

Exotic superconducting state under high magnetic fields: Insights from iron-based superconductor

Min Jae Kim, and Jong Mok Ok*

Department of Physics, Pusan National University, Pusan, Korea

(Received 14 June 2023; revised or review 24 June 2023; accepted 25 June 2023)

Abstract

Over the past decade, the exploration of high-temperature superconductivity and the discovery of a wide range of exotic superconducting states in Fe-based materials have propelled condensed matter physics research to new frontiers. These materials exhibit intriguing phenomena arising from their multiband electronic structure, strongly orbital-dependent effects, extremely small Fermi energy, electronic nematicity, and topological aspects. Among the various factors influencing their superconducting properties, high magnetic fields play a crucial role as a control knob capable of disrupting the subtle balance between the spin, charge, lattice, and orbital degrees of freedom, leading to the emergence of various exotic superconducting states. In this review, we provide an overview of the current understanding of the exotic superconducting states observed in Fe-based superconductors, with a particular focus on FeSe and $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{FeAs}$, under the influence of high magnetic fields.

Keywords: iron-based superconductors, upper critical field, high magnetic field

1. INTRODUCTION

초전도(superconductivity)는 20세기에 발견된 가장 신기한 현상 중 하나이다. 초전도 현상이란 임계온도(critical temperature) 이하에서 물질의 전기저항과 내부 자속밀도가 0이 되는 현상을 말한다. 초전도성은 윗임계자기장(upper critical field) 이상의 강한 자기장에서 손실되는데, 이 현상을 이해하면 초전도를 발현시키는 쿠퍼쌍(Cooper pair)들의 쌍깨짐(pair-breaking) 과정에 대한 정보를 얻을 수 있다. 더불어, 윗임계자기장 근방의 자기장에서 초전도상태가 깨지면서 독특한 초전도상태가 관측될 수도 있다. 이는 임계온도 아래의 극저온, 즉 열적 요동(thermal fluctuation)이 거의 없는 상황에서 발현되는 새로운 양자현상으로 이해될 수 있다. 따라서, 초전도의 윗임계자기장에 대한 이해는 초전도성 연구에 있어 중요하다고 할 수 있겠다.

충분히 강한 자기장이 초전도체에 가해지면 자기에너지가 초전도응집에너지를 초과하면서 초전도성이 손실된다. 이 과정에서의 쌍깨짐은 두 가지 독립적인 메커니즘에 영향을 받는다. 하나는 오비탈 한계 효과(orbital limit effect) [1, 2]이고, 다른 하나는 파울리 효과(Pauli effect) [3, 4]이다.

오비탈 제한 효과의 경우에는 자기장에 의해 유도된 운동량 ($eA/\hbar c$)이 쿠퍼쌍을 깨뜨리고, 초전류의 운동에너지가 초전도 갭 에너지를 넘게 되면서 발생한다. 이때 윗임계자기장은 쿠퍼쌍의 결합 길이 ξ 에 의존하고, $B_{\text{orb}} = \phi_0/2\pi\xi^2$ 로 나타난다. 파울리 효과는 자기장에 의한 전자 스핀의 제만에너지(Zeeman energy)가 초전도 에너지 갭을 넘으면서 나타난다.

파울리 효과가 지배적인 파울리 한계(Pauli limit)에서는 일반적인 BCS 쿠퍼쌍과 다르게 모멘텀의 총 합이 0이 아닌 특정값 Q 를 가지는 쿠퍼쌍이 형성되어 독특한 초전도 상태가 나타날 수 있다. 이를 Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov (FFLO) 상태라고 한다. FFLO 상태에서는 쿠퍼쌍이 Q 의 모멘텀을 가지기 때문에, 초전도 질서변수(order parameter)가 실공간에서 Q^{-1} 의 스케일로 진동한다. 따라서 공간의 대칭성이 깨지고 불균일한 초전도 상태가 나타나게 된다. [5]

