

非従来型超伝導

松田祐司

京都大学大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻

銅酸化物高温超伝導体、鉄ヒ素系高温超伝導体、希土類やアクチノイド元素を含む重い電子系化合物は、電子相関、量子相転移、非従来型超伝導といった凝縮系物理学における主要テーマの多くを含んでいる。これらは多くの未解決問題を含んだ量子多体問題であり、現代物理学の中心的課題の一つとなっている。超伝導は低温で2つの電子に引力が働くことにより電子対が形成され、それら対凝縮を起こすことにより生ずる。従来の超伝導体では電子対形成は結晶の格子振動により生ずるが、上述の3つの物質群の超伝導体は、従来の超伝導とは明らかに異なる非従来型超伝導発現機構を持っていると考えられている。ここでは、上述の物質群を中心に、非従来型超伝導について議論する。

1 はじめに

物質の電子状態は、金属、絶縁体、超伝導体、磁性体といった多種多様な量子力学的状態にある。金属中の伝導電子は電子液体と呼ばれる状態にあり結晶中を動き回っている。超伝導は低温で2つの電子に引力が働くことにより、電子対が形成されそれら対凝縮を起こすことにより生ずる。これはフェルミ粒子であった電子が対を組むことによりボーズ粒子とみなすことができるようになり、厳密な言い方ではないがボース・アインシュタイン凝縮を起こすとみなすことができる。超伝導が起こるとフェルミ面に有限のエネルギーギャップが生じ、電子の励起スペクトラムが大きく変化する [1]。従来の超伝導体では電子対形成は結晶の格子振動(フォノン)により生ずる。この場合エネルギーギャップはフェルミ面上のどこでも有限の値を持って開き、超伝導を特徴づける超伝導ギャップ関数は s 波対称性をもつ。これは一方の電子に対してもう一方の電子は常に球状に分布し、両者が同じ場所に存在する確率が最も高い等方的な電子対が現れることを意味する (図 1(a)、図 2(a))。この場合、比熱などの熱力学量や超伝導電子密度は低温で活性化型の温度依存性を示す。現在までのところ、電子格子相互作用を媒介とした従来型の超伝導で、最も高い転移温度を持つ物質は MgB_2 ($T_c = 39 \text{ K}$) であり、70 meV 程度の高いエネルギーの E_{2g} 非調和フォノンによって超伝導が起こるとされている [2]。また最近では、硫化水素 H_2S に約 180 万気圧の超高压をかけると 190 K の超伝導が起こることが報告されているが、現在のところ再現性は報告されていない [3]。

超伝導研究におけるここ 30 年で最も重要な出来事は、何と言っても銅酸化物高温超伝導体の発見 [4, 5] であろう。現在の所、最高の転移温度 T_c は高压下で液体窒素温度 (77 K) を大きく上回る 153 K となっている。2008 年に鉄を含む化合物の超伝導が発見され、現在の所バルクの系で最高の転移温度は 56 K となっている [6, 7]。これらの系の示す高い超伝導転移温度は従来のフォノン機構では説明できず、非従来型の超伝導発現機構をもつ系であることは間違いない。一方で、転移温度は低いものの超伝導研究の中心的課題の一角を占める物質群として、 f 電子を含むいわゆる重い電子系超伝導体がある。Ce を含む希土類化合物や U を含むアクチノイド化合物では、高温で局在していた f 電子が近藤効果により伝導電子と混成し、低温で真空中の電子の数百倍に達する有効質量を持った伝導電子が形成され

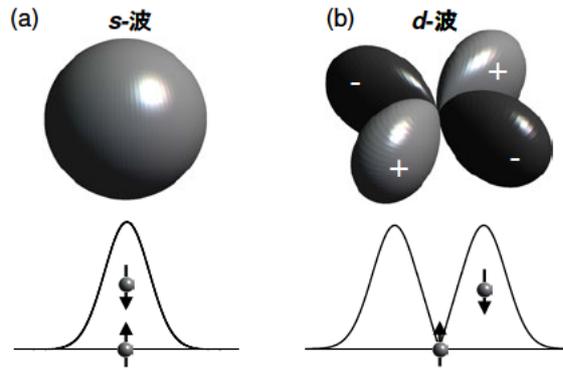


図 1: 超伝導電子対の形とスピン状態. (a)s 波. (b)d 波.

る [8, 9, 10]. このような重い電子はしばしば超伝導に転移を起こすが、その超伝導発現機構は従来型のものではないことがわかっている. これらの超伝導体では、電子間に働く強いクーロン反発力のために2つの電子が同時に同じ場所を占めることができず、高い内部角運動量を持った異方的な対が形成される [11, 12, 13]. (正確に言うと、従来型のs波超伝導体でも、遅延効果によって「同時には」同じ場所を占めないようにして超伝導になっている).

これらの系に特徴的なことは、超伝導が磁気秩序の近傍で生じていることである. もう少し詳しくいうと、磁気秩序は元素置換や圧力といったパラメータを変えることにより抑えられどこかの点で消失し、超伝導はこの磁気秩序が消失する点の近傍で起こる. このことは超伝導が何らかの磁氣的相互作用と強い関係を持つことを意味している.

2 磁気揺らぎによる超伝導と d 波対称性

微視的レベルで、超伝導秩序変数は超伝導発現機構と密接に関係するため、その対称性の解明は超伝導発現機構の解明において最も重要となる. まずはじめに、なぜ高い内部角運動量をもつ電子対による超伝導が可能であるのかを銅酸化物高温超伝導体を例に取り、説明する. 銅酸化物高温超伝導体では、図 1(b) に示すような4回対称性を持った $d_{x^2-y^2}$ 波電子対が形成される. この場合超伝導ギャップ関数はフェルミ面上で符号を変え、ギャップがゼロとなったノード構造が現れる (図 2(b)). なぜこのような対称性が実現されるのかは、簡単には次のように理解できる [14]. BCS 理論では超伝導が起こるかどうかは、ギャップ方程式

$$\Delta(\mathbf{k}) = -\frac{1}{L^3} \sum_p V_{kp} \frac{\tanh(\varepsilon_p/2k_B T)}{2\varepsilon_p} \Delta(p) \tag{1}$$

が非自明な解 ($\Delta(\mathbf{k}) = 0$ でない解) を持つかどうかで決定される. ここで、 V_{kp} は電子対を作る相互作用、 $\varepsilon_p = \sqrt{\Delta^2(p) + \xi_p^2}$ であり、 ξ_p は化学ポテンシャルから測ったバンドのエネルギーである.

従来型の s 波超伝導体の場合、ギャップ方程式の解は、波数依存性を持たない $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta$ であり、フェルミ面に等方的なギャップが開く. このとき

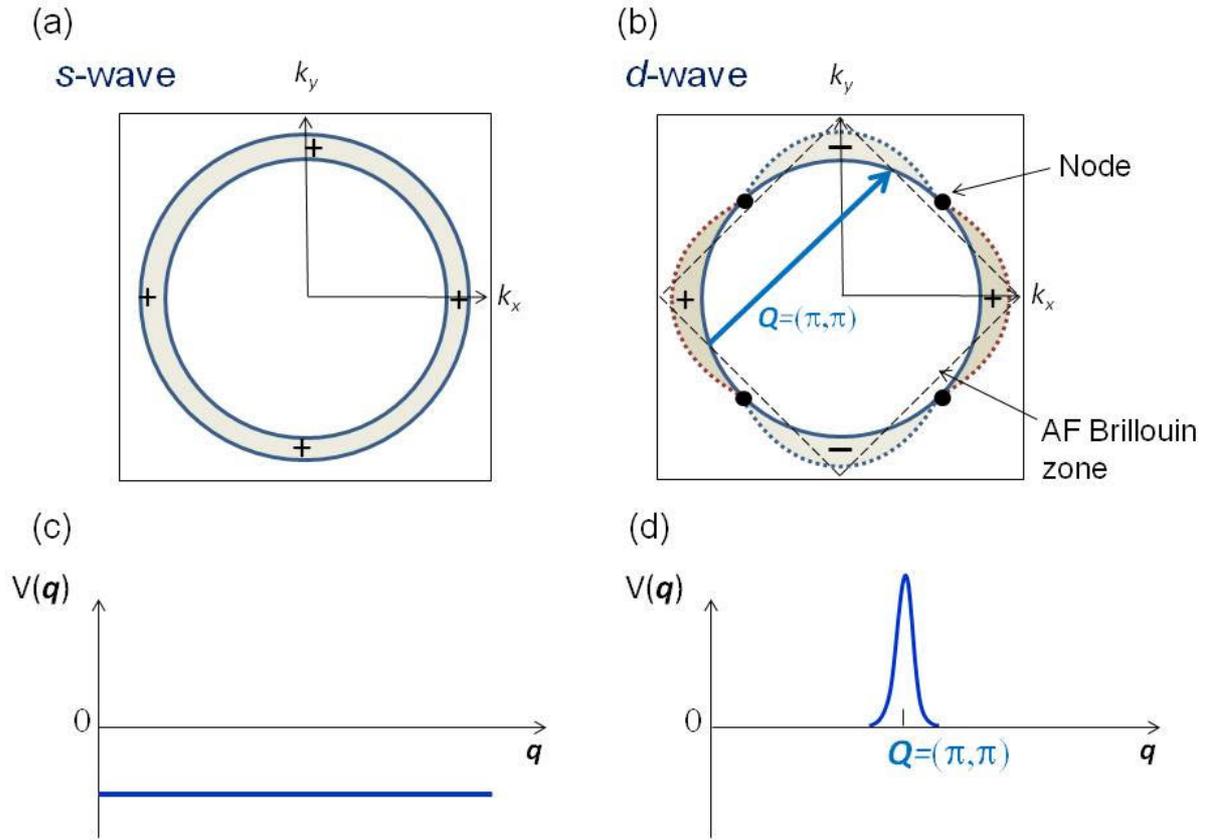


図 2: 超伝導ギャップ構造とペアリング相互作用 $V(\mathbf{q})$. (a) s 波. 等方的なギャップが開く. (b) d 波. ギャップ関数が符号を変える. $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ は反強磁性ベクトル. (c) s 波. 相互作用は常に引力 ($V(\mathbf{q}) < 0$). (d) d 波. 相互作用は斥力であり、 $V(\mathbf{q})$ は $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$ でピークを持つ.

$$\Delta = -\frac{1}{L^3} \sum_p V_{kp} \frac{\tanh(\varepsilon_p/2k_B T)}{\varepsilon_p} \Delta \quad (2)$$

であり、 $\frac{\tanh(\varepsilon_p/2k_B T)}{\varepsilon_p} > 0$ より、 $V_{kp} = V < 0$ が超伝導の発現に必要なことがわかる (図 2(c)). つまり波数空間では、 V は波数によらず、一定の負の値を持つ. これは実空間で、 $V(\mathbf{r}) \sim -\delta(\mathbf{r})$ 、つまりオンサイトで引力が働いていることを意味する (正確には BCS 理論では、 V_{kp} にカットオフが入る).

これに対し、電子格子相互作用でない超伝導発現機構を考える. 銅酸化物では、超伝導が反強磁性相と隣接しており、反強磁性揺らぎが電子状態に重要な役割をはたすと考えられている. この系では、反強磁性揺らぎによりクーパー対が形成されると考えられている. 磁気揺らぎを媒介にした対形成相互作用は、本質的に帯磁率 $\chi(\mathbf{q})$ に比例していると考えられ、

$$V_{kp} \sim U^2 \chi(\mathbf{k} - \mathbf{p}) \quad (3)$$

と書ける. 例えば、乱雑位相近似 (RPA) では

$$V_{kp} = \frac{3}{2}U^2 \frac{\chi_0(\mathbf{k} - \mathbf{p})}{1 - U\chi_0(\mathbf{k} - \mathbf{p})} \quad (4)$$

となることが知られている．ここで U はオンサイトのクーロン相互作用、 χ_0 は $U = 0$ での帯磁率である．帯磁率 $\chi(\mathbf{q})$ は、フェルミ面と反強磁性ブリルアンゾーンの交点をむすぶ反強磁性ベクトル $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ でピークを持つ．簡単のため、 $\chi(\mathbf{q}) \sim \delta(\mathbf{q} - \mathbf{Q})$ と近似すると (図 2(d) 参照)、

$$\begin{aligned} \Delta(\mathbf{k}) &\sim -\frac{1}{L^3} \sum_p U^2 \delta(\mathbf{k} - \mathbf{p} + \mathbf{Q}) \frac{\tanh(\varepsilon_p/2k_B T)}{2\varepsilon_p} \Delta(\mathbf{p}) \\ &\sim -U^2 \frac{\tanh(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}/2k_B T)}{2\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}} \Delta(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) \end{aligned} \quad (5)$$

となる．このとき $U^2 \frac{\tanh(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}/2k_B T)}{2\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}}$ は常に正であるので、この式が解を持つためには、

$$\Delta(\mathbf{k} + \mathbf{Q})\Delta(\mathbf{k}) < 0, \quad (6)$$

つまり超伝導ギャップ関数が \mathbf{Q} をはさんで、符号を変えなければならない (図 2(b))．銅酸化物の場合、符号を変える位置、つまりギャップがゼロになる位置 (ノード) がちょうど (π, π) 方向になるため、 $d_{x^2-y^2}$ の対称性が実現される．これは、ノード構造を持つことにより超伝導凝縮エネルギーは減少するが、そのような損をしてでも超伝導対形成を起こそうとする強い力が働くことを意味している．この場合、超伝導波動関数は Cu の正方格子を xy 方向にとると、

$$\Delta \propto \cos(k_x a) - \cos(k_y a) \quad (7)$$

となり、結晶のもつ 4 回対称性を破った 2 回対称性を持つ (図 9(a))．このような斥力相互作用で超伝導が起こるのは一見不思議である．しかしながらフーリエ変換により実空間で考えると、この波数に依存する相互作用は、 a を単位胞の長さとして

$$V(x, y) \sim \cos \frac{\pi}{a}(x + y) + \cos \frac{\pi}{a}(x - y) \quad (8)$$

となり、同じサイト $(x, y) = (0, 0)$ と 45 度方向 $(x, y) = (\pm a, \pm a)$ は $V(x, y) > 0$ で斥力が働いているが、隣のサイト $(x, y) = (\pm a, 0), (0, \pm a)$ では $V(x, y) < 0$ となり、引力が働いている．この引力により、電子対の束縛状態ができる．現実の系では、 $V(\mathbf{q})$ はデルタ関数的なピークを持つわけではなく、 $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$ でブロードなピークを持つ．この場合でも $d_{x^2-y^2}$ の対称性を持つ超伝導が実現する [15]．

