

## Sr<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>FeAs の超伝導特性 — 新奇超伝導物質の探索 —

### Superconducting properties of Sr<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>FeAs

○加瀬翔太<sup>1</sup>, 内海百葉<sup>2</sup>, 高瀬浩一<sup>3</sup>, 渡辺忠孝<sup>3</sup>, 前田穂<sup>3</sup>, 高野良紀<sup>3</sup>  
S.Kase<sup>1</sup>, M.Utsumi<sup>2</sup>, K. Takase<sup>3</sup>, T. Watanabe<sup>3</sup>, M. Maeda<sup>3</sup>, Y. Takano<sup>3</sup>

Abstract: When a part of Sr sites is substituted by trivalent rare earth ions, high  $T_c$  superconductivity emerges. Among rare earth ions, Eu is known to have a divalent or a trivalent state. Although EuFeAsF is not superconductor itself as same as SrFeAsF, trivalent Eu is expected in Sr<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>FeAsF. Even if Eu remains a divalent state, a subtle change of Fermi surface may occurs. Then, we have prepared Sr<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>FeAsF samples and investigated their superconducting properties .

#### 1. はじめに

2009 年に SrFeAsF を母体物質として Sr の一部を La で置換することで超伝導転移温度  $T_c = 32$  K の新奇超伝導物質が報告された[1]. これは Sr<sup>2+</sup>-F<sup>1-</sup>のサイトの Sr<sup>2+</sup> に La<sup>3+</sup>が置換されることにより, Fe<sup>2+</sup>-As<sup>3-</sup>サイトに電子がドーピングされ, 伝導電子になることで超伝導を発現するとされている. 現在, SrFeAsF を母体物質として Sr の一部を希土類元素で置換をした物質 Sr<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>FeAsF ( $R = \text{La, Pr, Nd, Sm}$ )が超伝導転移する化合物であることも報告されている. それぞれの超伝導転移温度は約 32 K, 34 K, 49 K, 56 K を示している[1~4]. また特徴として, Fe は 4 個の As に囲まれた四面体の重心位置に存在する(Figure 1). 経験的に As-Fe-As のボンド角が 109.47° に近づくとつれて  $T_c$ が高くなる[5].

一方, Eu は希土類元素であるが, 2 価と 3 価を取り得る. Eu<sup>2+</sup>として, Eu<sup>2+</sup>を R<sup>3+</sup>で置換した Eu<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>FeAsF で超伝導が発現する[6]. そこで, 我々は Eu<sup>3+</sup>に注目し超伝導の発現の可能性を探索した. しかし, Sr の一部を Eu で置換した Sr<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>FeAsF は Eu が 2 価であっても混晶によって Fermi 面の構造が変わる可能性があり, 同族の置換でも超伝導の発現が期待できる.

本研究では母体となる EuFeAsF および Sr<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>FeAs の置換量を系統的に変化させた試料を作製し, その物性の変化を調べた.

母体の EuFeAsF の結晶構造は SrFeAsF と同様の正方晶で, 空間群は  $P4/nmm$  に属しており, EuF の層と FeAs の層が交互に積層している構造である. (Figure 1)

#### 2. 試料作製および測定

固相反応法を用いて多結晶の試料を作成した. 原料には Eu(3N), As(3N), FeF<sub>2</sub>(2N), Fe(3N) を用いた.

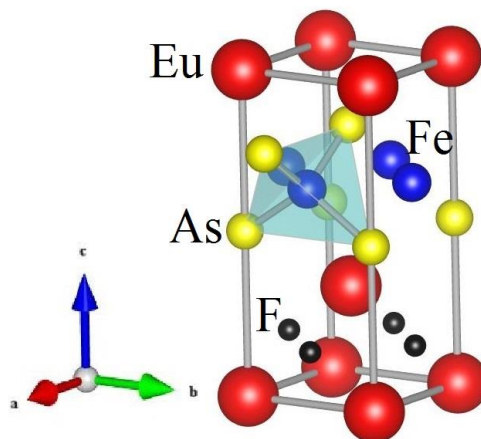


Figure 1. Crystal structure of EuFeAsF.

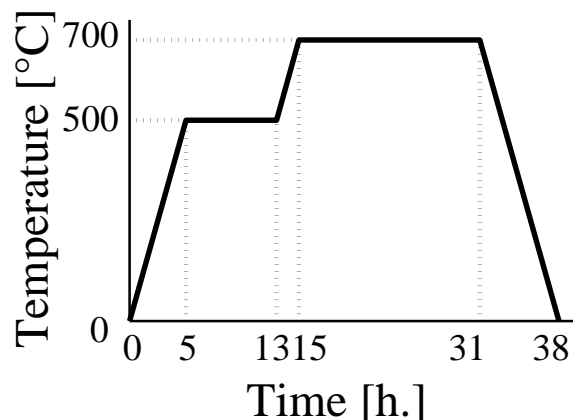


Figure 2. Heating condition of EuAs

Eu は単体では粒形が大きく反応しにくいいため、As とともにあらかじめ 500°C で 8 時間 700°C で 16 時間焼成することで EuAs とした(Figure 2). EuAs, Fe, As を原材料として、Ar 雰囲気中で化学量論比に従い計量し 25 分間混合した. その後、試料を Ta 管に入れ、石英管に真空封入した後に電気炉を用いて 500°C で 5 時間、950°C で 60 時間、700°C で 3 時間の焼成を行った(Figure 3). 次に作成した試料の一部を切り出し、Rigaku 社製の UltimaIV を用いて粉末 X 線回折測定をした. また、Quantum Design 社製の PPMS で直流 4 端子法により電気抵抗を測定した.

