

FeSe における Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov 超伝導

Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov Superconducting State in FeSe

笠原 成^{1,2}

京都大学大学院理学研究科¹,
岡山大学異分野基礎科学研究所²

S. Kasahara

Department of Physics, Kyoto University¹,
Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University²

The iron-chalcogenide FeSe is argued as a strong candidate superconductor located in the crossover regime between the weakly coupled BCS and the strongly coupled BEC limits. Its extremely small and shallow Fermi pockets, large superconducting gap, and consequently a large Maki parameter suggest that FeSe offers an ideal platform to study a long-sought Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov (FFLO) superconducting state, in which a new pairing $(\mathbf{k}, -\mathbf{k}+\mathbf{q})$ with nonzero $\mathbf{q}$ vector is formed. Here, we present several pieces of evidence for the emergence of a distinct high-field superconducting phase in FeSe. For $\mathbf{H} \parallel ab$, our state-of-the-art high-field thermal transport up to 33 T shows a discontinuous downward jump within the superconducting state, indicating a first-order phase transition to a distinct high-field superconducting phase, which is attributed to an FFLO state.

1. はじめに

超伝導は、フェルミ面上の電子がクーパー対を組むことによって生じる。超伝導の標準理論として微視的発現機構を記述する Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) 理論では、クーパー対はスピン一重項であり、その重心運動量はゼロであるような $(\mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k}\downarrow)$ のフェルミ面上の電子の間に、フォノンによって媒介される弱い等方的引力相互作用が働くことによって超伝導が実現する [図 1(a)]。一方で、このような BCS 超伝導の枠組みから逸脱するような超伝導は非従来型超伝導と呼ばれ、例えば、銅酸化物高温超伝導体や、鉄系超伝導体、重い電子系超伝導体などの物質群において、電子対が斥力相互作用によって媒介される異方的超伝導が活発に研究されてきた。本稿で議論する Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov (FFLO) によって提唱された超伝導状態は、このような異方的超伝導とも一線を画す、別の分類に属するエキゾチック超伝導状態であり、図 1(b) に示すような磁場中においてゼーマン分裂したフェルミ面を橋渡しするようにスピン $\uparrow$ とスピン $\downarrow$ の電子が一重項

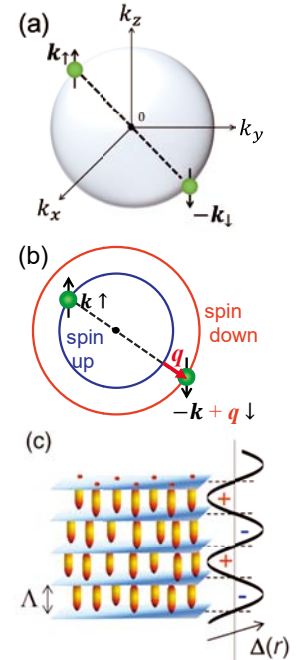


図 1. (a) BCS 状態 $(\mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k}\downarrow)$. (b) FFLO 状態 $(\mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow)$. (c) 実空間における秩序変数の変調とノード構造により細断された渦糸構造の模式図。

のクーパ対を組むことで、BCS 状態とは異なる有限の重心運動量を持った ($\mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k} + \mathbf{q}\downarrow$) の超伝導が実現するというものである [1, 2]. このような超伝導状態は FF [1] と LO [2] により、BCS 理論のあと比較的早い時期から、それぞれ独立に提案がなされていた。FFLO 超伝導については、これまでに幾つかの英文レビュー [3-5] や和文解説記事 [6, 7] が書かれている。詳細についてはこれらの成書に譲ることとして、本稿ではそのエッセンスについて簡単に触れ、鉄系超伝導体 FeSe において、FFLO 状態と考えられる高磁場超伝導相が実現していることを議論したい。

第二種超伝導体に磁場を印加した場合、磁場の増加に伴ってやがて超伝導は破壊され、常伝導状態へと回復する。これは磁場によってクーパ対が破壊されるためであるが、一般に、クーパ対の破壊には二種類の効果が存在する。一つは軌道対破壊効果であり、スピン↑とスピン↓の電子にそれぞれ反対方向へのローレンツ力が働くことにより、クーパ対が破壊されるものである。軌道対破壊効果による上部臨界磁場は、

$$\mu_0 H_{c2}^{orb} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2}$$

により与えられる。もう一つはパウリ対破壊効果であり、磁場中でスピン↑とスピン↓のフェルミ面がゼーマン分裂すること起因して、スピン分極エネルギーによる損失と超伝導の凝縮エネルギーが同程度になった時にクーパ対は組めなくなる。その磁場の上限はパウリ極限とよばれ

$$\mu_0 H_{c2}^P = \frac{\sqrt{2}\Delta}{g\mu_B}$$

で与えられる。多くの超伝導体では、パウリ対破壊磁場は、軌道対破壊磁場よりも遥かに大きい。即ち、ほとんどの超伝導は軌道対破壊効果によって壊れている。しかしながら、薄膜などにおいて面内方向に磁場を印加した場合には、パウリ対破壊効果が支配的な状況が実現し、このとき、図 2(a) のように上部臨界磁場は低温で一次相転移となり、さらに、この一次相転移に起因して、低温高磁場での超伝導は準安定なものになってしまう [3, 8, 9]. FFLO により提唱された超伝導は、このようなパウリ対破壊効果が支配的な状況下において、ゼーマン分裂したフェルミ面間にまたがって、スピン一重項のクーパ対を組むような「新しい超伝導状態」へと相転移することにより、超伝導がパウリ極限を超えて、図 2(b) のように、より高磁場まで生き残るというものである [4, 5]. 高磁場で新しく出現する超伝導状態では、FF は $\Delta(\mathbf{r}) = \Delta_1 e^{iq \cdot \mathbf{r}}$ の状態を [1], LO は $\Delta(\mathbf{r}) = 2\Delta_1 \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$ の状態 [2] を提案している。後者は前者の線形結合となっており、一般解としてより安定に実現すると考えられている。このため、FFLO 状態といった場合には LO 状態のことを指すことも多い。 $\Delta(\mathbf{r}) = 2\Delta_1 \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$ の FFLO 状態では、超伝導の秩序変数が実空間で振動しており、周期的に秩序変数がゼロとなる平面 (ノード構造) をもつよう

