

# 「異方的超伝導とその近接効果」

北海道大学工学研究院 浅野 泰寛

名古屋大学工学研究科 田仲由喜夫

(2010年8月3日受理)

## 目次

|     |                          |     |
|-----|--------------------------|-----|
| 1   | はじめに                     | 114 |
| 2   | 超伝導の平均場理論                | 115 |
| 2.1 | Bogoliubov-de Gennes 方程式 | 116 |
| 2.2 | Gor'kov 方程式              | 117 |
| 2.3 | Eilenberger 方程式          | 119 |
| 2.4 | Usadel 方程式               | 121 |
| 2.5 | 準古典 Green 関数の見かた         | 122 |
| 3   | 超伝導接合における量子輸送現象          | 124 |
| 3.1 | Andreev 反射               | 124 |
| 3.2 | トンネルコンダクタンス              | 128 |
| 3.3 | Josephson 効果             | 129 |
| 4   | 近接効果                     | 131 |
| 4.1 | Andreev 反射された準粒子の性質      | 131 |
| 4.2 | 接合面におけるペアの性質             | 134 |
| 4.3 | ペアポテンシャルの分類と電気伝導         | 135 |
| 4.4 | スピン3重項超伝導の異常近接効果         | 138 |
| 5   | 異常近接効果が示す諸現象             | 140 |
| 5.1 | T字接合におけるコンダクタンス分光        | 140 |
| 5.2 | 磁場の侵入                    | 143 |
| 5.3 | 表面インピーダンス                | 144 |
| 6   | 関連する話題                   | 145 |
| 7   | おわりに                     | 147 |
| 8   | 謝辞                       | 148 |

## 1 はじめに

超伝導現象はその発見から1世紀、微視的な理解 [1] から半世紀が経った今日でも、新鮮な話題を提供し続けている物理現象である。超伝導転移が起きるためには電子間に何らかの形で引力が働かねばならない。一見すると短距離の電子間斥力が強いと思われる系で、異方的な超伝導が発現する。良く分かっている例として $^3\text{He}$ の超流動があげられる。 $\text{He}$ 原子は原子核半径以下の距離には近づく事ができないが、その外側では有効な引力が可能で、スピン3重項  $p$  波対称性の Cooper ペアが担う超流動が発現する。また銅酸化物高温超伝導体の母体となる反強磁性絶縁体では電子間に強い短距離斥力が働き、これを回避するようにスピン1重項  $d$  波対称性の超伝導が発現する。どのような系でいかなる超伝導が発現するかは、量子多体問題の中心課題であり続けている。その一方で、本稿では異方的超伝導が起きたならば、どういった物理現象が期待できるのか、という現象解明に軸足を置く研究を紹介する。転移温度の高い超伝導体の発見は、社会的にも大きな波及効果を持つ。それは、その発見によってどのように社会生活が変容していくのかという興味を、一般市民の間においても喚起するからである。異方的超伝導の現象論は、もちろん異方的超伝導はいかなる物理的性質を示すかを解明する目的を持つ。しかし同時に、それは異方的超伝導体を基盤にした先進技術への橋渡しや、新しい物理観や物質概念を育む土壌を開拓する意義をもつ研究分野であることを強調する。

Cooper ペアは固体中において電子間に引力相互作用が生じた場合、電子系のエネルギーを下げるために形成される2電子からなる複合粒子である。多数の Cooper ペアが位相を揃えて凝縮することにより、超伝導が発現する [1]。量子力学構築の過程で、同種粒子は見分けがつかないの事を原理の一つとして導入している。この原理から導かれる端的な結論は、fermion と boson の区別である。多数の同種 fermion を記述する波動関数は、2つの fermion の入れ替えに対して反対称となることが要請され、一方 boson の波動関数は2つの boson の入れ替えに対して対称となる。固体中の電子はもちろんスピン  $1/2$  の fermion である。さて2個の電子からなる Cooper ペアを記述する波動関数（正確には Green 関数を使って定義されるが、ここでは詳細には立ち入らず対称性の議論だけに注目する）は2つの電子の入れ替えについて反対称でなければならない。各々の電子は、座標の自由度とスピンの自由度をもっている。スピン軌道相互作用が無視できる範囲では、Cooper ペアが2電子の座標の入れ替えに対して対称であるとき（偶パリティ）、スピン部分は反対称のスピン1重項となる。実際金属において発現する超伝導は、 $s$  波スピン1重項の対称性に属する。また銅酸化物高温超伝導体の Cooper ペアは  $d$  波スピン1重項の対称性に属する。一方、Cooper ペアが2電子の座標の入れ替えに対して反対称であるとき（奇パリティ）、スピン部分は対称のスピン3重項となる。 $^3\text{He}$ における超流動や  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  [2] の超伝導を担うペアは  $p$  波スピン3重項の対称性に属する。 $s$  波の波動関数は等方的であるのに対し、 $d$  波や  $p$  波の波動関数は方向に依存するので異方的な超伝導として慣用的に区別してきた。これまでの多くの超伝導研究では、スピン1重項偶パリティかスピン3重項奇パリティのどちらかの対称性に Cooper ペアが属するものであるとしている。しかし電子にはもう一つの自由度がある。すなわち時間である。これまでに述べた Cooper ペアは2電子の時間の入れ替えに対して偶の対称性をもつ（偶周波数対称性）。しかし、もし Cooper ペアの波動関数が2電子の時間の入れ替えに対して奇の対称性をもつならば（奇周波数対称性）、スピン3重項偶パリティという変わった対称性の Cooper ペアが可能になる。こうした奇周波数の対称性をもつ Cooper ペアは、 $^3\text{He}$ の超流動を説明するために Berezinskii が導入した [3]。しかし、実験的には $^3\text{He}$ において存在するのは、偶周波数スピン3重項  $p$  波の Cooper ペアであることが結論されている。その後も銅酸化物高温超伝導体に対して、奇周波数超伝導が議論されてたが [4]、実験は否定的であった。現在でも様々な超伝導体において、奇周波数超伝導の可能性が理論的に示唆されている [5, 6, 7]。偶周波数対称性のペアは同時刻でペアを組めるのに対し、奇周波数ペアは時間的に避け合ってペアを組まざるを得ない。現在、磁性と超伝導が共存するような物質において、奇周波数超伝導の可能性が高

い事が指摘されている。このように記すと、奇周波数ペアは稀有な存在のように聞こえるかもしれないが、事実はそうではない。たとえ母体となる超伝導が偶周波数対称性を持っていても、超伝導秩序が空間的に不均一であれば、必ず奇周波数ペアが現れるのである。典型的な例が磁束芯であり、超伝導体に常伝導体を接合した超伝導接合である。常伝導体で起きる近接効果において、奇周波数ペアが起こす様々な現象を論じるのが本稿の目的である。

超伝導近接効果の研究の出発点は、恐らく Andreev の論文 [8] にまでさかのぼることができる。今では Andreev 反射として知られる金属と超伝導の接合で起きる現象が近接効果の理解上で大事な視点を与えてくれる。超伝導が異方的な対称性を持つ場合、この Andreev 反射が、特異な性質を獲得するため、低エネルギーの輸送現象に様々な異常をもたらす。本稿ではまず、超伝導の平均場理論から出発して、Bogoliubov-de Gennes の方程式を導いた後、Andreev 反射の説明を試みる。その過程で、異方的超伝導体の表面や接合界面には共鳴束縛状態が現れることを示す。近接効果はよく「超伝導を担う Cooper ペア金属中へ染み出してゆく現象」だと説明される [9]。この見方は Cooper ペアから見た近接効果であり、同じ現象を準粒子の立場から眺めたのが Andreev 反射に相当する。近接効果には常に2つの視座が可能であり、各々の視座から得られる相補的な情報を総合する事によって、近接効果は理解される。近接効果を Cooper ペアの視座から眺めるには、Green 関数による問題の定式化が必要である。特に準古典 Green 関数の方法は近接効果を考察するうえで不可欠な理論手法である。しかし、この方法は手法自体が複雑だけでなく、解法も込み入っており、実際に解を求める過程を経ないと、なかなか直感的に現象を理解するには至らない。準古典 Green 関数の導出は2章に示すが、2章の最後に準古典 Green 関数からわかる描像だけを説明した節を設けたので、詳細を飛ばしてその部分だけを見れば準古典 Green 関数の見かたがつかめるようにした。準古典 Green 関数を用い Cooper ペアからの視座を補完して、異方的超伝導の近接効果の本質を解説する。前節で述べた超伝導体の中で特に、本稿で主に注目するのはスピン3重項奇パリティの超伝導体である。もちろん超伝導体自身の中で Cooper ペアは偶周波数対称性をもつ。しかしそのペアが金属に染み出したとき、スピン3重項  $s$  波へと対称性を変えてしまうのである。このペアこそ、奇周波数対称性に属する奇妙なペアなのである。

## 2 超伝導の平均場理論

超伝導転移は秩序変数で特徴づけられる2次の相転移である。非対角秩序を起こした結果、ゲージ変換に対する連続的な対称性が破れ、位相が長距離にわたって保持されるのが転移の特徴である。超伝導を良く記述するのは Bogoliubov の平均場理論である。一般に秩序の揺らぎが大きい場合、平均場描像は正しく物理系を記述できない。しかし超伝導の場合には、秩序を融解させるような励起(南部・ゴールドストーン励起)が高いエネルギーを持つように変更を受けるため、古典的な平均場描像が良く成立し、平均場描像から出発した現象論が、極めて高い精度で実験事実を再現している。本章では相互作用する電子系のハミルトニアンから出発して、平均場を導入する事により超伝導を議論する土台となる Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) のハミルトニアンとその固有状態の従う Bogoliubov-de Gennes (BdG) の方程式を導く。BdG 方程式は空間的に不均一な系を扱うための優れた処方箋をあたえ、そこから多くの方程式群が導かれている。本章では Green 関数の従う Gor'kov の方程式を経て、準古典近似をすることにより Eilenberger の方程式を導き、汚れた超伝導の極限で用いられる Usadel の方程式を導く。

## 2.1 Bogoliubov-de Gennes 方程式

相互作用を取り入れた電子系の Hamiltonian は一般に

$$H = \sum_{\alpha\beta} \int d\mathbf{r} \Psi_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) \eta(\mathbf{r}) \Psi_{\beta}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \Psi_{\beta}^{\dagger}(\mathbf{r}') \Psi_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) g_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \Psi_{\beta}(\mathbf{r}'), \quad (1)$$

$$\eta(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2 \mathbf{D}^2}{2m} + V_0(\mathbf{r}) - \mu \right] \delta_{\alpha\beta} + \mathbf{V}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}_{\alpha\beta}, \quad \mathbf{D} = \nabla - i \frac{e}{\hbar c} \mathbf{A}(\mathbf{r}). \quad (2)$$

と書ける。ここで  $\alpha, \beta$  はスピンの指標であり、演算子は

$$\left\{ \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}), \Psi_{\beta}^{\dagger}(\mathbf{r}') \right\} = \delta_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad \left\{ \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}), \Psi_{\beta}(\mathbf{r}') \right\} = 0, \quad (3)$$

という fermion の反交換関係を満たす。 $g_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  が 2 点  $\mathbf{r}$  と  $\mathbf{r}'$  にある 2 電子の間に働く相互作用である。これが正の値ならば斥力、負の値ならば引力相互作用を表し、以下の関係を満たす  $g_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) = g_{\beta\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ 。この相互作用は電子間に働くクーロン相互作用に加えて、固体内部におけるフォノンやマグノンと云った boson との相互作用を 2 次摂動で取り入れた有効相互作用も含まれ、一般にはスピンに依存する。 $\hat{\boldsymbol{\sigma}} = (\hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_2, \hat{\sigma}_3)$  は Pauli 行列、 $\hat{\sigma}_0$  はスピン空間における  $2 \times 2$  の単位行列であり、 $2 \times 2$  の行列を  $\dots$  をつけて表すことにする。超伝導の平均場は以下のように定義される、

$$\Delta_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -g_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \langle \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \Psi_{\beta}(\mathbf{r}') \rangle, \quad \Delta_{\alpha\beta}^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -g_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \langle \Psi_{\beta}^{\dagger}(\mathbf{r}') \Psi_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (4)$$

ここで  $\langle \dots \rangle$  は量子力学および統計力学の平均であり、この平均が残るような状態として超伝導状態を定義する。平均場を用いて相互作用の項を書きなおすと、

$$H_{\text{BCS}} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \left[ \Psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r}), \Psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}), \Psi_{\uparrow}(\mathbf{r}), \Psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \right] \begin{bmatrix} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \eta(\mathbf{r}) & \Delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ -\Delta^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}') & -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \eta^*(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi_{\uparrow}(\mathbf{r}') \\ \Psi_{\downarrow}(\mathbf{r}') \\ \Psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r}') \\ \Psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}') \end{bmatrix}, \quad (5)$$

と云う平均場近似の有効 Hamiltonian が得られる。非対角項に現れるのがペアポテンシャルであり、内部構造は

$$\Delta(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} \Delta_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}) & \Delta_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}) \\ \Delta_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{r}) & \Delta_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{r}) \end{bmatrix}, = i [d_0(\mathbf{r}) \hat{\sigma}_0 + \mathbf{d}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}] \hat{\sigma}_2 \quad (6)$$

である。2 式目はこのペアポテンシャルをうまく記述する表示であり、 $d_0$  がスピン 1 重項を特徴づけるペアポテンシャルで  $\mathbf{d}$  はスピン 3 重項の 3 つの成分を表す  $\mathbf{d}$  ベクトルとも呼ばれるペアポテンシャルである。式 (4) の左辺で 2 粒子を入れ替えてみる、すなわち  $\alpha, \mathbf{r}$  と  $\beta, \mathbf{r}'$  を入れ替えると

$$\Delta_{\beta\alpha}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) = -g_{\beta\alpha}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \langle \Psi_{\beta}(\mathbf{r}') \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \rangle = +g_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \langle \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \Psi_{\beta}(\mathbf{r}') \rangle = -\Delta_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (7)$$

ペアポテンシャルは 2 電子の入れ替えに対し反対称であることが分かる。Hamiltonian 式 (5) は以下の方程式の解が分かれば対角化できたことになる。

$$\int d\mathbf{r}' \begin{bmatrix} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \eta(\mathbf{r}) & \Delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ -\Delta^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}') & -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \eta^*(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{u}_{\lambda}(\mathbf{r}') \\ \hat{v}_{\lambda}(\mathbf{r}') \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \hat{u}_{\lambda}(\mathbf{r}) \\ \hat{v}_{\lambda}(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \hat{E}_{\lambda}, \quad (8)$$

$$\hat{E}_{\lambda} = \begin{bmatrix} E_{\lambda_1} & 0 \\ 0 & E_{\lambda_2} \end{bmatrix}, \quad (9)$$

ここで  $\hat{u}_\lambda(\mathbf{r}')$  と  $\hat{v}_\lambda(\mathbf{r}')$  はそれぞれ電子と正孔の  $2 \times 2$  の波動関数で、これらを縦に並べたとき、1 列目が固有値  $E_{\lambda_1}$  に、2 列目が固有値  $E_{\lambda_2}$  に属する固有関数であり、この方程式は Bogoliubov-de Gennes (BdG) 方程式と呼ばれる [12]。左上の  $2 \times 2$  の部分を電子の空間、右下の  $2 \times 2$  の部分をホール空間と呼び、ペアポテンシャルはこれら二つの空間を混成する構造になっている。方程式の複素共役をとることにより、

$$\begin{bmatrix} \hat{v}_\lambda^*(\mathbf{r}) \\ \hat{u}_\lambda^*(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \quad (10)$$

は固有値  $-\hat{E}_\lambda$  に属する固有関数であることが確かめられる。波動関数の規格直行条件と完全条件を記す。

$$\int d\mathbf{r} \begin{bmatrix} \hat{u}_\lambda^\dagger(\mathbf{r}) \\ \hat{v}_\lambda^\dagger(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{u}_{\lambda'}(\mathbf{r}) \\ \hat{v}_{\lambda'}(\mathbf{r}) \end{bmatrix} = \int d\mathbf{r} \begin{bmatrix} \hat{v}_\lambda^{(T)}(\mathbf{r}) \\ \hat{u}_\lambda^{(T)}(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{v}_{\lambda'}^*(\mathbf{r}) \\ \hat{u}_{\lambda'}^*(\mathbf{r}) \end{bmatrix} = \delta_{\lambda\lambda'}, \quad (11)$$

$$\int d\mathbf{r} \begin{bmatrix} \hat{u}_\lambda^\dagger(\mathbf{r}) \\ \hat{v}_\lambda^\dagger(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{v}_{\lambda'}^*(\mathbf{r}) \\ \hat{u}_{\lambda'}^*(\mathbf{r}) \end{bmatrix} = 0, \quad (12)$$

$$\sum_\lambda \begin{bmatrix} \hat{u}_{\lambda'}(\mathbf{r}) \\ \hat{v}_{\lambda'}(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{u}_\lambda^\dagger(\mathbf{r}') \\ \hat{v}_\lambda^\dagger(\mathbf{r}') \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \hat{v}_{\lambda'}^*(\mathbf{r}) \\ \hat{u}_{\lambda'}^*(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{v}_\lambda^{(T)}(\mathbf{r}') \\ \hat{u}_\lambda^{(T)}(\mathbf{r}') \end{bmatrix} = \tilde{T}_0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (13)$$

$$\tilde{T}_0 = \begin{bmatrix} \hat{\sigma}_0 & \hat{0} \\ \hat{0} & \hat{\sigma}_0 \end{bmatrix} \quad (14)$$

ここで  $(T)$  は行列の転置を意味する。以下ではスピンに依存するポテンシャルが無いとする、すなわち  $\mathbf{V}(\mathbf{r}) = 0$ 。スピン 1 重項の場合には  $E_{\lambda_1} = E_{\lambda_2} = E_\lambda$  となってエネルギー固有値はスピン構造に依存しない。またスピン 3 重項超伝導でも  $\hat{\Delta}(\mathbf{r})\hat{\Delta}^\dagger(\mathbf{r}) \propto \hat{\sigma}_0$  の場合には unitary 状態と呼ばれ、やはりエネルギー固有値はスピン構造に依存しない。これ以外のスピン 3 重項状態は nonunitary 状態と呼ばれている。本稿では議論を簡単にするため unitary 状態を扱う。ここまでの議論ではペアの時間成分が陽には現れない。ペアの時間依存性を議論するにはどうしても Green 関数による問題の定式化が必要なのである。

## 2.2 Gor'kov 方程式

Hamiltonian 式 (1) に戻って演算子の運動方程式を考察する。演算子の時間依存性と運動方程式は

$$\Psi_\alpha(\mathbf{r}, t) = e^{iHt/\hbar} \Psi_\alpha(\mathbf{r}) e^{-iHt/\hbar} \quad (15)$$

$$-i\hbar\partial_t \Psi_\alpha(\mathbf{r}, t) = [H, \Psi_\alpha(\mathbf{r}, t)], \quad (16)$$

である。以下では  $x = (\mathbf{r}, t)$  を用いる。交換子を計算することにより

$$-i\hbar\partial_t \Psi_\alpha(x) = - \sum_\mu \left[ \eta_{\alpha\mu}(\mathbf{r}) \Psi_\mu(x) + \int dx' \Psi_\mu^\dagger(x') g_{\alpha\mu}(x - x') \Psi_\mu(x') \Psi_\alpha(x) \right], \quad (17)$$

$$-i\hbar\partial_t \Psi_\alpha^\dagger(x) = \sum_\mu \left[ \eta_{\alpha\mu}^*(\mathbf{r}) \Psi_\mu^\dagger(x) + \int dx' \Psi_\alpha^\dagger(x) \Psi_\mu^\dagger(x') g_{\alpha\mu}(x - x') \Psi_\mu(x') \right], \quad (18)$$

が得られ、これをもとに 4 つの Green 関数

$$\mathcal{G}_{\alpha\beta}(x, x') = -i \langle T \Psi_\alpha(x) \Psi_\beta^\dagger(x') \rangle, \quad \mathcal{F}_{\alpha\beta}(x, x') = -i \langle T \Psi_\alpha(x) \Psi_\beta(x') \rangle, \quad (19)$$

$$\tilde{\mathcal{G}}_{\alpha\beta}(x, x') = -i \langle T \Psi_\alpha^\dagger(x) \Psi_\beta(x') \rangle, \quad \tilde{\mathcal{F}}_{\alpha\beta}(x, x') = -i \langle T \Psi_\alpha^\dagger(x) \Psi_\beta^\dagger(x') \rangle, \quad (20)$$

