

博士論文（要約）

異方的ギャップを有する超伝導体における
低エネルギー励起に関する研究

(Investigation on low-energy excitations in superconductors with gap anisotropy)

竹中 崇了

目次

第 1 章	序論	1
1.1	超伝導の歴史	1
1.2	本論文の構成	2
第 2 章	研究背景	4
2.1	超伝導対称性	4
2.2	超伝導ギャップ	7
2.3	準粒子状態密度 (QDOS) とギャップ構造	9
2.4	磁場侵入長	11
2.4.1	London 方程式	11
2.4.2	準古典的近似	12
2.5	不純物効果	14
2.5.1	BCS 型超伝導体	15
2.5.2	非従来型超伝導体	16
第 3 章	実験手法	23
3.1	トンネルダイオード共振器	23
3.1.1	原理および低温回路	23
3.1.2	室温回路	26
3.1.3	トンネルダイオード共振器による磁場侵入長測定	28
3.2	実験系の構成	34
3.3	測定系の校正	36
3.3.1	温度変化の影響	36
3.3.2	バイアス電流の影響	37
3.3.3	バックグラウンド	37
3.3.4	形状因子 G	38
3.4	電子線照射	40
第 4 章	$\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$: トポロジカル超伝導体候補物質	44
4.1	導入	44
4.1.1	トポロジカル絶縁体 Bi_2Se_3	44

4.1.2	トポロジカル超伝導体の条件	48
4.2	ドーピングされたトポロジカル絶縁体 $M_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ における超伝導	50
4.2.1	理論モデル	50
4.2.2	Cu ドープ系	56
4.2.3	Sr ドープ系	70
4.2.4	Nb ドープ系	86
4.3	実験結果	94
4.3.1	磁場侵入長および Hall 係数	95
4.3.2	電子線照射効果	99
4.4	総括	106
第 5 章	$\text{Cu}_3\text{C}_6\text{S}_6$: 配位高分子における初の超伝導体	107
5.1	導入	107
5.1.1	配位高分子/金属有機構造体	107
5.1.2	$[\text{Cu}_3\text{C}_6\text{S}_6]_n$	108
5.2	実験結果	114
5.2.1	薄片試料の構造観察	114
5.2.2	電気抵抗	115
5.2.3	磁場侵入長	119
5.2.4	強相関超伝導の可能性	121
5.3	総括	125
第 6 章	URu_2Si_2 : カイラル超伝導体候補物質	126
6.1	導入	126
6.2	実験結果	132
6.2.1	面内磁場侵入長 λ_{ab}	133
6.2.2	c 軸磁場侵入長 λ_c	135
6.3	総括	138
第 7 章	総括	139
	Publications	141
	References	142

目次

2-1	^3He の各状態におけるギャップ構造の模式図	7
2-2	超伝導ギャップ構造と対形成相互作用 $V(\mathbf{q})$ の関係	8
2-3	非磁性不純物が超伝導ギャップに与える影響の模式図	14
2-4	BCS 超伝導体における磁性不純物が与える影響	15
2-5	d 波超伝導体における不純物効果	17
2-6	YBCO における置換効果に伴う磁場侵入長の温度依存性の変化	18
2-7	A_{1g} 対称性に属する s_{\pm} 状態と s_{++} 状態	18
2-8	s_{\pm} 状態における T_c の抑制率の違いに関する理論計算	19
2-9	d 波対称性と異方的 s 波対称性における不純物散乱によるノード構造の変化	20
2-10	s_{++} 状態および s_{\pm} における不純物散乱による状態密度の変化	21
2-11	$\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ における電子線照射による磁場侵入長の変化	22
3-1	トンネルダイオードの $I-V$ 曲線	24
3-2	TDO 回路の低温部分の構成	25
3-3	室温回路の DC バイアス電流源部分の回路図	27
3-4	室温回路の測定部分の構成	27
3-5	形状定数 R と試料形状の関係	32
3-6	試料形状と反磁場係数 N の関係	33
3-7	遮蔽電流の概念図	34
3-8	磁場侵入長測定系の全体図	35
3-9	回路ステージ温度の測定系に与える影響	36
3-10	バイアス電圧が共振周波数に与える影響	37
3-11	低温でのバックグラウンドの温度依存性	38
3-12	形状の異なるアルミニウム片試料を用いた形状因子 G の評価	39
3-13	CeCoIn_5 の磁場侵入長	40
3-14	各粒子線照射の比較	41
3-15	電子線照射による点欠陥の生成の模式図	42
3-16	電子線照射量による電気抵抗率の変化の一例	43
4-1	理論計算による Bi_2Se_3 のトポロジカル絶縁体状態の予測	45
4-2	ARPES 測定による Bi_2Se_3 、 Bi_2Te_3 の表面状態の観測	46

4-3	Hexagonal warping 項の導入による Fermi 面の概形	47
4-4	$M_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の結晶構造	50
4-5	2 軌道 $U-V$ モデルに基づく $M_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の超伝導対称性に関する相図	51
4-6	Hexagonal warping 項の効果を取り込んだ Δ_4 状態における超伝導ギャップ構造	53
4-7	$M_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ で考えられる各ペア状態におけるギャップ構造および d ベクトルの向き	54
4-8	Δ_4 状態における不純物応答	55
4-9	不純物濃度に対する状態密度のエネルギー依存性	56
4-10	$\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ における転移温度 T_c 等の Cu ドープ量 x 依存性	57
4-11	$\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ における上部臨界磁場 B_{c2} の圧力効果	58
4-12	ARPES 測定から評価される $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の Cu ドープ量の変化が電子状態に与える影響	59
4-13	$\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ および Bi_2Se_3 における量子振動測定結果	60
4-14	$\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_{3+y}$ と $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 試料での量子振動測定結果	61
4-15	$\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ におけるポイントコンタクト測定の結果	62
4-16	$\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ でのナイトシフトの減少 ΔK_s の面内磁場角度依存性	64
4-17	比熱測定による $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の面内磁場角度依存性の熱力学的評価	65
4-18	比熱測定による $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の面内磁場角度依存性の詳細な解析結果	66
4-19	STM を用いた渦糸の観測による $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の回転対称性の破れの直接評価	67
4-20	$\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の渦糸の観測から得られた微分コンダクタンス dI/dV の詳細な解析結果	68
4-21	$\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の比熱 C_{el}/T の温度依存性	69
4-22	STM によるゼロバイアスコンダクタンスピークに関する研究結果	70
4-23	$\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ での μSR 測定結果	70
4-24	$\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ のドープ量 x とキャリア数の関係	71
4-25	ピストンシリンダーセルを用いた $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の圧力下電気抵抗測定結果	73
4-26	ダイヤモンドアンビルセルを用いた $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の高圧下測定結果	74
4-27	$\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ におけるゼロ磁場 μSR 測定結果	75
4-28	ドープ量の異なる $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ における ARPES 測定結果	76
4-29	量子振動測定による $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ のトポロジカル表面状態に関する検討	77
4-30	$\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_{3-y}\text{S}_y$ における量子振動測定結果	78
4-31	$\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の磁場下電気抵抗率による面内回転対称性の破れの評価	79
4-32	Corbino 型配置で測定された $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の磁場下電気抵抗率による面内回転対称性の破れの評価	80
4-33	超伝導状態の $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ における比熱の面内磁場角度および磁場強度依存性	81
4-34	$\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ における構造歪みと回転対称性の破れの関係に関する関係	83
4-35	高品質 $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ における H_{c2} の面内磁場角度依存性	83
4-36	$\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ における一軸性歪み下での磁気抵抗の面内磁場角度依存性	84
4-37	$\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ における一軸性歪み下での磁気抵抗の面内磁場角度依存性の詳細な解析結果	85

4-38	Sr _x Bi ₂ Se ₃ における STM によるトンネルコンダクタンス測定結果	86
4-39	Sr _x Bi ₂ Se ₃ における微分コンダクタンスのスペクトルの温度依存性	87
4-40	Sr _x Bi ₂ Se ₃ における μ SR 測定結果	87
4-41	Nb _x Bi ₂ Se ₃ における磁化測定	88
4-42	M _x Bi ₂ Se ₃ 超伝導体の転移温度 T_c の圧力依存性	89
4-43	Nb _x Bi ₂ Se ₃ における量子振動の磁場角度依存性	90
4-44	Bi ₂ Se ₃ と Nb _x Bi ₂ Se ₃ における ARPES 測定結果の比較	90
4-45	磁気トルク測定による Nb _x Bi ₂ Se ₃ の面内回転対称性の破れの測定	91
4-46	Nb _x Bi ₂ Se ₃ における T_c 近傍での回転対称性の破れに関する測定結果	92
4-47	Nb _x Bi ₂ Se ₃ の磁場侵入長測定結果	93
4-48	プロトン照射が Nb _x Bi ₂ Se ₃ の磁場侵入長および転移温度 T_c に与える影響	94
4-49	Nb _x Bi ₂ Se ₃ /Au 接合デバイスにおける微分コンダクタンス測定結果	95
4-50	TDO 測定から得られる周波数変化 $\Delta f/\Delta f_0$ と電気抵抗率 ρ の比較	96
4-51	Sr _x Bi ₂ Se ₃ の磁場侵入長の温度依存性の実験結果	97
4-52	磁場侵入長の温度依存性をべき関数で解析した結果	98
4-53	フルギャップモデルによる磁場侵入長の温度依存性の検討	99
4-54	化学ポテンシャル μ の変化に伴う Fermi 面形状および低エネルギー状態密度の変化	100
4-55	各 Sr _x Bi ₂ Se ₃ 試料のホール係数	100
4-56	電子線照射した Sr _x Bi ₂ Se ₃ 試料における TDO 測定結果	101
4-57	電子線照射による Sr _x Bi ₂ Se ₃ の電気抵抗率の変化	102
4-58	電子線照射に伴うホール係数の変化	103
4-59	電子線照射に伴う Sr _x Bi ₂ Se ₃ の低温での磁場侵入長の温度依存性の変化	104
4-60	電子線照射前後での磁場侵入長の温度依存性のべきの変化	105
5-1	配位高分子の構造の一例	108
5-2	Cu ₃ C ₆ S ₆ の結晶構造	109
5-3	発見当時の Cu ₃ C ₆ S ₆ の電気伝導度の温度依存性	110
5-4	高品質 Cu ₃ C ₆ S ₆ の極低温物性測定結果	111
5-5	ペレット化した Cu ₃ C ₆ S ₆ 試料における低温物性	112
5-6	Cu ₃ C ₆ S ₆ の DC 磁化の温度依存性	113
5-7	単層 Cu ₃ C ₆ S ₆ の電子状態についての理論計算	113
5-8	Cu ₃ C ₆ S ₆ の超伝導転移温度に関する理論予測	114
5-9	SEM による Cu-BHT 薄片試料の断面の観察	115
5-10	Cu ₃ C ₆ S ₆ における電気抵抗測定結果	116
5-11	極低温領域における Cu ₃ C ₆ S ₆ の電気抵抗の電流値依存性	117
5-12	極低温領域における Cu ₃ C ₆ S ₆ の電気抵抗の磁場依存性	118
5-13	Cu ₃ C ₆ S ₆ の上部臨界磁場	118
5-14	Cu ₃ C ₆ S ₆ による TDO 測定の共振周波数変化の温度依存性	119
5-15	Cu ₃ C ₆ S ₆ の磁場侵入長の温度依存性	120

5-16	Cu ₃ C ₆ S ₆ 試料#1-1 薄片の測定結果と薄片を粉末化した後の測定結果の比較。 . . .	121
5-17	Cu ₃ C ₆ S ₆ の反射スペクトル測定結果	122
5-18	Cu ₃ C ₆ S ₆ を含めた Uemura plot	123
5-19	光学測定から決定された n_{s2D}/m^* をパラメータとしたときの Uemura plot	124
6-1	URu ₂ Si ₂ の相図	127
6-2	URu ₂ Si ₂ における熱伝導率の磁場角度依存性	128
6-3	URu ₂ Si ₂ における比熱の磁場角度依存性	129
6-4	URu ₂ Si ₂ における磁場角度回転比熱測定	130
6-5	URu ₂ Si ₂ のサイクロトロン共鳴測定	131
6-6	URu ₂ Si ₂ の Fermi 面構造	132
6-7	URu ₂ Si ₂ 試料における TDO 測定の共振周波数の変化	133
6-8	URu ₂ Si ₂ 試料における面内磁場侵入長 $\Delta\lambda_{ab}$	134
6-9	面内磁場侵入長 $\Delta\lambda_{ab}$ および超伝導電子密度	135
6-10	c 軸方向の磁場侵入長 $\Delta\lambda_c$ および超伝導電子密度	136
6-11	URu ₂ Si ₂ の下部臨界磁場 H_{c1} の温度依存性	137

謝辞

はじめに指導教官の芝内孝禎教授に感謝致します。芝内教授には博士前期課程からの5年間の間、研究に関する様々な部分で支援していただきました。実験の詳細については私が自由に計画する裁量を許してくださる一方で、研究の要所での議論や実験結果の解釈については的確に助言、指導して頂けました。お陰様で研究の醍醐味の一端を味わうことができたように思います。また海外に滞在して実験する機会や各種研究会に参加する機会を多く与えていただき、充実した博士課程を送ることができました。

副指導教官の橋本顕一郎准教授にも同じく感謝しております。本研究で用いた磁場侵入長測定装置のプロトタイプは橋本准教授が博士課程在学時に設されたものであり、当時の資料を設計の際の参考とさせていただきます。また $[\text{Cu}_3\text{C}_6\text{S}_6]_n$ の実験や結果の解釈には、橋本准教授の有機物質に関する実験経験に基づく助言が非常に参考となりました。

水上雄太助教には研究室配属当時から様々な実験を手伝っていただきました。特に博士前期課程では実験を全面的にサポートして頂き、後期課程では電子線照射実験を代わりに行っていただいたり、実験結果の解析や解釈について親身に議論していただきました。

共同研究者の各氏にも感謝申し上げます。東京工業大学の笹川崇男准教授、橘和宗氏、竹田駿氏には $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 単結晶を、中国科学院の Daoben Zhu 教授、Wei Xu 教授、Xing Huang 博士には $[\text{Cu}_3\text{C}_6\text{S}_6]_n$ 薄片を、日本原子力研究開発機構の芳賀芳範博士、山本悦嗣博士、松田達磨博士（現首都大学東京准教授）、大貫惇睦教授には URu_2Si_2 単結晶を提供していただきました。これらの試料なしには本研究は成り立ちませんでした。École Polytechnique の Marcin Konczykowski 教授は電子線照射実験で継続的に協力していただきました。特に École Polytechnique に訪問して実験を行った際には非常に手厚くサポートして頂いたおかげで充実した滞在となりました。東京大学物性研究所の上床美也教授、日本工業大学の鳥塚潔講師には上床研究室所有の希釈冷凍機および7T スプリットマグネットの運用に際してお世話になりました。東京大学新領域創成科学研究科竹谷・岡本研究室の渡邊峻一郎特任准教授、牧田龍幸氏には SEM を用いた $[\text{Cu}_3\text{C}_6\text{S}_6]_n$ の構造観察を手伝っていただきました。本論文に含められる十分な結果を得ることは出来ませんでした。物質・材料研究機構の鶴見淳人博士には $[\text{Cu}_3\text{C}_6\text{S}_6]_n$ の ESR 測定を補助していただきました。

Bristol 大学の Antony Carrington 教授、Carsten Putzke 博士、Joe Wilcox 博士には博士前期課程に Bristol 大学に滞在した際に非常にお世話になりました。TDO 法の第一人者である Carrington 教授に測定方法の詳細の議論や、実験技術を教えていただいたことは本研究を遂行する上で大きな助けとなりました。本論文に含まれる内容の直接の共同研究者ではありませんが、この場を借りて深く感謝申し上げます。

同じく研究室構成員の各氏にも感謝申し上げます。秘書の堀朋子さんには事務手続き等の処理でお

世話になりました。Miao Yijie 氏、石原滉大氏には磁場侵入長測定実験を手伝っていただきました。特に $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ は Miao 氏との、 $[\text{Cu}_3\text{C}_6\text{S}_6]_n$ は石原氏との共同研究になります。また同期の松浦康平氏は日頃の話し相手であるだけでなく、電子線照射実験を一部サポートしていただくなど様々な面でお世話になりました。大阪大学に異動された元同期の細井優氏には $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の最新の実験結果について議論して頂きました。他の構成員の皆様（石田浩祐氏、新井佑基氏、弘中恭平氏、田中桜平氏、向笠清隆氏、杉村優一氏、辻井優哉氏、Mingwei Qiu 氏、斎藤三樹彦氏）にはセミナーをはじめとする日頃の研究室生活でお世話になりました。

また日本学術振興会には特別研究員制度を通じて経済的に支援して頂きました。奨励金によって研究に専念することができた他、研究費を基に自由度の高い研究活動を行うことができました。

最後に大学院生活を全面的に支えてくれた家族に心からの感謝を捧げ、結びとします。

第 1 章

序論

1.1 超伝導の歴史

1911年に H. Kamerlingh Onnes によって水銀が $T_c \sim 4.2\text{ K}$ で超伝導転移することが発見されて以来、超伝導現象は物性物理学のメインテーマの 1 つとして盛んに研究がなされている。水銀や鉛などの単体金属における超伝導現象は 1957年に Bardeen、Cooper、Schrieffer の 3 人によって提唱された BCS 理論によって説明がなされた [1]。BCS 理論では電子-格子相互作用により超伝導電子対 (Cooper 対) が形成されると説明され、電子-格子相互作用は温度が高くなるにつれて弱まるため、BCS 理論の枠組みでは転移温度は高々 40 K 程度にとどまると予測される [2]。この BCS 理論に従う超伝導体を従来型超伝導体 (BCS 超伝導体) と呼び、当時は従来型超伝導体以外の超伝導体が発見されていなかったため BCS 理論によって超伝導現象の微視的説明がなされたものと考えられていた。

しかし 1979 年に F. Steglich によって重い電子系化合物 CeCu_2Si_2 における超伝導が発見されて以来、超伝導研究は大きな転機を迎える [3]。 CeCu_2Si_2 は $T_c \sim 0.6\text{ K}$ と特筆すべき高い転移温度ではないものの、超伝導相が反強磁性相近傍に発現することから、BCS 理論で考えられる電子-格子相互作用以外による超伝導対形成機構が考えられる。このような重い電子系化合物における超伝導について当初は懐疑的な見方も存在したが、後に UPt_3 や UBe_{13} といった $5f$ 電子を有するアクチノイド化合物における超伝導が発見されて以来広く研究がなされている。また Ce をはじめとする $4f$ 電子系でも CeCoIn_5 およびその置換系における超伝導が報告されるなど、重い電子系化合物超伝導体は未だ精力的な研究対象となっている。

続いて 1980 年に Jérôme らにより有機化合物における超伝導が発見された [4]。有機化合物ではクーロン斥力 U に比べ電子ホッピング t が小さいため、系における電子相関が重要となり、こちらも BCS 理論で説明出来ない超伝導機構が考えられる。有機化合物では分子の構造や組成の変化等によって U/t の比に変調を加えられるため物性の制御が金属化合物に比べ容易であり、電子相関と超伝導やその他の秩序相との関連を調べる上で扱いやすい系として、数多くの研究がなされている。

1986 年には Bednorz と Müller らによって銅酸化物超伝導体が発見された [5]。銅酸化物超伝導体の転移温度は最初の報告では 30 K であったものの、その後 2,3 年の間に 100 K を超える転移温度の組成が報告された。この高い超伝導転移温度は BCS 理論のみでは説明することが出来ず、銅酸化物超伝導体の発見以降に BCS 理論の枠組みを超えた超伝導体、いわゆる「非従来型超伝導体」の研究が盛んに行われるようになった。この銅酸化物超伝導体では転移温度の高い組成の探索が続いてお

り、1993年には $T_c \sim 133$ K で転移する組成が報告されている [6]。

2006年には東京工業大学の細野氏らのグループによる報告以降 [7]、鉄系超伝導体という新たな非従来型超伝導体群が注目されている。鉄系超伝導体発見以前は超伝導と磁性は相性が悪いと考えられていたため、磁性を有する鉄原子を含む化合物における超伝導の発見は大きな驚きを持って受け止められた。こちらの物質群も転移温度の高温化に向けての研究が続けられており、バルクの転移温度としては最高で 56 K が報告されており [8]、単層化したものでは転移温度が 100 K を超えるという報告もある [9]。非従来型超伝導体における高 T_c 化の試みおよび各物質における超伝導発現機構の探索は、現代の物性物理学の一大分野を築き上げている。

ここで非従来型超伝導体という言葉について定義しておく。常伝導状態から超伝導状態への転移は典型的な 2 次転移であり、対称性の破れを伴う。超伝導状態は一種のボース・アインシュタイン凝縮とみなすことができ、常伝導状態では個々の粒子が位相の自由度を持っていたものが、超伝導状態では全ての電子対が同じ状態に移ることができるため、系は $\Phi = |\Phi|e^{i\theta}$ で表される巨視的波動関数で記述される。これは $U(1)$ ゲージの対称性を破っている。系全体の対称性は結晶対称性 X 、スピン回転対称性 $SU(2)$ および時間反転対称性 T を用いて

$$G = U(1) \times X \times SU(2) \times T \quad (1.1)$$

と書けるが、BCS 超伝導体ではこのうち $U(1)$ 対称性のみを破る。超伝導転移に伴い他の対称性を破ることも考えられ、そのような超伝導状態を非従来型超伝導と定義することができる。例えば銅酸化物超伝導体の例では、結晶を 90° 回転させた時に超伝導秩序変数 Δ の符号が変化する状態を取るため、結晶対称性 X を破ることになる。スピン 3 重項の超伝導体では $SU(2)$ 対称性を、時間反転対称性の破れた超伝導体 (カイラル超伝導体) では T の対称性を破る。このように系の対称性を用いた定義は厳密であるが、この定義の下では鉄系超伝導体の一部が非従来型超伝導体と定義することができなくなる。そのため本論文では電子-格子相互作用以外の対形成機構で Cooper 対を形成すると考えられる超伝導体を非従来型超伝導体と定義する。

1.2 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りになっている。

第 2 章では超伝導対称性および磁場侵入長に関する一般的な説明を述べる。Cooper 対の対形成メカニズムと超伝導ギャップとの対応関係や、磁場侵入長の温度依存性の起源やその意味するところ、不純物散乱による対破壊効果が超伝導ギャップおよび磁場侵入長に与える影響など、本研究で得られる実験結果を読み解く上の背景となる事項はこの章で記述される。

第 3 章では本研究で用いたトンネルダイオード共振器 (TDO) を用いた磁場侵入長の精密測定手法 (TDO 法) について述べる。TDO 法は非常に特殊な実験手法であり測定系は自作の部分が多いため、TDO 回路の詳細及びその性能評価についても詳しく述べる。

第 4 章以降では本研究の実験結果について述べている。

第 4 章ではトポロジカル超伝導体候補物質 $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ について論じており、磁場侵入長測定を通じた超伝導状態での低エネルギー準粒子励起の精密測定結果から超伝導ギャップ構造について検証し、また $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の不純物効果から奇パリティ超伝導が実現しているか否かについても検討を行っ

た。さらに低エネルギー励起構造とキャリア密度から推測される Fermi 面形状との対応を検討することで、 $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ がトポロジカル超伝導体の条件を満たすか否かについての検討を行った。

第 5 章では配位高分子 $[\text{Cu}_3\text{C}_6\text{S}_6]_n$ の超伝導について論じており、磁場侵入長の温度依存性から $[\text{Cu}_3\text{C}_6\text{S}_6]_n$ が非従来型超伝導体であるか否かの検証を行った。加えて上部臨界磁場 H_{c2} の異方性測定や、光学測定から見積もられた実効的な Fermi 温度 T_F と T_c の関係から、 $[\text{Cu}_3\text{C}_6\text{S}_6]_n$ がどのように位置づけられる超伝導体かを検討した。

第 6 章では重い電子系超伝導体 URu_2Si_2 における精密磁場侵入長測定の結果について論じている。本研究では試料の配置を変えることによって磁場侵入長の異方性測定を行い、低エネルギー準粒子励起構造に異方性を見出した。また試料中の不純物散乱が低エネルギー励起構造に与える影響についても実験的に検討し、これらの結果を踏まえてこの系で議論されているカイラル d 波超伝導の可能性について論じている。

第2章

研究背景

2.1 超伝導対称性

超伝導状態にある系を記述する波動関数は、電子の運動量 \mathbf{k} 、電子のスピン s_i 、電子の消滅演算子 ψ を用いて $\Psi_{s_1, s_2}^l(\mathbf{k}) = \langle \psi_{\mathbf{k}, s_1} \psi_{-\mathbf{k}, s_2} \rangle$ として記述できる。スピン軌道相互作用が無視できる最も簡単な状況では、全軌道角運動量 L と全スピン $S = s_1 + s_2$ は良い量子数となり、 $\Psi_{s_1, s_2}^l(\mathbf{k})$ は軌道成分とスピン成分に分離して次のように表現できる。

$$\Psi_{s_1, s_2}^l(\mathbf{k}) = g_l(\mathbf{k}) \chi_s(s_1, s_2) \quad (2.1)$$

ここで $g_l(\mathbf{k})$ は軌道部分の波動関数を、 $\chi_s(s_1, s_2)$ はスピン波動関数を表す。軌道部分の波動関数は球面調和関数 $Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}})$ を用いて

$$g_l(\mathbf{k}) = \sum_{m=-l}^l a_{lm} Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}}) \quad (\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/k_F) \quad (2.2)$$

と書くことができる。ここで $l = 0, 1, 2, \dots$ は軌道量子数を表し、 m は $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$ の値を取る。 $g_l(\mathbf{k})$ は l の偶奇に対応してその偶奇性を変え、

$$g_l(\mathbf{k}) = (-1)^l g_l(\mathbf{k}) \quad (2.3)$$

が満たされる。

以降の部分の記述は主に Mineev らによる方法に基づく [10]。超伝導の Cooper 対は2つの電子から構成され、電子はフェルミオンであるから系の波動関数は粒子の入れ替えに対して反対称であるために、次の関係が満たされる。

$$g_l(-\mathbf{k}) \chi_s(s_2, s_1) = -g_l(\mathbf{k}) \chi_s(s_1, s_2) \quad (2.4)$$

そのため超伝導のスピン成分の対称性と軌道成分の対称性は密接に関連しており、一方の構造を決定することでもう一方の取りうる状態にも制限が与えられる。

スピン 1/2 を持つ粒子の対によるスピン波動関数は1粒子のスピン波動関数

$$\alpha_\lambda = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |\uparrow\rangle, \quad \beta_\lambda = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |\downarrow\rangle \quad (2.5)$$

を用いて構成することができる。これらは s^2 と s_z の固有値となっており、次の関係を満たす。

$$s_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad s_z \alpha_\lambda = \frac{\hbar}{2} \alpha_\lambda, \quad s_z \beta_\lambda = -\frac{\hbar}{2} \beta_\lambda \quad (2.6)$$

スピン一重項 ($S = 0$) では粒子の交換に対してスピン成分は反対称となるため、一重項状態に対応する固有関数はパウリ行列

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (2.7)$$

を用いて次のように書くことができる。

$$\alpha_{1\lambda} \alpha_{2\mu} - \beta_{1\lambda} \beta_{2\mu} = |\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} = i\sigma_y \quad (2.8)$$

結果として、スピン一重項状態における系の波動関数は次のように表される。

$$\Psi_{singlet}^l(\mathbf{k}) = g_l(k) i\sigma_y \quad (l : \text{even}) \quad (2.9)$$

スピン三重項 ($S = 1$) の場合、波動関数のスピン部分は量子化軸への射影 S^z の違いを反映して次の3つの構造を持つ。

$$S^z = \begin{cases} 1, & \alpha_{1\lambda} \alpha_{2\mu} = |\uparrow\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \\ 0, & \alpha_{1\lambda} \alpha_{2\mu} + \beta_{1\lambda} \beta_{2\mu} = |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ -1, & \beta_{1\lambda} \beta_{2\mu} = |\downarrow\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \end{cases} \quad (2.10)$$

系の波動関数はそれぞれの状態 $S^z = 1, 0, -1$ の振幅

$$g_\alpha(\mathbf{k}) = \sum_{m=-l}^l a_{lm}^\alpha Y_l^m(\mathbf{k}) \quad \alpha = 1, 2, 3 \quad (2.11)$$

