

# バルク測定で見る強相関電子系における対称性の破れ ～異方的超伝導から電子ネマティック状態まで

京都大学大学院 理学研究科 芝内 孝禎

## 1 はじめに

重い電子系金属ではしばしば、強い電子間相互作用のため有効質量  $m^*$  が増大した電子が対を組んだ、重い電子の超伝導状態が現れる。このような超伝導は従来の格子振動を媒介とした BCS 超伝導体とは異なる性質を示す非従来型の超伝導を示すことが多く、磁性相の近傍に現れることから、磁気的な揺らぎを媒介とした超伝導が起こっている可能性が議論されている。このような重い電子系における非従来型超伝導を理解することは、銅酸化物高温超伝導体や有機超伝導体、さらには最近発見された鉄系高温超伝導体などの他の強相関電子系に見られる超伝導を理解する上でも非常に重要であると考えられている。

このような非従来型超伝導の発現機構を議論する上で、超伝導状態の対称性を実験的に決定することは最も重要であり、様々な実験手法が用いられてきた。ここではそれらを概観するとともに、筆者が主に実験を行ってきた測定であり、バルクの情報を得られる磁場侵入長および熱伝導測定について焦点を当てて述べたいと思う。特に、重い電子系の例として、 $\text{CeRIn}_5$  および  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  の結果について紹介する。さらに、 $\text{URu}_2\text{Si}_2$  の超伝導の研究から帰結された、その超伝導になる前の「隠れた秩序」相に関する対称性についても紹介し、この相の状態として新しく浮上した「ネマティック」状態の可能性を示唆する測定結果についても述べることにする。

## 2 非従来超伝導と超伝導ギャップ構造

### 2.1 非従来超伝導の分類

一般に 2 次相転移では、対称性の変化を伴う。例えば強磁性体ではスピンのそろうことに対応して、スピンの回転対称性  $SU(2)$  が相転移温度以下で自発的に破れる。超伝導状態では、対凝縮に伴い波動関数の位相が固定されることに対応して、 $U(1)$  ゲージの対称性の破れを伴うと言い換えることができる。従来の超伝導体では転移温度  $T_c$  以下で破れる対称性はこのゲージ対称性のみであるが、同時に他の対称性も破れてしまうものを非従来型の超伝導とよぶことができる。より具体的には系全体の対称性

$$G = U(1) \times X \times SU(2) \times T \quad (2.1)$$

のうち、結晶の対称性  $X$ 、スピン回転対称性  $SU(2)$ 、時間反転対称性  $T$  のいずれか（あるいは複数）が、 $U(1)$  ゲージ対称性と同時に破れる場合である。

例えば、 $d$  波超伝導体では結晶を 90 度回転した時に符号が変化する状態となり、結晶の対称性  $X$  を破っている。またスピン回転対称性  $SU(2)$  を破る場合は、スピン 3 重項超伝導が該当する。時間反転対称性  $T$  が破れる場合については、量子力学的な時間反転操作は波動関数の複素共役をとることに対応するため、複素共役がもとの波動関数と同じにならない、つまり波動関数自体が  $A + iB$  の形となる時と簡単には考えればよい。

### 2.2 非従来超伝導のギャップ構造と準粒子励起

格子振動（フォノン）を媒介とするクーパー対凝縮によって起こる従来の超伝導現象は、BCS 理論により非常によく説明されることが知られている。特に多くの物理量の振る舞いが、エネルギーギャップ  $\Delta$  を記述することにより理解される。波数  $k$  におけるエネルギーギャップ  $\Delta_k$  はいわゆるギャップ方程式

$$\Delta_k = -\frac{1}{2} \sum_q V_q \frac{\Delta_{k+q}}{(\xi_{k+q}^2 + \Delta_{k+q}^2)^{1/2}} \quad (2.2)$$

で表される。ここで、 $V_q$  がペア相互作用（波数  $q$  の変化を伴う散乱を記述する）、 $\xi_k$  は波数  $k$  におけるフェルミ準位から測った電子のエネルギーである。エネルギーギャップを超えて励起される励起子は準粒子とよばれ、 $E_k = (\xi_k^2 + \Delta_k^2)^{1/2}$

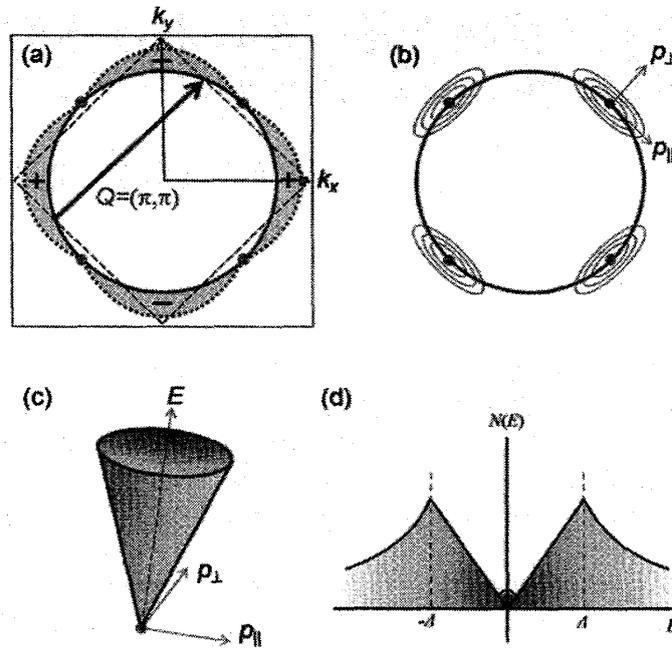


図 2.2.1 (a) 丸いフェルミ面を持つ 2次元系に  $Q = (\pm\pi, \pm\pi)$  の反強磁性揺らぎが働いた場合に期待される超伝導ギャップ構造の概略図。ギャップの符号が正 (+) と負 (-) の領域が出現する。外枠はブリルアンゾーン、赤丸はギャップがゼロとなるノードの位置を示す。(b) ノード近傍における準粒子励起エネルギーの等高線。(c) ノード近傍の分散関係は異方的なディラック・コーンと見なすことができる。(d) ラインノードを持つ異方的超伝導体の準粒子励起状態密度のエネルギー依存性の模式図。赤い部分は不純物散乱により誘起される低エネルギー状態密度。

が波数  $k$  における準粒子の励起エネルギーである。BCS 理論では、格子振動を媒介としたペア相互作用  $V_q$  が波数によらない負の定数とすることにより、 $\Delta_k = \Delta$  (波数によらない定数) の解を考えた。実際、式 (2.2) で  $V_q$  が負の定数の時、左辺と右辺に現れるギャップをともに正とした解が得られる。このような超伝導体はギャップの対称性が等方的である  $s$  波超伝導とよばれる。

これに対して、ペア相互作用  $V_q$  が異方的で波数によるような電子間相互作用の媒介を考えることもできる。実際、重い電子系超伝導では、スピンの揺らぎを媒介とする超伝導が起きていると考えられており、銅酸化物高温超伝導体、鉄系超伝導体、一部の有機超伝導体でも同様な機構の超伝導が有力な候補として現在さかんに研究されている。このような、スピン揺らぎを媒介とする場合、特徴的な波数  $Q$  で揺らぎが発達する。この時、ペア相互作用  $V_q$  は波数  $Q$  近傍で大きくなり、正の符号を持つ斥力相互作用となる [1]。このような場合においても、超伝導ギャップが波数空間で符号を変化させ、 $\Delta_k$  と  $\Delta_{k+Q}$  が反対の符号を持つようになれば、式 (2.2) のギャップ方程式を満たすような解を得ることができるようになる。

例えば、図 2.2.1(a) のようなフェルミ面を持つ系を考えよう。ここで矢印で示す波数  $Q = (\pm\pi, \pm\pi)$  の反強磁性の揺らぎが発達した場合、フェルミ面上で波数  $Q$  の変化を伴い散乱される始点と終点で符号が反転すると考えられる。このとき、フェルミ面を一周した場合にギャップの符号が  $+-+-$  と反転し、ギャップがゼロになる点 (ノード) が 4 点フェルミ面上に現れる。対称性としてはフェルミ波数を  $k_F$  として  $\Delta_k = \Delta_0(k_x^2 - k_y^2)/k_F^2$  の形を基本とする  $d_{x^2-y^2}$  対称性となり、 $k_x = \pm k_y$  においてノードとなる。ここでは 2次元のフェルミ面を考えたが、実際には  $k_z$  方向を考えた場合にはノードは線状となり、ギャップにラインノードを持つ異方的超伝導体となる。実際にこのようなラインノードを持つ  $d_{x^2-y^2}$  対称性の超伝導状態が銅酸化物高温超伝導体で実現していることが様々な実験から確かめられている。

では、このノード付近の準粒子励起はどうなっているのだろうか？ノードを原点として、フェルミ面の接線方向と法線方向の運動量をそれぞれ  $p_{\parallel}$  および  $p_{\perp}$  と書くと、準粒子励起エネルギー・スペクトラムは  $\sqrt{(v_F p_{\perp})^2 + (\Delta_0 p_{\parallel}/p_F)^2}$  の形で与えられる [2]。ここで  $p_F$  はフェルミ運動量、 $v_F = p_F/m^*$  はフェルミ速度である。したがって、ノード付近のフェルミ面の接線方向および法線方向の低エネルギー励起スペクトラムは波数 (運動量) に対して線形となり、それぞれの方向の係数が異なることから、図 2.2.1(b),(c) に示すような異方性を持つディラック型のコーンの形状となる。状態密度のエネルギー依存性についてみると、このノード構造を反映して、図 2.2.1(d) に示すように低エネルギーでエネルギーに対して線形な立ち上がりを示すことが最大の特徴である。この特徴は、バンド構造においてディラックコーンとよばれる、波数の 1 次で点接触する分散関係がみられるディラック電子系と似通っていることは興味深い。

このように、超伝導の発現機構により、その対称性およびエネルギーギャップ構造、ひいては準粒子励起エネルギースペクトラムが変化する。したがって、超伝導対称性を決定することにより、その超伝導機構に強い制限を与えることが可能である。次のセクションではどのような実験により、非従来型の超伝導の対称性を決定できるかについて概観する。

### 3 スピン1重項かスピン3重項か

まず、スピン回転対称性  $SU(2)$  について考える。スピン軌道相互作用が無視できる場合で、かつ結晶の対称性において空間反転対称性を保っている場合には、対波動関数  $\Psi$  を軌道成分  $g$  とスピン成分  $\chi$  に分離することが可能であり、

$$\Psi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2) = \psi(r_1, r_2)\chi(\sigma_1, \sigma_2) \quad (3.1)$$

と表せる。スピン成分  $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$  は  $S=0$  のスピン1重項（シングレット）と  $S=1$  のスピン3重項（トリプレット）の状態に分けられる。ここで空間反転対称操作を行ったとき、フェルミ統計の反交換関係の要請から、 $\psi$  が符号を変えない場合（パリティが偶）と符号を変える場合（パリティが奇）にそれぞれ対応することになる。従来超伝導体を含む多くの場合でみられるスピン1重項状態では、スピン帯磁率  $\chi_s(T)$  が超伝導状態でその温度変化は芳田関数であらわされ、温度低下とともに指数関数的に減少していき、絶対零度でゼロとなる。それに対して、スピン回転対称性が破れた超伝導では、スピン成分が3重項となっており、スピン帯磁率  $\chi_s(T)$  は常伝導状態と同じ値を保ち続け、一定となると期待される。したがって、スピン帯磁率に敏感な実験をしてやれば、原理的にこれらを区別することが可能となる。

なお、本稿では触れないが、結晶構造自体に空間反転対称性がない超伝導体も最近では多く見つかった。このような場合には、スピン1重項と3重項の単純な分類が不可能となり、スピン帯磁率が超伝導状態で減少するもののゼロにはならず有限に残ることが理論的に指摘されている [3]。これについての詳しい話は柳瀬氏の講義で取り扱われるであろう。また、とくに強相関電子系においてこのような効果が顕著に表れるという理論的な研究もあり、重い電子系では重要なテーマの一つである [4]。

#### 3.1 ナイトシフト測定

スピン帯磁率を直接測定できる方法として、NMR のナイトシフト測定があげられる。NMR については小手川氏の講義に譲るが、スピン3重項超伝導体では、スピン帯磁率が一定となることを反映して、ナイトシフトが超伝導転移前後で変化しないことが期待される。実際には、ある程度の磁場をかけて測定するため、スピン1重項超伝導の場合でも、特にギャップにノードを持つ異方的超伝導の場合には、後述するように磁場による急激な状態密度の上昇があるため、ナイトシフトの変化が減少してしまう。このため、実験的に3重項超伝導との区別は難しくなる傾向があるため、注意が必要である。

#### 3.2 上部臨界磁場

スピン帯磁率について情報を与えることができるもう一つの方法は上部臨界磁場の温度依存性測定である。磁場による対破壊効果は2つの寄与があり、一つが電子対の軌道運動によるいわゆる渦糸による寄与でこれによる上部臨界磁場は、コヒーレンス長  $\xi$  により

$$H_{c2}^{\text{orb}} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2} \quad (3.2)$$

で与えられる。ここで  $\Phi_0 = 2.07 \times 10^{-7} \text{ G cm}^2$  は磁束量子である。もう一つの対破壊効果はスピンによるものであり、これがスピン帯磁率と関係している。スピンによる上部臨界磁場  $H_P$  においては、超伝導の凝縮エネルギー

$$U = \frac{1}{2}N(0)|\Delta|^2 = \frac{H_c^2}{8\pi} \quad (3.3)$$

と磁場による Zeeman エネルギー

$$\frac{(\chi_n - \chi_s)H_P^2}{2} \quad (3.4)$$

がつりあっていると考えることができる。ここで、 $N(0)$  は常伝導状態でのフェルミ準位における状態密度、 $H_c$  は熱力学的臨界磁場、 $\chi_n$  は常伝導状態のパウリ帯磁率で  $g$  値とボーア磁子  $\mu_B$  を用いて  $\chi_n = g\mu_B^2 N(0)$  と与えられる。これらの関係より、パウリ臨界磁場は

$$H_P = \frac{|\Delta|/\mu_B\sqrt{g}}{\sqrt{1 - \chi_s(T)/\chi_n}} \quad (3.5)$$

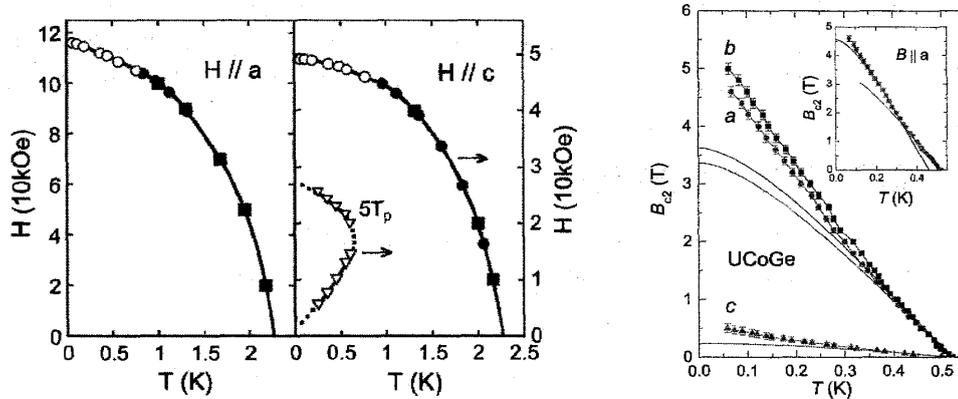


図 3.2.1 重い電子系超伝導体 CeCoIn<sub>5</sub> (左) [5] および UCoGe (右) [6] の上部臨界磁場の温度依存性。左図中の黒丸は 2 次相転移、白丸は 1 次相転移、逆三角はピーク効果の磁場を示している。右図中の実線は軌道臨界磁場の WHH の温度依存性。

