

博士論文(要約)

FeSe系超伝導体の電子相図の研究

(Studies on the phase diagram of FeSe-based superconductors)

松浦 康平

主査

芝内 孝禎 教授

副査

前田 京剛 教授

上床 美也 教授

橋本 顕一郎 准教授

眞弓 皓一 講師

発表状況

国際学術誌

1. 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).
2. 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 (*: equal contribution) "Dome-Shaped Magnetic Order Competing with High-Temperature Superconductivity at High Pressures in FeSe", *Nat. Commun.* 7, 12146 (2016).
3. 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).
4. T. Kuwayama, K. Matsuura, Y. Mizukami, S. Kasahara, Y. Matsuda, T. Shibauchi, Y. Uwatoko, and N. Fujiwara, "Two Different Superconducting States and Possible Antiferromagnetic Quantum Critical Points in S-doped FeSe under Pressure", *J. Phys. Soc. Jpn.* 88, 033703 (2019).
5. K. Y. Yip, Y. C. Chan, Q. Niu, K. Matsuura, Y. Mizukami, S. Kasahara, Y. Matsuda, T. Shibauchi, and S. K. Goh "Weakening of the Diamagnetic Shielding in $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ at High Pressures", *Phys. Rev. B* 96, 020502(R) (2017).
6. 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).
7. 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", *Phys. Rev. Lett.* 118, 147004 (2017).

国内学術誌

1. 松浦康平、斉藤吉彦, 「磁性結晶の模型に用いる安価な磁気構成子の可能性」, 日本物理教育学会近畿支部, 近畿の物理教育 23 (2017).

国内特許

1. 斎藤吉彦、松浦康平, 特許第 6576311 号 (2019).

目次

1	序論	1
1.1	超伝導現象	1
1.1.1	超伝導現象発見から非従来型超伝導まで	1
1.1.2	非従来型超伝導の電子相図と量子臨界現象	5
1.1.3	超伝導のギャップ構造	12
1.2	鉄系超伝導体	22
1.2.1	新たな高温超伝導体	22
1.2.2	磁性と磁気量子臨界点	27
1.2.3	電子液晶相	31
1.2.4	超伝導ギャップ構造	37
1.3	まとめ	40
2	鉄系超伝導体 FeSe	43
2.1	初期の研究	43
2.1.1	合成条件の探索	44
2.1.2	高圧下高温超伝導相と圧力誘起磁性相	45
2.2	純良試料による研究の進展	50
2.2.1	純良試料の合成手法の開発	50
2.2.2	ユニークな物性	51
2.3	まとめ	68
3	FeSe の圧力下電子相図の研究	69
3.1	序	69
3.1.1	高品質試料による高圧下物性研究の展開	69
3.2	定加重型キュービックアンビル装置の立ち上げ	73
3.2.1	目的	73
3.2.2	キュービックアンビル高圧装置	74
3.2.3	圧力の評価	75
3.3	FeSe の圧力下物性測定	77
3.3.1	目的	77
3.3.2	圧力下電気抵抗測定	78
3.3.3	圧力下 X 線回折実験	86
3.4	まとめ	91

4	FeSe_{1-x}S_x の温度—S 置換量—圧力三次元相図	93
4.1	序	93
4.1.1	圧力下電子相図の研究の展開	93
4.1.2	FeSe の硫黄置換系の非磁性電子液晶相	101
4.2	FeSe _{1-x} S _x の圧力下物性測定	104
4.2.1	目的	104
4.2.2	圧力下電気抵抗率測定	106
4.2.3	圧力下 X 線回折実験	114
4.2.4	X 線構造解析	115
4.3	化学蒸気輸送法による置換試料の合成	117
4.3.1	目的	117
4.3.2	蒸気輸送法	117
4.3.3	合成条件の探索	118
4.3.4	簡易型管状炉の製作	123
4.3.5	試料特性の評価	125
4.4	まとめ	128
5	FeSe 系超伝導体における時間反転対称性の破れの検証	129
5.1	序	129
5.1.1	非磁性電子液晶相の存在による時間反転対称性の破れた超伝導	129
5.1.2	電子液晶相の双晶境界における時間反転対称性の破れ	130
5.2	ミュオンスピン回転緩和法 (μ SR)	135
5.2.1	素粒子としてのミュオン	135
5.2.2	弱い相互作用におけるパリティ対称性の破れ	136
5.2.3	ミュオンの生成過程	137
5.2.4	ミュオン崩壊過程と μ SR の原理	139
5.3	FeSe _{1-x} S _x における μ SR	146
5.3.1	目的	146
5.3.2	実験条件	146
5.3.3	結果	148
5.3.4	考察	153
5.4	まとめ	155
	結言	157
	謝辞	161
	参考文献	167

目次

1.1	水銀の超伝導転移	2
1.2	BCS 理論による超伝導の記述	3
1.3	量子臨界点近傍の電子状態相図	5
1.4	磁気揺らぎによるペアリング相互作用	7
1.5	CeRhIn ₅ の圧力相図における量子臨界性	8
1.6	CeRhIn ₅ の圧力下磁気輸送特性	9
1.7	反強磁性揺らぎとバックフロー	10
1.8	CeRh(In _{1-x} Sn _x) ₅ の量子臨界性	11
1.9	<i>s</i> 波超伝導と <i>d</i> 波超伝導のギャップ構造	13
1.10	磁場下における超伝導 – 絶縁体 – 超伝導接合の臨界電流	14
1.11	銅酸化物高温超伝導体の超伝導 – 絶縁体 – 超伝導接合を用いた研究	16
1.12	銅酸化物高温超伝導体の超伝導 – 絶縁体 – 金属接合を用いた研究	18
1.13	複数のギャップ成分がある場合の超伝導ギャップ	20
1.14	直方晶の双晶境界における超伝導ギャップ構造の変化	21
1.15	銅酸化物高温超伝導体における超伝導ギャップ対称性	22
1.16	LaO _{1-x} F _x FeAs の超伝導転移の発見	23
1.17	鉄系超伝導体と銅酸化物高温超伝導体の結晶構造	25
1.18	一般的な鉄系超伝導体の電子構造	26
1.19	鉄系超伝導体の一般的な電子相図	27
1.20	鉄系超伝導体の磁性	28
1.21	鉄系超伝導体の結晶場分裂	29
1.22	BaFe ₂ (As _{1-x} P _x) ₂ 系における量子臨界点近傍の異常	30
1.23	量子臨界性が顕在化した BaFe ₂ (As _{1-x} P _x) ₂ の電子相図	31
1.24	BaFe ₂ (As _{1-x} P _x) ₂ 系における電子液晶状態の検出	32
1.25	電子液晶相の起源	33
1.26	スピンネマティック理論による電子相図	35
1.27	スピンネマティック理論と軌道ネマティック理論のシナリオ	36
1.28	<i>S</i> = 1 の正方格子における異方的 <i>J</i> ₁ – <i>J</i> ₂ Heisenberg 模型の概念図	37
1.29	鉄系超伝導体におけるスピン揺らぎに基づくペアリング機構	38
1.30	ニクトゲンハイト、Fe-As-Fe 結合角と Fermi 面の関係	39
1.31	鉄系超伝導体における超伝導ギャップ構造の候補	40
2.1	FeSe の結晶構造	44
2.2	Fe と Se の二元系の合金相図	45

2.3	c/a に対する超伝導転移温度の依存性	45
2.4	FeSe の最初に提唱された圧力下電子相図	46
2.5	FeSe のカルコゲンハイトと超伝導転移温度の圧力依存性	47
2.6	NMR による圧力下での磁気揺らぎの発散	48
2.7	超伝導転移温度の圧力依存性	49
2.8	μ SR から考察された磁気構造とその圧力下での体積分率	50
2.9	化学蒸気輸送法で合成した試料の純良性	51
2.10	FeSe の結晶構造パラメーターの温度依存性	52
2.11	FeSe における NMR 測定	53
2.12	FeSe における中性子散乱実験	54
2.13	Néel 揺らぎとストライプ揺らぎの振る舞い	54
2.14	双晶 FeSe における高分解能 ARPES	55
2.15	非双晶化した FeSe における高分解能 ARPES	57
2.16	FeSe のネマティック感受率	57
2.17	J_1 - J_2 - J_3 - K モデルにおける collinear な磁気構造	58
2.18	J_1 - J_2 - J_3 - K モデルによる磁気構造の相図	59
2.19	感受率を表現する Feynman ダイアグラム	60
2.20	LaFeAsO と FeSe の感受率と Stoner 増強因子の温度依存性	61
2.21	FeSe の基礎伝導特性	62
2.22	3 層膜の FeSe 上の K 原子吸着による電子構造の変化	65
2.23	膜厚 - 電子ドーピング量 - 超伝導ギャップサイズの三次元電子状態図	66
2.24	FeSe における電界効果を用いた研究	67
3.1	化学蒸気輸送法の試料の圧力下電気抵抗と圧力誘起磁性相	70
3.2	CVT の FeSe における圧力下磁気抵抗	71
3.3	CVT の FeSe の圧力下におけるキャリア密度と移動度と Kohler プロット	72
3.4	FeSe の圧力下における量子振動	72
3.5	キュービックアンビルの概要	75
3.6	室温におけるキュービックアンビルの圧力校正	77
3.7	キュービックアンビルの静水圧性と低温圧力の評価	77
3.8	FeSe の各圧力下における電気抵抗の温度依存性	79
3.9	各圧力下における磁気抵抗の温度依存性と磁場 - 温度相図	80
3.10	高圧下での交流感受率の温度依存性	81
3.11	FeSe の低温領域における各圧力下での電気抵抗の温度微分	82
3.12	高品質単結晶 FeSe の高圧力下電子相図	83
3.13	ホールドーピングを施した銅酸化物超伝導体の電子相図	84
3.14	上部臨界磁場から見積もった超伝導電子の有効質量の圧力依存性	85
3.15	低温静水圧下单結晶 X 線回折システムの概略図	88
3.16	FeSe の (331) のブラッグピークの各圧力における温度変化	89
3.17	FeSe の各圧力における orthorombicity の温度依存性	89
3.18	FeSe の結晶構造の情報を追加した圧力下電子相図	90

4.1	FeSe の各圧力におけるホール係数の温度依存性	95
4.2	FeSe の圧力下電子相図上でのホール係数をカラープロット	96
4.3	6.3 GPa での FeSe の磁気抵抗の Kohler プロット	96
4.4	orthorhombicity と超微細磁場の各圧力下での温度依存性	98
4.5	圧力下 X 線回折実験とメスバウアー実験による FeSe の圧力下電子相図	98
4.6	FeSe における圧力下 NMR の測定	99
4.7	加圧による d_{xy} バンドのエネルギーの変化	100
4.8	計算から再現された FeSe の圧力下電子相図	101
4.9	FeSe _{1-x} S _x の $T - x_S$ 電子相図	102
4.10	FeSe _{1-x} S _x の Fermi 面の様子	103
4.11	FeSe _{1-x} S _x のシステムにおけるネマティック感受率の研究	104
4.12	FeSe の $T - P$ 相図と FeSe _{1-x} S _x の $T - x_S$ 電子相図	105
4.13	FeSe _{1-x} S _x の圧力下における電気抵抗率の温度依存性	106
4.14	FeSe _{1-x} S _x ($x = 0.04$) の圧力下電気抵抗率の温度微分	108
4.15	FeSe _{1-x} S _x ($x = 0.08$) の圧力下電気抵抗率の温度微分	109
4.16	FeSe _{1-x} S _x ($x = 0.12$) の圧力下電気抵抗率の温度微分	110
4.17	FeSe _{1-x} S _x ($x = 0.17$) の圧力下電気抵抗率の温度微分	111
4.18	FeSe _{1-x} S _x の温度 - 圧力 - 硫黄置換量の三次元電子相図	112
4.19	FeSe _{1-x} S _x の各硫黄置換量におけるの圧力下電子相図	112
4.20	FeSe _{1-x} S _x の各圧力点におけるの硫黄置換量の電子相図	113
4.21	FeSe _{1-x} S _x ($x=0.08$) の電子液晶相と磁性相の間の正方晶領域	115
4.22	圧力と硫黄置換に対する FeSe の結晶構造の変化	116
4.23	化学蒸気輸送法の概念図	118
4.24	塩化アルミニウムの二量体	119
4.25	塩化アルミニウムと塩化カリウムの相図	120
4.26	自作アンプル作成の工程	121
4.27	蒸気輸送合成実験の後の様子	122
4.28	自作水筒管状炉	124
4.29	蒸気輸送法で得られた硫黄置換系の試料	126
4.30	X 線構造解析に用いた試料	127
4.31	硫黄置換系の組成と c, a 軸格子長の関係。	127
5.1	d 波超伝導と s_{\pm} 波超伝導との間の時間反転対称性の破れた超伝導	130
5.2	直方晶の双晶境界と電子状態の異方性	131
5.3	直方晶の双晶境界における超伝導ギャップ構造の変化	133
5.4	シングルドメインとマルチドメインの超伝導ギャップ構造の違い	134
5.5	素粒子の標準モデル	136
5.6	パイ中間子 π^+ のパリティ対称性を破った崩壊	137
5.7	パイ中間子の生成から崩壊まで	138
5.8	アルミニウムにおけるミューオンの停止	139
5.9	物質中における正のミューオン崩壊と陽電子の放出	140

5.10	典型的な μ SR スペクトル	144
5.11	μ SR 測定の設定アップ	145
5.12	双晶境界における時間反転対称性の破れた超伝導と $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ の電子相図	146
5.13	$\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0.22$) の組成分析を行った試料	147
5.14	FeSe の NSR モードの ZF- μ SR のスペクトル	149
5.15	FeSe における ZF- μ SR の緩和率の温度依存性	150
5.16	$\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0.20, 0.22$) における ZF- μ SR の緩和率の温度依存性	150
5.17	FeSe の LF- μ SR のスペクトル	151
5.18	$\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0.22$) の LF- μ SR の緩和率の温度依存性	151
5.19	$\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ の TF- μ SR の緩和率と $1/\lambda^2(T)$ の温度依存性	152
5.20	TF- μ SR、ZF- μ SR、LF- μ SR における解析の reduced χ^2 の温度依存性	153
5.21	FeSe のミュオン停止位置と YBCO の双晶境界の内部磁場分布	154
5.22	YBCO に対する理論研究で得られた超伝導相内の相図	155
5.23	$\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ の温度 - 圧力 - 硫黄置換量の三次元電子相図	157
5.24	FeSe 系超伝導体における時間反転対称性の破れ	158

1 序論

超伝導研究の歴史は長く、現在に至るまで多くの物理学者がこの現象の解明のために貢献してきた。この一つの大きな成果として BCS 理論が誕生した。この理論によって金属や合金で生じる超伝導の記述に成功した。超伝導は巨視的な量子現象であるという側面から、直感では理解できない量子力学という学問への理解を深化させるために非常に魅力的な研究対象である。それと同時に超伝導状態では電気抵抗がゼロとなるため、産業的な応用にも注目が集まり、その転移温度の向上という命題のもと BCS 理論の枠組みを超えた超伝導の発現機構、新規超伝導物質の探索が非常に精力的になされた。

その結果、BCS 理論では説明できない現象を示す「非従来型超伝導体」が発見され、さらには液体窒素温度以上で超伝導現象を示す銅酸化物高温超伝導体と呼ばれる物質群の発見につながった。この発見によって、さらに超伝導研究は勢いを増し、非従来型超伝導の発現条件や BCS 理論で説明される「BCS 超伝導（従来型超伝導）」とは異なる物性などが明らかにされた。高温超伝導の発現機構や非従来型超伝導体特有の位相効果など未解明な問題は数多く残っている。

この背景のもと、銅酸化物高温超伝導体に次ぐ高い転移温度を有する非従来型超伝導体の一群である鉄系超伝導体が発見された。この発見により、2 種類の高温超伝導体の比較から共通点と相違点を明らかにすることで、高温超伝導体の発現機構の解明への手掛かりが得られると期待が高まった。また、鉄系超伝導体のもつ多軌道、多バンドの特性が非従来型超伝導体の位相効果に関しても、新たな知見を与えてくれるのではないかと期待された。

この章では、まず主題である FeSe 系超伝導体の電子相図における研究の目的を説明するため、超伝導研究の歴史の概要を振り返り、金属や合金で生じる超伝導の記述に成功した BCS 理論の枠組みを超えた非従来型超伝導体の研究を概観する。その背景において鉄系超伝導体が非従来型超伝導体の中でどのような特徴を有しており、この物質群の研究からどのような知見が得られると期待できるか述べる。

1.1 超伝導現象

1.1.1 超伝導現象発見から非従来型超伝導まで

1.1.1.1 超伝導現象の発見と BCS 理論

1908 年 7 月 10 日、オランダの Leiden 大学の物理学者 Heike Kamerlingh Onnes が、ヘリウムの液化に成功した。それが低温物理学の幕開けであった。当時、温度が絶対零度に達し

たときの金属における電気抵抗率の振る舞いを明らかにすることに関心が集まっていた [1]。電気抵抗は金属結晶イオンによる電子散乱に起因するため、低温にむかって散乱振幅は減少して絶対零度での電気抵抗はゼロになる可能性が指摘されていた。一方で、低温では電子の移動度も低下するため、電気伝導がゼロになる可能性も指摘されていた。このような背景と極低温における 2 次温度計として抵抗温度計を開発するという動機から、Kamerlingh Onnes は液体ヘリウムを用いて低温での電気抵抗測定を行った。

1910 年 12 月 2 日、白金の電気抵抗測定の結果、最低温で不純物に由来する残留抵抗と考えられる値まで電気抵抗が低下することが観測された。そこで、試料の純度を向上することによってゼロ抵抗を実現できると考えられた。水銀を高純度まで精製する技術を有していたため、水銀でこの研究が継続された。この結果、水銀において、図 1.1 に示すように、4.2 K で電気抵抗が突如として消失する現象、超伝導現象が発見されることとなった。

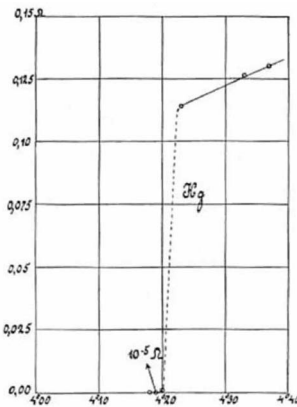


図 1.1: 水銀の超伝導転移 [2]

その後、鉛やスズにおいても超伝導転移が観測された [2]。さらに、超伝導が臨界磁場において破壊されることが明らかになり、超伝導の主要な性質の一つである永久電流が観測された。1933 年、W. Meissner と R. Ochsenfeld が超伝導が完全伝導体であると同時に完全反磁性体であることを明らかにした [3]。上に述べたような実験的に観測された超伝導の特性を理解するため、多くの物理学者が貢献し、様々な理論が考案され、実験的検証がなされていった。こうして凝縮系物理学に対する理解が深まっていった。その末、J. Bardeen、L. Cooper そして、J. R. Schrieffer によって合金が示す従来型超伝導の特性をよく記述する BCS 理論 [4] が考案された。

金属中の電子は、図 1.2(a) のように周囲の電子から受ける Coulomb 斥力の他に、格子点の周りを振動する陽イオンからの Coulomb 引力の影響を受けて運動している。J. Bardeen らは格子振動が Fermi 面近傍の電子間に有効引力をもたらす可能性があることを指摘した [5]。そこで、L. Cooper は三次元の Fermi 面上に付け加えられた電子間に引力が働く状況を考察し、引力が無限小であったとしても束縛状態が形成されることを明らかにした。そのため、Fermi 粒子である電子の基底状態と考えられる Fermi 面が不安定になる。

この束縛状態を形成する 2 つの電子は、Cooper 対と呼ばれている。J. R. Schrieffer はこの新たな基底状態がどのような状態であるか考察した。量子力学においては、同じ量子状態を任意の個数の粒子が占有できる Bose–Einstein 統計に従う Bose 粒子と同一の量子状態にひとつの粒子しか占有できない (Pauli の排他原理) Fermi–Dirac 統計に従う Fermi 粒子がある。統計性の違いから、二者は低温では全く異なった性質を示す。室温付近の古典統計と比べ、Bose 粒子はお互いに凝集する傾向があり、Fermi 粒子は斥け合う傾向がある。この傾向を反映して Bose 粒子では低温において純粋に量子統計的な相転移現象である Bose–Einstein 凝縮 (BEC) が生じることが知られている。BEC は巨視的な数の粒子が、ある温度以下で最低エネルギーの 1 粒子状態を占有するようになる状態である。一方で、Fermi 粒子は、Pauli の排他原理により、相互作用のない理想 Fermi 気体においては BEC のような現象は示さな

1.1 超伝導現象

いと考えられる。J. R. Schrieffer は、Fermi 粒子系では一粒子状態への凝縮は起こりえないが、二粒子束縛状態、すなわち Cooper 対で形成された束縛状態には Bose–Einstein 凝縮のような対凝縮をすることが原理的に可能であることを示した。

以上のように、BCS 理論においては Fermi 面近傍の電子に引力が生じると新しい二粒子束縛状態が生じて、その状態に Bose–Einstein 凝縮のような対凝縮することで超伝導が発現する。このとき、図 1.2(b, c) に示すように Fermi エネルギー E_F 近傍の電子がすべて凝縮してしまうため、有限のエネルギーギャップが形成される。これが超伝導ギャップと呼ばれるものである。この超伝導ギャップ内には電子が存在できないため、超伝導電子を E_F 以上の準位に励起させるためには、エネルギーを要する。超伝導ギャップに関する方程式

$$\Delta = - \sum_{k'} V(k' - k) \frac{\tanh(E(k')/k_B T)}{2E(k')} \Delta \quad (1.1)$$

が $\Delta \neq 0$ の解を有するとき BCS 理論においては超伝導現象が起こると説明されている。それまでに発見されていた超伝導体の特性を調べることによって、BCS 理論がよく超伝導を記述していることが実証された。

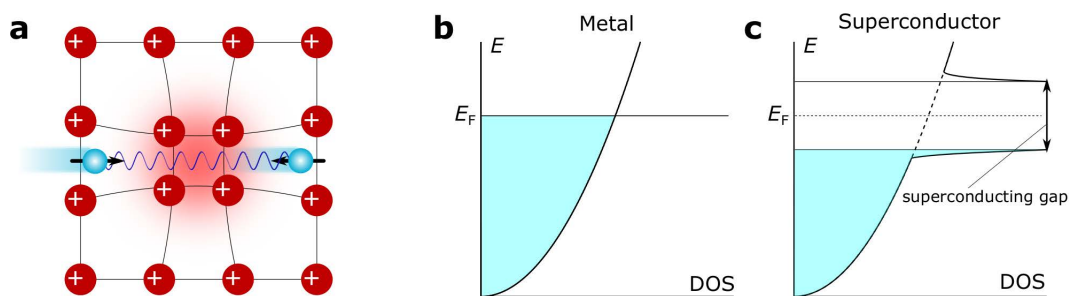


図 1.2: BCS 理論による超伝導の記述

(a) 金属中の電子は、周囲の電子から受ける Coulomb 斥力の他に格子点の周りを振動する陽イオンからの Coulomb 引力の影響を受けて運動している。格子振動を介することで、正に帯電したイオンの結晶格子の分極が生じペアの 2 つの電子間に引力を与える。(b) 通常金属の状態密度のエネルギー分布。(c) Fermi 面近傍の電子間に引力相互作用が加わったとき、新たな二粒子束縛状態が形成される。その状態に電子対が凝縮するため、Fermi 面にエネルギーギャップが形成される。

1.1.1.2 ^3He 超流動と非従来型超伝導体

Kamerlingh Onnes の発見以降、新規超伝導物質の探索は精力的に行われた。その強い動機は言うまでもなく、より高い超伝導転移温度を実現することであった。電子–格子相互作用に起因する超伝導の転移温度は

$$T_c \sim \omega_D \exp\left(-\frac{1 + \lambda}{\lambda - \mu^*}\right) \quad (1.2)$$

に従う。引力パラメーターの λ が有効 Coulomb 相互作用のパラメーターである μ^* より大きければ、超伝導状態になる。 λ が大きいと常温での電気抵抗が大きいと考えられることから、金属で電気抵抗が大きいものが超伝導になると考えられた。この λ を大きくするという

アプローチに関しては、はっきりとした結論ではないが、30 K~40 K 程度が限界ではないかと考えられた。これは、BCS の壁と呼ばれている。

1971 年、D. D. Osheroff、R. C. Richardson、D. M. Lee は超流動 ^3He を発見した [6]。 ^3He の原子は核スピン $1/2$ を有する Fermi 粒子である。 ^4He は Bose 粒子であるため、およそ 2 K で超流動を示すのに対して、 ^3He はおよそ 0.1 K で Fermi 縮退して、通常の Fermi 気体の性質を示す。続いて、弱い van der Waals 力でより低温で液化し、さらに数 mK の超低温になると超流動転移する。

これらの現象は現在の強相関電子系の物理における基礎となるもので、超流動転移前の液体状態は短距離の反発相互作用が準粒子質量やその他の量の強い繰り込みにつながる強い相関 Fermi 液体の代表的な例である。また、 ^3He の超流動は BCS 超伝導 (従来型超伝導) とは異なり、軌道角運動量 $L = 1$ 、スピン角運動量 $S = 1$ という内部自由度をもつことが明らかとなった。この対形成機構は van der Waals 力とスピン揺らぎを介した相互作用に基づいており、フォノンではない Bose 粒子が原因であると考えられている [7,8]。このフォノンによらない対形成機構が超流動で発見されたことが刺激となり、従来型超伝導とは異なる異方的 (非従来型) 超伝導の探索も行われた。

このようにして発見された非従来型超伝導体として、希土類イオンを含む金属間化合物 [9-11]、異方性の高い有機物超伝導体が挙げられる [12]。さらに 1986 年に、層状ペロブスカイト構造を持つ銅酸化物における BCS の壁の 30 K を超える高温超伝導の発見 [13] により、より広く非従来型超伝導の研究が普及した。

これまでの研究から銅酸化物高温超伝導体では BCS 理論では説明できない現象が報告され、BCS 理論の枠組みを超えた超伝導として、その発現機構を明らかにすることが現代の凝縮系物理学における大きなテーマの一つとなっている。超伝導発現機構の手掛かりを得るため、超伝導相周辺の通常状態の物性も非常に盛んに研究がなされ、それは現在においても続いている。通常状態の物性が金属の標準理論である Fermi 液体論から期待される振る舞いと大きく異なることが実験的に明らかになっており、高温超伝導の実現とともに興味の対象となった。銅酸化物高温超伝導体の母物質は強い電子相関に起因する反強磁性絶縁体 (Mott 絶縁体) であり、キャリアをドーピングすることで超伝導が発現する。この超伝導相の直上において上述の異常な振る舞いを示すことから反強磁性相がこの高温超伝導相と非 Fermi 液体的な振る舞いに共通して関係していると考えられ、スピン揺らぎの理論が展開された [14,15]。

このような考え方が 90 年代の新規物質の探索における指針となって、磁性相近傍に発現する超伝導として、超伝導が反強磁性秩序相の量子臨界点に関連すると考えられている Ce ベースの化合物 CeIn_3 [16]、 CePd_2Si_2 [17] および CeMIn_5 ($M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) [18] が発見された。さらに驚くべきことに、 UGe_2 [19]、 URhGe [20] などでは強磁性相近傍においても超伝導が発見されている。

1.1.2 非従来型超伝導の電子相図と量子臨界現象

1.1.2.1 量子臨界点近傍の電子相図

上述の非従来型超伝導体に共通する特徴として、電子状態相図を見たときに、元素置換や加圧といった操作によって磁性相を抑制した先に超伝導相が存在することが挙げられる。このような事実から、磁性相が抑制された先に存在する磁気量子臨界点で、増大する磁気量子揺らぎと非従来型超伝導との間に密接な関係があると考えられてきた。

通常の相転移は温度による熱揺らぎの効果によって引き起こされるが、絶対零度においても元素置換や圧力といった非熱的なパラメータを変化させることによって、熱的な揺らぎの効果のない相転移が起こる。この相転移は量子相転移と呼ばれており、相転移が生じる点は量子臨界点と呼ばれている [21, 22]。量子相転移が二次相転移である場合は、絶対零度においても Heisenberg の不確定性原理に由来する量子的な揺らぎが存在する。量子臨界点近傍の電子相図を図 1.3 に示す。

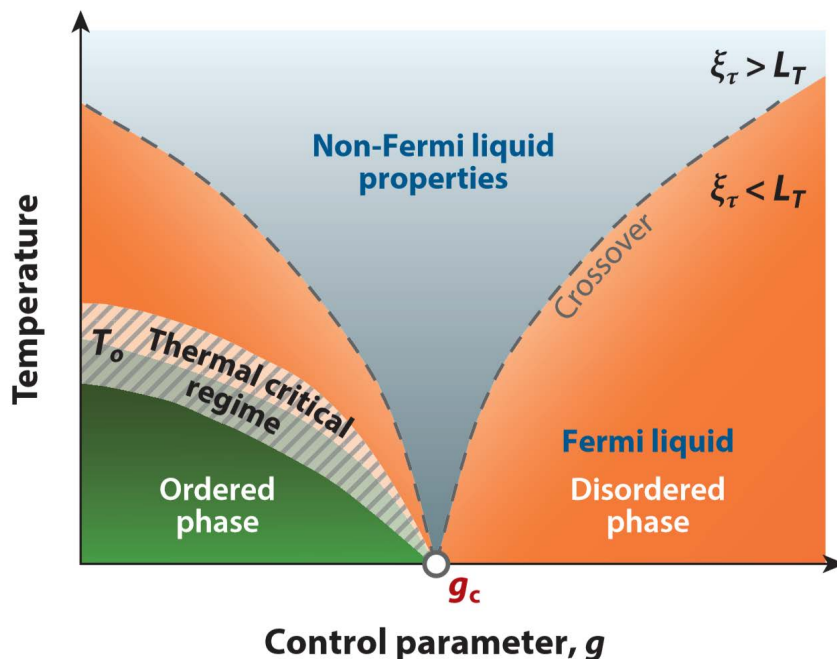


図 1.3: 量子臨界点近傍の電子状態相図 [23]

g_c が量子臨界点を表している。 T_0 で二次相転移的に秩序相に相転移し、非熱的パラメータ g によって秩序相が抑制されている。量子臨界点直上では非 Fermi 液体的振る舞いが観測される領域が扇状に広がっている。

ここで、横軸の g は圧力や化学置換といった非熱的パラメータである。この電子相図の特徴を見てみると、 g が小さい領域では有限温度で磁気秩序状態のような秩序相への二次相転移を起こし、 g を大きくしていくと相転移温度が抑制され、 $g = g_c$ で量子相転移が起こり、 $g > g_c$ で秩序が破壊されて無秩序相になる。この時量子臨界点 ($g = g_c$) では、 $g < g_c$ と $g > g_c$ の二つの異なる基底状態が混ざり合う量子力学的な効果が顕著になり、系の基底状態の波動関数は量子状態の重ね合わせで構成されている。 $g < g_c$ 、 $g > g_c$ の領域から $g = g_c$

に近づくにつれて量子揺らぎの相関長 ξ_Q は

$$\xi_Q \propto |g - g_c|^{-\mu} \quad (1.3)$$

となり、 ξ_Q は量子臨界点に近づくにつれて発散する。 μ は (量子的) 臨界指数であり、個々の物質にはよらず系の対称性や次元性によって決まる。 ξ_Q は、 $g < g_c$ と $g > g_c$ の二つの基底状態が不確定性原理により混在した臨界状態を特徴づける長さであり、これよりも短い長さのスケールで臨界的な量子揺らぎが存在する。有限温度では熱揺らぎを特徴づける別の長さのスケール、 ξ_T が現れ、

$$\xi_T = \frac{\hbar}{k_B T} \quad (1.4)$$

の温度依存性を示す。 $g < g_c$ の領域では有限温度 T_N で基底状態の秩序相が破壊され、 T_N 近傍で ξ_T は

$$\xi_T \propto |T - T_N|^{-\mu'} \quad (1.5)$$

となる。ここで μ' は熱揺らぎによって決まる (古典的な) 臨界指数である。

ξ_Q と ξ_T の大小関係によって 2 つの領域が現れる。 $\xi_Q < \xi_T$ の領域では熱揺らぎの特徴的な長さのスケールは、量子揺らぎのスケールよりも長いため、熱揺らぎは量子揺らぎの臨界的振る舞いに影響を与えず、系の基底状態の波動関数で物理状態は決定される。これに対して $\xi_Q > \xi_T$ の領域は、熱揺らぎのスケールが量子揺らぎのスケールよりも短いため熱揺らぎが臨界的な量子揺らぎの状態に直接的に影響することができるため、系の物理的状态は基底状態の波動関数で記述することはできない。この場合、物理状態は様々な基底状態以外の量子状態が複雑に絡まったものになり、物理量が特異な温度依存性を持つようになる。 ξ_T は温度変化をするが ξ_Q は温度変化をしないため、2 つの領域のクロスオーバーが起こる境界線は $T = 0$ K の量子臨界点を中心として扇状に広がっている。このことは絶対零度の量子臨界点が、相図の広範囲に影響を及ぼしていることを意味している。この扇状に広がった領域は量子臨界相と呼ばれ、この広い領域で非 Fermi 液体的な振る舞いが観測されると考えられている。

そして、例えば強磁性量子臨界点近傍の電子相図上で強磁性秩序の近傍の条件ではスピンの分極されやすくなっている状態であり、図 1.4 に示すように伝導電子はスピンを有するため、周囲を分極させる。2 つの伝導電子の位置関係について考えると、この分極を共有するように移動することがエネルギー的に利得を得られるため、電子対ができると考えられる。これが量子臨界点直上で増大する磁気揺らぎを媒介とした超伝導の発現機構である。

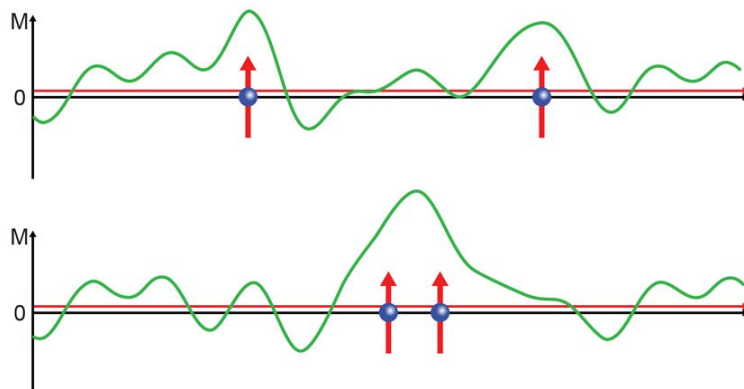


図 1.4: 磁気揺らぎによるペアリング相互作用 (強磁性の場合) [24]

局所的磁化 (緑) は空間的に大きく変化しており、その空間平均が微小な値を有する (赤)。2つの伝導電子が局所的な分極を誘起しており、2つの電子が分離している場合 (上段)、2つの伝導電子が同じ分極を共有している場合 (下段) よりもエネルギーが高いため、下段のように対形成するとエネルギー的に有利になる。

1.1.2.2 量子臨界性が顕在化した CeRhIn₅

反強磁性量子臨界点が誘起する超伝導のシナリオを検証するべく、非従来型超伝導の様々な系で検証が行われている。その中で特に重い電子系超伝導体である CeRhIn₅ はこれまで多くの基礎物性測定によって量子臨界性が顕著に表れていることが知られており、さらに近年、2つのコントロールパラメーターを用いることで、電子相図上で反強磁性量子臨界点と超伝導相が密接に関係していることが明らかとなった系である。

図 1.5(g) に示す圧力下電子相図が交流比熱、交流帯磁率、電気抵抗から提唱されている [25]。CeRhIn₅ は母物質において、3.8 K で反強磁性転移する。圧力を加えることによってこの反強磁性相が抑制されて、1.77 GPa 付近で超伝導が発現する。そして、2.3 GPa 近傍で超伝導転移温度が 2 K に達し、さらに加圧すると超伝導相が抑制されていく。電子相図上で超伝導相がドーム状に存在することがわかる。

図 1.5(a) に示すように幅広い圧力領域で電気抵抗測定がなされており、超伝導相が存在する圧力領域では電気抵抗の温度依存性が温度に対して線形に近い振る舞いをしているが、超伝導相が抑制される領域からべきが大きくなる振る舞いが生じており、これは非 Fermi 液体的な振る舞いが超伝導相の直上に現れていることを意味する。さらに超伝導転移温度が最大となる領域付近で超伝導転移温度の直上における電気抵抗の絶対値が増大していることがわかる。これは反強磁性揺らぎによる散乱が増大するためであると考えられる [26]。

基礎物性測定 of 多くは超伝導相内に存在する量子臨界点をプローブすることは困難であるため、磁場を印加して超伝導を抑制した際の物性を測定することで反強磁性の終点を決定できると期待し、圧力下における磁場下比熱測定が行われた [27]。その結果を図 1.5(d, e, f) に示す。2.1 GPa の測定結果から磁場を印加することで超伝導相内に隠れていた反強磁性転移温度が観測されていることがわかる。この結果から、反強磁性転移は超伝導相内においても存在し、量子臨界点が超伝導転移温度の最大となる領域近傍に存在していることが明らかになった。

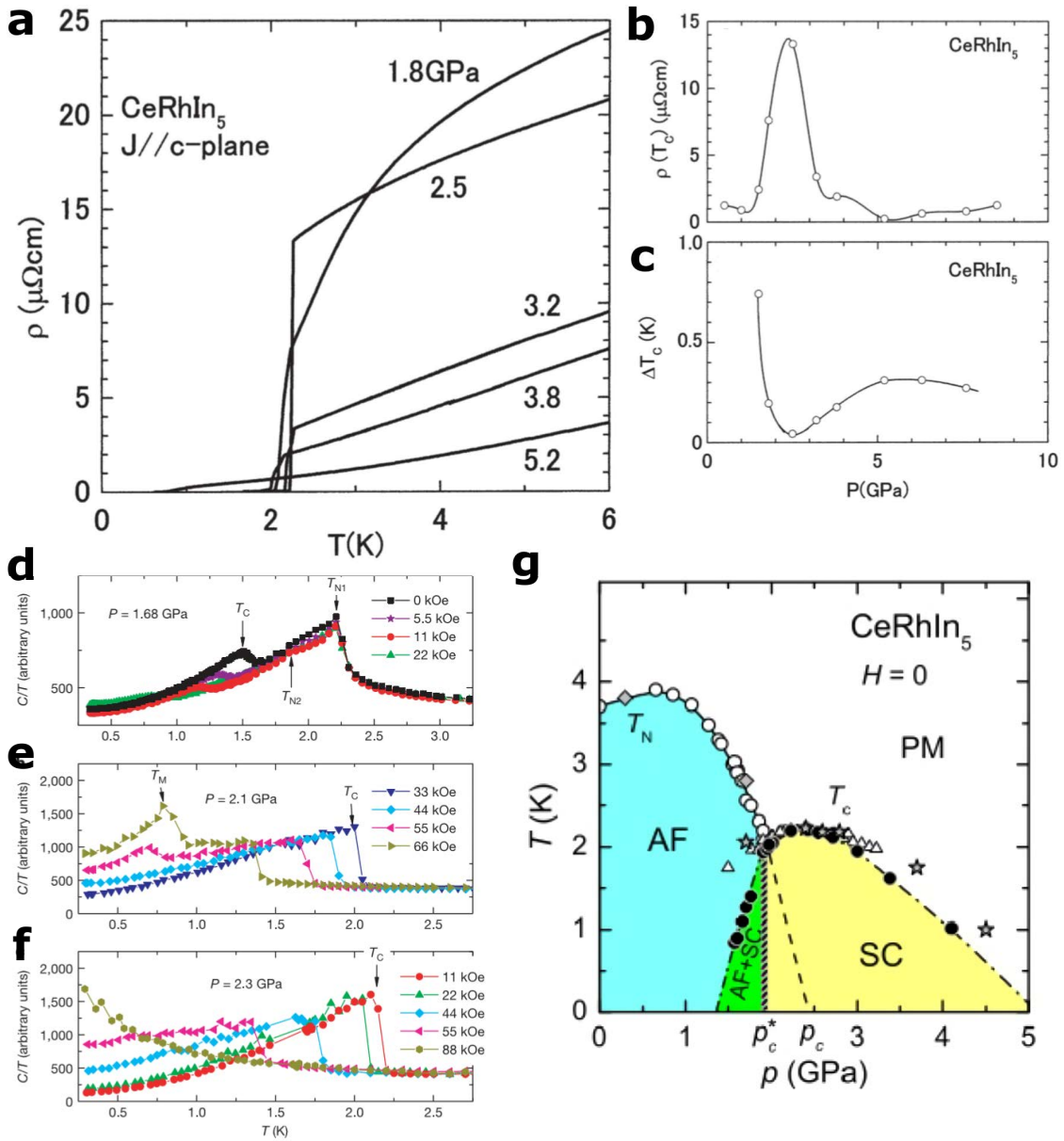


図 1.5: CeRhIn_5 の圧力相図における量子臨界性 [25–27]

(a, b, c) は CeRhIn_5 の圧力下の電気抵抗。(a) 低温での各圧力下における電気抵抗の温度依存性。(b) 超伝導転移直上における電気抵抗の絶対値の圧力依存性。(c) 超伝導転移幅の圧力依存性。(d, e, f) は CeRhIn_5 の圧力下磁気比熱。(d) は 1.68 GPa での測定結果。(e) は 2.1 GPa での測定結果。(f) は 2.3 GPa での測定結果である。2.1 GPa では磁場を印加し、55 kOe 印加した際に超伝導転移温度より低温で磁気転移と見られる相転移が見られた。(g) CeRhIn_5 の圧力下電子相図。 T_N は反強磁性相転移温度を、 T_c は超伝導転移温度を示す。データ点は \circ , \bullet が交流比熱を、 \triangle が交流帯磁率を、そして電気抵抗から見積もった T_N を \diamond で、 T_c を \star で示している。

さらに、磁気輸送特性からも、反強磁性量子揺らぎによる異常物性が報告されている。通常の金属は Fermi 液体論に従い、ホール係数は Fermi 面の形状を反映する。単純な場合にはキャリア数 n の関数として、 $R_H = 1/ne$ となり温度依存性は示さない。磁気抵抗は Lorentz 力によるキャリアの軌道運動により生じ、低磁場では H^2 に比例し、単純な場合は Kohler 則

$$[\rho_{xx}(H) - \rho_{xx}(0)]/\rho_{xx}(0) = F(H/\rho_{xx}(0)) \quad (1.6)$$

に従う。ここで、 $F(x)$ は電子構造によって決定される。

CeRhIn₅ のホール係数と Kohler プロットした磁気抵抗を見てみると (図 1.6)、ホール抵抗の絶対値が超伝導転移温度の最大となる圧力領域で急速に増大し (a)、さらに、磁気抵抗は Kohler 則を破り (b)、 $\tan^2\theta_H$ にスケールしている [28]。このような振る舞いは銅酸化物高温超伝導体にも共通するものであった。

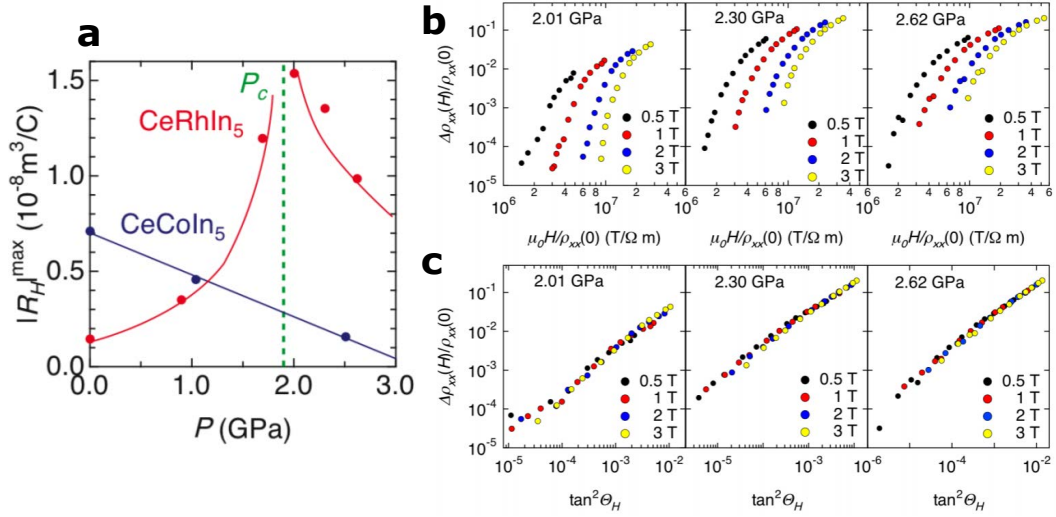


図 1.6: CeRhIn₅ の圧力下での磁気輸送特性 [28]

(a) は CeRhIn₅ と CeCoIn₅ のホール係数の絶対値の圧力依存性。(b, c) CeRhIn₅ の磁気抵抗の Kohler プロット。観測されたすべての圧力領域で Kohler プロット (b) はスケールしていない一方で、横軸を $\tan^2\theta_H$ にした修正 Kohler プロット (c) はすべての圧力領域で $\tan^2\theta_H$ にスケールしていることがわかる。

Fermi 液体論から外れたこの振る舞いを説明するために Fermi 液体論の拡張が考えられた。このアプローチとして、はじめ反強磁性揺らぎによって生じる異方的な散乱を仮定した緩和時間近似の理論が提唱された [29–31]。Kohler 則は波数 k の準粒子の平均自由行程を $v_k\tau_k$ とおく緩和時間近似の下で成立する法則であるので、この理論では反強磁性揺らぎによって異方的な散乱が生じ、Fermi 面上に生じた準粒子の寿命が短いホットスポットと呼ばれる領域と寿命が長いコールドスポットと呼ばれる領域が生じ、寿命が短い粒子は輸送現象に寄与しないため、有効的なキャリア数の減少が生じてホール抵抗が大きくなることを考慮した。

さらに、緩和時間近似は巨視的な運動量保存則、エネルギー保存則等を破る近似であることが知られており、強相関電子系では成立するか自明でないことも考慮し、周囲の準粒子が引きずられる寄与を考慮することが重要であると考えられた [32–34]。この効果により、電流は $J_k = nev_k + \Delta J_k$ とかける。 ΔJ_k はバックフロー項と呼ばれている。ホール伝導度の幾何学的な表現 [35] は、

$$\sigma_{xy} = \left(\frac{e^3}{2\pi\hbar^2} \right) A_l^v \quad (1.7)$$

ここで、上付き添え字の v は相互作用のない準粒子に対する量であることを意味する。

$$A = \frac{B}{2} \int dl_k^v \times l_k^v \quad (1.8)$$

は準粒子の速度 v_k に平行な平均自由行程ベクトル $l_k^v = v_k \tau_k$ が掃く面積であり、積分は Fermi 面に沿って行く。これが上述のバックフローによりどのような変更を受けるか考える。強い反強磁性揺らぎがある場合、波数ベクトル k の準粒子は波数ベクトルが $k' = k + Q$ である準粒子と結びつく (図 1.7(c))。ここで $Q = (\pi, \pi)$ は反強磁性のネスティングベクトルである。このため、バックフロー項 ΔJ_k は v_{k+Q} に比例し、その結果、準粒子の流れは Fermi 面に垂直にならないため、新たに準粒子の流れ J_k に垂直な有効的な Fermi 面を考えることができる (図 1.7)。それに伴い上の式の A_l^v も有効的な Fermi 面に対する量 A_l^J に変更される。有効的な Fermi 面はもとの Fermi 面よりも曲率が大きく平均自由行程ベクトルはよりダイナミックな動きをするため、その掃過面積が大きくなる。したがってホール伝導度はより大きくなり、ホール係数は増大すると考えられる。さらにバックフローを考慮した理論によれば反強磁性揺らぎが強いとき、電子輸送現象はコールドスポットでの緩和時間 τ_{cold} と反強磁性相関長 ξ_{AF} によって支配され、磁気抵抗が修正 Kohler 則に従うことが説明できる。

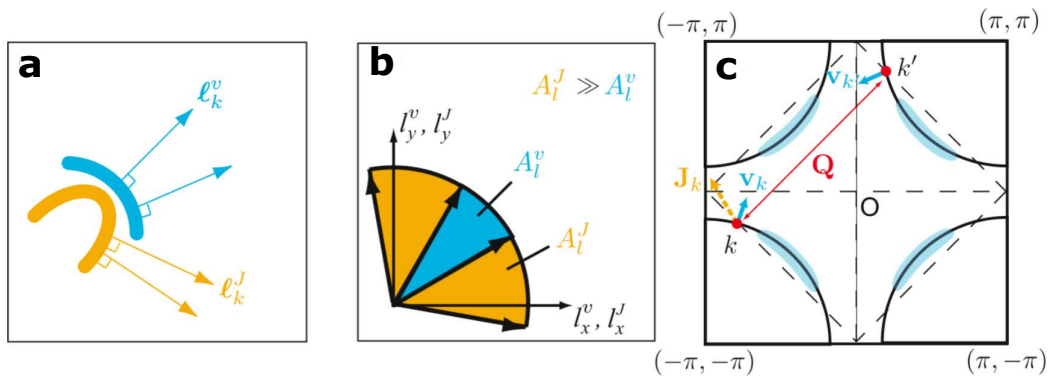


図 1.7: 反強磁性揺らぎとバックフロー [28]

(a) Fermi 面上の平均自由行程のベクトル $l_k^v = v_k \tau_k$ とバックフローの効果によって曲率が增大した有効的な Fermi 面上での平均自由行程ベクトル $l_k^J = J_k \tau_k / ne$ 。(b) Fermi 面上で k を変化させたとき l_k^v および l_k^J によって掃引された面積 A_l^v および A_l^J 。(c) 2 次元的な Fermi 面の概念図。水色の部分はコールドスポットの領域を示す。反強磁性揺らぎが強い場合、波数ベクトル k を持つ準粒子は波数ベクトル $k + Q$ を持つ準粒子と結びつく。赤い矢印はネスティングベクトル Q 。水色の矢印は Fermi 速度 v_k と $v_{k'}$ を、破線黄色矢印は電流 J_k を示す。

以上のように、CeRhIn₅ では、様々な圧力下基礎物性測定で超伝導転移温度が最大となる圧力領域近傍で、量子臨界点及びその量子揺らぎの増大が物理量の異常な振る舞い (非 Fermi 液体的振る舞い) として観測されている。

さらにこの系において、近年、In を 4.4%Sn に置換した物質 CeRh(In_{1-x}Sn_x)₅ ($x = 0.044$) で圧力下電気抵抗測定がなされている。その結果を紹介する [36]。図 1.8(a,b) は、その電気抵抗の絶対値を電子相図上でカラープロットしたものである。(b) に示すのが、ゼロ磁場での電気抵抗測定の結果であり、反強磁性相が常圧で存在し、加圧とともに抑制され、その先に超伝導相が発現していることがわかる。この振る舞いは CeRhIn₅ と同様の振る舞いであるが、反強磁性相と超伝導相の大きさ及び存在する圧力領域が異なっていることがわか

1.1 超伝導現象

る。電気抵抗の絶対値は超伝導転移温度が最大となる 1.3 GPa 近傍で大きくなっていることがわかり、図 1.8(a) に示すように磁場を加えて超伝導相を消失した際、ゼロ磁場の時同様に 1.3 GPa 近傍で電気抵抗の絶対値が大きくなっていることがわかる。また、図 1.8(c) に示すように電気抵抗のべきに関して、1.3 GPa 近傍で Fermi 液体的な振る舞いから大きく外れた振る舞いを示すことがわかる。最後に図 1.8(d) に CeRhIn₅ の压力下電子相図と CeRh(In_{1-x}Sn_x)₅ ($x = 0.044$) の压力下電子相図を比較したものを引用する。超伝導相が反強磁性相に追従して、電子相図上をシフトしているような振る舞いがみられる。さらに、上述の結果から 1.3 GPa 近傍に量子臨界点に伴う異常な物性が観測されたことから、超伝導相は量子臨界点において増大する反強磁性揺らぎによって誘起されている可能性を示している。

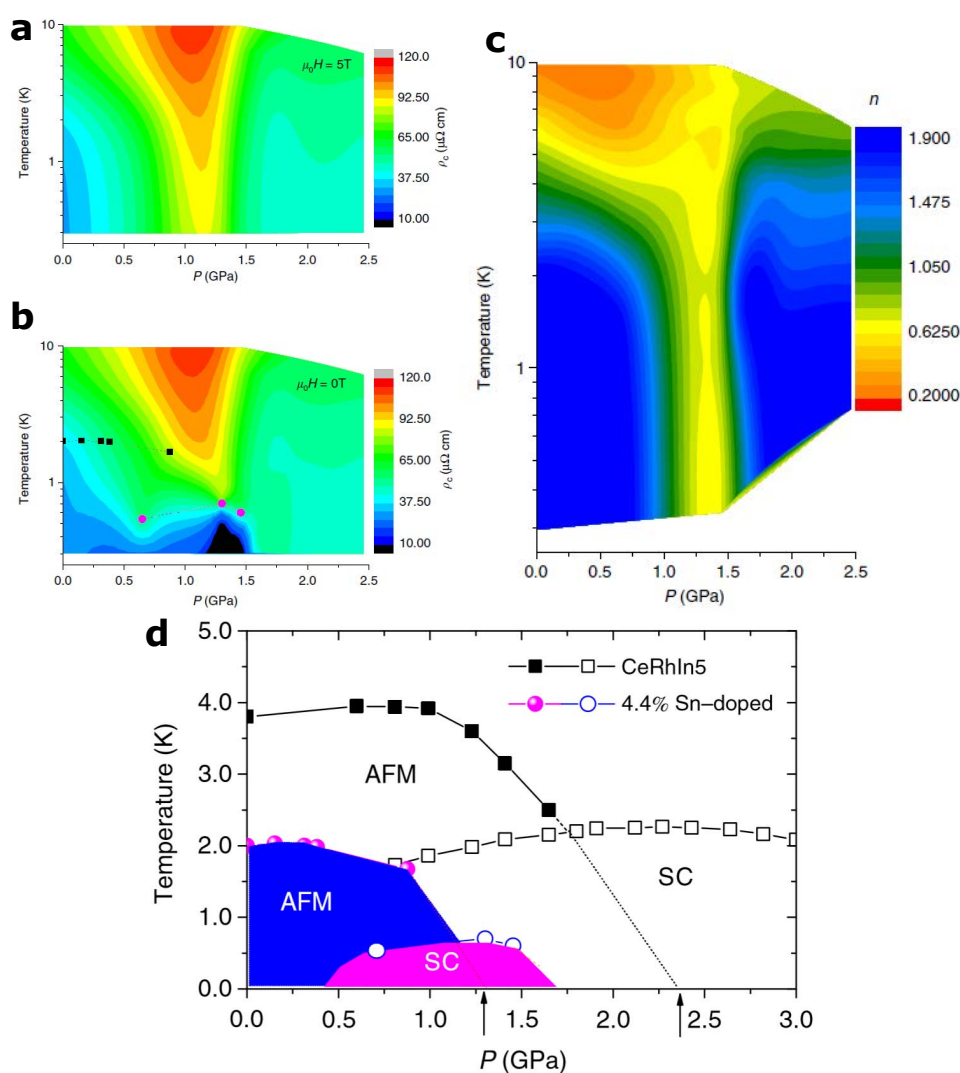


図 1.8: CeRh(In_{1-x}Sn_x)₅ の量子臨界性 [36]

(a, b) は CeRh(In_{1-x}Sn_x)₅ ($x = 0.044$) の電気抵抗の絶対値の压力下電子相図上へのカラープロット。(a) は 5 T の磁場下での結果。(b) はゼロ磁場下での結果であり、■ が反強磁性転移温度を示し、● が超伝導転移温度を示す。(c) は 5 T の磁場下での電気抵抗の温度依存性のべきを压力下電子相図上でカラープロットしたもの。(d) CeRhIn₅ に比べ、CeRh(In_{1-x}Sn_x)₅ ($x = 0.044$) は反強磁性相が抑制され、さらに超伝導はその抑制に伴う量子臨界点のシフトに追従した振る舞いを見せている。

1.1.3 超伝導のギャップ構造

1.1.3.1 BCS 超伝導と非従来型超伝導のギャップ構造

スピン揺らぎを媒介とする非従来型超伝導体は BCS 超伝導体と比較すると大きく異なった超伝導ギャップ構造を有することが知られている。1.1.1 で説明した通り、超伝導現象が生じるかどうかは超伝導のギャップ方程式が非自明な解を持つことが条件である。BCS 理論で考えられた従来型の超伝導体においては、 $\Delta(k) = \Delta$ と波数依存性を持たない形で考えられた。これは、図 1.9(a) に示すように Fermi 面に等方的に超伝導ギャップが開くことを考えている。このギャップの構造を持つ超伝導体は *s* 波超伝導と呼ばれている。スピン揺らぎを媒介とする超伝導は、この考えを見直しており、超伝導ギャップの波数依存性を考慮している。超伝導ギャップ方程式は

$$\Delta(k) = - \sum_{k'} V(k' - k) \frac{\tanh(E(k')/k_B T)}{2E(k')} \Delta(k') \quad (1.9)$$

である。スピン揺らぎが波数ベクトル \mathbf{Q} で発達しているとき、ペアリング相互作用 $V(\mathbf{q})$ はこの \mathbf{Q} 近傍で大きくなり、その値は正で斥力となる。この相互作用によって Fermi 面上の \mathbf{k} と $-\mathbf{k}$ にある Cooper 対が $\mathbf{k} + \mathbf{Q}$ と $-\mathbf{k} - \mathbf{Q}$ に散乱されるが、その時、超伝導ギャップ方程式が解を持つためには超伝導ギャップ関数が $\Delta(\mathbf{k})$ と $\Delta(\mathbf{k} + \mathbf{Q})$ の間で符号反転する必要がある。

ここで例えば、波数ベクトル $\mathbf{Q} = (\pm\pi, \pm\pi)$ 近傍でスピン揺らぎが発達している場合、図 1.9(d) に示すように、Fermi 面上において超伝導ギャップは Fermi 面上でペア散乱される始点と終点で符号を反転させる必要があり、Fermi 面を一周すると図 1.9(d) のようにギャップの符号が変化するような *d* 波超伝導体になる。

スピン揺らぎによる超伝導は、エネルギースケールが(フォノンより)大きいメカニズムという意味で、高い超伝導転移温度に結びつく可能性がある一方で、ギャップが符号を変えるノードではギャップ関数の同符号、異符号のペア散乱が混在するため、超伝導転移温度を抑制する効果がある。

以上のように超伝導ギャップ構造が大きく異なることから、BCS 超伝導と非従来型超伝導体においては物性に違いが生じる。図 1.2 でみたように超伝導ギャップ内には電子が存在できないため、超伝導電子を E_F 以上の準位に励起させるためには、エネルギーが必要となるわけだが、図 1.9(c, f) に示すように、*s* 波超伝導においては Fermi 面に一様にギャップが開いているため、電子状態密度が超伝導ギャップ内に存在することがない。一方で、*d* 波超伝導体においては Fermi 面上で超伝導ギャップの符号が反転するノードが存在し、そこでは一度ギャップが閉じているため、その存在を反映して超伝導ギャップ内においても有限の状態密度が残っている。そのため、ノード周りのギャップのない(または非常に小さい)表面では、電子はより簡単に熱的に活性化される。したがって、準粒子励起に依存する物性を測定する場合、その特性は *s* 波超伝導の場合よりも温度とともに緩やかに低下する。たとえば、ロンドンの磁場侵入長測定では、指数関数ではなく線形の温度依存性が観測される。

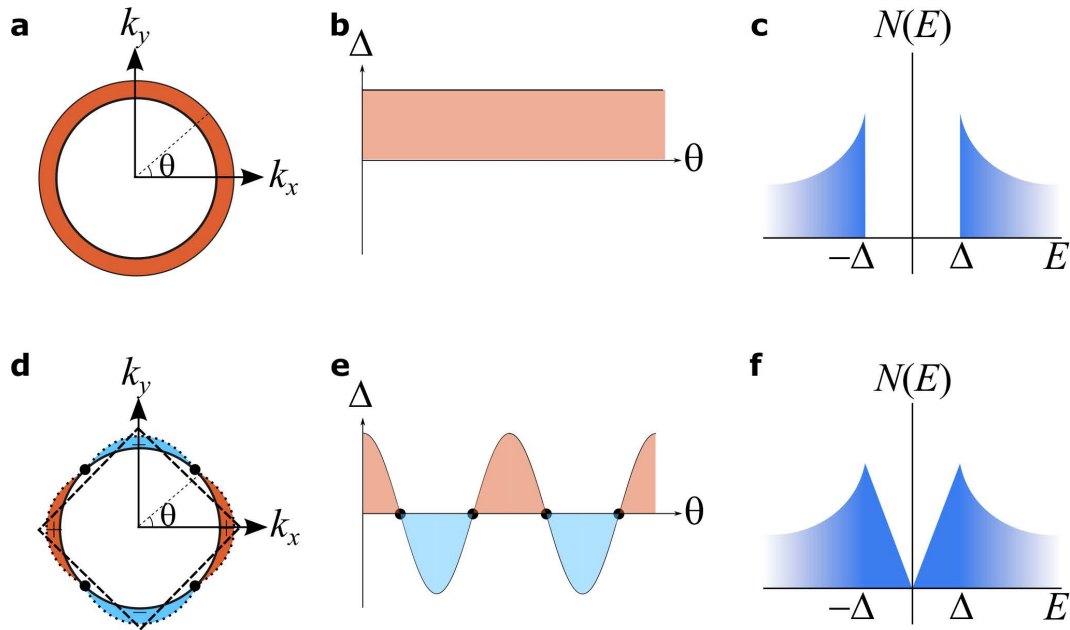


図 1.9: s 波超伝導と d 波超伝導のギャップ構造

(a, d) は BCS 理論で考えられるような等方的に超伝導ギャップ ((a)) と、丸い Fermi 面を持つ 2 次元系に $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ の反強磁性揺らぎが働いた場合に期待される超伝導ギャップ構造 ((d)) の k_z 方向から眺めた様子。(b, e) (a) の超伝導ギャップ ((b)) と (d) の超伝導ギャップ ((e)) の角度 θ 依存性で、(d) の場合ギャップの符号が正 (赤) と負 (青) の領域が出現する。● はギャップがゼロとなるノードの位置を示す。(c, f) はそれぞれの状態密度を表す。(a) の BCS 超伝導体の場合は、状態密度に U 字にギャップが開く ((c))。一方で、(d) の d 波超伝導体の場合、状態密度のギャップは V 字の形をしている ((f))。

1.1.3.2 銅酸化物高温超伝導体のギャップ構造

銅酸化物高温超伝導体は超伝導転移温度が非常に高いため、その発現機構を解明するために超伝導ギャップ構造の研究が盛んになされた。超伝導転移温度が BCS の壁をはるかに上回っているため、BCS 理論で考えられている等方的で角運動量 $l = 0$ の s 波超伝導体ではないと考えられた。初期の実験は s 波のペアリングと一致しているように見えたが、その後の研究でペアリング状態が少なくとも等方的ではないことが示唆された。

異方的なペアリングの実験証拠は、核磁気共鳴測定 [37–44]、角度分解光電子分光法 (ARPES) [45] およびマイクロ波浸透長測定 [46, 47] が挙げられる [48]。これらの研究は超伝導ギャップが異方的であり、少なくとも超伝導ギャップが非常に小さい領域があることはわかるが、超伝導ギャップの符号が変わる d 波対称性 (図 1.15(b)) を有するのか、それとも異方的な s 波 (図 1.15(c)) であるかは決定できない。銅酸化物高温超伝導体のギャップ構造の検証に決定的な証拠をもたらしたのは、超伝導ギャップの位相を直接感知できる Josephson 接合を用いた実験である [49, 50]。

超伝導体は、Cooper 対が同じ基底状態を占有する状態として記述され、電子対の集団が同一の波動関数 (巨視的な波動関数) で記述される現象といった側面がある。この波動関数の量子性が顕在化した現象として、Josephson 効果が挙げられる。1962 年、B. D. Josephson は絶縁障壁で分離された 2 つの近接した超伝導体間の接合部で何が起こるかを考察した。絶縁障壁

が厚い場合、Cooper 対はトンネルできないが、障壁が十分に薄い場合 (約 10 nm)、Cooper 対がトンネルすることが可能となることを明らかにした。R. P. Feynman は、この Josephson 効果を記述する方程式を簡単に導出した。図 1.10 に示すように、絶縁材料の薄膜で接続された 2 つの超伝導体があると考えたとき、それぞれの超伝導体の波動関数を $\psi_1 = \sqrt{n_1}e^{i\theta_1}$ と $\psi_2 = \sqrt{n_2}e^{i\theta_2}$ と定義する。この 2 つの波動関数のダイナミクスを Schrödinger 方程式を用いて計算する。

$$i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} = \mu_1 \psi_1 + K \psi_2 \quad i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t} = \mu_2 \psi_2 + K \psi_1 \quad (1.10)$$

K は、二つの超伝導波動関数のカップリングを表し、 μ_1, μ_2 は最低エネルギー状態を表している。波動関数の表式を代入すると、

$$\hbar \frac{\partial n_1}{\partial t} = -\hbar \frac{\partial n_2}{\partial t} = 2K \sqrt{n_1 n_2} \sin(\theta_2 - \theta_1) \quad -\hbar \frac{\partial}{\partial t}(\theta_2 - \theta_1) = \mu_2 - \mu_1 \quad (1.11)$$

となる。この第一式に着目すると、

$$I = I_0 \sin(\theta_2 - \theta_1) \quad (1.12)$$

ということになり、超伝導波動関数の位相に応じて電流が流れることを意味する。これが、Josephson 接合を用いた研究が超伝導ギャップの位相に敏感であると言われる所以である。さらに、磁場下の Josephson 電流の振る舞いを見ると、Josephson 接合に磁場を印加することで、超伝導波動関数が空間依存性を有するようになり、図 1.10 に示す通り、Josephson 電流の表式の位相差の部分に空間分布が生じる。これは、単スリットに光を入射させ、波の干渉効果によってスクリーンに干渉縞ができることに対応しており、臨界電流の磁場依存性を見てみると光の干渉縞と同じように Fraunhofer パターンが得られる。

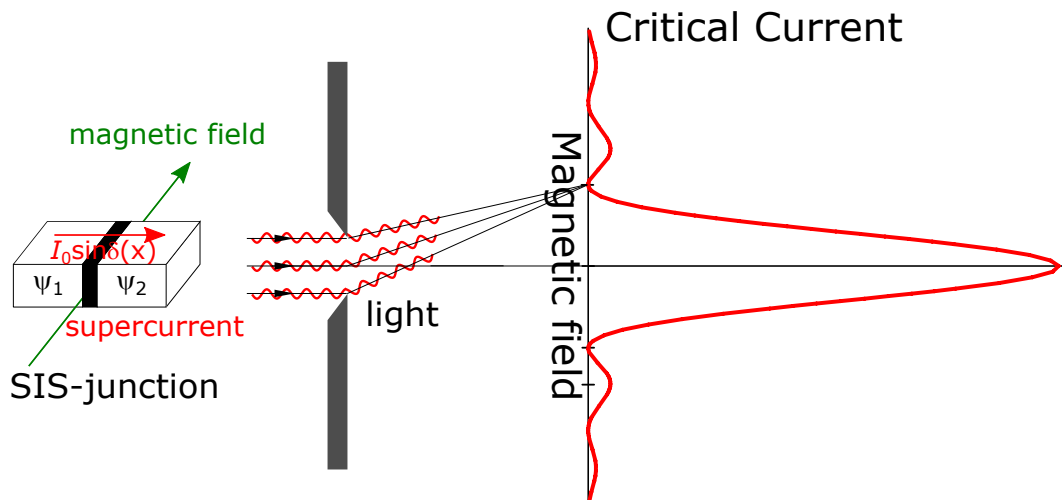


図 1.10: 磁場下における超伝導 - 絶縁体 - 超伝導接合の臨界電流

Josephson 接合では、絶縁障壁を挟んだ 2 つの超伝導波動関数の位相差に対応した電流が流れる。さらに、磁場を印加するとその位相差が空間分布を有するようになるため、単スリットに光を照射したときと同様の状況となり、臨界電流の磁場依存性を見てみると光の干渉縞と同じように Fraunhofer のようなパターンが得られる。

Illinois 大学の D. J. VanHarlingen らは、上記の Josephson 接合の超伝導デバイスを用いた実験を銅酸化物高温超伝導体に適応して研究を行った。図 1.11(b) に示すように、銅酸化物高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶の角に Josephson 接合 (コーナージャンクション) を作製した。ゼロ磁場で測定した際に、コーナージャンクションでは、臨界電流の抑制が観測された。超伝導ギャップの方向は図 1.11(b) に表されるようになっているが、この抑制は、2つの直交辺を通過する電流が互いに相殺していると考えられ、図 1.11(a) に示す端スリットの Fraunhofer パターンに対してスリットの半分を位相が π ずれるようにした状況と同様のパターンが得られる。これは銅酸化物高温超伝導体のギャップ構造の位相がノードを介して π ずれていることを示唆する結果である [51]。

その他にも、dc-SQUID を用いた研究 [52, 53] や IBM Thomas J. Watson Research Center の C. C. Tsuei、J. R. Kirtley らの tricrystal ring における磁束量子の半分の自発磁化 $\Phi_0/2$ の観測など銅酸化物高温超伝導体が d 波超伝導体であることの強力な実験的証拠が報告された [54]。

これらの研究によって、その起源については議論の余地が残るものの銅酸化物高温超伝導体が d 波超伝導体であると考えられるようになった。実際に、正方晶の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ の角度分解光電子分光測定 [55] や $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ の Josephson 干渉の実験 [56] においては、純粋な d 波超伝導体である明確な証拠が得られている。

一方で、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ は直方晶の結晶構造を有しており、空間変調や直方晶歪の影響があると考えられていた。そして、単純な d 波超伝導では説明できない現象が報告された。R. C. Dynes のグループは双晶ドメインの存在に注意を払い、一つの実験境界で分離された双晶ドメインを持つように作製した試料で c 軸方向の Josephson 接合を作製して研究を行った [57, 58]。この Josephson 接合は図 1.11(c) に示すように、結晶の上に絶縁膜と鉛を双晶境界にまたがって積層している。 CuO_2 面の面内方向に磁場をかけて臨界電流の測定を行った。その結果、図 1.11(d) に示す臨界電流の磁場依存性が得られた。磁場が双晶境界に対して平行である場合は、明瞭にゼロ磁場付近においてディップを持った構造が観測された。一方で、磁場が双晶境界に対して垂直に印加された場合においては、そのディップは消失し、臨界電流の最大値も小さくなる結果が得られた。さらに、シングルドメインの $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 試料に対しても同様に c 軸方向の Josephson 接合を作製して、臨界電流の磁場依存性を測定した結果、通常の Fraunhofer パターンが観測された (図 1.11(e))。

d 波超伝導体の c 軸方向の Josephson 接合を作成した場合、正負両方の符号のギャップから Josephson 接合のトンネルに寄与があると考えられるため、正味の電流は打ち消しあってしまう、Josephson 効果は観測されないと考えられる。そのため、一つ目の重要な知見として、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の超伝導ギャップ構造には s 波成分が存在することが明らかになった。さらに、この研究結果から、 s 波成分と d 波成分のどちらが主要成分であるかも決定できる。 s 波成分が支配的である場合、双晶境界は s 成分に影響を与えないため、Josephson 臨界電流は図 1.11(a) のような通常の超伝導体間の接合と同じ磁場依存性を与えると考えられる。この場合、磁場の面内異方性はないと考えられる。一方、 d 波が支配的である場合、 s 成分は双晶境界を横切って符号を変化させるため、 c 軸に沿った Josephson 電流は、双晶境界の両側で反対方向に流れる。図 1.11(b) のように、ゼロ磁場の時に正味の電流はゼロになると考えられる。(実際は、鉛が双晶境界の正確に中心にないため完全にキャンセルはせず、正味の電流

が減少する。) 一方で磁場が双晶境界に平行である場合、磁束が2つのドメイン間の位相差を相殺することで、電流が同じ方向に流れると考えられる。したがって、最大電流は $B = 0$ ではなく、半整数の磁束量子に対応する場の値で発生する。以上の結果から、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の超伝導波動関数には s 波成分があり、 s 波成分は双晶境界で符号が変化することが確認された。

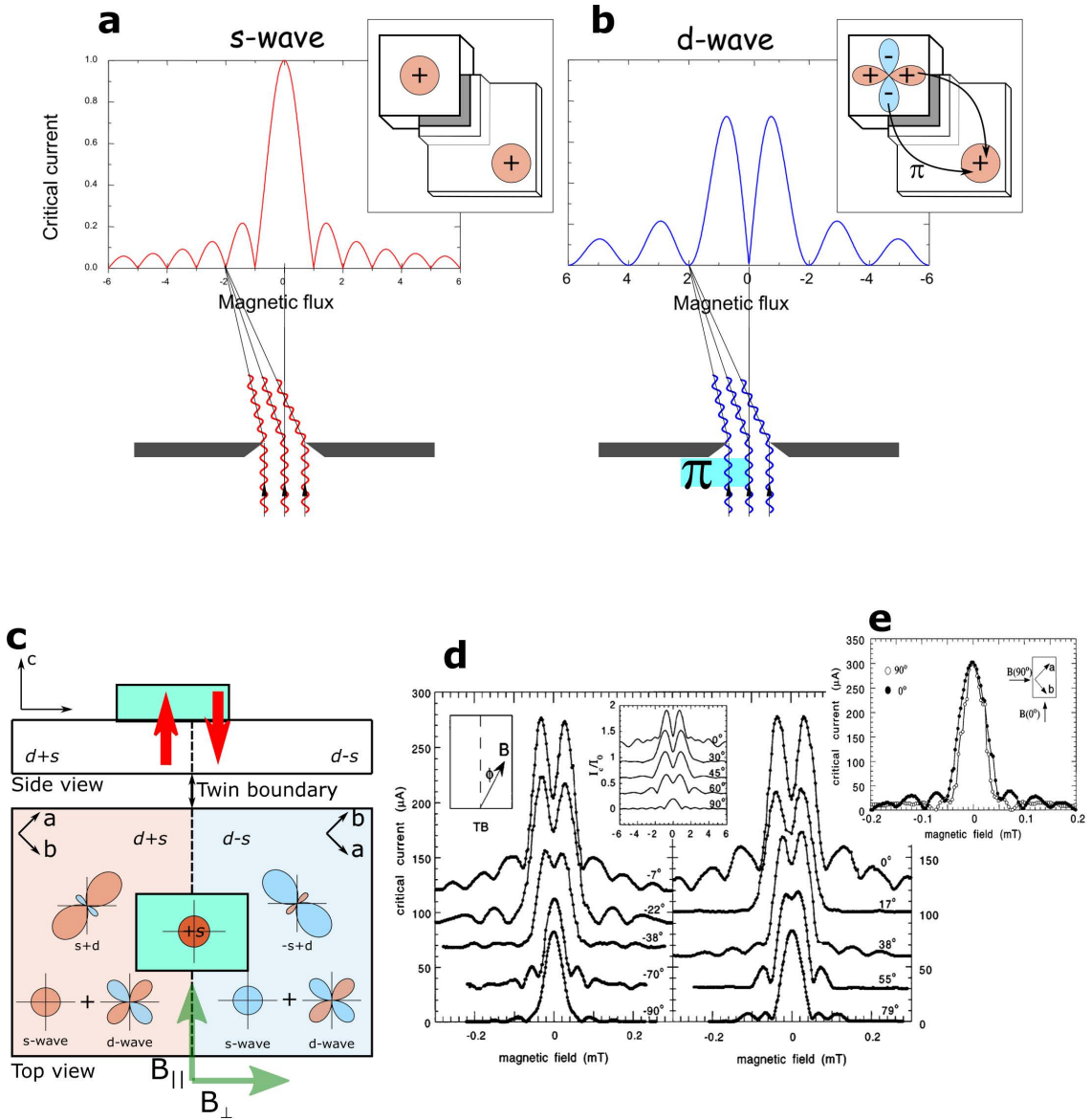


図 1.11: 銅酸化物高温超伝導体の超伝導 - 絶縁体 - 超伝導接合を用いた研究

(a, b) コーナージャンクションの印加磁場の関数による Josephson 接合を横切る臨界電流の変調。挿入図は、 s 波超伝導体同士で構成されたコーナージャンクション (a) と d 波超伝導体と s 波超伝導体のコーナージャンクション (b)。(a) の普通の単スリットで見られる Fraunhofer パターンと異なり、(b) は光の経路に位相を π 変えることに対応しておりゼロ磁場でディップを持つ。(c) 一つの双晶境界を有する $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の c 軸に沿った鉛 (水色) との接合。(d)(c) の接合におけるトンネルスペクトルの磁場方向に対する依存性。磁場が双晶境界に平行な時ディップが観測されている [57, 58]。 (e) シングルドメインの $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の c 軸に沿った鉛 (水色) との接合におけるトンネルスペクトルの磁場の方向依存性 [57, 58]。

これまで見てきたのは超伝導 – 絶縁体 – 超伝導の接合における研究であったが、超伝導 – 絶縁体 – 通常金属の接合でのトンネル分光法においても秩序変数の振幅だけでなく、位相にも依存する現象が観測できることが明らかとなった。それがゼロバイアスコンダクタンスピークである。図 1.12(a, b) に示すように、通常のトンネル分光は、バルクの超伝導体の準粒子の状態密度を測定することに用いられる。しかし、図 1.12(c) に示すように d 波超伝導体のように Fermi 面上でギャップの符号が変化すると、準粒子の感じるペアポテンシャルが運動方向に依存するため、接合を作製する方位に依存してゼロバイアスコンダクタンスピークが生じることがわかる。

L. H. Greene のグループはトンネル分光の物理的な意味への理解を深める実験的研究を行っていた。磁場下において図 1.12(d) のようにこのゼロバイアスコンダクタンスピークが分裂する現象を観測し、これは、渦糸状態になったときに量子渦周りに生じる超伝導電流の運動量を準粒子が獲得することによる Doppler シフトが原因であると理論的な研究と比較することによって明らかにした。さらに、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ではこのゼロバイアスコンダクタンスピークの分裂がゼロ磁場においても観測されることが明らかとなった。(図 1.12(e)) これは超伝導転移温度と比較して非常に低温 (7 K) で観測されたが、時間反転対称性を破る外場である磁場を印加せずに生じるため、双晶境界近傍の超伝導状態が自発的に時間反転対称性を破っているという提案がなされた [59–61]。

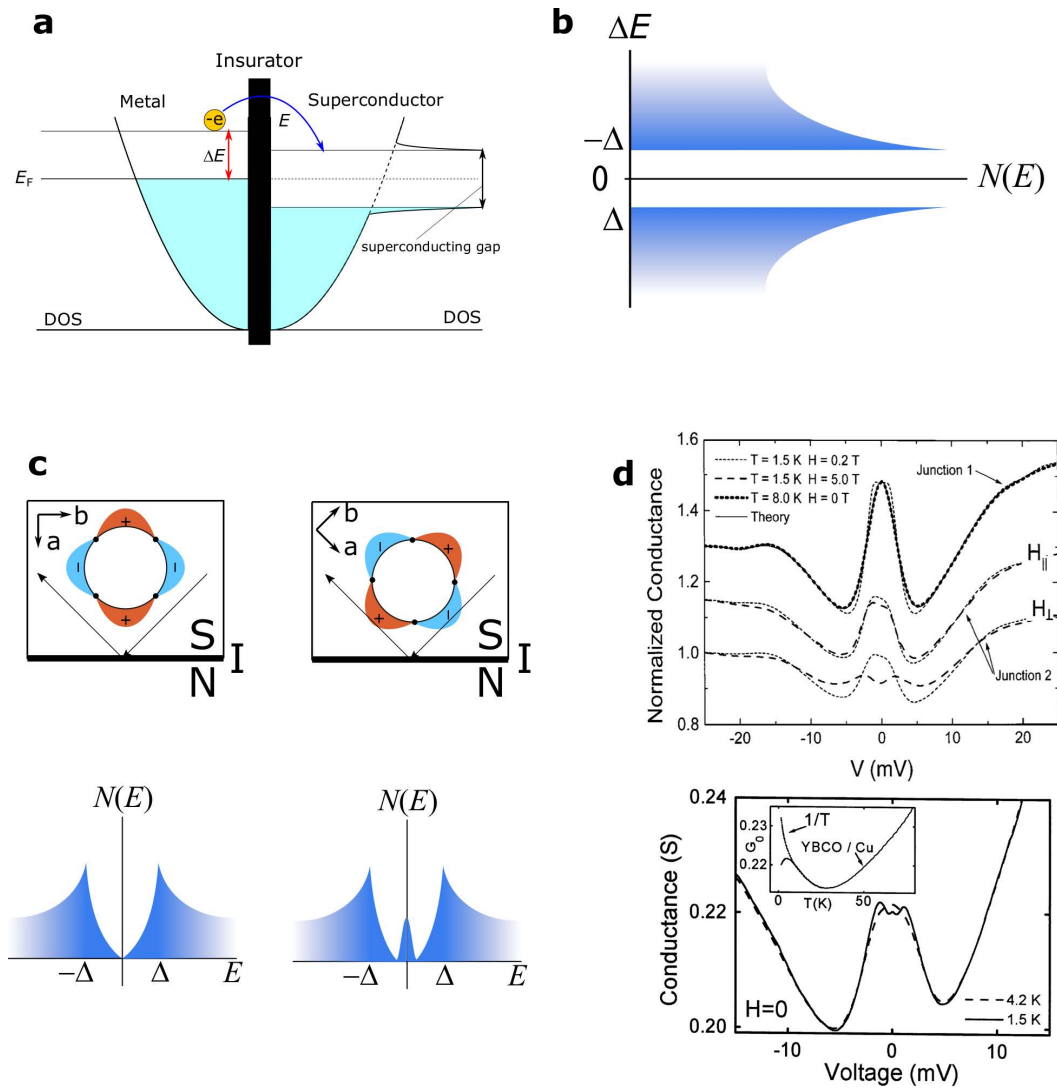


図 1.12: 銅酸化物高温超伝導体の超伝導 – 絶縁体 – 金属接合を用いた研究

(a) 通常のトンネル分光の概念図。位相を考慮せずにギャップの大きさのエネルギーを加えることで超伝導状態密度が存在するところに金属電子がトンネルする。(b)(a) の状況で得られるスペクトル。(c) d 波超伝導体のトンネル分光の概念図。 d 波超伝導体の場合ノードの方向によっては Andreev 反射した準粒子の感じるポテンシャルが変化する。ノード方向に絶縁障壁がなければ状態密度を反映したスペクトルが得られる (c 左)。ノード方向に絶縁障壁があると、ポテンシャルが変化のためゼロエネルギーに状態密度が生じる (c 右)。これがゼロバイアスコンダクタンスピークである。(d) さらにゼロバイアスコンダクタンスピークがある状況で磁場を印加するとそのピークが分裂する。(e) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の場合、ピークの分裂がゼロ磁場下で生じていることが観測された [62, 63]。

