

異方的超伝導体

新潟大・理 田仲由喜夫

1. はじめに [1,2]

超伝導現象が今世紀の最初に発見されて以来、多くの超伝導体では、電子-格子相互作用を媒介とする引力が、電子間のクーロン相互作用の斥力にうちかって、超伝導が実現していると考えられてきた。このような場合クーパーペアは、 s 波の対称性を持っている。ところが、電子間の相互作用が強くなると、電子間の斥力をさけるために、クーパーペアが中心で最大の振幅を持つ s 波の超伝導状態 (s 波とは 2 電子間の相対運動の角運動量が s 波になっていることを表している。) ではなくて、何らかの異方的な超伝導体の実現される可能性がある。BCS 理論が登場した後に、最初に現れた s 波ではないクーパーペアが液体ヘリウム 3 の超流動状態 (p 波) であった。軌道成分が p 波であるためにスピン成分はトリプレットの状態が実現されているのが特徴である。特に最近 15 年余り、BCS 超伝導体とは明らかに異なった振舞いを示す、多くの超伝導体が発見されてきた。具体的にいえば、重い電子系では CeCu_2Si_2 [3], UPt_3 [4], UPt_3 [5], 高温超伝導体では LaSrCuO [6], YBaCuO [7], BiSrCaCuO [8], TlCaBaCuO [9] 有機物超伝導体では $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ [10] などが挙げられる。こうした超伝導体においては、特に準粒子の励起が BCS 理論とはことなり、NMR や比熱が低温で温度のべきに比例するという事実も明らかになってきた。すなわち従来の BCS 超伝導体とは異なって、準粒子の励起がフェルミ面いたところでエネルギーギャップを持つのではなくて、フェルミ面の上で線状、あるいは点状に零を持つというのがこれらの異方的な超伝導体の特徴でもある。現在ペアの持つ対称性と物性にどのような関係があるのか活発な予測や議論がされている。高温超伝導体あるいは多くの重い電子系では d 波の対称性が提案されている (UPt_3 においては p 波の対称性の可能性が強いがまだ明かではない)。 d 波の超伝導体では、準粒子の励起の問題だけではなくて、例えばトンネル効果ジョセフソン効果などペアの位相が直接に現れる現象において従来の BCS 超伝導体では予想もされなかった面白い事実があらわれてくるのである。以下に異方的な超伝導に関して、簡単な理論的な紹介をして最後に異方的な超伝導体で期待される位相の効果について議論したい。

2. BCS 理論 [11]

ここでは、最初に従来の BCS 理論について紹介したあとで、異方的な超伝導体における BCS 理論について考えたい。BCS 理論のハミルトニアンは、

$$H = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k a_{k,\sigma}^\dagger a_{k,\sigma} + I \sum_{k,k',q} a_{k+q,\uparrow}^\dagger a_{k'-q,\downarrow}^\dagger a_{k',\downarrow} a_{k,\uparrow} \quad (1)$$

と表される。

超伝導の秩序変数 (ペアポテンシャル) は、

$$\Delta = -I \sum_k \langle a_{k,\uparrow} a_{-k,\downarrow} \rangle \quad (2)$$

で与えられる。ペアポテンシャルとは、基底状態からの励起を表す準粒子が感じる超伝導状態特有のポテンシャルのことである。生成、消滅演算子に絶対値 1 の複素数をかける演算を、 $\Phi a_{k,\sigma} \rightarrow \exp(i\phi/2)a_{k,\sigma}$ $\Phi a_{k,\sigma}^+ \rightarrow \exp(-i\phi/2)a_{k,\sigma}^+$ で定義する。粒子数の保存するハミルトニアンではこの操作に対して不変になっているが（これを $U(1)$ ゲージという）超伝導の秩序変数は（2）よりわかるように、 $U(1)$ ゲージ変換で位相が変化する。このような秩序変数が系全体にわたって存在するような状態を非対角的長距離秩序のある状態といい、そこでは $U(1)$ ゲージ対称性が破れている。非対角長距離秩序の存在を仮定すれば、分子場近似をしたハミルトニアンは、

$$H_{MF} = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k a_{k,\sigma}^+ a_{k,\sigma} - \Delta^* \sum_k a_{-k,\uparrow} a_{k,\downarrow} - \Delta \sum_k a_{k,\downarrow}^+ a_{-k,\uparrow}^+ + \frac{1}{I} |\Delta|^2 \quad (3)$$

で与えられる。このハミルトニアンは粒子数を保存しないので、大正準集合で取り扱う必要がある。 $H_{MF} - \mu N$ をボゴリューボフ変換で対角化することによって、準粒子のエネルギーを与える固有値は

$$\omega = \pm \sqrt{\xi_k^2 + |\Delta|^2}, \xi_k = \epsilon_k - \mu, \quad (4)$$

と求められる。また超伝導の秩序変数は、

$$1 = |I| \sum_k \frac{\tanh[\beta E(k)/2]}{2E(k)} \quad (5)$$

をセルフコンシステントにとくことで、求められ超伝導ギャップの大きさが、

$$\Delta_0(T=0) = 2\omega_D \exp\left(-\frac{1}{|I|\rho_0}\right) \quad (6)$$

転移温度が

$$T_C = 1.13\omega_D \exp\left(-\frac{1}{|I|\rho_0}\right) \quad (7)$$

と表せる。相互作用が弱く、引力の働くエネルギー領域に対して、カットオフエネルギーを導入して、議論できる弱結合の範囲では、すべての物理量は Δ_0 ないしは $k_B T$ によってスケールされる。

ところで Ginzburg と Landau はいわゆる G L 理論を展開した。この理論は相転移に広く使われたもので、オーダーパラメーター（ペアポテンシャル）を用いて超伝導状態と常伝導状態の自由エネルギー密度の差は

$$f = a |\Delta(r)|^2 + b |\Delta(r)|^4 + c [D^* \Delta(r)^*][D \Delta(r)] + \frac{1}{8\pi} \mathbf{B}^2 \quad (8)$$

と与えられる。係数 a, b, c は Gorkov 方程式を用いることで、ミクロな理論から決定される。また、 D はベクトルポテンシャルまで含めた微分演算子である。この方程式においては、準粒子の運動が消去されていて、よりマクロな超伝導現象（磁束の運動など）を調べる上できわめて強力である。それでは、次に異方的超伝導体の B C S 理論について考えて行きたい。

3. 異方的超伝導のBCS理論

前節でのべたBCSの理論を、弱結合の範囲内で、一般のペアリングの場合に拡張する。ハミルトニアンは、

$$H_{MF} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4} \sum_{k, k'} V_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4}(k, k') a_{-k, \sigma_1}^+ a_{k, \sigma_2}^+ a_{k', \sigma_3} a_{-k', \sigma_4} \quad (9)$$

超伝導のペアポテンシャルは、

$$\Delta_{\sigma_1, \sigma_2} = - \sum_{k'} \sum_{\sigma_3, \sigma_4} V_{\sigma_2, \sigma_1, \sigma_3, \sigma_4}(k, k') \langle a_{k', \sigma_3} a_{-k', \sigma_4} \rangle, \quad (10)$$

$$\Delta_{\sigma_1, \sigma_2}^* = - \sum_{k'} \sum_{\sigma_3, \sigma_4} V_{\sigma_4, \sigma_3, \sigma_1, \sigma_2}(k', k) \langle a_{-k', \sigma_4}^+ a_{k', \sigma_3}^+ \rangle, \quad (11)$$

で定義され、そのときの平均場ハミルトニアンは定数部分をのぞいて

$$H_{MF} - \mu N = \frac{1}{2} \sum_k \begin{pmatrix} a_{k, \uparrow}^+ & a_{k, \downarrow}^+ & a_{-k, \uparrow} & a_{-k, \downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_k \hat{\sigma}_0 & \hat{\Delta}(k) \\ \hat{\Delta}(k)^* & -\xi_k \hat{\sigma}_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{k, \uparrow} \\ a_{k, \downarrow} \\ a_{-k, \uparrow}^+ \\ a_{-k, \downarrow}^+ \end{pmatrix} \quad (12)$$

と一般化されたNambu-matrixで表される。ここで、 $\hat{\sigma}_0$ は、 2×2 の単位行列であり、超伝導ギャップはmatrixになって

$$\hat{\Delta}(k) = \begin{pmatrix} \Delta_{\uparrow, \uparrow}(k) & \Delta_{\uparrow, \downarrow}(k) \\ \Delta_{\downarrow, \uparrow}(k) & \Delta_{\downarrow, \downarrow}(k) \end{pmatrix} \quad (13)$$

と定義される。フェルミオンの反対称性により、超伝導ギャップはその転置行列と

$$\hat{\Delta}(k) = -\hat{\Delta}^t(-k) \quad (14)$$

の関係を満たさねばならない。さらに空間反転の性質で分類すれば、Even-Parity $\hat{\Delta}(k) = \hat{\Delta}(-k)$ の場合には非対角成分のみをもち、

$$\hat{\Delta}(k) = \begin{pmatrix} 0 & \psi(k) \\ -\psi(k) & 0 \end{pmatrix} \quad (15)$$

と書ける。一方Odd-Parity $\hat{\Delta}(k) = -\hat{\Delta}(-k)$ の場合にはいわゆる $\mathbf{d}$ ベクトルを導入するのが便利である。

$$\hat{\Delta}(k) = \begin{pmatrix} -d_x(k) + id_y(k) & d_z(k) \\ d_z(k) & d_x(k) + id_y(k) \end{pmatrix} \quad (16)$$

