

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

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(これらは電子ドーピングに対応)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_xFe₂As₂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ThCr₂Si₂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BaFe₂As₂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]。Ba²⁺をK⁺で置換するとFeAs層へホールがドーピングされ、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

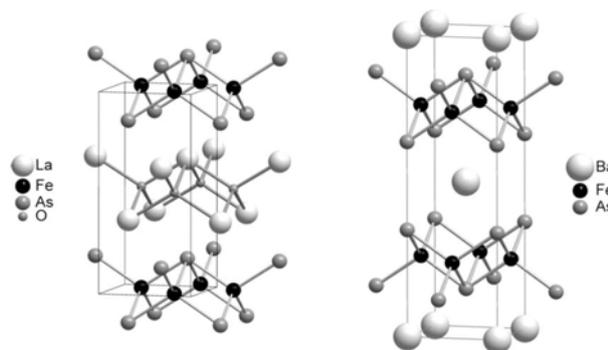


図1 正方晶 ZrCuSiAs 型構造(左側)と正方晶 ThCr₂Si₂ 型構造(右側)[6]

[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ピングとも関連しているはずなので、 EuFe_2As_2 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 層へのキャリアドーピングによって 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 Eu^{2+} の反強磁性の競合を調べることを目的として、まず Eu^{2+} 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、 Eu^{2+} を等価数で非磁性の Ca^{2+} 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。 Ca^{2+} は Eu^{2+} よりも体積が小さいので、 Ca^{2+} 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 Eu^{3+} の方向へ価数が増える傾向にあるのでその効果にも着目する。ここで、 CaFe_2As_2 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 $\sim 0.3\text{GPa}$ 、その時の T_c は $\sim 10\text{K}$ であり、 EuFe_2As_2 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 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ の結果について紹介する。

2. 実験方法

本実験で用いた $\text{Eu}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 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、アルミナ製の坩堝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°C で 24 時間保持し、 $-14^\circ\text{C}/\text{h}$ で 500°C 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、 $3 \times 3 \times 0.1\text{mm}^3$ 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、 ThCr_2Si_2 型であることを確認し、格子定数を求めると $a=3.897\text{\AA}$ 、 $c=12.006\text{\AA}$ となった。これらの値は EuFe_2As_2 ($a=3.902\text{\AA}$ 、 $c=12.138\text{\AA}$) と CaFe_2As_2 ($a=3.886\text{\AA}$ 、 $c=11.776\text{\AA}$) のほぼ中間でありベガーズ則にはほぼ従っている。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。

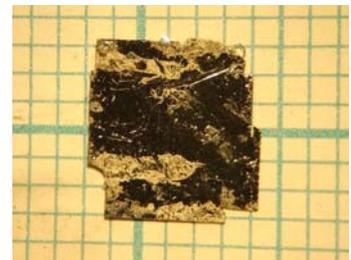


図 2 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ の単結晶試料。1 目盛 = 1mm

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 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 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。 Eu^{2+} を K^+ で50%置換(ホールドープに相当)した $\text{Eu}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 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、 EuFe_2As_2 の電気抵抗には Eu^{2+} の反強磁性転移に伴う折れ曲がり観測されるが、 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 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 EuFe_2As_2 と CaFe_2As_2 の電気抵抗を示している。 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ の電気抵抗と比較すると、SDW転移温度については EuFe_2As_2 に近く、SDWに伴う異常のピークの形状は CaFe_2As_2 に近く、 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 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、 EuFe_2As_2 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かせる。

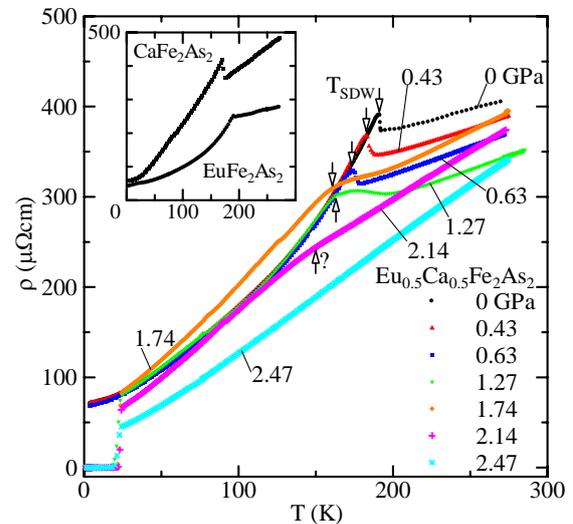


図3 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ の高圧下電気抵抗。挿入図は常圧下の EuFe_2As_2 と CaFe_2As_2 の電気抵抗。白矢印はSDW転移点を示す。

