

令和 3 年 6 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01181

研究課題名(和文) SドーピングしたFeSeの高温超伝導機構と量子相転移の高圧下NMRによる研究

研究課題名(英文) Superconducting mechanism and quantum phase transitions on S-doped FeSe studied via NMR under high pressure

研究代表者

藤原 直樹 (Fujiwara, Naoki)

京都大学・人間・環境学研究所・准教授

研究者番号：60272530

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：FeSeは、ネマチック秩序、超伝導、および磁性が圧力・温度(P-T)相図で互いに絡み合っている特異な系である。しかし、12%S-置換したFeSeでは、ネマチック秩序と磁性の重なりが解消されている。そこで、本研究では約5 GPaまでの圧力下でSe核の磁気共鳴測定を実行した。その結果、約1万気圧において圧力誘起リフシット転移が、状態密度の異常として、また異なる反強磁性(AF)揺らぎを伴う超伝導(SC)ダブルドームとして、観察できた。高い超伝導転移点(Tc)をもつ高圧側ドームでは、従来の予想に反して、AF揺らぎが弱く、dxy軌道とその軌道内結合が高いTcに重要な役割を果たすことが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

鉄セレン系超伝導体は、高い超伝導転移点(Tc)をもつ鉄系超伝導体の一つであるが、Tcの起源は解明されたとはいえない。一つには、超伝導、結晶対称性の破れたネマチック秩序、磁性が複雑に関係しているためである。高いTcが4万気圧以上で実現することも問題を難しくしている。本研究では、高圧下でミクロな電子状態を調べるために、キュービックアンビル圧力セルを用いた核磁気共鳴法を開発した。この結果、ネマチック秩序と磁気揺らぎに相関があること、高いTcはネマチック秩序が消滅し、極めて弱い磁気揺らぎ下で実現することが分かった。これは、高温超伝導機構が複数の要因で決まることを示し、起源の多様性を示唆している。

研究成果の概要(英文)：FeSe is a unique high-Tc iron-based superconductor in which nematicity, superconductivity, and magnetism are entangled with each other in the P-T phase diagram. We performed <sup>77</sup>Se-nuclear magnetic resonance measurements under pressures of up to 3.9 GPa on 12% S-substituted FeSe, in which the complex overlap between the nematicity and magnetism are resolved. A pressure-induced Lifshitz transition was observed at 1.0 GPa as an anomaly of the density of states and as double superconducting (SC) domes accompanied by different types of antiferromagnetic (AF) fluctuations. The low-Tc SC dome below 1 GPa is accompanied by strong AF fluctuations, whereas the high-Tc SC dome develops above 1 GPa, where AF fluctuations are fairly weak. These results suggest the importance of the dxy orbital and its intra-orbital coupling for the high-Tc superconductivity.

研究分野：固体物性

キーワード：鉄系超伝導体 強相関電子系 核磁気共鳴 高圧下測定 量子相転移 量子臨界現象 高温超伝導

## 1. 研究開始当初の背景

絶対零度で圧力やキャリア数を変えて現れる相転移は、熱に起因する相転移とは異なり、量子相転移といわれる。これまで鉄系では母物質からキャリア数を増やすと、反強磁性相から超伝導相に移行するため、「磁気揺らぎ」が超伝導発現機構であるという説が主流であった。しかし、軌道に関わる構造相転移が、反強磁性とほぼ同時に現れるため、「軌道揺らぎ」の可能性もあり、超伝導発見から9年経た現在でも決着していない。

図1は、S置換したFeSeの圧力下抵抗測定から求まる相図 [1]であり、量子相転移の代表例の一つと言える。純粋なFeSeは、常圧で反強磁性相(SDW相)を伴わずネマティック相が現れるため脚光を浴びている。しかし、両相が隣接しているため、機構説明は難しい。それに反して、Sを12%置換した試料では、両相は分離し、Sを17%置換した試料ではネマティック相が消滅していることから、「軌道」と「磁性」どちらが重要な要因であるかを調べるのに適している [2]。この系は圧力下測定が必須であるため、抵抗測定以外殆ど行われていない。核磁気共鳴(NMR)測定では、純粋なFeSeに対して2 GPaまでの測定が行われているだけである。

