X線回折による鉄系超伝導体 Sr4V2Fe2As2O6-δの自発歪みの研究

博　士　論　文

X線回折による鉄系超伝導体$Sr_4V_2Fe_2As_2O_{6-\delta}$の自発歪みの研究

金沢大学大学院自然科学研究科
数物科学専攻

学籍番号　1223102002
氏名　齊藤正浩
主任指導教員　藤下豪司

提出年月　2015年7月

目 次

1　序論

超伝導相転移による体積の変化は，熱膨張計による測定によりSnにおいて最初に発見された [1]．自発体積歪を表す体積比 $\Delta V/V$ は 10^{-7} のオーダーであり，以下の式による推定値とよく一致する．

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_N - V_S}{V_S} \cong \mu_0 H_c \left(\frac{\partial H_c}{\partial P}\right)_T. \tag{1}$$

ここで V_N と V_S はそれぞれ常伝導層および超伝導相における体積である．また H_c，P，T はそれぞれ臨界磁場，圧力，温度である．また μ_0 は透磁率である．この式はギブズの自由エネルギーを用いて熱力学的な観点から導かれた [2]．図1の黒丸はスズの超伝導転移温度以下での自発体積歪の温度変化の測定値であり、破線は式 (1) を用いた計算値である．超伝導相転移の際における体積の膨張は大半の単金属超伝導体において観測されたが，Vにおいては収縮が観測された [3]．体膨張係数に対する電子系からの寄与は通常のBCS理論に基づいて議論され，エーレンフェストの関係式から予想される相転移温度 T_c における体膨張係数の不連続なふるまいが導かれた．また実験結果とのよい一致が得られた [4]．図3にMo-25% Reの熱膨張係数の温度変化の測定値と通常のBCS理論に基づく解析結果を示す。近年，キャパシタンス法を用いて高温超伝導体の線膨張係数が測定され，エーレンフェストの関係式を用いた解析が行われている [5, 6]．

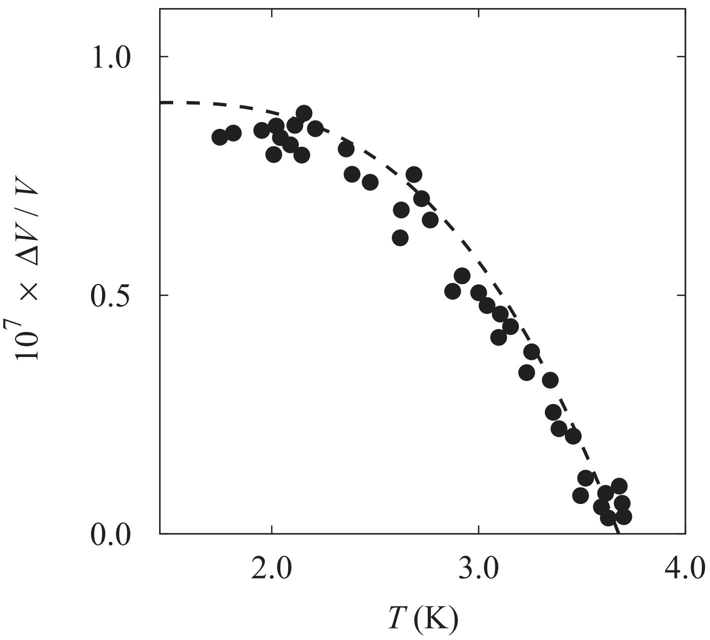

図 1: スズの自発体積歪 $\Delta V/V$ の温度変化．破線は (1) 式よる計算値．文献 [2] p.77 の図 24 を参考に作成した図．

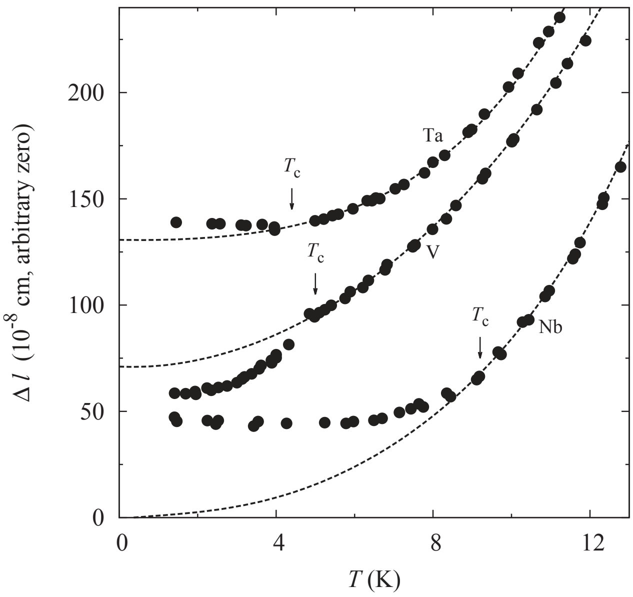

図 2: 試料長さ約 5 cm のニオブ，タンタル，バナジウムの線膨張 Δl．文献 [3] p.259 の図 6.20 を参考に作成した図．ここで $\Delta l = l_0 \int_0^T \alpha dT$, $l_0 = 5.08$ cm, $\alpha = AT + BT^3$ であり，A と B は測定から見積もられた定数である．タンタルとバナジウムの値は上にずらしてある．

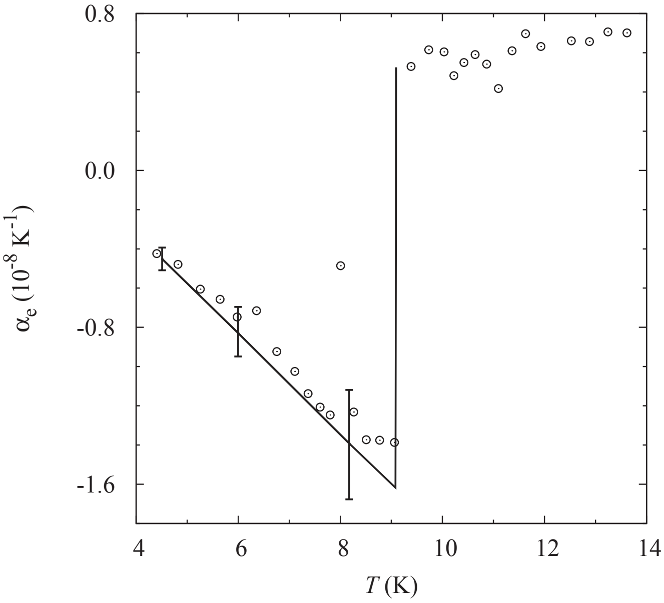

図 3: Mo-25% Re の熱膨張係数 α_e の温度変化．実線は BCS 理論に基づく計算値．文献 [4] p.63 の図 3 を参考に作成した図．

結晶格子の自発歪は歪 ϵ と秩序パラメータ Q の結合によって引き起こされる．この自発歪は，強磁性体における磁歪や誘電体における電歪のように，相転移が生じる際の典型的な現象である．相転移におけるランダウ理論において，相転移温度 T_c 付近における自由エネルギー $G(Q,T)$ は

$$G(Q,T) = G_0(T) + \frac{1}{2}A(T-T_c)Q^2 + \frac{1}{4}BQ^4 + \frac{1}{2}C|\epsilon|^2 - D|\epsilon|Q^2 \tag{2}$$

と表される．ここで A，B，C，D は温度に依存しない正の定数である．この $G(Q,T)$ の表現は 2 次相転移における最も単純な形式である．歪 ϵ についての平衡条件から

$$|\epsilon| = \left(\frac{D}{C}\right)Q^2. \tag{3}$$

という歪と秩序パラメータの間の関係が得られる．秩序パラメータ Q は T_c 以上の温度ではゼロであるが，T_c 以下では有限の値を持つ．したがって T_c 以下の温度では自発歪が生じる．この線形 2 次形式の関係は歪 ϵ を含む項のみから生じるため，すべての温度範囲において成り立つと考えられる．

近年，ランダウ理論における歪と秩序パラメータの間の上記の関係と同様の関係が，BCS 理論を拡張した理論により示されている [7, 8]．この理論は歪と秩序パラメータの結合をともなうランダウ理論の微視的な基礎を与えるものと考えられる．すなわち，歪と秩序パラメータの結合の起源は，電子の運動エネルギー（電子のバンド構造）と電子間有効相互作用の歪に対する依存性である．これらの依存性は通常は小さく，無視できるものと考えられるが，しかしあらゆる超伝導体において存在する．したがって，自発歪と上記の線形 2 次形式の関係は超伝導体において一般的な現象であり，精密な測定により検出できると考えられる．

粉末 X 線回折法を用いた超伝導体の自発歪の測定は，近年 Fujishita らにより行われている．彼らは銅酸化物高温超伝導体 $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ [9]，従来型超伝導体 $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ [10]，および鉄系超伝導体 $NdFeAsO_{0.89}F_{0.11}$ [11] において，超伝導相転移における自発歪を検出した．図 4 は $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ の格子定数の温度変化を電気抵抗と比べた図である [9]．図 5 は $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ の格子定数の温度変化である [10]．図 6 は $NdFeAsO_{0.89}F_{0.11}$ の格子定数の温度変化，図 7 は図 6 でフィット結果から求めた熱膨張係数である [11]．

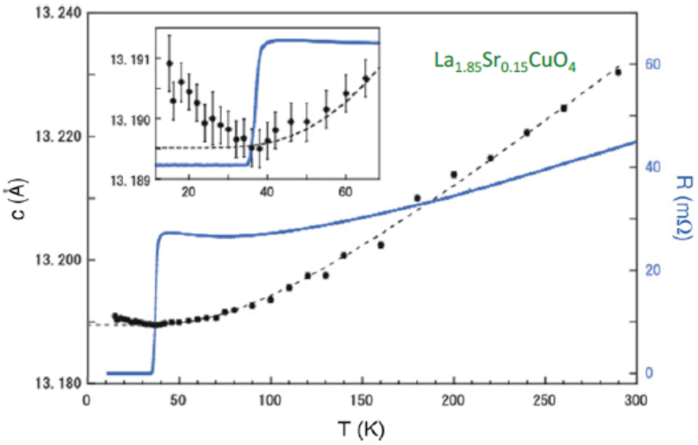

図 4: $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ の格子定数と電気抵抗の温度変化の比較．破線は常伝導相に対するアインシュタイン模型に基づく温度変化のフィットと超伝導相への延長．文献 [9] の図 3 を参考に作成した図.

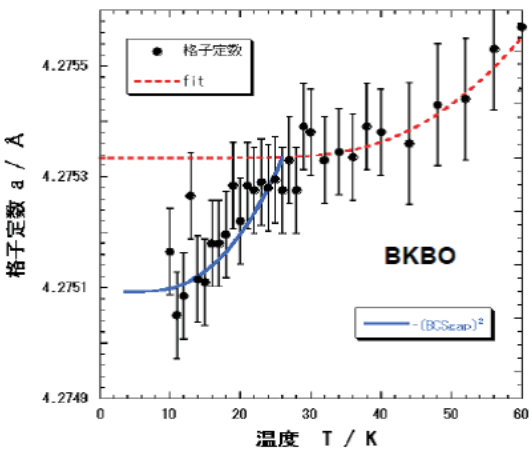

図 5: $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ の自発歪みと BCS ギャップの自乗の比較．破線は常伝導相に対するアインシュタイン模型に基づく温度変化の理論式のフィット結果と超伝導相への延長．超伝導転移温度は磁化測定から決められている．文献 [10] の図 3 を参考に作成した図.

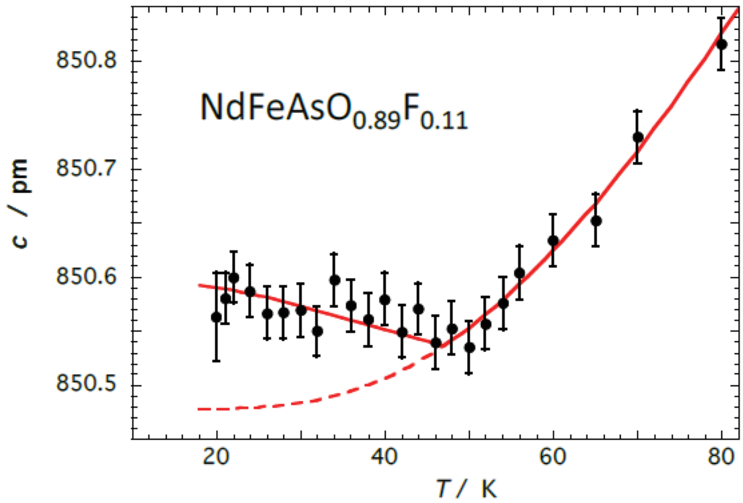

図 6: $NdFeAsO_{0.89}F_{0.11}$ の自発歪みと BCS ギャップの自乗の比較．常伝導相の実線と破線は，格子定数に対する理論式のフィット結果と超伝導相への延長．超伝導相の実線は，BCS ギャップの自乗をフィットした結果．超伝導転移温度は磁化測定から決められている．文献 [11] の図 4 を参考に作成した図.

