

固体物理 特集号〈新しい水素の科学〉

編集委員：常行真司，福谷克之，深井 有，杉本秀彦，青木勝敏，池田 進
Vol. 41 No. 11 (2006)，本文 180頁，特別定価 4,410円(本体 4,200円)

宇宙に存在する水素の量(水素の宇宙存在度)は，ヘリウムの15倍，酸素の1500倍と，他の主要元素に比べても桁違いに大きいことが知られている。水素は水や有機物を構成し，水素結合という特別な分子間結合を担うほか，さまざまな物質に不純物として入り，金属の水素脆性や不純物水素による半導体の不活性化といった興味深い現象を引き起こす。こういった水素が関係する現象の多くで，軽い水素原子核の量子揺らぎによる同位体効果が見つかっている。一方，実験的研究を進める上で，内殻電子を持たず電子密度の小さい水素は，構造(位置)決定が非常に困難な，厄介な元素である。近年，X線回折，中性子回折，核反応など，水素の実験手法に大きな進展が見られ，数年後のJPARC稼働を前に，水素の物性研究が広く展開しつつある。本特集号では，水素の新しい観測手法を軸に，さまざまな研究分野の境界領域にある水素の科学を概観する。

はじめに.....深井 有

I 固体中の水素分布

X線と中性子で見た水素結合型誘電体と水素結合

- 水素原子の電子分極とトンネルモデルの正当性—.....野田幸男・鬼柳亮嗣・持田智行・菅原 正
- 水素と新しい中性子科学.....池田 進
- 核反応を用いた水素の深さ分布測定.....福谷克之・Markus Wilde
- 核反応チャンネルリング法で見た金属・合金中の水素の存在状態.....八木栄一

II 水素のダイナミクスと電子状態

- 電子エネルギー損失分光で見る水素の振動状態.....奥山 弘
- レーザー共鳴分光を用いた水素分子の表面ダイナミクス.....二木かおり・藤原理悟・岡野達雄・福谷克之
- 星間塵表面での低温水素原子反応による分子進化.....渡部直樹・長岡明宏・日高 宏・香内 晃
- 中性子散乱と熱測定で見た包接化合物中の水素原子の運動.....山室 修
- μ SR法で探る半導体中水素の電子状態.....下村浩一郎・門野良典・西山樟生
- 希土類金属水素化物の高圧下の構造・電子転移.....青木勝敏・綿貫 徹・町田晃彦・大村彩子
- 高圧力下のラマン散乱と可視光吸収で見た金属水素化物 YH_3 の相転移.....清水宏晏・久米徹二
- 表面反応から探る水分子反応：水素結合の役割.....加藤浩之・赤木和人
- 水素結合物質のダイナミクス—ラマン分光で見えるもの—.....冨永靖徳
- 塩基対の光誘起ダブルプロトン移動のメカニズム.....関谷 博・迫田憲治

III 理論

- 水素の第一原理計算.....常行真司
- 経路積分セントロイド分子動力学法で見た凝縮相水素の量子ダイナミクス.....衣川健一
- 固体内プロトンの量子エンタングルメント.....杉本秀彦

IV 新しい材料

- 金属材料における水素誘起効果.....深井 有
- 水素貯蔵材料の現状と将来.....秋葉悦男

解説

小特集 — 超伝導発見 100年

鉄系超伝導体研究の現状

東京大学大学院総合文化研究科 前田京剛・今井良宗・高橋英幸

§1 はじめに

2008年2月の鉄系超伝導体の発見¹⁾は，液体窒素を越える臨界温度を持つ銅酸化物高温超伝導体にも慣れっこになった超伝導研究者に再び衝撃を与えた。それは，この物質が超伝導の天敵である磁性の象徴のような鉄という元素を電気伝導の主要要素として伝導経路の中心部に持ちながら50 K超の超伝導²⁾を実現しているからであるとい

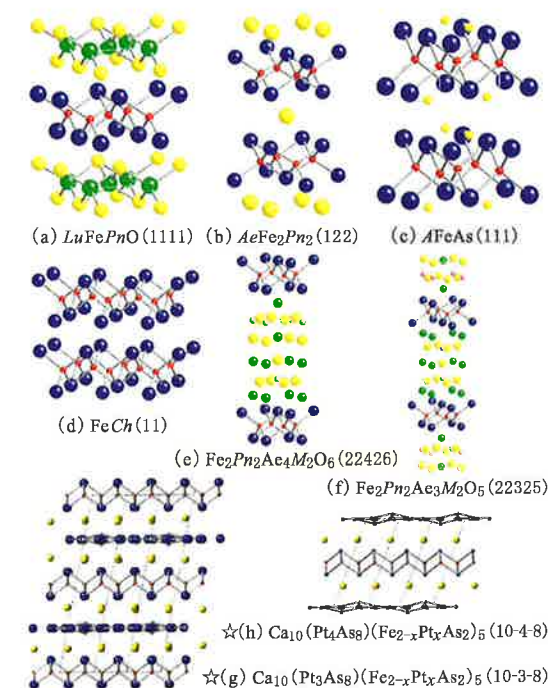
ってよいだろう。本稿の目的は，この新しいクラスの高温超伝導体(50 Kを越える超伝導体を便宜的に高温超伝導体と呼ばせていただく)の超伝導発現機構はいかなるものか？ これまでの超伝導体と比べて，超伝導研究者を刺激するどのような新しい側面を持っているのか？ そして，応用のポテンシャルはいかようであるか？ などについて，研究の現状を紹介するものである。鉄系超伝導体に関しては，約2年前，日本物理学会誌の小特集として，それぞれの専門家11人の手による，総計29ページの，物質³⁾，物性⁴⁾，理論⁵⁾に関する大変秀逸なレビューがすでに書かれているので，本稿では，これらのレビュー出版時点でのサマリーを出発点とし，その後の進展を中心に紹介するという形を取らせていただきたい。本小特集の趣旨からしても，専門家が見て完成度の高いレビューを作成することが主目的ではなく，関連周辺分野，他分野の方々に，特徴的な側面，現時点で議論の中心になっていることがらを紹介するのが目的であるので，銅酸化物同様，題材の選択や文献の引用に関しては，網羅的からはほど遠いものであることを，最初にお断りさせていただく。そのような目的には，トピカルなものも含めて，最近書かれたより

専門的なレビュー⁶⁻⁹⁾もあわせて参照されることをお勧めする。

§2 出発点

文献3~5)の時点ではほぼ確立しつつあった鉄系高温超伝導体の姿は下記のようなものである。

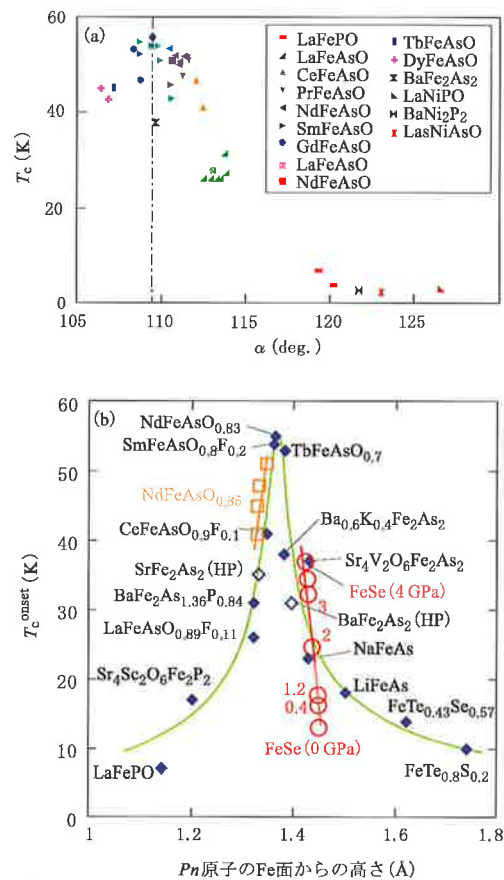
(1) 共通した構造は， FePn_4 (または， FeCh_4)四面体(Pn, Chはそれぞれ，プニコゲン，カルコゲン)が稜を共有してつながった構造のFePn層(または，FeCh層)が他層を介して，もしくは直接ス



第1図 種々の鉄系超伝導体の結晶構造。
☆印の意味は本文参照

タックしている構造である。現時点で知られている物質を第1図に示した。このうち、☆印を付したものが、文献3)以降に発見された物質である。便宜的に略称を記しておいた。以下では特に必要のない限りはこれらの略称を用いる。☆印を付した新しく発見された物質については、後ほど改めてコメントする。

(2) 結晶構造からわかる局所構造パラメータで、臨界温度 T_c と相関すると考えられているものとして、 $Pn-Fe-Pn$ 結合角, α (第2図(a))¹⁰⁾, あるいは、 Pn 原子の Fe 面からの高さ (h_{Pn}) (第2図(b))¹¹⁾ が有力なものと考えられてきた。どちらも、あるところでピークを示すという点では共通しており、前者については、 $FePn_4$ (または、

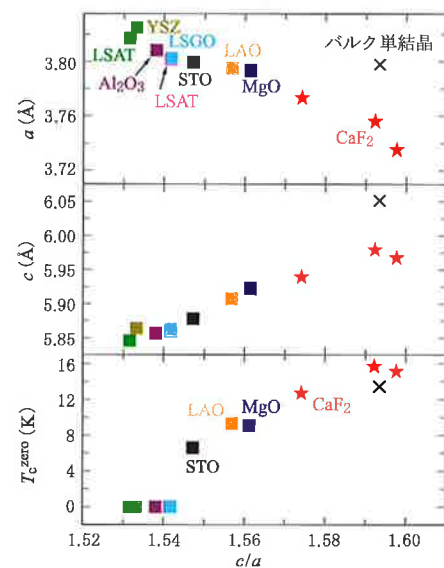


第2図 局所構造と T_c の関係。
(a) ボンド角と T_c ¹⁰⁾,
(b) プニコゲン(カルコゲン)高さ h_{Pn} と T_c ¹²⁾.
実線はアイガイド。

$FeCh_4$) が正四面体のときの角度 ($\alpha = 109.5^\circ$) で、後者の場合には $h_{Pn} \sim 1.38 \text{ \AA}$ で、 T_c は最大となる。また、最近のエピタキシャル薄膜を使った実験によれば、 α や h_{Pn} と関係が深い c/a が T_c とよく相関することも報告されている(第3図)^{13,14)}。いずれのパラメータも、結晶場と深い関わりがあり、その値はエネルギーバンド構造に大きな影響を与えるものと考えられる。実際、RPA(Random Phase Approximation)を用いた理論的考察からも、 T_c が高い NdFeAs(O,F) の母物質(Fe が2個の物質(後述))である NdFeAsO では、 $(\pi/a, \pi/a)$ 付近において $3d_{x^2-y^2}$ のバンドの寄与がフェルミ面近傍に存在するのに対し、 T_c が低い LaFePO では、 $3d_{x^2-y^2}$ のバンドはフェルミ面から遠ざかり、 $3d_{3z^2-r^2}$ がフェルミ面に近づくことが指摘されている。 $(\pi/a, \pi/a)$ 付近のフェルミ面と超伝導とは密接に関わることが指摘されている¹¹⁾。

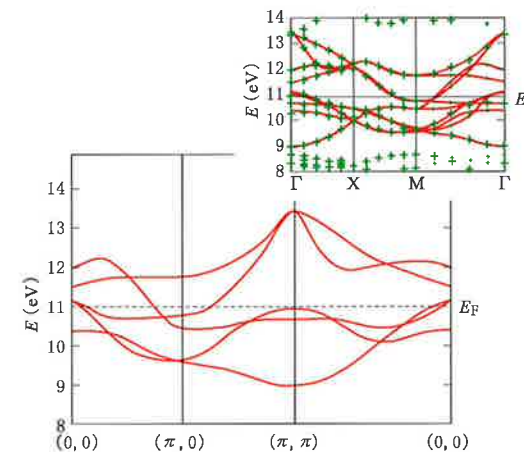
(3) 電子状態: バンド計算によれば*1, 鉄の $3d$ 電子による状態密度がフェルミレベルの状態密度の 8-9 割を占め、したがって、複数のバンドがフ

*1 LSDA(local spin density approximation)の結果は磁気モーメントを過大評価してしまう傾向があることを付け加えておきたい。

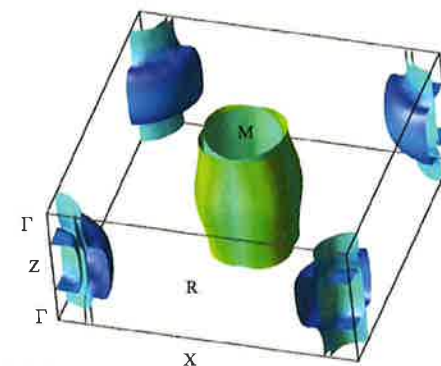


第3図 Fe(Se, Te) 薄膜およびバルク結晶における c/a と T_c の関係^{13,14)}。

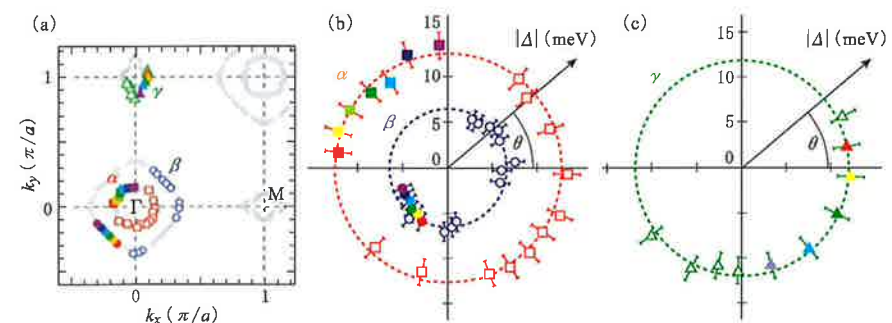
ェルミレベルをよぎる(Γ 点にホール面, M 点に電子面: 第4図, 第5図)多バンド物質である^{15~19)}。また、それらの帰結として、鉄ニクタイド系



第4図 1111系に対して行われた5バンドでのバンド計算によるバンド図¹⁹⁾。上図中の緑色は10バンドモデルによる計算結果。



第5図 1111系に対して行われたバンド計算によるフェルミ面¹⁵⁾。



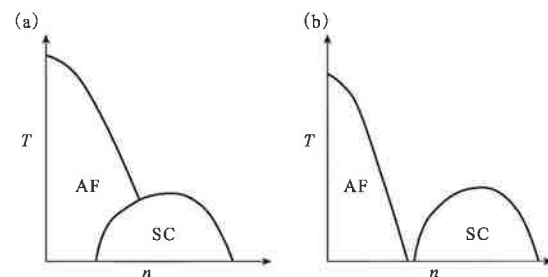
第6図 ARPESで決定された(a)フェルミ面と(b)(c)超伝導ギャップ²⁵⁾。

(1111, 122, 11系など)と鉄カルコゲナイド系(11系など)のフェルミ面は非常によく似ているため、プニコゲン、カルコゲンの物性に対する違いはほとんどないと考えてよい。

これらのバンド構造で、さらに特徴的なのは、対称性上の理由から²⁰⁾, いわゆるディラック型の分散をもつバンドが、母物質近傍の磁気転移温度以下で存在することである^{17,21)}。複数のバンドの中でこのような構造があるので、キャリアがドーブされてゆくとその寄与はどんどん薄められてゆくが、§4.2.2で後述するように、母物質およびその近傍ではそれらの上にある準粒子のダイナミクスを実験で捉えることができる。