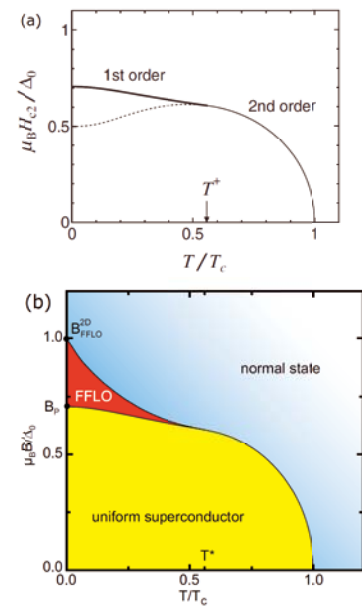


図 2. (a) パウリ対破壊が支配的な場合の H - T 相図 [3,8,9]. (b) 2次元の超伝導体における FFLO 相 [4,5]

な並進対称性の破れた超伝導が実現することになる。

FFLO 超伝導が実現するためには、パウリ対破壊効果が軌道対破壊効果に比べて支配的でなくてはならない。その一つの指標となるのが Maki パラメータと呼ばれる無次元量であり、これは軌道対破壊磁場とパウリ対破壊磁場の比によって、

$$\alpha_M = \sqrt{2}H_{c2}^{orb}/H_{c2}^p$$

と与えられる [10]。一般には $\alpha_M > 1.8$ となるようなときに、FFLO 状態が実現するとされている [11]。また、Maki パラメータは超伝導ギャップ Δ 、フェルミエネルギー ε_F 、電子の有効質量 m^* を用いて $\alpha_M \approx 2m^*/m_0 \cdot \Delta/\varepsilon_F$ のようにあらわすことができ (m_0 は自由電子質量)、これは、有効質量の大きな「重い電子系超伝導体」や、超伝導ギャップがフェルミエネルギーに対して大きな値をもついわゆる「BCS-BEC クロスオーバー領域にある超伝導体」で、FFLO 状態が実現しやすくなることを意味している。過去、FFLO 状態の探索は多くの超伝導体 [3-5] や、冷却原子系 [12]、さらには中性子性内部のカラー超伝導に至るまで [13]、広範な分野にわたって取り組まれてきており、物質中の電子に留まらないフェルミ粒子系に共通したエキゾチック凝縮状態として注目を集めてきた。実験的には、重い電子系超伝導体 CeCoIn_5 [3, 14, 15] や擬二次元構造をもつ有機超伝導体など [4, 5, 16, 17]、いくつかの候補物質において、FFLO 状態の可能性が議論されている。しかしながら、 CeCoIn_5 においては、高磁場超伝導相の出現と同時に反強磁性が出現しており、少なくとも明快な FFLO 超伝導の描像とは異なっているようである [18-22]。また有機系においては、高磁場超伝導相への相転移線の位置が未だにはっきりとしておらず、同じ物質でも報告によって状況が異なっている [4, 5, 16, 17]。この他にも重い電子系超伝導体 CeCu_2Si_2 [23] や鉄系超伝導体 KFe_2As_2 [24] などにおいて FFLO 超伝導の可能性が指摘されているが、何れもその存在が疑いなく確立されるには至らない状況にあり、現在、FFLO 状態の探索には理想的な新しい系での研究が必要となってきた。そのような中、最近我々は、鉄系超伝導体 FeSe [25-30] に着目した研究をおこない、低温高磁場において FFLO 超伝導相と考えられる一次相転移によって隔てられた新奇な磁場誘起超伝導相が実現していることを独自の強磁場熱伝導測定によって発見するに至った [30]。以降、本稿ではその詳細を紹介していきたい。

2. 鉄系超伝導体 FeSe

鉄系超伝導体は、鉄オキシニクタイトド $\text{LaFeAs}(\text{O},\text{F})$ における超伝導発見を端とする新しい高温超伝導体系である [31-33]。鉄系超伝導体の結晶構造に共通する特徴として層状構造があげられ、すべての鉄系超伝導体は鉄元素と、砒素元素等のプニクトゲン、もしくはセレン元素等のカルコゲンの陰イオンからなる鉄-プニクトゲン、あるいは鉄-カルコゲンの二次元面を共通構造として、物質により様々な積層構造をもっている。多彩な鉄系超伝導体の物質群のなかでも、 FeSe は最も単純な結晶構造をもち、鉄とセレンによる二次元面のみによって結晶が構成されている (図 3)。

FeSe はキャリアのドーブなしに超伝導が発現する。他の鉄系超伝導体の母相とは異なり、常圧下では長距離磁気秩序を示さずに、 $T_s \approx 90 \text{ K}$ で軌道秩序を伴った構造相転移 (ネマティック

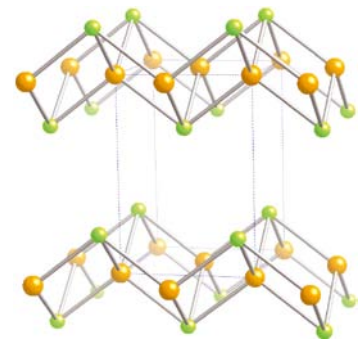


図 3. FeSe の結晶構造。オレンジは Fe を緑は Se を示す [25]。

転移)を示し [34-37], 超伝導転移温度 $T_c \approx 9$ Kにおいて超伝導を示す. また, 圧力の印加によって反強磁性相に隣接する約 40 K の高温超伝導が出現し [38], FeSe の原子層薄膜においても, 60 K クラスの高温超伝導 [39]が発見されている. 更に, セレンサイトを硫黄で一部置き換えた $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ においては磁気秩序を伴わない純粋なネマティック量子臨界点が実現するなど [40], その物性は非常にバラエティ溢れるものになっている.