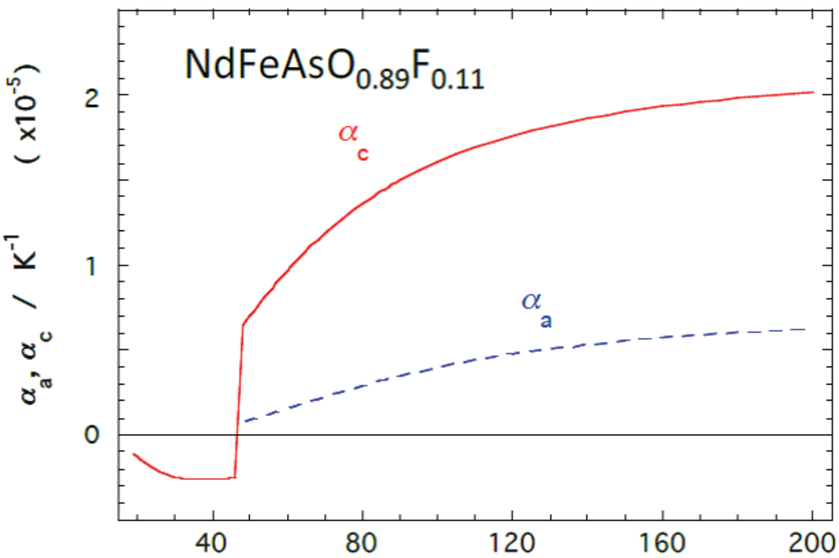

図 7: $NdFeAsO_{0.89}F_{0.11}$ の格子定数に対する理論式のフィット結果から求めた熱膨張係数．文献 [11] の図 5 を参考に作成した図.

本研究では，超伝導体における自発歪のさらなる研究のため，一般的な粉末X線回折計を用いて鉄系超伝導体$Sr_4V_2Fe_2As_2O_{6-\delta}$の格子定数の精密測定を行った．$Sr_4V_2Fe_2As_2O_6$の結晶構造を図8に示す．近年，$LaFeAsO_{1-x}F_x$における超伝導の発見[12]を契機として，鉄系超伝導体に関する研究が実験と理論の両面から精力的に行われている．これまで様々な結晶構造の鉄系超伝導体が報告されているが，それらの共通点は結晶構造内にFeX層(XはAs，Teなど)を持つことである．FeX層間にあるブロック層には様々な構造があり，鉄系超伝導体の多種多様な結晶構造はこのブロック層の構造により複数のグループに分類されている．$Sr_4V_2Fe_2As_2O_6$はペロブスカイト型の厚いブロック層をもつ新規の超伝導体である[13, 14]．この厚いブロック層の存在により，FeAs層間の距離はこれまでに発見されている鉄系超伝導体の中で最大となっている．およそ37Kにおいて超伝導相転移を示す[13]（図9, 10）が，酸素欠損により超伝導転移温度T_cの低下が報告されている[14]（図11）．多結晶試料を用いてT_cの圧力依存性が調べられており[15, 16]，4GPaの圧力印加によりT_cは約47Kまで上昇することが報告されている（図12, 13）．また磁化測定および比熱測定の結果[17, 18]から，約150Kにおいて反強磁性相転移が存在することが指摘されている（図14-16）．この反強磁性相転移における比熱のとびはT_cの低下にともなって小さくなることから，超伝導相転移と相関していると考えられる（図17, 18）．また酸素欠損のある試料において，より低温で別の磁気相転移が存在することが磁化測定の結果から指摘されている[18]（図16, 19）．磁化曲線においてヒステリシス[18, 19, 20]（図20-21）が観測されていることから強磁性的な相転移であると考えられる．しかしその磁気構造の詳細は未だ明らかではない．μSR実験[19]におけるミュオンスピン緩和率の振る舞い（図23, 24）からも低温における磁気秩序の存在が指摘されている．低温での磁気秩序はFeのモーメントに由来するものではなく（図25），Vのモーメントに由来するものであると主張されており，その大きさは$0.1\mu_B$程度であると見積もられている．超伝導と磁気秩序の共存が指摘されていることから，超伝導相転移における自発歪に加えて磁気的な相転移が存在する場合には磁歪が検出されることが期待される．すでに中性子回折法により格子定数の温度変化が測定されているが，相転移にともなう格子定数の異常は未だ観測されていない[20]（図26）．

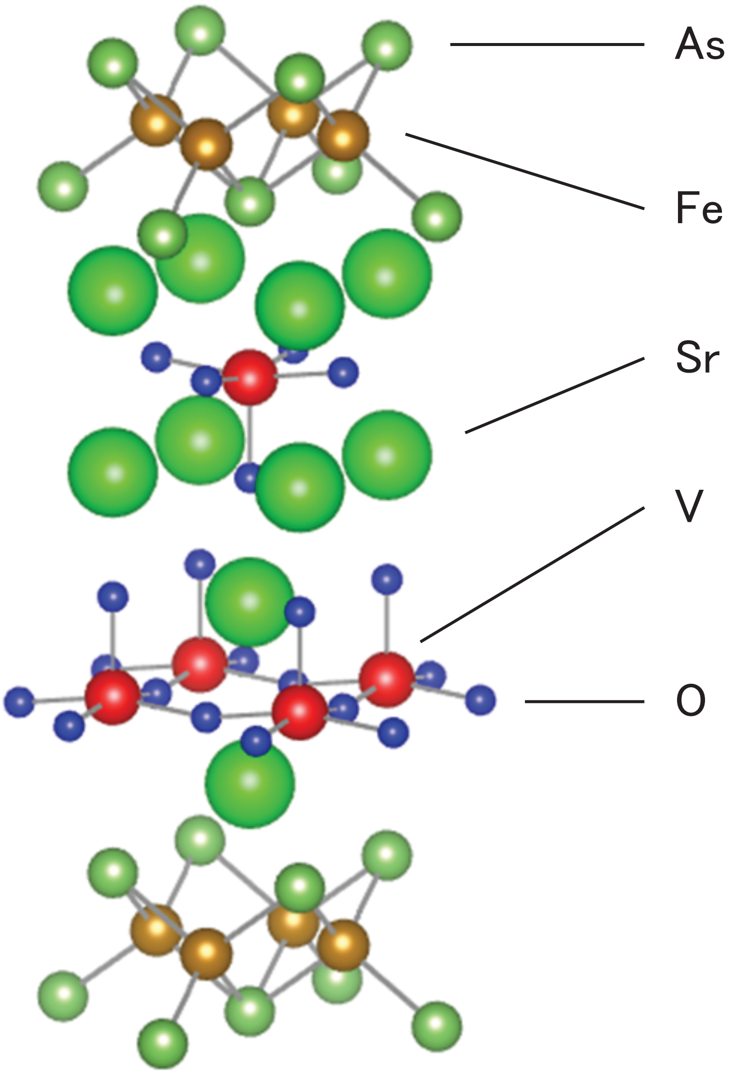

図 8: $Sr_4V_2Fe_2As_2O_6$ の結晶構造.

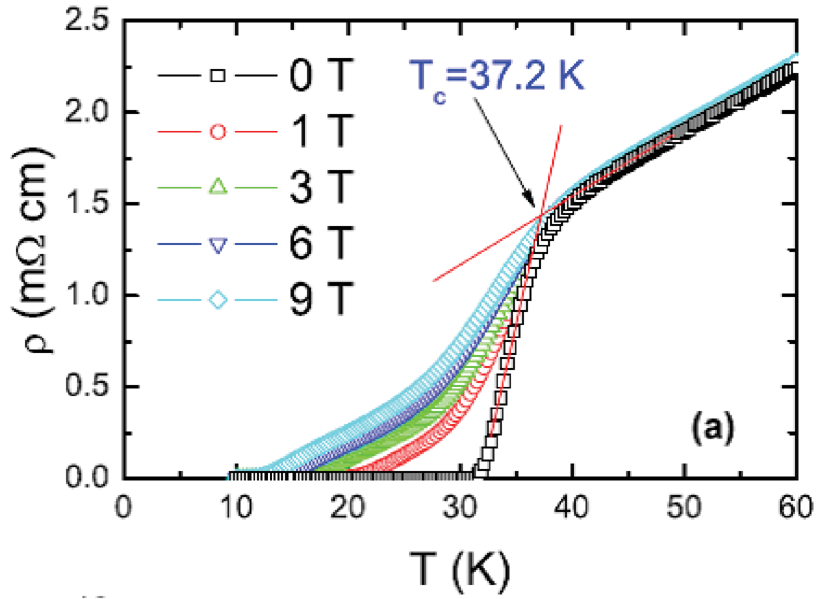

図 9: $Sr_4V_2Fe_2As_2O_6$ の電気抵抗率の測定結果．文献 [13] の図 3(a) より引用．

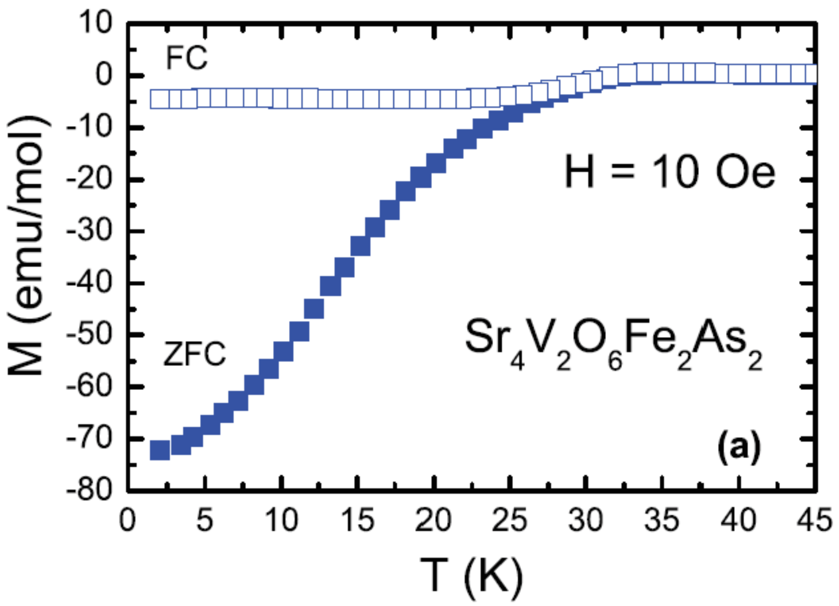

図 10: $Sr_4V_2Fe_2As_2O_6$ の磁化の測定結果．文献 [13] の図 2(a) より引用．

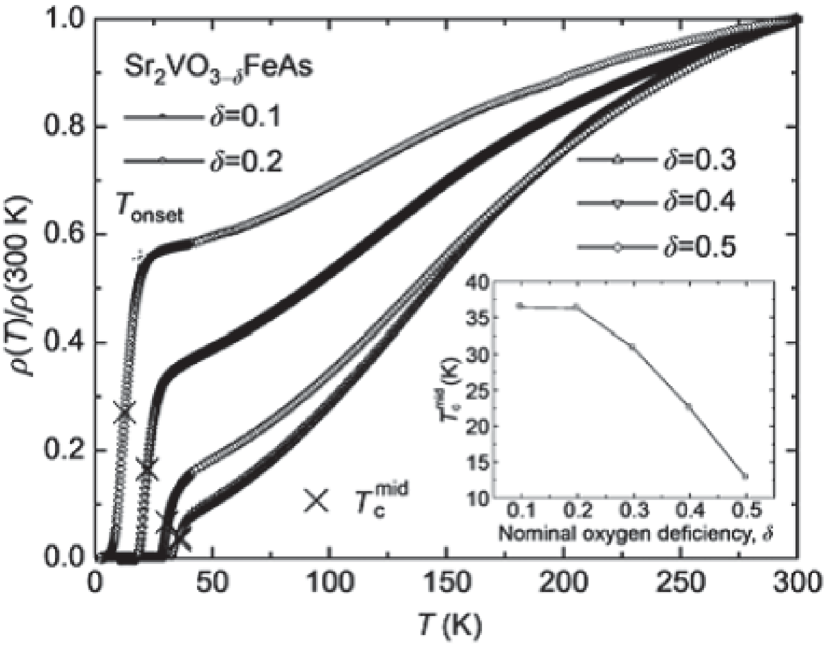

図 11: 酸素欠損のある $Sr_4V_2Fe_2As_2O_{6-\delta}$ の電気抵抗比の測定結果と T_c の酸素欠損に対する依存性．文献 [14] の図 3 より引用．