この超伝導の自発的な時間反転対称性の破れという現象に対して物理的な描像を与えるために精力的な理論研究がなされた [61, 64–66]。まず初めに超伝導状態が時間反転対称性を破るとはどういった状態であるかを説明すると、超伝導は巨視的な波動関数で記述できる状態であり、この波動関数について考察を行うことで、時間反転対称性が破れた超伝導状態の様子がわかる。波動関数は Schrödinger 方程式に従うため、超伝導波動関数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ のダイナミクスは

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = H\psi(\mathbf{r}, t)$$

であるが、時間反転操作とは $t \rightarrow -t$ とすることであり、時間反転操作をした波動関数は、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial(-t)} \psi(\mathbf{r}, -t) = H\psi(\mathbf{r}, -t)$$

に従う。ここで、もともとの波動関数の Schrödinger 方程式の複素共役をとると、Hamiltonian のエルミート性を考慮した結果、

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(\mathbf{r}, t) = H\psi^*(\mathbf{r}, t)$$

となるため、式の上では $\psi(\mathbf{r}, -t) = \psi^*(\mathbf{r}, t)$ ということができ、時間反転操作するというのは、複素共役の波動関数のダイナミクスを考える、すなわち $i \rightarrow -i$ とした方程式を考えることに相当することがわかる。ここで、超伝導波動関数にこの考えを適用すると、超伝導波動関数が複素数成分を持つ場合、すなわち $\Psi = \Psi_1 + i\Psi_2$ と記述できる場合、複素共役の波動関数は $\Psi^* = \Psi_1 - i\Psi_2$ となり、 $\Psi(\mathbf{r}, t) \neq \Psi^*(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}, -t)$ となるため、時間反転対称性が破れた状態であることになる。

銅酸化物高温超伝導体の実験結果をうけて、正方晶の物質における超伝導ギャップ構造について考察した理論的な研究がある。この研究では正方晶は 4 回回転対称性を有しているため、 s 波や $d_{x^2-y^2}$ 波のギャップ構造の超伝導が実現する可能性があると考えられている。そのもとで、仮に正方晶状態において、 s 波成分と $d_{x^2-y^2}$ 波成分を有するギャップ構造が存在する状況を考えたとき、最安定状態がどのような状態であるかを考察している。二つの成分の足し合わせとして、図 1.13(a, b) が考えられる。(a) は、単純な実数成分の足し合わせで考えられる $s + d$ 波であり、(b) は成分間に位相差があり、便宜上 s 波成分を複素数成分として is 成分と考えたときの $d + is$ 波のギャップ構造である。この二つのギャップ構造の大きな違いは、超伝導ギャップがノードを有するかどうかである。(a) の場合、単純な足し合わせであるため、ノードが存在することになるが、(b) の場合ノードが消失し、フルギャップの超伝導が実現することとなる。これは簡単に数式で示すことができ、

$$(a) |\Delta|_{\mathbf{k}} \propto |\psi_d \pm \psi_s|^2 \quad (b) |\Delta|_{\mathbf{k}} \propto |\psi_d \pm i\psi_s|^2 = |\psi_d|^2 + |\psi_s|^2$$

となる。この場合、ノードが存在しないほうが凝縮エネルギーとして大きくなるため、(b) の時間反転対称性が破れた状態のほうが安定であると期待できる [61, 64]。

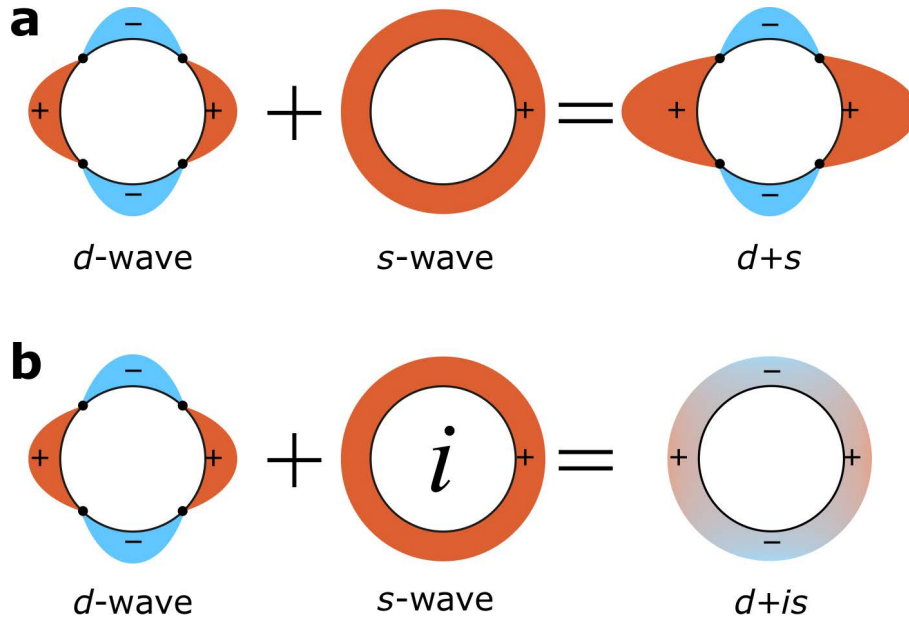


図 1.13: 複数のギャップ成分がある場合の超伝導ギャップ ([64] を改変)

正方晶状態を仮定して s 波と d 波の成分を持った超伝導ギャップを仮定したとき、(a) 成分間に位相差がなく、単純な実数成分の足し合わせで考えられる $s+d$ 波。(b) 成分間に位相差があり、便宜上 s 波成分を複素数成分として is 成分と考えたときの $d+is$ の時間反転対称性を破ったギャップ構造。

この考察のもと、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の状況を考えると図 1.14(a) に示すように直方晶相で超伝導が実現しているため、ギャップ構造は 4 回回転対称性でなく 2 回回転対称性を有すると考えられ、図 1.14(b) に示すように青の領域は超伝導ギャップ構造は $d+s$ の対称性を有していると考えられ、赤の領域では $d-s$ 、あるいは $-d+s$ の状態を有すると考えられる。このドメイン間における超伝導ギャップの変化を考えた際に、上の考察から直方晶歪が小さくなっている双晶境界では時間反転対称性の破れたフルギャップ超伝導が実現していると考えられる。そのため、図 1.14(d) に示すように、実数成分のみを考慮に入れて超伝導ギャップの振幅を小さくするパターンではなく、(e) のように複素成分が生じることを考慮するパターンが生じていると期待される。

さらに、この双晶境界における時間反転対称性の破れがどのような現象を引き起こすか考察されており [61, 64-66]、上述のトンネル分光におけるゼロバイアスコンダクタンスピークの分裂はフルギャップの複素成分が含まれるために生じたと考えられ (図 1.14(f))、複素成分の存在はギャップ成分の位相差を意味するため、自発的に双晶境界には Josephson 電流が流れ、その周りには磁場が誘起されると考察されている (図 1.14(g)) [65]。

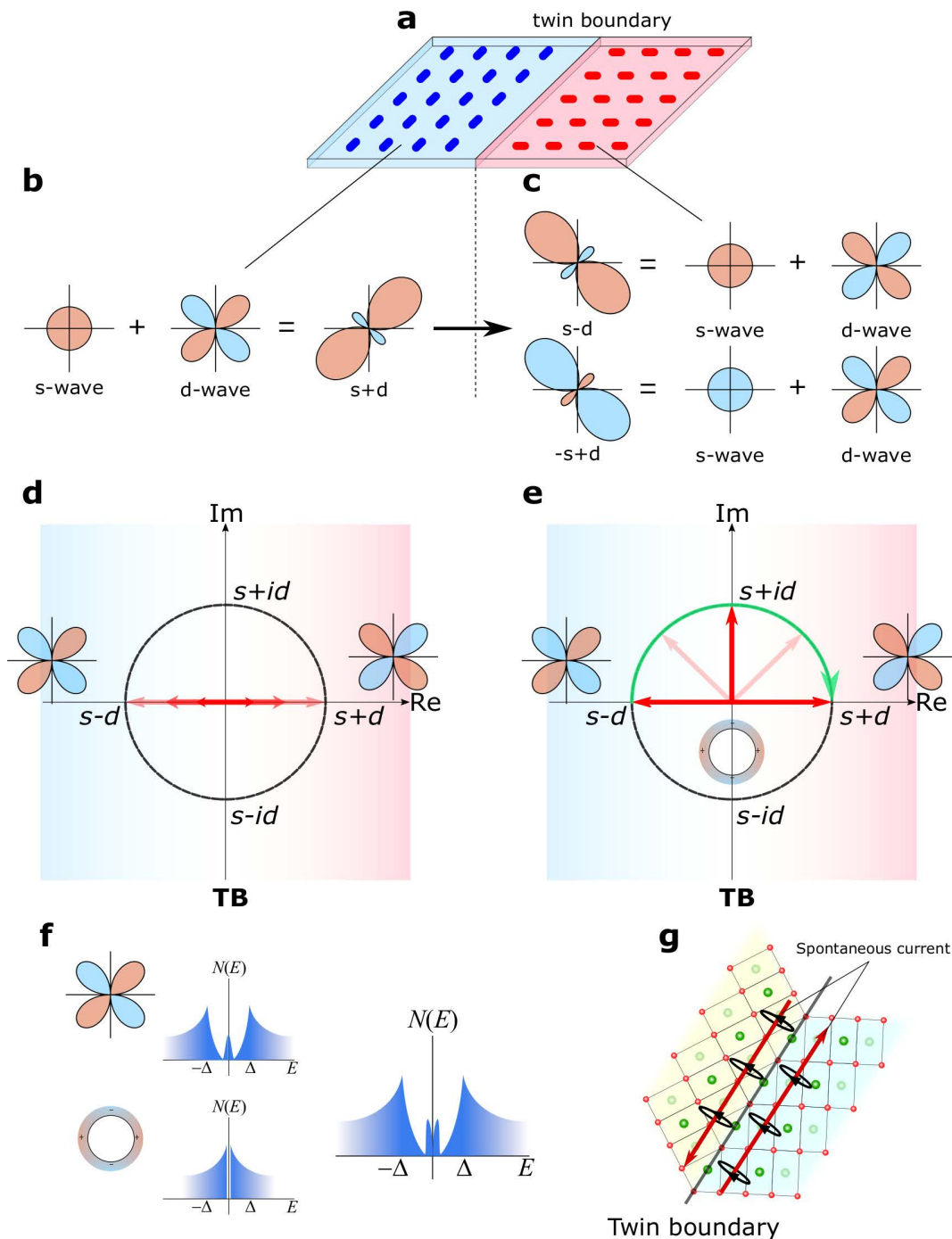


図 1.14: 直方晶の双晶境界における超伝導ギャップ構造の変化
 (a) 青い楕円と赤い楕円は直方晶ドメインの主軸を指す。青のドメインのギャップ構造を (b) と考えると赤のドメインのギャップ構造は (c) の2パターンとなる。(d, e) 青のドメインから赤のドメインへの変化として超伝導ギャップを一度閉じて方向を変えるパターン (d) と、複素成分を考慮してギャップを閉じずに回転させて方向を変えるパターン (e) の二つが考えられる。(f) 双晶境界では複素成分のフルギャップの寄与により、ゼロバイアスコンダクタンスピークが分裂する。(g) 超伝導ギャップが複素数成分を持つ場合に予測される双晶境界に沿って流れる自発電流。

しかし、この自発電流周りの磁場の検出は非常に難しく、上述の双晶境界における時間反転対称性の破れた超伝導は現在も理論的研究がなされているが [67]、この自発電流に伴う内部磁場はコヒーレンス長程度の長さを振動し、磁場の大きさとしても 1 G 程度であると見積もられており、非常に高い空間分解能と磁気分解能を有する測定をしなければならないことが述べられている。そのため、5.2 に述べる μ SR 測定など非常に限られたプローブでなければ、検出することが困難であり、時間反転対称性の破れた超伝導体の研究はそれほど大きな進展を見せていない。

以上の研究をまとめると、銅酸化物高温超伝導体のギャップ構造は、直方晶歪のない銅酸化物高温超伝導体においては、図 1.15(b) に示すような完全な d 波超伝導体であることが実験的に検証されているが、直方晶歪を有する YBCO においては、完全な d 波ではなく、図 1.15(d) に示すような $s + d$ の二成分を有する超伝導、さらには (e) に示すような $d + is$ といった超伝導ギャップに複素数成分が存在し、時間反転対称性を破った特異な超伝導が実現している可能性も提案されている。

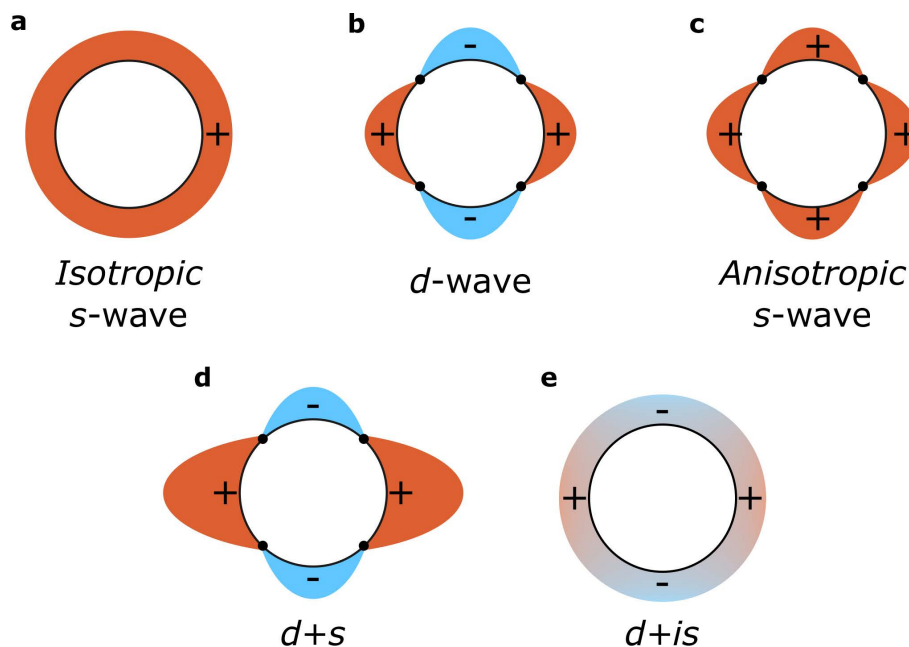


図 1.15: 銅酸化物高温超伝導体における超伝導ギャップ対称性
 (a)BCS 超伝導体で議論されている等方的な s 波。(b) スピン揺らぎの理論などから考えられた d 波。
 (c) d 波と並んで議論された異方的 s 波。(d) s 波と d 波の和で表される $s + d$ 波。(e) 複素数成分 is 成分を持つ $d + is$ の時間反転対称性を破ったギャップ構造

1.2 鉄系超伝導体

1.2.1 新たな高温超伝導体

1.2.1.1 多彩な物質群の発見

銅酸化物高温超伝導体の発見から 22 年間、銅酸化物超伝導体が唯一、高温超伝導を実現する物質群であると考えられてきた [68]。しかし、2008 年、鉄で構成された半金属化合物の

物質群での高温超伝導、すなわち鉄系高温超伝導が発見された。この発見は、高温超伝導が発現する物質群が銅酸化物高温超伝導体だけではないことを明らかにしたと同時に、鉄という一見、磁性と結びつきが強く超伝導とは相いれないと思われる元素で構成された物質において発見されたという点で過去 20 年間の凝縮系物理学の研究における最も重要なブレイクスルーの 1 つだといえる。

鉄は典型的な強磁性を示す元素であり、直感的には鉄原子の局所分極スピンはすべて同じ方向を向き、それによって生じる磁場は超伝導の Cooper 対を引き離す役割を持つと考えられ、超伝導と親和性があるとは考えられていなかった。実際、鉄系超伝導体の発見に至る研究も当初は、違う動機から始められたものだった。1990 年代、東京工業大学の H. Hosono のグループは、コンピューター画面やその他のディスプレイデバイスで使用する透明な半導体を発見することを目的として研究を行っていた。この探索を進める中で、 LaOCuCh (Ch はカルコゲン (硫黄、セレン、またはテルル) を示す。) をベースにした有望な物質群が発見された。Hosono グループは磁気特性を有する透明な半導体を発見することを次の目的として、Cu を磁性を有する Fe に置換することを考えた。置換をすることで磁性が得られるが、格子の正味の原子価が低下して、その構造が不安定になる。原子価を回復するために、二価のカルコゲンを三価のニクトゲン (リン、ヒ素、またはアンチモン) に置換することを考えた。その結果、2007 年東工大のグループは LaOFeP を合成し、その電気的特性を測定し 4 K で半金属超伝導体が発見した [69]。さらに、続いて $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ が 26 K で超伝導転移を示すことを発見した [70]。この発見に端を発して、鉄系超伝導体における高温超伝導の探索が始まった。

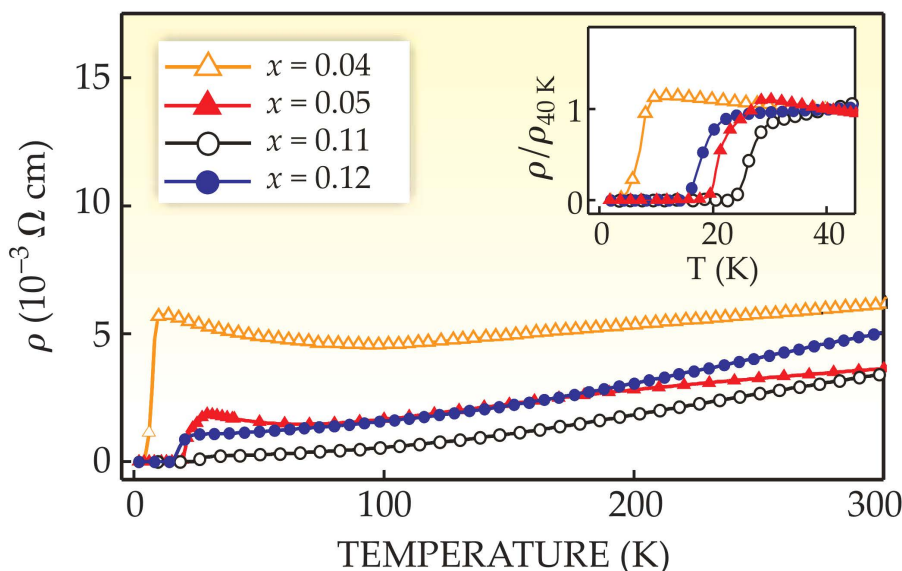


図 1.16: $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ の超伝導転移の発見 [70, 71]

H. Hosono グループの報告 [70] を知った G. F. Chen と N. L. Wang はドーピング量を増加させることで、超伝導転移温度を 41 K に上昇させた。中国科学技術大学の X. H. Chen は、H. Hosono グループの報告を受けてランタンをサマリウムに置き換え、超伝導転移温度を 43 K に上昇させ [72]、さらに中国科学院の Z. X. Zhao グループはネオジウムおよびプラセオジウムの置換にも成功し、超伝導転移温度を 52 K まで引き上げた [73]。

他の鉄系化合物の物質群においても探索が行われた。ドイツの Ludwig-Maximilians 大学の D. Johrendt は 1990 年代半ばに電子不安定性に近いことから、 SrRh_2P_2 と SrCo_2P_2 が超伝導体であると考えたが、一般に超伝導と親和性のない強磁性を有しているため、これらおよび他の 122 の化合物を探求することを見送っていた。しかし、細野グループの報告と BaFe_2As_2 および 1980 年の三元ヒ素化合物の構造と基本特性の報告、 BaFe_2As_2 の LaFeAsO との類似性から、この物質群における超伝導の探索を始めた。その結果、40 % カリウムのドーピングによって 38 K の超伝導体を得られた [74]。

続く物質群は 3 つのグループが同時に発見したが、その探索の戦略は異なっていた。Houston 大学の P. C. W. Chu らは、アルカリドーパ 122 系化合物の研究を行っていた。122 系の鉄系超伝導体は高濃度のドーピングが可能だが、超伝導転移温度は 3.5 K まで急激に低下する。鉄面へのキャリアドーパと安定な結晶構造という観点から 111 系の LiFeAs と NaFeAs が超伝導体であることを発見した [75]。イギリスの Oxford 大学の S. J. Clarke は、無機ヒ素層を含む化合物の無機結晶構造データベースを調査して、新規鉄系超伝導体を探し、 LiFeAs を発見した [76]。この化合物は 40 年前に合成自体はなされていたが、超伝導が見落とされていた。一方、中国科学院では、C. Jin は銅酸化物高温超伝導体のように、Fe-As 面の原子価をバランスさせる最も簡単な方法として、それらの間に Li または Na を導入することであると推論した [77]。

本研究の主題である最も単純な結晶構造の物質群 FeSe 系超伝導体の発見には安全規制が関わっていた。Academia Sinica の物理学研究所では毒性を有するヒ素を用いた研究は禁止されていた。M. K. Wu らは、Jin グループのとったアプローチをさらに一歩進めた。1 価の Li を除去し、3 価のヒ素を 2 価の毒性の少ないセレンに置換することで、Fe-Se 面の原子価をバランスさせることを考えた [78]。

1.2.1.2 結晶構造及び電子構造

1.2.1.1 で概観したように鉄系超伝導体は発見されてから、非常に精力的に物質群の開拓がなされており、鉄系超伝導体には様々な鉄ニクタイトおよび鉄カルコゲナイドが含まれ、バリエーションに富んでいる。ニクトゲンはヒ素のような周期表の 15 族の元素であり、カルコゲンはセレンのような 16 族の元素である。それぞれの物質群は母物質の元素組成の構成に基づいて呼ばれている。鉄ニクタイトの例は、 RFeAsO (R は希土類元素を表す) で示される 1111 系、 XFe_2As_2 (X はアルカリ土類金属を表す) で示される 122 系、 LiFeAs などの 111 系である。鉄カルコゲナイドの例としては、11 系の FeSe と FeTe 、および 122 系の $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ (A はアルカリ原子を表す) である。

鉄系超伝導体のそれぞれの物質群の結晶構造を図 1.17 に示す。結晶構造に多様性があるにも関わらず、すべての構造は層状の鉄原子で構成された面を有することが共通しており、面の上下にニクトゲンまたはカルコゲンがある。これまでの研究から、鉄系超伝導体の超伝導は鉄を含む平面が舞台であると考えられる。原子の配列についてみると、ニクトゲンとカルコゲンは Fe 原子よりもはるかに大きいためエッジ共有の四面体に詰め込まれる。銅酸化物超伝導体の場合は銅原子と酸素原子のサイズの差が小さいため、角共有八面体に詰め込まれる。この構造的な違いは電子構造にも大きな影響を与えるため重要なものである。

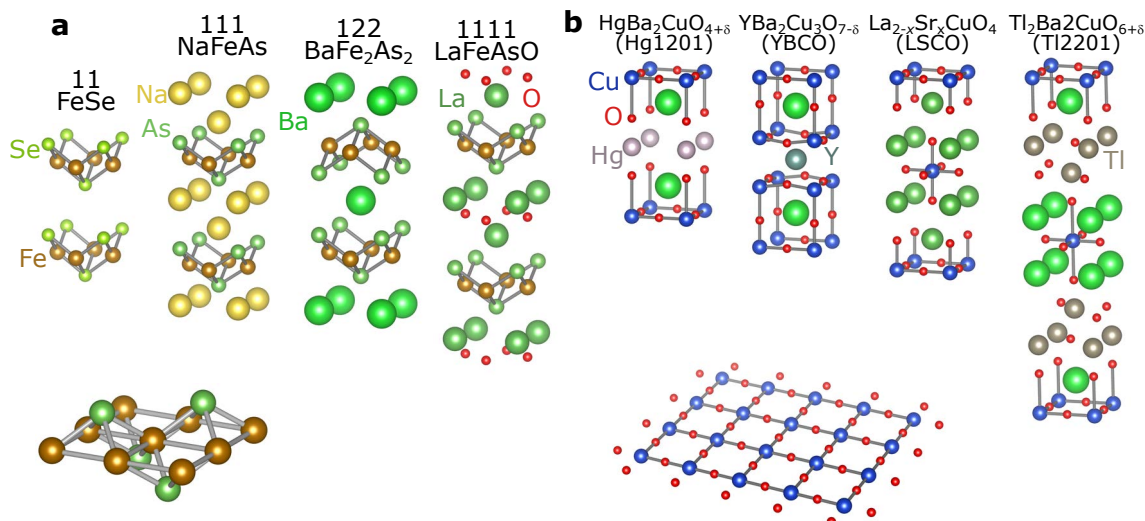


図 1.17: 鉄系超伝導体と銅酸化物高温超伝導体の結晶構造 (VESTA [79] を利用)

(a) 鉄系超伝導体の結晶構造。FeSe に代表される 111 系、NaFeAs などの 111 系、BaFe₂As₂ などの 122 系、LaO_{1-x}F_xFeAs は 1111 系に属する。茶色丸は Fe を示しており、緑色の丸で示したのが As 等のニクトゲン、Se 等のカルコゲンを示す。すべての系において下段に示すような Fe、As 及び Fe、Se の四面体で構成された二次元面が超伝導を担っている。(b) 銅酸化物高温超伝導体の結晶構造。鉄系超伝導体とは異なり、銅原子 (青) が酸素 (赤) に囲まれた八面体を有するため下段の二次元平面上には銅と酸素が存在している。

それらの四面体配置によって、鉄系超伝導体の鉄原子同士は、銅酸化物超伝導体の銅原子同士よりも互いに近くに位置している。鉄と銅は周期表の同じ行に存在し、価電子は 3d 軌道を占有するが、銅酸化物超伝導体では、1 つ 3d 軌道のみが寄与する一方で、鉄系超伝導体では Fe 原子がより密に詰まっているため、5 つの鉄の 3d 軌道すべてが電荷キャリアに寄与している。

ニクトゲンおよびカルコゲンの 4p 軌道は 5 つの鉄の 3d 軌道と混成するため、鉄系超伝導体のバンド構造は複雑で多成分 Fermi 面を有する。結晶単位格子には実際は上下のニクトゲン、カルコゲンの存在を反映し、2 つの非等価な鉄位置が含まれるため、Brillouin Zone は鉄原子 2 つが存在する領域を単位格子として考えるべきである。しかしながら、基本的な物理を犠牲にすることなく、より簡単な議論が可能となることから、一般的に 1 つの鉄原子が存在する領域を単位格子として考えた Brillouin Zone で物理が議論されている (図 1.18(a))。図 1.18(c) に示すのは、このようにして得られた一般的な鉄系超伝導の電子構造を簡略化したものであるが、グラファイト、窒化ホウ素などの半金属と同様に、鉄系超伝導体には電子とホールバンドがある。Brillouin Zone の中心 (Γ 点) 付近にホールのエネルギーバンドがあり、ゾーン境界付近 (M 点) に電子のエネルギーバンドがある。両者の Fermi 面は小さく、運動量空間で十分に離れているため、しばしばホールポケットと電子ポケットと呼ばれる。鉄系超伝導体バンド構造は、銅酸化物と比較するとわずかに三次元 [80] 的があるが、おおよそ二次元的である。

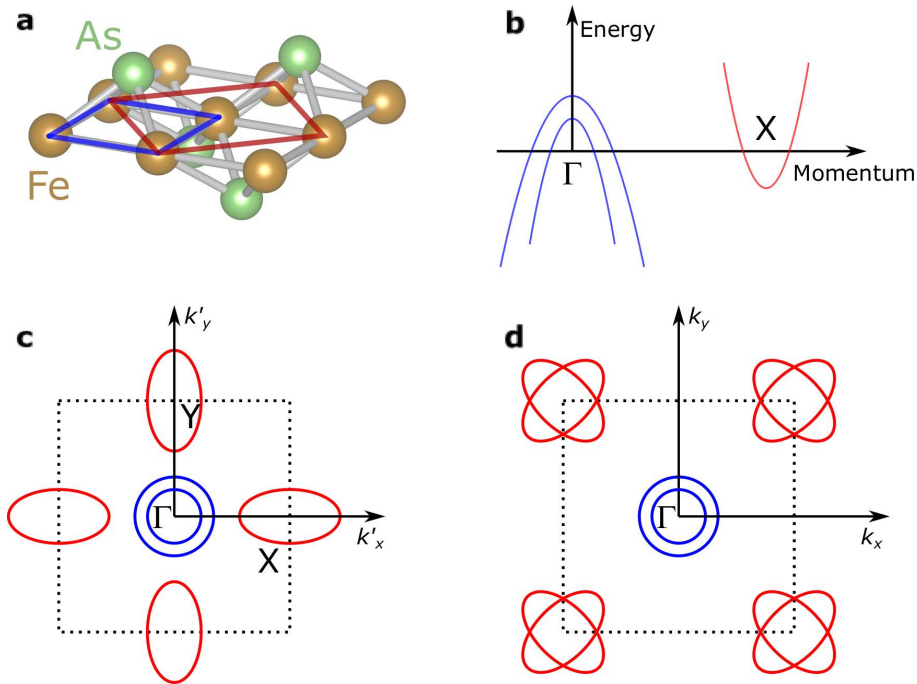


図 1.18: 一般的な鉄系超伝導体の電子構造 ([81] を改変)

(a) Brillouin Zone を決定する格子の取り方。ニクトゲン (カルコゲン) が鉄面の上下に位置するため、単位格子は赤枠の部分であり、1つの単位格子に Fe 原子を2つ含む。青枠は理論計算で便宜的に用いられる1つの単位格子で Fe 原子を1つ含む基本格子である。(b)(a) 青枠格子の拡張 Brillouin Zone 表示の Fermi 面で考えたときの Fe の価電子帯を単純化した図。エネルギー軸は Fermi エネルギーを基準にしており、運動量軸の下側は電子占有状態で上側は空の状態である。2つのホールバンドと1つの電子バンドが存在する。(c) 青枠の格子の拡張 Brillouin Zone 表示の Fermi 面。(d) 赤枠の格子の折りたたまれた Brillouin Zone 表示の Fermi 面。

1.2.1.3 一般的な電子相図

非従来型超伝導体の研究においては、1.1.2.2 で触れたように、しばしば化学置換や圧力といったコントロールパラメーターを用いることによって超伝導が発現する条件の近傍の電子状態を明らかにし、超伝導の発現機構への理解を深めるというアプローチが用いられる。先行研究から、これまでに確立された典型的な鉄系超伝導体の相図を図 1.19 に示す。母物質は一般的に低温において正方晶から直方晶への構造相転移を示し、さらに低温である種の反強磁性を示すことが多い。超伝導は、キャリアドープや等価元素置換といった化学置換、あるいは加圧によってその反強磁性相を抑制した先でしばしば発現する。

鉄系超伝導体の電子相図においては、構造相転移温度と反強磁性転移温度の大きな乖離があり、これも容易に説明できるものではなかったが、測定技術の向上に伴って多角的な物性測定が展開されることで、反強磁性秩序が発現する前にしばしば電子状態の回転対称性を破れた状態が発現していることが明らかになった。この新たな状態は時間反転および並進対称性を保持することを強調するために液晶との類推から、電子液晶状態 (電子ネマティック状態) と呼ばれている。この電子相の超伝導との関係についてはもちろん、この電子相の起源についても議論が活発になされている。このように多様な電子状態を示すため、鉄系超伝導体の超伝導ギャップ構造は非常に多様性に富んでいると考えられた。

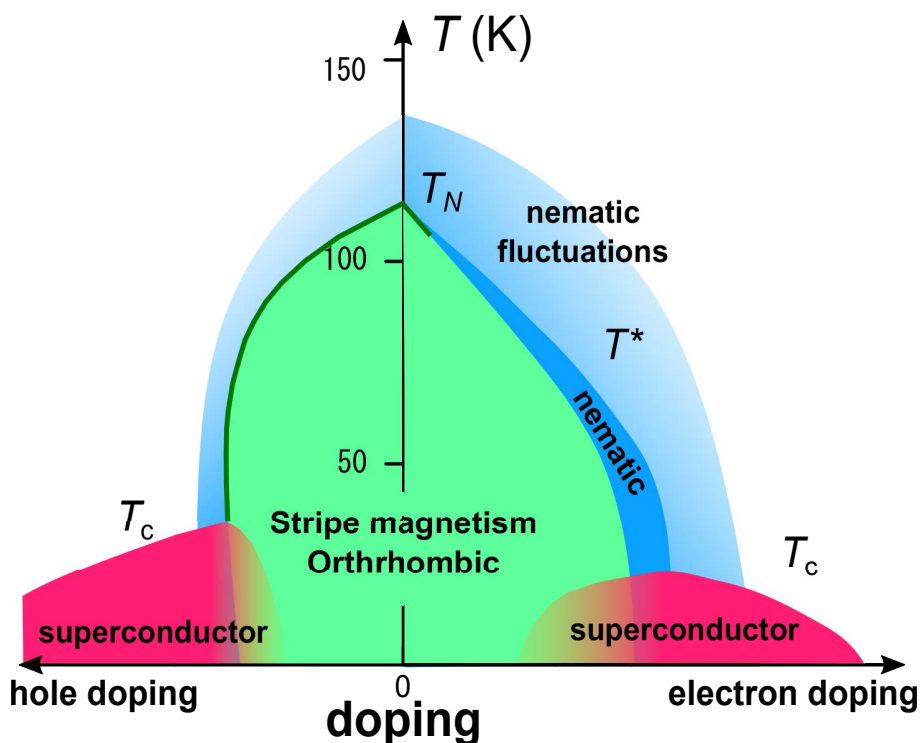


図 1.19: 鉄系超伝導体の一般的な電子相図 ([82] を改変)

鉄系超伝導体の電子相図の概略を示す。多くの鉄系超伝導体において、母物質では低温で正方晶から直方晶への構造相転移を示し、それに伴ってストライプ型反強磁性を発現する。この磁性はしばしば、遍歴電子が磁性を担っていることを強調するために、スピン密度波状態とも呼ばれている。構造相転移温度と磁気転移温度に乖離があり、その領域では電子状態が自発的に回転対称性を破った状態、電子液晶状態を示す。そして、これらの電子状態の近傍にドーム型の超伝導相が存在する。

1.2.2 磁性と磁気量子臨界点

1.2.2.1 磁気秩序相

LaFeAsO の電気抵抗率の温度依存性 $\rho(T)$ を見ると、低温に向かって 150 K まで、室温での値と同程度である $8 \mu\Omega\text{cm}$ で一定で温度変化を示さない。それより低温で $\rho(T)$ が急激小さくなる。BaFe₂As₂ などでも同様の異常が報告されている。この振る舞いが相転移現象と関わっていると考えられ、中性子散乱実験によって転移に伴う構造的および磁気的変化が調査された。その結果、155 K より低温において、LaFeAsO は 4 回回転対称性を有する正方晶から 2 回回転対称性の直方晶へと構造相転移することが明らかとなった。さらに、137 K で、磁気秩序状態になることが明らかとなった [83]。この磁気秩序相は他の鉄系超伝導体の母物質でも現れ、理論的にも予測された。一部のドーパされたシステムでは、正方格子の対称性を保持する磁気秩序の小さな領域も最近発見されている。

この鉄系超伝導体の母物質における直方晶相内の磁気秩序相は Fe-As 平面に平行にスピンの一方方向に強磁性整列し、他方向に反強磁性整列している状態 (図 1.20(a)) でストライプ型の反強磁性秩序と呼ばれる。

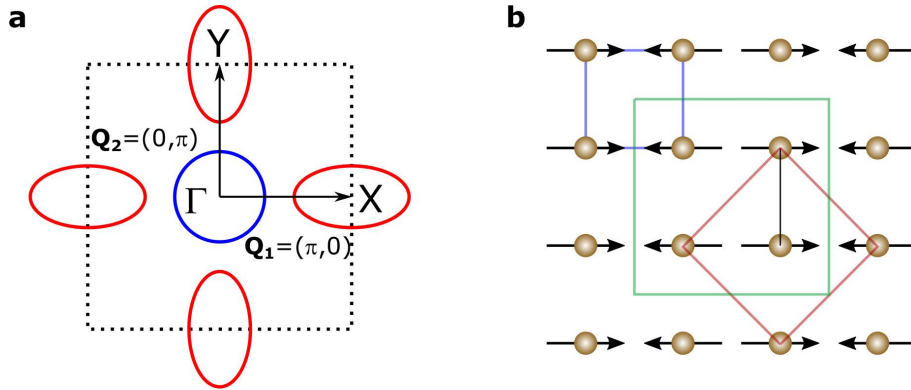


図 1.20: 鉄系超伝導体の磁性

(a) 遍歴磁性理論で考えた時の波数ベクトル $\mathbf{Q} = (\pi, 0), (0, \pi)$ のストライプ型の磁気揺らぎ。(b) シングルストライプのスピンドensity波状態の様子。青枠は鉄一個を考慮したユニットセル。赤枠は正方晶状態のユニットセル。緑枠は直方晶状態のユニットセルである。

超伝導相がこの磁気秩序相近傍に位置するため、磁性が超伝導と関係していると考えられた。磁性の起源として、遍歴磁性体のように Fermi 面近傍の電子正孔散乱に焦点をあてて理解する考え方がある [84, 85]。実際、鉄系超伝導体では、 Γ 点 $(0, 0)$ 近傍にホールポケットが $(\pi, 0), (0, \pi)$ まわりに電子ポケットが存在するので、ポケット間のネスティングを通して波数ベクトル $\mathbf{Q} = (\pi, 0), (0, \pi)$ のストライプ型の磁気揺らぎを生じると考えられる。これは実空間ではストライプ型のスピン配列に対応する。この遍歴磁性の考え方においては磁性を担っているのが局在電子のスピンではなく遍歴電子のものであると考えられているために、しばしば磁気秩序の呼称としてスピンドensity波状態 (Spin Density Wave: SDW) が用いられる。

この考え方によって、鉄系超伝導体の磁性をよく記述できている一方、スピンの自由度を考慮にいれた第一原理計算において、ストライプ型の反強磁性秩序が基底状態となるが、その磁気モーメントの大きさは系によらず $2 \mu_B$ 程度で、実験で観測される磁気モーメントの大きさ (LaFeAsO $\simeq 0.3 \mu_B$, 122 系 $\simeq 0.9 \mu_B$, 11 系 $\simeq 2.2 \mu_B$) と比較して大きくなる傾向がある [86–88]。この場合、その磁気秩序は局在モーメント間の相互作用に由来する局在磁性と考えたほうが理解しやすい。そのスタート地点として、図 1.21(c) に示した各軌道の結晶場内の配置を考慮した結晶場分裂によって決まる $3d$ 軌道のエネルギー準位 (図 1.21(b)) を考え、 $S = 1$ の単純な Heisenberg 型のスピンモデル

$$H = J_1 \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \quad (1.13)$$

を構築することを試みた研究も多くなされている。

遍歴モデルでは確かにストライプ型の磁気構造および正方晶の磁気秩序相の両方を自然に説明する [89] ことが可能であるが、類似したバンド構造を持つ FeTe 系で実現されるダブルストライプ構造が説明できないだけでなく、中性子非弾性散乱の実験結果では、ゾーン境界における高エネルギー側で遍歴電子系特有の Landau 減衰は観測されない。この遍歴モデルと局在モデルのどちらでも鉄系超伝導の磁気構造を説明できるため、これも理論的課題として考えられている。

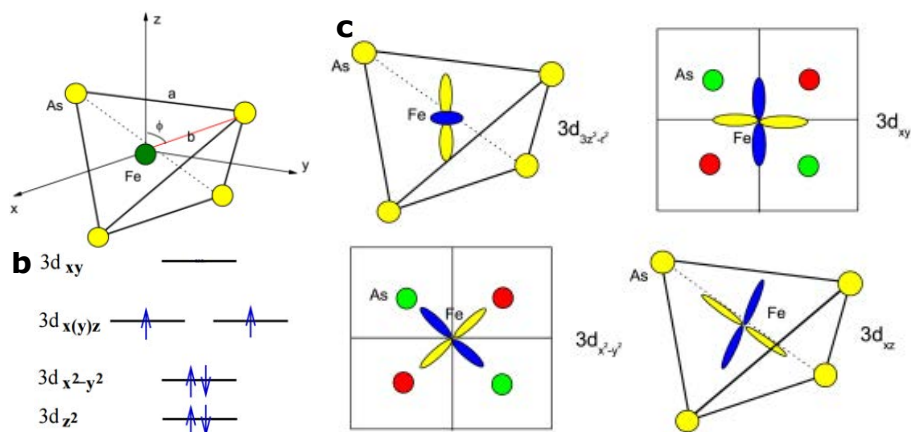


図 1.21: 鉄系超伝導体の結晶場分裂 [90]

(a) FeAs 平面内の各 Fe イオンの周りの 4 つの隣接 As イオンによって形成された四面体。(b) 結晶場分裂によるエネルギー準位。(c) 各 Fe イオンの周囲の 4 つの隣接 As イオンによって形成された四面体の結晶場内の 5 つの d 軌道。

1.2.2.2 磁気揺らぎ

以上に説明したストライプ型の反強磁性と超伝導の関係について目を向けると、鉄系超伝導体が非従来型超伝導体で議論された量子臨界揺らぎが誘起する超伝導のシナリオと一貫して、母物質では低温で反強磁性相が存在して、さらにそれが電子相図上で抑制された先で超伝導が発現することから、初期段階から電子相図上で SDW 相が抑制された領域で増大する量子揺らぎが鉄系超伝導の発現に関与していると認識された。この背景で、量子臨界性が顕在化しており磁性と超伝導との関係性の議論が進化したシステムとして 122 系に属する BaFe_2As_2 のヒ素を等価元素であるリンで置換した $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の系が挙げられる。

この系においては純良単結晶試料が幅広い組成で得られており、不純物による影響が少ない状態で電子状態の変化を様々な物性測定を通して系統的に研究されている。様々な組成 ($0 \leq x \leq 0.71$) の試料における電気抵抗測定によって、電気抵抗のべきから超伝導転移温度が最大となる最適ドーピング ($x = 0.33$) 直上の温度領域で非 Fermi 液体的な振る舞い、すなわち、 T -linear の温度依存性を示すことが明らかとなった。さらに、組成を変化させ、リンの置換量を増加するとともに温度依存性のべきが大きくなり、Fermi 液体的な振る舞いをすることが観測された (図 1.22(a)) [91]。さらに様々な組成における NMR 測定 [92] により核磁気緩和率からアンダードーピングから最適ドーピングにかけて磁気揺らぎが増大し、オーバードーピングになると転じてドーピング量が増えていくにつれて抑制されることがわかる。これら結果から、最適ドーピング付近に量子臨界点が存在し、その直上で超伝導転移温度が最大となっていることが示唆される (図 1.22(b))。量子振動の観測から見積もられる電子の有効質量 [93] (図 1.22(c)) や比熱から見積もられる電子の有効質量 [94] (図 1.22(d)) が発散的に振る舞うことも報告されている。さらに、超伝導相に隠された量子臨界点の存在の証拠は、極低温下かつゼロ磁場で 3 つの手法を用いて超伝導の基本的な物理量である磁場侵入長の絶対値の組成依存性を観測した研究から得られている [95]。図 1.22(e) に示すように先述の電気抵抗の研究で、超伝導転移温度が最大となり常伝導状態で非 Fermi 液体的な振る舞いが観測され、NMR の研究で絶対零度で磁気揺らぎが発散している最適ドーピング付近で磁場侵入長が大きくなっているこ

とがわかる。超伝導電子の特性が反映された磁場侵入長においても、通常状態で量子臨界点の存在が支持されている組成において、異常な振る舞いが見られた。

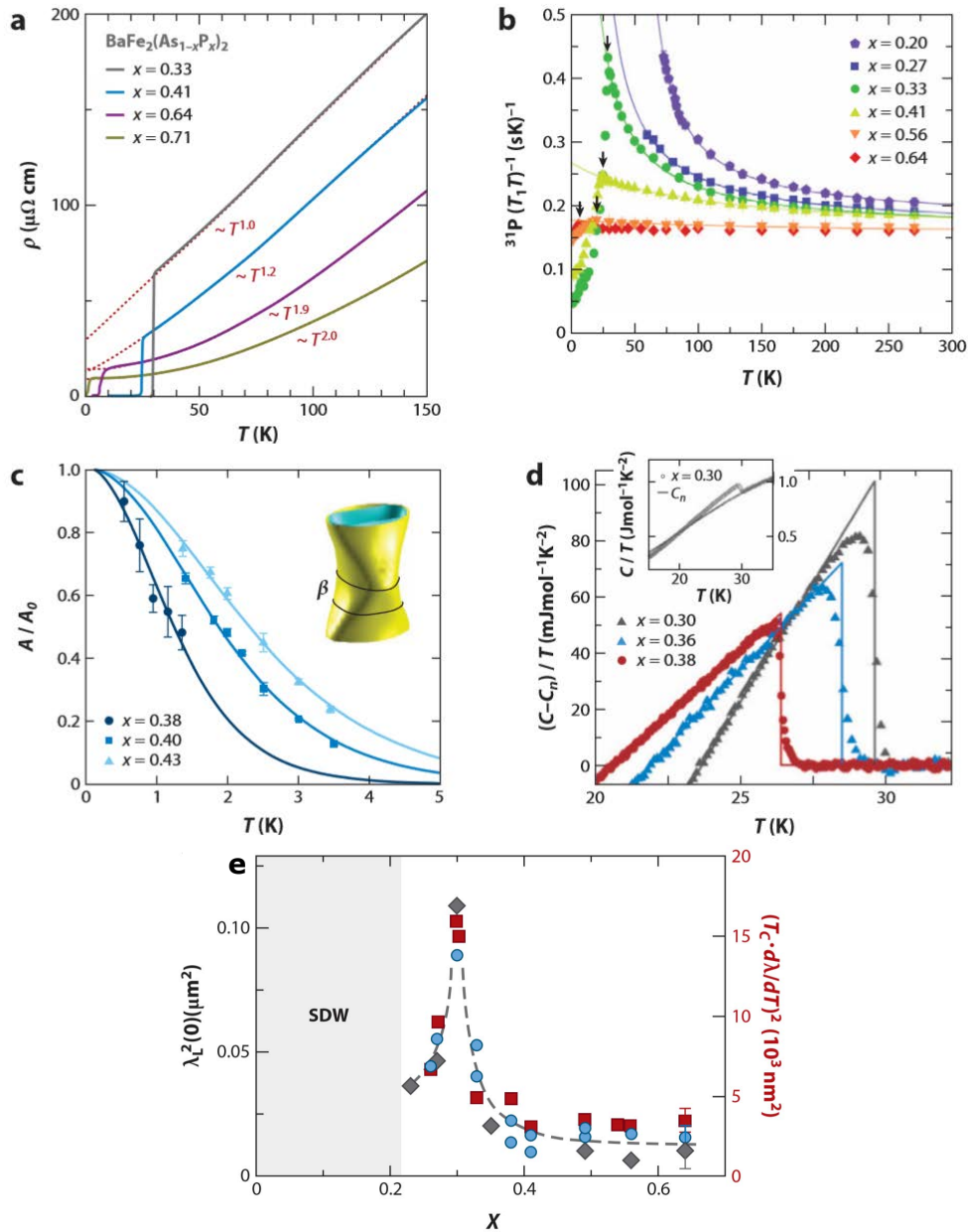


図 1.22: $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 系における量子臨界点近傍の異常 [23]

(a) 最適組成以上の置換領域での電気抵抗の温度依存性。赤い破線は電気抵抗の温度依存性のべきのフィッティング曲線 [91]。 (b) 各組成における ^{31}P の NMR 測定で $1/T_1T$ の測定結果。実線は Curie-Weiss フィッティングをした結果 [92]。 (c) スピン密度波相境界近傍の組成における β 軌道の高速度フーリエ変換した de Haas-van Alphen (dHvA) 信号の強度の温度依存性 [93]。挿入図は、外側の電子ポケットにある β 軌道を示す。 (d) 挿入図は、 $x = 0.30$ の比熱 C 。実線は、通常状態の比熱の C_n である。それぞれの x について C_n を差し引いた比熱を示し、超伝導転移による ΔC と T_c を見積もっている [94]。 (e) $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の超伝導の磁場侵入長の増大 [95]。

以上の測定を統合して確立された電子相図が図 1.23 である。構造相転移にともなった反強磁性相の近傍に超伝導ドームが存在している。超伝導ドーム内に反強磁性量子臨界点が存在

しているため、その直上で非 Fermi 液体的振る舞いが観測され超伝導相は超伝導と SDW が共存している相と超伝導のみの相にわかれることが示唆される。以上のように、鉄系超伝導体の系においても 1.1.2.2 の電子相図のように量子臨界性が顕在化した相図が確立され、鉄系超伝導体においても反強磁性揺らぎが重要であることが実験的な方面からも支持されることとなった [23]。

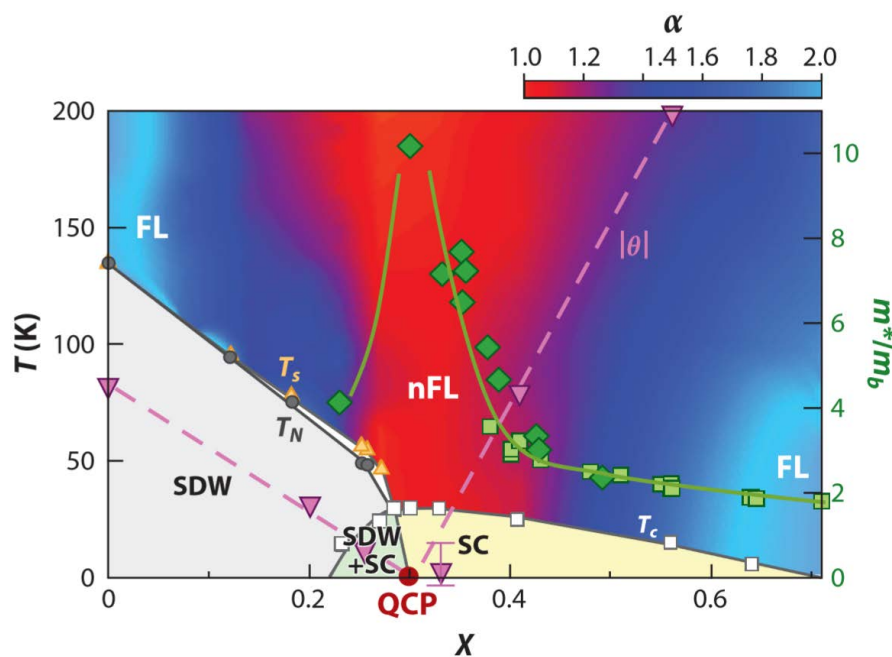


図 1.23: 量子臨界性が顕在化した $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の電子相図 [23]

反強磁性相が二次相転移で、量子臨界点 (QCP) が超伝導相内に存在し、超伝導は 2 つの異なる相に分かれる。SDW+SC の相は反強磁性と超伝導が微視的に共存する相である。カラープロットは電気抵抗の温度依存性のべき α である。赤い領域で非 Fermi 液体的振る舞いが見られ、扇状に広がっている。電気抵抗の異常から見積もられる構造相転移温度は T_s (▲) で、スピン密度波状態 (SDW) の転移温度は T_N (●) で、超伝導転移 (SC) 温度は T_c (□) で表している。▼ は NMR から見積もったワイス温度。■、◆ はそれぞれ dHvA 効果と比熱から見積もった電子有効質量 [93, 94]。すべての物性から超伝導転移温度が最大となる置換領域で量子臨界性が顕著になっている。

1.2.3 電子液晶相

鉄系超伝導体においてはしばしば格子定数、直流抵抗率、光学伝導率、磁化率、その他の測定により低温においてストライプ SDW の磁気秩序より高温で電子状態は正方晶構造の対称性を破っているが、スピン回転対称性は維持されている状態が実現していることが明らかになった。このような状態は回転対称性を破るが、時間反転および並進対称性を保持しているため液晶との類推により電子液晶状態と呼ばれている。

電子液晶状態を検出する強力な実験手法の一つが磁気トルク測定である [96, 97]。ここでは、この手法を用いた電子液晶状態を検出した研究について触れる。磁気トルクは、体積 V の試料において磁場 H と磁化 M の外積を用いて $\tau = \mu_0 V H \times M$ のように定義される熱力学量である。磁化率テンソル χ_{ij} を $M = \sum \chi_{ij} H_j (i, j = a, b)$ のように導入すると、磁気トルクの 2 回対称成分は $\tau_{2\phi} = (1/2)\mu_0 H^2 V [(\chi_{aa} - \chi_{bb}) \sin 2\phi - 2\chi_{ab} \cos 2\phi]$ と表せる。系が 4

回対称性を保持する場合、 $\chi_{aa} = \chi_{bb}$, $\chi_{ab} = 0$ であるため、磁気トルクの 2 回対称成分はゼロになる。逆にこの量がゼロでない有限の値を持つ時、系の 4 回回対称性が破れたと考えることができる。このことを利用して $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ においてこの測定が行われ、構造相転移温度 T_s よりも上側の温度 T^* から磁気トルクの 2 回成分が有限になることが観測された (図 1.24(c, d))。これは電子系が回対称性を破った状態を構造相転移よりも高温側から実現していることを示唆している。さらに、電子系と格子系との結合が有限に存在すれば結晶構造にも 2 回対称性を反映した直方晶歪みが生じることが期待され、放射光 X 線回折による単結晶構造解析が行われた。[110] 方向の電子液晶状態による歪みに敏感である $(hh0)$ の高次 Bragg ピークに着目し測定した結果から得られた歪みの温度依存性において低温に向かって磁気トルクで 2 回対称成分が観測された T^* からわずかに上昇する振る舞いを示し、一次転移的な構造相転移が低温で観測された (図 1.24(e, f))。さらに ARPES の研究においてもこの T^* 付近において、 d_{xz}/d_{yz} 軌道の占有数が不均衡になる擬ギャップが軌道秩序状態が実現していると指摘されている [98]。

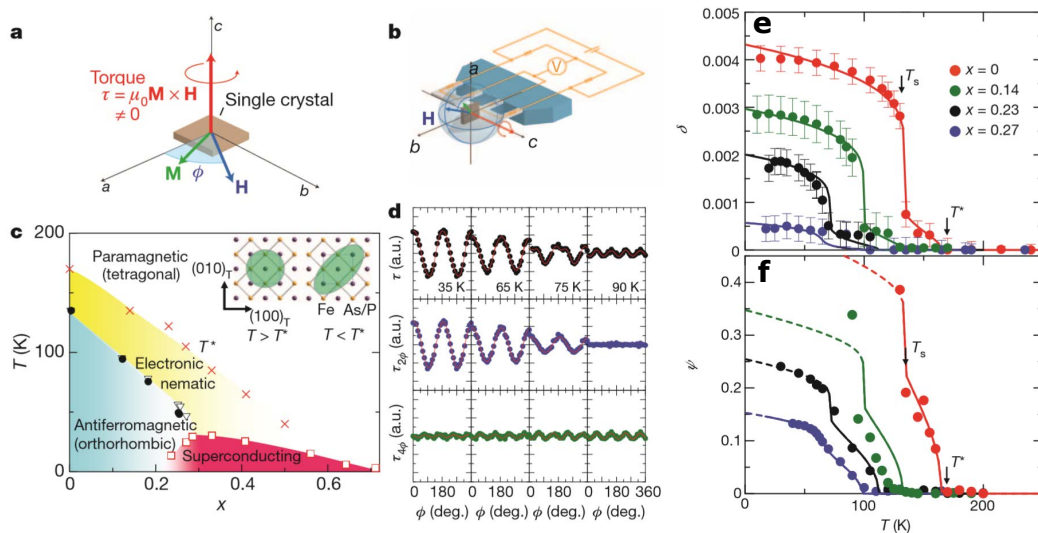


図 1.24: $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 系における電子液晶状態の検出 [97]

(a, b) カンチレバーを用いた磁気トルク測定による面内異方性測定概念図。(d) $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の最適置換量の試料における磁気トルクの面内角度依存性。上段は磁気トルクの生データ、中段、下段はそれぞれ 2 回回対称性成分と 4 回回対称性成分の面内角度依存性を表す。(e) 様々な組成の斜方晶歪みの温度依存性。(f) (e) と同組成のトルクの 2 回回対称成分の振幅。(c) はこの研究で明らかになった電子液晶相の境界を電子相図にプロットしたもの。

電子液晶相の起源についての議論は非常に活発に行われてきている [82]。鉄系超伝導体においては正方晶から直方晶への構造相転移が生じているため、直感的に電子液晶相の起源はフォノンであると考えられる。しかしながら、フォノンが起源であるとする結晶の直方晶歪みが小さすぎて (1 未満) 電子液晶状態に関連する電子状態の異方性の大きさを説明できない。そのため、現在では電子液晶状態は電子間相互作用による自発的な電子秩序であると考えられている。

鉄系超伝導体において電子はスピン自由度と軌道自由度を有しているため、1つの可能性として、スピンネマティック相と呼ばれるものが考えられた。 x と y に沿った磁気揺らぎは等価ではないが、長距離磁気秩序はまだ発生していない状態として記述される状態である。さ

らにもう一つの可能性として電子液晶状態は自発的な軌道秩序、特に d_{xz} 軌道と d_{yz} 軌道の占有の違いであると考えられた。

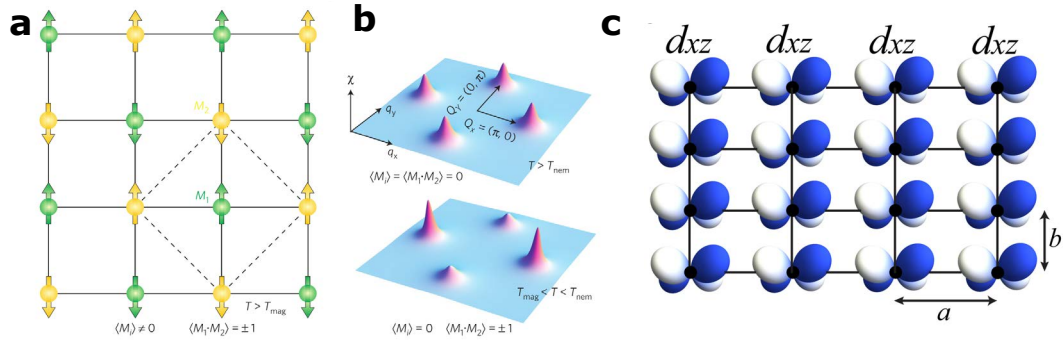


図 1.25: 電子液晶相の起源 [82, 99]

(a) 実空間におけるストライプ型の磁気秩序。緑色と黄色のそれぞれ互い違いのspin配置 M_1 、 M_2 からなる二つの Néel 副格子の複合により構成される。(b) 上段が常磁性状態 ($T > T_{nem}$) での、下段が電子液晶状態 ($T_{mag} < T < T_{nem}$) での Brillouin Zone における磁気感受率 $\chi(\mathbf{q})$ を表す。常磁性状態では $\mathbf{Q}_x = (\pi, 0)$ 、 $\mathbf{Q}_y = (0, \pi)$ でのピークの強度が等方的であるが、電子液晶状態では x 、 y 間の異方性が生じてピークが異なる強度を持つ。(c) 直方晶相における軌道秩序。

以上の直方晶相、軌道秩序、スピนนematic秩序はすべて同じ正方晶の対称性を破るため、対応する秩序パラメーターは線形結合され、現象論的にはそれぞれの秩序変数 Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3 で記述される次の Landau の自由エネルギーを考えることで説明される。

$$F[\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3] = \frac{1}{2}\chi_1^{-1}\Psi_1^2 + \frac{b}{4}\Psi_1^4 + \lambda_{12}\Psi_1\Psi_2 + \frac{1}{2}\chi_2^{-1}\Psi_2^2 + \lambda_{13}\Psi_1\Psi_3 + \frac{1}{2}\chi_3^{-1}\Psi_3^2 + \dots \quad (1.14)$$

Ψ_i は秩序変数であり、 $i = 1$ は電子液晶相の主要な秩序変数である。 χ_i^{-1} は感受率の逆数を示す。すべての秩序が同じ対称性を破る状況を考慮しているため、どの自由度が駆動力になっているか、単純に決定できないと現象論からは判断できる。そのため微視的な理論による説明が求められることになる。

スピนนematic理論は早期から提案されていた考え方であるが、遍歴電子spinモデル、局在電子spinモデルのいずれも鉄系超伝導体の磁性を完全ではないものよく説明できているため、両者それぞれの立場に立って研究がなされてきた。まず遍歴電子モデルについてみると、これは鉄系超伝導体のストライプ型の磁気秩序の特徴をとらえた波数空間のネスティングベクトルを用いて磁性を記述するものである。波数空間において $\mathbf{Q}_X = (\pi, 0)$ 、 $\mathbf{Q}_Y = (0, \pi)$ の秩序ベクトル [100] による2つの変数

$$\mathbf{M}_X = \sum_k c_{k+\mathbf{Q}_X, \alpha}^\dagger \sigma_{\alpha\beta} c_{k, \beta} \quad \mathbf{M}_Y = \sum_k c_{k+\mathbf{Q}_Y, \alpha}^\dagger \sigma_{\alpha\beta} c_{k, \beta}$$

で磁性は記述される。これらは実空間においては

$$\mathbf{M}_1 = \mathbf{M}_X + \mathbf{M}_Y \quad \mathbf{M}_2 = \mathbf{M}_X - \mathbf{M}_Y$$

と表され、これら2つの磁化を持つ Néel 副格子によりストライプ型の磁気秩序が実現され

る。この系は M_X と M_Y のスピンの向きを考慮して $O(3)$ 対称性および相対的な向きによる Z_2 対称性を持つ [101, 102]。つまり、 $O(3)$ 対称性の破れは秩序変数 $\langle M_i \rangle$ を用いて $\langle M_i \rangle \neq 0$ により、 Z_2 対称性の破れは相対的な向きを Ising-like に表す $\langle \mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{M}_2 \rangle \equiv \langle M_X^2 - M_Y^2 \rangle$ により表現できる [103]。これらの秩序変数 $\langle M_i \rangle$ および $\langle \mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{M}_2 \rangle$ により、ネマティック秩序および磁気秩序を表すことができる。十分高温の $T > T_{\text{nem}}$ においては系は常磁性状態であり、平均磁化も副格子間の相対的な方向の相関もゼロである。ある温度領域 $T_{\text{mag}} < T < T_{\text{nem}}$ では揺らぎが生じ、 $\langle M_i \rangle = 0$ であるが $\langle \mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{M}_2 \rangle \neq 0$ となるような副格子間の相対的なスピンの方向に相関が生まれた状態が生じる。このような $O(3)$ 対称性は保存され、 Z_2 対称性が破れた状態が電子液晶状態である。さらに低温の $T < T_{\text{mag}}$ の領域では副格子の磁化が Néel 状態に定まり、その相関に従って時間反転対称性の破れたストライプ型の磁気秩序状態が発現する。波数空間における感受率も秩序変数とともに発達する。感受率は $M_X^2 - M_Y^2$ の相関関数であるため、相対的なスピンの方向に対して波数空間における方向ごとの差異を表す。

図 1.25 のように、 $T > T_{\text{nem}}$ の温度領域においては Fermi 面の正孔・電子ポケット間のネスティングの波数ベクトル $\mathbf{Q}_x = (\pi, 0)$ 、 $\mathbf{Q}_y = (0, \pi)$ は系の 4 回対称性を反映した等方的な感受率の発達を示す。一方で電子液晶状態の温度領域においては副格子の磁化同士の相関 $\langle \mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{M}_2 \rangle \neq 0$ であることから感受率のピークに異方性が生じ、2 回対称へと回転対称性が落ちる。これに伴い、 d_{xz} 、 d_{yz} 軌道それぞれの Fermi 面における電子ポケットの形状が異なることから電子の占有率に差が生じ、軌道秩序 $\Delta n \equiv n_{xz} - n_{yz}$ も誘起される。その感受率の表式は、ポケット間の相互作用を V_{inter} として、相互作用なしでも \mathbf{Q}_x 、 \mathbf{Q}_y において大きな値を持つ正孔・電子の感受率 $\chi_0(\mathbf{q})$ を用いて、次のような RPA 型の静的スピン感受率により表される。

$$\chi_{\text{mag}}(\mathbf{q}) = \frac{\chi_0(\mathbf{q})}{1 - V_{\text{inter}}\chi_0(\mathbf{q})}$$

これは $T = T_{\text{mag}}$ において秩序ベクトル \mathbf{Q}_x 、 \mathbf{Q}_y において発散する。また、ネマティック感受率は電子液晶秩序変数の揺らぎを取り入れ、以下の表式で表される。 g は結合パラメータである。

$$\chi_{\text{nem}}(\mathbf{q}) = \frac{T \sum_{\mathbf{q}} \chi_{\text{mag}}^2(\mathbf{q})}{1 - g T \sum_{\mathbf{q}} \chi_{\text{mag}}^2(\mathbf{q})} \quad (g \propto V_{\text{inter}}^2)$$

$g > 0$ のとき、 T_{mag} と T_{nem} が相図の広い範囲に渡って重なり、熱揺らぎの影響を強く受ける分、擬二次元系では T_{mag} が減少し、二つの温度の間の領域に電子液晶状態が広がることになる。また、パラメータ g の値によっては電子液晶相転移や磁気相転移が一次転移的に起こることもあり、電子液晶相転移のみが二次転移的に起こる meta-nematic 転移の存在も示唆される (図 1.26(a)) [103]。パラメータ $1/g$ の値は加圧や磁気 - 弾性結合においてはポケット間の相互作用 V_{inter} の大きさが強くなることから減少方向へ、電子ドーピングや不純物効果により増加の方向へと変化する [103]。実際に、これまでの BaFe_2As_2 の系ではドーピングをコントロールパラメータとして図 1.26(b) のような相図が実験的に確認されている。

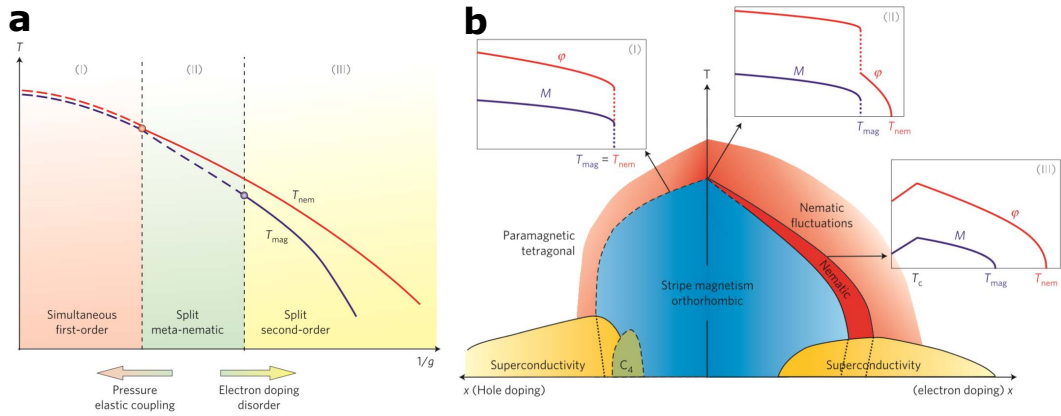


図 1.26: スピンネマティック理論による電子相図 [82]

(a) 磁気相転移および電子液晶相転移の相境界の様子。(b) 青の領域は直方晶でストライプ型の SDW 相を、赤の領域は電子液晶相を、そして黄色の領域は超伝導相を示す。緑の領域はいくつかの研究 [104] で報告された正方晶対称性を有する磁性相。点線は、超伝導相内部の磁性相と電子液晶相の境界を示す。相境界に関して、2 次 (1 次) 転移は実線 (破線) で示されている。挿入図は、電子液晶 (φ) と磁気秩序 (M) の相図の対応する領域における秩序変数の温度依存性。領域 (I) では一次転移的な磁気転移および電子液晶転移が、領域 (II) は 2 次的な電子液晶転移と 1 次転移的な磁気転移が、そして領域 (III) は両者が異なる温度で 2 次転移的な相転移を示す。 $x = 0$ においては領域 (II) のような転移が実現する [105, 106]。

遍歴電子の視点から考えた電荷/軌道ネマティック理論においても大方のシナリオは遍歴スピネマティック理論と同様であるが、特徴的に異なるのはホールポケットと電子ポケット間の相互作用 V_{inter} の符号が負であることである。このとき、感受率は電荷および軌道の揺らぎに起因するもので、電荷/軌道 (以下、軌道) 感受率 $\chi_{orb}(\mathbf{q})$ は以下のように表記できる。

$$\chi_{orb}(\mathbf{q}) = \frac{\chi_0(\mathbf{q})}{1 + V_{inter}\chi_0(\mathbf{q})}$$

これは磁気感受率の時と同様に、ある温度 $T = T_{orb}$ において秩序ベクトル \mathbf{Q}_x 、 \mathbf{Q}_y が発散する。この発散は、秩序ベクトル \mathbf{Q}_x または \mathbf{Q}_y (あるいはその両方) で非ゼロの秩序変数に並進対称性および Z_2 対称性の破れた電荷密度波状態の発現を表す。

$$\mathbf{W}_x = \sum_k c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}_x, \alpha}^\dagger \delta_{\alpha\beta} c_{\mathbf{k}, \beta} \quad \mathbf{W}_y = \sum_k c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}_y, \alpha}^\dagger \delta_{\alpha\beta} c_{\mathbf{k}, \beta}$$

また、 $T_{orb} < T < T_{nem}$ となる温度領域において $\langle W_x^2 \rangle \neq \langle W_y^2 \rangle$ かつ $\langle W_x \rangle = \langle W_y \rangle = 0$ となる構造相転移を伴う電子液晶状態が存在する。軌道ネマティック理論には他に様々なシナリオが存在し、 d_{xz} 、 d_{yz} の引力相互作用によるものや、局在した d_{xy} と遍歴した d_{xz} 、 d_{yz} の混成の程度により軌道秩序が生じるといったものが考えられている [107, 108]。

簡単な議論では、両者は回転対称性を破る自由度がスピンであるか軌道であるかを変更しただけであるため、基本的にはスピネマティック理論と軌道秩序の議論は同様に展開できると予測される。スピネマティック理論と軌道ネマティック理論の違いは図 1.27 に示すように $V_{inter} > 0$ のスピネマティック理論の場合、ネスティングにおいてピークを持つスピン揺らぎによりポケット間の斥力が大きくなり、ホールポケットと電子ポケット間でギャップ関数の符号が反転する s^\pm 超伝導もしくは $d_{x^2-y^2}$ 超伝導となる [109, 110]。一方で軌道ネ

マティック理論ではポケット間の斥力は Cooper 対にとって利得となる。ポケット内の斥力をポケット間の斥力が上回ったとき、 s^{++} 超伝導状態が発現する。これは、全てのポケットにおいてギャップ関数の符号が同じになる従来型のペアリング状態である [110]。

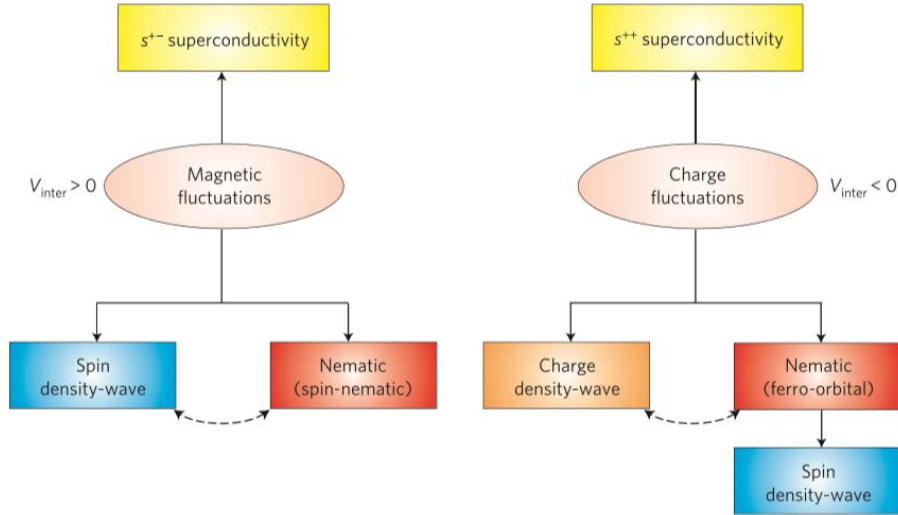


図 1.27: スピンネマティック理論と軌道ネマティック理論のシナリオ [82]

相互作用が正の場合、初期の段階から指摘されていた遍歴磁性に対応するスピンネマティック理論となる。この場合超伝導ギャップ構造は s^{\pm} となる。相互作用が負の場合、軌道の理論となる。軌道揺らぎを起源として、電荷密度波 CDW と電子液晶相が発現し、SDW は 2 次的なものとなり、超伝導ギャップ構造は s^{++} となる。

先程述べたように上記の姿勢は、鉄系超伝導体の伝導体である面を押し出したシナリオとなる。局在スピン模型の観点からは非磁性電子液晶相と FeTe の特異な磁性相を統一的に説明することを目指して模型が考案されてきた。局在スピン模型のスタート地点となる Heisenberg 模型では、直感的に考えても、鉄系超伝導体のシングルストライプ型の反強磁性を説明することは難しい。そのため、局在模型の立場ではこの困難を解決するために次に示すプロセスで、より幅広い物質群を説明できるようにスピン模型が拡張されていった。

鉄系超伝導体の一方向の隣接サイトと強磁性的に、他方の隣接サイトに反強磁性的に相互作用することを説明するのにまず用いられたのが最近接交換相互作用 J_1 および次近接交換相互作用 J_2 を取り入れた J_1 - J_2 モデルであり、以下の Hamiltonian(式 1.15) で記述された。

$$\mathcal{H} = J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j + J_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \quad (1.15)$$

しかしこれではスピン密度波 (SDW) 状態を記述することができず、最近接交換相互作用に異方性を取り入れ、以下の Hamiltonian、式 1.16 で記述されるモデルが提案された。交換相互作用のパラメーターの概念図が図 1.28 である。

$$\mathcal{H} = J_{1x} \sum_{\langle i,j \rangle_x} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j + J_{1y} \sum_{\langle i,j \rangle_y} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j + J_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \quad (1.16)$$

このモデルでは $J_{1x} \gg J_{1y}$ とすることで SDW 状態を説明することに成功したものの、 $J_{1x} \gg J_{1y}$

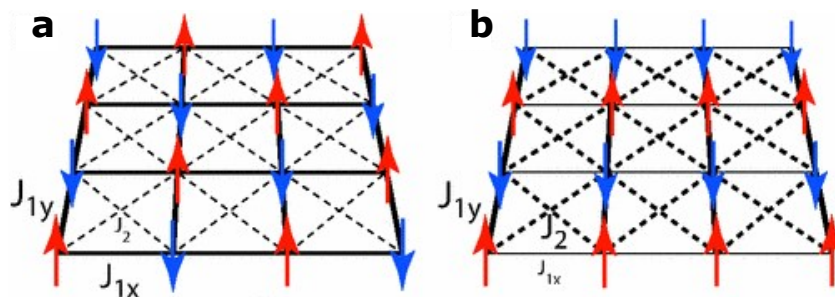


図 1.28: $S = 1$ の正方格子における異方的 J_1 - J_2 Heisenberg 模型の概念図 [111]
 (a) 等方的な場合の staggered 型。(b) 隣接サイトの異方性を考慮することで stripe 型の反強磁性秩序を表す。

の状態は、交換相互作用を記述する定数としては $T \rightarrow T_N$ の極限では $J_{1x} \rightarrow J_{1y}$ となるために非物理的な温度依存性となることや、FeTe のダブルストライプ型の反強磁性秩序が記述できないことなどの問題点があった [111–113]。

この問題を受け、次々近接交換相互作用項 J_3 を取り入れた式 1.17 の Hamiltonian で記述されるモデルが提案された [114]。

$$\mathcal{H} = J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j + J_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j + J_3 \sum_{\langle\langle\langle i,j \rangle\rangle\rangle} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \quad (1.17)$$

このモデルでは FeTe のダブルストライプ型の反強磁性秩序を表現することに成功したものの、スピン揺らぎの強さを考慮したときに磁性秩序の基底状態が不安定となることが指摘され、次々近接交換相互作用項 J_3 を取り入れることだけではモデルとして不十分であるという問題点があった [115]。

J_1 - J_2 モデルや J_1 - J_2 - J_3 モデルの持つ問題点を局在スピン模型の枠組みで解決し、鉄系超伝導体を説明することを動機として、最近接 4 次交換相互作用項 $K(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j)$ [116] を導入した J_1 - J_2 - J_3 - K モデルにより鉄ニクタイトの磁性を定量的に説明することに成功した。に述べるが、FeSe に存在する非磁性の電子液晶相および、FeTe に存在するダブルストライプ型の反強磁性の説明が重視され理論的な計算が行われた。

1.2.4 超伝導ギャップ構造

以上のように、鉄系超伝導体ではスピン自由度と軌道自由度の物理から多彩な電子状態を有していることがわかる。この電子状態を背景に実現する超伝導は様々なペアリング機構で多彩なギャップ構造の超伝導を実現すると考えられる。当初、1.2.2.2 で見たように鉄系超伝導体の超伝導は母物質の磁性相の近傍で発現しており、理論的にも電子格子相互作用では高い T_c を生み出すには弱すぎるという見積もりがなされていることから [117]、磁気揺らぎが重要な役割をしている非従来型超伝導と考えられた。I. Mazin、K. Kuroki らは 1.1.3 に述べた磁気揺らぎが媒介する超伝導という観点で、図 1.18 に示すように多バンドを有した鉄系超伝導体のギャップ構造について考察を行った [84, 118]。Fermi 面上に超伝導ギャップの符号を反転させるノードが存在する場合、それが超伝導転移温度を抑制する原因となること

を考慮し、ノード近傍の状態を Fermi エネルギーから離すことで鉄系超伝導体の高い超伝導転移温度を説明できると考えた。そして、鉄系超伝導体のギャップ関数は図 1.20 に示すように、ポケット間のネスティングを通してストライプ型の磁気揺らぎを生じさせるとともに、ポケット間で符号を反転させる s 波 (s^\pm) 対称性である可能性が指摘した (図 1.31(a))。K. Kuroki らはさらにホールポケットが存在しない場合、あるいは寄与が小さい場合に関しては、図 1.29(b) に示すようなネスティングを通じて、 d 波対称性の超伝導が実現すると考察した (図 1.31(c, d)) [118]。

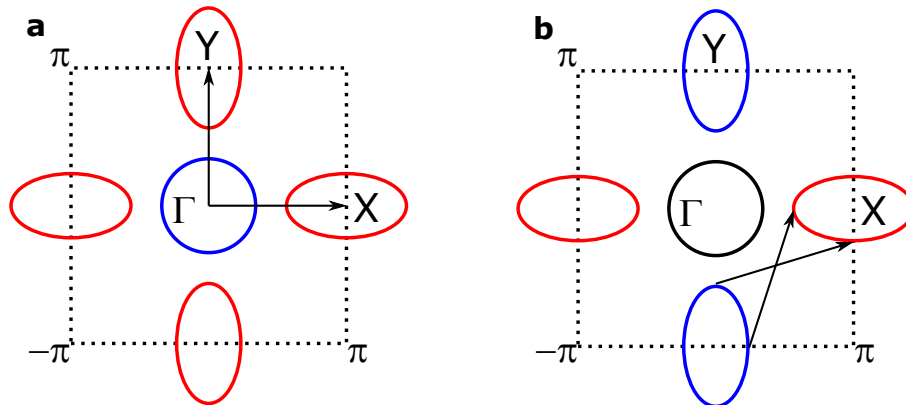


図 1.29: 鉄系超伝導体におけるスピン揺らぎに基づくペアリング機構

(a) 中央のホールポケットと Brillouin Zone 端の電子ポケットの間のペアリング。 s^\pm の超伝導ギャップ構造が発現すると考えられる。(b) Brillouin Zone 端の電子ポケットの間のペアリング。 d 波超伝導が実現すると考えられる。

多くの鉄系超伝導体のギャップ構造が s^\pm の対称性を有していることが明らかになった。例えば、非弾性中性子散乱を使用して、最適にドーブされた $\text{BaFe}_{1.85}\text{Co}_{0.15}\text{As}_2$ ($T_c = 25$ K) において幅広い温度とエネルギーにわたって共鳴ピークを観測した研究などで検証されている [119]。