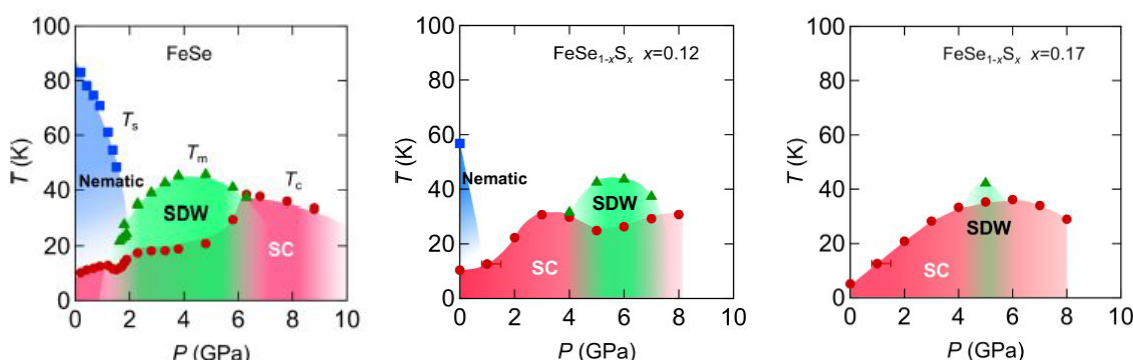


図1 FeSe系の圧力相図。左から、Sの無置換、12%、17%置換試料の圧力相図。 $T_s$   $T_m$   $T_c$ はネマティック(Nematic)秩序、反強磁性(スピン密度波 SDW)秩序、超伝導(SC)秩序の転移点を示す。

## 2. 研究の目的

本研究では、ネマティック相と反強磁性相が重ならないFeSe系を対象として、「超伝導に磁気揺らぎが関与しているのかどうか」、「磁気秩序相は高压で存在するのか」という問いを、低エネルギーの磁気揺らぎと磁気構造を直接観測できるNMR法を用いて解明する。

## 3. 研究の方法

本研究では、S置換したFeSe系に4 GPa以上の圧力領域にわたってNMR測定を行う。a) 高い $T_c$  (~35 K)をもつFeSe系の超伝導機構が磁気揺らぎに由来するのかどうかをSe核の核磁気緩和率 $1/T_1$ より明らかにするとともに、b) 抵抗測定から示唆されているSDW相が本当に磁気秩序相なのかどうかをSe核のNMRスペクトルから詳細に調べる。c) 4 GPa以上の圧力領域で測定が可能なキュービックアンビル圧力セルを開発する。

(a) 「高い $T_c$  (~35 K)の超伝導機構が磁気揺らぎに由来するのかどうか？」という問いを解決するために、S 12%置換したFeSeに注目する。純粋な系ではネマティック相とSDW相が近すぎるが、S 12%では両者が異なる圧力領域で現れたため、磁気と軌道の影響を分離できる可能性が高い。Se核の $1/T_1$ は、低エネルギーの磁気揺らぎに比例するので、超伝導と磁気揺らぎの相関関係を調べることができる。

(b) 抵抗測定から示唆されているSDW相は、本来磁気測定ではない測定から間接的に示唆されているため、磁気秩序相が実在するのかどうかは本来明確ではない。本研究では、Se核のNMRスペクトルより、磁気秩序相が存在するのかどうかを確認する。

#### 4. 研究成果

##### (a) 「高い $T_c$ (~35 K) の超伝導機構が磁気揺らぎに由来するかどうか？」

図2左図に、各圧力での  $1/T_1$  の温度依存性を示す。測定データの一部は出版されている [3, 4]。右図は  $1/T_1$  のカラープロットを示す。図1の抵抗測定から求まる相図に比べて、図2右図のカラープロットでは磁気揺らぎの情報が加わっている。 $T_c$  の値は、ゼロ磁場で低圧から高圧に向かって単調な増加を示すが、磁場中で途中の圧力で超伝導が消滅することが分かった。このプロットから、磁気揺らぎは1 GPaを境界として、低圧側と高圧側で異なっていることがわかる。これは、磁気揺らぎの起源となるフェルミ面のネスティングが異なることがわかる。つまり、フェルミ面のトポジカルな構造変化、つまりリフシツ転移を示唆する。リフシツ転移が起こることは、本研究で初めて指摘されたが、量子振動もリフシツ転移を示唆する結果が得られている。

