

銀の層状酸化物 $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ の超伝導

Superconductivity in the Layered Silver Oxide $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$

米澤進吾

京都大学大学院理学研究科

Shingo Yonezawa

Graduate School of Science, Kyoto University

1. はじめに

金属酸化物の超伝導体はこの20年間、非常に精力的に研究されている。このような地位を決定的にしたのは、言うまでもなく1986年の銅酸化物高温超伝導の発見[1]である。近年盛んに研究されている例としては、スピン3重項超伝導体 Sr_2RuO_4 [2]、水分子を含むコバルト酸化物 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ [3]、 β パイロクロア構造を持つオスmium酸化物 AOs_2O_6 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)[4]などが筆頭として挙げられるだろう。なお、ここに挙げた3種の酸化物の超伝導はみな日本で発見されたということを注記しておきたい。酸化物超伝導の研究は間違いなく日本が世界をリードする研究分野である。

このような日本発の酸化物超伝導体の仲間のうち、最近固体量子物性研究室で我々が発見した転移温度 $T_c = 52 \text{ mK}$ の銀鉛酸化物 $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ について紹介させていただく[5,6]。

これまでに見つけていた銀の超伝導体は1966年に発表された $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{X}$ ($X = \text{NO}_3, \text{HF}_2, \text{etc.}; T_c = 1 \text{ K}$ ($X = \text{NO}_3$)) [7]という一群の物質のみで、それ以外の銀酸化物の超伝導体は報告されていなかった。従って $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ は約40年ぶりに見つかった銀酸化物超伝導体ということになる。

銀は元素周期表で銅の真下に位置する。これは銀と銅では電子的な性質がよく似ているということの意味している。したがって、「銀の酸化物の超伝導体は銅酸化物高温超伝導体と同じように高い T_c や特異な超伝導状態を持つのではないか」という期待がされる。 $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ について、研究当初は我々もそのようなモチベーションを持っていた。しかし、最近の研究結果はむしろこの物質が高温超伝導体の正反対に位置するような超伝導体であることを示唆している。ある意味では、時代遅れどころか時代の流行に完全に逆らっているような超伝導体であるが、興味深い点は数多く挙げることができる。

本稿では、 $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ の超伝導および常伝導状態の研究について紹介する。なお、本研究は私の卒業研究(理学部物理系・課題研究Q4)からスタートした研究である。研究室として初めて取り組む物質である上に一筋縄でいかない部分も多くあって苦労した点も多かった。そのあたりの裏話も絡めつつ、この物質の研究の面白さを伝えられればと思っている。なるべく学部生の方にもわかるように心がけて書いたつもりであるが、わかりにくい点や逆に表現が冗長な点などのご容赦いただきたい。

2. 銀酸化物 $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ 構造と結晶育成

まずは、 $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ という物質について、簡単に紹介したい。この物質は他に例のない結晶構造をもっている。図1(a)に示す結晶構造はやや複雑だが、3つの部分構造に分けて考えると考えやすい。まず、1つ目は Ag イオンからなるカゴメ格子の層である。カゴメ格子とはイスラエルの国旗にあるよう

な模様を並べたもので、日本語の籠目が語源である。2 つ目はPbとOが八面体を組み、その八面体が蜂の巣状に並んだ層である。これら 2 つの層が交互に積み重なり、3 つ目の部分構造である銀の一次元鎖が層を垂直に貫いている[8]。

このように複雑な構造を持つ酸化物であるが、合成するのは比較的簡単で、硝酸銀と硝酸鉛を混ぜ合わせて 400 程度に加熱するだけで単結晶が得られる。硝酸塩を使う方法は Abe らによって初めて報告された[9]。この方法は、簡単でしかも単結晶が得られるという点で非常に画期的だった。これ以前は酸化銀と酸化鉛を高圧・高温化で合成するという難しい方法しかなく、しかも粉末試料しか得られなかった。

硝酸塩を使うと、硝酸イオンの酸化力によって比較的容易に $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ が合成できるようである[9]。また、硝酸銀が 212 で融解するため反応は液相中での反応になる。このために単結晶が得意やすくなっているように思われる。実際に硝酸銀の量を多くすると、結晶が成長する際に互いにくっつきにくくなるため図 1(b,c)のような形のよい単結晶が得やすくなる[5]。

