

Physics Today **68**, 46 (2015)

<http://dx.doi.org/10.1063/PT.3.2818>

翻訳記事: パリティ **31**, 4 (2016、6月号)

山瀬博之 訳

鉄系超伝導体、発見から7年を経て

アンドレイ・チュブコフ、ピーター・ハーシュフェルト

著者、アンドレイ チュブコフ (Andrey Chubukov) はミネソタ大学ツインシティー校 (ミネソタ州ミネアポリス) 物理学教授、ピーター・ハーシュフェルト (Peter Hirschfeld) はフロリダ大学 (フロリダ州ケインズビル) 物理学教授です。

鉄系超伝導体という新物質の発見は、高温超伝導の謎が解ける期待感を研究者にもたらしめました。しかし、鉄系超伝導体は想像以上に多様な系であり、そこにはその物質特有の風変わりな物理がたくさん埋まっていることが判明しました。7年経っても物性理論研究者に挑戦的問題を提供し続けています。

高温超伝導体において電子がどのようにしてペアを組み、散逸のない電気を流すのかは、物理学の最も挑戦的問題の一つであり、かつ最もエキサイティングな問題の一つです。この点において、2008年の鉄を基礎にした物質群における高温超伝導の発見 [1] は、過去20年の物性研究のなかで最も注目に値する飛躍的発展の一つでした。

よく知られた銅酸化物超伝導体に加えて、高温で巨視的量子現象である超伝導を示す第二の物質群が突然得られました (Charles Day, PHYSICS TODAY, August 2009, page 36 の記事を参照)。2つの物質群を比較することが出来るために、室温超伝導に向けての道がより順調になるように思われました。

鉛や水銀などの従来型超伝導体では、電子がクーパーペアを形成して数ケルビンの温度でボーズ凝縮します。この場合、正に帯電したイオンから成る結晶格子の極性によって、2電子間に引力が生まれペア形成が起こります。銅酸化物、そして今や鉄系超伝導体は研究者を魅了して止まないのは、それらが単に高い臨界温度 T_c を示すためではありません。それらは、非従来型の物質で、電子はどういうわけか、イオンから成る格子の助けをさほど借りずして、クーロン斥力を介してクーパーペアを組んでいるのです。

超伝導がクーロン斥力からどのように生じ得るかを理解することは、よく知られた難しい問題です。30年近い研究を経て、誰にでも受け入れられるような銅酸化物での超伝導シナリオは依然として得られていません。研究者は、初期の頃、遮蔽されたクーロン相互作用が銅酸化物よりも弱いので、鉄系超伝導体は銅酸化物よりも理論的に扱いやすいだろうと期待していました。そこで、鉄系超伝導体のペアリング機構に関する新しい洞察を得て、その知見を銅酸化物に適用しようと考えていました。この考えは依然として有効です。しかし、物性の業界をあげての努力を7年続けてきた結果、鉄系超伝導体の物理は予想以上にかなり豊かであり、鉄系超伝導体はいくつかのユニークな、とても非自明な性質を示すことが分かってきました。

鉄系超伝導体という物質

大きな、そして増え続けている鉄系超伝導体のリストには、様々な鉄プニクタイト系と鉄カルコゲナイド系が含まれています。プニクトゲンはヒ素などの周期表の第15族の元素で、カルコゲンはセレンなどの第16族の元素です。鉄プニクタイトの例として、いわゆる111系の $RFeAsO$ (R は希土類元素を示す)、122系の XFe_2As_2 (X はアルカリ土類金属)、 $LiFeAs$ などの111系が挙げられます。一方、鉄カルコゲナイドでは、 $FeSe$ や $FeTe$ などの11系、 $A_xFe_{2-x}Se_2$ (A にはアルカリ原子が入り得る)の122系が例として挙げられます。図1に鉄系超伝導体の様々な系の結晶構造を示しました。すべて層状構造で、共通ユニットは鉄原子からなる平面とその上下に位置するプニクトゲンまたはカルコゲンです [2]。

図1：鉄系超伝導体の様々な結晶構造。各々の系は、典型物質の化学量論によって区別してあります。すべての系に共通なものは、赤で示した鉄原子の正方格子および鉄の面の上下に位置する緑で示したプニクトゲンまたはカルコゲン（ここではヒ素またはセレンを例として示した）というセットです。（出典は参考文献2、J. Paglione and R. L. Greene）

角度分解光電子分光（ARPES）や他の測定と相まって、理論バンド構造計算は、低エネルギーの鉄系超伝導体の電子構造を見事に確立させました。鉄の6つの価電子が3d軌道を占有しています。その内、少なくとも3つの軌道（ d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{xz} ）がフェルミ面近くの電子状態に寄与し、電荷キャリアは主にプニクトゲンまたはカルコゲンイオンを介して鉄サイト間を飛び移ります。

