

トンネル現象を用いた重い電子系における
多重超伝導相の研究

2015

郷地 順

兵庫県立大学大学院物質理学研究科

論文内容の要旨

論文題目 「トンネル現象を用いた重い電子系の多重超伝導相の研究」

ウラン化合物の UPt_3 と UBe_{13} は重い電子系超伝導体として知られ、その超伝導状態は BCS 理論で説明できる従来型の超伝導ではなく、スピン三重項超伝導体であると考えられている。このような超伝導状態は内部自由度をもつため、外部パラメータにより多重の超伝導相が表れる可能性がある。本研究では、トンネル現象であるジョセフソン効果と点接合分光を用いて、この多重超伝導相について調べた。

UPt_3 は温度と磁場に対して異なる 3 つの超伝導状態 (A, B, C 相) を持ち、超伝導の秩序変数の候補として E_{2u} モデルと E_{1u} モデルが提案されている。その超伝導ギャップ構造は、いずれも B 相でフェルミ面の両極に point node をもつが、 E_{2u} では赤道面内に line node をもつものに対し、 E_{1u} ではもたない。この違いを検証するため点接合分光の測定を行ったところ、単結晶の a , b , c 軸方向で零バイアス近傍にギャップを示唆する上に凸の微分抵抗のピークが観測された。理論計算でも、 E_{1u} モデルを用いて実験結果がよく説明できることが明らかになっている。

また、圧力下の UPt_3 では臨界圧力 $P_c \sim 0.4$ GPa 以上で A 相が消失し、それ以上では B 相のみが現れるという報告と、 P_c 以上で C 相が出現するという報告がなされており、まだ確定していない。また P_c 以上では反強磁性モーメントが消失することから、B 相のみの場合でも、 P_c の前後で変化が期待される。そこで静水圧下においてマイスナー効果及び、 c 軸方向のジョセフソン効果の測定を行ったところ、 P_c 以上でもジョセフソン効果が観測された。一方、 E_{1u} モデルでは C 相でのジョセフソン効果は禁止されるので、 P_c 以上でも B 相が現れている可能性が高い。また、 P_c 以上での、①ピンニングの量の減少、②磁場侵入長の減少、③ジョセフソン効果の抑制が明らかになったが、まだこれらの変化を統一的には説明できていない。

一方、 $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{Be}_{13}$ ($0.02 < x < 0.04$) は多重超伝導を示すが、その前駆現象として、Th を含まない UBe_{13} でも超伝導相内に何らかの anomaly があることが報告されている。そこで本研究では、ジョセフソン効果と点接合分光を用いて、この anomaly の検出及びその起源の解明を行った。ジョセフソン効果では、anomaly が表れる $T_L \sim 0.7$ K 以下でジョセフソン臨界電流が急激に増大したので、この anomaly は超伝導に由来するものであると考えられる。点接合分光では、零バイアスにおける微分抵抗がバルクの超伝導転移温度で一度減少し、より低温で再び減少する二段転移のような振舞いが見られ、やはり超伝導相内の anomaly は磁気秩序ではなく超伝導に由来するものであることを示唆している。

目 次

第 1 章 序論

1.1 重い電子系超伝導体	1
1.1.1 重い電子系	1
1.1.2 異方的超伝導体	2
1.1.3 超伝導状態における秩序変数	3
1.1.4 時間反転対称性の破れ	4
1.1.5 多重超伝導相	5
1.1.6 UPt_3 の物性	5
1.1.6.1 UPt_3 超伝導状態の秩序変数の候補	8
1.1.6.2 UPt_3 超伝導状態の圧力効果	12
1.1.7 UBe_{13} の物性	
1.1.7.1 UBe_{13} の常伝導状態における物性	14
1.1.7.2 UBe_{13} の超伝導状態における物性	14
1.2 ジョセフソン効果	
1.2.1 直流ジョセフソン効果	18
1.2.2 交流ジョセフソン効果	19
1.2.3 ジョセフソン効果の磁場依存性	20
1.2.4 SNS'素子のジョセフソン効果	22
1.3 点接合分光	
1.3.1 トンネル分光	24
1.3.2 微小領域における接合抵抗	26
1.3.2.1 Sharvin 抵抗	27
1.3.2.2 Maxwell 抵抗	27
1.4 研究の目的・意義	28

第 2 章 実験方法

2.1 低温生成	29
2.2 ジョセフソン素子の作製	
2.2.1 試料表面の研磨	30
2.2.2 RF スパッタ法による成膜	30
2.3 SQUID を用いた測定原理	
2.3.1 SQUID を用いた直流電気抵抗測定	32
2.3.2 SQUID を用いたジョセフソン効果の測定	33
2.4 交流消磁	34

2.5	磁場コイル	34
2.6	高圧下測定	
2.6.1	圧力セル用コイルの作製	35
2.6.2	ジョセフソン素子及び In の取り付け	36
2.6.3	圧力セルのセッティング	37
2.6.4	圧力の決定方法	38
2.7	零磁場の決定方法	39
2.8	SQUID を用いた直流帯磁率測定	39
2.9	ピエゾ素子を用いた点接合分光測定	
2.9.1	ピエゾ actuator	40
2.9.2	点接合の作製	
2.9.2.1	平行移動機構付き点接合分光測定装置	41
2.9.2.2	回転機構付き点接合分光測定装置	41
2.9.2.3	ピエゾコントローラ	42
2.9.3	測定	
2.9.3.1	4 K 以上での測定	42
2.9.3.2	極低温領域での測定	42
2.9.3.3	微分抵抗測定	42
2.9.3.4	測定時の注意点	43

第 3 章 実験結果 (UPt₃: 圧力下多重超伝導相の研究)

3.1	UPt ₃ におけるジョセフソン効果の先行研究	44
3.2	本研究の目的	45
3.3	UPt ₃ 試料について	45
3.4	圧力下における直流磁化測定	45
3.5	磁束トラップの排除とその影響	46
3.5.1	磁気シールド	46
3.5.2	接合幅の狭い素子の作製	46
3.5.3	冷却速度	47
3.5.4	磁束トラップの影響	47
3.6	圧力下におけるジョセフソン効果の磁場依存性	47
3.7	圧力下におけるジョセフソン効果の温度依存性	52
3.8	UPt ₃ の温度圧力相図	52
3.8.1	秩序変数から見た UPt ₃ の超伝導状態	53
3.8.2	臨界圧力以上の超伝導相について	53
3.8.2.1	臨界圧力以上に C 相が存在する場合	53

3.8.2.2 臨界圧力以上で B 相のみ存在する場合	54
3.8.3 臨界圧力以上でのジョセフソン効果の振舞い	54
3.9 第 3 章のまとめ	55
第 4 章 実験結果 (UPt ₃ : 点接合分光による超伝導ギャップ構造の探索)	
4.1 目的	56
4.2 UPt ₃ 試料について	57
4.3 UPt ₃ の超伝導状態での点接合分光	57
4.3.1 対称成分と非対称成分の分離	58
4.3.2 UPt ₃ のスペクトルの解析	58
4.4 UPt ₃ におけるトンネルスペクトルの理論計算	60
4.5 UPt ₃ の常伝導状態での点接合分光	61
4.6 第 4 章まとめ	63
第 5 章 (UBe ₁₃ : トンネル現象を用いた低温異常の起源の解明)	
5.1 UBe ₁₃ におけるジョセフソン効果と点接合分光の先行研究	
5.1.1 ジョセフソン効果	64
5.1.2 点接合分光	64
5.2 研究の目的	65
5.3 UBe ₁₃ 試料について	65
5.4 電気抵抗率及び、直流帯磁率の温度依存性	65
5.5 ジョセフソン効果	66
5.6 点接合分光	69
5.7 第 5 章のまとめ	72
第 6 章 結論	74
第 7 章 謝辞	76
付録 A (UPt ₃ , UBe ₁₃ の点接合分光)	
A.1 UPt ₃ の点接合分光における表面処理の効果	77
A.2 UPt ₃ -Au, UPt ₃ -W の点接合分光	77
A.3 UBe ₁₃ -Pt の sPCS	
A.3.1 soft Point-Contact Spectroscopy (sPCS)	78
A.3.2 UBe ₁₃ -Pt の sPCS	78

付録 B (ウラン化合物 UIrSi の単結晶育成と基礎物性)

B.1	UTX(T=Ir, Rh, Ni, Pd, Ru, Pt, Co, X=Si, Ge)について	81
B.2	本研究の目的	81
B.3	装置	
B.3.1	テトラアーク炉	82
B.3.2	超高真空エレクトロトランスポート装置	83
B.3.3	単結晶 X 線構造解析	83
B.3.4	ラウエ装置と放電加工機	83
B.3.5	GM 冷凍機	83
B.3.6	MPMS(Magnetic Properties Measurement System)	83
B.3.7	PPMS(Physical Properties Measurement System)	83
B.4	研究方法	
B.4.1	試料育成	83
B.4.2	超高真空エレクトロトランスポートによる UIrSi の精製	85
B.4.3	ラウエ写真による結晶の軸出しとサンプル成型	85
B.4.4	測定	85
B.5	結果	
B.5.1	単結晶 X 線構造解析	86
B.5.2	電気抵抗率	86
B.5.3	磁化率	87
B.5.3	比熱	89
B.6	まとめ	89

付録 C (ウラン化合物 UCoGe の単結晶育成と基礎物性)

C.1	強磁性超伝導体 UGe ₂ , URhGe, UCoGe の物性	90
C.2	本研究の目的	93
C.3	研究方法	
C.3.1	試料育成	94
C.3.1	基礎物性の測定	94
C.4	研究方法	
C.4.1	電気抵抗率	94
C.4.1	磁化率	94
C.4.1	比熱	94
C.5	まとめ	95

参考文献	96
------	----

論文リスト 105

第1章 序論[1]

