

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03516

研究課題名(和文) 鉄系超伝導体の磁気相・電子ネマティック相が競合・共存する圧力相図の研究

研究課題名(英文) Study of pressure-temperature phase diagram of superconductivity competing with electronic nematic and magnetic ordered phases in iron-based superconductor

研究代表者

三好 清貴 (Miyoshi, Kiyotaka)

島根大学・学術研究院理工学系・教授

研究者番号：10294365

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：FeSeでは8 GPa程度の高圧下において非超伝導相であるOrtho 相への構造相転移が起こることが報告されている。本研究ではOrtho 相の出現に伴う超伝導の消失を圧力下磁化および電気抵抗測定により初めて観測した。この超伝導相の消失(Ortho 相の出現)には、加圧の一軸圧性に伴う(001)方向への偏った応力が必要であることが示唆された。また、8  $\mu\text{m}$ 以下の薄い単結晶試料を用いれば静水圧性が改善され、超伝導は消失しないことが分かった。磁化測定から得られた超伝導体積分率は1.5 P 6 GPaの圧力領域で明確な落ち込みを示しており、圧力相図における超伝導相と磁気相の共存が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いてFeSe単結晶を加圧し、Ortho 相の出現を起源とする超伝導の消失を観測し、逆に薄い単結晶試料を用いれば静水圧性が改善され消失しないことを示した。FeSeとその関連系の圧力相図は研究対象として大変魅力的であるが、おそらくはこの超伝導消失の問題があるため、これまでに5 GPa以上の高圧域における圧力下物性の研究はほとんどなされてこなかった。本研究で発見されたFeSeの高圧下超伝導の観測を可能にする測定条件は、このような状況を打開するために極めて重要な知見であると言える。今後のFeSe関連系の圧力相図の解明が急加速することを期待している。

研究成果の概要(英文)：Superconductivity in FeSe has been investigated under high pressure through the measurements of DC magnetization by using a diamond anvil cell. We have successfully observed that the disappearance of the superconductivity originating from the appearance of the non-superconducting ortho II phase above 7 GPa (5 GPa), when Ar (glycerin) is used as the pressure transmitting media. In contrast, it has been found that the superconductivity survives under pressure even above 7 GPa, when the thickness ( $t$ ) of a platelet single crystal specimen is reduced. The survival of the superconductivity above 7 GPa is consistent with a previous observation under hydrostatic pressure by using a cubic anvil apparatus, suggesting that the hydrostaticity of the pressure is improved by reducing  $t$ . It is also inferred that the appearance of the ortho II phase is due to the uniaxial stress along the [001] direction.

研究分野：低温物性

キーワード：鉄系超伝導 高圧 圧力相図 ダイヤモンドアンビルセル

## 1. 研究開始当初の背景

鉄系超伝導体は、金属的な母相、マルチバンド性といった銅酸化物とは異なる特徴を備えており、新しい超伝導発現機構の具現を期待させる。現在、超伝導の起源としてスピン揺らぎ機構や軌道揺らぎ機構が提案されているが、超伝導とその周辺で起こる磁気秩序や電子ネマティック相(異方的な電子状態のため系の回転対称性が破れる)発現に伴う構造相転移などとの詳細な関係を表す超伝導相図の確立がペアリング機構を考える上で重要なヒントを与える。図1は  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  の電子ドーパ量  $x$  に対する電子相図である[1]。