高圧側では磁気揺らぎは弱い、 $T_c$  は高くなる。それに反して、低圧側では磁気揺らぎは強いにもかかわらず、 $T_c$  は低い。これは超伝導の起源が単純な磁気揺らぎでないことを示している。即ち、低圧側と高圧側で超伝導機構が異なる可能性もある。高圧側では、カラープロットを見る限り弱い磁気揺らぎと超伝導ドームに相関があるように見える。この意味において低圧側よりも、磁気揺らぎを反映しているように見える。しかし、 $T_1$  の温度変化から見る限り、磁気揺らぎ特有のCurie的な振る舞いは見られず、温度変化が極めて小さい。従来から知られている磁気揺らぎに比べて極めて異常な状態であるといえる。

磁気揺らぎと超伝導の関係は明確とはいえないが、磁気揺らぎはネマティック秩序があるときに高く、秩序が消滅すると弱くなる。このことから、磁気揺らぎとネマティック秩序に強い相関があることがわかる。

以上、本研究の  $T_1$  測定から初めて明らかになったことは、以下の3点である。

- 1) 1 GPa を境界としてリフシツ転移が起こる。
- 2) リフシツ転移の前後で磁気揺らぎの性質が変わる。
- 3) 高圧側で異常な磁気揺らぎのもとで超伝導が発達している。

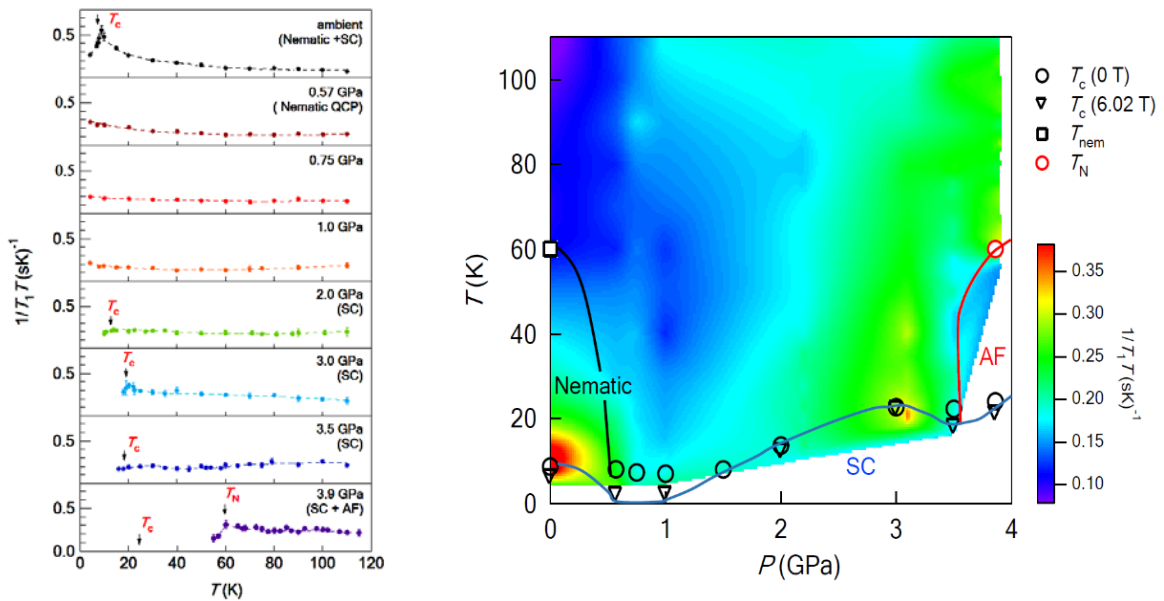


図2  $1/T_1$  の温度依存性と  $1/T_1$  のカラープロット。交流帯磁率 ( $\text{AC}-\chi$ ) からもとめた相図。

リフシツ転移に関しては、ナイトシフト ( $K$ ) から状態密度の変化として観測された。図 3 左図は 60 K での NMR スペクトルの圧力変化を示す。右図はスペクトルのピークを圧力に関しプロットしたものである。ナイトシフトは軌道成分とスピン成分の和であり、スピン成分は状態密度を反映する。右図に示したように、軌道成分はナイトシフトと帯磁率の関係 ( $K-\chi$  plot) から、0.26% と見積もられる。したがって、1 GPa のナイトシフトの階段状の増加は、状態密度の増加を意味する。理論的計算によると、 $d_{xy}$  ホール軌道が出現するために、状態密度が増える。 $1/T_1$  に現れる高圧での異常な磁気揺らぎは、この軌道が関与していると思われる。