3 超伝導状態における対称性

磁気揺らぎによる、高い角運動量を持つ電子対による超伝導が可能であることがわかったので、もう少し一般的に超伝導を分類してみる．超伝導転移は典型的な 2 次相転移であり、他の多くの相転移と

同様に対称性の低下を伴う。ボーズ・アインシュタイン凝縮の特徴として、すべての電子対が同じ状態に移ることができ、超伝導状態は

$$\Psi = |\Psi|e^{i\theta} \quad (9)$$

と振幅と位相が明確に定義できる巨視的波動関数を持つ。ここで位相 θ が出てくるのが重要である。量子力学によると、ゲージ変換により、ベクトルポテンシャル \mathbf{A} は $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A} + \nabla\chi$ と変換され、同時に波動関数の位相も変わる。波動関数は生成演算子を用いて $c^\dagger|0\rangle$ と書けるので、波動関数の位相が変わるということは、 c^\dagger の位相も変わる事を意味する。BCS 理論によると、 Ψ は $\langle c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger \rangle$ の和で書けるので、 Ψ の値が決まる（位相が決まる）ということは、 $c_{k\uparrow}^\dagger$ や $c_{-k\downarrow}^\dagger$ の位相が決まるということになる。つまり、ゲージ対称性が破れるということになる。（ゲージ変換すると Ψ の位相の値が変わってしまうので、ゲージ対称性が破れている）。これは磁性などとの対比を考えるとわかりやすい。磁気秩序では、 $\langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} \rangle$ など、 c^\dagger と c を同数含む演算子の期待値なので、 c の位相因子は打ち消し合い、ゲージ変換しても期待値は変わらない。すなわち、ゲージ対称性が破れていない。磁性では、磁気モーメントの期待値 \mathbf{M} が有限になるとき、自発磁化（ネール状態なら自発副格子磁化）が生じる。このとき \mathbf{M} の値がひとつに決まるが、スピン空間で回転変換すると、 \mathbf{M} の値が変わってしまうので、回転対称性が破れていることになり、ゲージ対称性の破れの話とよく対応する。

非従来型超伝導として、このゲージ対称性以外の対称性の破れで定義するやり方がある。系を記述する群 \mathcal{G} は、

$$\mathcal{G} = U(1) \otimes G \otimes SU(2) \otimes \mathcal{T}. \quad (10)$$

と書ける。ここで $U(1)$ はゲージ群、 G は結晶の点群、 $SU(2)$ はスピン回転群、 \mathcal{T} は時間反転対称に関する群である。従来型超伝導体では、超伝導転移に伴い $U(1)$ 対称性のみが破れるのに対し、 $U(1)$ 以外のどれか一つ（全部でもよい）でも破れたものが非従来型超伝導体と定義される。つまり

- 結晶の点群対称性の破れ
- スピン三重項（あるいは奇数パリティ）
- 時間反転対称性の破れ

により定義される [16]。ただしこの定義の仕方は少し厳密すぎ、この定義では、鉄系高温超伝導体や重い電子系超伝導体の一部は、非従来型超伝導ではなくなってしまう。したがって、ここでは定義を拡張して、従来型のフォノン機構でない超伝導発現機構を持つものを、非従来型超伝導体と呼ぶことにする。

3.1 クーパー対の構造

超伝導波動関数は、 $\Psi_{\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2}^\ell(\mathbf{k}) = \langle \psi_{\mathbf{k}, \mathbf{s}_1} \psi_{-\mathbf{k}, \mathbf{s}_2} \rangle$ と書ける。ここで \mathbf{k} は電子の運動量、 \mathbf{s}_i は電子のスピン、 ψ は電子の消滅演算子である。超伝導の秩序変数は、超伝導波動関数の振幅に比例する、超伝導ギャップ関数 $\Delta_{\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2}^\ell(\mathbf{k})$ として表すことが出来る。スピン軌道相互作用が十分に弱いとき、全角運動量 \mathbf{L} と全スピン $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$ は良い量子数となり、 $\Delta_{\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2}^\ell(\mathbf{k})$ は軌道部分とスピン部分に分離できる。

$$\Delta_{\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2}^{\ell}(\mathbf{k}) = g_{\ell}(\mathbf{k})\chi_s(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2). \quad (11)$$

軌道部分 $g_{\ell}(\mathbf{k})$ は、

$$g_{\ell}(\mathbf{k}) = \sum_{m=-\ell}^{\ell} a_{\ell m}(\mathbf{k}) Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{k}}). \quad (12)$$

と展開できる．ここで $Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{k}})$ は球面調和関数であり、 $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$ は軌道量子数を表し、 $m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell$ である．また $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/k_F$ はフェルミ面の方向を表す．軌道部分は、 $g_{\ell}(\mathbf{k}) = (-1)^{\ell} g_{\ell}(-\mathbf{k})$ とかけ、 ℓ が偶数の時には符号を変えず、奇数の時には符号を変える．電子はフェルミオンであるから、波動関数は粒子の入れ替えに対して反対称であり、

$$\Delta_{\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2}^{\ell}(\mathbf{k}) = -\Delta_{\mathbf{s}_2, \mathbf{s}_1}^{\ell}(-\mathbf{k}) \quad (13)$$

とならなければならない．この場合、粒子の入れ替えに対してスピン部分が符号を変えるか、軌道部分が符号を変えるかの2通りある．前者の場合 ℓ は偶数であり

$$g_{\ell}(\mathbf{k}) = g_{\ell}(-\mathbf{k}), \quad \chi_s(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) = -\chi_s(\mathbf{s}_2, \mathbf{s}_1) \quad (14)$$

となりスピン一重項超伝導状態を表す．後者の場合 ℓ は奇数であり、

$$g_{\ell}(\mathbf{k}) = -g_{\ell}(-\mathbf{k}), \quad \chi_s(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) = \chi_s(\mathbf{s}_2, \mathbf{s}_1) \quad (15)$$

が、スピン三重項超伝導状態を表す． $\ell = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ に対応して s, p, d, f, g, \dots 波のギャップ関数と名付けられる．このような分類は、等方的な場合にのみ正しく、結晶中では格子の対称群を使った既約表現を厳密には用いなければならない．

ギャップ関数は、スピン空間では 2×2 行列として

$$\Delta_{\mathbf{S}}^{\ell}(\mathbf{k}) \equiv \Delta_{\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2}^{\ell}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \Delta_{\uparrow\uparrow}^{\ell}(\mathbf{k}) & \Delta_{\uparrow\downarrow}^{\ell}(\mathbf{k}) \\ \Delta_{\downarrow\uparrow}^{\ell}(\mathbf{k}) & \Delta_{\downarrow\downarrow}^{\ell}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (16)$$

で書ける．これを単位行列とパウリ行列

$$\sigma_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (17)$$

で展開する． $\{\sigma_0, \sigma_x, \sigma_y, \sigma_z\}$ は 2×2 行列全体の集合の完全系をなしているので必ず展開できる．このなかで σ_y のみが反対称になっている．

ここでスピン一重項の場合、 $S = 0$ であり、波動関数のスピン部分は、 $|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle$ となる．スピンに対して反対称であるため波動関数は

$$\Delta_s(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 0 & g_\ell(\mathbf{k}) \\ -g_\ell(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix} = g_\ell(\mathbf{k})i\sigma_y \quad (18)$$

と書ける ($\ell = 0, 2, 4, \dots$). この場合、一粒子の励起エネルギーは

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2 |g(\mathbf{k})|^2}, \quad (19)$$

となる. 最も単純なのが s 波 ($\ell = 0$) であり、波動関数は

$$\Delta_s(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 0 & \Delta_0 \\ -\Delta_0 & 0 \end{pmatrix} = \Delta_0 i\sigma_y \quad (20)$$

である. ここで Δ_0 は定数であり、フェルミ面のいたるところで有限の励起エネルギーを持つ. これに対し、 ℓ が大きくなると、 $g_\ell(\mathbf{k})$ が非等方的となりギャップの大きさも方向依存性が出てくる.

スピン三重項 ($S = 1$) の場合、波動関数のスピン部分は、 $S_z = 1, 0, -1$ の値に対応して

$$\begin{array}{ll} |\uparrow\uparrow\rangle & S_z = 1 \\ |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle & S_z = 0 \\ |\downarrow\downarrow\rangle & S_z = -1 \end{array}$$

のスピン構造を持つ. この場合、スピンに対して対称であるから、対称行列 $\{\sigma_0, \sigma_x, \sigma_z\}$ を使って展開できる. ここで $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ に σ_y をかけると $\sigma_x\sigma_y = i\sigma_z$ 、 $\sigma_y\sigma_y = 1$ 、 $\sigma_z\sigma_y = -i\sigma_x$ とすべて対称行列になる性質を利用すると、波動関数は \mathbf{d} ベクトル $\mathbf{d} = (d_x, d_y, d_z)$ を用いて

$$\begin{aligned} \Delta_t(\mathbf{k}) &= i(\mathbf{d}(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\sigma})\sigma_y = -d_x\sigma_z + id_y\sigma_0 + d_z\sigma_x \\ &= \begin{pmatrix} -d_x(\mathbf{k}) + id_y(\mathbf{k}) & d_z(\mathbf{k}) \\ d_z(\mathbf{k}) & d_x(\mathbf{k}) + id_y(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (21)$$

となり、軌道部分はこれらの \mathbf{d} -ベクトルにより記述される. この場合励起エネルギーは

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2 (|\mathbf{d}(\mathbf{k})|^2 \pm |\mathbf{d}(\mathbf{k}) \times \mathbf{d}^*(\mathbf{k})|)}. \quad (22)$$

となる. (ユニタリーの場合、 $\mathbf{d}(\mathbf{k}) \times \mathbf{d}^*(\mathbf{k}) = 0$ となる.)

スピン三重項の最も知られた例は、超流動 ^3He である. B 相の BW (Balian-Werthamer) 状態では $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \Delta_{BW}(\hat{k}_x, \hat{k}_y, \hat{k}_z)$ として、波動関数は

$$\Delta_s(\mathbf{k}) = \Delta_{BW} \begin{pmatrix} -\hat{k}_x + i\hat{k}_y & \hat{k}_z \\ \hat{k}_z & \hat{k}_x + i\hat{k}_y \end{pmatrix} \quad (23)$$

となる．この状態では、スピン $\uparrow\uparrow$ 、 $\downarrow\downarrow$ 、 $\uparrow\downarrow$ 、 $\downarrow\uparrow$ の状態をすべて含み、エネルギーギャップは等方的である．これに対し A 相の ABM 状態 (Anderson-brinkmann-Morel) 状態では、 $d_x = d_z = 0$ 、 $id_y = \Delta_{ABM}(\hat{k}_x + i\hat{k}_y)$ となり、波動関数は

$$\Delta_s(\mathbf{k}) = \Delta_{ABM} \begin{pmatrix} \hat{k}_x + i\hat{k}_y & 0 \\ 0 & \hat{k}_x + i\hat{k}_y \end{pmatrix} \quad (24)$$

となり、スピン $\uparrow\uparrow$ とスピン $\downarrow\downarrow$ のみを含む状態である．A 相では $\Delta = \Delta_{ABM} \sqrt{\hat{k}_x^2 + \hat{k}_y^2} = \Delta_{ABM} \sin \theta$ (θ は極角) となり、北極と南極の点でエネルギーギャップはゼロとなり、ポイントノードを持つ異方的超流動状態になる．

スピン軌道相互作用が強いとき、 \mathbf{L} と \mathbf{S} ではなく、 $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$ が良い量子数になる．したがって軌道角運動量のために単純な電子対スピンだけの描像による分類はできない．しかしながら T_c 以上での結晶対称性が空間反転対称性を持つ場合には偶奇パリティによる分類が可能である．このような状況は重い電子系超伝導体で一般にみられる．

3.2 パリティ

実験的には、波動関数 $\Psi_{pair}(\mathbf{k})$ のパリティは、核磁気共鳴のナイトシフトや、より間接的であるが上部臨界磁場 H_{c2} により決定される．ナイトシフトは電子のスピン帯磁率に比例するため超伝導状態でのスピン偏極を直接測定できる．スピン一重項超伝導の場合、クーパー対が形成されるとナイトシフトへのスピン成分の寄与が減少するため、ナイトシフトは T_c 以下で減少する．これに対しスピン三重項超伝導の場合、もしスピン軌道相互作用により \mathbf{d} ベクトルの方向が固定されていればナイトシフトは超伝導状態で異方的になる． \mathbf{d} ベクトルは常にスピン軸に垂直となっている．これは $\Delta_{\alpha\beta}^{\ell}(\mathbf{k})$ は、 \mathbf{d} が面内を向く場合、 $d_z = 0$ となり、 $\uparrow\uparrow$ と $\downarrow\downarrow$ の成分のみとなり、 \mathbf{d} が z 軸方向を向く場合には、 $k_x = k_y = 0$ となり $\uparrow\downarrow$ と $\downarrow\uparrow$ の成分のみとなることから理解できる．したがって磁場を \mathbf{d} ベクトルに平行 ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{d}$) かけると、クーパー対のスピン方向は \mathbf{H} に垂直になり、帯磁率に寄与しない．したがってスピン一重項と同じくナイトシフトは減少する．これに対し、 $\mathbf{H} \perp \mathbf{d}$ の場合、クーパー対はノーマル電子と同じ寄与を帯磁率に与え、ナイトシフトは T_c 以下でも変化しない．しかしながら、一般にナイトシフトが T_c 以下で、どれくらい減るべきかを定量的に第一原理計算から出すことは困難である．また超伝導状態で磁場をかけて測定するため、常に渦糸状態での測定になり、しばしば解析に困難さをともなう．したがってナイトシフトが T_c 以下で減少しなかった場合に、その解釈には細心の注意が必要である．

次に上部臨界磁場についてであるが、超伝導はローレンツ力に起因する軌道効果と、ゼーマン分裂によるパウリ常磁性効果により抑制される．前者の効果により超伝導中に $\Phi_0 = \pi\hbar c/e = 2 \times 10^{-7} \text{G}\cdot\text{cm}^2$ をもつ磁束量子が形成される．各磁束量子はコヒーレンス長 ξ 程度のコアを持ち、コア内部は超伝導が抑制された金属状態になっている．磁場をあげて行きコア同士が重なると系全体の超伝導が抑制され、このときの磁場は $H_{c2}^O = \Phi_0/2\pi\xi^2$ となる．スピン一重項の超伝導体の場合、電子のゼーマン効果によってもスピン偏極により超伝導が抑制される．これによる臨界磁場は、 $H_{c2}^P = \Delta/\sqrt{2}\mu_B$ で与