ペアポテンシャルのmatrixが

$$\hat{\Delta}_{ij} \hat{\Delta}_{jk}^+ = \delta_{ik} \sigma_0 \quad (17)$$

を満たす場合をユニタリ状態と呼んでいるがそのような場合には、エネルギーの固有値は even parity では

$$E_k = \sqrt{\xi_k^2 + |\psi(k)|^2} \quad (18)$$

odd parity では

$$E_k = \sqrt{\xi_k^2 + d d^*} \quad (19)$$

となる。一方非ユニタリ状態とは、 $d \times d^* \neq 0$ が成立する状態で、 $q = i d \times d^*$ で定義されるベクトル q を用いることで、

$$E_k = \sqrt{\xi_k^2 + d d^* \pm |q|} \quad (20)$$

と表される。トリプレットのペアの代表は、BCS理論発見の後現れた超流動ヘリウム3で、 p 波のペアリングであることが知られている[12]。固化する直前の高温で見られる A 相とより低温で実現している B 相とがある。 B 相のギャップは、

$$d \propto \frac{1}{\sqrt{3}}(x k_x + y k_y + z k_z) \quad (21)$$

と表される。一方 A 相のギャップは、

$$d \propto \frac{1}{\sqrt{2}}z(k_x + i k_y) \quad (22)$$

と表される。この状態もユニタリ状態の1つであるが、励起エネルギーのギャップは、 $(k_x, k_y, k_z) = (0, 0, 1), (0, 0, -1)$ でゼロになっている。このようなギャップの消失の仕方を point node という。図1に超流動ヘリウム3の相図を示した。また p 波の状態ではもう一つ安定な状態として、

$$d \propto z k_z \quad (23)$$

が存在する。この場合は、 $k_z = 0$ でギャップは消えている。このようなギャップの消失の仕方を line node という。

4. ギンツブルグーランダウ理論

超伝導の秩序変数は、その超伝導を記述するハミルトニアンを持つ対称性のもとで一定の変換を示す。その対称操作 g は、点群 G 、スピン空間の回転 $SU(2)$ 時間反転 K 、粒子数保存を表す $U(1)$ の各要素からなり、

$$g = G \otimes SU(2) \otimes K \otimes U(1) \quad (24)$$

と与えられる。重い電子系の超伝導が実現している系では、空間反転の対称性がありその場合はすべての k 点で二重縮退がある。このような場合には、スピン空間での回転は独立ではなくなり、対称操作としては点群の対称操作に吸収されてしまい

$$g = G \otimes K \otimes U(1) \quad (25)$$

と表される。変換則は表 1 にまとめられている。

以下は、スピン軌道相互作用のある系を議論する。転移温度近傍では、ペアポテンシャルは

$$-\sum_{k_3, k_4} \langle V_{\sigma_2, \sigma_1, \sigma_3, \sigma_4}(k, k') \Delta_{\sigma_3, \sigma_4}(k') \rangle_{k'} = v \Delta_{\sigma_1, \sigma_2}(k) \quad (26)$$

を解くことによって求められる。この線形の固有値問題の積分核は、ハミルトニアンと同じ対称性をしている。したがってその固有値はまた点群の既約表現（表 2）でまとめられている。UBe₁₃, UPt₃, CeCu₂Si₂ はそれぞれ立方対称、六方対称、正方対称の既約表現で表される。例えば正方対称の場合の基底関数は、表 3 でまとめられる。電子間の相互作用が与えられると、既約表現ごとに転移温度が定まる。一番高い転移温度が物理的に意味のある転移温度である。いまその既約表現を Γ とし、その転移温度が他の既約表現から十分に離れているとすれば、

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = \sum_m \eta(T, m) \hat{\Delta}(\Gamma, m; \mathbf{k}) \quad (27)$$

と与えられる。展開係数 $\eta(T, m)$ は、対称操作に対して基底関数と同じように変換を受ける。2 つないしそれ以上の既約表現の T_C が接近しているときは、同時に考える必要がある。

T_C 以下での、超伝導ギャップを決めるには自由エネルギーに対するギンツブルグーランダウ展開を用いることができる。自由エネルギーはすべての対称操作に対して、不変でなくてはならない。特に $U(1)$ ゲージと時間反転対称性をみとすには、係数 $\eta(\Gamma, m)$ の偶数次で、実の項のみが許される。2 次の項は積表現 $\Gamma^* \otimes \Gamma$ から Γ_1^+ に属するものを取りだせばよいし、4 次の項に対しては、積表現 $\Gamma^* \otimes \Gamma \otimes \Gamma^* \otimes \Gamma$ から Γ_1^+ に属するものを取りだせばよい。正方対称 D_{4h} の場合を考えてみよう。そのときのペアポテンシャルは、

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = (\eta_1 k_x k_z + \eta_2 k_y k_z) i \hat{\sigma}_y \quad (28)$$

と書くことができる。自由エネルギーの正常相からの変化分は上に述べた手続きを実行することで、

$$f = \rho_0 [A(T)(|\eta_1|^2 + |\eta_2|^2) + \beta_1(|\eta_1|^2 + |\eta_2|^2)^2 + \beta_2(\eta_1^* \eta_2 - \eta_2^* \eta_1)^2 + \beta_3 |\eta_1|^2 |\eta_1^*|^2] \quad (29)$$

フリーエネルギーを極小にすることによって、以下のような解がえられる。

$$\beta_3 > 0, \beta_3 > 4\beta_2, (\eta_1, \eta_2) \propto (1, 0), (0, 1)$$

$$\beta_3 < 0, \beta_2 < 0, (\eta_1, \eta_2) \propto (1, \pm 1)$$

$$\beta_2 > 0, \beta_3 < 4\beta_2, (\eta_1, \eta_2) \propto (1, \pm i) \quad (30)$$

ここで取り扱った、 D_{4h} の Γ_5^+ 表現は、秩序変数が多次元表現に属する場合の最も簡単な例であるが、いくつかの重要な性質を示している。例えば、秩序変数が多次元表現に属しているときは、転移点で $U(1)$ ゲージ以外の対称性の破れもともなっている。(1, 0), (0, 1), (1, ± 1) 相では点群の対称性が破れているし、また (1, $\pm i$) 相では時間反転対称性が破れている。またこうして構成さ

変 換	偶パリティ	奇パリティ
フェルミオンの交換	$\psi(k) = \psi(-k)$	$d(k) = -d(-k)$
点 群	$g\psi(k) = \psi(\hat{D}(g)k)$	$gd(k) = d(\hat{D}(g)k)$
スピン空間での回転	$g\psi(k) = \psi(k)$	$gd(k) = \hat{D}(g)d(k)$
時間反転	$K\psi(k) = \psi(-k)^*$	$Kd(k) = -d(-k)^*$
$U(1)$ ゲージ	$\Phi\psi(k) = e^{i\theta}\psi(k)$	$\Phi d(k) = e^{i\theta}d(k)$

表 1

(a) 立方対称(O_h)の既約表現	$\Gamma_1^+ \Gamma_2^+$	: 1 次元表現
	Γ_3^+	: 2 次元表現
	$\Gamma_4^+ \Gamma_5^+$	: 3 次元表現
(b) 六方対称(D_{6h})の既約表現	$\Gamma_1^+ \Gamma_2^+ \Gamma_3^+ \Gamma_4^+$	: 1 次元表現
	$\Gamma_5^+ \Gamma_6^+$	: 2 次元表現
(c) 正方対称(D_{4h})の既約表現	$\Gamma_1^+ \Gamma_2^+ \Gamma_3^+ \Gamma_4^+$	: 1 次元表現
	Γ_5^+	: 2 次元表現

表 2

Γ_1^+	$1, k_x^2 + k_y^2 - 2k_z^2$	Γ_1^-	$xk_x + yk_y, zk_z$
Γ_2^+	$k_x k_y (k_x^2 - k_y^2)$	Γ_2^-	$xk_y - yk_x$
Γ_3^+	$k_x^2 - k_y^2$	Γ_3^-	$xk_x - yk_y$
Γ_4^+	$k_x k_y$	Γ_4^-	$xk_y + yk_x$
Γ_5^+	$\begin{cases} k_x k_z \\ k_y k_z \end{cases}$	Γ_5^-	$\begin{cases} xk_z \\ yk_z \end{cases}$

表 3

遍歴電子系の磁性と超伝導 (上田) [1]

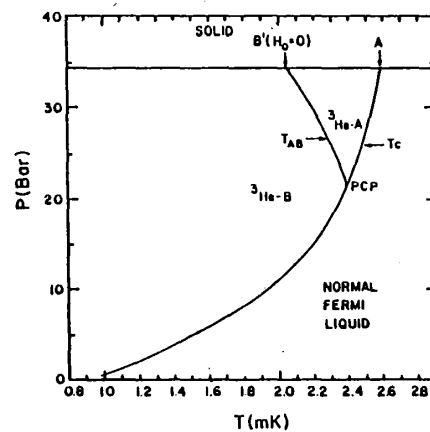


図 1

Wheatley

れた、安定な超伝導状態には縮退が存在していることが挙げられる。こうした縮退した超伝導状態においては、一般にはドメイン構造をとまなうことになる。特に時間反転対称性が破れているときには、ドメイン構造にとまなう秩序変数の変化と超伝導電流分布が絡み合って、多様な磁気的現象を示すことになる。

5. 異方的な超伝導体で現れる新しい現象

ここでは異方的な超伝導体で期待され（バルクの性質で）通常のBCS超伝導体では期待されないいくつかの現象について紹介する。

(1) 超伝導のペアポテンシャルが点状、あるいは線状でゼロになりうること。

(2) T_C の分裂、超伝導状態における多重相図

(3) H_{C2} の異方性

ここでは特に、(1),(2) ((2) に関しては、 UPt_3 を中心として) まとめたい。

[1] ベキ乗則

重い電子系の超伝導が発見されて直ちに電子相関の強さが認識されたのであるが、実験事実に基づいて異方的超伝導が議論されたのは、 UBe_{13} の比熱が最初である。 UBe_{13} の比熱は低温で T^3 に比例する。異方的な超伝導ではペアポテンシャルが点状あるいは線状でゼロになることが可能である。こうした場合の準粒子の励起スペクトラムを考える。準粒子のスペクトラムは、

$$\rho(\omega) = \sum_k \delta(\omega - E_k) \quad (31)$$

で定義されるが、それは ρ_0 をノーマルなフェルミ面における状態密度として、

$$\rho_0 \int_{|\Delta(k)| < \omega} \frac{\sqrt{\omega^2 - \Delta(k)^2}}{\omega} \frac{d\Omega_k}{4\pi} \quad (32)$$

と書くことができる。 $\Delta(k)$ が点状でゼロになる場合は、

$$\rho(\omega) \sim \rho_0 \left(\frac{\omega}{\Delta_0}\right)^2 \quad (33)$$

線状でゼロになる場合は、

$$\rho(\omega) \sim \rho_0 \left(\frac{\omega}{\Delta_0}\right) \quad (34)$$

となる。以上の結果より、比熱の温度依存性は

$$C \sim \begin{cases} T & \text{gapless} \\ T^2 & \text{line node} \\ T^3 & \text{point node} \end{cases} \quad (35)$$

