

## 異方的超伝導

大阪大学大学院基礎工学研究科

石田憲二

### 1 はじめに

重い電子系の超伝導や高温超伝導の発見以来、異方的超伝導という言葉は最近物理学学会等でよく耳にするようになった。1957年に発表されたBCS理論はご存じのように超伝導対の引力の起源は、電子-格子相互作用を通じて格子のフォノンに求められていた[1]。その結果クーパー対はシングレット状態でs波の対称性を持つものであった。ところが超伝導の引力をもっと一般的に電子間の相互作用等をとればクーパー対の性格も変わってくるのが期待される。驚くべきことにこの様な理論研究はBCS理論発表から4年後の1961年にP.W.Anderson and P.Morelによってなされ、すでに異方的超伝導の可能性は指摘されていた[2]。しかし実際の実験では1975年の液体ヘリウム3のp波クーパー対による超流動の発見に始まり[3]、80年代初頭に重い電子超伝導体、90年代初頭に高温超伝導体が異方的超伝導体と認識されるようになり異方的超伝導という言葉は一般的に広まっていった。この古くて新しい異方的超伝導について紹介する。

### 2 異方的超伝導

超伝導を担う電子対の波動関数はスピン-軌道相互作用がない場合、2個の電子の軌道とスピン部分の積として

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

と表せる。 $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ は $S = 0$ (シングレット)と $S = 1$ (トリプレット)の対状態に分類される。一般に2電子の波動関数 $\psi(r_1, r_2)$ に対しては2電子の重心座標と相対座標を用いて表されるが、超伝導のクーパー対の波動関数に関しては重心成分はゼロである。相対座標 $\vec{r} = r_1 - r_2$ に関する波動関数 $\psi(\vec{r})$ は2電子間の引力が $V(\vec{r})$ の時

$$\left[ -\frac{\hbar}{2m}\Delta^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

となる。 $V(\vec{r})$ に方向依存性がない場合、例えばBCS理論で扱われた電子-格子相互作用の場合は、クーパー対の広がりも球状の等方的(s電子的)な広がりになる。これに対し $V(\vec{r})$ に方向依存性がある場合例えば同一サイトで強い斥力が働く場合、クーパー対の広がりも原点の位置で振幅を持たない異方的なもの(p, d, etc. 電子的)になる。クーパー対が等方的(s電子的)な広がりを持つものをs波超伝導、p, d電子的広がりを持つものをp, d波超伝導と呼ぶ。ここで波動関数の偶奇性よりs, d波超伝導の時は $S = 0$ のシングレット、p波超伝導の時は $S = 1$ のトリプレットとなる。

一般に対相互作用が2電子の運動量  $k, k'$  の向きに依存する場合、 $V(k', k)$  を  $k$  と  $k'$  の間の角度  $\theta_{kk'}$  についてルジャンドル展開して、

$$\begin{aligned} V(k', k) &= \sum_l (2l+1) V_l(k', k) P_l(\cos \theta_{kk'}) \\ &= \sum_l \sum_{m=-l}^l V_l(k', k) Y_l^m(\theta_{kk'}, \varphi) Y_{lm}^*(\theta_{kk'}, \varphi) \end{aligned}$$

と表すことができる。  $P_l$  は  $l$  次のルジャンドル関数、  $Y_{lm}(\theta_{kk'}, \varphi)$  は球面調和関数である。この時超伝導ギャップは  $k$  に依存し

$$\begin{aligned} \Delta(k) &= \Delta_0 \sum_m \lambda_m Y_l^m(\theta_{kk'}, \varphi) \\ \Delta_0 &= 2\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{1}{N(E_F)V_l}\right) \end{aligned}$$

と表される。  $s$  波超伝導の時 ( $l=0, m=0$ ) は  $\Delta(\theta) = \Delta_0$  となり超伝導ギャップは等方的である。この時超伝導状態の状態密度は

$$\frac{N_s(E)}{N_0} = \begin{cases} \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta_0^2}} & (E > \Delta_0) \\ 0 & (E < \Delta_0) \end{cases}$$

となり超伝導ギャップ内に状態はなく、また  $E = \Delta$  で大きく発散する。

$p$  波超伝導の時 ( $l=1$ ) は球面調和関数の性質より2つの状態があり、  $l=1, m=0$  に対応する  $\Delta(\theta) = \Delta_0 \cos \theta$  と  $l=1, m=\pm 1$  に対応する  $\Delta(\theta) = \Delta_0 \sin \theta e^{i\varphi}$  とがある。前者は  $\theta = \pi/2$  の赤道上で線上にギャップレス (line node) になり、polar型と呼ばれる。後者は  $\theta = 0$  の極で点でギャップレス (point node) になり、axial型と呼ばれる。polar型の超伝導状態の状態密度は、

$$\begin{aligned} \frac{N_s(E)}{N_0} &= \frac{E}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{\sin \theta}{\sqrt{E^2 - \Delta_0^2 \cos \theta}} d\theta d\phi \\ &= \begin{cases} \frac{E}{\Delta_0} \sin^{-1} \frac{\Delta_0}{E} & (E > \Delta_0) \\ \frac{\pi E}{2\Delta_0} & (E < \Delta_0) \end{cases} \end{aligned}$$

であり、axial型の状態密度は

$$\begin{aligned} \frac{N_s(E)}{N_0} &= \frac{E}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{\sin \theta}{\sqrt{E^2 - \Delta_0^2 \sin \theta}} d\theta d\phi \\ &= \frac{E}{2\Delta_0} \ln \left| \frac{E + \Delta_0}{E - \Delta_0} \right| \\ &\propto E^2 \quad (E \ll \Delta_0) \end{aligned}$$

となる。

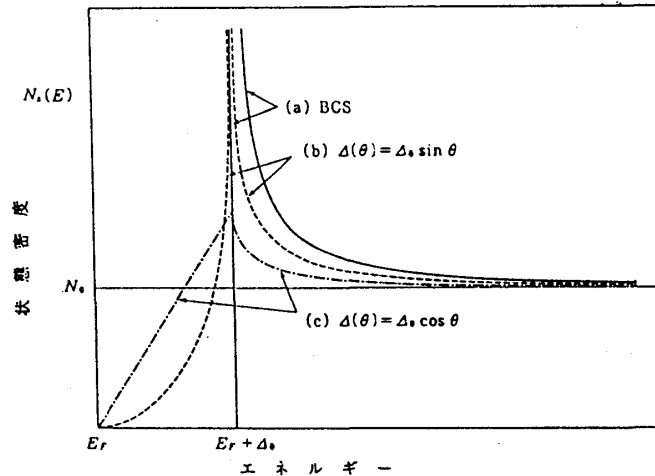


図 1:  $s$  波、polar、axial 型の超伝導状態の状態密度

$p$  波超伝導状態にはこれらとはほかに等方的状態の BW(Balian-Wethamer) 状態がある。この時の超伝導ギャップは  $s$  波のギャップと同じである。しかし  $s$  波超伝導と  $p$  波超伝導の BW 状態とでは後述のように NMR の実験結果に違いがみられる。図 1 に  $s$  波、polar 型、axial 型の超伝導状態の状態密度を示す。前述のように  $s$  波超伝導の場合は、 $E < \Delta_0$  には状態を持たずまた  $E = \Delta_0$  での発散は大きい。これに対し polar、axial 型の時は  $E < \Delta_0$  にも状態が存在し、 $E \ll \Delta_0$  のとき  $N_s(E)$  はそれぞれ  $E$ 、 $E^2$  の依存性を持ち、またギャップの異方性のために  $E \sim \Delta_0$  での発散は  $s$  波の場合よりかなり抑えられる。超伝導ギャップ内に  $N_s(E)$  が  $E^n$  の依存性を持つことは、 $T_c$  より十分低温の物理量の温度変化に大きな影響を与える。

$d$  波超伝導 ( $l = 2$ ) の場合、Volkov *et al.*[4] と Monien *et al.*[5] によって調べられ六方対称、立方対称を持つ結晶の中でのオーダーパラメーター  $\Delta_h(\theta, \varphi)$ 、 $\Delta_c(\theta, \varphi)$  はそれぞれ

$$\begin{aligned}\Delta_h(\theta, \varphi) &= 2\Delta_0 \cos \theta \sin \theta e^{i\varphi} \\ \Delta_c(\theta, \varphi) &= \frac{\Delta}{2} \left\{ (3 \cos^2 \theta - 1) + \sqrt{3} i \sin^2 \theta \cos 2\varphi \right\}\end{aligned}$$

となる。 $\Delta_h(\theta, \varphi)$  の時、極で point node、赤道で line node をもち hybrid 型と呼ばれる。 $\Delta_c(\theta, \varphi)$  の時は 6 カ所で point node をもち、hexial 型と呼ばれる。図 2 に hybrid 型、hexial 型の超伝導状態の状態密度を示す。図からも明らかなように、 $E \ll \Delta_0$  において hybrid 型、hexial 型の状態密度はそれぞれ  $N_s(E) \sim E$ 、 $E^2$  の依存性を持ち polar 型、axial 型に近い。hybrid 型 hexial 型の状態密度からわかるように、line node と point node が同時に存在するとき、 $E \ll \Delta_0$  では line node と同じ  $N_s(E) \sim E$  の振る舞いを示し、また point node が複数存在する場合でも  $N_s(E) \sim E^2$  の依存性は変わらない。結局  $d$  波超伝導の hybrid、hexial 型の場合にも node の特徴によって低温の物理量の温度変化は、line node を持つ polar 型、point node を持つ axial 型に近い振る舞いを示すことになる。次章に  $s$  波、polar 型 (line node)、axial 型 (point node) の超伝導の場合における、 $T_c$  より十分低温での測定物理量の温度変化を説明する。

