鉄系の超伝導

（財）豊田理化学研究所　フェロー　佐藤　正俊

Contents

１．BCS 理論の概略と高温超伝導体発見前夜

超伝導体の基本的性質
coherence factor, Anderson theorem, etc.
高温超伝導発見の前夜
McMillan, Allen-Dynes, Ginzburg, Little, Chakraverty

２．銅酸化物の高温超伝導

物質の特徴：
実験的現象、対称性

３．$Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$ の超伝導

４．鉄系の（高温）超伝導

物質の特徴
各種研究の見所－超伝導対称性を中心に－
今後の進展

５．最後に

1．BCS 理論の概略と高温超伝導体発見前夜

この講義では、高い転移温度を持つ超伝導体を念頭にして d 電子をもつ物質系をとりあげる。特に、現在盛んに研究が進んでいる鉄系の超伝導を詳しく扱う準備として、超伝導に関する基本的知識をまず初めに紹介する。これはすでに修得済みの者も多いと思うが、しばらく辛抱してそれをフレッシュなものにしてもらいたい。

ＢＣＳ理論では、すべての電子が、それぞれ、その時間反転状態にある電子と、波数ベクトル($\boldsymbol{q}$)が 0 で spin が singlet の pair（クーパーペア）を作り、それらが凝縮状態を形成して超伝導状態ができる。このとき、各電子の状態を波数ベクトル $\boldsymbol{k}$ とスピンの向き↑,↓で指定したとき、($\boldsymbol{k}$↑)と（$-\boldsymbol{k}$↓)の電子とがクーパー対を作り、そのすべての対が超伝導凝縮相形成に参加している。この電子対をボーズ粒子とみなせば、液体ヘリウムの超流動状態のボーズ凝縮相と類似しているとも考えられるが、クーパー対の広がりを表すコヒーレンス長さ $\xi_0 = \hbar v_F/(\pi\Delta_0)$（$v_F$ はフェルミ速度、Δ_0 はこの電子対を壊すために必要な最低エネルギー、すなわちエネルギーギャップ、添字 0 は温度 T=0 K の値を示す)は、格子間隔に比してはるかに大きく、夥しい数の対が空間的にオーバーラップしている点が液体ヘリウムの場合と大きく異なる。広い領域でオーバーラップする極めて多数の電子対が協力的に相転移をおこすので、平均場近似を用いたＢＣＳ理論は、物質パラメーターさえ与えてしまえば現象をよく記述する。特に、銅酸化物高温超伝導体以前に知られていた通常の(conventional な)超伝導体の振る舞いをほぼ完全に説明する枠組みとなっている。ただし、超伝導転移温度 T_c 自体は物質パラメーターに極めて大きく依存するので、それを具体的物質に対して正確に予言するのは困難である。

ＢＣＳ理論では、フォノンを媒体とした電子間相互作用を念頭におく。このとき、引力を等方的と考えると、エネルギーギャップΔも等方的になる。少し先走っていえば、引力が異方的であればΔも異方的になる。これは、超伝導を引き起こす相互作用の同定（ひいては超伝導の起源の同定）のために、Δの対称性が大きな情報を与えることを意味している。しかし、そのような議論に入る前に、等方的な引力のケースについて、ＢＣＳ理論の枠組みをごく大雑把に述べる。

よく知られたように、ＢＣＳは、電子系の Hamiltonian（ＢＣＳの reduced Hamiltonian）を、通常の notation を用いて

$$H = \Sigma\, \varepsilon_k c_{ks}{}^{+} c_{ks} + \Sigma\, V_{kk'}\, b_{k'}{}^{+} b_k \qquad (1)$$

と書き、その基底状態が

$$|\psi_0\rangle=\Pi(u_k+v_k b_k^+)|\mathrm{vac}\rangle \tag{2}$$

であることを示した。ただし、$b_k=c_{-k\downarrow}c_{k\uparrow}$, $b_{k'}{}^{+}=c_{k'\uparrow}{}^{+}c_{-k'\downarrow}{}^{+}$, $u_k^2=[1+\varepsilon_k/(\varepsilon_k^2+\Delta_k^2)]/2$

$v_k^2=[1-\varepsilon_k/(\varepsilon_k^2+\Delta_k^2)^{1/2}]/2\equiv[1-\varepsilon_k/E_k]/2$, $|\mathrm{vac}\rangle$は電子のない真空状態である。超伝導ギャップΔ_kを決める方程式は

$$\Delta_p=-\Sigma_k V_{kp}(\Delta_k/2E_k)\tanh(E_k/2k_B T) \tag{3}$$

となる。ここで$-V_{kp}=V$（等方的引力）とすると

$$k_B T_c\cong 1.14\omega\exp[-1/N(0)V] \tag{4}$$

が得られる（$N(0)$はフェルミ面の状態密度、ωはデバイ温度にあたる）。また、これによって自己無撞着に決定される等方的ギャップ（$\Delta_p=\Delta$）は

$$\Delta(T)=\Delta_0\tanh[1.74\{(T_c-T)/T\}^{1/2}] \tag{5}$$

でよく近似される。$\Delta_0\equiv\Delta(T=0)$は$2\Delta_0/k_B T_c=3.52$をみたす。

注目されるのは、(2)が示すように超伝導状態は、$\boldsymbol{k}$ で指定される電子対（amplitude v_k）と同ホール対（amplitude u_k）の重ねあわせによって出来ていることである。この状態から、対を形成していない電子（準粒子）をつくり出すoperator は、いわゆる Bogoliubov operator $\gamma_{p\uparrow}{}^{+}=u_p c_{p\uparrow}{}^{+}-v_p c_{-p\downarrow}$, それを消すoperator は$\gamma_{p\uparrow}=u_p c_{-p\downarrow}+v_p c_{p\uparrow}{}^{+}$となる。電子対とホール対が重ねあわせで存在している事情が、実験で観測される種々の物理量に, いわゆる coherence factor を通して特徴的な振る舞いを出すことになる。たとえば、($\boldsymbol{p}_1\rightarrow\boldsymbol{p}_2$)の準粒子の散乱が関与する量、NMR縦緩和率$1/T_1$と超音波減衰係数$\alpha$では、その散乱の相互作用が時間反転対称かどうかによって、散乱を決める因子（coherence factor）が以下のように異なることがよく知られている。

NMR$1/T_1$（時間反転非対称）の場合:

$$(u_{p1}u_{p2}+v_{p1}v_{p2})^2=[1+(\varepsilon_{p1}\varepsilon_{p2}+\Delta_{p1}\Delta_{p2})/E_{p1}E_{p2}]/2 \tag{6a}$$

超音波減衰係数α（時間反転対称）の場合：

$$(u_{p1}u_{p2}-v_{p1}v_{p2})^2=[1+(\varepsilon_{p1}\varepsilon_{p2}-\Delta_{p1}\Delta_{p2})/E_{p1}E_{p2}]/2 \tag{6b}$$

このとき、等方的ギャップΔの場合、$1/T_1$の温度変化に T_c 直下で顕著なピーク（Hebel-Slichter ピークと呼ばれる）が見られるのに対し、αはT_cから温度を下げたとき急激に減少する。

一方、準粒子の生成、消滅を伴う過程に関する coherence factor は中性子磁気非弾性散乱のスペクトル強度$\chi''(\boldsymbol{q},\omega)$の振る舞いに現れる($\boldsymbol{q},\omega$は磁気励起の

波数とエネルギー)。この場合、$\chi''(\boldsymbol{q}, \omega)$に寄与する$\boldsymbol{p}2-\boldsymbol{p}1=\boldsymbol{q}$を満たす各（$\boldsymbol{p}1$、$\boldsymbol{p}2$）に対して

$$(u_{p1}v_{p2}+v_{p1}u_{p2})^2=[1-(\varepsilon_{p1}\varepsilon_{p2}+\Delta_{p1}\Delta_{p2})/E_{p1}E_{p2}]/2, \qquad (6c)$$

となる。

さて、通常の超伝導の顕著な振る舞いのひとつに、非磁性不純物と磁性不純物がもたらす T_c への影響の顕著な違いがある。非磁性不純物の場合、それによる散乱を受け寿命が有限になり、各電子のエネルギーに幅が出ても、そのレベルが散乱のないときの固有状態と１：１対応をもつと考えられる限り、(5)式から決まる T_c は変わらない。これは Anderson theorem として知られる[1]。（ただし、電子局在効果が顕著になると T_c に影響が出る。）一方、磁性不純物が導入されると、spin singlet 状態にある電子対がそれによる spin flip 散乱で singlet 状態に留まれなくなる。そのため、転移温度 T_c は磁性不純物のないときのもの（T_{c0}）から急速に下降することになる。

その T_c の下降を記述する式は

$$\mathrm{Ln}(T_{c0}/T_c)=\psi(1/2+\alpha/2t)-\psi(1/2) \qquad (7)$$

で表される[2]。ここで、$\psi(x)=\mathrm{d}\ln\Gamma(x)/\mathrm{d}x$, $t=T_c/T_{c0}$、αは pair breaking parameter と呼ばれるもので、散乱時間τ_s を用いて$\alpha=\hbar/(2\pi k_B T_{c0}\tau_s)$と表される。ただ、通常の超伝導体では、局在モーメントを持つ d 電子元素はあまり多くない。これは磁性不純物に対する Anderson model を思い起こせばよくわかる。 d 電子系不純物は、ホストの伝導電子と強く相互作用するために低温極限では局在スピンを持たない。一方、希土類金属元素では、磁気モーメントを持つ f 電子が原子の内部に閉じこもっているので伝導電子との相互作用が弱く、超伝導体内に入っても局在スピンを持ったままであるが、その相互作用が弱いこと自体、T_c を大きくは下降させない。それでも、La に Gd を入れた場合で~5 K の T_c が１％程度の Gd で消失する。

非磁性不純物が T_c を急速に下降させるのは、Δの対称性が s 波的でないときであるが、このことについては後に述べることにする。

さて、超伝導理論の枠組みの話をごく簡単に述べてきたが、この理論からは超伝導の T_c はどこまで上昇可能なのであろうか。高温超伝導は多くのものの夢であり、銅酸化物高温超伝導体の発見以前からも、それに関する研究は多々存在した。(5)式を見ると T_c を決定しているのは電子間相互作用のエネルギースケールωと電子・格子相互作用の強さ $1/N(0)V$ である。（有名な MgB_2 は、ωも $1/N(0)V$ も大きいという点で、高い T_c の実現条件を備えたものであった。）電子・格子相互作