외부 자기장에 의해 나타나는 또 다른 독특한 현상 중 하나는 Jaccarino-Peter(JP)효과이다. 초전도물질 내에 국소모멘트(local moments)가 존재할 경우, 외부 자기장에 의해 내부 국소 모멘트가 정렬하여 유동전자(itinerant electrons)의 분극(polarization)을 유발할 수 있다. 만약 국소모멘트와 유동 전자의 교환 상호작용(exchange interaction)이 음수라면, 전자는 국소모멘트에 의해 약화된 외부 자기장을 느낄 수 있다. 이로 인해 임계자기장이 향상될 수 있는 가능성이 있다. 이러한 현상들이 나타나는 대표적인 물질군은 철기반 초전도체로, 앞서 기술한 FFLO상태, JP효과에 대한 연구가 진행되고 있다. 본 리뷰에서는 철기반 초전도체에서 발현되는 고자기장에서의 독특한 초전도 현상에 대해 기술하고자 한다.

2. Exotic Superconducting States in FeSe

일반적으로 단일 밴드 초전도체(one band superconductor)에서 쿠퍼쌍은 오비탈 한계 효과 또는 파울리 효과에 의해 파괴된다. 오비탈 한계 효과는 상대적으로 낮은 임계자기장 H_{c2} 에서 무시할 정도의 스핀 불균형을 동반하며 초전도를 파괴한다. 오비탈 효과가 크게 억제되더라도 파울리

* Corresponding author: okjongmok@pusan.ac.kr

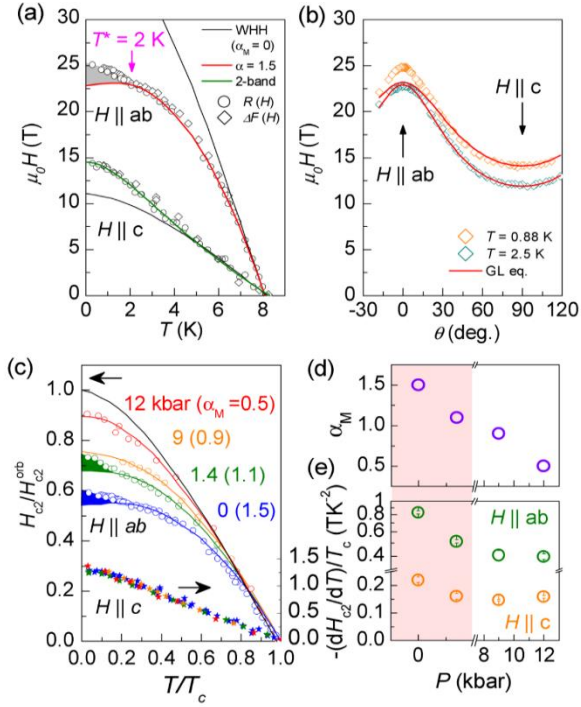


Fig. 1. (a) Comparison of the temperature dependence of the estimated FeSe upper critical field $H_{c2}(T)$ obtained from resistance measurements (white circles) and TDO frequency measurements (white diamonds) with the WHH model for $\alpha_M = 0$ (black line) and $\alpha_M = 1.5$ (red line). (b) Angle dependence of $H_{c2}(\theta)$ above and below $T^* = 2$ K ($T = 0.88$ K and $T = 2.5$ K). The angle θ represents the angle between the ab plane and the magnetic field direction. (c) Graph of $H_{c2}^{ab}(T)$ and $H_{c2}^c(T)$ normalized to T_c and $H_{c2}^{orb}(T) = 0.69T_c |dH_{c2}/dT|_{T_c}$, respectively, as a function of external pressure. (d) Pressure dependence of the Maki parameter α_M . (e) Gradient of H_{c2} with respect to $H \parallel ab$ normalized to T_c in the vicinity of T_c . (Figure source: Ref. 6)