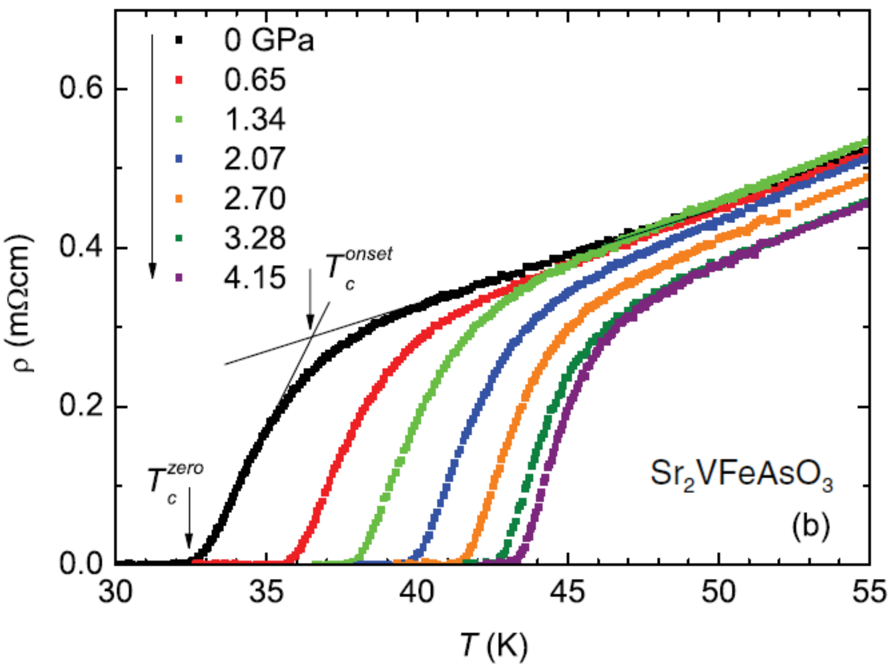

図 12: $Sr_4V_2Fe_2As_2O_6$ の電気抵抗率の圧力依存性．文献 [15] の図 1(b) より引用．

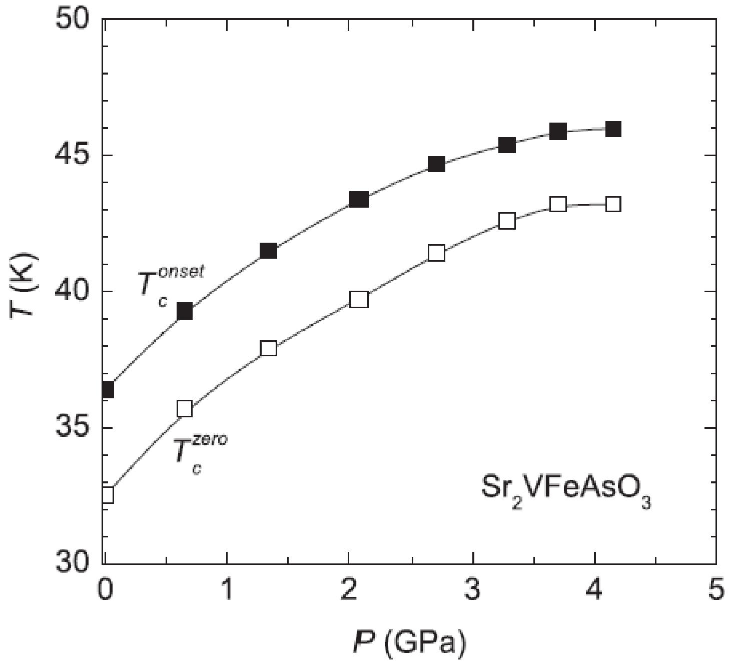

図 13: $Sr_4V_2Fe_2As_2O_6$ の超伝導転移温度 T_c の圧力依存性．文献 [15] の図 2 より引用．

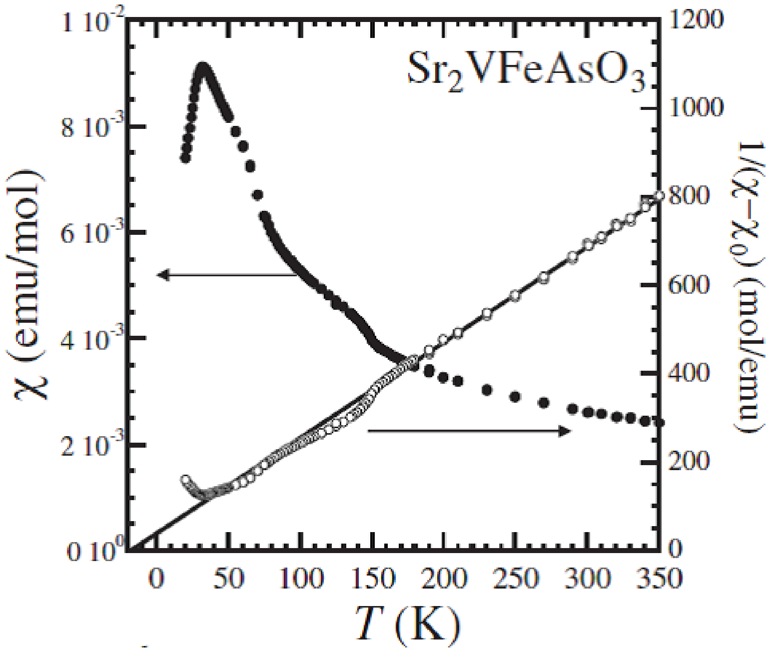

図 14: $Sr_4V_2Fe_2As_2O_6$ の磁化率の測定結果．文献 [17] の図 2(a) より引用.

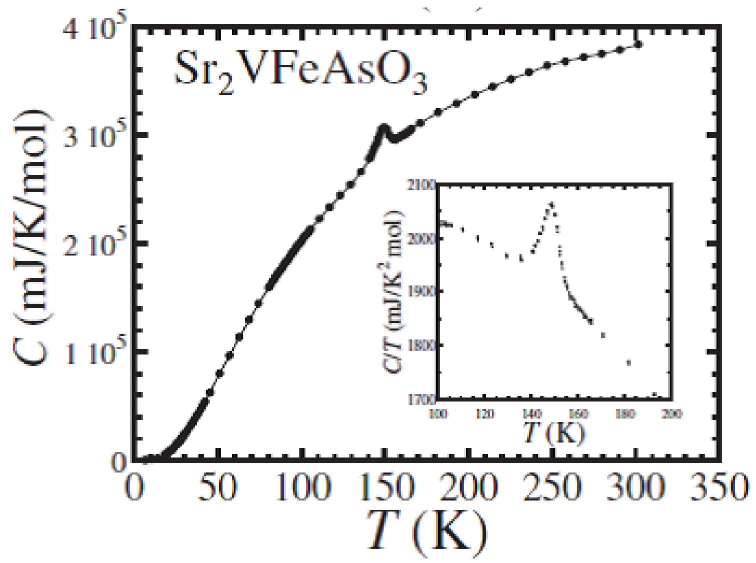

図 15: $Sr_4V_2Fe_2As_2O_6$ の比熱の測定結果．文献 [17] の図 2(b) より引用.

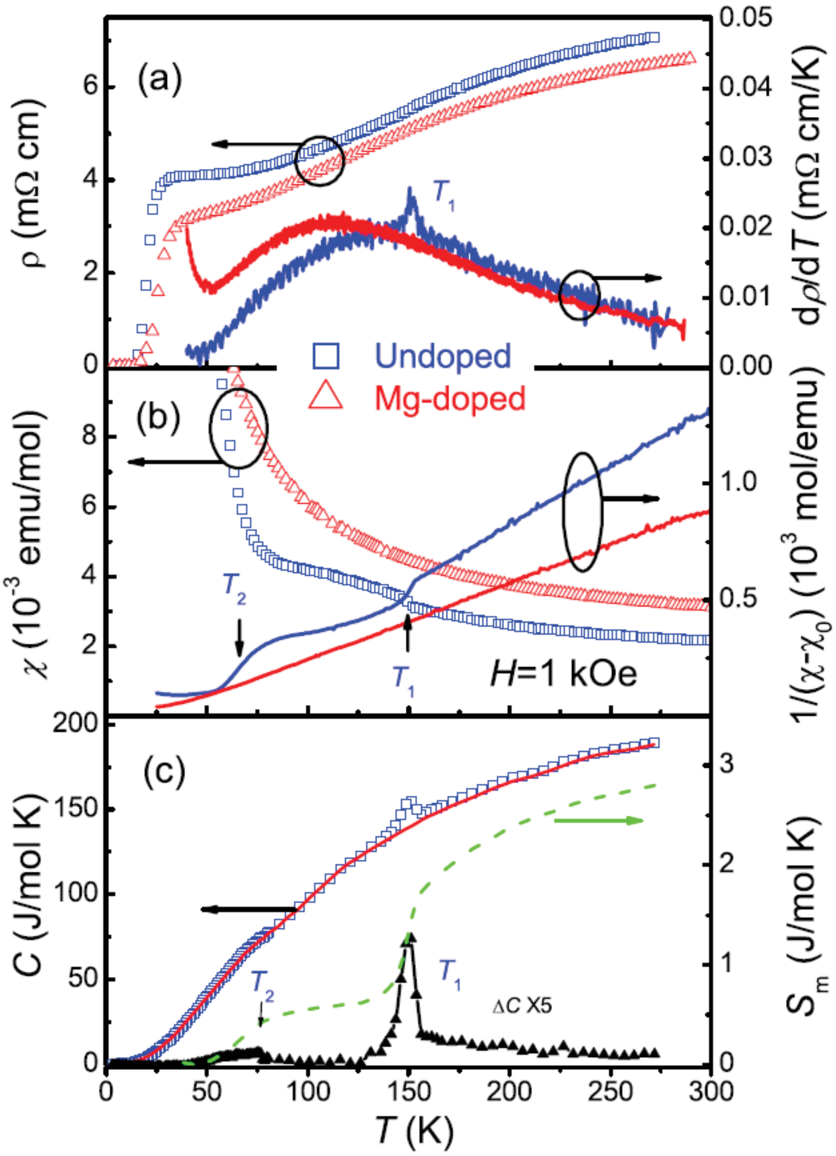

図 16: $Sr_4V_2Fe_2As_2O_{6-\delta}$ の磁化率 χ と比熱 C の測定結果．赤い三角印および赤い実線は Mg をドープした試料の測定結果．文献 [18] の図 3 より引用．

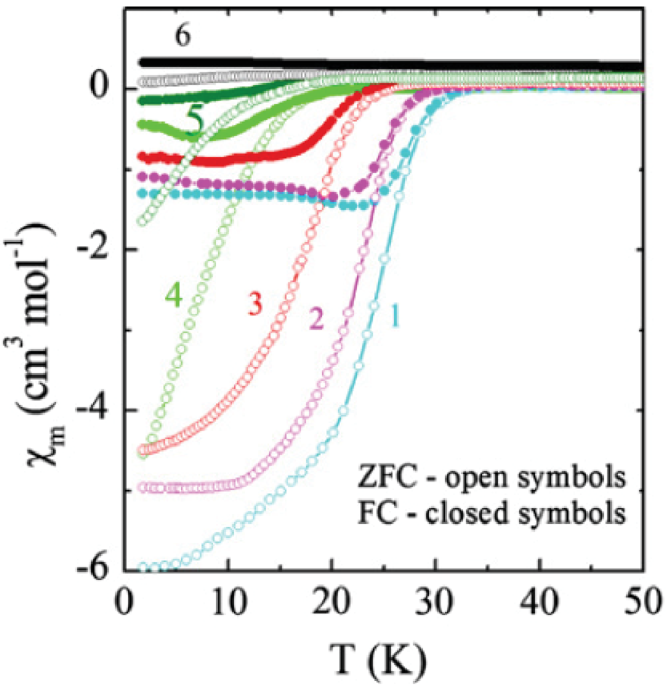

図 17: 焼結条件がそれぞれ異なる $Sr_4V_2Fe_2As_2O_{6-\delta}$ 試料の磁化率の測定結果．文献 [20] の図 1(a) より引用．