これらの物質のバンド構造は、光電子分光実験で調べられており^{22~25,27)}, 定性的にバンド計算と一致する結果が得られている(第6図(a))。また、元素置換、キャリアドーブに対しては、変化は rigid-band 的であり、フェルミエネルギーの位置によってフェルミ面に寄与するバンドの枚数は異なる。

(4) 電子相図: 銅酸化物高温超伝導体同様、鉄の形式価数が+2個の「母物質」では磁気秩序があるが、それに元素置換などでキャリアを導入してゆくことにより、磁気秩序は抑制されて超伝導が発現する。付け加えれば、磁気秩序には構造相転移が先立っており、二つの相転移の起こる温度は非常に近いが、もしくは一致している。母物質およびその近傍では磁気秩序がある点も銅酸化物高温超伝導体と似てはいるが、一方で、母物質も金属である点、また母物質やその近傍には銅酸化



第7図 鉄系超伝導体の電子相図の模式図。
AF: 反強磁性相, SC: 超伝導相。

物超伝導体で議論されているような意味での擬ギャップがない点は銅酸化物超伝導体と対照的である。横軸をキャリア濃度にとった schematic な相図を描くと、第7図のように2種類の状況があることが知られている。前者では、超伝導と磁性の共存の可能性もありうることになるが、共存か相分離か判断するには純良な試料が必要で非常に難しい。NMR をマイクロなプローブとして共存が観測されたとする報告もある^{28,29}。磁性が消失したのち、超伝導体へ移行する途中で非フェルミ流体的な振る舞いが見られる場合が多い³⁰。

(5) 磁気的性質: 母物質およびその近傍で発生する磁気秩序構造は、多くの場合、電子面とホール面を結ぶネスティングベクトルに等しい^{31,32}。これが、後述の、超伝導のスピンのゆらぎモデルのもとになっている。例外として、11系の母物質(FeTe)では磁気構造のベクトルはネスティングベクトルと一致しない³³、このこと自体は、局在スピンの立場で、2次近接・3次近接まで取り入れたモデル(J_1 - J_2 モデル)で説明される³⁴。また、11系でも超伝導組成に近づくと、磁気ゆらぎの方向もネスティングベクトルに近づいてくる³⁵。

反強磁性のゆらぎの現れ方は物質による。すなわち、NMR によるスピン緩和率の測定からは、1111系では、超伝導とAFゆらぎの相関が見られない³⁶。これに対して、122系では、両者の間に相関が見られるとも解釈できる結果が得られている、すなわち、最適ドープに近づくに従って、磁気秩序が消失する温度が0Kに近づく、量子臨界点的な振る舞いが観測されている^{37,38}。また、11系でも T_c に向かって反強磁性ゆらぎが発達す

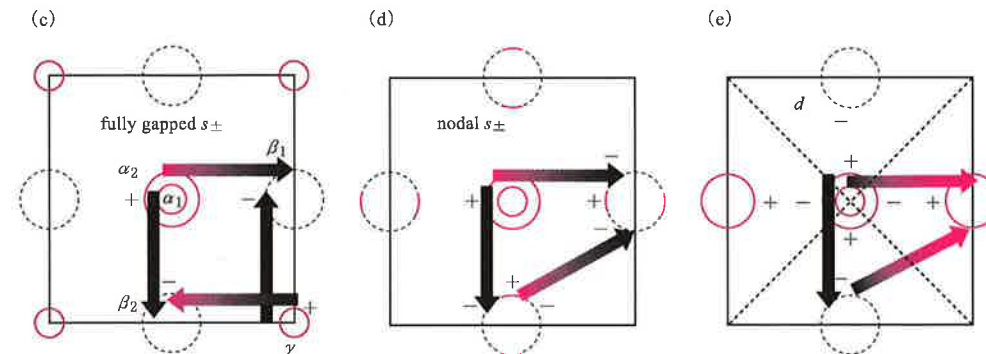
るように見える³⁹。このように、低エネルギーの磁気ゆらぎと超伝導の関係は実験的には未だはっきりしていない。

NMR より大きいエネルギースケールのゆらぎは中性子非弾性散乱で観測される。特に、超伝導転移温度以下でみられるある特定の波数における散乱強度の増大(共鳴ピーク)の詳細な研究は、超伝導対称性を決定するうえで重要となるため、主に1111系、122系において盛んに行われていたが、スペクトル形状は、 s_{\pm} 波で予想される形状とは一致していなかった⁴⁰⁻⁴⁴。一方、11系ではスピンゆらぎの発達する方向に共鳴散乱的なピークが観測され⁴⁵、この点に関しては、銅酸化物と共通する振る舞いと言えなくもない。

(6) 超伝導: 超伝導状態の波動関数の対称性(ギャップ構造)にアプローチする最も古典的方法は、磁場侵入長、比熱、縦緩和率、熱伝導度といった準粒子や超流体が関与する物理量が低温でどのように温度に依存するかを調べる方法である。鉄系超伝導体についてもいち早くこれらが調べられ、いわゆるコヒーレンスピークが見えず^{46-51,53,178}、また、多くの場合、ノードのない、ギャップが開いた超伝導状態が示されていた⁵⁴⁻⁵⁹。一方で、いくつかの物質では、線状ノードの存在を示唆する温度依存性も得られており⁶⁰⁻⁶³、早い段階から、ペニコゲンの高さがノードの有無を作用するということが理論的に指摘されていた¹¹。

角度分解光電子分光法では、全てのフェルミ面に等方的なギャップが開いていることを示すデータが得られており²⁴⁻²⁷(第6図(b),(c))、鉄系超伝導体が新たな多バンド超伝導体であることが明確に示されていた。

(7) 超伝導発現機構に関する理論: 鉄系超伝導体発見直後の非常に早い時期から、多バンド超伝導体の特徴を捉えた新しい理論が提案されていた^{18,19}。すなわち、第8図に示されるように、反強磁性スピンのゆらぎのベクトルが異なるフェルミ面を結ぶネスティングベクトルに等しくなると、実効的引力相互作用を作り出すという考え方である。ただし、ギャップ方程式は



第8図 フェルミ面のネスティングベクトルと超伝導秩序パラメータの構造⁵。

$$\Delta(k) = -\sum_k V(k-k') \frac{\tan h(E(k))/k_B T}{2E(k')} \Delta(k') \quad (1)$$

(k, k' は波数ベクトル, $\Delta(k)$ は超伝導ギャップパラメータ, $V(k-k')$ は相互作用(今の場合は反強磁性スピンゆらぎ), $E(k)$ は準粒子のエネルギー分散) のようであるので、斥力相互作用であるスピンゆらぎに対して解があるためには、ネスティングベクトルによって結ばれる二つのギャップ $\Delta(k), \Delta(k')$ が互いに逆符号である必要がある。この制約の範囲内でいくつかの可能性が考えられるが¹⁹、銅酸化物超伝導体のように単一バンドの超伝導体では、 d 波のように、一つのフェルミ面上でギャップ関数が符号を変える必要があったために、必ずノードが現れたが、鉄系超伝導体のように、複数のフェルミ面上にギャップが開く場合は、それぞれのフェルミ面上ではノードがなくても、互いのギャップ関数の符号が変わっていれば、解があることになる。これが、いわゆる、 s_{\pm} 型の超伝導である¹⁸。どのような対称の状態が安定化するかを理論的に調べるには、フェルミレベル付近の低エネルギーを丁寧に扱うモデルが必要であるが、5バンドモデルに対するRPA¹⁹、5バンドモデルでの摂動論⁶⁴、FLEX(Fluctuation Exchange)近似による計算⁶⁵、汎関数繰り込み群による計算⁶⁶、いずれもが、 s_{\pm} 波の超伝導が d 波よりも安定化することを示していた。

一方すでに2年前には、多くの実験もこのシナリオと整合すると主張されており、不純物効果⁶⁷⁻⁷⁰と中性子共鳴散乱の実験⁷¹およびその解釈⁷²のみが、符号非反転(s_{++})型の超伝導を示唆

していると主張されていた。これらについては後ほど再び議論する。

以上の確立しつつあった理解を踏まえて、その後の進展について、紹介したい。

§3 物質・試料合成に関する最近の進展から

3.1 新物質

鉄系超伝導体が発見されてから、数カ月の間に T_c は大きく向上し、SmFeAs(O,F)で約55Kの T_c が報告され、液体窒素温度を超えるような T_c を持つ超伝導体の発見は時間の問題ではないかと期待されたが、ここ3年ほど T_c の最高値は更新されていない。しかし、新しい結晶構造を持つ物質がいくつか発見され、関連物質で、高い T_c を持つ新しい超伝導体はまだ隠されているのかもしれないという期待を持たせる。ここでは以下の2つの物質を紹介したい。まったく新規の構造を持つ超伝導体という意味では以下の2つであるが、第1図(e), (f)で紹介したペロフスカイトブロック層を有する超伝導体と同種の構造で、より厚いブロック層を持つ物質が、Oginoらにより、相次いで報告されている⁷³。その T_c は最高で45Kを超えており⁷⁴、今後さらに上昇する可能性があるのかもしれない。

3.1.1 $A_x\text{Fe}_{2-x}\text{Se}_2$ ($A=\text{K}^{75}, \text{Rb}^{76}, \text{Cs}^{78}$)

カルコゲンを含む鉄系の超伝導体は、FeSe系(11系)のみが知られており、ヒ素を含む超伝導体

と比べてその T_c は低いというのが一般的な見方であったが、2010年12月に、 $A_3Fe_{2-x}Se_2$ が 30 K 程度の T_c を示すという報告が中国のグループからなされた。当初は122系と同様の構造と考えられたが、注意深く構成元素を見ていくと、欠損のない122だとすれば、価数バランスを考慮すると、通常とれない価数を仮定しないと成立しない物質であることがわかる。その後の研究で、実は、大量の欠損が含まれていることが明らかとなり、超伝導を示す物質では、透過型電子顕微鏡 (TEM) の測定を行うと、 $K_2Fe_4Se_5$ の構造を持つ絶縁層と、乱れの入った超伝導層に分離している⁷⁷⁾ことがわかった。この系はとて乱れが入りやすく、相分離しやすいため、超伝導になる正確な組成さえも明らかではない。電気抵抗率の振る舞いも非常に特徴的である。粒界の影響がない単結晶試料であっても、超伝導転移直前の常伝導状態の電気抵抗率の値は、数 m-数十 $m\Omega \cdot cm$ 程度と、極めて大きい。この大きな電気抵抗率は TEM で見られる相分離と関係していると思われる。高温までの電気抵抗率の測定によれば、電気抵抗率は 500 K 付近から急激に増大し始め、80 K から 250 K 程度の間にブロードな hump を示し (A の種類により hump を示す温度は異なる)、金属的な温度依存性を示す⁷⁹⁾。抵抗が上昇し始める 500 K 付近では、中性子散乱実験により、構造相転移と、それよりやや低温でおこる磁気相転移がおこることが確かめられた⁸⁰⁾。初期の段階では、500 K 以下の反強磁性秩序相で、極めて大きなモーメント ($\sim 3.3 \mu_B$) が観測されたため、超伝導層との共存という観点で注目されたが、磁気オーダーしている相と超伝導を示す相との相分離と考えれば、説明できる。

この物質において注目すべき点として、光電子分光で電子面のみが観測されていることがあげられる^{81,82)}。鉄系超伝導体の超伝導対称性として最も有力視されているものは、 s_{\pm} 型であるが、これは電子面とホール面の存在が前提にある。これまで見つかった鉄系超伝導体のなかでは、 KFe_2As_2 ($T_c \sim 3$ K) で、ホール面のみしか観測されないという報告がなされている⁸³⁾ものの、その T_c は低く、高い T_c を示す物質ではホール面と電

子面の両方が見られるという点では共通していた。光電子分光は表面にとて敏感な測定であり、バルク状態のフェルミ面を見ているかどうかについては議論が残るものの、30 K を超える高い T_c を持つ物質で、電子面のみが観測されているという点は今後注意していかねばならないと言えるだろう。

3.1.2 Ca-Fe-Pt-As⁸⁴⁾

Ca-Fe-Pt-As は岡山大学の Kakiya らにより報告された新規の構造を有する超伝導体である。これまで発見された鉄系超伝導体は、11系以外は FeAs 層とブロック層が交互に積層しているという点で共通している。これらをブロック層という観点で分類してみると、122系や111系はアルカリ土類金属元素やアルカリ金属元素が、1111系はホタル石構造の酸化層が、厚いブロック層を有する 22325系、22426系などは、ペロフスカイト構造、または、ペロフスカイト構造と岩塩構造の複合構造の酸化層が、ブロック層を形成している。それに対して、この Ca-Fe-Pt-As 超伝導体は、ヒ化物 (Pt_nAs_8) がブロック層を形成しており、ヒ化物がブロック層となりうることを示したという観点で見ても、新しい超伝導体と言える。化学式は、 $Ca_{10}(Pt_nAs_8)(Fe_{2-x}Pt_xAs_2)_5$ ($n=3, 4$) であり、 $n=3$ の場合 β 型と呼ばれる構造をとり $T_c \sim 13$ K、 $n=4$ の場合には α 型と呼ばれる構造をとり、 T_c は 38 K まで上昇する⁸⁴⁾ (Ni 系も独立に、同物質の結晶構造に関して報告をしている⁸⁵⁾)。この物質では、Fe-As 層の Fe が一部 Pt に置換されており、Fe そのものを置換した系としては、最も高い T_c を示す。また、Shimoyama は、Fe 面間の距離と T_c との関係が、他の鉄系超伝導体とは異なっていることを指摘している⁸⁶⁾。また、この物質は価数バランスがどのように保たれるのか、ぱっと見ただけでは少しわかりにくいのが、Kakiya らによれば、FeAs 層とブロック層 (Pt_nAs_8 層) に含まれる As の価数状態は異なっており、それぞれ As^{3-} 、 As_2^{4-} であるとしている。このように考えれば、 $n=3$ の β 型の場合に、FeAs 層に存在する Pt 量 $x=0$ の場合が、他の鉄系超伝導体の母物質と考えることができる ($(Ca^{2+})_{10}[(Pt^{2+})_3$

$(As_2^{4-})_4][(Fe^{2+})_2(As^{3-})_2]_5$)。 β 型の場合には、FeAs 層に導入された Pt が、 α 型の場合には、それに加えて、 β 型と比べてブロック層に多く含まれる Pt が電子キャリアを導入し、超伝導が発現していると考えられる。詳しい物性測定は現在も行われており、研究の進展を注視したい。

3.2 薄膜作製の研究

高品質なエビタキシャル薄膜の作製技術は、基礎物性測定に対する大型単結晶としての役割に加えて、ジョセフソン接合やセンサーなどへの超伝導デバイス応用展開を考えたときに、不可欠なものである。薄膜作製技術の発展が鉄系超伝導体の将来を決定していると言っても過言ではない。非常に困難とされる鉄系超伝導体の薄膜作製であるが、2008年9月に、Hiramatsu らにより、パルスレーザー堆積法 (PLD 法) を用いた LaFeAsO 薄膜 (母物質のみ)⁸⁷⁾、および、 $Sr(Fe,Co)_2As_2$ ⁸⁸⁾ の報告がなされて以来、薄膜作製技術は飛躍的な進歩を遂げ、現在では、1111系、122系、11系においてバルク単結晶と同等の超伝導特性を持つ、あるいは、それを凌駕する特性を持つ薄膜が報告されている。これらの重要性を鑑みて、少し多めにスペースを割いて、それぞれの系の薄膜作製の現状について以下で簡単に紹介させていただきたい。