の運動方程式を求めることができる [10, 11]。結果は以下ようになる、

$$\int dx_1 \begin{bmatrix} \delta(x-x_1)(i\partial_t - \boldsymbol{\eta}(x_1)) & -\boldsymbol{\Delta}(x-x_1) \\ \boldsymbol{\Delta}^*(x-x_1) & \delta(x-x_1)(i\partial_t + \boldsymbol{\eta}^*(x_1)) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathcal{G}(x_1, x') & \mathcal{F}(x_1, x') \\ \tilde{\mathcal{F}}(x_1, x') & \tilde{\mathcal{G}}(x_1, x') \end{bmatrix} = \check{T}_0 \delta(x-x'), \quad (21)$$

$$\int dx_1 \begin{bmatrix} \mathcal{G}(x, x_1) & \mathcal{F}(x, x_1) \\ \tilde{\mathcal{F}}(x, x_1) & \tilde{\mathcal{G}}(x, x_1) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta(x'-x_1)(-i\partial_t - \boldsymbol{\eta}^\dagger(x_1)) & -\boldsymbol{\Delta}(x_1-x') \\ \boldsymbol{\Delta}^*(x_1-x') & \delta(x'-x_1)(-i\partial_t + \boldsymbol{\eta}^{(T)}(x_1)) \end{bmatrix} = \check{T}_0 \delta(x-x'), \quad (22)$$

$$\Delta_{\alpha\beta}(x, x') = g_{\alpha\beta}(x-x') \mathcal{F}_{\alpha\beta}(x, x'), \quad (23)$$

$$= g_{\alpha\beta}(x-x')(-i) [\Theta(t-t') \langle \Psi_\alpha(x) \Psi_\beta(x') \rangle - \Theta(t'-t) \langle \Psi_\beta(x') \Psi_\alpha(x) \rangle]. \quad (24)$$

電子と boson との相互作用を 2 次摂動で扱い、時間依存性を含んだ形で相互作用を  $g_{\alpha\beta}(x-x') = g_{\alpha\beta}(x'-x) = g_{\beta\alpha}(x-x')$  と表してあり、同時刻のペアだけでなく時間的に避け合ったペアも記述できるように拡張した。この方程式は Gor'kov の方程式と呼ばれる。最後の式 (24) の左辺で  $\alpha, x$  と  $\beta, x'$  を入れ替えてみると

$$\Delta_{\beta\alpha}(x', x) = g_{\alpha\beta}(x-x')(-i) \langle T \Psi_\beta(x') \Psi_\alpha(x) \rangle, \quad (25)$$

$$= g_{\alpha\beta}(x-x')(-i) [\Theta(t'-t) \langle \Psi_\beta(x') \Psi_\alpha(x) \rangle - \Theta(t-t') \langle \Psi_\alpha(x) \Psi_\beta(x') \rangle], \quad (26)$$

$$= g_{\alpha\beta}(x-x')(i) [\Theta(t-t') \langle \Psi_\alpha(x) \Psi_\beta(x') \rangle - \Theta(t'-t) \langle \Psi_\beta(x') \Psi_\alpha(x) \rangle], \quad (27)$$

$$= -\Delta_{\alpha\beta}(x, x'), \quad (28)$$

が主張できる。Green 関数を用いた定式化では時間に関する順序演算子がペアの時間に関する対称性を表現することになる。式 (8) または (21) が超伝導の基礎方程式系である。

式 (21) (22) で 2 つの行列の間に

$$\check{T}_3 = \begin{bmatrix} \hat{\sigma}_0 & 0 \\ 0 & -\hat{\sigma}_0 \end{bmatrix} \quad (29)$$

で表す恒等式  $[\check{T}_3]^2 = \check{1}$  を挟み込み、

$$\int dx_1 \left[ \delta(x-x_1) i \partial_t \check{T}_3 - \begin{Bmatrix} \boldsymbol{\eta}(\mathbf{r}) \delta(x-x_1) & -\boldsymbol{\Delta}(x, x_1) \\ -\boldsymbol{\Delta}^*(x, x_1) & \boldsymbol{\eta}^*(\mathbf{r}) \delta(x-x_1) \end{Bmatrix} \right] \times \begin{bmatrix} \mathbf{G}^X(x_1, x') & \mathbf{F}^X(x_1, x') \\ \tilde{\mathbf{F}}^X(x_1, x') & \tilde{\mathbf{G}}^X(x_1, x') \end{bmatrix} = \check{1}^X \delta(x-x'), \quad (30)$$

$$\int dx_1 \begin{bmatrix} \mathbf{G}^X(x, x_1) & \mathbf{F}^X(x, x_1) \\ \tilde{\mathbf{F}}^X(x, x_1) & \tilde{\mathbf{G}}^X(x, x_1) \end{bmatrix} \times \left[ \delta(x'-x_1) (-i) \partial_{t'} \check{T}_3 - \begin{Bmatrix} \boldsymbol{\eta}^\dagger(\mathbf{r}') \delta(x_1-x') & -\boldsymbol{\Delta}(x_1, x') \\ -\boldsymbol{\Delta}^*(x_1, x') & \boldsymbol{\eta}^T(\mathbf{r}') \delta(x_1-x') \end{Bmatrix} \right] = \check{1}^X \delta(x-x'), \quad (31)$$

と準古典近似のしやすい形に変形する [13]。ここで  $X = R, A, K$  は遅延、先進、Keldysh の Green 関数を表す添え字である。単位行列は遅延、先進 Green 関数の場合には  $\check{1}^{R,A} = \check{T}_0$ 、Keldysh

Green 関数の場合には  $\check{\mathbf{I}}^K = 0$  である。元の Green 関数との対応は

$$\check{\mathbf{G}}(x, x') = \begin{bmatrix} \mathbf{G}(x, x') & \mathbf{F}(x, x') \\ \tilde{\mathbf{F}}(x, x') & \tilde{\mathbf{G}}(x, x') \end{bmatrix} = \check{\mathbf{T}}_3 \begin{bmatrix} \mathcal{G}(x, x') & \mathcal{F}(x, x') \\ \tilde{\mathcal{F}}(x, x') & \tilde{\mathcal{G}}(x, x') \end{bmatrix} \quad (32)$$

となっている。この Green 関数を用いると、状態密度、電流などの物理量を

$$N(\mathbf{r}, \epsilon) = \frac{i}{2\pi} \text{Tr} \check{\mathbf{T}}_3 \left[ \check{\mathbf{G}}^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \epsilon + i\delta) - \check{\mathbf{G}}^A(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \epsilon - i\delta) \right], \quad (33)$$

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \frac{e\hbar}{16\pi m} \int d\epsilon \lim_{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}} (\nabla_{\mathbf{r}'} - \nabla_{\mathbf{r}}) \text{Tr} \left[ \check{\mathbf{T}}_3 \check{\mathbf{G}}^K(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \epsilon) \right] - \frac{e^2}{mc} \mathbf{A}_{\mathbf{r}} N(\mathbf{r}), \quad (34)$$

と表すことができる。スピンに依存するような散乱を無視して、 $V_0$  を不純物弾性散乱のポテンシャル  $V_0(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_i} V_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$  であるとする。この散乱による自己エネルギーは self-consistent Born 近似で

$$\check{\Sigma}^X(x, x') = n_i V_i^2 \check{\mathbf{G}}^X(x, x') \delta(x - x'), \quad \frac{\hbar}{\tau_{imp}} = 2\pi n_i V_i^2 N_0, \quad N_0 = \frac{S_d k_F^{d-1}}{(2\pi)^d \hbar v_F}, \quad (35)$$

と与えられる、ここで  $v_F$  は Fermi 速度、 $k_F$  は Fermi 波数、 $N_0$  fermi 準位におけるスピン当たりの状態密度、 $S_d$  は  $d$  次元空間の立体角、 $n_i$  は不純物密度、 $\tau_{imp}$  は散乱の平均自由時間である。

### 2.3 Eilenberger 方程式

BdG 方程式は（従って Gor'kov 方程式も）2つの特徴的なエネルギースケールを内在する。一つは Fermi エネルギーであり、もうひとつは超伝導の転移温度  $T_c$  あるいはペアポテンシャルの大きさ  $\delta$  である。金属の Fermi エネルギーは約  $1\text{eV} = 10^4$  Kelvin であり、 $T_c \sim 1$  Kelvin である。それぞれのエネルギースケールに対応する長さのスケールは Fermi 波長  $\sim 0.1$  nm であり、コヒーレンス長  $\xi_0 = (\hbar v_F)/(\pi\Delta) \sim 0.1 - 1\mu\text{m}$  である。こうした大きく異なるエネルギースケールや長さのスケールが混在することは、方程式の解法を著しく困難にしている。超伝導現象を特徴づけるエネルギーは  $T_c$  であり、秩序変数の変化のスケールは  $\xi_0$  だから、このスケールに対して有効に働く方程式を導くことが、現象を記述するうえで大変重要となる。本節では、以上のような事情のフェルミエネルギーが  $T_c$  よりも十分に大きいときに適用できる方程式を準古典近似を用いて導くことにする。

Green 関数は時空間の2点関数になっている。これを混合表示に書き直す。

$$\check{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_1, t_1, \mathbf{r}_2, t_2) = \check{\mathbf{G}}(\mathbf{R}, T, \mathbf{r}, t), \quad (36)$$

$$\mathbf{R} = \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad T = \frac{t_1 + t_2}{2}, \quad t = t_1 - t_2, \quad (37)$$

$$\nabla_{\mathbf{r}_1} = \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{R}} + \nabla_{\mathbf{r}}, \quad \nabla_{\mathbf{r}_2} = \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{R}} - \nabla_{\mathbf{r}}, \quad \partial_{t_1} = \frac{1}{2} \partial_T + \partial_t, \quad \partial_{t_2} = \frac{1}{2} \partial_T - \partial_t, \quad (38)$$

$$\check{\mathbf{G}}(\mathbf{R}, T, \mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{d+1}} \int d^d \mathbf{k} \int d\epsilon e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\epsilon t} \check{\mathbf{G}}(\mathbf{R}, T, \mathbf{k}, \epsilon) \quad (39)$$

以下では  $\mathbf{R}, T$  に関してこれらの微分の1次まで取るという事にする。この近似の精神は、空間的にはコヒーレンス長  $\xi_0$  よりも長い分解能で Green 関数を評価する事、エネルギー的には  $\Delta$  程度の大きさのエネルギー領域の情報を引き出そうとするものである。実際に二つの Gor'kov 方程式を展

開すると

$$\left[ \left( i\frac{1}{2}\partial_T + \epsilon \right) \check{T}_3 - \xi_k \check{\mathbf{1}} + i\frac{1}{2}\hbar\mathbf{v}_k \cdot \nabla_R \check{\mathbf{1}} + \frac{e}{c}\mathbf{v}_k \cdot \mathbf{A}_R \check{T}_3 + \check{\Delta} - \check{\Sigma}^X \right] \check{G}^X(\mathbf{R}, T, \mathbf{k}, \epsilon) = \check{\mathbf{1}}^X, \quad (40)$$

$$\check{G}^X(\mathbf{R}, T, \mathbf{k}, \epsilon) \left[ \left( -i\frac{1}{2}\partial_T + \epsilon \right) \check{T}_3 - \xi_k \check{\mathbf{1}} - i\frac{1}{2}\hbar\mathbf{v}_k \cdot \nabla_R \check{\mathbf{1}} + \frac{e}{c}\mathbf{v}_k \cdot \mathbf{A}_R \check{T}_3 + \check{\Delta} - \check{\Sigma}^X \right] = \check{\mathbf{1}}^X, \quad (41)$$

$$\check{\Delta} = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \Delta(\mathbf{R}, T, \mathbf{k}, \epsilon) \\ \Delta^*(\mathbf{R}, T, -\mathbf{k}, -\epsilon) & \mathbf{0} \end{bmatrix}, \quad \check{\Sigma}^X = n_i V_i^2 \check{G}^X(\mathbf{R}, T, \mathbf{k}, \epsilon). \quad (42)$$

となる。以下では 重心時間  $T$  には依存しない定常的な状態を考え、二つの方程式を差し引きすることで、次の方程式を得ることができる。

$$\epsilon \left[ \check{T}_3, \check{G}^X \right]_- + i\hbar\mathbf{v}_k \cdot \nabla_R \check{G}^X + \frac{e}{c}\mathbf{v}_k \cdot \mathbf{A}_R \left[ \check{T}_3, \check{G}^X \right]_- + \left[ \check{\Delta} - \check{\Sigma}, \check{G}^X \right]_- = 0. \quad (43)$$

ここで  $\mathbf{k}$  に関する積分を、 $\xi_k$  に関する積分と、 $\mathbf{k}$  の方向積分に分解する。

$$\frac{1}{(2\pi)^d} \int d^d \mathbf{k} = \int \frac{d\hat{\mathbf{k}}}{S_d} \frac{S_d}{(2\pi)^d} \int d\xi_k \frac{k^{d-1}}{\hbar v_k} = \int \frac{d\hat{\mathbf{k}}}{S_d} N_0 \int d\xi. \quad (44)$$

こうしてから準古典 Green 関数を以下に定義する。

$$\check{g}(\mathbf{R}, \hat{\mathbf{k}}, \epsilon) = \frac{i}{\pi} \oint d\xi_k \check{G}(\mathbf{R}, \mathbf{k}, \epsilon), \quad (45)$$

ここで  $\oint$  は Fermi 準位近傍における励起の極の寄与を集めたという意味であり、 $\hat{\mathbf{k}}$  は  $\mathbf{k}$  方向の単位ベクトルである。積分の中身を少し詳しく見ると、

$$\frac{i}{\pi} \int d\xi_k \check{G}(\mathbf{R}, \mathbf{k}, \epsilon) = \frac{i}{\pi} \int d\xi_k \frac{P}{\xi_k} \check{\mathbf{1}} + \frac{i}{\pi} \oint d\xi_k \check{G}(\mathbf{R}, \mathbf{k}, \epsilon) = \frac{i}{\pi} \int d\xi_k \frac{P}{\xi_k} \check{\mathbf{1}} + \check{g}(\mathbf{R}, \hat{\mathbf{k}}, \epsilon), \quad (46)$$

であり、ここで  $P$  は積分の主値を表す。Green 関数の非対角要素は準古典 Green 関数だけであるが、対角部分は準古典 Green 関数に加えて  $\xi \rightarrow \infty$  における周回積分の留数が含まれている。この作業の後 Eilenberger 方程式 [14]、

$$\epsilon \left[ \check{T}_3, \check{g}^X \right]_- + i\hbar\mathbf{v}_F \cdot \nabla_R \check{g}^X + \frac{e}{c}\mathbf{v}_F \cdot \mathbf{A}_R \left[ \check{T}_3, \check{g}^X \right]_- + \left[ \check{\Delta} + \check{\Sigma}^X, \check{g}^X \right]_- = 0, \quad (47)$$

$$\check{\Sigma}^X(\mathbf{R}, \epsilon) = \frac{i}{2\tau_{imp}} \int \frac{d\hat{\mathbf{k}}}{S_d} \check{g}^X(\mathbf{R}, \hat{\mathbf{k}}, \epsilon). \quad (48)$$

を導くことができる。Fermi-Dirac 統計が要請するペアポテンシャルの対称性は

$$\Delta^T(\mathbf{R}, -\hat{\mathbf{k}}, -\epsilon) = -\Delta(\mathbf{R}, \hat{\mathbf{k}}, \epsilon). \quad (49)$$

である。少し整理した形で Eilenberger 方程式を書くと以下になる。

$$i\hbar\mathbf{v}_F \cdot \hat{\nabla}_R \check{g}^X + \left[ \check{H} + \check{\Sigma}^X, \check{g}^X \right]_- = 0, \quad (50)$$

$$\check{H} = \epsilon \check{T}_3 + \check{\Delta} - \check{V}, \quad \check{\Sigma}^X(\mathbf{R}, \epsilon) = \frac{i}{2\tau_{imp}} \int \frac{d\hat{\mathbf{k}}}{S_d} \check{g}^X(\mathbf{R}, \hat{\mathbf{k}}, \epsilon), \quad D = \nabla_R - i\frac{2e}{\hbar c} \mathbf{A}_R, \quad (51)$$

$$\check{g}^X(\mathbf{R}, \hat{\mathbf{k}}, \epsilon) = \begin{pmatrix} \check{g}^X & \check{f}^X \\ \check{f}^X & \check{g}^X \end{pmatrix}, \quad \hat{\nabla}_R \check{g}^X = \begin{pmatrix} \nabla_R \check{g}^X & D\check{f}^X \\ D^* \check{f}^X & \nabla_R \check{g}^X \end{pmatrix}, \quad (52)$$

$$\check{\Delta} = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \Delta(\mathbf{R}, \hat{\mathbf{k}}, \epsilon) \\ \Delta^*(\mathbf{R}, -\hat{\mathbf{k}}, -\epsilon) & \mathbf{0} \end{bmatrix}, \quad (53)$$



Gor'kov 方程式 (21) では右辺の  $\check{T}_0$  が Green 関数を規格化する役割を果たすのだが、Eilenberger 方程式を導く際にこれを差し引いてしまったために、式 (50) の解である Green 関数に新たに規格化条件を課さねば Green 関数が一意に決まらない。その規格化条件が

$$\begin{pmatrix} \check{g}^R & \check{g}^K \\ 0 & \check{g}^A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \check{g}^R & \check{g}^K \\ 0 & \check{g}^A \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \check{1} & 0 \\ 0 & \check{1} \end{pmatrix}, \quad (54)$$

であり、この下で

$$\check{g}^R \cdot \check{g}^R = \check{g}^A \cdot \check{g}^A = \check{1}, \quad \check{g}^R \cdot \check{g}^K + \check{g}^K \cdot \check{g}^A = \check{0}, \quad (55)$$

が成立している。Keldysh Green function を分布関数を用いて

$$\check{g}^K = \check{g}^R \check{h} - \check{h} \check{g}^A, \quad \check{h} = f_L \check{1} + f_T \check{T}_3, \quad (56)$$

と表すと、電子状態密度や電流は

$$N(\mathbf{r}, \epsilon) = \frac{N_0}{2} \int \frac{d\hat{\mathbf{k}}}{S_d} \text{Tr} \left[ \check{T}_3 \left\{ \check{g}^R(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{k}}, \epsilon) - \check{g}^A(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{k}}, \epsilon) \right\} \right], \quad (57)$$

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = -\frac{eN_0}{8} \int d\epsilon \int \frac{d\hat{\mathbf{k}}}{S_d} v_F \text{Tr} \left[ \check{T}_3 \check{g}^K(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{k}}, \epsilon) \right], \quad (58)$$

となることが分かる。大文字で表した重心座標  $\mathbf{R}$  はこの式以後、小文字  $\mathbf{r}$  で書きなおすことにする。Eilenberger 方程式 (50) の対称性とペアポテンシャルの対称性 (49) から、遅延 Green 関数と先進 Green 関数の間に

$$\check{g}^A(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{k}}, \epsilon) = -\check{T}_3 \left\{ \check{g}^R(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{k}}, \epsilon) \right\}^\dagger \check{T}_3. \quad (59)$$

という関係が成立する。Eilenberger 方程式 (50) は準古典 Green 関数の従う基礎方程式である。

## 2.4 Usadel 方程式

Eilenberger 方程式 (50) はある意味で、どのような系にも適用できそうな方程式である。普通の金属や金属超伝導体は不純物を多く含み、コヒーレンス長  $\xi_0$  と不純物散乱の平均自由行程  $\ell$  を比べると、往々にして  $\xi_0 \gg \ell$  が成り立つ汚れた極限 (dirty limit) にある場合が多い。逆に  $\xi_0 \ll \ell$  はきれいな極限 (clean limit) と呼ばれる。Dirty limit では、Eilenberger 方程式を更に簡略化する事ができる。以下では不純物散乱が強い汚れた極限  $|\Delta|, \omega \ll \hbar/\tau_{imp}$  を考え方程式を単純化する。この極限では不純物散乱が Green 関数を等方的にしてしまうため、ペアポテンシャルは  $s$  波対称性のものだけが許される。そこで Green 関数を等方的な成分  $\check{g}_0^X(\mathbf{r}, \epsilon)$  とそこからのずれ  $\check{g}^X(\mathbf{r}, \epsilon)$  を用いて展開する。

$$\check{g}^X(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{k}}, \epsilon) = \check{g}_0^X(\mathbf{r}, \epsilon) + \hat{v}_F \cdot \check{g}^X(\mathbf{r}, \epsilon). \quad (60)$$

