

平成30年6月6日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17692

研究課題名(和文) 精密比熱測定でみる量子臨界点の不純物散乱による制御

研究課題名(英文) Tuning quantum critical points by impurity scattering seen via specific heat measurements

研究代表者

水上 雄太 (Mizukami, Yuta)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教

研究者番号：80734095

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：強相関物質においては磁性、軌道や電荷の秩序相を絶対零度に制御した量子臨界点付近で異常物性や新奇超伝導相が出現する場合があります、これらの関係性を明らかにすることは重要である。電子線照射を用いた鉄系超伝導体の研究から反強磁性量子臨界点が超伝導状態を増強していることを示唆する結果を得た。また反強磁性量子臨界点近傍の超伝導体の原型とされる重い電子系CeCu₂Si₂に対して電子線照射による影響を調べたところ、通説とは異なる新奇な機構を示す結果を得た。一方、鉄カルコゲナイドFeSeではSの元素置換効果により軌道秩序が抑制されるが、軌道量子臨界点の前後で超伝導状態が大きく変化することが分かった。

研究成果の概要(英文)：In strongly correlated electron system, anomalous physical properties and exotic superconductivity often emerge near the quantum critical point(QCP) of ordered phase such as magnetic order, orbital order, and charge order. By using electron irradiation, we have observed synchronized shifts of magnetic QCP and high-temperature superconducting phase in iron-pnictide superconductors, suggesting the QCP may enhance superconductivity. In heavy-fermion superconductor CeCu₂Si₂, a prototypical superconductor which emerges near the magnetic QCP, we have suggested exotic mechanism through the systematic study using electron irradiation. In iron-chalcogenide FeSe, we have suppressed the orbital order by S substitution. Our studies have revealed that the superconducting state abruptly changes across the orbital QCP.

研究分野：超伝導、磁性

キーワード：鉄系超伝導 重い電子系超伝導 反強磁性秩序 電子ネマティック秩序 量子臨界点 精密比熱測定
電子線照射 元素置換効果

1. 研究開始当初の背景

重い電子系超伝導体や銅酸化物高温超伝導体、及び鉄系超伝導体に代表される強相関物質においては、母相の反強磁性相を抑制すると異常物性及び非BCS型の異方的な超伝導が観測される場合がある。このような状況から反強磁性秩序が絶対零度に抑制された反強磁性量子臨界点に起因する量子揺らぎにより異常物性及び超伝導が出現するという提案がなされてきた。しかしながら、超伝導相と反強磁性量子臨界点が相図上で偶然に近くに位置しているという可能性は否定できず、反強磁性量子臨界点と超伝導相の関係性を明らかにするには、より直接的な実験的証拠が必要となっていた。

一方、鉄系超伝導体や重い電子系超伝導体においては、軌道の自由度を持つことに起因して磁気秩序のみならずしばしば一種の軌道秩序状態が出現することが報告されている。これまでの超伝導研究においては主に磁気量子臨界点が物性に及ぼす影響について精力的に研究されてきており、軌道秩序の量子臨界点の有無やその超伝導状態への影響はあまり調べられていなかった。従って、これらの系において軌道秩序の量子臨界点の存在を立証するとともに、その超伝導状態を調べていく必要があった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、反強磁性量子臨界点の存在が報告されている鉄ニクタイト超伝導体に対して、反強磁性相を抑制することでその量子臨界点をシフトさせる。超伝導相もそれに伴いシフトするか否か調べることで、反強磁性量子臨界点と超伝導相との関係性を調べることである。また、非磁性軌道秩序状態の存在が報告されている鉄カルコゲナイド超伝導体の軌道秩序状態を完全に抑制した際に、軌道秩序の量子臨界点が存在するか否か、及び存在する場合はその超伝導状態への影響を調べることである。

3. 研究の方法

本研究では反強磁性量子臨界点の存在が

報告されている鉄ニクタイト超伝導体 $\text{BaFe}_2(\text{As}, \text{P})_2$ を用いた。この系に対して電子線照射を用いて原子スケールの点欠陥を導入し、電子構造を変化させることなく反強磁性秩序を抑制した。図1に示すように電子線照射を用いることで、結晶中の原子に与える反跳エネルギーを抑えることができ、これに