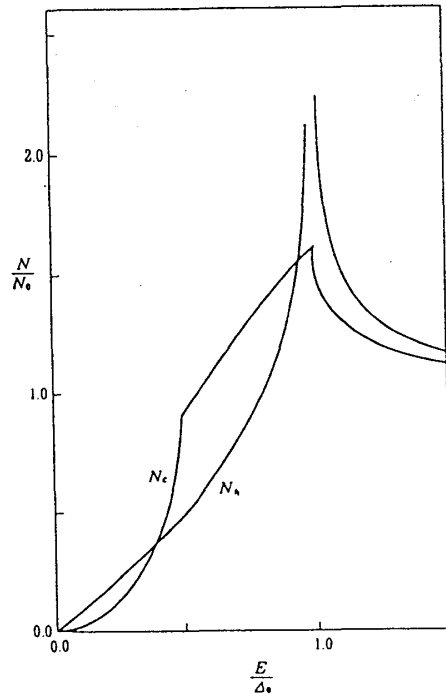


図 2:  $d$  波の hybrid、hexial 型の超伝導状態の状態密度

### 3 超伝導状態の物理量の変化

超伝導ギャップの特徴を調べる実験はたくさんあるが、ここでは核磁気共鳴法、比熱、磁場侵入長の実験を取り上げる。

#### 3.1 核磁気共鳴法 (NMR)

固体の NMR は、原子核と原子核位置での電子との相互作用（超微細相互作用）を通じて、核スピンをプローブとして固体の電子状態を知ろうとする実験である。原子核をプローブとした NMR は、巨視的研究手段とは異なり固体を構成する原子核位置における微視的情報が得られる。また共鳴に用いる周波数は、MHz 域で温度に換算すると  $\sim$  mK の低エネルギーであるため、超伝導状態の電子状態を乱すことなく知ることができる。NMR で測定される量は、ナイトシフト ( $K$ )、核スピン-格子緩和時間 ( $T_1$ )、核スピン-スピン緩和時間 ( $T_2$ )、NQR 周波数 ( $\nu_Q$ )、原子核位置での内部磁場 ( $\Delta H$ ) 等があるが、その中でも代表的なナイトシフトと  $1/T_1$  について説明する。

##### 3.1.1 ナイトシフト ( $K$ )

外部磁場  $H$  を印加した時、伝導電子系のスピン分極により原子核位置に現れる余分な磁場を  $\Delta H$  とすると、ナイトシフト ( $K$ ) は  $K = \Delta H/H$  と定義される。ナイトシフトの中には電子の軌道 (Van Vleck) 及びスピン帯磁率に関係する寄与があり、前者は温度依存性がないが後者は温度依存性を持ち超伝導転移に伴い大きく変化する。超伝導状態のナイトシフトの測定はスピン帯磁率  $\chi_s$  の情報を得る唯一の方法である。通常の帯磁率の測定では、超伝導の反磁性磁化のため  $\chi_s$  を測定する事は出来ないが、超伝導混合状態の NMR 測定では、外部磁場が侵入した領域のうち超伝導のコヒーレンスが保持されている領域 ( $\lambda > r > \xi$ )

の原子核は、超伝導のクーパー対の形成に伴いスピン帯磁率に変化が現れる。例えば超伝導クーパー対が  $S = 1$  の  $p, f$  波の中で BW 状態を除くトリプレット状態の時、超伝導クーパー対が磁場に対して自由に応答できる場合は、超伝導転移に伴いスピン帯磁率が変化しないためナイトシフトにも変化は見られない。トリプレット BW 状態ではクーパー対は  $(k \uparrow, -k \uparrow), (k \uparrow, -k \downarrow), (k \downarrow, k \downarrow)$  の状態があり、 $(k \uparrow, -k \downarrow)$  の寄与のため  $T = 0$  で最大で常伝導のスピン帯磁率の  $2/3$  まで減少する。

これに対しクーパー対がシングレット状態 ( $S = 0$ ) の時、降温とともに超伝導対形成に伴いスピン帯磁率が減少し、フェルミ面の電子がすべて対をつくった場合  $T = 0$  では  $K_s = \chi_s = 0$  となる。

ここでナイトシフトのスピンによる寄与 ( $K_s$ ) は、

$$\begin{aligned} K_s &= A\chi_s \\ &= -4A\mu_B^2 \int_{\Delta}^{\infty} N_s(E) \left( \frac{\partial f}{\partial E_k} \right) dE \end{aligned}$$

となる。シングレット状態 ( $s, d$  波) の超伝導状態の状態密度  $N_s(E)$  は、前章で述べたように  $E \ll \Delta_0$  で

$$N_s(E) = \begin{cases} 0 & (s \text{ 波}) \\ E & (\text{hybrid 状態 line node}) \\ E^2 & (\text{hexial 状態 point node}) \end{cases}$$

となる。ここで

$$\int (\beta E)^n \left( \frac{e^{\beta E}}{(e^{\beta E} + 1)^2} \right) d(\beta E) = \text{constant}, \quad \beta = 1/k_B T$$

の関係を用いれば、ナイトシフトのスピン成分 ( $K_s$ ) は低温で

$$K_s = \begin{cases} \exp(-\Delta/T) & (s \text{ 波}) \\ T & (\text{hybrid 状態 line node}) \\ T^2 & (\text{hexial 状態 point node}) \end{cases}$$

の温度依存性をもつことになる。通常の  $s$  波超伝導体である Al のナイトシフトの実験結果 [6] は Yosida によって計算された BCS 理論 ( $s$  波) から予想される結果とよい一致を見ている [7](図 3 参照)。

### 3.1.2 核スピン-格子緩和時間 ( $T_1$ )

核スピン-格子緩和時間  $T_1$  は、核スピン系がそれを取り囲む電子系とのエネルギーのやり取りを通じて熱平衡状態へ緩和していく時間である。その温度変化は、常伝導、超伝導状態における低エネルギー励起における情報を与える。金属の場合緩和率 ( $1/T_1$ ) は、伝導電子スピン ( $s$ ) と原子核スピン ( $I$ ) の相互作用  $AI \cdot s$  を通じて

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{\pi}{\hbar} \int A^2 N(E)^2 f(E) \{1 - f(E)\} dE \\ &= \frac{\pi}{\hbar} A^2 N(E_F)^2 k_B T \end{aligned}$$

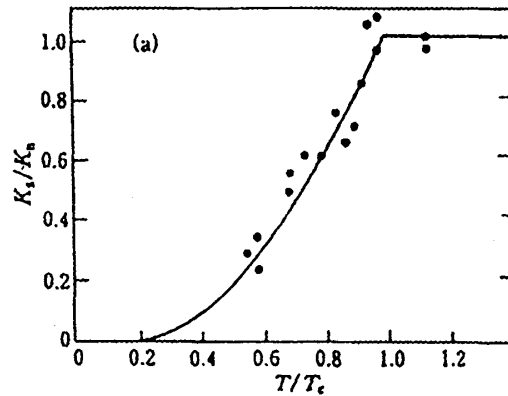


図 3: 金属 Al のシフト ( $T = T_c$  で規格化)

と表される。ここで  $N(E)$  は伝導電子の状態密度、 $f(E_F)$  はフェルミ分布関数である。コリンハ則と呼ばれる  $T_1 T = \text{一定}$  は広く金属一般において成り立つ。超伝導状態では、クーパ対の形成によるコヒーレンス効果とフェルミ面でのエネルギーギャップの出現のため、 $1/T_1$  は

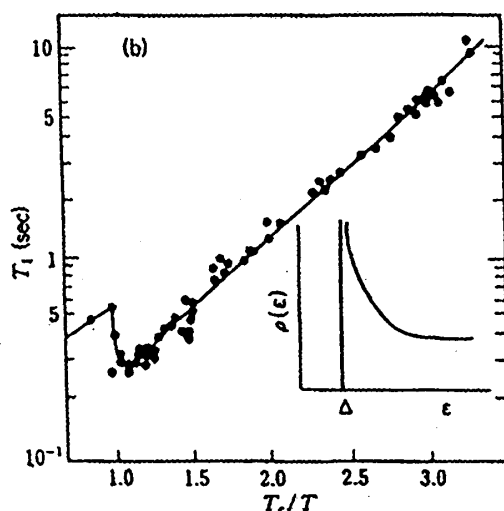
$$\frac{1}{T_1} = \frac{\pi}{\hbar} \int A^2 \{N_s^2(E) + M_s^2(E)\} f(E) \{1 - f(E)\} dE$$