さらに、K. Kuroki らは鉄系超伝導体において、超伝導転移温度に対して Fe 面からのニクトゲンの高さ、ニクトゲンと鉄の結合角が非常に重要な構造パラメーターであることが実験的に明らかになったことを考慮し、Fermi 面のネスティングによる超伝導発現機構に対してこの傾向を重要視した理論も考えた [120, 121]。LaFePO においては超伝導転移温度が 5 K 程度と低い一方で、NdFeAsO や SmFeAsO においては 50 K を超える高い転移温度を示す。さらに、LaFePO においては、超伝導ギャップにノードが存在することが種々の実験から報告されている。この実験事実について理解するために、鉄原子が構成する層からのニクトゲン原子の高さ (ニクトゲンハイト) に着目し、LaFePO のように高さが低いときには (π, π) 回りに Fermi 面が存在しないが、NdFeAsO のように高さが高くなるにつれて波数 (π, π) 回りに Fermi 面が出現するため、その有無に応じて図 1.30(a) に示すように転移温度の低い nodal s^\pm (図 1.31(b))、あるいは nodal d 波超伝導 (図 1.31(c)) から転移温度の高い nodeless s^\pm 波超伝導 (図 1.31(a)) の切り替えが起こることを提唱した [120]。この理論では、ニクトゲンハイトが大きくなるにつれて超伝導転移温度が高くなることは理解できるが、実験においては、図 2.5(b) に見られるように、ニクトゲンの高さだけでなく Fe-As-Fe 結合角にも最適値があり、ニクトゲンが正四面体構造をとる付近が最適とされていた。このことを理解するた

めに、結合角が小さくなりすぎると波数 $(0, 0)$ まわりに 2 つ存在していたホール面のうちの 1 つが消失することに着目し、超伝導の理論研究が行われた。結合角を大きいほうから小さくしていくと、Fermi 面枚数が変化し、正四面体結合角付近でホール面枚数が 3 枚となって最大化される。これに伴い、超伝導転移温度も正四面体構造近傍で最適化していることが明らかとなった [121]。

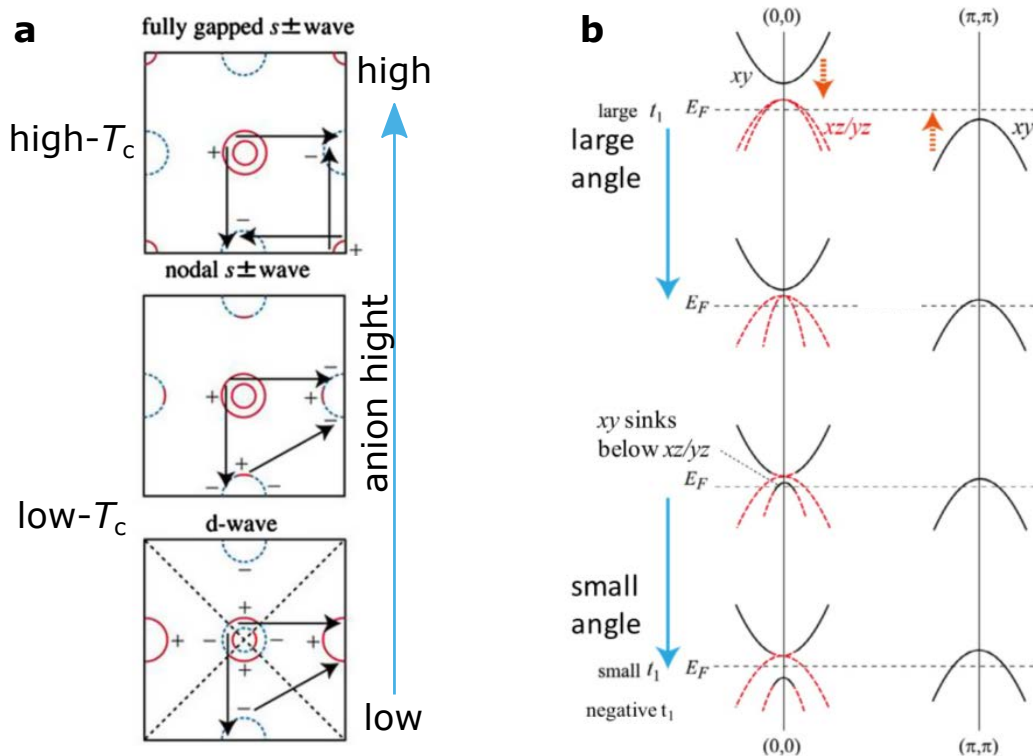


図 1.30: ニクトゲンハイト、Fe-As-Fe 結合角と Fermi 面の関係 [120–122]

(a) ニクトゲンハイトが高くなった状態では最上段に示す fully gapped s_{\pm} 波の超伝導が実現する。非連結な電子面とホール面の間にノードがあるため、超伝導転移温度が高くなる。一方で中段、及び最下段のニクトゲンハイトが低くなった状態では nodal s_{\pm} 波や d 波超伝導が実現する。ノードが Fermi 面上に存在するため、超伝導転移温度が低くなる。矢印は、支配的になるスピン揺らぎの波数。ニクトゲンの高さが高くなると (π, π) 回りに Fermi 面が出現する。(b) Fe-As-Fe 結合角と Fermi 面の関係。結合角の変化によって、 Γ 点近傍のホールポケットが変化する。

以上の超伝導の対形成機構はスピン揺らぎを基に考えた理論である。1.2.3 で触れたが、軌道揺らぎが対形成機構に関与している場合、磁気揺らぎの場合と異なり、ポケット間の相互作用の符号が変わり、 s 波超伝導になることが指摘されている (図 1.31(e)) [80]。

鉄系超伝導体の超伝導ギャップ対称性は鉄系超伝導体が多軌道多バンドであるという特徴を反映して Fermi 面のトポロジーに強く依存していることがわかる。結晶構造の変化やキャリアドーピングによって Fermi 面のトポロジーを変化させて超伝導ギャップ構造を制御することが可能であると期待できる。制御したうえで様々な物性を調べることができるため超伝導研究にとって非常に興味深いものである。

さらに、その鉄系超伝導体の多バンドでの超伝導に着目して、波数空間上の Josephson 接合、すなわち異なるバンド間で実現している超伝導間で生じる相互作用 (Josephson 相互作用) に着目した理論的な研究も行われた。2 バンドの 2 つのギャップの符号が反対である超

伝導を有する超伝導体と等方的な s 波超伝導体で構成された Josephson 接合を考えた理論研究では、その接合は簡単に図 1.31(g) に示すように超伝導秩序変数の位相自由度をスピンのように表現した場合に、2 バンドの超伝導秩序変数を表現したスピンは反強磁性的に相互作用しており、接合を組んだ s 波超伝導を表現したスピンとは両方とも強磁性的に相互作用をすると仮定した場合、2 バンド超伝導内の超伝導秩序変数スピンはフラストレートした XY スピンとして考えることができ、接合付近で時間反転対称性が破れる可能性があることが指摘された [123–125]。

このシナリオを参考に鉄系超伝導の 3 つのバンド間の斥力によって生じる超伝導 (図 1.31(g)) においては、上記研究に近い状況が実現して時間反転対称性の破れた超伝導が実現すると予想されている [126, 127]。この延長で、多くの理論的予測が報告されている [126–130]。

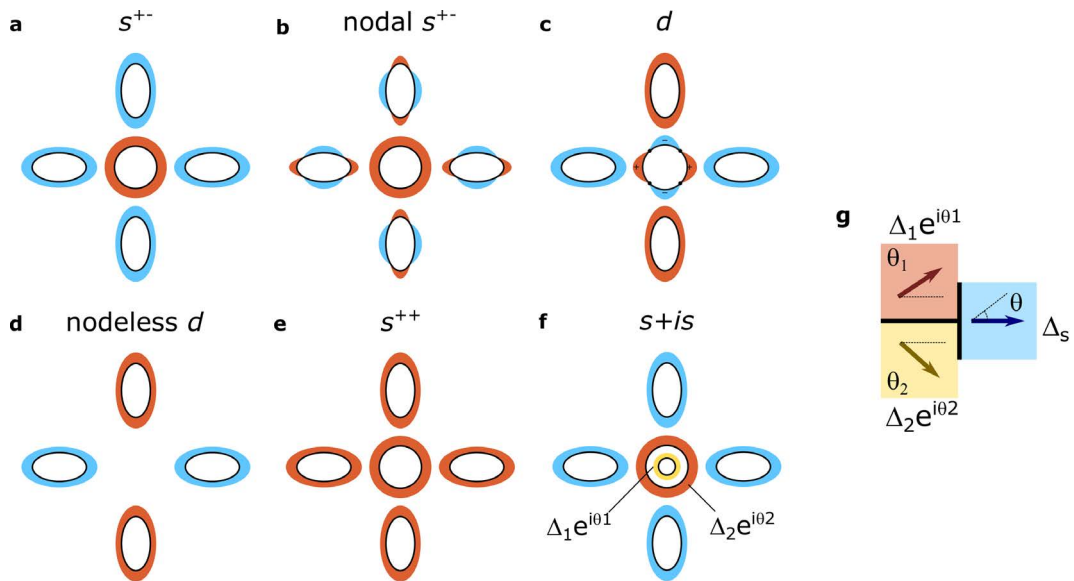


図 1.31: 鉄系超伝導体における超伝導ギャップ構造の候補

超伝導ギャップ $\Delta(k)$ の位相を色で表す。(a) ストライプ型 SDW の揺らぎが対形成に関与する s^{+-} 波超伝導。(b, c) 電子ポケット間の相互作用が対形成に関与する場合、nodal s^{+-} ((b)) は 2 つの電子ポケットのギャップに角度依存性があり、4 つのノードが対称性から位置を指定されず、偶発的なノードを持つ。一方で、 d 波のギャップ ((c)) は対称性から、波数空間の特定の方向に沿ってノードを持つ。(d) ホールポケットが消失した場合、電子ポケット間の相互作用が対形成に関与する。 d 波超伝導にノードがない状態となる。(e) は BCS 超伝導の対形成、または正孔、電子ポケット内での相互作用が対形成に関与する場合の s^{++} 波超伝導。(f) バンド間で超伝導ギャップが競合した時間反転対称性の破れた超伝導。(g) は波数空間での Josephson 接合の概念図。少なくとも 2 つの超伝導秩序変数が競合すると、位相効果から Josephson 電流が流れる。

1.3 まとめ

この章で述べたように、銅酸化物高温超伝導体の発見を契機に BCS 理論では説明できない超伝導体の研究が盛んになされていたが、鉄系高温超伝導体は銅酸化物高温超伝導体と比較できる非常に重要な物質群である。銅酸化物高温超伝導体との比較でその類似点や相違点を議論することで高温超伝導の発現機構への理解を深化することができると思われる。

鉄系超伝導体の母物質は銅酸化物高温超伝導体と共通して低温で反強磁性を発現し、それを

抑制することで超伝導が実現する特徴から、非従来型超伝導体の発現機構として考えられてきた磁気揺らぎが超伝導を媒介するというシナリオが適用できると考えられた。そのため、鉄系超伝導体の研究において新たに指摘された電子液晶相が超伝導に対してどのように影響を及ぼすかを理解することは非常に重要なテーマである。

鉄系超伝導体は銅酸化物高温超伝導体とは異なり、多軌道多バンドが関係している超伝導を有する。そのため、候補として考えられる超伝導ギャップ構造も多彩であり、高温超伝導がどのような条件で実現するのかを検証する良い対象物質である。さらに、多バンドで実現している超伝導であるため、波数空間における Josephson 接合が存在すると考えられ、銅酸化物高温超伝導体の研究から提案されている界面で生じる位相自由度に起因した自発的な時間反転対称性の破れを検証するためにも非常に興味深い系であると考えられる。

このような動機の下で、鉄系超伝導体 FeSe が鉄系超伝導体の物質群の中でも非常に重要な研究対象物質であることを次章に述べる。

2 鉄系超伝導体 FeSe

1章で述べたように、鉄系超伝導体の電子相図は非従来型超伝導体に共通する特徴を有しており、電子相図上に電子液晶相という新たな電子相が存在することが明らかになった。磁性相の超伝導への影響に加えて、この電子相の影響に注目が集まった。また、電子構造に目を向けると、銅酸化物高温超伝導体と異なり多バンドが関与した超伝導であるため、多彩な超伝導ギャップ構造を示す可能性があることに注目が集まり研究がなされてきた。

その背景のもと、鉄系超伝導体 FeSe は超伝導を担う二次元面のみで構成された鉄系超伝導体のなかで最も単純な結晶構造を有しており、長距離磁気秩序が最低温まで存在せずユニークな物性を示す物質であったため、鉄系超伝導体の超伝導現象を理解するための格好の研究対象として考えられた。その結果、圧力下において超伝導転移温度が4倍になることが明らかになり、この高温超伝導の起源の解明のため、精力的に圧力下物性測定がなされた。一方で、試料作製が困難であったため、クリーンな系での物性研究による精緻な物理的議論は合成手法の確立を待たねばならなかった。

近年、純良試料の合成手法が確立し、急速に研究が進展した。その結果、当初の予想をはるかに超えて興味深い現象を示す物質であることが明らかとなり、その現象への理解を深めるため、研究がなされている。さらにこの物質は薄膜化することで、鉄系超伝導体の中で最も高い転移温度を示す可能性も指摘されており、非従来型超伝導および高温超伝導の新たな研究の舞台としての地位を確立した。この章では、これまでの FeSe における研究の進展を説明するとともに、その中で明らかとなったユニークな物性を説明する。

2.1 初期の研究

FeSe は図 2.1 に示すように、2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。この物質での超伝導発見の当初、基礎物性から非従来型超伝導であることが期待された一方で、超伝導転移温度より高温では Pauli 常磁性で磁性相が存在しないことも報告された。超伝導が発現している面のみで構成されたこの単純な結晶構造から鉄系超伝導体の物理的理解に適した物質であると考えられていた [78]。

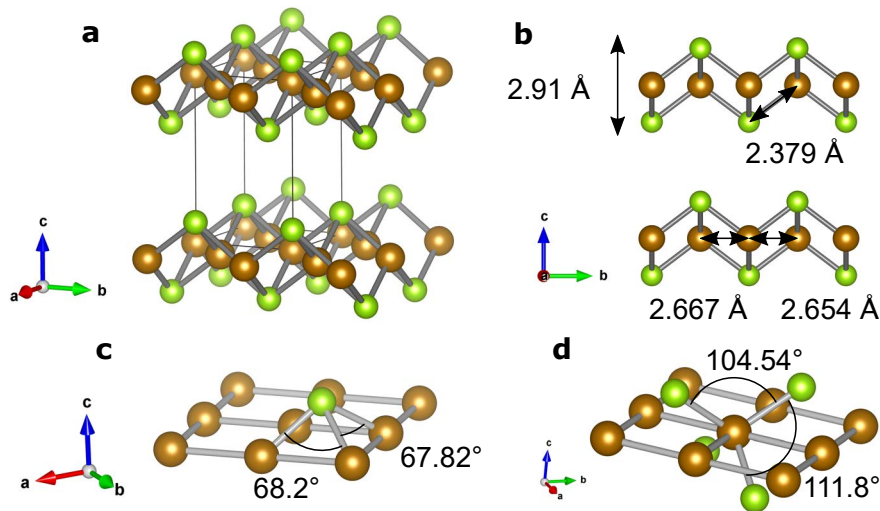


図 2.1: FeSe の結晶構造 [131]

(a)Fe と Se の四面体で構成された二次元平面が層状に積層した構造である。(b, c, d)FeSe の低温領域の斜方晶構造の模式図。

2.1.1 合成条件の探索

初期の問題として、鉄カルコゲナイドは全般に単純な組成にもかかわらず、化学量論的に組成比が 1:1 となる純良な単結晶を得ることが非常に難しいということがあった。このことは FeSe の超伝導の発見当初の研究からもうかがえる [78, 132]。FeSe の超伝導を発見した研究では、Se 欠損の多い試料 $\text{FeSe}_{0.82}(\text{Fe}_{1.22}\text{Se})$ を意図的に調整することで超伝導転移温度が観測できたという報告がなされており、化学量論比のずれが超伝導に対して重要な役割をしていると考えられていた。

しかしながら、続く研究では上記の組成であると考えた場合、30 年以上前の研究 [133, 134] の、正方晶の $\beta\text{-FeSe}$ は $\text{Fe}_{1.01}\text{Se} \sim \text{Fe}_{1.04}\text{Se}$ の極めて狭い組成範囲でのみ合成が可能であるという報告と食い違ってしまふ点に着目した。図 2.2 に示すように Fe と Se の二元系合金相図には様々な安定相が存在するが、特に 1:1 に近い組成領域ではわずかな範囲に様々な相がひしめき合っている [133, 134]。そのため、過去の研究との組成の食い違いの原因は、 $\beta\text{-FeSe}$ の原料である鉄の一部が酸素との化学反応によって $\text{Fe}_{1+\delta}\text{SeO}_y$ が形成されて過剰に鉄が必要になってしまうことであると考察して、これらを防ぐように調製が行われた。その結果、酸素を排除した状態で非常にきれいな出発物質から調製した場合、 $\text{Fe}:\text{Se}=1.01:1$ と調合することで化学量論比に近い試料を合成することが可能であると分かった。鉄の組成を制御して試料合成を行った結果、超伝導を発現するのはわずかな組成範囲を占めている正方晶の構造を持った相のみであることが改めて判明し、過剰に鉄が導入されたり、Se が欠陥を持ち組成が数%ずれると超伝導転移を示さなくなることがわかった。

また、合成温度に関しても、 $\beta\text{-FeSe}$ が安定的に合成できる温度の上限として 455°C であると再確認している。この研究から過剰鉄が少なく、より低温で合成された試料がより高い転移温度を示し、さらに図 2.3 に示すように格子定数の比 c/a が 1.464 をわずかに上回ることがわかった。この事実から、過剰に鉄がある状態から合成することで c/a が大きくなること

が超伝導転移を阻害していると考えている。また、超伝導特性は大きな違いを示す一方で、組成によらずメスバウアースペクトルは非常に類似しており、5 K で長距離磁気秩序は観測されていない [132]。

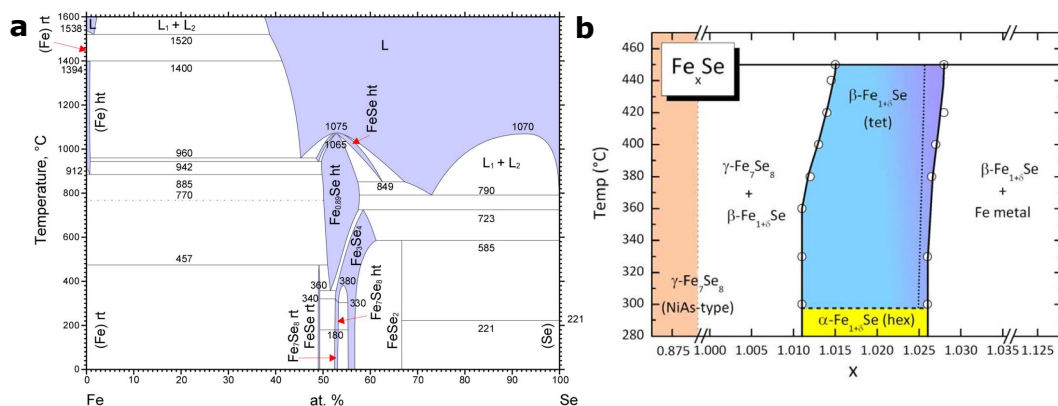


図 2.2: Fe と Se の二元系の合金相図 [132, 133]

フラックス法で作製される FeSe の単結晶の組成比や結晶構造は作製条件に非常に敏感である。(a) は相図全体を示すものであるが、特に Fe:Se=1:1 付近の領域において、非常に多くの相が入り組んでいることがわかる [133]。(b) は Fe:Se=1:1 付近の領域を拡大した図。この図からわかるように、水色の領域で示される領域は正方晶相であるが、非常に限られた温度、組成条件でのみ正方晶の試料が合成可能であることを示す [132]。

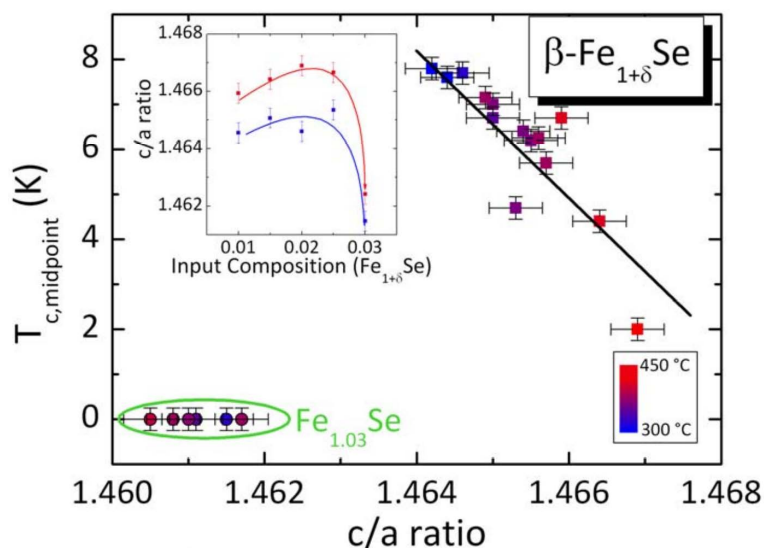


図 2.3: c/a に対する超伝導転移温度の依存性 [132]

超伝導転移温度を示すものは c/a の比が 1.464 よりわずかに大きいもので、過剰な鉄が含有される試料は c/a が小さく、超伝導転移が観測されていないことがわかる。プロットされた各点の色は合成の温度を示しており、低温で合成することで超伝導転移温度が高い試料が得られることがわかる。挿入図は、合成温度と開始組成に対する c/a の依存性を示している。

2.1.2 高圧下高温超伝導相と圧力誘起磁性相

FeSe は FeSe_4 面を持つという特徴が鉄ニクタイド系超伝導と同様であったため、同じメカニズムで超伝導が発現していると考えられた。鉄系超伝導は幾何的構造が電子状態に強く関係

しているため、格子定数を変化させる外場、すなわち、圧力はその物性の変化を研究するうえで有用なコントロールパラメーターである。圧力を加えることで超伝導転移温度が上昇する兆候が見られたため、圧力下電子相図の研究が FeSe の発見直後から始まった [135–139]。その結果、これまでに圧力誘起磁性相や高圧下高温超伝導相が発見された。この小節では、初期の FeSe の圧力下物性研究を概観する。

鉄ニクタイト系超伝導体では銅酸化物高温超伝導体のように非従来型超伝導体の特徴が報告されていたことから、FeSe においても非従来型超伝導が実現していると期待され、圧力下物性測定がなされた [135–137]。2009 年に S. Medvedev らによって、[132] の研究の試料を用いて圧力下電子相図の研究が行われ、図 2.4 に示すような電子相図が提唱された [136]。電気抵抗のオンセットで見積もった超伝導転移温度は 8.9 GPa で 36.7 K に達することが報告された。このように母物質で超伝導を示し、4 倍以上の転移温度の上昇は他の鉄系超伝導では類を見ない。一方で室温と 4.2 K で圧力条件下においてメスバウアー測定が行われ、長距離の磁気秩序は存在しないことが 31 GPa まで確認されている。

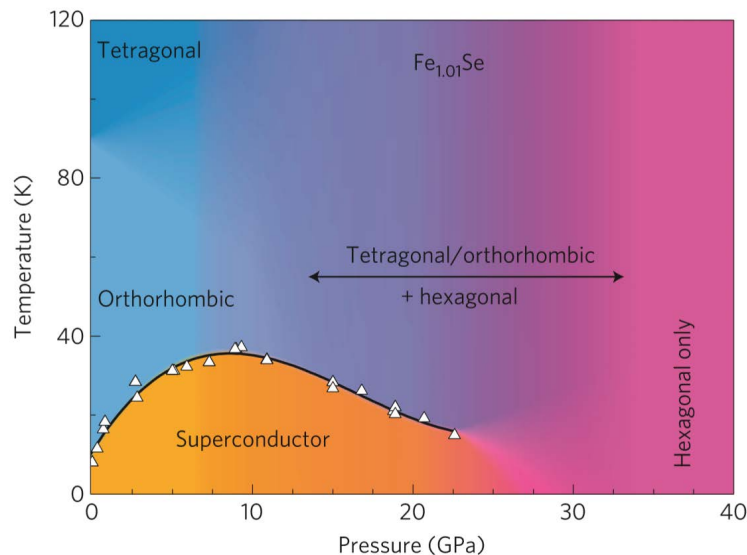


図 2.4: FeSe の最初に提唱された圧力下電子相図 [136]

超伝導転移温度が 8.9 GPa で 4 倍以上の 36.7 K に上昇することが発見された。この研究では、相図上に磁気的な長距離秩序は存在しないと報告されている。

鉄ニクタイト系超伝導体の超伝導転移温度と Fe 面からのニクトゲンの高さの間には密接な関係があることが知られていたため、FeSe においてもそれとの類似性が期待され、同時に S. Margadonna らにより高圧下における X 線構造解析も行われている [131]。この段階においては、相図内で磁性相の存在を示す証拠は得られておらず、この圧力誘起高温超伝導の起源は謎に包まれていた。これを解明するために、様々な手法を駆使した高圧下物性測定が行われることとなった。

Se の Fe 面からの高さ (カルコゲンハイト) と超伝導転移温度の関係を調べるために、[132] の研究と合成手法で用意した多結晶試料においてキュービック高圧装置 [140] を用いた電気抵抗測定がなされ、ゼロ抵抗が実現する超伝導転移温度を観測した結果が報告されている [141]。ゼロ抵抗から推定した超伝導相は、低圧側がわずかに歪んだドーム型の形状をし

ていることが明らかになった。そして、先行研究で報告されているカルコゲンハイトの圧力依存性 [137] と比較することで FeSe においても鉄ニクタイト系超伝導体と同様にカルコゲンハイトが超伝導と密接に関係していることがわかった (図 2.5(a))。これまで発見された鉄系超伝導の超伝導転移温度のニクトゲン及びカルコゲンの高さの依存性の相図上にプロットすると (図 2.5(b))、これまで発見された鉄系超伝導体から考えられた最適なニクトゲンの高さに向かって超伝導転移温度が上昇していることがわかった。この裏にある電子状態の変化や超伝導ギャップ構造などの検証を行うことで鉄系超伝導体の統一的な理解ができると期待された。

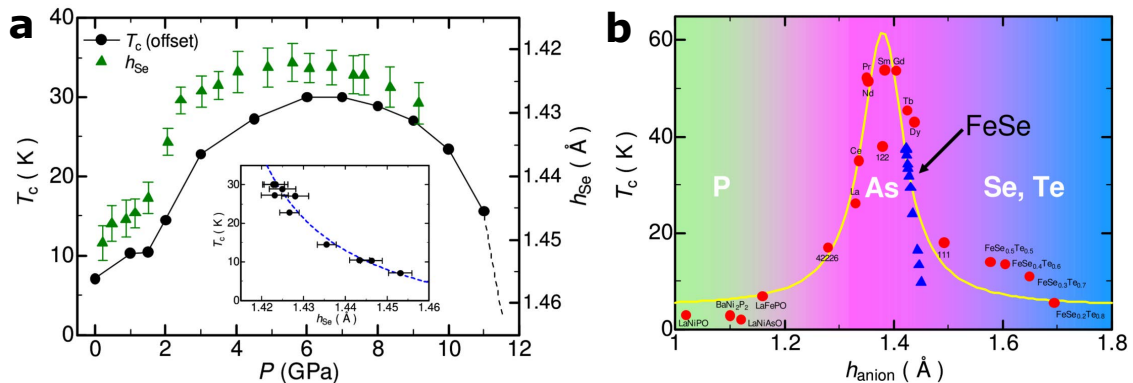


図 2.5: FeSe のカルコゲンハイトと超伝導転移温度の圧力依存性 [131, 141]

(a) キュービックアンビルを用いた多結晶試料における電気抵抗測定から見積もったゼロ抵抗を実現する温度 $T_c^{(offset)}$ の圧力依存性と鉄面からのセレンの高さ h_{Se} の圧力依存性。挿入図は、 $T_c^{(offset)}$ の h_{Se} に対する依存性を示す [137, 141]。 (b) [142] の研究から得られた鉄系超伝導体の T_c の h_{anion} に対する依存性 (▲: FeSe, ●: その他の鉄系超伝導体)。黄色の曲線に示すように、超伝導転移温度が最大となる最適な h_{anion} が存在することがわかる。

鉄ニクタイト系超伝導体は反強磁性相の近傍に存在することが知られていたため、FeSe が非従来型超伝導体であると考えれば反強磁性相が存在することを期待するところであろう。しかし、これまで見てきたように FeSe では磁性相が存在するといった報告はなく、先の圧力下物性測定においても長距離の磁気秩序は存在しないことが報告されている。この磁性相が存在しないこともほかの鉄系超伝導体にみられないユニークな特徴である。超伝導が母物質で存在するのみならず、高压領域で高温超伝導が発現することは大きな謎であった。そこで、T. Imai らは [132] の Fe の組成が制御された試料 $Fe_{1+\delta}Se$ ($\delta = 0.01, 0.03$) において圧力条件下で ^{77}Se NMR 測定を行い、手掛かりを得ようとした [138]。その結果、NMR の Knight shift は Fe の組成や圧力によって変化が見られないが、常圧において超伝導転移温度の低い $\delta = 0.03$ の組成試料では見られない $1/T_1T$ の増大を $\delta = 0.01$ の試料では観測した (図 2.6)。さらに、その増大が圧力を加えることによって発達することも観測した。Knight shift は uniform spin 感受率である χ_{spin} に対応しており、波数ベクトル $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ のスピン励起を反映している。一方で、 $1/T_1T$ は $\mathbf{q} \neq \mathbf{0}$ のスピン励起を反映するものであるため、 $1/T_1T$ の発散は $\mathbf{q} \neq \mathbf{0}$ のスピン揺らぎの増大を意味しており、1.4 GPa 付近では超伝導転移温度直上でスピン揺らぎが大きく発達していることがわかる。この結果から超伝導と反強磁性揺らぎとの間に密接な関係があると報告している。さらに $1/T_1T$ において BCS の s 波超伝導体に特徴的な Hebel-Slichter コヒーレンスピークが観測されなかった点も非従来型超伝導で

あることを支持する結果であると報告している。

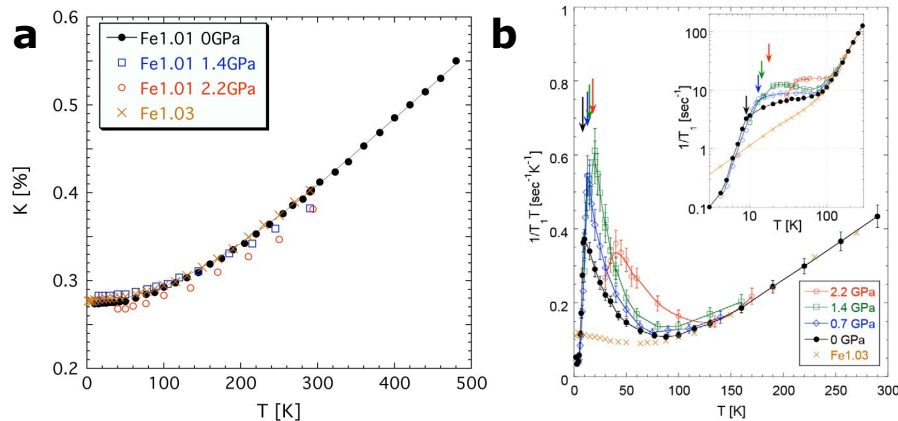


図 2.6: NMR による圧力下での磁気揺らぎの発散 [138]

$\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}$ ($\delta = 0.01, 0.03$) における NMR の結果。(a) Knight shift の結果。(b) $1/T_1T$ の結果。Knight shift において組成、圧力条件で大きな変化は見られないが、 $1/T_1T$ の温度依存性において、 $\delta = 0.01$ の組成の試料において、超伝導転移温度にむかってシグナルの増大が見られる。

さらに、島根大学の K. Miyoshi らは圧力下電子相図での超伝導相の形状について着目した。0.5 GPa から 1.5 GPa の領域においてプラトーを持つといった報告が先述した電気抵抗の結果 [141] からなされており、超伝導転移温度の上昇は単調ではないと考えた。しかし、高圧力下においては電気抵抗では超伝導転移温度を精密に決定するのは困難であると考え、多結晶試料の FeSe の圧力下直流磁化測定をダイヤモンドアンビルセルを用いて行った。超伝導転移温度の圧力依存性を詳細にわたり検証するため、圧力点を細かくとり、非常に系統的な測定をしている。その結果、超伝導転移温度は加圧により 1 GPa までわずかに上昇し、11 K 程度の極大値を示す。続いて圧力を大きくするとわずかに超伝導転移温度が低下し、1.5 GPa において極小を持つ。より高圧では超伝導転移温度が再び上昇していくといった複雑な振る舞いを見ることが明らかとなった [143]。

さらに K. Miyoshi らは、フラックス法で作成した FeSe の単結晶試料を用いて静水圧性の高い圧力下での磁化測定を行った結果を報告している。その結果を図 2.7 に示す。多結晶試料での測定と同様に低圧側で超伝導転移温度が一度極大を持つことが再現した。さらに、3 GPa から 5 GPa で超伝導転移温度は一度プラトーを持ち、6 GPa で急激に増大する振る舞いを見ることが明らかとなった。以上の結果から超伝導転移温度の圧力依存性が三段の階段状になっていることがわかる。また、単結晶試料での電気抵抗測定の結果から、圧力を加えることで常圧で見られた構造相転移の転移温度が抑制されていることも報告している。静水圧性による物性の違いも検証するため、圧力媒体として Ar と NaCl を用いた FeSe の圧力下帯磁率測定をそれぞれ行い比較している。液体 Ar は比較的静水圧性を保持できる圧力媒体である一方で、NaCl は静水圧でなく一軸圧的な圧力が加わりやすいと考えられている。図 2.7(b) はそれぞれの条件下の FeSe の超伝導転移温度の圧力依存性を示したものであるが、二種類の圧力媒体で超伝導転移温度の圧力依存性が異なっていることがわかる [144]。実験は c 軸に沿った方向からダイヤモンドアンビルセルを用いて加圧するといった条件のもとで行っているため、 c 軸方向の一軸圧性の大きい実験条件であると静水圧条件で見られた三段目の上昇がみられないと考え、高圧高温超伝導相は結晶の構造が特に関係しているの

はないかと推測している。

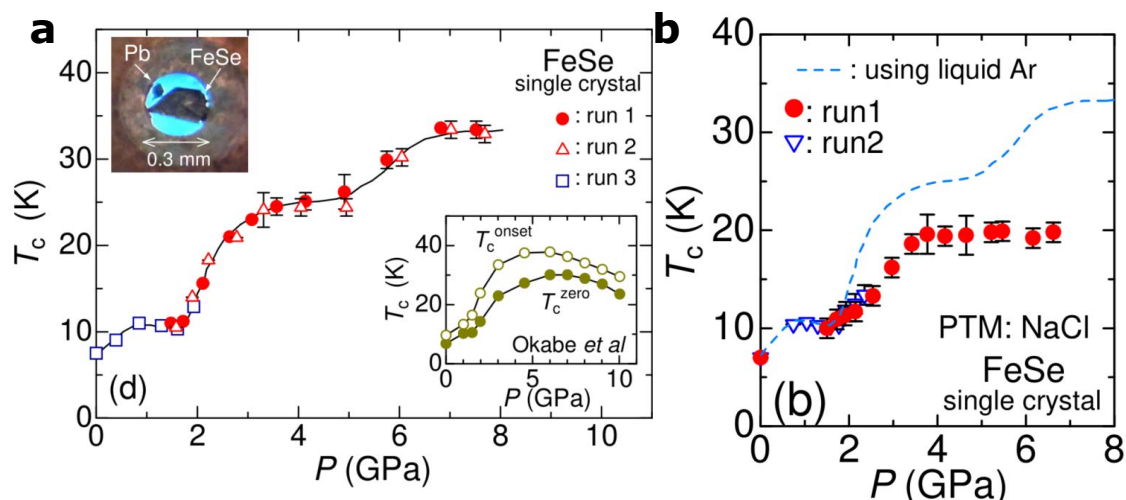


図 2.7: 超伝導転移温度の圧力依存性 [144]

(a) フラックス法で合成した FeSe の単結晶試料における超伝導転移温度の圧力依存性。右下の挿入図は、先行研究で報告された超伝導転移温度の圧力依存性。単結晶試料でかつ細かく圧力点を振ることで超伝導転移温度は圧力下で三段の上昇を見せることが明らかとなった。左上の挿入図は Cu-Be ガスケット穴にセットされた FeSe 単結晶と小さな Pb の写真も示している。圧力媒体はアルゴンを用いている。(b) 圧力媒体として NaCl を用いた場合、超伝導転移温度の圧力依存性はアルゴンを用いた場合と異なり、高圧における超伝導転移温度の上昇がみられない。

M. Bendele らは T. Imai らの磁気揺らぎの発散の結果と K. Miyoshi らの超伝導転移温度の複雑な圧力依存性の報告から、圧力下での磁性オーダーの可能性を考慮して圧力条件下で μ SR の測定を行った [139,145]。 μ SR 測定の詳細は 5.2 で述べるが、図 2.8(a) に示すように内部磁場と磁気体積分率を得ており、圧力条件下で反強磁性相が存在する証拠を得た。図 2.8(b, c, d) にその測定結果を示すが、加圧とともに磁気体積分率が 100% に達する領域が増大していることがわかる。超伝導体積も常圧から圧力条件下にむかって変化がなくバルクで超伝導が実現しているため、原子レベルで超伝導と長距離磁気秩序が共存していると述べている。このことから、反強磁性相が長距離秩序として発達していることがわかるが、 μ SR から見積もられる磁気モーメントが $0.2\mu_B$ と小さいことが報告されている。更にミュオン停止位置と対称性による考察から、図 2.8(e) のような磁気構造であると考察している。この議論の中では、低温で結晶構造が構造相転移によって直方晶となっていることが報告されている [137,146] ため、それを考慮している。以上の結果から、想定される磁気構造の検証を行うため中性子散乱実験を行った。結果として磁性秩序によるシグナルは確認されず、長距離秩序の反強磁性は存在するが、その磁気構造を観察するには至っていない。

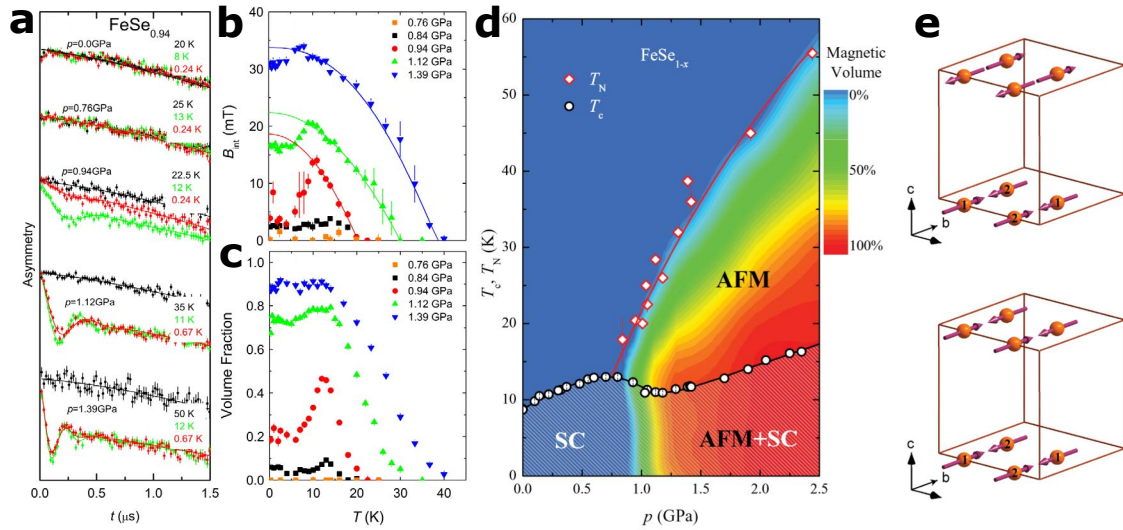


図 2.8: μ SR から考察された磁気構造とその圧力下での体積分率 [139, 145]

(a) 上から順に $P = 0.0, 0.76, 0.94, 1.12$ および 1.39 GPa で測定された $\text{FeSe}_{0.94}$ の磁場 μ SR 時間スペクトル。(b, c) それぞれの圧力点での磁気秩序に起因する内部磁場 (b) および磁気体積分率 (c) の温度依存性。(d) 磁気体積分率を電子相図上にカラープロットしたもの。(e) ミューオン停止位置の解析から予測される磁気構造。

2.2 純良試料による研究の進展

2.1 の研究に加え、近年純良試料が得られたことによって FeSe の低温の物性についての理解が深まった。FeSe 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。構造相転移においては磁性を生じることがないが、軌道秩序が生じることが明らかになり、それと同時に大きな電子状態の異方性が生じることが明らかとなっている [99]。さらに、超伝導状態においても FeSe の Fermi 面は非常に小さいということが明らかとなり、Fermi 面の大きさと超伝導ギャップの大きさが同程度であることから FeSe の超伝導状態は BCS–BEC クロスオーバー領域に位置する特殊な超伝導であることも指摘されている。圧力下物性に目を向けると、非磁性電子液晶相、圧力誘起磁性相と高圧下高温超伝導が隣接しており、多彩な電子状態を一つの電子相図で議論できる稀な系である。これについては 3 章、4 章で述べる。さらに、電子液晶状態が超伝導に与える影響として電子液晶相の双晶境界において時間反転対称性を破った超伝導が実現している可能性が実験的研究から指摘されている。これについては 5 章で述べる。この小節では純良試料による研究で明らかになったユニークな電子状態を説明する。

2.2.1 純良試料の合成手法の開発

近年、化学蒸気輸送法 [147, 148] によって高品質な単結晶試料を合成する手法が確立された。化学蒸気輸送法は試料原料と溶融剤となる物質を封じ、化学反応と熱勾配による拡散を用いて単結晶物質を作製する合成方法である。合成方法の詳細は 4.3 で述べる。この方法で合成された FeSe 試料 [147, 148] は 1:1 に近い組成を有する。化学蒸気輸送法で作製した試料 [149] と超伝導発見当初の試料 [78] の電気抵抗率の温度依存性を比較すると (図 2.9)、化学蒸気輸

送法で作製した試料 (a) の電気抵抗率では、当初の試料 (b) のものに比較して、低温 X 線回折実験で観測されている正方晶から直方晶への構造相転移が生じる 90 K 付近において、より明瞭に跳びが観測されるようになった。さらに、1.1.1 に述べたが、金属における最低温の残留抵抗は不純物散乱の寄与を反映したものとなる。そのため、残留抵抗が小さければ試料が高品質であるといえることができる。しばしば、超伝導転移温度直上の電気抵抗率の温度依存性から外挿によって見積もった絶対零度での電気抵抗率と室温における電気抵抗率の比 ($RRR = \frac{\rho(0\text{K})}{\rho(300\text{K})}$) を試料の純良度の指標として用いることがあるが、従来の試料が 5 程度であるのに対して 40 程度にまで達している。この純良な試料を用いることで、後述するように当初の予想をはるかに上回る非常に豊かな物理現象を発現している物質であることがわかった。

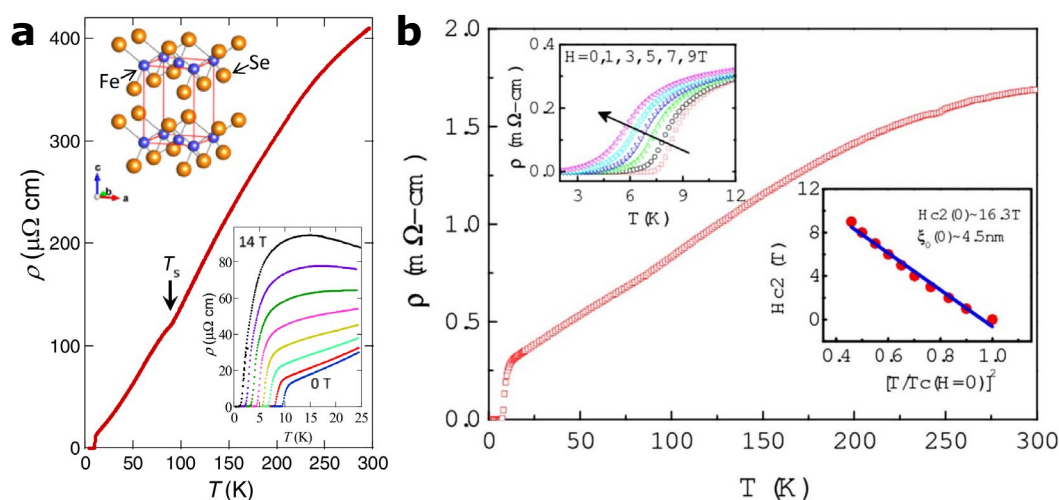


図 2.9: 化学蒸気輸送法で合成した試料の純良性 [78, 149]

(a) は化学蒸気輸送法で合成した試料の電気抵抗率の温度依存性。(b) は発見当初の試料の電気抵抗率の温度依存性。化学蒸気輸送法で合成した試料では、明瞭に構造相転移が観測でき、残留抵抗比も発見当初の試料と比較して極めて大きくなっていることがわかる。

2.2.2 ユニークな物性

2.2.2.1 電子液晶相 (正方晶から直方晶への構造相転移)

FeSe は 90 K 程度で正方晶から直方晶への構造相転移する [78, 131](図 2.10(a)) が、それに伴って結晶構造のパラメーターが変化する。最近傍の Fe-Fe 距離 a 軸長と b 軸長は等価ではなくなる一方、Fe-Se 結合長は構造相転移の影響を受けないことも報告されている (図 2.10(b))。直方晶歪の温度依存性 $\delta = (a - b)/(a + b)$ が二次転移的に発達し相転移を示し、最低温で $\delta \approx 2.7 \times 10^{-3}$ 程度となる [150](図 2.10(c))。この値は、BaFe₂As₂ ($\delta \approx 4.0 \times 10^{-3}$) [97] と同程度である。興味深いことに、122 系の鉄系超伝導体とは、超伝導転移の際に直方晶歪を伴わないことが異なっている [148]。

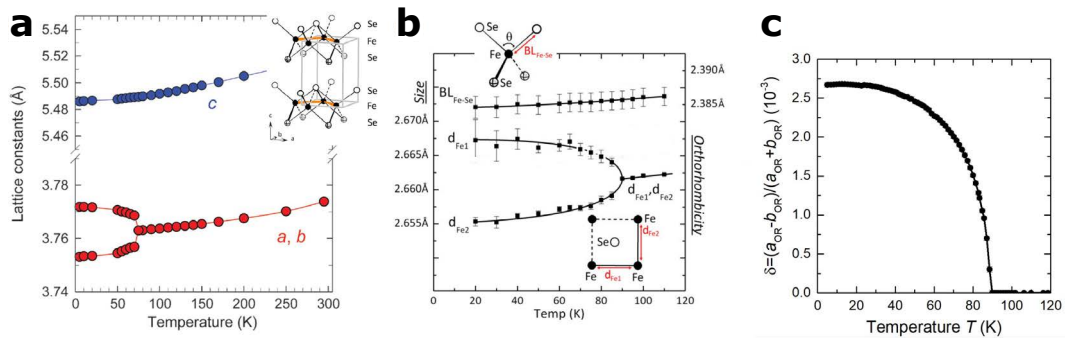


図 2.10: FeSe の結晶構造パラメータの温度依存性 [131, 132, 150, 151]

(a) 多結晶 FeSe を用いた初期測定で得られた格子定数 a, b, c の温度依存性 [131]。正方晶から直方晶への転移を示す (b)。多結晶試料における Fe-Se 結合長と Fe-Fe 距離の温度依存性。Fe-Fe 距離のみが構造相転移の影響を受ける [132]。(c) 直方晶歪み $\delta = (a - b)/(a + b)$ の温度依存性 [150]。

この構造相転移に伴って現れる電子状態の面内異方性は NMR のナイトシフトの異方性から検出することが可能である。構造相転移に伴って直方晶のドメインが生じてしまうが NMR は局所プローブであるため、機械的に応力を加えるといった操作なく研究することが可能である。図 2.11 にその結果を示した。面内磁場を Fe-Fe 方向に加えると NMR スペクトルは構造相転移温度以下で分裂する振る舞いを見せている。図 2.11(b) に示すようにこの分裂の大きさは、磁場を面内にかかる場合と面直にかけた場合の違いと同程度であることがわかる。後者の違いは ab 面内か c 軸方向かという結晶構造の異方性を反映したものであるが、面内での直方晶歪みは a, c 軸の異方性に比べ、はるかに小さいものであるにもかかわらず面内に生じるナイトシフトのスプリットが同程度生じることは、格子歪みからでは説明できないほど大きな異方性が電子状態に生じていることを示唆している。またナイトシフトの異方性から電子液晶秩序変数を見積もることが可能である。図 2.11(c) にはナイトシフトの異方性の温度依存性を示す。直方晶歪みの振る舞いと類似しており、秩序変数が 2 次相転移的に発達する。一方で直方晶歪みとは対照的に、超伝導転移温度以下に減少しているため、電子液晶相の秩序変数と関連していると考えられている。ナイトシフトの異方性から見積もられた電子液晶秩序変数にのみ見られる特徴は 60 K 程度でゆるやかに極大をむかえて低温に向かうにつれて減少する振る舞いを示すことである。これはナイトシフトがスピン揺らぎにも鋭敏であることによるものと考えられる。実際、図 2.11(d) に示すように、 $1/T_1T$ は電子液晶相内から発達しており動的磁化率が変化していることが示唆される。スピン揺らぎの振る舞いは $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ とは全く異なる振る舞いをしており、 $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ においては構造相転移よりも高温側からスピン揺らぎが発達している一方で、FeSe の場合は構造相転移よりも上側においてはむしろ減少しており、電子液晶相の内部においてスピン揺らぎが発達している。この振る舞いは従来のスピンネマティックの理論からでは説明することができない異常な振る舞いである。したがって FeSe における電子液晶相は軌道揺らぎによって発現している可能性が高いと考えられた。

これらの研究以外にも光学的方法、すなわち中赤外スペクトル範囲の光反射率 [152]、光学複反射率 [153]、およびポンププローブ法の偏光超高速分光法で電子状態の面内異方性は研究されている [154]。

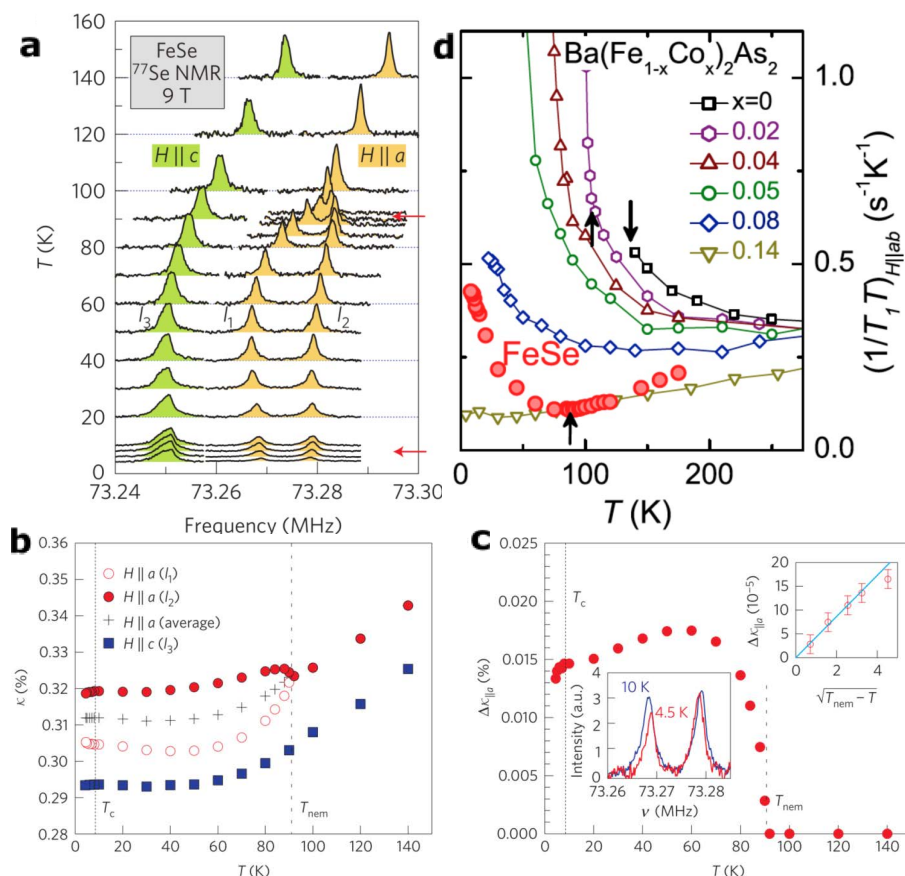


図 2.11: FeSe における NMR 測定 [99]

(a) NMR スペクトル。(b) ナイトシフトの異方性。(c) ナイトシフトから見積もられる電子液晶相の秩序変数の温度依存性。FeSe および $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ における $1/T_1T$ の振る舞い。

一方、スピン励起を見る NMR よりもさらに強力な手法である中性子散乱実験では異なった見解を支持する結果も得られている。中性子散乱の研究はこれまでもいくつかの報告がある [155–157]。図 2.12(b–s) には各エネルギースケールにおけるスピン揺らぎの運動空間分布を示した。まず構造相転移より上側の 110 K において、低エネルギー側には 2 種類の揺らぎが存在する。図 2.12(a) において定義される (H, K) 座標を用いると、図 2.12(b) の楕円で囲まれた $(1, 0)$ に存在するピークがストライプ型の反強磁性揺らぎであり、 K 方向に伸びた異方的な形状をしている。一方 $(1, 1)$ にも小さいが、図 2.12(b) に円に囲まれた領域にピークが存在しており、Néel 揺らぎの存在を示唆する。こちらは等方的な形状をしている。両者の揺らぎは低エネルギー側ではよく区別可能であるが、高エネルギー側では互いに重なり合った状態になる。図 2.12(k) に示すように低温においては低エネルギー側においては Néel 揺らぎは弱められほとんど観測できていない。高エネルギー側では $(1, 1)$ においてピークが現れることから、Néel 揺らぎは低温側では 30 meV 程度のギャップが開いていることがわかる。Néel 揺らぎが温度変化によって抑制される振る舞いは図 2.13(a) に明示される。一方で図 2.12(k–s) に見られるようにストライプ揺らぎの振る舞いの基本的な特徴は低温側においてもほとんど変化していない。

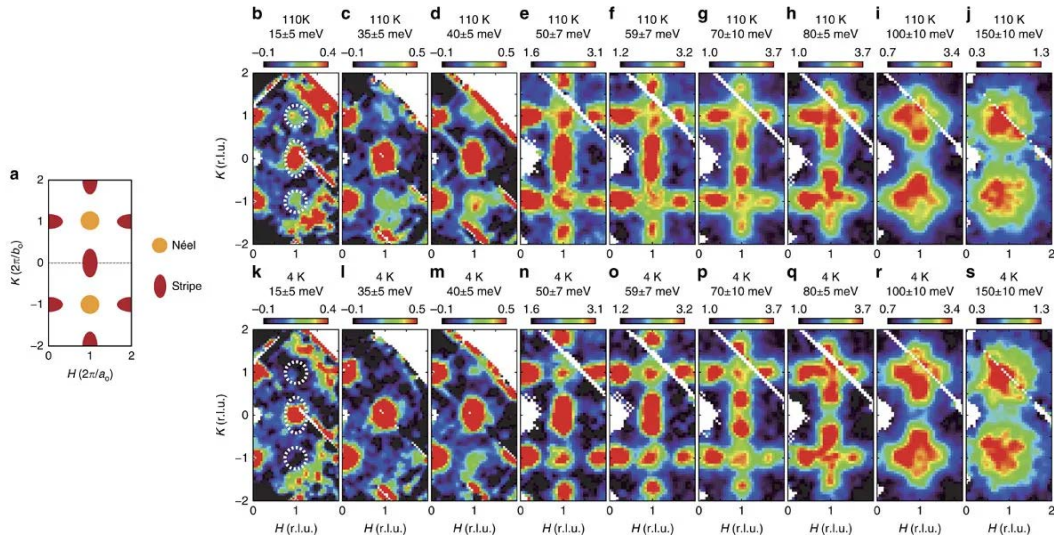


図 2.12: FeSe における中性子散乱実験 [155]

(a) Néel 揺らぎとストライプ揺らぎの概念図。(b-j) 各エネルギーにおける 110 K でのスピン揺らぎの運動量空間依存性。(k-s) 各エネルギーにおける 4 K でのスピン揺らぎの運動量空間依存性。

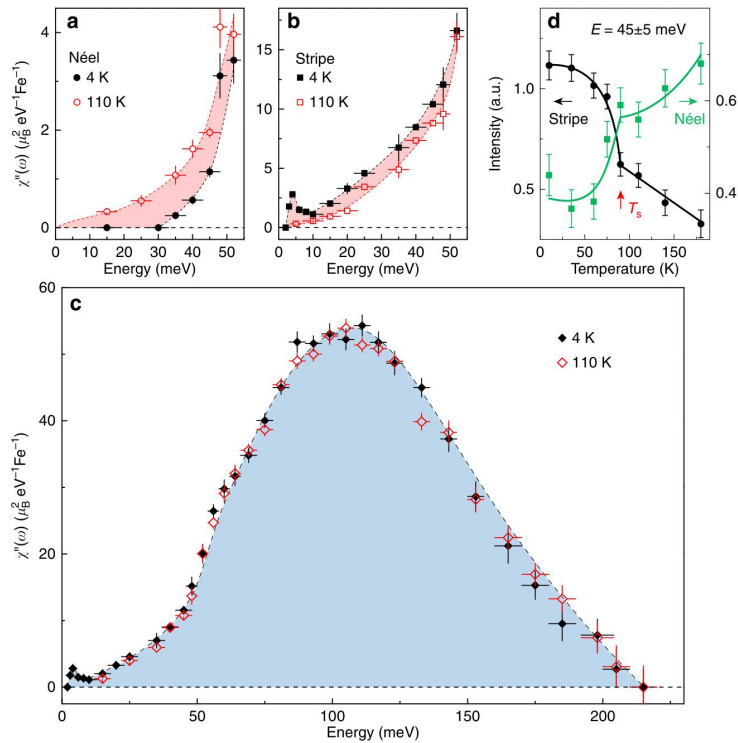


図 2.13: Néel 揺らぎとストライプ揺らぎの振る舞い [155]

(a) Néel 揺らぎのエネルギー依存性の温度変化。(b) ストライプ揺らぎのエネルギー依存性の温度変化。(c) $E = 45 \text{ meV}$ における Néel 揺らぎとストライプ揺らぎの温度変化。(d) Néel 揺らぎとストライプ揺らぎを足し合わせた局所スピン磁化率。

図 2.13(b) に示すようにストライプ揺らぎは増大している。注目すべきことは運動量空間におけるそれぞれの局所スピン磁化率を足し合わせた局所スピン磁化率の温度依存性の振る舞いである。図 2.13(c) に示した局所スピン磁化率の総和はほとんど変化していないことがわ

かる。電子液晶相内においては Néel 揺らぎが抑制された量だけストライプ揺らぎに移動していることを示唆している。図 2.13(d) に示すように、この Néel 揺らぎからストライプ揺らぎへの移行は電子液晶転移が引き金であることが示唆される。このように Néel 揺らぎとストライプ揺らぎが競合するために FeSe には長距離磁気秩序が消失していると考えられる。この観測結果からは、NMR の測定の結果と異なり FeSe の電子液晶状態は結局のところ磁気と密接な関係があると考えられる。また、運動量空間全体の磁気揺らぎを足し合わせた磁気モーメントの見積もりでは FeSe がほかの Ba122 系などと比べて大きく、磁気揺らぎがフラストレートした状態にあると言える。FeSe の場合、実験的には $S \sim 0.74$ と見積もられており [155]、遍歴電子が存在する $S = 1$ の状態に対応するものと考えられる。磁性イオンは Fe 原子のみでありながら Néel とストライプ揺らぎが共存しているのは極めて特異であると言える。この結果から FeSe の磁気特性および電子液晶相に関して局在スピン模型がよく記述していると考えられることもできる。

電子液晶状態を電子構造から直接検証するものが角度分解光電子分光法 (ARPES) である。FeSe における ARPES 測定はバルク試料に限っても数多くの報告があり [158–162]、観測される FeSe の電子状態は第一原理計算から大きく異なることが知られている。

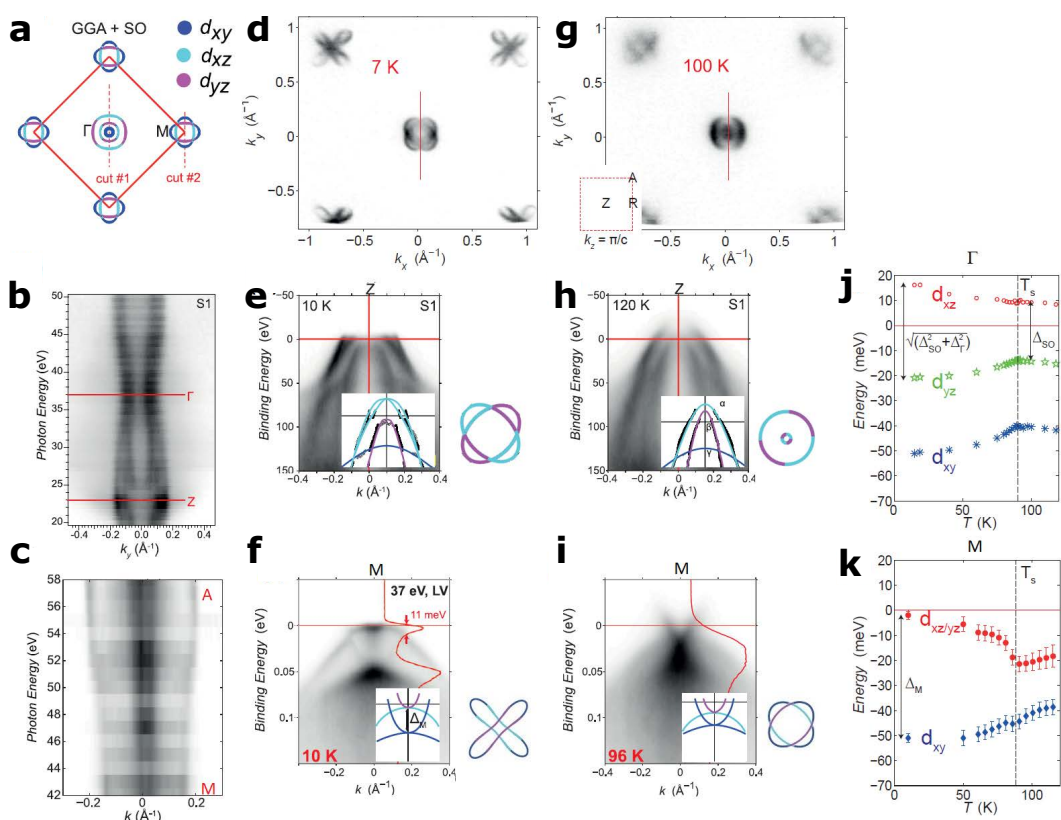


図 2.14: 双晶 FeSe における高分解能 ARPES [162–164]

(a) 密度関数理論の計算による Fermi 面。軌道成分がある Γ 点付近のホールシリンダーと M 点の電子シリンダーが存在している。(b, c) Γ 点と M 点付近の Fermi 面シリンダーの k_z 分散。(d–f) Fermi 面 ((d)) および構造相転移温度 T_s より低温の Z 点 ((e))、 M 点 ((f)) を横切るカット。挿入図は分散と Fermi 面の概略図。(g–i) Fermi 面 ((g)) および構造相転移温度 T_s より高温の Z 点 ((h))、 M 点 ((i)) を横切るカット。挿入図は分散と Fermi 面の概略図。(j) Γ 点での d_{xz}/d_{yz} 軌道と d_{xy} 軌道のエネルギーの温度依存性。(k) M 点での d_{xz}/d_{yz} 軌道と d_{xy} 軌道のエネルギーの温度依存性。

FeSe の電子構造は、他の鉄系超伝導体と似ていて、Fermi 面は Brillouin Zone 中心の周りの準 2 次元ホール面と、Brillouin Zone コーナーの周りの電子シリンダーで構成されている (図 2.14)。ARPES で観察されている Fermi 面の大きさは正方状態におけるバンド構造の計算に対して非常に小さいことが知られている。これらの結果は量子振動測定と一致している [165–167]。

Brillouin Zone 中心では、3つのバンドが Fermi エネルギーの近傍に存在する (図 2.14(e,h))。α バンドは Fermi エネルギーを横切っており、ホールポケットを形成している (図 2.14(b) 参照)。β バンドは Z 点近傍のみに Fermi エネルギーを横切るため、三次元ポケットを形成している [162, 168]。α バンドと β バンドは d_{xz}/d_{yz} 軌道に対応するバンドでスピン–軌道相互作用で Γ 点で 20 meV 程度で分裂している [169]。さらに、 d_{xy} の γ バンドが完全に Fermi エネルギーの下にある。

Brillouin Zone 中心付近では、構造相転移に関連するバンド構造の変化は大きくない。直方晶相になると、α バンドと β バンドの分裂が大きくなり (図 2.14(j))、β バンドが完全に Fermi エネルギーより下に押し下げられる。さらに、残留のホール面には楕円形の歪みが生じる。直方晶相には双晶があるため、2つの直方晶領域の重ね合わせによって、Brillouin Zone 中心で交差した楕円が観察されると考えられたが、非双晶化した試料の測定 (図 2.15 を参照) によって、Brillouin Zone 中心の d_{xz} 軌道のエネルギーが d_{yz} 軌道のエネルギーよりも大きく ($E_{xz} > E_{yz}$)、その差は 10 meV 程度であることが明らかとなった [161]。

Brillouin Zone コーナーの状況はより複雑になっている。2つの楕円形の準 2 次元電子ポケットが M 点で観察される (図 2.14(d,f,i))。低温での M 点における 2つのバンド間の 50 meV での大規模な分裂は、直方晶相の E_{xz} と E_{yz} の軌道エネルギーの差に関係していると考えられた [158, 159, 162]。この 50 meV という大きな値は、直方晶相の FeSe のバンド構造の計算では再現できないため、電子液晶状態が存在する証拠として考えられていた。非双晶化した測定では M 点と Γ 点における軌道秩序の符号が反対であることが観測されている。

最近では、 M 点におけるバンド分裂の再解釈と双晶状態と非双晶状態の試料における新しい高解像度の測定結果が最近報告された [163, 170]。この解釈によると、 M 点での 50 meV のバンド分裂は電子液晶状態から生じるものではなく、すでに高温で存在していると考えられている (図 2.14(k))。他方、最低温度においては約 10 meV の電子液晶状態に関連する d_{xz}/d_{yz} 軌道間の分裂であると考えられている。この M 点での 10 meV の分裂は、直方晶状態のバンド構造計算と完全に一致しており、電子液晶状態を考慮する必要がないと考えられている。これらの計算では、Brillouin Zone 中心での軌道異方性のみが予測できないと考えられている。そのため、電子液晶状態は、Brillouin Zone 中心近傍の軌道エネルギーにのみ影響を与えるものであるということになる。この説明の候補として unidirectional nematic bond ordering という考え方が提案されている。Fe 原子間のホッピングパラメーター n'_{xz} 、 n'_{yz} を導入して、 $(n'_{xz} - n'_{yz}) \cos(kx)$ という秩序変数で記述できると考えられており、これの意味するところは Fe 原子間に混成が生じる時に軌道依存型の異方性が生じており、かつそれは k_x 方向に k 依存性を \cos 関数型に生じるというものである。これにより Γ 点に回転対称性の破れが生じる一方で、 M 点には現れないことを解釈できる。

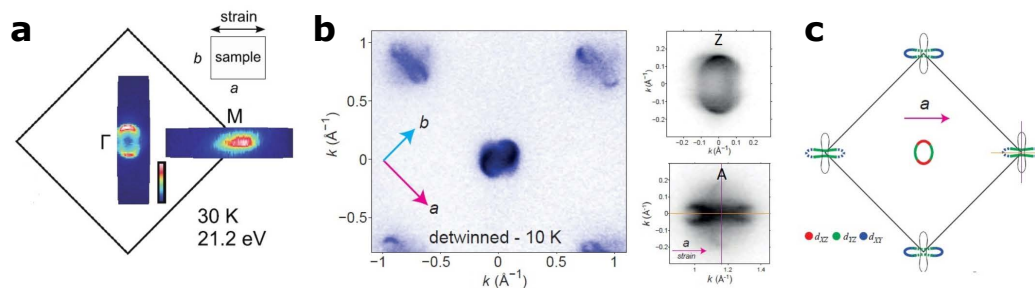


図 2.15: 非双晶化した FeSe における高分解能 ARPES [161, 170]

(a) 非双晶化された FeSe の ARPES によって得られた低温での Fermi 面。ホールポケットと電子ポケットが反対方向に細長くなっている様子を示している。挿入された概略図は、加えられた歪に対するサンプル軸の方向を示している。(b) 80 % 程度非双晶化された FeSe の高解像度の Fermi 面と、ホールおよび電子ポケット周辺の詳細。ゾーンのコーナーにある 2 つの「ピーナッツ」型のポケットの 1 つが観察されない選択性がある。(c) 多数ドメインの Fermi 面の模式図 (軌道の内容を示す色付きの線) および少数ドメインの寄与 (細い黒い線)。

以上のように、様々なプローブによって電子異方性が存在することが明らかになったため、電子液晶相近傍で生じる電子液晶揺らぎを検出するため、ネマティック感受率測定が行われている。図 2.16 に弾性抵抗から得られたネマティック感受率とラマン散乱から得られたネマティック感受率を示す。両者とも一貫して構造相転移温度に向かって発散的に増大していることがわかる [171, 172]。

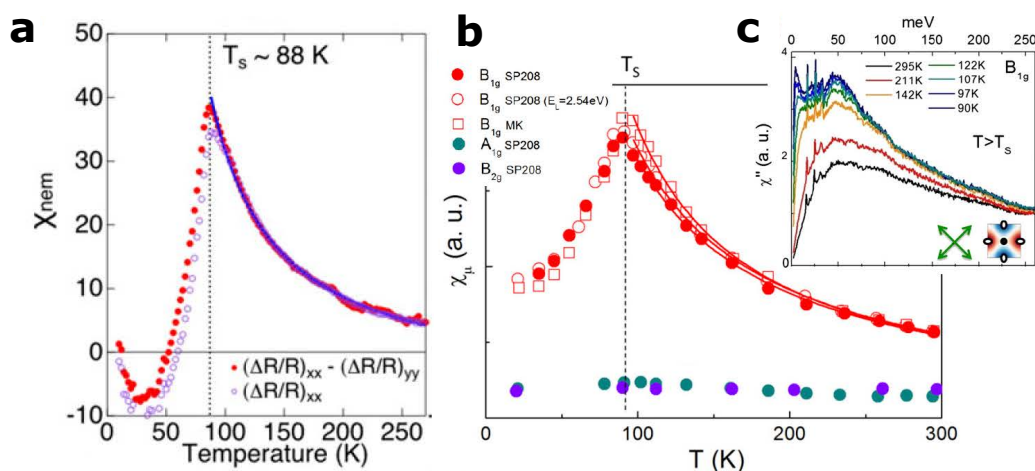


図 2.16: FeSe のネマティック感受率

(a) 弾性抵抗で測定したネマティック感受率 χ_{nem} 。実線は Curie–Weiss フィットの結果 [171]。(b) ラマン散乱の測定で得られた電荷ネマティック感受率 [172]。(c) は各温度のラマンスペクトルを示す。

上述のように、FeSe では非磁性電子液晶相 (軌道秩序) が存在することが明らかとなり、このユニークな電子相の起源を明らかにするために、局在スピン模型、遍歴模型双方から考察がなされている。

まず、局在スピン模型を考察した J. K. Glasbrenner らによる第一原理 DFT 計算とモデルの考察による鉄カルコゲナイドに関する報告 [112] を紹介する。この研究では近接四次交換

相互作用項 $K(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j)$ を導入した $J_1-J_2-J_3-K$ モデルにより鉄カルコゲナイドの磁性を定量的に説明することを目指した。Hamiltonian は

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} [J_1 \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - K(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j)^2] + J_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j + J_3 \sum_{\langle\langle\langle i,j \rangle\rangle\rangle} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \quad (2.1)$$

であり、鉄系超伝導体で最安定と考えられる反強磁性秩序は図 2.17 の (a) ストライプ構造、(b) のダブルストライプ構造、(c) の Néel 構造が挙げられるが、それに加え (d) の staggered-dimer 構造や (e) の staggered-trimer 構造を磁気の基底状態として考え、この Hamiltonian を用いて最低エネルギー状態を計算している。

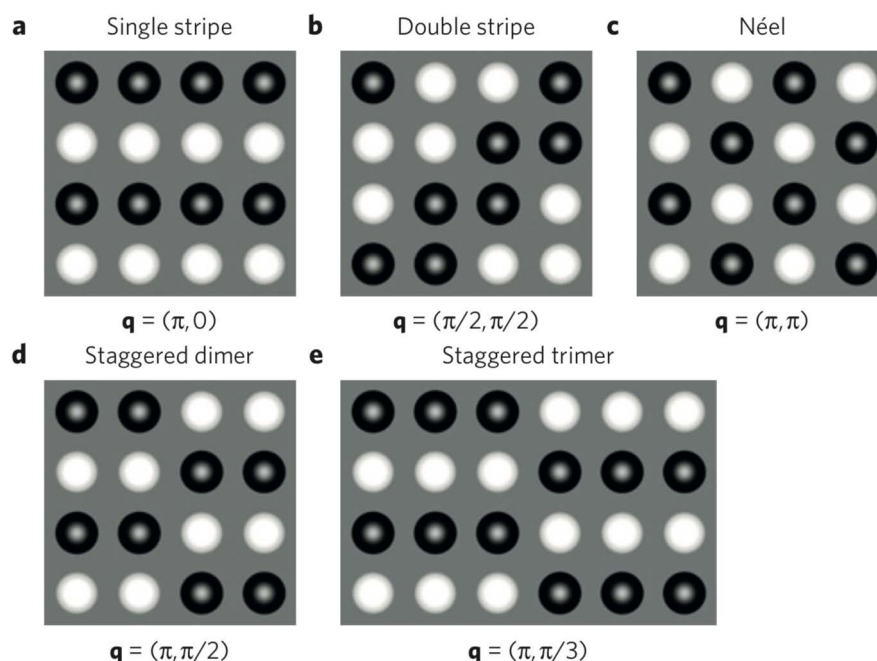


図 2.17: $J_1-J_2-J_3-K$ モデルにおける基底状態の候補と考えられる磁気構造 [112]。

その計算により得られた磁気秩序の基底状態の相図を図 2.18 に示す。Hamiltonian において $K \rightarrow 0(\infty)$ の極限において Heisenberg(Ising) 模型を考えることができ、Ising 模型では FeSe や FeTe の基底状態を表現できているが、鉄カルコゲナイドや鉄ニクタイトのような結晶構造の異方性がそれほど大きくない物質には不適切であるという問題点が挙げられる。Heisenberg 模型ではダブルストライプ型の反強磁性秩序が説明できず、スピン揺らぎや磁気基底状態の記述が不適当であることや、シングルストライプ構造やダブルストライプ構造と同様に重要な基底状態である staggered-dimer 構造を考慮していないことなどが問題点として挙げられる。しかし、最近接四次交換相互作用項を考慮し、図 2.17 の磁気構造を基底状態として計算を行うことにより、図 2.18 に示すように、(a) では FeSe の高圧下におけるストライプ型の反強磁性相を実現していることがわかる。また、(b)、(c) では FeSe および FeTe の常圧下での磁気構造を記述できている。FeSe や FeTe は相図からわかるように、異なる構造の磁気秩序との境界の近くに位置している。FeSe は staggered-dimer 構造、staggered-trimer 構造、シングルストライプ構造のエネルギーが同程度であるために競合していることも報告さ

れており、シングルストライプ型の磁気構造が s^{+-} 超伝導状態の電子のペアリングを引き起こすことや、競合している3者とも4回回転対称性を破り2回回転対称性を有する電子液晶相が実現し、これが常圧から低圧領域にかけて観測される短距離の磁気揺らぎの理由であると考察されている。また、FeTeにおいては staggered-dimer 構造、staggered-trimer 構造、ダブルストライプ構造が競合しており、これらは s^{+-} 超伝導を引き起こさないことおよび、ダブルストライプ型の磁気構造が電子液晶相状態と競合するため電子液晶相を持たないことと一致している。そして、この最近接四次交換相互作用項はスピン自由度と軌道自由度によって生じる Kugel-Kommuski 型の相互作用であり、スピン模型に自然と軌道自由度の物理を導入することが可能となっていると考えられる。

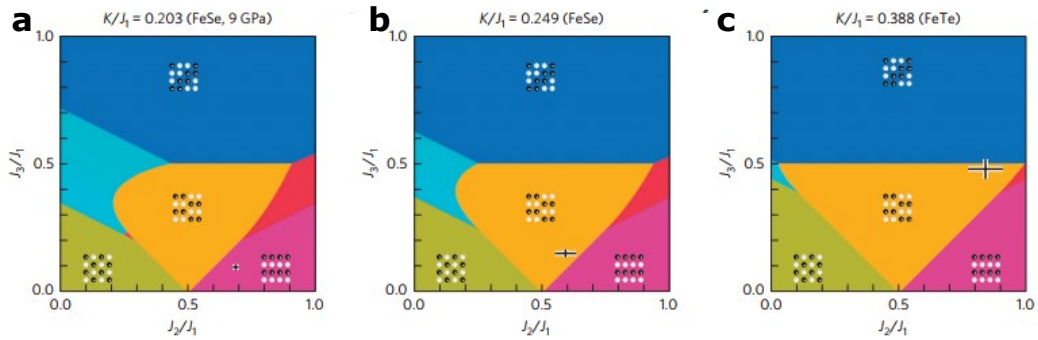


図 2.18: J_1 - J_2 - J_3 - K モデルによる磁気構造の相図 [112]

(a) $K/J_1 = 0.20$ の場合の J_1 - J_2 - J_3 - K モデルで、9 GPa の圧力下の FeSe に対応する。(b) $K/J_1 = 0.25$ の場合の J_1 - J_2 - J_3 - K モデルで、常圧下の FeSe に対応する。(c) $K/J_1 = 0.39$ の場合の J_1 - J_2 - J_3 - K モデルで、常圧下の FeTe に対応する。また、(d-f) の十字は error bar である。

1.1.2.2 で述べたように非従来型超伝導体に見られる磁気輸送特性の異常な振る舞いを説明することに成功した、平均場近似を超えた多体効果であるバーテックス補正を考慮した理論では、FeSe の非磁性の電子液晶相がバーテックス補正を起源とする新奇の軌道秩序であると自然に理解することができるという説明されている。バーテックス補正により、Coulomb 相互作用のみで軌道揺らぎが増大する新機構が見出された。バーテックス補正を取り入れた多軌道 Hubbard 模型においてその相図が名古屋大学の Y. Yamakawa らによって研究されている [173]。このモデルにおいてはサイト内の相関である Hund 結合 J とサイト間での Coulomb 相互作用 U との平均値の比 \bar{J}/\bar{U} が重要なパラメーターになる。FeSe においてはこの値が、他の鉄系超伝導体比べて小さく、それが非磁性電子液晶相の起源と考えられ、以下ではそれを取り入れる理論を概観する。バーテックス補正を取り入れる微視的理論は感受率の発散を再現することに主眼が置かれる。 d 軌道に対して軌道揺らぎを電荷・軌道感受率を $\chi^c(\mathbf{q})$ で、スピン感受率を $\chi^s(\mathbf{q})$ で表す。すると、これらは既約感受率 $\Phi^{c(s)}(\mathbf{q})$ を用いて以下のように表される。

$$\chi^{c(s)}(\mathbf{q}) = \Phi^{c(s)}(\mathbf{q}) [1 - \Gamma^{c(s)} \Phi^{c(s)}(\mathbf{q})]^{-1} \quad (2.2)$$

さらに既約感受率は裸の既約感受率 $\chi^0(\mathbf{q})$ と Aslamazov-Larkin 項と呼ばれる項の効果で生じる部分 $X^{c(s)}$ との和でかける。この AL 項は RPA の範囲では取り込むことのできない相関であり、これを含めて自己無撞着に方程式を解くことでより進んだ近似を実現する。

図 2.19 はこれらの感受率を表現する Feynman ダイアグラムである。波線でスピン・軌道それぞれの感受率を表し、図の簡単化のため黒丸で 4 点バーテックスを代表させた。AL 項は下段の 3 項目のような揺らぎの 2 次の項である。

$$\begin{aligned} \chi^{c(s)} &= \Phi^{c(s)} + \Phi^{c(s)} \Gamma^{c(s)} \Phi^{c(s)} + \dots \\ \Phi^{c(s)} &= \chi^0 + X_{MT}^{c(s)} + X_{AL}^{c(s)} \end{aligned}$$

図 2.19: 感受率を表現する Feynman ダイアグラム

上段が感受率、下段が既約感受率の Feynman ダイアグラム。Maki-Tompson(MT) 項はここでは重要でない。

実際に軌道間の相互作用で重要なのは d_{xz}/d_{yz} 軌道であるので、軌道占有の非等価を表す演算子 $O_{x^2-y^2} = n_{xz} - n_{yz}$ に対する軌道感受率 $\chi_{x^2-y^2}^c(\mathbf{q}) \equiv \chi_{2,2;2,2}^c(\mathbf{q}) + \chi_{3,3;3,3}^c(\mathbf{q}) - 2\chi_{3,3;3,3}^c(\mathbf{q})$ を考えればよい。この軌道感受率 $\chi_{x^2-y^2}^c(\mathbf{q})$ の $\mathbf{q} = 0$ での発散が強的な軌道秩序に対応する。

