九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

Eu_<0.5>Ca_<0.5>Fe_2As_2におけるFeAsの圧力誘起 超伝導とEu磁性の競合

光田, 暁弘 九州大学大学院理学研究院物理学部門

的場,智広 九州大学大学院理学研究院物理学部門

清家, 諭 九州大学大学院理学研究院物理学部門

和田, 裕文 九州大学大学院理学研究院物理学部門

他

https://doi.org/10.15017/24687

出版情報:九州大学低温センターだより.5, pp.14-20, 2011-03. 九州大学低温センター バージョン: 権利関係:

Eu_{0.5}Ca_{0.5}Fe₂As₂における FeAs の圧力誘起超伝導と Eu 磁性の競合 理学研究院物理学部門 磁性物理学研究室 光田暁弘、的場智広、清家諭、和田裕文 新潟大学大学院自然科学研究科 石川文洋 新潟大学理学部物理学科 山田裕

1. はじめに

2008年に東工大の神原らによってLaFeAsO_{1-x}F_x(0.05<x<0.12)がT_c=26Kの超伝導体であることが 報告され[1]、世界中で鉄系高温超伝導体の研究がスタートした。特にLaをSmで置き換えた系で はT_cが55Kにまで達し、銅酸化物を除いて最も高いT_cを記録することとなった[2]。この母物質 であるLaFeAsOは図1の左側のような正方晶ZrCuSiAs型構造をもち、LaO層とFeAs層が交互に 積層した構造を持っている。この母物質は155Kで正方晶から斜方晶へ構造相転移を起こし[3,4]、 137KでFeによるスピン密度波(SDW)転移を起こす[3]。母物質は超伝導を示さないが、O²をF で置換したりO²⁻を欠損させたりする(これらは電子ドープに対応)と上記の構造相転移やSDW転 移が低温側へシフトしていき、ほぼ消失すると同時に超伝導が出現する。Fe は磁性元素であり、 超伝導を破壊する要因と考えられてきたにもかかわらず、この系ではFeAs層が比較的高いT_cの 超伝導発現に重要な役割を果たしており、大変興味深い。

更に同様な FeAs 系超伝導は $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ でも発見された[5]。この系は LaFeAsO と似 た層状構造である正方晶 Th Cr_2Si_2 型構造を もち、図 1 の右側のように Ba/K 層と FeAs 層が交互に積層している。母物質である $BaFe_2As_2$ は LaFeAsO と同様に 140K で正方 晶から斜方晶への構造相転移と SDW 転移 を示す[5,6]。 Ba^{2+} を K⁺で置換すると FeAs 層 へホールがドープされ、構造転移と SDW 転 移が抑えられ、 $T_c=38K$ の超伝導が出現する



図1 正方晶 ZrCuSiAs 型構造(左側)と正方晶 ThCr₂Si₂型構造(右側)[6]

[5]。さらに外部圧力[7-11]や化学的圧力(As サイトを P で置換)[12-14]を印加することでも超伝導 が出現する。同様の振舞は AFe₂As₂(A は 2 価金属で、Ca[15], Sr[16], Eu[17])でも観測される。しか しながら、EuFe₂As₂の場合、Eu²⁺は 7µ_Bの磁気モーメントをもち 20K で反強磁性秩序を示すため、 やや異なる振舞を示す。例えば、圧力をかけると、Fe の SDW 転移は連続的に抑制され、2GPa 付 近の圧力下で超伝導を思わせる電気抵抗の鋭い落ちが 30K で観測される。しかしその落ちの後、 Eu が反強磁性秩序を示す 20K 付近で電気抵抗は上昇に転じ、最低温度でも有限の値に落ち着く [18]。これは、Eu²⁺の磁気秩序によって FeAs の超伝導が壊されていると考えられる。寺嶋らは、 より高い圧力(2.8GPa)を印加するとゼロ抵抗とバルクの超伝導が実現することを報告している [19]。これらの結果から、EuFe₂As₂においては圧力下で Eu の磁性と FeAs の超伝導が拮抗してお り、その競合状態を調べるのに適した系であるといえる。我々はこれまで同じ ThCr₂Si₂型構造の Eu 化合物の磁性を研究してきた[20,21]ことからもこの系に興味を持った。Eu は Eu²⁺または Eu³⁺ の二種類の価数状態をとることができ、前者は磁性を持つのに対し、後者は非磁性的である。また、ある状況下では価数が不安定になり、価数ならびに磁性が温度、磁場、圧力によって変化することもある。価数変化はキャリアのドープとも関連しているはずなので、EuFe₂As₂においてそれが実現できれば、Euの価数および磁性の変化、更にはそれに伴う FeAs 層へのキャリアードープによって FeAs の超伝導に対して興味深い現象が起こりそうである。このようなことを期待しながら筆者らはこれまで手をつけてこなかった超伝導の研究分野に参入することにした。本研究では FeAs 層が発現する超伝導と Eu²⁺の反強磁性の競合を調べることを目的として、まず Eu²⁺の磁気秩序状態における内部磁場を弱めることを試みた。具体的には、Eu²⁺を等価数で非磁性の Ca²⁺で置換した試料を作製し、さらに外部圧力を加えることにした。Ca²⁺は Eu²⁺よりも体積が小さいので、Ca²⁺で置換することは正の化学的圧力にも相当する。一般に圧力を加えると体積のより小さな Eu³⁺の方向へ価数が変化する傾向にあるのでその効果にも着目する。ここで、CaFe₂As₂も圧力誘起超伝導を示す物質であるが、超伝導が出現する圧力は~0.3GPa、その時のT_cは~10K であり、EuFe₂As₂のそれとは大きく異なり区別可能である。本研究では主に Eu_{0.5}Ca_{0.5}Fe₂As₂の結果について紹介する。