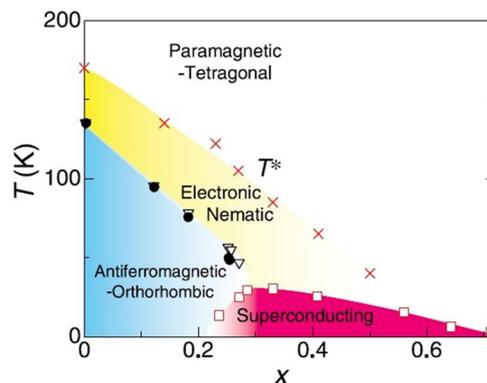


図1  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  の電子相図

図1では、母相の orthorhombic な構造を持つ反強磁性相がキャリアドーパにより消失し、tetragonal な結晶構造を持つ超伝導相が出現する。超伝導相の上にまで広がり超伝導発現に寄与していると考えられる電子ネマティック相 ( $T < T^*$ ) は、NaFeAs 系[2]や FeSe 系[3]でも発見されており、軌道秩序を起源とすることが明らかにされている。最近では、FeSe 系の圧力相図における超伝導・磁気相・電子ネマティック相の競合・共存が明らかにされつつある[4-5]。これら3つの相が相図中に出現することは鉄系超伝導体では普遍的な事柄であるか否かが、本研究の核心をなす学術的「問い」である。FeSe 系やその他の系の圧力相図を詳しく調べ普遍性の有無を調査することは大変重要であるといえる。

## 2. 研究の目的

本研究では、鉄系超伝導体の良質試料を作製し、直流磁化・電気抵抗などの圧力下物性測定を通して超伝導と電子ネマティック相・磁気相の競合関係を調べて精密圧力相図を確立する。圧力相図の解明により、各系における超伝導の成り立ちとその普遍性を見出し、鉄系超伝導の発現機構の解明につなげる。

## 3. 研究の方法

### (1) 試料作製

FeSe 系については、化学気相輸送法により低温(400 K)で育成した良質単結晶試料を用いて測定を行う。作製法の詳細については文献[6]にまとめた。その他の系の試料作製法については割愛する。

### (2) 圧力下磁化測定・電気抵抗測定

直流磁化測定については小型ダイヤモンドアンビルセル (DAC) と磁化測定装置 MPMS3 (Quantum Design 社) を組み合わせて行う。圧力媒体として、静水圧性の高い液体アルゴンを用いた。圧力下電気抵抗測定は、低圧領域はピストンシリンダー型セル(PCC)を用い、2.5 GPa 以上の高圧領域では対向アンビルセルを用いた。また、圧力媒体としてはグリセリンを用い、圧力セルの冷却には 4K 冷凍装置 SRDK-205D-W21A ((株)住友重機械工業、設備備品費で設置)を用いた。また、FeSe に対しては、FeSe の単結晶の表面が(001)面になっているため、加圧軸は(001)面に垂直な方向であった。

## 4. 研究成果

### (1) FeSe について

(a) 静水圧性の劣る圧力媒体 (グリセリン、ダフネオイル 7373) を用いた場合

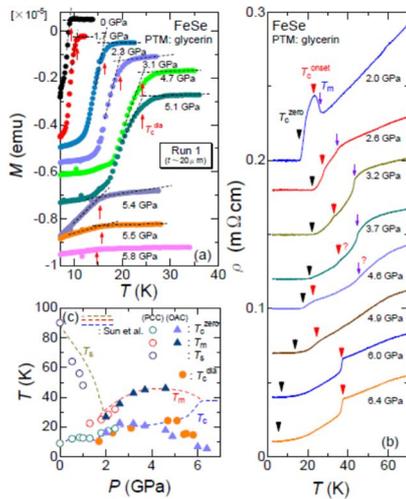


図2 FeSe の圧力下磁化・電気抵抗測定の結果(グリセリン、ダフネオイル 7373 を圧力媒体とした場合)

