

# 異方的超伝導体のジョセフソン効果

浅野泰寛\* , 田仲由喜夫† , 柏谷聡‡

平成 14 年 10 月 30 日

## 1 はじめに

ここ数年, 新しい超伝導体の発見が相次ぎ, 超伝導という物理現象の普遍性が改めて認識されている. 80 年代後半の酸化物高温超伝導体 [1] の発見は, その高い転移温度のために自然科学の枠を越えて世間の耳目を集めたが, 今回の話題の中心は新超伝導体の位相にまつわる性質にある. 少し前になるが  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  [2] というペロブスカイトでは, スピン 3 重項のクーパー対が超伝導を担っていることが明らかになり, 何故スピン 3 重項超伝導が発現するのかという話題はもとより, 秩序変数の実験的検証など現在でも多くの研究が行われている. 他の酸化物の例としてパイロクロア型酸化物, また遷移金属窒化物における超伝導の発見も極めて最近のことである. 物質の面では, Fe や  $\text{MgB}_2$  のような極めてありふれた物質群における超伝導の発見は新鮮な驚きをもって報じられたことが記憶に新しい. 異質な超伝導の例としては, 超伝導と強磁性が同時に出現する  $\text{UGe}_2$  [3] が挙げられる. 超伝導を縦糸に強磁性や電荷密度波など他の秩序状態と密接に絡み合った物理現象は, 固体電子の織り成す錦の多彩さを髣髴とさせるものであり, また我々はそこに潜んでいるであろう量子効果の深遠さを垣間見ることが出来る.

これらの新超伝導体の中には, 銅酸化物高温超伝導体も含めて, いわゆる異方的超伝導体と呼ばれる物質群が存在している. ここでいう異方性は, クーパー対を形成する 2 つの電子間に働く引力がそれら 2 電子の相対座標に関して方向依存性があるということを指している. 異方的超伝導体の著しい特徴は, 従来の BCS 超伝導体とは異なって準粒子の励起がフェルミ面上いたるところで有限のエネルギーギャップを持つのではなく, フェルミ面上で線状あるいは点状の零点を持つことである. さらに重要なのは, 準粒子の感じるペアポテンシャルの位相 (符号) が準粒子の運動する方向に依存して変化をするということである. こうした異方的超伝導体の持つ最も重要な性質は, 超伝導体表面 (界面) に現れるゼロエネルギー状態 (ZES) と呼ばれる束縛 (共鳴) 状態に起因する輸送現象の異常である. ZES はバルクの状態を終端させる事によって現れる準粒子の干渉効果の結果発生する状態であり, ペアポテンシャルの符号はこの干渉効果を強めるうえで重要な働きをする. ZES はフェルミ面直上に出来るため, トンネル効果やジョセフソン効果などの輸送現象に劇的な影響を及ぼす. 本稿では高温超伝導体のトンネル効果の実験で観測されているコンダクタンスのゼ

---

\*北海道大学工学研究科, email: asano@eng.hokudai.ac.jp

†名古屋大学工学研究科, email: ytanaka@nuap.nagoya-u.ac.jp

‡産業技術総合研究所, email: s.kashiwaya@aist.go.jp

ロバイアス異常を例に，異方的超伝導体におけるアンドレーエフ反射の著しい特徴を解説した後，ジョセフソン電流の異常な温度依存性について議論する．さらにスピン 3 重項超伝導体に議論を拡張し，ZES が異方的超伝導体で現れる普遍的な状態であることを明かにする．またペアポテンシャルの対称性を反映して異常の現れ方が極めて多彩であることをみる．

## 2 超伝導の平均場理論

超伝導は二つの電子の間に何らかの理由で引力が働き，その結果フェルミ面が不安定になり発現する現象である．超伝導を記述する基礎方程式はボゴリューポフ-ドゥ・ジェンヌ (BdG) [4] の方程式と呼ばれるもので，以下のように記述される．

$$\int d\mathbf{r}' \begin{bmatrix} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') h_0(\mathbf{r}') & \Delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ \Delta^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}') & -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') h_0^*(\mathbf{r}') \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u(\mathbf{r}') \\ v(\mathbf{r}') \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} u(\mathbf{r}) \\ v(\mathbf{r}) \end{bmatrix}, \quad (1)$$

$$h_0(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \mu_F + V_0(\mathbf{r}) \right], \quad (2)$$

上の行の成分は電子的準粒子（以下では電子と略す）の，下の行は正孔的準粒子（以下では正孔と略す）の自由度を表している．BdG 方程式は，BCS 平均場近似のハミルトニアンを対角化する際に導かれる方程式で，超伝導状態からの準粒子の素励起を記述している．しばらくはクーパー対のスピンが 1 重項であるような場合を考えることにする． $\Delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  はペアポテンシャルと呼ばれるものであり，超伝導体では有限な値をとり，常伝導体ではゼロになる．これにはクーパー対の波動関数という物理的な意味があり，対を組む 2 電子の相対座標に依存する．そのフーリエ変換は

$$\Delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (3)$$

で与えられ， $\Delta_{\mathbf{k}}$  が異方性を特徴づける．異方的超伝導体の特徴を説明するために，酸化物高温超伝導体で発現していると考えられている 2 次元の  $d_{x^2-y^2}$  波対称性の超伝導を例に話を進めることにする．この対称性のペアポテンシャルの様子を 2 次元フェルミ面上に書いたのが図 1 である．比較のために  $s$  波， $d_{xy}$  波対称性のペアポテンシャルもあわせて描かれている．それぞれの波数依存性は

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \begin{cases} \Delta_0 & s \text{ 波} \\ \Delta_0(\bar{k}_x^2 - \bar{k}_y^2) & d_{x^2-y^2} \text{ 波} \\ 2\Delta_0 \bar{k}_x \bar{k}_y & d_{xy} \text{ 波} \end{cases} \quad (4)$$

で記述される． $\Delta_0$  は絶対零度におけるペアポテンシャルの大きさ， $k_x = \bar{k}_x k_F$ ， $k_y = \bar{k}_y k_F$  はフェルミ面における  $x, y$  方向の波数， $k_F$  はフェルミ波数である． $s$  波の場合にはペアポテンシャルは波数ベクトルの方向に依らず一定の値  $\Delta_0$  をとる． $d$  波対称性の下の二つはフェルミ面上を 1 週するときに 4 度符号を変えるのがその特徴である．最も振幅の大きい方向，(b) ならば  $k_x$  軸または  $k_y$  軸の方向，(c) ならば  $k_x$  軸や  $k_y$  軸から 45 度傾いた方向が，酸化物超伝導体の  $\text{CuO}_2$  面の  $a$  軸に相当する．図のとおり，ペアポテンシャルが波数ベクトルの方向に依存するので異方的超伝導と呼ばれる．以下は超伝導体と常伝導体の接合を念頭に話を進めるが， $x$  方向を電流の流れる方向として，接合面の法線ベクトルを  $a$  軸と平行にすれば (b) のようなペアポテンシャルが見える

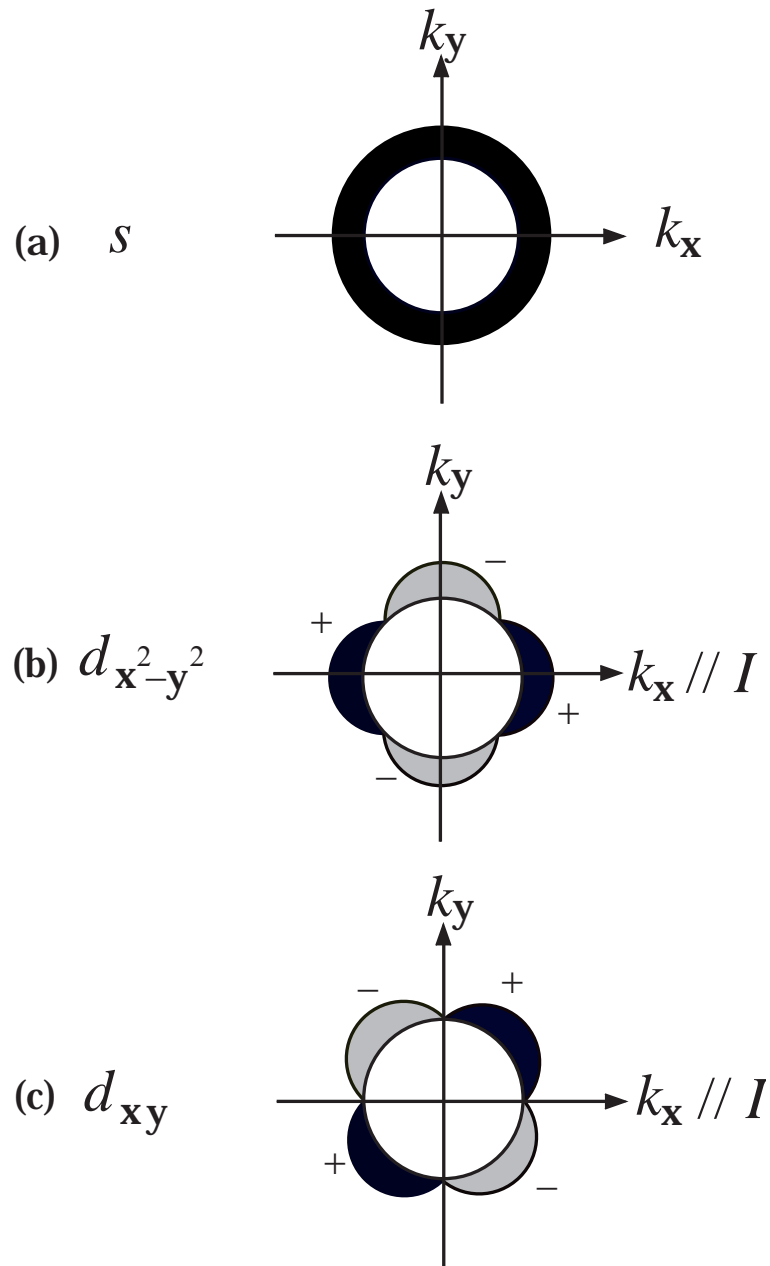


図 1: 2次元フェルミ面 (真中の白丸) 上におけるペアポテンシャルの様子 . (a)  $s$  波対称性 , (b)  $d_{x^2-y^2}$  波対称性 , (c)  $d_{xy}$  波対称性 .