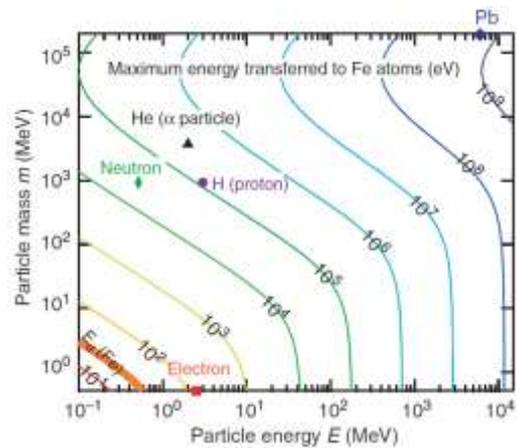


図1. 照射において結晶中の Fe 原子が受ける最大反跳エネルギー(Y. Mizukami *et al.*, Nat. Commun. 5, 5657 (2014).)

より、結晶中に原子スケールの均一な点欠陥を導入することができる。導入された均一な欠陥により反強磁性量子臨界点をシフトさせ、超伝導相への影響を調べる。

一方、軌道秩序の存在が報告されている鉄カルコゲナイド超伝導体 FeSe に対して、Se サイトを S で置換することで、軌道秩序が抑制される。この Fe(Se, S) においては、当研究グループによる弾性抵抗測定により軌道量子臨界点に起因する量子ゆらぎが発達することが分かった。この軌道量子臨界点の前での超伝導状態の変化を調べた。

用いた測定システムは、既存の電気抵抗測



図2. 作製した高感度比熱測定システムのアデンダの写真

定システムや磁場侵入長測定システムのみならず、本研究では新たに微小単結晶用の高感度比熱測定装置を構築し、これを用いて超伝導状態を調べた。

4. 研究成果

(i) 鉄ニクタイト超伝導体 $\text{BaFe}_2(\text{As}, \text{P})_2$ における反強磁性量子臨界点と超伝導相の同時シフト

鉄ニクタイト超伝導体 $\text{BaFe}_2(\text{As}, \text{P})_2$ においては、超伝導転移温度が最大となる組成付近に反強磁性量子臨界点の存在が報告されており、本系は量子臨界点と超伝導状態の関係性を研究するモデル物質であると考えられている。しかしながら、量子臨界点近傍で偶然超伝導転移温度が増大している可能性は排除できず、両者が関係しているより直接的な証拠が必要となる。そこで、量子臨界点をシフトした際に、超伝導相もそれに伴ってシフトするか否かを調べた。反強磁性量子臨界点をシフトするには、反強磁性秩序を抑制すればよいが、例えばキャリアドーピングや圧力といった手法では電子構造が大きく変化し、それにより超伝導相図も変化する可能性が高い。そこで電子線照射による点欠陥導入という手法により、電子構造を変化させずに反強磁性秩序を抑制することで、専ら反強磁性量子臨界点のシフトが超伝導相に及ぼす影響を調べた。図3に電子線照射前後での超伝導相図を示す。未照射の際は、反強磁性量子臨界点の組成付近で超伝導転移温度が

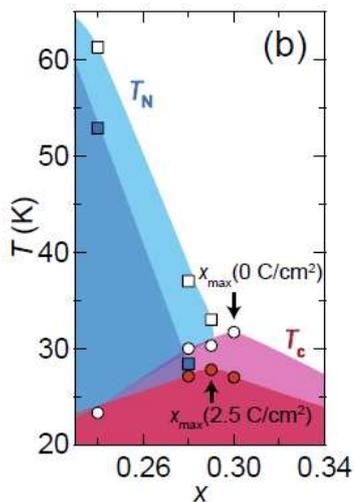


図 3. $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の未照射試料と $2.5\text{C}/\text{cm}^2$ の電子線を照射した試料の反強磁性転移温度 T_N と超伝導転移温度 T_c の組成 x 依存性 (Y. Mizukami *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 083706 (2017).)