FeSe の多彩な物性のなかでも, 特に興味深いのが, ネマティック相における特異な電子構造である. そのフェルミ面については幾つかの議論があるが [26], ホール面が一枚, 電子面が一枚 (あるいはごく小さなポケットがもう一枚) により構成されると考えられ [41], ホールと電子のキャリア数が等しい補償半金属である (図 4). 注目すべき点として, これらのフェルミ面は非常

に浅く小さなポケットのみから構成されていることが, 量子振動 [42, 43], 角度分解光電子分光 [44, 45], 走査型トンネル分光顕微鏡 (SI-STM) による準粒子干渉の実験 [46] など, 様々な実験から明らかになっている. 量子振動実験によると, フェルミ面の大きさは最大でもブリルアンゾーンの数 % であり, 小さいところでは 0.2% しかない [42, 43]. 図 5 に準粒子干渉により得られた, バンド分散を示す [46]. バンドの深さである有効的なフェルミエネルギーは, 電子面では数 meV, より深いホール面でも 10 meV 程度となっており, 典型的な金属のフェルミエネルギーが 1–10 eV のオーダーであることを考えると, この値が如何に小さいかが分かる.

また FeSe の超伝導ギャップに着目すると, この物質では $\Delta \sim 3$ meV の超伝導ギャップが走査トンネル分光 (STM/STS) 測定により明らかになっている [46]. 即ち, この物質では超伝導ギャッ

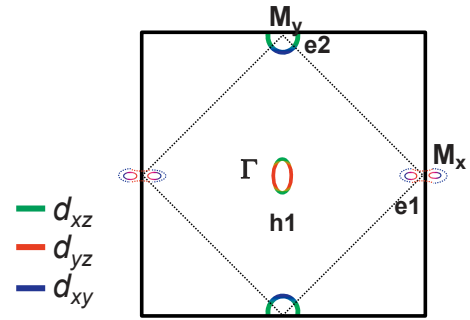


図 4. FeSe のフェルミ面 [41]. Γ 点近傍のホール面 (h1) と M_x および M_y 点にある電子面 (e1, e2) により構成される. 各ポケットにおける色は Fe の d 軌道成分をあらわす. M_x 点における電子面 e1 はピーナツ型か, これが二つに千切れるギリギリの状態にある.

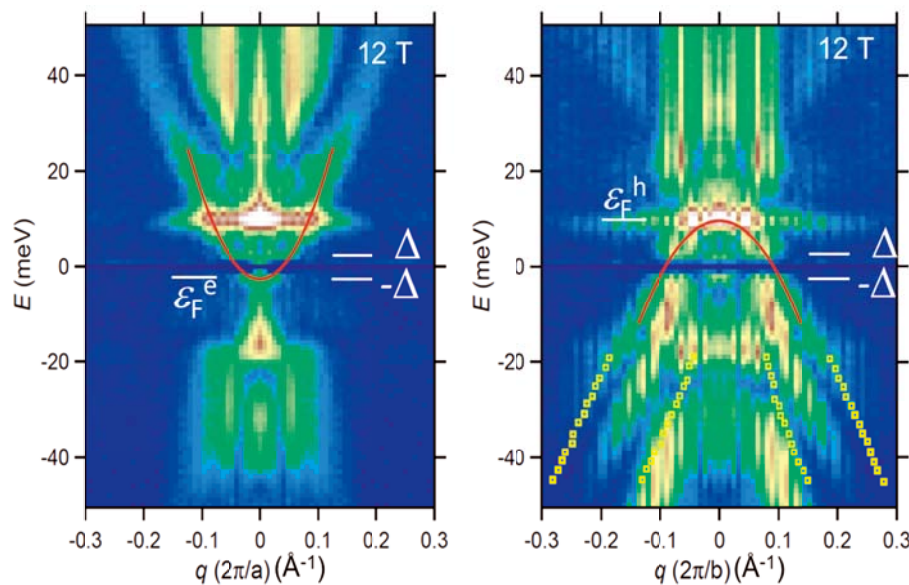


図 5. (a), (b) FeSe 純良単結晶における準粒子干渉によって得られた電子面 (a), およびホール面 (b) の分散 [46].

プ Δ とフェルミエネルギー ϵ_F が同程度の特異な超伝導状態が実現していることになり、実際、その比を見積もると、電子面では $\Delta/\epsilon_F \sim 1$ 、ホール面では $\Delta/\epsilon_F \sim 0.3$ となる。通常の超伝導体においては $\Delta/\epsilon_F \sim 10^{-3} - 10^{-4}$ 程度であり、FeSe におけるこの値は異常に大きい。これは FeSe がいわゆる BCS-BEC クロスオーバー領域に存在する超伝導体であることを示している [46]。また、他の実験として、STM/STS 測定により、渦糸コア内部のエネルギー状態が調べられ、コアレベルが離散的になっていることから Δ^2/ϵ_F が大きなことが示されている [47]。更に、超伝導転移温度以上においては、磁気トルクの精密測定によって通常のガウス型揺らぎを大きく超える巨大な超伝導揺らぎが観測されており、これはクロスオーバー領域における前駆電子対に起因するものであると考えられる [48]。

このように FeSe は、その電子構造が異常に浅く小さなポケットのみにより構成されており、更にフェルミエネルギーと同程度の大きさの超伝導ギャップが開いていることから、BCS-BEC クロスオーバー領域に位置する極めて稀な超伝導体となっている。FeSe における Maki パラメータ α_M は大きな Δ/ϵ_F の値を反映して、電子面、ホール面でそれぞれ 5, 2.5 という大きな値となる [46]。このことは、FeSe が高磁場で FFLO 状態を実現する可能性を秘めていることを示している。

