

博士論文

多バンド超伝導体における磁束量子の解明と  
超伝導ギャップ構造に関する研究

岡田 達典

# 目次

第 1 章	背景	3
1.1	鉄系超伝導体	3
1.1.1	物質・結晶構造	3
1.1.2	磁気秩序および電子相図	7
1.1.3	バンド構造	8
1.1.4	超伝導ギャップ	9
1.2	超伝導ギャップの構造と物理量	11
1.3	混合（渦糸）状態の物性	13
1.3.1	混合（渦糸）状態	13
1.3.2	渦糸コア内電子状態	15
1.3.3	磁束量子の運動と渦糸コア内電子状態	19
1.3.4	Coffey-Clem モデル	22
1.4	磁束フロー抵抗率に関する先行研究	25
1.4.1	従来（等方的 $s$ 波ギャップ）超伝導体の磁束フロー	25
1.4.2	非従来（異方的ギャップ）超伝導体の磁束フロー	26
1.4.3	2 ギャップ超伝導体の磁束フロー ( $\text{MgB}_2$ , $\text{Y}_2\text{C}_3$ )	30
1.4.4	多バンド/多ギャップ超伝導体の磁束量子に関連する新奇現象	31
第 2 章	研究の目的	34
第 3 章	実験手法	35
3.1	マイクロ波を用いた超伝導状態の研究	35
3.2	空洞共振器摂動法	36
3.2.1	原理	36
3.2.2	表面インピーダンスと複素電気伝導度および磁場侵入長との関係	39
3.2.3	測定系	40
3.3	測定対象	46

第 4 章	111 系 ( 適度に異方的な超伝導ギャップをもつ鉄系超伝導体 )	48
4.1	$\text{LiFeAs}_{1-x}\text{P}_x$ ( $x = 0, 0.03$ )	48
4.1.1	導入	48
4.1.2	単結晶試料の合成および組成・超伝導特性の評価	51
4.1.3	磁場中表面インピーダンス測定	53
4.2	$\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$	59
4.2.1	導入	59
4.2.2	単結晶試料の合成および組成・超伝導特性の評価	60
4.2.3	磁場中表面インピーダンス測定	61
4.3	111 系のまとめ	66
第 5 章	122 系 ( 非常に異方的な超伝導ギャップをもつ鉄系超伝導体 )	68
5.1	$\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ( $x = 0.3, 0.45$ )	68
5.1.1	導入	68
5.1.2	単結晶試料の合成および組成・超伝導特性の評価	69
5.1.3	磁場中表面インピーダンス測定	70
5.2	$\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$	79
5.2.1	導入	79
5.2.2	単結晶試料の合成および組成・超伝導特性の評価	80
5.2.3	磁場中表面インピーダンス測定	81
5.2.4	最近の報告	86
5.3	122 系のまとめ	88
第 6 章	11 系	89
6.1	$\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ ( disorder の多い鉄系超伝導体 )	89
6.1.1	導入	89
6.1.2	単結晶試料の合成および組成・超伝導特性の評価	91
6.1.3	磁場中表面インピーダンス測定	93
6.1.4	考察：磁束フロー抵抗率の特異的な振舞いの原因	99
6.2	$\text{FeSe}$ ( 非常に純良な鉄系超伝導体 )	103
6.2.1	導入	103
6.2.2	単結晶試料の合成および組成・超伝導特性の評価	104
6.2.3	磁場中表面インピーダンス測定	106
6.3	11 系のまとめ	111
第 7 章	鉄系超伝導体の磁場中表面インピーダンス測定まとめ	113

目次	iii
7.1 クロスオーバー周波数	114
7.2 渦糸コア内電子状態	115
7.3 磁束フロー抵抗率の磁場依存性	115
第 8 章 2 バンドモデルによる超伝導ギャップ異方性の定量的評価	119
8.1 導入	119
8.2 2 バンドモデル	120
8.2.1 超流体密度の温度依存性に対する表式	121
8.2.2 磁束フロー抵抗率の磁場依存性（初期勾配）に対する表式	122
8.2.3 超伝導ギャップの温度依存性	123
8.3 2 バンドモデルによる測定データのフィット	123
8.3.1 LiFeAs	124
8.3.2 BaFe <sub>2</sub> (As <sub>1-x</sub> P <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> ( $x = 0.3, 0.45$ )	127
8.4 まとめ	132
第 9 章 鉄系物質以外の多バンド超伝導体	133
9.1 $\beta$ -PdBi <sub>2</sub>	133
9.1.1 導入	133
9.1.2 単結晶試料の合成および組成・超伝導特性の評価	135
9.1.3 表面インピーダンス測定	137
9.1.4 考察： $\beta$ -PdBi <sub>2</sub> で観測された $\alpha < 1$ の原因	142
9.1.5 $\beta$ -PdBi <sub>2</sub> のまとめ	144
第 10 章 結論	145
付録 A 円筒型空洞共振器の電磁場分布	147
A.1 円筒型空洞共振器の電磁場分布と共振特性	147
A.1.1 Transverse Electric (TE) モード	147
A.1.2 共振周波数	149
A.1.3 $Q$ 値	149
付録 B 単結晶試料の合成	150
B.1 LiFeAs <sub>1-x</sub> P <sub>x</sub> 単結晶	150
B.2 NaFe <sub>0.97</sub> Co <sub>0.03</sub> As 単結晶	152
B.3 BaFe <sub>2</sub> (As <sub>1-x</sub> P <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> ( $x = 0.3, 0.45$ ) 単結晶	153
B.4 FeSe <sub>1-x</sub> Te <sub>x</sub> 単結晶	154
B.5 FeSe 単結晶	155



目次	iv
B.6 $\beta$ -PdBi <sub>2</sub> 単結晶 . . . . .	157
付録 C 異なるギャップを仮定した 2 バンドモデルでのフィット	158
謝辞	161
参考文献	163
論文リスト	175

# 序論

近年， $\text{MgB}_2$  や鉄系超伝導体などの多バンド超伝導体で，銅酸化物に次ぐ高い超伝導転移温度が報告されており，多バンド性は高温超伝導のキーワードの1つと言える．本研究は，典型的な多バンド超伝導体であり，新奇な超伝導対称性や多様なギャップ構造が報告されている鉄系超伝導体を主な測定対象とし，多バンド超伝導体における磁束量子の性質を実験的に明らかにすることを目指したものである．

本論文の構成は以下の通りである．先ず，第1章にて，本研究で主に着目した鉄系超伝導体および磁束量子に関するこれまでの研究結果を概観し，本研究の目的を第2章に示す．第3章では，本研究で行なったマイクロ波領域での磁場中表面インピーダンスの測定原理・解析手法の詳細を述べる．

第4章から第6章では，幾つかの鉄系超伝導体に対して体系的に行なった磁場中表面インピーダンス測定の結果を示す．具体的には，第4章では，鉄系超伝導体で提唱された  $s_{+-}$  波ギャップ（符号反転  $s$  波対称性）を持つことが有力視されている  $\text{LiFeAs}_{1-x}\text{P}_x$  および類縁物質の  $\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$  に着目し，多バンド性やギャップの符号反転などの性質が，これら物質の磁束量子に与える影響を調べた．また，第5章では，第4章の結果から示唆された磁束フロー抵抗率の初期勾配とギャップ異方性との関係を明らかにすべく，より異方的な超伝導ギャップを有する 122 系物質  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  ( $x = 0.3, 0.45$ ),  $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$  に対する測定結果を示す．第6章では，非常に disorder の強い物質である  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  単結晶と，非常に純良な  $\text{FeSe}$  単結晶に対する測定結果を示し，磁束量子に対する disorder の影響を調べた．

上記の鉄系超伝導体に対する体系的測定により得られた実験結果を第7章で整理・考察する．その結果，(1) 磁束フロー抵抗率と超伝導ギャップの異方性との定性的な関係が明らかとなり，また，(2) disorder が強い物質においては超流体の逆流（バックフロー）現象の重要性が示唆された．

第7章の結果を受け，第8章では，超流体密度および磁束フロー抵抗率に対する2バンドモデルを構築し，これら独立な2つの物理量に対するフィットを通じて超伝導ギャップ構造の定量的評価を試みた．また，第9章では，小さな GL パラメータを持つ多バンド超伝導体  $\beta\text{-PdBi}_2$  単結晶の磁束フロー抵抗率を調べ，disorder とは異なる

原因でバックフロー現象が顕著になることを示した．

最後に，本研究で調べた多バンド超伝導体の磁束量子の性質をまとめ，第 10 章にて総括する．

# 第 1 章

## 背景

本章では，本研究で着目した鉄系超伝導体と磁束量子（渦糸）に関する，これまでの報告を概観する．

### 1.1 鉄系超伝導体

2008 年に  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  の超伝導転移 ( $T_c^{\text{max}} \approx 26 \text{ K}$ ) [1] が Kamihara らによって報告されて以降，鉄を含む超伝導体が盛んに研究されている．鉄系超伝導体は， $\text{FePn}_4$  ( $\text{Pn} = \text{As}, \text{P}$ ：ニクトゲン) 四面体あるいは  $\text{FeCh}_4$  ( $\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$ ：カルコゲン) 四面体が稜共有して作る伝導層と，種々のブロック層から構成された結晶構造を有する．典型的な磁性元素である Fe が伝導の主たる担手となって銅酸化物に次ぐ高い  $T_c$  を示すため，非従来型の超伝導発現機構が期待され，その解明を目指して世界中で精力的に研究が進められている．以下に鉄系超伝導体の概要を記すが，実験・理論の現状は文献 [2–7] や最新のレビュー論文 [8, 9] などで詳しく解説されているので，そちらも参照されたい．

#### 1.1.1 物質・結晶構造

鉄系超伝導体は銅酸化物超伝導体と同様に伝導層とブロック層が積層した構造を持つため，ブロック層の種類に応じて異なる結晶構造が得られており，銅酸化物などの慣例と同様に結晶構造中の組成比を用いて，“1111 系”や“122”系などと称される．以下に，代表的な鉄系超伝導体母物質の結晶構造（図 1.1）と概要を記す．

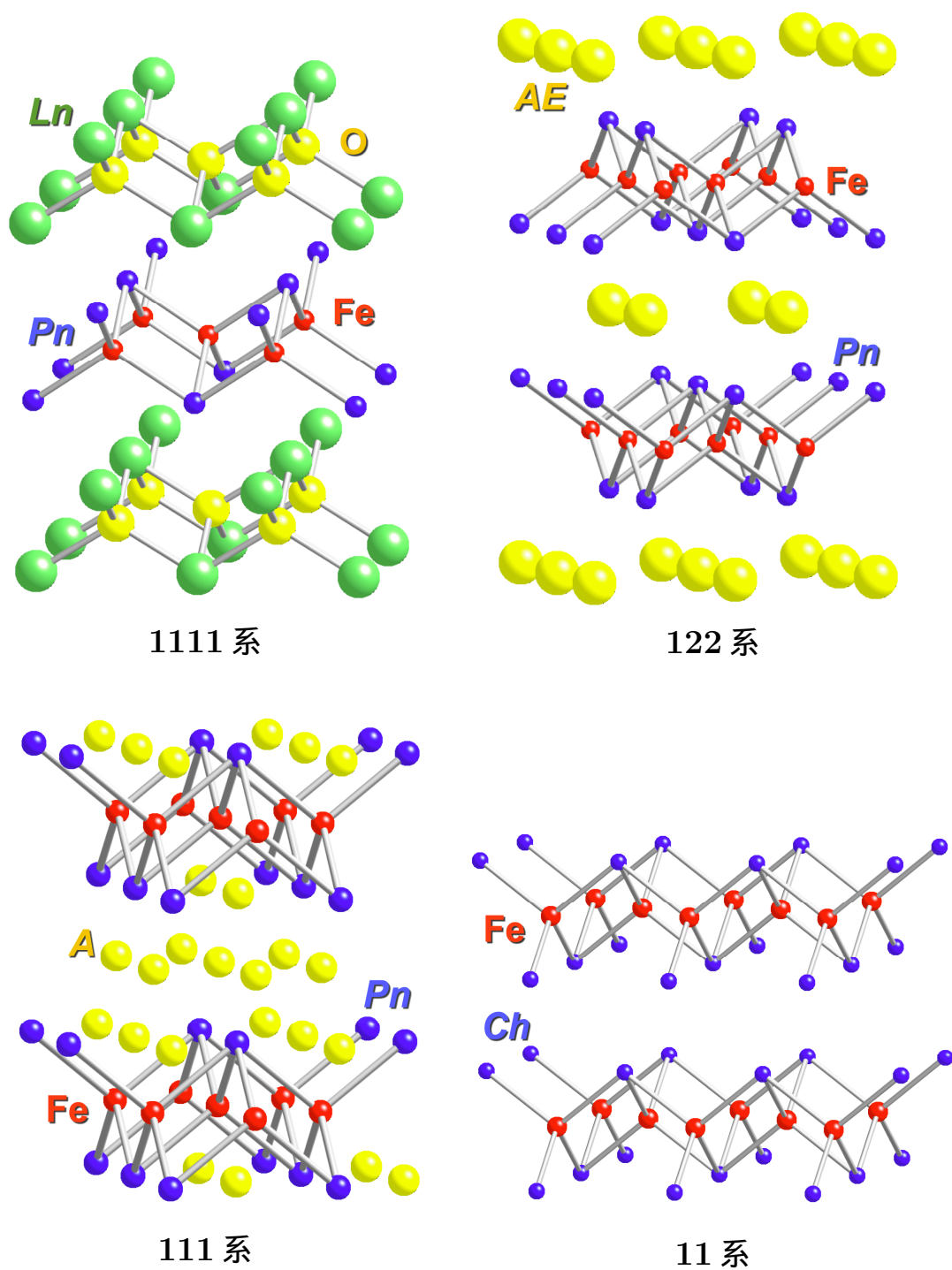


図 1.1 代表的な鉄系超伝導体の結晶構造 .

1111 系 ( $LnFePnO$ ,  $AeFeAsF$ )

$Ln$  は希土類金属,  $Ae$  はアルカリ土類金属である.  $ZrCuSiAs$  型 (正方晶, 空間群:  $P4/nmm$ ) の結晶構造を持ち,  $FePn_4$  四面体から成る伝導層と  $Ln_4O$  四面体から成る絶縁層が交互に積層している. 母物質への O 欠損, O → F, H 置換 (電子ドーピング) を行なうことで超伝導が発現する. 特に, 最初に報告された  $Ln = La$  の場合から, 希土類元素を置換することで  $T_c$  が劇的に上昇し,  $SmFeAsO_{1-x}F_x$  で最高の  $T_c \approx 55$  K [10] が報告されている. 比較的高い  $T_c$  が得られるが, 単結晶を得るには高压合成が必要となることが多く, 大型の単結晶を得るのは難しい.

122 系 ( $AFe_2Pn_2$ )

$ThCr_2Si_2$  型 (正方晶, 空間群:  $I4/mmm$ ) の結晶構造を持ち, アルカリ土類金属 ( $Ae$ ) を挟んで隣接する  $FePn_4$  四面体が反転した配置をとるため, 伝導層が単位胞内に 2 層含まれる. フラックス (Sn や FeAs) の利用で数 mm 程度の比較的大きな単結晶が比較的容易に合成できるため, 鉄系物質の中で最も物性研究が進んでいる. 特に  $Ae = Ba$  の場合が初期から研究されており, 最近では  $Ae = Sr$  の系も結晶構造の 3 次元性の違いなどの観点から盛んに研究されている.  $AFe_2Pn_2$  は反強磁性金属で超伝導を示さないが,  $Ae \rightarrow K$  (ホールドーピング),  $Fe \rightarrow Co, Ni$  (電子ドーピング),  $As \rightarrow P$  (化学的圧力印加), 静水圧による物理的圧力印加により 30 K 級の超伝導が発現する.

111 系 ( $AFePn$ )

結晶構造は  $CeFeSi$  型 (正方晶, 空間群:  $P4/nmm$ ) であり,  $FePn_4$  四面体の伝導層がアルカリ金属 ( $A = Li, Na$ ) イオンを挟んだ構造となる.  $A = Li$  の系は,  $LiFeAs$  ( $T_c \approx 18$  K) [11] および  $LiFeP$  ( $T_c \approx 4$  K) [12] が超伝導を示し, 磁気・構造相転移は示さない. 特に母物質  $LiFeAs$  は, ノンドーピングでも超伝導を示す点で他の鉄系超伝導体と大きく異なる.  $A = Na$  系の母物質  $NaFeAs$  は, 正方晶 → 直方晶の構造相転移 ( $T_s \approx 50$  K), 磁気相転移 (ストライプ型反強磁性,  $T_N \approx 40$  K) を示す. こちらも低温で超伝導転移 ( $T_c \approx 9$  K) [13] を示すが, 体積分率は非常に小さい. 電子ドーピング ( $Fe \rightarrow Co$ ) により磁気秩序が抑制され,  $Co \sim 5\%$  で最高の  $T_c \approx 22$  K を示す [13, 14]. 111 系は As-P 固溶系の合成が難しく, 実験は殆どが  $AFeAs$  に対するもの

である．

### 11 系 ( $\text{FeCh}$ )

この系は  $\alpha\text{-PbO}$  型 (正方晶, 空間群:  $P4/nmm$ ) の結晶構造をもち,  $\text{FeCh}_4$  四面体から成る伝導面のみで構成される．鉄面の間にある  $\text{Fe(II)}$  サイト (111 系で  $A$  元素が入るサイト) に過剰鉄が入り易く,  $\text{Fe}$  組成の不定比性が大きい．特に  $\text{FeSe}$  では過剰鉄や鉄欠損により結晶構造や物性が大きく変化するとの報告もある [15]．他の系と同じく圧力効果に敏感であり,  $\text{FeTe}$  は静水圧下で  $T_c \approx 37 \text{ K}$  [16] まで上昇し,  $\text{Se}$   $\text{Te}$  (イオン半径:  $\text{Se} < \text{Te}$ ) 置換による化学的圧力印加した  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  では  $x = 0.4$  付近で  $T_c^{\text{max}} \approx 14 \text{ K}$  が得られる． $\text{As}$  や  $\text{P}$  に比べて毒性の小さいカルコゲン元素のみを含むため, 実用化という面でも興味を持たれている．

### その他の結晶構造をもつ鉄系超伝導体

上述した 4 つの物質系は, Kamihara らの報告 [1] から半年余りで報告された鉄系物質の主要なメンバーである．これらの報告の後にも, 以下のような新たな鉄系超伝導物質が発見されている:

### 32522 系 ( $AE_3\text{TM}_2\text{O}_5\text{Fe}_2\text{Pn}_2$ ) および 42622 系 ( $AE_4\text{TM}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{Pn}_2$ )

$\text{TM}$  には遷移金属の  $\text{Sc}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Ti}$  などが入り,  $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Fe}_2\text{As}_2$  [17] や  $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$  [18] などの物質がある．これらの物質はペロブスカイト構造を含む非常に厚いブロック層を持ち,  $40 \text{ K}$  級の高い  $T_c$  も報告されている．

### 245 系 ( $A_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ )

11 系の  $\text{Fe}$  欠損をアルカリ金属で補う形で電荷中性を保っており, かつ,  $\text{Fe}$  欠損が周期的に配列することが X 線回折 (X-Ray Diffraction, XRD) や中性子回折から報告された [19]． $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  で軒並み  $30 \text{ K}$  程度の  $T_c$  が得られる一方で, 超伝導領域と絶縁体領域へのメソスコピックな相分離も報告されている [20]．

### 10- $n$ -8 系 ( $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_n\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Pt}_x\text{As}_2)_5$ , $n = 3, 4$ )

岡山大の Nohara グループで発見された超伝導体であり, ブロック層 ( $\text{Pt}_n\text{As}_8$ ) に  $\text{As}$  が含まれる点と, 超伝導を示す組成でも三斜晶の結晶構造を持つ点で, 他の鉄系超

伝導体とは異なる．超伝導転移温度は  $\beta$  相 ( $n = 3$ ) で  $T_c \approx 13$  K ,  $\alpha$  相 ( $n = 4$ ) で  $T_c \approx 38$  K となる [21] .

### 1.1.2 磁気秩序および電子相図

Kamihara らによって報告された  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  は, 母物質  $\text{LaFeAsO}$  では超伝導を示さず O F 置換によって超伝導が発現する [1] . この母物質の直流電気抵抗率には  $T = 150 - 160$  K 付近にキंक構造が存在するが, 超伝導を示すような物質にはそのような構造は観測されない . X 線回折および中性子回折により, このキंक構造は 160 K 付近における正方晶 斜方晶への構造相転移 (図 1.2 左) に依るものであることが分かっている . de la Cruz ら [22] は, 構造相転移のやや低温で Fe のスピン配列による磁気相転移を起こし, ストライプ型の反強磁性秩序 (一方向にスピンの揃い, その直交方向では反強磁性的なスピン配列となる) が現れることを明らかにした (図 1.2 右) . 各物質によって転移温度に違いはあるものの, 構造相転移および磁気相転移は 1111 系, 122 系に共通して観測されており, また 11 系の母物質でも構造・磁気相転移が起こることが確かめられている . 但し, 磁気相転移が構造相転移と同時に起こるという点では 1111 系と異なる .

母物質の磁気秩序が抑制されると超伝導が発現する . 磁気秩序を抑制する方法は様々で, 元素置換によるキャリア (電子/ホール) ドープ, 等価数 (As P や Te

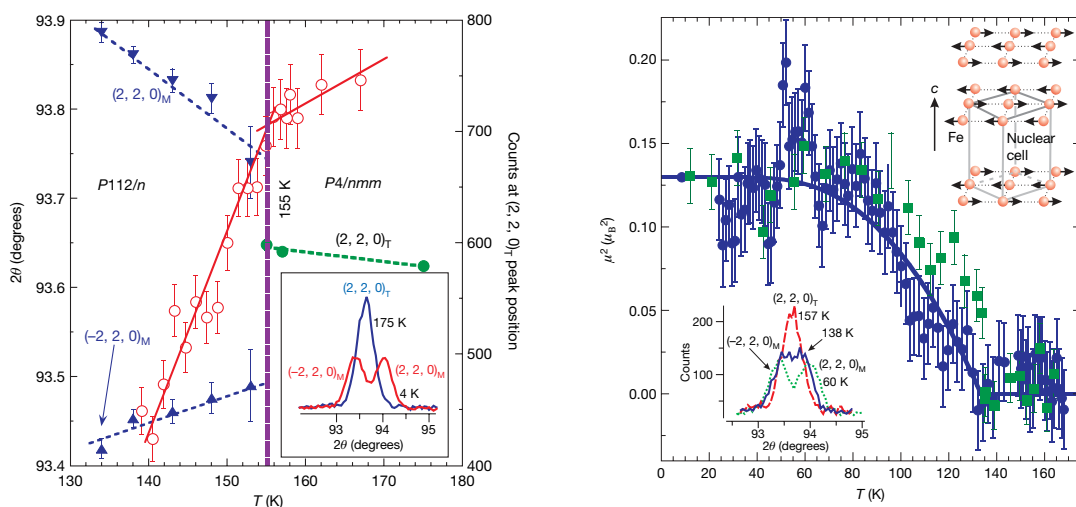


図 1.2  $\text{LaFeAsO}$  に対する中性子回折で得られた (220) ピーク (左) と磁気オーダー (右) の温度依存性 [22] . それぞれ, 構造・磁気相転移の存在を示している .



Se など)置換による化学的圧力印加, 静水圧による力学的圧力印加などが挙げられる。鉄系超伝導体の典型的な電子相図を図 1.3 に示す。超伝導相と反強磁性相が隣接する点は銅酸化物超伝導体に類似 [23] しており, 鉄系超伝導体においても母物質の磁性が超伝導に影響を及ぼしているだろうと考えられる。

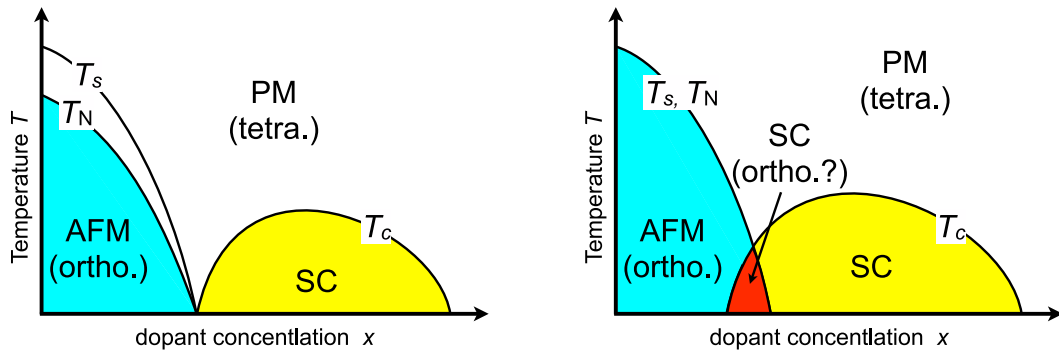


図 1.3 鉄系超伝導体の典型的な電子相図。それぞれ, 超伝導 (SC) 相と反強磁性 (AFM) 相が共存しない場合 (左) と共存する場合 (右) を表しており,  $T_c$ ,  $T_s$ ,  $T_N$  は超伝導転移温度, 構造相転移温度, Néel 温度を表す。

### 1.1.3 バンド構造

3d 電子系である銅酸化物超伝導体では, Cu の周りを O が正八面体的に囲んでおり, 結晶場分裂および Jahn-Teller 効果を受けた結果, Cu の  $3d_{x^2-y^2}$  軌道から成るバンドのみが Fermi 面を形成する。鉄系超伝導体において, Fermi 面近傍のバンドは Fe の 3d 軌道と  $Pn$  ( $= \text{As, P}$ ) の 4p 軌道から構成される [24] が,  $Pn$  は Fe を四面体的に囲むため d 軌道の結晶場分裂は小さく, 5 本のバンドが Fermi エネルギー近傍で複雑に絡み合って複数の Fermi 面が生じる。Fe $Pn_4$  から成る伝導層を含む積層型の結晶構造を持つことから推測されるように,  $k_z$  方向の分散は小さく, 柱状の Fermi 面となる。2 次元 Brillouin ゾーンの原点 ( $\Gamma$  点) 周りの Fermi 面はホールの性質を, ゾーン境界の M 点の周りの Fermi 面は電子の性質をもつ [24] (図 1.4)。これらの特徴は, 更に複雑な電子構造をもつ 42622 系 [25] や  $\Gamma$  点周りのバンドが Fermi 準位を過らない  $K_{1-y}\text{Fe}_2\text{As}_2$  [26] を除いて, 多くの鉄系超伝導体に共通している。角度分解光電子分光 (Angle-Resolved PhotoEmission Spectroscopy, ARPES) でも, このような Fermi 面が観測されている [27]。図 1.4 を見ると,  $\Gamma$  点周りの Fermi 面と M 点周りの Fermi 面は平行移動によって重なりそうである (=ネスティングが良い)。この

ネスティングベクトルの方向と先に述べた磁気秩序の変調の方向が一致しており，スピン揺らぎを媒介とする超伝導モデルの糸口となっている．例外として，11 系の端物質 FeTe ではストライプ型磁気秩序の変調方向とネスティングの方向が  $45^\circ$  ずれているが，これについては局在スピン描像に基づいた  $J_1 - J_2 (-J_3)$  モデル [28] による解釈が試みられている．また，11 系でも超伝導特性の良い物質では磁気秩序の方向がネスティングの方向と近づいてくることが知られている．

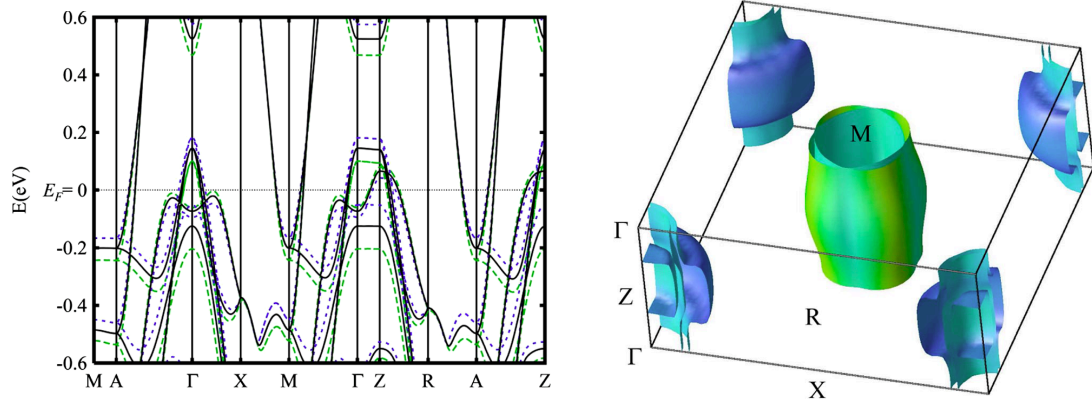


図 1.4 母物質 LaFeAsO の  $E_F$  近傍のバンド分散 (左) と Fermi 面 (右) [24] .

#### 1.1.4 超伝導ギャップ

超伝導状態の波動関数の対称性に関しては，低エネルギー準粒子励起が関与する物理量（電子比熱  $C_{el}$ ，熱伝導度  $\kappa$ ，縦磁気緩和率  $1/T_1$ ，磁場侵入長  $\lambda$  など）の温度・磁場依存性が調べられており，多くの場合でノードのないギャップ構造であることが報告された [3]．特筆すべきは，縦磁気緩和率  $1/T_1$  の  $T_c$  直下に Hebel-Slichter ピーク（超伝導波動関数の干渉効果を反映したピーク）[29] が見られず，非従来型の超伝導発現機構であると考えられる．一方で，幾つかの鉄系超伝導体では線状ノードが示唆されるような温度依存性も観測されており，どのギャップにどのような形状のノードが入っているのかも議論的となっている．このような超伝導ギャップ構造に関しては，Fe 面から測った  $P_n$  までの距離  $h_{P_n}$ （ニクトゲン高さ）に応じてノードの有無が変わることが経験的に知られている [30]．このような  $h_{P_n}$  によるギャップ構造の変化は，後述するスピン揺らぎモデルによって良く説明できる．

超伝導波動関数の対称性に関しても，ホール面と電子面という複数の Fermi 面が重要な役割を果たすと考えられている．Mazin らや Kuroki らは，ホール面-電子面間

のネスティングが，その方向の反強磁性ゆらぎを増強させて実効的な引力相互作用を生じさせるという理論（“スピン揺らぎモデル”）を独立に提唱した [31, 32]．超伝導ギャップと相互作用の関係は，以下のギャップ方程式によって規定される：

$$\Delta(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \frac{\Delta(\mathbf{k}')}{2E(\mathbf{k}')} \tanh \left( \frac{E(\mathbf{k}')}{2k_B T} \right) \quad (1.1)$$

ただし， $\Delta(\mathbf{k})$  および  $E(\mathbf{k}) = \sqrt{\xi^2(\mathbf{k}) + |\Delta(\mathbf{k})|^2}$  は超伝導ギャップと準粒子の運動エネルギーを表す．等方的引力相互作用（ $V(\mathbf{Q}) = -V$ ）を仮定する BCS 超伝導体の場合，等方的ギャップ  $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta$  がこの解となる．斥力である反強磁性スピン揺らぎ  $V(\mathbf{Q})$  に対して解  $\Delta(\mathbf{k})$  が存在するためには  $\Delta(\mathbf{k})\Delta(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) < 0$  でなければならない．逆に，この条件を満たす解  $\Delta(\mathbf{k})$  が存在すれば，斥力相互作用を利用した超伝導の発現が可能となる．単一バンドである銅酸化物超伝導体の場合，ギャップが符号反転するためには Fermi 面上でギャップの振幅がゼロになる箇所（ノード）が必ず生じる（図 1.5 右）．しかしながら，複数のバンドが非連結な Fermi 面を構成する鉄系超伝導体の場合には，異なる Fermi 面間でギャップの符号が反転してさえいればノードは必ずしも Fermi 面上に存在しなくても良く，それぞれの Fermi 面上でノードレスなギャップを持つことが可能となる（図 1.5 左）．これがいわゆる“ $s_{+-}$  波”と称される対称性である．ネスティングによって反強磁性揺らぎが増強される方向は結晶構造の僅かな変化に敏感であり，ニクトゲン高さ  $h_{Pn}$  が大きくなるときには電子面-ホール面間の相互作用が強く，ノードレスな  $s_{+-}$  波状態（図 1.5 左）が実現する． $h_{Pn}$  が小さくなったり，キャリアドーピングにより電子面-ホール面間のネスティングが悪くなると，ホール面-ホール面間のネスティングが相対的に強くなり，Fermi 面上にギャップノードが現れるノーダル  $s_{+-}$  波状態（図 1.5 中）の方が安定となることもある [33]．

一方で，異なる Fermi 面上で超伝導ギャップの符号が同じ  $s_{++}$  波対称性を主張するグループもある [34, 35]．BCS 超伝導体では多少の非磁性不純物を導入しても超伝導特性は殆ど変化しない（Anderson の定理 [36]）のに対して，符号反転を伴う超伝導対称性では非磁性不純物であっても  $T_c$  が大きく低下する．例えば， $d$  波対称性を持つ銅酸化物超伝導体では，数 % の Cu → Zn 置換を導入しただけで超伝導が消失してしまう．これに対し，鉄系超伝導体の場合には 10% 以上の Fe → Co 置換を施しても超伝導が生き残ることから，符号反転を伴う  $s_{+-}$  波対称性では説明できないと主張され

た [37, 38] . 但し , これらの初期の実験は多結晶に対して行なわれたもので , 粒界などの影響は評価しきれていないことに注意すべきであり , 11 系単結晶に対するバルク不純物効果は  $s_{+-}$  波対称性と整合する結果が得られている [39] . 超音波吸収によって弾性的性質も調べられ , ずれ弾性率  $C_{66}$  に 80% にも及ぶ巨大なソフト化が観測された . この結果は低温での軌道秩序の発生を示唆しており [40, 41] , 軌道揺らぎを媒介とした  $s_{++}$  波対称性を支持するものである .

鉄系超伝導体の超伝導波動関数の対称性には符号反転の有無・超伝導ギャップノードの有無など多彩な報告があり , 多バンドを反映した多様な性質が見られる [3, 5, 6] . これまでの実験結果より , 鉄系超伝導体において全ての物質に普遍的な性質は少なく , 鉄系超伝導体の発現機構を解明するには各物質の性質を詳細に調査する必要がある .

## 1.2 超伝導ギャップの構造と物理量

ギャップ方程式 (1.1) にも見えるように , 相互作用  $V(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$  と超伝導ギャップ  $\Delta(\mathbf{k})$  は密接に関連しており , 超伝導ギャップの構造を調べることで超伝導発現機構を解明する糸口が得られる . 一般に ,  $\mathbf{k}$  依存する超伝導ギャップに対する超伝導状態の状態密度は

$$\frac{N_s(E)}{N_n(0)} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{|E(\mathbf{k})|}{\sqrt{E^2(\mathbf{k}) - |\Delta(\mathbf{k})|^2}} \delta(E - E(\mathbf{k})) \quad (1.2)$$

で与えられる . 等方的ノードレスギャップ (BCS 理論) の場合 , 準粒子の励起には  $\Delta_0$  より大きな励起エネルギーが必要となるが , ノードがある場合には  $E_F$  近傍から状

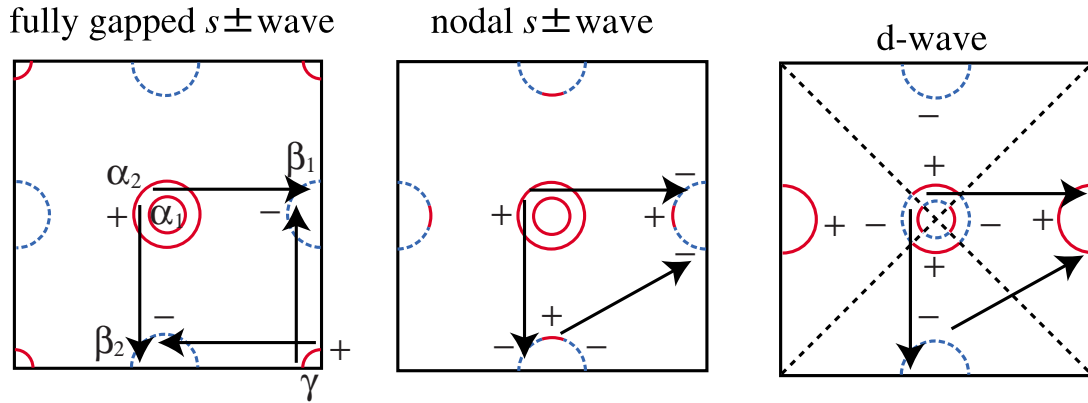


図 1.5 超伝導ギャップの対称性の例 . それぞれ , ノードレスな  $s_{+-}$  波 (左) , ノードルな  $s_{+-}$  波 (中) ,  $d$  波 (右) の場合 [4] .

状態密度が  $E$  の冪乗で連続的に増大し、低エネルギーでの準粒子励起が可能となる（図 1.6）。その冪はノードの形状によって異なるが、低エネルギーでの振舞いは

$$N_s(E) \propto \begin{cases} 0 & (\text{ノードレス}) \\ E & (\text{線状ノード}) \\ E^2 & (\text{点状ノード}) \end{cases} \quad (1.3)$$

となる。この状態密度の  $E$  依存性の違いが、比熱・縦磁気緩和率・熱伝導度・磁場侵入長（超流体密度）といった低エネルギー準粒子励起に敏感な物理量に反映される（表 1.1）。

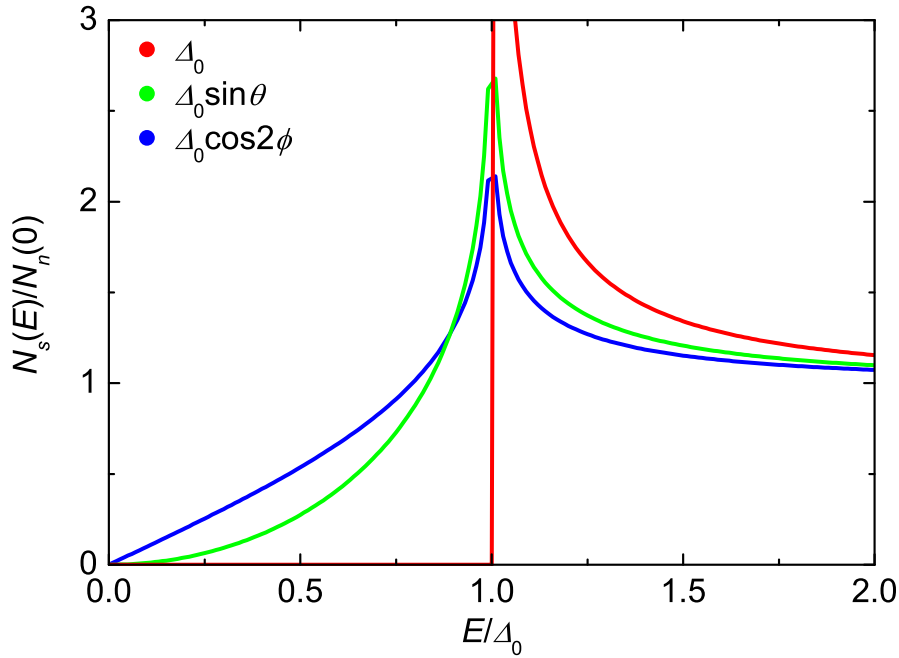


図 1.6 :  $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta_0$  (等方的ノードレス),  $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta_0 \sin(\theta)$  (点状ノード),  $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta_0 \cos(2\phi)$  (線状ノード) の場合の状態密度のエネルギー依存性。但し、 $\theta$  および  $\phi$  は、3次元極座標における極角および方位角。

表 1.1 様々な超伝導ギャップ構造における諸々の物理量の温度依存性 [23]。

ギャップ構造	$N_s(E \ll \Delta_0)$	比熱	縦磁気緩和率	磁場侵入長
ノードレス	0	$\propto \exp(-A/T)$	$\propto \exp(-A/T)$	$\propto \exp(-A/T)$
線状ノード	$\propto E$	$\propto T^2$	$\propto T^3$	$\propto T$
点状ノード	$\propto E^2$	$\propto T^3$	$\propto T^5$	$\propto T^2$
ギャップレス	定数	$\propto T$	$\propto T$	$\propto T^2$

例として，本研究で着目した超流体密度を取り上げると，その温度依存性は凡そ

$$\frac{n_s(T)}{n_s(0)} = \frac{\lambda^2(0)}{\lambda^2(T)} = 1 - 2 \int_{\Delta}^{\infty} dE \frac{N_s(E)}{N_n(0)} \left( -\frac{\partial f(E, T)}{\partial E} \right) \quad (1.4)$$

で与えられる．但し， $f(E, T)$  は Fermi 分布関数である．式 (1.3) を代入すれば，磁場侵入長の変化量  $\delta\lambda(T) \equiv \lambda(T) - \lambda(0)$  には  $\delta\lambda(T) \propto \exp(-\Delta/k_B T)$ ：ノードレス， $\propto T$ ：線状ノード， $\propto T^2$ ：点状ノードの温度依存性が現れる．また，BCS 超伝導体に磁性不純物を導入した場合など，対破壊効果により  $E_F$  直上に有限の状態密度が存在するギャップレス超伝導状態となることがあるが，この場合の磁場侵入長は  $\delta\lambda(T) = (\text{定数}) + \alpha T^2$  と振る舞う．但し，オフセット部分は測定できないため，結果として  $\delta\lambda(T) \propto T^2$  の温度依存性が観測される．

### 1.3 混合（渦系）状態の物性

前述の通り，2008 年の鉄系超伝導体の発見以降，物性探索が精力的に行われてきたが，混合状態に関する実験的研究は殆ど行なわれておらず，鉄系超伝導体における磁束量子の性質は明らかになっていなかった．この節では，これまでに報告された超伝導体における混合状態・磁束量子に対する理論的・実験的研究を概観したい．

#### 1.3.1 混合（渦系）状態

Ginzburg-Landau (GL) 理論に基づく Abrikosov の研究 [42] によれば，全ての超伝導体は GL パラメータ  $\kappa \equiv \lambda/\xi$  ( $\lambda$ ：磁場侵入長， $\xi$ ：コヒーレンス長) を用いて第一種超伝導体 ( $\kappa < 1/\sqrt{2}$ ) と第二種超伝導体 ( $\kappa > 1/\sqrt{2}$ ) に分類される．両者の違いは超伝導凝集エネルギー（利得）と磁気エネルギー（損失）の収支で決まり，第二種超伝導体では，部分的に超伝導を壊して磁場を侵入させた方がエネルギー的に安定となる．銅酸化物超伝導体や本研究で着目した鉄系超伝導体は， $\kappa \sim 100$  ( $\lambda \sim$  数 100 nm,  $\xi \sim$  数 nm) の典型的な第二種超伝導体である．

超伝導ギャップの空間変化を考慮すると，超伝導電流は

$$\mathbf{j}_s(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\mu_0 \lambda^2} \left| \frac{\Delta(\mathbf{r})}{\Delta_0} \right|^2 \left( \mathbf{A}(\mathbf{r}) - \frac{2\pi}{\Phi_0} \nabla \varphi(\mathbf{r}) \right) \quad (1.5)$$

で与えられる．但し，超伝導秩序パラメータを  $\psi(\mathbf{r}) \equiv \sqrt{n_s(\mathbf{r})} e^{i\varphi(\mathbf{r})} \propto \Delta(\mathbf{r})$ ，磁束量



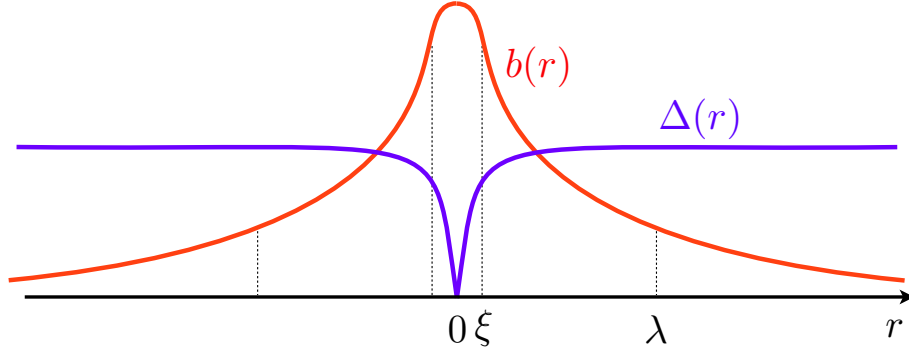


図 1.7 単一磁束量子の周りの局所磁場  $b(r)$  と超伝導ギャップ  $\Delta(r)$  の空間依存性．

子を  $\Phi_0 \equiv h/2e$  とした．磁場が十分小さいとして磁束周りの循環電流に着目すると， $j_s(r) \sim (\Delta(r)/r)\hat{\phi}$  であるから原点で  $j_s$  が発散しないためには  $r \rightarrow 0$  で  $\Delta(r) \rightarrow 0$  が課される．具体的な空間分布は，凡そ

$$\Delta(r) = \Delta_0 \tanh\left(\frac{r}{\xi}\right) \quad (1.6)$$

で与えられる（図 1.7）．このとき， $r \leq \xi$  の渦糸コアと呼ばれる領域では超伝導秩序が局所的に壊れるため，低エネルギーでの準粒子励起が可能となる．また， $\Delta(r) \approx \Delta_0$  で Maxwell 方程式  $\nabla \times \mathbf{b}(r) = \mu_0 \mathbf{j}_s(r)$ （ $\mathbf{b}$ ：局所的な磁場）の回転と組み合わせると

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{\lambda^2}\right) \mathbf{b}(r) = -\frac{\Phi_0}{\lambda^2} \delta_{2D}(\mathbf{r}) \hat{z} \quad (1.7)$$

の非斉次 Bessel 型微分方程式が得られ，解は

$$\mathbf{b}(r) = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda^2} K_0\left(\frac{r}{\lambda}\right) \hat{z} \quad (1.8)$$

と表される．但し， $\delta_{2D}(\mathbf{r})$  は 2 次元デルタ関数， $K_0$  は 0 次の第二種変形 Bessel 関数である．式 (1.8) は原点で発散するが，実際には渦糸コア領域で  $\Delta(r)$  が減衰することから発散は抑えられる（図 1.7）．

磁場を印加すると磁束量子の数が増大していくが，磁束同士は互いに反発し合うため，磁束間相互作用を含めた全自由エネルギーが最小化されるように渦糸が格子状に配列（Abrikosov 格子）されることが预言された [42]．このような渦糸格子は磁気装飾法や走査型トンネル顕微鏡（Scanning Tunneling Microscopy, STM）によって実際に観測されている（図 1.8）．

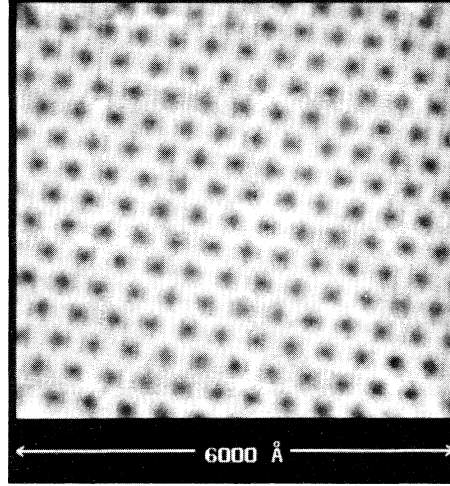


図 1.8 STM で観測された NbSe<sub>2</sub> 単結晶の混合状態の実空間像 [43] .

### 1.3.2 渦糸コア内電子状態

上記の通り, GL 理論を用いて渦糸コア近傍の電磁場・超伝導ギャップの空間分布の情報を得ることができるが, GL 理論を適用できるのは  $\Delta$  が十分小さい ( $\Delta \ll k_B T_c$ ) 場合に限られるため, 低温・低磁場・純良物質における混合状態の準粒子励起を議論することはできない. このような系での準粒子励起を取り扱うには, 渦糸コアなどの不均一な系を取り扱える微視的理論が必要である. 現状よく用いられるのは, 準古典理論 (Eilenberger 方程式) [44] によるアプローチと Bogoliubov-de Gennes (BdG) 理論によるアプローチである. 前者は Fermi 波長  $k_F^{-1}$  程度の空間変化を粗視化してコヒーレンス長  $\xi$  程度の空間変化に注目するもので,  $k_F \xi \gg 1$  ( $\Delta \ll E_F$ ) で有効な近似である. Eilenberger 方程式を解いて求めた準古典 Green 関数から超伝導ギャップや局所状態密度などが計算できる. 後者は超伝導ギャップが空間変化する系 (不純物・磁束量子・接合・界面など) を扱う際によく用いられ, BCS 理論の非一様系への拡張になっている. 超伝導波動関数を直交モード展開 (例えば  $\Psi_\uparrow(\mathbf{r}) = \sum_n [u_n(\mathbf{r})\gamma_{n\uparrow} + v_n^*(\mathbf{r})\gamma_{n\downarrow}^\dagger]$ ) した場合の展開係数  $\{u_n, v_n\}_n$  に対する固有方程式

$$\begin{pmatrix} h_0(\mathbf{r}) & -\Delta(\mathbf{r}) \\ -\Delta^*(\mathbf{r}) & -h_0^*(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_n(\mathbf{r}) \\ v_n(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = E_n \begin{pmatrix} u_n(\mathbf{r}) \\ v_n(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (1.9)$$

が BdG 方程式である. 但し,

$$h_0(\mathbf{r}) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \nabla - i\frac{2\pi}{\Phi_0} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right)^2 + U(\mathbf{r}) - \mu \quad (1.10)$$

である. BdG 方程式は  $k_F \xi \sim 1$  にも適用でき, Maxwell 方程式やギャップ方程式などと自己無撞着に解くことで種々の物理量を計算できる. これらの枠組みを用いた渦



系系に対する計算については，Kato による一連の解説記事 [45–48] が詳しい．

上述の微視的理論を用いた渦糸コア内準粒子励起は，Caroli ら [49] によって最初に求められ， $\kappa \gg 1$ （第二種極限）の超伝導体における単一磁束量子（等方的な渦糸コア）に対する BdG 方程式が解析された．その結果，渦糸コア内部には離散的準位  $E_\mu = (\mu + 1/2)\Delta E$ （ $\mu$ ：整数）が形成されることが予言された（図 1.9）．この離散的準位系は彼らの名を冠して，Caroli-de Gennes-Matricon（CdGM）モードと呼ばれる．CdGM 準位のエネルギー間隔は

$$\Delta E \equiv \hbar\omega_0 = \frac{\int_0^\infty dr \frac{\Delta(r)}{r} e^{-2K(r)}}{k_F \int_0^\infty dr e^{-2K(r)}}, \quad K(r) \equiv \frac{1}{\hbar v_F} \int_0^r dr' \Delta(r') \quad (1.11)$$

で与えられる [49]．超伝導ギャップの空間分布に式 (1.6) を仮定すれば，

$$\hbar\omega_0 = 0.6496 \frac{\Delta_0}{k_F \xi} = 1.02 \frac{\Delta_0^2}{E_F} \quad (1.12)$$

となる．渦糸コア内準位に対するもう一つ重要なエネルギースケールとして，渦糸コア内準粒子の散乱時間  $\tau_{\text{core}}$  を反映した各エネルギー準位のぼやけ

$$\delta E \approx \frac{\hbar}{\tau_{\text{core}}} \quad (1.13)$$

がある．CdGM 束縛準位の準位間隔と準位幅の比  $\Delta E/\delta E = \omega_0 \tau_{\text{core}}$  を指標として，渦糸コア内電子状態を (i) dirty なコア ( $\omega_0 \tau_{\text{core}} \ll 1$ )，(ii) moderately clean なコア ( $\omega_0 \tau_{\text{core}} \approx 1$ )，(iii) superclean なコア ( $\omega_0 \tau_{\text{core}} \gg 1$ ) の 3 つに大別できる（図 1.10）．dirty な渦糸コアでは離散的な準位間隔よりも準位幅が大きく，準粒子励起スペクトル

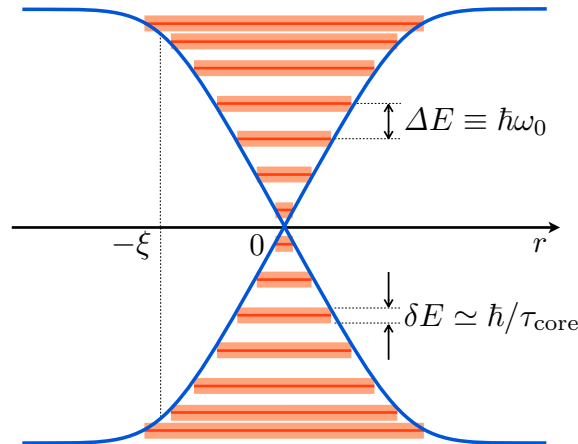


図 1.9 渦糸コア内束縛準位（CdGM モード）の概形．

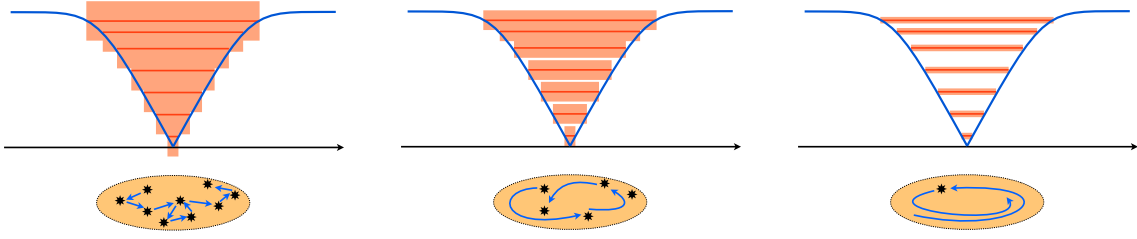


図 1.10 dirty(左), moderately clean (中), superclean (右) な渦糸コアの模式図。

は連続的に見えるのに対し, superclean な渦糸コアでは離散的準位が明瞭に見え, 量子性が顕わとなることが期待される。

Caroli らによって予言された渦糸コア内束縛準位は, 走査型トンネル分光 (Scanning Tunneling Spectroscopy, STS) 技術の発展により実際に観測された。図 1.11 に Hess らが観測した  $\text{NbSe}_2$  単結晶の STS スペクトル [43] を示した。磁束量子から離れた箇所 (下の曲線) では超伝導ギャップが開いて低エネルギーでの微分コンダクタンスはゼロとなっているのに対し, 磁束量子の中心部分 (上の曲線) では  $V \approx 0$  にピーク構造が見え, 超伝導ギャップ内に有限の状態密度があることを示している。 $\Delta_0 \sim 10 \text{ K}$ ,  $E_F \sim 10^4 \text{ K}$  と評価すれば, 準位間隔は  $\Delta E \sim 0.9 \mu\text{eV}$  と非常に小さい。 $\text{NbSe}_2$  が非常に純良な単結晶であることを考慮すると,  $V \approx 0$  のブロードなピークは準位幅が大きいのではなく, 寧ろ状態が稠密に詰まったものと考えられる。通常, 従来超伝導体では  $\Delta/E_F \lesssim 0.01$  であるため CdGM 準位間隔は小さく, 渦糸コア内部を常伝導領域とみなしても良い。一方, 高温超伝導体ではコヒーレンス長が非常に短いため, 渦糸コア内準位の量子性がより明瞭に現れると期待される。Maggio-Aprile らは混合状態にある  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) 単結晶の STS 測定 [50] を行ない, 超伝導ギャップ ( $\approx 20 \text{ meV}$ ) 以下の有限のバイアス位置 ( $\approx 7 \text{ meV}$ ) にピークを観測した (図 1.13)。同様のスペクトルは  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212) 単結晶 [51] でも観測されており, 銅酸化物超伝導体に普遍的な性質だと考えられる。銅酸化物超伝導体で観測された微分コンダクタンスピークが最低次の CdGM モードであるとすれば,  $k_F\xi < 10$  となり準古典近似で扱って良いか疑問が残る。 $k_F\xi \sim 1$  のとき, 渦糸コアは量子極限コアと呼ばれる。 $s$  波超伝導体の量子極限的な渦糸コアに対する準粒子状態の解析は, Hayashi ら [52] によって行なわれ, 状態密度の渦糸コア直上での非対称な局所状態密度や Friedel 振動的な空間依存性が予言されている (図 1.14)。

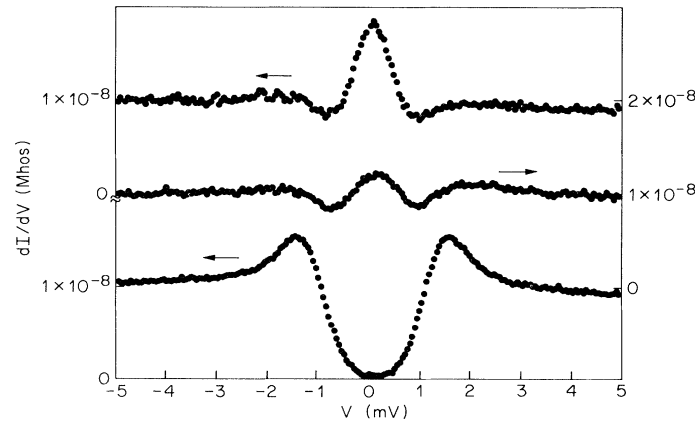


図 1.11 渦糸コア中心から 0, 75,  $2 \times 10^3$  Å 離れた位置での NbSe<sub>2</sub> 単結晶の微分コンダクタンススペクトル [43] .

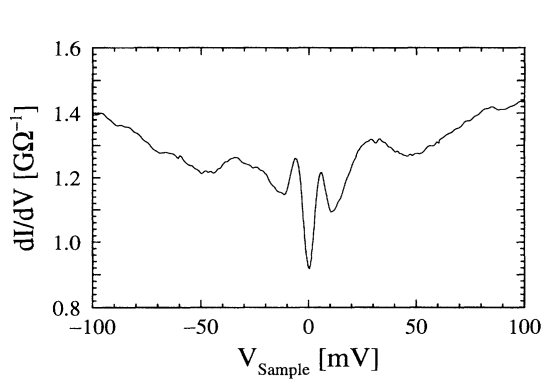


図 1.12 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 単結晶 ( $T = 4.2$  K,  $B = 6$  T) の渦糸コアにおける STS スペクトル [50] .

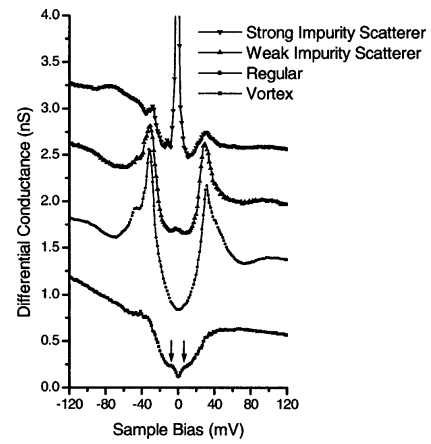


図 1.13 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub> 単結晶 ( $T = 4.2$  K) の STS スペクトル [51] .

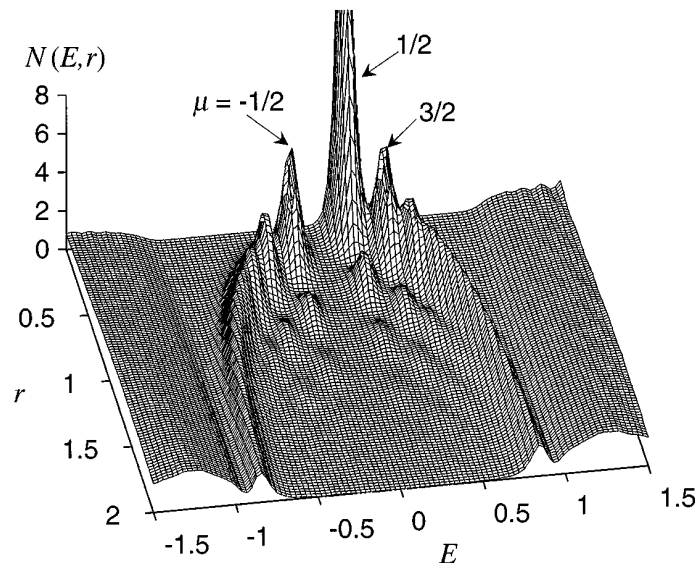


図 1.14 量子極限的渦糸コア近傍で期待される局所状態密度のエネルギー・距離依存性 [52] . 電子-正孔対称性の破れが大きく, Friedel 振動的な空間変調も見られる .

### 1.3.3 磁束量子の運動と渦糸コア内電子状態

渦糸コア近傍での低エネルギー準粒子励起を反映する熱力学量として，比熱・熱伝導度・磁束フロー抵抗率が挙げられる．熱伝導度には主に渦糸コア外部の準粒子が寄与し，比熱には渦糸コア内・外に励起された準粒子が寄与する．これに対し，磁束フロー抵抗率には主に渦糸コア内部の準粒子が寄与をする．つまり，磁束フロー抵抗率は渦糸コア内の低エネルギー準粒子励起を探る良いプローブと言える．ここでは，磁束フロー抵抗率に関する理論的・実験的な先行研究を概観する．

#### 磁束ピン止めがない場合

Kopnin と Kravtsov [53, 54] は印加電流  $j_{\text{tr}}$  による駆動力 (driving force):  $f_d = j_{\text{tr}} \times \Phi_0$ ，熱ゆらぎによるランダム力:  $f_{\text{th}}$ ，粘性抵抗力 (viscous drag force):  $f_{\text{vd}} = \eta v_v$ ，磁束フロー Hall 項:  $f_H = \alpha_H v_v \times \hat{z}$  を考慮し，磁束量子の運動方程式を

$$\eta v_v + \alpha_H v_v \times \hat{z} = j_{\text{tr}} \times \Phi_0 + f_{\text{th}} \quad (1.14)$$

で与えた．但し， $\alpha_H$ ， $\eta$ ， $v_v$  はそれぞれ磁束フロー Hall 係数，粘性抵抗係数，磁束量子の運動速度を表す．簡単のため絶対零度を考え，熱ゆらぎを無視する (図 1.15)．

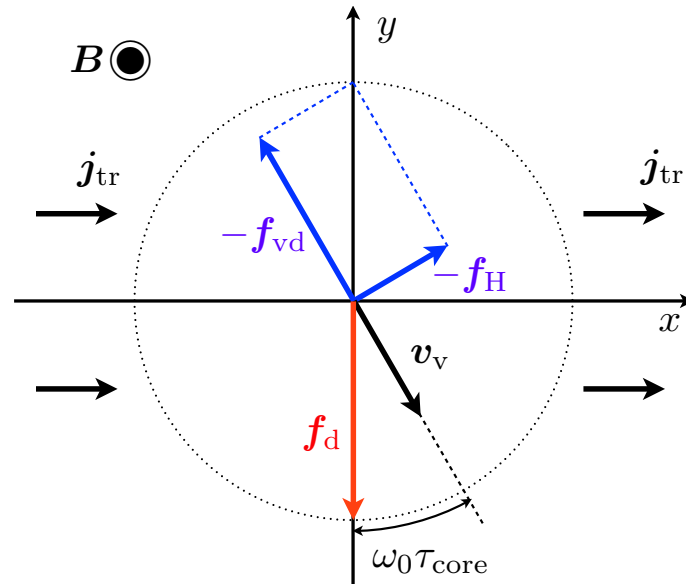


図 1.15 磁束量子にはたらく力のつりあい．

様々な  $\omega_0 \tau_{\text{core}}$  に対する粘性抵抗係数  $\eta$  と磁束フロー Hall 係数  $\alpha_H$  は，Blatter ら

[55] によって計算され,

$$\eta = n\pi\hbar \frac{\omega_0\tau_{\text{core}}}{1 + (\omega_0\tau_{\text{core}})^2}, \quad \alpha_H = n\pi\hbar \frac{(\omega_0\tau_{\text{core}})^2}{1 + (\omega_0\tau_{\text{core}})^2} \quad (1.15)$$

で与えられた．このとき磁束フロー Hall 角  $\theta_H$  は  $\tan \theta_H = \alpha_H/\eta = \omega_0\tau_{\text{core}}$  となる．式 (1.15) に類似の振舞いは Larkin-Ovchinnikov [56] および Kopnin-Kravtsov [53] による微視的なアプローチからも得られている．

先ず，最も簡単な場合として Hall 効果を見捨てる状況を考えて，式 (1.14) は

$$\eta \mathbf{v}_v = \mathbf{j}_{\text{tr}} \times \Phi_0 \quad (1.16)$$

となる．磁束量子の運動によって誘起される電場は  $\mathbf{E} = \mathbf{B} \times \mathbf{v}_v$  より

$$\mathbf{E} = \mathbf{B} \times \left( \frac{1}{\eta} \mathbf{j}_{\text{tr}} \times \Phi_0 \right) = \frac{\Phi_0 \mathbf{B}}{\eta} \mathbf{j}_{\text{tr}} \equiv \rho_f \mathbf{j}_{\text{tr}} \quad (1.17)$$

となる．したがって，混合状態では磁束量子が運動することによって有限の散逸（磁束フロー抵抗率 (flux-flow resistivity)） $\rho_f$  が生じる．

以下，渦糸コア内電子状態の分類 [57] と同様， $\omega_0\tau_{\text{core}}$  の値によって大きく 3 つに分類して磁束量子の運動を考える：

dirty な極限 ( $\omega_0\tau_{\text{core}} \ll 1$ )

離散準位の間隔よりも準位幅が大きく渦糸コア内の一粒子励起スペクトルは連続的に見え，渦糸コアを常伝導の円筒とみなした Bardeen-Stephen モデル [58] などで想定されている．このとき，

$$\eta \approx n\pi\hbar\omega_0\tau_{\text{core}}, \quad \alpha_H \approx 0 \quad (1.18)$$

となり， $\tan \theta_H \approx 0$ ，すなわち，磁束は印加電流と垂直な方向に流れる．

moderately clean な領域 ( $\omega_0\tau_{\text{core}} \approx 1$ )

この中間的な領域では，渦糸コア内束縛準位には離散性が見られるものの，それなりエネルギー散逸が存在する．この領域での磁束フローは，Larkin-Ovchinnikov [59] や Bardeen-Sherman [60] によって調べられ，渦糸コア半径が温度に比例して収縮する Kramer-Pesch 効果 [61] 由来の数ファクターを除いて，dirty 極限と類似の振舞いを示す [56]．

superclean な極限 ( $\omega_0 \tau_{\text{core}} \gg 1$ )

この極限では渦糸コア内束縛準粒子は離散的な準位を形成し，渦糸コア内の電子状態は非常に純良だと言える．粘性抵抗係数および Hall 係数は

$$\eta \approx n\pi\hbar/\omega_0\tau_{\text{core}}, \quad \alpha_H \approx n\pi\hbar \quad (1.19)$$

となり， $\tan \theta_H \approx \pi/2$ ，すなわち，磁束量子は印加電流と平行な向きに移動する．このような極限での磁束フローは Nozières-Vinen-Warren による Magnus 力に基づいた一連の研究によって議論されている [62, 63]．

より一般化して，印加電流 ( $j_{\text{tr}} \propto \hat{x}$ ) が一定の場合に磁束フロー Hall 効果も考慮して式 (1.14) を解くと

$$v_x = j_{\text{tr}}\Phi_0 \frac{\alpha_H}{\eta^2 + \alpha_H^2}, \quad v_y = -j_{\text{tr}}\Phi_0 \frac{\eta}{\eta^2 + \alpha_H^2} \quad (1.20)$$

となり，電場は

$$E_x = \frac{j_{\text{tr}}\Phi_0 B}{\eta + \alpha_H^2/\eta}, \quad E_y = \frac{j_{\text{tr}}\Phi_0 B}{\eta^2/\alpha_H + \alpha_H} \quad (1.21)$$

となる．したがって，電気抵抗率テンソルの Ohmic 成分は

$$\rho_f = \frac{\Phi_0 B}{\eta + \frac{\alpha_H^2}{\eta}} \equiv \frac{\Phi_0 B}{\eta_{\text{eff}}} \quad (1.22)$$

となり，磁束フロー Hall 効果を考慮した磁束フロー抵抗率は，実効的な粘性抵抗係数

$$\eta_{\text{eff}} \equiv \eta + \frac{\alpha_H^2}{\eta} = n\pi\hbar\omega_0\tau_{\text{core}} \quad (1.23)$$

を用いて表すことができる．但し，最後の等号には式 (1.15) を用いた．式 (1.22) および式 (1.23) より，測定した磁束フロー抵抗率から  $\omega_0 \tau_{\text{core}}$  を評価でき，渦糸コア内電子状態を探ることができる．本研究で用いた空洞共振器摂動法 (3.2 節) では  $j_{\text{tr}}$  一定であり，本研究で測定した粘性抵抗係数は  $\eta_{\text{eff}}$  である．この点に留意して，以下では顕わに “eff” と記せず  $\eta$  と表記する．

磁束ピン止めがある場合

超伝導体中の不純物や変位などの欠陥部分では超伝導秩序が減退するため，磁束量子が侵入した際の超伝導凝縮エネルギーの損失は相対的に小さくなる．したがっ

て、磁束量子は欠陥部分に優先的に侵入していき、磁束量子が欠陥に捕捉される．ピン止めポテンシャルを放物線近似すれば、一種の復元力とみなせる磁束ピン止め力  $f_{\text{pin}} = -\kappa_p u$  ( $u$ : 磁束ピン止め中心からの変位) が磁束量子にはたらく (図 1.16 左)．ピン止めポテンシャルに捕捉された磁束量子も、有限温度においては熱ゆらぎの影響によって確率的に近隣のピン止めポテンシャルへと遷移することがある (図 1.16 右)．この現象を磁束クリープ (flux creep) と呼ぶ．磁束クリープが起こる確率はピン止めポテンシャルの高さ  $U_0$  を超えて励起される確率と考えられるので、

$$P_{\text{creep}} \propto \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right) \quad (1.24)$$

と与えられる．磁束クリープが起こっている場合には Ohmic な抵抗が生じることが知られており、このとき生じる抵抗は熱支援磁束フロー (Thermally-Assisted Flux Flow, TAFF) 抵抗と称される．

磁束フロー状態では大電流を流すことができないため、超伝導マグネットなどへの応用においては磁束ピン止めが強い方が好ましい．このため、ピン止めサイトとなる不純物や欠陥を意図的に導入することにより、磁束ピン止めを増強させるなどの工夫が行なわれる．

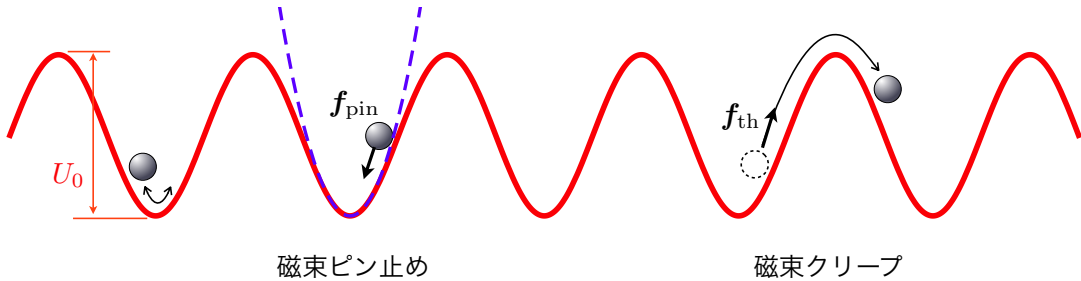


図 1.16 磁束ピン止めと磁束クリープの概念図．

#### 1.3.4 Coffey-Clem モデル

混合状態での交流電磁場応答に対する理論的アプローチとして、Coffey と Clem の研究がある [64]．Coffey-Clem モデルでは、磁束量子に働く力として、式 (1.14) で考慮された  $f_d$ ,  $f_{\text{th}}$ ,  $f_{\text{vd}}$  に加え、磁束ピン止めによる復元力  $f_{\text{pin}}$  も考慮する：

$$\eta \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \kappa_p \mathbf{u} = \mathbf{j} \times \Phi_0 + \mathbf{f}_{\text{th}} \quad (1.25)$$

但し、磁束フロー Hall 効果は実効的な粘性抵抗率として  $\eta$  に繰り込んでおり、磁束量子間に働く斥力相互作用は磁束量子同士が十分に離れている低磁場領域では無視で



きる．したがって，Coffey-Clem モデルには低磁場での磁束量子に働く力として現象論レベルで考え得る力が全て取り入れられており，本研究では有限磁場下で測定したデータの解析を Coffey-Clem モデルに基づいて行なっている．以下，Coffey-Clem モデルを紹介する．

以下，2 流体モデルを考え，常伝導電流および超伝導電流はそれぞれ Ohm の法則および London 方程式

$$\mathbf{j}_n = \sigma_{nf} \mathbf{E} \quad (1.26)$$

$$\mathbf{j}_s = -\frac{1}{\mu_0 \lambda^2} \left( \mathbf{A} - \frac{\Phi_0}{2\pi} \nabla \varphi \right) \quad (1.27)$$

に従うとする．但し， $\sigma_{nf}$  は常流体による電気伝導度であり， $\varphi$  は巨視的波動関数の位相である．式 (1.27) の回転をとると

$$\nabla \times \mathbf{j}_s = -\frac{1}{\mu_0 \lambda^2} [\mathbf{B} - n(\mathbf{r}, t) \Phi_0] \quad (1.28)$$

となる．ここで

$$n(\mathbf{r}, t) = n_0 - n_0 (\nabla \cdot \mathbf{u}) \quad (1.29)$$

は局所的な磁束密度である．第2項は磁束量子の存在による局所的な磁場分布変化を表す．磁場を一様に分布した静磁場  $B_0$  と微小な交流磁場  $b(\mathbf{r}, t)$  ( $b_0 \ll B_0$ ) の和とすれば，

$$\nabla \times \mathbf{j}_s = -\frac{1}{\mu_0 \lambda^2} [b_0 + (\nabla \cdot \mathbf{u}) B_0] \quad (1.30)$$

となる．Maxwell 方程式と式 (1.26) および式 (1.30) を整理すれば，

$$-\nabla^2 b_0 = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 b_0}{\partial t^2} - \mu_0 \sigma_{nf} \frac{\partial b_0}{\partial t} - \frac{1}{\lambda^2} [b_0 + (\nabla \cdot \mathbf{u}) \Phi_0 B_0] \quad (1.31)$$

が得られる． $(\nabla \cdot \mathbf{u})$  の項を求めるには，磁束ピン止めがある場合の磁束量子の運動方程式 (1.25) に立返る必要がある． $x > 0$  の半空間に超伝導のバルク体が存在するとし，交流磁場を  $b_0(\mathbf{r}, t) = \hat{z} b_0 e^{-x/\tilde{\lambda}} e^{-i\omega t}$  で与える．この磁場は複素侵入長  $\tilde{\lambda}(B, \omega, T)$  で遮蔽される．磁束量子は振動磁場によって駆動され，ピン止め中心から変位  $\mathbf{u} = \hat{x} u_0 e^{-x/\tilde{\lambda}} e^{-i\omega t}$  だけ移動すると仮定して運動方程式に代入すれば，複素振幅

$$\mathbf{u} = -i \frac{\tilde{\mu}(\omega, T)}{\omega} \mathbf{f}_d = -i \frac{\tilde{\mu}(\omega, T)}{\omega} \frac{b_0 e^{-x/\tilde{\lambda}} e^{-i\omega t}}{\tilde{\lambda}} \hat{x} \quad (1.32)$$



が動的易動度

$$\tilde{\mu}(\omega, T) = \frac{1}{\eta} \frac{\varepsilon + (\omega/\omega_{\text{cr}})^2 - i(1 - \varepsilon)\omega/\omega_{\text{cr}}}{1 + (\omega/\omega_{\text{cr}})^2} \quad (1.33)$$

で表される．この動的易動度は，正弦波的な周期的ピンングポテンシャル中の磁束クリープ現象が周期ポテンシャル中に置かれた粒子の Brown 運動に類似していることから導かれている．式 (1.33) の磁束クリープ因子  $\varepsilon$  およびクロスオーバー周波数  $\omega_{\text{cr}}$  はそれぞれ

$$\varepsilon \equiv \frac{1}{I_0^2(\nu)}, \quad \omega_{\text{cr}} \equiv \frac{\kappa_p}{\eta} \frac{I_1(\nu)I_0(\nu)}{I_0^2(\nu) - 1} \quad (1.34)$$

で定義される．但し， $I_m(\nu)$  は規格化したピン止めポテンシャル

$$\nu = \frac{U_0(T)}{2k_B T} \quad (1.35)$$

を引数にもつ  $m$  次第一種変形 Bessel 関数である．図 1.17 に  $\varepsilon$  と  $\omega_{\text{cr}}$  の  $\nu$  依存性を示した．通常， $\nu$  は低温ほど大きく  $\varepsilon \rightarrow 0$ ,  $\omega_{\text{cr}} \rightarrow \kappa_p/\eta$  に収束する．

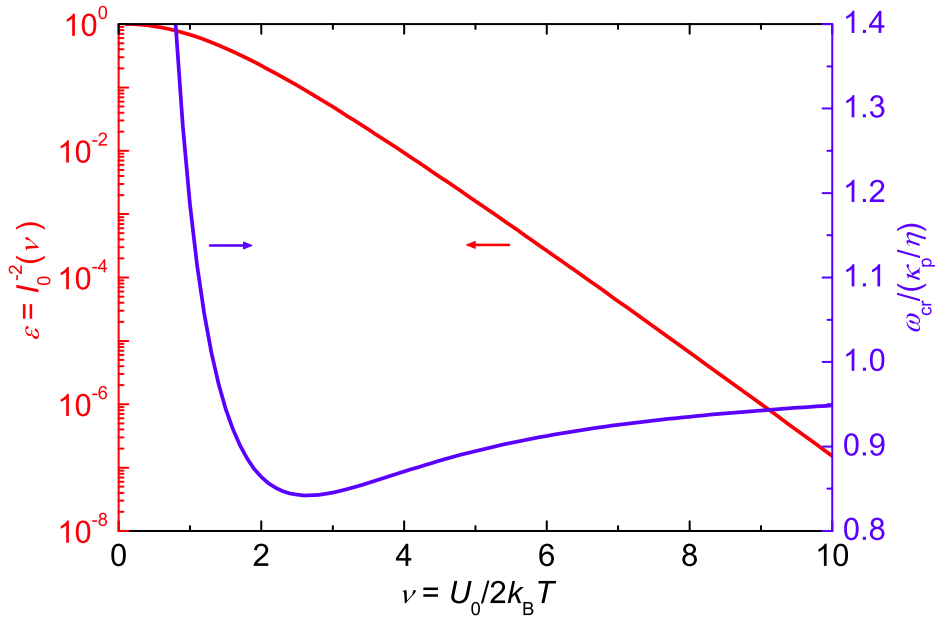


図 1.17 磁束クリープ因子  $\varepsilon$  ( ) と  $T = 0$  K での値で規格化したクロスオーバー周波数  $\omega_{\text{cr}}/(\kappa_p/\eta)$  ( ) の  $\nu$  依存性 (after Coffey *et al.* [64]).

