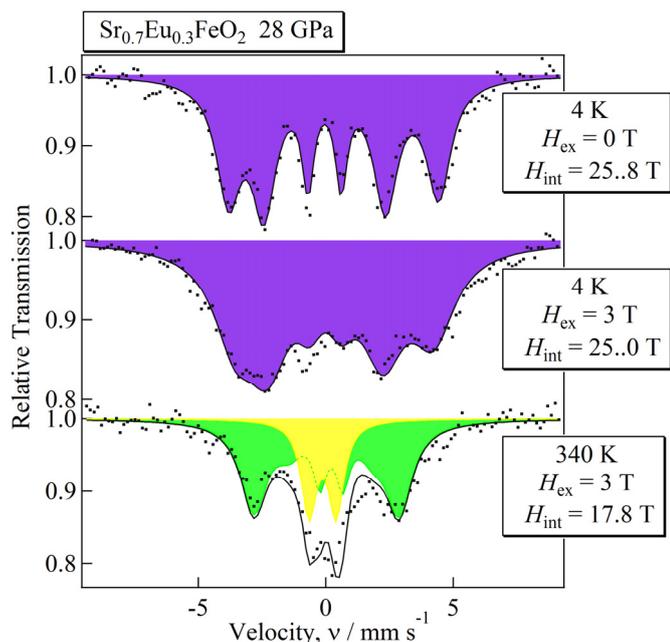


Fig.2. Mössbauer spectra of intermediate spin under an external magnetic field.

4. まとめ

測定した各圧力でのメスbauerパラメータを Fig.3. に示す。

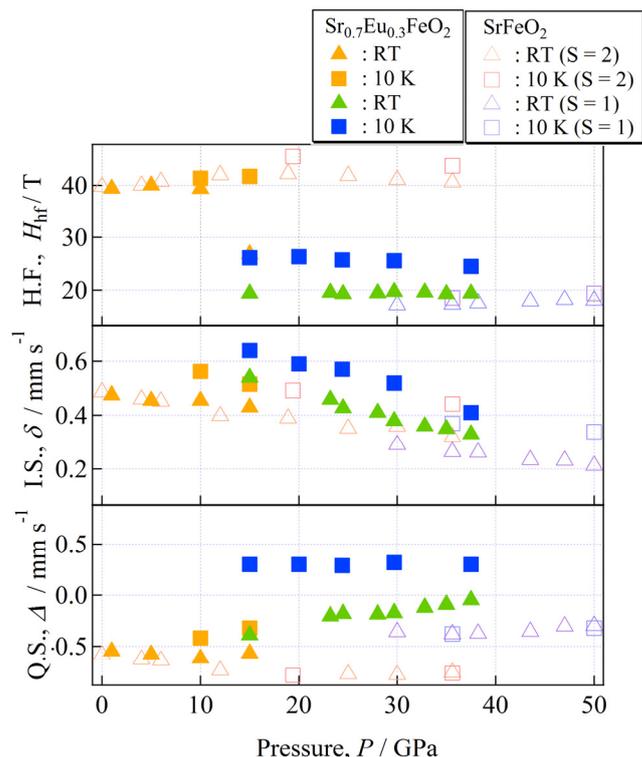


Fig.3. Mössbauer parameter of $\text{Sr}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{FeO}_2$ and SrFeO_2 at several pressure.

15 GPa まで加圧することで高スピン($S=2$)-中間スピン($S=1$)転移を確認した。

これまでに測定された平面四配位無限層鉄酸化物よりも低い圧力で高スピン($S=2$)-中間スピン($S=1$)転移を観察することができた。このスピン転移圧力の低下には Eu の価数揺動が関わっているものと考えられる。中間スピン($S=1$)状態では温度に応じて Q.S.の変化が確認され、高温域では強磁性的な振る舞いを、低温域では反強磁性的な振る舞いを見ることがわかった。この磁性の違いは Eu が温度変化により、再度価数揺動($\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$)することで発生すると考えている。このような変化が起きているとすれば、電気伝導性にも影響が現れている可能性がある。

今後の課題として、 $\text{Sr}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{FeO}_2$ での置換効果をより詳細に調べるために、今後は Eu, Fe の価数測定や電気伝導性測定が上げられる。

参考文献

- [1] T.Kawakami, et al., Nature Chemistry 1 371 (2009)
- [2] L.Seiberg, et al., Inorg. Chem. 50, 3988-3995 (2011).