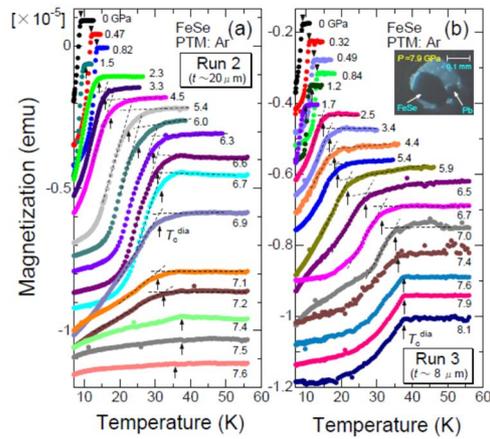


図3 FeSe に対する圧力下磁化測定(圧力媒体を液体アルゴンとした場合)(a)は単結晶試料の厚みが 20 μm、(b)は 8 μm のときの結果

図2(a)に圧力媒体としてグリセリンを用いた場合の圧力下磁化測定の結果を示す。ゼロ圧では  $T_c \sim 9$  K 以下から反磁性が見られ、加圧とともに  $T_c$  が上昇していくことが分かる。 $T_c$  の上昇は 4.7 GPa まで続き、 $T_c \sim 23$  K に達する。しかし 5.1 GPa を超えると  $T_c$  の急降下が見られ、5.4 GPa では  $T_c \sim 15$  K となっている。また、 $T_c$  の減少とともに反磁性振幅についても顕著な減少が見られ 5.8 GPa では M-T 曲線は平らに近いものになっている。これらの振舞は約 5 GPa 以上の高圧領域における超伝導の消失を示唆している。一方、図2(b)は圧力下電気抵抗の測定結果である。 $-T$  曲線上に見られる異常と、超伝導転移に伴うゼロ抵抗になる温度  $T_c^{zero}$ 、抵抗の落ち始めの温度  $T_c^{onset}$ 、磁気相への転移温度  $T_m$  を文献[5]に倣って対応付けた。 $T_m$  は 2.0 GPa から 4.8 GPa まで緩やかな上昇を示し、それ以上の圧力では観測されていない。 $T_c^{zero}$  は磁化測定で見られた  $T_c$  (反磁性の始まりの温度) の圧力変化に比較的よく対応しているように見える。 $T_c^{onset}$  の方は 4.9 GPa 以上においても上昇を示し 6.0 GPa 以上では 37 K まで到達している。特に 6.0 GPa 以上における  $T_c^{zero}$  と  $T_c^{onset}$  の差は大変大きくなっており超伝導転移のプロードニングを示している。これらの結果と、PCC にダフネオイル 7373 を圧力媒体として用いて測定した電気抵抗測定の結果[6]と一緒にプロットしたものが図2(c)である。点線は文献[5]を再現したものである。5 GPa 以下においては文献[5]と全体的に矛盾はないことが分かる。しかし 5 GPa 以上では  $T_c$  が急降下しており、文献[5]と矛盾している。5 GPa 以上の超伝導消失は文献[5]と矛盾しているが、実は関連した振舞は DAC を用いた圧力下 X 線構造解析(圧力媒体: He)を行った先行研究[7-8]で観測されている。Svitlyk らおよび Böhmer らは 8 GPa 以上の高圧力下で非超伝導相である ortho 相への構造相転移が起こることを報告している[7-8]。我々が圧力媒体をグリセリンとして観測した超伝導消失と比較すると発生圧力が異なるが、この発生圧力の違いは後に議論するように圧力媒体の違いに伴う静水圧性の違いに起因するものと考えられる。

(b) アルゴンを圧力媒体とした場合の圧力下磁化測定の結果

図3はアルゴンを圧力媒体としたときの、(a)は単結晶試料の厚みが 20 μm、(b)は 8 μm のときの圧力下磁化測定の結果である。図3(a)では、 $T_c$  は 0.82 GPa で極大となり、さらなる加圧とともに急上昇が見られるが、6.5 GPa で  $\sim 30$  K になる一方、 $\sim 7$  GPa 以上では反磁性振幅が加圧とともに急速に低下していくことが分かる。一方、図3(b)の 8 μm の試料では、6.5 GPa 以下の圧力範囲では 20 μm の場合と同様の振舞を示しているが 7.0 GPa を超えても反磁性振幅が顕著に減少することなく  $T_c$  が 37 K に到達している。 $T_c \sim 37$  K は FeSe の圧力下の  $T_c$  の最大値として文献[5]と矛盾しない。