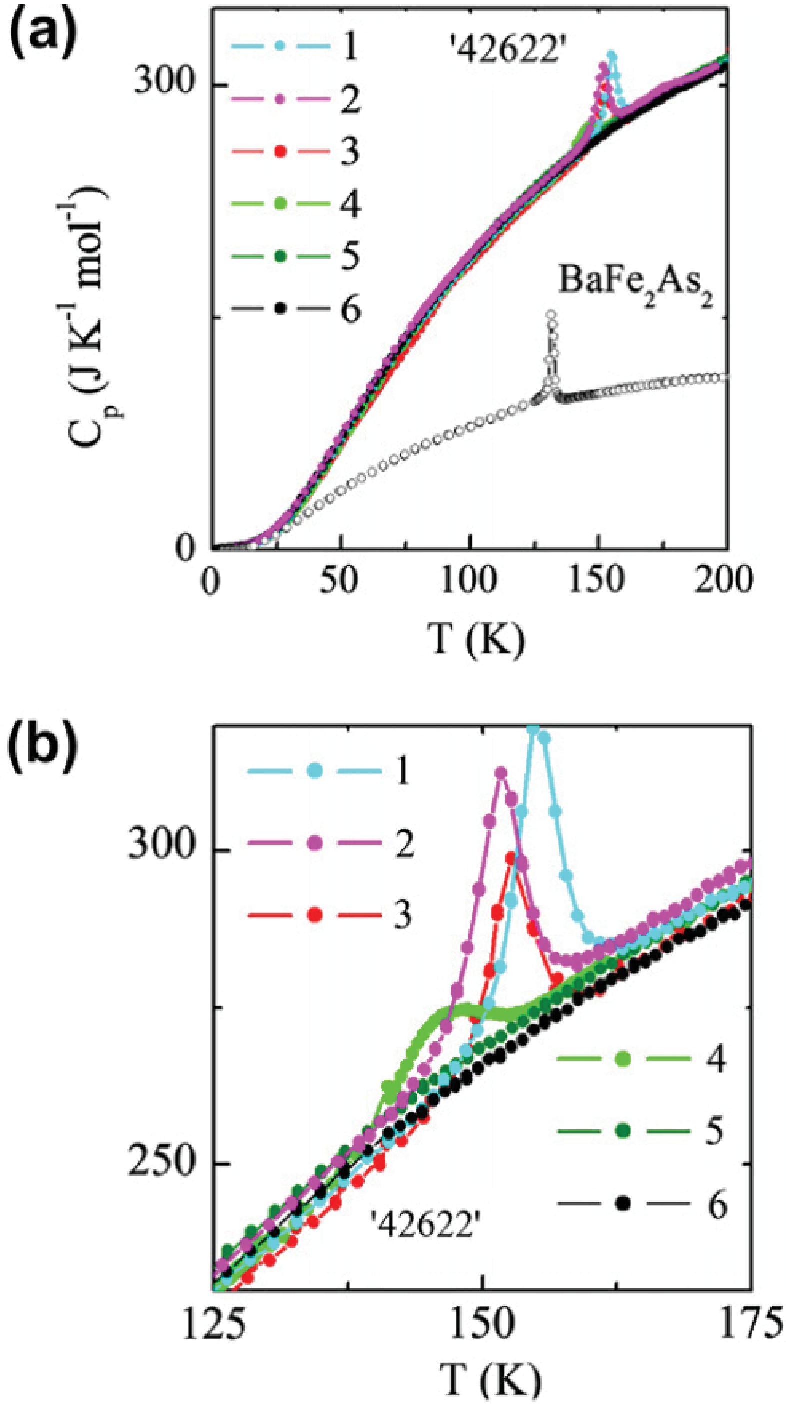

図 18: $Sr_4V_2Fe_2As_2O_{6-\delta}$ の比熱の測定結果．図 (b) は図 (a) の一部を拡大したもの．番号は図 17 中の試料の番号に対応する．文献 [20] の図 7(a) と図 7(b) より引用．

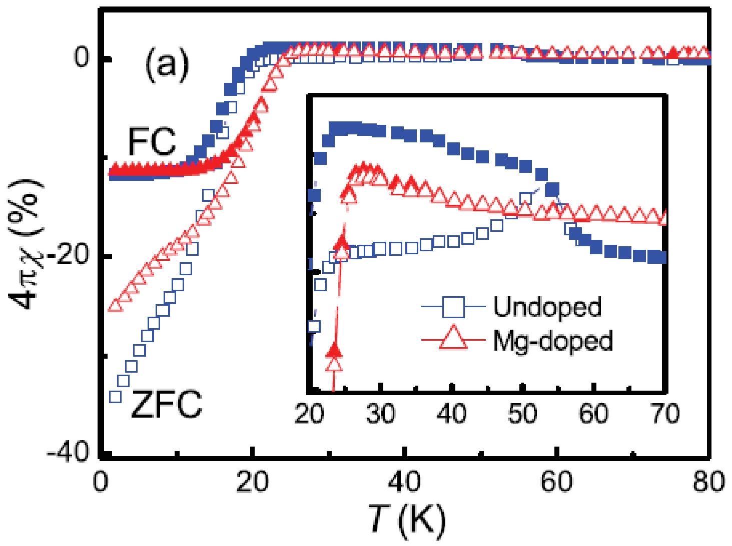

図 19: $Sr_4V_2Fe_2As_2O_{6-\delta}$ の磁化率の測定結果．赤い三角印は Mg をドープした試料の測定結果．文献 [18] の図 4(a) より引用．

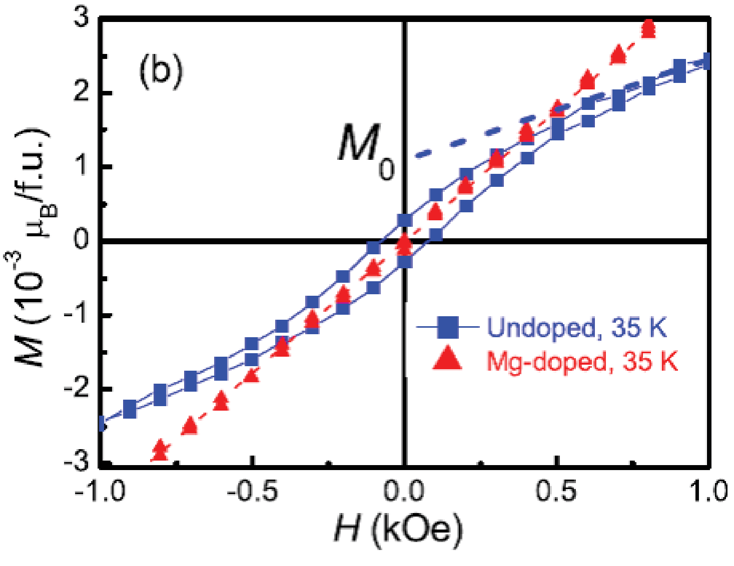

図 20: 磁場を印加したときの $Sr_4V_2Fe_2As_2O_{6-\delta}$ の磁化曲線．文献 [18] の図 4(b) より引用．

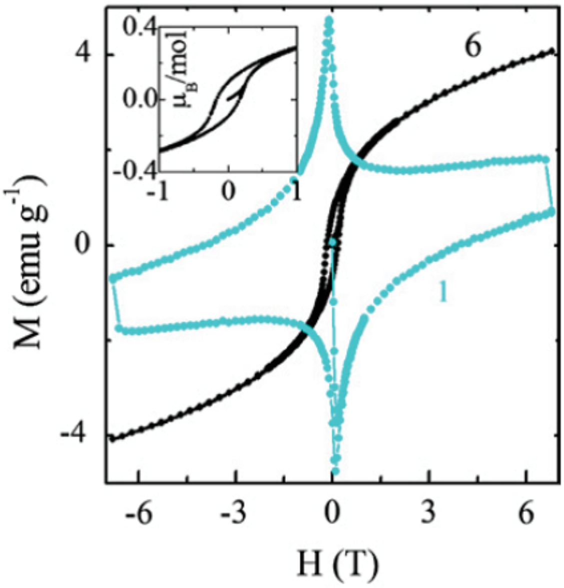

図 21: 磁場を印加したときの $Sr_4V_2Fe_2As_2O_{6-\delta}$ の磁化曲線．図 17 中の試料 1 と試料 6 を用いて測定した結果．測定の際の温度は 2K である．文献 [20] の図 1(b) より引用．

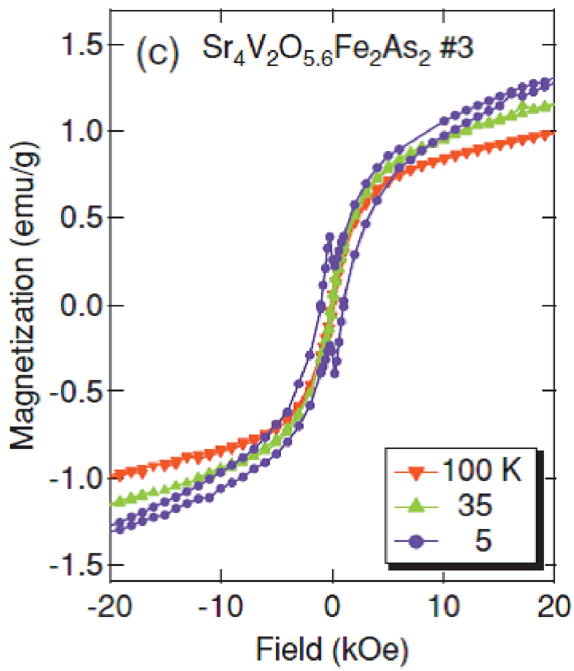

図 22: 磁場を印加したときの $Sr_4V_2Fe_2As_2O_{6-\delta}(\delta = 0.4)$ の磁化曲線．文献 [19] の図 2(c) より引用．

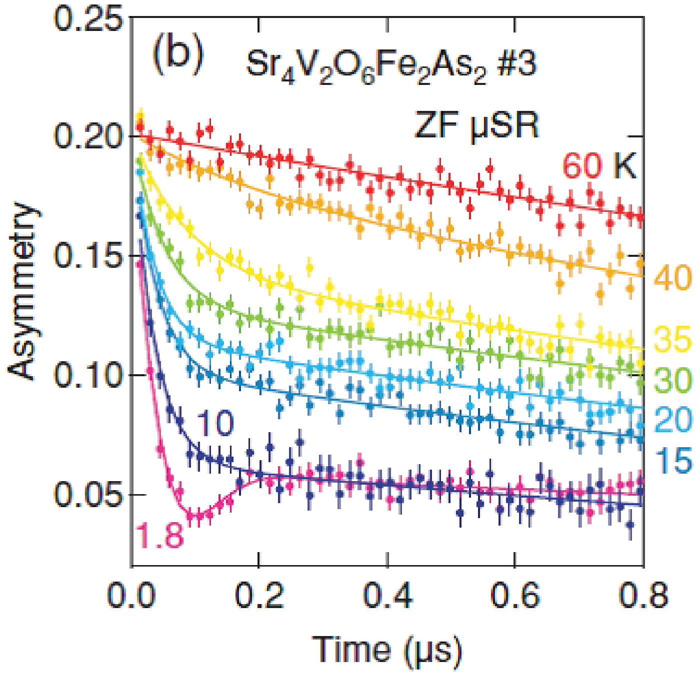

図 23: $Sr_4V_2Fe_2As_2O_{6-\delta}(\delta = 0.4)$ ゼロ磁場 μSR 測定における時間スペクトル．文献 [19] の図 3(b) より引用．

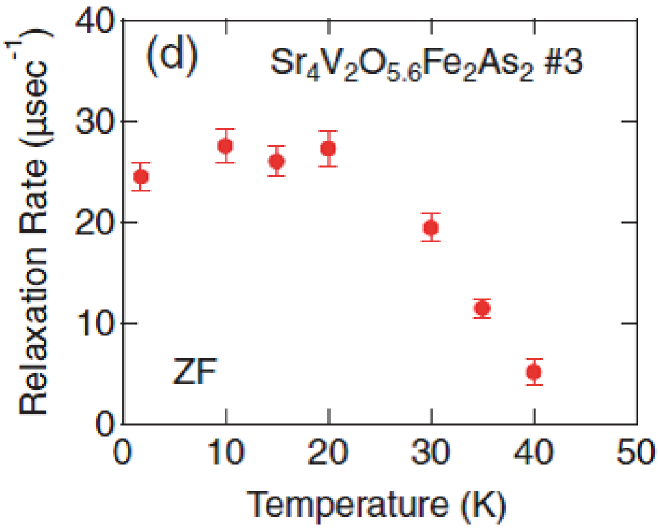

図 24: $Sr_4V_2Fe_2As_2O_{6-\delta}(\delta = 0.4)$ のゼロ磁場におけるミュオンスピン緩和率．文献 [19] の図 4(d) より引用．