また、理論上重要な因子として式 2.2 において、演算子 $\Gamma^{c(s)}\Phi^{c(s)}$ の最大固有値 $\alpha_{C(s)}$ を導入する。これは Stoner 増強因子と呼ばれ、これを用いると、電荷 (スピン) 感受率が因子 $S_{C(s)} \equiv (1 - \alpha_{C(s)})^{-1}$ で増強されることが式 2.2 からわかる。AL 項の効果を考えない、つまりは $X^{c(s)}$ を 0 とする RPA では、正の J に対して常に $\alpha_S > \alpha_C$ となる。したがってスピン揺らぎのみが発達し、磁性相に伴った軌道秩序に結びつくが、バーテックス補正のもとでは X^C によって軌道既約感受率 Φ^c が裸の感受率よりも大きくなる場合に、逆の関係 $\alpha_C > \alpha_S$ が成立する。その計算結果が以下の図 2.20(a, b) である。LaFeAsO については強的な軌道揺らぎとともに反強的 ($\mathbf{q} = (0, \pi)$ と $(\pi, 0)$) なスピン揺らぎが発達しているのに対して FeSe では軌道揺らぎのみが発達している。

また、Stoner 増強因子による増強因子の温度依存性を比較したのが図 2.20(c, d) である。いずれも Currie-Weiss 的な振る舞いを示しており、その weiss 温度を相転移温度だと考えられるので LaFeAsO では実験と合致する $T_{\text{mag}} \leq T_s$ の二段階相転移の関係になっている。一方、FeSe ではスピンについての増強因子 S_S が低温でも増大しておらず、磁気秩序が生じない実験結果と合致する。また、インセットの磁気揺らぎの大きさを表すパラメーター r に対しても、FeSe のほうではスピンの増強因子が発達しておらず、他の鉄系超伝導体で見られるような磁気揺らぎによる磁気秩序は FeSe では観測されないことがわかる。この理論においては FeSe の常圧で見られる非磁性の電子液晶相はバーテックス補正を起源とする軌道秩序であり、この理論で上で見たように、鉄ニクタイトおよび鉄カルコゲナイド両方の鉄系超伝導体の電子相図を統一的に理解できると考えられている。

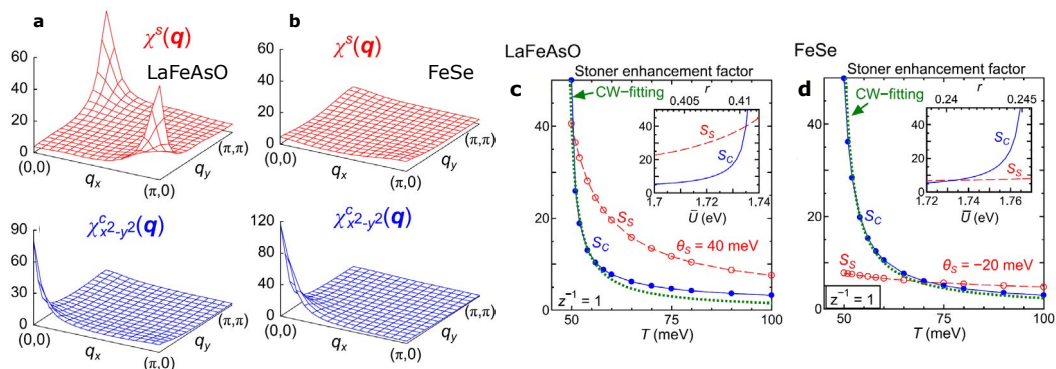


図 2.20: LaFeAsO と FeSe の感受率と Stoner 増強因子の温度依存性 [173]
 (a)LaFeAsO の感受率の発散。(b)FeSe の感受率の発散。(c)LaFeAsO の Stoner 増強因子の温度依存性 (d)FeSe の Stoner 増強因子の温度依存性

2.2.2.2 超伝導

FeSe の超伝導ギャップ対称性は非常に精力的に研究された。マルチギャップ超伝導であることは初期の段階から明らかとなっていた [174–178]。無次元化した比熱の超伝導転移温度での跳び $\Delta C/\gamma NT_c = 1.65$ は、強結合超伝導を示す [174]。初期の単結晶試料における比熱からは超伝導ギャップにノードがないと考えられていた。しかしながら、薄膜における STM の測定 [179,180] および単結晶における基礎物性 [149] から、高品質の単結晶試料においてはノードがある超伝導が実現していることが示唆された。図 2.21(b) は磁場侵入長の温度依存性で、図 2.21(c) はトンネルコンダクタンスである。磁場侵入長は $\lambda_L \propto T^{-1.4}$ で T -linear に近い振る舞いで、トンネルコンダクタンスの V 字型のスペクトルからもラインノードの存在が示唆される [149]。他にも最近の STM の研究 [181,182]、比熱 [182]、熱伝導率 [176,183] と磁場侵入長 [184,185] の結果から、フルギャップの超伝導体だが、ギャップが非常に小さくなっている場所があることを示唆している。以上のようにラインノードの有無は試料の純良度に依存することから対称性に保護されているわけではなく偶発的な (accidental) ものであると考えられる。マルチバンドの超伝導特性を反映して少なくとも二つの超伝導ギャップが見えており、そのサイズはそれぞれ $\delta \sim 2.5, 3.5$ meV 程度である。また、5 章で詳しく述べるが、超伝導ギャップは直方晶のドメイン境界に近い領域でノードが消失している。したがって、ノードを有するギャップ構造とノードのないギャップ構造が試料内で共存している可能性がある [186,187]。

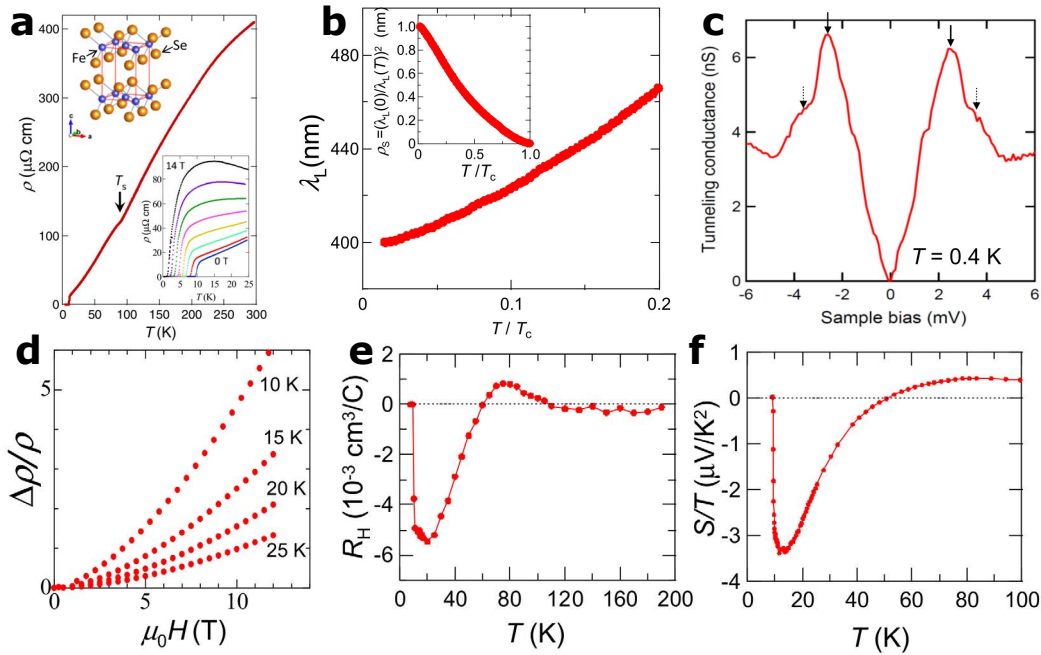


図 2.21: FeSe の基礎伝導特性 [149]

(a) FeSe の面内抵抗率 ρ の温度依存性。(b) ロンドン磁場侵入長の温度依存性。(挿入図) ゼロ温度の値 $\rho_s = (\lambda_L(0)/\lambda_L(T))^2$ で見積もられた超流動密度。(c) $T = 0.4$ K のトンネルコンダクタンススペクトル。 ± 2.5 meV のピーク (矢印) と ± 3.5 meV の肩構造 (破線の矢印) は、複数の超伝導ギャップを示す。(d) 10 K 以上の磁気抵抗。(e) ホール係数 R_H の温度依存性。(f) ゼーベック係数を T で割った温度依存性。

Fermi エネルギー E_F についてみると、2次元系においては絶対零度における磁場侵入長に関連しており、 $E_F = (\pi \hbar d / \mu_0 e^2) \lambda_L^{-2}(0)$ で与えられる。ここで d は層間距離、 μ_0 は真空透磁率である。図 2.21(d) に示すように 10 K より高温においては、磁気抵抗 $\Delta\rho/\rho = (\rho(H) - \rho)/\rho$ が H^n ($n \sim 2$) を示している。ここから、FeSe は電子面とホール面からなる補償金属 ($n_e = n_h$) といえて、2つのキャリアの有効質量がほとんど同じであると仮定するとおよそ $E_F^e \sim E_F^h \sim 7-8$ meV 程度だと見積もることができる。また、図 2.21(f) に示すゼーベック係数の測定結果から $S/T = \pm(\pi^2/2)(k_B^2/e)(1/E_F)$ であるので E_F^e の上限はおよそ 10 meV 程度であると推定されている。低温高磁場下での電気抵抗測定により Shubnikov-de Haas 振動を観測した実験からも表 2.1 に引用するように Fermi 面の大きさが見積もられており、FeSe の持つ電子面とホール面とは、理論計算で導かれるものよりかなり小さいことが報告されている [165]。この 10 meV は温度に換算すると、およそ 10 K 程度である。従来型超伝導体の金属や合金は低温においてキャリアが持つ Fermi エネルギー E_F は FeSe の上記の値と比較すると非常に大きく、温度換算すると何万 K となる。一方で、超伝導ギャップは超伝導転移温度がせいぜい 10 K 程度であるため、その比は数パーセント程度に留まり、 s 波超伝導を考えると Fermi 面の不安定化に伴うエネルギー利得は Fermi 面の「薄皮」のような存在である。それに対して、FeSe の Fermi エネルギーは 10 meV 程度と非常に小さいため、超伝導ギャップとの比は $\Delta/E_F \sim 1$ のオーダーとなる。この事実から、FeSe の超伝導は BCS 領域から Bose-Einstein 凝縮 (BEC) 領域へのクロスオーバーにかかると考えられている。

Table 2.1: Shubnikov–de Haas 振動を観測した実験から得られた SdH 周波数、有効質量、軌道面積 A 、Fermi 運動量、有効 Fermi エネルギー ($B||c$)。 m_e は自由電子質量 [165]。

Branch	F (kT)	m^*/m_e	A (%BZ)	k_F (\AA^{-1})	E_F (meV)
α	0.06	1.9(2)	0.20	0.043	3.6
β	0.20	4.3(1)	0.69	0.078	5.4
γ	0.57	7.2(2)	2.0	0.13	9.1
δ	0.68	4.2(2)	2.3	0.14	18

BCS 理論においては弱い引力相互作用によって空間的に広がりを持った Cooper 対が形成され超伝導状態が実現すると説明された。一方で電子間の対形成相互作用が著しく大きく、引力相互作用の大きさが Fermi エネルギーと同程度かそれ以上になった場合には、2つの電子が強く結合して分子を形成し、それが Bose 粒子として振る舞うため低温で Bose–Einstein 凝縮 (BEC) を起こす。これらの相互作用の弱い極限 (BCS 極限) と相互作用の強い極限 (BEC 極限) とは BCS–BEC クロスオーバーの物理として統一的に記述され、ペア結合の強さをパラメーターとして両極限が滑らかにつながることが理論的に提唱されている。BCS–BEC クロスオーバーの物理で重要となる2つの物理量としてペアのサイズに対応するコヒーレンス長 ξ と平均粒子間距離 $1/k_F$ がある。BCS 極限ではペアのサイズがとても大きい極限にあり、ゆるい引力のために Cooper 対は広がりが大きくなり空間的に互いに重なりあった状態になり $k_F \xi_{pair} \gg 1$ が成り立つ。一方の BEC 極限においては引力作用が非常に強く働き、むしろペア自体がひとつひとつの粒子として振る舞うほど小さい状態であり $k_F \xi_{pair} \ll 1$ が成り立つ。両者のクロスオーバー領域は $k_F \xi_{pair} \sim 1$ によって特徴付けられ、上述の議論のように超伝導ギャップの大きさ Δ と Fermi エネルギー E_F が同じくらいのオーダーにあるとも言い換えることができる。このクロスオーバー領域において、凝集状態を形成する超伝導転移よりも高温から Cooper 対が前駆的に形成され始めるという、“preformed pairing” という現象が理論的に提案されている [188, 189]。この現象は銅酸化物超伝導体における長年の未解決課題である擬ギャップと密接に関わると考えられる。またクロスオーバー領域ではさらに Fermi 粒子と揺らいでいる Bose 粒子との間に働く強い相互作用により Fermi 液体論の破綻が起こる。物質中の電子状態における BCS–BEC クロスオーバーの物理は主に従来型超伝導体に比べてコヒーレンス長が短いアンダードープ領域の銅酸化物超伝導体において盛んに議論されてきた。銅酸化物超伝導体においては擬ギャップの形成と非 Fermi 液体の特徴はよく知られており、異常な超伝導揺らぎが超伝導転移よりも高い温度から発達することが報告されている [190, 191]。一方で擬ギャップ現象は一種の回転対称性の破れを伴う超伝導とは別種の相であると言う解釈もある [192]。超伝導揺らぎが増大し始める温度よりも擬ギャップ転移は高いところにあるとも指摘されており [193]、厳密にクロスオーバー領域の物理が支配的であるかどうかは定かではない。鉄系超伝導体 FeSe は Fermi エネルギーが異常に小さいことから、BCS–BEC クロスオーバーにある物質として議論されている [149, 183, 194]。

2.2.2.3 単原子薄膜における高温超伝導

FeSe バルク試料の超伝導転移温度は約 8 K であり圧力を加えることで超伝導転移温度が約 4 倍近く上昇することは 2.1.2 で述べた通りだが、他にも転移温度を向上させる方法がある。単層にすると転移温度が一桁以上も上昇することが報告 [195] されており、これはこれまで発見されたバルク試料の鉄系高温超伝導体における超伝導転移温度の最高値 (56 K) をはるかに上回っている。この高温超伝導も FeSe を超伝導研究において魅力的な物質にした要因の一つである。この高温超伝導の検証を行うため、精力的な研究が行われてきた。

2012 年に清華大学 Q. K. Xue グループが最初に作製した薄膜において超伝導転移温度のオンセットが 51 K、ゼロ抵抗が 17 K で観測された [196]。続く ARPES の研究 [197] によって、中心ホールポケットのバンドが、アルカリ元素がインターカレートされた FeSe システムと同様に Fermi レベルよりも数十 meV 低い位置にあることが明らかとなり、SrTiO₃ 基板から電子ドーピングされていると考えられる。

この系に関しては、単層膜の作製が困難であることに加えて、作製した単層膜が大気中で不安定なことなどから、正確な超伝導転移温度の決定が困難であった。これまでに報告された超伝導転移温度は、20 K から 100 K 以上まで大きなばらつきがある。例えば、複数のその場 ARPES 測定 [198–200] では、超伝導ギャップの閉じる温度が一致しており、その温度は 65 K 程度である。2014 年後半、その場での電気抵抗測定によって、超伝導転移温度が 100 K を超えることが報告された [195]。一方で、表面をアモルファスシリコン (Si) やセレン (Se) の保護膜で覆った後、大気中に取り出して電気抵抗測定などを行った研究例も数多くあるが、このような試料では比較的低い超伝導転移温度が報告されている。高温超伝導を調べるためにその場測定が求められるため、測定手法も限定されてしまい、物理的な議論を展開することが困難であった。

この状況を打破すべく、バルク試料から単層膜までの超伝導の変化の追跡およびキャリア制御をした条件下での研究が報告されている [201]。図 2.22 に示すように高品質薄膜を SrTiO₃ 基板上に作成し、ARPES を用いて電子状態のその場観察を行い、さらに FeSe 薄膜の表面に K 原子を吸着させることで、薄膜中の電子量を広い範囲にわたって制御できることを見出した研究では、この手法を用いて、これまで超伝導の報告のない多層膜においても $T_c \sim 50$ K の高温超伝導を発現することが明らかとなった。図 2.22 に示す、膜厚 – 電子ドーピング量 – 超伝導ギャップサイズの電子相図を確立することで膜厚が薄いほど超伝導転移温度が高く、FeSe と SrTiO₃ との界面が高温超伝導の実現に重要な役割を果たしていること、また、電子ドーピング量に対して T_c がドーム型を示すことも観測されている。単層膜においても電子量を増やすことで、60 K よりも高い転移温度を有する超伝導が実現される可能性が指摘された [201]。

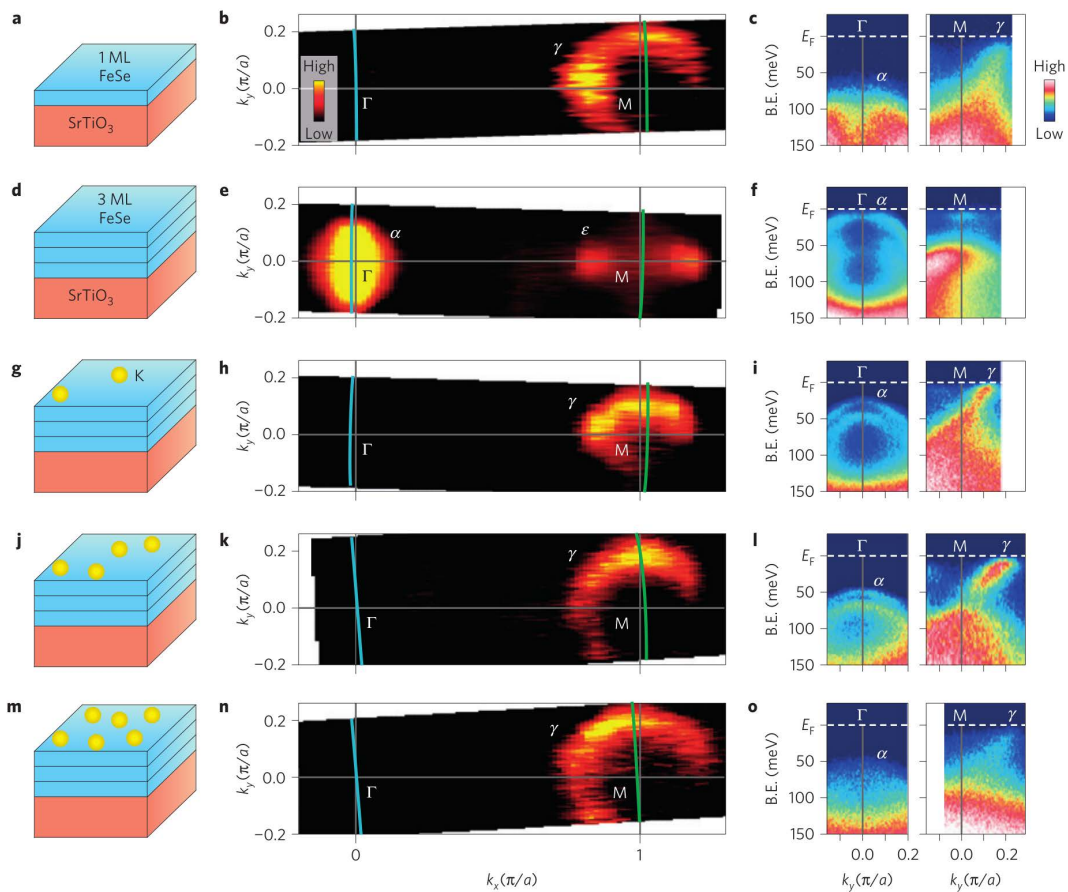


図 2.22: 3 層膜の FeSe 上の K 原子吸着による電子構造の変化 [201]
 (a, d, g, j, m) SrTiO₃ 基板上に成長した単層膜と 3 層膜 FeSe 膜の模式図。(b, e, h, k, n) (a, d, g, j, m) の各条件での $T = 30$ K での ARPES 強度。(c, f, i, l, o) (b, e, h, k, n) に示された青と緑の線に沿って測定した ARPES 強度。

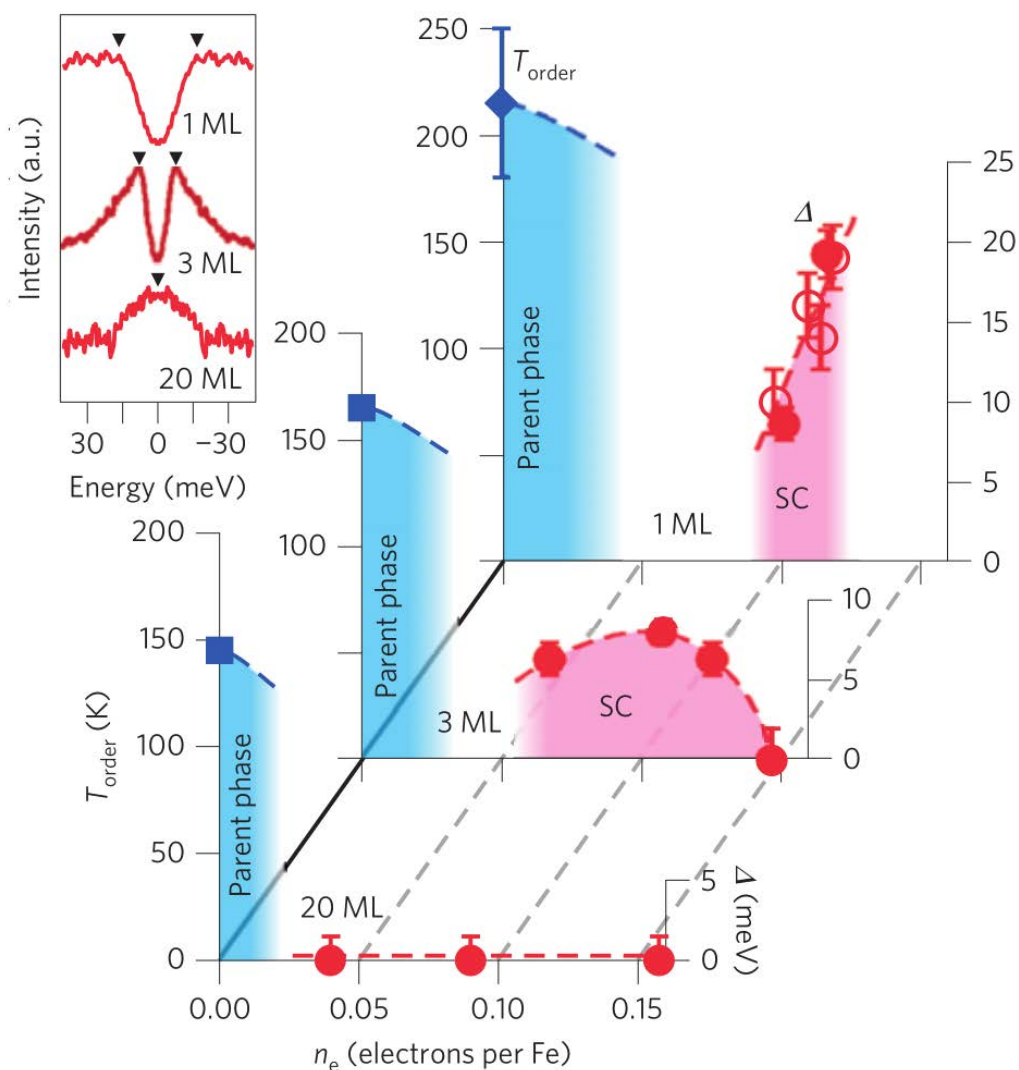


図 2.23: 膜厚と鉄原子における電子のドーピング量の三次元電子状態図 [201]

膜厚 1、3、20ML の各電子ドーピング量において ARPES で観測された超伝導ギャップサイズ Δ をプロット (●) した相図。エラーバーは、フィッティングの Δ の標準偏差。○は [198] の 1 層膜の値。■と ◆ は、それぞれ [197, 199] で報告された秩序相の転移温度 (T_{order})。左上の挿入図は、13 K で $n_e \sim 0.12$ の 1 層膜、 $n_e \sim 0.11$ の 3 層膜および $n_e \sim 0.09$ の 20 層膜の γ 点の Fermi 面の対称化した ARPES スペクトル。▼ はピーク位置。

また、電気二重層トランジスタの静電的キャリアドーピングと電気化学的エッチングを組み合わせた新たな実験手法を用いた研究 [202] も挙げられる。この研究では FeSe 薄膜における超伝導転移の基板材料、膜厚、および電場 (キャリアドーピング) 依存性を系統的に電気伝導度から評価することで高温超伝導の条件の検証が行われている。その結果、MgO 基板上でも同様な 40 K の高温超伝導が電界効果で観測され、膜が十分に厚くても電界効果によって高温超伝導は発現することが検証された。SrTiO₃ 基板上のときのみ電界効果なしでも高温超伝導が発現することが観測された。

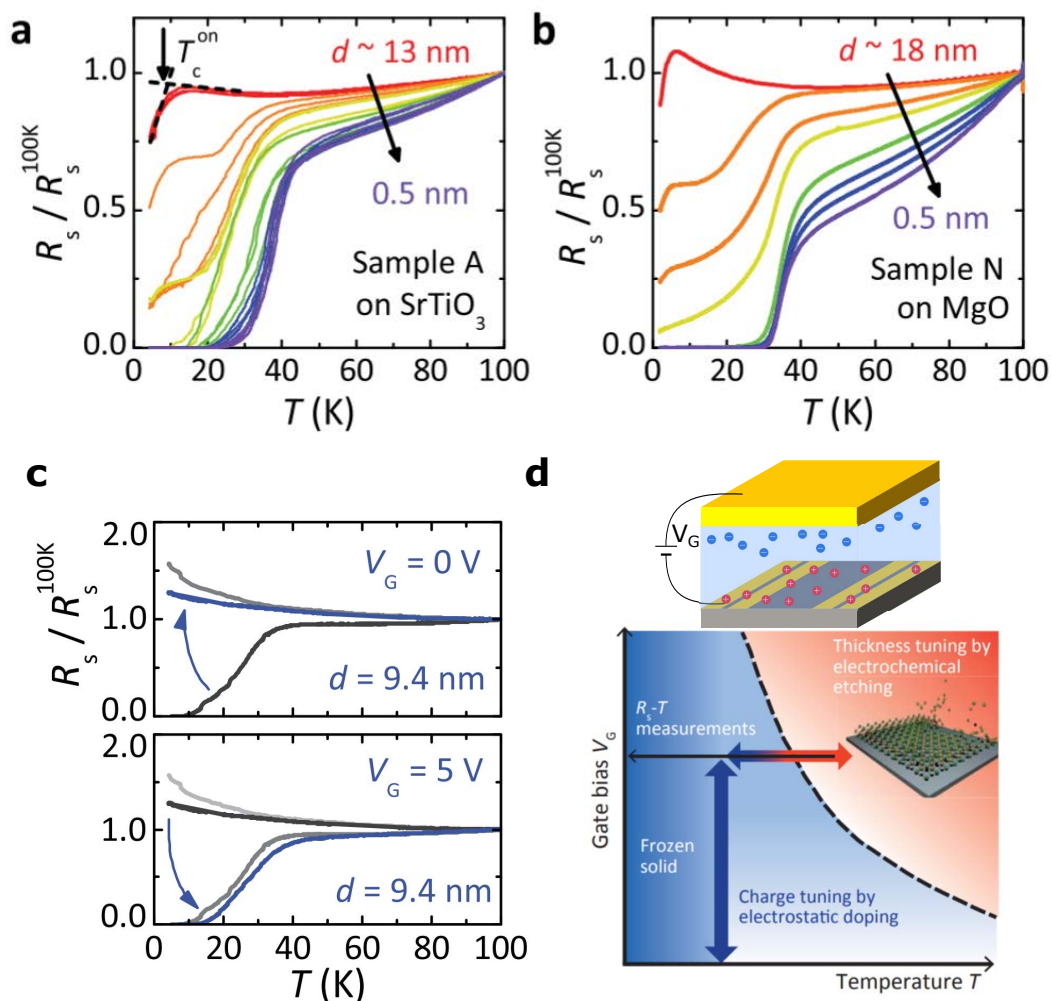


図 2.24: FeSe における電界効果を用いた研究 [202]

(a, b) 化学エッチング効果で各膜厚における FeSe の面内抵抗の温度依存性。(a) は SrTiO₃ 基板を (b) は MgO 基板を利用。(c) 電界効果によるキャリア注入による電気抵抗の温度依存性の変化。上段は 5 V から 0 V へ電界を変化させ、その後再び 0 V から 5 V へ電界を変化させることで再現性のある変化を示す。(d) 電気二重層トランジスタの電気化学エッチングと静電ドーピング。上段: 基板上の FeSe 膜で構成される EDL トランジスタの概略図。下段: V_G および温度 T の関数として EDL トランジスタの役割を示す概略図。破線は静電ドーピングと電気化学エッチングの境界を示す。

以上の研究から、薄膜における高温超伝導については電子ドーピングの寄与が重要な役割を担っていると考えられる。実際に、KFe₂Se₂ に代表される電子ドーピングされたバルクの試料においても、超伝導転移温度が比較的高く、同様の超伝導発現機構が考えられる。非従来型超伝導

であるという視点でこの発現メカニズムを考えたとき超伝導ギャップ対称性を考察することは重要となるが、電子構造を考慮すると、上記 ARPES の結果から、高温超伝導の発現する際には Γ 点にホールポケットが存在せず、電子ドーピングによって電子ポケットのサイズを制御していると考えられるため、 s_{\pm} ペアリングではないと考えられる。そのため、高温超伝導発現機構も界面で増強された電子フォノン相互作用によるもの [200] と電子ドーピングされたバルク試料 [203] で議論されているペアリング相互作用との協奏が指摘されている。

2.3 まとめ

以上のように、FeSe 系超伝導体は鉄系超伝導体で唯一非磁性電子液晶状態が実現しており、それが超伝導に与える影響および、非磁性電子液晶相の起源を議論するために最適な系である。非磁性電子液晶相の存在は、非従来型超伝導体の枠組みで考えたとき磁性相以外の電子相が超伝導へ及ぼす影響を調べるため非常に重要である。一方で圧力下の物性に目を向けると圧力誘起磁性相と高温超伝導の発現が報告されており、この 2 者の関係も興味深い。

また、超伝導においても Fermi 面の大きさとギャップの大きさの比較から BCS-BEC クロスオーバーの領域にいる特異な超伝導体である可能性が指摘されているほか、超伝導ギャップ構造においても、銅酸化物高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ を連想させるように、従来の試料での測定結果と純良試料でのものとの間に食い違いがあり、加えて、非磁性電子液晶相内に存在するため複雑なものであると考えられる。鉄系超伝導体のギャップ構造の候補で述べたが、FeSe では中性子散乱の研究や局在磁性模型の理論的な研究から様々な磁気揺らぎが競合している状況を実現しているため、それぞれの磁気揺らぎによって安定化する超伝導は競合していると考えられる。その帰結として、どのような物理現象が起こるかも非常に興味深い。

非常に高い転移温度を有する薄膜試料や電子ドーピング系の試料においては、 Γ 点近傍のホールポケットが超伝導のペアリングに寄与していないため、鉄系超伝導体で当初高温超伝導が実現することを考慮して提案された s_{\pm} 対称性の超伝導ギャップ構造は有していないと考えられ、高温超伝導がどのギャップ構造で発現するかを検討するという点においても非常に興味深い研究対象である。

ここまで、超伝導研究を概観して、その中で FeSe がどのような位置づけで研究されているかを述べた。次章から、著者が遂行した研究について述べる。尚、著者が研究を遂行した期間、非常に活発に FeSe の研究がなされており、その時々において他の研究グループの研究結果を踏まえて、研究を遂行する形となったので、著者の行った研究それぞれについて述べる前に、各章でその研究を遂行するにあたり参考にした研究について触れる形をとる。

3 FeSeの圧力下電子相図の研究

3.1 序

2.1.2 で述べたように、圧力下電子相図において磁性相と高温超伝導相が発見されたが、この2者の関係を解明するための実験的研究を行うことは非常に困難であった。それは高圧力条件下の物性測定は技術的制約により測定できる物理量が少ないこと、また当時、純良な単結晶を作製することが困難であったためである。高圧下物性測定においてさらなる情報を得るためには高品質な単結晶の合成方法の開発を待たねばならなかった。状況が2.2.1 に述べた純良単結晶試料の作製方法が開発されたことによって一変した。常圧条件下でこの手法で合成した試料を用いることで、様々な進展があったため、圧力条件下においても二者の関係に迫ることの実現可能性が高まった。このブレイクスルーを受け、本研究を遂行するに至った。ここでは、まず化学蒸気輸送法による試料合成の手法が確立された直後に行われた圧力下物性研究を振り返る。

3.1.1 高品質試料による高圧下物性研究の展開

化学蒸気輸送法 (CVT) による純良単結晶試料の作製手法が開発されて FeSe の本質的な物性に対する理解が深まると期待された。T. Terashima らはこの手法によって合成された試料を用いて低圧領域 (2 GPa 程度まで) での圧力下電気抵抗測定を行った。この結果を図 3.1(b) に転載する。図 3.1(a) には従来のフラックス法で合成された単結晶試料における圧力下電気抵抗測定の結果 [144] を比較のために転載している。この2つの結果を比較した際に、圧力下においても純良単結晶試料で合成された試料の電気抵抗の温度依存性の結果から、 T_s で示される構造相転移による異常が明瞭に見えていることが分かる。さらに、超伝導転移温度直上において従来の試料での測定では見られていない電気抵抗の跳びが明瞭に観測されている。この電気抵抗測定で異常が観測された温度を T_u として、電子相図にしたものが図 3.1(c) であるが、図 2.4(a) に転載した先行研究の μ SR 測定から指摘されている反強磁性秩序の体積分率のカラープロットと比較すると、 T_s は反強磁性秩序の体積が 70% 程度発現している領域で観測されていることがわかる。[204]

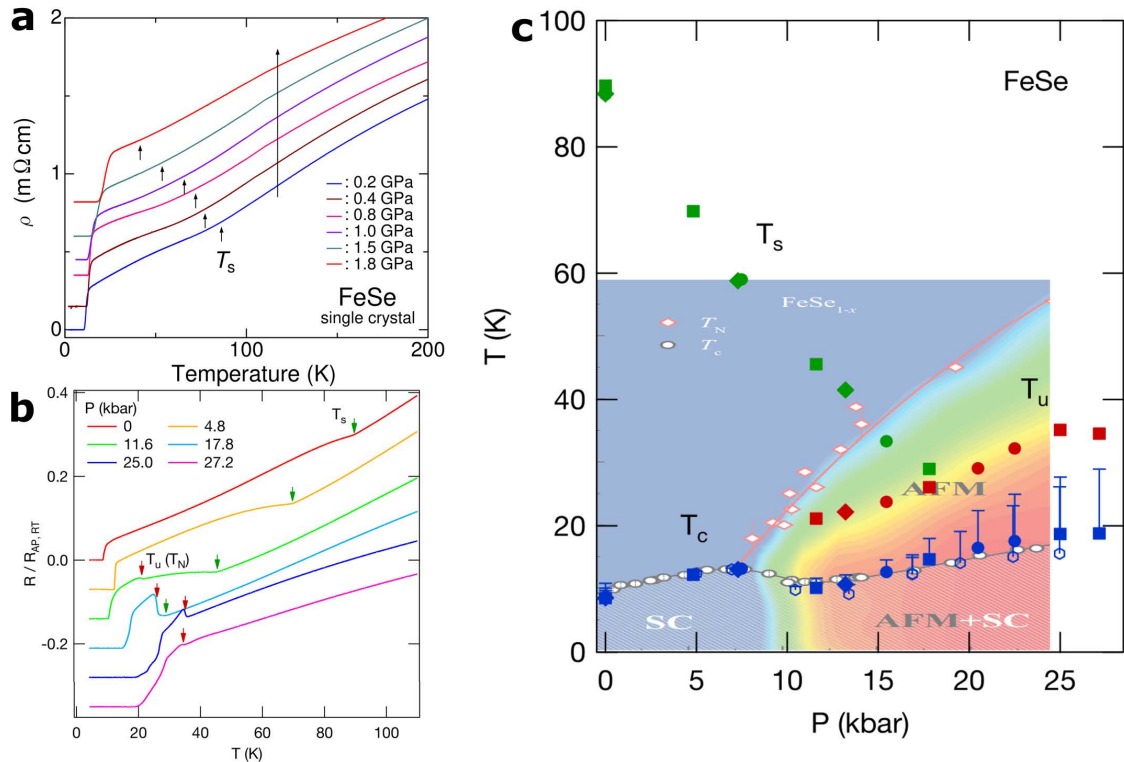


図 3.1: 化学蒸気輸送法の試料の圧力下電気抵抗と圧力誘起磁性相 [144, 204]

(a) には先行研究において、フラックス法で合成された単結晶試料の圧力下における電気抵抗率の温度依存性。(b) 化学蒸気輸送法で合成された試料の圧力下における電気抵抗率の温度依存性。従来の試料では観測されなかった明瞭な電気抵抗の跳びが超伝導転移温度の直上で見られる。(c) 先行研究の μSR 測定で得られている圧力下において磁性が試料体積を占める割合を (b) の結果得られた電子相図にカラープロットしたもの。

さらに、T. Terashima らは、圧力下における電子状態の情報を得るために圧力は 2.83 GPa まで、磁場は 14.5 T までの ab 平面内の磁気抵抗測定を行った [205]。図 3.2(a) に各圧力下における磁気抵抗の温度依存性の結果を引用する。常圧の結果では T_s 以下の温度領域から、磁場依存性が徐々に発達していることがわかる。ホール抵抗を見ると、大きな変化は見られず、80 K 付近でブロードなピークがみえている。そして、1.48 GPa では T_s のキンクが 36.7 K 程度で見られ、 T_N が 24.2 K に現れている。この反強磁性は磁場に対して、転移温度が大きく変化していないが、これは、反強磁性秩序ではスピンの向きが ab 平面内を向いているためだと考えられている。そして、ホール抵抗を見ると、 T_N から大きく変化を見せており、ホール抵抗が負になる振る舞いがみられている。これは、Fermi 面の再構成による変化であると考えられている。そして、2.83 GPa では、 T_s による異常は消失しており、 T_N で電気抵抗が小さくなる振る舞いがゼロ磁場下で見えているが、磁場を印加するとともに電気抵抗の振る舞いが変わり、磁気抵抗で異常がみられる温度は変化せず、 T_N で大きくなる振る舞いに変化することがわかる。図 3.2(b) に各圧力下、各温度における磁気抵抗の磁場依存性を引用するが、常圧の結果を見ると、86 K 以上の結果は、磁場に対して線形に変化していることがわかる。これは補償された 2 キャリアモデルで説明できると指摘されている。一方で、 T_s よりも低温において線形の振る舞いから大きく変化していることがわかる。これはこれまでの高磁場下における研究で報告された補償された 3 キャリアのモデル、1 種類のホールと 2 種

類の電子で片方の電子が高い移動度を持つといった模型で説明できる振る舞いである。さらに圧力下の結果を見ると電気抵抗で明らかになった T_N で磁気抵抗もホール抵抗も振る舞いが大きく変わっていることがわかる。模型から見積もったキャリア密度と移動度の結果は図 3.3(a) のようになる。 T_N 以下の温度で急激にキャリア密度が減少し、移動度が大きくなっていることがわかる。これは反強磁性相を有する BaFe_2As_2 にもみられる振る舞いである。これらの結果を電子相図上にまとめたものが図 3.3(b) である。反強磁性相では Fermi 面の再構成があり、キャリア密度が急激に減少するのは Fermi 面の一部にギャップがあることと、さらに移動度が大きくなることはスピン揺らぎが抑制されていることを示唆している。

この点は圧力下における量子振動の観測 [206] から支持されており、図 3.4 に示すように圧力誘起反強磁性が発現する圧力領域から SdH 振動が急激に変化している。この変化は反強磁性秩序による Fermi 面の再構成に起因するものであり、Fermi 面再構成によって状態密度の低下が起きていると考察がなされた。

以上の高品質な単結晶試料で行われた圧力下物性研究 [204, 205] は、化学蒸気輸送法によって合成された試料を用いることで、先行研究で指摘されている圧力誘起磁性相の相境界を圧力下電気抵抗測定によって調べることが可能であることを意味している。そのため、著者は 1 つ目の研究として、高圧下電気抵抗測定を行うことで圧力誘起磁性相と高温超伝導相との関係を明確に示す電子相図の確立を試みた。

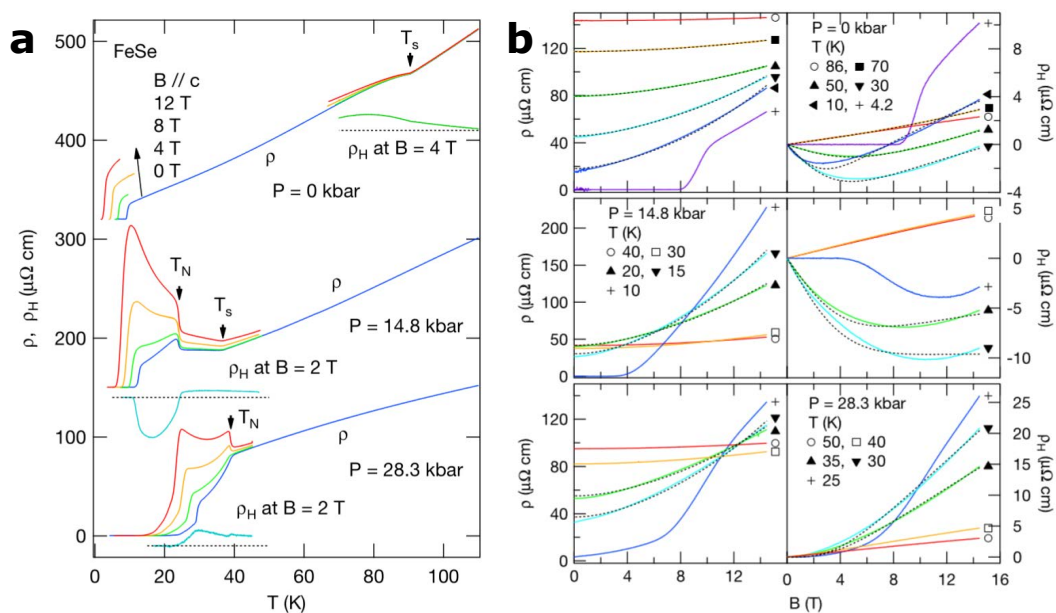


図 3.2: FeSe の圧力下における磁気抵抗 [205]

(a) 各圧力の磁気抵抗の温度依存性の磁場に対する変化。比較のため、一定磁場下でのホール抵抗の温度依存性も示されている。(b) 左が磁気抵抗の磁場依存性を、右がホール抵抗の磁場依存性を示す。破線は補償された 3 キャリアのフィッティング結果。

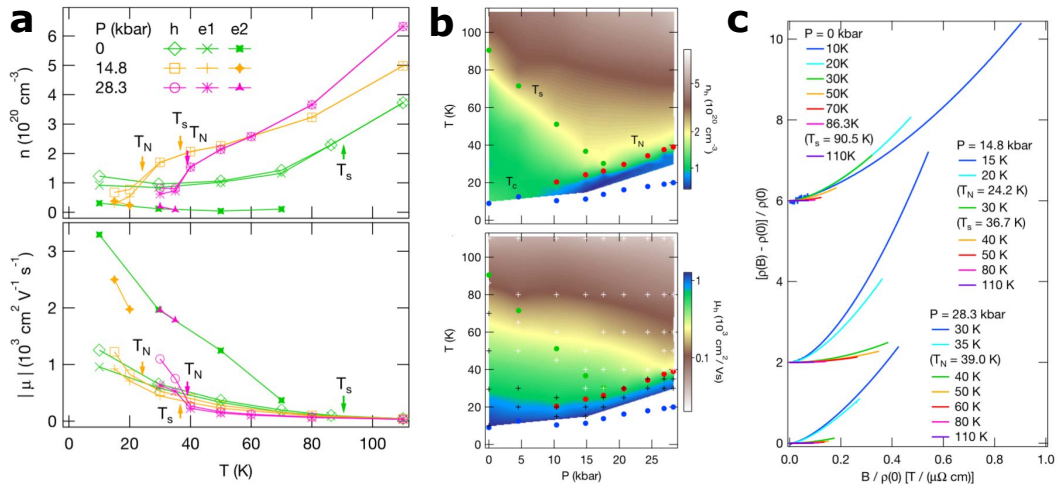


図 3.3: FeSe の圧力下におけるキャリア密度と移動度と Kohler プロット [205]

(a) フィッティングで得られたキャリア密度と移動度の温度依存性。(b)(a)の結果を電子相図上にカラープロットしたもの。電気抵抗測定から見積もった構造相転移温度 (●)、反強磁性転移温度 (●)、ゼロ抵抗となる超伝導転移温度 (●) も示しており、白と黒のクロスマークはフィッティングの種類。白は2キャリアを、黒が3キャリアを示す。(c) 各圧力点での Kohler プロット。Kohler 則から外れている。

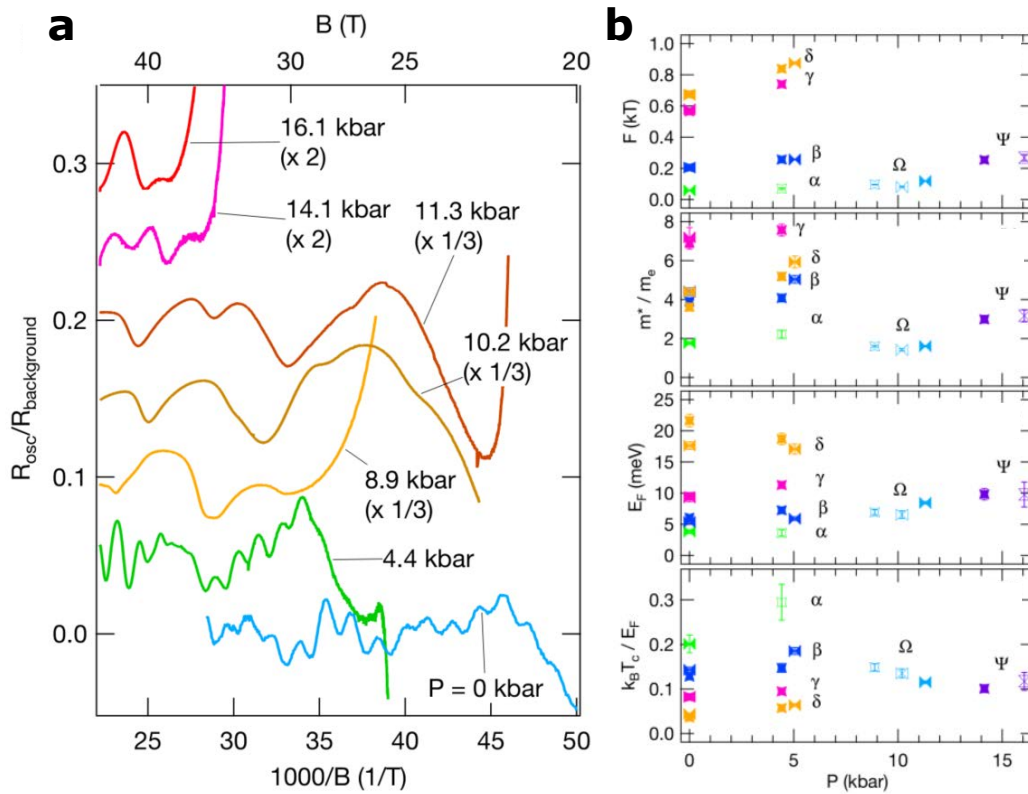


図 3.4: FeSe の圧力下における量子振動 [206]

(a) 各圧力点における $1/B$ の関数としての FeSe の SdH 振動 (b) 上から SdH 周波数、有効質量、有効 Fermi エネルギー、 $k_B T_c / E_F$ の圧力依存性。

3.2 定加重型キュービクアンビル装置の立ち上げ

3.2.1 目的

3.1 で説明してきた通り、化学蒸気輸送法で合成された FeSe の高品質な単結晶試料を用いた研究の結果 [204] から、FeSe の高圧下高温超伝導相と圧力誘起磁性相の関係を圧力下電気抵抗測定で調べられる可能性がある。一方で、一般的に圧力下電子相図の研究においては測定に用いられた高圧装置ごとに異なる温度 - 圧力相図が得られることが指摘されていた [207]。その主な原因は非静水圧性や異方的圧力といった圧力の質の違いであることが数多くの先行研究の蓄積によって明らかとなってきた。圧力の質 (静水圧性) を高めた実験を行うことは、本質的な物性の変化を見極める上で重要となる。また、未踏の新規物性を開拓するために、より高い圧力へと実験可能な領域を拡張することが高圧研究の課題の一つとなっている。FeSe においては高温超伝導を観測するため、10 GPa 級の圧力範囲が必要であり、圧力媒体の種類によって電子相図が変化することを調べた研究 [144] から、圧力の質についても注意する必要があることが伺える。このことから、FeSe においても例外ではなく、上記に記述した高い質の圧力と高い圧力を両立した研究が重要である。圧力 P は $P = F/S$ (F は荷重、 S は荷重の加わる面積) で表される。同じ荷重でより高い圧力を発生させるには試料空間を単純に小さくすればよいが、精密な物性測定を行うためには大きな試料体積を確保することが要求される。したがって、高圧実験を行う際には最高発生圧力と試料空間の大きさにどのように折り合いをつけるかが常に問題となる。

代表的な圧力下物性測定装置として、試料空間が大きく取り扱いが容易であるため様々な精密測定の手法が確立されているが、一方で発生圧力はそれほど高くないピストンシリンダー型圧力発生装置、試料空間をある程度確保できるうえ、比較的静水圧性の良い圧力を 10 GPa 程度まで発生できる一方で、極低温測定が困難で維持経費が高くなるキュービクアンビル圧力発生装置、試料空間は非常に小さいが、100 GPa に達する高い圧力を発生することが可能な対向アンビル型のダイヤモンドアンビル圧力発生装置がある。それぞれの装置には長所短所があり、測定目的に応じて装置を使い分けるなどして研究を進めることが重要となる。

本研究では、比較的静水圧性の良い圧力を 10 GPa 程度まで発生でき、この圧力範囲では試料空間が $1.5 \phi \times 2.0 \text{ mm}$ であり高圧力下の電気抵抗測定の手法が確立されたマルチアンビルセルであるキュービクアンビル高圧装置に着目した。さらに低温実験においては、システムを冷却すると熱収縮の影響を受け、低温での圧力は同じ荷重で発生した室温における圧力と比較した場合小さくなると考えられる。広く低温高圧実験では簡便な機構であること、装置サイズと熱容量がそれほど大きくないことからクランプ式の圧力装置が多く用いられるが、このクランプ型の圧力セルでは通常、室温で圧力を加えてクランプで圧力を保持した状態で冷却を行うので、圧力の変化は避けられない。東京大学物性研究所の上床研究室では定荷重型 (直接加圧法) を採用した圧力装置があり、この装置を用いることで測定と同時に圧力の変化に対して PID 制御を行い、広い温度範囲で発生圧力の確度も制御することが可能となっている。以上から、FeSe 系超伝導体の圧力下電子相図の系統的な研究を遂行するため、上床研究室が所有する定加重型キュービクアンビル装置は理想的な実験装置である。一方で、系統的な研究を遂行するためにこの装置を長期間占有する必要があるが、この装置は大型実験装置であり共同利用研究で頻繁に用いられる。キュービクアンビル装置を継続

に利用できるように上床研究室で休止中であった定加重型キュービックアンビル装置の立ち上げを行った。まず、キュービックアンビル高圧装置の立ち上げのため、圧力の評価を行った実験とともに実験の詳細を述べることにする。

3.2.2 キュービックアンビル高圧装置

定荷重型キュービックアンビル高圧装置の概要を図 3.5 に示す。上述の通り、マルチアンビル型圧力発生装置は比較的大きな試料空間であり、試料のセッティングもダイヤモンドアンビル圧力発生装置に比べて比較的簡単に行うことが可能でありながら、高い発生圧力と静水圧性を実現する装置である。低温物性測定用装置としては、1980 年代に東京大学物性研究所毛利研に導入されたキュービックアンビル圧力発生装置が初めてである [140]。

図 3.5(c) 上段に示すように立方体状のガスケットを 6 個の超硬アンビルで同時に等方的に圧縮し、図 3.5(c) 下段に示すガスケットの内部にセットされた試料空間が加圧される。そのため、液体圧力媒体の固化圧力以上でもピストンシリンダーセルやダイヤモンドアンビルセルに比べて、より静水圧性の高い圧力が発生できると期待される。図 3.5(b) に示すように、6 つのアンビルのうち上下の 2 つは上下それぞれのガイドブロックに、残りの横方向 4 つのアンビルはそれぞれのスライディングブロックに取り付けられている。図 3.5(a) に示すようにスライディングブロックに取り付けられているアンビルの外周にテフロンシート ($t = 0.1 \text{ mm}$) を、そして側面に FRP 板を接着させているが、これらにより個々のアンビルの電氣的絶縁をとっており、さらにガイドブロックとアンビル間の摩擦を軽減することでアンビルがガイドブロック上をスムーズに動くことが可能となっている。電氣的絶縁をとることで物性測定用の電極はアンビルを通して得られて、通常 4 本 (最高 6 本) 導入することができる。6 つのアンビルの中心に立方体のガスケットが置かれ、その内部のテフロンセルの中に試料が液体圧力媒体とともに組み込まれている。加圧は上下に配置されたガイドブロックに、油圧プレスで荷重を加えることによって行われる。上下のガイドブロックが動くと同時に、ガイドブロックの斜面 (45°) を利用してスライディングブロックも動き、上下方向の荷重が 6 つのアンビルで 3 軸方向から均等にガスケットを圧縮する力として加わり、ガスケットごと試料が加圧される。

試料周りのセットアップとしては静水圧性を保持するため、高圧下においてもできるだけ流動性の良い液状の圧力媒体を選び、媒体やリード線などを試料とともに密封するテフロンセル法と呼ばれる手法を採用している。テフロンは低温脆性、化学耐性の強いため圧力媒体を封じるのに適した材料である。著者が行ったすべての測定では、圧力媒体としてグリセリンを用いている。グリセリンは圧力媒体に要求される条件として以下のものを満たしているため、良質な圧力媒体といえることができる。まず、室温での固化圧力が高いことが重要である。グリセリンの固化圧力は 5 GPa 程度であると知られており、3.2.3 に後述する通り、室温で固化点を評価したところ、5 GPa 程度であるということが確認できた。これは従来の圧力媒体と比較しても非常に良質であるといえる。続いて、冷却の際、固化するとき圧力の不連続変化がないことも重要だが、これに関してもこれまでの測定でそういった振る舞いが見られないことから、経験的に明らかであるといえる。そして、試料との反応性はもちろん、接触測定を行うにあたっては導電ペーストとの反応性を示さないことも重要となる。こ

3.2 定加重型キュービックアンビル装置の立ち上げ

れも先行研究および、著者の経験からその危険性がないことは明らかである。

高压実験において注意を払うべき点として、試料室の温度計測と制御が挙げられる。高温超高压下での実験では試料の温度を制御するヒーターが試料近くに設置され、温度計測に使用される熱電対などはできるだけ試料に密着させて温度測定をしている。この場合には温度計が圧力環境下に存在するために圧力補償が必要となり、物性の精密測定の際には問題となる。低温実験用キュービックアンビルの温度と試料の温度が熱平衡状態になるように温度制御して、アンビルの温度を計測することで、試料室の温度を決定している。この方法によって温度計を高压に曝すことなく常圧条件下と同じ精度で温度測定を可能となる。図 3.5(a) に示すように、キュービックアンビルの根元に Cernox 温度計を銅リングによって固定している。さらに、寒剤による冷却の間に温度変化に伴う熱収縮に減圧が生じてしまうが、キュービックアンビルを加圧する油圧回路内に圧電センサーが設置されており、このセンサーで荷重をモニターすることで目標圧力値からの変化を検出して PID 制御したプランジャーポンプにより微調整、全温度領域で一定圧力を維持している。

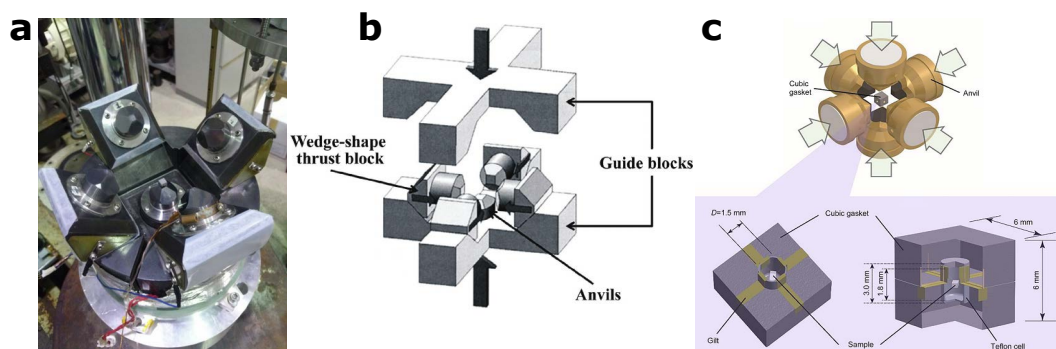


図 3.5: キュービックアンビルの概要 [140, 208]

(a) キュービックアンビルのステージ部分の実物の写真。(b) 等方圧が加わる仕組み。(c) 上段：6つのアンビルの内側に試料をセットしたガスケットを配置して加圧する。下段：ガスケット内部の試料のセットアップを示す。試料の端子としてつけた金線を金箔で覆うことで金線が切れることを回避すると同時に電極をガスケットの外部に取り出している。さらに試料に一軸圧が加わることのないように試料をセル内で傾けてセットすることで等方圧が加わるようにしている。

3.2.3 圧力の評価

荷重と発生する圧力の関係はアンビル材料とガスケット材料の組み合わせで決まる。100 tonの荷重下において、本研究で用いた WC(タングステンカーバイド) アンビルとパイロフェライト(葉蠟石) ガスケットの組み合わせは約 8 GPa の圧力を試料室内に発生させることができると知られている。室温における圧力校正では、キュービックアンビルを加圧する油圧回路内の圧電センサーが示す荷重に対応する電気信号 P_{gauge} (V) と試料空間で実際に生じている圧力 P_{actual} の対応関係を得ることを目的とする。圧力校正には Bi および Te の圧力誘起構造相転移を利用した。Bi は 2.55, 2.7 および 7.7 GPa で、Te は 4.04 GPa でそれぞれ相転移を示すことが古くから知られており、これらの物質は圧力のマンメーターとして良く用いられている。図 3.6(a)、(b) に Bi と Te の電気抵抗の荷重依存性を測定した結果を示す。各構造相転移点で鋭い電気抵抗の跳びが観測されており、固化圧力以上の測定も固化以前と変わらない精度で測定できている。このように媒体が固化した擬静水圧状態においても良い静水

圧性が維持されていることがわかる。複数回測定した圧力下構造相転移点を用いることで圧力ゲージの電圧値 P_{gauge} と試料空間内の圧力 P_{actual} の対応を与える校正曲線を作成した。(図 3.6(c))

本研究ではグリセリンを圧力媒体として用いている。先行の報告から固化する圧力が 5 GPa 程度と比較的高く高圧下物性測定に適した圧力媒体である。静水圧性や圧力媒体の固化点を自ら評価するために、図 3.7(a) のインセットに示すようにストレインゲージを試料空間に封じて室温で電気抵抗の圧力依存性を測定した。使用したストレインゲージは絶縁素材の樹脂基板と樹脂カバーでゲージ箔を挟み、金属箔にはんだ付けしたリード線が出された市販のものを用いた。市販の状態ではテフロンセルに封じることができないので、樹脂基板とカバーを金属箔ぎりぎりまでカットしはんだ付けしたリード線を取り除いてはんだ部分に導電ペーストで端子付けを行って擬似 4 端子法で抵抗を測定した。結果を図 3.7(a) に示す。市販のものを追加工していること、大きさが試料空間いっぱいだったこともあり、測定結果としてはノイズが多く乗ってしまっているが、電気抵抗の変化が滑らかに観測できたことから静水圧性は比較的良いと考えられる。さらに圧力媒体として用いているグリセリンの固化点である約 5 GPa 付近においてわずかに曲線の勾配が変化していることがわかる(図 3.7(a) のグラフを参照)。Bi、Te、ストレインゲージの測定の結果、室温における圧力校正をすることができた。また、この装置においては加圧に従って圧力媒体が固化して以降においても高い静水圧性が保たれていると考えられる。

さらに、室温での圧力の値と低温での圧力の値に大きな差異が生じてないかを検証した。低温での圧力のマンメーターとしては Pb の超伝導転移温度がよく用いられる。Pb の超伝導転移温度は印加する圧力に対して線形に減少することが知られおり [209]、これを用いると超伝導転移温度から試料空間内の圧力を決定することができる。しかし、金属である Pb の電気抵抗は極めて小さく、試料サイズもセルの制約を受けるため、通常、交流帯磁率測定によって超伝導転移に伴う Meissner シグナルを観測することで超伝導転移温度を決定する。測定を行うにあたり、検出コイルとキャンセリングコイルを一本の銅線で巻くことで直列接続した状態にして、その外側に励起コイルを巻くことで、内径が 1.5 mm であるテフロンセルに入るコイルを自作した。室温で 1.8 GPa, 3.4 GPa, 5.2 GPa の圧力をそれぞれ発生させ、一定荷重のもとで低温へ冷却させてロックインアンプの参照信号を励起コイルに印加し、検出コイルとキャンセリングコイルの電圧を測定するという手法で交流磁化率測定を行った。尚、参照信号の周波数を 45 kHz で測定した。その測定結果を図 3.7(b) に示す。すべての圧力領域で交流帯磁率 χ に超伝導転移に伴う Meissner シグナルと考えられるシャープな跳びを観測した。図 3.7(c) は測定した Pb の超伝導転移温度の圧力依存性を先行研究の曲線 [209] と共にプロットした結果である。高圧側では室温で印加している圧力と比較してわずかに低温の圧力の方が小さいという傾向が見られることが分かった。この傾向から、低温にした時に圧力がわずかに減少している可能性がある。この問題については今後より評価を重ねて検証する必要がある。

3.3 FeSe の圧力下物性測定

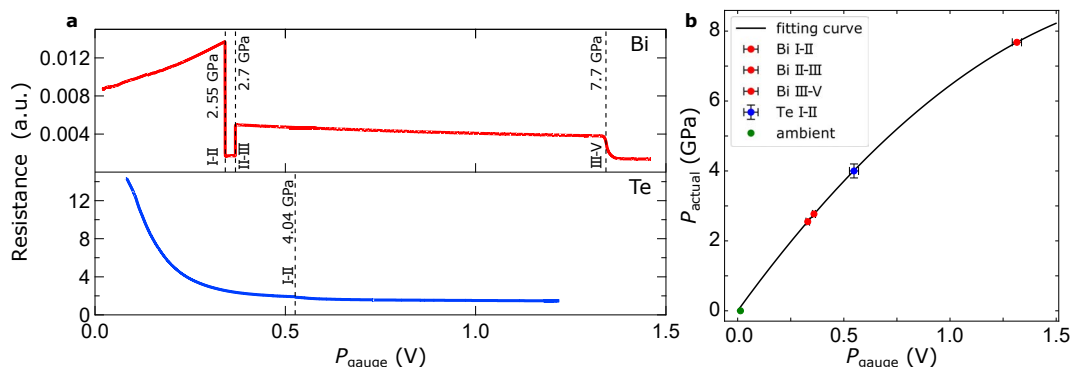


図 3.6: 室温におけるキュービックアンビルの圧力校正

(a) 上段: Bi の室温における電気抵抗の圧力依存性。下段: Te の室温における電気抵抗の圧力依存性。それぞれの物質の構造相転移による電気抵抗の異常が観測されている。(b) それぞれの構造相転移が観測された圧力ゲージの電圧出力と圧力の関係。実線はフィッティングカーブである。

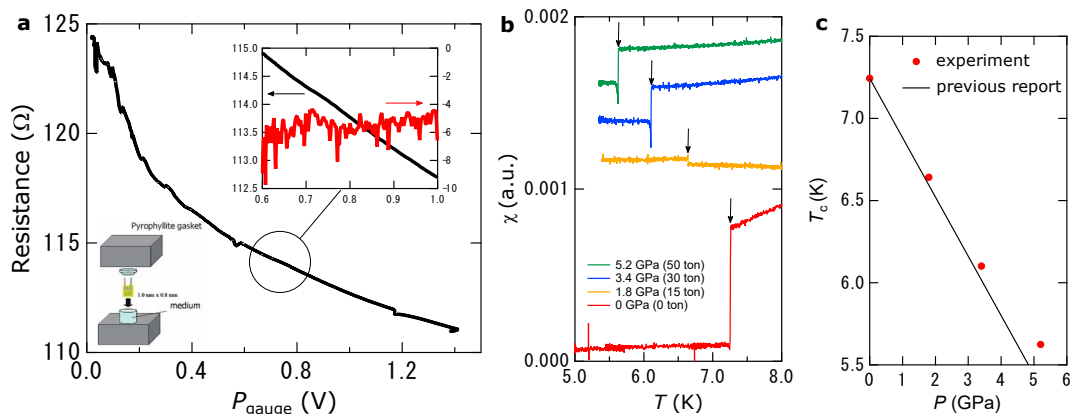


図 3.7: キュービックアンビルの静水圧性と低温圧力の評価

(a) 静水圧性の評価。試料空間に加工したストレインゲージを封じて圧力を印加し、室温において電気抵抗の圧力依存性を測定した結果。(b) それぞれの圧力点における交流帯磁率の低温での振る舞い。各圧力点で鉛の超伝導転移に伴う Meissner シグナルが観測できている。(c) その結果と経験的に得られている超伝導転移温度の圧力依存性の曲線を比較した図。

3.3 FeSe の圧力下物性測定

3.3.1 目的

本研究は高品質な単結晶試料で行われた圧力下電気伝導特性測定 of 先行研究 [204, 205] から、化学蒸気輸送法によって合成された試料を用いることで先行研究で指摘されている圧力誘起磁性相の相境界を圧力下電気抵抗測定によって調べることが可能であると考え、高圧に及ぶ純良単結晶試料を用いた電気抵抗測定を遂行した。尚、本研究は、東京大学物性研上床研究室、山下研究室と京都大学松田研究室、中国科学院 J.-G. Cheng グループ、オークリッジ国立研究所のグループと共同で研究を遂行した [210]。

3.3.2 圧力下電気抵抗測定

3.3.2.1 実験条件

本研究では、電子相図を確立するために複数の試料合成の手法で作成された試料と複数の圧力セルを用いて実験を行った。高品質の FeSe 単結晶は化学蒸気輸送法 [148] とフラックス法 [147] の 2 つの異なる方法で合成した試料を用いた。これらの試料は常圧における電気伝導度測定から超伝導転移温度、残留抵抗比を評価し高品質試料であることが確認できた。フラックス法で合成した試料は中国科学院の J.-G. Cheng グループの J. P. Sun がクランプ型のピストンシリンダーセルを用いて 2 GPa 程度まで、そしてクランプ型のキュービックアンビルセルを用いて 15 GPa まで高圧下磁気輸送測定と交流帯磁率測定が行われた。クランプ型のキュービックアンビルセルを用いることで定荷重型のキュービックアンビル高圧装置では大掛かりになってしまう磁場下測定や極低温実験を実現することが可能である。一方で先行研究で Pb の超伝導転移温度の圧力依存を調べて圧力較正を行った結果、室温と比較して低温では約 20 % 程度の圧力が減少することが報告されているため、一定圧力を保持することは困難である。京都大学松田研究室の協力を得て化学蒸気輸送法で作製した FeSe 試料は、東京大学物性研究所上床研究室が所有している 250 t 定荷重型キュービック高圧装置を拝借し、著者が 8 GPa に及ぶ高圧下電気抵抗測定を行った。以上のすべての高圧下物性測定では、圧力媒体としてグリセリンを使用した。本研究では、定荷重型の測定とクランプ型の測定の結果及び Pb による測圧を参考に比較することで、圧力点が補償されている。以降に記述する実験条件の詳細は著者が東京大学物性研究所で行った実験について述べる。

本研究において電気抵抗測定は一般的な四端子測定法で測定している。圧力実験においては一般的に電気的な接触の良さに加えて物理的にも強度のある電極付けが求められるため、表面で化学反応といった問題や加熱による試料の劣化といった問題がなければ、エポキシ樹脂の熱硬化タイプの銀ペーストが用いられることが多い。FeSe 系超伝導体においては上記の問題がなかったため、エポキシ樹脂の熱硬化タイプの銀ペーストを用いて電極を付けた。特に工夫を行わず、このペーストで端子付けを行うと接触抵抗が数 k Ω 程度ある状態になってしまうため、一度ペーストでメカニカルに接触をとった後、スポット溶接用の電力源を用いて端子間にパルス的に電圧をかけることによって、接触面を加熱し、電気的接触をよくする工夫を行っている。この処理ののちに接触抵抗が数 Ω 程度となり、この状態で電気抵抗率の温度依存性を計測した結果、先行研究を再現したため、試料の質が悪くなるといった問題はないと考えられる。

FeSe 系超伝導体は層状物質であり、非常に劈開性が高い。この特徴は STM や ARPES といった表面測定を行うためには都合の良いものであるが、圧力下接触測定を行う際には、電極のメカニカルな強度が要求されるため相性が悪かった。室温において荷重を加えている間、ガasketの圧縮に伴ってセルの変形が生じる。その際に導電ペーストで付けた金線がわずかに動く。それによって生じる張力が原因であると考えられるが、試料の劈開を伴って金線が試料から外れてしまうことが多々あった。そこで、金線を 100 °C 程度で焼きなまし、あらかじめピンセットを用いて数回折り曲げ、張力になるべく生じないように加工を加えた。

定荷重型キュービックアンビル高圧装置の圧力の校正に関しては、本研究では上床研究室の共同利用研究で用いられている装置を利用しているためその校正曲線を用いた。この校正曲

線は 3.2.3 で述べたものと同様に Bi、Te の室温における圧力誘起構造相転移の転移点から求めたものである。

3.3.2.2 結果

図 3.8 に本研究のゼロ磁場下の圧力下電気抵抗測定の結果をすべて記載する。

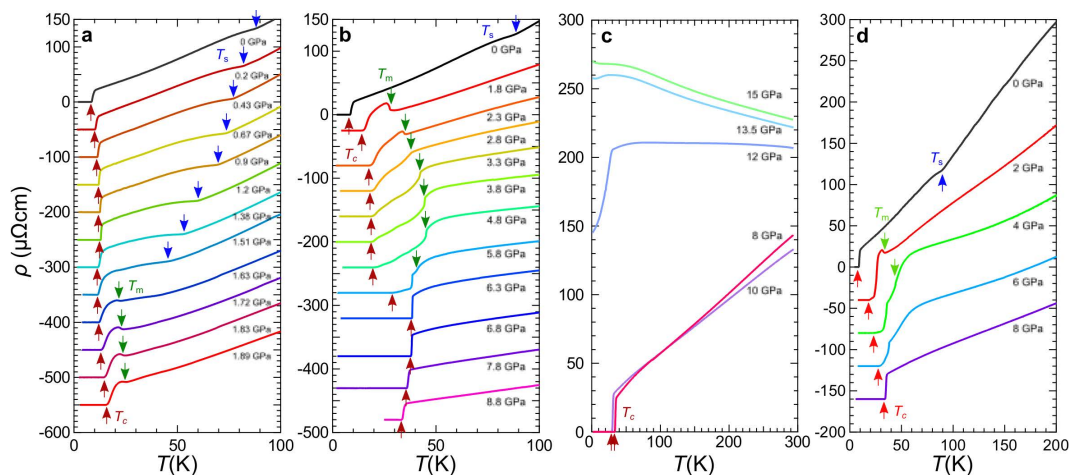


図 3.8: 本研究で得られた FeSe の各圧力下における電気抵抗の温度依存性 [210]

(a) クランプ型のピストンシリンダーセルを用いた 1.9 GPa までの測定結果。(b) クランプ型のキュービックアンビルセルを用いた 8.8 GPa までの測定結果。(c) クランプ型のキュービックアンビルセルを用いた 15 GPa までの測定結果。(d) 定荷重型のキュービックアンビルセルを用いた 8 GPa までの測定結果。矢印は電気抵抗の異常から見積もったそれぞれの転移温度。 T_s は構造相転移温度を、 T_m は磁気相転移温度と考えられる温度を、 T_c は超伝導転移温度を示している。尚、(c) 以外はそれぞれのデータを縦軸方向にシフトしている。

図 3.8(a) にピストンシリンダーセルで測定した電気抵抗率の結果を示す。正方晶から直方晶への構造相転移に起因する電気抵抗の異常が観測された点を T_s と示すが、この圧力領域では加圧とともに観測される温度が低下していることがわかる。超伝導転移温度 T_c は非単調に変化していることがわかり、先行研究 [144, 204] と一貫する振る舞いが確認された。そして、 T_c の直上に磁性相を起源とすると考えられる異常が T_m と示した温度で確認できた。これらの結果と先行研究の電子相図 (図 3.1) とを比較すると、転移温度の圧力依存性が再現していることがわかる。

図 3.8(b) がクランプ型のキュービックアンビルセルの 9 GPa までの電気抵抗測定の結果である。(d) が定荷重型のキュービックアンビルセルの 8 GPa までの電気抵抗測定の結果である。これらの電気抵抗の温度依存性からわかるように、クランプ型、定荷重型の両方で低圧側でピストンシリンダーセルを用いた測定で見られた T_m の異常と同様のものが観測されている。高圧領域でも電気抵抗の温度依存性において、超伝導の直上でキックを示す異常が観測された。この異常が観測される温度は 4 GPa 付近まで上昇していき、さらに高圧領域では低温に向かっていく振る舞いが観測された。そして、この電気抵抗の異常な跳びが消失した圧力領域 (8 GPa) から、 T_c が急激に上昇し、超伝導転移がシャープとなり、電気抵抗の温度依存性も温度に比例するような振る舞いとなっていることがわかる。図 3.8(c) により高

圧の電気抵抗測定の結果を示す。10 GPa まで超伝導転移が確認されたが、より高压領域では超伝導転移は観測されなかった。これは先行研究 [141] においてもこの領域で超伝導が消失していることと一貫した結果である。

幅広い圧力領域で観測された超伝導転移温度直上の電気抵抗の跳びは図 3.9 に示した各圧力点における磁場 – 温度相図からその起源について考えることができる。

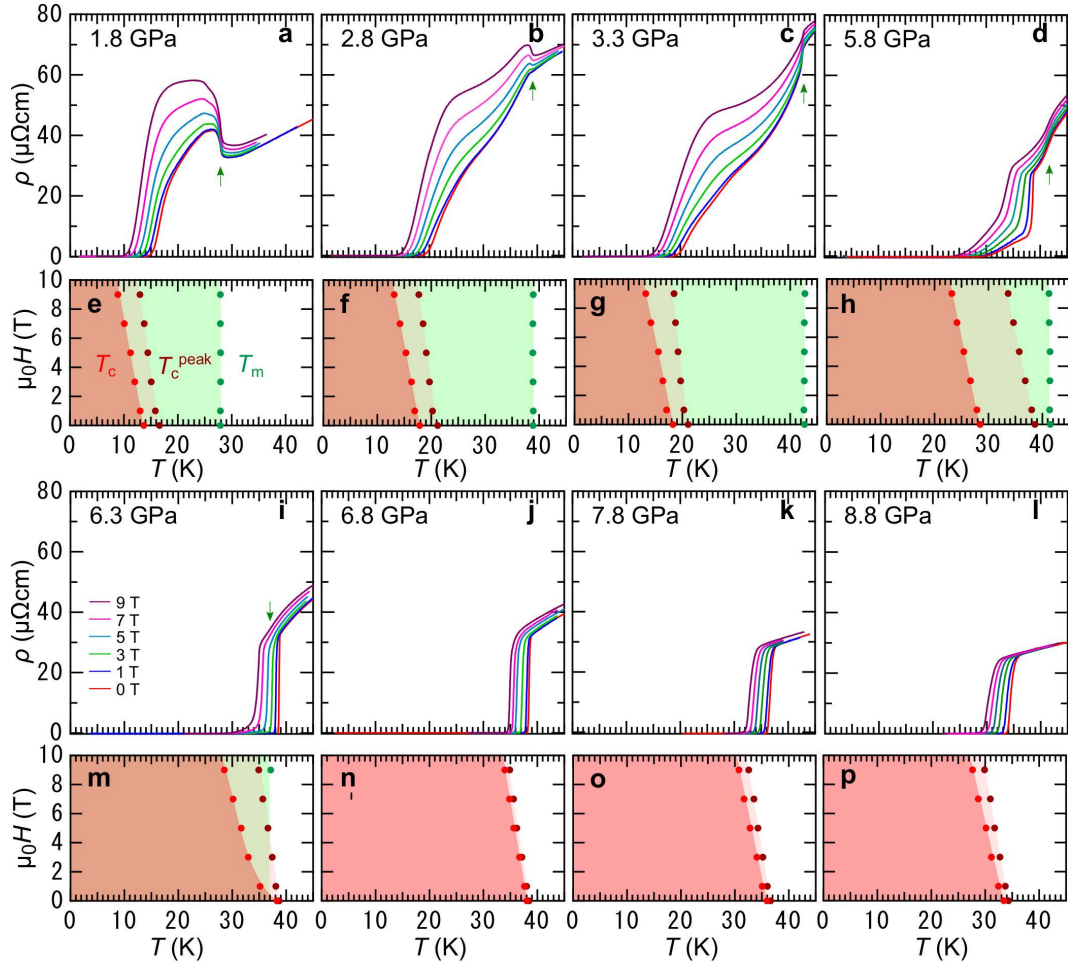


図 3.9: 各圧力下における磁気抵抗の温度依存性と磁場 – 温度相図 [210]

(a-d)、(i-l) は c 軸方向の磁場に対する磁気抵抗。超伝導転移温度は抑制される一方で緑色矢印の磁気転移由来の電気抵抗の異常は磁場によらず一定の温度領域に生じている (a-d)。6.3 GPa では 9 T の磁場を印加した際に抑制された超伝導転移温度の直上に異常が観測された (i)。(e-h)、(m-p) は磁気抵抗から作成した各圧力点の $H - T$ 相図。 T_c (●) と T_c^{peak} (●) を比較すると、反強磁性転移温度 T_m (●) が消失した 6.3 GPa 以上の圧力領域では急激に超伝導転移幅が小さく、渦糸状態の領域が小さくなっている。

図 3.9(a) に示す 1.8 GPa の電気抵抗の磁場依存性の変化については、先行研究の磁気抵抗測定 [205] でも報告されている振る舞いを示している。磁気転移を起源とする電気抵抗の異常は磁場を加える事によって大きく見られるようになってきていることがわかる。更に 2.8 GPa のデータを見ると (図 3.9(b))、ゼロ磁場において上凸であった異常が 1.8 GPa と同様の振る舞いを見せるようになった。この振る舞いは先行研究でも指摘されているが、磁気揺らぎの散乱過程の増大と Fermi 面のネスティングの違いから生じることであると考えられる。こ

の結果から低圧領域に見られた異常と高圧で見られる異常が同一の起源によって生じていると考えることができる。更に、6.3 GPa の測定結果 (図 3.9(i,m) および、3.11(e)) を見ると、9 T の磁場を印加した際に抑制された超伝導転移温度の直上に異常が観測された。これは、高圧において磁性相の境界が低温に向かって抑制されていることを示唆する結果である。圧力領域全体を通して磁場 – 温度相図を見ると超伝導転移温度として見積もった T_c と T_c^{peak} は磁場を加えるとともに抑制されている一方で、 T_m は 1.8 GPa から 5.8 GPa のすべての圧力領域で磁場に依存していないことがわかる。この結果はスピンの向きが ab 面内に向いていることで、それほど敏感に磁場に反応しないということに関係していると考えられる。

また、超伝導については、バルク試料の一部が超伝導状態になり、ゼロ抵抗を示すパスができれば、電気抵抗測定の上では電気抵抗は消失してしまうため、バルクの超伝導であるかを決定するために、圧力下交流帯磁率測定を行った。この測定はクランプ型のキュービクアンビルセルを用いて行っている (図 3.10)。Meissner 効果による反磁性が生じ始める温度は、各圧力でのゼロ抵抗を示す温度 T_c と定量的に一致している。さらに、最低温度での反磁性信号の大きさは大きな圧力依存性を示さず、広い圧力範囲でのバルク超伝導が生じていることを示唆している。