LaFeAsO_{1-x}H_xの圧力効果

日本大学文理学部物理学科 高橋研究室 博士課程前期2年 添田 英人 (6211M04)

Pressure studies for iron-based superconductor LaFeAsO_{1-x}H_x

Hideto SOEDA

1. はじめに

Feを含む高温超伝導体がLaFeAsO_{1-x}F_x ($T_c=24$ K)の発見を機に、鉄系超伝導の研究が盛んに行われている。鉄系超伝導体は圧力による構造変化に対して敏感でありLaFeAsO_{1-x}F_xは4 GPaで $T_c=43$ Kまで上昇することが確認されている。(Fig.1) この効果を化学的圧力として取り入れ、Laサイトをより小さい原子のSmに置換したSmFeAsO_{1-x}F_xは、現在、鉄系超伝導体の中でも最高ランクの $T_c=55$ Kを誇っている。この酸素Oをより軽い水素Hで一部置換したSmFeAsO_{1-x}H_xで $T_c=55$ Kと同様に高い超伝転移が報告されている。このHドーピング系の特徴は、Fドーピング系 ($x \leq 0.1$) に比べて $x \leq 0.5$ までとオーバードープ領域を広く合成出来ることにある。今回このLaFeAsOにHをドーピングした系が作成され10%以上の高ドーピング側の圧力効果による転移温度の変化を電気抵抗測定で行なった。

2. 実験方法

今回、固相反応法を用い作成されたLaFeAsO_{1-x}H_xの多結晶試料を東京工業大学の細野研究室より提供頂いた。本研究では、LaFeAsO_{1-x}H_xにおける圧力効果を調べるために、ピストンシリンダー型圧力セル及びダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いて高圧下電気抵抗測定を行った。測定に用いた試料は $x=0.07$ 0.18 0.30 0.44 の4種類である。加圧はすべて室温で行い、ピストンシリンダーセルは、圧力媒体ダフネ7474、圧力決定Pbの超伝導転移温度、発生圧力 ($P \leq 2.5$ GPa)、直流4端子法を使用して温度は300 K~4.2 Kの間で測定を行なった。DACはレニウムガスケット、圧力媒体はNaCl、圧力決定はルビー蛍光法を使用して測定を行なった。

3. 結果と考察

今回測定を行なったLaFeAsO_{1-x}H_xはLaFeAsO_{1-x}F_xでは作成することの出来なかった高いドーピング領域まで作成することが出来たためFドーピング試料では観測できなかった $x \geq 15\%$ の部分に対する圧力効果を測定することが出来た。またHドーピング試料とFドーピング試料は物質の性質として類似しているところが非常に多いためF物質の延長として考えることが出来る。これはSm系のFドーピングとHドーピングにも共通するところである。

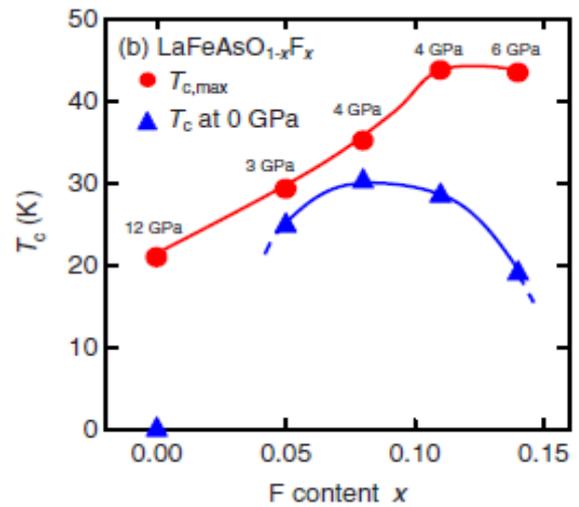


Fig.1. F content for LaFeAsO_{1-x}F_x.

