



UNIVERSITÉ DE
SHERBROOKE

Supraconductivité

PHY - 889

Gaël GRISSONNANCHE

Matériau : Sr_2RuO_4

Pr. Louis Taillefer

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE
DE L'UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
2500 boul. Université, Sherbrooke, Québec, Canada

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	1
I Les Ruthenates	2
1 Structure cristalline de Sr_2RuO_4	2
2 Caractérisation de Sr_2RuO_4	2
3 Famille des Ruthenates	3
II Phase normale de Sr_2RuO_4	5
1 Surface de Fermi de Sr_2RuO_4	5
1.1 Oscillations Quantiques	5
1.2 ARPES	7
2 Chaleur spécifique de Sr_2RuO_4 dans l'état normal	7
3 Effet Hall de Sr_2RuO_4	8
4 Fluctuations de spin dans l'état normal de Sr_2RuO_4	8
III Phase supraconductrice de Sr_2RuO_4	9
1 Un peu de théorie sur l'appariement <i>spin-triplet</i>	9
2 Une supraconductivité non-conventionnelle : effet des impuretés	11
3 Des expériences en faveur d'une symétrie <i>p-wave chiral</i>	13
3.1 Expériences en faveur d'un état <i>spin-triplet</i> : Knight shift et neutrons polarisés	13
3.2 Expériences en faveur d'une brisure par inversion du temps : μSR et effet Kerr	14
4 Expériences en défaveur de <i>p-wave</i> : présence de nœuds	15
5 Énigmes et scénarios concernant la symétrie du gap de Sr_2RuO_4	15
Conclusion	16
Remerciements	16
Appendix	17

TABLE DES FIGURES

1 Structure cristalline de Sr_2RuO_4	2
2 Résistivité de Sr_2RuO_4	3
3 Différents matériaux de la famille des ruthenates	4
4 Surface de Fermi de Sr_2RuO_4	5
5 Oscillations Quantiques dans Sr_2RuO_4	6
6 ARPES, Chaleur spécifique dans l'état normal de Sr_2RuO_4	7
7 Effet Hall, Neutron dans l'état normal de Sr_2RuO_4	8
8 Illustration de l'appariement dans Sr_2RuO_4 par le vecteur \mathbf{d}	11
9 Effet des impuretés sur la T_c de Sr_2RuO_4	12
10 Mesure de Knight Shift et de neutrons polarisés en-dessous T_c dans Sr_2RuO_4	13
11 Mesure de μSR et d'effet Kerr en-dessous de T_c dans Sr_2RuO_4	14
12 Mesure de chaleur spécifique en-dessous de T_c dans Sr_2RuO_4	15
13 Caractéristiques supraconductrices de Sr_2RuO_4	17

Introduction

À la suite de la découverte de la supraconductivité à haute-température critique (T_c) par Bednorz et Müller en 1986 dans la structure perovskite $\text{La}_{5-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$ (LBCO) [1], commença la recherche d'oxydes supraconducteurs sans cuivre, comme celle des titanates ou ruthenates, au laboratoire de recherche d'IBM à Zurich. En 1989, Bednorz et Maeno revisitèrent Sr_2RuO_4 qui était alors déjà connu depuis 1959 par Randall et Ward [2], considéré alors comme un simple métal. Dans un premier temps, Sr_2RuO_4 se révéla un extrêmement bon conducteur de constante de réseau très proche du cuprate $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO), il fut donc utilisé au départ comme substrat pour réaliser les premières couches minces de YBCO.

Par la suite, Lichtenberg rejoignant le groupe de Bednorz, réalisa les premiers cristaux de Sr_2RuO_4 et mesura la résistivité de ce matériau seulement jusqu'à 4.2 Kelvin [3]. Il fallut alors attendre 1994 pour qu'un étudiant de maîtrise du groupe de Maeno au Japon, Hashimoto, mesure la chaleur spécifique de Sr_2RuO_4 et découvre la supraconductivité en dessous de 1 Kelvin [4]. L'année suivante Rice et Sigrist suggérèrent [5] que ce matériau pourrait être le premier solide à montrer les mêmes propriétés que l' ^3He superfluide, *i.e.* un appariement de type *p-wave*. En 2003, on dénote déjà 400 articles publiés sur ce matériau. Après 20 ans de recherche, la symétrie du gap supraconducteur de Sr_2RuO_4 demeure toujours un sujet à débat.

Afin de présenter l'engouement tissé autour de ce matériau au fil des années, nous commencerons par présenter la structure cristalline du matériau avec ses similarités aux cuprates. Nous décrirons par la suite la famille des ruthenates à laquelle appartient Sr_2RuO_4 , tout en décrivant son historique et détaillant les grandes questions qui demeurent encore aujourd'hui. Puis, nous nous intéresserons à la phase normale et supraconductrice du matériau. Enfin, nous terminerons par un tour des différentes théories et hypothèses pouvant expliquer la supraconductivité de Sr_2RuO_4 .

I Les Ruthenates

Dans cette section nous allons montrer les ressemblances structurales entre Sr_2RuO_4 et les cuprates, pour ensuite poursuivre avec les propriétés de bases du matériau telles que sa dimensionnalité et son anisotropie.

1 Structure cristalline de Sr_2RuO_4

La famille des oxydes de ruthénium, les ruthenates, a émergé quelques années après la découverte des oxydes de cuivre, les cuprates, au laboratoire d'IBM à Zurich. La structure de Sr_2RuO_4 est tout à fait similaire à celle du premier cuprate supraconducteur La_2CuO_4 découvert en 1986, c'est-à-dire une structure perovskite. Les atomes de cuivre sont remplacés simplement par les atomes de ruthénium, et les atomes de strontium par les atomes de baryum (cf. Figure 1). Le groupe d'espace associé à la cellule unité est $I 4/mmm$, la structure du matériau est donc tétragonale à corps centré. Les paramètres de maille sont $a = 3.862 \text{ \AA}$ et $c = 12.722 \text{ \AA}$, à basse température [4].

Sr_2RuO_4 est un composé stœchiométrique et chimiquement stable. Il peut donc atteindre une grande pureté, même si des inclusions de ruthénium peuvent demeurer. La température T_c d'un échantillon est une excellente sonde du degré de pureté, comme nous le verrons dans une autre section. Il est à noter que ce matériau ne subit aucun changement structural entre la température de la pièce et 100 mK, contrairement à son homologue cuprate.

La dernière couche occupée de l'atome de ruthénium est $4d^4$, ces orbitales constituent les bandes qui croisent le niveau de Fermi dans Sr_2RuO_4 : $4d_{xy}$, $4d_{xz}$, $4d_{yz}$.

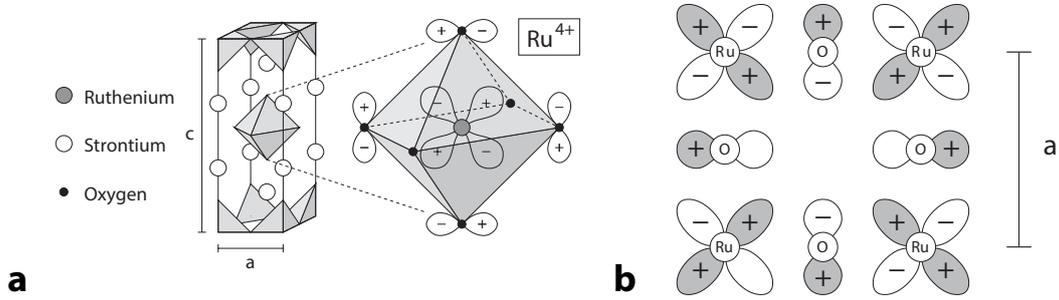


Fig. 1 – (a) Sr_2RuO_4 possède une structure perovskite tétragonale de groupe d'espace $I 4/mmm$ [4] - (b) Configuration des orbitales dans les plans RuO_2 [6].

2 Caractérisation de Sr_2RuO_4

Les cristaux de Sr_2RuO_4 , d'une grande pureté, sont obtenus par la méthode de la zone fondue (*floating-melting zone*, en anglais) [7]. Deux aiguilles de poudre de SrCO_3 et de RuO_2 sont placées l'une en face de l'autre dans l'air, à haute température et pression ambiante, le tout dans un four à image. La zone entre les deux aiguilles est mise en fusion et celle-ci se déplace, emportant les impuretés avec elle et laissant derrière elle un cristal.

Sr_2RuO_4 possède un caractère extrêmement bidimensionnel qui se reflète lorsque l'on mesure la résistivité le long de l'axe a (dans les plans RuO_2) : ρ_a , et le long de l'axe c

(perpendiculaire aux plans) : ρ_c , tel que traduit dans la limite $T \rightarrow 0$ par le rapport : $\rho_{0,c}/\rho_{0,a} \sim 4000$ [3].

La très faible résistivité ρ_a est celle d'un métal (liquide de Fermi), *i.e.* montrant un comportement $\rho(T) \sim T^2$ en-dessous de 20 K. En revanche, la résistivité ρ_c montre un comportement semi-conducteur à haute température, puis une transition vers un état métallique en-dessous de $T_M = 120$ K [8]. En d'autres mots, Sr_2RuO_4 subit une transition d'un liquide de Fermi à deux dimensions au-dessus de T_M , vers un liquide de Fermi à trois dimensions en-dessous de cette température. Une manière simple de comprendre cela est détaillée par Mao *et al.* [8] : le facteur de saut d'énergie cinétique perpendiculaire au plan, t_\perp , est très faible en raison du caractère très bidimensionnel de Sr_2RuO_4 ; lorsque les fluctuations thermiques $k_B T$ sont d'énergie comparable à t_\perp , le transport le long de l'axe c est incohérent, on a donc un isolant (ou un semi-conducteur). En dessous d'une température $T_M = t_\perp/k_B$, le transport devient cohérent le long de l'axe c et la résistivité suit alors un comportement métallique.

