

令和 4 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21139

研究課題名（和文）メンブレン型ナノカロリメータの作製と強相関物質への応用

研究課題名（英文）Development of membrane-based nanocalorimeter and its application to strongly correlated materials

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） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：高感度な熱量計を用いて、化学組成不均一性により比熱測定が困難であった鉄系超伝導体Fe(Se,S)や、Fe(Se,Te)を対象とした比熱測定を実施した。化学蒸気輸送法により均質な微小単結晶試料作の合成を行った。Fe(Se,Te)の比熱測定を行ったところ、電子比熱係数がTe量を増やすと単調に増大すること、及び超伝導状態の低エネルギー励起は非単調に変化することが分かった。この系におけるネマティック状態やトポロジカルな電子状態との関連性が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、高感度熱量計の構築と、強相関電子系における新奇な電子状態の解明を目的としている。今回、比熱測定を行ったFe(Se,Te)においては、この系で発現する電子異方性(ネマティシティ)が、その超伝導状態と関係していることが示唆された。またこの系ではトポロジカルな性質も指摘されていることから、超伝導状態における新奇な素励起の可能性が期待される。

研究成果の概要（英文）：Using a high-resolution calorimeter, we have performed specific heat measurements on iron-based superconductors Fe(Se,S) and Fe(Se,Te), which have been difficult to measure specific heat due to their inhomogeneous chemical composition. Homogeneous micro single crystals were synthesized by chemical vapor transport method. Specific heat measurements on Fe(Se,Te) revealed that the electronic specific heat coefficient increases monotonically with increasing Te content, and that the low-energy excitations in the superconducting state evolve nonmonotonically. These features are expected to be related to the nematic and topological electronic states in this system.

研究分野：量子物性

キーワード：メンブレン カロリメータ マイクロ単結晶 ネマティック トポロジー

1. 研究開始当初の背景

相転移とそれに伴う対称性の破れは固体物理における重要なテーマである。強相関電子系においては、しばしば電子系の回転対称性が自発的に破れる電子ネマティック転移が起こることが近年数多く報告されるようになった。しかしながら、電子ネマティック状態の起源や、他の電子相との関係においてはまだ未解明な部分も多く、その電子状態の解明が求められる。

比熱は、系における相転移を鋭敏に検出するのみならず、準粒子の統計性や状態密度を直接反映し、さらには磁場中では電子異方性も調べることが可能であるため、電子ネマティック状態の熱力学的性質を調べるうえで強力な手法になりうる。従来、商業用の比熱測定装置が普及したこともあり固体結晶に対して広く比熱測定が行われてきた。一方、このような装置はその汎用性のためミリグラム級の試料を必要とし、結晶構造や化学組成に不均一性が生ずる固体結晶試料における比熱の評価は困難となる。また、電子ネマティック状態では、試料中に回転対称性が破れたことに起因する縮退したネマティックドメインが形成されるため、上記のような外的な要因がなくても試料中に電子不均性が生ずる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、不均一性の少ないと期待される、結晶サイズが数十から数百マイクロメートル程度のマイクロ単結晶試料を対象とした高感度な比熱測定系を構築し、電子ネマティック状態を示す物質の精密比熱測定に挑戦することである。固体結晶試料においては、外的な要因または本質的な要因により結晶構造に空間不均一性が生ずることがある。その場合、結晶全体を対象とした通常バルク測定から得られる情報はこれらの和となり、系の本質的な性質とは異なる。本研究では、空間均一性が高いと考えられるマイクロ単結晶を対象とした精密な比熱測定を行い、本研究で対象とする強相関物質における電子物性の理解の向上を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、鉄系超伝導体である Fe(Se, S) と Fe(Se, Te) に着目して、主にこれらの系で生ずる電子ネマティック状態と超伝導状態の関係について、比熱測定から調べた。試料は化学蒸気輸送法により合成した単結晶試料を用いた。

(i) Fe(Se, S)

FeSe の Se サイトをよりイオン半径の小さな S で置換すると、正の圧力効果が生ずると期待される。FeSe においては、90K で正方晶から直方晶への構造相転移が起きるが、S 置換により構造相転移温度が抑制され、約 17% 置換したところで構造相転移が消失する。17% 以上置換した試料では、残留比熱が突然大きくなり、超伝導状態が変化することが報告されていた。これまで、S が 17% 以上の試料についてはあまり測定が多くはな

