

物理的圧力と化学的圧力の組み合わせにより、新しい鉄系高温超伝導を発見

1. 発表者：

松浦 康平（東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 博士課程1年）
水上 雄太（東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 助教）
芝内 孝禎（東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 教授）
上床 美也（東京大学物性研究所 物質設計評価施設 教授）
綿貫 徹（量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学研究部門 次長）
福田 竜生（日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 研究副主幹）

2. 発表のポイント：

- ◆鉄系超伝導体の多くでは、圧力を物理的に加えた場合と化学置換による化学的圧力を加えた場合でほぼ同様の変化を示すが、セレン化鉄においては例外的に両者の効果が大きく異なることが知られていた。
- ◆今回、セレン化鉄において物理的圧力と化学的圧力を組み合わせ電子状態がどのように変化するかを詳細に調べた結果、両圧力を適度に加えた領域に比較的高い転移温度を持つ新しい超伝導相が出現することを発見した。
- ◆この新しい高温超伝導は、この物質が示す電子液晶相から離れた領域の磁性相近傍に現れることから、磁性相がその発現のメカニズムに関わることを突き止めた。

3. 発表概要：

東京大学大学院新領域創成科学研究科の松浦康平大学院生、水上雄太助教、芝内孝禎教授のグループ、東京大学物性研究所の上床美也教授、量子科学技術研究開発機構（QST）の綿貫徹次長、町田晃彦上席研究員のグループ、日本原子力研究開発機構（JAEA）の福田竜生研究副主幹は、京都大学理学研究科の松田祐司教授のグループ、東京大学物性研究所の廣井善二教授、矢島健助教のグループ、香港大学、中国科学院の研究者らと共同で、鉄系超伝導体セレン化鉄（注1）において、化学的加圧（注2）と物理的加圧を複合的に用いることで、新しい高温超伝導相を発見しました。多くの鉄系超伝導体では、化学組成の一部を置換した化学的加圧の効果は、実際に試料に圧力を物理的にかけた場合と同様な変化を示しますが、セレン化鉄ではこれらの2つの圧力効果が大きく異なることが知られていました。化学的圧力ではこの物質が示す電子液晶相が抑制され、一方で物理圧力では磁性相が出現します。今回、化学的加圧と物理的加圧の2つを網羅的に調べることにより、電子液晶相と磁性相の両方が消失した状態を作り出すことに成功し、その領域で新しい高温超伝導が出現することを発見しました。超伝導転移温度と電子液晶相、磁性相の位置関係から、磁性相が高温超伝導のメカニズムに関わっていることも明らかになり、これらの結果は高温超伝導の設計指針に重要な手がかりを与えるものと考えられます。

本研究成果は2017年10月26日付けで、英国科学誌 Nature Communications にオンライン掲載される予定です。

4. 発表内容：

研究の背景と経緯

電子間の相互作用が大きくはたらく物質群である強相関電子系（注 3）の超伝導の研究が銅酸化物高温超伝導体（注 4）の発見を契機に活発に行われてきました。強相関電子系の超伝導は、発現のメカニズムが従来の超伝導とは異なると考えられています。この発現のメカニズムを理解することは新たな高温超伝導物質の設計指針につながると期待できます。

これまでの研究で、強相関電子系の超伝導は元素置換や加圧により、ある種の磁性が消失した先に発現することが知られています。この事実から磁性と超伝導の間には密接な関係があると考えられていました。しかし、近年発見された鉄系高温超伝導体では、磁性に加えて電子液晶状態という電子集団が一軸的な配向性をもった秩序状態も超伝導と密接に関係があると盛んに議論がなされてきました。しかし、両者が非常に近い条件で発現するため、この検証は困難でありました（図 1 左）。

研究成果の内容と意義

この課題に取り組むため、本研究グループはセレン化鉄の元素置換と物理的加圧による物性の変化に注目しました（図 1 右）。セレン化鉄は鉄系超伝導体のなかで唯一、常圧で磁性が無い電子液晶状態を発現し、低温で超伝導を実現します。セレンを硫黄で置換し化学的圧力を加えると、この状態は抑制されることが報告されています。一方で物理的加圧によっても電子液晶状態は抑制されますが、それと同時に磁性が発現し、更に超伝導状態になる温度が非単調に上昇し、6 GPa 程度（約 6 万気圧）で 40 ケルビン程度で超伝導になることが報告されています（図 1.右）。この物性の変化の違いから、これら 2 つの制御を複合的に用いることで、電子液晶状態と磁性と超伝導との間の関係を独立に調査できると考えました。