3. FeSe の面内磁場下であらわれる FFLO 超伝導相

FeSe の面内磁場中での上部臨界磁場は、およそ 30 T 程度であることが過去の電気抵抗測定などから明らかになっている [44]。この為、FeSe において面内磁場下での FFLO 状態の探索を行うには特殊な強磁場実験の技術が必要となる。我々は世界有数の強磁場施設であるナイメーヘン強磁場研究所 (オランダ) において、 ^3He 温度領域において、最大 38 T までの強磁場下で熱伝導率測定が可能なシステムの開発を行ない、これを用いて、FeSe における FFLO 超伝導相の探索と解明に取り組んだ。熱伝導は準粒子の輸送現象を見るプローブであり、エントロピーの流れを測定する。この為、超伝導状態内部における相転移の探索に対して、極めて好適な測定である。このような 38 T という定常磁場と ^3He 冷凍機を組み合わせた極限環境下での熱輸送測定は、現在のところ筆者らのグループだけが有する技術である。余談ではあるが、ナイメーヘン強磁場研究所では、現在、超伝導マグネットと水冷銅マグネットを組み合わせた最大 45 T のハイブリッドマグネットが建設中であり、今後、この定常磁場下での熱輸送測定の実現を目指している。本稿で紹介する実験では、熱伝導率測定に加えて電気抵抗測定を行い、FeSe の超伝導相図の確立を行なっており、電流、および熱流は、 $[110]_o$ 方向へと流し、これと同方向に磁場を印加して実験をおこなっている ($\mathbf{j}, \mathbf{j}_{\text{Th}} \parallel \mathbf{H} \parallel [110]_o$)。

まず、電気抵抗測定から決定した FeSe の相図をみていきたい。図 6(a) に 35 T の磁場値で規格化した電気抵抗の磁場依存性 $\rho(B)/\rho(35 \text{ T})$ を、図 6(b) にその磁場微分を、図 6(c) にこれらから決定される H - T 相図を示す。この抵抗測定の結果にはいくつかの特徴的な振る舞いがみとれる。第一に、ゼロ抵抗となる不可逆磁場 H_{irr} (青丸) が、温度の低下に伴って飽和する傾向を示すものの、低温高磁場で非単長なアップターンを示している点であり、このような振る舞いは、過去の幾つかの実験でも報告されている [44]。第二に、図 6(a) の電気抵抗の磁場依存性に着目すると、高温での常伝導状態への回復が非常にブロードなものとなっているが、 $T \sim 1.0 \text{ K}$ 程度以下の低温では、急激に鋭くなっている。このことは図 6(b) に示した磁場微分が低温では急峻なピークとなっていること、更に、相図中にカラープロットで示した規格化電気抵抗の変化の

様子からも見て取れる．高温でのブロードな転移は FeSe における超伝導揺らぎが非常に大きなものであることを示しており，磁気トルク測定によってこれまで報告されている結果とも一致するものとなっている [48]．相図中において赤の × 点は電気抵抗の落ち始めから 90% の点を，緑の + 点は電気抵抗のピークを示すが， $T \sim 1.0$ K 以下の低温高磁場で H_{ir} (青丸) にほとんど一致している様子がわかり，この近傍で超伝導の性質が何等かの変化を示していることが伺える．

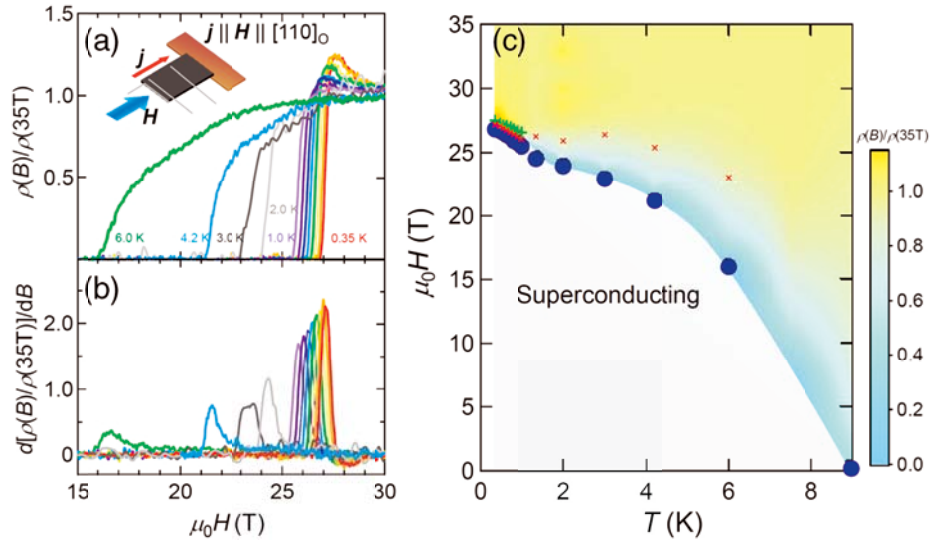


図 6. (a) FeSe 純良単結晶における電気抵抗の面内磁場依存性 [30]．磁場 35 T の値で規格化されている．挿入図は測定の設定アップを示す．(b) その磁場微分．(c) 電気抵抗測定により得られる FeSe の H - T 相図．カラープロットは (a) の規格化された電気抵抗の値をあらわしている．青丸は H_{ir} をあらわす．