と与えられる。BCS 超伝導体において  $g = 2$  および  $\Delta = 1.76k_B T_c$  を仮定し、シングレット超伝導体の特徴である  $\chi_s(0) = 0$  を代入すれば、有名な関係である  $\mu_0 H_P(0)/T_c = 1.8 \text{ T/K}$  という値を得る。このようなパウリ常磁性による上部臨界磁場の制限 (パウリリミット) は、言い換えるとスピン 1 重項超伝導の場合に高磁場でゼーマンエネルギーによりシングレット状態が壊れることに対応しており、トリプレットの場合にはこのような制限はなくなるものと考えられる。実際に、式 (3.5) に  $\chi_s(0) = \chi_n$  を代入すれば、無限大の  $H_P$  が得られる。

さて、実際の実験ではどのように見えるのだろうか。パウリリミットを観測するためにはもう一つの制限である軌道によるリミットが十分高い必要がある。式 (3.2) より明らかなように、このためにはコヒーレンス長  $\xi = \hbar v_F / \pi |\Delta|$  が十分短くなければならない。ここでフェルミ速度  $v_F$  は  $m^*$  が増加した重い電子系では遅くなるため、この条件をクリアしやすいといえる。

実際の例として CeCoIn<sub>5</sub> [5] と UCoGe [6] の例を見てみよう。図 3.2.1 ではこれらの超伝導体の上部臨界磁場  $H_{c2}$  の温度依存性を比較している。これら重い電子系超伝導体ではコヒーレンス長の短さを反映して高い上部臨界磁場となっている。問題は低温での臨界磁場がパウリリミットを超えているかどうかということであるが、CeCoIn<sub>5</sub> では、 $\mu_0 H_{c2}(0)/T_c$  の値は  $a$  軸方向で  $4 \text{ T/K}$  を超えており、BCS 超伝導体の  $1.8 \text{ T/K}$  の 2 倍強程度の値となっている。しかしながら、このパウリリミットの見積もりには  $g$  値や  $\Delta/k_B T_c$  の不確定要素がある。実際 CeCoIn<sub>5</sub> では  $\Delta/k_B T_c \approx 3$  程度の強結合超伝導であることが報告されており [7]、 $g$  値によってはこの程度の違いからパウリリミットを超えているという結論はできない。実際、 $H_{c2}$  の温度依存性は、軌道臨界磁場で通常よくみられる WHH (Werthamer, Helfand, Hohenberg) の温度依存性 (図 3.2.1 右の実線を参照) よりも低温で抑えられており、パウリリミットによる制限が強く効いていると考えたほうが自然である。さらに低温で熱伝導の跳び [38]、磁化の跳び [5]、および比熱の異常 [9] を伴った 1 次相転移であることが明らかとなっており、パウリ常磁性の効果によるものであると結論付けられる。このように CeCoIn<sub>5</sub> ではスピン 1 重項の超伝導が実現していることが明確となった。

一方、UCoGe の場合には  $T_c \approx 0.5 \text{ K}$  に対し、低温での  $\mu_0 H_{c2}$  の値が  $5 \text{ T}$  を超えており、 $\mu_0 H_{c2}(0)/T_c$  の値は  $b$  軸方向で  $10 \text{ T/K}$  と非常に大きな値となっている。さらに温度依存性に飽和傾向は見られず、強い温度依存性を示している。このことはスピン 1 重項では説明が困難であり、スピン帯磁率の減少のないスピン 3 重項超伝導が実現している可能性が高い。

#### 4 時間反転対称性の破れ

時間反転対称性が破れているかどうかを実験的に明らかにしようとする方法については、主に転移温度以下で自発的な磁化が現れるかどうかを測定する手法が用いられる。これにはミュオンスピン緩和 ( $\mu\text{SR}$ )、カー効果、走査型 SQUID 顕微鏡などの実験技術が用いられている。しかしながら、期待される自発磁化の大きさが小さいこと、およびドメイン構造による打ち消しあいなどのため、実験結果は controversial なことが多い。例えば、SrRu<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の場合、カー効果の測定では自発磁化を観測したという報告 [10] がある一方、走査型 SQUID 顕微鏡では見えていない [11]。今後より直接的な証拠を得るためのさらなる研究が必要である。

別の観点から、時間反転対称性が破れている超伝導波動関数を議論することも可能である。例えば時間反転を破る波動関数の例として  $(k_x k_x + i k_y k_z)$  のような複素数で基本的な対称性が与えられる状態を考える。このような場合、超伝

導ギャップの対称性もこれを反映してノードが現れる。上の例では関数がゼロとなるためには  $k_x k_z$  と  $k_y k_z$  が同時にゼロとなる必要がある。このときゼロとなるのは波数空間で  $k_z = 0$  の平面と  $k_x = k_y = 0$ 、つまり  $k_z$  軸上の点ということになる。原点を中心とする球状のフェルミ面上で考えると、前者は水平ラインノード、後者は極にポイントノードができることに対応する。このように、時間反転対称性を破る超伝導の場合、特徴的なギャップ構造を示すと考えられる。このことから超伝導ギャップ構造を決定することは、超伝導対称性決定への大きな情報を与える。

## 5 異方的超伝導のギャップ対称性

次に、結晶の空間反転対称性は保たれていることを仮定して、超伝導ギャップの対称性を議論しよう。ギャップの対称性を議論するに当たり、軌道項を球面調和関数  $Y_{\ell m}$  で展開することは一般性を失わない。スピン 1 重項超伝導では軌道部分のパリティが偶 (gerade) であるため、軌道角運動量  $\ell$  が偶数の状態に対応し、 $\ell = 0, 2, \dots$  のそれぞれについて、 $s$  波 (語源は対応する軌道のスペクトルスコピーの線の形に由来して、sharp),  $d$  波 (diffuse), ... という名前が付いている。スピン 3 重項の場合はパリティが奇 (ungerade) となり、軌道角運動量  $\ell$  が奇数の状態  $\ell = 1, 3, \dots$  に対応して、 $p$  波 (principal),  $f$  波 (fundamental), ... となっている。

$(\mathbf{k}\alpha, -\mathbf{k}\beta)$  のクーパー対に対するギャップを  $\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta} = \begin{pmatrix} \Delta_{\mathbf{k},\uparrow\uparrow} & \Delta_{\mathbf{k},\uparrow\downarrow} \\ \Delta_{\mathbf{k},\downarrow\uparrow} & \Delta_{\mathbf{k},\downarrow\downarrow} \end{pmatrix}$  のように行列で表すと、パウリ行列  $\sigma_i (i = x, y, z)$  と  $d$  ベクトルと呼ばれる  $\mathbf{d}(\mathbf{k})$  を用いて、特に  $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$  の特徴を用いて、一般に

$$\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta} = i[\Delta_{\mathbf{k}} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{d}(\mathbf{k})]\sigma_y \quad (5.1)$$

と整理できる。ここでスピン 1 重項超伝導では  $\Delta_{\mathbf{k}} \neq 0, \mathbf{d}(\mathbf{k}) = 0$  であり、 $\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta} = \begin{pmatrix} 0 & \Delta_{\mathbf{k}} \\ -\Delta_{\mathbf{k}} & 0 \end{pmatrix}$  と書ける。スピン 3 重項超伝導では  $\Delta_{\mathbf{k}} = 0, \mathbf{d}(\mathbf{k}) \neq 0$ 、つまり  $\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta} = \begin{pmatrix} -d_x(\mathbf{k}) + id_y(\mathbf{k}) & d_z(\mathbf{k}) \\ d_z(\mathbf{k}) & d_x(\mathbf{k}) + id_y(\mathbf{k}) \end{pmatrix}$  となり、 $d$  ベクトルによりギャップ構造が決まる。準粒子の励起エネルギーは  $E_{\mathbf{k}} = (\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\mathbf{d}(\mathbf{k})|^2 \pm |\mathbf{d}^*(\mathbf{k}) \times \mathbf{d}(\mathbf{k})|)^{1/2}$  で与えられ、符号は準粒子のスピンに依存する。

各物質における結晶構造の対称性により、取り得るギャップ関数の基本表現が限定される。様々な場合におけるギャップ関数は Sigrist-Ueda のレビュー [12] に表として与えられており、超伝導ギャップ構造を考える上で非常に重要となってくる。例えば、正方晶の結晶構造の対称性  $D_{4h}$  を持つ場合の偶パリティ (スピン 1 重項) の場合に許されるギャップ関数の基本的対称性の分類を表 1 に示す。例えば  $s$  波に対応するのは  $A_{1g}$  表現に属し、ギャップにノードは持たない。この結晶構造を基本構造とする高温超伝導体で実現していると考えられている  $d_{x^2-y^2}$  は  $B_{1g}$  表現に属し、セクション 2.2 で見たように  $k_x = \pm k_y$  で縦方向のラインノードが現れる。また、前セクションで述べた時間反転対称性を破る形の対称性  $k_z(k_x + ik_y)$  は  $E_g(1, i)$  表現に分類される。

奇パリティ (スピン 3 重項) の例として、 $^3\text{He}$  の超流動の B 相で考えられている Balian-Werthammer (BW) 状態は  $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \Delta_0 \mathbf{k}$  に対応し、フェルミ面のすべてでギャップが開いている。また、polar 状態と呼ばれる状態は  $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \mathbf{d}_0(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\ell})$  と記述され、ベクトル  $\boldsymbol{\ell}$  に垂直な平面でギャップにラインノードを持つ。さらに圧力下での  $^3\text{He}$  の超流動の A 相で考えられている axial 状態、あるいは Anderson-Brinkmann-Morel (ABM) 状態では、単位ベクトル  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$  を用いて  $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \mathbf{d}_0[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{e}_1 + i\mathbf{e}_2)]$  と記述され、ベクトル  $\boldsymbol{\ell} = \mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2$  の方向にポイントノードを持つ。

表 1 正方晶の対称性  $D_{4h}$  における偶パリティの基本ギャップ関数 [12] と期待されるノード構造。

Representation	Basis function	Node structure
$A_{1g}$	$1, k_x^2 + k_y^2, k_z^2$	Full gap (no nodes)
$A_{2g}$	$k_x k_y (k_x^2 - k_y^2)$	Line nodes (vertical)
$B_{1g}$	$k_x^2 - k_y^2$	Line nodes (vertical)
$B_{2g}$	$k_x k_y$	Line nodes (vertical)
$E_g(1, 0)$	$k_z k_x$	Line nodes (vertical and horizontal)
$E_g(1, 1)$	$k_z (k_x + k_y)$	Line nodes (vertical and horizontal)
$E_g(1, i)$	$k_z (k_x + ik_y)$	Line node (horizontal) and point nodes

## 5.1 位相敏感な測定

これらのギャップ対称性を実験的に区別するうえで、様々な実験技術が用いられている。とくにギャップの符号の変化をとらえることができる位相敏感な測定は対称性決定に重要な実験手段となる。このような位相敏感な測定の代表的なものはいわゆる  $\pi$ -junction と呼ばれる方法であり、結晶の方位をずらしたジョセフソン接合や対称性の異なる超伝導体の接合を用いて、位相が  $\pi$  だけシフトする接合をつくりそれを検知しようとするものである [13]。  $\pi$  接合の位相差の  $\pi$  接合を含むループ内に閉じ込められる磁束が、磁束量子の半奇数になることを走査型 SQUID 顕微鏡などを用いて検知する方法が用いられている。実際には、 $\pi$  接合を作製することは高度な技術が必要となるため、このような測定は銅酸化物高温超伝導体のみで行われており、重い電子系超伝導体での実験は皆無である。今後の重い電子系超伝導薄膜作製および接合加工技術の向上に期待したい。

ギャップの波数空間における符号変化を検知する方法として、走査型トンネル分光 (STS) を用いた準粒子干渉の方法も最近開発されている [14]。この方法では STS のスペクトルをフーリエ変換することにより符号反転のある散乱とない散乱をつなぐ波数を分離して、磁場印加により散乱が増大するか減少するかを見極めることで区別できるというエレガントな方法である。しかしながらこの方法も STS が可能となる清純表面が必要であることや、準粒子干渉がきっちり見えることが必要となるため、どんな超伝導体でも適応できる測定方法ではない。また、表面状態を見てしまうため、バルク測定による超伝導ギャップの情報と矛盾がないかなどの検証が必要となる。

さらに別の手法として、中性子非弾性散乱を挙げることができる。中性子散乱では複素帯磁率の情報を得ることができるが、この虚部は

$$\text{Im}\chi_0(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{4} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \left( 1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\xi_{\mathbf{k}} + \Delta_{\mathbf{k}}\Delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}E_{\mathbf{k}}} \right) \delta(\omega - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}}) \quad (5.2)$$

のような形で与えられ [15]、超伝導ギャップが  $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$  だけ波数が異なる部分で符号が反転する ( $\Delta_{\mathbf{k}} = -\Delta_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}$ ) ときを考えると、カッコ内のコヒーレンス因子に相当する部分がフェルミ面近傍 ( $\xi_{\mathbf{k}} \sim 0, E_{\mathbf{k}} \sim |\Delta_{\mathbf{k}}|$ ) で 2 となる。これは符号反転がないときにカッコ内がほぼゼロとなることと対称的であり、このことにより、超伝導状態において波数  $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$  の非弾性散乱に  $\omega \sim 2|\Delta|$  で共鳴ピークが見える。実際に高温超伝導や重い電子系超伝導体、さらには鉄系超伝導体に共通してピーク構造が報告されている [16]。しかしながら、これらのピークが見える原因として特に符号変化を必要としない他の機構も考えられており [17, 18]、この観測を持ってギャップ構造の決定とまでは結論できないのが現状である。

## 5.2 低エネルギー準粒子励起に敏感なバルク測定

このような状況のため、表面や界面に依存しないプローブとして、低エネルギー準粒子励起に敏感なバルク測定は、重要な実験手段の一つである。このようなバルク準粒子測定には、磁場侵入長測定、熱伝導測定、比熱測定、NMR 測定などが含まれる。本稿ではこのうち準粒子の励起数を直接反映するプローブである磁場侵入長と、Schottky 異常などに関連する局在準粒子の効果を拾う比熱とは異なり、熱を運ぶ遍歴準粒子を選択的にプローブする熱伝導について詳しく述べることにする。

## 6 磁場侵入長測定

磁場侵入長  $\lambda(T)$  は準粒子の励起数を直接反映する物理量であるため、超伝導ギャップ構造に敏感なプローブの一つである。測定方法として、 $\mu\text{SR}$  などの磁場下での渦糸状態の磁場分布から求める方法と、マイスナー状態での磁場侵入量を直接高周波を用いて測定する方法がある。前者は理論とのフィッティングにより絶対値測定が可能であることが特徴であるが、理論に依存してしまう一面があり、また測定精度は後者に対して劣っている。後者は絶対値測定が困難であるが、温度変化については非常に高い精度での測定が可能であり、また試料サイズも小さいもので測定が可能であるため、高品質の微小単結晶試料でのギャップ構造の情報を得るためには非常に重要な測定プローブである [19]。ここでは特に後者について述べる。

### 6.1 磁場侵入長と超伝導電子密度

まずスピン 1 重項超伝導の場合を考える。重い電子系超伝導体をはじめとする第 2 種超伝導体では、磁場侵入長がコヒーレンス長より長く、位置  $\mathbf{r}$  における超伝導電流  $\mathbf{j}(\mathbf{r})$  はその場所でのベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  で直接書けるとい