以上で求めた  $u$  の表式を式 (1.31) に代入し，マイクロ波領域では  $(\omega/c)^2$  の項が他の項よりも十分小さいことを利用すると，磁束量子の運動を考慮した複素磁場侵入長

が得られる：

$$\tilde{\lambda} = \lambda \sqrt{\frac{1 + i \frac{\rho_f}{\mu_0 \omega \lambda^2} \frac{\varepsilon + (\omega/\omega_{cr})^2 - i(1 - \varepsilon)\omega/\omega_{cr}}{1 + (\omega/\omega_{cr})^2}}{1 - i\mu_0 \omega \lambda^2 \sigma_{nf}}} \quad (1.36)$$

複素磁場侵入長は表面インピーダンスと  $Z_s = -i\mu_0 \omega \tilde{\lambda}$  の関係にある．Coffey-Clem モデルの帰結 (1.36) を用いて実際に測定した  $Z_s$  のデータをフィッティングすることにより，磁束フロー抵抗率  $\rho_f$  とクロスオーバー周波数  $\omega_{cr}/2\pi$  を得ることができる．

## 1.4 磁束フロー抵抗率に関する先行研究

従来超伝導体では臨界電流がそれほど大きくないため，Joule 熱の影響が大きくなりえない程度の低電流で磁束を駆動することができ，通常の四端子法による電流－電圧特性測定から磁束フロー抵抗率を求めることができた．それに対し，高温超伝導体では磁束ピン止めが強いために臨界電流が大きくなり，直流電流によって低温で磁束を駆動するのは困難である．このような状況での散逸機構を探るには，本研究で用いたマイクロ波領域での交流測定が有効となる．この節では，これまでに報告された超伝導体の磁束フローに関する理論・実験を概観する．

### 1.4.1 従来（等方的 $s$ 波ギャップ）超伝導体の磁束フロー

#### Bardeen-Stephen モデル

Caroli らによる渦糸コア内部における準粒子励起スペクトルの研究 [49] から，従来超伝導体では  $\omega_0 \tau_{core} \ll 1$  であり，準粒子の励起スペクトルは常伝導のそれとみなすことができる．この理論的裏付けを基に，Bardeen-Stephen [58] は円筒状の常伝導コアを仮定し，従来超伝導体の磁束フロー抵抗率の磁場依存性を

$$\frac{\rho_f}{\rho_n} = \frac{B}{B_{c2}} \quad (1.37)$$

と結論した．常伝導コアの描像では印加する磁場の増大に比例して渦糸コア（＝常伝導の領域）の本数が増加する．散逸は印加された電流が常伝導領域を流れる際に生じるため，磁束フロー抵抗率は磁場に比例して増大するという物理的意味合いをもつ．

従来超伝導体（等方的  $s$  波，dirty コア）

Bardeen-Stephen モデルに先駆けて測定された  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x$  合金の磁束フロー抵抗率 [65] を図 1.18 に示す．低温での磁束フロー抵抗率は磁場に対して線形に増大しており，Bardeen-Stephen モデルが従来超伝導体の振舞いをよく記述することが分かる．

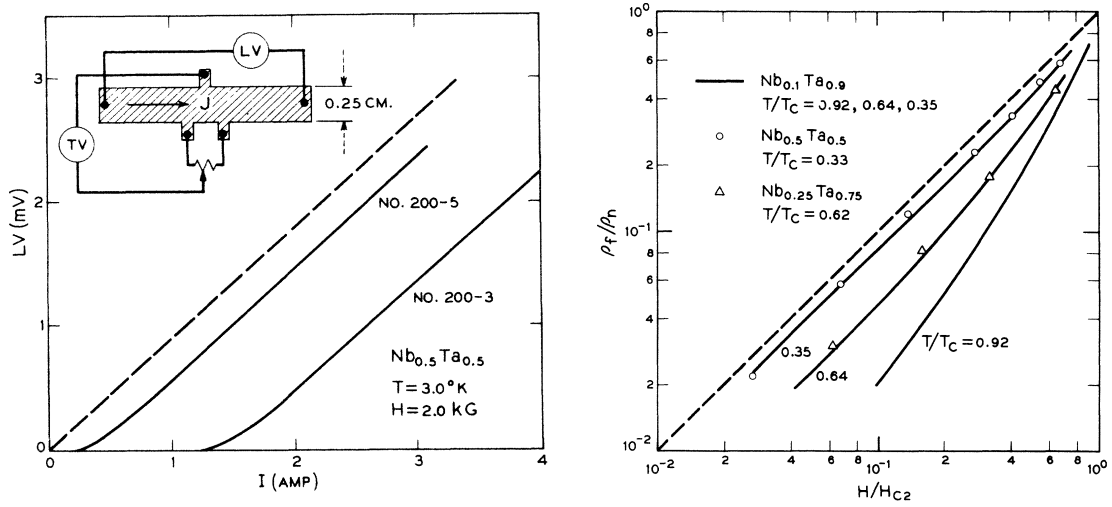


図 1.18  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x$  合金の電流-電圧特性 (左) と  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x$  合金の磁束フロー抵抗率の磁場依存性 (右) [65] .

#### 1.4.2 非従来（異方的ギャップ）超伝導体の磁束フロー

Kopnin-Volovik モデル

Caroli ら [49] は等方的ギャップを持つ渦糸コア中にエネルギー間隔  $\hbar\omega_0 \approx \Delta_0^2/E_F$  のサブギャップ準位が形成されることを明らかにした．渦糸コア近傍でのペアポテンシャルに束縛された準粒子によってもたらされるため，ギャップに異方性がある超伝導体の場合にはサブギャップ構造にも異方性が生じることが期待される．Kopnin と Volovik は主に銅酸化物を念頭に， $d$  波超伝導体に対してギャップ異方性を考慮した渦糸コア内束縛準位のスペクトルを求め，非平衡状態に対する運動方程式から磁束フロー抵抗率（および磁束フロー Hall 抵抗率）を求めた [66]．詳細は割愛するが，渦糸コア内束縛準位にもギャップ異方性が反映され，

$$\hbar \langle \omega_0(\mathbf{k}) \rangle_{\text{FS}} = \frac{\langle \Delta^2(\mathbf{k}) \rangle_{\text{FS}}}{E_F} \quad (1.38)$$

となる．但し，

$$\langle A(\mathbf{k}) \rangle_{\text{FS}} \equiv \frac{\int_{\text{FS}} \frac{dS_{\mathbf{k}}}{\hbar|\mathbf{v}_F|} A(\mathbf{k})}{\int_{\text{FS}} \frac{dS_{\mathbf{k}}}{\hbar|\mathbf{v}_F|}} \quad (1.39)$$

は物理量  $A(\mathbf{k})$  の Fermi 面上平均である．この異方的な渦糸コア内束縛準位の結果として，低磁場での磁束フロー抵抗率は

$$\frac{\rho_f}{\rho_n} = \frac{\Delta_0^2}{\langle \Delta^2(\mathbf{k}) \rangle_{\text{FS}}} \frac{B}{B_{c2}} \equiv \alpha \frac{B}{B_{c2}} \quad (1.40)$$

で与えられる．例として，銅酸化物超伝導体を想定した円筒型 Fermi 面と  $d_{x^2-y^2}$  波ギャップ  $\Delta(\phi) = \Delta_0 \cos(2\phi)$  ( $\phi: k_x k_y$  面内の方位角) の場合を考えると，

$$\alpha = \frac{\Delta_0^2}{\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \Delta_0^2 \cos^2 2\phi} = 2 \quad (1.41)$$

となる． $\Delta(\mathbf{k})$  が異方的であれば  $\alpha > 1$  となることが期待される．

#### $p$ 波超伝導体 (UPt<sub>3</sub>)

UPt<sub>3</sub> はスピン三重項超伝導体であると考えられており， $p$  波対称性が有力視されている．Kambe ら [67] は磁束量子を駆動する直流電流に小さな交流電流を印加したハイブリッド  $I-V$  測定を行なった．得られた磁束フロー抵抗率の磁場依存性を図 1.19 に示す．Bardeen-Stephen モデルで期待される振舞い) に比べ，低磁場領域で磁束フロー抵抗率が大きく増大している．初期勾配が大きいことから，Kopnin-Volovik モデルに基づいて，UPt<sub>3</sub> の超伝導ギャップはノードルであるか非常に異方的なものであると主張された．

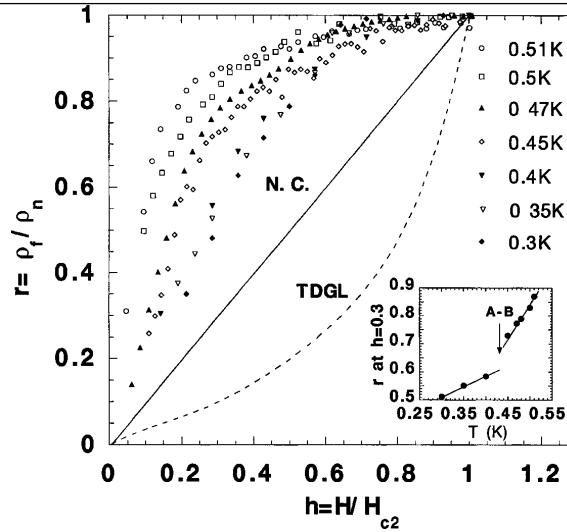


図 1.19  $\text{UPt}_3$  の磁束フロー抵抗率の温度・磁場依存性 [67]．実線と破線はそれぞれ，Bardeen-Stephen モデル [58] と時間に依存する Ginzburg-Landau 理論 [68] で期待される振舞い．

#### $d$ 波超伝導体（銅酸化物）

高温超伝導体はピン止めが非常に強いため，直流電流を用いた低温領域での磁束フロー抵抗率測定は困難であり，マイクロ波を用いた交流電磁場応答の測定が行なわれている．銅酸化物超伝導体の STM/STS で観測されたサブギャップ構造が CdGM モードであるとする， $k_F \xi < 10$  の量子極限的な渦糸コアが実現している可能性があり，量子効果が顕著に現れるのではないかと期待された．特に，純良な単結晶が合成された YBCO では多くの磁束フロー測定が行なわれてきた．これらの結果は Golosovski [57] によって詳しくレビューされている．

YBCO に対して初めて行なわれた磁束フロー抵抗率の高周波測定 [69] では，低温での磁場依存性は Bardeen-Stephen モデルから期待されるものと同一であり，渦糸コア内部は常伝導領域と考えて良いというものであった．これに対し Matsuda ら [70] は YBCO 単結晶のマイクロ波表面抵抗の磁場依存性  $R_s(B)$  から磁束フロー抵抗率を評価し，Coffey-Clem モデルに基づいた解析によって粘性抵抗を求めた．得られた粘性抵抗係数は  $\eta \sim 10^{-5} \text{ Ns/m}^2$  という非常に大きな値（ $\omega_0 \tau_{\text{core}}$  に換算すると  $\omega_0 \tau_{\text{core}} \gtrsim 10$  となる）であったことから，YBCO 単結晶の渦糸コアは superclean であると結論している．この結果は STM/STS から期待された非常に clean なコアという結果 [50] と整合するが，解析の際に測定周波数  $\omega/2\pi$  がクロスオーバー周波数  $\omega_{\text{cr}}/2\pi$

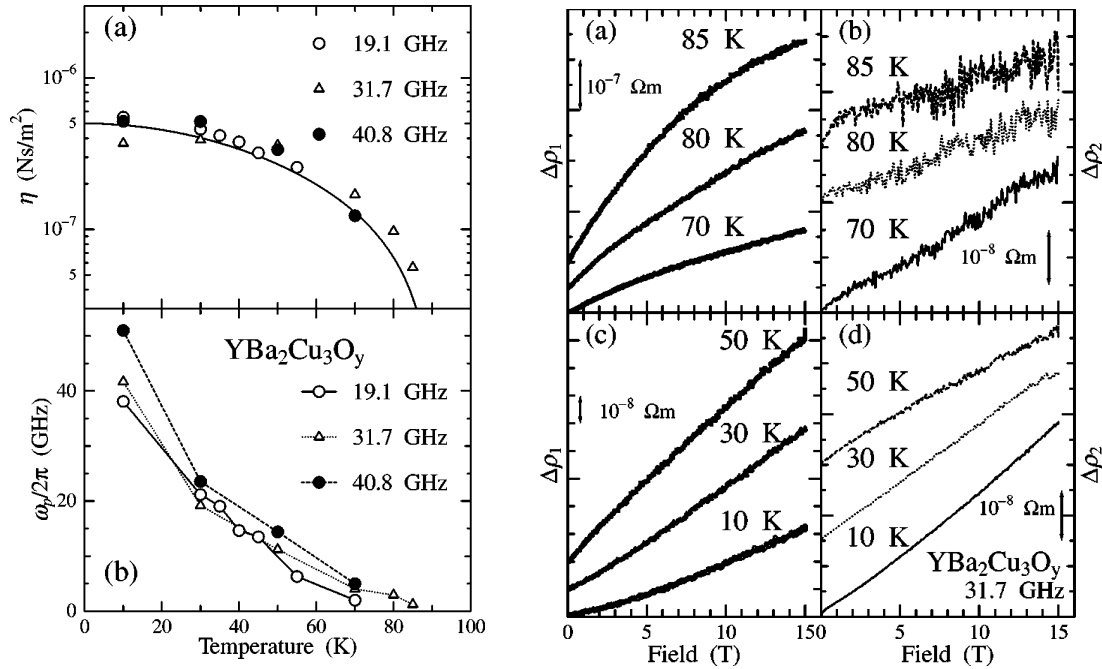


図 1.20  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  単結晶の粘性抵抗係数 (左上) およびクロスオーバー周波数 (左下) の温度依存性と複素電気抵抗率の磁場依存性 (右) [71] .

よりも十分大きいという仮定，すなわち，自由な磁束フロー（free flux-flow）状態が実現していると仮定している．銅酸化物では強い磁束ピン止めに相応してクロスオーバー周波数も大きくなっていると考えられ，free flux-flow 状態にあるという仮定には疑問が残る．その後，Tsuchiya ら [71] は幾つかの周波数を持つ空洞共振器を用い，15 T までの高磁場で YBCO 単結晶のマイクロ波表面インピーダンス ( $Z_s = R_s - iX_s$ ) の磁場・温度・周波数依存性を測定した (図 1.20)．Tsuchiya らの測定からは  $\omega_{cr}/2\pi$  が数 10 GHz であるという結果 (図 1.20 左下) が得られ，リアクティブな応答も相当量存在すること，すなわち，高温超伝導体においては複素量としての測定が重要であることを明らかにした．磁束ピン止めを考慮して求めた粘性抵抗係数の絶対値は  $\eta \approx 5 \times 10^{-7} \text{ Ns/m}^2$  であり，渦糸コア内は  $\omega_0 \tau_{\text{core}} \approx 0.3$  の moderately clean な領域であることが明らかとなった．それなりの散逸を伴うコアという結果は，STM/STS で観測された結果とは矛盾するようにも思えるが，付加的な散逸機構の存在を示唆しているとも言える．抵抗率の実部  $\rho_1$  (凡そ磁束フロー抵抗率に相当する) に注目すると，低磁場領域で線形に増大している (図 1.20 右)．同様のリニアな磁場依存性は Matsuda らが磁場中表面インピーダンス測定から求めた Bi2201 (Pb 過剰ドーパ) 単結晶の磁束フロー抵抗率 [72] にも見られる (図 1.21)．磁束フロー抵抗率は低磁場で

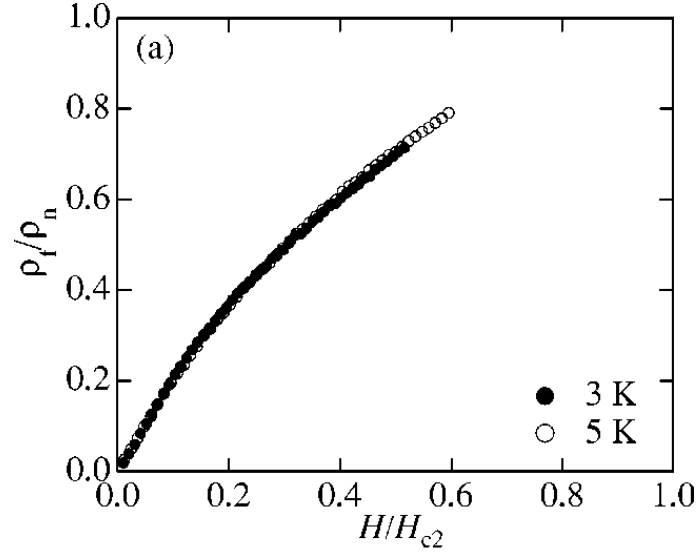


図 1.21  $\text{Bi}_{1.74}\text{Pb}_{0.38}\text{Sr}_{1.88}\text{Cu}_{1.00}\text{O}_y$  単結晶の磁束フロー抵抗率の磁場依存性．低磁場で  $\propto B$ ，高磁場で  $\propto \sqrt{B}$  の依存性が見える [72]．

$\propto B$ ，高磁場で  $\propto \sqrt{B}$  の磁場依存性をもって増大している．Coffey-Clem モデルでは磁束間相互作用を無視しているため，Coffey-Clem モデルに基づく解析が妥当となるのは低磁場領域である．低磁場領域で線形に増大しているという結果は， $\sqrt{B}$  の依存性が期待される Volovik 効果 [73] が，磁束フロー抵抗率にはあまり寄与しないことを示唆している．また，磁束フロー抵抗率の磁場依存性の低磁場での傾きに注目すると， $\rho_f/\rho_n \approx 2B/B_{c2}$  で増大しており， $d_{x^2-y^2}$  対称性を仮定した Kopnin-Volovik モデルの計算結果 (1.41) は測定データと良く一致する．

#### 1.4.3 2 ギャップ超伝導体の磁束フロー ( $\text{MgB}_2$ ， $\text{Y}_2\text{C}_3$ )

2001 年に Nagamatsu ら [74] によって発見された 2 元系物質  $\text{MgB}_2$  は B の軌道が電気伝導を担う．面間の電気伝導は主に  $\pi$  バンドが，面内の電気伝導は  $\pi$  バンドと  $\sigma$  バンドが寄与し，2 つのバンドに大きさの異なるギャップが開く 2 ギャップ超伝導体である [75]．このような 2 つのバンドが電気伝導に寄与する物質での磁束フロー抵抗率は Shibata ら [76] によって測定され，Bardeen-Stephen モデルで期待される振舞いに比べて非常に大きな初期勾配での増大が報告された (図 1.22)．特に  $\rho_f^{H\parallel ab}$  には  $H/H_{c2} \approx 0.1$  にキंक構造が見られ，その前後で磁場依存性が変わっている．

Goryo と Matsukawa [77] は，磁束フロー伝導度 ( $\sigma_f = \rho_f^{-1}$ ) が各バンド (上部臨



界磁場の大小に応じて，S：small，L：large と識別する）による並列回路

$$\frac{1}{\rho_f^{\text{two}}} = \frac{1}{\rho_f^{(S)}} + \frac{1}{\rho_f^{(L)}} \quad (1.42)$$

から成るとして，2 バンド超伝導体の磁束フロー抵抗率を，Bardeen-Stephen モデルで期待される線形な磁場依存性の結合：

$$\rho_f^{\text{two}} = \begin{cases} \frac{B}{B_{c2}^{(L)}/\rho_n^{(L)} + B_{c2}^{(S)}/\rho_n^{(S)}} & (B_{c1} < B \leq B_{c2}^{(S)}) \\ \frac{B}{B_{c2}^{(L)}/\rho_n^{(L)} + B/\rho_n^{(S)}} & (B_{c2}^{(S)} < B \leq B_{c2}^{(L)}) \end{cases} \quad (1.43)$$

で表した．

MgB<sub>2</sub> と同様に 2 ギャップ超伝導体である Y<sub>2</sub>C<sub>3</sub> に対しても磁束フロー抵抗率が測定され，やや大きな初期勾配での増大が観測された [78] (図 1.23)．

#### 1.4.4 多バンド/多ギャップ超伝導体の磁束量子に関連する新奇現象

半世紀前に提唱され，MgB<sub>2</sub> に対する Raman 分光測定 [79] で観測された，2 ギャップ超伝導体における相対位相揺らぎ（“Leggett モード”） [80] や，符号反転のある  $n \geq 3$  ギャップ超伝導体における位相フラストレーション/時間反転対称性破れ状態 [81] など，多バンド/多ギャップ超伝導体では単一ギャップ超伝導体にはない特異な現象が理論予言されている．本研究で着目する磁束量子に関しても，多バンド/多ギャップ超伝導体では複数の超伝導秩序の複合によって単位磁束量子が構成されるために各バンド成分では非整数倍に量子化された磁束の出現が期待される．

Lin ら [82] は，MgB<sub>2</sub> や鉄系超伝導体を想定した 2 成分 GL 方程式を解析し，各成分が形成する非整数磁束量子 ( $\Phi_1 = x\Phi_0$ ,  $\Phi_2 = (1-x)\Phi_0$ ) に働く粘性抵抗力が異なることから，静止時には  $\Phi_0$  に見える磁束量子 (図 1.24 左) が高速駆動時には個々の非整数磁束量子へと解離 (図 1.24 右) する可能性を指摘した．特に，解離した非整数磁束量子間には Josephson 型の相互作用が期待され，S-I/N-S 接合を作らずとも多バンド超伝導体単体で Josephson 効果が現れる可能性が指摘された．



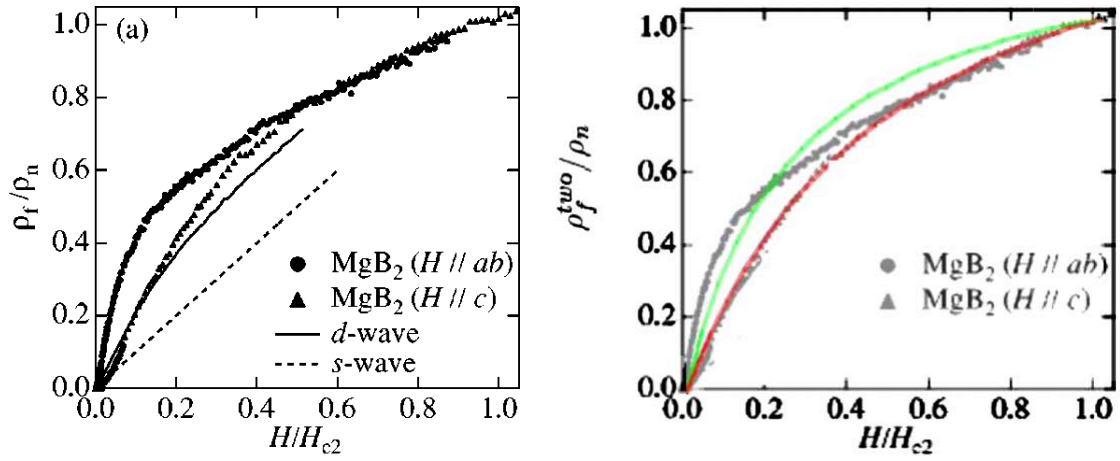


図 1.22 Shibata ら [76] による  $\text{MgB}_2$  単結晶の磁束フロー抵抗率の測定結果 (左) と Goryo ら [77] による 2 バンドモデルでのフィット結果 (右) .

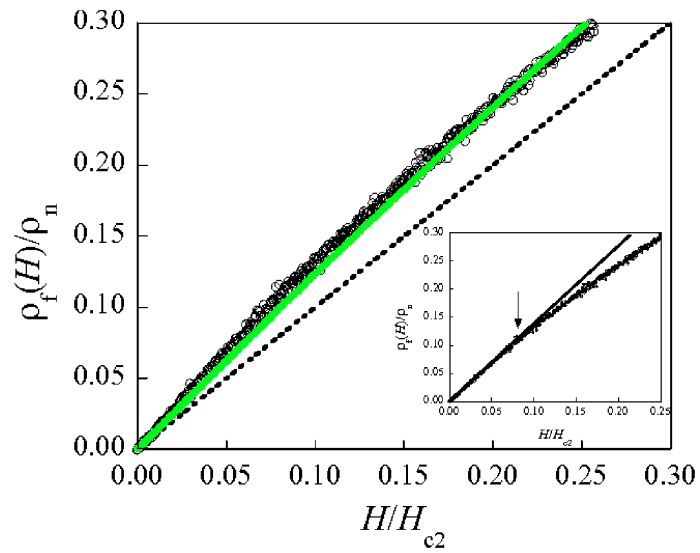


図 1.23  $\text{Y}_2\text{C}_3$  単結晶の磁束フロー抵抗率 [78] . 点線および実線は Bardeen-Stephen モデル [58] での振舞いと 2 バンドモデル [77] によるフィット曲線 .

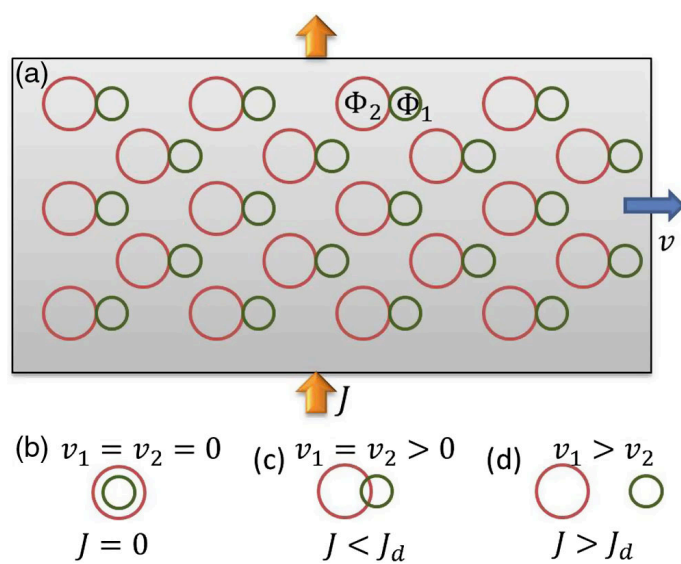


図 1.24 2 バンド超伝導体における非整数磁束量子への解離の概要 [82] .

## 第 2 章

# 研究の目的

第 1 章で述べた通り，鉄系超伝導体は複数のバンドが Fermi 面を構成する多バンド超伝導体であり， $s_{+-}$  波対称性と呼ばれる新奇な超伝導対称性が有力視されている．この新奇な超伝導の発現機構を解明すべく，超伝導波動関数と密接に関連する超伝導ギャップ構造が種々の手法によって調べられ，ノードレスなものからノードルなものまでバラエティに富んだ超伝導ギャップが報告されている．一方で，多バンド超伝導体における混合（渦糸）状態に着目すれば，非整数磁束量子の解離などの特異な現象が理論的に提唱されているものの，これまでに混合状態が調べられた多バンド物質は  $\text{MgB}_2$  や  $\text{Y}_2\text{C}_3$  などの数例に限られる．近年盛んに研究されている鉄系超伝導体に関しても，本研究開始時点で混合状態における実験は殆ど行なわれておらず，多バンド超伝導体における磁束量子の性質は殆ど未解明と言える．

本研究では，鉄系超伝導体を主な測定対象とし，超流体密度および磁束フロー抵抗率の測定を通じて多バンド超伝導体における磁束量子の解明を目的とした．より具体的には，鉄系超伝導体の特徴である（１）多バンド性，（２）多様なギャップ構造（３）ギャップ符号反転といった性質が，渦糸コア内部の電子状態や磁束量子の運動に及ぼす影響を実験的に解明することを目的とした．

## 第 3 章

# 実験手法

本章では，マイクロ波複素電気伝導度測定の概要と，本研究で用いた空洞共振器摂動法の詳細を述べる．

### 3.1 マイクロ波を用いた超伝導状態の研究

本研究で扱ったマイクロ波は，周波数 300 MHz – 300 GHz (波長 1 m – 1 mm) の電磁波である．直流電気抵抗率の測定からは超伝導状態についての情報を得ることはできないが，交流電磁場に対しては超流体もリアクティブな応答を示すため，マイクロ波領域の電磁波応答測定は超伝導状態の研究に有効な手段である．

マイクロ波領域の物性測定を行う方法は大きく分けて 2 つある．1 つは，広範囲の周波数を掃引して測定するブロードバンド法である．この方法は周波数依存性を測定することができる反面，数 10 GHz 以上の高周波になると伝送路でのエネルギー損失が大きくなり感度が落ちるという欠点がある．もう 1 つは，共振器を利用し特定の周波数で物性を測定する共振器法である．共振器法では共振器の材質・形状や利用する共振モードによって周波数が一意に決まるため，周波数依存性を探るためには複数の共振器を用いなければならないが，高い  $Q$  値を利用することでブロードバンド法よりも高感度の測定を行うことができる．本研究では，温度・磁場依存性を精密に測定することを重視し，共振器法を用いた．

## 3.2 空洞共振器摂動法

この節では，空洞共振器摂動法によるマイクロ波領域での表面インピーダンスや複素電気伝導度といった超伝導特性探索手法について説明する．

### 3.2.1 原理

まず，一般的なベクトル解析の原理から，任意の3次元ベクトルは solenoidal (発散がゼロ) なベクトルと irrotational (回転がゼロ) なベクトルに分解することができる [83]．今，電場と磁場の solenoidal 成分および電場の irrotational 成分の基底となるベクトルをそれぞれ  $\hat{e}_a$ ,  $\hat{h}_a$ ,  $\hat{f}_a$  とする．但し， $\hat{e}_a$ ,  $\hat{h}_a$ ,  $\hat{f}_a$  は以下で直交規格化されている：

$$\int_V d\mathbf{v} \hat{e}_a \cdot \hat{e}_b = \int_V d\mathbf{v} \hat{h}_a \cdot \hat{h}_b = \int_V d\mathbf{v} \hat{f}_a \cdot \hat{f}_b = \delta_{ab}, \quad \int_V d\mathbf{v} \hat{e}_a \cdot \hat{f}_b = 0 \quad (3.1)$$

また， $\hat{e}_a$ ,  $\hat{h}_a$ ,  $\hat{f}_a$  は伝播定数  $k_a \equiv 2\pi/\lambda_a$  と，(長さ) $^{-1/6}$  の次元を持つスカラー  $\hat{\psi}_a$  を用いて

$$k_a \hat{e}_a = \nabla \times \hat{h}_a, \quad k_a \hat{h}_a = \nabla \times \hat{e}_a, \quad k_a \hat{f}_a = \nabla \hat{\psi}_a \quad (3.2)$$

と書くことができる．更に，表面での境界条件として

$$\text{完全導体表面 } S: \mathbf{n} \times \hat{\mathbf{e}} = 0, \quad \mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{h}} = 0, \quad \psi_a = 0 \quad (3.3)$$

$$\text{完全絶縁体表面 } S': \mathbf{n} \times \hat{\mathbf{h}} = 0, \quad \mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{e}} = 0, \quad \psi_a = 0 \quad (3.4)$$

を満たす．但し， $\mathbf{n}$  は表面における外向き単位法線ベクトルである．

このような  $\hat{e}_a$ ,  $\hat{h}_a$ ,  $\hat{f}_a$ ,  $\psi_a$  を用くと，諸物理量が以下のように展開できる：

$$\mathbf{E} = \sum_a \left[ \hat{e}_a \int_V d\mathbf{v} \mathbf{E} \cdot \hat{e}_a + \hat{f}_a \int_V d\mathbf{v} \mathbf{E} \cdot \hat{f}_a \right] \quad (3.5)$$

$$\mathbf{H} = \sum_a \hat{h}_a \int_V d\mathbf{v} \mathbf{H} \cdot \hat{h}_a \quad (3.6)$$

$$\mathbf{j} = \sum_a \left[ \hat{e}_a \int_V d\mathbf{v} \mathbf{j} \cdot \hat{e}_a + \hat{f}_a \int_V d\mathbf{v} \mathbf{j} \cdot \hat{f}_a \right] \quad (3.7)$$

$$\rho = \sum_a \hat{\psi}_a \int_V d\mathbf{v} \rho \hat{\psi}_a \quad (3.8)$$

これらを Maxwell 方程式

$$\begin{cases} \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{j} \end{cases}, \quad \begin{cases} \nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \\ \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \end{cases}, \quad \begin{cases} \mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} \\ \mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \end{cases} \quad (3.9)$$

に代入し,  $a$  成分を取り出すと

$$k_a \int_V dv \mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{e}}_a + \mu \frac{\partial}{\partial t} \int_V dv \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{h}}_a = - \int_S ds (\mathbf{n} \times \mathbf{E}) \cdot \hat{\mathbf{h}}_a \quad (3.10)$$

$$k_a \int_V dv \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{h}}_a - \varepsilon \frac{\partial}{\partial t} \int_V dv \mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{e}}_a = \int_V dv \mathbf{j} \cdot \hat{\mathbf{e}}_a - \int_{S'} ds (\mathbf{n} \times \mathbf{H}) \cdot \hat{\mathbf{e}}_a \quad (3.11)$$

が得られる式 (3.10) および式 (3.11) を連立すると,

$$\begin{aligned} & \left( k_a^2 + \mu \varepsilon \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \int_V dv \mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{e}}_a \\ &= -k_a \int_S ds (\mathbf{n} \times \mathbf{E}) \cdot \hat{\mathbf{e}}_a + \mu \frac{\partial}{\partial t} \int_{S'} ds (\mathbf{n} \times \mathbf{H}) \cdot \hat{\mathbf{h}}_a - \mu \frac{\partial}{\partial t} \int_V dv \mathbf{j} \cdot \hat{\mathbf{e}}_a \end{aligned} \quad (3.12)$$

が得られる. この式が空洞共振器内の電磁場分布を記述する基礎方程式である.

先ず, 結合窓が無く, 内部は真空 ( $\mu = \mu_0$ ,  $\varepsilon = \varepsilon_0$ ) で, 完全導体の壁を持つ理想的な空洞共振器を考えることにすると, 式 (3.12) の右辺は 0 となる. 電磁場の時間依存性を  $e^{-i\omega t}$  で与えると, 式 (3.12) は

$$(k_a^2 - \mu_0 \varepsilon_0 \omega^2) \int_V dv \mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{e}}_a = 0 \quad (3.13)$$

より, 理想的空洞共振器における電磁場の分散関係

$$\omega_a = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}} k_a \quad (3.14)$$

が得られる. また, 式 (3.10) の係数を比較することで,

$$\frac{\int_V dv \mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{e}}_a}{\int_V dv \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{h}}_a} = i \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} = i Z_0 \quad (3.15)$$

の関係が得られる. 但し,  $Z_0 = \sqrt{\mu_0 / \varepsilon_0}$  は真空のインピーダンスである.

次に, 減衰のある実際の共振器を考えるため, LCR 直列回路における減衰振動を概観する. インダクタンス  $L$ , キャパシタンス  $C$ , 抵抗  $R$  を含む LCR 直列回路における電荷  $q$  の回路方程式は

$$0 = L \frac{d^2 q(t)}{dt^2} + R \frac{dq(t)}{dt} + \frac{q(t)}{C} = -L \left( \omega^2 + i \frac{\omega_0}{Q} \omega - \omega_0^2 \right) q(t)$$

である．但し，共振周波数と  $Q$  値をそれぞれ  $\omega_0 \equiv 1/\sqrt{LC}$  と  $Q \equiv \omega_0 L/R$  とした．これを解くと

$$\omega = \omega_0 \sqrt{1 - \left(\frac{1}{2Q}\right)^2} - i\frac{\omega_0}{2Q} \equiv \omega_0 + \delta\omega_0 - i\frac{\omega_0}{2Q} \quad (3.16)$$

より，電荷  $q$  は無散逸時 ( $R = 0$ ) の単振動に比べて周波数は  $\delta\omega_0$  だけシフトし， $2Q/\omega_0$  の時定数で減衰振動する．また，散逸が摂動的 ( $Q \gg 1$ ) であるとすれば，式 (3.16) を変形して

$$\frac{i}{2} \left( \frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right) \simeq \frac{1}{2Q} + i\frac{\delta\omega_0}{\omega_0} \quad (3.17)$$

となる．

空洞共振器内の  $Q$  値が十分高いとし，(3.12)，(3.14)，(3.17) の各式を用いると，

$$\frac{1}{2Q} + i\frac{\delta\omega_a}{\omega_a} \simeq \frac{1}{2\varepsilon_0\omega_a} \left( \frac{i \int_S (\mathbf{n} \times \mathbf{E}) \cdot \hat{\mathbf{e}}_a}{Z_0 \int_V \mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{e}}_a} - \frac{\int_{S'} (\mathbf{n} \times \mathbf{E}) \cdot \hat{\mathbf{h}}_a}{\int_V \mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{e}}_a} + \frac{\int_V \mathbf{j} \cdot \hat{\mathbf{e}}_a}{\int_V \mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{e}}_a} \right) \quad (3.18)$$

となる．式 (3.18) の右辺第1項は導体表面が完全導体とみなせない場合に有限となり，試料や共振器壁となる導体へのエネルギー流出を表す．右辺第2項は絶縁体表面が完全絶縁体とみなせない場合に有限となり，導波管や同軸ケーブルとの結合部からのエネルギー流出に対応する．また，右辺第3項は試料や共振器壁などの Ohmic な電気伝導に由来する Joule 発熱を表す．

後に詳しく述べるが，本研究では円筒型空洞共振器の  $TE_{011}$  モードを用い，試料は共振器の中央部に配置した．したがって，電場は共振器壁近傍や試料の位置で最小となり，式 (3.18) の右辺第3項の寄与は十分小さいと期待される．また，試料を入れた状態での測定結果 (“w/”) から試料を入れてない状態での測定結果 (“w/o”) を差し引けば，右辺第1項の共振器壁成分と右辺第2項は取り除くことができ，右辺は第2項の試料成分のみとなる：

$$\Delta \left( \frac{1}{2Q} + i\frac{\delta\omega}{\omega} \right) = \Delta \left( \frac{1}{2Q} \right) + i \left( \frac{\Delta\omega}{\omega_{w/o}} + C \right) = \frac{i}{2\varepsilon_0\omega_a Z_0} \frac{\int_{S_s} (\mathbf{n} \times \mathbf{E}) \cdot \hat{\mathbf{h}}_a}{\int_V \mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{e}}_a} \quad (3.19)$$

ここで，試料有り と 試料無しでの測定値の差分を  $\Delta F \equiv F_{w/} - F_{w/o}$  と表し，右最右辺の表面積分は試料表面  $S_s$  上で実行する．また，定数  $C$  はメタリックシフトと呼ば



れ，試料を完全導体とみなした場合の周波数からのズレを表す定数である．

試料の表面インピーダンス  $Z_s = R_s - iX_s$  ( $R_s$ : 表面抵抗,  $X_s$ : 表面リアクタンス) が試料表面における電場と磁場の表面平行成分の比

$$Z_s = \frac{\mathbf{n} \times \mathbf{E}}{\mathbf{H}} \Big|_{S_s} \quad (3.20)$$

で与えられるため，表面での  $\mathbf{n} \times \mathbf{E}$  は表面での磁場に置き換えることができる．今，共振器内の電磁場が主に着目しているモード  $a$  成分に由来すると考えると

$$\mathbf{H} = \sum_a \hat{\mathbf{h}}_a \int_V d\mathbf{v} \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{h}}_a \simeq \hat{\mathbf{h}}_a \int_V d\mathbf{v} \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{h}}_a = -\frac{i}{Z_0} \hat{\mathbf{h}}_a \int_V d\mathbf{v} \mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{e}}_a \quad (3.21)$$

となる．但し，最後の等式では式 (3.15) を用いた．これより，式 (3.19) の右辺は

$$\frac{i}{2\varepsilon_0\omega_a Z_0} \frac{\int_{S_s} d\mathbf{s} (\mathbf{n} \times \mathbf{E}) \cdot \hat{\mathbf{h}}_a}{\int_V d\mathbf{v} \mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{e}}_a} \simeq \frac{Z_s}{2\mu_0\omega_a} \int_{S_s} d\mathbf{s} |\hat{\mathbf{h}}_a|^2 \quad (3.22)$$

となり，測定した周波数シフトおよび  $Q$  値の変化と試料の表面インピーダンス  $Z_s$  が結びつく．この関係式は一般に，

$$Z_s = G \left[ \Delta \left( \frac{1}{2Q} \right) + i \left( \frac{\Delta\omega}{\omega_b} + C \right) \right] \quad (3.23)$$

と書かれることが多い．比例係数

$$G = \frac{2\mu_0\omega_a}{\int_{S_s} d\mathbf{s} |\hat{\mathbf{h}}_a|^2} \quad (3.24)$$

は幾何学因子と呼ばれ，試料と共振器の形状で決まる定数である．

### 3.2.2 表面インピーダンスと複素電気伝導度および磁場侵入長との関係

2 流体モデルに基づき，常流体と超流体の2種類の寄与を考える．本研究で着目する鉄系超伝導体は転移温度直上の平均時由行程が  $l \sim$  数 nm であり，本研究で扱った数 10 GHz の周波数領域における表皮厚さが  $\delta \sim$  数  $\mu\text{m}$  である．したがって， $l \ll \delta$  の表皮厚さ極限であり，常伝導状態における電磁場応答は局所応答とみなせ，常伝導電流  $\mathbf{j}_n$  は Drude 的な複素電気伝導度  $\tilde{\sigma}_n = \sigma_{n1} + i\sigma_{n2}$  を用いて

$$\mathbf{j}_n = \tilde{\sigma}_n(\omega) \mathbf{E} = \frac{n_n e^2 \tau_n}{m} \frac{1 + i\omega\tau_n}{1 + (\omega\tau_n)^2} \mathbf{E} \quad (3.25)$$

と表せる．一方，London 侵入長および Pippard コヒーレンス長はそれぞれ  $\lambda_L \sim$  数 100 nm および  $\xi \sim$  数 nm であるから  $\lambda_L \gg \xi$  の London 極限にあり，超伝導状態における電磁場応答も局所応答として扱える．London 理論によれば，超伝導電流  $j_s$  は

$$j_s = -\frac{n_s e^2}{m} \mathbf{A} = i \frac{n_s e^2}{m\omega} \mathbf{E} = i\sigma_{s2} \mathbf{E} \quad (3.26)$$

で与えられる． $\tilde{\sigma}_s$  の実部には， $\sigma_{s2}(\omega)$  の Kramers-Kronig 変換から求まる  $\sigma_{s1}(\omega) = (\pi n e^2 / 2m) \delta(\omega)$  が存在する．但し，有限温度ではデルタ関数ではなく  $\omega = 0$  にピークを持つ構造に変化する．

変位電流の寄与が十分小さいとすれば，Maxwell 方程式 (3.9) より，

$$\nabla \times \mathbf{H} = (\tilde{\sigma}_n + \tilde{\sigma}_s) \mathbf{E}, \quad \nabla \times \mathbf{E} = -i\mu_0 \omega \mathbf{H} \quad (3.27)$$

となり，表面インピーダンスと複素電気伝導度が

$$Z_s = \sqrt{\frac{-i\mu_0 \omega}{\tilde{\sigma}_n + \tilde{\sigma}_s}} \quad (3.28)$$

で結ばれる． $T > T_c$ ,  $\omega\tau \ll 1$  の極限 (Hagen-Rubens 極限) では

$$Z_s = R_s - iX_s \rightarrow \sqrt{\frac{-i\mu_0 \omega}{\sigma_{n1}}} = (1 - i) \sqrt{\frac{\mu_0 \omega \rho_{dc}}{2}} \quad (3.29)$$

となることから，表面インピーダンスの絶対値 (幾何学因子  $G$ ，メタリックシフト  $C$ ) を直流抵抗率  $\rho_{dc}$  を用いて決めることができる．また， $T = 0$  で常流体の寄与がゼロとなる極限では

$$Z_s = R_s - iX_s \rightarrow \sqrt{\frac{-i\mu_0 \omega}{i\sigma_{s2}}} = -i\mu_0 \omega \lambda \quad (3.30)$$

となるため，表面リアクタンスから磁場侵入長が求まる．

### 3.2.3 測定系

#### 空洞共振器

本研究では，表 3.1 に示した 2 種類の円筒型空洞共振器 (無酸素銅製) を用いて測定を行なった．空洞共振器内の電磁場の分布は共振器の形状を考慮した境界条件の下で Maxwell 方程式を解くことで得ることができ，特に，本研究で用いた  $TE_{011}$  モードは

表 3.1 測定に用いた空洞共振器 .

空洞直径 $2D$	空洞高さ $L$	モード	共振周波数	$Q$ 値 (低温)	温度変化法
21 mm	21 mm	TE <sub>011</sub>	$\approx 19.6$ GHz	$\approx 6.2 \times 10^4$	hot-finger 型
9 mm	9 mm	TE <sub>011</sub>	$\approx 43.9$ GHz	$\approx 2.6 \times 10^4$	enclosed 型

以下のような電磁場分布 (図 3.1) を持つ :

$$\begin{cases} H_r = H_0 \frac{\pi D}{p'_{01} L} J'_0 \left( \frac{p'_{01} r}{D} \right) \cos \left( \frac{\pi z}{L} \right) \\ H_\phi = 0 \\ H_z = H_0 J_0 \left( \frac{p'_{01} r}{D} \right) \sin \left( \frac{\pi z}{L} \right) \end{cases} \quad (3.31)$$

$$\begin{cases} E_r = 0 \\ E_\phi = -i H_0 Z_0 \sqrt{1 + \left( \frac{\pi D}{p'_{01} L} \right)^2} J'_0 \left( \frac{p'_{01} r}{D} \right) \sin \left( \frac{\pi z}{L} \right) \\ E_z = 0 \end{cases} \quad (3.32)$$

但し,  $J_0(\rho)$  は 0 次第一種 Bessel 関数であり,  $p'_{01} = 3.832$  は  $J_0(\rho)$  の 1 番目 (最小) の根である. TE<sub>011</sub> モードでの共振周波数および  $Q$  値は, それぞれ

$$\frac{\omega(D, L)}{2\pi} = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\left( \frac{p'_{01}}{D} \right)^2 + \left( \frac{\pi}{L} \right)^2} \quad (3.33)$$

$$Q(D, L) = \frac{Z_0}{4R_s^{\text{cav.}}} \left( \frac{D}{p'_{01}} \right)^2 \frac{\left[ \left( \frac{p'_{01}}{D} \right)^2 + \left( \frac{\pi}{L} \right)^2 \right]^{3/2}}{\frac{L}{2D} \left( \frac{p'_{01}}{D} \right)^2 + \left( \frac{\pi}{L} \right)^2} \quad (3.34)$$

で与えられる (式 (A.16), (A.19)). ここで,  $R_s^{\text{cav.}}$  は共振器壁となる金属の表面抵抗であり, 共振器の  $Q$  値を向上するには可能な限り電気伝導度の高い物質を使うのが好ましい. このため, 共振空洞を Nb ( $T_c \approx 9.2$  K) で作ったり, 空洞内部に Pb ( $T_c \approx 7.2$  K) を蒸着して, 低温で超伝導転移させることにより  $Q$  値を  $10^6$  まで高めることもよく行われるが, 本研究では磁場中での物性測定を目的とするため, 超伝導空洞共振器ではなく無酸素銅製の空洞共振器を用いた. 式 (3.34) より,  $Q(D, L)$  は  $2D = L$  で最大となるため, 本研究で用いた空洞共振器は全て  $2D = L$  に設計されている. この場合, TE<sub>011</sub> モードは TM<sub>111</sub> モード以外の共振モードから分離できる.

TM<sub>111</sub> モードとの縮退を解くため，空洞共振器には空洞の底部に段構造（モードトラップ）を設けて対称性を下げ，TM<sub>111</sub> モードを低周波側にシフトさせている（図3.2）．

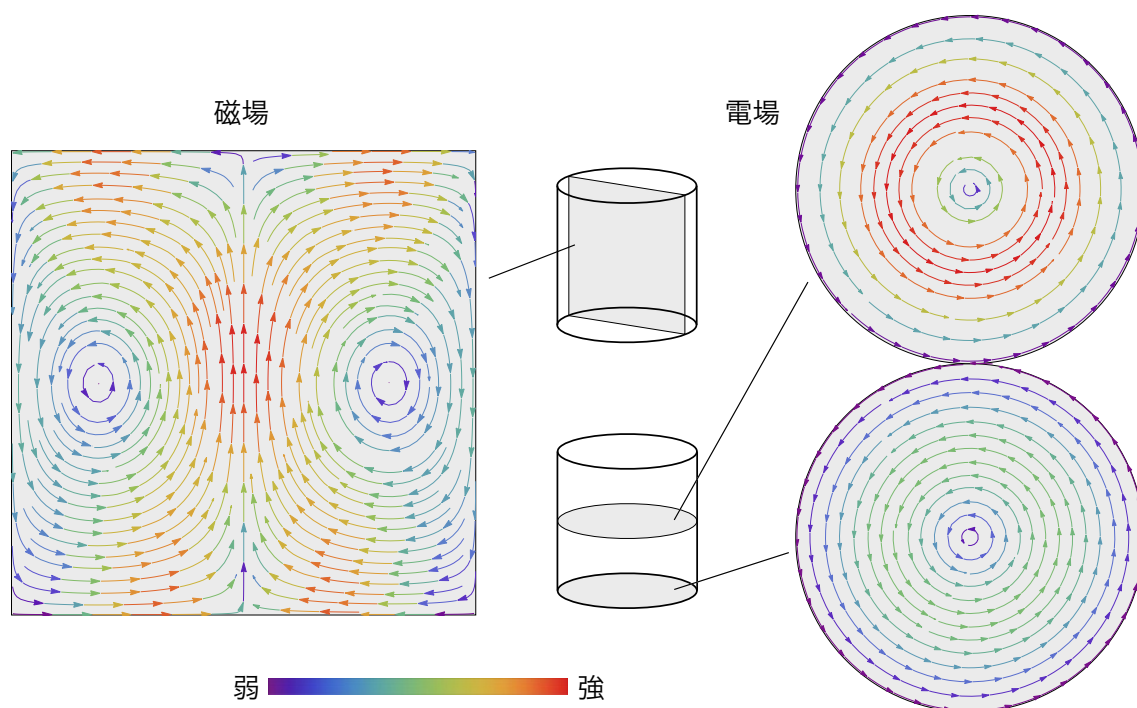


図 3.1 TE<sub>011</sub> モードの電磁場分布．

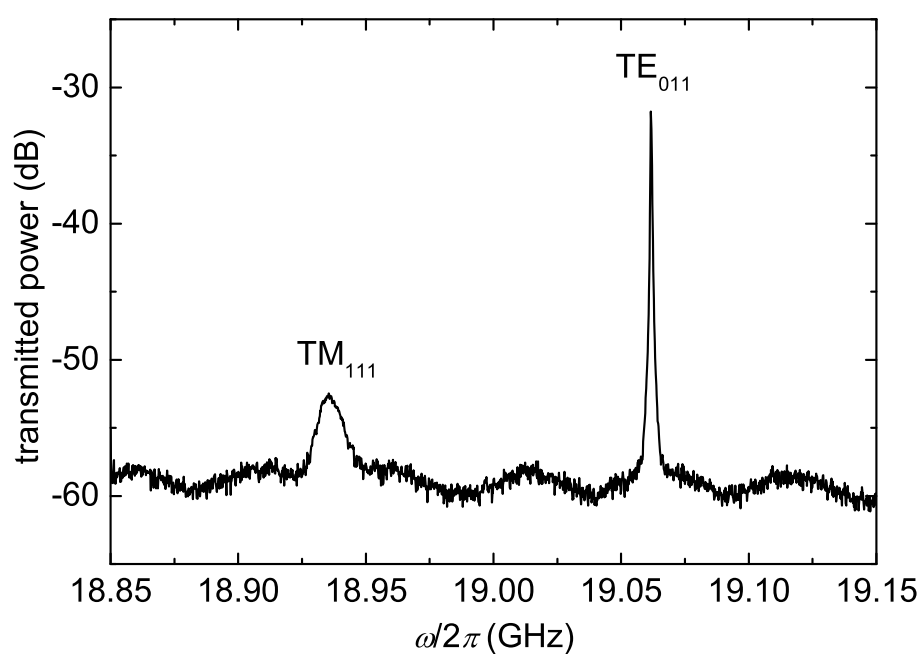


図 3.2 19 GHz 空洞共振器の透過パワースペクトル．

## 測定試料の配置

3.2 節で述べた通り，測定試料の導入による共振特性の変化は摂動的でなければならない．このため，試料のサイズを表 3.2 に示した形状をもつ直方体に剃刀で成形し

表 3.2 測定試料の典型的な形状．

空洞共振器	$a \times b \times c$	試料体積/共振器容積
19 GHz	$0.5 \times 0.5 \times 0.2 \text{ mm}^3$	$6.9 \times 10^{-6}$
44 GHz	$0.25 \times 0.25 \times 0.2 \text{ mm}^3$	$2.2 \times 10^{-5}$

た．測定試料は共振空洞の底部から中心部まで立てたサファイア棒 ( $\phi 0.5$ ) の上に少量のアピエゾン N グリースを塗布し，共振器の回転軸と測定試料の  $c$  軸とが一致するように測定試料を配置する．アピエゾン N グリースがマイクロ波に対して透明であることは予備実験により確かめてある．測定試料の位置は空洞共振器の中心部，つまり  $\text{TE}_{011}$  モードでは電場の節（磁場の腹）の位置となる（図 3.1）．このとき，共振器内のマイクロ波交流磁場により誘起される表面電流は試料の  $ab$  面内を流れており，本研究で調べた磁場侵入長および磁束量子の運動は全て面内成分である．

## 温度変化の方法

測定に用いる空洞共振器は液体  $^4\text{He}$  で満たしたクライオスタット内に浸し，共振器自体を 4.2 K まで冷却している．更に，クライオスタット自体を油回転ポンプで減圧すれば 1.4 K 程度まで冷却される．したがって，物理量の温度依存性を調べるには，試料を外部から昇温する必要がある．試料を配置したサファイア棒は低温で熱伝導に優れているため，試料と逆の端部をヒーターで加熱すれば試料を昇温・降温させることができる．また，試料とサファイア棒の間に塗布したアピエゾン N グリースは低温で固化し，良好な熱接触が得られる．

昇温する手法として，hot-finger 型と enclosed 型の 2 通りがある（図 3.3）．hot-finger 型では，共振空洞の底部（エンドプレート）に微小な穴 ( $< \phi 1$ ) を開け，測定試料を配置したサファイア棒を外部から挿入する．挿入穴の直径を共振波長よりも十分小さくすれば，電磁場の漏れは十分小さいと考えられる．サファイア棒は共振空洞と

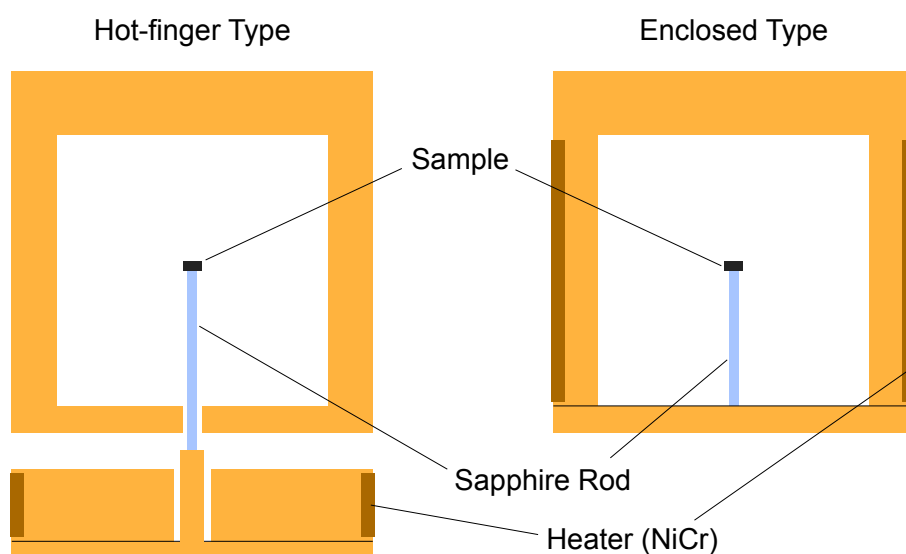


図 3.3 空洞共振器の温度変化法．

熱絶縁した無酸素銅製のステージに固定しており，このステージにヒーターと温度計を配置して温度調節を行なう．一方の enclosed 型では，試料を配置するサファイア棒がエンドプレートに固定しており，共振空洞自体にヒーターと温度計を取り付け，共振空洞ごと試料を温度変化させる．hot-finger 型では共振器の温度が寒剤の温度に保たれるため，バックグラウンドの温度変化を抑えられる利点がある一方，内部の構造が複雑になるため金属加工が難しくなるという難点がある．また，共振波長が短くなるとエンドプレートに空けた挿入穴からの電磁場漏れも相対的に大きくなるため，より高い周波数の空洞共振器では enclosed 型を用いることが多い．本研究で用いた 19 GHz 空洞共振器と 44 GHz 空洞共振器はそれぞれ hot-finger 型および enclosed 型を採用しており，ヒーターには 50  $\Omega$  程度の NiCr 線を，温度計にはセルノックス温度計を用いて温度調節器（Lake Shore，LTC-20）で制御している．尚，温度計は Pt および Ge を用いた予備測定にて校正しており，典型的な金属超伝導体である Pb の超伝導転移温度が直流抵抗率などの他の測定結果と一致することを確認している．どちらの型の共振器においても，寒剤中で試料の温度制御を行うためにはインサート内を  $P < 10^{-5}$  Torr の高真空に保つ必要があるため，共振器の開閉部には毎回 In シールを施す．昇温測定と降温測定（ $\pm 10$  K/h）を連続して行い，測定値にヒステリシスがなければ安定して温度制御できていると考えて良い．He 原子は  $O_2$  分子などに比べて小さいため，常温下の真空引きで  $10^{-6}$  Torr 程度まで引けても液体  $^4\text{He}$  中で真空が破

れるコールドリークが起き得る．更に，クライオスタットを減圧して  $^4\text{He}$  が超流動転移 ( $T_\lambda = 2.17\text{ K}$ ) すると，常流体では通り抜けられないような微小な穴から真空が破れるスーパーリークが起こることもある．このため，減圧して最低温に達した後に一度ヒーターを加熱し，安定して温度制御できるか試す必要がある．もしいずれかのリークがあった場合は測定を諦め，室温下でのセットアップからやり直す．

#### 外部磁場の印加方法

磁場中での表面インピーダンス測定を行なうため，クライオスタット内に配置した超伝導ソレノイドマグネット (Amarican Magnetics, A8020-3, ボア径:  $\phi 50.5$ ) を用い，鉛直方向に静磁場を印加した．電源には超伝導マグネット制御電源 (Cryogenics, SMS120C) を用い，最大で 8 T まで印加することができる．磁場下での物性測定を行なう際，異なる熱平衡状態に移行させる操作としてゼロ磁場冷却 (Zero-Field Cool, ZFC) と磁場中冷却 (Field Cool, FC) の 2 種類がある．超伝導状態においては，ZFC 操作では Meissner-Ochsenfeld 効果で外部磁場が排除されてしまうため，印加する磁場を変更する際には全て FC 操作で行なう必要がある．

また，本研究では詳細な磁場依存性を調べるために，一定温度に固定した上で磁場掃引 (磁場掃引速度:  $-4\text{ T/h}$ ) する磁場スイープ測定を行なった．この場合，ピン止めの影響により磁束量子の分布が一様にならない恐れがある．そこで，一定磁場に固定した上で温度変化 (温度変化速度: 最大  $8\text{ K/h}$ ) させる温度スイープ測定も行ない，温度スイープ測定・磁場スイープ測定による結果の相違を調べた．両測定データが一致していれば，少なくとも表面電流が流れる領域において磁束量子は一様に分布していると考えることができる．

#### 室温系

19 GHz 空洞共振器と 44 GHz 空洞共振器に対する測定系の構成を図 3.4 に示した．いずれの測定系においても，シンセサイズドスイーパ (Hewlett-Packard, HP83751B, 2–20 GHz) からマイクロ波を発信する．発信されたマイクロ波は，19 GHz 空洞共振器用の測定系の場合には，アイソレータ (DiTom Microwave, D3I1826, 18–26.5 GHz) を通った後，パワースプリッタ (Hewlett Packard, 11667B, dc–26.5 GHz) で分波する．44 GHz 空洞共振器用の測定系の場合には，逓倍器 (Hewlett Packard, 83556A,



40 – 60 GHz) で通倍した後, 方向性結合器 (Hewlett Packard, 2920A, 10 dB) で分波する. 分波された波の一方は参照波としてネットワークアナライザ (Hewlett-Packard, HP8757D, 2 – 20 GHz) に入力する. 他方を空洞共振器へと入力し, 導波管を通じて液体  $^4\text{He}$  に浸した共振空洞を透過したマイクロ波を透過信号としてネットワークアナライザに入力する. 得られた透過パワースペクトル中のピークをフィットし, 共振周波数と  $1/Q$  を得る.