えられる．ここで μ_B はボーア磁子である．ほとんどの超伝導体で、 $H_{c2}^P \gg H_{c2}^O$ であり、超伝導は軌道効果により抑制される．層状超伝導体に磁場を平行にかけた場合や、重い電子系超伝導体においては、 $H_{c2}^P < H_{c2}^O$ となることがある．特に、パウリ常磁性効果が強く効く場合、上部臨界磁場で一次相転移が起こることが知られている．もし観測した上部臨界磁場が H_{c2}^P を超えるときには、スピン三重項超伝導である可能性がある．

3.3 時間反転対称性

超伝導対波動関数 Ψ_{pair} が時間反転した状態は、複素共役を取った状態 Ψ_{pair}^* となる． Ψ_{pair}^* が Ψ_{pair} の整数倍であるとき、2つの状態は本質的に同じとなり時間反転対称性を破っていない事になる．これに対し $\Psi_{pair} = \psi_1 + i\psi_2$ のように虚数部分を持った場合、時間反転対称性が破れたカイラル状態となることになる．ここで試料内の不純物ポテンシャルの周りで準粒子がトラップされている状態を仮定する．回転対称性があるとすると軌道角運動量の固有状態は $|L, L_z\rangle$ となっている．時間反転対称性が破れると $|L, L_z\rangle$ と $|L, -L_z\rangle$ の縮退が解け、 L_z の期待値はゼロにならない．つまり不純物の周りで自発的に磁気モーメントが発生する．このような磁気モーメントはミュー中間子や磁気光学カー効果によって観測可能である．これまで、いくつかの超伝導転移温度以下での自発磁化の発生がミュー中間子の実験により報告されており、時間反転対称性が破れたカイラル状態の可能性が指摘されている．しかしながら、得られた結果が他の実験との整合性があるかどうかよくわからない点が多い．ま

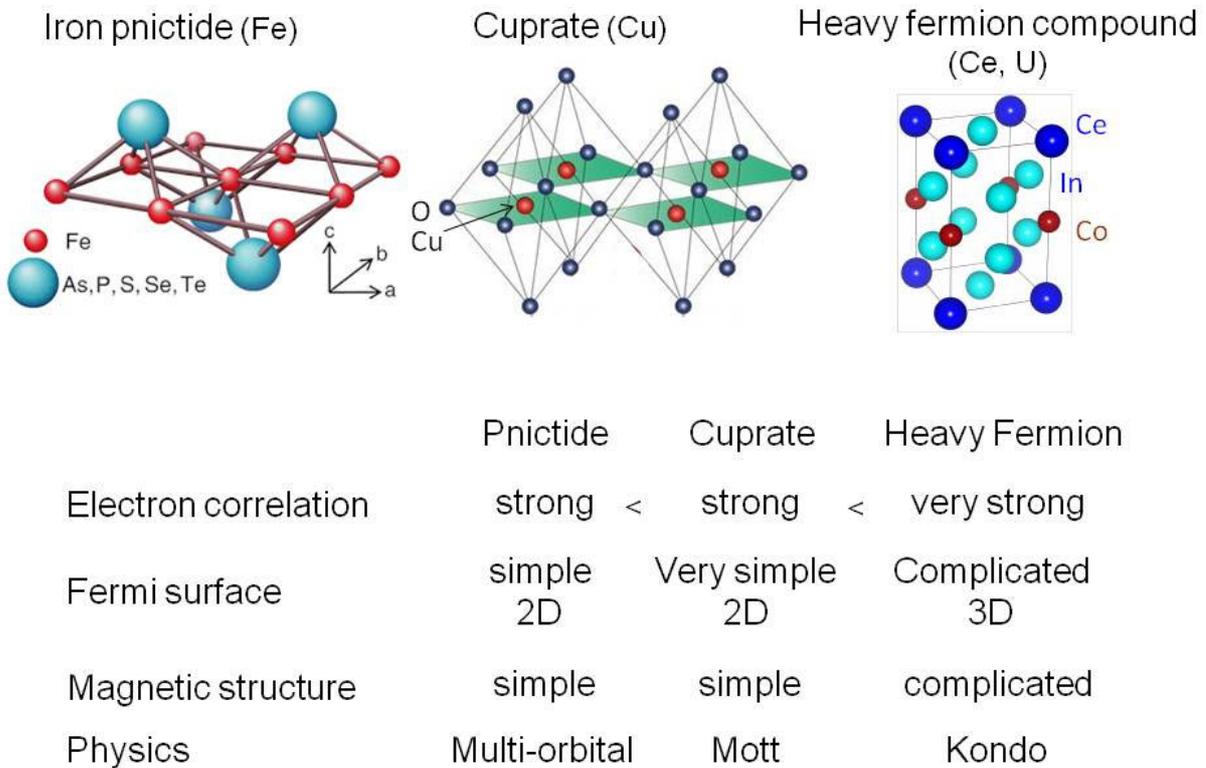


図 3: 鉄系超伝導体、銅酸化物超伝導体、重い電子系化合物超伝導体 (結晶構造は CeCoIn₅) の比較

たミュー中間子自体が、系の電子状態を変えてしまうのではないかという批判もある。したがって時間反転対称性の破れは、さらなる実験のプロブを用いて検証する必要がある。

以上、非従来型超伝導体の対称性の破れについて議論した。以下で、非従来型超伝導の代表的物質群である銅酸化物高温超伝導体、鉄ヒ素系高温超伝導体、そして重い電子系超伝導体について議論する。本題に入る前に、3つの系の簡単な比較を図3にまとめておく。

4 銅酸化物高温超伝導

4.1 電子構造

銅酸化物高温超伝導体は、1986年IBMチューリッヒ研究所のJ.G.BednorzとK.A.MüllerによってLa-Ba-Cu-Oの多相物質で発見された[4]。これまで30種類以上の異なる結晶構造を持つ系が発見されているが、高温超伝導はすべて基本的に2次元CuO₂平面において起こる(図3)。CuO₂面は、銅原子が正方格子位置を占め、銅原子を結ぶボンド上に酸素原子が位置する。母物質を考えると、銅の3d軌道にはCu⁺²を9個の電子が存在する。イオン結晶として考えると、結晶場の効果は強く、立方対称の結晶場のもとで3d軌道には、 e_g 軌道と t_{2g} 軌道に分裂し、さらに頂点酸素の位置の効果で、さらに縮退が解ける。その結果、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道に一つだけ電子が入り、それ以外の軌道は完全に電子で占有される(図4(a))。実際には、銅の3d軌道と酸素の2p軌道のエネルギーが近いため、その混成でできた軌道に電子が一個入る。 $d_{x^2-y^2}$ 軌道は金属になるはずであるが、バンド幅の電子間には、 $U \sim 8\text{eV}$ 程度の強いクーロン斥力が生じ、これはバンド幅 $W \sim 3\text{eV}$ よりも大きいため、電子が局在した絶縁体となったモット絶縁体となる。正確には、図4(b)のように系の絶縁性を決めるギャップの大きさは、酸素2p軌道と銅3d軌道で決まる、電荷移動型絶縁体である。2次元性のためモット絶縁体の反強磁性は非常に強い量子ゆらぎを本来持っており、銅サイトの磁気モーメントの大きさは、 $1\mu_B$ から大きく縮み $\sim 0.6\mu_B$ 程度となる(図4(d))。高温超伝導はこのモット絶縁体にホールか電子をドーピングすることにより現れる。したがってフェルミ面は基本的に、Cuの $3d_{x^2-y^2}$ 軌道を含む単一のバンドで構成される(図4(c))。

図5にホールドーピング系の高温超伝導体の相図を示す。反強磁性絶縁相はホールドーピングとともに急速に抑制され、銅原子1個あたり2%程度のキャリア濃度($x=0.02$)で消失する。超伝導相は $x=0.05$ あたりで現れはじめ、 x の増大に従って T_c は増大し(アンダードーピング領域)、 $x=0.15-0.20$ 付近で T_c は最大値を示し(最適ドーピング領域)、それ以上のドーピングは T_c を減少させる(オーバードーピング領域)。銅酸化物高温超伝導体の最大の特徴は、アンダードーピング領域に広く存在する「擬ギャップ」の存在である。擬ギャップ領域では、フェルミ面上にギャップが現れるもののフェルミ面全体にわたって開くわけではなく、ギャップは波数依存性を持っておりギャップの大きさがゼロになっている部分も存在する。最適ドーピング領域やアンダードーピング領域では、例えば電気抵抗は温度に比例するなど様々な物理量は非フェルミ液体的振る舞いを示すのに対し、オーバードーピング領域では、フェルミ液体的振る舞いを示す。擬ギャップ領域では電荷励起とスピン励起は抑制され、その存在はこれまで様々な実験によって確認されている。

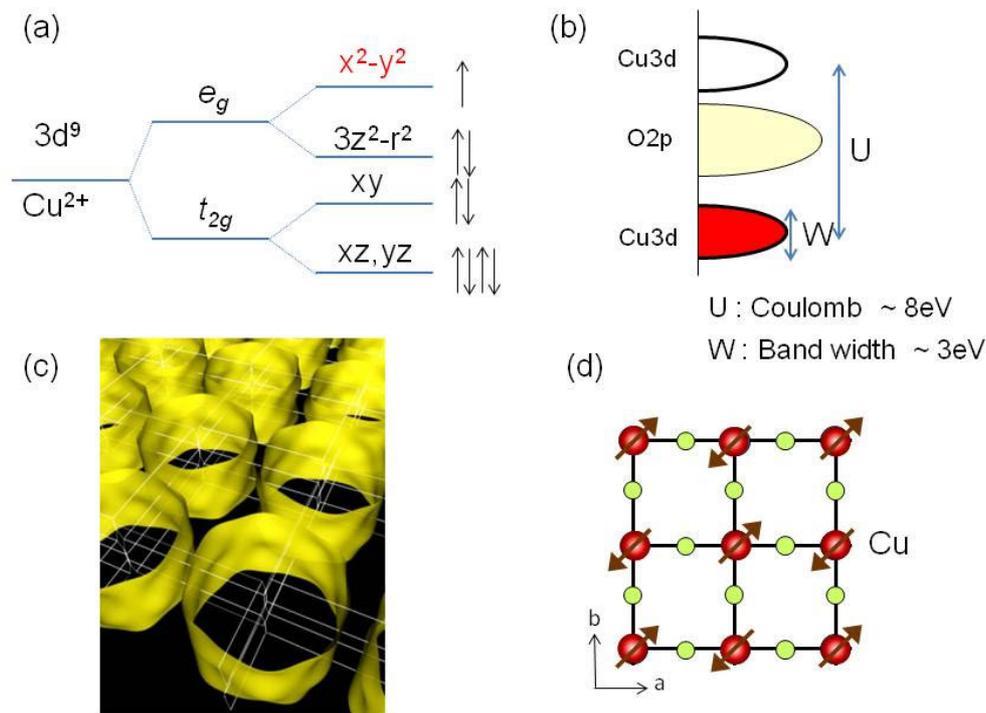


図 4: 銅酸化物高温超伝導体の母物質の電子状態、(a) 結晶場分裂、(b) 電荷移動型絶縁体、(c) オーバードーピング域のフェルミ面、(d) 母物質の磁気構造

4.2 擬ギャップ

これまでの膨大な研究にもかかわらず、擬ギャップに関しては実験結果とその解釈が収束していない。まず擬ギャップ温度 T^* のライン自体が未だに実験的に確定していない。実際、図 5 の波線で示すように、 T^* 線は超伝導ドームと交差し T^* は最適ドーピング値近く ($x \sim 0.09$) でゼロになると主張する実験結果がある一方で、点線で示すように T^* 線は常に超伝導ドームの上であり、超伝導がオーバードープ側で消失するあたりで T^* はゼロになると主張する実験結果もあり、これらは実験手法や物質により異なっているのが現状である。さらに擬ギャップ現象が、クロスオーバーか相転移であるのかについても論争がある。クロスオーバーの立場は超伝導由来の電子対形成が高温から発達した超伝導ゆらぎの効果を考えるものであり、 T^* 以下では、超伝導ギャップは開いているが超伝導波動関数の位相が揃っていないために超伝導にならないというシナリオが考えられている。これを支持示す実験として例えばネルンスト効果がある。アンダードーピング領域の銅酸化物高温超伝導体のネルンスト係数は、 T_c よりはるかに高温から増大することが報告されており、これは超伝導ゆらぎによる電子対が形成され、超伝導渦糸が流れることによって起きると解釈されている [17]。これに対し相転移であるとする立場では、 T^* で超伝導と競合する何らかの秩序が形成されるとする。例えば擬ギャップ相において、結晶の並進対称性を破る 1 次元的な電荷ストライプ秩序が走査トンネル顕微鏡で観測されている [18] ほか、軌道電流反強磁性秩序などの何らかの時間反転対称性を破る秩序が中性子散乱やカー効果の測定から示唆されている [19, 20]。また擬ギャップ形成に伴う何らかの秩序により長周期構造が出現すると、バンドは折りたたまれ、フェルミ面の再構築が起こる。この再構築されたフェルミ面を観測したとする量子振動の実験も最近報告されている [21]。最近では、少なくとも最適ドーピング域から、アンダードーピング域において電荷密度波 (CDW) 秩序が観測されており、CDW 転移温度と擬

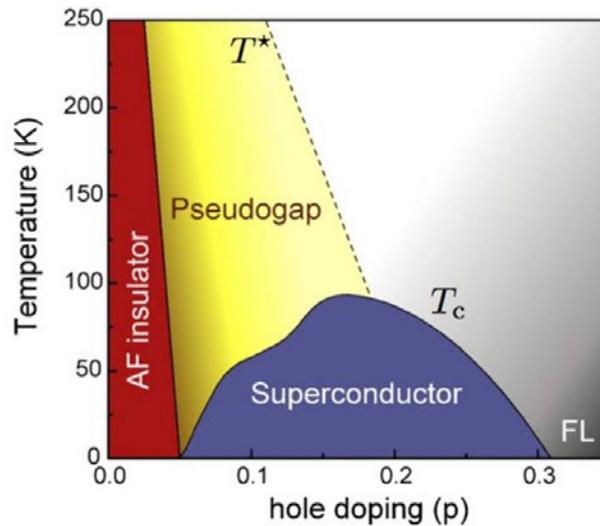


図 5: 銅酸化物高温超伝導体の相図

ギャップ温度が非常に近いことから、少なくとも擬ギャップが CDW と密接な関係を持っていることは間違いない [22]. 擬ギャップの起源は、超伝導発現機構や非フェルミ液体的振る舞いの起源を知る上できわめて重要であるが、未だに解明されていない [23, 24, 25].