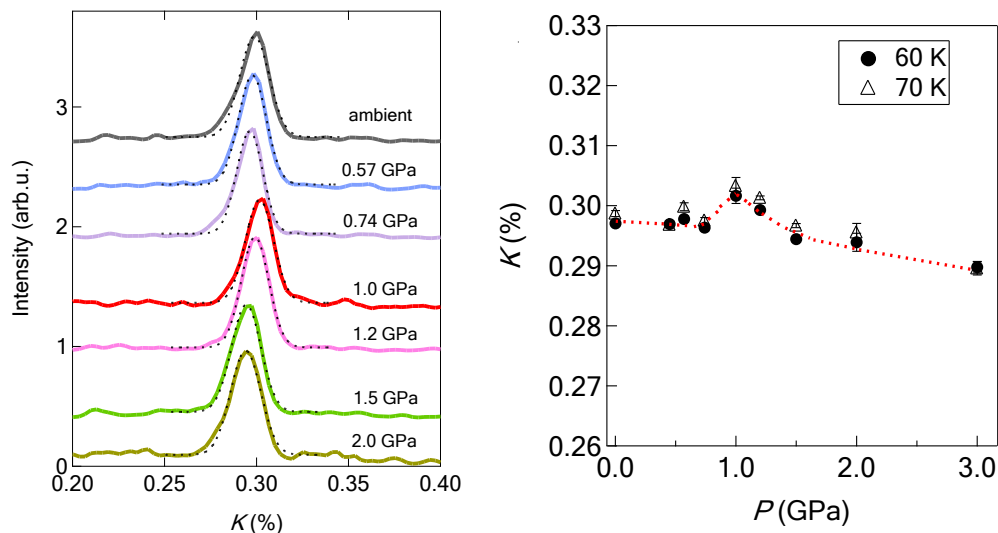


図 3 NMR スペクトル (60 K) とナイトシフトの圧力依存性。

b) 抵抗測定から示唆されている SDW 相が本当に磁気秩序相なのかどうか？

抵抗測定から示唆されている SDW 相の転移点は、抵抗の温度依存性が変化する温度として求められているが、原理的に磁性を直接観測しているわけではない。NMR では原理上、磁気秩序を NMR スペクトルの線幅の変化やスペクトルの分裂として直接観測することができる。図 4 左図の常圧でのスペクトルはネマティック転移が生じる時の NMR スペクトルを示す。低温でも信号が観測される。一方、左図 3.9 GPa でのスペクトルは低温で消滅し、常圧でのスペクトルとは異なる。これは反強磁性秩序が生じたためであり、抵抗測定の結果を支持するものである。この系での 3.9 GPa での NMR 測定は本研究以外では行われたことがない。

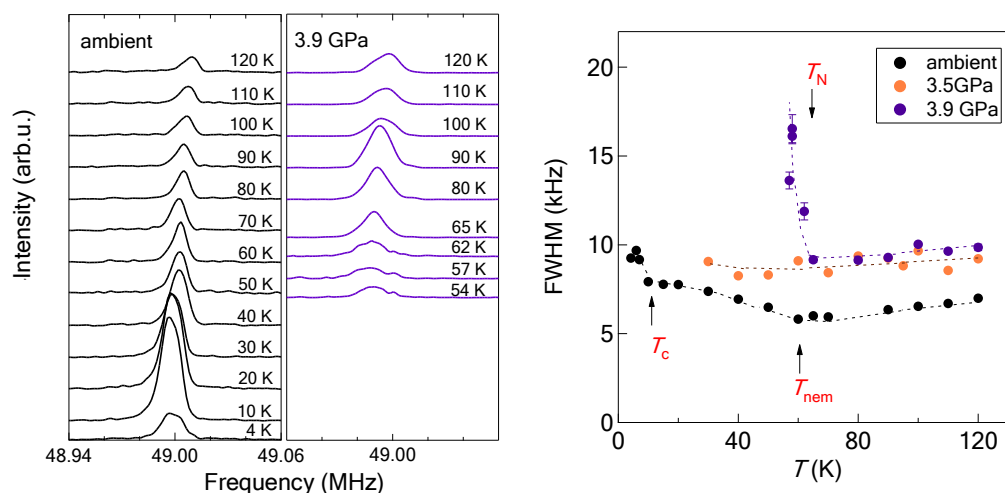


図 4 常圧と 3.9 GPa での NMR スペクトル (左図) と 常圧、3.5 及び 3.9 GPa でのスペクトルの半値全幅。 $T_c$ ,  $T_n$ ,  $T_{nem}$  は、超伝導転移点、反強磁性転移点、ネマティック相転移点を示す。