図2に示したように、大部分の鉄系超伝導体は、逆格子の単位胞（ブリルアンゾーン）の中心近くにホール的なエネルギーバンドを、ゾーン境界近くで電子的なバンドを形成します。電子的なフェルミ面とホール的なフェルミ面は小さく、運動量空間で十分に離れていますので、それらはしばしばホールポケット、電子ポケットと呼ばれています。

実際には結晶学的なユニットセルは2つの非等価な鉄原子の位置を含んでいますので、それを反映するような形で、より適切に図2bに示したフェルミ面とブリルアンゾーンを見るべきです。しかし、ユニットセルあたり鉄原子が一つだけ含まれているようなブリルアンゾーンを本記事では用います。それによって、本質的な物理を犠牲にすることなく、より分かりやすい議論が出来ます。

図3は、典型的な鉄系超伝導体の相図です。ドーピングしていない母物質は通常、反強磁性体です。鉄系超伝導体の磁気相は、磁性が局在スピンではなく遍歴電子によるものであることを強調して、しばしばスピン密度波（SDW）と呼ばれます。超伝導状態は、ホールか電子を付け加える元素置換（ホールまたは電子ドーピング）や圧力印加、または同じ価数を持つ別元素による元素置換によっても生じます。さらに、ネマティックと呼ばれる別の秩序相があります。ネマティック相は、磁気秩序や超伝導秩序を生じることなしに、 x 方向と y 方向の空間対称性を自発的に破った電子状態であると信じられています。

磁気相とネマティック相

磁気相、つまりSDW相は最も良く理解されており、鉄系超伝導体の相図の中で論争の的となることは最も少ないです。図4aは、ドーピングしていない、または少しドーピングした鉄系超伝導体の大部分が示す磁気構造です。ストライプ秩序として最もよく記述され、スピナー

方の方向に沿って強磁性的に、他の方向に沿っては反強磁性的に並びます。この秩序はスピンの回転対称性を破るだけでなく、ストライプが x 方向か y 方向に沿って形成されるので、付加的な 2 回の離散対称性をも破っています。スピンと軌道との結合によって、同時に格子は正方晶から斜方晶へと対称性が低下するはずですが、ただし、いくつかのドーピング系では、正方晶の格子対称性を保ったまま磁気秩序が実現している小さな領域も最近、発見されています。

正方晶の対称性を破る磁気秩序も破らないものも共に、遍歴磁性の理論で理解出来ます [3]。クロム金属ではホールポケットと電子ポケットの存在によって磁気揺らぎが増強している、ということが研究者のあいだではよく知られていました。したがって、磁気秩序の波数 Q が、 Γ -中心のポケットと、 X -または Y -中心のポケットを結んでいる (図 2 を参照) 鉄系超伝導体でも、クロム金属での描像が成立するよう見えます。

温度を下げると共に、正方晶の構造対称性は破れているがスピンの回転対称性は破れていない相 (図 4 b を参照) が、しばしばストライプ SDW 秩序より先に生じます。このことは、格子定数や直流抵抗率、光学伝導度、磁気感受率の測定や他の方法によって見い出されています。そのような状態は、液晶との類似性によってネマティックと呼ばれ、回転対称性を破っているものの時間反転対称性や並進対称性が保存されていることを強調しています。

ネマティック相の起源は現在、活発に議論されています。ネマティック秩序はフォノンによって生じる通常の構造転移によるものだという考えがあります。また、自発的な軌道秩序、より正確には d_{xz} と d_{yz} 軌道の占有数の相違による可能性も考えられています。そうではなくスピンネマティック相、つまり x 方向と y 方向に沿っての磁気揺らぎがもはや等価ではないが、長距離の磁気ストライプ秩序がまだ生じていない相ではないか、とも論じられています。

フォノン起源の説明はありそうにもありません。ネマティック秩序に伴う結晶の斜方晶歪みが、電子物性に観測される異方性の大きさを説明するにはあまりにも小さすぎるからです。大部分の研究者は、ネマティック秩序は電子間相互作用による自発的な電子系の秩序であると信じています。しかしながら、構造の秩序、軌道秩序、スピンネマティック秩序、これらは皆同じ正方晶の対称性を破っていますので、対応するこれらの秩序変数は線形に結合します。つまり、自発的に一つの秩序が創られると、他の 2 つの秩序が誘発され現れてしまいます。