4.3 超伝導

前述したように、 $(\pi/a, \pi/a)$ 方向にノードを持つ $d_{x^2-y^2}$ 対称性の異方的超伝導体であることが確立している. この対称性は超伝導発現機構がスピン揺らぎによる事を強く示唆する. スピン一重項であることは、NMR ナイトシフトから確認されている. 実験的には例えば、磁場侵入長の二乗 $1/\lambda^2 \propto n_s/m^*$ (n_s : 超流動密度 m^* : 有効質量) が T_c よりも十分低温で温度に比例することや、絶対零度に外挿した熱伝導率 κ/T が残留値を持ち、その残留値が不純物によらないことなどから線上でギャップが消失する d 波であることが、強く示唆されている. また超伝導ギャップを直接観測できる角度分解光電子分光 (ARPES) では、ギャップの大きさの方向依存性は、(7) 式の絶対値 $|\cos(k_x a) - \cos(k_y a)|$ にきわめて近く [26]、 $d_{x^2-y^2}$ の対称性を支持している. また走査トンネル顕微鏡 (STM) による準粒子干渉パターンは、符号反転を持つ $d_{x^2-y^2}$ から期待されるものと一致している [27].

最も直接的な d 波の証拠は、超伝導秩序変数の符号の変化を直接観測した Tri-junction の実験により与えられている. 結晶の方位のずれた接合を 3 つ含む、リング試料では、リングを一周したときに d 波超伝導電子対の位相差がゼロとならないので、ゼロ磁場中で自発的に磁束量子の半分に対応する磁場が発生する. このような半磁束量子は、銅酸化物高温超伝導体のホールドーピングと電子ドーピングの両方の系で、観測されている [16].

5 鉄系高温超伝導体

5.1 鉄系超伝導体の発見

鉄系高温超伝導体は、2008年に東京工業大学の細野らによって発見された。細野グループは当初、超伝導物質を探索していたわけではなく、透明半導体の開発を行っていた。LaFePOで $T_c=4\text{K}$ の超伝導を発見し、OをFに変えホールをドープしたところ T_c が7Kまで上昇した。この二つの超伝導体は、現時点で振り返ると、おそらく非従来型超伝導体であり非常に興味あるものであるが、その当時はあまり興味を持たれなかった。同グループは2008年2月後半にPをAsに置き換えたLaFeAs(OF)において26Kにまで上昇することを発表した[6]。転移温度がここまで上昇すると世界中の物理学者が注目し、その2ヶ月後にはSmFeAs(OF)において転移温度は56Kまで上昇した。

鉄系超伝導体の超伝導発現機構が、電子格子相互作用ではないことは、発見当初から指摘されていた。実際、電子格子相互作用による転移温度は $T_c \sim \omega_D e^{-1/\lambda}$ で見積もられる。ここで ω_D はデバイ周波数、 λ は電子格子相互作用である。鉄ヒ素系化合物では、 $\omega_D \sim 200\text{K}$ 、 $\lambda \sim 0.2$ で、どちらも従来型超伝導と同じ程度であり、超伝導転移温度はせいぜい1Kのオーダーである。その後の膨大な研究で鉄系超伝導体において様々な興味ある現象が次々と発見された。しかしこの新超伝導体の発見の最も重要な意義はおそらく、銅酸化物が唯一の高温超伝導体ではないことを明らかにしたことであろう。2つの高温超伝導体を比較対照することにより、高温超伝導のなぞを解き明かすのに必要な手がかりが見つかるかもしれない。

また鉄系超伝導体は超伝導相が磁気秩序相と隣接しているなど重い電子系化合物と共通している点も多い。しかしながら重い電子系は一般に3次元的で複雑なフェルミ面を持っており、その軌道成分も良くよくわかっていないことが多い。また近藤効果に由来する様々な相互作用の競合のため磁気構造も複雑になることが多い。これに対し鉄系化合物は、重い電子系と比べるとはるかに単純な2次元のフェルミ面を持っており、その軌道成分もよくわかっている。また磁気構造も単純であり物質依存性がほとんど無い。さらに超伝導転移温度も高いため、重い電子系ではなかなか観測できなかった臨界現象等がより明確に見える可能性がある。したがってその超伝導発現機構や電子状態の解明は、これまで多くの謎を含んでいた重い電子系の物理の理解にもつながることが期待できる[7, 28, 29, 30, 31, 32]。

5.2 電子状態

銅酸化物も鉄系化合物も超伝導の舞台となるのは2次元原子面であるが(図3)、大きな違いは銅酸化物では母物質がモット絶縁体であり、単一軌道によりフェルミ面は構成されていたのに対し、鉄系超伝導体の母物質は反強磁性金属であり、鉄原子のd軌道に由来する多軌道自由度そして軌道間のクーロン相互作用が存在することである。つまり、鉄系超伝導体の電子状態の特徴は、電子軌道とスピンの織りなす多彩な物性と言える。これまで様々な結晶構造を持つ鉄系超伝導体が発見されているが、共通した特徴は以下の点である。

1. 超伝導は基本的に鉄原子の四角格子とその上下に位置するニクトゲン(ヒ素, リン)またはカルコゲン(セレン, テルル)で構成される二次元面で起こる(図3)。
2. 電子構造(フェルミ面)は擬二次元的であり、一部の例外を除き、ブリルアンゾーンの中心に位置するホール面と、境界に位置する電子面から構成される(図6(c))。バンド計算によると、5

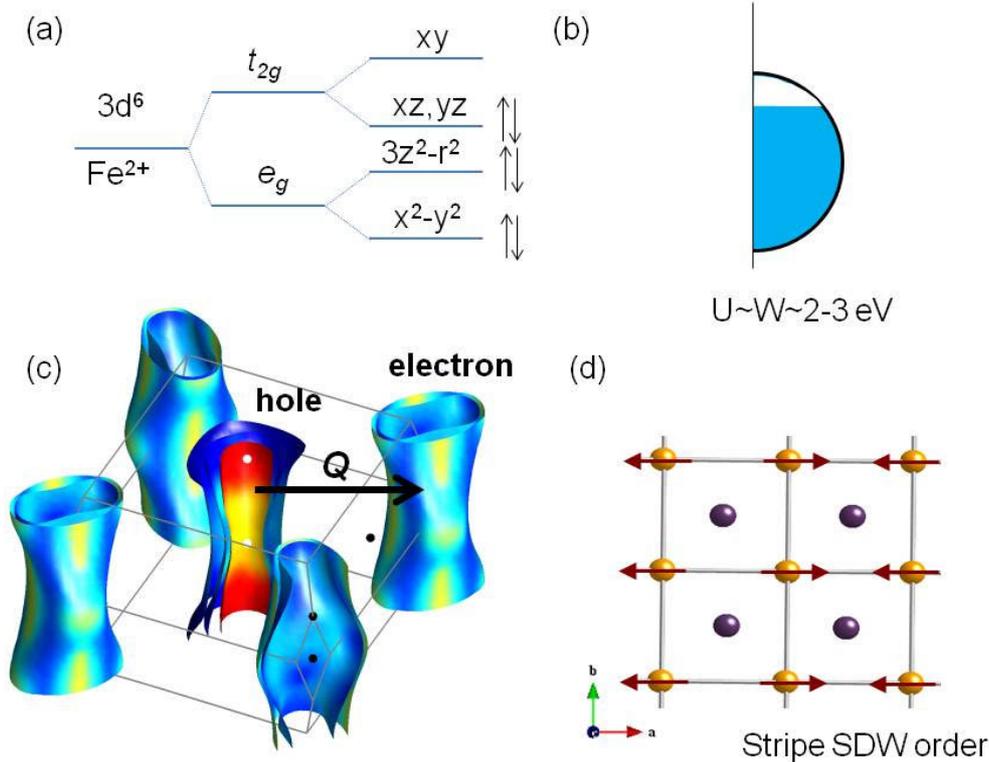


図 6: 鉄系高温超伝導体の母物質の電子状態、(a) 結晶場分裂. 分裂は弱く、フェルミ面は主として、 xy, xz, yz の軌道で構成される。(b) 電子相関、(c) BaFe₂As₂ のフェルミ面、細線はブリルアンゾーン、矢印は反強磁性波数ベクトル $\mathbf{Q} = (\pi, \pi, 0)$ を示す。(d) 母物質の磁気構造

つの軌道 ($xz, yz, xy, 3z^2 - r^2, x^2 - y^2$) のうち主として伝導に参加するのは ($xz + yz, xy$) の 3 つであり、 $3z^2 - r^2$ はわずかに 3 次元性をもたらすだけであり、 $x^2 - y^2$ は、フェルミ準位よりも深いところにあり伝導には参加しない。

3. 高温超伝導相は磁気秩序相に隣接しており、多くの場合両者は重なり合う。磁気転移直上で正方晶から斜方晶への構造相転移が起こる。

ここでは最も研究が盛んに行われている BaFe₂As₂ 系を中心に議論する。Fe²⁺ では、3d 軌道に電子は 6 個入る。(あまり意味がないかもしれないが) イオン結晶として見たとき、結晶場の効果は弱く t_{2g} と e_g は、銅酸化物とは逆になる (図 6(a))。電子相関は、 $W \sim U \sim 2 - 3 \text{ eV}$ となり、強相関物質であるが、銅酸化物の母物質ほど強いわけではなく、オーバードープ領域と同程度の比較的強い電子相関を持った物質である (図 6(b))。BaFe₂As₂ は $T_s = 135 \text{ K}$ で正方晶から斜方晶への構造相転移を起こし、同時に $T_N = 135 \text{ K}$ で $0.9\mu_B$ を持った反強磁性金属に転移を起こす。図 6(c) に反強磁性転移を起こす前のバンド構造を示す。 T_N 以下での磁気構造は、2 次元面のみ注目すると正方晶における波数ベクトル $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ で特徴づけられ、スピンの斜方晶の長軸である a 軸方向に反強磁性的に b 軸方向に強磁性的に整列したコリニア構造を持つ (図 6(d))。母物質の磁気構造と磁気励起は、単純な局在モデルでも遍歴モデルでも説明できていない [34]。また、正方晶では縮退しているはずの xz 軌道と yz 軌道を占有する電子数が、少なくとも反強磁性状態では異なっていることが観測され、軌道秩序が起こっていることが示されている。したがって磁気的性質を理解するためにはこのような軌道秩序を考慮する必要がある。

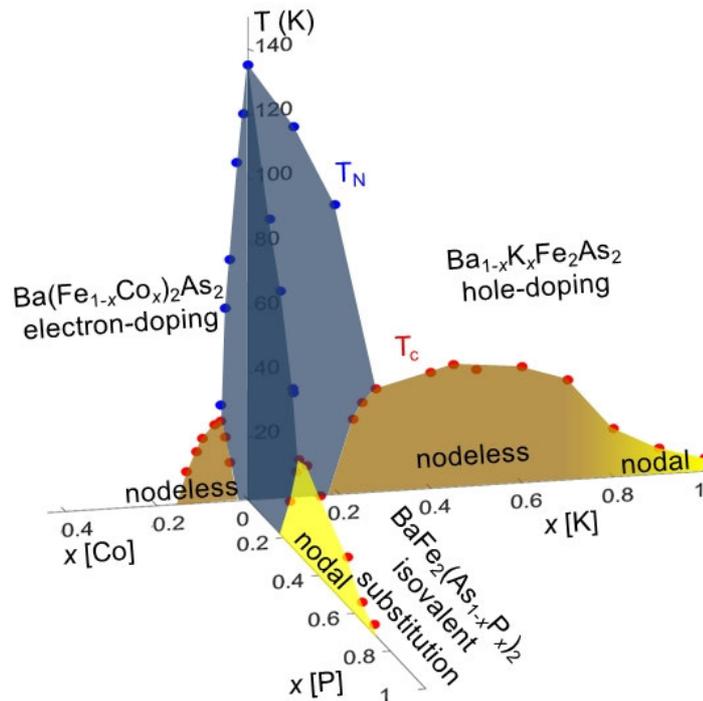


図 7: BaFe_2As_2 を母物質とした 3 種類の超伝導相図と超伝導ギャップのノード構造. 簡単のため反強磁性転移温度 T_N (青丸) と超伝導転移温度 T_c (赤丸) のみを示している. Fe サイトを Co で置換した電子ドーピング系ではノードのないフルギャップ, Ba サイトを K で置換したホールドーピング領域ではフルギャップ, オーバードープ領域ではラインノードを持つ超伝導状態となる. As サイトを P で置換した等価置換系では超伝導領域全体でラインノードを持つ

母物質にホールと電子をドーピングすることにより高温超伝導が現れる. ホールドーピングは例えば Ba を K に置換することにより, 電子ドーピングは例えば Fe を Co や Ni で置換することにより実現できる. ホールドーピング系 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ では, $x = 0.45$ あたりが最適ドーピングとなり ($T_c = 38\text{ K}$), $x > 0.6$ で電子面が消失するが, 超伝導は $x = 1$ でも生き残る. 電子ドーピング系 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ では $x = 0.07$ あたりが最適ドーピング ($T_c = 22\text{ K}$) となり $x \sim 0.15$ で超伝導は消失する. BaFe_2As_2 系では, As を等価な価数の P に置換しても高温超伝導が発現する. この系ではバンド計算によると, P 置換によりホール面の 3 次元性が増してゆき, $x=0.3$ 近傍で反強磁性秩序が完全に抑制され最大の超伝導転移温度 $T_c=31\text{ K}$ が現れる (図 7).

5.3 超伝導発現機構

最も大きな問題は、この系の超伝導発現機構である. 単純のためフェルミ面を、図??のように書く. これまで提案されている発現機構の理論は、すべてホール面と電子面のネスティングによる相互作用が重要であることを指摘している. 二つの面間のペアリング相互作用を V 、面内のペアリング相互作用をそれぞれ U_h 、 U_e とすると、ギャップ方程式は

$$\Delta_e = -V\Delta_h \sum_q \frac{\tanh \frac{\epsilon_q}{2k_B T_c}}{\epsilon_q} - U_e \Delta_e \sum_q \frac{\tanh \frac{\epsilon_q}{2k_B T_c}}{\epsilon_q} \quad (25)$$

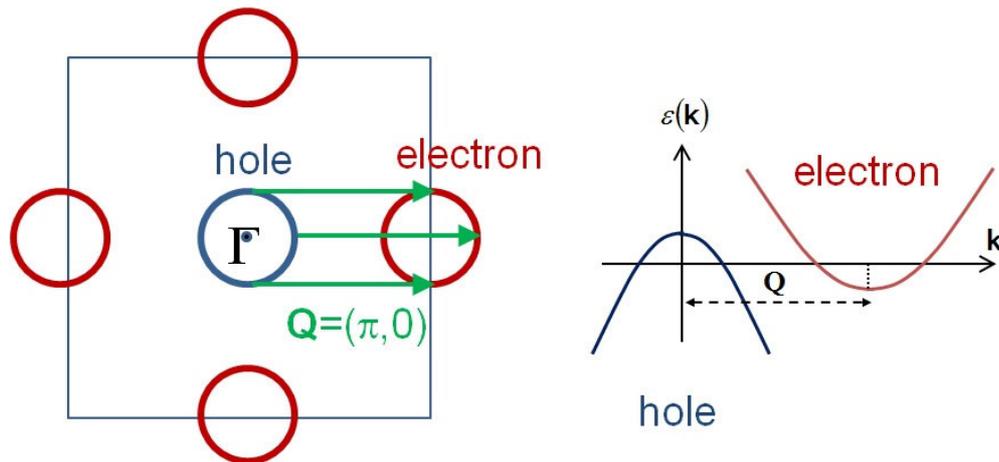


図 8: 鉄ヒ素系超伝導体の簡略化したフェルミ面. 鉄原子の四角格子を単位胞に取り、上下に位置するヒ素を考慮していないため、ブリルアンゾーンは 2 倍の大きさになっている. 矢印はホール面と電子面とネスティングベクトル $\mathbf{Q} = (\pi, 0)$ を示す.

$$\Delta_h = -V\Delta_e \sum_q \frac{\tanh \frac{\varepsilon_q}{2k_B T_c}}{\varepsilon_q} - U_h \Delta_h \sum_q \frac{\tanh \frac{\varepsilon_q}{2k_B T_c}}{\varepsilon_q} \quad (26)$$

となる. ここで簡単のため $U_h = U_e = 0$ とすると、ギャップ方程式は

$$\begin{pmatrix} \Delta_e \\ \Delta_h \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta_e \\ \Delta_h \end{pmatrix} \quad (27)$$

となる. このとき $A = \pm 1$ の二つの解がある.

