

令和元年6月3日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H02106

研究課題名(和文)量子臨界点近傍の新奇超伝導状態の解明

研究課題名(英文)Study of novel superconducting states near the quantum critical point

研究代表者

芝内 孝禎 (Shibauchi, Takasada)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：00251356

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,200,000円

研究成果の概要(和文)：絶対零度における二次相転移である量子臨界点近傍で発達する揺らぎが、超伝導や電子物性にどのような影響を及ぼすかを明らかにするために、鉄系超伝導体FeSeにおけるS置換効果と圧力効果を調べた。その結果、S置換系では、回転対称性の破れた電子ネマティック相が抑制され、非磁性のネマティック量子臨界点を実現した。この近傍では、超伝導転移温度は低いものの、非フェルミ液体的振舞いが観測された。一方、圧力印加では、電子ネマティック相が完全に抑制される前に圧力誘起の反強磁性が出現し、圧力印加とともにドーム構造を示すことが明らかとなった。さらに、高圧側で反強磁性が抑制されるとともに高温超伝導相が実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究でFeSe超伝導体における化学置換により、非磁性の電子ネマティック量子臨界点が初めて実現し、様々な物質で見られている反強磁性量子臨界点との比較が可能となった。その結果、反強磁性量子臨界点近傍でしばしば観測されている温度に比例する電気抵抗の温度依存性が、ネマティック量子臨界点においても見られることが明らかとなった。また、超伝導転移温度はネマティック量子臨界点によるネマティック揺らぎにより上昇する振舞いは見られず、むしろ圧力印加により出現した反強磁性の揺らぎがこの系の高温超伝導発現により重要な役割を果たしていると考えられる。

研究成果の概要(英文)：To study the impact of quantum critical fluctuations near the second-order quantum phase transitions at zero temperature on the superconductivity as well as electronic properties, we study the sulfur-substitution and pressure effects of iron-based superconductivity in FeSe. When Se is partially substituted by S, the electronic nematic phase with broken rotational symmetry has been suppressed, and we have succeeded in realizing a nonmagnetic nematic quantum critical point (QCP). Near this QCP, the superconducting transition temperature remains low, but a non-Fermi liquid behavior is observed. When physical pressure is applied, on the other hand, pressure-induced antiferromagnetism appears before reaching a nematic QCP. The magnetic phase shows a dome-shaped phase diagram, and at the high-pressure side of the dome, a high-temperature superconducting phase is realized.

研究分野：固体電子物性

キーワード：量子臨界点 電子ネマティック相 反強磁性 量子揺らぎ 高温超伝導 圧力効果 非フェルミ液体 異常金属

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 反強磁性などの秩序状態への相転移が有限温度で起きる場合には、熱ゆらぎが重要な役目を果たす。一方、その転移温度が温度以外の制御パラメータ(圧力や化学組成など)で絶対零度まで抑制された時には、量子ゆらぎが支配的な状態で2次相転移(量子相転移)が起きる。この転移点である「量子臨界点」近傍では、電子相関が増大することで金属の標準理論である Fermi 液体の描像から逸脱した物性が観測されており、しばしばドーム状の超伝導相が現れる。このような超伝導は、重い電子系や有機系、鉄系超伝導体などの強相関電子系に共通して見られており、その発現機構は非従来型である可能性が高い。したがって、この超伝導と量子臨界ゆらぎの関連性を明らかにすることは非常に重要な問題である。

(2) 本研究開始以前において、我々は鉄系超伝導体  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  の P 置換量を制御することにより、 $x=0.3$  付近で超伝導電子の有効質量の増大を観測し、絶対零度で2次相転移に伴う両臨海揺らぎの存在を明らかにした。

(3) 鉄系超伝導体  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  における超伝導臨界温度は、まさに量子臨界点の置換量付近で最大値をとるため、量子臨海揺らぎと超伝導の相関関係が強く示唆されるが、この系の低置換領域側では、反強磁性と同時に正方晶-斜方晶構造相転移が起こり、電子系の回転対称性が破れた電子ネマティック相が存在することが議論されている。したがって、この量子臨界点が反強磁性由来のものか、ネマティック由来のものかを判断することは困難である。したがって、電子ネマティック相を持ちながら、反強磁性を示さない鉄系超伝導体 FeSe における電子相図の研究が重要となる。