かったが、本研究ではSが17%以上の組成を持つ試料を多く作製し、その電子状態や超伝導状態の組成依存性を詳細に調べる。

(ii)Fe(Se, Te)

Fe(Se, Te)においても、FeSeで生ずる構造相転移が、Te置換とともに抑制されることが知られている。これまで、薄膜試料において幅広い組成域での電子相図が得られている[1]。しかしながら、バルク単結晶試料においてはTeが10-40%程度の組成は結晶内に相分離が生ずることが知られており、均質な単結晶試料が得られだしたのはごく最近である[2]。このため、その電子相図や他の秩序相との関係はあまり分かっていなかった。本研究では、相分離が報告されている組成域に対して化学蒸気輸送法を用いた単結晶試料作製を試みる。化学蒸気輸送法では結晶成長過程が従来のフラックス法とは異なり、薄膜成長と類似した非平衡過程により結晶成長が進行するため、単結晶試料の成長が期待される。

4. 研究成果

(i)Fe(Se, S)

化学蒸気輸送法を用いることでSが17-25%程度の組成領域の単結晶試料の作製に成功した。これらの様々な組成で比熱を測定すると、以前に報告された大きな残留比熱が観測された。興味深いことに、この振る舞いはSが17-25%の組成域においては、ほとんど組成依存しないことが分かった[3]。これは、構造相転移が消失するSの17%置換域の前後では、超伝導状態が劇的に変化していることを示しており、FeSeで議論されていたBCS-BECクロスオーバーのマルチバンドの効果によりこのような振る舞いになると考えられる。一方、17-25%の組成域における超伝導状態の大きな残留比熱に対しては、二次元的なノード面を持つultranodal pair stateと呼ばれる状態が理論的に提案されており、BCS-BECクロスオーバーとの関係も含め、さらなる実験的な研究が必要であると考えられる。

(ii)Fe(Se, Te)

鉄系超伝導体Fe(Se, Te)のTe低組成域においては均質な単結晶試料が得られていなかった。これに対して、化学蒸気輸送法により単結晶試料作製を試みたところ、化学組成が均質なマイクロ単結晶を得ることに成功した。これにより、Fe(Se, Te)においては、その超伝導転移温度はTe量に対して下がり、Te30%程度で最小になった後に上昇するということが分かった[4]。更に、FeSeにおける90Kで生ずる構造転移(ネマティック転移)がTe45%程度で消失することが分かった。このFe(Se, Te)に対して比熱測定を行ったところ、電子比熱係数がTe量を増やすと単調に増大することが分かった。

また、超伝導状態の低エネルギー励起が、Te量に対して非単調に変化することが比熱測定から明らかとなった。これに対しては、ネマティシティやFe(Se, Te)におけるトポロジカルな電子状態との関連性が期待される。

[1]Y. Imai *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **112**, 1937 (2015).

[2]K. Terao *et al.*, Phys. Rev. B **100**, 224516 (2019).

[3]Y. Mizukami *et al.*, arXiv:2105.00739 (2021).

[4]K. Mukasa *et al.*, Nat. Commun. **12**, 381 (2021).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 7件）

1. 著者名 T. Takenaka, K. Ishihara, M. Roppongi, Y. Miao, Y. Mizukami, T. Makita, J. Tsurumi, S. Watanabe, J. Takeya, M. Yamashita, K. Torizuka, Y. Uwatoko, T. Sasaki, X. Huang, W. Xu, D. Zhu, N. Su, J.-G. Cheng, T. Shibauchi, and K. Hashimoto	4. 巻 7
2. 論文標題 Strongly Correlated Superconductivity in a Copper-Based Metal-Organic Framework with a Perfect Kagome Lattice	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Sci. Adv.	6. 最初と最後の頁 eabf3996
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.abf3996	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 該当する
1. 著者名 H. Murayama, K. Ishida, R. Kurihara, T. Ono, Y. Sato, Y. Kasahara, H. Watanabe, Y. Yanase, G. Cao, Y. Mizukami, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and S. Kasahara	4. 巻 11
2. 論文標題 Bond Directional Anapole Order in a Spin-Orbit Coupled Mott Insulator $\text{Sr}_2(\text{Ir}_{1-x}\text{Rhx})\text{O}_4$	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Phys. Rev. X	6. 最初と最後の頁 11021
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevX.11.011021	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 該当する
1. 著者名 K. Mukasa, K. Matsuura, M. Qiu, M. Saito, Y. Sugimura, K. Ishida, M. Otani, Y. Onishi, Y. Mizukami, K. Hashimoto, J. Gouchi, R. Kumai, Y. Uwatoko, and T. Shibauchi	4. 巻 12
2. 論文標題 High-Pressure Phase Diagrams of $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$: Correlation between Suppressed Nematicity and Enhanced Superconductivity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nat. Commun.	6. 最初と最後の頁 381
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-20621-2	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 Y. Mizukami, M. Konczykowski, O. Tanaka, J. Juraszek, Z. Henkie, T. Cichorek, and T. Shibauchi	4. 巻 2
2. 論文標題 Suppression of Anharmonic Phonons and s-Wave Superconductivity by Defects in the Filled Skutterudite $\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys. Rev. Res.	6. 最初と最後の頁 43428
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.2.043428	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 該当する