1.1 重い電子系超伝導体

1.1.1 重い電子系

固体中の電子は、一般的に結晶全体を自由に動き回る「遍歴状態」と原子周囲に束縛された「局在状態」の二種類に分類される。CeやU化合物に代表される、ランタノイド及びアクチノイド化合物は局在性の強い f 電子を持ち、電子間に強いクーロン反発力が働いているため強相関電子系と呼ばれている。高温では局在磁気モーメントとして振舞うが、数Kから数十Kの低温において f 電子は有効質量が真空中の数十から数百倍程度重くなり、遍歴電子的に振舞うことが観測されており、これを「重い電子」と呼ぶ。これは f 電子と伝導電子との間に混成(c - f 混成)が生じることにより、 f 電子が電気伝導に関与するようになるためであると考えられている。例えば、U原子の場合、電子配置は $U: 6s^2 6p^6 5f^3 6d^1 7s^2$ であり、 $5f$ 電子は Fig.1-1 のように局在性が良く $5f$ 電子の波動関数が伝導電子 $6d^1 7s^2$ と混成する。

CeやU化合物では、この c - f 混成により、磁気秩序、重い電子状態、unconventionalな超伝導状態などの様々な物性が観測されている。これらの現象は RKKY(M. A. Ruderman, C. Kittel, T. Kasuya, K. Yosida)相互作用と近藤効果の拮抗で生じるものと考えられており、近藤効果が RKKY 相互作用に打ち勝てば、周期的に配列した近藤状態がフェルミエネルギー付近に f 電子を反映した幅の狭いバンドを形成し、重い電子系となる。つまり局在した f 電子は近藤効果を通して大きな有効質量をもった遍歴電子となる。

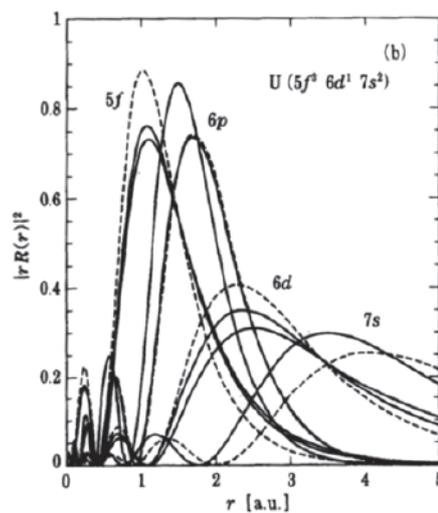


Fig.1-1 U 原子の動径方向波動関数への

相対論的效果点線は非相対論的、実線は相対論的

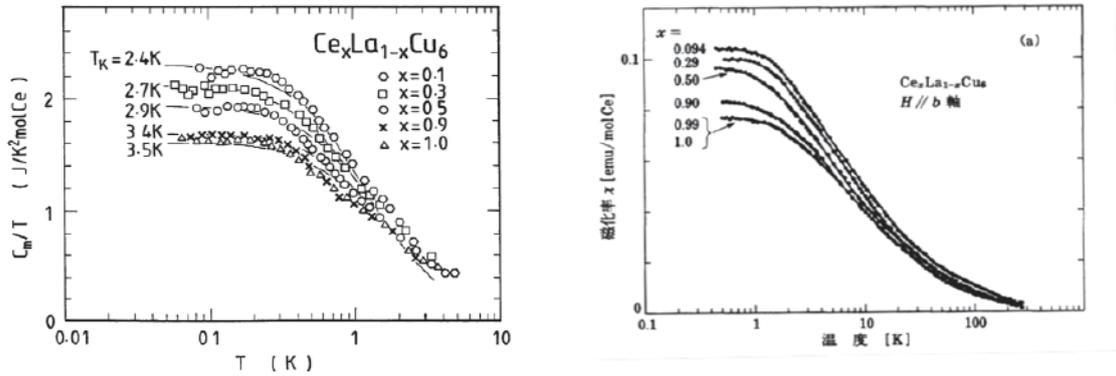


Fig.1-2 $Ce_xLa_{1-x}Cu_6$ の(a)比熱と(b)磁化率の温度依存性[2, 3]

Fig.1-2 に典型的な重い電子系物質 $Ce_xLa_{1-x}Cu_6$ の比熱と磁化率の温度依存性を示す [2, 3]。 $T < 1K$ の低温領域でフェルミ液体的振舞いを示している。注目すべき点は低温でのその大きさで、通常の電子間の相互作用が小さい金属では、前述のとおり、典型的な値として電子比熱係数は $\gamma_e \sim 1 \text{ mJ/mol} \cdot K^2$ 、磁化率は $\chi \sim 10^{-4} \text{ emu/mole}$ の値をもつが Fig.1-2 が示すようにこの系ではそれらの約 1000 倍も大きな値を持っている [2]。電子数密度は通常金属とほぼ同程度であるため、この結果は電子の有効質量が約 1000 倍にも増加している重い電子状態が実現していることを意味する。

1.1.2 重い電子系超伝導体

重い電子系化合物において、BCS 理論では説明できない unconventional な超伝導状態が発現することが知られている。ランタノイド系で Ce を含む化合物では $CeCu_2Si_2$, $CeTIn_5$ ($T=Co, Ir, Rh$), $CePt_3Si$ 、アクチノイド系で U を含む化合物では UPt_3 , URu_2Si_2 , UPd_2Al_3 などがその例である。これらの超伝導状態では、重い準粒子がクーパー対を形成している。このクーパー対の形成には何らかの引力を必要とするが、重い電子系では電子間に強い斥力が生じているにも関わらず対を形成していることになる。このため、引力作用が通常の超伝導体とは異なり、スピンの揺らぎを媒介にした電子間の引力によるものと考えられている。通常の s 波一重項電子対の場合、クーパー対を形成する反平行スピンの電子が同一の場所に存在する確率が有限になることがあるが、強い電子間斥力と相反するため、重い電子系超伝導体では、s 波一重項状態とは異なる超伝導状態つまり、一重項 d 波や三重項状態が実現している可能性が高いと考えられている。

これらの異常な超伝導体に加え近年、空間反転対称性のない超伝導体や、磁性と超伝導が共存する超伝導体が発見されている。まず、空間反転対称性のない系ではスピン一重項とスピン三重項の共存が可能である。実際の物質としては $CePt_3Si$ [4], Ir_2Ga_9 [5], $LaNiC_2$ [6] など多く存在するが、共存状態が実験的に示された例は未だない。空間反転対称性と超伝導との関係について少し述べる [7]。クーパー対の描像を簡略化して記述

すると、波数 k と $-k$ の電子が結合しているとみなすことができる。スピンまで含めて $k \uparrow$ と $-k \downarrow$ や $k \downarrow$ と $-k \uparrow$ の電子でできているのがスピン一重項対、 $k \uparrow$ と $-k \uparrow$ や $k \downarrow$ と $-k \downarrow$ の電子でできているのが三重項対と考えることができる。ここで、座標 \mathbf{r} と運動量 \mathbf{p} を用いて、角運動量 $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ と記述され、空間反転は $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ 、時間反転は $\mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}$ と表せることに注意すると空間反転、時間反転で $\mathbf{L} \rightarrow -\mathbf{L}$ となることがわかる。したがって、 $k \uparrow$ と $-k \downarrow$ の一重項対は時間反転操作で $-k \downarrow$ と $k \uparrow$ となって互いに入れ替わる 2 電子間で対が組まれているのに対し、 $k \uparrow$ と $-k \uparrow$ の三重項対は時間反転操作に加えて空間反転操作を行うことで $-k \uparrow$ と $k \uparrow$ と互いに入れ替わることになる。このため一重項の超伝導は時間反転対称性を破る磁性不純物などに対して敏感である一方、三重項の超伝導は空間反転対称性の破れに対し敏感で、そのような構造をもつ物質では実現しにくいことが予想されていた。これに対し、最近の理論ではある種の秩序変数であればスピン三重項状態も実現しうることが導出されている[8]。

さらに通常の超伝導体ではスピン一重項、あるいはスピン三重項のどちらかの秩序変数しか存在できないが、空間反転対称性のない系では両者の共存が可能である。クーパ対の波動関数はパウリの原理により二電子の入れ替えにより符号を変えなければならないので、軌道部分 Φ が粒子の入れ替えに対して符号を変えないs波、d波のような Φ_{even} の場合には、スピン部分は入れ替えで符号が変わるスピン一重項 F_{singlet} となり、軌道部分がp波のように符号を変える Φ_{odd} のときはスピン三重項 F_{triplet} となる。このような二つの状態が共存した場合の波動関数 Φ を $\Phi = \Phi_{\text{even}}F_{\text{singlet}} + \Phi_{\text{odd}}F_{\text{triplet}}$ と書き、空間反転操作 P を加えたとする $P\Phi = \Phi_{\text{even}}F_{\text{singlet}} - \Phi_{\text{odd}}F_{\text{triplet}}$ となり、元の状態とは異なることになるので、空間反転対称性のある物質では、異なるパリティの超伝導状態の共存は許されない。一方、空間反転対称性のない物質ではこのような要請がないので、共存が可能であることになる。

磁性と超伝導の共存について、これまで互いに相反する現象であるためこのような超伝導体の実現は難しいと考えられてきた。しかしながら、UGe₂において高圧下において強磁性でありながら超伝導が発現することがわかった[9]。そのほかに UCoGe[10]や URhGe[11]が強磁性と超伝導体の共存として、CeRhIn₅[12]などが反強磁性と超伝導の共存として知られている。である。特に UGe₂[7]や UCoGe[10], URhGe[11]では強磁性との共存からその超伝導状態はスピン三重項超伝導体であると考えられており非常に興味深いテーマの一つである。

1.1.3 超伝導状態における秩序変数[7]

物質の超伝導状態を記述するものとして、秩序変数と呼ばれるものがある。Fig.1-3にs波、p波、d波超伝導のクーパ対の秩序変数のイメージを示す。一般に2つの電子を入れ替えたときクーパ対の波動関数は符号を変える必要があるため、スピン一重項のクーパ対は偶パリティで、スピン三重項のクーパ対は奇パリティである。s波ス