図4は  $T=0.5T_c$  での反磁性振幅から見積もった超伝導体積分率  $p(0.5T_c)$  をゼロ圧値  $p_0(0.5T_c)$  で規格化した量の圧力変化であり、(a)は厚みが  $20\mu\text{m}$ 、(b)は  $8\mu\text{m}$  以下の単結晶試料についてプロットしたものである。図4(a)を見ると、圧力媒体をグリセリンとした場合は約  $5\text{ GPa}$  以上で  $p(0.5T_c)/p_0(0.5T_c)$  の急激な減少が起こり、 $6\text{ GPa}$  でゼロ付近にまで減少していることが分かる。一方、アルゴンを圧力媒体とした場合は同様の急減少  $7\text{ GPa}$  以上で生じていることが分かる。図中の赤の点線は文献[8]の X 線回折のピーク強度を基に見積もった ortho 相の体積分率  $p_{OR2}$  を1から引いた値、すなわち ortho 相以外の超伝導相の体積分率の圧力変化を示している。文献[8]では圧力媒体としてヘリウムを使用している。本研究で観測された超伝導体積分率の急激な減少・消失は発生圧力が異なるもののその様子は赤い点線と類似している。このように本研究の1つの成果は、磁化測定から ortho 相の出現を観測することに成功したことである。

次に図4(b)を見ると、図3(b)で見たように試料が  $8\mu\text{m}$  と薄い場合は  $20\mu\text{m}$  の試料と異なり、 $6-7\text{ GPa}$  以上の顕著な体積分率の減少は見られない。このような振舞は、バッチの異なる  $5\mu\text{m}$  の単結晶試料を用いた場合でも同様に観測された。したがって試料の厚みを減らし、ある厚み以下になると orthoII相の出現または超伝導の消失を回避できるということになる。また、 $1.5 < P < 6\text{ GPa}$  の範囲に注目すると、この圧力領域のみ少し超伝導体積分率が減少していることが分かる。この圧力領域では、反強磁性相が出現することが報告されており[5]、超伝導が反強磁性相と混合することにより体積分率が低下したものと理解される。逆に、本研究で行った超伝導体積分率

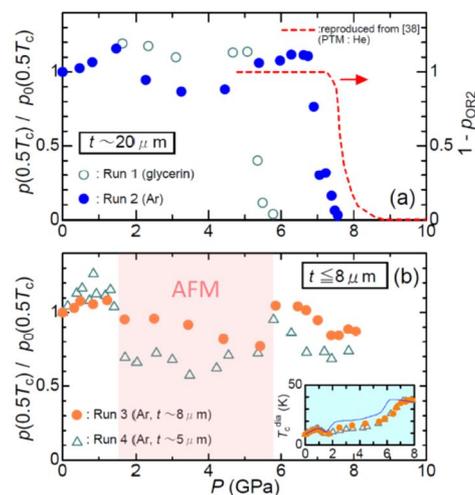


図4 FeSe の圧力下磁化測定から得られた超伝導体積分率の圧力変化。(a)は単結晶試料の厚みが  $20\mu\text{m}$ 、(b)は  $8\mu\text{m}$  および  $5\mu\text{m}$  のときの結果

の精密観測を行えば、圧力相図中の超伝導相と反強磁性相の共存を検出可能であることが示唆される。実際に、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  系に対する圧力下交流帯磁率測定では、超伝導相と磁気相の共存領域において、反磁性振幅の減少が観測されている[9]。

### (c) 考察

図4(a)を見ると、超伝導の消失圧力は、静水圧性が良いアルゴンやヘリウムを圧力媒体とした場合は、グリセリンの場合より高くなっている。また、3軸で加圧し、完全な静水圧を発生するキュービックアンビル装置(CAA)を用いた測定では、超伝導の消失は  $10\text{ GPa}$  以上の圧力においても観測されていない[5]。実験結果を説明する1つのシナリオとして以下の+を考えることができる。単結晶の表面は(001)面であり、加圧軸と平行な(001)方向への偏った応力が ortho 相への構造相転移の起源となっている。薄い単結晶試料を用いた場合は静水圧性が改善され、CAAと同様の結果が得られた。