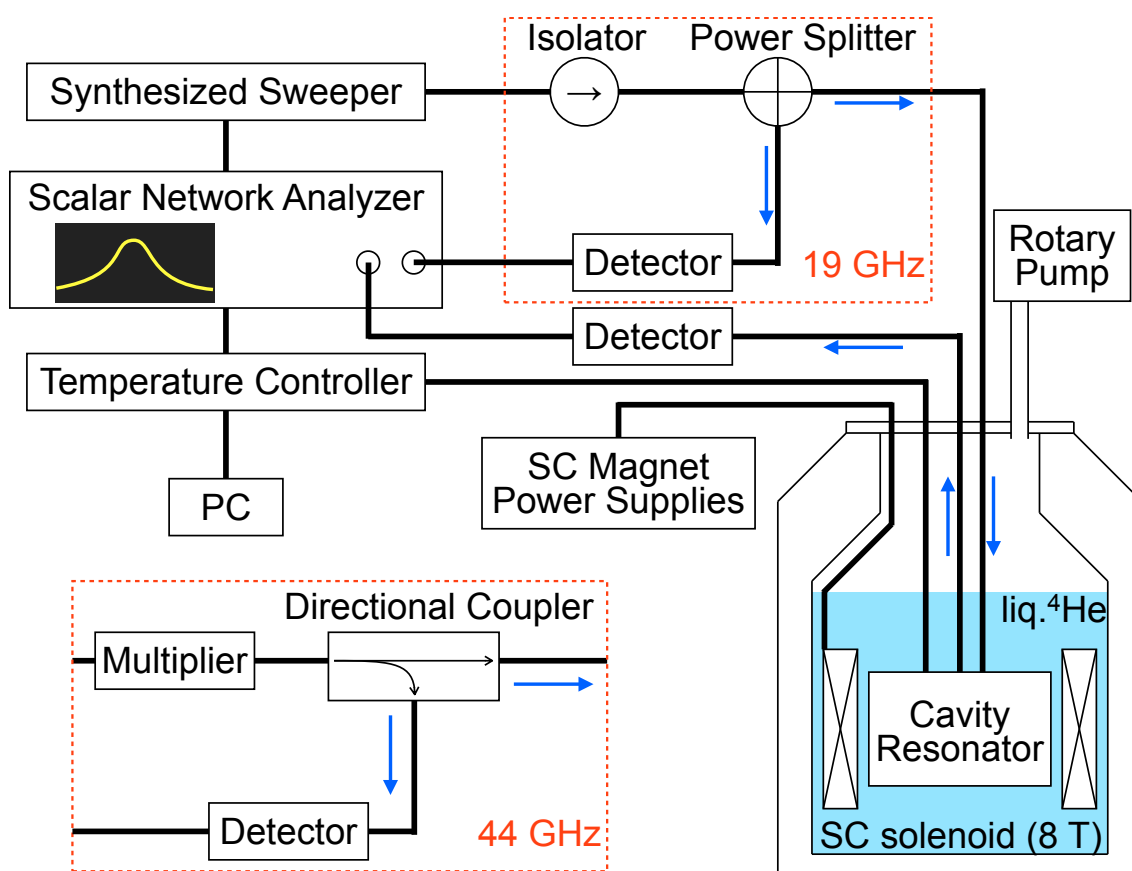


図 3.4 空洞共振器を用いたマイクロ波測定システムの概要. 赤い点線部分は測定周波数によって変更する.

### 3.3 測定対象

鉄系超伝導体では, 多バンド性に起因する非常に多彩なギャップ構造が報告されており, その普遍的な性質を見出すにはあらゆる物質に対する体系的な測定が必須である. そこで本研究では, (1) 鋭い超伝導転移を示す良質な単結晶がえられる, (2)

$1 \times 1 \text{ mm}^2$  程度の単結晶が得られる（空洞共振器による表面インピーダンス測定にはもっと小さな単結晶でも十分であるが，その絶対を決めるための直流電気抵抗率測定には  $1 \text{ mm}$  程度の長さが必要になる）の2点を満たす，以下の超伝導体を測定対象とした。但し，各物質の詳細は第4-6章および第9章の各章に記し，単結晶合成については付録Bに記す。

表 3.3 測定対象とした多バンド超伝導体。

物質群	物質	超伝導転移温度 $T_c$ (K)	試料面積 $a \times b$ ( $\text{mm}^2$ )
111 系	LiFeAs	17.4	$\sim 2 \times 2$
	LiFeAs <sub>0.97</sub> P <sub>0.03</sub>	17.3	$\sim 2 \times 2$
	NaFe <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> As	21	$\sim 2 \times 2$
122 系	BaFe <sub>2</sub> (As <sub>0.7</sub> P <sub>0.3</sub> ) <sub>2</sub>	29.5	$\sim 3 \times 3$
	BaFe <sub>2</sub> (As <sub>0.55</sub> P <sub>0.45</sub> ) <sub>2</sub>	22.5	$\sim 4 \times 4$
	SrFe <sub>2</sub> (As <sub>0.7</sub> P <sub>0.3</sub> ) <sub>2</sub>	25	$\sim 4 \times 4$
11 系	FeSe <sub>0.4</sub> Te <sub>0.6</sub>	14.6	$\sim 6 \times 8$
	FeSe	8.6	$\sim 1 \times 1$
非鉄系	$\beta$ -PdBi <sub>2</sub>	$\sim 5$	$6 \times 6$

## 第 4 章

# 111 系（適度に異方的な超伝導ギャップをもつ鉄系超伝導体）

本章では，鉄系超伝導体で提唱された  $s_{+-}$  波対称性（符号反転  $s$  波対称性）を持つと有力視されている  $\text{LiFeAs}_{1-x}\text{P}_x$  および類縁物質の  $\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$  に着目する．これらの物質は比較的等方的なギャップ構造を持つと考えられる点で  $\text{MgB}_2$  や  $\text{Y}_2\text{C}_3$  と類似しており，多バンド性やギャップの符号反転などの性質が磁束量子に与える影響を調べることを目的とする．

### 4.1 $\text{LiFeAs}_{1-x}\text{P}_x$ ( $x = 0, 0.03$ )

#### 4.1.1 導入

$\text{LiFeAs}$  [11] は最高で  $T_c \approx 18$  K の転移温度を示す鉄系超伝導体である．キャリアドーピング無しの母物質でも超伝導転移を示し，構造相転移や磁気相転移を示さない点で他の鉄系超伝導体とは異なっている．残留電気抵抗率  $\rho_0$  が  $50 \mu\Omega\text{cm}$  以下（残留抵抗率比  $\rho_{\text{dc}}(300 \text{ K})/\rho_0 \simeq 50$ ）と純良であり，数 mm 四方の単結晶が得られる．

これまでに，熱伝導度 [84] や比熱 [85, 86]，磁場侵入長（超流体密度）[30, 87–90] の測定からノードレスな超伝導ギャップが報告されている．特に比熱や超流体密度（図 4.1）の測定からは，等方的 2 ギャップを仮定したフィットにより， $\Delta_S \approx 2$  meV の小さなギャップと  $\Delta_L \approx 3$  meV の大きなギャップを持つ多ギャップ超伝導体である

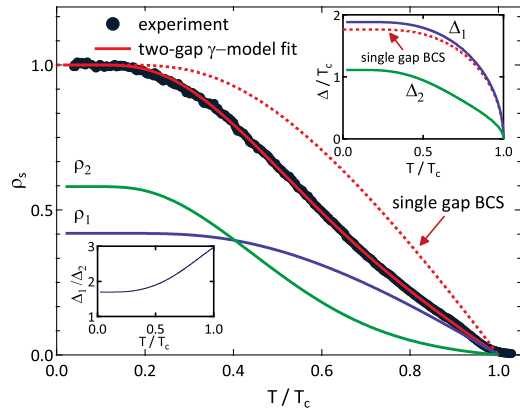


図 4.1 LiFeAs 単結晶の超流体密度分率の温度依存性 [87] .

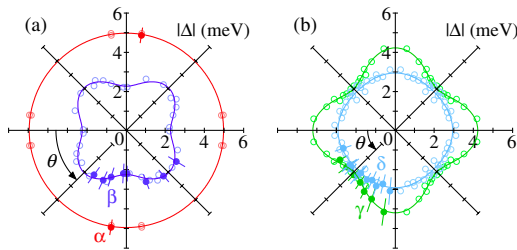


図 4.2 ARPES で観測された LiFeAs 単結晶の超伝導ギャップの角度依存性 [92] .

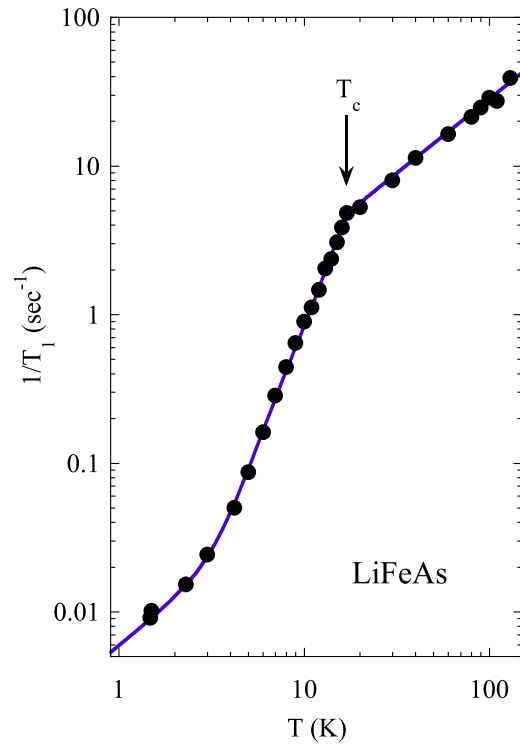


図 4.3 NMR 測定による LiFeAs 単結晶の縦磁気緩和率の温度依存性 [93] .

と報告されている．初期の ARPES 測定 [91] では， $\Gamma$  点近傍のホール面と M 点近傍の電子面間でのネスティングはあまり良くなく，スピン揺らぎを媒介とするシナリオとは整合しないと主張された．一方，Umezawa ら [92] による高分解能 ARPES 実験（図 4.2）からは  $s_{+-}$  波と整合するとの報告がされており，符号反転の有無については ARPES の観点からは決着していない．いずれの測定においても，前述した熱力学量測定と同様に，ギャップにノードはないと報告されている．また，核磁気共鳴（Nuclear Magnetic Resonance, NMR）測定による縦磁気緩和率  $1/T_1$  [93]（図 4.3）には，従来  $s$  波超伝導体で観測される Hebel-Slichter ピーク [29] が見られない．Hebel-Slichter ピークの消失は，超伝導ギャップの符号反転のためにコヒーレンス因子が抑制されたことに由来すると考えられ，ノードレスでありながら符号反転を示す  $s_{+-}$  波対称性であることが示唆された．

As の一部を P へ置換した物質は合成が難しく系統的に P 置換量を変えた物質の合成の報告はないが，全置換した LiFeP 単結晶は合成および  $T_c \approx 6$  K での超伝導

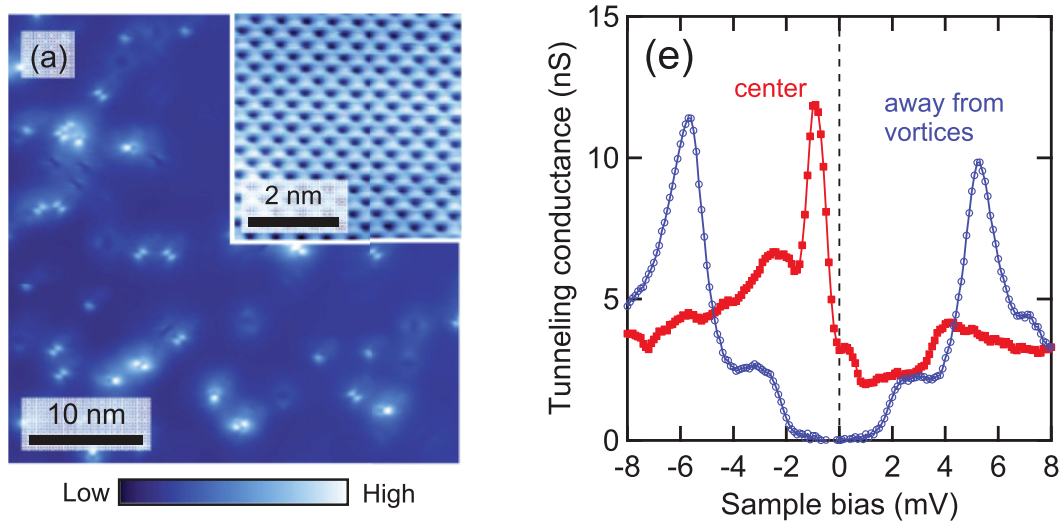


図 4.4 LiFeAs 単結晶の実空間トポグラフ像（左）と渦糸コア中心（ ）および磁束量子の遠方（ ）における STS スペクトル（右） [94] .

転移が報告されている [12] . LiFeP の磁場侵入長は温度に比例して増大しており，線状ノードを持つギャップの存在を示唆している．Fermi 面の 3 次元性が増してネスティング具合が変化するとノードレスからノーダルへ転移 [32] することがスピン揺らぎを媒介とする対形成の立場から予言 [33] されており，「LiFeAs：ノードレス LiFeP：線状ノード」という実験結果は Kuroki らのシナリオと整合している．以上より，LiFeAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 系ではスピン揺らぎを媒介としたペアリングによる  $s_{+-}$  対称性が有力であると考えられる．

本研究の開始時点で渦糸状態に関する報告はなかったが，渦糸コア近傍の STM/STS 測定が本研究とほぼ同時期に Hanaguri ら [94] によって行なわれ，渦糸コア中心において CdGM 束縛状態と思われる微分コンダクタンスのピークが観測された（図 4.4）．更に，渦糸コア近傍における Friedel 振動的な局所状態密度分布や渦糸コアの半径が低温で収縮する振舞いも報告された．前者は量子極限的（超伝導ギャップと Fermi エネルギーが同程度の大きさとなる）渦糸コアを想定した理論計算 [52] で予言された振舞いであり，後者は Kramer-Pesch 効果 [61] として知られ，渦糸コア領域が clean な場合に期待される振舞いである．

上記のように，LiFeAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> は  $s_{+-}$  波という新奇な対称性を持つ超伝導体の有力な候補物質であり，単結晶の純良性から，磁束ピン止めなどの影響は比較的小さいこ

とが期待される．したがって，鉄系超伝導体で提唱された新奇な超伝導対称性における混合状態を探るのに適している．

#### 4.1.2 単結晶試料の合成および組成・超伝導特性の評価

測定に用いた LiFeAs 単結晶は北川健太郎 氏および松林和幸 氏 [88] , LiFeAs<sub>0.97</sub>P<sub>0.03</sub> 単結晶は今井良宗 氏と高橋英幸 氏 [95] により，self-flux 法を用いて合成された．合成の詳細は付録 B に記す．

LiFeAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> はアルカリ金属の Li を含むため大気・水分に非常に敏感であり，大気に曝しておく数分で潮解し表面が白濁する．このため，劈開や端子付けなどの操作は可能な限りグローブボックス中（Ar あるいは N<sub>2</sub> 雰囲気）で行なった．また，帯磁率測定や表面インピーダンス測定など大気暴露が避けられない場合にもアピエゾン N グリースで試料を覆って大気暴露を極力避け，試料配置後は直ちに油回転ポンプで真空引きして曝露時間を 3 min 以内に収めた．これらの測定の後に試料表面を目視すると，表面の白色化は見られず，大気暴露の影響は十分小さいと考えられる．

図 4.5 に超伝導量子干渉素子（Superconducting QUantum Interference Device , SQUID）磁束計で測定した直流帯磁率  $\chi_{dc}$  の温度依存性を示す．測定には Quantum Design 社の磁気特性測定装置（Magnetic Properties Measurement System , MPMS）を用いた．常伝導状態から超伝導転移し始める温度は，LiFeAs ( $T_c = 17.4$  K) と LiFeAs<sub>0.97</sub>P<sub>0.03</sub> ( $T_c = 17.3$  K) でほぼ同じであった．一方，転移幅は LiFeAs ( $\delta T_c = 2.6$  K) , LiFeAs<sub>0.97</sub>P<sub>0.03</sub> ( $\delta T_c = 3.5$  K) と 1 K 程度の差があり，P 置換によって disorder が導入されたと考えられる．

四端子法で測定した  $ab$  面内直流電気抵抗率  $\rho_{dc}$  の温度依存性を図 4.6 に示す．LiFeAs 単結晶の  $\rho_{dc}(T)$  は  $\chi_{dc}(T)$  と同様， $T_c \approx 17$  K で鋭い転移を示している． $T_c$  上の直流抵抗率を  $\rho_n = \rho_0 + AT^2$  でフィットすると  $\rho_0 \approx 30 \mu\Omega\text{cm}$  となった．これより，残留電気抵抗率比は  $\rho_n(300 \text{ K})/\rho_0 \approx 45$  と評価でき，純良な単結晶と言える．尚，LiFeAs<sub>0.97</sub>P<sub>0.03</sub> 単結晶は結晶が小さく（< 1 mm 四方）端子付けが困難だったため，直流電気抵抗率は測定できていない．本研究では表面インピーダンスの絶対値を Hagen-Rubens の関係式 (3.29) で決定しており，LiFeAs<sub>0.97</sub>P<sub>0.03</sub> に関する物理量の絶対値は決定できないが，後述する超流体密度分率や磁束フロー抵抗率など，絶対零

度あるいは常伝導状態での値で規格化する物理量に関しては議論可能である．

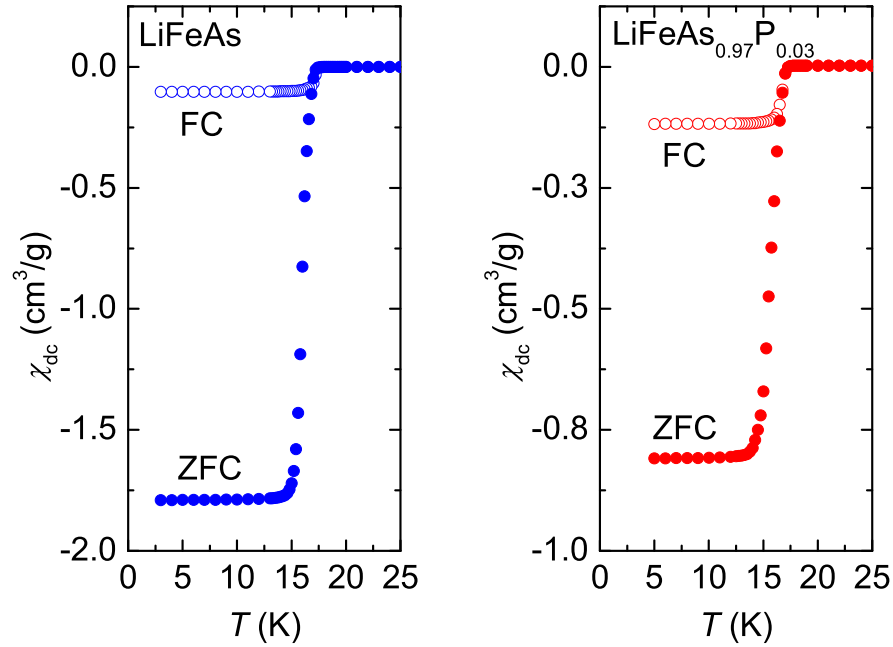


図 4.5  $\text{LiFeAs}_{1-x}\text{P}_x$  単結晶の単位質量あたりの直流帯磁率の温度依存性． $\mu_0 H^{\parallel ab} = 0.2$  mT の磁場を印加している．

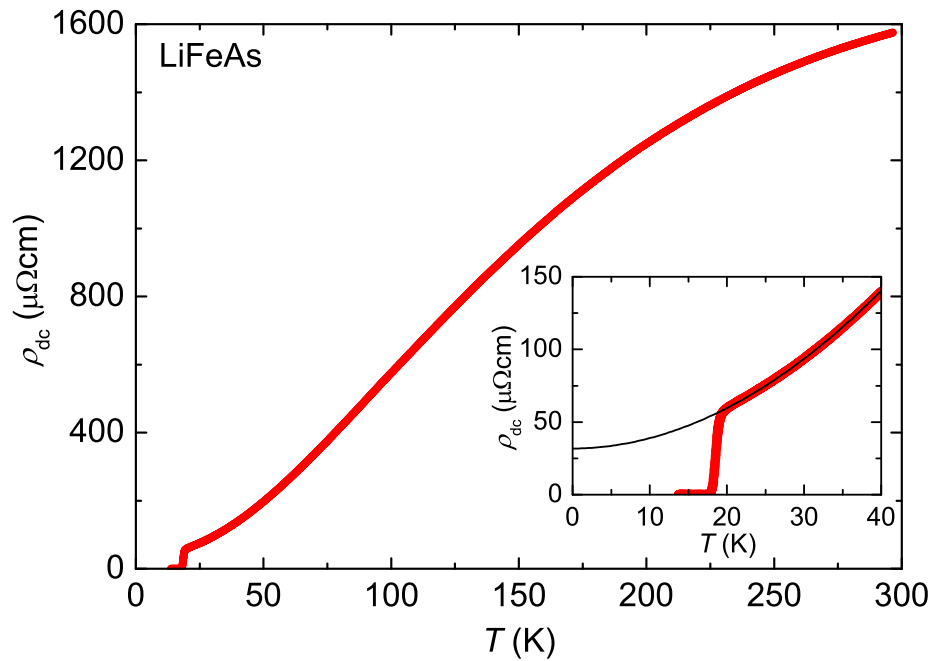


図 4.6  $\text{LiFeAs}$  単結晶の直流電気抵抗率の温度依存性．



### 4.1.3 磁場中表面インピーダンス測定

温度スイープ測定および磁場スイープ測定で測定した LiFeAs 単結晶の表面インピーダンスの温度・磁場依存性 [90] を図 4.7 に示した．測定周波数は  $\omega/2\pi \approx 19$  GHz である．常伝導状態から表面抵抗  $R_s$  が急速に減少し始める温度はゼロ磁場極限において  $T_c = 17.2 \pm 0.2$  K であり，直流帯磁率・直流電気抵抗率の転移温度と整合する．温度スイープ・磁場スイープの両測定の結果が互いに良く一致していることから，磁束ピン止めによる磁束量子の不均一な分布や磁歪の影響などは十分に無視でき，超伝導電流が誘起される実効的な領域において磁束量子は均一に分布していると考えられる．以降，磁場依存性の議論に関しては磁場スイープ測定の結果を基に行なう．

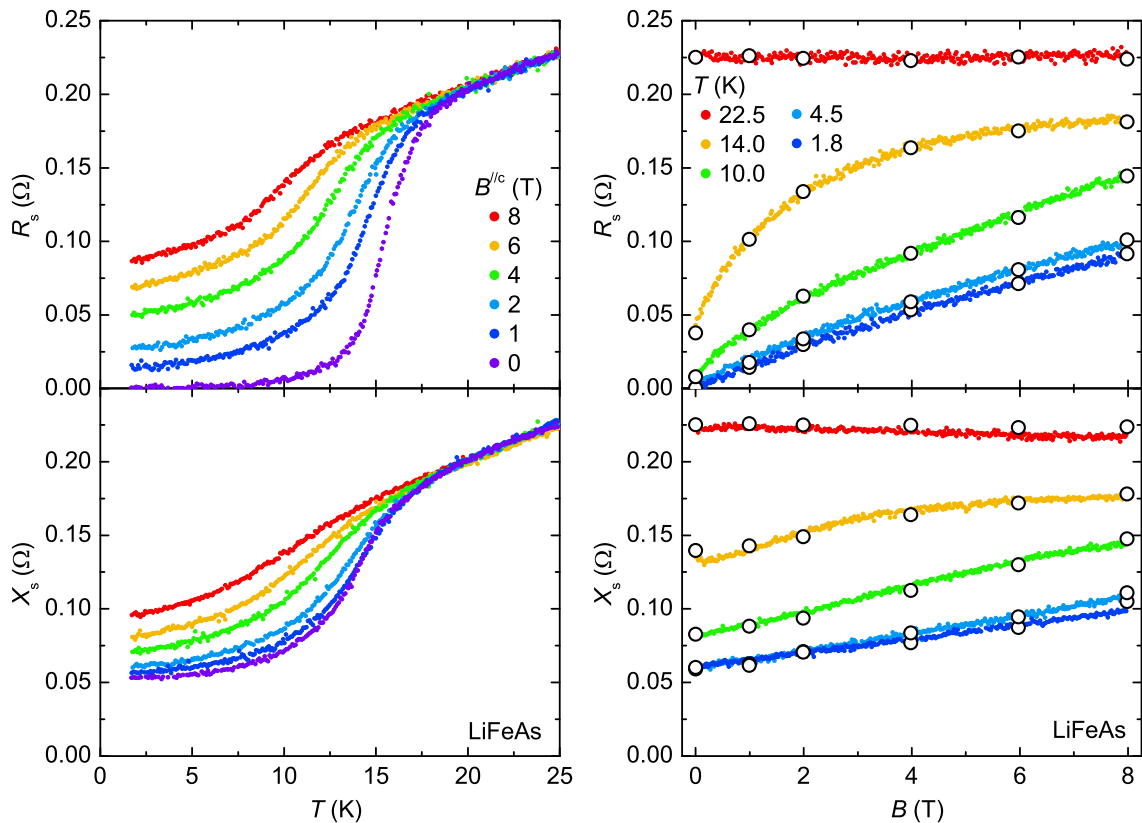


図 4.7 温度スイープ測定（左）および磁場スイープ測定（右）で求めた LiFeAs 単結晶の表面インピーダンス（after Okada *et al.*[96]）．測定周波数は 19 GHz で，図中の  $\circ$  は温度スイープ測定の結果をトレースしたもの．

## 超流体密度

ゼロ磁場極限の測定データから得た超流体密度分率  $n_s(T)/n_s(0) \approx \lambda^2(0)/\lambda^2(T)$  の還元温度依存性を図 4.8 に示した．いずれの組成においても超流体密度分率は  $T/T_c \simeq 0.3$  で 1 に収束し，最低温領域では殆ど温度変化しない．このような熱活性型の温度依存性は超伝導ギャップにノードが無いことを意味する．比較として 2 つの等方的な  $s$  波ギャップを仮定したモデルでの計算結果も実線で併記した．LiFeAs および LiFeAs<sub>0.97</sub>P<sub>0.03</sub> の測定データは，それぞれ  $\Delta_S = 1.33k_B T_c$ ,  $\Delta_L = 2k_B T_c$ （全超流体密度に対する割合 80% : 20%）,  $\Delta_S = 1.43k_B T_c$ ,  $\Delta_L = 1.95k_B T_c$ （割合 70% : 30%）というパラメータで概ね再現できる．これらの値は同様の組成をもつ単結晶に対する等方的  $s$  波 2 ギャップモデルによるフィットの結果 [88, 95] と凡そ一致する．

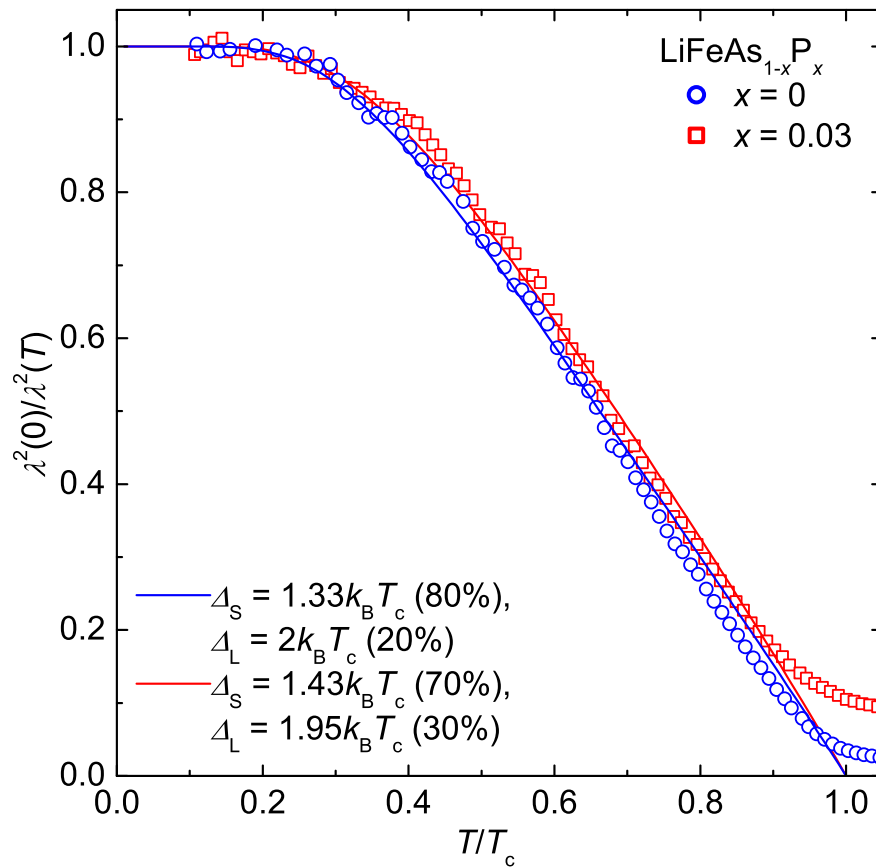


図 4.8 LiFeAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 単結晶（ $x = 0$  ,  $x = 0.03$ ）の超流体密度分率．実線は等方的  $s$  波 2 ギャップを仮定したモデルによる計算結果．

### クロスオーバー周波数

次に，8 T までの有限磁場下で測定したデータを示す．各温度におけるクロスオーバー周波数  $\omega_{cr}/2\pi$  の磁場依存性 [90] を図 4.9 に示した．温度上昇・磁場印加により， $\omega_{cr}/2\pi$  は減少した．このような振舞いは，熱揺らぎの増大・磁束間反発の増大によってピン止め力が低下するという一般的な描像に従っている．磁束ピン止めが最も強い低温・低磁場においても  $\omega_{cr}/2\pi \lesssim 8$  GHz であり，測定した周波数 19 GHz において殆ど free flux-flow 状態 [97] にあると考えられる．

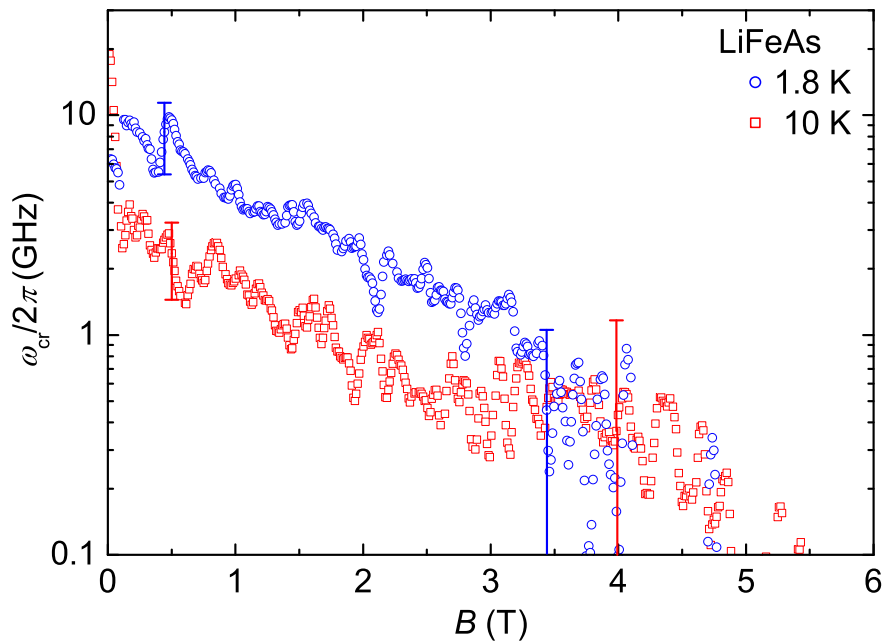


図 4.9 19 GHz で測定した LiFeAs 単結晶のクロスオーバー周波数の磁場依存性．測定温度は 1.8 K (○) および 10 K (□)．

### 磁束フロー抵抗率

次に， $T = 1.8$  K で測定した  $\text{LiFeAs}_{1-x}\text{P}_x$  単結晶の磁束フロー抵抗率の磁場依存性 [90, 96] を図 4.10 に示す．縦軸は常伝導抵抗率  $\rho_n$  ( $=$  直流抵抗率  $\rho_{dc}(T) \propto \rho_0 + AT^2$  を 1.8 K に外挿したもの) で規格化し，横軸は 1.8 K における上部臨界磁場  $B_{c2}^{1.8\text{ K}}$  で規格化してある．但し，各磁場における表面抵抗  $R_s$  のオンセットで定めた超伝導転移温度に対して Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH) 理論 [98] による表式

$$B_{c2}^{\text{orb.}}(0) = -0.693T_c \left. \frac{dB_{c2}}{dT} \right|_{T_c} \quad (4.1)$$

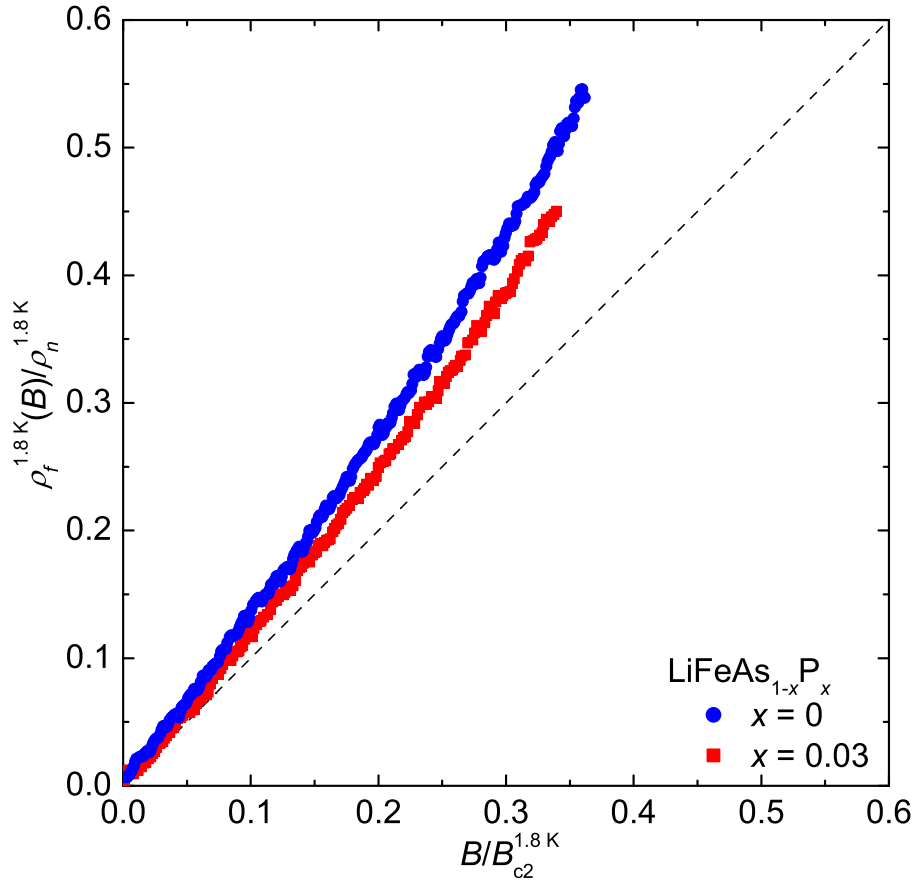


図 4.10 19 GHz で測定した  $\text{LiFeAs}_{1-x}\text{P}_x$  ( :  $x = 0$  , :  $x = 0.03$  ) 単結晶の磁束フロー抵抗率の磁場依存性 (after Okada *et al.* [90, 96]). 図中の破線は Bardeen-Stephen モデル [58] で期待される  $\alpha = 1$  の振舞い.

でフィットして求めた  $B_{c2}^{1.8\text{K}} \approx 21.5\text{ T}$  を上部臨界磁場として用いた. この値は, 本研究で用いた試料と同等の転移温度 ( $T_c = 17.4\text{ K}$ ) を持つ試料に対する強磁場測定による報告  $B_{c2} = 20.8\text{ T}$  [99],  $B_{c2} = 20\text{ T}$  [12] と良く一致している.

まず  $\text{LiFeAs}$  の結果 ( ) に着目すると, 磁場に対し凡そ線形に増大 ( $\rho_f/\rho_n \approx \alpha B/B_{c2}$ ) した [90]. 磁場に線形な増大は, これまでに測定された物質と同様である. 一方, 初期勾配は  $\alpha \approx 1.4$  であり, 等方的  $s$  波単一ギャップ超伝導体を仮定した Bardeen-Stephen モデル [58] で期待される振舞い (図中の破線) よりも大きくなった.  $\alpha > 1$  での増大は, 銅酸化物超伝導体 [72],  $\text{UPt}_3$  [67],  $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)_2\text{B}_2\text{C}$  [100] などの異方的ギャップを持つ超伝導体や  $\text{MgB}_2$  [76],  $\text{Y}_2\text{C}_3$  [78] などの 2 ギャップ超伝導体で観測されていることから, (1) ギャップ異方性の影響 [66] と (2) 多ギャッ

ブ性の影響 [77] の2つが  $\alpha > 1$  の原因として考えられる．冒頭に述べた種々の報告から，LiFeAs が多ギャップ超伝導体であること・4回対称のやや異方的なギャップ構造を持つことは明らかとなっており，LiFeAs で観測された  $\alpha > 1$  がギャップ異方性・多ギャップ性のいずれに起因するかは LiFeAs 単体での議論からは特定できない．そこで，比較として，As の一部を P で置換した LiFeAs<sub>0.97</sub>P<sub>0.03</sub> 単結晶の磁束フロー抵抗率の磁場依存性 [96] も図 4.10 に示した．LiFeAs<sub>0.97</sub>P<sub>0.03</sub> ( ) の初期勾配は  $\alpha \approx 1.3$  であり，LiFeAs の  $\alpha$  よりも小さくなった．少量の不純物置換を行なった物質で初期勾配が小さくなる振舞いは，Y(Ni<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>)<sub>2</sub>B<sub>2</sub> の磁束フロー抵抗率でも観測されており，不純物置換によりギャップ異方性がぼやけて等方的なギャップの場合に期待される振舞いに近づいたと理解できる [100]．LiFeAs<sub>0.97</sub>P<sub>0.03</sub> 単結晶においても少量の P 置換によって，直流帯磁率における超伝導転移幅が増大しており，結晶に導入された disorder によってギャップ異方性が小さくなっていると考えられる．したがって，LiFeAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> で観測された  $\alpha \approx 1.4$  の初期勾配には，少なくともこれらの物質における超伝導ギャップの異方性が反映されていると考えられる．これに関連して，ギャップ異方性および多ギャップ性を考慮した2バンドモデルを用いて超流体密度および磁束フロー抵抗率の測定データをフィットすることで，ギャップ異方性の定量的評価に成功した．詳しくは第8章で述べたい．

#### 渦糸コア内電子状態

渦糸コア内部の電子状態の指標である  $\omega_0\tau_{\text{core}} = \Phi_0 B / n\pi\hbar\rho_f$  を評価する．ARPES [92] や量子 (de Haas-van Alphen) 振動 [101] から評価した有効質量  $m^* \approx 5.5m_0$  ( $m_0$ : 自由電子質量) と London 侵入長  $\lambda(0) = [m^*/\mu_0 n_s(0)e^2]^{1/2}$  を組合せて求めたキャリア密度  $n \approx n_s(0) \times (1.1 \pm 0.2) \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ，磁束フロー抵抗率の絶対値から求めた  $\rho_f/B = (1.7 \pm 0.4) \times 10^{-8} \mu\Omega\text{cm/T}$  を用いると， $\omega_0\tau_{\text{core}} = 0.4 \pm 0.1$  が得られる [90]． $\omega_0\tau_{\text{core}} \simeq 1$  は，LiFeAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> の渦糸コア内が moderately clean な領域，すなわち，それなりのエネルギー散逸が存在することを意味する [90]．単結晶の純良性からは  $\omega_0\tau_{\text{core}}$  が大きくなることが期待できるため，moderately clean な渦糸コアという結果は予想とは異なる結果であった．原因を探るべく，渦糸コア外 (“Meissner”)，常伝導相 (“n”)，渦糸コア内 (“core”) における準粒子緩和時間を評価した [90]．常伝導相での準粒子緩和時間  $\tau_n$  は直流電気抵抗率を低温に外挿した常伝導抵抗率 (図 4.6 中の黒線) から求め，Meissner 相の準粒子緩和時間  $\tau_{\text{Meissner}}$  は2流体モデルを仮

定した式 (3.25) および式 (3.26) を連立した

$$\omega\tau_{\text{Meissner}} = \frac{\mu_0\omega\lambda^2(0)\sigma_1}{1 - \mu_0\omega\lambda^2(0)\sigma_2} \quad (4.2)$$

で評価した．また，渦糸コア内での準粒子緩和時間  $\tau_{\text{core}}$  は，渦糸コア中心での STS 測定 (図 4.4 右) に見られるコンダクタンスピーク ( $V_p = -0.9$  meV) を最低次の CdGM 準位 ( $E_{-1} = -\hbar\omega_0/2$ ) と仮定し， $\omega_0\tau_{\text{core}} = 0.4 \pm 0.1$  と組み合わせて評価した．得られた緩和時間を図 4.11 に示した． $\tau_{\text{Meissner}}$  は  $T_c$  直下で急増し， $T \ll T_c$  では数 10 ps まで伸びる．これは，超伝導ギャップが開くことで状態密度が減り，散乱率が大幅に減少したことに対応する．一方で， $\tau_{\text{core}}$  は  $\tau_{\text{Meissner}}$  に比べ遥かに小さく，更に  $\tau_n$  よりも小さくなった．これは渦糸コア内部で常伝導状態よりも散乱が増大していることを意味する． $\tau_{\text{core}}$  に Fermi 速度  $v_F = 2.6 \times 10^4$  m/s を掛けると，渦糸コア内準粒子の平均自由行程が  $l_{\text{core}} = 3.8 \pm 0.9$  nm となる．この  $l_{\text{core}}$  は上部臨界磁場より求めたコヒーレンス長  $\xi = 3.9$  nm と近く，渦糸コア内での準粒子の運動が渦糸コアの半径程度で強く抑制されていることを示しており，渦糸コア境界に特徴的な物理（例えば Andreev 散乱）が大きな役割を果たしているのではないかと推測できる．

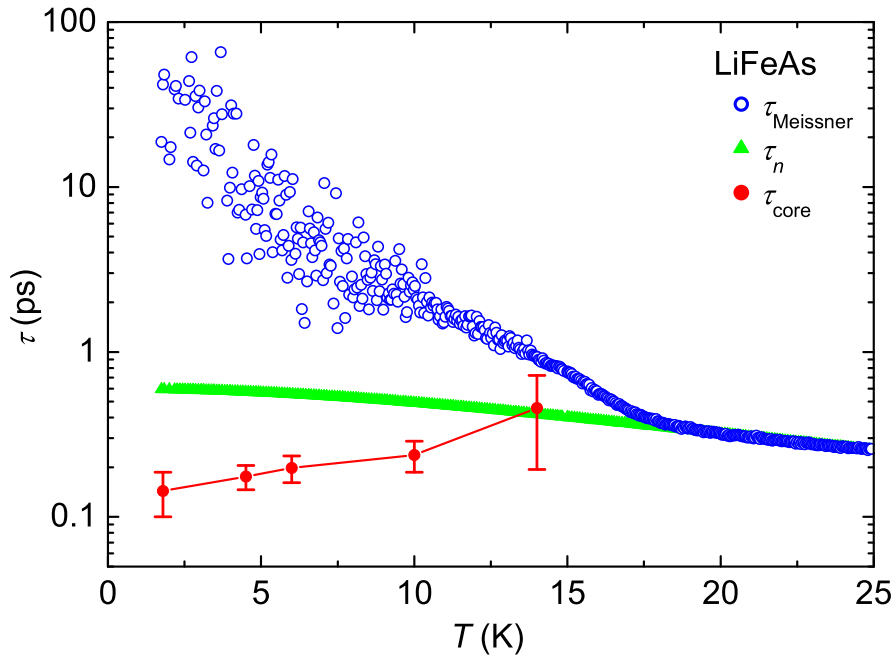


図 4.11 LiFeAs 単結晶における準粒子緩和時間の温度依存性 (after Okada *et al.* [90]).

## 4.2 NaFe<sub>0.97</sub>Co<sub>0.03</sub>As

### 4.2.1 導入

NaFeAs は  $T_s \approx 50$  K で構造相転移（正方晶 → 直方晶）,  $T_N \approx 40$  K で反強磁性転移を示す [13, 102]. 更に  $T_c \approx 10$  K の超伝導転移を示すが, 電子ドーピング (Fe Co, Ni) で磁気秩序が抑制されると超伝導が発達し,  $0.03e^-/\text{Fe}$  程度ドーピングしたところで  $T_c^{\text{max}} \approx 22$  K が得られる [13, 14]. NaFe<sub>0.95</sub>Co<sub>0.05</sub>As の試料に対する高分解能 ARPES 測定 [103] では,  $\Gamma$  点に等方的ホール面と M 点に2つの等方的電子面が観測され,  $(k_x, k_y) = (\pi, \pi)$  のネスティングが良く, この方向のバンド間散乱が超伝導発現に重要であると報告されている. NaFe<sub>0.95</sub>Co<sub>0.05</sub>As 単結晶に対する ARPES 測定 [103] では, ホール面・電子面上の一粒子励起スペクトルに, 等方的かつ殆ど同サイズ ( $\Delta \approx 6.5$  meV) のピーク構造が観測され, 等方的ノードレスギャップであると提唱さ

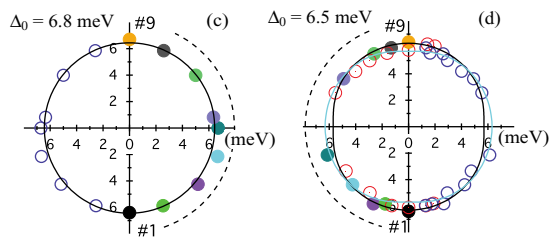


図 4.12 NaFe<sub>0.95</sub>Co<sub>0.05</sub>As 単結晶の一粒子励起スペクトルギャップの面内角度依存性 [103].

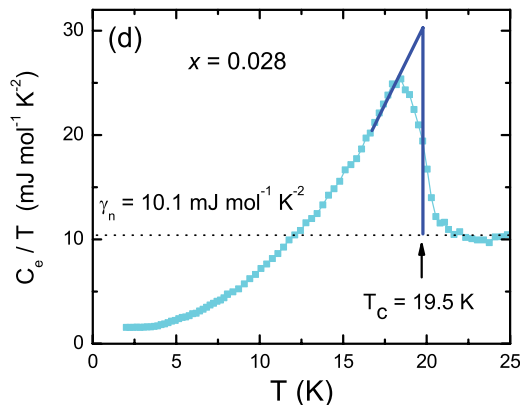


図 4.13 NaFe<sub>0.972</sub>Co<sub>0.028</sub>As 単結晶の電子比熱の温度依存性 [14].

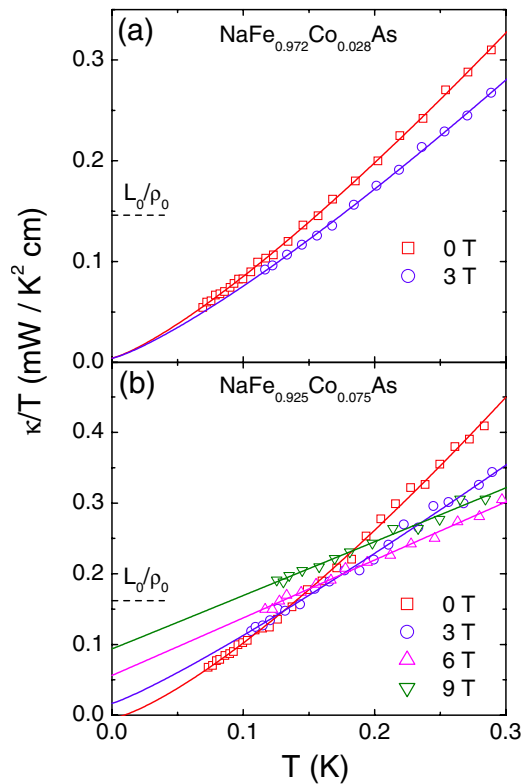


図 4.14 NaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>As 単結晶(上:  $x = 0.028$ , 下:  $x = 0.075$ ) の熱伝導度の温度依存性 [104].



れた（図 4.12）．また，最適組成近傍（ $x = 0.028$ ）の単結晶における電子比熱 [14] や熱伝導度 [104] からノードレスギャップが報告された．特に，熱伝導度の残留成分が  $B = 9$  T の磁場を印加しても殆ど変化しないことから，小さなギャップは存在しないと主張されている．したがって， $\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$  では  $\text{LiFeAs}_{1-x}\text{P}_x$  に比べてより等方的な超伝導ギャップが期待される．

#### 4.2.2 単結晶試料の合成および組成・超伝導特性の評価

測定に用いた  $\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$  単結晶は，今井良宗 氏と高橋英幸 氏が self-flux 法で合成したものである [105]（付録 B）． $\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$  もアルカリ金属を含むため大気・水分に非常に敏感であり，劈開や端子付けなどの作業は，可能な限りグローブボックス中（Ar あるいは  $\text{N}_2$  雰囲気）で行なった．測定終了後の試料表面を目視すると，表面の白色化は見られず大気曝露の影響は大きくないと考えられる．

SQUID 磁束計（MPMS）で測定した直流帯磁率  $\chi_{\text{dc}}$  と，四端子法で測定した  $ab$  面内直流電気抵抗率  $\rho_{\text{dc}}$  は， $T_c = 21 \pm 0.8$  K で超伝導転移を示した [105]（図 4.15）． $\rho_{\text{dc}}(T > T_c)$  を低温領域へ外挿すると，残留値は  $\rho_0 \approx 170 \mu\Omega\text{cm}$  と見積もれる． $T_c$  および  $\rho_0$  の値は文献 [14] での報告と同程度である．

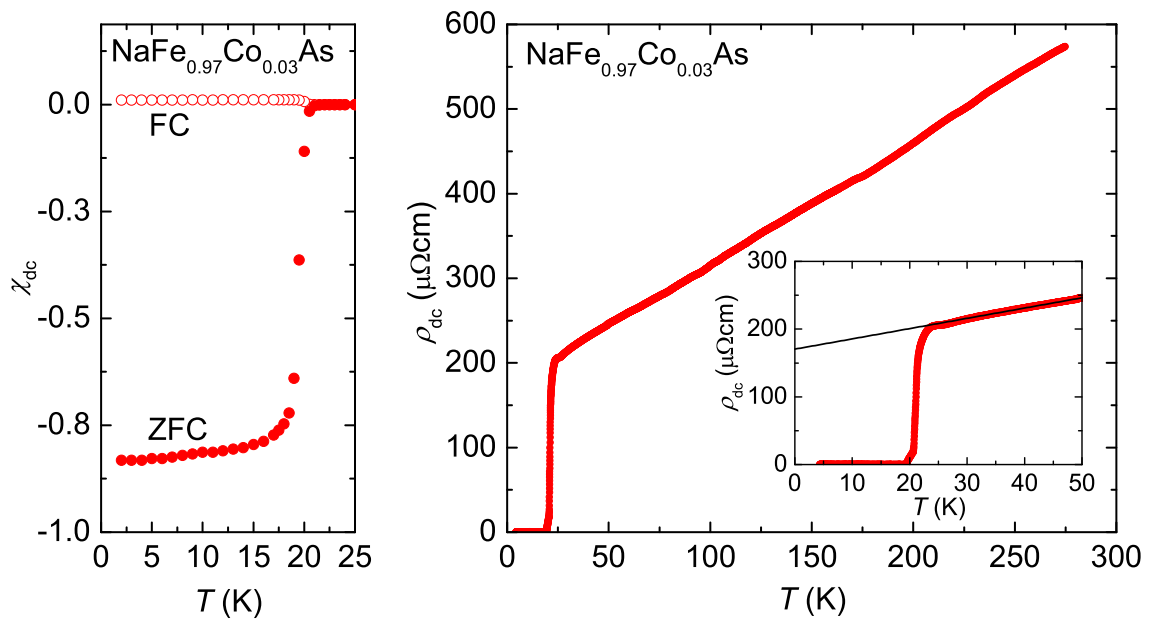


図 4.15  $\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$  単結晶の直流帯磁率（左）および直流電気抵抗率（右）の温度依存性（after Okada *et al.* [105]）．直流帯磁率測定では  $\mu_0 H^{\parallel ab} = 0.2$  mT を印加している．

### 4.2.3 磁場中表面インピーダンス測定

測定した  $\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$  単結晶の表面インピーダンスの温度・磁場依存性 [105] を図 4.16 に示す．測定周波数は  $\omega/2\pi = 19$  GHz である．温度および磁場の増大に伴って表面抵抗  $R_s$  および表面リアクタンス  $X_s$  が単調に増大する振舞いは  $\text{LiFeAs}_{1-x}\text{P}_x$  と類似している．図 4.16 中の は温度スイープ測定の結果をトレースしたものである．両測定の結果が互いに良く一致していることから，磁束量子は少なくとも表面電流の流れる有効領域において均一に分布していると考えられる．

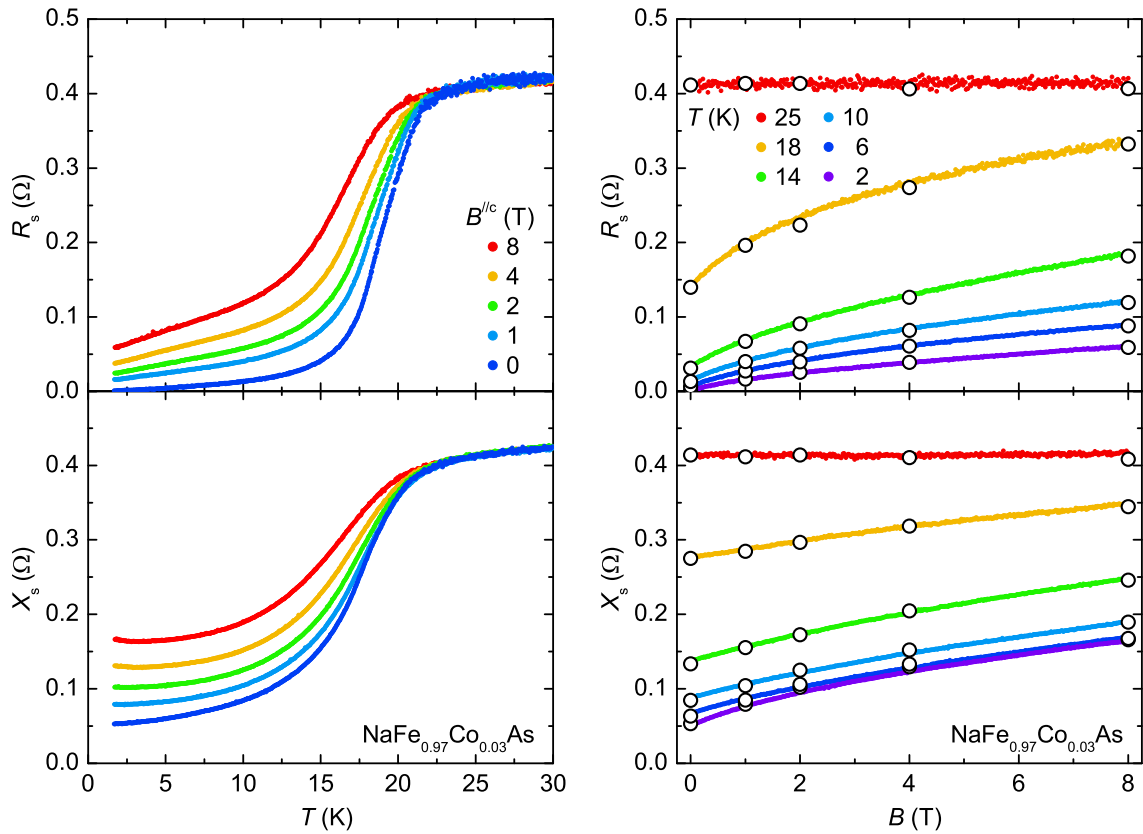


図 4.16 温度スイープ測定（左）および磁場スイープ測定（右）で求めた  $\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$  単結晶#4 の表面インピーダンス (after Okada *et al.* [105]). 測定周波数は 19 GHz で，図中の は温度スイープ測定の結果をトレースしたもの．

## 超流体密度

図 4.17 は，ゼロ磁場極限で測定した表面インピーダンスから求めた超流体密度  $n_s(T) \propto 1/\lambda^2(T)$  を還元温度の二乗に対してプロットしたものである．#1，#4 のいずれの単結晶においても，超流体密度は凡そ  $T^2$  に比例して変化した [105]．低温領域を冪乗の温度依存性  $1/\lambda^2(T) = 1/\lambda^2(0) - A(T/T_c)^n$  でフィットすれば， $\lambda(0) = 340 \pm 30$  nm,  $n = 2.0 \pm 0.1$  となった． $x \approx 0.03$  近傍の組成において， $n \approx 2$  の冪乗での温度変化はトンネルダイオード共振器による測定からも報告されている [106]．単一バンド超伝導体において，温度の二乗に比例する振舞いは（１）点状ノー

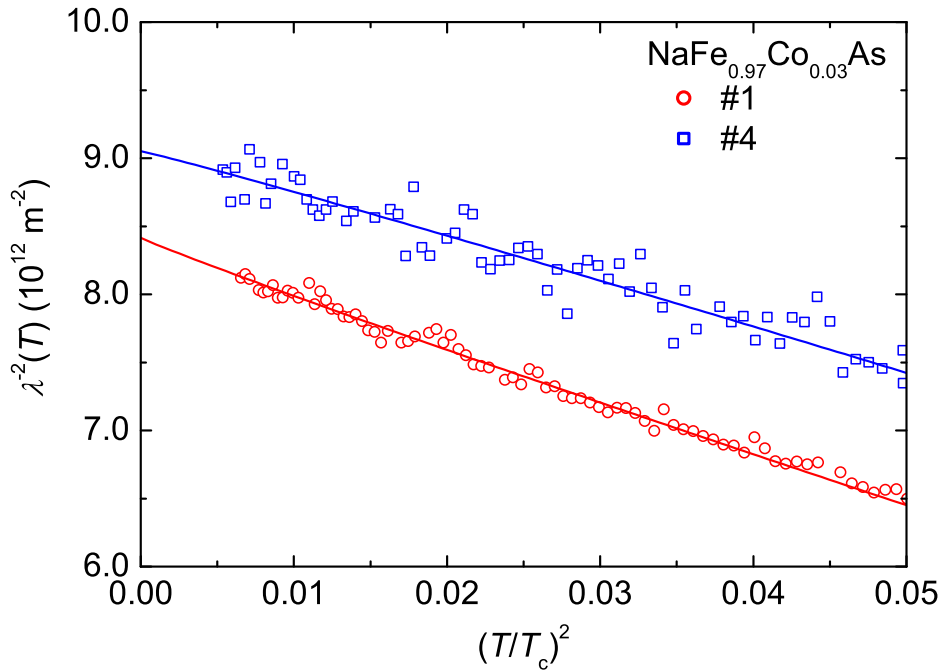


図 4.17 NaFe<sub>0.97</sub>Co<sub>0.03</sub>As 単結晶（#1：○，#4：□）の超流体密度の温度依存性（after Okada *et al.* [105]）．

ダルな超伝導ギャップ，あるいは（２）ギャップレス超伝導状態（Fermi エネルギー上に有限の状態密度が存在）を意味する．２次元的な Fermi 面をもつ鉄系超伝導体の場合，対称性の観点から点状ノードの出現は考えにくい．また，多バンド物質である鉄系超伝導体においても，対破壊効果が顕著な場合には  $\delta\lambda(T) \propto T^2$  の温度依存性が得られることが経験的に知られている [107]．測定した NaFe<sub>0.97</sub>Co<sub>0.03</sub>As 単結晶の残

留電気抵抗率は  $\rho_0 \approx 170 \mu\Omega\text{cm}$  と大きい（図 4.15）ことから，観測された  $\propto T^2$  の温度依存性は対破壊によるギャップレス状態によってもたらされたと考えられる．冒頭で述べた通り，ARPES [103]，電子比熱 [14]，熱伝導度 [104] からは等方的ノードレスギャップであると主張されているが，Wang ら [14] の電子比熱係数（図 4.13）および Zhou ら [104] の熱伝導度（図 4.14）には，絶対零度で有限の残留値が存在しているようにも見える．これらの実験結果は， $E_F$  上に有限の状態密度を持ち，且つ，電子状態としては等方的であるという描像（図 4.18）で統一的に理解できる．

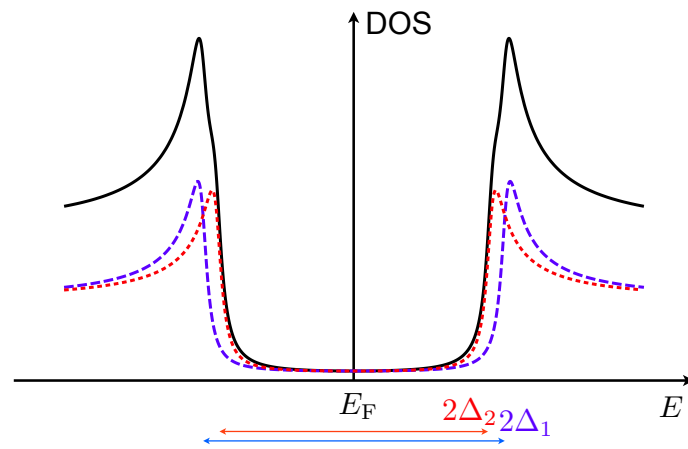


図 4.18 ARPES・電子比熱・熱伝導度・超流体密度の振舞いを説明し得る状態密度（実線）．破線・点線は各バンド成分を表す．

#### クロスオーバー周波数

次に，8 T までの有限磁場下で測定したデータから得られる物理量を示す． $\omega/2\pi = 19 \text{ GHz}$ ,  $T = 2, 6, 14 \text{ K}$  で測定したクロスオーバー周波数の磁場依存性 [105] を図 4.19 に示した． $\omega_{\text{cr}}$  は温度上昇・磁場印加に伴って減少しており，熱揺らぎ・磁束間反発の増大によって磁束ピン止めが外れ易くなったためと考えられる．大きさに着目すると  $T = 2 \text{ K}$ ,  $B = 1 \text{ T}$  の条件で  $\omega_{\text{cr}}/2\pi = 30 \text{ GHz}$  程度となっており，同じ 111 系物質である LiFeAs 単結晶 ( $\omega_{\text{cr}}/2\pi \approx 6 \text{ GHz}$ ) に比べると非常に大きな値である．

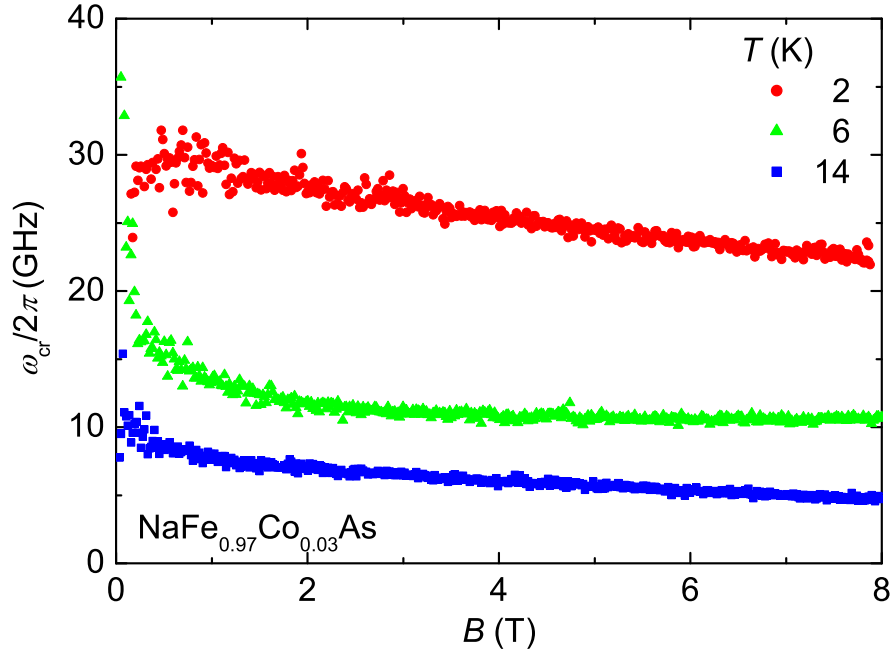


図 4.19 NaFe<sub>0.97</sub>Co<sub>0.03</sub>As 単結晶#4 のクロスオーバー周波数の磁場依存性( after Okada *et al.* [105] ).

#### 磁束フロー抵抗率

$T = 2$  K で測定した磁束フロー抵抗率の磁場依存性 [105] を図 4.20 に示す．縦軸と横軸はそれぞれ，2 K における常伝導抵抗率  $\rho_n^{2\text{ K}} = 175 \mu\Omega\text{cm}$  ( 図 4.15 中の実線) および上部臨界磁場で規格化してある．但し，表面抵抗のオンセットで定めた各磁場での超伝導転移温度に対して，WHH 理論 [98] による表式 (4.1) によるフィットを施して定めた  $B_{c2}^{2\text{ K}} = 46$  T (  $\text{d}B_{c2}/\text{d}T|_{T_c} = -3.1$  T/K ) を上部臨界磁場として用いた．この値は磁場中直流電気抵抗率から見積もった値  $B_{c2} = 43$  T (  $T_c = 22$  K,  $\text{d}B_{c2}/\text{d}T|_{T_c} = -3$  T/K ) [108] と近い．図 4.20 から明らかな通り，NaFe<sub>0.97</sub>Co<sub>0.03</sub>As 単結晶の  $\rho_f(B)$  は  $\alpha \approx 1$  で磁場に比例して増大した．このような振舞いは，等方的  $s$  波単一バンドを仮定した Bardeen-Stephen モデル [58] で期待されるものである．冒頭に述べた通り，NaFe<sub>0.95</sub>Co<sub>0.05</sub>As に対する ARPES [103] では殆ど同じ大きさの等方的 Fermi 面および等方的ギャップ (  $\Delta_S = 6.5$  meV,  $\Delta_L = 6.8$  meV ) が観測されており，従来  $s$  波超伝導体と酷似した状況となっている．従来  $s$  波 ( 単一バンド等方的ギャップ ) 超伝導体に類似の振舞いは，NaFe<sub>0.972</sub>Co<sub>0.028</sub>As 単結晶

に対する熱伝導度測定 [104] から指摘されている．したがって，本研究で観測した Bardeen-Stephen 的な振舞い ( $\rho_f/\rho_n \approx B/B_{c2}$ ) は， $\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$  の電子状態の異方性が小さいことに起因すると考えられる．

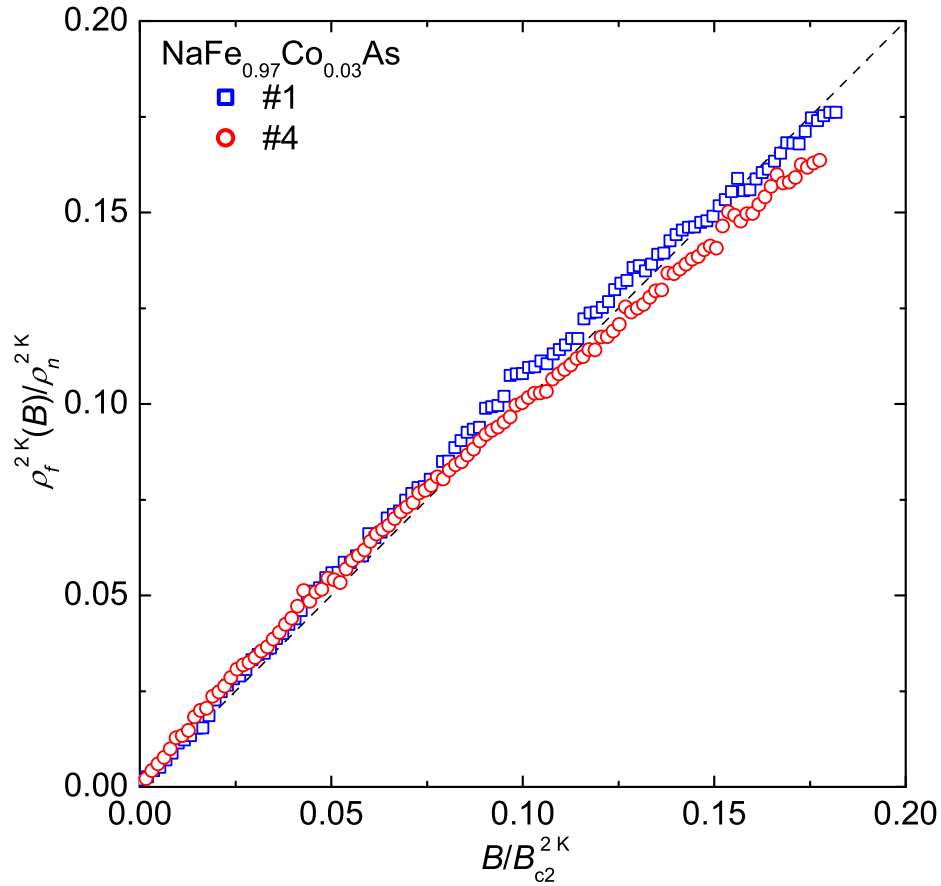


図 4.20  $\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$  単結晶（#1：□，#4：○）の磁束フロー抵抗率の磁場依存性（after Okada *et al.* [105]）．縦軸および横軸はそれぞれ 2 K における常伝導抵抗率と上部臨界磁場で規格化してある．図中の破線は Bardeen-Stephen 理論 [58] で期待される振舞い．

#### 渦系コア内の電子状態

磁束フロー抵抗率の絶対値から求めた  $\rho_f/B = (4.5 \pm 0.4) \times 10^{-8} \mu\Omega\text{cm}/\text{T}$  と ARPES [103] から見積もったキャリア密度  $n = (1.2 \pm 0.5) \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  を用いて渦系コア内電子状態の指標  $\omega_0\tau_{\text{core}} = \Phi_0 B/n\pi\hbar\rho_f$  を見積もると， $\omega_0\tau_{\text{core}} = 0.14 \pm 0.06$  が得られる．したがって， $\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$  の渦系コア内は前述した  $\text{LiFeAs}_{1-x}\text{P}_x$

と同様に moderately clean な領域であると考えられる [105] .

### 最近の進展

本研究の後, disorder の多い超伝導体では渦糸コア近傍での超流体の逆流（バックフロー）現象によって初期勾配が小さくなることが,  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  単結晶に対する研究の過程で示唆された. ギャップレス超伝導状態である  $\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$  単結晶においてもバックフローの影響が存在すると考えられる. バックフロー現象に関しては第6章で詳しく述べる.

## 4.3 111系のまとめ

### 1. 超流体密度の温度依存性

$\text{LiFeAs}_{1-x}\text{P}_x$  単結晶では熱活性型の温度変化が見られ, ノードレスギャップが示唆される [90, 96] . 一方,  $\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$  単結晶では温度の二乗に比例した振舞いが観測され, 対破壊によるギャップレス状態であると考えられる [105] .  $\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$  でのギャップレス状態は, 残留電気抵抗率 ( $\rho_0 = 170 \mu\Omega\text{cm}$ ) が大きいことと整合する.