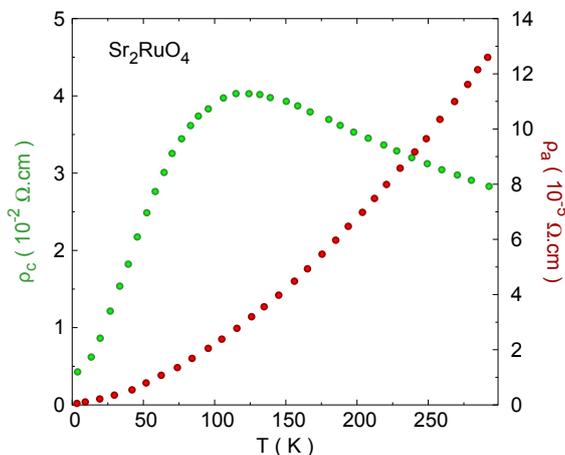


Fig. 2 – Résistivité le long de l'axe c en vert, résistivité le long de l'axe a en rouge [3]

3 Famille des Ruthenates

Au laboratoire d'IBM à la fin des années 80, la course à la recherche d'oxyde supraconducteurs sans cuivre permet de revisiter trois ruthenates : SrRuO_3 , Sr_2RuO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ [9].

Le premier, SrRuO_3 , est un semi-conducteur ferroaimant (itinérant) [10, 11] utilisé dans l'industrie des mémoires vives pour ordinateur (cf. Figure 3a).

De son côté, $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ est un méta-aimant, c'est-à-dire qu'il devient ferromagnétique sous un faible champ magnétique critique ~ 7.5 Tesla [12]. C'est un matériau fortement corrélé qui pourrait se révéler être un fermion lourd avec des masses effectives au niveau de Fermi de l'ordre de $\sim 8m_e$. En-dessous de 7.5 Tesla, la résistivité de $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ est de type liquide Fermi en T^2 . Au-dessus de 7.5 Tesla, la résistivité devient alors linéaire en température, ce qui est caractéristique de la présence d'un point critique quantique (cf. Figure 3b) [13].

Lorsque l'on substitue les atomes de strontium par du calcium dans $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$, à $x = 0$, le composé est un isolant de Mott antiferromagnétique [14]. En réduisant le

dopage en calcium, le matériau traverse une phase de verre de spin à basse température, rapportée par μ SR (cf. Figure 3c) [15]. Lorsque l'on substitue l'atome de ruthénium par du titane $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$, la supraconductivité disparaît rapidement et émerge alors une phase d'onde de densité de spin comme illustrée en Figure 3c. Ce résultat suggère l'importance des fluctuations antiferromagnétiques dans le mécanisme d'appariement de Sr_2RuO_4 , mais aussi permet de comprendre le mécanisme de diffusion dans la phase normal de ce matériau, de manière équivalente aux cuprates.

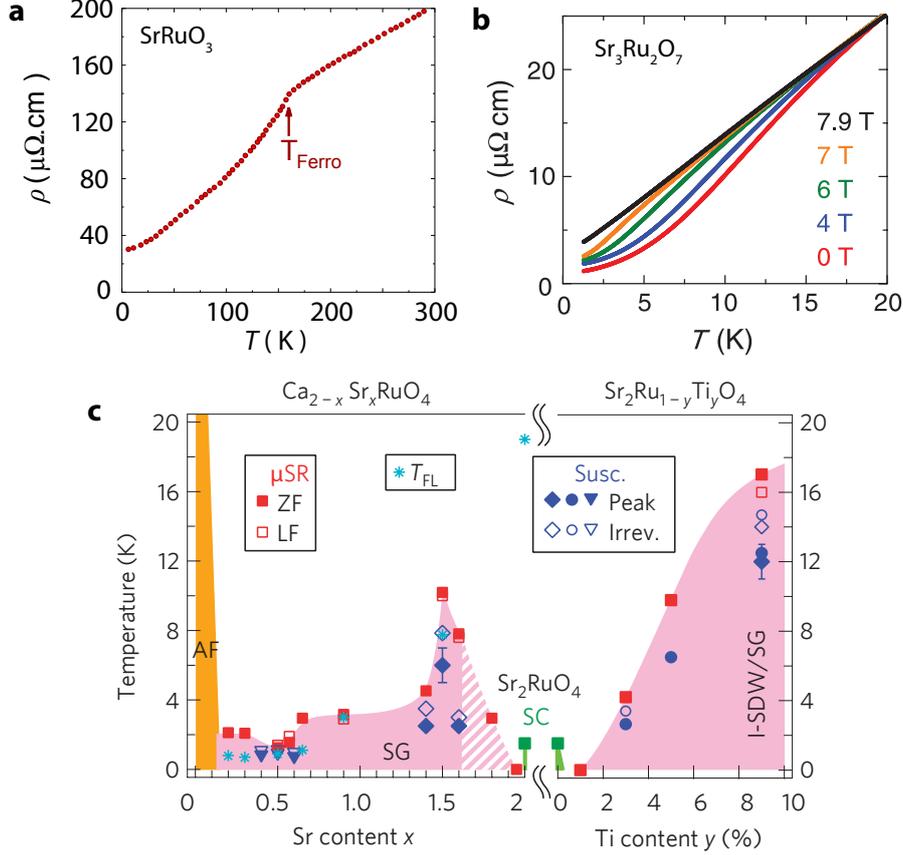


Fig. 3 – (a) Résistivité de SrRuO_3 , on observe une transition à 160 K, le matériau devient alors ferromagnétique (itinérant) - (b) Résistivité de $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ à différents champs ; en-dessous de 7.5T, la résistivité suit un comportement en T^2 , au-dessus de ce champ critique, la résistivité devient alors linéaire en température - (c) Diagramme de phase de $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ obtenu par μ SR : "AF" est la phase antiferromagnétique, "SG" est la phase de verre de spin ; Diagramme de $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$: tout de suite après avoir détruit la supraconductivité, émerge une phase d'onde de spin "SDW" détectée par susceptibilité magnétique

De nos jours, après 20 ans de recherche sur Sr_2RuO_4 , une question fondamentale demeure : quelle est la symétrie d'appariement dans la phase supraconductrice ? Est-ce p -wave ? De quelle bandes émerge la supraconductivité ? Comme nous allons le voir dans les paragraphes suivants, de nombreuses expériences supportent ce modèle, tandis que d'autres sont simplement incompatibles avec p -wave. La phase normale du matériau semble avoir été soigneusement étudiée au fil des années, mais des inconnues demeurent, comme l'amplitude du couplage spin orbite pouvant remettre en question les notions de symétrie du gap comme nous la percevons aujourd'hui en supraconductivité non-conventionnelle.

II Phase normale de Sr_2RuO_4

Dans ce paragraphe nous allons décrire les différentes expériences permettant de caractériser la phase normale de Sr_2RuO_4 . Il est à noter que même si Sr_2RuO_4 n'était pas supraconducteur, il serait tout même intéressant à étudier, étant un des rares oxydes métalliques. Les points développés ici sont essentiels pour l'étude de la phase supraconductrice du matériau.

1 Surface de Fermi de Sr_2RuO_4

Comme tout bon métal, Sr_2RuO_4 possède une surface de Fermi, celle-ci fut rapidement prédite par Oguchi en 1995 [16] utilisant un calcul de bandes basé sur l'approximation de la densité locale (LDA). Ce calcul se révéla être tout à fait correct, à ceci près que la masse électronique associée à chaque bande était fortement sous-estimée, comme nous le verrons dans un paragraphe ultérieur.

Les bandes qui croisent le niveau de Fermi proviennent des orbitales $4d^4$ de l'atome de ruthénium, de manière plus spécifique : d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} comme illustré en Figure 1. Les bandes d_{xz} et d_{yz} sont unidimensionnelles (1D), et forment des feuillets ouverts comme on peut le voir sur la Figure 4a, avant hybridation. Après hybridation, les bandes se séparent en deux poches α (type trou) et β (type électron), ces bandes sont appelées *quasi-1D*. Pour sa part, la bande d_{xy} est bidimensionnelle (2D), et forme la bande γ de type électron centré sur Γ , comme illustré en Figure 4a.

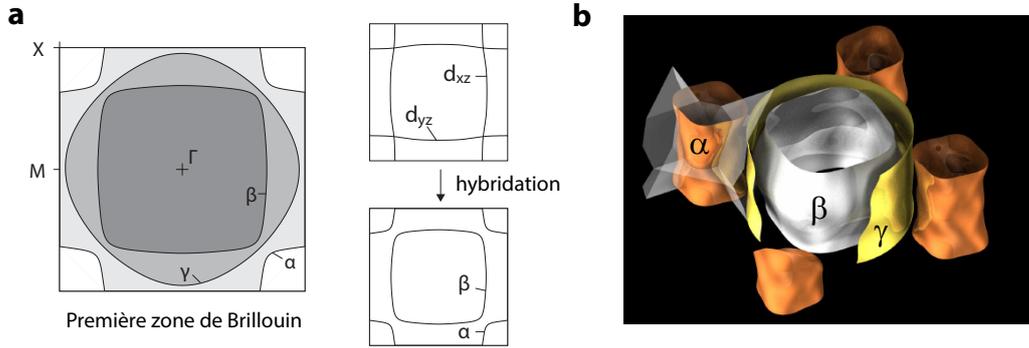


Fig. 4 – (a) Première zone de Brillouin de Sr_2RuO_4 , on distingue les trois feuillets : α , β , γ ; sur la droite, le processus d'hybridation des bandes d_{xz} et d_{yz} [6] - (b) Surface de Fermi à trois dimensions de Sr_2RuO_4 ; la dispersion le long de chaque bande est exagéré 15 fois pour amplifier l'effet ; seulement la bande beta présente une dispersion selon l'axe c [6].