本研究グループ、セレンを硫黄で置換した試料を用いて、高圧条件下の電気抵抗を測定しました。結晶構造の変化や磁性の発現は電気抵抗の振る舞いに変化を生じさせます。電気抵抗のこのような変化を追跡することで、秩序が形成される温度や超伝導になる温度がわかります。この測定の結果、置換する前は一部重なっていた電子液晶相と磁性相が、硫黄の置換量を増やすことで分離する振る舞いが見られました（図 2）。さらに、この領域で新しい高温超伝導が観測されました。硫黄の置換量をより増やすことで、電子液晶状態は完全に消失し、磁性相も縮小することがわかりました。また、この磁性相の変化に伴って、高温超伝導が発現する領域がドーム状になっていくことも明らかになりました。

電子液晶状態と磁性の分離を検証するため、結晶構造の観点からもアプローチをしました。両者が発現する際結晶構造の変化を伴うことが先行研究で報告されているため、大型放射光施設（SPring-8）のビームライン BL22XU の高圧実験用 X 線回折計で構造観察を行いました。その結果、高温超伝導が発現している領域では結晶構造に変化が見られないことが明らかとなりました。

化学的加圧と物理的加圧で以上のような物性の制御が可能であるのは、両者が結晶構造に与える影響、特に結晶内の鉄原子で構成される平面からのセレンの位置の高さ（ h_{Ch} ）に与える影響が大きく異なることが関係している（図 3）ことを突き止めました。

本研究によって、セレン化鉄における高温超伝導は電子液晶状態ではなく、磁性と密接に関係があることが明らかとなりました。以上の研究結果は鉄系超伝導体の高温超伝導発現のメカニズムを理解する上で重要な情報となります。

5. 発表雑誌：

雑誌名：英国科学誌「Nature Communications」 (2017年10月26日付け)

論文タイトル：Maximizing T_c by tuning nematicity and magnetism in FeSe_{1-x}S_x Superconductors

著者： 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

DOI：10.1038/s41467-017-01277-x

6. 問い合わせ先：

東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻

大学院生 松浦 康平 (まつうら こうへい)

TEL/FAX: 04-7136-3775 Email: matsuura@qpm.k.u-tokyo.ac.jp

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

東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻

教授 芝内 孝禎 (しばうち たかさだ)

TEL/FAX: 04-7136-3774 Email: shibauchi@k.u-tokyo.ac.jp

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

東京大学物性研究所

教授 上床 美也 (うわとこよしや)

TEL: 04-7136-3330 Email: uwatoko@issp.u-tokyo.ac.jp

量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学研究部門

次長 綿貫 徹 (わたぬき てつ)

TEL: 0791-58-2629 FAX: 0791-58-0311 Email: wata@spring8.or.jp

日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 物質科学研究センター

放射光エネルギー材料研究ディビジョン 環境・構造物性研究グループ

研究副主幹 福田 竜生 (ふくだ たつお)

TEL: 0791-58-0986 FAX: 0791-58-2620 Email: fukuda@spring8.or.jp

7. 用語解説：

(注1) 鉄系超伝導体セレン化鉄

2008年に東京工業大学の細野教授の研究グループによって発見された鉄系超伝導体は発見から僅か1年足らずでその超伝導転移温度が50ケルビン（摂氏マイナス223度）を超え、これまでに発見された最高の超伝導転移温度を持つ銅酸化物超伝導体に次ぐ高温超伝導物質であることが明らかになった。セレン化鉄は、鉄系超伝導体の中で最もシンプルな結晶構造だが、現代の物性物理の中心的なテーマとなるような現象を発現することが明らかとなっており注目を集めている。

（注2） 化学的加圧

セレンと硫黄は元素の周期表上では同じ列に属するため同族元素であり、価電子の数が等しく化学的性質が似ている。しかし、原子の大きさが異なるため、結晶の格子定数に影響を与えることが考えられる。この効果は、元素置換によって擬似的に圧力を加えることに似ているため、化学的加圧と呼ばれることもある。