The pressures at which the maximum T_c was observed are shown for each compound. The solid and dashed lines are guides to the eye. The data of LaFeAsO_{1-x}F_x were reported in Ref [1]

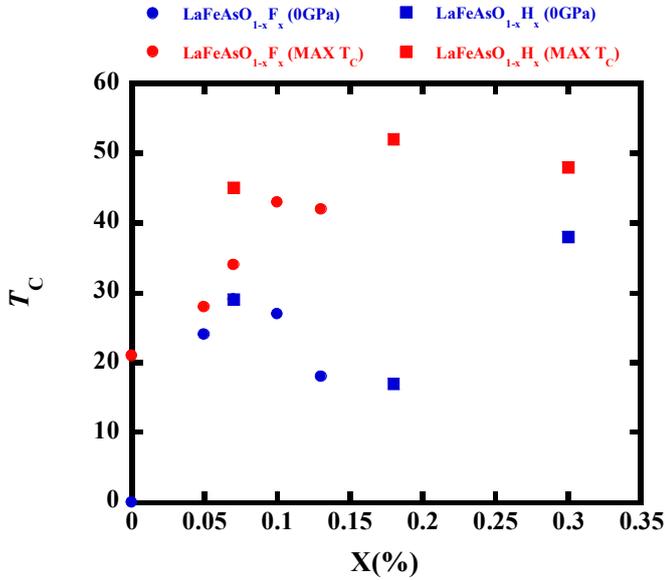


Fig.2 The phase diagram of the transition temperature of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$

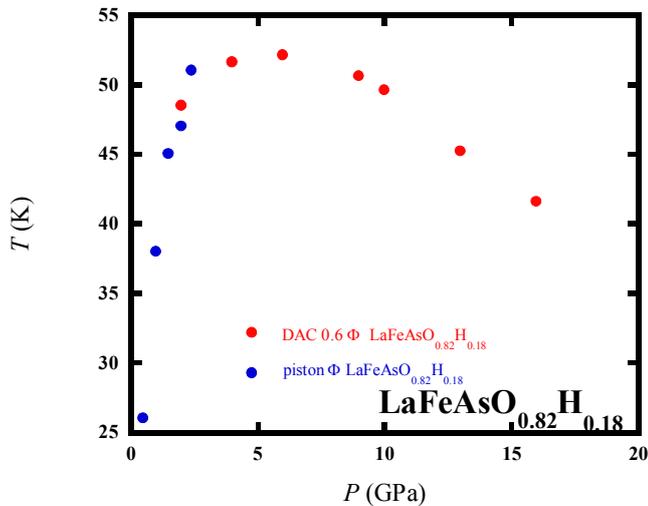


Fig.3. The pressure change of T_c of the optimal doped $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ ($x=0.18$).

Fig. 2 は $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ と $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の超伝導転移温度比較のデータである。ここでは F ドープでは 10% から T_c の減少が確認されているが、これと同様の現象が H ドープ試料でも確認された。また x が 20% を超えた所から常圧での転移温度が上昇しているのが確認されている。現在この 15% 付近における転移温度の急激な減少の原因は正確に解明されていないが、銅酸化物超伝導体で発生する 1/8 問題が原因ではないかとの見方がある。また Fig. 3 では H ドープの最適状態であり 6 GPa に置いて T_c が 52 K と確認されている。これ

は Fig.4 の $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の最適ドープ量 20% と非常に近い値でありドープ量と T_c の関係があるものと思われる。

4. まとめ

今回の $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}$ の試料は F ドープのデータと似ているため F ドープでは確認することの出来ない 10% 以上の高ドープ領域での T_c の変化を中心に測定した。H ドープの試料では最適ドープが 20% ($T_c=52\text{K}@6\text{GPa}$) となり over dope 領域では徐々に T_c が減少していくという結果が得られた。