と表される。ここで、 $M_s$  はシングレット対の時のスピン反転に伴うコヒーレンス効果のため現れる異常状態密度であり

$$M_s(E) = \lambda_0 \frac{\Delta}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}}$$

で与えられる。s 波超伝導態では  $M_s$  が存在することと  $N_s$ ,  $M_s$  がともに  $E \sim \Delta$  で発散するために  $T_1$  は図 4 のように超伝導転移温度  $T_c$  直下でいったん減少し (Hebel-Slichter ピーク)、そののち低温で指数関数的に増加していく [8]。その温度依存性からエネルギーギャップの大きさが得られる。異方的超伝導体の中で、トリプレット対 ( $p, f$  波) のスピン反転の散乱確率は常伝導状態のものと変わらないので  $M_s = 0$  である。従って等方的ギャップを持つ BW 状態の場合、低温で有限のギャップを反映して指数関数的振る舞いは見られるものの、 $T_c$  直下の Hebel-Slichter ピークは s 波の時と比べてかなり小さくなる。また  $d$  波の場合でも超伝導のオーダーパラメーター  $\Delta(\theta, \varphi)$  をフェルミ面で積分すると 0 になること ( $\int \Delta(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = 0$ ) よりやはり  $M_s = 0$  となる。従って異方的超伝導体の場合、 $M_s = 0$  と  $N_s$  の  $E = \Delta$  での発散が小さいことより  $T_c$  直下でのコヒーレンスピーークは s 波の場合に比べかなり小さいか、または消失する。低温の  $1/T_1$  の温度依存性は、s 波、polar 状態、axial 状態に対し

$$\frac{1}{T_1} = \begin{cases} \exp(-\Delta/T) & (s \text{ 波}) \\ T^3 & (\text{polar 状態}) \\ T^5 & (\text{axial 状態}) \end{cases}$$

図 4: 金属 Al の  $T_1$  の温度依存性

となる。このように NMR から測定される低温のナイトシフトと  $T_1$  は、超伝導ギャップの性質を反映した物理量である。また  $T_c$  直下の  $1/T_1$  の振る舞いはコヒーレンス効果に起因する  $M_s$  によって大きく影響を受け、異方的超伝導と s 波超伝導では大きく異なる。

### 3.2 超伝導状態の比熱

金属の電子比熱は  $C_s$  は

$$C_s = \frac{\pi^2 k_B}{3} N(E_F) T \equiv \gamma T$$

と表される。ここで  $\gamma$  は電子比熱係数と呼ばれる。

超伝導状態の電子比熱係数は、

$$\gamma = \frac{2}{T^2} \sum_k \left( -\frac{\partial f}{\partial E_k} \right) \left( E_k^2 - \frac{1}{2} T \frac{d\Delta^2}{dT} \right)$$

となる。  $\Delta$  の温度依存性が無視できるような低温においては

$$\frac{C_s}{T} = \gamma = \frac{2}{T^2} \int_0^\infty N_s(E) E^2 \left( -\frac{\partial f}{\partial E_k} \right) dE$$

である。従って s 波、polar 状態、axial 状態に対して、

$$\frac{C_s}{T} = \begin{cases} \exp(-\Delta/T) & (s \text{ 波}) \\ T & (\text{polar 状態}) \\ T^2 & (\text{axial 状態}) \end{cases}$$

となる。図 5 に BCS(s 波) 超伝導体の Ga の比熱の結果を示す [9]。

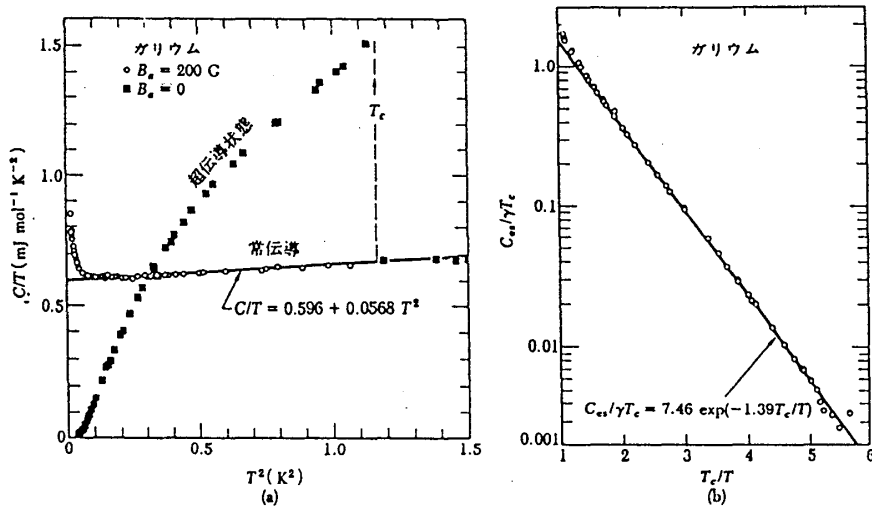


図 5: 常伝導および超伝導の両状態における Ga の比熱

### 3.3 磁場侵入長

超伝導体において磁場は表面から中にはいるにつれて指数関数的に減少していく。 $B(0)$  を境界面に平行な磁場とすると、超伝導内の磁場は境界面から  $x$  のところでは、

$$B(x) = B(0)\exp(-x/\lambda_L)$$

ここで  $\lambda_L$  はロンドン侵入距離である。 $\lambda_L$  はロンドン方程式とマックスウェルの方程式より

$$\lambda_L(t) = \frac{mc^2}{4\pi n_s(t) e^2} \left(1 + \frac{\xi}{l}\right)$$

ここで  $n_s(t)$  は  $t = T/T_c$  の時の超伝導電子数である。超伝導対の割合 ( $n_s(t)/n_s(0)$ ) は、

$$\frac{n_s(t)}{n_s(0)} \propto \frac{\lambda_L(0)^2}{\lambda_L(t)^2} = 1 - 2 \int_0^\infty N_s \left(-\frac{\partial f}{\partial E_k}\right) dE$$

である。従って物理量  $1 - \lambda_L(0)^2/\lambda_L(T)^2$  は、s 波、polar 状態、axial 状態に対して

$$1 - \frac{\lambda_L(0)^2}{\lambda_L(T)^2} = \begin{cases} \exp(-\Delta/T) & (s \text{ 波}) \\ T & (\text{polar 状態}) \\ T^2 & (\text{axial 状態}) \end{cases}$$

となる。ところが実際の論文には 2 流体モデルに基づく経験式

$$\lambda_L(T) = \lambda_L(0) \frac{1}{\sqrt{1 - (T/T_c)^4}}$$

を使うことが多い。



## 4 不純物効果

異方的超伝導体と通常の超伝導体で大きく異なる特徴として、不純物が超伝導に与える影響が挙げられる。次章で挙げる異方的超伝導の中には、例えば  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  や  $\text{UPt}_3$  では試料依存性が大きく超伝導発見当初はその超伝導さえ疑われていた。実際、超伝導ギャップの性質を調べる低温の実験は、試料の質によって大きく左右される。また異方的超伝導体は  $T_c$  の試料依存性が大きい。これらの事実は異方的超伝導体は試料の中に僅かに含まれる格子のひずみ等に非常に敏感であることを示している。格子のひずみ等はポテンシャル散乱を引き起こし、一種の非磁性不純物と考えることができる。ここでは磁性、非磁性不純物が超伝導ギャップに与える影響を通常の BCS 超伝導体と異方的超伝導体とを比較して定性的に説明する。

通常の  $s$  波超伝導体に非磁性不純物が含まれている場合、非磁性不純物のポテンシャルによってクーパー対は散乱を受け異なる波数の状態が混成するが、時間反転に対し対称である。従ってフェルミ面近傍の状態密度や対の引力が非磁性不純物によって変化せず従って BCS 理論で与えられる  $T_c$  も変化しない。これは乱れについてのアンダーソン定理と呼ばれている [10]。

磁性不純物が含まれている場合、少量でも  $T_c$  は大きく下げられる。これは磁性不純物のスピンのクーパー対を形成している電子スピンを散乱しクーパー対を壊すためと考えられる。この時の散乱は非弾性散乱で時間反転に対し対称ではない。超伝導状態において波数  $k$  をもつクーパー対の位相の変化する時間を  $\tau_k$  とし、対破壊パラメータ  $\alpha$  を  $\alpha \equiv \hbar/(2\tau_k)$  と定義すると超伝導転移温度  $T_c$  は

$$\ln \frac{T_c}{T_{c0}} = \psi\left(\frac{1}{2}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\alpha}{2\pi k_B T_c}\right)$$

$$T_{c0} - T_c = \frac{\pi\alpha}{4k_B} \quad (\alpha \sim 0)$$

と表される [11]。ここで  $T_{c0}$  は対破壊が存在しないときの  $T_c$  であり、 $\psi(z)$  はダイ・ガンマ関数である。 $T_c$  は対破壊の効果が小さい (不純物濃度が薄い) 領域においては対破壊パラメータ (不純物濃度) に比例して減少する。また対破壊効果がある時の超伝導状態の状態密度を図 6 に示す [12]。これに対し異方的超伝導体の不純物効果は多少異なる。 $s$  波超伝導の時に  $T_c$  を下げなかった非磁性不純物のポテンシャルに対しても、異方的超伝導の場合  $T_c$  や超伝導ギャップは大きく影響を受ける。これは異方的超伝導体の場合対の引力や超伝導ギャップが強い  $k$  依存性を持つため、 $k$  を変えるような非磁性のポテンシャル散乱は大きな対破壊効果を引き起こす。また  $p$  波や  $d$  波の異方的超伝導体の不純物散乱を Born 近似で取り扱えば、熱伝導係数や超音波吸収などの輸送係数の  $T < T_c$  での温度依存性がノーマル状態と同じになるというパラドクスが生じる [13]。このパラドクスは不純物をポテンシャル散乱の強い極限である Unitarity 散乱体と見なし  $t$ -行列近似で扱うことにより回避された [14, 17]。Unitarity 散乱では、上記の式で定義された対破壊パラメータに対して polar、axial 状態の超伝導の状態密度は図 7 に示すように変化を受ける [15]。ここで注目して頂きたいのは、どちらの状態においても対破壊の効果が小さい時でもフェルミ面に状態密度を持つことである。polar 状態の時の残留状態密度 ( $N_{res}/N_0$ ) は対破壊パラメータ  $\alpha$  と超伝導ギャップ