3.2.1 1111系

Hiramatsu らは、初めて LaFeAsO エビタキシャル薄膜の作製を報告した論文の中で、複数のアニオンが存在する系の薄膜作製の難しさ、F ドープは困難であることなどもあわせて指摘している⁸⁷⁾。実際、その場成長で PLD 法により、1111系の超伝導薄膜を得たという報告は本原稿執筆時点でなされていない。Hiramatsu らの報告とはほぼ同時期に、Backen らは1111の超伝導薄膜作製の報告をしている⁸⁸⁾。しかし、この超伝導薄膜は、PLD 法を用いて室温で1111の組成の薄膜を基板上に成長させた後、いったん外に取り出して、石英管に封入し、高温で焼成するという、“ex-situ”のプロセスにより得られたものであり、クオリティはそれほど高いものとは言えない。

1111系で、その場成長により超伝導薄膜の作製

を初めて報告したのは、Kawaguchi らである。Kawaguchi らは、分子線エビタキシー法 (MBE 法) を用いて、GaAs 基板への母物質 NdFeAsO 薄膜⁸⁹⁾、F をドープした NdFeAs(O,F) 薄膜⁹⁰⁾ の作製について報告した。この段階では、薄膜の超伝導特性が、成長時間に依存しており、薄膜の作製プロセスの理解が十分ではなかったが、その後、Ga が F ゲッターとして非常に有効であることがわかり、NdFeAsO 薄膜を成長させた後、NdOF 層を意図的に成長させることで制御性よく超伝導薄膜が得られることがわかった⁹¹⁾。最近では、同じく MBE 法を用いて、SmFeAsO の上に SmF_3 を成長させるという方法で、約 56 K という高い T_c を持つ Sm1111 の薄膜が得られている⁹²⁾。また、Kawaguchi らは、NdFeAsO 薄膜を成長させた後、チャンパー内で F アニールを施すことで、表面にエキストラな層を成長させることなく、超伝導薄膜が得られることについても報告している⁹³⁾。

3.2.2 122系

1111系が複数のアニオンを含んでいるのに対して、122系はアニオンは1種類であり、1111と比べれば、薄膜作製に対する障壁は低い。Hiramatsu らの報告⁹⁴⁾の後、いくつかのグループで、Co をドープした122系の薄膜作製が報告された^{95~101)}。中でも、Lee らは PLD 法を用いて、酸化物基板上に $SrTiO_3$ (STO) あるいは $BaTiO_3$ のバッファー層を成長させた後に、122薄膜を成長させることで、超伝導転移が非常にシャープで、4.2 K で 4 MA/cm^2 を超える高い J_c を持つ薄膜を成長させることが可能であることを指摘した。その後、Katase らは、同じ PLD 法を用いた場合であっても、多結晶ターゲットの純良化など、作製プロセスを最適化することで、バッファー層なしでも同等の T_c や J_c を持つ薄膜ができることを報告している¹⁰¹⁾。また、K をドープした122系の薄膜も、PLD 法¹⁰³⁾や MBE 法¹⁰²⁾による作製報告がなされ、バルク単結晶と同等の超伝導特性を示す薄膜が得られている。ごく最近では、As を isovalent な P で置換した $BaFe_2(As,P)_2$ 薄膜 ($T_c \sim 30$ K)¹⁰⁴⁾、非平衡相で、常圧下ではバルク結晶と

して合成することのできないBaのLa部分置換により電子ドープした(Ba,La)Fe₂As₂薄膜(T_c~30 K)¹⁰⁵⁾などの作製も報告されている。

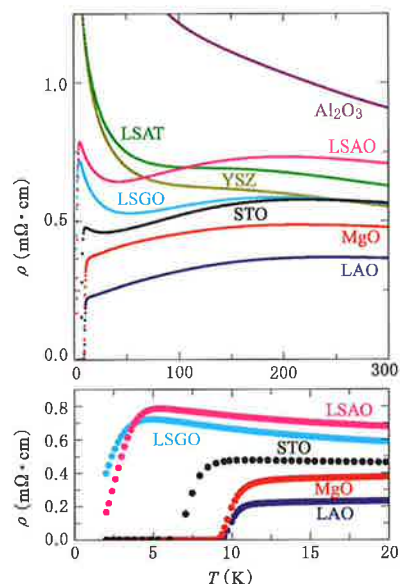
3.2.3 11系

FeSe系は鉄系超伝導体の中でも最もシンプルな結晶構造を取ること、構成元素が少ないこと、わずかな圧力印加により大きくT_cが上昇することなどから、積極的に薄膜作製が行われている。M.K. Wuらにより、最初にFe(Se, Te)薄膜の作製報告がなされたものの、バルク単結晶と同等のT_cを確認できるのは、600 nmという極めて厚い膜に限られており、その特性は不十分なものであった¹⁰⁶⁾。この論文が出版されてまもなく、いくつかのグループから11系の超伝導薄膜の報告が相次いだ^{107~114)}。特に、Bellingeriらは、比較的早い段階からSTO基板上でバルク単結晶を上回る高いT_cの薄膜の作製を報告していた¹¹⁰⁾が、さらに、膜厚依存性を詳細に調べたところ、薄膜のT_cは膜厚に強く依存し、200 nm程度の膜厚の薄膜において、20 Kを超えるT_cが得られることがわかった¹¹⁵⁾。また、FeTeはバルクでは超伝導を示さないが、薄膜試料で基板歪みにより超伝導が発現することも報告されている¹¹⁹⁾。これらの結果は、この系のバルク試料で特徴的な強い圧力効果と対応しているように見える。

筆者らも11系の薄膜作製を行っており、やや手前味噌にはなってしまうが、その結果を少し紹介したい^{113,116~118)}(第1表)。比較的初期に報告された論文^{107~114)}は、グループにより結果が異なり、たとえば、薄膜作製において極めて重要な基板材料という点に限ってみても、T_cと基板材料との間の関係に食い違いが見られた。われわれは、8種類の酸化物基板材料に条件を揃えて11系の薄膜を作製することで、この系の薄膜作製に適した基板は何か? また、この系の薄膜作製にキーとなるパラメータは何かということを明らかにした。第9図は、製膜条件をそろえて作製したFeSe_{0.5}Te_{0.5}薄膜(膜厚50 nm)の電気抵抗率の温度依存性である。薄膜の超伝導特性は、基板の種類に強く依存し、LaAlO₃, MgOといった基板で、バルクと同等のT_cが得られているのに対し、YSZ

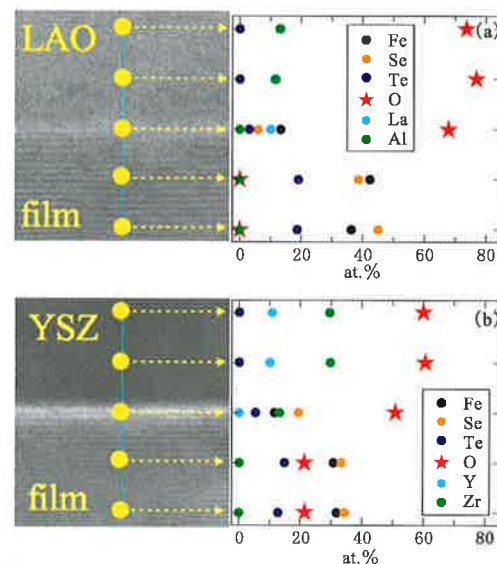
第1表
筆者らがFeSe_{0.5}Te_{0.5}薄膜作製に使用した9種類の基板の格子ミスフィット $M \equiv (a_{\text{sub}} - 3.798) / a_{\text{sub}}^{116,120)}$ 。ただし、Al₂O₃はhexagonalなので、格子ミスフィットが定義できない。

基板材料	M(%)
MgO	9.82
SrTiO ₃ [STO]	2.74
(La, Sr)(Al, Ta)O ₃ [LSAT]	1.84
CaF ₂	1.68
LaSrGaO ₄ [LSGO]	1.09
LaAlO ₃	-0.21
LaSrAlO ₄ [LSAO]	-1.17
Y: ZrO ₂ [YSZ]	-4.80
Al ₂ O ₃	*



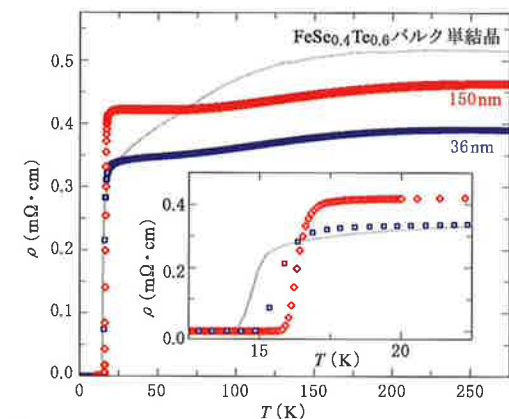
第9図
8種類の酸化物基板上に作製したFeSe_{0.5}Te_{0.5}薄膜(膜厚50 nm)の電気抵抗率の温度依存性¹¹⁶⁾。下はT_c付近の拡大図。

基板では電気抵抗率の温度依存性は絶縁体的で、超伝導転移は確認できない。ここで重要なことは、基板の格子定数と薄膜の超伝導特性との間には明確な相関が見受けられないという点である。たとえば、8種類の基板の中で格子ミスマッチが最も小さいLaAlO₃と最も大きなミスマッチを持つMgO基板上の薄膜がほとんど変わらないT_cを持



第10図
FeSe_{0.5}Te_{0.5}薄膜の断面TEM像と組成分析の結果。(a) LAO, (b) YSZ¹¹⁶⁾。

っていることからそれはよくわかる。基板の格子定数と超伝導特性との間に明瞭な関係が見られない一方で、薄膜の格子定数とは相関が見られ、T_cはc/aでよくスケールすることができる(第3図)。このように基板により、大きく超伝導特性が異なる原因を明らかとするために、TEMを使って試料断面の観察を行った(第10図)。超伝導特性がよいLaAlO₃では、基板と薄膜との界面がぎわめてスムーズなのに対し、超伝導が観測できないYSZ基板の場合には、基板と薄膜との界面にアモルファス状の中間層が見られる。さらに組成分析を行ったところ、中間層が存在する薄膜には、基板から酸素が薄膜中に拡散、混入していることが明らかとなった。こういった中間層は、超伝導特性が不十分であったり、全く観測できない場合に共通していることから、酸素が薄膜の超伝導を阻害している可能性が高い。実際、基板から薄膜への酸素拡散を完全に断つことができるCaF₂基板上に作製したFeSe_{0.5}Te_{0.5}薄膜は、バルク単結晶を上回るT_cが得られることがわかった¹¹⁷⁾(第11図)。したがって、11系で高いT_cを持つ薄膜を得るためには、薄膜に含まれる酸素を減らすことが非常に重要であると結論することがで



第11図
CaF₂上に作製したFeSe_{0.5}Te_{0.5}薄膜の電気抵抗率(膜厚: 36, 150 nm)の温度依存性¹¹⁷⁾。灰色の線はFeSe_{0.4}Te_{0.6}バルク単結晶の電気抵抗率²⁰⁵⁾。

きる。また、CaF₂基板上に作製したFeSe_{0.5}Te_{0.5}薄膜の臨界電流密度は、強磁場下においてT_cが11系よりもかなり高いMgB₂やBa(Fe,Co)₂As₂のそれと同じか、凌駕する値を持つことをわかり、11系はT_cはそれほど高くはないものの、磁場中応用の可能性を秘めていることが示された。

§4 物性の理解に関する最近の進展から

4.1 電子状態の理解の進展

4.1.1 電子相関の強さ

最近話題のエキゾチック超伝導体に共通する重要な視点は電子相関の強さがどれほどかということである。バンド計算・実験両面から鉄系超伝導体の電子相関が定量的に議論されるようになってきている。その結果、多くの系では電子相関は弱から中程度であることがわかってきた。しかし、11系では、第一原理計算によれば、既述のように、大まかな電子構造はFeAsと似てはいるが¹⁶⁾、電子相関はFeAsよりかなり強いと考えられている¹²¹⁾。加えて、実際に光電子分光実験で観測される有効質量はさらに重く¹²²⁾、それを再現するには、さらに進んだ手法が必要になってくる¹²³⁾。

4.1.2 フェルミ面の3次元性とネスティング

初期の頃は2次元モデルで電子構造が論じられていた^{25,27)}が、その後研究が進むに連れて、電子状態は結晶構造から想像されるほど2次的ではなく、 k_z 方向の分散が大きいことが明らかになってきた^{124~127)}。たとえば、122As/P系では、フェルミ面が3次的になることが観測されており、電子面・ホール面のネスティング条件が悪くなることから、電子面同士のネスティングが超伝導を引き起こしているとの推論がなされている¹²⁷⁾。

4.1.3 量子振動

帯磁率や抵抗率の磁気効果に現れる量子振動(dHvA振動, SdH振動)もフェルミ面の形状を調べる伝統的手法であり、バルクプローブであるという点が光電子分光と対照的である。1111系LaFePOでは早い時期から量子振動が観測され、フェルミ面が議論されている^{128,129)}。この物質のバンド計算では3次的なフェルミ面¹³⁰⁾も得られているが、これは観測にかかっていない。

その後量子振動実験は122系BaFe₂As₂^{131,132)}、111系LiFeAs/P¹³⁴⁾などでも行われており、特に最近の報告¹³²⁾では後述する、detwinした単結晶を用いて、全てのフェルミ面の観測に成功したとしている。また、Arnoldらは、超伝導にならない組成のBaFe₂P₂についてもdHvA実験を行い、エンドメンバーにおいてもネスティングが非常に良い電子面とホール面があることを示した¹³³⁾。これから、ネスティングの良し悪しと超伝導は直接関係はしないと主張している。

重要な点は、これらの結果が、光電子分光の結果とどれほど整合するかということであるが、この点に関しては、一致は限定的であり、今後の慎重な付き合い合わせが必要である。

4.2 単結晶, エピタキシャル薄膜による輸送現象, 交流電気伝導等の研究

4.2.1 ネマティックイ他

伝導面内の異方性に関する研究も122系を中心に進んできている。通常、122系母物質単結晶中には正方晶(高温)から斜方晶(高温)への構造相転移の際に双晶境界ができてしまうため、面内異方

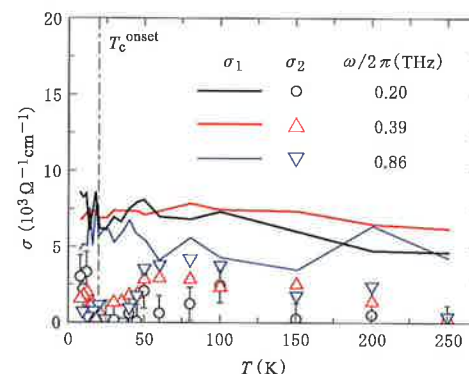
性に関する研究の妨げとなってしまう。そこで、構造相転移より高い温度から一軸的な応力を加えて温度を下げるにより、双晶境界のない、detwinした単結晶を得ることが行われている¹³⁵⁾。このdetwinした単結晶を用いてBa(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂単結晶の直流抵抗率¹³⁶⁾や、光学スペクトルが測定され、面内異方性を捉えることに成功している¹³⁷⁾。アンダードープ側では、Co量が増えるに従って異方性が顕著になり、Coが異方的な散乱体として効いていると解釈されている。