う London 極限 (局所極限) が成り立ち、テンソル量  $T_{ij}$  を用いて、次のように書ける [20]。

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -T_{ij}\mathbf{A}(\mathbf{r}), \quad T_{ij} = \frac{e^2}{4\pi^3\hbar c} \oint dS_F \frac{v_F^i v_F^j}{|v_F|} \left( 1 + 2 \int_{\Delta_{\mathbf{k}}}^{\infty} dE_{\mathbf{k}} \frac{\partial f}{\partial E_{\mathbf{k}}} \frac{N(E_{\mathbf{k}})}{N_0} \right) \quad (6.1)$$

ここで、 $S_F$  に関する積分はフェルミ面にわたる面積分、 $N(E_{\mathbf{k}})$  は準粒子励起の状態密度である。結晶の主軸  $i = a, b, c$  に電流が流れる場合の London 磁場侵入長  $\lambda_{ii}(T)$  は、有効質量テンソル  $m_{ii} = \frac{e^2 n}{c T_{ii}(0)}$  を通して超伝導電子密度  $n_s^{ii}(T)$  や規格化した超伝導電子密度  $\rho_s^{ii}(T)$  と直接結び付いており、次式で表される。

$$\lambda_{ii} = \left( \frac{c}{4\pi T_{ii}} \right)^{1/2} = \left( \frac{m_{ii} c^2}{4\pi n_s^{ii} e^2} \right)^{1/2}, \quad \rho_s^{ii}(T) = \frac{n_s^{ii}(T)}{n_s^{ii}(0)} = \frac{T_{ii}(T)}{T_{ii}(0)} = \left( \frac{\lambda_{ii}(0)}{\lambda_{ii}(T)} \right)^2 \quad (6.2)$$

一般に、エネルギーギャップ  $\Delta_{\mathbf{k}}$  が波数ベクトルに依存する場合も考えて、極座標表示でその異方性  $\Delta(\theta, \phi)$  として取り入れることにより、準粒子の状態密度は

$$N_s(E; \theta, \phi) = \frac{N_0 E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2(\theta, \phi)}} \quad (6.3)$$

で与えられる。等方的な  $s$  波超伝導体では  $\Delta(\theta, \phi) = \Delta_0$  とおくことにより

$$\frac{N(E)}{N_0} = \begin{cases} 0 & (E < \Delta) \\ \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} & (E > \Delta) \end{cases} \quad (6.4)$$

を得る。一方、例えばラインノードを持つ  $d_{x^2-y^2}$  の対称性の場合には  $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_0 \cos(2\phi)$  と書けるため、 $\phi$  依存性に関して積分して、

$$\frac{N(E)}{N_0} = \int_0^{2\pi} \frac{d\phi}{2\pi} \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta_0^2}} = \int_0^{2\pi} \frac{d\phi}{2\pi} \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta_0^2 \cos^2(2\phi)}} \quad (6.5)$$

と書ける。この計算により、図 2.2.1(d) に示したような状態密度のエネルギー依存性が得られる。特に、十分低エネルギーで状態密度は

$$\frac{N(E)}{N_0} \approx \frac{E}{\Delta_0} \quad (E \ll \Delta_0) \quad (6.6)$$

となり、エネルギーに線形となる。より一般的にはギャップのノード構造により、低エネルギーの振る舞いが変化し、フルギャップ、ラインノード、ポイントノードのそれぞれに対して、

$$N(E) \propto \begin{cases} 0 & (\text{full gap}) \\ E & (\text{line node}) \\ E^2 & (\text{point node}) \end{cases} \quad (6.7)$$

のように状態密度のエネルギー依存性が与えられる。この低エネルギーでのエネルギー依存性が低温での磁場侵入長の温度依存性に直接反映される。

まず簡単のため、2次元のフェルミ面を持つスピン1重項超伝導体で面内に電流が流れる場合の磁場侵入長について低温での温度依存性を議論する。磁場侵入長の絶対零度からの変化量  $\Delta\lambda = \lambda(T) - \lambda(0)$  を考えると、式(6.2)の関係から、低温では  $\rho_s(T) = [1 + \Delta\lambda(T)/\lambda(0)]^{-1/2} \approx 1 - 2\Delta\lambda(T)/\lambda(0)$  と書ける。 $s$ 波超伝導体では、およそ  $T < T_c/3$  の低温で成り立つ式として、

$$\rho_s(T) \approx 1 - \sqrt{\frac{2\pi\Delta_0}{k_B T}} \exp\left(-\frac{\Delta_0}{k_B T}\right), \quad \Delta\lambda(T) \approx \sqrt{\frac{\pi\Delta_0}{2k_B T}} \exp\left(-\frac{\Delta_0}{k_B T}\right) \quad (6.8)$$

を得る。ここで  $\Delta_0$  は  $T = 0\text{K}$  のエネルギーギャップであり、熱活性型の指数関数的に定数に飽和する温度依存性が期待される。ラインノードを持つ  $d_{x^2-y^2}$  の対称性の場合には、式(6.5)の状態密度を用いることにより、低温で

$$\rho_s(T) \approx 1 - 2 \ln 2 \frac{T}{\Delta_0}, \quad \Delta\lambda(T) \approx \ln 2 \frac{T}{\Delta_0} \quad (6.9)$$

が成り立ち、温度に比例する振る舞いが期待される。

次に、スピン3重項超伝導の場合はセクション5で見たように、ギャップ構造は式(5.1)で与えられる  $d$ ベクトルにより決まる。例えば、 $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \Delta_0 \mathbf{k}$  に対応するBW状態は、フェルミ面のすべてでギャップが開いているため、従来超伝導

体と同様な熱活性型の磁場侵入長の温度依存性が期待される。また、polar 状態  $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \mathbf{d}_0(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\ell})$  はベクトル  $\boldsymbol{\ell}$  に垂直な平面でギャップにラインノードを持つのに対し、axial 状態はベクトル  $\boldsymbol{\ell}$  の方向にポイントノードを持つ。一般にスピン 3 重項の場合、電磁応答は  $\mathbf{A}$  と  $\boldsymbol{\ell}$  ベクトルの方向により決まるが、 $\boldsymbol{\ell}$  ベクトルの方向が表面や磁場の向きなどに依存する可能性があるため、より複雑となる。polar 状態、axial 状態に関する計算では、低温のおよその温度依存性として以下の結果が知られており、 $\text{UBe}_{13}$  などの結果と比較されて議論されている [21]。

$$\rho_s^{\text{polar}}(T) \approx \begin{cases} 1 - \frac{27\pi\zeta(3)}{4} \left(\frac{T}{\Delta_0}\right)^3 & (\boldsymbol{\ell} \parallel \mathbf{A}) \\ 1 - \frac{3\pi \ln 2}{2} \left(\frac{T}{\Delta_0}\right)^3 & (\boldsymbol{\ell} \perp \mathbf{A}) \end{cases}, \quad \rho_s^{\text{axial}}(T) \approx \begin{cases} 1 - \pi^2 \left(\frac{T}{\Delta_0}\right)^2 & (\boldsymbol{\ell} \parallel \mathbf{A}) \\ 1 - \frac{7\pi^4}{15} \left(\frac{T}{\Delta_0}\right)^4 & (\boldsymbol{\ell} \perp \mathbf{A}) \end{cases} \quad (6.10)$$

ベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}$  がノードのある方向を含む場合に比べ、ノード方向と垂直の場合はそれぞれべきが 2 増えている。

以上より、一般的にはギャップのノード構造により、磁場侵入長の低温での振る舞いに変化し、フルギャップ、ラインノード、ポイントノードのそれぞれに対して、

$$\Delta\lambda(T) = \lambda(T) - \lambda(0) \propto \begin{cases} \exp(-\Delta_0/k_B T) & (\text{full gap}) \\ T & [T^3] & (\text{line node}) \\ T^2 & [T^4] & (\text{point node}) \end{cases} \quad (6.11)$$

と区別できる。ここで [ ] 内はノードにおけるフェルミ速度ベクトルが超伝導電流方向の成分を持たない場合であり、ノードによる準粒子励起に対する感度が低くなる方向であるため、より高いべきの温度依存性となる傾向にあるといえるだろう。

## 6.2 高周波を用いた磁場侵入長測定法

磁場侵入長の温度依存性を高精度に測定する方法として、高周波発振器を用いた発振周波数の変化量の測定がもっぱら用いられている。基本的には発振器のインダクタンスと試料を結合させて、磁場侵入長の変化に伴いインダクタンスの変化を発振周波数の変化として読み取るというものである。発振器のタイプとしては、数十 GHz の周波数帯のマイクロ波空洞共振器を用いる方法と、数十 MHz 帯のラジオ波 LC 発振回路を用いる方法がある。筆者らが用いているこれらの発振器の概略図を図 6.2.1 に示す。

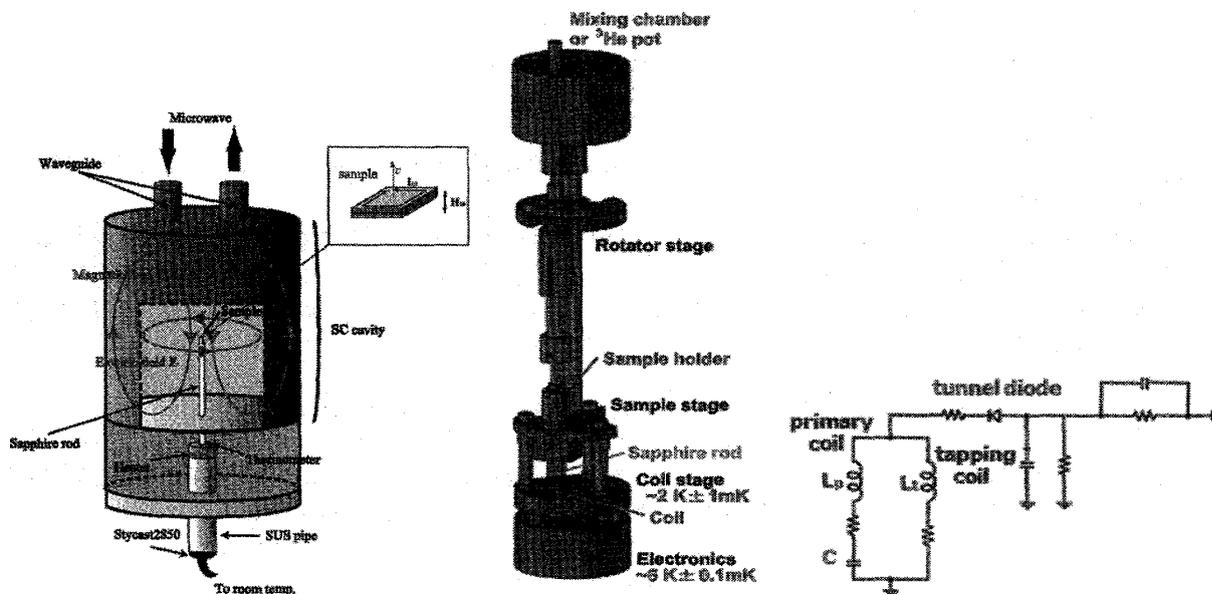


図 6.2.1 磁場侵入長測定装置の概略図。左はマイクロ波（数十 GHz）表面インピーダンス測定のための空洞共振器 [22, 23]。測定温度は 1.5 K 程度まで。右はトンネルダイオードを用いた数十 MHz 領域の磁場侵入長測定システムとその LC 回路の概略図 [25, 26]。こちらの測定温度は 100 mK 以下。

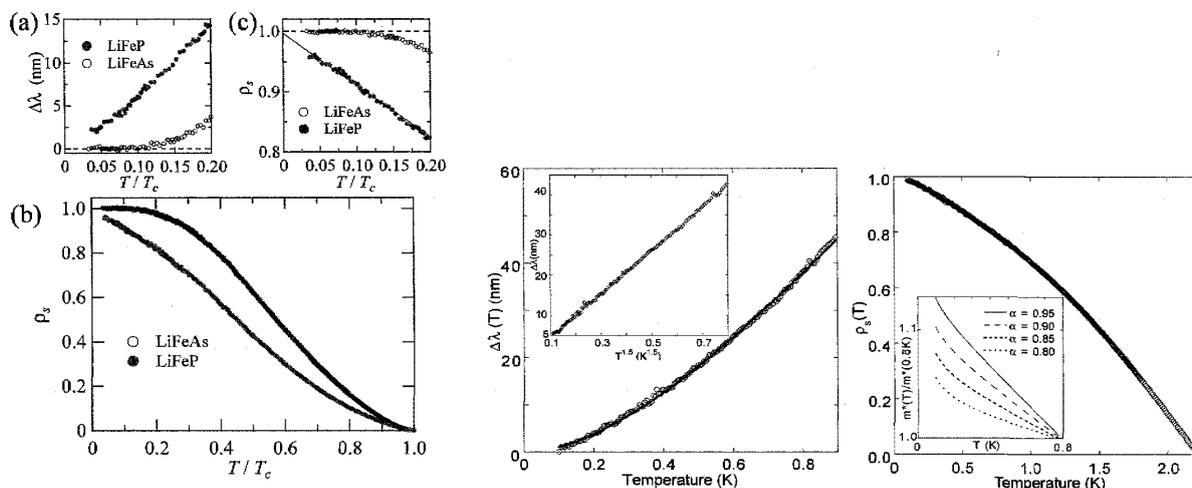


図 6.2.2 磁場侵入長の測定例。左は鉄系超伝導体 LiFeAs ( $T_c \approx 17$  K) および LiFeP ( $T_c \approx 4.5$  K) [26]。鉄系超伝導体では、非常に近い物質でギャップにラインノードがないもの (LiFeAs) とあるもの (LiFeP) が現れることが最近明らかとなってきている。右は重い電子系超伝導体 CeCoIn<sub>5</sub> の磁場侵入長と超伝導電子密度の温度依存性 [27]。

マイクロ波空洞共振器では、マイクロ波の入射および透過の窓が設けてあり、これらを通じて共振器の周波数応答を調べる。空洞共振器の壁は超伝導体の鉛でコーティングしてあり、共振器自体の温度をヘリウム温度に固定することにより共振器自体の損失を極めて低く抑えることが可能であり、 $10^6$  にも達する高い Q 値を得ることができる。このような超伝導空洞共振器中に、サファイアの試料ホルダを挿入し、試料挿入による Q 値および共振周波数の変化から表面抵抗および磁場侵入長の変化をそれぞれ測定することができる。共振器の温度を固定して、試料ホルダの温度を制御するやり方は hot finger technique とよばれ、高精度測定には欠かせない技術となっている [22, 23]。この測定では表面抵抗と磁場侵入長の同時測定により、磁場侵入長の絶対値の見積もりも可能である。ただし、マイクロ波のエネルギー自体が 1 K 程度であるため、極低温の測定には向かず、 $T_c$  の低い超伝導体にはあまり適さない方法である。

より低温の測定については、希釈冷凍機温度までの測定が可能であるラジオ波発振回路の測定が適している。基本的には LC 共振回路に、抵抗部分を打ち消す負性抵抗素子を組み合わせることで発振させる方法で、原理は簡単であるため古くから超伝導体の磁場侵入長測定に用いられてきた [24]。実際は負性抵抗素子としてトンネルダイオード (エサキダイオード) を用い、tap coil というコイルを分割する方法を用いなければ高い安定度を得ることはできず、発振条件を見出すのは簡単ではない。我々は日本でおそらく唯一この安定化発振器のシステムを開発することに成功している [25, 26]。発振器やコイルの温度を安定化させて、試料の温度のみを変化させる hot finger technique を用いることにより、 $10^{-9}$  の周波数安定度を実現しており、数 100 ミクロンのサイズの単結晶試料で数 Å の精度の磁場侵入長測定が可能である。試料サイズが 1 mm 以上であればサブ Å の精度を得ることができる。