はずで、接合面の法線ベクトルを  $a$  軸とは 45 度傾いた方向にとれば (c) のようなペアポテンシャルになるから、異方的超伝導体のトンネル接合の輸送特性は実空間的にも異方的であることが期待される。

ポテンシャル  $V_0(r)$  がゼロならばこの方程式の解は平面波で書くことが出来て、波数  $k$  における素励起エネルギーは、

$$E_k = \sqrt{\xi_k^2 + |\Delta_k|^2}, \quad (5)$$

で BdG 方程式の固有値は  $E = \pm E_k$  となる、ここで  $\xi_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu_F$  である。この分散関係の模式図を常伝導体-超伝導体の接合について表したのが図 2(a) である。ここでは  $y$  方向に接合界面が広がっているとし、 $x = 0$  に界面があるとしている。図の左側は常伝導体であるからペアポテンシャルはゼロになり、電子の自由度と正孔の自由度が切断され、式 (1) は 2 本のシュレディンガー方程式に帰着する。図の左側にはその分散関係が書いてある。ただしここでは  $y$  方向の波数がある 1 つの値  $k_y$  に止め、 $x$  方向の波数を  $k$  としている (即ち図中の分散関係は  $\pm \xi_{k, k_y}$  の  $k$  依存性)。実際には多くの  $k_y$  に関してそれぞれの分散関係が存在する。電子と正孔の分散関係はフェルミ面における  $x$  方向の波数  $\pm k_x$  のところで互いに交差する。次に超伝導体側ではペアポテンシャルが有限の値を持ち、電子と正孔の分岐が混ざる。この効果を顕著に受けるのが二つの分岐が交差した  $\pm k_x$  のところである。ここで二つの分岐が跳ねあい超伝導ギャップが開くことになり、ギャップの典型的な大きさはペアポテンシャルで与えられる。ただし  $d$  波超伝導体の場合にはギャップが開かない  $(k_x, k_y)$  の組が図 1 にあるように 4 組存在する。

### 3 アンドレーエフ反射

次に、この NS 接合の常伝導体のフェルミ面上から波数  $(k_x, k_y)$  の電子を入射させることを考える。電子は電子として接合界面でノーマル反射される (図 2(a) の  $r^{ee}$ ) 以外に正孔として反射される。(図 2(a) の  $r^{he}$ ) この電子が正孔として反射される現象をアンドレーエフ反射と呼ぶ [5] (波の進む方向は群速度である分散関係の傾きによって決まり、アンドレーエフ反射された正孔の  $x$  方向の波数は正であるが分散の傾きが負なので正孔は  $-x$  方向に進む。) アンドレーエフ反射については本誌の解説 [6, 7, 8] をあわせてご覧頂きたい。ここではその性質を簡単に説明する。図 2(a) では、入射電子のエネルギーがギャップよりも大きい図が描かれているが、実際アンドレーエフ反射の振幅が大きいのはギャップよりも入射エネルギーが小さいときであり、その様子を描いたのが図 2(b) である。電子が入射したとき超伝導体側へ通り抜けようとするが、超伝導体側ではギャップが開いていて (即ち 1 準粒子の安定な状態がないために)、超伝導体に侵入できない。ギャップよりも下のエネルギーで安定なのはクーパー対という 2 つの電子と超伝導の巨視的な位相からなる複合粒子である。入射電子がクーパー対として凝縮するためには接合近傍からもう 1 つ電子を捕まえ、さらに位相を調達しなければならない。そのとき捕まった電子の抜け殻としての正孔に、調達した位相とは逆の位相が転写されて常伝導体側へと反射される。 $E$  がギャップよりも小さいときには、入射電子は超伝導体に入侵入できないと書いたが、もう少し正確に言えば、量子力学的にピバード長  $\xi_0 = \hbar v_F / \pi \Delta_0$  程度しみ出す事はできるのである。この場合準粒子の波数は複素数になり NS

界面から離れるに従って励起が減衰するわけである．準粒子としての励起が抑えられるということは，基底状態であるクーパー対へ凝縮することの別の表現である．BdG 方程式の描象の中にはクーパー対の存在は陽には現れないが，その存在を補完して以上のようにアンドレーエフ反射を説明することが出来る．ジョセフソン電流を考える際に重要になる反射過程がもう一つ存在してその概念図が図 2(c) である．ここでは正孔が常伝導体側から入射して，超伝導体中のクーパー対を壊し，余った電子と位相が常伝導体へ反射されることになる．また  $E = 0$  のときには図 2(b), (c) の過程に共通にアンドレーエフ反射係数には  $-i$  という純虚数が乗ぜられる．この事実は後に ZES の物理描象を理解する際に重要になる．このように電子から正孔へのアンドレーエフ反射ではクーパー

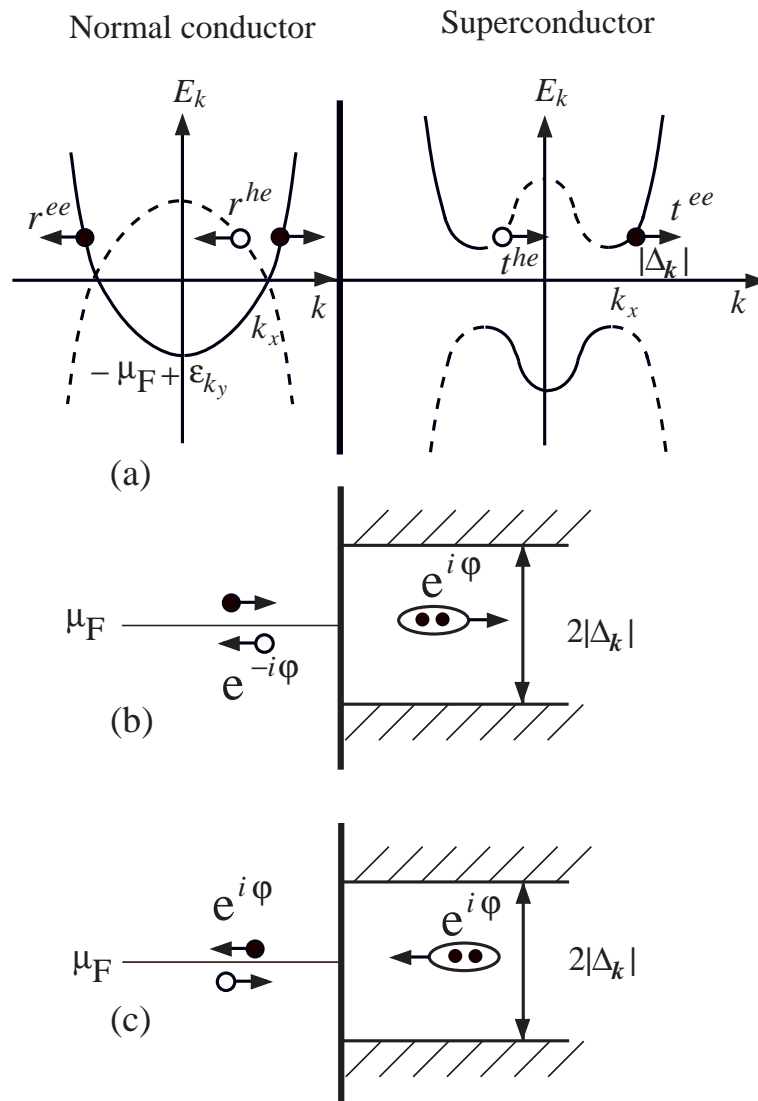


図 2: BdG 方程式から得られる，常伝導体と超伝導体における分散関係 (a). アンドレーエフ反射の概念図 (b-c). (b) では電子 (白丸) から正孔 (黒丸) に，(c) では正孔から電子に反射される．その際に超伝導の位相が伝えられる．

パー対が生成され、正孔から電子のアンドレーエフ反射ではクーパー対が消滅する事になる。このアンドレーエフ反射は  $s$  波超伝導体でも起きる現象であるが、異方的超伝導体のときにはまた違った側面をもつ。図 2(a) に戻って、今度は超伝導体側へ染み出す電子 ( $t^{ee}$ ) と正孔 ( $t^{he}$ ) の波数に注目する。一般にペアポテンシャルの大きさはフェルミエネルギーに比べて十分に小さいので染み出した電子は入射電子とほぼ同じ波数 ( $k_x, k_y$ ) をもつ、しかし正孔は  $(-k_x, k_y)$  という波数になる。(ここでは超伝導体中に染み出した準粒子の  $x$  方向の波数の実部に注目している。) 波数が違えばペアポテンシャルが異なる値を持つのが異方的超伝導体の特徴である。 $\Delta_{\pm} \equiv \Delta_{(\pm k_x, k_y)}$  と 2 箇所でのペアポテンシャルを定義すると、エネルギー  $E$  における超伝導体中の波動関数は

$$\Psi^S(\mathbf{r}) = \left[ \begin{pmatrix} u_+ \\ \chi_+^* v_+ \end{pmatrix} e^{ik_x x} t^{ee} + \begin{pmatrix} \chi_- v_- \\ u_- \end{pmatrix} e^{-ik_x x} t^{he} \right] e^{ik_y y}, \quad (6)$$

$$u_{\pm}(v_{\pm}) = \sqrt{\frac{1}{2} \left( 1 + (-) \frac{\Omega_{\pm}}{E} \right)}, \quad (7)$$

と記述できる。ここで、 $\chi_{\pm} = e^{i(\varphi + \phi_{\pm})}$ ,  $e^{i\phi_{\pm}} \equiv \text{sgn}(\Delta_{\pm})$ ,  $\Omega_{\pm} = \sqrt{E^2 - |\Delta_{\pm}|^2}$  である。巨視的な位相  $\varphi$  に加えてペアポテンシャルの符号が位相として波動関数に含まれる点が重要である。常伝導体の側でも同様に、

$$\Psi^N(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{ik_x x} + \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-ik_x x} r^{ee} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{ik_x x} r^{he} \quad (8)$$

と波動関数が記述され、接合界面にポテンシャルバリア  $v_0 \delta(x)$  を導入して、これら 2 つの波動関数を接続してやれば、ノーマル反射係数  $r^{ee}$  とアンドレーエフ反射係数  $r^{he}$  は計算できる。