最大となっているが、電子線照射により反強磁性量子臨界点が低組成側にシフトすると超伝導転移温度が最大となる点も低組成側へとシフトしていることが分かる。これは、反強磁性量子臨界点と超伝導相とが密接に関連していることを強く示す直接的結果であり、反強磁性揺らぎによって超伝導が増強されていることを示唆する。

(ii) 反強磁性量子臨界点近傍の重い電子系超伝導体 CeCu_2Si_2 における符号反転のない s 波超伝導

反強磁性量子臨界点近傍では斥力相互作用によりオフサイトでの電子対形成がなされる。これに伴い、超伝導ギャップ関数に符号反転やノード出現する異方的な超伝導ギャップが実現される。1979年に発見された最初の重い電子系超伝導体 CeCu_2Si_2 はこの異方的超伝導体の原型とされている物質であり、長らくノードを有する d 波超伝導であると考えられてきた。しかしながら、本研究課題期間中に東京大学物性研究所の橘高俊一郎助教らにより行われた極低温比熱測定から、 CeCu_2Si_2 の超伝導ギャップはこれまで考えられてきたような d 波ではない可能性が指摘された。この事実は本研究課題と大きく関係するため、 CeCu_2Si_2 においても電子線照射を用いた超伝導状態の研究を行った。

CeCu_2Si_2 はマルチバンド超伝導体であり、このような系の超伝導ギャップ構造を最終的に決定する為には、ノードの有無のみならず、異なるバンド間での符号反転の有無も決定する必要がある。そこで、最も有効な手法の一つが電子線照射により系統的に不純物導入を行った際に、超伝導状態の低エネルギー準粒子励起がどのように変化するか明ら

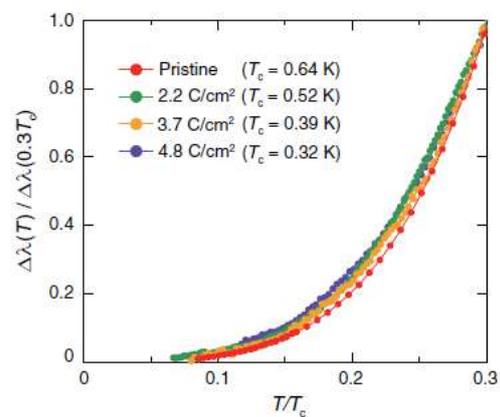


図 4. 電子線照射に伴う CeCu_2Si_2 の磁場侵入長の温度依存性の変化 (T. Takenaka, Y. Mizukami *et al.*, Phys. Rev. Lett. **119**, 077001 (2017).)

かにすることである。もし、超伝導ギャップに符号反転が存在するならば、不純物散乱によって形成されたアンドレーエフ束縛状態により準粒子励起量が增大する。一方、符号反転がなければ、束縛状態が形成されず、不純物を導入しても準粒子励起は変化しない。図4にCeCu₂Si₂のロンドン磁場侵入長の電子線照射による変化を示す。磁場侵入長の温度依存性は低エネルギー準粒子励起を直接反映するが、未照射の試料は、ノードを持たない熱活性型で説明される。このことは比熱測定の結果とコンシステントである。そこで電子線照射を行い不純物を導入したが、磁場侵入長の温度依存性はほとんど変化しておらず準粒子励起の機構にほとんど変化がないことが分かる。この実験結果は、CeCu₂Si₂の超伝導ギャップはノードを持たないのみならず、異なるバンド間でも符号反転を伴わない、s波超伝導であることを示している。このことは、反強磁性量子臨界点近傍で出現する超伝導体に関して、新奇な機構を示唆するものである。

(iii) 鉄カルコゲナイド超伝導体 Fe(Se, S)における軌道量子臨界点近傍での超伝導状態の変化

鉄カルコゲナイド超伝導体 FeSe は、他の鉄系超伝導体とは異なり構造相転移に伴う磁気転移を示さない。構造転移の起源としては、鉄原子における軌道秩序の可能性が実験理論両面から指摘されている。また、FeSeは10Kで超伝導転移するが、その特異な電子構造に起因して、BCS-BEC クロスオーバー領域での超伝導状態が実現している可能性が指摘されている。このFeSeのSeサイトをよりイオン半径の小さなSで置換することで構造転移が抑制されることが知られており、軌道量子臨界点の存在が示唆される。このような背景のもの、当研究グループで、この軌道秩序と軌道揺らぎを鋭敏に検出する弾性抵抗測定をFe(Se, S)の系に対して行った。その結