次に，熱伝導率 κ の測定結果をみていく．図 7(a)(b) に熱伝導率の磁場依存性を示す．磁場の印加に伴い，熱伝導率はゼロ磁場の値から低下を示す (図 7(a))．これは渦糸が導入されることにより，準粒子の散乱が発生し熱伝導率が下がる場合に観測される振る舞いであり，このような熱伝導率の磁場依存性は，非常にクリーンな超伝導体でのみ観測されることが知られている [49-54]．橙の矢印で示したように，4.35 K および 2.6 K では熱伝導率がキックを示している．図 7(b) に示した高磁場領域に着目すると，約 2 K 以下の低温で， $\mu_0 H^* \sim 24$ T 付近 (黒矢印) において熱伝導率が下向きに不連続な跳びを示しており，これを挟んで熱伝導率の磁場依存性が傾きを変えていることが見て取れる．熱伝導率はエントロピーの流れを見る物理量であり， H^* での跳びは一次相転移の存在を示している．一次転移に伴う熱伝導率の跳びは CeCoIn₅ や URu₂Si₂ などの物質でもみられている [51-54]．

以上の熱伝導の結果を電気抵抗の測定結果と併せて相図にまとめたものが図 8 である．黄色および橙の丸で示したのは，熱伝導率の跳びおよびキックが観測された磁場 H^* および H_k であり，青丸および緑×は電気抵抗測定における H_{ir} およびピーク磁場 H_p を示している．この図から明らかのように，比較的高温でみられる熱伝導率のキック磁場 H_k は， H_{ir} と良く一致を示している．ところが，低温で不連続な跳びが観測される一次相転移磁場 H^* は，超伝導相内部を二分するように存在することが分かり，低温で高磁場超伝導相が出現していることが明確に確認される．

FeSe において，面内磁場下で出現するこの高磁場超伝導相は，以下に述べる理由から FFLO 超伝導状態を観測したものと考えられる．第一に，この相図は理論的に提唱されている FFLO

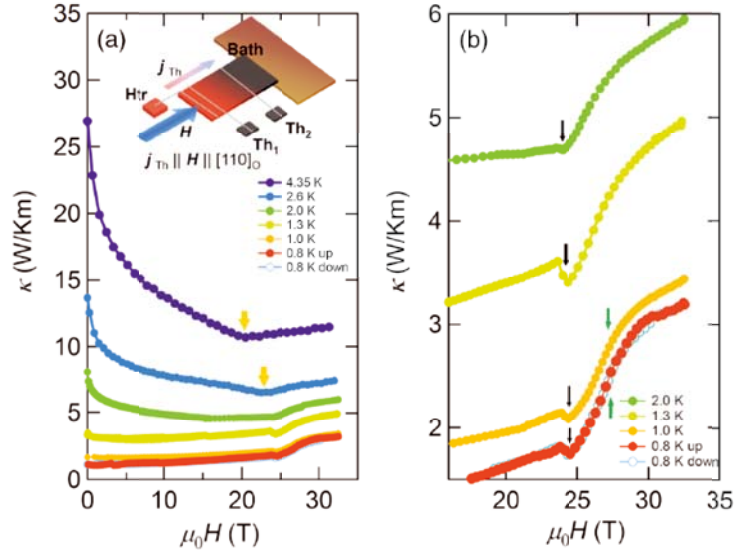


図 7. FeSe 純良単結晶における熱伝導率の面内磁場依存性 [30]. (a) ゼロ磁場からの全体図. (b) 強磁場領域における拡大図. $\mu_0 H^* \sim 24$ T において熱伝導率が不連続な跳びを示し、一次相転移が起きていることを示している. また熱伝導率の磁場依存性は H^* の前後で傾きが異なっている.

超伝導の相図と極めて類似している点である. 特に, H^* は H_k のスムーズな延長上にあるようにも見え, このことは, H^* で一次相転移が起こることによって新たな磁場誘起超伝導相が実現し, これによって超伝導がより高磁場まで生き残るような特殊な状況が実現していると解釈出来る. これはまさに FFLO 超伝導の描像と一致する. 第二に, 冒頭に述べたように, この物質が大きな Δ/ε_F の値をもつことに起因して, 大きな Maki パラメータを有する点である. 電子面, ホール面での Maki パラメータはそれぞれ 5 と 2.5 であり, これは FFLO 状態を実現するのに十分な値となっている. 第三に, H^* において熱伝導率が減少する方向に跳びを示していることが挙げられる. 輸送現象である熱伝導率は, 準粒子の散乱に敏感であり, 熱伝導率の減少は平均自由行程が短くなっていることを示している. 図 1(c) に示したように, ノード構造が熱流と垂直に出現しているとすると, これによる散乱が発生し, 平均自由行程は短くなると考えられる. 最後に, 磁場中での電気抵抗の振る舞いが, 高磁場超伝導相の出現に伴って, ブロードな転移から急激にシャープなものへと変化している点が挙げられる. H^* において FFLO 状態へと転移をしているとすると, ノード構造の出現により渦糸が細分化される. 細分化された渦糸はよりフレキシブルになり, ピンニングが働きやすくなることから, 電気抵抗の転移はシャープになると考えられる. したがって, 電気抵抗の振る舞いも FFLO 相の出現をサポートしており, FeSe の面内磁場下における高磁場超伝導相は, FFLO 状態を観測した極めて明確

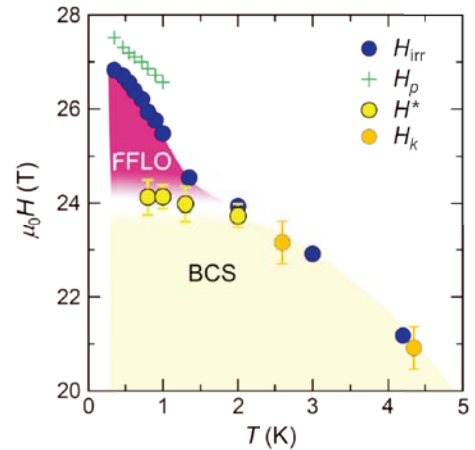


図 8. 熱伝導率および電気抵抗測定によって得られた FeSe の面内磁場下における H - T 相図. 一次相転移磁場 H^* において超伝導相が二分されており, 低温では超伝導状態がより高磁場まで生き残る. 高磁場超伝導相は FFLO 超伝導状態であると考えられる.