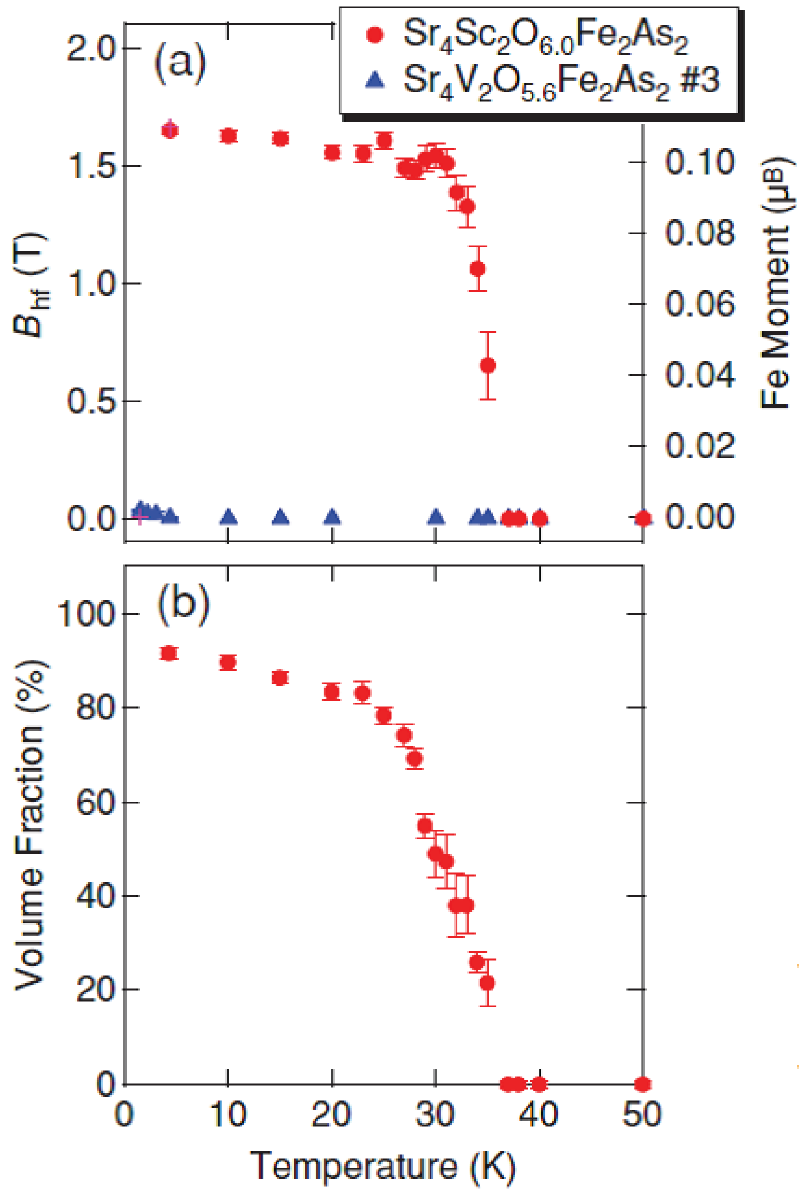

図 25: (a)$Sr_4Sc_2Fe_2As_2O_6$ および $Sr_4V_2Fe_2As_2O_{6-\delta}(\delta = 0.4)$ における超微細磁場 B_{hf} と対応する Fe の磁気モーメントの大きさ．横軸は図 (b) と同じ温度である．(b)$Sr_4Sc_2Fe_2As_2O_6$ における Fe モーメントの体積分率．図 (a)，図 (b) ともに文献 [19] の図 2(a) と図 2(b) より引用．

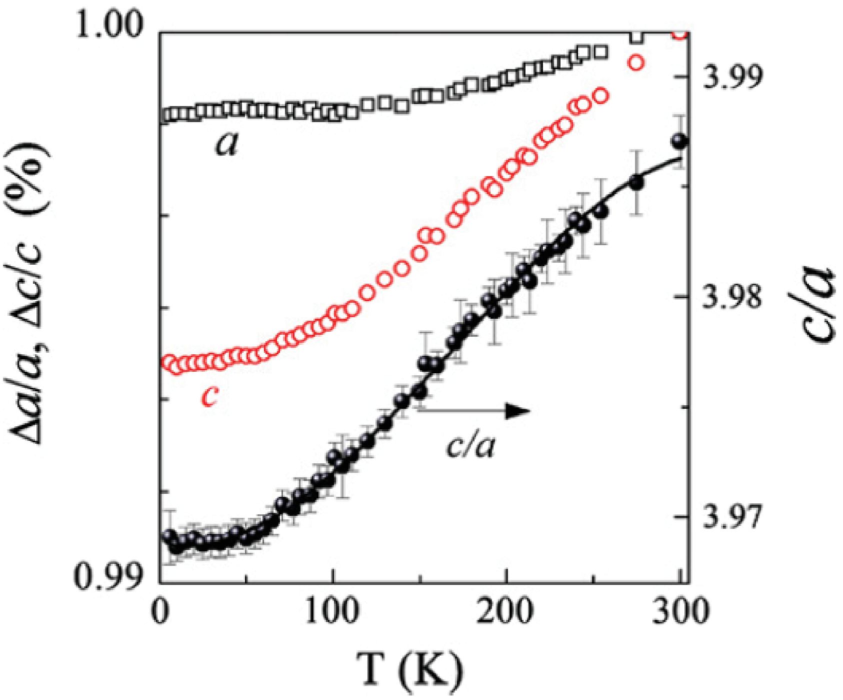

図 26: 中性子回折法により測定された $Sr_4V_2Fe_2As_2O_{6-\delta}$ の a 軸および c 軸格子定数の変化の割合．300K における値を基準としている．格子定数比 c/a の値も図中に示されている．図 17 中の試料 3 を用いて測定した結果．文献 [20] の図 4 より引用．

2　実験方法

2.1　試料の作製

SrAs，FeAs，SrO，Fe，および V_2O_3 を適切な比で混合した粉末をペレット状にプレスし，Ti 粉末とともに石英管のなかに真空封入した．石英管を 900 ° C で 10 時間加熱し，その後 1050 ° C で 30 時間加熱した．焼結された多結晶試料と，それと同じ石英管中で同時に作製された試料の一部をすり潰して得た粉末試料を用い，その後の測定を行った．

2.2　磁化測定と電気抵抗測定

作製した試料の超伝導相転移温度 T_c を決定するため，粉末試料に対して磁化測定を行った．多結晶試料に対しては電気抵抗測定を行った後，磁化測定を行った．磁化測定には Quantum Design 製の超伝導量子干渉計（SQUID）を用いた磁気特性測定装置（MPMS）を使用した．装置の写真を図 27 に示す．粉末試料と多結晶試料をそれぞれ薬用カプセルに詰め，ストロー中央部に固定した．模式図を図 28 に示す．ストローをプローブ先端に取り付け，ＭＰＭＳ内部にセットした．測定は 10 Oe の磁場をかけて行った．

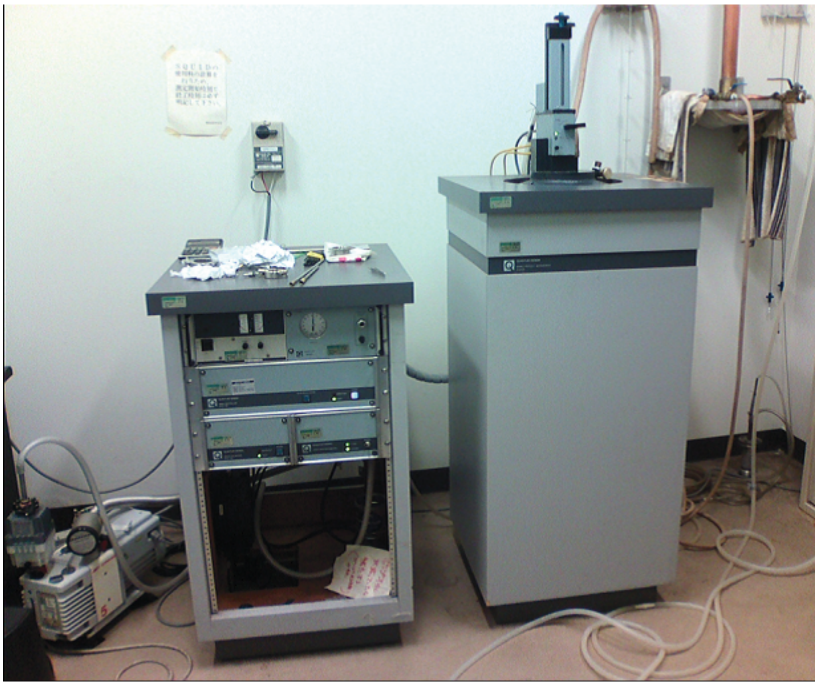

図 27: 超伝導量子干渉素子 (SQUID) を使用した磁気特性測定装置（Quantum Design 社製 SP5000）の全景写真（PC 部分を除く）．

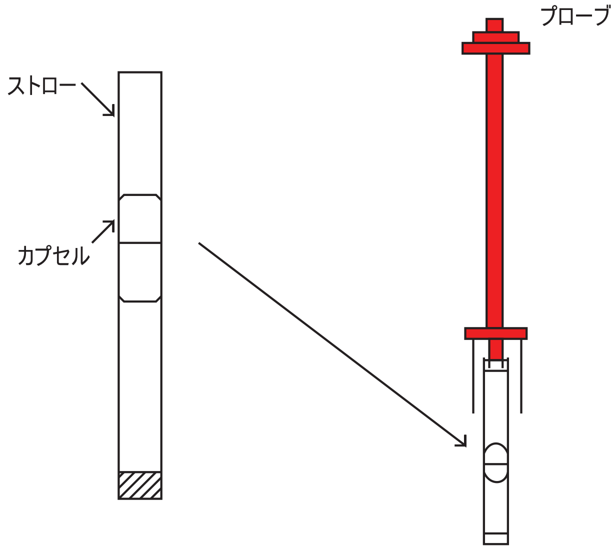

図 28: 試料をプローブ先端に取り付ける様子の模式図.

電気抵抗測定は図 29，30 に示す装置を用いて，一般的な直流 4 端子法により行った．電極の銅線は銀ペーストを用いて試料表面に固定した．試料を取り付けたサンプルホルダー（図 31）を測定用セル（図 32）に固定し，冷凍機のコールドヘッド部分に固定した後，断熱管内部を真空に引いた．冷凍機を作動させて温度を室温から極低温まで降下させる過程において，1mA の電流を試料に流し，電極間の電圧を測定することにより試料の電気抵抗を求めた.

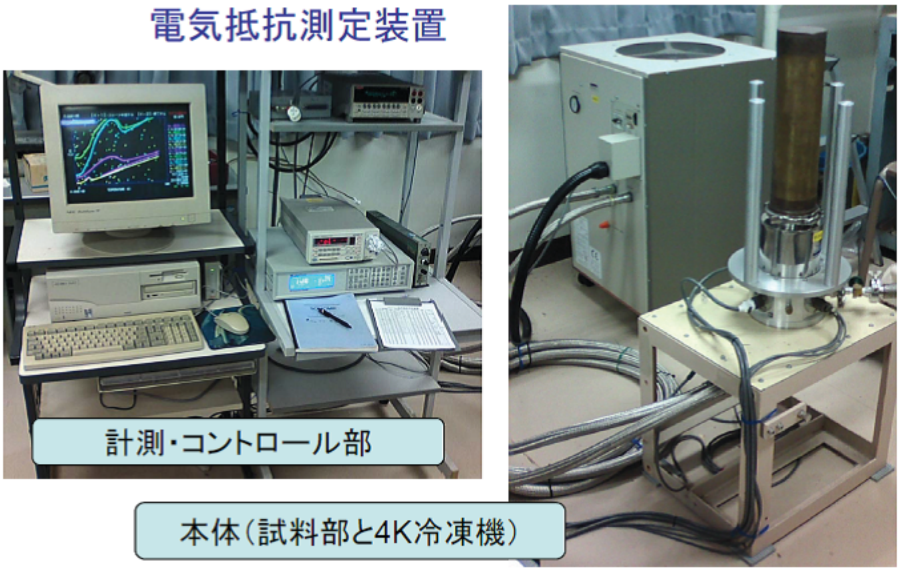

図 29: 直流 4 端子法による電気抵抗測定装置（右写真：試料部と冷凍機，左写真：計測とコントロール部）

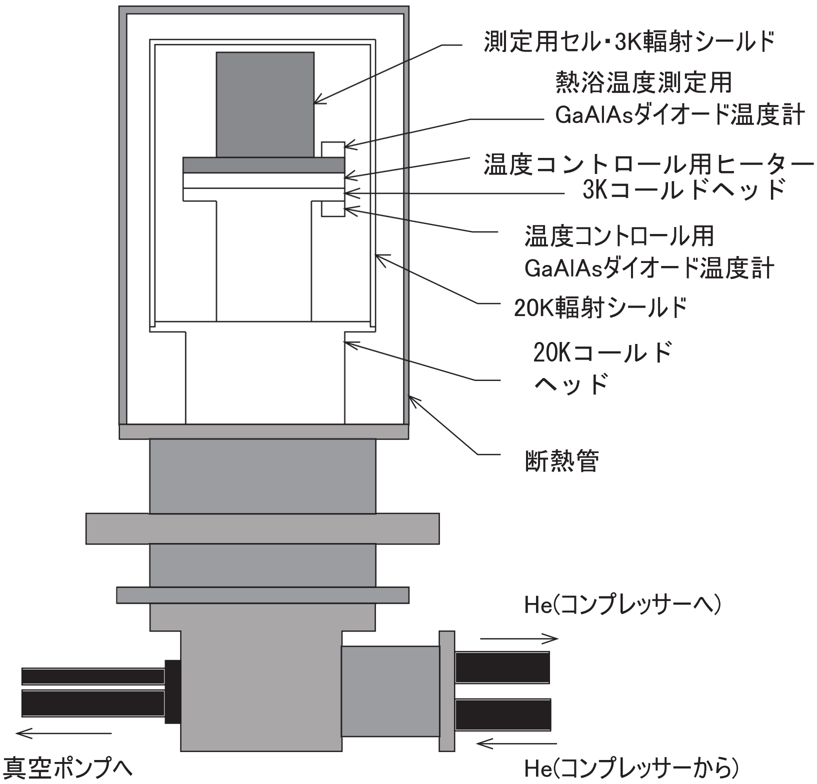

図 30: 冷凍機の概略図.