효과는 스핀 불균형을 제한하는데 일반적으로 $\sigma = 10^{-2}$ 의 값을 가진다. 이는 최대 제만 에너지 $\mu_B H_{c2}$ (μ_B : Bohr magneton)가 초전도 갭 Δ_{sc} 에 의해 정해지고 보통 페르미 에너지 E_F 보다 훨씬 작기 때문이다. 그러나 다중 밴드(multi band) 초전도체에서는 강한 스핀 불균형 상태를 만들어 질 수 있다. 만약 작은 Δ_{sc} 를 가진 한 밴드에서 E_F 가 작고, 초전도가 상대적으로 큰 Δ_{sc} 를 가지는 다른 밴드에서 유지된다면 스핀 분극(spin polarization)은 고자기장 하에서 크게 향상될 수 있다.

이러한 후보들 중 하나는 $\sigma \sim 10^{-1}$ 의 값을 가지는 FeSe이다. FeSe는 면내(in-plane) 자기장 하에서 BCS-BCE (Bose-Einstein condensation) 영역 ($\Delta_{sc} \sim E_F$) 에, 파울리 한계 영역 ($\mu_B H_{c2} \sim \Delta_{sc}$) 에 동시에 해당하는 것으로 알려져 있다. 자기장에 의해 유도될 수 있는 독특한 상전이라도 면외(out of plane) 방향, 면내 방향(inplane) 모두에 대해 보고되었다. 따라서 FeSe는 자기력의 경쟁 또는 불안정한 초전도가 다중 밴드 초전도 또는 큰 스핀 불균형이 있는 시스템에서 독특한 상을 만들어내는지, 어떻게 만들어내는지 연구할 수 있는 모델이 될 수 있다.

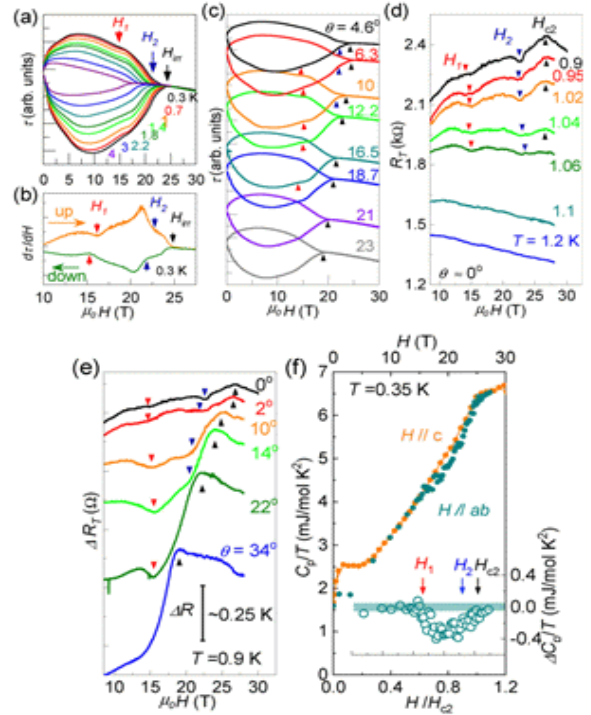


Fig. 2. (a) Torque $\tau(H)$ as a function of magnetic field measured at various temperatures for angles close to $H \parallel ab$. (b) Graph of $d\tau(T)/dH$, obtained by differentiating the torque with respect to the magnetic field, at various angles. (c) Torque $\tau(T)$ as a function of magnetic field measured at different angles. (d) Graph of magnetocaloric effect as a function of magnetic field measured at various temperatures. (e) Graph of magnetocaloric effect as a function of magnetic field measured at different angles. (f) Heat capacity measurements C_p/T as a function of the normalized magnetic field H/H_{c2} at $H \parallel ab$ and $H \parallel c$ for $T = 0.35$ K are presented. Inset graph is heat capacity difference $\Delta C_p(h)/T = C_p(h)/T|_{H \parallel ab} - C_p(h)/T|_{H \parallel c}$ (Figure source: Ref. 6)