面内異方性に関連して、コーネル大学のグループはSTMでnematicな状態を観測したと主張している¹³⁸⁾。銅酸化物などでクローズアップされているnematicityが鉄系超伝導体の常伝導状態にも存在するとすると、今後の電子状態の理解の出発点に少なからぬ影響を与えるかもしれない。今後の実験研究の進展を注視する必要がある。

鉄系超伝導体は多バンド物質であるので、ホール効果の解釈は複雑である(たとえば、139, 149中の引用文献)。特に伝導度が高い物質においては、エピタキシャル薄膜を用いると、ホール効果の精密な議論が可能になる。11系では、超伝導性を示すFe(Se, Te)、超伝導にならない母物質FeTeエピタキシャル薄膜におけるホール効果が精密に測定されており^{139,140)}、その解析から、電子バンド、ホールバンドともに遍歴性を維持することが超伝導の発現に必須であり、したがって、バンド間散乱による超伝導メカニズムが支持されると主張されている。

4.2.2 ディラックコーン上の準粒子のダイナミクス

すでに§2で記したように、鉄系超伝導体の電子構造にディラック錘があることは、早い時期から指摘されていたが^{17,21)}、母物質BaFe₂As₂では光電子分光実験で実際に Λ 点周りに線形の分散が確認された¹⁴¹⁾。また、同物質で観測された磁場に線形の磁気抵抗もディラック錘の存在と整合すると考えられた(アブリコソフモデル)^{142,143)}。ディラック錘はグラフィオンや有機導体(ET)₂I₃などでもすでにおなじみであるが、鉄系超伝導体の場合にも、錘上の準粒子が高温超伝導にかかわ



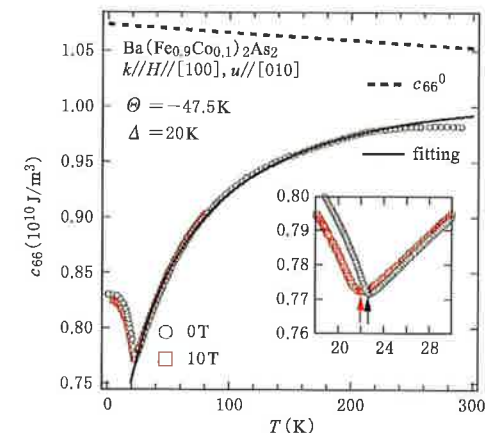
第12図 122不足ドープ試料におけるTHz領域面内複素伝導度の温度依存性。実線が実部、マークが虚部¹⁴⁰⁾。

りがあるか否かという観点からも大変興味深い。

ディラック電子の伝導度は、実部が周波数に依存しないフラットなスペクトルになることはグラフィオンでおなじみであるが¹⁴⁴⁾、有機導体に対しても計算が行われており¹⁴⁵⁾、やはりステップ関数的な分散が得られている。Nakajimaらによって測定された光学領域の交流伝導度スペクトルにもプラトーが現れており¹⁴⁶⁾、また、Sugimotoらによる鉄系超伝導体に対する具体的な理論計算でそのプラトーは大変よく表現され¹⁴⁷⁾、ディラック電子による寄与が現れていると解釈されている。また、アンダードープBa(Fe,Co)₂As₂薄膜におけるTHz領域の複素伝導度測定¹⁴⁸⁾では、伝導度の虚部が磁気秩序状態で大きく減少する様子が観測されており(第12図)、ステップ関数のクラマース・クローニヒ変換として定量的に理解されることが示されている。これらの実験は、ディラック錘上の準粒子のダイナミクスを捉えたものと見做すことができるだろう。

これに対して、ディラック錘上の準粒子の寄与を支持しない実験結果も存在する。FeAsアニールを施して、残留抵抗比(RRR)が10倍になったBaFe₂As₂単結晶¹³⁷⁾では、磁場に対して線形の磁気抵抗が観測されない¹⁴⁹⁾。また、SdH振動の実験でも、ディラック錘に相当するフェルミ面は見えていない¹³²⁾。

ディラック錘上の準粒子の寄与についてはこのように、まだコンセンサスが得られていない。したがって、それらが超伝導にどのようなかわり



第13図 c_{66} の巨大ソフト化¹⁵¹⁾。

を持つか、あるいは持たないかを明らかにすることは今後の課題である。

4.2.3 弾性的性質

鉄系超伝導体では、磁気転移が構造相転移を伴っている、あるいは、両者は極めて接近して起こるので、弾性的性質にも特徴がある可能性がある。Yoshizawaら¹⁵⁰⁾は超音波パルスエコー法で122系の弾性的性質を調べ、shear modulus c_{66} に巨大ソフト化が見られることを発見した。ソフト化の大きさは80%にもなる。このことから、この物質群では低温で軌道秩序が生じていると主張された。巨大ソフト化はその後他グループによっても観測され^{151,152)}、特に、Gotoらは、弾性定数を網羅的に測定した結果、 c_{66} だけがソフト化することを明らかにした¹⁵¹⁾(第13図)。このことから、電気四重極子(軌道)のゆらぎが超伝導発現に重要な役割を果たしていると推察している。後述するように、軌道ゆらぎが支配的な場合の超伝導状態は s_{++} 波になるので、この弾性的異常は最近大変注目されている。

4.3 電子相図に関する理解の進展

4.3.1 量子臨界性

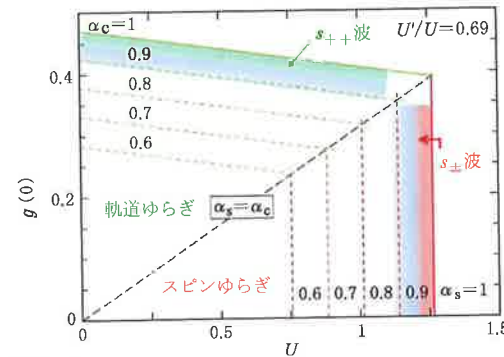
直流抵抗率のT-linearな振る舞いは、鉄系の多くの最適ドープ物質で現れる。これは、非フェルミ流体で見られる、量子臨界点近傍に特徴的な振る舞いだが、マルチバンド系では単一バンド系は

ど、直流抵抗率の温度依存性のベキが意味するのは単純ではないという指摘もある¹⁵³⁾。そのため、 T -linearな振る舞いだけから量子臨界性を議論する際には注意を要する。

As/Pは、価数を変えない isovalent なドーピングができる組み合わせであるが、プニコゲンの高さで超伝導を始めとする諸物性をコントロールできるので、量子臨界性を探るのに適した系であると考えられている。すでに §2(4)で紹介したように、Kasaharaらは広いドーピング領域で抵抗率の温度依存性を議論し、アンダードープ領域から最適ドープ領域に向かってフェルミ流体的振る舞いから非フェルミ流体的振る舞いへ移り変わることを示していたが³⁰⁾、最近量子振動の実験を行い、有効質量の発散などを捉えることに成功したとしている¹⁵⁴⁾。これらの振る舞いが、他の鉄系超伝導体でどれほど普遍的に見られるかが、今後の重要な視点となるであろう。

§5 超伝導発現機構に関する理論の現状

鉄系超伝導発現機構に関する理論は、プレプリントの段階も含めれば、文献5)の中で、基本的に全ての考え方は紹介されている。最初に紹介したスピンゆらぎモデル^{18,19)}に加えて、軌道ゆらぎに注目するモデルも提唱されている^{155~157)}。この背景としては、やはり §2 ですでに述べたように、中性子散乱実験、不純物効果などが符号反転 s 波のモデルでは定量的に説明できないとする主張があることに加えて、§4.2.3で紹介した、最近の超音波実験で捕らえられた巨大ソフト化の存在^{150~152)}が、軌道ゆらぎの寄与の重要性を示唆しているように思われたからであろう。実際、Yanagiらの理論^{156,157)}では、弾性定数の実験結果をよく再現し、超伝導状態は、軌道ゆらぎが強い場合は、符号反転のない s_{++} 波になる。また、Kontani-Onariによれば、スピンゆらぎ・軌道ゆらぎのそれぞれの強さを変化させてゆくと、第14図のような相図が得られ、どちらの相互作用がより支配的かで、実現する超伝導状態が異なってくる¹⁵⁸⁾と示されている。



第14図 スピンゆらぎ、軌道揺らぎに対する超伝導状態の相図¹⁵⁵⁾。

また、すでに文献5)でも紹介されているが、さまざまな磁気構造など、実験結果の細部を説明するのにしばしば用いられる理論として、2次近接の交換相互作用まで取り入れた、いわゆる J_1 - J_2 モデル¹⁵⁸⁾があることを付け加えておこう。

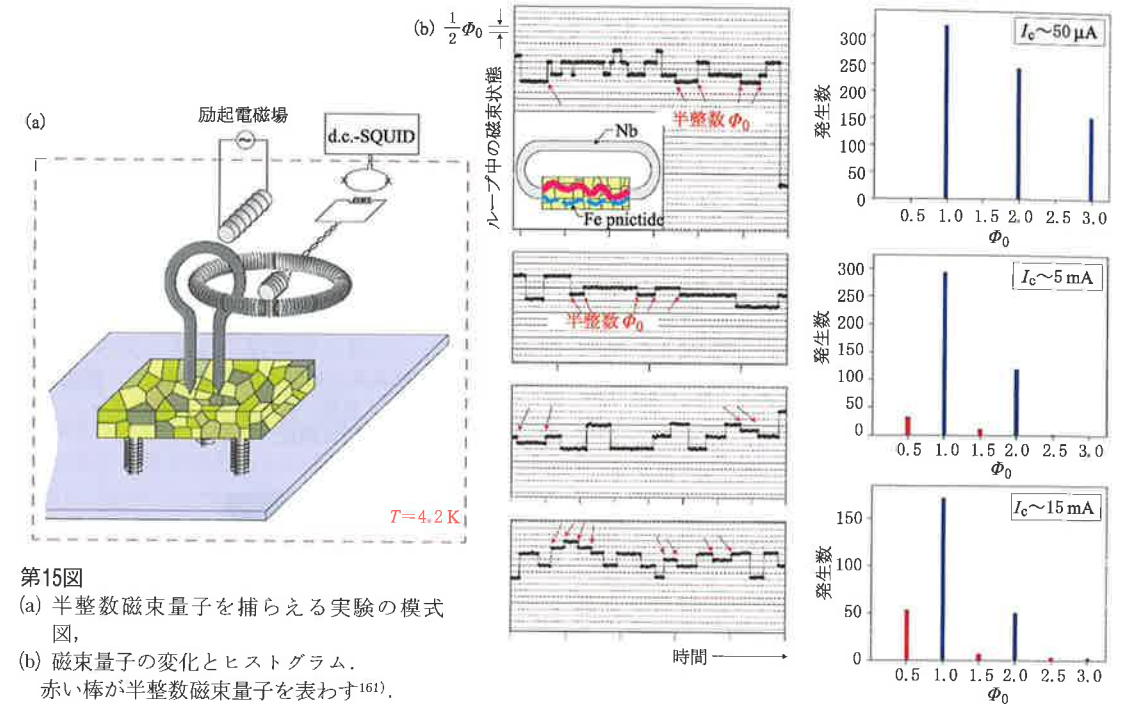
§6 超伝導波動関数の構造に関する実験研究

6.1 位相を見る実験

異方的超伝導現象が、重い電子系・有機超伝導体・銅酸化物超伝導体等で議論されたときは、比熱、超流体密度、核スピン緩和率など、電子状態密度のエネルギー依存性が温度依存性として現れる物理量の温度依存性を調べることが盛んに行われ、超伝導ギャップの対称性を調べる研究のクラシカルなアプローチとなっている。しかし、これらの実験では、ノードの有無、そのトポロジー(点状か線状か)についてしかわからず、対称性については何も情報を与えてくれない。

これに対して、銅酸化物高温超伝導体のギャップ構造を議論する途上で、ギャップ(秩序パラメータ)の位相の情報を直接見ることのできる実験、あるいは符号反転に関する情報がデジタルでわかる実験が考案・実施され、銅酸化物超伝導体が d 波であることを決定的にした^{159,160)}。

鉄系超伝導体でも、秩序パラメータの位相を見る実験が行われ始めているので、最初にそれらを紹介したい。 s_{\pm} 波、すなわち、異なるフェルミ



第15図 (a) 半整数磁束量子を捕らえる実験の模式図、(b) 磁束量子の変化とヒストグラム。赤い棒が半整数磁束量子を表わす¹⁶¹⁾。

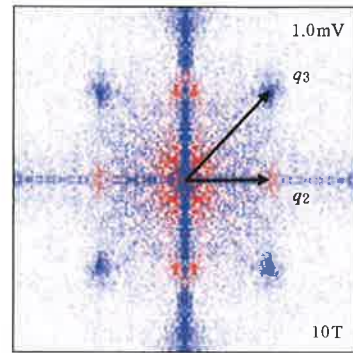
面での符号反転を捕らえるのは、 d 波の場合よりさらに難しいと予想されるが、新しい実験が考案され、実施されている。Chenら¹⁶¹⁾は、第15図(a)のように、1111系多結晶とNb細線でジョセフソン・リングを作製し、リング(d)に電流を流すことによりパルス状の磁場を印加し、観測されるリング内の磁束の変化を追跡したところ、第15図(b)のように半整数磁束量子が観測された。このことから、秩序パラメータには符号反転があるとしている^{162,163)}。これに先立って行われた、パラマグネティック・マイスナー効果の検出の試みの実験¹⁶⁴⁾で、自発的マイスナー電流が観測されなかったことから、 d 波や p 波の可能性が否定されているので、それらも考え合わせて s_{\pm} 波を支持する結果であると主張されている。

関連して、超伝導波動関数の対称性が s_{\pm} 波だと、トンネル効果に種々の新しい現象が現れることが理論的に予言されている^{165~172)}。たとえば、トンネル分光実験で頻繁に行われている超伝導状態での微分コンダクタンス測定においてピークが観測されても、 s_{\pm} 波では、それが必ずしも超伝導ギャップ(ギャップエネルギー近傍の電子状態

密度のピーク)に対応していないことが示されている¹⁶⁷⁾。鉄系超伝導体におけるジョセフソン効果の最初の実験はZhangら¹⁷³⁾によって行われたが、臨界電流の磁場依存性は、磁場ゼロで最大を持つようなフラウンホーファー like なパターンを示し、またシャピロステップなども観察されたことから、 d 波、 p 波などが排斥されたと主張されている。今後、よく評価された試料で、これら種々の提案に関連した実験が行われることを期待したい。

Hanaguriらは、STMを利用して、磁束量子の導入による準粒子干渉の変化のパターンがコヒーレンス因子に依存することを利用して、秩序パラメータの位相情報が抽出できることを銅酸化物超伝導体で示していたが¹⁷⁴⁾、それを鉄系超伝導体11系単結晶に適用し、 s_{\pm} 波と整合する結果を示した(第16図)¹⁷⁵⁾。

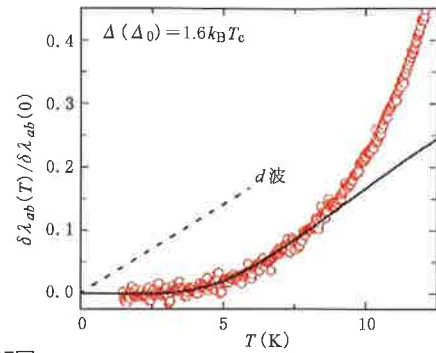
このように、数は少ないが、これまで行われた、秩序パラメータの位相を見る実験は、どれも、 s_{\pm} 波と整合する結果を示している。



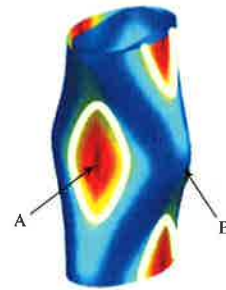
第16図 111系の超伝導状態で見られる準粒子干渉の磁場による増減パターン¹⁷⁵⁾.

