

機関番号：18001  
 研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2009 ~ 2010  
 課題番号：21740260  
 研究課題名 (和文) 熱電効果をプローブとする鉄オキシニクタイト高温超伝導体の  
 高圧下電子状態の研究  
 研究課題名 (英文) Study of high pressure electronic state on iron-oxynictide  
 high- $T_c$  superconductors using as probe for thermoelectric effect  
 研究代表者  
 辺土 正人 (HEDO MASATO)  
 琉球大学・理学部・准教授  
 研究者番号：00345232

## 研究成果の概要 (和文)：

高い静水圧環境を実現する高圧下熱電能システムの構築に成功した。Eu<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> では、ゼーベック係数 ( $S/T$ ) が超伝導出現前に符号反転をしており、そこでフェルミ面の状態が大きく変化していることがわかった。また、超伝導の前駆現象が確認できた EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の  $S/T$  においても、負からゼロになった後にさらに加圧すると Eu<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> と同様な振る舞いになることが予想される。また、 $T_N$  または  $T_c$  以上では  $T^2$  依存性を示しており、その温度係数  $A$  は、Eu<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>、EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> において超伝導出現後に大きく減少している。この  $A$  と  $S/T$  はともにフェルミ準位近傍の状態密度に比例していると考えられるので、 $P_c$  以上の圧力ではそれが大きく減少していることがわかった。

## 研究成果の概要 (英文)：

Seebeck coefficient ( $S/T$ ) of Eu<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> showed sign inversion before appearance of superconducting state (SC) and it was found that state of Fermi surface was notably transmuted just before expression of SC. In the case of EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> verifying precursor phenomenon of SC, the  $S/T$  may change positive with further increasing pressure after negative to zero of  $S/T$  and it is expected to present similar behavior of Eu<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. For EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> and Eu<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>,  $T^2$ -dependence coefficient  $A$  of resistivity was prominently decrease after emergence of SC, it is able to understand that the density of state around Fermi level is distinct decrease above critical pressure  $P_c$  in this system.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：固体物性

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：高圧力、ゼーベック効果、鉄ヒ素系超伝導体、電子状態

## 1. 研究開始当初の背景

東工大の細野教授らグループの鉄オキシニ

クタイト超伝導体の発見は、新しい高温超伝導体の潮流として国内外ともに大きなセン

セーショナルを起こし、現在も国内外で盛んに研究が続いている。

発見当初から日大の高橋教授らのグループによって高圧下電気抵抗測定が行われ、超伝導転移温度が飛躍的に上昇することを報告している。銅酸化物でもその傾向はあったが、その変化は著しく、銅酸化物とは異なる超伝導機構を示唆している。元素置換では電子数も変化するので、鉄オキシニクタイト超伝導体の超伝導機構を理解するには、高圧下の研究が重要である。産総研の李らは FeAs 層の正四面体構造の歪みが超伝導転移温度に大きく関係していることを報告しているが、電気抵抗を除けば実際の電子状態の変化に対しての高圧実験は報告されていない。一般的に 3GPa を越えるような超高圧下では測定技術の確立している物理量は多くなく、前述の電気抵抗や X 線構造解析などである。我々の高圧下のゼーベック係数測定は現状で 2GPa まで可能であるが、測定限界は所有の高圧容器の発生圧力限界だけであり、3GPa 以上の測定も十分に可能である。ゼーベック係数はフェルミ面近傍の電子状態の変化に非常に敏感であるので、超伝導に至る超伝導転移温度以上の高温側の電子状態の温度変化を捕らえることができ、銅酸化物と比較しながらこの系の超伝導の発現機構情報を与えてくれるであろう。

## 2. 研究の目的

(1) 高圧実験は近年かなり多くの研究者が行うようになってきたが、3GPa 以上となるとやはり専門家の範疇となり、非常に高度な技術を要したり大型施設での実験となって簡単には手が出せない。そこで小型で扱いが簡単な 6GPa 程度まで発生可能なブリッジマンアンビル型高圧装置の開発を行い、多くの一般高圧ユーザーが簡単に電気抵抗などの輸送特性測定が可能になる容器開発を目指す。

(2) 122 系の鉄オキシニクタイト圧力誘起超伝導体は、圧力を加えていくと Fe の反強磁性秩序および構造相転移が抑制され、低温で正方晶構造が安定したときに圧力誘起超伝導相が出現する。さらに圧力を加えると collapsed Tetragonal 相と呼ばれる構造が現れ超伝導は消失する。この系は超伝導相出現に結晶構造が大きく関わっており、圧力の質（静水圧性）によって臨界圧や超伝導出現の有無が異なる報告がある。よって本研究では、静水圧性を確保し、脆い試料に安定した熱流を加えることのできる高圧下熱電能測定を実現する。