用の強さ $1/N(0)V$ について付け加えると、これに電子間の有効クーロン相互作用 μ^* も考慮したものになる（エネルギースケールを表す ω が大きくなると、retardation effect が消えていくために μ^* は大きくなるが、そのことについてここでは詳しく述べない）。McMillan によれば、

$$T_c=(\omega_D/1.45)\exp[-1.04(1+\lambda)/(\lambda-\mu^*-0.62\lambda\mu^*)] \quad (8)$$

がより詳しく T_c を記述する[3]（ω_D はデバイ温度、λ は電子・格子相互作用のパラメーター $N(0)V$ をもっと詳しい考察によって書き換えたもの）。これは McMillan 方程式とよばれる。McMillan 方程式は $\lambda<1.4$ で金属元素の T_c の値をよく説明する。λ のより大きい領域でそれを改良した表式もある。McMillan は、この式と d 電子系金属や合金に対しての経験式を用い、T_c の最大値を見積もった。それによれば、大まかに見て 40 K あたりが最大値となり、いわゆるＢＣＳの壁とよばれた。

一方、(5)式において ω を大きくし、それによって μ^* が大きくなる効果をできるだけ抑えれば T_c が高くなるので、電子間引力を媒介する何らかの励起（フォノンに限らない）の存在場所を、伝導電子のある場所と別にし、媒介の役割を果たせるようにすればいい。これが電子励起子を金属界面に接してつける Ginzburg の提案[4]、さらには、電子励起を持つ側鎖と伝導性のある一次元主鎖で構成される有機伝導体の提案(Little[5])に結びつくものである。一次元有機伝導体に関する研究では、TCNQ-TTF の Peierls 転移[6]が見つかり一時期話題を呈したが、励起子を念頭にした試みはまだ日の目を見ていない。ただ、電気伝導を担う部分と絶縁体部分が、ひとつの結晶のなかに存在する系として低次元伝導体への興味をさそう結果をもたらした。

さて、T_c に関する McMillan[3]や Allen-Dynes[7]の結果は、電子間引力相互作用 λ の強さが増加すればするほど、T_c も大きくなる。一般的にみれば、電子・格子相互作用が増大して λ が大きくなれば、格子系が不安定になり、同時に charge disproportionation が起こる。これについて、Chakravery ら[8]は bipolaron という一種の電荷密度波（ＣＤＷ）の形成による構造変化を伴って絶縁体化することを問題にした。一方、Rice-Sneddon[9]は、ペロフスカイト $Ba(Bi,Pb)O_3$ で、real space pairing と呼ばれるＢサイトの charge disproportionation が起こり絶縁体化するとした。

以上のように、電子・格子相互作用による高温超伝導の実現は、いまのところ、まだ思うに任せない。ただ、MgB_2 で T_c=39 K の超伝導が発見された[10]ことは、これ以上高い T_c を持つ、電子格子相互作用をその機構とした超伝導体が、発見されないとばかりはいえないように思う。

2. 銅酸化物の高温超伝導

銅酸化物の高温超伝導[11]が 1986 年 2 月に発見されたことはよく知れ渡っていることである。この発見がその後の物性研究に与えた影響は、物質開拓や物理概念の形成の面だけでなく、各種装置の性能向上の面でもきわめて大きい。その後、我々に向かって投げかけられる質問には“T_c は何度まで上昇したか”というのが圧倒的に多かった。これは、応用に供せられることを期待したためのものであろうが、ただ、物性物理研究に携わるものとしては、応用面以上に基礎研究面での発展に寄与できることが大きな motive force であった。よく知られた立花隆氏があるときどこかに、“銅酸化物研究では応用面が強調されているが、今日の盛り上がりは、基礎研究面での学者の興味が背景にある”といった趣旨のことを書いていたが、さすがよく見ていると関心したことがある。

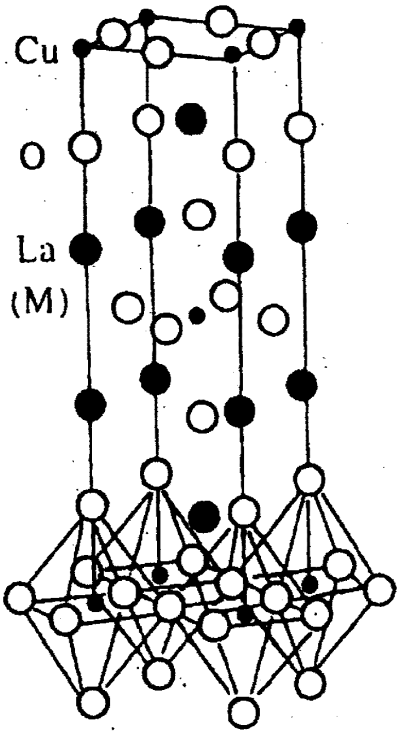

図1 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$の模式図

さて、銅酸化物高温超伝導体の発見とその研究がなぜ、基礎研究面で影響が大きかったのであろうか。それを語るには、この系の構造と電子状態に触れなければならない。図 1 に銅酸化物高温超伝導体の proto-type である $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ の構造を模式的に示した。Cu の周りを 6 個の O 原子が囲み八面体を作り、さらにそれが頂点を共有して 2 次元構造をつくる。CuO_2 面が、蛍石構造を持つ LaO ブロック層を介して stack した 2 次元構造となっているのが特徴である。x=0 である La_2CuO_4 の Cu^{2+}は、$(3d)^9$ の電子配置をとるが、CuO_6 八面体が 2 次元面に垂直な c 方向に伸びている効果で d 電子レベルが分裂し、x^2-y^2 軌道が最もエネルギーの高いものになっている。その x^2-y^2 軌道に電子が 1 個入ったものが Cu^{2+}の配列である。バンド描像にたてば、この系は金属的であるはずだが、現実には絶縁体である。これは、Cu 原子内のこの軌道のクーロン反発エネルギーが運動エネルギーに比較して大きいために、この電子は動けずスピンを持った状態でとまってしまうからである。これが Mott 絶縁体状態である。こうして、磁気揺らぎのきわめて大きい 2 次元の量子スピン系が現れるが、それに $La^{3+}\rightarrow Sr^{2+}$の置換を行うと CuO_2 面にホールが導入されて、この面が金属化し超伝導が現れる。すなわち、Mott 絶縁体の金属化で超伝導相が得られる。このとき、元素置換が行われる面と電子数が変化し金属化する面が違うので、導入された randomness が電気伝導に影響を与えない。我々はこうして、randomness を導

入せずに系を金属化する手段があることに気づかされた。これは、Anderson theorem が成立しないような系への不純物効果を議論する場合に重要となる。このほか、銅酸化物高温超伝導体は、x^2-y^2 軌道が作る single band のフェルミ面が電気伝導を担う単純な系ということができること、この軌道が CuO_2 面内で隣の O 原子方向に伸びているがゆえに、その O 原子を介した超交換相互作用 J が 1200 K ほどで、他の物質系に比べて非常に大きい事も特徴である。La_2CuO_4 では低次元性からくる揺らぎのために、この大きな J の値にも拘らず、約 240K にならないと反強磁性オーダーが見られない。

$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ では、x~0.01 ほどで反強磁性オーダーが消え、spin-glass-like の相を経て超伝導相に移る。超伝導相が、磁気揺らぎの大きな Mott 絶縁体相に隣接していることから、超伝導が現れる x 領域の常伝導相の物性現象にも、その影響が強く現れる。図 2 には（$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 系と並んでよく知られた）$YBa_2Cu_3O_{6+x}$ 系の Mott 絶縁体相（x~0.2）に対して行った中性子散乱で得られた磁気散乱強度を示した[12]が、そこには、2 次元面内の波数 $\boldsymbol{q}=(\pi/a, \pi/a)$ の周り（ここでは (1/2, 1/2, ~−2) と記してある）に強い磁気励起スペクトルが見られる。図 3 には、正孔がドープされて超伝導が出現している $YBa_2Cu_3O_{6+x}$（x=0.5, T_c ~ 50 K）の試料に観測された磁気励起スペクトル $\chi''(\boldsymbol{q}, \omega)$（散乱強度をボーズ因子 n+1 で割ったもの）を 3 温度点で種々のエネルギーに対して示した[13]。金属（超伝導）相においても極めて強い磁気揺らぎが観測されるのが特徴である（もっとも、低エネルギー域では T_c 以上の温度からギャップ様の構造が現れるがこれについてはあとで取り上げる）。