図 2 : 鉄系超伝導体の電子構造。(a) 鉄の価電子バンドの模式図。鉄系超伝導体は多バンドで特徴付けられます。運動量の軸は占有状態 (実線) と非占有状態 (破線) とを分けるフェルミエネルギーに対応します。2 つのホールのバンドは丘のような形状を示し、1 つの電子バンドは谷のような形状を示します。(b) 運動量空間の 2 次元断面で示したフェルミ面のトポロジー。緑の破線は逆格子の単位胞、つまりブリルアンゾーンの縁です。 Γ で示されたゾーン中心では、ホールのポケットが、そして X または Y で示されたゾーン境界の中点には、電子的なポケットが存在します。

スピンネマティックのシナリオを支持している研究者は、SDW とネマティック転移線が $1 \ 1 \ 1$ 系や $1 \ 2 \ 2$ 系物質のすべての相図に渡って、そしておそらく超伝導ドームの中においても、互いに同じような依存性を示していることを指摘しています [4]。一方、FeSe のような他の系では、ネマティック秩序は磁気相関が弱い時にも現れており、少なくともこれらの系ではネマティックは自発的な軌道秩序による可能性がある、という憶測をかき立てています。

超伝導相

T_c が 60 K 近くになる超伝導は 1111 系の鉄系超伝導体で見つかっています。また、111 系である単層系では T_c が 100 K にもなり得ます。チタン酸ストロンチウム基板で成長させた単層 FeSe の興味深い性質は、コラム 1 で議論してあります。理論家の長期的な目標は、そのような並外れた高い臨界温度の起源を理解することです。大部分の研究者にとって、それは、如何にそしてなぜ電子はクーパー対を形成するかを理解することと等価です。

コラム 1：単一層の鉄セレン

最も壮観な物性を示す鉄セレン系物質は、チタン酸ストロンチウム基板の上にエピタキシャル成長させた単一層 FeSe に相違なく、2012年に清華大学のチクン・シュエ (Qi-Kun Xue) のグループにより最初に作製されました。基板を慎重に取り扱い、そして慎重に熱処理を行うと、単一層 FeSe は非常に高い温度で超伝導を示しました。驚いたことに、同じ技術を用いて二層から成る FeSe 膜を成長させると超伝導には全くなりませんでした。基板に近接する電子層の振る舞いの重要性を示しています。

最初の単一層膜のゼロ抵抗は 35 K (バルク物質の 8 K の T_c よりもかなり高温) 以下でのみ現れましたが、角度分解光電子分光 (ARPES) 測定では、およそ 65 K まで電子スペクトラムに大きなギャップが見られました。その後、より良いサンプルを用いると、75 K というより高温域まで ARPES でギャップが観測されました。75 K という温度は、ベンチマーク温度である窒素の液化温度 77 K にそう遠くありません。ARPES の実験は、単一層において、中心のホールポケットに通常関わっているバンドが何十 meV もフェルミレベルの下に位置していることを示しています。これは、アルカリ金属を層間に注入した FeSe 系と似ています。

単一層薄膜での高温超伝導や ARPES の結果は、最近、スタンフォード大学のジーシュイン・シェン (Zhi-Xun Shen) グループで確認されました。加えて、シュエグループがその場測定を行った結果、抵抗率は 108 K 以下で消失することが分かりました。この結果が確認されれば、鉄系の超伝導臨界温度の疑いのような記録になります。

バーディーン-クーパー-シュリーファー (Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS)) の超伝導理論は多くの従来型超伝導体の記述に成功しており、その理論では、フォノンの放出と吸収によって 2 つの電子が有効的に互いに引き合います。図 5 a は従来型のシナリオを模式的に表しています。つまり、一つの電子が正に帯電したイオン格子を分極させ、一時的に正電荷が多く集まることによって、二つ目の電子がそこに引きつけられる、というシナリオです。

しかし、二つ目の電子がその領域に動き得る前に、クーロン相互作用に邪魔されないよう、一つ目の電子が出て行くのを待たなければなりません。このために、電子格子相互作用は時間的に遅延すると言われていています。この遅延効果によって、電子が空間的に同じ場所を占めることが出来て、結果的に角運動量がゼロである s 波対称性を持った等方的なペア波動関数がエネルギー的に最も安定になります。BCS 理論では、ペア波動関数はギャップ関数 $\Delta(\mathbf{k})$ と直接的に関係し、 $\Delta(\mathbf{k})$ は運動量空間で等方的になりクーパ対の結合エネルギーを与えます。

鉄系超伝導体では第一原理に基づく研究によって、超伝導がフォノンによって媒介されるとすれば T_c は 1 K 程度になるはずで、観測値よりもずっと小さくなることが示されました。したがって、名目上、斥力である遮蔽クーロン相互作用がペアリングの最もらしい原因として浮上しています。非従来型の超伝導シナリオは、図 5 b に大雑把にスケッチしてあります。この場合、スピンまたは電荷の揺らぎといった電子的媒体自身を介したものによって電子対は形成されます。