3. 超伝導の発見

$\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ の超伝導転移温度 (T_c) はわずか 52 mK で (高温超伝導体の 1000 分の 1 以下!)、知られている酸化物超伝導体としては最も低い T_c の部類に入るだろう。そして超伝導臨界磁場 (H_c) も絶対

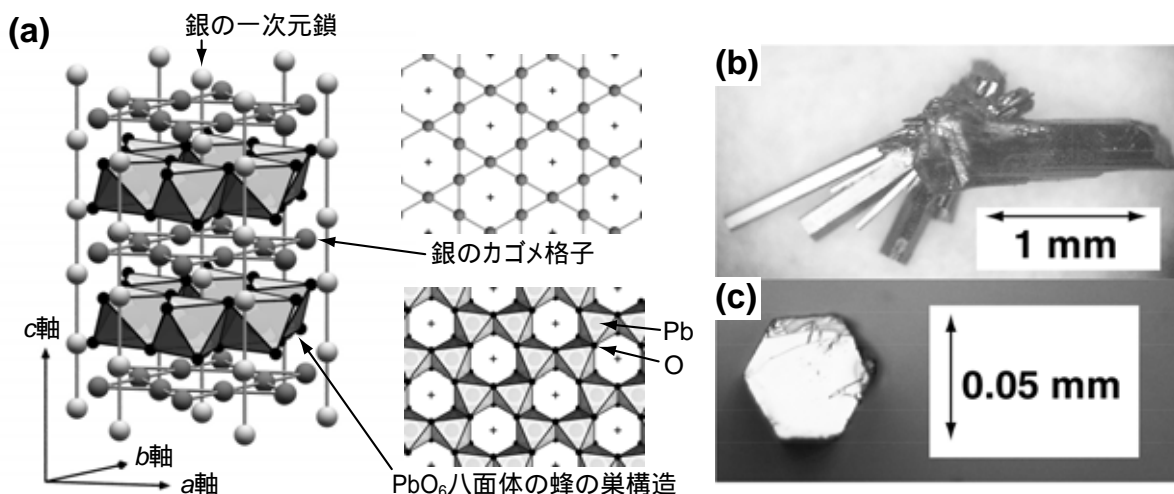


図 1(a) $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ の結晶構造。結晶構造は、銀のカゴメ格子・ PbO_6 八面体の蜂の巣構造・銀の一次元鎖の 3 つの部分構造から理解できる。銀の鎖はカゴメ格子と蜂の巣構造の図の + の印の部分に垂直に貫いている。(b) $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ の単結晶の集合体の光学顕微鏡写真。結晶は c 軸方向に長い六角柱の形をしている。(c) c 軸方向から見た断面の写真。

零度への外挿でも 2.2 Oe と非常に小さい。地磁気の大きさが約 0.5 Oe であることを考えると、その小ささがよく分かる。

このように超伝導が温度・磁場ともが非常に小さい領域のみで見られなかったため、超伝導の発見には大きな苦勞を要した。初めて超伝導を示唆する交流帯磁率の変化が得られたのは、ふと思いついて、通常とは逆の方向に磁場をゆっくりかけてみたときであった。磁場を -3 Oe 程度かけたときに図 2(a)のように大きなシグナルが出ていて、初めはノイズではないかと疑っていたのを覚えている。なぜ磁場をかけないと超伝導が見えなかったのか。それは実験に使う超伝導マグネット内には最低でも数 Oe の残留磁場があり、それをキャンセルしてやらないと超伝導が壊れてしまうからであった。こ

