

ふ り が な ふくだ かずのり
氏 名 福田 一紀
学 位 博 士 (理 学)
学 位 記 番 号 新大院博 (理) 第 268 号
学位授与の日付 平成 19 年 3 月 22 日
学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当
博 士 論 文 名 10 GPa 級改良型ブリッジマンアンビルセルの開発と $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-8}$ 酸化物
の圧力効果の研究 (Development of a 10GPa class modified Bridgman anvil
cell and study of pressure effect on $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-8}$ oxide)

論文審査委員
主査 教授 山田 裕
副査 教授 後藤 輝孝
副査 教授 大野 義章
副査 教授 土屋 良海

博士論文の要旨

本論文の要旨は 10 GPa 級の高圧下における物性測定を可能とする改良型ブリッジマンアンビルセルの開発と、擬一次元系超伝導体である $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-8}$ (Pr247) の超伝導性に対する圧力効果を明らかにすることである。

現在の高圧発生技術の進展はめざましいものがあり、特に低温技術への応用は固体物理研究に重要な貢献をしてきた。圧力下において興味深い物性を示す物質は数多くあるが、高温超伝導体もその一つである。YBaCu₃O₇₋₈ の発見以来、この系に関する数多くの研究が行われ、Y サイトを置換した $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ (R = 希土類元素) についても研究がなされた。その中で、Pr で置換した $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ (Pr123) は超伝導を示さず「Pr 問題」として知られている。Pr123 と同じく Pr247 もまた超伝導を示さないとされてきた。しかし近年、Pr247 を真空中 24 時間、還元処理することにより超伝導が出現することが発見された。Pr247 の電気抵抗は金属的な温度依存性を示し、10 K 付近で超伝導転移する。この超伝導は他の銅系酸化物超伝導体とは異なり、CuO₂ 面ではなく、擬一次元構造である CuO 二重鎖において超伝導が生じていることが NQR 測定などから明らかになった。近年、Sano らによって Tomonaga-Luttinger 液体論を基にした、一次元伝導モデルにおける超伝導の理論が報告された。この理論研究では、弱結合極限における相図が提案されている。そこで本研究においては、Pr247 の超伝導に対する圧力効果を明らかにし、この理論の検証を行うことで Pr247 における超伝導の機構の解明を目指した。

本研究において、高圧下での物性測定は重要な位置を占める。そのために 10 GPa 級の高圧下での物性測定を可能とする装置の開発も併せて行った。高い静水圧性と小型な形状に着目し、改良型ブリッジマンアンビルセルを採用した。試料は圧力媒体液とともにテフロンカプセル内に納められ、上下からタングテンカーバイド製のアンビルで挟む。これらを銅ベリリウム製のシリンダーに挿入し、上部から 50 ton プレス器で加圧することで圧力発生を行った。圧力校正として、Bi、Te、Sn の圧力誘起構造相転移と Pb の超伝導転移温度に対する圧力効果を用いた。

この高性能化した改良型ブリッジマンアンビルセルを用いて、Pr₂47 の圧力下における電気抵抗の測定を行った。Pr₂47 試料は熱処理時間を制御することで、酸素欠損量を変化させ、 $\delta = 0.26$ 、 $\delta = 0.64$ 、 $\delta = 0.79$ の試料を得た。全ての試料について SQUID 磁束計により磁化測定を行い、マイスナー効果が 20 K 以下で観測された。最大 10 GPa までの圧力で電気抵抗測定を行った。

以下に本研究にて明らかになった結果を示す。

1. 還元処理を施した Pr₂47 の $\delta = 0.26$ 、0.64、0.79 の試料について圧力効果を明らかにした。
2. $\delta = 0.26$ では常圧下、 $\delta = 0.64$ では 2 GPa、 $\delta = 0.79$ では 5 GPa でゼロ抵抗が消失した。これは圧力印加により超伝導が消失したことを示している。
3. δ が小さい、つまりキャリアドーピングが少ない試料は、低い圧力で超伝導相から金属相へと相転移するが、キャリアドーピングが大きい試料ほど超伝導相から金属相へと相転移させるためには高い圧力が必要である。
4. 実験結果は Sano らによる TL 理論を基にした擬一次元伝導機構のモデルで矛盾なく説明でき、Pr₂47 の CuO 二重鎖での超伝導が擬一次元超伝導であることを明らかにした。
5. 10 GPa 近くの圧力ではどの試料も半導体的な挙動を示すことを発見した。半導体的な挙動を示すはっきりとした理由はわかっていないが、理由の一つとしては T_c が一度上昇していることから圧力による再分布によりキャリアが CuO ダブルチェーンに移動し、1/2 フィリングに近づき半導体的になったことが考えられる。
6. 10 GPa 級の高圧下における電気抵抗率の測定は本研究において開発を行った、ブリッジマンアンビル型高圧発生装置によるものである。この装置は、
 - i. 内径 1.5mm の試料空間に、最大 10 GPa の圧力発生を可能にした。これは、従来の内径 1.0 mm、最大発生圧力 6 GPa から飛躍的な進歩である。
 - ii. 試料空間がひろがったことにより試料を 2 つの同時に測定が可能である。測定試料と圧力校正試料を同時に測定することにより試料にかかっている圧力が正確に見積もることができる。

審査結果の要旨

本学位論文は上記学位論文要旨で述べたように 10GPa 級改良型ブリッジマンアンビルセルの開発に成功したことと、この圧力セルを用いて Pr₂Ba₄Cu₇O_{15- δ} 酸化物超伝導体の圧力下での超伝導特性を明らかにしている。10GPa 級改良型ブリッジマンアンビルセルは従来あったセルをベースにして、さらに改造し、比較的小型で静水圧性が良く、10GPa を超える圧力を発生できるセルの開発に成功している。この成果は世界的に見ても例を見ない画期的な成果であり、学会等で大変注目を集めている仕事である。また Pr₂Ba₄Cu₇O_{15- δ} 酸化物超伝導体の圧力下での超伝導特性に関しては、キャリア数に対する圧力変化を丹念に調べ、加圧に伴い超伝導が消えるというこの物質特有の現象を解明している。更に本研究で開発した新しい圧力セルを使って、8GPa 以上の高い圧力で、この物質が半導体的挙動を示すことも発見している。

以上の観点から本論文は、博士（理学）の学位論文として十分にその価値があるものと判断する。