斥力からの引力

1960年頃の何人かの科学者が最初に気づいたように [5]、等方的な相互作用をする電子ガスに対するBCSギャップ方程式は、角運動量 $l = 0, 1, 2, 3 \dots$ によって各々特徴付けられる独立なペアリングチャンネルの式に分解されます。このことが純粋に斥力である電子間相互作用から超伝導が生じる可能性の基礎になっています。つまり、全体では斥力相互作用であり得ますが、一つかそれ以上のチャンネルは引力になり得る訳です。

必要なのは一つの引力チャンネルだけです。それによって系が絶対零度以上のある温度 T_c^l で超伝導転移します。電子ガスでは、遮蔽クーロン相互作用は短距離では斥力ですが、長距離では振動します。ウォルター・コーン (Walter Kohn) とホヤキン・ラッティンジャー (Joaquin Luttinger) が1965年にはっきりと示したように、相互作用の角運動量成分が大きい l では引力になります [6]。

結晶化した固体中では、フェルミ面は球形ではありませんが、一つのフェルミ面上で角度方向の関数を正規直交基底にとることが依然として可能です。斥力クーロン相互作用を最小化して非従来型のペア状態を可能にする決定的な特徴は、ギャップ関数が符号を変えるということであり、通常、ペア関数は $l \neq 0$ になります。例えば、銅酸化物では $l = 2$ です。

図3：温度とドーピングのパラメタ空間での鉄系プニクタイトの概略的な相図。SDWと表示された赤い領域ではスピン密度波という磁気秩序が実現します。SCと表示された黄色の領域では超伝導秩序が出現します。SDW相の上に位置する青い領域では、ネマティック秩序が発達します (図4を参照)。破線は一次転移を、実線は二次転移を示しています。ここでは示していませんが、低ドーピングでは、超伝導、スピン密度波、ネマティック秩序が共存します。(出典は参考文献3と7)

従来型超伝導体で遅延効果を可能にするイオンのゆっくりとした動きと違って、電子的な揺らぎは、ペアを組もうとする電子の動きと同じ時間スケールで生じます。電子は時間的というよりも空間的に互いを避けることによって、斥力クーロン相互作用の効果から部分的に逃れます。そこで、電子は、運動量空間でかなり異方的な、しばしばノードを持つような、つまり、 $\Delta(\mathbf{k})$ がフェルミ面上のある場所で符号を変えるようなギャップ関数を形成する傾向があります。例えば、銅酸化物の場合は、運動量成分が $k_x = \pm k_y$ となる時に $\Delta(\mathbf{k})$ は消えます。

鉄系超伝導体のような多バンド系では、新しい可能性が出てきます。原理的には、系は s 波状態の対称性を保持することが出来ますが、ギャップは電子フェルミ面とホールフェルミ面の間で符号を変えます (図4cと図5bを参照)。 s 波状態ですから、 $\Delta(\mathbf{k})$ は結晶の対称操作に対して不変になり、それゆえにノードを課するような対称性はありません。そのような状態は s^{+-} と呼ばれ、銅酸化物での $d_{x^2-y^2}$ 超伝導のような等方的で単バンド系で実現する大きい角運動量を持つペアリングに対する多バンド版と言えます。したがって、鉄系超伝導体は電子的に引き起こされる最初の s 波超伝導体であります。

s^{+-} 超伝導を得るには、ポケット内よりもポケット間で斥力がより強い必要があります。しかし、通常の遮蔽クーロン相互作用はポケット間よりもポケット内の方が大きいので、何らかの付加的な機構が必要になります。最も受け入れられているのは、SDW状態の磁気秩序ベクトル \mathbf{Q} がホールポケットと電子ポケットを結ぶ運動量と同じであることから、ポケット間相互作用の増強がスピン揺らぎによって生じている、というシナリオです (図5bを参照)。

大多数の研究者は、 s^{+-} は大部分の鉄系超伝導体に対して正しい対称性であると考えています。 s^{+-} 対称性の証拠として最もよく引用されるのは中性子散乱実験でのいわゆる共鳴ピークの観測で、ホールポケットでの $\Delta(\mathbf{k})$ が電子ポケットのものと反対符号を持っていることを示唆しています。それにも拘らず二つの他の状態が、少なくともいくつかの鉄系超伝導体に対して提案されています。

一つは、従来型の s 波です。従来型の s 波超伝導はフォノンによる可能性があります。しかし、仮にポケット間の相互作用がやはりポケット内のものより支配的になり、かつそれが斥力ではなく引力であれば、従来型の s 波超伝導は電子的なシナリオであっても起こりえます。