2. 実験方法

本実験で用いたEu_{0.5}Ca_{0.5}Fe₂As₂単結晶試料はSnフラックスにより作製した。Eu:Ca:Fe:As:Sn = 0.5:0.5:2:2:48のモル比で秤量し、アルミナるつぼに入れ石英管に封入した。石英管中には室

温で約1/3気圧のアルゴンガスを入れている。これを1000℃で24時間 保持し、-14℃/hで500℃まで冷却した。フラックスのSnはSnの融点 以上の温度で遠心分離機にかけることで取り除いた。その結果、3 ×3×0.1mm³程度の大きさの薄板状の単結晶試料がたくさん得られ た。図2には最も大きな単結晶試料を示した。粉末X線回折を行い、 ThCr₂Si₂型であることを確認し、格子定数を求めるとa=3.897A,

c=12.006Aとなった。これらの値はEuFe₂As₂ (a=3.902A, c=12.138A) とCaFe₂As₂ (a=3.886A, c=11.776A)のほぼ中間でありベガーズ則にほ



図2 Eu_{0.5}Ca_{0.5}Fe₂As₂の単 結晶試料。1 目盛=1mm

ぼ従っている。また、薄板状試料の広い平面を試料台に平行に貼り付けてX線回折を行ったところ、(001)面に相当する回折ピークのみが観測されたことから、この試料は単結晶であり、平面はc面であると判断した。さらに九州大学中央分析センターでエネルギー分散型X線分光法(EDX)によって組成分析を行ったところ、その比率はほぼEu: Ca: Fe: As = 0.5:0.5:2:2であった。これらの結果からEuをCaで50%置換した単結晶試料を作製することができたと判断した。

高圧下電気抵抗は交流四端子法で測定した。電流は単結晶のc面内に流した。圧力セルには、内 側にNiCrAl合金、外側にCuBe合金を用いた二層式のピストンシリンダー型を用い、圧力媒体とし てフロリナート混合液(FC70: FC77 = 1:1)を用いて圧力を発生し、低温度の圧力校正にはSnの超伝 導転移点の圧力依存性を利用した。本研究の最高圧力は2.47GPaである。

高圧下磁化測定は低温センター箱崎地区センターに設置してあるQuantum Design社製MPMS (Magnetic Properties Measurement System)を用いて行った。圧力発生には磁性が小さいCuTi合金製セル(最高圧0.8GPa)と、やや磁性をもつが発生圧力の大きいCuBe合金製セル(最高圧1.4GPa)を用いた。 圧力媒体は電気抵抗測定と同じフロリナート混合液である。

3. 実験結果と考察

図3にEu_{0.5}Ca_{0.5}Fe₂As₂の圧力下の電気抵抗の温 度依存性を示す。まず、常圧のデータに注目する と190KにSDW転移に伴うピークが現れ、低温に向 かって金属的に電気抵抗は減少する。Eu²⁺をK⁺で 50%置換(ホールドープに相当)したEu_{0.5}K_{0.5}Fe₂As₂ はSDWが消失してゼロ抵抗の超伝導が出現する [17]が、等価数元素置換の本系ではSDWは消失せ ず、図4に示すように最低温度でも超伝導は示さ ない。また、EuFe₂As₂の電気抵抗にはEu²⁺の反強 磁性転移に伴う折れ曲がりが観測されるが、