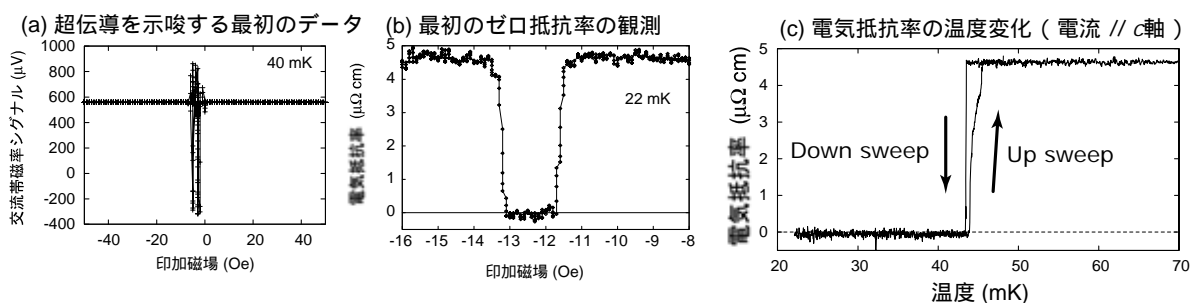


図 2: $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ の超伝導を示すデータ。(a) 2004 年 2 月に得られた、超伝導を示唆する最初のデータ (交流帯磁率)。ゼロ磁場では何も変化が見えず、磁場をマイナス方向にかけたときに初めて観測できた。磁場スイープが速すぎたのと交流磁場が大きすぎたため、初めはノイズのように見えた。(b) 2004 年 8 月、初めてゼロ抵抗率の観測に成功した際のデータ。(c) できるだけ残留磁場をキャンセルしたときの電気抵抗率の温度変化。超伝導転移にヒステリシスが見られるのは、残留磁場や地磁気のために超伝導転移が一次相転移になっているからである。

いうことは、後で考えると至極当たり前のことなのだが、当時は残留磁場が超伝導を完全に壊してしまうという可能性には考えが及んでいなかった。

また、交流帯磁率のシグナルを発見した後も、ゼロ電気抵抗の観測までに大きな苦労があった。抵抗測定には端子付けが必要で、我々はよく銀の導電性ペーストを使用している。しかしこのペーストの溶剤が $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ と反応して結晶表面を絶縁体にしてしまうため、この物質には使えなかった。そのため超音波ハンダという特殊なハンダ付け法や金属ガリウムをハンダとして使う方法をとらなければならない。これらは非常に難しい方法で、数日かかってても 1 つも端子付けが成功しないこともある。これでゼロ抵抗が見えなければ $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ の研究はやめにしてしまうかもしれない、という背水の陣での実験で全てがうまくいき、ゼロ抵抗が観測できた。磁場をスイープしていった、抵抗が徐々に下がっていき最後に見事にゼロまで落ちた瞬間のうれしさ、人類で初めてこの物質のゼロ抵抗を見たときの感動は、言葉で言い表すことは難しい。

4. どのように超伝導を詳しく調べるか？

超伝導の発見後、その性質を詳細に調べるため、単結晶一個で交流帯磁率を測定するという実験を行った。交流帯磁率は超伝導を発見したときにも測っていたが、このときは多数の単結晶をセルに入れての測定だった。これだと全ての単結晶の帯磁率を平均化した情報しか得られない。

交流帯磁率は、試料を中に入れたコイルに弱い交流磁場を加えてコイルに生ずる誘導起電力の変化を見るが、シグナルの大きさは試料の大きさや交流磁場の大きさに比例する。 $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ の単結晶は典型的な大きさが $0.2 \times 0.2 \times 1 \text{ mm}^3$ 程度と非常に小さい。さらに、 H_c が非常に小さいため印加できる交流磁場の大きさにも制限がある。例えば、2 Oe で壊れてしまう超伝導を調べるのに 1 Oe の交流磁場が必要というのでは話にならない。また、コイルの大きさと結晶の大きさが極端に違うと外部ノイズも拾ってしまい S/N 比が悪くなる。したがって結晶の大きさ程度に小さくて感度の高いセルが必要だった。

そのようなセルを作るには、ポリイミドチューブ (古河電気工業) という細くて厚みが薄い上に、強度もそれなりにあるチューブを使うことで成功した。0.5 mm のチューブの上に 20 ~ 50 μm という髪の毛より細い銅線を数百回から千回以上巻きつけたコイルを使い、10 mOe 以下の交流磁場でも十分に超伝導転移が観測できるセルが完成した (図 3(a))。