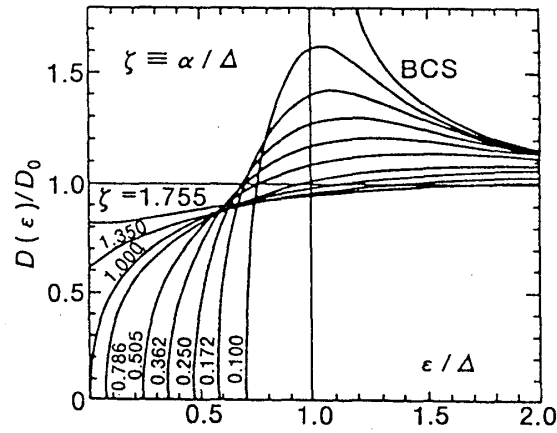


図 6: 対破壊効果があるときの  $s$  波超伝導の準粒子の状態密度

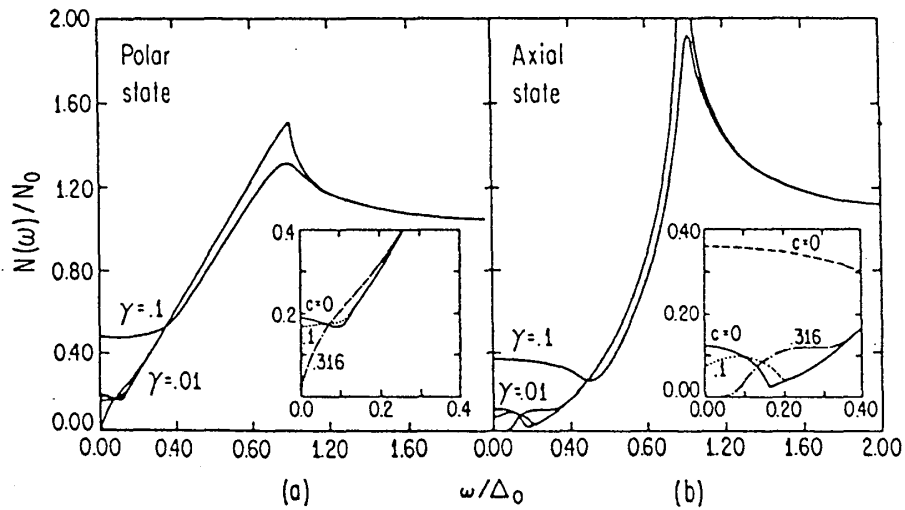


図 7: 対破壊効果が Unitarity 極限の時の polar、axial 状態の準粒子状態密度.  $\gamma \equiv \alpha/\Delta_0$

$\Delta$ を用いて

$$\frac{N_{res}}{N_0} = \frac{\tau(0)}{\tau_N} \sim \sqrt{\frac{\alpha}{\Delta} \ln \frac{2\Delta}{\alpha}}$$

となる。例えば  $T_c$  を僅か 5% 下げる対破壊パラメーターは 20% の残留状態密度を生じる。これに対し、図 6 に示したように  $s$  波超伝導体の場合フェルミ面に状態を持つのは超伝導消失近傍の領域である。このように異方的超伝導体の場合  $T_c$  が少し下がった試料においても、超伝導ギャップ内のフェルミ面近傍にかなりの状態密度 (残留状態密度) を持つことがわかる。

磁性不純物による非弾性散乱を  $s$  波超伝導の時の Born 散乱で扱えば、残留状態密度の発生は unitarity 散乱に比べかなり小さくなることが知られている [16]。また異方的超伝導体においては伝導電子がスピン相関を持つことが多い。伝導電子のスピン相関と磁性不純物スピンがコヒーレントに運動するようなことがあれば不純物スピンによる対破壊効果は効かなくこともある。

このように異方的超伝導体の場合は  $k$  依存性に変化を与える非磁性不純物による散乱 (ポテンシャル散乱) は  $T_c$  を下げ、フェルミ面近傍の超伝導の状態密度も大きくかえる。後述のように超伝導転移温度より十分低温の測定にはこの不純物の影響も考える必要がある。異方的超伝導体の不純物の効果は、重い電子系においては S. Schmitt-Rink *et al.* [17] と P. Hirschfeld *et al.* [15] によって、高温超伝導体においては T. Hotta [18] によって議論された。

## 5 実験結果

前章で異方的超伝導が示す低温での温度依存性を議論した。この章では具体的な物質を挙げ実験結果を紹介する。物質としては、現在異方的超伝導と考えられている重い電子系超伝導体と酸化物超伝導体を中心に取り上げる。

### 5.1 重い電子系超伝導体

重い電子系超伝導体は現在までに U 系 5 種類 ( $UBe_{13}$ ,  $UPt_3$ ,  $URu_2Si_2$ ,  $UPd_2Al_3$ ,  $UNi_2Al_3$ )、Ce 系は常圧では唯一  $CeCu_2Si_2$  だけである。Ce 化合物の中では加圧下のもとでいくつかの反強磁性体が超伝導になることが知られており、現在世界中で新しい超伝導探索のレースが繰り広げられている。この秋の学校では藤氏が  $UPt_3$  と  $UPd_2Al_3$  を例に取り U 系超伝導のパリティを中心に講義が用意されている。そこでここでは  $CeCu_2Si_2$  ( $T_c \sim 0.65K$ ) を例に取り上げ、実験結果を紹介することにする。

1979 年に重い電子系超伝導としては最初に発見された  $CeCu_2Si_2$  は、発見当初より試料依存性が大きいことが知られ、僅かな組成比のずれで超伝導が消えた [19]。たとえば単結晶の場合アニール前の試料では超伝導を示さないという報告もなされていた。図 8 に Frankfurt Univ. の W. Assmus *et al.* によって作成された良質な単結晶における比熱の結果を示す [20]。前章に示したように超伝導状態の電子比熱係数  $\gamma = C/T$  は超伝導ギャップが線で消える polar 状態の  $T$  に比例する温度依存性を示し、BCS 超伝導体での指数関数的減少

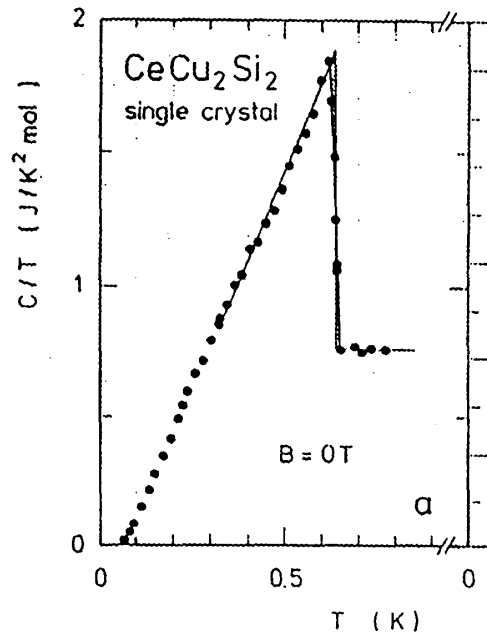


図 8: 単結晶  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  の  $C/T$  の温度依存性

とは明らかに異なる振る舞いをする。  $T_c$  での比熱の飛びは  $\Delta C/C_n(T_c) = 1.48$  であり、BCS 超伝導体の 1.37 よりも大きくなっている。

超伝導状態の NMR の研究は発見当初 MacLaughlin et al.[21] と Kitaoka et al.[22] によってなされた。MacLaghlin et al. らは  $T_c$  より僅かに高い温度から  $1/T_1$  にピークが見られることから等方的超伝導ギャップを持つことを主張した。しかし最近の研究では  $T_c$  より高い温度で見られる  $1/T_1$  の異常は短距離磁気相関の影響と考えられている。図 9 に Kitaoka et al. によって測定された  $1/T_1$  の温度依存性を示す。測定は磁性不純物の影響を抑えるために 5.72kOe の低磁場中で行われている。  $T_c$  直下から 0.1K の間  $1/T_1$  は  $T^3$  の温度依存性を持ち、比熱から示唆されているような超伝導ギャップが線で消える場合の実験結果とよい一致を見ている。現在では不純物をほとんど含まない良質な試料ができるようになり、0.1K までの実験結果はゼロ磁場下でも再現されている [23]。