Eu_{0.5}Ca_{0.5}Fe₂As₂には観測されていない。後で示す 磁化率の結果には9.5Kに反強磁性の異常が観測さ れているが、EuはCaで薄められたために転移に伴 う電気抵抗の異常も薄められて観測に掛からなか ったものと思われる。図3の挿入図には両端物質の EuFe₂As₂とCaFe₂As₂の電気抵抗を示している。 Eu0.5Ca0.5Fe2As2の電気抵抗と比較すると、SDW転 移温度についてはEuFe₂As₂に近く、SDWに伴う 異常のピークの形状はCaFe₂As₂に近く、 Eu0.5Ca0.5Fe2As2は両端物質の中間的な特徴を持 つ。続いて圧力下の結果を見ていく。この物質に 圧力をかけるとSDW転移は徐々に低温側へシフ トしていく。0.63GPaまではSDW転移に伴う異常 は鋭いピークであるが、1.27GPaにおいてはブロ ードな山に変化し、22Kで超伝導転移を示す。超 伝導転移後はゼロ抵抗を示し、EuFe2As2で見られ たような電気抵抗の増大は観測されない。更に圧 力を印加するとSDW転移の異常はほとんど温度 変化せず、よりブロードになる。一方、超伝導転

移に伴う電気抵抗の落ち方はより鋭くなり、電気



図 3 Eu_{0.5}Ca_{0.5}Fe₂As₂の高圧下電気抵抗。挿 入図は常圧下の EuFe₂As₂ と CaFe₂As₂の電 気抵抗。白矢印は SDW 転移点を示す。



図4 Eu_{0.5}Ca_{0.5}Fe₂As₂の高圧下電気抵抗。超 伝導転移を示す低温部分を拡大している。

抵抗の落ち始めで決めたT_c^{onset}が僅かに上昇する。最も転移が鋭くT_cが高い圧力は1.74~2.14GPaで ある。最高圧力の2.47GPaにおいてはSDWの異常は全く見えなくなり、超伝導転移がややブロー ドになっている。更に圧力を加えると超伝導が抑制されていくことを覗わせる。

図5に常圧におけるEuFe₂As₂の逆磁化率および 常圧と0.8GPaにおけるEu_{0.5}Ca_{0.5}Fe₂As₂の逆磁化率 の温度依存性を示す。このデータは0.5Tの磁場下 で測定されている。いずれも温度に対して直線的 な振舞をしており、キュリーワイス則に従ってい ることがわかる。200K以上の温度域で有効ボーア 磁子数 p_{eff} とワイス温度 Θ_p を求めた。 p_{eff} は7.3~7.6 μ_B であり、Eu²⁺(J=7/2)の理論値7.94µBに近い値をとる ことから、いずれの場合においてもEuは2価で局 在磁気モーメントを持っていることがわかる。上 で述べたようにEuをCaで置換することは正の化 学的圧力に対応し、更に外部圧力も加えているた め、Euが体積の小さな3価方向へ価数変化するこ とも予想されたが、この圧力範囲内ではそのよう な兆候は見られなかった。 Θ_pはいずれも正の値で 20K前後の値をとり、強磁性的な磁気相関を示 唆している。EuFe₂As₂はゼロ磁場では反強磁性 磁気秩序を示すが、1T程度の弱い磁場で強磁 性的な振舞へ移行する[18]。正のワイス温度は このことと対応しているのかもしれない。 200K付近には逆磁化率に小さなキンクが見ら れる。これはSDW転移によるものであり、常 圧の2つの試料を比較するとほぼ同じ190K付 近に観測される。Eu_{0.5}Ca_{0.5}Fe₂As₂については 0.8GPaの圧力を加えるとSDW転移が160Kへ下 がっており、これらの結果は図3で示した電気 抵抗の振舞と一致する。さらに

Eu_{0.5}Ca_{0.5}Fe₂As₂の低温、高圧下の振舞を見る ために、5mTの磁場下で測定した磁化率の温 度依存性を図6に示す。常圧においては低温ま でキュリーワイス則に従っており、9.5K付近