を用いて、これらの線形結合として次のように表される。

$$\Psi_{triplet}^l = g_1(\mathbf{k}) |\uparrow\uparrow\rangle + g_2(\mathbf{k}) (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) + g_3(\mathbf{k}) |\downarrow\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} g_1(\mathbf{k}) & g_2(\mathbf{k}) \\ g_2(\mathbf{k}) & g_3(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

スピン成分が対称であることを考えると、これらは対称行列 $i\boldsymbol{\sigma}\sigma_y = \{i\sigma_x\sigma_y, i\sigma_y\sigma_y, i\sigma_z\sigma_y\}$ を用いて展開でき、 d ベクトル $\mathbf{d} = (d_x, d_y, d_z)$ を用いて

$$\begin{aligned} \Psi_{triplet}^l &= (\mathbf{d}(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\sigma}) i\sigma_y \\ &= (d_x(\mathbf{k})\sigma_x + d_y(\mathbf{k})\sigma_y + d_z(\mathbf{k})\sigma_z) i\sigma_y \\ &= \begin{pmatrix} -d_x(\mathbf{k}) + id_y(\mathbf{k}) & d_z(\mathbf{k}) \\ d_z(\mathbf{k}) & d_x(\mathbf{k}) + id_y(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.13)$$

と表すことができる。

超伝導の秩序変数である超伝導ギャップ関数 $\Delta_{\mathbf{k}}$ は波動関数に比例するため、超伝導ギャップ関数

はスピン一重項、三重項の場合でそれぞれ

$$\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta}^s = \Delta_0 g(\mathbf{k})(i\sigma_y)_{\alpha\beta} \quad (2.14)$$

$$\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta}^t = \Delta_0 \mathbf{d}(\mathbf{k})(i\sigma_y)_{\alpha\beta} \quad (2.15)$$

と書き表すことができる。スピン一重項状態での一粒子の励起エネルギーは

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_0^2 |g(\mathbf{k})|^2} \quad (2.16)$$

として、スピン三重項状態では \mathbf{d} が非ユニタリーの場合には次の式で与えられる。

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_0^2 (|\mathbf{d}(\mathbf{k})|^2 \pm |\mathbf{d}^*(\mathbf{k}) \times \mathbf{d}(\mathbf{k})|^2)} \quad (2.17)$$

\mathbf{d} がユニタリーの場合、 $\mathbf{d}^*(\mathbf{k}) \times \mathbf{d}(\mathbf{k}) = 0$ から

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_0^2 |\mathbf{d}(\mathbf{k})|^2} \quad (2.18)$$

となる。

実際の系において、最も研究されたスピン三重項状態は超流動 ^3He である。超流動 ^3He は A 相と B 相の 2 つの状態を取ることが知られている。このうち A 相の Anderson-Brinkman-Morrel (ABM) 状態では d ベクトルは $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = d_0[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{e}_1 + i\mathbf{e}_2)]$ と表され、波動関数は

$$\begin{aligned} \Psi_{pair}^A &= \begin{pmatrix} -(\hat{k}_x + i\hat{k}_y) & 0 \\ 0 & (\hat{k}_x + i\hat{k}_y) \end{pmatrix} \\ &= (\hat{k}_x + i\hat{k}_y)(|\uparrow\uparrow\rangle - |\downarrow\downarrow\rangle) \end{aligned} \quad (2.19)$$

と表される。A 相では $S = 1$ の $\uparrow\uparrow$ 状態と $S = -1$ の $\downarrow\downarrow$ 状態のみを含み、エネルギーギャップは $\Delta_{A\text{-phase}} = \Delta_0 \sqrt{\hat{k}_x^2 + \hat{k}_y^2}$ と書き表せることから、北極と南極では d ベクトルがゼロベクトルとなり、エネルギーギャップがゼロとなるようなポイントノード状態が実現する (図 2-1(a))。

^3He の B 相の Balain-Werthamer (BW) 状態では d ベクトルは $\mathbf{d}(\mathbf{k}) \sim \mathbf{k}$ と表され、波動関数は

$$\begin{aligned} \Psi_{pair}^B &= \begin{pmatrix} -\hat{k}_x + i\hat{k}_y & \hat{k}_z \\ \hat{k}_z & \hat{k}_x + i\hat{k}_y \end{pmatrix} \\ &= (-\hat{k}_x + i\hat{k}_y)|\uparrow\uparrow\rangle + \hat{k}_z(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) + (\hat{k}_x + i\hat{k}_y)|\downarrow\downarrow\rangle \end{aligned} \quad (2.20)$$

として与えられる。B 相では全ての組み合わせのスピンの状態を含むために、等方的なエネルギーギャップが実現する (図 2-1(b))。

最近、異方的エアロゲルで超流動 ^3He が polar 状態と呼ばれる状態を取ることが発見され [11]、その d ベクトルはギャップの対称軸を \mathbf{l} とすれば $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = d_0(\mathbf{k} \cdot \mathbf{l})$ として与えられる。この polar 状態では \mathbf{l} と垂直な方向にラインノードが出現する (図 2-1(c))。

^3He 以外にもいくつかの非従来型超伝導体がスピン三重項超伝導の候補物質として考えられており、これらの系では異方的な超伝導ギャップ構造が提案されている。代表的な例として Sr_2RuO_4 が挙げられ、 $d(\mathbf{k}) = \Delta_0 \hat{z}(k_x + ik_y)$ で表される d ベクトルを持つスピン三重項超伝導であると広く認識され、 ^3He の A 相に対応する axial 型 p 波のギャップ構造を取ると考えられていた。しかし最近

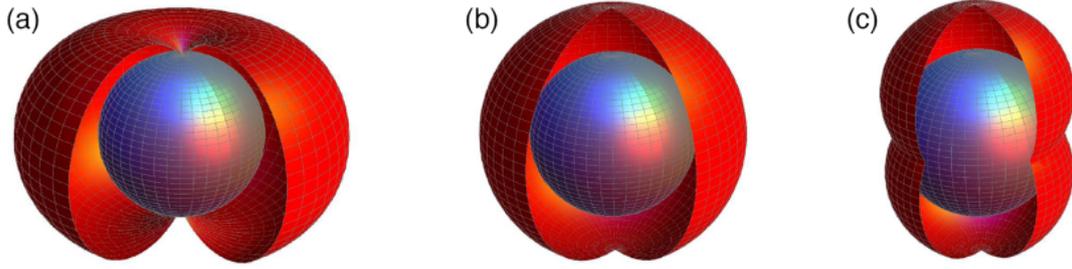


図 2-1: ^3He の各状態におけるギャップ構造の模式図 [12]。 (a) ABM 状態 (A-phase)。2 つのポイントノードが Fermi 面の北極と南極に出現する。 (b) BW 状態 (B-phase)。等方的なフルギャップ構造が実現する。 (c) polar 状態。赤道線上にラインノードが出現する。

では T_c 以下でナイトシフトの減少が見られるなどスピン一重項を示唆する実験結果も報告されており [13]、角度回転比熱測定から axial 型 p 波と相容れない水平ラインノードの存在が確認されるなど [14]、 Sr_2RuO_4 の超伝導対称性については未だ議論の余地が大きく残されている。他の例としては重い電子系超伝導体 UBe_{13} がある。この系では $\sim T^2$ に比例する磁場侵入長の温度依存性が報告されており、後に述べるようにこれはポイントノード構造を持つ axial 型 p 波超伝導体に期待される振舞いである [15]。

2.2 超伝導ギャップ

前節では超伝導ギャップ対称性について一般的な議論を行ったが、本節では波数空間での対称性に注目した記述を行う。超伝導ギャップの波数 \mathbf{k} 依存性を記述する超伝導ギャップ関数 $\Delta_{\mathbf{k}}$ は、ギャップ方程式と呼ばれる次の自己撞着な方程式の解として与えられる。

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{E_{\mathbf{k}'}} \tanh\left(\frac{E_{\mathbf{k}'}}{2k_B T}\right) \quad (2.21)$$

$$E_{\mathbf{k}'} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}'}^2 + \Delta_{\mathbf{k}'}^2} \quad (2.22)$$

式中出现する $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ は対形成相互作用と呼ばれ、Cooper 対の対形成機構を記述する重要な量となる。そのため超伝導ギャップ関数 $\Delta_{\mathbf{k}}$ はギャップ方程式を通じて Cooper 対の対形成機構を直接反映しており、 $\Delta_{\mathbf{k}}$ の構造を検討することは超伝導の微視的な性質を解明する上で重要となる。

従来型 (BCS) 超伝導体では Cooper 対は電子-格子相互作用により形成される。この場合対形成相互作用は波数に依存せず、負の一定値 $-V$ を取る。このとき、式 (2.22) は波数によらない定数値 $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta$ の解を持つ。そのため、超伝導ギャップ関数は波数に依らない一定値を取る、すなわち等方的にギャップが開くことになる (図 2-2 左)。

一方非従来型超伝導体では電子-格子相互作用以外の対形成機構が考えられており、例えば銅酸化物超伝導体では反強磁性ゆらぎに由来した対形成機構が提案されている。磁気ゆらぎを媒介とした対形成相互作用は帯磁率 $\chi(\mathbf{q})$ に比例すると考えられ、

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \sim U^2 \chi(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \quad (2.23)$$

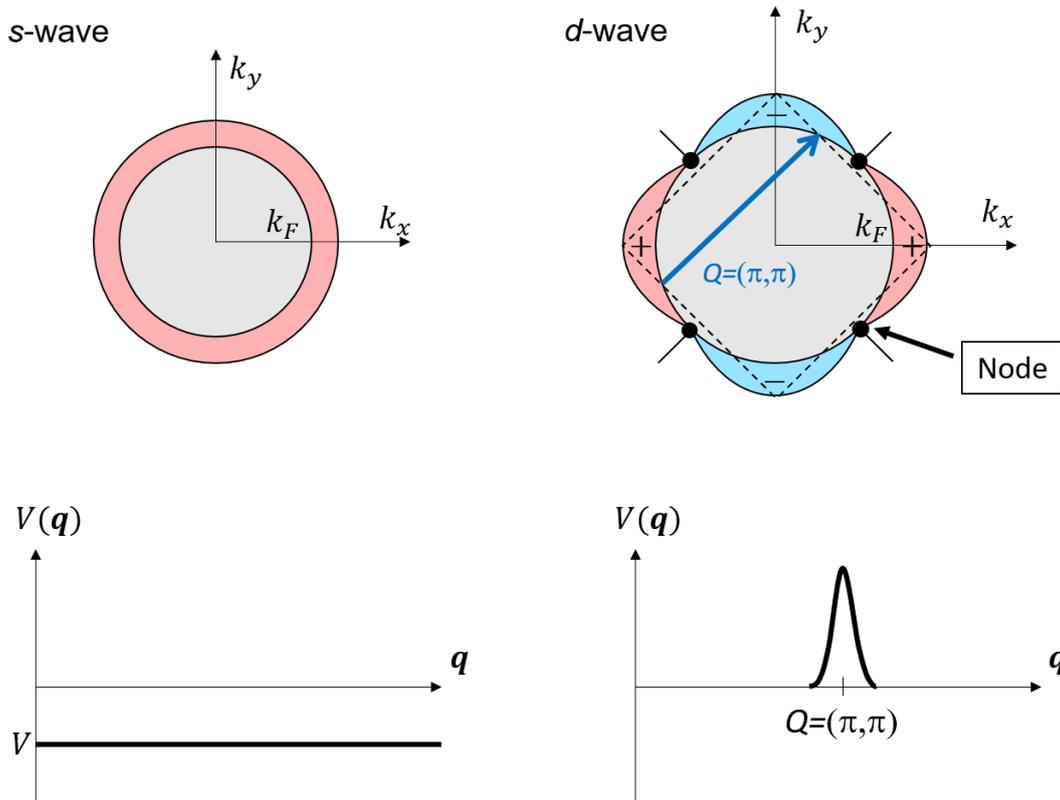


図 2-2: 超伝導ギャップ構造と対形成相互作用 $V(\mathbf{q})$ の関係。左側が BCS 超伝導体、右側が d 波超伝導体における様子を示している。BCS 超伝導体では等方的な（波数依存しない）対形成相互作用を持つが、 d 波超伝導体では特定の波数で発達するような対形成相互作用を持つ。

と記述できる。その一例として、乱雑位相近似では

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{q}} = \frac{3}{2} U^2 \frac{\chi_0(\mathbf{k} - \mathbf{q})}{1 - U\chi_0(\mathbf{k} - \mathbf{q})} \quad (2.24)$$

となることが知られている。ここで U はオンサイトのクーロン相互作用、 χ_0 は $U = 0$ での帯磁率を表す。帯磁率 $\chi(\mathbf{q})$ が Fermi 面と反強磁性 Brillouin Zone の交点を結ぶ反強磁性ベクトル $\mathbf{Q} = (\pm\pi, \pm\pi)$ で発達する場合について考える。簡単のため、反強磁性ベクトル \mathbf{Q} のみで対形成相互作用が存在する近似 $\chi(\mathbf{q}) \sim \delta(\mathbf{q} - \mathbf{Q})$ を考えると

$$\begin{aligned} \Delta_{\mathbf{k}} &\sim \sum_{\mathbf{q}} U^2 \delta(\mathbf{k} - \mathbf{q} + \mathbf{Q}) \frac{\Delta_{\mathbf{q}}}{\epsilon_{\mathbf{q}}} \tanh\left(\frac{\epsilon_{\mathbf{q}}}{2k_B T}\right) \\ &\sim -U^2 \frac{\tanh(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}/2k_B T)}{2\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}} \Delta_{\mathbf{k} + \mathbf{Q}} \end{aligned} \quad (2.25)$$

を満たす。このとき $U^2 \frac{\tanh(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}/2k_B T)}{2\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}}$ は必ず正の値を取るなので、ギャップ方程式が解を持つためには

$$\Delta_{\mathbf{k} + \mathbf{Q}} \Delta_{\mathbf{k}} < 0 \quad (2.26)$$

を満たさなければならない。すなわち、超伝導ギャップ関数が \mathbf{Q} の方向で符号を反転させる必要が

ある。Fermi 面を 1 周する際に符号は +、-、+、- と 4 回変わり、それに従いギャップ関数の絶対値が 0 になる点 (ノード) が 4 回出現する。銅酸化物超伝導体の場合、ノードがちょうど $(\pm\pi, \pm\pi)$ 方向に出現するため、Cu の正方格子方向をそれぞれ x, y 軸にとると超伝導ギャップ関数は

$$\begin{aligned}\Delta &\propto \cos(k_x a) - \cos(k_y a) \\ &\propto \Delta_0(k_x^2 - k_y^2)\end{aligned}\quad (2.27)$$

と記述され、結晶の持つ 4 回対称性を破る 2 回対称の形を持つ $d_{x^2-y^2}$ 対称性となる (図 2-2 右)。斥力相互作用で電子対形成が生じるのは奇妙に思われるが、フーリエ変換から実空間上での相互作用を考えると、 a を単位胞の長さとして

$$V(x, y) \sim \cos \frac{\pi}{a}(x + y) + \cos \frac{\pi}{a}(x - y) \quad (2.28)$$

となり、同一サイト $(x, y) = (0, 0)$ および第 2 隣接サイト $(x, y) = (\pm a, \pm a)$ では $V(x, y) > 0$ の斥力相互作用が働くものの、最近接サイト $(x, y) = (\pm a, 0)(0, \pm a)$ では $V(x, y) < 0$ の引力相互作用が働くため、この引力相互作用に基づいて電子対形成がなされと考えられている。現実の系では対形成相互作用は $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$ でブロードなピークを持つが、この場合でも $d_{x^2-y^2}$ 対称性を有する超伝導状態が実現する。90° 回転させると波動関数の位相が反転する d 波ギャップ構造を銅酸化物超伝導体が有することは、ジョセフソン効果を用いた実験で直接観測されている [16]。

超伝導ギャップ関数 $\Delta_{\mathbf{k}}$ を直接観測する方法としてはジョセフソン接合を用いた位相の観測があるが、接合を形成する面で清浄性および平坦性が要求される上、一般に多結晶試料ではドメイン境界で位相が変わるため純良単結晶でないと測定の意味をなさない等、ジョセフソン接合を利用した実験を行える物質は限られる。そのため、もっぱら $T \ll T_c$ における各種熱力学量の温度依存性からノード構造について議論を行い、ノードの位置については磁場等の外場に対する応答の角度依存性から議論されることが多い。

2.3 準粒子状態密度 (QDOS) とギャップ構造

超伝導状態における物理量の温度依存性とノード構造の対応関係を理解する上で重要となる量が準粒子状態密度 (QDOS) であり、次の式で定義される。

$$N(E) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(E - E_{\mathbf{k}}) \quad (2.29)$$

一重項状態を考えると、準粒子のエネルギーの表式

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2} \quad (2.30)$$

を用いて式 (2.29) 書き直すと

$$\begin{aligned}
N(E) &= \int \frac{1}{(2\pi)^3} \delta(E - E_{\mathbf{k}}) d\mathbf{k} \\
&= N_0 \int \frac{d\Omega}{4\pi} \int d\xi \delta(E - E_{\mathbf{k}}) \\
&= N_0 \int \frac{d\Omega}{4\pi} \int \frac{E' dE'}{\sqrt{E'^2 - \Delta_{\mathbf{k}}^2}} \delta(E - E') \\
&= N_0 \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta_{\mathbf{k}}^2}} \tag{2.31}
\end{aligned}$$

ここで N_0 は常伝導状態における Fermi 準位の状態密度を表し、 Ω は波数空間での立体角を表す。積分範囲は $\Delta_{\mathbf{k}}^2 < E^2$ に限られ、式 (2.31) はギャップ関数 $\Delta_{\mathbf{k}}$ の形によらず成立する。従来型 s 波超伝導体 (BCS 超伝導体) では超伝導ギャップ関数 $\Delta(\mathbf{k})$ が波数依存性を示さないため、QDOS のエネルギー依存性は次のように書ける

$$\frac{N(E)}{N_0} = \begin{cases} 0 & (E < \Delta) \\ \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} & (E > \Delta) \end{cases} \tag{2.32}$$

一方で波数依存性を持つギャップ構造の場合には QDOS は波数依存性を反映する。 $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_0 \cos(2\phi)$ の関数形を仮定した d 波超伝導体では

$$\begin{aligned}
\frac{N(E)}{N_0} &= \int_{2\pi}^0 \frac{d\phi}{2\pi} \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta_{\mathbf{k}}^2}} \\
&= \int_{2\pi}^0 \frac{d\phi}{2\pi} \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta_0^2 \cos^2(2\phi)}} \tag{2.33}
\end{aligned}$$

となる。楕円積分を用いてこの式を整理すると

$$\frac{N(E)}{N_0} = \begin{cases} \frac{2}{\pi} \frac{E}{\Delta_0} \kappa\left(\frac{E}{\Delta_0}\right) & (E < \Delta) \\ \frac{2}{\pi} \kappa\left(\frac{E}{\Delta_0}\right) & (E > \Delta) \end{cases} \tag{2.34}$$

が得られる。低エネルギー極限 ($E \ll \Delta_0$) において $\kappa\left(\frac{E}{\Delta_0}\right) \sim \frac{\pi}{2}$ が成り立つので

$$\frac{N(E)}{N_0} = \frac{E}{\Delta_0} \quad (E \ll \Delta) \tag{2.35}$$

となる。ここでは d 波対称性を考慮したが、本質的にはラインノードの存在が式 (2.35) の線形関係を導くため、ラインノードを有する超伝導体一般についてこの線形関係が成立する。QDOS のエネルギー依存性について、散乱の影響を受けない clean limit ではノード構造を反映して一般に

$$\frac{N(E)}{N_0} \propto \begin{cases} E^2 & (3\text{D point node}) \\ E & (3\text{D line node}) \\ E & (2\text{D line node}) \\ 0 & (\text{full gap}) \end{cases} \tag{2.36}$$

の関係が成立する。

2.4 磁場侵入長

2.4.1 London 方程式

磁場侵入長 λ は超伝導の最も基礎的な物理量の一つであり、マイスナー効果と密接に関連した量である。下部臨界磁場 H_{c1} 以下の弱磁場下では、超伝導電流が外部磁場を打ち消すように超伝導体の端の近傍を流れる。そのため、ほとんどすべての磁束は超伝導体から排斥される。しかし超伝導体の表面から数 nm～数 μm の範囲では、外部磁場は完全に打ち消されずに超伝導体に入り込む。この長さが磁場侵入長 λ であり、超伝導体ごとに固有の値の λ を持つ。

超伝導状態において有効質量 m^* および電荷 e を持って運動する荷電粒子についての運動方程式

$$\frac{d\mathbf{v}_s}{dt} = \frac{e}{m^*} \mathbf{E} \quad (2.37)$$

$$\mathbf{j} = n_s e \mathbf{v}_s \quad (2.38)$$

から出発して磁場侵入長 λ について考える。ここで n_s は超伝導電子密度を表す。式(2.38)を式(2.37)に代入すれば、次の London の第一方程式を得る。

$$\frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t} = \frac{n_s e^2}{m^*} \mathbf{E} \quad (2.39)$$

式(2.39)の両辺について rotation を取り、Maxwell 方程式 $\nabla \times \mathbf{E} = -\partial \mathbf{B} / \partial t$ を考えれば、次の関係式を得る。

$$\nabla \times \frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t} = -\frac{n_s e^2}{m^*} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.40)$$

式(2.40)の両辺について時間積分を取ることで、次の London の第二方程式を得る。

$$\nabla \times \mathbf{j} = -\frac{n_s e^2}{m^*} \mathbf{B} \quad (2.41)$$

ベクトルポテンシャル \mathbf{A} を導入すれば、 $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ の関係が成り立つことから、次の超伝導電流の電流密度 \mathbf{j}_s とベクトルポテンシャル \mathbf{A} についての比例関係、すなわちロンドン方程式を得る。

$$\mathbf{j}_s = -\frac{n_s e^2}{m^*} \mathbf{A} \quad (2.42)$$

Maxwell 方程式 $\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j}$ を考えると、式(2.42)は次のように書き直せる。

$$\nabla \times \mathbf{B} = -\frac{\mu_0 n_s e^2}{m^*} \mathbf{A} \quad (2.43)$$

式(2.43)の両辺の rotation を取り、 $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{X}) = -\nabla^2 \mathbf{X}$ の関係式を用いれば、次の式が得られる。

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{\mu_0 n_s e^2}{m^*} \mathbf{B} \quad (2.44)$$

超伝導体が xy 平面に無限の広さを持ち、外部磁場が x 軸と平行方向に均一であると仮定する。こ

の場合、超伝導体内部の磁場は z 軸にのみ依存し、次のように与えられる。

$$\nabla^2 B_x(z) = \frac{1}{\lambda^2} B_x(z) \quad (2.45)$$

ここで、 λ は次のように定義される。

$$\lambda = \left(\frac{\mu_0 n_s e^2}{m^*} \right)^{-1/2} \quad (2.46)$$

式(2.45)を解くと次の式が得られる。

$$B_x(z) = B_x(0) \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) \quad (2.47)$$

式(2.47)は磁束が超伝導体に λ 程度の長さまで入り込むことを意味していることから、この値 λ を磁場侵入長と呼ぶ。式(2.46)から分かるように、 λ の値は超伝導電子密度 n_s および有効質量 m^* の値によって決定される。これは磁場侵入長 λ が超伝導電子のキャリアの情報を直接反映している。

上の議論では一種類のキャリアのみが超伝導電流に寄与している、すなわちシングルバンドの超伝導体を仮定している。マルチバンド超伝導体では、磁場侵入長 λ は各バンドについての式(2.46)の逆数の2乗の和を取った、次の表式で与えられる。

$$\frac{1}{\lambda^2} = \sum_i \frac{m_i^*}{\mu_0 n_{s_i} q^2} \quad (2.48)$$

2.4.2 準古典的近似

磁場侵入長の温度依存性とギャップ構造の関係を議論するために、微視的な観点から磁場侵入長と準粒子状態密度の関係を導出してみる。

第2種超伝導体では磁場侵入長 λ がコヒーレンス長 ξ より長いため、位置 \mathbf{r} における超伝導電流 $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ がベクトルポテンシャル $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ で記述できる London 極限が成立する。このとき、超伝導電流はテンソルを用いて次のように記述される [17]。

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -T_{ij} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \quad (2.49)$$

テンソル T_{ij} は次のように定義される。

$$T_{ij} = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar c} \oint_{\text{FS}} dS_k \left[\frac{v_F^i v_F^j}{|v_F|} \left(1 + 2 \int_{\Delta_k}^{\infty} \frac{\partial f(E_k)}{\partial E_k} \frac{N(E_k)}{N_0} dE_k \right) \right] \quad (2.50)$$

ここで f は Fermi 分布関数を、 v_F^i は i 軸方向の Fermi 速度 v_F を、 $N(E)/N(0) = E/\sqrt{E^2 - \Delta_k^2}$ は通常状態の Fermi 準位で規格化された状態密度を表す。London 方程式を用いて λ_{ij} を表すと、 $\mu_0 j_i = -\lambda_{ij}^{-2} A_j$ より

$$\lambda_{ij}^{-2} = \frac{\mu_0 e^2}{4\pi^3 \hbar c} \oint_{\text{FS}} dS_k \left[\frac{v_F^i v_F^j}{|v_F|} \left(1 + 2 \int_{\Delta_k}^{\infty} \frac{\partial f(E_k)}{\partial E_k} \frac{N(E_k)}{N_0} dE_k \right) \right] \quad (2.51)$$

が成り立つ。ここで式(2.50)、(2.51)の積分は2つの項で構成されており、第一項

$$T_D = \frac{e^2}{4\pi^3\hbar c} \oint_{\text{FS}} dS_k \frac{v_F^i v_F^j}{|v_F|} \quad (2.52)$$

は反磁性に由来する項で温度依存せず、通常状態での性質で決定される一方、第二項

$$T_P = 2 \cdot \frac{e^2}{4\pi^3\hbar c} \oint_{\text{FS}} dS_k \frac{v_F^i v_F^j}{|v_F|} \int_{\Delta_k}^{\infty} \frac{\partial f(E_k)}{\partial E_k} \frac{N(E_k)}{N_0} dE_k \quad (2.53)$$

は常磁性に由来する項で温度依存性を示す。また第二項は $T \rightarrow 0$ の極限で消失する。

結晶の主軸 $i = a, b, c$ 方向に電流が流れる場合の磁場侵入長 $\lambda_{ii}(T)$ は有効質量テンソル $m_{ii} = ne^2/cT_{ii}(0)$ を通じて超伝導電子密度 $n_s^{ii}(T)$ や規格化した超伝導電子密度 $\rho_s^{ii}(T)$ と直接結びつく。その関係は

$$\lambda_{ii} = \left(\frac{c}{4\pi T_{ii}} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{m_{ii} c^2}{4\pi n_s^{ii} e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.54)$$

$$\rho_s^{ii}(T) = \frac{n_s^{ii}(T)}{n_s^{ii}(0)} = \frac{T_{ii}(T)}{T_{ii}(0)} = \left(\frac{\lambda_{ii}(0)}{\lambda_{ii}(T)} \right)^2 \quad (2.55)$$

と書き下される。

まず簡単のため、Fermi 面が2次元かつスピン1重項超伝導体の面内方向に遮蔽電流が流れる場合を考える。十分低温では温度 T における磁場侵入長の変化量 $\Delta\lambda(T) = \lambda(T) - \lambda(0)$ について $\Delta\lambda(T) \ll \lambda(0)$ が成り立つため、式(2.55)は

$$\rho_s(T) = \left[1 + \frac{\Delta\lambda(T)}{\lambda(0)} \right]^{\frac{1}{2}} \sim 1 - 2 \frac{\Delta\lambda(T)}{\lambda(0)} \quad (2.56)$$

と書き下される。 s 波超伝導体では式(2.36)で見たように、低エネルギー極限では温度のべき乗で表される状態密度が存在せず、もっぱら熱活性化型の準粒子励起のみが存在すると考えられるので、 $T < T_c/3$ の低温領域で成り立つ関係として

$$\begin{aligned} \rho_s(T) &\sim 1 - \sqrt{\frac{2\pi\Delta_0}{k_B T}} \exp\left(-\frac{\Delta_0}{k_B T}\right) \\ \Delta\lambda(T) &\sim \sqrt{\frac{\pi\Delta_0}{2k_B T}} \exp\left(-\frac{\Delta_0}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (2.57)$$