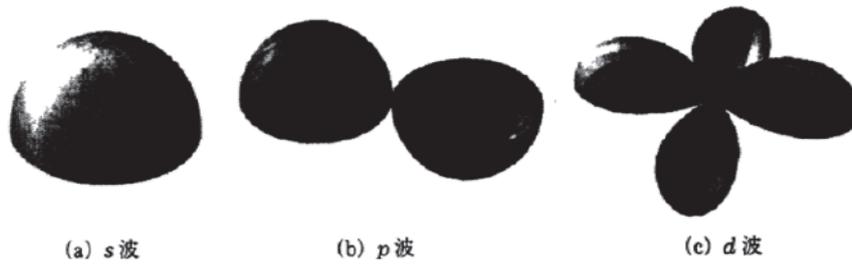


Fig.1-3 s波、p波、d波超伝導のクーパー対の秩序変数

ピン一重項のBCS超伝導体では秩序変数は方向に依らないスカラー量で、超伝導電子数やエネルギーギャップの大きさなどのスカラー量と直接的に結びついている。また、スピン一重項のd波の場合も秩序変数に波数依存性があるため方向によりエネルギーギャップも変化することとなる。d波クーパー対の空間波動関数にはノード面が2つ存在してそこで符号を変える。

一方、スピン三重項超伝導体では、スピンの消えていないため、秩序変数はスピン方向の情報も含んだベクトル量となる。通常用いられる秩序変数の表現はdベクトルと呼ばれるもので $\mathbf{d} = (d_x(\mathbf{k}), d_y(\mathbf{k}), d_z(\mathbf{k}))$ と表される。p波クーパー対では空間部分の波動関数に符号を変えるノード面が1つ存在している。

1.1.4 時間反転対称性の破れ[7]

時間に依存したシュレディンガー方程式は、ハミルトニアンを H 、波動関数を $\varphi(t)$ として、

$$H\varphi(t) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \varphi(t) \quad (1.1)$$

と書かれる。これに時間反転操作 ($t \rightarrow -t$) を行うと

$$H^* \varphi(-t) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial (-t)} \varphi(-t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \varphi(-t) \quad (1.2)$$

となる。一方、元の方程式の複素共役をとると、 H はエルミート演算子であるから

$$H^* \varphi^*(t) = H \varphi^*(t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \varphi^*(t) \quad (1.3)$$

となるので、時間反転した状態の波動関数は元の波動関数の複素共役を取ったものであり、波動関数が複素数の場合は時間反転対称性が破れた状態となる。時間反転対称性の破れた状態として代表的なものは、磁気秩序に生じた磁性体で、磁場が発生していると時間反転対称性が破れることは、例えばコイルに流れる電流の向きを逆転する（時間を反転させる）と磁場の向きも逆転して元とは異なる状態となることからわかる。時間反転対称性が破れた物質として、 Sr_2RuO_4 [13]、 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ [14]、 URu_2Si_2 [15]、 LaNiC_2 [16]などが予想されている。

1.1.5 多重超伝導相

unconventional な超伝導体の中には多重の超伝導相を持つものがある。通常、超伝導転移するとそれ以下の温度では相転移は観測されない。そのため超伝導転移温度以下で何らかの異常が検出された場合、unconventional な超伝導状態が生じている可能性がある。例えばスピン三重項 p 波の場合、スピン角運動量と軌道角運動量はそれぞれ $S = 1$, $L = 1$ なので 9 つの内部自由度をもつことになり、この中で一番安定な状態をとるが、外部パラメータにより異なる状態が発現する可能性がある。現在多重超伝導相を持つ物質として認められているのは UPt_3 のみであるが[17]、 UBe_{13} についてもその可能性が指摘されている[18, 19]。本研究ではこの 2 つの物質について研究を行った。以下にこれらの物性を示す。

1.1.6 UPt_3 の物性

Fig.1-4 に UPt_3 の結晶構造と面指数を示す。 UPt_3 は D_{6h} の点群に属する、六方晶系の結晶構造をとる。電気抵抗率の温度依存性をみると(Fig.1-5) c 軸方向と a - b 面内で異方的であることがわかる。温度低下に伴い、電気抵抗は減少し 20 K 以下でコヒーレントな状態になることで大幅な電気抵抗率の減少が観測される。より低温ではフェルミ液体的な振舞い($\rho \propto T^2$)が観測され、約 0.55 K で超伝導転移して零抵抗を示す[20]。また、この物質は $\gamma = 420 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$ という非常に大きな電子比熱係数をもつ典型的な重い電子系超伝導体の一つであり、その大きな特徴は磁場中で異なる超伝導状態が実現していることである[17]。具体的には高温低磁場で A 相、低温低磁場で B 相、低温高磁場で C 相という異なる 3 つの超伝導状態が実現している(Fig.1-5(b))。これは比熱[21]や NMR[22]、熱伝導[23]、ジョセフソン効果[24]など様々な実験によりその存在が報告されている。このような多重超伝導相は、例えば A 相と C 相の波動関数をそれぞれ Ψ_A と Ψ_C と仮定した場合、B 相における波動関数は A 相と C 相の波動関数が縮退した $\Psi_B = \Psi_A + \Psi_C$ のような形であるとすると説明できる。この縮退が何らかの原因により、解かれることにより高温側では縮退していた Ψ_A の成分だけが現れ、高磁場側ではもう一方の Ψ_C の成分のみが表れることになる。このような縮退を解く原因、つまり何らかの対称性を破るような原因は”Symmetry-Breaking Field (SBF)”と呼ばれており、その候補として結晶の対称性の低下[25]または反強磁性モーメントの存在[26]が挙げられている。前者は精密な結晶構造解析を行った結果、 UPt_3 の結晶構造は六方晶系の D_{6h} でなく、そこから少し歪んだ三方晶系の D_{3d} であることが報告されたことによっている[25]。その歪は約 1%ない程度である。一方後者は、中性子散乱実験により約 5 K 以下で反強磁性(AF)モーメントが観測されていることによっており、現在こちらが有力な候補として考えられている。実際、圧力下において AF モーメントは約 0.4 GPa で消失し、それに伴い UPt_3 で観測されていた超伝導の二段転移が観測されなくなっている(Fig.1-7) [26]。但し、この磁気モーメントの大きさは $\mu = 0.02 \mu_B$ という非常に小さな値

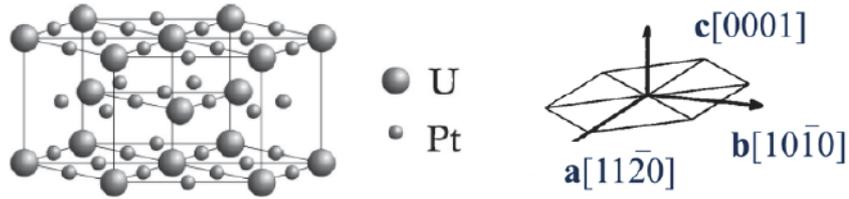


Fig.1-4 UPt₃の結晶構造と面指数

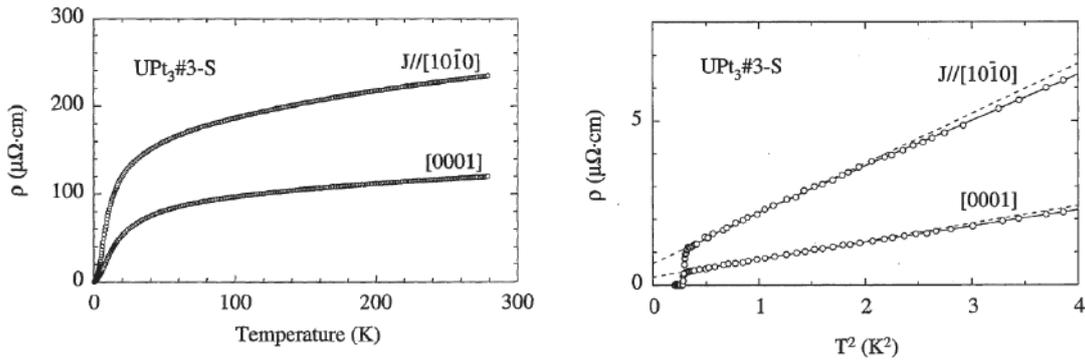


Fig.1-5 UPt₃の電気抵抗率の温度依存性[20]

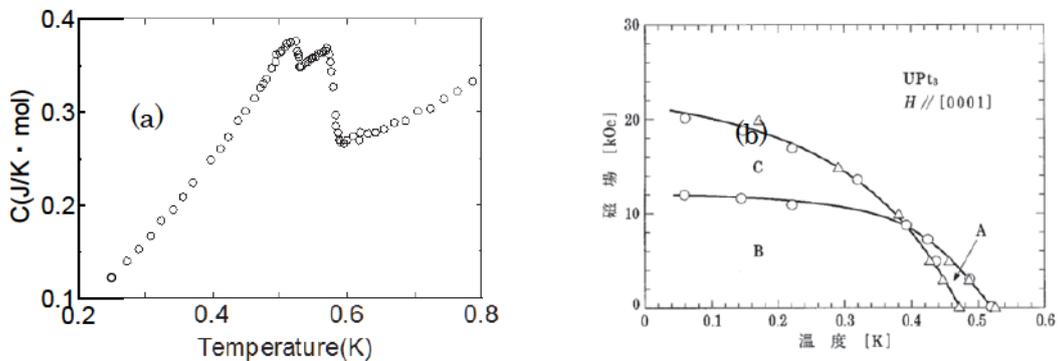


Fig.1-6 UPt₃の(a)比熱の温度依存性[20]と(b)磁場中相図

比熱の二段転移により多重超伝導相が予想できる。

であり、 a - b 面内方向を向いているが NMR などの測定では観測されていない。これは反強磁性転移が静的な長距離秩序でなく、時間的に揺らいでいる短距離秩序であるためであると解釈されている。また、Joyntはこの AF モーメントが消失する臨界圧力において B 相が相内で変化することを予想している[27]。

また UPt₃は p 波あるいは f 波のスピ三重項超伝導体と考えられている。その可能性は次の二つの結果から示唆される。まず、上部臨界磁場 $H_{C2}(0) \sim 2.5$ T と非常に大きい値をもっており、BCS 超伝導体の場合に予想されるパウリ極限 $H_P (= 1.84T_C) \sim 1$ T を大きく超えていることである[28]。次に Fig.1-8 に示した ¹⁹⁵Pt-Knight shift の結果を見ると、各超伝導相における Knight shift の結果は次のようになる[29, 30, 31]。