今後は H をドープ、圧力によって構造がどのように変化して T_c が変わるのかを確認して行く予定である。

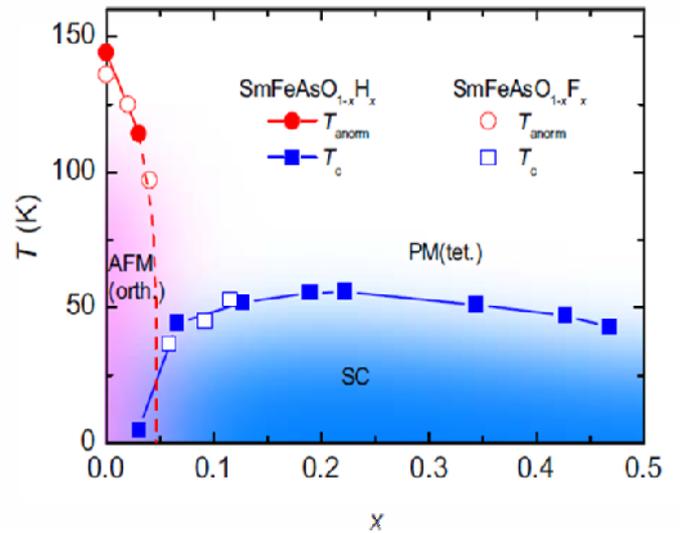


Fig.4. x - T diagram of $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ superimposed by that of $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. [2]

参考文献

- [1] H. Okada *et al.*, Phys. Rev. B **81** 054507 (2010)
- [2] T. Hanna *et al.*, Phys. Rev. B **84** 024521 (2011)

元素置換した LaCo_2B_2 の圧力効果

日本大学文理学部物理学科 高橋研究室 修士課程 2年 大熊健資 (6211M02)

Pressure study for element substitution of Co-based superconductor LaCo_2B_2 .

Kensuke Okuma

1. はじめに

122系鉄系超伝導体と同じ ThCr_2Si_2 型結晶構造を持つCo ベースの LaCo_2B_2 が最近合成された[1]。 LaFeAsO や SmFeAsO がその元素含有比から 1111 系と呼ばれているのに対し、この ThCr_2Si_2 型結晶構造を持つ AeFe_2As_2 (Ae : アルカリ土類元素) は 122 系と呼ばれ T_c は若干低い(最高 38 K : $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ で $x=0.4$ にて)、異方性が小さく、試料の作製が容易なことから、現在盛んに研究がおこなわれている。鉄系も、それ以前に一大フィーバーを巻き起こした銅酸化物系も、高温超伝導体では結晶構造において特徴的な共通点を持つ。それは超伝導が生じる層と電気が流れにくい層とが交互に積み重なっていることであり、鉄系では Fe と As からなる層が超伝導を担っている。

今回報告する Co ベースの 122 型超伝導体 LaCo_2B_2 はパウリ常磁性を示す金属として振る舞い 2 K まで超伝導と磁気秩序も観測されてはいない。しかし、La を Y に部分置換した $(\text{La}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Co}_2\text{B}_2$ において最高 $T_c=4.3$ K ($x=0.15$) 以下で超伝導が観測されたことから、122 系で最初の Co 系の超伝導体として注目されている。この母物質の Seebeck 係数は $-7.4 \mu\text{V}/\text{K}$ と負であるため、そのキャリアは電子と思われる。また、 LaCo_2B_2 の DOS(density of State) 計算から Co と B での状態密度のみがフェルミ面 E_F 以下にあるため、CoB 層が伝導面を担っていると考えられる。さらに、伝導層の Co を Fe 置換した $\text{La}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2$ においても超伝導 $T_c=4.3$ K ($x=0.1$) が報告され、Co 伝導面に Fe をドーピングすることで伝導面にホールが供給され超伝導が誘起される。特に、軽元素の B が伝導層に寄与していることは、 MgB_2 の高い超伝導を彷彿とさせ、高い T_c を示す可能性ある。図 1(上), (下)にそれぞれ Y ドープ($x=0.1$) の T_c 近傍の振る舞いと Fe ドープ($0 \leq x \leq 0.3$) 試料の