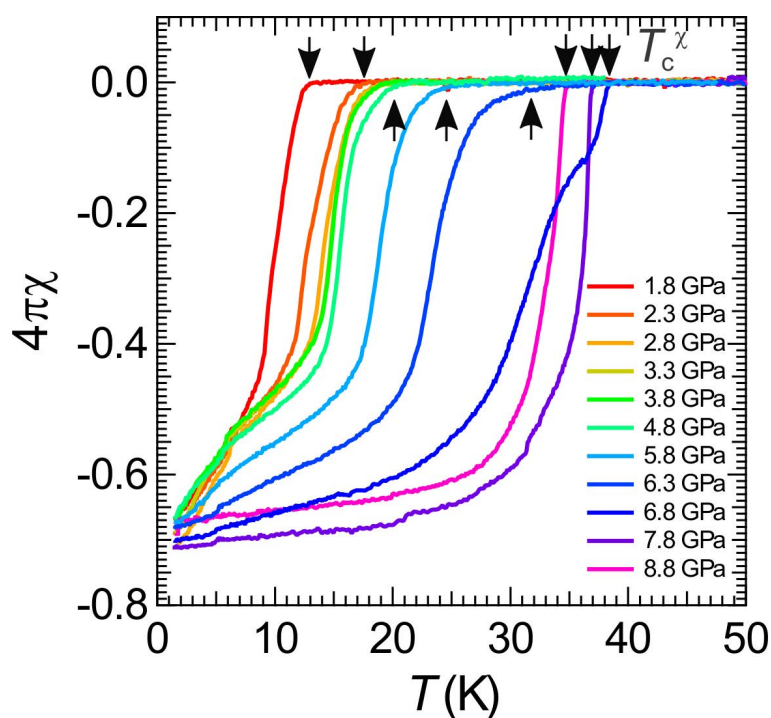


図 3.10: 高品質単結晶 FeSe の高圧力下電子相図 [210]

矢印は Meissner シグナルの観測される温度 T_c^χ を示す。

本研究では、正方晶から直方晶への構造相転移温度 T_s 、超伝導転移温度 T_c 、磁気相転移温度 T_m を明確に定義するため、それぞれの転移に起因する電気抵抗の異常に伴って現れる電気抵抗率の温度微分 $d\rho/dT$ の温度依存性にみられるピークおよびディップを用いた。図 3.11 に示すように、 T_c は超伝導転移によってゼロ抵抗を実現する温度で定義し、超伝導転移幅を議論するために超伝導転移に伴って温度微分がピークを持つ温度を T_c^{peak} と定義した。超伝導転移温度より高温で温度微分がピーク、及びディップを示す点を T_m と定義している。

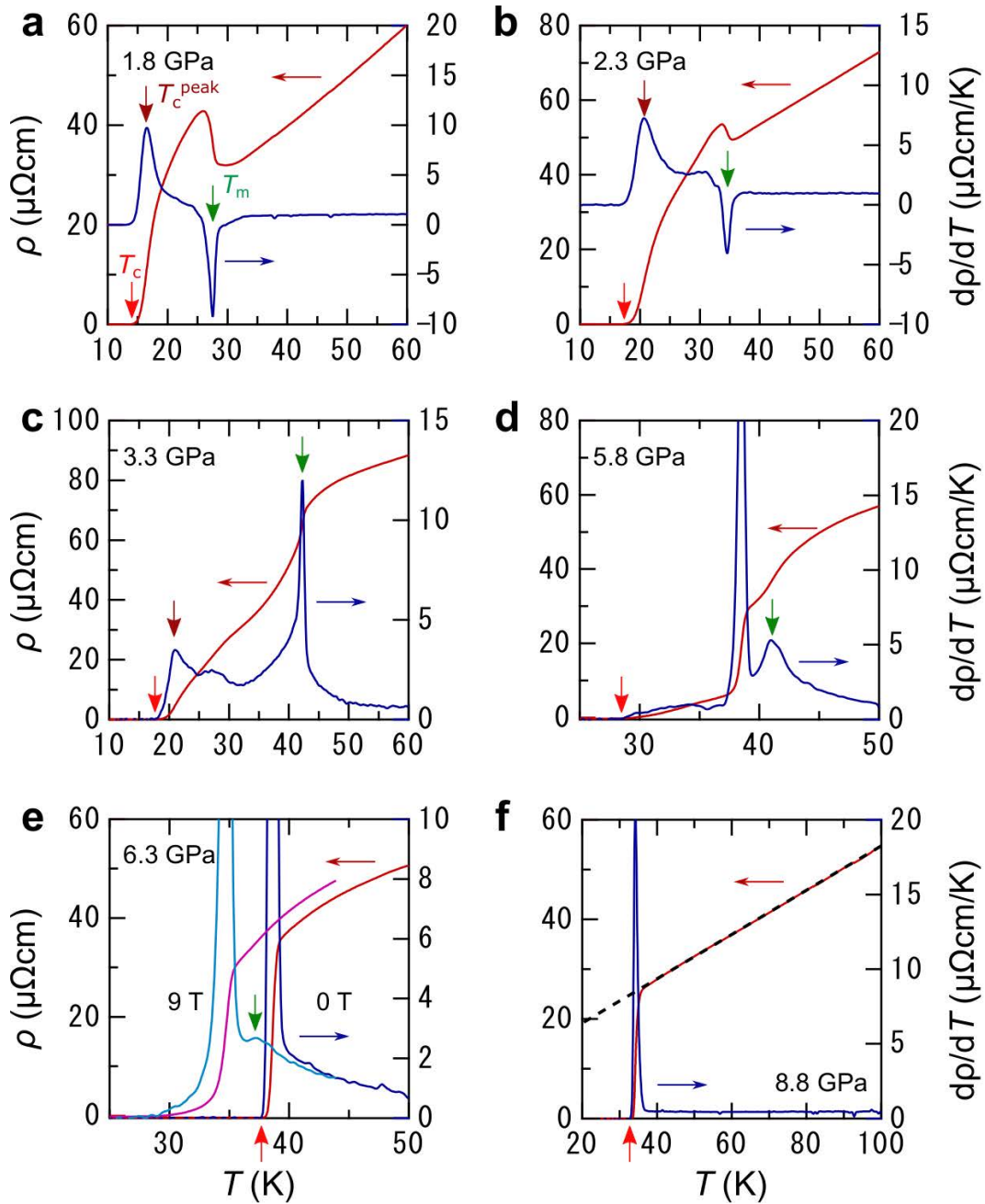


図 3.11: 低温領域における各圧力下での電気抵抗の温度微分 [210]

(a–f) 赤線で各圧力下における電気抵抗率の温度依存性を示す (左軸が電気抵抗の値を表す)。青線で電気抵抗率の温度微分を示す (右軸が電気抵抗率の温度微分の値を表す)。 T_c^{peak} は超伝導転移によって電気抵抗率の微分が最大となる点と定義している。 T_c は超伝導転移によってゼロ抵抗となる温度を示す。 T_m は磁気相転移が起源であると考えられる電気抵抗の異常によって微分が最大、あるいは最小になる温度と定義した。(e) については、9 T の磁場を印加した際のデータをあわせて示している。また、(f) の点線は T -linear の依存性でフィッティングしたものを示している。

この定義に基づいて、それぞれの相転移温度の圧力依存性を調べた結果から、図 3.12 の圧力下電子相図を完成させた。すべての圧力装置での測定結果が一致していることがわかる。常圧で 90 K 程度であった T_s は圧力により急激に低下し、消失する前に磁気秩序相が出現する。圧力上昇とともに磁気相転移温度 T_m は上昇し、4 GPa 程度で転移温度は最大となり減

少に転じて 6 GPa 以上で磁気秩序が抑制されるとともに超伝導転移温度 T_c が急激に増大するという結果が得られた。ドーム状の磁気秩序相の最高 $T_m \sim 45$ K は高温超伝導相の $T_c \sim 38$ K と同程度であり、エネルギースケールの近い磁気秩序と超伝導が存在する非常に特徴的な電子相図となっている。

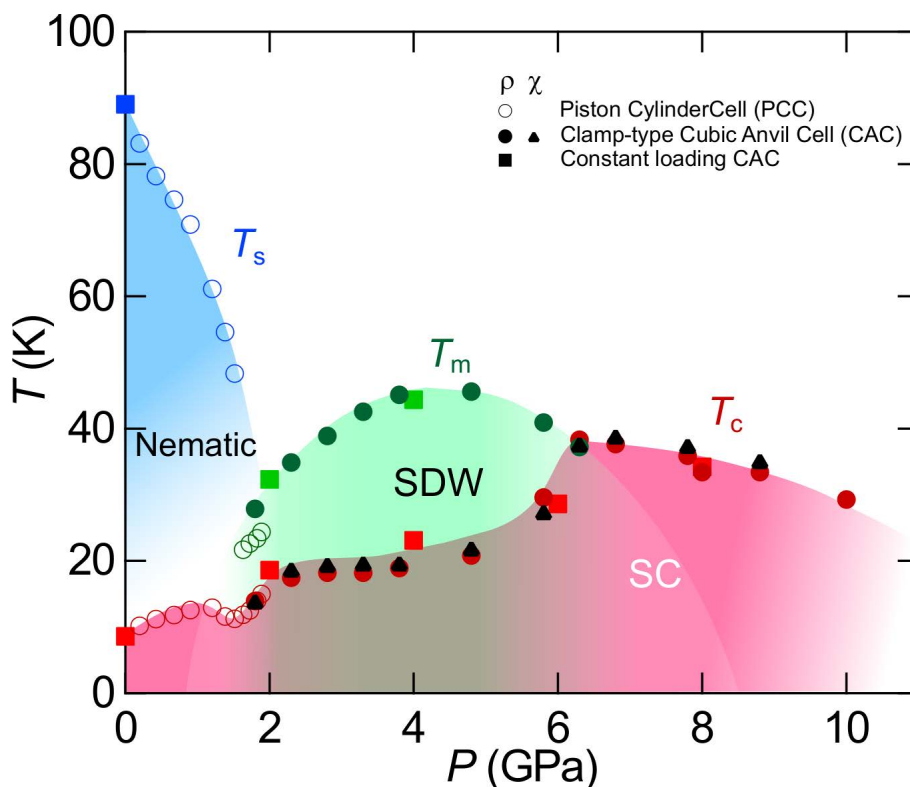


図 3.12: 高品質単結晶 FeSe の高圧力下電子相図 [210]

電気抵抗率の温度依存性 $\rho(T)$ の異常から決定した構造相転移温度 (正方晶 - 直方晶) (T_s , 青)、磁気転移温度 (T_m , 緑)、超伝導転移温度 (T_c , 赤および黒) の圧力依存性をプロットしている。それぞれの測定点はクランプ型ピストンシリンダーセル (○)、クランプ型キュービックアンビルセル (●)、および定荷重型 CAC (■) を用いた電気抵抗測定で得られた。クランプ型キュービックアンビルセルを用いた交流磁化率で見積もった T_c (▲) も記載している。

以上の測定結果および、得られた電子相図について考察する。得られた電子相図にはドームの形状をした磁性相が存在しており、その 2 つの端で超伝導転移温度が局所的な最大値を示す。この事実は、FeSe の圧力下高温超伝導が磁性と密接に関係していることを示唆している。2 章で述べたが、常圧においては電子液晶相内では静的磁気秩序が存在しないことが先行研究から明らかであるが [99, 138, 211]、強いスピン揺らぎ $\mathbf{Q} = (\pi, 0)$ が観測されている [156]。FeSe の圧力下の最安定エネルギーを有する磁気秩序を考察した理論的研究 [112] では、複数の磁気秩序 ($\mathbf{Q} = (\pi, \xi) (0 \leq \xi \leq \pi/2)$) が競合するため、静的な長距離の磁気秩序を示さないと考えられている。この研究の計算によると、圧力下においてその磁気フラストレーションはなくなり、 $\mathbf{Q} = (\pi, 0)$ で長距離磁気秩序が最安定状態となる。この考察を踏まえて、得られた電子相図についてみると T_m での静的磁気秩序の発現は電子液晶相の抑制に伴っているため、電子液晶状態と磁気秩序の間の競合する性質を示していると考えられる。圧力誘起秩序は、4.1.1 に述べる通り、近年の精力的な研究から明らかとなってきてお

り、 $\mathbf{Q} = (\pi, 0)$ のストライプ型 SDW と考えられている。本研究で最も重要な観測事実は 6 GPa 付近で磁気秩序の抑制に伴って、 T_c が急激に上昇したことである。これは SDW 状態と高圧領域の高温超伝導とが競争していることを示している。圧力誘起磁性相のエネルギースケール (≈ 45 K) は最大 $T_c (=38.3$ K) に非常に近く、母物質の反強磁性転移温度が最大 T_c よりも著しく高い他の鉄系超伝導体とは異なる。低圧の競合する電子液晶相の存在と合わせて、FeSe の圧力下電子相図は、鉄系超伝導体の中でユニークな特徴を示している。

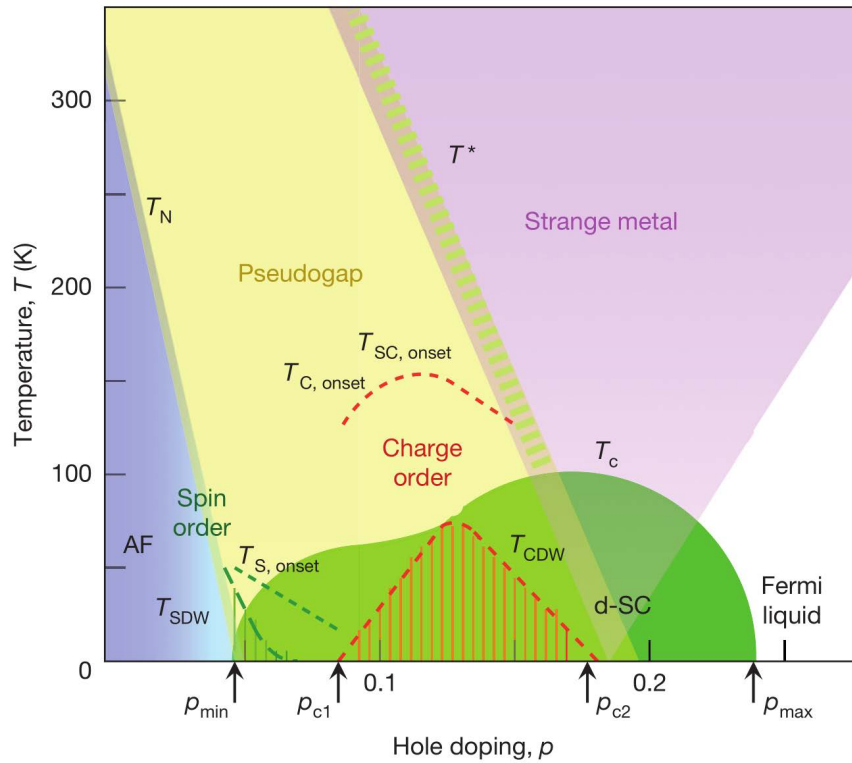


図 3.13: ホールドープを施した銅酸化物超伝導体の電子相図 [193]

$T_{S, \text{onset}}$ 、 $T_{C, \text{onset}}$ 、 $T_{SC, \text{onset}}$ は、それぞれスピン、電荷、および超伝導の揺らぎが発現する温度を示し、 T^* は擬ギャップのクロスオーバーの温度を示す。青と緑の領域は、それぞれ完全に発達した反強磁性秩序 (AF) と d 波超伝導 (d-SC) を示し、その相転移温度 T_N と T_c を表す。赤い縞模様の領域は、 T_{CDW} から発現する CDW と呼ばれる電荷秩序の存在を示す。 T_{SDW} は、SDW 相の転移温度である。CDW 相のあるところで超伝導転移温度がプラトーを持っている。

図 3.13 にホールドープを施した銅酸化物超伝導体の電子相図を示すが、本研究で得られた電子相図がホールドープを施した銅酸化物超伝導体の電子相図と類似点を持っていることは非常に興味深い。ホールドープを施した銅酸化物超伝導体の電子相図では超伝導が同程度のエネルギースケール電荷密度波状態 (CDW) によって部分的に抑制されていることが明らかとなってきた [193]。また、CDW 相の直上の高温領域において擬ギャップ形成によって電気抵抗率が上凸の温度依存性を示すことが知られている。FeSe の圧力下電子相図においても約 3~6 GPa の圧力範囲にドーム状の SDW 相が存在して、その直上の温度領域では電気抵抗率が上凸の温度依存性を示していることがわかる (図 3.8(b,d))。さらに、共通点として、銅酸化物高温超伝導体では超伝導転移温度が最大値を示すドープ量の領域で通常状態において異常金属と呼ばれ、非 Fermi 的なふるまいが観測されている。FeSe においても高圧

領域では電気抵抗率の温度依存性において上凸の異常な温度依存性は顕著ではなくなり、8.8 GPa で通常状態の広い温度範囲で完全な T -linear の温度依存性を示している (図 3.8(b) および図 3.11(f))。これは非従来型超伝導体に広くみられる非 Fermi 液体挙動の特徴である。磁気秩序が消失した高圧領域で非 Fermi 液体的な振る舞いを示すことはその領域に強い量子臨界揺らぎが生じていることを示唆する。

本研究と [212] のデータを統合して上部臨界磁場の圧力依存性から (図 3.9)、有効質量の圧力依存性 $m^* \propto -(1/T_c)dH/dT|_{T=T_c}$ を調べたが (図 3.14)、高圧で変化がみられていない。この結果からは非 Fermi 液体的な振る舞いが観測される領域において大きな変化は見られなかった。これは 1.2.2 に述べた量子臨界性が様々な物理量に表れている $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の系でも見られており、量子臨界点近傍での臨界磁場は反強磁性と超伝導の微視的な混合による超伝導渦のエネルギーの増強を指す異常な特徴を示している [213]。[214] によると上部臨界磁場 H_{c2} から見積もった有効質量 m^* は QCP 付近の他の手法で観測される質量の増強と比較して、変化がはるかに小さいことが示されている。

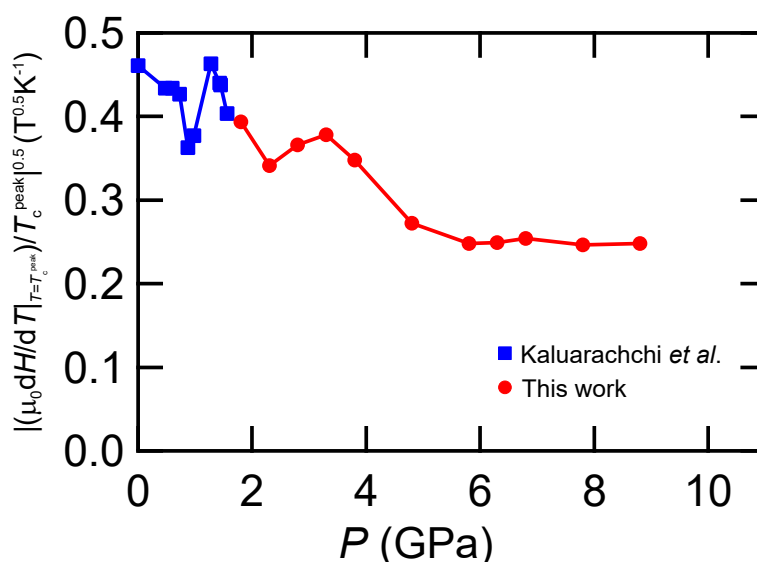


図 3.14: 上部臨界磁場から見積もった超伝導電子の有効質量の圧力依存性 [210] 低圧側の結果は [212] から引用したものである。高圧側の高温超伝導相において H_{c2} から見積もった有効質量が大きく変化していないことがわかる。

以上、本研究では純良な試料で観測された磁気転移を起源とする電気抵抗の異常を高圧領域まで調査することにより低圧領域で指摘されている反強磁性相が圧力下相図でドーム状に存在することを新たに明らかにした。先行研究 [144] で報告されていた超伝導転移温度が複雑な圧力依存性を示すことについても、電子液晶相と磁性相、そして、超伝導相が競合していることが原因であると解明した。常圧では、超伝導と電子液晶相が競合しているため超伝導転移温度が低いと考えられ、圧力をかけると電子液晶状態が徐々に抑制され、超伝導転移温度がわずかに高くなる。同時に、電子液晶相の抑制は磁氣的フラストレーションを緩和して磁気秩序を発達させる。この磁気秩序相は超伝導と競合し、約 1 GPa 付近で一度超伝導転移温度は抑制される。次いで、2 GPa において電子液晶相が完全に消失するため超伝導転移温度が上昇する。この結果 1.5 GPa 付近で超伝導転移温度が極小値を持つ。SDW 相内では

超伝導と競合しながら共存して超伝導転移温度はほぼ一定となり、圧力が 4 GPa を超えて磁気秩序が抑制されると同時に超伝導転移温度が 38 K と大幅に上昇する。本研究で確立された FeSe の圧力下電子相図では、ホールドープ銅酸化物高温超伝導体の電子相図と多くの類似点を有していることがわかった。本研究の結果では 6 GPa より高圧の高温超伝導相の直上の温度領域領域において非 Fermi 液体的な振る舞いが観測された。これは擬二次元電子系における量子臨界点直上の温度領域において理論的に指摘されている非 Fermi 液体的な振る舞いであると考えられる。以上の相図の特徴と状況証拠から、FeSe の圧力下における常圧と比較して 4 倍以上高い転移温度を持つ高圧下高温超伝導相とそれ自体は超伝導相と競合する磁気相の抑制に伴う反強磁性揺らぎとの間に密接な関係があると考えられることができる。

3.3.3 圧力下 X 線回折実験

3.3.3.1 目的

3.3.2 に記した研究で、FeSe の圧力下電子相図ではドーム状の反強磁性相が存在することが明らかとなり、更に超伝導相と競合している振る舞いが見られた。高圧下において、磁性相が高温超伝導相に向かって抑制される振る舞いも磁場下の測定で明らかとなっている。続いて、この反強磁性相の高圧領域における相境界を構造特性から調べると同時に磁気構造についても追加の情報を得ようと考えた。2.1.2 で紹介した先行研究の μ SR の研究によると、高圧下低温条件での結晶構造を直方晶であるとして解析を行った結果、ストライプ型の反強磁性の磁気構造であると述べられている。電子液晶相の起源について議論する上でも磁気転移周辺での構造相転移を調査することは重要である。そのため、ドーム状の反強磁性相が存在する領域において、結晶構造を決定するため圧力下における X 線構造解析を行った。尚、本研究は、京都大学松田研究室、原子力開発機構、量子科学技術研究開発機構と共同で SPring-8 のビームライン BL22XU で行った。

3.3.3.2 実験条件

詳細は [215] を参考にされたい。SPring-8 のビームライン BL22XU には単結晶回折実験のシステムを構築されており、最高 50 GPa の静水圧と最低 5 K の温度で測定を行うように設計されている。図 3.15 に、回折システムの概略図を示す。単結晶振動写真法により、空間の広い領域の Bragg ピークのスポットを観測することができる。ヘリウムの循環式クライオスタットがゴニオメーターに取り付けられており ($\omega = -180^\circ \sim +180^\circ$)、クライオスタット内に配置され冷却されるダイヤモンドアンビルには円錐状に開口した開口部 (通常 70°) がある。クライオスタットには入射 X 線と回折 X 線の両方に 70° のマイラーフィルム窓がある。試料位置と回転軸はゴニオメーターの上の xyz ステージで調整される。単色の入射 X 線ビーム (通常 20~30 keV) は、交差スリットとコリメータで調整する。温度計はダイヤモンドアンビルの外面に取り付けられている。

ダイヤモンドアンビルセルはダイヤモンドで作成されたアンビルに微小な穴を開けた金属の板状のガスケットを挟み込んでダイヤモンドの先端と金属ガスケットの穴の間にある微小な空間に試料と圧力媒体を封入し、圧力を加える。ダイヤモンドアンビルを用いて高圧下

3.3 FeSe の圧力下物性測定

X線構造解析を行う上で、重要となる点はダイヤモンドアンビルセルの試料以外の領域からの散乱をできる限り低減することと、圧力下電子相図上での構造相転移点を決定するといった観点から、低温で圧力媒体が固化した場合でも静水圧性を維持することである。本研究では圧力媒体として高密度 He ガスを用いた。室温では 12 GPa まで固化することはなく、固化しても柔らかいため 50 GPa 程度まで静水圧性が保たれるといった報告もある。He ガスは、試料室の変形が大きいので、それを考慮に入れて試料サイズ径が 60 μ m 程度のものを選定した。

加圧方式は室温においてヘリウムガス圧で目標圧力まで加圧してクランプする方式である。ダイヤモンドアンビルセルに備え付けられたダイヤフラムに高圧ヘリウムガスを導入することで膨らませることが可能であり、これによって圧力を低温においても調整することが可能である。温度変化させている間にルビー蛍光から試料空間の圧力を測定し、熱収縮による圧力のずれが生じた時点で圧力を調整した。この方式は冷凍機の外部から圧力発生が行えるため、低温においても圧力を制御することが可能である。ルビー蛍光のシフトによる測圧はダイヤモンドアンビルの実験では一般的である。先行研究でルビー蛍光と圧力の間に関係式が確立されており、その関係式を用いた。ルビー蛍光は温度依存性もあるため、試料空間内とアンビルの外側にもルビーチップを取り付け、常圧のルビー蛍光と試料空間内のルビー蛍光を測定して圧力を決定した。ルビー蛍光の R1 線の波長 λ (nm) と圧力 P(GPa) の関係式は以下の関係式を用いた [216]。 λ_0 は、常圧でのルビー蛍光 R1 線の波長 (nm) である。

$$P = 1904 * ((\lambda/\lambda_0)7.715 - 1)/7.715 \quad (3.1)$$

測定時には冷却を行いながら試料に X 線を照射して振動写真を撮影した。この際に冷却の過程において熱収縮の影響で試料の位置の変動と内部圧力の変化が生じる。そのため、撮影の際には試料の位置調整及び圧力測定を行い、目標圧力から変動していればヘリウムガス圧で微調整を行う必要があった。このため、高倍率の顕微鏡が冷却部分と独立して備わっていた。この顕微鏡の位置調整が精密になされているために、あらかじめこの顕微鏡を X 線照射位置に試料がセットされている状態で位置調整しておくことでこの顕微鏡の位置から試料の熱収縮による位置の変動を把握することができる。試料観測用の顕微鏡を用いて X 線のためのマイラーフィルム窓を通して試料の位置及びルビー蛍光を観測する。この顕微鏡は振動写真を撮影する際には上方に退避させることができるようになっていた。撮影に際しては、X 線が余分にダイヤモンドに当たってしまうとそのコンプトン散乱もバックグラウンドになってしまうため、X 線のビームのアライメントは精緻に行った。ダイヤモンドのピークも観測されるが、予備実験をすることでそのピークを観測して、イメージングプレートに鉛板を貼り、回折像に写り込まないようにしている。

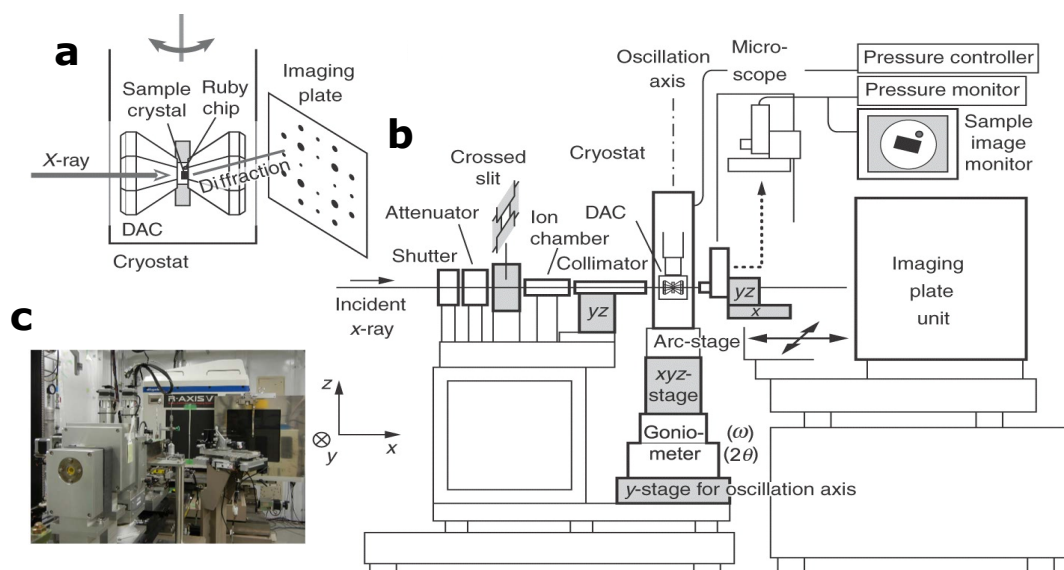


図 3.15: 低温静水圧下单結晶 X 線回折システムの概略図 [215, 217]

(a) DAC を使用した振動写真法の概念図。(b) システム全体のセットアップ。CCD 検出器も 2θ アームに取り付けられている。灰色の部分、位置決めステージを示している。

3.3.3.3 結果

以上の実験条件で振動写真を撮影し、その回折像の温度依存性を追跡した。撮影された二次元の回折像を 2θ 方向に 1 次元化して解析を行った。解析は (220) 方向および (331) 方向において解析している。(331) の方が広角に位置するためピークの分裂は鮮明に見えるが、(220) 方向が直接軸長を反映したピークである。図 3.16 に示すのが各圧力領域において観測された (331) の Bragg ピークの温度依存性である。

8 GPa 以外の圧力領域では正方晶から直方晶への構造相転移に伴い、(100) 方向と (010) 方向が非等価となり、ピークが分裂した。温度依存性についてみると、1 GPa ではピークに分裂が生じてから低温に向かって分裂が大きくなる振る舞いが観測されたが、それ以外の圧力領域での分裂ではそれほど大きな温度依存性は観測されなかった。

以上の結果から得られた a 軸と b 軸の格子定数から、 $\delta = (a - b)/(a + b)$ で定義した orthorombicity を導いた。その結果を図 3.17(a) に示す。1 GPa では常圧と同様、連続的に相転移が起きていることがわかる一方で、2 GPa 以上の圧力領域においては一次転移的に構造相転移が起きていることがわかる。この orthorombicity を圧力下電子相図上でカラープロットしたものが (b) であるが高圧に向うに従い、orthorombicity はわずかに減少していることがわかる。

3.3 FeSe の圧力下物性測定

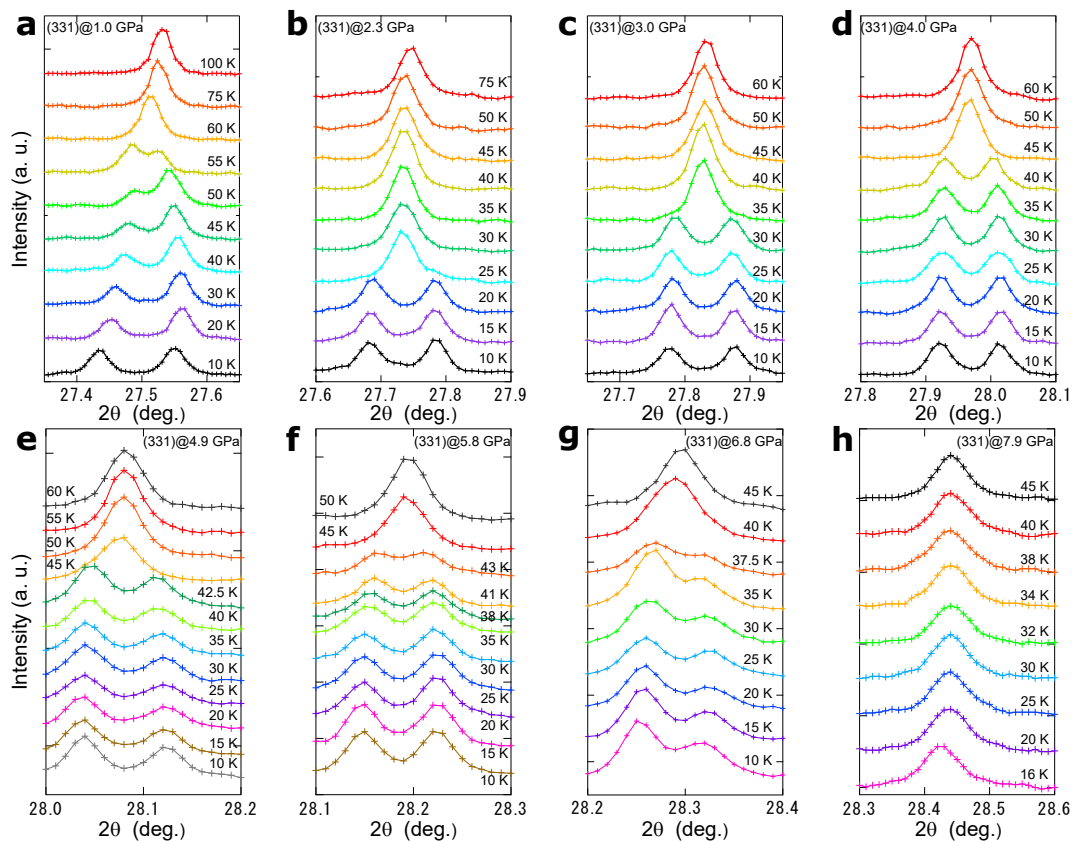


図 3.16: FeSe の (331) の Bragg ピークの各圧力における温度変化
すべての図において、縦方向にシフトしている。

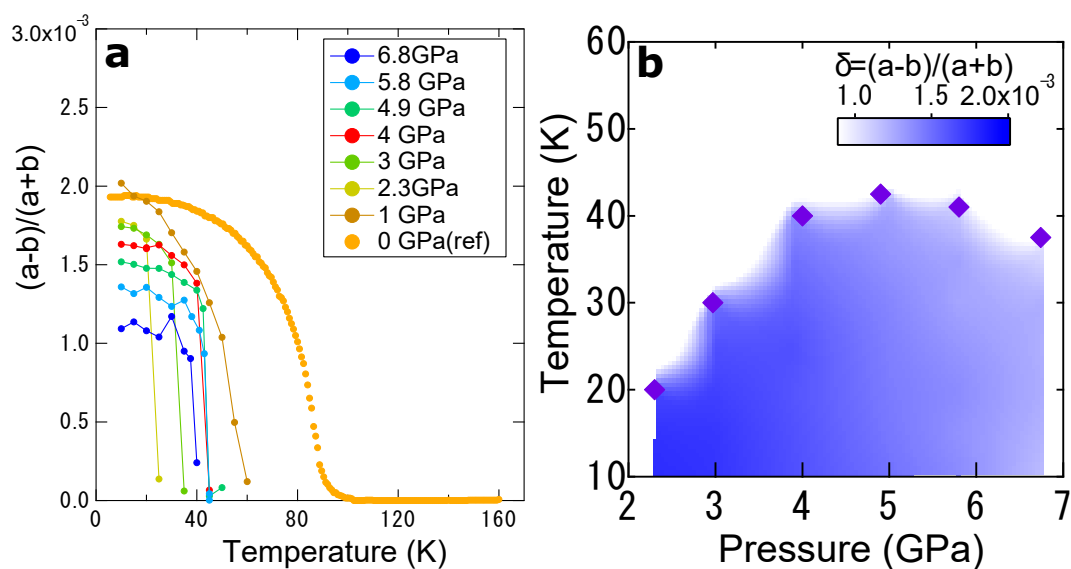


図 3.17: FeSe の各圧力における orthorombicity の温度依存性

(a) 各圧力の orthorombicity の温度依存性。0 GPa のデータは [148] の論文で報告されているデータを引用している。常圧から 1 GPa にかけて見られる構造相転移は二次転移的である一方、2 GPa 以上の領域で見られる構造相転移は一次転移的に生じていることがわかる。(b) orthorombicity の圧力下電子相図上でのカラープロット。圧力が大きくなるにつれて、orthorombicity がわずかに減少していることがわかる。

以上の結果を電気抵抗測定から得られた電子相図 (図 3.12) 上に重ねてプロットすると、ドーム状の反強磁性相の近傍の領域において正方晶から直方晶への構造相転移がドーム状の形状で存在することが明らかになった。電気抵抗測定では超伝導相内の相境界の情報を得ることができないが、本研究で 8 GPa において超伝導相内で構造相転移が見られない点からも、ドーム状のストライプ型の反強磁性相が存在することを検証することができた。 μ SR の先行研究の指摘 [139] と合わせると、ドーム状の圧力誘起磁性相はシングルストライプ型反強磁性である可能性が高いと考えることができる。電気抵抗の測定結果から、非 Fermi 液体的になるのは 8 GPa 付近であったため、この終端が一致していると考えられる。

最後に、本研究で得られた新たな電子相図では、電気抵抗測定で得られた反強磁性相の相境界と X 線構造解析から得られた構造相転移温度は分離しているように見受けられる。この温度の上下関係はスピン揺らぎを起源として電子液晶相を説明したスピネマティック理論の加圧による反強磁性相と電子液晶相の相境界の変化の報告からは説明ができない。そのため、これが FeSe の本質的な物性を反映した事実であるのか、あるいは圧力装置が異なるために生じた実験条件に由来するものであるかは現段階では不明であるが、これを決定することは 1.2.3 に述べたように理論の妥当性を検討する上で重要となる。

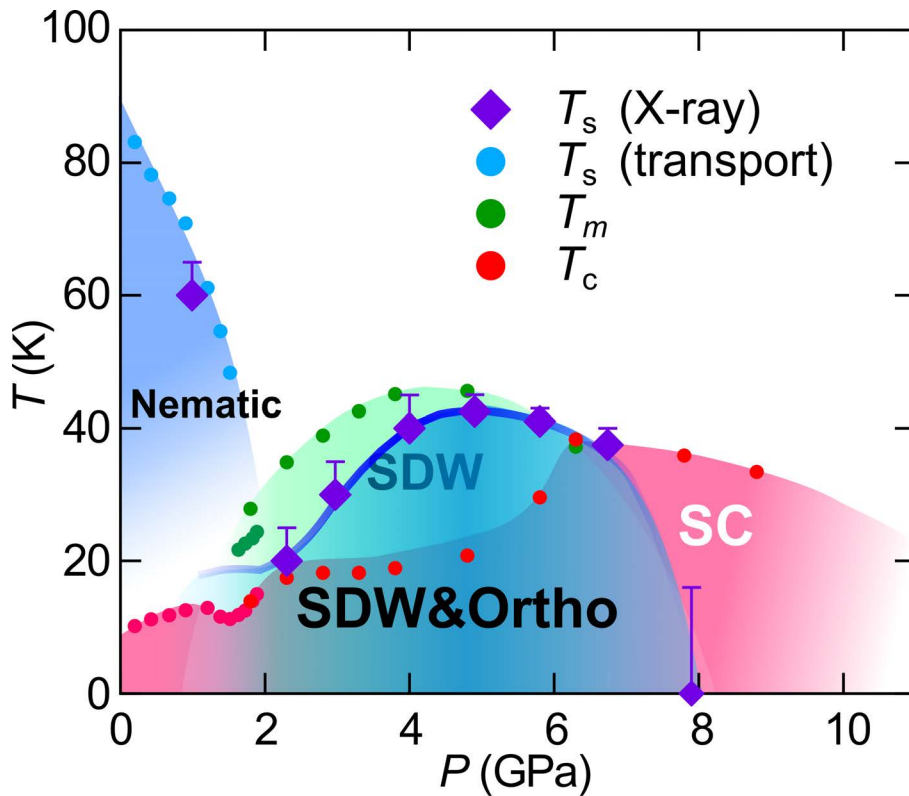


図 3.18: FeSe の結晶構造の情報を追加した圧力下電子相図
 図 3.12 の電子相図に高圧下 X 線構造解析の結果を加えた電子相図。

3.4 まとめ

以上本研究をまとめると、純良試料において 10 GPa に及ぶ圧力下物性測定を行うことによって、先行研究でその存在が報告されていた圧力誘起磁性相と高温超伝導相の二者の関係を明らかにすることができた。圧力誘起磁性相はこの相図においてドーム状の形状をしており、磁性相の端の領域で超伝導転移温度が極大値を持つことがわかる。この電子相図の特徴と、高温超伝導の直上の温度領域で通常状態において非 Fermi 的な振る舞いが見られることはホールドーブ系の銅酸化物高温超伝導体の電子相図と対応しており、エネルギースケールを考えると相似のような関係であるといえる。それぞれの電子相の詳細を調べ、比較することで高温超伝導が発現する条件を絞るためのヒントを得ることができると期待する。

4 FeSe_{1-x}S_x の温度 – S 置換量 – 圧力三次元相図

4.1 序

3章の研究では、圧力誘起磁性相と高温超伝導相の関係について電子相図を調べるというアプローチで研究を行った。この研究以降、多角的な圧力下物性測定がなされ、理論的考察も進展した。鉄系超伝導体 FeSe では、圧力下物性研究に加えて、その S 置換系 FeSe_{1-x}S_x においても化学蒸気輸送法による合成の成功から研究が盛んに行われてきた。それらの研究で明らかになった圧力下電子相図と S 置換系電子相図の相違点から着想を得て FeSe_{1-x}S_x の温度 – S 置換量 – 圧力三次元相図の研究を行った。この節では、圧力下電子相図と S 置換系電子相図の先行研究を概観する。

4.1.1 圧力下電子相図の研究の展開

高圧下 X 線回折実験の結果、高圧下高温超伝導相が存在する領域に、正方晶から直方晶への構造相転移を伴ったドーム状の磁性相の終端が存在することが明らかとなった。さらに電気抵抗の温度依存性から、この領域で非 Fermi 液体的振る舞いが観測されている。この状況から反強磁性揺らぎが増大している可能性があると期待できる。1.2.4 で述べたように、鉄系超伝導体では高い超伝導転移温度を実現する機構として、電子 – ホール面間のネスティングベクトルで特徴付けられる反強磁性揺らぎが重要であると考えられてきたが、FeSe を基礎とするインターカレート系や FeSe の単層薄膜では、ホール面が存在せずに高温超伝導が実現していることが報告されており、鉄ニクタイト系超伝導と鉄カルコゲナイド系超伝導の間で対形成機構が異なる可能性も考えられた。本研究はこれらの背景を踏まえて、高圧下高温超伝導相の領域にわたって電子状態を調査するため、純良単結晶試料で磁気輸送特性の測定を行い、電子相図上でどのような振る舞いをするか検証する研究を共同研究として行った。本研究は、中国科学院 J. -G. Cheng グループ、東京大学物性研上床研究室、名古屋大学紺谷研究室とオークリッジ国立研究所のグループと共同で研究を遂行した [218]。

本研究の実験条件は、3.3 の研究と同様である。クランプ型キュービックアンビルセルを用いて 5 T までの磁場を *c* 軸方向に印加して磁気輸送特性を測定した。尚、キュービックアンビルでは 4 端子以上の電極を用いた測定を通常は行わないため、本研究ではホール抵抗を測定する配置に 4 端子をつけて -5 T から 5 T までの磁場を加えて、対称成分、反対称成分を分離しホール係数を導いている。

図 4.1 に示すのは、測定結果に対して上記の解析で導いた各圧力下におけるホール抵抗の温度依存性である。常圧ではホール抵抗は 100 K 以上では小さく、構造相転移温度に向かって正に増大していき、構造相転移温度付近から減少し始めてある温度で符号が変わり、絶対値が大きくなるような振る舞いが観測された。これは構造相転移によって、Fermi 面の再構成が起きることに対応する。1.5 GPa でもこの振る舞いは変化していない。電気抵抗からは 1.8 GPa で構造相転移消失し、反強磁性相が 20 K 程度で発現しているが、ホール係数に関しては低圧領域と変わらず、符号が 2 回変わり、負の方向に値が大きくなる振る舞いが見られた。1.5 GPa に比べ、負に向かう振る舞いが大きくなっているが、これは反強磁性相による Fermi 面の再構成も加わることで、生じていると考えられる。この圧力領域までは、[205] の研究結果と同様の結果である。

3.8 GPa 以上の高圧領域で、大きく変化が見られた。図 4.1(d) に 3.8 GPa の結果を示すが、この圧力点では反強磁性転移に由来する電気抵抗の異常は 40 K 程度で見られている。ここでホール係数が低温に向かって急激に増大している様子が見られた。更に圧力を大きくしていくと、この急激な増大がより顕著になっていることがわかる。そして、6.3 GPa では反強磁性相が抑制されて、超伝導相が急激に増大するが、ここでホール係数の増大が最も大きく発散的な増大をしていることがわかった。より高圧領域ではホール係数の増大する傾向は小さくなった。以上のホール係数の大きさを電子相図上にカラープロットしたものが図 4.2 であるが、反強磁性相が抑制され、高温超伝導が実現する 6.3 GPa 近傍の領域でホール係数が増大する振る舞いが観測された。これは 1.1.2.2 に述べた量子臨界点近傍で見られるホール係数の増大する振る舞いと共通しており、反強磁性量子揺らぎがこの領域で増大していることが示唆される。

さらに、この領域で磁気抵抗の振る舞いからも反強磁性量子揺らぎの増大が示唆される。1.1.2.2 に述べたように銅酸化物高温超伝導体や重い電子系超伝導体では、反強磁性量子揺らぎが増大している領域で金属の磁気抵抗の振る舞いを記述した Kohler 則が破れ、反強磁性揺らぎによって、電子間相互作用が大きくなることを考慮に入れた修正 Kohler 則に従うことが知られている [28]。図 4.3 に示すように、FeSe の高圧高温超伝導相が実現している領域においても Kohler 則が破れ、修正 Kohler 則が成立することがわかった。これらの事実から、FeSe の高温超伝導相近傍において、反強磁性揺らぎが増大していることがわかった。高温超伝導相に向かって、ホール係数が符号反転を起こす。これは電子的な振る舞いから、ホール的な振る舞いになることを意味しており、これは高圧下高温超伝導の対形成機構に電子 - 正孔面間の反強磁性揺らぎが関与していることを示唆している。

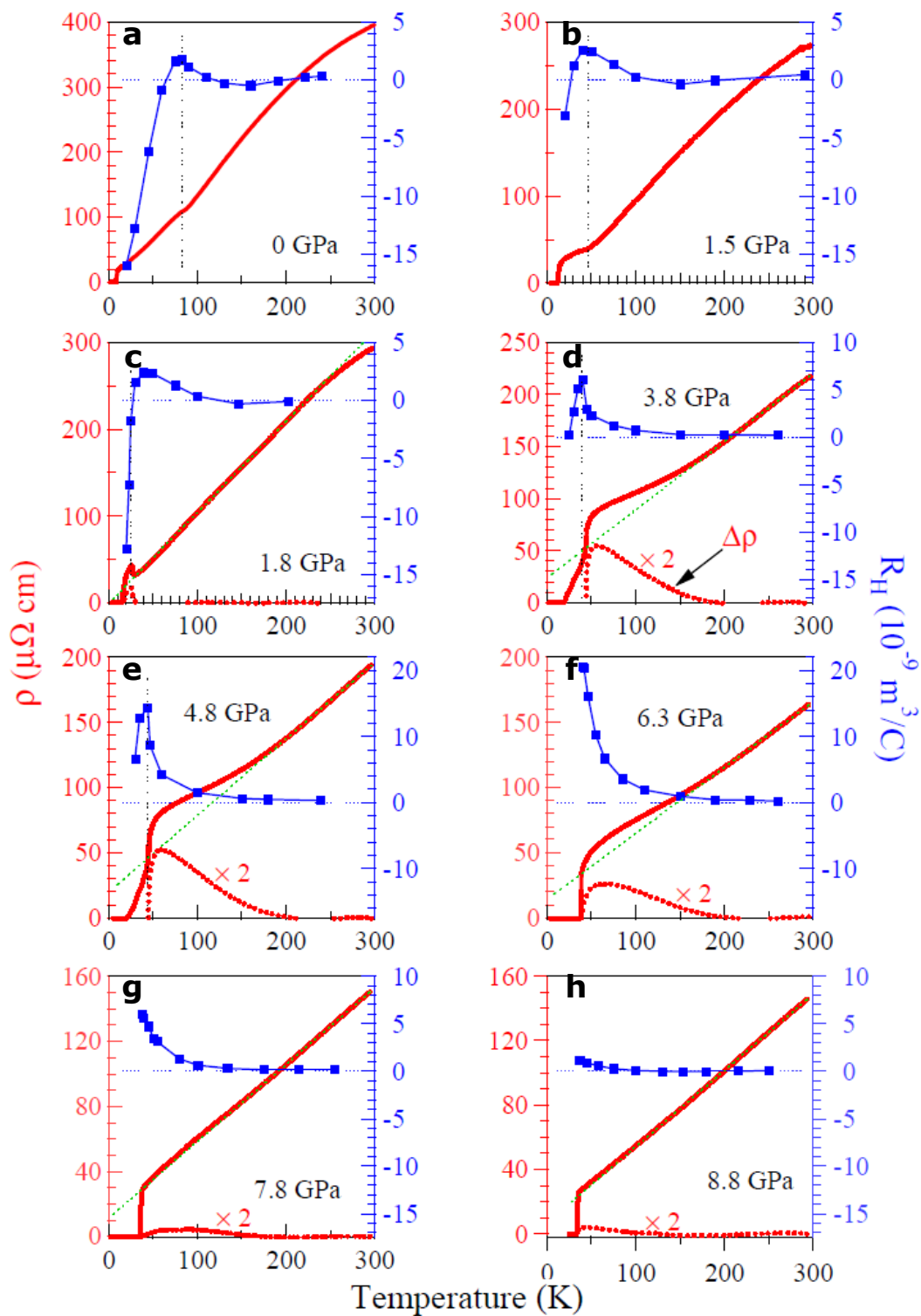


図 4.1: FeSe の各圧力におけるホール係数の温度依存性 [218]

3.8 GPa 以上の領域でホール係数が発散的に増大しており、反強磁性が抑制される圧力領域である 6.3 GPa までその振る舞いは大きくなっていき、反強磁性が消失した領域からその振る舞いが小さくなっていくことがわかる。

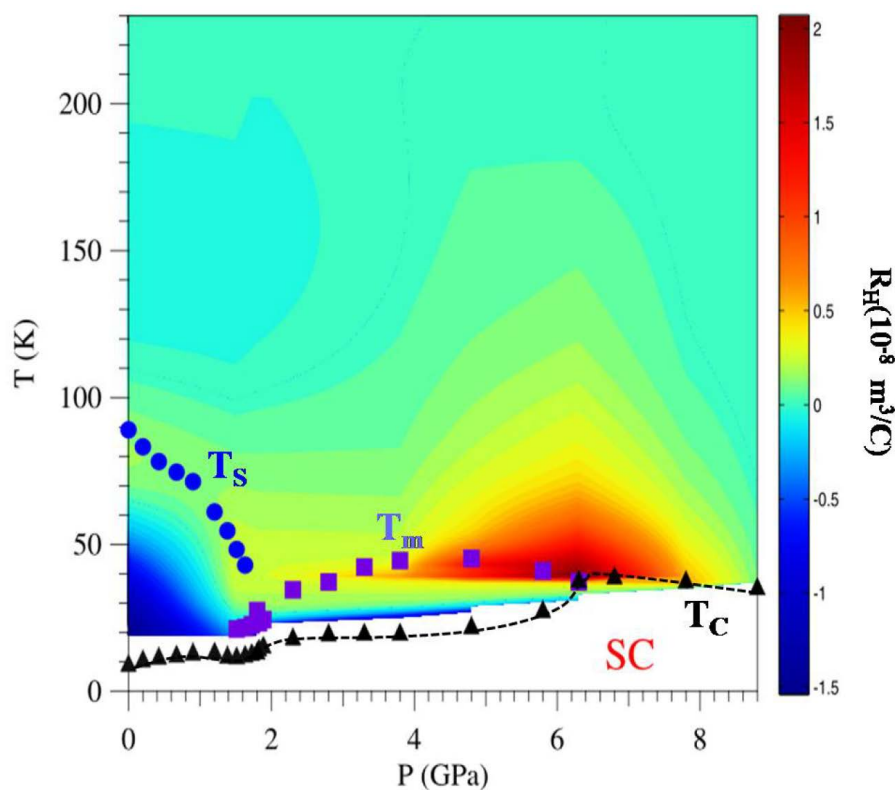


図 4.2: FeSe の圧力下電子相図上でのホール係数をカラープロット [218]
 高压高温超伝導相の直上でホール係数が大きく増大していることがわかる。

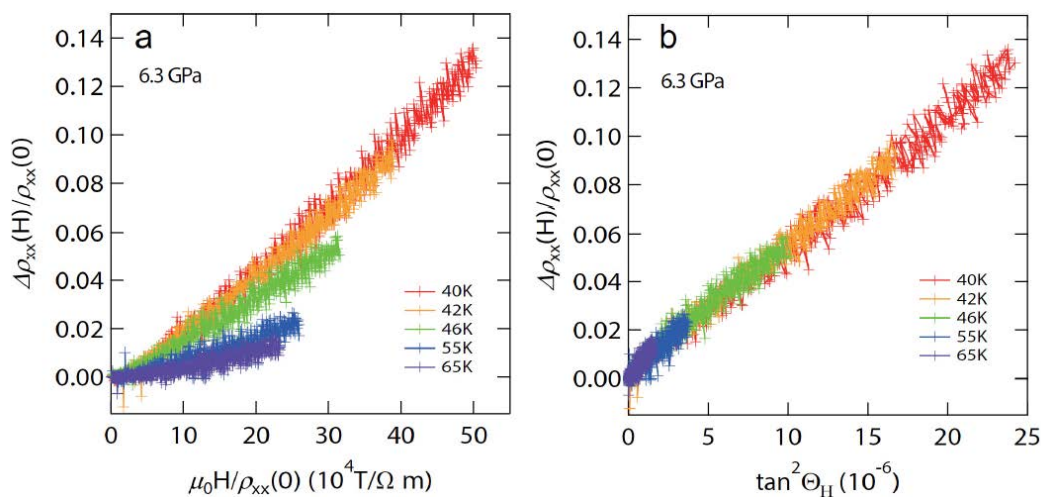


図 4.3: 6.3 GPa での FeSe の磁気抵抗の Kohler プロット [218]
 (a) Kohler プロットした結果。Kohler 則が破れており、(b) 修正 Kohler 則に従っており、磁気抵抗が $\tan^2 \Theta_H$ にスケールしていることもわかる。

我々の FeSe の圧力下電子相図の研究と同時期から、Ames グループはダイヤモンドアンビルセル高压装置を用いて圧力点を細かく取った圧力下 X 線回折実験と時間領域メスbauer測定を非常に系統的に行って来ている [150, 219]。図 4.4(a-f) にその圧力下 X 線回折実験の結果を引用する。図に示しているのは、測定した (660) ピークの強度の温度依存性から見積

もった orthorhombicity である。低圧側 (a) を見てみると鮮明に常圧では二次転移的な振る舞いがみられているが、1.5 GPa では一度 30 K 程度で二次転移的に構造相転移が起きたのち、さらに 20 K 付近で一次転移的な構造相転移が生じていることがわかる。電子液晶相と磁性相の共存がこの研究によって明確になった。そして (b) に示す $1.7 \text{ GPa} \leq P \leq 4.8 \text{ GPa}$ では二次的な構造相転移は消失し、一次的な構造相転移のみが生じていることがわかる。この振る舞いは 3.3.3 の研究の結果と一致するものである。(c) に示す $5.8 \text{ GPa} \leq P \leq 6.8 \text{ GPa}$ の圧力領域では 6.6 GPa の圧力下で、Bragg ピークが 39 K において分裂して 25 K において再び分裂が消える現象が観測された。これを一部の鉄系超伝導体で観測されている正方晶の 4 回回転対称性を有する磁性の存在による reentrant と考えている。最後に 6.8 GPa では構造相転移が観測されなかった。

図 4.4(g-i) は時間領域メスバウアー測定の結果得られた鉄の超微細磁場の温度依存性である。orthorhombicity の温度依存性と比較すると $1.35 \text{ GPa} \leq P \leq 5.8 \text{ GPa}$ まで、orthorhombicity が一時転移的に発達する温度で同時に、磁場が発達していることがわかる。この直方晶相で見られる磁性はストライプ型の SDW 相であると考えられる。5.8 GPa において構造相転移の前から磁場が発達することが図 4.4(i) からわかるが、さらに構造相転移点が消滅した 7.2 GPa においても磁場が観測されている。そのため、3.3 の研究で明らかになったドーム状の反強磁性相の高圧側に正方晶対称性を有する磁性相が存在することが明らかとなった。6.2 GPa では正方晶から直方晶への構造相転移のみが観測され、6.8 GPa では構造相転移が観測されなかったことから、結晶構造の reentrant は $6.2 \text{ GPa} \leq P \leq 6.8 \text{ GPa}$ の非常に狭い圧力範囲で起こっていると考えられる。図 4.5(a) にこの研究で報告された圧力下電子相図を示す。この研究により、今まで観測されていた直方晶の反強磁性相の高圧側に正方晶の磁気秩序相が存在することが明らかになった。さらに $6.2 \text{ GPa} \leq P \leq 6.8 \text{ GPa}$ の非常に狭い圧力範囲においては、正方晶の磁気秩序相の存在を反映して直方晶相が低圧低温側に折り返す reentrant が観測された。これにより、FeSe における直方晶相の起源は圧力誘起の磁性相とは異なる起源を持つと考えられた。圧力下電子相図のさらなる高圧側においては、 $P=7.7 \text{ GPa}$ において直方晶相 (OR2) への突然の一次相転移的カットオフが存在する。この直方晶相では体積が突然減少する様子を呈することも報告されている。(b) に示すように高圧側においては直方晶の格子系と磁性のカップリングが弱まり、4 回回転対称性の磁性が発現していることが明らかになった。

以上の結果は 3.3 の研究で得られた電子相図に新たな情報として、低圧側においては 2 つの正方晶から直方晶への構造相転移点が存在し、非磁性電子液晶相は二次転移的に、磁性を伴うものは一次転移的に相転移することが明らかとなった。高圧側に目を向けると、今まで観測されていなかった正方晶対称性の磁性相が高圧超伝導相近傍に存在していることが報告されている。

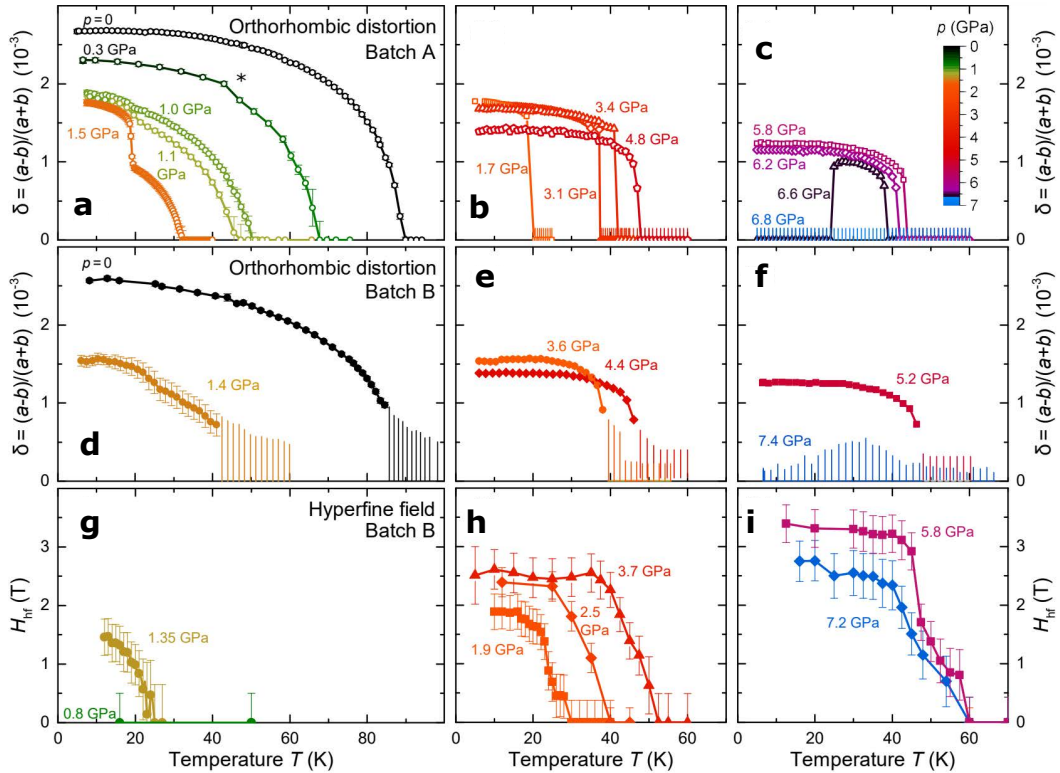


図 4.4: orthorhombicity と超微細磁場の各圧力下での温度依存性 [219]

(a-f) 各圧力における orthorhombicity の温度依存性 δ 。* は He 凝固点を示す。(g-i) Fe サイトでの超微細磁場 H_{hf} の温度依存性。

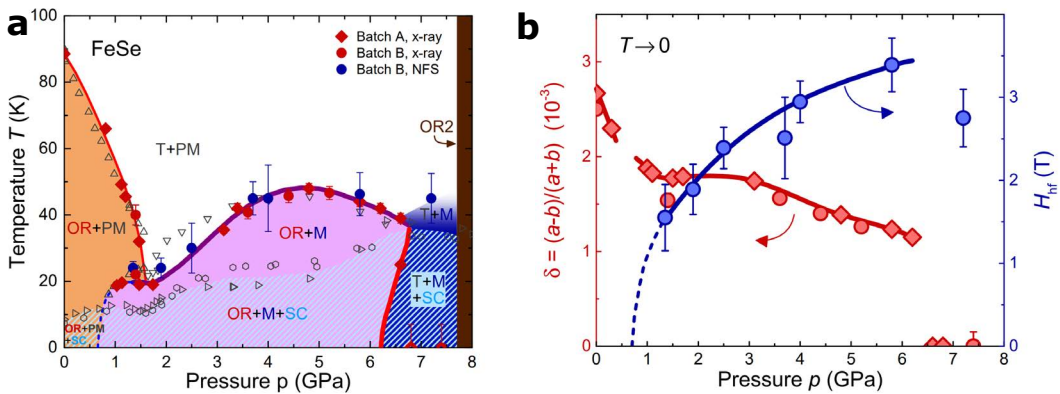


図 4.5: 圧力下 X 線回折実験とメスbauer実験による FeSe の圧力下電子相図 [150, 219]

構造相転移温度は2つのバッチ A (●) と B (◆) の試料における XRD 測定により得られた。T(OR) は正方晶 (直方晶) 相を、OR2 は体積減少を伴った高圧下の直方晶相を表す。SC は超伝導相である。PM(M) は常磁性 (磁気秩序) 相を表し、バッチ B におけるメスbauer実験で ● の磁気相転移温度が決定された。太線 (細線) は一次 (二次) 相転移を表す。電気抵抗の異常から見積もった構造相転移温度 (Δ) [212]、磁気転移温度 (∇) [210]、超伝導転移温度 (\triangleright , \circ) も示してある。(b) orthorhombicity (構造秩序変数) (左軸) および、超微細磁場 (磁気秩序変数) (右軸) のゼロ温度の圧力依存性。

圧力下 NMR 測定を行った結果も報告されている [220]。図 4.6(a,b) に NMR スペクトルを示すが、観測された Se サイトでの c 軸方向の超微細磁場は、ストライプ型反強磁性秩序で Fe の磁気モーメントが a 軸に沿っていることを示唆する。圧力下の NMR でのスピン格子

緩和率 $1/T_1T$ の温度依存性 (図 4.6(c,d,e)) から、磁気揺らぎと磁気転移の圧力依存性も調べている。磁気揺らぎは T^* で定義される温度から観測されており圧力依存性がないことがわかった。圧力下における磁気転移の相境界を見てみると、 $T_s > T_N$ の場合、 $1/T_1T$ は発散する振る舞いをしており 2 次相転移であることを示唆している。一方でこの発散的振る舞いはより高圧では観測されず、 $T_s = T_N$ で 1 次転移を示す。NMR の $1/T_1T$ が上昇する振る舞いを示す 100 K というのは、中性子散乱で stripe 型の揺らぎが大きくなる温度領域 [155] であり、Neel 揺らぎから stripe 揺らぎへの移行のクロスオーバーではないかと考えられる。その為、この考えの立場で考えるのであれば、NMR 測定で観測された T^* が擬ギャップ温度であり、その下で反強磁性揺らぎが増大しているのではないかと考えられる。我々の研究で観測された電気抵抗の擬ギャップ的な振る舞いとの関係性を調査することも重要であると考えられる。

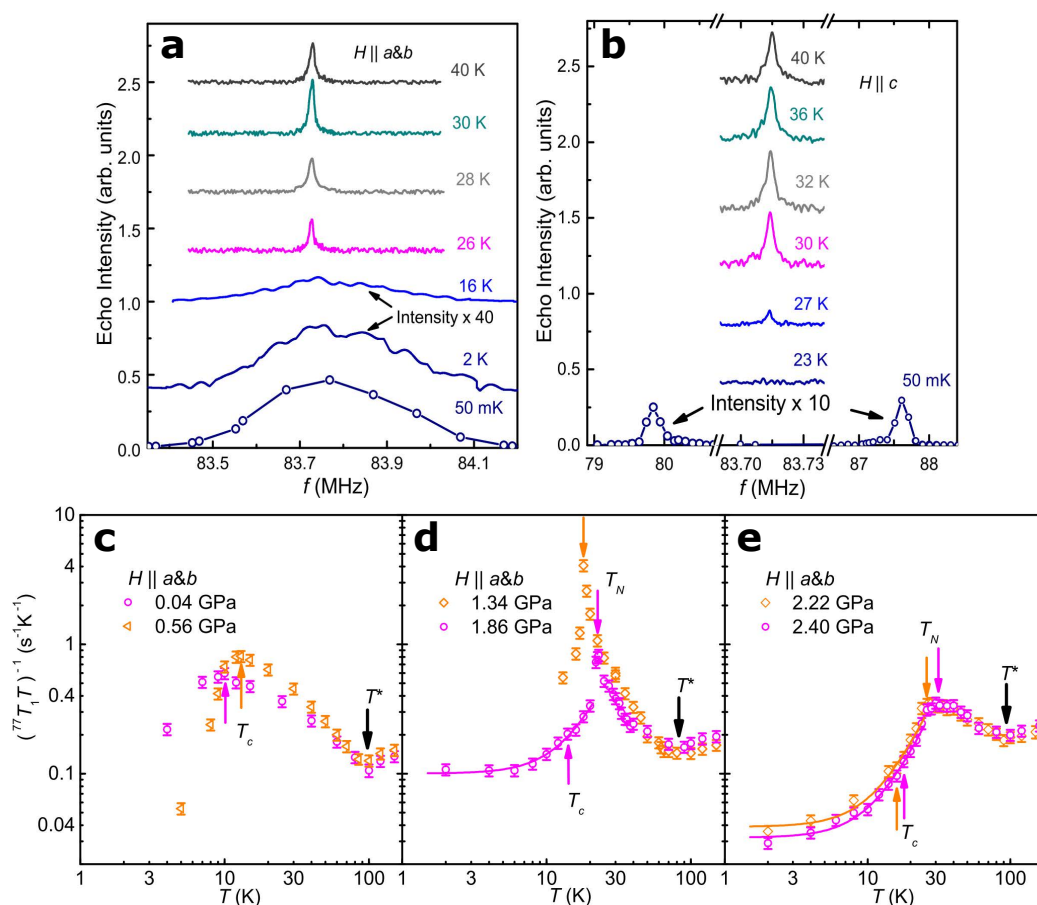


図 4.6: FeSe における圧力下 NMR の測定 [220]

面内および c 軸磁場下の 2.4 GPa での単結晶 FeSe の ^{77}Se NMR スペクトル。(c,d,e) 各圧力における $1/T_1T$ 。高圧では 1 次磁気転移を示す。緩和率が T^* から増大しており、 T^* は圧力依存性を示さない。

バーテックス補正によって取り入れられた、スピンモードと軌道モードが結合することによって生じる軌道揺らぎの理論を用いて、圧力下電子相図の理解を試みた理論研究も報告された [221]。鉄ニクタイト系超伝導体は結晶構造によって、Fermi 面を横切るバンドの数が変化することを 1.2.4 で説明した。FeSe の圧力下での結晶構造パラメーターを参考に Hubbard

模型を計算した結果、 (π, π) 方向に d_{xy} のキャラクターを持つホール面が出現することが予測されており、この状況においては、バーテックス補正に起因する d_{xz} と d_{yz} 軌道のスピン揺らぎから生じる軌道揺らぎが抑制されてしまう。すなわち、電子相図上では電子液晶相が抑制されることに対応する。一方で、 d_{xy} のスピン揺らぎが圧力によって誘起されるため、反強磁性相が実現すると考えられる。このため、軌道秩序である非磁性電子液晶相が加圧とともに抑制されて、磁性相が誘起される振る舞いが説明された。さらに圧力を加えて d_{xy} バンドのエネルギーを大きくすると、軌道揺らぎが発散的に大きくなる振る舞いが得られたと報告している。このことに関しては、今後検討する問題であると考えられている。超伝導ギャップの見積もりも行われており、低圧では軌道揺らぎの抑制とともに、超伝導転移温度が一度抑制されていき、その後反強磁性揺らぎにともなって超伝導転移温度が増大するといった振る舞いが計算の結果から報告されている。この結果圧力下電子相図の低圧側の、すなわち反強磁性相の発現までの領域の振る舞いを説明していると主張している。

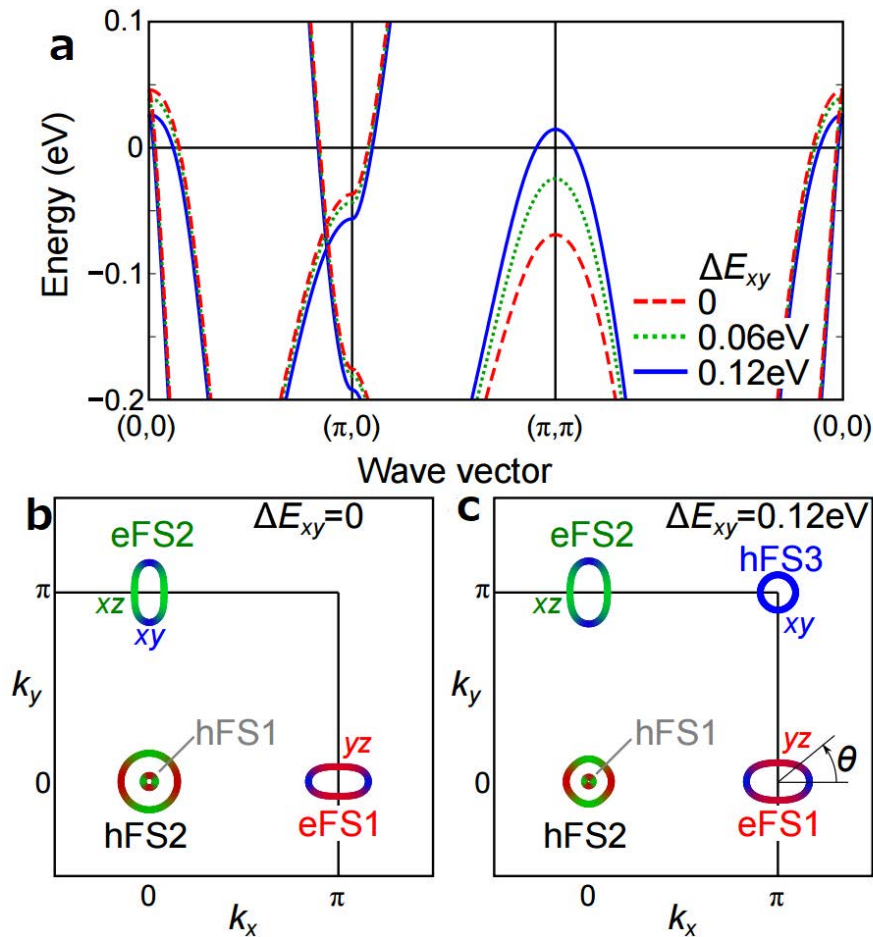


図 4.7: 加圧による d_{xy} バンドのエネルギーの変化 [221]

圧力を加えることによる格子定数の変化を反映して (π, π) の d_{xy} のホール面が出現していることがわかる。

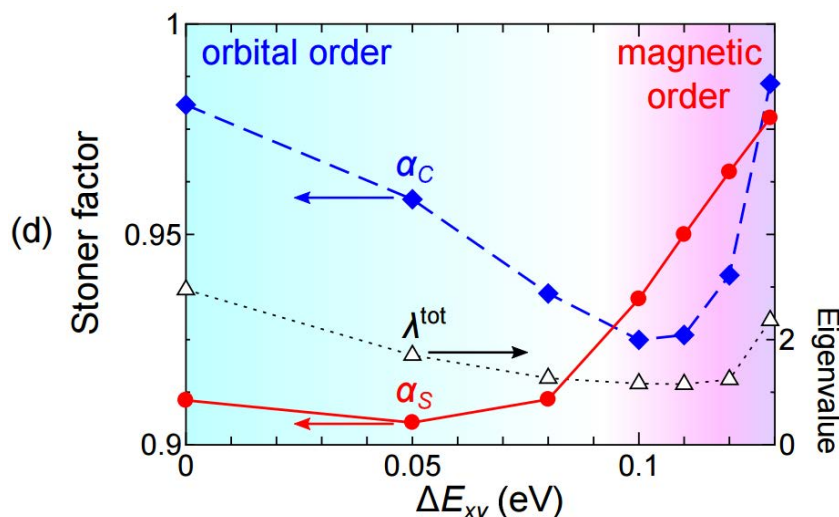


図 4.8: 計算から再現された FeSe の圧力下電子相図 [221]

バーテックス補正に起因した軌道揺らぎの変化から、非磁性電子液晶相が圧力下において抑制される振る舞いが再現されている。

以上のように FeSe の圧力下電子相図の研究は純良単結晶試料の合成手法の確立によって進展した。通常の鉄系超伝導体においては、電子液晶相と磁性相が電子相図上においてほぼ同一の位置に存在しているのに対して、この電子相図では電子液晶相とドーム状の磁性相が異なる領域に存在していることが特徴的である。

4.1.2 FeSe の硫黄置換系の非磁性電子液晶相

圧力下物性測定の意味は、物質の格子定数を変化させることができることである。物質が示す多様な物性は、電子の運動エネルギー、電子と電子の間の相互作用と電子と核との相互作用の競合から生まれる。圧力を加えることでこれら三者の相対的大きさを変化させることが可能となり、しばしば基底状態に影響を与えることがある。圧力実験の手法として第一に物理的に圧力を加えて物性を評価する方法が考えられる。この方法では、物質中の構成元素を置き換えることなく、同一物質で物性を研究することが可能であるので、置換に伴って生じる不純物の影響を考慮する必要がない。一方で圧力下における低温物性測定においては圧力セル、圧力媒体が試料の周りに存在するため精密な測定を行う場合、技術的に大きく制約を受ける。二つ目の手法として、周期表で一つ上に位置する原子半径の小さな元素に置換することで、キャリアドープではなく格子定数を小さくして化学的操作によって圧力を加える方法である。この方法は、物理的に圧力を加える方法に比べると、一度純良な試料ができてしまえば、実験手法の幅を広げることができるといった利点がある。一方で、元素置換をすることで不純物が生じる可能性があり、物性の変化の起源を考察する際に、格子定数の変化のみではなく不純物効果を考慮に入れなければならないといった問題が挙げられる。

この二つの効果を有効に用いることによって、122 系の鉄系超伝導体では系統的に多角的な物性測定から電子相図の理解を深めることができた。実際、 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ のシステムは As を P に置換する化学圧力効果が物理圧力効果と同等であることが実験的に検証され [222]、

高品質な試料を合成することが可能であったこともあり、電子液晶相の研究や量子臨界性の研究を大きく進展させられたシステムであるといえる。

本研究の対象物質である FeSe では硫黄 S が Se と同じカルコゲン元素であり、周期表では一つ上に位置するため原子半径は一回り小さい。ホールや電子といったキャリアドープによって電子状態を大きく変化させる効果がなく、Se を S で置換することで原子間の距離を縮め、正の化学圧力をかけることができると考えられる。低置換量の試料は母物質である FeSe と同様に蒸気輸送法で作製することが可能であり、FeSe における精密測定と並行して系統的な研究がなされている。

高分解能の角度分解光電子分光によって FeSe_{1-x}S_x において低温で d_{xz} と d_{yx} の軌道のエネルギーが分裂を系統的に調べられた [223]。Brillouin Zone の M 点での分裂 δ_M が S 置換によって抑制されることがわかった。この値は密度関数理論で計算される値よりも大きく、格子の歪みのみでは説明できない。実験的には Fermi 波数の正方晶からの変化 $\Delta k_F = k_F - k_{F0}$ でも軌道分極を観察でき、置換とともに抑制されることが、図 4.9 からわかる。したがって、この電子系は軌道に由来する軌道分極 $\Delta n = n_{xz} - n_{yz}$ が秩序変数である可能性を指摘している。

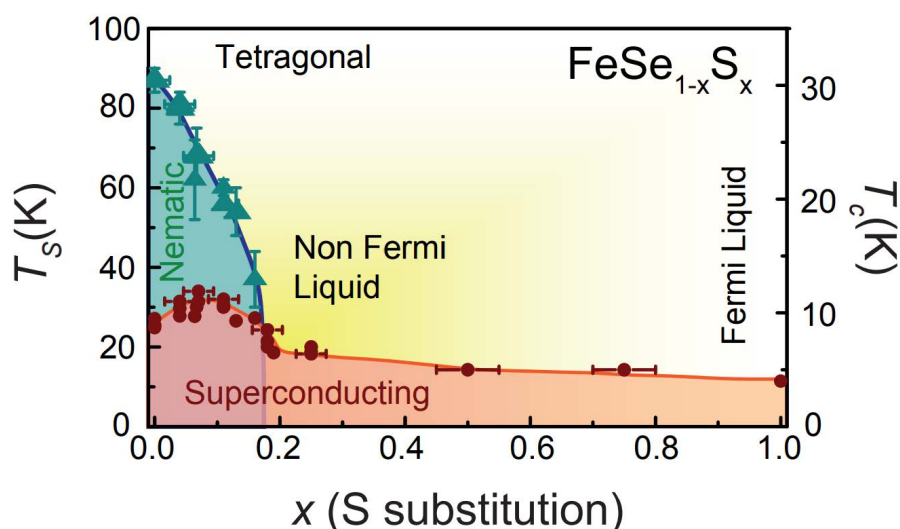


図 4.9: FeSe_{1-x}S_x の $T - x_S$ 電子相図 [223]

T_s は左軸と T_c は右軸に対してプロットされた FeSe_{1-x}S_x の電子相図。

S 置換による軌道秩序の抑制は磁場下輸送特性からも示唆されている。FeSe では磁気揺らぎによって異方的になった電子散乱が、軌道秩序によるバンドの reconstruction によって低温で等方性を回復する現象が生じるが、硫黄置換系では、それが抑制されて生じなくなるという報告がある [224]。

磁性相の存在に関しては図 4.10 に示すように圧力下で観測されたような Fermi 面の reconstruction は量子振動によっても観測されず (a) [225]、Fermi 面は一般に S 置換で大きくなり、電子相関は弱まる、また Fermi 波数 (c) や Fermi 速度 (d) もスムーズに変化する [226] ことから磁気転移は生じないと推測される。

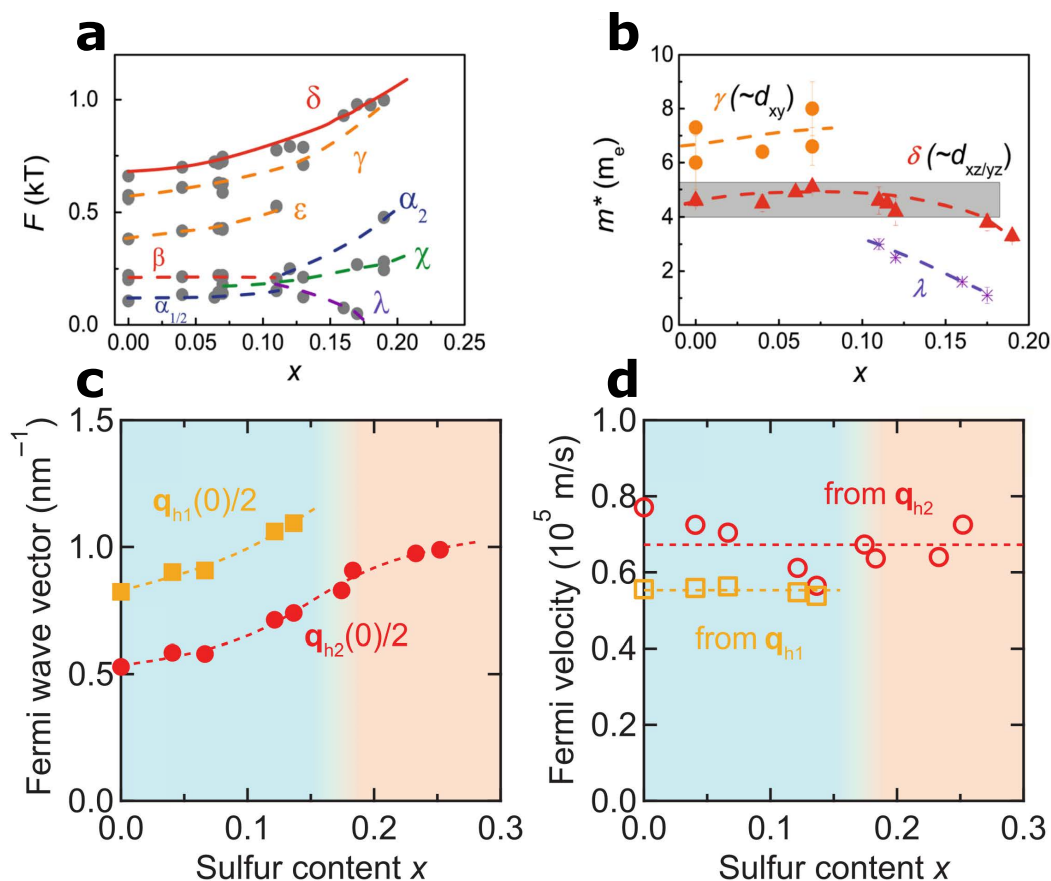


図 4.10: $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ の Fermi 面の様子 [225, 226]