6.2 ノード構造

§2ですでに述べたように、初期の頃の111系、122系を中心とする研究では、たとえば、超流体密度の低温での温度依存性の研究ではノードレスを示唆する結果^{25,27,54,55)}とノードありを示唆する結果^{60~63)}の両方があった。諸量の低温の温度依存性を測定する実験はその後も多く行われ、文献47, 176~178)ではベキ乗の温度依存性が多くの物質で現れている。このように、「普遍的でないのが普遍的」といわれる実験結果により、フェルミ面の形状をまじめに検討する必要性が認識され、プニコゲンの高さが低下するとフェルミ面の3次元性が増し、ネスティングが悪くなることに関連してノードが入り、 T_c が下がるということが提唱されていた¹¹⁾のは既述の通りである。逆に言えば、鉄系超伝導体のギャップにはノードがないのが基本という言い方もできる。最近、11系、111系などでも信頼度の高いデータの蓄積は進み(たとえば第17図)^{179~183)}、111系ではこの描像と整合する結果となっている。一方、11系においては、低温で、磁場侵入長には T^2 の振る舞いしか観測されておらず、乱れの存在を示唆する結果となっている。実際、理論的にも、 d 波超伝導同様、 s_{\pm} 波超伝導体でも非磁性不純物が入ると対破壊がおこり、これらの物理量の温度依存性が指数関数からベキ乗に変化することが指摘されている^{184~186)}ので、この結果は、間接的ではあるが、 s_{\pm} 波と整合する結果であるといえるか



第17図 111系の磁場侵入長の低温の温度依存性¹⁸¹⁾。破線は d 波の場合の温度に線型の依存性で、実線はギャップが開いている場合の指数関数フィット。



第18図 122系で実験・理論のコラボレーションにより提唱されているノード構造¹⁸⁷⁾.

も知れない。

最近、122系 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ($x=0.33$) でノード構造が具体的に調べられた¹⁸⁷⁾。熱伝導度の角度依存性の測定とその理論解析より、ホール面、電子面のうち、ノードは、ドーピング依存性のない電子面のみであり、 Γ - X 線との交点付近でループ状になっていると主張されている(第18図)。すぐ上で述べたように、Kurokiらのスピンゆらぎ理論の立場に立てば、フェルミ面の3次元性が大きいと、ホール面と電子面間のネスティングが弱められ、最適なネスティング方向が変化することによって、さまざまな対称性が現れる可能性が生じ、関連して、ノードが導入される可能性も出てくるわけだが、電子面がないとされているホールドーブ KFe_2As_2 でもノードの存在が報告されており^{188,189)}、ネスティング条件が悪い場合はノードが入るといふ傾向とは一致しているように思われる。しかし、フェルミ面の形状と超伝導ギャ

ップのノードの有無、 T_c の大小などの関連性に関してはまだまだ理解されていない点が多く、さらなる研究が必要な状況である。

角度依存性に関連して、比熱の回転磁場中での測定から、ノードレスでも、ギャップの大きさが異方的であると報告されている¹⁹⁰⁾。磁場回転の諸測定は、符号反転のある場合のVolovik効果も含めて興味深い^{191,192)}。Volovik効果については、§7で再び触れる。

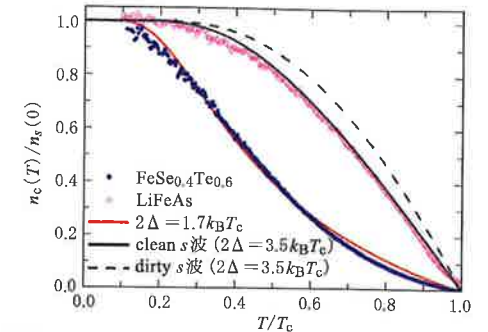
ところで、最近、磁場侵入長の、このような「巨視的」「平均的」な測定にはさまざまな問題が内包されており、局所的な測定、あるいはそれとの対比が不可欠であるという指摘が具体的に示されている¹⁹³⁾。一方で系統的に試料の形状、サイズを変化させた実験では、さほど本質的な問題はないとの結論が得られたとの主張もあり¹⁹⁴⁾、今後、重要になってくる視点である。

6.3 光電子分光

光電子分光では早い時期から、フェルミ面上で等方的な超伝導ギャップが開いていることが示されていたが、複数個あるフェルミ面でどのようにギャップが開いているかについての情報が正確にわからないと、ネスティングと超伝導ギャップの関係が正しく理解できない。Shimozimaらは、超高分解能のレーザーARPESの手法を用いて、122系において、全てのフェルミ面を3次元的に決定し、かつ、超伝導ギャップを全てのフェルミ面で求めた。その結果、ネスティングの良し悪しに関わらず、どのフェルミ面でも同程度のギャップが開いていることがわかり、このことはスピンゆらぎメカニズムと相容れないと結論した¹⁹⁵⁾が、スピンゆらぎメカニズム、軌道ゆらぎメカニズムいずれの場合にも同様の議論が成り立つので決定的ではないとの指摘もある。

6.4 超流体密度の温度依存性の理解 —準粒子の伝導度とともに—

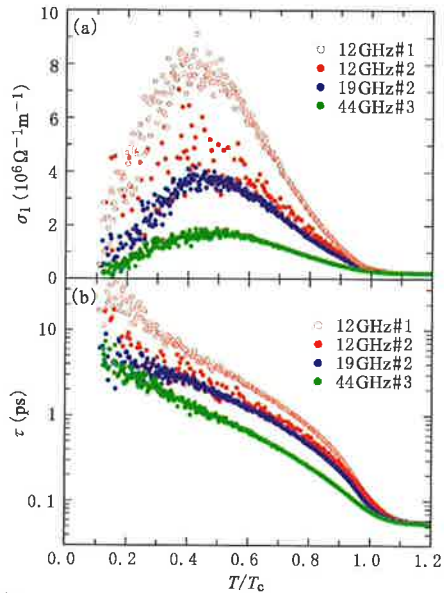
秩序パラメータの対称性とは直接関係はないが、超流体の広範囲の温度領域での温度依存性も超伝導状態の理解に関して、重要な情報を与える。第19図は、マイクロ波表面インピーダンス



第19図 111系および11系の超流体密度の温度依存性の比較^{181,182)}.

測定から求めた111系と11系における超流体密度の温度依存性である^{181,182)}。111系の方は、比較的教科書的な温度依存性であり、より定量的には、2.97 meV, 1.65 meVの2個のギャップを仮定することにより、よく表現される。これに対して、11系は、ほとんど全温度領域で、下に凸の温度依存性を示している。ここまで異常でないにしても、§2ですでに言及したこれまでの鉄系超伝導体の超流体密度の温度依存性は多かれ少なかれそのような傾向をもっている*2。これまで、それらは、非常に小さなギャップを含む2個のギャップを仮定して定量的に解釈されており^{196,197)}、下凸の部分が小さなギャップの寄与と理解されていた。しかし、第19図に示した11系の温度依存性は、これらのモデルでは定量的に表現できない。これを理解するためには、準粒子の緩和時間が T_c 以下で急激に増大するという、銅酸化物、鉄系超伝導体など、非弾性散乱が T_c 直上で支配的である超伝導体でおなじみの性質に注目することが本質的に重要である(第20図)。とくに、11系は T_c 付近ではdirtyであるのに、低温極限ではcleanになっているという点が注目に値する。このことが、第19図で示した異常な温度依存性を理解するのに欠かせない視点であり、他の超伝導体

*2 細かいテクニカルな話で恐縮だが、これらのカーブの形は、実験で求める最低温での磁場侵入長(あるいは超流体密度)の値をいくつに取るかによって変わってくるので、それをどのように得たかを注視することが重要なポイントになる。この値のとり方が悪いと、本来下凸の部分がないはずのデータにも下凸の部分がでてきたりすることもあるので、注意が必要である。



第20図 11系のマイクロ波伝導度の実部 σ_1 の温度依存性と、それより求めた準粒子の緩和時間 τ の温度依存性¹⁰²⁾。

にも適用されるべき普遍的な概念である。理論モデルにも緩和時間の激しい温度依存性を導入することが早急に望まれる。

6.5 同位体効果

フォノンを媒介としたクーパー対形成を基礎とする超伝導のBCS理論への実験的サポートとして、どんな教科書にも必ず取り上げられるのが同位体効果である。鉄系超伝導体においても、鉄の同位体効果が調べられている^{198~200)}。フォノンの寄与について、肯定する結果¹⁹⁸⁾、否定する結果(負の同位体効果)^{199,200)}に分かれているが、実験過程を吟味する限り、AISTグループの結果^{199,200)}の方がはるかに信頼性が高いと考えられる。理論的にもマルチバンドの超伝導体では負の同位体効果が現れることが指摘されており²⁰¹⁾、すなわち、鉄系超伝導体では、同位体効果はない(負の同位体効果)と言ってよい。

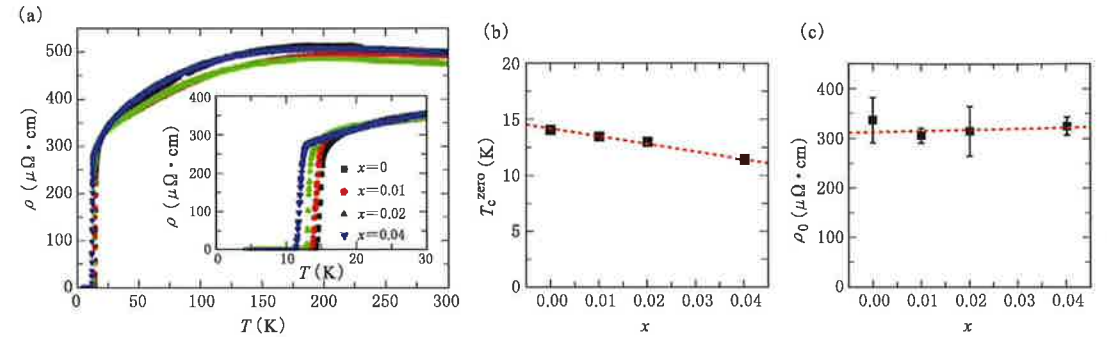
6.6 不純物効果

銅酸化物高温超伝導体研究の中で、 s 波と、ノードのある d 波の超伝導体では乱れに対する超伝導の壊され方(クーパー対破壊効果)の現れ方に

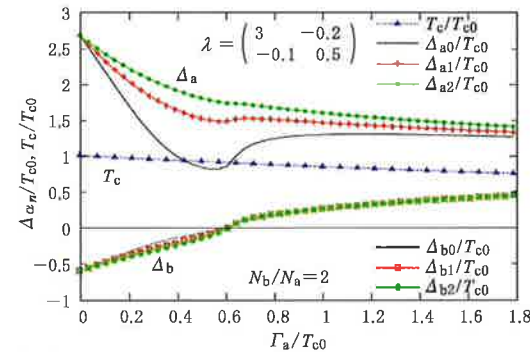
大きな差があることが確立してきた。このことを受けて、Kawabataら⁶⁷⁾、Satoら⁶⁸⁾は、鉄系超伝導体で不純物効果を調べることでノードの有無を判定しようという研究を初期の頃から行っていた^{67,68)}。その結果は、ノードがあると考えたよりも、 T_c の抑制は弱く、さらには、符号反転をとまなう s_{\pm} 波に対する疑問も投げかけられた。Onari-Kontani⁷⁰⁾はこの問題を理論的に定式化し、確かに、 s_{\pm} 波の超伝導状態は、互いに逆符号の異なるフェルミ面同士でのバンド間散乱が重要な役割を担うので、乱れには非常に弱いことを明らかにした。これまで、不純物効果が超伝導波動関数の対称性を判定するのに積極的に利用されることはなかったため、これらは鉄系超伝導体における新しい視点といえるかもしれない。不純物効果・乱れの効果は他グループによってもたくさん研究されており、 T_c の減少度合いという点ではどのグループでも同程度の結果が得られていた⁶⁹⁾。

しかしながら、 T_c の減少度合いから超伝導波動関数の構造を議論するためには、不純物ポテンシャルの強さを同時に評価することが必要である。不純物ポテンシャルを弱くしてゆけば、 T_c の減少度合いもいくらかでも弱くなり得るからである。ところが初期の頃の研究は全て多結晶体で行われており、多結晶体では粒界があるために、不純物ポテンシャルの強さの指標になる、抵抗率の増分等を評価することができなかった。最近単結晶による実験がいくつか行われるようになってきた^{202~206)}。122系では、照射ダメージを与えて対破壊効果を調べた実験^{202,203)}と、不純物を導入した実験²⁰⁴⁾があるが、文献203, 204, 206)では s_{\pm} と整合しないと結論され、文献202, 205)では s_{\pm} と整合すると結論している。第21図は11系単結晶におけるCo置換実験の結果である²⁰⁵⁾。 T_c の減少度合いはCo 4%で3 Kであるが、これに対応する s_{\pm} 波を考えたときの抵抗率の増分の理論値が第21図(c)に書かれている。結果は決して s_{\pm} 波と矛盾するものではない。言いかえれば、この物質では、Coが非常に弱い非磁性不純物として振る舞っていると考えられる。

鉄系超伝導体の不純物効果については理論にも最近新たな展開が起こっている。Efremovら²⁰⁷⁾



第21図 11系における(a)電気抵抗率の温度依存性の不純物濃度による違い、(b) T_c の減少度合い。破線はアイガイド。(c)抵抗率の増分のCo濃度依存性。実線は、 s_{\pm} 波の場合の理論曲線²⁰⁵⁾。



第22図 乱れの度合い Γ_a を変化させたときの二つの超伝導ギャップと T_c 。乱れが増えると符号の異なるギャップの負の成分がゼロをよぎり、どちらも正になるのがわかる²⁰⁷⁾。

は、Onari-Kontaniによって議論されたバンド間散乱に加えて、バンド内散乱も同時に考えることにより、 s_{\pm} 波に対しても、 T_c の抑制が急激に弱められることを示し、さらに、 s_{\pm} 波と s_{++} 波はどちらも同じ対象性に属するため、乱れの度合いを変化させてゆくと、 s_{\pm} から s_{++} への転移が起こりうることを示した(第22図)。