### 2. 研究の目的

(1) 以上の背景により、本研究では、第一に非磁性ネマティック秩序を持つ鉄系超伝導体 FeSe における量子臨界点を実現することを目的とする。

(2) また、同時に FeSe における超伝導相図を完成し、量子臨界点と超伝導転移温度の関係を明らかにする。

(3) さらに、反強磁性量子臨界点近傍で観測されている非フェルミ液体的振舞いなどの異常物性が、ネマティック量子臨界点近傍ではどのようになるかを調べ、異なる種類の量子臨界揺らぎがもたらす物性に共通する普遍性について、実験的に明らかにする。

### 3. 研究の方法

(1) FeSe の Se サイトを等電荷元素の S で置換した  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  系の単結晶試料の作製を行い、S 置換量により電子ネマティック転移温度がどのように変化するかを、電気輸送測定や比熱等の熱力学測定により明らかにする。

(2) Se サイトを等電荷の S で置換することはイオン半径の違いにより化学的圧力を印加することに対応するため、相補的に物理的な圧力効果を調べて、化学圧力と物理圧力の違いを明らかにする。物理的圧力実験は東京大学物性研究所の共同利用を活用し、キュービックアンビルセルを用いて 10 GPa 程度までの電気抵抗測定を行う。

(3) 電子相図上における量子臨界点の有無を調べ、量子臨界揺らぎがもたらす異常物性と超伝導転移温度の関係を調べ、超伝導発現機構に関する知見を得る。電子ネマティック揺らぎを定量的に調べるために、ピエゾ素子を用いた弾性抵抗測定を行い、その変化からネマティック感受率の組成依存性を明らかにし、量子臨界点に伴う揺らぎの増大を定量的に調べる。

(4) また、量子臨界点近傍での極低温における常伝導状態の振舞いを調べるために、強磁場測定により超伝導を抑制した状態における電気輸送測定を行う。通常は超伝導を担う Fe 平面に垂直に磁場を印加する方がより低磁場で超伝導を壊すことが可能であるが、FeSe は補償キャリアの半金属的な電子状態を持つことにより巨大な磁気抵抗を発生するため、強磁場を面内方向に印加することで超伝導を抑制し、常伝導状態のより本質的な性質を明らかにする。

### 4. 研究成果

(1) FeSe において純良単結晶試料が得られることが最近明らかとなっている化学蒸気輸送法を用い、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  系の単結晶試料作製に成功した。S 置換量は 20%程度まで可能で、残留抵抗率の値も FeSe と同程度の比較的純良な一連の単結晶試料が得られた。FeSe において 90 K であった電子ネマティック転移温度は、S 置換とともに単調に抑制され、置換量 17%程度で完全に消失した。一方で全置換領域で磁気転移の兆候は見られず、17%以上の置換量については、最低温度まで正方晶の試料が得られた。超伝導転移温度は、FeSe における 9 K から、S 置換とともに若干上昇し、ブロードなピーク構造を持ちながら置換量 17%まで大きな変化を示さず、正方晶に入ると 4 K 程度に急激に減少した。

(2) 一方、物理的圧力効果では、圧力とともにネマティック転移温度は減少したが、完全に抑制される前に、1 GPa 程度以上で圧力誘起の反強磁性転移が現れ、圧力上昇とともに反強磁性転移温度が上昇する振る舞いが見られた。1-2 GPa の範囲では、ネマティック転移と反強磁性転移が共存し、それ以上の圧力では反強磁性転移温度がネマティック転移温度以上となった。反強磁性転移温度は 4 GPa 程度まで上昇し続け、それ以上の圧力ではピーク構造を示して減少に転じた。そして、反強磁性が抑制されるとともに超伝導転移温度が急激に上昇し、38 K 程度の高温超伝導となることが分かった。このような化学圧力効果と物理圧力効果の違いを調べるために、X 線回折による結晶構造を調べたところ、いずれも格子パラメータは単調に減少する反面、鉄平面から測ったカルコゲンの高さは化学圧力では単調に減少するのに対して、物理圧力では上昇するという違いがあることが明らかとなった。このような構造の違いが反強磁性相を誘起するかどうかの要因になっていることが示唆される。