## 4 ゼロエネルギー束縛状態

得られた反射係数を用いて ブロンダー・ティンカム・クラップヴァイクの公式 [9] あるいは高根・海老澤 [10] の公式から、この NS 接合の微分コンダクタンスが計算できる。

$$\frac{dI}{dV} \Big|_{E=eV} = \frac{2e^2}{h} \sum_{k_y} [1 - |r^{ee}|^2 + |r^{he}|^2]. \quad (9)$$

その様子を描いたのが図 3 である。 $\alpha$  は結晶の  $a$  軸と接合面の法線のなす角である。ペアポテンシャルは、 $\alpha = 0$  のときには図 1(b) のように、また  $\alpha = \pi/4$  のときには図 1(c) のように記述される。 $\alpha = 0$  のときコンダクタンスはバルクの超伝導体の状態密度に漸近するが、 $\alpha = \pi/4$  のときにはゼロバイアス近傍に大きなピークが現れる [11]。この現象はゼロバイアス異常として多くの実験によって確かめられている [12, 13, 14]。実験の 1 つを図 4(A) に示す。実験では YBCO の薄膜を左図のように切り取り、様々な方向から銀の導線を接合している。 $a$  軸はこの図で右方向にあたり、ペアポテンシャルは下の図のようになる。それらの接合の微分コンダクタンスが右図である。0 度と 90 度の接合は  $\alpha = 0$  の相当する。45 度の接合が  $\alpha = \pi/4$  に相当し、ゼロバイアス近傍で大きなピークが観測されている。同様のピークは走査トンネル顕微鏡を用いた STS の実験でも見られる。(図 4(B))

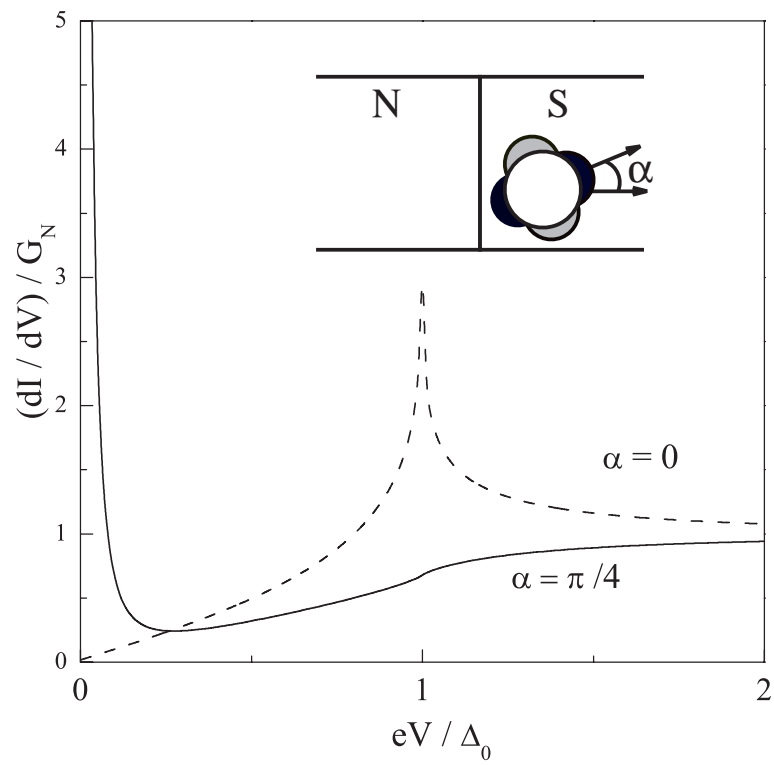


図 3: 常伝導体-d 波超伝導体の微分コンダクタンス.  $\alpha$  は酸化物高温超伝導体の  $a$  軸と, 接合面の法線のなす角.

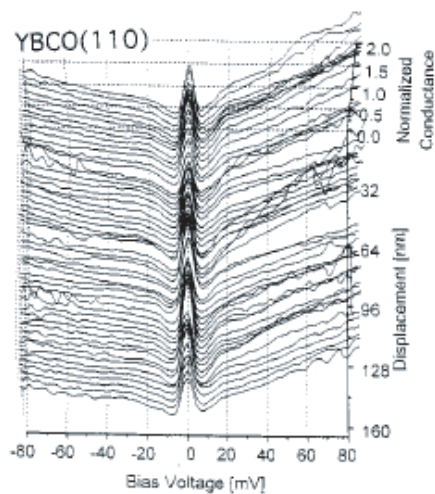
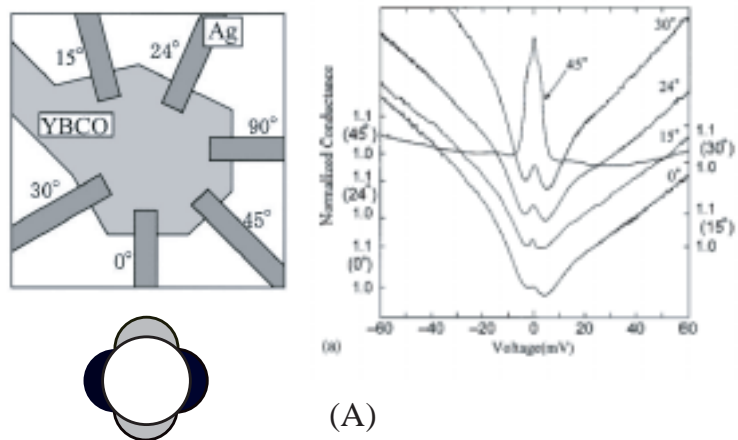


図 4: (A) Y 系酸化物超伝導体と銀の接合における微分コンダクタンス. 超伝導体の薄膜に様々な方向から銀の導線を接合し, 微分コンダクタンスを測定している ([15] から転載加筆) (B) YBCO における STS の結果. (110) 方向の電流を測定している. ([12] から転載)



この大きな異方性を説明するのがゼロエネルギー状態 (ZES) と呼ばれる共鳴状態であり  $\alpha = 0$  以外の接合角で常に現れる。(透過率ゼロの極限 すなわち超伝導体表面では ZES は束縛状態となる [16, 17] .) ZES は空間的には接合界面にピバード長  $\xi_0$  程度の広がりをもっており [18], 接合界面近傍におけるその局所状態密度はおおよそ

$$D(E, x) \propto \frac{z_0^2 \Delta_0^2 e^{-x/\xi_0}}{z_0^4 E^2 + \Delta_0^2} \quad (10)$$

とローレンツ型で書け [19], エネルギー的にはフェルミエネルギー直上にできる. ここで  $z_0 = mv_0/\hbar^2 k_F$  は NS 界面におけるバリアポテンシャルの強さを表し, バリアの両側が常伝導体の場合には電子の透過係数と反射係数は  $t_N = \bar{k}_x/(\bar{k}_x + iz_0)$  及び  $r_N = -iz_0/(\bar{k}_x + iz_0)$  で表され, バリアが大きい場合の透過率 ( $|t_N|^2$ ), 即ちノーマルコンダクタンスは  $z_0^{-2}$  に比例する. このように連続スペクトル領域に出来る束縛常態であるがために輸送現象に劇的な効果を及ぼす.  $\alpha = \pi/4$  のペアポテンシャル  $\Delta^{(\pi/4)} = 2\Delta_0 \bar{k}_x \bar{k}_y$  を用いて実際 BdG 方程式を準古典近似を用いて解いて [11, 20] アンドレーエフ反射係数を書き下すと

$$r^{he} = \frac{\bar{k}_x^3 \bar{k}_y \Delta_0}{z_0^2 E + \bar{k}_x^2 (E + \sqrt{E^2 - |\Delta^{(\pi/4)}|^2})/2} e^{-i\varphi}, \quad (11)$$

となる.  $E \rightarrow 0$  の極限で,  $r^{he}$  は  $z_0$  に依存せず 1 の大きさの数  $-i \operatorname{sgn}(k_y) e^{-i\varphi}$  に漸近することが解る. この結果共鳴型の微分コンダクタンスが現れるのである. どうして ZES ができるかの物理的な描象は BdG 方程式を解かなくても以下のように説明出来る. 常伝導体側から  $(k_x, k_y)$  という波数を持った電子がフェルミ面直上  $E = 0$  から接合に入射するとする. 正孔の透過係数と反射係数はそれぞれ  $t_N^*, r_N^*$  である. この電子がいかにかアンドレーエフ反射されるかを, 図 5 のように反射過程を分解して見ることにする. 1 次の過程は  $t_N$  でバリアを透過した後ピバード長程度進む間にペアポテンシャル  $\Delta_+$  で電子から正孔へアンドレーエフ反射された後, 常伝導体へ  $t_N^*$  で透過する過程である. このアンドレーエフ反射においては電子から正孔へ反射されるので  $-i\chi_+^* = -ie^{-i(\varphi+\phi_+)}$  だけの位相を捨てる. 重要なのは超伝導の位相  $\varphi$  の他にペアポテンシャルの符号から出る位相  $\phi_+$  を捨てる. この過程の反射係数は

$$r_{(1)}^{he} = t_N^* (-i\chi_+^*) t_N, \quad (12)$$

となる. 反射過程は式の右から左へ読むことにする. 2 次の過程は電子から正孔へ反射された後,  $r_N^*$  でバリアにノーマル反射され今度はペアポテンシャル  $\Delta_-$  で正孔から電子へ反射される過程を含む. この際に  $-i\chi_- = -ie^{i(\varphi+\phi_-)}$  だけの位相を捨てる. しかしこのままバリアを透過すると電子として常伝導体へ帰ることになるので, もう一度  $r_N$  で超伝導側へノーマル反射されて 1 次と同様の反射過程を経た後, 正孔として常伝導体へ透過する. この過程の反射係数は

$$r_{(2)}^{he} = t_N^* (-i\chi_+^*) r_N (-i\chi_-) r_N^* (-i\chi_+^*) t_N, \quad (13)$$