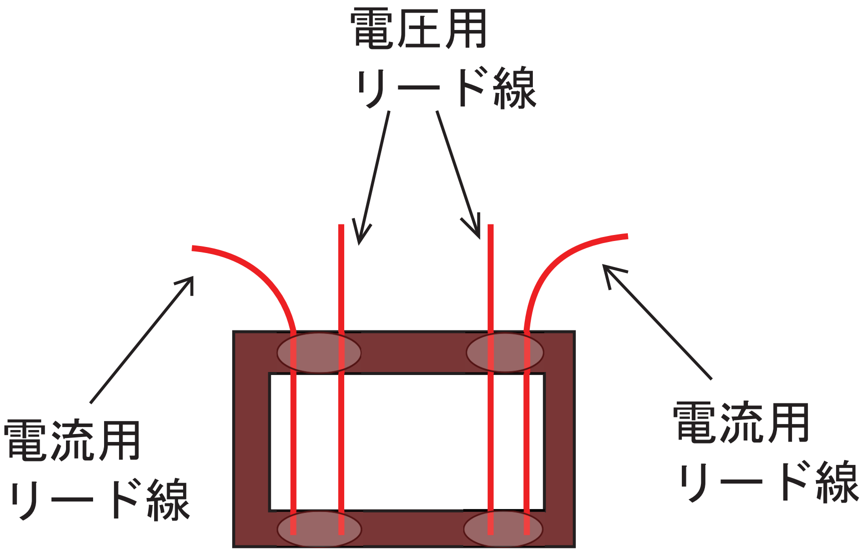

図 31: 電気抵抗測定用サンプルホルダーの概略図

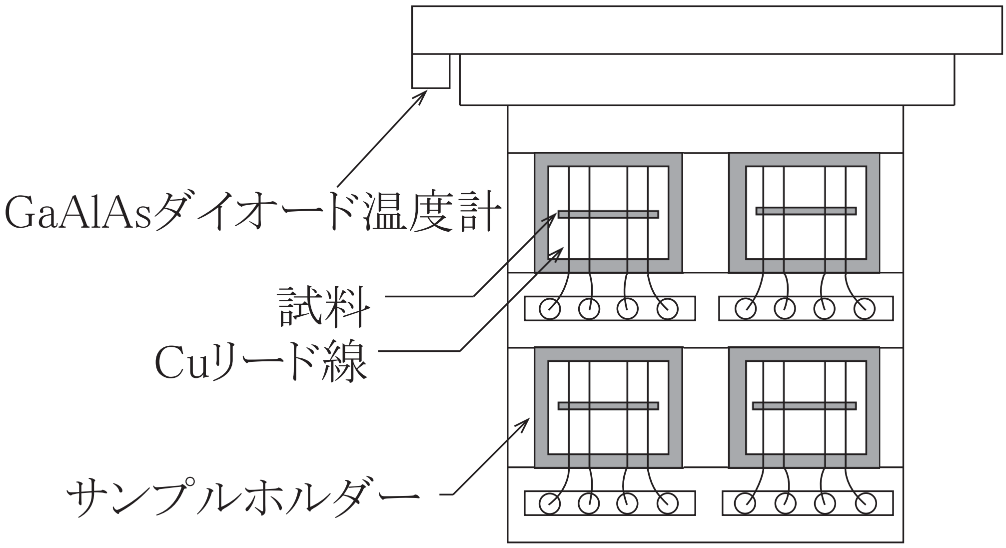

図 32: 電気抵抗測定用セルの概略図.

2.3 粉末 X 線回折測定

粉末 X 線回折測定はリガク製 X 線回折計 RINT2500 を用いて行った．図 33 に装置の写真と説明のための模式図を示す．粉末試料を銅製のサンプルホルダーに乗せ，循環式 He ガス冷凍機に固定した．測定は 10K から 270K の温度範囲で行った．回折パターンの測定は，X 線発生装置を電圧 50kV，電流 1500mA で運転し，0.4°/min のスキャン速度で 20 ° から 140 ° の回折角の範囲で行った．測定データの読み取りは $2\theta = 0.02^\circ$ 毎に行った．測定は 50K から 270K の間の温度では 2 回，50K 以下では 4 回行った．1 回の測定パターンを得るために要した時間は約 5 時間である．

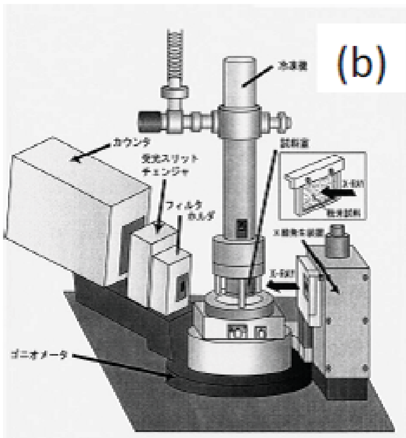

図 33: (a) X 回折装置の全景写真．写真中央にあるのが粉末 X 線回折計．右側の装置は今回の実験では使用していない 2 軸回折計．左端に He ガス循環式冷凍機の温度コントローラーの一部が写っている．(b) 粉末回折計の各部を説明した模式図．測定時は (a) のようにカウンターの前にモノクロメータが入れられている．

精密な格子定数を得るため，回折パターンの解析は全粉末パターン分解（Whole Powder Pattern Decomposition，WPPD）法 [21] により行った．解析には Rigaku 製 PDXL ver.1.3 を用いた [22]．全粉末パターン分解法では，結晶構造に関係するパラメータとして格子定数と結晶軸間の角度，およびミラー指数のみ用いられる．一般に，板状あるいは針状の結晶構造をもつ物質では試料の選択配向が起こりやすい．試料の選択配向は積分強度に対して大きく影響を及ぼし，リートベルト法のように結晶構造の情報から結晶構造因子を計算して積分強度を計算する解析手法においては精密な解析が困難となる．しかし WPPD 法では各反射ピークの積分強度をフィッティングパラメータとし，結晶構造の情報を用いた積分強度の計算は行わない．したがって WPPD 法による解析結果は試料の選択配向に影響されない．回折パターンに対する最小二乗フィッティングにおいて，バックグラウンド関数には 5 次の多項式関数，反射ピークのプロファイル関数には分割型擬 Voigt 関数 [23] を用いた．解析結果の評価には R 因子が用いられる．R_{wp}，R_{p}，R_{e} はそれぞれ

$$R_{\mathrm{wp}} = \sqrt{\sum_i w_i (y_i - f_i)^2 \Big/ \sum_i w_i y_i^2} \tag{4}$$

$$R_{\mathrm{p}} = \sum_i |y_i - f_i| \Big/ \sum_i |y_i| \tag{5}$$

$$R_{\mathrm{e}} = \sqrt{(N_d - N_p) \Big/ \sum_i w_i y_i^2} \tag{6}$$

と定義される．ここで y_i と f_i はそれぞれ積分強度の観測値と計算値である．重み w_i は $1/y_i$ である．N_d と N_p はそれぞれ全データ点数とフィッティングパラメータの数である．解析は空間群 P4/nmm（No.129）の正方晶構造に基づいて行なった．格子定数の温度依存性の解析には数値解析ソフトウェア Scilab を用いた．

3　実験結果・考察

多結晶試料の磁化の測定結果を図 34 に示す．挿入図は電気抵抗測定の結果である．40K 以下の温度において，ゼロ磁場冷却後に測定した磁化と磁場中冷却後に測定した磁化との間に相違がみられた．これは残留磁化の影響によるものと考えられ，Cao らによる測定 [18] においても同様の磁化の振舞いが観測されている．今回測定に用いた多結晶試料においても，Cao らが用いた試料と同様，弱い強磁性相転移が 40K 付近で生じていると考えられる．ただし正確な相転移温度は磁化測定の結果からは決定できなかった．また，電気抵抗が 20K 以下でゼロとなり，同温度付近から磁化が低下し始め，マイスナー効果による反磁性が観測された．この結果から多結晶試料における超伝導相転移温度 T_c は 20K と考えられる．

粉末試料の磁化の測定結果は，図 35 に示すように多結晶試料と定性的に同様のものであった．しかし多結晶試料の場合と異なり，15K 付近から磁化の低下が観測された．多結晶試料に対する磁化測定と電気抵抗測定の結果から，磁化の低下し始める温度が T_c と考えられるため，粉末試料の T_c は 15K と考えられる．

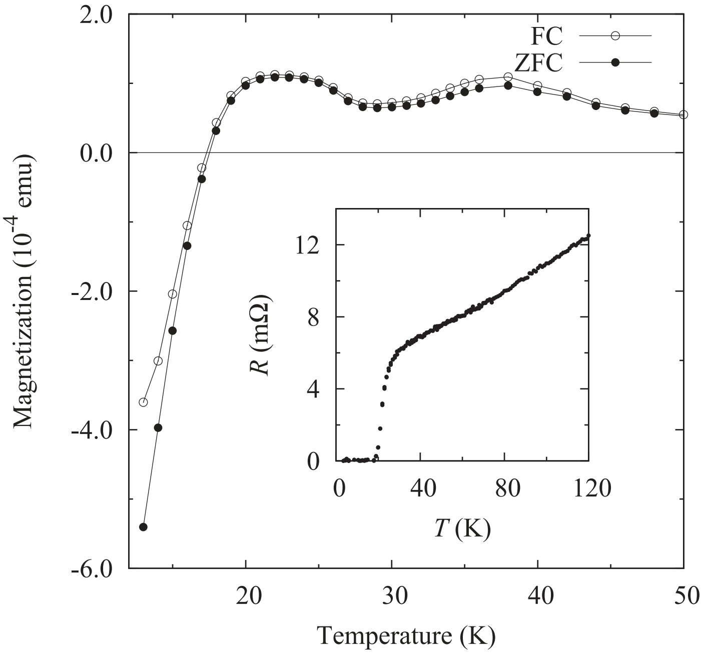

図 34: $Sr_4V_2Fe_2As_2O_{6-\delta}$ の多結晶試料の磁化の温度依存性．白丸は磁場中冷却後，黒丸はゼロ磁場冷却後における測定結果を示す．挿入図は電気抵抗の測定結果．

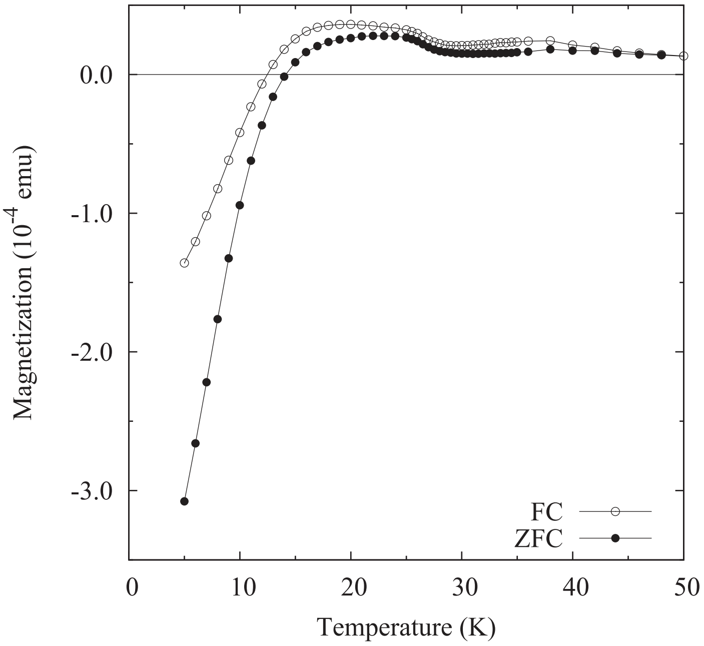

図 35: $Sr_4V_2Fe_2As_2O_{6-\delta}$ の粉末試料の磁化の温度依存性．白丸は磁場中冷却後，黒丸はゼロ磁場冷却後における測定結果を示す．