この表式を Eilenberger 方程式 (50) に代入すると  $X = R$  と  $A$  に関して 2 本の方程式

$$i\hbar \frac{v_F}{d} \hat{\nabla} \cdot \check{g}^X + [\check{H}, \check{g}_0^X]_- = 0, \quad v_F \hat{\nabla} \check{g}_0^X + \frac{1}{\tau_{imp}} \check{g}_0^X \check{g}^X = 0, \quad (61)$$

が得られる。この過程で

$$\int \frac{d\hat{\mathbf{k}}}{S_d} (\hat{v}_F \cdot \vec{A}) (\hat{v}_F \cdot \vec{B}) = \frac{1}{d} \vec{A} \cdot \vec{B}. \quad (62)$$

を用いた。ここから Usadel 方程式 [16] を導くことができる。

$$i\hbar D\hat{\nabla}\left(\check{g}_0^X\hat{\nabla}\check{g}_0^X\right)-[\check{H},\check{g}_0^X]_-=0, \text{ for } X=R,A, \quad (63)$$

$$i\hbar D\hat{\nabla}\left(\check{g}_0^R\hat{\nabla}\check{g}_0^K+\check{g}_0^K\hat{\nabla}\check{g}_0^A\right)-[\check{H},\check{g}_0^K]_-=0, \quad (64)$$

$$\check{g}_0^R\check{g}_0^R=\check{g}_0^A\check{g}_0^A=\check{1}, \quad \check{g}_0^R\check{g}_0^K+\check{g}_0^K\check{g}_0^A=\check{0}. \quad (65)$$

$$\check{H}=\epsilon\check{T}_3+\check{\Delta}, \quad D=\nabla_R-i\frac{2e}{\hbar c}A_R, \quad \check{g}_0^X(\mathbf{R},\epsilon)=\begin{pmatrix} g_0^X & f_0^X \\ \tilde{f}_0^X & \tilde{g}_0^X \end{pmatrix}, \quad (66)$$

$$\hat{\nabla}_R\check{g}_0^X=\begin{pmatrix} \nabla_R g_0^X & Df_0^X \\ D^*\tilde{f}_0^X & \nabla_R\tilde{g}_0^X \end{pmatrix}, \quad \check{\Delta}=\begin{bmatrix} 0 & \Delta(\mathbf{R},\epsilon) \\ \Delta^*(\mathbf{R},-\epsilon) & 0 \end{bmatrix}. \quad (67)$$

以下では等方的な成分を表す '0' を省略する。遅延 Green 関数  $\check{g}^R(\mathbf{r},\epsilon)$  は以下の方程式を解いて得ることができる

$$i\hbar D\hat{\nabla}\left(\check{g}^R\hat{\nabla}\check{g}^R\right)-[\check{H},\check{g}^R]_-=0. \quad (68)$$

先進 Green 関数  $\check{g}^A(\mathbf{r},\epsilon)$  は関係式から

$$\check{g}^A(\mathbf{r},\epsilon)=-\check{T}_3\{\check{g}^R(\mathbf{r},\epsilon)\}^\dagger\check{T}_3. \quad (69)$$

得ることができ、これらを用いて Keldysh Green 関数は

$$\check{g}^K(\mathbf{r},\epsilon)=\check{g}^R(\mathbf{r},\epsilon)\check{h}(\mathbf{r},\epsilon)-\check{h}(\mathbf{r},\epsilon)\check{g}^A(\mathbf{r},\epsilon), \quad \check{h}(\mathbf{r},\epsilon)=f_L(\mathbf{r},\epsilon)\check{1}+f_T(\mathbf{r},\epsilon)\check{T}_3, \quad (70)$$

と表すことができる。状態密度や電流は次のようにあらわされる

$$N(\mathbf{r},\epsilon)=\frac{N_0}{2}\text{Tr}\left[\check{T}_3\{\check{g}^R(\mathbf{r},\epsilon)-\check{g}^A(\mathbf{r},\epsilon)\}\right], \quad (71)$$

$$\mathbf{J}(\mathbf{r})=\frac{eN_0D}{8}\int d\epsilon\text{Tr}\left[\check{T}_3\{\check{g}^R(\mathbf{r},\epsilon)\hat{\nabla}\check{g}^K(\mathbf{r},\epsilon)+\check{g}^K(\mathbf{r},\epsilon)\hat{\nabla}\check{g}^A(\mathbf{r},\epsilon)\}\right]. \quad (72)$$

## 2.5 準古典 Green 関数の見かた

これまで準古典 Green 関数をスピン自由度を入れた  $4\times 4$  の空間で考えてきたが、最も簡単なスピン 1 重項  $s$  波対称性の場合について表してみる。Usadel 方程式は  $2\times 2$  になり、空間依存性もない一様な超伝導体中では Green 関数はエネルギーにしか依存しない。超伝導の位相を零としたとき、スピン 1 重項  $s$  波ペアポテンシャル  $\Delta(\mathbf{R},\epsilon)=i\Delta\hat{\sigma}_2$  を表式 (67) に入れると、式 (66) と Usadel 方程式 (68) の中の  $\check{g}^R$  は具体的に

$$\check{H}=\begin{bmatrix} \epsilon & 0 & 0 & \Delta \\ 0 & \epsilon & -\Delta & 0 \\ 0 & \Delta & -\epsilon & 0 \\ -\Delta & 0 & 0 & -\epsilon \end{bmatrix}, \quad \check{g}^R=\begin{bmatrix} g^R & 0 & 0 & -if^R \\ 0 & g^R & if^R & 0 \\ 0 & -i\tilde{f}^R & \tilde{g}^R & 0 \\ i\tilde{f}^R & 0 & 0 & \tilde{g}^R \end{bmatrix}, \quad (73)$$

という形に書くことができる。一様な超伝導体の中では  $\tilde{g}^R=-g^R$ ,  $\tilde{f}^R=f^R$  という関係式を用いることができる。  $2\times 2$  に空間を切断すると遅延 Green 関数の満たす方程式は

$$[H,G^R]_-=0, \quad H=\epsilon\hat{\tau}_3+\Delta i\hat{\tau}_2, \quad G^R=g^R\hat{\tau}_3+f^R\hat{\tau}_2 \quad (74)$$

という簡単な交換関係に帰着する。交換関係から  $g^R = -i\epsilon/\Delta f^R$ 、規格化条件から  $(g^R)^2 + (f^R)^2 = 1$  が得られ、

$$g^R(\epsilon) = \frac{\epsilon}{\sqrt{(\epsilon + i0^+)^2 - \Delta^2}}, \quad f^R(\epsilon) = \frac{i\Delta}{\sqrt{(\epsilon + i0^+)^2 - \Delta^2}}, \quad (75)$$

が得られる。ここで  $\hat{\tau}_j$  ( $j = 1-3$ ) は南部空間の Pauli 行列である。 $g^R(-\epsilon) = -g^A(\epsilon)$ 、 $f^R(-\epsilon) = f^A(\epsilon)$  であることと、 $G^A(\epsilon) = -\hat{\tau}_3(G^R(\epsilon))^\dagger \hat{\tau}_3$  を使って負のエネルギーに対する表式を求めると

$$g^R(-\epsilon) = [g^R(\epsilon)]^*, \quad f^R(-\epsilon) = [f^R(\epsilon)]^* \quad (76)$$

という関係式を満たすことになる。この関係は厳密には、方程式の対称性から導くことができるもので、偶周波数 Cooper ペアが存在する場合に満たされる関係式である。この Green 関数を図 1(a)、(b) に図示する。 $g$  の実部は常に準粒子状態密度であり、 $|\epsilon| < \Delta$  では超伝導ギャップが開き零になっている。また異常 Green 関数  $f$  はペア振幅とも呼ばれ、ギャップの中で実部が値をもち、ギャップの外では虚部が値をもつ。これらが普通のスピン 1 重項  $s$  波超伝導体における Green 関数の振る舞いである。

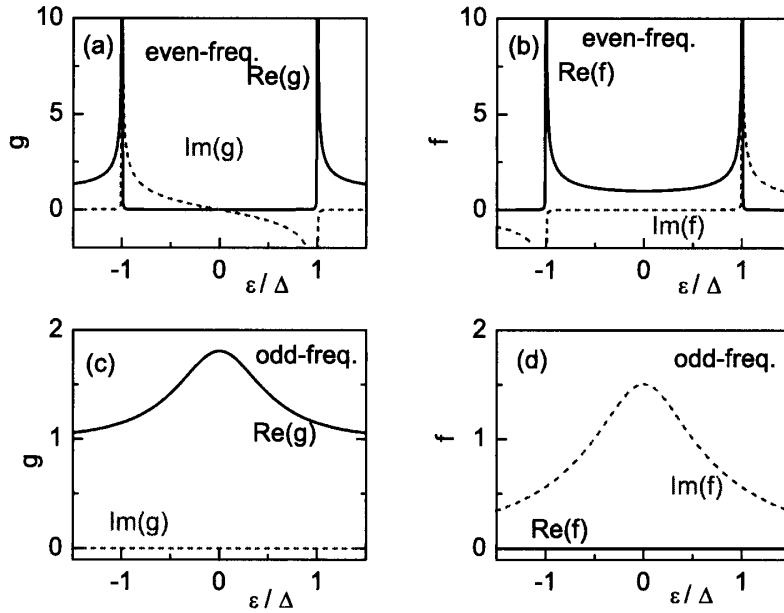


図 1: 準古典 Usadel 方程式を一様な超伝導体で解いた解。実線は関数の実部、破線は関数の虚部を表す。(a)(b) は偶周波数超伝導の場合の  $g$ 、 $f$  関数、(c)(d) は奇周波数超伝導の場合の  $g$ 、 $f$  関数。

次に奇周波数スピン 3 重項  $s$  波ペアポテンシャル  $\Delta(\mathbf{R}, \epsilon) = \Delta(\epsilon)\hat{\sigma}_1$  を考えると、式 (66) は具体的に

$$\tilde{H} = \begin{bmatrix} \epsilon & 0 & 0 & \Delta(\epsilon) \\ 0 & \epsilon & \Delta(\epsilon) & 0 \\ 0 & \Delta(-\epsilon) & -\epsilon & 0 \\ \Delta(-\epsilon) & 0 & 0 & -\epsilon \end{bmatrix}, \quad \check{g}^R = \begin{bmatrix} g^R & 0 & 0 & -if^R \\ 0 & g^R & -if^R & 0 \\ 0 & if^R & -g^R & 0 \\ if^R & 0 & 0 & -g^R \end{bmatrix}, \quad (77)$$

と書くことができる。ここで奇周波数対称性の場合  $\Delta(-\epsilon) = -\Delta(\epsilon)$  が成り立つことを考慮して Green 関数を記述した。単純な奇周波数対称性のペアポテンシャル  $\Delta(\epsilon) = \Delta\epsilon\epsilon_0/(\epsilon^2 + \epsilon_0^2)$  を仮定す

ると遅延 Green 関数の満たす方程式は

$$[H, G^R]_- = 0, \quad H = \epsilon \hat{\tau}_3 + \Delta(\epsilon) i \hat{\tau}_2, \quad G^R = g^R \hat{\tau}_3 + f^R \hat{\tau}_2 \quad (78)$$

という簡単な交換関係に帰着する。交換関係から  $g^R = -i\epsilon/\Delta(\epsilon)f^R$ 、規格化条件から  $(g^R)^2 + (f^R)^2 = 1$  が得られ、

$$g^R(\epsilon) = \frac{\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2 - \Delta^2(\epsilon)}}, \quad f^R(\epsilon) = \frac{i\Delta(\epsilon)}{\sqrt{\epsilon^2 - \Delta^2(\epsilon)}}, \quad (79)$$

を得ることができる。同様な考察から負のエネルギーの Green 関数を求めると

$$g^R(-\epsilon) = [g^R(\epsilon)]^*, \quad f^R(-\epsilon) = -[f^R(\epsilon)]^* \quad (80)$$

となり、 $\epsilon_0 = 1.2\Delta$  としてこれらを図 1(c)(d) に示す。 $g$  の対称性は偶周波数超伝導の場合と同様、実部が  $\epsilon$  の偶関数となる。一方  $f$  の虚部が  $\epsilon$  の偶関数になる。このペアポテンシャルの場合には、 $g$  の虚部、 $f$  の実部はともに零になってしまう。奇周波数超伝導を表すペアポテンシャルについては、どういった関数形が適切であるか、合意の得られた議論は無い。異常 Green 関数が式 (76) を満たす場合 Cooper ペアは偶周波数対称性を持ち、式 (80) を満たす場合 Cooper ペアは奇周波数対称性を持つ。これが準古典 Green 関数の解析からわかることである。

### 3 超伝導接合における量子輸送現象

#### 3.1 Andreev 反射

まず普通の金属である常伝導体 (N) と超伝導体 (S) との接合 (NS 接合) で起きる物理を準粒子の立場から眺めることにする。まずはスピン 1 重項の超伝導体を考えることにする。BdG 方程式 (2) で  $\mathbf{V} = \mathbf{A} = 0$ , 式 (6) で  $\mathbf{d} = 0$ ,  $d_0 = \Delta$  とすると、式 (8) は以下ようになる

$$\int d\mathbf{r}' \begin{bmatrix} h_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') & 0 & 0 & \Delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ 0 & h_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') & -\Delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') & 0 \\ 0 & -\Delta^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}') & -h_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') & 0 \\ \Delta^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}') & 0 & 0 & -h_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_{\lambda, \uparrow}(\mathbf{r}') \\ u_{\lambda, \downarrow}(\mathbf{r}') \\ v_{\lambda, \uparrow}(\mathbf{r}') \\ v_{\lambda, \downarrow}(\mathbf{r}') \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u_{\lambda, \uparrow}(\mathbf{r}) \\ u_{\lambda, \downarrow}(\mathbf{r}) \\ v_{\lambda, \uparrow}(\mathbf{r}) \\ v_{\lambda, \downarrow}(\mathbf{r}) \end{bmatrix} E_{\lambda},$$

$$h_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \eta_0(\mathbf{r}'), \quad \eta_0(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_0(\mathbf{r}) - \mu \right], \quad (81)$$

これらは、電子のスピンが  $\uparrow$  でホールのスピンが  $\downarrow$  の空間と、電子のスピンが  $\downarrow$  でホールのスピンが  $\uparrow$  の空間に分割することができる。それぞれの空間で等価な方程式

$$\int d\mathbf{r}' \begin{bmatrix} h_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') & \Delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ \Delta^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}') & -h_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_{\lambda}(\mathbf{r}') \\ v_{\lambda}(\mathbf{r}') \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u_{\lambda}(\mathbf{r}) \\ v_{\lambda}(\mathbf{r}) \end{bmatrix} E_{\lambda}, \quad (82)$$

を満たすことになる。スピンの添え字は省略した。この事情はスピン 3 重項超伝導でもよく似ており、たとえばペアポテンシャルのスピン構造として  $(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$  成分しか無いしたとき、式 (82) の (1,2) 成分はそのままで、(2,1) 成分が  $-\Delta^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  となる BdG 方程式が得られる。この事情はペアポテンシャルが  $|\uparrow\uparrow\rangle$  成分しか持たない場合や、 $|\downarrow\downarrow\rangle$  成分しか持たない場合も同様である。

以下では図 2(a) のような 2 次元の NS 接合を考え、接合界面  $x = 0$  にはデルタ関数型のポテンシャル障壁  $V_b \delta(x)$  があるものとし、接合の幅は  $W$  とする。超伝導の対称性としては  $s$  波、 $d_{x^2-y^2}$  波、 $d_{xy}$  波、 $p_x$  波、 $p_y$  波対称性を考える。

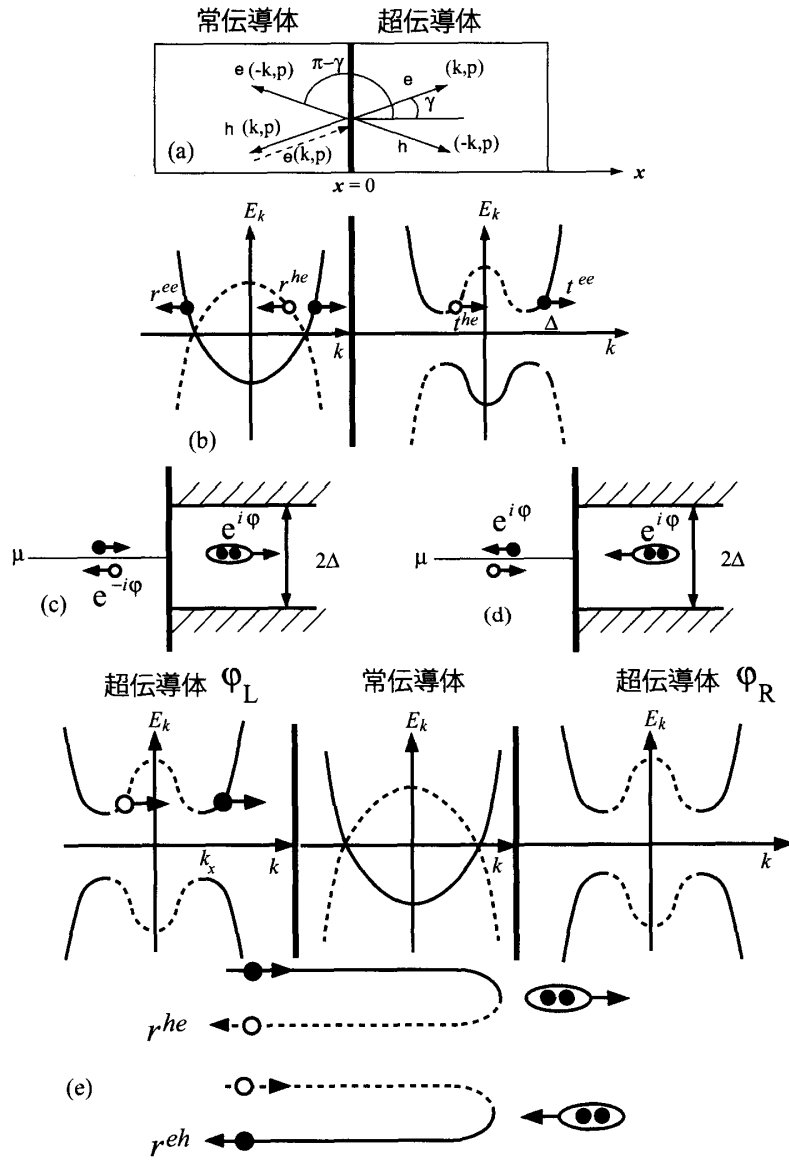


図 2: (a):2次元のNS接合。(b):常伝導体および超伝導体中の分散関係。ある一つのサブバンドについて示した。(c):電子が入射してホールが反射される Andreev 反射過程。(d):ホールが入射して電子が反射される Andreev 反射過程。(e): Josephson 接合の各領域における分散関係と Josephson 電流に寄与する2つの Andreev 反射過程。

ペアポテンシャルは定義式 (4) からわかるとおり、2 点の差だけの関数でなくてもよく、重心座標  $\mathbf{R} = (\mathbf{r} + \mathbf{r}')/2$  に依存してもよい、即ち  $\Delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \Delta(\mathbf{R}, \mathbf{r} - \mathbf{r}')$ 。一様な超伝導体を考察するのであれば、並進対称性からペアポテンシャルは  $\mathbf{R}$  に依存しない。接合などの不均一な系を考える場合、常伝導体 ( $x < 0$ ) でペアポテンシャルをゼロにし、超伝導体 ( $x > 0$ ) でペアポテンシャルを  $\Delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  のようにおくことにする。ペアポテンシャルは  $\Delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \Delta\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')P(\partial_x, \partial_y)$  として、超伝導の対称性を記述するには

$$P(\partial_x, \partial_y) = \begin{cases} 1 & : s\text{-wave} \\ \frac{-\hbar^2}{2m\mu}(\partial_x^2 - \partial_y^2) & : d_{x^2-y^2}\text{-wave} \\ \frac{-\hbar^2}{2m\mu}(2\partial_x\partial_y) & : d_{xy}\text{-wave} \\ \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m\mu}}(-i\partial_x) & : p_x\text{-wave} \\ \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m\mu}}(-i\partial_y) & : p_y\text{-wave} \end{cases} \quad (83)$$