これまでに、スピン揺らぎに基づく機構と軌道揺らぎに基づく機構が提案されており、現在でも実験と理論の両面から多くの議論がなされている. 前者のスピン揺らぎによる超伝導発現機構では、 $V > 0$ であり、 $A=1$ となる. これは前述した銅酸化物高温超伝導体でも議論されたものであり、超伝導電子対の形成に関わる相互作用が波数 \mathbf{q} に対する依存性を持つ動的帯磁率 $\chi(\mathbf{q})$ で記述される. 鉄系超伝導体の場合電子面とホール面のネスティングに関連してこの 2 つの面を結ぶ反強磁性ベクトル $\mathbf{Q} = (\pi, 0)$ 付近 (図 8) で $\chi(\mathbf{q})$ は最大となる [35, 36]. ここで $\chi(\mathbf{q})$ は正であり相互作用 V は斥力となる. このとき、超伝導の秩序パラメータである超伝導ギャップは \mathbf{Q} ベクトルでつながる波数の位置で符号を反転させるため、鉄系超伝導体の分離したフェルミ面を持つ電子状態の場合、 $\Delta_h = -\Delta_e$ となりホール面と電子面の間で符号が反転する s_{\pm} 状態が期待される [35, 36, 37]. この場合、超伝導発現機構は、銅酸化物と同じであるが、超伝導波動関数は、Fe-Fe 方向を x 軸、y 軸にとると、 $\Delta \propto \cos(k_x a) \cos(k_y a)$ となり、結晶の対称性は破らない (図 9(b)).

一方、 $V < 0$ (引力) で $A=-1$ となるのが、軌道揺らぎあるいは電荷揺らぎの機構である. この場合、ホール面と電子面の異なる軌道間の電荷揺らぎにより、電子間の引力が生じる. 具体的には、電子格子相互作用に加えて、平均場近似を超えた多体効果 (パーテックス補正) によって強のおよび反強軌道揺らぎが生じることが示されている. この時、軌道揺らぎを媒介とする、符号反転のない s_{++} 状態が期待される [38, 39]. この場合、相互作用はオンサイトで引力となる (図 9(c)).

では実験ではどうであろうか. 鉄系超伝導体の純良単結晶が作製された後すぐに、ギャップの大きさはフェルミ面によって異なるが、ノードは持たないフルギャップ状態が実現されていることが、様々

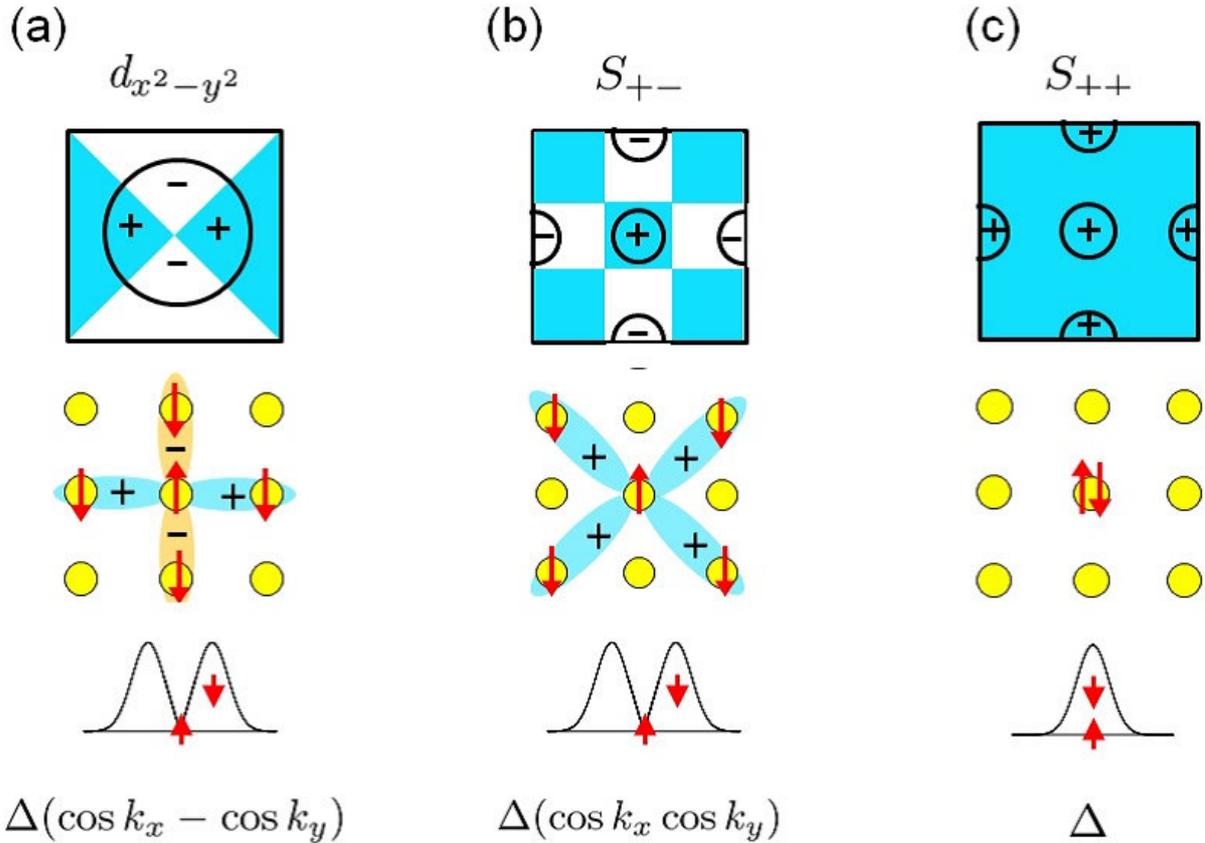


図 9: 超伝導ギャップ構造、(a) $d_{x^2-y^2}$ 対称性. (b) s_{+-} 対称性:ギャップの符号がホール面と電子面で逆転する. (c) s_{++} 対称性

な実験で示された [31]. しかしながらその後の研究で、ギャップ構造は物質によって多様な振る舞いを見せることがわかってきた. 実際, BaFe₂As₂ 系に限ってもギャップ構造は物質に大きく依存する (図 7). 例えば電子ドープ系の Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ ではノードのないフルギャップの構造を持つのに対して, 等価置換系の BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ では超伝導領域全体でラインノードを持つギャップ構造を示す [90]. さらにホールドープ系の Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ では最適ドープ付近ではフルギャップであるが, $x \geq 0.8$ のオーバードープ領域でラインノードを持つギャップ構造に変化する [33].

ノードを持つギャップ構造が一部の物質で見つかったことから, この系の超伝導が少なくとも一部で秩序パラメータの符号反転を伴っていて, 斥力 (オフサイトの引力) の相互作用が存在している非従来型の超伝導であることは確実となる. このような 1 つの系においてギャップ構造が様々に変化することは, 他の超伝導体では報告されていない極めて特徴的な振る舞いである. 超伝導波動関数がノードを持つ場合, 銅酸化物の $d_{x^2-y^2}$ 波対称性のように波動関数が結晶の対称性を破る場合 (B_{1g} 対称性) と, 破らない場合 (A_{1g} 対称性) との 2 種類が考えられる. 前者の場合, ノード構造は超伝導対形成をもたらす主たる相互作用の対称性によって決定されており, 波数空間におけるノードの位置は「対称性により守られて (symmetry protected)」いる. 例えば銅酸化物の $d_{x^2-y^2}$ 波の場合は, 面内で 90° 回転させると符号を反転させ, $\pm 45^\circ$ 方向に必ずノードが存在する. 後者の場合, 90° 回転させても符号は変わらないが, 相互作用によっては高次の波数依存性を持つことが許されるため, 波数の大きな領域での符号反転が現れる場合がある. この場合相互作用の構造の詳細に依存するノード構造が「偶然に (accidental)」現れる可能性がある. これは, 前者の場合の対称性によって決まった位置にノードが現れることと対照的に, 後者の場合はノードの位置が対称性では決まらず, 例えば組成などの変

化によってノード位置が変わり得て、さらにはノードが無くなることも同じ対称性の中で可能である、という意味で accidental という言葉が使われる。前者と後者の違いを決定づけるのは不純物効果である。不純物は超伝導を破壊する方向に働くが、前者の場合、不純物によってノードを取り除くことが出来ないのに対し、後者の場合凝縮エネルギーの損を減少させて超伝導状態を維持しようとして、ギャップを等方的にならそうとする力が働きノードが消えてしまうことがある。

したがって鉄ヒ素系超伝導体の中でフルギャップであるものは、面内で回転操作をさせた時に符号が変化していないことを意味し、結晶の対称性を破らない s 波の A_{1g} 対称性であることを意味する。ノードのあるものについて、これまで最も研究が行われたのは、 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 系であるが、最近、電子線照射により導入された不純物によりノードは消失し超伝導ギャップは等方的になるという結果が得られており [41]、このことからノード構造は「偶然に」現れたと解釈できる。したがって、対称性としては A_{1g} 対称性であることは間違いなさそうである。

次に、過剰にホールや電子をドーピングした系では電子面とホール面のネスティングが弱くなるが、これらの系では d 波超伝導が安定化する可能性も理論的に指摘されていた。しかしながら ARPES の実験によると、過剰ホールドーピング系の KFe_2As_2 でも [42]、過剰電子ドーピングの $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ でも [43]、ギャップ構造は結晶の対称性を破らない A_{1g} 対称性であることが指摘されている。このように、超伝導ギャップ構造については物質により多様性を示すが、対称性という観点からは少なくとも統一的に A_{1g} 対称性が鉄系超伝導で実現しているように見える。

A_{1g} の対称性を持つとすると、最も大きな問題は鉄ヒ素系超伝導体では、超伝導ギャップ構造が s_{\pm} なのか s_{++} なのかということである。これらの2つの超伝導状態のどちらが実現しているかは現在でも議論が続いている問題である。これらを区別する実験として、トンネル顕微鏡による準粒子干渉 [44]、中性子スピン非弾性散乱 [45]、不純物効果等の実験 [41] などが行われているが、現在のところ決定的な実験結果はない。ここでこれらの2つの状態は群論の規約表現では同じ A_{1g} 対称性に属するため、お互いにそれぞれの状態を完全に排除するものではない。このため、現実では物質により2つの寄与の効き方が異なっていて、オンサイトの引力である軌道ゆらぎとオフサイトの引力である反強磁性ゆらぎのどちらの引力がより重要かは物質の詳細により、例えば組成や物質群で異なる可能性も指摘されている。従って、先に述べたノードの存在は軌道揺らぎによるオンサイトの引力の重要性を否定するものではない。

鉄系超伝導発現機構の解明には超伝導ギャップ構造の解明、特に s_{\pm} なのか s_{++} なのかそしてノードの位置はどこなのかを明らかにすることが不可欠であり、理論と実験が連携して物質による変化を詳細に調べる取り組みが重要となるであろう。

6 重い電子系化合物

6.1 重い電子系超伝導の概要

重い電子系は金属の中で最も強い電子相関を持った系である (図 3)。特に Ce を含む化合物は代表的な重い電子物質であり、 $4f$ 軌道に電子を1個持つ。 $4f$ 軌道は軌道半径が小さく局在性が強いことと、 f 軌道の軌道角運動量が大いことに起因して、高温では Ce は大きな局在磁気モーメントを持つ (図 10(a))。ところが、降温と共に近藤効果により伝導電子と $4f$ 電子は混成し一重項を形成して磁気モーメントを消失する (図 10(b))。更に低温で近藤一重項が周期的に並んだ近藤格子が形成されると

結晶全体でコヒーレントな状態となり、フェルミエネルギー近傍に狭いバンドを形成する (図 10(c)). 狭いバンド内の準粒子の有効質量は静止した電子の質量の数百倍にも達し、「重い電子」と呼ばれる. 1979年に Max Planck の F. Steglich により CeCu_2Si_2 において重い電子が超伝導転移を示すことが発見され [46]、その後主として Ce 系と U 系化合物において超伝導を示す化合物が数多く見つかった [8, 9, 10, 47, 48, 49].

これまで発見されている重い電子系超伝導体は、ほとんど超伝導ギャップにノードを持っている (表 1). これは、電子相関効果が強いことから同じ位置に二つの電子が来ることが出きないことによる. この系の超伝導秩序変数は、従来の超伝導体では観測されなかったバラエティに富んだものとなり、エキゾチック超伝導の宝庫といえる. 重い電子系化合物では、前述したように反強磁性秩序の近傍で超伝導が発現することが多く、また転移温度以上の正常状態でも強い反強磁性スピン揺らぎが観測されることが多いことから、スピン揺らぎによる超伝導電子対形成が古くから議論されてきた [50].