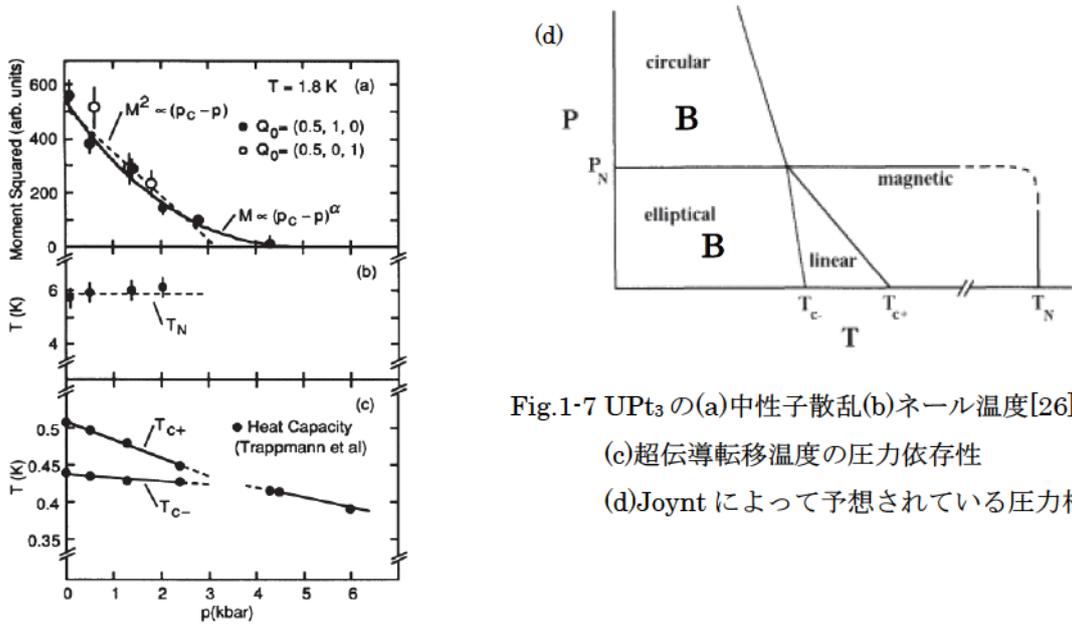


Fig.1-7 UPT₃の(a)中性子散乱(b)ネール温度[26]

(c)超伝導転移温度の圧力依存性

(d)Joynt によって予想されている圧力相図[27]

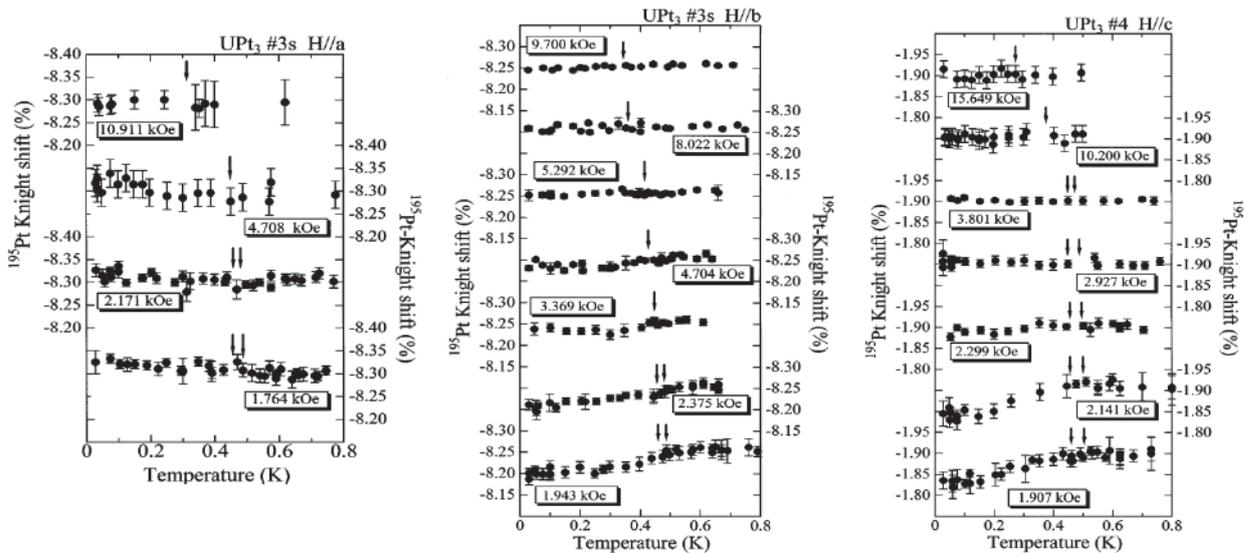


Fig.1-8 ^{195}Pt -Knight shift の温度依存性[29, 30]

A 相 : Knight shift が減少するのは $H \parallel b$ のみ

B 相 : $H \parallel b$ の時と $H \parallel c$ 低磁場領域のみ Knight shift が減少

C 相 : どの方向の磁場でも Knight shift は減少しない

これらの結果によりスピン三重項超伝導体であることが示唆されている。Knight shift はスピン帯磁率を反映しており、超伝導になっても減少しないのは、スピン三重項超伝導体を実現するためであると考えられる。また減少した K_s が非常に小さいことからスピン軌道相互作用が小さく d ベクトルが完全に結晶に固定されていないと考えられている。

Table.1-1 結晶の対称性から示される秩序変数の候補：D_{6h}の場合 文献[33]から引用

TABLE VI. (a) Stable superconducting states of the representations Γ_1^+ (even parity) and Γ_1^- (odd parity) in the point group G for given relations between the coefficients β_i of the fourth-order terms: (a) for the cubic point group O_h ; (b) for the hexagonal point group D_{6h} ; (c) for the tetragonal point group D_{4h} . Columns: (i) degeneracy; (ii) structure of the zeros in the gap of the quasiparticle excitation spectrum, (L) lines, (P) points, and (-) none; (iii) symmetry $G'(\Gamma)$ of the state; G' is the largest subgroup of G in which the quasiparticle excitation spectrum $E(\mathbf{k})$ is totally symmetric (basis function of the trivial representation Γ_1) and Γ denotes the representation of the gap function in this subgroup. The states marked by an asterisk are pure states with no admixture of order parameters belonging to other representations: $\omega = \exp(i2\pi/3)$.

Γ	β_i	$\psi(\mathbf{k})/d(\mathbf{k})$	(i)	(ii)	(iii)
Γ_1^+	-	$1, k_x^2 + k_y^2, k_z^2$	1	-	$D_{6h}(\Gamma_1^+)^*$
Γ_2^+	-	$k_x k_y (k_x^2 - 3k_y^2)(k_y^2 - 3k_x^2)$	1	L	$D_{6h}(\Gamma_2^+)^*$
Γ_3^+	-	$k_z k_x (k_x^2 - 3k_y^2)$	1	L	$D_{6h}(\Gamma_3^+)^*$
Γ_4^+	-	$k_z k_x (k_y^2 - 3k_x^2)$	1	L	$D_{6h}(\Gamma_4^+)^*$
Γ_5^+	$\beta_2 < 0$	$k_x k_z$	3	L	$D_{2h}(\Gamma_2^+)$
	$\beta_2 > 0$	$k_y k_z$ $k_z(k_x + ik_y)$	3 2	L L	$D_{2h}(\Gamma_4^+)$ $D_{6h}(\Gamma_5^+)^*$
Γ_6^+	$\beta_2 < 0$	$k_x^2 - k_y^2$	3	-	$D_{2h}(\Gamma_1^+)$
	$\beta_2 > 0$	$k_x k_y$ $(k_x + ik_y)^2$	3 2	L P	$D_{2h}(\Gamma_3^+)$ $D_{6h}(\Gamma_6^+)^*$
Γ_1^-	-	$\hat{x}k_x + \hat{y}k_y, \hat{z}k_z$	1	P	$D_{6h}(\Gamma_1^-)^*$
Γ_2^-	-	$\hat{x}k_x - \hat{y}k_y$	1	P	$D_{6h}(\Gamma_2^-)^*$
Γ_3^-	-	$\hat{z}k_x(k_x^2 - 3k_y^2), k_z[(k_x^2 - k_y^2)\hat{x} - 2k_x k_y \hat{y}]$	1	P	$D_{6h}(\Gamma_3^-)^*$
Γ_4^-	-	$\hat{z}k_y(k_y^2 - 3k_x^2), k_z[(k_y^2 - k_x^2)\hat{y} - 2k_x k_y \hat{x}]$	1	P	$D_{6h}(\Gamma_4^-)^*$
Γ_5^-	$\beta_2 < 0$	$\hat{x}k_z, \hat{z}k_x$	3	-	$D_{2h}(\Gamma_2^-)$
	$\beta_2 > 0$	$\hat{y}k_z, \hat{z}k_y$ $\hat{z}(k_x + ik_y), k_z(\hat{x} + i\hat{y})$	3 2	P P	$D_{2h}(\Gamma_4^-)$ $D_{6h}(\Gamma_5^-)^*$
Γ_6^-	$\beta_2 < 0$	$\hat{x}k_x - \hat{y}k_y$	3	-	$D_{2h}(\Gamma_1^-)$
	$\beta_2 > 0$	$\hat{x}k_y + \hat{y}k_x$ $(\hat{x} + i\hat{y})(k_x + ik_y)$	3 2	P P	$D_{2h}(\Gamma_3^-)$ $D_{6h}(\Gamma_6^-)^*$