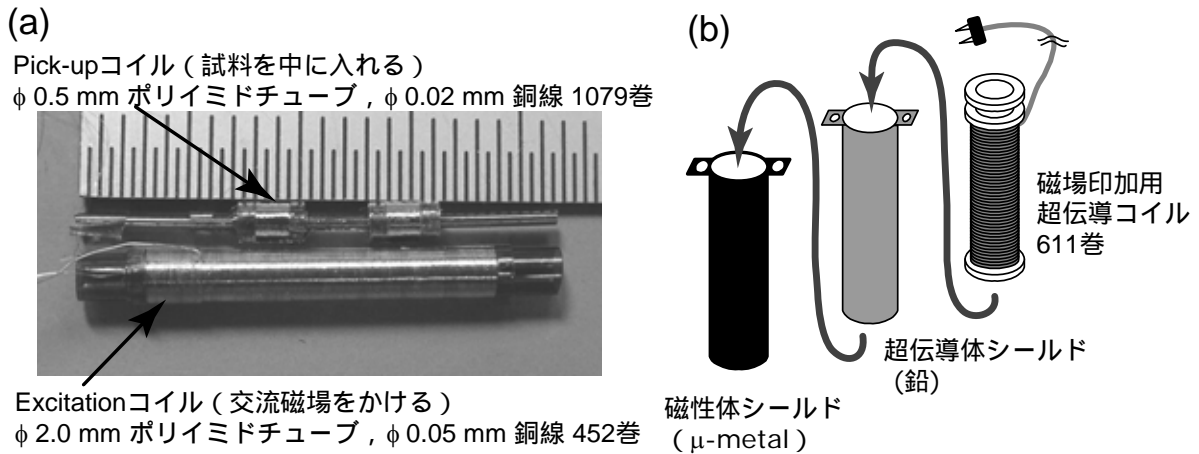


図 3: $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ の超伝導の実験に用いた自作装置．(a) ポリイミドチューブを利用した交流帯磁率用の測定セル．測定の際はExcitationコイルの中にPick-upコイルを入れて使う．(b) 磁気シールドと磁場印加用のコイル．磁性体と超伝導体のシールドで地磁気や残留磁場を排除している．

また，地磁気や装置内の残留磁場があると超伝導が壊れるので，磁場を遮蔽することが必要だった．一方，超伝導の実験には磁場をかけることが不可欠である．そこで，図 3(b)のように磁気シールドの中に手巻きのコイルを配置した．このコイルには超伝導線を用いて発熱を防いでおり，16 mKにおいて 2.5 Oe（電流にして約 25 mA）の磁場をかけても発熱の影響は全く無かった．