もう一つの別の状態は、 $d_{x^2-y^2}$ 超伝導です。ペアリングに関する理論研究によれば、 $d_{x^2-y^2}$ チャンネルの相互作用は引力で、 s^{+-} チャンネルのものと同じような強さになります。 d 波ペアリングの一つの根拠は、2つの電子ポケット間での斥力相互作用を考察することから得られます。つまり、もし、その相互作用がなんらかの原因で増強され、他の相互作用より勝ったら、再びプラスマイナスの超伝導になりますが、この場合、符号変化は2つの電子ポケット上のギャップで起こります [8]。超伝導ギャップ $\Delta(\mathbf{k})$ は運動量空間での $\pi/2$ の回転によって符号反転しますので、対称性によってそのような符号変化は $d_{x^2-y^2}$ 状態になります。

図4：磁気、ネマティック、超伝導秩序。(a) ストライプ磁気秩序が T_{mag} 以下の温度で発達します。ここでは運動量 $(0, \pi)$ を持つスピン密度波である横ストライプを示してあります；運動量 $(\pi, 0)$ を持つものは縦ストライプになります。便宜上、逆格子空間の座標は因子 $1/a$ (a は格子定数) を省略しています。矢印は磁気モーメントの方向を正確に示しているわけではなく、スピン密度波が図のような周期性を持つことを示しています。(b) いわゆるネマティック秩序温度 T_{nem} 以上では、逆格子空間の $(\pi, 0)$ と $(0, \pi)$ に位置する磁気感受率の2つの非弾性ピークは同じ振幅を持ちます。しかし、 $T_{\text{mag}} < T < T_{\text{nem}}$ の温度領域では一方のピークが他方より強くなり、 x 方向と y 方向の等価性が破れます。(c) ホールポケットと電子ポケット間の斥力相互作用のために s^{+-} 対称性を持つ超伝導に対しては、それらのポケットは、スピン密度波が生じる運動量と同じ運動量である $(0, \pi)$ と $(\pi, 0)$ だけ離れています。(出典は参考文献4)

鉄系超伝導体にわずかか適度にドーピングした場合、 d 波超伝導は s^{+-} にわずかの差で負けてしましますが、電子を過剰にドーピングした鉄系超伝導体では電子ホール相互作用が比較的弱くなり、 d 波超伝導が不安定性として現れます。 d 波超伝導はまた、違った理由により、過剰にホールをドーピングした鉄系超伝導体に対しても提案されています [12]。

コラム 2： s^{+-} 状態を顕微鏡でみると

超伝導ギャップ関数 $\Delta(\mathbf{k})$ の対称性は鉄系超伝導体では微妙な問題であることが分かってきました。図は $\Delta(\mathbf{k})$ の位相を色で表現して、模式的に様々な可能なシナリオを示しています。従来型の s 波状態 (パネル a) では、フェルミ面上の至るところで同じ符号を持ったギャップが実現します。鉄系超伝導の最も単純なシナリオは、ホール面と電子面でギャップが一定で符号だけが異なっている s^{+-} 状態 (パネル b) です。

しかしながら、鉄系超伝導体の多バンド性から各フェルミ面上の s^{+-} のギャップ関数は必然的に角度依存し、それがかなり大きいであろうことに、理論家らは早い時期から気づいていました。特に、本文の図2に示したユニットセルあたり一つの鉄原子を含む表現では、2つの電子ポケット上のギャップの角度依存性は、 $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta_e(1 \pm \alpha \cos 2\theta)$ と記述出来ます。ここで、 Δ_e は電子ポケット上のギャップ、 α は無次元パラメタ、 θ は x 軸から測った角度です。もし、 $|\alpha| > 1$ であれば、 $\Delta(\mathbf{k})$ は各フェルミ面上に4つのノード (パネル c) を持ちます。そのようなノードは、ノード位置が対称性によって決まっていなくて、アクシデンタルと呼ばれています。反対に、 d 波ギャップ (パネル d) は対称性によってノードは逆格子空間のある軸上に存在しなければ

ばなりません。しかし、もし中心のホールポケットが存在しなければ、 d 波状態はノードを持つ必要がありません（パネル e）。ノードの有無は極めて重要です。それによって、低温での系の振る舞いが従来型の s 波超伝導体と比較して全く異なってくるからです。

さらにずっと微妙な問題は、一般的な s^{+-} 状態でのギャップ関数の位相構造が実際にどうなっているかということです。我々は、位相がホールポケットと電子ポケット間で π だけ変化する場合を考察しましたが、多バンド系では他の可能性もあります。例えば、 s^{+-} のように符号が変化すると言っても、それが異なるホール面間であったり、位相の変化が π の整数倍でなかったり（パネル f）します。2 番目の可能性の場合、超伝導秩序が時間反転対称性を破るために $s + is$ と称されています。（出典は参考文献 8, P. J. Hirschfeld, M. M. Korshunov, and I. I. Mazin）