### 2. クロスオーバー周波数の磁場依存性

磁束ピン止めの指標であるクロスオーバー周波数は, 低温・低磁場で  $\omega_{\text{cr}}/2\pi \approx 6 \text{ GHz}$  ( $\text{LiFeAs}$  [90]),  $\omega_{\text{cr}}/2\pi \approx 30 \text{ GHz}$  ( $\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$  [105]) となった. 純良な  $\text{LiFeAs}$  で磁束ピン止めが弱く, 伝導層を乱した  $\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$  では磁束ピン止めは強くなっており, 導入された disorder がピン止め中心として機能していると考えられる.

### 3. 磁束フロー抵抗率の磁場依存性

$s_{+-}$  波対称性が期待される  $\text{LiFeAs}$  の磁束フロー抵抗率は,  $\alpha \approx 1.4$  の初期勾配で磁場に凡そ比例して増大した [90] . このような振舞いは符号反転のない  $\text{MgB}_2$  と類似しており, ギャップ符号反転の有無は  $\rho_f(B)$  には本質的ではないことが示唆される.  $\text{As} \rightarrow \text{P}$  置換でギャップ異方性をぼかした  $\text{LiFeAs}_{0.97}\text{P}_{0.03}$  では初期勾配が小さくな

り，ギャップ異方性が  $\rho_f(B)$  に強く影響していると考えられる [96]．一方，ARPES などから等方的な電子状態を持つと考えられる  $\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$  では  $\alpha \approx 1$  での増大 [105] が観測され，単一バンド超伝導体で知られる Kohn-Volovik の関係が多バンド物質である鉄系超伝導体でも成り立つことが示唆された．

#### 4．渦糸コア内の電子状態

$\text{LiFeAs}$  では残留電気抵抗率が小さく純良であるため大きな  $\omega_0\tau_{\text{core}}$  が期待されたが，渦糸コア内電子状態の指標は  $\omega_0\tau_{\text{core}} \approx 0.4$  ( $\text{LiFeAs}$  [90])， $\approx 0.1$  ( $\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$  [105]) と評価でき，両物質とも渦糸コアは moderately clean な領域と言える． $\text{LiFeAs}$  において，渦糸コア内外での緩和時間を見積もると，渦糸コア内部での準粒子の運動は渦糸コアの半径程度で強く抑制されていることが分かった [90]．



## 第 5 章

# 122 系（非常に異方的な超伝導ギャップをもつ鉄系超伝導体）

やや異方的なノードレスギャップを持つ  $\text{LiFeAs}_{1-x}\text{P}_x$  単結晶（第 4 章）の磁束フロー抵抗率の磁場依存性からは，単一バンド超伝導体で知られる Kohn-Volovik の関係 (1.40) が，多バンド物質である鉄系超伝導体でも成立することが示唆された． $\alpha$  に対するギャップ異方性の影響を調べるべく，本章では，線状ノーダルなギャップを持つと考えられている 122 系に着目した．

### 5.1 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ( $x = 0.3, 0.45$ )

#### 5.1.1 導入

数 mm 四方の純良単結晶が比較的容易に得られる 122 系は，鉄系超伝導体発見の初期より最も盛んに研究されてきた．母物質  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  は超伝導を示さないが，Ba → K のホールドーピング [109]，Fe → Co の電子ドーピング [110]，As → P の等価置換 [111, 112] により超伝導が発現する．本研究で着目した  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  は， $\text{LiFeAs}_{1-x}\text{P}_x$  (4.1 節) とは対照的に As-P 固溶系の合成が可能で， $0 \leq x \leq 1$  組成の単結晶合成が報告されている [111, 112]．最適ドーピングから過剰ドーピング組成の試料では直流電気抵抗率の残留成分が  $\rho_0 \lesssim 40 \mu\Omega\text{cm}$  と小さく，特に過剰ドーピング組成 ( $x = 0.41 - 1$ ) では量子 (de Haas-van Alphen) 振動も観測され，結晶の純良性は非常に高い．

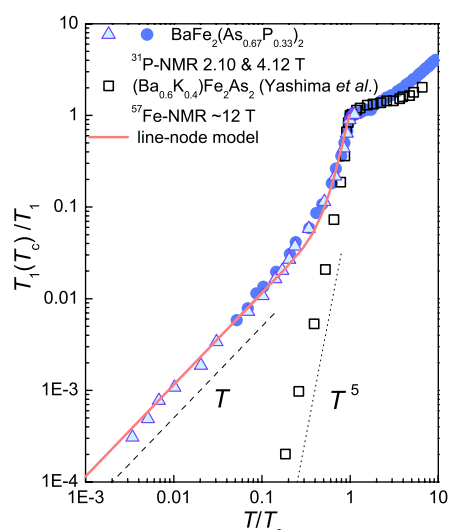


図 5.1  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.67}\text{P}_{0.33})_2$  単結晶の縦磁気緩和率の温度依存性 [113] .

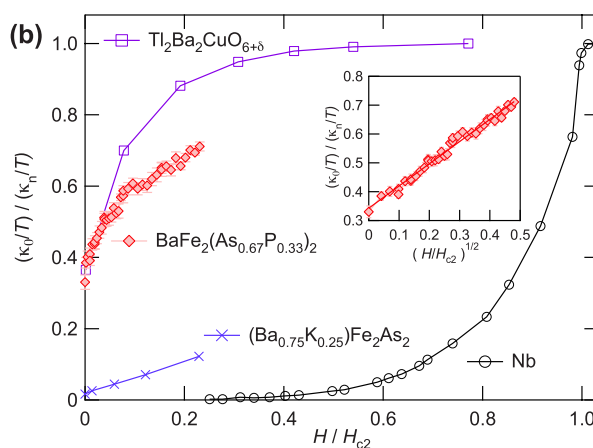


図 5.2  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.67}\text{P}_{0.33})_2$  単結晶の残留熱伝導度の磁場依存性 [114] .

超伝導ギャップ構造に関しては，最適組成 ( $x \approx 0.33$ ) に対する核磁気緩和率 [113] (図 5.1)，熱伝導度 [114] (図 5.2)，磁場侵入長 [114]，角度分解光電子分光 [115, 116] などから線状ノーダルなギャップが報告されている．また，P 置換量を系統的に振った試料での磁場侵入長測定 [30] からは  $\delta\lambda(T) \propto T^n$ ,  $n \simeq 1$  の準線形な振舞いが観測され，広い組成で線状ノーダルなギャップを持つと考えられる．したがって， $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  は  $\text{LiFeAs}_{1-x}\text{P}_x$  に比べて異方的な超伝導ギャップを持つと考えられる．また，P 置換量を系統的に変えた試料の合成が可能であり，As—P 置換量を変えることで結晶の 3 次元性が変わり，ギャップ異方性も系統的に変化することが期待される．以上より， $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  は異方的な超伝導ギャップを持つ場合の磁束量子の描像を探るのに適していると考えられる．

### 5.1.2 単結晶試料の合成および組成・超伝導特性の評価

測定に用いた  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  単結晶は，産業技術総合研究所超伝導エレクトロニクスグループの中島正道 氏（現 大阪大学大学院理学研究科田島研 助教）により合成されたものである．合成および試料評価については文献 [112] で詳しく報告されており，合成手順は付録 B にもまとめている．得られた  $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  単結晶の組成は，中島ら [112] によって SEM-EDX で詳細に調べられており，本研究で用いた単結晶の

実際の組成は， $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$  および  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.55}\text{P}_{0.45})_2$  である．

四端子法で測定した  $ab$  面内直流電気抵抗率  $\rho_{\text{dc}}$  を図 5.3 に示す．測定には Quantum Design の物理特性測定装置 (Physical Property Measurement System, PPMS) を用いた． $x = 0.3$  および  $0.45$  の試料はそれぞれ  $T_c \approx 29.5$  K,  $22.5$  K で鋭い超伝導転移を示した． $T_c$  上の直流抵抗率を  $\rho_n = \rho_0 + AT^n$  でフィットすれば， $\rho_0 \approx 35 \mu\Omega\text{cm}$ ,  $n = 1.2$  ( $x = 0.3$ ),  $\rho_0 \approx 13 \mu\Omega\text{cm}$ ,  $n = 1.5$  ( $x = 0.45$ ) が得られ，残留電気抵抗率の小さな純良単結晶と言える．

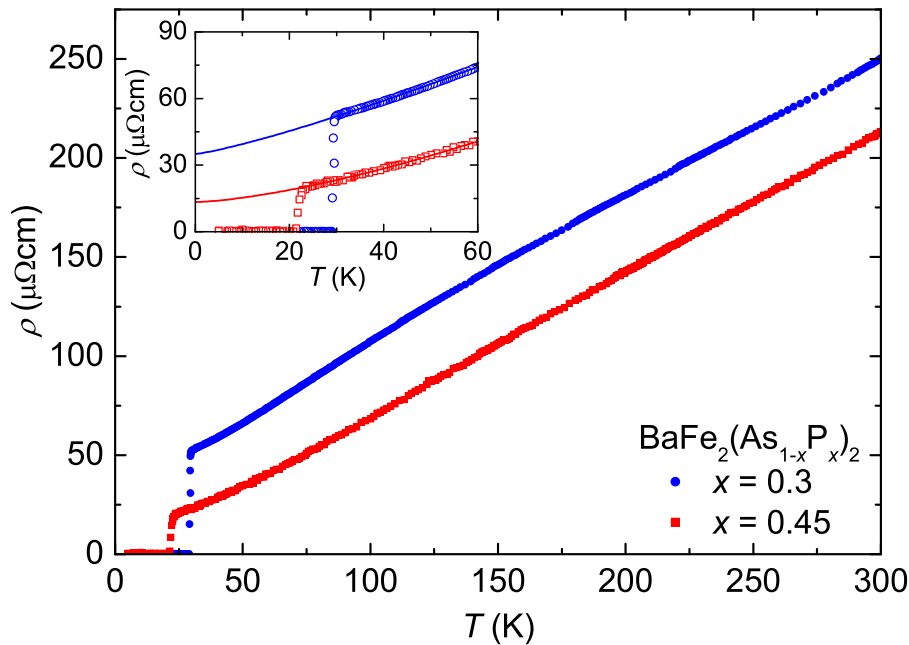


図 5.3  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  単結晶 ( :  $x = 0.3$  , :  $x = 0.45$  ) の直流電気抵抗率 ( after Okada *et al.* [117, 118] ).

### 5.1.3 磁場中表面インピーダンス測定

温度スイープ測定および磁場スイープ測定で得た  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  ( $x = 0.3, 0.45$ ) の表面インピーダンス [117, 118] を図 5.4 および図 5.5 に示した．測定周波数は 44 GHz である．最適ドーピング ( $x = 0.3$ ) および過剰ドーピング ( $x = 0.45$ ) のいずれの組成の試料においても，温度上昇・磁場印加によって表面抵抗・表面リアクタンスが増大する傾向は 111 系と同様である．表面リアクタンスの温度依存性には超伝導転移温度直下にハンプ構造が見られる．これは，電磁場の遮蔽スケールが  $T > T_c$  では

表皮厚さ  $\delta = \sqrt{2\rho/\mu_0\omega}$  ,  $T < T_c$  では磁場侵入長  $\lambda \approx X_s/\mu_0\omega$  で与えられることに関連し,  $T \rightarrow T_c$  での  $\lambda(T)$  の発散を反映している. いずれの組成においても温度スイープ・磁場スイープの両測定の結果は互いに良く一致しており, 少なくとも表面電流が流れる実効的な領域において, 磁束量子が試料内に均一に分布していると考えられる.

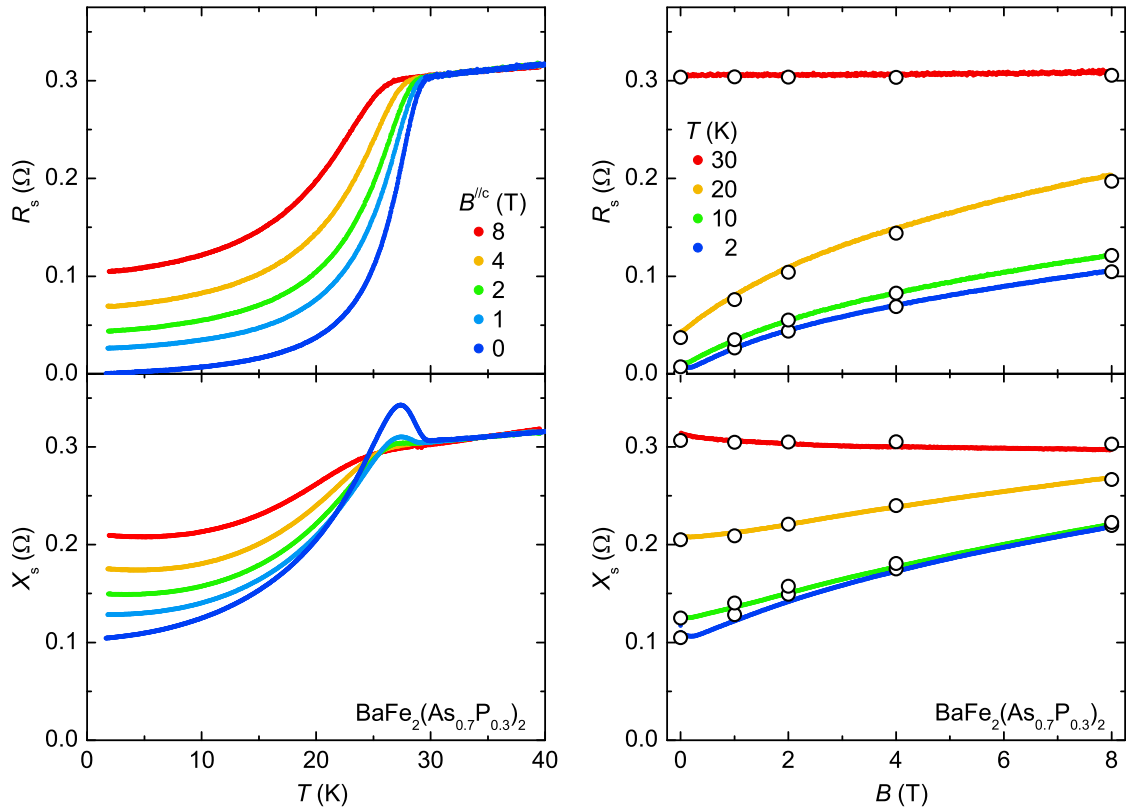


図 5.4 温度スイープ測定（左）と磁場スイープ測定（右）で求めた  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$  単結晶の表面インピーダンス (after Okada *et al.* [118]). 測定周波数は 44 GHz で, 図中の  $\circ$  は温度スイープ測定の結果をトレースしたもの.

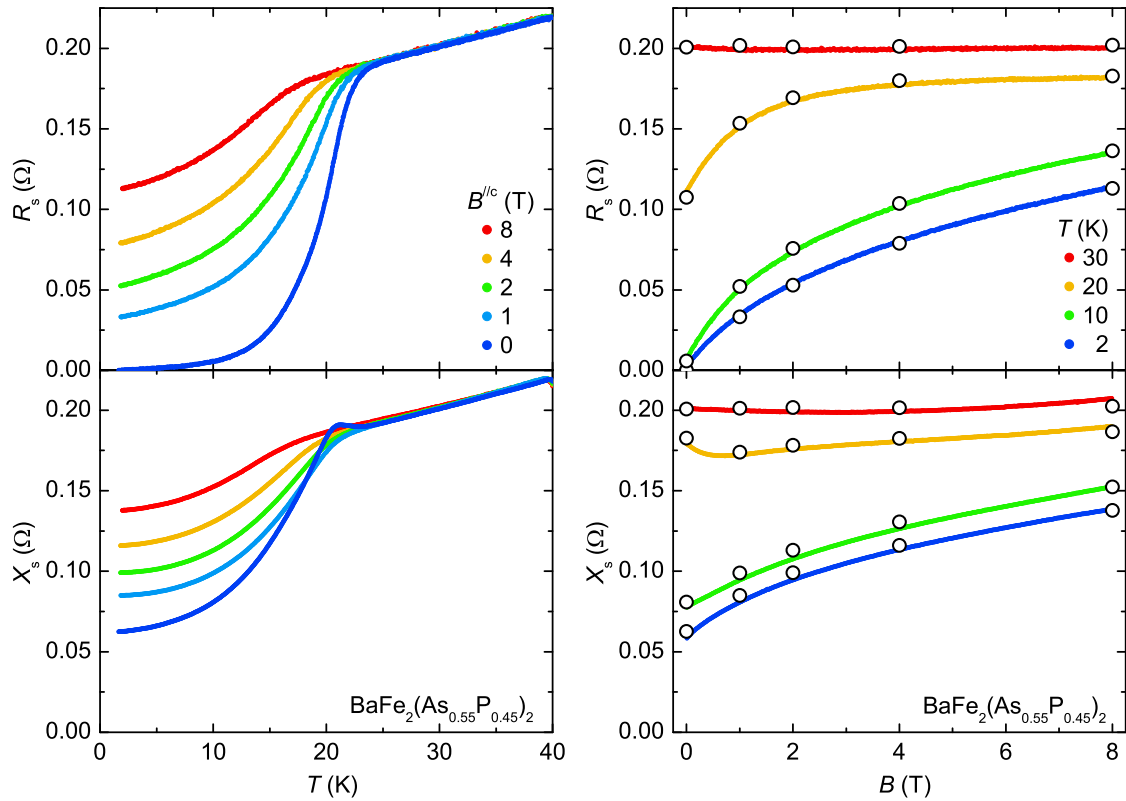


図 5.5 温度スイープ測定（左）と磁場スイープ測定（右）で求めた  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.55}\text{P}_{0.45})_2$  単結晶の表面インピーダンス (after Okada *et al.* [117]). 測定周波数は 44 GHz で、図中の  $\circ$  は温度スイープ測定の結果をトレースしたもの。

### 超流体密度

まず，ゼロ磁場極限での表面インピーダンスから求めた超流体密度分率の還元温度依存性 [118] を図 5.6 に示す．この図の傾きが  $n_s(T)/n_s(0) = 1 - A(T/T_c)^n$  と表した際の冪乗  $n$  に対応する． $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  の温度依存性は  $(T/T_c)^1$  の場合（破線）と  $(T/T_c)^2$  の場合（点線）の間にあり， $1 < n < 2$  の冪乗で変化しているのが分かる．このような 2 より小さな冪乗での変化は超伝導ギャップに線状ノードが存在する場合に得られるものであり，既に報告されている磁場侵入長の温度依存性 [30, 114] と整合する．より定量的に議論すべく低温領域を冪乗関数でフィットすると， $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$  で  $n = 1.45 \pm 0.05$ ， $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.55}\text{P}_{0.45})_2$  で  $n = 1.65 \pm 0.05$  となった（図 5.6 の実線）．3.2 節で述べたように，単一バンド超伝導体における超流体密度の温度依存性は，ノードレス： $\delta\lambda(T) \propto \exp(-\Delta(T)/k_B T)$ ，線状ノード： $\delta\lambda(T) \propto T^1$ ，点状ノードおよび

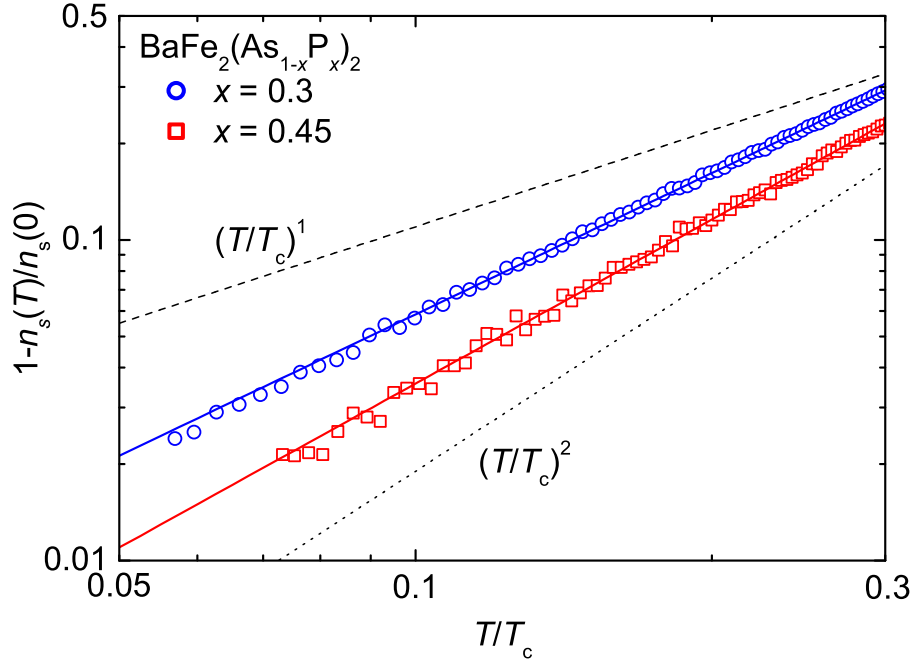


図 5.6 BaFe<sub>2</sub>(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)<sub>2</sub> 単結晶 ( :  $x = 0.3$  , :  $x = 0.45$  ) における  $1 - \eta_s(T)/\eta_s(0)$  の温度依存性 (両対数プロット) (after Okada *et al.* [118]). 実線はそれぞれに対する冪乗関数  $A(T/T_c)^n$  でのフィット結果 ( :  $n \approx 1.45$  , :  $n \approx 1.65$  ) であり, 破線および点線は温度の 1 乗および 2 乗に比例する関数.

ギャップレス:  $\delta\lambda(T) \propto T^2$  に分類される. したがって, 本研究で得られた  $1 < n < 2$  という中途半端な冪での温度変化は, 単純なギャップ構造だけでは説明できず付加的な要因を考える必要がある.  $1 < n < 2$  の冪乗を与え得る要因として, (1) 線状ノードを持つ超伝導ギャップに対する対破壊効果 [107, 119], (2) 量子揺らぎ [30, 120], (3) 多バンド性 [121] の 3 つが考えられる. 本研究では, 以下に示す理由から特に多バンド性が重要であると考えた.

(1) 線状ノードなギャップに対する対破壊効果の影響は, 銅酸化物高温超伝導体に対する対破壊効果の研究として Hirschfeld-Goldenfeld [119] により行なわれ, 実効的な磁場侵入長の温度依存性が

$$\delta\lambda(T) \propto \frac{T^2}{T + T^*} \sim \begin{cases} T & (T^* \ll T \ll T_c) \\ T^2 & (T \ll T^* \ll T_c) \end{cases} \quad (5.1)$$

で与えられた.  $T^*$  は不純物散乱率に相当する温度スケールであり,  $T > T^*$  における  $\propto T$  (線状ノード) の温度依存性から,  $T < T^*$  でのギャップレスに見える場合

の温度依存性へのクロスオーバーを特徴づける．磁場侵入長に対する冪乗関数でのフィットがこのクロスオーバー領域で行なわれた場合， $1 < n < 2$  の中途半端な冪乗が得られることになる．多バンド物質である鉄系超伝導体においても，disorder が増加するほど  $n = 1$  から  $n = 2$  へと変遷していくことが Prozorov らの系統的な測定 [107] から報告されており，銅酸化物の場合と同様の描像により  $1 < n < 2$  の冪乗となる可能性はある．しかしながら，本研究で扱った  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  単結晶の直流電気抵抗率の残留成分は  $\rho_0 \simeq 35 \mu\Omega\text{cm}$  程度と小さいため，冪乗関数でのフィットに用いた  $0.06T_c < T < 0.3T_c$  の温度領域に対破壊効果が影響するとは考えにくい．実際， $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.67}\text{P}_{0.33})_2$  単結晶 ( $T_c = 30 \text{ K}$ ,  $\rho_0 \approx 30 \mu\Omega\text{cm}$ ) に対して希釈冷凍機を用いたより低温領域での磁場侵入長測定 [114] では，式 (5.1) によるフィットから  $T^* = 0.04T_c$  が得られ， $T > 0.05T_c$  の領域では  $n \approx 1$  での増大が観測されている．本研究で扱った単結晶試料の残留抵抗率はそれぞれ  $\rho_0 \approx 35 \mu\Omega\text{cm}$  ( $x = 0.3$ )， $\rho_0 \approx 15 \mu\Omega\text{cm}$  ( $x = 0.45$ ) [117, 118] であるから，不純物散乱の強さは Hashimoto ら [114] の試料と同程度である．したがって，線状ノーダルな超伝導ギャップに対する対破壊効果が本研究で得られた  $n \approx 1.45$  ( $x = 0.3$ )， $n \approx 1.65$  ( $x = 0.45$ ) といった中途半端な冪乗の原因であるとは考えにくい．

次に，(2) 量子揺らぎの効果についてであるが，量子臨界点近傍の組成において量子揺らぎにより有効 Fermi 速度が増大することで，磁場侵入長の温度依存性が  $\delta\lambda(T) \propto T$  から  $\propto T^{3/2}$  へと変化することが報告されている [30, 120]．しかしながら，本研究で観測された  $1 < n < 2$  の半端な冪乗は，量子臨界点が存在すると考えられている組成 ( $x = 0.3$ ) からほど遠い  $x = 0.45$  の単結晶試料でも見られた． $x = 0.45$  組成の常伝導抵抗率は  $x = 0.3$  組成に比べて Fermi 液体的な振舞いに近く，また，Hashimoto らが報告した有効質量の増大も， $x \approx 0.45$  組成では  $x \approx 0.33$  組成の  $1/5$  程度しかない．したがって，少なくとも  $x = 0.45$  組成の試料で観測された中途半端な冪乗を量子揺らぎシナリオで説明するのは難しそうである．

最後に，(3) 多バンド性の影響について考えたい．図 5.7 には，超流体密度の温度依存性を冪乗関数でフィット（フィット温度： $0 \leq T \leq T_{u.b.}$ ）して得られる冪乗  $n$  のフィット上限温度 ( $T_{u.b.}$ ) 依存性を示した．超流体密度の計算では対破壊の無い極限を仮定している．ノードレスな  $s$  波ギャップのみの場合 ( ) には超流体密度の



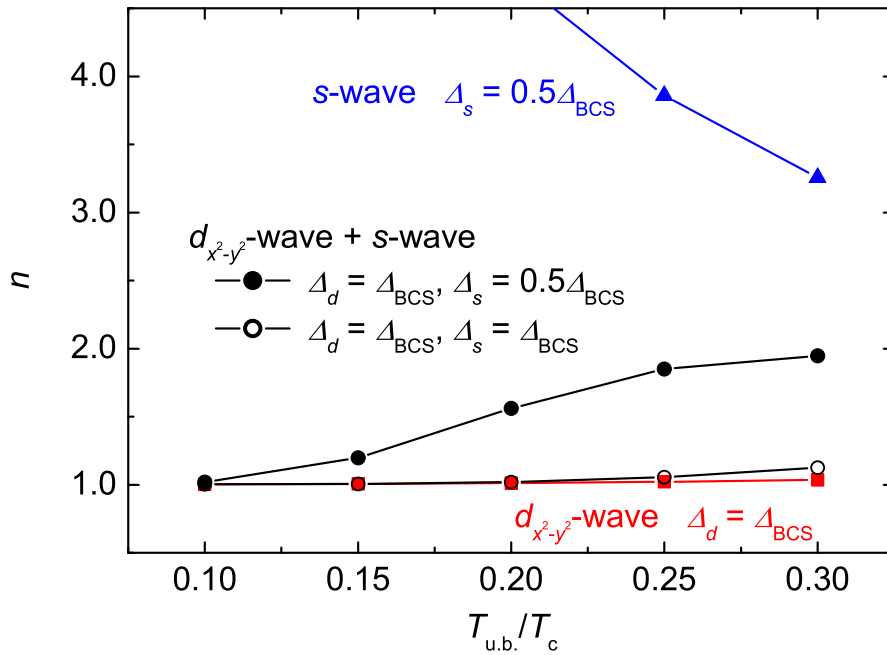


図 5.7 超流体密度の温度依存性を冪乗関数でフィット（温度範囲  $0 \leq T \leq T_{u.b.}$ ）した際に得られる冪乗  $n$  のフィット上限温度（ $T_{u.b.}$ ）依存性．シンボルは  $\blacktriangle$  :  $s$  波ギャップのみの場合， $\bullet$  :  $d_{x^2-y^2}$  波ギャップのみの場合， $\circ$  および  $\blacksquare$  :  $d_{x^2-y^2}$  波ギャップと  $s$  波ギャップを同じ重みで足した場合の結果である．各ギャップの大きさは  $\Delta_{BCS} = 1.76k_B T_c$  を基準とした．

温度依存性は指数関数的なものであり，冪乗フィットすれば低温で  $n > 3$  の大きな冪となる．図 5.7 に示したのは  $2\Delta_s = 1.76k_B T_c$  の場合であり，BCS の帰結である  $2\Delta_s = 3.52k_B T_c$  の場合には  $n$  は更に大きくなる．また，線状ノードを与える  $d_{x^2-y^2}$  波ギャップのみの場合（ $\bullet$ ）には， $n \approx 1$  の冪乗が得られる．一方，多バンドの簡単な例として， $d_{x^2-y^2}$  波ノードルギャップを持つバンドと  $s$  波ノードレスギャップを持つバンドが同じ重みで影響するとした場合の結果が図中の  $\bullet$  および  $\circ$  である．ノードレスなギャップが  $\Delta_s = \Delta_{BCS} = 1.76k_B T_c$  の場合（ $\bullet$ ）には，低温での冪乗は殆ど線形ノードルギャップからの寄与に支配されており  $n \approx 1$  を示すが， $\Delta_s$  を小さくした場合（ $\circ$ ）にはエネルギーギャップを超えて熱励起された準粒子からの寄与も影響するため冪は次第に大きくなる．本研究では，超流体密度に対する冪乗関数でのフィットを測定最低温から  $0.3T_c$  までの範囲で行なっており，線形ノードルなギャップに加えてギャップの最小値が十分小さなノードレスギャップが存在する場合には， $1 < n < 2$



といった冪乗となり得る．Mishra ら [121] による微視的理論での計算からも，図 5.8 に示した線状ノーダルなギャップをもつ Fermi 面  $S_1$  と小さな極小を持つ Fermi 面  $S_2$  を仮定することで，対破壊効果が強くない系でも中途半端な冪乗を再現している．

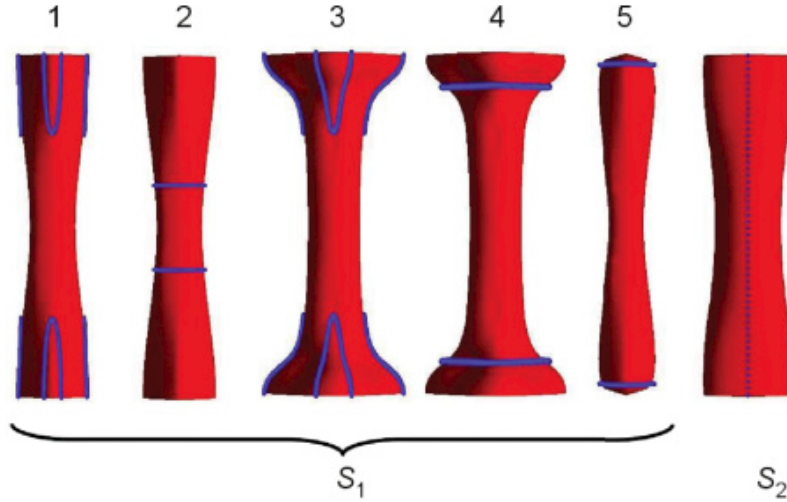


図 5.8 Mishra らの計算で用いられた Fermi 面 [121]．計算には  $S_1$ （ホール面）のいずれか 1 つと  $S_2$ （電子面）を仮定し，青い実線および点線は，超伝導ギャップの線状ノードおよび小さな極小を表す．

以上の考察により，本研究で行なった  $0.06T_c \leq T \leq 0.3T_c$  の比較的高温域でのフィットに見られた  $\delta\lambda(T) \propto T^n$ ,  $1 < n < 2$  の冪乗は「線形ノーダルなギャップに加えて，最小値の小さなノードレスギャップ」という多バンド描像によるものと考えた．このような描像の正当性に関しては，8 章で 2 バンドを仮定したモデルでのフィッティングを基に考察する．

### クロスオーバー周波数

次に，8 T までの有限磁場下での測定データから得られる物理量を示す．図 5.9 に， $T = 2, 10$  K で測定した  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  単結晶 ( $x = 0.3, 0.45$ ) のクロスオーバー周波数を示した．比較のため，横軸は各温度における上部臨界磁場で規格化してある．いずれの組成においても温度上昇・磁場印加により  $\omega_{\text{cr}}$  が小さくなっており，熱揺らぎ・磁束間反発の増大によりピン止めが外れ易くなるという一般的描像に従っている．組成毎で比べると  $x = 0.3$  組成の試料に比べて  $x = 0.45$  組成の試料の方が  $\omega_{\text{cr}}$  が小さい．この傾向は，臨界電流密度  $j_c$  の組成依存性 [122] と整合する．

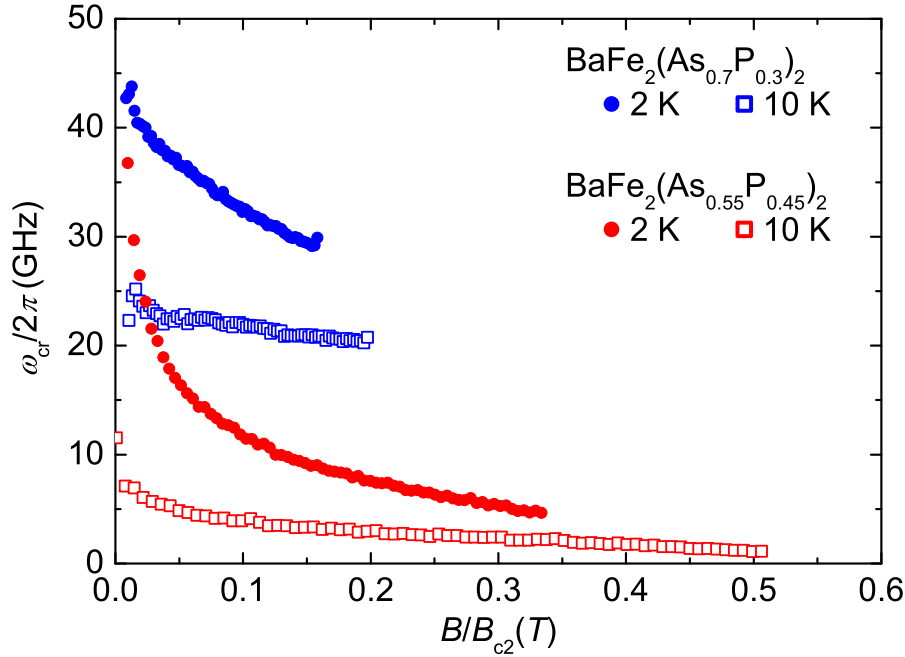


図 5.9  $T = 2, 10 \text{ K}$  で測定した  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  単結晶 ( $x = 0.3$ ,  $x = 0.45$ ) のクロスオーバー周波数．横軸は各温度における上部臨界磁場で規格化してある．

### 磁束フロー抵抗率

次に,  $T = 2 \text{ K}$  で測定した  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  単結晶 ( $x = 0.3, 0.45$ ) 磁束フロー抵抗率の磁場依存性 [117, 118] を図 5.10 に示す． $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  単結晶の磁束フロー抵抗率も  $\text{LiFeAs}_{1-x}\text{P}_x$  と同様, 磁場に対して単調に増加した．低磁場領域を  $\rho_f/\rho_n = \alpha B/B_{c2}$  と評価すると, 初期勾配は  $\alpha \approx 3.2$  ( $x = 0.3$ ),  $\alpha \approx 3.1$  ( $x = 0.45$ ) となった．この値は  $\text{LiFeAs}_{1-x}\text{P}_x$  における初期勾配 ( $\alpha \approx 1.4$ ) に比べて非常に大きい．Kopnin-Volovik のモデルでは  $\alpha = \Delta_0^2 / \langle \Delta(\mathbf{k})^2 \rangle_{\text{FS}}$  で与えられることから,  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  で観測された大きな初期勾配は超伝導ギャップが非常に異方的であることを意味する．2 次元円筒型 Fermi 面と  $d_{x^2-y^2}$  波対称性を持つと考えられている銅酸化物高温超伝導体の場合  $\alpha = 2$  が期待され, 実験的にも  $\text{Bi}_{1.74}\text{Pb}_{0.38}\text{Sr}_{1.88}\text{Cu}_{1.00}\text{O}_y$  で  $\alpha \approx 2$  での増大が報告されている [72]．したがって, 本研究で観測された  $\alpha > 3$  という大きな初期勾配は, 銅酸化物超伝導体のような線形ノードを持つギャップの存在だけでは説明できず, 付加的な寄与が影響していると考え

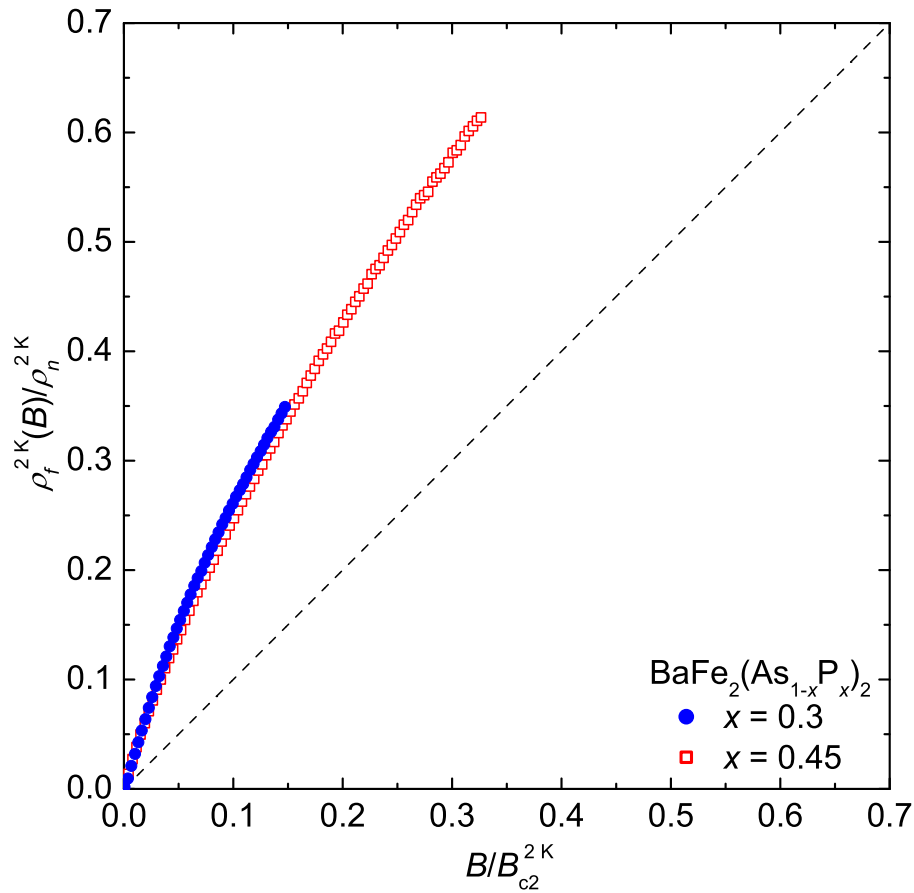


図 5.10  $T = 2 \text{ K}$  で測定された  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  単結晶（ $x = 0.3$ ,  $x = 0.45$ ）の磁束フロ抵抗率の磁場依存性（after Okada *et al.* [117, 118]）. 縦軸および横軸は  $2 \text{ K}$  における常伝導抵抗率と上部臨界磁場で規格化しており，破線は Bardeen-Stephen 理論 [58] で期待される振舞い．

えられる [117, 118]．鉄系超伝導体の特徴の 1 つである多バンド性に着目すると，2 バンド超伝導体  $\text{MgB}_2$  で観測 [76] され，多バンド超伝導体の磁束フロー抵抗を記述する Goryo-Matsubara モデル [77] から導かれるように，複数のバンドの存在は初期勾配を大きくする方向に作用する．したがって， $\alpha > 3$  の大きな初期勾配は，線形ノードなギャップを持つバンドからの寄与に別のバンドからの寄与が加わったことでもたらされたのではないかと考えられる．このような描像は，超流体密度の温度依存性の際に議論した「線形ノードなギャップに加えて，最小値が小さいノードレスギャップを持つ」という描像と整合する．実際このような異方性の大きなギャップをもつ複数のバンドを考慮したモデルで  $\alpha > 3$  の大きな傾きを再現できる [118]．それについて

ては 8 章にて示したい．

### 渦糸コア内電子状態

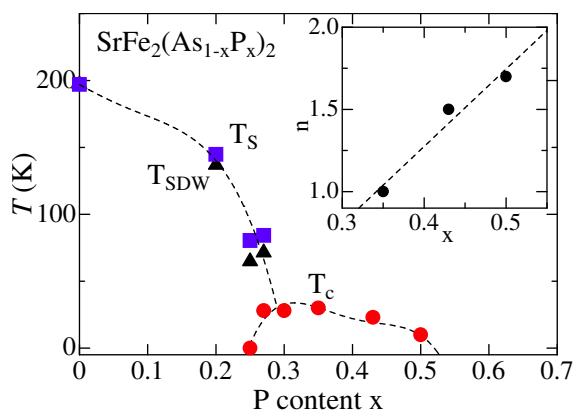
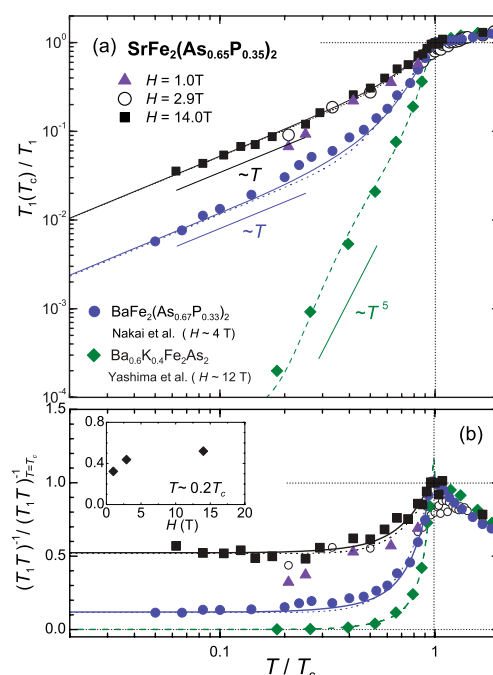
ARPES 測定 [123] で報告されたキャリア密度  $n = (4.6 \pm 1) \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0.3$ ),  $n = (5.2 \pm 1) \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0.45$ ) と, 磁束フロー抵抗率の絶対値より求めた  $\rho_f/B = (2.1 \pm 0.3) \times 10^{-8} \mu\Omega\text{cm/T}$  ( $x = 0.3$ ),  $\rho_f/B = (1.5 \pm 0.6) \times 10^{-8} \mu\Omega\text{cm/T}$  ( $x = 0.45$ ) を用いれば, 渦糸コア内電子状態の指標  $\omega_0\tau_{\text{core}} = 0.08 \pm 0.1$  ( $x = 0.3$ ),  $0.11 \pm 0.06$  ( $x = 0.45$ ) が得られる．したがって,  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  単結晶の渦糸コアは moderately clean なコアと言える．

## 5.2 $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$

### 5.2.1 導入

本節では  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  系に着目する． $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  系も母物質は超伝導を示さないが, ホールドープ ( $\text{Sr} \rightarrow \text{K}, \text{Cs}$ ) [124], 電子ドープ ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Co}$ ) [125], 等価数置換 ( $\text{As} \rightarrow \text{P}, \text{Pt}$ ) [126–128] によって超伝導が現れる．本研究で着目する等価数置換の  $\text{SrFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  では,  $x \approx 0.35$  で  $T_c^{\text{max}} \approx 26 \text{ K}$  [128] が得られる．

超伝導ギャップ構造に関しては, 最適組成 ( $x \approx 0.35$ ) の試料に対する NMR 測定から縦磁気緩和率が温度に比例する振舞いが観測され, 線状ノードの振舞いが示唆された [129] (図 5.12)．また, 電子比熱係数  $\gamma$  にはゼロ磁場での有限値から磁場に対し  $\gamma(H) \propto H^{0.7}$  で増大しており, ノードの存在を示唆している． $d$  波ギャップを持つ単一バンド超伝導体で期待される  $\gamma(H) \propto H^{0.5}$  (Volovik 効果 [73]) の磁場依存性からのズレは, 多ギャップ性を反映したものと理解される [130]．以上より,  $\text{SrFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  は  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  と同様に線状ノードを持つと考えられる他,  $\text{Sr}$  と  $\text{Ba}$  の原子半径の違いから  $\text{SrFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  の結晶構造は  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  よりも短い  $c$  軸長を持つため, Fermi 面の  $k_z$  分散が大きくなることが予想される．

図 5.11  $\text{SrFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  の電子相図 [128] .図 5.12  $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.65}\text{P}_{0.35})_2$  単結晶の縦磁気緩和率の温度依存性 [129] .

### 5.2.2 単結晶試料の合成および組成・超伝導特性の評価

測定に用いた  $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$  単結晶は、東京大学物性研究所の北川健太郎氏（現 東京大学大学院理学系研究科講師）により self-flux 法で合成されたものである。SEM-EDX を用いた組成分析によると、As の 30% が P 置換された単結晶であることが分かっている。

図 5.13 に、SQUID 磁束計（MPMS）で測定した直流帯磁率  $\chi_{\text{dc}}$  と四端子法で測定した  $ab$  面内直流抵抗率  $\rho_{\text{dc}}$  の温度依存性 [131] を示す。  $\chi_{\text{dc}}$ 、  $\rho_{\text{dc}}$  とともに  $T_c \approx 25$  K で鋭い超伝導転移を示した。直流帯磁率測定では  $ab$  面に垂直に外部磁場を印加しており、反磁場係数の見積もりが難しいことから超伝導体積分率の評価は困難である。  $T_c$  上の直流抵抗率を  $\rho_n = \rho_0 + AT^n$  でフィットすると  $\rho_0 = 41 \mu\Omega\text{cm}$  となった（図 5.13 中の黒実線）。残留抵抗率比は  $RRR \equiv \rho_{\text{dc}}(300 \text{ K})/\rho_0 \approx 6$  であり、他グループで合成された同組成試料（  $RRR \approx 4 - 5$  ） [128] と比較しても純良な単結晶と言える。

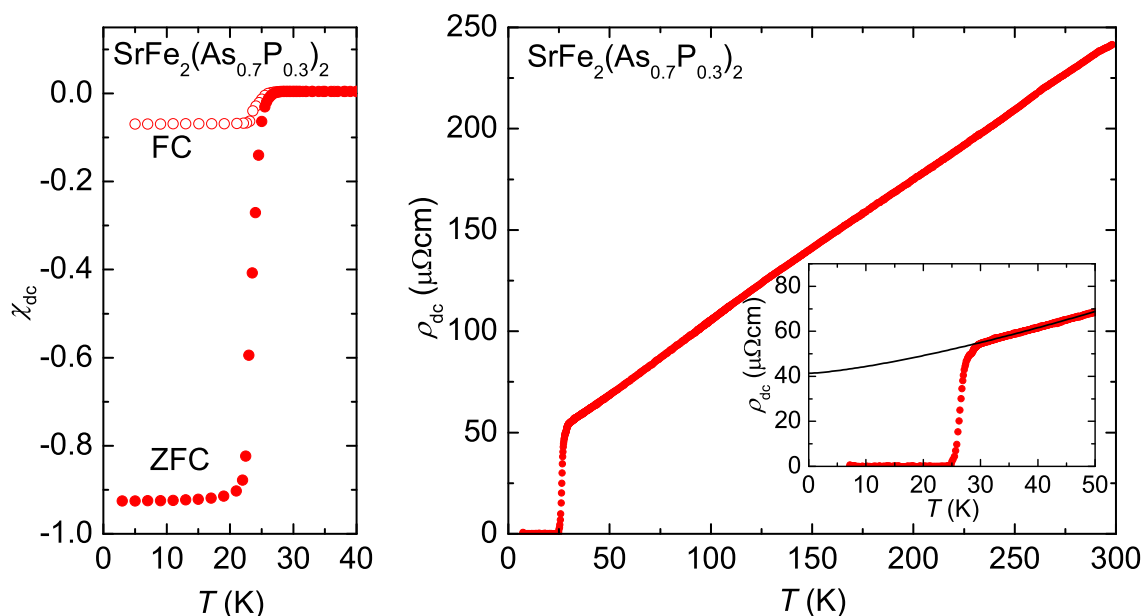


図 5.13  $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$  単結晶の直流帯磁率（左）および直流電気抵抗率（右）の温度依存性 (after Takahashi *et al.* [131]). 直流帯磁率測定では  $\mu_0 H^{\parallel c} = 1 \text{ mT}$  の磁場を印加している.

### 5.2.3 磁場中表面インピーダンス測定

図 5.14 に、44 GHz で測定した  $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$  単結晶の表面インピーダンスの温度・磁場依存性 [131] を示した。温度スイープ測定の結果と磁場スイープ測定の結果は互いに良く一致しており、少なくとも表面電流が流れる実効的な領域において磁束量子が均一に分布していると考えられる。

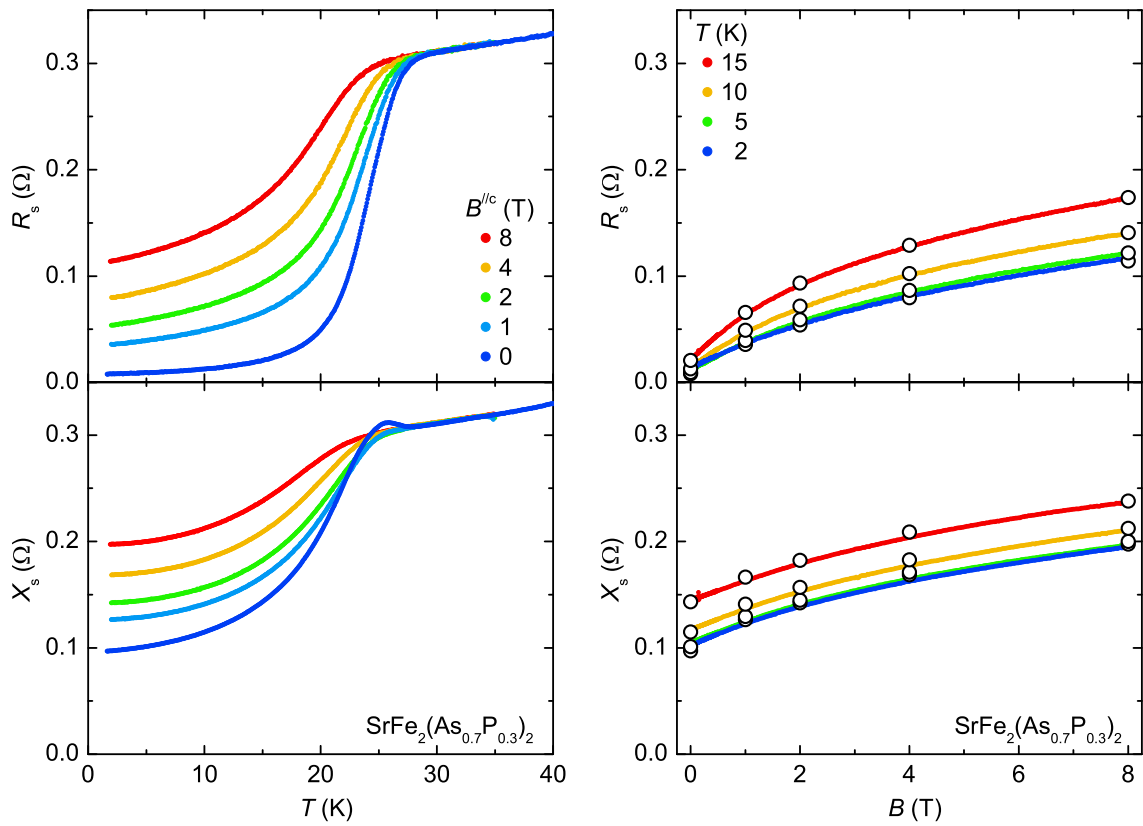


図 5.14 温度スイープ測定（左）と磁場スイープ測定（右）で求めた  $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$  単結晶#1 の表面インピーダンスの温度・磁場依存性（after Takahashi *et al.* [131]）。測定周波数は 44 GHz で，図中の  $\circ$  は温度スイープ測定の結果をトレースしたもの。

### 超流体密度

ゼロ磁場極限での測定データを基に解析した超流体密度の温度依存性  $n_s(T) \propto 1/\lambda^2(T)$  [131] を図 5.15 に示す．低温領域を冪乗関数  $\lambda^{-2}(T) = \lambda^{-2}(0) - A(T/T_c)^n$  でフィットした結果，絶対零度における磁場侵入長は  $\lambda(0) = 270 \pm 10$  nm となった．この絶対値から求めた超流体密度分率の還元温度依存性（図 5.16）は 19 GHz・44 GHz での測定結果が互いによく一致しており，高い再現性を有する． $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$  単結晶の超流体密度は温度のおよそ 1.57 乗（冪乗フィットでは  $n = 1.58$ ， $n = 1.56$ ）に比例して温度変化した．先ず，2 よりも小さな冪で変化することから線状ノードを持つ超伝導ギャップが存在することが示唆される． $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ （5.1 節）でも議論した通り，このような中途半端な冪乗での温度変化は単一バン



ド超伝導体では考えにくく，多バンドの存在を反映したものと考えられる．実際， $\text{SrFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  系では量子臨界点は  $x = 0.35$  付近にあると考えられており，本研究で測定した試料 ( $x \approx 0.3$ ) は量子臨界点からはやや離れている．また，測定した単結晶の残留電気抵抗率は  $\rho_0 \approx 40 \mu\Omega\text{cm}$  であり， $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$  の値と同程度の大きさであることから，対破壊による影響も小さいと考えられる．このため， $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  (5.1 節) での議論と同様， $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$  単結晶で観測された  $\delta\lambda(T) \propto T^{1.57}$  の温度依存性は「線状ノーダルなギャップに加えて異方性の大きな（最小値の小さい）ノードレスギャップ」という非常に異方的なギャップ構造によってもたらされたと考えられる．

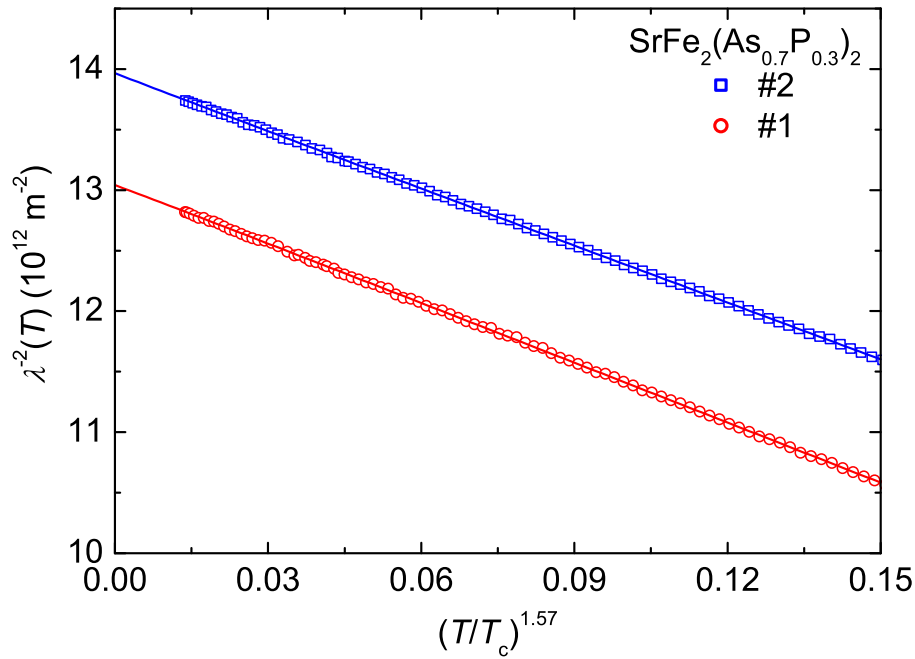


図 5.15 44 GHz で測定した  $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$  単結晶 ( : #1 , : #2 ) における超流体密度の温度依存性 (after Takahashi *et al.* [131]). 単結晶 #2 のデータは鉛直方向に  $+10^{12} \text{ m}^{-2}$  だけシフトしてある．実線は冪乗関数  $A(T/T_c)^n$  でのフィット結果 ( :  $n = 1.58$  , :  $n = 1.56$  ).

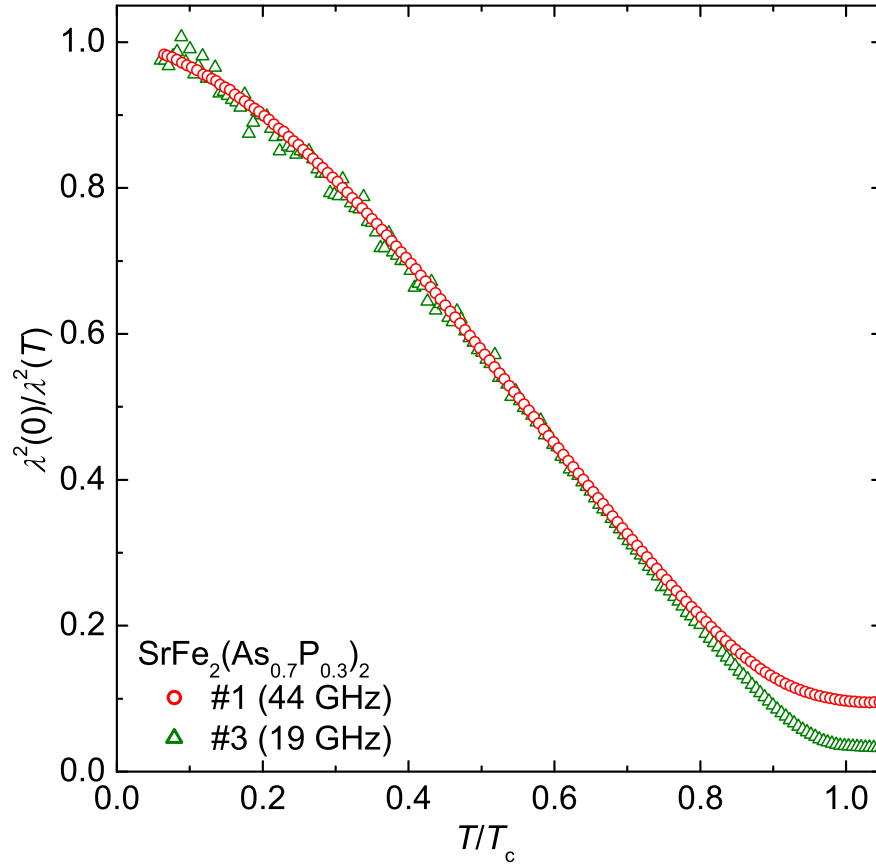


図 5.16  $\omega/2\pi = 44$  GHz( )および 19 GHz( )で測定した  $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$  単結晶の超流体密度分率の還元温度依存性 (after Takahashi *et al.* [131]).

### クロスオーバー周波数

次に、8 T までの有限磁場下での測定データから得られる物理量を示す。図 5.17 に  $T = 2, 5, 10, 15$  K の各温度で測定したクロスオーバー周波数 [131] を磁場の関数としてプロットした。温度上昇・磁場印加に伴って  $\omega_{\text{cr}}$  が減少する振舞いは、前述した鉄系物質と同様である。絶対値は  $T = 2$  K,  $B = 1$  T で  $\omega_{\text{cr}}/2\pi \approx 30$  GHz である。この値は  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$  の結果 ( $\omega_{\text{cr}}/2\pi \approx 35$  GHz) よりは若干小さいが、 $T_c$  の違いを考慮すれば磁束ピン止めの強さは Ba 系と Sr 系で大差はないと考えられる。

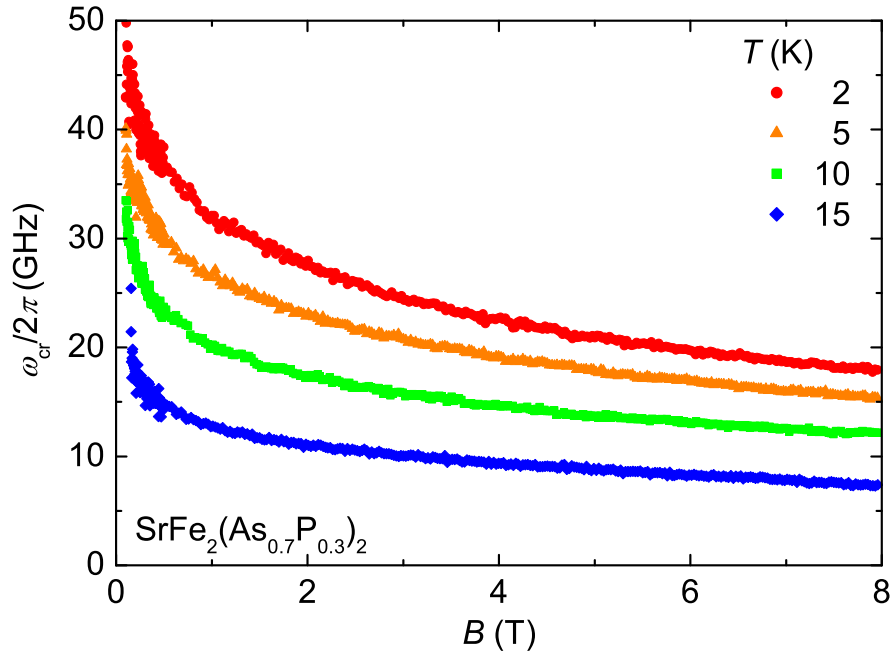


図 5.17  $T = 2, 5, 10, 15$  K で測定した  $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$  単結晶のクロスオーバー周波数 (after Takahashi *et al.* [131]).

#### 磁束フロー抵抗率

図 5.18 に  $T = 2$  K で測定された磁束フロー抵抗率の磁場依存性 [131] を示す．縦軸は常伝導抵抗率を 2 K に外挿した値（図 5.13 の黒線）を用いて規格化しており，横軸は強磁場測定から報告された上部臨界磁場  $B_{c2}(0) = 52$  T [132] を基に，2 K へ内挿した 50 T で規格化してある． $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$  の磁束フロー抵抗率は，大きな初期勾配 ( $\alpha \approx 3.4$ ) を持って増大した．このような初期勾配は  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$  の初期勾配と類似しており，線状ノーダルな単一ギャップ ( $d_{x^3-y^2}$  波) を持つ銅酸化物超伝導体で期待されるものよりも大きい． $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  の場合と同様，超流体密度の中途半端な冪乗での温度依存性の原因として考えられる「線形ノーダルなギャップ + 最小値が小さなノードレスギャップ」という非常に異方的なギャップ構造によってもたらされたと考えられる．

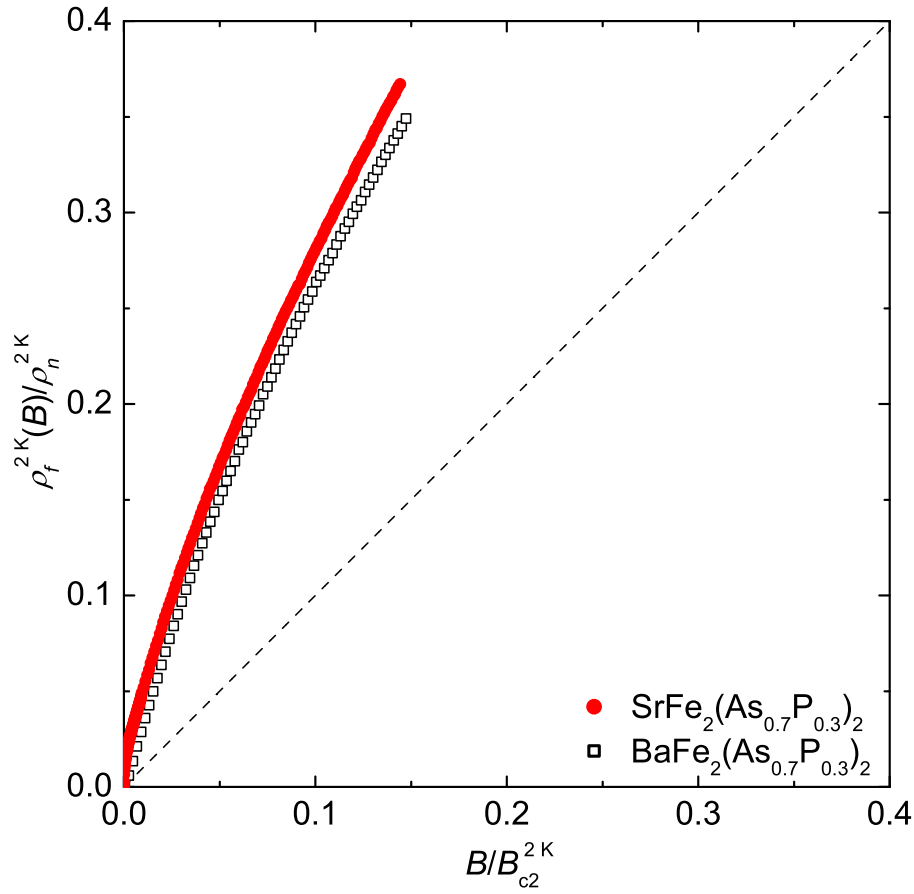


図 5.18  $T = 2 \text{ K}$  で測定された  $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$  単結晶 ( ) の磁束フロ 抵抗率の磁場依存性 (after Takahashi *et al.* [131]). 比較として,  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$  単結晶 ( ) の結果 (after Okada *et al.* [118]) も示してある. 縦軸および横軸は測定温度における常伝導抵抗率と上部臨界磁場で規格化してあり, 破線は Bardeen-Stephen 理論 [58] で期待される振舞い.

#### 5.2.4 最近の報告

##### アニール効果

最近, 合成した単結晶に真空アニールを施すことで, 直流電気抵抗率の残留値が減少するとともに, 転移温度が  $T_c^{\text{max}} = 33 \text{ K}$  にまで上昇することが報告された [133]. これらの合成直後の試料 (unannealed) および真空アニールを施した試料 (annealed) に対する, より低温領域での磁場侵入長測定 [134] が報告された (図 5.19). 彼らは磁場侵入長の温度変化を Hirschfeld-Goldenfeld の式 (5.1) でフィットし, 不純物散乱温

度  $T^*$  が, unannealed 試料で  $T^* = 0.28T_c$ , annealed 試料で  $T^* < 0.1T_c$  であると報告した. しかしながら, 式 (5.1) によるフィット曲線は最低温領域で unannealed 試料の測定データから逸脱しており,  $t^* = T^*/T_c$  は 0.28 よりも小さく見える. また, 彼らの試料の残留抵抗率比  $RRR = \rho_{dc}(300\text{ K})/\rho_0$  は  $RRR = 4.5$  (unannealed) および 6.4 (annealed) であり, 本研究で用いた単結晶は  $RRR \approx 6$  (図 5.13) であるから, 残留抵抗率比で見る限り, 不純物散乱の影響は彼らの annealed 試料程度であると考えられる.  $t^* = 0.1$  とすれば, 本研究での冪乗フィットに用いた温度領域では  $n = 1.57$  よりも小さな (1 に近い) 冪乗が得られるため, 本研究で得た 1.57 乗での振舞いは対破壊効果によるものではなく「線状ノーダルギャップ + 最小値の小さなノードレスギャップ」という異方的なギャップ構造に由来すると考えられる.

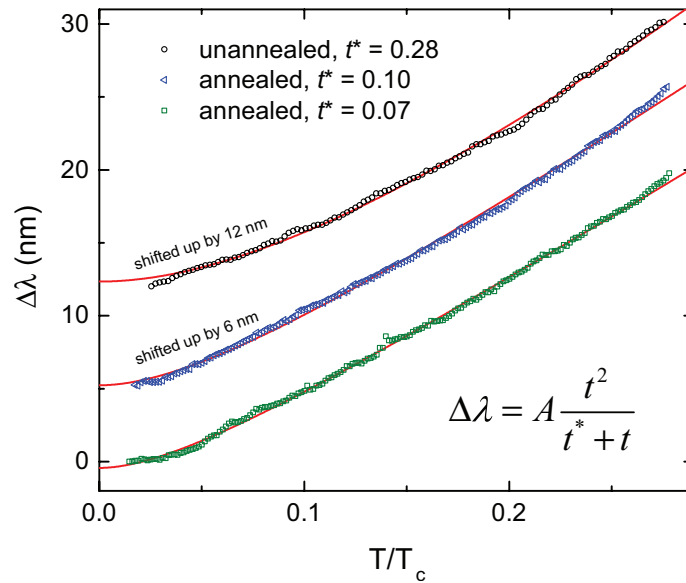


図 5.19  $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.65}\text{P}_{0.35})_2$  単結晶の磁場侵入長の温度依存性 [134].