図 5 EuFe₂As₂および Eu_{0.5}Ca_{0.5}Fe₂As₂の常 圧および圧力下の逆磁化率の温度依存性。 矢印は SDW 転移温度を示す。



図 6 Eu_{0.5}Ca_{0.5}Fe₂As₂ における高圧下磁化率の 温度依存性。ZFC はゼロ磁場中冷却、FC は磁 場中冷却を示す。

にEuの反強磁性転移に対応する折れ曲がりが観測される。一方、1.4GPaにおいては、20K以上で は常圧と同様なキュリーワイス則を示すが、20K以下では、ゼロ磁場中冷却(ZFC)と磁場中冷却(FC) した場合で振舞が大きく異なる。ZFCの場合、磁化率は20K以下で急激に減少する振舞が見られる。 これは超伝導転移に伴うマイスナー効果の出現に対応している。13K以下で磁化率が再び上昇に 転じ、Euの反強磁性転移点でピークを持つ。これはEuの反強磁性秩序に伴って、FeAsの超伝導が 部分的に壊されていることを示している。電気抵抗ではこれと同じ圧力付近でゼロ抵抗が実現し ていて反強磁性秩序に伴う異常は観測されなかったが、磁化率では明瞭に観測された。それより

も低温では温度に対してほぼ一定の振舞を示 す。一方、FCのデータは、磁束がピニングされ るために超伝導転移に伴う反磁性がほとんど 観測されず、磁化率はほぼEuの磁性の寄与と考 えることができる。ZFCの磁化率のデータにも 同様にEuの磁性の寄与が含まれているので、 FeAsの超伝導の寄与のみを取り出すために ZFCのデータからFCのデータを差し引いたも のを図6に示した。その結果を見ると通常の超 伝導転移に伴う反磁性の出現に見える。20K以 下で反磁性が出始め、9.5Kの反強磁性転移点で 反磁性の増加がやや抑えられている。完全反磁 性に対する体積分率は50%程度であり、バルクな 超伝導と考えられる。ここでは示していないが 同様な測定を1mTで行うとこの体積分率は75% に達する[22]。



図7Eu_{0.5}Ca_{0.5}Fe₂As₂における圧力-温度相図。 T_{SDW}はFeのSDW転移点、T_NはEuの反強磁 性転移点、T_cは超伝導転移点を示す。

以上の実験結果を相図にまとめると図7のようになる。FeのSDW転移温度T_{SDW}が圧力とともに 減少し、1.27GPa付近で超伝導が出現する。Euの反強磁性転移温度T_Nは電気抵抗では観測されない が、磁化率から観測される。圧力依存性はほとんど見られず、この測定範囲内ではほぼ一定であ る。この系においては超伝導が観測され始めると同時にゼロ抵抗が出現し、Euの反強磁性秩序に 伴う電気抵抗の上昇は観測されないが、磁化率を測定すると反磁性が抑制される振舞が見られ、 超伝導の体積分率が減少している様子がわかる。超伝導転移温度T_cは2GPa近辺で最高となり、 2.47GPaにおいては転移がブロードになっている。

ここで、EuFe₂As₂の圧力誘起超伝導と比較する。EuFe₂As₂の超伝導が出現する圧力P_cは~2.0GPa、 超伝導転移温度T_c~30Kなのに対し、Eu_{0.5}Ca_{0.5}Fe₂As₂はP_c=1.27GPa, T_c=24Kである。特にP_cが大きく 下がっている点について化学的圧力の観点から考えてみる。EuをCaで50%置換することによって 格子体積は約1.4%減少する。これをBaFe₂As₂の格子定数の圧力依存性[23]に当てはめて考えると約 1GPaの圧力に対応する。これがP_cを押し下げる原因となっていると考えられる。P_cが下がった結 果、測定の幅が広がり、磁化率からEuの磁性とFeAsの超伝導の競合の様子が明らかになった。

4. まとめ

EuFe₂As₂に対して、EuをCaで等価数元素置換することで、SDW転移を保ちながらEuの反強磁性 秩序を弱めることに成功し、圧力下でFeAs層によるゼロ抵抗のバルク超伝導を観測することがで きた。また、磁化率測定から、Euの反強磁性秩序により超伝導の体積分率が下がることも観測さ れ、ゼロ抵抗が壊されるまではいかないものの、Euの磁性が超伝導を抑制する方向に働いている ことが明らかになった。Eu_{0.5}K_{0.5}Fe₂As₂においてゼロ抵抗の超伝導が発現することを先に述べたが、 これはK⁺置換がSDWを抑える効果とEuの磁性を抑える効果の両方を担っていると考えられる。本 研究では前者を圧力によって、後者をCa²⁺置換によって、それぞれ独立に制御することができ、 Euの磁性とFeAsの超伝導の競合状態を詳細に制御して調べることができる系と言える。今後はその詳細について調べていく予定である。

本研究は多くの方々の協力のもと行なわれている。特に、低温センター箱崎地区センターの上 田雄也さん、吉松洋さんには寒剤供給で、また、中央分析センター伊都分室の渡辺美登里助教に は組成分析で大変お世話になっている。ここに感謝する次第です。

参考文献

[1] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono: J. Am. Chem. Soc.