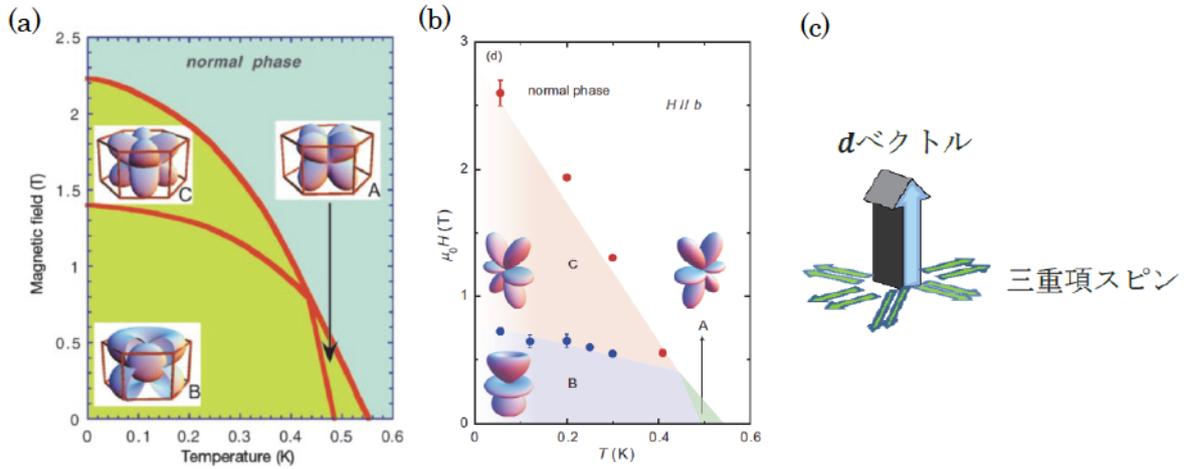


Fig.1-9 UPt₃の秩序変数の候補 (a)E_{2u}モデル[31] (b)E_{1u}モデル[32, 36] (c)dベクトルの概念図

1.1.6.1 UPt₃超伝導状態の秩序変数の候補

現在、UPt₃の秩序変数(d ベクトル)の候補として二つのモデルが提案されている(Fig.1-9)。一つ目はE_{2u}という候補でUPt₃発見当初から考えられてきた候補である。B相における秩序変数は $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = (k_a + ik_b)^2 k_c \hat{c}$ と書き表せられる[32]。このモデルでは、常に d ベクトルは c 軸方向に固定されているため、三重項スピンは常に $a-b$ 面内を向いていることとなる。ここで d ベクトルは三重項スピンの量子化軸に直交するベクトルで

あり、そのイメージは Fig.1-9(c) のようなものである。超伝導ギャップは c 軸方向に point node、 $a-b$ 面内に line node をもつ。またこのモデルでは秩序変数に虚数 i があるため B 相で時間反転対称性が破れた状態となっている。このモデルが支持されている経緯を以下に示す。超伝導の秩序変数は群論的分類により秩序変数の絞り込みを行う。これはとりうる秩序変数を対称性によって分類し、GL(Ginzburg-Landau)理論の自由エネルギーを最小にするような秩序変数を割り出す手法である。Table.1-1 に結晶の対称性から導き出される秩序変数の候補で D_{6h} の点群の場合を示す[33]。通常の BCS 超伝導状態は、Table.1-1 のうち Γ_1^+ の 1 に対応する。しかしながら異方的超伝導の場合、Table.1-1 のうちの k に依存したいずれかが選ばれることになり、格子の対称性を満足する対称性が物性に表れる。Table.1-2 に特に UPt_3 の場合に予想される秩序変数の候補を示す[30, 32]。今、 UPt_3 の超伝導状態はスピン三重項であるため Table.1-2 のうち even パリティは候補から外れる。超伝導ギャップ構造を考えると磁場侵入長の測定から (Fig.1-10)[34]、

Table. 1-2 UPt_3 の超伝導状態における秩序変数の候補[28, 32]

パリティ	既約表現	秩序変数
odd	$A_{1u}(\Gamma_1^-)$	$k_c(\hat{a} + i\hat{b})$
	$A_{2u}(\Gamma_2^-)$	$k_c(k_a^2 + k_b^2)(\hat{a} + i\hat{b})$
	$E_{1u}(\Gamma_5^-)$	$(k_a + ik_b)^2 k_c(\hat{a} + i\hat{b})$
	$E_{2u}(\Gamma_6^-)$	$(k_a + ik_b)^2 k_c \hat{c}$
even	$A_{1g}(\Gamma_1^+)$	$k_a^2 + k_b^2 - 2k_c^2$
	$E_{1g}(\Gamma_5^+)$	$(k_a + ik_b)k_c$

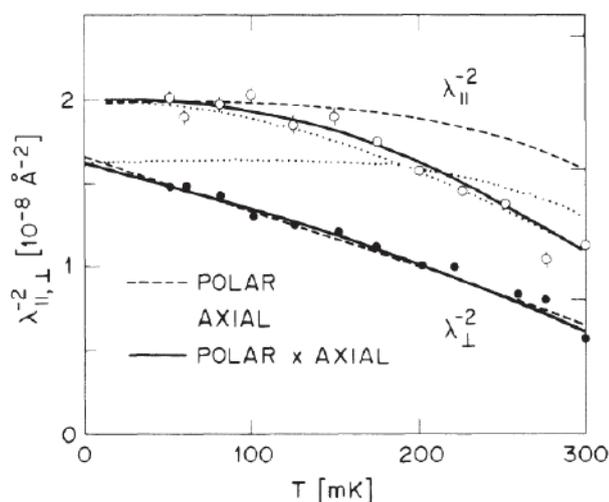


Fig.1-10 UPt_3 の磁場侵入長の温度依存性[34]

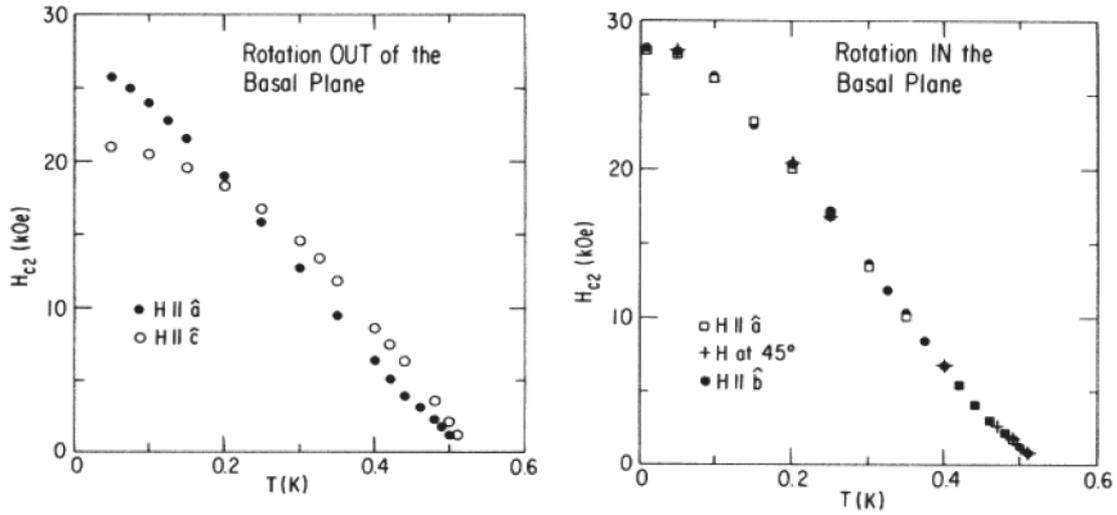


Fig.1-11 UPt₃ の上部臨界磁場の各軸における温度依存性[35]

極に point node、赤道面に line node をもっていることから、odd パリティのうち A_{2u} , E_{1u} , E_{2u} が候補として残る。最後に上部臨界磁場 H_{c2} を考える。Fig.1-11 は UPt₃ のそれぞれの軸における H_{c2} の温度依存性である [35]。 $a - b$ 面内では H_{c2} に変化は見られないが、 $H \parallel a$ と $H \parallel c$ を比較すると c 軸方向の H_{c2} が a 軸方向に磁場を印加したときと比べ抑制されていることがわかる。 d ベクトルが c 軸方向に固定されていると仮定すれば、 $a - b$ 面内に三重項スピンの存在するため大きな H_{c2} 値をとり得るが、 c 軸方向に磁場を印加した場合、三重項スピンに対して直交方向に磁場を印加していることになり面内のときと比べて小さな値となる。つまり、 d ベクトルが c 軸方向に固定されていることで解釈でき、 Table.1-2 でこれに対応するのは E_{2u} のみとなる。以上の事から E_{2u} モデルが支持されている。さらに UPt₃ では前述のとおり縮退を解くような何らかの原因により、自発的に対称性が落ちる。その結果、格子の対称性である六回対称よりも低い対称性が表れることになる。これはクーパー対のスピン軌道相互作用が十分に強いという仮定で考えられているが、NMR Knight Shift から d ベクトルは c 軸方向に固定されておらず、磁場で回転していることとは矛盾している [29, 30]。

もう一つのモデルは E_{1u} という候補で、熱伝導率測定から導かれた結果である。B 相における秩序変数は $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = (k_a \hat{b} + k_b \hat{c})(5k_c^2 - 1)$ であり [36, 37]、 c 軸方向に point node が存在する一方、 $a - b$ 面内に line node をもたない。またこのモデルでは超伝導状態でも時間反転対称性が破れていない状態となっている。熱伝導率や比熱は対形成をしていない準粒子の状態密度を低温で検出することが可能な量で、一般に温度や磁場が上昇すると一部の電子対が破壊され準粒子状態密度は増加する。この準粒子状態密度の温度・磁場・磁場方位に対する変化は対破壊効果や超伝導ギャップ異方性と密接に関係するため、比熱や熱伝導率測定からそれらに関する重要な情報を得ることが出来る。 Fig.1-12 は角度分解熱伝導率測定 [36] の結果で、B 相では面内で全く回転対称性が観測されないのに対し、C 相では面内で 2 回対称の振動パターンが観測されている。この超伝導ギャ