Ce を含む重い電子系超伝導体の中で最も盛んに研究された系の一つが、 CeMIn_5 ($M=\text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) である (図 3). CeCoIn_5 は常圧で磁気秩序を持たず、電子比熱係数は $1 \text{ J/K}^2 \cdot \text{mol}$ にも達する重い電子系化合物であり、重い超伝導体の中で最も高い超伝導転移温度 $T_c = 2.3 \text{ K}$ を持つ [51]. この系は常圧で様々な物理量は非フェルミ液体的な振る舞いを示す. CeRhIn_5 は常圧で反強磁性転移を示し超伝導を示さない. しかしながら加圧により反強磁性は消失し超伝導相が現れる (図 11). 最近の研究では、分子線エピタキシー (MBE) 法により CeCoIn_5 の厚みを原子層単位で制御した人工超格子が作成され、一層の厚みしか持たない完全に 2 次元の CeCoIn_5 も超伝導を示すことが示された. このことは CeMIn_5 系においては、Ce 原子の 2 次元四角格子 (2 次元近藤格子) が超伝導の舞台となっており、超伝導発現機構に 2 次元的な反強磁性磁気揺らぎが関与していることを強く示唆している [52].

U 系化合物では、本来水と油の関係であった強磁性と超伝導が共存するもの、時間反転対称性が破れているもの、超伝導と多極子秩序が共存するもの、そして超伝導対称性がパラメーターにより変化する多重超伝導相を持つものなど、様々な新奇超伝導状態が発見されてきている. U を含む化合物では、局在スピン、結晶場、多重極相互作用等の励起エネルギーと超伝導凝縮エネルギーが同程度の大きさであることも多く、電荷の揺らぎ、磁気励起子、多重極揺らぎ等を媒介とした様々な電子対の形成機構の提案もされている.

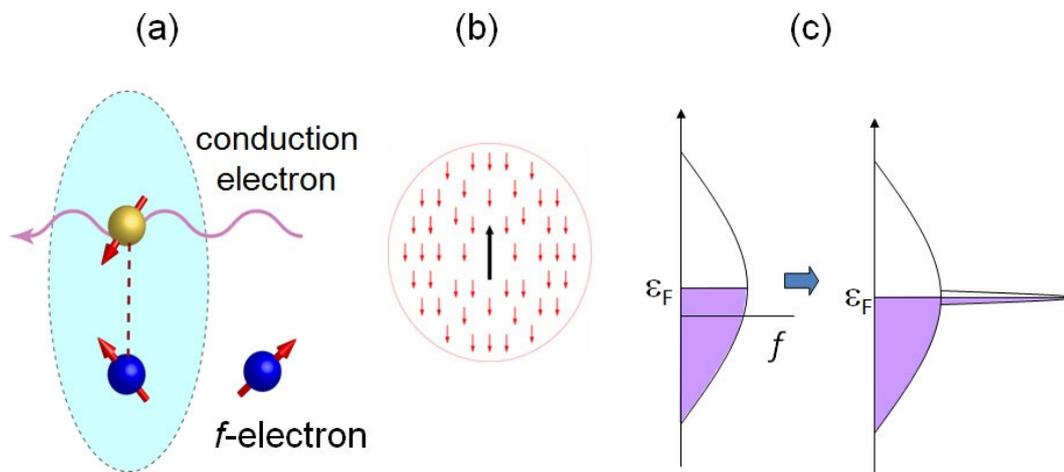


図 10: (a) 局在 f 電子と伝導電子の相互作用、(b) 近藤シングレットの形成、(c) 重い電子バンドの形成

6.2 超伝導ギャップ構造

前述したように重い電子系超伝導体のほとんどは、超伝導ギャップ関数にラインノードを持つ。最近では磁場中で角度を変えて、比熱や熱伝導度を測定することによりノード方向が決定されている [53](表 1)。例えば、ノードの位置に関しては CeCoIn_5 や CeIrIn_5 においては、 c 軸方向にラインノードを持った $d_{x^2-y^2}$ の対称性を持つことが示され、 UPd_2Al_3 ではラインノードが水平方向に走っていることも明らかになっている。また UPt_3 や URu_2Si_2 ではラインノードとポイントノードが共存しており、また $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ ではポイント状のノードを持つことが指摘されている。 UPt_3 は、磁場と温度によって A、B、C の 3 つの異なる超伝導相を持ち [55]、 URu_2Si_2 は、隠れた秩序下で超伝導が起こる。 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ はスクッテルダイトとよばれる物質群に属し、Pr 系においてはじめて発見された重い電子系超伝導体である。基底状態が一重項非磁性状態であり、Pr 原子の結晶場励起 3 重項の関与した 4 重極ゆらぎが重い電子とその超伝導に関与している可能性があるため、注目を集めた超伝導体の一つである。

6.3 パリティ

これまでの実験で UPt_3 [68]、 UNi_2Al_3 [69] においてナイトシフトが超伝導状態に変化しない方向があることが報告され奇パリティの可能性が示唆されている。また強磁性超伝導体 UGe_2 、 URhGe 、 UCoGe では奇パリティの可能性が強い。さらに UBe_{13} ではパウリ常磁性効果よりもはるかに高い上部臨界磁場が観測されており奇パリティの可能性がある。

6.4 時間反転対称性の破れ

現在までのところ UPt_3 、 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ 、 URu_2Si_2 において、超伝導転移温度以下での自発磁化の発生が報告されており、時間反転対称性が破れたカイラル状態の可能性が指摘されている。 UPt_3 では、B 相において時間反転対称性が破れることがカー効果によって報告されている [56]。 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ では、ミュー中間子の実験により、自発磁化の発生が報告されている [57]。 URu_2Si_2 においては、角度回転熱伝導度の実験 [58] と、カー効果の実験 [59] によりカイラル d 波超伝導が指摘されており、ワイル型

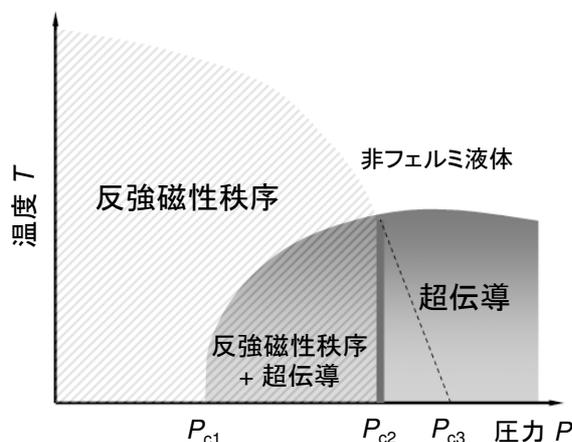


図 11: 重い電子系超伝導体 CeRhIn_5 の圧力相図

超伝導の可能性が指摘されている。また最近では、超伝導揺らぎに関する巨大ネルンスト効果が検出され、カイラル d 波超伝導との関係が指摘されている [60].

6.5 超伝導と多秩序の共存

6.5.1 反強磁性秩序との共存

重い電子系化合物では、しばしば反強磁性秩序状態と超伝導が共存する。大事なことは伝導電子が局在するものと遍歴して超伝導になるものとの2つに分かれることである。このような局在性と遍歴性は双対性（デュアリティ）モデルとして議論されている [47, 61]。反強磁性との共存は UPd_2Al_3 、 UNi_2Al_3 （スピン密度波）、 CePt_3Si 、 CeRhIn_5 、 CePd_2Si_2 、 CeIn_3 等で報告されている。最も顕著な例は UPd_2Al_3 である。この系では T_c よりも高い温度で、大きな局在磁性モーメント ($\mu = 0.85\mu_B$) をもった反強磁性秩序ができた後に超伝導に転移する。この系ではトンネル効果と中性子散乱により超伝導準粒子と反強磁性スピン波（磁気励起子）の強い結合が観測されており、超伝導発現機構が磁性と関係していることを直接的に示している [62].

6.5.2 強磁性との共存

強磁性と超伝導は両者がミクロに共存、つまり同じ電子によって担われることはあり得ないと考えられていた。これを覆す結果が UGe_2 [63]、 URhGe [64]、 UCoGe [65] において報告されている。これらの物質では温度下降とともに常磁性金属状態から遍歴性の強磁性金属状態に相転移した後に超伝導に転移する（ UGe_2 では圧力中）。これらの系では強磁性状態では強磁性交換相互作用のため多数（マジョリティ）バンドと少数（マイノリティ）バンドに分裂しており2つのバンドでスピンの向きは異なっている。このときマジョリティバンドでのみ超伝導が生じるノンユニタリーな超伝導秩序変数をもつ奇パリティの超伝導状態 ($\Delta_{\uparrow\uparrow} \neq \Delta_{\downarrow\downarrow}$) が、実現していると考えられている。これらの物質では、ヘリウム3のような強磁性的な揺らぎによる超伝導が提唱されている [66]。最近、強磁性揺らぎによる超伝導は UCoGe において実験的にも示唆されている [67]

6.5.3 隠れた秩序との共存

URu_2Si_2 は高温 (17.5 K) で2次相転移を起こし、秩序状態を形成した後に超伝導に転移 (1.4 K) する。この高温の秩序相は磁気秩序を伴わず「隠れた秩序」相と呼ばれる [70]。隠れた秩序とは何かという問題に対しては様々な提案がなされているが未だに解明されていない。最近この秩序相においてネマティック電子状態が実現していることが指摘されている [71]。隠れた秩序下で起こる超伝導状態の理解も最近大きく進展した。この系においては超伝導は隠れた秩序とは共存するが、圧力中の反強磁性相とは共存しない。さらに極めて少数のキャリアーで超伝導が起こることや、超伝導ギャップ関数が電子バンドと正孔バンドで異なること、カイラル d 波超伝導状態の可能性など、超伝導状態もかなり特異なものとなっている [58, 59].

	ノード構造	パリティ	その他
CeCu ₂ Si ₂	フルギャップ	偶	圧力により 2 つの超伝導相
CeIn ₃	ライン	偶	反強磁性体、圧力誘起超伝導
CePd ₂ Si ₂	ライン	偶	反強磁性体、圧力誘起超伝導
CeRhIn ₅	ライン	偶	超伝導と反強磁性の共存
CeCoIn ₅	ライン ($d_{x^2-y^2}$)	偶	FFLO 相、強いパウリ常磁性効果
CeIrIn ₅	ライン ($d_{x^2-y^2}$)	偶	圧力により 2 つの超伝導相
CePt ₃ Si	ライン	奇+偶	空間反転対称性の破れ
CeRhSi ₃	ライン	奇+偶	空間反転対称性の破れ
CeIrSi ₃	ライン	奇+偶	空間反転対称性の破れ
UPd ₂ Al ₃	ライン (水平)	偶	超伝導と反強磁性の共存
UNi ₂ Al ₃	ライン	奇 (NMR)	超伝導と SDW の共存
URu ₂ Si ₂	ライン+ポイント	偶	超伝導と隠れた秩序の共存 時間反転対称性の破れ
UPt ₃	ライン+ポイント	奇 (NMR)	多重超伝導 時間反転対称性の破れ
UBe ₁₃	ライン	奇 (H_{c2})	多重超伝導 (Th 置換)
UGe ₂	ライン	奇	強磁性超伝導体 (圧力下)
URhGe		奇	強磁性超伝導体 (常圧)
UCoGe	ライン	奇	強磁性超伝導体 (常圧)
UIr		奇+偶	強磁性超伝導体 (圧力下)、空間反転対称性の破れ
PrOs ₄ Sb ₁₂	ポイント		多重超伝導、時間反転対称性の破れ
PuCoGa ₅	ライン	偶	重い電子系で最も高い転移温度
NpPd ₅ Al ₂	ライン	偶	強いパウリ常磁性効果

表 1. 主な重い電子系超伝導体の超伝導状態

6.6 超伝導対称性の変化

ほとんどの超伝導体では、いったん超伝導転移を起こすと超伝導秩序変数の絶対値は変化するが、その対称性は変化しないとされている。これは一般に超伝導体では、結晶場や磁性等により様々な超伝導状態の縮退が取り除かれているからだと考えられている。これに対し重い電子系超伝導体では磁場、温度、圧力により対称性を変化させるものが発見されている。このような対称性に関する相転移は、超流動液体ヘリウム 3 に類似しており興味深い。特に研究が進んでいるのは UPt₃ である。前述したように、UPt₃ では A 相、B 相、C 相の 3 種類の異なる対称性を持つ超伝導相の存在が確認されている [55]。また URu₂Si₂ においても、超伝導対称性の変化が報告されている。また PrOs₄Sb₁₂ においても磁場と温度によってノードの数が増える多重超伝導相の存在を示す実験結果もある [72]。さらに CeCu₂Si₂ [73] では、圧力を変えてゆくと異なる 2 相の超伝導相が発見され、それぞれが異なる超伝導発現機構を持っている可能性が指摘されている [74]。

表 1 にこれまでの実験で提唱されている結果のまとめを示す。現実問題として超伝導の対称性を実験的に決定するのは極めて困難な仕事であり、なかなか決定的な証拠が出ないのが現状である。したがって今後変更を受けることも大いにあり得る。このほか重い電子系超伝導体の渦糸状態の電子構造は、ほとんど理解されていない。また一般にこれらの化合物は複雑なバンド構造を持つため [75]、複数のバンドの効果は超伝導状態にどのような影響を及ぼしているのか等はこれからの問題であろう。

7 その他のエキゾチック超伝導状態

7.1 空間反転対称性のやぶれ

ほとんどすべての超伝導体では結晶が空間反転対称性を持っている。最近空間反転対称性が破れた結晶構造をもつ超伝導体が次々と発見されてきている。最も有名な例の一つが CePt_3Si [76] である。一般にスピン-軌道相互作用が存在しても空間反転対称性の破れがなければスピンに関しては縮退はとけない。しかし破れがあるとスピンに関する縮退がとけるためにバンドが分裂し電子対状態も大きく影響を受ける。この場合超伝導対波動関数 Ψ_{pair} に関しては偶パリティと奇パリティの混ざったものとなる [77]。特に、空間反転対称性の破れと強い電子相関の効果が相まって、例えば超伝導電子に対する常磁性効果の抑制、新奇な渦糸状態等の様々な特異な現象が予測されている。また、試料全体で空間反転対称性が破れていなくても、界面で局所的に空間反転対称性が破れた場合にも、スピン軌道相互作用が強い場合には、エキゾチックな超伝導状態が期待できることが指摘されている [79]。特に、最近の分子線エピタキシー技術などを用いた実験から、物質を原子層の厚みの単位で積層構造させた人工超格子の界面において、パイトリプレット状態や、ペア密度波超伝導などの様々なエキゾチック超伝導の可能性が理論的に指摘されている。