である. 全アンドレーエフ反射係数はこれらの過程を無限次まで足し合わせればよいことになる. この等比級数の公比は

$$-|r_N|^2 e^{i(\phi_- - \phi_+)} \quad (14)$$

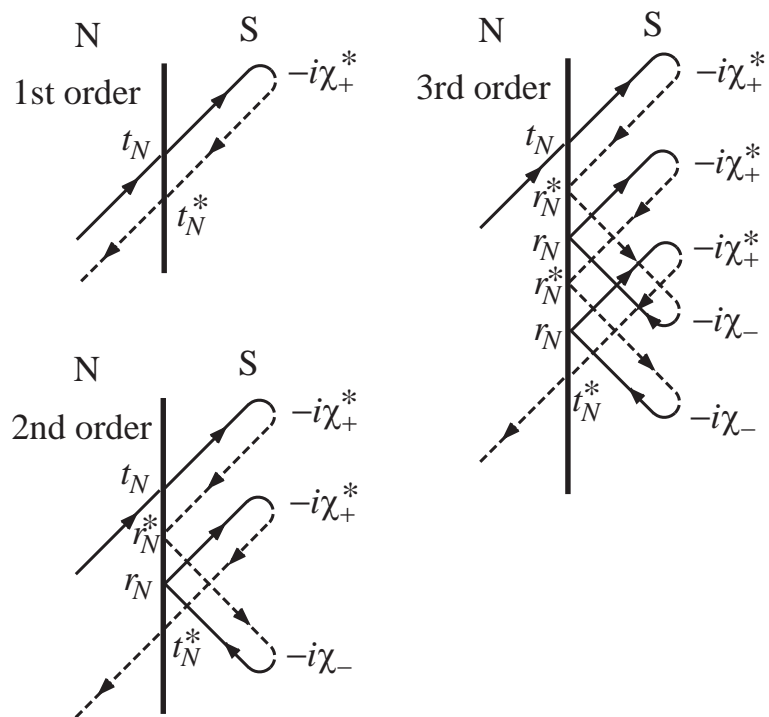


図 5: 電子がアンドレーエフ反射される過程を  $|r_N|^2$  の各次数に分解した. 1 次では NS 界面でノーマル反射されない. 2 次では 2 度, 3 次では 4 度 NS 界面で超伝導体から超伝導体へのノーマル反射が起きる.

であるから，アンドレーエフ反射確率は

$$|r^{he}|^2 = |t_N|^4 \left| \sum_{m=0}^{\infty} (1 - |t_N|^2)^m \left[ -e^{i(\phi_- - \phi_+)} \right]^m \right|^2, \quad (15)$$

$$= \frac{|t_N|^4}{|1 + (1 - |t_N|^2)e^{i(\phi_- - \phi_+)}|^2} \quad (16)$$

となる． $E = 0$  のとき，超伝導体中に準粒子の伝播チャンネルはないので  $|r^{ee}| + |r^{he}|^2 = 1$  が満たされ，これと式 (9) を用いると，NS 接合のコンダクタンスは式 (15) に  $4e^2/h$  を乗じ， $k_y$  に関する和をとったものに等しい． $d$  波  $\alpha = \pi/4$  の場合のように  $\Delta_+$  と  $\Delta_-$  の符号が異なる場合は  $e^{i(\phi_- - \phi_+)} = -1$  であるから，アンドレーエフ反射率はバリアの透過率にまったく依らず 1 になりコンダクタンスは

$$\left. \frac{dI}{dV} \right|_{E=eV=0} = \frac{2e^2}{h} 2N_c, \quad (17)$$

である．ここで  $N_c = \sum_{k_y} = Wk_F/\pi$  はフェルミ面上の伝播チャンネルの数， $W$  は接合の幅である．一方  $s$  波の場合のようにペアポテンシャルが常に一定の値をとる場合は  $e^{i(\phi_- - \phi_+)} = 1$  であるから，式 (15) の右辺は交代級数で書き表され，コンダクタンスは

$$\left. \frac{dI}{dV} \right|_{E=eV=0} = \frac{2e^2}{h} \sum_{k_y} \frac{2|t_N|^4}{(2 - |t_N|^2)^2}, \quad (18)$$

$$\simeq \frac{2e^2}{h} \frac{4N_c}{15} \frac{1}{z_0^4} \quad \text{for } z_0 \gg 1, \quad (19)$$

となる．従ってバリアの透過率が低い場合には  $z_0^{-4}$  に比例してコンダクタンスが小さくなる．この考察から直ちに解ることは，準粒子の感じるペアポテンシャルの符号変化（位相）が重要な役割を果たし ZES が発生するということである．そして，ZES の発生条件は，

$$\exp[i(\phi_- - \phi_+)] = -1 \quad \text{あるいは} \quad \Delta_+ \Delta_- < 0. \quad (20)$$

と表すことが出来る．このとき  $E = 0$  近傍では干渉効果によって出来た ZES を使って常伝導体から超伝導体への共鳴トンネルが生じ，アンドレーエフ反射率  $|r^{he}|^2$  が増大しノーマル反射率  $|r^{ee}|^2$  が抑制される事によりコンダクタンスにピークが現れる．

以上の議論は  $E = 0$  以外のエネルギーにも拡張しても束縛状態が出来そうな説明になっているが， $E \neq 0$  のときはアンドレーエフ反射の際の  $-i = e^{-i\pi/2}$  という位相にさらに余計な位相がつくことになり [12]，コンダクタンスのピークは抑制される．また，図 5 では，散乱過程をわかりやすくするために，アンドレーエフ反射された正孔は入射電子とは実空間的に離れた軌跡で常伝導側に戻る図が描かれているが，実際常伝導体中における正孔は入射電子と同じ軌跡をたどる事になる．この性質は遡及性と呼ばれており， $E = 0$  で厳密に成り立つもので系の時間反転対称性と密接に結びついた性質である．同じ遡及性は超伝導体側の準粒子にもいえる事である．この遡及性が準粒子の強めあう干渉を，即ち ZES の発生を支えているのである．従って時間反転対称性を壊すような要因である外部磁場 [21] や  $s + id$  波対称性のペアポテンシャル [22, 18] が存在するとゼロバイアスピークは分裂することは自然に理解できよう．反射過程の分解図は  $|r_N|^2$  の展開になっており，これが小さいとき即ちバリアの透過率  $|t_N|^2$  が大きいときに低次で展開を打ち切ってもそそ

正しい結果が与えられる。しかし条件式 (20) が成立するときは、透過率が低い場合でも展開の高次項が効いてきて ZES が発生することを示している。従って高次項の寄与が小さくなるような要因、例えば不純物が超伝導体界面に存在すると、準粒子は不純物に散乱され、ZES の発生が抑えられてしまうのである。この考察からも解ることであるが、たとえ不純物ポテンシャルが小さくても透過率が低ければ、不純物散乱の効果は顕著になりコンダクタンスのゼロバイアスピークが分裂するという報告がある [24]。実はこの報告以前にも接合界面の乱れたポテンシャルによって ZES の発生が抑制されることは多くの理論的研究によって知られていたが、ゼロバイアスピークが分裂を示す結果はなかった。最近オーバードープ領域における酸化物超伝導体のゼロバイアスピークが分裂することがいくつかの実験で示され [25, 26]、接合界面で  $d$  波対称性から  $s + id$  波対称性への相転移が起きている証拠とされ大きな話題になっている。しかし不純物散乱によってピークが分裂する可能性もあるために、この結論は早計かもしれない。

以上の議論ではペアポテンシャルの界面近傍での空間変化は議論していないがこの効果を考慮に入れても低エネルギーすなわち  $E = 0$  近傍を考える限り本質的な違いは現れない [27]。また電子正孔対称性があるときの非対角ポテンシャルの符号変化 (ゼロ点) とゼロ固有値の観点から ZES 形成に関する数学的な議論もされていて、この現象はとても深遠である。[28, 29, 30] (数学的に類似した系としてポリアセチレン中のミッドギャップ状態がある。[31, 32])

## 5 スピン 3 重項超伝導体

ZES が発生する条件式 (20) は接合面の法線方向 ( $x$  方向) の波数の符号を反転させた際にペアポテンシャルの符号が変化する場合と読み取れる。この条件は異方的な超伝導体ならば必ず満たすことの出来る条件である。これまで議論してきたのはスピン 1 重項の  $d$  波超伝導体であったが、議論をスピン 3 重項の超伝導体にも拡張することが出来る。これを行うには BdG 方程式に戻らなければならない。スピン 3 重項超伝導体には、時間反転対称性を保っているユニタリ状態と、クーパー対のスピン自由度によって時間反転対称性の破れているノンユニタリ状態があるが、本稿ではユニタリ状態だけを扱うことにする。

$$\int d\mathbf{r}' \begin{bmatrix} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{h}_0(\mathbf{r}') & \hat{\Delta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ -\hat{\Delta}^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}') & -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{h}_0^*(\mathbf{r}') \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{u}(\mathbf{r}') \\ \hat{v}(\mathbf{r}') \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} \hat{u}(\mathbf{r}) \\ \hat{v}(\mathbf{r}) \end{bmatrix}, \quad (21)$$

$$\hat{h}_0(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \mu + V_0(\mathbf{r}) \right] \hat{\sigma}_0 + \mathbf{V}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}, \quad (22)$$

準粒子のスピンの自由度も含めると、 $4 \times 4$  の行列方程式になる [33, 34]。^ を付けた変数で  $2 \times 2$  のスピン空間の行列を表すことにする。ペアポテンシャルのフーリエ変換は一般に

$$\hat{\Delta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \hat{\Delta}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (23)$$

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = i [\Delta_{\mathbf{k}} \hat{\sigma}_0 + \mathbf{d}_{\mathbf{k}} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}] \hat{\sigma}_2 \quad (24)$$

と記述することが出来る。ここで  $\hat{\sigma}_j, j = 1, 2, 3$  はパウリ行列、 $\hat{\sigma}_0$  は単位行列である。単体金属などクーパー対がスピン自由度をもたない場合には、 $\Delta_{\mathbf{k}}$  が有限の値を持つ。また、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  のよ

