

論文の内容の要旨

論文題目 FeSe系超伝導体の電子相図の研究
(Studies on the phase diagram of FeSe-based superconductors)

氏名 松浦 康平

背景

2008年東京工業大学細野秀雄教授のグループによって、鉄の化合物である $\text{LaFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$ で超伝導現象が観測された。この発見に端を発して、様々な鉄化合物で超伝導が報告された。この物質群は総称して鉄系超伝導体と呼ばれている。鉄系超伝導体は磁気的な特性を持つ元素である鉄で構成された化合物であるにも関わらず、銅酸化物高温超伝導体に次ぐ高い転移温度を誇る超伝導が発見されたことで注目を集め、現在に至るまで盛んに研究が行われている。

一般的に鉄系超伝導体の母物質は、低温において正方晶から直方晶への構造相転移を伴ったストライプ型の反強磁性を示す。この磁性が元素置換や圧力といった制御パラメーターによって抑制され、消失する条件でしばしば超伝導が発現する。これは超伝導の標準理論であるBCS理論の範疇を超えた非従来型超伝導体でよく見られる現象である。この事実から磁性相が超伝導の発現機構に関与していると考えられている。一方、鉄系超伝導体をはじめ、非従来型超伝導体の多くでは磁性相とは別に電子液晶相も存在する。この電子相はスピン自由度や軌道自由度が織りなす量子相で、その電子状態が結晶構造から期待される回転対称性を破って大きな異方性をもつ。この相も超伝導相近傍に存在するため、超伝導の発現に何らかの関係があると考えられている。しかし、従来の鉄系超伝導体では磁性相と電子液晶相が電子相図上で共存しており、それぞれが超伝導に与える影響を独立に議論することは困難であった。この問題を解決するために本研究では、鉄系超伝導体の中でもユニークな物性を示すFeSeに着目し、その電子相図の研究を行った。

FeSeは、二種類の元素で構成された最も単純な結晶構造を有する鉄系超伝導体である。常圧環境下では、90 K程度で正方晶から直方晶への構造相転移が生じ、9 K程度で超伝導転移する。超伝導発見当初は、この単純な結晶構造から鉄系超伝導体の物理の研究に適した物質であると考えられた。近年、高品質な単結晶試料での研究が可能となり、当初の予想を超える興味深い物理現象が数多く生じていることが明らかとなった。

直方晶相では、軌道秩序(電子液晶状態)は存在するものの、磁気秩序は最低温まで観測されていない。これはFeSe特有のもので、鉄系超伝導体で唯一、非磁性電子液晶相を基底状態に有することを意味する。したがって、電子液晶状態のみが超伝導に与える影響を調べる上で、FeSeは最適な物質である。

制御パラメーターを用いた電子相図の研究は、FeSeの超伝導発見の翌年、2009年の圧力下物性測定から始まった。この研究で10 GPa程度の高圧下では、超伝導転移温度(T_c)が常圧の約4倍(36 K程度)にまで上昇することが明らかとなったが、試料の純良性の問題から高温超伝導相近傍の詳細は謎のままであった。ところが、高品質な試料における物性測定により、圧力下電子相図の研究が急激に進展した。それまでに存在が示唆されていた圧力誘起磁気転移を電気抵抗の異常として観測可能になり、我々は10 GPaに及ぶ高圧力下の電子相図の確立に成功している。低圧では常圧で観測される非磁性電子液晶相が圧力により単調に抑制されて、1 GPaを超えると正方晶から直方晶への構造相転移を伴う磁性相が発現し、さらに圧力を増大させると磁性相の抑制とともに T_c は急激に上昇し、その温度が最大となる圧力付近では反強磁性揺らぎの増大による異常金属の性質(非フェルミ液体状態)を示すことが明らかになった。以上から高温超伝導相は、競合する磁気秩序の抑制と反強磁性揺らぎの発達により安定化していると考えられる。それではなぜ低圧側(約1 GPa)で磁気秩序が消失する条件では、 T_c は上昇しないのであろうか。この領域では、磁性相と電子液晶相が共存するため、個別に切り離すことができず議論を複雑にしている。これを解消するために重要となるのが、FeSeのSeをSに置換したFeSe_{1-x}S_xの等価元素置換系である。SはSeと比較して原子半径の小さな元素であるため、S置換には化学圧力効果があると期待できる。S置換により電子液晶相は抑制されるが、物理圧力の場合とは異なり磁性相は生じないので、化学圧力と物理圧力は独立な制御パラメーターであると考えられる。そこで本研究では、これら2つの圧力を独立に制御して、磁性相と電子液晶相を完全に切り離すことに取り組み、温度-物理圧力-S置換量の三次元相図を確立することで、FeSe系超伝導体に関する理解を深めることを目的の一つとした。

非磁性電子液晶状態と超伝導の関係をミクロな視点から考察した研究も行われている。電子液晶状態では、強磁性と同様に試料内にドメイン構造が生じる。ドメイン間では電子状態の異方性が90° 変化するため、超伝導ギャップもこの影響で空間変調が生じる。この変調の効果を調べた局所測定から、電子液晶の双晶境界において時間反転対称性を破った超伝導の実現の可能性が指摘されている。理論的にもFeSeは、s波成分とd波成分の対形成が縮退に近い状況であるため、超伝導が時間反転対称性を破る可能性があることが報告されている。この特異な超伝導の直接的証拠を得て、更にFeSe_{1-x}S_x系では構造相転移のない試料も合成可能であるため、その特異な超伝導が正方晶状態ではどのようにふるまうのかを調べるのが本研究のもう一つの目的である。