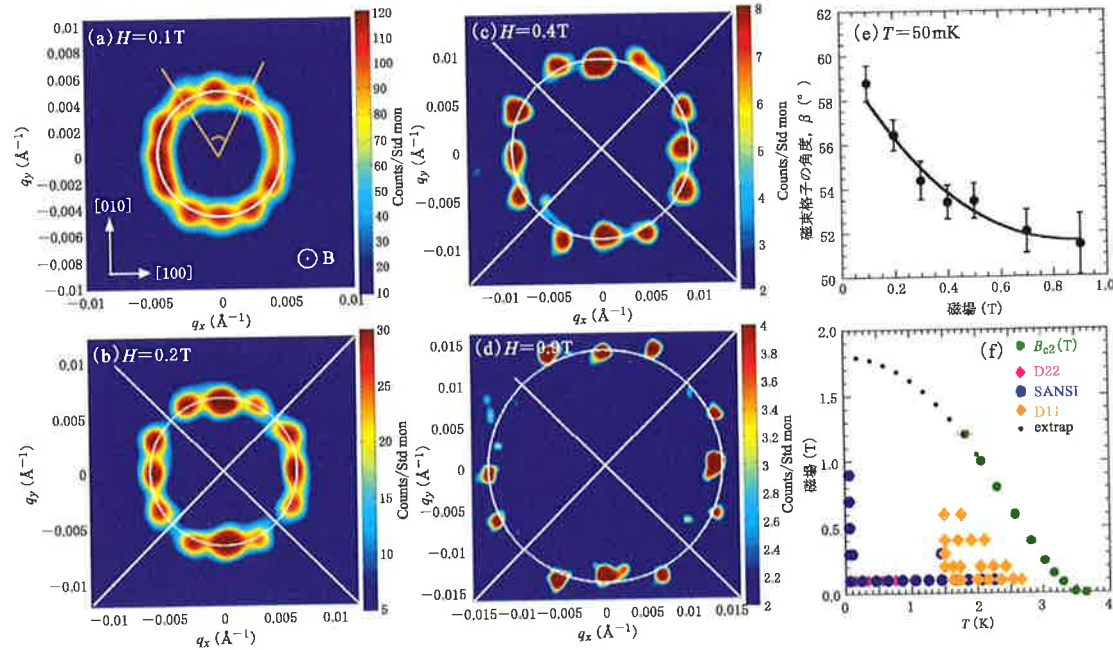
この理論の立場では、単結晶における実験の結論が一致しないのは、それぞれ異なる物質、異なる乱れの度合いの試料で実験が行われているからであると言えるかもしれない。最近、STMを用いて、不純物を元素ごとに一個一個選別して、その場所でのスペクトルを測定することが行われており(111系)²⁰⁸⁾、理論的な解析²⁰⁹⁾と照合して、 s_{\pm} と整合する結果であると主張されている。

§7 磁束量子の物理

磁場下の超伝導状態の理解は、応用を考える上で非常に重要であるのみならず、その物理にも数多くの新しい概念が潜んでいる。そのことを実証したのが、銅酸化物高温超伝導体の研究であった。この物質群がきっかけとなって、超伝導体の混合状態の熱力学的相図の理解を一新し、さらには、その動的状態に関する多くの新しいコンセプトが生まれ、実験的な検証も行われた²¹⁰⁾。一方で、磁束量子コア内の準粒子の電子状態が、超伝導波動関数の構造に敏感であることも、 d 波の銅酸化物高温超伝導体では話題になった²¹⁰⁾。

鉄系超伝導体のように多バンドの超伝導体の混合状態の相図がどのようなようになるか？ また、磁束量子コアの準粒子に何か新しい側面があるか？さらには、 s_{\pm} 波のような超伝導状態でのフラックスフローなどにはどのような新しい側面があるのか？これらは物理の問題として非常に興味を持たれる。加えて、それらの理解が、鉄系超伝導体のピン止めなどを考える際の基本になる。

中性子小角散乱(SANS)の実験は磁束が格子を組んでいることを見るのに最適な手法である。鉄系超伝導体では、なかなか格子を組んでいるというデータが得られなかったが、最近ようやく、Kドーブ122系では、磁束が三角格子を組んでいることが確かめられている(第23図)²¹¹⁾。一方で、STM実験により、111系では、広い領域に渡って、磁束は格子を組まないと報告されている²¹²⁾。さらに、鉄系超伝導体全般に渡り、磁束格子に相



第23図
中性子小角散乱実験により観測された磁束格子。
(a)-(d)は異なる磁場に対する回折パターン。(e)磁束格子の角度の磁場依存性。
(f)磁場温度平面内に測定点をプロットしたもの。
図(e)のように、スポット間の角度は磁場とともに連続的に変化してゆくが、対称性に変化はない。
図(f)のように磁場-温度平面内のかなりの領域で三角格子が観測されている²¹¹⁾。

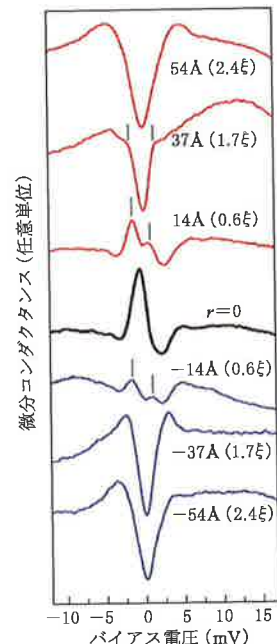
転移があるかなどといった、磁束格子の熱力学的相図の基本的な問題に関して、まだデータがほとんど揃っていない状況である^{*3)}。

一方、磁束量子の電子状態に関しては、アンドレーフ束縛状態²¹⁴⁾が、ホールドーブ122系で最近観測された(第24図)²¹⁵⁾。負バイアスのときのみ観測されることから、量子極限のアンドレーフ束縛状態²¹⁶⁾を見ていると主張されている。多バンド超伝導体で磁束コア内のアンドレーフ束縛状態が報告されたのはこれが初めてであろう。今後、より詳細な構造が解明されるにしたがって、益々面白い問題となると期待される。

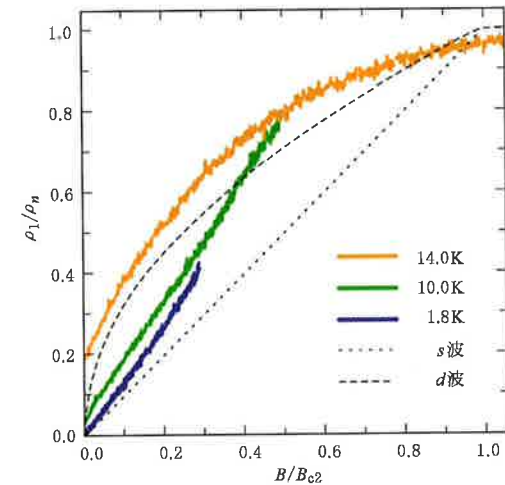
また、111系では、低温でコアの半径が縮む、クラマーペッシュ効果²¹⁷⁾が観測されており、この物質の磁束量子コアの量子性が顕著であることを明確に示している²¹²⁾。

磁束量子のコア内の準粒子の情報を得るのに

*3 ごく最近、渦糸ガラス転移が観測されたとの報告がある²¹³⁾。



第24図
Kドーブ122における磁束量子コア内のアンドレーフ束縛状態の観測²¹⁵⁾。図中の距離を表わす数字は磁束量子の中心からの距離。



第25図
LiFeAsのフラックスフロー抵抗の磁場依存性²¹⁰⁾。点線はBardeen-Stephenモデル、破線はd波超伝導体に対する理論曲線。

最適な方法はフラックスフロー抵抗の測定である²¹⁰⁾。111系でマイクロ波表面インピーダンス測定から求められたフラックスフロー抵抗²¹⁸⁾の磁場依存性(第25図)は、低磁場側で、磁場に線型に立ち上がる。フラックスフロー抵抗の磁場依存性は、物理的には、磁場の増加とともに磁束量子の本数が増加することに加えて、磁束量子の周りを周回する超伝導電流によって準粒子の励起スペクトルが変更を受ける、いわゆる、ドップラシフトが関係している(Volovik効果)²¹⁹⁾。磁場に線型のフラックスフロー抵抗は、同物質でギャップにノードがないこと¹⁸¹⁾と整合するが、その傾きは、Bardeen-Stephen則よりも大きな値となっており、多バンド超伝導体の特徴が現れていると考えられる。 s_{\pm} 状態でのドップラシフトについての理論的計算も行われ始めた^{191,220)}。Bangらの計算¹⁹¹⁾では、肝心のコア内の準粒子の寄与が無視されているので、フラックスフローのデータの解釈には使えない。一方、Wangらは、ノードを持つ122系で比熱及び熱伝導度の磁場依存性を測定し、それを解釈するために、コア内準粒子の寄与も含めた計算を半古典近似の範囲で行っている²²⁰⁾。この理論では、大小それぞれのギャップを持つ超伝導秩序パラメータに対応して、それぞれのコア半径(コヒーレンス長)を持つ磁束量子の

存在を仮定しているが、SANSの実験²¹¹⁾では1種類の磁束量子格子しか観測されていないので、より良い理論の構築が待たれる。さらに、アンドレーフ束縛状態の観測²¹⁵⁾から、古典極限としての扱いが十分に正当化されるか否か、よくわからないこともあり、今後、量子極限における理論の構築が待たれる。

フラックスフローに関して、さらに興味深いのは、フロー抵抗の値、そしてそれから求めた、コア内の準粒子の緩和時間である。111系では、 $\tau \sim 1$ psが得られており²¹⁸⁾、ゼロ磁場(マイスナー状態)の準粒子の緩和時間、 $\tau \sim 20$ ps¹⁸¹⁾に比べて1桁以上小さい。これをコア内の準粒子の平均自由行程に直すと、ちょうどコア半径程度であることがわかる。実は、銅酸化物超伝導体でも、コア内の準粒子の平均自由行程がコア半径程度であること、それはコアの外部(マイスナー状態)の準粒子の平均自由行程と比べると大きな差異があることが報告されており^{221,222)}、これらのことを考え合わせると、ここで見られた不一致は、多くの超伝導体に共通の振る舞いと見做すことができないだろうか。

コア内の準粒子の平均自由行程がコア半径程度で抑えられてしまうことは、コア界面での超流体と準粒子の変換、すなわち、アンドレーフ反射²²³⁾が何らかの役割を果たしていることを示唆している。理論計算によれば、コア境界でのアンドレーフ反射を考えることで、低エネルギーで集団モードの寄与が新たに加わり、散逸が増大することが、Eschrigらによって示されている^{224,225)}、ここで紹介した事実を定性的あるいは定量的に説明しうるか否かが明確でなく、そこで取り入れられていない、新しい普遍的な散逸のメカニズムの存在を示唆しているように思われる。今後の理論的理解の進展に期待したい。

§8 応用に向けた研究

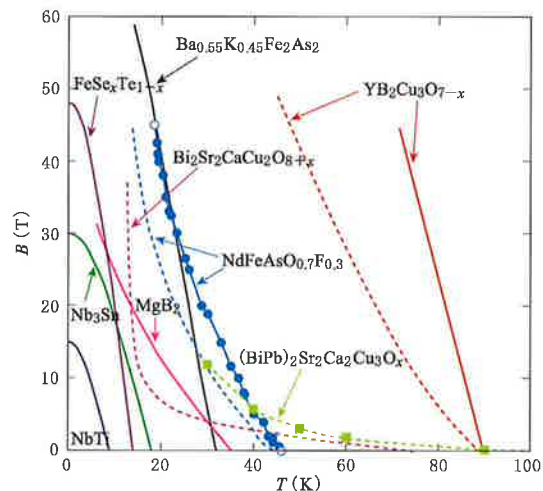
8.1 臨界電流・線材作製

銅酸化物超伝導体は150 K超の T_c を持つにも関わらず、その応用が一筋縄では行かないのは、大きな異方性、大きな熱ゆらぎ、そして、超伝導

波動関数が d 波であることなどが理由であった。それでは、鉄系超伝導体はどうであろうか？ 同様な観点に対比してみると、異方性は銅酸化物ほどは大きくなく、物質を選べば、ほとんど等方的といってよいものもある。また、 T_c の割には H_{c2} が非常に高いのも大きな特徴になっている。磁場-温度平面の相図を、他の超伝導体のそれとともに、第26図に示した²²⁶⁾。 H_{c2} が高いということは、応用上大変好ましい面もあるが、反面、それはコヒーレンス長が短いことを意味し、従って、コヒーレンス体積を小さくし、熱ゆらぎの影響をより受けやすくなる。これにより、第26図において、応用上有効な領域が減らされることになる。熱ゆらぎの大きさを定量的に表現するのは、いわゆるギンツブルク数

$$G_l = 2\gamma(k_B T m_{ab} / \pi \hbar^2 \xi)^2 \quad (2)$$

(γ は有効質量の異方性、 m_{ab} は面内の有効質量、 n はキャリア密度、 ξ は GL コヒーレンス長) であり、その意味するところは、温度の凝縮エネルギーに対する比の2乗である。したがって、これが大きいほど、熱ゆらぎは大きいと考えられる。たとえば、銅酸化物高温超伝導体 BSCCO (2212) では、 $G_l \sim 1$ であるのに対して、Fe 系超伝導体では、 $G_l \sim 10^{-4} \sim 10^{-2}$ であるので、従来超伝導体に比べれば、必ずしも、「優等生」とはいかないか



第26図 鉄系超伝導体を含む種々の超伝導体の磁場温度平面における相図²²⁶⁾。実線は上部臨界磁場、破線は不可逆線。

もしれないが、ビスマス系銅酸化物超伝導体などよりは、はるかに有望であることがわかる。

以上のような熱力学的視点に加えて、線材化などを考えた場合、グレインバウンダリーが得意な物質かどうかというのも問題になってくる。鉄系超伝導体も、銅酸化物同様、電子相図上で磁性相が隣接もしくはオーバーラップしているので、原理的にはグレインの結合性はあまり良くないかも知れない。

このように、一般的見地からは鉄系超伝導体が他の超伝導体に比べて応用面での優位性を獲得できるかどうか、必ずしも自明でなく、詳細は今後の研究にかかっている。

鉄系超伝導体の線材作製の試みは初期のころから行われており、PIT(パウダーインチューブ)法が試みられている²²⁷⁾。当初はグレインの結合性が悪くて、 1 A/cm^2 程度の臨界電流密度しか得られなかったが²²⁷⁻²²⁹⁾、銀添加の方法で最近では、 $1.0 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ (4.2 K)、 $1.1 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ (4.2 K、10 T)の臨界電流が得られている²³⁰⁾。ここに至るまでの他の研究については文献^{226, 230)}を参照されたい。

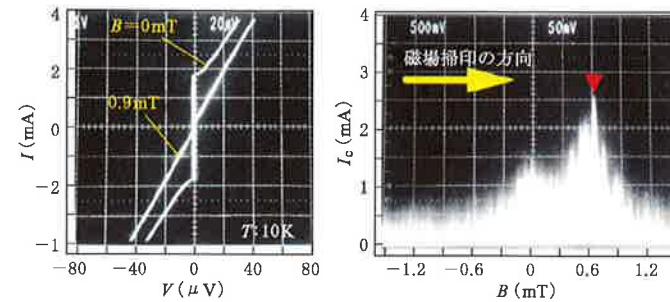
3.2 ジョセフソン接合

ジョセフソン効果は、クーペー対のトンネル効果であり、パワー応用と並びもう一つの超伝導体の応用であるエレクトロニクス応用の基本になる現象である。ジョセフソントンネル接合の出来の善し悪しを判定する最も重要なパラメータが、いわゆる $I_c R_N$ 積で、SIS 接合の場合は、

$$I_c R_N = \frac{\pi \Delta(T)}{2e} \tanh\left(\frac{\Delta(T)}{2k_B T}\right) \quad (3)$$

(T は温度、 Δ は超伝導ギャップ、 R_N は常伝導抵抗)のように与えられ²³¹⁾、低温極限では T_c に比例する。これが大きいほど、単一磁束量子(SFQ)デバイスの動作時間なども早くなるので、 T_c の高い超伝導体はそれだけで有望である。