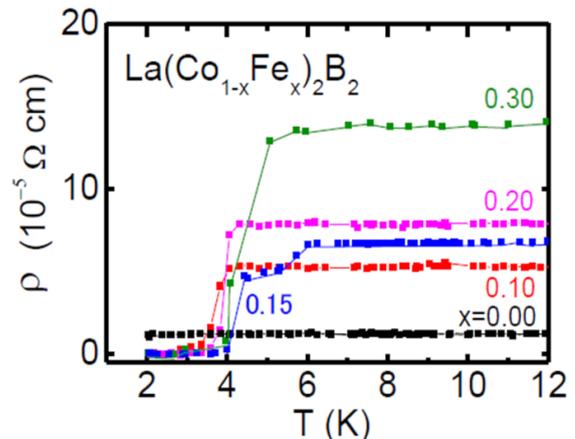
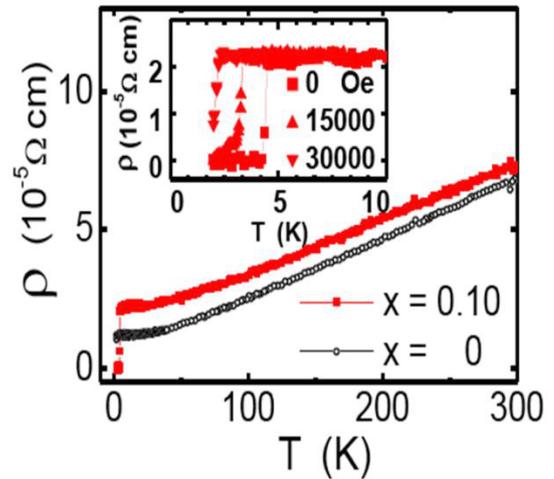


図 1 (上): Y ドープによる超伝導転移

(下): Fe ドープによる超伝導転移

T_c 近傍の振る舞いの様子を示す。

本研究では非超伝導体母物質の圧力誘起超伝導とその化学的誘起超伝導体である Y ドープ系、Fe ドープ系の T_c の上昇を目指し高圧実験を行った。

2. 実験方法

今回使用する試料は母物質である LaCo_2B_2 並びに $\text{La}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2$ ($x=0.1$) と $(\text{La}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Co}_2\text{B}_2$ ($x=0.1$) の三つの試料を東京工業大学の細野研究室より提供頂いた。この試料を用いて本研究室にあるピストンシ

リンダー型アンビルセルとダイヤモンドアンビルセル(DAC)の二種類のセルを用いて電気抵抗測定を行った。

加圧は全て室温で行い、その電気抵抗測定は直流四端子法を用いて測定を常温常圧から $T \geq 4.2\text{K}$ 、圧力最大 30 GPa までの測定を行った。

3. 結果と考察

本研究で測定を行った LaCo_2B_2 において $0 \leq P \leq 30$ GPa で高圧下電気抵抗測定を行ったところ、抵抗値は温度に対して金属的な反応は示し、また加圧して行くと電気抵抗は全体的に減少していったが圧力誘起超伝導が観測されなかった。母物質で圧力誘起超伝導が観測されなかったため、 $\text{La}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ ($x=0.1$) と $(\text{La}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Co}_2\text{B}_2$ ($x=0.1$) のそれぞれに対し高圧下電気抵抗測定を行い超伝導の圧力依存性を調べた。まず、伝導層へ直接ドーピングした $\text{La}(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2\text{B}_2$ に対しては、4 K で超伝導が観測され、室温での抵抗率は圧力に対してほとんど変化は見られないが、 T_c は上昇している。 T_c は最大で 12 GPa において 6.5 K まで上昇し更に加圧すると減少していく傾向にある(図2)。

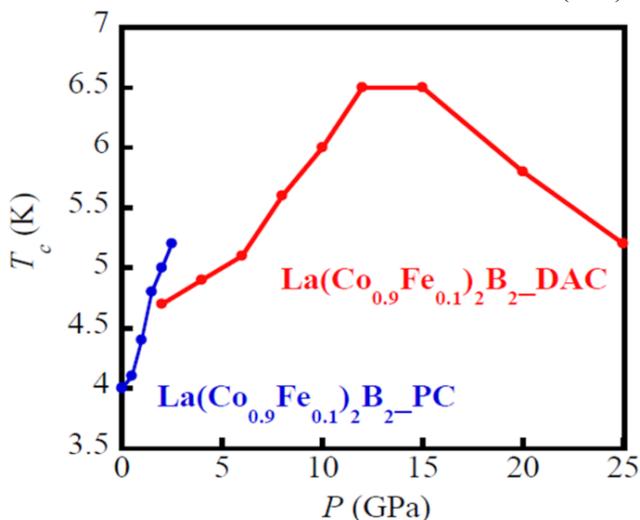


図 2. $\text{La}(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2\text{B}_2$ のピストンシリンダーと DAC の P - T_c 相図