超伝導の相図と極めて類似している点である. 特に, H^* は H_k のスムーズな延長上にあるようにも見え, このことは, H^* で一次相転移が起こることによって新たな磁場誘起超伝導相が実現し, これによって超伝導がより高磁場まで生き残るような特殊な状況が実現していると解釈出来る. これはまさに FFLO 超伝導の描像と一致する. 第二に, 冒頭に述べたように, この物質が大きな Δ/ε_F の値をもつことに起因して, 大きな Maki パラメータを有する点である. 電子面, ホール面での Maki パラメータはそれぞれ 5 と 2.5 であり, これは FFLO 状態を実現するのに十分な値となっている. 第三に, H^* において熱伝導率が減少する方向に跳びを示していることが挙げられる. 輸送現象である熱伝導率は, 準粒子の散乱に敏感であり, 熱伝導率の減少は平均自由行程が短くなっていることを示している. 図 1(c) に示したように, ノード構造が熱流と垂直に出現しているとすると, これによる散乱が発生し, 平均自由行程は短くなると考えられる. 最後に, 磁場中での電気抵抗の振る舞いが, 高磁場超伝導相の出現に伴って, ブロードな転移から急激にシャープなものへと変化している点が挙げられる. H^* において FFLO 状態へと転移をしているとすると, ノード構造の出現により渦糸が細分化される. 細分化された渦糸はよりフレキシブルになり, ピンニングが働きやすくなることから, 電気抵抗の転移はシャープになると考えられる. したがって, 電気抵抗の振る舞いも FFLO 相の出現をサポートしており, FeSe の面内磁場下における高磁場超伝導相は, FFLO 状態を観測した極めて明確

な例であろうと考えられる。

最後に、FeSe における FFLO 状態の発現機構を、この系の電子構造と絡めて議論したい。この物質のフェルミ面は、電子面の深さが $\varepsilon_F^e \sim$ 数 meV、ホール面が $\varepsilon_F^h \sim 10$ meV となっている。FFLO 超伝導の実現にあたって、ゼーマン分裂によりスピン分極が大きくなり過ぎると、これは FFLO 状態の形成には不利になると考えられる。ここで、 $\mu_0 H^* \sim 24$ T でのスピン分極 $P = (N_\uparrow - N_\downarrow) / (N_\uparrow + N_\downarrow) \approx \mu_B H / \varepsilon_F$ は電子面で 0.35、ホール面では 0.15 と見積もられることから、FeSe において FFLO 超伝導の形成を支えているのはホール面であろうと推察される。これまでの研究によって FeSe の超伝導ギャップ構造はノードルあるいは極めて大きな異方性をもつことが知られており、Fe の 3d 軌道に強く依存した電子対形成が明らかになっている [55-64]。ホール面においては、図 9 上図において赤く示した d_{yz} 成分が支配的な部分で大きな超伝導ギャップが開いている。FFLO 超伝導においても d_{yz} 成分により構成されるフェルミ面が重要な役割を担っていると考えられ、図 9 下図に示したように、磁場中でゼーマン分裂を起こしたフェルミ面のうち、 d_{yz} 成分が支配的は平坦な部分を橋渡しするようなネスティングベクトル $\mathbf{q}$ が FFLO 超伝導の形成を担っているものと推察される。FeSe の FFLO 超伝導について、 $\mathbf{q}$ ベクトルを実験により特定を行うことが、今後の課題であろう。

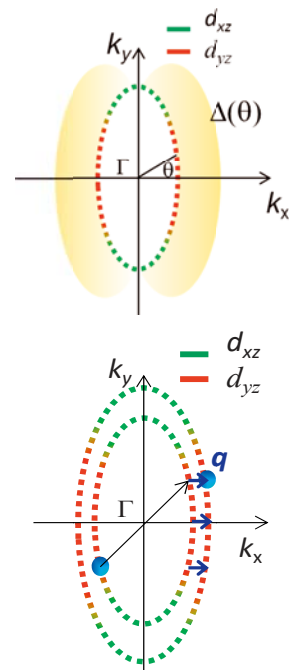


図 9. FeSe のホール面における超伝導ギャップの軌道依存性とゼーマン分裂したフェルミ面における $\mathbf{q}$ ベクトル。

5. おわりに

本稿では、鉄系超伝導体 FeSe に焦点をあて、低温高磁場で現れる FFLO 超伝導相の存在を議論した。この物質は極めて浅く小さなフェルミポケットのみを有し、フェルミエネルギーと超伝導ギャップが同程度のエネルギースケールを持つことから、弱結合 BCS 状態から強結合 BEC 状態へのクロスオーバー領域に位置する超伝導の有力な候補物質である。これに付随して FeSe は大きな Maki パラメータを有しており、FFLO 超伝導が実現し得る理想的な系となっている。我々は、この物質の面内磁場下において、独自の強磁場熱伝導度測定によって、一次相転移によって隔てられた FFLO 超伝導と考えられる高磁場超伝導相の観測に成功した。FeSe においては、 c 軸方向磁場下においても高磁場超伝導相が出現することが明らかになっており [30]、これが FFLO 超伝導であるかを解明することは今後の課題として挙げられる。今後 FeSe を舞台にエキゾチック超伝導状態の解明が進み、新奇な量子凝縮相のフロンティアが開拓されていくことを期待したい。

謝辞

本研究は、佐藤雄貴, S. Licciardello, M. Čulo, S. Arsenijević, T. Ottenbros, 富永貴弘, J. Böker, I. Eremin, 芝内孝禎, J. Wosnitza, N. E. Hussey, 松田祐司の各氏をはじめとして、多くの方々と共同研究に基づくものです。また、M. Houzet, J. S. Kim, 柳瀬陽一の各氏には貴重な議論を頂きました。本研究を遂行するにあたり、筆者は科研費基盤研究 (B)「超シャロウバンド物