一方核磁気緩和のスピン緩和率 T_1 は,

$$T_1^{-1} \sim \begin{cases} T & \text{gapless} \\ T^3 & \text{line node} \\ T^5 & \text{point node} \end{cases} \quad (36)$$

実際 CeCu_2Si_2 , UBe_{13} , UPt_3 については, 比熱, 核磁気緩和にべき乗則が観測されて [13,14], 超伝導状態において低エネルギー励起が存在していることを示している。また不純物散乱の効果についてふれると, 通常の超伝導体に磁性不純物が含まれていると状態密度の残るギャップレス状態ができることは古くから知られていたが, 異方的超伝導体では, 非磁性不純物によってもフェルミ面のところに有限の状態密度の残るギャップレス状態が形成される。

[2] UPt_3 における T_C の分裂と超伝導 [15]

UP_3 は六方晶の結晶で, UP_3 は T_c が約 0.5K でその上での比熱係数が 0.5 J/mol K^2 である典型的な重い電子系の超伝導体である。多くの実験家によって, 種々の物理量が測定された。比熱・超音波吸収の係数, 核磁気緩和率・熱伝導率などのべき乗則はエネルギーギャップが線状で消えているとするとすべて説明できる。ミューオンのスピン共鳴実験で磁場侵入長の測定より, c 軸に平行な成分と垂直な成分を区別して求めて, 線状のギャップノードは六方晶の c 軸に垂直な面内にあり, c 軸方向に点状のノードが存在することが明らかにされた [16]。また非常に重要な点として, T_C 以下でナイトシフトの変化がなくて, 超伝導状態は odd パリティを有している可能性が有力となっている。また比熱の測定から超伝導転移温度が図 2 に表されているように $T_{C1} = 0.51 \text{ K}$ と $T_{C2} = 0.46 \text{ K}$ に分裂していることがわかった [17,18]。一度超伝導に相転移したのちに, さらにもう一度相転移があるということは, クーパーペアが単純な 1 成分では表せない強い証拠である。さらに超音波吸収などの実験から図 3 にみられるように超伝導状態が A, B, C と 3 つの相にわかれている [19,20]。また圧力をかけることで, C 相がなくなる。一方時間反転対称性の破れた B 相は, きわめて重要な性質として, 自発的に磁気モーメントが生じる。最近ミューオンによるスピン共鳴実験で, 0.1 ガウス程度の磁場が T_{C2} 以下の温度で観測されている [21]。以上の磁気相図を説明するためにいくつかの提案がなされている。ナイトシフトの実験を重視するとトリプレット状態に絞られて来る。その代表的なものを以下に紹介したい。一般に, 与えられた結晶対称性のもとで, 可能なペアポテンシャルを群論的な視点から数えることが可能である。その中の縮退した状態をもってきて, 弱く対称性を破る摂動を加えて縮退をほどこし T_C の分裂を導くというのが基本的な考え方である。 D_{6h}^4 の対称性のもとで許されるペアポテンシャルの中で, パリティが odd の状態で, 縮退した 2 次元表現に属する状態が存在する。その基底関数を $(l_1(k), l_2(k))$ とすると, ペアポテンシャルは $\Delta(k) = [\eta_x l_1(k) + \eta_y l_2(k)] \tau_z$ と表され, 2 成分の複素ベクトルで特徴付けられる。これはペアポテンシャルの軌道部分が縮退している場合である [22]。その基底関数は $(l_1(k), l_2(k)) = (\text{Real}, \text{Imag})(k_x + ik_y)^2 k_z$ で与えられる。Sauls らはこのような考えに従っている。これに対して, 町田らは [15], ペアポテンシャルの縮退をもたらす内部自由度の起源として, スピン部分を考えた。このような場合には, $\Delta_k = l(k)(\eta_x \tau_x + \eta_y \tau_y + \eta_z \tau_z)$ と表される。ここで $l(k)$ は一次元表現の基底関数であり, Pauli のスピン関数を $\hat{\sigma}_i$ としたときに, $\tau_\lambda = i\hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_\lambda$ と表せる。このような議論を 1D シナリオという。両シナリオとも odd-parity の状態をあらわし

ていて、低温相が時間反転対称性を破っている。また弱く対称性を破る摂動としては、 $T_N = 5\text{K}$ の反強磁性が可能な候補となりうる。町田らの理論は最初スピン-軌道相互作用が弱いものと考えていた。スピン-軌道相互作用があると、トリプレット状態では線状のギャップ（ペアポテンシャル）が存在しないという Volovik[23], Blount[24] の理論があったからである。しかし最近の Yip[25] らの仕事では、スピン-軌道相互作用で既約表現の混成がおこななければ、線上のギャップが存在してもよいということが明らかになった。以上のことに基づいた最新の町田らの理論 [26] は、 E_{1u} 表現を用いたもので、

$$\Delta_{\uparrow,\uparrow}(k) = -(\eta_x + i\eta_y)k_z(k_x - ik_y)^2, \Delta_{\downarrow,\downarrow}(k) = (\eta_x - i\eta_y)k_z(k_x + ik_y)^2, \Delta_{\uparrow,\downarrow}(k) = 0, \Delta_{\downarrow,\uparrow}(k) = 0, \quad (37)$$

と表される。 B 相では η_x と η_y の相対的な位相差は、 $\pi/2$ と与えられる。フリーエネルギー密度は一般に、

$$f = f_{grad} + f_{bulk} \quad (38)$$

と表される。町田理論も、Sauls の理論も f_{bulk} は、

$$f = \alpha_0(T - T_{c1})|\eta_x|^2 + \alpha_0(T - T_{c2})|\eta_y|^2 + \frac{1}{2}\beta_1(|\eta_x|^2 + |\eta_y|^2)^2 + \frac{1}{2}\beta_2|\eta_x^2 + \eta_y^2|^2 \quad (39)$$

となるのに対して、空間変化を表す f_{grad} 項は [26],

$$f_{grad} = \sum_{j=x,y} [K_1^j(|D_x\eta_j|^2 + |D_y\eta_j|^2) + K_2^j|D_z\eta_j|^2] \quad (40)$$

と与えられ、Sauls の理論では、さらに

$$K_3[(D_x\eta_x)(D_y\eta_y)^* + c.c.] + K_4[(D_y\eta_x)(D_x\eta_y)^* + c.c.] + K_5[|D_x\eta_x|^2 + |D_x\eta_y|^2] \quad (41)$$

の項が付け加わっている。ただし $D_j = \partial/\partial x_j - eA_j$ はベクトルポテンシャルである。町田理論と Sauls の理論に違いがでるのは、 K_3, K_4 の項の存在である。この項は、 η_x と η_y の 2 成分を混合させて、 T_{c1} と T_{c2} とから出発する 2 つの H_{C2} 曲線を反発させる働きをする。従って磁場が特別の方向を向いたときに、たまたまこの項がゼロになり効かないことがあり、2 つの H_{C2} は交差するが、それ以外の方向に H をかけると反発し交差することはない。これに対して、町田らの理論では混合項が存在しなくて、2 つの H_{C2} 曲線には反発はおこらない。磁化 M と垂直な平面のどの方向に H をかけても、かならず H_{C2} は交差して相図に与える磁場効果は町田理論の方が自然に説明しているようである。しかし、実験の解釈については、いろいろの議論があるようである。また帯磁率に関していえば、町田理論では c 軸に平行（垂直）の方向の帯磁率が変化がない（減少する）のに対して、Sauls の理論では c 軸に垂直の帯磁率が変化がないという違いがある。現状では NMR の実験は Sauls[27] らをそして μSR の実験は町田らの結果を支持している [28]。これらの理論では、反強磁性の存在を仮定していて、また転移温度が分裂するのもそのためであると考えられている。圧力が加えられると、反強磁性が消失し、また転移温度の分裂もなくなることが最近実験的にも調べられているが、より詳細に消失のようすを確かめる必要がある。今後圧力/磁場/温度の 3 元相図をさまざまな実験を行って確立していかななくてはならない。また B

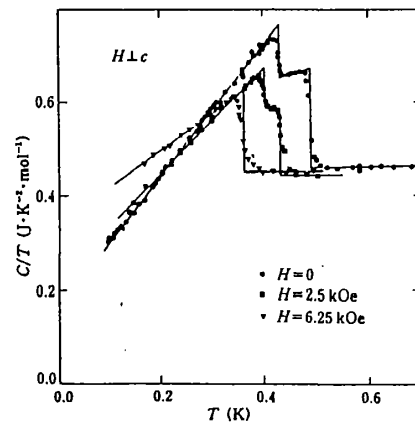
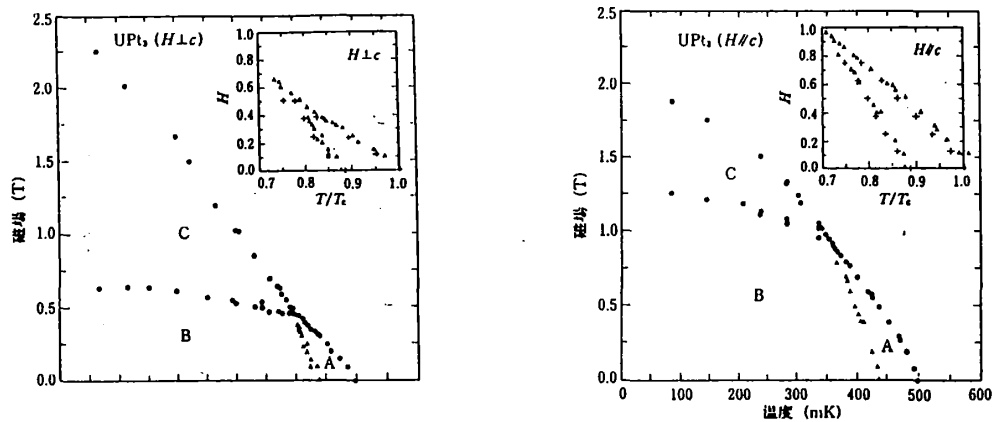


図 2

Hasselbach [18]