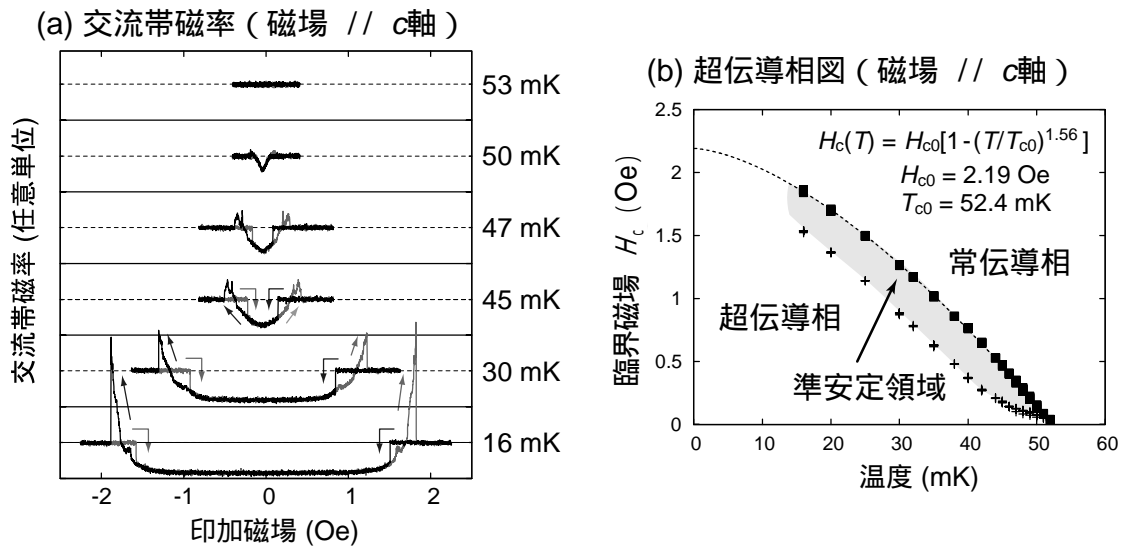


図 4: (a) $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ の単結晶 1 つで測った交流帯磁率の磁場依存性．(b) 交流帯磁率測定から得られた $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ の超伝導相図． H_c が臨界磁場（磁場を上げたときの転移磁場）を，+ は磁場を下げたときの転移磁場（過冷却磁場）を示している．点線は式 $H_c(T) = H_{c0}[1 - (T/T_{c0})^\alpha]$ で H_c をフィッティングした結果．

5. $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ で発現している第 1 種超伝導

このようにして測定した交流帯磁率の結果を図 4 に示す [6]．ここで 2 つの注目すべき点がある．第 1 点は，磁場中での超伝導転移に大きなヒステリシス（履歴現象）が見られる，すなわち超伝導転移

が1次相転移になっている点である．もう1つは超伝導転移の直前に，交流帯磁率の実部が正の大きなピークを示す点である．交流帯磁率は磁化の微分 ($\partial M / \partial H$) に比例するため，このピークは転移点付近で急激に磁化が増加していることを示している．

超伝導体は磁場に対する応答の違いにより，第I種超伝導体と第II種超伝導体に分けられる．図5を見ていただきたい．第I種は熱力学的臨界磁場 H_c までは完全に磁束を内部から排除し(マイスナー状態)， H_c で1次相転移によって常伝導状態に戻る．超伝導体の形状によっては，中間状態という超伝導相と常伝導相が共存した状態を経ることがある．一方第II種超伝導体は， H_c より低い磁場 H_{c1} までは完全に磁束を排除するが，それ以上では磁束を量子化した形でわずかず超伝導体の中に入れていく．この状態を混合状態という．試料が常伝導になるのは磁場が H_c よりもはるかに高い H_{c2} に到達したときで，ここでの相転移は2次相転移になる．

以上の分類と $Ag_5Pb_2O_6$ の交流帯磁率を比較すると， $Ag_5Pb_2O_6$ は第I種超伝導体であることがはっきりと分かる．このように言うと普通なことに思えるかもしれないが，第I種超伝導体はそのほとんどが単体の金属であり，化合物では10種程度が知られているのみである．特に，我々の知る限り酸化物で第I種超伝導体になるものは $Ag_5Pb_2O_6$ が初めてである．

6. $Ag_5Pb_2O_6$ の常伝導状態 異常な抵抗率

$Ag_5Pb_2O_6$ の常伝導状態にも非常に興味深い振る舞いが見られる．この物質の電気抵抗率の温度依存性を測定すると，室温から4 K以下まで T^2 の温度依存性が見られるのである[5]．通常の金属では，室温付近では電子-格子相互作用による電気抵抗が主で，温度に線形な変化を示す． $Ag_5Pb_2O_6$ の抵抗率が通常と異なる温度依存性を示すことは，通常と異なる散乱機構が電子に働いているということを示している．

抵抗率の T^2 温度依存性を生じる原因として固体物理分野の人が最初に思いつくのは，おそらく電子-電子散乱である．しかし，通常は電子-電子散乱による抵抗率 T^2 温度依存性は，せいぜい数十K以下の低温でしか観測されない．この原因のひとつは，室温付近では電子-格子散乱など他の原因によ