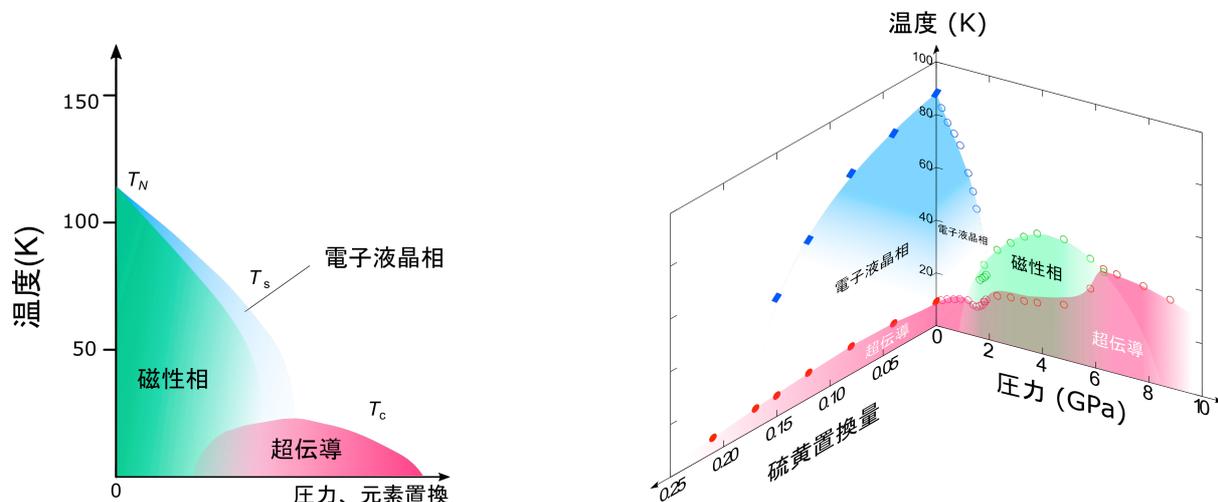
（注3） 強相関電子系

通常金属や半導体では電子はほぼ自由に振る舞っている。その一方でクーロン相互作用といった電子間に働く力によって、自由電子の振る舞いでは記述できない複雑な性質を示す物質群のことを強相関電子系と呼ぶ。これらの物質群では電子の持つ自由度の秩序化が顕在化する。例えば、スピンの秩序化が磁性となって現れる。近年では電子の運動する電子軌道の自由度の秩序化である軌道秩序も注目されている。これらの秩序によって強相関電子系では多様な物性が発現している。その一例として、電子液晶状態が挙げられる。