次に、直接ドーピングではなくブロック層部分のLaをYに置換した $(\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1})\text{Co}_2\text{B}_2$ の T_c の振る舞いを、圧力媒体 Daphne 7474 を用いたピストンシリンダーで圧力下中電気抵抗測定 (4 K ~ 300 K の温度範囲) から調べた。 T_c は常圧下で Fe ドーピングの時よりも少し高い 4.5 K を示す。 T_c の圧力依存性は、圧力印加に伴い増加しているが、上昇の仕方は綺麗な直線ではなく、

Fe ドーピングの時よりも傾いている。圧力に対して超伝導はブロードに変化している事から、更なる高圧下では消失しそうな振る舞いを見せている (図 3)。

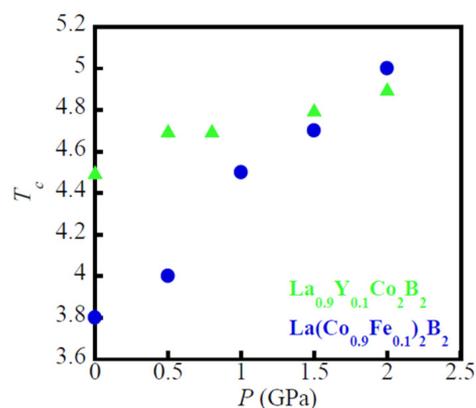


図 3. $\text{La}(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2\text{B}_2$ と $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Co}_2\text{B}_2$ の圧力- T_c 相図の比較

4. まとめ

LaCo_2B_2 について、超伝導と結晶構造の圧力依存性を研究した。その結果、母物質 LaCo_2B_2 では、 $P = 30$ GPa まで印加したが圧力誘起超伝導は観測されなかった。このことから、電子状態が圧力に対して鈍いため変化がなく超伝導は現れなかったと考えられる。これは、キャリア密度が足りなかったためと考えられる。次にキャリアドーピングをした系で超伝導を示す伝導面にドーピングの $\text{La}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ と非伝導面ドーピングの $(\text{La}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Co}_2\text{B}_2$ でのそれぞれ $x = 0.1$ について調べた。Fe ドーピング試料の結果では、圧力 $P = 11$ GPa 最高 $T_c = 6.5$ K を示す。転移が起こり易くなっていると考えられる。次に伝導面のドーピングではなく、ブロック層である La サイトに同じ価数である Y ドーピング試料についての結果では、 T_c は、Fe ドーピングに比べ変化が鈍いが上昇傾向を観測できた。変化が鈍い原因には、やはり試料の硬度が高いためと考えられる。

4. 参考文献

[1] H. Mizoguchi, T. Kuroda, T. Kamiya, and H. Hosono, Phys. Rev. Lett. **166** (2011) 237001

低温・高圧下における X 線回折実験

日本大学 大学院 総合基礎科学研究科 相関理化学専攻
高橋研究室 博士課程前期 2 年 江畑 政哉 (6211M01)

The X-ray diffraction experiment under low temperature and high pressure.

Masaya Ebata

1. はじめに

物質が示す色々な物理現象の起源を知る上で物質の構造解析は重要である。特に高圧下での物質の電気抵抗測定と構造解析を同時に行うことで、電気的特性とその結晶構造との関連性について調べる事が出来る。

X 線回折(X-ray diffraction XRD)は、X 線が結晶格子で回折を示す現象である。(図 1) X 線回折を結晶中の原子が作る面が X 線を反射し、平行な別の 2 つの面に反射された X 線が干渉によって強め合う条件(ブラッグの法則)、2 つの面の間隔を d 、X 線と平面のなす角を θ 、任意の整数 n 、X 線の波長を λ としたときの

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

の条件を満たす時にのみ X 線は回折(反射)される。

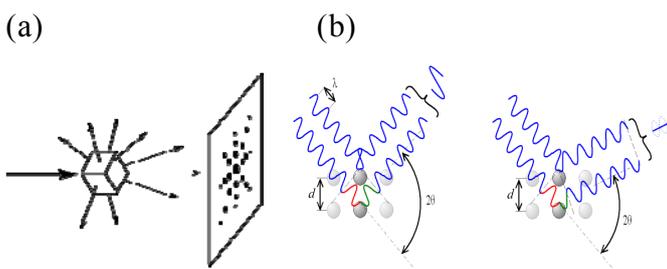


図 1: X 線回折の様子

図(a)は物質に X 線をあてた時の IP プレートに描かれるイメージ図で、図(b)はブラッグの法則を考えた X 線の干渉による回折のイメージ図である。

この現象を利用して物質の結晶構造を調べることが可能である。このような X 線の回折の結果を解析して結晶内部で原子がどのように配列しているかを決定する手法を X 線結晶構造解析、あるいは X 線回折法という。