うにスピン 3 重項のクーパー対が超伝導を担う場合には  $d_k$  が有限の値を持ち,  $\Delta_k$  がゼロになる. クーパー対は 2 つの電子と巨視的位相からなる複合粒子で 2 つの電子の入れ替えに対して反対称であるという要請から, スピン 1 重項の場合には空間部分の対称性は偶置換である  $s$  波や  $d$  波が, またスピン 3 重項のクーパー対の波動関数の空間部分は奇置換の  $p$  波や  $f$  波が選ばれることになる. 従って  $\Delta_{-k} = \Delta_k$ ,  $d_{-k} = -d_k$  という変換側が成り立つ. このベクトル  $d_k$  がスピン 3 重項超伝導の秩序を特徴づけ, クーパー対のスピンは  $d_k$  と直交する方向を向いている. 以下で議論する  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の場合, いまだ議論があるもののおおよそ [35]

$$d_k = \Delta_0(\bar{k}_x + i\chi\bar{k}_y)z, \quad (25)$$

と記述できる. ここで結晶の  $c$  軸を  $z$  方向に取っており, クーパー対は  $ab$  面内にスピン自由度を持つことになる. フェルミ面が 3 次元波数空間で等方的な場合 (即ち  $\bar{k}_x^2 + \bar{k}_y^2 + \bar{k}_z^2 = 1$ ),  $\bar{k}_z = \pm 1$  という波数空間の 2 点において, ペアポテンシャルがゼロになるノードが存在するが, 実際には 2 次元的な異方性が強く, ( $\bar{k}_x^2 + \bar{k}_y^2 \simeq 1$ ),  $k_z$  方向にはフェルミ面が開いているためにフェルミ面上にはノードは無いと考えられている.  $\chi = \pm 1$  はカイラリティを決めるパラメータであり,  $\chi = 1$  のときにクーパー対の相対角運動量は  $c$  軸周りに正の値,  $\chi = -1$  のときには負の値を持つことになる (図 6). これら 2 つのカイラリティの状態は縮退しており, 超伝導体のあるドメインでは  $\chi = 1$

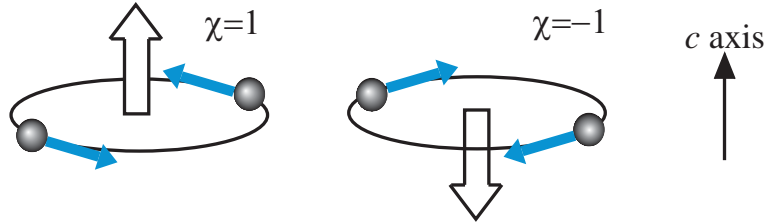


図 6:  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の超伝導秩序における 2 つカイラリティ.

の状態が, また別のドメインでは  $\chi = -1$  の状態が発生していると考えられる. このようにスピン 3 重項の超伝導体を記述するには少々複雑な式が必要になるが,  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  において ZES が発生する条件は式 (20) と同様に

$$d_{k_x, k_y} \cdot d_{-k_x, k_y} < 0, \quad (26)$$

となる. この条件は  $k_y = 0$ , 即ち接合界面に垂直に入射する準粒子のみが満たすことが出来る. 従って  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の場合 ZES は発生してもその共鳴の程度は弱いものになる. しかし, トンネルコンダクタンスの計算にはゼロバイアスピークが現れ [36, 37, 38] またトンネル効果の実験においてもゼロバイアスピークが確認されている [39].

## 6 ジョセフソン電流の低温異常

ジョセフソン電流はクーパーペアのトンネル効果 (近接効果) によって現れる現象で純粋に量子力学的効果であり超伝導現象のハイライトである. 以下ではゼロ電圧で流れる直流ジョセフソン電

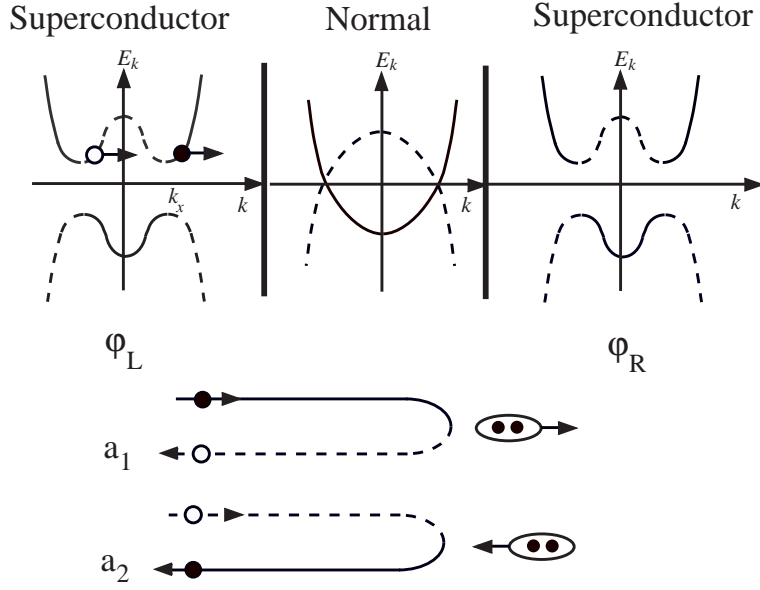


図 7: ジョセフソン接合の各領域における分散関係とジョセフソン電流に寄与する 2 つのアンドレーエフ反射過程 .

流について考察する. ジョセフソン効果を示す簡単な例は, 図 7 にあるように, 二つの超伝導体で常伝導体をはさんだ SNS 接合である. 図には各領域の分散関係が示してあり, 図 2 の左側にもう 1 つ超伝導体を追加したことになる. この系のジョセフソン電流は一般に以下の公式で記述される [40].

$$J = \frac{e}{2} \sum_{\mathbf{p}} T \sum_{\omega_n} \text{Tr} \left[ \frac{\hat{\Delta}_+ \hat{a}_1}{\Omega_+} - \frac{\hat{\Delta}_-^\dagger \hat{a}_2}{\Omega_-} \right], \quad (27)$$

$$\hat{\Delta}_\pm = \hat{\Delta}_{\pm k_x, \mathbf{p}}, \quad (28)$$

$$\Omega_\pm = \sqrt{\omega_n^2 + |\Delta_\pm|^2 + |\mathbf{d}_\pm|^2}, \quad (29)$$

$\Delta_\pm = \Delta_{(\pm k_x, \mathbf{p})}$ ,  $\mathbf{d}_\pm = \mathbf{d}_{(\pm k_x, \mathbf{p})}$ ,  $\mathbf{p} = (k_y, k_z)$  は接合面内の波数ベクトルである. 以下では  $\hbar = k_B = 1$  の単位系を用いる ( $k_B$  はボルツマン定数). この公式は元々 1 次元  $s$  波超伝導体の場合に古崎-塚田によって導かれ [41], その後  $d$  波超伝導体 [42], そしてスピン 3 重項超伝導体へと拡張されたものである [40, 43]. 公式 (27) はユニタリ状態の超伝導体に適用可能な公式である. ノンユニタリ状態の場合にはもう少し複雑なものになる [40]. この公式の特徴はジョセフソン電流が 2 つのアンドレーエフ反射係数  $\hat{a}_1$  及び  $\hat{a}_2$  によって記述されている点にある.  $\hat{a}_1$  は電子が入射し接合を周遊した後, 正孔に反射される過程のアンドレーエフ反射係数で, その際にクーパ対が左から右の超伝導体に移動する (図 7).  $\hat{a}_2$  はその逆で正孔が入射し接合を周遊した後, 電子に反射されるアンドレーエフ反射係数で, その際にクーパ対が右から左の超伝導体に移動する. 公式はそれらの差でジョセフソン電流が記述されるという内容を表現している. ここで議論する直流ジョセフソン電流は熱平衡状態における電流であることから反射係数は準粒子のエネルギー  $E$  を松原周波数  $i\omega_n$  に接続したものになっている. また, コンダクタンスが反射係数の 2 乗で表現されていたのに

対してジョセフソン電流には反射係数そのものが現れていることが重要である。反射係数の位相を使って超伝導体間で位相情報が伝えられ、ジョセフソン電流が流れると理解出来る。図 7 では真中に常伝導体をおいてあるがここは絶縁体でもよく、そのような情報は全て 2 つのアンドレーエフ反射係数に含まれている。*s* 波超伝導体のジョセフソン効果については本誌の記事 [6] をご覧頂きたい。反射係数や透過係数はメゾスコピック系の伝導現象で議論されるランダウアーのコンダクタンス公式に現れる物理量で、公式 (27) は公式 (9) と同様、超伝導の物理とメゾスコピック系の物理をつなぐ公式の 1 つとして位置付けられる。

### 6.1 *d* 波接合

2 つの *d* 波超伝導体を通るジョセフソン電流はこの公式を用いて計算されており、図 8 にジョセフソン臨界電流の温度依存性を示す [42]。真中に絶縁体をはさんだ場合ジョセフソン電流は極低

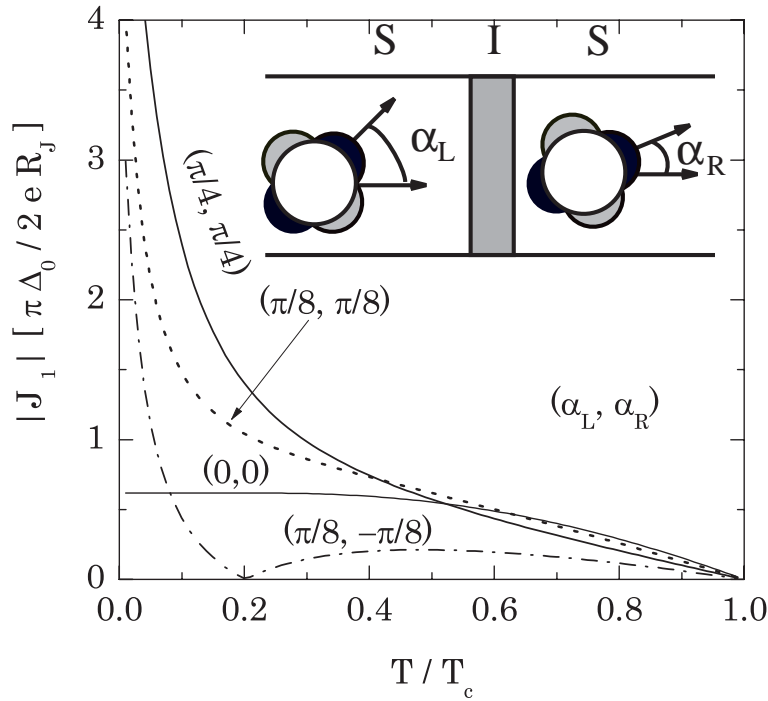


図 8: 2 つの *d* 波超伝導体で絶縁体をはさんだ接合を通る最大ジョセフソン電流。  $\alpha_L, \alpha_R$  は左右の高温超伝導体の *a* 軸と接合の法線のなす角。