1.1 Oscillations Quantiques

Sr_2RuO_4 étant stœchiométrique, sa grande pureté en fit un matériau alléchant pour réaliser une étude complète et beaucoup moins ambiguë que celles des cuprates en 1994. C'est pour cette raison avouée que Andrew Mackenzie, un des piliers dans la recherche de Sr_2RuO_4 , commença à s'intéresser à ce matériau. Les premières oscillations quantiques dans l'effet de-Haas-van Alphen et Shubnikov-de Haas furent observées par Mackenzie, Julian *et al.* en 1996 à Cambridge [17], montrant alors que l'état métallique de Sr_2RuO_4 à basse température est un liquide de Fermi (cf. Figure 5a).

Les oscillations quantiques révèlent alors trois fréquences principales rapportées en Figure 5b. La fréquence F provenant d'oscillations quantiques est reliée directement par la relation d'Onsager à l'aire A occupée par le feuillet de la surface de Fermi correspondant dans la première zone de Brillouin : $A = 2\pi eF/\hbar$ [18]. Par la suite, les vecteurs k_F en Figure 5c sont obtenus directement par $k_F = \sqrt{A/\pi}$ [19]. On observe un dédoublement de la fréquence F_β , ce qui traduit une dispersion selon l'axe k_z , et donc par exemple la présence d'un ventre comme montré en Figure 4b. Une étude poussée d'oscillations quantiques définies en angle réalisée par Yoshida, Mukai *et al.* en 1998 [20] et Ohmichi, Adachi *et al.* en 1999 [21] ont permis la reconstruction en trois dimensions de la surface de Fermi de Sr_2RuO_4 , comme montrée en Figure 4c.

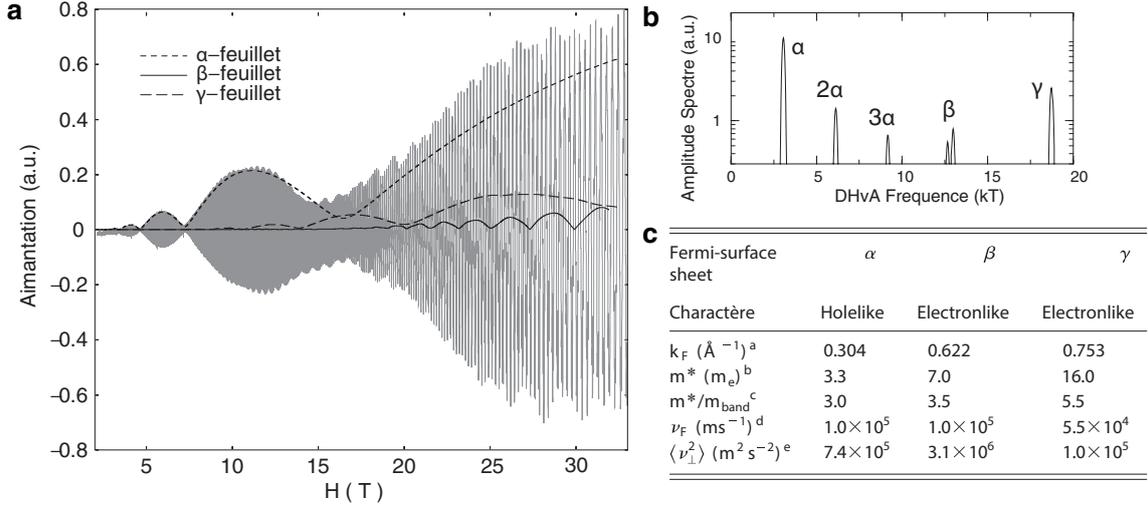


Fig. 5 – (a) Oscillations quantiques dans Sr_2RuO_4 rapportées de mesures d'aimantation à 30 mK [22]; on distingue les trois fréquences des feuillets α , β , et γ - (b) Amplitudes des harmoniques associées à chacune des fréquences [18] - (c) Informations extraites de l'étude des oscillations quantiques dans Sr_2RuO_4 [19].

La masse m^* des quasiparticules pour chaque bande, est obtenue par la dépendance en température de l'amplitude de chaque fréquence F . Pour un liquide de Fermi, l'amplitude de chaque fréquence serait :

$$\text{amplitude} \propto 2\alpha m^* \frac{T}{H} \exp(-\alpha m^* \frac{T}{H})$$

où m^* est la masse cyclotron associée à la fréquence du feuillet correspondant, T la température, H le champ magnétique et $\alpha = 2\pi^2 k_B m_e / e\hbar \approx 14.69$ T/K, obtenu en réalisant un *fit* sur la dépendance en température

Comme on peut le voir en Figure 5c, les masses extraites des oscillations quantiques (exprimées en unité de masse électronique m_e) sont très élevées, spécialement pour la bande γ , ce qui traduit de fortes corrélations électrons-électrons [6]. Ces corrélations ne sont pas décrites par le calcul de structure de bandes réalisées par McMullan *et al.* en 1996 au moment de la publication des travaux de Mackenzie, Julian *et al.* [17]. Le matériau Sr_2RuO_4 est désormais considéré comme un liquide Fermi fortement corrélé.

1.2 ARPES

La technique d'*effet photoélectrique résolue en angle* (ARPES) fut d'abord en contradiction avec les résultats d'oscillations quantiques publiés en 1996 pour Sr_2RuO_4 [23]. Cette technique, grandement améliorée dans les années 1990 pour étudier les cuprates, est en effet une mesure de surface. La première mesure d'ARPES de ce composé n'avait pas anticipée la reconstruction du matériau en surface après avoir clivé, d'où cette contradiction. Il faut attendre le travail de Puchkov *et al.* [24] pour voir s'accorder les mesures de transport et l'ARPES en 1998 (cf. Figure 6a).

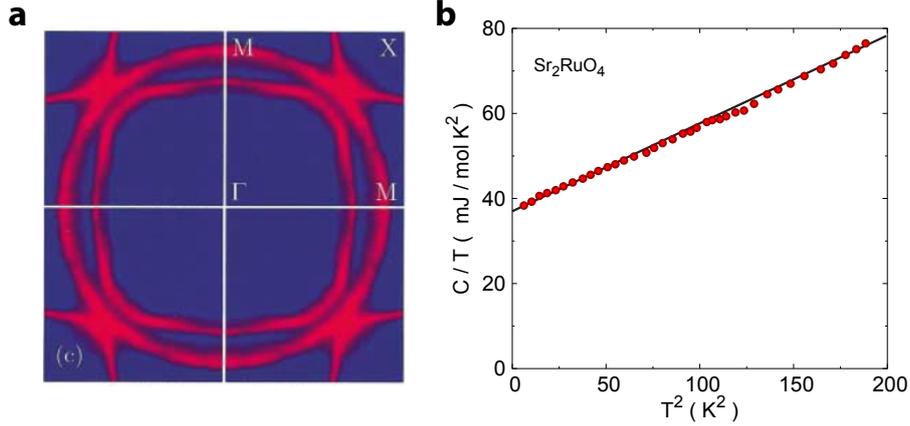


Fig. 6 – (a) Surface de Fermi de Sr_2RuO_4 obtenue par ARPES à 10 K [25] - (b) Mesure de chaleur spécifique dans la phase normale de Sr_3RuO_4 [18].

2 Chaleur spécifique de Sr_2RuO_4 dans l'état normal

La chaleur spécifique mesurée dans l'état normal par McKenzie *et al.* en 1998 [18], montre encore une fois le caractère liquide de Fermi de Sr_2RuO_4 . En-dessous de 15 K, la relation $C = \gamma_{el}T + \beta_{ph}T^3$ fonctionne très bien comme on peut le voir en Figure 6b. On extrait $\gamma_{el} = 38 \pm 2$ mJ/mol K^2 et $\beta_{ph} = 0.2 \pm 0.005$ mJ/mol K. Encore une fois, les calculs de bandes de Sr_2RuO_4 sous-estiment le coefficient de Sommerfeld γ_{el} par un facteur 3-4 [16], c'est-à-dire qu'ils sous-estiment les corrélations électroniques du matériau. Cela confirme la sous-estimation de la masse électronique de chaque bande discutée au paragraphe précédent. En effet, le coefficient de Sommerfeld est relié directement à la somme des masses associées à chacune des bandes α , β et γ , par :

$$\gamma_{el} = \frac{\pi k_B^2 N_A a^2}{3\hbar^2} \sum_i m_i^* = 1.48 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2} \sum_i m_i^*$$

où les masses d'indices i sont : m_α , m_β et m_γ .

En utilisant les masses électroniques obtenues des oscillations quantiques en Figure 5c, on obtient exactement le bon coefficient $\gamma_{el} = 38.9$ mJ/mol K^2 (dans les barres d'erreurs près).