그림 1은 FeSe의 Tunnel diode oscillation(TDO) 측정과, 저항 측정으로부터 추정된 윗임계자기장을 나타낸 그림이다. 그림 1 (a)를 보면 $H \parallel ab$ 의 경우에 H_{c2} 의 온도와 자기장 각도에 따라 일반적이지 않은 거동을 볼 수 있다. 마키 변수(Maki parameter) $\alpha_M = 1.5$ 일 때 Werthamer-Helfand-Hohenberg(WHH) 예측을 통해 $H_{c2}^{ab}(T)$ 의 그래프를 피팅했을 때 $T^* = 2$ K 아래에서 예측과 다르게 더 큰 $H_{c2}^{ab}(T)$ 값을 가짐을 확인할 수 있다. 그리고 그림 1(b)에서 알 수 있듯이 Ginzburg-Landau(GL) 방정식으로 $H_{c2}^{ab}(\theta)$ 를 피팅했을 때 임계온도 2K를 기준으로 높은 곳에서는 방정식과 일치하는 결과를 보이고, 낮은 곳에서는 방정식과 벗어나는 결과를 보인다. WHH와 GL 방정식에서 편차는 다중 밴드 효과와 관련될 수 있다. 그림 1(c)에서 나타나는 것과 같이 압력에 따라 T^* 아래에서 나타나는 $H_{c2}^{ab}(T)$ 의 증가가 사라지는 것은 파울리 제한 효과와 밀접한 관련이 있음을 뜻한다.

그림 2는 돌림힘 자기측정법(Torque Magnetometry) 측정을 통해 얻은 데이터이다. 그림 2 (a), (b)를 보면 추가적으로 $H_1 \sim 15$ T, $H_2 \sim 22$ T 에서 특이점을 볼 수 있다. 이 특이점은 그림 2 (a), (c)에서 볼 수 있듯이 온도와 각도에 관련되어 있다. 하지만 이 특이점은 T^* 아래의 온도와 $\theta < 15^\circ$ 즉 $H//ab$ 근처에서만 나타나고 H_1 과 H_2 가 온도와, 각도의 변화에 따라 거의 변화가 없으므로, 소용돌이(vortex)에 의한 효과를 배제할 수 있다. 추가적으로 그림 2 (d), (e)의 자기열량효과 측정에서 약 하지만 분명하게 H_1 과 H_2 에서 특이점을 볼 수 있다. 전통적인(conventional) 초전도체에서는 일반적으로 H_2 에서 나타나는 특이점 하나만 볼 수 있지만 FeSe 측정결과에서는 2개의 특이점이 나타났다. 그림 2 (a), (c)와 마찬가지로 T^* 아래의 온도와 $\theta < 15^\circ$ 에서만 특이점이 발견되었으며, 온도와 각도에 따라 거의 변화가 없다. 그리고 그림 2 (f)의 자기장에 따른 비열 측정 결과에 따르면 $H//c$ 방향에서 비열이 외부 자기장에 선형으로 증가하는 반면, $H//ab$ 에서 선형적인 그래프가 나타나지 않음을 알 수 있다. 이는 면내 자기장에 의해 유도되는 상전이 가 있음을 나타낸다.

FeSe의 가능한 상전이 중 하나는 FFLO 상태이다. 하지만 일반적인 경우에는 자기장이 증가하면서 FFLO 상태에 진입할 경우 불균일한 초전도 갭으로 인해서 추가 준입자가 생기기 때문에 엔트로피가 증가한다. 하지만 그림 2에서 측정된 값에서는 H_1, H_2 사이에서 엔트로피가 감소하는 모습을 보였다. 또 다른 가능한 상전이 중 하나는 Spin density wave(SDW)이다. FeSe에서는 줄 타입 스핀 요동(stripe type spin fluctuation)과 널 타입 스핀 요동(Neel type spin fluctuation)을 주로 보이지만 이 스핀 요동과 유도된 준입자와 결합하게 되면 SDW와 초전도 상태가 공존하게 된다. 아직 이 물질의 상전이 메커니즘이 명확하지는 않지만, FeSe가 윗임계자기장에서 독특한 상을 나타낸다는 것은 분명하다. [6]

