

博士論文（要約）

Doctoral Dissertation (Censored)

BiS₂系化合物 Eu_{3-x}Sr_xBi₂S_{4-y}Se_yF₄における圧力効果の研究
(Effect of pressure on the structural and superconducting properties of
the BiS₂-based Eu_{3-x}Sr_xBi₂S_{4-y}Se_yF₄ compounds)

令和元年 12月博士（理学）申請

A Dissertation Submitted for Degree of Doctor of Philosophy

December 2019

東京大学大学院理学系研究科

物理学専攻

Department of Physics, Graduate School of Science,
The University of Tokyo

石垣 賢卯

Kento Ishigaki

Abstract

2012年に報告されたBiS₂系超伝導体Bi₄O₄S₃は銅酸化物系超伝導体及び鉄系超伝導体と同様に伝導層と絶縁層が積み重なった二次元性の高い層状結晶構造を示す。同年、BiS₂系超伝導体LaO_{1-x}F_xBiS₂が報告されたことを皮切りに多くのBiS₂系超伝導体の研究成果が報告された。LaO_{1-x}F_xBiS₂の母物質LaOBiS₂は半導体であるが、O²⁻をFに置換することにより、キャリアが伝導層にドーピングされることによって金属となり、2.5 K以下において超伝導が出現する。LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂の超伝導転移温度(T_c)は圧力印加により急激に上昇し、0.8 GPaにおいては10.7 Kに達する。 T_c が急激に上昇する原因はLaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂の結晶構造が常圧下における正方晶($P4/nmm$)から圧力印加により単斜晶($P2_1/m$)へ構造相転移したため、 T_c が急激に上昇すると考えられている。

本研究対象物質であるEu₃Bi₂S₄F₄は正方晶($I4/mmm$)の結晶構造を持ち、Euの価数がEu²⁺のみ存在するEu(1)、Eu²⁺とEu³⁺の価数揺動状態のEu(2)が存在する特徴的な結晶構造を有している。Eu(2)から伝導層へキャリアがドーピングされることにより、超伝導が出現する。Eu₃Bi₂S₄F₄は2.3 K及び1.4 Kの温度で反強磁性秩序及び超伝導転移をそれぞれ示す。 T_c は圧力印加とともに緩やかに上昇するが、1.5 GPa近傍で急激に上昇し2.26 GPaでは約10 Kに達する。この T_c の急激な上昇はLaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂と同様に構造相転移に起因している可能性が報告されているが未だ明らかでない。Eu₃Bi₂S₄F₄の超伝導はEuの価数が重要であるため、Euの一部を2価のみ存在するSr²⁺を置換することにより、Euの価数に影響を与えることが期待でき、またSとSeは周期表の上下の関係であるため、Sの一部をSeに置換することによって化学圧力効果が期待される。これらの知見を元にEu_{3-x}Sr_xBi₂S₄F₄、Eu₃Bi₂S_{4-x}Se_xF₄、Eu_{3-x}Sr_xBi₂S_{4-y}Se_yF₄が作られ、Eu_{3-x}Sr_xBi₂S₄F₄、Eu₃Bi₂S_{4-x}Se_xF₄の T_c は格子定数の比 c/a と相関していることが報告された。Eu_{3-x}Sr_xBi₂S_{4-y}Se_yF₄では、常圧下Eu₂SrBi₂S₂Se₂F₄ ($x=1, y=2$)とEuSr₂Bi₂S₂Se₂F₄ ($x=2, y=2$)において、 T_c が観測され、その T_c はそれぞれ2.3 K, 2.5 Kであった。Eu_{3-x}Sr_xBi₂S_{4-y}Se_yF₄ ($x=1, 2, y=1.5, 2$)の圧力効果の研究は、3 GPaまで行われ、高圧下では全ての試料において T_c が出現することが報告されている。3 GPa以上の圧力下において、より高い T_c の存在が期待される。以上のような結果を背景に本博士論文では、興味深い振る舞いを示すBiS₂系超伝導体の物性を明らかにするために5種類のBiS₂系試料、Eu₃Bi₂S₄F₄及びEu_{3-x}Sr_xBi₂S_{4-y}Se_yF₄ ($x=1, 2, y=1.5, 2$)に着目し、約15 GPaまでの圧力下物性研究(電気抵抗、X線回折)を行った。以下に代表的な試料であるEu₃Bi₂S₄F₄及びEuSr₂Bi₂S₂Se₂F₄の研究結果を述べる。

Eu₃Bi₂S₄F₄ :

高圧下 X 線回折測定より、2.36 GPa、9.54 GPa 及び 13.2 GPa において圧力誘起結晶構造相転移が起こることを明らかにした。高圧下電気抵抗測定より、本研究で用いた試料は、これまでの報告と同様に常圧において、 $T_c = 1.38$ K で超伝導を示した。 T_c は 1.5 GPa において、構造相転移に伴ってより高い T_c を持つ超伝導相が出現することが判明し、3 GPa で最大値 $T_c = 9.51$ K を示した。3 GPa 以上の高圧下では T_c は減少したが、8 GPa において、構造相転移に伴い T_c の不連続が観測された。また、13 GPa においても、同様に新規の圧力誘起超伝導相が出現したことにより、 T_c の不連続が観測された。以上により、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ は構造相転移に伴って新規の超伝導相が出現し、15 GPa まで 4 つの超伝導相を示すことがわかった。

$\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$:

高圧下 X 線回折測定より、1.75 GPa、5.86 GPa 及び 8.35 GPa において圧力誘起結晶構造相転移が起こることを明らかにした。高圧下電気抵抗測定より、常圧下 $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ は 2.13 K 以下において超伝導を示し、圧力印加により、 $T_c = 3.26$ K (0.8 GPa)、 $T_c = 2.35$ K (4 GPa) をピークとする T_c が 2 つ出現した。これは、構造相転移に伴い新規の超伝導相が出現したためである。7 GPa では超伝導が 2 K 以上において観測されなかった。しかし、8 GPa 以上では超伝導に起因する電気抵抗率の減少(onset)が 3 K 近傍で観測され、9 GPa において再び超伝導が $T_c = 2.12$ K 以下で観測された。同様に、8 GPa 以上において出現した超伝導も構造相転移に伴い出現したことを明らかにした。以上により、 $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ は構造相転移に伴って新規の超伝導相が出現し、12 GPa までの圧力範囲内で 4 つの超伝導相を示す。他の $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$) においても同様の温度圧力相図を示した。

以上の結果から各物質における温度圧力相図を決定した。温度圧力相図から、 T_c は複雑な圧力依存性を示し、その T_c の圧力依存性は構造相転移と関係することを明らかにした。ただし、高圧下の結晶構造は $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ と $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$) では異なる結晶構造を示すことを明らかにした。

c/a に着目すると、圧力下の $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ においても同様の相関が得られた。一方、圧力下 $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$) においても同様の傾向を示したが、1.5 GPa 以上の高圧下では、この傾向から外れることを明らかにした。また、 T_c の圧力依存性は $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ と異なっている。以上のことから、 $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$) の超伝導は Eu の価数揺動とは無関係の可能性はある。今後のさらなる研究が必要である。

Abstract

The novel layered BiS₂-based superconductor Bi₄O₄S₃ was discovered in 2012, having layered structure with an alternate stacking of the conduction layers and insulating layers like cuprates and Fe-pnictides. In the same year, Y. Mizuguchi *et al* reported the superconductivity in LaO_{1-x}F_xBiS₂. The resistivity of LaOBiS₂, the parent material of LaO_{1-x}F_xBiS₂, display semiconducting like behavior. Upon doping carriers into the conduction layers, via substitution of O²⁻ with F⁻, LaO_{1-x}F_xBiS₂ becomes metallic behavior and shows the superconductivity shows below 2.5 K. With application of pressure, superconducting transition temperature (T_c) of LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ abruptly increases and attains a maximum at $T_c = 10.7$ K at 0.8 GPa. This abrupt increase is caused by a structural phase transition from tetragonal ($P4/nmm$) to monoclinic ($P2_1/m$) symmetry.

In BiS₂-based superconductor, Eu₃Bi₂S₄F₄ crystallizes in a tetragonal structure with $I4/mmm$ space group, where the Eu atoms occupy the two nonequivalent crystallographic. In Eu(1) sites the ions are divalent, whereas at Eu(2) sites Eu ions show a mixed valence state of Eu²⁺ and Eu³⁺ ions. When electron are doping to the conduction layers via Eu(2) sites, superconductivity appears. At ambient pressure, Eu₃Bi₂S₄F₄ shows an antiferromagnetic (AFM) and superconducting (SC) transitions at $T_N = 2.3$ and $T_c = 1.4$ K, respectively. With application of pressure, T_N remains almost constant while T_c slightly increases up to 1 GPa. With further increasing pressure, T_c abruptly increases and becomes maximum at $T_c \sim 10$ K (at 2.26 GPa). This result indicated the occurrence of a structural phase transitions happens at this pressure.

Effect of Sr- and/or S-substitution Eu_{3-x}Sr_xBi₂S₄F₄, Eu₃Bi₂S_{4-x}Se_xF₄ and Eu_{3-x}Sr_xBi₂S_{4-y}Se_yF₄ has been investigated to clarify the effect on Eu-valence and/or chemical pressure, respectively. P. Zhang *et al* reported a correlation between the T_c of Eu_{3-x}Sr_xBi₂S₄F₄ and Eu₃Bi₂S_{4-x}Se_xF₄ are correlated with the lattice parameter ratio- c/a . Eu₂SrBi₂S₂Se₂F₄ ($x = 1, y = 2$) and EuSr₂Bi₂S₂Se₂F₄ ($x = 2, y = 2$) at ambient pressure are observed superconductor below 2.3 K and 2.5 K, respectively. When pressurized, the Eu_{3-x}Sr_xBi₂S_{4-y}Se_yF₄ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$) revealed superconductivity and T_c increased up to 3 GPa down to 2.0K. However, the nature of electronic ground state above 3.0 GPa is not known.

In this doctoral thesis, we have measured the electrical resistivity and x-ray diffraction (XRD) of Eu₃Bi₂S₄F₄ and Eu_{3-x}Sr_xBi₂S_{4-y}Se_yF₄ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$) to clarify the physical properties at high pressure. Below, the results of Eu₃Bi₂S₄F₄ and EuSr₂Bi₂S₂Se₂F₄ are described.

Eu₃Bi₂S₄F₄ :

At ambient pressure Eu₃Bi₂S₄F₄ shows superconductivity below 1.38 K. T_c abruptly increased with a structural phase transition at 1.5 GPa and it becomes maximum of $T_c = 9.51$ K (3 GPa). T_c

decreased above 3 GPa but there was discontinuous jump of T_c at 8 GPa, suggesting the appearance of the new superconducting phase with a structural phase transition. From XRD measurements under high pressure, we have confirmed that near peak of T_c curve we confirmed the occurrence of several structural phase transitions happen at 2.36 GPa 9.54 GPa and 13.2 GPa. Similar behavior was observed at 13 GPa. There are four kind of superconducting phases below 15 GPa.

$\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$:

From XRD measurements under pressure, we have confirmed that structural phase transitions happen at 1.75 GPa, 5.86 GPa, and 8.35 GPa. Electrical resistivity of $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ shows superconductivity below 2.13 K at ambient pressure. With application of pressure, peaks of $T_c = 3.26$ K (at 0.8 GPa) and $T_c = 2.35$ K (at 4 GPa) appeared near the structural phase transitions. At 7 GPa, superconductivity was not observed down to 2K but above 8 GPa, superconductivity was observed near 3 K. Besides, we have also confirmed that superconductivity above 8.0 GPa also appeared with a structural phase transition. This observation suggest that a new superconducting phase appears with the onset of a structural phase transition. There are four kind of superconducting phases below 12 GPa.

The others $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$) showed likely temperature-pressure phase diagrams. From our data, we have determined temperature-pressure phase diagrams of $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ and $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$). Superconducting transitions are associated with structural phase transitions. We have confirmed that the crystal structure of $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ under high pressure is different from the one of $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$) under high pressure.

These present results suggest that the T_c of $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ under high pressure is strongly correlated with the c/a while the T_c of $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$) has no correlation with c/a . Moreover, pressure dependence of T_c in $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$) is different from the behavior of T_c of $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$. Furthermore, the superconductivity in $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$) may be uncorrelated with Eu valence fluctuation. To clarify this issue, further research is needed.

目次

第1章	序論	1
第2章	層状超伝導物質	5
2.1	銅酸化物系高温超伝導体	5
2.1.1	HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8+δ}	5
2.2	鉄系超伝導体	8
2.2.1	FeSe	8
2.3	BiS ₂ 系超伝導体I	10
2.3.1	LaO _{1-x} F _x BiS ₂	11
2.3.2	EuBiS ₂ F	15
2.4	BiS ₂ 系超伝導体II	20
2.4.1	Eu ₃ Bi ₂ S ₄ F ₄	20
2.4.2	Eu ₃ Bi ₂ S _{4-x} Se _x F ₄	25
2.4.3	Eu _{3-x} Sr _x Bi ₂ S ₄ F ₄	27
2.4.4	Eu _{3-x} Sr _x Bi ₂ S _{4-y} Se _y F ₄	33
2.5	研究目的	36
第3章	実験	38
3.1	試料評価	38
3.1.1	X線回折(XRD)測定による試料評価	38
3.1.2	電気抵抗、磁化測定による試料評価	42
3.2	圧力発生装置	46
3.2.1	キュービックアンビルセル圧力発生装置(CAC)	46
3.2.2	ピストンシリンダーセル圧力発生装置(PCC)	47
3.2.3	ダイヤモンドアンビルセル圧力発生装置(DAC)	48
3.3	圧力媒体	49
3.4	高圧下物性測定	50
3.4.1	高圧下電気抵抗測定法	50
3.4.2	高圧下X線回折(XRD)測定法	52

3.4.2	DAC における圧力決定：ルビー蛍光法	53
第 4 章	実験結果	55
4.1	$\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$	55
4.1.1	高圧下電気抵抗測定	55
4.1.2	高圧下 X 線回折測定	58
4.1.3	温度圧力相図	62
4.2	$\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$	64
4.2.1	高圧下電気抵抗測定	64
4.2.2	高圧下 X 線回折測定	67
4.2.3	温度圧力相図	69
第 5 章	考察	72
5.1	高圧下結晶構造	72
5.2	T_c の圧力効果	75
5.3	格子定数と T_c	76
第 6 章	まとめと今後の展望	81
Appendix A		83
Appendix B		106
参考文献		117
謝辞		124

第 1 章

序論

1911 年、Kamerlingh Onnes によって Hg で初めて超伝導が報告された。その超伝導転移温度(T_c)は 4.2 K であった[1]。その後、Pb (7.2 K)、Sn (3.7 K)、Nb (9.3 K)など次々と金属単体で超伝導現象が報告された[2, 3]。これら金属単体の T_c は Nb の 9.3 K が最高であった。1930 年代には、NbC (10.3 K)、NbN (16 K)等の化合物において 10 K を超える T_c を示すことが報告され[4, 5]、より高い T_c を持つ物質の開発が盛んに行われた[6]。一方、これらの超伝導現象を説明する理論として、Bardeen, Cooper, Schrieffer らによって 1957 年に BCS 理論が提唱された[7]。BCS 理論では、 T_c は 40 K 程度が最高であると予想されていたが[8]、1986 年に $\text{Ba}_x\text{La}_{5-x}\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$ が 30 K 以下において超伝導転移することが Bednorz と Müller により報告された[9]。それに続くように、 $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$ ($T_c = 30$ K)、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($T_c = 93$ K)、 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($T_c = 130$ K)などを始めとする銅酸化物系高温超伝導体が 80~90 年代の間に数多く報告された[10-12]。その後 10 年近く高い T_c ($T_c > 40$ K)を持つ物質の報告はなされなかったが、細野らによって鉄を含んだ新しい超伝導物質 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($T_c = 26$ K)が 2008 年に報告され[13]、この物質が高圧下で $T_c = 40$ K 程度まで上昇することが高橋らによって 2008 年に報告された[14]。その後 FeSe ($T_c = 7.5$ K)、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($T_c = 38$ K)、 $\text{NdFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$ ($T_c = 51$ K)など、多くの鉄系超伝導体が報告された[15-17]。銅酸化物系高温超伝導体、鉄系超伝導体のような 40 K 以上の T_c を持つ超伝導は従来の BCS 理論では説明できない。このような超伝導は非従来型超伝導と呼ばれ、この超伝導の出現機構を明らかにする目的で、世界中の研究者が今日まで研究を行い、今でも重要な研究テーマとして研究が行われている。

銅酸化物系高温超伝導体や鉄系超伝導体は、伝導層と絶縁層が周期的に積み重なった二次元性の高い層状結晶構造を持っている事が特徴の一つとしてあげられる。母物質の伝導層にキャリアをドーブすることによって金属及び超伝導転移が発現すると理解されている[18, 19]。このように高い T_c を持つ非従来型超伝導体においては、層状構造が重要であると考えられ層状化合物の物質開発研究も盛んになされている。

銅酸化物高温超伝導体や鉄系超伝導体と同様に、伝導層(BiS_2 層)と絶縁層(Bi_2O_2 相及び SO_4 相)が周期的に積み重なった BiS_2 系層状化合物 $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ が $T_c = 4.5 \text{ K}$ 以下で超伝導を示すことが水口らによって 2012 年に発見された[20]。この様に BiS_2 系層状化合物では、 BiS_2 伝導層にキャリアーがドーピングされることによって超伝導が発現すると考えられており、銅酸化物高温超伝導体や鉄系超伝導体と同様な超伝導出現機構の特徴的な物性を有していると考えられている。その後、 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ ($T_c = 2.5 \text{ K}$)、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ ($T_c = 1.5 \text{ K}$)、 $\text{LaPrO}_2\text{Bi}_3\text{Ag}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}_6$ ($T_c = 3.4 \text{ K}$)などの多くの超伝導物質が報告され[21-23]、これらは BiS_2 系超伝導体と呼ばれている。現在までの BiS_2 系超伝導体の T_c は最大で 10 K 程度であり銅酸化物高温超伝導体や鉄系超伝導体と比較すると低い。しかし、鉄系超伝導体も発見当初 T_c は 4 K 程度であったことを踏まえると[24]、 BiS_2 系超伝導体も今後のさらなる研究により、より高い T_c が出現する可能性がある。 BiS_2 系超伝導体の超伝導は超伝導ギャップが完全に開いている従来型であるとする報告や[25, 26]、超伝導ギャップの一部に閉じている領域があるとする非従来型であるとの報告もあり[27]、未だその電子状態は明らかになっていない。また、詳細は 2 章で述べるが BiS_2 系超伝導体は、構造相転移、価数揺動に由来する超伝導などの数多くの興味深い物性が報告されている興味深い物質である[22, 28-30]。

超伝導物質を始めとする固体物質の物性研究の方法としては、温度変化、磁場効果、さらに元素の置換効果や圧力効果が一般的に用いられている。置換効果は価数の異なる元素で置換することによりキャリアー濃度を変化させることができ、第 2 章で述べる様に絶縁体にキャリアーをドーピングすることにより金属転移を出現させた報告例もある[31, 32]。また、周期表で上下の関係にある元素で置換することによりイオン半径の差異が生じ体積を変化させる化学圧力効果による物性変化も可能である[33, 34]。一方、圧力効果は、原子間距離を等方的または異方的に縮めることが可能となる。このため磁気相互作用をはじめとする各種相互作用をコントロールすることが可能となり、種々の物性研究にこれらを取り入れより多くの情報を得ることが可能となる。また化学圧力と違い異種元素置換による格子の乱れや不純物効果を伴わないため、クリーンな物性研究が可能となる。

圧力発生方法には大きく分けると一軸加圧（直接加圧）と静水加圧がある。一軸加圧は試料に対して、直接荷重を加える方法で通常の固体であれば試料が破損する 0.3 GPa 程度までの加圧が可能である。静水加圧は試料を圧力媒体とともに封じ込めて加圧する方法で、等方的な加圧（静水圧）が可能となる。しかし、圧力媒体の固化圧力以上では一軸加圧と同様な直接的な荷重が試料に加わる欠点があり、この場合物性測定に一軸加圧に由来するような結果が現れる場合があるので注意が必要である。実

際、高圧下での静水圧性が測定結果に影響する場合が多い。少なくとも圧力媒体が固化しないような圧力では、試料に対してより良い静水圧を印加することができ、格子の歪みがない、常圧と同様の物性測定が可能となる。より良い静水圧性を達成するためには、圧力媒体としてより高圧力まで固化しない気体（例えば、He ガス）や液体を使用する必要がある。気体を圧力媒体として使用する場合、高度な封じ込め技術を要することや高圧ガスに関する法律の問題の解決が必要となるため、液体が圧力媒体として一般的に用いられている。このため、より高圧まで固化しない圧力媒体の開発も行われている[35, 36]。研究室ではフロリナート、ダフネオイル、グリセリン、メタノールエタノール混合溶液をよく用いており、それぞれの研究目的に合った圧力媒体が使用されている。しかし、これらの圧力媒体も 5 GPa 以上ではほとんどの液体が固化してしまう。そこで圧力媒体が固化した後も等方的に加圧することでより良い静水圧性を維持することが可能な、マルチアンビル型圧力装置が開発された。詳細は 3 章で紹介するが、この圧力発生装置は三軸方向（三次元的）から荷重が加わるため、圧力媒体が固化した圧力以上でも試料に対して三次元的に荷重が加えられ、比較的良い静水圧性が高圧まで維持されることが期待できる。

銅酸化物系、鉄系および BiS₂ 系超伝導体における圧力効果の研究では、加圧による T_c の上昇や超伝導相や金属相の出現などが報告されている[37, 28 38, 39]。例えば、銅酸化物高温超伝導体 HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ} は常圧において ~130 K で超伝導を示すが [12]、圧力印加によって 153 K (15 GPa) まで T_c が上昇する[37]。鉄系超伝導体 FeSe においては T_c が 7.5 K から 37 K まで上昇し[38]、BiS₂ 系超伝導体 LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ においては T_c が 2.5 K から 10.7 K まで上昇することが報告されている[28]。また、EuSr₂Bi₂S₄F₄ は常圧下における電気抵抗の温度依存性の振る舞いは半導体的であるが、高圧下では金属的な振る舞いを示し、さらに 2.92 GPa において、超伝導 ($T_c \sim 6$ K) が発現する [39]。このように圧力効果の研究は超伝導体の T_c をコントロールだけでなく、その出現機構にせまることが可能となる。さらに、2015 年には 203 K (150 GPa) において超伝導を示す H₃S や 2019 年に 260 K (200 GPa) で超伝導を示す LaH_{10±x} が報告され室温超伝導の実現が近いと注目されている[40-42]。

本研究では、最近発見された層状化合物 BiS₂ 系超伝導体 Eu_{3-x}Sr_xBi₂S_{4-y}Se_yF₄ に着目し研究を行った。母物質 Eu₃Bi₂S₄F₄ ($x = 0, y = 0$) は Zhai らによって 2014 年に発見された $T_c = 1.4$ K の超伝導体であり、BiS₂ 系超伝導体ではほとんど報告がない空間群 $I4/mmm$ の結晶構造を持つ。また、Eu₃Bi₂S₄F₄ の超伝導出現機構は Eu サイトの Eu イオンが Eu²⁺ と Eu³⁺ の 2 種類存在する。この Eu の価数の違い（価数揺動）により、BiS₂ 層にキャリアーがドーピングされることにより超伝導が出現していると考えられている。高

圧下では圧力誘起構造相転移に伴っていると推察される、 T_c のより高い超伝導相の出現も報告なされており興味深い。本研究は、 BiS_2 系超伝導体の知見を深め、圧力効果を明らかにすることを目的に、 $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ の15 GPaまでの高圧下電気抵抗測定および室温での高圧X線回折(XRD)測定を行った。

本論文の第1章では、序論として超伝導物質に関するこれまでの流れを、第2章では、圧力効果を中心に層状化合物のこれまでの研究結果と本研究の目的を、第3章では、本研究に用いた実験方法及び実験装置について、第4章では、測定結果とその考察を、第5章では、測定試料全体を通しての考察を、第6章では、全体のまとめと今後の展望を述べる。

第 2 章

層状超伝導物質

この章では、超伝導を示す層状化合物として、(1) 銅酸化物高温超伝導体、(2) 鉄系超伝導体、(3) BiS₂系超伝導体についての圧力効果を中心に研究結果の具体例を示し、これらを概観し、本研究の目的を述べる。

2.1 銅酸化物系高温超伝導体

銅酸化物系高温超伝導体のほとんどの母物質は電子間の強い斥力によって出現する Mott 絶縁体である。銅酸化物系高温超伝導体はこれまでに La 系、Y 系、Hg 系、及びスピンラダー系物質など多くの超伝導体が報告され、それらの本質を明らかにする研究が進められている。本項では銅酸化物系高温超伝導体の例として最も高い T_c を持つ Hg 系超伝導体 HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ} を取り上げその圧力効果を概観する。

2.1.1 HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ}

Hg 系超伝導体 HgBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+δ} の結晶構造を図 2.1 に示す[43]。HgBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+δ} は Hg-O の絶縁層と Cu-O の伝導層が積み重なった構造を持ち、Cu-O 層の数(n)が異なる結晶構造が報告されている。図 2.1(a)は、 $n = 1$ のときであり、中心に八面体 CuO₆ が存在し、上下の Hg-O を持つ。図 2.1(b)及び(c)は、 $n = 2, 3$ のときであり、八面体が分離し、上下の CuO₂ 層の間に Ca が位置する結晶構造を持つ。Hg 系超伝導体の T_c は CuO₂ 層の増加とともに上昇し、 $n = 1$ での $T_c = 94$ K から、 $n = 3$ での $T_c = 134$ K まで上昇する。

銅酸化物系高温超伝導体の特徴として、一般的に常圧の T_c が高いほどその圧力効果は小さいとされていたが、HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ} ($n = 3$) は T_c が最も高い ($T_c = 134$ K) が、その圧力効果も大きく、 $P = 30$ GPa において銅酸化物系高温超伝導体最高の $T_c = 164$ K (超伝導の onset) を示す[44]。発見当初は、超伝導現象の必須条件であるゼロ抵抗

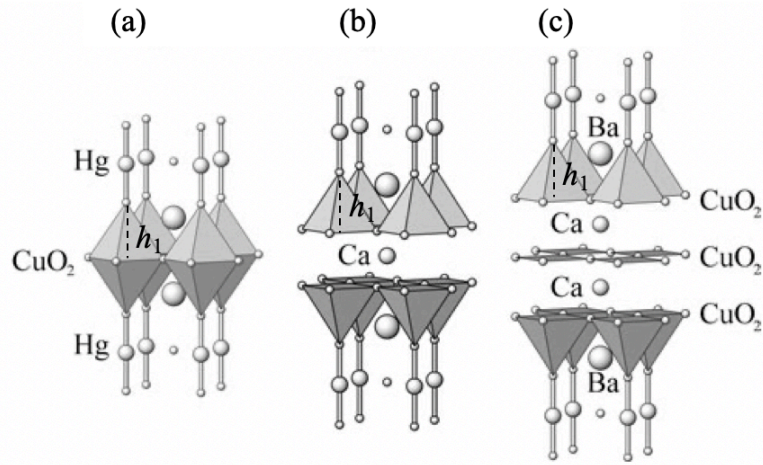


図 2.1: $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ の結晶構造[43]、(a): $n = 1$ ($\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$) のときの結晶構造[43]、(b): $n = 2$ ($\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$) のときの結晶構造[43]、(c): $n = 3$ ($\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$) のときの結晶構造[43]

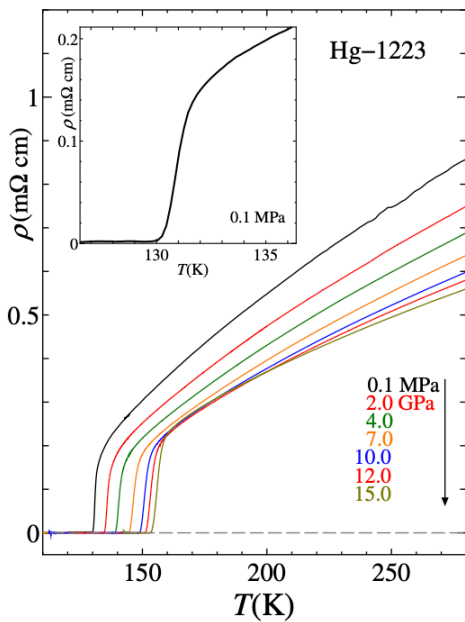


図 2.2: $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ の電気抵抗率の温度依存性の圧力効果[37]
挿入図: 常圧における $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ の電気抵抗率の温度依存性

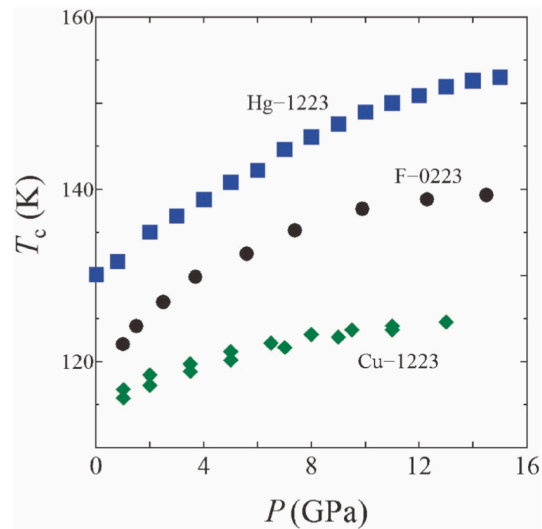


図 2.3: Hg-1223 ($\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$)、F-0223 ($\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_6\text{F}_2$) および Cu-1223 ($\text{CuBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$) における温度圧力相図[45]

は、観測されていなかった。しかし、近年、試料の質および静水圧性の向上した実験により、 $P = 15 \text{ GPa}$ までの圧力下での測定においてゼロ抵抗が観測された結果の報告がなされた[37]。図 2.2 に各圧力下での、 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ の電気抵抗率の温度依存性