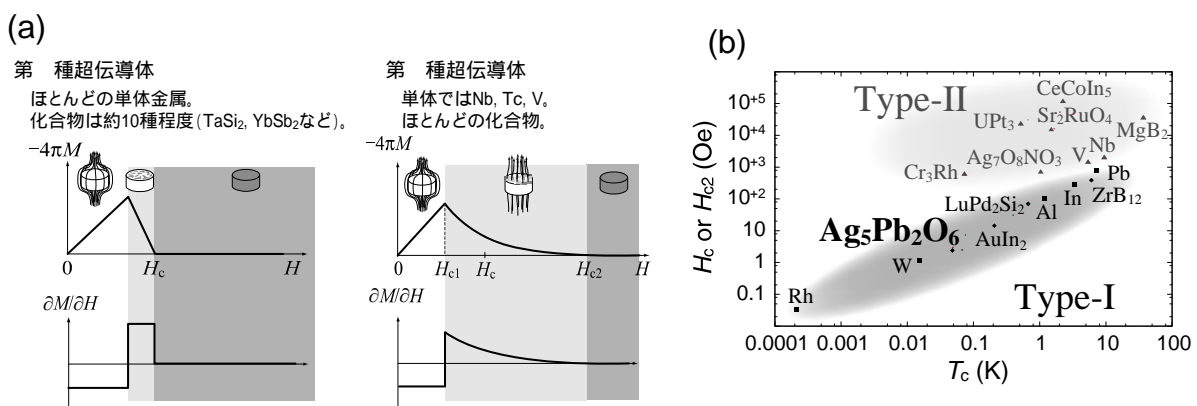


図5: (a) 第I種超伝導体と第II種超伝導体の磁場に対する応答の比較．上段は磁化に (-4π) をかけたものを示している．第I種超伝導体はマイスナー状態-中間状態(超伝導と常伝導の共存．どの磁場から中間状態になるかは試料の形状による)-常伝導状態と変化するが，第II種超伝導体はマイスナー状態-混合状態(量子化磁束の侵入)-常伝導状態という変化をする．下段には交流帯磁率に相当する $\partial M / \partial H$ を表している．第I種超伝導体の中間状態における $\partial M / \partial H$ のピークが $Ag_5Pb_2O_6$ で観測された磁化率のピークに対応する．(b) 幾つかの超伝導体の T_c と H_c (H_{c2}) をプロットしたもの． $Ag_5Pb_2O_6$ は単体金属などと共に第I種超伝導体に属する．

る散乱に覆い隠されてしまうためである．もしも $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ の抵抗率が電子 電子散乱によるものであるとすると、他の散乱をはるかに上回る強さの電子 電子散乱が働いていることになる．一方、約 1200 Kに相当する周波数の格子振動モードがあるということを仮定すると電子 格子散乱でも抵抗率の T^2 温度依存性を導くことができる．

これらの仮定で $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ の抵抗率を説明できるだろうか？ 前者の電子 電子散乱は低温での比熱に、後者の高周波数の格子振動は高温での比熱に影響を与えるが、実際の比熱を見てみるとこれらの電子 電子散乱や格子振動は考えにくい．また、強い電子相関を仮定すると磁化率もその影響で増大するはずであるが、この物質は磁化率も非常に小さい．このように、比熱や磁化率はきわめて「普通」な振る舞いであるがために、抵抗率の振る舞いが余計に「異常」に感じられる[5]．

7. $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ のフェルミ面 「ほぼ自由電子のフェルミ面」

つい最近Oguchiによって $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ のバンド計算[10]が、Sutherlandらによってド・ハース ファン・アルフェン (dHvA) 効果の実験[11]が独立になされ、 $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ のフェルミ面と電子状態が明らかになった． $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ のバンド計算は 1994 年にBrennanらによってなされており、円柱形を基本とするフェルミ面を提案していた[12] (図 6(c))．しかし最近の結果によると、 $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ のフェルミ面は以前の計算結果とは著しく異なり、図 6(a,b)に示すようなほぼ球形のフェルミ面が連なった構造をしている．Oguchiのバンド計算とdHvA効果の結果がよく一致する点、また比熱の結果とも一致する点から、最近の結果の方が正しいフェルミ面を示していると考えられる．