比熱による超伝導二段転移の様子⁴⁾。約 50 mK だけ分裂している二つの超伝導転移が c 面に印加した磁場によって次第に近づき、ついには消えていく。低温に外挿した値は縦軸を有限な所で切るのので、 $T \cong 0$ で $C = \gamma_0$ 。T と比熱は書けることに注意。

図 3 Andenwalla [19]



超音波吸収の実験から作られた相図。上(下)が磁場を c 軸に垂直(平行)にかけたもの。超伝導状態は三つの相(A, B, C)に分かれていることは明白である。

固体物理 (町田) [15]

相の磁束構造の研究も中性子解析の実験で始まっていて、 c 軸に垂直に磁場をかけた渦糸格子の構造が調べられている。[29]。また平野らの最近の理論[30]では、 B 相の磁束状態は複雑で、 η_x η_y の渦中心が一致する B 相、 η_x η_y の渦中心が交互に位置する B' 相、 η_x の渦中心を η_y が埋める形の B'' 相の3つの状態が予測されている。こうした新しい渦糸状態が系統的に調べられることは重要である。

6. 異方的な超伝導体のトンネル効果とその位相 [31]

トンネル分光は、超伝導体の電子状態、すなわち状態密度を探る重要な測定手段で[32]、従来型の超伝導体において、多くの成功を修めてきた。超伝導状態では、2つの電子が作るクーパペアがボーズ凝縮をしている。準粒子(電子)の励起スペクトルは、金属の状態と違ってギャップが形成されることが大きな特徴である。トンネル分光では、バルクの超伝導体の準粒子の状態密度を測定することによって、超伝導を特徴付けるペアポテンシャルの大きさが求められるものと考えられてきた。ペアポテンシャルとは超伝導体の中を運動する準粒子が感じるポテンシャルで、超伝導状態になって初めて現れる常伝導状態では存在しない量である。これまでのトンネル効果の理論は小数の例外をのぞいてほとんどが s 波的な BCS 超伝導体 (BCS 超伝導体では、準粒子がどのような方向に運動しても感じるペアポテンシャルは変わらない) を仮定したものであった [33,34]。異方的な超伝導体 (準粒子が運動する方向によって準粒子の感じるペアポテンシャルは変化する) のトンネル分光で何が観測されるのかは、実は十分にわかってはいなかった。一方高温超伝導体のペアポテンシャル (オーダーパラメーター) の持つ対称性に関する議論は今日きわめてさかんである。多くの実験がペアポテンシャルが d 波対称性を持つという事実とコンシステントな結果を得ているが、一方トンネル分光の実験では、さまざまなトンネルコンダクタンスのスペクトルが得られており、結論はでていない。BCS 理論で予測される U 字型のスペクトルから高温超伝導体のペアの対称性は s 波ではないかと提案された時期もあった [35]。しかし U 字型のスペクトル以外にも、 V 字型のスペクトル [36,37]、あるいは、ゼロバイアスのコンダクタンスが非常に高いものなどが存在しているのも事実である [38-41]。一方実験で観測されているゼロバイアスコンダクタンスピークの特徴は、以下のようにまとめられる。

1) ab 軸方向の接合系でよく観測されて、 c 軸方向ではあまりみられない。

2) スペクトルのピークが両わきにディップを伴い、ピークの高さが、バックグラウンドの2倍以上になる。

3) 薄膜の実験では転移温度以上の温度でなくなる。

ゼロバイアスのピークの存在は何か超伝導特性と関係しているようではあるが、少なくとも BCS 理論で説明することは困難である。

高温超伝導体のペアの対称性は、現段階で決まったわけではない [42-45] が、 d 波が有望視されている。 d 波超伝導体のトンネル効果の理論的な研究は、トンネル効果の物理、高温超伝導体の物理、さらには高温超伝導デバイス作製の上からも重要な問題になるであろう。高温超伝導体の出現は、トンネル効果という非常に原理的な問題を再考させる絶好の契機を我々に提起したといっても過言ではない。

超伝導状態では、2つの電子がクーバーペアを作り、ボーズ凝縮する。以下では、一重項の電子対に限定して考えて行きたい。(我々の方法論は、3重項状態に対しても拡張可能である。) 一般にペアポテンシャルは、 $\Delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ という非局所的な形でかけられる。もし一様な超伝導体を考えているのであれば、 $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ のみの関数となる。さらに、相対座標に関してフーリエ変換した関数 $\Delta(\mathbf{k})$ は一般に波数ベクトル $\mathbf{k}$ に依存する。波数ベクトル $\mathbf{k}$ に独立な場合が BCS 理論で議論されてきた s 波の超伝導体である。それに対して、高温超伝導体の対称性として有望視されている 2次元 $d_{x^2-y^2}$ 波のペアポテンシャル $\Delta(\mathbf{k})$ は、 $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta_0 \cos(2\gamma)$, $\exp(i\gamma) = k_x / |k|$ と表せる。但し、クーバーペアは、フェルミ面近傍の波数ベクトル $\mathbf{k}$ と $-\mathbf{k}$ の電子から作られているものと考えた。ペアポテンシャルは、フェルミ面 (2次元では線) 上で符号変化して4カ所でゼロになるのが特徴である。 d 波超伝導体ではバルクの超伝導体の状態密度は従来の BCS 的な超伝導体の U 字型とは異なり、 V 字型になることが知られている。問題は、常伝導/絶縁体/異方的 (d 波) 超伝導接合系で、このようなバルクの超伝導体の状態密度が、トンネルコンダクタンスにいかに関係されるのかという点である。つまり d 波超伝導体でえられるトンネルコンダクタンスは必ず V 字なのか? またもっと重要な効果を見失っていないのか注意しなくてはならない。以下 $d_{x^2-y^2}$ 波, d_{xy} 波の2種類の d 波が登場するのでその特徴を簡単に整理したい。 $d_{x^2-y^2}$ 波の超伝導体では、ペアポテンシャルが最大になる方向 X 軸と結晶軸 (a 軸) が一致するように関数型が仮定されている。これに対して、 d_{xy} 波の超伝導体では、 X 軸と結晶軸 (a 軸) のなす角度が 45 度になっている。

常伝導体/絶縁体/超伝導体接合系において、常伝導体から入射した電子は、電子として反射されるもの (normal 反射) とホールとして反射されるもの (アンドレーエフ反射) の2種類がある [47]。また超伝導体側に透過した際、電子的な準粒子とホールの準粒子の2種類があらわれる (図4参照)。ホールの準粒子が現れることが、超伝導が含まれた接合系の最大の特徴である。図4でわかるように、異方的な超伝導体を考えると、一般に電子 (準粒子) の運動する方向によって感じるペアポテンシャルが異なるという特徴がでてくる。電子的な準粒子が $\Delta(\theta_+)$, ホールの準粒子が $\Delta(\theta_-)$ を感じる。(但し $\theta_+ = \theta$, $\theta_- = \pi - \theta$) 実はこの性質は異方的な超伝導体に共通に現れる性質である。異方的な超伝導体界面における準粒子の反射透過過程を系統的に調べたのが Bruder らの仕事である [33]。一方常伝導/絶縁体/超伝導接合系で微弱な電場を加えた場合にいかなる電流が流れるかを計算することはトンネル効果の実験と比較するために必要である。常伝導/絶縁体/超伝導接合系を自由電子モデルで表して、常伝導体から s 波超伝導体に流れるトンネル電流を計算したのが, Blonder らの仕事である [48]。Blonder は、絶縁体をデルタ関数で簡単に表した。我々は、Bruder, Blonder らに従って、ペアポテンシャルが異方的な場合でも一般的に使うことのできるトンネルコンダクタンスの表式を導いた。簡単のために超伝導体/常伝導体の有効質量、フェルミ波数は等しいとした。(一般化しても本質的変更はない。)

$$\sigma(E) = \frac{\bar{\sigma}_S(E)}{\bar{\sigma}_N(E)}, \quad \bar{\sigma}_i(E) = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta \cos(\theta) \tilde{\sigma}_i(E, \theta), \quad (i = S, N), \quad (42)$$

ここで、 $\bar{\sigma}_S(E)$ と $\bar{\sigma}_N(E)$ はそれぞれ超伝導、常伝導状態のトンネルコンダクタンスで、 $\tilde{\sigma}_S(E, \theta)$ は、

$$\frac{16(1+|\Gamma_+|^2)\cos^4\theta + 4Z^2(1-|\Gamma_+\Gamma_-|^2)\cos^2\theta}{|4\cos^2\theta + Z^2\{1-\Gamma_+\Gamma_-\exp[i(\phi_- - \phi_+)]\}|^2} \quad (43)$$

と与えられる。 $\Gamma_{\pm}, \exp(i\phi_{\pm})$ は,

$$\Gamma_{\pm} = \frac{E}{|\Delta(\theta_{\pm})|} - \sqrt{\left(\frac{E}{|\Delta(\theta_{\pm})|}\right)^2 - 1}, \quad (44)$$

$$\exp(i\phi_{\pm}) = \Delta(\theta_{\pm})/|\Delta(\theta_{\pm})| \quad (45)$$

をみたしている。またフェルミエネルギー近傍では、 $\bar{\sigma}_N(E)$ は E にはほとんど依存せず、一定とみなされる。この式を見ると、絶縁体の高さを表すバリアーパラメーター Z がどんなに大きくなっても、 $1 = \Gamma_+\Gamma_-\exp[i(\phi_- - \phi_+)]$ がみたされていると、バリアーの高さと無関係に、 $\bar{\sigma}_S(E, \theta)$ は 2 になるという著しい性質があることがわかる。 $1 = \Gamma_+\Gamma_-\exp[i(\phi_- - \phi_+)]$ という条件は、半無限の超伝導体があったときに界面において束縛状態ができる条件を表した式である [49-52]。準粒子が常伝導体から超伝導体側へと運動する際に、絶縁体のバリアーの高さが高くなっても、準粒子のエネルギーと超伝導体界面に形成される一種の共鳴準位が一致すると、バリアーの影響をまったくうけないというきわめて強い性質を示している。一方この式で $\Delta(\theta_{\pm})$ を Δ_S という一定値でおきかえると s 波の超伝導に対して求められた Blonder の式を再現する。特に Z が大きい値をとる場合、規格化されたトンネルコンダクタンス $\sigma(E)$ はバルクな超伝導体の状態密度と一致する。従来のトンネルスペクトロスコピーで、超伝導体の状態密度が観測されると考えられてきたのも、紛れもなくこの理由のためである。