の圧力効果を示す[37]。挿入図は常圧における電気抵抗率の温度依存性である。130 K 以下においてゼロ抵抗が観測される。圧力増加によって、 T_c は上昇し 15 GPa では、153 K 以下でゼロ抵抗が出現している。この実験により得られた温度圧力相図は図 2.3 の Hg-1223 として示されている[45]。 T_c は 15 GPa においても上昇しつづけている様に見える、さらに高圧下では、より高い T_c が存在すると考えられる。

図 2.1 に示されているように絶縁層と隣接する頂点 O から Cu-O 面までの距離を h_1 と定義すると、Hg 系超伝導体の示す高い T_c は、 h_1 が他の銅酸化物系超伝導体と比べて長い事に起因していると考えられる[45]。このことを示唆する実験として、頂点 O を F または Cu で置換した $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_6\text{F}_2$ (F-0223)、 $\text{CuBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Cu-1223)の圧力効果の研究が行われた。この研究により得られた圧力相図が図 2.3 中に F-0223、Cu-1223 として示されている[45]。常圧($P=0$ GPa)での T_c は、 h_1 が $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ より短くなったため、F-0223、Cu-1223 の順に減少している。 h_1 の高さに T_c が関係しているとすれば、圧力印加によって、 h_1 が縮まるため T_c は減少するはずだが、実際には図 2.3 に見られるように圧力印加によって T_c は上昇している。この事実により、圧力効果で見られた T_c の上昇は、Cu-O 層における a 、 b 軸の圧縮にも関係していると考えられ、 a 、 b 、 c 軸の比の重要性も指摘されている。

2.2 鉄系超伝導体

鉄系超伝導体も、銅酸化物系高温超伝導体と同様に多数の報告があり、それらは ROFeAs (1111 系)、 AFe_2As_2 (122 系)、 FeSe (11 系)、 LiFeAs (111 系)、ペロブスカイト系等の物質群に分類されている。鉄系超伝導体の超伝導も銅酸化物系高温超伝導体と同様に、絶縁体母相の一部元素を置換することによってできるキャリアが伝導層に供給されることによって発現すると考えられている。また、11 系である FeSe は FeSe 層のみの最も単純な結晶構造を示し、超伝導の本質を解明するための最も重要な物質であると考えられる。以下鉄系超伝導体の例として 11 系物質 FeSe を取り上げその圧力効果を概観する。

2.2.1 FeSe

FeSe の結晶構造を図 2.4(a) に示す[15]。図 2.4(a) で示されているように FeSe 層が積層された Fe イオンと Se イオンが四面体を作る構造を持つ。 FeSe の結晶構造は、温度減少とともに構造相転移温度 $T_s \sim 90 \text{ K}$ において、 FeSe の回転対称性を破る電子液晶相に由来する正方晶から直方晶への構造相転移を示す。また、 FeSe はさらに低温の $T_c \sim 7.5 \text{ K}$ では超伝導を示す。多くの鉄系超伝導体の母物質は常圧において反強磁性の磁気秩序を示し、超伝導を示さないが、 FeSe は磁気秩序を示さず、低温で超伝導を示す[15]。この超伝導出現機構を明らかにする目的で化学圧力、物理圧力効果の両面から精力的な研究がなされている。 FeSe の圧力効果の研究により得られた温度圧力相図

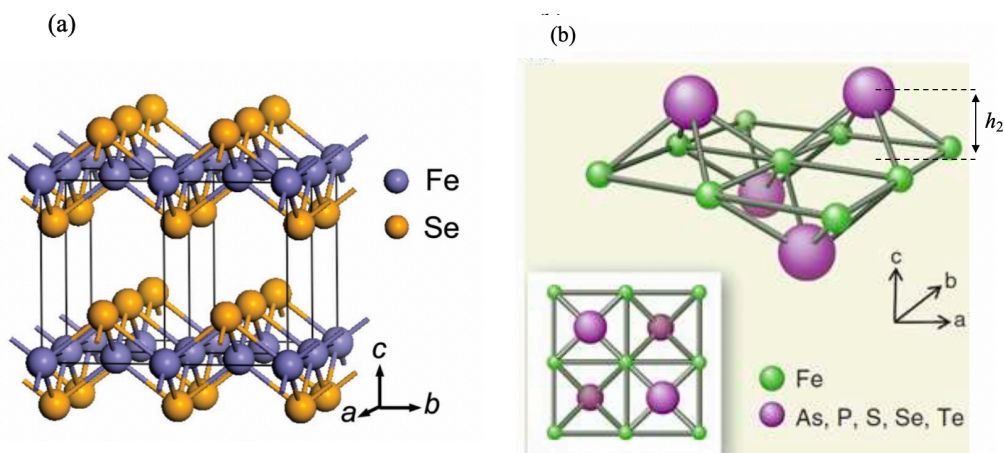


図 2.4(a): FeSe の結晶構造[15]

(b): FeSe の配位構造[46]

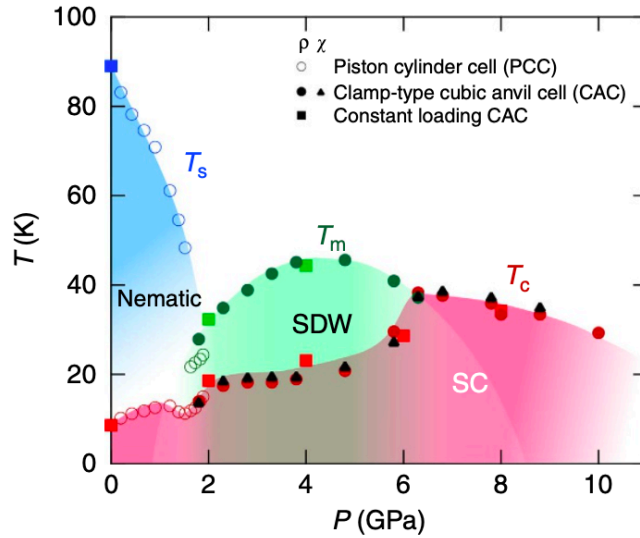


図 2.5: FeSe における温度圧力相図[38]

を図 2.5 に示す[38]。FeSe は常圧下では非磁性物質であるが高圧下、2 ~ 8 GPa では磁気秩序（スピン密度波）が出現し、その転移温度は 4 GPa で最大値(45 K)を示す。この圧力誘起磁性相は 4 GPa 以上の圧力下では抑制され、6 GPa で消失する。磁性相の消失とともに T_c は 20 K 近傍(2 GPa ~ 5 GPa)から 38 K (6 GPa)まで急激に上昇する[38]。この急激な T_c の上昇にはフェルミ面が関係している。常圧における FeSe のフェルミ面は点 Γ 近傍において楕円ホール面であり、一方、M 点近傍においては楕円電子ホール面であると報告されている[38]。圧力下でのフェルミ面を研究する目的で、ホール効果の圧力依存性の研究がなされ、超伝導を司るフェルミ面が、常圧での電子型から高圧下ではホール型に変化していることが明らかにされた。また、高圧下の FeSe のホール係数は高温から低温にかけて発散的に上昇する振る舞いが観測されたため、この振る舞いは銅酸化物超伝導体のような反強磁性揺らぎが強い系で観測される。このため、FeSe は銅酸化物超伝導体と類似した物性を示す。このように FeSe の温度圧力相図は電子液晶相、超伝導相、磁性相が存在している特徴的な相図を示している[38]。

鉄系超伝導体の T_c も図 2.4(b) [46]に示されているように、Fe から Se、As などのアニオンの高さを h_2 とすると、この高さ h_2 と T_c に相関があるとする報告がなされている[44]。図 2.6 に各鉄系超伝導体物質における h_2 の T_c 依存性を示す[47]。多くの鉄系超伝導体の T_c がフィティング（緑線）ができるため、 h_2 と T_c に相関がある。この研究により、鉄系超伝導体においては、 h_2 が 1.38 Å に近いほど T_c が高くなる事が明らかにされた。したがって、 T_c を上昇させるためには、置換効果によって格子定数を変化させる

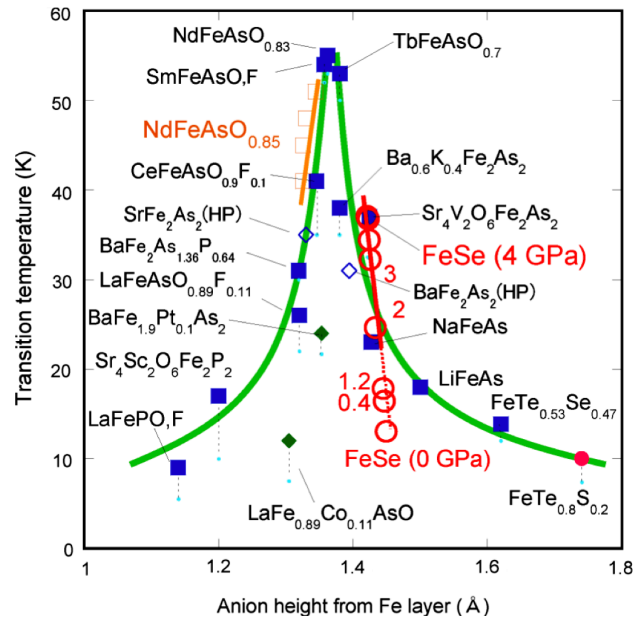


図 2.6: 鉄系超伝導体における Fe の正方格子からアニオンの高さによる T_c 依存性[47]

ことで h_2 を縮めるか、圧力を加えることで体積を縮めることで h_2 を縮める方法が考えられる。

近年、FeSe の Se の一部を S に置換する化学圧力効果の研究により h_2 の制御が行われ[48]、 h_2 を縮めることによって、電子液晶相、磁性相が抑制され超伝導相はきれいなドーム型の構造を示すことが明らかになり[48]、FeSe の圧力効果と同様に磁性相消失近傍に高い T_c が存在し、高温超伝導が磁性と密接な関係があることが明らかになった。この事は、FeSe の超伝導が銅酸化物系高温超伝導体の超伝導と同様に磁性と密接に関係していることを示唆している。FeSe における、圧力効果の結果が図 2.6 に示されている。圧力印加により、 h_2 が 1.38 Å に近づき急激に T_c が上昇している。

2.3 BiS₂ 系超伝導体 I

BiS₂ 系超伝導体は、ROBiS₂ 系 (R は希土類)、Eu₃Bi₂S₄F₄ 系、Bi₄O₄SO₄Bi₂S₄ 系等に大別される。本章では、BiS₂ 系超伝導体における圧力効果について概観する。BiS₂ 系超伝導体の特徴として圧力により、圧力誘起超伝導、構造相転移に伴うより高い T_c 持つ超伝導の出現が報告されている。

2.3.1 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$

$\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ は ROBiS_2 系として最初に発見された物質であり、その後Laを他の希土類に置換した $\text{RO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ ($R = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Yb}, \text{Nd}, \text{Eu}$)などの多くの超伝導体が発見された[21, 49-55]。 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ における結晶構造を図2.7に示す[28]。 図2.7に示されているように $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ は $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x$ の絶縁層と BiS_2 の伝導層が層状に重なっている層状構造(正方晶($P4/nmm$))を示す[28]。 ROBiS_2 系超伝導体 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ を1111系超伝導体 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ を比較してみると、同じ $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x$ 絶縁層を持ち、伝導層(BiS_2 層および FeAs 層)が異なっており[13, 28]、両物質は、層状の結晶構造という共通点を持つ[56]。

$\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ の母物質 LaOBiS_2 は半導体であり、絶縁層である LaO の O^{2-} をFで元素置換することにより、 BiS_2 層にキャリアーがドーピングされることによって金属化され超伝導が発現する。 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ における温度置換量相図を図2.8に示す[57]。Fの濃度が増加すると、キャリアーが増加することによって $x = 0.2$ のとき超伝導が出現する。よりFの濃度を増加することにより、 T_c が上昇している。 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ は常圧合成の試料の場合キャリアーをドーピングしても非バルクの超伝導しか示さないが、高圧下で試料を合成することで同じキャリアー濃度でバルク超伝導を示し、 $x = 0.5$ で T_c は最大値8 Kを示す。 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ の母物質 LaOBiS_2 におけるバンド構造を図2.9に示す[58]。母物質 LaOBiS_2 は1 eV程度のバンドギャップを持つ半導体であり、 E_F 直上には、Bi-6p

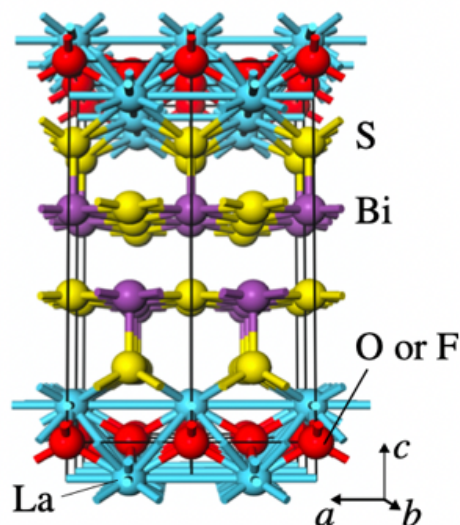


図 2.7: $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ の結晶構造[28]

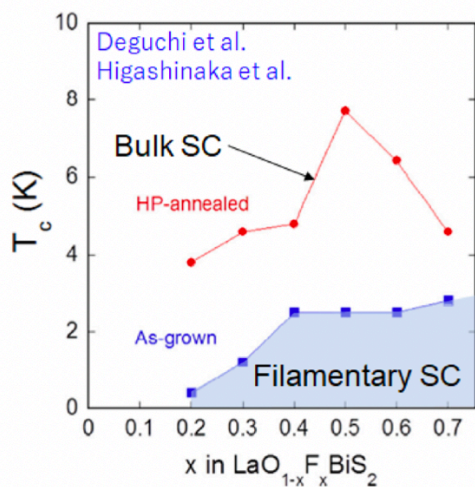


図 2.8: $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ における置換温度相図[57]

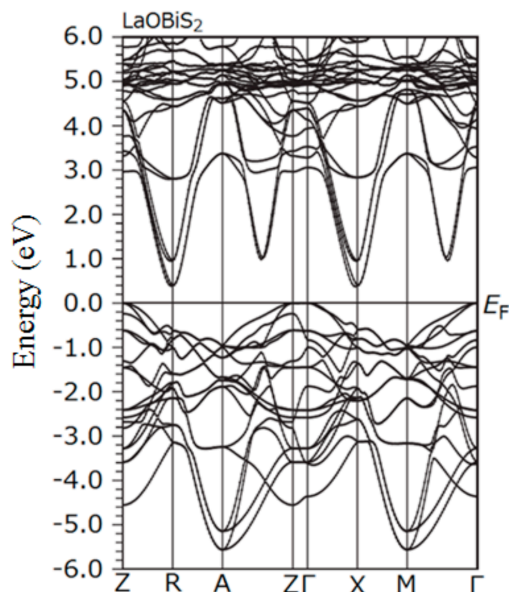


図 2.9: LaOBiS_2 のバンド構造[58]

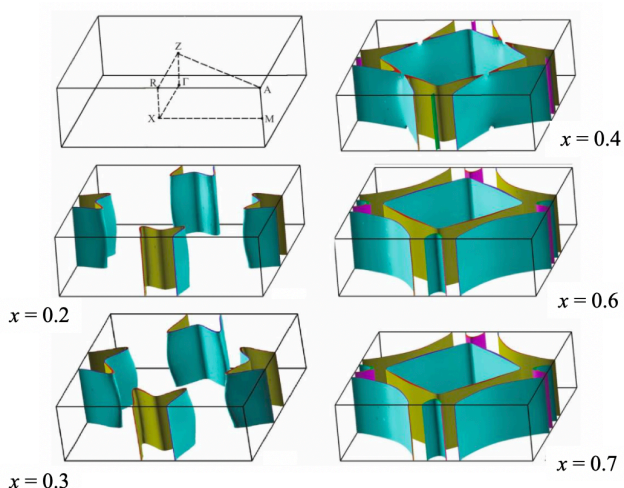


図 2.10: $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.7$) におけるフェルミ面[59]

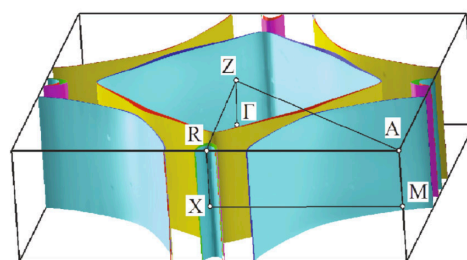


図 2.11: $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ におけるフェルミ面[59]

軌道と S-3p 軌道の混成軌道が存在する。O が F によって置換されると、Bi と S の混成軌道に電子キャリアーがドーピングされ金属化されると考えられる。図 2.10 及び 2.11 に $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ におけるフェルミ面を示す[59]。x = 0.2 のとき、フェルミ面の形状が三次元的であり、F のドーピング量が増加するほどフェルミ面も上昇する。また x = 0.5 においては、フェルミ面の形状が三次元的な形状から二次元的な形状になるリフシツツ転移が起こることが理論的に予想されている興味深い物質である。次に $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ における圧力効果を述べる。

図 2.12 に $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ における電気抵抗率の温度依存性の圧力効果を示す[28]。常圧における電気抵抗率の温度依存性の振る舞いは半導体的な振る舞いを示しているが、圧力増加とともに半導体的な振る舞いは抑制されていき、金属的な振る舞いへ変化している。挿入図は低温部分の拡大である[28]。常圧における T_c は、2.5 K 程度であるが圧力下では、一次転移的に T_c が 10 K 程度(0.8 GPa)まで上昇している。この原因を調べるため高圧下 X 線回折(XRD) 実験が行われた。図 2.13(a)に室温における $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の各圧力下の XRD パターンを示す[35]。 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ は常圧において正方晶($P4/nmm$)の結晶構造を示している。0.41 GPa までは XRD パターンは常圧と同様である。しかし、0.85 GPa においては 23.5° 近傍のピークに変化が現れ始め、1.5 GPa において、 23.5° 近傍のピーク (図 2.13(a)の矢印) は完全にスプリットし、XRD パターンが大きく変化し結晶構造が圧力により変化していると考えられる。3.08 GPa 以上においては、1.5 GPa の XRD パターンと大きく変化していないため、同一の結晶構造である。以上のことから、0.85 GPa は正方晶の結晶構造と新規の結晶構造が混在している状態であり、1.5 GPa において $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ は新しい構造へと相転移したと考えられる。図 2.13(b)に $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の室温における 3.8 GPa の XRD パターンを示す[35]。新

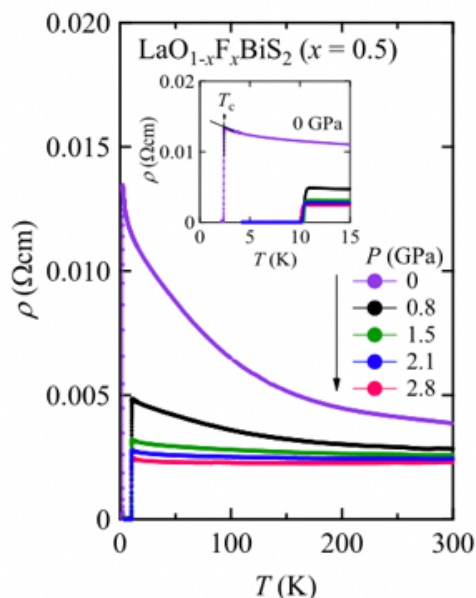


図 2.12: $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ における電気抵抗率の温度依存性の圧力効果[28]

挿入図: 図 2.12 の低温部分拡大図[28]

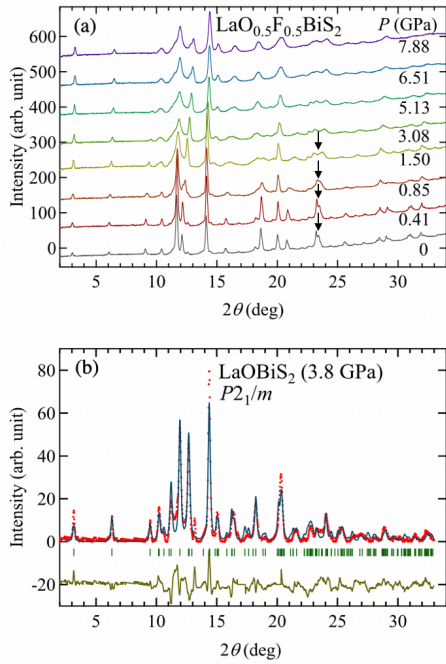


図 2.13(a): $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ における各圧力下の XRD パターン[28]

(b): $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ における 3.8 GPa の XRD パターンとフィッティング[28]

表 2.1: $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ における格子定数と空間群[28]

Sample	Space group	a (Å)	b (Å)	c (Å)
$\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ (0 GPa)	$P4/nmm$	4.088	4.088	13.47
$\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ (4.0 GPa)	$P2_1/m$	4.042	4.059	12.81

たな結晶構造は単斜晶($P2_1/m$)と仮定することにより観測値と計算値の良いフィッティングが得られる。図 2.14 に構造相転移した $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の結晶構造及び表 2.1 に構造相転移前後の $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の格子定数と空間群を示す[28]。これらの結果から、 T_c が 0.8 GPa において 2.5 K 程度から 10 K 程度まで急激な上昇は構造相転移に起因していると考えられる。以上のような構造相転移による T_c の急激な上昇は他の $\text{RO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ ($R = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Yb}, \text{Nd}, \text{Eu}$)でも報告がなされており[60-64]、この ROBiS_2 系物質は、高压下では単斜晶がより安定な結晶構造であることが示唆される。

以上により、母物質 LaOBiS_2 は O^{2-} の一部を F に置換することで、超伝導が発現する。圧力印加によって、 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ は構造相転移を伴ったより高い T_c を持つ超伝導が出現する。

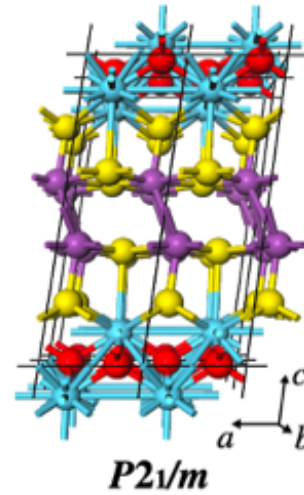


図 2.14: 3.8GPa 以上における $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の結晶構造[28]

2.3.2 EuBiS₂F

前述した様に、ROBiS₂系超伝導体は、O²⁻イオンをFイオンで置換することによってキャリアーがドーピングされ超伝導が発現した。同じ結晶構造を持つSrFBiS₂においてはSr²⁺イオンをR³⁺で置換することによってキャリアーのドーピングが可能となる[65, 66]。このような希土類置換系Sr_{1-x}R_xBiS₂Fでも元素置換により超伝導が発現することが報告されている[66]。以上のようにBiS₂超伝導体は元素置換により超伝導が発現する。しかし、EuBiS₂Fは、元素置換を行わなくても超伝導が発現する。Euは、Eu²⁺とEu³⁺の二つのイオン状態が存在している。Euの価数揺動により、BiS₂層にキャリアーが供給され、超伝導が発現すると考えられている[29]。

EuBiS₂Fは、初めて発見された価数揺動を起こすと報告されたBiS₂系超伝導体であり、圧力及び置換効果の面で研究され[62]、他のEuを含むBiS₂系超伝導体において価数揺動を示すことが報告された[22]。多くの希土類元素は複数の価数を持つため、今後、より多くの価数揺動を起こすBiS₂系超伝導体が発見されることが期待される。以下にEuBiS₂Fの圧力効果について概観する。

表 2.2: EuBiS₂F における格子定数と空間群[29]

Sample	Space group	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)
EuBiS ₂ F	<i>P4/nmm</i>	4.0508	13.5338	222.0759

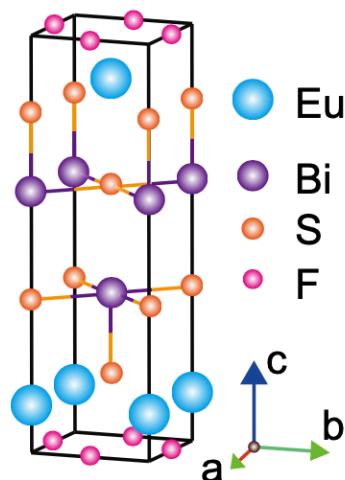


図 2.15: EuBiS₂F の結晶構造[29]

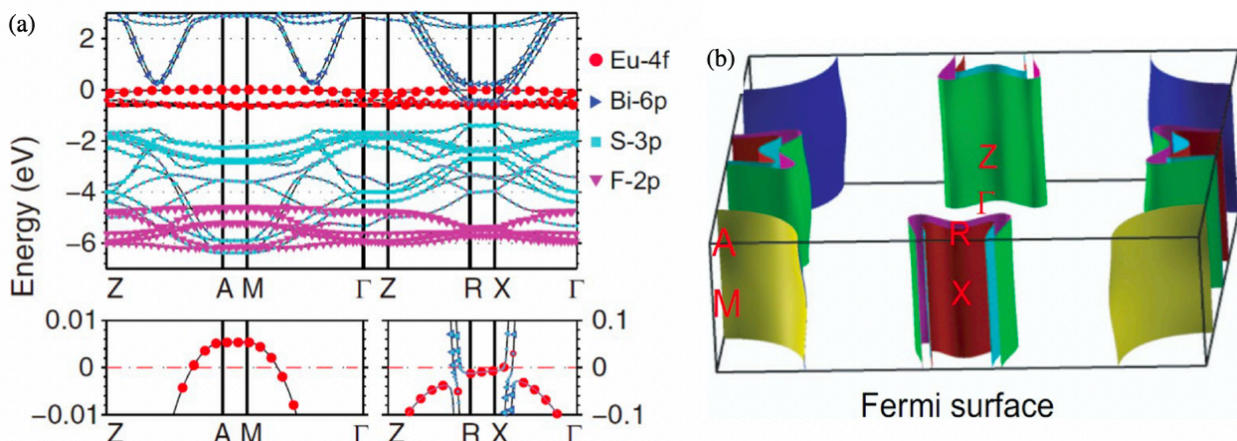


図 2.16: (a)EuBiS₂F のバンド構造[29]

(b): EuBiS₂F のフェルミ面[29]

図 2.15 に EuBiS₂F における結晶構造を示す[29]。EuBiS₂F は正方晶($P4/nmm$)の結晶構造を持ち、その格子定数は $a = 4.0508 \text{ \AA}$, $c = 13.5338 \text{ \AA}$ である (表 2.2)。EuBiS₂F における Eu サイトの Eu イオンは Eu^{2+} と Eu^{3+} の状態が存在し、そのトータル価数は +2.24 であると報告されている[29]。図 2.16(a) に EuBiS₂F のバンド構造を示す[29]。図 2.9 の $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ のバンド構造と比較すると、Eu-4f 軌道が E_F 近傍に存在し、この Eu-4f 軌道が Bi-6p 軌道と S-3p 軌道の混成軌道とクロスしているため、EuF 層から BiS₂ 層へ電子がドーピングされるため、元素置換することなく金属化できることが理解される。図 2.16(b) に EuBiS₂F のフェルミ面を示す[29]。フェルミ面の形状は図 2.11 の $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ のフェルミ面と同様に二次元的である。EuBiS₂F における電気抵抗率の温度依存性の圧力効果を図 2.17 に示す[64]。常圧において、250 K 近傍において電荷密度波(CDW)に起因する電気抵抗率の異常が観測されているが、電気抵抗率の温度依存性の振る舞いは、全体的には金属的な振る舞いを示している。加圧下では圧力上昇とともに CDW に起因する異常は、低温側へシフトし、1.3 GPa 以上では消失している。この CDW は電子格子相互作用によりフェルミ面近傍にギャップが作られているため起きていると考えられている[29, 67]。図 2.18(a), (b) に EuBiS₂F の各圧力下における低温部分を拡大した電気抵抗率の温度依存性および磁化率の温度依存性の圧力効果の結果を示す[62]。全ての圧力下において低温での電気抵抗ゼロ及び反磁性が観測さ

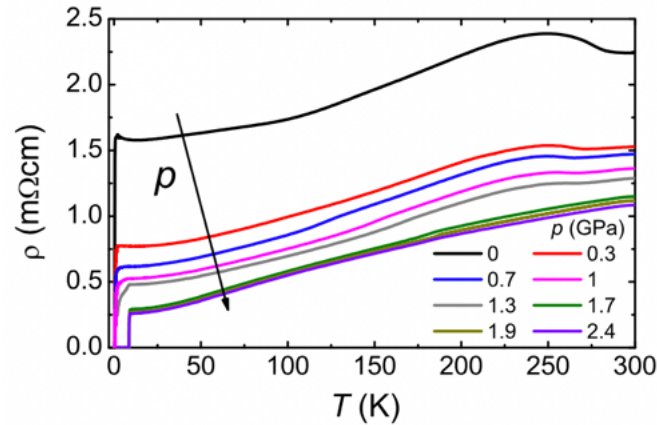


図 2.17: EuBiS₂F における電気抵抗率の温度依存性の圧力効果[64]

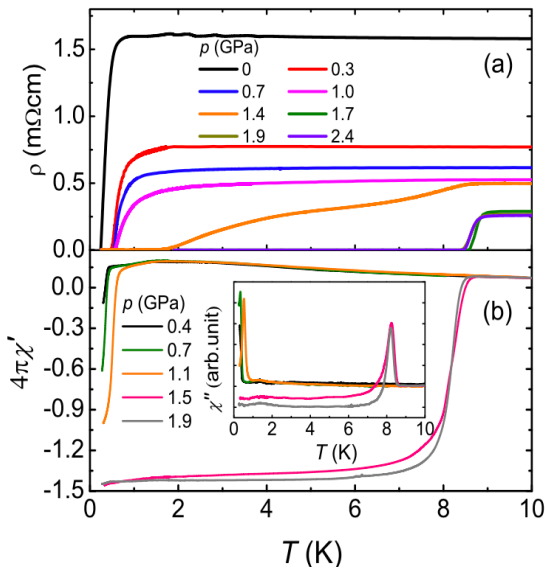


図 2.18(a): 図 2.17 の低温部分の拡大図[64]