とする。ここでは微分を用いてペアポテンシャルの空間依存性を表した。本稿で議論する超伝導の特徴的な現象は、Fermi 準位近傍の低エネルギー励起が関与しており、Fermi 準位におけるペアポテンシャルの情報で十分事足りるのである。これらのペアポテンシャルを方程式 (82) に代入すると

$$\begin{bmatrix} h_0(\mathbf{r}) & \Delta\Theta(x)e^{i\varphi}P(\partial_x, \partial_y) \\ \Delta\Theta(x)e^{-i\varphi}P(\partial_x, \partial_y) & -h_0(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u(\mathbf{r}) \\ v(\mathbf{r}) \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} u(\mathbf{r}) \\ v(\mathbf{r}) \end{bmatrix}, \quad (84)$$

$$h_0(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar\nabla^2}{2m} - \mu + V_b\delta(x), \quad (85)$$

となる。常伝導体側ではペアポテンシャルはゼロ、超伝導体側ではペアポテンシャルが有限な値をとるため階段関数  $\Theta(x)$  でこの事情を反映し、超伝導の位相を陽に表した。

常伝導体中では  $\Delta = 0$  なので、BdG 方程式は 2 本の Schrödinger 方程式に切断される。波動関数は平面波  $e^{ik_x}e^{ipy}/\sqrt{W}$  で書くことが出来て、これを代入すると固有値と固有関数が得られる。電子のエネルギーが  $E = \xi_{\mathbf{k}}$  ならば、ホールエネルギーは  $E = -\xi_{\mathbf{k}}$  である。ここで、 $\xi_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \epsilon_p - \mu$ 、 $\epsilon_p = \frac{\hbar^2 p^2}{2m}$  とした。常伝導体における電子とホールの分散関係を示したのが図 2(b) の左側である。ここでは、 $y$  方向の波数がある 1 つの値  $p$  に止めて、1 本のサブバンドが書いてあるが、実際には多くのサブバンドが重なっている。次に超伝導体側で BdG 方程式を解く。やはり解は平面波で記述でき、方程式に代入すると、

$$\begin{pmatrix} \xi_{\mathbf{k}} & \Delta_{\mathbf{k}}e^{i\varphi} \\ \Delta_{\mathbf{k}}e^{-i\varphi} & -\xi_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} \\ v_{\mathbf{k}}e^{-i\varphi} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} \\ v_{\mathbf{k}}e^{-i\varphi} \end{pmatrix} \quad (86)$$

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \begin{cases} \Delta & : s\text{-wave}, \\ \Delta \cos(2\gamma) & : d_{x^2-y^2}\text{-wave}, \\ \Delta \sin(2\gamma) & : d_{xy}\text{-wave}, \\ \Delta \cos(\gamma) & : p_x\text{-wave}, \\ \Delta \sin(\gamma) & : p_y\text{-wave}, \end{cases} \quad (87)$$

という行列の固有値問題に帰着する、 $\gamma$  は  $x$  方向から測った準粒子の入射角で Fermi 準位における波数を用いて  $\cos\gamma = k/k_F$ 、 $\sin\gamma = p/k_F$  を満たす。これを解くと  $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}$  としてエネルギー固有値が、 $E = \pm E_{\mathbf{k}}$ 、波動関数が

$$u_{\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{1}{2}}\sqrt{1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}}, \quad v_{\mathbf{k}} = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{|\Delta_{\mathbf{k}}|}\sqrt{\frac{1}{2}}\sqrt{1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}}, \quad (88)$$

と得られる。この分散関係を示したのが図 2(b) の右側である。ペアポテンシャルの働きは電子とホールの分散の分岐を混ぜることにあり、この影響を最も顕著に受けるのは、2つの分散が縮退している Fermi エネルギーのところである。ここで2つの分岐が跳ねあひ、励起には  $\Delta_{\mathbf{k}}$  だけギャップが現れる。

次に、この NS 接合に常伝導体側から波数  $(k, p)$  の電子を入射させる (図 2(b))。電子は電子として接合界面でノーマル反射される (図 2(b) の  $r^{ee}$ ) 以外にホールとして反射される。 (図 2(b) の  $r^{he}$ ) この電子がホールとして反射される現象を Andreev 反射と呼ぶ。以下では特に  $E = 0$  を意識して Andreev 反射の説明をする。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)、超伝導体へ侵入できない。ギャップよりも下のエネルギーで安定なのは Cooper ペアという 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 Cooper ペア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ホールに、調達した位相とは逆の位相がコピー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へ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 コヒーレンス長  $\xi_0 = \hbar v_F / \pi \Delta_0$  程度しみ出す事はできる。図中 Andreev 反射されたホールの波が  $-x$  の方向に進んでいるにもかかわらず、波数が正の値になっているのは、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るからである。常伝導体中の波動関数は、入射電子、ノーマル反射された電子、Andreev 反射されたホールの波動関数の線型結合で、

$$\Psi^N(\mathbf{r}) = \left[ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{ikx} + \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-ikx} r^{ee} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{ikx} r^{he} \right] \frac{e^{ipy}}{\sqrt{W}}, \quad (89)$$

と表される。本来、電子 (ホール) 分岐では  $\xi_{\mathbf{k}} = +(-)E$  を解いて  $k_x^{e(h)} = \sqrt{k_F^2 - p^2 + (-)2mE/\hbar^2}$  と計算できるが、ここでは、 $\mu \gg |\Delta_{\mathbf{k}}|$  または  $\mu \gg E$  を仮定し、近似的に Fermi 準位の波数  $k = \sqrt{k_F^2 - p^2}$  を用いた。図 2(b) 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 Andreev 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(c) である。超伝導体側の波動関数は電子、及びホールとして透過した波動関数の線型結合で

$$\Psi^S(\mathbf{r}) = \left[ \begin{pmatrix} u_+ \\ v_+ e^{-i\varphi} \end{pmatrix} e^{ikx} t^{ee} + \begin{pmatrix} v_- e^{i\varphi} \\ u_- \end{pmatrix} e^{-ikx} t^{he} \right] \frac{e^{ipy}}{\sqrt{W}}, \quad (90)$$

$$u_{\pm} = \sqrt{\frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\Omega_{\pm}}{E} \right)}, \quad v_{\pm} = \frac{\Delta_{\pm}}{|\Delta_{\pm}|} \sqrt{\frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\Omega_{\pm}}{E} \right)}, \quad \Omega_{\pm} = \sqrt{E^2 - \Delta_{\pm}^2}, \quad (91)$$

と書くことが出来る。電子 (ホール) の波数は  $\xi_{\mathbf{k}} = +(-)\sqrt{E^2 - \Delta_{\mathbf{k}}}$  を解いて得られるが、ここでも Fermi 準位の波数で置き換えてある。ただし  $|E| < |\Delta_{\mathbf{k}}|$  の場合には、近似的に波数は  $k + (-)i(m/\hbar^2 k)|\Delta_{\mathbf{k}}| \sim k + (-)i/\xi_0$  で与えられ、超伝導体中ではおおよそコヒーレンス長  $\xi_0 = (\hbar v_F)/(\pi \Delta_0)$  で減衰する波になる。もちろんペアポテンシャルは波数に依るが、 $\Delta_0$  はペアポテンシャルの典型的な大きさと考えて差し支えない。波数で書いた波動関数 (88) は電子 (ホール) の場合  $\xi_{\mathbf{k}} \rightarrow +(-)\sqrt{E^2 - \Delta_{\mathbf{k}}}$  でエネルギーの関数に接続される。この散乱問題は、以下に定義する 2つのペアポテンシャル  $\Delta_{\pm}$  で特徴づけられる。一つは超伝導体中で電子の波数  $(k, p)$  (入射角では  $\gamma$  図 2(a)) におけるペアポテンシャル  $\Delta_+$  であり、もう一つは超伝導体中でホールの波数  $(-k, p)$  (入射角では  $\pi - \gamma$ ) におけるペアポテンシャル  $\Delta_-$  である。式 (87) を見ると、 $s$  波の場合には  $\Delta_+ = \Delta_- = \Delta$ 、 $d_{x^2-y^2}$  波の場合には  $\Delta_+ = \Delta_- = \Delta \cos(2\gamma)$ 、また  $p_y$  波の場合には  $\Delta_+ = \Delta_- = \Delta \sin(\gamma)$  となって両者は一致する。しかし  $d_{xy}$  波の場合には  $\Delta_+ = -\Delta_- = \Delta \sin(2\gamma)$ 、 $p_x$  波の場合には  $\Delta_+ = -\Delta_- = \Delta \cos(\gamma)$  となり符号が反対になるのである。この符号こそ、異方的

超伝導の量子輸送現象を特徴づける Andreev 共鳴状態の源である。以上の5種類の対称性の範囲では、二つのペアポテンシャルの相対符号が違っただけなので、 $s_{\pm} = \text{sgn}(\Delta_{\mathbf{k}})$  を用いて、 $\Delta_{\pm} = s_{\pm}|\Delta_{\mathbf{k}}|$  と書いて  $\pm$  を省略することにする。またこれら二つのペアポテンシャルの符号の積を  $s = s_+s_-$  とすると、 $s$  波、 $d_{x^2-y^2}$  波、 $p_y$  波の場合には  $s = 1$  が、 $d_{xy}$  波、 $p_x$  波の場合には  $s = -1$  が成立する。

### 3.2 トンネルコンダクタンス

$x = 0$  において波動関数を接続すると、2つの反射係数を得ることができる。

$$r^{ee} = \frac{r_n(u^2 - sv^2)}{(u^2 - sv^2) + |t_n|^2 sv^2}, \quad r^{he} = \frac{|t_n|^2 uvs_+ e^{-i\varphi}}{(u^2 - sv^2) + |t_n|^2 sv^2}, \quad r^{eh} = \frac{|t_n|^2 uvs_- e^{i\varphi}}{(u^2 - sv^2) + |t_n|^2 sv^2}, \quad (92)$$

$$z_0 = \frac{mV_b}{\hbar^2 k_F}, \quad t_n = \frac{\cos \gamma}{iz_0 + \cos \gamma}, \quad r_n = \frac{-iz_0}{iz_0 + \cos \gamma}. \quad (93)$$

ここでは比較のために、ホールが入射して電子として反射される Andreev 反射係数  $r^{eh}$  もあわせて計算しておいた。また  $t_n$ 、 $r_n$  は接合の両側が常伝導体の場合の透過、反射係数である。図 2(c) のように電子からホールに反射されるときは位相  $e^{-i\varphi}$  が、(d) のようにホールから電子に反射されるときには位相  $e^{i\varphi}$  が Andreev 反射係数に転写される。 $E < \Delta_{\mathbf{k}}$  の場合には超伝導体側に伝播しないため、保存則  $|r^{ee}|^2 + |r^{he}|^2 = 1$  が成立している。まず障壁が無いとき ( $z_0 = 0$ ) ノーマル反射は起きず  $r^{ee} = 0$ 、特に  $E < |\Delta_{\mathbf{k}}|$  の場合 Andreev 反射係数は

$$r^{he} = \frac{|\Delta_{\mathbf{k}}|}{E + i\sqrt{\Delta_{\mathbf{k}}^2 - E^2}} s_+ e^{-i\varphi}, \quad r^{eh} = \frac{|\Delta_{\mathbf{k}}|}{E + i\sqrt{\Delta_{\mathbf{k}}^2 - E^2}} s_- e^{i\varphi}, \quad (94)$$

となり、大きさ1で位相情報だけを含むことになる。ポテンシャル障壁が大きいとき  $z_0 \gg 1$  のときには、Andreev 反射の性質は  $s$  の正負によって全く異なる。まず  $s = 1$  の場合、 $\Omega = \sqrt{E^2 - \Delta_{\mathbf{k}}^2}$  とし反射係数を書くと

$$r^{ee} = \frac{r_n 2\Omega}{\Omega(2 - |t_n|^2) + |t_n|^2 E}, \quad r^{he} = \frac{|t_n|^2 |\Delta_{\mathbf{k}}| s_+ e^{-i\varphi}}{\Omega(2 - |t_n|^2) + |t_n|^2 E}, \quad r^{eh} = \frac{|t_n|^2 |\Delta_{\mathbf{k}}| s_- e^{i\varphi}}{\Omega(2 - |t_n|^2) + |t_n|^2 E}. \quad (95)$$

となる。すなわち、 $E = 0$  近傍ではノーマル反射が大きくなり ( $|r^{ee}|^2 \rightarrow 1$ )、Andreev 反射が抑制される ( $|r^{he}| \rightarrow 0$ )。これは障壁が高いので、Cooper ペアが通り抜け出来なくなっていると解釈される。その一方で  $s = -1$  のときは

$$r^{ee} = \frac{r_n 2E}{E(2 - |t_n|^2) + |t_n|^2 \Omega}, \quad r^{he} = \frac{|t_n|^2 |\Delta_{\mathbf{k}}| s_+ e^{-i\varphi}}{E(2 - |t_n|^2) + |t_n|^2 \Omega}, \quad r^{eh} = \frac{-|t_n|^2 |\Delta_{\mathbf{k}}| s_- e^{i\varphi}}{E(2 - |t_n|^2) + |t_n|^2 \Omega}, \quad (96)$$

となる。 $E \rightarrow 0$  という極限を考えると、障壁があるにもかかわらずノーマル反射がゼロになり、Andreev 反射の大きさが1になることが分かる。この理由を述べる前に、これらの反射係数から公式 [17, 18] を用いて、NS 接合の微分コンダクタンスを示す。

$$G_{\text{NS}(eV)} = \frac{2e^2}{h} \sum_p [1 - |r^{ee}|^2 + |r^{he}|^2]_{E=eV}, \quad (97)$$

$s = 1$  の場合として  $s$  波対称性を、 $s = -1$  として  $d_{xy}$  波対称性の結果を示す。 $s$  波の場合、NS 接合のコンダクタンスは  $z_0 \gg 1$  となるに従って、超伝導体内部の状態密度に漸近していく。即ちトンネルコンダクタンスのスペクトルは超伝導の状態密度に一致する。一方  $s = -1$  の場合には、ゼロバイアス異常がトンネルコンダクタンスに観測される。実は  $s = -1$  の場合、接合面の超伝導体側で  $\xi_0$  程度のところに共鳴準位ができているのである。この準位はゼロエネルギー状態、表面束縛状態など



とも呼ばれるが、一般的に Andreev 共鳴束縛状態または Midgap Andreev Resonant State (MARS) と呼ばれることが多い。ペアポテンシャルが Fermi 面の上で符号を変えるのは異方的超伝導体の特色であり、MARS は異方的超伝導体に必ず付随する共鳴状態なのである。MARS の存在自体は以前から知られていたが [19]、低エネルギーの輸送現象の問題として捉えられたのは銅酸化物高温超伝導体のトンネルスペクトルにおける零バイアスピークとしてである [20, 21]。

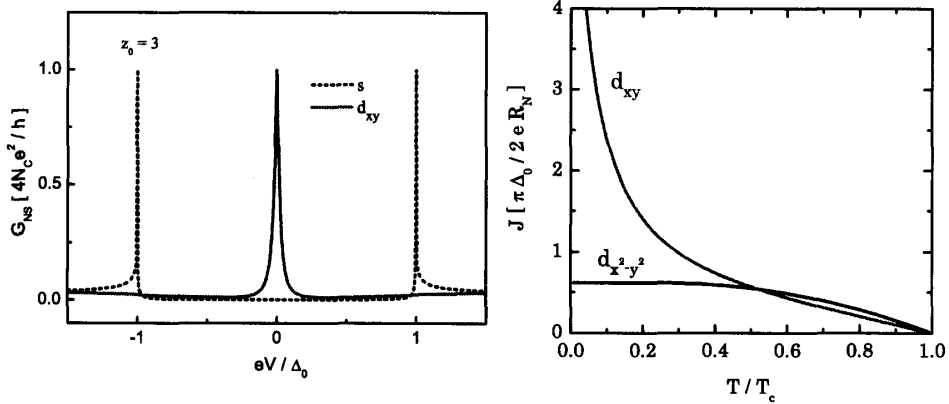


図 3: 左図: NS 接合の微分コンダクタンス。破線は  $s$  波対称性の場合 ( $s = 1$ )、実線は  $d_{xy}$  波対称性の場合 ( $s = -1$ )。  $N_c$  は伝播チャンネルの数である。右図: SIS 接合における Josephson 臨界電流の温度依存性。  $d_{x^2-y^2}$  波対称性 ( $s = 1$ ) と  $d_{xy}$  波対称性 ( $s = -1$ ) を比較した。  $R_N$  は常伝導の場合の接合の抵抗、  $\Delta_0$  は  $T = 0$  におけるペアポテンシャルの大きさ、また  $\Delta$  の温度依存性は BCS 理論で与えた。

### 3.3 Josephson 効果

Josephson 電流は Cooper 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る。以下ではゼロ電圧で流れる直流 Josephson 電流について考察する。Josephson 電流の定式化と現象の理解の歴史的な発展は極めて多岐に渡っている。本稿ではまず Andreev 反射という現象を用いて Josephson 効果の理解を試みる。Josephson 効果を示す簡単な例は、図 2(e) にあるように、2つの超伝導体で常伝導体をはさんだ SIS 接合である。図には各領域における Bogoliubov 準粒子の分散関係が示してあり、図 2(a) の左側にもう1つ超伝導体を追加したことになる。両側の超伝導体は同じ対称性のものを仮定し式 (87) で示される種類のものを考えることにすると、Josephson 電流は以下の公式 [22] で記述される。

$$J = -\frac{e}{\hbar} \sum_{\mathbf{p}} T \sum_{\omega_n} \frac{|\Delta_{\mathbf{k}}|}{\Omega_n} [s_+ r^{he} - s_- r^{he}], \quad (98)$$

ここで  $\Omega_n = \sqrt{\omega_n^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}$  である。以下では  $\hbar = k_B = 1$  の単位系を用いる ( $k_B$  は Boltzmann 定数)。この公式の特徴は Josephson 電流が2つの Andreev 反射係数  $r^{he}$  及び  $r^{eh}$  によって記述されている点にある。 $r^{he}$  は電子が入射し接合を周遊した後、ホールに反射される過程の Andreev 反射係数で、その際に Cooper ペアが左から右の超伝導体に移動する (図 2(e))。  $r^{eh}$  はその逆でホールが入射し接合を周遊した後、電子に反射される Andreev 反射係数で、その際に Cooper ペアが右から左の超伝導体に移動する。公式はそれらの差で Josephson 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 Josephson 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  $i\omega_n = i(2n+1)\pi T$  に接続したものになっている。(  $n$  は整数,  $T$  は温度である。 ) 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 Josephson 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。反射係数の位相自由度を使って超伝導体間で位相情報が伝えられ, Josephson 電流が流れると理解出来る。図 2(e) 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 Andreev 反射係数に含まれている。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 Landauer のコンダクタンス公式に現れる物理量で, 公式 (98) は公式 (97) 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。この公式は, 異方的な超伝導へ拡張したものや [23], スピン 3 重項超伝導へ拡張したもの [24] があり, 超伝導体に応じて使い分ける必要がある。

では実際に  $\delta$ -関数型のポテンシャル障壁によって隔てられた 2 つの超伝導体間を流れる Josephson 電流を, BdG 方程式を解き Andreev 反射係数を計算し, 公式 (98) に代入して計算することにする。左の超伝導体からは電子だけでなくホールも入射し, それぞれの振幅を  $\alpha, \beta$  とする。左の超伝導体中の波動関数は, 入射電子, 入射ホール, 反射された電子, 及び反射されたホールの波動関数の線型結合で,

$$\Psi^L(\mathbf{r}) = \hat{\Phi}_L \left[ \begin{pmatrix} u \\ vs_+ \end{pmatrix} e^{ikx} \alpha + \begin{pmatrix} s_-v \\ u \end{pmatrix} e^{-ikx} \beta + \begin{pmatrix} u \\ s_-v \end{pmatrix} e^{-ikx} A + \begin{pmatrix} vs_+ \\ u \end{pmatrix} e^{ikx} B \right] \frac{e^{ipy}}{\sqrt{W}}, \quad (99)$$

$$\hat{\Phi}_L = \text{diag}(e^{i\varphi_L/2}, e^{-i\varphi_L/2}), \quad (100)$$

と表される。右側の超伝導体では, 電子の透過波とホールの透過波があるのでそれぞれの振幅を  $C, D$  として波動関数は

$$\Psi^R(\mathbf{r}) = \hat{\Phi}_R \left[ \begin{pmatrix} u \\ s_+v \end{pmatrix} e^{ikx} C + \begin{pmatrix} s_-v \\ u \end{pmatrix} e^{-ikx} D \right] \frac{e^{ipy}}{\sqrt{W}}, \quad (101)$$

$$\hat{\Phi}_R = \text{diag}(e^{i\varphi_R/2}, e^{-i\varphi_R/2}) \quad (102)$$

と表される。波動関数に現れる  $u, v$  は解析接続後のものである。前章と同様に  $\delta$ -関数のポテンシャル障壁を考慮した接続条件を課して, 接続すればいい。その結果

$$r^{he} = \frac{-uvs_+}{\Xi} [ |r_n|^2(1-s)(u^2 - sv^2) + |t_n|^2 \{ 1 - \cos\varphi - i(u^2 - v^2) \sin\varphi \} ], \quad (103)$$

$$r^{eh} = \frac{-uvs_-}{\Xi} [ |r_n|^2(1-s)(u^2 - sv^2) + |t_n|^2 \{ 1 - \cos\varphi + i(u^2 - v^2) \sin\varphi \} ], \quad (104)$$

$$\Xi = |t_n|^2(1 - 4u^2v^2 \cos^2(\varphi/2)) + |r_n|^2(u^2 - sv^2), \quad (105)$$