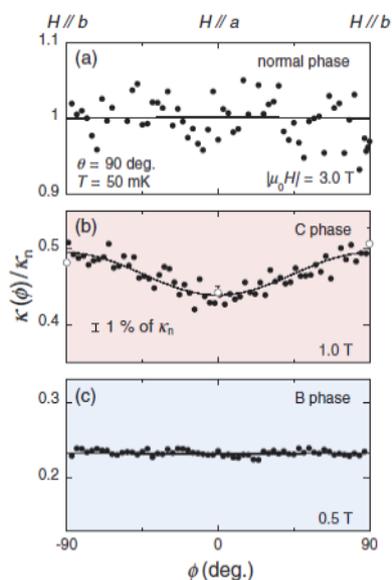


Fig.1-12 熱伝導率の角度依存性[36]

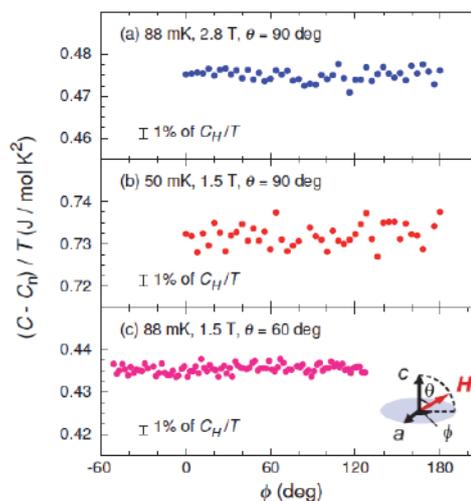


Fig.1-13 比熱の角度依存性[38]

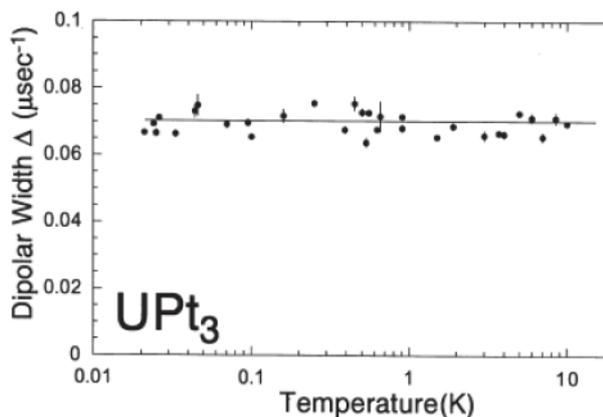
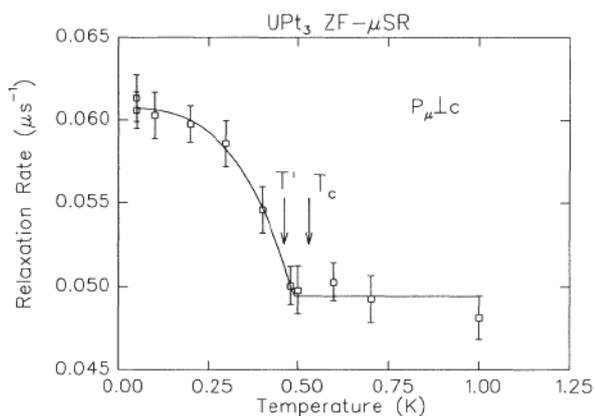


Fig.1-14 UPt_3 の muon スピン緩和率の温度依存性[39, 40]

ップは回帰線上の水平 line node に加え、B 相では極に point node、C 相及び A 相では垂直 line node が存在すると結論でき、 E_{1u} を支持している。一方、Fig.1-13 は角度分解比熱測定の結果である[38]。 c 軸中心の回転磁場中で行った比熱測定の結果、2 回対称の振動が検出された熱伝導率測定の結果とは異なり、ギャップの異方性を反映した変化は観測されていない。

この両者の秩序変数は未だに議論がなされている。例えば自発磁化を観測することが出来る muon Spin Resonance(μSR)では、当初 Luke らの測定では超伝導の A 相から B 相への転移時に自発磁化を観測していて E_{2u} を支持していたが[39]、その後 Higemoto らによる測定では自発磁化を観測されていない(Fig.1-14) [40]。一方 Kerr 効果の測定では自発磁化を観測しており(Fig.1-15) [41]、Strand らによって行われたジョセフソン

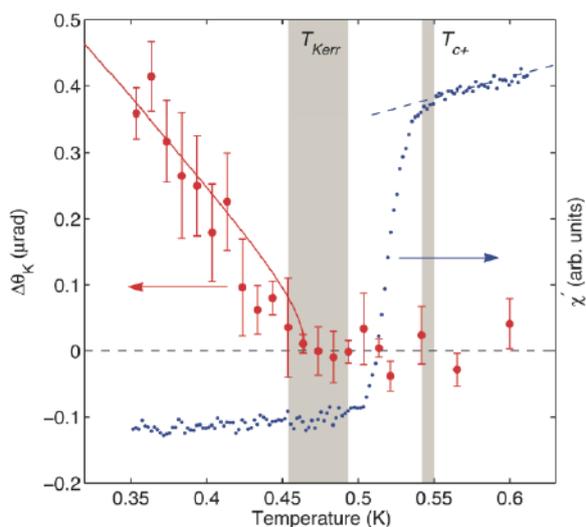


Fig.1-15 UPt₃ の Kerr 偏極の温度依存性[41]

効果の測定でも自発磁化による時間反転対称性の破れを示している [42, 43]。しかし我々のジョセフソン効果ではそれを否定している[44]。ジョセフソン効果の先行研究については 3.1 に後述する。

1.1.6.2 UPt₃ 超伝導状態の圧力効果

UPt₃ は磁場だけでなく圧力に対しても、異なる超伝導状態を持つことが報告されている。Fig.1-16 は静水圧下での各圧力における比熱の温度依存性と比熱から見積もった超伝導転移温度の圧力依存性である[45]。常圧では 2 つの T_c が観測されるが、圧力印加に伴い 2 つの T_c の転移幅は狭くなり約 0.4 GPa 程度で一致する。それよりも高压側では T_c の分裂は生じることなく線形的に減少し、 T_c 以下は全て B 相であると報告されている。一方、Fig.1-17 は一軸応力下 ($p \parallel c$) における超音波吸収の測定から見積もられた超伝導転移温度の圧力依存性である[46]。低压側では静水圧下と同様に転移温度幅は狭くなり約 0.26 GPa 程度で一致する。それよりも高压側では再び T_c の分裂が生じ、零磁場下でも C 相が出現するという報告がなされている。

一軸応力における比熱測定では c 軸方向に印加したとき、転移幅は応力印加に対して減少し臨界圧力で A 相は消失する一方、 a 軸方向に印加したとき、転移幅は変化せず A 相は消失しない(Fig.1-18) [47]。この A 相が消失するのは静水圧と一軸応力で共通であるが、一軸圧では c 軸方向に力を印加したときのみ A 相が消失するので、相転移については静水圧下では主に c 軸方向の力が大きく効いており a 軸方向の力はあまり寄与していないことがわかる。しかしながら、 c 軸方向の力が主に効いているのであれば静水圧下でも C 相の転移が観測されても良いはずであるが、実際に観測されていない。この原因として Joynt は BC boundary の傾きが非常に小さいため、比熱ではその相転移をとらえられていないと可能性があると考えている[27]。また、前述したとおり圧力下では 0.4 GPa で AF モーメントが消失する[26]。Joynt はその前後の相をそれぞれ "elliptical" と "circular" と呼んでおり、AF モーメントの消失を境に 2 成分の波動関数

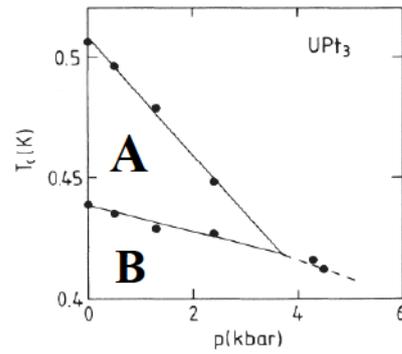
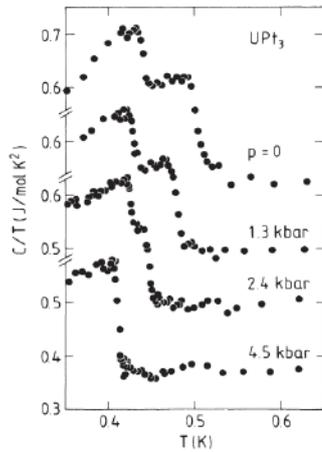


Fig.1-16 静水圧下における比熱の温度依存性[45]

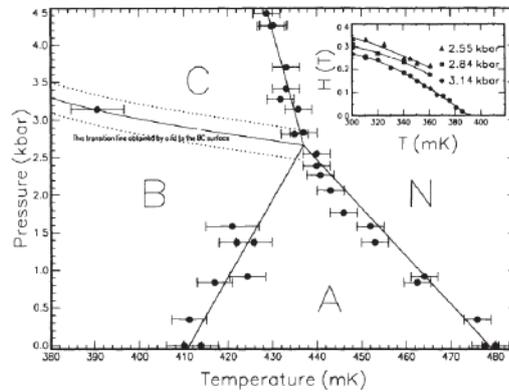
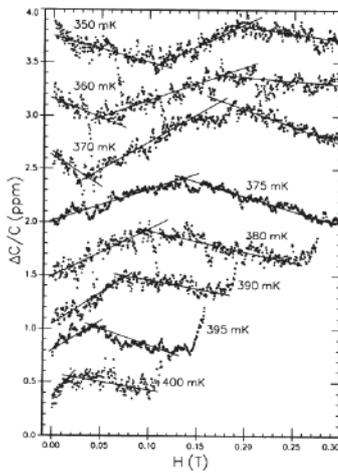


Fig.1-17 一軸圧下($p \parallel c$)における超音波吸収測定[46]

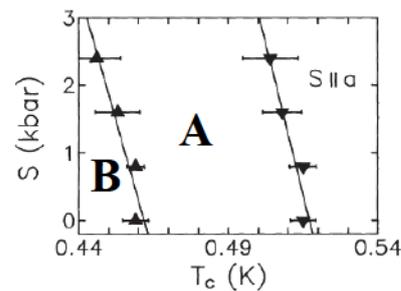
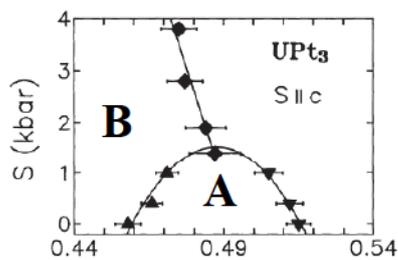