7.2 Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov (FFLO) 状態

従来の偶パリティ超伝導はフェルミ面上で互いに逆方向の運動量と反平行のスピンを持った電子対 ($\mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k}\downarrow$) が形成されることにより起こる。これに対し強いパウリ常磁性効果が存在した場合、上部臨界磁場近傍で超伝導秩序変数が実空間で符号を変える新しい超伝導相が現れる可能性が、FFLOにより理論的に示されていた。このFFLO相では、磁場によるゼーマン効果によって分裂したフェルミ面の間で電子対形成が起き、有限の重心運動量 \mathbf{q} をもった反平行スピンの電子対 ($\mathbf{k} + \mathbf{q}\uparrow, -\mathbf{k}\downarrow$) の凝縮状態で超伝導が生じている。FFLO相では実空間で周期的にノードが現れて「空間的に不均一な超伝導状態」が実現し様々な興味ある現象が期待出来る [80]。重い電子系超伝導体ではパウリ常磁性の効果が強いことからFFLO状態の探索がさかんに行われてきた [81, 82]。これまでいくつかのFFLO状態の候補が見つかったが、その後の研究で否定されていた。最近の実験で準2次元的な電子構造を持つ重い電子系超伝導体 CeCoIn_5 において、上部臨界磁場近傍で新しい超伝導相の存在を示す実験結果が報告され、FFLO状態の候補として注目されている。また、最近では、FFLO状態は有機超伝導体においてもその存在が指摘されている。

8 量子臨界点

これまで議論した銅酸化物、鉄ヒ素系化合物や重い電子系化合物では、元素置換や圧力などの非熱的パラメーターを変化させると母物質の磁気秩序状態は抑制される。磁気秩序状態が消失するあたりで、電気抵抗などの輸送係数や比熱などの熱力学量が、通常の金属において観測されるフェルミ液体的な振る舞いから大きく外れた「非フェルミ液体的」な特異な振る舞いを示す。このような非フェルミ液体的振る舞いは、量子臨界現象としてのユニバーサルな側面であると考えられている [83, 84, 85]。そして、超伝導はその非フェルミ液体的振る舞いを示す領域のすぐ近くで発見されることが多く、このことは量子臨界点の存在が超伝導の発現に対しても重要な役割をはたしているのではないかという自

然な発想をもたらす。そして最近では、「量子臨界(磁気)ゆらぎが誘起する超伝導」という一つの考え方が認識されるようになっていく。

8.1 量子相転移

物質の均一な状態(相)が別の相に変化することを「相転移」と呼ぶ。通常の相転移は、水が氷になったり、磁性体において高温でバラバラの方向を向いていたスピンの方向が、低温で向きのそろった磁気秩序状態(磁石)を示すように、温度による熱ゆらぎの効果によって引き起こされる。一方で絶対零度においても圧力、元素置換、磁場といった非熱的なパラメータを変化させることにより、熱的なゆらぎ効果のない(エントロピーの項を含まない)相転移が起こる。このような相転移は量子相転移と呼ばれ、相転移を起こす点は量子臨界点と呼ばれる。特に量子相転移が2次相転移である場合は、絶対零度においてさえハイゼンベルグの不確定性原理に由来する「量子的なゆらぎ」が存在する。

量子相転移の相図は物質、系、次元によって異なる。その一例を図12に示す。ここで g は圧力、元素置換、磁場などの非熱的な制御パラメータである。 g が小さいところでは有限温度で磁気秩序状態などの秩序相への2次相転移を起こし、 g を大きくしてゆくと相転移温度が抑制され、 $g = g_c$ でゼロとなる。斜線で示した相転移線近くの領域では、古典的でユニバーサルな熱的臨界現象が観測される。絶対零度を見ると、 g が小さいところでは秩序相が存在し、 g を大きくしてゆくと $g = g_c$ で量子相転移が起こり $g > g_c$ で秩序が破壊された無秩序相となる。このとき量子臨界点($g = g_c$)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自明でない量子状態の重ね合わせで構成される。 $g < g_c$ あるいは $g > g_c$ の領域から g_c に近づくにつれ量子ゆらぎの相関長 ξ_Q は

$$\xi_Q \propto |g - g_c|^{-\nu} \tag{28}$$

となり、 ξ_Q は量子臨界点に近づくにつれ発散する。 ν 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。ここで ξ_Q は、 $g < g_c$ と $g > g_c$ の2つの基底状態が不確

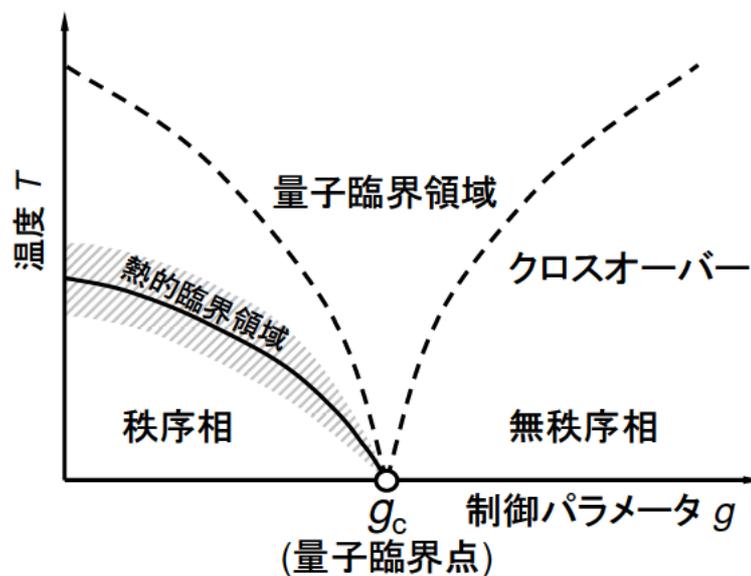


図 12: 量子相転移の一例。 g は圧力、元素置換、磁場といった非熱的な制御パラメータを表す。

定性原理により混合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ゆらぎが存在する。

有限温度では熱ゆらぎを特徴づける別の長さのスケール ξ_T が現れ、

$$\xi_T = \frac{\hbar}{k_B T} \quad (29)$$

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熱ゆらぎにより破壊され、 T_N 近傍で ξ_T は

$$\xi_T \propto |T - T_N|^{-\nu'} \quad (30)$$

となる。ここで ν' は熱ゆらぎによって決まる (古典的) 臨界指数である。ここで ξ_T と ξ_Q の大小関係により 2 つの領域が現れる。 $\xi_Q < \xi_T$ の領域では熱ゆらぎの特徴的な長さのスケールは、量子ゆらぎのスケールよりも長いため、熱ゆらぎは量子ゆらぎの臨界的振る舞いに影響を与えず、基本的に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 $\xi_Q > \xi_T$ の領域は、熱ゆらぎのスケールが量子ゆらぎのスケールよりも短いため熱ゆらぎが臨界的な量子ゆらぎの状態に直接的に影響することができ、系の物理状態は基底状態の波動関数で記述できない。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。ここで注意したいのは、 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おこる境界線 (図 12 点線) 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とである。このことは絶対零度の量子臨界点が、相図の広い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、様々な物理量が特異な温度依存性を示すようになる。このため量子臨界点の理解が、様々な異常な物理現象の解明に重要であると考えられている。

8.2 量子臨界点と非従来型超伝導

8.2.1 重い電子系超伝導体の量子臨界点

重い電子系化合物は圧力や元素置換により広い範囲にわたって電子状態を変えることができるため量子臨界点の研究が最も盛んに行われている。ここでも前述の CeMIn_5 ($M=\text{Co, Rh}$) の量子臨界点について議論しよう。 CeCoIn_5 は電気抵抗率 ρ は超伝導転移温度以上の広い温度範囲で温度に比例し ($\rho \propto T$)、温度の 2 乗に比例するフェルミ液体的な振る舞い ($\rho \propto T^2$) から逸脱する。また比熱 C も $C/T \propto -\ln T$ の温度依存性を示し、 C/T が一定であるフェルミ液体的振る舞いから逸脱し、さらに帯磁率 χ は低温でも増加しつづけ、一定となるフェルミ液体的な振る舞いとは大きく異なっている [51]。これらの結果は常圧の CeCoIn_5 が反強磁性量子臨界点近くに位置していることを示唆している。

CeRhIn_5 は常圧でネール温度 $T_N = 3.8$ K の反強磁性体である。図 11 に示したように、圧力 P を加えるにつれ磁気秩序は抑制され超伝導が現れる。ここで 3 つの特徴的な圧力、 P_{c1} 、 P_{c2} 、 P_{c3} が存在する。超伝導は P_{c1} で現れ始め、 P_{c2} で磁気秩序線と超伝導ドームが交わる。 P_{c3} は超伝導ドームがないときの磁気秩序転移の絶対零度への外挿値であり、 P_{c3} 近傍で超伝導転移温度は最大値を示す。ここで比熱の実験や核磁気共鳴の実験から、超伝導と磁気秩序は $P_{c1} < P < P_{c2}$ の領域で共存し、 P_{c2} 以上の磁場では超伝導のみ存在すると主張されている [86]。さらに圧力中の量子振動の測定からフェルミ面が決定されており、 P_{c3} に対応する圧力において有効質量の発散の振る舞いが観測されている [87]。この結果は、磁場で超伝導を壊したときに $P = P_{c3}$ において量子臨界点が存在することを示している。

この他、最近の研究では、MBEにより3次元的重い電子系化合物 CeIn_3 と f 電子を持たない非磁性通常金属である LaIn_3 を原子層単位で積層成長させた人工超格子を作製することにより、 CeIn_3 の f 電子を2次元に閉じこめ、量子臨界点の次元制御を行うことも可能になっている [88].

8.2.2 鉄ヒ素系超伝導体の量子臨界点

鉄ヒ素系超伝導体でも、量子臨界点の研究は盛んに行われており、最近その存在と重要性が明らかになっている。図 13(a) に $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の相図を示す。P 置換により構造相転移温度と磁気秩序温度は抑制され、両者は $x > 0.1$ ではほとんど区別がつかなくなり、超伝導ドームと $x=0.3$ で交差する。超伝導転移温度はこの交差するあたりで最大 ($T_c = 31 \text{ K}$) となり、 $x=0.7$ 近傍でゼロとなる。図 13(a) には電気抵抗の温度変化のべき $n(\rho(T) \propto T^n)$ の x 依存性を色で示されており、非フェルミ液体的な温度依存性、 $\rho \propto T$ は $x=0.3$ 近傍で観測され、この領域は $x=0.3$ 近傍に扇状に広がっている [85, 89]。さらに核磁気共鳴のスピン-格子緩和時間 T_1 測定によると、 $x=0.3$ 近傍において絶対零度に

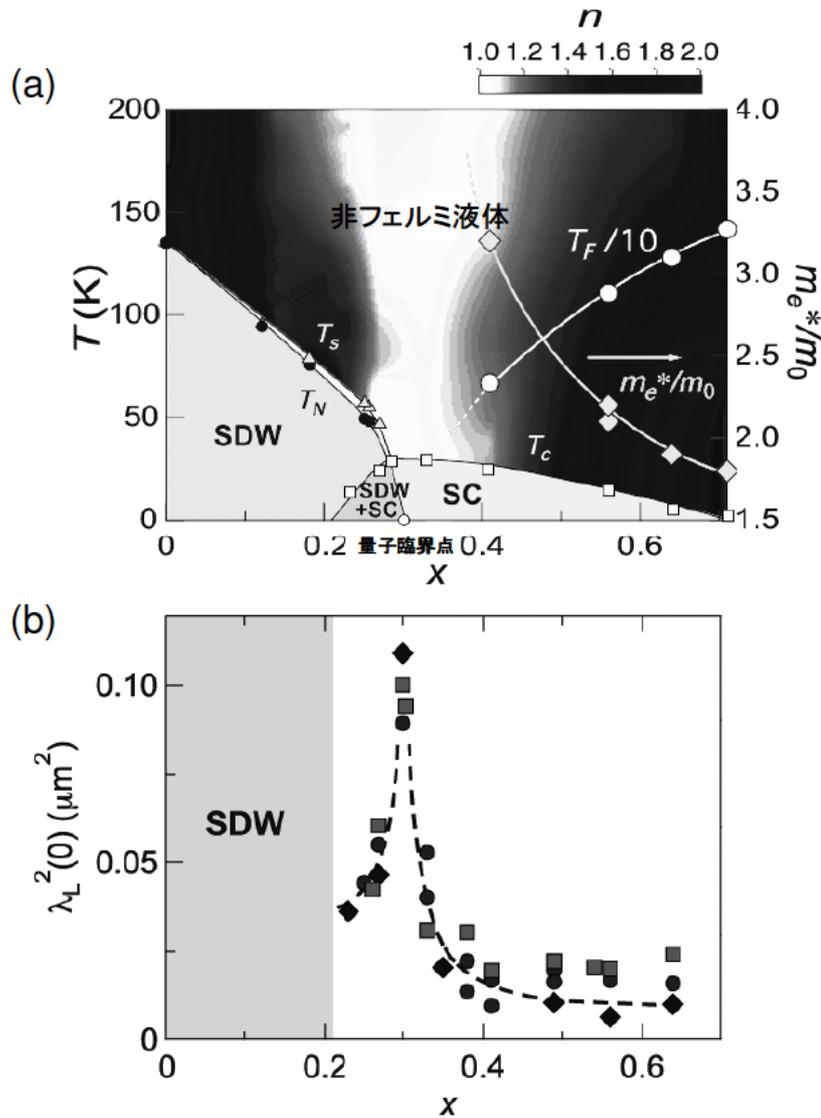


図 13: (a) 鉄ヒ素系高温超伝導体 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の相図. (b) 絶対零度における磁場侵入長の二乗 $\lambda_L^2(0)$ の x 依存性. 磁場侵入長は異なる3つの方法で決定されている.

おける反強磁性相関の強さが発散する. また図 13(a) 右軸に量子振動や角度分解光電子分光から求めた電子の有効質量 m_e^*/m_0 (m_0 は自由電子の質量) を示すが, m_e^* は高置換側から $x = 0.3$ に近づくにつれ発散的に大きくなっているのがわかる. これは前述の CeRhIn_5 と類似している. さらに量子振動から求めたフェルミ面の断面積を用いて求めたフェルミエネルギー ε_F は, $x=0.3$ に向かってゼロに近づいている. このように多くの物理量の振る舞いが $x=0.3$ における量子臨界点の存在を示唆しているように見える [89].