を得る、ここで  $\varphi = \varphi_L - \varphi_R$  とした。これを公式に代入し Josephson 電流を求めると  $s = 1$  の場合

$$J = e \sum_p \frac{|t_n|^2 \sin\varphi \Delta_{\mathbf{k}}}{2\sqrt{1 - |t_n|^2 \sin^2(\varphi/2)}} \tanh \left[ \frac{\Delta_{\mathbf{k}} \sqrt{1 - |t_n|^2 \sin^2(\varphi/2)}}{2T} \right], \quad (106)$$

となり, これは Ambegaokar-Baratoff の公式として知られている。一方  $s = -1$  の場合

$$J = e \sum_p \Delta_{\mathbf{k}} |t_n| \sin(\varphi/2) \tanh \left[ \frac{\Delta_{\mathbf{k}} |t_n| \cos(\varphi/2)}{2T} \right], \quad (107)$$

となる。両者の違いは低い透過率の接合かつ低温において顕著に表れる。 $T = 0$  で  $s = 1$  の場合には

$$J = e \sum_p \frac{|t_n|^2}{2} |\Delta_{\mathbf{k}}| \sin\varphi \quad (108)$$

であり、 $s = -1$  の場合には

$$J = e \sum_p |t_n| |\Delta_k| \sin(\varphi/2) \quad (109)$$

となる。 $s = 1$  のときには電流は  $\sin \varphi$  に比例するのに対し  $s = -1$  のときには  $\sin(\varphi/2)$  に比例する。また  $s = 1$  の場合には大きさが接合の透過率に比例するのに対し、 $s = -1$  の場合には透過率の2乗根に比例している。従って Josephson 臨界電流の温度依存性は図 3(右図) のようになる。 $s = -1$  の場合の低温において臨界電流が増大する。この振る舞いは低温異常と呼ばれており、MARS がその原因である [23, 25]。実験的には、 $d_{xy}$  波と  $d_{x^2-y^2}$  波の線型結合で表される銅酸化物高温超伝導体の傾いた Josephson 接合で、臨界電流が非単調な温度依存性を示すことが観測されている [26]。詳細は文献 [23, 25] に譲るが、この非単調な温度依存性が MARS を介した Josephson 効果の証拠であることを付け加える。

一般に時間反転対称性を保つ接合で、Josephson 電流は

$$J = \sum_{n=1}^{\infty} J_n \sin(n\varphi), \quad (110)$$

と表され、特別なことが起きない限り  $J_n$  は接合部分の透過率に比例している。Josephson 電流は電子がホールとして Andreev 反射され、さらにホールが電子として Andreev 反射される過程で記述される。接合の透過率が低い場合  $J_1$  の項が支配的になり、

$$J = eT \sum_{\omega_n} \sum_p \text{Im} [r^{eh} t_n^* r^{he} t_n] \quad (111)$$

という近似式が成り立つ、 $r^{he}$  は右側の超伝導体で電子からホールへ反射される Andreev 反射係数で  $e^{-i\varphi_R}$  に比例し  $r^{eh}$  は左側の超伝導体でホールから電子へ反射される Andreev 反射係数で  $e^{i\varphi_L}$  に比例する。 $\sum_p$  は伝播チャンネルに関する和である。従ってこの過程から  $J \propto \sin(\varphi)$  という位相・電流関係式が出る。 $t_n$  は電子のポテンシャル障壁の透過係数、 $t_n^*$  はホールの透過係数であり  $|t_n|^2$  が 1 に比べて十分小さい場合に成立する。透過率が高くなると

$$J_n = eT \sum_{\omega_n} \text{Im} [r^{eh} t_n^* r^{he} t_n]^n \quad (112)$$

という  $\sin(n\varphi)$  に比例する高次項が寄与することになる。極限として  $|t_n|^2 = 1$  の場合に、Josephson 電流は多重 Andreev 反射が起きた結果  $J \propto \sin(\varphi/2)$  となることが知られている。 $s = -1$  の場合の電流・位相関係式が示す事、それは MARS が接合面にでき、それを使った共鳴的多重 Andreev 反射が起きている事実である。

## 4 近接効果

### 4.1 Andreev 反射された準粒子の性質

近接効果を考察するうえで Andreev 反射された準粒子の性質を理解することが重要である。電子が NS 接合に入射したときの反射波の波数に注目する。電子が波数  $(k, p)$  で超伝導体に入射したとき、ノーマル反射された電子の波数は  $(-k, p)$  となるが、Andreev 反射されたホールの波数は  $(k, p)$  のままである。ホールの分散関係から導かれる群速度に注意すると、運動方向が図 4(a) のようになることが確かめられる。即ちノーマル反射では接合面に垂直な方向の速度成分が符号反転するのに対して、Andreev 反射では全ての速度成分が符号を反転させるのである。すると反射されたホール

は入射電子の軌跡をたどり返す事になる。この性質は遡及性と呼ばれており、遡及性が厳密に成り立つのは Fermi 面上の電子とホールについてである。この性質は系の時間反転対称性と深く関わる性質である。遡及性は常伝導体側に不純物に代表されるような乱れたポテンシャルが存在しても壊れない性質である。図 4(b) には、●で不純物を表してあるが、この図のように電子が入射して NS 界面にたどりつくまでの旅程をホールは忠実に遡るのである。この事実は Josephson 電流を考える際に極めて重要な意味を持つ。こうしてホールの性質を説明すると、いかにも奇妙なである感じを拭い去れない。それは、電子が全く別の粒子であるホールに化けたという先入観が在るからかも知れない。しかし電子とホールの状態（運動）の間には強い相関関係があつて、その相関の源は超伝導秩序である。超伝導体で Cooper ペア、常伝導体で相関を持った電子とホールという状態は、BdG 方程式のある 1 つの固有状態の性質なのである。別の言い方をすると、BdG 方程式の固有状態  $E < \Delta_0$  は、超伝導体では準粒子励起が減衰することをもって Cooper 対の存在を表し、常伝導体側では電子・ホールペアの強い相関をもって Cooper ペアの存在を表しているのである。

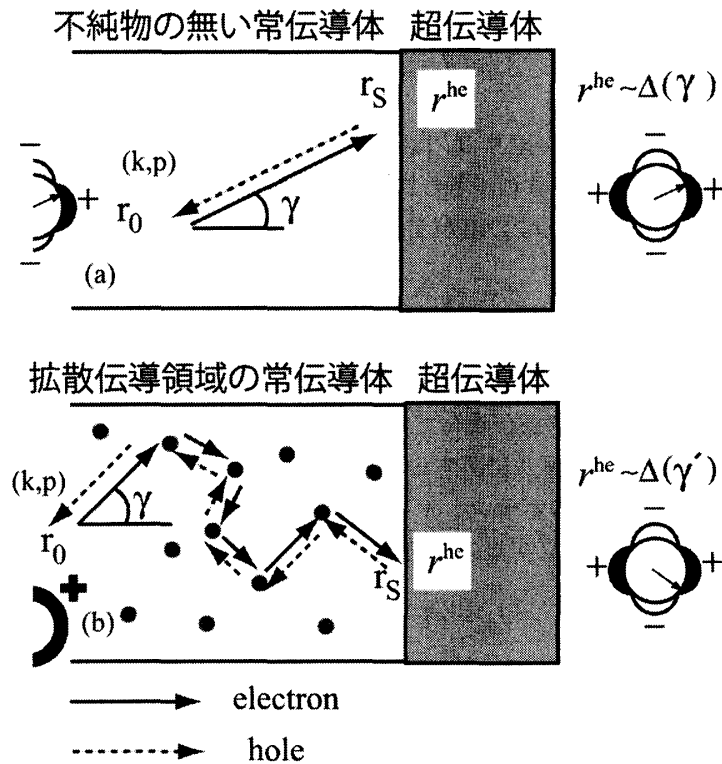


図 4: 入射電子と Andreev 反射されたホールの伝播の軌跡。例として  $d_{x^2-y^2}$  対称性のペアポテンシャルが描いてある。

では次に電子・ホールのペアはどうやって超伝導の情報を持っているのかをしてみることにする。図 4(a) には前の章で議論したように弾道の伝導領域にある常伝導体中の電子が Andreev 反射を受けたときの軌跡である。場所  $r_0$  から出発して接合面  $r_s$  に達すると、電子は  $\exp\{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_0)\}$  だけの位相シフトを受ける。Andreev 反射されると、超伝導の位相  $e^{-i\varphi}$  を拾う。反射されたホールは  $r_0$  に戻るまでに  $\exp\{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_s)\}$  だけの位相シフトを受けることになる。従って  $r_0$  の電子・ホールペアは  $r_0$  という場所に依らず、常に  $e^{-i\varphi}$  という位相情報を保持していることになる。ここで、 $\varphi$  は  $s$  波超伝導の場合には超伝導の位相そのものであるが、異方的超伝導の場合には内部位相が加わるのである。Andreev 反射係数のを見ると、 $r^{he} \propto \text{sgn}(\Delta_{\mathbf{k}})e^{-i\varphi}$  であることが分かる。 $s$  波超

伝導体の場合には  $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta$  であるために、 $\varphi$  以外に位相は出ないのだが、異方的超伝導体の場合には  $\text{sgn}(\Delta_{\mathbf{k}})$  がもし負である場合  $-1 = e^{i\pi}$  を用いて  $\pi$  という位相が現れるのである。図で  $\gamma$  方向に運動する電子・ホールペアは位相情報として  $\text{sgn}(\Delta(\gamma))e^{-i\varphi}$  を共有し、 $\gamma_2$  で表される別の方向に運動する電子・ホールペアは位相情報として  $\text{sgn}(\Delta(\gamma_2))e^{-i\varphi}$  を共有する。こうしてしてみると、運動方向によって電子・ホールペアの感じるペアポテンシャルが違う事が分かり、このことは超伝導体におけるペアポテンシャルの半分 ( $k > 0$  の部分) が常伝導体中にコピーされたことに他ならない。もしホールが入射して電子が反射されるとすると Andreev 反射過程を経たこのペアは  $\Delta(\pi - \gamma)$  というペアポテンシャルを感じながら運動するわけで、ペアポテンシャルの残りの半分 ( $k < 0$  の部分) を常伝導体中にコピーすることになる。

上に述べた性質は近接効果を考察するうえで重要な結論を導く。今度は図 4(b) のように不純物のために拡散伝導領域にあるような普通の金属を考えることにする。ある場所  $\mathbf{r}_0$  から角度  $\gamma$  で電子が出発して不純物にされながら、接合面に到達し Andreev 反射された後ホールが元の軌跡をたどり返す過程を考えることにする。NS 接合に到達するまでに電子は  $\exp\{i \sum_i \mathbf{k}_i \cdot (\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i)\}$  という位相シフトを受ける。ここで  $i$  は不純物の位置を表し、 $\mathbf{k}_i$  は  $i$  番目の不純物に散乱されてから  $i+1$  番目の不純物に散乱されるまでの波数を表す。接合面に  $\gamma_1$  の方向から入射した部分波は  $\text{sgn}(\Delta(\gamma_1))e^{-i\varphi}$  と云う位相情報を拾い、ホールは再び不純物に散乱されながら  $\exp\{-i \sum_i \mathbf{k}_i \cdot (\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i)\}$  という位相シフトを受けて  $\mathbf{r}_0$  まで戻る。この過程でも不純物散乱の位相シフトは行きと帰りで巻き戻されキャンセルし、電子・ホールペアが共有する位相情報は  $\text{sgn}(\Delta(\gamma_1))e^{-i\varphi}$  だけとなる。これは  $\gamma_1$  方向から接合面に入射した場合である。図は古典的な描像で描かれているが、拡散伝導は全く等方的であり、 $\gamma_1$  で入射する部分波の振幅も、それとは異なる角度  $\gamma_2$  で入射する部分波の振幅も同じである。従って、電子・ホールペアが共有する位相情報は

$$\tilde{\varphi}(\mathbf{r}_0, \gamma) = \sum_{\gamma'} \text{sgn}(\Delta(\gamma'))e^{-i\varphi} \quad (113)$$

であると結論できる。この考察から導ける重要な結論の第一はこの位相が出発する場所  $\mathbf{r}_0$  にも出発した角度  $\gamma$  にも依存しないことである。特に電子・ホールペアの運動方向  $\gamma$  に依存しないということは、持ち帰った位相情報は等方的だということである。等方的とは即ち電子・ホールペアが  $s$  波対称性のペアポテンシャルをコピーしたことに他ならない。拡散伝導領域では不純物散乱のために  $s$  波成分しか生き残れないという表現は、Cooper ペアの視座から見た近接効果の理解である。結論の第 2 はペアの振幅がおおよそ

$$\int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\gamma \cos(\gamma) r^{he}(\gamma), \quad r^{he}(\gamma) \propto \Delta(\gamma), \quad (114)$$

に比例することである。今考察している 5 つのペアポテンシャル式 (87) に関して調べると  $s$  波、 $d_{x^2-y^2}$  波、 $p_x$  波の場合には上の積分が有限に残り、 $s$  波対称性のペアポテンシャルが常伝導体中にコピーされる。即ち  $s$  波対称性の Cooper ペアが常伝導体中に侵入し近接効果が起きる。しかし  $d_{xy}$  波、 $p_y$  波の場合にはペアポテンシャルが角度  $\gamma$  の奇関数なので振幅が零になる。即ち Cooper ペアが侵入できず、近接効果が起きないのである。

強い相関の電子・ホールペアという描象と Cooper ペアの染み出しという描象は、同じ BdG 方程式の固有状態を異なる観点から眺めているに過ぎない。強い相関の電子・ホールペアという描象は主に常伝導体中の準粒子から見た理解の仕方であって、Cooper ペアの染み出しという描象は超伝導体中の Cooper ペアから見た理解の仕方である。いずれの描象も BdG 方程式を愚直に解く努力を継続することによって確立してきた財産である。

## 4.2 接合面におけるペアの性質

前節で述べたのは準粒子の立場から超伝導体を眺めた場合の描像である。今度は超伝導体の中に入って接合面において Cooper ペアに何が起きているかを述べる。図 2(a) のような接合を考え、 $y$  方向は一樣であると仮定する。Eilenberger 方程式 (50) において、スピン 1 重項や  $(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$  であるスピン 3 重項の場合、超伝導体の遅延 Green 関数  $G(x, \gamma, \epsilon) = f_1(x, \gamma, \epsilon)\hat{\tau}_1 + f_2(x, \gamma, \epsilon)\hat{\tau}_2 + g(x, \gamma, \epsilon)\hat{\tau}_3$  の従う方程式は次のように与えられる

$$\mp iv_{Fx}\partial_x f_{1\pm} = -2i\epsilon f_{2\pm} - 2\Delta_{\pm}(x)g_{\pm}, \quad (115)$$

$$\mp iv_{Fx}\partial_x f_{2\pm} = 2i\epsilon f_{1\pm}, \quad \mp iv_{Fx}\partial_x g_{\pm} = 2\Delta_{\pm}(x)f_{1\pm}, \quad (116)$$

ここで、 $\pm$  は準粒子の進む方向を表す。図 2(a) に準じて  $+$  のとき運動方向を  $\gamma$  という角度で表すと、 $-$  のときの運動方向は  $\pi - \gamma$  である。従って本稿の表記では  $\Delta_{\pm}(x) = |\Delta_{\mathbf{k}}(x)|s_{\pm}$  となっている。また  $v_{Fx} = v_F|\cos(\gamma)|$  である。大事な点はペアポテンシャルが接合の存在のために空間変化を持つことである。もし超伝導体が一樣であれば、Green 関数が空間変化をもたないために  $f_{1\pm} = 0$  となる。例えば  $s$  波超伝導体を考えて、Green 関数は等方的になり式 (75) で表される。ではペアポテンシャルが空間変化する際に現れる  $f_{1\pm}$  は何を表しているのか？

ペア振幅のもつエネルギーに関する偶奇性を簡単に議論するために  $\epsilon$  を虚軸上に解析接続して松原周波数  $i\omega_n = z$  の関数として考える。以下、 $f_{1\pm} = f_{1\pm}(z, \gamma)$ ,  $f_{2\pm} = f_{2\pm}(z, \gamma)$ , の  $z$  および  $\gamma$  依存性に注意する。 $x = \infty$  においては、超伝導は一樣であると期待され  $f_{2\pm}(z) = \Delta/\sqrt{\Delta^2 + \omega_n^2} = \Delta/\sqrt{\Delta^2 - z^2}$  となり  $f_{2\pm}(z, \theta) = f_{2\pm}(-z, \theta)$  が満たされる。これは Cooper ペアが偶周波数対称性を持つことを意味する。Eilenberger 方程式 (116) からわかることは、 $f_{1\pm}(z, \theta) = -f_{1\pm}(-z, \theta)$  と  $f_{2\pm}(z, \theta) = f_{2\pm}(-z, \theta)$  が成立することである。即ち、ペアポテンシャルの空間変化により誘起された Green 関数  $f_{1\pm}(z, \theta)$  が奇周波数 Cooper ペアの振幅を表しているのである [31]。これらの事実は次のように解釈する事が出来る。接合界面の存在は並進対称性を破り、その結果偶パリティと奇パリティのペア振幅が界面の近傍で混在する。母体となる超伝導体が偶 (奇) パリティがであれば、接合界面で誘起されたペア振幅は奇 (偶) パリティになる。Fermi 統計との整合性をペア振幅に要求すると、接合界面で誘起されたペア振幅は奇周波数対称性を持たざるを得ない。以上が、奇周波数 Cooper ペアが接合界面で誘起される物理的な理由である [31, 32, 33]。同様な理由で磁束芯の中にも奇周波数ペアが現れる事が指摘されている [34]。

詳細な計算の結果、どのような軌道対称性のペアが接合界面に現れるかをまとめたのが表 1 である。重要なのは、ペアポテンシャルの符号変化  $s = \pm 1$  に依存して、接合界面で支配的になる Cooper

| 超伝導体の対称性   | $s$ | 接合界面                        |
|------------|-----|-----------------------------|
| $s$ 波      | 1   | $s$ 波 + (奇周波 $p_x$ 波)       |
| $d_{xy}$ 波 | -1  | 奇周波 $p_y$ 波 + ( $d_{xy}$ 波) |
| $p_y$ 波    | 1   | $p_y$ 波 + (奇周波 $d_{xy}$ 波)  |
| $p_x$ 波    | -1  | 奇周波 $s$ 波 + ( $p_x$ 波)      |

表 1: 超伝導体の対称性と接合界面における Cooper ペアの対称性。カッコ内の対称性のペア振幅は低透過率極限で小さくなる。

ペアの対称性が変わってくることである。表の中でカッコの中で示した対称性のペア振幅は、接合の透過率が低い場合零に漸近する。接合の透過率が低い場合について考察する。 $s$  波や  $p_y$  波の場合 ( $s = 1$ )、接合界面で支配的になるのは母体となる超伝導体の対称性と同じ対称性のペアである。そ

の一方で、 $d_{xy}$  波や  $p_x$  波の場合 ( $s = -1$ ), 奇周波数ペアが接合界面で大きな振幅を持つことになる。特に  $p_x$  波対称性の場合誘起されるのが  $s$  波対称性の奇周波数 Cooper ペアであることが注目に値する。なぜならば  $s$  波対称性の Cooper ペアは拡散伝導領域にあるような金属中へ染み出す事ができるからである。

