

平成 22 年 5 月 11 日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20740193

研究課題名（和文）10GPa 級圧力装置によるプラセオ系銅酸化物超伝導体のホール効果測定

研究課題名（英文）Hall effect measurement on Pr cuprate superconductor with 10 GPa class high pressure apparatus

研究代表者

石川 文洋 (ISHIKAWA FUMIHIRO)

新潟大学・自然科学系・助教

研究者番号：50377181

研究成果の概要（和文）：プラセオ系銅酸化物超伝導体  $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$  の圧力下における超伝導特性の変化を解明する目的で、10 GPa 級の圧力下でのホール効果測定装置の開発を目指した。改良型ブリッジマンアンビル法を用いた圧力発生装置の改良により、10 GPa を超える圧力下での電気抵抗測定が可能となった。この測定から約 11GPa で電気抵抗に極大値が現れた。この変化は、10 GPa 近傍で生じる構造相転移によるものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：Development for high pressure measurement apparatus for Hall effect on Pr cuprate superconductor  $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$  has been performed. Modification of Bridgman type high pressure apparatus with Teflon capsule made it possible to measure electrical resistivity measurement above 10 GPa. Resistivity measurement on  $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$  shows maximum at 11 GPa, which corresponds to the structural transition around 10 GPa.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2009 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：高圧物性

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：プラセオジウム酸化物超伝導体、ホール効果、圧力下物性、高温超伝導

## 1. 研究開始当初の背景

プラセオ系銅酸化物  $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$  (Pr247) は近年発見された新しい超伝導物質であり、酸化還元処理を施すことによって超伝導が出現する。Pr247 の超伝導転移温度は酸素還元量  $\delta$  により変化し、 $\delta = 0.6$  付近で  $T_c = 22 \text{ K}$  を最大値とするようなベルカーブ

状の  $\delta$  依存性を示す。このベルカーブ状の変化は  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  に代表される銅系酸化物高温超伝導体の超伝導転移温度の正孔キャリア濃度依存性に相似である。しかし Pr247 における酸素還元量は電子キャリア濃度の変化に対応する。このことから、Pr247 は他の銅系酸化物高温超伝導体とは異なる超伝

導発現機構を有していることがわかる。従来の銅系酸化物超伝導体が  $\text{CuO}_2$  面で伝導が生じているのに対して、Pr247 では  $\text{CuO}$  二重鎖において伝導が生じていると予想される。この  $\text{CuO}$  二重鎖における伝導機構において超伝導が生じうることは一次元伝導モデルを用いて理論的に示唆されている。

## 2. 研究の目的

本申請課題の目的は、新しい超伝導体である Pr247 の圧力下でのホール効果測定を行い、その伝導機構を解明と、その測定を可能とする 10 GPa 級圧力発生装置を用いたホール効果測定装置の開発である。ホール効果の測定は、伝導を担うキャリアの状態を明らかにする上で重要であり、Pr247 の圧力下の特異な物性を理解するのに不可欠である。