### 3. 実験結果及び考察

EuAs の作製では、Figure 2 に示した焼成条件で焼成を行ったが Eu の粒形が大きかったため一度では完全に反応できず、As が昇華してしまった. そのため再び化学量論比に従って As の量を計算し昇華した分を追加し、Figure 2 の条件で再度焼成を行い作製した.

Figure 4 に作成した試料の X 線回折測定の結果を示す. 格子定数は  $a=3.977 \text{ \AA}$   $c=8.927 \text{ \AA}$  であり、メインピークを得ることができた. しかし、EuF<sub>2</sub> と Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の不純物が確認された析出された. これは Ar 雰囲気中で計量、混合した際に微量の酸素が混入したためだと考えられる.

Figure 5 に示した電気抵抗率の温度依存性では約 150 K 付近で構造相転移が見られた.

当日は Sr<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>FeAsF の x の置換量を変化させた試料の電気抵抗率と X 線解析測定の結果を報告する.

### 4. 今後の課題

EuAs の作製では一度の焼成で作成する方法を探索する.

混合した際に酸素濃度を更に低い状態を保つことにより不純物の少ない純良な試料の作成および Sr での置換量をさらに増やした試料の物性評価をしたい.

また、Sr<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>FeAsF の全率固溶性の可能性を検討したい.

### 5. 参考文献

[1] X. Zhu et al., Europhys Letters.85 (2009)17011.  
 [2] Y. Kamihara, et al., J. Am. Chem. Soc. 130 (2008)3296.  
 [3] G. Wu et al., J Phys. :Condens. Matter 21 (2009)142203.  
 [4] R.Suganuma et al. :Conf.Ser. 200 (2010) 012193.11.  
 [5] C-H.Lee, et al, J.Phys. Soc. Jpn. 77 (2008)083704.  
 [6] G Wu et al.:super.,Chin.Sci.Bull.,54 (2009)1872.

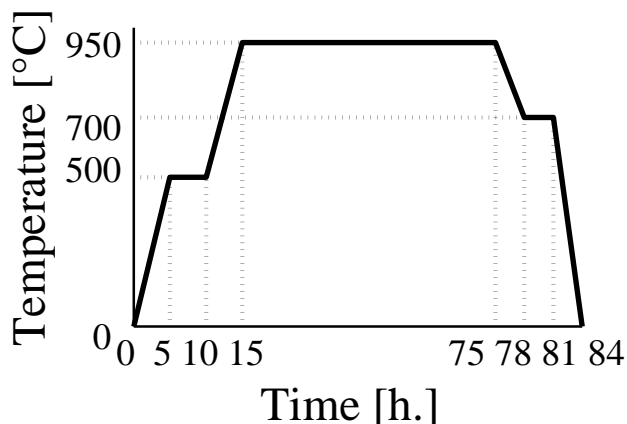


Figure 3. Heating condition of EuFeAsF

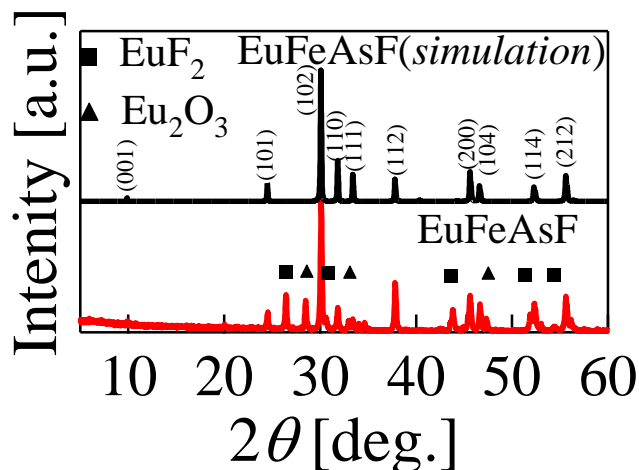


Figure 4. X-ray diffraction patterns.

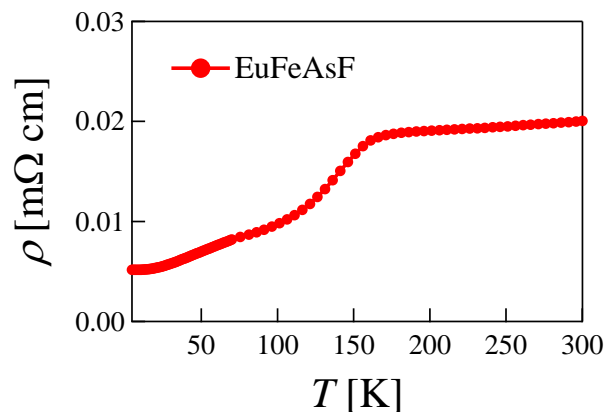


Figure 5. Temperature dependence of the electrical resistivity