以下異方的な超伝導体を $d_{x^2-y^2}$ 対称性を持つ場合に仮定して、トンネルコンダクタンスの計算を行う。 $d_{x^2-y^2}$ 超伝導体の結晶軸の方向と界面の法線ベクトルのなす角度 α をいろいろと変化させながら計算を行った結果を図 5 に示す。電子的な準粒子とホール的な準粒子の感じるペアポテンシャルは、 $\Delta(\theta_+) = \Delta_0 \cos(2\theta - 2\alpha)$, $\Delta(\theta_-) = \Delta_0 \cos(2\theta + 2\alpha)$ とそれぞれ表される。図 5 からわかるように、 α が有限の時には、ゼロバイアスコンダクタンス $\sigma(0)$ が、 Z とともに、大きくなり、 $\sigma(E)$ がバルクの状態密度とは程遠い関数になることが大きな特徴である。 $\sigma(0)$ の α, Z に対する振舞いを少し考えてみよう。 $\bar{\sigma}_S(0, \theta)$ は

$$\frac{16\cos^4\theta}{8\cos^4\theta + \{1 + \exp[i(\phi_- - \phi_+)]\}Z^2(Z^2 + 4\cos^2\theta)} \quad (46)$$

と表される。 $\alpha = 0$ の場合は、 $\Delta(\theta_+)$ と $\Delta(\theta_-)$ が同じ符号を持つために、いかなる入射角で準粒子が打ち込まれても、 $\exp[i(\phi_- - \phi_+)]$ は 1 になるために、 Z が大きくなると $\bar{\sigma}_S(0, \theta)$ は急激に小さくなる。このような場合は、ゼロバイアスコンダクタンスピークは、現れない。しかしながら、 α が有限の大きさを持つようになると、ある入射角に対しては、 $\Delta(\theta_+)$ と $\Delta(\theta_-)$ は異なった符号を持ち、 $\exp[i(\phi_- - \phi_+)]$ は -1 となって、 $\bar{\sigma}_S(0, \theta)$ は Z の大きさと関係なく 2 になる。入射角について積分した $\bar{\sigma}_S(0)$ は、 Z が十分に大きいと $(\pi/4 > \alpha > 0)$ に対して $8\sin\alpha\cos(\pi/4)/\pi$ となり、 $(\pi/2 > \alpha > \pi/4)$ に対しては、 $[4 - 8\sin\alpha\cos(\pi/4)]/\pi$ となる。 $\sigma(0)$ の大きさは、エネルギーが高いバックグラウンドの値 $\sigma(E > \Delta_0)$ の 2 倍以上になるのが特徴である。以上みてきたよ

田仲，柏谷（応用物理）

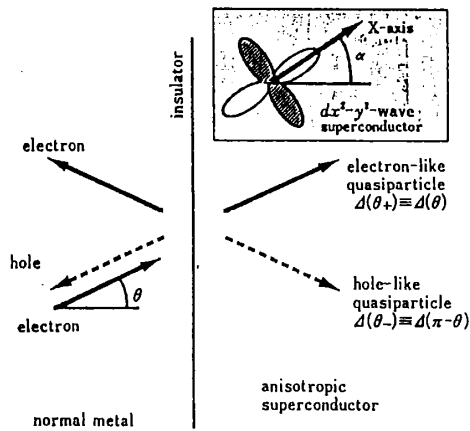
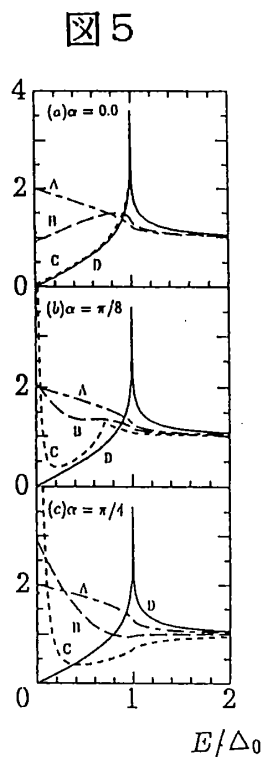


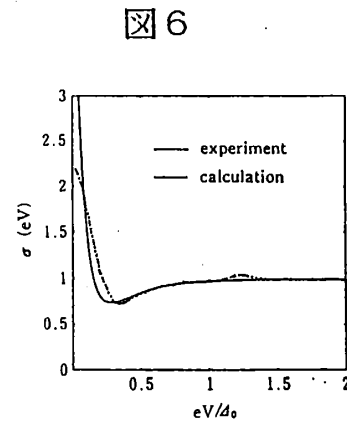
図 4

図 常伝導体/絶縁体/異方的超伝導体の界面における準粒子の散乱過程。角度 α は界面の法線ベクトルと X 軸 ($d_{x^2-y^2}$ 超伝導体の振幅が最大になる方向) のなす角度。ただし X 軸と超伝導体の結晶軸 (a 軸) は一致している。

Normalized Tunneling Conductance $\sigma(E)$



$N/I/d_{x^2-y^2}$ 波超伝導体の規格化された $\sigma(E)$ を E/Δ_0 として表した。トンネルは ab 面内でおこっている。(a) $\alpha=0$, (b) $\alpha=\pi/8$, (c) $\alpha=\pi/4$, A: $Z=0$, B: $Z=1$, C: $Z=5$, D: d 波超伝導体のバルクの状態密度。ただし Z は界面の絶縁体の効果をデルタ関数で $\delta(x)$ と表した H と $Z=2mH/\hbar^2 k_F$ の関係を持つ。(k_F はフェルミ波数)



実験と理論解析 (STM のティップの特徴を現象論的にとりいれた) を比較した図。

又 献 50) では YBCO (100) のデータとの比較がなされている。ゼロバイアスピークが (100) 表面で観察されるならば、YBCO は d_{xy} 対称性を持つことを意味するが、サンプル表面にはさまざまな方位のステップが多く存在するために、この実験だけから対称性を決定することはできない。実際 (110) 表面でも多くのゼロバイアスピークが観察できる。今後、配向性の高いサンプルにより実験を継続的に行う必要がある。

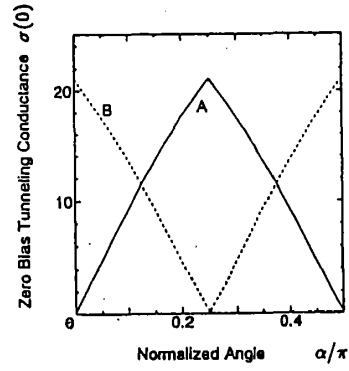
うに、 $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導体の界面での散乱問題は、ペアポテンシャルの大きさだけではなくて、位相までも絡んだ問題になっている。また我々の理論的計算は、実験でえられているゼロバイアスピークの特徴と定性的に一致している（図6）。

次にこの $d_{x^2-y^2}$ 対称性以外に高温超伝導体で有望視されている、いくつかの対称性と $\sigma(0)$ の大きさとの関係を調べてみよう。まず電荷ゆらぎが機構にからんでいる時に、 d_{xy} 対称性が提案されている。このようなときは、 $\Delta(\theta_{\pm}) = \sin(2\theta \mp 2\alpha)$ と表される [53]。ゼロバイアスピーク $\sigma(0)$ の大きさを α の関数として、図7に表した。 $d_{x^2-y^2}$ 波と違い $\alpha = \pi/4$ のところで、ゼロになっている。ところで $d_{x^2-y^2}$ 超伝導体に s 波の成分が混じった状態では、どのような結果になるのかも調べることができる。まず $s+d$ 波状態を考えてみよう。 $\Delta(\theta_{\pm})$ はそれぞれ $\Delta(\theta_+) = \Delta_S + \Delta_0 \cos[2(\theta - \alpha)]$, $\Delta(\theta_-) = \Delta_S + \Delta_0 \cos[2(\theta + \alpha)]$ と表される。この状態では、 $\Delta_S > \Delta_0$ であるとフェルミ面の上で $\Delta(\theta)$ が符号変化しない。（つまりいかなる θ に対して、 $\Delta(\theta_+)$, $\Delta(\theta_-)$ が同じ符号を持つ。）こうした場合はゼロバイアスのピークは消滅する。これに対して、 $\Delta_S < \Delta_0$ であるとある入射角に対して $\Delta(\theta_+)$ と $\Delta(\theta_-)$ が異なる符号をもつため、ゼロバイアスピークが現れる。 $\Delta_S < \Delta_0$ の時の、 σ_0 の α 依存性を図8に示した。またいわゆる s 波ではなくて、異方的な s 波、拡張 s 波という状態も議論されている。この場合は、 $\Delta(\theta_+) = \Delta_S + \Delta_0 \cos[4(\theta - \alpha)]$, $\Delta(\theta_-) = \Delta_S + \Delta_0 \cos[4(\theta + \alpha)]$ と表される。 $s + d_{x^2-y^2}$ 波の場合と同様に、 $\Delta_S > \Delta_0$ の場合にはゼロバイアスピークは現れず、 $\Delta_S < \Delta_0$ の場合にはゼロバイアスピークは存在する。図9は、 $\sigma(0)$ を α の関数として、 $\Delta_S < \Delta_0$ の場合に、表したものである。 $\sigma(0)$ の α 依存性は、図6-9で明らかになるように、ペアの対称性によって異なっている。（ゼロバイアスピークの存在は、直ちにペアの対称性が $d_{x^2-y^2}$ 波になっていることを示すのではなくて、フェルミ面で符号反転するさまざまな対称性の可能性を残している。）一方ペアポテンシャルが $s + id_{x^2-y^2}$ 波の場合はすべての入射角に対して $\exp[i(\phi_- - \phi_+)] \neq -1$ が成立するためにゼロバイアスのピークは見られない。（ $s + id_{x^2-y^2}$ 波状態では、バルクの超伝導状態においてもエネルギーギャップが存在している。）図4で $\alpha = 0$ かつ絶縁体が厚い場合には、入射粒子のうち $\theta = 0$ の成分のトンネルコンダクタンスに与える寄与が強調され、さらに $\theta = 0$ の方向ではペアポテンシャルが大きくなっているために、U字型の状態密度が得られる。