各組成における SdH 周波数 ((a)) 有効質量 ((b))。 (c) 各組成における Fermi 波数ベクトル。 (d) 各組成における Fermi 速度。

$\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ の直方晶相では軌道秩序が形成され電子液晶状態になっており、S 置換量が増加するとともにその軌道秩序が抑制されていることを受けて、我々のグループでは S. Hosoi が中心となり、この構造相転移温度が完全に抑制された領域において電子液晶量子臨界点の存在を期待し、硫黄置換試料において弾性抵抗率測定からネマティック感受率の振る舞いを系統的に調べた [171]。図 4.11(k,l) に測定に用いた試料の電気抵抗測定の結果とその温度微分を示すが、 FeSe の純良単結晶試料の電気抵抗で見られるように、構造相転移に起因する異常が明瞭に見える。さらに、置換量を増やすことによって構造相転移に起因する異常が低温側にシフトしていることもわかる。これらの試料を用いてネマティック感受率を測定した結果を図 4.11(a-e) に示す。構造相転移温度に向かって、ネマティック感受率が増大する振る舞いがみられる。これらの結果を温度-S 置換量電子相図上にまとめたものが図 4.11(m) である。電気抵抗測定の結果から構造相転移温度及び超伝導転移温度を、そして、弾性抵抗測定から見積もられるネマティック感受率の大きさをカラープロットしている。直方晶相が抑制された先で、Curie-Weiss フィットングから見積もられるワイス温度がゼロとなる領域が存在し、その領域を中心に感受率の増大が見られた。磁性相の不在を踏まえると、これらの結果は非磁性電子液晶量子臨界点の存在を支持するものである。

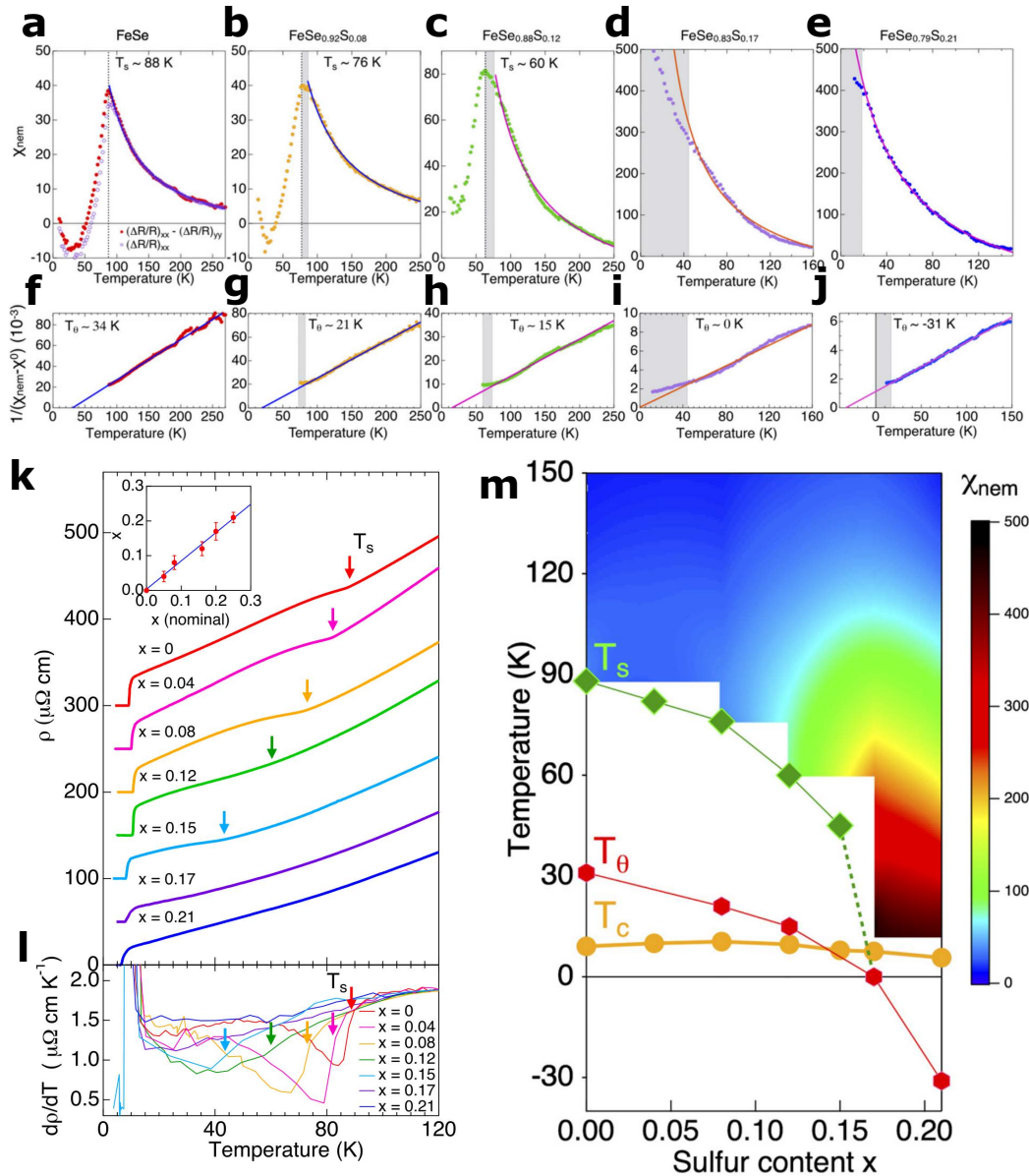


図 4.11: FeSe_{1-x}S_x の $T-x_S$ の電子相図におけるネマティック感受率の研究 [171]

(a-e) 各組成における弾性抵抗測定から見積もったネマティック感受率の温度依存性。(f-j) その Curie-Weiss フィット。 (k) 各組成の電気抵抗率の温度依存性。(l) 電気抵抗の温度微分の温度依存性。(m) 得られた電子相図。カラープロットはネマティック感受率の大きさを表す。

4.2 FeSe_{1-x}S_x の圧力下物性測定

4.2.1 目的

4.1 で述べた研究から FeSe_{1-x}S_x の電子相図は唯一非磁性電子液晶量子臨界点が存在している相図であることがわかる。磁性相の存在も報告されていないため、このシステムは電子液晶相の起源及びその超伝導への影響を調査する理想的な系であると期待されている。3章の研究の後、この電子相図での磁性相の役割を理解することは、類似した相図を有する銅酸化

物高温超伝導体への理解を深める手掛かりを得られると考えた。実際、1.1.2.2の研究においては、元素置換という新たなコントロールパラメーターを用いて電子相図を拡張することで、超伝導相に隣接する磁性相を制御し、量子臨界点と超伝導の関係を明らかにしている。そのため、本研究は磁性を完全に抑制したとき、超伝導相がどのように変化するかを調べることで磁性相の役割を明らかにしようと考えた。S置換系はこの観点で、物理圧力のように結晶構造の格子定数を変えることで物性の変化が起きている系であると考えられるが、圧力下電子相図と異なり、電子液晶相が完全に抑制された状況においても磁性相は観測されていない。そのため、S置換と圧力を組み合わせることで、電子液晶相と磁性相を制御できるのではないかと考えた。以上、図4.12にまとめるように、本研究では、FeSeの圧力下電子相図とFeSe_{1-x}S_xの電子相図の振る舞いの差異、すなわち、磁性相の有無に着目して、化学圧力と物理圧力は独立なコントロールパラメーターであると考えた。そして、これら2つの圧力パラメーターを制御することで、磁性相と電子液晶相を独立に制御して、電子液晶相、磁性相、そして超伝導相の変化を調査することで、それぞれ電子相の関係を単一の電子相図で明らかにすることを目的とした。そこで、硫黄置換試料を合成し、その結果得られた試料を用いて圧力下物性測定を行った。

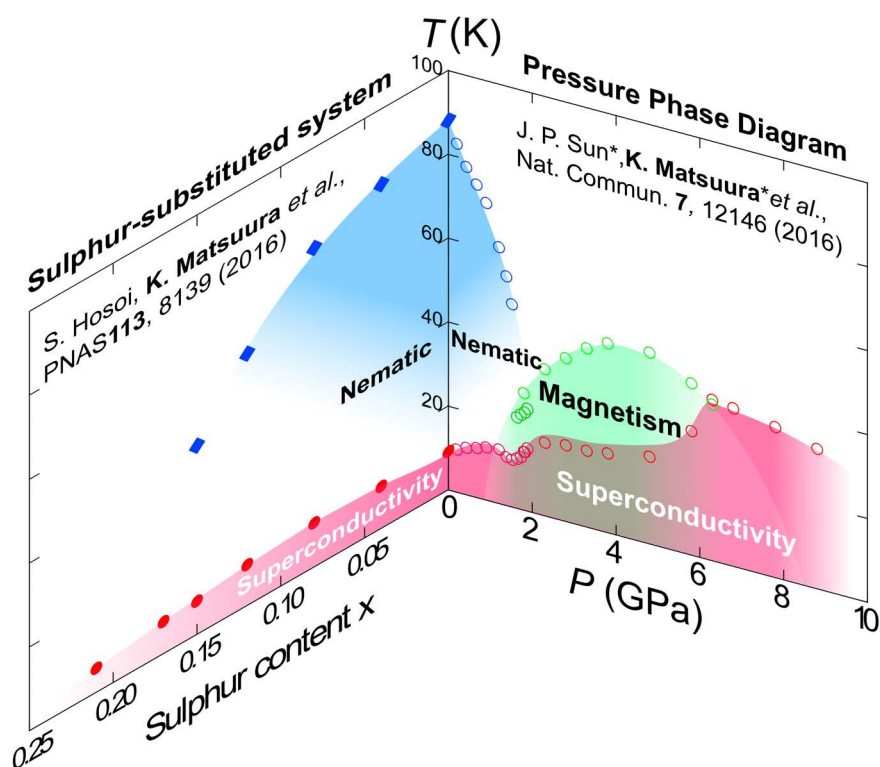


図 4.12: FeSe の圧力下電子相図 [210] および S 置換系の電子相図 [171]

圧力下電子相図ではドーム状の反強磁性相が存在し、高压側において顕著に超伝導転移温度が上昇することが特徴として挙げられる。一方で FeSe_{1-x}S_x の電子相図は $x = 0.17$ 付近において電子ネマティック感受率が增大しており電子液晶量子臨界点が存在するが、超伝導転移温度に大きな変化は見られないという特徴が挙げられる。2つの電子相図を比較すると大きく異なるため、圧力効果とS置換効果はFeSeに対して異なる影響を与えていることがわかる。

4.2.2 圧力下電気抵抗率測定

4.2.2.1 実験条件

FeSe_{1-x}S_x ($x = 0.04, 0.08, 0.12, 0.17$) のすべての組成の試料は化学蒸気輸送法で合成した純良単結晶試料であり、本研究においては [171] の研究に用いた試料と同一のバッチから取り出した試料を用いて測定を行っている。 x の値は、エネルギー分散型 X 線分光法によって決定している。試料合成および試料の組成についてはこの研究の後、より厳密に考察したので後述する (4.3)。系統性を維持するため、圧力発生装置としては 3.3.2 で用いた東京大学物性研究所上床研究室の同一の 250t 定荷重型のキュービックアンビル高压装置を用いた。圧力媒体はグリセリンを用いており、電気抵抗測定のための電極付けに関しても完全に同一の手法で測定を行っている。

4.2.2.2 結果

電気抵抗測定の結果を図 4.13 に示す。

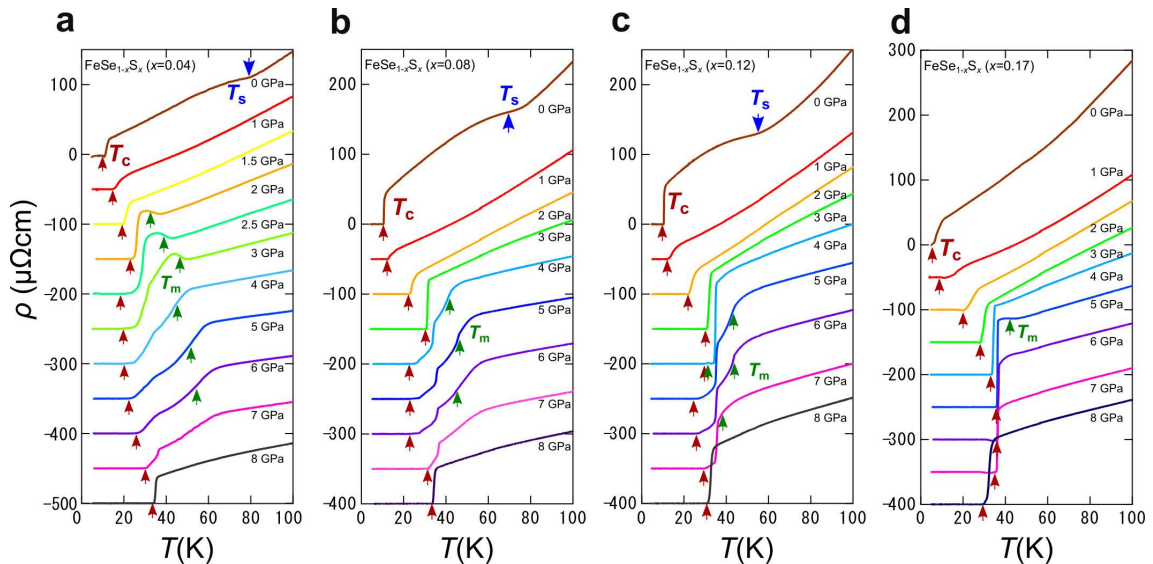


図 4.13: FeSe_{1-x}S_x の圧力下における電気抵抗率の温度依存性 [227]

(a) $x = 0.04$ (b) $x = 0.08$ (c) $x = 0.12$ (d) $x = 0.17$ の FeSe_{1-x}S_x の試料の圧力下における電気抵抗率の温度依存性を示す。それぞれのデータは縦方向にシフトしている。矢印は電気抵抗の異常から見積もったそれぞれの相転移温度を示している。 T_s は構造相転移温度を、 T_m は磁気相転移温度と考えられる温度を、 T_c は超伝導転移温度を示している。

電子相図を確立するために FeSe の圧力下電子相図の研究 (3.3.2) と同様に電気抵抗率の温度依存性に見られる異常に起因する電気抵抗率の温度微分 $d\rho/dT$ の温度依存性にみられるピークおよびディップを用いて転移温度を定義した。電子液晶転移に相当する正方晶－直方晶構造相転移温度 T_s 、超伝導転移温度 T_c 、磁気相転移温度 T_m を決定して、それらの圧力依存性を調べた (図 4.14, 4.15, 4.16, 4.17)。その結果から図 4.18, 4.19, 4.20 に示す温度-圧力-S 置換の三次元電子相図を完成させた。電気抵抗の温度依存性についてそれぞれの相転移による電気抵抗の異常を示す温度に着目して見てみると、常圧では、S 置換を増加させるととも

に構造相転移温度は抑制されており、どの組成においても 1 GPa より高压において電子液晶転移によるものと考えられる異常は見られなかった。FeSe の圧力下電気抵抗率の温度依存性 (図 3.8) にみられる磁気転移に起因する異常は $x = 0.04$ においては FeSe と同様に超伝導転移温度よりも高温で幅広い圧力領域で観測されたが、置換量を増加することによって、観測できる圧力領域が狭まっていることが分かった。これらの変化と同時に、超伝導転移温度の圧力依存性にも大きな変化が見られた。 $x = 0.04$ は FeSe の電気抵抗率の温度依存性に近い振る舞いを示していることがわかるが、 $x = 0.08, 0.12$ の組成では、磁気転移による電気抵抗の異常が観測される圧力点よりも低圧において、一度超伝導転移温度が 32 K まで上昇し、磁気転移による異常が観測される圧力点では一度超伝導転移温度が抑制され、さらに高压において磁気転移による異常が消失すると同時に超伝導転移温度が再び上昇するという振る舞いが観測された。これは磁性相と超伝導相の競合を意味しており、実際、図 4.19 上に示したが、磁性相内においては超伝導転移によって電気抵抗が減少し始める温度 T_c^{peak} と T_c^{zero} は大きく乖離している。さらに興味深いことに、高温超伝導を示す圧力点においては電気抵抗の温度依存性が T -linear の非 Fermi 的な振る舞いを示し、残留抵抗も増大している。電子液晶相が常圧下においても観測されていない $x = 0.17$ においては磁気転移による異常が 5 GPa でのみ観測され、超伝導相はシングルドームのように 6 GPa まで単調に上昇し抑制されるような振る舞いを示した。

電子相図上で各電子相の変化の様子をみると FeSe_{1-x}S_x においても FeSe と同様にドーム状の圧力誘起磁性相が存在することがわかる。電子液晶相はこれまで常圧における硫黄置換系の電子相図の研究から明らかな通り、S 置換量を増加させることで抑制されている。一方で圧力誘起磁性相は S 置換を施すことによって高压領域に向かってシフトし、さらに縮小する変化を生ずることが相図の変化からわかる。この磁性相の転移温度の最大値は FeSe と同程度であることが相図からわかる。そして超伝導相については、 $x = 0.08, 0.12$ の試料において非磁性の電子液晶相と磁性相の間で顕著に T_c が上昇しており、この二つの組成についてみると、反強磁性ドームを挟んで超伝導転移温度が最大となっていて、この二つの超伝導転移温度の最大値は同程度の温度となっていることがわかる。この値は FeSe の超伝導転移温度の最大値とも同程度である。このような事実から、圧力誘起磁性相は超伝導相と競合関係にあって、超伝導転移温度は一度抑制されているが、電子液晶相と磁性相の間に存在する高温超伝導と高压下で生じる高温超伝導は同一の起源で、 T_c が増大しているのだと考えることができる。置換量を増加させる事により超伝導がダブルドームからシングルドームになる振る舞いを観測したが、この変化も反強磁性相が圧力方向に狭くなっていることを考慮すると、ダブルドームの超伝導相が反強磁性相の終端に追従して移動していることで、シングルドームのような形状になったと考えられる。また、電気抵抗の温度依存性と残留抵抗の大きさについて着目すると、すべての組成において、高温超伝導が実現し磁気転移点が消滅する圧力領域付近で電気抵抗率の温度依存性が T -linear の非 Fermi 的な振る舞いを示し、残留抵抗も増大している。これは磁気揺らぎがこの領域付近において増大しており、高温超伝導の発現にも関与していると考えられる。

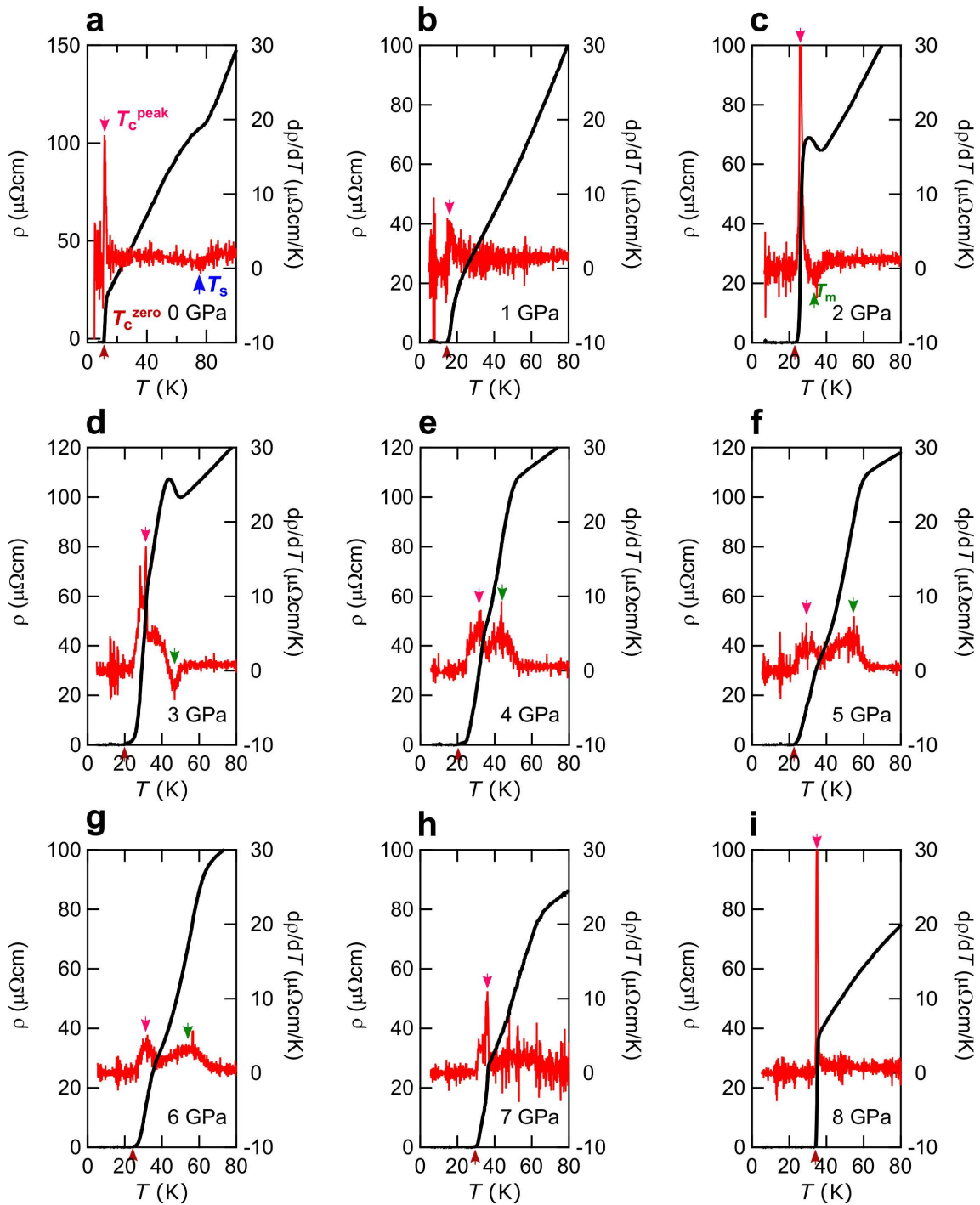


図 4.14: FeSe_{1-x}S_x ($x = 0.04$) の圧力下電気抵抗率の温度微分 [227]

(a-i) 黒線で各圧力下における電気抵抗率の温度依存性を示す (左軸が電気抵抗の値を表す)。赤線で電気抵抗率の温度微分を示す (右軸が電気抵抗率の温度微分の値を表す)。 T_c^{peak} は超伝導転移によって電気抵抗率の微分が最大となる点と定義している。 T_c は超伝導転移によってゼロ抵抗となる温度を示す。 T_m は磁気相転移が起源であると考えられる電気抵抗の異常によって微分が最大、あるいは最小になる温度と定義した。

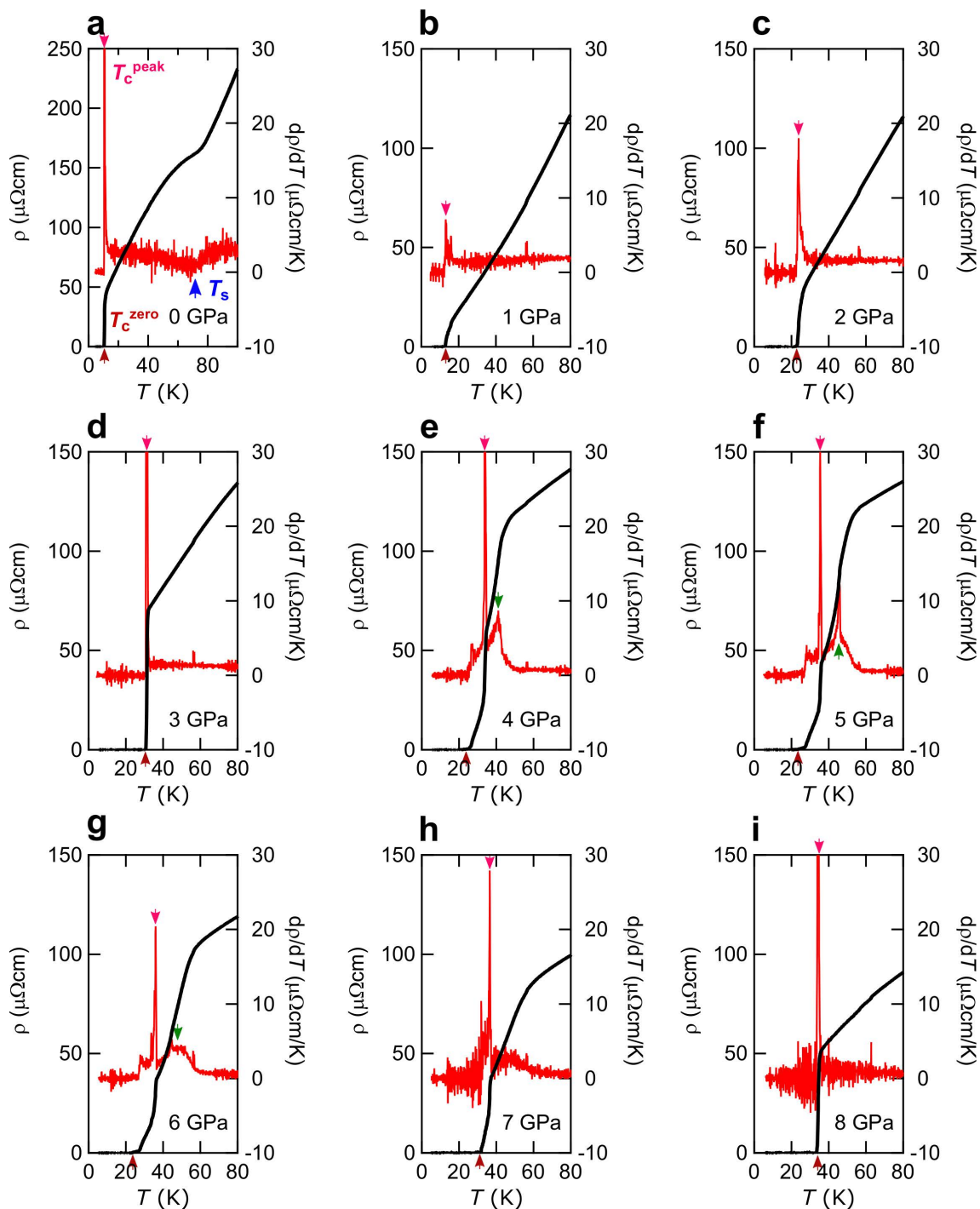


図 4.15: FeSe_{1-x}S_x ($x = 0.08$) の圧力下電気抵抗率の温度微分 [227]

(a-i) 黒線で各圧力下における電気抵抗率の温度依存性を示す (左軸が電気抵抗の値を表す)。赤線で電気抵抗率の温度微分を示す (右軸が電気抵抗率の温度微分の値を表す)。 T_c^{peak} は超伝導転移によって電気抵抗率の微分が最大となる点と定義している。 T_c は超伝導転移によってゼロ抵抗となる温度を示す。 T_m は磁気相転移が起源であると考えられる電気抵抗の異常によって微分が最大、あるいは最小になる温度と定義した。

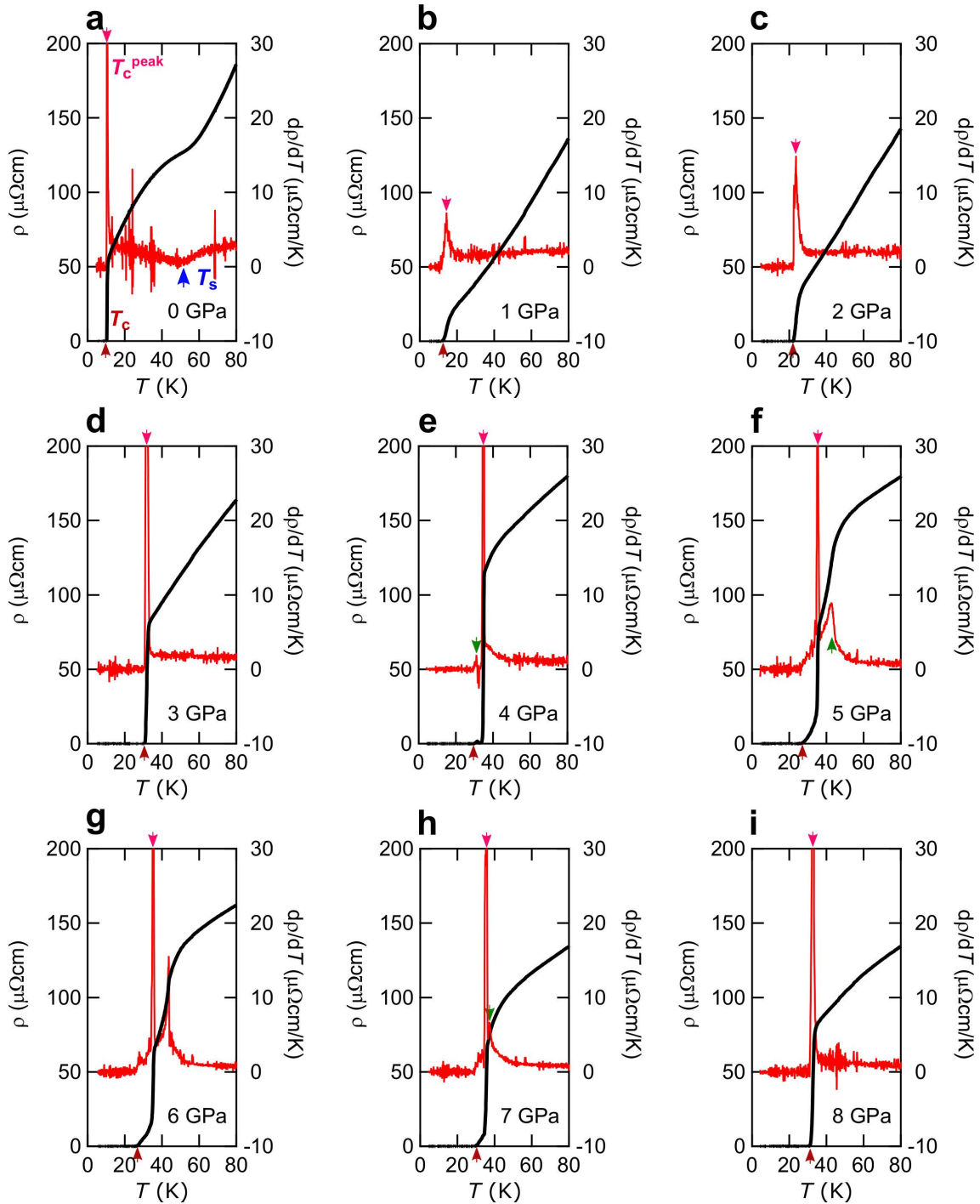


図 4.16: FeSe_{1-x}S_x ($x = 0.12$) の圧力下電気抵抗率の温度微分 [227]

(a-i) 黒線で各圧力下における電気抵抗率の温度依存性を示す (左軸が電気抵抗の値を表す)。赤線で電気抵抗率の温度微分を示す (右軸が電気抵抗率の温度微分の値を表す)。 T_c^{peak} は超伝導転移によって電気抵抗率の微分が最大となる点と定義している。 T_c は超伝導転移によってゼロ抵抗となる温度を示す。 T_m は磁気相転移が起源であると考えられる電気抵抗の異常によって微分が最大、あるいは最小になる温度と定義した。

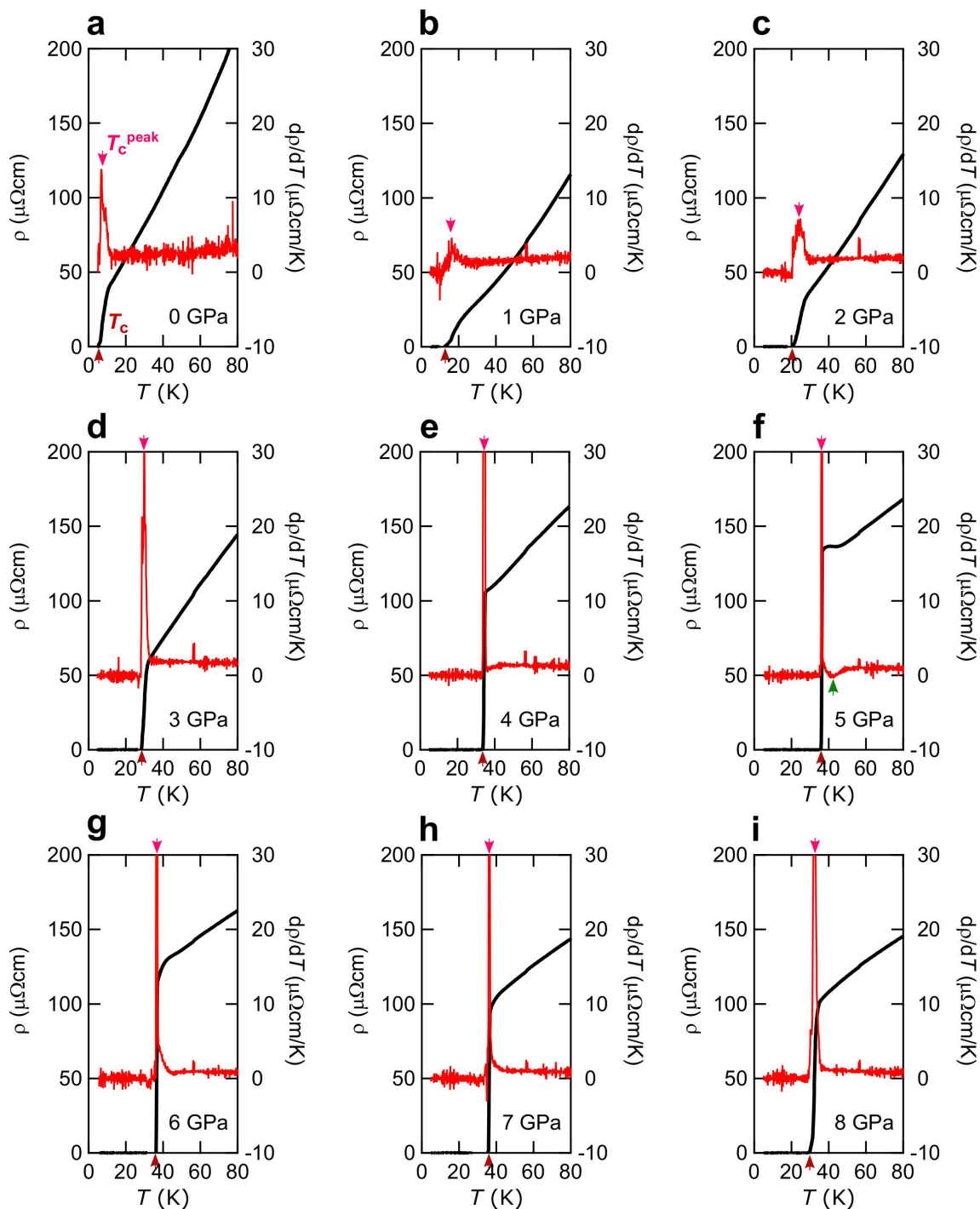


図 4.17: FeSe_{1-x}S_x ($x = 0.17$) の圧力下電気抵抗率の温度微分 [227]

(a-i) 黒線で各圧力下における電気抵抗率の温度依存性を示す (左軸が電気抵抗の値を表す)。赤線で電気抵抗率の温度微分を示す (右軸が電気抵抗率の温度微分の値を表す)。 T_c^{peak} は超伝導転移によって電気抵抗率の微分が最大となる点と定義している。 T_c は超伝導転移によってゼロ抵抗となる温度を示す。 T_m は磁気相転移が起源であると考えられる電気抵抗の異常によって微分が最大、あるいは最小になる温度と定義した。

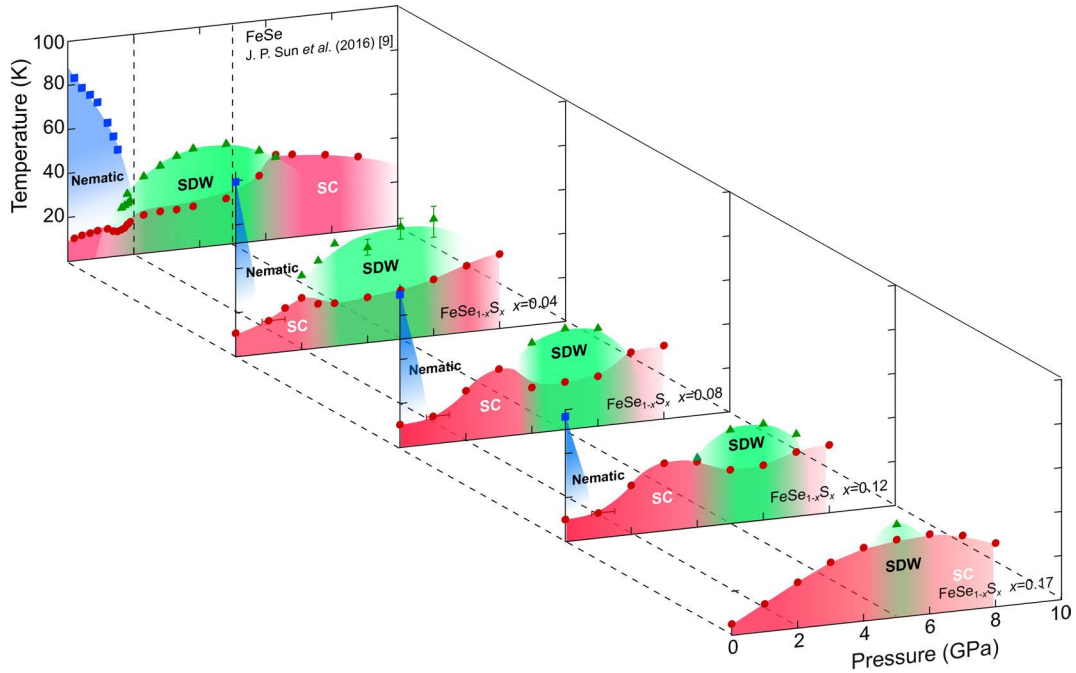


図 4.18: FeSe_{1-x}S_x の温度 - 圧力 - 硫黄置換量の三次元電子相図 [227]

正方晶から直方晶への構造相転移温度 (T_s , ■)、磁気転移温度 (T_m , ▲) および超伝導転移温度 (ゼロ抵抗を示す温度 T_c^{zero} , ●) の温度 T 、圧力 P および硫黄置換量 x 三次元空間へのプロット。 $x=0$ の相図は 3.3.2 の研究 [210] の結果である。定荷重型キュービックアンビルセルは高压領域に最適化されているため、 $P < 2$ GPa の範囲では、高压に比べて圧力の誤差は比較的大きくなる。

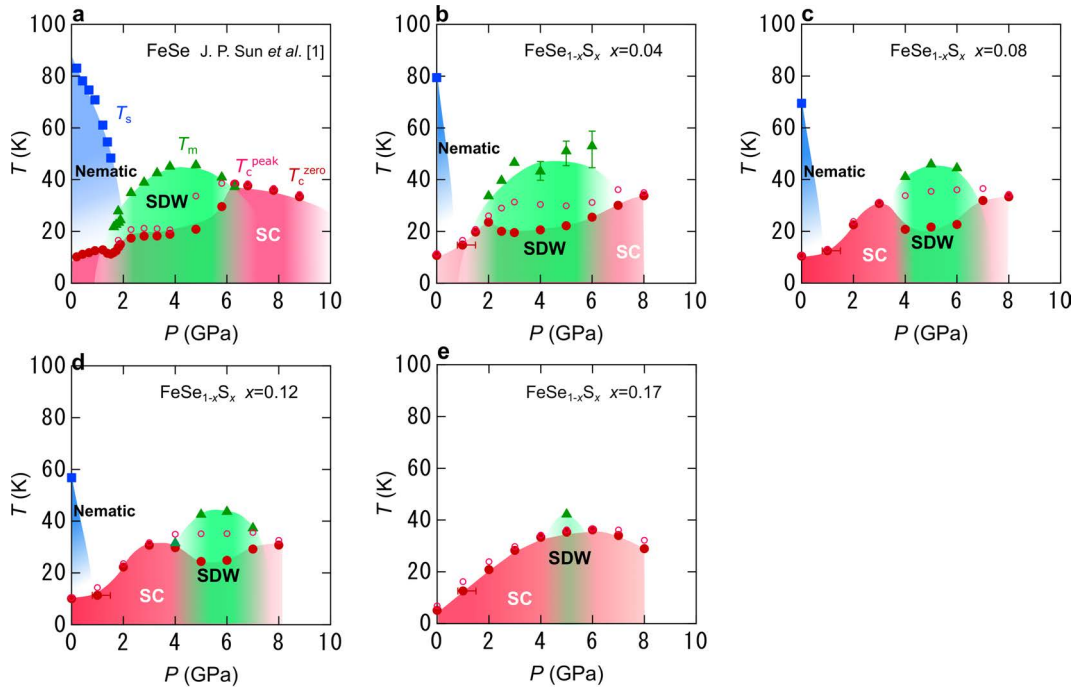


図 4.19: FeSe_{1-x}S_x の各硫黄置換量におけるの圧力下電子相図 [227]

図 4.18 の各硫黄置換量におけるの圧力下電子相図を正面から見た図。超伝導転移に伴い dp/dT が異常を示す温度 (T_c^{peak} , ○) を追加でプロットした。

4.2.3 圧力下 X 線回折実験

4.2.3.1 目的および実験条件

圧力下電気抵抗測定の結果得られた相図 (図 4.18) の様子から硫黄置換量を増加させることで電子液晶相と磁性相とは分離しているように見える。これを検証するために、 $x=0.08$ の組成の FeSe_{1-x}S_x の試料において 3.3.3 で述べた研究と同一の大型放射光施設 SPring-8 システムを用いて X 線回折測定を行った。

4.2.3.2 結果

3.3.3 の我々の研究と Ames グループの FeSe の圧力下における X 線回折実験 [150, 219] により、圧力誘起磁性相の相境界では一次転移的な正方晶から直方晶への構造相転移が生じていることが明らかとなっている。この結果を考慮し、電子液晶相と磁性相の間に正方晶領域が存在するか検証するため、3 GPa と 4.9 GPa で (331) のブラックピークの温度依存性を測定した。その結果を図 4.21(b,c) にそれぞれ示す。4.9 GPa では、電気抵抗測定で磁気転移による異常が観測された温度領域で正方晶－直方晶の構造相転移によるブラックピークの分離が観測された (図 4.21c)。このブラックピークの分裂は一次転移的に急激に分裂を示し、その前後に起きて分離幅が温度依存性を持っていない。これは、FeSe_{1-x}S_x の圧力誘起磁性相は FeSe と同一のシングルストライプ型の SDW 状態であることを示唆する結果である。一方で電気抵抗測定で高温超伝導が観測された 3 GPa では、4.9 GPa で観測されたブラックピークの分離は見られず、最低温 (10 K) まで正方晶状態であることが明らかとなった (図 4.21b)。これらの結果から S 置換を施すことで、電子液晶相と磁性相が完全に分離し、二つの電子相の間で正方晶の基底状態が実現することが明らかになった。これらの結果から、FeSe に対して、S 置換と圧力を複合的に用いることで、電子液晶相と磁性相を完全に分離することができ、さらに電子液晶相と磁性相の超伝導に及ぼす影響の違いを明らかにできた。この系においては、高温超伝導が必ず磁性相の近傍であらわれていることから、非磁性の電子液晶揺らぎではなく、圧力誘起の磁性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。

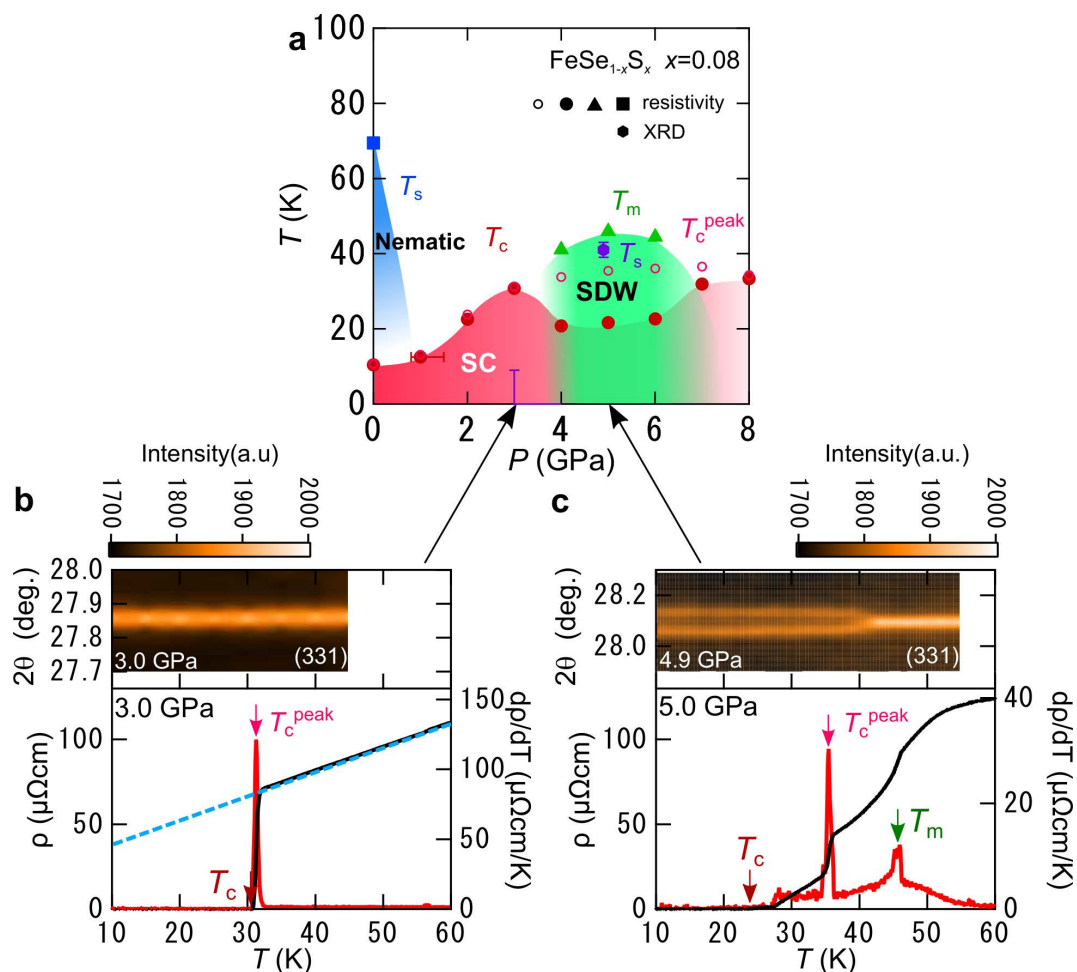


図 4.21: FeSe_{1-x}S_x ($x=0.08$) の電子液晶相と磁性相の間の正方晶領域 [227]

(a) FeSe_{1-x}S_x ($x=0.08$) の压力下電子相図。高圧下 X 線回折 (XRD) によって決定される T_s (紫) を示す。(b, c) 上段: 3.0 GPa (b) および 4.9 GPa (c) における Bragg ピークの強度の温度依存性。カラープロットがピーク強度の大きさを表す。下段: 電気抵抗率の温度依存性と電気抵抗率の温度微分。赤、ピンク、および緑の矢印は、それぞれ超伝導転移のゼロ抵抗となる温度 T_c^{zero} 、超伝導転移により温度微分に大きな異常が見える T_c^{peak} および磁気相転移温度 T_m を示す。

4.2.4 X 線構造解析

物理圧力と等価置換という 2 つのコントロールパラメーターの効果異なる理由について考察するため FeSe_{1-x}S_x の結晶構造パラメーターを測定し、先行研究で得られている圧力下における結晶構造パラメーターと比較することを目的とした。

4.2.4.1 実験条件

化学蒸気輸送法で合成した FeSe_{1-x}S_x ($x = 0, 0.05, 0.08, 0.15$) の組成の試料に対して、東京大学物性研究所廣井研究室の共同利用施設の X 線装置を利用して X 線構造解析を行った。後述するように本研究の後に、高置換組成試料の合成条件の探索の研究でより詳細な結果を得ている。

4.2.4.2 結果

常圧室温での単結晶 X 線構造解析によって得られた結晶構造パラメータの S 置換量に対する依存性を先行研究で得られている圧力下のものと比較したものを図 4.22 に示す。

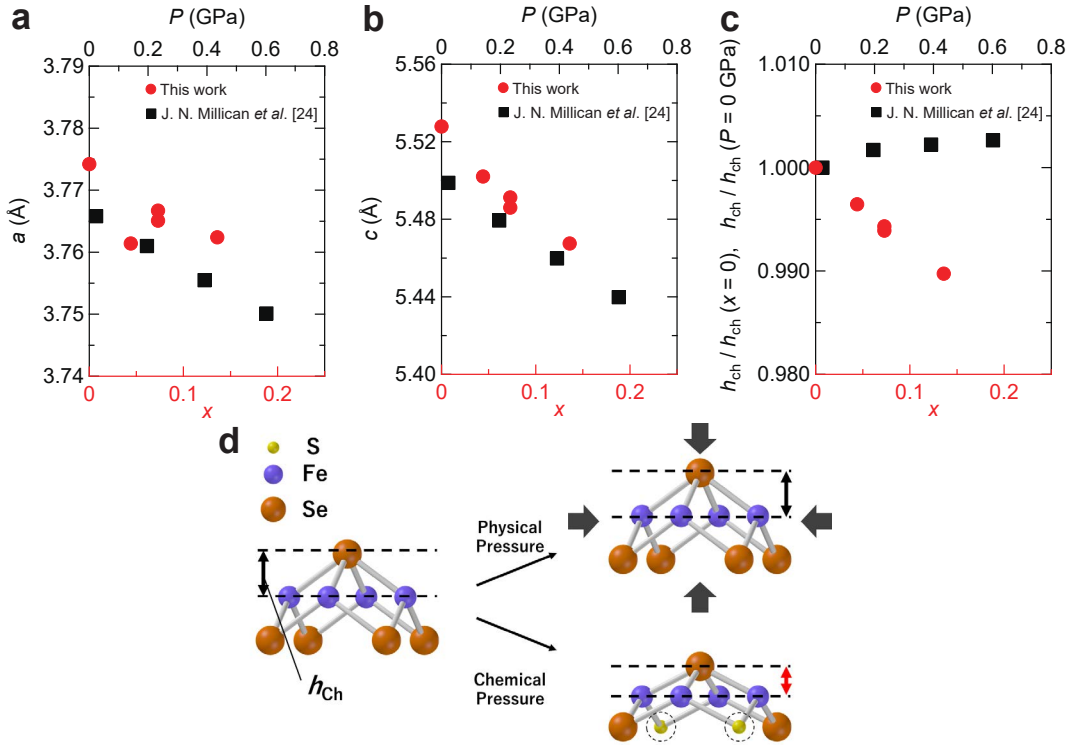


図 4.22: 圧力と硫黄置換に対する FeSe の結晶構造の変化 [227]

(a,b,c) ● は各置換量の FeSe_{1-x}S_x の格子定数 a ((a)), c ((b)), FeSe の値で正規化されたカルコゲンハイト h_{Ch} ((c))。■ は FeSe の多結晶の圧力下における格子定数 a ((a)), c ((b)), カルコゲンハイト h_{Ch} ((c)) のデータを先行研究から引用したもの [137]。(d) は物理圧力と化学圧力のカルコゲンハイトに与える影響の違いを示した概念図。

a 軸と c 軸の両方の格子定数は S 置換量 x とともに減少し、圧力に対する変化と共通した傾向を示すことが分かった。定量的な比較をすると、10% の置換が ~0.3 GPa に相当することを示唆している (図 4.22(a,b))。この振る舞いは BaFe₂As₂ のシステムに対する化学的圧力および物理的圧力の影響と同様の傾向を示している。ここで、As を P に 30% 置換することで ~0.55 GPa 程度の圧力と同等の効果がある [91, 228]。一方で a 軸および c 軸の格子定数とは対照的に、鉄面からのカルコゲン高さ h_{Ch} の傾向は化学的圧力および物理的圧力の間で大きく異なることがわかる (図 4.22(c))。硫黄置換では、 h_{Ch} が単調に減少しているが、圧力下においては圧力が増加しても硫黄置換と比較して h_{Ch} が大きく変化していないことがわかる。1.2.4 で述べたように鉄ニクタイトでは、Fe 平面からのアニオン原子の高さが、展開された Brillouin Zone のゾーンコーナー周辺のホールポケットの存在に重要な役割を果たすことが指摘されている [120]。近年、鉄カルコゲナイドにおいても同様のことが理論計算から指摘されており、圧力誘起磁性相が発現するのは圧力を加えることによって Brillouin Zone のゾーンコーナーに Fermi 面が出現することによって報告されている [221]。化学圧力と物理的圧力に対するカルコゲンの高さのこの対照的な変化が、S 置換によってドー

ム状の圧力誘起磁性相が高圧側へのシフトをもたらしている原因である可能性が高い。

4.3 化学蒸気輸送法による置換試料の合成

4.3.1 目的

上記のように圧力と化学置換を組み合わせることで、電子液晶相と磁性相を分離することに成功した。この研究の結果を見ると磁性相がS置換をすることで圧力方向に非常に小さくなっていることがわかる。そのため、S置換量を増やすことで磁性相を完全に抑制した際の正方晶領域における超伝導転移温度の様子を明らかにできると期待した。さらに、常圧での研究を概観したとき、この $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ のシステムは磁性相のない非磁性電子液晶相の超伝導に与える影響を調べるための系として認識され、精力的に研究がなされている。一方で、組成を制御することは簡単なことではなく、注目が集まる電子液晶量子臨界点が存在する組成を安定的に合成することは困難である。そのため、本研究では、合成条件をできる限り系統的に変化させることで合成条件を絞ることを目的とした。

4.3.2 蒸気輸送法

可逆的な化学反応は温度や圧力によって反応式のどちらに偏るかが変化し、その差を利用することで目的物質やその構成元素を気体化合物の形で空間中を輸送することができる。蒸気輸送法はこの現象を結晶成長に利用している。研究室環境で簡便に結晶を作製するのに適した方法であり、実験的、理論的な研究が H. Schafer らによって進められた [229]。結晶化のプロセス自体は自然界においても確認される現象であり、例えば地下から噴出した硫黄が、火山ガスの形で大気中へ移動して、化学反応によって黄色い硫黄として析出するというようなことが挙げられる。図 4.23 にその簡単なモデルを示す。ここでは化学式 A で表される固体の物質を輸送剤と呼ばれる他の気体物質 B を用いて、封じられた管内を端から端へと輸送することを考える。A と B とは可逆的な以下の化学反応により気体 C となるとする。



図 4.23(a) に示したように原料側の端点 (source) を適切な温度に保つと、気相中の気体原子 B と固相の A とが化学反応 4.1 の順反応によって気体 C として気相へと溶解する。徐々に気相に気体 C が生成されていくと、式 4.1 の端点の温度での平衡に達するが管内には気体 B と気体 C の濃度勾配が生じる。するとエントロピーの増大が駆動となり、徐々に生成された気体 C はもう一方の端 (sink) へと拡散していくことになる。sink に気体 C が達すると系は平衡状態へと移行するために、式 4.1 の逆反応が起こる。それによって sink 側には固体 A が堆積し、気体に戻った B はまた濃度差にしたがって気相側へ戻っていくように振る舞う。大域的に見ると source と sink とを異なる温度に保つことで平衡条件の差異を利用して固体 A を輸送していることに相当する。尚、source 側に固体 A として精製したい物質を用意し

た場合は単に化学輸送 (Chemical Transport) であり、元になる原料を化学反応させることで最終的に sink 側で合成する場合は輸送反応 (Transport Reaction) となる。FeSe 系超伝導体を合成する本研究においては、あらかじめ前駆体として FeSe_{1-x}S_x を用意することなく元の元素単体の状態で輸送を開始しているため、厳密には Transport Reaction である。

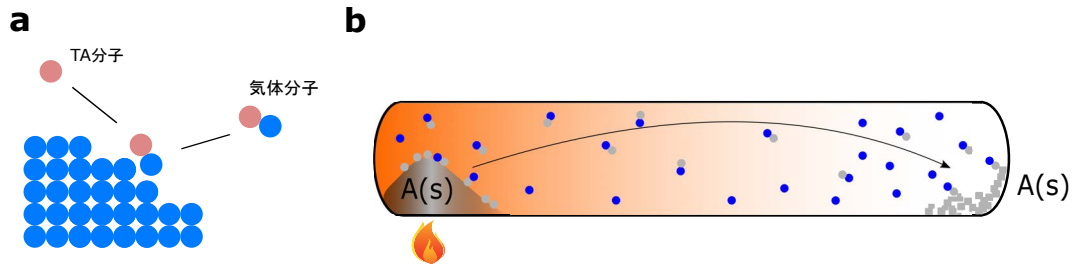


図 4.23: 化学蒸気輸送法の概念図

(a) 輸送剤の分子による固相から気相への原子の移動を示した模式図。固相原子 (分子) (●) が TA 分子 (●) によって気体となり運搬される。(b) 蒸気輸送法のイメージ。温度差による化学平衡の差異とエントロピー増大による拡散現象により物質が移動・堆積する。

輸送の各時刻において、化学的に平衡状態へと移行する速度と気体が濃度差に応じて力学的に拡散する速度とを比較すると基本的に後者が遅い。したがって輸送全体の速度を気体の分子運動論と拡散現象によって定量的に見積もることができると報告されている [230]。一般的な化学反応式



による輸送を考えた時の sink における固相 A の時間あたりの産出量は

$$\dot{n}(A) = \frac{n(A)}{t} = \frac{i}{j} \cdot \frac{\Delta p(C)}{\Sigma p} \cdot \frac{D^0 \bar{T}^{0.75} q}{s} \cdot 2.4 \cdot 10^{-3} \quad (\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}) \quad (4.3)$$

となる。ただし、式中で $\Delta p(C)$ は気体 C の端点での分圧差、 Σp は全圧、 D^0 は拡散係数 (cm^2s^{-1})、 \bar{T} は平均温度、 q は輸送パスの断面積 (cm^2)、 s は輸送長 (cm) である。この式に典型的に用いられる値を代入して得られる産出量は数十 mg 程度となり、実際の実験で得られる物質の量とよく一致しているため、拡散現象により物質流が支配されていることを理解できる。

4.3.3 合成条件の探索

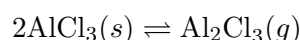
鉄カルコゲナイドを塩化物、特に塩化アルミニウム AlCl_3 を用いて蒸気輸送法で合成する方法は近年の FeSe の研究において非常に重要な役割を果たしている [147, 148]。しかしながら、この方法で得られる純良な試料についても温度や実験条件の詳細な差によってその特性が変化することが報告されている。例えば母物質において開始物質の化学的な Fe と Se の組成比がほとんど変わらない試料の間でも構造の欠陥や歪みに起因すると考えられる残留抵抗の値にはばらつきがあり、それに応じて構造相転移温度や超伝導転移温度に系統的な相関を持った違いが現れる [231]。また、アンプルにアンプルを内包させた配置で蒸気輸送を行うことによって、ミリメートルサイズの大型の硫黄置換系試料が得られることも報告されてい

4.3 化学蒸気輸送法による置換試料の合成

る [232]。このような合成過程に起因して試料の物性に差異が生じるにも関わらず、その化学的なプロセスについては十分な研究がされていない。したがって、どのような化学反応や化学平衡によって物質の輸送が行われているかという詳細が明らかでないため、母物質においてさえも各研究グループにおいて原料や輸送剤の量などが経験的に最適化されているのみにとどまっている。FeSe 系超伝導体の合成における輸送剤は上で述べた原理からするとかなり大量であるが、なぜこの条件が良いのか、なぜさらに高置換の試料はできないのかということについては解明されていない。

これまでの試料合成研究で得られた知見を振り返ると、[132] の研究で開始物質の過剰鉄が少なく、より低温で合成された試料の質が良いことが報告されている。過剰鉄が必要になる理由としては鉄の一部と酸素との化学反応によって $\text{Fe}_{1+\delta}\text{SeO}_y$ が形成されてしまうことが原因であると考察されている。このことから、低温で合成可能な手法で、かつ、酸化鉄の生成を防止できる合成手法が重要となる。それを可能にしているのが、塩化物 KCl/AlCl_3 を用いた化学蒸気輸送法である。FeSe の合成に適切な温度である $400\text{ }^\circ\text{C}$ において蒸気圧の高いカルコゲン元素に比べて粉末固体である鉄が単体で気化する可能性は無いため、鉄原子が輸送されるには何らかの化学反応により気体分子を形成する必要がある。その役割を塩化物が担っていると考えるのが自然である。

図 4.24 の相図に示したように、 AlCl_3 は常温においては固相が安定であるが、 400 K 程度では以下の反応式から二量体 Al_2Cl_6 を形成して昇華性が高くなることが知られている [233]。



また、 Al_2Cl_6 はガス錯体を形成することで transport agent として働くため、 $\text{FeAl}_2\text{Cl}_{6+x}$ のようなガス錯体を形成していると考察できる。これは、Al の同族元素である Ga の化合物 GaCl_3 が Fe とガス錯体を形成するという報告 [234] を受けての考察である。

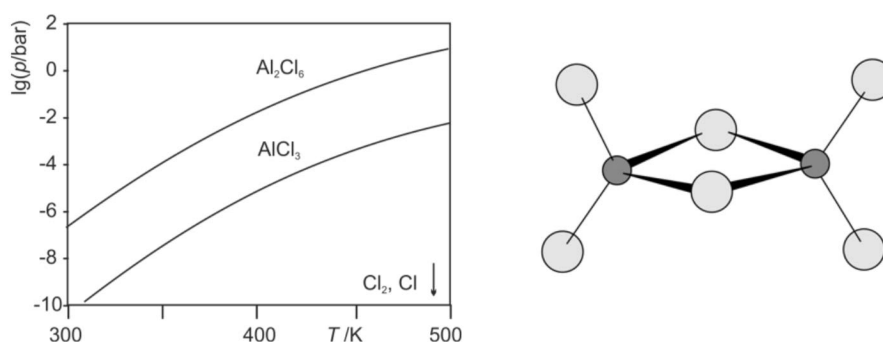
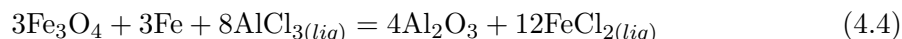


図 4.24: 塩化アルミニウムの二量体 [235]
 AlCl_3 の相図および Al_2Cl_6 分子の図

さらに、図 4.25 に示すように、 KCl/AlCl_3 の混合物において、 KCl が 25%~40% を占める場合、高温で一部理想気体となり $200\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $300\text{ }^\circ\text{C}$ 付近で液体状態になることがわかる。これが、FeSe の合成に適切な温度である $400\text{ }^\circ\text{C}$ での化学蒸気輸送を可能にしていると考えられる。また、不純物として酸化鉄 Fe_3O_4 が混入することを下記の化学反応で防いでいる可

能性も言及されている [147]。



純良な FeSe 単結晶の合成において他の塩化物ではなく、AlCl₃ が重要であることは種々の実験で確認されてきている。例えば塩化テルル TeCl₄ を用いた蒸気輸送法では六方晶相の成分が混入する [236] ほか、塩化ナトリウム NaCl と塩化カリウム KCl を用いた方法では残留抵抗が大きくなる [237]。本研究でも KCl を加えず、AlCl₃ のみを用いた場合でも結晶が育成されることを予備実験で確認している。加えられた KCl により融点の降下や AlCl₃ と鉄との反応性の変化が生じている可能性がある。特に FeSe の分解温度が比較的低いため、KCl を添加することで融点を降下させつつ AlCl₃ による輸送を実現するには、セレンと等価元素の比に加えて、二つの塩化物のバランスも重要なのではないかと考えられる。この仮説のもとに、より高い硫黄置換量を持った結晶を育成するために、硫黄置換量と塩化物量 (特に AlCl₃ と KCl との比) とを系統的に変化させた系での実験を繰り返し、合成の可否および合成された結晶の特性を調査することで最適な条件の探索を行った。

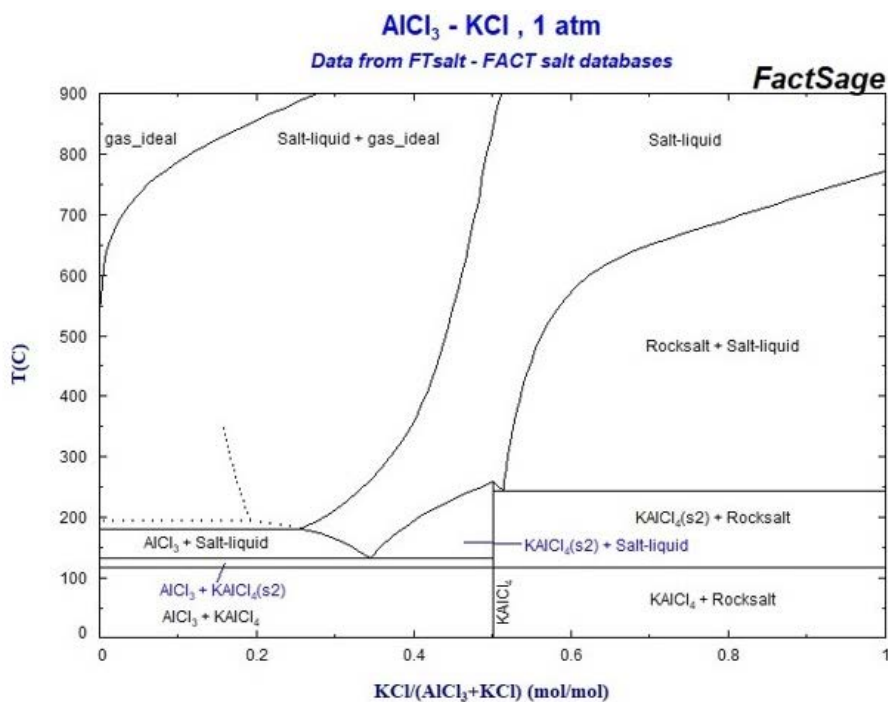


図 4.25: 塩化アルミニウムと塩化カリウムの相図

4.3.3.1 アンブルの作製

輸送剤として用いる AlCl₃ には潮解性があるため大気中の水分と反応してしまい、また原料である鉄は大気中で酸化してしまう。これらの反応を回避するため、原料の調合作業は Ar ガスで満たされたグローブボックス内で行った。調合した原料は石英管の底を閉じたものに移してから封じる。輸送中に固体塩化物が気化して石英ガラスが破裂するおそれがあるため、真空引きを行ったうえで封じきった。合成速度の観点からは石英管の断面積は大きいほ

4.3 化学蒸気輸送法による置換試料の合成

うが有利であるが、利用したグローブボックスのパスボックスの大きさ、石英管加工のしやすさ、封管作業の操作性との兼ね合いから、外径8-9 mm、長さ10 cmの石英管と外径15-16 mm、長さ15 cm程度の石英管とを異径接合したアンプルを作製した。石英管はガラスの軟化点が高くパイレックスガラスのように吹き破ることができないため、次のような工程を経て接合部分を整形した。石英管の一箇所を熱して細めて焼き離し、炎で熱してからコテに当てることで平底にして、次に底から15 cmの部分を回しながら熱して、外径が9 mm以下になるまで図4.26(a)に示すように細めた。この細くした部分をヤスリで軽く傷つけて折ると細い断面になるので、この切り口を火であぶり、管壁を厚くした。この口の部分を細い石英管と大きさが合うように断面をヤスリで削って広くしていくと図4.26(b)に示したような切り口になる。最後にこの切り口部分と細い石英管の切り口とを炎の中で熱して付き合わせて接合した。そのままでは接合部に筋や小さい穴が生じ、真空漏れや破裂の原因になるので筋の部分熱してガラスを軟化させて熱いうちに吹く作業を繰り返し、接合部を厚く滑らかにしてアンプルを完成することができた。

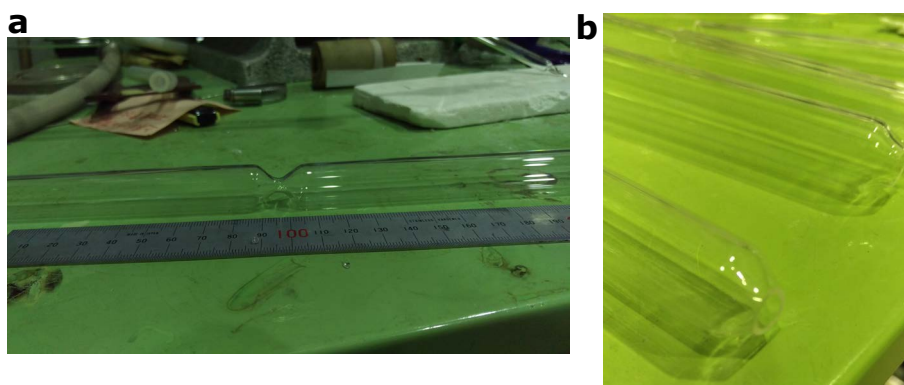


図 4.26: 自作アンプル作成の工程
(a) バーナー炎で細めたアンプル。(b) 整形したアンプルの切り口。

4.3.3.2 封入と輸送

完成したアンプルは水洗いした後に、水分や空気を抜くためにバーナーであぶり、ロータリーポンプによる真空引きを施してから大気と遮断した状態でグローブボックス内へ移動した。ボックス内で原料を調合、粉碎、混合した粉末を、ガラス壁面につかないよう薬包紙で石英アンプルに詰め、再び外気と遮断した状態で取り出し封管のために油拡散真空ポンプに接続してロータリーポンプで粗く真空状態にした後に油拡散ポンプで30-40分程度高真空を引いた。この状態で石英アンプルの細い部分を熱して管を完全に封じた。

本研究では [231] を参考に、初めに試料合成の炉として商用の one-zone 温度制御管状炉を用いて、アンプルを固定する位置によって温度勾配を制御して試料合成を試みた。電気炉内の設定温度を 420 °C にして、高温側の温度として電気炉に備え付けられた参照温度計の値を採用し、低温側の温度は K 型熱電対で測定しながら 250 °C 程度となるように位置を微調整した。炉全体に対して特に微振動に対する免震装置等は導入していない。振動によって結晶の育成が阻害されることを極力避けるため、微調整した後は多少目標温度からの揺れがあった場合にもアンプル自体は動かさずに静置した。静置状態で高温側 (炉内温度) では ± 10 °C

程度の、sink 側 (低温側) では ± 40 °C 前後の温度の揺れが生じた。420 °C は本研究で用いた商用管状炉の信頼できる設定温度下限に近いために生じたと考えられる。この問題点に関しては 4.3.4 に述べるように自作の簡易型管状炉を製作し、温度条件を評価したシステムでも合成を試みた。また、実験中は管状炉全体を 15 度程度、sink 側を上にして傾けて設置した。傾斜によって、純粋な拡散に加え温度差と重力による対流効果が加わり輸送効率が向上する [238]。また、アンプルが傾くことで source で溶解した塩化物の流出によって sink 側が浸されることも防ぐことができる。輸送期間は 6-10 日間程度とし、昇温は常温から設定温度まで約 2 時間程度で上げ、降温は装置のヒーターを停止させることで約 4 時間程度かけて自然に徐冷している。

4.3.3.3 試料の洗浄

取り出したアンプル内は多くの場合、図 4.27(a) ように source 側には粉末が一度融解し冷え固まった固相が、sink 側には輸送された物質と結晶の堆積が見られる。母物質である FeSe はバルクにおいて極端に空気敏感ではないので、ドラフトを使用して大気中でアンプルの開放を行った。sink 側には塩化物やセレンと考えられる固体が結晶と共に堆積しているため、これを除去する必要がある。エタノール、アセトンを用いてフラックス成分の大部分を溶かし出して取り除いた後、少量の水を加えて塩化アルミニウムを完全に溶解させた。最後に、エタノール、アセトンで洗浄し、再度葉包紙を敷いたスチロールケースに移して大気乾燥させたのち、真空下で保存した。また、試料に磁性不純物がないか、ネオジム磁石を近づけて試料に反応がないことを確認した。洗浄液はフラックスの量にも依存するが図 4.27(b) のように赤色から橙色の呈色を示しており、鉄がイオン化されていると考えることができる。

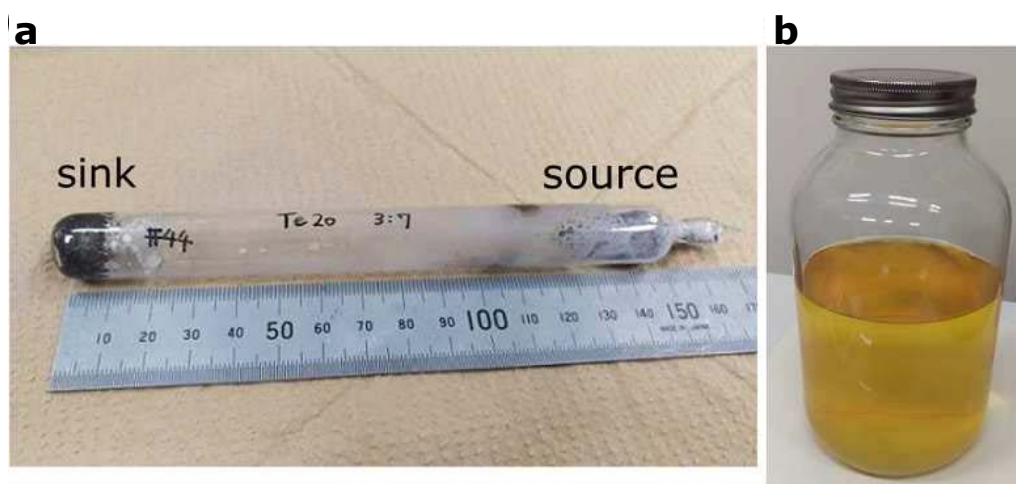


図 4.27: 蒸気輸送合成実験の後の様子

(a) 1 週間の蒸気輸送を経た石英管。source 側から sink 側への物質の輸送が確認できる。(b) 石英管から取り出した試料を洗浄した廃液。洗浄液は無色のアセトン・エタノールであるが、橙色に呈色している。

4.3.4 簡易型管状炉の製作

化学蒸気輸送法による単結晶合成実験においては、輸送剤を用いることで反応系の温度勾配による気相の分圧や化学平衡状態の差を利用して、目的とする単結晶を輸送および積層させている。蒸気輸送法においては source 側と sink 側の両方の温度をそれぞれ目的の温度に保つことが重要であるため、一般的にその二か所の温度を制御できる炉を用いることが多い。4.3.3.2 に記述した通り、FeSe 系超伝導体の合成は低温条件下で行っており、商用の two-zone 温度制御管状炉の常用温度より低いため、その炉を用いて合成を試みた場合、各温度領域を目的温度で一定に保つことは困難である。実際、4.3.3.2 で用いた one-zone 管状炉においても設定温度である 420 °C は信頼できる設定温度のほぼ下限であり、静置後 source 側 (炉内温度) では ± 10 °C 程度の、sink 側 (低温側) では ± 40 °C 前後の温度の揺れが生じていた。一般的に化学蒸気輸送法では 50 °C 程度の温度勾配をつけて合成実験を行うが、この状況では 100 °C 以下の温度幅で信頼ある実験を行うことは困難である。この合成中に生じている温度の揺れを抑制することで、系統的に温度条件を制御して再現性の良い結晶成長条件を決定することが可能であると考えた。また、同一バッチ内の組成の不均一性を抑制することができるのではないかと考えた。図 4.28 に示すような実験条件を高価な装置を導入せずに簡便に実現するためステンレス魔法瓶を用いた簡易型管状炉の製作に取り組んだ。尚、製作から二年間合成実験を行って問題は生じていないが、本研究の方法を借用した実験における事故・損害に関しては著者もメーカーも一切責任を負わない。自己責任で対処していただきたい。

管状炉を設計する上で必要なのは

- 熱源
- 外気との断熱する機構
- 温度を計測し制御する機構

である。商用の管状炉は、熱源としては出力を制御できる電力源からニクロム線に電流を流すことで抵抗加熱で高温環境を実現している。また断熱機構として、高温に耐えうる石英製の炉心管やセラミックの外装が用いられている。電気炉内の温度は熱電対で計測され、計測された温度に対して抵抗加熱の電力源を PID 制御することで温度を一定の値に保持している。本研究で必要な高温側の温度は 400 °C 程度で蒸気輸送の実験温度としては比較的低いいため、熱源の電力源として大きなものは不要であり、断熱機構についても温度の保持機構に用いる材質に自由度がある。そこで本研究ではステンレス製の魔法瓶である水筒に着目した。魔法瓶水筒は身近で安価に購入できるが、内部が中空構造で熱伝導による熱が伝わりにくく保温性に優れている。また、多種多様な形状のものが販売されており実験条件に合わせて形状を変更できる。今回は内部にニクロム線を導入し電流を流すためステンレスとのショートを避けるため、魔法瓶内部がセラミックで塗装されたタイプの水筒を使用して炉の本体とした。

まず、予備的な実験として石英管の周囲にニクロム線を巻きつけ導線と接続したものを水筒内部に入れて、セラミックファイバで石英管と水筒な内壁の空間を埋めた状態で電流を流し、棒型の K 型熱電対で温度を測定した。温度モニターには Raspberry Pi を用いて、GPIO によって読み取った熱電対の電圧を温度に変換する方法をとった。必要な電圧・電流量は完全

には予測が立てられなかったため、はじめは電力源としては 160 V・3 A まで対応した定電圧電流源装置 (PAN160 V-3.5 A) を用いた。室温から少しずつ電圧を上昇させていき定常状態まで待って温度を測定することを繰り返した。内部が 450 °C の高温に達しても周囲への熱の漏れは少なく、魔法瓶水筒の外壁は手で触れても問題ない程度の温度であった。そのため、断熱機構として十分な性能を有することが分かった。さらに、熱容量が小さいことが関係していると考えられるが、450 °C を実現するために必要な電力は 15 W 程度であり、一度定常状態で安定すると、温度が ±1 °C 程度の振動で安定し PID 制御等をする必要もないことがわかった。ステンレス魔法瓶は底が閉じているため熱の伝導は魔法瓶の底と開口部で非対称的であり、自然に底と開口部の間に温度勾配がついている。水筒の底を 400 °C にした際、ちょうど開口部の温度が 180 °C であることから自然についた温度勾配のみで FeSe 系の試料は十分合成が可能であることが分かった。必要な電力は小さかったため、以降は安価な実験用簡易電源 (MCH-K305D) を用いて、合成を行っている。この段階で FeSe 系試料を製作するには十分なシステムであるためこの状態で試料合成を行ってきた。実際に結晶成長をさせることができ、十分化学蒸気輸送法の実験をするシステムとして機能することがわかった。図 4.28 に示すように結晶を成長させることができた。

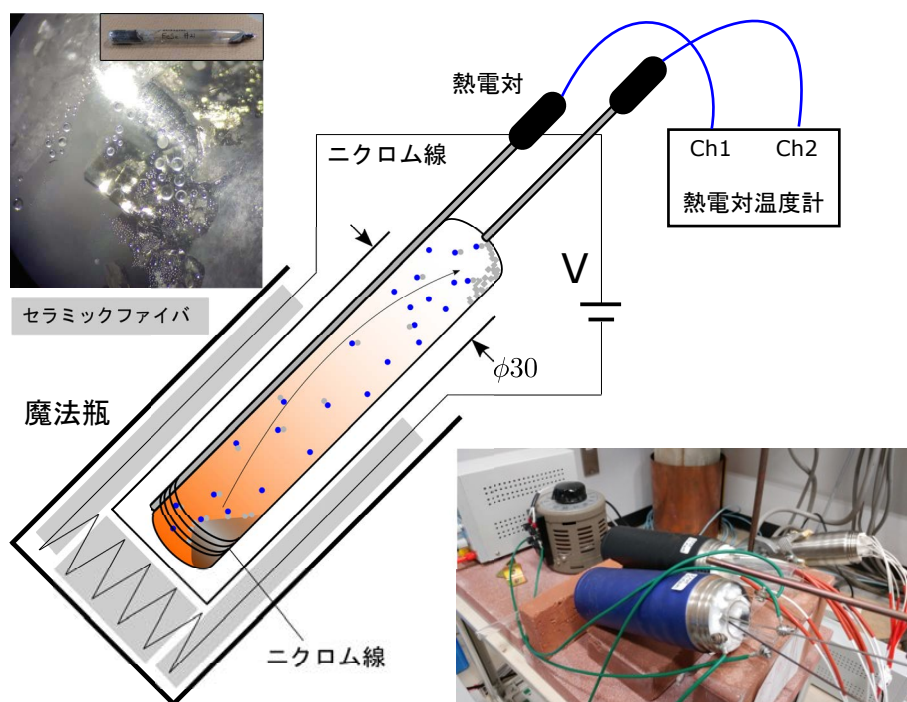


図 4.28: 自作水筒管状炉

自作電気炉の構造を示した模式図。左上挿入図:自作電気炉で蒸気輸送実験を行なった後の石英管の sink 側に成長した FeSe の結晶。物質の輸送が確認できる。右下挿入図:実際に製作した水筒を使った電気炉。

4.3.4.1 合成条件

FeSe_{1-x}S_x 試料の合成の可否を表 4.1 に示す。製作したアンプルを用いていくつかの条件で FeSe を合成し、アンプルの大きさに対して適した原料の量を割り出した結果、全体重量は 3.5g でそのうち 1.05g を原料とする条件に落ち着いた。原料の物質比は、多くの先行研