3. Exotic Superconducting States in Sr_2VO_3FeAs

Sr_2VO_3FeAs 는 자연적으로 만들어진 이중접합구조를 가지는 물질로서, 초전도 특성을 가지는 FeAs층과 모트 절연체(Mott Insulator)층인 $SrVO_3$ 층을 가지고 있다 [7] 이는 FeSe/ $SrTiO_3$ 초격자 형태와 비슷하지만 FeSe/ $SrTiO_3$ 는 Fe와 Ti 사이에 자기적인 결합이 없고 Sr_2VO_3FeAs 에서는 Fe와 V의 자기적인 결합이 존재한다는 차이점이 있다. 그리고 $T_c \sim 30$ K에서 FeAs층이 초전도로 상전이가 일어나는 것 외에도 추가적으로 $T_0 \sim 150$ K에서 결정의 대칭성에 변화가 없는 추가적인 상전이를 가진다 [7]. 이는 다른 강상관계를 가지는 이중구조에서는 관찰된 바 없고, Fe와 V의 자기적인 결합이 줄 타입 Fe 반강자성과 널 타입

V 반강자성의 좌절(frustration)을 만들어내기 때문으로 제안되었다 [7].

Sr_2VO_3FeAs 의 윗임계자기장에 대해 논의하기 위해서는 이 물질이 가지는 $T_0 \sim 150$ K에서의 상전이에 의해 생기는 전자구조의 변화에 대한 이해가 필요하다. 각 분해능 광전자 분광(ARPES) 측정 결과에 따르면 브릴루앙 영역의 Γ 지점에서 양공의 페르미 표면이 T_0 아래에서 완전히 갭이 열리게 된다 [8]. 반면에 M 지점에서는 갭이 없는 채로 유지된다 [그림 3 (b),

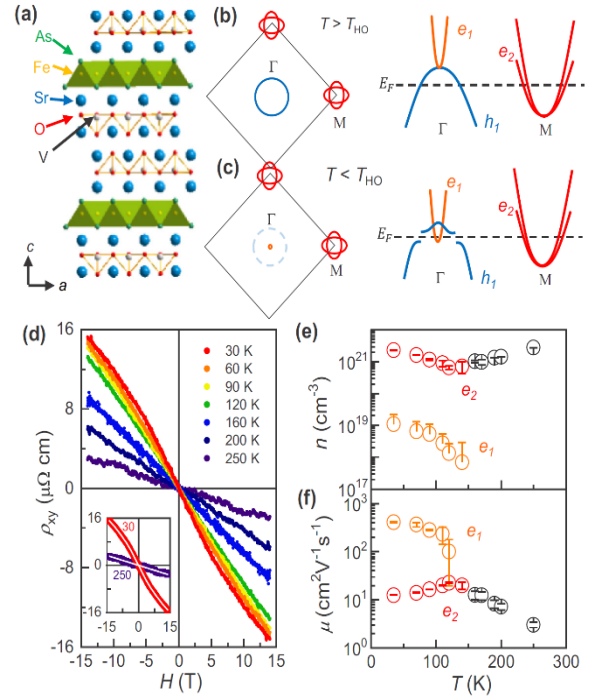


Fig. 3. (a) Crystal structure of Sr_2VO_3FeAs composed of FeAs layers and Sr_2VO_3 layers. (b) Fermi surface and electronic structure above 150K and (c) below. (d) Hall resistivity $\rho_{xy}(H)$ measurements as a function of magnetic field at various temperatures. (e) Charge carrier concentration and (f) charge mobility calculations. The black curves represent values calculated based on a single-band model for $T > T_0$, while the red and orange curves represent values calculated based on a dual-band model for $T < T_0$ (Figure source: Ref. 9)