超伝導状態のナイトシフトの測定も Kitaoka et al.[24] によってなされ Si、Cu のナイトシフトは超伝導転移温度以下で減少することが見いだされた。この結果は超伝導クーパ対がシングレットであることを意味する。上述の実験結果（クーパ対がシングレットかつ、線で消える超伝導ギャップ）は  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  において  $d$  波超伝導状態が実現していることを示す。  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  の超伝導ギャップを調べる実験では、すべての実験結果は矛盾していないようである。

## 5.2 酸化物高温超伝導体

酸化物超伝導体の中で比較的良質な試料が得やすく、研究が集中した  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $\text{YBCO}_7$ )

( $T_c = 92\text{K}$ ) の結果を例にとって説明する。この試料には、常伝導状態に多くの酸化物超伝導体に見られるスピンギャップ的振る舞いがみられず、銅の反強磁性相関が  $T_c$  直上まで成長する試料として理解されている。この試料の  $\text{CuO}_2$  面のナイトシフト、  $T_1$  の振る舞いは次のように要約される。

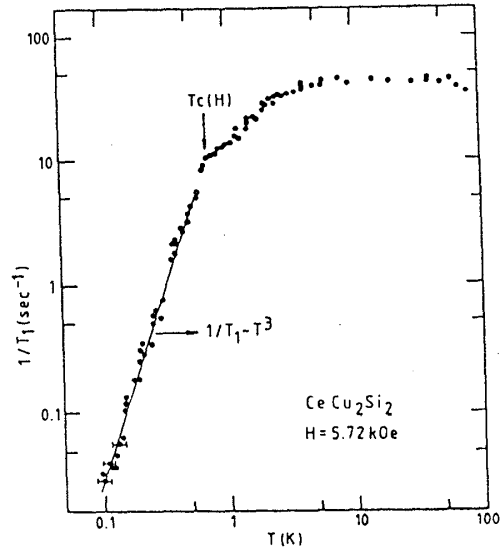


図 9:  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  の  $1/T_1$  の温度依存性. 測定は 5.72 kOe の低磁場で CuNMR により行われている。

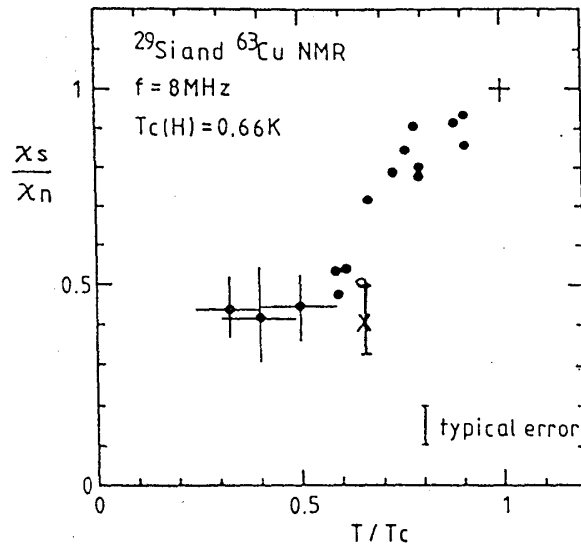


図 10:  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  における Si と Cu の Knight shift の温度依存性.

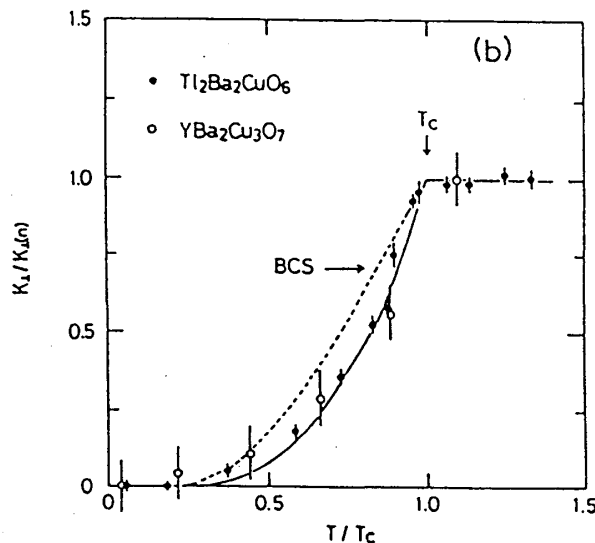


図 11:  $Tl_2Ba_2CuO_6$  ( $T_c=72K$ ) と  $YBa_2Cu_3O_7$  ( $T_c=92K$ ) のスピン帯磁率の温度変化. 点線と実線は Yosida 関数で  $2\Delta/k_B T_c=3.5$  と  $4.5$  として計算された曲線.

1)  $YBCO_7$  の  $^{63}Cu$  核のナイトシフトは、常伝導状態では温度変化せずパウリ常磁性的であるが、 $T_c$  以下では急激に減少する。低温でのナイトシフトを  $K_s=0$  とし軌道による寄与のみと仮定した場合ナイトシフトの温度変化は、エネルギーギャップが大きいものの通常の BCS 理論 ( $s$  波) で説明可能であるという結果が得られた [25, 26] (図 11 参照)。

2) 常伝導状態の  $Cu$  の緩和率はコリンハ則に従わず反強磁性相関のため大きく増強されている。その温度変化は反強磁性相関が低温につれ増強する事に対応して  $1/T_1 T$  はキュリーワイス的な温度変化をする [27]。ところが超伝導状態ではすべての原子核サイトの  $1/T_1$  で BCS 超伝導体 ( $s$  波) でみられた Hebel-Slichter ピークは見られず、 $T_c$  以下で急激に減少する。低温では指数関数に従わず 50K から 20K の間  $T^3$  に近い温度変化をする (図 12 参照)。このように  $T_1$  とナイトシフトの振る舞いは一見矛盾する結果が報告された。高温超伝導体の発見当初磁場侵入長 [28] やトンネル分光 [29] の実験のほとんどが  $s$  波モデルと一致すると報告され、ナイトシフトの結果と併せて酸化物超伝導体は、フェルミ面で等方的なエネルギーギャップを持つ  $s$  波超伝導体と考えられていた。従って、特異な  $1/T_1$  の温度依存性は  $s$  波の立場に立って理解しようと試みられた [30]。ところが超伝導状態のナイトシフトと  $1/T_1$  の不一致は以下に述べる不純物の効果を考慮すれば  $d$  波超伝導で無理なく理解できると現在では考えられている [31]。

$Cu$  サイトの遷移金属置換の内  $Zn$  と  $Ni$  は  $YBCO_7$  の  $CuO_2$  面に置換される。 $Zn$  は非磁性であるにも関わらず  $T_c$  の減少率は磁性不純物の  $Ni$  より大きく、 $Zn$  による超伝導の抑制は高温超伝導体発見当初より問題となっていた。図 13 は、 $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_7$  の  $x=0, 0.01, 0.02$  の試料についての  $^{63}Cu$  の  $c$  軸垂直のナイトシフト ( $K_{ab}$ ) の温度変化である。 $T_c$  以上では、 $Zn$  濃度に関係なくシフトは一定であるが、4.2K での残留シフトは  $Zn$  濃度の増加にともない増大している。Van-Vleck 帯磁率のみで支配されている  $c$  軸平行のナイトシフト  $K_c$  は  $Zn$  濃度によって変化しないことより、 $c$  軸垂直のシフト  $K_{ab}$  の軌道成分も  $Zn$  濃度に依らない

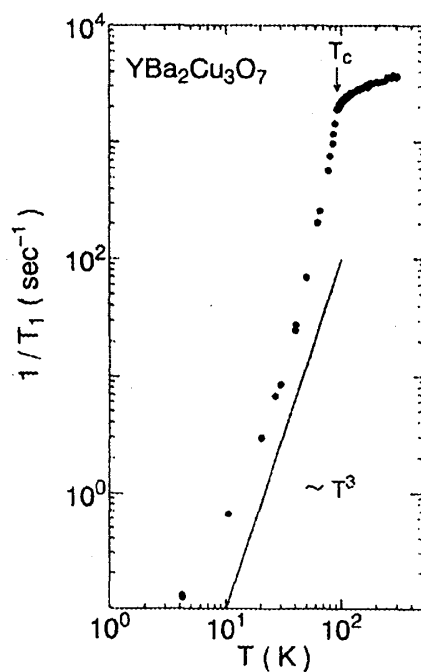


図 12:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $T_c=92\text{K}$ ) の CuNQR による  $1/T_1$  の温度依存性.

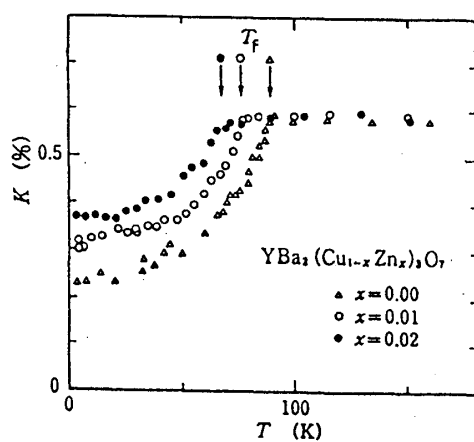


図 13:  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_7$  の  $K_{ab}$  の温度依存性.