(3) 高圧下の熱電能と電気抵抗の同時測定により、この系の圧力誘起超伝導出現前後で、電子状態がどのように変化するかを広い温

度範囲で観測・議論することを目的にする。

## 3. 研究の方法

(1) 小型で簡便なブリッジマンアンビル型高圧容器を開発を試みる。  
(2) 薄く脆い試料に、安定した熱流と高い静水圧性を確保するための新しい測定システムを構築する。  
(3) 2GPa 程度で圧力誘起超伝導を示す  $AFe_2As_2$  (A=Eu, Ca) について、高圧下熱電能・電気抵抗同時測定を行い、超伝導出現前後のフェルミ面近傍の状態密度変化から発現機構について議論する。

## 4. 研究成果

(1) 小型のブリッジマンアンビル型高圧容器の開発を行った。当初計画通りに既存のピストンシリンダー型容器とほぼ同程度の大きさ（外径 25mm, 全長 61mm）とし、20t 程度の耐荷重と部品点数を減らすことで熱容量の軽減を念頭に置いて、強度計算、設計、製作を行った。圧力発生部（アンビル）の材料に絶縁体のジルコニア ( $ZrO_2$ ) を用いた。それにより、試料部からのリード線の取り出しが容易に行えるようになり、今後の応用を計画している NMR 実験でも従来用いられている炭化タングステン (WC) 材より磁場中でのノイズが低減できることが期待できる。しかし、一方で WC 材より強度が低いので、低い荷重で効率よく圧力を発生できるようにアンビルの先端部を小さく ( $\phi 4$ ) した。そのためにガスケット材をアンビルに対して水平に設置するのが難しくなり、結果的に安定して高圧発生ができていない。また、試料周りでは簡便な液体媒体の封止のためにテフロンセルを用いたが、均一にガスケットが潰れないためにその部分からの媒体の漏れが発生し、よりセッティングを困難にしている。金属ガスケットと WC アンビルの組み合わせで、再度最適化を試みている。

(2) 実験に用いた試料の厚みが約  $50\mu m$  と非常に薄く脆いため、試料を銅箔付ガラスエポキシの基板上に固定し、その基板上にヒーターを配置して試料への安定した熱流を確保した。また、基板の中央に試料の幅と同程度の直径の穴を開け静水圧性が良くなるように工夫した。（図 1 を参照） $CaFe_2As_2$  においては、過去の報告で圧力環境が悪い場合は 0.2 GPa 程度から超伝導相が出現しており、一方、ガス媒体を用いた高い静水圧環境では超伝導は出現しないと報告されている。このセッティングを用いた  $CaFe_2As_2$  の測定では約 0.6GPa 程度までの測定で超伝導は出現しておらず、かなり高い静水圧環境で測定することができていると考えている。これにより、

高圧下でも高い静水圧環境で安定した熱電能測定が可能になった。

(3) 122 系の鉄オキシニクタイト圧力誘起超伝導体 ( $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ ,  $\text{CaFe}_2\text{As}_2$ ,  $\text{Eu}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ) を九州大学の光田准教授らのグループに提供頂き、その試料で高圧下熱電能・電気抵抗同時測定を行った。この系では、常圧の熱電能が 190 K 付近での構造

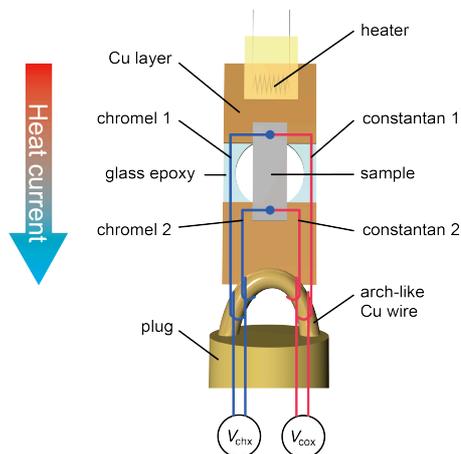


図 1: 圧力下熱電能のセットアップの模式図

相転移で大きくジャンプし、150 K 付近にブロードなピークを生じる。そのピークでの熱電能の大きさは、Ca 濃度が増加すると増加することが分かった。また、すべての試料で、Fe の反強磁性転移に伴う構造相転移が圧力によって抑制される様子が観測され、電気抵抗では転移が確認できない圧力においても、熱電能には異常が観測され、これらの測定にはいいプローブであることを示すことができた。圧力誘起超伝導出現前には、低温でのゼーベック係数 ( $S/T$ ) は負の値を持っている

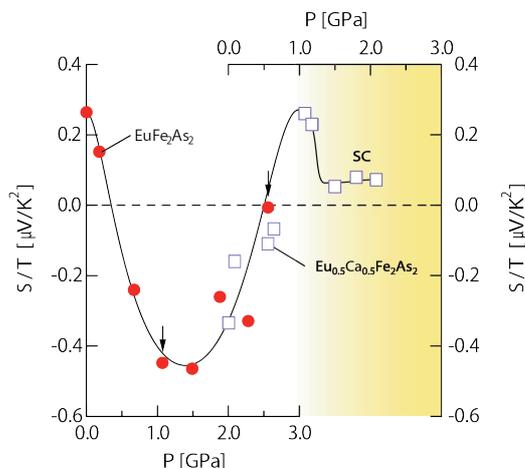


図 2:  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  と  $\text{Eu}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$  の  $S/T$  の圧力依存

