

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03681

研究課題名(和文) 相転移近傍で現れる新奇超伝導現象の研究

研究課題名(英文) Novel superconductivity near the phase critical point

研究代表者

上床 美也 (uwatoko, yoshiya)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：40213524

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高圧力を基軸とした、相転移点近傍で出現する超伝導の起源およびその周辺で出現する異常物性を明らかにすると共に新たな新奇物性探索をする事を研究目的として行った。これまで発見されていた圧力誘起超伝導物質の圧力相図を完成させると共に、その超伝導の起源についての知見を得た。また、いくつかの物質に置いて、新たな圧力誘起超伝導現象を発見し、その圧力相図を明らかにした。また鉄系超伝導物質に置いて、その超伝導転移が最高の55Kに達することを見出した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have investigated the origin of superconductivity on the pressure induced superconductors and looked for the new novel physical properties under pressure. The pressure phase diagram of pressure induced superconducting materials were submitted and suggested the origin of its superconductivity. In addition, we found out a few kinds new pressure induced superconducting materials.

研究分野：高圧物性

キーワード：高圧 超伝導 軌道秩序 FeSe系高温超伝導 MnP

科学研究費助成事業 研究成果報告書

1. 研究開始当初の背景

良く局在している 4f 磁性電子を持つ希土類化合物の磁性には、その局在性に起因した興味深い多彩な磁気構造が多く出現する。このような新奇物性の出現の起源の 1 つは、“近藤効果と RKKY 磁気相互作用との競合の結果現われる、量子臨界点近傍での新奇物性現象”として理解されている。この様な背景の下で、申請者は、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ および CrAs について圧力誘起の超伝導現象を発見した。これらの物質の物性(電子状態)を明らかにすると共に、種々の化合物を対象とした圧力効果の物性測定を行い、相転移近傍で現れる新奇圧力誘起物性探索の研究を計画した。

2. 研究の目的

量子臨界点近傍において出現する新奇な超伝導の研究は、主に Ce や Yb を中心とした希土類化合物で行われて来た。特にこの種の化合物においては、近藤効果とその重要な役割を持ち、磁氣的相互作用との競合により興味深い物性が出現する。申請者は、四極子秩序を示す非磁性 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ 化合物において、“四極子秩序と近藤効果の競合による重い電子状態の超伝導が高圧下で出現する”事を発見した。また、“ Cr 元素を含む物質としてはじめての超伝導状態が CrAs において高圧力下で出現する”事を見いだした。本研究では、高圧力を基軸とした、相転移点近傍で出現する超伝導の起源およびその周辺で出現する異常物性を明らかにすると共に新たな新奇物性探索をする事を研究目的とする。

3. 研究の方法

軌道秩序に由来した重い電子超伝導の起源を明らかにし、新奇物性現象を発見するために、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ およびその姉妹物質 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の圧力依存性の研究、および CrAs を始めとする 3d カルコゲン化合物の圧力効果の研究を行う。具体的には、16 GPa までの圧力範囲に於いて各種物性測定を精密に行う。得られた諸測定の結果から、その温度・磁場・圧力効果の特徴および特性を顕わにし、圧力相図を俯瞰する。また、様々な物質における相転移現象の研究を行い、新しい圧力誘起相転移現象(物質)を探索する。

4. 研究成果

初年度は、計画に従い、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ および $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の圧力下での磁場効果の測定、 MnP の高圧下中性子回折実験および圧力装置の開発を行った。軌道秩序由来の超伝導出現機構を明らかにするために、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ では、これまで決定した圧力相図を 15 GPa まで広げる事が出来た。この重い電子状態の超伝導の出現は Ce 系化合物で報告されたスピンの揺らぎ

に起因した重い電子超伝導に関係した相図に類似しており、四極子秩序の量子臨界点近傍の軌道揺らぎに起因する超伝導の可能性が示唆される。また、 T_0 の消失した圧力以上でも非フェルミ液体的振る舞いを示す。超伝導転移温度の圧力依存性は、山を二つ持つ構造を示し、新しい起源による超伝導出現の可能性を示唆している。一方、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ においても高圧下で T_0 の消失および超伝導の出現を観測する事が出来、10 GPa までの圧力相図を完成させた。3d カルコゲン化合物においては、 MnP の高圧下磁気構造決定を行った。 MnP は、常圧下では、295 K 以下で強磁性に転移し、50 K 以下では、c 面内にモーメントを持つヘリカル構造の反強磁性に転移する。高圧下では強磁性転移温度は減少し、ヘリカル構造は 1.5 GPa 程度で消失する。しかし、2 GPa 以上では新たな秩序相の出現を示唆する異常が観測された。異常の起源を明らかにするために、高圧下中性子回折実験を行った。測定は、約 2 GPa および約 4 GPa において 4 K までの測定を行った。常圧低温で c 面内にヘリカル構造を持つ反強磁性構造は、b 面内にモーメントを持つヘリカルに変化している事を明らかにした。また、その時の磁気モーメントは圧力と共に減少する事を明らかにした。また、当初研究計画に従い、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ および $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ における磁場効果および PrPb_3 、 TaX_2 ($x=\text{S, Se}$) の圧力効果の測定を行っ