12K における粉末 X 線回折パターンに対する最小二乗フィッティングの結果を図 36 に示す．先行研究 [13, 14, 17] と同様に，複数の不純物ピークが明確に観測された．不純物相の一つは FeAs であると同定することができたが，いくつかの反射については同定できなかった．R 因子の値はそれぞれ $R_{\rm wp} = 14.8$ %, $R_{\rm p} = 8.0$ %, および $R_{\rm e} = 4.2$ %である．R 因子が大きな値となる原因は主に同定できない不純物ピークの存在に起因している．

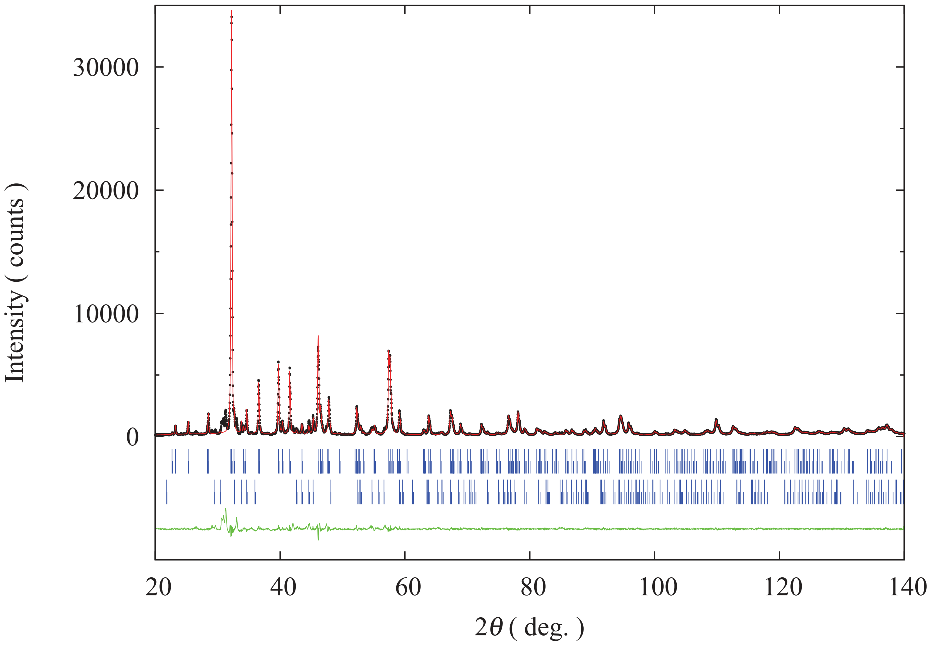

図 36: $Sr_4V_2Fe_2As_2O_{6-\delta}$ の 12K における粉末 X 線回折パターンと最小二乗法によるフィッティング結果．回折強度の実測値は黒丸，計算値は赤線で示されている．回折パターンの下方の縦棒は $Sr_4V_2Fe_2As_2O_{6-\delta}$（上側）と FeAs（下側）による反射の位置を示している．長い縦棒と短い縦棒はそれぞれ Cu $K\alpha_1$ 線と Cu $K\alpha_2$ 線による反射の位置を示す．図の最下部の緑色の線は回折強度の実測値と計算値の差を示す．

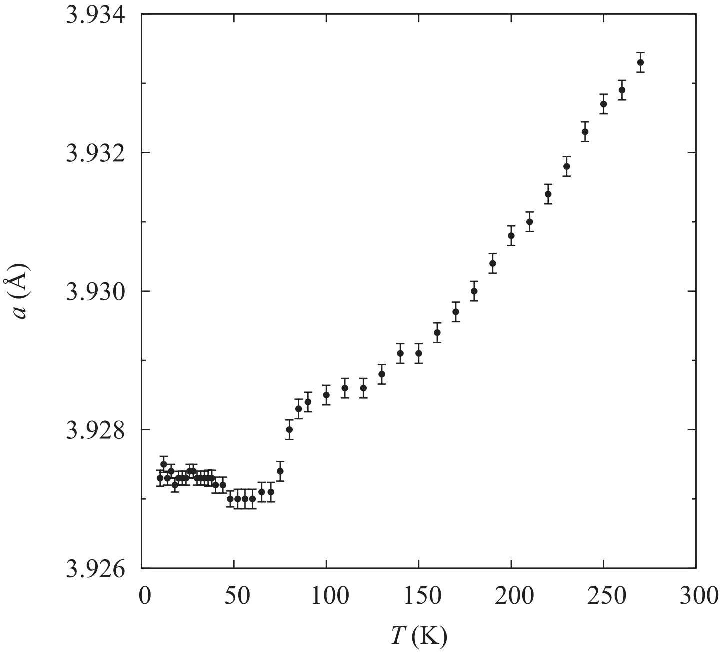

図 37: $Sr_4V_2Fe_2As_2O_{6-\delta}$ の a 軸格子定数の温度依存性.

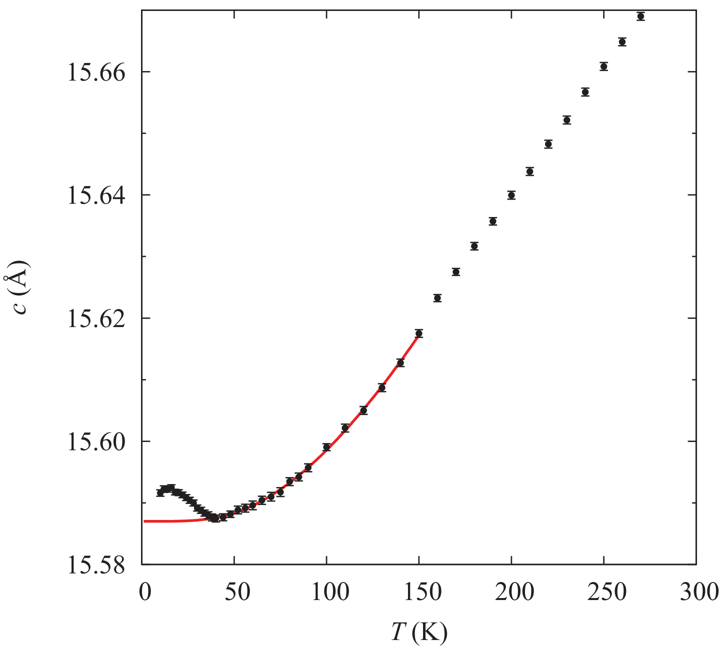

図 38: $Sr_4V_2Fe_2As_2O_{6-\delta}$ の c 軸格子定数の温度依存性．赤色の実線は熱膨張の現象論的モデルを用いた最小二乗法によるフィッティング結果．破線はその低温側への外挿.

解析の結果得られた a 軸格子定数および c 軸格子定数の温度依存性を図 37 と図 38 に示す．この値は同じ温度における複数の測定値を平均したものである．推定標準偏差は各々の測定結果の値を統計的に処理して得たものである．先行研究では，約 150K において磁化率や比熱が異常を示すことが報告されている一方，同温度付近における輸送係数の異常は確認されていない [17]．また，構造相転移の存在はこれまで報告されていない．本研究においても 150K 付近での構造相転移は確認されなかった．

格子定数の温度依存性に関して，37K 以下において c 軸格子定数の異常な温度依存性が明確に観測された．同温度付近で磁気相転移が生じているとみられることから，この異常な振る舞いは磁歪であると考えられる．さらに，15K 以下において c 軸格子定数にわずかな異常が生じている．粉末試料の超伝導相転移温度 T_c は 15K とみられるため，この異常は超伝導相転移によって引き起こされていると考えられる．同じ温度範囲において，相転移に起因していると考えられる a 軸格子定数の明確な異常は観測されなかった．しかし，75K 付近において異常な a 軸格子定数の温度依存性が観測された．磁化測定 [17, 18] および NMR 測定 [17, 16] から同温度付近において磁気的な異常が指摘されており，この a 軸格子定数の異常は磁気秩序と関係していると考えられる．しかし，その詳細については現時点では明らかではない．

温度 T における自発歪 ϵ は

$$\epsilon(T) = \frac{c_M(T) - c_H(T)}{c_H(T)} \tag{7}$$

と定義される．c_M は低温相，すなわち磁気秩序が生じている相における格子定数であり，c_H は磁気相転移が生じていない高温相の低温における仮想的な格子定数である．したがって，高温相における格子定数を低温側に外挿し，高温相の低温における仮想的な格子定数 c_H を見積もる必要がある．c_H を精密に見積もるため，37K から 150K の範囲の c 軸格子定数に対して格子の熱膨張を表す現象論的なモデルの最小二乗フィッティングを行った．この現象論的なモデルはデバイモデルに非調和的なポテンシャルを導入したもので，格子定数の温度変化は

$$c(T) = C_0 + C_1 \left[T D_3 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) - C_2 \left\{ T D_3 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \right\}^2 \right] \tag{8}$$

と表される．ここで C_0 は $T = 0$ における格子定数で，C_1 と C_2 は非調和ポテンシャルの係数とボルツマン定数を含む正の値の定数である．Θ_D はデバイ温度，$D_3(x)$ はデバイの 3 次関数であり，

$$D_3(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{z^3 dz}{\exp(z) - 1} \tag{9}$$

である．

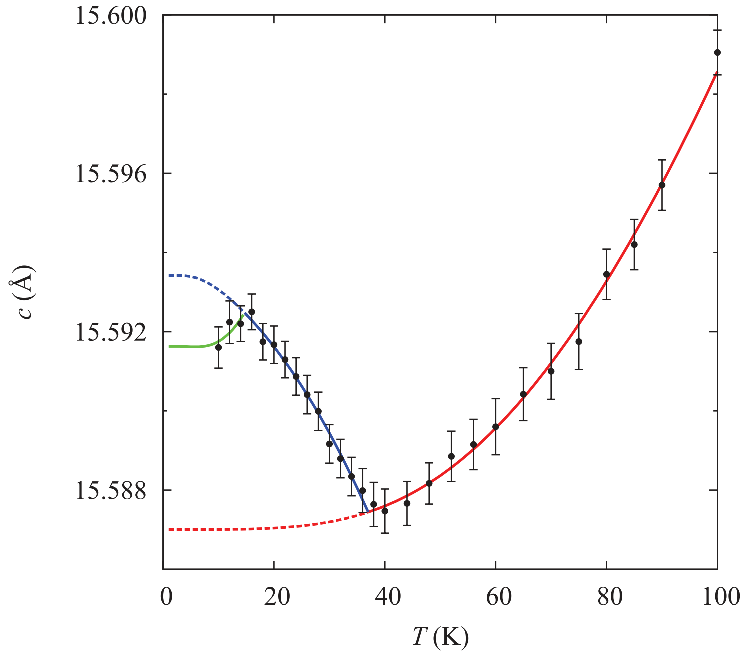

図 39: $Sr_4V_2Fe_2As_2O_{6-\delta}$ の c 軸格子定数の測定値と自発歪を考慮した計算値 c_M（青色の実線と破線）および c_S（緑色の実線）の比較．赤色の実線と破線は図 38 中のものと同一のもの．

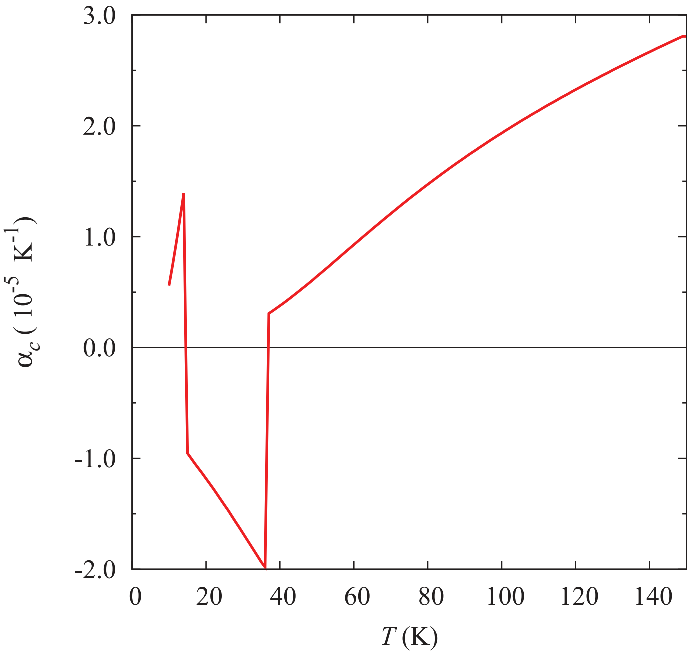

図 40: $Sr_4V_2Fe_2As_2O_{6-\delta}$ の c 軸方向の熱膨張係数の温度依存性.