(3) 弾性抵抗測定によるネマティック感受率測定により、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  系のネマティック揺らぎが、ちょうど電子ネマティック転移が消失する置換量 17% 程度で著しく増大することが明らかとなり、また感受率の温度依存性をキュリー-ワイス型の温度依存性でフィットすることにより見積もったワイス温度が同じ置換量を境に符号が変化することが分かった。これらの結果は、電子ネマティックが消失する置換量で、ネマティック量子臨界揺らぎが発達していることを示しており、この置換量において、絶対零度における 2 次相転移、つまり量子臨界点が存在していることが明らかとなった。このような、非磁性の電子ネマティック相の量子臨界点を実現したのは、超伝導体で初めての例である。一方で、このネマティック量子臨界点での超伝導転移温度は特に顕著なピーク構造を示さず、低いままでの推移となっており、 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  における量子臨界点付近での超伝導臨界温度の上昇とは対照的な結果となっている。さらに、FeSe の物理圧力相図では、圧力誘起型反強磁性が抑制されるとともに高い転移温度の超伝導が出現していることと合わせて考えると、鉄系超伝導体では、ネマティック量子揺らぎのみで高い低温が実現しているのではなく、反強磁性揺らぎが高温超伝導発現に、重要な役割を果たしていると考えられる。

(4) 強磁場により超伝導を抑制した状態で、常伝導状態における電気抵抗率の温度依存性を調べた。その結果、極低温領域では、FeSe では温度の 2 乗に比例するフェルミ液体的な振舞いが観測されたが、量子臨界点近傍の置換量では、温度の 1 乗に比例する非フェルミ液体的な温度依存性が観測された。この結果はネマティック量子臨界点においても、反強磁性量子臨界点と同様の異常金属状態が現れることを実験的に初めて明らかにしたものであり、この非フェルミ液体的な振舞いと高温超伝導の関係について再考を促す結果であると考えられる。

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 52 件)

1. T. Hanaguri, S. Kasahara, J. Boeker, I. Eremin, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, "Quantum Vortex Core and Missing Pseudogap in the Multi-Band BCS-BEC-Crossover Superconductor FeSe", *Phys. Rev. Lett.* **122**, 077001 (2019). [DOI: 10.1103/PhysRevLett.122.077001] 査読有
2. S. Licciardello, J. Buhot, J. Lu, J. Ayres, S. Kasahara, Y. Matsuda, T. Shibauchi, and N. E. Hussey, "Electrical Resistivity across a Nematic Quantum Critical Point", *Nature* **567**, 213-217 (2019). [DOI: 10.1038/s41586-019-0923-y] 査読有
3. A. I. Coldea, S. F. Blake, S. Kasahara, A. A. Haghighirad, M. D. Watson, W. Knafo, E. S. Choi, A. McCollam, T. Yamashita, Y. Matsuda, M. Bruma, S. Speller, T. Wolf, T. Shibauchi, and A. J. Schofield, "Evolution of the Low-Temperature Fermi Surface of Superconducting  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  across a Nematic Phase Transition", *npj Quantum Mater.* **4**, 2 (2019). [DOI: 10.1038/s41535-018-0141-0] 査読有
4. T. Hanaguri, K. Iwaya, Y. Kohsaka, T. Machida, T. Watashige, S. Kasahara, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, "Two Distinct Superconducting Pairing States Divided by the Nematic End Point in  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ", *Sci. Adv.* **4**, eaar6419 (2018). [DOI: 10.1126/sciadv.aar6419] 査読有
5. Y. Sato, S. Kasahara, T. Taniguchi, X.Z. Xing, Y. Kasahara, Y. Tokiwa, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, "Abrupt Change of the Superconducting Gap Structure at the Nematic Quantum Critical Point in  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **115**, 1227-1231 (2018). [DOI: 10.1073/pnas.1717331115] 査読有
6. 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  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  Superconductors", *Nat. Commun.* **8**, 1143 (2017). [DOI: 10.1038/s41467-017-01277-x]