### 4.3 ペアポテンシャルの分類と電気伝導

以上の考察から5つのペアポテンシャルを、近接効果の有無、MARSの有無によって分類することが可能になる [35]。その分類を図5に示した。 $s$  波の場合、MARSは無く近接効果は可能である。 $d_{x^2-y^2}$  波も同じクラスに属する。 $d_{xy}$  波は MARS は存在するが近接効果が消失する。また  $p_y$  波は MARS も近接効果も無いクラスになる。最後に  $p_x$  は MARS も近接効果もともに可能なクラスになる。低エネルギーにおける輸送現象の性質はこのクラス分けによって決まるのである。実際に計算さ

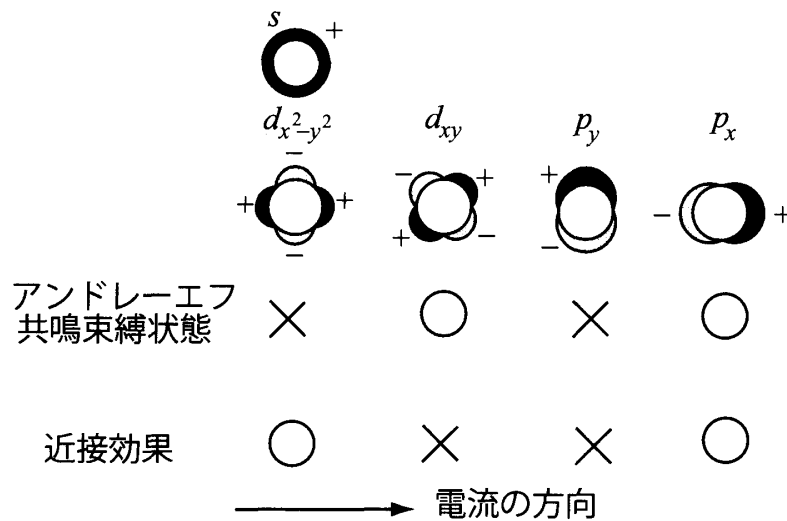


図5: Andreev 共鳴束縛状態の有無、近接効果の有無で分類したペアポテンシャル。電流の流れる方向を  $x$  とした。

れた結果を示そう。これは準古典グリーン関数の従う Usadel 方程式を数値的に解いて得られた結果である [29, 30]。図は超伝導体がポテンシャル障壁を跨いで拡散伝導領域にある常伝導体と接合し、常伝導体は電極で終端される NS 接合である。この接合の合成抵抗を古典的に見積もると

$$R_{NS} = R_D + R_B \tag{117}$$

であることが期待される。 $R_D$  は拡散伝導領域の金属のノーマル抵抗、 $R_B$  はポテンシャル障壁のノーマル抵抗である。超伝導は抵抗が無いと考えると、これらが直列になった場合の合成抵抗は、単純には式 (117) で与えられると思われる。図は零電圧極限における接合の微分抵抗を  $R_D$  の関数として示したものである。 $s$  波の場合、 $R_D = 0$  のときには抵抗が  $R_B$  であるが、 $R_D$  を増加させると (即ち不純物散乱を増すと) 一度抵抗が下がるのである。さらに抵抗を増すと  $R_D > R_B$  において接合の抵抗は増加に転じるのである。これが通常近接効果の性質であり、式 (117) には従わない。次に  $p_y$  波の場合には  $R_D = 0$  のときには抵抗が  $R_B$  で、 $R_D$  を増加させると式 (117) に従って抵抗が増加している。この場合近接効果が無いので、接合の抵抗は古典的な描像に一致する。 $d_{xy}$  波の場合は  $R_D = 0$  のところで異常が現れる。MARS のためにポテンシャル障壁が Andreev 反射を妨げず、

$R_D = 0$  の場合接合の抵抗は Sharvin 抵抗  $R_S$  に等しくなる。しかし  $R_D$  を増加させても近接効果が消失しているために、抵抗は  $R_{NS} = R_D + R_S$  に従って増加するのである。最後に  $p_x$  波の場合には極めて異常な性質が明らかになっている。MARS のために、 $R_D = 0$  で接合の抵抗は Sharvin 抵抗  $R_S$  に等しい。 $R_D$  をいくら増加させても接合の抵抗は  $R_S$  のままなのである。これが異常近接効果の一側面である。低エネルギーの伝導に関する限り、ポテンシャル障壁も不純物散乱も全く起きていないように見えるのである。ただしこの異常は零バイアス極限に限った性質である事を付け加えておく。

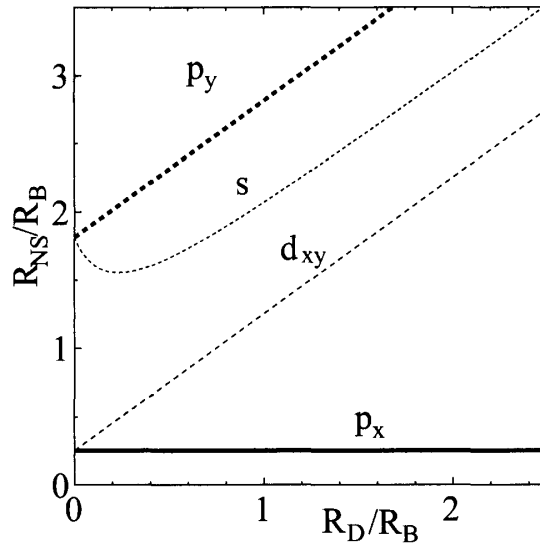


図 6: 拡散伝導領域の常伝導体/超伝導体接合における零バイアス抵抗。 $R_B$ 、 $R_D$  は常伝導状態におけるポテンシャル障壁の抵抗と常伝導体の抵抗。

次にジョセフソン効果を概観する。今度は拡散伝導領域にある常伝導体をポテンシャル障壁を介して二つの同じ超伝導体で挟んだ接合を考える。図 7 は格子点の上で BdG 方程式を数値的に解いて得られたものである [35]。低温  $T/T_c = 0.001$  において Josephson 電流を位相差の関数として示した。二つの接合面にはポテンシャル障壁を導入し透過率が  $T_B = 0.2$  程度になるようにしてある。 $V_I/t$ /不純物散乱のポテンシャルを表すパラメータで、 $V_I/t = 0$  の場合常伝導領域は弾道的な、また  $V_I/t = 2$  のとき拡散的な伝導を示す。 $V_I/t = 0$  のとき、 $s$  波と  $p_y$  波の組と  $d_{xy}$  波と  $p_x$  波の組は、互いに定性的に同じ振る舞いを示す。Josephson 電流の展開式 (110) を考えると、 $s$  波と  $p_y$  波の場合には、NS 接合にあるポテンシャル障壁のために  $\sin(2\varphi)$ 、 $\sin(3\varphi)$  などの高調波成分が抑えられ、結果のような電流・位相関係を示す。 $d_{xy}$  波と  $p_x$  波の場合には Andreev 共鳴束縛準位 (MARS) ができるため、実質的にポテンシャル障壁が準粒子を散乱せず、高調波成分が残るために、図のような  $\sin(\varphi/2)$  あるいは  $\varphi$  に比例する電流・位相の関係になる。次に  $V_I/t = 2$  の場合に注目する。まず  $s$  波の場合、電流位相の関係はほぼ  $\sin(\varphi)$  である。これは式 (111) の伝播過程が主に Josephson 電流を運んでいることがわかる。式 (111) は SNS 接合では

$$J = eT \sum_{\omega_n} \text{Im} [\bar{r}^{he} \bar{r}^{he} g_n], \quad \bar{r}^{he} = \frac{1}{N_c} \sum_p r^{he}, \quad g_n = \sum_p |t_n|^2. \quad (118)$$

と近似的にあらわされる。 $g_n$  はこの場合 Landauer のコンダクタンス公式無次元コンダクタンスに相当する。 $N_c$  は伝播チャンネルの数である。前章で議論したように Andreev 反射は入射角に関して平均され、この式で考察すると  $d_{xy}$  波  $p_y$  波の場合 Andreev 反射の入射角平均が零を与えるので



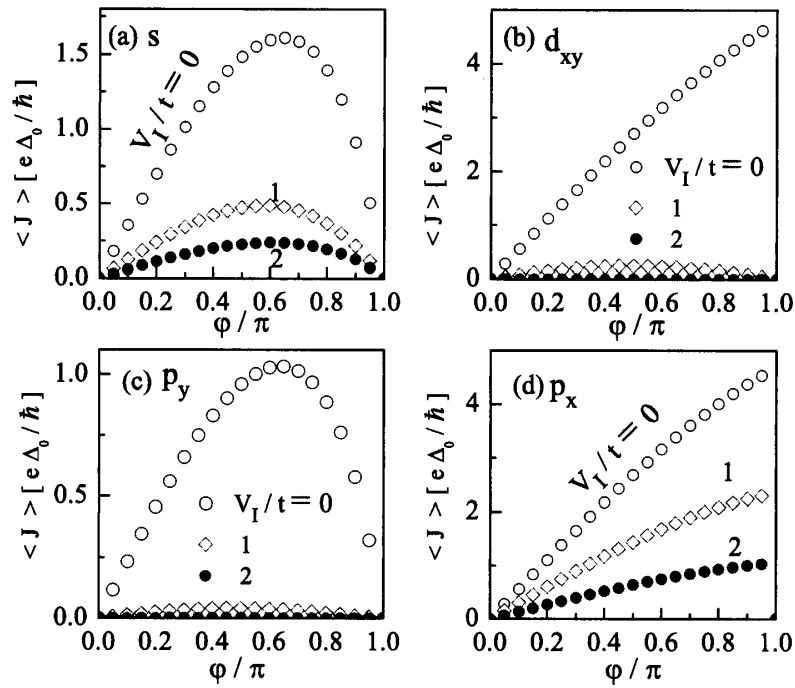


図 7: 拡散伝導領域の常伝導体を介した Josephson 電流の電流・位相の関係。(a):  $s$  波, (b)  $d_{xy}$  波、(c):  $p_y$  波、(d)  $p_x$  波対称性。二つの超伝導体/常伝導体の接合面にはポテンシャルバリアが導入されており常伝導状態の透過率が  $T_B = 0.1$  程度になっている。パラメータ  $V_I/t$  が不純物散乱のポテンシャルで、 $V_I/t = 0$  の場合、常伝導体は弾道の伝導領域にあり、 $V_I/t = 2$  の場合、常伝導体は拡散伝導領域にある。縦軸は多くの乱れた常伝導試料に関する平均値である。

Josephson 電流が消失することが分かる。しかし、実際には Josephson 電流が接合を流れているのである。図の結果はある不純物は配置の試料の電流を計算した後、多くの試料に関して平均した結果である。試料に関して平均する前に、一つ一つの試料で Josephson 電流を調べると確かに電流が流れているのである。厄介なことに、この試料ごとの Josephson 電流が実験で測定されるべき Josephson 電流なのである。計算事実は  $i$  番目の試料で  $J = |J_i| \sin(\varphi)$  であったとすると、別の  $j$  番目の試料では  $J = -|J_j| \sin(\varphi)$  となって逆向きに電流が流れてしまうのである [36, 27]。この前符号が試料における微視的な不純物配置に依存し、平均すると Josephson 電流が消失したように見えるのである。この込み入った事情の原因は Josephson 電流が純粋に量子力学的電流であり、古典対応が無い事にある。詳細な結果によると、 $d_{xy}$  波の場合には、 $s$  波の Josephson 電流よりも大きな電流が流れていることが分かっている [35]。

$p_x$  波の Josephson 効果は異常としかいいようがない。電流位相の関係式は  $J \propto \sin(\varphi)$  または  $J \propto \varphi$  となり、障壁ポテンシャルも不純物も散乱に全く効いていないように見える。この事情は微分コンダクタンスのときと同じである。接合面に Andreev 共鳴束縛準位が存在するので障壁ポテンシャルがトンネルを妨げないのは理解できる。しかし常伝導体中の不純物がどうして散乱に効かなくなるのか、この問いに答えるためには準古典 Green 関数法を用いて常伝導体中の電子状態を解析せねばならない [28, 37]。

#### 4.4 スピン 3 重項超伝導の異常近接効果

図 8 は超伝導体に長さ  $L$  の常伝導体を接合したとき、常伝導体が真空中に接する端における Green 関数を Usadel 方程式を解いて示したものである。以下の性質はパラメータに強く依存しないので、パラメータの説明は省くが、境界条件は超伝導の対称性を考慮して課さねばならない事を指摘しておく [42, 43, 44, 29, 30]。  $g$  の実部は準粒子状態密度を表す。  $s$  波超伝導体に接した金属中では、  $s$  波の場合超伝導体のペアポテンシャルを Andreev 反射でコピーする事によって常伝導体中の状態密度にもギャップが開く。このギャップはミニギャップと呼ばれ、その大きさはおよそ Thouless エネルギー  $E_{th} = D/L^2$  で与えられる、ここで  $D$  は拡散定数である。これは  $s$  波対称性のペアが常伝導体に侵入した事と同じ意味である。ミニギャップを Cooper ペアが染み出した結果できたと考えるのが Cooper ペアから見た近接効果である。実際に異常 Green 関数  $f$  はミニギャップの中で大きな実部を持っており、これがエネルギーの偶関数となっていること、  $f$  は式 (76) を満たしていることが確かめられる。Cooper ペアの視座から見ると、ギャップの中では準粒子が居なくなり、Cooper ペアが支配的になっていると解釈される。その一方で  $p_x$  波対称性の超伝導体に接した金属中では、  $f$  関数の実部がエネルギーの奇関数となり式 (80) を満たしている。Andreev 反射で金属中にコピーされるのは  $s$  波対称性のペアポテンシャルであるために Cooper ペアの異常 Green 関数が Fermi 統計から要請される反対称性を満たすためには、Green 関数が奇周波数対称性を持つにいたる。これは接合界面に現れた奇周波数  $s$  波対称性の Cooper ペアが金属に侵入した事を表している。更に異常なことが零エネルギー近傍で起きている。  $\epsilon \sim 0$  において  $g$  は実部のみを持ち、奇周波数対称性のため  $f$  は純虚数となる。規格化条件として  $[\text{Re}(g(0))]^2 - [\text{Im}(f(0))]^2 = 1$  が満たされれば良く、この条件が金属中へ Andreev 共鳴束縛準位 (MARS) の侵入を許すのである。元々接合界面には MARS ができて  $\epsilon \sim 0$  における状態密度は大きなピークを持っている。  $g$  関数実部の  $\epsilon \sim 0$  における大きな状態密度は MARS が金属へ侵入したことを端的に示している。それを補完するために奇周波数ペアが必要になるのである。通常近接効果の場合 Cooper ペアか準粒子かどちらかが選択されているのに対し、異常近接効果の場合には Cooper ペアと準粒子が  $\epsilon \sim 0$  に同時に存在可能になるのである。その結果準粒子の視座から見れば金属中に MARS が広がり、共鳴状態を介した全く散乱を受けない伝播が可能になったのであり、Cooper ペアの視座から見ると奇周波数ペアの状態が発生した事になる。

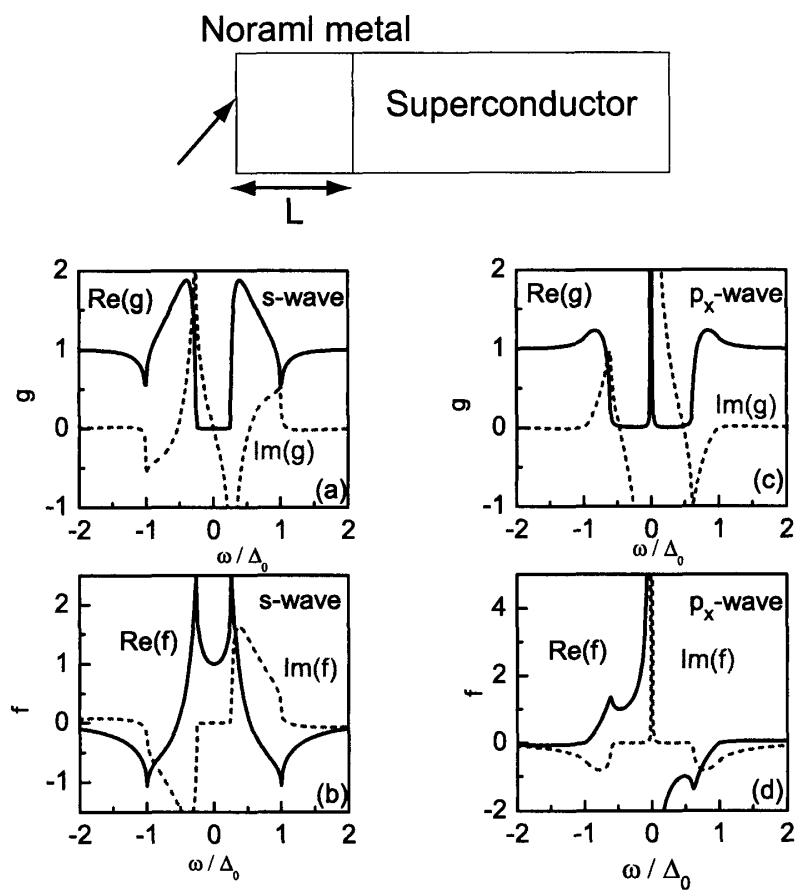


図 8: 常伝導体の表面における準古典 Green 関数の振る舞い。s 波対称性の場合を (a)(b) に、 $p_x$  波対称性の場合を (c)(d) に示した。実線は関数の実部、破線は関数の虚部。

非常に良く似た問題はエアロジェル中の  $^3\text{He-B}$  相においても議論されている [38]。エアロジェルはナノスケールの不均一多孔質物質で、 $^3\text{He}$  の Cooper ペアに対して不純物ポテンシャルとして働くと考えられる。図 8 の模式図の中で、超伝導体の部分が  $^3\text{He-B}$  相に相当し、常伝導体の部分にエアロジェルが詰まり、そこへ Cooper ペアが侵入してゆくことになる。 $^3\text{He-B}$  のペアポテンシャルは、式 (6) の中で  $d_0 = 0$  かつ  $\mathbf{d}$  のフーリエ成分が  $\mathbf{d}_{\mathbf{k}} = \Delta(k_x, k_y, k_z)/k_F$  と与えられる。スピン 3 重項のすべての成分が混じった複雑なものである。しかし Eilenberger 方程式を解いてエアロジェルの端における状態密度を調べると零エネルギーに大きなピークが現れ、支配的な Cooper ペアの  $f$  関数が奇周波数対称性を示す事が確かめられている。

## 5 異常近接効果が示す諸現象

前章で述べたように、スピン 3 重項超伝導体の近接効果はとても異常な性質を示すことになる。前章では NS 接合の微分コンダクタンスと SNS 接合の Josephson 効果を議論したが、この異常な性質は他の物理量にも異常をもたらすはずである。本章では異常近接効果の諸性質を議論する。

これまで発見された超伝導体の殆どはスピン 1 重項対称性に属する。スピン 3 重項対称性の Cooper ペアとして広く受け入れられているのは  $^3\text{He}$  超流動を担う  $p$  波 Cooper ペアである。超伝導体としては  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  がカイラル  $p$  波スピン 3 重項超伝導体の極めて有力な候補である。新しい超伝導体が発見されたとき、まずその対称性を判別する実験がおこなわれる。たとえば核磁気共鳴を用いると Knight シフトが Cooper ペアのスピン帯磁率に相当するので、温度の関数として Knight シフトを測定して、転移温度を跨いで変化が無ければスピン 3 重項、帯磁率が下がるようならスピン 1 重項と判別するわけである。NMR ではスピン緩和率の温度依存性から、ペアポテンシャルがどのような軌道対称性を持つかの情報も得られる。NMR の他にも、 $H_{c2}$  の測定、トンネルコンダクタンス、Josephson SQUID、ミューオンスピン回転、熱伝導の角度依存性などからペアの対称性に関する知見を得ることができる。問題なのは、ある実験は実現が困難であったり、別の実験は決定力を欠いていたりすることである。例えば Josephson SQUID は銅酸化物高温超伝導体の対称性が  $d$  波であると決定づけた実験であり、接合の作り方を工夫すると奇パリティと偶パリティに応じて Josephson 臨界電流の磁場依存性を質的に変えることが可能である。従って実験が可能ならばとても説得力のある結果を導ける。しかし良く制御された Josephson 接合を 2 つ作る必要があり、これが大変困難な場合が多い。また初めに述べた NMR の Knight シフトも、スピン 1 重項対称性の超伝導体でもスピン軌道相互作用が比較的大きい場合には、低温に向かって変化の少ない帯磁率を示すことが知られている。このように、スピン 3 重項超伝導を実験的に決定することは、決して易しくないのである。