一方 ab 面内をトンネルする場合だけでなく、準粒子が c 軸 (z 軸) 方向をトンネルする場合の $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導体のトンネルコンダクタンスも理論的に計算可能である。この場合は図10に示されているように、トンネルコンダクタンスはバリアーが高くなると (Z が大きくなると) $d_{x^2-y^2}$ 超伝導体のバルクの状態密度に一致する。 c 軸方向の接合では超伝導体に透過した電子的な準粒子とホール的な準粒子の感じるペアポテンシャルがいかなる入射方向に対しても一致するために、ゼロバイアスのピークは期待されない。最近 c 軸配向性のよいサンプルで、V字型のスペクトルが見られている [37]。

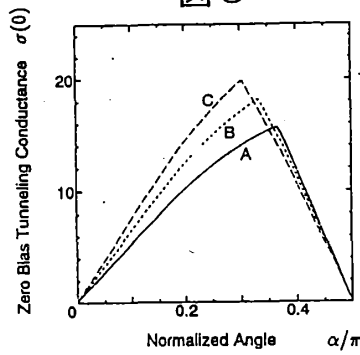
これまでトンネル分光では、超伝導のペアポテンシャルの大きさしか見られないと考えられてきたために、ここ1, 2年STM以外のトンネル効果の実験で、超伝導体の位相を直接に見ようと試みが提案あるいは実験されている [46, 54]。しかし、常伝導/異方的超伝導接合系においては、位相の効果も現れていたのである。ゼロバイアスのピークはまさにその現れなのである。ゼロバイアスのピークの起源は、準粒子の干渉効果であり、 d 波超伝導体（異方的超伝導体）界面における準粒子の共鳴状態（束縛状態）に起因している。最近柏谷は、不均一超伝導体に現れ

図 7



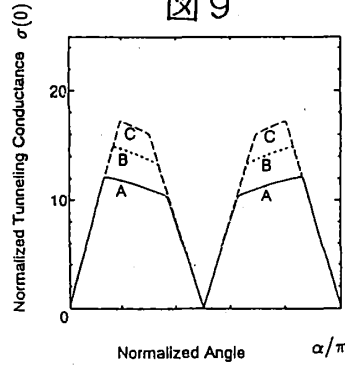
$d_{x^2-y^2}$ 波超伝導体と d_{xy} 波超伝導体におけるゼロバイアスピークの α 依存性. ただしバリアパラメータ $Z=5$.

図 8



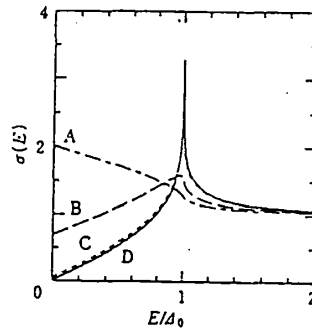
$s+d_{x^2-y^2}$ 波超伝導体におけるゼロバイアスピークの α 依存性. ただしバリアパラメータ $Z=5$.
A: $\Delta_0/\Delta_1 = 1.5$, B: $\Delta_0/\Delta_1 = 2.0$, C: $\Delta_0/\Delta_1 = 3.0$.

図 9



拡張型 s 波超伝導体におけるゼロバイアスピークの α 依存性. ただしバリアパラメータ $Z=5$.
A: $\Delta_0/\Delta_1 = 1.5$, B: $\Delta_0/\Delta_1 = 2.0$, C: $\Delta_0/\Delta_1 = 3.0$.

図 10



$N/I/d_{x^2-y^2}$ 波超伝導体の規格化された $\sigma(E)$ を E/Δ_0 として表した. トンネルは c 軸方向で起こっている. A: $Z=0$, B: $Z=1$, C: $Z=5$, D: d 波超伝導体のバルクの状態密度.

田仲, 柏谷

る様々なゼロエネルギー状態を整理することで、 d 波超伝導体（異方的超伝導体）界面における準粒子の共鳴状態の意義を明らかにした[55]。常伝導／超伝導接合系で界面が十分にコントロールされた接合系が、系統的に作られることで、より詳細なペアの対称性は識別できるであろう[56]。

7. d 波超伝導体のジョセフソン効果

異方的な超伝導体の特に d 波の超伝導体の位相干渉効果をみようという面白い実験的試みが最近いくつかなされている。特に Wollman らの Corner SQUID の研究は、注目されている[46]。この実験では位相の干渉効果を新しいタイプの SQUID を使って行った点に意義がある。Wollman らは全電流の磁束依存性を測定して、 a 軸方向を流れる超流動と b 軸方向を流れる超伝導電流は位相が π だけずれていることを実験的に示した。普通の超伝導と位相に π だけずれのある場合の SQUID での電流の磁束依存性を図 1 1 に示す。この SQUID では、従来とは磁場の依存性が π だけずれているために、 π 接合とも呼ばれている。また最近では Mathai らが[57]、類似の実験を行って、高温超伝導体の対称性が d 波であることを確かめている。Mathai らは外部磁場に対して circulating 電流がどのように依存するのかを実験的に調べた（図 1 2）。circulating 電流、インダクタンスを J, L とすると $(LJ + \Phi)$ は図 1 2 (b) の場合は、 $n\Phi_0 = (0, \pm 1, \pm 2, \dots)\Phi_0$ 、 $(LJ + \Phi)$ は図 1 2 (a) の場合は、 $n\Phi_0 = (\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots)\Phi_0$ となる。この場合は a 軸 b 軸を流れる電流に π だけの位相のシフトがあるからである。実際 Mathai らの実験では、この理論的な予測をかなりの精度で検証している。ジョセフソン効果に関連して、いくつかの新しい実験方法が考案されとくに米国において実験されているのが現状である[58]。このような状況下において、 d 波／ s 波超伝導接合系のトンネル特性をミクロな電子論に基づいて調べることは意義がある。そこで我々は、 s 波超伝導体と d 波超伝導体、あるいは d 波超伝導体と d 波超伝導体の間を流れるジョセフソン電流の計算を行った。ここでは s 波／ d 波接合系を考えてみる。ここでは、対称性が $d_{x^2-y^2}$ 波であるとしてみる。さらに超伝導体は 2 次元性が強いものとする。図 1 3 の接合で、 a 軸配向の超伝導とは $\beta = 0$ 、 b 軸配向の超伝導とは $\beta = \pi/2$ に対応している。我々のミクロな計算に基づけば、 a 軸配向の依存性が $\sin(\varphi)$ ならば、 b 軸配向では $\sin(\varphi + \pi)$ になる。一方、 c 軸配向では、（接合面が ab 面） $\sin(2\varphi)$ となり、超伝導電流の絶対値もきわめて小さいことが予想される[59]。ここでは界面で準粒子の運動量が保存されるものと考えている。またこのような奇妙な位相依存性は、 s 波／ d 波接合 d 波／ d 波接合の ab 軸接合において、 ab 面内で接合面を 45 度傾けても（misorientation 効果）得られる。我々はさらに、 ab 軸配向した CORNER SQUID、および CORNER Junction の最大超伝導電流の磁場依存性を、研究した。その結果、Wollman らの実験はミクロな視点からみて、 d 波とコンシステントであることがわかった。一方図 1 3 で β が一般の角度をとる場合、接合系の自由エネルギーが $\varphi = 0, \pi$ 以外の角度で安定になるという状況が存在することが明らかになった。同じことは、 d 波／ d 波接合系（図 1 4）でもおこっている。この点については現在詳細な研究を行っている。特に界面に形成されるゼロエネルギー状態がジョセフソン電流にきわめて重要な働きをすることが明らかになってきた。ジョセフソン電流は温度を下げるときに温度の関数として、非単調な振舞いを示す。

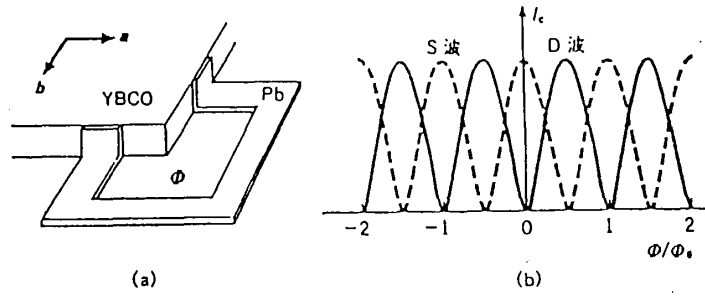


図 1 1

Wollman [46]

真木 [63]

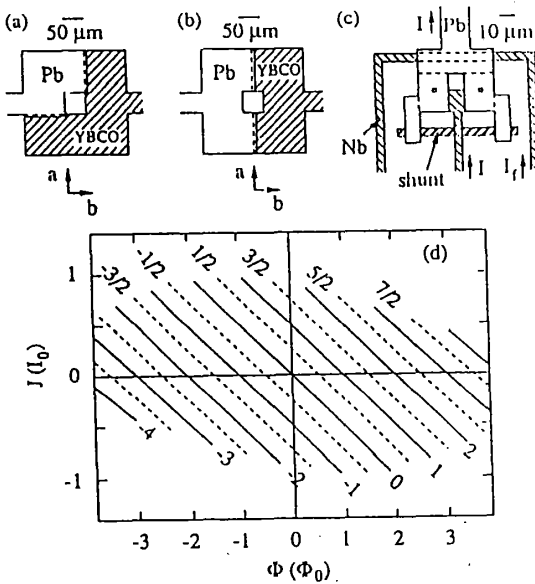


FIG. 1. (a) Schematic of type a-b sample SQUID, dashed lines show location of YBCO-Ag-PbIn edge junctions, (b) type a-a SQUID, (c) Nb-PbIn sensor SQUID showing bias current I and feedback current I_f . (d) Solid lines show schematic $J(\Phi)$ for SQUID with $\delta_A = 0$. Segment labels indicate total number of flux quanta in the SQUID loop. Dashed lines show schematic $J(\Phi)$ for SQUID with $\delta_A = \pi$.