1. 著者名 S. Hosoi, T. Aoyama, K. Ishida, Y. Mizukami, K. Hashizume, S. Imaizumi, Y. Imai, K. Ohgushi, Y. Nambu, M. Kimata, S. Kimura, and T. Shibauchi	4. 巻 2
2. 論文標題 Dichotomy Between Orbital and Magnetic Nematic Instabilities in BaFe ₂ S ₃	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys. Rev. Res.	6. 最初と最後の頁 43293
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.2.043293	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 T. Hashimoto, Y. Ota, A. Tsuzuki, T. Nagashima, A. Fukushima, S. Kasahara, Y. Matsuda, K. Matsuura, Y. Mizukami, T. Shibauchi, S. Shin, and K. Okazaki	4. 巻 6
2. 論文標題 Bose-Einstein Condensation Superconductivity Induced by Disappearance of the Nematic State	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Sci. Adv.	6. 最初と最後の頁 eabb9052
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.abb9052	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 W. K. Huang, S. Hosoi, M. Culo, S. Kasahara, Y. Sato, K. Matsuura, Y. Mizukami, M. Berben, N. E. Hussey, H. Kontani, T. Shibauchi, and Y. Matsuda	4. 巻 2
2. 論文標題 Non-Fermi Liquid Transport in the Vicinity of the Nematic Quantum Critical Point of Superconducting FeSe _{1-x} S _x	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys. Rev. Res.	6. 最初と最後の頁 33367
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.2.033367	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 該当する