4.3 化学蒸気輸送法による置換試料の合成

究で報告されている鉄の量を若干多くした $\text{Fe:Se:S}=1.1:1-x:x$ としている。縦軸に原料の仕込み量 (x_S^{nominal}) を、横軸に塩化物全体に対する KCl の物質比 (flux ratio) を取っている。表の中で \circ は $500\mu\text{m}$ 程度以上の結晶が生成されたことを表し、 \times は全く結晶が得られなかったことを示す。また \triangle は X 線回折実験が可能な $50\mu\text{m}$ 四方程度の試料が結晶化したことを表す。仕込み量が 0.25 の場合に比べて原料の仕込み量が大きくなると、結晶が得られる flux ratio の範囲が狭められることがわかる。実験では仕込み量 0.55 までの探索を行ったが、表に示されるようにこの条件のもとで結晶を得られるのは仕込み量 0.5 程度までであり、それ以上の仕込み量では結晶化が確認できなかった。先行研究では $x=0.29$ 程度までのバルク結晶の合成が報告されている [239] が、塩化物の量について議論された例はこれまでにない。本実験によって仕込み量に対して KCl 量をコントロールすることで、原料に高濃度の硫黄を含ませても結晶化できることが示された h_{Ch} 。

Table 4.1: $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ の合成条件と合成による結晶化の可否

\circ が結晶が育成されたもの。 \triangle が微小な結晶のみ得られたもの。 \times が結晶が育成されなかったもの。

		flux ratio(%)											
		0	5	10	15	20	25	30	35	40	45		
x_S^{nominal} (%)	60												
	55							$\times(\circ)$	\times				
	50							\times	\circ	\triangle			
	45							\times	\triangle	\times			
	40							\times	\circ	\triangle			
	35						\times	\circ	\circ				
	30			\times		\circ		\circ			\times		
	25			\circ				\circ					
	20												
	15												
	10												
	5												
	0	\circ							\circ				

4.3.5 試料特性の評価

化学蒸気輸送法で得られる試料は以下の図 4.29 に示すようにいずれも黒色平板状の結晶であり、最大で 1mm 四方程度の大きさにまで成長する。セレンに対する硫黄置換量が相対的に低い試料では金属光沢があり、結晶の形状も結晶構造を反映したきれいな正方形もしくは長方形をなしている。一方で高置換の $x=0.4$ 以上の nominal 値を持つ試料は、光沢が鈍く輸送期間に対する析出量も少ない。置換量が高いと結晶性が悪くなる傾向がある。得られた試料について、電気伝導特性に加えて構造と組成の評価を行った。

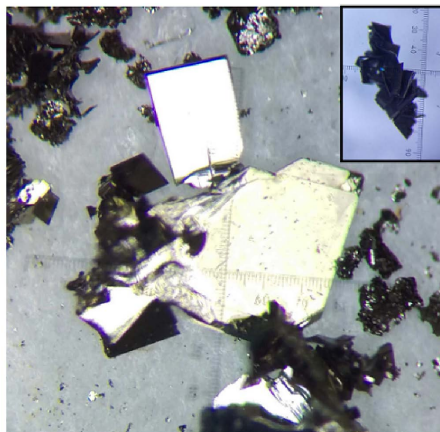


図 4.29: 蒸気輸送法で得られた硫黄置換系の試料

仕込み量 35% の 1mm 四方程度の試料。金属的な光沢がある。挿入図は高置換 (仕込み量 50%) の試料。多数の試料が交錯して成長している。

4.3.5.1 構造特性

微小な as-grown の試料を取り出して単結晶 X 線構造解析実験を行った。実験に際しては試料を洗浄する段階で、図 4.30(a) のようにシャーレ上に微小な単結晶を集めた。試料は非常に薄く (20 μ m 程度) 脆いため、切断や加工による機械的な歪みや折れ曲りを避けるべく as-grown な結晶を選定した。いずれも図 4.30 の (b,c) に示すような対角線が 100 μ m 以下の長方形の単結晶であり、双晶にはなっていない。一つの石英管から取り出したバッチにつき 4 個から 8 個程度のピースを取り出し実験を繰り返した。前述の通り、高置換側では結晶性の良い試料が少ないため、ピースの数が少なくなる傾向にある。X 線装置は物性研究所上床研究室の Rigaku 製「MicroMax-007HF」を用い、Mo の特性 X 線 (波長 $\lambda = 0.71073\text{\AA}$) を照射した。回折像はスポットとして得られ、いずれの試料も従来の研究に合致する $P4/nmm$ の空間群を示した。双晶の影響によりスポットに割れのあるものや予備実験の段階で空間群の判定ができないものはあらかじめ除外したが、ほとんどの場合、ピークのはっきりしたデータが得られた。結晶構造や格子定数の解析および hkl ファイルの作成にはソフトウェア CrysAlicePro を用いた。得られたスポットの指数と強度をもとに、構造解析を行った。解析には広範に利用されている構造解析プログラムである ShelXT を GUI を通して実行した。FeSe は非常に単純な構造を持っており、単位胞の構造を決定するパラメーターはカルコゲンの分率座標のみである。一方今回はその Se サイトを S で置換した系について解析を行うため、その置換量も新たにパラメーターとして加わる。具体的には鉄原子とカルコゲンの占有率をそれぞれ 1 として固定し、カルコゲンの各二原子 (Se-S) が同じ座標を占有するものとして構造を精密化した。以上の解析により FeSe_{1-x}S_x の x_S^{actual} および、カルコゲンの原子位置を R 因子が 10% を超えない範囲で求められた。

得られたパラメーターから本研究で得た試料の性質や傾向について考えていく。全ての試料について a 軸、 c 軸の格子定数と組成の関係をプロットすると、図 4.31 のようにまとめられる。一つの nominal 値に対して異なる条件で合成した複数のバッチがあるが、色分けは nominal の値で統一している。測定結果は系統的な変化を示しており、4.2 の研究の報告とも連続する。しかし、同じバッチの試料でも組成量が大きくなるにつれて組成には 10% 以

4.3 化学蒸気輸送法による置換試料の合成

上の差が生じている。その組成幅は異なる nominal の値のバッチ同士が重なりあう部分も見えて取れる。

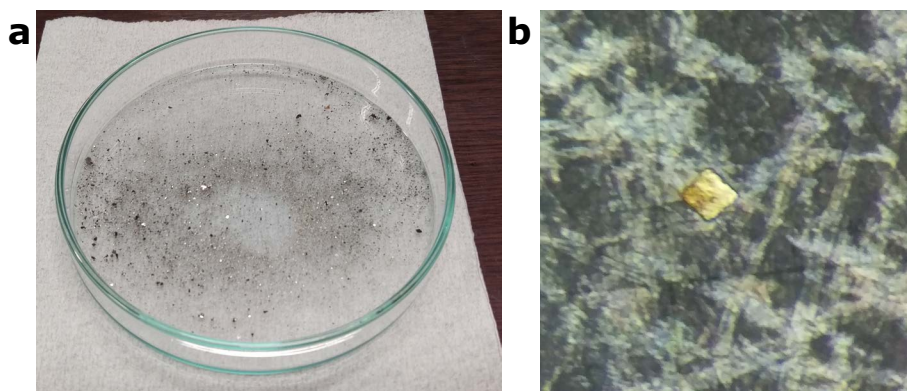


図 4.30: X 線構造解析に用いた試料

(a) シャーレに集めた小さな試料。これから as-grown 試料を先を割いた爪楊枝でピックアップする。
(b) は硫黄置換系の X 線回折実験に用いたピース (およそ $40\mu\text{m}$ 四方)。

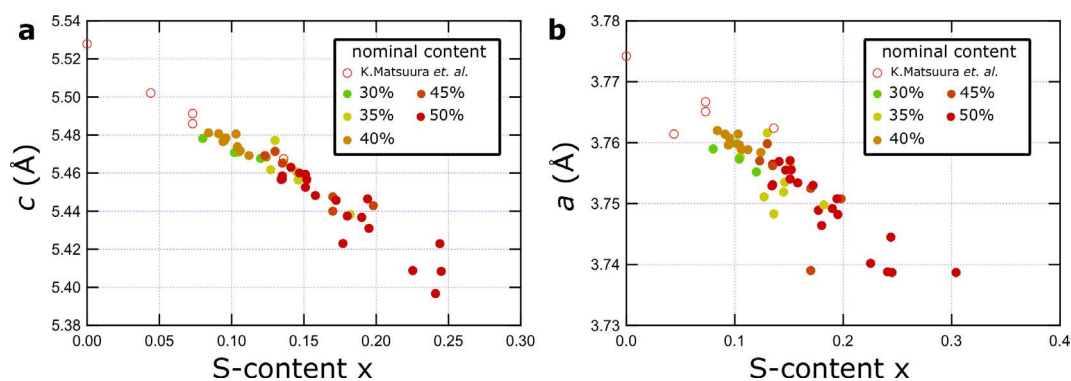


図 4.31: 硫黄置換系の組成と $c(a)$, $a(b)$ 軸格子長の関係

4.3.5.2 組成についての考察

固相反応法やブリッジマン法といった従来の高温からの試料合成方法 [240] では、結晶の持つ最終的な組成がおおよそ仕込み量の値から大きく変化がない。一方、化学蒸気輸送法では、原料を設置する位置と結晶ができる位置とは物理的に離れており別の固相であるため、原料として用意した仕込み量があるまま結晶の化学的な組成になるかどうかは検討が必要である。例えば $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ について行われた先行研究 [171] では、nominal の値からの系統的な減少が確認されており、PLD を用いた薄膜の作製 [241] においてさえ仕込み量との大幅な差が報告されている。この結果から、蒸気輸送法によって高い置換量を持った試料を合成する場合においては、物性測定ごとに用いた試料についてどの程度の置換量を持っているのかを検討する必要があることがわかる。

4.4 まとめ

FeSe では物理圧力と化学圧力 (S 置換) の電子相図の様子が異なるため、この二つのコントロールパラメーターを組み合わせることで電子液晶相、磁性相、超伝導相の 3 者の関係を単一の電子相図で調べることが可能であると期待し、S 置換系の試料を系統的に合成した上で、そのそれぞれにおいて圧力下物性測定と結晶構造の評価を行った。その結果、物理圧力と化学圧力 (S 置換) は鉄系超伝導体の磁気特性に大きな影響があると考えられているカルコゲンハイトに与える影響が大きく異なるため、独立のコントロールパラメーターであることを明らかにした。両者を複合的に組み合わせることで、電子液晶状態と磁気秩序をコントロールして、FeSe 系超伝導体の超伝導転移温度を制御できることを明らかにした。この結果得られた電子相図の最も注目すべき特徴は、ドーム状の SDW 相の両側の境界付近の正方相領域で高温超伝導が生じている一方で、非磁性電子液晶相はほとんど超伝導転移温度に影響を与えていないことである。この相図の振る舞いから磁気秩序の存在は超伝導に 2 つの影響を与えていると考えられる。磁性相自体は超伝導と競合しており超伝導転移温度を抑制する傾向にあるが、磁気相が抑制された領域で生じる磁気揺らぎは超伝導転移温度を引き上げており、電子液晶量子臨界点近傍の非磁性電子液晶揺らぎよりも高温超伝導実現のために重要であると考えられる。

5 FeSe系超伝導体における時間反転対称性の破れの検証

5.1 序

1.1.3.2 で述べたように銅酸化物高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の超伝導ギャップ構造の研究の中で、双晶境界において空間変調を受けることで、超伝導ギャップ構造が複数の成分を有しているときに主な成分の抑制に伴って、競合した成分間の相互作用により時間反転対称性の破れが生じると期待される。また、1.2.4 で述べたように、鉄系超伝導体は多軌道、多バンドが超伝導発現に寄与している。そのため鉄系超伝導体においては理論的な研究においては、早期の段階からその特徴によって波数空間で複数成分を持った超伝導ギャップ構造では、成分間の競合によって時間反転対称性の破れた超伝導が実現する可能性が提案された。しかしながら、現状、時間反転対称性を破った超伝導の実験的証拠が様々な研究から一貫して得られている例はない。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の研究を参考に FeSe の超伝導ギャップ構造の研究を概観してみると、FeSe も同様に超伝導相は直方晶相 (電子液晶相) 内に存在しており、超伝導は直方晶の双晶境界の存在による空間変調の影響を受ける可能性がある。超伝導ギャップの研究を振り返ると、当初は超伝導ギャップ構造が等方的な超伝導であるか、異方的であるか、さらにはノードの有無はどうであるか、実験的に一貫した結果が得られない状況があった。化学蒸気輸送法による高品質な試料が得られるようになって様々な実験結果から、超伝導ギャップがノードあるいは極小値を持つような異方的な構造をしているということが明らかになった。この流れは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の研究と共通しているとも考えられる。このような背景から、これまでに局所測定がなされており、双晶境界において時間反転対称性の破れた超伝導が実現している可能性が指摘されている。

5.1.1 非磁性電子液晶相の存在による時間反転対称性の破れた超伝導

1.2.4 に述べたように、一般の鉄系超伝導体は $(\pi, 0)/(0, \pi)$ のストライプ型の磁気揺らぎに関連した s_{\pm} の超伝導ギャップを有している。一方で、この揺らぎが弱い場合、ほかの対形成機構も考えられ、 d 波のギャップ構造を持ちうる可能性がある。これは電子相図上において、ストライプ型の SDW 相から離れている状況を意味しており、FeSe はまさにこの状況を実現していると考えられる。ストライプ型の反強磁性は秩序化しておらず、 $(\pi, 0)/(0, \pi)$ の揺らぎだけでなく、 (π, π) のネール型の磁気揺らぎも観察されている。 (π, π) の揺らぎは d 波超伝導を実現すると考えられるので、 s_{\pm} 波と d 波の超伝導が競合していると考えられる。この状況においては 1.2.4 で触れた通り、超伝導ギャップ構造が複素成分を有する時間反転対称性の破れた超伝導が実現する可能性があると考えられる。

ギャップ構造を考えたとき、FeSe だけでなく高キャリアドープした鉄ニクタイトにおいても、このような時間反転対称性の破れた超伝導の可能性は指摘されてきた [126–130] が、実験的に検証されていなかった。FeSe は鉄ニクタイトと比較した際、 s_{\pm} 波と d 波対称性の超伝導のエネルギーが近い [242] ため、時間反転対称性の破れた超伝導の実験的検証がしやすい系であると理論的に提案されている。理論的な計算により、得られた超伝導の相図を図 5.1 に示す。 g はバンド間相互作用の中の軌道間相互作用と軌道内相互作用の大きさの比率を表したパラメーターである。これを制御することで超伝導が s_{\pm} 波対称性と d 波対称性へと変化する過程で時間反転対称性の破れた超伝導が実現する可能性があるとして述べている。また、電子液晶相の存在によって時間反転対称性の破れた超伝導ではなく $s+d$ が実現すると考えられる [243–245] ため、電子液晶相が存在しない状況で時間反転対称性が破れた超伝導はより安定化するとともに述べられている。

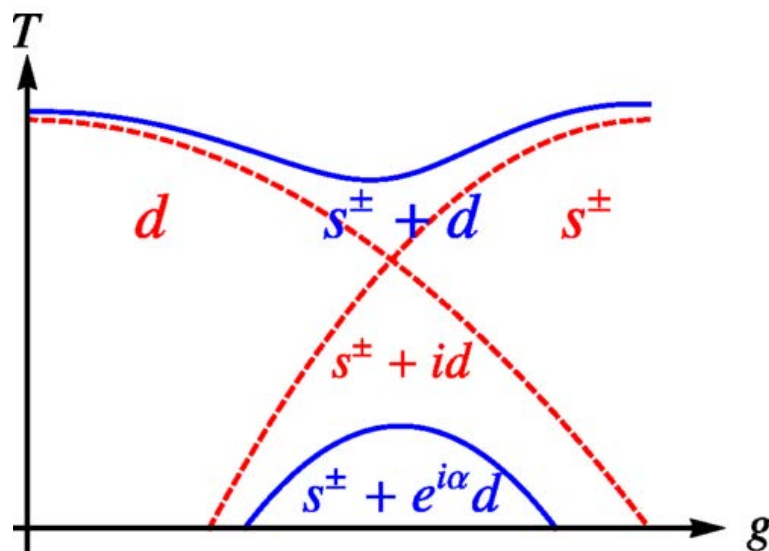


図 5.1: d 波超伝導と s_{\pm} 波超伝導との間の時間反転対称性の破れた超伝導

パラメーター g (バンド間相互作用の中の軌道間相互作用と軌道内相互作用の大きさの比率) を変化させることで、正方晶状態では d 波から s_{\pm} 波へ相境界は赤破線で示したものとなり、超伝導状態が変化する。そのため、超伝導転移温度に近い温度から時間反転対称性の破れが観測できる領域が広がっている。電子液晶相では、青い実線で示した相境界の状況のもと超伝導状態が変化するため、超伝導転移温度近傍においては、 $s+d$ 波の超伝導が実現する。

5.1.2 電子液晶相の双晶境界における時間反転対称性の破れ

YBa₂Cu₃O_{7- δ} のトンネル分光法の研究を振り返ると、FeSe の超伝導は直方晶相 (電子液晶相) 内で実現している超伝導でギャップ構造も $s+d$ の対称性を有していると考えられているため、図 1.14 と同じ状況が起こっている可能性がある。すなわち、双晶境界で超伝導ギャップの変化が非自明で、超伝導ギャップが複素成分を有して、時間反転対称性を破った超伝導が実現している可能性が考えられる。さらに FeSe においては補償金属であり、表面に電荷が蓄積されるといった測定を阻害する要素がないため、走査型トンネル顕微鏡を用いて表面の状態を観察できる。

このことに注目して直方晶 (電子液晶状態) における双晶境界 (図 5.2(a)) での超伝導ギャップ

ブ構造に変化に着目して、走査型トンネル分光法 (STM) によって、FeSe の双晶境界における局所状態密度の測定がなされた [186]。FeSe 試料の表面観察において、図 5.2(b) に示すように、不純物が非常に少なく ((001) 面の 5000 個の Fe 原子あたり約 1 つの欠陥) 純良であると同時に、Fe 格子の [110] 方向に沿って走る浅い溝が明瞭にみえ、さらにこれを横切って点欠陥の周りの特徴が $\pi/2$ 回転している様子が観察された。さらに超伝導状態においても磁束量子が大きな異方性を持っていることが観測されている。これらの事実から領域を分断する溝を境に電子状態の異方性が $\pi/2$ 変化することが明らかとなった。そのため、この溝は電子液晶の双晶境界であると考えられた。双晶境界での磁束量子の様子に着目すると、双晶境界に閉じ込められた渦が双晶境界に沿って伸びておらず、双晶境界全体の臨界電流密度がバルクのそれに匹敵することを示している (図 5.2(c))。

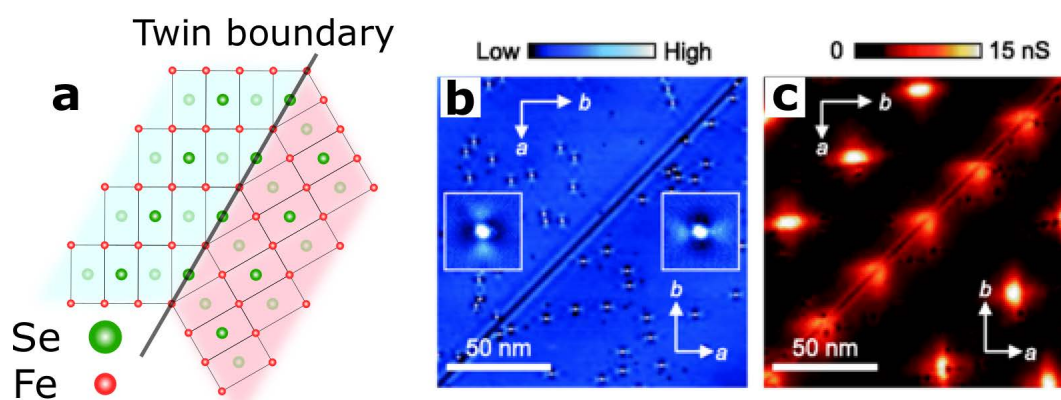


図 5.2: 直方晶の双晶境界と境界での超伝導ギャップ構造の変化 [186]

(a) FeSe の双晶境界付近における原子配列の概念図。(b) 1.5 K における FeSe の (001) 表面の定電流 STM 画像。左下から右上に双晶境界が走っていることがわかる。Fe-Fe 方向に平行な結晶軸は、白い矢印 ($b > a$) で示されている。2 つの挿入図は、左上と右下の領域にある欠陥の拡大画像 ($8.8 \times 8.8 \text{ nm}^2$) を示している。欠陥周りの状態が左上と右下の領域の間で $\pi/2$ 異なっている ($V_s = +95 \text{ mV}$, $I_t = 10 \text{ pA}$)。 (c) c 軸方向への 1 T の磁場下における 1.5 K でのゼロバイアスコンダクタンスイメージ。磁束渦が観測され、これも領域間で強い異方性を示している。

図 5.3(a,b) に示すように、双晶境界に直交するような経路に沿ってトンネルスペクトルを測定した結果、明らかになった双晶境界近傍の局所状態密度の変化を図 5.3(c,d,f) に示す。図 5.3(c) はトンネルコンダクタンスの強度の空間依存性を表しており、代表的な点で取得した個々のスペクトルを (d,f) に示している。双晶境界から遠く離れた領域 (I) でトンネルコンダクタンスにおいては $\approx \pm 2.5 \text{ meV}$ に準粒子ピークを持つ超伝導ギャップが観測された。ピークの外側に肩構造があり ($\approx \pm 3.5 \text{ meV}$)、複数成分をもった超伝導ギャップである場合観測されるものであると述べられている。準粒子ピークの間の状態密度も V 字の形状をしていることから、超伝導ギャップが異方的な成分を持っていることがわかる。双晶境界に近づいたときのギャップ構造の変化を見てみると、双晶境界近傍全体にわたってギャップが有限であることが観測された。低エネルギースペクトルにおいてはギャップの形状が場所によって異なっていることも調べられている。べきを表す α の場所依存性を示したのが図 5.3(e) であるが、双晶境界ではべきが小さくなっていることがわかる。これは、双晶境界においてノードが消失して、フルギャップに近い超伝導が実現していることを意味している。この研究で

はこのトンネルスペクトルの空間分布を説明するため、1.1.3.2 で述べた銅酸化物高温超伝導体の超伝導ギャップ構造の研究で考察された双晶境界で複素成分を有するギャップ成分が生じること考察している。

さらに、角度分解光電子分光の実験においても、上記の FeSe の双晶境界で時間反転対称性を破った超伝導が実現しているのではないかという提案を支持する結果が報告されている。図 5.4(a) に示すように FeSe の結晶中のシングルドメインとマルチドメインにまたがり双晶境界を含む領域において角度分解光電子分光の研究 [187] が行われ、超伝導状態においてはギャップの詳細な波数依存性を報告している。図 5.4(b) はその波数依存性を Fermi 面上の角度依存性に焼き直してプロットしたものである。シングルドメインで測定した超伝導ギャップは、ゾーン中心にある Fermi 面の長軸の頂点付近に狭い角度範囲で急激にゼロに低下し、ノードを有していることがわかる。さらに超伝導ギャップが、 s 波と d 波の成分を持ったものであると考えると、ギャップのノードが一点に見えるのは図 5.4(c) に示すように超伝導ギャップの s 波と d 波成分のサイズが同程度であることを示唆する結果である。一方で双晶境界を含む領域で測定した結果、シングルドメインでの測定で観測されていたノードが消失し、超伝導ギャップは極小点を持ちながらもフルギャップのような振る舞いをしていることが明らかとなった。これは、先述の STS の研究の双晶境界で観測されたフルギャップの振る舞いとも一致した結果である。

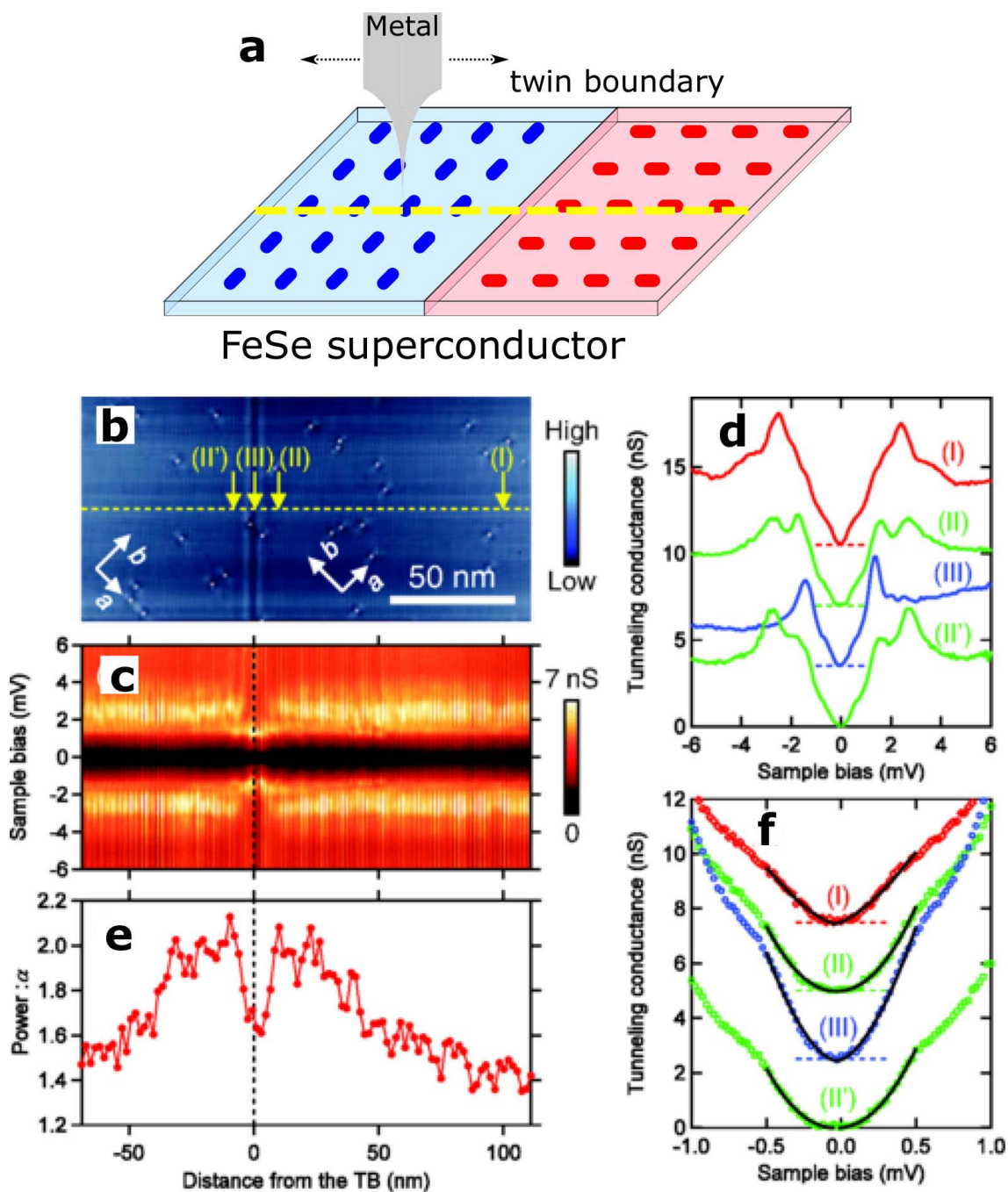


図 5.3: 直方晶の双晶境界における超伝導ギャップ構造の変化

(a) 双晶境界におけるSTS(走査型トンネル分光法)の概念図。青と赤の楕円はドメインにおける異方性を有する電子状態を表している。(b) 双晶境界近傍における $V_s = +95$ mV および $I_t = 100$ pA の電流 STM イメージ。(c) (b) の黄色破線に沿って測定したトンネルスペクトルの強度。(d,f) (b) の黄色破線上の代表点におけるトンネルスペクトル。(f) は低エネルギー領域を拡大している。(e) (f) に示される低エネルギートンネルスペクトルのパワーフィッティングのべきの空間分布。

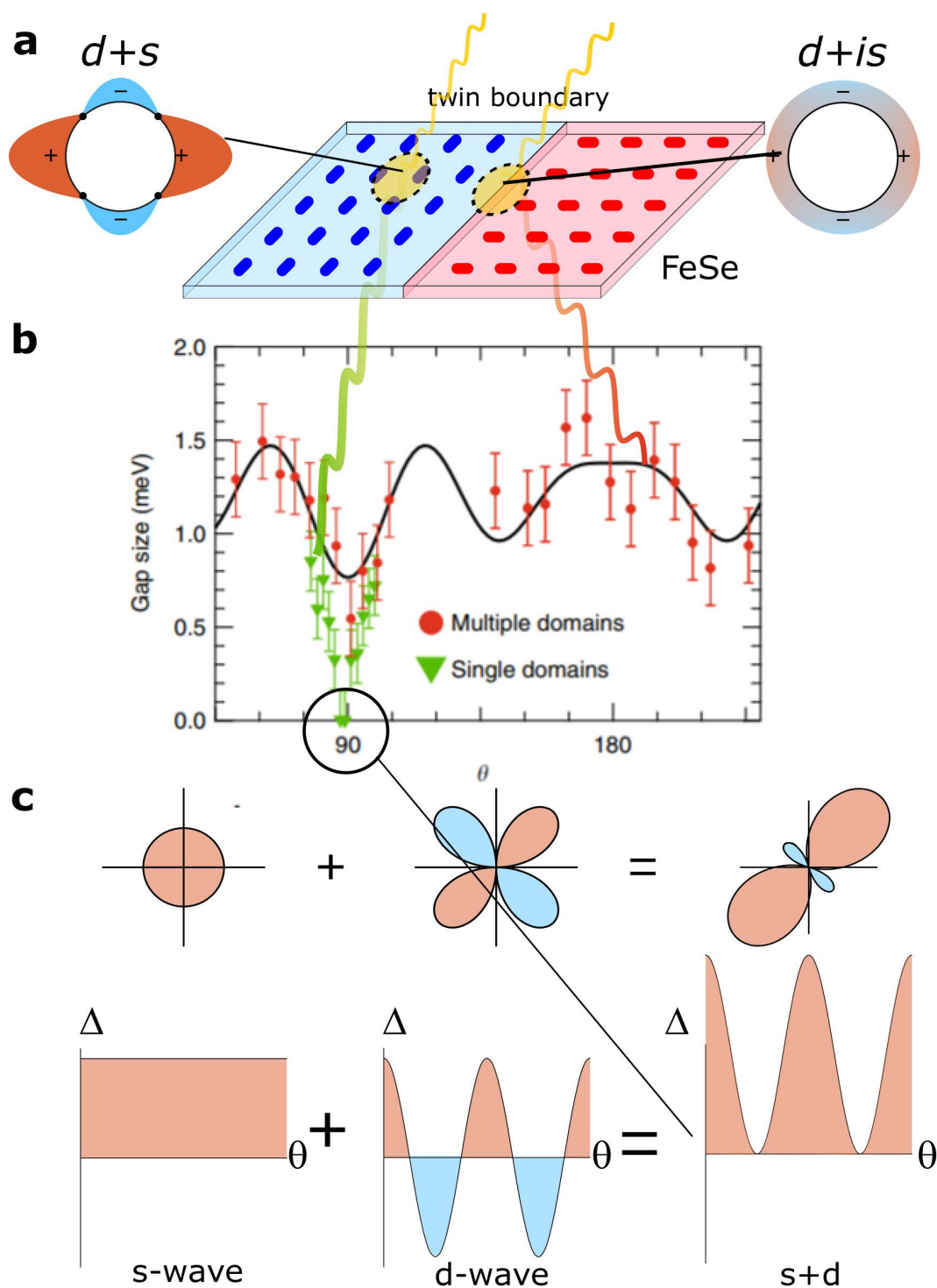


図 5.4: シングルドメインとマルチドメインの超伝導ギャップ構造の違い [186, 187]

(a) 双晶境界の ARPES の概念図。図に描かれた超伝導ギャップ構造は STM の結果から考えられる超伝導ギャップ構造。(b) シングルドメインとマルチドメインでの超伝導ギャップ構造の角度依存性。(c) シングルドメインで見られたギャップの異方性を説明するためには、s 波成分と d 波成分のギャップサイズが同程度でなければならない。

5.2 ミューオンスピン回転緩和法 (μ SR)

5.1.2 で述べたように、FeSe の局所的な超伝導ギャップ構造に焦点を当てた STS [186] や ARPES [187] の研究は超伝導ギャップ構造から、間接的に超伝導が時間反転対称性を破っている可能性を提案するにとどまっている。その直接的な実験的証拠は、時間反転対称性の破れに伴う微小な内部磁場の検出である。そこで、本研究ではミューオンスピン回転緩和法 (μ SR) に着目した。 μ SR はミューオンが非常に磁気敏感であることを利用した測定手法である。物質にミューオンビームを照射して物質中にミューオンを停止させると、物質内部の磁場を感知することでミューオンスピンの歳差運動をする。ミューオンが寿命を迎えたときにミューオンのスピン方向に指向性をもって陽電子が放出される。これを検出することで、物質の磁性を解明することを試みる測定手法である。 μ SR はミューオン生成のプロセスにおいてミューオンのスピンの 100% 偏極していることを利用して、ゼロ磁場で試料内部の磁気情報を得ることができる。そのため、時間反転対称性の破れの検証のために重要なプローブの一つとして考えられ、これまでに様々な超伝導において、時間反転対称性の破れの検証のために用いられてきた [246]。ここでは μ SR 法を理解するために、ミューオンの性質、生成方法、崩壊過程について触れ、 μ SR 測定原理を述べる。

5.2.1 素粒子としてのミューオン

ミューオン (μ) は図 5.5 に示すように素粒子の 1 つで、1937 年に宇宙線からの二次放射として発見された。ミューオンの性質を表 5.1 に示す。

Table 5.1: ミューオンの性質 [247]

Lifetime (s)	$2.1969811(22) \times 10^{-6}$
Charge	$+e$
Spin I_μ	$1/2$
Magnetic Moment	$m_\mu = 4.836 \times 10^{-3} \mu_B (= 3.18 \times \mu_p)$
Gyromagnetic ratio γ_μ	$2\pi \times 135.538817 \text{ MHz/T}$
Mass	$206.768 \times M_e$
Principal decay	$\rightarrow e^+ + \nu_e + \bar{\nu}_\mu$

ミューオンの質量は電子の質量の約 200 倍 (または陽子の質量の 9 倍) であり、正 (μ^+) または負 (μ^-) の単位電荷とスピン 1/2 を持っている強い相互作用に関与しない素粒子荷電レプトンである。そのため、重い電子のようなものとして考えられた。電子とは異なり不安定な粒子であり、寿命は 2.2μ 秒である。寿命を迎えると自然に陽電子 (または電子) とニュートリノ反ニュートリノのペアに崩壊する。スピンを介してローカル環境に結合する粒子で、ミューオンの磁気モーメントは、陽子の 3.18 倍であるため、物性科学の観点から考えるとスピン方向を制御、検出することが可能であれば、非常に高感度の磁気プローブとなる。

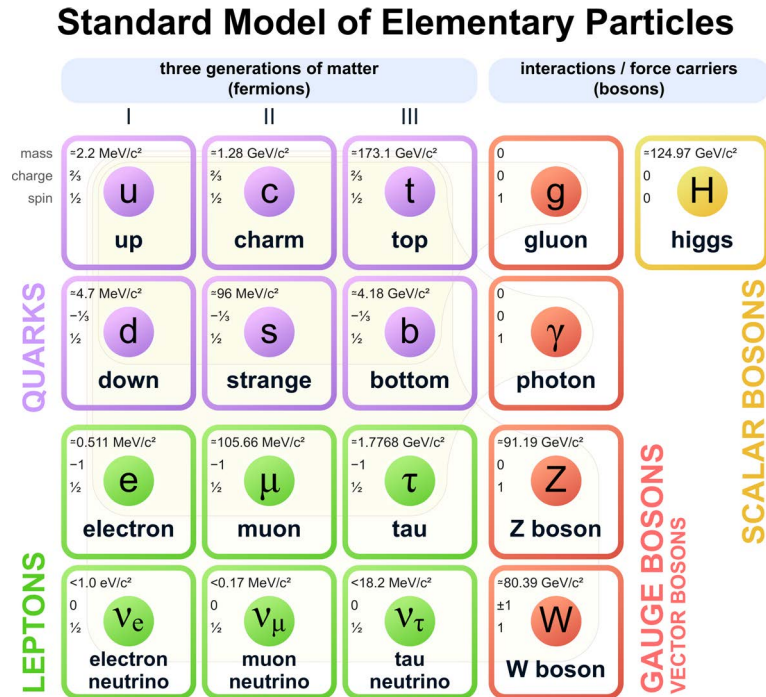


図 5.5: 素粒子の標準モデル [248]

12 個の Fermi 粒子 (半整数スピン $1/2$) と 4 個の基本 Bose 粒子 (整数スピン) からなる。茶色のルーブは、どの Bose 粒子 (赤) がどの Fermi 粒子 (紫と緑) に結合するかを示す。

5.2.2 弱い相互作用におけるパリティ対称性の破れ

素粒子物理学の標準理論は、電磁相互作用、弱い相互作用、強い相互作用を統一的に理解するためのフレームワークである。相互作用は、2つの粒子が力を運ぶ整数スピンの Bose 粒子を交換することで発生する。直接観察できる重力相互作用と電磁相互作用が関係する物理現象はパリティ対称 (空間反転対称) 不変である。そのため、すべての物理法則ではパリティ対称性が保存されていると考えられていた。1957年に、T. D. Lee と C. N. Yang は、弱い相互作用によって支配される反応過程では、パリティ対称性を破っていると理論的研究によって明らかにした [249]。パリティ対称性の破れは、ケイオン崩壊や、 ^{60}Co の β 崩壊 [250] で観測された。ほぼ同時に、R. L. Garwin、L. M. Lederman、M. Weinrich がコロンビア大学の Nevis サイクロトロンで [251]、J. I. Friedman、V. L. Telegdi がシカゴサイクロトロンで [252]、パイ中間子のミューオンへの崩壊とそれに続くミューオンの電子、ニュートリノ、反ニュートリノへの崩壊においてもパリティ対称性の破れを観測した。Nevis グループはその報告の中で、ミューオン崩壊におけるパリティ対称性の破れによって、ミューオンを物性科学へ利用できる可能性があることに言及している。これが μSR の始まりである。

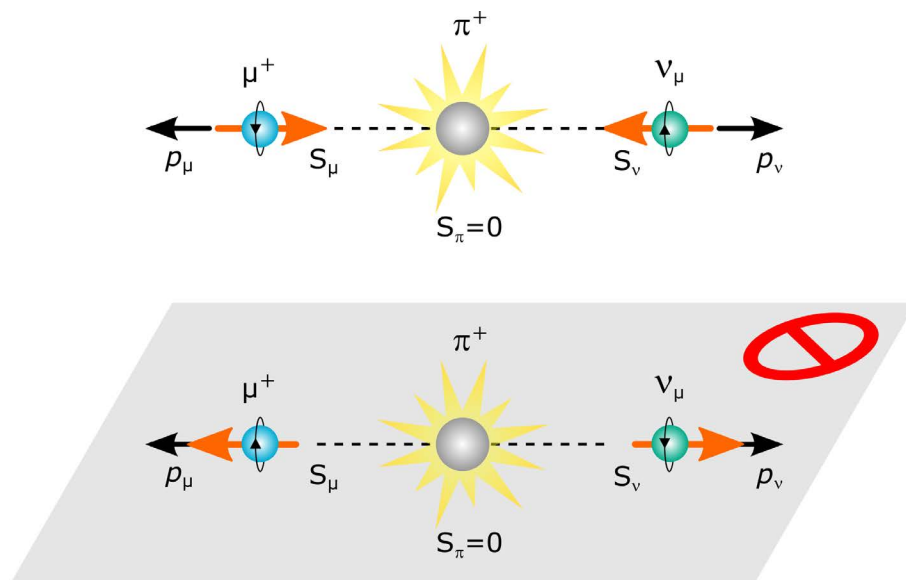


図 5.6: パイ中間子 π^+ のパリティ対称性を破った崩壊
 静止したパイ中間子 π^+ はパリティ対称性を破った崩壊によってミューオン μ^+ およびミューオンニュートリノ ν_μ が放出される。

5.2.3 ミューオンの生成過程

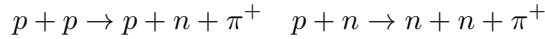
ミューオンは様々な高エネルギーの反応過程と素粒子崩壊で生成される。 μ SR では試料内でミューオンを停止させる必要があるため、低エネルギーミューオンが必要である。高大気で作成されたミューオンはエネルギーが高いため、 μ SR の実験に利用するのは困難である。したがって、高強度の偏極ミューオンビームが利用可能な高エネルギー加速器を使用する。低エネルギーのミューオンは、通常パイ中間子 2 体崩壊から得られる (表 5.2)。 μ SR の実験ではミューオンの生成の前に、パイ中間子を生成する必要がある。パイ中間子は、クォークと反クォーク (u および d クォーク) から構成されるため、中間子として分類される。湯川秀樹が提案した [253] ように、仮想パイ中間子の交換により、核子間の強い力の説明ができる。

Table 5.2: パイ中間子の性質 [247]

	π^+	π^-	π^0
Lifetime (s)	$26.033 \pm 0.005 \times 10^{-9}$	$26.033 \pm 0.005 \times 10^{-9}$	$8.4 \pm 0.6 \times 10^{-17}$
Spin	0	0	0
Mass (MeV/c ²)	139.57018 ± 0.00035	139.57018 ± 0.00035	134.9766 ± 0.0006
Decay	$\rightarrow \mu^+ + \nu_\mu$	$\rightarrow \mu^- + \bar{\nu}_\mu$	$\rightarrow \gamma + \gamma$

5.2.3.1 パイ中間子生成過程、崩壊過程

パイ中間子は十分なエネルギーを有する核子の衝突で生じる。一つの正のパイ中間子を生成する一般的な反応は次の通りである。



実際には、パイ中間子は図 5.7 に示すようなサイクロトロンで陽子を加速させて (> 500 MeV) 中間ターゲットの核との衝突から十分な数で生成される。陽子ビームの多重散乱を最小限に抑えながら、パイ中間子の生成を最大化するために、炭素やベリリウムなどの軽元素が主なターゲットに使用される。

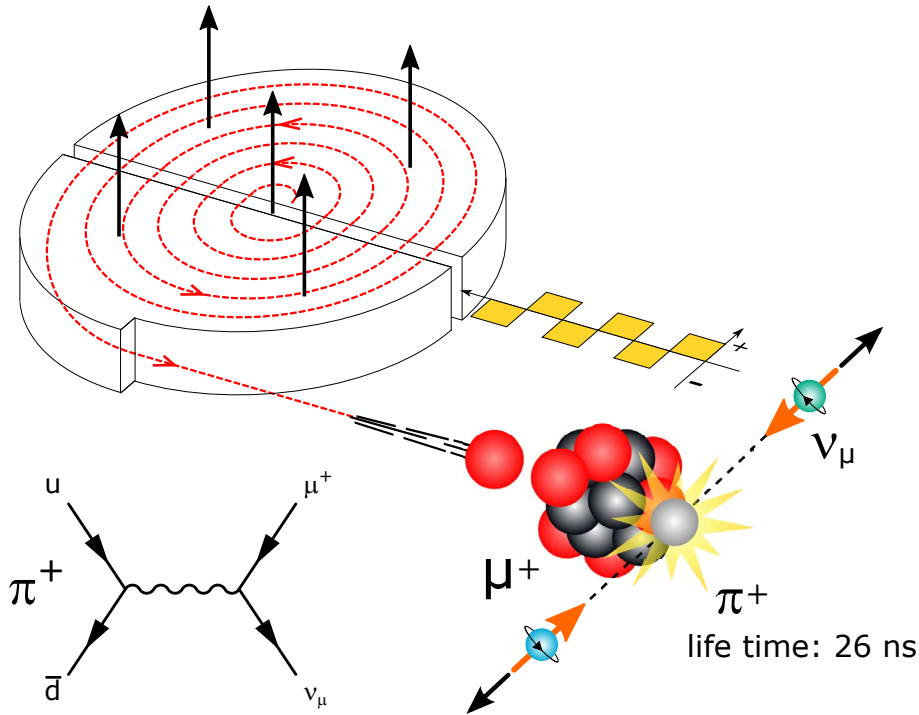


図 5.7: パイ中間子の生成から崩壊まで

サイクロトロンでらせん経路に沿ってプロトンを加速し、経路に垂直な静的電磁場によってその経路に保持する。プロトンは、2つの中空金属電極間のサイクロトロン中心に注入される。電極間には交流 RF 電圧が印加される。RF 電圧が粒子を加速し、回転するたびに粒子の円形経路の直径を大きくする。RF 周波数は数十 MHz のオーダーであるため、最終的に準連続ミューオンビームになる。このように加速されたプロトンを炭素やベリリウムの原子核に衝突させてパイ中間子が生成される。そのパイ中間子の崩壊の際にミューオンが生成される。パイ中間子は u 、 \bar{d} クォークで構成されている。パリティ対称性の破れから崩壊で放出されるミューオンのスピンは 100% 偏極している。

正のパイ中間子の崩壊について説明する。表 5.2 に見られるように、パイ中間子の寿命は約 26 ns であり、主な崩壊はミューオンとミューオンニュートリノへのレプトン崩壊である。この減衰プロセスは二体崩壊であり、運動量とエネルギーの保存から、ミューオンとニュートリノは、パイ中間子に対して反対方向に放出され、ミューオンのエネルギーは、パイ中間子の基準座標系で 4.1 MeV となる。パイ中間子のスピンは $S = 0$ なので、スピンは崩壊過程で保存される。崩壊は弱い相互作用に支配されているため、パリティ対称性の破れから、ミューオンはスピン $S = 1/2$ を持ち、ミューオンスピンの向きは、運動量に対して 100% 逆向きに偏極することになる。このスピンの向きが 100%揃っていることが、素粒子の中でもミューオンが磁性研究に適している理由である。

5.2.4 ミューオン崩壊過程と μ SR の原理

上記のようにして得られたミューオンビームを用いて μ SR 実験を行うためには、ビームを物質に照射した際に、ミューオンを物質中で停止させる必要がある。一般的に電子以外の重い荷電粒子が高エネルギーで物質に照射されると、物質中の原子を Coulomb 散乱によって電子励起・イオン化することで運動エネルギーを失い減速する。荷電粒子のエネルギーが電子励起のエネルギーを下回ると、弾性散乱が支配的となり、徐々にエネルギーを失い、結晶格子内のある場所で停止すると考えられる。図 5.8 にアルミニウム試料に対してミューオンビームを照射した際、試料の厚さと試料内に停止したミューオンの量の関係を示すが、ミューオンを試料で停止させるには、500 μm 以上の厚さが必要であることがわかる。

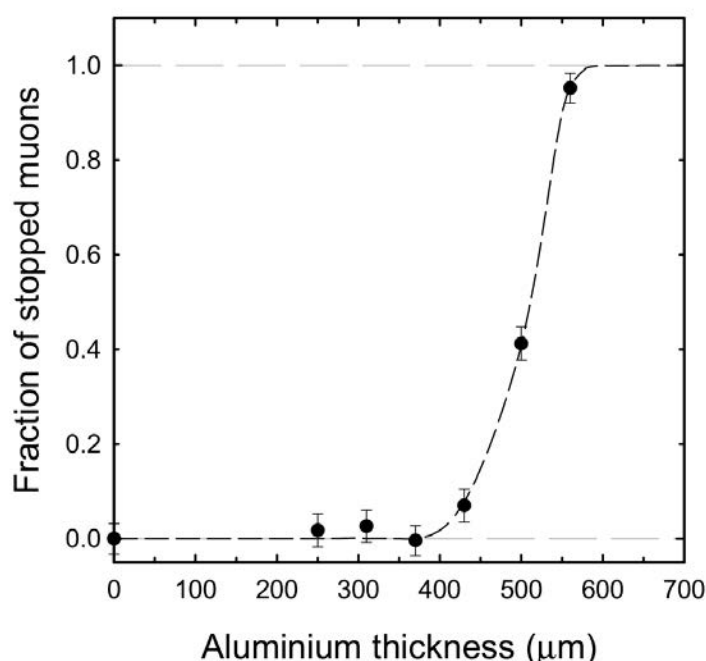


図 5.8: アルミニウムにおけるミューオンの停止 [247]

アルミニウム試料の厚さに対して、ミューオンがどの程度停止したかをあらわしている。薄い試料の場合、ミューオンは試料で停止せずに通過している。

ミューオンが試料内に停止したのちに、安定位置に停止後ミューオンの磁気モーメント M はその場所での局所磁場を感じて (古典的にいえば) 図 5.9(b) ような Larmor 歳差運動を起こす。

$$\frac{dM}{dt} = \gamma_{\mu} M \times H$$

γ_{μ} はミューオンの磁気回転比 (表 5.1) であり、局所磁場 $H(r)$ は外部磁場と内部磁場の和である。この周期を測定すれば、ミューオンの停止位置における内部磁場の大きさを知ることができるわけである。照射した複数のミューオンはそれぞれの停止位置において内部磁場を感じるが、各位置での内部磁場は多くの場合その大きさや方向が異なるため、各ミューオンスピンはそれぞれ異なる周期の Larmor 歳差運動を行う。

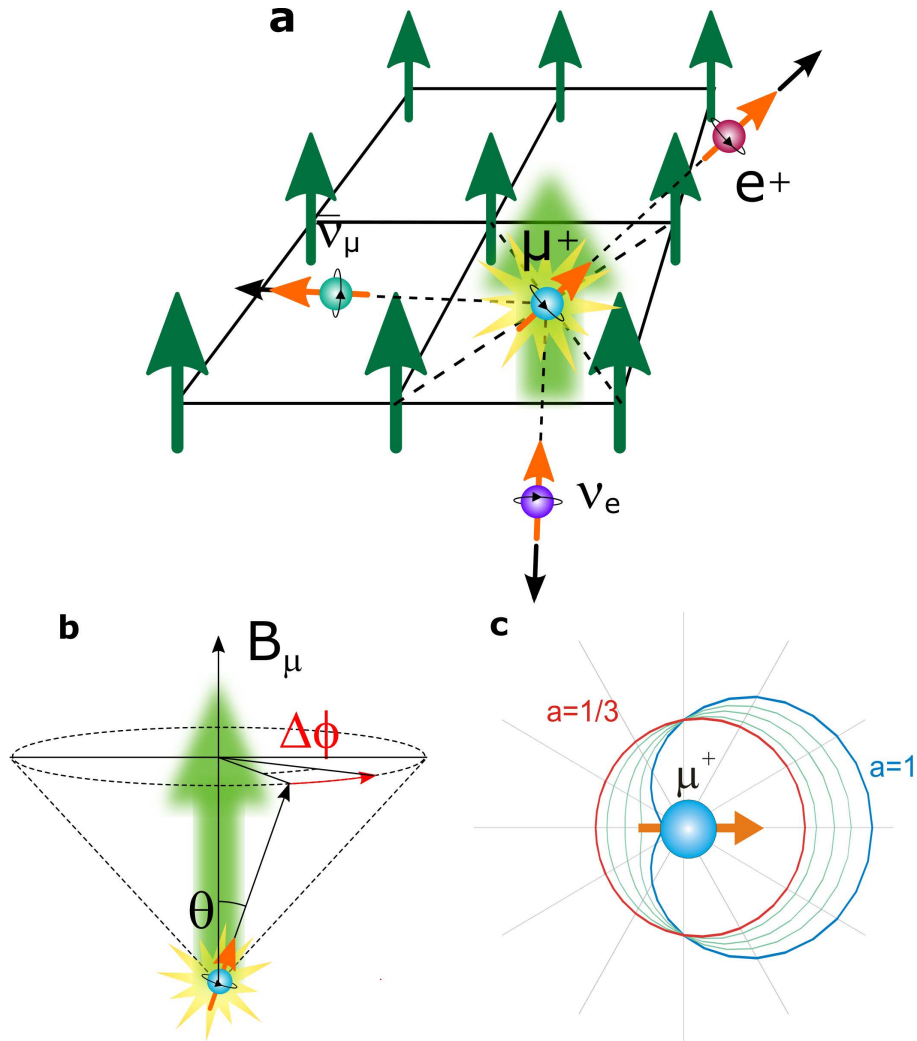
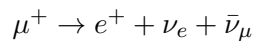


図 5.9: 物質中における正のミュオン崩壊と陽電子の放出

(a) 物質中に停止したミュオンの崩壊の概念図。黒い矢印は放出方向を表し、オレンジの矢印は粒子のスピンを表す。ニュートリノと反ニュートリノが陽電子の反対方向に一緒に放出される場合、陽電子の運動エネルギーが最大となる。(b) 物質の内部磁場によるミュオンスピンの歳差運動の様子。(c) 陽電子放出率の異方性のミュオンスピンの角度 θ の関数として示したもの (cardioid 曲線)。 $\varepsilon = E_{e^+}/E_{e^+}^{max}$ である。

このため最初は揃っていたミュオンスピンは徐々にそれらの向きがばらばらになっていくが、これはアンサンブルとしてのスピン偏極度が時間とともに減少することを意味し、このような不均一磁場による回転位相のずれから引き起こされる緩和を横緩和という。高磁場の回転では当然の事ながら局所磁化率に伴う周波数のシフトも重要な観測量となる。これに対して、揺動散逸過程を通じて偏極が失われる緩和を縦緩和という。これらの過程は NMR 等と共通の現象として理解できるものである。

その後、ミュオンは寿命をむかえて崩壊する。その崩壊過程は



となる。陽電子とニュートリノと反ニュートリノへと崩壊する。この崩壊に際してはパイ中間子の崩壊時と同様のパリティ対称性の破れにより、陽電子はミュオンのスピン方向への

放出確率が高い (図 5.9(c))。パイ中間子の崩壊が2体崩壊であったのに対して、ミューオンの崩壊は3体崩壊であるため陽電子の運動量とミューオンスピンの相関 ($I \cdot p$) は一意に定まらず、分布を持つ。その非対称度 (Asymmetry) は陽電子のエネルギーに依存するが、平均すると $1/3$ と大きい。更に、多数のミューオンを統計集団として考えた場合には、Asymmetry の大きさは当然ながら元のミューオンのスピン偏極度に比例する。

このため、ミューオンを打ち込んでから何マイクロ秒後にどの方向にいくつの陽電子が放出されたかを多数のミューオンを打ち込んで計測することで、ミューオンの停止位置でのミューオンスピン偏極の向きとその大きさの時間的な変化を知ることができる。これが μ SR の測定原理である。試料中で停止する μ^+ の数を多くすれば、 μ SR スペクトルの S/N は向上する。また、 μ^+ の寿命も統計的に分布しており、寿命の短い μ^+ の数がより多く、 μ^+ の数は寿命の長いほど指数関数的に減少するので、短時間領域のスペクトルは長時間領域のスペクトルに比べて S/N がよい。初期状態のミューオンスピンの偏極方向に対して θ の方向にカウンターを置き、崩壊した際に放出される陽電子数を計測するとその計数率は次式で表される。

$$N(\theta, t) = N_0 \exp(-t/\tau_\mu) \times (1 + A \cdot P(t) \cos \theta)$$

ここで N_0 は $t = 0$ での計数率、 A は崩壊陽電子の空間的非対称度、 $P(t)$ が時刻 t でのミューオンのスピン偏極度を表す。ミューオンの入射方向 (z 方向) に対して垂直方向 (x 方向) に外部磁場を印加した場合は外部磁場による $\omega_\mu = \gamma_\mu H_x$ の周波数の Larmor 歳差運動をする。その振幅は前節で述べたように x 方向の内部磁場の分布による dephasing で徐々に小さくなっていく。 $P(t) = G_x(t) \cos(\omega_\mu t)$ と表した時の包絡線 $G_x(t)$ は横緩和関数と呼ばれている。これに対して、ゼロ磁場または z 方向に磁場をかけたときは ω, y 方向の内部磁場の分布により偏極が失われていく。測定により縦緩和関数 $P(t) = G_z(t)$ が得られる。実際の測定では通常ミューオンスピン偏極方向の前後にカウンターを置いて、前方での陽電子数 $N_F(t)$ と後方での陽電子数 $N_B(t)$ を計測して

$$A \cdot P(t) = \frac{N_F(t) - \alpha N_B(t)}{N_F(t) + \alpha N_B(t)}$$

を計算することによりミューオンスピン緩和を求める。そのため、 μ SR 関連する論文ではミューオンスピン偏極の時間変化を示すために、この Asymmetry の時間スペクトル $A \cdot P(t)$ を生データとして提示する。 α はカウンターの幾何学的配置や計数効率等により $A = 0$ でも前後のカウンターでカウントする陽電子数に差がでることを補正するパラメーターである (これは上述の横磁場回転の中心値がゼロとなるように決められる)。このようにしてミューオンスピンの時間発展 $P(t)$ から緩和関数の形を直接知ることができ、さらに久保 - 鳥谷部理論を用いることでミューオンの感じる局所的磁場の大きさやダイナミクスを知ることができる。

常磁性状態では、金属中に照射されたミューオンは伝導電子の遮蔽により μ^+ の状態を保って存在している。電子の磁気モーメントの運動は非常に速いため、この磁気モーメントを起源とするミューオンの停止位置における双極子磁場は、時間平均でゼロになる。したがって、ミューオンは電子の磁気モーメントの情報を感知することができない。ミューオンが感

知するのは、原子核スピンによる内部磁場である。核スピンによる磁気モーメントの大きさは構成している陽子の質量が電子の質量より 1800 倍大きいため、電子スピンによる磁気モーメントに比べて 3 桁小さい。したがって、核スピンによる磁気モーメントが秩序化して整列する温度は $0.1 \mu\text{K}$ 以下の極低温である。それより高温では、電子の常磁性状態のように核スピンの磁気モーメントの向きはばらばらで、非常にゆっくりと揺らいでいる。このとき、 2.2μ 秒と短い寿命のミュオンは、この磁気モーメントの双極子磁場を数 G 程度のランダムな静的磁場と感じる。この時、ミュオンスピンの停止位置における磁場はガウス分布で表現され、

$$P(H_i) = \frac{\gamma_\mu}{\sqrt{2\pi}\Delta} \exp\left(-\frac{\gamma_\mu^2 H_i^2}{2\Delta^2}\right) \quad (i = x, y, z)$$

個々のミュオンスピンの運動は

$$\sigma_z(t) = \frac{H_z^2}{H^2} + \frac{H_x^2 + H_y^2}{H^2} \cos(\gamma_\mu H t)$$

となる。この $P(H_i)$ による平均がミュオンスピンの時間発展である。時間スペクトルは、図 5.10(b) に示すような久保 - 鳥谷部関数

$$G_z(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}(1 - \Delta^2 t^2) \exp\left(-\frac{1}{2}\Delta^2 t^2\right) \equiv g_z(t)$$

と記述される。ここで Δ は磁場分布の半値幅と γ_μ の積である。 $t = 0$ 付近ではガウス関数のように減少し、 $t = \sqrt{3}/\Delta$ で極小を示し、 $t = \infty$ で $1/3$ に漸近する。この $1/3$ の意味するところは、ミュオンの感じる磁場の向きがランダムな場合、磁場の $1/3$ は x 方向、 $1/3$ は y 方向、 $1/3$ は z 方向をそれぞれ向いていると考え、入射されたミュオンの $1/3$ は歳差運動をせずに $G_z(t) = 1$ の状態を保ち、残りの $2/3$ は $G_z(t) = 0$ を中心とした減衰振動スペクトルを示すということの意味する。

以上が μSR の中でも強力な手法であるゼロ磁場でのスピン緩和 (ZF- μSR) である。磁気相転移によって秩序化した磁気モーメントや、静的な磁場や時間変動するランダムな磁場によって発生する弱い内部磁気を検出する非常に感度の高い手法である。外部磁場がない状態で物質の磁性を知ることが可能であるのは、他の磁気共鳴技術にはない大きな利点である。 z 方向に縦磁場 $H_0 = (0, 0, H_0)$ を印加した場合を考えると、この時 $P(H_i)$ の $P(H_z)$ のみを $P(H_z - H_0)$ と変更して $G_z(t)$ を考えればよい。図 5.10(b) に示すように緩和関数の漸近値 $1/3$ が磁場とともに増大していく。これは内部磁場が静的な場合の性質である。非常に速く揺らいでいた電子の磁気モーメントは、低温になると揺らぎが遅くなり、ミュオンは電子の磁気モーメントによって作られる双極子磁場を感じるようになる。この磁場は核スピンによる双極子磁場に比べて約 3 桁大きい。この時ミュオンが感じる磁場はミュオンの停止位置によって異なり、さらに時間変化するので、100%偏極していたミュオンスピンの向きは時間とともにばらばらになり、指数関数的な時間スペクトルが得られる。核スピンによる静的な磁場を感知した場合に現れる $1/3$ は、この場合は現れない。これは、入射方向と同じ方向の内部磁場を感知していたミュオンスピンも、内部磁場が時間変化するため緩和してしまうためである。この状況は簡単には内部磁場の揺らぎが強衝突モデルで記述される。毎秒 $\nu = 1/\tau$ 回の確率で磁場が揺らぎ、どの時刻においても内部磁場の平均値は一定で、さ

らに内部磁場の変化の前後に相関がないと仮定するモデルであるが、緩和関数 $G_z(t, \nu)$ は久保-鳥谷部関数関数 g_z を用いて積分方程式で次のように得られる。

$$G_z(t, \nu) = g_z(t)e^{-\nu t} + \nu \int_0^t g_z(\tau)e^{-\nu\tau} G_z(t - \tau, \nu)e^{-\nu\tau} d\tau$$

より厳密には Markoff 過程で問題を取り扱う必要がある。いずれにせよ、この内部磁場が揺らいでいるときのミューオンスピンの振る舞いは、揺らぎが遅いとき ($\nu/\Delta \ll 1$)

$$G_z(t) \simeq \exp(-\Delta^2 t^2)$$

で、揺らぎが速いとき ($\nu/\Delta \gg 1$)

$$G_z(t) \simeq \exp\left(-\frac{2\Delta^2 t}{\nu}\right)$$

となり、指数関数的な緩和となる。以上をまとめると図 5.10(c) のようになる。

十分低温になり、電子の磁気モーメントが秩序化して強磁性や反強磁性といった磁気秩序状態にある場合、ミューオンは電子の磁気モーメントによる静的な双極子磁場を感知する。ミューオンの停止位置と磁気構造との関係が照射されたミューオンすべてにおいて同じであれば、ミューオンの位置にできる内部磁場は全く等しいものとなり、ミューオンスピンは単一周波数での Larmor 歳差運動を行うことになる。その結果、

$$\sigma_z(t) = \frac{H_z^2}{H^2} + \frac{H_x^2 + H_y^2}{H^2} \cos(\gamma_\mu H t)$$

がそのまま集団としてのミューオンスピンの運動を記述する。その時間スペクトルとしては内部磁場の方向に依存して、図 5.10(a,b,f) のような振動する時間スペクトルが得られる。ミューオンの感知する内部磁場の方向が入射したミューオンビームの方向と垂直の場合、図 5.10(f) のように、振動幅は最も大きく、平行の場合、図 5.10(a) のように、振動幅はゼロになる。これはミューオンスピンの歳差運動が起こらないためである。外部磁場を全く印加せず、ゼロ磁場下においてもスピン回転が観測された場合、直ちに試料が磁気秩序状態にあることが判明する。この特徴はバルク測定でしばしば同定が困難である反強磁性状態を調べる上で非常に強力な手段となる。また、このゼロ磁場下でのミューオンスピン回転は多結晶試料用いて測定した場合には、試料内の 1/3 の領域の磁場は入射ミューオンビームの方向と平行であると考えられるので、 $G_z(t) = 1/3$ を中心に振動する。そのため、原理的にはどのような試料に対しても適用が可能であることになる。ミューオンの停止位置が磁気構造の中で複数存在する場合や試料の質がよくない場合には、図 5.10(e) のように、振動は減衰する。また、内部磁場が静的でありランダムなスピングラス状態では、図 5.10(f) のように、振動は観測されず、1/3 の尾が明確に現れる。これは、図 5.10(b,e) の横軸が非常に圧縮されたスペクトルと見ることができ。

ここまでは、試料に外部磁場を印加しない状態における実験で得られる時間スペクトルを説明したが、続いてミューオンが感知する内部磁場よりも二桁程度大きな縦磁場 (入射ミューオンビームに平行な磁場) を試料に印加して行う実験でどのようなスペクトルが得られるか

を説明すると、図 5.10(b,c,f) の時間スペクトルが磁場の印加とともに点線のように変化していく。縦磁場を印加して行う測定を LF- μ SR と呼ぶが、最終的に図 5.10(a) のようなスペクトルが得られる縦磁場の大きさから、ミュオンが感じている内部磁場の大きさを見積もることが可能である。時間的に揺らぐ内部磁場下ではスピン-格子緩和により漸近値が必ずゼロに近づくように振る舞う。この違いから、縦磁場を印加して測定することで、内部磁場が静的な磁場なのか、時間変動を有する磁場なのかを把握することができる。

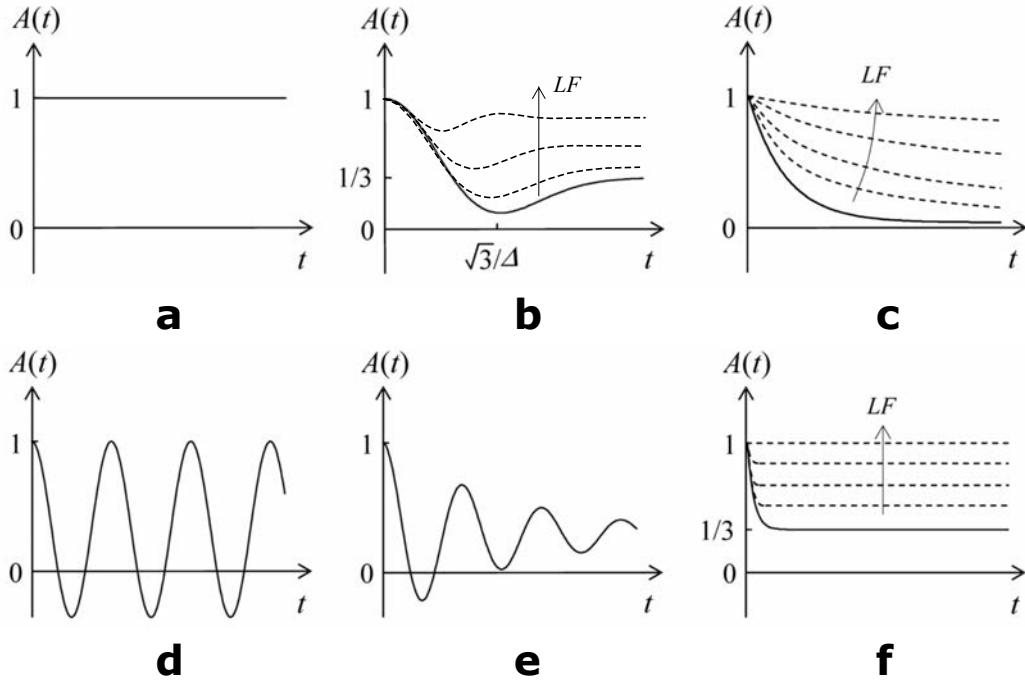


図 5.10: 典型的な μ SR スペクトル [254]

$A(t)$ は時刻 t における μ^+ スピンの Asymmetry であり、 $A(0) = 1$ である。(a) 内部磁場がゼロ、あるいは試料が一般的な静的な内部磁場を初期ミュオンスピン方向に有している場合。(b) 内部磁場が静的かつランダムであり、磁気モーメントが比較的高密度でガウス分布している状態。 Δ は内部磁場の分布の半値幅と γ_μ の積。この時、 $A(t)$ は、久保-鳥谷部関数で表すことができる。(c) 内部磁場が空間的、時間的に揺らいでいる状態。破線は縦磁場 (LF) の印加による μ^+ スピン偏極の回復の様子。(d) 内部磁場が静的でかつ一様である状態。(e) 不均一な静的な内部磁場がある状態。(f) 磁気モーメントが比較的低密度であり、静的な内部磁場が不均一でローレンツ分布している場合。破線は縦磁場 (LF) による μ^+ スピン偏極の回復の様子。

以上に述べた ZF- μ SR および LF- μ SR では主に磁性体の内部磁場によるスピン緩和や長距離磁気秩序の有無、ミュオンのスピン-格子緩和(縦緩和)時間 T_1 などを観測することが目的となる。一方で、ミュオンの初期スピンの偏極方向と垂直な外部磁場(横磁場)を印加した状態での μ SR 測定を TF- μ SR と呼ぶ。TF- μ SR 測定では、主に印加した横磁場と磁性体中の分布を持つ内部磁場との歳差運動の位相の差異によって生じるスピン-スピン緩和(横緩和)時間 T_2 を測定し、磁性体の内部磁場分布や超伝導体の磁束格子状態を観測する。弱磁場での TF- μ SR 測定(wTF- μ SR) は図 5.11(a) の配置で磁場をミュオンの初期スピン偏極方向と垂直に印加することで測定可能であるが、高磁場での TF- μ SR 測定では、ZF- μ SR、LF- μ SR と同様の装置配置でミュオンビームと垂直に磁場を印加すると、ミュオンは荷電粒子であるためにビーム軌道が曲げられてしまい、ミュオンを収束させ

ることが困難で試料に停止させることができない。この点を解決するために図 5.11(b) のような実験装置の配置で実験を行う必要がある。進行方向と逆向きのミューオンスピンをスピンローター内で発生させた磁場によって 90 度回転させ、静電場によってミューオンの軌道をビーム方向に維持することで、進行方向と垂直な向きにスピン偏極したミューオンビームを得ることができる。この場合の横磁場はミューオンビームと平行な方向で良いため高磁場を印加することが可能となる。さらに外部磁場による陽電子の軌道歪みの影響を可能な限り減らすため、陽電子のカウンターを試料になるべく近づけて測定を行う。

第二種超伝導体の混合状態、すなわち、下部臨界磁場 H_{c1} 以上、上部臨界磁場 H_{c2} 以下の磁場を印加した状態では、磁束線 (vortex) が試料内に侵入する。そのため、試料内の磁場分布が一様でなくなる。したがって、第二種超伝導体において、超伝導転移温度よりも高温の通常状態で TF- μ SR を行うと、時間スペクトルが $A = 0$ を中心に振動する振る舞いが得られるが、超伝導転移温度以下の超伝導の混合状態で TF- μ SR を行うと、振動の減衰が見られる。この減衰の程度は、試料内の磁場分布の不均一さを反映したものと考えられるので、この計測によって超伝導状態における磁場侵入長、さらには、超伝導電子密度を見積もることができる。

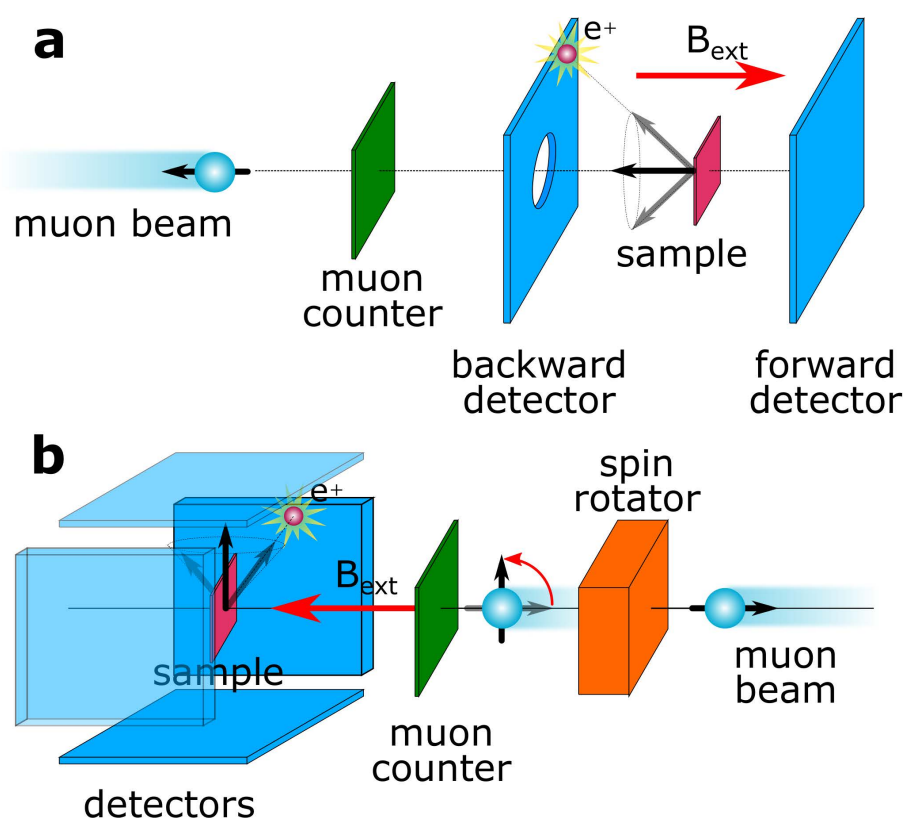


図 5.11: μ SR 測定のセットアップ

(a) ZF- μ SR および LF- μ SR の測定装置の配置。ビーム方向と反対向きにスピン偏極したミューオンを試料に照射する。試料前後にある陽電子カウンターで陽電子を検出する。LF- μ SR の場合は赤矢印のように磁場を印加する。(b) 強磁場下 TF- μ SR の測定装置の配置。スピンローターによってミューオンのスピン偏極を 90° 回転させ、強磁場を印加しても試料にミューオンを照射できる。このセットアップではカウンターは上下左右に配置している。

5.3 FeSe_{1-x}S_xにおける μ SR

第5章第3節、第4節は国際ジャーナル（具体的な雑誌は未定）に掲載等の形で刊行される予定であるため、学位授与日から5年間インターネットでの公表をすることができません。

結言

各章で述べてきた研究結果を要約すると次の通りである。

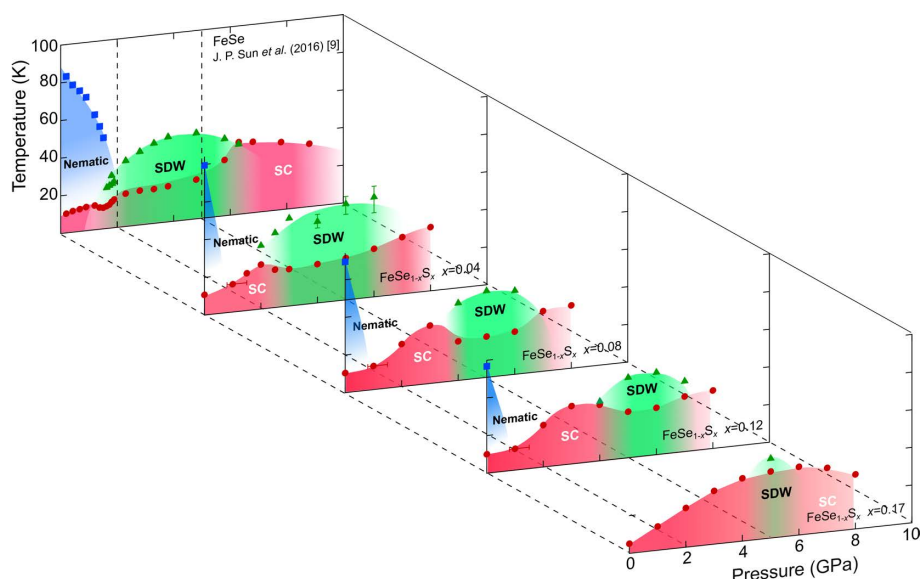


図 5.23: $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ の温度 - 圧力 - 硫黄置換量の三次元電子相図

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。他の鉄系超伝導体と異なり FeSe の圧力下電子相図では、同程度のエネルギースケールの圧力誘起磁性相と高温超伝導が競合しているといった特徴を有していることを明らかにすることができた。高温超伝導相直上の金属状態では、非 Fermi 液体的な振る舞いの観測されることも明らかにした。このような特徴は銅酸化物高温超伝導体とも共通するものであり、高温超伝導が発現する条件を提示することができた。続いてこの高温超伝導と磁性および電子液晶状態の関係性を明確にすることが目的で、 FeSe の圧力下電子相図では一部重なっていた磁性相と電子液晶相を S 置換によって分離して、超伝導の振る舞いを調べられるのではないかと期待し $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ における圧力下物性研究を行った。その結果、まず X 線回折実験から、圧力と S 置換が FeSe のカルコゲンサイトへ及ぼす影響が大きく異なることを明らかにし、物理圧力と化学圧力が独立のコントロールパラメーターであることを明らかにした。そして、S 置換と圧力によって実際に単独の電子相図内で、電子液晶相と磁性相を分離することに成功し、その際の超伝導転移温度の振る舞いを調べることに成功した。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結論づけた。今後完全に磁性相を抑制した条件での T_c の振る舞いを調べることで、磁性相と超伝導相の関係の直接的証拠が得られると期待している。また、物理圧力では困難である負の圧力

も化学置換では可能であり、FeSe に対しては Se を Te に置換した $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ がそれに対応している。この物質も複数の磁気秩序相が競合しているため、この系で結晶構造の変化や電子相図を調べるといった研究を行うことで、最も超伝導を安定化させる磁気揺らぎはどの磁気秩序相によるものであるか解明できると期待している。

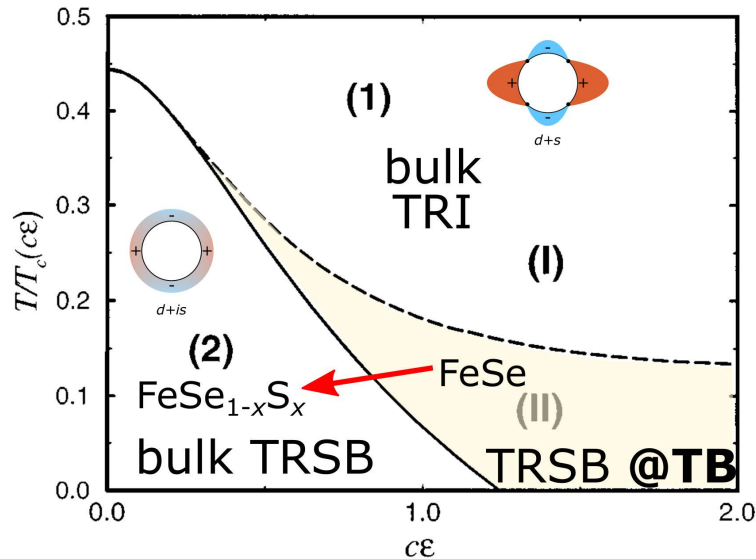


図 5.24: FeSe 系超伝導体における時間反転対称性の破れ

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 系超伝導体における超伝導が、正方晶領域にわたる広い組成で時間反転対称性を破っていることを意味する。これまでに提唱されている FeSe における時間反転対称性が破れた超伝導実現のメカニズムとして、鉄系超伝導に共通する多軌道・多バンドのペアリング相互作用の可能性と、FeSe 系超伝導体におけるシングルストライプの長距離秩序の不在が相まって実現すると考察するものや、過去に銅酸化物高温超伝導体で議論されてきた、双晶境界の存在による超伝導秩序変数の空間変調に起因するとして、双晶境界近傍で実現すると考察したものがあげられる。これらの理論的な提案は、どちらも正方晶状態において時間反転対称性の破れた超伝導はより安定化することが予測されている。本研究では、FeSe と FeSe に S 置換を施して直方晶相を完全に抑制した正方晶試料において、時間反転対称性の破れを検証した。その結果、FeSe で時間反転対称性が破れていることを明らかにしたのみならず、正方晶試料においても時間反転対称性が破れていることを明らかにすることができた。近年、正方晶の $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ の試料においては、Bogoliubov Fermi Surface と呼ばれる、超伝導状態において Fermi 面上にギャップがなく、ゼロエネルギーで励起できる平面を持った新しい超伝導体 [257, 258] が実現しているという理論的提案 [259] がなされている。この理論の必要条件として、時間反転対称性を破った超伝導であることが要求されているが、正方晶の $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ におけるこれまで報告されている奇妙な比熱や、STM のトンネルスペクトルの振る舞い [226] (残留状態密度が存在することに対応) を Bogoliubov Fermi Surface の存在を考慮することで一貫して説明することができると主張している。本研究による時間反転対称性の破れた超伝導の検証はこの理論を支持する結果であり、さらに、理論的には様々な物理量において Bogoliubov Fermi Surface

の寄与が理論的に計算されており [259, 260] 実験的に検証を行える段階にきている。そのため、それらの物理量の測定が継続して行われることで、Bogoliubov Fermi Surface の存在の実証と同時に時間反転対称性の破れた超伝導の実証につながることを期待する。

謝辞

本研究に取り組み、まとめるにあたって非常に多くの方々のお世話になりました。この場を借りてお礼申し上げたいと思います。

芝内研究室は私が学部四年生で配属された年に発足した研究室であり、そこから6年を通して本研究を含む多数の研究を遂行してきました。そのスタートの研究課題だった東京大学工学部物理工学科の卒論研究課題として、鉄系超伝導体の電子線照射による不純物効果の研究と本研究の主題の一つである FeSe の圧力下物性研究を指導教員主査の芝内孝禎教授から頂きました。当時、高品質な FeSe の単結晶試料の合成手法が確立し、これから FeSe をベースとした物質の研究が進展すると期待される状況で、私に先駆的に圧力下物性測定という業界においてもインパクトの大きい重要な研究を提案していただきました。後述するように私は学部四年生から博士課程に至るまで非常に多くの研究機関に伺い、研究をする機会がありましたが、これはひとえに、芝内先生のご支援があったからです。また、私が自発的な発想で遂行しようとした研究に関してもチャレンジできるよう後押ししていただき、さらに、その結果に関しても議論してくださいました。芝内研究室に在籍し研究に取り組むことで、実験系物理の研究者を志す者として重要な能力である研究遂行能力、実験能力、リーダーシップを発揮する能力が向上したと実感しております。