この章ではスピン 3 重項超伝導体特有の現象である異常近接効果が示す奇妙な性質を用いて、スピン 3 重項超伝導とスピン 1 重項超伝導を判別する実験が提案できないかという動機に基づいた研究の結果を議論する。

### 5.1 T 字接合におけるコンダクタンス分光

図 9 のような T 字型の接合を考えることにする。T 字の部分は金や銀などの常伝導体であり、電極で終端されている。この電極の間に電位差を加えて微分コンダクタンスを測定する。第 3 の端子は超伝導体によって終端されている。超伝導体と常伝導体の接合には電流が流れないのがこの測定の特徴であり、接合の構造が異なると、近接効果の見え方も大きく変わってくる。電流は 2 つの電極間を流れるが、超伝導体から染み出した Cooper ペアがその電流にどのような影響を及ぼすかを調べるのが、この接合で可能なのである。微分コンダクタンスは準古典 Green 関数の従う Usadel 方程式

を解くことによって得られる。まず、理論計算の結果を図 9 に示す。縦軸は微分コンダクタンスを金属細線のノーマル抵抗 ( $R_N$ ) を乗じて規格化したものであり、横軸は 2 電極間の印加電位差である。 $R_B$  は超伝導体と金属の接合部のノーマル抵抗である。二つの抵抗の比 ( $R_N/2R_B$ ) はパラメータであり、この比が大きいと近接効果がより顕著になる。ここでは  $p_x$  波対称性 ( $\alpha = 0$ ) を考え、常伝導金属の長さを変えながらスペクトルを計算した。零バイアス近傍に大きなピーク構造が現れるのがスピン 3 重項超伝導接合の特徴である。ピークの幅はほぼ Thouless エネルギー  $E_{th}$  で与えられるので、 $L_2$  を長くするとピーク幅が狭くなる。しかし零バイアスコンダクタンスの大きさは変わらない。零バイアスのときには解析的な表式が得られている。

$$R_N \left. \frac{dI}{dV} \right|_{eV=0} = \frac{\frac{R_N \cos \alpha}{2R_B T_B}}{\tanh \left( \frac{R_N \cos \alpha}{2R_B T_B} \right)}. \quad (119)$$

ここで、 $T_B$  は NS 接合における常伝導状態の透過率である。近接効果のパラメータ  $R_N/2R_B$  が大きくなるほど、大きな零バイアスピークが得られる。図 9(b) には、カイラル  $p$  波対称性の結果が示してある。定性的には図 (a) と同じで、零バイアス近傍に大きなピークが現れる。

一方スピン 1 重項対称性の T 字接合の微分コンダクタンスを図 9(c)(d) に示す。(c) は  $s$  波対称性、(d) 波  $d$  波対称性の結果である。スピン 1 重項超伝導体の接合ではゼロバイアス近傍でコンダクタンスはディップ構造を持つ。ディップ幅はやはり Thouless エネルギー  $E_{th}$  によって記述される。コンダクタンスは  $E_{th}$  のあたりで緩やかなピークを示すが、コンダクタンスの増加は常伝導状態の数パーセント程度と云う小さな値となる。スピン 1 重項の場合には、以前からこのような結果が知られており、解析も詳しく行われている [40, 41]。Cooper ペアが金属中に染み出すことによって、電気伝導に対して 2 つの効果がある。第 1 は超伝導の相関が金属中に発達する事により電流を流しやすくする効果であり、この効果は電位差の関数として冪的に減少する事が知られている。第 2 はペアが染み出したことによって電子状態密度が減少し電流を流しづらくする効果であり、こちらは電位差の関数として指数関数的に減少する事が知られている。いずれの効果も電位差が Thouless エネルギー以下のところで顕著となる。零電位差において、スピン 1 重項 T 字接合ではこれら相反する二つの効果が厳密に打ち消し合うのである [40]。従って零電位差の微分コンダクタンスは常伝導状態のコンダクタンスに等しくなる。電位差が Thouless エネルギー程度の領域では第 1 の効果がわずかに第 2 の効果を凌駕し、微分コンダクタンスは数パーセント増加する事になる。またこの性質はペアの空間対称性には依存せず、零バイアス付近のディップ構造は  $d$  波対称性の場合図 9(d) でも見えている。 $d$  波の場合、角度  $\alpha$  を  $\pi/4$  にすると近接効果が消失しスペクトルは平らなものになる。これが、スピン 1 重項 T 字接合でコンダクタンススペクトルに零バイアスディップ構造ができる理由である。一方スピン 3 重項超伝導体の接合では第 2 の効果が逆に働くのである。接合界面にできた MARS が金属中に染み出し、零エネルギーにおける状態密度が巨大なピークを示す事を前章でみた。その結果微分コンダクタンスは零電位差で大きなピーク構造を持つ。状態密度の巨大なピークは奇周波数 Cooper ペアが侵入した結果であるから、スピン 3 重項超伝導体ならば必ず起きる現象である。接合の電流電圧特性の実験は、かなり高い精度で実施可能な実験であり、こうした特徴的なスペクトルは観測されると考えられる。T 字接合を使えばスピン 1 重項超伝導体とスピン 3 重項超伝導体の明らかな峻別が可能となる。他の実験と決定的に異なるのは、対象となる超伝導体に直接接触して(電流を流して)応答を見ているのではないことである。こうした間接的な測定でこそ、近接効果を通して抽出された Cooper ペアの対称性を知ることができるのである。

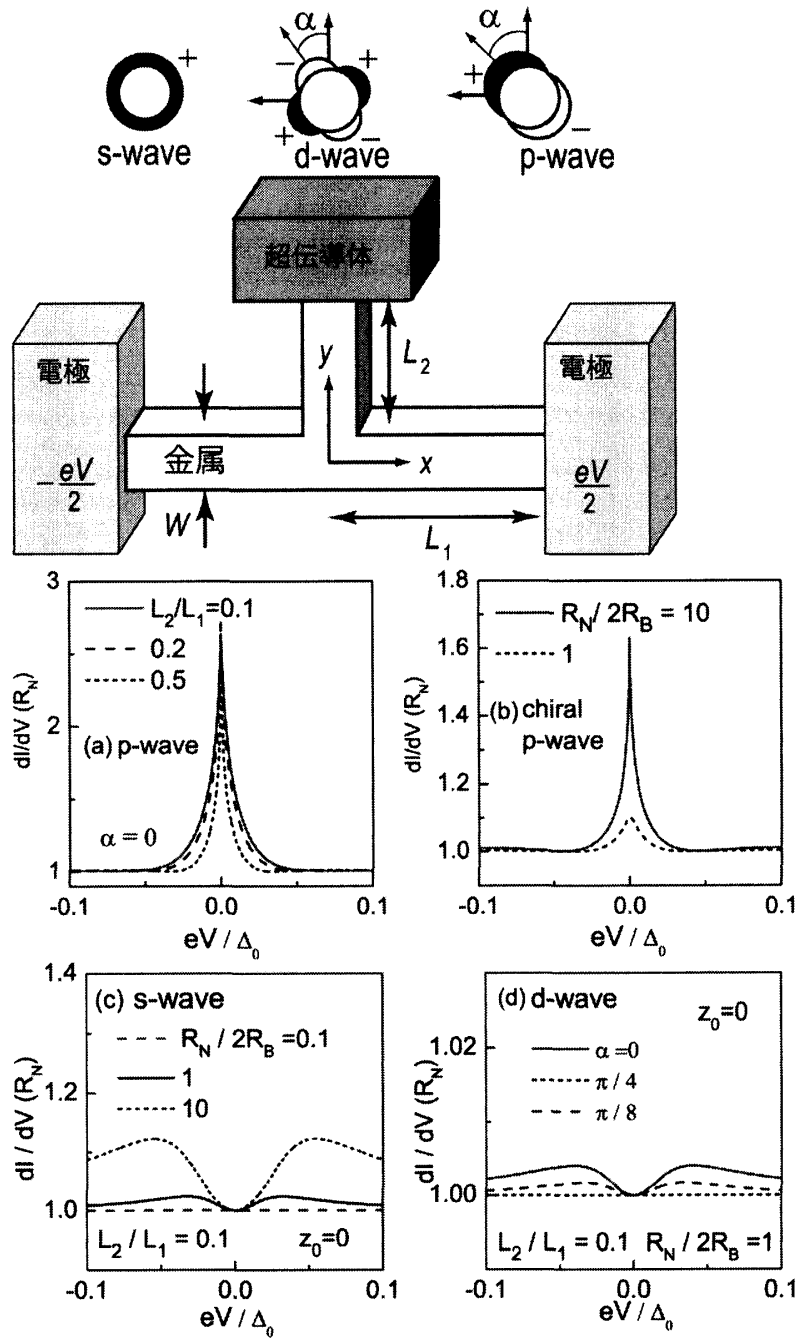


図 9: 上図: T 字接合の概念図。中図: スピン 3 重項 T 字接合の微分コンダクタンス。(a)  $p_x$  波対称性 ( $\alpha=0$ ) のとき常伝導金属の長さ  $L_2$  を変えて、スペクトルを計算した。(b) カイラル  $p$  波対称性のスペクトル。下図: スピン 1 重項 T 字接合の微分コンダクタンス。(c)  $s$  波対称性、(d)  $d$  波対称性。

## 5.2 磁場の侵入

超伝導現象の概論で必ず論じられる現象が Meissner 効果である。即ち超伝導体は外部磁場を完全に遮断するだけの反磁性電流を発生させる。現象論的には London 極限の電流を

$$\mathbf{j} = -\frac{n_s e^2}{m} \mathbf{A} \quad (120)$$

表すことから出発し、これと定常状態における Maxwell の方程式の一つ

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J} \quad (121)$$

を連立させると、 $\lambda_L = \sqrt{mc^2/4\pi n_s e^2}$  として

$$\left( \nabla^2 - \frac{1}{\lambda_L^2} \right) \mathbf{H} = 0 \quad (122)$$

を得ることができる。ここで  $n_s$  は超伝導 Cooper ペアの密度、 $\lambda_L$  は London 侵入長と呼ばれる。最後の微分方程式解けば、磁場が  $\lambda_L$  程度の距離しか超伝導体には侵入できず、 $H(x) = H_0 e^{-x/\lambda_L}$  として超伝導体の中心に向かって指数関数的に減衰する事が分かる。一連の筋書きが正しいためには式 (120) の右辺で、反磁性電流であることを表す負符号が必須である。他の定数は、質量や超伝導ペア密度であるから正の量である。準古典 Green 関数  $f$  を用いて、侵入長は

$$\frac{1}{\lambda(x)^2} = \frac{1}{\lambda_0^2} \frac{T}{T_c} \sum_{\omega_n} f^2(\omega_n, x) \quad (123)$$

と表す事が出来る [46]、ここで  $\lambda_0$  は定数、 $f$  は松原周波数で計算した準古典 Green 関数であり、金属中の場所  $x$  に依存する。今は図 8 の模式図に示されたような NS 接合を考え常伝導体中で侵入長を計算してみることにする。磁場侵入長は  $f$  関数が有限に残る限り有限な値をとることから、NS 接合の常伝導体においても侵入長 ( $\lambda_N$ ) が有限な長さになることが分かる。即ちこの侵入長  $\lambda_N$  が常伝導体の長さ  $L$  よりも短いのであれば、常伝導体も超伝導体と同じように磁場を遮蔽するといえる。実際に NS 接合において侵入長を計算し、金属中での平均

$$\bar{\lambda}_{av}^2 = \frac{1}{L} \int_{-L}^0 dx \lambda^2(x) \quad (124)$$

を図 10 示す。ここでは  $p_x + ip_y$  (カイラル  $p$ ) 波対称性、 $p_x$  波対称性、 $s$  波対称性、 $d_{x^2-y^2} + id_{xy}$  (カイラル  $d$ ) 波対称性の計算結果を示してある。低温においてスピン 1 重項対称性の接合において  $\bar{\lambda}^2$  は有限な正の値を示し、金属中でも Meissner 効果が起きていることが分かる。しかしスピン 3 重項対称性の接合では  $\bar{\lambda}^2$  が負の値になってしまうのである。偶周波数対称性の Cooper ペアの場合  $f(\omega_n)$  は実数で  $\omega_n$  の偶関数である、一方で奇周波数対称性の Cooper ペアの場合  $f(\omega_n)$  は純虚数で  $\omega_n$  の奇関数になってしまうのである。スピン 3 重項超伝導の NS 接合では磁場が指数関数的に減少するのではなく、常伝導体の中で振動してしまうことになる。この結果は現象論的な電流の表式 (120) の右辺の負符号が正符号になってしまうことを意味している。しかし右辺で符号を変えられそうな物理量が無いのである。通常偶周波数超伝導の場合  $f(\omega_n)$  は Cooper ペアの密度に比例するので、ここで得られた結果は「負のペア密度」という言葉で語られることが多い。実はこの問題は奇周波数超伝導が提案された当初からの深刻な問題であったのだ。詳細は省くが、奇周波数超伝導を定式化すると超伝導の Cooper ペアの密度が負になってしまうことが指摘されていた。これを許すと上述のように Meissner 効果が起きなくなってしまうのである。最近スピン揺らぎの大きな系で、奇周波数超伝導を考える場合、Meissner 効果は起きるとい議論がなされている [50]。一方ここで示した近接効果では、異常が起きているのは常伝導体の中だけで、超伝導体では Meissner 効果によって磁場は遮蔽されているのである。では磁場侵入長を実験で測定すれば良いのであるが、その有力な測定法の一つに次にあげる表面インピーダンスの方法がある。

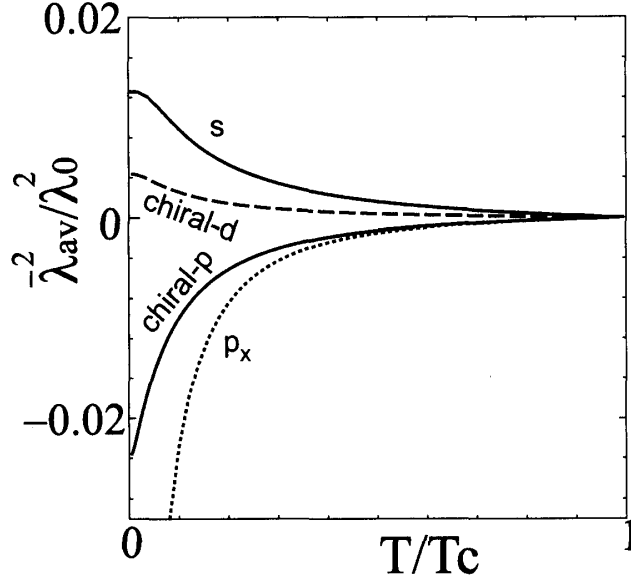


図 10: NS 接合の常伝導体における磁場侵入長。

### 5.3 表面インピーダンス

表面インピーダンスは低周波電磁場に対する電子系の線型応答である。まず Maxwell の方程式から現象論的に表面インピーダンスを定義する。

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{1}{c} \partial_t \mathbf{E} = \frac{4\pi}{c} \sigma \mathbf{E}, \quad \nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c} \partial_t \mathbf{H} = 0, \quad (125)$$

ここでは関係式  $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$  を用いた。以下では式 (125) 第 1 式の左辺第 2 項が右辺に比べて無視できるような低周波を考える。実験では  $\omega = 1 - 10$  GHz と云う周波数で行われている。これは典型的には転移温度 (1 ケルビン) の 1-10 パーセントに相当する。電磁波は  $+x$  方向に進むとして

$$\mathbf{E} = E_0 \hat{y} e^{ikx - i\omega t}, \quad \mathbf{H} = H_0 \hat{z} e^{ikx - i\omega t}, \quad (126)$$

と与え、 $\omega > 0$  とする。 $\hat{y}$  ( $\hat{z}$ ) は  $y$  ( $z$ ) 方向の単位ベクトルで、 $E_0$  ( $H_0$ ) は正の実数で表された金属表面における電場 (磁場) の振幅である。いま金属は  $x \geq 0$  を占めるとしている。これらの式から

$$-\nabla^2 \mathbf{H} = -\frac{4\pi\sigma}{c^2} \partial_t \mathbf{H}. \quad (127)$$

がえられ、 $z$  成分から

$$k^2 = -i \frac{4\pi}{c^2} \sigma \omega, \quad k = \frac{1-i}{\delta}, \quad \delta = \frac{c}{\sqrt{2\pi\sigma\omega}}, \quad (128)$$

が導ける。ここで  $\delta$  はスキンドープスである。また式 (125) 第 1 式の  $y$  成分から

$$-ikH_0 = \frac{4\pi}{c} \sigma E_0. \quad (129)$$

を得ることができる。表面インピーダンス  $Z$  は

$$Z = R - iX = \frac{4\pi}{c} \frac{E_0}{H_0} = \frac{-ik}{\sigma}, \quad (130)$$



のように定義される。 $R$  は表面抵抗、 $X$  はリアクタンスと呼ばれている。 $\omega > 0$  において、複素伝導度が  $\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2$  と表されるとき、表面インピーダンスは

$$R = \sqrt{\frac{2\pi\omega(\sqrt{\eta}-1)}{c^2\eta\sigma_2}}, \quad X = \sqrt{\frac{2\pi\omega(\sqrt{\eta}+1)}{c^2\eta\sigma_2}}, \quad \eta = 1 + \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)^2. \quad (131)$$

と計算される量である。実験では  $R$  と  $X$  が測定される。金属の場合複素伝導度は

$$\sigma_n = \left[ \frac{\sigma_0}{1 + (\omega\tau)^2} + i \frac{\sigma_0\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right] = \sigma_{n1} + i\sigma_{n2}, \quad (132)$$

となる、ここで  $\sigma_0 = ne^2\tau/m$  は Drude の伝導度、 $n$  は電子密度である。低周波  $\omega\tau \rightarrow 0$  なので、 $\sigma_{n1} \gg \sigma_{n2}$  が成立し、表面インピーダンスは

$$Z \approx \sqrt{\frac{2\pi\omega}{c^2\sigma_{n1}}}(1-i) \quad (133)$$

が得られる。従って金属では  $R \simeq X$  という関係式が成立する。超伝導体の場合には、電流は常伝導電流と超伝導電流に分けられ、以下のようにあらわされる (即ち  $\mathbf{j} = \mathbf{j}_n + \mathbf{j}_s$ )。

$$\mathbf{j}_n = \sigma_0 \mathbf{E}, \quad \mathbf{j}_s = -\frac{n_s e^2}{m} \mathbf{A} = i \frac{n_s e^2}{m\omega} \mathbf{E}, \quad (134)$$

ここで  $n_s$  はペアの密度である。複素伝導度は

$$\sigma_1 + i\sigma_2 = \sigma_0 + i \frac{n_s e^2}{m\omega} \quad (135)$$

となり、低周波領域低温で  $\sigma_1 \ll \sigma_2$  となる。従って超伝導体の表面インピーダンスは  $R < X$  という一般的な関係式を満たす事が知られている。

図 11 は図 8 の常伝導体表面における準古典 Green 関数を用い、公式 [48, 49] から複素伝導度と表面インピーダンスを低温  $T = 0.1T_c$  で計算したものである。上の 2 つのパネルは表面インピーダンスで、下のパネルはそのもとになった複素伝導度。左の 2 つのパネルは  $p_x$  波対称性のもの、右のパネルは  $s$  波対称性のもの。横軸  $\omega_c$  は電磁場の周波数である。実験に対応する周波数は図の左端に近い部分である。 $s$  波接合のとき、超伝導体の場合と同様に関係式  $R \ll X$  が成立している。近接効果のもと Cooper ペアが常伝導金属に侵入し、金属があたかも超伝導になったように見えている。複素伝導度も有限な周波数  $\omega_c$  において  $\sigma_1 \ll \sigma_2$  を満たしている。一方  $p_x$  波対称性の場合、低周波領域で  $\sigma_2$  が符号を変えてしまうのである。即ち式 (135) で、 $n_s$  が負になったように見えるのである。 $\sigma_2$  が符号を変えた結果、表面インピーダンスは  $R > X$  という、異常な関係を示す事になる。異常近接効果から導かれる「負のペア密度」は、実験ではリアクタンスよりも大きい表面抵抗として観測されることになる。