質における新奇電子状態と量子凝縮相」ならびに国際共同研究加速基金(国際共同研究強化)「超シャロウバンド物質における新奇電子状態と量子凝縮相(国際共同研究強化)」の支援を受けております。また、筆者が長期の海外渡航を通じて強磁場熱輸送測定の開発を懇願したことにより、所属研究室には多大なご負担をかけました。本研究は、環境安全保健機構低温物質管理部門の共同利用機器であるグローブボックス、そして安定かつ多量の寒剤供給の御尽力の上に成り立っております。本研究に留まらず、京都大学での研究を支えて下さった様々な方に深く感謝致します。

参 考 文 献

- [1] P. Fulde and R.A. Ferrell, *Phys. Rev.* **135**, A550 (1964).
- [2] A.I. Larkin and Y.N. Ovchinnikov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **47**, 1136 (1964); [*Sov. Phys. JETP* **20**, 762 (1965)].
- [3] Y. Matsuda and H. Shimahara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 051005 (2007).
- [4] G. Zwicknagl and J. Wosnitza, in *BCS: 50 Years* edited by L.N. Cooper and D. Feldman (World Scientific, Singapore, 2011), pp. 337–371; *Int. J. Mod. Phys. B* **24**, 3915 (2010).
- [5] J. Wosnitza, *Ann. Phys. (Berlin)* **530**, 1700282 (2018).
- [6] 松田祐司, 熊谷健一, *日本物理学会誌* **61**, 77-83 (2006).
- [7] 嶋原浩, *物性研究* **96-5**, 501-524 (2011).
- [8] D. Saint-James, G. Sarma, and E.J. Thomas, *Type II Superconductivity* (Pergamon, New York, 1969).
- [9] J. B. Ketterson and S. N. Song: *Superconductivity* (Cambridge University Press, Cambridge, 1999).
- [10] K. Maki, T. Tsuneto, *Prog. Theor. Phys.* **31**, 945 (1964).
- [11] L. W. Gruenberg and L. Gunther, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 996 (1966).
- [12] Jami J. Kinnunen, Jildou E. Baarsma, Jani-Petri Martikainen, Päivi Törmä, *Rep. Prog. Phys.* **81**, 046401 (2018).
- [13] R. Casalbuoni and G. Nardulli, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 263 (2004).
- [14] H.A. Radovan, N.A. Fortune, T.P. Murphy, S.T. Hannahs, E.C. Palm, S.W. Tozer, and D. Hall, *Nature (London)* **425**, 51 (2003).
- [15] A. Bianchi, R. Movshovich, C. Capan, P.G. Pagliuso, and J.L. Sarrao, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 187004 (2003).
- [16] R. Lortz, Y. Wang, A. Demuer, P.H.M. Böttger, B. Bergk, G. Zwicknagl, Y. Nakazawa, and J. Wosnitza, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 187002 (2007).
- [17] C.C. Agosta, N.A. Fortune, S.T. Hannahs, S. Gu, L. Liang, J.H. Park, and J.A. Schleuter, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 267001 (2017).
- [18] M. Kenzelmann, Th. Strässle, C. Niedermayer, M. Sigrist, B. Padmanabhan, M. Zolliker, A.D. Bianchi, R. Movshovich, E.D. Bauer, J.L. Sarrao, and J.D. Thompson, *Science* **321**, 1652 (2008).
- [19] Y. Yanase and M. Sigrist, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 14715 (2009).
- [20] D.F. Agterberg and H. Tsunetsugu, *Nat. Phys.* **4**, 639 (2008).
- [21] D.F. Agterberg, M. Sigrist, and H. Tsunetsugu, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 207004 (2009).
- [22] Y. Hatakeyama and R. Ikeda, *Phys. Rev. B* **91**, 094504 (2015).
- [23] S. Kitagawa, G. Nakamine, K. Ishida, H. S. Jeevan, C. Geibel, and F. Steglich, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 157004 (2018).
- [24] C.-w. Cho, J.H. Yang, N.F.Q. Yuan, J. Shen, T. Wolf, and R. Lortz, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 217002 (2017).
- [25] 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, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105**, 14262 (2008).
- [26] T. Shibauchi, T. Hanaguri, and Y. Matsuda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 102002 (2020).
- [27] A. Kreisel, P.J. Hirschfeld, and B. M. Andersen, *Symmetry* **12**, 1402 (2020).
- [28] A. E. Böhmer and A. Kreisel, *J. Phys. Condens. Matter* **30**, 023001 (2018).