3 Effet Hall de Sr_2RuO_4

L'effet Hall mesuré dans Sr_2RuO_4 [26] révèle plusieurs changements de signe en température, traduisant très bien le caractère multi-bandes du matériau avec un taux de diffusion dépendant de la température sur chaque bande (cf. Figure 7a). En effet, le coefficient de Hall est attendu d'avoir une dépendance :

$$R_H = \frac{2\pi d \sum_i (-1)^{n_i} l_i^2}{e(\sum_i k_F^i l_i)^2}$$

avec l_i le libre parcours moyen de chaque bande (possédant leur propre dépendance en température, n_i vaut 1 pour une poche d'électron, 2 pour une poche de trou ; $d = c/2$ est la distance entre plan de RuO_2). Puisque l'effet Hall est positif entre 25 K et 150 K, on comprend que la poche de trou α domine le transport. Dans la limite $T \rightarrow 0$, $R_H = -1.15 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$. En utilisant les valeurs de k_F obtenus des oscillations quantiques et en considérant que dans la limite $T \rightarrow 0$: $l_i = l_{\text{impuretés}}$, on obtient $R_H = -0.886 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$, ce qui est encore une fois en bon accord avec les mesures de transport.

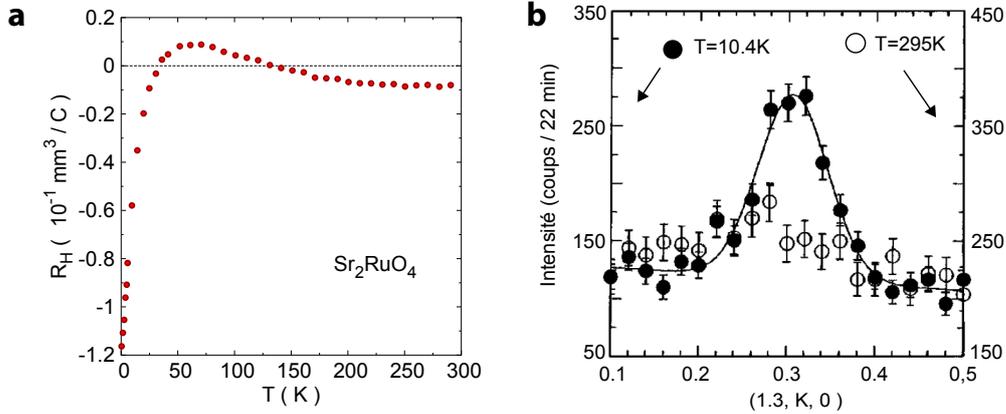


Fig. 7 – (a) Mesure d'effet Hall en température [26] - (b) Mesure de neutron révélant des fluctuations de spin incommensurable au vecteur d'onde $\mathbf{Q} = (0.6\pi/a, 0.6\pi/a, 0)$, les abscisses sont en unité du réseau réciproque [27].

4 Fluctuations de spin dans l'état normal de Sr_2RuO_4

Parmi les candidats de la "colle" qui crée l'appariement dans les supraconducteurs non-conventionnels, se trouvent les fluctuations de spin. Il est donc important d'étudier toute présence de magnétisme dans ces nouveaux matériaux.

Des mesures de neutrons ont rapporté en 2000 [27, 28], des fluctuations de spins antiferromagnétiques émergeant avec un vecteur d'onde incommensurable $\mathbf{Q} = (0.6\pi/a, 0.6\pi/a, 0)$, comme montré en Figure 7b. Il est à noter que ces fluctuations sont obtenues avec la même intensité au-dessus et en-dessous de T_c [29]. Ces fluctuations proviennent du nesting entre la bande α et la bande β et sont prévues indépendamment par la théorie [30].

À présent, si la supraconductivité émerge de la bande γ , il se peut que ce nesting entre la bande α et β n'ait pas d'importance en ce qui concerne l'appariement.

À travers ce survol de la phase normale, nous avons vu que Sr_2RuO_4 permet une étude expérimentale poussée sans précédent en supraconductivité non-conventionnelle. Sans même considérer la possibilité que Sr_2RuO_4 soit un supraconducteur *p-wave*, il est aisé de comprendre l'engouement autour de ce matériau ces vingt dernières années.

III Phase supraconductrice de Sr_2RuO_4

Une année après la découverte de la supraconductivité dans Sr_2RuO_4 [4], Rice et Sigrist [5] proposent déjà un modèle pour lequel les électrons d'une paire de Cooper auraient des spins parallèles (paire *spin-triplet*), contrairement à un supraconducteur conventionnel *s-wave*. Cette hypothèse est alors justifiée par les auteurs par la présence inhabituelle de ferromagnétisme dans le composé de la même famille SrRuO_3 . Pendant vingt ans, les théoriciens se sont imaginés un équivalent supraconducteur (solide) au cas de l' ^3He superfluide, c'est-à-dire un supraconducteur *p-wave*. Il n'en fallut pas davantage pour mettre la communauté scientifique en ébullition.

Dans les sections suivantes, nous allons tout d'abord faire un tour du formalisme d'un appariement *spin-triplet*. Par la suite nous détaillerons les expériences qui soutiennent l'hypothèse d'une symétrie *p-wave* du paramètre d'ordre (le gap supraconducteur $\Delta(\mathbf{k})$). Enfin, nous présenterons des expériences arrivées plus tard et compliquant cette interprétation.

1 Un peu de théorie sur l'appariement *spin-triplet*

Quand Rice et Sigrist [5] ont proposé un appariement *spin-triplet*, un parallèle entre l' ^3He fut tout de suite adopté. Le formalisme qui suit, provient des travaux de Balian et Werthamer (1963) [31] et s'applique seulement à un appariement *spin-triplet* : c'est le formalisme du vecteur \mathbf{d} .

Ce formalisme est développé pour l' ^3He superfluide, pour lequel il n'y a pas de réseau. Le réseau joue clairement un rôle sur la symétrie d'appariement, mais si le couplage spin-orbite est suffisamment faible ces notations demeurent encore valides.

En absence d'un réseau, la symétrie de l'état supraconducteur est relié simplement au moment orbital L des électrons d'une paire de Cooper. Si $L = 0$, la symétrie est *s* (comme les supraconducteurs conventionnels), si $L = 2$, la symétrie est *d*, et si $L = 1$ la symétrie est *p*. Un moment orbital impair d'une paire, comme $L = 1$, correspond nécessairement à un appariement triplet (symétrique en spin).

Le paramètre d'ordre dans un supraconducteur est le gap $\Delta(\mathbf{k})$, il possède les mêmes propriétés de symétries que la fonction d'onde du condensat supraconducteur. La transition supraconductrice brise la symétrie de jauge pour un *s-wave*, mais d'autres symétries peuvent être brisées. Par exemple, la symétrie $d_{x^2-y^2}$ des cuprates brise la symétrie de rotation d'ordre 4 du réseau.

Pour un appariement *s-* ou *d-wave*, il n'y qu'un état de spin possible : *spin-singulet*, une seule fonction complexe du gap $\Delta(\mathbf{k})$ suffit. Pour *p-wave*, la partie spatiale de la fonction d'onde supraconductrice est antisymétrique par l'échange. La première conséquence est que la symétrie miroir du réseau carré à 2D est brisée à la transition supraconductrice. La seconde conséquence est que la partie de spin de la fonction d'onde supraconductrice est désormais antisymétrique. Cela induit trois états de spin différents : *spin-triplet*. Le gap a désormais trois composantes pour décrire la dépendance en spin de l'appariement :

$$\Delta(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \Delta_{\uparrow\uparrow} & \Delta_{\uparrow\downarrow} \\ \Delta_{\downarrow\uparrow} & \Delta_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix}$$

les éléments de la matrice correspondent aux états de spin de la paire. Le vecteur \mathbf{k} est ici unitaire. Pour un *s-wave*, $\Delta_{\uparrow\uparrow} = \Delta_{\downarrow\downarrow} = 0$ et $\Delta_{\uparrow\downarrow} = -\Delta_{\downarrow\uparrow} = \Delta_s$. Pour le cas triplet, $\Delta_{\uparrow\downarrow} = \Delta_{\downarrow\uparrow} = \Delta_0$.

C'est alors que Balian et Werthamer (1963) [31] proposent un formalisme basé sur un vecteur à trois composantes $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = [d_x(\mathbf{k}), d_y(\mathbf{k}), d_z(\mathbf{k})]$, définit tel que :

$$\Delta(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \Delta_{\uparrow\uparrow} & \Delta_0 \\ \Delta_0 & \Delta_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -d_x + id_y & d_z \\ d_z & d_x + id_y \end{pmatrix}$$

Le vecteur \mathbf{d} décrit la symétrie de l'état supraconducteur, le spin et le moment orbital de la paire de Cooper, ainsi que la structure nodale du gap, dans un format extrêmement compact.

On peut alors exprimer le spectre des quasiparticules par le vecteur \mathbf{d} :

$$E_k = \sqrt{\epsilon_k^2 + \mathbf{d} \cdot \mathbf{d}^* \pm |\mathbf{d} \times \mathbf{d}^*|}$$

où E_k est l'énergie des quasiparticules de Bogoliubov et ϵ_k est l'énergie cinétique par rapport au niveau de Fermi. Si $|\mathbf{d} \times \mathbf{d}^*| = 0$, on parle alors d'états *unitaires* et directement $\mathbf{d} \cdot \mathbf{d}^* = |\Delta(\mathbf{k})|^2$. Il existe des cas plus exotique où $|\mathbf{d} \times \mathbf{d}^*| \neq 0$, on appelle ces états *non-unitaires*, il peut y avoir alors deux gaps de différentes énergies, voir même un gap nul, *i.e.* des électrons non appariés à $T = 0$. Nous nous concentrerons sur les états unitaires, comme c'est le cas pour l'³He superfluide.