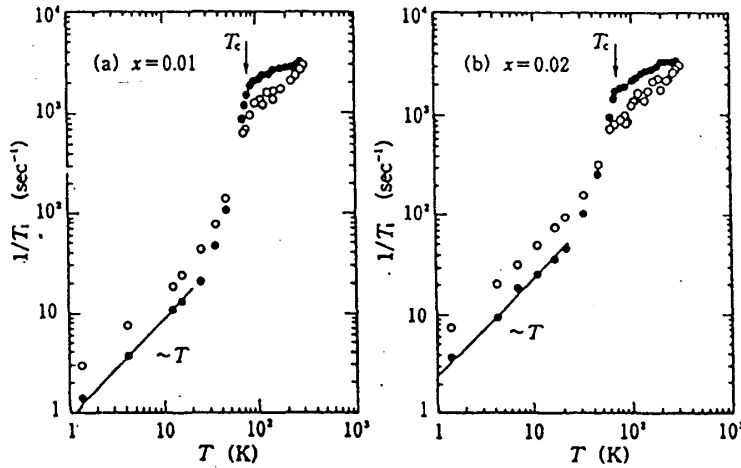


図 14:  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_7$  の CuNQR による  $1/T_1$  の温度依存性. 白丸は Zn から近いサイト、黒丸は遠いサイトの  $1/T_1$ .

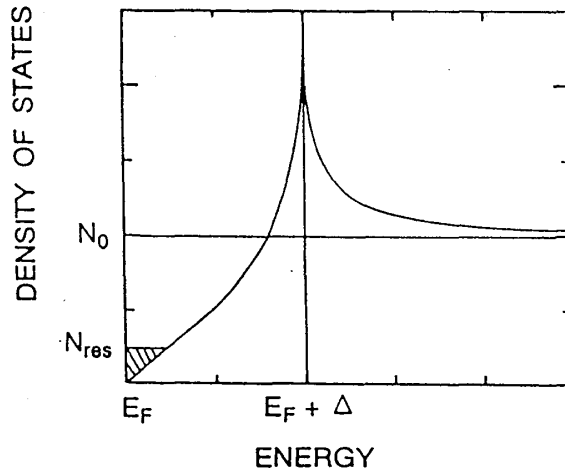


図 15: 非磁性不純物があるときの  $d$  波超伝導のモデル. 斜線部分は非磁性散乱によって生じた残留状態密度.

と考えられる。従って、Zn 置換によって増加した  $K_{ab}$  の残留シフトはスピン帯磁率によるものと考えられる。これは以下に述べる  $1/T_1$  の結果からも示される。図 14 は  $x=0.01, 0.02$  の  $1/T_1$  の温度依存性を示す。Zn 置換によって核磁化の緩和曲線は曲がり  $T_1$  は分布する。低温で  $T_1$  が長いサイトは Zn から遠いサイト、短いサイトは Zn 近傍のサイトである。 $T_c$  以下十分低温では図 14 に見るように長短どちらの成分とも  $T_1 T = \text{一定}$  の関係を示す。 $T_1$  の測定はゼロ磁場下で行われているため磁束による影響を考えなくてもよく、この低温での  $T_1 T = \text{一定}$  の関係は超伝導ギャップ内のフェルミエネルギー近傍に有限の状態密度が現れたことを意味する。2 次元  $d$  波モデル ( $\Delta = \Delta_0 \sin 2\phi$ ) の状態密度に不純物散乱によって生じた残留状態密度を考慮した図 15 の状態密度を用いて、Zn ドープ系のナイトシフトと緩和率の実験結果を図 16 のように再現することが出来る。残留状態密度はナイトシフトによって評価している。低温での  $T_1 T$  の分布は残留状態密度の空間分布によるもので、Zn 近傍で



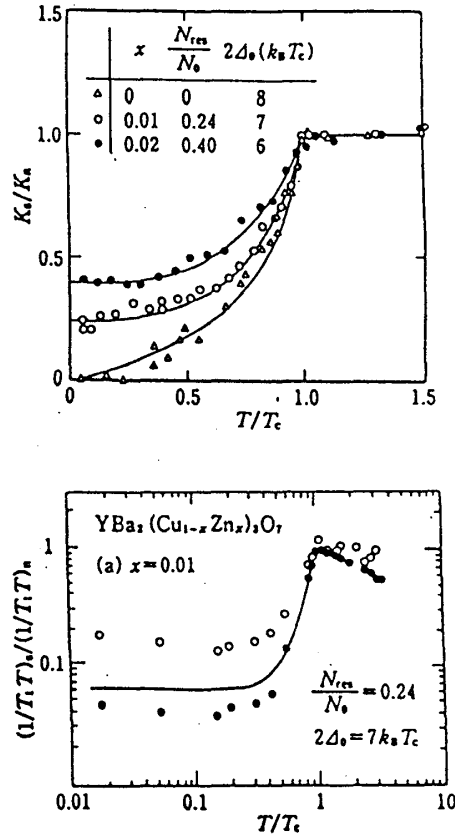


図 16:  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_7$  の Cu ナイトシフトと  $1/T_1$  を図 15 の状態密度を用いてフィティングを行った図。

は大きく、遠いところでは小さくなっている。ナイトシフトによって決められた残留状態密度は、空間分布の平均を示しており、Zn 濃度が薄いときは大部分が Zn から遠いサイトなので、 $1/T_1T$  の計算曲線が Zn から遠いサイトによっているのはそのためである。Zn によって line node をもつ超伝導ギャップに残留状態密度が誘起されることは、最近の磁場侵入長の実験 [32] や LSCO の比熱の実験 [33] からも明らかにされている。

低温で見られるポテンシャル散乱による対破壊の効果は、不純物をドーブしたときにだけ見られるものではなく、不純物がドーブされなくても試料のなかに僅かな酸素欠損や、結晶の不整等があれば引き起こされ、単結晶  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  ( $T_c = 86\text{K}$ ) [34] や  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$  [35] においても見られている。

重い電子系においても、フェルミ面近傍に残留状態密度が存在することは図 17 に示すように僅かに  $T_c$  の低い  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  ( $T_c \sim 1.9\text{K}$ ) の  $1/T_1$  の測定においても見ることができる [36]。300mK 以下に見られる  $T_1T = \text{一定}$  の関係は、 $T_c \sim 2.0\text{K}$  の高い  $T_c$  の試料では見られていない [37] ので、試料の不整のために生じたものと考えられる。このように、低温での物理量は不純物や試料の質に非常に敏感であることがわかる。また高温超伝導体の場合は  $T_c$  が重い電子系に比べて 2 桁程度も高いため、高温超伝導体の He 温度は重い電子超伝導体の 10mK 以下の温度に対応する。従って高温超伝導体では重い電子超伝導ではあまり問題とならなかったフェルミ面近傍の状態 (残留状態密度) を考慮する必要がある。

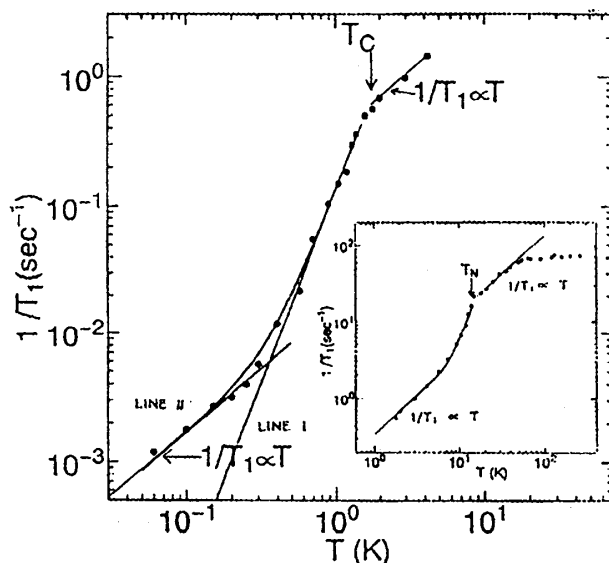


図 17: UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>の AINQR による  $1/T_1$  の温度依存性. 300mK 以下に見られる  $T_1T$  = 一定は試料の不整のためと考えられる。

### 5.3 有機超伝導体

有機超伝導体も異方的超伝導体を示す数々の結果が報告されている。この秋の学校では講師に鹿野田先生を迎えて有機超伝導体についての講義が予定されている。有機超伝導の興味ある実験結果については先生から紹介されるので、ここでは述べない。