本研究の主題の一つである、圧力下物性研究は主に東京大学物性研究所の上床美也教授の研究室で行いました。上床研究室には非常に多くの実験装置があり、実際に私は二つのキュービックアンビル高圧装置と X 線装置を利用し、ほぼ5年間、上床研究室の装置を利用させていただきました。キュービックアンビル高圧装置は高圧下で電気抵抗測定を行える数少ない特殊な装置であり、PID 制御された大規模な油圧プレス機や特殊なデュアーなど高価な実験機器が必要となります。FeSe 系超伝導体における系統的な圧力研究を行うため、非常に多くの時間装置の占有をさせていただきました。系統的な研究に加えて、圧力下で精密測定をしたいというモチベーションがあることを相談した際に、休止中のキュービックアンビルを自由に使ってよいと許可をいただきました。修繕に必要な部品の提供をしていただき、一から丁寧にキュービックアンビル高圧装置の機構や制御システムについて指導していただきました。この装置の立ち上げを通して圧力実験装置の知識や測定系の知識を学ぶことができました。装置が不調であるときは相談に乗っていただき、解決していただきました。また、キュービックアンビルのある実験室の一角と試料合成環境を私が自由に利用することも許可していただき、そこで水筒管状炉や自作簡易プローブ、実験装置のマイコン制御など学術誌の論文にはできないものの、実験系物理学の研究に従事するうえで重要な基礎実験能力を養うことができました。さらに、上床先生のもとに来た Gordon Research Seminar(Research at High Pressure) での口頭発表への参加について私を推薦して下さり、非常に貴重な経験をすることができました。圧力実験はその実験の性質上、非常に費用のかかり、消費物の多

い実験となります。このような装置を用いた実験に取り組めたのは、上床先生のみならず、上床研究室の皆様の協力があったからです。技術補佐員の長崎尚子さんにはキュービックアンビル高圧装置を利用するにあたり、必要なパイロフェライトのガスケットを多数提供していただき、さらにガスケットの形状の変更にも対応して下さいました。キュービックアンビル高圧装置の利用に際しては、必要な手続きを行って下さいました。また、電気通信大学松林和幸准教授、助教の郷地順さんは圧力下物性測定の不透明な点について快く教えて下さいました。王森さん、石垣賢卯さんには、上床研の実験装置のマシントimeについて、相談に乗っていただき、大変お世話になりました。

FeSeにおける圧力下物性研究にあたっては、Jinguang Cheng 教授、Jianping Sun さんをはじめとした中国科学院の研究者の方々の貢献が非常に大きく、磁性相の決定には必要不可欠なものでした。

試料合成は芝内先生の紹介で修士課程一年生の時に芝内研究室で合成環境を立ち上げるため、京都大学松田祐司教授の研究室で、本研究で用いた化学蒸気輸送法とフラックス法の二種類の試料合成手法を学びました。滞在中、綿重達也さん、助教の笠原成さんは非常に丁寧に合成手法を指導して下さいました。この時当時、芝内研究室の研究生であり試料合成の経験があった Hao Wang さんはともに出張し、彼の経験から合成にあたり注意する点など教えてもらいました。更に研究活動に関しても松田研究室の方々から学ぶことが非常に多くあり、綿重さん、山下卓也さんは先輩として博士進学後の進路等のお話をして下さいました。そして、実際試料合成を芝内研究室で行うにあたり、環境安全センターの布浦鉄兵准教授と助教澤井理さん、環境安全管理室の方々には薬品の取り扱いを一からお教え下さいました。新領域岡本貴田研究室のドラフトチャンバーを利用させていただき、安全な環境で試料合成を行うことができました。

SPring-8 では、ビームライン BL22XU のスタッフである量子科学技術研究開発機構の綿貫徹さん、町田晃彦さん、前島尚行さんには高圧下 X 線回折実験に必須である測定系のオペレーションをしていただきました。実際の測定の際、私たちでは判断できないトラブルや状況に遭遇した際、的確に指示を与えて下さいました。また、私の実験に関する質問に対して、丁寧に対応していただき、実験技術のノウハウもお教え下さいました。芝内研究室から芝内研助教の水上雄太さん、現大阪大学助教の細井優さん、石田浩祐さん、京都大学松田研究室から綿重達也さん、笠原成さん、原子力開発機構の福田竜生さんがともにビームタイム臨んでくださり、実験中にその場で実験方針の議論、データの解析について議論して下さいました。

Swee Kuan Goh 教授、Yip King Yau さんをはじめとする香港中文大学の研究グループの方々には、電気抵抗測定ではわからない超伝導のバルク測定を行っていただきました。

東京大学物性研究所の廣井善二教授、助教の矢島健さんは硫黄置換と圧力置換置換の考察を行うため、X 線測定および解析をしていただきました。

大阪大学の下澤雅明准教授は物性研で研究をしているときに気さくに声をかけていただき、様々な実験知識及び技術を指導して下さいました。本研究の一部も共に取り組んで下さいました。また、本研究とは別に興味深い研究テーマを私に提案して下さい、現在共同研究を遂行しております。実験技術の知識を身に着けることは物性研究に取り組むうえで貴重な

ことなので、大変感謝しております。下澤さんは様々な物質群の物理に、そして様々な測定手法に興味をもって研究に取り組んでおられ、研究者として非常に尊敬できる方でこのような姿勢で取り組むことが自分で新たなテーマを立案して、研究を遂行するのに必須のことであると感じました。

博士過程在学中に、3カ月間フランスのEcole PolytechniqueでMarcin Konczykowski博士のもとで非従来型超伝導体に対する電子線照射の効果の研究を行いました。この3カ月は、研究という観点でなく私の人生観にも非常に大きく影響がありました。Konczykowski博士は実験を一人で行っており、実験系に対するノウハウが多くフランス滞在中に実験技術で得るものは非常に多くありました。また、私が滞在している間に、Konczykowski博士のもとにアメリカのAmes LaboratoryのKyuil Cho博士やArgonne National LaboratoryのAlexei Koshelev博士が来られて、研究内容だけでなく研究者としての生活のお話や、海外の研究業界のお話など色々伺うことができました。滞在中、Paris Diderot大学Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques(MPQ)のSpectroscopy of quasi-particles(SQUAP)グループのYann Gallais教授、ToulouseのLaboratoire National des Champs Magnétiques Intenses(LNCMI)のWilliam Knafo博士を訪問させていただきました。この2つのグループはそれぞれラマン分光、高磁場下実験を精力的に行っているグループで実験室の見学を快諾していただきました。Ecole PolytechniqueではFrontiers of Condensed Matter Physics lectureという複数の施設で同時中継される講義が行われており、超伝導だけではなく強相関電子系一般について学ぶことができました。

このフランスでの研究の際に、コロンビア大学の植村泰朋教授にお会いして、もう一つの主題である μ SR研究の共同研究をすることになりました。当初、私は μ SRの知識がなく、植村グループのQi ShengさんとKohtaro Yamakawaさんとともに試料合成を行い、その際に μ SRの実験のセットアップを教えてくださいました。 μ SRの実験にあたっては、Graeme Luke教授のグループJames Beareさん、Yipeng Caiさんは μ SRの解析の方法を私に教えてくださいました。芝内研からは竹中崇了さん、Mingwei Qiuさんがともにビームタイムに参加してくださり、実験計画と実験データの解析、考察をともにしてくれました。

東京大学新領域創成科学研究科有馬研究室の松浦慧介さんは、私の圧力下超音波測定と歪測定を行いたいという相談に対して真剣に考えてくださり、東京大学MERITプログラムの自発融合研究を共同で計画して、超音波測定技術をお教えくださいました。その研究の後も、超音波実験に関してや、先輩の博士研究員としてアドバイスしてくださいました。そして有馬研の同期の藤間友理さんから、圧電素子などの特性評価の実際の手法や、交流帯磁率測定の実際手法を教えてくださいました。この経験を通じて、私の測定の幅を大きく広げられたと感じております。さらに、東京大学工学系研究科物理工学専攻岩佐研究室の松岡秀樹さん、中川裕治さんとも薄膜における圧力下物性研究を行っており、バルク研究だけでなく薄膜研究の最先端研究について知ることができ、さらに挑戦できるという機会もいただきました。自発融合研究という非常に貴重な機会を私に与えてくださったMERITプログラムにも大変感謝しております。MERITプログラムはフランスへの海外研究のサポートのほか、MERITコロキウム2という自発研究を行うプログラムでは私の考案した磁石模型の制作の援助をしていただきました。この研究もMERITプログラムの同期である藤間友理さん、足立大樹さん、末次祥大さん、岡本有貴さん、中川裕治さん、浜井貴将さん、茂木将孝さんの

協力がなければ成立しないものでした。大変感謝しております。

この模型に関しては大阪市立科学館館長斎藤吉彦さんと、私が東京大学工学部物理工学科に在籍している頃から取り組んできた研究の成果に関わるもので、斎藤さんは私が開発した袋ナット方位磁針結晶の展示に大変興味を示してくださり、開発の意義を更に深化するためのアイデアを提供してくださいました。更に、私の専門分野ではない物理教育系の学会への参加や特許申請の提案をしてくださり、共同開発ということで、特許申請や研究論文の執筆を共同で行ってくださいました。この模型は大阪市立科学館に展示されており私も大変誇らしいと感じております。

中村泰信教授は、MERIT プログラムで副指導教員として、私の研究の進捗と MERIT プログラムの活動を定期的に確認していただきました。中村研究室の研究の分野は私の研究内容とは少し異なり量子コンピューターの研究開発をなさっております。中村先生は私の就職活動についても相談に乗っていただき大変感謝しております。

本研究遂行にあたり、実験方針の相談、情報交換を最も行ったのは、芝内研のメンバーです。鉄系超伝導体の研究は急速に進んでおり、私一人では鉄系超伝導体の研究のスピードについていくことができず、取り残されることになったと思います。水上雄太助教と同期の細井優さん、石田浩祐さんは鉄系超伝導体の最新の情報や私が取りこぼしていた情報を教えて下さり、実験計画の相談に乗っていただきました。また、同期の竹中崇了さんは、極低温実験のノウハウを共有してくれ、 μ SR 測定を行うため、ともにカナダに出張に行き、超伝導体の磁場侵入長測定の専門家という視点で μ SR のデータの解釈や追実験を行ってくれました。本研究において、多くの後輩たちが私のもとで実験をしてくれました。私はこの経験を通して自分がリードし実験をグループで行う能力を磨くことができたと考えております。圧力装置の立ち上げにおいては、新井佑基さんの地道に圧力を評価する姿勢、python を用いた独自の計測器制御プログラムの作成を通して、本研究に貢献してくれました。杉村優一さんは試料合成環境の確立と、地道に試料合成を繰り返すことでこれまでに合成がなされていなかった FeSe 系超伝導体 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ と $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の合成に成功し、私たちが測定可能な組成を拡張することに貢献してくれました。大谷椋さんは学部生でありながら、スムーズに高圧実験の能力を身に付け、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ と $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の高圧実験に着手してくれました。向笠清隆さんは私が新たに取り組もうと考えた薄膜における高圧実験に取り組んでくれております。Mingwei Qiu さんと斎藤三樹彦さんは μ SR 測定に必要な大量の試料を手分けして合成してくれました。また、大阪大学の下澤雅明准教授が発案なさった研究では、物性研山下研究室の赤澤仁寿さん、藤井桜子さんは私とともにその研究の遂行に取り組んでくれております。ここでは特にこれまで私とともに研究を行ってくださった方の名前を記しましたが、橋本顕一郎准教授は私の博士課程最後の年に着任され短い時間ではありましたが、私の研究テーマについて熱心に議論して下さい、私がこれまでに身に付けてきた高圧実験技術を活かす研究テーマの提案をしていただきました。田中桜平さん、石原滉大さん、辻井優哉さんとも研究について議論することで、新たな研究テーマの想起につながり非常に充実した研究室生活となりました。

専攻事務の方々は学業の面で大変お世話になりました。学生のことを常に心配して下さい、学生生活を通して、他の研究室の学生と交流する機会を企画して下さいました。芝内研究室の技術補佐員である堀朋子さんは私の研究に関連した事務手続きを行って下さり、ま

た、特許取得の手續きにあたってもアドバイスしていただきました。学術支援職員の兼子芳枝さんにもお世話になりました。

また、研究の一部は日本学術振興会特別研究員 (DC2) として行ったものであり、文部省科学研究費補助金 (特別研究員) の支援を受けています。

最後に、私が研究に専念し5年間活動を行えたのは、一重に家族の大きなサポートがあったからです。父康史と母知晴、妹杏奈はこの五年間変わらず私の生活を支えてくれたことに深く感謝します。

松浦康平

参考文献

- [1] P. Komarek, “Superconductivity: Its Historical Roots and Development from Mercury to the Ceramic Oxides”, *Cryogenics* **33**, 563 (1993).
- [2] D. van Delft and P. Kes, “The Discovery of Superconductivity”, *Physics Today* **63**, 38–43 (2010).
- [3] W. Meißner and R. Ochsenfeld, “Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit”, *Naturwissenschaften* **21**, 787–788 (1933).
- [4] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, “Theory of Superconductivity”, *Phys. Rev.* **108**, 1175–1204 (1957).
- [5] J. Bardeen and D. Pines, “Electron-Phonon Interaction in Metals”, *Phys. Rev.* **99**, 1140–1150 (1955).
- [6] D. D. Osheroff, R. C. Richardson, and D. M. Lee, “Evidence for a New Phase of Solid ^3He ”, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 885–888 (1972).
- [7] A. J. Leggett, “A Theoretical Description of the New Phases of Liquid ^3He ”, *Rev. Mod. Phys.* **47**, 331–414 (1975).
- [8] D. Vollhardt, P. Wölfle, and R. B. Hallock, “The Superfluid Phases of $^3\text{Helium}$ ”, *Physics Today* **44**, 60–61 (1991).
- [9] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, and H. Schäfer, “Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism: CeCu_2Si_2 ”, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1892–1896 (1979).
- [10] G. R. Stewart, Z. Fisk, J. O. Willis, and J. L. Smith, “Possibility of Coexistence of Bulk Superconductivity and Spin Fluctuations in UPt_3 ”, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 679–682 (1984).
- [11] H. R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk, and J. L. Smith, “ UBe_{13} : An Unconventional Actinide Superconductor”, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1595–1598 (1983).
- [12] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, and K. Bechgaard, “Superconductivity in a Synthetic Organic Conductor $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ ”, *J. Physique Lett.* **41**, 95–98 (1980).
- [13] J. G. Bednorz and K. A. Müller, “Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System”, *Z. Phys. B* - **64**, 189–193 (1986).
- [14] T. Moriya and K. Ueda, “Antiferromagnetic Spin Fluctuation and Superconductivity”, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1299–1341 (2003).

-
- [15] P. Coleman, “Magnetic Glue Exposed”, *Nature* **410**, 320–321 (2001).
- [16] S. Kawasaki, T. Mito, Y. Kawasaki, H. Kotegawa, G.-Q. Zheng, Y. Kitaoka, H. Shishido, S. Araki, R. Settai, and Y. Ōnuki, “New Superconducting and Magnetic Phases Emerge on the Magnetic Criticality in CeIn_3 ”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 1647–1650 (2004).
- [17] F. Grosche, S. Julian, N. Mathur, and G. Lonzarich, “Magnetic and Superconducting Phases of CePd_2Si_2 ”, *Physica B: Condensed Matter* **223-224**, 50–52 (1996).
- [18] C. Petrovic, R. Movshovich, M. Jaime, P. G. Pagliuso, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, Z. Fisk, and J. D. Thompson, “A New Heavy-Fermion Superconductor CeIrIn_5 : A Relative of the Cuprates?”, *Europhys. Lett.* **53**, 354–359 (2001).
- [19] S. S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F. M. Grosche, R. K. W. Haselwimmer, M. J. Steiner, E. Pugh, I. R. Walker, S. R. Julian, P. Monthoux, G. G. Lonzarich, A. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite, and J. Flouquet, “Superconductivity on the Border of Itinerant-Electron Ferromagnetism in UGe_2 ”, *Nature* **406**, 587–592 (2000).
- [20] D. Aoki, A. Huxley, E. Ressouche, D. Braithwaite, J. Flouquet, J.-P. Brison, E. Lhotel, and C. Paulsen, “Coexistence of Superconductivity and Ferromagnetism in URhGe ”, *Nature* **413**, 613–616 (2001).
- [21] P. Coleman and A. J. Schofield, “Quantum Criticality”, *Nature* **433**, 226–229 (2005).
- [22] S. Sachdev and B. Keimer, “Quantum Criticality”, *Physics Today* **64**, 29–35 (2011).
- [23] T. Shibauchi, A. Carrington, and Y. Matsuda, “A Quantum Critical Point Lying Beneath the Superconducting Dome in Iron Pnictides”, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **5**, 113–135 (2014).
- [24] S. R. Julian. “Physics-Viewpoint: Pairing with Spin Fluctuations”. <https://physics.aps.org/articles/v5/17>, (2012).
- [25] G. Knebel, D. Aoki, J.-P. Brison, and J. Flouquet, “The Quantum Critical Point in CeRhIn_5 : A Resistivity Study”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 114704 (2008).
- [26] T. Muramatsu, N. Tateiwa, T. C. Kobayashi, K. Shimizu, K. Amaya, D. Aoki, H. Shishido, Y. Haga, and Y. Ōnuki, “Superconductivity of CeRhIn_5 under High Pressure”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 3362–3367 (2001).
- [27] T. Park, F. Ronning, H. Q. Yuan, M. B. Salamon, R. Movshovich, J. L. Sarrao, and J. D. Thompson, “Hidden Magnetism and Quantum Criticality in the Heavy Fermion Superconductor CeRhIn_5 ”, *Nature* **440**, 65–68 (2006).
- [28] Y. Nakajima, H. Shishido, H. Nakai, T. Shibauchi, K. Behnia, K. Izawa, M. Hedo, Y. Uwatoko, T. Matsumoto, R. Settai, Y. Ōnuki, H. Kontani, and Y. Matsuda, “Non-Fermi Liquid Behavior in the Magnetotransport of CeMIn_5 (M : Co and Rh): Striking Similarity between Quasi Two-Dimensional Heavy Fermion and High- T_c Cuprates”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 024703 (2007).

-
- [29] B. P. Stojkovic and D. Pines, “Theory of the Longitudinal and Hall Conductivities of the Cuprate Superconductors”, *Phys. Rev. B* **55**, 8576–8595 (1997).
- [30] L. B. Ioffe and A. J. Millis, “Zone-Diagonal-Dominated Transport in High- T_c Cuprates”, *Phys. Rev. B* **58**, 11631–11637 (1998).
- [31] A. Rosch, “Magnetotransport in Nearly Antiferromagnetic Metals”, *Phys. Rev. B* **62**, 4945–4962 (2000).
- [32] H. Kontani, K. Kanki, and K. Ueda, “Hall Effect and Resistivity in High- T_c Superconductors: The Conserving Approximation”, *Phys. Rev. B* **59**, 14723–14739 (1999).
- [33] K. Kanki and H. Kontani, “Theory of Hall Effect and Electrical Transport in High- T_c Cuprates: Effects of Antiferromagnetic Spin Fluctuations”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 1614–1624 (1999).
- [34] H. Kontani, “Magnetoresistance in High- T_c Superconductors: The Role of Vertex Corrections”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1873–1876 (2001).
- [35] N. P. Ong, “Geometric Interpretation of the Weak-Field Hall Conductivity in Two-Dimensional Metals with Arbitrary Fermi Surface”, *Phys. Rev. B* **43**, 193–201 (1991).
- [36] S. Seo, E. Park, E. Bauer, F. Ronning, J. Kim, J.-H. Shim, J. Thompson, and T. Park, “Controlling Superconductivity by Tunable Quantum Critical Points”, *Nat. Commun.* **6**, 6433 (2015).
- [37] M. Takigawa, P. C. Hammel, R. H. Heffner, and Z. Fisk, “Spin Susceptibility in Superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ from ^{63}Cu Knight Shift”, *Phys. Rev. B* **39**, 7371–7374 (1989).
- [38] S. E. Barrett, D. J. Durand, C. H. Pennington, C. P. Slichter, T. A. Friedmann, J. P. Rice, and D. M. Ginsberg, “ ^{63}Cu Knight Shifts in the Superconducting State of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($T_c = 90$ K)”, *Phys. Rev. B* **41**, 6283–6296 (1990).
- [39] J. A. Martindale, S. E. Barrett, C. A. Klug, K. E. O’Hara, S. M. DeSoto, C. P. Slichter, T. A. Friedmann, and D. M. Ginsberg, “Anisotropy and Magnetic Field Dependence of the Planar Copper NMR Spin-Lattice Relaxation Rate in the Superconducting State of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 702–705 (1992).
- [40] M. Takigawa, J. L. Smith, and W. L. Hults, “Temperature-Dependent Anisotropy of $\text{Cu}(2)$ Nuclear-Relaxation Rate in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ below T_c ”, *Phys. Rev. B* **44**, 7764–7767 (1991).
- [41] J. A. Martindale, S. E. Barrett, K. E. O’Hara, C. P. Slichter, W. C. Lee, and D. M. Ginsberg, “Magnetic-Field Dependence of Planar Copper and Oxygen Spin-Lattice Relaxation Rates in the Superconducting State of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ”, *Phys. Rev. B* **47**, 9155–9157 (1993).

-
- [42] T. R. Thurston, P. M. Gehring, G. Shirane, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, Y. Endoh, M. Matsuda, K. Yamada, H. Kojima, and I. Tanaka, “Low-Energy Incommensurate Spin Excitations in Superconducting $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ ”, *Phys. Rev. B* **46**, 9128–9131 (1992).
- [43] T. E. Mason, G. Aeppli, and H. A. Mook, “Magnetic Dynamics of Superconducting $\text{La}_{1.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_4$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1414–1417 (1992).
- [44] B. J. Sternlieb, G. Shirane, J. M. Tranquada, M. Sato, and S. Shamoto, “Temperature Dependence of the Dynamic Susceptibility $\chi''(\omega)$ in Superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ ($T_c=53$ K)”, *Phys. Rev. B* **47**, 5320–5324 (1993).
- [45] Z.-X. Shen, D. S. Dessau, B. O. Wells, D. M. King, W. E. Spicer, A. J. Arko, D. Marshall, L. W. Lombardo, A. Kapitulnik, P. Dickinson, S. Doniach, J. DiCarlo, T. Loeser, and C. H. Park, “Anomalously Large Gap Anisotropy in the A - b Plane of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1553–1556 (1993).
- [46] W. N. Hardy, D. A. Bonn, D. C. Morgan, R. Liang, and K. Zhang, “Precision Measurements of the Temperature Dependence of λ in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$: Strong Evidence for Nodes in the Gap Function”, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3999–4002 (1993).
- [47] J. Annett, N. Goldenfeld, and S. R. Renn, “Interpretation of the Temperature Dependence of the Electromagnetic Penetration Depth in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ”, *Phys. Rev. B* **43**, 2778–2782 (1991).
- [48] B. G. Levi, “In High- T_c Superconductors, Is d -Wave the New Wave?”, *Physics Today* **46**, 17–20 (1993).
- [49] B. G. Levi, “Experiments Probe the Wavefunction of Electron Pairs in High- T_c Superconductors”, *Physics Today* **49**, 19–22 (1996).
- [50] B. G. Levi, “Tunneling Experiments in High- T_c Superconductors Resolve a Puzzle”, *Physics Today* **50**, 19–20 (1997).
- [51] D. A. Wollman, D. J. Van Harlingen, J. Giapintzakis, and D. M. Ginsberg, “Evidence for $d_{x^2-y^2}$ Pairing from the Magnetic Field Modulation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\text{Pb}}$ Josephson Junctions”, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 797–800 (1995).
- [52] D. A. Wollman, D. J. Van Harlingen, W. C. Lee, D. M. Ginsberg, and A. J. Leggett, “Experimental Determination of the Superconducting Pairing State in YBCO from the Phase Coherence of YBCO-Pb Dc SQUIDS”, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2134–2137 (1993).
- [53] D. J. Van Harlingen, “Phase-Sensitive Tests of the Symmetry of the Pairing State in the High-Temperature Superconductors—Evidence for $d_{x^2-y^2}$ Symmetry”, *Rev. Mod. Phys.* **67**, 515–535 (1995).
- [54] C. C. Tsuei, J. R. Kirtley, C. C. Chi, L. S. Yu-Jahnes, A. Gupta, T. Shaw, J. Z. Sun, and M. B. Ketchen, “Pairing Symmetry and Flux Quantization in a Tricrystal Superconducting Ring of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 593–596 (1994).

- [55] H. Ding, M. R. Norman, J. C. Campuzano, M. Randeria, A. F. Bellman, T. Yokoya, T. Takahashi, T. Mochiku, and K. Kadowaki, “Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy Study of the Superconducting Gap Anisotropy in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ”, *Phys. Rev. B* **54**, R9678–R9681 (1996).
- [56] C. C. Tsuei, J. R. Kirtley, Z. F. Ren, J. H. Wang, H. Raffy, and Z. Z. Li, “Pure $d_{x^2-y^2}$ Order-Parameter Symmetry in the Tetragonal Superconductor $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ ”, *Nature* **387**, 481–483 (1997).
- [57] A. G. Sun, D. A. Gajewski, M. B. Maple, and R. C. Dynes, “Observation of Josephson Pair Tunneling between a High- T_c Cuprate ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) and a Conventional Superconductor (Pb)”, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2267–2270 (1994).
- [58] K. A. Kouznetsov, A. G. Sun, B. Chen, A. S. Katz, S. R. Bahcall, J. Clarke, R. C. Dynes, D. A. Gajewski, S. H. Han, M. B. Maple, J. Giapintzakis, J.-T. Kim, and D. M. Ginsberg, “ C -Axis Josephson Tunneling between $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and Pb: Direct Evidence for Mixed Order Parameter Symmetry in a High- T_c Superconductor”, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3050–3053 (1997).
- [59] M. Fogelström, D. Rainer, and J. A. Sauls, “Tunneling into Current-Carrying Surface States of High- T_c Superconductors [Phys. Rev. Lett. 79, 281 (1997)]”, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2754–2754 (1997).
- [60] L. J. Buchholtz, M. Palumbo, D. Rainer, and J. A. Sauls, “Thermodynamics of a d -Wave Superconductor near a Surface”, *J. Low. Temp. Phys.* **101**, 1079–1098 (1995).
- [61] M. Matsumoto and H. Shiba, “Coexistence of Different Symmetry Order Parameters near a Surface in d -Wave Superconductors II”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 4867–4881 (1995).
- [62] L. Greene, M. Covington, M. Aprili, E. Badica, and D. Pugel, “Observation of Broken Time-Reversal Symmetry with Andreev Bound State Tunneling Spectroscopy”, *Physica B: Condensed Matter* **280**, 159–164 (2000).
- [63] L. Greene, M. Covington, M. Aprili, and E. Paraoanu, “Tunneling into High Temperature Superconductors: Andreev Bound States and Broken Time-Reversal Symmetry”, *Solid State Communications* **107**, 649–656 (1998).
- [64] M. Sigrist, “Broken Time Reversal Symmetry in Unconventional Superconductors”, *Physica C: Superconductivity* **341-348**, 695–698 (2000).
- [65] M. Sigrist, K. Kuboki, P. A. Lee, A. J. Millis, and T. M. Rice, “Influence of Twin Boundaries on Josephson Junctions between High-Temperature and Conventional Superconductors”, *Phys. Rev. B* **53**, 2835–2849 (1996).
- [66] M. Sigrist, “Superconductivity with Broken Time-Reversal Symmetry”, *Physica B: Condensed Matter* **280**, 154–158 (2000).
- [67] K. Kuboki, “Spontaneous Magnetic Field near a Time-Reversal Symmetry Broken Surface State of YBCO”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 095002 (2019).

- [68] C. Day, “Iron-Based Superconductors”, *Physics Today* **62**, 36–40 (2009).
- [69] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono, “Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP”, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10012–10013 (2006).
- [70] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, “Iron-Based Layered Superconductor La[O_{1-x}F_x]FeAs ($X=0.05-0.12$) with $T_c=26$ K”, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296–3297 (2008).
- [71] C. Day, “New Family of Quaternary Iron-Based Compounds Superconducts at Tens of Kelvin”, *Physics Today* **61**, 11–12 (2008).
- [72] X. H. Chen, T. Wu, G. Wu, R. H. Liu, H. Chen, and D. F. Fang, “Superconductivity at 43 K in SmFeAsO_{1-x}F_x”, *Nature* **453**, 761–762 (2008).
- [73] Z. A. Ren, J. Yang, W. Lu, W. Yi, G. C. Che, X. L. Dong, L. L. Sun, and Z. X. Zhao, “Superconductivity at 52 K in Iron Based F Doped Layered Quaternary Compound Pr[O_{1-x}F_x]FeAs”, *Materials Research Innovations* **12**, 105–106 (2008).
- [74] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt, “Superconductivity at 38 K in the Iron Arsenide (Ba_{1-x}K_x)Fe₂As₂”, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 107006 (2008).
- [75] J. H. Tapp, Z. Tang, B. Lv, K. Sasmal, B. Lorenz, P. C. W. Chu, and A. M. Guloy, “LiFeAs: An Intrinsic FeAs-Based Superconductor with $T_c=18$ K”, *Phys. Rev. B* **78**, 060505 (2008).
- [76] M. J. Pitcher, D. R. Parker, P. Adamson, S. J. C. Herkelrath, A. T. Boothroyd, R. M. Ibberson, M. Brunelli, and S. J. Clarke, “Structure and Superconductivity of LiFeAs”, *Chem. Commun.* page 5918 (2008).
- [77] X. Wang, Q. Liu, Y. Lv, W. Gao, L. Yang, R. Yu, F. Li, and C. Jin, “The Superconductivity at 18 K in LiFeAs System”, *Solid State Communications* **148**, 538–540 (2008).
- [78] F.-C. Hsu, J.-Y. Luo, K.-W. Yeh, T.-K. Chen, T.-W. Huang, P. M. Wu, Y.-C. Lee, Y.-L. Huang, Y.-Y. Chu, D.-C. Yan, and M.-K. Wu, “Superconductivity in the PbO-Type Structure α -FeSe”, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105**, 14262–14264 (2008).
- [79] K. Momma and F. Izumi, “VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data”, *J. Appl. Cryst.* **44**, 1272–1276 (2011).
- [80] T. Saito, S. Onari, and H. Kontani, “Orbital Fluctuation Theory in Iron Pnictides: Effects of As-Fe-As Bond Angle, Isotope Substitution, and Z²-Orbital Pocket on Superconductivity”, *Phys. Rev. B* **82**, 144510 (2010).
- [81] A. Chubukov and P. J. Hirschfeld, “Iron-Based Superconductors, Seven Years Later”, *Physics Today* **68**, 46–52 (2015).
- [82] R. M. Fernandes, A. V. Chubukov, and J. Schmalian, “What Drives Nematic Order in Iron-Based Superconductors?”, *Nat. Phys.* **10**, 97–104 (2014).

- [83] C. de la Cruz, Q. Huang, J. W. Lynn, J. Li, W. R. Li, J. L. Zarestky, H. A. Mook, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, and P. Dai, “Magnetic Order Close to Superconductivity in the Iron-Based Layered $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ Systems”, *Nature* **453**, 899–902 (2008).
- [84] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du, “Unconventional Superconductivity with a Sign Reversal in the Order Parameter of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 057003 (2008).
- [85] J. Dong, H. J. Zhang, G. Xu, Z. Li, G. Li, W. Z. Hu, D. Wu, G. F. Chen, X. Dai, J. L. Luo, Z. Fang, and N. L. Wang, “Competing Orders and Spin-Density-Wave Instability in $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$ ”, *Europhys. Lett.* **83**, 27006 (2008).
- [86] S. Ishibashi and K. Terakura, “A Possible Ground State and Its Electronic Structure of LaFeAsO ”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 91–95 (2008).
- [87] T. Yildirim, “Origin of the 150-K Anomaly in LaFeAsO : Competing Antiferromagnetic Interactions, Frustration, and a Structural Phase Transition”, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 057010 (2008).
- [88] I. I. Mazin, M. D. Johannes, L. Boeri, K. Koepernik, and D. J. Singh, “Problems with Reconciling Density Functional Theory Calculations with Experiment in Ferropnictides”, *Phys. Rev. B* **78**, 085104 (2008).
- [89] I. Eremin and A. V. Chubukov, “Magnetic Degeneracy and Hidden Metallicity of the Spin-Density-Wave State in Ferropnictides”, *Phys. Rev. B* **81**, 024511 (2010).
- [90] T. Li, “Orbital Degeneracy and the Microscopic Model of the FeAs Plane in the Iron-Based Superconductors”, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 425203 (2008).
- [91] S. Kasahara, T. Shibauchi, K. Hashimoto, K. Ikada, S. Tonegawa, R. Okazaki, H. Shishido, H. Ikeda, H. Takeya, K. Hirata, T. Terashima, and Y. Matsuda, “Evolution from Non-Fermi- to Fermi-Liquid Transport via Isovalent Doping in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ Superconductors”, *Phys. Rev. B* **81**, 184519 (2010).
- [92] Y. Nakai, T. Iye, S. Kitagawa, K. Ishida, H. Ikeda, S. Kasahara, H. Shishido, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and T. Terashima, “Unconventional Superconductivity and Antiferromagnetic Quantum Critical Behavior in the Isovalent-Doped $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 107003 (2010).
- [93] H. Shishido, A. F. Bangura, A. I. Coldea, S. Tonegawa, K. Hashimoto, S. Kasahara, P. M. C. Rourke, H. Ikeda, T. Terashima, R. Settai, Y. Ōnuki, D. Vignolles, C. Proust, B. Vignolle, A. McCollam, Y. Matsuda, T. Shibauchi, and A. Carrington, “Evolution of the Fermi Surface of $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ on Entering the Superconducting Dome”, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 057008 (2010).
- [94] P. Walmsley, C. Putzke, L. Malone, I. Guillamón, D. Vignolles, C. Proust, S. Badoux, A. I. Coldea, M. D. Watson, S. Kasahara, Y. Mizukami, T. Shibauchi, Y. Matsuda,

- and A. Carrington, “Quasiparticle Mass Enhancement Close to the Quantum Critical Point in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 257002 (2013).
- [95] K. Hashimoto, K. Cho, T. Shibauchi, S. Kasahara, Y. Mizukami, R. Katsumata, Y. Tsuruhara, T. Terashima, H. Ikeda, M. A. Tanatar, H. Kitano, N. Salovich, R. W. Giannetta, P. Walmsley, A. Carrington, R. Prozorov, and Y. Matsuda, “A Sharp Peak of the Zero-Temperature Penetration Depth at Optimal Composition in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ”, *Science* **336**, 1554–1557 (2012).
- [96] R. Okazaki, T. Shibauchi, H. J. Shi, Y. Haga, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, Y. Onuki, H. Ikeda, and Y. Matsuda, “Rotational Symmetry Breaking in the Hidden-Order Phase of URu_2Si_2 ”, *Science* **331**, 439–442 (2011).
- [97] S. Kasahara, H. J. Shi, K. Hashimoto, S. Tonegawa, Y. Mizukami, T. Shibauchi, K. Sugimoto, T. Fukuda, T. Terashima, A. H. Nevidomskyy, and Y. Matsuda, “Electronic Nematicity above the Structural and Superconducting Transition in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ”, *Nature* **486**, 382–385 (2012).
- [98] T. Shimojima, T. Sonobe, W. Malaeb, K. Shinada, A. Chainani, S. Shin, T. Yoshida, S. Ideta, A. Fujimori, H. Kumigashira, K. Ono, Y. Nakashima, H. Anzai, M. Arita, A. Ino, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Nakajima, S. Uchida, Y. Tomioka, T. Ito, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, K. Ohgushi, S. Kasahara, T. Terashima, H. Ikeda, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and K. Ishizaka, “Pseudogap Formation above the Superconducting Dome in Iron Pnictides”, *Phys. Rev. B* **89**, 045101 (2014).
- [99] S.-H. Baek, D. V. Efremov, J. M. Ok, J. S. Kim, J. van den Brink, and B. Büchner, “Orbital-Driven Nematicity in FeSe ”, *Nat. Mater.* **14**, 210–214 (2015).
- [100] Y. Qi and C. Xu, “Global Phase Diagram for Magnetism and Lattice Distortion of Iron-Pnictide Materials”, *Phys. Rev. B* **80**, 094402 (2009).
- [101] C. Fang, H. Yao, W.-F. Tsai, J. Hu, and S. A. Kivelson, “Theory of Electron Nematic Order in LaFeAsO ”, *Phys. Rev. B* **77**, 224509 (2008).
- [102] C. Xu, M. Müller, and S. Sachdev, “Ising and Spin Orders in the Iron-Based Superconductors”, *Phys. Rev. B* **78**, 020501 (2008).
- [103] R. M. Fernandes, A. V. Chubukov, J. Knolle, I. Eremin, and J. Schmalian, “Pre-emptive Nematic Order, Pseudogap, and Orbital Order in the Iron Pnictides”, *Phys. Rev. B* **85**, 024534 (2012).
- [104] S. Avci, O. Chmaissem, J. Allred, S. Rosenkranz, I. Eremin, A. Chubukov, D. Bugaris, D. Chung, M. Kanatzidis, J.-P. Castellan, J. Schlueter, H. Claus, D. Khalyavin, P. Manuel, A. Daoud-Aladine, and R. Osborn, “Magnetically Driven Suppression of Nematic Order in an Iron-Based Superconductor”, *Nat. Commun.* **5**, 3845 (2014).
- [105] M. G. Kim, R. M. Fernandes, A. Kreyssig, J. W. Kim, A. Thaler, S. L. Bud’ko, P. C. Canfield, R. J. McQueeney, J. Schmalian, and A. I. Goldman, “Character of

- the Structural and Magnetic Phase Transitions in the Parent and Electron-Doped BaFe₂As₂ Compounds”, *Phys. Rev. B* **83**, 134522 (2011).
- [106] C. R. Rotundu and R. J. Birgeneau, “First- and Second-Order Magnetic and Structural Transitions in BaFe_{2(1-x)}Co_{2x}As₂”, *Phys. Rev. B* **84**, 092501 (2011).
- [107] H. Yamase and R. Zeyher, “Superconductivity from Orbital Nematic Fluctuations”, *Phys. Rev. B* **88**, 180502 (2013).
- [108] V. Stanev and P. B. Littlewood, “Nematicity Driven by Hybridization in Iron-Based Superconductors”, *Phys. Rev. B* **87**, 161122 (2013).
- [109] P. J. Hirschfeld, M. M. Korshunov, and I. I. Mazin, “Gap Symmetry and Structure of Fe-Based Superconductors”, *Rep. Prog. Phys.* **74**, 124508 (2011).
- [110] A. Chubukov, “Pairing Mechanism in Fe-Based Superconductors”, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **3**, 57–92 (2012).
- [111] H. C. Jiang, F. Krüger, J. E. Moore, D. N. Sheng, J. Zaanen, and Z. Y. Weng, “Phase Diagram of the Frustrated Spatially-Anisotropic S=1 Antiferromagnet on a Square Lattice”, *Phys. Rev. B* **79**, 174409 (2009).
- [112] J. K. Glasbrenner, I. I. Mazin, H. O. Jeschke, P. J. Hirschfeld, R. M. Fernandes, and R. Valentí, “Effect of Magnetic Frustration on Nematicity and Superconductivity in Iron Chalcogenides”, *Nat. Phys.* **11**, 953–958 (2015).
- [113] W. Bao, Y. Qiu, Q. Huang, M. A. Green, P. Zajdel, M. R. Fitzsimmons, M. Zherenkov, S. Chang, M. Fang, B. Qian, E. K. Vehstedt, J. Yang, H. M. Pham, L. Spinu, and Z. Q. Mao, “Tunable ($\delta\pi$, $\delta\pi$)-Type Antiferromagnetic Order in α -Fe(Te,Se) Superconductors”, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 247001 (2009).
- [114] F. Ma, W. Ji, J. Hu, Z.-Y. Lu, and T. Xiang, “First-Principles Calculations of the Electronic Structure of Tetragonal α -FeTe and α -FeSe Crystals: Evidence for a Bicollinear Antiferromagnetic Order”, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 177003 (2009).
- [115] P. Sindzingre, N. Shannon, and T. Momoi, “Phase Diagram of the Spin-1/2 J_1 - J_2 - J_3 Heisenberg Model on the Square Lattice”, *J. Phys.: Conf. Ser.* **200**, 022058 (2010).
- [116] A. L. Wysocki, K. D. Belashchenko, and V. P. Antropov, “Consistent Model of Magnetism in Ferropnictides”, *Nat. Phys.* **7**, 485–489 (2011).
- [117] L. Boeri, O. V. Dolgov, and A. A. Golubov, “Is LaFeAsO_{1-x}F_x an Electron-Phonon Superconductor?”, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 026403 (2008).
- [118] K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki, “Unconventional Pairing Originating from the Disconnected Fermi Surfaces of Superconducting LaFeAsO_{1-x}F_x”, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 087004 (2008).
- [119] D. S. Inosov, J. T. Park, P. Bourges, D. L. Sun, Y. Sidis, A. Schneidewind, K. Hradil, D. Haug, C. T. Lin, B. Keimer, and V. Hinkov, “Normal-State Spin Dynamics

- and Temperature-Dependent Spin-Resonance Energy in Optimally Doped $\text{BaFe}_{1.85}\text{Co}_{0.15}\text{As}_2$ ”, *Nat. Phys.* **6**, 178–181 (2010).
- [120] K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita, and H. Aoki, “Pnictogen Height as a Possible Switch between High- T_c Nodeless and Low- T_c Nodal Pairings in the Iron-Based Superconductors”, *Phys. Rev. B* **79**, 224511 (2009).
- [121] H. Usui and K. Kuroki, “Maximizing the Fermi-Surface Multiplicity Optimizes the Superconducting State of Iron Pnictide Compounds”, *Phys. Rev. B* **84**, 024505 (2011).
- [122] H. Hosono and K. Kuroki, “Iron-Based Superconductors: Current Status of Materials and Pairing Mechanism”, *Physica C: Superconductivity and its Applications* **514**, 399–422 (2015).
- [123] D. F. Agterberg, V. Barzykin, and L. P. Gor’kov, “Conventional Mechanisms for Exotic Superconductivity”, *Phys. Rev. B* **60**, 14868–14871 (1999).
- [124] D. F. Agterberg, E. Demler, and B. Janko, “Josephson Effects between Multigap and Single-Gap Superconductors”, *Phys. Rev. B* **66**, 214507 (2002).
- [125] T. K. Ng and N. Nagaosa, “Broken Time-Reversal Symmetry in Josephson Junction Involving Two-Band Superconductors”, *Europhys. Lett.* **87**, 17003 (2009).
- [126] V. Stanev and Z. Tešanović, “Three-Band Superconductivity and the Order Parameter That Breaks Time-Reversal Symmetry”, *Phys. Rev. B* **81**, 134522 (2010).
- [127] W.-C. Lee, S.-C. Zhang, and C. Wu, “Pairing State with a Time-Reversal Symmetry Breaking in FeAs-Based Superconductors”, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 217002 (2009).
- [128] C. Platt, R. Thomale, C. Honerkamp, S.-C. Zhang, and W. Hanke, “Mechanism for a Pairing State with Time-Reversal Symmetry Breaking in Iron-Based Superconductors”, *Phys. Rev. B* **85**, 180502 (2012).
- [129] M. Khodas and A. V. Chubukov, “Interpocket Pairing and Gap Symmetry in Fe-Based Superconductors with Only Electron Pockets”, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 247003 (2012).
- [130] R. M. Fernandes and A. J. Millis, “Suppression of Superconductivity by Néel-Type Magnetic Fluctuations in the Iron Pnictides”, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 117004 (2013).
- [131] S. Margadonna, Y. Takabayashi, M. T. McDonald, K. Kasperkiewicz, Y. Mizuguchi, Y. Takano, A. N. Fitch, E. Suard, and K. Prassides, “Crystal Structure of the New FeSe_{1-x} Superconductor”, *Chem. Commun.* page 5607 (2008).
- [132] T. M. McQueen, Q. Huang, V. Ksenofontov, C. Felser, Q. Xu, H. Zandbergen, Y. S. Hor, J. Allred, A. J. Williams, D. Qu, J. Checkelsky, N. P. Ong, and R. J. Cava, “Extreme Sensitivity of Superconductivity to Stoichiometry in $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}$ ”, *Phys. Rev. B* **79**, 014522 (2009).

- [133] H. Okamoto, “The Fese (Iron-selenium) System”, *JPE* **12**, 383–389 (1991).
- [134] W. Schuster, H. Mikler, and K. L. Komarek, “Transition Metal-Chalcogen Systems, VII.: The Iron-Selenium Phase Diagram”, *Monatshefte für Chemie* **110**, 1153–1170 (1979).
- [135] Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi, and Y. Takano, “Superconductivity at 27 K in Tetragonal FeSe under High Pressure”, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 152505 (2008).
- [136] S. Medvedev, T. M. McQueen, I. A. Troyan, T. Palasyuk, M. I. Eremets, R. J. Cava, S. Naghavi, F. Casper, V. Ksenofontov, G. Wortmann, and C. Felser, “Electronic and Magnetic Phase Diagram of β -Fe_{1.01}Se with Superconductivity at 36.7 K under Pressure”, *Nat. Mater.* **8**, 630–633 (2009).
- [137] S. Margadonna, Y. Takabayashi, Y. Ohishi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, T. Kagayama, T. Nakagawa, M. Takata, and K. Prassides, “Pressure Evolution of the Low-Temperature Crystal Structure and Bonding of the Superconductor FeSe ($T_c=37$ K)”, *Phys. Rev. B* **80**, 064506 (2009).
- [138] T. Imai, K. Ahilan, F. L. Ning, T. M. McQueen, and R. J. Cava, “Why Does Undoped FeSe Become a High- T_c Superconductor under Pressure?”, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 177005 (2009).
- [139] M. Bendele, A. Ichsanow, Y. Pashkevich, L. Keller, T. Strässle, A. Gusev, E. Pomjakushina, K. Conder, R. Khasanov, and H. Keller, “Coexistence of Superconductivity and Magnetism in FeSe_{1-x} under Pressure”, *Phys. Rev. B* **85**, 064517 (2012).
- [140] N. Mori, H. Takahashi, and N. Takeshita, “Low-temperature and High-Pressure Apparatus Developed at ISSP, University of Tokyo”, *High Pressure Research* **24**, 225–232 (2004).
- [141] H. Okabe, N. Takeshita, K. Horigane, T. Muranaka, and J. Akimitsu, “Pressure-Induced High- T_c Superconducting Phase in FeSe: Correlation between Anion Height and T_c ”, *Phys. Rev. B* **81**, 205119 (2010).
- [142] K. Horigane, H. Hiraka, and K. Ohoyama, “Relationship between Structure and Superconductivity in FeSe_{1-x}Te_x”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 074718 (2009).
- [143] K. Miyoshi, Y. Takaichi, E. Mutou, K. Fujiwara, and J. Takeuchi, “Anomalous Pressure Dependence of the Superconducting Transition Temperature in FeSe_{1-x} Studied by DC Magnetic Measurements”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 093703 (2009).
- [144] K. Miyoshi, K. Morishita, E. Mutou, M. Kondo, O. Seida, K. Fujiwara, J. Takeuchi, and S. Nishigori, “Enhanced Superconductivity on the Tetragonal Lattice in FeSe under Hydrostatic Pressure”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 013702 (2014).
- [145] M. Bendele, A. Amato, K. Conder, M. Elender, H. Keller, H.-H. Klauss, H. Luetkens, E. Pomjakushina, A. Raselli, and R. Khasanov, “Pressure Induced Static Magnetic Order in Superconducting FeSe_{1-x}”, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 087003 (2010).

-
- [146] D. Louca, K. Horigane, A. Llobet, R. Arita, S. Ji, N. Katayama, S. Konbu, K. Nakamura, T.-Y. Koo, P. Tong, and K. Yamada, “Local Atomic Structure of Superconducting $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ”, *Phys. Rev. B* **81**, 134524 (2010).
- [147] D. Chareev, E. Osadchii, T. Kuzmicheva, J.-Y. Lin, S. Kuzmichev, O. Volkova, and A. Vasiliev, “Single Crystal Growth and Characterization of Tetragonal FeSe_{1-x} Superconductors”, *CrystEngComm* **15**, 1989 (2013).
- [148] A. E. Böhmer, F. Hardy, F. Eilers, D. Ernst, P. Adelman, P. Schweiss, T. Wolf, and C. Meingast, “Lack of Coupling between Superconductivity and Orthorhombic Distortion in Stoichiometric Single-Crystalline FeSe ”, *Phys. Rev. B* **87**, 180505 (2013).
- [149] S. Kasahara, T. Watashige, T. Hanaguri, Y. Kohsaka, T. Yamashita, Y. Shimoyama, Y. Mizukami, R. Endo, H. Ikeda, K. Aoyama, T. Terashima, S. Uji, T. Wolf, H. von Löhneysen, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, “Field-Induced Superconducting Phase of FeSe in the BCS-BEC Cross-Over”, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111**, 16309–16313 (2014).
- [150] K. Kothapalli, A. E. Böhmer, W. T. Jayasekara, B. G. Ueland, P. Das, A. Sapkota, V. Taufour, Y. Xiao, E. Alp, S. L. Bud’ko, P. C. Canfield, A. Kreyssig, and A. I. Goldman, “Strong Cooperative Coupling of Pressure-Induced Magnetic Order and Nematicity in FeSe ”, *Nat. Commun.* **7**, 12728 (2016).
- [151] A. E. Böhmer and A. Kreisel, “Nematicity, Magnetism and Superconductivity in FeSe ”, *J. Phys.: Condens. Matter* **30**, 023001 (2018).
- [152] M. Chinotti, A. Pal, L. Degiorgi, A. E. Böhmer, and P. C. Canfield, “Optical Anisotropy in the Electronic Nematic Phase of FeSe ”, *Phys. Rev. B* **96**, 121112 (2017).
- [153] M. A. Tanatar, A. E. Böhmer, E. I. Timmons, M. Schütt, G. Drachuck, V. Taufour, K. Kothapalli, A. Kreyssig, S. L. Bud’ko, P. C. Canfield, R. M. Fernandes, and R. Prozorov, “Origin of the Resistivity Anisotropy in the Nematic Phase of FeSe ”, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 127001 (2016).
- [154] C.-W. Luo, P. Chung Cheng, S.-H. Wang, J.-C. Chiang, J.-Y. Lin, K.-H. Wu, J.-Y. Juang, D. A. Chareev, O. S. Volkova, and A. N. Vasiliev, “Unveiling the Hidden Nematicity and Spin Subsystem in FeSe ”, *npj Quant. Mater.* **2**, 32 (2017).
- [155] Q. Wang, Y. Shen, B. Pan, X. Zhang, K. Ikeuchi, K. Iida, A. D. Christianson, H. C. Walker, D. T. Adroja, M. Abdel-Hafiez, X. Chen, D. A. Chareev, A. N. Vasiliev, and J. Zhao, “Magnetic Ground State of FeSe ”, *Nat. Commun.* **7**, 12182 (2016).
- [156] Q. Wang, Y. Shen, B. Pan, Y. Hao, M. Ma, F. Zhou, P. Steffens, K. Schmalzl, T. R. Forrest, M. Abdel-Hafiez, X. Chen, D. A. Chareev, A. N. Vasiliev, P. Bourges, Y. Sidis, H. Cao, and J. Zhao, “Strong Interplay between Stripe Spin Fluctuations, Nematicity and Superconductivity in FeSe ”, *Nat. Mater.* **15**, 159–163 (2016).

- [157] M. C. Rahn, R. A. Ewings, S. J. Sedlmaier, S. J. Clarke, and A. T. Boothroyd, “Strong ($\pi, 0$) Spin Fluctuations in β -FeSe Observed by Neutron Spectroscopy”, *Phys. Rev. B* **91**, 180501 (2015).
- [158] T. Shimojima, Y. Suzuki, T. Sonobe, A. Nakamura, M. Sakano, J. Omachi, K. Yoshioka, M. Kuwata-Gonokami, K. Ono, H. Kumigashira, A. E. Böhmer, F. Hardy, T. Wolf, C. Meingast, H. v. Löhneysen, H. Ikeda, and K. Ishizaka, “Lifting of Xz / Yz Orbital Degeneracy at the Structural Transition in Detwinned FeSe”, *Phys. Rev. B* **90**, 121111 (2014).
- [159] K. Nakayama, Y. Miyata, G. N. Phan, T. Sato, Y. Tanabe, T. Urata, K. Tanigaki, and T. Takahashi, “Reconstruction of Band Structure Induced by Electronic Nematicity in an FeSe Superconductor”, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 237001 (2014).
- [160] J. Maletz, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, S. Thirupathaiiah, A. U. B. Wolter, L. Harnagea, A. N. Yaresko, A. N. Vasiliev, D. A. Chareev, A. E. Böhmer, F. Hardy, T. Wolf, C. Meingast, E. D. L. Rienks, B. Büchner, and S. V. Borisenko, “Unusual Band Renormalization in the Simplest Iron-Based Superconductor FeSe_{1-x}”, *Phys. Rev. B* **89**, 220506 (2014).
- [161] Y. Suzuki, T. Shimojima, T. Sonobe, A. Nakamura, M. Sakano, H. Tsuji, J. Omachi, K. Yoshioka, M. Kuwata-Gonokami, T. Watashige, R. Kobayashi, S. Kasahara, T. Shibauchi, Y. Matsuda, Y. Yamakawa, H. Kontani, and K. Ishizaka, “Momentum-Dependent Sign Inversion of Orbital Order in Superconducting FeSe”, *Phys. Rev. B* **92**, 205117 (2015).
- [162] M. D. Watson, T. K. Kim, A. A. Haghighirad, N. R. Davies, A. McCollam, A. Narayanan, S. F. Blake, Y. L. Chen, S. Ghannadzadeh, A. J. Schofield, M. Hoesch, C. Meingast, T. Wolf, and A. I. Coldea, “Emergence of the Nematic Electronic State in FeSe”, *Phys. Rev. B* **91**, 155106 (2015).
- [163] M. D. Watson, T. K. Kim, L. C. Rhodes, M. Eschrig, M. Hoesch, A. A. Haghighirad, and A. I. Coldea, “Evidence for Unidirectional Nematic Bond Ordering in FeSe”, *Phys. Rev. B* **94**, 201107 (2016).
- [164] A. I. Coldea and M. D. Watson, “The Key Ingredients of the Electronic Structure of FeSe”, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **9**, 125–146 (2018).
- [165] T. Terashima, N. Kikugawa, A. Kiswandhi, E.-S. Choi, J. S. Brooks, S. Kasahara, T. Watashige, H. Ikeda, T. Shibauchi, Y. Matsuda, T. Wolf, A. E. Böhmer, F. Hardy, C. Meingast, H. v. Löhneysen, M.-T. Suzuki, R. Arita, and S. Uji, “Anomalous Fermi Surface in FeSe Seen by Shubnikov–de Haas Oscillation Measurements”, *Phys. Rev. B* **90**, 144517 (2014).
- [166] M. D. Watson, T. Yamashita, S. Kasahara, W. Knafo, M. Nardone, J. Béard, F. Hardy, A. McCollam, A. Narayanan, S. F. Blake, T. Wolf, A. A. Haghighirad, C. Meingast, A. J. Schofield, H. v. Löhneysen, Y. Matsuda, A. I. Coldea, and

- T. Shibauchi, “Dichotomy between the Hole and Electron Behavior in Multiband Superconductor FeSe Probed by Ultrahigh Magnetic Fields”, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 027006 (2015).
- [167] A. Audouard, F. Duc, L. Drigo, P. Toulemonde, S. Karlsson, P. Strobel, and A. Sulpice, “Quantum Oscillations and Upper Critical Magnetic Field of the Iron-Based Superconductor FeSe”, *EPL* **109**, 27003 (2015).
- [168] P. Zhang, T. Qian, P. Richard, X. P. Wang, H. Miao, B. Q. Lv, B. B. Fu, T. Wolf, C. Meingast, X. X. Wu, Z. Q. Wang, J. P. Hu, and H. Ding, “Observation of Two Distinct d_{xz}/d_{yz} Band Splittings in FeSe”, *Phys. Rev. B* **91**, 214503 (2015).
- [169] S. V. Borisenko, D. V. Evtushinsky, Z.-H. Liu, I. Morozov, R. Kappenberger, S. Wurmehl, B. Büchner, A. N. Yaresko, T. K. Kim, M. Hoesch, T. Wolf, and N. D. Zhigadlo, “Direct Observation of Spin–Orbit Coupling in Iron-Based Superconductors”, *Nat. Phys.* **12**, 311–317 (2016).
- [170] M. D. Watson, A. A. Haghighirad, L. C. Rhodes, M. Hoesch, and T. K. Kim, “Electronic anisotropies revealed by detwinned angle-resolved photo-emission spectroscopy measurements of FeSe”, *New Journal of Physics* **19**, 103021 (2017).
- [171] 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).
- [172] P. Massat, D. Farina, I. Paul, S. Karlsson, P. Strobel, P. Toulemonde, M.-A. Méason, M. Cazayous, A. Sacuto, S. Kasahara, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and Y. Gallais, “Charge-Induced Nematicity in FeSe”, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **113**, 9177–9181 (2016).
- [173] Y. Yamakawa, S. Onari, and H. Kontani, “Nematicity and Magnetism in FeSe and Other Families of Fe-Based Superconductors”, *Phys. Rev. X* **6**, 021032 (2016).
- [174] J.-Y. Lin, Y. S. Hsieh, D. A. Chareev, A. N. Vasiliev, Y. Parsons, and H. D. Yang, “Coexistence of Isotropic and Extended s -Wave Order Parameters in FeSe as Revealed by Low-Temperature Specific Heat”, *Phys. Rev. B* **84**, 220507 (2011).
- [175] M. Abdel-Hafiez, J. Ge, A. N. Vasiliev, D. A. Chareev, J. Van de Vondel, V. V. Moshchalkov, and A. V. Silhanek, “Temperature Dependence of Lower Critical Field $H_{c1}(T)$ Shows Nodeless Superconductivity in FeSe”, *Phys. Rev. B* **88**, 174512 (2013).
- [176] P. Bourgeois-Hope, S. Chi, D. A. Bonn, R. Liang, W. N. Hardy, T. Wolf, C. Meingast, N. Doiron-Leyraud, and L. Taillefer, “Thermal Conductivity of the Iron-Based Superconductor FeSe: Nodeless Gap with a Strong Two-Band Character”, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 097003 (2016).

- [177] Y. G. Naidyuk, O. E. Kvitnitskaya, N. V. Gamayunova, D. L. Bashlakov, L. V. Tyutrina, G. Fuchs, R. Hühne, D. A. Chareev, and A. N. Vasiliev, “Superconducting Gaps in FeSe Studied by Soft Point-Contact Andreev Reflection Spectroscopy”, *Phys. Rev. B* **96**, 094517 (2017).
- [178] Y. Sun, S. Kittaka, S. Nakamura, T. Sakakibara, K. Irie, T. Nomoto, K. Machida, J. Chen, and T. Tamegai, “Gap Structure of FeSe Determined by Angle-Resolved Specific Heat Measurements in Applied Rotating Magnetic Field”, *Phys. Rev. B* **96**, 220505 (2017).
- [179] C.-L. Song, Y.-L. Wang, Y.-P. Jiang, L. Wang, K. He, X. Chen, J. E. Hoffman, X.-C. Ma, and Q.-K. Xue, “Suppression of Superconductivity by Twin Boundaries in FeSe”, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 137004 (2012).
- [180] H.-H. Hung, C.-L. Song, X. Chen, X. Ma, Q.-k. Xue, and C. Wu, “Anisotropic Vortex Lattice Structures in the FeSe Superconductor”, *Phys. Rev. B* **85**, 104510 (2012).
- [181] P. O. Sprau, A. Kostin, A. Kreisel, A. E. Böhmer, V. Taufour, P. C. Canfield, S. Mukherjee, P. J. Hirschfeld, B. M. Andersen, and J. C. S. Davis, “Discovery of Orbital-Selective Cooper Pairing in FeSe”, *Science* **357**, 75–80 (2017).
- [182] L. Jiao, C.-L. Huang, S. Rößler, C. Koz, U. K. Rößler, U. Schwarz, and S. Wirth, “Superconducting Gap Structure of FeSe”, *Sci. Rep.* **7**, 44024 (2017).
- [183] T. Watashige, S. Arsenijević, T. Yamashita, D. Terazawa, T. Onishi, L. Opherden, S. Kasahara, Y. Tokiwa, Y. Kasahara, T. Shibauchi, H. von Löhneysen, J. Wosnitza, and Y. Matsuda, “Quasiparticle Excitations in the Superconducting State of FeSe Probed by Thermal Hall Conductivity in the Vicinity of the BCS–BEC Crossover”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 014707 (2017).
- [184] M. Li, N. R. Lee-Hone, S. Chi, R. Liang, W. N. Hardy, D. A. Bonn, E. Girt, and D. M. Broun, “Superfluid Density and Microwave Conductivity of FeSe Superconductor: Ultra-Long-Lived Quasiparticles and Extended *s*-Wave Energy Gap”, *New J. Phys.* **18**, 082001 (2016).
- [185] S. Teknowijoyo, K. Cho, M. A. Tanatar, J. Gonzales, A. E. Böhmer, O. Cavani, V. Mishra, P. J. Hirschfeld, S. L. Bud’ko, P. C. Canfield, and R. Prozorov, “Enhancement of Superconducting Transition Temperature by Pointlike Disorder and Anisotropic Energy Gap in FeSe Single Crystals”, *Phys. Rev. B* **94**, 064521 (2016).
- [186] T. Watashige, Y. Tsutsumi, T. Hanaguri, Y. Kohsaka, S. Kasahara, A. Furusaki, M. Sigrist, C. Meingast, T. Wolf, H. v. Löhneysen, 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).

-
- [187] T. Hashimoto, Y. Ota, H. Q. Yamamoto, Y. Suzuki, T. Shimojima, S. Watanabe, C. Chen, S. Kasahara, Y. Matsuda, T. Shibauchi, K. Okazaki, and S. Shin, “Superconducting Gap Anisotropy Sensitive to Nematic Domains in FeSe”, *Nat. Commun.* **9**, 282 (2018).
- [188] C. A. R. Sá de Melo, “When Fermions Become Bosons: Pairing in Ultracold Gases”, *Physics Today* **61**, 45–51 (2008).
- [189] M. Randeria and E. Taylor, “Crossover from Bardeen-Cooper-Schrieffer to Bose-Einstein Condensation and the Unitary Fermi Gas”, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **5**, 209–232 (2014).
- [190] J. Corson, R. Mallozzi, J. Orenstein, J. N. Eckstein, and I. Bozovic, “Vanishing of Phase Coherence in Underdoped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ”, *Nature* **398**, 221–223 (1999).
- [191] L. Li, Y. Wang, S. Komiya, S. Ono, Y. Ando, G. D. Gu, and N. P. Ong, “Diamagnetism and Cooper Pairing above T_c in Cuprates”, *Phys. Rev. B* **81**, 054510 (2010).
- [192] R. Daou, J. Chang, D. LeBoeuf, O. Cyr-Choinière, F. Laliberté, N. Doiron-Leyraud, B. J. Ramshaw, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, and L. Taillefer, “Broken Rotational Symmetry in the Pseudogap Phase of a High- T_c Superconductor”, *Nature* **463**, 519–522 (2010).
- [193] B. Keimer, S. A. Kivelson, M. R. Norman, S. Uchida, and J. Zaanen, “From Quantum Matter to High-Temperature Superconductivity in Copper Oxides”, *Nature* **518**, 179–186 (2015).
- [194] S. Kasahara, T. Yamashita, A. Shi, R. Kobayashi, Y. Shimoyama, T. Watashige, K. Ishida, T. Terashima, T. Wolf, F. Hardy, C. Meingast, H. v. Löhneysen, 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).
- [195] J.-F. Ge, Z.-L. Liu, C. Liu, C.-L. Gao, D. Qian, Q.-K. Xue, Y. Liu, and J.-F. Jia, “Superconductivity above 100 K in Single-Layer FeSe Films on Doped SrTiO_3 ”, *Nat. Mater.* **14**, 285–289 (2015).
- [196] Q.-Y. Wang, Z. Li, W.-H. Zhang, Z.-C. Zhang, J.-S. Zhang, W. Li, H. Ding, Y.-B. Ou, P. Deng, K. Chang, J. Wen, C.-L. Song, K. He, J.-F. Jia, S.-H. Ji, Y.-Y. Wang, L.-L. Wang, X. Chen, X.-C. Ma, and Q.-K. Xue, “Interface-Induced High-Temperature Superconductivity in Single Unit-Cell FeSe Films on SrTiO_3 ”, *Chinese Phys. Lett.* **29**, 037402 (2012).
- [197] D. Liu, W. Zhang, D. Mou, J. He, Y.-B. Ou, Q.-Y. Wang, Z. Li, L. Wang, L. Zhao, S. He, Y. Peng, X. Liu, C. Chen, L. Yu, G. Liu, X. Dong, J. Zhang, C. Chen, Z. Xu, J. Hu, X. Chen, X. Ma, Q. Xue, and X. Zhou, “Electronic Origin of High-

- Temperature Superconductivity in Single-Layer FeSe Superconductor”, *Nat. Commun.* **3**, 931 (2012).
- [198] S. He, J. He, W. Zhang, L. Zhao, D. Liu, X. Liu, D. Mou, Y.-B. Ou, Q.-Y. Wang, Z. Li, L. Wang, Y. Peng, Y. Liu, C. Chen, L. Yu, G. Liu, X. Dong, J. Zhang, C. Chen, Z. Xu, X. Chen, X. Ma, Q. Xue, and X. J. Zhou, “Phase Diagram and Electronic Indication of High-Temperature Superconductivity at 65 K in Single-Layer FeSe Films”, *Nat. Mater.* **12**, 605–610 (2013).
- [199] S. Tan, Y. Zhang, M. Xia, Z. Ye, F. Chen, X. Xie, R. Peng, D. Xu, Q. Fan, H. Xu, J. Jiang, T. Zhang, X. Lai, T. Xiang, J. Hu, B. Xie, and D. Feng, “Interface-Induced Superconductivity and Strain-Dependent Spin Density Waves in FeSe/SrTiO₃ Thin Films”, *Nat. Mater.* **12**, 634–640 (2013).
- [200] J. J. Lee, F. T. Schmitt, R. G. Moore, S. Johnston, Y.-T. Cui, W. Li, M. Yi, Z. K. Liu, M. Hashimoto, Y. Zhang, D. H. Lu, T. P. Devereaux, D.-H. Lee, and Z.-X. Shen, “Interfacial Mode Coupling as the Origin of the Enhancement of T_c in FeSe Films on SrTiO₃”, *Nature* **515**, 245–248 (2014).
- [201] Y. Miyata, K. Nakayama, K. Sugawara, T. Sato, and T. Takahashi, “High-Temperature Superconductivity in Potassium-Coated Multilayer FeSe Thin Films”, *Nat. Mater.* **14**, 775–779 (2015).
- [202] J. Shiogai, Y. Ito, T. Mitsuhashi, T. Nojima, and A. Tsukazaki, “Electric-Field-Induced Superconductivity in Electrochemically Etched Ultrathin FeSe Films on SrTiO₃ and MgO”, *Nat. Phys.* **12**, 42–46 (2016).
- [203] X. F. Lu, N. Z. Wang, H. Wu, Y. P. Wu, D. Zhao, X. Z. Zeng, X. G. Luo, T. Wu, W. Bao, G. H. Zhang, F. Q. Huang, Q. Z. Huang, and X. H. Chen, “Coexistence of Superconductivity and Antiferromagnetism in (Li_{0.8}Fe_{0.2})OHFeSe”, *Nat. Mater.* **14**, 325–329 (2015).
- [204] T. Terashima, N. Kikugawa, S. Kasahara, T. Watashige, T. Shibauchi, Y. Matsuda, T. Wolf, A. E. Böhmer, F. Hardy, C. Meingast, H. v. Löhneysen, and S. Uji, “Pressure-Induced Antiferromagnetic Transition and Phase Diagram in FeSe”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 063701 (2015).
- [205] T. Terashima, N. Kikugawa, S. Kasahara, T. Watashige, Y. Matsuda, T. Shibauchi, and S. Uji, “Magnetotransport Study of the Pressure-Induced Antiferromagnetic Phase in FeSe”, *Phys. Rev. B* **93**, 180503 (2016).
- [206] T. Terashima, N. Kikugawa, A. Kiswandhi, D. Graf, E.-S. Choi, J. S. Brooks, S. Kasahara, T. Watashige, Y. Matsuda, T. Shibauchi, T. Wolf, A. E. Böhmer, F. Hardy, C. Meingast, H. v. Löhneysen, and S. Uji, “Fermi Surface Reconstruction in FeSe under High Pressure”, *Phys. Rev. B* **93**, 094505 (2016).
- [207] J. Paglione and R. L. Greene, “High-Temperature Superconductivity in Iron-Based Materials”, *Nat. Phys.* **6**, 645–658 (2010).

-
- [208] Y. Uwatoko, K. Matsubayashi, T. Matsumoto, N. Aso, M. Nishi, T. Fujiwara, M. Hedo, S. Tabata, K. Takagi, M. Tado, and H. Kagi, “Development of Palm Cubic Anvil Apparatus for Low Temperature Physics”, *The Review of High Pressure Science and Technology* **18**, 230–236 (2008).
- [209] M. J. Clark and T. F. Smith, “Pressure Dependence of T_c for Lead”, *J Low Temp Phys* **32**, 495–503 (1978).
- [210] 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).
- [211] A. E. Böhmer, T. Arai, F. Hardy, T. Hattori, T. Iye, T. Wolf, H. v. Löhneysen, K. Ishida, and C. Meingast, “Origin of the Tetragonal-to-Orthorhombic Phase Transition in FeSe: A Combined Thermodynamic and NMR Study of Nematicity”, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 027001 (2015).
- [212] U. S. Kaluarachchi, V. Taufour, A. E. Böhmer, M. A. Tanatar, S. L. Bud’ko, V. G. Kogan, R. Prozorov, and P. C. Canfield, “Nonmonotonic Pressure Evolution of the Upper Critical Field in Superconducting FeSe”, *Phys. Rev. B* **93**, 064503 (2016).
- [213] C. Putzke, P. Walmsley, J. D. Fletcher, L. Malone, D. Vignolles, C. Proust, S. Badoux, P. See, H. E. Beere, D. A. Ritchie, S. Kasahara, Y. Mizukami, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and A. Carrington, “Anomalous Critical Fields in Quantum Critical Superconductors”, *Nat. Commun.* **5**, 5679 (2014).
- [214] V. G. Kogan and R. Prozorov, “Orbital Upper Critical Field and Its Anisotropy of Clean One- and Two-Band Superconductors”, *Rep. Prog. Phys.* **75**, 114502 (2012).
- [215] T. Watanuki, A. Machida, T. Ikeda, A. Ohmura, H. Kaneko, K. Aoki, T. J. Sato, and A. P. Tsai, “Development of a Single-Crystal X-Ray Diffraction System for Hydrostatic-Pressure and Low-Temperature Structural Measurement and Its Application to the Phase Study of Quasicrystals”, *Philosophical Magazine* **87**, 2905–2911 (2007).
- [216] C.-S. Zha, H.-k. Mao, and R. J. Hemley, “Elasticity of MgO and a Primary Pressure Scale to 55 GPa”, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **97**, 13494–13499 (2000).
- [217] “BL22XU ダイヤモンドアンビルセル回折計 SPring-8 Web Site”.
http://www.spring8.or.jp/wkg/BL22XU/instrument/lang/INS-0000000479/instrument_summary_view.
- [218] 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).
- [219] A. E. Böhmer, K. Kothapalli, W. T. Jayasekara, J. M. Wilde, B. Li, A. Sapkota, B. G. Ueland, P. Das, Y. Xiao, W. Bi, J. Zhao, E. E. Alp, S. L. Bud’ko, P. C. Canfield, A. I. Goldman, and A. Kreyssig, “Distinct Pressure Evolution of Coupled Nematic and Magnetic Orders in FeSe”, *Phys. Rev. B* **100**, 064515 (2019).
- [220] P. S. Wang, S. S. Sun, Y. Cui, W. H. Song, T. R. Li, R. Yu, H. Lei, and W. Yu, “Pressure Induced Stripe-Order Antiferromagnetism and First-Order Phase Transition in FeSe”, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 237001 (2016).
- [221] Y. Yamakawa and H. Kontani, “Nematicity, Magnetism, and Superconductivity in FeSe under Pressure: Unified Explanation Based on the Self-Consistent Vertex Correction Theory”, *Phys. Rev. B* **96**, 144509 (2017).
- [222] L. E. Klintberg, S. K. Goh, S. Kasahara, Y. Nakai, K. Ishida, M. Sutherland, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and T. Terashima, “Chemical Pressure and Physical Pressure in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 123706 (2010).
- [223] M. D. Watson, T. K. Kim, A. A. Haghighirad, S. F. Blake, N. R. Davies, M. Hoesch, T. Wolf, and A. I. Coldea, “Suppression of Orbital Ordering by Chemical Pressure in $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ”, *Phys. Rev. B* **92**, 121108 (2015).
- [224] Y. Sun, S. Pyon, and T. Tamegai, “Electron Carriers with Possible Dirac-Cone-like Dispersion in $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x=0$ and 0.14) Single Crystals Triggered by Structural Transition”, *Phys. Rev. B* **93**, 104502 (2016).
- [225] A. I. Coldea, S. F. Blake, S. Kasahara, A. A. Haghighirad, M. D. Watson, W. Knafo, E. S. Choi, A. McCollam, P. Reiss, T. Yamashita, M. Bruma, S. C. Speller, Y. Matsuda, 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 Quant. Mater.* **4**, 2 (2019).
- [226] 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).
- [227] 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).
- [228] E. Colombier, S. L. Bud’ko, N. Ni, and P. C. Canfield, “Complete Pressure-Dependent Phase Diagrams for SrFe_2As_2 and BaFe_2As_2 ”, *Phys. Rev. B* **79**, 224518 (2009).

- [229] H. SCHÄFER. *Chemical Transport Reactions*. Elsevier, (1964).
- [230] M. Binnewies, M. Schmidt, and P. Schmidt, “Chemical Vapor Transport Reactions - Arguments for Choosing a Suitable Transport Agent: Chemical Vapor Transport Reactions - Arguments for Choosing a Suitable Transport Agent”, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **643**, 1295–1311 (2017).
- [231] A. E. Böhmer, V. Taufour, W. E. Straszheim, T. Wolf, and P. C. Canfield, “Variation of Transition Temperatures and Residual Resistivity Ratio in Vapor-Grown FeSe”, *Phys. Rev. B* **94**, 024526 (2016).
- [232] D. Chareev, Y. Ovchenkov, L. Shvanskaya, A. Kovalskii, M. Abdel-Hafez, D. J. Trainer, E. M. Lechner, M. Iavarone, O. Volkova, and A. Vasiliev, “Single Crystal Growth, Transport and Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy of FeSe_{1-x}S_x”, *CrystEngComm* **20**, 2449–2454 (2018).
- [233] P. Schmidt, M. Binnewies, R. Glaum, and M. Schmidt. “Chemical Vapor Transport Reactions—Methods, Materials, Modeling”. In S. Ferreira, editor, *Advanced Topics on Crystal Growth*. InTech, (2013).
- [234] A. Martinelli, A. Palenzona, M. Tropeano, C. Ferdeghini, M. Putti, M. R. Cimberle, T. D. Nguyen, M. Affronte, and C. Ritter, “From Antiferromagnetism to Superconductivity in Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x (0 ≤ x ≤ 0.20) : Neutron Powder Diffraction Analysis”, *Phys. Rev. B* **81**, 094115 (2010).
- [235] M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt, and P. Schmidt, “Chemical Vapor Transport Reactions - A Historical Review”, *Z. anorg. allg. Chem.* **639**, 219–229 (2013).
- [236] Y. Hara, K. Takase, A. Yamasaki, H. Sato, N. Miyakawa, N. Umeyama, and S. Ikeda, “Structural and Physical Properties of FeSe Crystals Fabricated by the Chemical Vapor Transport Method”, *Physica C: Superconductivity and its Applications* **470**, S313–S314 (2010).
- [237] S. B. Zhang, Y. P. Sun, X. D. Zhu, X. B. Zhu, B. S. Wang, G. Li, H. C. Lei, X. Luo, Z. R. Yang, W. H. Song, and J. M. Dai, “Crystal Growth and Superconductivity of FeSe_x”, *Supercond. Sci. Technol.* **22**, 015020 (2009).
- [238] H. Oppermann and A. Okhotin, “About the Influence of Convection on the Transport Velocity of Chemical Transport”, *Advances in Space Research* **1**, 51–54 (1981).
- [239] P. Wiecki, K. Rana, A. E. Böhmer, Y. Lee, S. L. Bud’ko, P. C. Canfield, and Y. Furukawa, “Persistent Correlation between Superconductivity and Antiferromagnetic Fluctuations near a Nematic Quantum Critical Point in FeSe_{1-x}S_x”, *Phys. Rev. B* **98**, 020507 (2018).
- [240] T. Noji, T. Suzuki, H. Abe, T. Adachi, M. Kato, and Y. Koike, “Growth, Annealing Effects on Superconducting and Magnetic Properties, and Anisotropy of FeSe_{1-x}Te_x (0.5 ≤ x ≤ 1) Single Crystals”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 084711 (2010).

- [241] F. Nabeshima, T. Ishikawa, K.-i. Oyanagi, M. Kawai, and A. Maeda, “Growth of Superconducting Epitaxial Films of Sulfur Substituted FeSe via Pulsed Laser Deposition”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 073704 (2018).
- [242] S. Mukherjee, A. Kreisel, P. J. Hirschfeld, and B. M. Andersen, “Model of Electronic Structure and Superconductivity in Orbitally Ordered FeSe”, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 026402 (2015).
- [243] R. M. Fernandes and A. J. Millis, “Nematicity as a Probe of Superconducting Pairing in Iron-Based Superconductors”, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 127001 (2013).
- [244] J. Kang, A. F. Kemper, and R. M. Fernandes, “Manipulation of Gap Nodes by Uniaxial Strain in Iron-Based Superconductors”, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 217001 (2014).
- [245] G. Livanas, A. Aperis, P. Kotetes, and G. Varelogiannis, “Nematicity from Mixed $s_{\pm} + d_{x^2-y^2}$ States in Iron-Based Superconductors”, *Phys. Rev. B* **91**, 104502 (2015).
- [246] G. M. Luke, Y. Fudamoto, K. M. Kojima, M. I. Larkin, J. Merrin, B. Nachumi, Y. J. Uemura, Y. Maeno, Z. Q. Mao, Y. Mori, H. Nakamura, and M. Sgrist, “Time-Reversal Symmetry-Breaking Superconductivity in Sr_2RuO_4 ”, *Nature* **394**, 558–561 (1998).
- [247] A. Amato, “Physics with Muons: From Atomic Physics to Solid State Physics” page 323.
- [248] “Elementary Particle”. https://en.wikipedia.org/wiki/Elementary_particle.
- [249] T. D. Lee and C. N. Yang, “Question of Parity Conservation in Weak Interactions”, *Phys. Rev.* **104**, 254–258 (1956).
- [250] C. S. Wu, E. Ambler, R. W. Hayward, D. D. Hoppes, and R. P. Hudson, “Experimental Test of Parity Conservation in Beta Decay”, *Phys. Rev.* **105**, 1413–1415 (1957).
- [251] R. L. Garwin, L. M. Lederman, and M. Weinrich, “Observations of the Failure of Conservation of Parity and Charge Conjugation in Meson Decays: The Magnetic Moment of the Free Muon”, *Phys. Rev.* **105**, 1415–1417 (1957).
- [252] J. I. Friedman and V. L. Telegdi, “Nuclear Emulsion Evidence for Parity Nonconservation in the Decay Chain $\pi^+ \rightarrow \mu^+ \rightarrow e^+$ ”, *Phys. Rev.* **106**, 1290–1293 (1957).
- [253] H. Yukawa. “On the Interaction of Elementary Particles. I”, (1935).
- [254] Y. Koike and T. Adachi, “ μ SR Studies on Superconductors—Magnetism in High- T_c Cuprates—: 銅酸化物高温超伝導体における磁性”, *RADIOISOTOPES* **65**, 325–344 (2016).
- [255] A. Suter and B. Wojek, “Musrfit: A Free Platform-Independent Framework for μ SR Data Analysis”, *Physics Procedia* **30**, 69–73 (2012).

-
- [256] P. K. Biswas, A. Kreisel, Q. Wang, D. T. Adroja, A. D. Hillier, J. Zhao, R. Khasanov, J.-C. Orain, A. Amato, and E. Morenzoni, “Evidence of Nodal Gap Structure in the Basal Plane of the FeSe Superconductor”, *Phys. Rev. B* **98**, 180501 (2018).
- [257] D. F. Agterberg, P. M. R. Brydon, and C. Timm, “Bogoliubov Fermi Surfaces in Superconductors with Broken Time-Reversal Symmetry”, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 127001 (2017).
- [258] P. M. R. Brydon, D. F. Agterberg, H. Menke, and C. Timm, “Bogoliubov Fermi Surfaces: General Theory, Magnetic Order, and Topology”, *Phys. Rev. B* **98**, 224509 (2018).
- [259] C. Setty, S. Bhattacharyya, A. Kreisel, and P. Hirschfeld, “Ultranodal Pair States in Iron-Based Superconductors”, *ArXiv190300481 Cond-Mat* (2019).
- [260] C. J. Lapp, G. Börner, and C. Timm, “Experimental Consequences of Bogoliubov Fermi Surfaces”, *ArXiv190910370 Cond-Mat* (2019).