が得られる。ラインノードを有する超伝導体の場合は次のような線形関係が期待される。

$$\begin{aligned} \rho_s(T) &\sim 1 - 2\ln 2 \frac{T}{\Delta_0} \\ \Delta\lambda(T) &\sim \ln 2 \frac{T}{\Delta_0} \end{aligned} \quad (2.58)$$

一般には、ノード構造と磁場侵入長の低温での温度依存性には次の関係が成り立つ。

$$\Delta\lambda(T) \propto \begin{cases} T^2 & (\text{point node}) \\ T & (\text{line node}) \\ \exp\left(-\frac{\Delta_0}{k_B T}\right) & (\text{Full gap}) \end{cases} \quad (2.59)$$

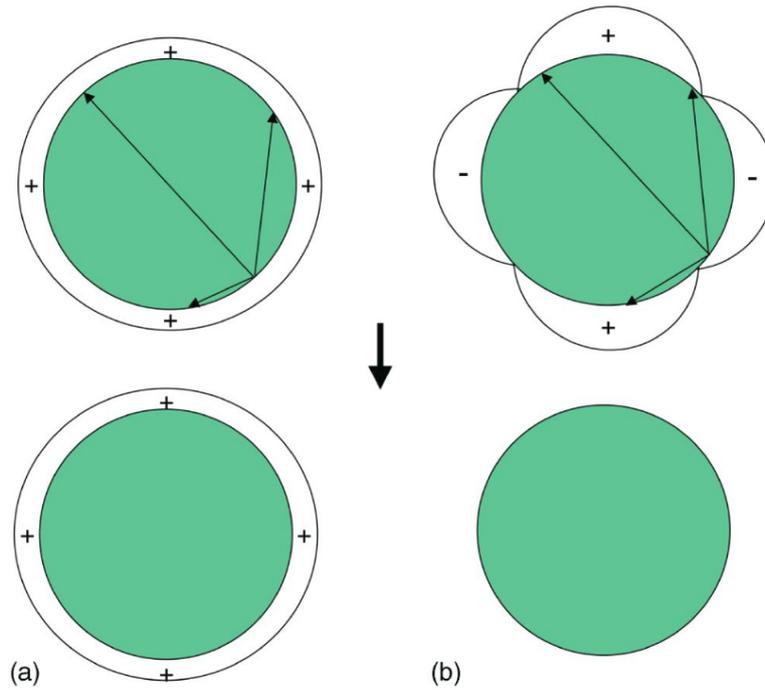


図 2-3: 非磁性不純物が超伝導ギャップに与える影響の模式図 [18]。それぞれ (a) BCS 超伝導体 (b) d 波超伝導体における散乱が導入される前後の様子を示している。

Fermi 速度ベクトルが超伝導電流方向の成分を持たない場合、ノード周りでの準粒子励起の感度が低くなりうる。この場合にはべきの値は大きくなり、

$$\Delta\lambda(T) \propto \begin{cases} T^4 & (\text{point node}) \\ T^3 & (\text{line node}) \end{cases} \quad (2.60)$$

という温度依存性を示す。

実際の実験では、磁場侵入長は試料端全ての部分からの寄与を反映した量が測定されるため、特定の軸方向の成分のみを取り出して測定することは出来ない。そのためノード構造の有無については厳密に議論できるものの、ノード位置の推定については磁場角度回転測定で Doppler shift よる準粒子励起の方向依存性を直接観測できる、熱伝導率測定や比熱測定に譲る点があることは念頭に置く必要がある。

2.5 不純物効果

不純物散乱に対する超伝導体の応答は超伝導のペア対称性の違いを顕著に反映するため、それを精密に調べることは超伝導対称性を論ずる上で非常に強力なプローブとなる。しかし超伝導体における不純物効果と一口に言えども、導入する不純物が磁性不純物か非磁性不純物のいずれであるか、また対象とする物質の超伝導ギャップ対称性によってその理論モデルは大きく異なってくる。本節では代表的な系における理論及び実際の物質における実験結果を述べる。

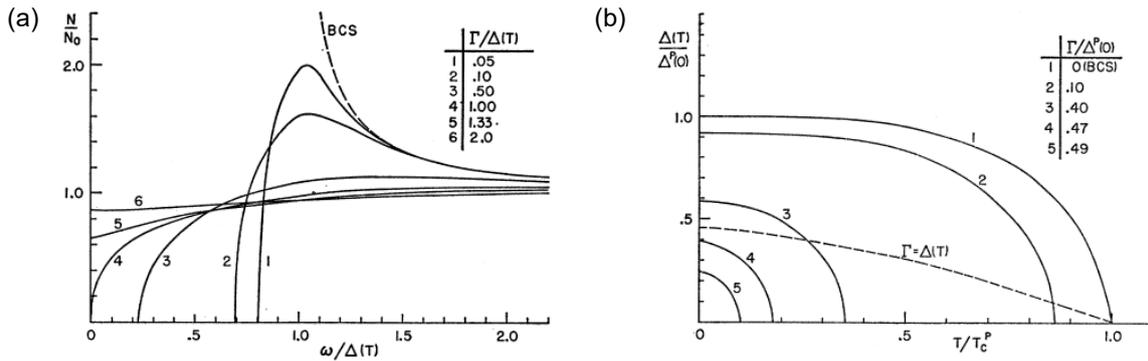


図 2-4: BCS 超伝導体における磁性不純物が与える影響 [21]。(a) 準粒子状態密度の様子。対破壊パラメータの増大とともに状態密度の出現するエネルギーが小さくなる、すなわちギャップが小さくなっていく様子が見られる。(b) 超伝導ギャップ関数の温度依存性 $\Delta(T)$ の様子。おおよそ T_c に対して $\Delta(T)$ がスケールされていく様子が見られる。

2.5.1 BCS 型超伝導体

BCS 超伝導体における非磁性不純物の与える影響は、P. W. Anderson によって理論的な研究がなされており、非磁性不純物の導入によって T_c が抑制されないことが見いだされている [19]。これは非磁性不純物によるポテンシャル散乱は異なる波数を持つ Cooper 対の混成をもたらすが、Cooper 対の時間反転対称性は破壊しないことによる。このとき Fermi 面近傍における状態密度や対形成相互作用は非磁性不純物によって変化せず、結果として BCS 超伝導体の超伝導ギャップ関数 $\Delta_{\mathbf{k}}$ は不純物導入以前のまま維持され、ギャップ方程式で与えられる T_c も変化しない。この非磁性不純物に対する BCS 超伝導体の安定性は Anderson の定理と呼ばれている。

一方で BCS 超伝導体に磁性不純物を導入した場合には、不純物が少量であっても T_c は速やかに抑制される。これは磁性不純物によりもたらされる Cooper 対の散乱の過程が時間反転について対称ではないために、対破壊が生じることによる。これを記述する理論は Abrikosov-Gor'kov 理論 (AG 理論) として知られている [20]。AG 理論によれば、 T_c の抑制は

$$\ln \frac{T_c}{T_{c0}} = \psi \left(\frac{1}{2} \right) - \psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\alpha T_{c0}}{2\pi T_c} \right) \quad (2.61)$$

と記述される。ここで ψ は digamma 関数を、 T_{c0} は対破壊のない状態における T_c を、 τ_k は Cooper 対の寿命を表し、 $\alpha = \hbar/\tau k_B T_{c0}$ は対破壊パラメータとよばれる。不純物濃度の薄い領域では T_c の変化は次のように記述できる。

$$T_c = T_{c0} - \frac{\pi\alpha}{4} T_{c0} \quad (2.62)$$

これらの式は時間反転対称性を破る他の散乱体による対破壊に対しても適用することが可能である。対破壊効果が BCS 超伝導体を与える影響を理論的に計算した結果は図 2-4 にまとめられる [21]。状態密度のエネルギー依存性は図 2-4(a) に示すようになり、対破壊パラメータの増大とともにエネルギーギャップが閉じていく様子が分かる。一方でギャップ関数の温度依存性 $\Delta(T)$ はあまり変化せ

ず、ギャップサイズにスケールして小さくなっていく様子が見られる (図 2-4(b))。

2.5.2 非従来型超伝導体

異方的超伝導体では、非磁性不純物であっても超伝導ギャップ構造や低エネルギー準粒子励起構造に大きく影響を与えることが知られている。この効果は、非従来型超伝導体における Cooper 対は大きな波数依存性を持つ対形成相互作用のもとで形成されるため、非磁性不純物による散乱は波数 \mathbf{k} の異なる状態の Cooper 対の混成を生じさせ、結果として大きな対破壊効果を引き起こすと単純には理解される。

非従来型超伝導体における不純物効果の代表例として、ここでは銅酸化物超伝導体と鉄系超伝導体の例を紹介する。これら 2 つの系は高い転移温度 T_c を有するために不純物効果の観測が容易というだけでなく、元素置換による不純物効果の実験が行いやすいこと、Fermi 面形状が擬二次元的であり、重い電子系超伝導体や有機超伝導体に比べて扱いやすいことから数多くの研究が報告されている。

2.5.2.1 銅酸化物超伝導体

銅酸化物超伝導体における不純物効果を論じる上で重要な点は、

- Γ 点を中心とした 1 枚の擬二次元的な Fermi 面を主に考慮すればよい
- 超伝導ギャップは d 波対称性であり、対称性に保護されたラインノードを持つ

の 2 点である。特にノードの存在は BCS 超伝導体と大きく異なる不純物効果を導く。

図 2-5 は d 波超伝導体に対する不純物効果の理論計算結果を示した。図 2-5(a) は状態密度のエネルギー依存性を示しており、不純物がない状態 (実線) ではエネルギー E に対して状態密度が線形に変化し、 $E \rightarrow 0$ の極限で $N(E) = 0$ となる。一方で不純物が存在する状態 (破線) では有限の状態密度が $E \rightarrow 0$ の極限でも出現する。この状態密度の出現は散乱による対破壊効果で不純物準位が Fermi 準位に形成されることによるものであり、対破壊効果が非常に小さくても有限の残留状態密度が出現する [22, 23, 24]。

この状態密度の出現が低エネルギー励起にも影響を与える。図 2-5(b) は規格化した超流動粒子密度 ρ_s の温度依存性を示しており、不純物の増大に伴って $T \rightarrow 0$ の極限で $\rho_s = 1$ とならない他、低温での $\rho_s(T)$ の温度依存性も d 波超伝導体に期待される線形の振る舞いから離れて 2 乗的に変化していく様子が見られる [25, 24]。

不純物散乱による状態密度の変化を観測した代表的な例として $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) における $M = \text{Zn}, \text{Ni}$ 置換に伴う磁場侵入長の温度依存性の変化を観測した実験が挙げられる [26]。Zn と Ni は共に Cu を置換するが、同一置換量での T_c の抑制は Zn が Ni の 3 倍程度強い [27, 28]。また図 2-6(a)(b) はバルクの YBCO における Zn 置換および Ni 置換による磁場侵入長の温度依存性の変化を示しており、Zn 置換の場合 $x = 0.0031$ で T^2 的になる一方、Ni 置換では $x = 0.0075$ においても線形的振る舞いが維持される。これらの違いは散乱体が Unitary-limit として扱われるか Born-limit として扱われるかの違いで説明されることが理論的に指摘されている [29]。

ラインノードを持つ超伝導体の転移温度 T_c の変化は AG 理論から導かれた式 (2.61) に従うと理論的に予測されている [24]。図 2-6(c) は $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ における Zn 置換に

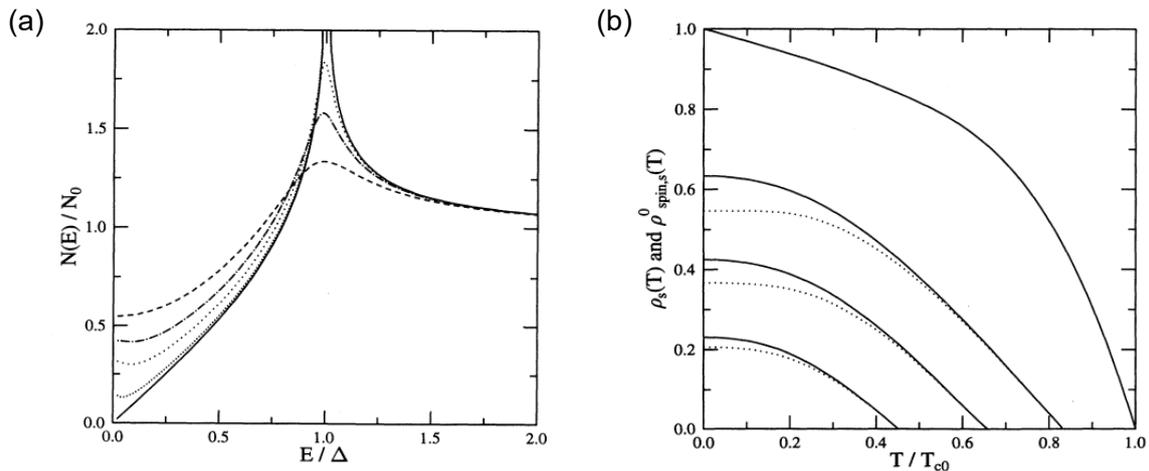


図 2-5: d 波超伝導体における不純物効果の理論計算 [24]。(a) 状態密度の様子。実線は不純物のない clean limit における状態密度のエネルギー依存性を示しており、低エネルギーで E に対して線形な様子が見られる。破線は不純物の存在する状態での計算結果であり、Fermi 準位においても有限の状態密度が出現していることが分かる。(b) 超流動粒子密度 $\rho_s(T)$ (実線) およびスピン超流動密度 $\rho_{\text{spin},n}^0(T)$ の変化。 $\rho_{\text{spin},s}^0(T)$ は $\rho_{\text{spin},n}^0(T) = 1 - \rho_{\text{spin},s}^0(T)$ で表され、 $\rho_{\text{spin},n}^0(T)$ はナイトシフト測定から決定できるスピン帯磁率と $\chi_{\text{spin}}(0) = 2N_0\rho_{\text{spin},n}^0$ の関係を有する。こちらも不純物導入によって T_c が減少するのに伴い、概形が変化する様子が見られる。

伴う T_c の変化を測定した実験結果であり、オーバードープ試料かアンダードープ試料かを問わずに T_c の抑制率は AG 理論の表式に従うことが見いだされる [30]。この研究では YBCO 以外にも $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ における Zn 置換の効果も測定しており、YBCO 同様に AG 理論に従った T_c の減少が見られることから、この特性は d 波超伝導体に共通のものであると考えられる。

Unitary-limit の散乱体の導入に伴って磁場侵入長の温度依存性が $T \rightarrow T^2$ とクロスオーバー的に変化する振る舞いを再現する経験式として

$$\Delta\lambda(T) = \alpha \frac{T^2}{T_{\text{imp}} + T} \quad (2.63)$$

という式が使われる [29]。 T_{imp} は線形的振る舞いから T^2 的振る舞いへと移行変わる温度を特徴づける量であり、この解析は銅酸化物超伝導体の不純物効果の議論にとどまらず、ラインノードを有する超伝導体の不純物効果を議論する際に広く使われる。

2.5.2.2 鉄系超伝導体

銅酸化物超伝導体は単一の Fermi 面のみを考えればよい比較的に簡単な状況であったが、鉄系超伝導体は多バンド性が電子物性に大きく寄与するため非常に複雑となる。多バンド系と単一バンドの超伝導ギャップの最も大きな違いは、 A_{1g} 対称性に属する超伝導ギャップ関数の形が拡張されることである。多バンド系では Fermi 面間での位相の自由度が出現するため、 A_{1g} 対称性を満たしながら非連結な Fermi 面間で超伝導ギャップ関数の符号が反転する状態が許され、これは s_{\pm} 波対称性状態と呼ばれる。一方 Fermi 面間で符号反転が生じない状態は s_{++} 状態と呼ばれる (図 2-7)。これに対して、波数空間全体で同一の超伝導ギャップ Δ を有する従来の s 波対称性は等方的 s 波超伝導状

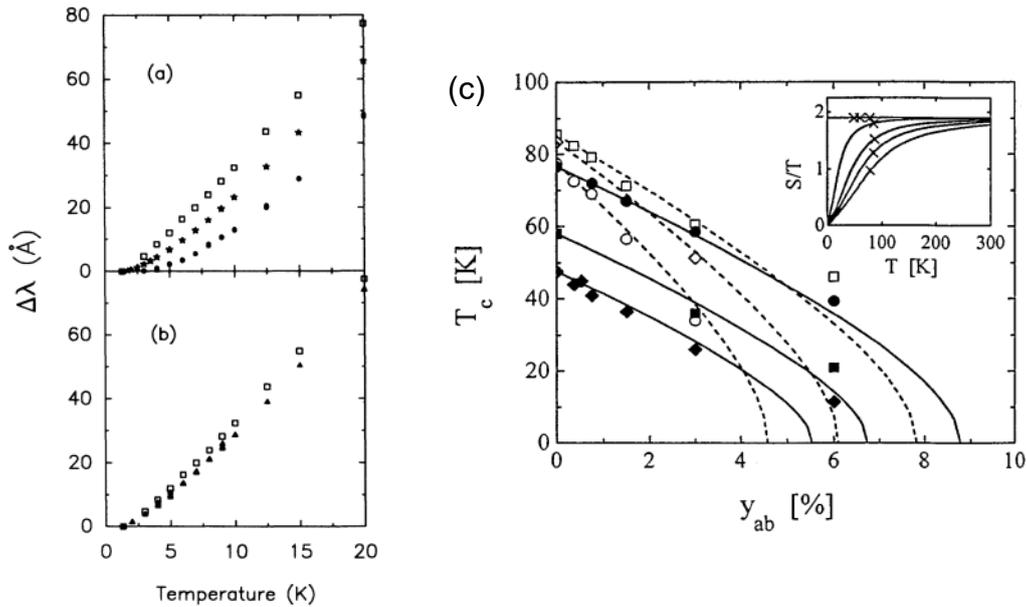


図 2-6: $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ ($M = \text{Zn}, \text{Ni}$) における (a) Zn 置換及び (b) Ni 置換が磁場侵入長に与える影響。Unitary-limit の散乱として扱える Zn 置換では不純物量の増大に伴い低温の磁場侵入調の温度依存性が $T \rightarrow T^2$ と変化していく一方で、Born-limit として扱える Ni 置換では T に対して線形な振る舞いが維持される様子が観測される。(c) $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ における Zn 置換に伴う T_c の抑制の様子。白丸はアンダードーピング試料の、黒丸はオーバードーピング試料での結果を示す。図 (a)(b) は Ref.[26] から、(c) は Ref.[30] から。

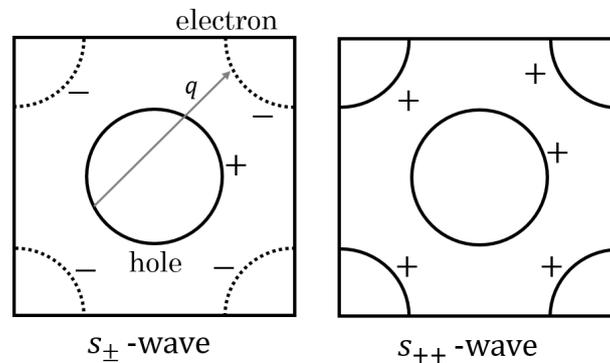


図 2-7: 多バンド系で考えられる A_{1g} 対称性に属する異方的 s 波状態。非連続な Fermi 面の間で超伝導ギャップ関数の符号が反転する s_{\pm} 状態と同一の符号を取る s_{++} 状態の 2 つが考えられる。この図で示された状況では、いずれの Fermi 面上にもノードがないことから両者の実験的区別は特に困難となる。

態とされ、前に述べた 2 つの異方的 s 波状態とは区別される。

この状況では、これまで考慮されていたバンド内散乱に加えてバンド間散乱がパラメータとして出現し、バンド間の相関が強いか弱いかで不純物効果が大きく変化する。バンド間の相関が非常に弱いケースでは各バンドごとに独立した議論ができると考えられるため、各々のバンドでの超伝導ギャップに対する不純物効果を考慮すればよいが、バンド間の相関が無視できないケースでは各

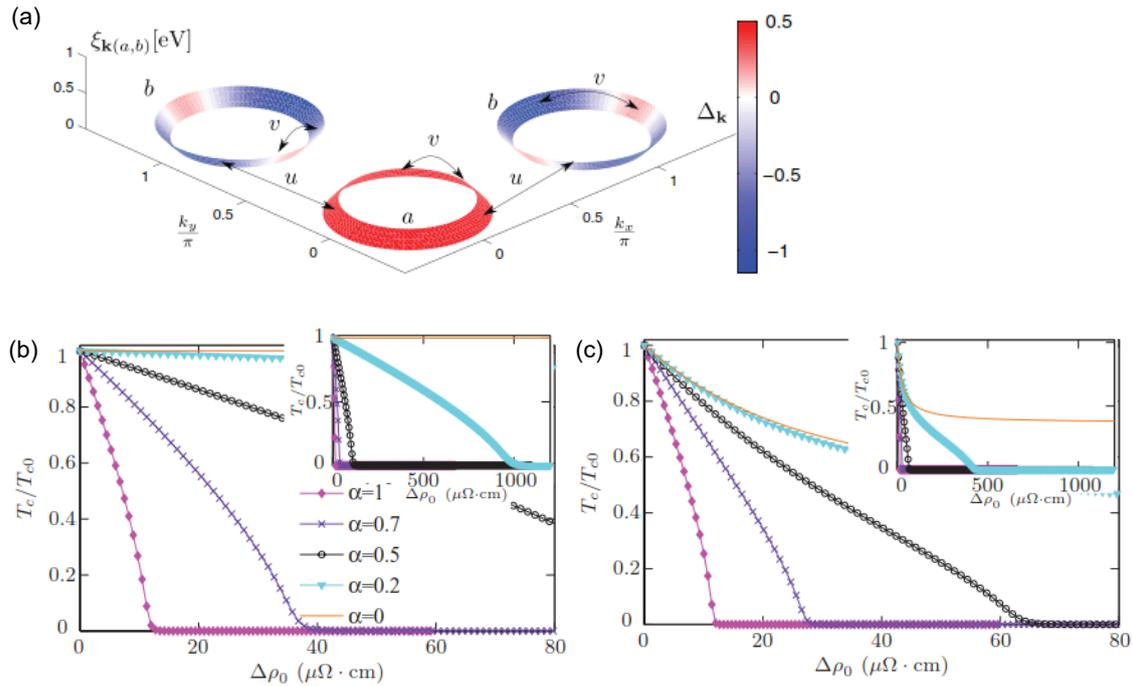


図 2-8: s_{\pm} 状態における T_c の抑制率の違いに関する理論計算 [36]。(a) 計算に用いられたモデル。電子面とホール面が一つずつ存在し、各 Fermi 面上のギャップ関数は Δ_a 、 Δ_b と与えられる。バンド内散乱 v とバンド間散乱 u の 2 つの過程が考慮されており、この散乱の強さの比 $\alpha \equiv u/v$ が不純物効果に大きな影響を与える。(b)(c) (a) のモデル下における T_c の抑制の様子を、残留抵抗値の変化 $\Delta\rho$ をパラメータとして表した図。(a) 等方的 s_{\pm} 状態における計算結果。(b) ノードを有する異方的 s_{\pm} 状態における計算結果。

Fermi 面上での超伝導ギャップの性質によって不純物効果が大きく変わる。最も極端な例として、2 つの非連結な Fermi 面上で同じ状態密度かつ同じギャップサイズを持つが、超伝導ギャップ関数の符号が反転する s_{\pm} 状態のケース、すなわち $N_1 = N_2$ かつ $\Delta_1 = -\Delta_2$ という状況が考えられる。この場合には非磁性不純物による対破壊効果は AG 理論と同じになることが知られている。現実の s_{\pm} 状態の系では、ギャップ関数の異方性や状態密度の違いを反映して AG 理論より弱い T_c の抑制が生じることが期待される。 s_{++} 状態の系では s_{\pm} の場合に比べて T_c の抑制は弱いと想定されるが、異方性が非常に大きい場合には非磁性不純物による T_c の抑制が生じるという理論計算も存在する [31]。

T_c の抑制率から s_{\pm} 状態と s_{\pm} 状態を区別する議論で重要となるのが不純物散乱の強度の評価である。理論モデルでは不純物濃度 n_{imp} や散乱パラメータ Γ_{imp} といった値が用いられるが [32, 33, 34, 35]、これらは実験的に決定しにくいパラメータである。実際の実験では、電気抵抗率の変化 $\Delta\rho$ が不純物散乱の強度のパラメータとして用いられることが多い。

Wang らは $\Delta\rho$ をパラメータとして、多バンド系の不純物散乱効果をモデル化した理論計算を行っている [36]。この計算では図 2-8(a) に示すような電子面、ホール面 1 つずつからなる 2 バンドモデルに対して、化学ポテンシャル等の変化を伴わない理想的な点状のポテンシャル散乱の導入を仮定している。ホール面上では等方的なギャップ Δ_a を、電子面上では異方的なギャップ $\Delta_b = \Delta_b^0 + \Delta_b^1(\theta)$ を設定し、 $\Delta_b^1(\theta)$ は Fermi 面上で積分すると 0 になるように与えている。

図 2-8(b)(c) は T_c の抑制率を電気抵抗率の変化 $\Delta\rho$ をパラメータとして示した図である。各計算

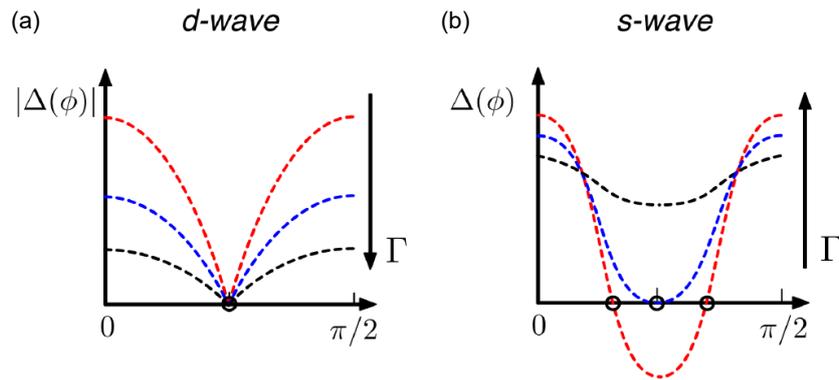


図 2-9: 非磁性不純物導入に伴うノード構造の変化 [37]。(a) d 波超伝導体。ノード位置は対称性によって保護されているため、超伝導ギャップが消失するまでノード構造は維持される。(b) 異方的 s 波超伝導体。ノードは偶発的に出現するため、ギャップ関数の異方性の平均化に伴ってノード構造が消失することが許される。

はギャップの異方性の他に、バンド内散乱 v とバンド間散乱 u の比 $\alpha \equiv u/v$ を変数として取り込んでおり、 $\alpha = 0$ はバンド間散乱の存在しない極限を意味する。図 2-8(b) は等方的なフルギャップ構造を有する s_{\pm} 状態における様子、(c) は異方的かつノードを有する s_{++} 状態の様子であり、インセットはより広い範囲でのプロットである。等方的なフルギャップ構造でバンド間散乱のない極限では、 s_{\pm} 状態でも T_c の抑制は見られない。一方でギャップ構造の異方性に依らず、 $\alpha = 1$ 、すなわちバンド間散乱とバンド内散乱が同じ強度の場合、 T_c は速やかに抑制される。(b) と (c) の比較を行うと、同じ α の値でも異方性の強いギャップ構造を持つ場合の方が T_c が強く抑制されることが分かる。これは、同一の Fermi 面上で符号反転が存在する場合ではより強く散乱効果が作用することを示唆している。

鉄系超伝導体でもノード構造を持つ場合には、銅酸化物超伝導体の場合と同様に不純物散乱によって低エネルギー領域の状態密度に変化が生じる。その変化はギャップ構造に大きく依存するが、特徴的な振舞いとして散乱によってノード構造が消失し、フルギャップ構造へと変化するケースがあることが挙げられる。 d 波超伝導体ではノードの出現位置は対称性によって保護されているため、散乱によって $\Delta(\mathbf{k})$ の異方性を平均化することはギャップ関数 $\Delta_{d\text{-wave}}(\mathbf{k}) = \Delta_0 \cos(2\phi)$ の振幅 Δ_0 を小さくすることに対応し、 $\Delta_{d\text{-wave}}$ の Fermi 面全体での積分値が 0 であることから、最終的には超伝導ギャップが消失する (図 2-9(a))。一方で異方的 s 波超伝導体では、Fermi 面上に対称性に保護されていない偶発的なノード (accidental node) を生じることが許される。Fermi 面全体での $\Delta_{\mathbf{k}}$ の積分値が非ゼロの場合には平均化によってノード構造が消失し、フルギャップ構造が実現する (図 2-9(b))。