### 5.4 その他

上記の超伝導体以外に異方的超伝導体の可能性があるのは、Maeno et al. によって発見された Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> が挙げられる [38]。Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> は高温超伝導体の母物質 La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> と同じ結晶構造を持つが T<sub>c</sub> は ~1K と高温超伝導体に比べ極めて低い。電気抵抗が 30K 以下の低温で T<sup>2</sup> の振る舞いをする事、電子比熱係数  $\gamma$  が 39mJ/K<sup>2</sup>mol と大きいことより電子相関が強い系と考えられている。また deHaas-van Alphen の結果はバンド計算から期待される 2 次元的なフェルミ面とよい一致を見ている [39, 40]。図 18 に Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の  $1/T_1T$  を超伝導転移の値で規格した図を示す [41]。参照のために s 波超伝導と考えられる CeCo<sub>2</sub> の結果も載せている [42]。Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の  $1/T_1T$  は T<sub>c</sub> 直下にコヒーレンスピークは見られず急激に減少し、0.5T<sub>c</sub> 以下残留状態密度のため一定値になる。1/T<sub>1</sub>T にコヒーレンスピークはなく急激に減少することは、上記のようにこの超伝導体が異方的超伝導体である可能性を示唆している。残留状態密度の存在は比熱の測定からも示唆されているが、どちらの測定においても残留状態密度  $N_{res}/N_0$  は 65% 程度存在する [43]。NMR で用いた試料の T<sub>c</sub> は ~0.7K であるが最近の良質な試料 (T<sub>c</sub> ~ 1.2K) においても依然 50% 以上存在することが報告されている [44]。

RuNMR の共鳴線がシャープであり試料に不整等が少ないこと、deHaas-van Alphen 効果の実験から mean free path が  $l \sim 1000\text{\AA}$  以上と見積もられ clean limit 状態にあると考えられることより、実験で観測された大きな残留状態密度は結晶の不整や不純物によって

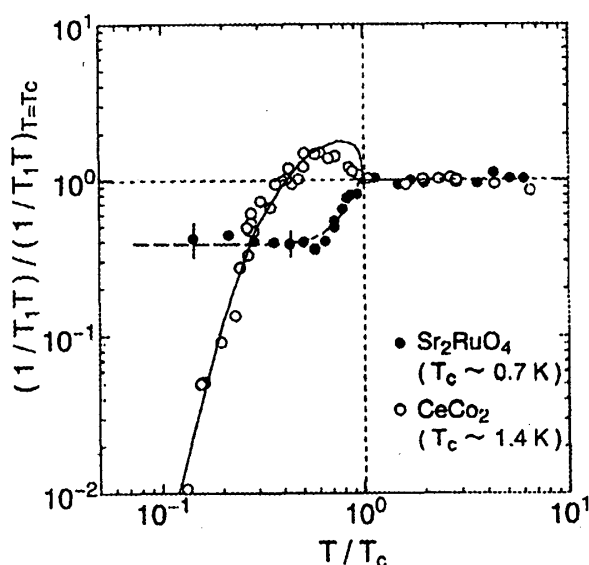


図 18:  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  と  $\text{CeCo}_2$  の  $1/T_1T$  の温度依存性. 実線は  $s$  波超伝導のモデルで  $2\Delta/k_B T_c = 2.26$ 、波線は図 15 のモデルで  $2\Delta/k_B T_c = 7, N_{res}/N_0 = 0.62$  で計算したもの.

生じたとは考えにくく、むしろ超伝導が持つ本質的な性質である可能性がある。現段階ではこの大きな残留状態密度の起源については結論を出すに至っていないが、今後明らかにするためにもより良質な試料での測定は不可欠である。また異方的超伝導の中でもトリプレット状態の  $p$  波か、シングレット状態の  $d$  波かを同定するためにナイトシフトの測定は決定的に重要である。

この超伝導が異方的超伝導を示す他の実験事実としては、現在まだ定性的ではあるがこの超伝導が非常に不純物に弱いということが挙げられる [44]。今後詳しく不純物依存性を調べることは重要である。

## 6 異方的超伝導体の共通点

前節で重い電子超伝導体、酸化物高温超伝導、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の超伝導状態について見てきた。この章ではこれら異方的超伝導と考えられている物質に見る共通点を実験の立場から簡単に述べる。まず図 19 に重い電子系の  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  ( $T_c = 0.65\text{K}$ )、高温超伝導体  $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$  ( $T_c = 35\text{K}$ ) [45]、有機超伝導体  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  ( $T_c = 1\text{K}$ ) [46] の緩和率  $1/T_1$  の温度依存性を  $T_c$  のところの値で規格化した図 ( $T/T_c$  vs.  $(1/T_1)/(1/T_1)_{T=T_c}$ ) を示す。図から明らかなように緩和率の温度依存性は超伝導状態を含め、これら 3 つの超伝導体において非常に似ていることがわかる。特に  $T_c$  の値で 2 桁程度異なる重い電子超伝導体と高温超伝導体で超伝導ギャップの大きさを含め常伝導状態の振る舞いまでもが似ているのは驚かされる。このことは 2 つの系における超伝導発現機構が同じである可能性を示唆しているのかもしれない。

次に各系における超伝導相のまわりの相も見てみる。まず高温超伝導体を取り上げる。高温超伝導体  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  は  $\text{La}^{3+}$  を  $\text{Sr}^{2+}$  で置き換えることにより 2 次元  $\text{CuO}_2$  面にホールがドーピングされる。図 20 に  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の相図を示す。ホール濃度増加に伴い、長距離

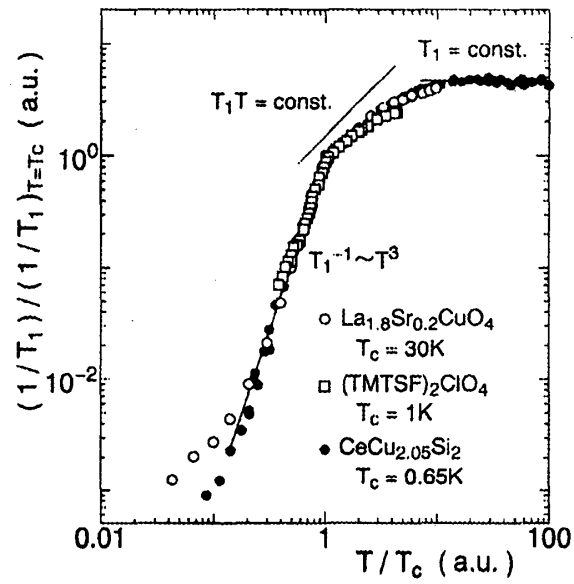


図 19:  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  ( $T_c=0.65\text{K}$ ),  $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$  ( $T_c=35\text{K}$ ),  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  ( $T_c=1\text{K}$ ) における緩和率  $1/T_1$  の温度依存性を  $T_c$  の値で規格化した図。

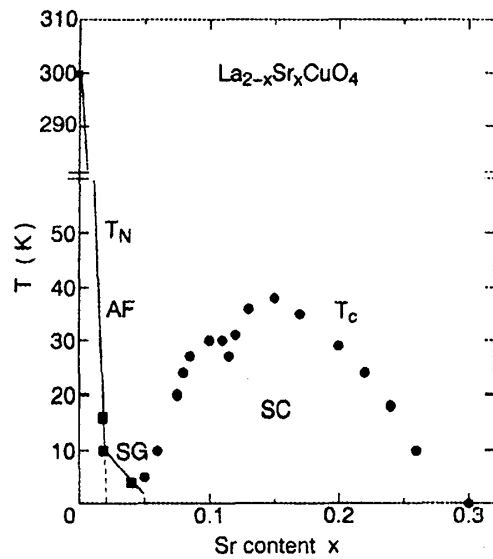


図 20:  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の相図

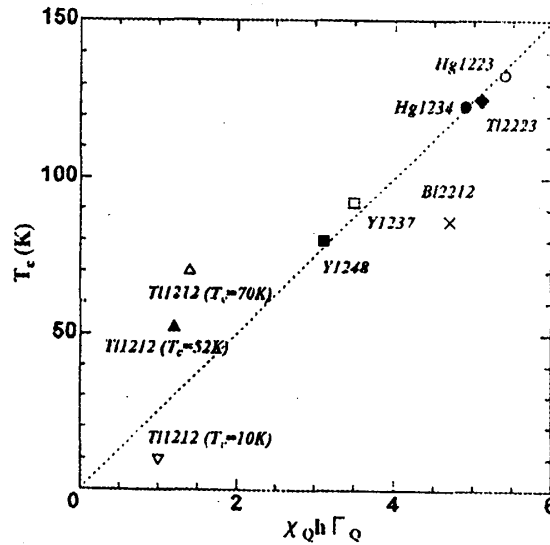


図 21: 様々な高温超伝導の  $T_c$  と  $\chi_Q \hbar \Gamma_Q$

反強磁性、スピングラス、超伝導、常磁性金属と変化していく。今まで発見されている高温超伝導体においては、例外なく反強磁性と常磁性金属の間に超伝導が出現しており、磁氣的相互作用が超伝導発現機構に関係している可能性が挙げられる。磁気相関と超伝導の関係を示す実験としては、我々のグループは、今までに見つかっている高温超伝導体において NMR から決めた磁気パラメータ  $\chi_Q \hbar \Gamma_Q$  と  $T_c$  が相関していることを主張している (図 21)。ここで  $\chi_Q$  は反強磁性の波数  $Q$  での帯磁率、 $\Gamma_Q$  は波数  $Q$  のスピンゆらぎの特性エネルギーである。また理論研究からは Moriya *et al.* と Pines *et al.* は独立に反強磁性相関による超伝導の理論を展開している。どちらのグループにおいてもスピンのゆらぎの特性エネルギーと超伝導転移温度との関係を予言しており、この結果は上述の NMR の実験結果とよく一致している。現段階においては反強磁性相関による超伝導の可能性が高いと思われるが、高温超伝導体では低濃度領域にスピギャップ的な振る舞いがあることが様々な実験より示されていて事情を複雑にしている。この振る舞いを完全に理解することがなければ、高温超伝導体の本当の解明とは言えないであろう。