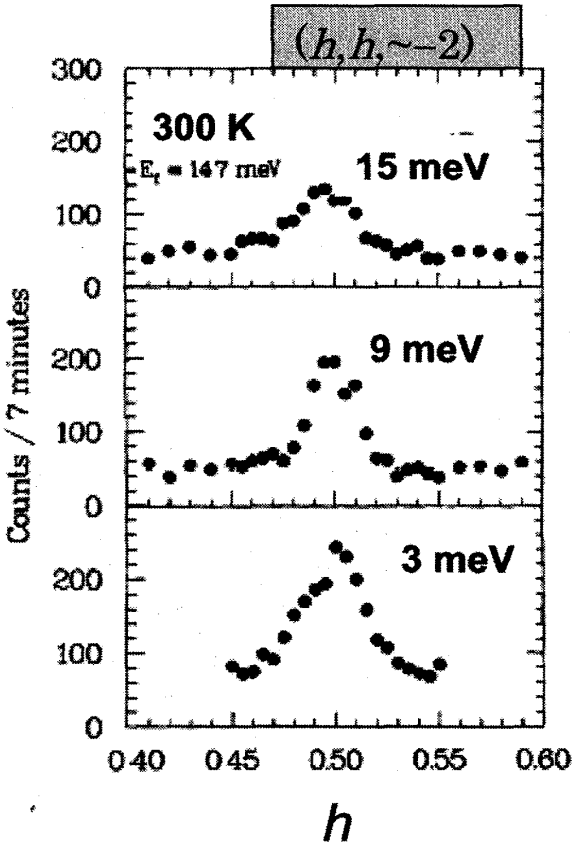

図2 YBCO Mott絶縁体相の磁気励起

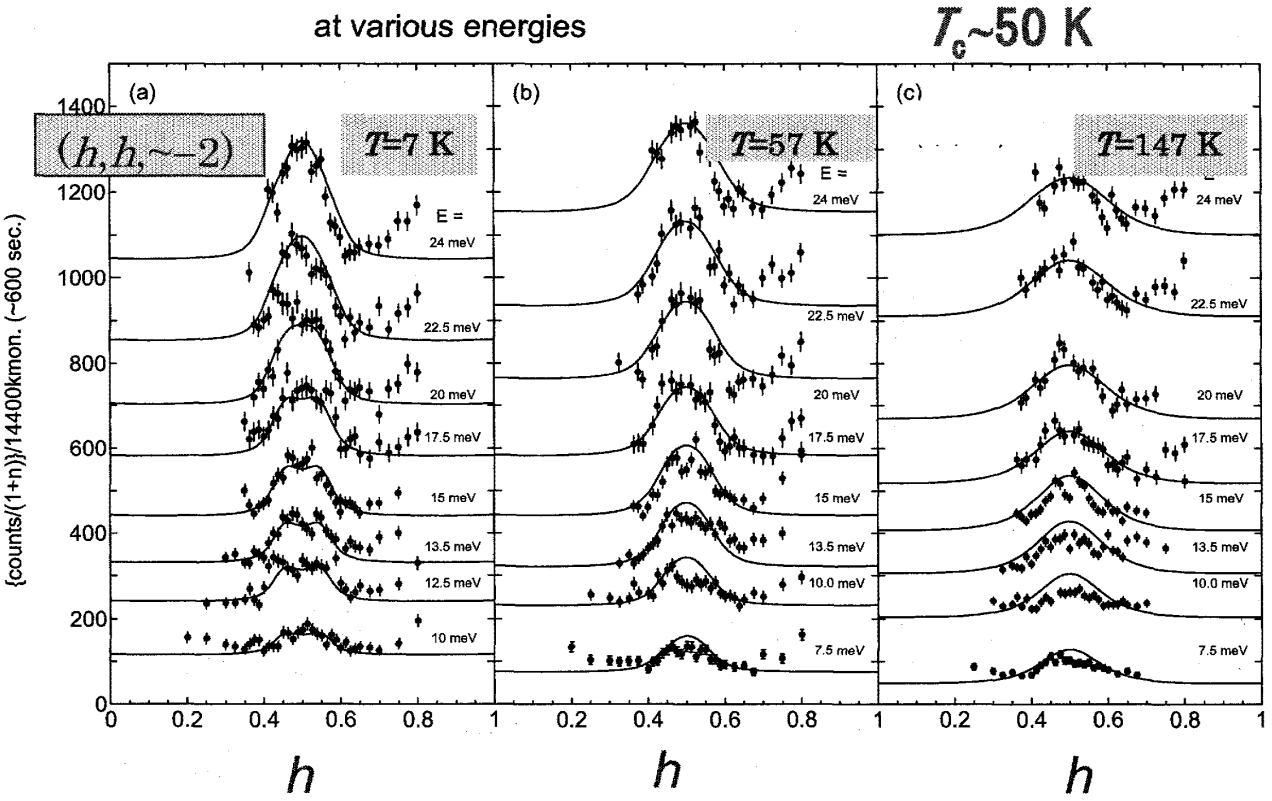

図3 YBCO の超伝導相の磁気励起スペクトル

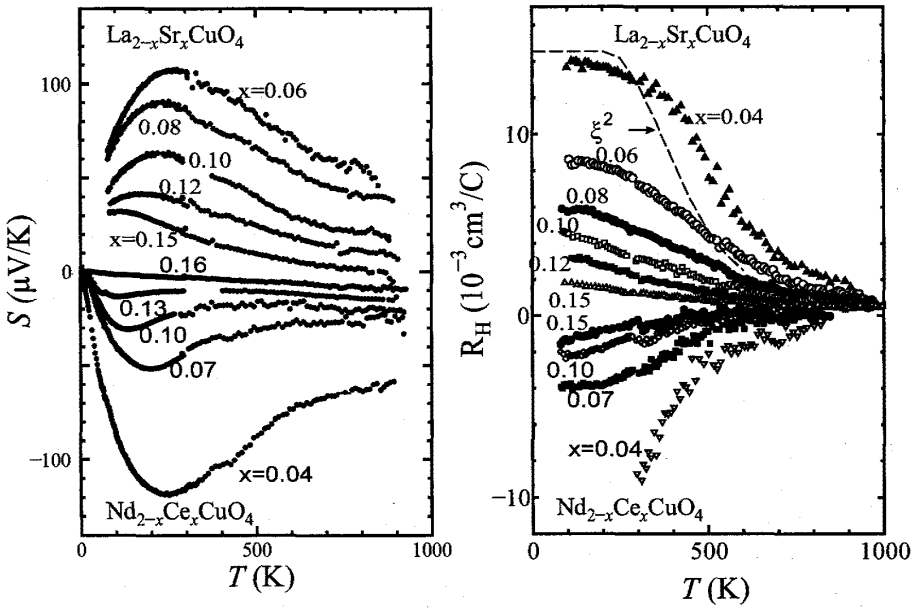

図 4 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ と $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ の熱起電力 S と Hall 係 R_H の高温域までの温度変化を多くの x の値に対して示した。

常伝導金属相でも顕著に見られる磁気的活性さをどう記述するかは理論側の問題として、ここでは単に、超伝導、常伝導両相で他の物理量にそれが現れるさまを眺める。図４に、$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ と $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ の熱起電力 S と Hall 係数 R_H の高温域までの温度変化を示す[14]。周知のように、通常の金属の R_H は温度 T によらない。同 S は T に比例するが、ここで見られる振舞いはそれとは全く異なるもので、磁気的な活性さがその起源になっている。このような相の温度を低下させた場合、低エネルギー磁気励起にギャップ様構造が顕著になってくる。これを図 5 に示した[15]。通常、$\chi''(q, \omega)$ は図の原点から直線的

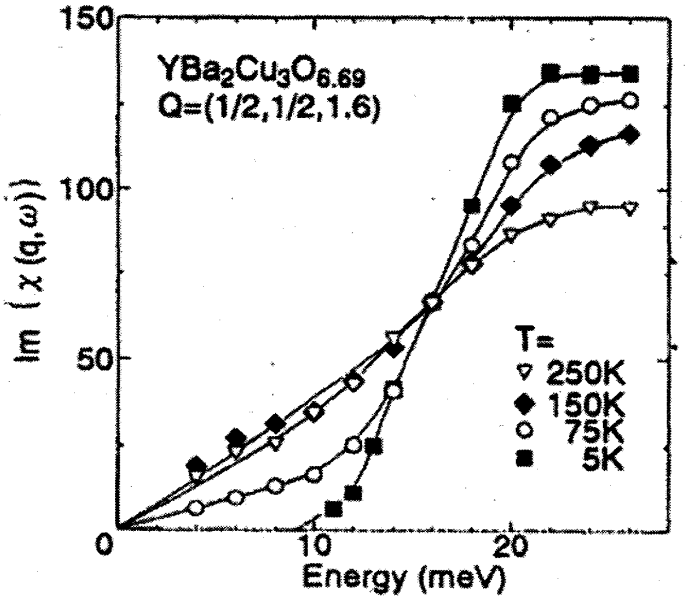

図５ $YBa_2Cu_3O_{6.69}$ の Q=1/2,1/2,1.6）で観測された磁気励起スペクトル

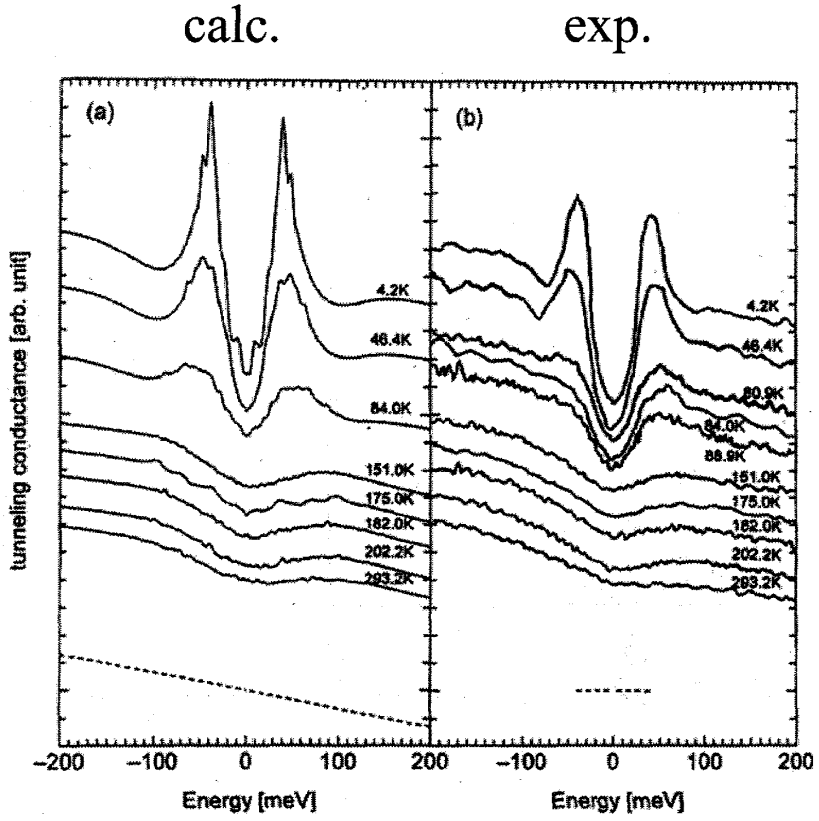

図６ STS で得られた $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ の電子状態密度。T_c(~84 K)より高温側からギャップ様構造がみえる。右が実験データ、左がモデル計算の結果（詳細は割愛）

に立ち上がり、うえに凸な形を取るが、T_c (~60 K)より高温域から、下に凸なギャップ様構造（スピン擬ギャップ）が現れている。これは、NMRKnight shiftや縦緩和率 $1/T_1$, さらにはＳＴＭ/ＳＴＳを用いて行なわれた電子状態密度の測定をみるとよくわかる（図６に$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$のデータを例示した[16]）。我々は超伝導のタネとも言える電子対が、高温域から寿命を持って現れ始めることをその起源と考えている。

ここまで述べてきた振舞いをもとにして、この電子系が超伝導相へと移っていく様子を簡単な形で示したのが図７である[17]。すなわち、この電子対の温度を図の破線のように下げていったとき、大きな磁気交換相互作用のため反強磁性（AF）的なスピン相関がかなり高温から生じるが磁気揺らぎが大きく秩序化はおこらない。さらに温度が降下するとsinglet相関がそれを凌駕し、いわゆるスピン擬ギャップ（ＳＧ）状態にうつる。それが低温で長距離秩序を持つと超伝導相となる。これが 高温超伝導出現の概要である。すなわち、超伝導には磁気的相互作用が主要な役割をはたしている。

Mott絶縁体の金属化でこの超伝導が得られることがわかったことは、我々の意識を大きく変えた。強い相互作用をもつ電子系の興味深さが、それまで以上に認識され、磁気励起を媒介にした超伝導に関する計算手法も大きく進展した。