(c)]. 이와 동시에 Γ 지점에서 작은 전자 페르미 표면이 추가적으로 생기게 된다. 선택적으로 갭이 열리는 현상 때문에, Sr_2VO_3FeAs 의 전자구조가 재구성되어, T_0 아래에서는 크기가 다른 두 개의 전자가 생성된다. 이는 자기장에 따른 홀저항 측정을 통해서 재확인되었다[그림 3 (d)]. $T_0 \sim 250$ K까지는 다른 철기반 초전도체와 마찬가지로 음의 기울기를 가진 선형의 $\rho_{xy}(H)$ 형태를 보인다. 대신에 T_0 아래에서 자기장에 따라 홀저항이 선형이 아님을 발견했는데, 이는 두 개의 구별된 전자 캐리어를 가진 이중 밴드(two band) 모델로 잘 설명된다. 그림 3 (e), (f)에는 이중 밴드 모델을 이용해 전하 농도(carrier density)와 전하이동도(mobility)를 계산한 값을 표시하였는데, 이는 ARPES측정에서 얻은 값과 잘 일치한다.

그림 4는 Sr_2VO_3FeAs 의 온도에 따른 윗임계자기장의 변화를 보여준다. 일반적인 초전도체와는 다르게 $H//c$ 방향의 경우 저온에서 임계자기장이 급격하게 증가하는 볼록한 형태의 그래프가 관측되었다. 많은 철기반 초전도체의 경우 온도에 따른 임계자기장의 변화를 지지분한 이중 밴드 모델(two-band dirty limit model)로 이해할 수 있다. Sr_2VO_3FeAs 의 경우에도 지지분한 이중 밴드 모델을 적용하여 그림 4 (b)에서 보이는 $H//c$ 의 볼록한 모양을 설명할 수 있지만, 그로부터 추정할 수 있는 η 값이 약 30으로 여타의 철기반 초전도체보다 훨씬 큰 값이기 때문에 다중 밴드 효과일 가능성은 낮다. 대신 JP 모델

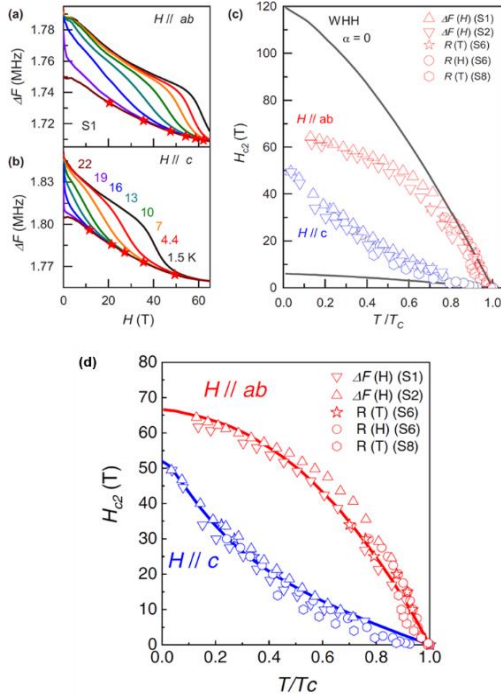


Fig. 4. Graphs as a function of magnetic field for RF frequency at $H \parallel ab$ (a) and $H \parallel c$ (b). (c) Estimated upper critical magnetic field $H_{c2}(T)$ for $H \parallel ab$ (red symbols) and $H \parallel c$ (blue symbols) obtained from TDO and resistance measurements, with the black line representing the curve for $\alpha_M = 0$. (d) Fitted curves (red and blue solid lines) incorporating the JP effect. (Figure source: Ref. 9).