ドーピングによって同じ物質でペアリング対称性の変化を観測できる可能性は、研究者が鉄系超伝導体に非常に興味をかき立たされる理由の一つになっています。いくつかのグループは、もしドーピングによって本当にペアリング対称性の変化が起きるのなら、超伝導が $s + id$ 対称性になるような、中間的なドーピング領域が存在するはずだと論じています [13]。その場合、相対位相が $\pm\pi/2$ ずれた状態で s^{+-} と $d_{x^2-y^2}$ の両方のギャップが存在します。そのような込み入った状態は時間反転対称性を破り、不純物近くで循環する超伝導電流のような多くの魅力的な性質を示すと考えられています。

銅酸化物と比べて

鉄系超伝導体をめぐる初期の興奮の主な原因の一つは、銅酸化物との比較によって高温超伝導機の本質的な要因をよりよく理解できるかも知れないという希望でした。ジョージ・ベドノルツ（George Bednorz）とアレックス・ミュラー（Alex Müller）によって 1986 年に発見された後、銅酸化物超伝導体は 150 K を超える T_c の現在の記録を保持しています。銅酸化物も鉄系超伝導体も、反強磁性的に秩序化した相に近接して超伝導相が現れるので、磁気的な励起がどちらの場合も超伝導を媒介している、という初期の頃の提案が支持されてきました。

一方、鉄系超伝導体の母物質は金属であり、銅酸化物の母物質は常にモット絶縁体で、強いクーロン力によって電子状態が局在化しています。鉄系超伝導体がモット転移の物理を示すかは、初期の発見の後には不明でした。すべての研究者ではありませんが [14]、多くの研究者は、バンド構造計算と ARPES 実験との定性的な良い一致は、電子間相互作用が SDW 磁性と超伝導を高い温度で引き起こすほど十分に強いのですが、電子を局在化させるほどには強くない、という意味で適度な電子間相互作用を鉄系超伝導体は持っていることを示していると考えていました。

この考えの再検討がひょっとしたら望ましいかも知れないことを示唆する 2 つのことがあります。第一に、密度汎関数理論の計算は観測されたバンドよりも強いバンド分散を首尾一貫して導いています。第二に、研究者はいまや、鉄イオン当たりほぼ 5.5 個の d 電子から鉄イオン当たり 7 個の d 電子を持つものまで、広いドーピング領域に渡って鉄系の物質を創り出し研究をしています。 d 電子の数を鉄イオン当たり 5、つまり d 殻が半分だけ詰まった状態に向けて減少させると、電子間相互作用がより強くなることを比熱のデータは首尾一貫して示しています。この観測に刺激を受けた興味深い新しいアイデア [16] として、幾つかの軌道が他よりもより強く局在性を示すという、軌道モット選択性（orbital Mott selectivity）

と呼ばれている現象があります。

他の問題として鉄系超伝導体と銅酸化物の類似性があります。両方の物質において、最適ドープ (T_c が最大になるところ) 近くの T_c より高温で電気抵抗率は温度の一次に依存する顕著な振る舞いを示すのです。 $T = 0$ K まで温度の一次に依存する電気抵抗率を説明する理論は未だにありません。しかしながら、多くの研究者は銅酸化物におけるそのような振る舞いを、量子臨界点、つまり超伝導によって隠されている相境界の終点があり得て、その点に結びつけられる揺らぎの効果と関連付けようとしています。

鉄系超伝導体で現在可能性がある量子臨界点はたったの2つで、SDW 磁性かネマティックですので、鉄系超伝導体はより単純な例を与えるかも知れません。それらの臨界点の一つに結びつけられる揺らぎによって、鉄系超伝導体における、さらに銅酸化物や重い電子系のような他の非従来型の物質においても、温度の一次に依存する電気抵抗率の起源を最終的に明らかに出来るかもしれない、と考えて幾つかのグループは研究を進めています。