さて、このような場合の超伝導ギャップ（オーダーパラメーター）の対称性はどんなものか。この金

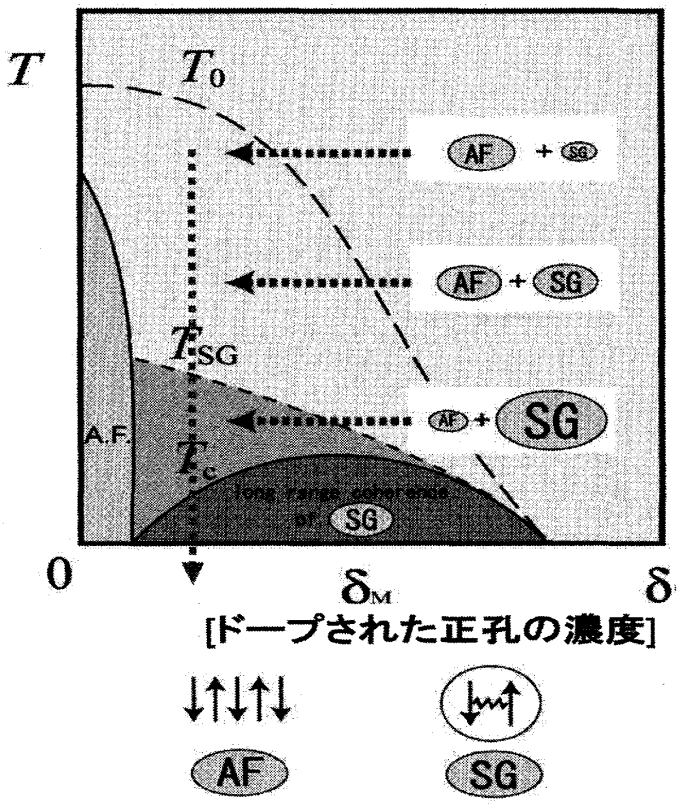

図 7 銅酸化物の電子状態の温度変化の概容を表す相図

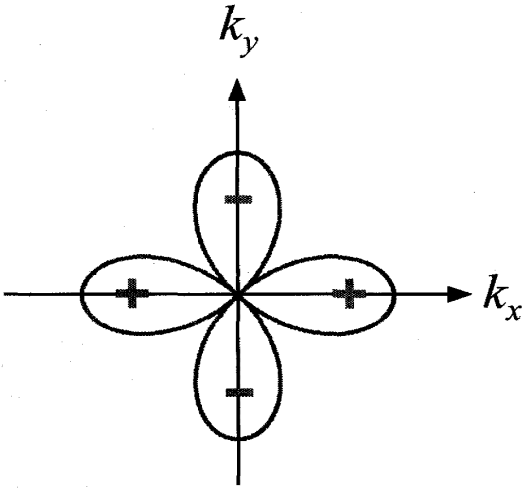

図８ d 波の対称性のオーダーパラメーターの形。

属電子系は、電子間の相互作用が、Mott 絶縁体にわずかなホールをドープして得られたものなので、金属状態でも Cu にはスピンが生き残っている。このとき、そのスピンの交換相互作用 J を使って、 $[\Delta_0(\cos k_x a - \cos k_y a),\ \Delta_0 \propto J]$ の形のオーダーパラメーターが得られる。これは k_x-k_y 空間で $\cos 2\phi$ ($\phi = k_y/k_x$) の $\boldsymbol{k}$ 依存性を持った、いわゆる d 波の形をとっている（図８にそれを符号の変化を含めて示した。もちろん s 波では等方的で符号の変化もない。ただし、大きさが $\boldsymbol{k}$ の方向に依存するものを拡張 s 波と呼ぶ)。ここで、d 波が得られるのは、スピン間の相互作用が反強磁性的で電子対が singlet の状態をとること、さらには電子対内の２つの電子が同じ場所に来ることのない対形成がおこり、２つの電子が同じ場所に来る確率が最大である s 波に比べ、電子間相互作用を下げるのに好都合だからである。このような d 波のオーダーパラメーターは各種の物理量に特徴的な振る舞いをもたらす。

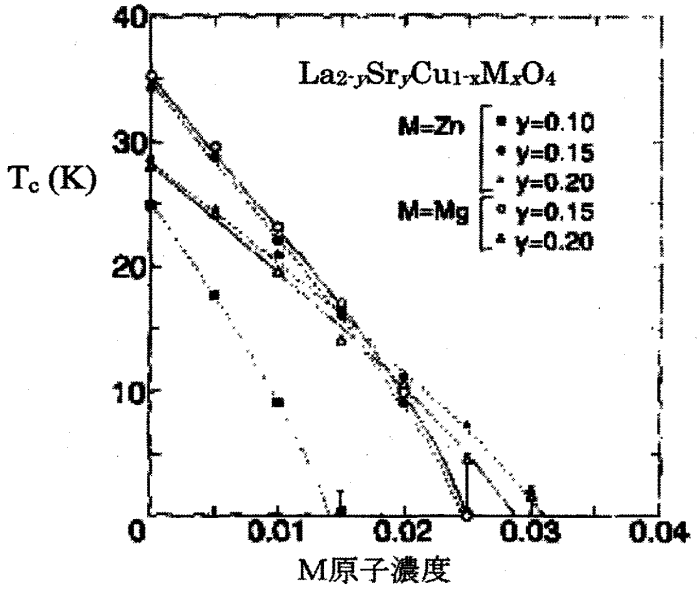

図 9 $La_{2-y}Sr_yCu_{1-x}M_xO_4$ の超伝導転移温度を不純物濃度 x に対して示した。

第一の例は、不純物効果である。オーダーパラメーターに図８のような符号の変化があると、異なるフェルミ面上の電子が、不純物散乱によって混じり合う効果ために、非磁性の不純物に対しても急激な T_c の下降が期待される。その効果は、(7) 式と同様に記述できる。図 9 には $La_{2-y}Sr_yCu_{1-x}M_xO_4$ （M＝Zn, Mg）の結果を示した[18]。$|dT_c/dy|_0$ (x=0 での値)が y=0.15 付近で、15 K/%であること、また、$1/y$ （もしくは、Mott 絶縁体相にドープされたホール数の逆数 $1/p$）にほぼ比例していることがわかる。フェルミ面での電子状態密度 $N(\varepsilon_F)$がほぼ p に比例するこの系では、電子の散乱時間τ_N が、$N(\varepsilon_F)$に比例するボルン散乱を考えただけでは導かれない。では、不純物が unitary 散乱体とみなされる場合はどうか。この場合、(8)式のαが $\alpha \propto 1/\tau_N \propto 1/N(\varepsilon_F) \propto 1/p$ で矛盾はない。残留抵抗値から $1/\tau_N$ を見積もってみると、$|dT_c/dy|_0$ もほぼ予想されるものになっているようである。これは $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ でも同様である。ただ、$La_{2-y}Sr_yCu_{1-x}Ni_xO_4$ に対して得られた$|dT_c/dy|_0$ がM＝

Zn, Mg の場合と同様に$\alpha \propto 1/\tau_N \propto 1/p$を満たしながら（unitary 散乱体と思われる振舞いを示しながら）Mg や Zn に対する図 9 の値の 1/2 以下になっていることは簡単には説明できない。なぜなら、$|dT_c/dy|_0$は$N(\varepsilon_F)$にしかよらず不純物元素を変えても変わらないはずだからである。

次の例はＮＭＲの縦磁気緩和率 $1/T_1$ の振る舞いである。(6a) 式に記した coherence factor は、($\boldsymbol{p}_1 \rightarrow \boldsymbol{p}_2$)の準粒子の散乱過程に対するものであるが、現実には、$\boldsymbol{p}_1$と $\boldsymbol{p}_2$すべての過程の和であるが、いずれにせよ、(6a) 式のΔ_{p1}とΔ_{p2}の符号が常に同じ場合と、異なったものが混じる場合とでは、$1/T_1$の温度変化に大きな違いが現れる。すなわち、等方的もしくはΔの符号が $\boldsymbol{p}$ のすべての点で同一の場合には、Hebel-Slichter ピークが T_c直下に現れ、図８の d波のような場合には、それが現れず T_cから温度下降とともに急激に減少することになる。銅酸化物ではこの急激な減少の方が見られた[19]。

d波を支持する $1/T_1$のもうひとつの振る舞いは、低温における $1/T_1 \propto T^3$の関係を持つことである[19]。d波では、図８に見られるようにΔがゼロになるところ（node）が存在する。node が存在しない超伝導体では、$T \ll \Delta$で準粒子数が指数関数的に減少するので、それによる核スピンの散乱過程を通して決まる $1/T_1$も指数関数的に減少する（ただし、$1/T_1$が極めて小さくなった低温では、別の外的因子によってその値が決定されることがあるので注意）。一方、node が存在する場合には、低温でも準粒子数がそう急激には減少しないので、$T \ll T_c$で冪乗依存性が現れる。また、不純物散乱によって有限の電子状態密度がフェルミ面上に現れることが多く、低温で $1/T_1 \propto T$ の関係が見られることも多いので、これまた注意が必要である。

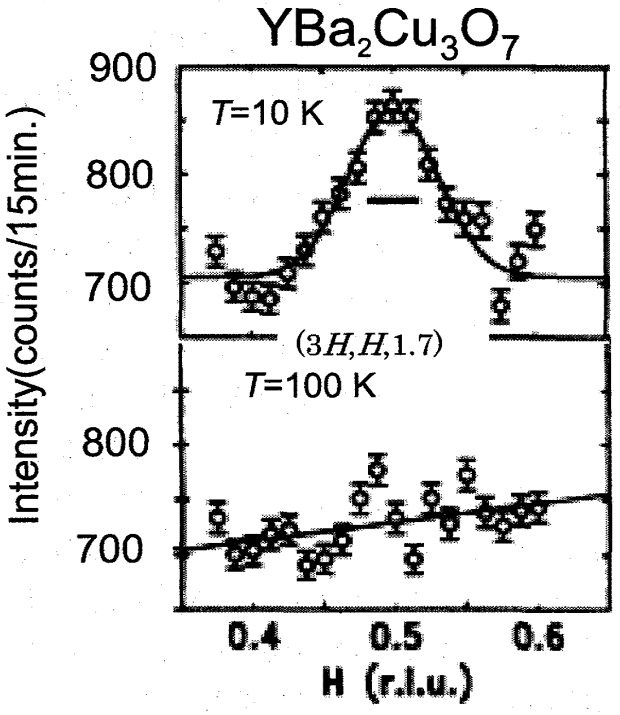

図 10 T=100 K と 10 K で見られた散乱ベクトル Q=(3/2,1/2,1.7)の中性子散乱強度

準粒子の生成・消滅過程で現れる中性子非弾性散乱の場合はどうか。この場合の coherence factor は(7c)式で表される。この factor の影響が明瞭に見られたのは 90 K 相の YBCO 系についてである。図 10 に T_c直上（100 K）と 10 K における、エネルギー41 meV の中性子磁気散乱強度を、(3/2, 1/2,1.7) の周りで示した[20]。低温できわめて大きな強度が現れるのは、(6c)の coherence

factor の効果である。d波のこの系では、超伝導ギャップの形成とともに、大きな強度が、きわめて鋭く現れる。これを resonance peak と呼んでいる。