不純物散乱が低エネルギーの状態密度に与える影響は Fermi 面間の位相差によって異なることから、これを用いて s_{\pm} 状態か s_{++} 状態かを区別しうることが理論的に指摘されている [36]。 s_{\pm} 状態ではノードが消失してフルギャップ構造が実現した後、バンド間散乱に由来した不純物準位がギャップ中に形成される。これを模式的に表したのが図 2-10(a) であり、不純物準位の状態密度は散乱の増加とともに増大し、最終的には Fermi 面上に有限の状態密度が出現する。そのため s_{\pm} 状態では状態密度の変化を反映して、低温の磁場侵入長の温度依存性が $T \rightarrow T^2 \rightarrow \exp[-\Omega_G/T] \rightarrow T^2$ と変化

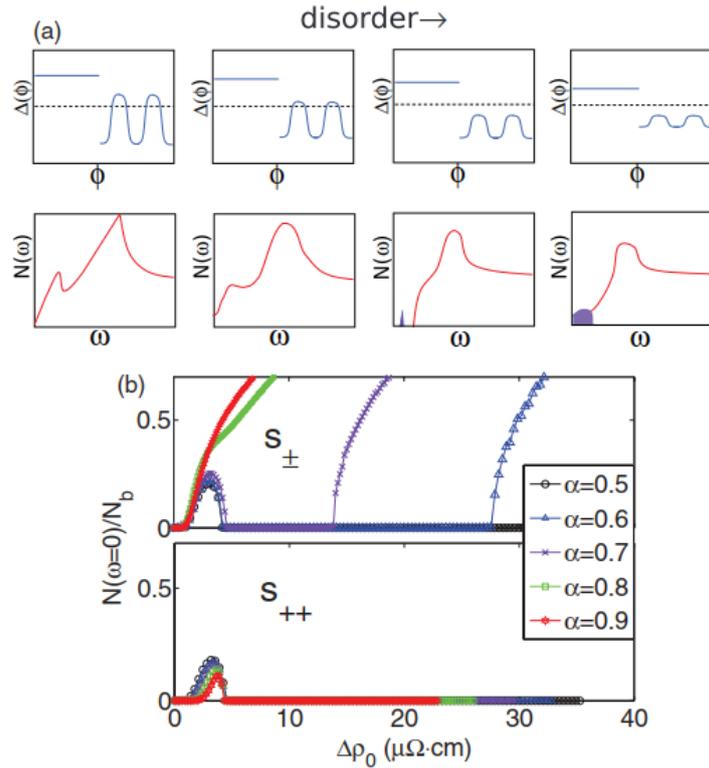


図 2-10: s_{++} 状態および s_{\pm} における不純物散乱による状態密度の変化 [36]。(a) ノードを有する s_{\pm} 状態における不純物散乱による状態密度およびギャップ関数の変化。不純物濃度が低い状態ではノードを消失する効果として働くが、フルギャップ構造を取った後には不純物準位を形成する。(b) s_{\pm} 状態と s_{++} 状態における不純物散乱による状態密度の変化の様子。ここでは残留抵抗率の増大 $\Delta\rho_0$ を不純物散乱強度の指標としている。 s_{\pm} 状態では不純物の増大に伴い状態密度が発達する様子が見られるが、 s_{++} 波の場合ではバンド間散乱の強いケースでも状態密度の発達は見られない。

することが提案されている。ここで Ω_G は超伝導ギャップの極小値を意味する。どの程度の散乱強度で不純物準位が出現するかは、バンド内散乱とバンド間散乱の比 α の値によって大きく変化する (図 2-10(b))。

一方 s_{++} 状態ではバンド間散乱による不純物準位は形成されないため、図 2-10(b) の下側に示したように α を変化させても状態密度に与える影響は変わらない。そのため、 s_{++} 状態で最も強い T_c の抑制が見られる $\alpha = 1$ のケースでも不純物準位は形成されず、一度フルギャップ構造が実現すればそのまま維持される。この場合でも、異方性の平均化によって Ω_G に変化が生じることによって低エネルギー励起構造は若干の変更を受ける。

不純物散乱によるノード構造の変化から s_{\pm} 対称性が実現していることを実験的に決定した実験例として、 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ における電子線照射実験がある [38]。図 2-11 は電子線照射に伴う低温での磁場侵入長の温度依存性の変化を示した図であり、 $(T/T_c)^2$ に対して $\Delta\lambda$ をプロットしている。電子線照射前 ($T_c/T_{c0} = 1.0$) は上凸の概形を示しており、これはべきが 2 より小さいこと、すなわちラインノードの存在を示唆する。しかし照射量の増大に伴って不純物濃度が増大し、 T_c が抑制されるにつれて次第に $\Delta\lambda \sim T^2$ 的に近づく ($T_c/T_{c0} \sim 0.95$)。さらに照射量を増やすと $\Delta\lambda$ は低温でほとんど温度依存性を見せなくなり、磁場侵入長の温度依存性はく熱活性型の関数で再現される。これ

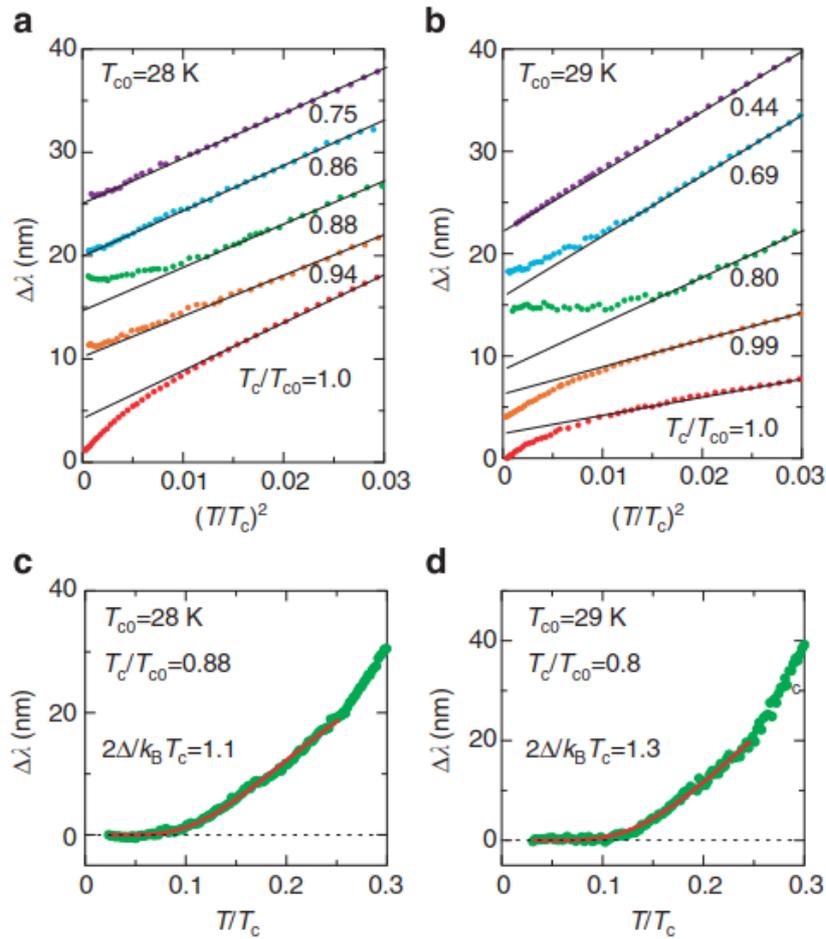


図 2-11: $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ における電子線照射による磁場侵入長の変化 [38]。(a)(b) $\Delta\lambda$ を $(T/T_c)^2$ に対してプロットした図。不純物濃度の増大に伴って T_c が抑制されるにつれて、 $T \rightarrow T^2 \rightarrow \exp[-1/T] \rightarrow T^2$ と変化する様子が確認される。(c)(d) 熱活性型関数で記述できる磁場侵入長の温度依存性を見せる照射量での $\Delta\lambda$ を T/T_c に対してプロットした図。(a)(c) は $T_{c0} = 28 \text{ K}$ の試料に対する、(b)(d) は $T_{c0} = 29 \text{ K}$ の試料に対する結果。

はノードが消失したことを意味する。

熱活性型の温度依存性を見せた後、さらに照射量を増大させると次第に低温での温度依存性が復活し、最終的に T^2 の振る舞いに至る。これはバンド間散乱によって Fermi 準位に不純物準位が形成され、不純物濃度の増大に伴って不純物準位の状態密度が発達したことを示唆している。不純物量の増大に伴って磁場侵入長の温度依存性が $T \rightarrow T^2 \rightarrow \exp[-\Omega_G/T] \rightarrow T^2$ と変化する様子は s_{\pm} 対称性の系における理論モデルを再現しており [36]、この系が s_{\pm} 波対称性であることを強く支持する結果である。

第3章

実験手法

磁場侵入長は超伝導の特性を反映する基礎的な物理量の一つであるが、その測定は容易ではない。典型的に磁場侵入長は数百 μm の長さスケールであるが、超伝導準粒子の低エネルギー励起構造を反映する極低温領域ではその変化は数 \AA 程度になる。この長さスケールの変化を精密に測定する手法は数少なく、特に磁場侵入長の絶対値の温度変化を極低温で精密に測定する、というすべての要件を満たし、任意の超伝導体で適用可能な実験手法は現時点で存在しない。

本研究ではトンネルダイオード共振器を用いた高周波による磁場侵入長測定を行った。この手法は TDO 法 (Tunnel Diode Oscillator Technique) と呼ばれ、有機物超伝導体や鉄系超伝導体を始めとする種々の超伝導体の磁場侵入長の決定に大きく貢献した [39, 40, 41, 42]。TDO 法から磁場侵入長の絶対値を決定するには、試料表面にアルミニウムなど特性が既知の超伝導体を均一の厚みでコーティングするなどの特殊な手法を用いない限り不可能であるものの [39, 40, 43, 44, 45]、磁場侵入長の温度変化を \AA スケールで決定できるという他の手法にはない強みがある。

TDO 法は磁場侵入長の精密測定という点に非常に特化しているが、熱伝導測定や比熱測定などのように外部磁場によって超伝導ギャップの波数依存性の情報を直接得ることはできない。第2章でも触れたように、非磁性不純物に対する転移温度 T_c および準粒子励起スペクトルの応答を観測することで超伝導ギャップの位相や対称性に関して議論することができる。本研究では、このような理想的な非磁性不純物の導入手法として高エネルギーの電子線を試料に照射する手法を用いた。本章ではこれら実験手法の詳細について述べる。

3.1 トンネルダイオード共振器

3.1.1 原理および低温回路

トンネルダイオード共振器 (TDO 共振器) は LC 発振回路を非常に高安定化させた回路系である。その歴史は古く、低温物性測定に用いられた例としては Boghosian らによる ^3He における密度測定が 1960 年代に報告され [46]、続いて磁気感受率測定に用いた例や NMR 測定を行った例が報告されている [47, 48]。しかしこれらの報告では TDO 回路そのものには焦点が当てられず、素子パラメータが TDO 回路に与える影響や回路固有のノイズの詳細な実験的検証およびそれらの定式化は Van Degriфтによる報告が初めてである [49]。より詳しい特性の計算やモデル化は後に Gevorgyan

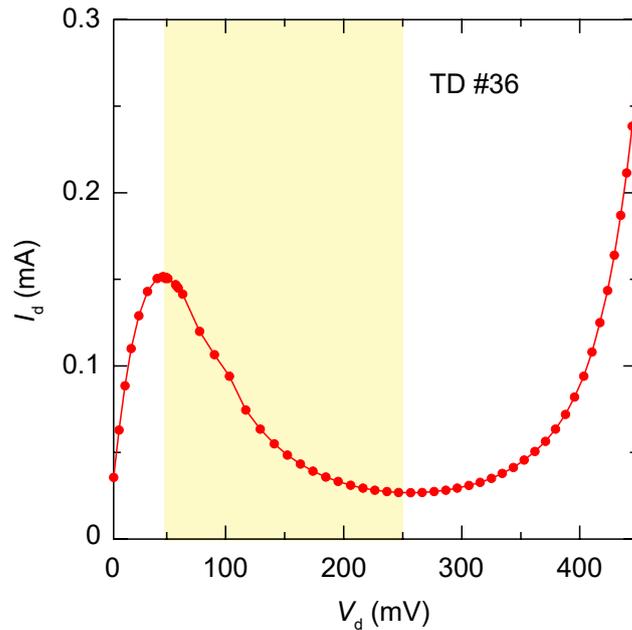


図 3-1: トンネルダイオード BD3 の $I-V$ 曲線。ハイライトした領域が $dI/dV < 0$ の負性抵抗領域となる。BD3 には個体差があり、ここで示す $I-V$ 曲線は測定系に組み込まれている素子の特性とは完全には一致しない。

によって報告されている [50]。磁場侵入長測定に用いられる TDO 回路は Van Degrift が設計した回路を原型としており、回路パラメータの最適化を行なうことで 1 ppb の精度まで達する。

TDO 回路の要はトンネルダイオード素子が特定の電圧領域で示す負性抵抗特性である。モデル化された LC 回路では、インダクタ (コイル) L とキャパシタ C 間でのエネルギーのやり取りを通じて $d_0 = 1/2\pi\sqrt{LC}$ の共振周波数で自己発振するが、現実の系では回路に存在する有限の抵抗によって系のエネルギーが散逸され、最終的に共振を示さなくなる。図 3-1 にトンネルダイオード素子の $I-V$ 曲線の一部を示した。図から読み取れるようにトンネルダイオードは非オーム的な挙動を示し、さらに特定の電圧領域では $dV/dI < 0$ となる。このバイアス電圧下ではトンネルダイオードが実効的に負の AC 抵抗として作用するため、系に含まれる抵抗値がこれより小さければ LC 回路の共振が維持可能となる。

本研究で用いた測定系は E. M. E. Chia 博士および B. D. Yanoff 博士の博士論文に記載されている回路を参考に設計されている [51, 52]。本測定系で用いたトンネルダイオード BD3 の $I-V$ 曲線には温度依存性があり、負性抵抗領域における微分抵抗 dV/dI の絶対値は低温であるほど小さくなる。発振回路の主要部は低温環境下で精密に温度制御され、測定系およびバイアス電圧源は室温環境下に設置されている。

低温環境に設置される TDO 回路は図 3-2 に示すように、 LC 回路とトンネルダイオード素子を中心に構成される。抵抗 R_1 は室温回路からの直流電流を通す一方で、高周波信号を低温回路内で完結させる役割を果たす。抵抗 R_2 はトンネルダイオードに適切な DC バイアス電圧を提供する役割を果たし、 R_1 、 R_2 によってトンネルダイオードにかかる DC バイアス電圧が決定される。 C_1 は結合キャパシタであり、高周波成分の一部だけを同軸ケーブルを通して室温回路に戻す役割を果たす。

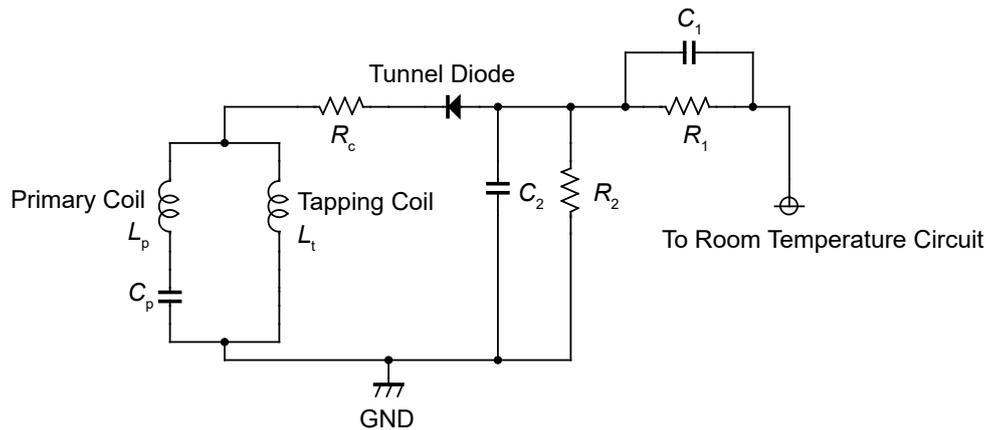


図 3-2: TDO 回路の低温部分。本測定系では各素子の値は $R_1 = 1.3 \text{ k}\Omega$ 、 $R_2 = 300 \Omega$ 、 $C_1 = 22 \text{ pF}$ 、 $C_2 = 10 \text{ nF}$ 、 $R_c = 400 \Omega$ となっている。

C_1 が大きすぎる場合には室温回路からのノイズが LC 回路の共振を乱す可能性がある点には注意する。 C_2 はバイパスキャパシタとして設置されており、TDO 回路の発振周波数である数十 MHz の領域で短絡回路として機能するように十分大きい容量とする。 R_c は LC 回路内のインダクタンス成分とトンネルダイオードの寄生容量成分の共振を防ぐために設置されている。ただし R_c の値が大きすぎる場合には後述する TDO 回路の発振条件が満たされなくなり、 LC 回路の共振そのものを抑制してしまうため適度な値に設定する必要がある。

これら各素子の値は計算から目安を付けることが可能である [49]。しかし実際の系では配線抵抗や寄生容量などの影響が無視し得ないため、素子パラメータの最適化は試行錯誤の末に実験的に決定する必要がある。

原理的には単一のインダクタンス L とキャパシタ C が存在すれば LC 回路が成立するが、TDO 回路として機能させるにはインダクタンス L を適切な割合に分割する必要があることが Van Degrift によって指摘されている [49]。Van Degrift は LC 回路のインピーダンス Z_0 を用いて分割比の臨界値について言及しているが、 Z_0 を厳密に知ることは困難である。そのため、Gevorgyan によって定式化された以下の式が TDO 回路の発振条件として用いられる [50]。

$$\frac{R}{L} + \frac{1}{C} \frac{X^2}{R_c + R_D} \frac{1 + \frac{R}{R_c + R_D} - X \frac{R}{R_c + R_D}}{\left(1 + X \frac{R}{R_c + R_D} - X^2 \frac{R}{R_c + R_D}\right) \left(1 + 2X(1 - X) \frac{R}{R_c + R_D}\right)} \leq 0 \quad (3.1)$$

ここで R_D はトンネルダイオードの内部抵抗を表し、 LC 回路の相互インダクタンス M_L および相互抵抗 M_R 、 LC 回路の配線抵抗 R_w を用いて $L = L_p + L_t + 2M_L$ 、 $C = C_p$ 、 $R = R_w + 2M_R$ 、 $X = (L_t + M_L)/L$ として定義され、特にこの X は LC 回路のインダクタンスの分割比率、すなわち tapping coil と primary coil の比を表す。

Tapping coil の効果は $X = 0$ と $X = 1$ の 2 つの極限を比較することで検討できる。 $X = 0$ の場合、式 (3.1) の第 2 項が無視できるため、発振条件は $R = 0$ 、すなわち LC 回路でエネルギー損失が

ない状況に限られる。一方 $X = 1$ の場合、式(3.1)は

$$\frac{R}{L} + \frac{1}{C} \frac{1}{R_c + R_D} \leq 0 \quad (3.2)$$

と書き直せる。この場合には有限の配線抵抗が存在する状況でも、 $|R_D|$ が十分大きければ発振条件は満たされる。 $X = 1$ で最も発振条件が容易であること、室温で $|R_D|$ の値が $\sim 1\text{k}\Omega$ と大きいことを生かして、トンネルダイオードから見て primary coil とキャパシタ C_p が並列になった状況を作り出せば、TDO 回路が正常に動作しているかを室温で確認可能である。

Primary coil は UEW 0.07 mm (導体径 $\phi = 0.07\text{ mm}$ 、仕上径 $\phi = 0.091\text{ mm}$) 銅線を $\phi = 2.0\text{ mm}$ の SUS 棒に巻きつけることで作成した。寄生容量の効果を最小限に抑えるため、1本の銅線を密に巻くのではなく平行にした2本の銅線ペアを巻きつけ、銅線を Stycast 1266 で固定した後に片方を剥がす方法を取った。コイルを密に巻くのではなく配線間の距離を $2r$ に取る方法は、NMR 測定で S/N 比を向上させる際にもテクニックの一つとして用いられる [53]。現在の TDO 回路に用いている primary coil の巻数は $N = 64$ であり、コイル全体の長さは 11.6 mm 程度となる。作成された primary coil は Stycast 1266 を用いて銅製の円筒ブロック内に埋め込まれるが、この際に試料が primary coil 中心部に位置するように coil の位置を調整する。

Tapping coil は石英棒に UEW 0.07 mm 銅線を巻きつけて作成した。石英の比透磁率は 1 に非常に近い値を取るため、扱いの簡易さも考慮して石英棒に巻きつけたまま tapping coil は運用される。こちらも primary coil 同様に、配線間距離を $2r$ とした上で Stycast 1266 で固定して作成される。Tapping coil の最適巻数は実際の測定系に組み込んだ上で評価しなければならない。これは式(3.1)に登場する L や R といった値が primary coil と tapping coil 間の配線抵抗や相互の位置関係等に大きく影響されうるからである。実際、開発の初期段階においてディッピング式の簡易プローブで発振限界を与える tapping coil の巻数を評価し、 $N_t = 7$ の値を得たが、希釈冷凍機に同一素子からなる TDO 回路を組み込んだ場合には $N_t = 19$ が発振限界となった。現時点で運用されている TDO 回路では、 $N_t = 20$ のコイルを採用している。Tapping coil は高周波シールドおよび熱浴としての機能も兼ねた、円柱状の穴を開けた銅ブロック内に埋め込まれる。また、primary coil と tapping coil の中心軸は直交するように配置される。これら LC 回路に含まれるコイルのインダクタンスの和は $1.3\ \mu\text{H}$ 程度となる。

Primary coil と直列に位置するキャパシタ C_p は共振周波数を決定する。本システムでは $C_c = 100\text{ pF}$ のスチロールコンデンサ (ポリスチレンフィルムコンデンサ) を用いており、 LC 回路の最低次の共振ピークは 13.5 MHz 近辺に出現する。このスチロールコンデンサは低温向けに製造されていない汎用品であるため、熱サイクルを繰り返す過程で容量抜けが生じ、共振周波数が高周波側に徐々にシフトしていく。そのため発振条件を満たし続けるためには、定期的な素子の交換が必要となる。

3.1.2 室温回路

室温回路部は TDO 回路に DC バイアス電流源を供給する部分と、共振周波数の変化を読み取る部分の2つから構成される。本測定系ではバイアス電流源として自作の電流源を作成して用いている。図3-3は電流源の回路構成を示す。システム全体の電源としては 15 V の DC 電圧源を利用し、各半

は LC 回路の共振周波数 f_{LC} に比べると $\Delta f/f_{LC} \sim 10^{-8}$ から 10^{-9} 程度の変化量であり、 f_{LC} を直接読み取ると計測器の有効数字によってはこの微小変化 Δf がうまく観測できない可能性がある。そのため $f_{in} - f_{LO} \sim 3 \text{ kHz}$ となるように f_{LO} を設定している。参照信号の局部発振器にはファンクションジェネレータ (Stanford Research System 社製 Model DS345) を用いた。

ミキサーから出力されたシグナルはバンドパスフィルタ (Signal Recovery 社製 Model 5113 Pre-Amp) を通過する。Model 5113 Pre-Amp ではシグナルがバンドパスフィルタを通過する前に入力を増幅させることが可能であり、通常は 250 倍の増幅を行っている。Model 5113 のバンドパスフィルタは 6 dB/octave の roll-off を有するハイパスフィルタとローパスフィルタのカットオフ周波数を同一に取ることで構成され、通常このカットオフ周波数 (バンドパスフィルタの中心周波数) は 3.0 kHz に設定されている。超伝導転移に伴う周波数変化が数 kHz に達する場合、観測すべきシグナルがフィルタの影響を受けることがあるため、カットオフ周波数を 10 kHz などの大きな値にする必要がある。

バンドパスフィルタを通過したシグナルは周波数カウンタ (Agilent 社製 53131A Universal Counter) に入力される。周波数カウンタでの読み値が常に $\sim 3.0 \text{ kHz}$ になるように、周波数カウンタの読み値の変化はファンクションジェネレータに PC 上のプログラムを通じてフィードバックされている。周波数変化として実際に記録している量はファンクションジェネレータの設定周波数の変化 Δf_{FG} である。また周波数カウンタは高精度の 10 MHz のタイムベースを外部に取り出すことが可能であり、この信号はファンクションジェネレータに外部タイムベースとして入力される。

3.1.3 トンネルダイオード共振器による磁場侵入長測定

TDO 回路の動作原理については前の節で詳細に触れたが、その共振周波数の変化と磁場侵入長の変化の対応は自明ではない。本節ではその対応関係について説明する。本節の計算は E. M. E. Chia 博士および B. D. Yanoff 博士の博士論文に記されている流れに従っている [51, 52]。

コイルの持つエネルギーはインダクタンス L を用いると次の式で与えられる。

$$E = \frac{1}{2}LI^2 \quad (3.3)$$

ここで I はコイルに流れる電流を表す。電磁エネルギーは次の式で表され、これらは等しくなる。

$$U = \frac{1}{2} \int \mathbf{B} \cdot \mathbf{H} dr^3 \quad (3.4)$$

コイルに試料を挿入する前後でのエネルギー変化を考える。試料の挿入によってコイル内部の磁束密度の空間分布が変化し、エネルギーの変化は次のように展開できる。

$$\Delta U = \frac{1}{2} \int \mathbf{B} \cdot \mathbf{H} - \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{H}_0 dr^3 = \frac{1}{2} \int \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}_0 - \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{H} dr^3 \quad (3.5)$$

ここで下付き添字の '0' はコイル内部が空の状態の値を表す。試料外部では試料挿入前後磁束密度の空間分布が変化しないと仮定すると、式 (3.5) の積分範囲は試料内部のみに限定され、試料の磁化 \mathbf{M}

および試料の体積 V_s を用いて次のように変形される。

$$\Delta U = \frac{1}{2} \int_{V_s} \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}_0 - \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{H} d\mathbf{r}^3 = \frac{1}{2} \int_{V_s} \mathbf{M} \cdot \mathbf{B}_0 d\mathbf{r}^3 \quad (3.6)$$

一方でコイルの電磁エネルギーの変化は

$$\Delta E = \frac{1}{2} (L_s - L_0) I^2 \quad (3.7)$$

であるため、コイルのインダクタンスの変化は次のように表される。

$$\frac{1}{2} \int_{V_s} \mathbf{M} \cdot \mathbf{B}_0 d\mathbf{r}^3 = \frac{1}{2} (L_s - L_0) I^2 \quad (3.8)$$

試料挿入前にはコイルの内部が均一の磁場 H_0 で満たされ、コイルの外部では磁場が 0 であると仮定すれば、次の式を得る。

$$E = \frac{1}{2} L_0 I^2 = \frac{1}{2\mu_0} B_0^2 V_c \quad (3.9)$$

ここで V_c はコイルの体積を表す。試料が回転楕円体であり、その体積が非常に小さくコイルの一部であるとみなせる場合には、試料全体で磁化は均一な次の値を取る。

$$\mathbf{M} = \frac{\chi}{1 + N\chi} \mathbf{B}_0 \quad (3.10)$$

N は反磁場係数を、 χ は体積磁化率を表す。これらの式を用いることで、次の関係式が得られる。

$$\frac{L_s - L_0}{L_0} = \frac{\chi}{1 + N\chi} \frac{V_s}{V_c} \quad (3.11)$$

コイル内部の磁束密度の空間分布が均一でない場合には、 V_s/V_c の部分を次の式で与えられるジオメトリックファクター F で置き換える必要がある。

$$F = \frac{\int_{V_s} B_0^2(\mathbf{r}) d^3r}{\int_{V_c} B_0^2(\mathbf{r}) d^3r} \quad (3.12)$$

以下では式 (3.11) に基づいて記述する。 LC 回路の共振周波数が、 LC 回路に含まれるインダクタンスの総和 $L=L(\text{Primary Coil}) + L(\text{Tapping Coil})$ を用いて $f = 1/2\pi\sqrt{LC}$ と与えられるため、コイルのインダクタンスの変化は直接共振周波数の変化に対応する。 f_0 をコイル内部が真空の場合の LC 回路の共振周波数、 f_s が試料をコイル内部に挿入した際の LC 回路の共振周波数とすれば、

$$f_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_0 C}} \quad (3.13)$$

$$f_s = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_s C}} \quad (3.14)$$