Ce qu'il est important de retenir, c'est que pour des états unitaires, $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ a une interprétation physique. La direction de $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ est la normale au plan dans lequel se déplace les paires de Cooper $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$ de mêmes spins $|\uparrow\uparrow\rangle$.

Le vecteur \mathbf{d} est le plus répandu pour décrire l'état de paire triplet de Sr₂RuO₄ est $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \Delta_0(k_x \pm ik_y)\hat{\mathbf{z}}$, similaire à la phase A de l'³He. On illustre cet état *p-wave* en Figure 8a. Le mouvement d'une paire est donc soit dans le sens des aiguilles d'une montre $k_x - ik_y$, ou dans le sens trigonométrique $k_x + ik_y$. Toutes les paires de Cooper appartenant au même condensat doivent suivre le même mouvement rotatoire, on comprend que cet état brise la *symétrie par inversion du temps*. C'est le seul état unitaire qui brise cette symétrie, il n'a pas de nœuds (cf. Figure 8c). Cet état \mathbf{d} est aussi appelé *p-wave chiral*, car il brise la symétrie par inversion du temps.

L'amplitude du gap est donné par $|\Delta(\mathbf{k})| = (k_x^2 + k_y^2)^{1/2}$, il est donc isotrope sur une surface de Fermi cylindrique bidimensionnelle, tel que montré en Figure 8b. Il ne semble ne pas y avoir de différence avec un gap *s-wave*, cependant il y en a une de taille : la phase du gap doit être opposée en \mathbf{k} et $-\mathbf{k}$, afin de respecter l'imparité de la partie orbitale. La phase du gap ϕ change donc continuellement sur la surface de Fermi. De plus, contrairement au gap *s-wave* qui est indépendant de \mathbf{k} , le gap *p-wave* ici en dépend. On comprend donc que pour une surface de Fermi non-isotrope, le gap ne le sera pas non plus.

Jusqu'ici nous avons négligé ici l'influence du réseau, et donc l'influence de l'interaction spin-orbite, qui pourrait changer complètement la nature de \mathbf{k} et *s* comme bons nombres

quantiques, si elle était trop élevée. Après la découverte de la supraconductivité dans Sr_2RuO_4 , des calculs théoriques ont montré que cette interaction avec le réseau n'était pas assez importante pour changer la donne, mais de récentes expériences d'*ARPES* résolue en spin prétendent le contraire [32]. Ceci pourrait traduire que l'état supraconducteur est beaucoup plus exotique qu'on le pensait.

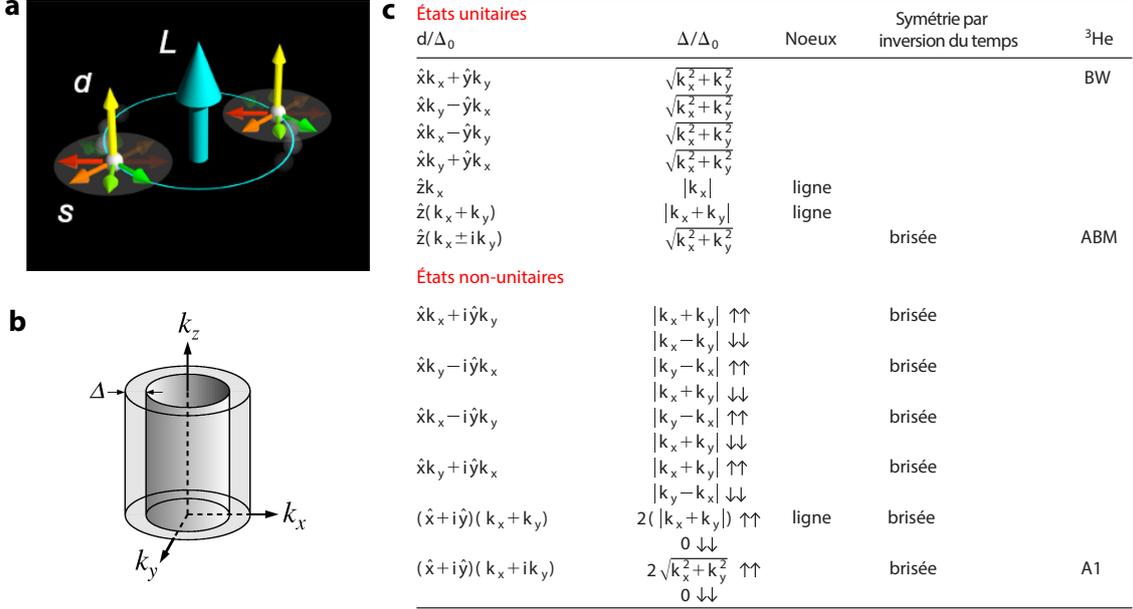


Fig. 8 – (a) Illustration d'une paire de Cooper dans l'état triplet $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \Delta_0(k_x + ik_y)\hat{\mathbf{z}}$, les flèches oranges désignent le spin, la flèche verte désigne le moment orbital L_z , la flèche jaune désigne le vecteur \mathbf{d} [33] - (b) Image du gap de l'état $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \Delta_0(k_x + ik_y)\hat{\mathbf{z}}$ sur une surface Fermi cylindrique [19] - (c) Ensemble des états p -wave permis sur une surface Fermi cylindrique pour un système tétragonal [19].

Dans les sections suivantes nous allons développer les expériences qui soutiennent p -wave et celles qui s'y opposent.

2 Une supraconductivité non-conventionnelle : effet des impuretés

Cette première expérience, mesurant l'influence des impuretés sur la valeur de T_c , ne favorise pas nécessairement le scénario p -wave, mais montre le caractère non-conventionnel de la supraconductivité dans Sr_2RuO_4 .

Les variations fortes de T_c , rapportées dans les premiers jours de la supraconductivité de Sr_2RuO_4 , ont motivé une étude, réalisée par Mackenzie, Haselwimmer *et al.* [34], de T_c en fonction du nombre d'impuretés non-magnétiques. Cette étude a été la première à montrer la symétrie non s -wave de l'appariement. En effet, le théorème d'Anderson (1959) [35] stipule qu'un supraconducteur s -wave n'est pas affecté par des diffusions élastiques sur des impuretés. Nous allons illustrer ce théorème au paragraphe suivant.

Le gap d'un supraconducteur s -wave ne possède pas de phase, il est réel et indépendant de \mathbf{k} . Si un électron du condensat est diffusé de manière élastique sur une impureté, il se retrouve avec la même valeur du gap sur n'importe quel endroit de la surface de Fermi. Le mélange des états \mathbf{k} par diffusion élastique n'affecte donc par la valeur du gap des

électrons du condensat (cf. Figure 9a).

Le gap d'un supraconducteur *d-wave* (comme celui des cuprates $d_{x^2-y^2}$, représenté en Figure 9a), possède une phase et son amplitude dépend fortement du vecteur d'onde \mathbf{k} . On a la relation $\sum_{\mathbf{k}} \Delta(\mathbf{k}) = 0$, sur tous les états de la surface de Fermi. Si un électron \mathbf{k} est diffusé de manière élastique vers un autre état \mathbf{k}' de la surface de Fermi, la valeur du gap va nécessairement être différente. Au final, le mélange des états \mathbf{k} moyenne le gap à zéro, comme illustré en Figure 9a. La T_c est alors rapidement supprimée par la présence d'impuretés.

La symétrie *p-wave* est aussi sensible aux impuretés non-magnétiques que la symétrie *d-wave*. En effet, si l'amplitude du gap est isotrope pour une surface de Fermi cylindrique, la phase du gap change de manière continue dans l'espace des \mathbf{k} . On a de même la propriété $\sum_{\mathbf{k}} \Delta(\mathbf{k}) = 0$.

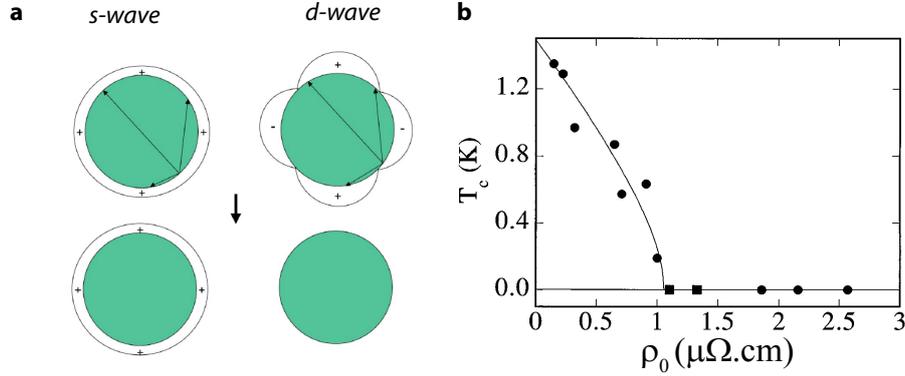


Fig. 9 – (a) Diffusion élastique sur des impuretés non-magnétiques : le gap n'est pas détruit pour un *s-wave* ; le gap est moyenné à zéro dans le cas *d-wave* [19] - (b) Influence de la T_c en fonction du nombre d'impuretés, qui se traduit par l'amplitude de la résistivité résiduelle à $T = 0$ [34].