温を除いて  $J_1 \sin \varphi$ , ( $\varphi = \varphi_L - \varphi_R$ ) という位相差依存性になり、図は  $|J_1|$  を  $J_0 = \pi\Delta_0/2eR_J$  で規格化したものである。  $R_J$  は接合の抵抗である。  $\alpha_L, \alpha_R$  は左右の高温超伝導体の *a* 軸と接合の法線のなす角であり、この角度を変化させると極めて多彩な温度依存性を示すことが解る。まず  $(\alpha_L, \alpha_R) = (0, 0)$  のときは低温で一定値に飽和している。これは *s* 波超伝導体のときと同じ振る舞いであり [44], *s* 波の場合にはこの図で 1 に向かって飽和していく。  $(\alpha_L, \alpha_R) = (\pi/4, \pi/4)$  のときには低温に向かって  $1/T$  の関数系で急激に増加してする。詳細な計算によるとジョセフソン電

流は

$$J = e \sum_{k_y} \bar{\Delta} |t_N| \sin(\varphi/2) \tanh \left( \frac{\bar{\Delta} |t_N| \cos(\varphi/2)}{2T} \right), \quad (30)$$

と記述できる. ここで,  $\bar{\Delta} = 2\Delta(T) \bar{k}_x \bar{k}_y$ , でペアポテンシャルの温度依存性を BCS 理論で記述した.  $|t_N|^2$  はバリアの透過率に対応し, これが小さい場合右辺は  $1/T$  となることがわかる. そして極めて低い温度  $T \ll \Delta_0 |t_N|$  になってはじめて飽和する. ジョセフソン電流が絶対零度に向かって急激に増大する現象は低温異常と呼ばれ, 左右 2 つの接合面に発生した ZES を介した共鳴トンネル効果によってもたらされる.  $d$  波超伝導体の場合, ZES の発生は決して特別なものではなく,  $\alpha$  がゼロ以外の値をとるときには必ず現れる極めて一般的な現象である. 従って,  $(\alpha_L, \alpha_R) = (\pi/8, \pi/8)$  にしてもやはり低温異常は発生する. さらに興味深いのは  $(\alpha_L, \alpha_R) = (\pi/8, -\pi/8)$  の場合で, ジョセフソン電流は温度の降下に伴って非単調な振る舞いをする. 電流が 0 になる温度で, 0 接合から  $\pi$  接合へ移行すると表現できる. ZES の発生にはペアポテンシャルの符号が関わっているが, ジョセフソン電流の流れの向きも符号の自由度が現れてくる. 同様な結果は準古典グリーン関数を用いた方法によっても導かれている [45]. このジョセフソン電流の低温異常は実験的にも確かめられている [46].

## 6.2 $p$ 波接合

2 つのスピンの三重項の超伝導体  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  によって絶縁体をはさんだ接合のジョセフソン電流も計算されており [47, 48], 結果を図 9 に示す. 図 9(a) にはジョセフソン電流が  $ab$  面内を流れている

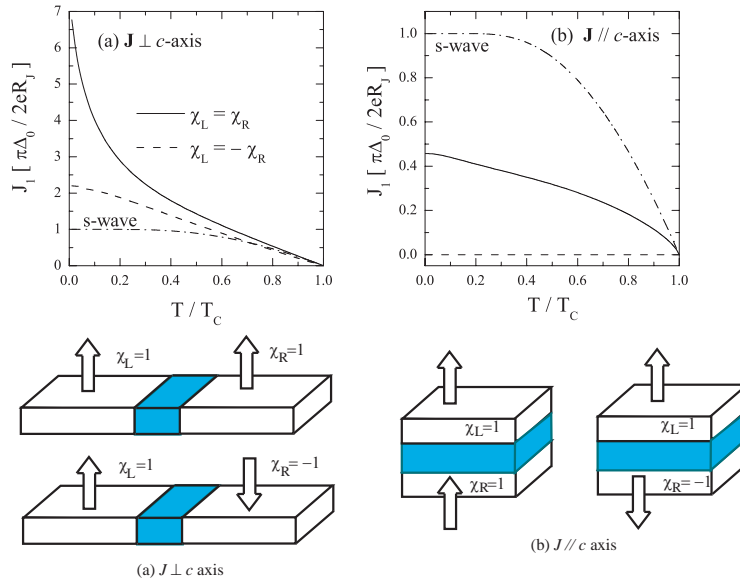


図 9: 2 つの  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  で絶縁体をはさんだ接合を流れるジョセフソン電流. (a) はジョセフソン電流が  $c$  軸と垂直, 即ち  $ab$  面内を流れる場合. (b) はジョセフソン電流が  $c$  軸の方向に流れる場合.

る場合を示した. 左右の  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  のカイラリティが同じ場合には, 低温において対数的な温度依



存性を示す低温異常が見られる．ところが左右の  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  のカイラリティが異なる場合，左右の接合界面に 2 つの ZES が出来ているにもかかわらず，低温異常は見られない．そもそも ZES は準粒子の干渉効果のために出来る束縛状態で，カイラリティが同じ場合には 2 つの ZES の間で共鳴を強めあうように干渉し，カイラリティが異なる場合には強めあうような干渉が起きないのだと解釈することが出来る．ZES の共鳴が弱くても比較のために載せた  $s$  波の場合に比べて大きなジョセフソン電流が流れることになる．しかし，次章で議論するように絶縁体を乱れた常伝導体に置き換えると，このようなカイラリティの差が消えてしまう．図 9(b) にはジョセフソン電流が  $c$  軸方向に流れている場合を示した．この場合には ZES ができず，上下の  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  のカイラリティが同じ場合にも低温において発散的な振る舞いはない．また，カイラリティが異なる場合にはジョセフソン電流は流れない事が以前から知られている [49, 50]．この接合では  $c$  軸まわりの回転対称性が残っており，カイラリティが異なるときに，ジョセフソン電流が流れないのは上下の超伝導体のクーパー対の波動関数が直交することに起因する．異方的超伝導体の場合，ペアポテンシャルの符号という自由度の他に，カイラリティという内部自由度がクーパー対に付随する可能性がある． $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  では 2 つの秩序変数 ( $p_x$  と  $p_y$ ) が存在し，それらに純虚数を乗じて線型結合することによって実現しており，異方的超伝導の普遍的な性質である．このカイラリティという情報がどのような形で物理量に現れるのかは興味深い問題である． $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  同士のジョセフソン接合は残念ながらまだ実現していないが，超伝導秩序のカイラリティという情報が観測量に現れる例として重要だと思われる．

### 6.3 $s$ 波- $p$ 波接合

クーパー対の波動関数が直交することによってジョセフソン電流が流れない例は， $s$  波と  $d$  波で  $\alpha = \pi/4$  の場合にも見られる．ただしこの場合，もっと正確に言えば位相差  $\varphi$  の関数として  $\sin \varphi$  に比例する電流はゼロになって， $\sin 2\varphi$  に比例するジョセフソン電流が流れるのである．[51]．一般にジョセフソン電流は  $\varphi$  の関数として

$$J = \sum_{n=1}^{\infty} (J_n \sin n\varphi + I_n \cos n\varphi), \quad (31)$$

と展開することが出来る．外部磁場が無く，超伝導体間の電圧が 0 の場合には経験的に  $I_n$  がゼロになることが知られている．一番大きな寄与をするのが  $J_1$  の項であり，これまでは主にこの項の振る舞いを論じてきた．しかしすでに述べたとおり，接合によっては  $J_1$  がゼロになる場合がある．その典型的な例は一方の超伝導体がスピン 1 重項で他方の超伝導体がスピン 3 重項の場合である [50, 52]．しかし接合の近傍でスピン-軌道相互作用のために準粒子のスピンが反転すれば再び  $J_1$  あるいは  $I_1$  が復活するのである．この項の現れ方はスピン 3 重項超伝導体の  $d_k$  の構造に依存し，位相-電流の関係に影響する．その例を  $s$  波超伝導体と  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  によって絶縁体をはさんだ接合において見ることにする [53]．スピン-軌道散乱はポテンシャルの空間変化が大きいときに現れ，この接合では絶縁体部と超伝導体の界面で起きる．絶縁体のポテンシャルを  $V_0[\Theta(x) - \Theta(x - L)]$

と表すと、式 (22) のスピンの依存するポテンシャルは、スピン-軌道相互作用によって

$$\mathbf{V}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} = -i\alpha_s \frac{V_0}{k_F^2} [\delta(x) - \delta(x-L)] \frac{\partial}{\partial y} \hat{\sigma}_3, \quad (32)$$

と書ける。  $\alpha_s$  がスピン-軌道散乱の大きさを表すパラメータで、実際の接合では極めて小さい値をもつことが予想される。ペアポテンシャルが式 (25) の場合にはスピン軌道相互作用によって  $\cos \varphi$  に比例するジョセフソン電流が流れる。比較のために  $d_{\mathbf{k}} = \Delta_0 \bar{k}_x z$  であられる  $p_x$  対称性の場合にはスピン-軌道散乱があっても、  $J_1, I_1$  共にゼロのまま、  $d_{\mathbf{k}} = \Delta_0 \bar{k}_y z$  という  $p_y$  対称性の場合には、  $\sin \varphi$  に比例する電流が流れることを付け加えておくことにする。ただし  $p_x$  対称性の場合には ZES が発生し [54]、ジョセフソン電流は  $1/T$  に比例して大きくなり低温異常を示す。以上まとめると位相-電流の関係や電流の温度依存性から、スピン 3 重項超伝導体の秩序の対称性を分類することが可能になる。実験的には [55, 56] らが  $s$  波超伝導体/Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の接合のジョセフソン電流を確認しているが、位相-電流の関係に関する詳細はまだ報告されていない。