次に重い電子系  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  を見てみる。前章にも述べたように  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  は発見当初より試料依存性が大きいことが知られていたが、最近の Darmstadt Univ. の Geibel *et al.* の詳細な実験より超伝導の試料のごく近傍に非常に小さなモーメントを持つ磁気相の存在が明らかになった [47]。現在我々のグループで詳細な相図の作成を行っているが  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  においても超伝導相が磁気相と競合していることは間違いない。また同じ結晶構造を持つ  $\text{CeCu}_2\text{Ge}_2$ 、 $\text{CeRh}_2\text{Si}_2$ 、 $\text{CePd}_2\text{Si}_2$  においても加圧下で反強磁性が消え超伝導が現れることからこれらの系でも反強磁性と超伝導が競合 (共存) していると言えるであろう。

$\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  についても磁氣的相関の重要性が指摘されている。 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  は電気抵抗などの輸送現象の実験からも 2 次元性が非常に強いことが明らかにされている。八面体構造を持つ  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の Ru サイトと同じ局所環境にある  $\text{SrRuO}_3$  は  $T_c \sim 160\text{K}$  を持つ強磁性体である。最近の理論研究では、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  は 2 次元性のために長距離磁気秩序が抑えられ、強磁

性スピン相関によって  $p$  波超伝導が出現するという指摘もある [48]。Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> は発見から日も浅く今後の実験に負うところも多いが、強磁性相関による  $p$  波超伝導の指摘は今後の研究に刺激となるであろう。

以上のように異方的超伝導と考えられている物質に共通に見られることは、超伝導相のごく近くに磁気秩序を示す相が存在し、超伝導出現には磁気相関の重要性が指摘されている。これは前半の章で述べたように、異方的な磁氣的引力で異方的超伝導が出現しているのであれば当然のことなのかもしれない。

実験家の立場から今後期待したいことは、磁氣的相関のエネルギーを実験で決めてそれに対して  $T_c$  が計算できるような、異方的超伝導の一般理論が構築されることである。もし磁氣的相関による超伝導が一般的に成り立つならば、磁気相関のパラメータによっては室温超伝導も夢ではないと思うからである。

## 7 終わりに

異方的超伝導体と考えられている重い電子系超伝導体、高温超伝導体、Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の超伝導状態の実験結果を中心に見てきた。ここに取り上げている物質以外にも異方的超伝導としては興味ある物質は多分にあると思う。例えば重い電子超伝導体の U 系超伝導は、磁性と超伝導が共存する系として、また UPt<sub>3</sub> に代表されるような比熱の 2 段転移と超伝導の多重相を持つ系としても、とても興味深い。

超伝導対の対称性を調べる実験の中で、高温超伝導体において超伝導状態のクーパー対の波数依存性と符号を調べる実験が提案されいくつかのグループで実際行われている [49, 50]。今後この種の波動関数の符号にまでさかのぼった実験は、クーパー対の波動関数を決定する重要な実験の一つとなると思われる。

本文を書くにあたって「大学院物性物理 2 強相関電子系」(講談社サイエンス)の福山先生、北岡先生、「遍歴電子系の磁性と超伝導」(裳華房)の上田先生、朝山先生、「固体の電子論」(丸善)の斯波先生、また発刊前の上田先生と大貫先生による「重い電子系の物理」の記述を参考にさせていただきました。

私の勉強不足のために生じた、誤りや不十分な点、また触れていない点も多数あると思います。お気づきの点を御指摘いただければこの上ない喜びです。最後にこの解説を書く機会を与えて下さり、また校正頂いた大貫先生、三宅先生、北岡先生に心より感謝いたします。

## 参考文献

- [1] J.Bardeen, L.N.Cooper and J.R.Schrieffer: Phys. Rev. 108 (1957) 1175.
- [2] P.W.Anderson and P.Morel: Phys. Rev. 123 (1961) 1911.
- [3] A.J.Leggett: Rev. Mod. Phys. 47 (1975) 331.

- [4] G.E.Volvik and L.P.Gor'kov: Sov. Phys. JETP 61 (1985) 843.
- [5] H.Monien *et al.*: Solid. State. Commun. 61 (1987) 581.
- [6] H.L.Fine *et al.* : Phys. Lett. 29A (1969) 366.
- [7] K.Yosida : Phys. Rev. 110 (1958) 769.
- [8] L.C.Hebel and C.P.Slichter : Phys. Rev. 113 (1959) 1504.
- [9] C.Kittel: Introduction to Solid State Physics より転写.
- [10] P.W.Anderson: J. Phys. Chem. Sol. 11 (1959) 26.
- [11] A.A.Abrikosov and L.P.Gor'kov: Sov. Phys. JETP 12 (1961) 1243.
- [12] V.Ambegaokar and A.Griffin: Phys. Rev. A 137 (1965) 1151.
- [13] L.Coffey, T.M.Rice and K.Ueda: J. Phys. C 18 (1985) L813.
- [14] K.Miyake: J. Magn. Magn. Matter. 63&64 (1987) 411.
- [15] P.J.Hirschfeld *et al.*: Phys. Rev. B 37 (1988) 83.
- [16] M.Sigrist *et al.*: Rev. Mod. Phys. 63 (1991) 239.
- [17] S.Schmitt-Rink, K.Miyake and C.M.Varma : Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 2575.
- [18] T.Hotta : J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) 274.
- [19] F.Steglich *et al.*: Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1892.
- [20] M.Lang *et al.*: Phys. Scr. T39 (1991) 135.
- [21] D.E.MacLaughlin *et al.*: Phys. Rev. B 30 (1987) 1577.
- [22] Y.Kitaoka *et al.*: J. Mag. Mag. Matt. 52 (1985) 341.
- [23] K.Ishida *et al.*: Physica B 230-232 (1997) 383.
- [24] Y.Kitaoka *et al.*: Theor. and Exper. Aspects of Valence Fluctuation and Heavy Fermion, ed. by L.C.Gupta and S.K.Malik (1987) 297.
- [25] D.J.Durand *et al.* : *Strong Correlation and Superconductivity* Proc. IBM Japan Int. Conf. 1989, eds by H.Fukuyama, S.Maekawa and A.P.Malozemoff (Springer-Verlag, Solid State Science 89, 1989) p.244.
- [26] K.Fujiwara *et al.* : J. Phys. Soc. Jpn. 59 (1990) 3459.

- [27] Y.Kitaoka *et al.* : Physica C 153-155 (1988) 83.  
T.Imai *et al.* : J. Phys. Soc. Jpn 57 (1988) 2280.
- [28] D.R.Harshmann *et al.* : Phys. Rev. B39 (1989) 851.
- [29] T.Hasegawa *et al.* : Physica B 197 (1994) 617.
- [30] L.Coffy: Phys. Rev. Lett. 62 (1990) 1071  
T.Koyama and M.Tachiki : Phys. Rev. B39 (1989) 2279  
Y.Koroda and C.M.Varma : Phys. Rev. B42 (1990) 8619
- [31] K.Ishida *et al.* : Physica C179 (1991) 29.  
K.Ishida *et al.* : J. Phys. Soc. Jpn 62 (1993) 2803.
- [32] D.Achkir *et al.*: Phys. Rev. B 48 (1993) 13184.
- [33] M.Ido *et al.*: Physica C 263 (1996) 225.
- [34] K.Ishida *et al.* : J. Phys. Soc. Jpn. 63 (1994) 1104.
- [35] G.-q.Zheng *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. 66 (1997) 1880.
- [36] Y.Kohori *et al.*: Solid State Commun. 95 (1995) 121.
- [37] H.Tou *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 725.
- [38] Y.Maeno *et al.* : Nature (London) 372 (1994) 532.
- [39] A.P.Mackenzie *et al.*: Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 3786.
- [40] T.Oguchi: Phys. Rev. B 51 (1995) 1385.
- [41] K.Ishida *et al.*: Phys. Rev. B 56 (1997) R505.
- [42] K.Ishida *et al.*: Physica B 237-238 (1997) 304.
- [43] S.Nishizaki and Y.Maeno: in preparation.
- [44] Y.Maeno: private communication
- [45] S.Ohsugi *et al.* : J. Phys. Soc. Jpn. 63 (1994) 700.
- [46] M.Takigawa *et al.* : J. Phys. Soc. Jpn. 56 (1987) 873.
- [47] C.Geibel *et al.* : private communication.
- [48] I.I.Mazin and D.J.Singh : Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 733.
- [49] M.Sigrist and T.M.Rice: J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 4283.
- [50] D.A.Wollman *et al.*: Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 797