L'expérience menée par Mackenzie, Haselwimmer *et al.* [34] montre la très forte dépendance de T_c dans Sr_2RuO_4 en fonction du nombre d'impuretés, comme montrée en Figure 9b. Ils présentent la valeur de T_c en fonction du terme résiduel de la résistivité ρ_0 mesuré sur différents échantillons de puretés différentes. Plus ρ_0 est élevé, plus le nombre d'impuretés est grand. De manière quantitative, la température critique devient nulle lorsque le libre parcours moyen l entre deux impuretés est de l'ordre de la longueur de cohérence ξ . Cela correspond à un terme résiduel $\rho_0 = 1.1 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, et un libre parcours moyen $l = 900\text{\AA}$ qui peut être estimé par la formule :

$$l = \frac{2\pi\hbar d}{e^2 \rho_0 \sum_i k_F^i}$$

avec d , la distance entre plan de RuO_2 et en utilisant les k_F^i obtenus des oscillations quantiques.

On note que la limite pure pour Sr_2RuO_4 se mesure par une T_c d'à peu près 1.5 K. Cette valeur a permis aux expérimentateurs de choisir convenablement les échantillons nécessaires à une étude non-ambigüe de ce matériau.

Cette expérience ne permet pas de différencier entre un appariement *d-* ou *p-wave*, mais prouve le caractère non-conventionnel de Sr_2RuO_4 .

3 Des expériences en faveur d'une symétrie *p-wave chiral*

Dans la catégorie des expériences en faveur d'un appariement *p-wave*, il faut différencier deux genres, celles suggérant un appariement *spin-triplet* et celles montrant une brisure de symétrie par inversion du temps dans la phase supraconductrice. Nous allons donc présenter les expériences qui suivent en deux temps.

3.1 Expériences en faveur d'un état *spin-triplet* : Knight shift et neutrons polarisés

1. Knight Shift. La preuve la plus directe connue à ce jour pour un appariement *spin-triplet* est une mesure de susceptibilité de spin dans l'état supraconducteur, obtenue par Knight Shift [36]. La mesure de Knight Shift est obtenue par une mesure de résonance magnétique nucléaire (RMN). Le Knight Shift est proportionnel à la susceptibilité de Pauli de spin des électrons χ_s dans un faible champ magnétique externe H . Dans l'état normal, la susceptibilité de spin des électrons χ_s provient du splitting Zeeman de la surface de Fermi en *spin up* et *spin-down*, le système gagne alors une énergie $\frac{1}{2}\chi_s H^2$. Mais dans l'état supraconducteur, la polarisation de la surface de Fermi s'oppose à la formation de paires de Cooper en *spin-singulet* car les états $\mathbf{k} \uparrow$ et $-\mathbf{k} \downarrow$ n'existent plus sur la surface de Fermi. En faible champ magnétique H , l'énergie de condensation supraconductrice est supérieure à l'énergie de polarisation de la surface de Fermi, et donc $\chi_s \rightarrow 0$ lorsque $T \rightarrow 0$ (comme montré en Figure 10a pour le cas du cuprate YBCO). Dans le cas *spin-triplet*, prenons l'état le plus probable pour Sr_2RuO_4 c'est-à-dire *p-wave chiral* ($\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \Delta_0(k_x \pm ik_y)\hat{\mathbf{z}}$), un faible champ magnétique appliqué perpendiculairement au vecteur \mathbf{d} , *i.e.* parallèle au plan, parallèle aux spins parallèles de chaque paire, ne perturbera pas la polarisation de la surface de Fermi car les spins sont déjà parallèles au champ magnétique¹. C'est exactement ce qui est observé par l'expérience de RMN où χ_s demeure inchangée à T_c (cf. Figure 10a).

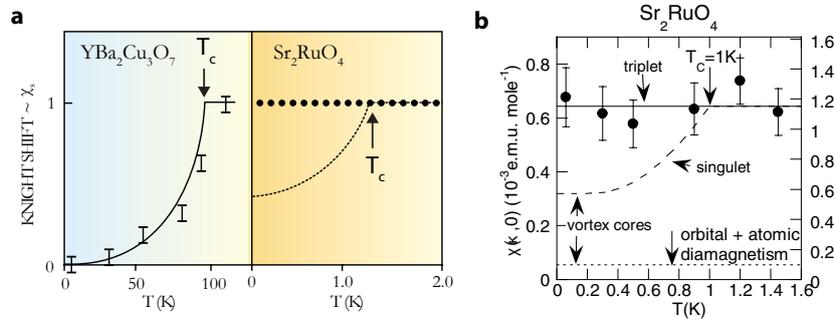


Fig. 10 – (a) Mesure de Knight Shift par RMN, le champ magnétique externe est appliqué parallèle au plan *ab* : dans le cas d'YBCO, la susceptibilité χ_s chute en-dessous de T_c comme pour un appariement singulet ; dans le cas de Sr_2RuO_4 , χ_s demeure constante à T_c , comme attendu pour un appariement *spin-triplet* [36] - (b) Mesure de neutrons polarisés dans l'état supraconducteur de Sr_2RuO_4 avec un champ $H = 1$ dans le plan *ab* [37].

2. Neutrons Polarisés. Une expérience de neutrons polarisés en l'an 2000, menée par Duffy *et al.* [37], permet de mesurer à son tour la susceptibilité de spin χ_s dans l'état supraconducteur de Sr_2RuO_4 avec un champ magnétique $H = 1$ T appliqué dans le plan

1. un faible champ magnétique appliqué selon \mathbf{d} , *i.e.* l'axe *c* ici, ne polariserait pas le spin des électrons de la paire car l'énergie de condensation forcerait les spins à rester dans le plan perpendiculaire au champ

ab , comme dans l'expérience de RMN (cf. Figure 10b). Ce résultat confirme la mesure de Knight Shift en faveur d'un appariement *spin-triplet*.

3.2 Expériences en faveur d'une brisure par inversion du temps : μ SR et effet Kerr

Comme dit précédemment, l'état *p-wave* suggéré pour Sr_2RuO_4 , $(k_x \pm ik_y)\hat{\mathbf{z}}$, est *chiral*, c'est-à-dire qu'il brise la symétrie par inversion du temps. Nous allons décrire deux expériences qui confirment qu'en-dessous de T_c il y a en effet brisure de cette symétrie.

Dans l'état *p-wave chiral*, les paires de Cooper tournent toutes dans le même sens, il est donc attendu d'observer un gros moment magnétique à T_c . Cependant, à cause de l'effet Meissner qui écrante tout champ magnétique, il n'est pas possible d'observer ce moment par une mesure macroscopique. De plus, la présence de domaines supraconducteurs peut rendre complètement aléatoire la direction de ces moments et il ne serait pas possible d'observer de moment magnétique macroscopique.

C'est pour cela qu'une sonde sensible au moment magnétique local est nécessaire, comme par exemple la *relaxation de spin de muons* (μ SR) ou l'*effet Kerr*.

1. μ SR. Dans une expérience de μ SR, on envoie des muons polarisés en spin sur un échantillon. Le spin du muon va être alors sensible au moment magnétique local dans l'échantillon, s'il en existe un. On peut voir, dans l'expérience réalisée par Luke *et al.* [38] en Figure 11a, qu'à T_c , la relaxation du spin des muons change soudainement, ce qui suggère l'apparition d'un moment magnétique local. Cette mesure démontre la brisure de symétrie par inversion du temps et montre indirectement la chiralité de l'état *p-wave*.

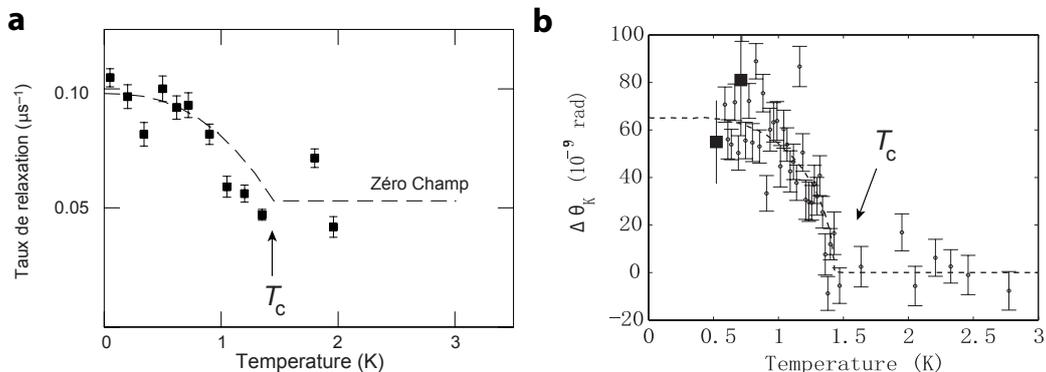


Fig. 11 – (a) Mesure de μ SR dans Sr_2RuO_4 , en-dessous de T_c on détecte un changement dans la relaxation des muons montrant une brisure par inversion du temps [38] - (b) Mesure d'effet Kerr montrant un changement dans la polarisation des photons à T_c , confirmant ainsi les mesures de μ SR [39].

2. Effet Kerr. La mesure d'effet Kerr consiste à envoyer des photons polarisés sur un échantillon. Tout comme le muon, le photon est une sonde locale de moment magnétique. Si la polarisation du photon initial a changé en sortie de l'échantillon, cela traduit la présence de magnétisme local. Dans l'expérience d'effet Kerr menée en 2006 par Xia *et al.*, on observe une variation angulaire de la polarisation des photons à T_c , soutenant une fois de plus une brisure de la symétrie par inversion du temps en-dessous de T_c , et de plus la chiralité d'un éventuel état *p-wave*.