図 1 2

Mathai [57]

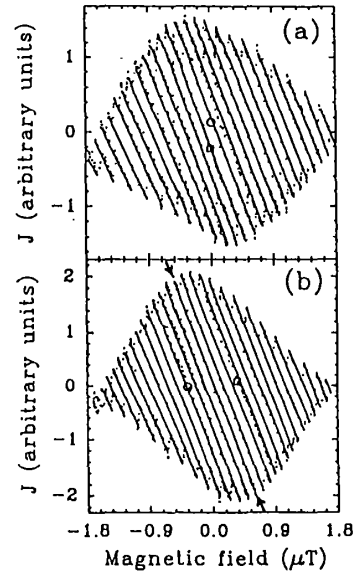
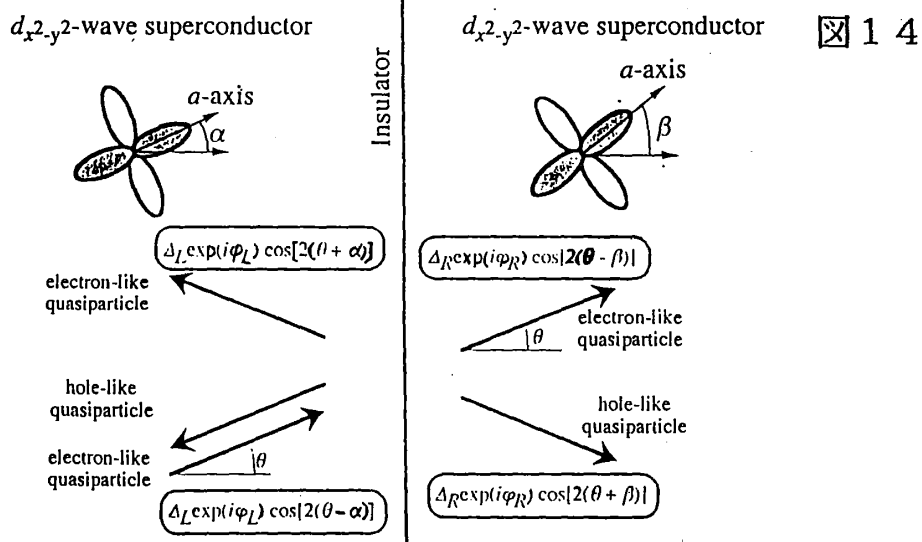
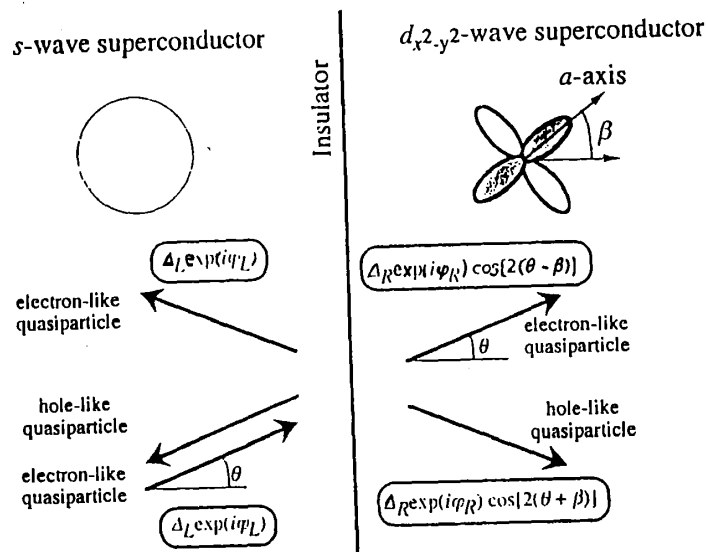


FIG. 2. (a) Dots are measured J vs magnetic field for SQUID a-b1 with positive sensor bias. Open square shows ending SQUID state n for positive data. Lines represent data with negative sensor bias (for time-reversal comparison, these data have been reversed about J and B axes). Open circle shows beginning state for negative data set, i.e., state $-n$ taking into account the time-reversal transformation. Note circle lies adjacent to segment n , i.e., on $n+1$, so that $n+1 = -n$. Hence circle is on $n = +\frac{1}{2}$, square on $-\frac{1}{2}$, and no state maps to itself. (b) Corresponding data for SQUID a-a1. The ending SQUID state n for positive bias (open square) and the time-reversed starting state $-n$ for the negative data set (open circle) obey $n-6 = -n$. Hence the square and circle are on $n = \pm 3$ and half way between is segment which time reverses to itself, the $n = 0$ state, indicated by arrows.

Y. Tanaka, S. Kashiwaya

図 1 3



以下参考までに重い電子系の超伝導体（ここでは3次元系を考える）に関するトンネル接合、ジョセフソン接合について考察を加えておく。トンネル接合では、常伝導／絶縁体／超伝導接合系におけるゼロバイアスコンダクタンスピークに特に注目する。ジョセフソン接合では、図11に示したようなコーナー接合において、超伝導電流が磁場にかに依存するのかをみていきたい。

重い電子系の超伝導体の結晶の対称性は O_h , D_{6h} , D_{4h} などいろいろ考えられる。超伝導が d 波であるとして定性的な議論をおこなってみよう。（ UPt_3 のように p 波の場合はより複雑になる。）例えば UBe_{13} のように、 O_h 対称性の場合、既約表現は、 Γ_i^+ ($i=1,5$) と5種（但し Γ_3^+ は2重、 Γ_4^+, Γ_5^+ は3重に縮退している。）ここでは d 波超伝導体／常伝導金属ではゼロバイアスピークの存在、 s 波超伝導体／ d 波超伝導体接合系では、ジョセフソン電流の存在、さらには Corner SQUID の磁場依存性（ π 接合になるのかどうか）について考えてみる。簡単のために接合面は xy , xz , yz 面とする。（それぞれ xy 面接合、 xz 面接合、 yz 面接合と呼ぶ）電流と位相差の関係が

- [1] $\sin(\varphi)$ になるもの (0 接合)
- [2] $\Phi = 0$ で電流が最小になるもの, (π 接合)
- [3] 振動の周期が半分になるもの, ($1/2$ 倍周期接合)

がある。

コーナー SQUID は、2つの異なる面を用いてつくられていて、組合せは xy/xz , xy/yz , xz/yz 面接合の3種類が考えられうる。その結果得られた SQUID は、

- [1] $\Phi = 0$ で電流が最大になるもの (0 SQUID)
- [2] $\Phi = 0$ で電流が最小になるもの, (π SQUID)
- [3] 振動の周期が半分になるもの, ($1/2$ 倍周期 SQUID)

がある。

[1] Γ_1^+

s 波対称性

$$\Psi(\Gamma_1^+; \mathbf{k}) = 1$$

- (1) トンネル効果 ゼロバイアスピークは期待されない。
- (2) ジョセフソン効果 すべての接合面で 0 接合
- (3) CORNER SQUID すべての組合せで 0 SQUID

[2] Γ_2^+

$$\Psi(\Gamma_2^+; \mathbf{k}) = (k_x^2 - k_y^2)(k_x^2 - k_z^2)(k_y^2 - k_z^2)$$

- (1) トンネル効果 ゼロバイアスピークは期待されない。
- (2) ジョセフソン効果 すべての接合面で ($1/2$ 倍周期接合)。
- (3) CORNER SQUID xy/xz , xz/yz , xy/yz すべての組合せで $1/2$ 倍周期 SQUID

[3] Γ_3^+

$$\Psi(\Gamma_3^+, 1; \mathbf{k}) = 2k_z^2 - k_x^2 - k_y^2$$

- (1) トンネル効果 ゼロバイアスピークは期待されない。
- (2) ジョセフソン効果 zx 面接合, zy 面接合は 0 接合 xy 面接合は π 接合。
- (3) CORNER SQUID $xz/xy, yz/xy$ の組合せで π SQUID。残りは, 0 SQUID。

$$\Psi(\Gamma_3^+, 2; \mathbf{k}) = \sqrt{3}(k_x^2 - k_y^2)$$

- (1) トンネル効果 ゼロバイアスピークは期待されない。
- (2) ジョセフソン効果 yz 面接合が 0 接合 xz 面接合は π 接合 xy 面接合では $1/2$ 倍周期接合。
- (3) CORNER SQUID xz/yz の組合せで π SQUID

$$[4]\Gamma_4^+$$

$$\Psi(\Gamma_4^+, 1; \mathbf{k}) = k_y k_z (k_y^2 - k_z^2)$$

- (1) トンネル効果 ゼロバイアスピークは xy 面接合, xz 面接合で期待される。
- (2) ジョセフソン効果 すべての接合面で ($1/2$ 倍周期接合)。
- (3) CORNER SQUID すべての組合せで $1/2$ 倍周期 SQUID

$$\Psi(\Gamma_4^+, 2; \mathbf{k}) = k_x k_z (k_x^2 - k_z^2)$$

- (1) トンネル効果 ゼロバイアスピークは xy 面接合 zy 面接合で期待される。
- (2) ジョセフソン効果 すべての接合面で ($1/2$ 倍周期接合)。
- (3) CORNER SQUID すべてのくみあわせで $1/2$ 倍周期 SQUID

$$\Psi(\Gamma_4^+, 3; \mathbf{k}) = k_x k_y (k_x^2 - k_y^2)$$

- (1) トンネル効果 ゼロバイアスピークは xz 面接合, yz 面接合で期待される。
- (2) ジョセフソン効果 すべての接合面で ($1/2$ 倍周期接合)。
- (3) CORNER SQUID すべてのくみあわせで $1/2$ 倍周期 SQUID

$$[5]\Gamma_5^+$$

$$\Psi(\Gamma_5^+, 1; \mathbf{k}) = k_y k_z$$

- (1) トンネル効果 ゼロバイアスピークは xy, xz 面接合の時に現れる。
- (2) ジョセフソン効果 すべての接合面で ($1/2$ 倍周期接合)。
- (3) CORNER SQUID すべてのくみあわせで $1/2$ 倍周期 SQUID

$$\Psi(\Gamma_5^+, 2; \mathbf{k}) = k_x k_z$$

- (1) トンネル効果 ゼロバイアスピークは xy, yz 面接合の時に現れる。
- (2) ジョセフソン効果 すべての接合面で ($1/2$ 倍周期接合)。
- (3) CORNER SQUID すべてのくみあわせで $1/2$ 倍周期 SQUID

$$\Psi(\Gamma_5^+, 3; \mathbf{k}) = k_x k_y$$

- (1) トンネル効果 ゼロバイアスピークは xz, yz 面接合の時に現れる。
- (2) ジョセフソン効果 すべての接合面で ($1/2$ 倍周期接合)。
- (3) CORNER SQUID すべてのくみあわせで $1/2$ 倍周期 SQUID