査読有

7. Y. Sato, S. Kasahara, H. Murayama, Y. Kasahara, E.-G. Moon, T. Nishizaki, T. Loew, J. Porras, B. Keimer, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, "Thermodynamic Evidence for Nematic Phase Transition at the Onset of Pseudogap in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ", *Nat. Phys.* **13**, 1074-1078 (2017). [DOI: 10.1038/nphys4205] 査読有
8. Y. Mizukami, M. Konczykowski, K. Matsuura, T. Watashige, S. Kasahara, Y. Matsuda, and T. Shibauchi, "Impact of Disorder on the Superconducting Phase Diagram in  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 083706 (2017). [DOI: 10.7566/JPSJ.86.083706] 査読有
9. J. P. Sun, G. Z. Ye, P. Shahi, J.-Q. Yan, K. Matsuura, H. Kontani, G. M. Zhang, Q. Zhou, B. C. Sales, T. Shibauchi, Y. Uwatoko, D. J. Singh, and J.-G. Cheng, "High- $T_c$  Superconductivity in FeSe at High Pressure: Dominant Hole Carriers and Enhanced Spin Fluctuations", *Phys. Rev. Lett.* **118**, 147004 (2017). [DOI: 10.1103/PhysRevLett.118.147004] 査読有
10. S. Kasahara, T. Yamashita, R. Kobayashi, Y. Shimoyama, T. Watashige, T. Terashima, T. Wolf, F. Hardy, C. Meingast, H. v. Loehneysen, A. Levchenko, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, "Giant Superconducting Fluctuations in the Compensated Semimetal FeSe at the BCS-BEC Crossover", *Nat. Commun.* **7**, 12843 (2016). [DOI: 10.1038/ncomms12843] 査読有
11. 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.* **7**, 12146 (2016). [DOI: 10.1038/ncomms12146] 査読有
12. 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  $\text{AFe}_2\text{As}_2$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{and Cs}$ )", *Phys. Rev. B* **94**, 024508 (2016). [DOI: 10.1103/PhysRevB.94.024508] 査読有
13. 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  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  Superconductors", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **113**, 8139-8143 (2016). [DOI: 10.1073/pnas.1605806113] 査読有
14. F. Eilers, K. Grube, D. A. Zocco, T. Wolf, M. Merz, P. Schweiss, R. Heid, R. Eder, R. Yu, J.-X. Zhu, Q. Si, T. Shibauchi, and H. v. Loehneysen, "Strain-Driven Approach to Quantum Criticality in  $\text{AFe}_2\text{As}_2$  with  $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{and Cs}$ ", *Phys. Rev. Lett.* **116**, 237003 (2016). [DOI: 10.1103/PhysRevLett.116.237003] 査読有
15. 芝内孝禎、松田祐司、「鉄系超伝導体の最近の進展」, *固体物理* **51**(11), 649-663 (2016). 査読有
16. T. Watashige, Y. Tsutsumi, T. Hanaguri, Y. Kohsaka, S. Kasahara, A. Furusaki, M. Sigrist, C. Meingast, T. Wolf, H. v. Loehneysen, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, "Evidence for Time-Reversal Symmetry Breaking of the Superconducting State near Twin-Boundary Interfaces in FeSe Revealed by Scanning Tunneling Spectroscopy", *Phys. Rev. X* **5**, 031022 (2015). [DOI: 10.1103/PhysRevX.5.031022] 査読有
17. M. D. Watson, T. Yamashita, S. Kasahara, W. Knafo, M. Nardone, J. Beard, F. Hardy, A. McCollam, A. Narayanan, S. F. Blake, T. Wolf, A. A. Haghighirad, C. Meingast, A. J. Schofield, H. von Lohneysen, Y. Matsuda, A. I. Coldea, and T. Shibauchi, "Dichotomy between the Hole and Electrons Behavior in the Multiband FeSe Probed by Ultra High Magnetic Fields", *Phys. Rev. Lett.* **115**, 027006 (2015). [DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.027006] 査読有

ほか 35 件

[学会発表](計 48 件)

1. (招待講演) T. Shibauchi, "High- $T_c$  superconducting phases of FeSe-based materials at high pressure", Symposium 7 - Emerging layered superconductors and related materials, Study of Matter at Extreme Conditions (SMEC2019), Miami, Florida, USA, March 30-April 7, 2019.
2. (招待講演) T. Shibauchi, "Nematic fluctuations and superconductivity in iron-based superconductors", 12th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity and High-Temperature Superconductivity (M2S-2018), Beijing, China, August 19-24, 2018.
3. (招待講演) T. Shibauchi, "BCS-BEC crossover in  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  superconductors", 2018 Trieste meeting on Strongly Correlated Electronic Systems "Correlations in Electron