### 6.3 磁場侵入長の温度依存性測定例

では実際の測定例を見てみよう。図 6.2.2 には我々の鉄系超伝導体の測定結果 [26] と Özcan らによる重い電子系超伝導体 CeCoIn<sub>5</sub> の測定結果 [27] を示す。いずれも正方晶の結晶に対して、c 軸方向に弱い交流磁場をかける配置で測定を行っているため、超伝導電流は面内に流れ  $\lambda_{aa}$  を測定していることになる。鉄系超伝導体の例として、LiFeAs と LiFeP を取り上げたが、これらの試料は空気中で Li の反応性のために試料が劣化することが明らかとなっている。また試料サイズは小さく、LiFeP では  $135 \times 135 \times \sim 10 \mu\text{m}$  である。このような測定が難しい試料においても、非接触かつ非常に精度の高い測定方法により、磁場侵入長の測定が可能となっている。試料はアルゴングローブボックス中で Apiezon N グリース中に埋め込むことにより劣化を防いでおり、鋭い超伝導転移を示すことから、良好な状態での測定ができて [26]。これら 2 つの超伝導体は結晶構造は同形であり、As と P のみの違いであるにもかかわらず、磁場侵入長の温度依存性の振る舞いは大きく異なることがわかる。LiFeAs では低温でほとんど温度依存性がなく、 $0.1T_c$  以下では測定誤差内で一定である。このような温度変化は、低温で準粒子励起がほとんどないことを直接的に示しており、ノードのないフルギャップ超伝導体の強い証拠である。これに対して、LiFeP では低温で温度に比例する変化を示している。これはセクション 6.1 で見たように、ラインノードを持つ超伝導体の特徴である。このように鉄系超伝導体では、マルチバンド

超伝導体である背景から超伝導ギャップ構造が少しの構造の変化により大きく変わることが理論的にもわかってきており [28]、この起源を明らかにできれば超伝導機構に迫れるのではないかと考えられる。

重い電子系については、 $T_c$  が低い超伝導体が多いため、精密測定の数はその多くないのが現状であるが、 $\text{CeCoIn}_5$  の例 [27] を見てみたい。図 6.2.2 から明らかなように、低温での磁場侵入長は強い温度変化をしており、やはりギャップにノードを持つ非従来型の超伝導体であることが一目瞭然である。温度変化をより詳しく見てみると、ラインノードの場合に期待される温度に比例する振る舞いからは明らかにずれており、むしろ  $T^{1.5}$  に比例する振る舞いとなっている。最近我々はこの系の関連物質である  $\text{Ce}_2\text{PdIn}_8$  の単結晶において磁場侵入長測定を行ったところ、同様に低温で  $T^{1.5}$  に比例する温度依存性を見出した。これら 2 つの重い電子系超伝導体は、いずれも反強磁性量子臨界点の近傍に位置しており、磁場誘起の非フェルミ液体からフェルミ液体への変化が見出されている [29, 30] という共通性を持つ物質である。このことから、このような  $T^{1.5}$  に比例する磁場侵入長の異常な振る舞いは、超伝導ギャップのラインノードと、量子臨界点の効果による有効質量の増大の効果をあわせて考える必要がある可能性がある。このような超伝導状態における量子臨界効果の問題は、新しい問題であり、今後の展開が期待される。

## 7 熱伝導率測定

つぎに、やはり低エネルギー準粒子励起に敏感なバルクプローブである熱伝導測定について述べる [31]。超伝導状態では、電気抵抗は消失してしまう（直流の電気伝導度は発散する）のに対して、熱輸送特性はクーパー対が熱を運ばないため、熱伝導度は有限となる。従って、有限温度では熱により励起された準粒子とフォノンにより熱が運ばれる。うまくフォノンの寄与を差し引くことができれば、超伝導状態の準粒子励起に関する重要な情報を熱伝導測定から引き出すことができる。一般に熱伝導度は、極低温まで測定が可能であり、その温度変化、磁場変化、そして絶対零度における残留項から超伝導ギャップ構造に関して符号反転を含めたユニークな情報を与える。

熱伝導度  $\kappa$  は一般にはテンソルで、熱流  $\mathbf{J}$  を与えた時の温度  $T$  の勾配により  $\mathbf{J} = -\kappa \text{grad} T$  で定義される。高温超伝導体などの擬 2 次元的な物質において、面内の  $x$  方向に熱流を流した場合 ( $\mathbf{J} = (J_x, 0)$ ) には、面内で熱勾配がつき、

$$\begin{pmatrix} J_x \\ 0 \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \kappa_{xx} & \kappa_{xy} \\ -\kappa_{xy} & \kappa_{xx} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial x} \\ \frac{\partial T}{\partial y} \end{pmatrix} \quad (7.1)$$

と書ける。ここで  $y$  方向の熱勾配は磁場中において準粒子にローレンツ力が働く場合には無視できなくなるが、ゼロ磁場においては、より単純に  $J_x = -\kappa_{xx} \frac{\partial T}{\partial x}$  となり、ここでの  $\kappa_{xx}$  を（狭義の）熱伝導度とよぶ。磁場中において出てくる  $\kappa_{xy}$  は熱ホール伝導度とよぶ。

### 7.1 ゼロ磁場における熱伝導率の温度依存性

まず、ゼロ磁場における超伝導状態の熱伝導度を考えよう。ここで、多くの場合、測定量である  $\kappa_{xx}$  は、準粒子の寄与  $\kappa_e$  とフォノンの寄与  $\kappa_{ph}$  との合計  $\kappa_{xx} = \kappa_e + \kappa_{ph}$  として考えることができる。ここで、フォノンによる寄与は、比熱  $C_{ph}$ 、音速  $v_s$ 、平均自由行程  $\ell_{ph}$  により  $\kappa_{ph} = \frac{1}{3} C_{ph} v_s \ell_{ph}$  で近似できると考えられる。十分低温では、平均自由行程が試料サイズ程度まで伸びるため、低温ではフォノンによる比熱  $C_{ph} = \beta T^3$  が支配的となり、 $\kappa_{ph} \propto T^\alpha$  ( $\alpha$  の値は 3 に近い場合が多いが、試料端の状態により 2 から 3 の値をとる場合がある [32]) となる。一方、準粒子の寄与はギャップ構造に大きく依存する。従来超伝導体のようにノードを持たない場合、低温では熱活性型の温度依存性  $\kappa_e \propto \exp(-\Delta/k_B T)$  となるのに対して、ラインノードがある超伝導体の場合には、 $\kappa_e/T$  が低温極限でも有限に残り、

$$\frac{\kappa_e}{T} = \frac{\kappa_0}{T} [1 + O(T^2/\gamma_0^2)] \quad (7.2)$$

の形で表される温度依存性を示すことが理論的に示されている [33]。ここで  $\gamma_0$  は後で述べる不純物散乱による束縛状態のバンド幅である。ここまでの議論により、フォノンの寄与については  $\kappa_{ph}/T$  は絶対零度でゼロとなるため、超伝導体の極低温の熱伝導度を測定し、縦軸を  $\kappa_{xx}/T$  にとり温度依存性をプロットすれば、絶対零度の極限において、有限の切片が残留項  $\kappa_0/T$  として残るかどうかににより、ノードを持つ異方的超伝導かどうかを判断できることになる。

では実際の例を見てみよう。図 7.1.1 に高温超伝導体  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  および  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  をベースとした鉄系超伝導体の熱伝導測定結果 [34, 35] を示す。いずれも縦軸には  $\kappa_{xx}/T$ 、横軸には  $T^2$  にとっている。低温ではほぼこのプロットで直線的な変化を示していることから、 $\kappa_{xx}$  が  $T^\alpha$  ( $\alpha \sim 3$ ) の項を含んでいることがわかる。この項の一部はフォノンによる寄与と考えることができる。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  では絶縁体相 ( $y = 6.0$ ) で切片がゼロに外挿できるのに対して、超伝導

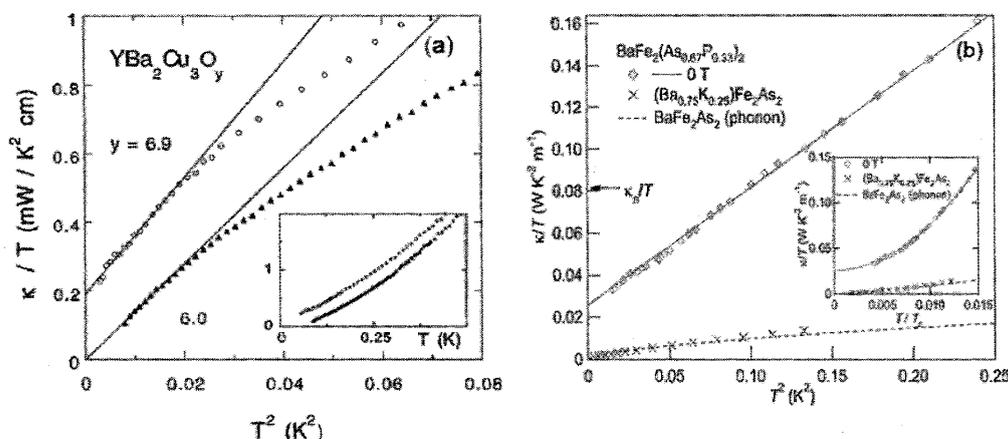


図 7.1.1 熱伝導率の測定例。左は銅酸化物高温超伝導体  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  の熱伝導率の温度依存性 [34]。  $y = 6.9$  は超伝導相 ( $T_c = 93.6 \text{ K}$ )、  $y = 6.0$  は絶縁体相。超伝導相では絶対零度外挿で有限の  $\kappa/T$  が残る。挿入図は同じデータを横軸を温度にしてプロットしたもの。右は鉄系高温超伝導体  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.67}\text{P}_{0.33})_2$  ( $T_c = 30 \text{ K}$ ) および  $(\text{Ba}_{0.75}\text{K}_{0.25})\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $T_c = 32 \text{ K}$ ) における熱伝導率の温度依存性 [35]。挿入図は同じデータを横軸を  $T_c$  で規格化した温度にしてプロットしたもの。

相 ( $y = 6.9$ ) では切片が明らかに有限値となっている [34]。このことは横軸を  $T$  にした挿入図でも同様に確認できることから、高温からの外挿のしかたにはよらず結論できると考えていい。この結果は高温超伝導体  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  がラインノードを持つ異方的超伝導体である強い証拠の一つとなっている。同様の有限の残留項はオーバードープ高温超伝導体の  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_y$  [36] や重い電子系超伝導体  $\text{CeIrIn}_5$  [37]、 $\text{CePt}_3\text{Si}$  [38]、 $\text{URu}_2\text{Si}_2$  [39]、などでも観測されている。これに対しホウ素炭化物超伝導体  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  などのように、超伝導状態での物理量の温度変化や磁場変化から、一見するとノードがある超伝導体のように振る舞うものがある。しかしながらこれらの系では熱伝導率の残留項は観測されず、これらは超伝導ギャップに大きな異方性があるものの符号反転は伴わない  $s$  波の対称性を持っていると考えられている [40]。

鉄系超伝導体については、面白いことにこの残留項の有無が  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.67}\text{P}_{0.33})_2$  と  $(\text{Ba}_{0.75}\text{K}_{0.25})\text{Fe}_2\text{As}_2$  の 2 つの系で全く対照的な結果となっている [35]。これら 2 の超伝導体はいずれも母物質が反強磁性補償金属  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  であり、転移温度もほぼ同程度である。しかし、熱伝導の結果は図 7.1.1 に示すように K 置換系では母物質のデータから見積もられたフォノンの寄与 [41] とほぼ重なることから準粒子の寄与がほとんどなく [42]、残留項がないのに対して、P 置換系でははっきりと残留項が観測されている。さらに P 置換系では有限温度の熱伝導率の温度変化がフォノンに比べて大きく、式 (7.2) で期待されるノードを持つ超伝導体における準粒子の寄与とうまく合致している。P 置換系と K 置換系の準粒子励起の明らかな相違は他にも磁場侵入長 [35] や核磁気共鳴 [43] の測定結果からも示されており、超伝導ギャップのノード構造が鉄系超伝導体では 1 種類ではなく、多様性を示すことが示唆される。実際、鉄系超伝導体は複数のフェルミ面を持つマルチバンド系であり、この効果と非従来型の機構によるギャップの符号反転が絡み合い、複数のノード構造が起ることが理論的にも示されている [28, 44]。

## 7.2 ユニバーサル伝導度

絶対零度の極限における残留項  $\kappa_0/T$  についてももう少し考えてみよう。このように熱伝導率が低温極限で  $T$  に比例すること自体は金属の振る舞いと同じである。金属では電子比熱が  $T$  に比例するというフェルミ面を持つ系の特徴が熱伝導に現れていると考えることもできる。ラインノードを持つ超伝導体ではフェルミ面の大部分はギャップが形成されており、ノードの位置で線状に (2次元で考えると点状に) フェルミ「線」が復活しているが、フェルミ「面」とみなすことはできないように思える。しかし、実際の系では試料中に有限の不純物散乱が存在する。このため、ノードを持ち符号変化を伴う超伝導体では、この不純物により符号変化を伴う散乱過程が可能となり、アンドレーエフ束縛状態が形成され、その重なり合いにより幅  $\gamma_0$  のバンドが形成され、ゼロエネルギーの状態密度が出現する。これを模式的に示したのが図 2.2.1(d) である。この結果、フェルミ面が一部復活しているとみなすことができる。

不純物が増大すると、ゼロエネルギーの状態密度が増大し、電子比熱も増大することが期待されるが、同時に不純物散乱の確率が増えることにより準粒子の平均自由行程が減少する。この結果、非常におおざっぱに考えるとこれらの積で近似できる伝導度は不純物濃度にあまり変化しないと期待される。理論的には、まずはじめにマイクロ波電気伝導度が低温・低周波数極限で、不純物によらずユニバーサルな値  $\sigma_0$  を示すことが Patrick Lee により示された [45]。その後、

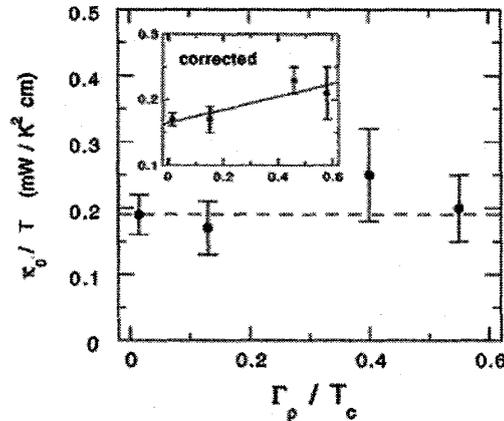


図 7.2.1 YBa<sub>2</sub>(Cu,Zn)<sub>3</sub>O<sub>y</sub> における熱伝導度の残留項の不純物散乱レート依存性 [5]。メインパネルが生データ、挿入図が有限幅を持つ電極端子の端子間距離の見積もり誤差を、同時に測定した電気抵抗率の値で補正したものである。

様々な計算により、熱伝導度の残留項  $\kappa_0/T$  も不純物散乱には鈍感であることが示されている [33]。特に、散乱があまり大きくない場合には

$$\frac{\kappa_0}{T} = L_0 \sigma_0 \rightarrow \frac{L_0 n e^2}{m^*} \frac{2\hbar}{\pi S} \quad (7.3)$$

となる [33, 34]。ここで  $L_0 = (\pi^2 k_B^2)/(3e^2)$  はローレンツ数、 $n$ 、 $m^*$  はキャリアの密度および有効質量、 $S = |d\Delta/dp_{\parallel}|_{p_F}$  は超伝導ギャップのノードにおける傾きである。式 (7.3) は準粒子の熱伝導度と電気伝導度の間に Wiedemann-Franz 則が絶対零度で成り立つことを示している。