### Fermi 面

$\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.65}\text{P}_{0.35})_2$  に対する常伝導状態での ARPES 測定 [135] が行なわれ,  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  単結晶において 3 次元性が顕著なホール面が,  $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.65}\text{P}_{0.35})_2$  においては更に 3 次元性が増すことが報告された. また, このデータから見積もったキャリア密度  $n = 4.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  と磁束フロー抵抗率の絶対値から求まる  $\rho_f/B = (3.6 \pm 3) \times 10^{-8} \mu\Omega\text{cm/T}$  を用いて渦糸コア内電子状態の指標を見積もると,

$\omega_0\tau_{\text{core}} = 0.13 \pm 0.1$  が得られる．この値は  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  と同程度の値であり， $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$  の渦糸コアが moderately clean な領域であると言える．

### 5.3 122系のまとめ

#### 1. 超流体密度の温度依存性

$\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  ( $x = 0.3, 0.45$ ) および  $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$  単結晶の超流体密度は  $0.06T_c \leq T \leq 0.3T_c$  の温度範囲で， $1 < n < 2$  の中途半端な冪乗での温度変化を示した．2 よりも小さな冪乗での温度変化は線状ノーダルなギャップの存在を示唆しており，他の手法で報告された描像と整合する．本研究で観測された中途半端な冪乗の原因として多バンド性に着目し，「線状ノーダルなギャップ + 小さな極小を持つノードレスギャップ」という非常に異方的なギャップ構造である可能性が考えられる．

#### 2. 磁束フロー抵抗率の磁場依存性

磁束フロー抵抗率は  $\alpha \approx 3.3$  の大きな初期勾配で増大した．111系鉄系超伝導体の磁束フロー抵抗率から示唆された Kohn-Voskoping モデルに基づいて考えれば，観測された大きな初期勾配は，線状ノーダルなギャップを持つという描像と定性的に整合する．特に， $\alpha \approx 3.3$  という値は線状ノードを持つ銅酸化物超伝導体よりも大きなものであり，超流体密度の温度依存性から示唆される「線状ノーダルなギャップ + 小さな極小を持つノードレスギャップ」という非常に異方的なギャップ構造と整合する．

#### 3. 渦糸コア内の電子状態

渦糸コア内の電子状態の指標は， $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  ( $x = 0.3, 0.45$ )， $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$  のいずれの単結晶においても  $\omega_0\tau_{\text{core}} \approx 0.1$  となり，111系鉄系超伝導体と同様に moderately clean な渦糸コアだと言える．

## 第 6 章

# 11 系

本章では，鉄系超伝導体の中で最も単純な結晶構造を持つ 11 系物質を扱う．従来行なわれてきた溶融成長法で合成された  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  単結晶は，数  $100 \mu\Omega\text{cm}$  程度の非常に大きな残留電気抵抗率  $\rho_0$  を有するが，近年注目される気相成長法で合成された  $\text{FeSe}$  単結晶は  $\rho_0 \approx 10 \mu\Omega\text{cm}$  と非常に純良である．したがって，11 系物質は磁束量子の運動・電子状態に対する disorder の影響を探るのに適していると考えられる．

### 6.1 $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ (disorder の多い鉄系超伝導体)

#### 6.1.1 導入

$\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  系は，発見当初より多結晶・単結晶試料の合成が試みられているが，相分離が生じるために， $0.1 < x < 0.4$  の組成では単相の試料は得られていない [136]．一方で， $0 \leq x \leq 0.1$ ,  $0.4 \leq x \leq 1$  組成の単相試料は溶融成長法により比較的容易に合成でき，単結晶の場合  $x \approx 0.6$  で  $T_c^{\text{max}} \approx 15 \text{ K}$  を示す．単結晶試料の最大  $T_c$  が  $15 \text{ K}$  という値は他の鉄系超伝導体に比べると高くはないものの， $4 \text{ GPa}$  程度の静水圧印加で  $T_c \approx 30 \text{ K}$  以上まで上昇する [137] 他， $\text{SrTiO}_3$  基板上に積んだ単層  $\text{FeSe}$  では  $T_c > 77 \text{ K}$  の報告 [14] もあり，高温超伝導実現の高いポテンシャルを有していると期待される．単結晶試料に話を戻すと， $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  系の直流電気抵抗率を外挿して求めた残留抵抗率は  $\rho_0 \approx 150 \mu\Omega\text{cm}$  ( $x < 0.2$ ),  $300 \mu\Omega\text{cm}$  ( $x \geq 0.4$ ) であり，他の鉄系超伝導体に比べると disorder の多い物質と言える．



ARPES 測定からは  $\Gamma$  点にホール面，M 点に電子面が観測されており，等方的ギャップを持つとする報告 ( $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{0.7}$  [138],  $\text{FeSe}_{0.45}\text{Te}_{0.55}$  [139]) と，面内 4 回対称なギャップを持つとする報告 ( $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  [140]) が混在する．Miao ら [139] が観測した 3 つの等方的ギャップの大きさは，後述する STS 測定による報告と定量的にもよく一致する．一方で，Okazaki ら [140] の報告した 4 回対称なギャップに類似のギャップ構造は，電子比熱の磁場角度分解測定 [141] から報告されている．いずれもノードレスである点は同じであるが，詳細なギャップ構造についてのコンセンサスは得られていない．STM/STS 測定 [142] では，微分コンダクタンスに  $\Delta_S \approx 1.7$  meV の鋭いピークと  $\Delta_L \approx 4$  meV のブロードなピークを観測している (図 6.1 左)．Hanaguri らが観測した  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  の準粒子干渉パターン (図 6.1 右) は  $s_{+-}$  波で期待される振舞いと整合しており，この物質は  $s_{+-}$  波を持つ超伝導体の有力な候補と言える．準粒子干渉と同様に超伝導ギャップの位相を反映する実験として超伝導バルク体の不純物効果が挙げられる．Anderson の定理 [36] および磁性不純物に関する Abrikosov-Gor'kov モデル [143] との類推から， $s_{+-}$  波対称性においては非磁性不純物であっても超伝導特性を大きく低下させることが期待される．Nabeshima らは，Fe を一部 Co に置換した  $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{Se}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  単結晶での不純物効果を検証し， $s_{+-}$  波対称性で期待される振舞いと矛盾しない結果を得ている [39]．磁場侵入長に関しては，トンネルダイオード共振器 (Tunnel Diode Oscillator, TDO) など調べられ，低温で  $T^2$  に比例した振舞いが報告されている (表 6.1)．2 次元的な Fermi

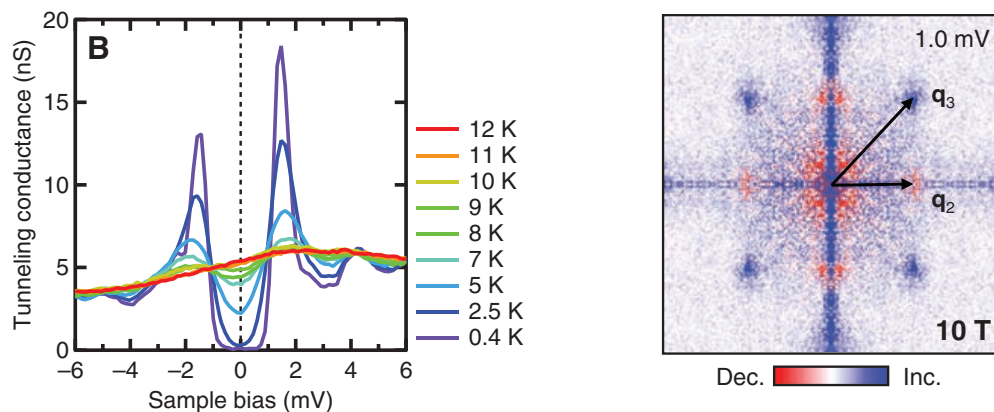


図 6.1 走査型トンネル顕微鏡・分光測定による  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  単結晶の微分コンダクタンススペクトル (左) と準粒子干渉パターン (右) [142] .

表 6.1 先行研究による  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  単結晶の磁場侵入長 ( $\lambda(T) - \lambda(0) \propto T^n$ ).

測定手法	組成	$T_c$	$\lambda(0)$	$n$	文献
$\mu\text{SR}$	$\text{FeSe}_{0.85}$	8.3 K	$404 \pm 5 \text{ nm}$	—	[146]
TDO	$\text{Fe}_{1.03}\text{Se}_{0.37}\text{Te}_{0.63}$	13 K	$560 \pm 20 \text{ nm}$	2.1	[147]
TDO	$\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$	14 K	$430 \pm 50 \text{ nm}$	2	[148]
空洞共振器	$\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$	14 K	470 nm	2	[89]

面を持つ鉄系超伝導体では、対称性の観点から点状ノードの存在は考えにくいいため、 $\delta\lambda(T) \propto T^2$  という結果は、不純物散乱による対破壊のために Fermi 面上に有限の状態密度が現れたギャップレス状態 [119, 144, 145] であることを示唆している。前述した残留抵抗率が大きいという結果は、不純物散乱が強いことと整合し、ギャップレス超伝導状態と矛盾しない。不純物散乱の原因としては、Fe(II) サイト (111 系においてアルカリ金属原子が入る位置) に入った過剰鉄が強い散乱体として働いていると考えられる。

上述の通り、 $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  は  $s_{+-}$  波対称性を持つ有力候補であり、適度に異方的な超伝導ギャップを持つと考えられている点で  $\text{LiFeAs}$  と類似している。一方、電気抵抗率や超流体密度の温度依存性は対破壊効果が顕著であることを示唆しており、純良な  $\text{LiFeAs}$  とは対照的である。本節では、 $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  単結晶の磁場中表面インピーダンスを測定し、disorder が磁束量子に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

### 6.1.2 単結晶試料の合成および組成・超伝導特性の評価

本研究では、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  単結晶で最も高い  $T_c$  を示す  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  単結晶を熔融成長法で合成し、得られた単結晶に真空アニールを施した (付録 B)。得られた単結晶は  $ab$  面内で容易に劈開し、鏡面的な劈開面を有する。粉末 X 線回折像 (図 6.2) のピークはいずれも  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  で期待される正方晶構造で指数付けでき、単相であると考えられる。また、SEM-EDX による組成分析では、 $\text{Fe} : \text{Se} : \text{Te} = 1 : 0.4 : 0.6$  の仕込み組成に対し、実際に得られた試料の組成は  $\text{Fe} : \text{Se} : \text{Te} = 1 \pm 0.04 : 0.37 \pm 0.05 : 0.63 \pm 0.02$  であることが分かった。ここでは簡単のため  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  と表記する。

SQUID 磁束計 (MPMS) で測定した直流帯磁率  $\chi_{dc}$  と、四端子法 (PPMS) で測定

した  $ab$  面内直流電気抵抗率  $\rho_{dc}$  の温度依存性 [149] を図 6.3 に示す． $\chi_{dc}(T)$ ,  $\rho_{dc}(T)$  ともに  $T_c \approx 14.5$  K で鋭い超伝導転移を示した． $\rho_{dc}(T > T_c)$  を外挿（図中の黒実線）して求めた残留成分は  $\rho_0 \approx 300 \pm 25 \mu\Omega\text{cm}$  であり，文献 [39] の結果とよく一致する．

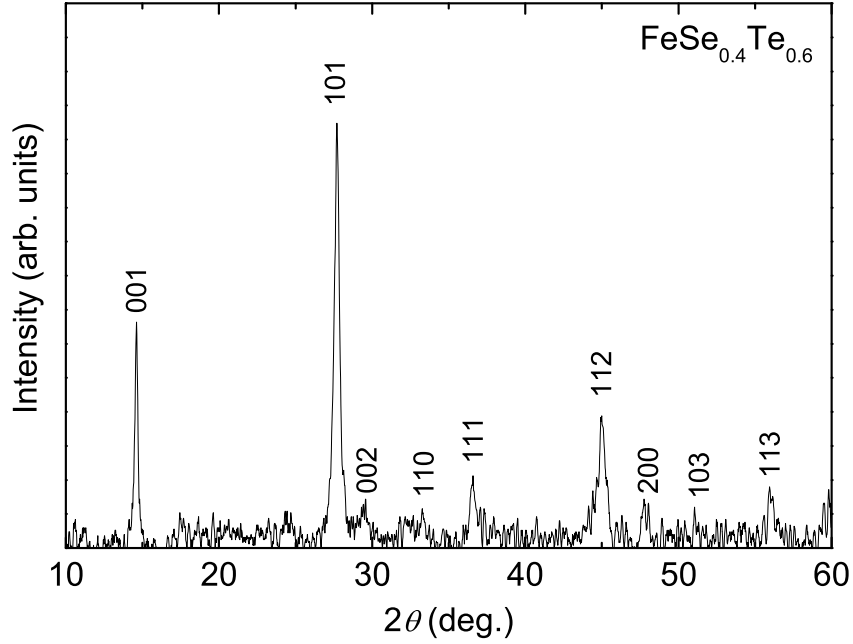


図 6.2  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  単結晶の粉末 X 線回折ピーク．X 線源には  $\text{Cu K}\alpha$  を用いた．

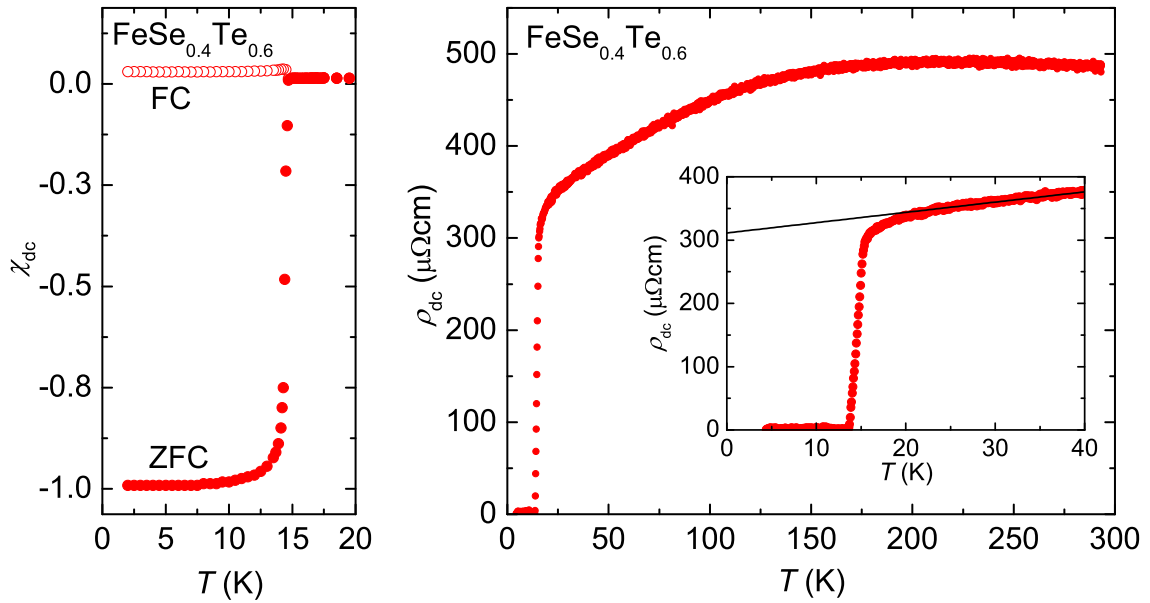


図 6.3  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  単結晶#4 の直流帯磁率（左）および直流電気抵抗率（右）の温度依存性（after Okada *et al.* [149]）．直流帯磁率測定では  $\mu_0 H^{\parallel ab} = 0.2$  mT の磁場を印加している．

### 6.1.3 磁場中表面インピーダンス測定

温度スイープ測定および磁場スイープ測定で得た  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  単結晶の表面インピーダンス [149] を図 6.4 に示す．測定周波数は  $\omega/2\pi = 19$  GHz である．温度スイープ測定・磁場スイープ測定の結果が互いに良く一致していることから，磁束量子は少なくとも表面電流の流れる有効領域において均一に分布していると考えられる．

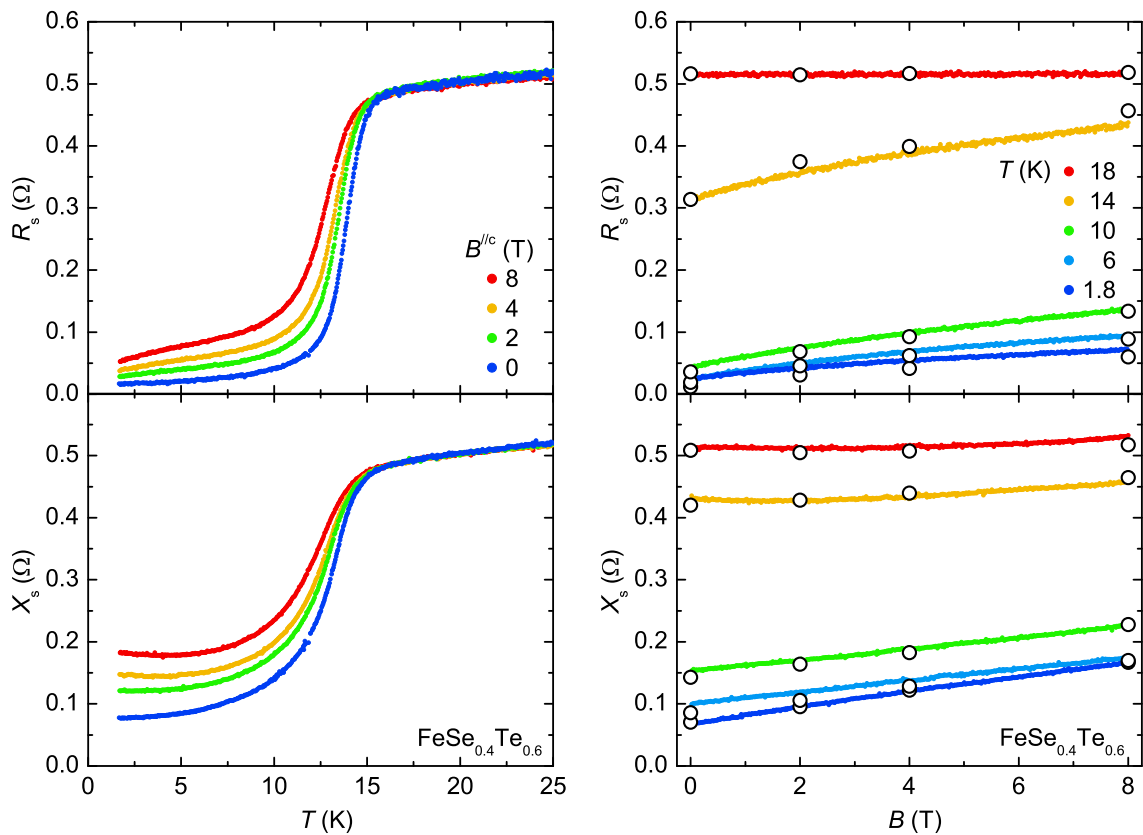


図 6.4 温度スイープ測定(左)および磁場スイープ測定(右)で求めた  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  単結晶#2 の表面インピーダンス．測定周波数は 19 GHz で，右図中の  $\circ$  は温度スイープ測定の結果をトレースしたもの．

#### 超流体密度

ゼロ磁場極限での測定データから得た超流体密度の温度依存性  $n_s(T) \propto \lambda^{-2}(T)$  [149] を図 6.5 に示した．低温領域を温度の冪乗  $\lambda^{-2}(T) = \lambda^{-2}(0)[1 - A(T/T_c)^n]$  でフィットすると， $\lambda(0) \approx 530 \pm 27$  nm と見積もれる(表 6.2)．この値は表 6.1 [149] に挙げた  $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}_{0.37}\text{Te}_{0.63}$  に対する Kim らの報告 ( $560 \pm 20$  nm) [147] および  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  に対する Takahashi らの報告 ( $470$  nm) [89] の中間的な値である．

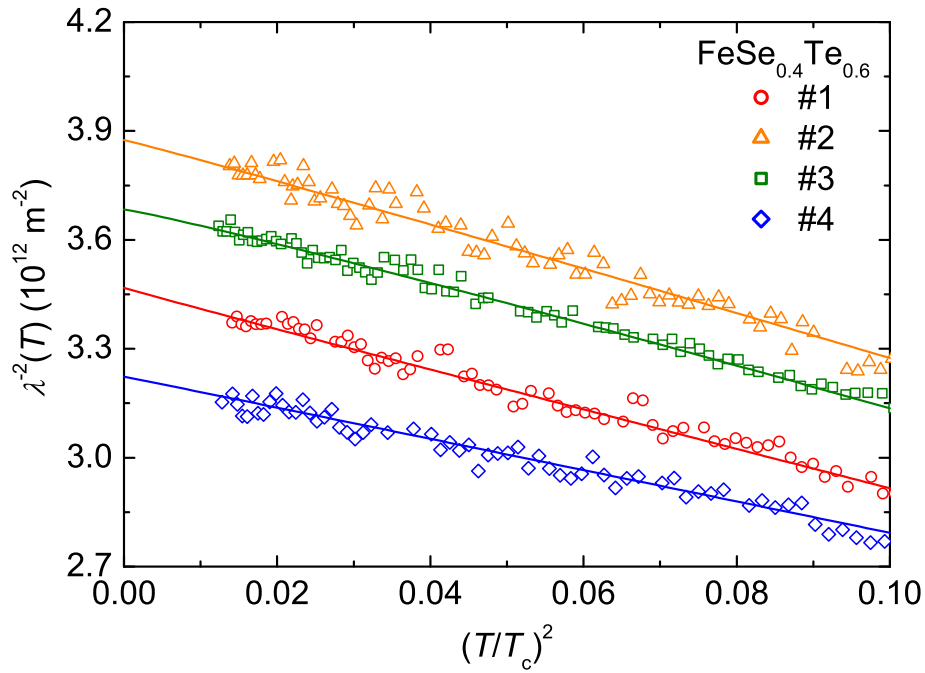


図 6.5 FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> 単結晶の超流体密度の温度依存性( after Okada *et al.* [149] ).  
測定周波数は 19 GHz.

表 6.2 FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> 単結晶の磁場侵入長の温度依存性 [149] .

試料	$T_c$ [K]	$\lambda(0)$ [nm]	$A$	$n$
#1	14.5	537	1.52	1.96
#2	14.6	508	1.68	2.07
#3	14.5	521	1.81	2.17
#4	14.6	557	1.35	2.01

求めた  $\lambda^{-2}(0)$  で規格化した超流体密度分率の還元温度依存性 [149] (図 6.6) を見ると, 各試料の温度依存性は互いによく一致している. 超流体密度の試料間の差異は主に直流電気抵抗率を評価する際の形状測定の不確かさに由来すると考えられ, 超伝導特性のばらつきは小さいと言える. 超流体密度の温度依存性に着目すると温度の凡そ 2 乗に比例して減少しており, FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> が NaFe<sub>0.97</sub>Co<sub>0.03</sub>As (4.2 節) と同様にギャップレス超伝導状態であることを示唆している. 単結晶合成の際に述べたように, 鉄カルコゲナイド超伝導体の Fe(II) サイトに侵入した過剰鉄は磁性不純物として振る舞うことが知られており, また, 直流電気抵抗率の残留成分も  $\rho_0 \approx 300 \mu\Omega\text{cm}$  と

大きい．これらの性質は，ギャップレス超伝導と整合するものである．

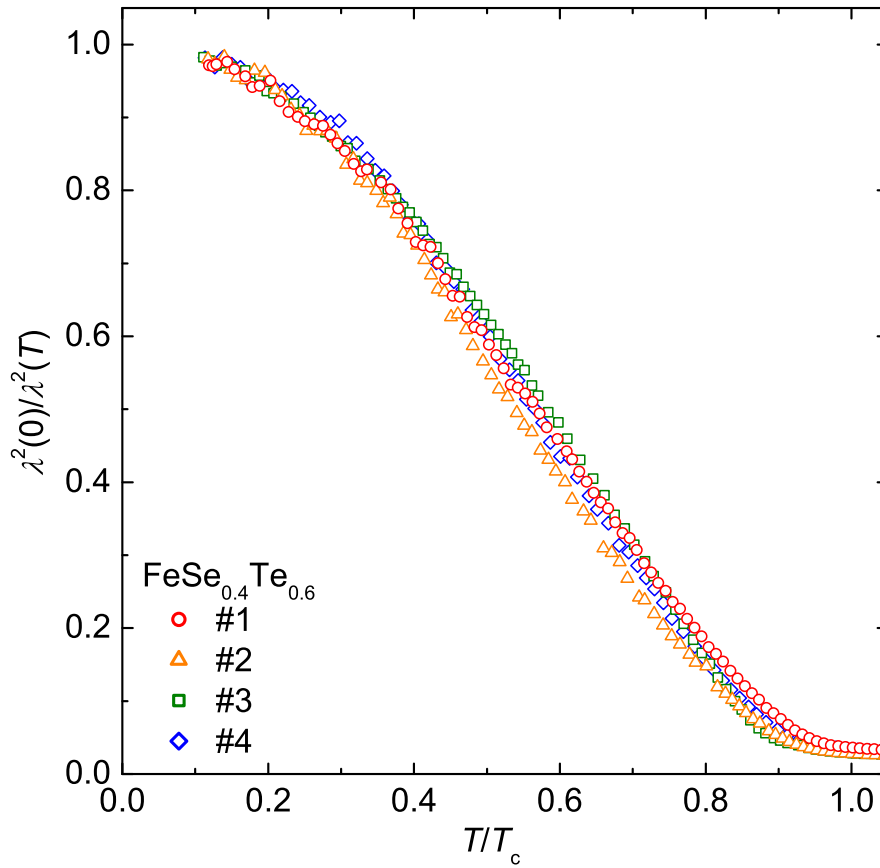


図 6.6 FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> 単結晶の超流体密度分率の温度依存性 (after Okada *et al.* [149]). 測定周波数は 19 GHz.

### クロスオーバー周波数

次に，8 T までの有限磁場下で得た測定データから得られる物理量を示す．図 6.7 は， $\omega/2\pi = 19$  GHz,  $T = 2, 6, 10$  K で測定したクロスオーバー周波数  $\omega_{cr}/2\pi$  の磁場依存性 [149] である．温度の上昇に伴って  $\omega_{cr}$  は減少しており，熱揺らぎの増大によって磁束ピン止めが外れ易くなったためと考えられる．一方， $\omega_{cr}$  の大きさに着目すると  $T = 2$  K,  $B = 1$  T で  $\omega_{cr}/2\pi \approx 40$  GHz となった．この値は 111 系 (第 4 章) や 122 系 (第 5 章) よりも大きな値であり， $T_c$  が低いことを加味すると，FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> 単結晶の磁束ピン止めは非常に強いと言える．大きな臨界電流密度は  $j_c \sim 10^6$  A/cm<sup>2</sup> 程度の大きな臨界電流密度 [150] と整合する．また， $B = 3 - 8$  T の領域では  $\omega_{cr}$  は殆ど磁場に依存していない．同様の磁場に依らない振舞いは FeSe<sub>0.5</sub>Te<sub>0.5</sub> 薄膜に対する

強磁場下での臨界電流 [150] にも見られる．これらの性質は， $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  が超伝導線材，特に，高磁場下での利用に高いポテンシャルを有していることを示している．

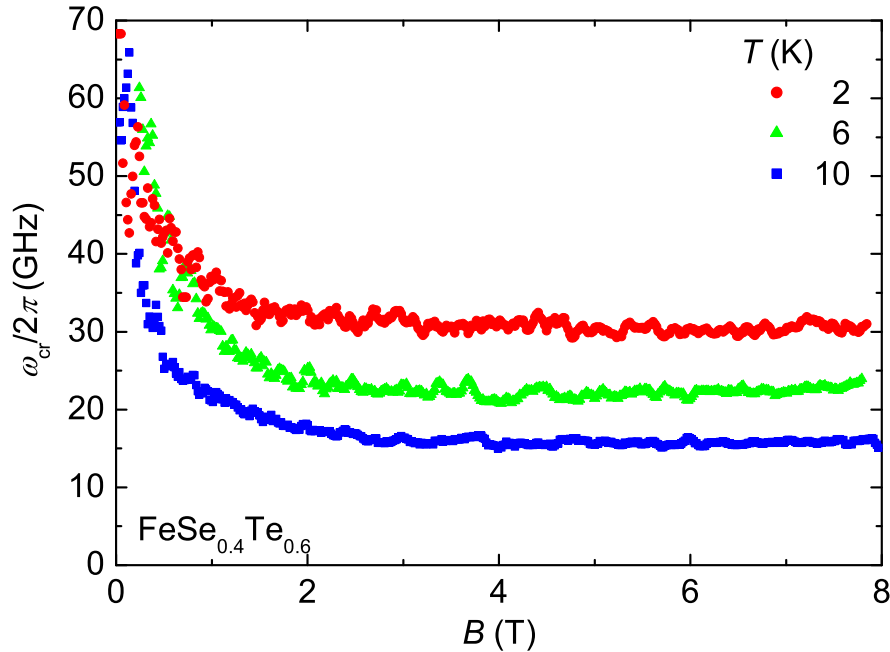


図 6.7  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  単結晶 #2 のクロスオーバー周波数の磁場依存性 (after Okada *et al.* [149]).

### 磁束フロー抵抗率

図 6.8 は，常伝導抵抗率で規格化した磁束フロー抵抗率を上部臨界磁場で規格化した磁場の関数としてプロットしたものである [149]．常伝導抵抗率には， $T > T_c$  における直流電気抵抗率を低温領域へ外挿した  $\rho_{dc}^{2K} \approx 315 \mu\Omega\text{cm}$  を用いた．また，図 6.8 の上部臨界磁場には，強磁場下の直流電気抵抗率測定で報告された  $B_{c2}^{2K} \approx 48 \text{ T}$  [151] を用いた．図 6.8 から明らかな通り， $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  単結晶の  $\rho_f(B)$  は  $\alpha \approx 0.66$  の 1 よりも小さな初期勾配で増大しており，111 系（第 4 章）や 122 系（第 5 章）で観測された振舞いとは大きく異なった．

ここで，実験的に初期勾配  $\alpha$  を決める際に重要な上部臨界磁場について言及しておきたい．スピン一重項ペアの第二種超伝導体における上部臨界磁場には，軌道対破壊効果（磁束量子を循環する超流体の運動エネルギーが超伝導凝集エネルギーを超えて Cooper 対を形成出来なくなる効果）と、常磁性対破壊効果（一重項ペアを成す反



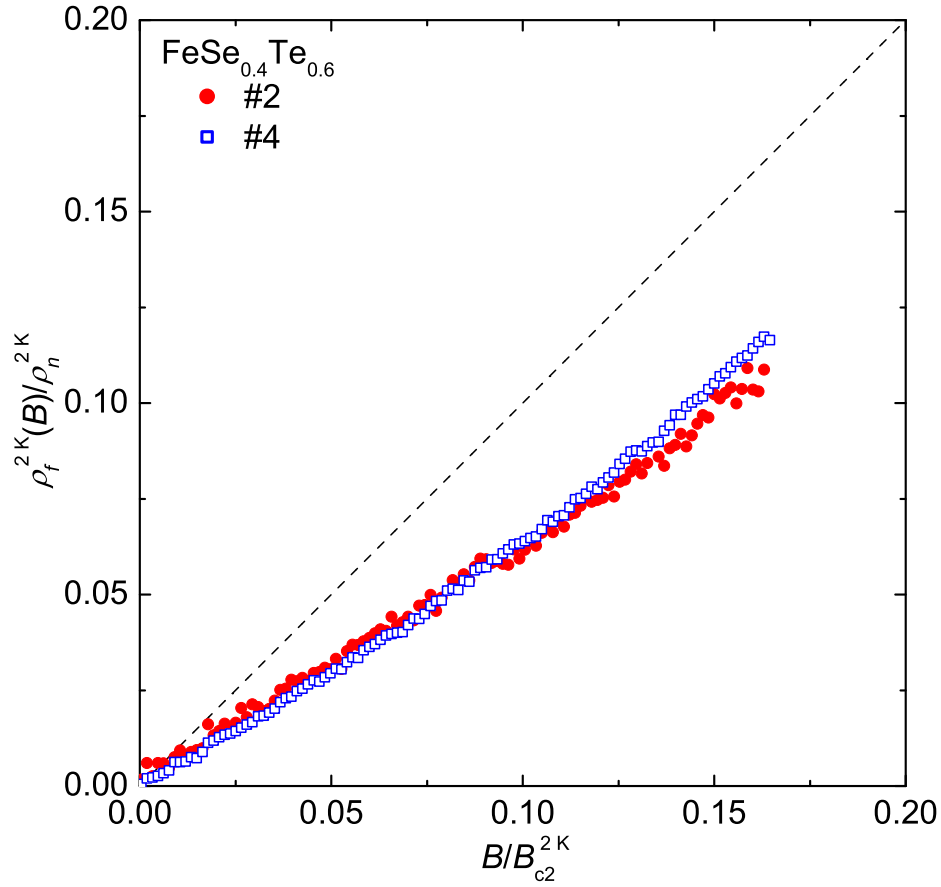


図 6.8 FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> 単結晶 ( : #2 , : #4 ) の磁束フロー抵抗率の磁場依存性 (after Okada *et al.* [149]). 縦軸および横軸はそれぞれ 2 K における常伝導抵抗率と上部臨界磁場で規格化してある．図中の破線は Bardeen-Stephen 理論 [58] で期待される振舞い．

対称スピン間の Zeeman エネルギーが超伝導凝集エネルギーを超えることで一重項ペアを形成できなくなる効果) の 2 つの物理が寄与する．一方の機構のみが働く場合の極限值をそれぞれ，軌道極限 ( $B_{c2}^{\text{orb}} = \Phi_0/2\pi\xi^2$ ) と Pauli 極限 ( $B_{c2}^{\text{P}}$ ) と呼ぶ．単一バンド超伝導体における軌道極限值は WHH 理論 [98] により式 (4.1) で与えられ，従来のスピン一重項  $s$  波超伝導体における Pauli 極限值は， $B_{c2}^{\text{P}}(0) = 1.84T_c$  [T] で与えられる．Bardeen-Stephen モデルに立ち返れば，横軸の規格化に用いる上部臨界磁場には試料全体が渦糸コアで占有される磁場，つまり軌道極限の値を用いるべきである．しかし，FeSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> 系では常磁性対破壊の影響が大きいことが知られており [151–153]，強磁場測定で観測される上部臨界磁場は  $B_{c2}^{\text{orb}}$  よりも小さくなっていると



表 6.3 WHH 理論 [98] で求めた  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  単結晶の上部臨界磁場 [149] .

試料	$T_c$ [K]	$\frac{dB_{c2}}{dT} _{T_c}$ [T/K]	$B_{c2}^{\text{orb.}}(0)$ [T]	$T_c$ の定義	文献
$\text{FeSe}_{0.37}\text{Te}_{0.63}$	#1	14.5	$-5.3 \pm 0.6$	$53 \pm 6$	$0.8\rho_n$ —
	#2	14.6	$-5.4 \pm 0.4$	$54 \pm 4$	
	#3	14.5	$-5.5 \pm 0.5$	$55 \pm 5$	
	#4	14.6	$-5.8 \pm 0.5$	$58 \pm 5$	
	平均	14.6	$-5.5 \pm 0.5$	$55 \pm 5$	
$\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$	14.6	$-5.6$	56.5	$0.5\rho_n$	[151]
$\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.39}\text{Te}_{0.61}$	14.4	$-5.8$	57.9	$0.9\rho_n$	[152]

考えられる．鉄系超伝導体の場合，複数のバンドが超伝導に寄与しているために正確な  $B_{c2}^{\text{orb.}}$  を見積もるのは困難であるが，1つの評価手法として WHH の式 (4.1) で評価することが汎く行なわれている．表 6.3 に， $T_c$  直下の臨界磁場から見積もった勾配  $dB_{c2}/dT|_{T_c}$  と  $B_{c2}^{\text{orb.}}(0)$  [149] を示した．表 6.3 に挙げた  $B_{c2}^{\text{orb.}}$  による規格化磁場へ書き換えた場合，図 6.8 の初期勾配は  $\alpha \approx 0.78$  へと大きくなるが，依然 1 よりも小さい．したがって， $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  の磁束フロー抵抗率に見られた  $\alpha < 1$  は本質的なものだと考えられる．特に，111 系（第 4 章）および 122 系（第 5 章）で議論した超伝導ギャップの異方性によるシナリオとは相容れず，他の物理が強く影響していると考えられる． $\alpha < 1$  となった起源については，6.1.4 節で考察したい．

#### 渦糸コア内電子状態

磁束フロー抵抗率の絶対値より求めた  $\rho_f/B = (4.0 \pm 0.5) \times 10^{-8} \mu\Omega\text{cm}/\text{T}$  と，Seebeck 係数および電子比熱の測定 [154] から報告されたキャリア密度  $n = 1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  を用いれば，渦糸コア内電子状態の指標が  $\omega_0\tau_{\text{core}} = 0.14 \pm 0.03$  と見積もれる．この値は 111 系（第 4 章）・122 系（第 5 章）と同程度に値であり，渦糸コア内は moderately clean な領域と言える．

### 6.1.4 考察：磁束フロー抵抗率の特異的な振舞いの原因

本章で扱った  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  と 111 系・122 系との大きな違いは、 $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  単結晶は disorder が多いという点である．実際，単バンド超伝導体の磁束フロー抵抗率に改めて着目すると，disorder の多い合金超伝導体の Nb-Ta [155, 156]，Ti-V [155]，Al-In [156]，Pb-In [157] などと同様の下凸の振舞いが観測されている．したがって，磁束フロー抵抗率に見られた下凸の磁場依存性には，disorder が強く影響しているのではないかと推測できる．以下，不純物散乱が強く効いたギャップレス超伝導体における磁束量子の運動を記述するのに有効な時間に依存する Ginzburg-Landau (Time-Dependent Ginzburg-Landau, TDGL) 理論 [158, 159] を基に，測定結果を考察する．

TDGL 方程式は，超伝導状態における自由エネルギーの時間発展を考えることで以下のように与えられる：

$$\frac{1}{D} \left( \frac{\partial}{\partial t} + i \frac{2\mu^*}{\hbar} \right) \frac{\Delta}{\Delta_0} = \frac{1}{\xi^2} \left( 1 - \frac{|\Delta|^2}{\Delta_0^2} \right) \frac{\Delta}{\Delta_0} + \left( \nabla - i \frac{2e\mathbf{A}}{\hbar} \right)^2 \frac{\Delta}{\Delta_0} \quad (6.1)$$

$$\mathbf{j} = \sigma_n \left[ -\nabla \left( \frac{\mu^*}{e} \right) - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right] + \frac{\hbar}{2e\mu_0\lambda^2} \text{Im} \left[ \frac{\Delta^*}{\Delta_0} \left( \nabla - i \frac{2e\mathbf{A}}{\hbar} \right) \frac{\Delta}{\Delta_0} \right] \quad (6.2)$$

$$\rho = \frac{\mu^* - e\varphi}{4\pi e\lambda_{\text{TF}}^2} \quad (6.3)$$

但し， $D = v_{\text{F}}^2\tau/3$  は電子の拡散定数， $\mu^*$  は電気化学ポテンシャル， $\lambda_{\text{TF}}$  は Thomas-Fermi 遮蔽長である．上記の方程式と Maxwell 方程式 (3.9) を合わせることで，閉じた方程式系が構成される．今， $\lambda_{\text{TF}} \sim 2\pi/k_{\text{F}} \ll \xi, \lambda$  より， $\lambda_{\text{TF}}/\xi, \lambda_{\text{TF}}/\lambda$  のオーダーで  $\mu^*$  と  $e\varphi$  は等しいとみなせる．ゲージ不変なベクトルポテンシャル  $\tilde{\mathbf{A}} = \mathbf{A} - (\hbar/2e)\nabla\chi$  とスカラーポテンシャル  $\tilde{\varphi} = \varphi + (\hbar/2e)\partial\chi/\partial t$  を導入して，これらの方程式を連立すると，

$$\left( \nabla^2 - \frac{1}{\mu_0\sigma_n\lambda^2 D} \frac{|\Delta|^2}{\Delta_0^2} \right) \tilde{\varphi} = -\nabla \cdot \frac{\partial \tilde{\mathbf{A}}}{\partial t} + \frac{1}{\sigma_n} \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (6.4)$$

が得られる．式 (6.4) はスカラーポテンシャル  $\tilde{\varphi}$  の遮蔽を特徴づける方程式となっており，Hu-Thompson 長

$$\zeta \equiv \sqrt{\mu_0\sigma_n\lambda^2 D} \propto \lambda\tau \quad (6.5)$$

が  $\varphi$  に対する空間スケールとして自然に導入される．磁束量子が十分小さな速度  $v_{\text{v}}$  で運動しており各物理量の時間変化を Lorentz 変換  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} - \mathbf{v}_{\text{v}}t$  で与えると，

$E = -\nabla\tilde{\varphi} - \partial\tilde{A}/\partial t = -\nabla\tilde{\varphi} - (\mathbf{v}_v \cdot \nabla)\mathbf{A}$  より, 電場の遮蔽には  $\zeta$  と  $\lambda$  が関与することが分かる. Hu と Thompson の一連の研究 [68, 160, 161] により, Bardeen-Stephen [58], Schmid [158], Caroli-Maki [162] らのモデルで仮定された「渦糸コア内には一様な電場  $E_{\text{core}} = \mathbf{B} \times \mathbf{v}_v$  が誘起される」という描像は  $\zeta = \lambda$  の場合にのみ成り立つことが示された.  $\zeta \neq \lambda$  の場合には, 渦糸コアにおける局所的な電荷が Lorentz 変換で期待される値から逸脱し, 非一様な電場が生じる. 彼らの計算によると, 渦糸近傍の電流は, 渦糸コアを形成するための循環電流  $j_s$  と, 磁束コア内を流れる輸送電流

$$j_t = \sigma_n \left( 1 + \frac{\xi^2}{2\zeta^2} \frac{\langle |\Delta|^2 \rangle_r}{\Delta_0^2} \right) \langle \mathbf{B} \rangle_r \times \mathbf{v}_v \quad (6.6)$$

に加え, 双極子に似た電流分布を示すバックフロー電流

$$j_b = -\sigma_n \left( \frac{\lambda^2}{\zeta^2} - 1 \right) [\mathbf{B} - \langle \mathbf{B} \rangle_r] \times \mathbf{v}_v \quad (6.7)$$

の和で与えられる. ここで,  $\langle Y \rangle_r$  は物理量  $Y$  の空間平均を表す. 通常の超伝導体では  $\zeta < \lambda$  であるため, 磁束コア内において  $j_b$  は  $j_t$  と逆向きに流れる. 一方で,  $j_b$  は超流体の流れであるため磁束コア内でのエネルギー散逸には寄与しない. 磁束コア内を流れる輸送電流は減少するにも関わらず, 磁束コア内におけるエネルギー散逸量  $W = j_t \cdot \langle \mathbf{E} \rangle_r = j_t^2 / \rho_f$  が変わらないということは, 磁束フロー抵抗が抑制されることを意味する. 式 (6.5) より  $1/\zeta^2 \propto 1/\tau^2$  であるから,  $j_b$  の影響は  $\tau$  が小さな disorder の多い物質で顕著となると期待される. 実際, 磁束フロー抵抗率の初期勾配  $\alpha \equiv (B_{c2}/\rho_n) d\rho_f(B)/dB|_{B \rightarrow 0}$  に対する磁性・非磁性不純物の影響が Hu-Thompson [68] によって計算されている (図 6.9). 図 6.9 の横軸は不純物散乱による超伝導対破壊の程度を表し, 大まかに見れば右から左に行くほど磁性不純物の数が増大することに対応する. また, 各曲線は全散乱率に対する (磁性不純物による) スピン反転散乱率の比で分類されており, 最上部の曲線が磁性不純物のみを持つ場合で, 下の曲線ほど非磁性不純物の割合が増大する. TDGL 理論を適用できるのは超伝導ギャップよりも準粒子散乱率が十分大きい領域であるから, 対破壊が比較的穏やかな領域 (図 6.9 の右側) での計算結果の正当性は不明である. しかし, 対破壊効果が顕著な領域に着目すれば, スピン反転散乱・保存散乱が増大するほど初期勾配  $\alpha$  が小さくなる傾向が見られる. これらの計算は単一バンド超伝導体に対するものであるから, 多バンド物質である鉄系超伝導体の場合の定量的な議論に用いるのは妥当とは言えず, 多バンド

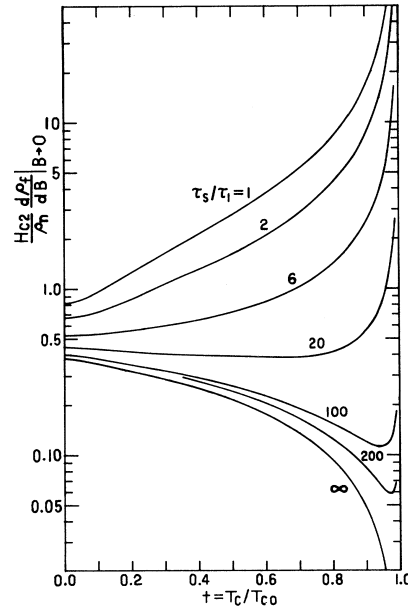


図 6.9 初期勾配に対する不純物の影響 [68]．横軸は不純物がある場合の超伝導転移温度  $T_c$  を不純物がない極限での転移温度  $T_{c0}$  で規格化してある．各曲線は磁性不純物に対応するスピン反転散乱過程の散乱率  $\hbar/\tau_s$  と非磁性不純物によるスピン保存散乱過程を加えた全散乱過程の散乱率  $\hbar/\tau_1$  の比で分類されている．

系へ拡張した理論の構築が必要である．しかしながら，Abrikosov-Gor'kov の単一バンド超伝導体バルクに対する対破壊モデル [143] が定性的なレベルでは多バンド超伝導体バルクにおける不純物効果を十分説明できるのと同様に，多バンド超伝導体の磁束量子においても Hu-Thompson の計算と定性的には同じ描像が成り立つであろう．

FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> の場合に話を戻せば，磁場侵入長の温度依存性から示唆されるギャップレス超伝導状態や，直流電気抵抗率に見られた  $\rho_0 \approx 300 \mu\Omega\text{cm}$  もの大きな残留抵抗率の存在は，この物質が他の鉄系超伝導体に比べて非常に乱れの多い物質であることを示している [149]．この乱れの原因は，磁性不純物として振る舞う過剰鉄と 60% の Te 置換（40% の Se 置換）に由来すると考えられ，本研究で観測した 1 よりも小さな初期勾配は，非常に乱れが多いという FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> の特性に起因すると考えられる．

最後に，NaFe<sub>0.97</sub>Co<sub>0.03</sub>As の結果について言及したい．NaFe<sub>0.97</sub>Co<sub>0.03</sub>As も  $\delta\lambda(T) \propto T^2$  の温度依存性を示し，残留電気抵抗率も  $\rho_0 \approx 170 \mu\Omega\text{cm}$  と大きく，FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> と同じく disorder の多い超伝導体であると考えられる [105] が，初期勾配は  $\alpha \approx 1$  であり， $\alpha < 1$  となった FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> とは異なる．4.2 節では，ARPES

などで報告された  $\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$  の超伝導ギャップ・Fermi 面が  $\text{LiFeAs}_{1-x}\text{P}_x$  に比べて異方性が小さい（殆ど等方的）ことから，従来  $s$  波超伝導体と同様の振舞いが観測されたと解釈した．ホール面・電子面上の超伝導ギャップの大きさに差異が存在したり，ギャップに有限の異方性が存在する場合には，ギャップ異方性によって  $\alpha$  は大きくなる他，ギャップが全く等方的であってもホール面・電子面の Fermi 速度に差異があれば各バンド状の上部臨界磁場（ $B_{c2} = \Phi_0/2\pi\xi^2 = \pi\Phi_0\Delta^2/2\hbar v_F^2$ ）が異なってくるため，多バンド性を反映して  $\alpha$  は大きくなると期待される．図 6.9 の通り，disorder が強すぎない場合にはバックフローの影響は小さいため，非磁性不純物として働く Co 原子 [163] を 3% 程度しか含まない  $\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$  では  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  に比べてバックフロー現象の寄与は小さいと考えられる．以上より， $\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$  では，disorder の無い純良な極限では超伝導ギャップ・Fermi 面の多少の異方性を反映して  $\alpha > 1$  となることが期待され，3% の Fe—Co 置換で disorder が導入されたことによるバックフロー現象で  $\alpha \approx 1$  まで初期勾配が小さくなったと考えられる [149]（図 6.10 左）．一方， $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  では，冒頭で述べた通りギャップには適度な異方性が存在するため純良な極限では  $\alpha$  はそれなりに大きな値を示すと期待されるが，磁性不純物である過剰鉄（ $< 4\%$ ）と非磁性不純物である Te 置換（ $\approx 60\%$ ）を含むためにバックフローの影響が大きく， $\alpha$  は強く抑制されたと考えられる [149]（図 6.10 右）．

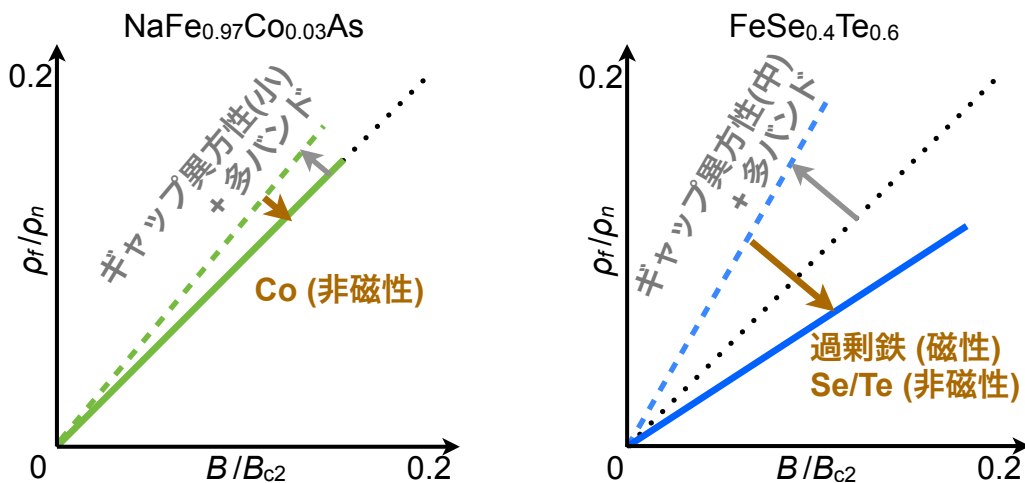


図 6.10 バックフロー現象が  $\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$  (左) および  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  (右) の磁束フロー抵抗率に与える影響の概要 (after Okada *et al.* [149]). 破線はバックフローの影響を排除した場合に期待される振舞いで，点線は Bardeen-Stephen モデル [58] で期待される振舞い．

## 6.2 FeSe (非常に純良な鉄系超伝導体)

### 6.2.1 導入

6.1 節で述べた通り, 11 系物質の単結晶は熔融成長法で比較的容易に合成できるが, アニール処理を施した単結晶試料でも残留電気抵抗率  $\rho_0 \simeq 100 \mu\Omega\text{cm}$  ( $RRR \simeq 5$ ) が存在し, この大きな disorder が物性測定ネックとなっていた. 2013 年に  $\text{KCl}+\text{AlCl}_3$  フラックスを用いた化学気相蒸着 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 法により, 残留電気抵抗率が  $\rho_0 \simeq 5 \mu\Omega\text{cm}$  ( $RRR \simeq 100$ ) と非常に小さい FeSe 単結晶合成が報告された [164]. この単結晶試料では, STM 測定から過剰鉄が 2000 サイトに 1 個以下の割合でしか存在しないことが報告され [165], 量子 (Shubnikov-de Haas) 振動 [166] が観測されるほどの純良な 11 系物質として注目された.

超伝導ギャップ構造に関しては, 分子線エピタキシー (Molecule Beam Epitaxy, MBE) 法を用いて  $\text{SiC}(0001)$  基板上に成長させた  $\text{Fe}_{1.001}\text{Se}_{0.999}$  に対する STS 測定 [167] により線状ノードの存在が示唆されていたが, 同様の V 字型の微分コンダクタンスが FeSe 単結晶でも確認された [165] (図 6.11 左下). 磁場侵入長は低温で温度に凡そ線形に増大し, 熱伝導度には有限の残留成分が観測された [165] (図 6.11 左上). これらの振舞いは線状ノードの存在を支持するものである.

特筆すべき点として, Fermi エネルギー  $E_F$  が非常に小さいことが挙げられる. FeSe 単結晶の QPI パターンから求めたバンド分散 (図 6.11 右) を見ると,  $E_F$  は超伝導ギャップ  $\Delta_0$  と同程度の大きさであり, BCS 状態 ( $\Delta_0 \ll E_F$ ) と Bose-Einstein 凝縮 (Bose-Einstein Condensation, BEC) 状態 ( $\Delta_0 \gg E_F$ ) のクロスオーバー領域にあると考えられている.  $E_F \approx \Delta_0$  を渦系の物理に焼き直すと, CdGM モードの準位間隔が  $\hbar\omega_0 = \Delta_0^2/E_F \approx \Delta_0$  となる量子極限的な渦系コアに対応する. 更に, FeSe 単結晶の純良性から準粒子緩和時間が大きくなることが期待されるため  $\omega_0\tau_{\text{core}} \gg 1$  の superclean な渦系コアが実現しているのではないかと期待される.

この節では,  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  とは対照的に非常に純良な FeSe に着目し, superclean な渦系コアが期待される物質での磁束量子の描像を明らかにすることを目的とした.



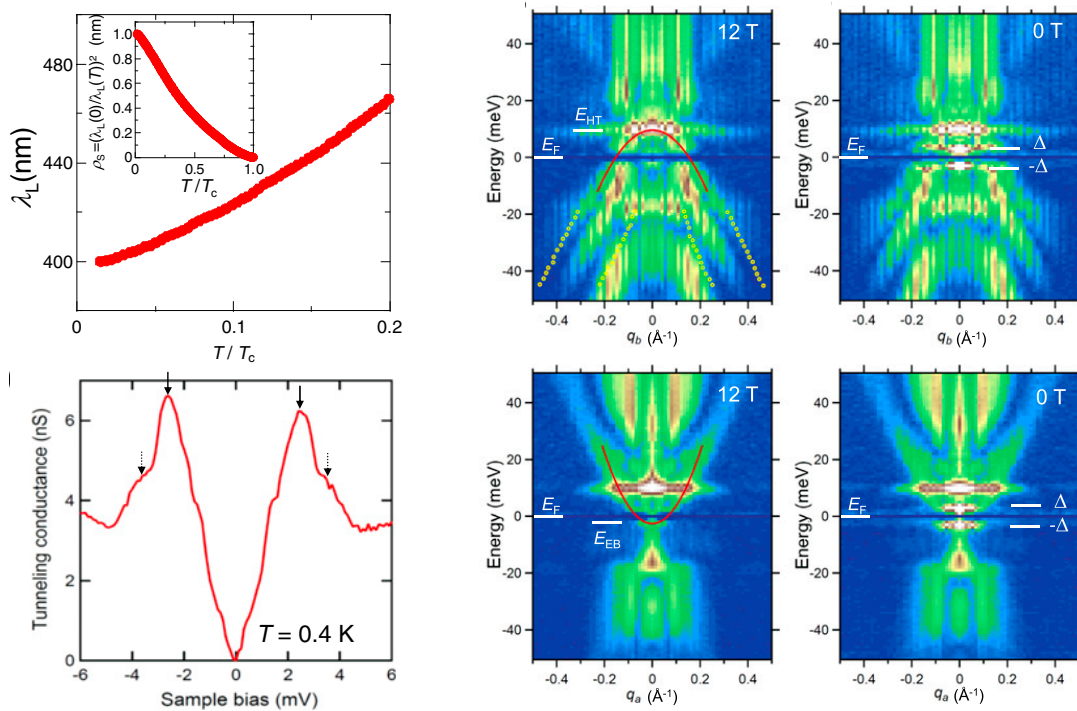


図 6.11 FeSe 単結晶における磁場侵入長の温度依存性 (左上), STS スペクトル (左下), QPI から求めたバンド分散 [165] .

### 6.2.2 単結晶試料の合成および組成・超伝導特性の評価

測定に用いた FeSe 純良単結晶は, 浦田隆広 氏と田邊洋一 氏により合成されたもので,  $\text{KCl} + \text{AlCl}_3$  フラックスを用いた化学気相成長法による単結晶合成の過程で液相成長した単結晶である (付録 B). 気相成長では 30 – 40 日程度の合成時間を要するのに対し, 液相成長では気相成長と同程度の大きさ (但し  $\rho_0 \simeq 10 \mu\Omega\text{cm}$ ) の単結晶が 20 日程度で得られる. 得られた単結晶は最大で 1 mm 四方のもので, 劈開すれば金属光沢をもつ清浄表面が現れる. SEM-EDX による組成分析でほぼ組成比通りであることが分かっており, X 線回折では正方晶由来の (00 $l$ ) ピークが観測されている.

四端子法で測定した  $ab$  面内直流電気抵抗率  $\rho_{\text{dc}}$  (図 6.12 [168]) は  $T_s \simeq 90 \text{ K}$  で構造相転移 (正方晶 → 直方晶) に由来するキंकを示した後,  $T_c \simeq 9 \text{ K}$  で鋭い超伝導転移を示した.  $\rho_{\text{dc}}(T \gtrsim T_c)$  を  $\rho_n = \rho_0 + AT^n$  でフィットすると  $\rho_0 \approx 18.3 \mu\Omega\text{cm}$  ( $RRR \approx 24$ ) となった. 溶融成長法で合成した  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  単結晶 (6.1 節) に比べて  $\rho_0$  は一桁以上小さく, disorder の少ない純良単結晶と言える. FeSe 単結晶では顕著な磁気抵抗が報告されている [165, 169]. 本研究では Hagen-Rubens の式 (3.29) を仮定して直流電気抵抗率から表面インピーダンスの絶対値を決めているため,  $\rho_{\text{dc}}(T, B)$



の値は重要である．PPMS を用いて 9 T までの磁場下で測定した直流電気抵抗率 [168] を図 6.13 に示した． $\rho_{dc}(T, B)$  は磁場印加に伴って増大しており，顕著な磁気抵抗が見られた．但し，磁気抵抗の大きさは気相成長試料 ( $\rho_0 < 10 \mu\Omega\text{cm}$ ) [165, 169] での報告よりも小さい．

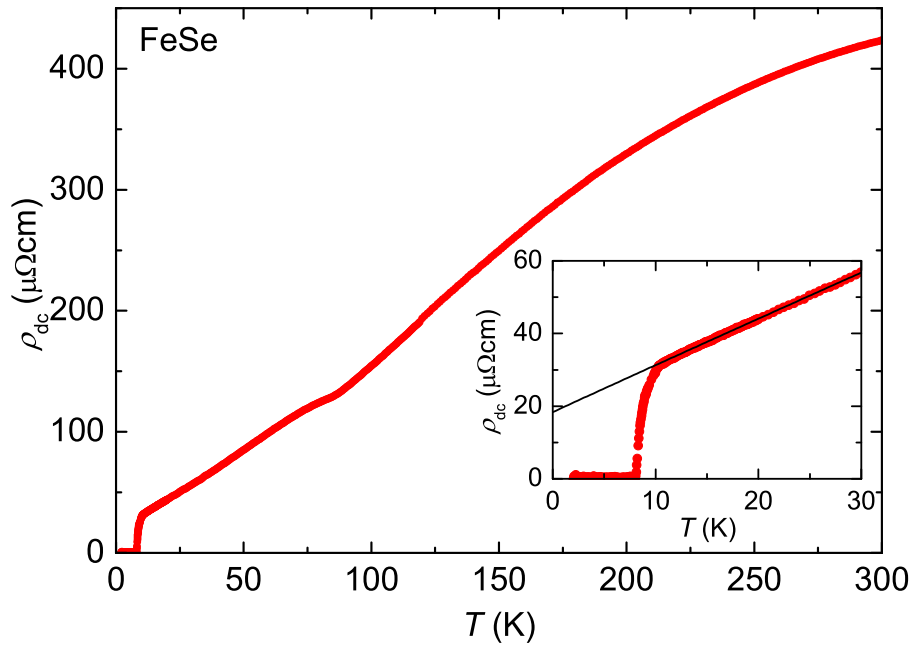


図 6.12 FeSe 単結晶の直流電気抵抗率の温度依存性．

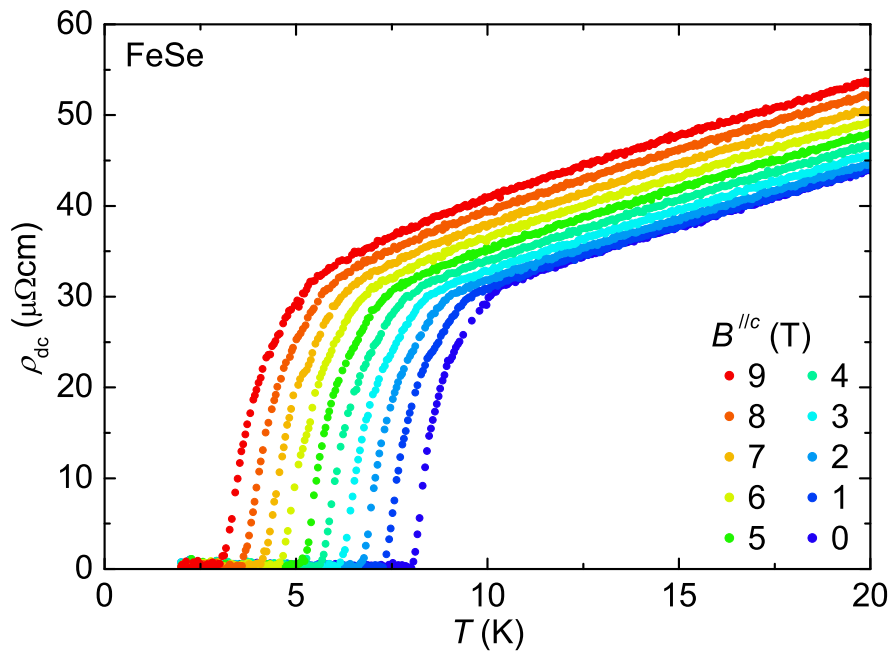


図 6.13 FeSe 単結晶の磁場中直流電気抵抗率の温度依存性 [168]．

### 6.2.3 磁場中表面インピーダンス測定

温度スイープ測定・磁場スイープ測定で求めた表面インピーダンス [168] を図 6.14 に示した．磁気抵抗を反映し， $T > T_c$  でも  $Z_s$  に顕著な磁場依存性が見られる．

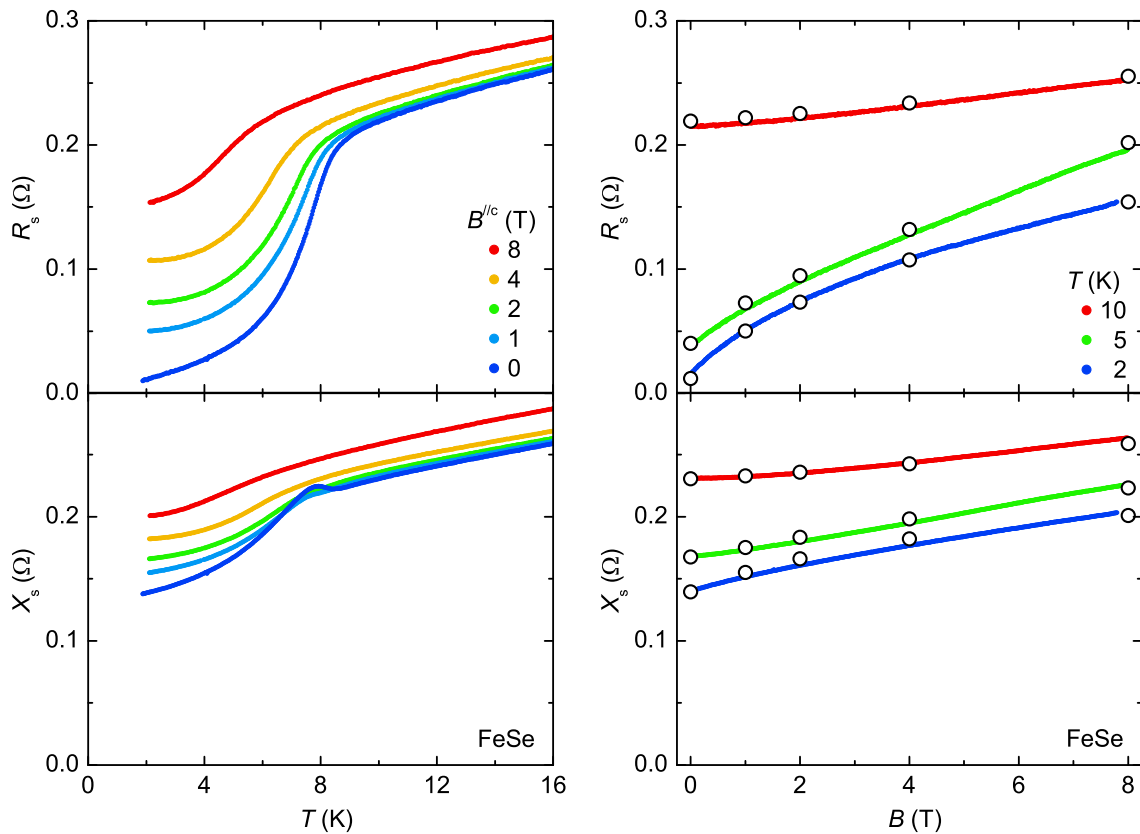


図 6.14 温度スイープ測定（左）および磁場スイープ測定（右）で求めた FeSe 単結晶の表面インピーダンス [168]．測定周波数は 44 GHz で，右図中の は温度スイープ測定の結果をトレースしたもの．

#### 超流体密度

ゼロ磁場極限の測定データから求めた超流体密度分率の還元温度依存性 [168] を図 6.15 に示す．転移温度が  $T_c \approx 8$  K と高くないため，より低温での温度依存性を得るには  $^3\text{He}$  を用いる必要があるが，TDO で測定された低温での振舞い [165] と滑らかに繋がる． $T/T_c < 0.3$  の温度領域を冪乗関数  $\lambda^2(0)/\lambda^2(T) = 1 - A(T/T_c)^n$  でフィットすると， $\lambda(0) = 377 \pm 10$  nm,  $n = 1.2 \pm 0.1$  が得られ，文献 [165] の値  $\lambda(0) \approx 400$  nm,  $n = 1.4$  と近い．凡そ線形な温度依存性は線状ノーダルなギャップの存在を示唆している．

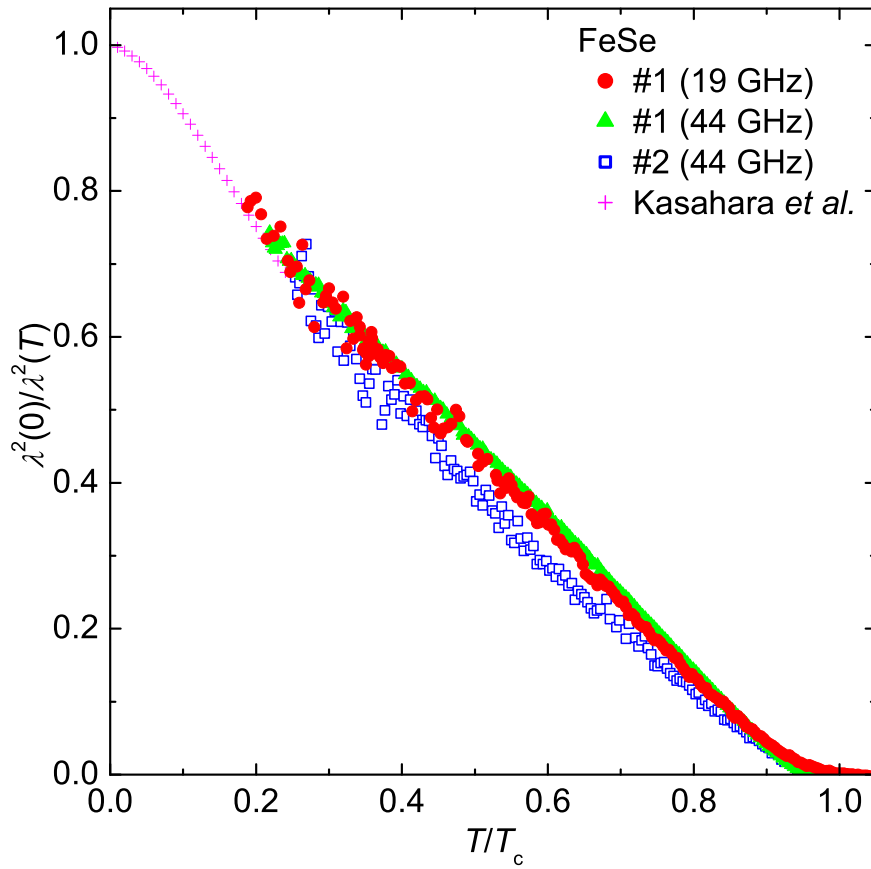


図 6.15 FeSe 単結晶 ( , : #1 , : #2 ) の超流体密度分率の還元温度依存性 [168] . TDO で測定された超流体密度分率 [165] ( + ) を比較として示した .

### クロスオーバー周波数

8 T までの有限磁場下の測定データから得たクロスオーバー周波数  $\omega_{cr}$  の磁場依存性を図 6.16 に示す . disorder の多い  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  単結晶の結果 ( 6.1 節 ) も比較として示した . FeSe 単結晶では  $T = 2 \text{ K}$ ,  $B = 1 \text{ T}$  で  $\omega_{cr}/2\pi \approx 15 \text{ GHz}$  であり ,  $\text{LiFeAs}$  単結晶 ( $\approx 6 \text{ GHz}$ ) より少し大きい程度である . この値は  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  単結晶の半分程度しかなく ,  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  では過剰鉄や Se/Te 置換などの disorder が強い磁束ピン止めをもたらしていると考えられる . 実際 ,  $\text{H}^+$  照射によって欠陥を導入した FeSe 単結晶では , 臨界電流が数倍に上昇する [170] .

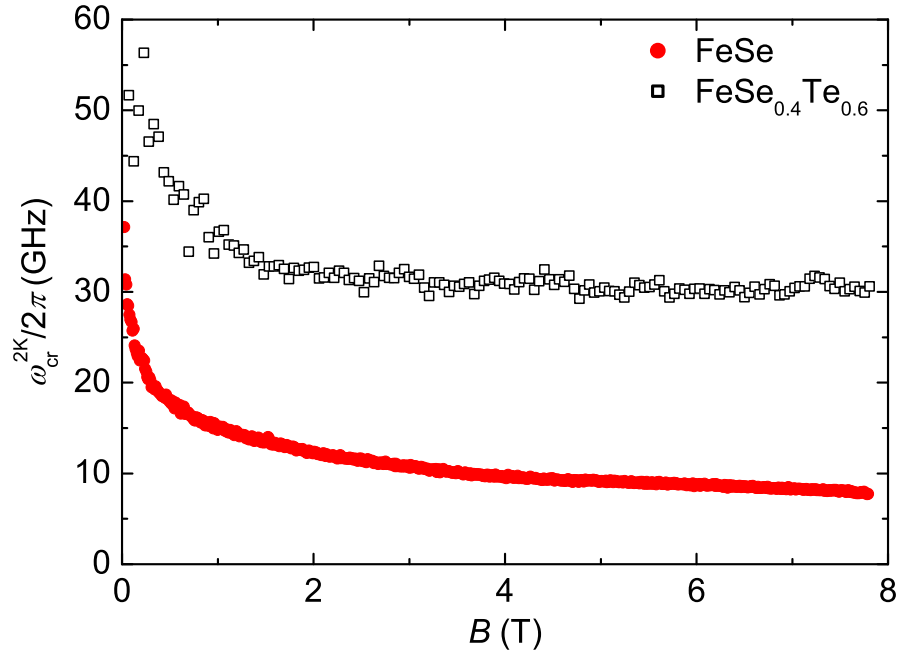


図 6.16  $T = 2$  K で測定した FeSe 単結晶 (●) のクロスオーバー周波数 [168] . 比較として, FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> 単結晶 (□) の結果 (○) も示した .