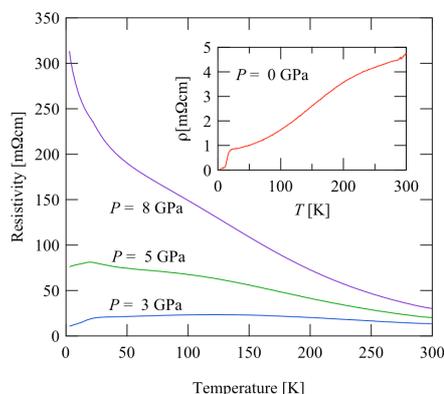


図1 Pr247( $\delta = 0.6$ )の 8 GPa までの圧力下における電気抵抗率の温度依存性

Pr247( $\delta = 0.6$ )は図1に示すように 0 GPa において、22 K 付近で超伝導転移を生じる。加圧を行うと、3 GPa の圧力印加により超伝導は消失する。5 GPa 以上の圧力領域で大きく電気抵抗率は上昇し、8 GPa では全温度領域において半導体的な振る舞いを示すようになった。他のほとんどの銅系酸化物超伝導体では、超伝導転移温度は圧力印加に対してベルカーブを描いて変化し、最終的には超伝導転移温度は消失して金属的になるのとは全く異なる振る舞いである。この Pr247 に独特な挙動はキャリアの再分布に起因するもの予想され、10 GPa 級の圧力下でのホール効果測定からキャリア電子に対する圧力効果を明らかにする必要がある。

## 3. 研究の方法

近年、圧力下における物性測定が盛んに行われており、1 ~3 GPa の圧力領域では、ホール効果も含めて電気抵抗率、磁化、比熱など様々な測定が行われている。しかし、10 GPa 級の圧力下では、キュービックアンビル装置、ダイヤモンドアンビル装置などが使用されているが、電気抵抗率の測定が主であ

りホール係数測定はなされていない。前者では装置が大型であり磁場中の測定が困難で、かつ測定用端子の取り出しに制限がある。後者も試料空間が極めて小さいため高精度の測定は非常に困難である。一方、改良型ブリッジマンアンビル装置は、通常の超伝導磁石に導入できる小型さ（外径  $\phi 38$  mm、長さ 140 mm）、テフロンカプセルと液媒体による静水圧性の良い試料空間、10 GPa 級の圧力発生能力を併せ持った圧力装置であり、磁場中での測定が必要なホール効果測定には最適な圧力装置である。本研究においては 10 GPa 級圧力下ホール効果測定装置の圧力発生装置としてこの改良型ブリッジマンアンビル装置を基に開発を行う。

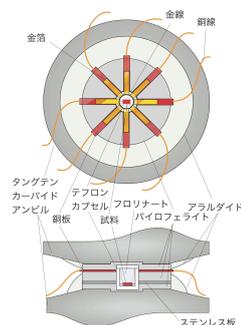


図2 改良型ブリッジマンアンビル装置 8 端子配置

ホール効果の測定のためには最低で 5 端子を取り出す必要がある。図2に 8 端子を取り出す案を示す。ホール効果の測定においては、

- 磁場方向と電流方向の正確な直交性
- 微小なホール電圧の高精度な測定
- 磁場掃引中の温度の安定性

のような点が重要である。1 番目に関しては、改良型ブリッジマンアンビル装置を利用する場合、図2に示したように試料はテフロンカプセルの底面に置かれるため磁場と電流が直交するように容易に設置することができる。このことは本研究課題において改良型ブリッジマンアンビル装置をホール効果の測定に採用する重要な理由の一つである。

また、図1に示したような電気抵抗の温度依存性の圧力による大きな変化は、結晶構造の変化にともなうものである可能性がある。このことを明らかにするために、30 GPa までの圧力下での X 線回折測定を行った。

## 4. 研究成果

錯体重合法により作製した Pr247 試料を真空中で加熱し還元することにより酸素欠損  $\delta$  が生じて、超伝導を生じる試料が得られる。図3に未還元試料の室温における電気抵抗率の圧力依存性を示す。圧力の増加に伴い電気抵抗率はほぼ一様に上昇していくが、約 11 GPa において最大値を示す。本測定の最高圧である 12 GPa における電気抵抗率の温度依