実際に異方的超伝導体に不純物を加えていった場合の熱伝導の例として、図 7.2.1 に Cu サイトを一部 Zn で置換した YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> の測定結果 [34] について紹介する。Zn 置換量は 3% までであり、縦軸は熱伝導度の残留項  $\kappa_0/T$ 、横軸は残留抵抗値から評価した不純物散乱レート  $\Gamma_{\rho}$  を転移温度  $T_c$  で規格化したものである。不純物散乱が 1 桁以上変化しているにもかかわらず、残留項の値はほとんど変化していないことがわかる。また、残留項の絶対値は式 (7.3) で見積もられる値 0.09 mW/(K<sup>2</sup> cm) の約 2 倍となっており、見積もりの精度を考えるとほぼ一致していると考えてよいだろう。このような不純物濃度に依存しないほぼユニバーサルな熱伝導が観測されたことはノードを持つ超伝導の強い証拠の一つであり、ディラック型の準粒子励起の特徴を捉えたものであるといえるであろう。同様に不純物に依存しない電気伝導度がゼロギャップ半導体 [46] やディラック電子系 [47] においても理論的に議論されている。

### 7.3 磁場中熱伝導度とドップラーシフト

今まではゼロ磁場における熱伝導について見てきたが、次に磁場中での熱伝導を考える。高温超伝導体や重い電子系超伝導体などの第 2 種超伝導体では、磁場中で量子化磁束 (渦糸) が試料中に侵入する。渦糸の中心では超伝導がコヒーレンス長程度の領域で破壊され、その周りを超伝導電流が渦状に流れている。この渦糸まわりの超伝導電流の運動量ベクトル  $\mathbf{p}_s$  は常に磁場  $\mathbf{H}$  の方向と直交している。 $\mathbf{p}_s$  の運動量で動いている超伝導電子の座標系から静止座標系で運動量  $m^* \mathbf{v}_F$  を持った準粒子の励起スペクトラムを見ると  $E(p) \rightarrow E(p) - \mathbf{p}_s \cdot \mathbf{v}_F$  と変更を受け、あたかもよく知られたドップラー効果のようにスペクトラムがシフトする。従来超伝導体では低エネルギー励起がないため、このドップラー効果は重要でない。これに対しノードのある超伝導体の場合、フェルミ準位近傍に低エネルギー励起が存在するため、ドップラー効果は有限のゼロエネルギー状態密度を出現させる [48]。特に  $d$  波超伝導体において、この状態密度が磁場とともに  $\sqrt{H}$  に比例して増大することが Volovik により示された [48]。

いくつかの超伝導体における熱伝導度の残留項  $\kappa_0/T$  の磁場依存性を示したのが、図 7.3.1 である [35]。従来超伝導体の Nb では、低磁場でほとんど熱伝導度が増加せず、上部臨界磁場付近でのみ増加して常伝導状態の値に近づく [49]。これはフルギャップの超伝導体では、低エネルギー励起がもともと無いため、磁場の増加とともに渦糸の数は増加し、渦糸コア内に局在した準粒子数は増加するが、熱を運ぶような遍歴準粒子は低磁場で増加しないためである。これとは対照的に、高温超伝導体 Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>CuO<sub>y</sub> において見られるように [36]、ギャップにノードのある超伝導体では低磁場から急激に増加する。鉄系超伝導体では、セクション 6.3 および 7.1 で述べたようにギャップにノードを持つものと持たないものがあるが、それに対応して、ノードのないフルギャップ超伝導体 (Ba<sub>0.75</sub>K<sub>0.25</sub>)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> では低磁場で熱伝導度があまり変

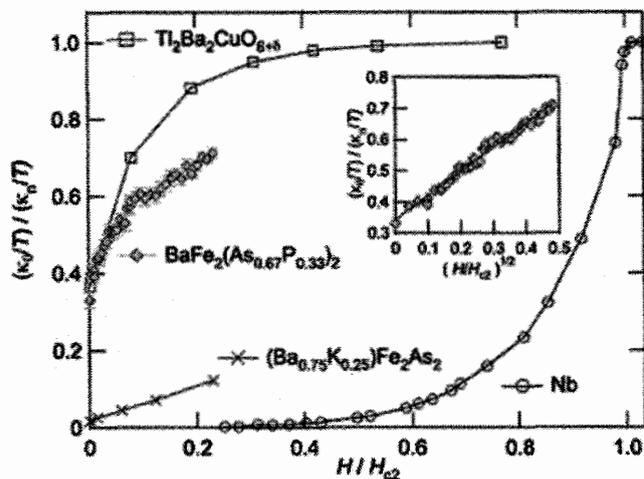


図 7.3.1 様々な超伝導体における熱伝導度の残留項  $\kappa_0/T$  の磁場依存性 [35]。縦軸は常伝導状態の値で規格化、横軸は上部臨界磁場  $H_{c2}$  で規格化している。フルギャップ超伝導体 Nb[49]、 $(\text{Ba}_{0.75}\text{K}_{0.25})\text{Fe}_2\text{As}_2$ [42] では低磁場で熱伝導度があまり増加しないのに対して、ギャップにノードを持つ  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_y$ [36] や  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.67}\text{P}_{0.33})_2$ [35] では低磁場で急激に増加する。挿入図は  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.67}\text{P}_{0.33})_2$  のデータを横軸を  $\sqrt{H}/H_{c2}$  としてプロットしたもの。

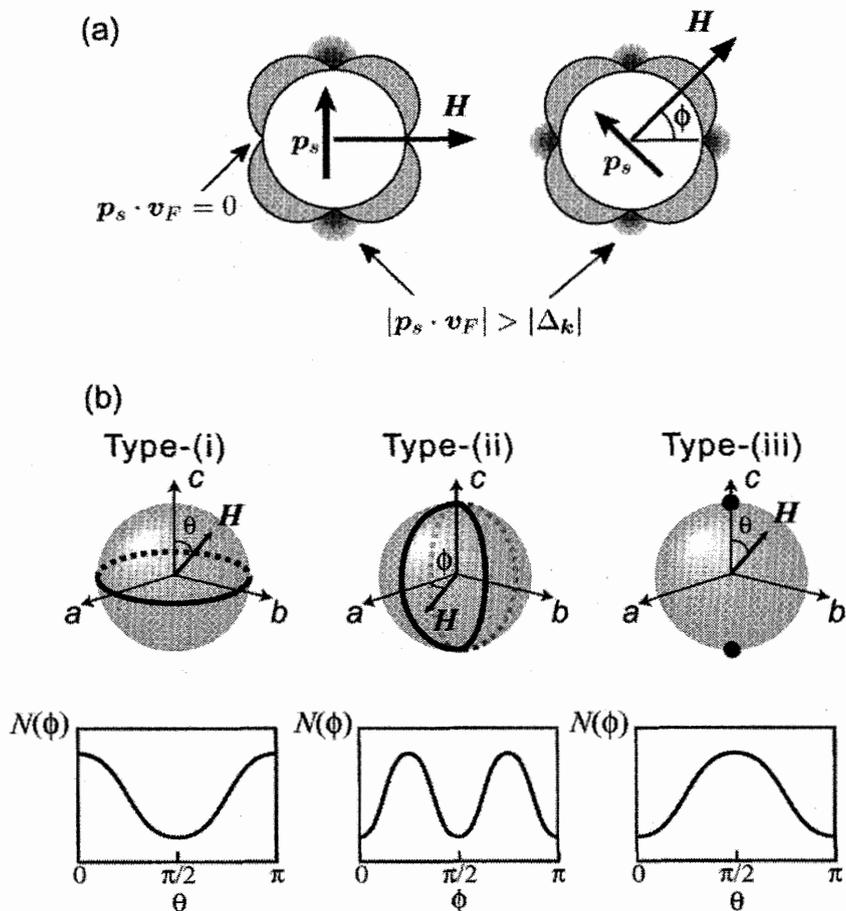


図 7.3.2 (a) ノードを持つ超伝導体に磁場をかけたときの準粒子励起の概念図 [51]。ここでは丸いフェルミ面を考え (白丸)、ギャップ (その絶対値を灰色で示す) が上下左右 4 か所でゼロになっているとする。磁場方向により、赤で示した準粒子励起が起こる場所が異なる。(b) 球形のフェルミ面にいくつかのノード構造 (ラインノードを黒線、ポイントノードを黒丸で示す) がある場合に、磁場角度に対して状態密度がどのように振動するかを模式的に示した。それぞれ Type-(i) が  $k_z = 0$  で水平ラインノードを持つ場合、Type-(ii) が  $k_x = 0$  および  $k_y = 0$  で垂直方向のラインノードを持つ場合、Type-(iii) が  $k_x = k_y = 0$  でポイントノードを持つ場合を示す。

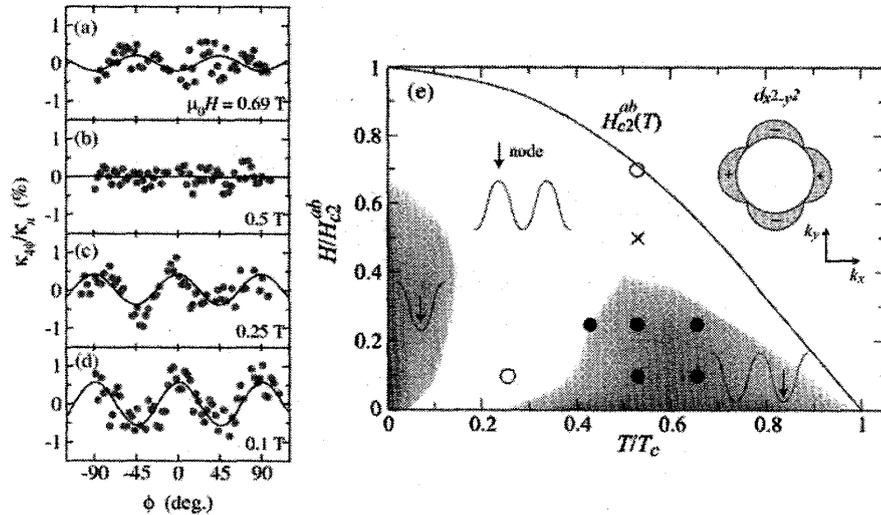


図 7.3.3 重い電子系超伝導体 CeIrIn<sub>5</sub> ( $T_c = 0.4$  K) における熱伝導度の面内磁場角度回転の測定結果 [37]。(a)-(d) 0.2 K での各磁場における 4 回対称性分。熱流方向と磁場方向の幾何学的配置に由来する 2 回対称性分を差し引いてある。赤丸が実験データ、実線は  $\cos(4\phi)$  の角度依存性によるフィッティング。(e) 磁場・温度相図上における振動の反転を示した図。灰色(白色)の領域ではノード方向で熱伝導が極小(極大)を示すことが理論的に期待される [52]。黒丸(白丸)は実験結果で 45 度方向が極小(極大)となったことを示しており、×印は振動が観測されなかったことを示す。このような反転はフェルミ面自体の異方性の効果と、ノード構造の寄与の拮抗によると考えられる。この結果から、挿入図に模式的に示したギャップ構造が推察される。

化しないが [42]、ノードを持つ BaFe<sub>2</sub>(As<sub>0.67</sub>P<sub>0.33</sub>)<sub>2</sub> では低磁場で急激な熱伝導の上昇が見られ、その磁場依存性は  $\sqrt{H}$  に比例しており、状態密度が  $\sqrt{H}$  に比例するとした Volovik の理論とコンシステントである [35]。

このようなドップラーシフトによる状態密度の増加を利用すると、磁場角度依存性の測定からノードの位置の特定が可能になる [50]。図 7.3.2(a) に模式的に示したように、ノードがある方向に磁場をかけた場合、磁場と垂直方向の  $p_x$  とノード方向のフェルミ速度  $v_F$  の内積がゼロとなるため、磁場方向のノードではドップラーシフトが起こらず、準粒子励起は起きない。一方、磁場方向とノード方向が一致しない場合には、すべてのノードで準粒子が励起されることになる。従って、ノードを含む面内で磁場角度を回転させればノードの数に応じて状態密度が振動することになる。いくつかのノード構造に対して、低温低磁場極限で期待される振動の様子を図 7.3.2(b) に模式的に示す [51]。ここで、ギャップのノード構造は波数空間における対称性で決定されるが、この対称性は実空間の結晶軸に対する対称性に反映されるため、低温における熱伝導や比熱などの準粒子状態密度に敏感な物理量を、磁場を結晶軸に対して回転させながら測定することにより、ギャップの波数空間におけるノードの位置を特定することができる。セクション 2.2 で述べたように、ノードの位置はペア相互作用の構造と密接な関係にあるため、この情報は超伝導機構を考える上で非常に重要である。

実際の熱伝導度の測定結果の例として、重い電子系超伝導体 CeIrIn<sub>5</sub> のデータを図 7.3.3 に示す [37]。特に低磁場で顕著な 4 回対称の振動が観測されている。ここで、現実の系では、フェルミ面が完全に等方的ではないため、フェルミ速度の面内異方性などを考慮する必要があり、振動の極大・極小を示す方向とギャップのノード位置との関係については注意が必要である。実際にこの系のフェルミ面の形状を考慮した理論計算によると [52]、磁場・温度相図上で熱伝導度が極大・極小を示す方向が変化することが明らかとなっている。実際の実験データでも、例えば図 7.3.3(a)-(d) に示すように磁場を上げていくと振動の振幅が小さくなり上部臨界磁場付近で極大・極小が逆転しているのがわかる。このような振動の反転はフェルミ面の異方性の効果のみでは説明できず、ノード構造を反映している直接的な証拠と考えることができる。このような振動の反転の様子を磁場・温度相図上に示したのが図 7.3.3(e) であり、理論計算から期待される振る舞いとほぼ合致しており、この比較からこの系のノードの位置は  $k_x = \pm k_y$  であり、超伝導ギャップの対称性は  $d_{x^2-y^2}$  であると結論づけられる。このような磁場角度回転による超伝導対称性の決定は、バルク測定で可能であることから、重い電子系超伝導体、有機超伝導体など幅広い物質群で用いられている [50]。

## 8 具体例：URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の超伝導相および隠れた秩序相における対称性の決定

今までは超伝導対称性を決定する実験的方法についてバルク測定である磁場侵入長および熱伝導率を中心に述べてきた。ここでは重い電子系超伝導体 URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> について我々が行ってきた実験を見ることで、この系の超伝導対称性、およ

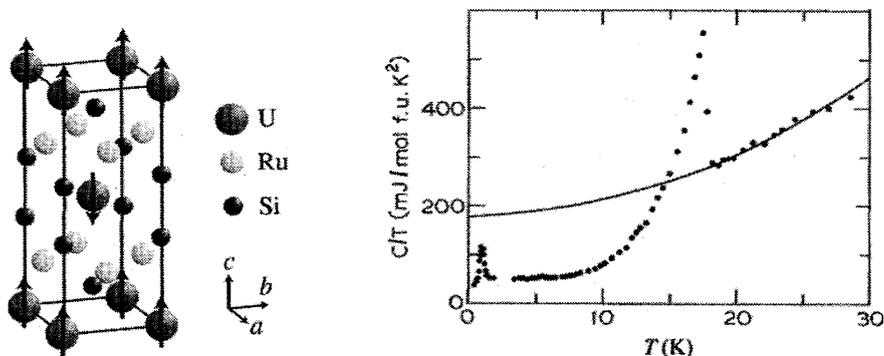


図 8.1.1 左は重い電子系超伝導体  $URu_2Si_2$  の結晶構造。結晶構造中の矢印は圧力下で現れる  $Q_c = (001) = (100)$  の反強磁性相における U 原子の反強磁性モーメントを示している。右は比熱測定の結果 [53]。隠れた秩序相への相転移温度  $T_h = 17.5$  K および超伝導転移温度  $T_c = 1.4$  K に対応する比熱の異常がそれぞれ見えている。