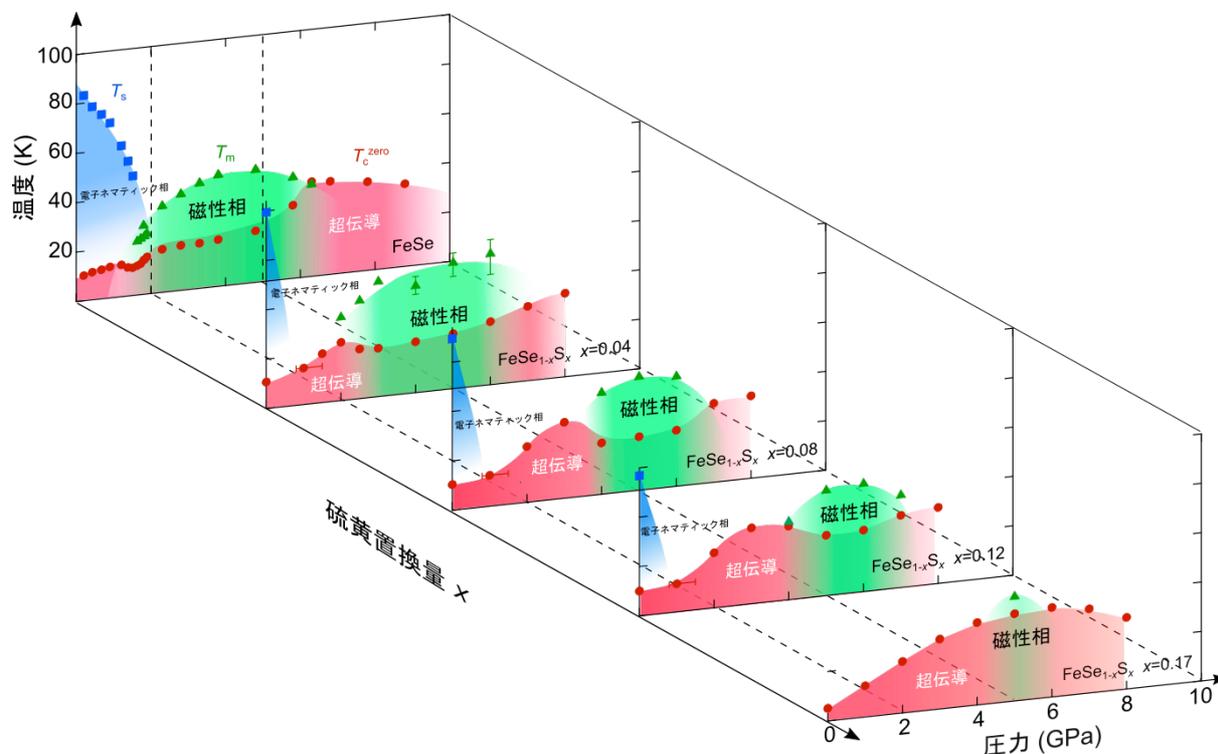
（注4） 銅酸化物高温超伝導体

1986年のJ. BednorzとK. Müllerによる発見から精力的に研究がなされている物質群である。液体窒素温度(77ケルビン、摂氏マイナス196度)を超える温度で超伝導が実現される物質も発見された。産業への応用が期待されとともに、長年研究されている。この物質群の超伝導の舞台が、銅と酸素の原子で構成された二次元的な面であることから「銅酸化物」と呼ばれている。超伝導発現の起源の決定的証拠は得られておらず、現在でもより高い温度で実現する超伝導の探索を行う指針を得るため、この超伝導の理解を目指して研究競争が繰り広げられている。

8. 添付資料：

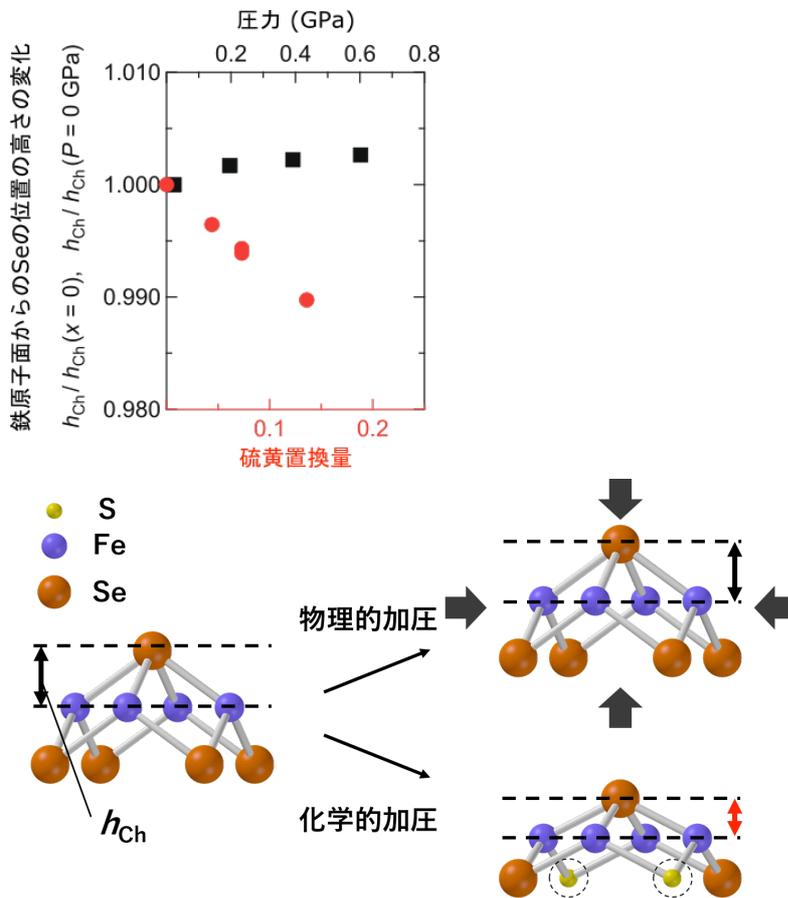


(図1) 左：縦軸を温度、横軸を圧力や元素の置換量にとったときに一般的に鉄系超伝導体で実現する状態をマッピングした図（電子状態相図）。電子液晶状態と磁性がほぼ同じ領域で発現するため、どちらが超伝導に寄与しているか明らかではない。右：本研究の動機となったセレン化鉄の硫黄置換した時の状態の変化と加圧したときの状態の変化。



(図2) 本研究で明らかとなった鉄系超伝導体鉄セレンの硫黄置換と物理的加圧による状態の変化を示す図。セレン化鉄では一部重なっていた電子液晶状態とドーム状の

磁性が硫黄置換を施すことで分離していることがわかる。高温超伝導が磁性の近傍で発現していることもわかる。



(図3) 物理的圧力（黒）と化学的圧力（赤）による結晶構造の変化とその概念図。図にあるように、鉄原子が構成する平面からの距離の変化が物理圧力と化学圧力で大きく異なることがわかる。なお、物理的圧力のデータは、[J. N. Millican *et al.*, *Solid State Commun.* **149**, 707-710 (2009)]から転載。