## 7 乱れた SNS 接合

これまで議論してきた系は 2 つの超伝導体の間に乱れない絶縁体をはさんだ接合であった。実際には完全に乱れない接合を作成することは不可能で、乱れたポテンシャルがジョセフソン電流に与える影響を調べなければならない。たとえば実験における 2 つの高温超伝導体は結晶の粒界によって隔てられており [46]、接合部のポテンシャルはかなり乱雑になっていると予想される。このような接合界面の乱れによって、これまで議論してきた NS 接合のゼロバイアス異常や、ジョセフソン電流の低温異常は抑制されることが解っている [45, 58]。乱れた接合の極限として、拡散伝導領域にあるような常伝導体を異方的超伝導体ではさんだ SNS 接合におけるジョセフソン効果を考えることにする。図 10 の挿入図における 2ヶ所の NS 接合において、超伝導体と常伝導体の電子状態の相違を反映してポテンシャルバリアを仮定し、左右の超伝導体は同一であるとする。このような SNS 接合においてペアポテンシャルの異方性がジョセフソン電流に与える影響を調べることにする。解析的には常伝導体中に存在する不純物の配置に関する統計平均を計算することが出来る。超伝導体のスピン 3 重項の場合 [57]

$$\langle J \rangle = 4eT \sum_{\omega_n} g_N \frac{\eta_n}{\sinh \eta_n} \text{Im} [\mathbf{I}_L \cdot \mathbf{I}_R^*], \quad (33)$$

$$\mathbf{I}_j = \frac{1}{N_c} \sum_{\mathbf{p}} \Gamma(\mathbf{p}, j), \quad (34)$$

ここで  $G_N = (2e^2/h)g_N$ 、 $\xi_D = \sqrt{D_0/2\pi T}$ 、 $D_0$  は常伝導体のコンダクタンス、コヒーレンス長及び拡散定数であり、 $L$  を常伝導体の電流方向の長さとする。  $\eta_n / \sinh \eta_n$  は ( $\eta_n = \sqrt{2n+1}L/\xi_D$ ) 常伝導体のコヒーレンスの度合いを表す因子で、これが例えば 1 のとき ( $T=0$ )、常伝導体の全ての領域において位相コヒーレンスが保たれている事を表している。超伝導体スピン 1 重項の場合には式 (34) の  $I_j$  がスカラー

$$I_j = \frac{1}{N_c} \sum_{\mathbf{p}} \Gamma(\mathbf{p}, j), \quad (35)$$

に置き換わる． $\Gamma$  および  $\Gamma$  は左右の NS 界面におけるアンドレーエフ反射係数と

$$\hat{r}^{he}(\mathbf{p}, R) = -i [i\Gamma(\mathbf{p}, R) \cdot \boldsymbol{\sigma}\sigma_2]^\dagger, \quad (36)$$

$$\hat{r}^{eh}(\mathbf{p}, L) = -i [i\Gamma(\mathbf{p}, L) \cdot \boldsymbol{\sigma}\sigma_2], \quad (37)$$

のように関係している．スピン 1 重項の場合には  $i\Gamma \cdot \boldsymbol{\sigma}\sigma_2$  が  $i\Gamma\sigma_2$  に置き換わる．この表式からも解ることであるが，アンドレーエフ反射係数はペアポテンシャルと同じ行列構造をしており，実際  $\Gamma$  と  $\Gamma$  はそれぞれ  $d_-$  と  $\Delta_-$  に比例している．従って， $I_j$  や  $I_j$  はフェルミ面上でアンドレーエフ反射係数を  $p$  で指定される準粒子の NS 界面に対する入射角に関して平均した量である．前置きが少々長くなったが，異方的な超伝導体の接合では  $d_-$  や  $\Delta_-$  が  $p$  の奇関数になり  $I_j$  や  $I_j$  がゼロになることがしばしば起きる．この条件を幾何学的に言い表すと，例えばペアポテンシャルのノードを含む面が NS 接合面に垂直なときという条件と同じことで [57]，ペアポテンシャルが異方的であればクーパ対のスピンが 1 重項であるか 3 重項であるかには依存しない．この最も簡単な例は  $d$  波接合  $\alpha = \pi/4$  のときである．この場合は 2 次元的であるから  $p \rightarrow k_y$  として式 (11) をながめると，アンドレーエフ反射係数は  $k_y$  の奇関数になっていることがわかる．このことから直ちに

$$\langle J \rangle = 0, \quad (38)$$

即ち統計平均されたジョセフソン電流が消失する事が結論される．式 (38) の意味をはっきりさせるために図 10 に格子グリーン関数法によって得られた数値計算の結果を紹介する [58]．図 10 の実線はある特定のポテンシャルの乱れをもつ一つの試料におけるジョセフソン電流の温度依存性で，これが実験における 1 回の測定結果に対応する．異なる実線は同程度のポテンシャルの乱れを持つ異なる試料における測定結果に相当している．白丸は多くの試料における統計平均であり，式 (38) にあるとおり全ての温度領域において消失している．この図からわかるとおり式 (38) は実験で測定される 1 つの試料においてジョセフソン電流がまったく流れないことを意味するわけではない．実際各々の試料では有限の電流が流れており，ただ符号が（電流の流れる方向が）変わっているのである．この符号は常伝導体中のポテンシャルの乱れ方という極めて微視的な情報によって決まっており，あらかじめ予測することは出来ない．そもそも統計平均はいくつかの試料についてある物理量の測定を繰り返した場合，その平均値として期待される量である．多くの物理量は平均値からの統計揺らぎは小さいと考えられ，従って 1 回だけ測定した物理量でも試料固有の情報（ここではポテンシャルの乱れ方）に依存せず，同様に作製した他の試料にも共通な性質を反映していると考えられる．別な言い方をすれば 1 回の測定結果が普遍的な性質を反映する確からしさが高いことになる．例えば， $s$  波超伝導体の場合にはジョセフソン電流は図 10 の表し方では常に正になり [59]，統計平均からの揺らぎは絶対零度で  $eE_{th}/\hbar$  程度の大きさを持つ事が知られている [60]，ここで  $E_{th} = \hbar D_0/L^2$  はサウレスエネルギー - で系が大きければ  $\langle J \rangle$  に比べ小さい量になる．即ちこの場合，1 回の測定結果が普遍的である確からしさが高いのである．しかし今の場合のように平均値がゼロになり揺らぎだけが残った場合，実験における 1 回の測定は，試料に共通の普遍的な性質を反映する確からしさが無いのである．実際図 10 をみると，温度降下に伴ってジョセフソン電流が単調に増加する試料がある一方，途中で符号を変える試料もあり，これら 1 つ 1 つの試料における測定結果からは全ての試料に共通する性質が見出す事ができない．さらに  $d$  波の場合，2 つの NS

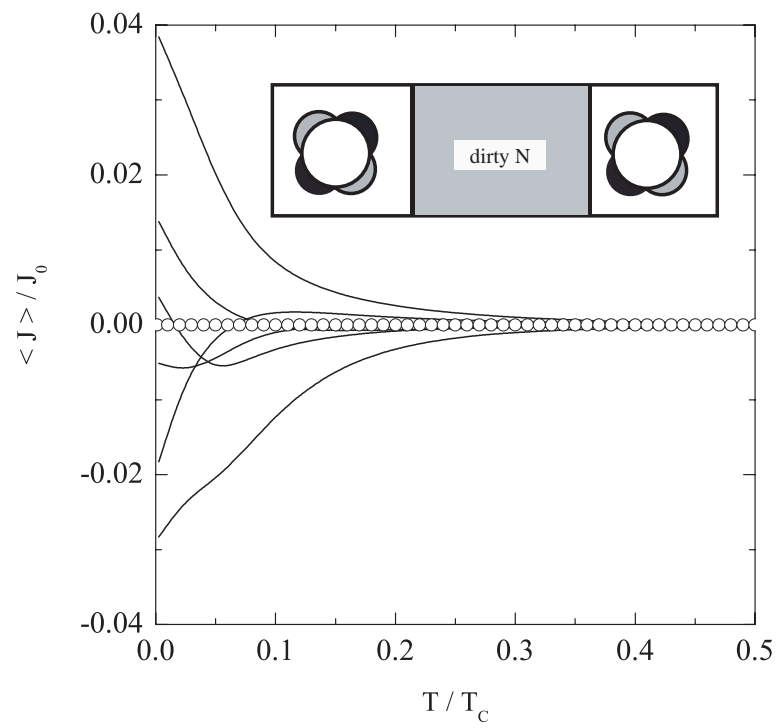


図 10: 2 つの  $d$  波超伝導体で拡散伝導領域にある常伝導体をはさんだ SNS 接合のジョセフソン電流の温度依存性．実線は一つの試料におけるジョセフソン電流．白丸は多くの試料に関する統計平均．

界面に ZES が発生するときにジョセフソン電流は低温異常を起こし、絶対零度近傍では  $eE_{th}/\hbar$  に比べ大きな揺らぎが残る可能性がある。p 波接合の場合には式 (38) と ZES の発生は相容れないが、f 波接合の場合には式 (38) と ZES の発生が同時に可能になり、やはり揺らぎだけが残ることになる。統計平均からの揺らぎが本質的に重要になってしまったのは、ジョセフソン電流が純粋に位相コヒーレントな輸送現象だからである。高温超伝導体の接合を何らかの形でデバイスに応用する場合、同様に作成した接合デバイス間の伝導特性にばらつきがあっては都合が悪い。ZES に起因する揺らぎの増大の問題は接合におけるポテンシャルの乱れを十分に抑える事によってしか解決しない。

また NS 接合のコンダクタンスでも式 (38) に対応する現象がある。元々ジョセフソン電流は近接効果という概念で理解されてきた現象であり、式 (38) が成立することはこの接合に近接効果がないと言い換えることが出来る。d 波  $\alpha = \pi/4$  の NS 接合で常伝導体側が拡散伝導領域にある場合、近接効果の消失により準粒子の逸及性が破れ巨大なアンドレーエフ後方散乱 [61] が消失することが最近明らかになっている [62]。