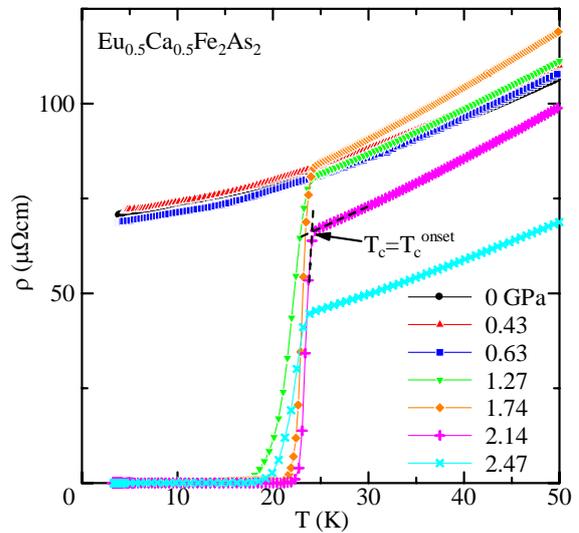


図4 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ の高圧下電気抵抗。超伝導転移を示す低温部分を拡大している。

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7.94 μ_B 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ックが見られる。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

にEuの反強磁性転移に対応する折れ曲がり観測される。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

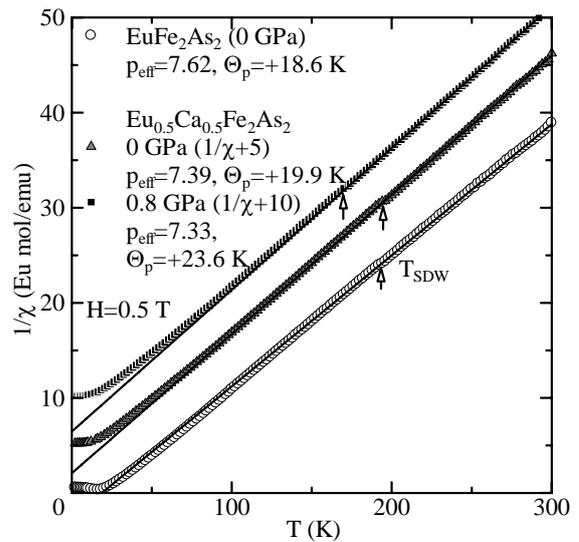


図5 EuFe₂As₂ および Eu_{0.5}Ca_{0.5}Fe₂As₂ の常圧および圧力下の逆磁化率の温度依存性。矢印はSDW転移温度を示す。

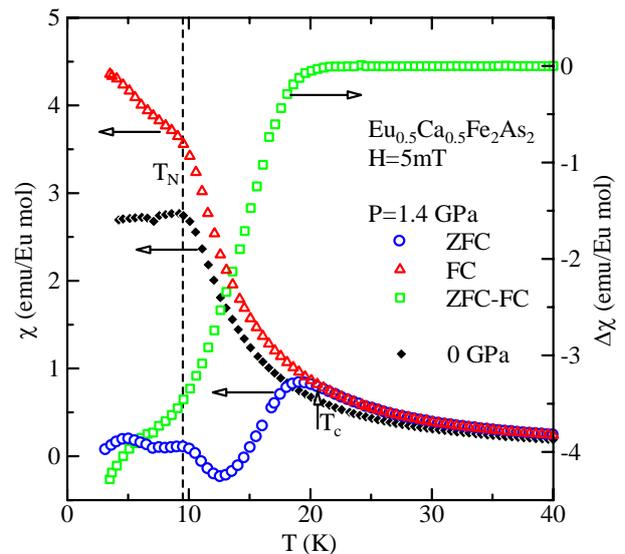


図6 Eu_{0.5}Ca_{0.5}Fe₂As₂ における高圧下磁化率の温度依存性。ZFCはゼロ磁場中冷却、FCは磁場中冷却を示す。

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、磁束がピン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]。

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、 EuFe_2As_2 の圧力誘起超伝導と比較する。 EuFe_2As_2 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、 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ は $P_c=1.27\text{GPa}$ 、 $T_c=24\text{K}$ である。特に P_c が大きくなってき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 BaFe_2As_2 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

EuFe_2As_2 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。 $\text{Eu}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 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 Ca^{2+} 置換によって、それぞれ独立に制御することができ、

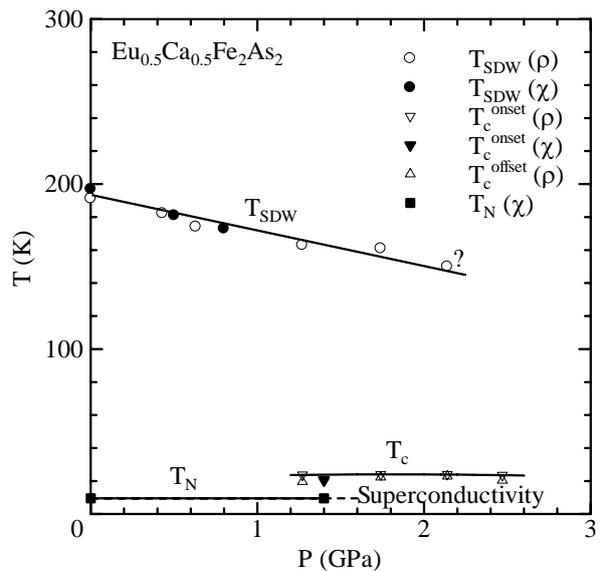


図7 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ における圧力-温度相図。 T_{SDW} はFeのSDW転移点、 T_N はEuの反強磁性転移点、 T_c は超伝導転移点を示す。

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.