- Systems - from Quantum Criticality to Topology", Trieste, Italy, August 6-10, 2018.
4. (Key Lecture) T. Shibauchi, "BCS-BEC crossover in Fe(Se,S) superconductors", International Conference on Quantum Complex Matter (QCM2018), Rome, Italy, June 11-15, 2018.
  5. (招待講演) T. Shibauchi, "Phase diagrams and quantum criticality in iron-based superconductors", Workshop Quantum Many Body States 2018, KAIST, Korea, April 27-28, 2018.
  6. (招待講演) T. Shibauchi, "Nematic order and BCS-BEC crossover in iron-chalcogenide superconductors", International Workshop on Novel Phenomena in Quantum Materials driven by Multipoles and Topology, Kashiwa, Chiba, April 9-10, 2018.
  7. (シンポジウム講演) 芝内孝禎, 「鉄系および銅系超伝導体におけるネマティック感受率」日本物理学会第73回年次大会、東京理科大野田キャンパス、3月22-25日、2018.
  8. (招待講演) T. Shibauchi, "Unusual Electronic Structure and Superconducting Fluctuations in FeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>", The March meeting of the American Physical Society, Los Angeles, CA, USA, March 05-09, 2018.
  9. (招待講演) T. Shibauchi, "Nematic phase transition at the onset of pseudogap in cuprates", CEMS-Tsinghua-APW Joint Workshop "Highlights of condensed matter physics", Wako, Saitama, Japan, December 07-08, 2017.
  10. (招待講演) T. Shibauchi, "Chemical and Physical Pressure Effects on Superconductivity in FeSe", Grodon Research Conference on Superconductivity 2017, Waterville Valley, New Hampshire, USA, June 04-09, 2017.
  11. (招待講演) T. Shibauchi, "Nematic quantum criticality in FeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> superconductors", CEMS-QPEC Symposium on Emergent Quantum Materials, Hongo, Tokyo, January 18-20, 2017.
  12. (招待講演) T. Shibauchi, "Nematic quantum criticality in FeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> superconductors", The 37th REIMEI Workshop on Frontiers of Correlated Quantum Matters and Spintronics, Tokai, Ibaraki, January 14-16, 2017.
  13. (招待講演) T. Shibauchi, "Nonmagnetic nematic quantum criticality in FeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>", 5th International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM2016), Fethiye, Turkey, April 24-April 30, 2016.
  14. (招待講演) T. Shibauchi, "BCS-BEC Crossover Physics in FeSe Bulk Superconductor", The March Meeting of the American Physical Society, Baltimore, MD, USA, March 14-18, 2016.
  15. (シンポジウム講演) 芝内孝禎, 「はじめに～FeSeにおけるエキゾチック超伝導～」日本物理学会第72回年次大会、大阪大学豊中キャンパス、3月19-22日、2016.
  16. (招待講演) T. Shibauchi, "Recent developments in the physics of iron-based superconductivity", 14th International Union of Materials Research Societies-International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2015), Jeju, Korea, October 25-28, 2015.
  17. (招待講演) T. Shibauchi, "Exotic superconductivity in FeSe with small Fermi energy", Workshop on Strongly Correlated Electronic Systems - Novel Materials and Novel Theories, Trieste, Italy, August 17-21, 2015.
  18. (招待講演) T. Shibauchi, "Pairing Symmetry and Quantum Criticality in BaFe<sub>2</sub>(As,P)<sub>2</sub>", The 2015 Gordon Conference on Superconductivity, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong, May 24-29, 2015.

ほか 30 件

〔図書〕(計 1 件)

1. 芝内孝禎, 「4.7 節 重い電子系超伝導体」、超伝導磁束状態の物理 (門脇和男編) pp.381-385、裳華房 (2017).

〔その他〕

ホームページ等

<http://qpm.k.u-tokyo.ac.jp/>

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：水上 雄太

ローマ字氏名：Mizukami Yuta

所属研究機関名：東京大学  
部局名：大学院新領域創成科学研究科  
職名：助教  
研究者番号（8桁）：80734095

(2)研究協力者  
研究分担者氏名：下澤 雅明  
ローマ字氏名：Shimozawa Masaaki  
所属研究機関名：東京大学  
部局名：物性研究所  
職名：助教  
研究者番号（8桁）：40736162

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。