(b): EuBiS₂F における磁化率の温度依存性の圧力効果[64]挿入図: 虚数成分χ''[64]

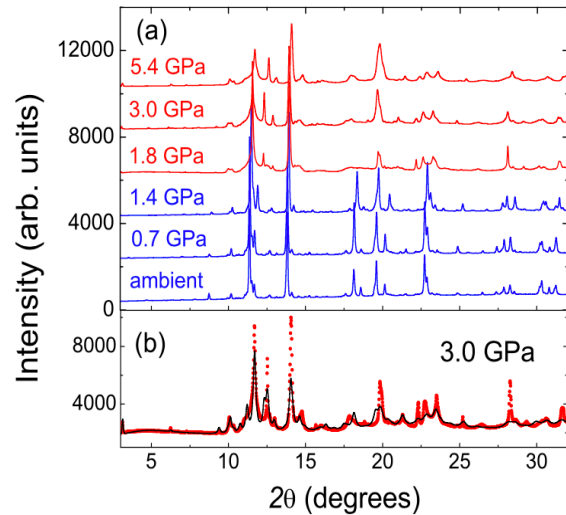


図 2.19(a): EuBiS₂F における各圧力下の XRD パターン[64](b): EuBiS₂F における 3.0 GPa の XRD パターンとフィッティング[64]

れる。常圧において T_c は 0.3 K 程度であるが、1.7 GPa 以上では T_c が 8.6 K 程度まで一次転移的に上昇している。この急激な T_c の上昇の起源を明らかにするため、高圧下 XRD 測定が行われた。図 2.19(a) に得られた EuBiS₂F の室温における各圧力下での XRD パターンを示す[64]。常圧では XRD パターンは正方晶($P4/nmm$)を示す。高圧下では圧力上昇とともにピークが高角側へシフトし、格子が縮んでいることが伺える。また、1.8 GPa 以上では 17° 近傍のピークが消失するとともに、全体の XRD パターンが明らかに 1.4 GPa 以下の低圧側と異なっており、1.8 GPa 以上では、低圧側と結晶構造の変化、すなわち構造相転移が起きている。図 2.19(b) に詳細な EuBiS₂F の室温にお

ける 3.0 GPa の XRD パターンを示す[64]。図 2.19(b)で示されているように $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ で観測された結晶構造(単斜晶($P2_1/m$))と同一の結晶構造であると仮定すると観測値と計算値でよいフィッティングが得られている。

一方、 EuBiS_2F では試料依存性が報告されており、常圧における電気抵抗の温度依存性が前述の報告と異なり、半導体的な振る舞いを示す結果が示されている[68, 69]。図 2.20 (a)に各圧力下における EuBiS_2F の電気抵抗率の温度依存性の圧力効果を示す[68]。常圧においては、前述の試料と同様に CDW を示唆するような電気抵抗率の異常 (T_{hump})が約 240 K において観測され、圧力上昇とともに減少している。高压下では半導体的な振る舞いは消失し、全温度範囲で金属的な振る舞いを示している。図 2.20(b)に EuBiS_2F における電気抵抗率の温度依存性の圧力効果の低温部分の拡大を示す

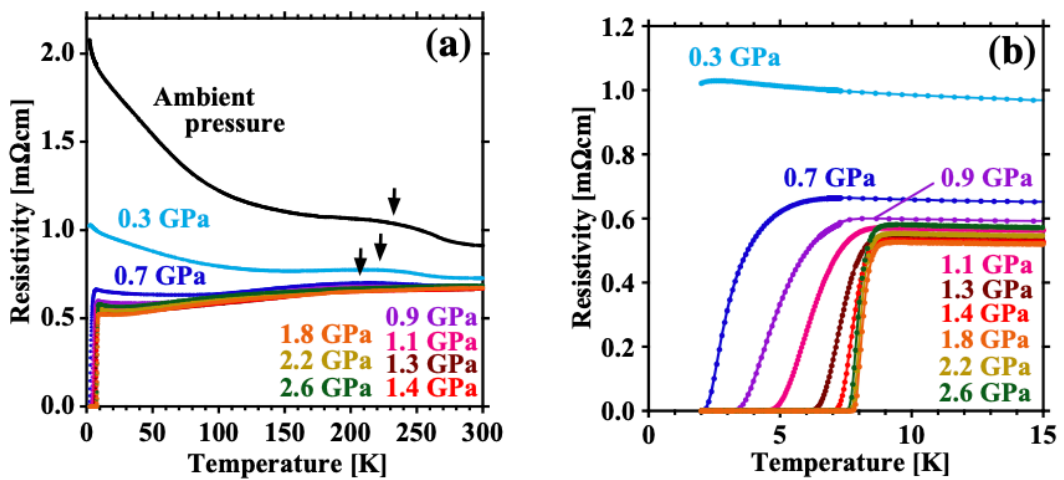


図 2.20(a): EuBiS_2F における電気抵抗率の温度依存性の圧力効果[68]

(b): 図 2.20(a) の低温部分の拡大図[68]

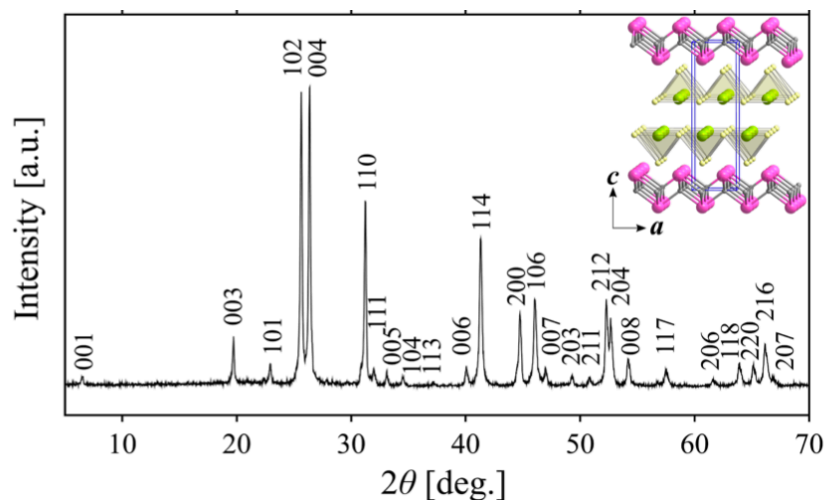


図 2.21: EuBiS_2F における XRD パターン[68]

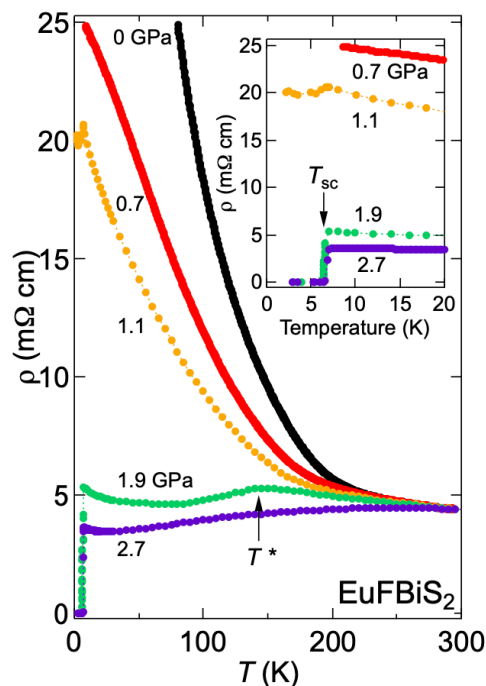


図 2.22: 単結晶 EuBiS_2F における電気抵抗率の温度依存性の圧力効果[69]

挿入図: 図 2.22 の低温部分の拡大[69]

[68]。常圧および 0.3 GPa においては、超伝導を示唆する電気抵抗率の減少は観測されていないが、0.7 GPa において 2.1 K でゼロ抵抗が観測されると、圧力とともに連続的に T_c は上昇し、1.8 GPa では ~ 8 K まで達している。図 2.21 に EuBiS_2F の室温における常圧下 XRD パターンを示す[68]。XRD パターンは、結晶構造は上述の物質との違いは見られず、不純物のピークは観測されていない。2 つのグループにおいて報告された結果の異なる原因として、微妙な Eu の価数や格子欠陥等による違いに由来している可能性が高い。これらの試料依存性を明らかにするため、単結晶育成も行われ、電気抵抗率の温度依存性の圧力効果が報告された[69]。単結晶 EuBiS_2F における電気抵抗率の温度依存性の圧力効果を図 2.22 に示す[69]。常圧における電気抵抗率の温度依存性の振る舞いは絶縁体的な振る舞いであり、多結晶試料と比べると 100 K における電気抵抗率の値は 10 倍以上も大きい。この原因として、Eu の価数が 2 価に近いことが指摘されている[56]。このことから、 EuBiS_2F における試料依存性は Eu の価数の違いによって出現していると考えられる。また、その圧力下での振る舞いは、多結晶試料と同様に、圧力印加とともに、常圧での絶縁体的な振る舞いから 1.9 GPa 以上での金属的な振る舞いに変化し、1.9 GPa 以上では電気抵抗ゼロの超伝導が観測される。

このため EuBiS_2F においては、Eu の価数揺動が超伝導出現に本質的な役割を担っている可能性が高い。 EuBiS_2F によって、元素置換をせずに超伝導が出現することから BiS_2 系超伝導体の研究に新たな可能性が現れた。 EuBiS_2F の知見を元に新たな自己ドープ系 BiS_2 系超伝導体 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ が作製された。

2.4 BiS_2 系超伝導体 II

2.4 BiS_2 系超伝導体 II では研究対象物質である $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ 系について概観することにより、研究対象物質におけるこれまでの研究及び研究課題についてまとめる。

$\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ において出現する超伝導は、 EuBiS_2F の超伝導と同様に Eu の価数揺動によって引き起こされていると考えられている。 T_c は母物質 EuBiS_2F の 0.3 K より上昇し、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ は 1.4 K 以下で超伝導を示した。また圧力効果においても、 T_c は母物質 EuBiS_2F の 8.6 K より上昇し、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ は 9.3 K (2.26 GPa) で超伝導を示す。

以上の結果から、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ も他の BiS_2 系超伝導体と同様に圧力を加えることにより T_c が上昇する。 ROBiS_2 系の圧力効果の結果をふまえると、物理圧力だけでなく化学圧力効果によっても $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の T_c が上昇することが期待できる。

以下は $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の圧力効果及びその置換物質の物性を概観する。

2.4.1 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$

図 2.23 に $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の結晶構造を示す[22]。結晶構造は正方晶($I4/mmm$)であり、その格子定数はそれぞれ $a = 4.0771 \text{ \AA}$, $c = 32.4330 \text{ \AA}$ である (表 2.3)。 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の結晶構造の特徴として、Eu(1)及び Eu(2)の 2つの Eu サイトが存在する。それぞれの Eu サイトは価数が異なり、Eu(1)の価数は+2 であるが Eu(2)の価数は+2.64 である[22]。Eu(2) サイトから BiS_2 層にキャリアがドープされることによって超伝導が発現する。したがって、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の超伝導は EuBiS_2F と同様に Eu の価数揺動によって引き起こされていると考えられている[22]。キャリアドープにおいて重要な Eu(2)サイトの Eu 価数は、 EuBiS_2F における Eu 価数より大きいため、より高い T_c が出現することが期待できる。 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ のバンド構造およびフェルミ面の形状はまだ報告されていないが、

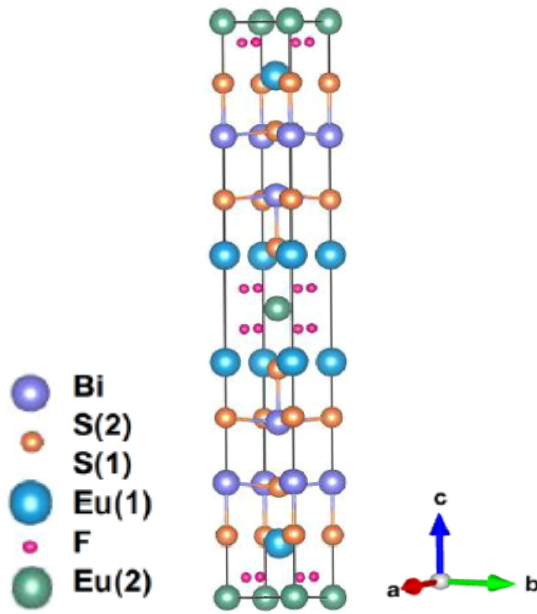


図 2.23: $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の結晶構造[22]

表 2.3: $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ におけるにおける格子定数と空間群[22]

Sample	Space group	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$	$I4/mmm$	4.0771	32.4330	539.1255

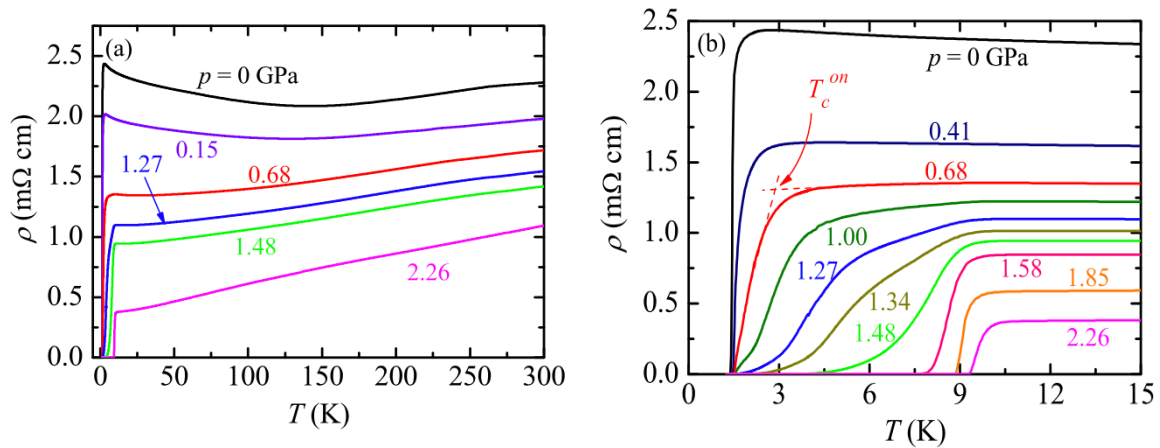


図 2.24(a): $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における電気抵抗率の温度依存性の圧力効果[70]

(b): 図 2.24(a)の低温部分の拡大図[70]

$\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の超伝導は EuBiS_2F と同様に Eu の価数揺動によって引き起こされており、かつ EuBiS_2F と同じ BiS_2 系超伝導体である。したがって、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ のバンド構造およびフェルミ面の形状は、 EuBiS_2F と類似していると考えられる。図 2.24(a)、(b)に $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における電気抵抗率の温度依存性の圧力効果及び低温部分の拡大を示す

[70]。常圧において、金属的な振る舞いを示しているが 100 K 以下において電気抵抗率の上昇が観測される。この原因は不純物（おそらく S）によるアンダーソン局在であると推測されている[22, 70]。常圧において、 T_c は 1.4 K であり、1.00 GPa までの圧力下においては、ゼロ抵抗の温度はほとんど変化しない。しかし、1.27 GPa において、 T_c が一次転移的に上昇し、2.26 GPa において 9.33 K まで達する。この一次転移的な T_c の上昇は $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ 及び EuBiS_2F と同様に[29, 64]、構造相転移によるものと推測されている[70]。図 2.25(a) $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の磁化率の温度依存性の圧力効果を示し[70]、挿入図は図 2.25(a)の低温部分の拡大である[70]。常圧では反強磁性秩序(T_N)が 2.2 K で観測されるが、母物質 EuBiS_2F は反強磁性秩序を示さない。この原因は $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における Eu サイトの比は $\text{Eu}(1) : \text{Eu}(2) = 2 : 1$ であるため、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ におけるトータルの Eu 価数は +2.21 程度であり、母物質 EuBiS_2F におけるトータルの Eu 価数は +2.24 と比較して、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ では磁性をもつ Eu^{2+} の割合がわずかに増加したため、磁性相が出現した可能性が考えられる。より低温下においては、超伝導の反磁性が 1.4 K において観測された。この温度を T_{c1}^x と定義する。圧力印加によって T_{c1}^x はわずかに上昇するが T_N はほとんど変化しない。1.14 GPa において T_N は消失し、新たな T_c である T_{c2}^x が出現する。図 2.25(b)に $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の磁化率の温度依存性の圧力効果の低温部分の拡大を示す[70]。 T_{c2}^x が観測された圧力以上においても、 T_{c1}^x が観測される。 T_{c1}^x は圧力を加えても、例えば 1.58 GPa において、 T_{c1}^x は 1.5 K 程度であるため、変化がほとんどない。一方、 T_{c2}^x は圧力を加えていくと、電気抵抗測定によって得られた T_c と同様に上昇していく。図 2.26 に $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の温度圧力相図を示す[70]。 T_{c1}^x が示した超伝導

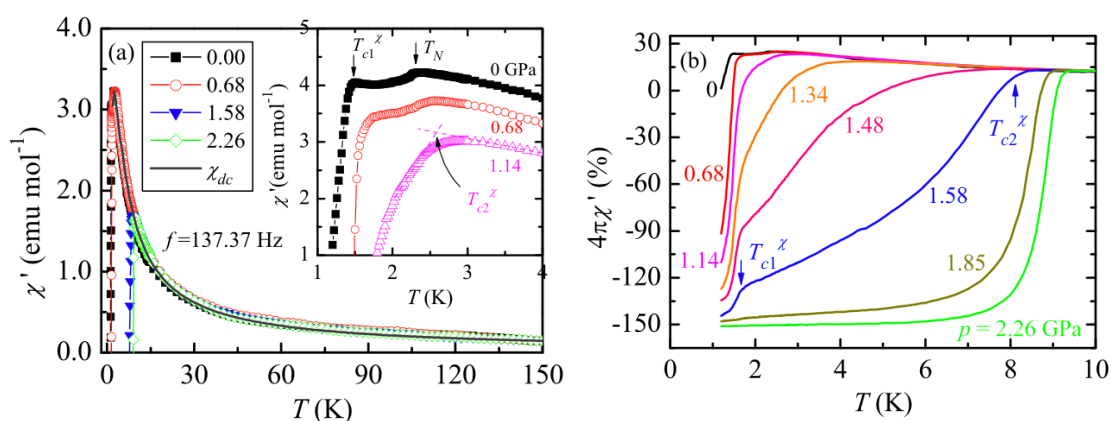


図 2.25(a): 多結晶 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における各圧力下の磁化率の温度依存性[70]

挿入図: 図 2.25(a)の低温部分の拡大[70]

(b): 多結晶 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における各圧力下の反磁性体積分率の温度依存性[70]

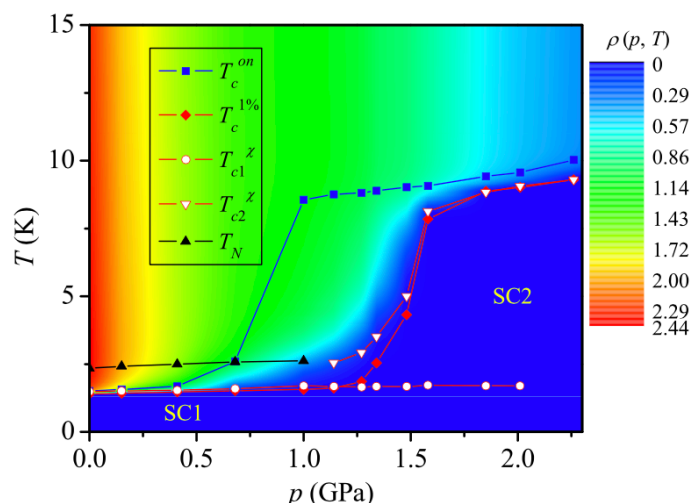


図 2.26: $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における圧力相図[70]

相を SC1、 T_{c2}^x が示した超伝導相を SC2 と定義しており、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ は 2 つの超伝導相を持っている[70]。また図 2.26 より、もし $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ において構造相転移が存在するならば、低温においては 1.3 GPa 近傍に存在する可能性が高い。

図 2.26 の温度圧力相図より $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ はより高圧下では新しい結晶構造で出現したと推測されている T_c がさらに上昇している可能性があり今後の研究がまたれている。また、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の T_c が一次転移的に上昇したため、構造相転移が起きた可能性が高いが、どの結晶構造に相転移したのか不明である。そのため、構造相転移が本当に存在するのかも含めて今後の研究課題である。

2018 年、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の単結晶試料の育成が成功したことが報告された[71- 73]。図 2.27 に $H \parallel [100]$ 、 $[110]$ 、 $[001]$ での単結晶 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の磁化率の温度依存性を示す[71]。高温部分では逆帯磁率は 3 軸共に温度とともに直線的に上昇し、キュリーワイス則に従う振る舞いを示している。挿入図は、低温部分の磁化率の温度依存性である[71]。多結晶 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ と同様に T_N に起因した異常が 2.3 K で観測される。Eu において Eu^{2+} は磁性を持つが、 Eu^{3+} は非磁性である。したがって、キュリーワイス則から求めることができる。キュリーワイス則は $\chi = \chi_0 + C / (T - \theta_p)$ で表され、 χ は磁化率、 χ_0 は温度に依存しない磁化率、 C はキュリー定数、 T は温度、 θ_p はキュリー温度である。逆帯磁率の温度依存性のグラフからキュリー定数、キュリー温度を求めることができる。 $H \parallel [100]$ での単結晶 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ のキュリー定数、キュリー温度はそれぞれ 6.91 emu/mol K、-9.5 K である。有効磁気モーメントは $\mu_{\text{eff}} = (3k_B C / N)^{1/2}$ と求められ、 k_B はボルツマン定数、 N はアボガドロ定数である。磁化測定により得られたデータを代入すると、 $H \parallel [100]$ 、 $[110]$ 、 $[001]$ の平均有効磁気モーメントは $7.44\mu_B$ となる。

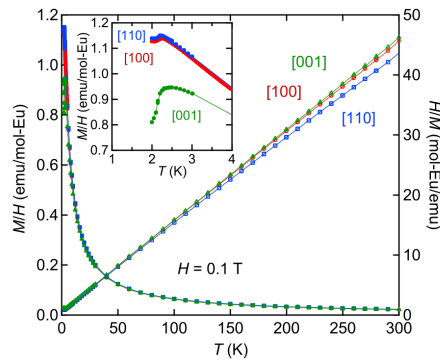


図 2.27: 単結晶 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における磁化率の温度依存性[71]

挿入図: 図 2.27 の低温部分拡大[71]

Eu^{2+} の有効磁気モーメントは $7.94\mu_B$ であるため単結晶 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ におけるトータルの Eu 価数は +2.13 である。同様の手法により得られたそのため、多結晶 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ におけるトータルの Eu 価数は +2.167(1) であるため、両者はほぼ同様の状態であり、単結晶 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ においても、Eu(2) は混合価数状態である。しかし、電気抵抗率の温度依存性の振る舞いは多結晶試料の金属的な振る舞いと異なり単結晶 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の振る舞いは半導体的である[73]。この原因はまだ未解明であり、今後の報告が待たれる。

このような背景のもと本研究は $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ に注目した。 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ は正方晶 ($I4/mmm$) の結晶構造を持つ[22]。この結晶構造は BiS_2 系超伝導体の中では $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ 、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ 系しか存在しない。また $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ は母物質 EuBiS_2F の結晶構造と比較すると、Eu を 2 サイトに増やした BiS_2 系超伝導体において特異な結晶構造を持っている。したがって、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ を研究することで新たな BiS_2 系超伝導体の知見が得られることが期待できる。例えば、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の置換物質に関しては ROBiS_2 系の化学圧力効果と T_c の関係[56, 57] と異なる結果を示している結果も存在する[74]。以下に $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の置換物質 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x\text{F}_4$ 及び $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ について概観する。

2.4.2. $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x\text{F}_4$

第16族元素であるSとSeは、周期表において上下の関係にあるため、SとSeで置換すると価数には影響を与えないが、SイオンとSeイオンのイオン半径の差異による化学圧力が制御できる。この効果により、 ROBiS_2 系においては、Seの置換により T_c が上昇することが報告されている[75-77]。 ROBiS_2 系の超伝導を従来型超伝導と仮定すると、 T_c に比例するデバイ振動は質量が重いほど小さいため、Sより質量の重いSeに置換した結果 T_c が上昇することは奇妙なことである。そのため、現在ではSeに置換したことによって格子定数が変化したことによる化学圧力効果によって T_c が上昇したとされている。 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ のSe置換物質である $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x\text{F}_4$ も同様に T_c が上昇すると考えられる。

図2.28に $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x\text{F}_4$ における格子定数を示す[78]。図2.28に示されているようにSをSeに置換すると、 a 、 c 軸ともに増長するため置換効果は、負の化学圧力効果として表れている[78]。一方、 c/a の値は減少している。これは、 a 軸の方が c 軸より $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の格子定数を基準としたときの変化の割合が増長していることを示している。図2.29に $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x\text{F}_4$ におけるXRDパターンを示す[78]。 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ においては、不純物 $\text{EuF}_{2.44}$ のピークが(0010)のピーク近傍で僅かに観測され、Seの置換量が増加するほど、 $\text{EuF}_{2.44}$ のピーク強度が強くなり、新規の不純物として不純物 Bi_4Se_3 のピ

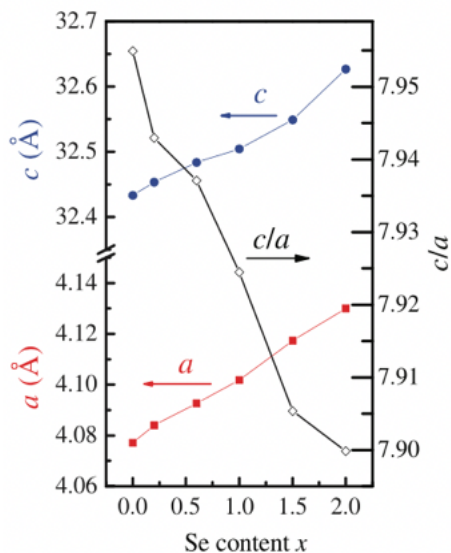


図 2.28: $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ における格子定数の変化[78]

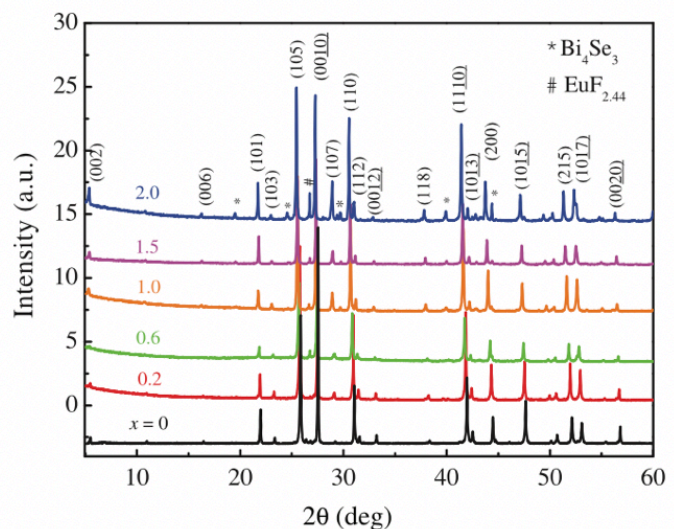


図 2.29: $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ における XRD パターン[78]

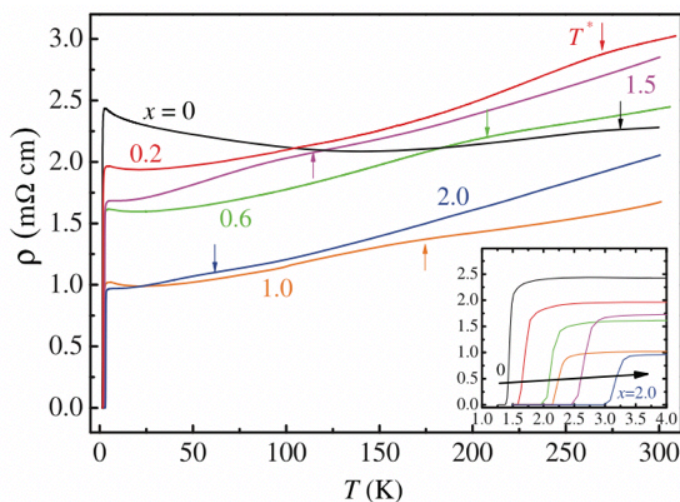


図 2.30: $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x\text{F}_4$ における電気抵抗率の温度依存性[78]

挿入図: 図 2.30 の低温部分拡大[78]

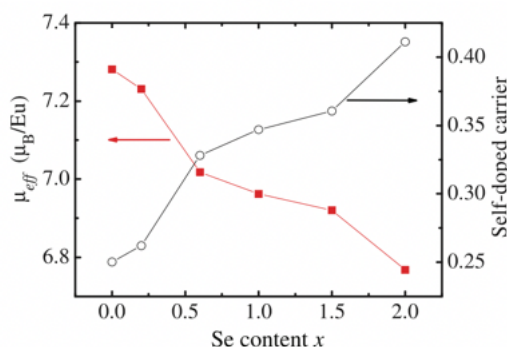


図 2.31: $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x\text{F}_4$ における有効磁気モーメントおよび電子ドーパ量の Se 置換量依存性[78]