このほかにΔの符号に sensitive な実験として、いわゆるπ接合と呼ばれるジョセフソン接合を使った手法があり、銅酸化物超伝導体のΔの対称性が d波であることを証明しているようである[19]。

上で見てきたように超伝導のオーダーパラメーターΔの対称性は、種々の物理量に顔を出す。それらの例としては、絶縁体膜をはさんだ、超伝導－超伝導、もしくは超伝導－常伝導のサンドイッチに対して測定される電子トンネル状態密度 $N(\varepsilon)$や、光電子分光で得られた$|\Delta|$の角度依存性、さらには磁場侵入長の温度変化等があげられるが、これらは、Δの絶対値のみの情報を反映し、フェルミ面上、もしくは離れて存在する二つのフェルミ面の符号が違うかどうかまでを識別はしない。ただ、銅酸化物高温超伝導体研究で急速に進んだ STM·STS の手法で、その情報までを引き出せるとする報告がなされ注目を集めていることをここで加えておく。

3．$Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$ の超伝導

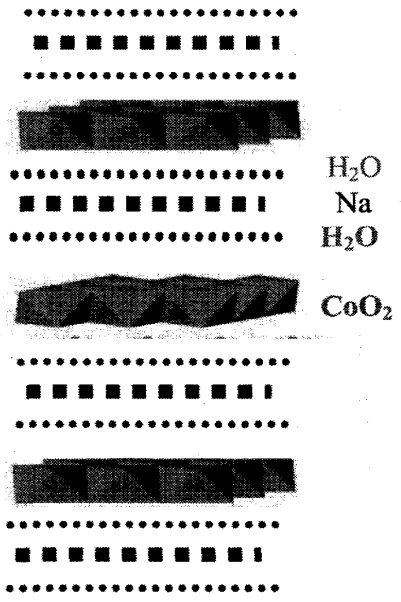

図 11 $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$ の構造の模式図

Na_xCoO_2 に H_2O 分子をインターカレートして得られる $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$（$x \sim 0.3$, $y \sim 1.3$）は、銅酸化物高温超伝導体の発見以来初めて見つかった３d 電子酸化物超伝導体である[21]。図１に CoO_6 八面体の edge-share で出来た CoO_2 層と他層が積層する様子を模式的に示した。電気伝導を担うのが、CoO_2 三角格子なので、低次元性のほかに“幾何学的フラストレーション”の効果に対する期待も加わって、“高温超伝導体の異常金属状態に似た磁気ゆらぎの強い状態があるのではないか”との考えも出て当初注目が集まった（ただし、現在では、$x=0$ に当たる CoO_2 が金属的でモット絶縁体状態にはないとされている）。その後、トリプレットの超伝導電子対を持つ可能性が、バンド計算結果をもとに指摘されたうえ、実験的にもそれを支持するデータも一時でたために白熱した議論を呼んだ。フェルミ面の形状が CoO_2 面の厚さに依存して図 11 のどれかになる可能性を見ながらありとあらゆる超伝導の対称性が唱えられたのが記憶に新しい。図 12 にそ

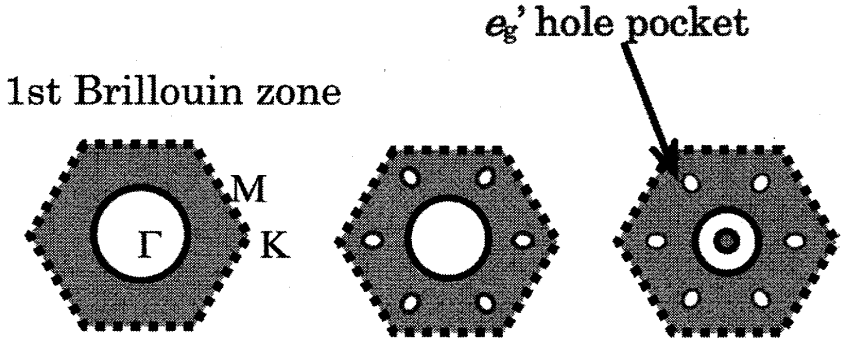

図１２$Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$ に種々考えられたフェルミ面の形状

のとき考えられたフェルミ面の形状を模式的に示した。特徴的だったことは、Γ点周りのホールの大きなフェルミ面のほか、周囲の６個のホールポケット、さらには、Γ点周りの電子ポケットの存在の可能性があり、それによって考えられる超伝導発現機構も対称性も変わった[22, 23]。銅酸化物とは異なり、single band ではなかったことが議論を引き起こしたわけである。ここでは、銅酸化物に対して議論したような、Δの対称性に関する議論を短く紹介する[23]。

- NMR Knight shift は超伝導とともに減少し、spin singlet の超伝導が実現していることを示す。
- 中性子磁気非弾性散乱実験の結果は、温度下降の際、T_c より高い温度で強磁性的揺らぎが消えていくことを示し、triplet pairing の可能性を否定する。
- 非磁性不純物による T_c の下降速度は例えば Ir を Co サイトに３％ドープしたときでも３Ｋ程度で極めて小さい。これはΔが node をもっていないことを示す。
- $^{16}O \rightarrow {}^{18}O$ の置換による T_c の変化（isotope 効果）は極めて小さく、フォノンが超伝導発現に重要であるという直接的証拠はなかった。しかし、理論的にみてフォノンが超伝導を発現させている場合でも、その結果は自然に説明されるとの報告がある。
- ＮＭＲの $1/T_1$ の温度依存性に coherence peak が見えない。これは、node を持った超伝導もしくはΔの符号の変化がある超伝導のように見える。ただ、電子に寿命を考慮すると coherence peak が見えないことが、node を持った超伝導、もしくはΔの符号の変化がある超伝導と直接は結びつかない。また、これは T_c への不純物効果の結果とも相容れない。

この結果から、$Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$ の超伝導を、磁気揺らぎを媒介にして発現したものと考えるのにはかなり無理がありそうである。おそらく、通常のフォノンを媒介にした超伝導と考えるのが適当である。

4．鉄系の（高温）超伝導

さて、上記のような研究が進められた後に、新たに $LaFeAsO_{1-x}F_x$ の超伝導が発見され[24]、瞬く間に、一連の系のうちの最高 T_c~55 K も $NdFeAsO_{1-x}F_x$ で発見された[25]。

これらは、La や Nd を他のランタン系列元素 Ln にしたものを含め Ln1111 系と呼ばれる。その伝導を担う面は Fe 元素を As が取り囲んで作る FeAs 四面体が辺共有で連なる FeAs 層である（図 13 には $LaFeAsO_{1-x}F_x$ の構造を模式的に示した）。この FeAs 層を持つ物質は Ln1111 系に限らず、$BaFe_2As_2$ に代表される 122 系、LiFeAs などの 111 系、$FeSe_{1-x}Te_x$ の 11 系、さらには、Sr_2VO_3FeAs 等、数多く存在し[26]、次々に超伝導が発見され物質的広がりが大きいこともわかってきた。Fe サイトの置換も考慮すると夥しい数の物質が考えられるのも魅力である。

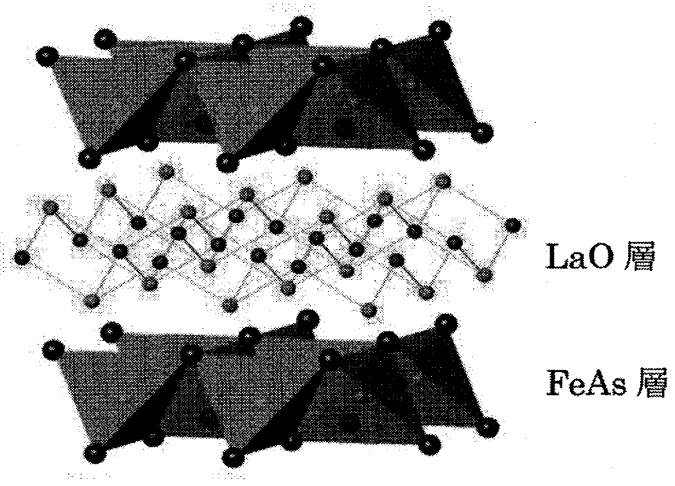

図 13 La1111 の構造を模式的に示した。

この系が、鉄元素を含むことから、磁気的機構による超伝導発現が真っ先に思い浮かぶがそれが事実なら、その研究は、銅酸化物の超伝導に関する理解が大きく進展した現在、それほどの困難を伴わないものと思われるし、その超伝導自体、すでに conventional になっているということもできよう。それでも、3*d* 電子の複数の軌道が重なり合った系であるがゆえに、銅酸化物ほどの単純さを持ち合わせず、さらに $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$ ともかなり異なった個性を持った系に見えるので、計算機の発達した時代に相応しい物質の個性を取り入れた研究が必要となる。また別の観点からは、この単純でない電子系に対して、spin fluctuation を媒介しない超伝導機構をも排除しない立場から対称性を注意深く調べること、さらにはそれを裏付ける電子状態を理解することが、最低限行わなければいけないように思う。

具体的な議論を始める前に、proto-type の $LaFeAsO_{1-x}F_x$ (La1111) 系を例にその相図（図１４）を見てみよう。x=0 の LaFeAsO では反強磁性的秩序が~140 K で生じる。x を増加させると x~0.04 でその磁気秩序が消え、超伝導が現れる。

T_c は x=0.11 で最大値（28 K）をとりながらゆっくりと変化し、x=0.18-0.20 で消える。$Ba(Fe_{(1-x}Co_x)_2As_2$ でも類似の相図を持つが、この系では、強磁性相と