Les expériences présentées jusqu'à maintenant soutiennent le scénario d'un état *p-wave chiral*. Cependant nous allons voir que d'autres expériences sont en contradiction avec cette interprétation.

4 Expériences en défaveur de *p-wave* : présence de nœuds

Nous allons présenter quelques expériences en défaveur de l'état *p-wave chiral* suggéré par Rice et Sigrist [5], c'est-à-dire l'état $(k_x \pm ik_y)\hat{z}$. En effet, comme expliqué précédemment, cet état possède un gap sans nœud. Or, de nombreuses expériences rapportent la présence de nœuds, à commencer par la mesure de chaleur spécifique réalisée par Nishizaki *et al.* en 1999 (cf. Figure 12). Ces mesures montrent un comportement linéaire à basse température au lieu d'un comportement exponentiel comme attendu pour un gap isotrope. De plus, le saut à T_c est inférieur à celui attendu pour un tel gap. Cette première expérience vient semer la discorde alors que tout semblait nous diriger vers un état *chiral p-wave*, et suggère désormais la présence de nœuds. Il faut cependant faire attention à cette interprétation et se souvenir que Sr_2RuO_4 est un métal multi-bandes, ceci pourrait fausser la donne si toutes les bandes n'étaient pas gappées.

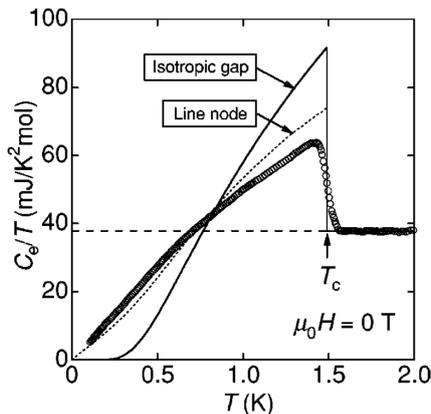


Fig. 12 – Mesure de chaleur spécifique en-dessous de T_c dans Sr_2RuO_4 [40] : les données sont en désaccord avec un gap isotrope.

Par la suite, de nombreuses expériences sont venues confirmer la présence de nœuds dans Sr_2RuO_4 . Des mesures de conductivité thermique réalisées par Tanatar *et al.* [41] et Izawa *et al.* [42] montrent des modulations de l'amplitude du gap dans la première zone de Brillouin, suggérant des lignes de nœuds verticales ou horizontales, au regard de l'interprétation. En 2004, des mesures de chaleur spécifique résolues en angle, réalisées par Deguchi *et al.* [43] suggèrent des lignes de nœuds verticales le long des directions [100]. Pour finir, des mesures d'ultrason menées par Lupien *et al.* [44] suggèrent des lignes de nœuds horizontales ou la possibilité d'un état *f-wave chiral* : $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \Delta_0(k_x \pm ik_y)(k_x^2 - k_y^2)\hat{z}$ (permettant la présence de nœuds).

5 Énigmes et scénarios concernant la symétrie du gap de Sr_2RuO_4

De toutes les mesures expérimentales réalisées jusqu'à aujourd'hui, deux propriétés de l'état supraconducteur de Sr_2RuO_4 semblent se démarquer : l'appariement est *spin-triplet*

(ou du moins non *spin-singulet*) et il y a bel et bien brisure de la symétrie par inversion du temps sous T_c .

Dans un second temps, au regard du nombre important de mesures rapportant la présence de nœuds, il est difficile de croire que l'état supraconducteur de Sr_2RuO_4 est *p-wave chiral* dans le cas où une seule bande cylindrique serait responsable de la supraconductivité (par exemple la bande γ). Si ces nœuds sont imposés par la symétrie, alors ce résultat est incompatible avec *p-wave chiral*, si non, ils doivent être accidentels. À présent, l'un des principaux arguments contre l'état *p-wave chiral* est l'absence de courants de surface topologiquement protégés qui devraient émerger d'un tel état.

La surface de Fermi est composée de trois bandes, deux quasi-unidimensionnelles : α et β , et une bidimensionnelle γ . La grande question demeurant aujourd'hui est : de quelles bandes émergent la supraconductivité ? Comme dit au paragraphe précédent, la présence de nœuds rend difficile à croire que la bande γ serait responsable de l'état supraconducteur par elle seule et que la supraconductivité serait induite par effet de proximité dans les bandes α et β . Un moyen de réconcilier *p-wave chiral* avec la présence de nœuds et l'absence de courants de surface, serait que la supraconductivité émerge des bandes α et β [45], induisant un petit gap dans la bande γ par effet de proximité. Les fluctuations de spin rapportées dans la phase normale de Sr_2RuO_4 , provenant du nesting entre α et β , joueraient alors un rôle fondamental dans l'appariement.

Enfin, il est à noter que de très récentes expériences d'ARPES résolue en spin [32] montreraient un couplage spin-orbite extrêmement fort dans l'état normal de Sr_2RuO_4 , rendant alors invalide \mathbf{k} et s comme bons nombres quantiques. L'état supraconducteur de Sr_2RuO_4 pourrait alors se révéler beaucoup plus exotique qu'imaginé au départ ?

Conclusion

La découverte de la supraconductivité dans Sr_2RuO_4 en 1994 ouvrit la voie à la possibilité d'un équivalent solide à la superfluidité de ^3He . Au-delà de cet aspect encore très controversé, Sr_2RuO_4 se révèle être un matériau extrêmement pur permettant une étude bien plus poussée que ce qu'il était possible de réaliser avec les supraconducteurs à haute-température critique dans les années 90. Ceci permit de nombreuses avancées en supraconductivité non-conventionnelle, même si le mystère n'est toujours pas levé à ce jour.

Même s'il semble vrai que l'appariement de Sr_2RuO_4 est *spin-triplet* et que la symétrie par inversion du temps est brisée en-dessous de T_c , suggérant un état *chiral*, de nombreuses expériences menées au début des années 2000 ont su remettre en doute le paramètre d'ordre supraconducteur proposé par Rice et Sigrist en 1995, et semblent montrer la présence de nœuds dans le gap.

Aujourd'hui, des expériences suggèrent que le couplage spin-orbite serait peut-être trop grand pour considérer encore valide l'approche suivie par les théoriciens depuis 20 ans.

Remerciements

J'aimerais remercier Inès Firmo pour son incroyable soutien et nos fructueuses discussions sur Sr_2RuO_4 . Un matériau énigmatique que j'ai pris plaisir à découvrir avec elle. Je

remercie également Françoise Jeandesboz pour son aide inestimable dans la correction de mes fautes d'orthographe.

Appendix : Caractéristiques de Sr_2RuO_4

Paramètres	ab	c
$\mu_0 H_{c2 c}(0)$ (T)	0.075	
$\mu_0 H_{c2 ab}(0)$ (T)	1.50	
$\mu_0 H_c(0)$ (T)	0.023	
$\xi(0)$ (Å)	660	33
$\lambda(0)$ (Å)	1520	3.0×10^4
$\kappa(0)$	2.3	46
$\gamma_s = \xi_{ab}(0) / \xi_c(0)$	20	