が成り立つ。インダクタンスの変化が微小であり $\Delta L/L_0 = (L_s - L_0)/L_0 \ll 1$ が満たされる場合、 f は ΔL の一次の項までの展開で記述され、次の式が成り立つ。

$$\frac{f_0 - f_s}{f_0} = \frac{1}{2} \frac{L - L_0}{L_0} \quad (3.15)$$

このとき式(3.11)は次のように表される。

$$\frac{f_0 - f_s}{f_0} = \frac{\chi}{2(1 + N\chi)} \frac{V_s}{V_c} \quad (3.16)$$

超伝導転移温度 T_c より十分低い温度領域では完全反磁性状態が成り立ち、 χ は $\chi = -1$ に置き換えられる。そのため、 LC 回路の共振周波数と磁化率の間には

$$\frac{f_0 - f_s}{f_0} = \frac{\chi}{2(1 - N)} \frac{V_s}{V_c} \quad (3.17)$$

または

$$\frac{\Delta f_s}{f_0} = -\frac{\Delta\chi}{2(1 - N)} \frac{V_s}{V_c} \quad (3.18)$$

の関係式が成立する。ここで $\Delta f_s = f_{s,f} - f_{s,i}$ および $\Delta\chi = \chi_f - \chi_i$ を導入した。

次に磁化率 χ と磁場侵入長 λ の対応関係について考える。均一な磁場 H_0 中に置かれた厚さ $2d$ の無限に広い平板を考える。このとき、磁場は平板表面と平行な方向であるとする。単純のために、第2章と同様に z 軸方向を平板の厚み方向として扱う。平板表面での境界条件は $B(\pm d) = H_0$ であり、式(2.47)を解くことで平板内部の磁場分布は次のように与えられる。

$$B(z) = B_0 \frac{\cosh(z/\lambda)}{\cosh(d/\lambda)} \quad (3.19)$$

平板の磁化 M は一般に次のように表せる [54]。

$$\mu_0 M = \frac{1}{2d} \int_{-d}^d (B - B_0) dz \quad (3.20)$$

これは式(3.19)を用いて次のように書き直せる。

$$\mu_0 M = -B_0 \left(1 - \frac{\lambda}{d} \tanh \frac{d}{\lambda}\right) \quad (3.21)$$

そのため平板の磁化率 $\chi_m = M/H_0 = \mu_0 M/B_0$ は以下のように与えられる。

$$\chi_m = -\left(1 - \frac{\lambda}{d} \tanh \frac{d}{\lambda}\right) \quad (3.22)$$

TDO 回路を用いた磁場侵入長測定に用いる試料の多くでは、試料の厚みは磁場侵入長に比べて十分厚いため $\lambda \ll d$ の関係が成り立ち、式(3.22)は次のように変形される。

$$\chi_m = -\left(1 - \frac{\lambda}{d}\right) \quad (3.23)$$

以上では無限の広がりを持つ平板に対する計算を行ったが、実際に扱う試料は有限の大きさを持つため単純に式(3.22)を適用することはできない。例えば $2\omega \times 2\omega \times 2d$ の直方体試料で、磁場が厚み方向と平行に加えられているとすれば、磁場は主に面内方向に侵入する。この際式(3.22)中の d を

試料形状を反映した定数 R_{3D} で置き換えた

$$\chi_m = -\left(1 - \frac{\lambda}{R_{3D}} \tanh \frac{R_{3D}}{\lambda}\right) \quad (3.24)$$

という式を用いる必要がある。 R_{3D} の詳細については後に述べるが、 R_{3D} と ω が同程度であると仮定すれば、多くの場合で $\lambda \ll R_{3D}$ の関係が成り立つために式 (3.23) と同様の式が得られる。

$$\chi_m = -\left(1 - \frac{\lambda}{R_{3D}}\right) \quad (3.25)$$

この式は磁化率の変化 $\Delta\chi$ が磁場侵入長の変化 $\Delta\lambda$ と次の線形関係にあることを意味する。

$$\Delta\chi_m = \frac{\Delta\lambda}{R_{3D}} \quad (3.26)$$

なお、式 (3.25) が有効な範囲は $\lambda/R_{3D} \sim 0.5$ 程度の範囲までに限られる。これ以上 λ が大きくなる場合には $\tanh(R_{3D}/\lambda)$ の効果が無視し得ない。

式 (3.18) と式 (3.26) を連立すれば、 LC 回路の共振周波数の変化と磁場侵入長の変化の間に次の関係が成り立つことが見いだされる。

$$\Delta f(T) = -\frac{\Delta\lambda(T)}{R_{3D}} \frac{f_0}{2(1-N)} \frac{V_s}{V_c} \quad (3.27)$$

ここで $\Delta f(T) \equiv f(T) - f(T_{min})$ および $\Delta\lambda(T) \equiv \lambda(T) - \lambda(T_{min})$ を定義した。式 (3.27) は

$$G = -\frac{2R_{3D}(1-N)}{V_s} \frac{V_c}{f_0} \quad (3.28)$$

で定義される形状因子 G を導入することで次の簡潔な式に書き直せる。

$$\Delta\lambda = G\Delta f \quad (3.29)$$

形状因子 G が負であることは、温度変化に伴う各物理量の変化に注目することで感覚的に理解することができる。温度が上昇するにつれて磁場侵入長の値は大きくなる ($\Delta\lambda > 0$)。このとき試料内部に侵入する磁束が増えるため、コイル内部で磁束密度の分布する体積が増加し、式 (3.3) よりコイルのインダクタンスが大きくなる。 LC 回路の共振周波数 $f = 1/2\pi\sqrt{LC}$ を考えると、これは共振周波数が小さくなること ($\Delta f < 0$) を意味する。

超伝導ギャップ構造を議論する際には、磁場侵入長の変化 Δf の温度依存性がどのような関数形で記述されるかが最も重要であるため、形状因子 G が決定されなくともノードの有無やノード構造についてある程度議論は可能である。しかし超伝導電子密度 ρ_s に変形して詳細な議論を行う際には G の値が重要となる。理論的には式 (3.28) によって G は与えられるが、理想的な直方体試料であっても 20% 程度の誤差が生じうるためその決定は容易ではなく、特に形状定数 R_{3D} を厳密に決定することは困難である。最も精度良く実験的に G を決定するには、アルミニウム等の文献値が既知である典型的な BCS 超伝導体を、測定試料と同一形状に加工して参照用試料とし、その周波数変化を BCS 理論から導かれる磁場侵入長の理論曲線と比較する、という手法があるが、全く同一形状の試料を用意すること自体困難である。そのため本研究では、一定程度の誤差を許容した上で計算から形状定数 R_{3D} 及び形状因子 G を決定する手法を採用している。

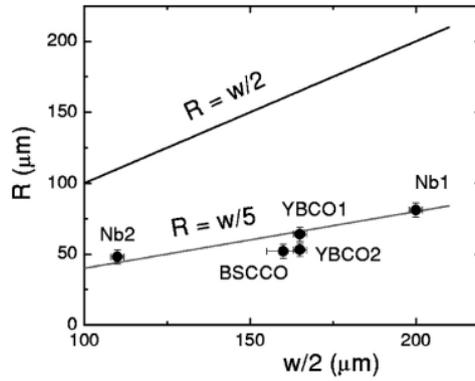


図 3-5: Nb および銅酸化物超伝導体の形状定数 R と試料形状の関係。[55]

半径 ω 、厚み $2d$ の 3 次元円柱形状試料では形状定数 R_{3D} は次のように与えられる [55]。

$$R_{3D} = \frac{\omega}{2f(2d/\omega)} \quad (3.30)$$

$$f\left(\frac{2d}{\omega}\right) = 1 + \left[1 + \left(\frac{2d}{\omega}\right)^2\right] \arctan\left(\frac{\omega}{2d}\right) - \frac{2d}{\omega} \quad (3.31)$$

本研究の解析でもこの式を採用して定数 R_{3D} の決定を行った。ただし測定に用いる試料は直方体形状の試料が多いため、試料表面が $l_x \times l_y$ の大きさに対して、実効的な半径として

$$\omega_{\text{eff}} \sim \frac{1}{2} \sqrt{l_x l_y} \quad (3.32)$$

を用いた。

薄板極限 (Thin limit) では $R_{3D} \sim 0.2\omega$ が成り立つ。これは、平板極限で得られる $R_{3D} = 0.5\omega$ とは大きく異なる。実際、様々な形状をした Nb および銅酸化物超伝導体に対して形状定数 R を考察した実験では $R_{3D} \sim 0.2\omega$ が良い近似値を与えることが報告されている [55]。

また、 R_{3D} 以外の項

$$\Delta f_0 = \frac{f_0}{2V_c} \frac{V_s}{1-N} \quad (3.33)$$

の値も形状因子 G に大きな影響を与える。式 (3.33) の前半部分は TDO 回路で固有の値のため実測から決定することが可能だが、後半部分は試料形状によって大きく変化する。特に反磁場係数 N の決定が困難であり、従来は次の近似値を用いて計算された (図 3-6(a)) [55, 56]。

$$\frac{1}{1-N} \sim 1 + \frac{\omega}{2d} \quad (3.34)$$

最近、様々な形状の試料に対して実効的な反磁場係数 N を数値解析的に導出した研究が Prozorov らによって報告された [57]。磁場と平行方向に厚さ $2c$ 、表面が $2a \times 2b$ の大きさを持つ直方体形状の試料では次の関係が成り立つ (図 3-6(b))。

$$\frac{1}{N} = 1 + \frac{3c}{4a} \left(1 + \frac{a}{b}\right) \quad (3.35)$$

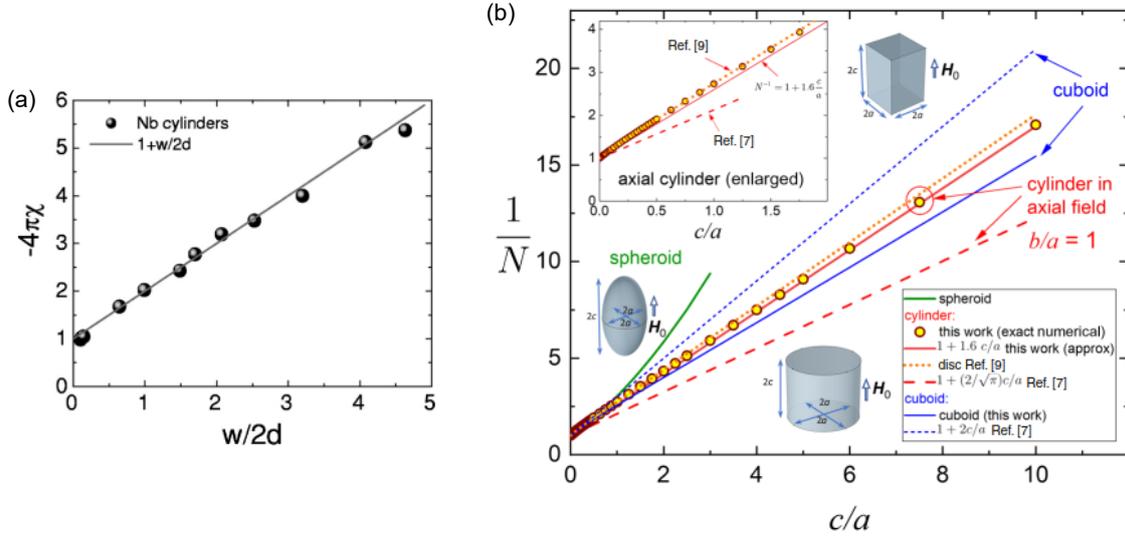


図 3-6: (a) 半径 w 、厚さ $2d$ の円柱形状をした Nb 試料の磁化率の試料形状依存性 [55]。磁化率が $1 + w/2d$ で表される直線式に従うことから、反磁場係数の逆数 $1/N$ がこの関係式に従うことが示唆される。なお、初期の Sato らによる近似式では [56]、3 次元円柱形状試料では $1/N \sim 1 + 2(2\sqrt{\pi})$ で与えられる。(b) 数値解析から導出された反磁場係数の逆数 $1/N$ の試料形状依存性 [57]。図 (b) 中で Ref. [7] として引用されている文献は Sato らの報告 (本論文での Ref.[56]) を指す。

本研究では、この式で与えられる反磁場係数 N を用いて形状因子 G を導出した。

上に述べた計算による手法に依らずとも、試料ホルダおよび試料を primary coil から引き抜く機構がある場合には、試料がコイル中央に挿入されているときと完全に引き抜かれたときの周波数差分を測定することで Δf_0 を決定することができる。しかし本研究に用いた測定系では引き抜き機構が存在しないため、この手法で Δf_0 を決定することは出来ない。このような機構を有する測定系は、Bristol 大学 Antony Carrington 教授のグループなどで運用されている [58, 59, 60]。

非従来型超伝導体の場合、電子構造の異方性が超伝導ギャップ構造や準粒子励起スペクトルの異方性に大きく反映される場合も多く、このとき磁場侵入長も異方的な値を取りうる。a 軸方向の磁場侵入長 λ_a は a 軸方向に運動する Cooper 対の情報を反映するため、a 軸と垂直な辺方向に流れる (図 3-7)。簡単のため、 $l_a \times l_b \times l_c$ の直方体試料を考えると、磁場を c 軸方向にかけた場合の周波数変化は試料の上面と下面からの寄与を無視できる場合には各軸方向の磁場侵入長を用いて

$$\Delta f_{H\parallel c} \propto (2l_a \Delta \lambda_{ab} + 2l_b \Delta \lambda_{ab}) l_a \quad (3.36)$$

と表せる一方で、ab 面内方向に磁場をかけた場合の周波数変化は

$$\Delta f_{H\parallel ab} \propto (2l_a \Delta \lambda_{ab} + 2l_c \Delta \lambda_c) l_b \quad (3.37)$$

と表せる。そのため、同一試料で磁場の向きを変えて測定することで磁場侵入長の異方性を評価することが可能であり、 MgB_2 においてそのような実験例が報告されている [61]。ただし試料の上面と下面からの寄与を無視できる状況は、図 3-7(b) のように磁場が加えられる向きの反磁場係数が非常に小さい場合に限られることに注意したい。

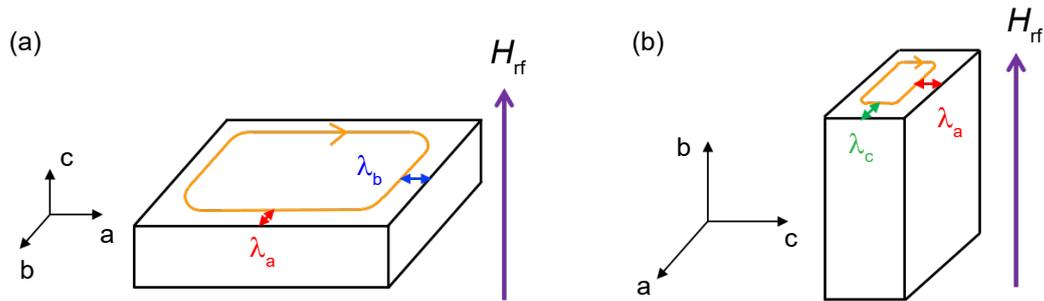


図 3-7: 試料の配置によって遮蔽電流がどの成分の磁場侵入長を反映しているかを示した図。(a) 面外 (c 軸) 磁場下では面内方向の磁場侵入長が、(b) 面内磁場下では面内方向と面外方向の磁場侵入長の両者が遮蔽電流に反映される。

3.2 実験系の構成

磁場侵入長測定装置の具体的な構成は図 3-8 に示すようになる。装置はサンプルステージ、コイルステージ、回路ステージの 3 つの部分に分割され、各ステージはベスベル SP-22 で作成されたロッドによって機械的に接続される。ベスベルは熱伝導率が非常に低い物質であるため、各ステージ間の断熱性が確保される。

サンプルステージは希釈冷凍機の Mixing Chamber 部分と無酸素銅製のロッドで接続されることで冷却能力が供給される。動作可能な温度領域では無酸素銅製のロッドの熱伝導性は必要十分であり、同一のロッド、希釈冷凍機を用いて電気抵抗測定を行った際に 30 mK まで到達することが確認されている (第 5 章、図 5-10(b) 参照)。試料はサンプルホルダー先端のサファイアロッド (Photran 社製) に設置され、コイルステージ上に設置された primary coil 内に挿入される。この時 primary coil の中心に試料が位置するように設計されている。サンプルホルダーは $\phi=0.5$ mm の銀ワイヤーでサンプルステージと接続されており、両者を一体として温調を行う。また試料ホルダー上には酸化ルテニウム温度センサー (RX-102A-BR) が固定されており、この温度を試料温度として読み取る。

コイルステージには primary coil を固定した円筒銅ブロックが設置されている。コイルの温度が高ければ熱輻射の影響を受けて試料の最低温度が上昇するなどの影響が見られるため、発熱の大きい素子が含まれる回路ステージとは独立して温度制御を行っている。コイルステージは $\phi = 2.0$ mm の銀ワイヤーで希釈冷凍機の Still (~ 0.7 K) と熱的に接続されており、ステージは ~ 1.0 K 程度まで冷却される。ステージ上には Cernox 温度センサー (CX-1030) が設置されており、測定中には Lakeshore model 350 温度コントローラによって PID 制御が行われ、 ± 0.5 mK の安定度で維持される。回路ステージには primary coil 以外の低温回路が設置されている。低温回路の温度変化はトンネルダイオード素子の $I-V$ 曲線の変化に直結し、TDO 回路の共振周波数のノイズ源となる。そのため回路ステージも精密に温度制御されている。回路ステージは 1 K pot (~ 1.7 K) と $\phi = 2.0$ mm の銀ワイヤーで熱的に接続される。TDO 回路にバイアス電流が印加されていない状況では $T < 2.0$ K まで冷却される一方で、バイアス電流を印加すると $T \sim 2.7$ K 程度まで温度が上昇する。ステージ上には Cernox 温度センサー (CX-1050) が設置されており、測定中にはコイルステージと同じく Lakeshore model 350 温度コントローラによって PID 制御が行われ、 ± 0.1 mK の

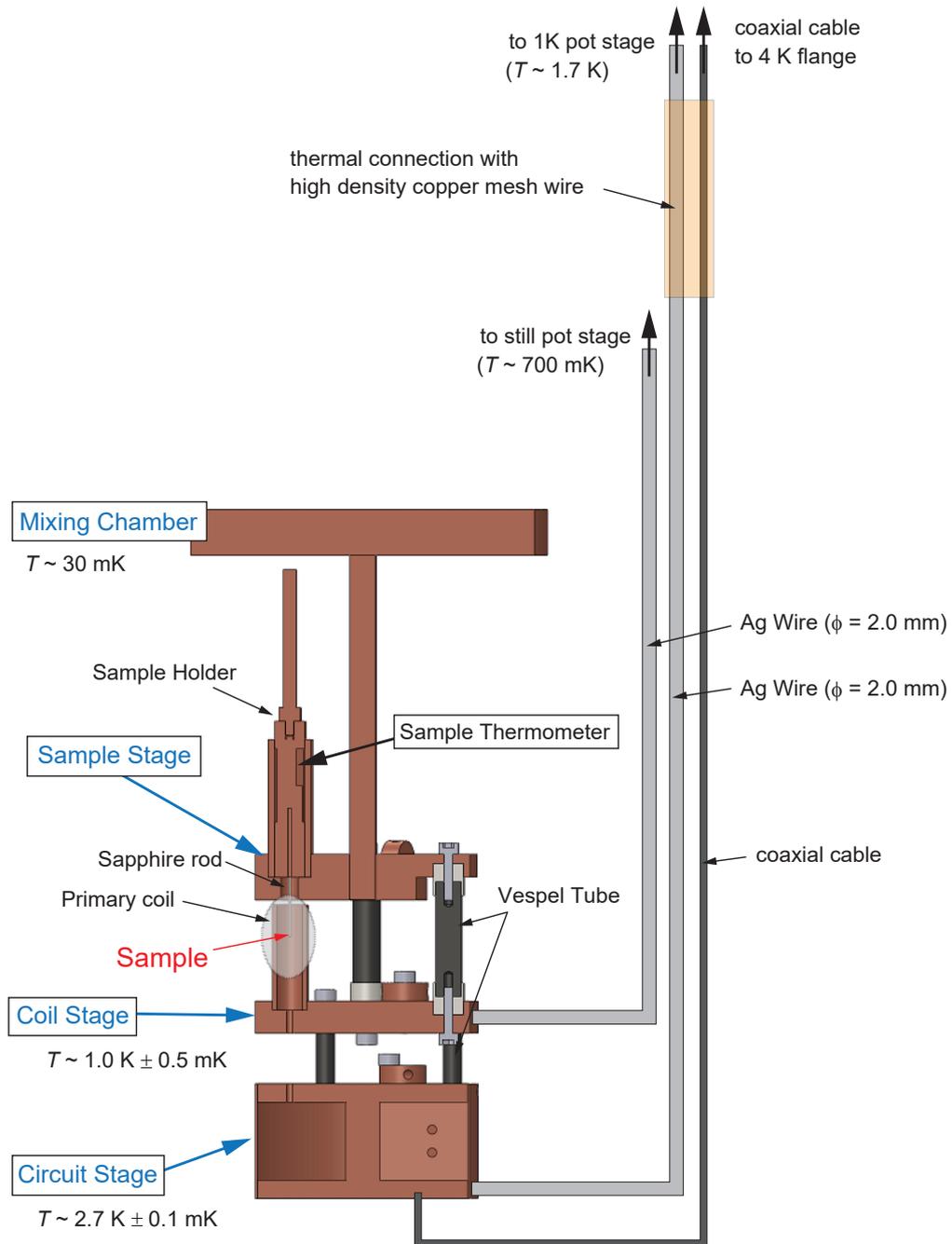


図 3-8: TDO 回路を用いた磁場侵入長測定系の全体図。

安定度で維持される。

室温回路と低温回路の間を接続する同軸ケーブルには、高温部分からの熱流入を可能な限り抑制するためにキュプロニッケル製の同軸ケーブル（コアックス社製 SC-119/50-SCN-CN）を用いた。室温部から低温部分に導入された同軸ケーブルは、希釈冷凍機最上部の 4 K フランジで熱接触を取った後、1 K pot から回路ステージに接続されている銀ワイヤーと銅メッシュ線で熱的に接触された上で回路ステージへと接続される。

3.3 測定系の校正

3.3.1 温度変化の影響

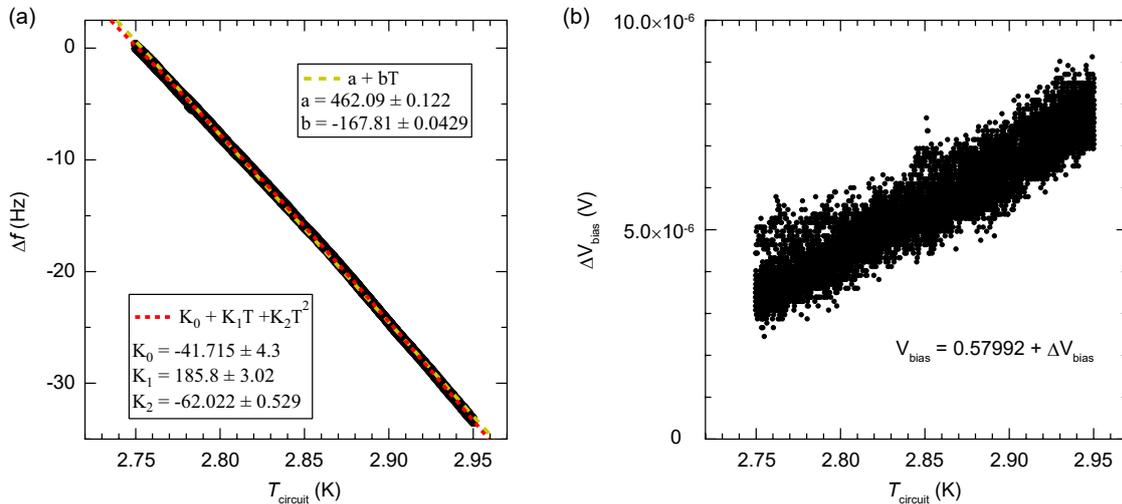


図 3-9: (a) 回路ステージ温度 T_{circuit} の変化に伴う共振周波数の変化 Δf 。黄色破線は線形の温度依存性 $\Delta f = a + bT_{\text{circuit}}$ でフィッティングした際（係数は右上インセット）の、赤色破線は 2 次の項まで考慮した多項式関数 $\Delta f = K_0 + K_1T_{\text{circuit}} + K_2T_{\text{circuit}}^2$ でフィッティングした際（係数は左下インセット）のフィッティング曲線。(b) バイアス電圧の変化 ΔV_{bias} の回路ステージ温度 T_{circuit} 依存性。これらの測定はコイルステージおよびサンプルステージ温度をそれぞれ $T_{\text{coil}} = 1.05 \text{ K} \pm 0.5 \text{ mK}$ 、 $T_{\text{sample}} = 65 \text{ mK} \pm 0.2 \text{ mK}$ で安定させた状態で行われている。

図 3-9(a) は回路ステージ温度 T_{circuit} のみ変化させた際の TDO 回路の共振周波数の変化 Δf を示しており、 T_{circuit} と Δf は準線形の関係にあることが分かる。この温度係数はおよそ $\sim -170 \text{ Hz/K}$ で与えられることから、 T_{circuit} を高精度で安定させることが Δf のノイズの低減に大きく寄与する。図 3-9(b) は室温回路の標準抵抗部分で観測しているバイアス電圧 V_{bias} の変化を T_{circuit} に対して示したものであり、回路ステージの温度変化に伴って V_{bias} もほぼ線形に変化している様子が確認される。このバイアス電圧の変化量は $\Delta V_{\text{bias}} \sim 4.0 \times 10^{-6} \text{ V}$ と非常に小さいため、 T_{circuit} の変化に伴う共振周波数の変化にはトンネルダイオードの $I-V$ 特性の変化以外の要因に由来すると考えられる。

コイルステージの温度 T_{coil} を変化させた際にも共振周波数の変化が観測されるが、その温度係数は $\sim -2.5 \text{ Hz/K}$ と回路ステージの温度係数に比べて 2 桁小さい。そのため、コイルステージの温度変化に伴う共振周波数への影響は僅かであると考えられる。同時にこの結果は回路ステージとコイルステージが熱的によく分離されていることを直接示している。

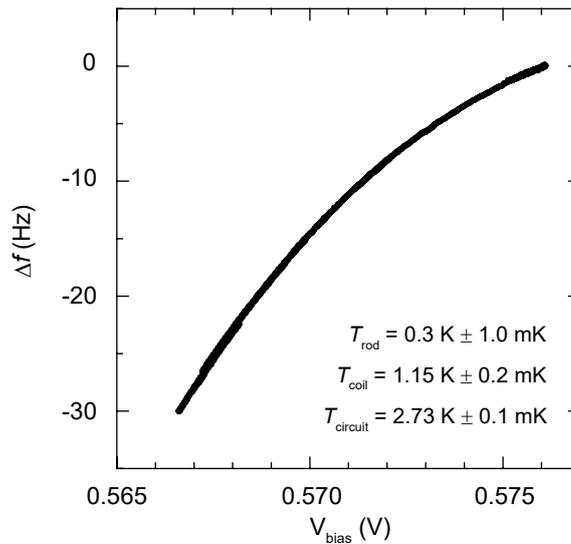


図 3-10: バイアス電圧 V_{bias} を 0.565–0.575 V で変化させた際の共振周波数の変化。

3.3.2 バイアス電流の影響

各ステージの温度変化がなくとも、DC バイアス電流の値が変化によっても共振周波数が変化する事が考えられる。そこで磁場侵入長測定の際に用いるのと同程度の DC バイアス電流値で、バイアス電流の不安定性がどの程度の周波数変化をもたらすかを検証した。