ークが出現する。構造相転移を示唆するようなメインピークの大きな変化は存在しない。図 2.30 に $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x\text{F}_4$ における電気抵抗率の温度依存性を示す[78]。電気抵抗率の温度依存性は金属的であるが、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ においては、不純物効果による電気抵抗率の上昇が観測される[22, 70]。また、CDW に起因する電気抵抗率の異常(T^*)が観測されている。挿入図は図 2.30 の低温部分の拡大図である[78]。Se の置換量が増加するほど、負の化学圧力効果により T_c が上昇し $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ においては ~ 3 K を示している。 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}\text{F}_4$ における磁化率測定から $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}\text{F}_4$ における有効磁気モーメントを求めると、有効磁気モーメントは $6.92\mu_B$ である。一方、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における有効磁気モーメントは $7.28\mu_B$ である。したがって、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}\text{F}_4$ は $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ と比較して Eu^{3+} が増加し (図 2.31)、 BiS_2 層へのキャリアドーパ量が増加し T_c が上昇す

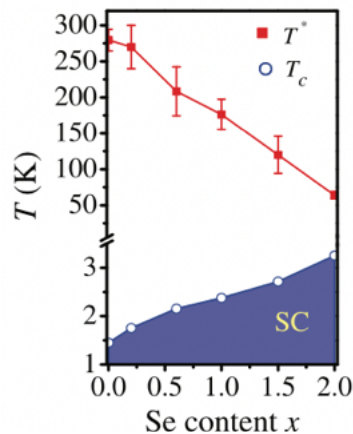


図 2.32: $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x\text{F}_4$ における温度圧力相図[78]

る。図 2.32 に $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x\text{F}_4$ における温度圧力相図を示す[78]。S を Se に置換したことによって T_c は x の増加とともに単調に上昇している。 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ においては、高圧下で構造相転移することによって T_c が上昇することが示唆されたが、逆の効果である負の化学圧力では BiS_2 層へのキャリアドーパ量が増加することによって T_c が上昇する。 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x\text{F}_4$ の研究によって、電子ドーパ量の起源である Eu イオンの価数がより重要であることが判明した。この結果をふまえて、 $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ が作製された[74]。Eu 元素としては Eu^{2+} と Eu^{3+} の二つのイオン状態が存在しており、Sr 元素としては Sr^{2+} のみが存在しているため、Eu の一部を Sr に置換することにより、Eu イオンによる電子ドーパ量を変化させることおよび、Eu イオンと Sr イオンのイオン半径の差異による化学圧力効果が期待できる[74]。次項では Eu を Sr に置換した $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の結果について概観する。

2.4.3 $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$

EuBiS_2F 及び $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の研究報告により、Eu を含む BiS_2 系超伝導体においては、Eu の価数が超伝導に影響を与える。前項で概観したように、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の S を Se 置換することは、負の化学圧力によって BiS_2 層へのキャリアドーパ量が増加する。一方、Eu 元素としては Eu^{2+} と Eu^{3+} の二つのイオン状態が存在しているため、2 価もしくは 3 価の価数を持つ元素で置換することにより、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の Eu の価数に影響を与えることが期待できる。Sr 元素としては Sr^{2+} のみが存在しているため、Eu の一部を Sr に置換することにより、Eu イオンの価数に影響を与え、 BiS_2 層へのキャリアドーパ

量を変化させること及び、Eu イオンと Sr イオンのイオン半径の差異による化学圧力効果が期待できる[74]。

図 2.33 に $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における格子定数を示す[74]。図 2.33 に示されているように Sr に置換するほど、 a 軸は減少し、 c 軸は増長している。このことから、Sr 置換は面内の減少と面間の増長を促している。 $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における a 、 b 軸は減少したため、 a 軸、 b 軸方向に正の化学圧力効果があると考えられる[74]。図 2.34 に

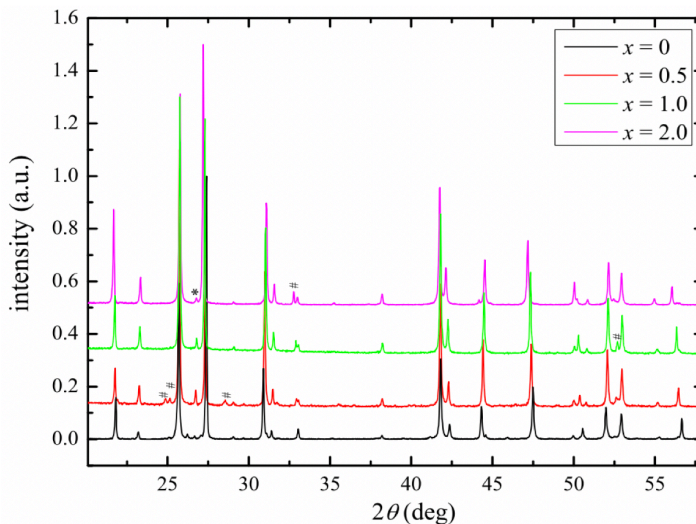
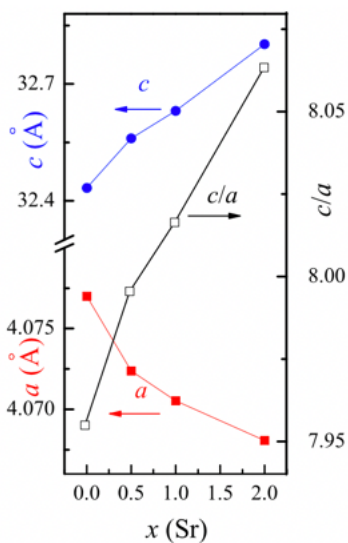


図 2.33: $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における格子定数の変化[74]

図 2.34: $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における XRD パターン[74]

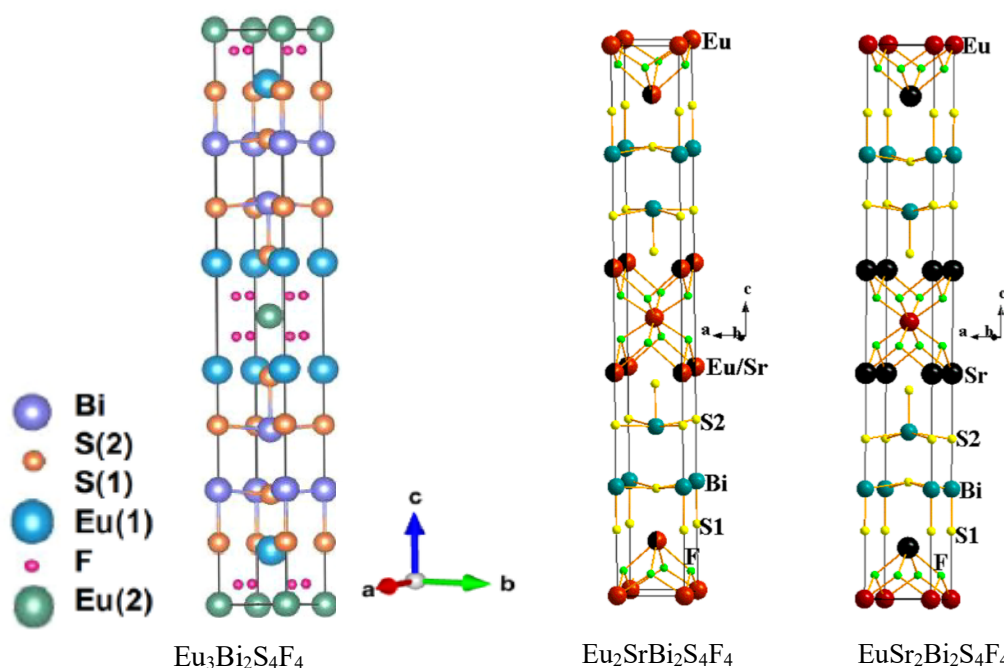


図 2.35: $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ 、 $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ および $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の結晶構造[22, 79]

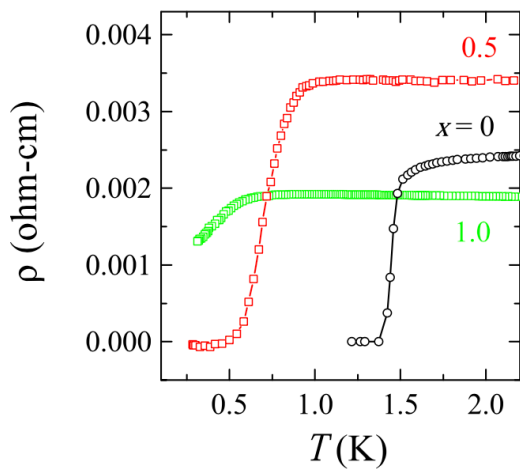


図 2.36: $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における電気抵抗率の温度依存性 [74]

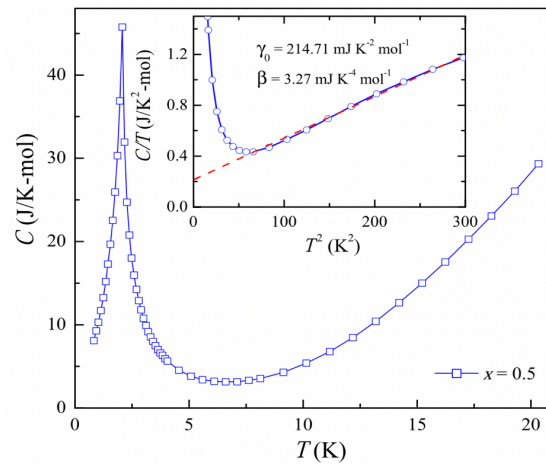


図 2.37: $\text{Eu}_{2.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における比熱の温度依存性 [74]

挿入図: $\text{Eu}_{2.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における C/T の T^2 依存性 [74]

$\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における XRD パターンを示す[74]。Eu を Sr に置換したことで、不純物 $*(\text{Bi}_2\text{S}_3)$ 及び $\#(\text{EuF}_{2.44})$ が観測される。正の化学圧力効果は物理圧力と同様の効果があるが、構造相転移を示唆するようなメインピークの大きな変化は存在しない。図 2.35 に $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ 、 $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ 及び $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の結晶構造を示す[22, 79]。 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における Eu の一部を Sr に置換すると、Sr は Sr^{2+} のみが存在しているため、価数が +2.64 である Eu(2) よりも、 Eu^{2+} のみ存在している Eu(1) に置換される。超伝導の出現にとって重要な Eu(2) の価数はほとんど変化しないと考えられる。図 2.36 に $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における電気抵抗の温度依存性の低温部分の拡大を示す[74]。Sr の置換量が増加するほど、 T_c が減少する傾向があり、 T_c が 1.4 K ($x=0$) から ~0.45 K ($x=0.5$) まで減少する。正の化学圧力効果は物理圧力と同等の効果があるため、この結果は奇妙なことである。図 2.37 に $\text{Eu}_{2.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における比熱の温度依存性を示す[74]。母物質 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ と同様に低温に反強磁性転移が観測される。挿入図は $\text{Eu}_{2.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における C/T の T^2 依存性である[74]。 C/T から見積もられる γ の値は $214.71 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ であり、この値は母物質 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の γ の値 ($159 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$) と比較すると増大している[22]。 γ の値が上昇しているため、電子相関が増加し、Eu の 4f 電子と伝導電子の間に近藤効果が引き起こされたため T_c が減少している可能性がある[74]。図 2.38(a) に $\text{Eu}_{2.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における磁化率の温度依存性を示し[74]、挿入図は $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における磁化率の温度依存性の低温部分拡大である[74]。磁性を持つ Eu^{2+} が非磁性 Sr^{2+} に置換されたため、

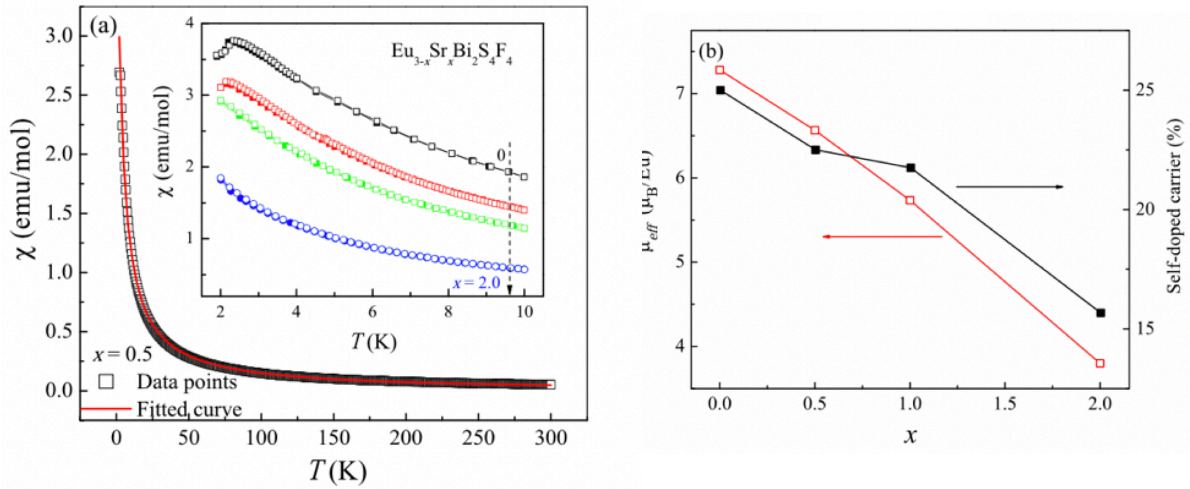


図 2.38(a): $\text{Eu}_{2.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における磁化率の温度依存性[74]
 挿入図: $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における磁化率の温度依存性の低温部分拡大[74]
 (b): $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における有効磁気モーメントおよび電子ドーパ量の Sr 置換量依存性[74]

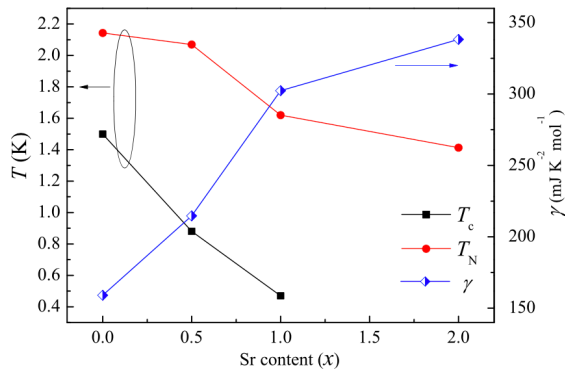


図 2.39: $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における T_c 、 T_N 、 γ の温度 Sr 置換量相図[74]

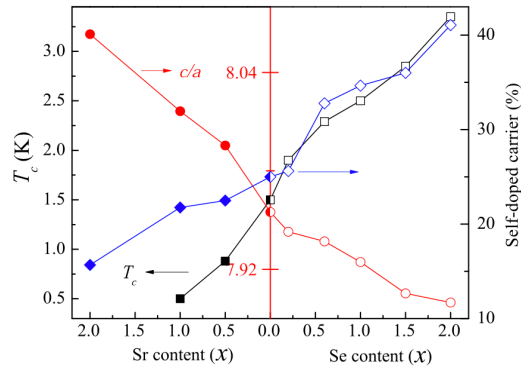


図 2.40: $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ および $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x\text{F}_4$ における温度置換量相図[74]

$\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ において観測された $T_N = 2.3 \text{ K}$ は Sr の置換量が増加するほど、 T_N は減少している。Sr のドーパ量が增大すると磁化率の値は減少している。この磁化率からキュリー定数及び有効磁気モーメントを求め、図 2.38 (b) に $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における有効磁気モーメントおよび電子ドーパ量の Sr 置換量依存性を示す[74]。 Eu^{2+} が Sr^{2+} に置換されたため、 Eu^{2+} の量が減少しており、結果として有効磁気モーメントの値が減少している。 $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における Eu の有効磁気モーメントが減少に起因して、 BiS_2 層への電子ドーパ量は増加すると考えられる。しかし、Eu(1)だけでなく Eu(2)にも置換さ

れたため、 $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ におけるEuの価数から見積もられた BiS_2 層への電子ドーピング量も減少している。これらの物性測定によって得られた物性を、図2.39に $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における T_c 、 T_N 、 γ の温度Sr置換量相図を示す[74]。Srを置換するほど γ の値が増大する。 γ の値が増大したため、電子相関が強くなり超伝導が抑圧されている。図2.40に $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ および $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x\text{F}_4$ における温度置換量相図を示す[74]。 c/a の値が減少するほど、電子ドーピング量が増加し、 T_c が上昇する傾向が示されている。 c/a の値は BiS_2 系超伝導体における超伝導に関係がある原子間距離を示す手がかりかもしれない。格子定数と T_c は密接な関係がある可能性があり、 $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における圧力効果の研究は興味深い。

図2.41(a)、(b)に $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ 、 $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における電気抵抗率の温度依存性の圧力効果をそれぞれ示す[39]。圧力印加によって電気抵抗率の増大が抑制され、金属的な振る舞いに近づく。挿入図は図2.41(a)、(b)の低温部分の拡大である[39]。 $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ において、2.37 GPa、2.92 GPaでゼロ抵抗を示す。同様に $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ において、2.37 GPa、2.92 GPaで超伝導のonsetを示し、2.92 GPaにおいてゼロ抵抗も観測される。なお、 $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ にも母物質である EuBiS_2F と同様に試料依存性を示唆する報告もある[80-83]。図2.42に半導体的な振る舞いを示した $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における電気抵抗の温度依存性を示す[79]。常圧においてこの試料は、室温から150 Kまでの温度範囲においては図2.41で観測されたような金属的な振る舞いが観測できない。2 Kにおける

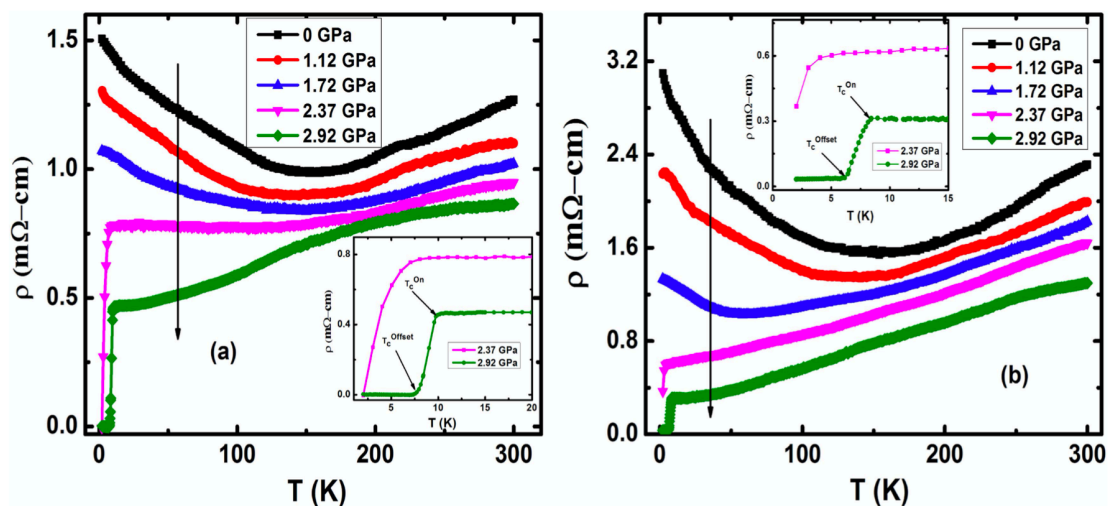


図 2.41 (a): $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における電気抵抗率の温度依存性の圧力効果[39]

挿入図: 図 2.41(a)の低温部分拡大[39]

(b): $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における電気抵抗率の温度依存性の圧力効果[39]

挿入図: 図 2.41(b)の低温部分拡大[39]

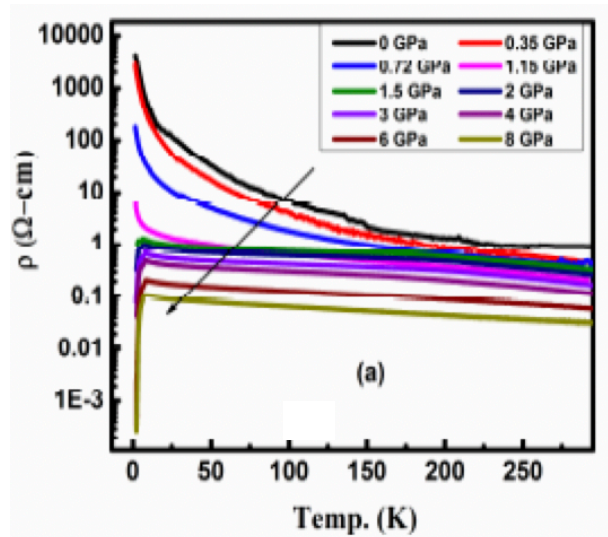


図 2.42: $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における電気抵抗率の温度依存性の圧力効果[80]

電気抵抗率の値は $\sim 10000 \text{ } \Omega \text{ cm}$ と非常に大きく先行研究の電気抵抗率の値と異なる [39, 74]。これは EuBiS_2F における試料依存性と同様のものであるため、Eu の価数揺動の違いによって出現している可能性がある。

以上により、Eu を Sr に置換したことによって、物理圧力と同様の効果がある a 、 b 軸方向に正の化学圧力効果が得られた。 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における物理圧力効果では T_c が 1.4 K から $\sim 9\text{K}$ まで一次転移的に上昇するが、 a 、 b 軸方向に正の化学圧力効果が得られた $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ では T_c が 1.4 K ($x = 0$) から $x = 2$ において超伝導が消失する。これは比熱測定により、 γ の値が増大したため、電子相関が強くなり超伝導が抑圧されていると考えられている。 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ に存在する磁性相は Sr の置換量が増加するほど抑制されている。同様の層状化合物である銅酸化物超伝導体及び鉄系超伝導体の超伝導は磁性相が抑制される置換量において、高い T_c が出現する傾向がある。このことから、 BiS_2 層への電子ドーピングを増大させることによって高い T_c が出現する可能性がある。

$\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における S を Se に置換したことによって、 BiS_2 層への電子ドーピングを増大させることが可能であるので、Eu を Sr に、S を Se に置換した $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ は高い T_c が出現するかもしれない。

2.4.4 $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$)

図 2.43(a)、(b)に $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x\text{F}_4$ の電気抵抗率の温度依存性及びその低温部分の拡大を示す[84]。Se をドーピングすることによって電気抵抗率の温度依存性が金属的になり、CDW に起因すると考えられる電気抵抗率の異常は Se の置換量増やすほど低温へ移動し、 $x = 1.5$ において CDW に起因すると考えられる電気抵抗率の異常は消失する。 $x = 1.5, 2$ である $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}\text{F}_4$ 、 $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ において、常伝導状態の電気抵抗率の 90%を示した $T_c^{90\%}$ が 2.6 K、2.8 K でそれぞれ観測され、 $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ においてはゼロ抵抗も観測される[84]。図 2.44 に $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x\text{F}_4$ の電気抵抗率の温度依存性をそれぞれ示す[84]。Se をドーピングすることによって電気抵抗率の温度依存性が金属的になり、 $x = 1.5$ 以上においては電気抵抗率の上昇は 2 K まで観測されていないが、電気抵抗率の温度依存性の振る舞いは完全に金属である。 $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ において、250

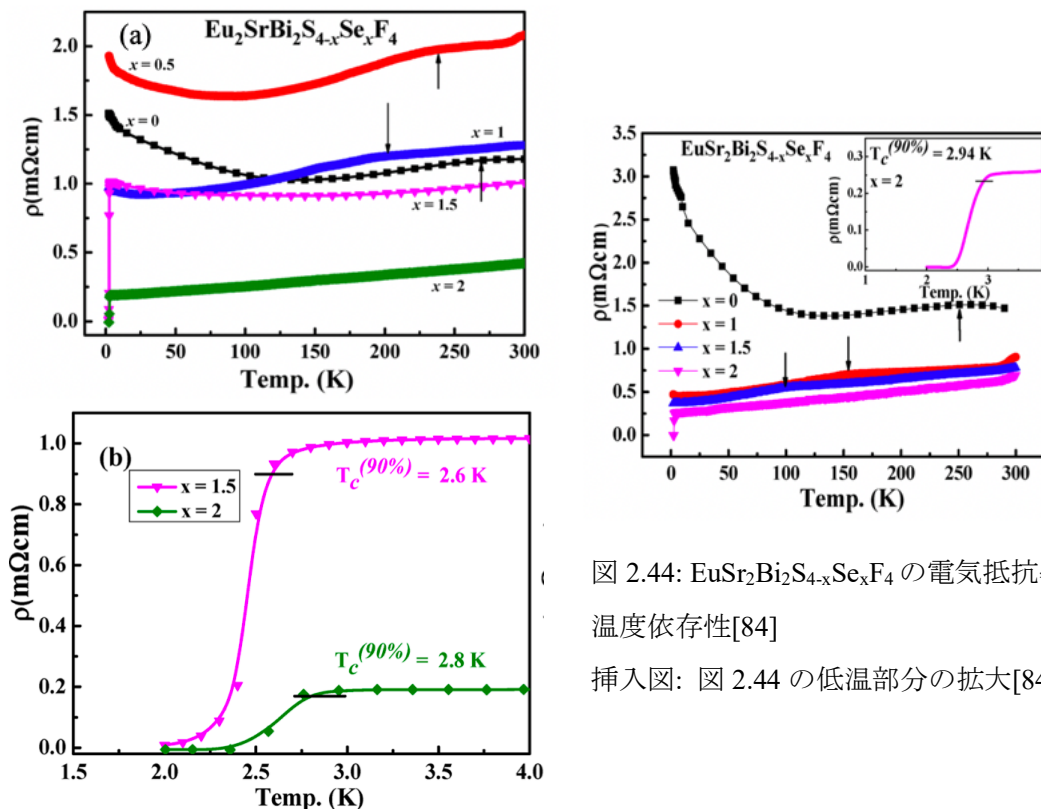


図 2.44: $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x\text{F}_4$ の電気抵抗率の温度依存性[84]

挿入図: 図 2.44 の低温部分の拡大[84]

図 2.43(a): $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x\text{F}_4$ の電気抵抗率の温度依存性[84]

(b): 図 2.43(a)の低温部分の拡大[84]

K 近傍で観測される CDW 由来の異常は Se を置換することにより低温側へ移動し、 $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ においては観測されていない。また、 $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ において $T_c^{90\%}$ が 2.94 K で観測される。常圧における電気抵抗率の温度依存性の振る舞いより、 $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x\text{F}_4$ ($x = 1.5, 2$)、 $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x\text{F}_4$ ($x = 1.5, 2$) は超伝導または電気抵抗率の温度依存性の振る舞いが完全に金属的になり、圧力によって T_c の上昇が期待できる。常圧での T_c は母物質 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ より高いものが多く、高圧下において、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ より高い T_c が出現するかもしれない。

図 2.45(a)、(b) に $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x\text{F}_4$ ($x = 1.5, 2$) の電気抵抗率の温度依存性の圧力効果を示す[85]。 $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}\text{F}_4$ 、 $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ ともに圧力によって電気抵抗率の値は減少する。 $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}\text{F}_4$ の低温部分において観測された電気抵抗率の上昇は圧力によって抑制されている。図 2.45(c)、(d) に $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x\text{F}_4$ ($x = 1.5, 2$) の電気抵抗率の温度依存性の圧力効果の低温部分の拡大を示す[85]。 $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}\text{F}_4$ において、常圧にお

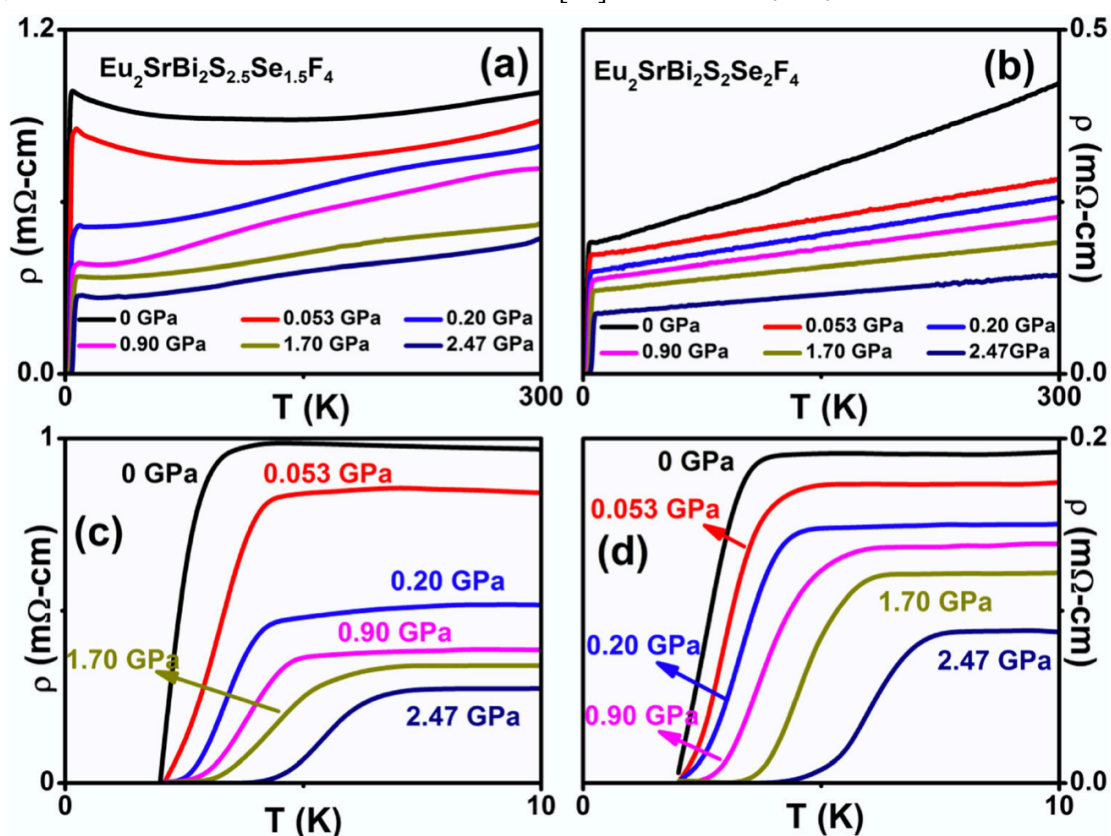


図 2.45(a): $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}\text{F}_4$ における電気抵抗率の温度依存性の圧力効果[85]