- [29] A. I. Coldea and M. D. Watson, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **9**, 125 (2018).
- [30] S. Kasahara, Y. Sato, S. Licciardello, M. Čulo, S. Arsenijević, T. Ottenbros, T. Tominaga, J. Böker, I. Eremin, T. Shibauchi, J. Wosnitzer, N. E. Hussey, and Y. Matsuda, *Phys. Rev. Lett.* **124**, 107001 (2020).
- [31] K. Ishida, Y. Nakai, and H. Hosono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 062001 (2009).
- [32] G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1589 (2011).
- [33] P. J. Hirschfeld, M. M. Korshunov, and I. I. Mazin, *Rep. Prog. Phys.* **74**, 124508 (2011).
- [34] T. M. McQueen, A. J. Williams, P. W. Stephens, J. Tao, Y. Zhu, V. Ksenofontov, F. Casper, C. Felser, and R. J. Cava, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 057002 (2009).
- [35] T. Imai, K. Ahilan, F. L. Ning, T. M. McQueen, and R. J. Cava, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 177005 (2009).
- [36] S.-H. Baek, D. V. Efremov, J. M. Ok, J. S. Kim, J. van den Brink, and B. Büchner, *Nat. Mater.* **14**, 210 (2015).
- [37] A. E. Böhmer, T. Arai, F. Hardy, T. Hattori, T. Iye, T. Wolf, H. v. Löhneysen, K. Ishida, and C. Meingast, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 027001 (2015).
- [38] J. P. Sun, K. Matsuura, G. Z. Ye, Y. Mizukami, M. Shimozaawa, K. Matsubayashi, M. Yamashita, T. Watashige, S. Kasahara, Y. Matsuda, J. -Q. Yan, B. C. Sales, Y. Uwatoko, J. -G. Cheng, and T. Shibauchi, *Nat. Commun.* **7**, 12146 (2016).
- [39] Shaolong He, Junfeng He, Wenhao Zhang, Lin Zhao, Defa Liu, Xu Liu, Daixiang Mou, Yun-Bo Ou, Qing-Yan Wang, Zhi Li, Lili Wang, Yingying Peng, Yan Liu, Chaoyu Chen, Li Yu, Guodong Liu, Xiaoli Dong, Jun Zhang, Chuangtian Chen, Zuyan Xu, Xi Chen, Xucun Ma, Qikun Xue, X. J. Zhou, *Nat. Mater.* **12**, 605 (2013).
- [40] S. Hosoi, K. Matsuura, K. Ishida, H. Wang, Y. Mizukami, T. Watashige, S. Kasahara, Y. Matsuda, and T. Shibauchi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **113**, 8139 (2016).
- [41] S. Onari, Y. Yamakawa, and H. Kontani, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 227001 (2016).
- [42] 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, *Phys. Rev. B* **90**, 144517 (2014).
- [43] 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, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 027006 (2015).
- [44] 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, *Phys. Rev. B* **92**, 205117 (2015).
- [45] M. Yi, H. Pfau, Y. Zhang, Y. He, H. Wu, T. Chen, Z. R. Ye, M. Hashimoto, R. Yu, Q. Si, D.-H. Lee, Pengcheng Dai, Z.-X. Shen, D. H. Lu, and R. J. Birgeneau, *Phys. Rev. X* **9**, 041049 (2019).
- [46] 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. v. Löhneysen, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **111**, 16309 (2014).
- [47] T. Hanaguri, S. Kasahara, J. Böker, I. Eremin, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 077001 (2019).
- [48] 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, *Nat. Commun.* **7**, 12843 (2016).
- [49] K. Krishana, N. P. Ong, Q. Li, G. D. Gu, and N. Koshizuka, *Science* **277**, 83 (1997).
- [50] M. Franz, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1760 (1999).
- [51] K. Izawa, H. Yamaguchi, Yuji Matsuda, H. Shishido, R. Settai, and Y. Onuki, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 057002 (2001).
- [52] Y. Kasahara, Y. Nakajima, K. Izawa, Y. Matsuda, K. Behnia, H. Shishido, R. Settai, and Y. Onuki, *Phys. Rev. B* **72**, 214515 (2005).

- [53] Y. Kasahara, T. Iwasawa, H. Shishido, T. Shibauchi, K. Behnia, Y. Haga, T.D. Matsuda, Y. Onuki, M. Sigrist, and Y. Matsuda, Phys. Rev. Lett. **99**, 116402 (2007).
- [54] D.Y. Kim, S.-Z. Lin, F. Weickert, M. Kenzelmann, E.D. Bauer, F. Ronning, J.D. Thompson, and R. Movshovich, Phys. Rev. X **6**, 041059 (2016).
- [55] C.-L. Song, Y.-L. Wang, P. Cheng, Y.-P. Jiang, W. Li, T. Zhang, Z. Li, K. He, L. Wang, J.-F. Jia, H.-H. Hung, C. Wu, X. Ma, X. Chen, and Q.-K. Xue, Science **332**, 1410 (2011).
- [56] 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, Phys. Rev. X **5**, 031022 (2015).
- [57] P. Bourgeois-Hope, S. Chi, D.A. Bonn, R. Liang, W.N. Hardy, T. Wolf, C. Meingast, N. Doiron-Leyraud, and L. Taillefer, Phys. Rev. Lett. **117**, 097003 (2016).
- [58] T. Watashige, S. Arsenijević, T. Yamashita, D. Terazawa, T. Onishi, L. Opherden, S. Kasahara, Y. Tokiwa, Y. Kasahara, T. Shibauchi, H. v. Löhneysen, J. Wosnitzer, and Y. Matsuda, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 014707 (2017).
- [59] Y. Sato, S. Kasahara, T. Taniguchi, X.Z. Xing, Y. Kasahara, Y. Tokiwa, Y. Yamakawa, H. Kontani, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **115**, 1227 (2018).
- [60] T. Hanaguri, K. Iwaya, Y. Kohsaka, T. Machida, T. Watashige, S. Kasahara, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, Sci. Adv. **4**, eaar6419 (2018).
- [61] H.C. Xu, X.H. Niu, D.F. Xu, J. Jiang, Q. Yao, Q.Y. Chen, Q. Song, M. Abdel-Hafiez, D.A. Chareev, A.N. Vasiliev, Q. S. Wang, H. L. Wo, J. Zhao, R. Peng, and D.L. Feng, Phys. Rev. Lett. **117**, 157003 (2016).
- [62] 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. Seamus Davis, Science **357**, 75 (2017).
- [63] 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, Nat. Commun. **9**, 282 (2018).
- [64] D. Liu *et al.*, Phys. Rev. X **8**, 031033 (2018).

著者略歴



笠原 成 (KASAHARA Shigeru)

1975 年生

2003 年 東邦大学大学院 理学研究科博士後期課程修了 博士 (理学)

2003 年 東京大学大学院 工学系研究科 学術研究支援員

2004 年 東京大学大学院 工学系研究科 研究機関研究員

2005 年 独立行政法人物質・材料研究機構 特別研究員

2008 年 京都大学 低温物質科学研究センター 研究員 (研究機関)

2011 年 京都大学 低温物質科学研究センター 特任助教

2012 年 京都大学大学院 理学研究科 助教

2020 年 京都大学大学院 理学研究科 特定准教授

2021 年 岡山大学 異分野基礎科学研究所 教授