Fig. 13 – *Caractéristiques supraconductrices de Sr_2RuO_4 [19].*

RÉFÉRENCES

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller. *Z. Physik B - Condensed Matter*, 64 :189–193, 1986. doi:[10.1007/BF01303701](https://doi.org/10.1007/BF01303701).
- [2] John J. Randall and Roland Ward. *J. Am. Chem. Soc.*, 81 :2629–2631, 1959. doi:[10.1021/ja01520a007](https://doi.org/10.1021/ja01520a007).
- [3] F. Lichtenberg, A. Catana, J. Mannhart, and D. G. Schlom. *Appl. Phys. Lett.*, 60 :1138–1140, 1992. doi:[doi:10.1063/1.106432](https://doi.org/10.1063/1.106432).
- [4] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, and F. Lichtenberg. *Nature*, 372 :532–534, 1994. doi:[10.1038/372532a0](https://doi.org/10.1038/372532a0).
- [5] T. M. Rice and M. Sigrist. *J. Phys. : Condens. Matter*, 7 :L643, 1995. doi:[10.1088/0953-8984/7/47/002](https://doi.org/10.1088/0953-8984/7/47/002).
- [6] C. Bergemann, A. P. Mackenzie, S. R. Julian, D. Forsythe, and E. Ohmichi. 52 :639–725, 2003. doi:[10.1080/00018730310001621737](https://doi.org/10.1080/00018730310001621737).
- [7] Z.Q. Mao, Y. Maenoab, and H. Fukazawa. *Materials Research Bulletin*, 35(11) :1813–1824, 2000. doi:[10.1016/S0025-5408\(00\)00378-0](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00378-0).
- [8] Yoshiteru Maeno, Koji Yoshida, Hiroaki Hashimoto, Shuji Nishizaki, Shin-ichi Ikeda, Minoru Nohara, Toshizo Fujita, Andrew P. Mackenzie, Nigel E. Hussey, J. Georg Bednorz, and Frank Lichtenberg. *JPSJ*, 66 :1405–1408, 1997. doi:[10.1143/JPSJ.66.1405](https://doi.org/10.1143/JPSJ.66.1405).
- [9] F. Lichtenberg. *Progress in Solid State Chemistry*, 30 :103–131, 2002. doi:[10.1016/j.progsolidstchem.2003.07.001](https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2003.07.001).
- [10] R.J. Bouchard and J.L. Gillson. *Materials Research Bulletin*, 7 :873–878, 1972. doi:[10.1016/0025-5408\(72\)90075-X](https://doi.org/10.1016/0025-5408(72)90075-X).
- [11] P. B. Allen, H. Berger, O. Chauvet, L. Forro, T. Jarlborg, A. Junod, B. Revaz, and G. Santi. *Phys. Rev. B*, 53. doi:[10.1103/PhysRevB.53.4393](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.4393).
- [12] S. A. Grigera, R. S. Perry, A. J. Schofield, M. Chiao, S. R. Julian, G. G. Lonzarich, S. I. Ikeda, Y. Maeno, A. J. Millis, and A. P. Mackenzie. *Science*, 294 :329–332, 2001. doi:[10.1126/science.1063539](https://doi.org/10.1126/science.1063539).
- [13] J. a. N. Bruin, H. Sakai, R. S. Perry, and A. P. Mackenzie. *Science*, 339 :804–807, 2013. doi:[10.1126/science.1227612](https://doi.org/10.1126/science.1227612).
- [14] Satoru Nakatsuji, Shin-ichi Ikeda, and Yoshiteru Maeno. *JPSJ*, 66 :1868–1871, 1997. doi:[10.1143/JPSJ.66.1868](https://doi.org/10.1143/JPSJ.66.1868).
- [15] J. P. Carlo, T. Goko, I. M. Gat-Malureanu, P. L. Russo, A. T. Savici, A. A. Aczel, G. J. MacDougall, J. A. Rodriguez, T. J. Williams, G. M. Luke, C. R. Wiebe, Y. Yoshida, S. Nakatsuji, Y. Maeno, T. Taniguchi, and Y. J. Uemura. *Nat Mater*, 11 :323–328, 2012. doi:[10.1038/nmat3236](https://doi.org/10.1038/nmat3236).
- [16] Tamio Oguchi. *Phys. Rev. B*, 51 :1385–1388, 1995. doi:[10.1103/PhysRevB.51.1385](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.1385).
- [17] A. P. Mackenzie, S. R. Julian, A. J. Diver, G. J. McMullan, M. P. Ray, G. G. Lonzarich, Y. Maeno, S. Nishizaki, and T. Fujita. *Phys. Rev. Lett.*, 76 :3786–3789, 1996. doi:[10.1103/PhysRevLett.76.3786](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.3786).
- [18] Andrew P. Mackenzie, Shin-ichi Ikeda, Yoshiteru Maeno, Toshizo Fujita, Stephen R. Julian, and Gilbert G. Lonzarich. *JPSJ*, 67 :385–388, 1998. doi:[10.1143/JPSJ.67.385](https://doi.org/10.1143/JPSJ.67.385).

- [19] Andrew Peter Mackenzie and Yoshiteru Maeno. *Rev. Mod. Phys.*, 75 :657–712, 2003. doi:[10.1103/RevModPhys.75.657](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.75.657).
- [20] Yoshiyuki Yoshida, Atsushi Mukai, Rikio Settai, Yoshichika Onuki, and Humihiko Takei. *JPSJ*, 67 :2551–2552, 1998. doi:[10.1143/JPSJ.67.2551](https://doi.org/10.1143/JPSJ.67.2551).
- [21] E. Ohmichi, H. Adachi, Y. Mori, Y. Maeno, T. Ishiguro, and T. Oguchi. *Phys. Rev. B*, 59 :7263–7265, 1999. doi:[10.1103/PhysRevB.59.7263](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.7263).
- [22] C. Bergemann, J.S. Brooks, L. Balicas, A.P. Mackenzie, S.R. Julian, Z.Q. Mao, and Y. Maeno. *Physica B : Condensed Matter*, 294–295 :371–374, 2001. doi:[10.1016/S0921-4526\(00\)00680-3](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(00)00680-3).
- [23] D. H. Lu, M. Schmidt, T. R. Cummins, S. Schuppler, F. Lichtenberg, and J. G. Bednorz. *Phys. Rev. Lett.*, 76 :4845–4848, 1996. doi:[10.1103/PhysRevLett.76.4845](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.4845).
- [24] A. V. Puchkov, Z.-X. Shen, T. Kimura, and Y. Tokura. *Phys. Rev. B*, 58 :R13322–R13325, 1998. doi:[10.1103/PhysRevB.58.R13322](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.R13322).
- [25] A. Damascelli, D. H. Lu, K. M. Shen, N. P. Armitage, F. Ronning, D. L. Feng, C. Kim, Z.-X. Shen, T. Kimura, Y. Tokura, Z. Q. Mao, and Y. Maeno. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :5194–5197, 2000. doi:[10.1103/PhysRevLett.85.5194](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.5194).
- [26] A. P. Mackenzie, N. E. Hussey, A. J. Diver, S. R. Julian, Y. Maeno, S. Nishizaki, and T. Fujita. *Phys. Rev. B*, 54 :7425–7429, 1996. doi:[10.1103/PhysRevB.54.7425](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.7425).
- [27] Y. Sidis, M. Braden, P. Bourges, B. Hennion, S. NishiZaki, Y. Maeno, and Y. Mori. *Phys. Rev. Lett.*, 83 :3320–3323, 1999. doi:[10.1103/PhysRevLett.83.3320](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.3320).
- [28] F. Servant, S. Raymond, B. Fak, P. Lejay, and J. Flouquet. *Solid State Communications*, 116 :489–493, 2000. doi:[10.1016/S0038-1098\(00\)00364-1](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(00)00364-1).
- [29] F. Servant, B. Fak, S. Raymond, J. P. Brison, P. Lejay, and J. Flouquet. *Phys. Rev. B*, 65 :184511, 2002. doi:[10.1103/PhysRevB.65.184511](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.184511).
- [30] I. I. Mazin and D. J. Singh. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :4324–4327, 1999. doi:[10.1103/PhysRevLett.82.4324](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.4324).
- [31] R. Balian and N. Werthamer. *Phys. Rev.*, 131 :1553–1564, 1963. doi:[10.1103/PhysRev.131.1553](https://doi.org/10.1103/PhysRev.131.1553).
- [32] C. N. Veenstra, Z.-H. Zhu, M. Raichle, B. M. Ludbrook, A. Nicolaou, B. Slomski, G. Landolt, S. Kittaka, Y. Maeno, J. H. Dil, I. S. Elfimov, M. W. Haverkort, and A. Damascelli. *arXiv*, 2013.
- [33] Yoshiteru Maeno, Shunichiro Kittaka, Takuji Nomura, Shingo Yonezawa, and Kenji Ishida. *JPSJ*, 81 :011009, 2012. doi:[10.1143/JPSJ.81.011009](https://doi.org/10.1143/JPSJ.81.011009).
- [34] A. P. Mackenzie, R. K. W. Haselwimmer, A. W. Tyler, G. G. Lonzarich, Y. Mori, S. Nishizaki, and Y. Maeno. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :161–164, 1998. doi:[10.1103/PhysRevLett.80.161](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.161).
- [35] P. W. Anderson. *Phys. Rev. Lett.*, 3 :325–326, 1959. doi:[10.1103/PhysRevLett.3.325](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.3.325).
- [36] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Q. Mao, Y. Mori, and Y. Maeno. *Nature*, 396 :658–660, 1998. doi:[10.1038/25315](https://doi.org/10.1038/25315).
- [37] J. A. Duffy, S. M. Hayden, Y. Maeno, Z. Mao, J. Kulda, and G. J. McIntyre. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :5412–5415, 2000. doi:[10.1103/PhysRevLett.85.5412](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.5412).

- [38] G. M. Luke, Y. Fudamoto, K. M. Kojima, M. I. Larkin, J. Merrin, B. Nachumi, Y. J. Uemura, Y. Maeno, Z. Q. Mao, Y. Mori, H. Nakamura, and M. Sigrist. *Nature*, 394 :558–561, 1998. doi:[10.1038/29038](https://doi.org/10.1038/29038).
- [39] Jing Xia, Yoshiteru Maeno, Peter T. Beyersdorf, M. M. Fejer, and Aharon Kapitulnik. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :167002, 2006. doi:[10.1103/PhysRevLett.97.167002](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.167002).
- [40] Shuji NishiZaki, Yoshiteru Maeno, and Zhiqiang Mao. 117 :1581–1585, 1999. doi:[10.1023/A:1022551313401](https://doi.org/10.1023/A:1022551313401).
- [41] M. A. Tanatar, M. Suzuki, S. Nagai, Z. Q. Mao, Y. Maeno, and T. Ishiguro. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :2649–2652, 2001. doi:[10.1103/PhysRevLett.86.2649](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.2649).
- [42] K. Izawa, H. Takahashi, H. Yamaguchi, Yuji Matsuda, M. Suzuki, T. Sasaki, T. Fukase, Y. Yoshida, R. Settai, and Y. Onuki. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :2653–2656, 2001. doi:[10.1103/PhysRevLett.86.2653](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.2653).
- [43] K. Deguchi, Z. Q. Mao, H. Yaguchi, and Y. Maeno. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :047002, 2004. doi:[10.1103/PhysRevLett.92.047002](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.047002).
- [44] C. Lupien, W. A. MacFarlane, Cyril Proust, Louis Taillefer, Z. Q. Mao, and Y. Maeno. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :5986–5989, 2001. doi:[10.1103/PhysRevLett.86.5986](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.5986).
- [45] S. Raghu, A. Kapitulnik, and S. A. Kivelson. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :136401, 2010. doi:[10.1103/PhysRevLett.105.136401](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.136401).