(b): $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ における電気抵抗率の温度依存性の圧力効果[85]

(c): 図 2.45(a)の低温部分拡大[85]

(d): 図 2.45(b)の低温部分拡大[85]

いて T_c が 2.6 K で観測されるが圧力によって温度が上昇する。Eu₂SrBi₂S₂Se₂F₄ において、常圧において先行研究においてゼロ抵抗が観測されているが[84]、この試料では観測されていない。圧力によって T_c が上昇している。しかし、Eu₂SrBi₂S_{4-x}Se_xF₄ において母物質 Eu₃Bi₂S₄F₄ において観測される一次転移的な T_c の上昇が観測されないため、急激な T_c の上昇が観測される圧力は、より高压側が移動している可能性がある。図 2.46(a)、(b) に EuSr₂Bi₂S_{4-x}Se_xF₄ (x = 1.5, 2) の電気抵抗率の温度依存性の圧力効果を示す[85]。電気抵抗率の温度依存性の振る舞いは全て金属的であり、加圧によって電気抵抗率の値が減少している。図 2.46(c)、(d) に EuSr₂Bi₂S_{4-x}Se_xF₄ (x = 1.5, 2) の電気抵抗率の温度依存性の圧力効果の低温部分の拡大を示す[85]。EuSr₂Bi₂S_{2.5}Se_{1.5}F₄ において、常圧において超伝導を示唆する電気抵抗率の異常は観測されないが、0.12 GPa において T_c が観測され、0.5 GPa においてはゼロ抵抗も観測される。加圧により T_c は上昇していき 3.0 GPa において 5 K まで達する。EuSr₂Bi₂S₂Se₂F₄ において、常圧においては T_c が 2.5 K であるが。圧力を加えることにより T_c は、上昇しつづけ 3.0 GPa において 5 K まで

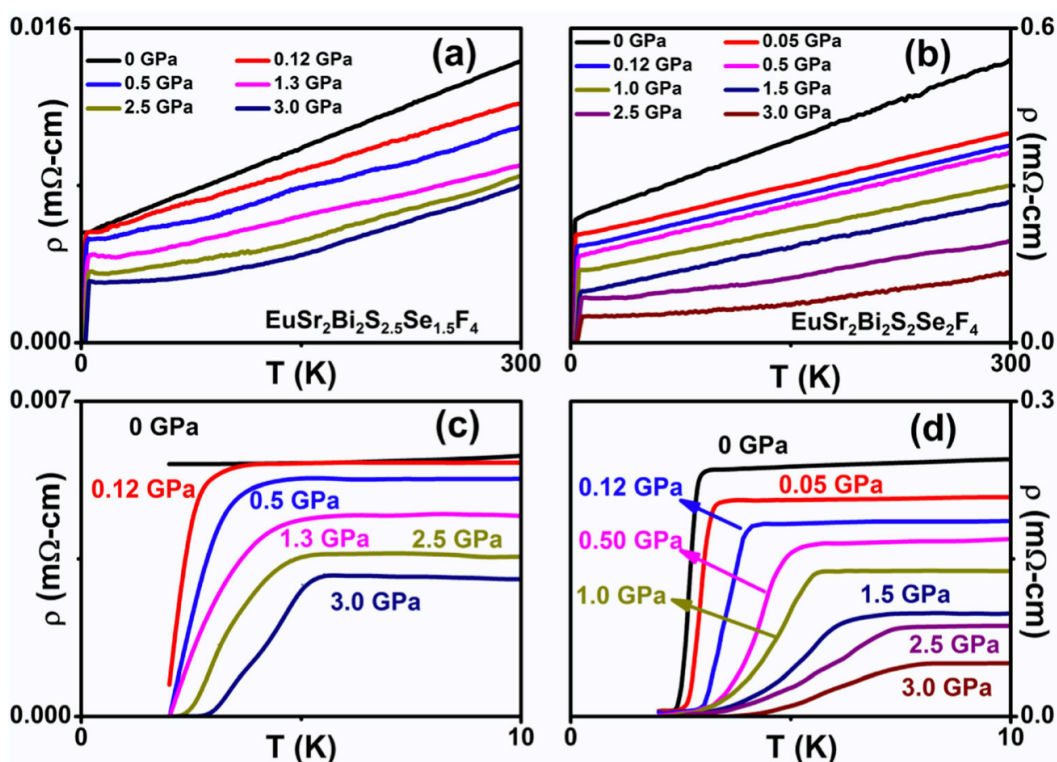


図 2.46(a): EuSr₂Bi₂S_{2.5}Se_{1.5}F₄ における電気抵抗率の温度依存性の圧力効果[85]

(b): EuSr₂Bi₂S₂Se₂F₄ における電気抵抗率の温度依存性の圧力効果[85]

(c): 図 2.46(a)の低温部分拡大[85]

(d): 図 2.46(b)の低温部分拡大[85]

で達する。EuSr₂Bi₂S_{4-x}Se_xF₄においても母物質 Eu₃Bi₂S₄F₄において観測された一次転移的な T_c の上昇が観測されていないため、より高压に T_c が一次転移的に上昇する圧力が存在する可能性がある。したがって、Eu₂SrBi₂S_{4-x}Se_xF₄、EuSr₂Bi₂S_{4-x}Se_xF₄ とともに 3 GPa 以上の高压下において、一次転移的な T_c の上昇が存在する可能性が高く、Eu₂SrBi₂S_{4-x}Se_xF₄、EuSr₂Bi₂S_{4-x}Se_xF₄ における高压物性は興味深い。

以上により研究対象物質 Eu_{3-x}Sr_xBi₂S_{4-y}Se_yF₄ は常圧下によってほとんどの試料が超伝導を示し、圧力印加により T_c が上昇する。同様に、置換効果によって格子定数を変化させることでも T_c が上昇する。一方、問題点として、Eu₃Bi₂S₄F₄ においては一次転移的な T_c の上昇の原因について構造相転移であると推測されているが、高压下 XRD 測定が行われていないため、どの結晶構造へ構造相転移したのか不明のままであり、他の Eu_{3-x}Sr_xBi₂S_{4-y}Se_yF₄ は圧力印加によって T_c が上昇したが構造相転移を示唆するような T_c の一次転移的な上昇が観測されていない。このことから、より高压に T_c の一次転移的な上昇が存在している可能性がある。したがって、Eu₂SrBi₂S_{4-y}Se_yF₄ および EuSr₂Bi₂S_{4-y}Se_yF₄ においてより高压下の物性測定を行うことで、Eu₃Bi₂S₄F₄ のような ~9 K の T_c が出現することが期待できる。

2.5 研究目的

以上を踏まえて、本研究では層状化合物 BiS₂ 系超伝導体 Eu_{3-x}Sr_xBi₂S_{4-y}Se_yF₄ に着目した。その圧力効果の研究を計画した。

Eu₃Bi₂S₄F₄ における T_c は、圧力印加によって上昇し、2.26 GPa において $T_c = 9.3$ K を示す。その T_c は、上昇し続けており 3 GPa 以上の圧力下により高い T_c が存在する可能性がある。Eu₃Bi₂S₄F₄ における高压下 XRD 測定の報告が未だなく、先行研究において、示唆された構造相転移の有無の解決は急務である。また、格子定数の圧力依存性を求めることにより、圧力下 Eu₃Bi₂S₄F₄ における T_c 、格子定数と化学圧力効果である Eu_{3-x}Sr_xBi₂S₄F₄ 及び Eu₃Bi₂S_{4-x}Se_xF₄ における T_c 、格子定数に相関が存在するかもしれない。

Eu_{3-x}Sr_xBi₂S_{4-y}Se_yF₄ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$) における T_c は 3 GPa まで上昇し続けているが、Eu₃Bi₂S₄F₄ における T_c のように構造相転移を示唆する T_c の急激な上昇は観測されていない。そのため、3 GPa 以上の高压下に T_c の一次転移的な上昇が存在する可能性があり、高压下物性測定は急務である。Eu₃Bi₂S₄F₄ と同様に高压下 XRD 測定の報告はないため、Eu_{3-x}Sr_xBi₂S_{4-y}Se_yF₄ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$) において構造相転移の有無は解決すべき課題である。

特に本研究では具体的に以下の研究を行なった。

- $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ 及び $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$)における圧力効果の測定
BiS₂系超伝導体は、構造相転移が起こることによって新規の超伝導相が出現することが報告されている。15 GPa 程度までの高圧下電気抵抗測定を行うことによって、各圧力下の電気抵抗率の温度依存性の測定及び、高圧下 X 線回折測定を通して、新奇の電気抵抗率の異常と結晶構造の関係を解明することを目指す。

第3章

実験

本章は、研究に用いた試料の評価及び圧力発生装置について述べる。まず、試料評価の結果から、本研究で用いた試料が研究を行ううえで適切であるかを議論し、次に圧力発生装置について概観する。圧力下での物性研究を精度良く行うため静水圧性の議論が必須であるため、圧力媒体についても述べる。最後に、高圧下電気抵抗測定及び高圧下 X 線回折測定について概観する。

3.1 試料評価

本研究で用いた試料は共同研究者に提供していただいた。 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ は、中国の Zhejiang 大学 Guang-Han 教授より、その他の試料はインドの Bharathidasan 大学 Arumugam 教授より提供頂いた。これらの頂いた試料は全て固相反応法により育成された多結晶である。高圧実験を行う前に常圧下で、X 線回折、電気抵抗、磁化の測定を行い常圧下での試料評価を行った。まず、常圧下で X 線回折測定による格子定数及び不純物のチェックを行い、その後電気抵抗率と磁化測定を行い T_c 、残留抵抗比、磁性の結果が先行研究と同様な結果を示しているか比較検討を行い試料が適正であるか評価した。

3.1.1 X 線回折(XRD)測定による試料評価

X 線測定は Mo-K α 線源を用いた室温下での測定を行なった。測定は Rigaku 社の Micro Max-007HF 装置を用いて、解析は Rigaku 社の X 線解析ソフト PDXL を用いたリートベルト解析を用いた。

常圧下室温での XRD 測定を全試料について行った。図 3.1 に $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における XRD 測定結果を示す。先行研究と同様に不純物として S を想定していたが、(1110)近傍に $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ 及び S では説明できないピークが存在した。このため、先行研究では説明のできない不純物が存在している。不純物として、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の母物質 EuBiS_2F を

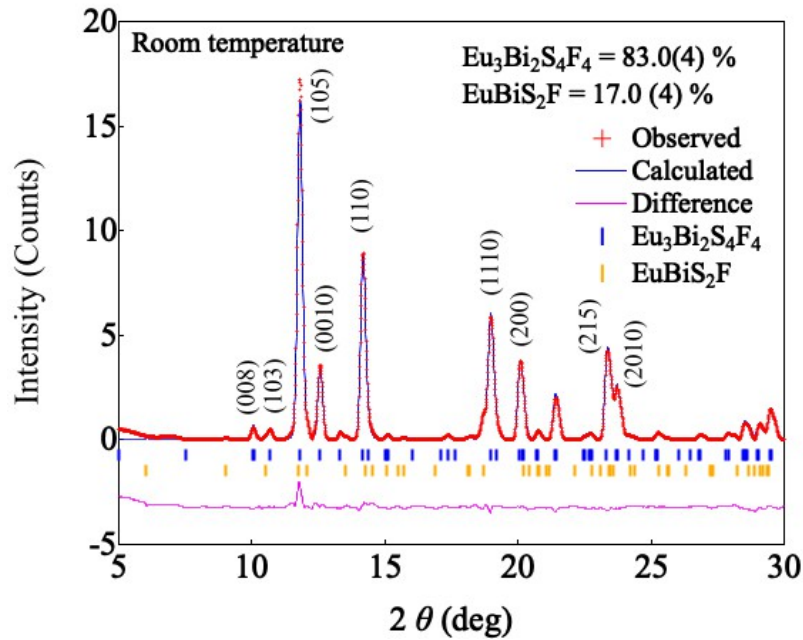


図 3.1: 室温での $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における常圧下の XRD パターン

想定した。その結果、(1110)近傍のピークは EuBiS_2F 由来であることが判明したため、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ に含まれている不純物は EuBiS_2F である。 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ と EuBiS_2F の作製法は類似しているため[22, 29]、不純物として含まれていたと考えられる。本研究で用いた試料の格子定数は $a = 4.07417(4) \text{ \AA}$, $c = 32.4594(6) \text{ \AA}$ であり、先行研究で得られた格子定数 $a = 4.0771 \text{ \AA}$, $c = 32.4330 \text{ \AA}$ と比較すると同程度である。 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ と EuBiS_2F の成分比はそれぞれ 83.0(4)%, 17.0(4)%であった。不純物が比較的多いが、 EuBiS_2F の圧力効果は 12.6 GPa まで既に報告されている[64]。 EuBiS_2F の圧力効果を考慮することにより、不純物の影響を取り除くことができ、本研究目的を達成できると考える。

図 3.2(a), (b)に室温における $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}\text{F}_4$, $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ の常圧下 XRD パターンの結果を示す。先行研究[84]と同様に不純物として Bi_2Se_3 及び Bi_2S_3 を想定した。試料のピークでは説明できないピーク（例えば(105)のピーク）に不純物のピークが存在するため、本研究で用いる $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}\text{F}_4$ には先行研究と同様に Bi_2Se_3 及び Bi_2S_3 が含まれている。しかし、 $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}\text{F}_4$ においては、 8° 近傍に試料及び Bi_2Se_3 , Bi_2S_3 では説明できないピークが存在した。このピークは Bi_3Se_4 由来のピークであることが判明した。試料と不純物(Bi_2Se_3 , Bi_2S_3 , Bi_3Se_4)の成分比は、 $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}\text{F}_4$ においてそれぞれ 76.0(11)%, 7.0(6)%, 13.9(11)%, 3.0(3)%であり、 $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ において 82.0(9)%, 5.6(8)%, 12.4(7)%であった。不純物が 20%程度含まれているため、高圧下において不純物の構造相転移、圧力誘起超伝導などの物性が出現することが想

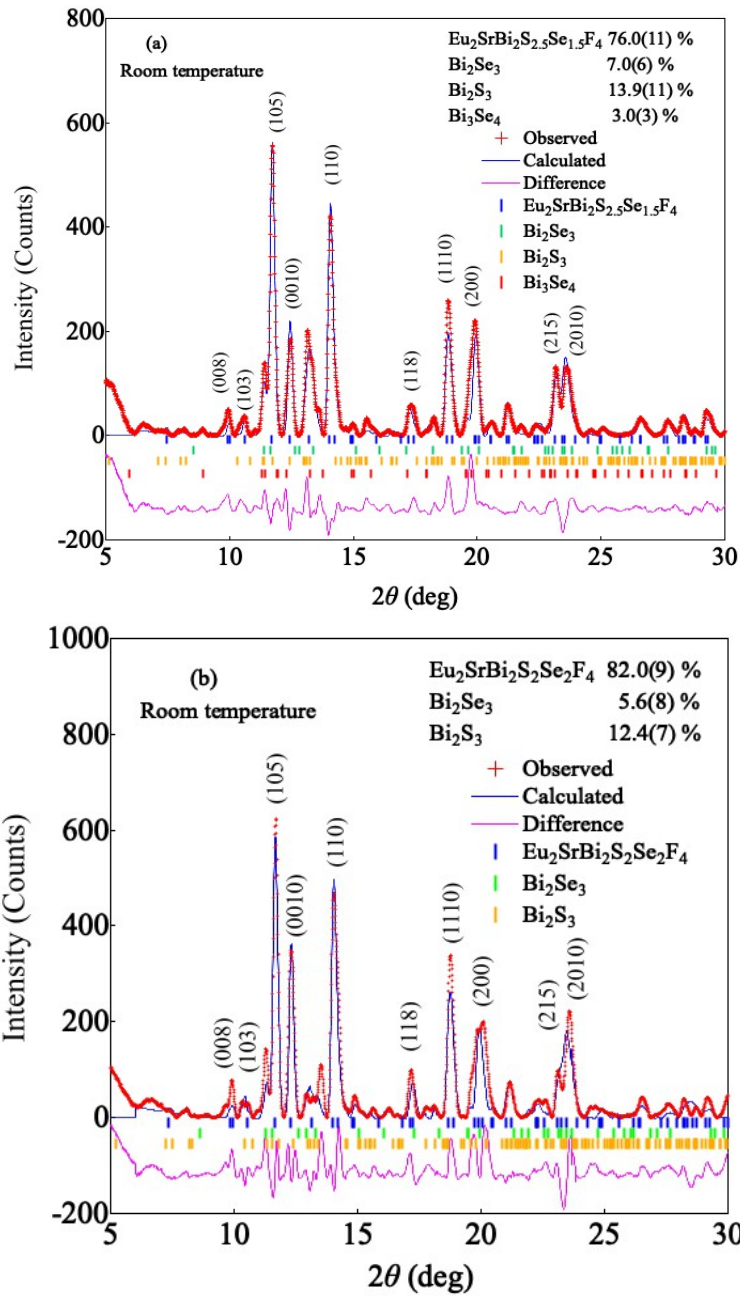


図 3.2(a): 室温での $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}\text{F}_4$ における常圧下の XRD パターン

(b): 室温での $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ における常圧下の XRD パターン

定される。格子定数はそれぞれ $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}\text{F}_4$ では $a = 4.1031(9)$ Å、 $c = 32.784(12)$ Åであり、 $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ では $a = 4.1037(16)$ Å、 $c = 33.035(16)$ Åであった。図 3.3(a)、(b)に室温における $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}\text{F}_4$ 、 $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ の常圧下 XRD パターンの結果を示す。先行研究[84]と同様に不純物として Bi_2Se_3 及び Bi_2S_3 を想定した。試料のピークでは説明できないピーク（例えば(105)のピーク)に不純物のピークが存在するため、

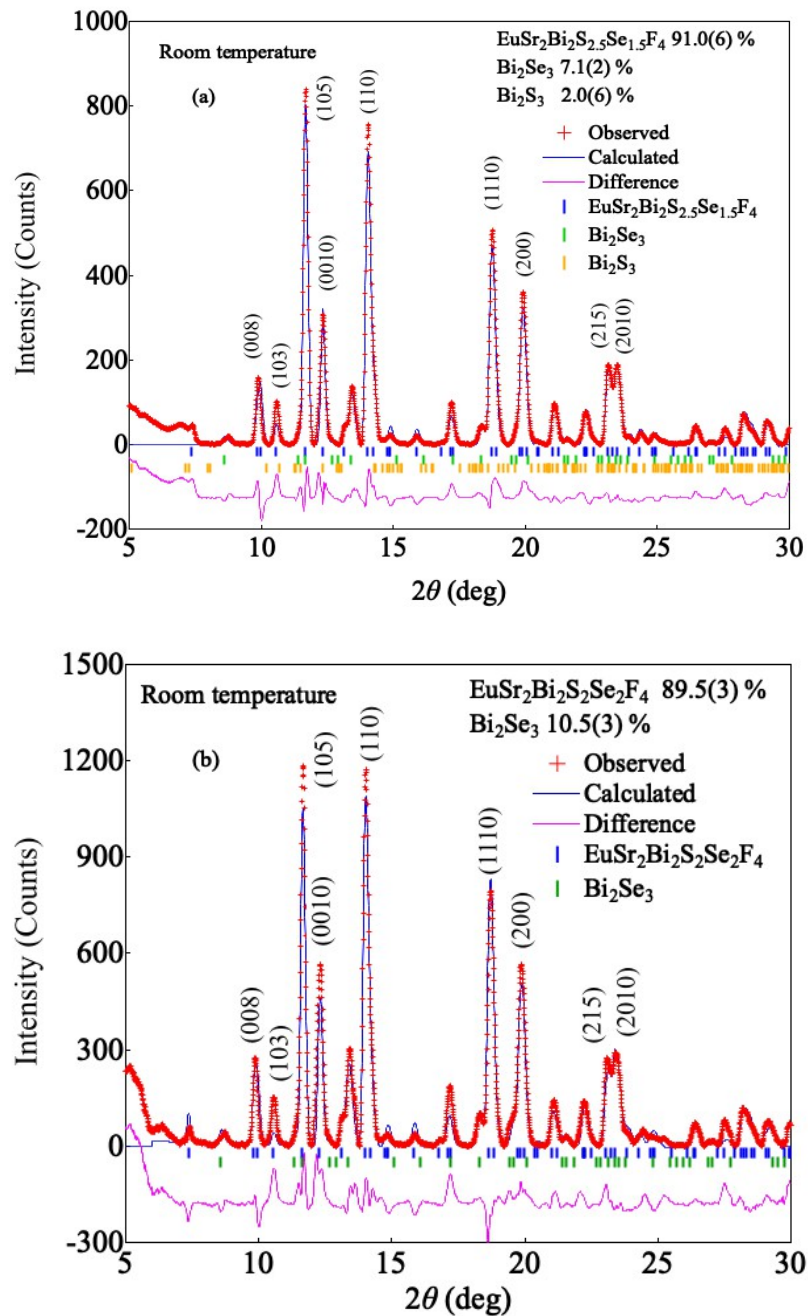


図 3.3(a): 室温での $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}\text{F}_4$ における常圧下の XRD パターン

(b): 室温での $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ における常圧下の XRD パターン

本研究で用いる $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}\text{F}_4$ に含まれている不純物は先行研究と同様に Bi_2Se_3 及び Bi_2S_3 である。一方、 $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ は試料と Bi_2Se_3 だけで全てのピークが説明できるため、先行研究と異なり Bi_2S_3 は存在しなかった。試料と不純物(Bi_2Se_3 、 Bi_2S_3)の成分比は、 $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}\text{F}_4$ においてそれぞれ 91.0(6) %、7.1(2) %、2.0(6) %であり、

EuSr₂Bi₂S₂Se₂F₄において 89.5(3) %、10.5(3) %であった。不純物が 10 %程度含まれているため、高圧下において不純物の物性が出現することが想定される。格子定数はそれぞれ EuSr₂Bi₂S_{2.5}Se_{1.5}F₄ では $a = 4.1027(13)$ Å、 $c = 33.004(15)$ Å であり、EuSr₂Bi₂S₂Se₂F₄ では $a = 4.1146(19)$ Å、 $c = 33.11(2)$ Å であった。

常圧下 XRD 測定により、試料に含まれている不純物、試料の格子定数が判明した。不純物が 10~20 %程度含まれているため、常圧下電気抵抗測定で得られる超伝導転移温度(T_c)は先行研究と比べると低くなっている可能性がある。

3.1.2 電気抵抗、磁化測定による試料評価

常圧下電気抵抗測定により、試料の RRR (残留抵抗比)、 T_c を確認した。図 3.4 に常圧での Eu_{3-x}Sr_xBi₂S_{4-y}Se_yF₄ における電気抵抗率の温度依存性の結果を示す。

Eu₃Bi₂S₄F₄、Eu₂SrBi₂S₂Se₂F₄、EuSr₂Bi₂S_{2.5}Se_{1.5}F₄ 及び EuSr₂Bi₂S₂Se₂F₄ においては、電気抵抗率の温度依存性の振る舞いは金属的な振る舞いであったが、低温下では電気抵抗率がわずかに上昇することが観測された。Eu₂SrBi₂S_{2.5}Se_{1.5}F₄ においては、50 K 近傍で電気抵抗率が上昇した。試料の質を判定する RRR の値を先行研究と比較すると、本研究における Eu₃Bi₂S₄F₄ の RRR は 1.399 であり、先行研究の RRR は 1.360 と同程度であるため[22]、本研究で用いる Eu₃Bi₂S₄F₄ の試料の質は先行研究と同程度である。他の試料においても RRR を求め、同様に先行研究と比較し[84]、まとめたものが表 3.2 であ

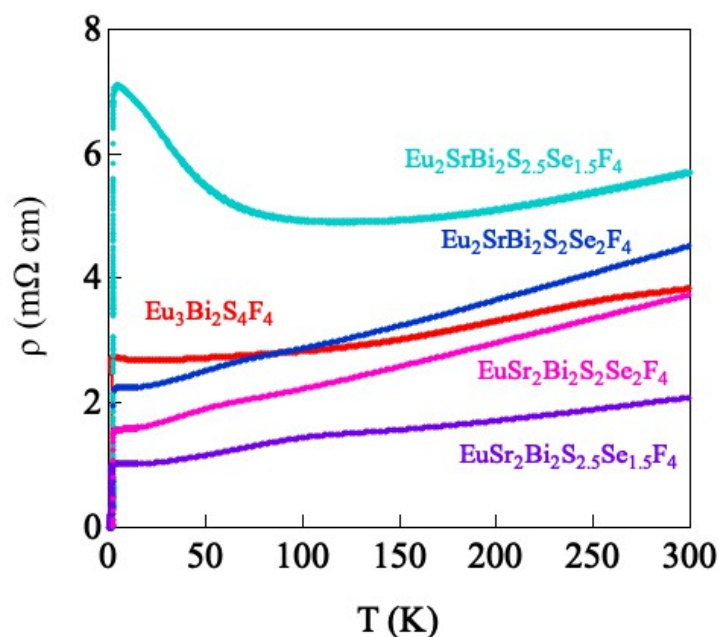


図 3.4: 常圧での Eu_{3-x}Sr_xBi₂S_{4-y}Se_zF₄ における電気抵抗率の温度依存性

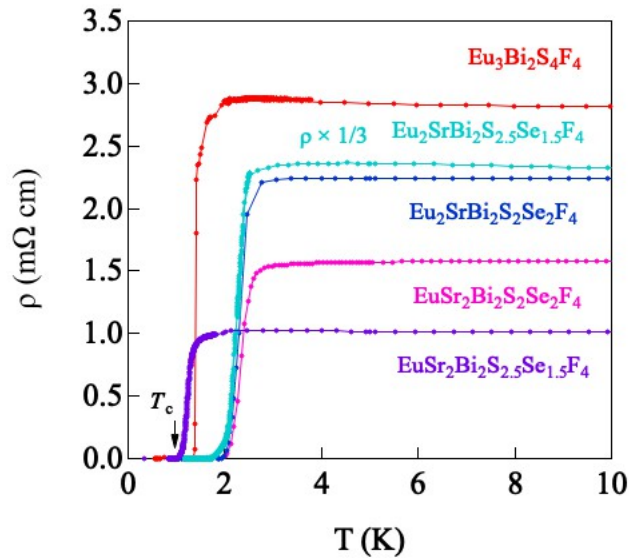


図 3.5: 図 3.4 の低温部分の拡大

る。全ての試料において、本研究における RRR の値が先行研究の値との差が 0.3 程度であるため、RRR から見積もられる本研究における試料の質は先行研究と同程度である。

次に低温部分に注目し、 T_c の差異を比較する。図 3.5 は図 3.4 の低温部分の拡大である。本研究における $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ では $T_c = 1.38 \text{ K}$ であり、この温度は先行研究における $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の T_c (1.4 K) と同程度である[22]。電気抵抗測定の結果から得られた T_c と RRR から、本研究で用いる $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における試料の質は先行研究と同程度である。他の試料においても同様に先行研究[84]との比較を行った。その結果をまとめたものが後述する表 3.2 である。

常圧下磁化測定により、試料の磁性、反磁性を調べた。先行研究では、 $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ における 2 K までの磁化測定によって、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の反強磁性、 $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ の超伝導による反磁性が示された[22, 84]。図 3.6 に常圧での $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ における磁化率の温度依存性の結果を示す。50 K 以上では、 Eu^{2+} を一番多く含んでいる $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ が最も高い磁化率を持つが、50 K 未満の低温下では、 $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ の磁化率が急激に上昇した。この傾向は先行研究の $\text{Eu}_2\text{SrBi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ でも観測される。図 3.7 に常圧での $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における磁化率の温度依存性の結果を示す。本研究における $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ では、反強磁性が観測された温度は 2.3 K であった。この値は先行研究で報告された温度と同じである[22]。磁化測定の結果から、本研究で用いる $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の試料の質は先行研究と同程度である。図 3.8 に常圧での $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ における磁化率の温度依存性の結果を示す。本研究における

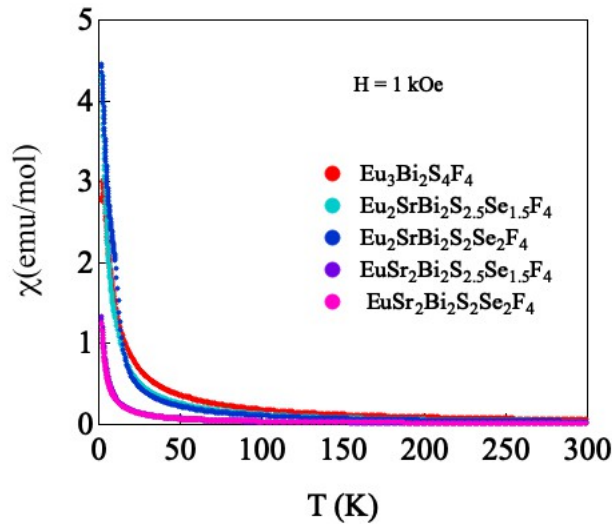


図 3.6: 常圧での $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ における磁化率の温度依存性

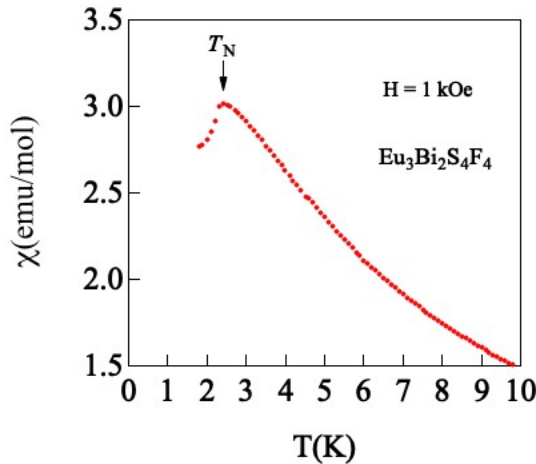


図 3.7: 常圧での $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ における磁化率の温度依存性

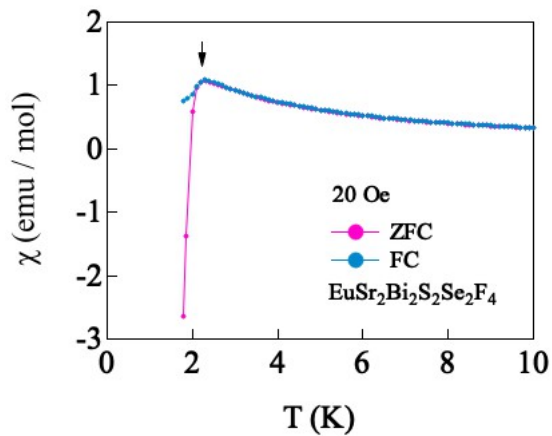


図 3.8: 常圧での $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ における磁化率の温度依存性

$\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ で反磁性に起因する磁化率の急激な減少を示した温度は 2.1 K であった。先行研究における $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ で反磁性に起因する磁化率の急激な減少を示した温度は 2.3 K である[84]。磁化測定の結果から、本研究で用いる $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{F}_4$ の試料の質は先行研究と同程度であると判断した。