果、Sが17%程度置換された試料において、軌道秩序が完全に消失していることが分かり、さらにこの組成において軌道揺らぎが大きく増大していることが明らかとなった。これらのことは、軌道量子臨界点が存在していることを強く示している。一方、超伝導はこの量子臨界点よりも高いS濃度の試料でも発現することが分かった。従って、Fe(Se, S)はFeSeで実現している超伝導状態が軌道量子臨界点によりどのように変化するかを調べる非常に適した系であると考えられる。

この系の超伝導状態を調べる為に本研究では、相転移や低エネルギー励起を鋭敏に検出する比熱に着目した。とりわけ、試料内に不純物や不均一性が少ない微小単結晶を対象とした長時間緩和法による測定システムを新たに構築した。図5に異なる質量のFeSe試料の比熱のデータを示す。非常に小さな試料においても従来のデータを再現する温度依存性が得られていることから高感度な比熱測定システムの構築に成功したと言える。

この測定システムを用いて、Fe(Se, S)の10-100 μg程度の試料に対して、比熱測定を行った。構造転移が生ずる低組成側では、定性的にはFeSeと同様な比熱の温度依存性が観測された。これらは通常の平均場による相転移点での比熱の跳びでよく説明される。一方、軌道量子臨界点よりも高組成側では、超伝導転移温度付近とそれ以下での温度依存性が大きく変化していることが分かった。超伝導転移温度で比熱は明瞭な跳びは示さず、高温から緩やかに増大し転移点でキック的となった。また、転移点以下でも比熱の温度依存性が大きく変化していることが分かった。これらの事実は、超伝導揺らぎが増大していることを示唆しており、FeSeで実現しているBCS-BECクロスオーバーと関係している可能性が考えられる。研究代表者は、本研究結果を学会等で発表してきており、近々責任著者として論文を投稿予定である。また、超伝導に関する最も大きな国際会議の一つであるM2Sにて招待講演を行う予定である。

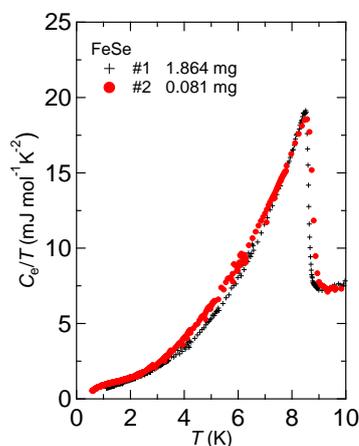


図5. FeSeの微小単結晶試料の比熱

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9件)

- (1) K. Matsuura, Y. Mizukami, Y. Arai, Y. Sugimura, N. Maejima, A. Machida, T. Watanuki, T. Fukuda, T. Yajima, Z. Hiroi, K. Y. Yip, Y. C. Chan, Q. Niu, S. Hosoi, K. Ishida, K. Mukasa, S. Kasahara, J.-G. Cheng, S. K. Goh, Y. Matsuda, Y. Uwatoko, and T. Shibauchi, "Maximizing T_c by Tuning Nematicity and Magnetism in FeSe_{1-x}S_x

Superconductors", *Nat. Commun.* 査読有, **8**, 1143 (2017).

DOI:10.1038/s41467-017-01277-x

(2) T. Takenaka, Y. Mizukami, J. A. Wilcox, M. Konczykowski, S. Seiro, C. Geibel, Y. Tokiwa, Y. Kasahara, C. Putzke, Y. Matsuda, A. Carrington, and T. Shibauchi, "Full-Gap Superconductivity Robust against Disorder in Heavy-Fermion CeCu₂Si₂", *Phys. Rev. Lett.* 査読有, **119**, 077001 (2017).

DOI:10.1103/PhysRevLett.119.077001

(3) K. Y. Yip, Y. C. Chan, Q. Niu, K. Matsuura, Y. Mizukami, S. Kasahara, Y. Matsuda, T.

Shibauchi, and S. K. Goh, "Weakening of the

Diamagnetic Shielding in FeSe_{1-x}S_x at High

Pressures", *Phys. Rev. B* 査読有, **96**, 020502(R) (2017).

DOI:10.1103/PhysRevB.96.020502

(4) Y. Mizukami, M. Konczykowski, K.

Matsuura, T. Watashige, S. Kasahara, Y.

Matsuda, and T. Shibauchi, "Impact of Disorder

on the Superconducting Phase Diagram in

BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂", *J. Phys. Soc. Jpn.* 査読有, **86**, 083706 (2017).