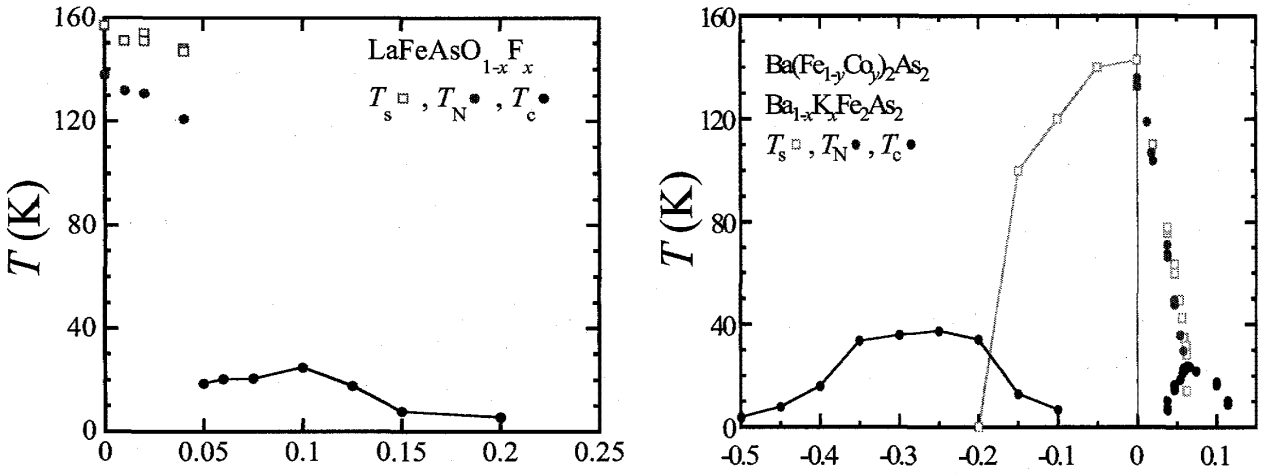

図 14 La1111(左)と Ba122(右)系の相図。T_s, T_N はそれぞれ構造、反強磁性相転移温度。

強磁性相と超伝導相の共存が見られる。(ホールドープ系の $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ でも同様) また、反強磁性相のネール温度 T_N と T_c がクロスする x 値で最大の T_c をとっているように見える。

これらの相図の特徴をみると、磁気秩序相と接していること、磁気秩序相への電子やホールの導入で超伝導が現れることなど、Mott 絶縁体 (反強磁性) 状態の銅酸化物にホールや電子をドープし磁気秩序を消したときに超伝導が現れるのとよく似ている。銅酸化物では活性な磁性と超伝導電子対形成の関連を正しく考慮することがきわめて重要であった。ただ、異なるのは、反強磁性秩序相にある LaFeAsO が金属的なことである。この、Mott 絶縁体相の非存在は、この系の電子系の扱いにおいて spin fluctuation 描像が、銅酸化物に比べより安全に適用できることを示しているので、その媒介による超伝導発現がすぐに考えられ、早い段階から提案されている[27, 28]、$S_{\pm}$ と呼ばれる対称性が実現するという結果となる。(図 15 に $S_{\pm}$ symmetry のオーダーパラメーターが持つΓ点の周りのホール、およびM点周りの電子のフェルミ面が持つ符号の関係を示した)。著者から見ても、この対称性が多くの実験研究者に受け入れたように当初は思えたが、この章の冒頭で述べたように、spin fluctuation

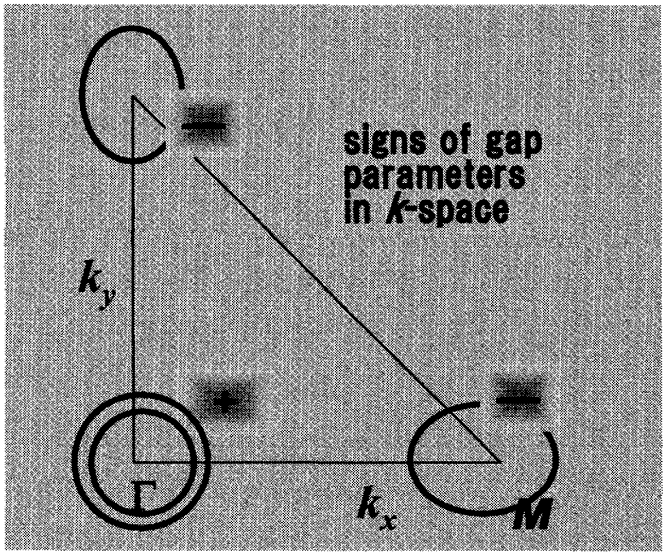

図 15 $S_{\pm}$ symmetry のオーダーパラメーター

介在以外の超伝導の可能性を最初から視野の外に置かず、$S_{\pm}$ symmetry の確認作業から始めてみた。

第一に取り組んだのは Ln1111 系(Ln=La, Nd)の Fe サイトへの Co, Mn, Ru ドープによる不純物効果の実験である[29-33]。これらの不純物は、Fe より最外殻 d 電子を、それぞれ、+1, -1, 0 個だけ余計に持っている。不純物が、磁性不純物か非磁性不純物かを知るために、比熱を測定し、不純物の入った La1111 系試料のフェルミ面での電子状態密度γを不純物濃度に対して示したのが

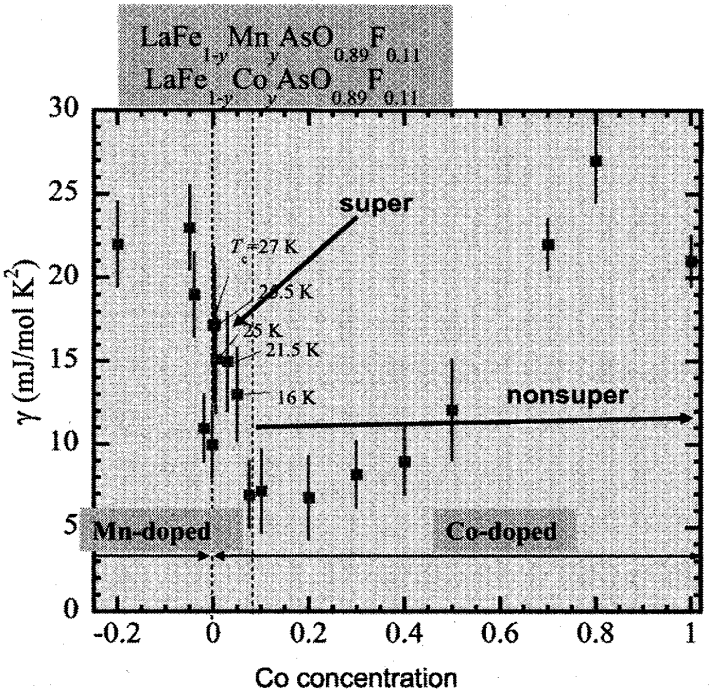

図 16 Co, Mn をドープした La1111 系のフェルミ面での電子状態密度のドープ濃度依存性

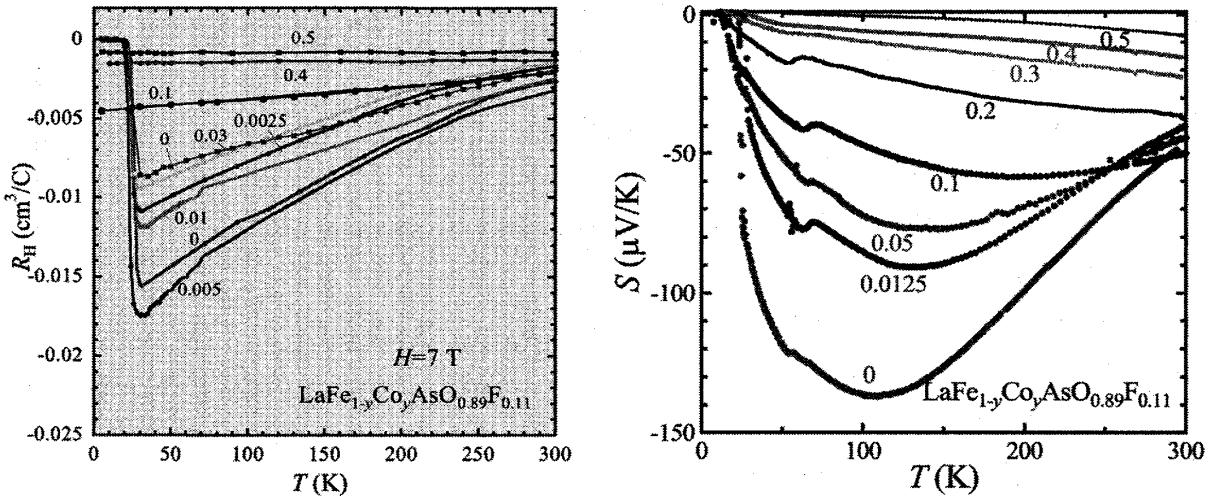

図 17 $LaFe_{1-y}Co_yAsO_{0.89}F_{0.11}$ のホール係数 R_H と熱起電力 S の温度変化。各データに添えられた数字が y の値。

図 16[31]である。このとき、超伝導を示すものに対するγの値は、電子比熱の T_c におけるとびから BCS の関係式 $\Delta C/T_c=1.43\gamma$ を仮定して見積もった。これをバンド計算結果と比較すると、rigid band 描像がよく成立していること、さらには Co ドープの場合、超伝導が消失する濃度がΓ点周りのホールが消える濃度と良く対応していることもわかるので、Co が非磁性不純物として存在することが示される。(Ru が非磁性的なことも後にわかる。)

Γ点周りのホールが消えること（もしくは十分小さくなっていくこと）は、熱起電力やホール係数の振る舞いからも識別される。図 17 には $LaFe_{1-y}Co_yAsO_{0.89}F_{0.11}$ のホール係数 R_H と熱起電力 S の温度変化[31, 32]を示した。これらの振舞いは、図 4 に示した銅酸化物高温超伝導体のものとよく似ており、磁気的な活性さがこれを決めていることがわかる。ここでは詳細を示さないが、図 14 に示したΓ点まわりのホールのフェルミ面がなくなるのに伴ってこの振舞いが消えていくことや抵抗の振舞い等、多くのデータからこの考えが正当化される。問題は、これらの不純物がドープされたときの T_c の降下速度である。多くのものが受け入れていると思われる $S_\pm$ の対称性では、Γ点周りとM点周りのフェルミ面でΔの符号が異なる。その場合には T_c の降下速度が大きいものと予想される。そのことを議論するために、図 18 には、$NdFe_{1-y}M_yAsO_{0.89}F_{0.11}$ (M=Co, Ru) の T_c-y 曲線を示した[33]。破線は非磁性不純物に対して(7)式を適用したもので、$S_\pm$ symmetry に期待されるものである。図は、T_c の降下速度が $S_\pm$ の対称性に期待されるものよりはるかに小さいことがわかる。このことは、Ru が非磁性不純物であることをも示している。なぜなら、もし磁性不純物ならその磁気散乱によって、やはり T_c の降下速度が大きくならなければならない。これらと同様の結果は、$LaFe_{1-y}M_yAsO_{0.89}F_{0.11}$ (M=Co, Ru) に対しても得られている。Co ドープと Ru ドープに対する降下速度の違いは、ドープによって電子の数が変化するかしないかの違いによっている。Co ドープの場合には、Γ点周りのフェルミ面が消えるときに（もしくは、消え行くときに）超伝導が消えることをすでに述べた。これは、$LaFeAsO_{0.89-x}F_{0.11+x}$ 系の T_c の消える x 値と、$LaFe_{1-y}Co_yAsO_{0.89}F_{0.11}$ の T_c の消える y 値がほぼ等しい値を持っていることからもわかる。電気伝導の経路中に Co を、経路外に F 元素をそれぞれ不純物として含んだ二つの系がほぼ等しい電子数に対応した不純物濃度で超伝導性を失うことは、不純物が T_c に影響を与えていないことを直接的に示している。これに対し、不