## 6 関連する話題

奇周波数対称性を持つ Cooper ペアは、決して珍しい研究対象ではない。これまでに述べたスピン 3 重項超伝導体の近接効果の研究と前後して、強磁性体と超伝導体の接合で大変話題になっている [51]。スピン 1 重項  $s$  波対称性の金属超伝導を用いた接合なのだが、接合界面でスピンを反転させるポテンシャルが存在すると、Cooper ペアのスピンの反転し、スピン 3 重項  $s$  波 Cooper ペアが強磁性体に侵入できるのである。当然ながら、このペアは奇周波数対称性を持っている。強磁性体中ではスピン 1 重項の Cooper ペアは交換ポテンシャル  $h$  のために重心運動量を獲得し、その結

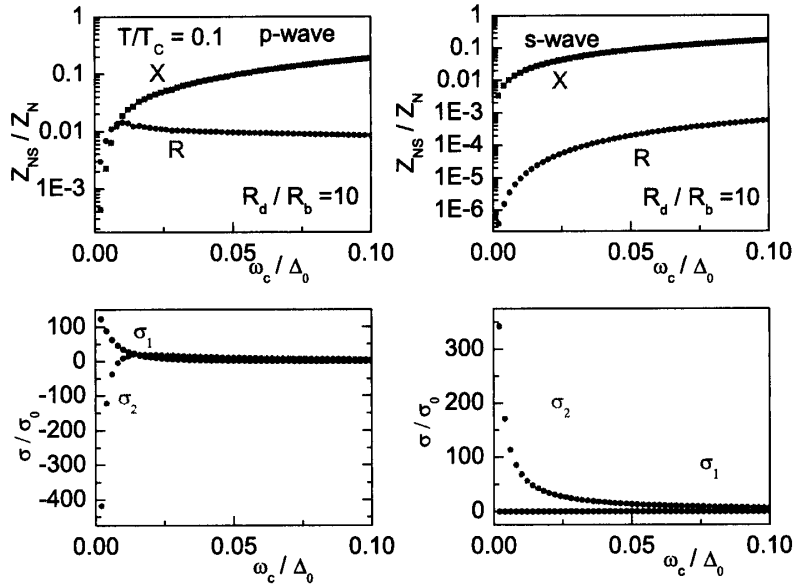


図 11: 超伝導体を常伝導体で覆った NS 接合における、表面インピーダンス (上図) と複素伝導度 (下図)。左には  $p_x$  波対称性の結果を、右には  $s$  波対称性の結果を、電磁場の周波数  $\omega_c$  の関数として示した。

果  $\xi_h = \sqrt{D/\hbar}$  で表される短い距離しか侵入できないことが分かっている。従って交換ポテンシャルが大きくなると Cooper ペアは強磁性体にほとんど侵入できないのである。しかしスピンを反転させて同じスピンからなるスピン 3 重項ペアに化けてしまえば交換ポテンシャルを感じることなく侵入長は  $\xi_T = \sqrt{D/2\pi T}$  となり、低温で長い距離に渡る侵入が可能になる。このことを指摘したのが Bergeret ら [52] であり、2001 年の事である。研究が大きく動いたのは 2006 年 Keizer の実験 [53] からである。ハーフメタルは大きな交換ポテンシャルの強磁性体の極限物質である。大きな交換ポテンシャルのために伝導体が大きく分裂し、あるスピンの向きの電子に対しては金属的にふるまうが、それと反対向きのスピンの電子にとって絶縁体となる。こうしたハーフメタルを介して、Josephson 電流が流れることを実験が示したのである。Josephson 電流を運ぶようなのは奇周波数スピン 3 重項  $s$  波の Cooper ペアしかないのである。実験のすぐ後に、3 つのグループが独立に理論を発表した [54, 55, 56]。これらはモデルも方法も異なるが共通の結論は奇周波数 Cooper ペアが Josephson 電流を運ぶことである。ごく最近実験的にも奇周波数 Cooper ペアを捉えたという報告が相次いでいる [57, 58]。

強磁性体を介した Josephson 効果は理論的に  $\pi$  接合の可能性が指摘 [59] されて以来長い研究の歴史をもつ。しかし実験的に  $\pi$  接合が確認されたのは 2001 年のことである [60, 61]。この他にも強磁性体/超伝導体 2 重層における超伝導転移温度の研究 [62, 63] など息の長い研究分野である。ハーフメタルの例ではスピン反転によって同じスピンをもつスピン 3 重項 Cooper ペアが現れたが、実は交換ポテンシャルがあるだけで (スピン反転散乱が無くても) 奇周波数 Cooper ペアが強磁性体中に誘起される。このペアはたがいに反対のスピンを持つスピン 3 重項ペアであり、強磁性金属中では  $s$  波対称性を持つため、奇周波数の対称性に分類される。この奇周波数ペアがどのようにときに現れるのか、またどういった物性に影響するかも調べられている [64]。

第 3 章では異方的超伝導体の表面に現れる Andreev 共鳴束縛状態について議論した。最近この束縛状態の中で注目を集めているのが  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  におけるカイラルエッジ状態である。この超伝導体のペアポテンシャルは式 (6) において  $d_0 = 0$  かつ  $\mathbf{d}_{\mathbf{k}} = \Delta(0, 0, k_x + i\chi k_y)/k_F$  で与えられる、ここ

で  $\chi = \pm 1$  はカイラリティを決めるトポロジカル数である。実際の物質は 2 次元であり近似的に  $k_x^2 + k_y^2 = k_F^2$  が成立し Fermi 面のいたるところでギャップのある超伝導体である。この超伝導体の Andreev 共鳴束縛状態はエネルギー零に局在せず分散を持っている。例えば  $x = 0$  と  $x = L$  で超伝導体を切断したとき、 $x = 0$  における端で  $E = \chi\Delta(k_y/k_F)$ ; ( $0 < k_y < K_F$ ) であるならば、 $x = L$  の端では  $E = -\chi\Delta(k_y/k_F)$ , ( $-k_F < k_y < 0$ ) という分散を持ち、1 次元的な広がりを持つ固有状態になっている。分散を見ると、この状態は一方方向に進む波を記述しており、カイラル超伝導体の端には電流が流れていることがわかる。この Andreev 共鳴束縛状態は BdG 方程式の解であり、電子の演算子が

$$\Psi_\sigma(x=0, y) = e^{i\phi} \gamma_\sigma(y), \quad (136)$$

という Bogoliubov 変換で表される。興味深いのは  $\gamma_\sigma(y)$  が  $\gamma_\sigma^\dagger(y) = \gamma_\sigma(y)$  と交換関係  $\{\gamma_\sigma(y), \gamma_{\sigma'}(y')\} = (1/2)\delta(y - y')\delta_{\sigma, \sigma'}$  をみたす Majorana fermion であること、またこのエッジ状態の存在がトポロジ的に保証されていることである。一様なカイラル超伝導状態のトポロジカル数はギャップの下にある準位の波動関数を使って定義されており、これが自明でない  $\chi = \pm 1$  であることが簡単な計算で示される。一方真空ではトポロジカル数が自明な値 0 をとるので、超伝導体の中心から表面を通過して真空へと視点の移したとき、どこかでトポロジカル数が変化しなければならない。しかしトポロジカル数は整数であり、突然  $\pm 1$  から 0 にならざるをえず、このために励起にギャップのない表面状態が必要なのである。これがトポロジ的に保証された状態であるといわれるゆえんである。こうした表面状態は  $^3\text{He-B}$  の表面、空間反転対称性を失った超伝導体でも期待されている。これらの超伝導状態は時間反転の対称性を保っているので、例えばある方向のスピンのエッジ状態が右向きに進む状態であるならば、反対向きのスピンの左向きに進むエッジ状態も同時に存在する。この状態はヘリカル状態と呼ばれ、電流は流さないがスピン流を流している。実験的には  $^3\text{He-B}$  の表面において、音響インピーダンスの測定から、表面状態の存在が確認されている [65]。Majorana fermion 励起の存在はカイラル超伝導体、ヘリカル超伝導・超流動体、Bose-Einstein 凝縮体などの表面や磁束芯でも予言されている [66, 67, 68, 69, 70, 71, 72]。トポロジ数を用いて物質の状態を区別する考え方 [73, 74] は新しい物質観である。その典型例がトポロジカル絶縁体であり、トポロジカル絶縁体と超伝導体の界面にも Majorana fermion が現れることが知られている [75]。この話題は現在集中的に研究がおこなわれており、様々な研究領域を開くと考えられている。

## 7 おわりに

本稿では、異方的超伝導体を示す低いエネルギーの輸送現象を論じた。2 章では、異方的超伝導の現象論を展開するための道具立てを説明した。異方的超伝導体では Cooper ペアの内部自由度のために、ペアポテンシャルは波数に依存して符号を変える。異方的超伝導体の表面や、接合界面ではこの符号のために Andreev 共鳴束縛状態が発生する。この状態の有無が低エネルギーの輸送現象を大きく変更する事を 3 章で見た。また、ペアポテンシャルの対称性と近接効果の有無を議論した。4 章ではスピン 3 重項超伝導体を示す異常な近接効果の例を示し、異常さの背後に奇周波数対称性を持つ Cooper ペアが存在する事を解説した。異常近接効果のために起きる奇妙な現象の例を 5 章で論じた。最後に異方的超伝導体の近接効果に関連する話題を紹介した。

超伝導近接効果は古くて新しい話題である。本稿では紹介していない未解決問題も多くあり、まだまだ新しい物理概念を育む土壌になりうると考えている。

## 8 謝辞

本稿は柏谷聡（産業総合技術研究所）、横山毅人（東京工業大学）、Alexander A. Golubov（Twente大学）各氏との長期に渡る共同研究に基づいている。この場をお借りして感謝したい。

## 参考文献

- [1] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **106**, 162 (1957); **108**, 1175 (1957).
- [2] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, and F. Lichtenberg, Nature **372**, 532 (1994).
- [3] V. L. Berezinskii, JETP Lett. **20**, 287 (1974).
- [4] A. Balatsky and E. Abrahams, Phys. Rev. B **45**, 13125 (1992).
- [5] M. Vojta and E. Dagotto, Phys. Rev. B **59**, R713 (1999).
- [6] Y. Fuseya, H. Kohno and K. Miyake, J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 2914 (2003).
- [7] K. Shigeta, S. Onari, K. Yada, and Y. Tanaka, Phys. Rev. B **79**, 174507 (2009)
- [8] A. F. Andreev, Zh. Eksp. Theor. Fiz, **46**, 1823 (1964) [Sov. Phys. JETP **19**, 1228 (1964)].
- [9] 金属超伝導体の近接効果に関しては日本語で書かれた解説記事がいくつかある。古崎昭: 固体物理 **28** (1993) 795; 高根美武, 海老澤丕道: 固体物理 **28** (1993) 721; 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); 固体物理 **40** (2005) 673.
- [10] A. A. Abrikosov, L. P. Gor'kov, and I. E. Dzyaloshinskii, *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics*, Dover Pubns (1975).
- [11] G. Mahan, *Many-Particle Physics*, Plenum Publishers (2000)
- [12] P. G. de Gennes *Superconductivity of Metals and alloys*, (Benjamin, New York, 1966).
- [13] A. I. Larkin and Yu. V. Ovchinnikov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **73**, 299 (1977). [Sov. Phys. JETP **46**, 155 (1977).]
- [14] G. Eilenberger, Z.Phys. **214**, 195 (1968).
- [15] N. Kopnin, 'Theory of Nonequilibrium Superconductivity' Oxford (2001).
- [16] K. Usadel, Phys. Rev. Lett. **25**, 507 (1970).
- [17] G. E. Blonder, M. Tinkham and T. M. Klapwijk, Phys. Rev. B **25**, 4515 (1982).
- [18] Y. Takane and H. Ebisawa, J.Phys. Soc. Jpn. **61**, 1685 (1992).
- [19] L. J. Buchholtz and G. Zwicknagl, Phys. Rev. B **23**, 5788 (1981); J. Hara and K. Nagai, Prog. Theor. Phys. **74**, 1237(1986); C. R. Hu, Phys. Rev. Lett. **72**, 1526 (1994); C. Bruder, Phys. Rev. B **41**, 4017 (1990); M. Matsumoto and H. Shiba: J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 3384; J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 4867.

- [20] Y. Tanaka and S. Kashiwaya, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3451 (1995); S. Kashiwaya and Y. Tanaka, *Rep. Prog. Phys.* **63**, 1641 (2000).
- [21] Y. Asano, Y. Tanaka, and S. Kashiwaya, *Phys. Rev. B* **69**, 134501 (2004).
- [22] A. Furusaki and M. Tsukada, *Solid State Commun.* **78**, 299 (1991).
- [23] Y. Tanaka and S. Kashiwaya, *Phys. Rev. B* **53**, R11957 (1996); *Phys. Rev. B* **56**, (1997) 892.
- [24] Y. Asano, *Phys. Rev. B* **64**, 224515 (2001).
- [25] Y. S. Barash, H. Burkhardt, and D. Rainer, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4070 (1996).
- [26] G. Testa, A. Monaco, E. Esposito, E. Sarnelli, D.J. Kang, S.H. Mennema, E.J. Tarte, and M. G. Blamie, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1202 (2004); G. Testa, E. Sarnelli, A. Monaco, E. Esposito, M. Ejrnaes, D.-J. Kang, S. H. Mennema, E. J. Tarte, and M. G. Blamire, *Phys. Rev. B* **71**, 134520 (2005).
- [27] 浅野泰寛, 田仲由喜夫, 柏谷聡, 「固体物理」 **38**, 125 (2003).
- [28] 田仲由喜夫, 浅野泰寛, 「固体物理」 **40**, 683 (2005).
- [29] Y. Tanaka, Yu. V. Nazarov, and S. Kashiwaya, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 167003 (2003).
- [30] Y. Tanaka and S. Kashiwaya, *Phys. Rev. B* **70**, 012507 (2004); Y. Tanaka, T. Yokoyama, and S. Kashiwaya, *Phys. Rev. B* **71**, 094513 (2005).
- [31] Y. Tanaka, A.A. Golubov, S. Kashiwaya and M. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **99** 037005 (2007).
- [32] Y. Tanaka, Y. Tanuma, and A. A. Golubov, *Phys. Rev. B* **76** 054522 (2007).
- [33] M. Eschrig, T. Lofwander, Th. Champel, J. C. Cuevas and G. Schon, *J. Low Temp. Phys.* **147** (2007) 457.
- [34] T. Yokoyama, Y. Tanaka and A. A. Golubov, *Phys. Rev. B* **78**, (2008).
- [35] Y. Asano, Y. Tanaka, and S. Kashiwaya, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 097007 (2006); Y. Asano, Y. Tanaka, T. Yokoyama, and S. Kashiwaya, *Phys. Rev. B* **74** 064507 (2006).
- [36] Y. Asano, *Phys. Rev. B* **64**, 014511 (2001); *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 905 (2002).
- [37] Y. Tanaka and A. A. Golubov, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 037003 (2007).
- [38] S. Higashitani, Y. Nagato, and K. Nagai, *J. Low Temp. Phys.* **155**, 83 (2009).
- [39] D. A. Wollman, D. J. Van Harlingen, W. C. Lee, D. M. Ginsberg, and A. J. Leggett, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2134 (1993).
- [40] A. F. Volkov and H. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4026 (1996).
- [41] Yu. V. Nazarov and T. H. Stoof, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 823 (1996).
- [42] A. V. Zaitsev, *Sov. Phys. JETP* **59**, 863 (1984).

- [43] M. Yu. Kupriyanov and V. F. Lukichev, Zh. Exp. Teor. Fiz. **94**,139 (1988). [Sov. Phys. JETP **67**, 1163 (1988).]
- [44] Yu. V. Nazarov, Phys. Rev. Lett. **73**, 1420 (1994); Superlattices Microstruct. **25**, 1221 (1999).
- [45] Y. Tanaka, Y. Asano, A. A. Golubov, and S. Kashiwaya, Phys. Rev. B **72**, R140503 (2005).
- [46] W. Belzig, C. Bruder, and G. Schön, Phys. Rev. B **53**, 5727 (1996).
- [47] M. R. Trunin and A. A. Golubov, Chapter 3 in *Spectroscopy of High- $T_c$  Superconductors*, Taylor and Francis (2003).
- [48] S. -B. Nam, Phys. Rev. **156**, 470 (1967).
- [49] D. C. Mattis and J. Bardeen, Phys. Rev. **111**, 412 (1958).
- [50] Y. Fuseya and K. Miyake, arXiv:1006.3722.
- [51] 田仲由喜夫, 浅野泰寛, 横山毅人, 「固体物理」 **42**, 345 (2007).
- [52] F. S. Bergeret, A. F. Volkov, and K. B. Efetov, Phys. Rev. Lett. **86**, 4096 (2001); Rev. Mod. Phys. **77**, 1321 (2005).
- [53] R. S. Keizer, S. T. B. Goennenwein, T. M. Klapwijk, G. Miao, G. Xiao, A. Gupta, Nature **439**, 825 (2006).
- [54] Y. Asano, Y. Tanaka, A. A. Golubov, Phys. Rev. Lett. **98**, 107002 (2007); Y. Asano, Y. Sawa, Y. Tanaka, A. A. Golubov, Phys. Rev. B **76**, 224525 (2007).
- [55] V. Braude and Yu. V. Nazarov, Phys. Rev. Lett. **98**, 077003 (2007).
- [56] M. Eschrig and T. Lofwander, Nature Phys. **4**, 138 (2008).
- [57] T. S. Khaire, M. A. Khasawneh, W. P. Pratt, Jr., and N. O. Birge, Phys. Rev. Lett. **104**, 137002 (2010)
- [58] M. S. Anwar, M. Hesselberth, M. Porcu, and J. Aarts, arXiv:1003.4446.
- [59] L. N. Bulaevskii, V. V. Kuzii and A. A. Sobyenin, JETP Lett. **25**, 291 (1977).
- [60] V. V. Ryazanov, V. A. Oboznov, A. Yu. Rusanov, A. V. Veretennikov, A. A. Golubov and J. Aarts, Phys. Rev. Lett. **86**, 2427 (2001); V. A. Oboznov, V. V. Bol'ginov, A. K. Feofanov, V. V. Ryazanov and A. I. Buzdin, Phys. Rev. Lett. **96**, 197003 (2006).
- [61] T. Kontos, M. Aprili, J. Lesueur, X. Grison and L. Dumoulin, Phys. Rev. Lett. **93**, 137001 (2004).
- [62] Z. Radovic, M. Ledvij, Lj. Dobrosavljevic-Grujic, A. I. Buzdin, and J. R. Clem, Phys. Rev. B **44**, 759 (1991).
- [63] L. R. Tagirov, Phys. Rev. Lett. **83**, 2058 (1999).
- [64] T. Yokoyama, Y. Tanaka and A. A. Golubov, Phys. Rev. B, **75**, 134510 (2007).

- [65] S. Murakawa, Y. Tamura, Y. Wada, M. Wasai, M. Saitoh, Y. Aoki, R. Nomura, Y. Okuda, Y. Nagato, M. Yamamoto, S. Higashitani, and K. Nagai, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 155301 (2009); S. B. Chung and S.-C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 235301 (2009).
- [66] G. E. Volovik, *The Universe in a Helium Droplet*, Clarendon Press, Oxford (2003);
- [67] D. A. Ivanov, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 268 (2001).
- [68] S. Tewari, S. Das Sarma, C. Nayak, C. Zhang, and P. Zoller, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 010506 (2007);
- [69] M. Sato and S. Fujimoto, *Phys. Rev. B* **79**, 094504 (2009); M. Sato, Y. Takahashi, S. Fujimoto, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 020401 (2009).
- [70] T. Mizushima, M. Ichioka, and K. Machida, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 150409 (2008).
- [71] A. P. Schnyder, S. Ryu, A. Furusaki, and A. W. W. Ludwig, *Phys. Rev. B* **78**, 195125 (2008).
- [72] Y. Nagato, S. Higashitani, K. Nagai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 123603 (2009); K. Nagai, Y. Nagato, M. Yamamoto, and S. Higashitani, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 111003 (2008).
- [73] C. L. Kane and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 226801 (2005).
- [74] L. Fu and C. L. Kane, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 096407 (2008); L. Fu and C. L. Kane, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 216403 (2009).
- [75] Y. Tanaka, T. Yokoyama and N. Nagaosa, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 107002 (2009); J. Linder, Y. Tanaka, T. Yokoyama, A. Sudbo, N. Nagaosa, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 067001 (2010).