3.1.1 の XRD 測定及び 3.1.2 の電気抵抗、磁化測定から得られた常圧下での試料評価をまとめた。表 3.1 は常圧下 XRD 測定で得られたデータ及び試料提供元のまとめである。本研究で用いる試料は不純物の量が多いため、高圧下物性測定においては不純物の高圧物性を考慮する必要がある。表 3.2 は本研究における電気抵抗、磁化測定の結

表 3.1: 本研究で用いる試料の格子定数、不純物及び提供元

Sample	Space group	a (Å)	c (Å)	不純物	提供元
Eu ₃ Bi ₂ S ₄ F ₄	$I4 / mmm$	4.07417(4)	32.4594(6)	EuBiS ₂ F (17.0(4) %)	Guang-Han 教授 (中国)
Eu ₂ SrBi ₂ S _{2.5} Se _{1.5} F ₄	$I4 / mmm$	4.1031(9)	32.784(12)	Bi ₂ Se ₃ (7.0(6) %) Bi ₂ S ₃ (13.9(11) %) Bi ₃ Se ₄ (3.0(3) %)	Arumugamu 教授 (インド)
Eu ₂ SrBi ₂ S ₂ Se ₂ F ₄	$I4 / mmm$	4.1037(16)	33.035(16)	Bi ₂ Se ₃ (5.6(8) %) Bi ₂ S ₃ (12.4(7) %)	Arumugamu 教授 (インド)
EuSr ₂ Bi ₂ S _{2.5} Se _{1.5} F ₄	$I4 / mmm$	4.1027(13)	33.004(15)	Bi ₂ Se ₃ (7.1(3) %) Bi ₂ S ₃ (2.0(6) %)	Arumugamu 教授 (インド)
EuSr ₂ Bi ₂ S ₂ Se ₂ F ₄	$I4 / mmm$	4.1146(19)	33.11(2)	Bi ₂ Se ₃ (10.5(3) %)	Arumugamu 教授 (インド)

表 3.2: 本研究における電気抵抗、磁化測定の結果と先行研究における電気抵抗、磁化測定の結果 [22, 84]の比較

試料	本研究における	先行研究における
	基礎物性	基礎物性
Eu ₃ Bi ₂ S ₄ SeF ₄	RRR = 1.399	RRR = 1.360 [22]
	$T_c = 1.38$ K	$T_c = 1.4$ K [22]
	$T_N = 2.3$ K	$T_N = 2.3$ K [22]
Eu ₂ SrBi ₂ S _{2.5} Se _{1.5} F ₄	RRR = 0.867	RRR = 0.9840 [84]
	$T_c = 2.05$ K	$T_c = 2.01$ K [84]
Eu ₂ SrBi ₂ S ₂ Se ₂ F ₄	RRR = 2.018	RRR = 2.247 [84]
	$T_c = 2.08$ K	$T_c = 2.26$ K [84]
EuSr ₂ Bi ₂ S _{2.5} Se _{1.5} F ₄	RRR = 2.069	RRR = 2.148 [84]
	$T_c = 1.13$ K	-
EuSr ₂ Bi ₂ S ₂ Se ₂ F ₄	RRR = 2.379	RRR = 2.609 [84]
	$T_c = 2.13$ K	$T_c = 2.39$ K [84]

果と先行研究における電気抵抗、磁化測定の結果 [22, 84]の比較である。電気抵抗測定によって得られた本研究で用いる試料の RRR は先行研究の試料の RRR と比較すると同程度であり、本研究で用いる試料の T_c は先行研究の試料の T_c と比較すると低い。この原因は不純物の量が影響している可能性がある。磁化測定によって得られた本研究で用いる試料の磁性は先行研究と同様の磁性が示され、2.3 K 以下においては Eu₃Bi₂S₄F₄ の反強磁性が観測された。

以上の常圧下における XRD、電気抵抗及び磁化測定の結果、本研究で扱う試料は、先行研究と同程度の質であった。

3.2 圧力発生装置

物性実験において用いられる圧力発生装置は様々なものが存在するが、圧力発生装置にはそれぞれ特徴があり、研究目的に合う装置を選択し測定を行った。本研究ではキュービクアンビルセル圧力発生装置(CAC)を 1.5 GPa～15 GPa までの電気抵抗測定に、ピストンシリンダーセル圧力発生装置(PCC)では 1.4 GPa までの電気抵抗測定に、ダイヤモンドアンビルセル圧力発生装置(DAC)は X 線回折測定に用いた。CAC は 15 GPa, 2 K～300 K までの圧力・温度範囲において測定可能な装置であり、10 GPa 以上においても静水圧が維持できる装置であるため、試料の正確な物性を評価できる装置である。ただし、2 GPa 以下の測定は不得意である。PCC は 4 GPa 程度までの測定が可能であり、試料空間が比較的広い扱い易い装置である。しかし、高圧下での圧力媒体の固化により静水圧を維持できなくなるため注意が必要である。温度範囲は冷却装置によるが本研究では 2 K 以上の温度範囲で行った。DAC は最も高い圧力を発生できる装置である。ただし、試料空間が最も小さいのが短所である。DAC も PCC と同様に圧力媒体の固化による影響に注意する必要がある。本研究では室温下 20 GPa までの X 線回折測定を行った。

3.2.1 キュービクアンビルセル圧力発生装置(CAC)

CAC は一般的に 10 GPa 程度までの圧力を発生できる圧力装置である。CAC はマルチアンビル型圧力発生装置である。図 3.9 は CAC の模式図であり、CAC は三軸方向から等方的に加圧することで圧力媒体の固化圧力よりも高い圧力下でも高い静水圧を保持できる。また、コントローラーで油圧プレスの荷重を制御しているため、室温下及

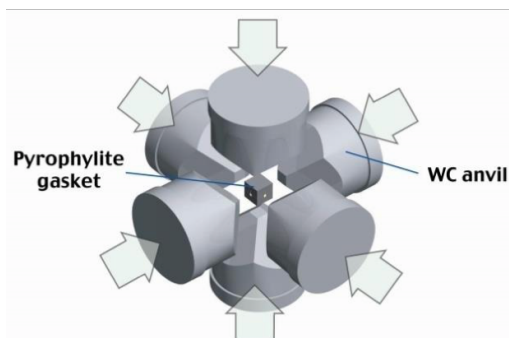


図 3.9: CAC 模式図

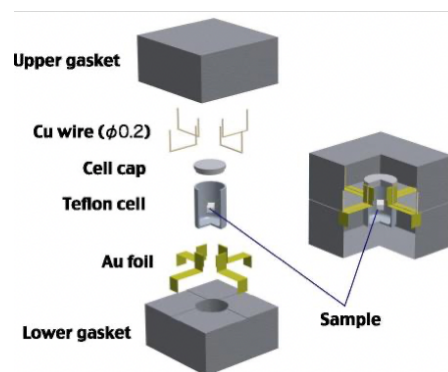


図 3.10: ガスケット内部の模式図

び低温下において圧力を一定に保持できる。多くの装置は圧力マノメータによって低温部分で圧力決定を行なっているため、室温下と低温下に圧力の差異が生じる。そのため、圧力を一定に保てることは、相転移の圧力と温度を正確に決定できる利点である。圧力校正は Bi, Sn, Pb の室温下における構造相転移から校正を行なった[86-88]。1 GPa 未満の圧力下では、アンビルが金箔との接触が不安定なことに起因する測定不良が発生する場合があったため、本研究では、CAC は 1.5 GPa 以上の電気抵抗測定に用いた。

本研究ではアンビルが WC (タングステンカーバイド)、焼結ダイヤモンド製の 2 種類の CAC を用いた。最大発生可能圧力はそれぞれ 8 GPa、15 GPa であり、ガスケット素材として Pyrophyllite、MgO をそれぞれ用いている。ガスケットとはテフロンセルと呼ばれる圧力セルの圧力を封入するためのものである。

図 3.10 はガスケットの内部の模式図である。テフロンセルの大きさは、外径が 2 mm、内径が 1.5 mm である。この中に試料（標準サイズは 0.7 mm × 0.3 mm × 0.3 mm 程度）をテフロンセルの 2/3 程度の深さを目安にして入れる。試料がテフロンセルと接触すると静水圧性が悪くなるため、注意する必要がある。その後、液体圧力媒体で満たした状態で蓋をする。CAC は液体圧力媒体の水圧によって、試料に圧力をかけるため、液体圧力媒体を入れるときテフロンセル内に空気が入らないようにする必要がある。一番よく用いられる手法は、小型のシャーレ内にセットが終わった下部ガスケットを入れた後、シャーレ内を液体圧力媒体で満たした状態で蓋をすることである。

測定温度範囲は 300 K ~ 2 K である。CAC が等方的に加圧されているか確認するために、測定前に立方体の銅ブロック(6 mm)を用いて 10 ton 程度加圧しそれぞれの面間距離およびフィンの厚みがそれぞれ 0.1 mm、0.12 mm 以下になるように調節した。

3.2.2 ピストンシリンダーセル圧力発生装置(PCC)

PCC は最も多くの研究室で用いられている圧力発生装置である。図 3.11 に PCC の模式図を示す。PCC はテフロンチューブを上下に押すことによって圧力を発生させる。PCC の特徴として、圧力発生装置の中では比較的広い試料空間をとれることである。そのため試料のセットが容易であり、初めて扱う者でも測定可能である。測定可能圧力は 4 GPa 程度である[89, 90]。一軸方向に加圧されるため、圧力媒体が固化する圧力以上では静水圧を維持できない欠点が存在する。そのため後述する圧力媒体は慎重に選ぶ必要がある。本研究では PCC は 1.4 GPa 以下の電気抵抗測定に用い、圧力媒体は 2 GPa 程度まで固化しない Daphne7373 を用いた。圧力決定は Pb、Sn などの圧力

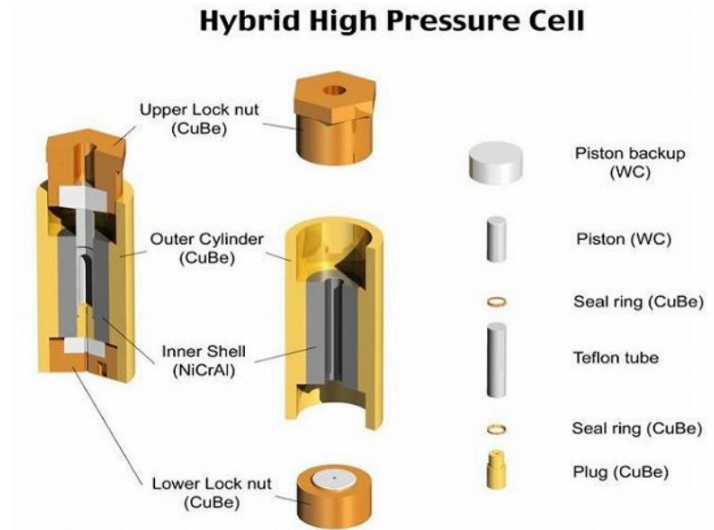


図 3.11: PCC の模式図

マンノメータを巻いたコイルを圧力セル内に入れ、圧力マンノメータの T_c によって圧力を決定する。これらの圧力マンノメータは、圧力によって線形的に T_c が変化することが報告されているため、 T_c から圧力が決定できる。本研究では、圧力マンノメータは **Pb** を使用した。Pb における T_c の圧力依存性は

$$T_c = 7.2 - (0.365 \mp 0.003) P \quad (3.1)$$

P : 圧力(GPa)

となることが報告されている[92]。Pb の交流磁化測定から圧力決定を行った。

3.2.3 ダイヤモンドアンビルセル圧力発生装置 (DAC)

図 3.12 に DAC の模式図を示す。DAC は 2 つのダイヤモンドを対向して加圧する圧力発生装置である[92-95]。DAC の圧力発生の原理はダイヤモンドに荷重を加えるとガスケットが縮み試料空間内の圧力媒体を通して圧力が発生する[92]。圧力は、

$$P = \frac{F}{S} \quad (3.2)$$

F : 荷重

S : 断面積

と表せるため、 S である加圧部分を小さくすることで、圧力を大きくすることができる。ダイヤモンドの先端の径 (キュレット径) は S であるため、キュレット径を小さくすることにより、100 GPa 以上の圧力を発生させることも可能である[94, 95]。ダイヤモンドが透明なため X 線を透過させて圧力下における XRD 測定を行うことも可能

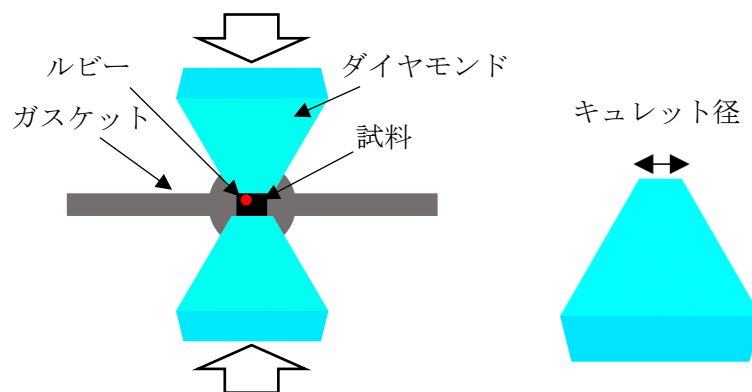


図 3.12: DAC の模式図

であり、端子をつけることで電気抵抗測定も可能である。しかし、小さい試料空間 (300 μm) に試料をセットしなければいけないため[92]、熟練した技術が必要である。本研究において高圧下 XRD 測定で DAC を用いた。圧力は後述するルビー蛍光法によって求めた。

3.3 圧力媒体

3.2 で述べたように圧力発生装置は、試料空間に圧力媒体を入れ試料に圧力を発生させる。圧力媒体は一般に固体、液体、気体が存在する。固体の圧力媒体を用いた場合加圧方向にしか加圧されないため圧力不均一が発生する場合がある。圧力不均一によって結晶の歪み、ブロードな相転移等本質的でない物性が生じるおそれがあるため、液体もしくは気体の圧力媒体を用いるのが良い。しかし、低温高圧においてほとんどの圧力媒体が固化するため完全な静水圧は存在しない。したがって圧力セルおよび圧力媒体の選択は重要である。

高い静水圧性を保持するためには高い圧力で固化する圧力媒体を用いるのが最適である。表 3.3 は主な液体圧力媒体の固化圧力である[35, 36]。固化圧力を比べると、メタノールエタノール混合溶液が一番高いため圧力媒体に最適だと思われるが、メタノールエタノール混合溶液は銀ペーストを溶かすため、電気抵抗測定のような銀ペーストを用いる測定には不適切である。マルチアンビル型圧力発生装置は、多方向から加圧されるため固化圧力以上の高圧においても静水圧が維持される[96]。このため、マルチアンビル型圧力発生装置を用いた電気抵抗測定では表 3.3 において、メタノールエタノール混合溶液以外自由に圧力媒体を選ぶことが可能である。

表 3.3 主な液体圧力媒体の固化圧力[35, 36]

圧力媒体	固化圧力(GPa)
フロリナートFC70 : 77 = 1:1混合溶液	1 GPa
Daphne7373	2.2 GPa
Daphne7474	3.7 GPa
Daphne7575	3.9 GPa
グリセリン	5 GPa
メタノール:エタノール = 4 : 1混合溶液	10 GPa

本研究において圧力媒体は、電気抵抗測定では、フロリナート FC70 / 77 混合溶液または Daphne 7373 を用い、XRD 測定では、メタノールエタノール混合溶液を用いた。

3.4 高圧下物性測定

高圧物性測定における測定方法は、基本的に常圧下物性測定で用いられる手法と同様であるが、実験の成功率及び質を上げるためにはテクニックや知識が必要である。本項では、高圧下電気抵抗測定法及び高圧下 XRD 測定法について述べる。高圧下電気抵抗測定は高圧下磁化、比熱測定と異なり、常圧下と同程度の精度での測定が可能である。したがって、常圧下物性測定で得られた知見を元に高圧物性を評価できる測定手段である。高圧下 XRD 測定は、圧力下における格子定数の変化、常圧下では観測できなかった回折パターンの出現から構造相転移を観測できる測定手段である。構造相転移前後では、試料の物性が変化する場合が多い。以上のことから、高圧下での電子状態の変化を研究するために、高圧下電気抵抗測定及び高圧下 XRD 測定を行った。

3.4.1 高圧下電気抵抗測定法

端子付けには金線を用い、常温硬化銀ペースト(4922N)で試料に接着した。高圧下電気抵抗測定においては、4922N のでは接着強度が弱く測定中に断線する可能性が高いため、高温硬化二液混合ペースト(H20E)を上塗りし、120 °Cの電気炉の中で15分程度入れ補強を行なった。電気抵抗の測定には二端子法と四端子法がある。図 3.13(a)、(b)に二端子法、四端子法それぞれでの電気抵抗測定のセッティング例を示す。二端子法は二つの端子で電流電圧を測定する方法であり、この方法は接触抵抗やリード線の抵

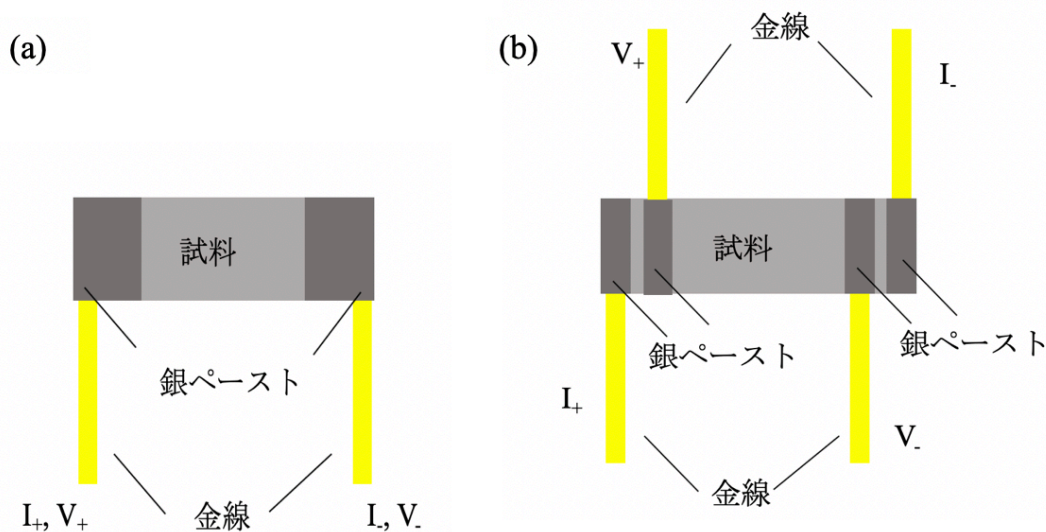


図 3.13(a): 二端子法セッティング例

(b): 四端子法セッティング例

抗も測定するため、二端子法は金属や超伝導体の測定には向いていない。一方、四端子法は電流と電圧を測定する端子をそれぞれ分けているため、接触抵抗やリード線の抵抗を無視できるので、四端子法は金属や超伝導体の測定には適している。

四端子法は接触抵抗を無視できるが、接触抵抗が高い場合測定に問題がでる。電流端子に大きい接触抵抗が存在すると試料が発熱し測定温度と試料の温度に誤差が生まれ、正確な T_c が測定できない。また、電圧端子に大きい接触抵抗が存在すると試料と電圧計の間に電位差が発生し、測定不良が発生する。これらの影響を抑えるために接触抵抗を落とす必要がある。そのため、H20E を固めた後、試料の接触抵抗を下げるためにスポット溶接を行った。スポット溶接は、端子間に大電流を瞬間的に流すことによって電気抵抗による発熱によって接合部を溶解することによって接触抵抗を下げる事が可能である。

電気抵抗測定は、試料に定電流を流し、試料の電圧を測定することで電気抵抗を測定する手法である。測定される試料の電圧 $V(I)$ は

$$V(I) = IR + V_1 \quad (3.3)$$

と測定される。 I は試料に流れる電流、 R は試料の電気抵抗、 V_1 は熱起電力による電圧である。 V_1 も測定されるため、試料の真の電圧が測定できない。これを解決するために試料に反転電流 $-I$ を流すと試料の電圧 $V(-I)$ は

$$V(-I) = -IR + V_1 \quad (3.4)$$

となる。(3.1)から(3.2)を差し引き、2で割ると

$$\frac{V(I)-V(-I)}{2} = IR \quad (3.5)$$

熱起電力による電圧が差し引かれ、試料の真の電圧のみ残るため、試料の真の電気抵抗が測定できる。

以上の測定手法により、常圧では PPMS (Physical Properties Measurement System)、Heliox-³He 冷凍機及び希釈冷凍機を用いて電気抵抗測定を行った。希釈冷凍機は 10 mK まで測定可能であるため、先行研究では得られなかった知見が得られることが期待できる。高圧下では、キュービックアンビルセル圧力発生装置(CAC)を用いて高圧下電気抵抗測定を行った。

3.4.2 高圧下 X 線回折 (XRD) 測定

X 線源は Mo-K α を用いて室温下で測定を行なった。測定装置は Rigaku 社の Micro Max-007HF を用いた。解析は Rigaku 社の PDXL を用いて、リートベルト解析を用いて結晶構造解析を行った。

試料を乳鉢に入れ粉末状にすり潰した。また、試料が酸化しやすい試料の場合、乳鉢の中にアルコールを入れて試料をすり潰した。すり潰した試料をダイヤモンドアンビル圧力発生装置(DAC)によって高圧下 XRD 測定を行った。

本研究において用いたダイヤモンドのキュレット径は 400 μm である。ガスケットはレニウム(Re)製のものを用いた。Re 製のガスケットは、XRD 測定においてガスケットのピークが無視できる程小さいため試料のピークのみを観測でき、Re 製のガスケットを 4 mm \times 4 mm に切ったものを用いた。ガスケットを DAC で型押しし、厚さが 30 μm ~ 50 μm 程度になるように調整し、中央にレーザーを用いて直径 100 μm の穴を開

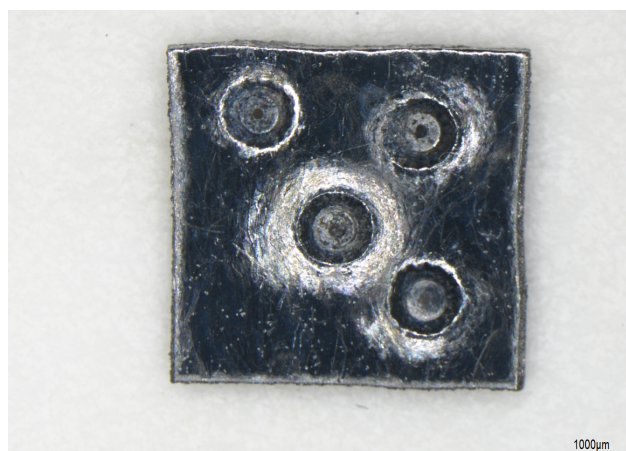


図 3.14: セットしたガスケット

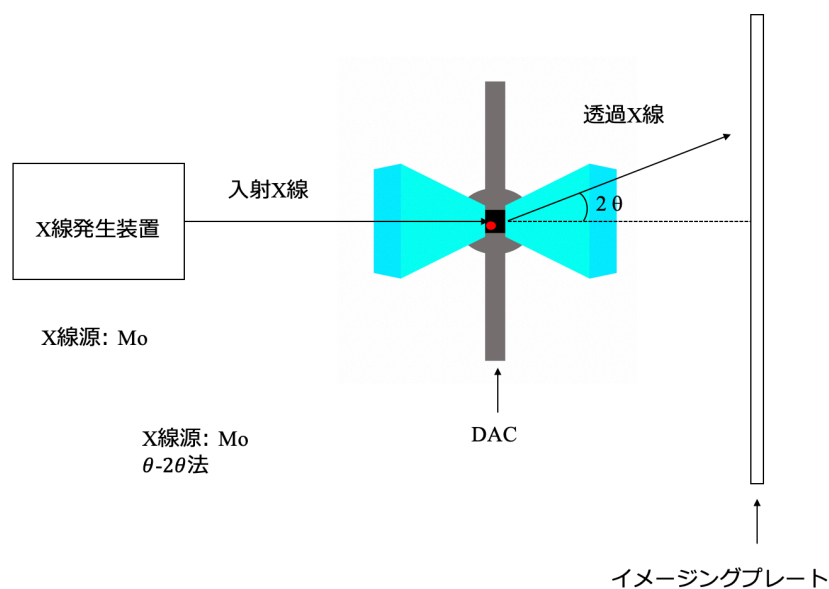


図 3.15: 高圧 XRD 測定の概略図

けた。図 3.14 にセットアップしたガスケットを示す。Re は高価であるため、1つのガスケットに複数の穴をあけ使用した。

以上のセッティングをした DAC を X 線発生装置 Micro Max-007HF とイメージングプレートの上にセットし測定を行った (図 3.15)。X 線発生装置から発生した X 線は、DAC 内の試料に入射すると、X 線が 2θ の角度で散乱される。この X 線がイメージングプレートに入射されることで X 線強度分布が測定される。試料とイメージングプレートの距離のデータと強度分布のデータから試料の角度分布が求まる。

図 3.12 に示されている様に、ガスケットの試料位置には圧力マノメータとして少量のルビーがセットされ封入されている。圧力は、ルビーの蛍光スペクトルが圧力下でシフトすることを利用する。次に圧力決定法について述べる。

3.4.3 DAC における圧力決定：ルビー蛍光法

高圧発生装置を用いるとき、測定時の圧力を測定するためには Bi などの室温高圧下で構造相転移が観測される物質の電気抵抗率の荷重依存性から圧力校正を行うことによって、圧力を決定する。もしくは、圧力は Pb、Sn などの圧力マノメータをコイルの中に入れ、低温高圧下における圧力マノメータの T_c から測定時の圧力を求めることができる。Pb、Sn における T_c の圧力依存性は直線的にフィットできる。しかし、DAC

は試料空間が小さいため、コイルを入れる余裕がないため、DACにおいて圧力マノメータとしてルビー蛍光が用いられている。ルビー蛍光は常温にも適用可能である。

ルビー蛍光法はルビーに含まれる Cr^{3+} イオンにレーザーが照射されることによって、 Cr^{3+} イオンが励起状態から基底状態へ遷移することで、二つの蛍光スペクトルのピークが観測される。これらのピークは圧力印加によって高波長側へ移動する（図 3.16）。二つのピークのうち高波長側のピークは圧力によって

$$P = 1904 * \frac{((\frac{\lambda}{\lambda_0})^5 - 1)}{5} \quad (3.6)$$

λ (nm): 測定時におけるルビーの蛍光スペクトルの高波長側のピーク

λ_0 (nm): 常圧におけるルビーの蛍光スペクトルの高波長側のピーク (694.6 nm) となることが報告されている[97]。圧力媒体が固化すると、2つのピークは1つのピークのように観測される。この原因は圧力媒体が固化したため、静水圧性が悪くなったことに起因する。もし、圧力媒体の固化圧力未満で、きれいな2つのピークが観測できない場合は圧力媒体が漏れているため、圧力媒体を入れ直す必要がある。このため、正確な研究を行うためにはDACの測定技術だけでなく、圧力媒体の固化圧力の知識も重要である。

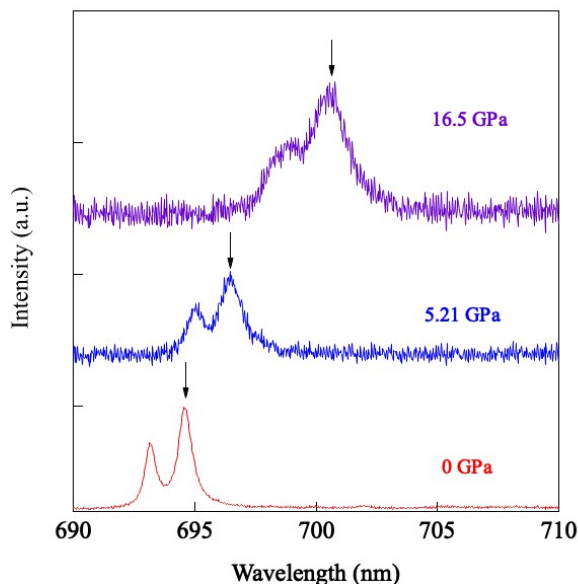


図 3.16: ルビー蛍光スペクトルの圧力変化

第4章

実験結果

本章については、5年以内に雑誌等で刊行予定のため、非公開とする。

第5章

考察

本章については、5年以内に雑誌等で刊行予定のため、非公開とする。

第6章

まとめと今後の展望

本研究では BiS₂系超伝導体 Eu₃Bi₂S₄F₄、Eu₂SrBi₂S_{2.5}Se_{1.5}F₄、Eu₂SrBi₂S₂Se₂F₄、EuSr₂Bi₂S_{2.5}Se_{1.5}F₄ 及び EuSr₂Bi₂S₂Se₂F₄ における高圧下物性研究をおこなった。高圧下電気抵抗測定、高圧下 X 線回折測定により、圧力誘起の超伝導相が 3 つ出現し、この超伝導相が構造相転移に伴って出現することを明らかにした。また、Eu₃Bi₂S₄F₄ における低圧相での超伝導転移温度(T_c)は格子定数の比 c/a が減少すると上昇することを明らかにした。