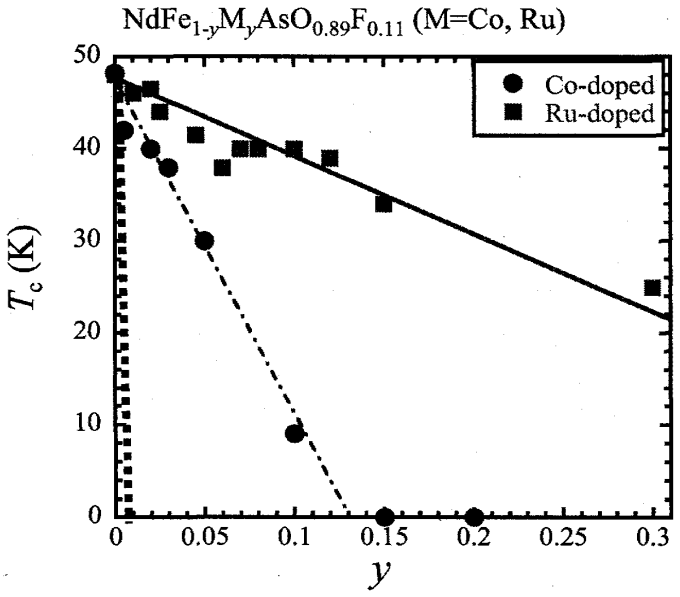

図 18 $NdFe_{1-y}M_yAsO_{0.89}F_{0.11}$ (M=Co, Ru) の T_c-y 曲線。破線は非磁性不純物に対して(8)式を適用したもので、$S_\pm$ symmetry に期待されるものである。

純物がユニタリー散乱体の場合には、Δの符号の異なるフェルミ面間の散乱が殆ど影響を与えないという指摘もあったが、d電子の５つのバンドを考慮した場合にはそれが正しいわけでなく、やはり、我々が指摘したような急速な T_c の下降が、$S_{\pm}$ symmetry の場合になければならないということがわかった[34]。このことは、spin fluctuation による超伝導発現機構に深刻な問題を投げかけている。

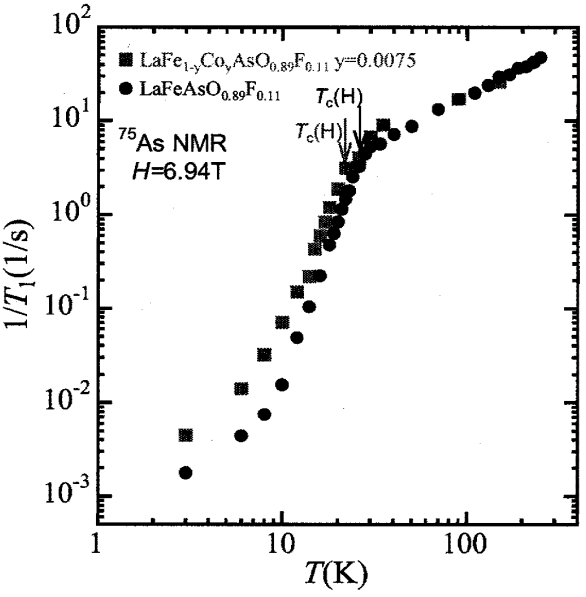

図１９　La1111のAs-NMR　$1/T_1$の温度変化を縦軸、横軸をスケールした形で示した。

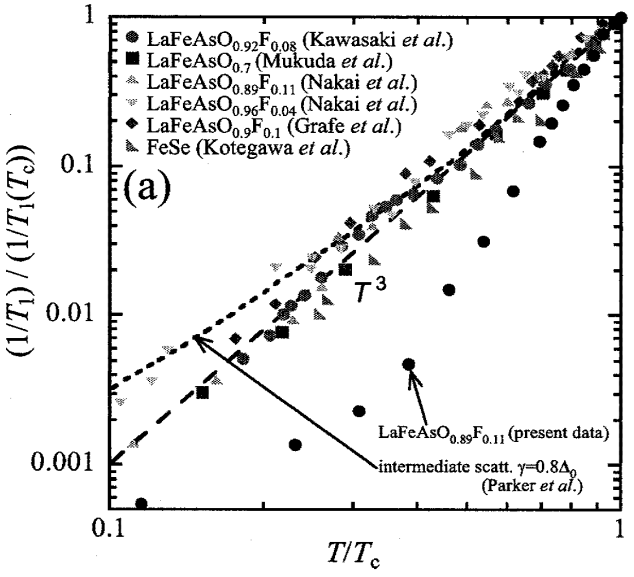

図２０　La1111 の As-NMR　$1/T_1$ の温度変化を縦軸、横軸をスケールした形で示した。

次に問題となるのは、NMR の核磁気緩和率である。Knight shift が超伝導電子対が singlet 状態にあることを明瞭に示している[29, 30]ことから、s波のほかにd波の可能性も視野にいれていいが、Ln1111 系で２種類のフェルミ面上にΔの node がないことがはっきりしているので、それらの上でのΔが同じ符号を持つs波（S_{++}と書く）か、異なる符号を持つ$S_{\pm}$かのみに注目する。図１９には、La1111の二つの試料の As-NMR　$1/T_1$の温度変化[35]を示し、図 20 では、いくつかのグループで得られたその温度変化について著者らのデータと比較した。まず気がつくことは、coherence peak が見られない。このことは、Δの符号の変化があることを示すようであるが、第３章で述べたように、T_c近くで電子の寿命がある程度短くなると消えるので、注意が必要である。(ただ、これを正しく計算するには、超伝導が生じると電子寿命の急速な減少が温度降下とともに見られるので、それを考慮した議論であることが必要である。$1/T_1$の温度変化をみると、T_c直下で温度下降の際に見られる減少速度が、試料によって大きく異なる。これを $1/T_1 \propto T^n$ と便宜的に表すと、特に著者らの試料は n~5.5-6 となり、n~3 となる他のグルー

プの結果との差異が際立っていた。n~3 の振舞いは、異なったフェルミ面上のΔの値の違い、もしくはΔの異方性を考慮して説明するものと、$S_{\pm}$ symmetry のΔが不純物の影響で、超伝導ギャップ内に電子レベルが induce されたとする立場からのものがよく主張されたが、いずれも $S_{\pm}$ symmetry を仮定したものである。

一方、著者らの n~5.5-6 という結果がなぜ他と異なるかを、すぐに解明することは当初容易ではなかった。しかし、その後、同様の振舞いが見られることは、Ba122 を含めいくつかの例が他のグループからも報告されるに至った[36-38]ことや、$LaFeAsO_{1-x}F_x$の試料の x を変えたとき、n が 2.5-6 の範囲で系統的な依存性をもつこと、また、T_cが最大となる x 値で n も最大となることがはっきりしたことなど、実験的な面で進展があった。このとき、非磁性不純物が $S_{\pm}$ symmetry を持つギャップの内部に電子レベルを induce するなら、そのような試料では T_c が大きく下降していなければならないこと、もし、異なったフェルミ面上のΔ値の違いや、Δの異方性を問題にするなら、x と n の系統的変化を説明することが難しいのではないかという疑問点が残った。著者らは、NMR以外の実験をも詳しく行いながら、むしろ、T_cや試料のギャップが持つ空間的不均一性が大事だと考え、n の最大値が、その不均一性が最も小さくなる x 値（すなわち T_c が最大となるところ）で実現するのではないかと考えている[32]。

NMRの結果で以下のコメントを付け加える。$LaFeAsO_{1-x}F_x$では、x を 0 から増加させ反強磁性相から超伝導相に移るとき、相境界を越えた途端に T_c 最大がみられるわけではない。一方、低温でのNMR $1/T_1$ は、超伝導を示す x 領域で、相境界に近いほど大きくなっている[39,40]。これは、spin fluctuation を媒介にした超伝導を考える立場からは不利なものと見るむきもあるが、相境界に近い領域ではNQRスペクトルの splitting が見られているので、T_c の振舞いを考えるうえでNMR $1/T_1$ の x 依存性を、そのままの形で考慮することは難しい。

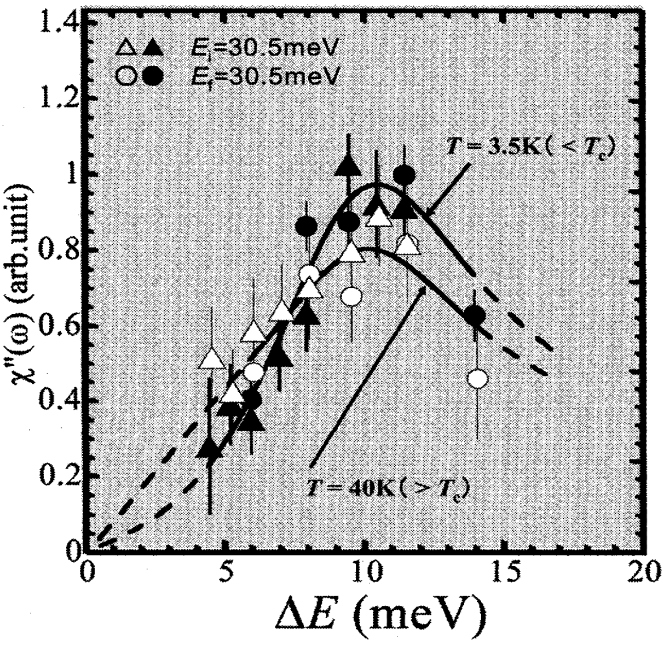

図 21 $LaFeAsO_{1-x}F_x$粉末試料(T_c≅23 K)に対して得られた中性子磁気非弾性散乱強度。

さて、超伝導対称性を調べるもうひとつの有力な手段は中性子散乱である。これについても、すでに第一章、第二章で言及した。問

題なのは、図 15 のようなΔの符号の変化が実際にある場合とない場合とで、観測される磁気励起スペクトル$\chi''(\boldsymbol{q},\omega)$がどのように変わるかである。超伝導状態ではもちろん超伝導ギャップが開いているので、多かれ少なかれ、低エネルギーにギャップ様の構造が開き、そのうえのエネルギー域に、常伝導相より enhance された励起スペクトルが見られるはずであるが、$S_{\pm}$では、S_{++}に比べその enhancement が $\boldsymbol{q}$、ω領域とも極めて狭い領域に強く現れると思われている[41, 42]。また、$S_{\pm}$ではΓ点、M点周りのフェルミ面上への準粒子生成に対応して、2 次元散乱ベクトル$\boldsymbol{Q}$（$-\boldsymbol{G}$）＝$\boldsymbol{q}$＝(1/2, 1/2)、エネルギーω＜($\Delta_1+\Delta_2$) の位置に鋭いピークが現れると期待される（ここでΔ_1、Δ_2は 2 種のフェルミ面上のΔの値)。