### c) 技術開発

本研究では、4 GPa 以上の高圧でも NMR 測定ができるように、磁場中測定が可能な小型キュービックアンビル圧力セルを開発した[5]。この圧力セルの略図を図 5 に示す。この圧力セルでは、試料の入ったパイロフェライト製立方体ガスケットに、六方向から均等に荷重を加える構造になっている。この圧力セルを使って、現在 4 GPa 以上の高圧下で NMR 測定を行っている。

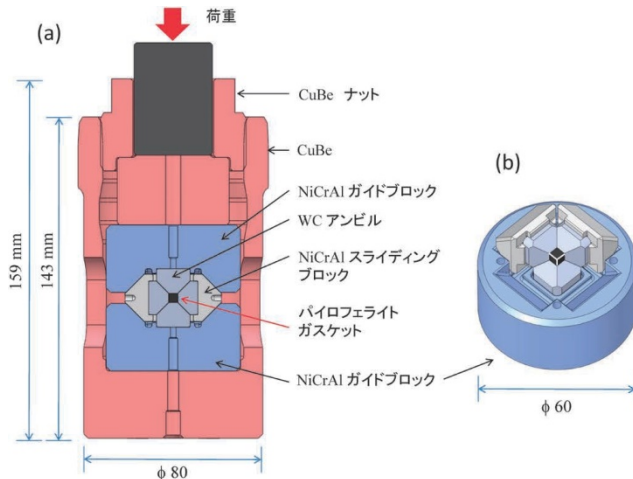


図 5 キュービックアンビル圧力セルの断面図とその中央部分の鳥瞰図。

### 研究成果のまとめ

本研究により、FeSe 系高温超伝導体において、高圧で現れる高い  $T_c$  の解明を目指して 3.9 GPa までの NMR を行ったところ、1 GPa 近傍において圧力誘起リフシツ転移が起こっていることを発見した。すなわち、転移より低圧と高圧側で状態密度が変化し、磁気揺らぎの性質が異なることを  $K$  と  $T$  より明らかにした。高圧で増加する状態密度は、 $d_{xy}$  ホール軌道が出現することが理論的に示されている。高圧での磁気揺らぎにもこの軌道が関与していると思われる。

高圧側の高い  $T_c$  の起源は、 $d_{xy}$  ホール軌道に起因する磁気揺らぎが関与していると思われるが、通常予想されるような強い揺らぎではなく、ネマティック秩序と強い相関をもつ複雑な機構が働いているものと思われる。この意味で、銅酸化物の超伝導機構として指摘されている磁気揺らぎとは性質が大いに異なるといえる。