$\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ の電子の有効質量 m^* (固体中の電子は結晶格子や他の電子などとの相互作用を受けると質量が重くなったかのように振舞う)はdHvAの結果から $m^* = 1.1m_e \sim 1.3m_e$ (m_e は電子質量)とほとんど裸の電子と変わらないことがわかる．バンド計算の質量($m_{\text{band}}^* = 0.68m_e \sim 1.2m_e$)との比較から求められる質量増大度 $\lambda = (m^* - m_{\text{band}}^*)/m_{\text{band}}^*$ も非常に小さく100%にも満たない[11]．すなわち、 $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ の伝導電子はほとんど電子間相互作用も電子 格子相互作用も受けていないことになる．これとフェルミ面が球に近い形をしていることをあわせて、結局 $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ のフェルミ面は「ほぼ自由電子のフェルミ面」ということができる．

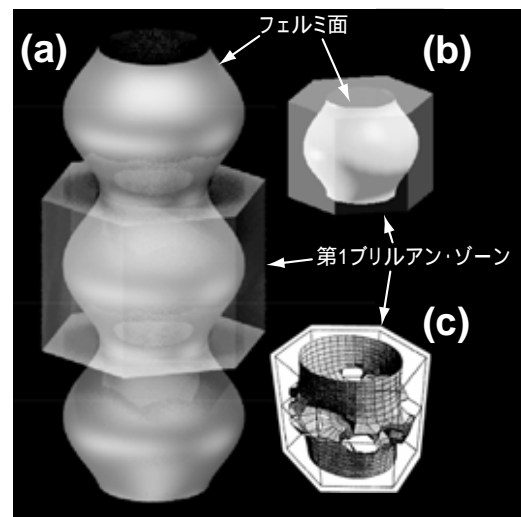


図 6: $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ のフェルミ面．元の図は Sutherland氏・Bergemann氏に提供していただいた．(a) dHvA効果の実験[11]によって求められたフェルミ面．(b) Oguchiのバンド計算[10]によるフェルミ面．(c) Brennanら[12]によるフェルミ面．

8. $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ の超伝導の魅力と今後の展望

大部分の金属元素は常圧もしくは圧力下において超伝導になる．超伝導が報告されていない金属元素はNa, Kなどのアルカリ金属, Au, Ag, Cuなどの貴金属, そしてNiなどの強磁性金属などに分類できる．これらのうちアルカリ金属や貴金属は、球形に近いフェルミ面を持ち有効質量も質量増大度も小さく (例えばCuでは $m^* = 0.46m_e \sim 1.39m_e$, $\lambda = 23 \sim 26\%$ である[13]), $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ と同じように、それら

の伝導電子は自由電子に近い。一般に、物質が超伝導になるには、伝導電子に何らかの相互作用が働いていてその相互作用によって電子間引力を生じることが必要である。つまり、簡単に言えばこれらの金属は伝導電子が自由電子に近すぎるために電子間引力が十分に働かず、到達可能な温度域では超伝導にならないのである。

Sutherlandらによって指摘されたように、 $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ は、ほとんど自由な伝導電子を持つ物質としては、超伝導を示す非常に稀有な例である。 $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ は、転移温度は非常に低いが、フェルミ面や電子に働く相互作用を考慮すると「高温超伝導」といえるのかもしれない。

超伝導を示さない金属とそっくりな電子構造を持ちながら $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ が超伝導を示す理由の1つに、電子に働く相互作用の異方性が指摘されている。フェルミ面全体で見ると $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ の伝導電子に働く相互作用は非常に弱いが、図6のフェルミ面のくびれの部分だけを見ると、質量の増大度 λ が30~90%と局所的にやや大きくなっている。つまりこの部分の電子には比較的強い相互作用が働いていて、超伝導の発現に寄与している可能性がある[11]。この異方的な相互作用と電気抵抗率の T^2 温度依存性との関連も考えられ、 $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ の超伝導の性質の更なる解明や常伝導状態での種々の物理量の測定、格子振動モードの計算などに興味を持たれる。

相互作用が異方的だとすると、結晶の異方性も合わせて、超伝導の異方性にも興味が出てくる。第II種超伝導体にはs波以外のいわゆる異方的な超伝導が見つかっているが[14]、従来の第I種超伝導体は全てs波超伝導という等方的な超伝導として理解されている。第I種で異方的な超伝導はあるのかどうか、未開拓で面白い問題である。