びその結果から超伝導になる前の常伝導状態である「隠れた秩序相」に対する対称性の制限、さらにそれから発展した隠れた秩序に関する磁気トルクの実験について紹介したい。

### 8.1 $URu_2Si_2$ における隠れた秩序と超伝導

重い電子系化合物  $URu_2Si_2$  は図 8.1.1 に示すような体心正方晶の結晶の対称性を持つ物質で、1985 年に  $T_h = 17.5$  K および超伝導転移温度  $T_c = 1.4$  K の 2 つの相転移が比熱測定により発見されて以来、非常に注目を集めている。その理由は、 $T_h = 17.5$  K の相転移の起源が謎であり、低温でどのような秩序状態となっているのかを巡り、激しい論争的となっているからである。この秩序について 20 以上もの理論的な提唱がなされてきたが、発見後 4 半世紀経った今でもまだ解明されていないことから、この秩序は「隠れた秩序」とよばれ、固体物理学の大きな謎の一つとなっている。

隠れた秩序の 2 次相転移において熱力学量や電子の輸送特性などに異常が現れる。例えば図 8.1.1 に示すように比熱では  $T_h$  で大きなとび ( $\Delta C/T_h \approx 300$  mJ/molK<sup>2</sup>) を示し、このときエントロピーの減少量は  $\Delta S \approx 0.2R \ln 2$  と見積もられ非常に大きいことが分かる。

この系の磁場-温度 ( $H$ - $T$ ) 相図および圧力-温度 ( $P$ - $T$ ) 相図を図 8.1.2 に示す。非常に特徴的なことは、超伝導相は隠れた秩序相の中の低エネルギー部分に現れており、圧力をかけることで隠れた秩序相と競合している反強磁性相 (波数ベクトル  $Q_c = (001) = (100)$ ) に転移するとともに超伝導は破壊されることである。この超伝導の対称性を調べるために、我々は磁場中熱伝導測定を行った [39]。我々が用いた単結晶試料は日本原子力研究機構において作製されたものであり、[55] 残留抵抗比 ( $\rho(T = 300$  K)/ $\rho(T \rightarrow 0$  K)) は 700 近くに達し、これまで用いられてきた単結晶よりも一桁以上大きな値をもつ純良なものである。

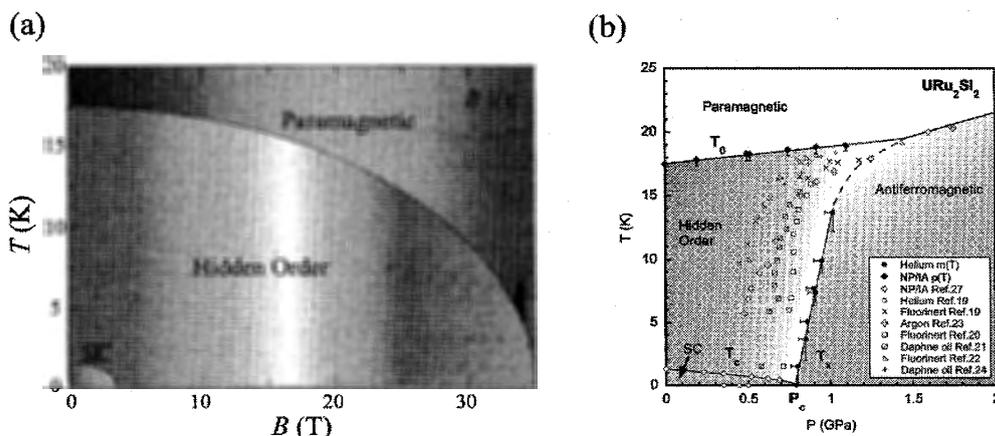


図 8.1.2 (a) 重い電子系超伝導体  $URu_2Si_2$  ( $T_h = 17.5$  K,  $T_c = 1.4$  K) の  $H$ - $T$  相図 ( $H//c$ )。 (b)  $P$ - $T$  相図 [54]。

## 8.2 熱伝導測定による超伝導対称性の決定

図 8.2.1 に URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 単結晶の *a* 軸方向に熱流を流した時の  $\kappa/T$  の温度依存性を示す [39]。なお本研究で用いた純良試料ではフォノンによる熱伝導度は測定温度領域では準粒子の寄与に対して圧倒的に小さい。温度を下げていくと低温で  $\kappa/T$  は温度の 2 乗に比例して減少していくが、ゼロ磁場で絶対零度への外挿において有限の残留熱伝導度が観測された。さらにこの残留熱伝導度は式 (7.3) で与えられるラインノードの場合に期待される値とほぼ一致している。したがって、この実験事実から URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の超伝導ギャップにラインノードの存在が強く示唆される。なお、有限温度においては磁場中のデータとゼロ磁場のデータがクロスする現象が見えているが、これは有限温度では非弾性散乱があるため、磁場により散乱時間（および平均自由行程）が減少し、熱伝導率が下がるためである。低温極限では不純物による弾性散乱のみで支配されるため、散乱時間の磁場依存性を考慮する必要がなくなり、磁場中残留熱伝導度は主に状態密度の磁場依存性を反映した物理量となる。

次にノード構造について更なる知見を与える磁場依存性の測定について述べる。図 8.2.2(a) に絶対零度に外挿した  $\kappa/T$  の磁場依存性を示す。磁場は結晶の *a* 軸と *c* 軸方向にかけており、各磁場方向での上部臨界磁場  $H_{c2}$  はそれぞれ 12.5 T、2.8 T と大きな異方性をもつ。横軸は各上部臨界磁場で規格化してある。どちらの方向の磁場依存性も他の超伝導体では観測されたことのない特異なものである。特に低磁場領域 ( $H \ll H_{c2}$ )、中間磁場 ( $H \lesssim H_{c2}$ )、そして  $H_{c2}$  近傍の高磁場、3つの磁場領域において特徴的な振る舞いを示す。特徴をまとめると (i) 磁場を *a* 軸に平行にかけた場合 ( $H \parallel a$ )、低磁場で  $\kappa/T$  は磁場と共に急激に増加しプラトー的振る舞いを示した後、 $H_{c2}$  に向かって上凸の磁場依存性をもって増加する。(ii) 磁場を *c* 軸に平行にかけた場合 ( $H \parallel c$ )、低磁場で  $\kappa/T$  は急激に増大した後、 $H_{c2}$  までほとんど磁場依存性を示さない。(iii) どちらの磁場方向でも  $H_{c2}$  で熱伝導度はとびを示し減少する。常伝導状態では大きな磁気抵抗を反映して Wiedemann-Franz 則 ( $\kappa/T = L_0/\rho$ 、ここで  $L_0 = 2.44 \times 10^{-8} \text{ } \Omega\text{W/K}^2$ ) に従い減少する (図 8.2.2(a) の点線参照)。

(i)、(ii) で観測された磁場依存性は、URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> がマルチバンド超伝導体でありバンドによって異なる超伝導ギャップ構造を持つことを直接的に示している。実際に (i) に類似した磁場依存性は 2 ギャップ超伝導体である MgB<sub>2</sub> においても観測されている [56]。MgB<sub>2</sub> では低磁場の振る舞いは小さい超伝導ギャップにより決定され、高磁場の振る舞いは大きなギャップにより決定されている。したがって、今回観測した磁場依存性は URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> が電子状態から期待されるとおり補償された金属であり、電子バンドと正孔バンドがあることと辻褃が合っている。具体的には正孔バンドは比較的軽いいため、実際の  $H_{c2}$  よりも実効的に低い臨界磁場をもち、重い電子バンドが高磁場の振る舞いを決定すると考えられる。

さて詳細な磁場依存性と異方性の解析により、2つのバンドにおけるギャップ構造の知見を得ることができる。まず低磁場の磁場依存性から正孔バンドのギャップ構造を議論しよう。図 8.2.2(b) に示すように  $\kappa/T$  は、 $H_{c2}$  の異方性が 4 倍近くあるにもかかわらず磁場の方向にほとんどよらずに  $\sqrt{H}$  にほぼ比例して増加し、 $\mu_0 H_c \approx 0.4 \text{ T}$  あたりでプラトー的なふるまいへとクロスオーバーする。磁場方向依存性がないことは正孔バンドがほぼ球状であることを示しており、 $H_c \ll H_{c2}$  は正孔バンドの実効的な臨界磁場であることを示している。残留熱伝導度と  $\sqrt{H}$  依存性は正孔バンドにラインノードがあることを意味している。また、磁場を結晶軸に対して様々な方向にかけて熱伝導を測定した最近の実験 [51] から、ラインノードは *ab* 面に水平方向に走っていることが分かっている (図 8.2.2(a) 左下部挿入図)。

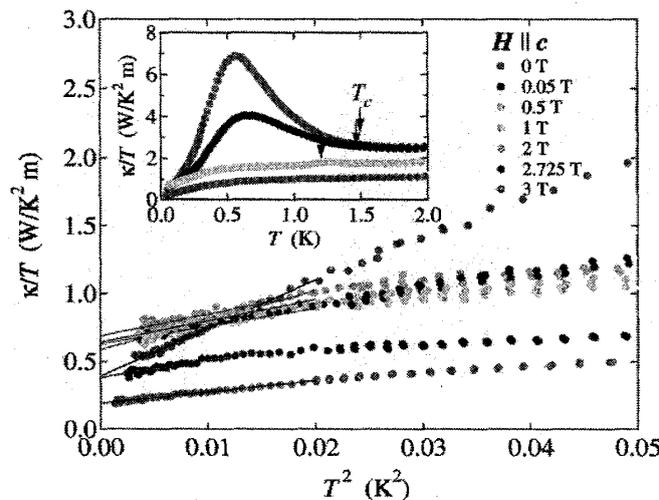


図 8.2.1 重い電子系超伝導体 URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の超伝導状態における熱伝導率の温度依存性 [39]。

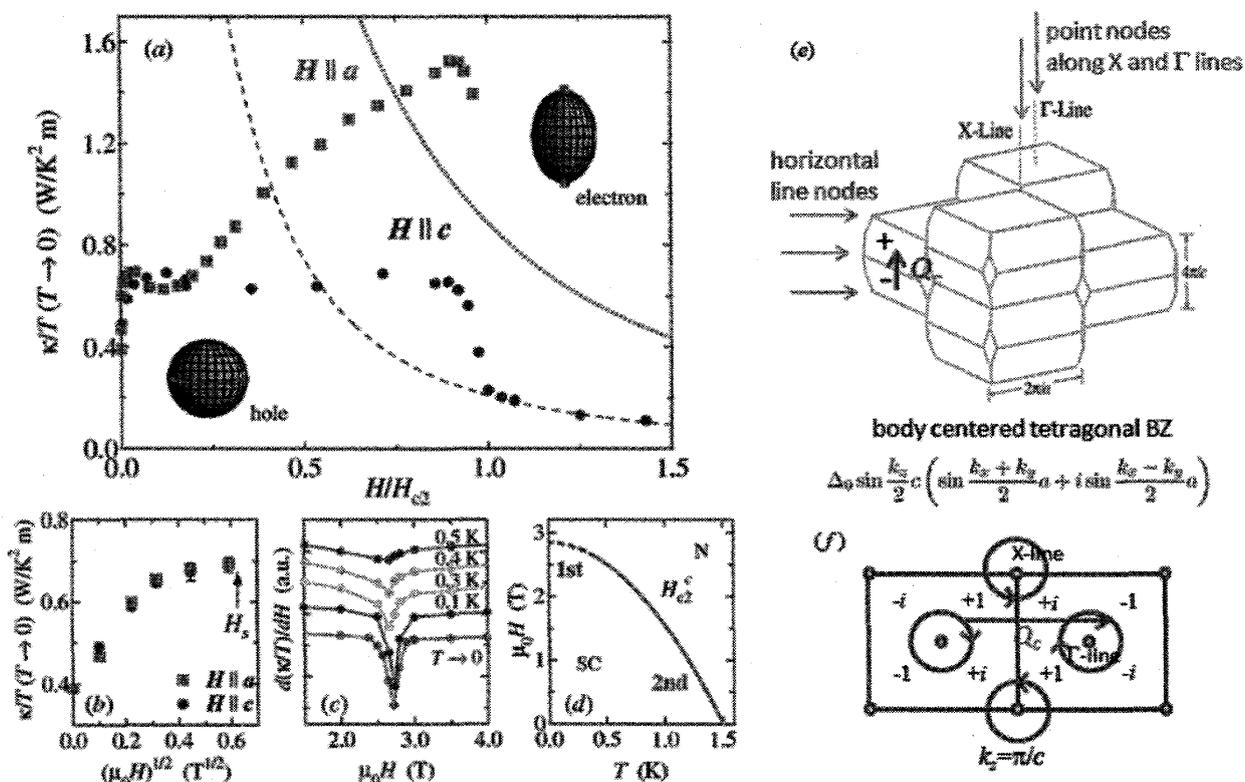


図 8.2.2 (a) 重い電子系超伝導体 URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の超伝導状態における熱伝導率の磁場依存性 [39]。図 8.2.1 に示す各磁場における温度依存性を絶対零度以外挿することにより見積もったもの。点線は磁気抵抗測定から見積もった Wiedemann-Franz 則から期待される磁場依存性。(b) 低磁場部分を  $\sqrt{H}$  に対してプロットしたもの。(c) 上部臨界磁場  $H_{c2}$  近傍における熱伝導の磁場微分の磁場依存性。(d) 熱伝導測定から得られた上部臨界磁場の温度依存性。(e) URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の体心正方晶構造に対応する Brillouin Zone (BZ) とカイラル  $d$  波対称性におけるノードの入り方。(f)  $k_x = \pi/c$  の平面におけるカイラル  $d$  波対称性の位相の様子。 $\Gamma$  および X-line 上 (黄色の点) でノードとなる。反強磁性波数ベクトル  $\mathbf{Q}_c = (001) = (100)$  (矢印) をつなぐ位置で符号が反転する。

次に重い電子バンドのギャップ構造を高磁場 ( $H_s < H \lesssim H_{c2}$ ) の熱伝導度から議論しよう。 $H_{c2}$  に大きな異方性があることから、このバンドが大きな異方性を持った回転楕円体であることがわかる。高磁場領域では熱伝導度には大きな異方性が表れる。 $H \parallel a$  では上凸の磁場依存性をもって広い磁場領域で  $H_{c2}$  まで急速に増加している。これに対し  $H \parallel c$  では  $H_{c2}$  直下までほとんど磁場依存性を持たない。したがって観測された結果は、 $H \parallel c$  ではドップラー効果による準粒子励起があまり起こらず、 $H \parallel a$  の場合では顕著に起こっていることを示している。このような異方的な準粒子励起は  $c$  軸方向にポイント状のノードがある場合にのみ可能である (図 8.2.2(a) 右上部挿入図)。ここで重要なことは、セクション 7.3 で述べたように、ドップラーシフトが  $\mathbf{p}_s \cdot \mathbf{v}_F$  で与えられることから明らかなように、超伝導電流に対し垂直方向、つまり磁場に平行に運動している準粒子に対してドップラーシフトが起こらないことである。したがって  $c$  軸方向にポイントノードがある場合、ノードと磁場の方向が一致してしまうと  $\mathbf{p}_s \cdot \mathbf{v}_F = 0$  となり、ノード付近の準粒子に対してドップラーシフトが起こらないが、磁場を  $a$  軸方向にかけると、 $|\mathbf{p}_s \cdot \mathbf{v}_F| > |\Delta_{\mathbf{k}}|$  となり、ドップラーシフトが起こる。ラインノードの場合にはどの磁場方向でもドップラーシフトが起こり得る。東京大学のグループによる磁場中比熱の測定からも  $c$  軸方向のポイントノードを支持する結果が得られている [57]。