### 参考文献

- [1] J. P. Sun, *et al.*, Nat. Commun. 7, 12146 (2016)
- [2] K. Matsuura, *et al.*, Nat. Commun. 8, 1143 (2017).
- [3] T. Kuwayama, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 88, 033703 (2019).
- [4] T. Kuwayama, *et al.*, Papers in Physics 11 110003 (2019)
- [5] S. Nakagawa, *et al.*, Review of Scientific Instruments 91 073907 (2020)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 T. Kuwayama, K. Matsuura, Y. Mizukami, S. Kasahara, Y. Matsuda, T. Shibauchi, Y. Uwatoko and N. Fujiwara,	4. 巻 11
2. 論文標題 Pressure-induced Lifshitz transition in FeSe <sub>0.88</sub> Se <sub>0.12</sub> probed via <sup>77</sup> Se-NMR	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Papers in Physics	6. 最初と最後の頁 110003 1-4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4279/pip.110003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Takanori Kuwayama, Kohei Matsuura, Yuta Mizukami, Shigeru Kasahara, Yuji Matsuda, Takasada Shibauchi, Yoshiya Uwatoko, and Naoki Fujiwara	4. 巻 88
2. 論文標題 <sup>77</sup> Se-NMR Study under Pressure on 12%-S Doped FeSe	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 033703 1-4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.88.033703	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Kuwayama, K. Matsuura, Y. Mizukami, S. Kasahara, Y. Matsuda, T. Shibauchi, Y. Uwatoko, and N. Fujiwara	4. 巻 8
2. 論文標題 Magnetic fluctuations under pressure on S-doped FeSe studied via <sup>77</sup> Se NMR	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 101308 1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5042570	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 藤原 直樹, 上床 美也	4. 巻 5
2. 論文標題 小型キュービックアンビル圧力セルの開発と静水圧性の評価	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 日本物理学会誌	6. 最初と最後の頁 295-301
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.11316/butsuri.76.5_295	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 N. Fujiwara, T. Kuwayama, K. Matsuura, Y. Mizukami, S. Kasahara, Y. Matsuda, T. Shibauchi, and Y. Uwatoko4
2. 発表標題 NMR study under pressure on the iron-based superconductor FeSe1-xSx : observation of two types of low-energy AF fluctuations
3. 学会等名 ELECTRON CORRELATION IN SUPERCONDUCTORS and NANOSTRUCTURES ( ECSN-2019 ) ( 招待講演 ) ( 国際学会 )
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 桑山昂典, 松浦康平, 水上雄太, 笠原成, 松田祐司, 芝内孝禎, 上床美也, 藤原直樹
2. 発表標題 FeSe1-xSx ( x = 0.12 ) の反強磁性相における高圧下77Se-NMR測定(口頭発表)
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村昂矢, 桑山昂典, 松浦康平, 水上雄太, 笠原成, 松田祐司, 芝内孝禎, 上床美也, 藤原直樹
2. 発表標題 FeSe1-xSx(x = 0.05, 0.12, 0.23)の常圧での核磁気共鳴(口頭発表)
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 桑山昂典, 松浦康平, 水上雄太, 笠原成, 松田祐司, 芝内孝禎, 上床美也, 藤原直樹
2. 発表標題 FeSe1-xSx ( x = 0.12 ) の圧力誘起反強磁性と超伝導(口頭発表)
3. 学会等名 日本高圧力学会 第60回高圧討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Kuwayama, K. Matsuura, Y. Mizukami, S. Kasahara, Y. Matsuda, T. Sibauchi, Y. Uwatoko, N. Fujiwara
2. 発表標題 Relationship between superconductivity and magnetism on FeSe <sub>1-x</sub> S <sub>x</sub> (x = 0.12) studied by <sup>77</sup> Se-NMR under pressure
3. 学会等名 International Conference and Workshop on High Pressure Semiconductors & Superconductors Physics (HPSP18&WHS2) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Naoki Fujiwara, T. Kuwayama, K. Matsuura, Y. Mizukami, S. Kasahara, Y. Matsuda, T. Sibauchi, Y. Uwatoko
2. 発表標題 Superconductivity and magnetism of S-doped FeSe with a high T <sub>c</sub> (=25-30K) studied via <sup>77</sup> Se-NMR measurements under pressure
3. 学会等名 APS march meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 桑山昂典、松浦康平、水上雄太、笠原茂、松田裕司、芝内孝禎、上床美也、藤原直樹
2. 発表標題 FeSe <sub>1-x</sub> S <sub>x</sub> (x>0.2)における压力下 <sup>77</sup> Se-NMR 測定
3. 学会等名 日本物理学会 74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 桑山昂典、松浦康平、水上雄太、笠原茂、松田裕司、芝内孝禎、上床美也、藤原直樹
2. 発表標題 FeSe <sub>1-x</sub> S <sub>x</sub> (x = 0.12)の磁気秩序相近傍における高圧下 <sup>77</sup> Se-NMR 測定
3. 学会等名 日本物理学会 2018年秋季大会
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 桑山昂典、松浦康平、水上雄太、笠原茂、松田裕司、芝内孝禎、上床美也、藤原直樹
2. 発表標題 FeSe <sub>1-x</sub> S <sub>x</sub> (x = 0.12)の高圧下 <sup>77</sup> Se-NMRによる緩和時間T <sub>1</sub> の測定
3. 学会等名 日本物理学会 73回年次大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	上床 美也  (Uwatoko Yoshiya)  (40213524)	東京大学・物性研究所・教授    (12601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関