最近, 超伝導ドーム中の量子臨界点の存在を示す強い証拠が磁場侵入長の測定から示された [90]. 磁場侵入長 λ_L は, 超伝導体において外部の磁場がどの程度内部に侵入してくるかを表す量で

$$\lambda_L^2 = \frac{m}{\mu_0 n_s e^2} \quad (31)$$

で与えられ, 超伝導電子密度 n_s/m を決定することが出来る. ここで m, n_s は超伝導電子の質量と密度である. 図 13(b) に様々な方法で決定された λ_L^2 の絶対零度における x 依存性を示す. λ_L^2 は $x=0.3$ で鋭いピークをもつことがわかる. このことは, 超伝導電子の質量が $x=0.3$ において発散的に大きくなっていることを意味する. ここで注意したいのは, 絶対零度における物理量が $x = 0.3$ の両側から発散的に大きくなっていることである. このことは超流動電子の質量の発散的振る舞いをもたらす機構が量子ゆらぎにあることを直接的に示している. つまり超伝導ドーム中の量子ゆらぎの存在を直接とらえているものと考えられる. この結果は, $x=0.3$ 近傍の超伝導転移温度よりも高い温度領域での非フェルミ液体的振る舞いが, 超伝導ドーム中の量子臨界点に直接起因すると考えるのが最も自然であることを示す直接的な証拠である. 同時にこの結果は, 超伝導秩序と反強磁性秩序が微視的レベルで均一に共存しうることの熱力学的な証拠を与えている. さらに量子臨界点において超伝導転移温度が最大になっていることから, 量子臨界点におけるゆらぎが超伝導電子対形成機構に重要な役割を果たしていることを示唆している. ただし $x = 0.3$ において, 磁気秩序と構造相転移がほぼ同時に消失するので, 量子臨界点の起源がスピンゆらぎによるものか軌道ゆらぎによるものか, あるいは両者が絡み合ったものであるのか明らかにすることは今後の課題である.

8.2.3 銅酸化物高温超伝導体の量子臨界点

銅酸化物高温超伝導体における量子臨界点の問題は, 長い間の論争になっている. 前述したように, 相図 (図 5) のかなりの部分を占める擬ギャップ領域の起源は, 超伝導発現機構や非フェルミ液体的振る舞いの起源を知る上できわめて重要であるが, 未だに解明されていない. もし擬ギャップ線が相転移線であり超伝導ドームと交差するのであれば, 超伝導ドーム中に量子臨界点が存在することになる. この場合これまで議論してきたように, この量子臨界点がアンダードープ領域や最適ドープ領域における T_c 以上における非フェルミ液体的な振る舞いの起源となっていると考えられるだけでなく, 高温超伝導と何らかの秩序相が微視的に共存する相が存在することになる. 最近角度分解光電子分光の実験により最適ドープ領域に近い $x \sim 0.18$ で量子臨界点が存在することが指摘されている [91]. さらに, 最近量子振動の実験で $x \sim 0.18$ 近傍にむけて, 電子の質量が発散する傾向があることが報告されている [92]. しかしながら, 磁場侵入長のドーピング依存性の結果によると, λ_L^{-2} は, $x \sim 0.18$ で何も変化がないことが報告されている. これは鉄ヒ素系高温超伝導体で観測された λ_L^2 のピークと対照的である.

このように銅酸化物高温超伝導体における量子臨界点の問題は, 擬ギャップが反強磁性相や超伝導相とは異なる対称性を持った別個の相であるかどうかにかかわった最も重要な問題であるといえる. 最近では, 擬ギャップ相は前述の並進対称性, 時間反転対称性だけでなく回転対称性も破れた状態が実現していることを示す実験結果が示されるなど, 別個の相であることを支持する結果が多いようである.

る。また前述したように、CDW 秩序が観測されており、CDW 転移温度と擬ギャップ温度が非常に近いことから、少なくとも擬ギャップが CDW と密接な関係を持っていることは間違いない [22]。擬ギャップの起源は、超伝導発現機構や非フェルミ液体的振る舞いの起源を知る上できわめて重要であるが、未だに解明されていない [23, 24, 25]。しかしながらもし量子臨界点が存在するにしても、その性質は鉄ヒ素系超伝導体や重い電子系超伝導体とはかなり異なっていることは明らかである。このように擬ギャップ、量子臨界点、高温超伝導の対形成メカニズムのお互いの関係は未だに謎であるというのが現状である。

8.3 量子臨界点の展望

最近になって、量子臨界点に由来するゆらぎを媒介とした超伝導という考え方が、さまざまな系で確立しつつある。しかしながら対凝縮をもたらす引力の起源であるこれらの「ゆらぎ」が、すべての系にわたってユニバーサルに量子臨界点と直接関与したものであるのかどうかはまだ未解明の部分が多い。これを解明することは非従来型の超伝導の発現機構や非フェルミ液体的振る舞いの起源と密接に関わった問題である。

9 終わりに

銅酸化物、鉄ヒ素系化合物、重い電子系化合物は、強相関電子系であり、非フェルミ液体や量子相転移といった多くの未解決問題を含んだ量子多体問題の舞台を提供している。ここで主として議論した非従来型超伝導は、まさにこれらの問題と密接に関わっている。これまでの膨大な数の研究によって、これらの物質群では超伝導発現機構に反強磁性ゆらぎや軌道揺らぎが関与していることは疑いがないであろう。ここでは触れなかったが、最近では、これまで冷却原子でしか実現できなかった、BCS-BEC クロスオーバー領域も、これらの超伝導体の一部で実現できつつある [93]。また、最近では人工超格子や微細加工技術により、バルクでは実現できなかった新しい超伝導状態も実現されつつある。さらに最近、トポロジカル超伝導という新しい分野もできつつあり、そこではマヨラナ粒子などの新しい励起も注目を浴びている。非従来型超伝導体では従来型の超伝導体では期待できなかった、様々な新しいトポロジーに関連した現象が期待されている。このように非従来型超伝導の研究は、これからも現代物理学の中心的課題の一つであり続けると考える。

参考文献

- [1] 教科書として P.G. de Gennes, *Superconductivity of Metals and Alloys*, Addison Wesley, 1989).
- [2] J. Nagamatsu *et al.*, *Nature* **410**, 63 (2001).
- [3] A.P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, arXiv:1412.0460.
- [4] J. G. Bednorz and K. A. Müller: *Z. Phys.* **64**, 189 (1986).
- [5] 教科書として、内野倉国光、前田京剛、寺崎一郎、「高温超伝導体の物性」(培風館)。
- [6] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono: *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [7] 鉄系超伝導体の初期のレビューとして、日本物理学会誌 **64** No. 11 小特集: 鉄系超伝導体 807 (2009)。

- [8] 教科書として上田和夫、大貫惇睦、「重い電子系の物理」 (裳華房) .
- [9] 教科書として佐藤憲昭、三宅和正、「磁性と超伝導の物理」 (名古屋大学出版会) .
- [10] 重い電子系の物理の最近の発展については、固体物理 **47** No. 11 特集号 509 (2012) .
- [11] この分野の解説として、柳瀬陽一、「エキゾチック超伝導ミニマム」, 物性若手夏の学校テキスト, 2012年8月.
- [12] レビューとして M. Sigrist and K. Ueda, Rev. Mod. Phys. **63**, 239 (1991).
- [13] 教科書として V.P. Mineev and K.V.Samokhin, in *Introduction to Unconventional Superconductivity* (Gordon and Breach Science Publishers, 1999).
- [14] 黒木和彦、青木秀夫、「多体電子論 II 超伝導」(東京大学出版会) .
- [15] 解説として D. J. Scalapino: Phys. Rep. **250**, 329 (1995).
- [16] レビューとして C. C. Tsuei and J. R. Kirtley, Rev. Mod. Phys. **72**, 969 (2000).
- [17] Y. Wang, L. Li, and N. P. Ong, Phys. Rev. B **73**, 024510 (2006).
- [18] Y. Kohsaka *et al.*, Science, **315**, 1380 (2007).
- [19] Y. Li *et al.*, Nature **455**, 372 (2008).
- [20] J. Xia *et al.*, Phys. Rev. Lett. **100**, 127002 (2008).
- [21] S. E. Sebastian *et al.*, Nature **454**, 200 (2008).
- [22] T. Wu *et al.*, Nature **477**, 191 (2011).
- [23] A. Damascelli, Z. Hussain, and Z. X. Shen, Rev. Mod. Phys. **75**, 473 (2003).
- [24] 永崎 洋, 遠山貴己:固体物理 **46**, 439 (2011).
- [25] B. Keimer *et al.*, Nature **518**, 179 (2015).
- [26] H. Ding *et al.* Phys. Rev. B **54**, R9678 (1996).
- [27] K. MacElroy *et al.*, Nature **422**, 592 (2003).
- [28] レビューとして K. Ishida, Y. Nakai and H. Hosono: J. Phys. Soc. Jpn. **78** 062001 (2009).
- [29] レビューとして J. Paglione and R. L. Greene: Nat. Phys. **6** 645 (2010).
- [30] レビューとして G. R. Stewart: Rev. Mod. Phys. **83**, 1589 (2011) .
- [31] レビューとして P. J. Hirschfeld, M. M. Korshunov, and I. I. Mazin, Rep. Prog. Phys. **74**, 124508 (2011).
- [32] レビューとして A. Chubukov, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **3**, 57 (2012).
- [33] 解説として芝内孝禎、松田祐司、日本物理学会誌 **68**, 592 (2013).
- [34] レビューとして P. Dai, J. Hu, and E. Dagotto: Nat. Phys. **8**, 709 (2012).
- [35] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du: Phys. Rev. Lett. **101**, 057003 (2008).
- [36] K. Kuroki, *et al.*: Phys. Rev. B **79**, 224511 (2009) .
- [37] S. Graser, T. A. Maier, P. J. Hirschfeld, and D. J. Scalapino: New J. Phys. **11**, 025016 (2009) .
- [38] H. Kontani and S. Onari, Phys. Rev. Lett. **104**, 157001 (2010).
- [39] 大成誠一郎, 紺谷浩: 日本物理学会誌 **68** (2013).
- [40] K. Hashimoto, *et al.*: Science **336**, 1554 (2012) .
- [41] Y. Mizukami, *et al.* Nature Commun. **5**, 5657 (2014).

- [42] K. Okazaki, *et al.*: Science **337**, 131 (2012).
- [43] M. Xu, *et al.* Phys. Rev. B **85**, 220504 (2012).
- [44] T. Hanaguri, S. Niitaka, K. Kuroki, and H. Takagi: Science **328**, 474 (2010) .
- [45] D. S. Inosov, *et al.*: Nat. Phys. **6**, 178 (2010).
- [46] F. Steglich *et al.* Phys. Rev. Lett. **43**, 1892 (1979).
- [47] レビューとして P. Thalmeier and G. Zwicknagl, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol.34*,
- [48] レビューとして Frontiers of Novel Superconductivity in Heavy Fermion Compounds, J. Phys. Soc. Jpn. **76** Number 5, May (2007).
- [49] レビューとして C. Pfleiderer, Rev. Mod. Phys. **81**, 1551 (2009).
- [50] K. Miyake, S.Schmitttrink, and CM. Varma, Phys. Rev. B **34**, 6554 (1986) .
- [51] C. Petrovic *et al.*. J. Phys.: Condens. Matter **13**, L337 (2001).
- [52] Y. Mizukami *et al.* Nature Phys. **7**, 849 (2011).
- [53] レビューとして Y. Matsuda, K. Izawa, and I. Vekhter, J. Phys: Condens. Matter **18**, R705 (2006).
- [54] E.D. Bauer *et al.*, Phys. Rev. B **65**, 100506(R) (2002).
- [55] レビューとして R. Joynt and L. Taillefer, Rev. Mod. Phys. **74**, 235 (2002).
- [56] E. R. Schemm *et al.* Science **345**, 190 (2014)
- [57] レビューとして Y. Aoki *et al.*J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 051006 (2007)(文献 [48]).
- [58] Y. Kasahara *et al.* Phys. Rev. Lett. **99**, 116402 (2007).
- [59] E. R. Schemm *et al.*Phys. Rev. B **91**, 140506 (2015).
- [60] T. Yamashita *et al.* Nature Physics **11**, 17 (2015).
- [61] Y. Kuramoto and K. Miyake, J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) 2831.
- [62] N.K. Sato, *et al.* Nature **410** (2001) 340.
- [63] S.S. Saxena *et al.* Nature **406** (2000) 587.
- [64] D. Aoki *et al.*, Nature **413** (2001) 613.
- [65] N. T. Huy *et al.*, Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 067006.
- [66] D. Fay and J. Appel, Phys. Rev. B **22**, 3173 (1980).
- [67] T. Hattori *et al.* Phys. rev. Lett. **108**, 066403 (2012).
- [68] H. Tou *et al.*, Phys. Rev. Lett. **80**, 3129 (1998).
- [69] K. Ishida *et al.*, Phys Rev. Lett. **89**, 037002 (2002).
- [70] レビューとして J. A. Mydosh and P. M. Oppeneer, Rev. Mod. Phys. **83**, 1301 (2011).
- [71] R. Okazaki *et al.* Science **331**, 439 (2011).
- [72] K. Izawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **90**, 117001 (2003).
- [73] H. Q. Yuan *et al.*, Science **302**, 2104 (2003).
- [74] A.T. Holmes, D. Jaccard and K. Miyake, J. Phys. Soc. Jpn **76**, 051002 (2007).
- [75] レビューとして R. Settai, T. Takeuchi and Y. Onuki, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 051003 (2007). 文献 [48]

- [76] E. Bauer *et al.*, Phys. Rev. Lett **92** (2004) 027003.
- [77] レビューとして Non-Centrosymmetric Superconductors: Introduction and Overview, Springer Lecture Notes in Physics, Volume 847 (2012).
- [78] レビューとして M. Sigrist *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. Special topics: "Advances in Physics of Strongly Correlated Systems" **83**, 061014 (2014).
- [79] 吉田智大, 丸山大輔, 柳瀬陽一, 「パリティの局所的な破れが誘起するエキゾチック超伝導」, 固体物理 **49**, 9 (2014).
- [80] P. Fulde and R.A. Ferrell, Phys. Rev. A **135** (1964) 550. A.I. Larkin and Y.N. Ovchinnikov, Sov. Phys. JETP **20**, 762 (1965).
- [81] レビューとして Y. Matsuda and H. Shimahara, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 051005 (2007) .(文献 [48]).
- [82] 解説として柳瀬陽一, 「Ce115 系と FFLO 超伝導」, 固体物理, 特集号「重い電子系の物理の最近の発展」, **47**, 99 (2012).
- [83] レビューとして H. V. Loehneysen *et al.*, Rev. Mod. Phys. **79**, 1015 (2007).
- [84] 教科書として S. Sachdev, S. *Quantum Phase Transitions* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1999).
- [85] B. Keimer and S. Sachdev, Physics Today **64**, 29 (2011).
- [86] T. Park *et al.* Nature **440**, 65 (2006).
- [87] H. Shishido *et al.* J. Phys. Soc. Jpn **74**, 1103 (2005).
- [88] H. Shishido *et al.* Science **327**, 980 (2010).
- [89] レビューとして T. Shibauchi, A. Carrington and Y. Matsuda, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **5**, 113 (2014).
- [90] K. Hashimoto *et al.*, Science **336**, 1554 (2012).
- [91] R-H. He *et al.* Science **331**, 1579 (2011).
- [92] B. J. Ramshaw *et al.*, Science (2015).
- [93] S. Kasahara *et al.* Proc. Natl. Acad. Sci. USA **111**, 16309 (2014).