しかし、鉄系超伝導体では、マルチギャップであることが、 $I_c R_N$ 積の温度依存性などに大きく影響を及ぼすと予想される。加えて、§6.1ですすでに述べたように、超伝導波動関数の対称性が s_{\pm} 波であると、ジョセフソン効果にも種々の新しい



第27図 鉄系超伝導体薄膜ジョセフソン接合の(a)電流電圧特性、(b)臨界電流の磁場依存性²³³⁾。

現象が現れることが理論的に予言されており、鉄系超伝導体のジョセフソン効果は多様な、かつ複雑な面を持っている。

最初に Zhang らによって作製されたジョセフソン接合では、 $I_c R_N$ はわずか $3-300 \mu\text{V}$ であった¹⁷³⁾。その後行われた数多くの研究で、 $I_c R_N$ 積も増加してきたが、その詳細については、鉄系超伝導体のジョセフソン効果のレビュー²³²⁾をご覧いただきたい。

ジョセフソン効果を超低消費電力超高速デバイスなどで使うことを考えると、どうしても薄膜上に接合を作る技術がないと現実的な応用につながらない。その意味で、Katase らが、実際に薄膜ジョセフソン接合の作製を最初に報告したのは重要である(第27図)²³³⁾。SNS型の電流電圧特性が得られており、 $I_c R_N$ 積は、 $50-60 \mu\text{V}$ と報告している。彼らは同じ構造で、SQUID素子の作製にも成功している²³⁴⁾。

発見後四半世紀を経過した今なお、良質のジョセフソン接合が作製されない銅酸化物超伝導体に比べれば、状況ははるかに良好であるように思われる。今後の地道な改良により、銅酸化物よりも先に優れたジョセフソン接合アレーを用いたデバイスが作製されるかもしれないと期待したい。

§9 まとめ

2009年秋以降の進展を中心に鉄系超伝導体研究の現状について紹介した。たゆまないスペクトロスコピーの進歩や試料作製技術の進歩によってより詳細な姿が浮き彫りになりつつあり、物質のパラエティエーも増え、データベースの充実には目を

見はるものがある。このおかげで、近い将来、蓄積されてきた膨大な実験結果の何が、鉄系超伝導体の超伝導発現を論ずる際に本質的なものであるかの選別もできるようになるであろう。

超伝導発現機構についての研究は現在も論争の真っ只中であるが、たとえば、ノードの有無などに見られるような、「普遍性の欠如」が鉄系超伝導体の普遍的な、固有の性質であるということに対してはコンセンサスが得られつつあるとよい。これは、同じ対称性のなかでパラメータを変化させると、状態がたとえば s_{\pm} と s_{++} の間を移り変わることができるというような側面の表れなのかも知れない。

多バンド超伝導体としての特徴は、この短い限られた紙面の中で紹介しただけでも、随所に見られ、その中には、新しい現象も含まれている。これらの定量的理解を進めることで、 MgB_2 にはない、さらに新しいカテゴリーの多バンド超伝導体を作り出す科学の世界を構築することができるであろう。

2009年以降の進歩のなかで中でも目を見張るのは、薄膜作製技術の進歩ではないだろうか？ 鉄系超伝導体の発見直後、その応用の可能性について、物質が複雑すぎて、薄膜作製も困難そうだし、なかなか厳しいのではないかとという声が多々聞かれたが、ここ2年ほどの薄膜作製技術の進歩は、そのような初期の憶測が誤りであったことを証明しつつある。応用に向けての研究も今後益々加速されることであろう。

謝辞

本稿をまとめるにあたり、さまざまな方々に

多々ご教示いただいた。特に、浅野泰寛、小池洋二、芝内孝禎、田中由喜夫、田邊洋一、為ヶ井強、花栗哲郎、平松秀典、松田祐司、Kam Moler、Ruslan Prozorov の各氏には深く感謝する。工藤一貴氏には、有益な議論に加えて、新物質の結晶構造の図も快く提供していただいた。加えて、JST-TRIP チームメンバーの塚田一郎、花輪雅史、小宮世紀(以上電力中央研究所)、中村大輔(現物性研究所)、田中遼、秋池孝則、小林祐介、鍋島冬樹、吉中泰輝、岡田達典の各氏、加えて、一瀬中氏(電力中央研究所)にも深く感謝する。

【参考文献】

- 1) Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono: *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3296.
- 2) Z. Ren, W. Lu, J. Yang, W. Yi, X.-L. Shen, Z.-C. Li, G.-C. Che, X.-L. Dong, L.-L. Sun, F. Zhou, and Z.-X. Zhao: *Chin. Phys. Lett.* **25** (2008) 2215.
- 3) 細野秀雄, 松石 聡, 野村尚利, 平松秀典: *日本物理学会誌* **64** (2009) 807.
- 4) 石田憲二, 佐藤 卓, 芝内孝禎, 藤森 淳: *日本物理学会誌* **64** (2009) 817.
- 5) 黒木和彦, 有田亮太郎, 青木秀夫: *日本物理学会誌* **64** (2009) 817.
- 6) J. Paglione and R. L. Greene: *Nature Physics* **6** (2010) 645.
- 7) H. Wen: *Annual Report of Condensed Matter Physics 2* (2011) 121.
- 8) G. Stewart: arXiv: 1106.1618. (Rev. Mod. Phys., to be published.)
- 9) P. Hirshfeld, M. Korshunov, and I. Mazin: arXiv: 1106.3712.
- 10) C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M. T. Fernandez-Diaz, T. Ito, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden, and K. Yamada: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 083704.
- 11) K. Kuroki *et al.*: *Phys. Rev. B* **79** (2009) 224511.
- 12) Y. Mizuguchi, Y. Hara, K. Deguchi, S. Tsuda, T. Yamaguchi, K. Takeda, H. Kotegawa, H. Tou, and Y. Takano: *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 054013.
- 13) Y. Imai, T. Akiike, M. Hanawa, I. Tsukada, A. Ichinose, A. Maeda, T. Hikage, T. Kawaguchi, and H. Ikuta: *Appl. Phys. Express* **3** (2010) 043102.
- 14) Y. Imai, T. Akiike, F. Nabeshima, M. Hanawa, I. Tsukada, A. Ichinose, T. Hikage, T. Kawaguchi, H. Ikuta and A. Maeda: 2011年秋季第72回応用物理学会学術講演会, 1a-ZS-4.
- 15) D. J. Singh and M.-H. Du: *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 237003.
- 16) A. Subedi *et al.*: *Phys. Rev. B* **78** (2008) 134514.
- 17) S. Ishibashi, K. Terakura, and H. Hosono: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 053709.
- 18) I. I. Mazin *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 057003.
- 19) K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki: *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 087004.
- 20) R. Ran *et al.*: *Phys. Rev. B* **79** (2009) 014505.
- 21) H. Fukuyama: *J. Phys. Soc. Jpn.-News and Comments* **77** (2008), http://jpsj.ipap.jp/news/jpsj-nc_34.html.
- 22) T. Sato *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 063708.
- 23) D. H. Lu *et al.*: *Nature* **455** (2008) 81.
- 24) T. Kondo, A. F. Santander-Syro, O. Copie, C. Liu, M. E. Tillman, E. D. Mun, J. Schmalian, S. L. Bud'ko, M. A. Tanatar, P. C. Canfield, and A. Kaminski: *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 147003.
- 25) H. Ding, P. Richard, K. Nakayama, K. Sugawara, T. Arakane, Y. Sekiba, A. Takayama, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, Z. Wang, X. Dai, Z. Fang, G. F. Chen, J. L. Luo, and N. L. Wang: *Europhys. Lett.* **83** (2008) 47001.
- 26) K. Nakayama *et al.*: *Europhys. Lett.* **88** (2009) 67002.
- 27) K. Terashima *et al.*: *PNAS* **106** (2009) 7330.
- 28) Y. Laplace *et al.*: *Phys. Rev. B* **80** (2009) 140501(R).
- 29) K. Kitagawa *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 257002.
- 30) S. Kasahara, T. Shibauchi, K. Hashimoto, K. Ikada, S. Tonegawa, R. Okazaki, H. Shishido, H. Ikeda, H. Takeya, K. Hirata, T. Terashima, and Y. Matsuda: *Phys. Rev. B* **81** (2010) 184519.
- 31) C. de la Cruz *et al.*: *Nature* **453** (2008) 899.
- 32) Q. Huang *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 257003.
- 33) W. Bao *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 247001.
- 34) F. Ma *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 177003.
- 35) S. Iikubo *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn* **78** (2009) 103704.
- 36) H. Nakai *et al.*: *Phys. Rev. B* **79** (2009) 212506.
- 37) F. L. Ning *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 013711.
- 38) Y. Nakai *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **105** (2010) 107003.
- 39) T. Imai *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 177005.
- 40) R. Osborn *et al.*: *Physica C* **496** (2009) 498.
- 41) D. S. Inosov *et al.*: *Nature Physics* **6** (2010) 178.
- 42) J. Zhao *et al.*: *Phys. Rev. B* **81** (2010) 180505(R).
- 43) S. Wakimoto *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn* **79** (2010) 074515.
- 44) T. Moyoshi *et al.*: *Physica C* **470** (2010) S470.
- 45) M. D. Lumsden *et al.*: *Nature Physics* **6** (2010) 182-186.
- 46) K. Ahilan *et al.*: *Phys. Rev. B* **78** (2008) 100501(R).
- 47) Y. Nakai *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 073701.
- 48) H. Mukuda *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 093704.
- 49) H. J. Graf *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 114809; *ibid.* **78** (2009) 063706.
- 50) H. Kotegawa *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 113703.
- 51) H. Fukazawa *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 033704.
- 52) K. Matano *et al.*: *Europhys. Lett.* **83** (2008) 57001.
- 53) Y. Kobayashi *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 073704.
- 54) 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.
- 55) K. Hashimoto, T. Shibauchi, S. Kasahara, K. Ikada, S. Tonegawa, T. Kato, R. Okazaki, C. J. van der Beek, M. Konczykowski, H. Takeya, K. Hirata, T. Terashima, and Y. Matsuda: *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 207001.
- 56) X. G. Luo *et al.*: *Phys. Rev. B* **80** (2009) 140503(R).
- 57) M. A. Tanatar *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 067002.
- 58) I. Malone *et al.*: *Phys. Rev. B* **79** (2009) 140501(R).
- 59) J. K. Dong *et al.*: *Phys. Rev. B* **80** (2009) 024518.
- 60) J. D. Fletcher *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 147001.
- 61) C. W. Hicks *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 127003.
- 62) K. Hashimoto *et al.*: *Phys. Rev. B* **81** (2010) 220501(R).
- 63) K. Hashimoto *et al.*: *Phys. Rev. B* **82** (2010) 014526.
- 64) T. Nomura *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) Suppl. C123.
- 65) H. Ikeda *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 123707.
- 66) F. Wang *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 047005.
- 67) A. Kawabata *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 103704.
- 68) M. Sato *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn* **79** (2009) 014710.
- 69) Y. F. Guo *et al.*: *Phys. Rev. B* **82** (2010) 054506, およびその引用文献.
- 70) S. Onari and H. Kontani: *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 177001.
- 71) A. D. Christianson *et al.*: *Nature* **456** (2008) 930.
- 72) S. Onari *et al.*: *Phys. Rev. B* **81** (2010) 060504.
- 73) H. Ogino, S. Sato, K. Kishio, J. Shimoyama, T. Tohei, and Y. Ikuhara: *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 072506.
- 74) H. Ogino, Y. Shimizu, K. Ushiyama, N. Kawaguchi, K. Kishio, and J. Shimoyama: *Appl. Phys. Express* **3** (2010) 063103.
- 75) Jiangang Guo *et al.*: *Phys. Rev. B* **82** (2010) 180520(R).
- 76) A. F. Wang *et al.*: *Phys. Rev. B* **83** (2011) 060512(R).
- 77) Z. Wang *et al.*: *Phys. Rev. B* **83** (2011) 140505(R).
- 78) A. Krzton-Maziopa *et al.*: *J. Phys. Condens. Matter* **23** (2011) 052203.
- 79) R. H. Liu *et al.*: *Europhys. Lett.* **94** (2011) 27008.
- 80) Wei. Bao *et al.*: *Chinese Phys. Lett.* **28** (2011) 086104.
- 81) Y. Zhang *et al.*: *Nature Materials* **10** (2011) 273.
- 82) T. Qian *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 187001.
- 83) T. Sato *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 047002; T. Terashima *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 053702.
- 84) S. Kakiya, K. Kudo, Y. Nishikubo, K. Oku, E. Nishibori, H. Sawa, T. Yamamoto, T. Nozaka and M. Nohara: *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) 093704.
- 85) N. Ni *et al.*: arXiv: 1106.2111
- 86) J. Shimoyama: *News and Comment in J. Phys. Soc. Jpn.*, http://jpsj.ipap.jp/news/jpsj-nc_95.html
- 87) H. Hiramatsu, T. Katase, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono: *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 162504.
- 88) E. Backen, S. Haindl, T. Niemeier, R. Hühne, T. Freudenberger, J. Werner, G. Behr, L. Schultz, and B. Holzapfel: *Supercond. Sci. Technol.* **21** (2008) 122001.
- 89) T. Kawaguchi, H. Uemura, T. Ohno, R. Watanabe, M. Tabuchi, T. Ujihara, K. Takenaka, Y. Takeda, and H. Ikuta: *Appl. Phys. Express* **2** (2009) 093002.
- 90) T. Kawaguchi, H. Uemura, T. Ohno, M. Tabuchi, T. Ujihara, K. Takenaka, Y. Takeda, and H. Ikuta: *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 042509.
- 91) T. Kawaguchi, H. Uemura, T. Ohno, M. Tabuchi, T. Ujihara, Y. Takeda, and H. Ikuta: *Appl. Phys. Express* **4** (2011) 083102.
- 92) S. Ueda *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys., in press.*
- 93) 川口昂彦ら: 2011年秋季第72回応用物理学会学術講演会.
- 94) H. Hiramatsu, T. Katase, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono: *Appl. Phys. Express* **1** (2008) 101702.
- 95) K. Iida, J. Haenisch, R. Huehne, F. Kurth, M. Kidszun, S. Haindl, J. Werner, L. Schultz, and B. Holzapfel: *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 192501.
- 96) S. Lee, J. Jiang, J. D. Weiss, C. M. Folkman, C. W. Bark, G. Tarantini, A. Xu, D. Abrahimov, A. Polyanskii, C. T. Nelson, Y. Zhang, S. H. Baek, H. W. Jang, A. Yamamoto, F. Kametani, X. Q. Pan, E. E. Hellstrom, A. Gurevich, C. B. Eom, and D. C. Larbalestier: *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 212505.
- 97) T. Katase, H. Hiramatsu, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono: *Solid State Commun.* **149** (2009) 2121.
- 98) E. M. Choi, S. G. Jung, N. H. Lee, Y. S. Kwon, W. N. Kang, D. H. Kim, M. H. Jung, S. Lee, and L. Sun: *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 062507.
- 99) S. Lee, J. Jiang, Y. Zhang, C. W. Bark, J. D. Weiss, C. Tarantini, C. T. Nelson, H. W. Jang, C. M. Folkmann, S. H. Baek, A. Polyanskii, D. Abrahimov, A. Yamamoto, J. W. Park, X. Q. Pan, E. E. Hellstrom, D. C. Larbalestier, and C. B. Eom: *Nat. Mater.* **9** (2010) 397-402.
- 100) K. Iida, J. Haenisch, T. Thersieff, F. Kurth, M. Kidszun, S. Haindl, R. Haehne, L. Schultz, and B. Holzapfel: *Phys. Rev. B* **81** (2010) 100507.
- 101) T. Katase, H. Hiramatsu, T. Kamiya, and H. Hosono: *Appl. Phys. Express* **3** (2010) 063101.
- 102) S. Takeda, S. Ueda, T. Yamagishi, S. Agatsuma, S. Takano, A. Mitsuda, and M. Naito: *Appl. Phys. Express* **3** (2010) 093101.
- 103) N. H. Lee, S. -G. Jung, D. H. Kim, and W. N. Kang: *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010) 202505.
- 104) 坂上彰啓ら: 2011年秋季第72回応用物理学会学術講演会.
- 105) 片瀬貴義ら: 2011年秋季第72回応用物理学会学術講演会.
- 106) M. K. Wu, F. C. Hsu, K. W. Yeh, T. W. Huang, J. Y. Luo, M. J. Wang, H. H. Chang, T. K. Chen, S. M. Rao, B. H. Mok, C. L. Chen, Y. L. Huang, C. T. Ke, P. M. Wu, A. M. Chang, C. T. Wu, and T. P. Perng: *Physica C* **469** (2009) 340.
- 107) Y. F. Nie, E. Brahimi, J. I. Budnick, W. A. Hines, M. Jain, and B. O. Wells: *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 242505.
- 108) T. G. Kumary, D. K. Baisnab, J. Janaki, A. Mani, A. T. Satya, R. M. Sarguna, P. K. Ajikumar, A. K. Tyagi, and A. Bharathi: *Supercond. Sci. Technol.* **22** (2009) 095018.
- 109) Y. Han, W. Y. Li, L. X. Cao, S. Zhang, B. Xu, and B. R. Zhao: *J. Phys.: Condens. Matter* **21** (2009) 235702.
- 110) E. Bellingeri, R. Buzio, A. Gerbi, D. Marr?, S. Congiu, M. R. Cimberle, M. Tropeano, A. S. Siri, A. Palenzona, and C. Ferdeghini: *Supercond. Sci. Technol.* **22** (2009) 105007.
- 111) W. Si, Z. W. Lin, Q. Jie, W. -G. Yin, J. Zhou, G. Gu, P. D. Johnson, and Q. Li: *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 052504.
- 112) P. Mele, K. Matsumoto, Y. Haruyama, M. Mukaida, Y. Yoshida, Y. Ichino, T. Kiss, and A. Ichinose: *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 052001.