#### 磁束フロー抵抗率

図 6.17 に,  $T = 2$  K で測定した磁束フロー抵抗率の磁場依存性 [168] を示した . 縦軸は磁気抵抗を考慮した常伝導抵抗率で規格化し, 横軸は上部臨界磁場で規格化してある . 冒頭に述べた通り, 11 系では  $E_F \simeq \Delta_0$  となることが知られており [165, 166], 軌道極限值と Pauli 極限値の比である Maki パラメータ ( $\alpha_M = \sqrt{2}B_{c2}^{\text{orb.}}/B_{c2}^{\text{P}} \propto \Delta/E_F$ ) が大きいと考えられる . したがって, 強磁場測定 [166] で観測された上部臨界磁場は常磁性効果により強く抑制されていると考えられる . FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> での事情と同様, 多バンド性などの影響により正確な  $B_{c2}^{\text{orb.}}$  を評価するのは難しい . 準粒子干渉から報告されたホール面 (電子面) の超伝導ギャップ  $\Delta_0 = 3.5$  meV (2.5 meV), Fermi エネルギー  $E_F = 10$  meV (3 meV), Fermi 波数  $k_F = 0.075 \text{ \AA}^{-1}$  ( $0.03 \text{ \AA}^{-1}$ ) を用い,

$$\frac{\Delta_0}{E_F} = \frac{2}{\pi k_F \xi} \quad (6.8)$$

からコヒーレンス長  $\xi$  を見積もると  $\xi = 24.3 \text{ \AA}$  ( $25.5 \text{ \AA}$ ) が得られる . この  $\xi$  を用いて軌道極限值を求めると,  $B_{c2}^{\text{orb.}}(0) = 53.2 \pm 3 \text{ T}$  が得られる . 図 6.17 には, 2 K に内挿した  $B_{c2}^{2\text{ K}} \approx 48 \text{ T}$  を用いている .

FeSe の磁束フロー抵抗率は 6.1 節で示した FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> 単結晶とは対照に, 1 よりも大きな初期勾配 ( $\alpha \approx 6$ ) で増大した . 上述の通り, 正確な上部臨界磁場の軌道極

限值を見積もるのは困難であるが，強磁場測定による  $B_{c2}^{\text{orb.}} \approx 17 \text{ T}$ （初期勾配の最小値を与える）を用いたとしても  $\alpha \approx 2.1$  となる．したがって，銅酸化物超超伝導体（単一バンド，線状ノーダルギャップ）と同程度か，それ以上の初期勾配が期待され，Kopnin-Volovik モデルに基づいて考えれば，異方的なギャップ構造が期待される．このようなギャップ構造は，線状ノーダルなギャップの存在が示唆される磁場侵入長や STS，熱伝導度の報告 [165] とも整合する．

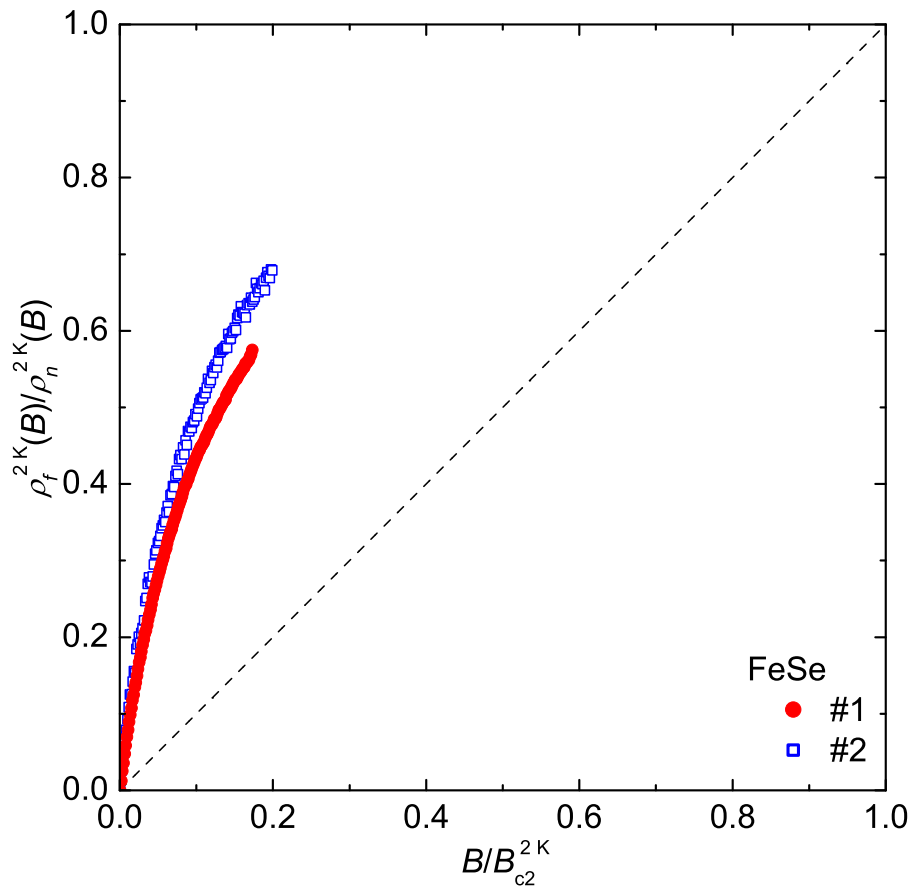


図 6.17  $\omega/2\pi = 44 \text{ GHz}$ ,  $T = 2 \text{ K}$  で測定した FeSe 単結晶（ $\bullet$  : #1,  $\square$  : #2）の磁束フロ 抵抗率の磁場依存性 [168]．縦軸および横軸は 2 K での常伝導抵抗率と上部臨界磁場で規格化してある．破線は Bardeen-Stephen 理論 [58] で期待される振舞い．

## 渦糸コア内電子状態

磁束フロー抵抗率の絶対値より,  $\rho_f/B = (3.2 \pm 1) \times 10^{-8} \mu\Omega\text{cm/T}$  が得られる. また, キャリア密度は Shubnikov-de Haas 振動 [166] 測定および磁気・Hall 抵抗測定 [169] によると, それぞれ  $n = 3.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ,  $1.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  と報告されている. これらを用いて渦糸コア内電子状態の指標を評価すると,  $\omega_0\tau_{\text{core}} = 1 \pm 0.5$  が得られる. この値は 111 系 (第4章) や 122 系 (第5章) に比べるとやや大きい, 依然 1 の程度であり, 渦糸コア内は moderately clean である.  $E_F \approx \Delta_0$  より,  $\hbar\omega_0 \approx \Delta_0$  の量子極限的な渦糸コアが期待されることと単結晶の純良性を考慮すれば, より大きな  $\omega_0\tau_{\text{core}}$  が得られることも期待される.

純良な FeSe では渦糸コア中心での STS 測定 [167, 171] が行なわれており,  $V_p = 0.6 \text{ meV}$  付近に微分コンダクタンスのピークが見られる (図 6.18). LiFeAs (図 4.11) と同様, このピークを最低次の CdGM 準位とみなして渦糸コア内準粒子緩和時間を求めると  $\tau_{\text{core}} = 0.6 \pm 0.3 \text{ ps}$  が得られる. 図 6.19 に示した通り, 低温で  $\tau_{\text{core}} \lesssim \tau_n \ll \tau_{\text{Meissner}}$  の関係が見られる. このように渦糸コア内で緩和時間が短くなる傾向は LiFeAs で観測されたものと類似しているが, バンド構造より見積もった

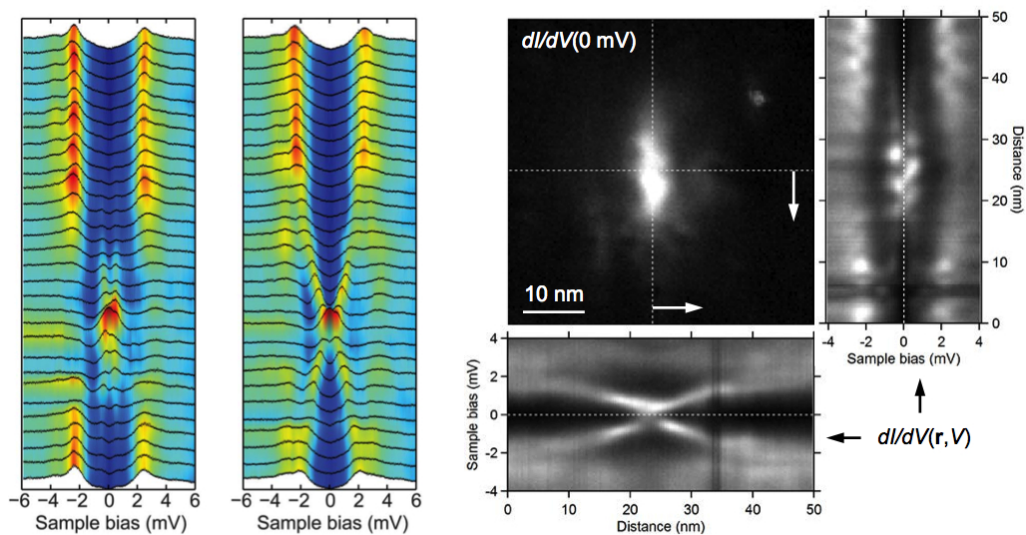


図 6.18 STS 測定による渦糸コア近傍の微分コンダクタンススペクトルの位置依存性. それぞれ, MBE 法で成長した FeSe 単結晶薄膜/ SiC(0001) [167] (左) と CVD 法で合成された FeSe 単結晶 [171] (右) に対する結果.

Fermi 速度  $v_F \approx 3.5 \times 10^4$  m/s を用いて見積もった渦糸コア内準粒子平均自由行程  $l_{\text{core}} \equiv v_F \tau_{\text{core}}$  は  $21 \pm 10$  nm であり，上部臨界磁場から見積もったコヒーレンス長  $\xi \approx 2$  nm に比べると幾分長い．ノードレスギャップを持つ LiFeAs [90] や  $\text{Y}_2\text{C}_3$  [78] では  $l_{\text{core}} \leq \xi$  の関係が見られるのに対し，線状ノーダルギャップを持つ銅酸化物超伝導体 YBCO [71, 172]，BSCCO (2212) [173]，LSCO [174] と FeSe で  $l_{\text{core}} > \xi$  が観測されていることから， $l_{\text{core}}$  ( $\tau_{\text{core}}$ ) の抑制にはノードの有無が関与していることが推測される． $\tau_{\text{core}}$  が抑制される原因を特定するには，今後より多くの物質に対する実験を行なう必要がある．

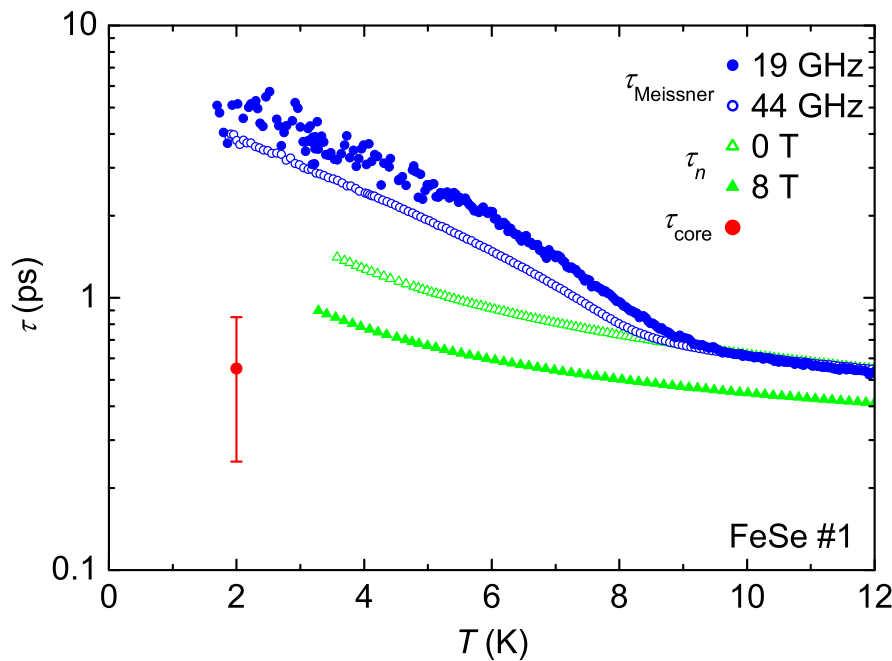


図 6.19 FeSe 単結晶における準粒子緩和時間の温度依存性 [168] .

### 6.3 11 系のまとめ

#### 1. 超流体密度の温度依存性

$\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  単結晶の超流体密度は温度の二乗で変化し，対破壊効果によるギャップレス超伝導状態であることを示唆している [149] . 不純物散乱が強いという性質は大きな残留電気抵抗率 ( $\rho_0 \approx 300 \mu\Omega\text{cm}$ ) と整合し，磁性不純物として振る舞う過剰鉄と非磁性不純物である多量の Se/Te 置換に起因すると考えられる．一方，非常に純良な FeSe 単結晶では，温度に凡そ線形な変化が観測され，線状ノーダルなギャップの存

在が示唆された．これらの温度依存性は，いずれも他グループによる報告と整合する．

## 2．クロスオーバー周波数の磁場依存性

純良な FeSe では  $\omega_{cr}/2\pi \approx 15$  GHz となったのに対し，FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> では 40 GHz 程度の大きな値が得られた [149]．FeSe との比較から，過剰鉄や Se → Te 置換による多量の disorder が強力な磁束ピン止め中心として機能していると考えられる．また，FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> では 3 – 8 T の磁場領域で殆ど磁場依存しない．これらの描像は直流測定による臨界電流密度の報告と整合し，FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> が超伝導線材，特に磁場中での利用に高いポテンシャルを有することを示唆している．

## 3．磁束フロー抵抗率の磁場依存性

純良な FeSe では  $\alpha > 2$  での増大が観測され，線状ノーダルギャップという異方的ギャップ構造によってもたらされたと考えられる．この結果は 111 系・122 系から示唆されるギャップ異方性と初期勾配との定性的な関係を支持する結果となった．一方，disorder の強い FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> では初期勾配は 1 よりも小さく，超伝導ギャップの異方性や多バンド性では説明できない特異な振舞いを示した [149]．disorder の多い単一バンド超伝導での実験例とギャップレス超伝導体に対する TDGL 理論との類推から，1 よりも小さな初期勾配は磁束量子コア近傍における超流体の逆流（バックフロー）が原因であると推測される．TDGL 理論によればバックフロー電流は乱れの多い系で顕著となるため，FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> がギャップレス超伝導状態にあるという性質と整合しており，過剰鉄および多量の Se → Te 置換に起因すると考えられる．

## 4．磁束コア内電子状態

渦糸コア内電子状態の指標は FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> で  $\omega_0\tau_{core} \approx 0.1$ ，FeSe で  $\omega_0\tau_{core} \approx 1$  となった．量子極限的な渦糸コアを持つと考えられ非常に純良な FeSe では大きな  $\omega_0\tau_{core}$  が期待されたが， $\omega_0\tau_{core}$  の値としては moderately clean に分類される値となった．渦糸コア内外に励起される準粒子の緩和時間を見積もると，LiFeAs と同様に渦糸コア内での緩和時間が強く抑制されていることが明らかとなった．



## 第 7 章

# 鉄系超伝導体の磁場中表面インピーダンス測定まとめ

鉄系超伝導体の物性は非常に多様性に富んでいるため，1つの物質を調べて全体像を把握することは不可能である．本章では，第 4 章から第 6 章で示した鉄系超伝導体に対する体系的な磁場中表面インピーダンス測定の結果（表 7.1）を比較し，鉄系超伝導体における磁束量子の普遍的な性質の抽出を試みたい．

表 7.1 本研究で測定した鉄系超伝導体の超伝導転移温度  $T_c$ ，直流電気抵抗率の残留値  $\rho_0$ ，低温・低磁場でのクロスオーバー周波数  $\omega_{cr}/2\pi$ ，渦糸コア内電子状態の指標  $\omega_0\tau_{core}$ ．同手法で測定された YBCO および  $Y_2C_3$  の結果も示した．

試料	$T_c$ [K]	$\rho_0$ [ $\mu\Omega\text{cm}$ ]	$\omega_{cr}/2\pi$ [GHz]	$\omega_0\tau_{core}$	文献
LiFeAs	17.4	30	$\approx 6$	$0.4 \pm 0.1$	[90]
NaFe <sub>0.97</sub> Co <sub>0.03</sub> As	21	170	$\approx 30$	$0.14 \pm 0.06$	[105]
BaFe <sub>2</sub> (As <sub>0.7</sub> P <sub>0.3</sub> ) <sub>2</sub>	29.5	35	$\approx 35$	$0.08 \pm 0.1$	[118]
BaFe <sub>2</sub> (As <sub>0.55</sub> P <sub>0.45</sub> ) <sub>2</sub>	22.5	13	$\approx 20$	$0.11 \pm 0.06$	[117]
SrFe <sub>2</sub> (As <sub>0.7</sub> P <sub>0.3</sub> ) <sub>2</sub>	25	41	$\approx 30$	$0.13 \pm 0.1$	[131]
FeSe <sub>0.4</sub> Te <sub>0.6</sub>	14.6	300	$\approx 40$	$0.14 \pm 0.03$	[149]
FeSe	8.6	18	$\approx 15$	$1 \pm 0.5$	[168]
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6+y</sub>	91.2	—	$\approx 45$	$0.4 \pm 0.1$	[71]
Y <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	13.9	—	$\approx 3$	$\approx 0.03$	[78]

## 7.1 クロスオーバー周波数

磁束ピン止めの指標であるクロスオーバー周波数  $\omega_{cr}/2\pi$  は  $6 - 40$  GHz で，従来超伝導体 ( $\approx$  数 100 MHz) に比べて遥かに大きい．特に  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  では，銅酸化物超伝導体の YBCO 単結晶 ( $T_c = 90$  K) の結果 [71] に匹敵する大きさであり， $T_c$  が 5 倍以上異なることを考慮すれば  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  単結晶の磁束ピン止めは非常に強いと言える．銅酸化物超伝導体では伝導面中の Cu を数 % 置換した程度で超伝導が消失するのに対して，鉄系超伝導体では伝導層の元素を数 10% 置換しても超伝導を示し，これらの置換元素による disorder がピン止め中心として働いていると考えられる．

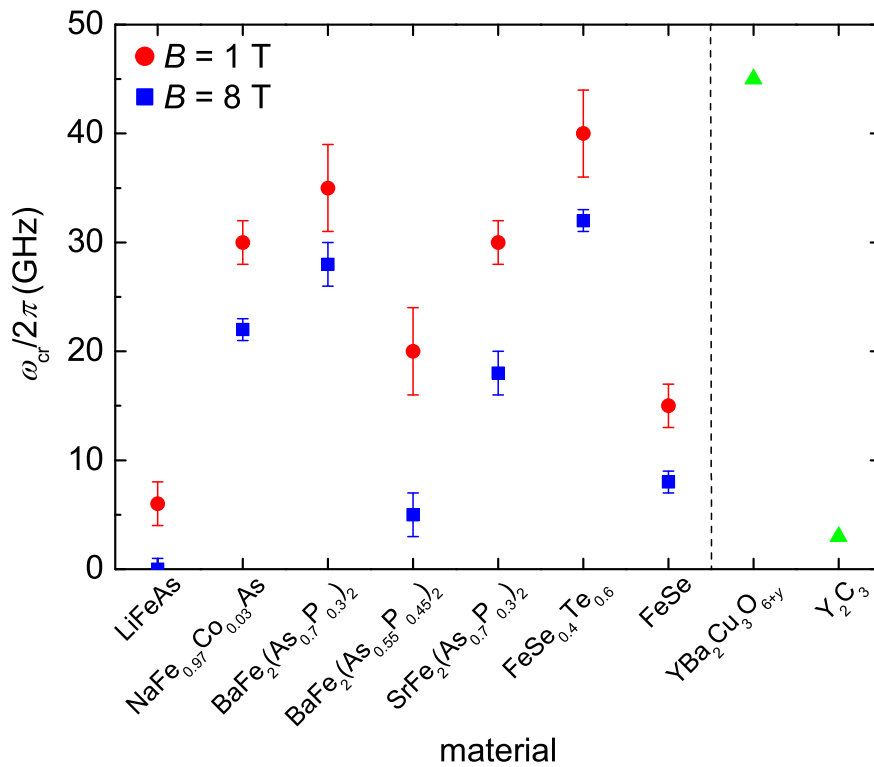


図 7.1 本研究で測定した  $T = 2$  K における鉄系超伝導体のクロスオーバー周波数 ( :  $B = 1$  T , :  $B = 8$  T) [90, 96, 105, 117, 118, 131, 168, 175] . 同手法で測定された YBCO [71] および  $\text{Y}_2\text{C}_3$  [78] の結果 ( ) も示した.

## 7.2 渦系コア内電子状態

磁束コア内電子状態の指標は  $\omega_0 \tau_{\text{core}} \approx 0.1 - 1$  であり，鉄系超伝導体の渦系コアは moderately clean な領域と言える．

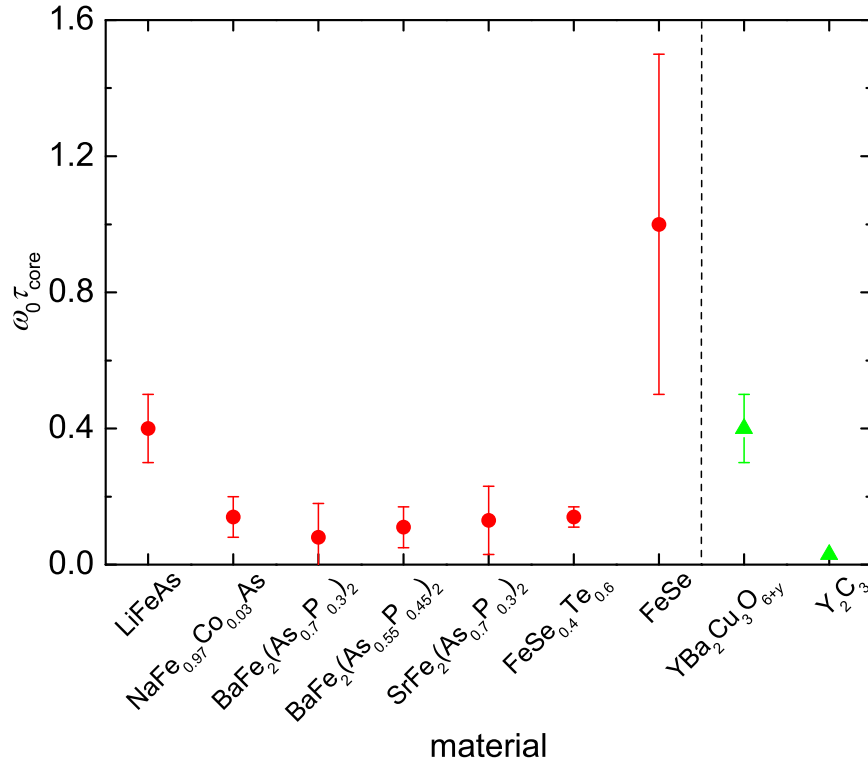


図 7.2 本研究で測定した  $T = 2$  K における鉄系超伝導体の渦系コア内電子状態の指標 (●) [90, 96, 105, 117, 118, 131, 168, 175]．同手法で測定された YBCO [71] および  $\text{Y}_2\text{C}_3$  [78] の結果 (▲) も示した．

## 7.3 磁束フロー抵抗率の磁場依存性

測定した磁束フロー抵抗率の磁場依存性  $\rho_f(B)$  を図 7.3 に，超流体密度の温度依存性  $n_s(T)$  を表 7.2 にまとめた．いずれの物質においても  $\rho_f(B)$  は単調増加し，非整数磁束量子への解離 [82] など多バンド・多ギャップで期待される特異な現象に起因する異常な構造は本研究での温度・磁場・周波数範囲では観測されなかった．このような特異な現象の有無を調べるには，より広汎な測定条件でのアプローチが必要であろう．

鉄系超伝導体の  $\rho_f(B)$  は磁場印加に伴って単調に増大するが，その初期勾配  $\alpha$  は

物質によって全く異なっている． $\alpha$  の多様性から， $\rho_f(B)$  は，測定した全ての鉄系超伝導体に共通な「多バンド性」よりも，「超伝導ギャップの異方性」など個々の物質に依存する物理量によって強く影響されていると考えられる．また，LiFeAs および FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> は，鉄系超伝導体で提唱された「符号反転  $s$  波 ( $s_{+-}$  波)」対称性の有力な候補物質と考えられているが，両物質で  $\alpha$  の値は全く異なっており， $\rho_f(B)$  がギャップの符号反転によって支配されているとも考えにくい．

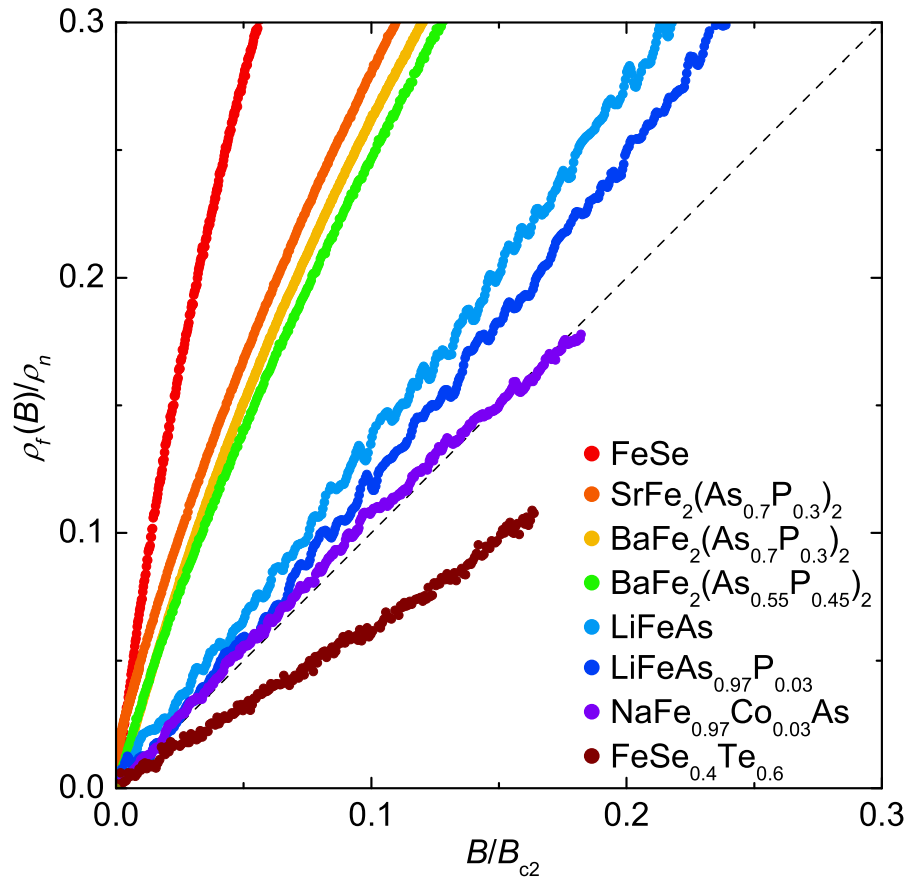


図 7.3 本研究で測定した鉄系超伝導体の磁束フロ 抵抗率の磁場依存性 [90, 96, 105, 117, 118, 131, 168, 175]．測定温度は 2 K (LiFeAs<sub>0.97</sub>P<sub>0.03</sub> は 1.8 K) で，縦軸および横軸は測定温度における常伝導抵抗率と上部臨界磁場で規格化してある．破線は Bardeen-Stephen 理論 [58] で期待される振舞い．

表 7.2 本研究で測定した鉄系超伝導体の超流体密度の温度変化  $\delta n_s(T) = n_s(0) - n_s(T)$ ，期待される超伝導ギャップ構造，磁束フロー抵抗率の初期勾配  $\alpha$ ．

物質	$\delta n_s(T)$	$\delta n_s(T)$ から期待される 超伝導ギャップ構造	$\alpha$	文献
FeSe	$\propto T^{1.2}$	線状ノーダル	$> 2$	[168]
SrFe <sub>2</sub> (As <sub>0.7</sub> P <sub>0.3</sub> ) <sub>2</sub>	$\propto T^{1.57}$	線状ノーダル	$\approx 3.4$	[131]
BaFe <sub>2</sub> (As <sub>0.7</sub> P <sub>0.3</sub> ) <sub>2</sub>	$\propto T^{1.45}$	+ ノードレス	$\approx 3.2$	[118]
BaFe <sub>2</sub> (As <sub>0.55</sub> P <sub>0.45</sub> ) <sub>2</sub>	$\propto T^{1.65}$	(非常に異方的)	$\approx 3.2$	[117]
LiFeAs	$\propto e^{-\Delta/k_B T}$	ノードレス	$\approx 1.4$	[90]
LiFeAs <sub>0.97</sub> P <sub>0.03</sub>		(やや異方的)	$\approx 1.3$	[96]
NaFe <sub>0.97</sub> Co <sub>0.03</sub> As	$\propto T^2$	ギャップレス	$\approx 1$	[105]
FeSe <sub>0.4</sub> Te <sub>0.6</sub>			$\approx 0.66$	[149]

残留電気抵抗率  $\rho_0$  (表 7.1) および超流体密度  $\delta n_s(T)$  (表 7.2) から，測定した鉄系超伝導体を以下の 2 グループに分類できる：

( 1 ) 純良な鉄系物質 (  $\rho_0 \leq 50 \mu\Omega\text{cm}$ ,  $\delta n_s(T) \propto T^2$  )

LiFeAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> [96]，BaFe<sub>2</sub>(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)<sub>2</sub> [117, 118]，SrFe<sub>2</sub>(As<sub>0.7</sub>P<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub> [131]，FeSe が該当する．これらの物質では  $\alpha > 1$  を示し，超流体密度から期待される超伝導ギャップ構造と照らし合わせると，線状ノーダルギャップを持つ物質で  $\alpha$  は大きく，ギャップがノードレスな物質では  $\alpha$  は小さくなる傾向が見られる．これより，単一バンド超伝導体で知られる Kopnin-Volovik の関係が多バンド物質である鉄系超伝導体でも成り立つことが示唆され，ギャップ異方性が  $\alpha$  に強く影響していると考えられる．一方で，幾つかの物質では線状ノード ( $d_{x^2-y^2}$  波) を持つ銅酸化物超伝導体よりも  $\alpha$  は大きくなっており，MgB<sub>2</sub> [76] や Y<sub>2</sub>C<sub>3</sub> [78] と同様に，多バンドの存在も  $\alpha$  に影響していると考えられる．

第 8 章では，上記のような初期勾配  $\alpha$  と超伝導ギャップ異方性・多バンド性との関係をより定量的に評価すべく，ギャップ異方性・多バンド性を考慮した 2 バンドモデルによる解析を試みた．詳しくは第 8 章で述べるが，表 7.2 に挙げたギャップ構造に

よって  $n_s(T)$  および  $\rho_f(B)$  ( $\alpha$ ) の測定データを再現することに成功した．

( 2 ) disorder の多い鉄系物質 ( $\rho_0 \geq 170 \mu\Omega\text{cm}$ ,  $\delta n_s(T) \propto T^2$ )

$\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$  [105] および  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  [149] が該当し,  $\alpha \leq 1$  が観測された．ギャップ異方性および多バンド性はいずれも  $\alpha$  を増大させるように作用するため,  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  で観測された  $\alpha \leq 1$  での増大はこれらの性質では理解できないが, disorder の効いた超伝導体で顕著となるバックフロー現象を考慮すれば  $\alpha$  の低下を説明できる．これらの物質でバックフロー現象が顕著になるのは,  $\rho_0$  が大きくギャップレス超伝導状態になるほど disorder が強いという性質とも整合する．現時点で多バンド超伝導体に対するバックフロー現象を考慮した理論が存在しないため定量的な議論は行なえないが, 単一バンド系に対する TDGL 理論で予測された振舞いが多バンド系でも成り立つとすれば,  $\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$  と  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  との  $\alpha$  の違いは不純物の種類 (磁性/非磁性) と不純物量/強度の違いによって理解できる．

これまでバックフローの影響は合金系超伝導体 (6.1 節) でしか観測されておらず, 銅酸化物を含む高温超伝導体でバックフローの影響が見られたのは本研究が初めてである．本研究の結果は, 高温超伝導体の磁束フローを考える際にもバックフロー現象を考慮する必要性があることを示唆している．TDGL 理論によるとバックフローを考慮した磁束フロー伝導度は, (6.5), (6.6) の各式より,

$$\sigma_f = \sigma_n \left[ 1 + \frac{3}{2\mu_0\sigma_n v_F^2 \tau} \left( \frac{\xi}{\lambda} \right)^2 \frac{\langle |\Delta|^2 \rangle_r}{\Delta_0^2} \right] \quad (7.1)$$

で与えられる．したがって, バックフローが磁束フローに及ぼす影響は GL パラメータ  $\kappa_{\text{GL}} = \lambda/\xi$  が小さい場合にも顕著になることが期待される．しかしながら, 本研究で測定した物質を含め, 鉄系超伝導体では軒並み  $\kappa_{\text{GL}} = \text{数 } 10 - 100$  程度の大きな値を示すため,  $\kappa_{\text{GL}}$  が小さいことに由来するバックフロー現象を探るのには向いていない．第 9 章では, 最近報告された多バンド超伝導体  $\beta\text{-PdBi}_2$  ( $\kappa_{\text{GL}} \approx 6$ ) の結果を示す．

## 第 8 章

# 2 バンドモデルによる超伝導 ギャップ異方性の定量的評価

本章では，磁束フロー抵抗率の磁場依存性および超流体密度の温度依存性に対する既存の理論モデルを 2 バンド系へと拡張し，実際に測定したデータをフィットすることで，超伝導ギャップ異方性を定量的に評価する．

### 8.1 導入

第 4 章から第 6 章にかけて，鉄系超伝導体の超流体密度の温度依存性および磁束フロー抵抗率の磁場依存性を系統的に調べた．その結果，磁束フロー抵抗率の初期勾配  $\alpha$  と超伝導ギャップ構造  $\Delta(k)$  の間には，「超伝導ギャップが異方的な物質ほど， $\alpha$  は大きくなる」という傾向が見られた．つまり，単一バンド超伝導体において知られている Kopnin-Volovik の関係

$$\alpha = \frac{\Delta_0^2}{\langle \Delta^2(k) \rangle_{\text{FS}}}, \quad (8.1)$$

が，多バンド超伝導体である鉄系物質においても少なくとも定性的には成立していることが分かった．この実験事実を基に，Kopnin-Volovik の関係式 (8.1) の多バンド超伝導体 Ver. を構築できれば，実験的に測定した磁束フロー抵抗率の磁場依存性から  $\Delta(k)$  を定量的に評価することが可能になる．現在行なわれている  $\Delta(k)$  を探る手法として，( 1 ) 角度分解光電子分光や走査型トンネル分光（準粒子干渉）による波数・エネルギー分解測定や ( 2 ) 外部磁場を回転させる機構を用いた熱伝導度や比熱など

の角度依存性測定が挙げられる．前者は表面敏感なプローブなためバルクの超伝導特性と必ずしも対応せず，また測定には平坦かつ非常電な清浄表面が必要である．また，後者には磁場の回転機構が必要不可欠である．清浄表面を必要とせず，バルクの超伝導特性を反映し，簡便な一軸性のソレノイドコイルを用いて測定する磁束フロー抵抗率から  $\Delta(k)$  を評価できるようになれば，強力なツールとなることが期待される．

本章では，多バンド超伝導体における超流体密度の温度依存性  $n_s(T)$  および磁束フロー抵抗率の磁場依存性  $\rho_f(B)$  を記述する理論モデルを作り，測定データをフィットすることで超伝導ギャップ構造  $\Delta(k)$  を定量的に評価する新たなアプローチ法の構築を目的とする．

## 8.2 2 バンドモデル

本研究の対象とした鉄系超伝導体では，主に Fe の 3d 軌道から成る複雑なバンドが Fermi 面を跨ぎ，複数の Fermi 面が存在する．SrTiO<sub>3</sub> 基板上に積んだ単一層 FeSe [14] などでは例外的に電子的 Fermi 面のみのバンド構造が観測・議論されているが，大半鉄系超伝導体では  $\Gamma$  点： $(k_x, k_y) = (0, 0)$  に最大で 3 枚のホールの Fermi 面が存在し，M 点： $(k_x, k_y) = (\pm\pi, 0), (0, \pm\pi)$  に 2 枚の電子的 Fermi 面が存在する．この様に複雑な Fermi 面を記述する最もシンプルな描像は， $\Gamma$  点周りに 1 枚のホール面と M 点周りに 1 枚の電子面とを仮定するものである．この仮定の下でも，バンド間散乱での超伝導秩序の符号反転の有無（つまり， $s_{+-}$  波対称性か  $s_{++}$  波対称性か）を記述することができるため，鉄系超伝導体の発現機構を議論するミニマムモデルとして広く用いられている．本研究においても，簡単のため，ホール面 1 枚 + 電子面 1 枚の 2 バンド描像を用いた．測定した超流体密度および磁束フロー抵抗率の測定データから鉄系超伝導体の  $\Delta(k)$  を定量的に評価することが本章の目的であるから，構築する理論モデルは，（要請 1）超伝導ギャップの波数依存性  $\Delta(k)$  を扱えること，（要請 2）Fermi 面の波数依存性を扱えること，（要請 3）多バンド（複数の Fermi 面）を扱えることの 3 点を満たす必要がある．



### 8.2.1 超流体密度の温度依存性に対する表式

本研究では, 単一バンド超伝導体における超流体密度の記述に標準的に用いられている Chandrasekhar-Einzel モデル [176] を, 2 バンド系へと拡張した. Chandrasekhar-Einzel モデルは, 任意の波数依存性を持つ Fermi 面と超伝導ギャップを取り扱うことができる. したがって, 要請 1 および 2 が満たされており, Chandrasekhar-Einzel モデルを 2 バンド系へ拡張することで要請 3 も満たすことができる.

Chandrasekhar-Einzel の最終的な計算結果を示すと, 単一バンド超伝導体の超流体密度  $n_s(T)$  は

$$n_s(T) = \frac{\mu_0 e^2}{4\pi^3} \left\{ (\mathbf{v}_F \otimes \mathbf{v}_F)_{11} \left[ 1 - \frac{1}{2k_B T} \int_0^\infty d\xi \operatorname{sech}^2 \left( \frac{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2(T, \mathbf{k})}}{2k_B T} \right) \right] \right\}_{\text{FS}} \quad (8.2)$$

で与えられる. ここで,  $(\mathbf{v}_F \otimes \mathbf{v}_F)_{11}$  は Fermi 速度  $\mathbf{v}_F$  のテンソル積の (1, 1) 成分であり,

$$\{X\}_{\text{FS}} \equiv \int_{\text{FS}} \frac{dS_{\mathbf{k}}}{\hbar |\mathbf{v}_F|} X \quad (8.3)$$

は物理量  $X$  の Fermi 面上における積分値である. この表式をホール面と電子面にそれぞれ適用し, 超流体密度の各バンド成分

$$n_s^{(l)}(T) = \frac{\mu_0 e^2}{4\pi^3} \left\{ (\mathbf{v}_F \otimes \mathbf{v}_F)_{11} \left[ 1 - \frac{1}{2k_B T} \int_0^\infty d\xi_l \operatorname{sech}^2 \left( \frac{\sqrt{\xi_l^2 + \Delta_l^2(T, \mathbf{k})}}{2k_B T} \right) \right] \right\}_{l\text{FS}} \quad (8.4)$$

の和  $n_s(T) = n_s^{(\text{h})}(T) + n_s^{(\text{e})}(T)$  で超流体密度を表す. 絶対零度での値で規格化すると, 超流体密度分率が

$$\frac{n_s(T)}{n_s(0)} = \gamma \frac{n_s^{(\text{h})}(T)}{n_s^{(\text{h})}(0)} + (1 - \gamma) \frac{n_s^{(\text{e})}(T)}{n_s^{(\text{e})}(0)} \quad (8.5)$$

と表せる. 但し, 重み関数  $\gamma$  は

$$\gamma \equiv \frac{n_s^{(\text{h})}(0)}{n_s^{(\text{h})}(0) + n_s^{(\text{e})}(0)} = \frac{\{(\mathbf{v}_F \otimes \mathbf{v}_F)_{11}\}_{\text{hFS}}}{\{(\mathbf{v}_F \otimes \mathbf{v}_F)_{11}\}_{\text{hFS}} + \{(\mathbf{v}_F \otimes \mathbf{v}_F)_{11}\}_{\text{eFS}}} \quad (8.6)$$

で与えられる [118].

## 8.2.2 磁束フロー抵抗率の磁場依存性（初期勾配）に対する表式

本研究では，等方的ギャップを持つ多バンド超伝導体の磁束フロー抵抗率を与える Goryo-Matsukawa モデル [77] と，異方的ギャップを持つ単一バンド超伝導体の磁束フロー抵抗率を与える Kopnin-Volovik モデル [66] を組合せ，異方的ギャップを持つ多バンド超伝導体に対する磁束フロー抵抗率のモデルを構築した：

Goryo と Matsukawa [77] は，各バンド成分の並列回路を考え，多バンド超伝導体の磁束フロー伝導度  $\sigma_f = 1/\rho_f$  を

$$\sigma_f(B, T) = \sigma_f^{(h)}(B, T) + \sigma_f^{(e)}(B, T) \quad (8.7)$$

で与えた．一方，Kopnin と Volovik [66] によれば， $B \ll B_{c2}$  の低磁場領域において，異方的ギャップ単一バンド超伝導体の磁束フロー抵抗率が

$$\frac{\rho_f(B, T)}{\rho_n(T)} = \frac{\Delta_0^2(T)}{\langle \Delta^2(\mathbf{k}, T) \rangle_{\text{FS}}} \frac{B}{B_{c2}(T)} \equiv \alpha(T) \frac{B}{B_{c2}(T)} \quad (8.8)$$

で与えられる．この磁束フロー抵抗率の初期勾配  $\alpha$  とギャップ異方性との関係をホール面・電子面の各バンド成分に適用し，Goryo-Matsukawa モデルに代入すると

$$\frac{1}{\rho_f(B \ll B_{c2}^{\min}, T)} = \frac{B_{c2}^{(h)}(T)}{\alpha_h(T) \rho_n^{(h)}(T) B} + \frac{B_{c2}^{(e)}(T)}{\alpha_e(T) \rho_n^{(e)}(T) B} \quad (8.9)$$

となる．但し，バンド  $l$  の初期勾配  $\alpha_l$  と上部臨界磁場  $B_{c2}^{(l)}$  はそれぞれ

$$\alpha_l(T) = \frac{\Delta_{0,l}^2(T)}{\langle \Delta_l^2(\mathbf{k}, T) \rangle_{\text{IFS}}} \quad (8.10)$$

$$B_{c2}^{(l)}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_l^2(T)} = \frac{\pi\Phi_0\Delta_{0,l}^2(T)}{2\hbar^2 \left\langle \left| \mathbf{v}_{\text{F},l}^{ab} \right| \right\rangle_{\text{IFS}}}^2 \quad (8.11)$$

であり，上部臨界磁場の最小値を  $B_{c2}^{\min} \equiv \min\{B_{c2}^{(h)}, B_{c2}^{(e)}\}$  とした．今，上部臨界磁場の最大値  $B_{c2}^{\max} \equiv \max\{B_{c2}^{(h)}, B_{c2}^{(e)}\}$  では，各バンドの磁束フロー抵抗率はいずれも各バンドでの常伝導抵抗率に到達している．したがって，全体の常伝導伝導度  $\sigma_n = 1/\rho_n$  は

$$\sigma_n(B, T) = \sigma_n^{(h)}(B, T) + \sigma_n^{(e)}(B, T) \quad (8.12)$$

で与えられる．(8.9)，(8.11)，(8.12) の各式を組み合わせれば，常伝導抵抗率で規格

化した磁束フロー抵抗率の低磁場領域における振舞いが

$$\frac{\rho_f(B \ll B_{c2}^{\min})}{\rho_n(T)} = \frac{\alpha_h(T)\alpha_e(T)B_{c2}^{\max}(T)}{\nu\alpha_e(T)B_{c2}^{(h)}(T) + (1-\nu)\alpha_h(T)B_{c2}^{(e)}(T)} \frac{B}{B_{c2}^{\max}(T)} \quad (8.13)$$

と表せる [118] . ただし , 重み関数  $\nu$  は

$$\nu \equiv \frac{\sigma_n^{(h)}(B, T)}{\sigma_n^{(h)}(B, T) + \sigma_n^{(e)}(B, T)} \quad (8.14)$$

であり , 各バンドの常伝導伝導度は , 散乱率  $1/\tau \propto N(E_F)$  であることを用いて ,

$$\sigma_n^{(l)} = \frac{2e^2}{V} \sum_k \left( -\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right) \{ (\mathbf{v}_F \otimes \mathbf{v}_F)_{11} \}_{IFS} \tau \propto \left\{ \frac{(\mathbf{v}_F \otimes \mathbf{v}_F)_{11}}{N(E_F)} \right\}_{IFS} \quad (8.15)$$

と評価した .

### 8.2.3 超伝導ギャップの温度依存性

超流体密度および磁束フロー抵抗率の測定データのフィットに際し , 超伝導ギャップの温度依存性  $\Delta(T)$  が必要となる .  $\Delta(T)$  を評価するには超伝導ギャップ・Fermi 面の  $k$  依存性を考慮したギャップ方程式 (1.1) を数値的に解くか , 角度分解光電子分光やトンネル分光などの分光測定により  $\Delta(T)$  を観測する必要がある . 本研究では簡単のため , BCS 理論でのギャップ方程式の数値解を良く再現する

$$\Delta_l(T) = \Delta_l(0) \tanh \left( 1.785 \sqrt{\frac{T_c}{T} - 1} \right) \quad (8.16)$$

を用いる .  $\Delta(T)$  は  $T \ll T_c$  では殆ど温度依存しないため , 式 (8.16) による簡単化は低温領域で正当化される .

## 8.3 2 バンドモデルによる測定データのフィット

上述の2バンドモデルには対破壊効果などは取り入れられておらず , 純良な超伝導体を想定しているため , 本章では残留電気抵抗率が小さい LiFeAs (第4章) および BaFe<sub>2</sub>(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)<sub>2</sub> (第5章) に対するフィットを行なう [118] . これらの物質では , 既に ARPES 測定による Fermi 面の  $k$  依存性 , 分光測定や熱力学量の角度依存性測定による超伝導ギャップの  $k$  依存性が報告されており , 本研究の2バンドモデルによる超伝導ギャップ構造評価の妥当性を検証するのも適している .

## 8.3.1 LiFeAs

図 8.1 に LiFeAs への 2 バンドモデルフィットに使用した Fermi 面 [118] を示す．カラーマップは超流体密度の温度依存性（式 (8.4)）に影響する Fermi 速度の  $ab$  面内成分の相対強度を表している．Fermi 面の  $k$  依存性は常伝導状態での ARPES 測定 [177] で観測されたものから評価した．実際の LiFeAs には  $\Gamma$  点周りに 3 枚のホール面， $M$  点周りに 2 枚の電子面が存在する．これらの Fermi 面の内，超伝導状態での ARPES 測定から 4 回対称な面内異方性を持つ超伝導ギャップが存在すると報告されている Fermi 面（ホール面 1 枚 + 電子面 1 枚）に着目した．また，ホール面および電子面上の超伝導ギャップの  $k$  依存性として， $k_x k_y$  面内に 4 回対称性を持つ

$$\Delta_h(\varphi) = \left( \frac{\Delta_h^{\max} + \Delta_h^{\min}}{2} \right) - \left( \frac{\Delta_h^{\max} - \Delta_h^{\min}}{2} \right) \cos(4\varphi) \quad (8.17)$$

$$\Delta_e(\varphi, k_z) = \left( \frac{\Delta_e^{\max} + \Delta_e^{\min}}{2} \right) + \left( \frac{\Delta_e^{\max} - \Delta_e^{\min}}{2} \right) \cos(4\varphi) \quad (8.18)$$

を仮定した．後述するフィット結果との対応から超伝導ギャップの最大値・最小値を  $\Delta_{h(e)}^{\max}$ ,  $\Delta_{h(e)}^{\min}$  と記したが， $\Delta_{h(e)}^{\max} \geq \Delta_{h(e)}^{\min}$  などの条件は課しておらず，4 回対称性の極大を与える  $\varphi$  の値は  $\Delta_{h(e)}^{\max}$ ,  $\Delta_{h(e)}^{\min}$  の大小によって  $\varphi = 0, \pi/4$  のいずれかになる．

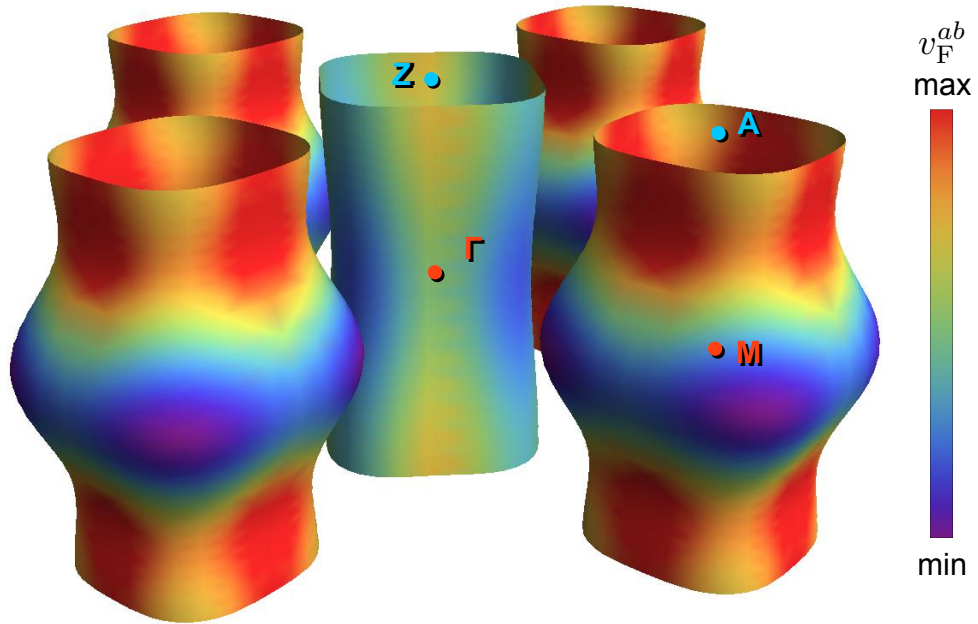


図 8.1 2 バンドモデルでのフィットに用いた LiFeAs の Fermi 面 [118]．カラーマップは Fermi 速度の  $ab$  面内成分の相対的な大きさ  $v_F^{ab} = |v_F^{ab}|$  を表す．

図 8.2 は，これらの Fermi 面・超伝導ギャップ構造を用いて超流体密度と磁束フロー抵抗率の測定データを同時フィットした結果 [118] であるが，低温での超流体密度および低磁場での磁束フロー抵抗率の振舞いを 2 バンドモデルで再現できている．

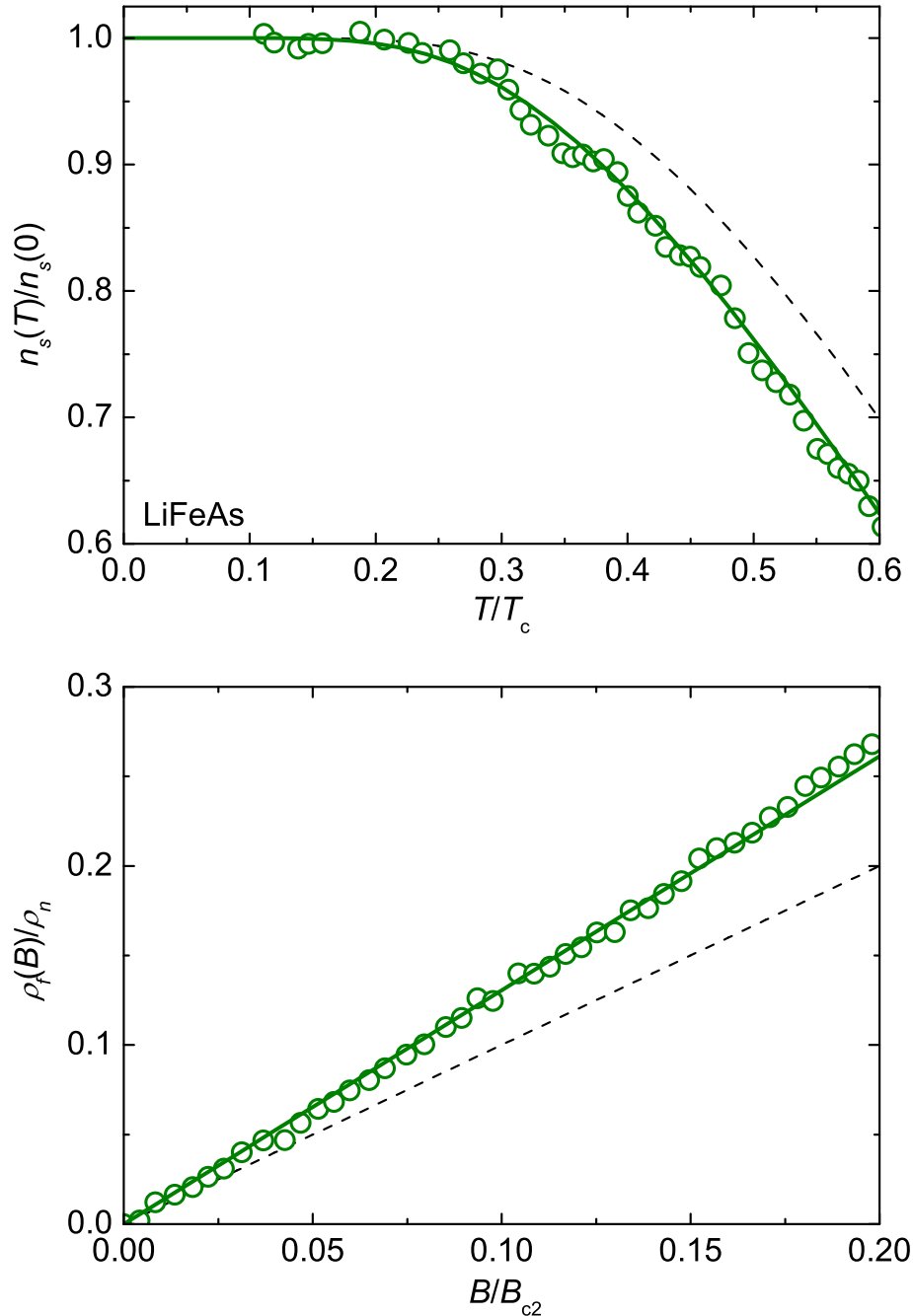


図 8.2 LiFeAs 単結晶の超流体密度（上）と 1.8 K での磁束フロー抵抗率（下） [118]．実線は 2 バンドモデルのフィット曲線で，破線は BCS 超伝導体（単一バンド， $\Delta = 1.76k_B T_c$ ）で期待される振舞いを Chandrasekhar-Einzel モデル [176] および Bardeen-Stephen モデル [58] で計算したもの．

このフィットには  $|\Delta_h^{\max}|$ ,  $|\Delta_h^{\min}|$ ,  $|\Delta_e^{\max}|$ ,  $|\Delta_e^{\min}|$  の4つのパラメータが存在し, また非線形な被積分関数に対する波数空間での積分が含まれる. したがって, フィット結果が4つのフィットパラメータ全てに関して最適化されているか否かを調べるのは容易でない. 2バンドモデルフィットの不確かさの目安として, 各パラメータを最適フィット値から増減した際に2バンドモデルの曲線がどのように変化するかを図8.3 [118] に示した. 各パラメータを  $\pm 20\%$  増減した場合の2バンドモデルの曲線は, 測定データと明らかに逸脱している. 同様に測定データと比較することで, 各パラメータの不確かさは  $\pm 10\%$  程度と評価できる.

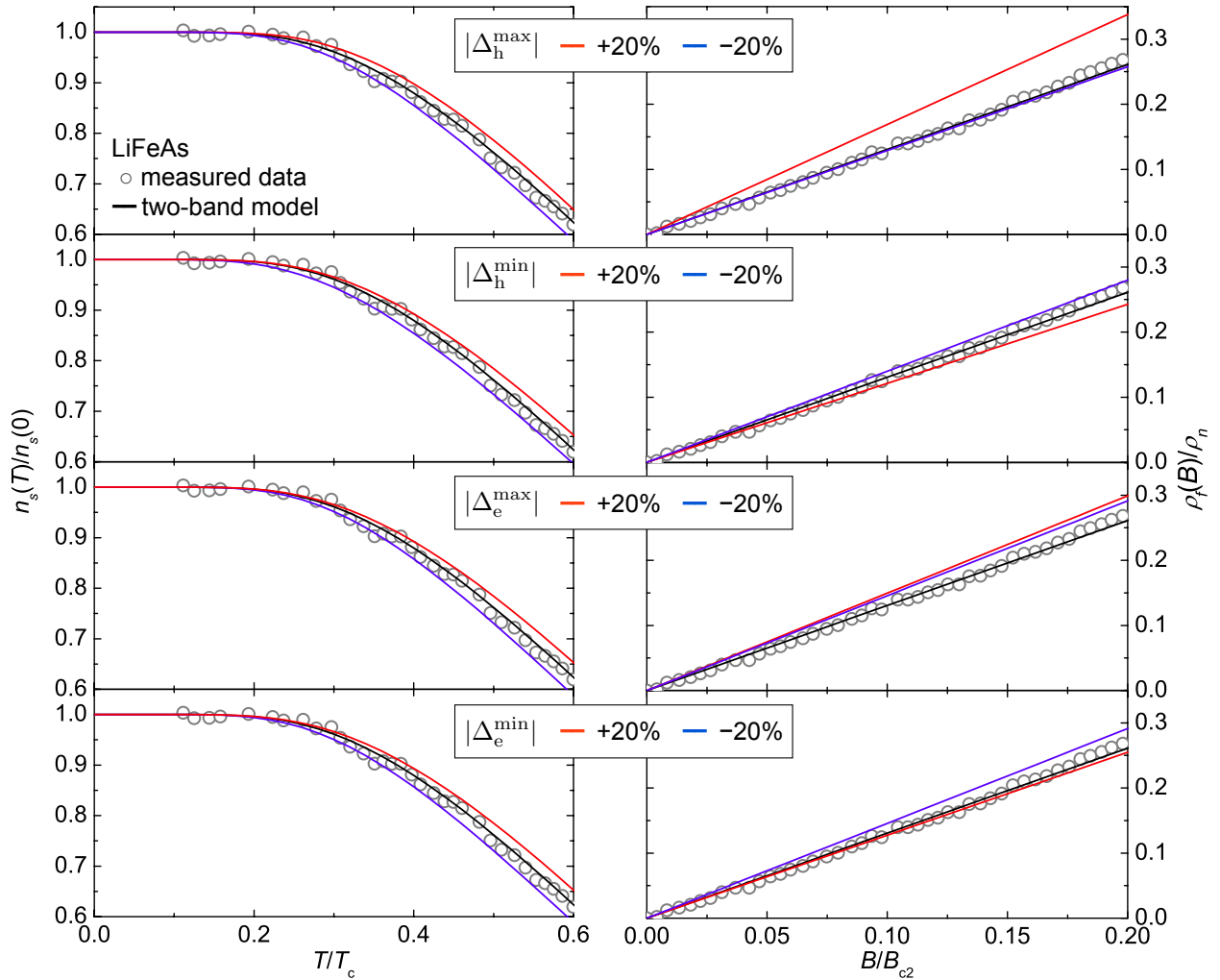


図8.3 LiFeAsの超流体密度(左)と磁束フロー抵抗率(右)に対する2バンドモデルフィットのパラメータ依存性 [118]. 上から順に  $|\Delta_h^{\max}|$ ,  $|\Delta_h^{\min}|$ ,  $|\Delta_e^{\max}|$ ,  $|\Delta_e^{\min}|$  の各パラメータに着目しており, 各パネルの実線はそれぞれ, 着目しているパラメータのみを最適フィット(図8.2)を与える値から,  $\pm 0\%$  ( ),  $+20\%$  ( ),  $-20\%$  ( ) だけ変化させた場合の曲線.

2 バンドモデルフィットで得た超伝導ギャップ構造 [118] を表 8.1 および図 8.4 に示す．超伝導ギャップの具体的な値（表 8.1）は，他の手法で測定された超伝導ギャップの値と良く一致している．特に，ARPES 測定で報告されたギャップ構造と方向・大きさともに良く一致しており，2 バンドモデルを用いた超流体密度および磁束フロ抵抗率の同時フィットによる超伝導ギャップ構造へのアプローチは有効だと言える．

表 8.1 2 バンドモデルフィットで得た LiFeAs の超伝導ギャップ構造 ( $k_B T_c$  で規格化した) [118]．比較として，他の手法で観測された超伝導ギャップも併記した．

$\Delta_h^{\max}$	$\Delta_h^{\min}$	$\Delta_e^{\max}$	$ \Delta_e^{\min} $	手法
$1.7 \pm 0.2$	$1.2 \pm 0.1$	$1.7 \pm 0.3$	$1.6 \pm 0.2$	本研究
$1.9 \pm 0.2$	$1.4 \pm 0.2$	$1.9 \pm 0.1$	$1.8 \pm 0.1$	ARPES [92]
$1.9 \pm 0.2$	$\approx 1.3$	—	—	STS [178]

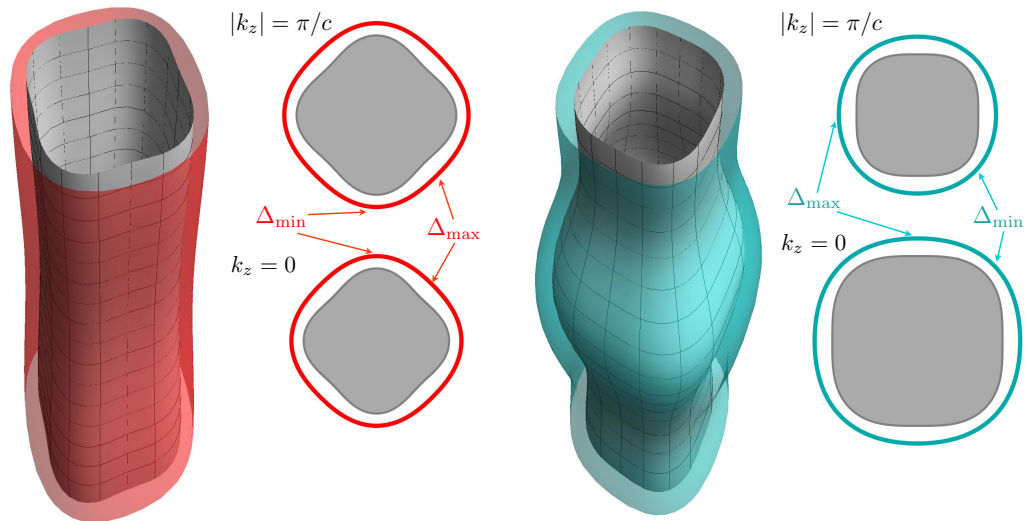


図 8.4 2 バンドモデルフィットで得た LiFeAs の超伝導ギャップ構造 [118]．灰色部分がホール面（左）および電子面（右）であり，Fermi 面からの距離がギャップの大きさに対応する．各パネルの右側には， $k_z = 0$ ， $\pi/c$  における断面を示した．

### 8.3.2 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ( $x = 0.3, 0.45$ )

$\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  の場合， $\Gamma$  点周りに 3 枚のホール面と M 点周りに 2 枚の電子面が存在する．これらの複数の Fermi 面の内，理論的・実験的研究から線状ノードの存在が示唆されているホール面・電子面（図 8.5）に着目した．ホール面および電子面上



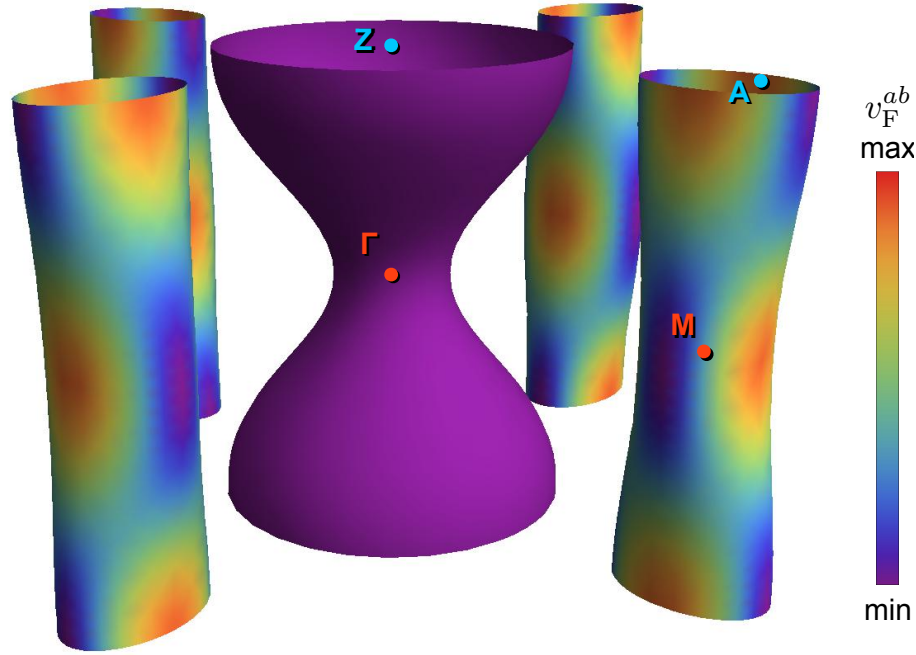


図 8.5 2 バンドモデルでのフィットに用いた  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$  の Fermi 面 [118] . カラーマップは Fermi 速度の  $ab$  面内成分の相対的な大きさ  $v_F^{ab} = |v_F^{ab}|$  .

の超伝導ギャップの波数依存性として

$$\Delta_h(\varphi, k_z) = \left( \frac{\Delta_h^{\max} + \Delta_h^{\min}}{2} \right) + \left( \frac{\Delta_h^{\max} - \Delta_h^{\min}}{2} \right) \cos \left( \frac{k_z c}{2} \right) \quad (8.19)$$

$$\Delta_e(\varphi, k_z) = \left( \frac{\Delta_e^{\max} + \Delta_e^{\min}}{2} \right) + \left( \frac{\Delta_e^{\max} - \Delta_e^{\min}}{2} \right) \cos(2\varphi) \cos \left( \frac{k_z c}{2} \right) \quad (8.20)$$

という形を仮定した .  $\Delta_h(\varphi, k_z)$  は ,  $\Delta_h^{\max} \Delta_h^{\min} < 0$  の場合に  $k_z = \pm 2\pi/c$  近傍に  $k_x k_y$  面に平行な線状ノード ( 水平ノード ) が現れるような  $k$  依存性を有している . このような水平ノードは , Suzuki らの理論計算 [179] および Zhang らの ARPES 測定 [115] で報告されている . 一方 , 電子面には顕著な 2 回対称性が見られることから  $\Delta_e(\varphi, k_z)$  にも面内 2 回対称性を仮定しており ,  $\Delta_e^{\max} \Delta_e^{\min} < 0$  の場合に輪型の線状ノード ( ループノード ) が現れるような構造を仮定している . このようなループノードの存在は , Yamashita らの磁場角度分解熱伝導度測定 [180] や Yoshida らの ARPES 測定 [116] で報告されている . 式 (8.20) と異なるギャップ構造を仮定した場合のフィット結果については , 付録 C で議論する .

これらの Fermi 面・超伝導ギャップを用い , 超流体密度と磁束フロー抵抗率の測定データを同時にフィットした結果 [118] を図 8.6 に示した .  $\text{LiFeAs}$  と同様 , 2 バンドモデルによって測定データを良く再現できている . 各フィットパラメータを最適フィッ



ト値から増減させて計算した曲線 [118] (図 8.7) は測定データから逸脱していき, 最適フィット値を  $\pm 10\%$  程度 ( $\Delta_e^{\min}$  については  $30\%$  程度) の不確かさで決定できる.