図 3-10 には室温回路の標準抵抗部分におけるバイアス電圧値と周波数変化の対応関係を示した。各ステージの温度は磁場侵入長測定時と同様の制御を行って安定させている。図から 0.565–0.575 V のバイアス電圧領域では、 $\sim 5000 - 1600 \text{ Hz/V}$ の関係が存在することが分かる。なお、図 3-10 に示したバイアス電流値と共振周波数の変化量の関係进行评估する際には、室温回路の可変抵抗の値を変更することで供給される DC バイアス電流値を強制的に変更している。通常の運用時のバイアス電圧のゆらぎは図に示した範囲に比べて非常に小さく、高々 $\Delta V_{\text{bias}} \sim 10^{-6} \text{ V}$ 程度の不安定性であるため、バイアス電流値の不安定性に由来するノイズは $\Delta f < 0.1 \text{ Hz}$ 程度であると期待される。一方で偶発的にバイアス電流値が大きく変化した際には、周波数変化に無視し得ないなノイズとして寄与してくるために電源回路の安定性には注意する必要がある。

また半日以上など長時間の積算測定を行なう際には、初期状態からのバイアス電圧の変化が $\Delta V_{\text{bias}} \sim 10^{-4} \text{ V}$ のオーダーになる場合もあり、バイアス電圧の変化による共振周波数の変化が無視し得ない。この効果は Drift 項として避け得ないため、バイアス電圧が時間に対して単調に変化する場合には周波数変化 Δf に時間依存する線形項が含まれると仮定して処理を行う。

3.3.3 バックグラウンド

TDO 回路による測定では primary coil 内に位置する全ての要素からの応答を検出するため、試料ホルダ由来のバックグラウンドも周波数変化に含まれ、 $\Delta f_{\text{mes}} = \Delta f_{\lambda} + \Delta f_{\text{BG}}$ の関係が成り立つ。そこで試料が挿入されていない状態で測定を行い、 Δf_{BG} を評価しておくことで磁場侵入長変化の情

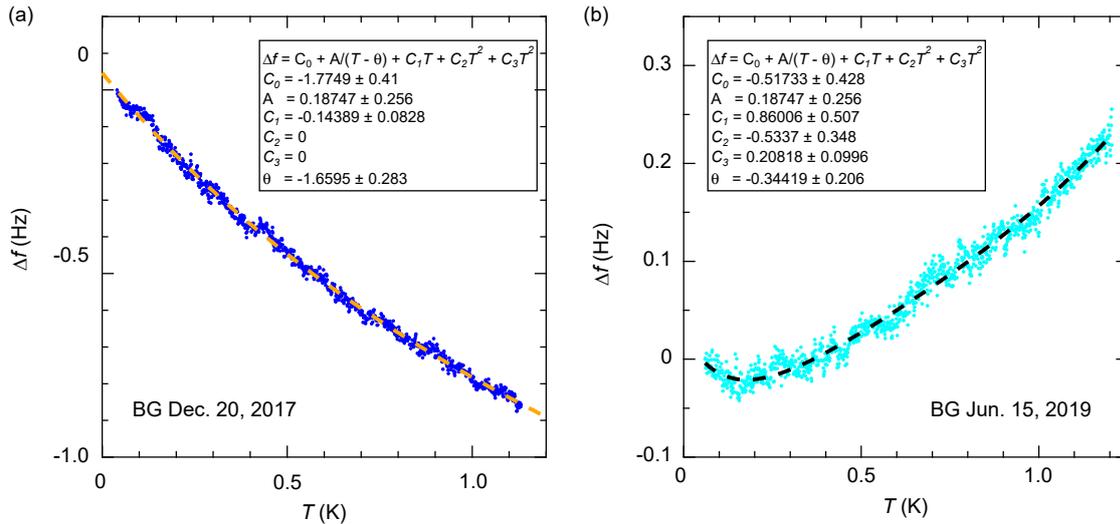


図 3-11: (a) 2017/12/20 時点 (b) 2019/6/15 時点に測定したバックグラウンド項の低温での温度依存性。周波数変化は Curie-Weiss 的振舞いに T の三次までの項を加えた関数形 $\Delta f = C_0 + A/(T - \theta) + C_1T + C_2T^2 + C_3T^3$ でよく再現される。それぞれのフィッティングパラメータはインセットに示されている。なお (a) と (b) の間には TDO 回路と mixing chamber との距離を変えるなど、測定系の大きな変更を行っているため、バックグラウンド項の温度依存性に変化が生じていることには注意する。

報のみを抽出している。

図 3-11 には試料ホルダのみを primary coil に挿入した際の共振周波数の変化と試料（ホルダ）温度の関係を示した。バックグラウンド項の温度依存性は Curie-Weiss 的振舞いに T の三次までの項を加えた関数形 $\Delta f = C_0 + A/(T - \theta) + C_1T + C_2T^2 + C_3T^3$ でよく再現される。 $T \sim 50$ mK から 1.2 K の範囲で変化させた際の周波数変化は高々 $\Delta f \sim 1.0$ Hz 程度であり、 $300 \times 300 \times 50 \mu\text{m}^3$ 程度の典型的な大きさを持つ超伝導体を考えると、低温での準粒子励起が大きいノードを持つ超伝導体の場合は、バックグラウンド由来の共振周波数の変化は試料由来の変化に比べて非常に小さい。一方でフルギャップ超伝導体やギャップ極小を有する超伝導体の場合、このバックグラウンド由来のシグナルを適切に処理できているか否かは大きく結論に影響を与える。

またこのバックグラウンド項は測定系のメンテナンスや構成の変更の度に微妙に変化する。これは primary coil 位置の微妙な変化や、試料ホルダに載せられている熱伝導用グリス (Apiezon N grease) の量の微妙な違いによるものと考えられる。そのため、測定系に対して何らかの変更を加えた際にはバックグラウンド項の再評価およびアルミニウム片等のキャリブレーション試料を用いたパラメータの再検討などを行う必要があることに注意する。

3.3.4 形状因子 G

本研究では形状因子 G について評価を行う際にアルミニウム (Al) 片を参照試料として用いた。Al は $T_c \sim 1.18$ K で超伝導転移を示し、 $\lambda(0) \sim 51.5$ nm も既知であるために、形状因子 G について精密に評価することが可能となる。

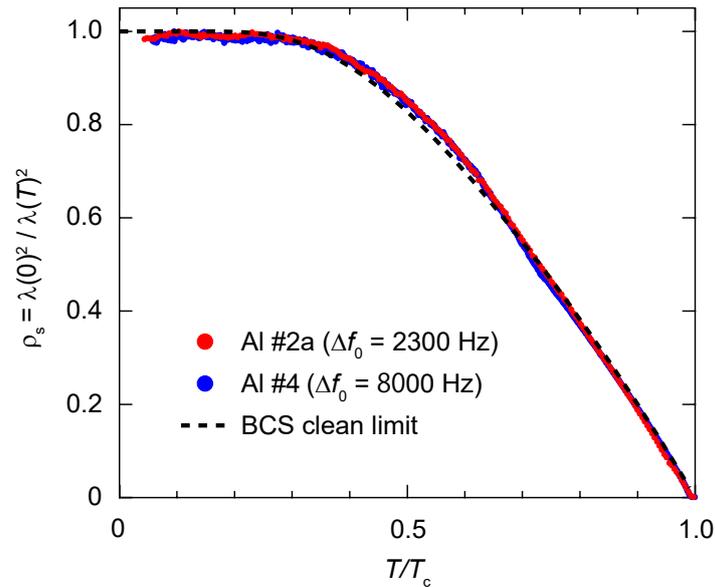


図 3-12: 2 種類のアリミニウム片試料における超伝導電子密度の温度依存性 $\rho_s(T/T_c)$ 。横軸は $T_c = 1.18$ K で規格化された温度 T/T_c を用いた。破線は clean limit の BCS 型超伝導体に期待される理論曲線。

形状因子 G を与える式 (3.28) のうち $R_{3D}(1-N)/V_s$ は試料固有の値である一方、 V_c/f_0 が実験系固有の値となるため、形状の異なる複数の試料で磁場侵入長測定を行い、 G 因子について計算を行うことで本研究で用いている測定系の V_c/f_0 の値が決定できる。そこで形状の異なる 2 種類の Al 片 (試料 #2a、#4) に対して磁場侵入長測定を行った。試料 #2a は底面が $420 \times 335 \mu\text{m}^2$ 、厚み $d = 35 \mu\text{m}$ の、試料 #4 は底面が $560 \times 505 \mu\text{m}^2$ 、厚み $d = 140 \mu\text{m}$ の直方体形状の試料である。 $R_{3D}(1-N)/V_s$ の値は 3.1.3 節で述べた計算式を用いて計算される。 Δf から $\Delta\lambda$ に変換する際には前節で検討したバックグラウンド項を差し引いて処理している。

図 3-12 は試料 #2a、#4 の超伝導電子密度の温度依存性 $\rho_s(T)$ を示した。Clean limit の BCS 超伝導体で期待される理論曲線に概形を一致させるためには、試料 #2a では $G \sim 9.0$ nm/Hz、#4 では ~ 17.7 nm/Hz が必要となり、これらを得るためにはそれぞれ $\Delta f_0 \sim 2300$ Hz、 $\Delta f_0 \sim 8000$ Hz が要請される。LC 回路の共振周波数として $f_0 \sim 13.7$ MHz 用いると、試料 #2a、#4 共に $V_c = 120 \text{ mm}^3$ という値が得られる。本研究で形状因子 G を計算する際にはこの V_c を共通パラメータとして用いて、試料形状のみから G の決定を行っている。

上記に説明した一連の手法によってアルミニウム以外の超伝導体に対して $\Delta\lambda$ の評価を行った例として、CeCoIn₅ における測定結果を紹介する。図 3-13 は本研究で用いた TDO 回路を用いて測定した CeCoIn₅ の低温における周波数変化 Δf (右縦軸) と磁場侵入長の変化 $\Delta\lambda$ (左縦軸) の温度依存性である。この試料は $380 \times 485 \times 15 \mu\text{m}^3$ 程度の大きさであり、計算から求められる Δf_0 および形状因子 G はそれぞれ $\Delta f_0 = 3113$ Hz、 $G \sim 14.0$ nm/Hz となる。これらの値を用いて 0.1 K–0.4 K の範囲の磁場侵入長変化 $\Delta\lambda$ を計算すると、 $\Delta\lambda \sim 10$ nm が得られる。この値は先行研究の値とよく一致しており [60, 62, 63]、ここで述べた一連の手法が有効であることを保証する。

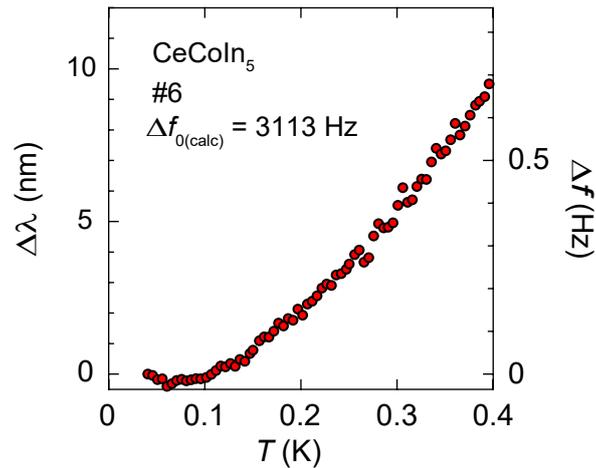


図 3-13: CeCoIn₅ の磁場侵入長。測定された周波数変化 Δf は上記で述べた計算によって導出した形状因子 $G \sim 14.0 \text{ nm/Hz}$ を用いて $\Delta\lambda$ に変換されている。

3.4 電子線照射

第2章で述べたように、超伝導体の不純物散乱に対する応答を精密に調べることは超伝導ギャップ対称性を決定する上で非常に強力なプローブとなる。超伝導体への不純物導入と一言にいてもその導入手法は多岐に渡る。最も広く用いられる手法としては元素置換があり、この方法は試料作成時に原料の組成比を変更することで行われる。しかし元素置換による不純物導入には置換量の上限が存在しうること、目的通りの置換量を得ることが困難であること、試料全体に均質に置換が生じているかが明らかでないこと等の問題がある。例えば鉄系超伝導体 $\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{As}_2$ では同一元素の置換であっても実験によってその結果が異なる [64, 65]。さらにこれらの問題が全て解決された試料においても、元素置換による効果が単純なポテンシャル散乱の枠組みで扱えるのかという問題が存在する。例えば鉄系超伝導体 $\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{As}_2$ では元素置換による T_c の抑制率が s_{\pm} 状態のモデルより緩やかであるため、当初は s_{++} 対称性が提唱されていたが [64]、後述する電子線照射によって理想的なポテンシャル散乱が導入された試料では s_{\pm} 対称性を支持する結果が得られている [66, 38]。また置換する元素によって散乱強度が大きく異なるということが実験的に示唆されており、 $\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{As}_2$ における元素置換効果では元素 M の違いによって抑制率が異なる [64]。また同一元素置換でも、置換量によってはキャリア数や格子定数、電子構造や結晶構造に大きな影響を与える可能性も否定できない。

このような元素置換による不純物導入の弱点を回避した不純物導入手法として粒子線照射があり、近年注目を集めている。この方法では十分なエネルギーを持った粒子を試料に照射することで欠陥を導入し、その欠陥が散乱体として働くことによる。粒子線照射の最大の特徴は不純物の導入量が制御可能な点にあり、同一試料に対して系統的な測定が可能となる。一方で粒子線照射では照射する粒子やそのエネルギーによって欠陥の幾何学的形状が大きく異なり、欠陥の形状によって超伝導体にどのような影響が及ぼされるかは大きく異なるため、各々の粒子線照射の特徴を踏まえた上で、どの手法

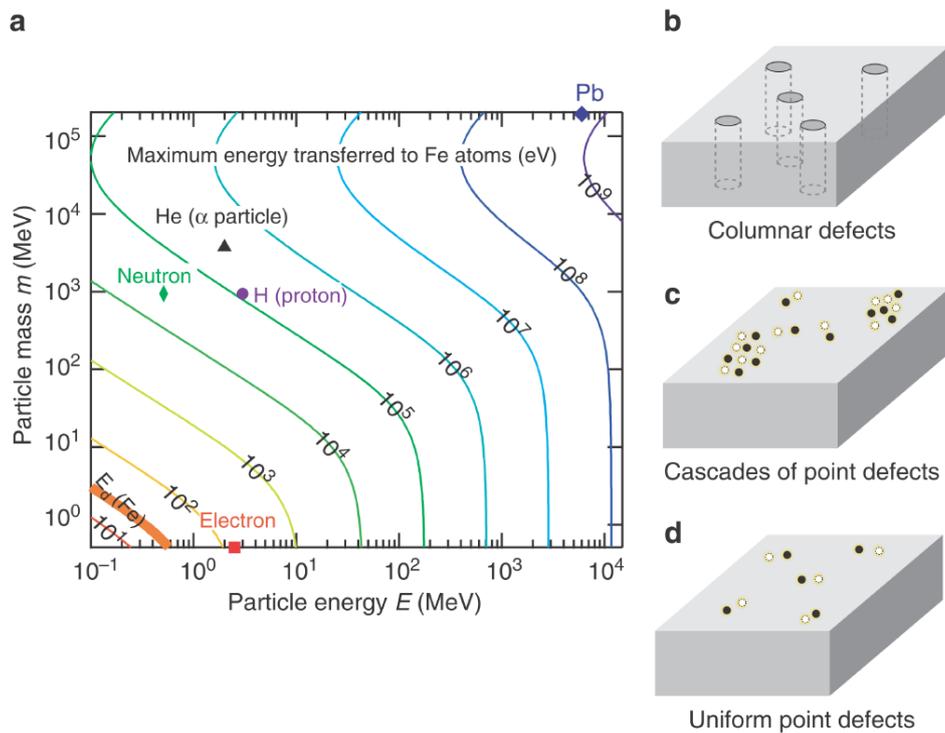


図 3-14: 各粒子線照射の比較 [38]。(a) 各粒子線の入射されるエネルギーと粒子の質量の比較図。(b)–(d) はそれぞれ (b) 重イオン照射で期待される柱状欠陥 (c) プロトン照射で期待されるカスケード状の点欠陥 (d) 電子線照射で期待される均一な点欠陥の様子の模式図。

を採用するか検討する必要がある。

図 3-14 は粒子線照射における、各粒子のエネルギー及び質量をまとめた図を示した。重イオン照射では照射される粒子の半径及び質量が大きいこと、エネルギーも数百 MeV から数 GeV と大きいことから、図 3-14(b) に示されるような半径が数 nm に及ぶ柱状の欠陥を形成する。この柱状欠陥部分及びその周辺は常伝導状態となり、柱状欠陥で磁束のピンングが生じる。重イオン照射は臨界超伝導電流密度 j_c の向上等、高温超伝導体を用いた線材の品質向上を目的とした工学的な研究で多く使われるが、点欠陥によるポテンシャル散乱というモデルで扱うことは困難である。そのため超伝導ギャップ構造および対称性を議論するための散乱体としてはあまり適切でないと考えられる。

プロトンや α 粒子、中性子の照射は点欠陥を生成するものの粒子の質量が比較的大きいため、衝突により原子に受け渡されるエネルギーが大きい。そのため照射された粒子と結晶内原子とが 1 度衝突すると、その近辺で原子との連鎖的な衝突が生じ、図 3-14(c) に示すような不均一なカスケード状の点欠陥が形成される。一方、電子線照射では粒子の質量が非常に小さいこともあり、適切なエネルギーで照射を行えば連鎖的な衝突を生じることもなく、試料全体で均一な点欠陥の導入が期待される。プロトン照射と電子線照射の効果は、入射エネルギーが共に ~ 3 MeV であるため同列にして比較されることも多いが、最近の実験では粒子の違いによってその影響が異なる可能性が指摘されている。例えば $\text{BaFe}_2\text{As}_{2-x}\text{P}_x$ における照射実験では、プロトン照射と電子線照射で T_c の抑制率に 2 倍ほどの違いが生じることが報告されている [67] 他、不純物散乱に対する低エネルギー励起構造の応答も異なることが報告されている [38, 68]。

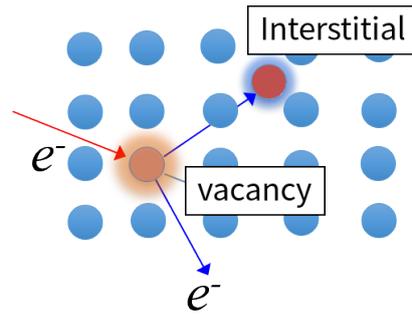


図 3-15: 電子線照射による点欠陥の生成の模式図。十分なエネルギーを持った電子が原子に衝突することで空孔-格子間原子対 (Frenkel 対) を形成し、これが点欠陥として働くことでポテンシャル散乱が導入される。

超伝導ギャップ対称性の評価のためには非磁性の点欠陥を均質に導入することが理想とされているため [36]、本研究では電子線照射による点欠陥の導入を行った。

図 3-15 は電子線照射によって形成される点欠陥の模式図である。十分なエネルギーを持った電子が照射されると、その電子が原子に衝突することで原子が弾き飛ばされ、弾き飛ばされた原子は格子間で停止する。この一連の過程によって 1 つの空孔と格子間原子のペア (Frenkel 対) が形成される。Frenkel 対は理想的な点欠陥として働くため、ポテンシャル散乱が導入したものとして扱うことができる。電子線照射によって Frenkel 対を形成するために理想的なエネルギーは 1 MeV–10 MeV とされており、このレンジのエネルギーで照射が行われることが多い [66]。電子線照射によって生成される Frenkel 対は 1 C cm^{-2} の照射量に対しておおよそ 1000 原子当たり数個程度であり、結晶構造に大きな影響を及ぼす可能性は少ない。また、金属的な振舞いを見せる物質の場合には電子線照射によるキャリア数の変化は殆ど無いため、超伝導体における不純物効果を調べる上で理想的なプローブとなる。ただし低キャリア超伝導体ではこの限りではなく、電子線照射によってキャリア数が大きく変動されうることには注意する必要がある。

電子線照射はフランスの *École Polytechnique* の *Laboratoire des Solides Irradiés (LSI)* にて Marcin Konczykowski 教授の協力の下で行われた。電子線は SIRIUS Pelletron 直線加速器で生成され、0.15–2.5 MeV の範囲の電子を 150 nA–200 μA で照射が可能であり、通常 2.5 MeV のビームを用いている。試料は銅やアルミニウム等の金属箔に包まれた状態で 20 K 程度の液体水素中に設置される。これは照射中に試料が加熱され、アニール効果によって Frenkel 対形成が妨げられるのを避けるために行われている。電子線のビーム径は数 mm 程度であり、測定に用いる試料に対して十分な大きさを持つ。

電子線照射で注意しなければならないのは、同一試料に対して繰り返し照射を行った場合、記録された照射量と導入された点欠陥の量が必ずしも比例するとは限らないことである。図 3-16 は $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$ において *in situ* で測定された、電子線照射による電気抵抗率の増大と記録された照射量との関係である。低温で電子線照射を行ってる間は照射量に比例した電気抵抗率の増大が見られるが、一度室温に戻した際には電気抵抗率が減少する様子が確認される。室温でのアニール効果はおおよそ 30% 程度の $\Delta\rho$ の減少に対応しており、これは熱振動等により格子間原子が空孔に戻り、ポテンシャル散乱が減少したことに由来すると考えられる。

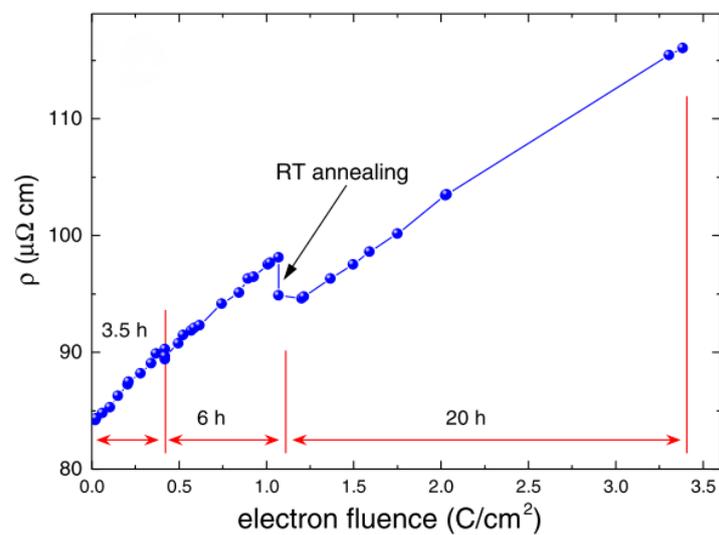


図 3-16: 電子線照射量に対する電気抵抗率の変化 [66]。照射量の増大に伴い電気抵抗率が增大するが、室温に戻した際に抵抗率が 30% 程度減少していることが分かる。

第4章

$\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$: トポロジカル超伝導体候補物質

本章は「やむを得ない事由」8（単行本もしくは雑誌掲載等の形で刊行される予定がある）に該当するため、インターネットでは非公開とする

第5章

$\text{Cu}_3\text{C}_6\text{S}_6$: 配位高分子における初の超伝導体

本章は「やむを得ない事由」8（単行本もしくは雑誌掲載等の形で刊行される予定がある）に該当するため、インターネットでは非公開とする

第6章

URu₂Si₂: カイラル超伝導体候補物質

本章は「やむを得ない事由」8（単行本もしくは雑誌掲載等の形で刊行される予定がある）に該当するため、インターネットでは非公開とする

第7章

総括

本章は「やむを得ない事由」8（単行本もしくは雑誌掲載等の形で刊行される予定がある）に該当するため、インターネットでは非公開とする

Publications

Original papers

1. K. Ishihara, **T. Takenaka**, Y. Miao, O. Tanaka, Y. Mizukami, H. Usui, K. Kuroki, M. Konczykowski, Y. Goto, Y. Mizuguchi and T. Shibauchi
 "Evidence for *s*-wave Pairing with Atomic Scale Disorder in the van der Waals Superconductor NaSn₂As₂"
 Phys. Rev. B **98**, 020503(R) (2018).
2. **T. Takenaka**, Y. Mizukami, J. A. Wilcox, M. Konczykowski, S. Seiro, C. Geibel, Y. Tokiwa, Y. Kasahara, C. Putzke, Y. Matsuda, A. Carrington and T. Shibauchi
 "Full-gap Superconductivity Robust against Disorder in Heavy-Fermion CeCu₂Si₂"
 Phys. Rev. Lett. **119**, 077001 (2017).
 *selected for a PRL Editors' Suggestion
3. T. Yamashita*, **T. Takenaka***, Y. Tokiwa*, J. A. Wilcox*, Y. Mizukami, D. Terazawa, Y. Kasahara, S. Kittaka, T. Sakakibara, M. Konczykowski, S. Seiro, H. S. Jeevan, C. Geibel, C. Putzke, T. Onishi, H. Ikeda, A. Carrington, T. Shibauchi and Y. Matsuda (*equal contribution)
 "Fully gapped superconductivity with no sign change in the prototypical heavy-fermion CeCu₂Si₂"
 Science Advances **3**, e1601667 (2017).

Review articles

1. **T. Takenaka**, T. Shibauchi, Y. Tokiwa, and Y. Matsuda,
 "Superconductivity with On-site Attractive Interaction in heavy-fermion CeCu₂Si₂"
 BUTSURI [in Japanese] (日本物理学会誌) 73(8), 575-580 (2018).

References

- [1] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, "Theory of Superconductivity", *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [2] W. L. McMillan, "Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors", *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
- [3] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, and H. Schäfer, "Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism: CeCu_2Si_2 ", *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1892 (1979).
- [4] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, and K. Bechgaard, "Superconductivity in a synthetic organic conductor $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ ", *Journal de Physique Lettres* **41**, 95 (1980).
- [5] J. G. Bednorz and K. A. Müller, "Possible high T_c superconductivity in the Ba – La – Cu – O system", *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **64**, 189 (1986).
- [6] A. Schilling, M. Cantoni, J. Guo, and H. Ott, "Superconductivity above 130 K in the Hg–Ba–Ca–Cu–O system", *Nature* **363**, 56 (1993).
- [7] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono, "Iron-based layered superconductor: LaOFeP ", *Journal of the American Chemical Society* **128**, 10012 (2006).
- [8] C. Wang, L. Li, S. Chi, Z. Zhu, Z. Ren, Y. Li, Y. Wang, X. Lin, Y. Luo, S. Jiang, X. Xu, G. Cao, and G. Xu, "Thorium-doping-induced superconductivity up to 56 K in $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$ ", *EPL (Europhysics Letters)* **83**, 67006 (2008).
- [9] J.-F. Ge, Z.-L. Liu, C. Liu, C.-L. Gao, D. Qian, Q.-K. Xue, Y. Liu, and J.-F. Jia, "Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO_3 ", *Nature materials* **14**, 285 (2015).
- [10] V. P. Mineev, K. Samokhin, and L. Landau, *Introduction to unconventional superconductivity* (CRC Press, 1999).
- [11] N. Zhelev, M. Reichl, T. S. Abhilash, E. N. Smith, K. Nguyen, E. Mueller, and J. M. Parpia, "Observation of a new superfluid phase for 3 He embedded in nematically ordered aerogel", *Nature communications* **7**, 12975 (2016).
- [12] Y. Lee and W. P. Halperin, "Recent Progress and New Challenges in Quantum Fluids and Solids", *Journal of Low Temperature Physics* **189**, 1–14 (2017).
- [13] A. Pustogow *et al.*, "Constraints on the superconducting order parameter in Sr_2RuO_4 from

- oxygen-17 nuclear magnetic resonance”, *Nature* **574**, 72 (2019).
- [14] S. Kittaka *et al.*, ”Searching for gap zeros in Sr₂RuO₄ via field-angle-dependent specific-heat measurement”, *Journal of the Physical Society of Japan* **87**, 093703 (2018).
- [15] F. Gross, B. Chandrasekhar, D. Einzel, K. Andres, P. Hirschfeld, H. Ott, J. Beuers, Z. Fisk, and J. Smith, ”Anomalous temperature dependence of the magnetic field penetration depth in superconducting UBe₁₃”, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **64**, 175 (1986).
- [16] D. Wollman, D. Van Harlingen, W. Lee, D. Ginsberg, and A. Leggett, ”Experimental determination of the superconducting pairing state in YBCO from the phase coherence of YBCO-Pb dc SQUIDS”, *Physical Review Letters* **71**, 2134 (1993).
- [17] B. Chandrasekhar and D. Einzel, ”The superconducting penetration depth from the semi-classical model”, *Annalen der Physik* **505**, 535 (1993).
- [18] A. P. Mackenzie and Y. Maeno, ”The superconductivity of Sr₂RuO₄ and the physics of spin-triplet pairing”, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 657 (2003).
- [19] P. W. Anderson, ”Theory of dirty superconductors”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **11**, 26 (1959).
- [20] A. A. Abrikosov and L. Gor’kov, ”Contribution to the theory of superconducting alloys with paramagnetic impurities”, *Soviet physics, JETP* **12**, 1243 (1961).
- [21] S. Skalski, O. Betbeder-Matibet, and P. R. Weiss, ”Properties of Superconducting Alloys Containing Paramagnetic Impurities”, *Phys. Rev.* **136**, A1500 (1964).
- [22] P. J. Hirschfeld, P. Wölfle, and D. Einzel, ”Consequences of resonant impurity scattering in anisotropic superconductors: Thermal and spin relaxation properties”, *Phys. Rev. B* **37**, 83 (1988).
- [23] T. Hotta, ”Impurity Effects in Cuprate Superconductors”, *Journal of the Physical Society of Japan* **62**, 274 (1993).
- [24] Y. Sun and K. Maki, ”Impurity effects in *d*-wave superconductors”, *Phys. Rev. B* **51**, 6059 (1995).
- [25] M. Prohammer and J. P. Carbotte, ”London penetration depth of *d*-wave superconductors”, *Phys. Rev. B* **43**, 5370 (1991).
- [26] D. A. Bonn, S. Kamal, K. Zhang, R. Liang, D. J. Baar, E. Klein, and W. N. Hardy, ”Comparison of the influence of Ni and Zn impurities on the electromagnetic properties of YBa₂Cu₃O_{6.95}”, *Phys. Rev. B* **50**, 4051 (1994).
- [27] T. R. Chien, Z. Z. Wang, and N. P. Ong, ”Effect of Zn impurities on the normal-state Hall angle in single-crystal YBa₂Cu_{3-x}Zn_xO_{7-δ}”, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2088 (1991).
- [28] M. J. Sumner, J.-T. Kim, and T. R. Lemberger, ”Absence of a gap in the infrared reflectance of Ni-doped YBa₂Cu₃O_{7-δ} films”, *Phys. Rev. B* **47**, 12248 (1993).
- [29] P. J. Hirschfeld and N. Goldenfeld, ”Effect of strong scattering on the low-temperature penetration depth of a *d* -wave superconductor”, *Phys. Rev. B* **48**, 4219 (1993).