し、臨界圧直前に一旦符号が反転し正の値が、臨界圧に向かってその値の大きさが減少示した後に、転移によってほぼ 0 の値で一定になった。(図 2 参照)このことは、超伝導出現直前に大きくフェルミ面の状況が変化し、フェルミエネルギー近傍の状態密度が減少していることを示している。また、 $T_N$  または  $T_C$  以上では電気抵抗が  $T^2$  依存性を示しており、その温度係数  $A$  は  $\text{Eu}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ,  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  において超伝導出現後に大きく減少している。この  $A$  と  $S/T$  はともにフェルミ準位近傍の状態密度に比例していると考えられるので、臨界圧力以上ではそれが大きく減少していることがわかった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- (1) K. Matsubayashi, K. Munakata, M. Isobe, N. Katayama, K. Ohgushi, Y. Ueda, N. Kawamura, M. Mizumaki, N. Ishimatsu, M. Hedo, I. Umehara and Y. Uwatoko; Pressure-induced changes in the magnetic and valence state of  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ , *Physical Review B*, 査読有り, **84**, 024502-6 (2011).
- (2) T. Nakama, T. Yoshida, A. Ohno, D. Nakamura, Y. Takaesu, M. Hedo, K. Yagasaki, K. Uchima, T. Fujiwara and T. Shigeoka; Effect of pressure on thermopower and resistivity of  $\text{EuCo}_2\text{P}_2$ , *Journal of Physics: Conference Series*, 査読有り, **200**, 032050-4 (2010).
- (3) M. Hedo, D. Nakamura, Y. Takaesu, T. Fujiwara, K. Uchima, K. Yagasaki and T. Nakama; Thermopower measurement under high pressure using "seesaw heating method", *Journal of Physics: Conference Series*, 査読有り, **215**, 012186-4 (2010).
- (4) C. Tonohiro, Y. Nakano, F. Honda, T. Yamada, T. Takeuchi, K. Sugiyama, M. Hagiwara, K. Kindo, T. Matsuda, Y. Haga, M. Hedo, Y. Uwatoko, R. Settai and Y. Onuki; Electronic and Magnetic Properties of Rare Earth Compounds  $\text{RPt}_2\text{Ge}_2$  (R: La-Ho), *Journal of the Physical Society of Japan*, 査読有り, **78**, 114706-9 (2009).
- (5) T. Tomita, Y. Nambu, S. Nakatsuji, S. Koeda, M. Hedo and Y. Uwatoko; Pressure Dependence of Electrical Transport in the

Triangular Antiferromagnetic Insulators FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, *Journal of the Physical Society of Japan*, 査読有り, **78**, 094603-4 (2009).

- (6) S. Ikeda, H. Sakai, N. Tateiwa, T. D. Matsuda, D. Aoki, Y. Homma, E. Yamamoto, A. Nakamura, Y. Shiokawa, Y. Ota, K. Sugiyama, M. Hagiwara, K. Kindo, K. Matsubayashi, M. Hedo, Y. Uwatoko, Y. Haga and Y. Onuki; Possible Existence of Magnetic Polaron in Nearly Ferromagnetic Semiconductor  $\beta$ -US<sub>2</sub>, *Journal of the Physical Society of Japan*, 査読有り, **78**, 114704-10 (2009).

[学会発表] (計 4 件)

- (1) 平川先太郎, 渡部晋太郎, 照屋淳志, 竹田政貴, 辺土正人, 仲間隆男, 矢ヶ崎克馬, 高江洲義尚, 内間清晴, 松林和幸, 上床美也, 圧力中における EuCoGe<sub>3</sub> の輸送特性, 高圧討論会(日本高圧力学会), 2011年11月10日, 沖縄キリスト教学院大学
- (2) 米須将太, 仲村愛, 新垣望, 瑞慶覧長潤, 竹田政貴, 高江洲義尚, 辺土正人, 仲間隆男, 内間清晴, 的場智広, 光田暁弘, 和田裕文, 鉄ヒ素系超伝導体の高圧下熱電能, 高圧討論会(日本高圧力学会), 2011年11月10日, 沖縄キリスト教学院大学
- (3) 米須将太, 仲村愛, 新垣望, 瑞慶覧長潤, 竹田政貴, 高江洲義尚, 辺土正人, 仲間隆男, 内間清晴, 的場智広, 光田暁弘, 和田裕文, EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の高圧下の熱電能と電子状態, 日本物理学会, 2011年9月22日, 富山大学
- (4) M. Hedo, D. Nakamura, Y. Takaesu, T. Fujiwara, K. Uchima, K. Yagasaki and T. Nakama; Thermopower measurement under high pressure using "seesaw heating method", International Conference on High Pressure Science and Tecchnology (AIRAPT-22), 2009年7月28日, Tokyo Japan

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :

番号 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
取得年月日 :  
国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

辺土 正人 (HEDO MASATO)  
琉球大学・理学部・准教授  
研究者番号 : 00345232

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者