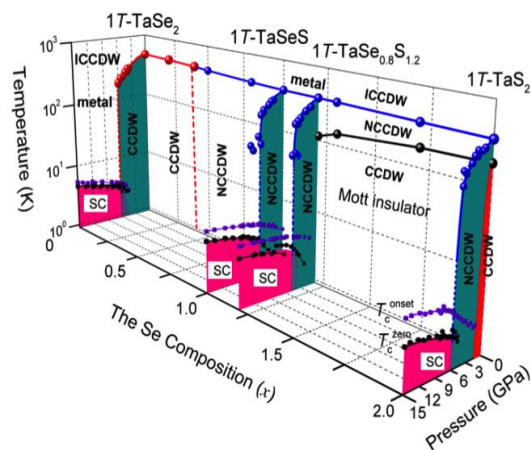


図 1 : 1T-TaS_{2-x}Se_x ($x=0, 0.8, 1.0, 2.0$) 化合物の圧力相図

た。 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ および $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ においては、各圧力下での超伝導の磁場相図を、 TaX_2 ($x=\text{S, Se}$) においては超伝導性の圧力磁場相図を作成した。

図 1 に測定した $1\text{T-TaS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.8, 1.0, 2.0$) 化合物の圧力相図を示す。常圧下ではすべての試料で、半導体的振る舞いを示してい

る。高压下では、すべての試料で超伝導が出現し、その転移温度 T_c は圧力とともに上昇することを明らかにし、広い圧力範囲で超伝導相が存在する事およびその転移温度が、これまでに発見された同種の物質中最高温度である事を見出した。また、測定圧力範囲では、 T_c がドーム状の形を示さないのも本物質の特徴である。 T_c が何処まで上昇するのかも興味深く、今後の研究が待たれる。

FeSe に高压相で現れる、新たな相の起源を明らかにする目的で、当初計画していなかったが、FeSe の電気抵抗の磁場依存性およびホール効果の測定を各圧力下で行った。その結果、これまで超伝導相と思われていた圧力誘起相が、磁気秩序相である事を明らかにし、全体を俯瞰出来る圧力相図を完成した。

図 2 に得られた圧力相図を示す。

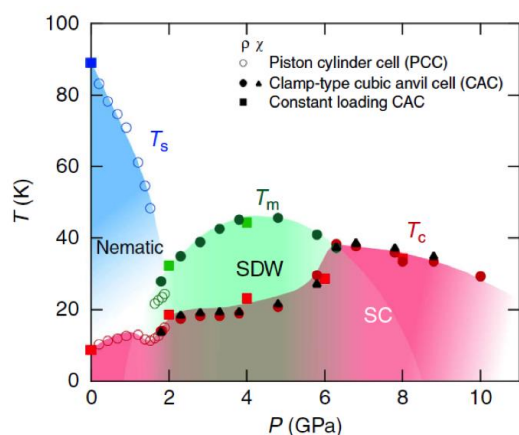


図 2 : FeSe の圧力相図

磁場中電気抵抗の温度依存性および各温度での電気抵抗の磁場依存性の測定結果および交流磁化測定の結果を解析する事により、2-6GPa の圧力範囲で現れる抵抗の異常は、磁気秩序に起因することを明らかにした。また、超伝導秩序温度は、磁気秩序が消失するとともに、急上昇しその後圧力とともに減少する事を明らかにした。

さらに、新たに発見された Fe 系高温超伝導物質、 $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$ および $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFe}_{1-y}\text{Se}$ の圧力効果の研究を行った。図 3 に $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$ の圧力相図を示す。