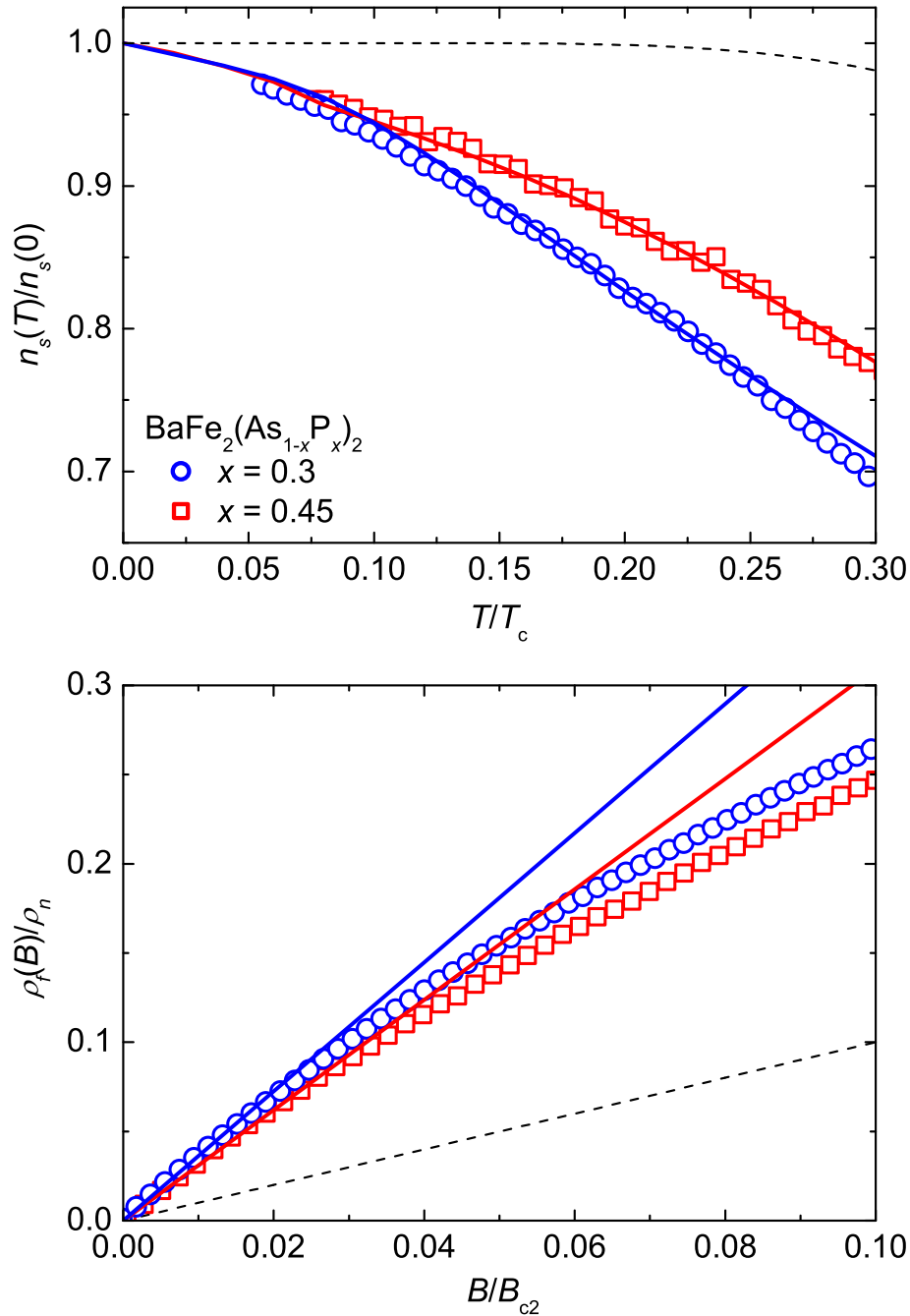


図 8.6  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  単結晶 ( :  $x = 0.3$  , :  $x = 0.45$  ) の超流体密度 (上) と 2 K での磁束フロー抵抗率 (下) [118]. 実線は 2 バンドモデルのフィット曲線で, 破線は BCS 超伝導体 (単一バンド,  $\Delta = 1.76k_B T_c$ ) で期待される振舞い (Chandrasekhar-Einzel モデル [176] および Bardeen-Stephen モデル [58]).

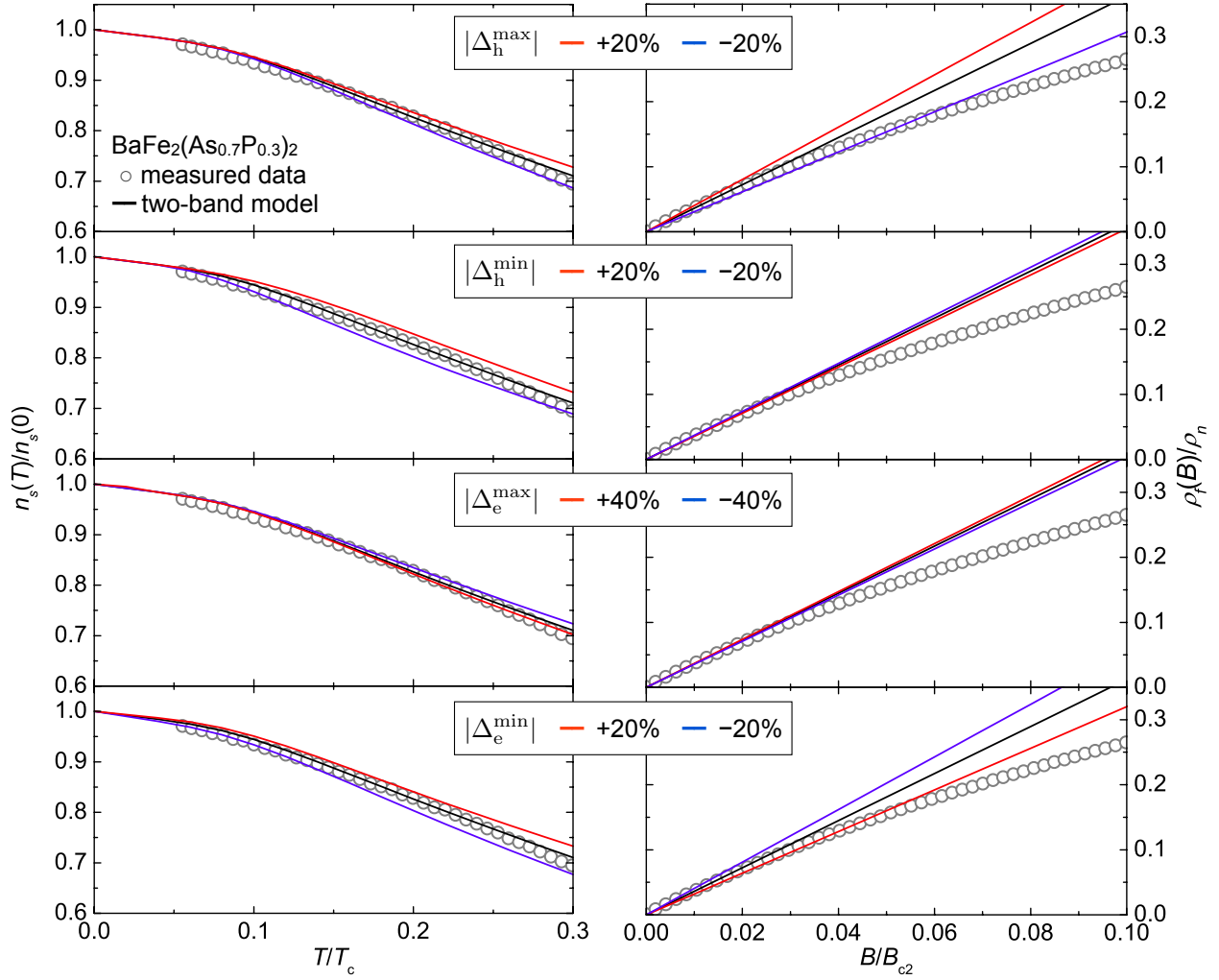


図 8.7  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$  の超流体密度（左）と磁束フロー抵抗率（右）に対する 2 バンドモデルフィットのパラメータ依存性 [118]. 上から順に,  $|\Delta_h^{\max}|$ ,  $|\Delta_h^{\min}|$ ,  $|\Delta_e^{\max}|$ ,  $|\Delta_e^{\min}|$  の各パラメータに着目しており, 各パネルの実線はそれぞれ, 着目しているパラメータのみを最適フィット (図 8.2) を与える値から,  $\pm 0\%$  ( ),  $+20\%$  ( ),  $-20\%$  ( ) (3 段目のみ  $\pm 40\%$ ) だけ変化させた場合の曲線.

2 バンドモデルによるフィットで評価した  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$  の超伝導ギャップを表 8.2 および図 8.8 に示した [118]. 電子面上の超伝導ギャップは  $\Delta_e^{\max} \Delta_e^{\min} < 0$  となり電子面の凹部付近にループノードが現れる.  $\Delta_e$  の大きさは Yoshida らの ARPES 測定 [116] で観測されたものとよく一致する (表 8.2) が, 文献 [116] 中の理論計算では, ループノードは電子面の凸部に現れており, 本研究の結果と  $90^\circ$  異なる. 一方で, 熱伝導度の磁場角度依存性測定 [180] ではループノードは凹部に現れると報告されており, 位置・ノード形状ともに酷似している. 次にホール面上の超伝導ギャップであるが,  $\Delta_h$  は  $\Delta_e^{\max} \Delta_e^{\min} > 0$  を満たしており, ノードレスであることを示唆して

いる．但し  $\Delta_h^{\min}$  は非常に小さく， $\Delta_h$  の異方性は  $\Delta_h^{\min}/\Delta_h^{\max} \approx 14\%$  と非常に大きい．Zhang らの ARPES 測定 [115] からは  $k_z = \pm 2\pi/c$  近傍に水平ノードが存在すると主張されており，ノードレスであるという本研究の結果とは異なるが，2バンドモデルフィットで得た  $\Delta_h^{\min} = (0.4 \pm 0.1)k_B T_c \approx (1 \pm 0.3) \text{ meV}$  という値は Zhang らの測定値  $(0 \pm 0.3)k_B T_c \approx (0 \pm 0.8) \text{ meV}$  と非常に近い．したがって，Zhang らが水平ノードであると主張する  $\Delta_h(k_z \approx \pm\pi/c) \approx 0$  が，実際にはノードではなくノードレスなギャップの非常に小さな最小値であると考えれば，本研究の結果と整合する．

表 8.2 2バンドモデルフィットで得た  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  ( $x = 0.3, 0.45$ ) の超伝導ギャップ構造 ( $k_B T_c$  で規格化した) [118]．比較として，他の手法で観測された超伝導ギャップも併記した．

$\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$	$\Delta_h^{\max}$	$\Delta_h^{\min}$	$\Delta_e^{\max}$	$ \Delta_e^{\min} $	手法
$x = 0.3$	$2.8 \pm 0.3$	$0.4 \pm 0.1$	$0.6 \pm 0.2$	$2.8 \pm 0.3$	本研究
	$3.1 \pm 0.3$	$0 \pm 0.3$	$3.5 \pm 0.3$	$2.7 \pm 0.3$	ARPES [115]
	$3.1 \pm 0.4$	$1.9 \pm 0.4$	$\approx 0.8$	$\approx 3.1$	ARPES [116]
$x = 0.45$	$2.3 \pm 0.2$	$0.9 \pm 0.1$	$1.2 \pm 0.4$	$2.5 \pm 0.3$	本研究

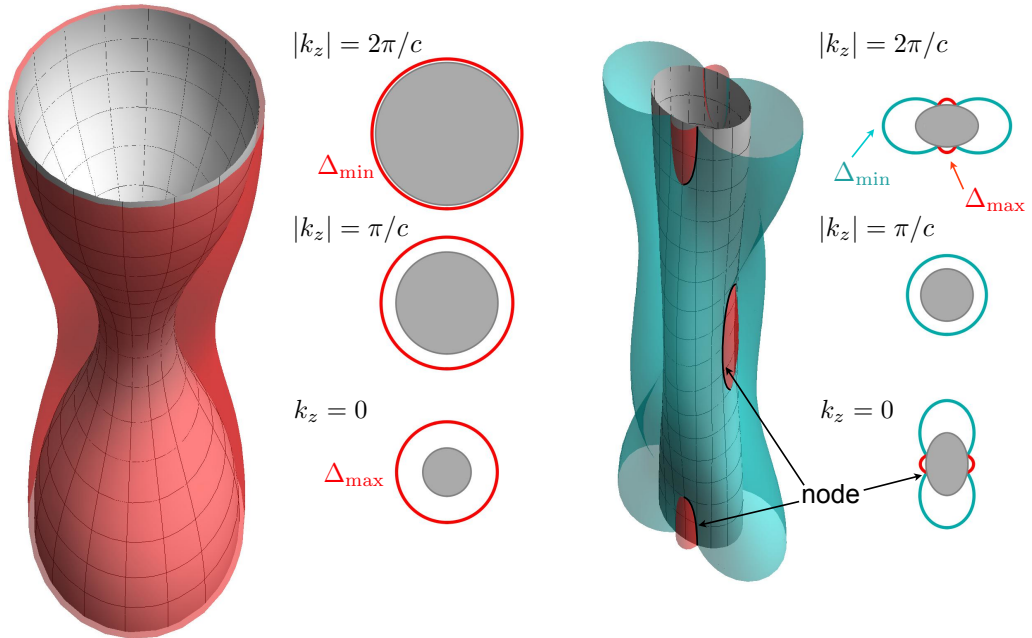


図 8.8 2バンドモデルフィットで得た  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$  の超伝導ギャップ構造 [118]． $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.55}\text{P}_{0.45})_2$  の超伝導ギャップ構造も概形は同じである．灰色部分がホール面 (左) および電子面 (右) であり，Fermi 面からの距離がギャップの大きさを表す．各パネルの右側には， $k_z = 0, \pi/c, 2\pi/c$  における断面を併記した．

## 8.4 まとめ

Chandrasekhar-Einsel モデル [176] および Goryo-Matsukawa モデル [77] と Kopnin-Vololik モデル [66] を拡張した, 異方的 2 バンド超伝導体における超流体密度の温度依存性と磁束フロー抵抗率の磁場依存性を記述する 2 バンドモデルを構築した [118]. この 2 バンドモデルで測定データをフィットした結果, LiFeAs の  $n_s(T)$ ,  $\rho_f(B)$  はホール面・電子面ともにやや異方的 ( $\Delta_{\min}/\Delta_{\max} \approx 70\%, 90\%$ ) なノードレスギャップを仮定することでよく再現された. 一方, BaFe<sub>2</sub>(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)<sub>2</sub> ( $x = 0.3, 0.45$ ) の測定データは, 電子面上にループ型の線状ノードルなギャップ + ホール面に変調の大きなノードレスギャップという非常に異方的なギャップ構造によって再現された. この結果は, 第 5 章で観測された  $\delta\lambda(T) \propto T^{1.4-1.7}$  という中途半端な冪での温度変化が, 「線状ノードルギャップ + 小さな極小を持つ異方的ノードレスギャップ」という非常に異方的なギャップ構造でもたらされるという考察を支持している.

2 バンドモデルによって評価した超伝導ギャップの  $k$  依存性は, ARPES などの他の手法による報告と定量的にもよく一致しており, 独立した 2 つの物理量 (超流体密度と磁束フロー抵抗) に対する 2 バンドモデルでの同時フィットというアプローチは有用だと考えられる. 本論文では構築した 2 バンドモデルのベンチマークテストとして, ARPES で実際に観測された Fermi 面を用いて数値計算を行なったが, 第一原理計算などで得られるバンド構造を用いることも可能である. バンド計算の結果を用いた場合, 物質によっては測定されたバンド構造を用いるよりも真のギャップ構造からの逸脱は大きくなるかもしれないが, ARPES 測定が行なえない物質においても  $\Delta(k)$  を評価できる点は大きなメリットと言える. 本章で扱った 2 バンドモデルはあくまでも現象論的なものであり, 微視的な理論に基づいた定式化などは今後の課題である.

## 第 9 章

# 鉄系物質以外の多バンド超伝導体

本章では，非鉄系物質の  $\beta$ -PdBi<sub>2</sub> 単結晶に着目する．この物質の上部臨界磁場は鉄系物質に比べると遥かに小さいため，第二種極限にある鉄系超伝導体とは対照的に，比較的小さな  $\kappa_{GL}$  を持つことが期待される．したがって，磁束量子を支配する空間スケールの違いが磁束量子の運動に及ぼす影響を調べるのに適していると考えられる．

## 9.1 $\beta$ -PdBi<sub>2</sub>

### 9.1.1 導入

2011 年にトポロジカル絶縁体 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> に Cu をインターカレートした物質で超伝導転移およびゼロバイアスコンダクタンスピーク [181] の報告があり，トポロジカル超伝導の候補として注目された．その後，Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> に Pd をインターカレートした物質で微量の超伝導（超伝導体積分率  $< 1\%$ ， $T_c = 5.5$  K）が報告された [182]．前田研究室で行なったトポロジカル超伝導体の探索の過程で，Se も Te も含まない PdBi<sub>2</sub> の  $\beta$  相で 5.4 K の超伝導転移を発見した [183]． $\beta$ -PdBi<sub>2</sub> の超伝導自体は  $T_c = 4.25$  K での転移 [184] が 1957 年に報告されていたが，高純度原料の使用・液相からの氷水クエンチによって  $T_c \approx 5.4$  K にまで上昇することが確認され，Hor ら [182] の報告した Pd <sub>$\delta$</sub> Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> での微量な超伝導が  $\beta$ -PdBi<sub>2</sub> によるものである可能性が指摘された．

$\beta$ -PdBi<sub>2</sub> 単結晶の電子比熱には  $T_c$  直上での急増の後，テラス構造が見られる（図 9.1 左）．このような温度依存性は，多バンド超伝導体である MgB<sub>2</sub> [74] や Lu<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>

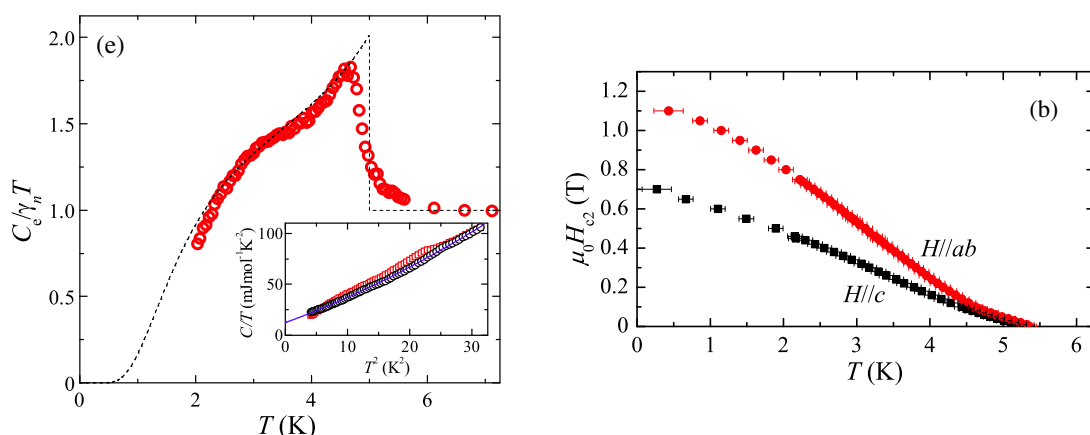


図 9.1  $\beta$ -PdBi<sub>2</sub> 単結晶の（左）電子比熱と（右）上部臨界磁場の温度依存性 [183] .

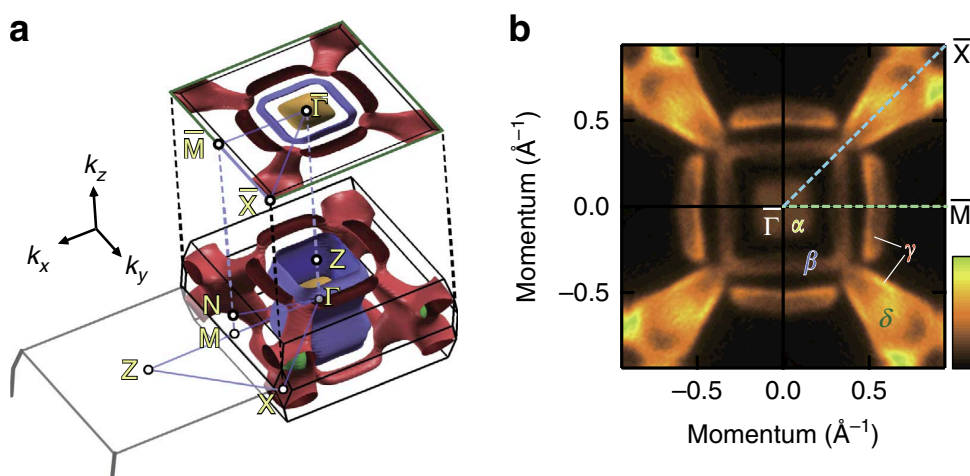


図 9.2 バンド計算（左）と ARPES 測定（右）による  $\beta$ -PdBi<sub>2</sub> 単結晶の Fermi 面 [187] .

[185, 186] とよく似ている．また，上部臨界磁場  $B_{c2}^{\parallel ab}$  の温度依存性（図 9.1 右）には  $T_c$  直下での立ち上がりに下凸な振舞いが観測された．同様の下凸な  $B_{c2}(T)$  は MgB<sub>2</sub> や鉄系超伝導体に見られており，電子比熱の結果と合わせて， $\beta$ -PdBi<sub>2</sub> が多バンド超伝導体である可能性が指摘された．また，上部臨界磁場  $B_{c2}^{\parallel c} \approx 0.7$  T（図 9.1 右）より面内のコヒーレンス長は  $\xi \approx 21$  nm と評価でき， $\beta$ -PdBi<sub>2</sub> の  $\kappa_{GL}$  は鉄系超伝導体に比べて 1 桁以上小さいことが期待される．Imai らの報告の後，第一原理計算 [188] から 4 枚の Fermi 面の存在が示唆され，計算結果と整合するバンド構造が ARPES によって観測され [187]， $\beta$ -PdBi<sub>2</sub> は多バンド超伝導体の一員となった．

本章では，鉄系超伝導体とは対照的に，小さな  $\kappa_{GL}$  を持つと考えられる  $\beta$ -PdBi<sub>2</sub> の磁束フローを調べ，多バンド超伝導体における磁束量子についての更なる知見を得ることを目的とした．



## 9.1.2 単結晶試料の合成および組成・超伝導特性の評価

Bi-Pd 系の相図 [189] (図 9.3) の通り,  $\beta$ -PdBi<sub>2</sub> 相の直下には  $\alpha$  相が存在し,  $\alpha$ -PdBi<sub>2</sub> の生成を抑えるためには高温からのクエンチ (急冷) が必要である. 本研究で

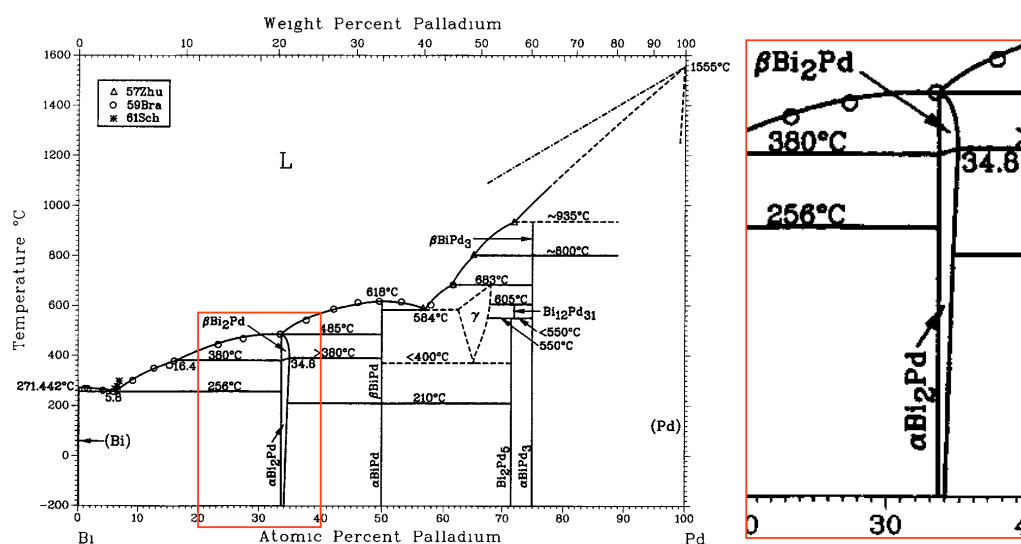


図 9.3 Pd-Bi の 2 元系相図 (左) と赤枠部分の拡大図 (右) (after Okamoto *et al.* [189]).

は, Imai らの報告 [183] と同様に熔融成長 (melt-growth) 法 + 氷水クエンチにより  $\beta$ -PdBi<sub>2</sub> 単結晶を合成した (付録 B). 得られた  $\beta$ -PdBi<sub>2</sub> 単結晶は石英管の内径と同サイズの大きなものであり, 鏡面的な劈開面が得られる (図 9.4). 室温で測定した粉末 X 線回折ピーク (図 9.4) は全て  $\beta$ -PdBi<sub>2</sub> で指数付けでき, Imai らの報告に見られた  $\alpha$ -PdBi<sub>2</sub> と思われる不純物ピークも見られない. したがって, 単相の  $\beta$ -PdBi<sub>2</sub> 単結晶であると考えられる.

SQUID 磁束計 (MPMS) で測定した直流帯磁率  $\chi_{dc}$  と, 四端子法 (PPMS) で測定した  $ab$  面内直流電気抵抗率  $\rho_{dc}$  の温度依存性を図 9.5 に示す.  $\chi_{dc}(T)$ ,  $\rho_{dc}(T)$  とともに  $T_c \approx 4.9$  K で鋭い超伝導転移を示している. 特に  $\chi_{dc}(T)$  からはほぼ 100% の超伝導体積分率を持つことが分かり, 良質な単結晶試料と言える.  $\rho_{dc}(T)$  は  $T_c < T < 2T_c$  の温度領域で殆ど変化せず, 残留電気抵抗率  $\rho_0 \approx 20 \mu\Omega\text{cm}$  であった.



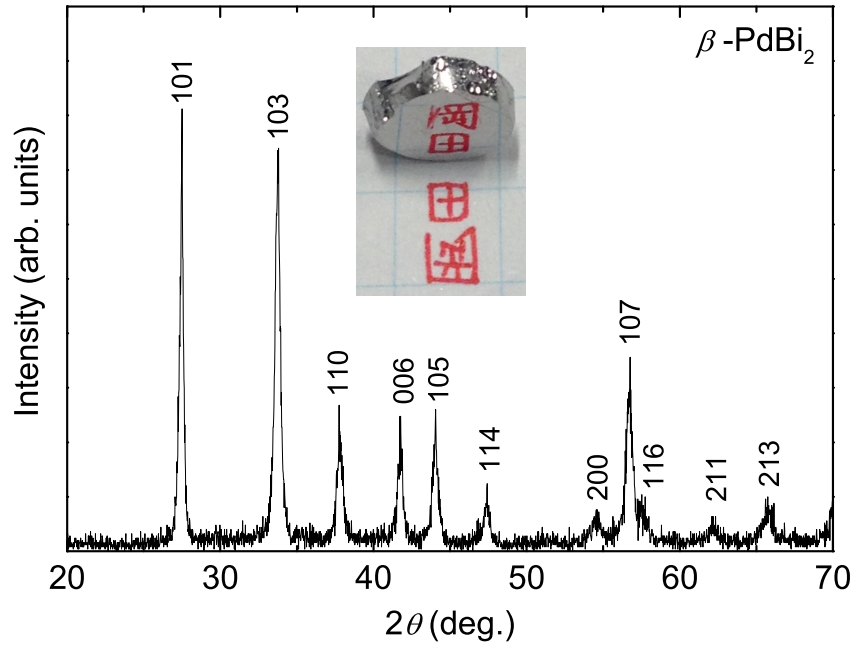


図 9.4  $\beta$ -PdBi<sub>2</sub> 単結晶の粉末 X 線回折ピーク (X 線源: Cu K $\alpha$ ). 内挿図は単結晶の劈開面.

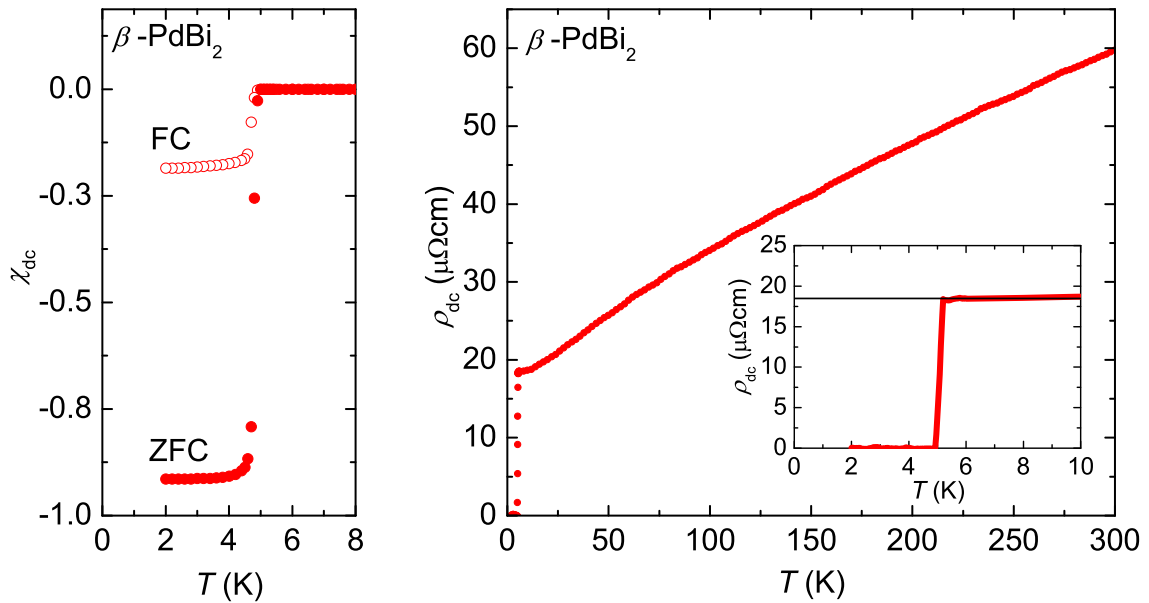


図 9.5  $\beta$ -PdBi<sub>2</sub> 単結晶#12 の直流帯磁率 (左) および直流電気抵抗率 (右) の温度依存性 [190]. 直流帯磁率測定では  $\mu_0 H^{\parallel ab} = 0.2$  mT の磁場を印加している.

## 9.1.3 表面インピーダンス測定

温度スイープ・磁場スイープの両測定で得た表面インピーダンスの温度・磁場依存性 [190] を図 9.6 に示す．温度上昇・磁場印加で  $Z_s$  が増大する振舞いは鉄系超伝導体と類似している．また，両測定の結果は互いに良く一致しており，磁束量子の分布は一様と考えられる．ゼロ磁場下の表面リアクタンスを外挿すれば， $\lambda(0) = X_s/\mu_0\omega \simeq 130$  nm と評価できる．また，上部臨界磁場  $B_{c2}^{1.8\text{ K}} \approx 790$  mT (図 9.6 右) から面内のコヒーレンス長は  $\xi \approx 20$  nm となるため， $\kappa_{GL} \approx 6 > 1/\sqrt{2}$  の第二種超伝導体である．この  $\kappa_{GL}$  は高温超伝導体 ( $\kappa_{GL} \sim 100$ ) に比べると非常に小さな値である．

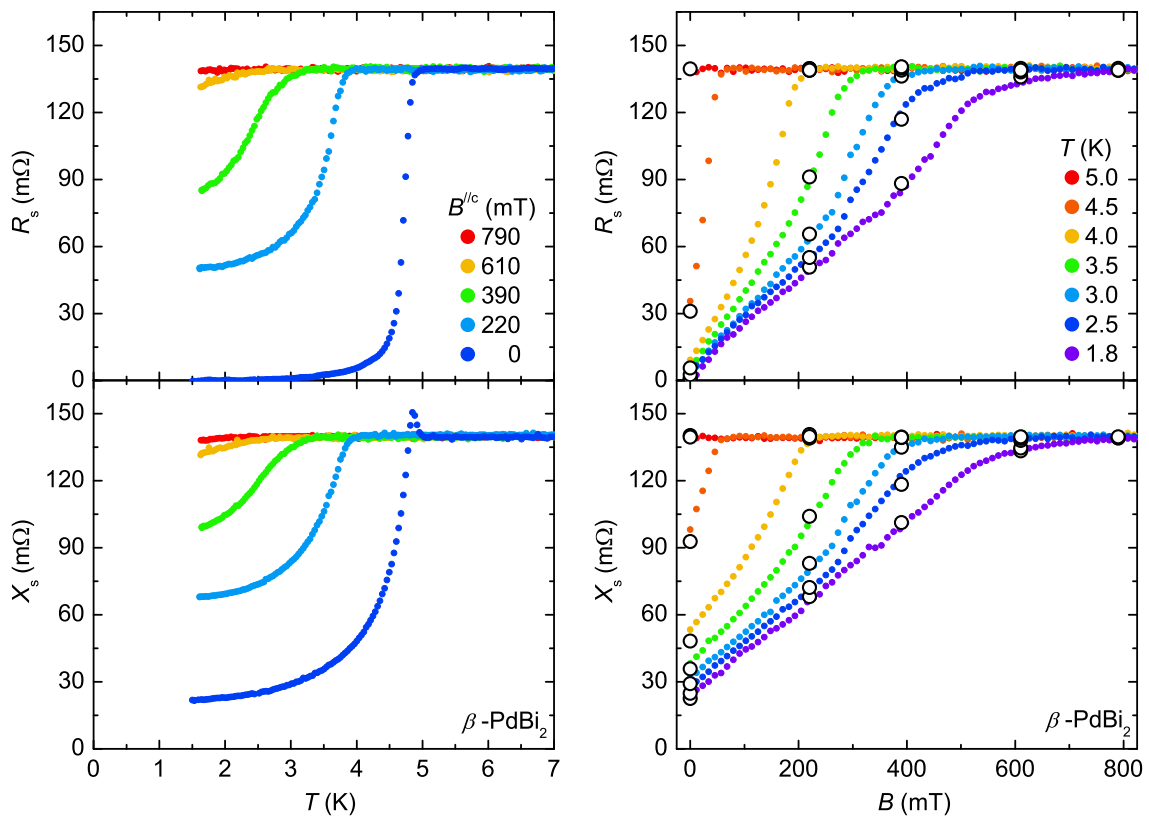


図 9.6 温度スイープ測定 (左) および磁場スイープ測定 (右) で求めた  $\beta$ -PdBi<sub>2</sub> 単結晶 #7 の表面インピーダンス [190]．測定周波数は 19 GHz で，図中の  $\circ$  は温度スイープ測定の結果をトレースしたもの．

## 超流体密度分率

$\lambda(0) = 130 \text{ nm}$  を用いて規格化した超流体密度の温度依存性 [190] を図 9.7 に示した。  $T_c \approx 4.8 \text{ K}$  と高くないため  $T_c$  より十分低温での温度依存性は測定できておらず、詳細なギャップ構造については議論できない。STM/STS 測定からは  $\Delta \approx 1.76k_B T_c$  の単一ギャップおよび等方的な磁束量子コアが観測されており、等方的  $s$  波対称性を有すると報告されている [191] が、超流体密度の温度依存性は BCS 超伝導体で期待される振舞い（図 9.7 の破線）とは大きく異なっている。

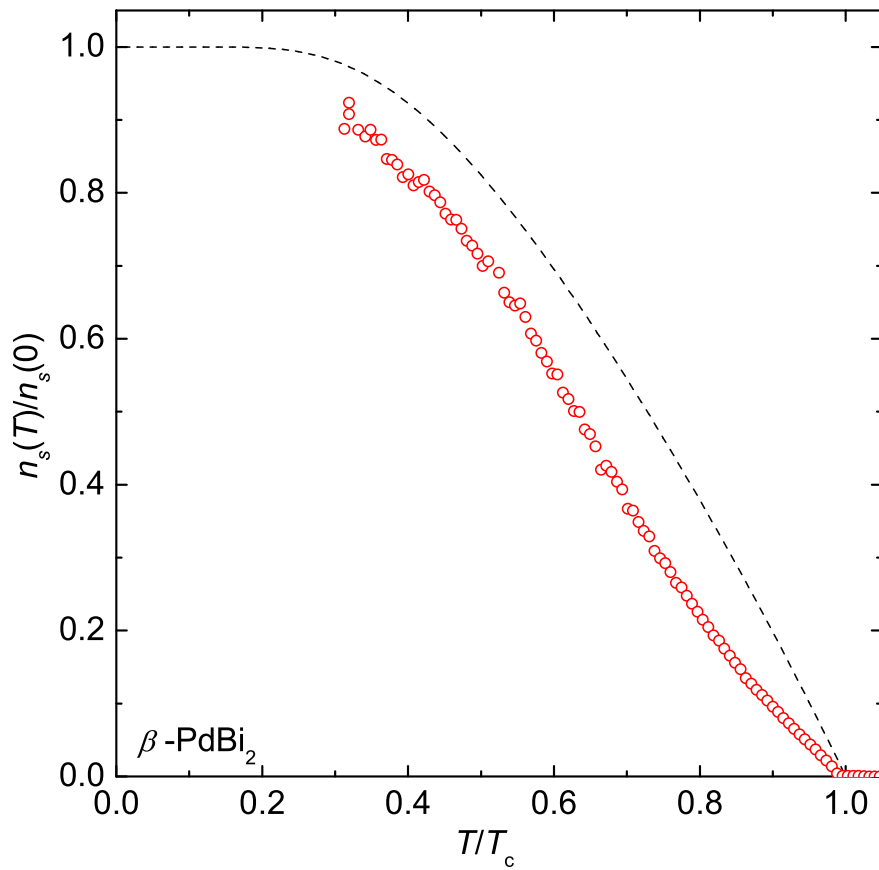


図 9.7  $\omega/2\pi = 19 \text{ GHz}$  で測定した  $\beta\text{-PdBi}_2$  単結晶の超流体密度分率の還元温度依存性 [190]。破線は BCS 超伝導体で期待される振舞い。

## 複素電気伝導度（実部）

次に，複素電気伝導度の実部  $\sigma_1$  の温度依存性 [190] を図 9.8 に示す． $\sigma_1(T)$  は  $T_c$  直下で大きく増大した後， $T \approx 0.9T_c$  で変曲点（図 9.8 の内挿図中の矢印部分）を持ち， $T \approx 0.75T_c$  にブロードなピークを示した．

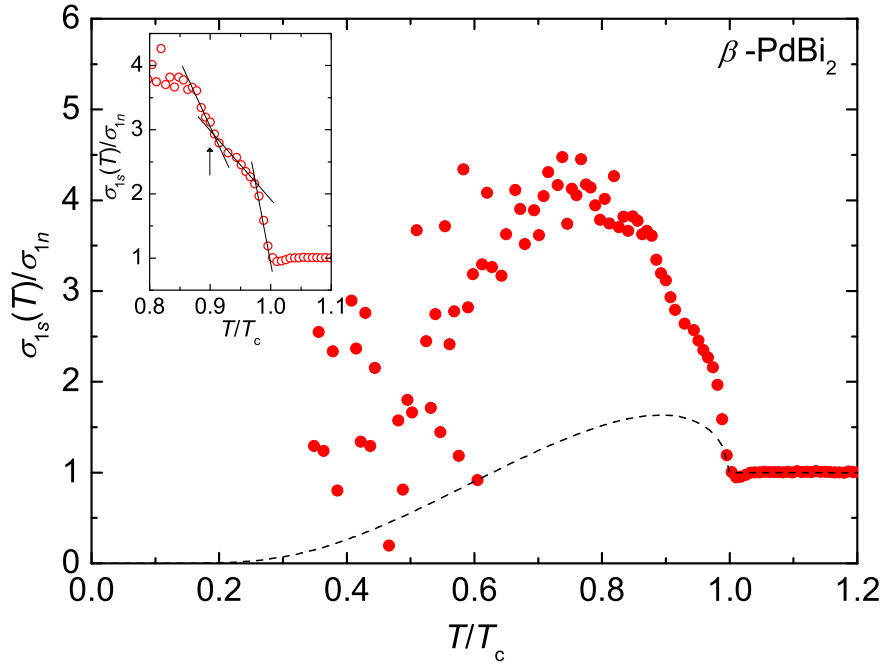


図 9.8 19 GHz で測定した  $\beta$ -PdBi<sub>2</sub> 単結晶の複素電気伝導度（実部）の温度依存性 [190]．縦軸は常伝導状態における複素電気伝導度で規格化してある．破線は BCS 超伝導体で期待される振舞いを Mattis-Bardeen モデル [192] で計算したもの．

類似のブロードなピークは銅酸化物超伝導体 [193–195] や鉄系超伝導体 [89, 196] などでも観測されている．これらの高温超伝導体では非弾性散乱が支配的な温度領域で超伝導転移し，転移後の準粒子緩和時間の増大と常流体密度分率の減少の競合によってブロードなピークが生じたと考えられている [89, 193–196]．しかしながら， $\beta$ -PdBi<sub>2</sub> は弾性散乱が支配的な温度領域で超伝導転移（図 9.5）を示しており，ブロードなピークは別の物理に起因すると考えられる． $\beta$ -PdBi<sub>2</sub> と類似の振舞い（弾性散乱が支配的な領域での超伝導転移， $T \simeq T_c$  での変曲点， $T \ll T_c$  でのブロードなピーク）は，MgB<sub>2</sub> 薄膜の複素電気伝導度（図 9.9）にも見られ，複数の超伝導ギャップに対応した複数のコヒーレンスピークによるものと考えられている [197]．コヒーレンスピークは  $\Delta(T_\Delta) = k_B T_\Delta$  なる温度  $T_\Delta$  の近傍に現れるが，BCS 的な温度依存性（式 (8.16)）

を仮定した場合の  $T_\Delta$  を  $\Delta(0)$  の関数として見ると,  $T/T_c \approx 0.75, 0.95$  にピークが現れるのは  $\Delta(0) \approx k_B T_c, 2.5k_B T_c$  の時である (図 9.10). これらの  $\Delta(0)$  は電子比熱測定での報告 ( $\Delta(0) \approx 1.25k_B T_c, 3k_B T_c$ ) [183] と整合しており,  $\sigma_1(T)$  で観測された変曲点およびブロードなピークは  $\beta$ -PdBi<sub>2</sub> の多ギャップ性に起因すると考えられる.

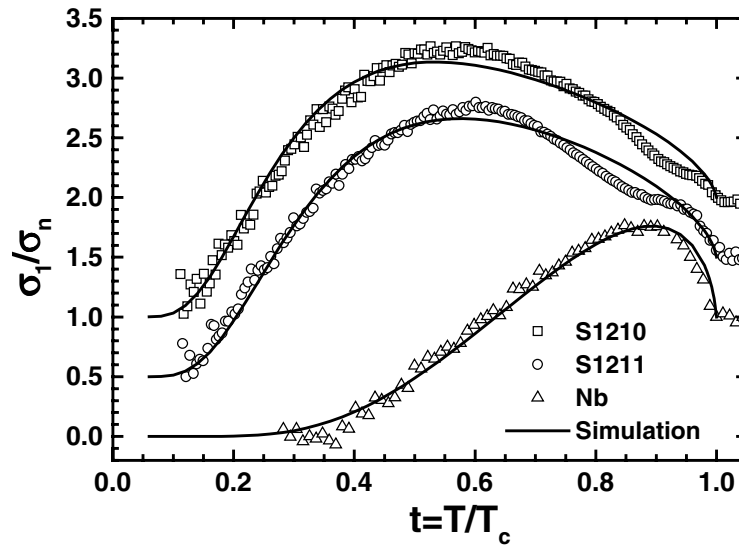


図 9.9 MgB<sub>2</sub> 薄膜の複素電気伝導度 (実部) の温度依存性 [197]. 測定周波数は 17.9 GHz.  $T \approx 0.85T_c$  に変曲点が見られる.

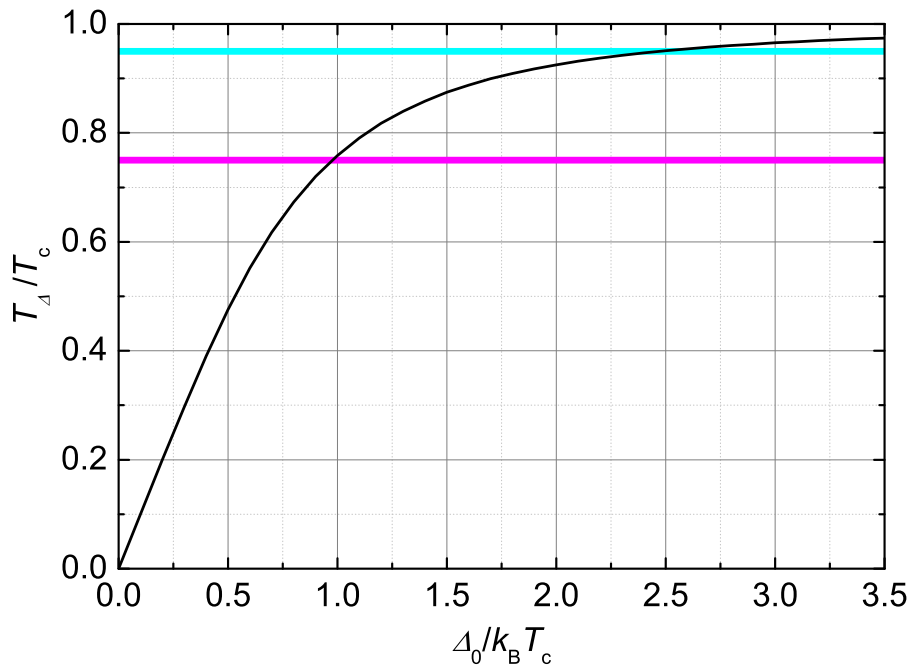


図 9.10  $\Delta(T_\Delta) = k_B T_\Delta$  を満たす温度  $T_\Delta$  のギャップサイズ依存性. 実線 (—, —) は  $\sigma_1(T)$  にピークが現れる温度に対応する.

## 磁束フロー抵抗率

次に有限磁場下で測定したデータの解析結果を示したい．下部臨界磁場は  $B_{c1} = \Phi_0 \ln(\kappa_{GL}) / 4\pi\lambda^2 \approx 17 \text{ mT} \approx 0.03B_{c2}$  と見積もれるため，低磁場まで磁束量子描像が成り立つと考えて良い．一方の高磁場領域に関しては，解析に用いた Coffey-Clem モデルには磁束間斥力相互作用が考慮されていないため，高磁場領域における解析結果の定量性は十分でない．このため，高磁場での物理量を適切に得るには，Coffey-Clem モデルに磁束間斥力相互作用を取り入れる拡張が必要であるが， $B_{c1} < B \ll B_{c2}$  の領域では Coffey-Clem モデルによる解析は十分適切だと考えられる．

磁束フロー抵抗率  $\rho_f$  の磁場依存性 [190] を図 9.11 に示した．上部臨界磁場におい

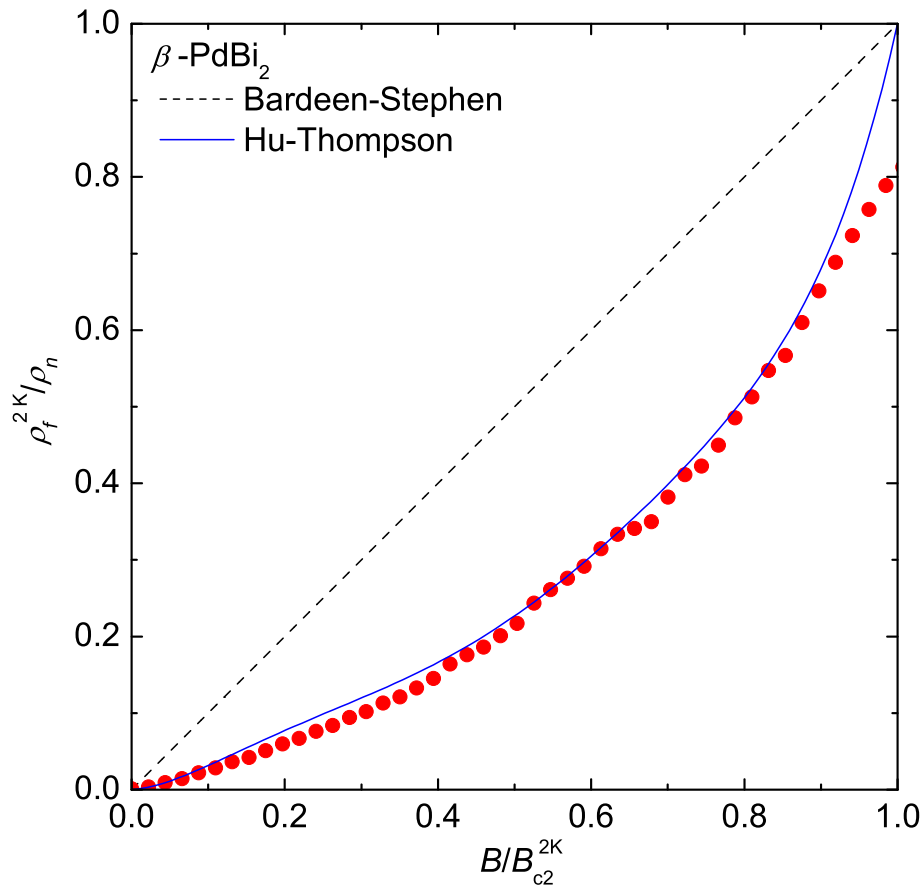


図 9.11  $\omega/2\pi = 19 \text{ GHz}$ ,  $T = 1.8 \text{ K}$  で測定した  $\beta\text{-PdBi}_2$  単結晶の磁束フロー抵抗率の磁場依存性 [190]．破線および実線は，常伝導コアを仮定した Bardeen-Stephen モデル [58] および Hu-Thompson [68] による TDGL モデルで期待される振舞い．

て  $\rho_f$  は常伝導抵抗率より幾らか小さくなっているが，前述の通り，高磁場領域における定量的議論は適当でない．定量的にも十分信頼できる低磁場領域を見ると，1 よりも小さな初期勾配で立ち上がり単調に増大していく．このような振舞いは第6章で述べた  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  単結晶での振舞いと似ている．そこで， $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  での議論に用いた TDGL 方程式 [68] から期待される振舞いを比較として示す（図中の ）と， $\beta\text{-PdBi}_2$  の測定結果とよく一致する．

#### 9.1.4 考察： $\beta\text{-PdBi}_2$ で観測された $\alpha < 1$ の原因

TDGL 方程式は不純物散乱による対破壊効果でギャップレス状態となった単一バンド超伝導体を仮定したものであるから，残留抵抗率が  $\rho_0 \approx 18 \mu\Omega\text{cm}$  と小さな多バンド超伝導体である  $\beta\text{-PdBi}_2$  に適用するのは妥当でない．しかしながら，多バンド超伝導体におけるバックフロー現象を考慮した理論計算は現時点で存在しないため，既存の如何なる理論によっても定量的な議論を行なうことは現時点で不可能である．以下には，定性的な描像を探るべく，TDGL 理論と拡張 TDGL 理論に基づいた考察を示す．

$\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  で観測された  $\alpha \approx 0.66 < 1$  に対する考察で述べたように，運動する渦糸コア近傍には超流体のバックフローが生じることが TDGL 理論から期待される．バックフロー電流（式 (6.7)）およびバックフローを考慮した TDGL 理論による磁束フロー伝導度（式 (6.6)）を改めて記すと，

$$j_b = -\sigma_n \left( \frac{\lambda^2}{\zeta^2} - 1 \right) [B - \langle B \rangle_r] \times v_v \quad (9.1)$$

$$\sigma_f = \sigma_n \left( 1 + \frac{\xi^2}{2\zeta^2} \frac{\langle |\Delta|^2 \rangle_r}{\Delta_0^2} \right) \quad (9.2)$$

となる．Hu-Thompson 長は  $\zeta^2 = \mu_0 \lambda^2 \sigma_n v_F^2 \tau / 3 \propto (\lambda / \rho_n)^2$  より，発生するバックフロー電流の大きさと磁束フロー伝導度に対するバックフロー現象の影響はそれぞれ  $\lambda^2 / \zeta^2 \propto \rho_n^2$  と  $\xi^2 / \zeta^2 \propto \rho_n^2 / \kappa_{\text{GL}}^2$ （本論文では“バックフロー因子”と呼ぶ）を指標として評価できる．表 9.1 に幾つかの多バンド超伝導体におけるバックフロー因子をまとめた．disorder の多い  $\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$  および  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  に比べると， $\beta\text{-PdBi}_2$  の  $\beta_1$  は小さいものの  $\beta_2$  は大きな値になっている．その原因は，鉄系超伝導体に比べて  $\kappa_{\text{GL}}$  が非常に小さいことに由来する．



表 9.1 幾つかの多バンド超伝導体の残留電気抵抗率  $\rho_0$  , 磁場侵入長  $\lambda(0)$  , コヒーレンス長  $\xi(0)$  , GL パラメータ  $\kappa_{GL}$  , バックフロー因子  $\beta_1 \equiv \rho_n^2$  および  $\beta_2 \equiv \rho_n^2/\kappa_{GL}^2$  . ただし , バックフロー因子については  $\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$  単結晶の値で規格化 ( $\bar{\beta}_j \equiv \beta_j/\beta_j[\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}]$ ) してある .

物質	$\rho_0$ [ $\mu\Omega\text{cm}$ ]	$\lambda(0)$ [nm]	$\xi(0)$ [nm]	$\kappa_{GL}$	$\bar{\beta}_1$	$\bar{\beta}_2$
LiFeAs	30	390	3.9	100	0.03	0.05
$\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$	170	340	2.7	125	1	1
$\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$	300	530	2.4	220	3.1	1.01
$\beta\text{-PdBi}_2$	18	120	20	6	0.014	6

上記の議論は , ギャップレス超伝導状態において正当化される TDGL 理論に基づいており , 磁性不純物を含まず  $\rho_0 \approx 18 \mu\Omega\text{cm}$  程度の残留抵抗値を持つ  $\beta\text{-PdBi}_2$  に適用するのは妥当とは言えない .  $\beta\text{-PdBi}_2$  の性質に , より相応しいと考えられるのは拡張 TDGL 理論である . 拡張 TDGL 理論は , 格子散乱による準粒子散乱率  $\hbar/\tau_{\text{ph}}$  が  $\Delta^2/k_{\text{B}}T$  よりも十分大きい ( $\Delta^2/k_{\text{B}}T \ll \hbar/\tau_{\text{ph}}$ ) 場合に適用可能であり , 適用条件はギャップレス条件 ( $\Delta \ll \hbar/\tau$ ) よりも緩く ,  $T_{\text{c}}$  の極近傍であれば十分満たし得る . この拡張 TDGL 理論を基にしてバックフロー現象を考慮した磁束フロー伝導度の表式は現時点で見当たらないが , 定性的には TDGL の場合と同様になるのではないかと期待する . 実際 , 拡張 TDGL 理論における Hu-Thompson 長 (式 (6.5)) は

$$\zeta = \sqrt{12\mu_0\sigma_n\lambda^2 D} \sqrt{\frac{2\pi k_{\text{B}}T\tau_{\text{ph}}}{\hbar} \sqrt{1 + \left(\frac{2\Delta_0\tau_{\text{ph}}}{\hbar}\right)^2}} \quad (9.3)$$

と修正されるが ,  $\zeta \propto \lambda\tau_{\text{ph}}$  という傾向は TDGL 理論と同じである .

前述の通り , 残留電気抵抗率が小さい  $\beta\text{-PdBi}_2$  単結晶は TDGL 理論の適用範囲外であり , 拡張 TDGL 理論はこの物質の物性の記述に相当だと考えられる . しかしながら , 本研究で測定した温度域は比較的低温であり , 拡張 TDGL 理論に基づく考察の妥当性についても更に  $T_{\text{c}}$  近傍での測定・検討が必要である . いずれにせよ , 多バンド物質におけるバックフロー現象の影響を正確に見積もることは現時点では不可能であり , 今後の実験の補完および理論面での発展が求められる .

### 9.1.5 $\beta$ -PdBi<sub>2</sub> のまとめ

#### 1. 複素電気伝導度（実部）の温度依存性

$\sigma_1(T)$  にはコヒーレンスピークを反映していると考えられる 2 つのブロードなピーク構造が観測された．ピークの現れる温度から推測した各ギャップの大きさは，先行研究で報告された電子比熱から得られるギャップの大きさと整合するものであった．

#### 2. 磁束フロー抵抗率の磁場依存性

磁束フロー抵抗は  $\alpha \approx 0.3$  の小さな初期勾配で増大した．このような振舞いは，disorder の多い FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> 単結晶で観測された振舞いと類似していることから，FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> の  $\rho_f$  合理的に説明するバックフロー現象での理解を試みた．その結果，disorder が顕著でなくとも GL パラメータが小さい場合にはバックフローの効果が強く現れる点に着目し，この物質の持つ  $\kappa_{GL} \approx 6$  という小さな GL パラメータによって，観測された  $\alpha < 1$  を定性的には理解できることを示した．ただし，考察に用いた TDGL 理論・拡張 TDGL 理論ともに単一バンドが対象としたものであり，バックフローの影響をより定量的に評価するには今後より詳細な温度依存性測定および理論面での拡充が必要である．

## 第 10 章

# 結論

本研究では，多バンド物質である鉄系超伝導体および  $\beta$ -PdBi<sub>2</sub> に対し，ゼロ磁場極限・有限磁場下におけるマイクロ波表面インピーダンス測定を通じて，多バンド超伝導体における以下の性質を明らかにした．

( 1 ) 電子状態の指標  $\omega_0\tau_{\text{core}}$  を見積もった結果，鉄系超伝導体の磁束量子コアは“moderately clean な渦糸コア”であることが判明した．

( 2 )  $s_{+-}$  波が期待される物質と  $s_{++}$  波を持つ MgB<sub>2</sub> で観測された磁束フロー抵抗率の磁場依存性に大きな違いはなく，符号反転の有無は磁束フロー抵抗率には本質的な寄与はないと考えられる．寧ろ，各物質によって異なるギャップ異方性や多バンドの存在が磁束フロー抵抗率に強く影響することが体系的測定を通じて明らかとなった．超流体密度から推測されるギャップ構造と磁束フロー抵抗率の磁場依存性とを比較し，純良な鉄系超伝導体ではギャップ異方性の大きな物質ほど磁束フロー抵抗率の初期勾配  $\alpha$  が大きくなる傾向を見出した．

( 3 ) ( 2 ) の発展として，超流体密度と磁束フロー抵抗率に対する 2 バンドモデルを構築し，LiFeAs および BaFe<sub>2</sub>(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)<sub>2</sub> の測定データをフィットすることで，これらの物質の超伝導ギャップを定量的に評価することに成功した．超流体密度や磁束フロー抵抗率の測定には，ARPES・STS などの分光測定に不可欠な清浄表面が必要ない．また，熱力学量の磁場角度依存性測定に不可欠な外部磁場の回転機構も必要ない．したがって，このようなアプローチは，超伝導ギャップの異方性を探る従来手法よりも汎用性が高いというメリットがあり，今後，超伝導発現機構の解明に役立つも

のと期待される．

( 4 ) ギャップレス状態にある  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  および  $\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$  と , 小さな GL パラメータをもつ  $\beta\text{-PdBi}_2$  においては , ( 2 ) で得たギャップ異方性シナリオでは説明できない磁場依存性 ( 初期勾配  $\alpha < 1$  ) が観測された . このような特異な振舞いは磁束コア近傍での超流体のバックフローを考慮することで定性的に理解できることを示した . このようなバックフロー現象は , これまでの非従来超伝導体では観測されておらず , 既存の理論の多くで無視されている . 本研究を通じて , 磁束フローを論じる際のバックフロー現象の重要性が明らかとなった .

## 付録 A

# 円筒型空洞共振器の電磁場分布

### A.1 円筒型空洞共振器の電磁場分布と共振特性

共振空洞の回転軸を  $z$  とした円筒座標  $(r, \phi, z)$  を用い, 半径  $r = D$ , 高さ  $z = L$  ( $0 \leq z \leq L$ ) の円筒型共振空洞内部の電磁場分布を求める.  $\mathbf{E}, \mathbf{H} \propto e^{\pm i k_z z} e^{-i \omega t}$  を仮定して Maxwell 方程式 (3.9) に代入し整理すると, 動径  $r$  成分および方位角  $\phi$  成分を高さ  $z$  成分を用いて表せる:

$$H_r = \frac{-ic^2}{\omega^2 - c^2 k_z^2} \left( \frac{\varepsilon_0 \omega}{r} \frac{\partial E_z}{\partial \phi} \mp k_z \frac{\partial H_z}{\partial r} \right) \quad (\text{A.1})$$

$$H_\phi = \frac{ic^2}{\omega^2 - c^2 k_z^2} \left( \varepsilon_0 \omega \frac{\partial E_z}{\partial r} \pm \frac{k_z}{r} \frac{\partial H_z}{\partial \phi} \right) \quad (\text{A.2})$$

$$E_r = \frac{ic^2}{\omega^2 - c^2 k_z^2} \left( \pm k_z \frac{\partial E_z}{\partial r} + \frac{\mu_0 \omega}{r} \frac{\partial H_z}{\partial \phi} \right) \quad (\text{A.3})$$

$$E_\phi = \frac{ic^2}{\omega^2 - c^2 k_z^2} \left( \pm \frac{k_z}{r} \frac{\partial E_z}{\partial \phi} - \mu_0 \omega \frac{\partial H_z}{\partial r} \right) \quad (\text{A.4})$$

#### A.1.1 Transverse Electric (TE) モード

以下, 本研究での測定に用いた Transverse Electric (TE) モードの電磁場分布を考える. TE モードでは電場の進行方向成分がなく ( $E_z = 0$ ), 式 (A.1)-(A.4) は全て  $H_z$  のみで記述できる. このとき,  $H_z(r, \phi, z) = R(r)P(\phi)e^{\pm i k_z z}$  と分離して波動方程

式に代入すれば，方位角成分および動径成分に対する微分方程式がそれぞれ得られる：

$$\left( \frac{d^2}{d\phi^2} + K^2 \right) P(\phi) = 0 \quad (\text{A.5})$$

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} + k_c^2 - \frac{K^2}{r^2} \right) R(r) = 0 \quad (\text{A.6})$$

ただし，伝播定数を  $k_c \equiv \sqrt{\omega^2/c^2 - k_z^2}$  とした．式 (A.5) に解の一価性を課すと， $K = n \in \mathbb{Z}$  の時のみ解  $P(\phi) \propto \cos(n\phi)$  が得られる．このとき，動径成分に関する微分方程式は Bessel 型の微分方程式となり，一般解は  $n$  次の第 1 種 Bessel 関数  $J_n(k_cr)$  および第 2 種 Bessel 関数  $Y_n(k_cr)$  の線形結合で与えられる．ただし， $Y_n(k_cr)$  は原点で負の無限大に発散して物理的でないため  $R(r) \propto J_n(k_cr)$  と考えれば良い．

共振器が完全導体から成るとすれば，空洞壁表面において電場の表面平行成分はゼロとなることが要請される．したがって，共振空洞の側面での境界条件より

$$E_\phi(r=D) \propto \left. \frac{dR(r)}{dr} \right|_{r=D} = J'_n(k_c D) = 0 \quad (\text{A.7})$$

が要請され，原点から数えて  $m$  番目の  $J'_n = 0$  解を  $p'_{nm}$  と表記すると  $k_c = p'_{nm}/D$  となる．また，共振空洞のエンドプレートでの境界条件より，進行波と後退波の線形結合  $\propto e^{+ik_z z} + \gamma e^{-ik_z z}$  は  $z = 0, L$  でゼロとならなければならない．この条件は， $\gamma = -1$ ， $k_z = l\pi/L$  ( $l \in \mathbb{Z}$ ) の時に満たされる．以上より，

$$H_z(r, \phi, z) \propto J_n \left( \frac{p'_{nm} r}{D} \right) \cos(n\phi) \sin \left( \frac{l\pi z}{L} \right) \quad (\text{A.8})$$

となる．比例係数を適当に  $H_0$  と置き，全ての成分を書き下すと

$$H_r(r, \phi, z) = H_0 \frac{l\pi D}{p'_{nm} L} J'_n \left( \frac{p'_{nm} r}{D} \right) \cos(n\phi) \cos \left( \frac{l\pi z}{L} \right) \quad (\text{A.9})$$

$$H_\phi(r, \phi, z) = -H_0 \frac{n l \pi D^2}{p'^2_{nm} L r} J_n \left( \frac{p'_{nm} r}{D} \right) \sin(n\phi) \cos \left( \frac{l\pi z}{L} \right) \quad (\text{A.10})$$

$$H_z(r, \phi, z) = H_0 J_n \left( \frac{p'_{nm} r}{D} \right) \cos(n\phi) \sin \left( \frac{l\pi z}{L} \right) \quad (\text{A.11})$$

$$E_r(r, \phi, z) = -i H_0 \frac{\mu_0 \omega n D^2}{p'^2_{nm} r} J_n \left( \frac{p'_{nm} r}{D} \right) \sin(n\phi) \sin \left( \frac{l\pi z}{L} \right) \quad (\text{A.12})$$

$$E_\phi(r, \phi, z) = -i H_0 \frac{\mu_0 \omega D}{p'_{nm}} J'_n \left( \frac{p'_{nm} r}{D} \right) \cos(n\phi) \sin \left( \frac{l\pi z}{L} \right) \quad (\text{A.13})$$

$$E_z(r, \phi, z) = 0 \quad (\text{A.14})$$

となる．電磁場の分布は  $n, m, l$  (ただし， $l$  は自然数， $n$  は非負整数に限定する) の組合せで一意に定まり， $\text{TE}_{nml}$  と表記してモードを指定する．

## A.1.2 共振周波数

TE<sub>nml</sub> モードにおいて，伝播定数は

$$k_c = \frac{p'_{nm}}{D} = \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} - \left(\frac{l\pi}{L}\right)^2} \quad (\text{A.15})$$

となるため，共振周波数は

$$f_{nml} = \frac{\omega_{nml}}{2\pi} = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\left(\frac{p'_{nm}}{D}\right)^2 + \left(\frac{l\pi}{L}\right)^2} \quad (\text{A.16})$$

で与えられる．

A.1.3  $Q$  値

結合窓との理想的な結合状態にあるとして，共振器の  $Q$  値を計算する．

まず，単位時間あたりに共振器空洞内に蓄積される電磁エネルギー  $W$  は

$$\begin{aligned} W &= \frac{\varepsilon_0}{2} \int_V dv |\mathbf{E}(r, \phi, z)|^2 + \frac{\mu_0}{2} \int_V dv |\mathbf{H}(r, \phi, z)|^2 \\ &= \frac{\varepsilon_0 \pi L}{8} \left( \frac{\mu_0 \omega_{nml} D^2 H_0}{p'_{nm}} \right)^2 \left( 1 - \frac{n^2}{p'^2_{nm}} \right) J_n^2(p'_{nm}) \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

となる．次に，共振器壁での表皮効果によるエネルギー散逸  $P$  は，共振器壁の表面抵抗を  $R_s^{\text{cav.}}$  として

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{2} R_s^{\text{cav.}} \int_S ds |\mathbf{H}(r = D, \phi, z)|^2 \\ &= \frac{\pi}{2} R_s^{\text{cav.}} D^2 H_0^2 \left\{ \frac{L}{2D} \left[ 1 + \left( \frac{nl\pi D}{p'_{nm} L} \right)^2 \right] + \left( \frac{l\pi D}{p'_{nm} L} \right)^2 \left( 1 - \frac{n^2}{p'^2_{nm}} \right) \right\} J_n^2(p'_{nm}) \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

となる．このとき，共振器の  $Q$  値は

$$\begin{aligned} Q &= \omega_{nml} \frac{W}{P} \\ &= \frac{\mu_0^2 \varepsilon_0 \omega_{nml}^3 D^2 L}{4 p'^2_{nm} R_s^{\text{cav.}}} \frac{1 - \frac{n^2}{p'^2_{nm}}}{\frac{L}{2D} \left[ 1 + \left( \frac{nl\pi D}{p'_{nm} L} \right)^2 \right] + \left( \frac{l\pi D}{p'_{nm} L} \right)^2 \left( 1 - \frac{n^2}{p'^2_{nm}} \right)} \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

で与えられる．



## 付録 B

# 単結晶試料の合成

本節では，共同研究者により合成された各単結晶の合成手順，あるいは，報告を元に前田研究室にて合成を試みた際の合成手順をまとめる．

### B.1 $\text{LiFeAs}_{1-x}\text{P}_x$ 単結晶

測定に用いた  $\text{LiFeAs}$  および  $\text{LiFeAs}_{0.97}\text{P}_{0.03}$  の各単結晶は，それぞれ北川健太郎氏および松林和幸氏 [88]，今井良宗氏と高橋英幸氏 [95] により self-flux 法を用いて合成されたものである．前田研究室にて合成を行なった際の手順を以下に示す．

まず，表 B.1 に示した原料を合計 2g になるようグローブボックス内 (Ar 雰囲気) で秤量し，BN 坩堝 ( $\phi 10 \times \phi 12 \times 30$  mm，蓋あり) に入れる．この際，Li Fe As/P の順番に入れると封管する際に Li の溶融および Li と As/P の反応を防ぐことができる．BN 坩堝の上下を石英ウールで包んだものを石英管 ( $\phi 15 \times \phi 18$ ) に入れ，Ar 雰

表 B.1  $\text{LiFeAs}_{1-x}\text{P}_x$  単結晶の仕込み．

	Li	Fe	As	P	
形状	リボン状	立方体	粒	粒	
純度	3N	5N	6N	5N	
モル比	2	1	2	0	$x = 0$
	2	1	1.94	0.06	$x = 0.03$

気の Ar (0.9 atm) 雰囲気中で封管する．封管時には水で濡らしたキムワイプで石英管の底部を覆った後，液体窒素で冷却・凝固させたものを保冷材として使用する．石英管上部に取り付けたゴム風船（二重）で石英管の内圧をモニターし，昇圧してきたらキムワイプを冷却する作業を繰り返し，原料の加熱を予防する．封じた石英管と Zr 片（酸素ゲッター）を石英ウールで包んで石英管 ( $\phi 20 \times \phi 23$ ) に入れ，Ar (0.9 atm) 雰囲気中で封管（全長約 12 cm）する（図 B.1 左）．以上の行程で二重封管した石英管を図 B.1 の温度パターンで焼成する．原料の溶融には  $1000^{\circ}\text{C}$  程度まで昇温する必要があるが， $1100^{\circ}\text{C}$  以上で石英が劣化して大気流入・爆発する恐れがあるため，昇温は十分にゆっくり行ない，最高温度での保温時間は 30 min 程度に留める．

得られた  $\text{LiFeAs}_{1-x}\text{P}_x$  単結晶は  $ab$  面内で容易に劈開し，鏡面的な劈開面を持つ．結晶の組成を走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析 (Scanning Electron Microscope Energy Dispersive X-ray spectrometry, SEM-EDX) により調べた結果， $\text{LiFeAs}$  は測定誤差の範囲でほぼ化学両論比通りの組成を示し，6% の As → P 置換で仕込んだ試料では P が 3% ドープされていることが分かった．

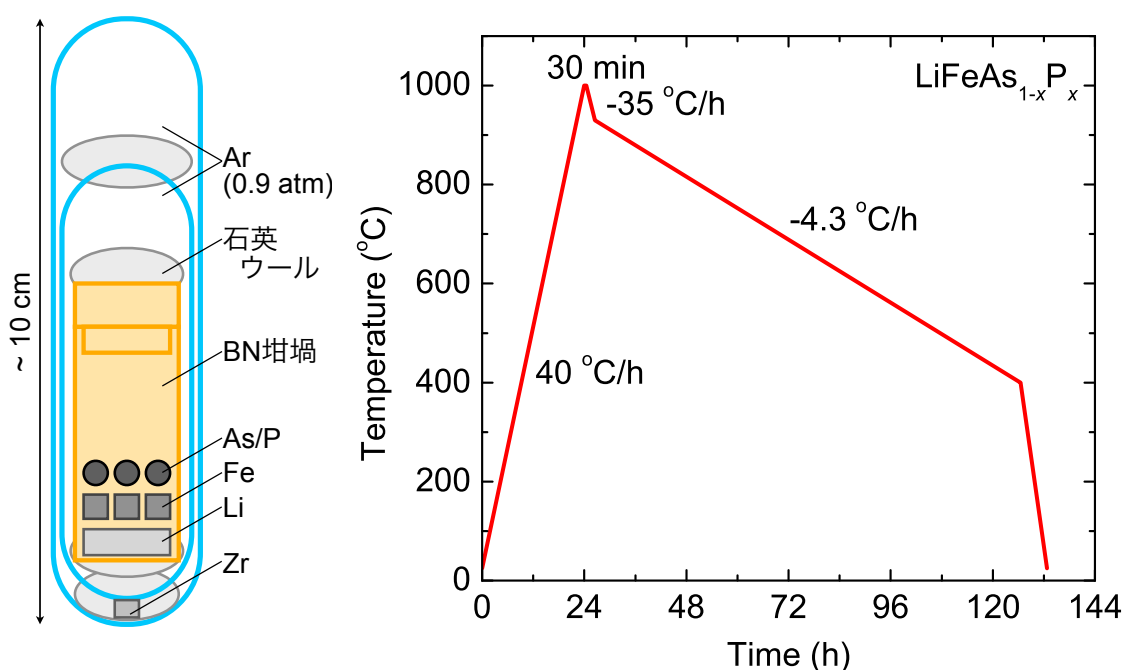


図 B.1  $\text{LiFeAs}_{1-x}\text{P}_x$  単結晶の封管の模式図（左）と焼成温度パターン（右）．

## B.2 NaFe<sub>0.97</sub>Co<sub>0.03</sub>As 単結晶

測定に用いた単結晶は今井良宗 氏と高橋英幸 氏 [95] により self-flux 法を用いて合成されたものである．

先ず，表 B.2 に示した原料を合計 2g になるようグローブボックス内 (Ar 雰囲気) で秤量し，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩堝 ( $\phi 10 \times \phi 12 \times 30$  mm，蓋あり) に入れる．この際，Na Fe/Co

表 B.2 NaFe<sub>0.97</sub>Co<sub>0.03</sub>As 単結晶の仕込み．

	Na	Fe	Co	As
形状	リボン	キューブ	粒	粒
純度	3N	5N	5N	6N
モル比	2	0.95	0.05	2

As の順に入れると，手順 2 での封管時に Na の溶融および Na と As との反応を防ぐことができる．Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩堝の上下を石英ウールで包んだものを石英管 ( $\phi 15 \times \phi 18$ ) に入れ，Ar 雰囲気の Ar (0.9 atm) 雰囲気で封管する．封管時には LiFeAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 単結晶の合成と同様，キムワイプ + 液体窒素で試料を冷却しながら封管する．得られた石英管の上下を石英ウールで包み，石英管 ( $\phi 20 \times \phi 23$ ) に入れ Ar (0.9 atm) 雰囲気で封管する．Zr 片を酸素ゲッターとして用い，真空封管 (全長は凡そ 10 cm) する (図 B.2 右)．二重封管した石英管を図 B.2 に示した温度パターンで焼成する．得られた単結晶は *ab* 面で容易に劈開し，鏡面的な劈開面をもつ 3 mm 四方の大きなものが得られた．組成を SEM-EDX により調べた結果，5% の Fe Co 置換で仕込んだ試料では 3% 程度ドーピングされていることが分かった．

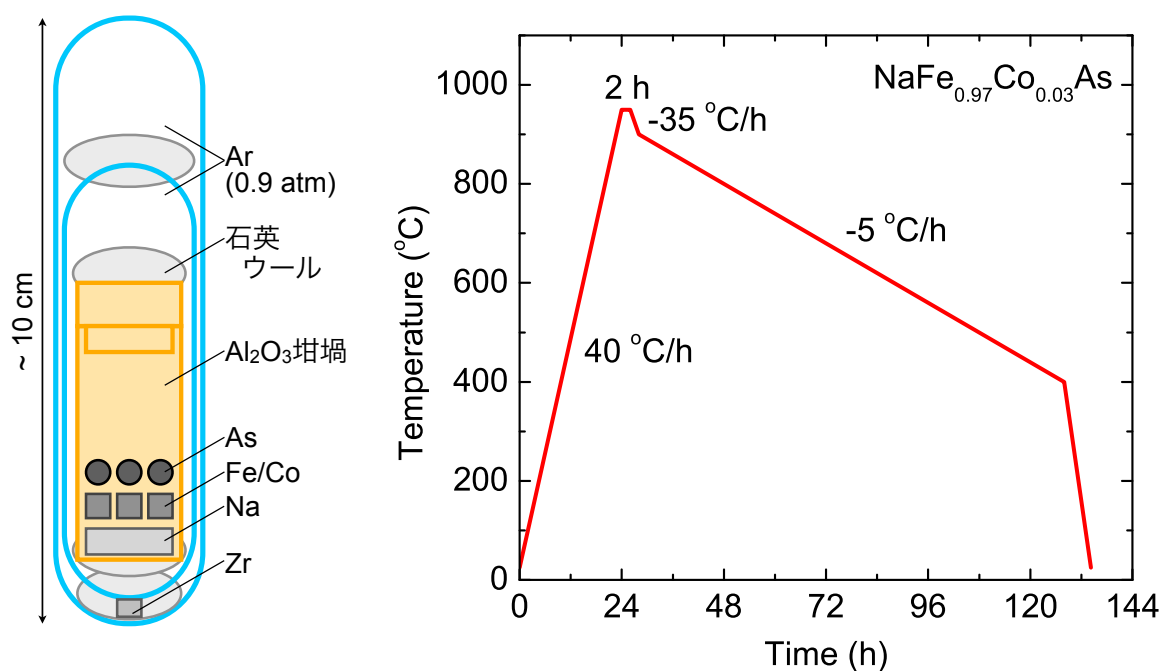


図 B.2 NaFe<sub>0.97</sub>Co<sub>0.03</sub>As 単結晶の封管の模式図（左）と焼成温度パターン（右）.