存性は挿入図に示されているように、半導体的な振舞をした。図 1 の結果と比較すると、より温度による変化も大きく、より半導体的傾向が強くなっている。

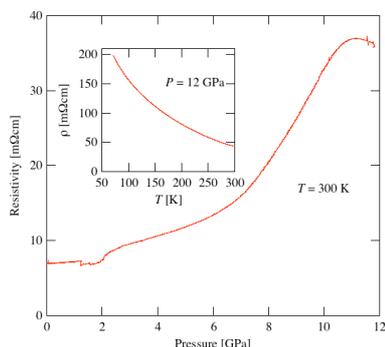


図 3 室温における Pr247 の電気抵抗率の圧力依存性。挿入図は 12 GPa における電気抵抗率の温度依存性。

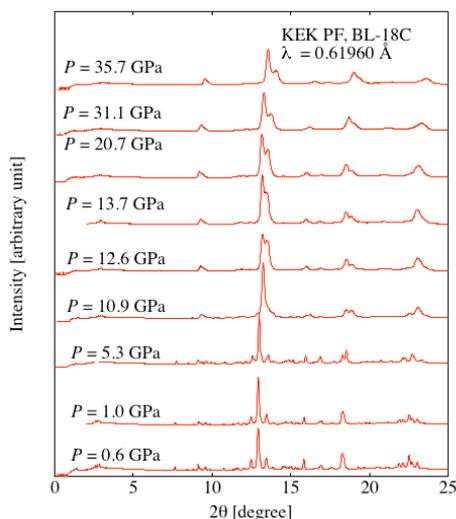


図 4 DAC による圧力下における Pr247 の X 線回折パターン

図 4 にダイヤモンドアンビルセルとヘリウム圧力媒体による圧力下の X 線回折パターンを示す。11 GPa 以下では常圧下と同じ斜方晶の結晶構造を持つが、より高い圧力では異なる構造へ相転移している。図 5 に Pr247 の 004 面の  $d$  値の圧力変化を示す。1 回目、2 回目の測定ともに、11 GPa 付近で不連続な変化が見られる。このような相転移は  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-x}$  や  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  においても 11 GPa 付近で観測され、これらの物質に共通する  $\text{CuO}$  二重鎖構造に起因する相転移であると考えられる。

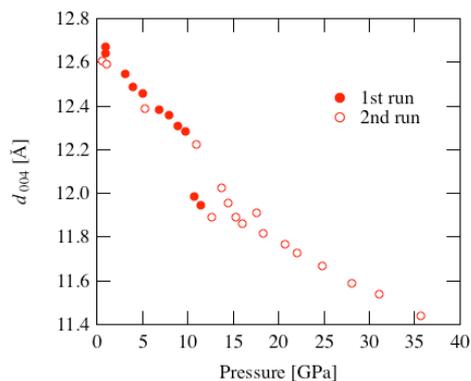


図 5 Pr247 の 004 面ピークの示す  $d$  値の圧力変化

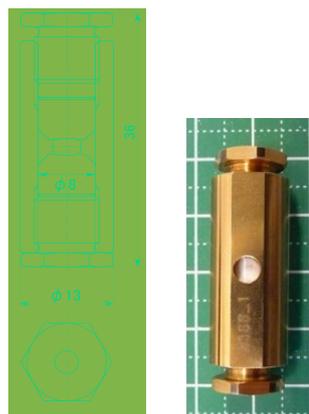


図 6 小型改良型ブリッジマンアンビルセル

改良型ブリッジマンアンビル型圧力装置の耐荷重を向上させることで、発生圧力の向上に成功し、図 3 に示したような 10 GPa を超える圧力下での物性測定が可能となった。しかし、低温下での圧力空間の破裂が生じたことから低温測定用には更なる改良が必要となる。また図 6 に示したような、既存の物より小型の圧力セルの設計も行った。しかしながら本研究で目指したホール効果測定は研究期間内に達成できなかった。今後解消すべき問題は、幅 1 mm 程度の試料に正確に対向端子をつける手法の確立と、対向アンビル起因する一軸圧性の評価である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① New superconducting phase of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  under pressure above 11 GPa, M Einaga, Y. Tanabe, A. Nakayama, A. Ohmura, F. Ishikawa, and Yuh Yamada, J. Phys.: Conf. Ser. 215 (2010)012036,1-4, 査読あり
- ② Pressure dependence of superconducting-transition temperature of  $\text{YbGa}_{1.1}\text{Si}_{0.9}$ ,