まず+については、グリセリンが固化し静水圧性が悪化する  $5\text{ GPa}$  以上で超伝導が消失していること、すなわち ortho 相が出現していることは、(001)方向の応力が ortho 相の出現に重要であることを示唆している。また、過去の研究[10]において、(101)面の表面を持つ板状の FeSe 単結晶試料と圧力媒体としてアルゴンをを用いた圧力下磁化測定を行っているが、 $7\text{ GPa}$  以上でも超伝導の消失の兆候すら観測されていない。このことも(001)方向の応力が特別に重要であることを示している。さらに ortho 相の結晶構造に注目すると、tetragonal 相から ortho 相への構造相転移により約  $10\%$  もの結晶体積の減少があり、そのすべてを c 軸方向((001)方向)の収縮を起

源としている。以上のことから(001)方向の応力が ortho 相への構造相転移の引き金となつてい  
ると考えられる。ただし、ヘリウムを圧力媒体とした場合の ortho 相出現の起源については未  
解明な部分もある。アルゴンは 1.2 GPa で固化する(ただし soft molecular solid となり良好な静  
水圧性を示す)一方で、ヘリウムは室温では 12 GPa まで固化しないことが知られている。液体  
状態にあるはずのヘリウム中でどのようにして加圧軸方向の応力が発生するのかという疑問は  
残されたままとなっている。

次に については、静水圧性と試料の厚み(試料の加圧軸方向の長さ)の関係を系統的に調べ  
た文献を見つけることができなかつたが、DAC とヘリウムを圧力媒体として用いた金(gold)を測  
定試料とした高圧下 X 線回折実験で印加圧力の一軸圧性の圧力に対する変化を様々な試料形状  
について調べた文献がある[11]。この文献[11]では、粒状試料(直径 30  $\mu\text{m}$ )の場合は 20 GPa 以  
上で一軸圧性パラメータが加圧とともに上昇する一方で、箔状(厚さ 1  $\mu\text{m}$ )の試料では顕著な  
上昇はなくほぼゼロか負値(負値は横方向応力が縦方向よりも大きくなる状況を示す)となるこ  
とが実験的に示されている。したがって、試料の厚みを減らす 加圧軸方向に偏った応力が減少  
する ortho 相の出現が抑制される、というシナリオは十分に真実味があると考えている。

最後に、FeSe のみならず  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  や  $\text{FeTe}_{1-x}\text{Te}_x$  は圧力相図の研究対象としては、大変魅力的で  
あるといえるが、未だに十分な物性測定が 5 GPa 以上の高圧下ではなされていない。その理由は  
本研究で取り上げた orthoII相の出現のためであると考えられる。これを回避するには単に静水  
圧性が良いアルゴンやヘリウムを圧力媒体とするだけでなく、薄い形状の試料を用いること  
により静水圧性をさらに高めて圧力下測定を行う必要がある。以上に述べた結果は文献[12]にま  
とめている。

## (2) その他の系 ( $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ 、 $\text{RFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ (R=Pr, Nd)、 $\text{NaFeAs}$ など)

これらの系についての研究成果は学会で報告しているが、論文としては未だ発表しておらず、  
また十分に紙面がないこともあるので、これらの成果については割愛する。

## [引用文献]

- [1] S. Kasahara *et al.*, Nature **486** (2012) 382.
- [2] E. P. Rosenthal *et al.*, Nat. Phys. **10** (2014) 225.
- [3] K. Nakayama *et al.*, Phys. Rev. Lett. **113** (2014) 237001.
- [4] T. Terashima *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **84** (2015) 063701
- [5] J. P. Sun *et al.*, Nature commun. **7** (2016) 12146.
- [6] K. Miyoshi *et al.*, JPS Conf. Proc. **30**, 011068 (2020).
- [7] V. Svitlyk *et al.*, Phys. Rev. B **96**, 014520 (2017).
- [8] A. E. Böhmer *et al.*, Phys. Rev. B **100**, 064515 (2018).
- [9] K. Y. Yip *et al.*, Phys. Rev. B **96**, 020502(R) (2017).
- [10] K. Miyoshi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 013702 (2014).
- [11] K. Takemura and A. Dewaele, Phys. Rev. B **78**, 104119 (2008).
- [12] K. Miyoshi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **90** (2021) to be published.
- [13] K. Matsuura *et al.*, Nat. Commun. **8**, 1143 (2017).