さらに高磁場領域における熱伝導度のふるまいについて議論しよう。 $H_{c2}$  においてどちらの磁場方向においても熱伝導度は不連続な跳びを示す。熱伝導度はエントロピーの流れを直接反映しているので、この現象は低温での磁場中超伝導転移が通常の 2 次相転移ではなく、1 次相転移であることを示している。セクション 3.2 で議論したように、1 次相転移の起源は最も単純には強いパワリ常磁性効果による超伝導対破壊である。ちなみにこれまで 1 次転移が観測された系は CeCoIn<sub>5</sub> [38]、NpPd<sub>5</sub>Al<sub>2</sub> [58]、 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> [59] が知られている。

以上の結果を用いて URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の超伝導波動関数を同定してみよう。もし 1 次相転移の起源がパワリ常磁性効果であるなら、波動関数のパリティはスピン一重項である。超伝導ギャップ構造は、正孔バンドでは  $ab$  面に平行な水平ラインノード、電子バンドでは  $c$  軸方向にポイントノードをもつ。これらの条件すべてを満たす対称性は最も単純には、表 1 の対称性の分類の中で  $E_g(1, i)$  の表現に属する、時間反転対称性を破る  $d$  波対称性 (カイラル  $d$  波、ギャップ関数  $\Delta_{\mathbf{k}} \propto k_z(k_x \pm ik_y)$ ) である。URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の結晶構造 (体心正方晶) に対応する Brillouin Zone (BZ) でこの対称性を考えると、図 8.2.2(e) に示

すように BZ の中心 ( $k_x = 0$ ) および境界 ( $k_x = \pm \frac{2\pi}{c}$ ) の面内にラインノード、 $\Gamma$  点を通る  $c$  軸方向 ( $k_x = k_y = 0$ ) および X 点を含む線にポイントノードをもつことになる。これを簡単にブリリアンゾーンの周期性に応じた正弦波として近似した時にはギャップ関数は

$$\Delta_0 \sin \frac{k_z}{2} c \left( \sin \frac{k_x + k_y}{2} a + i \sin \frac{k_x - k_y}{2} a \right) \quad (8.1)$$

で与えられることになる [39]。この関数の特徴を見てみると、反強磁性相の波数ベクトル  $Q_c = (001) = (100)$  でつなぐ 2 点での符号が反転していることがわかる (図 8.2.2(e), (f))。このことはセクション 2.2 で述べたようにこの波数の反強磁性揺らぎを使った超伝導が実現していることを強く示唆する結果であり、圧力で反強磁性秩序が誘起されるとともに、この揺らぎが抑えられ超伝導が消えると考えれば、実験結果をうまく説明できる。実際にこの系での反強磁性揺らぎによる超伝導でカイラル  $d$  波の対称性が出てくることは最近の理論計算で示されている [60]。

### 8.3 微小ホール素子を用いた下部臨界磁場測定

熱伝導測定により示唆されたカイラル  $d$  波の対称性は、セクション 4 で議論したように時間反転対称性を破った超伝導状態である。このような状態では自発的な磁化が生じた状態となることが期待されるため、低磁場における磁気応答に異常が現れるかどうかを調べる実験を行った。また、非常に短い長さのスケールを持つドメイン形成も考えられるため、我々は  $5 \times 5 \mu\text{m}$  のサイズの微小ホール素子アレー (図 8.3.1 左挿入図参照) を用いて、局所的な磁束密度の磁場依存性の測定を行った [61]。

図 8.3.1 に測定データを示す。低磁場における超伝導体の磁気応答は、渦糸のピン止めの影響により試料端と試料中心で異なる場合がある。このようなピン止めの影響を排除するために、試料端付近の局所的な磁束密度測定を行った。その結果、渦糸が試料に侵入し始める磁場  $H_p$  で明瞭な折れ曲がりが見られた。実際、ホール素子アレーの場所依存性を見てみると、端付近では  $H_p$  の値がほぼ一定となることから、ピン止めの影響を排除した本質的な  $H_p$  の測定が可能となっていることがわかる。これらの測定から反磁場の効果を考慮して下部臨界磁場の温度依存性を求めた。その結果、磁場を  $c$  軸方向にかけた場合のみ、 $H_{c1}(T)$  に非常に特徴的な折れ曲がりが見られ  $T_Q = 1.2 \text{ K}$  で観測された。 $H \parallel a$  では  $T_Q$  における異常は見られず、 $T_p = 1.0 \text{ K}$  に小さなキックが見られた。比熱測定から、試料の不均一によるものと思われる若干の超伝導転移温度が低い  $T_c = 1.0 \text{ K}$  の相の存在が知られており、試料の質の向上とともにこの相の割合は減少していく。したがって、この  $T_p = 1.0 \text{ K}$  の異常は本質的ではないと考えられる。実際、 $H \parallel c$  でも対応する小さな異常は見られている。これに対して、 $T_Q = 1.2 \text{ K}$  での異常は  $H \parallel c$  でのみ観測されており、また試料端の場所によらず見られたことから、本質的な異常をとらえている可能性が高い。

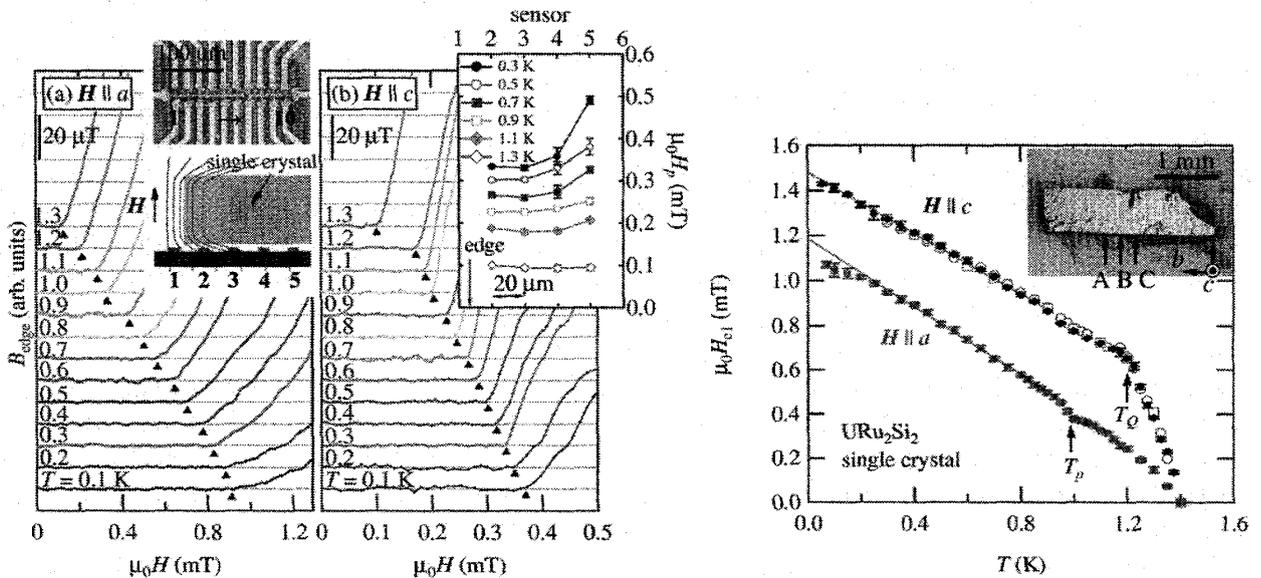


図 8.3.1 左は微小ホール素子を用いた重い電子系超伝導体  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  の超伝導状態における局所的な磁束密度の磁場依存性 [61]。渦糸が侵入し始める磁場  $H_p$  にて折れ曲がりが見られている。挿入図は  $H_p$  の場所依存性。右は渦糸侵入磁場から見積もった下部臨界磁場  $H_{c1}$  の温度依存性 [61]。白丸、青丸、白四角はそれぞれ挿入図の場所 A、B、C での測定結果に対応する。

下部臨界磁場は磁場侵入長を通して、超伝導電子密度と関連しているため、このような超伝導状態における下部臨界磁場の異常は超伝導状態の変化を示唆するものである。実際、超伝導相内で対称性の変化を伴う相転移が  $U_{1-x}Th_x$ Be<sub>13</sub> で見つかっており、この場合にも下部臨界磁場の異常が観測されている [62, 63]。しかしこの場合はいづれも  $H_{c1}(T)$  の傾きは低温で大きくなっており、今回の結果とは逆である。

この異常を理解する上で、一つの考え方として、熱伝導測定で得られた時間反転対称性を破ったカイラル  $d$  波の超伝導を考えよう。この対称性では、基本的に  $k_z(k_x + k_y)$  と  $k_z(k_x - k_y)$  が縮退した状態になっており、これらを実部、虚部とした状態となっている。もしこの縮退が解けていて、異なる転移温度 ( $T_c$  および  $T_Q$ ) を持っていたとしたらどうであろうか。そうすると、時間反転対称性は  $T_Q$  以下で初めて破れることになる。時間反転対称性の破れにより、自発磁化のあるミクロなドメインが形成されると、ドメインの境界部分で磁束侵入が促進される可能性がある。その場合には渦糸侵入磁場が見かけ上低く抑えられ、本実験で見たような渦糸侵入磁場の折れ曲がりやを定性的には説明できる可能性がある。しかも、対称性から考えると、ドメイン境界の方向は  $c$  軸と平行であることが自然であり、 $H \parallel c$  のみ以上が見えることと対応がよい。もちろん、このような超伝導対称性の変化は相転移であるため、比熱の 2 段転移などが来されるが、現時点では観測されていないため、このような解釈は議論の余地がある。他の実験での確認が必要となるだろう。

### 8.4 隠れた秩序相における対称性の破れ～磁気トルク測定

下部臨界測定で見られた異常に関する考察が正しいと仮定すれば、 $T_Q$  以上の温度では  $k_z(k_x + k_y)$  と  $k_z(k_x - k_y)$  が非等価な状態となっているはずであり、つまり常伝導状態である隠れた秩序相においても面内の  $k_x + k_y$  と  $k_x - k_y$  で異方性が出てきている状態となっているのではないかと推察できる。実際に、隠れた秩序は 2 次相転移であるため、何らかの対称性の破れを伴う必要があるが、この相転移を理解する上で最も根本的な「何の対称性が破れた状態であるか」ということさえ、実験的に明らかにされていなかった。

このようなアイデアのもと、面内異方性を敏感に測定できる手法として、筆者は磁気トルク測定を用いる方法を発案した [65]。磁気トルク測定は微小カンチレバーを用いる方法が確立されている [66] が、主に de Haas-van Alphen 量子振動測定や、超伝導状態の  $ac$  異方性の研究に使われることが多く、本研究のような面内での異方性検知に使われることはなかった。磁気トルクは磁場と磁化の外積で  $\tau = \mu_0 M V \times H$  のように定義されるが、磁化の面内成分は帯磁率テンソル  $\chi_{ij}$  を用いて

$$M_i = \sum_j \chi_{ij} H_j \quad (i, j = a, b) \quad (8.2)$$

で与えられるため、磁場を面内で回転させると、 $a$  軸からの角度  $\phi$  に対してトルク  $\tau(\phi, T, H)$  が次のような 2 回対称成分を持つことが期待される。

$$\tau_{2\phi} = \frac{1}{2} \mu_0 H^2 V [(\chi_{aa} - \chi_{bb}) \sin 2\phi - 2\chi_{ab} \cos 2\phi] \quad (8.3)$$

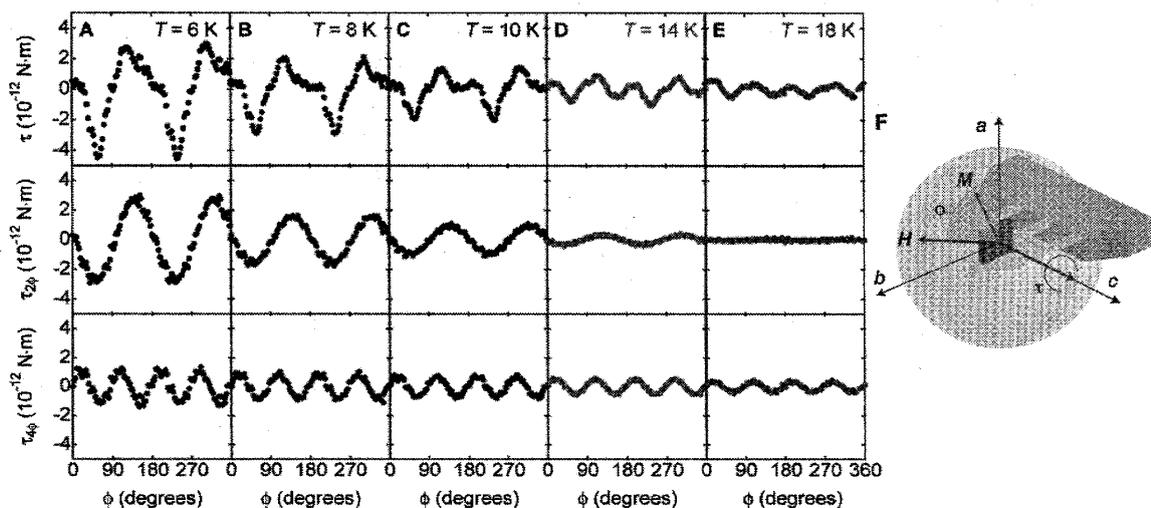


図 8.4.1 URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の磁気トルクの面内角度依存性 [65]。磁場の絶対値はすべて 4 T である。上段がトルクの生データ、中段がフーリエ解析により得られた 2 回対称成分、下段が 4 回対称成分。隠れた秩序転移温度  $T_h = 17.5$  K 以下で 2 回対称成分が出現している。右挿入図はカンチレバーによるトルク測定の配置図。

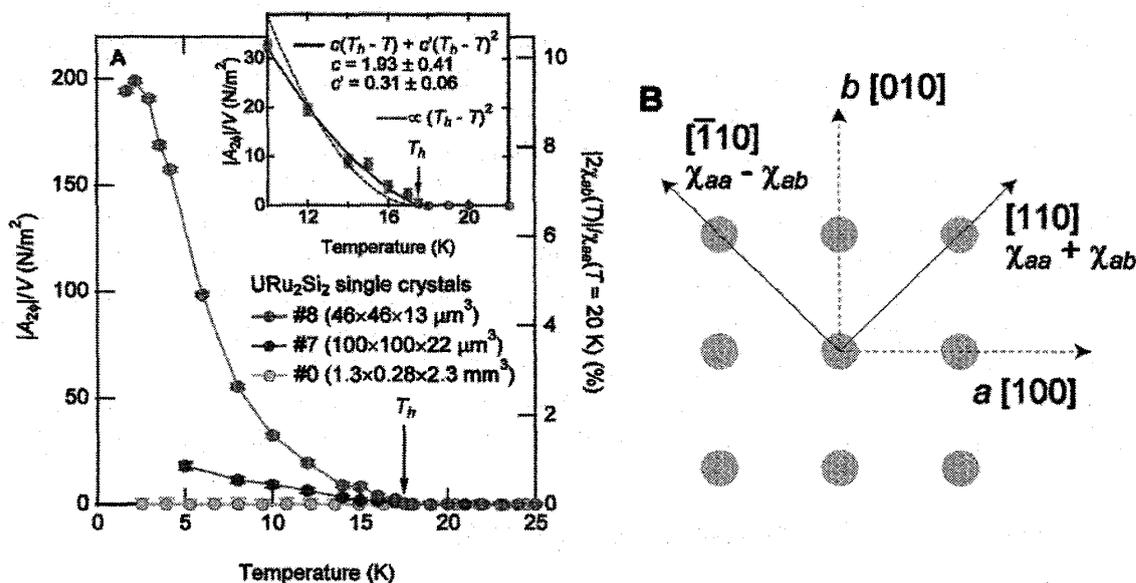


図 8.4.2 URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の磁気トルクの 2 回対称成分の温度依存性 [65]。右図は U 原子の配置と有限の  $\chi_{ab}$  成分が出てきた時の各方向の帯磁率を模式的に示したものの。