実際の測定は、比較的大きな単結晶が得られる $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$ と $FeSe_{1-x}Te_x$ について多く得られている[43-45]。ここで結果の概略をまとめると、次のようである。

期待される$\boldsymbol{q}$位置にピークが観測されているが、問題は、その強度とエネルギーω の値である。ωについてはΔ_1、Δ_2 の値が確定されていない。強度や$\boldsymbol{q}$、ωの幅を $S_{\pm}$、S_{++}に対しての計算結果と比較すると、S_{++}で十分説明できそうに見える[46]。具体的なデータについては講義の際に紹介することにして、ここでは単に、著者らが見た La1111 系に対する粉末中性子散乱実験の結果を図 21 に示す[47]にとどめる。

これに関する研究はもちろん上述のものだけではない。超伝導－超伝導、もしくは超伝導－常伝導のサンドイッチに対して測定される電子トンネル状態密度$N(\varepsilon)$や、光電子分光で得られた$|\Delta|$の角度依存性、さらには磁場侵入長の温度変化等があげられるが、これらは、Δの符号の情報を反映しない。急速に進んだ STM·STS の手法で、この鉄系に対しても、Δの符号の情報を引き出せる試みもなされている[48]が、それは今後の楽しみとしたい。

以上、鉄系の超伝導の対称性同定のための議論を $S_{\pm}$か S_{++}かとの議論をベースに進めてきたが、そのなかで、もっとも動かしがたい実験事実は不純物ドープの結果のように思われる。これが、多くの研究者が考える $S_{\pm}$ではなく S_{++}対称性を示すことを著者は重要視している。フォノンを媒介にした conventional な超伝導体や磁気的機構の銅酸化物高温超伝導体のほかに、別の機構を持った超伝導が顔を出しているように思えるからである。その場合には、超伝導研究が種々の面でさらに発展することが見込まれる。その意味で、多バンド系の軌道揺らぎを考慮した超伝導発現機構が提案されている[49, 50]ことも大変希望の持てることである。

5．最後に

以上、高温の超伝導物質を念頭にして、極く基礎的なところから話をすすめ、特に鉄系の超伝導の対称性の議論へと進めてきた。お断りしておきたいことの第一は、鉄系超伝導の物理研究が急速度で進行中のもので、現在、常識的に思える結果も覆えることがいくつか出てこよう。学術論文誌に活字として載っていることも誰かが書いたものであることを忘れず、何が正しいか、さらにはどこに研究の発展が見込まれるかを考えていただきたい。第二には、夥しい数の参考文献を、十分入れられなかったことである。特に、著作権の問題を避け、著者らのグループのデータ以外はほとんど図として示さなかった。読者は処々にあげた文献や、講義中に示す文献にも直接ふれていただくことをお願いしたい。

文献

1) P. W. Andersom: J. Phys. Chem. Solids **11** (1959) 26.

2) A. A. Abrikosov and L. P. Gorkov:Soviet Phys. JETP **12** (1961) 1243.

3) W. L. McMillan: Phys. Rev. **167** (1968) 331.

4) V. L. Ginzburg: Comptemp. Phys. **9** (1968) 355.

5) W. A. Little: Phys. Rev. **134** (1964) A1416.

6) 鹿児島誠一編著：*一次元電気伝導体*　物性科学選書　裳華房 1982.

7) P. B. Allen and R. C. Dynes: Phys. Rev. B **12** (1975) 905 & Phys. Rev. B **11** (1975) 1895.

8) B. K. Chakraverty: J. Physique **42** (1981) 1351.

9) T. M. Rice and L. Sneddon: Phys. Rev. Lett. **47** (1982) 687.

10) J. Nagamatsu et al.: Nature **410** (2004) 63.

11) J. G. Bednorz and K. A. Muller: Z. Phys. B **64** (1986) 189.

12) M. Sato, S. Shamoto, J.M. Tranquada, G. Shirane and B. Keimer: Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 1317.

13) M. Ito, H. Harashina, Y. Yasui, M. Kanada, S. Iikubo, M. Sato, A. Kobayashi and K. Kakurai: J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) 265.

14) J. Takeda, T. Nishikawa and M. Sato: Physica C 231 (1994) 293.

15) J. Rossat-Mignod, L. Rengnault, M. J. Jurgens, C. Vettier, P. Burlet, J. Y. Henry and G. Lapertot: Physica B **163** (1990) 4.

16) M. Sato, M. Ito, H. Harashina, M. Kanada, Y. Yasui, A. Kobayashi and K. Kakurai: J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 1342.

17) M. Sato: Physica C **263** (1996) 271.

18) H. Harashina, T. Nishikawa, T. Kiyokura, S. Shamoto, M.Sato and K. Kakurai: Physica C **212** (1993) 142.

19) 例えば、K. Asayama, Y. Kitaoka, G.-q. Zheng and K. Ishida: Prog. NMR Spectr. **28** (1996) 221.

20) H. F. Fong, B. Keimer, P. W. Anderson, F. Dorgan and I. A. Aksay: Phys. Rev. Lett. **75** (1995)716.

21) K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian and T. Sasaki: Nature **422** (2003) 53.

22) R. Cava: Chem. Commun., **43** (2005) 5373.

24) 佐藤正俊：*超伝導ハンドブック* p158 福山秀敏、秋光純編 朝倉書房 2009 年.

25) Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono; J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 3296.

26) Z.-A. Ren, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X.-L. Shen, Z.-C. Li, G.-C. Che, X.-L. Dong, L.-L. Sun, F. Zhou, and Z.-X. Zhao: Europhys. Lett. **82** (2008) 57002.

27) K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki: Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 087004.

28) I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du: Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 057003.

29) A. Kawabata, S. C. Lee, T. Moyoshi, Y. Kobayashi, and M. Sato J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) supplement C 147. (Proc. Int. Symp. Fe-Pnictide Superconductors) June 2-29.

30) Ayaka Kawabata, Sang Chul Lee, Taketo Moyoshi, Yoshiaki Kobayashi and Masatoshi Sato: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) No. 10 103704 (1-4).

31) S. C. Lee, A. Kawabata, T. Moyoshi, Y. Kobayashi and M. Sato J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) No.4 043703 (1-4).

32) M. Sato, Y. Kobayashi, S. C. Lee, H. Takahashi, E. Satomi, and Y. Miura: J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 014710-(1-10).

33) S. C. Lee, E. Satomi, Y. Kobayashi, and M. Sato: J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 023702-(1-4).

34) S. Onari and H. Kontani: Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 177001.

35) Y. Kobayashi, A. Kawabata, S. C. Lee, T. Moyoshi, and M. Sato: J. Phys. Soc. Jpn. **78**

(2009) No. 7 073704 (1-4).

36) H. Fukazawa, T. Yamazaki, K. Kondo, Y. Kohori, N. Takeshita, P. M. Shirage, K Kihou, K. Miyazawa, H. Kito, H. Eisaki, and A. Iyo: J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 033704.

37) F. Hammerath, S.-L. Drechsler, H.-J. Grafe, G. Lang, G. Fuchs, G. Behr, I. Eremin, M. M. Korshunov, and B. Büchner: Phys. Rev. B **81** (2010) 140504.

38) H. Mukuda, N. Terasaki, H. Kinouchi, M. Yashima, Y. Kitaoka, S. Suzuki, S. Miyasaka, S. Tajima, K. Miyazawa, P. Shirage, H. Kito, H. Eisaki, and A. Iyo: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 093704.

39) L. Wang, U. Köhler, N. Leps, A. Kondrat, M. Nale, A. Gasparini, A. de Visser, G. Behr, C. Hess, R. Klingeler, and B. Büchner: Phys. Rev. B **80** (2009) 094512.

40) K. Ahilan1, F. L. Ning, T. Imai, A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, and D. Mandrus: Phys. Rev. B **79** (2009) 214520.

41) T. A. Maier and D. J. Scalapino, Phys. Rev. B **78** (2008) 020514.

42) M.M. Korshunov and I. Eremin: Phys. Rev. B **78** (2008) 140509.

43) A. D. Christianson, E. A. Goremychkin, R. Osborn,2 S. Rosenkranz, M. D. Lumsden, C. D. Malliakas, S. Todorov, H. Claus, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, R. I. Bewley, and T. Guidi: Nature **456** (2008) 930.

44) M. D. Lumsden, A. D. Christianson, D. Parshall, M. B. Stone, S. E. Nagler, H. A. Mook, K. Lokshin, T. Egami, D. L. Abernathy, E. A. Goremychkin, R. Osborn, M. A. McGuire, A. S. Sefat, R. Jin, B. C. Sales, and D. Mandrus: Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 107005.

45) D. S. Inosov, J. T. Park, P. Bourges, D. L. Sun, Y. Sidis, A. Schneidewind, K. Hradil, D. Haug, C. T. Lin, B. Keimer, and V. Hinkov: Nature Physics **6** (2010) 178.

46) S. Onari, H. Kontani, and M. Sato: Phys. Rev. B **81** (2010) 060504.

47) T. Moyoshi, S. C. Lee, S. Tatematsu, Y. Yasui, Y. Kobayashi, M. Sato and K. Kakurai: Physica C (Proc. Int. Conf. OF M^2S) to be published. doi:10.1016/j.physc.2009.11.085.

48) T. Hanaguri, S. Niitaka, K. Kuroki, and H. Takagi: Science **328** (2010) 474.

49) H. Kontani and S. Onari: Phys. Rev. Lett. **104** (2010) 157001.

50) Y. Yanagi, Y. Yamakawa and Y. Ono: Phys. Rev. B **81** (2010) 054518.