을 도입하면, Fe 와 V 스핀의 자기적인 결합을 고려하여 $H//c$ 의 불룩한 그래프를 설명할 수 있다. 국소적 V 스핀과 유동 Fe 스핀의 강한 교환상호작용 J 는 내부자기장 $H_J = J(S)/g_m \mu_B$ 를 유도할 수 있고, 전자는 국소모멘트에 의해 약화된 외부 자기장을 느낄 수 있다. 이로 인해 저온에서 윗임계자기장이 관측한 것과 같이 높아질 수 있다. 일반적인 철기반 초전도체에서 널리 사용되는 $\alpha = 4$, $\lambda_{so} = 0$ 을 이용하여 JP 효과를 피팅하면 그림 4 (d)에서와 같이 윗임계자기장을 잘 설명할 수 있는 것을 확인할 수 있다. [9]

4. Conclusion

철계 초전도체의 윗임계자기장 근처에서 발견되는 독특한 초전도 상은 열적 요동이 없는 상태로 새로운 양자상태일 가능성이 있다. 특히, 최신 연구에서 철계 초전도체에서 위상 초전도성과 관련된 흥미로운 관측들이 있었다. 위상

초전도성은 마요나라 바운드 상태(Majorana bound state)와 보호된 경계 모드(edge modes)의 존재로 특징지어지며, 위상 양자 컴퓨팅으로의 응용가능성을 갖고 있다. 앞으로 연구는 철계 초전도 물질에서 관측되는 독특한 초전도상과 위상초전도성의 관계를 밝히고 이해하는데 초점이 맞춰질 가능성이 높다. 또한 철계초전도체와 위상물질간의 이중접합 구조제작을 통한 인공적인 위상 초전도성 발현도 흥미로운 연구주제가 될 가능성이 있다. 요약하면, 철계 초전도체는 독특한 초전도성이 발현될 수 있는 흥미로운 소재이며, 향후 위상학적 초전도성에 관한 연구로 확장될 수 있다는 점에서 많은 관심과 지속적인 연구가 필요하다.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the Research Fund Program of Research Institute for Basic Sciences, Pusan National University, Korea.

REFERENCES

- [1] N. R. Werthamer, E. Helfand, and P. C. Hohenberg, "Temperature and Purity Dependence of the Superconducting Critical Field, H_{c2} . III. Electron Spin and Spin-Orbit Effect", *Phys. Rev. Lett.* 147, 295 (1966)
- [2] E. Helfand and N. R. Werthamer, "Temperature and Purity Dependence of the Superconducting Critical Field, H_{c2} . II.", *Phys. Rev. Lett.* 147, 288 (1966)
- [3] G. Sarma, "On the influence of a uniform exchange field acting on the spins of the conduction electrons in a superconductor", *J. Phys. Chem. Solids* 24, 1029 (1963).
- [4] Maki. Kazumi and Tsuneto. Toshigiko, "Pauli Paramagnetism and Superconducting State", *Prog. Theor. Phys.* 31, 945 (1964)
- [5] A. Gurevich, "Iron-based superconductors at high magnetic fields", *Rep. Prog. Phys.* 74, 124501 (2011)
- [6] J. M. Ok, C. I. Kwon, Y. Kohama, J. S. You, S. K. Park, J. H. Kim et al., "Observation of in-plane magnetic field induced phase transitions in FeSe", *Phys. Rev. B.* 101, 224509 (2020)
- [7] J. M. Ok, S-H. Baek, C. Hoch, R.K. Kremer, S. Y. Park, S. Ji et al., "Frustration-driven C4 symmetric order in a naturally-heterostructured superconductor Sr_2VO_3FeAs " *Nat. Commun.* 8, 2167 (2017)
- [8] S. Kim, J. M. Ok, H. Oh, C. I. Kwon, Y. Zhang, J. D. Denlinger et al., "Band-selective gap opening by a C4-symmetric order in a proximity-coupled heterostructure Sr_2VO_3FeAs " *Proc. Acad. Sci. USA* 118, e2105190118 (2021)
- [9] J. M. Ok, C. I. Kwon, O. E. Ayala Valenzuela, S. Kim, R. D. McDonald, J. Kim, et al., "Strong antiferromagnetic proximity coupling in the heterostructure superconductor $Sr_2VO_{3.8}FeAs$ ", *Phys. Rev. B.* 105, 214505 (2022)