もし、系の対称性が正方晶で期待される 4 回対称を保っている場合には、 $a$  軸と  $b$  軸が等価なため  $\chi_{aa} = \chi_{bb}$  であり、かつ  $a$  軸に磁場をかけた時に磁化に  $b$  軸成分は出てこないために  $\chi_{ab} = 0$  となる。従ってこのような場合には明らかに式 (8.3) の右辺はゼロになり、トルクに 2 回対称成分は出てこない。逆に言うと、トルクの 2 回対称成分が出てくるためには、系の対称性が 4 回対称を破る必要があるということが出来る。このように、トルクの面内異方性測定は、4 回回転対称性の破れを直接的に観測するプローブとなる。

実際の測定結果を図 8.4.1 に示す。上段が 4 T におけるトルクの角度依存性  $\tau(\phi, T)$  である。隠れた秩序の転移温度  $T_h = 17.5$  K の上下で、形が変化しているのがわかる。18 K では 90 度変化させた時のトルクの値が変わらないが、低温では明らかに異なっていることが見て取れる。さらに、フーリエ解析を行うことにより取り出した 2 回対称成分および 4 回対称成分をそれぞれ中段、下段に示している。とくに 2 回対称成分に注目すると、明らかに低温で有限の成分が出ていくことがわかる。なお、この 2 回対称成分は  $\tau_{2\phi} = A_{2\phi} \cos 2\phi$  で書き表せることができるため、式 (8.3) から、 $\chi_{aa} = \chi_{bb}$  および  $\chi_{ab} \neq 0$  となっている状態であることが明らかとなった。

この 2 回対称成分の温度依存性をプロットしたのが、図 8.4.2A である。これにより 2 回対称成分がちょうど  $T_h = 17.5$  K 以下で出現し、低温ほど成長していることがわかる。この結果は、この 2 回対称性の出現が隠れた秩序相転移によるものであることを明確に示す結果であり、隠れた秩序相が結晶の正方晶の 4 回回転対称性を破った状態であることを実験的に初めて示したものである。右軸にはトルクの絶対値から見積もった異方性成分  $2\chi_{ab}$  の大きさを  $\chi_{aa}$  で規格化したものを示しており、測定に用いた最も小さな単結晶試料では低温で 10% にも達する大きな異方性を示している。なお、よりサイズ大きな試料では異方性が小さくなっているが、これは縮退した 2 方向のドメインの形成により信号を打ち消しあっていると考えれば自然と理解できる。このことから、ドメインのサイズは数十  $\mu\text{m}$  以下であると考えられ、今までこのような異常が大きな試料で見つからなかったことも何ら不思議ではない。

この実験で明らかとなった  $\chi_{ab}$  の出現は、図 8.4.2B に示したように、 $[110]$  方向の帯磁率  $\chi_{aa} + \chi_{ab}$  と、 $[\bar{1}10]$  方向の帯磁率  $\chi_{aa} - \chi_{ab}$  とが異なった状態が実現していることを意味しており、 $[110]$  方向を向いたネマティック状態とも呼べる電子状態が実現していることを強く示唆している。この結果はセクション 8.3 で議論した  $k_x + k_y$  と  $k_x - k_y$  の非等価性とも相容れる。

この結果を受けて、既にいくつかの理論的考察がなされ [67, 68, 69]、特に多極子秩序については、トルクの 2 回対称性と矛盾しないものとして  $E_g$  または  $E_u$  対称性を持つ秩序のみに限定されることが明らかとなっている [68]。この実験を契機に、今まであまり考えられてこなかった面内回転対称性の破れをさらに検証する研究が進み、隠れた秩序の大きな謎が近いうちに解決されることを期待したい。

## 9 おわりに

以上、バルク測定を中心に、超伝導対称性を決定する実験について概観した。特に準粒子の低エネルギー励起に敏感な磁場侵入長、熱伝導率といったプローブにより、異方的超伝導体の超伝導対称性に関してかなりの情報を得ることができるとわかる。これらの測定は試料に特殊な条件をあまり必要としないという点も様々な超伝導体の共通性などを理解する上では重要な点であろう。超伝導対称性を決定することにより、その発現機構の候補に対して強い制約を課すことが可能であり、また、その超伝導状態の基盤となる常伝導状態の電子状態についても情報を与えるということが URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の研究を通して明らかとなってきた。今後とも様々な非従来型の超伝導体の研究を通して、強相関電子系の物理学に貢献できれば幸いである。

## 謝辞

本稿で紹介させていただいた測定結果の多くは、京都大学理学研究科の山下穰、橋本顕一郎、笠原裕一、岡崎竜二、利根川翔、史宏杰、池田浩章、松田祐司、および固体電子物性研究室の皆様との共同研究に基づいています。また、原子力研究機構の芳賀芳範、松田達磨、山本悦嗣、大貫惇睦の各氏には共同研究として試料を提供していただきました。また本研究領域のたくさんのメンバーの皆さんと有益な議論をしていただいていることをこの場を借りて感謝いたします。

## 参考文献

- [1] 例えば、D. J. Scalapino: Phys. Rep. **250** (1995) 329.
- [2] S. H. Simon and P. A. Lee: Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 1548.
- [3] P. A. Frigeri, D. F. Agterberg, and M. Sgrist: New J. Phys. **6** (2004) 115.
- [4] S. Fujimoto: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 051008.
- [5] T. Tayama, A. Harita, T. Sakakibara, Y. Haga, H. Shishido, R. Settai, and Y. Onuki: Phys. Rev. B **65** (2002) 180504.
- [6] N. T. Huy, D. E. de Nijs, Y. K. Huang, A. de Visser: Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 077002.
- [7] W. K. Park, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, and L. H. Greene: Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 177001.
- [8] K. Izawa, H. Yamaguchi, Y. Matsuda, H. Shishido, R. Settai, and Y. Onuki: Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 057002.
- [9] A. Bianchi, R. Movshovich, N. Oeschler, P. Gegenwart, F. Steglich, J. D. Thompson, P. G. Pagliuso, and J. L. Sarrao: Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 137002.
- [10] J. Xia, Y. Maeno, P. T. Beyersdorf, M. M. Fejer, and A. Kapitulnik: Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 167002.
- [11] J. R. Kirtley, C. Kallin, C. W. Hicks, E.-A. Kim, Y. Liu, K. A. Moler, Y. Maeno, and K. D. Nelson: Phys. Rev. B **76** (2007) 014526.
- [12] M. Sgrist and K. Ueda: Rev. Mod. Phys. **63** (1991) 239.
- [13] C. C. Tsuei and J. R. Kirtley: Rev. Mod. Phys. **72** (2000) 969.
- [14] T. Hanaguri, Y. Kohsaka, M. Ono, M. Maltseva, P. Coleman, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, K. Ohishi, and H. Takagi: Science **323** (2009) 923.
- [15] J. Chang, I. Eremin, P. Thalmeier, and P. Fulde: Phys. Rev. B **75** (2007) 024503.
- [16] 例えば、G. Yu, Y. Li, E. M. Motoyama, and M. Greven: Nat. Phys. **5** (2009) 873. およびその参考文献。
- [17] A. V. Chubukov and L. P. Gor'kov: Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 147004.

- [18] S. Onari and H. Kontani: arXiv:1105.6233 (unpublished).
- [19] レビューとして例えば、R. Prozorov and R. W. Giannetta: *Supercond. Sci. Technol.* **19** (2006) R41.
- [20] B. S. Chandrasekhar and D. Einzel: *Ann. Physik* **2** (1993) 535.
- [21] D. Einzel, P. J. Hirschfeld, F. Gross, B. S. Chandrasekhar, K. Andres, H. R. Ott, J. Beuers, Z. Fisk, and J. L. Smith: *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 2513.
- [22] T. Shibauchi, H. Kitano, K. Uchinokura, A. Maeda, T. Kimura, and K. Kishio: *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 2263.
- [23] K. Hashimoto, T. Shibauchi, T. Kato, K. Ikada, R. Okazaki, H. Shishido, M. Ishikado, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, S. Shamoto, and Y. Matsuda: *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 017002.
- [24] C. T. Van Degrift: *Rev. Sci. Instrum.* **46** (1975) 599.
- [25] K. Hashimoto, A. Serafin, S. Tonegawa, R. Katsumata, R. Okazaki, T. Saito, H. Fukazawa, Y. Kohori, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Ikeda, Y. Matsuda, A. Carrington, and T. Shibauchi: *Phys. Rev. B* **82** (2010) 014526.
- [26] K. Hashimoto, S. Kasahara, R. Katsumata, Y. Mizukami, M. Yamashita, H. Ikeda, T. Terashima, A. Carrington, Y. Matsuda, and T. Shibauchi: arXiv:1107.4505 (unpublished).
- [27] S. Özcan, D. M. Broun, B. Morgan, R. K. W. Haselwimmer, J. R. Waldram, J. L. Sarrao, S. Kamal, C. P. Bidinosti, and P. J. Turner: *Europhys. Lett.* **62** (2003) 412.
- [28] 最近のレビューとして P. J. Hirschfeld, M. M. Korshunov, and I. I. Mazin: *Rep. Prog. Phys.* **74** (2011) 124508.
- [29] J. Paglione, M. A. Tanatar, D. G. Hawthorn, E. Boaknin, R. W. Hill, F. Ronning, M. Sutherland, and Louis Taillefer: *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 246405.
- [30] J. K. Dong, H. Zhang, X. Qiu, B. Y. Pan, Y. F. Dai, T. Y. Guan, S. Y. Zhou, D. Gnida, D. Kaczorowski, and S. Y. Li: *Physical Review X* **1** (2011) 011010.
- [31] 芝内孝禎、松田祐司: *固体物理* **45** (2010) 691.
- [32] S. Y. Li, J.-B. Bonnemaïson, A. Payeur, P. Fournier, C. H. Wang, X. H. Chen, and L. Taillefer: *Phys. Rev. B* **77** (2008) 134501.
- [33] M. J. Graf, S.-K. Yip, J. A. Sauls, and D. Rainer: *Phys. Rev. B* **53** (1996) 15147.
- [34] L. Taillefer, B. Lussier, R. Gagnon, K. Behnia, and H. Aubin: *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 483.
- [35] K. Hashimoto, M. Yamashita, S. Kasahara, Y. Senshu, N. Nakata, S. Tonegawa, K. Ikada, A. Serafin, A. Carrington, T. Terashima, H. Ikeda, T. Shibauchi, and Y. Matsuda: *Phys. Rev. B* **81** (2010) 220501(R).
- [36] C. Proust, E. Boaknin, R. W. Hill, L. Taillefer, and A. P. Mackenzie: *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 147003.
- [37] Y. Kasahara, T. Iwasawa, Y. Shimizu, H. Shishido, T. Shibauchi, I. Vekhter, and Y. Matsuda: *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 207003.
- [38] K. Izawa, Y. Kasahara, Y. Matsuda, K. Behnia, T. Yasuda, R. Settai, and Y. Onuki: *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 197002.
- [39] Y. Kasahara, T. Iwasawa, H. Shishido, T. Shibauchi, K. Behnia, Y. Haga, T. D. Matsuda, Y. Onuki, M. Sigrist, and Y. Matsuda: *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 116402.
- [40] 井澤公一、鎌田このみ、松田祐司: *日本物理学会誌* **59** (2004) 92.
- [41] N. Kurita, F. Ronning, C. F. Miclea, E. D. Bauer, J. D. Thompson, A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. Mandrus, and R. Movshovich: *Phys. Rev. B* **79** (2009) 214439.

- [42] X. G. Luo, M. A. Tanatar, J.-P. Reid, H. Shakeripour, N. Doiron-Leyraud, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, H. Luo, Z. Wang, H.-H. Wen, R. Prozorov, and L. Taillefer: *Phys. Rev. B* **80** (2009) 140503(R).
- [43] Y. Nakai, T. Iye, S. Kitagawa, K. Ishida, S. Kasahara, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and T. Terashima: *Phys. Rev. B* **81** (2010), 020503(R).
- [44] 例えば、「小特集：鉄系超伝導体」, 日本物理学会誌 **64** (2009) 807.
- [45] P. A. Lee: *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 1887.
- [46] E. Fradkin: *Phys. Rev. B* **33** (1986) 3263.
- [47] M. Koshino and T. Ando: *Phys. Rev. B* **73** (2006) 245403.
- [48] G. E. Volovik, *JETP Lett.* **58** (1993) 469.
- [49] J. Lowell and J. B. Sousa: *J. Low Temp. Phys.* **3** (1970) 65.
- [50] レビューとして、Y. Matsuda, K. Izawa, and I. Vekhter: *J. Phys.: Condens. Matter* **18** (2006) R705.
- [51] Y. Kasahara, H. Shishido, T. Shibauchi, Y. Haga, T. D. Matsuda, Y. Onuki, and Y. Matsuda: *New J. Phys.* **11** (2009) 055061.
- [52] A. Vorontsov and I. Vekhter: *Phys. Rev. B* **75** (2007), 224501; *Phys. Rev. B* **75** (2007) 224502.
- [53] T. T. M. Palstra, A. A. Menovsky, J. van den Berg, A. J. Dirkmaat, P. H. Kes, G. J. Nieuwenhuys, and J. A. Mydosh: *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 2727.
- [54] N. P. Butch, J. R. Jeffries, S. Chi, J. B. Leão, J. W. Lynn, and M. B. Maple: *Phys. Rev. B* **82** (2010) 060408.
- [55] Y. Haga, H. Sakai and S. Kanbe: *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 051012.
- [56] A. V. Sologubenko, J. Jun, S. M. Kazakov, J. Karpinski, and H. R. Ott: *Phys. Rev. B* **66** (2002) 014504.
- [57] K. Yano, T. Sakakibara, T. Tayama, M. Yokoyama, H. Amitsuka, Y. Homma, P. Miranović, M. Ichioka, Y. Tsutsumi, and K. Machida: *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 017004.
- [58] D. Aoki, Y. Haga, T. D. Matsuda, N. Tateiwa, S. Ikeda, Y. Homma, H. Sakai, Y. Shiokawa, E. Yamamoto, A. Nakamura, R. Settai, and Y. Onuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 063701.
- [59] R. Lortz, Y. Wang, A. Demuer, P. H. M. Böttger, B. Bergk, G. Zwircknagl, Y. Nakazawa, and J. Wosnitza: *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 187002.
- [60] H. Kusunose: arXiv:1108.4638 (unpublished).
- [61] R. Okazaki, M. Shimozawa, H. Shishido, M. Konczykowski, Y. Haga, T. D. Matsuda, Y. Onuki, Y. Yanase, T. Shibauchi, and Y. Matsuda: *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 084705.
- [62] R. Joynt and L. Taillefer: *Rev. Mod. Phys.* **74** (2002) 235.
- [63] U. Rauchschwalbe, F. Steglich, G. R. Stewart, A. L. Giorgi, P. Fulde, and K. Maki: *Europhys. Lett.* **3** (1987) 751.
- [64] M. Ichioka, Y. Matsunaga, and K. Machida: *Phys. Rev. B* **71** (2005) 172510.
- [65] R. Okazaki, T. Shibauchi, H. J. Shi, Y. Haga, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, Y. Onuki, H. Ikeda, and Y. Matsuda: *Science* **331** (2011) 439.
- [66] E. Ohmichi and T. Osada: *Rev. Sci. Instrum.* **73** (2002) 3022.
- [67] C. Pépin, M. R. Norman, S. Burdin, and A. Ferraz: *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 106601.
- [68] P. Thalmeier and T. Takimoto: *Phys. Rev. B* **83** (2011) 165110.
- [69] S. Fujimoto, *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 196407.