130 (2008) 3296.

[2] X. F. Chen, T. Wu, G. Wu, R. H. Liu, H. Chen, and D. F. Fang: Nature (London) 453 (2008) 761.

[3] C. de la Cruz, Q. Huang, J. W. Lynn, J. Li, W. Ratcliff II, H. A. Mook, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, and Pengcheng Dai: Nature (London) **453** (2008) 899.

[4] T. Nomura, S.W. Kim, Y. Kamihara, M. Hirano, P. V. Sushko, K. Kato, M. Takata, A. L. Shluger, and H. Hosono: Supercond. Sci. Technol. **21** (2008) 125028.

[5] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt: Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 107006.

[6] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, I. Schellenberg, W. Hermes, and R. Pöttgen: Phys. Rev. B **78** (2008) 020503(R).

[7] T. Park, E. Park, H. Lee, T. Klimczuk, E. D. Bauer, F. Ronning, and J. D. Thompson: J. Phys.: Condens. Matter **20** (2008) 322204.

[8] M. S. Torikachvili, S. L. Bud'ko, N. Ni, and P. C. Canfield: Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 057006.

[9] P. L. Alireza, Y. T. C. Ko, J. Gillett, C. M. Petrone, J. M. Cole, G. G. Lonzarich, and S. E. Sebastian: J. Phys.: Condens. Matter **21** (2009) 012208.

[10] H. Kotegawa, H. Sugawara, and H. Tou: J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) 013709.

[11] F. Ishikawa, N. Eguchi, M. Kodama, K. Fujimaki, M. Einaga, A. Ohmura, A. Nakayama, A. Mitsuda, and Y. Yamada: Phys. Rev. B **79** (2009) 172506.

[12] Z. Ren, Q. Tao, S. Jiang, C. Feng, C. Wang, J. Dai, G. Cao, and Z. Xu: Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 137002.

[13] S. Jiang, H. Xing, G. Xuan, C. Wang, Z. Ren, C. Feng, J. Dai, Z. Xu, and G. Cao: J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 382203.

[14] S. Kasahara, T. Shibauchi, K. Hashimoto, K. Ikada, S. Tonegawa, H. Ikeda, H. Takeya, K. Hirata, T. Terashima, and Y. Matsuda: arXiv:0905.4427.

[15] G. Wu, H. Chen, T. Wu, Y. L. Xie, Y. J. Yan, R. H. Liu, X. F. Wang, J. J. Ying, and X. H. Chen: J. Phys.: Condens. Matter 20 (2008) 422201.

[16] K. Sasmal, B. Lv, B. Lorenz, A. M. Guloy, F. Chen, Y. Y. Xue, and C. W. Chu: Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 107007.

[17] H. S. Jeevan, Z. Hossain, Deepa Kasinathan, H. Rosner, C. Geibel, and P. Gegenwart: Phys. Rev. B 78 (2008) 092406.

[18] Z. Ren, Z. Zhu, S. Jiang, X. Xu, Q. Tao, C. Wang, C. Feng, G. Cao, and Z. Xu: Phys. Rev. B **78** (2008) 052501.

[19] T. Terashima, M. Kimata, H. Satsukawa, A. Harada, K. Hazama, S. Uji, H. S. Suzuki, T. Matsumoto, and K. Murata: J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 083701.

[20] A. Mitsuda, H. Wada, M. Shiga, H. A. Katori, and T. Goto: Phys. Rev. B 55 (1997) 12474.

[21] H. Wada, A. Nakamura, A. Mitsuda, M. Shiga, T. Tanaka, H.Mitamura, and T. Goto: J. Phys. Condens. Matter **9** (1997) 7913.

[22] A. Mitsuda, T. Matoba, F. Ishikawa, Y. Yamada, and H. Wada: J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) 073704.

[23] J.-E. Jørgensen, J. S. Olsen, and L Gerward: Solid State Commun. 149 (2009) 1161.