### B.3 BaFe<sub>2</sub>(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)<sub>2</sub> ( $x = 0.3, 0.45$ ) 単結晶

測定に用いた BaFe<sub>2</sub>(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)<sub>2</sub> 単結晶は，産業技術総合研究所超伝導エレクトロニクスグループの中島正道 氏（現 大阪大学大学院理学研究科田島研 助教）により合成されたものである．合成および試料評価については文献 [112] で詳しく報告されており，以下にその概要をまとめる．

まず，表 B.3 に示した原料を石英管に真空封管し，前駆体を合成する．表 B.4 に示したモル比になるよう上記の前駆体をグローブボックス（N<sub>2</sub> 雰囲気）内で秤量（合計 10 – 15 g）し，それぞれ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩堝に入れる．本研究で用いたのは，仕込みの  $x$  が  $x = 0.05, 0.8$  程度のものである．この Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩堝を石英管（内径  $\phi 20$ ）に入れて真空封管し，1150°C まで（仕込み  $x$  が  $x > 0.15$  の試料では 1200°C まで）昇温して 10 h 保持する．その後，900°C まで  $-1^\circ\text{C/h}$  でゆっくりと降温した後，室温まで炉冷する．単結晶試料の超伝導特性を向上させるために，得られた単結晶と BaAs/BaP 粉末を石英管に入れて真空封管し，800°C で 10 h アニールを行なう．

表 B.3 BaFe<sub>2</sub>(As,P)<sub>2</sub> 単結晶の前駆体の合成 .

前駆体	原料	焼成温度と焼成時間
Ba <sub>2</sub> As <sub>3</sub>	Ba (塊) + As (粒)	500°C × 10 h → 650°C × 10 h
Ba <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	Ba (塊) + P (粒)	
FeAs	Fe (粉末) + As (粒)	900°C × 10 h
FeP	Fe (粉末) + P (粒)	850°C × 10 h

表 B.4 BaFe<sub>2</sub>(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)<sub>2</sub> 単結晶の仕込み .

	Ba <sub>2</sub> As <sub>3</sub>	Ba <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	FeAs	FeP
形状	塊	粒	粉末	粉末
モル比	3 - 3x	3x	1 - x	x

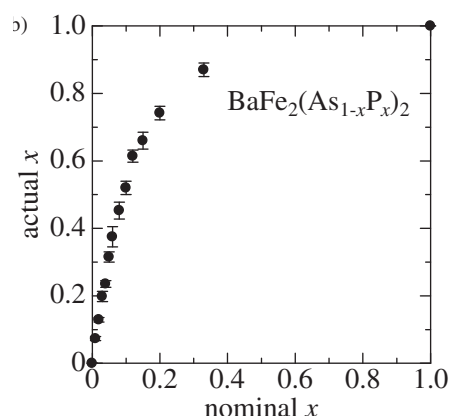


図 B.3 仕込み組成と実際の組成 [112] .

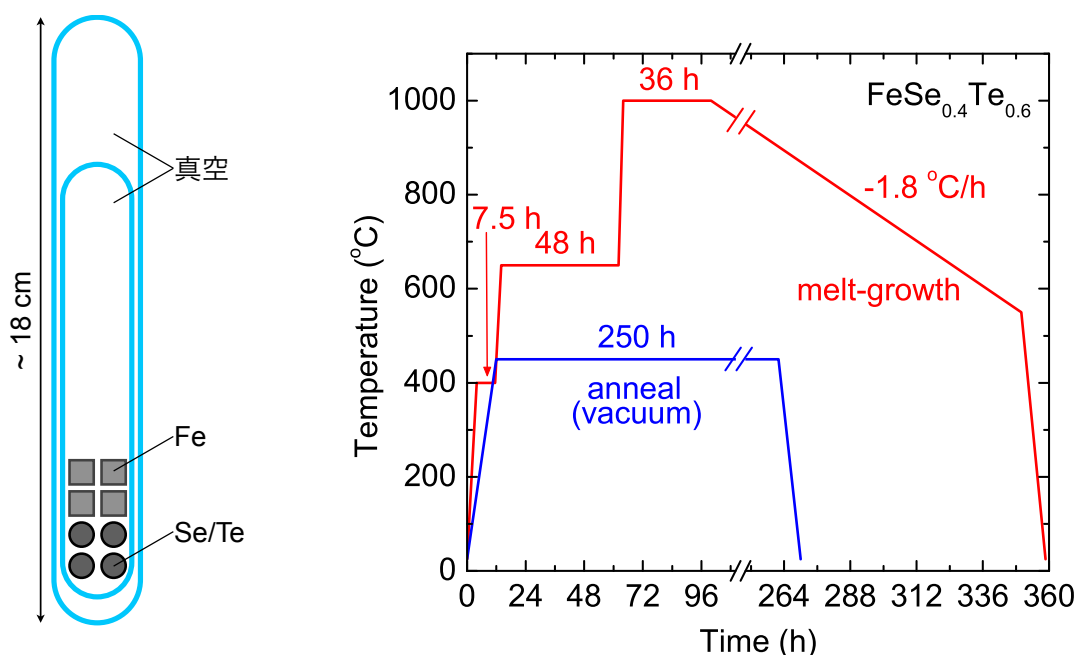
## B.4 FeSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> 単結晶

本研究では, FeSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> 単結晶で最も高い  $T_c$  を示す FeSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> 単結晶を熔融成長法で合成した. 単結晶合成の際, Fe(II) サイトに入った過剰鉄は磁性不純物として振る舞い超伝導特性を著しく低下させるが, アニール処理によって過剰鉄を除去できる [198, 199]. 本研究でも, 磁性不純物として働く過剰鉄をできるだけ取り除くべく, 合成した単結晶試料に対して真空アニールを施した. 合成の手順は以下の通りである.

まず, 表 B.5 に示した原料を合計 6 g になるようグローブボックス内 (Ar 雰囲気) で秤量し, 石英管 ( $\phi 6 \times \phi 8$ ) に入れる. 大気曝露しないように注意し, 油拡散ポンプで真空減圧しながら封管する. 封管した石英管をひと回り大きな石英管 ( $\phi 12 \times \phi 15$ ) に入れ, 油拡散ポンプによる真空減圧下で封管する. 全長は約 18 cm である (図 B.4 左). 以上の行程により二重封管した石英管を図 B.4 に示した温度パターンで焼成する. 更に, 合成した単結晶試料を 1 mm 程度の厚みにスライスして石英管 ( $\phi 12 \times \phi 15$ ) に入れ, 油拡散ポンプで真空減圧し続けながらアニールを行なう (図 B.4 右).

表 B.5  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  単結晶の仕込み .

	Fe	Se	Te	合成試料の組成
形状	立方体	粒状	粒状	
純度	5N	6N	5N	
モル比	1	0.4	0.6	$\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}_{0.37}\text{Te}_{0.63}$

図 B.4  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  単結晶の封管の模式図 (左) と焼成温度パターン (右) .

## B.5 FeSe 単結晶

測定に用いた FeSe 純良単結晶は浦田隆広 氏と田邊洋一 氏により合成されたもので,  $\text{KCl}+\text{AlCl}_3$  フラックスを用いた化学気相成長法による単結晶合成の過程で液相成長した単結晶である. 気相成長では 30 – 40 日程度の合成時間を要するのに対し, 液相成長では気相成長と同程度の大きさ (但し  $\rho_0 \simeq 10 \mu\Omega\text{cm}$ ) の単結晶が 20 日程度で得られる. 以下, Böhmer ら [164], Huynh ら [169], Kasahara ら [165] の報告を参考に, 小川亮 氏・今井良宗 氏と合成を行なった際の手順を示す.

先ず, 表 B.6 に示した原料を合計 1g になるようグローブボックス内 (Ar 雰囲気)

で秤量する．フラックスとなる  $\text{KCl} + \text{AlCl}_3$  は，氷晶点が最低温 ( $128^\circ\text{C}$ ) となる組成比 ( $\text{KCl} : \text{AlCl}_3 = 1 : 2$ ) で混合した．秤量した原料を石英管 ( $\phi 8 \times \phi 10$ ) に入れ，大気曝露しないよう注意しながら真空封管 (全長約 20 cm) する (図 B.5 上)．焼成には 1 ゾーン環状炉を用い，図 B.5 に示した温度パターンで焼成する．石英管の高温側が  $390^\circ\text{C}$ ，低温側が  $240^\circ\text{C}$  となるような温度勾配を設ける．得られた単結晶にはフラックスが付着しているため，先ず多量の蒸留水にて洗浄した後，アセトンに入れて超音波洗浄を施し，乾燥させる．

表 B.6 FeSe 単結晶の仕込み．

	Fe	Se	KCl	$\text{AlCl}_3$
形状	立方体	粒	粉	粉
純度	5N	5N	6N	
モル比	1	1.1	5	10

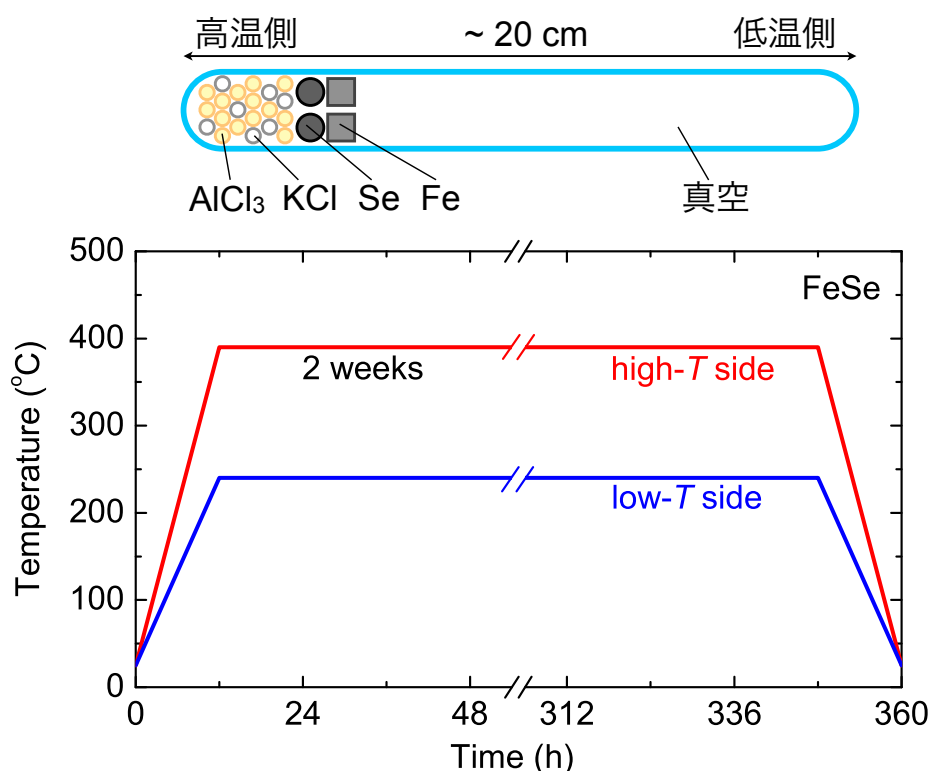


図 B.5 FeSe 単結晶の封管の模式図 (上) と焼成温度パターン (下)．焼成温度はそれぞれ高温側 ( ) と低温側 ( ) の温度を示してある．



## B.6 $\beta$ -PdBi<sub>2</sub> 単結晶

本研究では，Imai らの報告 [183] と同様に溶融成長 (melt-growth) 法 + 氷水クエンチにより  $\beta$ -PdBi<sub>2</sub> 単結晶を合成した．

まず，Ar 雰囲気にしたグローブボックス内にて原料である Pd (ワイヤ状，純度：3N) および Bi (粒状，純度：5N) を Pd : Bi = 1 : 2 のモル比になるよう合計 3 g 秤量し，石英管 ( $\phi 5 \times \phi 7$ ) に入れる．原料を大気曝露しないようにし，油拡散ポンプで真空減圧しながら 10 cm 程度の長さで封管する (図 B.6 左)．図 B.6 に示した温度パターンで焼成する．液相からゆっくりと  $\beta$  相へ転移させ，単結晶を成長させた後，電気炉から取り出した石英管ごと氷水に浸して急冷する．

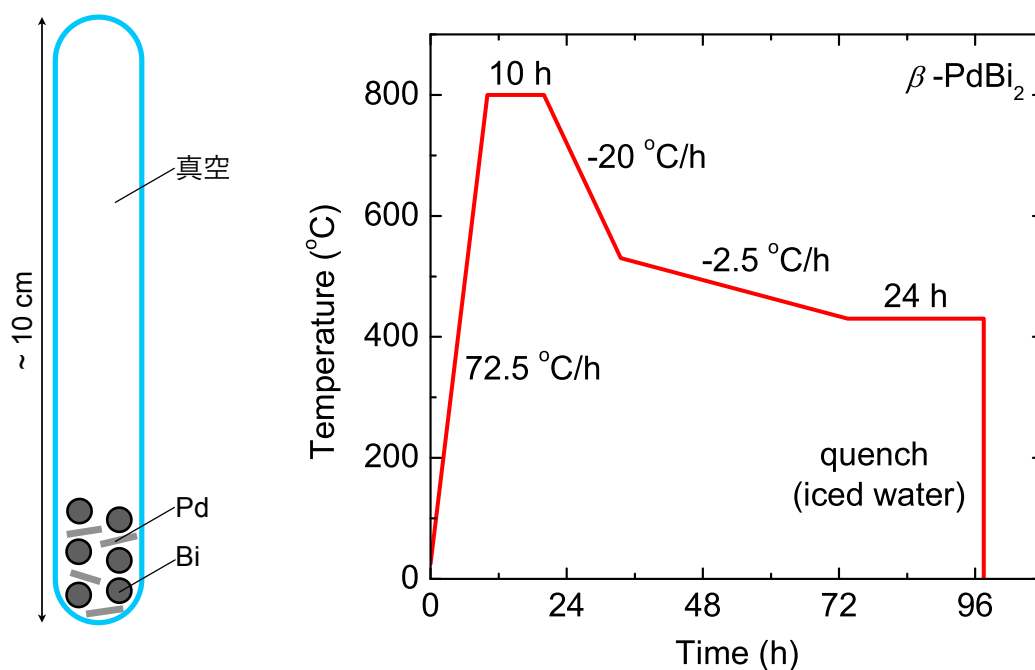


図 B.6  $\beta$ -PdBi<sub>2</sub> 単結晶の封管の模式図 (左) と焼成温度パターン (右)．

## 付録 C

# 異なるギャップを仮定した 2 バンドモデルでのフィット

第 8 章では,  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  ( $x = 0.3, 0.45$ ) に対する 2 バンドモデルフィットを行なう際に,  $k_x k_y$  面内での 2 回対称性を課した  $\Delta_e(\varphi, k_z)$  を仮定した. その結果, 異方性が非常に大きいノードレス  $\Delta_h$  とループノードル  $\Delta_e$  の組によって測定データを上手く再現できた. この付録では, 異なるギャップ構造を取るように制約条件を課した場合の 2 バンドモデルフィットの結果を示し, 前述の描像との差異を議論したい.

具体的に, 以下の 2 つのギャップ構造を考える. 1 つ目は, Zhang ら [115] の ARPES 実験から主張された水平ノードが  $\Delta_h$  に現れるギャップ構造である. このギャップ構造を再現すべく, 式 (8.20) に  $\Delta_h^{\max} \Delta_h^{\min} < 0$  という条件を課す.  $\Delta_e$  に関しては式 (8.20) を用いる. 2 つ目は, Yamashita らの角度分解熱伝導度測定 [180] で議論された 8 回対称な鉛直ノードが  $\Delta_e$  に現れるギャップ構造である. このギャップ構造を再現すべく, 電子面上のギャップとして式 (8.20) の代わりに

$$\Delta_e(\varphi, k_z) = \left( \frac{\Delta_e^{\max} + \Delta_e^{\min}}{2} \right) + \left( \frac{\Delta_e^{\max} - \Delta_e^{\min}}{2} \right) \cos(4\varphi) \quad (\text{C.1})$$

という  $k$  依存性を仮定する. これらの条件を課した 2 バンドモデルを用いて測定データをフィットした結果を図 C.1 および図 C.2 に示す.

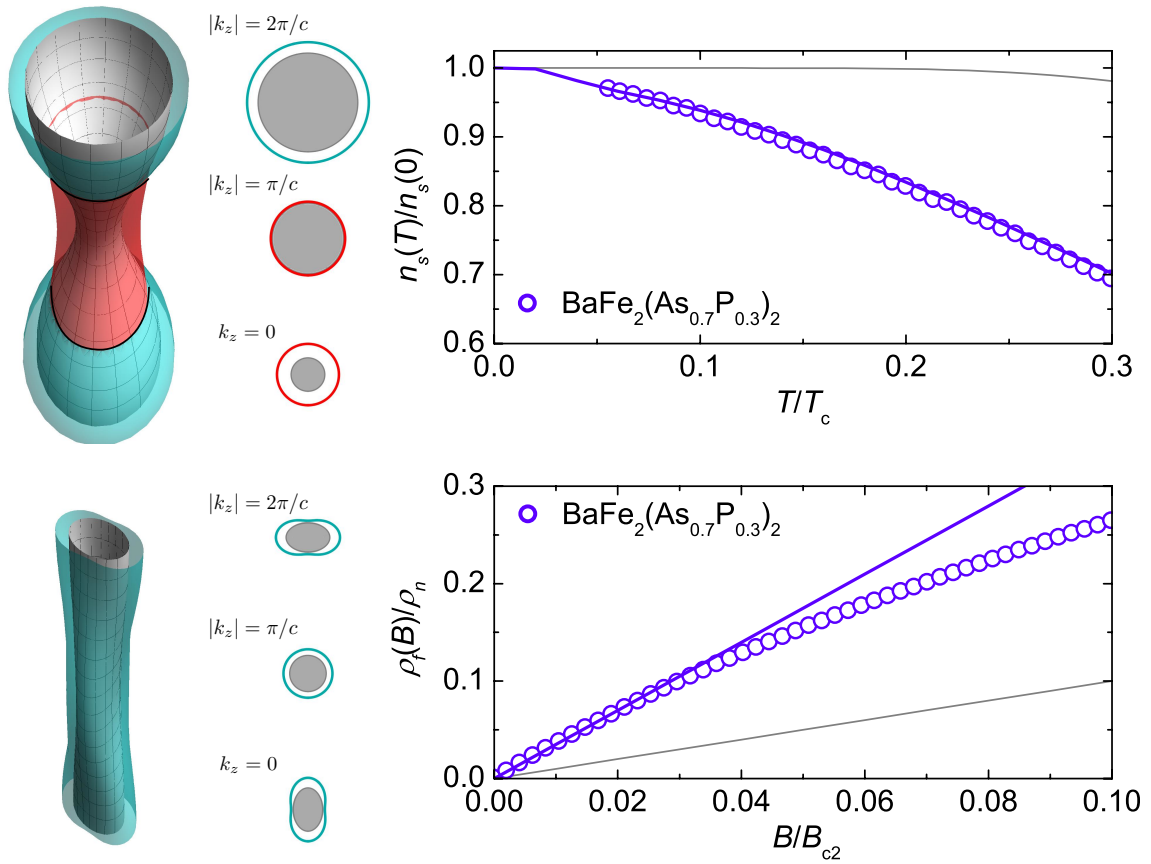


図 C.1 ホール面に水平ノードが生じるよう条件を課した場合のフィット結果 .

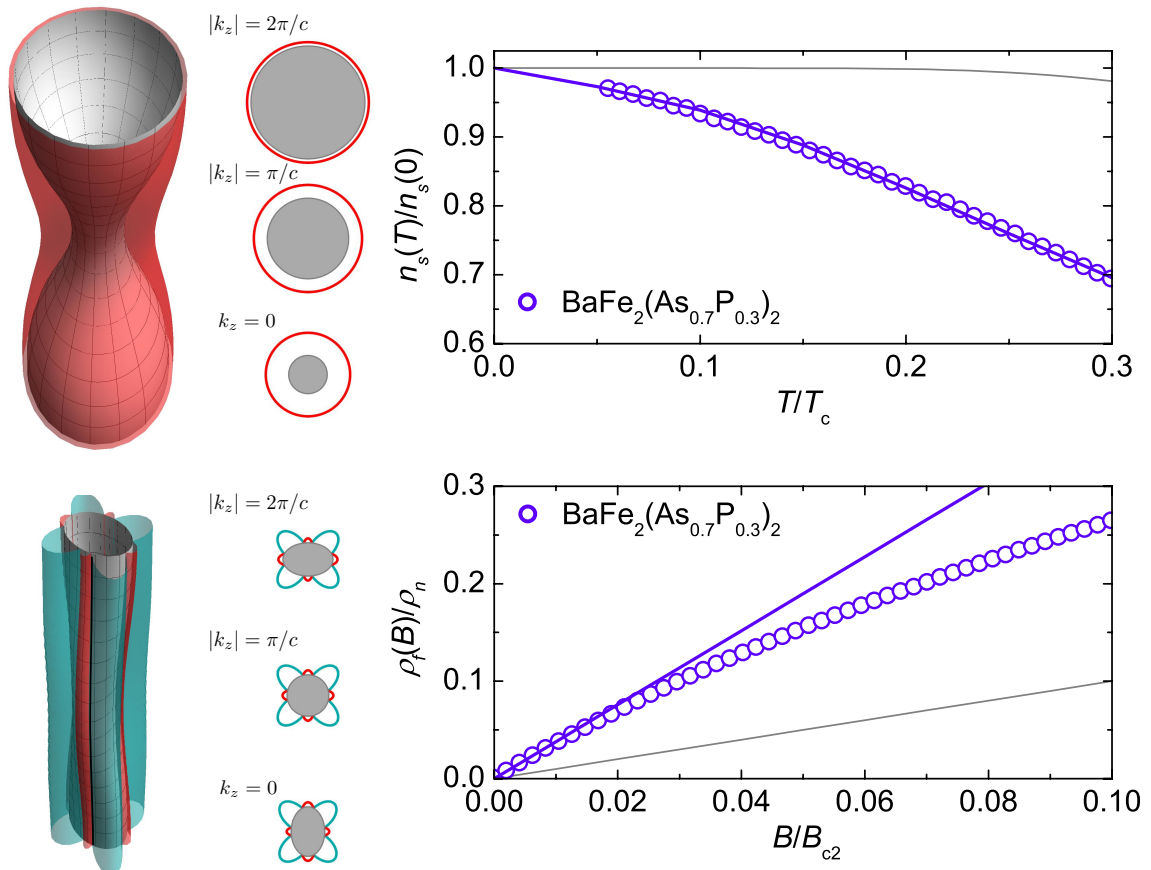


図 C.2 電子面に 8 回対称な鉛直ノードが生じるよう条件を課した場合のフィット結果 .

これらのギャップ構造に関しても測定データのフィットを行なうことは可能である。しかしながら，2 バンドモデルフィットで得られたギャップパラメータ（最大値・最小値）と ARPES によって観測されたギャップパラメータとの残差平方和を評価すれば，第 8 章で述べた「電子面上にループ型の線状ノーダルギャップ + ホール面に小さな極小を持つ異方的なノードレスギャップ」というギャップ構造が最も良いフィットを与えていることが分かる。

表 C.1 2 バンドモデルで評価した  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$  の超伝導ギャップ ( $k_B T_c$  単位). ARPES 測定 [116] による  $\Delta_h, \Delta_e$  との残差平方和 (RSS) も併記した。

ギャップ構造	$\Delta_h^{\max}$	$\Delta_h^{\min}$	$\Delta_e^{\max}$	$\Delta_e^{\min}$	RSS
ARPES [116]	3.1	1.9	0.8	-3.1	—
ノードレス $\Delta_h$ + ループノーダル $\Delta_e$	2.8	0.35	0.55	-2.8	2.6
ノードレス $\Delta_h$ + 鉛直ノーダル $\Delta_e$	2.8	0.47	0.55	-2.3	2.8
水平ノーダル $\Delta_h$ + ノードレス $\Delta_e$	2.0	-1.5	-0.31	-1.4	16

# 謝辞

本研究の遂行に際し、東京大学大学院総合文化研究科の前田京剛 教授には、指導教官として手厚いご指導を賜りました。卒業研究の配属時から数えて5年半に亘り、研究のイロハを教えて頂き大変感謝致しております。また、東京大学大学院新領域研究科の芝内孝禎 教授、同大学院総合文化研究科の加藤雄介 准教授、小野瀬佳文 准教授、上野和紀 准教授の各氏には、本論文の審査過程において数々のご助言とご指導を賜り、感謝致します。

本研究の遂行過程において、多くの方々からご協力・ご助言を賜りました。ここに簡単に紹介させて頂き、感謝の意を表したいと思います。

まず、前田研究室助教の今井良宗 助教には単結晶合成に欠かせない封管作業でご助力頂き、また、研究室のスムーズな運営にご尽力頂きました。東京大学物性研究所の瀧川仁 教授、上床美也 教授、松林和幸 助教（現 電気通信大情報理工学研究科准教授）、北川健太郎 博士（現 東京大学大学院理学系研究科講師）には  $\text{LiFeAs}_{1-x}\text{P}_x$ 、 $\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$ 、 $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$  の各単結晶を、産業技術総合研究所の永崎洋 博士、伊豫彰 博士、中島正道 博士（現 大阪大学大学院理学研究科田島研助教）には  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  単結晶を、東北大学大学院理学研究科の谷垣勝己 教授、田邊洋一 助教、浦田隆広 氏には純良  $\text{FeSe}$  単結晶を提供して頂きました。本研究はこれらの良質な単結晶なしでは遂行し得ないものであり、快く提供して下さったことに大変感謝しております。

理化学研究所の花栗哲郎 博士には、鉄系超伝導体の磁束量子の理解に大変有益となる情報を提供して頂きました。東京大学大学院総合文化研究科加藤研の星野晋太郎 博士、鐘俊傑（Chung Chun-Kit）氏、黒澤範行 氏、正木祐介 氏、大阪府立大ナノ科学・材料研究センターの林伸彦 講師、同大学工学研究科の東陽一 博士（現 Sungkyunkwan

大 Han 研 PD), 日本原子力研究開発機構の永井祐紀 博士には, 磁束量子に関する理論面での助言・議論をして頂きました。特に星野・正木の両氏は, 質問に行く度に毎回丁寧な解説・議論をして下さり, 理論を理解する上での大きな助力となりました。

低温サブセンターの松葉健 博士には, 実験に欠かせない液体  $\text{He} \cdot \text{N}_2$  の安定供給を, 鈴木智子 女史には前田研の秘書として, 自分たちが研究に専念できるようサポートして頂きました。前田研究室の先輩である石井悠衣 博士 (現 大阪府立大大学院工学研究科森研助教), 中村大輔 博士 (現 東京大学物性研究所嶽山研助教), 高橋英幸 博士 (現 神戸大学自然科学系先端融合研究環助教), 秋池孝則 氏, 鍋島冬樹 博士, 吉中泰輝 氏には, 様々な相談に乗って頂き研究生活を楽しく送ることができました。特に, 高橋氏には共同研究者として頻繁に議論・助言して頂き, 大変参考になりました。物理に対して真摯に取り組む先輩達に囲まれることで, 自分も研究に研鑽することができ, 感謝しています。また, 前田研究室の後輩である澤田雄一, 小川亮, 浅見大亮, 長澤幸佑の各氏には, 日々の研究生活にて手を貸りた機会も多々ありました。ご協力頂き, ありがとうございます。

本研究の一部は, 日本学術振興会の研究課題「鉄系超伝導体の新奇ギャップ構造に迫る磁束量子をプローブとした新方法論の確立」として助成を受けたものです。科研費・研究奨励費のおかげでより一層研究に取り組むことができました。

最後に, 精神面で支えて下さった両親と洋香さんに感謝いたします。

## 参考文献

- [1] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [2] 細野秀雄, 松石聡, 野村尚利, 平松秀典, *日本物理学会誌* **64**, 807 (2009).
- [3] 石田憲二, 佐藤卓, 芝内孝禎, 藤森淳, *日本物理学会誌* **64**, 817 (2009).
- [4] 黒木和彦, 有田亮太郎, 青木秀夫, *日本物理学会誌* **64**, 826 (2009).
- [5] 前田京剛, 今井良宗, 高橋英幸, *固体物理* **46**, 453 (2011).
- [6] P. J. Hirschfeld, M. M. Korshunov, and I. I. Mazin, *Rep. Prog. Phys.* **74**, 124508 (2011).
- [7] 荻野拓, 中島正道, 石田茂之, 永崎洋, 鉄系超伝導体, 超伝導分科会スクールテキスト 高温超伝導体(上)-物質と物理-(第二版)(応用物理学会, 2013).
- [8] H. Hosono and K. Kuroki, *Physica C* **514**, 399 (2015).
- [9] P. J. Hirschfeld, *Comptes Rendus Physique* **17**, 197 (2016).
- [10] Z. A. Ren, W. Lu, J. Yang, W. Yi, X. L. Shen, Z. C. Li, G. C. Che, X. L. D. L. L. Sun, F. Zhou, and Z. X. Zhao, *Chin. Phys. Lett.* **25**, 2215 (2008).
- [11] J. H. Tapp, Z. Tang, B. Lv, K. Sasmal, B. Lorenz, P. C. W. Chu, and A. M. Guloy, *Phys. Rev. B* **78**, 060505(R) (2008).
- [12] S. Kasahara, K. Hashimoto, H. Ikeda, T. Terashima, Y. Matsuda, and T. Shibauchi, *Phys. Rev. B* **85**, 060503(R) (2012).
- [13] D. R. Parker, M. J. P. Smith, T. Lancaster, A. J. Steele, I. Franke, P. J. Baker, F. L. Pratt, M. J. Pitcher, S. J. Blundell, and S. J. Clarke, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 057007 (2010).
- [14] A. F. Wang, X. G. Luo, Y. J. Yan, J. J. Ying, Z. J. Xiang, G. J. Ye, P. Cheng, Z. Y. Li, W. J. Hu, and X. H. Chen, *Phys. Rev. B* **85**, 224521 (2012).
- [15] T. M. McQueen, Q. Huang, V. Ksenofontov, C. Felser, Q. Xu, H. Zandbergen, Y. S. Hor, J. Allred, A. J. Williams, D. Qu, J. Checkelsky, N. P. Ong, and R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **79**, 014522 (2009).
- [16] Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi, and Y. Takano, *Appl.*

- Phys. Lett. **93**, 152505 (2008).
- [17] X. Zhu, F. Han, G. Mu, B. Zeng, P. Cheng, B. Shen, and H. H. Wen, Phys. Rev. B **79**, 024516 (2009).
- [18] H. Ogino, Y. Matsumura, Y. Katsura, K. Ushiyama, S. Horii, K. Kishio, and J. Shimoyama, Supercond. Sci. Technol. **22**, 075008 (2009).
- [19] F. Ye, S. Chi, W. Bao, X. F. Wang, J. J. Ying, X. H. Chen, H. D. Wang, C. H. Dong, and M. Fang, Phys. Rev. Lett. **107**, 137003 (2011).
- [20] Y. Liu, Q. Xing, K. W. Dennis, R. W. McCallum, and T. A. Lograsso, Phys. Rev. B **86**, 144507 (2012).
- [21] S. Kakiya, K. Kudo, Y. Nishikubo, K. Oku, E. Nishibori, H. Sawa, T. Yamamoto, T. Nnozaka, and M. Nohara, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 093704 (2011).
- [22] C. de la Cruz, Q. Huang, J. W. Lynn, J. Li, W. R. II, J. L. Zarestky, H. A. Mook, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, and P. C. D. Dai, Nature **453**, 899 (2008).
- [23] 内野倉國光, 前田京剛, 寺崎一郎, 高温超伝導体の物性 (培風館, 1995).
- [24] D. J. Singh and M. H. Du, Phys. Rev. Lett. **100**, 237003 (2008).
- [25] G. F. Chen, T. Xia, H. X. Yang, J. Q. Li, P. Zheng, J. L. Luo, and N. L. Wang, Supercond. Sci. Technol. **22**, 072001 (2009).
- [26] J. Guo, S. Jin, G. Wang, S. Wang, K. Zhu, T. Zhou, M. He, and X. Chen, Phys. Rev. B **82**, 180520(R) (2010).
- [27] H. Ding, P. Richard, K. Nakayama, K. Sugawara, T. Arakane, Y. Sekiba, A. Takayama, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, Z. Wang, X. Dai, Z. Fang, G. F. Chen, J. L. Luo, and N. L. Wang, Europhys. Lett. **83**, 47001 (2008).
- [28] F. Ma, W. Ji, J. Hu, Z. Y. Lu, and T. Xiang, Phys. Rev. Lett. **102**, 177003 (2009).
- [29] L. C. Hebel and C. P. Slichter, Phys. Rev. **113**, 1504 (1959).
- [30] K. Hashimoto, S. Kasahara, R. Katsumata, Y. Mizukami, M. Yamashita, H. Ikeda, T. Terashima, A. Carrington, Y. Matsuda, and T. Shibauchi, Phys. Rev. Lett. **108**, 047003 (2012).
- [31] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du, Phys. Rev. Lett. **101**, 057003 (2008).
- [32] K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki, Phys. Rev. Lett. **101**, 087004 (2008).
- [33] K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita, and H. Aoki, Phys. Rev. B **79**, 224511 (2009).



- [34] S. Onari and H. Kontani, Phys. Rev. Lett. **103**, 177001 (2009).
- [35] Y. Yanagi, Y. Yamakawa, and Y. Ono, Phys. Rev. B **81**, 054518 (2010).
- [36] P. Anderson, J. Phys. Chem. Solids **11**, 26 (1959).
- [37] A. Kawabata, S. C. Lee, T. Motoshi, Y. Kobayashi, and M. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 103704 (2008).
- [38] M. Sato, Y. Kobayashi, S. C. Lee, H. Takahashi, E. Satomi, and Y. Miura, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 014710 (2009).
- [39] F. Nabeshima, Y. Kobayashi, Y. Imai, I. Tsukada, and A. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 010102 (2012).
- [40] T. Goto, R. Kurihara, K. Araki, K. Mitsutomo, M. Akatsu, Y. Nemoto, S. Tatematsu, and M. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 073702 (2011).
- [41] R. M. Fernandes, L. H. VanBebber, S. Bhattacharya, P. Chandra, V. Kephens, D. Mandrus, M. A. McGuire, B. C. Sales, A. S. Sefat, and J. Schmalian, Phys. Rev. Lett. **105**, 157003 (2010).
- [42] A. A. Abrikosov, Sov. Phys. JETP **5**, 1174 (1957).
- [43] H. F. Hess, R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles, and J. V. Waszczak, Phys. Rev. Lett. **62**, 214 (1989).
- [44] G. Eilenberger, Z. Phys. **214**, 195 (1968).
- [45] 加藤雄介, 固体物理 **48**, 445 (2013).
- [46] 加藤雄介, 固体物理 **49**, 67 (2014).
- [47] 加藤雄介, 固体物理 **49**, 395 (2014).
- [48] 加藤雄介, 固体物理 **50**, 101 (2015).
- [49] C. Caroli, P. G. de Gennes, and J. Matricon, Phys. Lett. **9**, 307 (1964).
- [50] I. Maggio-Aprile, C. Renner, A. Erb, E. Walker, and O. Fischer, Phys. Rev. Lett. **75**, 2754 (1995).
- [51] S. H. Pan, E. W. Hudson, A. K. Gupta, K. W. Ng, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis, Phys. Rev. Lett. **85**, 1536 (2000).
- [52] N. Hayashi, T. Isoshima, M. Ichioka, and K. Machida, Phys. Rev. Lett. **80**, 2921 (1998).
- [53] N. B. Kopnin and V. E. Kravtsov, Sov. Phys. JETP Lett. **23**, 578 (1976).
- [54] N. B. Kopnin and V. E. Kravtsov, Sov. Phys. JETP **44**, 865 (1976).
- [55] G. Blatter, M. Y. Feigel'man, Y. B. Geshkenbein, A. I. Larkin, and V. M. Vinokur, Rev. Mod. Phys. **66**, 1125 (1994).
- [56] A. I. Larkin and Y. N. Ovchinnikov, Sov. Phys. JETP Lett. **23**, 187 (1976).
- [57] M. Golosovsky, M. Tsindlekht, and D. Davidov, Supercond. Sci. Technol.

- 9, 1 (1996).
- [58] J. Bardeen and M. J. Stephen, Phys. Rev. **140**, A1169 (1965).
- [59] A. I. Larkin and Y. N. Ovchinnikov, J. Low Temp. Phys. **43**, 409 (1979).
- [60] J. Bardeen and R. D. Sherman, Phys. Rev. B **12**, 2634 (1975).
- [61] L. Kramer and W. Pesch, Z. Physik **269**, 59 (1974).
- [62] P. Nozières and W. F. Vinen, Philos. Mag. **14**, 667 (1966).
- [63] W. F. Vinen and A. C. Warren, Proc. Phys. Soc. **91**, 409 (1967).
- [64] M. W. Coffey and J. R. Clem, Phys. Rev. Lett. **67**, 386 (1991).
- [65] A. R. Strnad, C. F. Hempstead, and Y. B. Kim, Phys. Rev. Lett. **13**, 794 (1964).
- [66] N. B. Kopnin and G. E. Volovik, Phys. Rev. Lett. **79**, 1377 (1997).
- [67] S. Kambe, A. D. Huxley, P. Rodière, and J. Flouquet, Phys. Rev. Lett. **83**, 1842 (1999).
- [68] C. R. Hu and R. S. Thompson, Phys. Rev. Lett. **31**, 217 (1973).
- [69] M. S. Pambianchi, D. H. Wu, L. Ganapathi, and S. M. Anlage, IEEE Trans. Appl. Supercond. **3**, 2774 (1993).
- [70] Y. Matsuda, N. P. Ong, Y. F. Yan, J. M. Harris, and J. B. Peterson, Phys. Rev. B **49**, 4380 (1994).
- [71] Y. Tsuchiya, K. Iwaya, K. Kinoshita, T. Hanaguri, H. Kitano, A. Maeda, K. Shibata, T. Nishizaki, and N. Kobayashi, Phys. Rev. B **63**, 184517 (2001).
- [72] Y. Matsuda, A. Shibata, K. Izawa, H. Ikuta, M. Hasegawa, and Y. Kato, Phys. Rev. B **66**, 014527 (2002).
- [73] G. E. Volovik, Sov. Phys. JETP Lett. **65**, 491 (1997).
- [74] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, Nature **410**, 63 (2001).
- [75] 田島節子, 低温工学 **41**, 455 (2006).
- [76] A. Shibata, M. Matsumoto, K. Izawa, Y. Matsuda, S. Lee, and S. Tajima, Phys. Rev. B **68**, 060501(R) (2003).
- [77] J. Goryo and H. Matsukawa, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 1394 (2005).
- [78] S. Akutagawa, T. Ohashi, H. Kitano, A. Maeda, J. Goryo, H. Matsukawa, and J. Akimitsu, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 064701 (2008).
- [79] G. Blumberg, A. Mialitsin, B. S. Dennis, M. V. Klein, N. D. Zhigadlo, and J. Karpinski, Phys. Rev. Lett. **99**, 227002 (2007).
- [80] A. J. Leggett, Prog. Theor. Phys. **36**, 901 (1966).
- [81] X. Hu and Z. Wang, Phys. Rev. B **85**, 064516 (2012).

- [82] S. Z. Lin and L. N. Bulaevskii, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 087003 (2013).
- [83] J. C. Slater, *Rev. Mod. Phys.* **18**, 441 (1946).
- [84] M. A. Tanatar, J. P. Reid, S. R. de Cotret, N. Doiron-Leyraud, F. Laliberté, E. Hassinger, J. Chang, H. Kim, K. Cho, Y. J. Song, Y. S. Kwon, R. Prozorov, and L. Taillefer, *Phys. Rev. B* **84**, 054507 (2011).
- [85] F. Wei, F. Chen, K. Sasmal, B. Lv, Z. J. Tang, Y. Y. Xue, A. M. Guloy, and C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **81**, 134527 (2010).
- [86] U. Stockert, M. Abdel-Hafiez, D. V. Evtushinsky, V. B. Zabolotnyy, A. U. B. Wolter, S. Wurmehl, I. Morozov, R. Klingeler, S. V. Borisenko, and B. Büchner, *Phys. Rev. B* **83**, 224512 (2011).
- [87] H. Kim, M. A. Tanatar, Y. J. Song, Y. S. Kwon, and R. Prozorov, *Phys. Rev. B* **83**, 100502(R) (2011).
- [88] Y. Imai, H. Takahashi, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, N. Nakai, Y. Nagai, Y. Uwatoko, M. Machida, and A. Maeda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 013704 (2011).
- [89] H. Takahashi, Y. Imai, S. Komiya, I. Tsukada, and A. Maeda, *Phys. Rev. B* **84**, 132503 (2011).
- [90] T. Okada, H. Takahashi, Y. Imai, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, and A. Maeda, *Phys. Rev. B* **86**, 064516 (2012).
- [91] S. V. Borisenko, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, T. K. Kim, I. V. Morozov, A. N. Yaresko, A. A. Kordyuk, G. Behr, A. Vasiliev, R. Follath, and B. Büchner, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 067002 (2010).
- [92] K. Umezawa, Y. Li, H. Miao, K. Nakayama, Z. H. Liu, P. Richard, T. Sato, J. B. He, D. M. Wang, G. F. Chen, H. Ding, T. Takahashi, and S. C. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 037002 (2012).
- [93] Z. Li, Y. Ooe, X. C. Wang, Q. Q. Liu, C. Q. Jin, M. Ichioka, and G. Q. Zheng, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 083702 (2010).
- [94] T. Hanaguri, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, Y. Mazaki, Y. Uwatoko, and H. Takagi, *Phys. Rev. B* **85**, 214505 (2012).
- [95] Y. Imai, H. Takahashi, T. Okada, T. Yoshinaka, S. Komiya, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, I. Tsukada, Y. Uwatoko, and A. Maeda, *Physica C* **471**, 630 (2011).
- [96] T. Okada, H. Takahashi, Y. Imai, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, and A. Maeda, *Physica C* **484**, 27 (2013).
- [97] J. I. Gittleman and B. Rosenblum, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 734 (1996).

- [98] N. R. Werthamer, K. Helfand, and P. C. Hohenberg, *Phys. Rev.* **147**, 295 (1966).
- [99] S. Khim, B. Lee, J. W. Kim, E. S. Choi, G. R. Stewart, and K. H. Kim, *Phys. Rev. B* **84**, 104502 (2011).
- [100] K. Takaki, A. Koizumi, T. Hanaguri, M. Nohara, H. Takagi, K. Kitazawa, Y. Kato, Y. Tsuchiya, H. Kitano, and A. Maeda, *Phys. Rev. B* **66**, 184511 (2002).
- [101] C. Putzke, A. I. Coldea, I. Guillamòn, D. Vignolles, A. McCollam, D. LeBoeuf, M. D. Watson, I. I. Mazin, S. Kasahara, T. Terashima, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and A. Carrington, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 047002 (2012).
- [102] S. Li, C. de la Cruz, Q. Huang, G. F. Chen, T. L. Xia, J. L. Luo, N. L. Wang, and P. Dai, *Phys. Rev. B* **80**, 020504 (2009).
- [103] Z. H. Liu, P. Richard, K. Nakayama, G. F. Chen, S. Dong, J. B. He, D. M. Wang, T. L. Xia, K. Umezawa, T. Kawahara, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, T. Qian, Y. Huang, N. Xu, Y. Shi, H. Ding, and S. C. Wang, *Phys. Rev. B* **84**, 064519 (2011).
- [104] S. Y. Zhou, X. C. Hong, X. Qiu, B. Y. Pan, Z. Zhang, X. L. Li, W. N. Dong, A. F. Wang, X. G. Luo, X. H. Chen, and S. Y. Li, *Europhys. Lett.* **101**, 17007 (2013).
- [105] T. Okada, H. Takahashi, Y. Imai, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, and A. Maeda, *Physica C* **494**, 109 (2013).
- [106] K. Cho, M. A. Tanatar, N. Spyrisson, H. Kim, Y. Song, P. Dai, C. L. Zhang, and R. Prozorov, *Phys. Rev. B* **86**, 020508(R) (2012).
- [107] R. Prozorov and V. G. Kogan, *Rep. Prog. Phys.* **74**, 124505 (2011).
- [108] N. Spyrisson, M. A. Tanatar, K. Cho, Y. Song, P. Dai, C. Zhang, and R. Prozorov, *Phys. Rev. B* **86**, 144528 (2012).
- [109] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 107006 (2008).
- [110] F. Ning, K. Ahilan, T. Imai, A. S. Sefat, R. Jin, M. A. Mcguire, B. C. Sales, and D. Mandrus, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 013711 (2009).
- [111] S. Kasahara, T. Shibauchi, K. Hashimoto, K. Ikada, S. Tonegawa, R. Okazaki, H. Shishido, H. Ikeda, H. Takeya, K. Hirata, T. Terashima, and Y. Matsuda, *Phys. Rev. B* **81**, 184519 (2010).
- [112] M. Nakajima, S. Uchida, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, and H. Eisaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 104710 (2012).

- [113] Y. Nakai, T. Iye, S. Kitagawa, K. Ishida, S. Kasahara, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and T. Terashima, Phys. Rev. B **81**, 020503(R) (2010).
- [114] K. Hashimoto, M. Yamashita, S. Kasahara, Y. Senshu, N. Nakata, S. Tonegawa, K. Ikada, A. Serafin, A. Carrington, T. Terashima, H. Ikeda, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, Phys. Rev. B **81**, 22501(R) (2010).
- [115] Y. Zhang, Z. R. Ye, Q. Q. Ge, F. Chen, J. Jiang, M. Xu, B. P. Xie, and D. L. Feng, Nat. Phys. **8**, 2248 (2012).
- [116] T. Yoshida, S. Ideta, T. Shimojima, W. Malaeb, K. Shinada, H. Suzuki, I. Nishi, A. Fujimori, K. Ishizaka, S. Shin, Y. Nakashima, H. Anzai, M. Arita, A. Ino, H. Namatame, M. Taniguchi, H. Kumigashira, K. Ono, S. Kasahara, T. Shibauchi, T. Terashima, Y. Matsuda, M. Nakajima, S. Uchida, Y. Tomioka, T. Ito, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Ikeda, R. Arita, T. Saito, S. Onari, and H. Kontani, Sci. Rep. **4**, 7292 (2014).
- [117] T. Okada, Y. Imai, H. Takahashi, M. Nakajima, A. Iyo, H. Eisaki, and A. Maeda, Physica C **504**, 24 (2014).
- [118] T. Okada *et al.*, “Superconducting-gap investigation of iron pnictides via combinatorial microwave techniques,” (2015), *submitted*.
- [119] P. J. Hirschfeld and N. Goldenfeld, Phys. Rev. B **48**, 4219(R) (1993).
- [120] T. Nomoto and H. Ikeda, Phys. Rev. Lett. **111**, 167001 (2013).
- [121] V. Mishra, S. Graser, and P. J. Hirschfeld, Phys. Rev. B **84**, 014524 (2011).
- [122] S. D. , Y. Fasano, S. Kasahara, T. Terashima, T. Shibauchi, Y. Matsuda, M. Konczykowski, H. Pastoriza, and C. J. van der Beek, Phys. Rev. B **87**, 094506 (2013).
- [123] Z. R. Ye, Y. Zhang, F. Chen, M. Xu, Q. Q. Ge, J. Jiang, B. P. Xie, and D. L. Feng, Phys. Rev. B **86**, 035136 (2012).
- [124] K. Sasmal, B. Lv, B. Lorenz, A. M. Guloy, F. Chen, Y. Y. Xue, and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **101** (2008).
- [125] A. Leithe-Jasper, W. Schnelle, C. Geibel, and H. Rosner, Phys. Rev. Lett. **101**, 207004 (2008).
- [126] H. L. Shi, H. X. Yang, H. F. Tian, J. B. Lu, Z. W. Wang, Y. B. Qin, Y. J. Song, and J. Q. Li, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 125702 (2010).
- [127] Y. Nishikubo, S. Kakiya, M. Danura, K. Kudo, and M. Nohara, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 095002 (2010).
- [128] T. Kobayashi, S. Miyasaka, and S. Tajima, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, SB045 (2012).

- [129] T. Dulguun, H. Mukuda, T. Kobayashi, F. Engetsu, H. Kinouchi, M. Yashima, Y. Kitaoka, S. Miyasaka, and S. Tajima, *Phys. Rev. B* **85**, 144515 (2012).
- [130] Y. Bang, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 217001 (2010).
- [131] H. Takahashi, T. Okada, Y. Imai, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, and A. Maeda, *Phys. Rev. B* **86**, 144525 (2012).
- [132] T. Kida, T. Kobayashi, S. Miyasaka, S. Tajima, and M. Hagiwara, *J. Low Temp. Phys.* **170**, 346 (2013).
- [133] T. Kobayashi, S. Miyasaka, S. Tajima, and N. Chikumoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 104702 (2014).
- [134] J. Murphy, C. P. Strehlow, K. Cho, M. A. Tanatar, N. Salovich, R. W. Giannetta, T. Kobayashi, S. Miyasaka, S. Tajima, and R. Prozorov, *Phys. Rev. B* **87**, 140505(R) (2013).
- [135] H. Suzuki, T. Kobayashi, S. Miyasaka, T. Yoshida, K. Okazaki, L. C. C. A. II, S. Ideta, M. Y. M. Hashimoto, D. H. Lu, Z. X. Shen, K. Ono, H. Kumigashira, S. Tajima, and A. Fujimori, *Phys. Rev. B* **89**, 184513 (2014).
- [136] Y. Mizuguchi and Y. Takano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 102001 (2010).
- [137] S. Masaki, H. Kotegawa, Y. Hara, H. Tou, K. Murata, Y. Mizuguchi, and Y. Takano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 063704 (2009).
- [138] K. Nakayama, T. Sato, P. Richard, T. Kawahara, Y. Sekiba, T. Qian, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, H. Ding, and T. Takahashi, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 197001 (2010).
- [139] H. Miao, P. Richard, Y. Tanaka, K. Nakayama, T. Qian, K. Umezawa, T. Sato, Y. M. Xu, Y. B. Shi, N. Xu, X. P. Wang, P. Zhang, H. B. Yang, Z. Xu, J. S. Wen, G. D. Gu, X. Dai, J. P. Hu, T. Takahashi, and H. Ding, *Phys. Rev. B* **85**, 094506 (2012).
- [140] K. Okazaki, Y. Ito, Y. Ota, Y. Kotani, T. Shimojima, T. Kiss, S. Watanabe, C. T. Chen, S. Niitaka, T. Hanaguri, H. Takagi, A. Chainani, and S. Shin, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 237011 (2012).
- [141] B. Zeng, G. Mu, H. Q. Luo, T. Xiang, I. I. Mazin, H. Yang, L. Shan, C. Ren, P. C. Dai, and H. H. Wen, *Nat. Commun.* **10**, 1038 (2010).
- [142] T. Hanaguri, S. Niitaka, K. Kuroki, and H. Takagi, *Science* **328**, 474 (2010).
- [143] A. A. Abrikosov and L. P. Gor'kov, *Sov. Phys. JETP* **12**, 1243 (1961).
- [144] K. Maki, *Prog. Theor. Phys.* **29**, 333 (1963).
- [145] S. Skalski, O. Betbeder-Matibet, and P. R. Weiss, *Phys. Rev.* **136**, A1500

- (1964).
- [146] R. Khasanov, K. Conder, E. Pomjakushina, A. Amato, C. Baines, Z. Bukowski, J. Karpinski, S. Katrych, H. Klauss, H. Luetkens, A. Shengelaya, and N. D. Zhigadlo, *Phys. Rev. B* **78**, 220510(R) (2008).
  - [147] H. Kim, C. Martin, R. T. Gordon, M. A. Tanatar, J. Hu, B. Qian, Z. Q. Mao, R. Hu, C. Petrovic, N. Salovich, R. Giannetta, and R. Prozorov, *Phys. Rev. B* **81**, 180503(R) (2010).
  - [148] T. Klein, D. Braithwaite, A. Demuer, W. Knafo, G. Lapertot, C. Marcenat, P. Rodière, I. Sheikin, P. Strobel, A. Sulpice, and P. Toulemonde, *Phys. Rev. B* **82**, 184506 (2010).
  - [149] T. Okada, F. Nabeshima, H. Takahashi, Y. Imai, and A. Maeda, *Phys. Rev. B* **91**, 054510 (2015).
  - [150] W. Si, S. J. Han, X. Shi, S. N. Ehrlich, J. Jaroszynski, A. Goyal, and Q. Li, *Nat. Commun.* **4**, 2337 (2013).
  - [151] S. Khim, J. W. Kim, E. S. Choi, Y. Bang, M. Nohara, H. Takagi, and K. H. Kim, *Phys. Rev. B* **81**, 184511 (2010).
  - [152] H. Lei, R. Hu, E. S. Choi, J. B. Warren, and C. Petrovic, *Phys. Rev. B* **81**, 094518 (2010).
  - [153] T. Kida, T. Matsunaga, M. Hagiwara, Y. Mizuguchi, Y. Takano, and K. Kindo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 113701 (2009).
  - [154] A. Pourret, L. Malone, A. B. Antunes, C. S. Yadav, P. L. Paulose, B. Fauquè, and K. Behnia, *Phys. Rev. B* **83**, 020504(R) (2011).
  - [155] Y. B. Kim, C. F. Hempstead, and A. R. Strnad, *Phys. Rev.* **139**, A1163 (1965).
  - [156] R. J. Pedersen, Y. B. Kim, and R. S. Thompson, *Phys. Rev. B* **7**, 982 (1973).
  - [157] N. Fogel', *Sov. Phys. JETP* **36**, 725 (1973).
  - [158] A. Schmid, *Phys. Kondens. Materie* **5**, 302 (1966).
  - [159] L. Gorkov and G. Eliashberg, *Sov. Phys. JETP* **27**, 328 (1968).
  - [160] R. S. Thompson and C. R. Hu, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1352 (1971).
  - [161] C. R. Hu and R. S. Thompson, *Phys. Rev. B* **6**, 110 (1972).
  - [162] C. Caroli and K. Maki, *Phys. Rev.* **164**, 591 (1967).
  - [163] H. Yang, Z. Wang, D. Fang, Q. Deng, Q. H. Wang, Y. Y. Xiang, Y. Yang, and H. H. Wen, *Nat. Commun.* **4**, 2749 (2013).
  - [164] A. E. Böhmer, F. Hardy, F. Eilers, D. Ernst, P. Adelmann, P. Schweiss, T. Wolf, and C. Meingast, *Phys. Rev. B* **87**, 180505(R) (2013).

- [165] S. Kasahara, T. Watashige, T. Hanaguri, Y. Kohsaka, T. Yamashita, Y. Shimoyama, Y. Mizukami, R. Endo, H. Ikeda, K. Aoyama, T. Terashima, S. Uji, T. Wolf, H. von Löhneysen, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **111**, 16309 (2014).
- [166] T. Terashima, N. Kikugawa, A. Kiswandhi, E. S. Choi, J. S. Brooks, S. Kasahara, T. Watashige, H. Ikeda, T. Shibauchi, Y. Matsuda, T. Wolf, A. E. Böhrer, F. Hardy, C. Meingast, H. v. Löhneysen, M. Suzuki, R. Arita, and S. Uji, *Phys. Rev. B* **90**, 144517 (2014).
- [167] C. L. Song, Y. L. Wang, P. Cheng, Y. P. Jiang, W. Li, T. Zhang, Z. Li, K. He, L. Wang, J. F. Jia, H. H. Hung, C. Wu, X. Ma, X. Chen, and Q. K. Xue, *Science* **332**, 1410 (2011).
- [168] 岡田達典, 藤美基, 今井良宗, 浦田隆広, 田邊洋一, 谷垣勝己, 前田京剛, 日本物理学会講演概要集 **69**, 435 (2014).
- [169] K. K. Huynh, Y. Tanabe, T. Urata, H. Oguro, S. Heguri, K. Watanabe, and K. Tanigaki, *Phys. Rev. B* **90**, 144516 (2014).
- [170] Y. Sun, S. Pyon, T. Tamegai, R. Kobayashi, T. Watashige, S. Kasahara, Y. Matsuda, T. Shibauchi, and H. Kitamura, *Appl. Phys. Express* **8**, 113102 (2015).
- [171] 花栗哲郎, 綿重達哉, 幸坂祐生, 岩谷克也, 付英双, 町田理, 笠原成, 渡辺大樹, 水上雄太, 三上拓也, 川本雄太, 蔵田聡, 芝内孝禎, 松田祐司, A. Bohmer, T. Wolf, C. Meingast, and H. v. Lohneysen, 日本物理学会講演概要集 **69**, 436 (2014).
- [172] A. Maeda, H. Kitano, K. Kinoshita, T. Nishizaki, K. Shibata, and N. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 094708 (2007).
- [173] A. Maeda, Y. Tsuchiya, K. Iwaya, K. Kinoshita, H. K. a, T. Hanaguri, T. Nishizaki, K. Shibata, N. Kobayashi, J. Takeya, K. Nakamura, and Y. Ando, *Physica C* **362**, 127 (2001).
- [174] A. Maeda, T. Umetsu, and H. Kitano, *Physica C* **460**, 1202 (2007).
- [175] A. Maeda, T. Okada, H. Takahashi, F. Nabeshima, Y. Imai, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, M. Nakajima, A. Iyo, and H. Eisaki, *Quantum Matter* **4**, 308 (2015).
- [176] B. S. Chandrasekhar and D. Einzel, *Ann. Physik* **2**, 535 (1993).
- [177] T. Hajiri, T. Ito, R. Niwa, M. Matsunami, B. H. Min, Y. S. Kwon, and S. Kimura, *Phys. Rev. B* **85**, 094509 (2012).
- [178] M. P. Allan, A. W. Rost, A. P. Mackenzie, Y. Xie, J. C. Davis, K. Kihou,



- C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, and T. Chuang, *Science* **336**, 563 (2012).
- [179] K. Suzuki, H. Usui, and K. Kuroki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 013710 (2011).
- [180] M. Yamashita, Y. Senshu, T. Shibauchi, S. Kasahara, K. Hashimoto, D. Watanabe, H. Ikeda, T. Terashima, I. Vekhter, A. B. Vorontsov, and Y. Matsuda, *Phys. Rev. B* **84**, 060507(R) (2011).
- [181] S. Sasaki and Y. Ando, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 217001 (2011).
- [182] Y. S. Hor, J. G. Checkelsky, D. Qu, N. P. Ong, and R. J. Cava, *J. Phys. Chem. Solids* **72**, 572 (2011).
- [183] Y. Imai, F. Nabeshima, T. Yoshinaka, K. Miyatani, R. Kondo, S. K. I. Tsukada, and A. Maeda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 113708 (2012).
- [184] N. N. Zhuravlev, *Sov. Phys. JETP* **5**, 1064 (1957).
- [185] Y. Nakajima, T. Nakagawa, T. Tamegai, and H. Harima, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 157001 (2008).
- [186] Y. Nakajima, H. Hidaka, T. Nakagawa, T. Tamegai, T. Nishizaki, T. Sasaki, and N. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **85**, 174524 (2012).
- [187] M. Sakano, K. Okawa, M. Kanou, H. Sanjo, T. Okuda, T. Sasagawa, and K. Ishizaka, *Nat. Commun.* **6**, 8595 (2015).
- [188] I. Shein and A. Ivanovskii, *J. Supercond. Nov. Magn.* **26**, 1 (2013).
- [189] H. Okamoto, *J. Ph. Equil.* **15**, 191 (1994).
- [190] 岡田達典, 佐々木遼, 今井良宗, 前田京剛, *日本物理学会講演概要集* **70**, 1654 (2015).
- [191] E. Herrera, I. Guillamón, J. A. Galvis, A. Correa, A. Fente, R. F. Luccas, F. J. Mompean, M. García-Hernández, S. Vieira, J. P. Brison, and H. Suderow, *Phys. Rev. B* **92**, 054507 (2015).
- [192] D. C. Mattis and J. Bardeen, *Phys. Rev.* **111**, 412 (1958).
- [193] D. A. Bonn, S. Kamal, K. Zhang, R. Liang, D. J. Baar, E. Klein, and W. N. Hardy, *Phys. Rev. B* **50**, 4051 (1994).
- [194] T. Shibauchi, A. Maeda, H. Kitano, T. Honda, and K. Uchinokura, *Physica C* **203**, 315 (1992).
- [195] T. Shibauchi, H. Kitano, A. Maeda, H. Asaoka, H. Takei, I. Shigaki, T. Kimura, K. Kishio, K. Izumi, T. Suzuki, and K. Uchinokura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 3266 (1996).
- [196] K. Hashimoto, T. Shibauchi, T. Kato, K. Ikada, R. Okazaki, H. Shishido, M. Ishikado, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, S. Shamoto, and Y. Matsuda, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 017002 (2009).

- 
- [197] B. B. Jin, T. Dahm, A. I. Gubin, E. M. Choi, H. J. Kim, S. I. Lee, W. N. Kang, and N. Klein, Phys. Rev. Lett. **91**, 127006 (2003).
- [198] T. Taen, Y. Tsuchiya, Y. Nakajima, and T. Tamegai, Phys. Rev. B **80**, 092502 (2009).
- [199] S. Komiya, M. Hanawa, I. Tsukada, and A. Maeda, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 064710 (2013).

# 論文リスト

## 本研究関連論文

1. T. Okada, H. Takahashi, Y. Imai, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, A. Maeda,  
“Microwave surface-impedance measurements of the electronic state and dissipation of magnetic vortices in superconducting LiFeAs single crystals”,  
Phys. Rev. B **86**, 064516 (2012) .
2. H. Takahashi, T. Okada, Y. Imai, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, A. Maeda,  
“Investigation of the superconducting gap structure in  $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$  studied by magnetic penetration depth and flux flow resistivity analysis”,  
Phys. Rev. B **86**, 144525 (2012).
3. T. Okada, H. Takahashi, Y. Imai, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, A. Maeda,  
“Low energy excitations inside the vortex core of LiFe(As,P) single crystals investigated by microwave-surface impedance”,  
Physica C **484**, 27 (2013).
4. T. Okada, H. Takahashi, Y. Imai, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, A. Maeda,  
“Magnetic penetration depth and flux-flow resistivity measurements on  $\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$  single crystals”,  
Physica C **494**, 109 (2013).
5. T. Okada, Y. Imai, H. Takahashi, M. Nakajima, A. Iyo, H. Eisaki, A. Maeda,

- “Penetration depth and flux-flow resistivity measurements of  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.55}\text{P}_{0.45})_2$  single crystals”,  
*Physica C* **504**, 24 (2014).
6. A. Maeda, T. Okada, H. Takahashi, F. Nabeshima, Y. Imai, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, M. Nakajima, A. Iyo, H. Eisaki,  
“Gap structure seen in magnetic penetration depth and flux-flow resistivity of 122 Fe-based superconductors”,  
*Quantum Matter* **4**, 308 (2015).
7. T. Okada, F. Nabeshima, H. Takahashi, Y. Imai, A. Maeda,  
“Exceptional suppression of flux-flow resistivity in  $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  by back-flow from excess Fe atoms and Se/Te substitutions”,  
*Phys. Rev. B* **91**, 054510 (2015).
8. T. Okada, Y. Imai, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, M. Nakajima, A. Iyo, Y. Uwatoko, H. Eisaki, A. Maeda,  
“Superconducting-Gap Investigation of Iron Pnictides via Combinatorial Microwave Techniques”,  
(*submitted.*)

## その他の発表論文

1. Y. Imai, H. Takahashi, T. Okada, T. Yoshinaka, S. Komiya, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, I. Tsukada, Y. Uwatoko, A. Maeda,  
“Microwave Surface Impedance Measurements of  $\text{LiFeAs}$ ,  $\text{LiFe(As,P)}$  and  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  Single Crystals”,  
*Physica C* **471**, 630 (2011).
2. A. Maeda, F. Nabeshima, H. Takahashi, T. Okada, Y. Imai, I. Tsukada, M. Hanawa, S. Komiya, A. Ichinose,  
“Synthesis, characterization, Hall effect and THz conductivity of epitaxial thin films of Fe chalcogenide superconductors”,  
*Applied Surface Science* **312**, 43 (2014).

## 解説記事

1. 岡田達典，今井良宗，前田京剛，  
“鉄系超伝導体の磁場中マイクロ波表面インピーダンス測定”，  
東京大学低温センター年報 (Annual Report 2013)，東京大学低温センター 5,  
29 (2014).