$\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$ は常圧下で、 $T_c=44\text{ K}$ の非磁性超伝導物質である。圧力を加えることにより、常圧で出現していた超伝導 ($T_c=40\text{ K}$) は 2 GPa まで、急減に減少する。しかし、2GPa 以上で上昇に転じ、12GPa では 55 K に達する。電気抵抗の測定では、2 段の異常が観測され図には、 T_c^{onset} および T_c^{zero} として記載されている。交流帯磁率測定から得られた転移温度は、 T_c^{onset} と一致していることから、この温度以下ではバルクな超伝導が出現していると考えられる。ホール効果および他の諸物性の

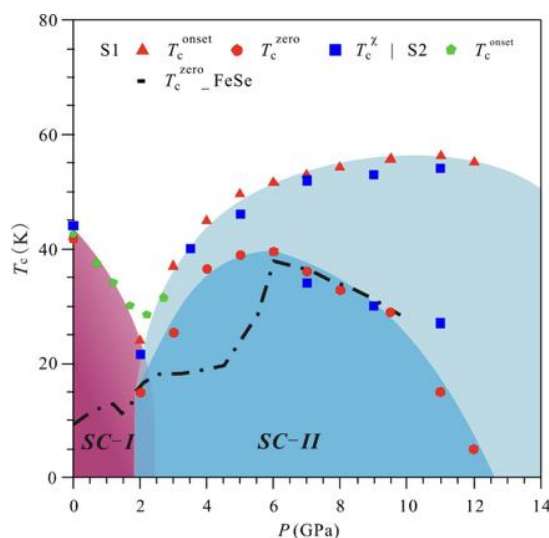


図 3 : $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$ の圧力相図

圧力依存性より総合的に考察し、高压で出現した超伝導相は、新たな電子状態の出現による超伝導であると結論づけた。

さらに、 BiS_2 系超伝導物質の派生物質 $\text{Eu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$ ($x=1$ and $x=2$) の圧力効果の研究を行った。これらの物質は、常圧では半導体的振る舞いを示すが、両組成とも 2.9 GPa 以上の圧力で電気抵抗ゼロの超伝導状態を示す事を明らかにした。この時、2.9 GPa での上部臨界磁場 H_{c2} は、それぞれ、3.04 T および 1.17 T であった。

本研究により、測定装置の整備を行った。希釈冷凍機を用いた物性測定をより短時間で行うため、希釈冷凍機に取り付けられるボトムロード試料交換装置を設計し導入した。この他、希釈冷凍機温度で高压下交流帯磁率および交流比熱測定が比較的ルーチンで測定出来るように整備した。

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 P. Shahi, J. P. Sun, S. H. Wang, Y. Y. Jiao, K. Y. Chen, S. S. Sun, H. C. Lei, Y. Uwatoko, B. S. Wang and J. -G. Cheng, High-Tc superconductivity up to 55 K under high pressure in a heavily electron doped $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$ single crystal、査読あり、Phys. Rev. B 97 (2018) 020508(1-6) 、<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.97.020508>
- ② J. P. Sun, P. Shahi, H. X. Zhou, Y. L. Huang, K. Y. Chen, B. S. Wang, S. L. Ni, N. N. Li, K. Zhang, W. G. Yang, Y. Uwatoko, G. Xing, J. Sun, D. J. Singh, K. Jin, F. Zhou, G. M. Zhang, X. L. Dong, Z. X. Zhao and J. -G. Cheng, Reemergence of high-Tc superconductivity in the