本研究物質の試料において EuSr₂Bi₂S_{2.5}Se_{1.5}F₄ 以外の試料は、常圧において超伝導物質であることが報告されていた。本研究により、EuSr₂Bi₂S_{2.5}Se_{1.5}F₄ も $T_c = 1.13$ K の超伝導物質であることを明らかにした。全ての試料は常圧下では PhaseI ($I4/mmm$)を示し、超伝導相 SC1 が観測された。圧力印加により、圧力誘起結晶構造 PhaseII、PhaseIII、PhaseIV、PhaseV の出現に伴って圧力誘起超伝導相 SC2、SC3、SC4 が出現した。高圧下 X 線回折測定により、Eu₃Bi₂S₄F₄ と Eu_{3-x}Sr_xBi₂S_{4-y}Se_yF₄ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$)は、 $I4/mmm$ とは異なる別の結晶構造へ構造相転移したと考えられる。以下、各 Phase の超伝導について述べる。

全ての試料において、PhaseIにおける T_c は圧力印加に伴い上昇したが、 T_c の圧力効果は異なった振る舞いを示した。Eu₃Bi₂S₄F₄ における T_c の圧力効果は 0.18 K / GPa であり、一方、Eu_{3-x}Sr_xBi₂S_{4-y}Se_yF₄ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$)では、どの物質もおおよそ 1 K / GPa 程度であった。また、圧力下 Eu₃Bi₂S₄F₄ では、先行研究と同様に c/a が減少するほど T_c が上昇する相関を示した。一方、圧力下 Eu_{3-x}Sr_xBi₂S_{4-y}Se_yF₄ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$)では、 c/a と T_c の相関は観測されず、 c/a と T_c のプロットが Eu₃Bi₂S₄F₄ のフィッティングに乗らなかった。以上のことから、Eu_{3-x}Sr_xBi₂S_{4-y}Se_yF₄ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$)の超伝導は Eu₃Bi₂S₄F₄ と異なり、Eu の価数揺動を媒介としていないと考えられる。

Eu₃Bi₂S₄F₄ における PhaseIIでは、10 K に迫る高い T_c (9.51 K)が観測された。一方、Eu_{3-x}Sr_xBi₂S_{4-y}Se_yF₄ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$)における PhaseIIでは、最も高い T_c は 3.32 K (EuSr₂Bi₂S_{2.5}Se_{1.5}F₄)であった。PhaseIIの T_c に大きな差が生じた原因として、Eu₃Bi₂S₄F₄ は Eu_{3-x}Sr_xBi₂S_{4-y}Se_yF₄ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$)と異なる結晶構造へ構造相転移したことにより T_c に大きな差が生じたと考えられる。

$\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ のように常圧下で正方晶($I4/mmm$)の結晶構造を示す BiS_2 系超伝導体は $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の PhaseII の結晶構造が高い T_c を示すと考えられる。より高い T_c を持つ試料を発見するためには $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の PhaseII を決定する必要がある。

$\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ では PhaseIII が出現することによって再び T_c は上昇した。

$\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$) においても同様に PhaseIII が出現したことによって T_c は上昇した。このことから、 $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ の PhaseIII は、 $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ の Phase II より、キャリアーが BiS_2 層へドープされやすいことが示唆される。

$\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ では PhaseIV の出現に伴い SC4 及び T_1 が出現した。一方、 $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$) では超伝導(SC4)以外の電気抵抗率の異常は存在しない。これは、 $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ の PhaseIV と $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$) の Phase IV は、異なる結晶構造であることを示唆する結果であると考えられる。

$\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$) では 15 GPa 近傍において PhaseV が出現する可能性がある。 $\text{EuSr}_2\text{Bi}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}\text{F}_4$ では 12~15 GPa において PhaseV が出現することに起因し、6 K 近傍において T^* が出現したことが示唆される。したがって、他の $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ ($x = 1, 2, y = 1.5, 2$) においても、 T^* が出現する可能性がある。

共通する今後の課題として、超伝導相と結晶構造が関係していることが明らかになったので、純良な単結晶試料を用いて結晶構造を正確に特定することがあげられる。純良な単結晶試料を用いることで、高圧下での結晶構造の特定、 BiS_2 層における原子間距離の圧力依存性などを正確に求めることができるため、より多くの知見が得られる。また、高圧下メスバウアー測定もしくは高圧下 X 線光電子分光により、圧力下 $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_{4-y}\text{Se}_y\text{F}_4$ における Eu の価数を研究することにより、Eu の価数と T_c の関係を明らかにすることも今後の課題である。

Appendix A

本章については、5年以内に雑誌等で刊行予定のため、非公開とする。

Appendix B

20 GPa 超高圧・低温マルチアンビル高圧発生装置の開発

B.1 装置開発の背景

圧力は温度と同様に物性において基本的なパラメーターである。高圧の応用は構造もしくは電子相転移を引き起こすことが可能である。凝縮物理学において、高圧と低温の組み合わせはエキゾチックな現象及び新奇な量子臨界現象を観測可能である。例えば、圧力はランダウ-フェルミ液体状態が壊れる磁気量子臨界現象及び強い量子揺らぎによる非従来型超伝導を引き起こすことが可能である。それゆえ、高圧低温測定の高圧発生装置の開発は重要である。

低温状態で使われる圧力装置は試料空間、圧力均一性などの開発すべき問題が残っている。現在低温領域において用いられている主な圧力装置はピストンシリンダー圧力発生装置(PCC)及びダイヤモンドアンビルセル圧力発生装置(DAC)である[89, 90, 92-95]。詳細は 3.2 に記述する。両者共通の問題として圧力媒体が固化する低温高圧状態では静水圧が維持できない点である。

静水圧性、圧力の均一性は圧力媒体の他に加圧装置に依存する。PCC や DAC の様な一軸加圧の圧力装置に対してマルチアンビルタイプ圧力装置(MA)は圧力媒体が固化する低温、高圧力領域においても静水圧を維持できる[96]。加えて MA は 10 GPa 以上の圧力が発生させることが可能である。本研究室の MA はキュービックアンビルセル圧力発生装置(CAC)であり[102]、15 GPa の静水圧力を発生可能である。本研究室は小型化させたパームキュービックアンビルセル圧力発生装置(PCAC)の開発に成功した[96]。PCAC は 15 GPa までの静水圧を発生でき、希釈冷凍機に取り付けることが可能なため 10 mK までの極低温の測定が可能である。近年、これらの CAC を用いて新奇の量子臨界現象や新たな超伝導物質を発見した[103, 104]。

圧力範囲を拡大させることで新奇の現象を発見するために、より高圧を発生させることができるマルチアンビル装置として 6-8 マルチアンビルプレス圧力発生装置(6-8MA)が存在する[105, 106]。6-8MA は 1970 年代に川井、遠藤らによって開発された圧力発生装置であり、First-stage アンビルと呼ばれる外側のアンビルから 6 方向に均一に加圧され、Second-stage アンビルと呼ばれる内側のアンビルから 8 方向に加圧される。二段式圧力発生装置である[105]。Second-stage アンビルは立方体であるが頂点を三角形に切り取られている。6-8 MA は高圧高温の地球科学もしくは高圧合成の分野で使わ

れている。これに対し、本研究は 6-8 MA を高圧低温の物性物理学の分野に応用する初めての試みである。

表 B.1: 圧力校正試料と相転移圧力[110]

Sample	Pressure (GPa)
Bi	2.55, 2.7, 7.7
Sn	9.4
Pb	13.4
ZnS	15.6
GaAs	18.3

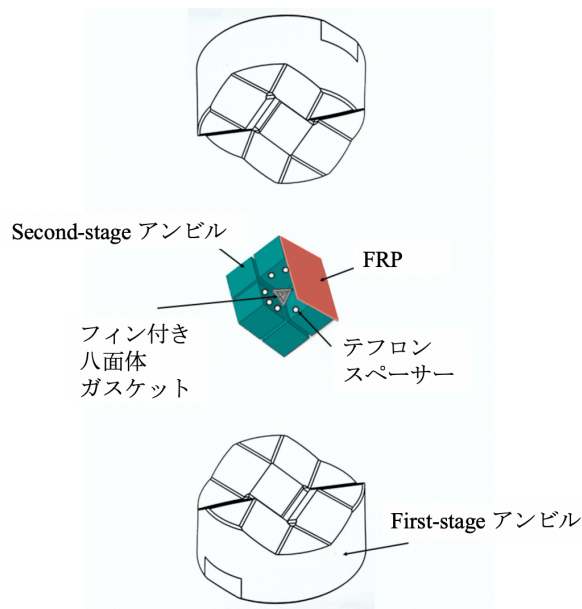


図 B.1: First-stage アンビルと Second-stage アンビルの略図

B.2 実験方法

B.2.1 圧力校正

圧力校正として室温下電気抵抗測定で構造相転移が観測できる試料を用いた。試料の相転移圧力は様々な報告が存在するため[107-109]、第1回圧力校正国際ワークショップで決定した相転移圧力を用いた[110]。表 B.1 は試料と相転移圧力のまとめである。

B.2.2 装置情報

多くの2段階 6-8MA は First-stage に 6 つのアンビル(上下 3 つずつ)を厚いリングに取り付けてある川井タイプあるいは取り外し可能な円筒を用いている Walker-type が存在する[111]。MA8 をクライオスタットへ挿入する必要があるためこのような設計は低温への応用に不適切である。全体のサイズを小型にするため、First-stage が一体化させた。図 B.1 は First-stage アンビルと Second-stage アンビルの略図を示している。

First-stage アンビルは非磁性である NiCrAl 合金を素材として用いている。直径は 154 mm であり、内部に一辺 32.3 mm の立方体型の空洞がある。

Second-stage アンビルは非磁性である WC (タングステンカーバイド)製の TMS05 / MF10 (Fujillo社)ものを用いた。これは 23 GPa 以上の加圧まで用いられているアンビルである。一辺 18 mm であり、頂点を一辺 3 mm の三角形になるように切断してある。First-stage アンビルと Second-stage アンビルを絶縁するために、私は Fiber-Reinforced Plastics (FRP)板を First-stage アンビルと Second-stage アンビル間に挟んだ。FRP の厚さは 0.5 mm であり、36 × 36 mm の正方形になるように切り取った。Second-stage アンビル同士の導通を防ぐために絶縁材として私は厚さ 1.0 mm のテフロンシートを小さく切り取り Second-stage アンビルに取り付けスペーサーとした。既存の多くの 6-8 MA はテフロンシートではなくバルサ材をスペーサーとして用いている[112]。バルサ材は加圧時の厚さがテフロンと比べて厚くなるため圧力効率が悪くなる可能性がある。したがって本研究においてはテフロンを用いた。

B2.3 八面体ガスケット

液体の圧力媒体は比較的良い静水圧を発生させるために重要である。典型的な 6-8 MA は固体圧力媒体を用いているため液体圧力媒体を用いることができるように修正が必要である。

八面体ガスケットは MgO 製のものを用いた。MgO は Ceramacast 584 (Aremco Products 社)を用い Ceramacast 584-P (粉末)と Ceramacast 584-L(液体)を 100 : 28 の割合で混合したものを作製した型に流し込み固めたあと、電気炉で焼くことで強度を高め

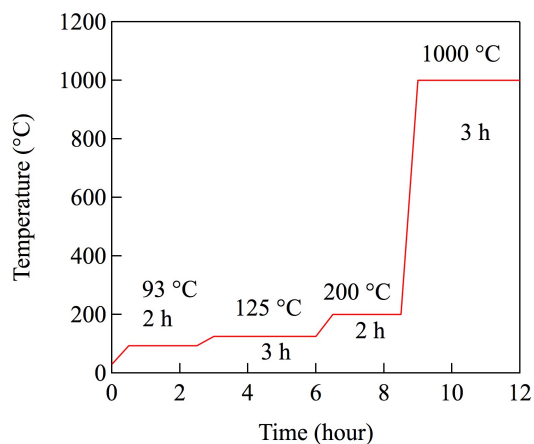


図 B.2: MgO を焼結するための温度シーケンス

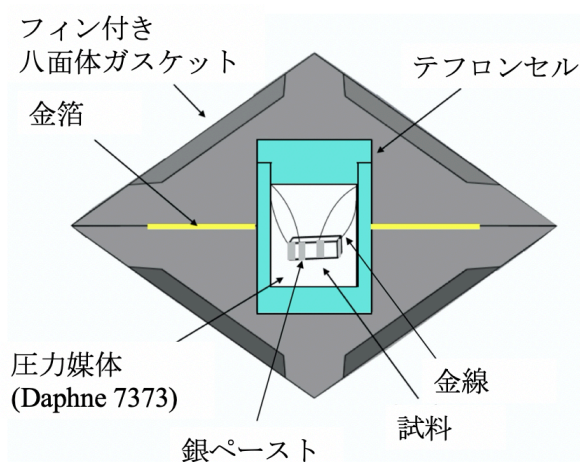


図 B.3: 八面体ガスケットとセッティング

た[113]。図 B.2 は MgO を焼結するための温度シーケンスを示す。ガスケットのエッジの長さは 6 mm、フィンの厚さは 1 mm である。図 B.3 に八面体ガスケットとセッティングを示す。八面体ガスケットの内部にテフロンセル(内径 ϕ 1.5 mm、外径 ϕ 2.0 mm、長さ 2.5 mm)を既存の CAC と同様にセットした[107]。この大きさは既存の CAC と同等の大きさである。テフロンセルの内部にフロリナート FC70 / 77 混合溶液、Daphne 7373、グリセリンのような液体の圧力媒体で満たす。本研究において、圧力媒体は Daphne 7373 を用いた。

B2.4 加圧方法

図 B.4 は 6-8MA の断面図を示す。6-8MA は上下から加圧され、First-stage アンビルで加圧の方向を 6 方向に分散し、Second-stage アンビルで加圧の方向を 8 方向に分散させる。上下から加圧し内部において加圧の方向を分散させることは CAC と同様である[102]。低温状態は液体ヘリウムをクライオスタット内に充満させヘリウムポンピングを行うことで 4.2 K 以下の低温を実現できる。昇温の温度コントロールは First-stage アンビルに巻きつけた抵抗ヒーターで操作可能である。圧力は CAC と同様にコンピュー

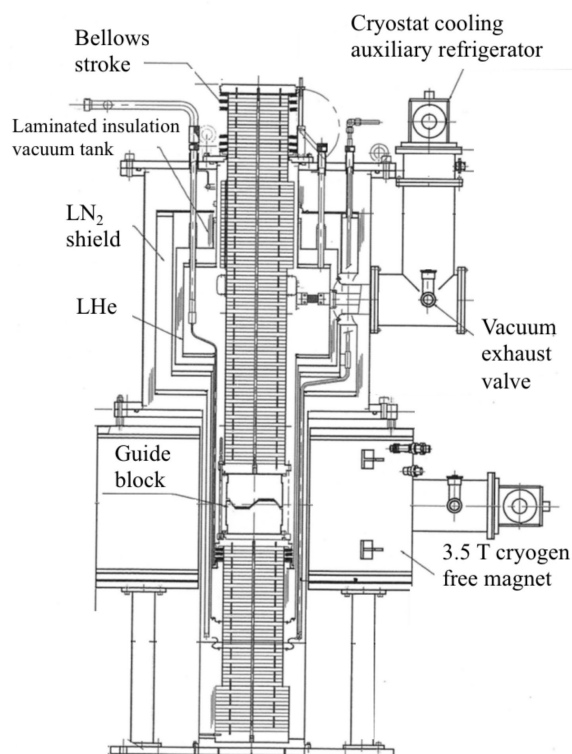


図 B.4: 6-8MA の断面図

タ制御で行われているため、全ての温度において圧力は一定である。加圧は油圧プレスを用いており 1000 ton まで加圧可能である。加えて 3.5 T までの超伝導マグネットを取り付け可能なので、試料が磁場中央になるように設計されてある。

B2.5 電気抵抗測定

電気抵抗の測定は 3.4.1 と同様に四端子法を用いた。しかし、ZnS および GaAs は常圧下においては絶縁体である。そのため、電気抵抗の値が $1\text{ M}\Omega$ 程度と非常に大きく測定中において金線が断線しているのか電気抵抗を測定しているのか判別できない。そのため、本研究では ZnS および GaAs の測定においては擬似四端子法を用いた。図 B.5 に擬似四端子法のセットの例を示す。擬似四端子法の利点は左端の 2 本、右端の 2 本が接触しているためそれぞれテスターで電気抵抗を測定することで端子が切れていないかの判別が可能である。擬似四端子法は四端子法と違い接触抵抗を無視できない。しかし、常圧において試料の電気抵抗が接触抵抗を無視できるほど大きいいため測定に影響は無い。

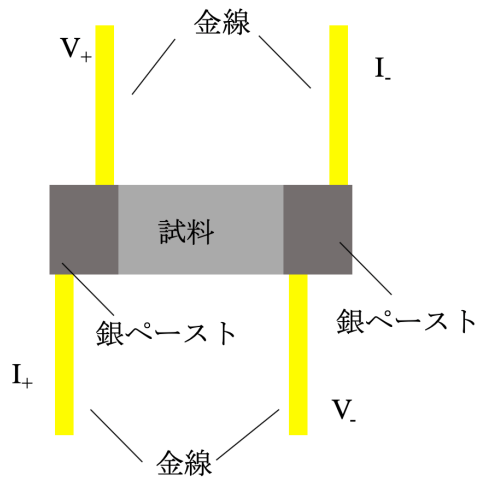


図 B.5: 擬似四端子法セッティング例

B.3 実験結果と考察

図 B.6 に Bi における電気抵抗の荷重依存性を示す。Bi の構造相転移に起因する電気抵抗の異常がそれぞれ 12 ton で観測された。相転移圧力は相転移の offset と定義した。用いた圧力媒体は Daphne 7373 であるため、固化圧力 2.2 GPa 以上においても相転

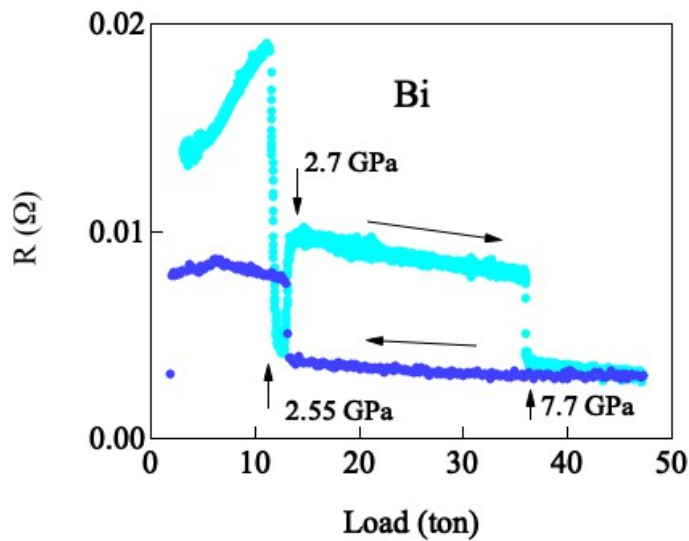


図 B.6: Bi における電気抵抗の荷重依存性

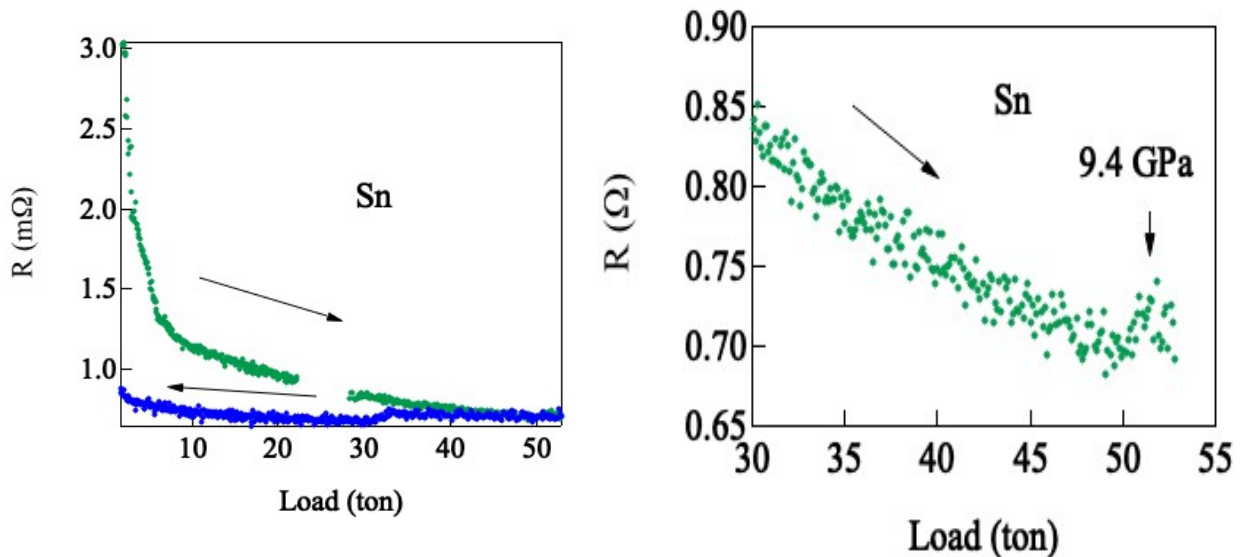


図 B.7(a): Sn における電気抵抗の荷重依存性

(b): 図 B.7(a)の高荷重領域の拡大図

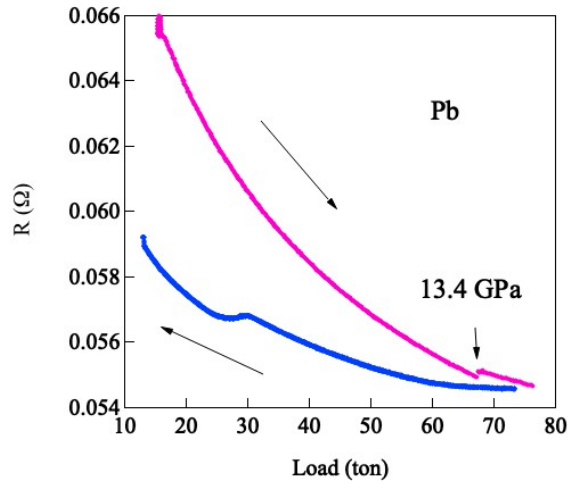


図 B.8:Pb における電気抵抗の荷重依存性

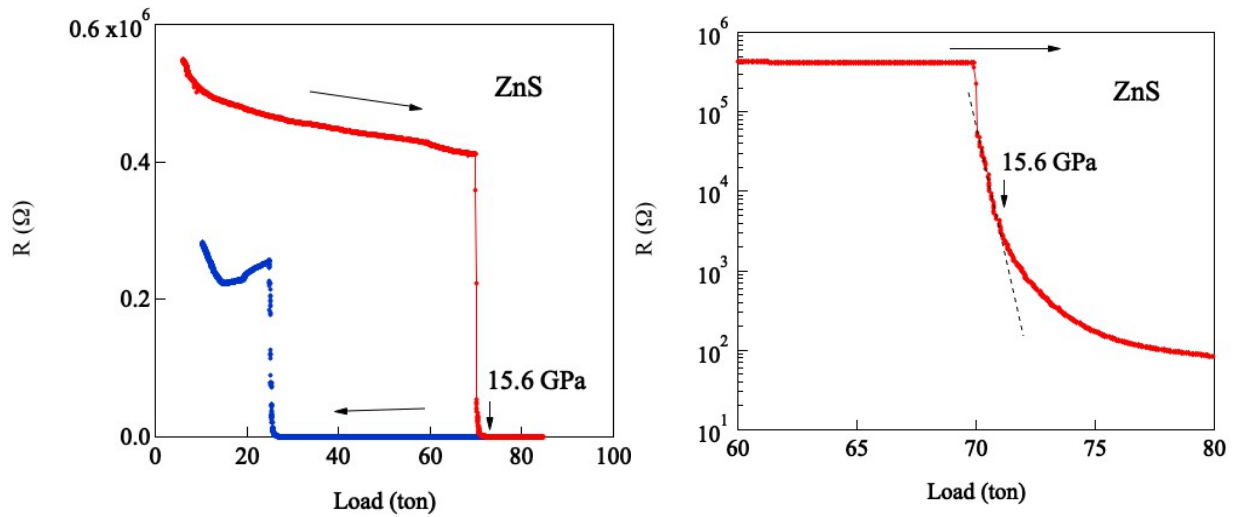


図 B.9(a):ZnS における電気抵抗の荷重依存性

(b): 図 B.9(a)の対数プロット

移がシャープに観測できるため静水圧が維持されていると考えられる。図 B.7(a)、(b) に Sn の電気抵抗の荷重依存性およびその高荷重領域の拡大図を示す。Sn の構造相転移に起因する電気抵抗の異常が 51 ton で観測された。減圧時においても 33 ton 近傍において同様の異常が観測されたため、この異常は Sn の構造相転移である。図 B.8 に Pb の電気抵抗の荷重依存性を示す。Pb の構造相転移に起因する電気抵抗の異常が 67 ton で観測された。図 B.9(a)に ZnS の電気抵抗の荷重依存性を示す。ZnS の絶縁体-金属転移に起因する電気抵抗の異常がそれぞれ 71 ton で観測された。線形プロットにおいてシャープに相転移が観測された。図 B.9(b)に ZnS の電気抵抗の荷重依存性の対数

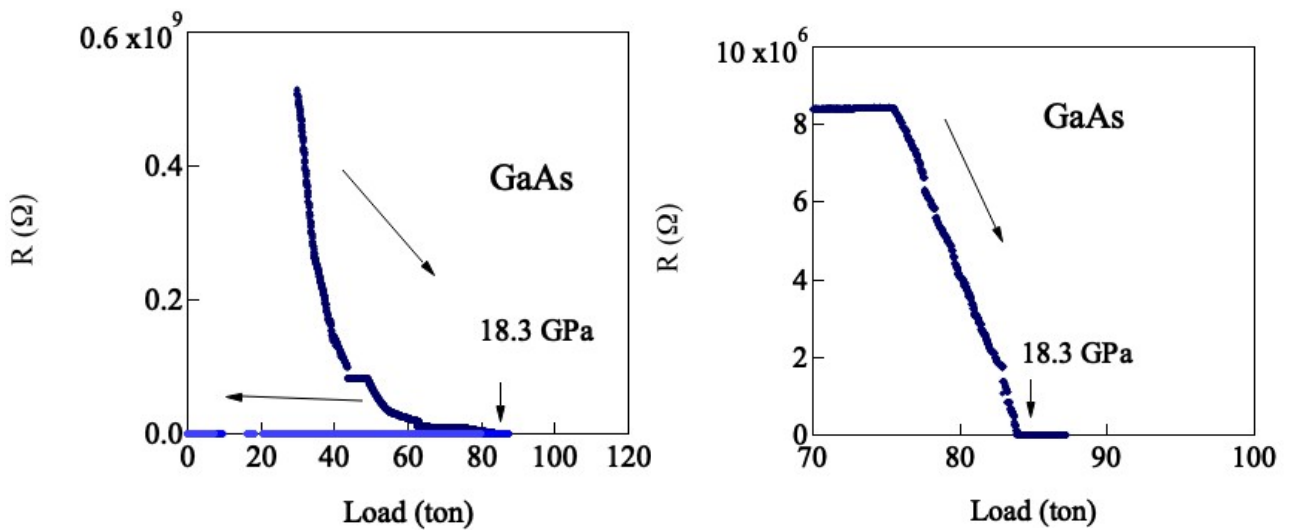


図 B.10(a):GaAs における電気抵抗の荷重依存性

(b): 図 B.10(a)の高荷重領域の拡大図

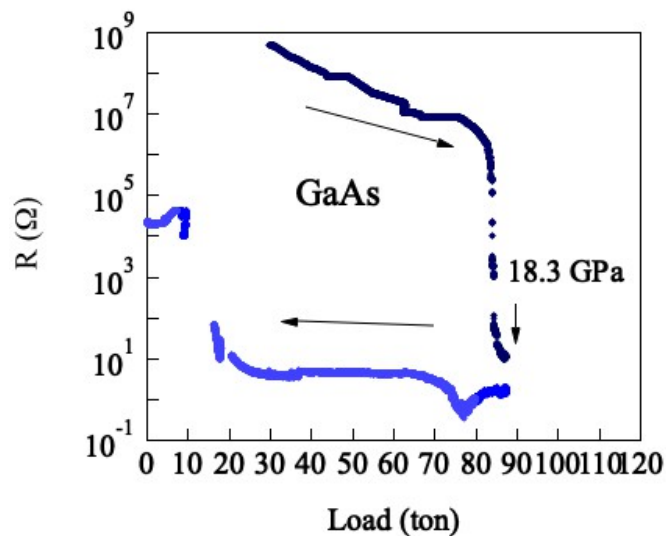


図 B.11:図 B.10 の対数プロット

プロットを示す。電気抵抗の対数プロットにおいて、70 ton 近傍から電気抵抗の減少がブロードに変化した。この原因として、高荷重によってアンビルトップが拡大したため圧力効率が悪化したためと考えられる。図 B.10(a)、(b)に GaAs の電気抵抗の荷重依存性および高荷重領域の拡大図を示す。GaAs の絶縁体-金属転移に起因する電気抵抗の異常がそれぞれ 87 ton で観測された。この相転移は他の試料と違いブロードに転移している。図 B.11 に GaAs の電気抵抗の荷重依存性の対数プロットを示す。電気抵抗の対数スケールにおいて、GaAs はシャープに転移しているように見えるが、78 ton