- 113) Y. Imai, R. Tanaka, T. Akiike, M. Hanawa, I. Tsukada, and A. Maeda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** (2010) 023101.
- 114) S. X. Huang, C. L. Chien, V. Thampy, and C. Broholm: *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 217002.
- 115) E. Bellingeri, I. Pallecchi, R. Buzio, A. Gerbi, D. Marr?, M. R. Cimberle, M. Tropeano, M. Putti, A. Palenzona, and C. Ferdeghini: *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010) 102512.
- 116) Y. Imai, T. Akiike, M. Hanawa, I. Tsukada, A. Ichinose, A. Maeda, T. Hikage, T. Kawaguchi, and H. Ikuta: *Appl. Phys. Express* **3** (2010) 043102.
- 117) I. Tsukada, M. Hanawa, T. Akiike, F. Nabeshima, Y. Imai, A. Ichinose, S. Komiya, T. Hikage, T. Kawaguchi, and H. Ikuta: *Appl. Phys. Express* **4** (2011) 053101.
- 118) M. Hanawa, A. Ichinose, I. Tsukada, Y. Imai, T. Akiike, T. Hikage, T. Kawaguchi, H. Ikuta, and A. Maeda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** (2011) 053101.
- 119) Y. Han, W. Y. Li, L. X. Cao, X. Y. Wang, B. Xu, B. R. Zhao, Y. Q. Guo, and J. L. Yang: *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 017003.
- 120) T. Taen, Y. Tsuchiya, Y. Nakajima, and T. Tamegai: *Phys. Rev. B* **80** (2009) 092502.
- 121) T. Miyake *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 044705.
- 122) A. Tamai *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **194** (2010) 097002.
- 123) M. Aichhorn *et al.*: *Phys. Rev. B* **82** (2010) 064504.
- 124) P. Vilmercati *et al.*: *Phys. Rev. B* **79** (2009) 220503(R).
- 125) Walid Malaeb *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 123706
- 126) R. Shimojima *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 057002.
- 127) T. Yoshida *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 117001.
- 128) A. I. Coldea *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 216402.
- 129) H. Sugawara *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 113711.
- 130) S. Lebegue: *Phys. Rev. B* **75** (2007) 035110.
- 131) J. G. Analytis *et al.*: *Phys. Rev. B* **80** (2009) 064507.
- 132) T. Terashima *et al.*: arXiv:1103.3329 (*Phys. Rev. Lett.*, *in press*).
- 133) B. J. Arnold *et al.*: *Phys. Rev. B* **83** (2011) 220504(R).
- 134) C. Putzke *et al.*: arXiv:1107.4375.
- 135) M. A. Tanatar *et al.*: *Phys. Rev. B* **81** (2010) 184508.
- 136) J. H. Chu *et al.*: *Science* **329** (2011) 824.
- 137) M. Nakajima *et al.*: *PNAS* **108** (2011) 12238.
- 138) T. M. Chuang *et al.*: *Science* **327** (2010) 181.
- 139) I. Tsukada *et al.*: *Phys. Rev. B* **81** (2010) 054515.
- 140) I. Tsukada *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) 023712.
- 141) P. Richard, K. Nakayama, T. Sato, M. Neupane, Y. M. Xu, J. H. Bowen, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, X. Dai, Z. Fang, H. Ding, and T. Takahashi: *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 137001.
- 142) K. K. Huynh, Y. Tanabe, and K. Tanigaki: *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 217004.
- 143) A. A. Abrikosov: *Phys. Rev. B* **58** (1998) 2788.
- 144) T. Ando *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** (2002) 1318.
- 145) T. Nishine *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 114715.
- 146) M. Nakajima, S. Ishida, T. Liang, K. Kihou, Y. Tomioka, T. Ito, C. H. Lee, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, K. M. Kojima, T. Kakeshita, and S. Uchida: to be published in *J. Phys. Chem. Solids* (2010) [DOI:10.1016/j.jpcs.2010.10.049].
- 147) K. Sugimoto, E. Kaneshita, and T. Tohyama: *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) 033706.
- 148) D. Nakamura *et al.*: *Physica C*, to be published (doi:10.1016/j.physc.2011.05.014).
- 149) S. Ishida, M. Nakajima, T. Saito, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Kakeshita, Y. Tomioka, T. Ito, and S. Uchida: *J. Phys. Conf. Ser.* in press (LT26, 15P-B100).
- 150) M. Yoshizawa *et al.*: arXiv: 1008.1479.
- 151) T. Goto *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) 073702.
- 152) R. M. Fernandes *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **105** (2010) 157003.
- 153) F. Rullier-Albenque *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 057001.
- 154) H. Shishido *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 057008.
- 155) H. Kontani and S. Onari: *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 157001.
- 156) Y. Yanagi, Y. Yamakawa and Y. Ono: *Phys. Rev. B* **81** (2010) 054518.
- 157) Y. Yanagi *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 123707.
- 158) K. Seo, B. A. Bernevig, and J. Hu: *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 206404.
- 159) 内野倉国光, 前田京剛, 寺崎一郎:「高温超伝導体の物性」(培風館, 1995) 4.2.3.
- 160) D. J. van Harlingen: *Rev. Mod. Phys.* **67** (1995) 515.
- 161) C.-T. Chen *et al.*: *Nature Physics* **6** (2010) 260.
- 162) W. Q. Chen *et al.*: *Nature* **453** (2008) 1224.
- 163) D. Parker *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 227007.
- 164) C. W. Hicks *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 013708.
- 165) T. K. Ng and N. Nagaosa: *Europhys. Lett.* **87** (2009) 17003.
- 166) I. B. Sperstad, J. Linder, and A. Sadbo: *Phys. Rev. B* **80** (2009) 144507.
- 167) M. M. Parish, J. Hu and A. B. Bernevig: *Phys. Rev. B* **78** (2008) 144514.
- 168) S. Onari and Y. Yanaka: *Phys. Rev. B* **79** (2009) 174525.
- 169) Y. Ota, M. Machida, and T. Koyama: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 103701.
- 170) Y. Ota *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 237003.
- 171) Y. Ota *et al.*: *Phys. Rev. B* **81** (2010) 214511.
- 172) Y. Ota, M. Machida, and T. Koyama: *Phys. Rev. B* **82** (2010) 140509(R).
- 173) X. H. Zhang *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 147002.
- 174) T. Hanaguri *et al.*: *Science* **323** (2009) 923.
- 175) T. Hanaguri *et al.*: *Science* **328** (2010) 474.
- 176) R. T. Gordon *et al.*: *Phys. Rev. B* **79** (2009) 100506.
- 177) C. Martin *et al.*: *Phys. Rev. B* **80** (2009) 020501(R).
- 178) K. Matano *et al.*: *Europhys. Lett.* **83** (2008) 57001.
- 179) H. Kim *et al.*: *Phys. Rev. B* **81** (2010) 180503.
- 180) H. Kim *et al.*: *Phys. Rev. B* **83** (2011) 100502(R).
- 181) Y. Imai *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) 013704.
- 182) H. Takahashi *et al.*: arXiv: 1106.1485, (*Phys. Rev. B*, in press)
- 183) H. Hashimoto *et al.*: arXiv: 1107.4505.
- 184) A. V. Chubukov *et al.*: *Phys. Rev. B* **78** (2008) 134512.
- 185) A. B. Volontsov *et al.*: *Phys. Rev. B* **79** (2009) 140507(R).
- 186) D. Parker *et al.*: *Phys. Rev. B* **78** (2008) 134524.
- 187) M. Yamashita *et al.*: *Phys. Rev. B* **84** (2011) 060507(R).
- 188) J. K. Dong *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 087005.
- 189) K. Hashimoto *et al.*: *Phys. Rev. B* **82** (2010) 014526.
- 190) B. Zeng *et al.*: *Nature Communications* **1** (2010) 112.
- 191) Y. Bang: *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 217001.
- 192) Y. Higashi *et al.*: *Physica C*, in press.
- 193) Lan Luan *et al.*: *Phys. Rev. B* **81** (2010) 100501(R), and private communication.
- 194) K. Cho *et al.*: arXiv: 1107.0711.
- 195) T. Shimojima *et al.*: *Science express*: 7 April 2011/101126/science 1202150.
- 196) V. G. Kogan and N. Zhelezina: *Phys. Rev. B* **69** (2004) 132506.
- 197) V. G. Kogan, C. Martin, and R. Prozorov: *Phys. Rev. B* **80** (2009) 014507.
- 198) R. H. Liu *et al.*: *Nature(London)* **459** (2009) 64.
- 199) Parasharam M. Shirage *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 257003.
- 200) Parasharam M. Shirage *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **105** (2009) 037004.
- 201) T. Yanagisawa, K. Odagiri, I. Hase, K. Yamaji, Parasharam M. Shirage, Y. Tanaka, A. Iyo, and H. Eisaki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 094718.
- 202) H. Kim *et al.*: *Phys. Rev. B* **82** (2010) 060518(R).
- 203) Y. Nakajima *et al.*: *Phys. Rev. B* **82** (2010) 220504(R).
- 204) Jun Li *et al.*: *Phys. Rev. B* **84** (2011) 020513(R). (arXiv: 1911.0225)
- 205) G. Nabeshima *et al.*: arXiv: 1107.0095, *Jpn. J. Appl. Phys.*, *in press*.
- 206) 稲辺拓也, 野地 尚, 今泉真人, 川股隆行, 小池洋二: 日本物理学会2011年秋季大会(富山大学)22pPSA41.
- 207) D. V. Efremov *et al.*: arXiv: 1104.3840.
- 208) T. Hanaguri *et al.*: unpublished.
- 209) T. Kariyado and M. Ogata: *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 083704.
- 210) 福山秀敏・秋光純編:「超伝導ハンドブック」(朝倉書店, 2009) 3.4.3.
- 211) H. Kawano-Hurukawa *et al.*: arXiv: 1005.4468, *Phys. Rev. B* 2011, in press.
- 212) T. Hanaguri *et al.*: unpublished.
- 213) H. H. Wen: unpublished, A talk in 13th International Workshop on Vortex Matter in Superconductors, July 31—August 5, Chicago, USA.
- 214) C. Carori, P. G. de Gennes, and J. Matricon: *Phys. Lett.* **9** (1964) 307.
- 215) L. Shan *et al.*: *Nat. Phys.* **7** (2011) 325.
- 216) N. Hayashi *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 2921.
- 217) L. Kramer and W. Pesch: *A. Physik* **269** (1974) 54.
- 218) T. Okada *et al.*: 投稿中.
- 219) G. E. Volovik: *JETP Lett.* **58** (1993) 469.
- 220) Y. Wang *et al.*: arXiv: 1109.0054.
- 221) Y. Tsuchiya *et al.*: *Phys. Rev. B* **63** (2001) 184517.
- 222) A. Maeda *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 094708.
- 223) A. F. Andreev: *Sov. Phys. JETP* **19** (1964) 1228.
- 224) M. Eschrig, J. A. Sauls, and D. Rainer: *Phys. Rev. B* **60** (1999) 10447.
- 225) M. Eschrig: Dr. thesis, Bayreuth University (1997).
- 226) A. Gurevich: *Nat. Materials*. **10** (2011) 255.
- 227) Z. S. Gao *et al.*: *Supercond. Sci. Technol.* **21** (2008) 105024, *ibid* 112011.
- 228) Y. P. Qi *et al.*: *Physica C* **469** (2009) 717.
- 229) Y. Mizguchi *et al.*: *Appl. Phys. express*. **2** (2009) 083004.
- 230) K. Togano, A. Matsumoto, and J. Kumakura: *Appl. Phys. Express* **4** (2011) 043101.
- 231) V. Ambegaokar and A. Baratoff: *Phys. Rev. Lett.* **10** (1963) 486.
- 232) P. Seidel: *Supercond. Sci. Technol.* **24** (2011) 043001.
- 233) T. Katase, Y. Ishimaru, A. Tsukamoto, H. Hiramatsu, T. Kamiya, K. Tanabe, and H. Hosono: *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010) 142507.
- 234) T. Katase, Y. Ishimaru, A. Tsukamoto, H. Hiramatsu, T. Kamiya, K. Tanabe, and H. Hosono: *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 082001.

化学電池の材料化学

杉本 克久 著 A5判 255頁 2010年9月刊 定価 2,940円(本体 2,800円+税)

省エネ・環境問題解決の鍵を握る高性能化学電池
材料システムの観点からその開発指針を示す待望の書

携帯電子機器, 電気自動車, 燃料電池自動車などの電源として, 近年著しい発展をとげている化学電池。本書は, 化学電池の歴史の変遷, 電池の構造と構成材料の果たす役割にはじまり, 電池機能の理解に必要な電気化学の理論などをまとめたものである。深刻化する地球環境問題の重要な解決策としてさらなる高性能化学電池の開発が期待される今, 電池の現状把握と将来への開発指針を得るために最適の一冊。