- (Li_{1-x}Fe_x)OHFe_{1-y}Se under high pressure、査読あり、Nat. Commun. 9(2018) 380(1-7)、<http://dx.doi.org/10.1038/s41467-018-02843-7>
- ③ B. Wang, Y. Liu, K. Ishigaki, K. Matsubayashi, J. Cheng, W. Lu, Y. Sun and Y. Uwatoko、Pressure-induced bulk superconductivity in a layered transition-metal dichalcogenide 1T-tantalum selenium、査読あり、Phys. Rev. B 95 (2017) 220501(1-6)、<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.95.220501>
- ④ 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-Tc Superconductivity in FeSe at High Pressure: Dominant Hole Carriers and Enhanced Spin Fluctuations、査読あり、Phys. Rev. Lett. 118 (2017) 147004(1-6)、<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.147004>
- ⑤ M. Kannan, G. K. Selvan, Z. Haque, G. S. Thakur, B. Wang, K. Ishigaki, Y. Uwatoko, L. C. Gupta, A. K. Ganguli and S. Arumugam、Superconductivity induced by external pressure in Eu_{3-x} Sr_x Bi₂S₄F₄ (x = 1, 2) compounds、査読あり、Supercond. Sci. Technol. 30 (2017) 115011(1-7)、<http://dx.doi.org/10.1088/1361-6668/aa8bfl>
- 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 FeSe_{1-x}S_x superconductors、査読あり、Nat. Commun. 8 (2017) 1143(1-6)、<http://dx.doi.org/10.1038/s41467-017-01277-x>
- ⑦ B. Wang, K. Matsubayashi, J. Cheng, T. Terashima, K. Kihou, S. Ishida, C. -H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki and Y. Uwatoko、Absence of superconductivity in the collapsed tetragonal phase of KFe₂As₂ under hydrostatic pressure、査読あり、Phys. Rev. B 94 (2016) 020502(1-5)、<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.94.020502>
- ⑧ M. Matsuda, F. Ye, S. E. Dissanayake, J. -G. Cheng, S. Chi, J. Ma, H. D. Zhou, J. -Q. Yan, S. Kasamatsu, O. Sugino, T. Kato, K. Matsubayashi, T. Okada and Y. Uwatoko、Pressure dependence of the magnetic ground states in MnP、査読あり、Phys. Rev. B 93 (2016) 100405 (1-5)、<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.93.100405>
- ⑨ 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、査読あり、Nat. Commun. 7 (2016) 12146(1-15)、<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms12146>
- [学会発表] (計 16 件)
- ① P. Shahi、単結晶 Li_x(NH₃)_yFe₃Se₂ の圧力効果、日本物理学会第 73 回年次大会、2018
- ② 郷地順、キュービックアンビルセルを用いた強磁性体 CeAgAl₃ の電気抵抗測定、日本物理学会第 72 回年次大会、2017
- ③ 石垣賢卯、Eu_{3-x}Sr_xBi₂S₄F₄ (x=0, 1, 2) における超伝導の圧力依存性、日本物理学会第 72 回年次大会、2017
- ④ 上床美也、Development of cubic anvil type high pressure apparatus for neutron diffraction、AIRAPT 26 joint with ACHPR8 & CHPC19、2017
- ⑤ 上床美也、Interplay Between Valence and Magnetic Ordering in YbNi₃X₉ (X=Ca and Al)、Rare Earths 2016
- ⑥ 繁岡透、Magnetic transitions on pseudoternary compounds Ho_{1-x}Y_xRh₂Si₂、SCES2016
- ⑦ 松林和幸、PrV₂Al₂₀ の高圧下磁場中における非フェルミ液体的振る舞い、日本物理学会第 71 回年次大会、2016
- ⑧ 上床美也、Pressure Induced Heavy Fermion Superconductor in the ferro-Quadrupolar System PrTi₂Al₂₀、E-MRS 2015 Fall、2015
- ⑨ 上床美也、Pressure Phase Diagram of 3d Itinerant System MnP、ISS2015、2015
- ⑩ 上床美也、Exploring new high T_c superconductors at high pressure、IIC r、2015
- ⑪ 上床美也、Magnetic structure of the ordered kondo compound YbNiAl₉ single crystal、ICM2015、2015
- ⑫ 松林和幸、PrV₂Al₂₀ の反強四極子秩序と超伝導の圧力効果、日本物理学会 秋季大会、2015
- ⑬ J. -G. Cheng、遍歴磁性体 MnP の圧力相図、第 56 回高圧討論会、2015 年
- ⑭ 岡田卓、圧力誘起超伝導体 MnP の室温下

圧縮挙動とその理論的解釈、第 56 回高压
討論会、2015

- ⑮ 松林和幸、Yb 系新物質 YbCo₂Ge₄ にお
ける圧力効果、第 56 回高压討論会、2015
- ⑯ 松林和幸、PrV₂Al₂₀ の高压下磁場中にお
ける非フェルミ液体的振る舞い、日本物
理学会

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上床 美也 (UWATOKO Yoshiya)
東京大学・物性研究所・教授
研究者番号：40213524

(2) 研究分担者

松林 和幸 (MSTSUBAYASHI Kazuyuki)
電気通信大学・情報理工学 (系) 研究科・
准教授
研究者番号：10451890

(3) 研究分担者

繁岡 透 (SHIGEOKA Toru)
山口大学・その他部局等・名誉教授
研究者番号：50167441

(4) 研究分担者

藤原 直樹 (FUJIWARA Naoki)
京都大学・人間・環境学研究科 (研究院)・
准教授
研究者番号：60272530

(5) 研究分担者

郷地 順 (GOUCHI Jun)
東京大学・物性研究所・助教
研究者番号：20781280