D_{6h} , D_{4h} 対称性の既約表現についても同様の考察ができる。トンネル電流, ジョセフソン電流に関して今後詳細な計算を計画している。異方的超伝導体の界面の物理は今後発展が期待される。特にトリプレット状態, 非ユニタリー状態のトンネル効果, ジョセフソン効果の研究も UPt_3 を理解する上で必要になるであろう。

8. まとめ

以上異方的な超伝導に関する基本的な性質と特にその位相と関わった最近の研究を紹介してきた。超伝導の研究には電子相関の強い系でいかに超伝導が発現するのか電子間相互作用を真剣に考えて, 明らかにする研究が一方にある。しかし, 一方で従来とは異なる異方的な超伝導体がいかなる異常な物性を示すのかあきらかにするのも重要な研究である。NMR, 比熱, 超音波吸収, 磁場侵入長のようにバルクの性質にも温度のべき乗則としての異常があらわれてくるが, トンネル効果, ジョセフソン効果には, 位相の情報が直接にはいってくるだけに, 非常に興味深い。高温超伝導体では, トンネル効果, ジョセフソン効果, あるいは位相干渉効果をしらべるために, 工夫したいろいろな実験が近年アメリカを中心に, 数多く現れてきた。これに対して重い電子系では, まだこうした研究は十分ではない。重い電子系は3次元系であり, 高温超伝導体よりもはるかに豊かなペアポテンシャルの内部自由度をもっている。 UBe_{13} あるいは, UPt_3 といった超伝導体の内部構造をしるうえでも, トンネル効果, コーナー SQUID などの実験が配向性のはっきりしたサンプルで系統的に行われることを期待したい。また現在高温超伝導体では磁束の示す複雑な熱力学的運動, すなわち融解現象が多くの研究者によって調べられている。しかし, その多くが s 波の GL 理論を基調にしたものである。しかし, 高温超伝導体は異方性のある d 波超伝導体である可能性がきわめてつよい。また, d 波で (フェルミ面で符号変化する系で) なければ期待できない面白い現象も指摘されつつある [60-62]。磁束の融解, 巨視的運動, ピンどめに関しても d 波の視点から調べる必要性があるように思われる。異方的超伝導体の示す物性は今後発展が期待されるきわめて重要な分野である。

最後になるが, 重い電子系特に UPt_3 の超伝導特性に関連して重要な点をまとめると以下のようになる。

- [1] 異方性。ペアポテンシャルが異方的になっているために, 準粒子の感じるペアポテンシャルが準粒子の運動方向によって異なる。
- [2] 複数の秩序の共存。その結果, 結晶群の対称性の低下, 時間反転対称性の破れ。
- [3] 非ユニタリー状態の出現。

参考文献

- [1] 遍歴電子系の磁性と超伝導（電子相関の強い系の超伝導）上田和夫， 裳華房
- [2] M.Sigrist and K.Ueda: Rev. Mod. Phys. **63** 679 (1991).
- [3] F.C.Steglich, *et.al*, Phys. Rev. Lett. **43** 1892 (1979).
- [4] H.R.Ott *et.al*, Phys. Rev. Lett. **50** 1595 (1983).
- [5] G.R.Stewart *et.al*, Phys. Rev. Lett. **52** 679 (1984).
- [6] J.C.Bednorz and K.A.Muller, Z. Phys. B **64** 189 (1984).
- [7] M.K.Wu, *et.al*, Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).
- [8] H.K.Maeda, *et.al*, Jpn. J. Appl. Phys. **27** L209 (1988).
- [9] Z.Z.Sheng, *et.al*, Nature **332** 138 (1988).
- [10] D.A.Jerome, *et.al*, J. Phys. Lett. (Paris), **41**, L95 (1980).
- [11] L.N. Cooper, Phys. Rev. **104** (1956) 1189.
- [12] A.J. Legget, Rev. Mod. Phys. **47** (1975) 331.
Wheatley, J.C. Rev. Mod. Phys. **47**, 415 (1975).
- [13] H.R. Ott *et.al*, Phys. Rev. Lett. **52**, (1984) 1915.
- [14] D.E. MacLaughlin *et.al*, Phys. Rev. B **53** (1984) 1833.
- [15] 町田一成，固体物理 **28** 664 (1993), Prog. Theor. Phys. Suppl. **108** 229 1992.
- [16] C. Broholm, *et.al*, Phys. Rev. Lett. **65** 2062 (1990).
- [17] R.A. Fisher *et.al*, Phys. Rev. Lett. **62** 1411 (1989).
- [18] K. Hasselbach, *et.al*, Phys. Rev. Lett. **63** 93 (1989).
- [19] S. Andenwalla, *et.al*, Phys. Rev. Lett. **65** 2298 (1990).
- [20] G. Bruls, *et.al*, Phys. Rev. Lett. **65** 2294 (1990).
- [21] G.M. Luke, *et.al*, Phys. Rev. Lett. **71** 1466 (1993).
- [22] J.A. Sauls; Adv. Phys. **43** 113 (1994).
- [23] G.E. Volovik and L.P. Gor'kov, Sov. Phys. JETP **61**, 843 (1985).
- [24] E.I. Blount, Phys. Rev. B **32**, 2935 (1985).
- [25] S. Yip, and A. Garg, Phys. Rev. B **48**, 3304, (1993).
- [26] K. Machida, T. Ohmi and M. Ozaki, Jour. Phys. Soc. Jpn. **61**, 1067 (1995).
- [27] Y. Kohori *et.al*, J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 2263 (1987).
- [28] G.M. Luke, *et.al*, Phys. Lett. **A157** 173 (1991).
- [29] R.N. Kleiman, *et.al*, Phys. Rev. Lett. **69** 3120 (1992).
- [30] Y. Hirano, T. Fujita, K. Machida and T. Ohmi, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 210 (1995).
- [31] Y. Tanaka, S. Kashiwaya, Phys. Rev. Lett. **74**, 3451 (1995), 応用物理, 4月号, (1995). これらの論文ではコンダクタンスを角度平均して求めるときにウェイトの係数 $\cos\theta$ が考慮されていないが、本文中で行ったようにこの係数の効果を考慮にいれても本質はかわらない。
- [32] E. L. Wolf. *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy* (Oxford University Press, New York, 1985).
- [33] A. Millis, D. Rainer, and J. Sauls, Phys. Rev. B **38** 4504 (1998).
- [34] Chr. Bruder, Phys. Rev. B **41**, 4017 (1990).

- [35]T. Hasegawa and K. Kitazawa, J. Phys. Chem. Solids **54**, 1351 (1993).
- [36]H.L.Edward, *et.al*, Phys. Rev. Lett. **69** 2967
- [37]C. Manabe, M. Oda, and M. Ido, to be published in Physica C.
- [38]T. Walsh, Int. J. Mod. Phys. **6**, 125 (1992).
- [39]I. Iguchi, Physica C **185-189**, 241 (1991).
- [40]S. Kashiwaya, M. Koyanagi, M. Matuda, and K. Kajimura Physica B **194-196**, 2119 (1994).
- [41]J. Lesueur, L.H. Greene, W.L. Feldmann, and A. Inam, Physica C **191**, 325 (1992)
- [42] 日本物理学会誌 7月号 1994年
- [43]P. Chaudhari and Shawn-Yu Lin, Phys. Rev. Lett. **72**, 1084 (1994).
- [44]A.G. Sun, D.A. Gajewski, M.B. Maple, and R.C.Dynes, Phys. Rev. Lett. **72** 2267(1994).
- [45]P. Monthoux, A.V. Balatsky, and D. Pines: Phys.Rev.B **47** 6069(1993)
- [46]D. A. Wollman, *et.al*, Phys. Rev. Lett. **71** 2134(1993), Phys. Rev. Lett. **74** 797(1995).
- [47]A.F. Andreev Zh. Eksp. Teor. Fiz. **46**, 1823(1964). [Sov. Phys.-JETP **19**, 1228(1964)].
- [48]G.E. Blonder, M. Tinkham, and T.M. Klapwidjk, Phys. Rev. B**25**, 4515 (1982).
- [49]C.R. Hu Phys. Rev. Lett. **72**, 1526 (1994), Jian Yong and C.R. Hu, Phys. Rev. B **50**, 16766(1994).
- [50]S. Kashiwaya, Y. Tanaka, M. Koyanagi and K. Kajimura, Phys. Rev. B. **51** 1350 (1995).
- [51]M. Matsumoto and H. Shiba, Jour. Phys. Soc. Jpn. **64**, 1703(1995). to be published in Jour. Phys. Soc. Jpn.
- [52]Y. Nagato and K. Nagai, to be published.
- [53]O. Narikiyo and K. Miyake, Solid State Commun. **90**, 333 (1994).
- [54]Y. Ohhashi, J. Phys. Soc. Jpn, **64**, 887 (1995).
- [55]S. Kashiwaya, Y. Tanaka, M. Koyanagi and K. Kajimura, Jap. Jour. Appl. Phys. **34**, 4555 (1995), to be published in J. Phys. Chem. Solid
- [56]Wollman らの実験では, 拡張 s 波は否定されている。また d_{xy} 対称性の超伝導体は s 波の超伝導体との間の超伝導電流が流れにくくなるという問題がある。また異方的な超伝導体界面では時間反転対称性が破れている可能性がある。そのような時には $s + id_{x^2-y^2}$ 状態が界面近傍で形成されている可能性がある。トンネルコンダクタンスは U 字型に近いものが期待される。どのような場合に時間反転の破れた状態が形成されるのかを明らかにする必要がある。
- [57]A. Mathai, *etal.*, Phys. Rev. Lett. **74**, 4523 (1995).
- [58]C.C. Tsuei, *et.al*, Phys. Rev. Lett. **73**, 593 (1994).
- [59]Y. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **72**, 3871 (1994).
- [60]D. Dominguez, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 2773 (1994).
- [61]F.V. Kusmartsev, Phys. Rev. Lett. **69**, 2268 (1992).
- [62]H. Kawamura, J. Phys. Soc. Jpn, **64**, 711 (1995).
- [63] 真木和美, 岩波 **64**, 315 (1994).