図5：超伝導を導く2つのルート。(a) 一つ目の電子が格子のある局所領域 (黄色) に極性を引き起こし、2つ目の電子がその極性領域に引きつけられると、2つの電子は互いに引き合います。 \mathbf{r} を電子間の相対座標とした時、ペア波動関数 $\Psi(\mathbf{r})$ は結晶の持つすべての対称性を満たし、 \mathbf{k} を運動量とすればギャップ関数 $\Delta(\mathbf{k})$ は、フェルミ面上に渡って同じ符号を持ちます。(b) 電子はクーロン相互作用を介して互いに相互作用しています。この例では、支配的な相互作用は、クーロン力によって反対スピンをもつ電子間で生じる磁気的交換相互作用 (青の波線) です。一つ目の電子が伝導電子ガスを反強磁性的に偏極させ、一つ目の電子と反対向きのスピンをもつ二つ目の電子は、局所的にスピン偏極した領域でエネルギーを下げる事が出来ます。この時、 $\Psi(\mathbf{r})$ は原点でノードを持つことでクーロン相互作用を最小化し、図示したように s^{+-} か $d_{x^2-y^2}$ のギャップ対称性を持ちえます。どちらもフェルミ面上で符号 (+ を緑で、- をオレンジで表示) が変わるギャップ関数を導きます。

新しい系、新しいパラダイム？

ポケット間の斥力相互作用によって中心のホールポケットと外側の電子ポケットの間で s^{+-} ペアリングが生じる、という鉄系超伝導体の主要なパラダイムは、最近、幾つかの鉄系の物質で本当に成立しているのか疑問視されています。しかし、鉄系超伝導体は、よく知られているように銅酸化物よりも多様な種類から成っていますので、大抵の場合、過剰にホールまたは電子をドープしたような、それらの物質が本当に疑問を呈しているのか判断するのはそれほど容易ではありません。言えることは、それらの物質は、母物質における鉄原子当たり6個の d 電子という状態から最もかけ離れていると考えられるだけでなく、その低エネルギー電子構造は、わずかに、そして適度にドープした鉄系超伝導体とはとても異なっている、ということです。

$A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ のように電子を過剰にドープした系では、大部分の ARPES データは、ホールバンドがフェルミエネルギー以下に移動し、電子ポケットのみが残っていることを示しています。一方、 KFe_2As_2 のように過剰にホールをドープした系では、逆のことが生じます。つまり、電子バンドがフェルミエネルギー以上に移動し、ホールポケットのみが残ります。どちらの場合も、 s^{+-} 超伝導に明らかに必要であった2種類のキャリアのうち、一方が消失してしまっています。

超伝導は普通、フェルミ面近傍の電子を必要としますので、もし一方の種類フェルミポ

ケットが取り除かれたら T_c は消失するか、または T_c は少なくともかなり低下するだろうと思うかもしれませんが。しかし、 $T_c \geq 30$ K を示す $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ で明らかのように、このようなことはホールポケットが取り除かれた時に生じません。一つの可能性として、図 2 b の X と Y にある 2 つの電子ポケット間の相互作用が十分に強くなって、ホールポケットがなくても超伝導を引き起こしていることが挙げられます。

ペアリング対称性は、すると d 波であるべきです。しかし、電子ポケット間の混成によって、 s^{+-} とは異なったエキゾチックな超伝導が生じるかも知れません。また、もしポケット間相互作用が引力であれば（コラム 2 を参照）、従来型の s 波もまた可能です。これらのシナリオは共に、 s^{+-} 超伝導の標準的なパラダイムの外に位置付けられます。

ホールを過剰ドーピングした KFe_2As_2 では、 $T_c \sim 3$ K という小さな値になるので、 s^{+-} ペアリングのパラダイムに従って、ホールポケットと過剰ドーピングによりギャップが生じた電子状態の間の相互作用に起因する超伝導、と考えられるかも知れません。他の可能性として、 d 波超伝導またはホールポケット近傍のみの電子間相互作用による別の s^{+-} 超伝導が挙げられます。もし、ホールポケット間の相互作用が真に超伝導を引き起こすとしたら、標準的なパラダイムの外にあるペアリング機構のもう一つの例になります。

最後に、 FeSe の最近の実験結果は、最も単純な鉄系超伝導体もまた標準パラダイムの外にあるのかどうか、という問題を提起しました。 FeSe という物質は磁性を持ちませんが、ネマティック転移が 80 K で生じます。超伝導転移温度 T_c は 8 K で、かなり小さいですが、圧力をかけると 40 K 近くまで上昇します。また、チタン酸ストロンチウム基板上にエピタキシャル成長させた単層の FeSe では T_c はもっと高くなります（コラム 1 を参照）。

次は何？

おそらく鉄系超伝導体の最も驚くべきことは、前例がないほどの物理の豊富さにあります。研究者は、強相関電子系に結びつけられる実質的にすべての現象を鉄系の多様な物質群に、時にはすべてを一つの物質群に見出してきました。例えば、磁性、非従来型超伝導、量子臨界性、温度 T に比例する電気抵抗率、ネマティック秩序、軌道選択型モット転移近傍の現象を挙げることが出来ます。