## 8 むすび

本稿では、異方的超伝導体のジョセフソン効果の最近の理論的發展を紹介してきた。準粒子の感じる超伝導のペアポテンシャルの符号変化という異方的超伝導でなければおこりえない強い性質がバルクの状態を終端した際に準粒子の干渉効果によってゼロエネルギー共鳴状態という形で現れる事を示した。接合を作った場合このゼロエネルギー束縛状態を介した共鳴トンネル効果のために、ゼロ電圧でのコンダクタンスピークさらにはジョセフソン電流の異常な温度依存性が発生することをみた。また最近導かれたすべての超伝導体を扱う電流公式を用いてクーパー対のカイラリティがどのように観測量に現れるかを議論した。拡散伝導領域の常伝導体を異方的超伝導体ではさんだ接合では、統計平均されたジョセフソン電流が消失する場合のあること、しかしこれはジョセフソン電流が流れない事と等価ではないことを示した。この解説で紹介した性質は銅酸化物以外の異方的な超伝導体、たとえば重い電子系、有機物質の超伝導体にもあてはまるものである。そうした物質を用いたジョセフソン接合の実現を強く期待したい。特に重い電子系の物質群でスピン 3 重項超伝導の可能性も示唆されている物質がいくつかあり、接合にした場合新しい量子効果の可能性が開けてくる。統計平均とそこからの揺らぎの問題は、普遍的なコンダクタンス揺らぎの発見以来、メソスコピック系の物理の話題であると同時に、デバイスへの応用の際には深刻な影響が予想されるのでさらに研究を重ねる必要がある。またこの解説では紙数の都合上紹介しなかったが、異方的超伝導体/強磁性体/異方的超伝導体の接合におけるジョセフソン電流 [63]、異方的超伝導体/量子細線/異方的超伝導体の接合あるいは異方的超伝導体/量子ドット/異方的超伝導体の接合 [64, 65] におけるジョセフソン電流の理論的研究も行われている。さらに交流ジョセフソン電流にも面白い性質が期待される [66]。新超伝導体が次々と発見される今日、このような研究は様々な方向に発展する可能性を内在しているものと考えられ、今後の進展がますます期待される。

## 参考文献

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller: *Z Phys. B* **64** (1986) 189.
- [2] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, and F. Lichtenberg: *Nature* **372** (1994) 532 ; 前野悦輝 , 出口和彦: *日本物理学会誌* **56** 817 (2001).
- [3] S. S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F. M. Grosche, R. K. W. Haselwimmer, M. J. Steiner, E. Pugh, I. R. Walker, S. R. Julian, P. Monthoux, G. G. Lonzarich, A. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite and J. Flouquet: *Nature* **406** (2000) 587; 小林達夫 , 立石尚之 , 芳賀芳範 , 山上浩志 , 大貫惇睦: *固体物理***36** 803 (2001).
- [4] P. G. de Gennes: *Superconductivity of Metals and Alloys*, (Benjamin, New York, 1966).
- [5] A. F. Andreev: *Zh. Eksp. Theor. Fiz.* **46** (1964) 1823 [*Sov. Phys. JETP* **19** (1964) 1228].
- [6] 古崎昭: *固体物理* **28** (1993) 795.
- [7] 高根美武 , 海老澤丕道: *固体物理* **28** (1993) 721.
- [8] 高柳英明: *日本物理学会誌* **52** (1997) 516; *現代物理最前線* **3** 共立出版 (2000).
- [9] G. E. Blonder, M. Tinkham and T. M. Klapwijk: *Phys. Rev. B* **25** (1982) 4515.
- [10] Y. Takane and H. Ebisawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **61** (1992) 1685.
- [11] Y. Tanaka and S. Kashiwaya: *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 3451; *日本物理学会誌* **53** (1998) 911; *応用物理* **48** (1995) 344.
- [12] S. Kashiwaya and Y. Tanaka: *Rep. Prog. Phys.* **63**, (2000) 1641, S. Kashiwaya, Y. Tanaka, M. Koyanagi and K. Kajimura, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 2667.
- [13] 柏谷聡 , 田仲由喜夫 , 小柳正男 , 梶村皓二: *固体物理* **30** (1995) 1034.
- [14] S. Kashiwaya, Y. Tanaka, H. Takashima, M. Koyanagi and K. Kajimura, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 1350; L. Alff, H. Takashima, S. Kashiwaya, N. Terada, Y. Tanaka, M. Koyanagi and K. Kajimura. *Phys. Rev. B* **55** (1997) 14757; J. Y. T. Wei, N.-C. Yeh, D. F. Garrigus and M. Strasik: *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 2542; S. Tanaka, E. Ueda, M. Sato, M. Tamasaku and S. Uchida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (1995) 1476; K. Suzuki, K. Ichimura, K. Nomura and S. Takekawa *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 616; M. Taira, M. Suzuki, X.G. Zheng and T. Hoshino *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 1723; I. Shigeta, T. Uchida, Y. Tominari, T. Arai, F. Ichikawa, T. Fukami, T. Aomine and V.M. Svistunov *J. Phys. Soc. Jpn.* **69** (2000) 2743.
- [15] I. Iguchi, W. Wang, M. Yamazaki, Y. Tanaka and S. Kashiwaya: *Phys. Rev. B* **62** R6131 (2000).

- [16] L. J. Buchholtz and G. Zwicknagl: Phys. Rev. B **23** (1981) 5788.
- [17] C. R. Hu: Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 1526.
- [18] M. Matsumoto and H. Shiba: J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 1703.
- [19] Y. Tanaka and S. Kashiwaya, Phys. Rev. B **53** (1996) 9371.
- [20] C. Bruder, Phys. Rev. B **41** (1990) 4017.
- [21] M. Fogelström, D. Rainer and J. A. Sauls: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 281.
- [22] S. Kashiwaya, Y. Tanaka, M. Koyanagi and K. Kajimura, J. Phys. Chem. Solids, **56** (1995) 1721.
- [23] M. Matsumoto and H. Shiba: J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 3384, J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 4867.
- [24] Y. Asano and Y. Tanaka: Phys. Rev. B **65** (2002) 064522 .
- [25] M. Covington, M. Aprili, E. Paraoanu, L. H. Greene, F. Xu, J. Zhu, and C. A. Mirkin: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 277.
- [26] A. Sharoni, O. Millo, K. Kohen, Y. Dagan, R. Beck, G. Deutscher and G. Koren: Phys. Rev. B. **65** (2002) 134526.
- [27] Y. Nagato and K. Nagai, Phys. Rev. B **51** 16254 (1995) .
- [28] Y. Ohhashi and S. Takada, J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 823.
- [29] I. Adagideli, P.M. Goldbart, A. Shnirman and A. Yazdani, Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 5571.
- [30] S. Ryu and Y. Hatsugai, Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 077002.
- [31] W.P. Su, J.R. Schrieffer and A.J. Heeger, Phys. Rev. Lett. **42** (1979) 1698.
- [32] H. Takayama, Y.R. Lin-Liu and K. Maki, Phys. Rev. B **21** (1980) 2388.
- [33] M. Sigrist and K. Ueda: Rev. Mod. Phys. **63** (1991) 239.
- [34] 上田和夫 , 大貫惇睦: 「重い電子系の物理」 裳華房 (1998).
- [35] M. Sigrist and T. M. Rice: J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1992) 4283; Rev. Mod. Phys. **67** (1995) 503.
- [36] M. Yamashiro, Y. Tanaka, and S. Kashiwaya: Phys. Rev. B **56** (1997) 7847.
- [37] M. Yamashiro, Y. Tanaka, Y. Tanuma and S. Kashiwaya, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 3224 (1998).
- [38] C. Honerkamp and M. Sigrist: J. Low. Temp. Phys. **111**, 898 (1998).

- [39] Z. Q. Mao, K. D. Nelson, R. Jin, Y. Liu and Y. Maeno: Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 037003.
- [40] Y. Asano: Phys. Rev. B **64** (2001) 224515.
- [41] A. Furusaki and M. Tsukada: Solid State Commun. **78** (1991) 299.
- [42] Y. Tanaka and S. Kashiwaya: Phys. Rev. B **53** (1996) R11957; Phys. Rev. B **56** (1997) 892.
- [43] M. Nishida, N. Hatakenaka and S. Kurihara, Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 145302.
- [44] V. Ambegaokar and A. Baratoff: Phys. Rev. Lett. **10** (1963) 486; **11** (1963) 104.
- [45] Y. S. Barash, H. Burkhardt, and D. Rainer: Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 4070.
- [46] E. Il'ichev, V. Zakosarenko, R. P. J. IJsselsteijn, V. Schultze, H. -G. Meyer, H. E. Hoenig, H. Hilgenkamp, and J. Mannhart: Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 894; E. Il'ichev, M. Grajcar, R. Hlubina, R. P. J. IJsselsteijn, H. E. Hoenig, H. -G. Meyer, A. Golubov, M. H. S. Amin, A. M. Zagoskin, A. N. Omelyanchouk, and M. Yu. Kupriyanov: Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 5369.
- [47] Y. S. Barash, A. M. Bobkov and M. Fogelström: Phys. Rev. B **64** (2001) 214503.
- [48] Y. Asano and K. Katabuchi: J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) 1974.
- [49] V. Ambegaokar, P. G. de Gennes, D. Rainer: Phys. Rev. A **9** (1974) 2676.
- [50] A. Millis, D. Rainer, and J. A. Sauls: Phys. Rev. B **38** (1988) 4504.
- [51] Y. Tanaka: Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 3871.
- [52] V.B. Geshkenbein and A.I. Larkin: Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **43** (1986) 306 [JETP Lett. **43** (1986) 395].
- [53] Y. Asano, Y. Tanaka, M. Sigrist and S. Kashiwaya: submitted to Phys. Rev. B.
- [54] J. Hara and K. Nagai: Prog. Theor. Phys. **76** (1986) 1237.
- [55] R. Jin, Y. Liu, Z. Q. Mao and Y. Maeno: Europhys. Lett. **51** (2000) 341.
- [56] A. Sumiyama, T. Endo, Y. Oda, Y. Yoshida, A. Mukai, A. Ono and Y. Onuki: Physica C **367** (2002) 129.
- [57] Y. Asano: J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2001) 905.
- [58] Y. Asano: Phys. Rev. B, **63**, 052512 (2001); Phys. Rev. B, **64**, 014511 (2001).
- [59] K. K. Likharev: Rev. Mod. Phys. **51** (1979) 101.
- [60] B. L. Al'tshuler and B. Z. Spivak: Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **65** (1987) 609 [Sov. Phys. JETP **65** (1987) 343].



- [61] 高柳英明: 固体物理 **34** (1999) 433.
- [62] Y. Tanaka, Y. V. Nazarov and S. Kashiwaya: Cond-mat/0208009.
- [63] Y. Tanaka and S. Kashiwaya, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 3485 (1999); J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 1152 (2000).
- [64] Y. Tanaka, R. Hirai, K. Kusakabe and S. Kashiwaya, Phys. Rev. B, **60**, 6308 (1999).
- [65] K. Kusakabe and Y. Tanaka, Physica C **367** pp. 123-128 (2002)
- [66] M. Hurd, Phys. Rev. B **55** (1997) 11993.