Fig.1-18 一軸圧下におけるUPt₃の圧力相図[47]

を持つ B 相の状態が変化することを予想している。このように、圧力下でも一軸圧力と静水圧力で異なる振舞いを示しているが、圧力下での測定は上述した測定しか研究例がなく、しかも UPt₃ の発見初期に行われているため、試料の質という点でも最近の試料と比べ劣っているため、これらの振舞いが圧力の違いによるものか、試料のよるものか決着がついていない。また、これまでの UPt₃ の圧力下の研究は、圧力による相転

移の検出を目的としており、高圧下で現れた相の詳細な物性の研究はほとんどされていないのが現状である。

1.1.7 UBe₁₃の物性

重い電子系超伝導体 UBe₁₃ は立方晶 $O_h^6(Fm\bar{3}c)$ の結晶構造を持つ (Fig.1-19)。この物質の電子比熱係数は UPt₃ よりもさらに大きく $\gamma \sim 1.1 \text{ J/K}^2 \cdot \text{mol}$ をもつ。UBe₁₃ は CeCu₂Si₂ や UPt₃ とほぼ同時期に発見された第 1 世代の重い電子系超伝導体であるが、他の 2 物質と異なり未だに秩序変数の候補すら定まっていない。UBe₁₃ は常伝導状態、超伝導状態ともに非常に特異な物性を示す。以下にそれぞれについて特徴的な物性を示す。

1.1.7.1 UBe₁₃の常伝導状態における物性

Fig.1-20 に UBe₁₃ の典型的な電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す [48]。特徴的なのは近藤効果により温度減少に伴い ρ が増大していることである。UBe₁₃ の近藤温度は 8 K である。 ρ は約 2 K まで増加し、2 K 以下で減少に転じる。但し、この電気抵抗率減少の温度依存性はフェルミ液体で期待される $\rho \propto T^2$ から外れており、非フェルミ液体的挙動を示していることがわかる。さらに低温で $\rho = 0$ となり、超伝導転移する。特徴的なのは UPt₃ などとは異なりコヒーレントな状態になる前に超伝導転移することである。

もう一つの特徴として、UBe₁₃ における ρ の大きさである。その他の U 化合物では、 ρ は大きくても数十 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 程度であるが、この物質は 150-200 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ の大きな電気抵抗率を示す。単純に考えれば、純良な試料でないことが原因で不純物散乱により電気抵抗率が増大していることが予想されるが、磁場印加により ρ は急激に減少することから不純物散乱でなく、本質的に近藤効果などが原因で UBe₁₃ の電気抵抗率が大きいことが知られている (Fig.1-21) [49]。

1.1.7.2 UBe₁₃の超伝導状態における物性

NMR 緩和率 T_1 の温度依存性を Fig.1-22 に示す [50]。超伝導転移時に BCS 超伝導で観測されるコヒーレンスピークが観測されていないことから、unconventional な超伝導状態であることが示唆される。また $1/T_1$ の温度依存性は $1/T_1 \propto T^3$ であれば line node、 $1/T_1 \propto T^2$ であれば point node を示唆するが UBe₁₃ では T^3 に比例していることから line node を示唆する結果となっている。一方、磁場侵入長 λ の温度依存性を Fig.1-23 に示す [51]。 λ の温度変化が T^2 に比例していることから、point node を示唆しており、互いに相反する結果となっている。最近、清水らにより角度分解磁場中比熱測定が行われた (Fig.1-24) [52]。各磁場での比熱の温度依存性から一見、point node が存在するかのような振舞いを示していることがわかる。一般的に極低温における比熱の磁場依存性は、低磁場でギャップノードを持つ場合 $H^{1/2}$ に比例する。しかしながら、そのような振舞いを示さず、超伝導ギャップの異方性を反映した磁場方位依存性も示していない結果が

得られた。これらの振舞いから、 UBe_{13} の超伝導状態は、多バンドフルギャップモデルで説明できると報告している。

次に、Fig.1-25, 1-26 に NMR Knight shift[53]及び、muon Knight shift[54]の結果を示す。1.1.6 で述べたが Knight Shift はスピン帯磁率を反映しており、超伝導転移温度以下でも Knight Shift が減少しないことは、スピン三重項超伝導体を示唆している。これを踏まえると、超伝導転移温度以下で NMR では減少することからスピン一重項超伝導体を示唆している一方、 μSR では減少せずスピン三重項超伝導体であることを示唆しており、スピン一重項であるか三重項であるかも未だはっきりしていない。超伝導転移温度から見積もられる BCS 超伝導体の場合に期待される絶対零度における臨界磁場(Pauli limit: $H_p = 1.84T_c$)は $H_p \sim 1.5 \text{ T}$ 程度であるが、 UBe_{13} の上部臨界磁場は $H_{c2}(T = 0) > 10 \text{ T}$ と Pauli limit を大きく超えており、スピン三重項超伝導体を示唆する結果もある。(Fig.1-27)

UBe_{13} に Th をドーブした $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{Be}_{13}$ を考える。Fig.1-28 に Th のドーブ量と T_c の相図を示す。この系では $0.019 < x < 0.045$ の場合にのみ UPt_3 と同じく多重の超伝導を示すことが知られている[55]。Th を 100 % 置換した ThBe_{13} は非磁性の normal metal である[56]。 μSR の測定から、 UBe_{13} では時間反転対称性に由来した内部磁場の発生は観測されていないが、 $0.019 < x < 0.045$ の低温側の転移温度以下で内部磁場の発生が観測されており、時間反転対称性の破れが示唆されている[57]。但し、著者らは磁気秩序の可能性も言及している。この低温側の転移温度を $x = 0$ まで伸ばしたとき、 $T_L \sim 0.7 \text{ K}$ で熱膨張と比熱測定から異常が観測されており” T_L anomaly”と呼ばれている。Fig.1-29 (c)に UBe_{13} における磁場温度相図を示す[18, 19]。高温側の転移は非常に高磁場まで超伝導が生き残るが、低温側の転移は高温側に比べて磁場に対して強くないことがわかる。この anomaly は多重超伝導の前駆現象として理解されているが、この起源については未だ理解されておらず、short-range の磁気秩序状態の可能性が考えられている[18, 58]。また最近の磁場中比熱測定から T_L からのびる B^* anomaly において minor ギャップがつかぶれる、多バンドフルギャップモデルなどが候補として考えられている[52]。

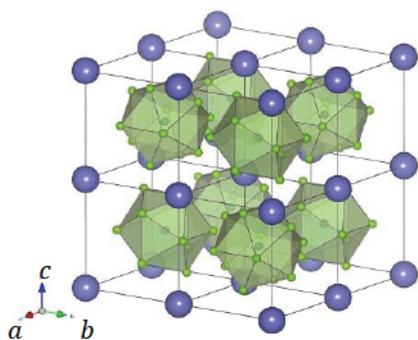


Fig.1-19 UBe_{13} の結晶構造

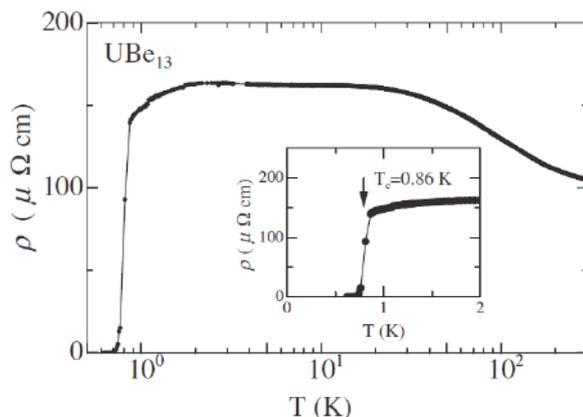


Fig.1-20 UBe_{13} の電気抵抗率の温度依存性[48]

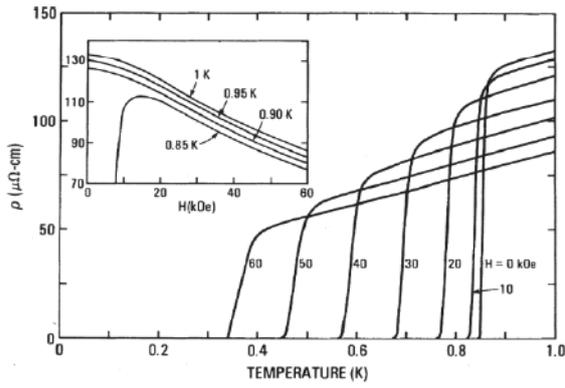


Fig.1-21 UBe₁₃ の磁気抵抗 [49]

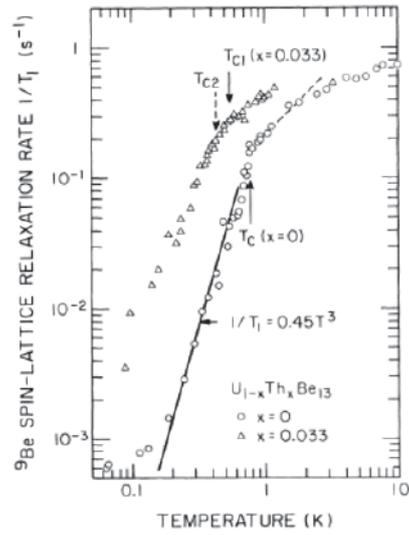


Fig.1-22 UBe₁₃ の T₁ の温度依存性 [50]

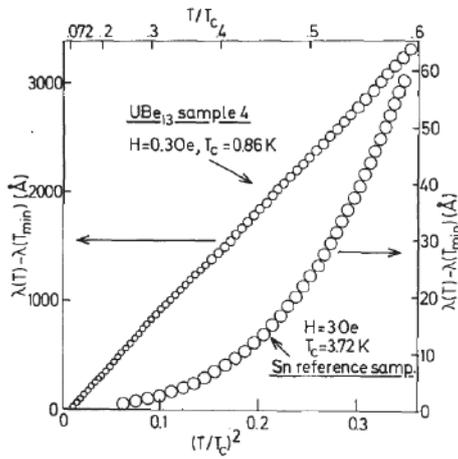


Fig.1-23 UBe₁₃ の磁場侵入長の温度依存性 [51]