1. 著者名 K. Ishida, S. Hosoi, Y. Teramoto, T. Usui, Y. Mizukami, K. Itaka, Y. Matsuda, T. Watanabe, and T. Shibauchi	4. 巻 89
2. 論文標題 Divergent Nematic Susceptibility near the Pseudogap Critical Point in a Cuprate Superconductor	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 64707
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.064707	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19件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 水上雄太
2. 発表標題 比熱測定から見るKitaエフ量子スピン液体のマヨラナ励起
3. 学会等名 ワークショップ(4)「超伝導物質、トポロジカル物質」 SCTM2020 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H. Murayama, K. Ishida, R. Kurihara, T. Ono, Y. Sato, Y. Kasahara, H. Watanabe, Y. Yanase, G. Cao, Y. Mizukami, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and S. Kasahara
2. 発表標題 Bond directional anapole state in a spin-orbit coupled Mott insulator $\text{Sr}_2(\text{Ir}_{1-x}\text{Rh}_x)\text{O}_4$
3. 学会等名 American Physical Society, March Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Mukasa, K. Matsuura, M. Qiu, M. Saito, Y. Sugimura, K. Ishida, M. Otani, Y. Onishi, Y. Mizukami, K. Hashimoto, J. Gouchi, R. Kumai, Y. Uwatoko, and T. Shibauchi
2. 発表標題 High-pressure electronic phase diagrams in $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$
3. 学会等名 American Physical Society, March Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Ishihara, M. Roppongi, M. Kobayashi, Y. Mizukami, H. Sakai, Y. Haga, K. Hashimoto, and T. Shibauchi
2. 発表標題 Low-energy quasiparticle excitations in the spin-triplet superconductor UTe_2
3. 学会等名 American Physical Society, March Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Roppongi, K. Ishihara, Y. Mizukami, K. Hashimoto, K. Hoshi, Y. Mizuguchi and T. Shibauchi
2. 発表標題 Low-energy quasiparticle excitations in a BiCh ₂ -based superconductor studied by magnetic penetration depth measurements
3. 学会等名 American Physical Society, March Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 影山遥一, 児玉壮平, 水上雄太, 谷内敏之, 橋本顕一郎, Arnaud Fouchet, Andres F. Santander-Syro, 辛埴, 芝内孝禎
2. 発表標題 レーザー励起光電子顕微鏡を用いたSrVO ₃ における強磁性ドメインの観察
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 石原滉大, 六本木雅生, 小林雅之, 水上雄太, 橋本顕一郎, 酒井宏典, 芳賀芳範, 芝内孝禎
2. 発表標題 スピントリプレット超伝導体UTe ₂ における磁場侵入長測定
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 笠原成, 村山陽奈子, 石田浩祐, 栗原遼, 小野孝浩, 佐藤雄貴, 笠原裕一, 渡邊光, 柳瀬陽一, G. Cao, 水上雄太, 芝内孝禎, 松田祐司
2. 発表標題 Sr ₂ Ir _{1-x} Rh _x O ₄ におけるボンド方向型アナポール秩序
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 六本木雅生, 石原滉大, 水上雄太, 星和久, 水口佳一, 橋本顕一郎, 芝内孝禎
2. 発表標題 BiCh ₂ 系超伝導体における磁場侵入長測定
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 水上雄太
2. 発表標題 強相関超伝導体の電子対形成に関する実験研究
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鶴飼柚希, 笠原裕一, 末次祥大, 村山陽奈子, 栗田伸之, 田中秀数, 橋本顕一郎, 水上雄太, 芝内孝禎, 松田祐司
2. 発表標題 K ₁ taevスピン液体候補物質 -RuCl ₃ におけるトポロジカル相転移の探索
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 原澤龍平, 田中桜平, 水上雄太, 栗田伸之, 田中秀数, 山田昌彦, 藤本聡, 笠原裕一, 松田祐司, Eun-Gook Moon, 橋本顕一郎, 芝内孝禎
2. 発表標題 キタエフスピン液体候補物質 -RuCl ₃ における磁場中比熱の異方性
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 今村薫平, 田中桜平, 水上雄太, 原澤龍平, 橋本顕一郎, 栗田伸之, 田中秀数, 山田昌彦, 藤本聡, 松田祐司, E.-G. Moon, M. Konczykowski, 芝内孝禎
2. 発表標題 キタエフ物質 -RuCl ₃ における電子線照射の影響
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 長島椿, 橋本高広, Sahand Najafzadeh, 大内俊一郎, 鈴木剛, 福島昭子, 笠原成, 松田祐司, 松浦康平, 水上雄太, 橋本顕一郎, 芝内孝禎, 幸埴, 岡崎浩三
2. 発表標題 レーザー角度分解光電子分光によるFe(Se, S)の非ネマティック相における超伝導状態の研究
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 斎藤三樹彦, 松浦康平, 向笠清隆, 杉村優一, 大谷棕, M. Qiu, 石田浩祐, 大西由吾, 水上雄太, 橋本顕一郎, 熊井玲児, 郷地順, 上床美也, 芝内孝禎
2. 発表標題 FeSe _{1-x} Texの単結晶試料合成と電子相図の研究
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 向笠清隆, 松浦康平, 杉村優一, 大谷棕, M. Qiu, 斎藤三樹彦, 石田浩祐, 大西由吾, 水上雄太, 橋本顕一郎, 郷地順, 上床美也, 芝内孝禎
2. 発表標題 鉄系超伝導体FeSe _{1-x} Texの压力下電子相図
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石田浩祐, 大西由吾, 辻井優哉, 向笠清隆, M. Qiu, 斎藤三樹彦, 松浦康平, 杉村優一, 水上雄太, 橋本顕一郎, 芝内孝禎
2. 発表標題 鉄系超伝導体Fe(Se,Te)におけるネマティック量子臨界点
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020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 FeSe _{1-x} S _x (x = 0.18)における高圧下 ⁷⁷ Se-NMR測定
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 猪股和也, 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 FeSe _{1-x} S _x (x = 0.05)における高圧下 ⁷⁷ Se-NMR測定
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

https://sites.google.com/view/yutamizukamipage/publication

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