A. Ohmura, K. Fujimaki, M. Einaga, F. Ishikawa, A. Nakayama, Yuh Yamada, M. Imai and N. Tsujii, J. Phys.: Conf. Ser. 215 (2010)012035,1-5, 査読あり

- ③ Zero-resistance superconducting phase in  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  under high pressure, Fumihiko Ishikawa, Naoya Eguchi, Michihiro Kodama, Koji Fujimaki, Mari Einaga, Ayako Ohmura, Atsuko Nakayama, Akihiro Mitsuda, and Yuh Yamada, Phys. Rev. B 79(2009)172506, 1-3, 査読あり
- ④ Structural phase transition in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  under high pressure, A. Nakayama, M. Einaga, Y. Tanabe, S. Nakano, F. Ishikawa, Y. Yamada, High Pressure Research 29(2009)245-249, 査読あり
- ⑤ Pressure effects on the electrical resistivity of  $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$  oxide superconductor, Fumihiko Ishikawa, Kazunori Fukuda, Yasunori Hiura, Yusuke Onda, Atsuko Nakayama, Yuh Yamada, Akiyuki Matsushita and Tomoko Kagayama, J. Phys.: Conf. Ser. 150 (2009)052079,1-4, 査読あり

[学会発表] (計 7 件)

- ① 石川文洋、江口直也、児玉通大、藤巻孔二、榮永茉莉、中山敦子、大村彩子、的場智広、光田暁弘、和田裕文、山田裕、中野智志、 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  の圧力誘起超伝導に対する異方的圧力効果、日本物理学会 第 65 回年次大会、3/23(2010)[23pGH-5](岡山大)
- ② 石川文洋、江口直也、児玉通大、藤巻孔二、榮永茉莉、中山敦子、大村彩子、光田暁弘、山田裕、単結晶  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  の圧力誘起超伝導、日本物理学会 2009 年秋期大会、9/28[28aRH-4](熊本大学黒髪キャンパス)
- ③ Fumihiko Ishikawa, Naoya Eguchi, Michihiro Kodama, Koji Fujimaki, Mari Einaga, Ayako Ohmura, Atsuko Nakayama, Akihiro Mitsuda, and Yuh Yamada, High pressure effects on superconductivity in  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ , International Conference on Magnetism (ICM) 2009, Karlsruhe, Germany, July 26-31, 2009.
- ④ 石川文洋、広田真吾、中山敦子、大村彩子、山田裕、松下明行、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$  系ホイスラー合金の電子輸送特性の異方性、日本物理学会第 64 回年次大会、3/27(2009)[27pTH-9]

(立教大/立教池袋中・高)

- ⑤ 石川文洋、田辺祐実子、大村彩子、中山敦子、山田裕、松下明行、名嘉節、中西剛司、強化プラスチックを用いた磁化測定用改良ブリッジマンアンビル型圧力セルの開発 II、第 49 回高圧討論会、11/13(2008)[2P08](姫路商工会議所)
- ⑥ Fumihiko Ishikawa, Kazunori Fukuda, Yasunori Hiura, Yusuke Onda, Atsuko Nakayama, Yuh Yamada, Akiyuki Matsushita and Tomoko Kagayama, Pressure effects on the electrical resistivity of  $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$  oxide superconductor, The 25th International Conference on Low Temperature Physics, Amsterdam, Nederland, August 6 - 13, 2008.
- ⑦ 石川文洋、持木雅希、広田真吾、中山敦子、山田裕、松下明行、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$  単結晶の電気伝導特性、日本物理学会第 63 回年次大会、3/23(2008)[23aPS-64](近畿大学)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

石川 文洋 (ISHIKAWA FUMIHIRO)  
新潟大学・自然科学系・助教  
研究者番号：50377181

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

なし