図 38 に示すように，フィッティングにより得られた曲線と観測された格子定数は 37K 以上の温度ではよく一致するが，37K 以下では温度が降下するにつれて急速に乖離していく．よって磁気相転移温度 T_M は 37K と見積もることができる．

式 (3) にあるように，磁歪は磁気的な秩序パラメータ，すなわち磁気モーメント $M(T)$ の 2 乗に比例すると考えられる．式 (3) は

$$c_{\mathrm{M}} = (1 + gM^2)c_{\mathrm{H}} \tag{10}$$

と変形できる．ここで g は比例定数である．磁歪と同様に，超伝導相転移によって生じる自発歪は超伝導秩序パラメータの 2 乗に比例すると考えられる．T_c 以下における格子定数 c_S は

$$c_{\mathrm{S}} = (1 + g'\Delta^2)c_{\mathrm{M}} \tag{11}$$

と表される．ここで g' は比例定数である．

本研究では 15K から 37K の範囲の格子定数に対して c_M，15 以下の温度における格子定数に対して c_S を用いた最小二乗フィッティングを行った．磁気モーメント $M(T)$ は平均場近似における自己無撞着な方程式

$$M = B_J\left(\frac{IMT_{\mathrm{M}}}{T}\right) \tag{12}$$

を用いて計算した．ここで $M(T)$ は $M(0) = 1$ となるように規格化されている．ま

た $I = 3J/(J+1)$ であり，J は全角運動量である．$B_J(z)$ は Brillouin 関数であり

$$B_J(z) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} z\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{z}{2J}\right). \tag{13}$$

である．超伝導秩序パラメータ $\Delta(T)$ には，典型的なものとして BCS ギャップを用いた．この BCS ギャップは BCS ギャップ方程式 [26] を数値的に解いて求めた．図 39 に示すように，T_c と T_M の間の温度において，c 軸格子定数の値と式 (10) の c_M の計算値はよく一致する．この c_M は $J = 7/2$ としたときのものである．また，T_c 以下の温度においては式 (11) の c_S の計算値とよく一致する．よって低温における $Sr_4V_2Fe_2As_2O_{6-\delta}$ の格子定数の異常は磁気相転移による磁歪，および超伝導相転移によって生じた自発歪として説明できる．μSR 法による $\delta \sim 0.4$ の試料における緩和率の測定から，40K 以下の温度で Fe の磁気モーメントは凍結しておらず，V の磁気モーメントの静的な秩序が超伝導と共存していることが指摘されている [19]．超伝導相転移における自発歪は様々な超伝導体で報告されているが，磁歪との共存は磁気秩序と超伝導秩序の共存を示してしており，この系における特徴的な性質であると考えられる．

近年，中性子回折測定により得られた $Sr_4V_2Fe_2As_2O_6$ の格子定数の温度依存性が Sefat らによって報告されている [20]．しかし相転移による格子定数の異常は見出されていない．Sefat らの測定では磁気相転移が生じていない試料を用いているため，磁歪が観測されていないのはそれが原因と考えられる．また，超伝導相転移による格子歪が検出されなかったのは，中性子回折法における低い分解能によるものと考えられる．超伝導相転移における格子の自発歪は非常に小さいため，Sefat らによる測定では歪を検出するには分解能が不十分だと考えられる．$Sr_4V_2Fe_2As_2O_6$ における磁性や超伝導などの物性は，試料作製の際の条件や酸素欠損の程度など，試料の状態に大きく影響を受けると考えられる [14, 20]．したがって，格子の異常と超伝導および磁気秩序の関係を明らかにするためのさらなる研究が望まれる．

相転移温度の一軸性圧力についての微分係数 dT_{tr}/dP_i はエーレンフェストの関係式より

$$\frac{dT_{\mathrm{tr}}}{dP_i} = V_{\mathrm{m}} T_{\mathrm{tr}} \frac{\Delta\alpha_i}{\Delta C_p}\,, \tag{14}$$

となる．ここで V_m はモル体積，$\Delta\alpha_i$ は相転移温度 T_{tr} における体積膨張係数（$i = v$）および線膨張係数（$i = a, c$）のとびである．ΔC_p は T_{tr} における定圧比熱のとびである．$Sr_4V_2Fe_2As_2O_{6-\delta}$ の線膨張係数 α_c の温度依存性を図 40 に示す．この線膨張係数の温度変化は c 軸格子定数にフィットした曲線すなわち図 39 中の実線を数値微分して得られたものである．本研究では比熱の測定は行われていないが，2 次相転移において通常 ΔC_p は正の値である．磁気相転移において $\Delta\alpha_c$ は負なので，c 軸方向の一軸性圧力に対して dT_M/dP_c は負になると考えられる．したがって，一軸性圧力の印加により磁気相転移は抑制され，磁気相転移温度は低下すると考えられる．また，超伝導相転移において $\Delta\alpha_c$ は正なので，dT_c/dP_c は正であ

り，一軸性圧力の印加により超伝導転移温度は上昇すると考えられる．現在のところ，$Sr_4V_2Fe_2As_2O_6$ における一軸性圧力に関する実験結果の報告例はないが，多結晶試料に対する圧力効果が Kotegawa ら [15]，および Garbarino ら [27] によって報告されている．Kotegawa らによる測定では常圧における超伝導相転移温度が $T_c \simeq 33-37K$ の試料を用いており，1GPa 以下の圧力下で dT_c/dP_c は 4.6K/GPa である．一方，Garbarino らによる測定では $T_c \sim 40K$ の試料を用いており，10GPa 以下の圧力下では dT_c/dP_c はほぼゼロに近い．また最近 Ueshima らにより，2.4GPa 以下の圧力下で 2K/GPa という値が報告されている [28]．これらの実験結果と本研究による結果を比較するには，$Sr_4V_2Fe_2As_2O_{6-\delta}$ における $\Delta\alpha_v = 2\Delta\alpha_a + \Delta\alpha_c$ の正負の符号を調べる必要がある．しかし $\Delta\alpha_v$ の値を得るためには，$a \cong 4c$ であることから，c 軸格子定数よりも 8 倍高い精度で a 軸格子定数を見積もる必要がある．今回，T_c 以下の超伝導相において a 軸格子定数の大きな変化は観測されなかったので，$\Delta\alpha_v$ は正であると期待される．しかし測定精度が十分とは言えないことに加え，75K 付近で a 軸格子定数に異常が現れることから，現時点で $\Delta\alpha_v$ の符号を決めることは困難である．キャリア密度が制御された単結晶試料を用いて，Tc に対する圧力効果，とくに c 軸方向の一軸性圧力の効果の測定が行われることが望まれる．

4 結論

本研究では，ペロブスカイト型の厚いブロック層をもつ新規鉄系超伝導体 $Sr_4V_2Fe_2As_2O_{6-\delta}$ の格子定数を 10K から 270K の温度において粉末 X 線回折法により測定した．磁化測定と電気抵抗測定により，磁気相転移および超伝導相転移を観測した．それぞれの相転移において c 軸格子定数の異常な変化を検出した．相転移におけるランダウ理論に基づき，これらの異常は歪と秩序パラメータの結合による自発歪と結論できる．また，エーレンフェストの関係式を用い，c 軸方向の一軸性圧力に対する相転移温度の圧力依存性について見積りを行った．その結果， c 軸方向に一軸性圧力を印加すると磁気相転移は抑制され磁気相転移温度は低下し，その反対に超伝導相転移温度は上昇することが示唆された．

5　謝辞

学部生時代から長きにわたってご指導をしていただいた藤下豪司先生に感謝いたします．実験やセミナー等，様々な機会にご指導をしていただいた岡本博之先生，金子浩先生に感謝いたします．MPMS 等の実験装置の使用に際し，ご協力いただいた超低温研究室の松本宏一先生，阿部聡先生に感謝いたします．本研究を行うにあたり，試料の作製にご協力いただいた総合科学研究機構の佐藤正俊先生と名古屋大学の小林義明先生に感謝いたします.

参考文献

[1] B. G. Lasarew, A. I. Suduvstov, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 69 (1949) 345.

[2] D. Shoenberg, Superconductivity (Cambridge University Press, Cambridge, 1962) p. 74.

[3] T. H. K. Barron, G. K. White, Heat Capacity and Thermal Expansion at Low Temperatures (Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 1999) p. 259.

[4] M. A. Simpson, T. F. Smith, J. Low Temp. Phys. 32 (1978) 57.

[5] F. Gugenberger, C. Meingast, G. Roth, K. Grube, V. Breit, T. Weber, H. Wuhl, S. Uchida, Y. Nakamura, Phys. Rev. B 49 (1994) 13137.

[6] T. H. K. Barron, G. K. White, Heat Capacity and Thermal Expansion at Low Temperatures (Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 1999) p. 200.

[7] D. Wakai, M. Kataoka, J. Magn. Magn. Mater. 310 (2007) 690.

[8] M. Kataoka, D. Wakui, Phys. Rev. B 76 (2007) 144515.

[9] H. Fujishita, S. Murakami, N. Nakamura, Y. Kanou, H. Okamoto, Solid State Commun. 145 (2008) 246.

[10] H. Fujishita, T. Yamada, S. Nakada, H. Okamoto, S. Shitara, M. Kato, Y. Koike, Solid State Commun. 150 (2010) 711.

[11] H. Fujishita, Y. Hayashi, M. Saito, H. Unno, H. Kaneko, H. Okamoto, M. Ohashi, Y. Kobayashi, M. Sato, Eur. Phys. J. B 85 (2012) 52 .

[12] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 3296.

[13] X. Zhu, F. Han, G. Mu, P. Cheng, B. Shen, B. Zeng, H.-H. Wen, Phys. Rev. B 79 (2009) 220512.

[14] F. Han, X. Zhu, G. Mu, P. Cheng, B. Shen, B. Zeng, H.-H. Wen, Sci. China Phys. Mech. Astron. 53 (2010) 1202.

[15] H. Kotegawa, T. Kawazoe, H. Tou, K. Murata, H.Ogino, K. Kishio, J. Shimoyama, J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) 123707.

[16] H. Kotegawa, Y. Tao, H. Tou, H. Ogino, S. Horii, K. Kishio, J. Shimoyama, J. Phys. Soc. Jpn. 80 (2011) 014712.

[17] S. Tatematsu, E. Satomi, Y. Kobayashi, M. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) 123712.

[18] G.-H. Cao, Z. Ma, C. Wang, Y. Sun, J. Bao, S. Jiang, Y. Luo, C. Feng, Y. Zhou, Z. Xie, F. Hu, S. Wei, I. Nowik, I. Felner, L. Zhang, Z. Xu, F.-C. Zhang, Phys. Rev. B 82 (2010) 104518.

[19] J. Munevar, D. R. Sánchez, M. Alzamora, E. Baggio-Saitovitch, J. P. Carlo, T. Goko, A. A. Aczel, T. J. Williams, G. M. Luke, Hai-Hu Wen, Xiyu Zhu, Fei Han, Y. J. Uemura, Phys. Rev. B 84 (2011) 024527.

[20] A. S. Sefat, D. J. Singh, V. Ovidiu Garlea, Y. L. Zuev, M. A. McGuire, B. C. Sales, Physica C 471 (2011) 143.

[21] G. S. Powley, J. Appl. Cryst. 14 (1981) 357.

[22] The Rigaku Journal 26 (2010) 23.

[23] H. Toraya, J. Appl. Crystallogr., 23 (1990) 485

[24] E.K.H. Salje, Phase Transitions in Ferroelectric and Coelastic Crystals, student edn. (Cambridge University Press, Cambridge, 1993), p. 22.

[25] G. D. Mukherjee, A. Chatterjee, C. Bansal, Physica C 232 (1994) 241.

[26] J. R. Schrieffer, Theory of Superconductivity (Benjamin, New York, 1964).

[27] G. Garbarino, R. Weht, A.Sow, C. Lacroix, A. Sulpice, M. Mezouar, X. Zhu, F. Han, H.-H. Wen, M. N.-Regueiro, Europhys. Lett. 96 (2011) 57002.

[28] K. Ueshima, F. Han, X. Zhu, H.-H. Wen, S. Kawasaki, G. Zheng, Phys. Rev. B 89 (2014) 184506.