- [30] J. L. Tallon, C. Bernhard, G. V. M. Williams, and J. W. Loram, "Zn-induced T_c Reduction in High- T_c Superconductors: Scattering in the Presence of a Pseudogap", *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5294 (1997).
- [31] A. A. Golubov and I. I. Mazin, "Effect of magnetic and nonmagnetic impurities on highly anisotropic superconductivity", *Phys. Rev. B* **55**, 15146 (1997).
- [32] S. Onari and H. Kontani, "Violation of Anderson's Theorem for the Sign-Reversing s -Wave State of Iron-Pnictide Superconductors", *Phys. Rev. Lett.* **103**, 177001 (2009).
- [33] V. Mishra, G. R. Boyd, S. Graser, T. Maier, P. J. Hirschfeld, and D. J. Scalapino, "Lifting of nodes by disorder in extended- s -state superconductors: Application to ferropnictides", *Phys. Rev. B* **79**, 094512 (2009).
- [34] V. G. Kogan, "Pair breaking in iron pnictides", *Phys. Rev. B* **80**, 214532 (2009).
- [35] Y. Nakajima, T. Taen, Y. Tsuchiya, T. Tamegai, H. Kitamura, and T. Murakami, "Suppression of the critical temperature of superconducting $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ by point defects from proton irradiation", *Phys. Rev. B* **82**, 220504 (2010).
- [36] Y. Wang, A. Kreisel, P. J. Hirschfeld, and V. Mishra, "Using controlled disorder to distinguish s_{\pm} and s_{++} gap structure in Fe-based superconductors", *Phys. Rev. B* **87**, 094504 (2013).
- [37] J.-P. Reid, A. Juneau-Fecteau, R. T. Gordon, S. R. de Cotret, N. Doiron-Leyraud, X. G. Luo, H. Shakeripour, J. Chang, M. A. Tanatar, H. Kim, R. Prozorov, T. Saito, H. Fukazawa, Y. Kohori, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, B. Shen, H.-H. Wen, and L. Taillefer, "From d-wave to s-wave pairing in the iron-pnictide superconductor $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ ", *Superconductor Science and Technology* **25**, 084013 (2012).
- [38] Y. Mizukami, M. Konczykowski, Y. Kawamoto, S. Kurata, S. Kasahara, K. Hashimoto, V. Mishra, A. Kreisel, Y. Wang, P. Hirschfeld, Y. Matsuda, and T. Shibauchi, "Disorder-induced topological change of the superconducting gap structure in iron pnictides", *Nature Communications* **5**, 5657 (2014).
- [39] R. Prozorov and R. W. Giannetta, "Magnetic penetration depth in unconventional superconductors", *Superconductor Science and Technology* **19**, R41 (2006).
- [40] R. Prozorov and V. G. Kogan, "London penetration depth in iron-based superconductors", *Reports on Progress in Physics* **74**, 124505 (2011).
- [41] A. Carrington, "Studies of the gap structure of iron-based superconductors using magnetic penetration depth", *Comptes Rendus Physique* **12**, 502 (2011).
- [42] T. Shibauchi, A. Carrington, and Y. Matsuda, "A Quantum Critical Point Lying Beneath the Superconducting Dome in Iron Pnictides", *Annual Review of Condensed Matter Physics* **5**, 113 (2014).
- [43] R. Prozorov, R. Giannetta, A. Carrington, P. Fournier, R. Greene, P. Guptasarma, D. Hinks, and A. Banks, "Measurements of the absolute value of the penetration depth in high- T_c superconductors using a low- T_c superconductive coating", *Applied Physics*

- Letters **77**, 4202 (2000).
- [44] R. T. Gordon, H. Kim, N. Salovich, R. W. Giannetta, R. M. Fernandes, V. G. Kogan, T. Prozorov, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, M. A. Tanatar, and R. Prozorov, "Doping evolution of the absolute value of the London penetration depth and superfluid density in single crystals of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ", *Phys. Rev. B* **82**, 054507 (2010).
- [45] K. Hashimoto, K. Cho, T. Shibauchi, S. Kasahara, Y. Mizukami, R. Katsumata, Y. Tsuruhara, T. Terashima, H. Ikeda, M. A. Tanatar, and et al., "A Sharp Peak of the Zero-Temperature Penetration Depth at Optimal Composition in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ", *Science* **336**, 1554 (2012).
- [46] C. Boghosian, H. Meyer, and J. E. Rives, "Density, Coefficient of Thermal Expansion, and Entropy of Compression of Liquid Helium-3 under Pressure below 1.2°K ", *Phys. Rev.* **146**, 110 (1966).
- [47] R. Clover and W. Wolf, "Magnetic susceptibility measurements with a tunnel diode oscillator", *Review of Scientific Instruments* **41**, 617 (1970).
- [48] J. Aslam and W. Weyhmann, "A tunnel diode NMR spectrometer", *Review of Scientific Instruments* **44**, 71 (1973).
- [49] C. T. Van Degrift, "Tunnel diode oscillator for 0.001 ppm measurements at low temperatures", *Review of Scientific Instruments* **46**, 599 (1975).
- [50] S. Gevorgyan, G. Movsesyan, A. Movsisyan, V. Tatoyan, and H. Shirinyan, "Modeling of tunnel diode oscillators and their use for some low temperature investigations", *Review of scientific instruments* **69**, 2550 (1998).
- [51] E.-M. E. Chia, *Penetration depth studies of unconventional superconductors*, PhD thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2004.
- [52] B. D. Yanoff, *Temperature Dependence Of The Penetration Depth In The Unconventional Superconductor Sr_2RuO_4* , PhD thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2000.
- [53] D. I. Hoult and R. Richards, "The signal-to-noise ratio of the nuclear magnetic resonance experiment", *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **24**, 71 (1976).
- [54] D. Schoenberg, *Superconductivity* (Cambridge University Press, 1962).
- [55] R. Prozorov, R. W. Giannetta, A. Carrington, and F. M. Araujo-Moreira, "Meissner-London state in superconductors of rectangular cross section in a perpendicular magnetic field", *Phys. Rev. B* **62**, 115 (2000).
- [56] M. Sato and Y. Ishii, "Simple and approximate expressions of demagnetizing factors of uniformly magnetized rectangular rod and cylinder", *Journal of Applied Physics* **66**, 983 (1989).
- [57] R. Prozorov and V. G. Kogan, "Effective Demagnetizing Factors of Diamagnetic Samples of Various Shapes", *Phys. Rev. Applied* **10**, 014030 (2018).
- [58] F. Manzano, *Penetration Depth Study of High Temperature and Other Novel Superconductors*, PhD thesis, University of Bristol, 2002.

- [59] L. D. Malone, *The Gap Symmetry of the Organic and Iron based Prictide Superconductor*, PhD thesis, University of Bristol, 2009.
- [60] J. A. Wilcox, *Investigation of Energy Gap Structure of Strongly Correlated Superconductors Using Linear and Nonlinear Magnetic Penetration Depth Measurements*, PhD thesis, University of Bristol, 2018.
- [61] J. D. Fletcher, A. Carrington, O. J. Taylor, S. M. Kazakov, and J. Karpinski, "Temperature-Dependent Anisotropy of the Penetration Depth and Coherence Length of MgB_2 ", *Phys. Rev. Lett.* **95**, 097005 (2005).
- [62] S. Özcan, D. M. Broun, B. Morgan, R. K. W. Haselwimmer, J. L. Sarrao, S. Kamal, C. P. Bidinosti, P. J. Turner, M. Raudsepp, and J. R. Waldram, "London penetration depth measurements of the heavy-fermion superconductor CeCoIn_5 near a magnetic quantum critical point", *Europhysics Letters (EPL)* **62**, 412 (2003).
- [63] K. Hashimoto, Y. Mizukami, R. Katsumata, H. Shishido, M. Yamashita, H. Ikeda, Y. Matsuda, J. A. Schlueter, J. D. Fletcher, A. Carrington, D. Gnida, D. Kaczorowski, and T. Shibauchi, "Anomalous superfluid density in quantum critical superconductors", *Proceedings of the National Academy of Sciences* **110**, 3293 (2013).
- [64] J. Li, Y. F. Guo, S. B. Zhang, J. Yuan, Y. Tsujimoto, X. Wang, C. I. Sathish, Y. Sun, S. Yu, W. Yi, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachiu, Y. Shirako, M. Akaogi, and H. Kontani, "Superconductivity suppression of $\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{As}_2$ single crystals by substitution of transition metal ($M = \text{Mn}, \text{Ru}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{and Zn}$)", *Phys. Rev. B* **85**, 214509 (2012).
- [65] P. Cheng, B. Shen, J. Hu, and H.-H. Wen, "Contrasting impurity scattering and pair-breaking effects by doping Mn and Zn in $\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ", *Phys. Rev. B* **81**, 174529 (2010).
- [66] R. Prozorov, M. Kończykowski, M. A. Tanatar, A. Thaler, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, V. Mishra, and P. J. Hirschfeld, "Effect of Electron Irradiation on Superconductivity in Single Crystals of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0.24$)", *Phys. Rev. X* **4**, 041032 (2014).
- [67] A. Park, S. Pyon, Y. Sun, I. Veshchunov, J. Chen, N. Ito, T. Suwa, T. Tamegai, H. Kitamura, and A. Ichinose, "Quasiparticle scattering in 3 MeV proton irradiated $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.67}\text{P}_{0.33})_2$ ", *Phys. Rev. B* **98**, 054512 (2018).
- [68] M. P. Smylie, M. Leroux, V. Mishra, L. Fang, K. M. Taddei, O. Chmaissem, H. Claus, A. Kayani, A. Snezhko, U. Welp, and W.-K. Kwok, "Effect of proton irradiation on superconductivity in optimally doped $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ single crystals", *Phys. Rev. B* **93**, 115119 (2016).
- [69] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang, "Quantum spin Hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells", *Science* **314**, 1757 (2006).
- [70] M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang, "Quantum spin Hall insulator state in HgTe quantum wells", *Science* **318**, 766 (2007).

-
- [71] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, "A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase", *Nature* **452**, 970 (2008).
- [72] H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, and S.-C. Zhang, "Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface", *Nature physics* **5**, 438 (2009).
- [73] L. Fu and C. L. Kane, "Topological insulators with inversion symmetry", *Phys. Rev. B* **76**, 045302 (2007).
- [74] C.-X. Liu, X.-L. Qi, H. Zhang, X. Dai, Z. Fang, and S.-C. Zhang, "Model Hamiltonian for topological insulators", *Phys. Rev. B* **82**, 045122 (2010).
- [75] Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, "Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface", *Nature physics* **5**, 398 (2009).
- [76] Y. Chen, J. G. Analytis, J.-H. Chu, Z. Liu, S.-K. Mo, X.-L. Qi, H. Zhang, D. Lu, X. Dai, Z. Fang, S.-C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, "Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi_2Te_3 ", *science* **325**, 178 (2009).
- [77] L. Fu, "Hexagonal Warping Effects in the Surface States of the Topological Insulator Bi_2Te_3 ", *Phys. Rev. Lett.* **103**, 266801 (2009).
- [78] X.-L. Qi and S.-C. Zhang, "Topological insulators and superconductors", *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1057 (2011).
- [79] Y. Ando and L. Fu, "Topological crystalline insulators and topological superconductors: from concepts to materials", *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **6**, 361 (2015).
- [80] M. Sato and Y. Ando, "Topological superconductors: a review", *Reports on Progress in Physics* **80**, 076501 (2017).
- [81] L. Fu and E. Berg, "Odd-Parity Topological Superconductors: Theory and Application to $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", *Phys. Rev. Lett.* **105**, 097001 (2010).
- [82] A. P. Schnyder, S. Ryu, A. Furusaki, and A. W. W. Ludwig, "Classification of topological insulators and superconductors in three spatial dimensions", *Phys. Rev. B* **78**, 195125 (2008).
- [83] M. Sato, "Topological properties of spin-triplet superconductors and Fermi surface topology in the normal state", *Phys. Rev. B* **79**, 214526 (2009).
- [84] L. Fu, C. L. Kane, and E. J. Mele, "Topological Insulators in Three Dimensions", *Phys. Rev. Lett.* **98**, 106803 (2007).
- [85] Y. S. Hor, A. J. Williams, J. G. Checkelsky, P. Roushan, J. Seo, Q. Xu, H. W. Zandbergen, A. Yazdani, N. P. Ong, and R. J. Cava, "Superconductivity in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ and its Implications for Pairing in the Undoped Topological Insulator", *Phys. Rev. Lett.* **104**, 057001 (2010).
- [86] Z. Liu, X. Yao, J. Shao, M. Zuo, L. Pi, S. Tan, C. Zhang, and Y. Zhang, "Superconductivity with topological surface state in Bi_2Se_3 ", *Journal of the American Chemical Society* **137**,

- 10512 (2015).
- [87] Y. Qiu, K. N. Sanders, J. Dai, J. E. Medvedeva, W. Wu, P. Ghaemi, T. Vojta, and Y. S. Hor, "Time reversal symmetry breaking superconductivity in topological materials", arXiv:1512.03519, (2015).
- [88] K. Matano, M. Kriener, K. Segawa, Y. Ando, and G.-q. Zheng, "Spin-rotation symmetry breaking in the superconducting state of $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", Nature Physics **12**, 852 (2016).
- [89] S. Yonezawa, K. Tajiri, S. Nakata, Y. Nagai, Z. Wang, K. Segawa, Y. Ando, and Y. Maeno, "Thermodynamic evidence for nematic superconductivity in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", Nature Physics **13**, 123 (2017).
- [90] S. Yonezawa, "Nematic Superconductivity in Doped Bi_2Se_3 Topological Superconductors", Condensed Matter **4**, 2 (2018).
- [91] K. Michaeli and L. Fu, "Spin-Orbit Locking as a Protection Mechanism of the Odd-Parity Superconducting State against Disorder", Phys. Rev. Lett. **109**, 187003 (2012).
- [92] Y. Nagai, Y. Ota, and M. Machida, "Nonmagnetic impurity effects in a three-dimensional topological superconductor: From p - to s -wave behaviors", Phys. Rev. B **89**, 214506 (2014).
- [93] Y. Nagai, "Robust superconductivity with nodes in the superconducting topological insulator $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$: Zeeman orbital field and nonmagnetic impurities", Phys. Rev. B **91**, 060502 (2015).
- [94] P. Hirschfeld, D. Vollhardt, and P. Wölfle, "Resonant impurity scattering in heavy fermion superconductors", Solid state communications **59**, 111 (1986).
- [95] S. Schmitt-Rink, K. Miyake, and C. M. Varma, "Transport and Thermal Properties of Heavy-Fermion Superconductors: A Unified Picture", Phys. Rev. Lett. **57**, 2575 (1986).
- [96] K. Kirshenbaum, P. S. Syers, A. P. Hope, N. P. Butch, J. R. Jeffries, S. T. Weir, J. J. Hamlin, M. B. Maple, Y. K. Vohra, and J. Paglione, "Pressure-Induced Unconventional Superconducting Phase in the Topological Insulator Bi_2Se_3 ", Phys. Rev. Lett. **111**, 087001 (2013).
- [97] P. M. R. Brydon, S. Das Sarma, H.-Y. Hui, and J. D. Sau, "Odd-parity superconductivity from phonon-mediated pairing: Application to $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", Phys. Rev. B **90**, 184512 (2014).
- [98] X. Wan and S. Y. Savrasov, "Turning a band insulator into an exotic superconductor", Nature communications **5**, 4144 (2014).
- [99] J. Wang, K. Ran, S. Li, Z. Ma, S. Bao, Z. Cai, Y. Zhang, K. Nakajima, S. Ohira-Kawamura, P. Čermák, A. Schneidewind, S. Y. Savrasov, X. Wan, and W. Jinsheng, "Evidence for singular-phonon-induced nematic superconductivity in a topological superconductor candidate $\text{Sr}_{0.1}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", Nature Communications **10** (2019).
- [100] M. Kriener, K. Segawa, Z. Ren, S. Sasaki, S. Wada, S. Kuwabata, and Y. Ando, "Electrochemical synthesis and superconducting phase diagram of $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", Phys. Rev. B **84**,

- 054513 (2011).
- [101] M. Kriener, K. Segawa, S. Sasaki, and Y. Ando, "Anomalous suppression of the superfluid density in the $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ superconductor upon progressive Cu intercalation", *Phys. Rev. B* **86**, 180505 (2012).
- [102] M. Ma and P. A. Lee, "Localized superconductors", *Phys. Rev. B* **32**, 5658 (1985).
- [103] A. V. Balatsky, I. Vekhter, and J.-X. Zhu, "Impurity-induced states in conventional and unconventional superconductors", *Rev. Mod. Phys.* **78**, 373 (2006).
- [104] T. V. Bay, T. Naka, Y. K. Huang, H. Luigjes, M. S. Golden, and A. de Visser, "Superconductivity in the Doped Topological Insulator $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ under High Pressure", *Phys. Rev. Lett.* **108**, 057001 (2012).
- [105] N. R. Werthamer, E. Helfand, and P. C. Hohenberg, "Temperature and Purity Dependence of the Superconducting Critical Field, H_{c2} . III. Electron Spin and Spin-Orbit Effects", *Phys. Rev.* **147**, 295 (1966).
- [106] L. A. Wray, S.-Y. Xu, Y. Xia, Y. S. Hor, D. Qian, A. V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, "Observation of topological order in a superconducting doped topological insulator", *Nature Physics* **6**, 855 (2010).
- [107] L. A. Wray, S. Xu, Y. Xia, D. Qian, A. V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, L. Fu, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, "Spin-orbital ground states of superconducting doped topological insulators: A Majorana platform", *Phys. Rev. B* **83**, 224516 (2011).
- [108] Y. Tanaka, K. Nakayama, S. Souma, T. Sato, N. Xu, P. Zhang, P. Richard, H. Ding, Y. Suzuki, P. Das, K. Kadowaki, and T. Takahashi, "Evolution of electronic structure upon Cu doping in the topological insulator Bi_2Se_3 ", *Phys. Rev. B* **85**, 125111 (2012).
- [109] B. J. Lawson, Y. S. Hor, and L. Li, "Quantum Oscillations in the Topological Superconductor Candidate $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", *Phys. Rev. Lett.* **109**, 226406 (2012).
- [110] B. J. Lawson, G. Li, F. Yu, T. Asaba, C. Tinsman, T. Gao, W. Wang, Y. S. Hor, and L. Li, "Quantum oscillations in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ in high magnetic fields", *Phys. Rev. B* **90**, 195141 (2014).
- [111] E. Lahoud, E. Maniv, M. S. Petrushevsky, M. Naamneh, A. Ribak, S. Wiedmann, L. Petaccia, Z. Salman, K. B. Chashka, Y. Dagan, and A. Kanigel, "Evolution of the Fermi surface of a doped topological insulator with carrier concentration", *Phys. Rev. B* **88**, 195107 (2013).
- [112] L. Fu, "Odd-parity topological superconductor with nematic order: Application to $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", *Phys. Rev. B* **90**, 100509 (2014).
- [113] T. Hashimoto, K. Yada, A. Yamakage, M. Sato, and Y. Tanaka, "Effect of Fermi surface evolution on superconducting gap in superconducting topological insulator", *Superconductor Science and Technology* **27**, 104002 (2014).
- [114] S. Sasaki, M. Kriener, K. Segawa, K. Yada, Y. Tanaka, M. Sato, and Y. Ando, "Topological Superconductivity in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", *Phys. Rev. Lett.* **107**, 217001 (2011).

- [115] T. Kirzhner, E. Lahoud, K. B. Chaska, Z. Salman, and A. Kanigel, "Point-contact spectroscopy of $\text{Cu}_{0.2}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ single crystals", *Phys. Rev. B* **86**, 064517 (2012).
- [116] X. Chen, C. Huan, Y. S. Hor, C. A. R. S. de Melo, and Z. Jiang, "Point-contact Andreev reflection spectroscopy of candidate topological superconductor $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", arXiv:1210.6054, (2012).
- [117] T. H. Hsieh and L. Fu, "Majorana Fermions and Exotic Surface Andreev Bound States in Topological Superconductors: Application to $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", *Phys. Rev. Lett.* **108**, 107005 (2012).
- [118] A. Yamakage, K. Yada, M. Sato, and Y. Tanaka, "Theory of tunneling conductance and surface-state transition in superconducting topological insulators", *Phys. Rev. B* **85**, 180509 (2012).
- [119] N. Levy, T. Zhang, J. Ha, F. Sharifi, A. A. Talin, Y. Kuk, and J. A. Stroscio, "Experimental Evidence for *s*-Wave Pairing Symmetry in Superconducting $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ Single Crystals Using a Scanning Tunneling Microscope", *Phys. Rev. Lett.* **110**, 117001 (2013).
- [120] H. Peng, D. De, B. Lv, F. Wei, and C.-W. Chu, "Absence of zero-energy surface bound states in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ studied via Andreev reflection spectroscopy", *Phys. Rev. B* **88**, 024515 (2013).
- [121] T. Mizushima, A. Yamakage, M. Sato, and Y. Tanaka, "Dirac-fermion-induced parity mixing in superconducting topological insulators", *Phys. Rev. B* **90**, 184516 (2014).
- [122] T. Sakakibara, A. Yamada, J. Custers, K. Yano, T. Tayama, H. Aoki, and K. Machida, "Nodal structures of heavy fermion superconductors probed by the specific-heat measurements in magnetic fields", *Journal of the Physical Society of Japan* **76**, 051004 (2007).
- [123] Y. Matsuda, K. Izawa, and I. Vekhter, "Nodal structure of unconventional superconductors probed by angle resolved thermal transport measurements", *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**, R705 (2006).
- [124] T. Sakakibara, S. Kittaka, and K. Machida, "Angle-resolved heat capacity of heavy fermion superconductors", *Reports on Progress in Physics* **79**, 094002 (2016).
- [125] A. Vorontsov and I. Vekhter, "Nodal Structure of Quasi-Two-Dimensional Superconductors Probed by a Magnetic Field", *Phys. Rev. Lett.* **96**, 237001 (2006).
- [126] K. An, T. Sakakibara, R. Settai, Y. Onuki, M. Hiragi, M. Ichioka, and K. Machida, "Sign Reversal of Field-Angle Resolved Heat Capacity Oscillations in a Heavy Fermion Superconductor CeCoIn_5 and $d_{x^2-y^2}$ Pairing Symmetry", *Phys. Rev. Lett.* **104**, 037002 (2010).
- [127] R. Tao, Y.-J. Yan, X. Liu, Z.-W. Wang, Y. Ando, Q.-H. Wang, T. Zhang, and D.-L. Feng, "Direct Visualization of the Nematic Superconductivity in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", *Phys. Rev. X* **8**, 041024 (2018).
- [128] Y. Sun, S. Kittaka, T. Sakakibara, K. Machida, J. Wang, J. Wen, X. Xing, Z. Shi, and T. Tamegai, "Quasiparticle Evidence for the Nematic State above T_c in $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", *Phys.*

- Rev. Lett. **123**, 027002 (2019).
- [129] M. Kriener, K. Segawa, Z. Ren, S. Sasaki, and Y. Ando, "Bulk Superconducting Phase with a Full Energy Gap in the Doped Topological Insulator $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", Phys. Rev. Lett. **106**, 127004 (2011).
- [130] J. A. Krieger, A. Kanigel, A. Ribak, E. Pomjakushina, K. B. Chashka, K. Conder, E. Morenzoni, T. Prokscha, A. Suter, and Z. Salman, "Superconducting Properties of Cu Intercalated Bi_2Se_3 Studied by Muon Spin Spectroscopy", Proceedings of the 14th International Conference on Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance ($\mu\text{SR}2017$) (2018).
- [131] Shruti, V. K. Maurya, P. Neha, P. Srivastava, and S. Patnaik, "Superconductivity by Sr intercalation in the layered topological insulator Bi_2Se_3 ", Phys. Rev. B **92**, 020506 (2015).
- [132] Z. Li, M. Wang, D. Zhang, N. Feng, W. Jiang, C. Han, W. Chen, M. Ye, C. Gao, J. Jia, J. Li, S. Qiao, D. Qian, B. Xu, H. Tian, and B. Gao, "Possible structural origin of superconductivity in Sr-doped Bi_2Se_3 ", Phys. Rev. Materials **2**, 014201 (2018).
- [133] C. Q. Han, H. Li, W. J. Chen, F. Zhu, M.-Y. Yao, Z. Li, M. Wang, B. F. Gao, D. D. Guan, C. Liu, C. L. Gao, D. Qian, and J.-F. Jia, "Electronic structure of a superconducting topological insulator Sr-doped Bi_2Se_3 ", Applied Physics Letters **107**, 171602 (2015).
- [134] G. Du, J. Shao, X. Yang, Z. Du, D. Fang, J. Wang, K. Ran, J. Wen, C. Zhang, H. Yang, Y. Zhang, and H.-H. Wen, "Drive the Dirac electrons into Cooper pairs in $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", Nature communications **8**, 14466 (2017).
- [135] A. Y. Kuntsevich, M. Bryzgalov, V. Prudkoglyad, V. Martovitskii, Y. G. Selivanov, and E. Chizhevskii, "Structural distortion behind the nematic superconductivity in $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", New Journal of Physics **20**, 103022 (2018).
- [136] A. Y. Kuntsevich, M. A. Bryzgalov, V. P. Martovitskii, R. S. Akzyanov, Y. G. Selivanov, and A. L. Rakhmanov, "Strain-driven nematicity of the odd-parity superconductivity in $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", arXiv:1907.06694, (2019).
- [137] I. Kostylev, S. Yonezawa, Z. Wang, Y. Ando, and Y. Maeno, "Uniaxial-strain Control of Nematic Superconductivity in $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", arXiv:1910.03252, (2019).
- [138] A. M. Nikitin, Y. Pan, Y. K. Huang, T. Naka, and A. de Visser, "High-pressure study of the basal-plane anisotropy of the upper critical field of the topological superconductor $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", Phys. Rev. B **94**, 144516 (2016).
- [139] Y. Zhou, X. Chen, R. Zhang, J. Shao, X. Wang, C. An, Y. Zhou, C. Park, W. Tong, L. Pi, Z. Yang, C. Zhang, and Y. Zhang, "Pressure-induced reemergence of superconductivity in topological insulator $\text{Sr}_{0.065}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", Phys. Rev. B **93**, 144514 (2016).
- [140] F. Birch, "Finite Elastic Strain of Cubic Crystals", Phys. Rev. **71**, 809 (1947).
- [141] K. Manikandan, P. Neha, G. K. Selvan, B. Wang, Y. Uwatoko, K. Ishigaki, R. Jha, V. P. S. Awana, S. Arumugam, and S. Patnaik, "Possibility for conventional superconductivity in $\text{Sr}_{0.1}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ from high-pressure transport studies", EPL (Europhysics Letters) **118**, 47008