2. 実験方法

今回測定に用いたのは、リガクの微小粉末 X 線回折装置(RIGAKU Micromax-007HF)である。この装置は単に粉末 X 線回折実験を行うだけではなく、DAC を用いて高圧下での測定や、4K 冷凍機を用いながらの低温での測定が可能である。[1]

使用している線源は Mo であり、その波長は 0.710730 \AA である。また、試料から IP プレートまでの距離は、試料の位置とカメラのピントを固定した後カメラは動かさず一定にし、調整時においてずれた場合のみ試料位置を動かすことで距離を保ち、この条件で 2 つの異なる距離から測定して求める方法、ダブルカセット法を用いて求めた。(図 2)

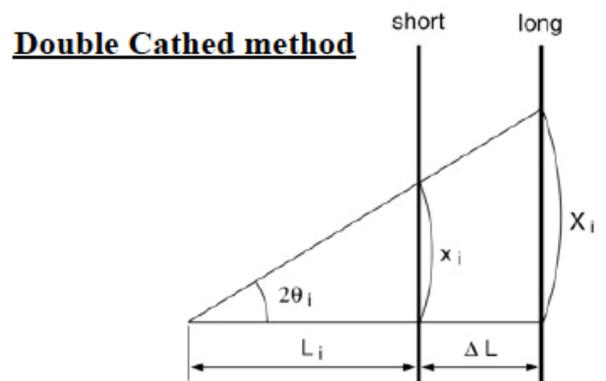


図 2: ダブルカセット法

今回の測定は常温・常圧の他に、高圧下・低温下での測定も行った。試料のセットは DAC を用い、加圧にはメンブレンとヘリウムガスを用いた。圧力決定にはルビー蛍光法を用いた。また、静水圧性の違いを比較するために 2 種類の圧力媒体 Daphne7474 とヘリウムを用いた測定を行った。低温測定には備え付けの 4K 冷凍機を用いて最低温度 20 K での測定を行った。

3. 結果と考察

高圧下での測定では、グラフを見ても分かるとおり、高圧になるほどルビーの波形はブロードになっていき静水圧性が悪くなるとともに測定精度も悪くなっていくことが分かった。また、2つの圧力媒体での測定では Daphne7474 を用いた場合よりもヘリウムを用いた場合のほうがルビーのピークがシャープに見え、高圧下でも精度のよい圧力決定ができる。(図 3,4)