以上から、圧力誘起磁性相は高温超伝導相と、非磁性電子液晶相は時間反転対称性の

破れた超伝導と関係すると考えられる。これらの検証のため、FeSe系超伝導体の電子相図において以下の研究を行った。

FeSe系超伝導体の温度-物理圧力-S置換量の三次元相図

化学蒸気輸送法で合成した単結晶試料 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x=0.04, 0.08, 0.12, 0.17$) の圧力下電気抵抗率測定を東京大学物性研究所上床研究室の定荷重型キュービックアンビル高圧装置を用いて系統的に行った。さらに大型放射光施設SPring-8でダイヤモンドアンビルセルを用いて、 $x=0.08$ の組成で高圧下X線回折実験も行った。その結果、FeSe系超伝導体の温度-物理圧力-S置換量の三次元電子相図を完成させることができた。

S置換量の増加とともに電子液晶相は抑制され、磁性相は高圧側にシフトするとともに観測される圧力領域が狭くなるという変化を示した。FeSeと同様にどの置換量の試料においても、磁性相が消失する高圧側近傍で高温超伝導が観測された。一方で、低圧領域では一部重なっていた電子液晶相と磁性相がS置換により分離され、正方晶の基底状態が実現し、その領域の磁性相側に高温超伝導が新たに観測できた。

さらに化学圧力と物理圧力の電子状態相図が大きく異なる原因を解明すべく、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ 試料に対して常圧でX線構造解析も行った。その結果、格子定数の変化は化学圧力と物理圧力の間で大きな差異は見られないが、鉄原子が整列した面からみたカルコゲンの高さ(h_{ch})は二つの圧力で大きく異なる振る舞いを示すことが分かった。これは先行の理論研究において報告されている鉄系超伝導体の磁性と h_{ch} の関係と一致する結果である。

以上の結果から、FeSeではS置換による化学圧力と物理圧力は結晶構造の h_{ch} に異なる影響を与えるため、これらを複合的に用いることで電子相図上の電子液晶相と磁性相を独立に制御可能であることを明らかにした。さらに電子液晶相と磁性相の T_c に及ぼす影響の違いを明確にすることができた。この系では、高い T_c が必ず磁性相の近傍で発現することから、非磁性電子液晶揺らぎではなく、圧力誘起磁気揺らぎが高温超伝導と密接に関係していると考えられる。

FeSe系超伝導における時間反転対称性の破れの検証

化学蒸気輸送法で合成した単結晶の $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ 試料 ($x=0, 0.18, 0.2$) を銀プレートの上に多数並べたモザイク試料においてミュオンスピン緩和(μSR)を用いて、超伝導状態の時間反転対称性の破れに伴って生じる内部磁場の観察を試みた。 μSR はゼロ磁場で試料内の磁気分布を調べることが可能である強力な磁気検出プローブである。カナダのTRIUMFとスイスのPSIでゼロ磁場(ZF)、縦磁場(LF)および横磁場(TF)で μSR 測定を行った。

FeSeにおけるゼロ磁場での測定の結果、 T_c 以下で通常状態では見られないミュオンスピンの緩和が観測された。さらに、この緩和が低温に向かって超伝導の発達とともに増大することが観測された。これは超伝導発達とともに増大する内部磁場の存在を示唆する結果である。縦磁場の測定からこの内部磁場は時間変動する磁気揺らぎによる動的

な磁場でなく静的な磁場であることも明らかになった。

以上の結果は時間反転対称性を破った超伝導の証拠である。さらに驚くべきことに電子液晶相が消失した組成においても同様の内部磁場が T_c 以下で観測された。理論的な研究との比較から、これは試料全体で時間反転対称性が破れた超伝導が実現していることを示すものであり、FeSe系超伝導体 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ の幅広い組成で超伝導が時間反転対称性を破っていることが明らかとなった。

総括と展望

本研究では、まず $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ において圧力下物性測定を行い、温度-物理圧力-S置換量の三次元電子相図を完成させた。S置換(化学圧力)と物理圧力を複合的に用いることで、電子相図上の電子液晶相と磁性相を独立に制御できることが明らかとなった。高い T_c が必ず圧力誘起磁性相近傍で発現することから、非磁性電子液晶揺らぎよりも、圧力誘起の磁気揺らぎが高温超伝導の発現に密接に関係していると考えられる。今後完全に磁性相を抑制した際の T_c の振る舞いを調べることで、磁性相と超伝導その関係の直接的証拠が得られると期待する。

続いて、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ において系統的に μSR 測定を行い、超伝導転移温度直下から内部磁場が低温に向かって発達することを観測した。これはFeSe系の超伝導が時間反転対称性を破っていることを意味する。正方晶の試料においてはバルクで時間反転対称性が破れることが示唆される。今後、この特異な超伝導状態で新たな物理が展開されることが期待される。