DOI:10.7566/JPSJ.86.083706

(5) T. Yamashita, T. Takenaka, Y. Tokiwa, J. A.

Wilcox, Y. Mizukami, D. Terazawa, Y. Kasahara, S. Kittaka, T. Sakakibara, M. Konczykowski, S.

Seiro, H. S. Jeevan, C. Geibel, C. Putzke, T.

Onishi, H. Ikeda, A. Carrington, T. Shibauchi,

and Y. Matsuda, "Fully Gapped

Superconductivity with No Sign Change in the

Prototypical Heavy-Fermion CeCu₂Si₂", *Sci. Adv.*

査読有, **3**, e1601667 (2017).

DOI:10.1126/sciadv.1601667

(6) J. P. Sun, K. Matsuura, G. Z. Ye, Y.

Mizukami, M. Shimozawa, K. Matsubayashi, M.

Yamashita, T. Watashige, S. Kasahara, Y.

Matsuda, J.-Q. Yan, B. C. Sales, Y. Uwatoko,

J.-G. Cheng, and T. Shibauchi, "Dome-Shaped

Magnetic Order Competing with

High-Temperature Superconductivity at High

Pressures in FeSe", *Nat. Commun.* 査読有, **7**, 12146 (2016).

DOI:10.1038/ncomms12146

(7) Y. Mizukami, Y. Kawamoto, Y. Shimoyama, S. Kurata, H. Ikeda, T. Wolf, D. A. Zocco, K.

Grube, H. v. Lohneysen, Y. Matsuda, and T.

Shibauchi, "Evolution of Quasiparticle

Excitations with Enhanced Electron Correlations

in Superconducting AFe₂As₂ (A = K, Rb, and

Cs)", *Phys. Rev. B*. 査読有, **94**, 024508 (2016).

DOI:10.1103/PhysRevB.94.024508

(8) S. Hosoi, K. Matsuura, K. Ishida, H. Wang, Y.

Mizukami, T. Watashige, S. Kasahara, Y.

Matsuda, and T. Shibauchi, "Nematic Quantum

Critical Point without Magnetism in FeSe_{1-x}S_x

Superconductors", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 査

読有, **113**, 8139 (2016).

DOI:10.1073/pnas.1605806113

(9) 水上雄太, 芝内孝禎, "鉄系超伝導体における超伝導対称性の決定 -ギャップ構造の特異な不純物効果-", *固体物理* 査読有, **50**(8), 447-455 (2015).

[学会発表] (計 62 件)

(1) Y. Mizukami "Evolution of specific heat with controlled disorder in filled skutterudite superconductor LaRu₄As₁₂", APS March meeting 2018, Los Angeles, California, USA, 2018/03/05-03/09

(2) 水上雄太, 「電子線照射を用いた不純物効果による鉄系超伝導体の超伝導対称性決定」, (第1回若手研究奨励賞受賞講演), 高温超伝導フォーラム第5回研究会, 岩手大学, 2017/09/25 (招待講演)

(3) Y. Mizukami, "Quantum critical points in iron-based superconductors", Superstripes 2017, Ischia, Italy, 2017/06/04-10 (招待講演)

(4) Y. Mizukami, "High-pressure study on high-quality single-crystalline FeSe", EMN

Prague meeting, Iron and Iridium based
Superconductivity, Prague, Czech,
2016/06/21-24 (招待講演)

(5)Y. Mizukami "A shift of the phase diagram in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ by controlled disorder", APS March meeting 2016, Baltimore, Maryland, 2016/03/14-03/18

(6)Y. Mizukami, "Effect of electron irradiation on the superconducting gap structure in iron pnictides", ELECTRON CORRELATION IN NANOSTRUCTURES (ECN-2015), Odessa, Ukraine, 2015/09/02-07 (招待講演)

(7)Y. Mizukami, "Effect of electron irradiation on the superconducting gap structure in iron pnictides", 11th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (CMCEE 2015), Vancouver, Canada, 2015/06/14-19 (招待講演)

他 55 件

[その他]

ホームページ等

<https://sites.google.com/view/yutamizukamipage/home>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水上 雄太 (MIZUKAMI, Yuta)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教

研究者番号：80734095

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()