## 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 0件）

1. 著者名 Kiyotaka Miyoshi, Shota Yamamoto, Atsushi Shiota, Takuya Matsuoka, Masaki Ohe, Yumi Yamamoto and Shijo Nishigori	4. 巻 90
2. 論文標題 Disappearance and Survival of Superconductivity in FeSe under High Pressure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Phys. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 K. Miyoshi, A. Shiota, S. Kato, S. Yamamoto, K. Fujiwara, and Shijo Nishigori	4. 巻 30
2. 論文標題 Single Crystal Growth and High-Pressure Superconductivity of FeSe	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conf. Proc.	6. 最初と最後の頁 011068-1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 K. Miyoshi, K. Otsuka, S. Ogawa and J. Takeuchi	4. 巻 536
2. 論文標題 Magnetic measurements of superconducting LiFeAs single crystals under high pressure	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physica B	6. 最初と最後の頁 860-862
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 K. Miyoshi, K. Otsuka, A. Shiota, S. Shimojo, G. Motoyama, K. Fujiwara, H. Kitagawa and S. Nishigori	4. 巻 536
2. 論文標題 Pressure induced superconductivity in very lightly doped LaFeAsO <sub>1-x</sub> F <sub>x</sub>	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physica B	6. 最初と最後の頁 827-829
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 山本将太, 塩田篤史, 松岡拓也, 大江 将樹, 山本由美, 三好清貴, 本山岳, 藤原賢二, 西郡至誠
2. 発表標題 FeSe純良単結晶を用いた高圧力 下 における超伝導の観測 III
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本由美, 山本将太, 大江将樹, 松岡拓也, 三好清貴, 本山岳, 真砂全宏, 藤原賢二, 西郡至誠
2. 発表標題 FeSe <sub>1-x</sub> S <sub>x</sub> における高圧下直流磁化測定
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松岡拓也, 山本将太, 大江将樹, 山本由美, 三好清貴, 本山岳, 真砂全宏, 藤原賢二, 北川裕之, 西郡至誠
2. 発表標題 RFeAsO <sub>1-x</sub> F <sub>x</sub> (R=La-Sm) 系における圧力誘起超伝導の探索 II
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大江将樹, 山本将太, 山本由美, 松岡拓也, 三好清貴, 本山岳, 真砂全宏, 藤原賢二, 西郡至誠
2. 発表標題 FeSe の高圧下における超伝導の消失と存続
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松岡拓也, 山本将太, 三好清貴, 本山岳, 藤原賢二, 北川裕之, 西郡至誠
2. 発表標題 RFeAsO <sub>1-x</sub> Fx(R=La-Sm)系における圧力誘起超伝導の探索
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 山本将太, 塩田篤史, 松岡拓也, 三好清貴, 本山岳, 藤原賢二, 西郡至誠
2. 発表標題 FeSe純良単結晶を用いた高圧力下における超伝導の観測
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 Kiyotaka Miyoshi, Atsushi Shiota, Shun-ichi Kato, Shota Yamamoto, Kenji Fujiwara and Shijo Nishigori
2. 発表標題 Single Crystal Growth and High-Pressure Superconductivity of FeSe
3. 学会等名 SCES2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本将太, 塩田篤史, 松岡拓也, 三好清貴, 本山岳, 藤原賢二, 西郡至誠
2. 発表標題 FeSe純良単結晶を用いた高圧力下における超伝導の観測 II
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 塩田篤史, 加藤駿一, 三好清貴A, 本山岳A, 藤原賢二
2. 発表標題 FeSe純良単結晶の圧力下電気抵抗測定
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------