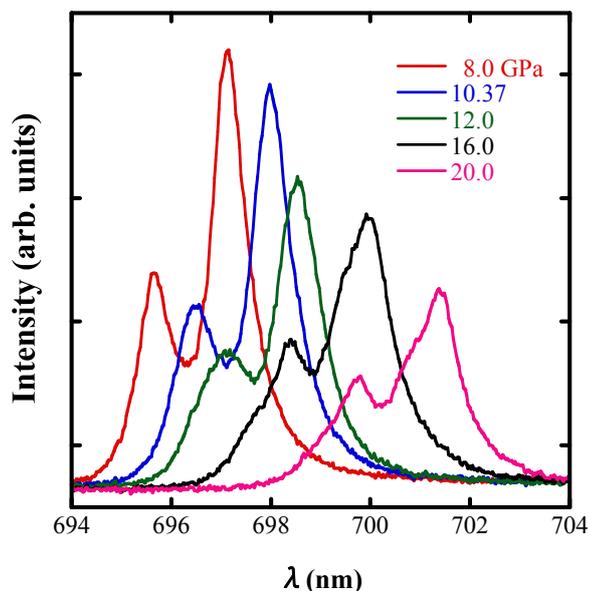


図 3: Daphne7474 を用いた高圧下でのルビーの波形
高圧になるにつれピークは高角側へ移動するとともにブロードになって形は崩れ、強度は弱くなっていく。

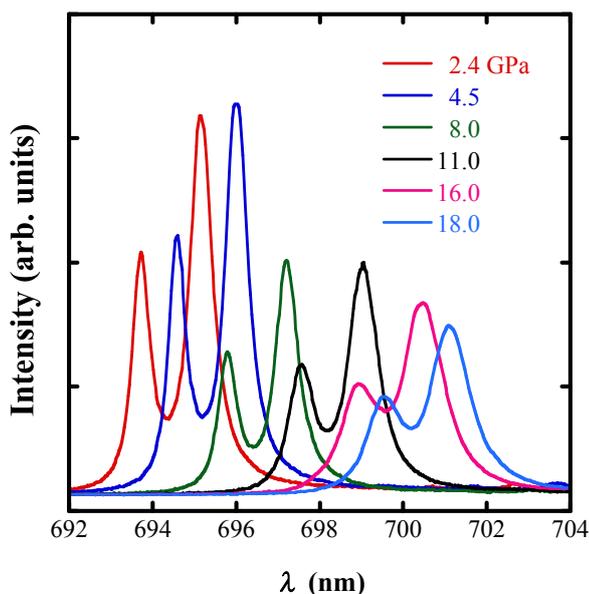


図 4: ヘリウムを用いた高圧下でのルビーの波形
Daphne7474 を用いた時に比べ、ピークがシャープであり、強度は弱くなるものの、形は高圧まで保っている。

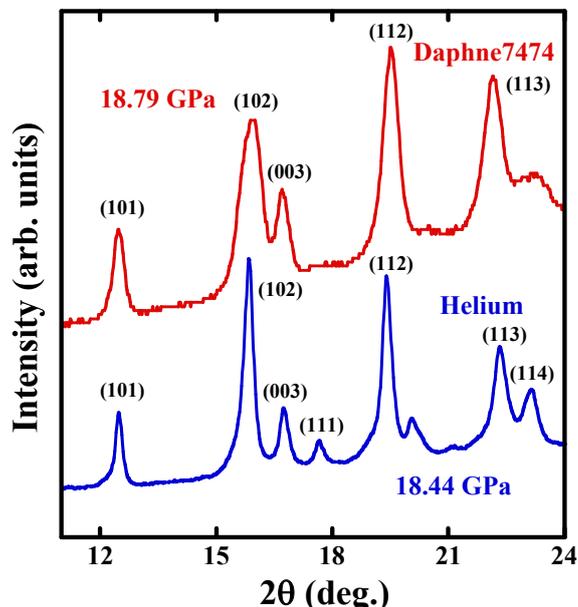


図 5: 異なる圧力媒体での CaFeAsH の高圧 X 線回折
18GPa 超の高圧での CaFeAsH のピークである。ルビーの波形同様 Daphne7474 を使用したものはブロードになり、消滅してしまうピークがある。ヘリウムを使用したものはピークが消滅せず、形もシャープなままである。

4. まとめ

高圧での X 線回折実験の結果では、ルビー・試料測定とともに、高圧になるほどブロードになり測定精度が落ちてしまう。それを回避するための策として圧力媒体をヘリウムに変えて実験を行った結果、Daphne7474 を用いた時に比べ、ピークがシャープなまま保たれていることが見られたことから、良い測定精度を保つには静水圧性のよいヘリウムを使うほうがいいということが分かった。

当日は高圧下でのルビー測定だけではなく、低温での CaFeAsH や格子定数等の測定結果(図 5)を踏まえた X 線測定の測定精度についても詳細な発表する予定である。[2,3]

5. 参考文献

- [1] 富田崇弘, 江畑政哉, 高橋博樹: 日本高圧力学会・回折 Vol. 22, No.3 (2012) (予定)
- [2] H. Takahashi, T. Tomita, H. Soeda, M. Ebata, K. Okuma, T. Hanna, Y. Muraba, S. Matsuishi, and H. Hosono, J. Supercond. Nov. Magn. **25**, 1293-1296 (2012)
- [3] K. Okuma, M. Ebata, T. Tomita, H. Takahashi, T. Hanna, Y. Muraba, S. Matsuishi, and H. Hosono, J. Phys: Conference Series (2012), to be published.