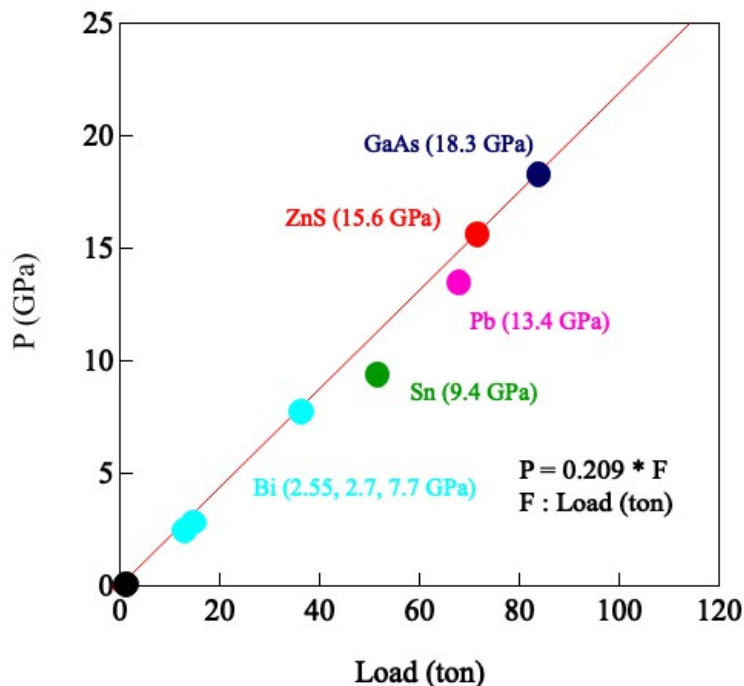


図 B.12:6-8MA における圧力校正直線

近傍において相転移の onset が観測できる。ブロードに相転移が観測された原因として、高荷重によってアンビルトップが拡大したため、圧力効率が悪化したためと考えられる。図 B.12 に 6-8MA における圧力の校正直線を示す。この校正曲線は先行研究より遥かに圧力効率が良い。多くの 6-8MA は Second-stage アンビルのアンビルトップに Pyrophyllite の固定具を取り付けるため、八面体ガスケットを Second-stage アンビルのアンビルトップと Pyrophyllite の固定具の大きさの和としなければいけない。そのため、圧力効率が悪くなり、より大きい荷重が必要となる。本研究において、Pyrophyllite の固定具を八面体ガスケットの作成の段階で八面体ガスケットのフィンとして八面体ガスケットに取り付けたため、Second-stage アンビルのアンビルトップの大きさのまま加圧できることを可能としたため圧力効率が良くなった。また、現在八面体ガスケットの改良としてテフロンセルを小型化した。この理由は現在の大きさではテフロンセルの大きさに対し、ガスケットの厚さが薄くセッティングによって加圧時テフロンセルがガスケットを破ってしまう場合が発生したためである。このため加圧不可能な状態もしくは、Second-stage アンビルが破損してしまう可能性がある。図 B.13(a)、(b)に改良前および改良後の八面体ガスケットの断面図を示す。テフロンセルを小型化したことによって、八面体ガスケットの厚さの最小値は 0.35 mm から 0.70

mm に増大する。この結果、加圧時テフロンセルがガスケットを破ってしまうことがなくなった。

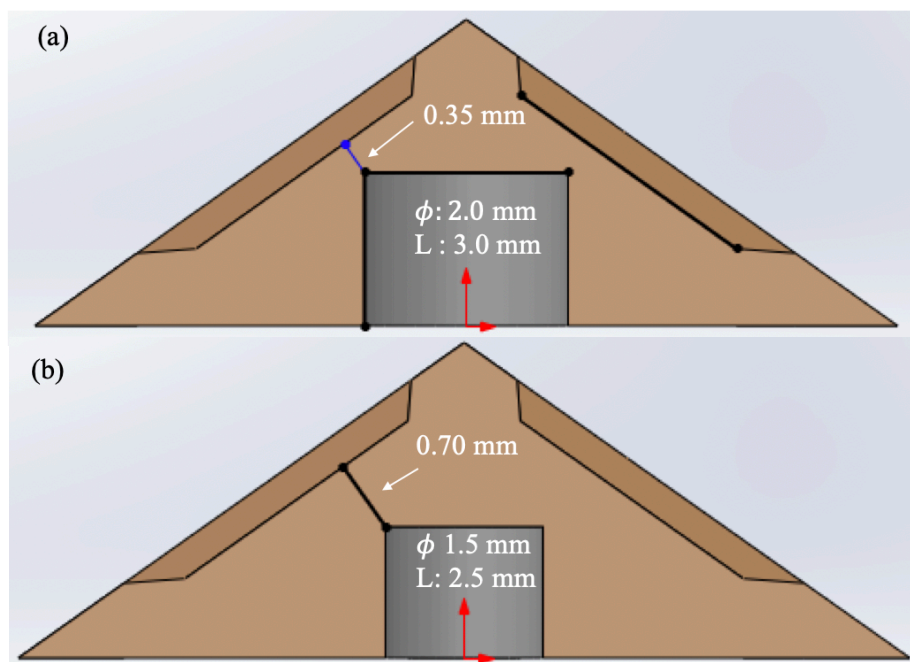


図 B.13(a): 改良前の八面体ガスケットの断面図
(b): 改良後の八面体ガスケットの断面図

B.4 まとめ

本研究は高圧低温 6-8 MA の開発に成功した。本研究と同様の条件である WC 製の 3 mm のアンビルトップを用いた 6-8 MA と比較すると低荷重である 100 トン程度で 20 GPa に達した。しかし、アンビルが割れやすいという課題や 2 K までの低温に達していない課題がある。

近年 6-8 MA において、多くの研究者はより小さいアンビルトップの使用、アンビルの改良、より硬度の高い焼結アンビルを用いるなどの改良によってより高い圧力の発生に成功している[114-119]。100 GPa 以上の圧力の発生に成功した報告もあるため[118, 119]、将来この 6-8 MA も同様の改良を施すことによって、高い静水圧下で 100 GPa 以上の低温高圧物性測定が可能になると期待できる。

B.5 今後の課題

Second-stage アンビルは現在、18 GPa 以上加圧すると破損する問題がある。本研究で用いた Second-stage アンビルは 23 GPa 以上の高圧でも用いられているため強度には問題ない。破損する場合は減圧時に破損するため、減圧のシークエンスの最適解を見つけることができれば解決できる可能性がある。

23 GPa において金属絶縁体転移を起こす GaP の相転移は観測できなかった。原因として、考えられるのは圧力媒体に異常が起こってしまったことである。本研究に用いた圧力媒体である Daphne 7373 は 2.2 GPa で固化してしまうため、10 GPa 以上の圧力下ではほとんど用いられない。そのため、10 GPa 以上の物性が不明である。解決策として、ガスケットに試料を直に乗せ測定を行うことである。ガスケットの加圧テスト時 Bi をガスケットに直に乗せ測定を行なったところ、Bi の相転移がシャープに観測できたため、固体圧においても静水圧は維持されることが証明されている。またはテフロンセルが加圧時に破損した可能性がある。上述により現在テフロンセルを小型化したため、相転移が観測できるかもしれない。

参考文献

- [1] D. V. Delft and P. Kes: *Physics Today* **63**, 9, 38 (2010).
- [2] A. Eiling and J. S. Scilling: *J. Phys. F: Metal Phys.* **11**, 623 (1981).
- [3] L. Koci, Y. Ma, A. R. Oganov, P. Souvatzis, and R. Ahuja: *Phys. Rev. B* **77**, 214101 (2008).
- [4] A. L. Giorgi, E. G. Szklarz, E. K. Storms, A. L. Bowman, and B. T. Matthias: *Phys. Rev.* **125**, 837 (1962).
- [5] S. P. Chockalingam, M. Chand, J. Jesudasan, V. Tripathi, and P. Raychaudhuri: *Phys. Rev. B* **77**, 214503 (2008).
- [6] 田中昭二: *応用物理* 69 940 (2000).
- [7] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer: *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [8] W. L. Macmillan: *Phys. Rev.* **167**, 331 (1967).
- [9] J. G. Bednorz and K. A. Muller: *Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [10] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. L. Huang, and Y. Q. Wang: *Phys. Rev.* **58**, 405 (1987).
- [11] M. K. Wu, J. R. Ashburnn, and C. J. Torng: *Phys. Rev.* **58**, 908 (1987).
- [12] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott: *Nature* **363**, 56 (1993).
- [13] Y. Kamihira, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono: *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [14] H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihira, M. Hirono, and H. Hosono: *Nature* **453**, 376 (2008).
- [15] F. C. Hsu, J. Y. Luo, K. W. Yeh, T. K. Chen, T. W. Huang, P. M. Wu, Y. C. Lee, Y. L. Huang, Y. Y. Chu, D. C. Yan, and M. K. Wu: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105**, 14262 (2008).
- [16] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt: *Phys. Rev. Lett.* **101**, 107006 (2008).
- [17] Z. A. Ren, J. Yang, W. Lu, W. Y. X. L. Shen, Z. C. Li, G. C. Che, X. L. Dong, L. L. Sun, F. Zhou, and Z. X. Zhao: *Europhys. Lett.* **82**, 57002 (2008).
- [18] 高橋博樹、富田崇弘: *低温工学* **46** 203 (2011).
- [19] 高橋博樹: *Netsu Sokutei* **39** 9 (2012).
- [20] Y. Mizuguchi, H. Fujihisa, Y. Gotoh, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, S. Demura, Y. Takano, H. Izawa, and O. Miura: *Phys. Rev. B* **86** 220510 (2012).

- [21] Y. Mizuguchi, S. Demura, K. Deguchi, Y. Takano, H. Fujihisa, Y. Gotoh, H. Izawa, and O. Miura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** 114725 (2012).
- [22] H. F. Zhai, P. Zhang, S. Q. Wu, C. Y. He, Z. T. Tang, H. Jiang, Y. L. Sun, J. K. Bao, I. Nowik, I. Felner, Y. W. Zeng, Y. K. Li, X. F. Xu, Q. Tao, Z. A. Xu, and G. H. Cao: *J. Am. Chem. Soc.* **136** 15386 (2014).
- [23] G. C. Kim, M. Cheon, W. Choi, D. Ahmad, Y. S. Kwon, R. Ko, and Y. C. Kim: *J. Supercond. Nov. Magn.* **33** 625 (2020).
- [23] T. Yamashita, Y. Tokiwa, D. Terazawa, M. Nagao, S. Watauchi, I. Tannaka, T. Terashima, and Y. Matsuda: *J. Phys. Soc. Jpn.* **85** 073707 (2016).
- [24] Y. Kamihira, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yannagi, T. Kamiya, and H. Hosono: *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10012 (2006).
- [25] G. Lamura, T. Shiroka, P. Bonfa, S. Sanna, R. De Renzi, C. Baines, H. Luetkenns, J. Kajitani, Y. Mizuguchi, O. Miura, K. Deguchi, Y. Takano, and M. Putti: *Phys. Rev. B* **88** 180509 (2013).
- [26] 大田由一、岡崎浩三、山本遇哲、田中貴志、渡辺俊太郎、C. T. Chen, 長尾雅則、綿打敏司、田中功、高野義彦、辛埴: 日本物理学会第 70 回年次大会、22pBE-8
- [27] Y. Kitaoka, K. Ishida, S. Hiramatsu, and K. Asayama: *J. Phys. Soc. Jpn.* **57** 734 (1988).
- [28] T. Tomita, M. Ebata, H. Soeda, H. Takahashi, H. Fujihisa, Y. Gotoh, Y. Mizuguchi, H. Izawa, O. Miura, S. Demura, K. Deguchi, and Y. Takano: *J. Phys. Soc. Jpn.* **83** 063704 (2014).
- [29] H. F. Zhai, Z. T. Tang, H. Jiang, K. Xu, K. Zhang, P. Zhang, J. K. Bao, Y. L. Sun, W. H. Jiao, I. Nowik, I. Felner, Y-K. Li, X. F. Xu, Q. Tao, C-M. Feng, Z. A. Xu, and G-H. Cao: *Phys. Rev. B* **90** 064518 (2014).
- [30] M. Tanaka, M. Nagao, R. Matsumoto, N. Kataoka, I. Ueta, H. Tanaka, S. Watauchi, I. Tanaka, and Y. Takano: *J. Alloy. Compd.* **722** 467 (2017).
- [31] M. Oda, N. Momono, and M. Ido: *J. Phys. Soc. and Chem. Solids* **65** 1381 (2004).
- [32] J. Kajitani, A. Omachi, T. Hiroi, O. Miura, and Y. Mizuguchi: *Physica C* **504** 33 (2014).
- [33] J. Kajitani, T. Hiroi, A. Omachi, O. Miura, and Y. Mizuguchi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **84** 044712 (2015).

- [34] T. Yamauchi, Y. Hirata, Y. Ueda, and K. Ohgushi: *Phys. Rev. Lett.* **115** 246402 (2015).
- [35] 松林和幸、松本武彦、上床美也、辺土正人: *日本物理学会誌* **66** 6 (2011).
- [36] 村田恵三、青木慎治: *高圧力の科学と技術* **26** 3 (2016).
- [37] N. Takeshita, A. Yamamoto, A. Iyo, and H. Eisaki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** 023711 (2013).
- [38] J. P. Sun, K. Matsuura, G. Z. Ye, Y. Mizukami, M. Simozawa, K. Matsubayashi, M. Yamashita, T. Watashige, S. Kasahara, Y. Matsuda, J. Q. Yan, B. C. Sales, Y. Uwatoko, J. G. Cheng, and T. Shibauchi: *Nat. Commun.* **7** 12146 (2016).
- [39] M. Kannan, G. K. Selvan, Z. Haque, G. S. Thakur, B. Wang, K. Ishigaki, Y. Uwatoko, L. C. Gupta, A. K. Ganguli, and S. Arumugam: *Supercond. Sci. Technol.* **30** 115011 (2017).
- [40] A. P. Drozdov, M. I. Eremets, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin: *Nature* **525** 73 (2015).
- [41] A. P. Drozdov, P. P. Kong, V. S. Minkov, S. P. Besedin, M. A. Kuzovnikov, S. Mozaffari, L. Balicas, F. F. Balakirev, D. E. Graf, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, D. A. Knyazev, M. Tkacz, and M. I. Eremets: *Nature* **569** 528 (2019).
- [42] M. Somayazulu, M. Ahart, A. K. Mishra, Z. M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V. V. Struzhkin, and R. J. Hemley: *Phys. Rev. Lett.* **112** 027001 (2019).
- [43] E. V. Avtipov, A. M. Abakumov, and S. N. Putilin: *Supercond. Sci. Technol.* **15** R31 (2002).
- [44] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, and C. W. Chu: *Phys. Rev. Lett.* **50** 4260 (1994).
- [45] 竹下直、山本文子、佐々木岬: *高圧力の科学と技術* **29** 254 (2019).
- [46] 園部竜也: 学位論文 (東京大学) 2016.
- [47] Y. Mizuguchi, Y. Hara, K. Deguchi, S. Tsuda, T. Yamaguchi, K. Takada, H. Kotegawa, H. Tou, and Y. Takano: *Supercond. Sci. Technol.* **23** 054013 (2010).
- [48] K. Matsuura, Y. Mizukami, Y. Arai, Y. Sugimura, N. Maejima, A. Machida, T. Watanuki, T. Fukuda, T. Yajima, Z. Hiroi, K. Y. Yip, Y. C. Chan, Q. Niu, S. Hosoi, K. Ishida, K. Mukasa, S. Kasahara, J. G. Cheng, S. K. Goh, Y. Matsuda, Y. Uwatoko, and T. Shibauchi: *Nat. Commun.* **8** 1143 (2017).
- [49] J. Xing, S. L. Ding, H. Yang, and H-H. Wen: *Phys. Rev. B* **86** 214518 (2012).

- [50] R. Jha, A. Kumar, S. K. Singh, and V. P. S. Awana: *J. Supercond. Nov. Magn.* **26** 499 (2013).
- [51] D. Yazici, I. Jeon, B. D. White, A. H. Chang, A. J. Friedman, and M. B. Maple: *Philo. Mag.* **93** 673 (2013).
- [52] D. Yazici, K. Huang, B. D. White, and M. B. Maple: *Physica C* **514** 218 (2015).
- [53] S. Demura, Y. Mizuguchi, K. Deguchi, H. Okazaki, H. Hara, T. Watanabe, S. J. Denholme, M. Fujioka, T. Ozaki, H. Fujihisa, Y. Gotoh, O. Miura, T. Yamaguchi, H. Takeya, and Y. Takano: *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** 033708 (2013).
- [54] M. Nagao, A. Miura, S. Demura, K. Deguchi, S. Watauchi, T. Takei, Y. Takao, N. Kumada, and I. Tanaka: *Solid State Com.* **178** 33 (2014).
- [55] S. Demura, K. Deguchi, Y. Mizuguchi, K. Sato, R. Honjyo, A. Yamashita, T. Watanabe, S. J. Denholme, M. Fujioka, T. Ozaki, H. Fujihisa, Y. Gotoh, O. Miura, T. Yamaki, H. Hara, T. Watanabe, S. J. Denholme, M. Fujioka, H. Okazaki, T. Ozaki, O. Miura, T. Yamaguchi, . Takeya, and Y. Takano: *J. Phys. Soc. Jpn.* **84** 024709 (2015).
- [56] 水口佳一: *固体物理* 11 693 (2016).
- [57] Y. Mizuguchi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **88** 041001 (2019).
- [58] H. Usui, K. Suzuki, and K. Kuroki: *Phys. Rev. B* **86** 220501 (2012).
- [59] I. R. Shein and A. L. Ivanovskii: *JETP Lett.* **96** 769 (2012).
- [60] R. Jha, H. Kishan, and V. P. S. Awana: *Solid State Com.* **194** 6 (2015).
- [61] C. T. Wolowiec, D. Yazichi, B. D. Whhite, K. Huang, and M. B. Maple: *Phys. Rev. B* **88** 064503 (2013).
- [62] R. Jha, H. Kishan, and V. P. S. Awana: *J. Phys. and Chem. Solids* **84** 17 (2015).
- [63] R. Jha and V. P. S. Awana: *Nov. Supercond. Mater.* **2** 16 (2016).
- [64] C. Y. Guo, Y. Chen, M. Smidman, S. A. Chen, W. B. Jiang, H. F. Wang, G. H. Cao, J. M. Chen, X. Lu, and H. Q. Yuan: *Phys. Rev. B* **91** 214512 (2015).
- [65] H. Lei, K. Wang, M. Abeykoon, E. S. Bozin, and C. Petrovic: *J. Am. Chem. Soc.* **52** 10685 (2013).
- [66] X. Lin, X. Ni, B. Chen, X. Xu, X. Yang, J. Dai, Y. Li, X. Yang, Y. Luo, Q. Tao, G. Cao, and Z. Xu: *Phys. Rev. B* **87** 020504 (2013).
- [67] E. Morosan, H. W. Zandbergen, B. S. Dennis, J. W. G. Bos, Y. Onose, T. Klimczuk, A. P. Ramirez, N. P. Ong, and R. J. Cava: *Nat. Phys.* **2** 544 (2006).
- [68] K. Suzuki, M. Tanaka, S. J. Denholme, M. Fujioka, T. Yamaguchi, H. Takeya, and Y. Takano: *J. Phys. Soc. Jpn.* **84** 115003 (2015).

- [69] Y. Yuan, 松林和幸、梶谷丈、東中隆二、松田達磨、青木勇二: 日本物理学会第 72 回年次大会、18aL21-1 (2017).
- [70] Y. Luo, H. F. Zhai, P. Zhang, Z. A. Xu, G. H. Cao, and J. D. Thompson: *Phys. Rev. B* **90** 220510 (2014).
- [71] R. Higashinaka, H. Endo, J. Kajitani, T. D. Matsuda, and Y. Aoki: *Physica B* **536** 824 (2018).
- [72] 遠藤秀晃、浅野卓也、三田昌明、東中隆二、松田達磨、青木勇二: 日本物理学会第 70 回年次大会、22aPS-1 (2015).
- [73] 東中隆二、遠藤秀晃、梶谷丈、松田達磨、青木勇二: 日本物理学会秋季大会、12aB204-7 (2018).
- [74] P. Zhang, H. F. Zhai, Z. Wang, J. Chen, C. M. Feng, G. H. Cao, and Z. A. Xu: *Supercond. Sci. Technol.* **30** 015005 (2017).
- [75] T. Hiroi, J. Kajitani, A. Omachi, O. Miura, and Y. Mizuguchi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **84** 024723 (2015).
- [76] A. Krzton-Maziopa, Z. Guguchia, E. Pomjakushina, V. Pomjakushin, R. Khasanov, H. Luetkens, P. K. Biswas, A. Amato, H. Keller, and K. Conder: *J. Phys. Condens. Matter.* **26** 215702 (2014).
- [77] M. Tanaka, T. Yamaki, Y. Matsushita, M. Fujioka, S. J. Denholme, T. Yamaguchi, H. Takeya, and Y. Takano: *Appl. Phys. Lett.* **106** 112601 (2015).
- [78] P. Zhang, H. F. Zhai, Z. J. Tang, L. Li, Y. K. Li, Q. Chen, Z. Wang, C. M. Feng, G. H. Cao, and Z. A. Xu: *Europhys. Lett.* **111** 27002 (2015).
- [79] Z. Haque, G. S. Thakur, R. Parthasarathy, B. Gerke, T. Block, L. Heletta. Pottgen, A. G. Joshi, G. K. Selvan, S. Arumugam, L. C. Gupta, and A. K. Ganguli: *Inorg. Chem.* **56** 3182 (2017).
- [80] S. Arumugam: Private Communication
- [81] 石垣賢卯: 修士論文 (東京大学) 2017.
- [82] 石垣賢卯、B. Wang、郷地順、鳥塚潔、G. Cao、S. Arumugam、G. K. Selven、Z. Haque、G. S. Thakur、L. C. Gupta、A. K. Ganguli、上床美也: 日本物理学会第 72 回年次大会、20aC-PS-26 (2017).
- [83] 石垣賢卯、B. Wang、郷地順、鳥塚潔、G. Cao、S. Arumugam、G. K. Selven、Z. Haque、G. S. Thakur、L. C. Gupta、A. K. Ganguli、上床美也: 第 33 回希土類討論会、2B-09 (2017).

- [84] Z. Haque, G. S. Thakur, G. K. Selvan, T. Block, O. Janka, R. Pottgen, A. G. Joshi, R. Parthasarathy, S. Arumugam, L. C. Gupta, and A. K. Ganguli: *Inorg. Chem.* **57** 37 (2018).
- [85] N. Subbulakshimi, G. K. Selevan, K. Manikandann, M. Kannan, Z. Haque, L. C. Gupta, A. K. Ganguli, and S. Arumugam: *J. Supercond. Nov. Magn.* **32** 2359 (2019).
- [86] Y. Li, E. Wang, X. Zhu, and H. H. Wen: *Phys. Rev. B* **95** 024510 (2017).
- [87] 毛利信男、村田恵三、上床美也、高橋博樹 著 ”高圧技術ハンドブック” 丸善株式会社 13 (2006HH19).
- [88] 松林和幸、久田旭彦、河江達也、上床美也: *高圧力の科学と技術* **22** 206 (2012).
- [89] Y. Uwatoko, S. Todo, K. Ueda, A. Uchida, M. Kosaka, N. Mori, and T. Matsumoto: *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 11291 (2002).
- [90] N. Fujiwara, T. Matsumoto, K. K. Nakazawa, A. Hisada, and Y. Uwatoko: *Rev. Sci. Instrum.* **78** 073905 (2007).
- [91] A. Eilinnig and J. S. Schilling: *J. Phys. F: Phys.* **11** 623 (1981).
- [92] 栗田伸之 学位論文 (東京大学) 2006.
- [93] M. Kano, H. Mori, Y. Uwatoko, and S. Tozer: *Pysica B* **404** 3246 (2009).
- [94] K. Shimizu, H. Ishikawa, D. Takao, T. Yagi, and K. Amaya: *Nature* **419** 597 (2002).
- [95] 赤浜裕一、川村春樹: *高圧力の科学と技術* **19** 248 (2009).
- [96] 上床美也、松林和幸、松本武彦、阿曾尚文、西正和、藤原哲也、辺土正人、田幡諭史、高木克啓、田渡正史、鍵裕之: *高圧力の科学と技術* **18** 230 (2008).
- [97] H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner, and D. J. Steinberg: *J. Appl. Phys.* **49** 3276 (1978).
- [98] K. Matsubayashi, N. Katayama, K. Ohgusgi, A. Yamada, K. Munakata, T. Matsumoto, and Y. Uwatoko: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** 073706 (2009).
- [99] P.P Kong, J. L. Zhang, S. J. Zhang, J. Zhu, Q. Q. Liu, R. C. Yu, Z. Fang, C. Q. Jin, W. G. Yang, X. H. Yu, J. L. Zhu, and Y. S. Zhao: *J. Phys. Condens. Matter.* **25** 362204 (2013).
- [100] I. Efthimiopoulos, J. Kemicick, X. Zhou, S. Khare, D. Ikuta, and Y. Wang: *J. Phys. Chem. A* **118** 1713 (2014).
- [101] C. Li, J. Zhao, Q. Hu, Z. Liu, Z. Yu, and H. Yan: *J. Alloy Com.* **688** 329 (2016).

- [102] N. Mori, H. Takahashi, and N. Takeshita: *High Pressure Res.* **24** 225 (2004).
- [103] K. Matsubayashi, T. Tanaka, A. Sakai, S. Nakatsuji, Y. Kubo, and Y. Uwatoko: *Phys. Rev. Lett.* **109** 187004 (2012).
- [104] J. G. Chen, K. Matsubayashi, W. Wu, J. P. Sun, M. Nishi, F. K. Lin, J. L. Luo, and Y. Uwatoko: *Phys. Rev. Lett.* **114** 117001 (2015).
- [105] N. Kawai, and S. Endo: *Rev. Sci. Instr.* **41** 1178 (1970).
- [106] A. Onodera and A. Ohtani: *J. Appl. Phys.* **51** 2581 (1980).
- [107] 大谷昭仁、小野寺昭史: *圧力技術* **18** 225 (1980).
- [108] S. B. Zhang, D. Eriskine, Marvin, L. Cohen, and P. P. Yu: *Solid State Commun.* **71** 369 (1989).
- [109] M. Baublitz and A. L. Ruoff: *J. Appl. Phys.* **53** 6179 (1982).
- [110] 伊藤英司: *高圧力の科学と技術* **13** 265 (2003).
- [111] D. Walker, M. A. Carpenter, and C. M. Hitch: *Am. Mineralog.* **75** 1020 (1990).
- [112] A. Shatskiy, Y. Borzdov, K. D. Litasov, E. Ohtani, A. F. Khokhryakov, Y. N. Pal'yanov, and T. Katsura: *Am. Mineral.* **96** 541 (2011).
- [113] J. G. Cheng: PhD. Thesis, University of Texas (2010).
- [114] T. Ishii, L. Shi, R. Huang, N. Tsujino, D. Druzhbin, R. Myhill, Y. Li, L. Wang, T. Yamamoto, N. Miyajima, T. Kawazoe, N. Nishiyama, Y. Higo, Y. Tange, and T. Katsura: *Rev. Sci. Instrum.* **87** 024501 (2016).
- [115] Y. Tange, T. Irifune, and K. Funakoshi: *High Pressure Research* **28** 245 (2008).
- [116] T. Ishii, D. Yamazaki, N. Tsujino, F. Xu, Z. Liu, T. Kawazoe, T. Yamamoto, D. Druzhbin, L. Wang, Y. Higo, Y. Tange, T. Yoshino, and T. Katsura: *High Pressure Research* **37** 507 (2017).
- [117] T. Kunimoto, T. Irifune, Y. Tange, and K. Wada: *High Pressure Research* **36** 97 (2016).
- [118] T. Kunimoto and T. Irifune: *J. Phys.: Conf. Series* **215** 012190 (2010).
- [119] S. Zhai and E. Ito: *Geoscience Frontiers* **2** 101 (2010).

謝辞

本研究は東京大学物性研究所物質設計評価施設の上床美也教授の御指導の下で行われました。上床美也教授には指導教官として修士課程から公私共に御指導いただきました。

Bharathidasan 大学の Sonachalam Arumugam 教授には、本論文の試料を提供していただきました。心から感謝いたします。

東京大学物性研究所の郷地順博士には、数々の有益な議論及び論文作成方法など親身に相談していただき大変お世話になりました。心から感謝いたします。

東京大学物性研究所の余珊博士には、数々の有益な議論及び論文作成方法など親身に相談していただき大変お世話になりました。心から感謝いたします。

日本工業大学の鳥塚潔博士には、実験装置の使い方について数多くの御助言を頂きました。心から感謝いたします。

東京大学物性研究所の Bhoi Dilip Kumar 博士には、数々の有益な議論及び英語のネイティブチェックをして頂きました。心から感謝いたします。

東京大学物性研究所の後藤弘匡博士には、DAC のガスケット加工用レーザーを使わせていただきました。また、6-8 マルチアンビルプレス圧力発生装置の開発のとき、数多くの御助言を頂きました。心から感謝いたします。

東京大学物性研究所の矢島健博士には、X 線回折測定 of 解析法について数多くの御助言を頂きました。心から感謝いたします。

久留米工業大学の江藤徹二郎教授には、DAC の測定法について数多くの御助言を頂きました。心から感謝いたします。

室蘭工業大学の川村幸裕准教授には、実験装置の使い方について数多くの御助言を頂きました。心から感謝いたします。

上床研の学生、留学生及び OBOG の皆様のおかげで毎日楽しく研究生活が過ごせました。

豊島国際学生宿舎 B 棟の友人のおかげで苦しいときも吹き飛ばせるくらいの楽しい日々を過ごせました。

最後に私の研究生活を支えてくださった両親には心から深い感謝をいたします。