加えて、鉄系超伝導は多くのフェルミポケットを持ち、ドーピングすることによって超伝導対称性が変化する物質である可能性が非常に高いです。それ故に、鉄系超伝導体はまた、複数の超伝導秩序が混在し、例えば $s + id$ や $s + is$ といった時間反転対称性を破る可能性も非常に高いです。このような状態は、豊富な現象を示し応用上大きな可能性を秘めています。

鉄系超伝導体に低ドーピングから中間領域までドーピングした時の超伝導状態は、 s^{+-} 対称性であろうと考えられ、主に磁気揺らぎを媒介としたペアリングと思われれます。より多くのホール、特に電子をドーピングした場合にどうなるかは重要な未解決問題です。 FeSe 薄膜で見つかった高い超伝導温度は、明らかに電子ポケットのみしか存在しない中で実現しており、ペアリング機構は全く新しい超伝導の理論的枠組みで記述される可能性が浮上しています。

鉄系超伝導体の数は増加し続けており、今後、より高い T_c や定性的に新しい特徴を持つ物質がおそらく見つかるでしょう。しかし、現存の実験データは、鉄系超伝導体の研究に取り組むのに既に十分な難問を創り出し、今後もハイレベルな学問的興奮や非常に白熱した議論をもたらす続けるのに十分な量です。

本原稿を批判的に読んで頂いたナタリア・パーキンス (Natalia Perkins) とラファエル・フェルナンデス (Rafael Fernandes) に感謝申し上げます。アンドレイ・チュブコフの研究はアメリカエネルギー省からの資金 (DE-FG02-ER46900) による支援を受け、ピーター・ハーシュフェルトの研究はアメリカ国立科学財団からの資金 (DMR-1005625) による支援を受けました。

参考文献

- [1] Y. Kamihara *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).
- [2] D. C. Johnston, Adv. Phys. **59**, 803 (2010); J. Paglione and R. L. Greene, Nat. Phys. **6**, 645 (2010); G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. **83**, 1589 (2011); H.-H. Wen and S. Li, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **2**, 121 (2011).
- [3] V. Cvetkovic and Z. Tesanovic, Phys. Rev. B **80**, 024512 (2009); I. Eremin, A. V. Chubukov, Phys. Rev. B **81** 024511 (2010).
- [4] R. M. Fernandes, A. V. Chubukov, and J. Schmalian, Nat. Phys. **10**, 97 (2014).
- [5] E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevskii, Statistical Physics, Part2: Theory of the Condensed State, Butterworth-Heinemann (1980); P. W. Anderson and P. Morel, Phys. Rev. **123**, 1911 (1961).
- [6] W. Kohn and J. M. Luttinger, Phys. Rev. Lett. **15**, 524 (1965).
- [7] I. I. Marzin and J. Schmalian, Physica C **469**, 614 (2009).
- [8] A. F. Kemper *et al.*, New J. Phys. **12**, 073030 (2010); P. J. Hirschfeld, M. M. Korshunov, and I. I. Mazin, Rep. Prog. Phys. **74**, 124508 (2011); K. Kuroki *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 224511 (2009).
- [9] D. N. Basov and A. V. Chubukov, Nat. Phys. **7**, 272 (2011).
- [10] D. S. Inosov *et al.*, Nat. Phys. **6**, 178 (2010).
- [11] S. Onari and H. Kontani, Phys. Rev. Lett. **103**, 177001 (2009).
- [12] F. F. Tafti *et al.*, Nat. Phys. **9**, 349 (2013).
- [13] F. Yang, F. Wang, and D.-H. Lee, Phys. Rev. B **88**, 100504 (2013); C. Platt, W. Hanke, R. Thomale, Adv. Phys. **62**, 453 (2013); S. Maiti and A. V. Chubukov, Phys. Rev. B **82**, 214515 (2010).
- [14] C. Xu, M. Müller, and S. Sachdev, Phys. Rev. B **78**, 020501 (2008); C. Fang *et al.*, Phys. Rev. B **77**, 224509 (2008); E. Abrahams and Q. Si, J. Phys.: Condens. Matter **23**, 223201 (2011).

- [15] D. J. Singh and M.-H. Du, Phys. Rev. Lett. **100**, 237003 (2008); M. J. Calderón, B. Valenzuela, and E. Bascones, Phys. Rev. B **80**, 094531 (2009).
- [16] Z. P. Yin, K. Haule, and G. Kotliar, Nat. Phys. **7**, 294 (2011); L. de' Medici, G. Giovannetti, and M. Capone, Phys. Rev. Lett. **112**, 177001 (2014).
- [17] Q. Y. Wang *et al.*, Chin. Phys. Lett. **29**, 037402 (2012); S. He *et al.*, Nat. Mater. **12**, 605 (2013).
- [18] J.-F. Ge *et al.*, Nat. Mater. **14**, 285 (2015).