- (2017).
- [142] P. Neha, P. K. Biswas, T. Das, and S. Patnaik, "Time-reversal symmetry breaking in topological superconductor $\text{Sr}_{0.1}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", *Phys. Rev. Materials* **3**, 074201 (2019).
- [143] G. M. Luke, Y. Fudamoto, K. Kojima, M. Larkin, J. Merrin, B. Nachumi, Y. Uemura, Y. Maeno, Z. Mao, Y. Mori, H. Nakamura, and M. Sgrist, "Time-reversal symmetry-breaking superconductivity in Sr_2RuO_4 ", *Nature* **394**, 558 (1998).
- [144] G. M. Luke, A. Keren, L. P. Le, W. D. Wu, Y. J. Uemura, D. A. Bonn, L. Taillefer, and J. D. Garrett, "Muon spin relaxation in UPt_3 ", *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1466 (1993).
- [145] R. H. Heffner, J. L. Smith, J. O. Willis, P. Birrer, C. Baines, F. N. Gygax, B. Hitti, E. Lippelt, H. R. Ott, A. Schenck, E. A. Knetsch, J. A. Mydosh, and D. E. MacLaughlin, "New phase diagram for $(\text{U,Th})\text{Be}_{13}$: A muon-spin-resonance and H_{C1} study", *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2816 (1990).
- [146] M. Neupane, Y. Ishida, R. Sankar, J.-X. Zhu, D. S. Sanchez, I. Belopolski, S.-Y. Xu, N. Alidoust, M. M. Hosen, S. Shin, and et al., "Electronic structure and relaxation dynamics in a superconducting topological material", *Scientific Reports* **6** (2016).
- [147] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, "Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene", *Nature* **438**, 201 (2005).
- [148] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. Grigorieva, S. Dubonos, and A. A. Firsov, "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene", *nature* **438**, 197 (2005).
- [149] H. Murakawa, M. Bahramy, M. Tokunaga, Y. Kohama, C. Bell, Y. Kaneko, N. Nagaosa, H. Hwang, and Y. Tokura, "Detection of Berry's phase in a bulk Rashba semiconductor", *Science* **342**, 1490 (2013).
- [150] J. G. Analytis, R. D. McDonald, S. C. Riggs, J.-H. Chu, G. Boebinger, and I. R. Fisher, "Two-dimensional surface state in the quantum limit of a topological insulator", *Nature Physics* **6**, 960 (2010).
- [151] J. Xiong, Y. Luo, Y. Khoo, S. Jia, R. J. Cava, and N. P. Ong, "High-field Shubnikov-de Haas oscillations in the topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ ", *Phys. Rev. B* **86**, 045314 (2012).
- [152] H. Huang, J. Gu, M. Tan, Q. Wang, P. Ji, and X. Hu, "Degradation of topological surface state by nonmagnetic S doping in $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", *Scientific reports* **7**, 45565 (2017).
- [153] Y. Pan, A. Nikitin, G. Araizi, Y. Huang, Y. Matsushita, T. Naka, and A. De Visser, "Rotational symmetry breaking in the topological superconductor $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ probed by upper-critical field experiments", *Scientific Reports* **6**, 28632 (2016).
- [154] G. Du, Y. Li, J. Schneeloch, R. Zhong, G. Gu, H. Yang, H. Lin, and H.-H. Wen, "Superconductivity with two-fold symmetry in topological superconductor $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", *Science China Physics, Mechanics & Astronomy* **60**, 037411 (2017).
- [155] M. P. Smylie, K. Willa, H. Claus, A. E. Koshelev, K. W. Song, W.-K. Kwok, Z. Islam, G. D. Gu, J. A. Schneeloch, R. D. Zhong, and U. Welp, "Superconducting and normal-

- state anisotropy of the doped topological insulator $\text{Sr}_{0.1}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", *Scientific Reports* **8**, 7666 (2018).
- [156] J. W. F. Venderbos, V. Kozii, and L. Fu, "Identification of nematic superconductivity from the upper critical field", *Phys. Rev. B* **94**, 094522 (2016).
- [157] K. Willa, R. Willa, K. W. Song, G. D. Gu, J. A. Schneeloch, R. Zhong, A. E. Koshelev, W.-K. Kwok, and U. Welp, "Nanocalorimetric evidence for nematic superconductivity in the doped topological insulator $\text{Sr}_{0.1}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", *Phys. Rev. B* **98**, 184509 (2018).
- [158] A. Rutgers, "Note on supraconductivity", *Physica* **1**, 1055 (1934).
- [159] D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. , J. Dil, F. Meier, J. Osterwalder, L. Patthey, J. Checkelsky, N. P. Ong, A. V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, "A tunable topological insulator in the spin helical Dirac transport regime", *Nature* **460**, 1101 (2009).
- [160] M. Hecker and J. Schmalian, "Vestigial nematic order and superconductivity in the doped topological insulator $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", *npj Quantum Materials* **3**, 26 (2018).
- [161] I. Kostylev, S. Yonezawa, and Y. Maeno, "Piezoelectric-based uniaxial strain cell with high strain throughput and homogeneity", *Journal of Applied Physics* **125**, 082535 (2019).
- [162] H. Leng, D. Cherian, Y. K. Huang, J.-C. Orain, A. Amato, and A. de Visser, "Muon spin rotation study of the topological superconductor $\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", *Phys. Rev. B* **97**, 054503 (2018).
- [163] K. Kobayashi, T. Ueno, H. Fujiwara, T. Yokoya, and J. Akimitsu, "Unusual upper critical field behavior in Nb-doped bismuth selenides", *Phys. Rev. B* **95**, 180503 (2017).
- [164] B. J. Lawson, P. Corbae, G. Li, F. Yu, T. Asaba, C. Tinsman, Y. Qiu, J. E. Medvedeva, Y. S. Hor, and L. Li, "Multiple Fermi surfaces in superconducting Nb-doped Bi_2Se_3 ", *Phys. Rev. B* **94**, 041114 (2016).
- [165] J. Shen, W.-Y. He, N. F. Q. Yuan, Z. Huang, C.-w. Cho, S. H. Lee, Y. San Hor, K. T. Law, and R. Lortz, "Nematic topological superconducting phase in Nb-doped Bi_2Se_3 ", *npj Quantum Materials* **2**, 59 (2017).
- [166] J. W. F. Venderbos, V. Kozii, and L. Fu, "Odd-parity superconductors with two-component order parameters: Nematic and chiral, full gap, and Majorana node", *Phys. Rev. B* **94**, 180504 (2016).
- [167] N. F. Q. Yuan, W.-Y. He, and K. T. Law, "Superconductivity-induced ferromagnetism and Weyl superconductivity in Nb-doped Bi_2Se_3 ", *Phys. Rev. B* **95**, 201109 (2017).
- [168] T. Meng and L. Balents, "Weyl superconductors", *Phys. Rev. B* **86**, 054504 (2012).
- [169] S. A. Yang, H. Pan, and F. Zhang, "Dirac and Weyl Superconductors in Three Dimensions", *Phys. Rev. Lett.* **113**, 046401 (2014).
- [170] M. P. Smylie, K. Willa, K. Ryan, H. Claus, W.-K. Kwok, Y. Qiu, Y. S. Hor, and U. Welp, "An increase in T_c under hydrostatic pressure in the superconducting doped topological insulator $\text{Nb}_{0.25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", *Physica C: Superconductivity and its Applications* **543**, 58

- (2017).
- [171] K. Takita and K. Masuda, "Charge density wave transition and superconductivity in 2H-NbSe₂. Direct measurement of the penetration depth in a layered superconductor", *Journal of low temperature physics* **58**, 127 (1985).
- [172] Y. Ishihara and I. Nakada, "Electrical conduction of a quasi-one dimensional Nb₃S₄ single crystal", *Solid State Communications* **42**, 579 (1982).
- [173] T. Klimczuk, K. Baroudi, J. Krizan, A. Kozub, and R. J. Cava, "Superconductivity in the niobium-rich compound Nb₅Se₄", *Journal of Alloys and Compounds* **649**, 906 (2015).
- [174] K. Eto, Z. Ren, A. A. Taskin, K. Segawa, and Y. Ando, "Angular-dependent oscillations of the magnetoresistance in Bi₂Se₃ due to the three-dimensional bulk Fermi surface", *Phys. Rev. B* **81**, 195309 (2010).
- [175] C. Kurter, A. D. K. Finck, E. D. Huemiller, J. Medvedeva, A. Weis, J. M. Atkinson, Y. Qiu, L. Shen, S. H. Lee, T. Vojta, P. Ghaemi, Y. S. Hor, and D. J. Van Harlingen, "Conductance Spectroscopy of Exfoliated Thin Flakes of Nb_xBi₂Se₃", *Nano Letters* **19**, 38 (2019).
- [176] T. Asaba, B. J. Lawson, C. Tinsman, L. Chen, P. Corbae, G. Li, Y. Qiu, Y. S. Hor, L. Fu, and L. Li, "Rotational Symmetry Breaking in a Trigonal Superconductor Nb-doped Bi₂Se₃", *Phys. Rev. X* **7**, 011009 (2017).
- [177] C. woo Cho, J. Shen, J. Lyu, S. H. Lee, Y. S. Hor, M. Hecker, J. Schmalian, and R. Lortz, "Z₃-vestigial nematic order due to superconducting fluctuations in the doped topological insulator Nb_xBi₂Se₃", *arXiv:1905.01702*, (2019).
- [178] M. P. Smylie, H. Claus, U. Welp, W.-K. Kwok, Y. Qiu, Y. S. Hor, and A. Snezhko, "Evidence of nodes in the order parameter of the superconducting doped topological insulator Nb_xBi₂Se₃ via penetration depth measurements", *Phys. Rev. B* **94**, 180510 (2016).
- [179] M. P. Smylie, K. Willa, H. Claus, A. Snezhko, I. Martin, W.-K. Kwok, Y. Qiu, Y. S. Hor, E. Bokari, P. Niraula, A. Kayani, V. Mishra, and U. Welp, "Robust odd-parity superconductivity in the doped topological insulator Nb_xBi₂Se₃", *Phys. Rev. B* **96**, 115145 (2017).
- [180] T. Taen, F. Ohtake, H. Akiyama, H. Inoue, Y. Sun, S. Pyon, T. Tamegai, and H. Kitamura, "Pair-breaking effects induced by 3-MeV proton irradiation in Ba_{1-x}K_xFe₂As₂", *Phys. Rev. B* **88**, 224514 (2013).
- [181] A. Sirohi, S. Das, P. Neha, K. S. Jat, S. Patnaik, and G. Sheet, "Low-energy excitations and non-BCS superconductivity in Nb_x-Bi₂Se₃", *Phys. Rev. B* **98**, 094523 (2018).
- [182] L. Zhao, M. Konczykowski, H. Deng, I. Korzhovska, M. Begliarbekov, Z. Chen, E. Papalazarou, M. Marsi, L. Perfetti, A. Hruban, A. Wołoś, and L. Krusin-Elbaum, "Stable topological insulators achieved using high energy electron beams", *Nature communications* **7**, 10957 (2016).
- [183] T. Yamashita, T. Takenaka, Y. Tokiwa, J. A. Wilcox, Y. Mizukami, D. Terazawa,

- Y. Kasahara, S. Kittaka, T. Sakakibara, M. Konczykowski, S. Seiro, H. S. Jeevan, C. Geibel, C. Putzke, T. Onishi, H. Ikeda, A. Carrington, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, "Fully gapped superconductivity with no sign change in the prototypical heavy-fermion CeCu_2Si_2 ", *Science Advances* **3** (2017).
- [184] K. Cho, M. Kończykowski, S. Teknowijoyo, M. A. Tanatar, J. Guss, P. Gartin, J. M. Wilde, A. Kreyssig, R. McQueeney, A. I. Goldman, V. Mishra, P. J. Hirschfeld, and R. Prozorov, "Using controlled disorder to probe the interplay between charge order and superconductivity in NbSe_2 ", *Nature communications* **9**, 2796 (2018).
- [185] C. W. Rischau, B. Leridon, B. Fauqué, V. Metayer, and C. J. van der Beek, "Doping of Bi_2Te_3 using electron irradiation", *Phys. Rev. B* **88**, 205207 (2013).
- [186] J. Suh, D. Fu, X. Liu, J. K. Furdyna, K. M. Yu, W. Walukiewicz, and J. Wu, "Fermi-level stabilization in the topological insulators Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 : Origin of the surface electron gas", *Phys. Rev. B* **89**, 115307 (2014).
- [187] H. Kim, M. A. Tanatar, R. Flint, C. Petrovic, R. Hu, B. D. White, I. K. Lum, M. B. Maple, and R. Prozorov, "Nodal to Nodeless Superconducting Energy-Gap Structure Change Concomitant with Fermi-Surface Reconstruction in the Heavy-Fermion Compound CeCoIn_5 ", *Phys. Rev. Lett.* **114**, 027003 (2015).
- [188] T. Kawai, C. G. Wang, Y. Kandori, Y. Honoki, K. Matano, T. Kambe, and G. qing Zheng, "Direction and symmetry transition of the vector order parameter in topological superconductors $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ", *arXiv:1912.09176*, (2019).
- [189] S. Kitagawa, R. Kitaura, and S.-i. Noro, "Functional porous coordination polymers", *Angewandte Chemie International Edition* **43**, 2334 (2004).
- [190] C. H. Hendon, A. J. Rieth, M. D. Korzynski, and M. Dinca, "Grand challenges and future opportunities for metal-organic frameworks", *ACS central science* **3**, 554 (2017).
- [191] L. Dong, Y. Kim, D. Er, A. M. Rappe, and V. B. Shenoy, "Two-Dimensional π -Conjugated Covalent-Organic Frameworks as Quantum Anomalous Hall Topological Insulators", *Phys. Rev. Lett.* **116**, 096601 (2016).
- [192] M. G. Yamada, T. Soejima, N. Tsuji, D. Hirai, M. Dincă, and H. Aoki, "First-principles design of a half-filled flat band of the kagome lattice in two-dimensional metal-organic frameworks", *Phys. Rev. B* **94**, 081102 (2016).
- [193] W. Li, L. Sun, J. Qi, P. Jarillo-Herrero, M. Dincă, and J. Li, "High temperature ferromagnetism in π -conjugated two-dimensional metal-organic frameworks", *Chemical science* **8**, 2859 (2017).
- [194] M. G. Yamada, H. Fujita, and M. Oshikawa, "Designing Kitaev Spin Liquids in Metal-Organic Frameworks", *Phys. Rev. Lett.* **119**, 057202 (2017).
- [195] M. G. Yamada, V. Dwivedi, and M. Hermanns, "Crystalline Kitaev spin liquids", *Phys. Rev. B* **96**, 155107 (2017).
- [196] Y. A. Mezenov, A. A. Krasilin, V. P. Dzyuba, A. Nominé, and V. A. Milichko, "Metal-

- Organic Frameworks in Modern Physics: Highlights and Perspectives”, *Advanced Science* **6**, 1900506 (2019).
- [197] Y. Cui, J. Yan, Z. Chen, J. Zhang, Y. Zou, Y. Sun, W. Xu, and D. Zhu, “[Cu₃(C₆Se₆)]_n: The First Highly Conductive 2D π -d Conjugated Coordination Polymer Based on Benzenehexaselenolate”, *Advanced Science* **6**, 1802235 (2019).
- [198] T. Kambe, R. Sakamoto, K. Hoshiko, K. Takada, M. Miyachi, J.-H. Ryu, S. Sasaki, J. Kim, K. Nakazato, M. Takata, and H. Nishihara, “ π -Conjugated nickel bis (dithiolene) complex nanosheet”, *Journal of the American Chemical Society* **135**, 2462 (2013).
- [199] T. Pal, T. Kambe, T. Kusamoto, M. L. Foo, R. Matsuoka, R. Sakamoto, and H. Nishihara, “Interfacial synthesis of electrically conducting palladium Bis (dithiolene) complex nanosheet”, *ChemPlusChem* **80**, 1255 (2015).
- [200] X. Huang, P. Sheng, Z. Tu, F. Zhang, J. Wang, H. Geng, Y. Zou, C.-a. Di, Y. Yi, Y. Sun, W. Xu, and D. Zhu, “A two-dimensional π -d conjugated coordination polymer with extremely high electrical conductivity and ambipolar transport behaviour”, *Nature communications* **6**, 7408 (2015).
- [201] X. Huang, S. Zhang, L. Liu, L. Yu, G. Chen, W. Xu, and D. Zhu, “Superconductivity in a Copper (II)-Based Coordination Polymer with Perfect Kagome Structure”, *Angewandte Chemie* **130**, 152 (2018).
- [202] R. L. Greene, G. B. Street, and L. J. Suter, “Superconductivity in Polysulfur Nitride (SN)_x”, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 577 (1975).
- [203] X. Zhang, Y. Zhou, B. Cui, M. Zhao, and F. Liu, “Theoretical Discovery of a Superconducting Two-Dimensional Metal-Organic Framework”, *Nano letters* **17**, 6166 (2017).
- [204] M. Tokumoto, H. Bando, H. Anzai, G. Saito, K. Murata, K. Kajimura, and T. Ishiguro, “Critical Field Anisotropy in an Organic Superconductor β -(BEDT-TTF)₂I₃”, *Journal of the Physical Society of Japan* **54**, 869 (1985).
- [205] M. M. Altarawneh, K. Collar, C. H. Mielke, N. Ni, S. L. Bud’ko, and P. C. Canfield, “Determination of anisotropic H_{c2} up to 60 T in Ba_{0.55}K_{0.45}Fe₂As₂ single crystals”, *Phys. Rev. B* **78**, 220505 (2008).
- [206] Z.-S. Wang, H.-Q. Luo, C. Ren, and H.-H. Wen, “Upper critical field, anisotropy, and superconducting properties of Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ single crystals”, *Phys. Rev. B* **78**, 140501 (2008).
- [207] S. I. Vedenev, B. A. Piot, D. K. Maude, and A. V. Sadakov, “Temperature dependence of the upper critical field of FeSe single crystals”, *Phys. Rev. B* **87**, 134512 (2013).
- [208] B. H. Min, J. B. Hong, J. H. Yun, T. Iizuka, S.-i. Kimura, Y. Bang, and Y. S. Kwon, “Optical properties of the iron-based superconductor LiFeAs single crystal”, *New Journal of Physics* **15**, 073029 (2013).
- [209] T. Sasaki, I. Ito, N. Yoneyama, N. Kobayashi, N. Hanasaki, H. Tajima, T. Ito, and Y. Iwasa, “Electronic correlation in the infrared optical properties of the quasi-two-

- dimensional κ -type BEDT-TTF dimer system”, Phys. Rev. B **69**, 064508 (2004).
- [210] S. Kawamata, K. Okuda, T. Sasaki, and N. Toyota, ”Magnetic torque of κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br single crystal”, Journal of Low Temperature Physics **105**, 1721 (1996).
- [211] S. Khim, B. Lee, J. W. Kim, E. S. Choi, G. R. Stewart, and K. H. Kim, ”Pauli-limiting effects in the upper critical fields of a clean LiFeAs single crystal”, Phys. Rev. B **84**, 104502 (2011).
- [212] H. Wang, Z. Ye, Y. Zhang, and N. Wang, ”Band structure reconstruction across nematic order in high quality FeSe single crystal as revealed by optical spectroscopy study”, Science bulletin **61**, 1126 (2016).
- [213] J. Yang, D. Hüvonen, U. Nagel, T. Rõ om, N. Ni, P. C. Canfield, S. L. Bud’ko, J. P. Carbotte, and T. Timusk, ”Optical Spectroscopy of Superconducting Ba_{0.55}K_{0.45}Fe₂As₂: Evidence for Strong Coupling to Low-Energy Bosons”, Phys. Rev. Lett. **102**, 187003 (2009).
- [214] T. T. M. Palstra, A. A. Menovsky, J. v. d. Berg, A. J. Dirkmaat, P. H. Kes, G. J. Nieuwenhuys, and J. A. Mydosh, ”Superconducting and Magnetic Transitions in the Heavy-Fermion System URu₂Si₂”, Phys. Rev. Lett. **55**, 2727 (1985).
- [215] W. Schlabitz, J. Baumann, B. Pollit, U. Rauchschwalbe, H. Mayer, U. Ahlheim, and C. Bredl, Superconductivity and magnetic order in a strongly interacting Fermi-system: URu₂ Si₂, in *Ten Years of Superconductivity: 1980–1990*, pp. 89–95, Springer, 1986.
- [216] M. B. Maple, J. W. Chen, Y. Dalichaouch, T. Kohara, C. Rossel, M. S. Torikachvili, M. W. McElfresh, and J. D. Thompson, ”Partially gapped Fermi surface in the heavy-electron superconductor URu₂Si₂”, Phys. Rev. Lett. **56**, 185 (1986).
- [217] R. Okazaki, T. Shibauchi, H. Shi, Y. Haga, T. Matsuda, E. Yamamoto, Y. Onuki, H. Ikeda, and Y. Matsuda, ”Rotational symmetry breaking in the hidden-order phase of URu₂Si₂”, Science **331**, 439 (2011).
- [218] S. Tonegawa, S. Kasahara, T. Fukuda, K. Sugimoto, N. Yasuda, Y. Tsuruhara, D. Watanabe, Y. Mizukami, Y. Haga, T. Matsuda, E. Yamamoto, Y. Onuki, H. Ikeda, Y. Matsuda, and T. Shibauchi, ”Direct observation of lattice symmetry breaking at the hidden-order transition in URu₂Si₂”, Nature communications **5**, 4188 (2014).
- [219] S. Kambe, Y. Tokunaga, H. Sakai, T. D. Matsuda, Y. Haga, Z. Fisk, and R. E. Walstedt, ”NMR Study of In-Plane Twofold Ordering in URu₂Si₂”, Phys. Rev. Lett. **110**, 246406 (2013).
- [220] Y. Kasahara, H. Shishido, T. Shibauchi, Y. Haga, T. Matsuda, Y. Onuki, and Y. Matsuda, ”Superconducting gap structure of heavy-Fermion compound URu₂Si₂ determined by angle-resolved thermal conductivity”, New Journal of Physics **11**, 055061 (2009).
- [221] R. Fisher, S. Kim, Y. Wu, N. Phillips, M. McElfresh, M. Torikachvili, and M. Maple, ”Specific heat of URu₂Si₂: Effect of pressure and magnetic field on the magnetic and

- superconducting transitions”, *Physica B: Condensed Matter* **163**, 419 (1990).
- [222] J. Brison, N. Keller, A. Vernière, P. Lejay, L. Schmidt, A. Buzdin, J. Flouquet, S. Julian, and G. Lonzarich, ”Anisotropy of the upper critical field in URu₂Si₂ and FFLO state in antiferromagnetic superconductors”, *Physica C: Superconductivity* **250**, 128 (1995).
- [223] Y. Kohori, K. Matsuda, and T. Kohara, ”²⁹Si NMR Study of Antiferromagnetic Superconductor URu₂Si₂”, *Journal of the Physical Society of Japan* **65**, 1083 (1996).
- [224] K. Matsuda, Y. Kohori, and T. Kohara, ”Existence of line nodes in the superconducting energy gap of antiferromagnetic superconductor URu₂Si₂ - ¹⁰¹Ru NQR study”, *Journal of the Physical Society of Japan* **65**, 679 (1996).
- [225] Y. Kasahara, T. Iwasawa, H. Shishido, T. Shibauchi, K. Behnia, Y. Haga, T. D. Matsuda, Y. Onuki, M. Sigrist, and Y. Matsuda, ”Exotic Superconducting Properties in the Electron-Hole-Compensated Heavy-Fermion “Semimetal” URu₂Si₂”, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 116402 (2007).
- [226] A. V. Sologubenko, J. Jun, S. M. Kazakov, J. Karpinski, and H. R. Ott, ”Thermal conductivity of single-crystalline MgB₂”, *Phys. Rev. B* **66**, 014504 (2002).
- [227] G. Seyfarth, J. P. Brison, M.-A. Méasson, J. Flouquet, K. Izawa, Y. Matsuda, H. Sugawara, and H. Sato, ”Multiband Superconductivity in the Heavy Fermion Compound PrOs₄Sb₁₂”, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 107004 (2005).
- [228] K. Yano, T. Sakakibara, T. Tayama, M. Yokoyama, H. Amitsuka, Y. Homma, P. Miranović, M. Ichioka, Y. Tsutsumi, and K. Machida, ”Field-Angle-Dependent Specific Heat Measurements and Gap Determination of a Heavy Fermion Superconductor URu₂Si₂”, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 017004 (2008).
- [229] S. Kittaka, Y. Shimizu, T. Sakakibara, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Onuki, Y. Tsutsumi, T. Nomoto, H. Ikeda, and K. Machida, ”Evidence for chiral *d*-wave superconductivity in URu₂Si₂ from the field-angle variation of its specific heat”, *Journal of the Physical Society of Japan* **85**, 033704 (2016).
- [230] E. R. Schemm, R. E. Baumbach, P. H. Tobash, F. Ronning, E. D. Bauer, and A. Kapitulnik, ”Evidence for broken time-reversal symmetry in the superconducting phase of URu₂Si₂”, *Phys. Rev. B* **91**, 140506 (2015).
- [231] T. Yamashita, Y. Shimoyama, Y. Haga, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, Y. Onuki, H. Sumiyoshi, S. Fujimoto, A. Levchenko, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, ”Colossal thermomagnetic response in the exotic superconductor URu₂Si₂”, *Nature Physics* **11**, 17–20 (2014).
- [232] S. Tonegawa, K. Hashimoto, K. Ikada, Y.-H. Lin, H. Shishido, Y. Haga, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, Y. Onuki, H. Ikeda, Y. Matsuda, and T. Shibauchi, ”Cyclotron Resonance in the Hidden-Order Phase of URu₂Si₂”, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 036401 (2012).
- [233] S. Tonegawa, K. Hashimoto, K. Ikada, Y. Tsuruhara, Y.-H. Lin, H. Shishido, Y. Haga, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, Y. Onuki, H. Ikeda, Y. Matsuda, and T. Shibauchi, ”Cy-

- clotron resonance study of quasiparticle mass and scattering rate in the hidden-order and superconducting phases of URu_2Si_2 ", *Phys. Rev. B* **88**, 245131 (2013).
- [234] E. Hassinger, G. Knebel, T. D. Matsuda, D. Aoki, V. Taufour, and J. Flouquet, "Similarity of the Fermi Surface in the Hidden Order State and in the Antiferromagnetic State of URu_2Si_2 ", *Phys. Rev. Lett.* **105**, 216409 (2010).
- [235] H. Ikeda, M.-T. Suzuki, R. Arita, T. Takimoto, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, "Emergent rank-5 nematic order in URu_2Si_2 ", *Nature Physics* **8**, 528 (2012).
- [236] P. Goswami and L. Balicas, "Topological properties of possible Weyl superconducting states of URu_2Si_2 ", arXiv:1312.3632, (2013).
- [237] T. D. Matsuda, D. Aoki, S. Ikeda, E. Yamamoto, Y. Haga, H. Ohkuni, R. Settai, and Y. Ōnuki, "Super Clean Sample of URu_2Si_2 ", *Journal of the Physical Society of Japan* **77**, 362 (2008).
- [238] T. D. Matsuda, E. Hassinger, D. Aoki, V. Taufour, G. Knebel, N. Tateiwa, E. Yamamoto, Y. Haga, Y. Ōnuki, Z. Fisk, and J. Flouquet, "Details of Sample Dependence and Transport Properties of URu_2Si_2 ", *Journal of the Physical Society of Japan* **80**, 114710 (2011).
- [239] R. Okazaki, M. Shimozawa, H. Shishido, M. Konczykowski, Y. Haga, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, Y. Ōnuki, Y. Yanase, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, "Anomalous temperature dependence of lower critical field in ultraclean URu_2Si_2 ", *Journal of the Physical Society of Japan* **79**, 084705 (2010).
- [240] J. Kang and R. M. Fernandes, "Phenomenological theory of the superconducting state inside the hidden-order phase of URu_2Si_2 ", *Phys. Rev. B* **92**, 054504 (2015).