$\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ のフェルミ面が非常にシンプルであることから、超伝導のモデルと実験の比較がより厳密に行えるのではないかという期待もある。超伝導の基礎理論(BCS理論[15])は球形のフェルミ面を仮定しているが、実際には超伝導になる金属のフェルミ面は複雑なフェルミ面を持つことが多い。例えば、BCS理論と非常によく一致する振る舞いを示すAlでさえも、フェルミ面は複数から構成されていて単純な球形とは言い難く、超伝導ギャップもそれぞれのフェルミ面上に存在している[16]。(それでも単純なモデルと実験値がよく一致するところがBCS理論のすごいところなのかもしれないが。) $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ の研究が、そろそろ50周年を迎えるBCS理論を改めて検証するのに何か役立つことがあれば幸いである。

9. おわりに

近年の超伝導体研究の分野では「高い転移温度の超伝導体」や「強い電子相関をもつ超伝導体」がもてはやされている。ましてや第I種超伝導体となると、第II種に比べて忘れ去られている感がある。そういった意味で $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ は時代の流れとは逆行した超伝導体かもしれない。しかし少し見方を変えれば、興味深い点をもっている超伝導体である。時代の流れに沿った物質を研究していくのももちろん大事だが、世界の誰もやっていないことを明らかにしていくのもまた楽しいものである。超伝導転移温度が低いから実験には苦労するが、いろいろな工夫でその難しさを克服するのも研究の楽しさのひとつでもある。まだまだニッチな研究であるが、この3年間のがんばりが実を結び徐々に共同研究の輪も広がってきている。これからの研究の進展が非常に楽しみである。

本研究を進めるに当たり、前野悦輝教授をはじめとして固体量子物性研究室のメンバーの方々の多大なるご協力やアドバイスを頂いております。また、寒剤供給の面でLTMセンターの方々のご尽力なくしてこの研究は成り立ちません。この場をお借りして、謝意を表させていただきます。

本研究は科研費特定領域研究「異常量子物質の創製 新しい物理を生む新物質 」の補助を受けて

行っています。また、筆者は特別研究員として日本学術振興会からの支援も受けています。

参考文献

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Zeitschrift für Physik B* **64**, 189 (1986).
- [2] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, and F. Lichtenberg, *Nature* **372**, 532 (1994).
- [3] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, and T. Sasaki, *Nature* **422**, 53 (2003).
- [4] S. Yonezawa, Y. Muraoka, Y. Matsushita, and Z. Hiroi, *Journal of Physics:Condensed Matter* **16**, L9 (2004).
- [5] Shingo Yonezawa and Yoshiteru Maeno, *Physical Review B* **70**, 184523 (2004).
- [6] Shingo Yonezawa and Yoshiteru Maeno, *Physical Review B* **72**, 180504(R) (2005).
- [7] M. B. Robin, K. Andres, T. H. Geballe, N. A. Kuebler, and D. B. McWhan, *Physical Review Letters* **17**, 917 (1966).
- [8] M. Jansen, M. Bortz and K. Heidebrecht, *Journal of the Less-Common Metals* **161**, 17 (1990).
- [9] H. Abe, J. Ye, M. Imai, K. Yoshii and A. Matsushita, *Journal of Crystal Growth* **241**, 347 (2002).
- [10] Tamio Oguchi, *Physical Review B* **72**, 245105 (2005).
- [11] Mike Sutherland, P.D.A. Mann, Christoph Bergemann, Shingo Yonezawa and Yoshiteru Maeno, *Physical Review Letters* **96**, 097008 (2006).
- [12] T. D. Brennan and J. K. Burdett, *Inorganic Chemistry* **33**, 4794 (1994).
- [13] E. I. Zornberg and F. M. Mueller, *Physical Review* **151**, 557 (1966).
- [14] 実験主体の Review として、北岡良雄, *固体物理* **33**, 295 (1998) を、理論の Review として、Sigrist and Ueda, *Review of Modern Physics* **63**, 239–311 (1991) をそれぞれ挙げておく。
- [15] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, *Physical Review* **108**, 1175 (1957).
- [16] 第 I 種超伝導体のフェルミ面や超伝導ギャップの異方性に関する実験と理論の Review として、A. G. Shepelev, *Soviet Physics Uspekhi* **11**, 690 (1969) などがある。