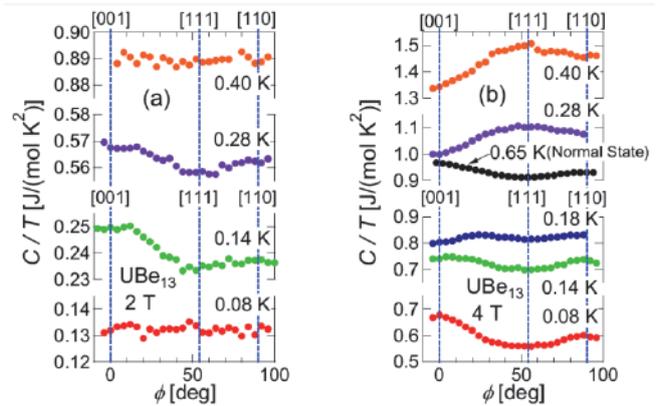
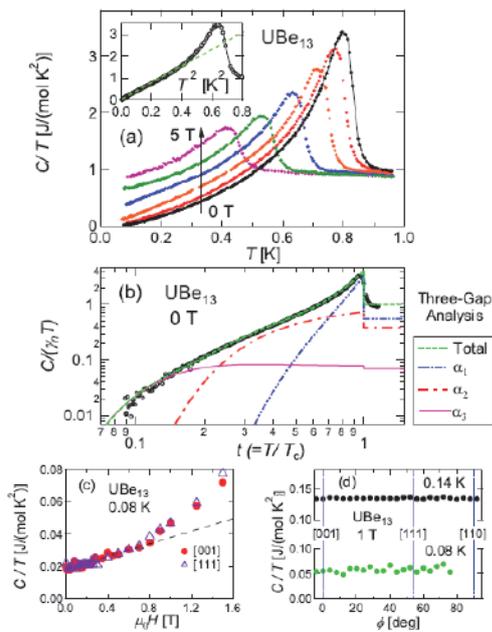


Fig.1-24 UBe₁₃ の比熱の温度、磁場、角度依存性 [52]

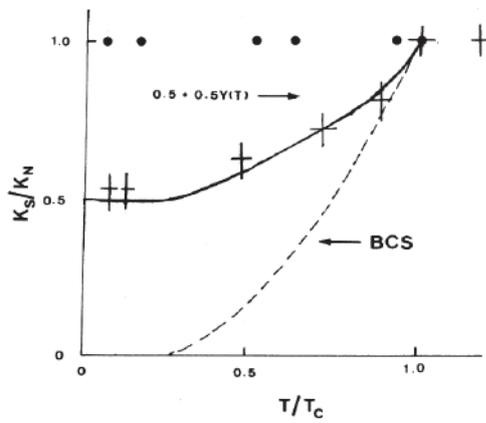


Fig.1-25 UBe_{13} の NMR Knight shift [53]

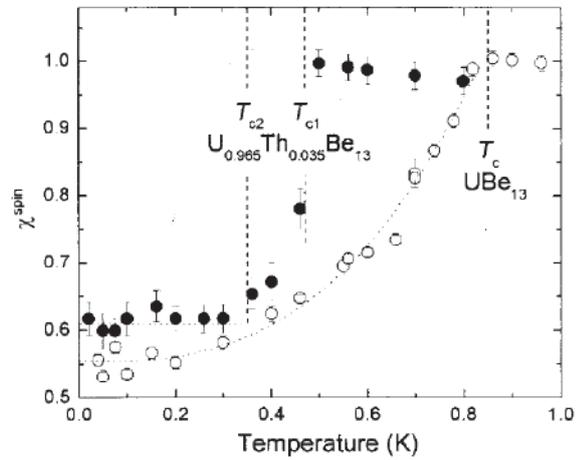


Fig.1-26 UBe_{13} の muon Knight shift [54]

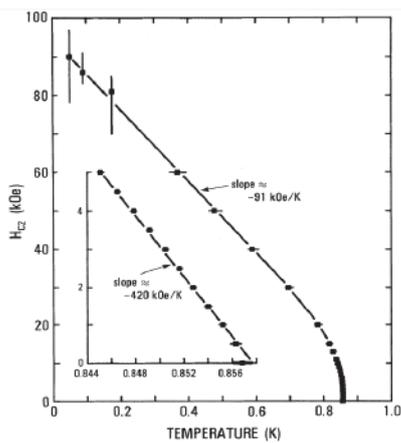


Fig.1-27 UBe_{13} の H_{c2} の温度依存性 [55]

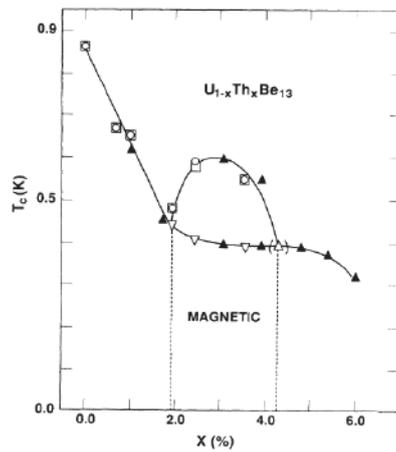


Fig.1-28 $U_{1-x}Th_xBe_{13}$ の $T-x$ 相図 [57]

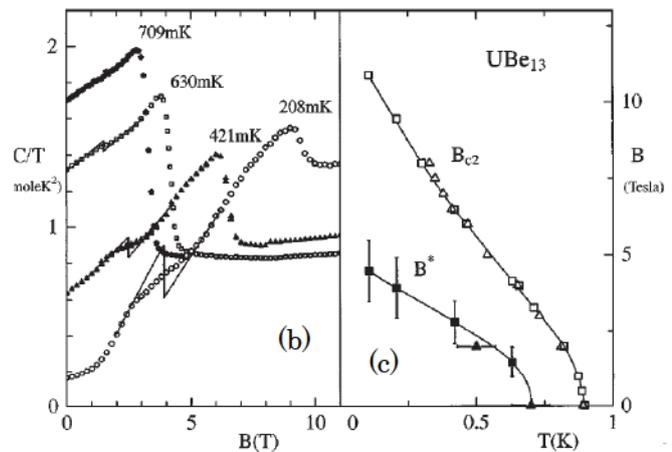
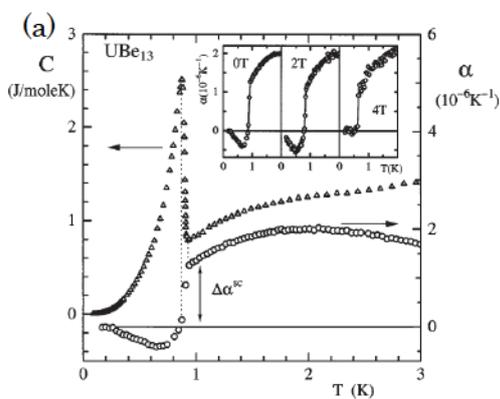


Fig.1-29 UBe_{13} の (a) 熱膨張の温度依存性 (b) 比熱の磁場依存性と (c) $H-T$ 相図 [18, 19]

1.2 ジョセフソン効果[59]

超伝導体間に絶縁体または常伝導体を挟んだとき、それらは、一方の金属から他方の金属への伝導電子の流れに対する障壁として働く。しかし障壁が十分に薄い場合、片方の超伝導体に超伝導電流が流れたとき、絶縁体または常伝導体を通して超伝導電流が他方の超伝導にも流れる。この現象をジョセフソン効果という。

1.2.1 直流ジョセフソン効果

超伝導体 S_1 内でのクーパー対の波動関数を Ψ_1 、 S_2 内でのクーパー対の波動関数を Ψ_2 とする。 $|\Psi|^2$ は各超伝導体内のクーパー対の波動関数の密度 ρ であるから、

$$\langle 1|\Psi_1^*\Psi_1|1\rangle = |\Psi_1|^2 = \rho_1 \quad \langle 2|\Psi_2^*\Psi_2|2\rangle = |\Psi_2|^2 = \rho_2 \quad (1.4)$$

と表される。この二つの超伝導体の間に弱い結合(weak link)が存在したとき、二つの基底状態 $|1\rangle$ と $|2\rangle$ の間に遷移が起こりうる。 $|1\rangle$ 、 $|2\rangle$ は S_1 と S_2 が孤立している場合の超伝導基底状態である。この結合は二つのクーパー対の波動関数 Ψ_1 と Ψ_2 の有限の重なりに関係していて、この二つの状態からなるこの系は

$$|\Psi\rangle = \Psi_2|2\rangle + \Psi_1|1\rangle \quad (1.5)$$

で表される。すなわち、粒子は振幅がそれぞれ Ψ_1 と Ψ_2 のいずれかの状態にいる。系の時間変化は次のシュレディンガー方程式で表される。

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial t} = H|\Psi\rangle \quad (H = H_1 + H_2 + H_T) \quad (1.6)$$

ここで、 H はハミルトニアンであり、 $H_1 = E_1|1\rangle\langle 1|$ と $H_2 = E_2|2\rangle\langle 2|$ は無摂動状態 $|1\rangle$ と $|2\rangle$ に関連している。 H_T はトンネル・ハミルトニアンであり $H_T = K[|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|]$ は二つの状態の間の相互作用である。 K は二つの状態間の結合の強さで、二つの超伝導体間を結ぶ相互作用の強さを表すが、電極の構造やトンネル障壁など特定の結合素子構造に依存する。この式において、二つの基底状態への射影を考えると、振幅を用いて次式で表される。

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_1}{\partial t} = E_1\Psi_1 + K\Psi_2 \quad (1.7)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} = E_2\Psi_2 + K\Psi_1 \quad (1.8)$$

E_1 と E_2 は二つの超伝導体の $K = 0$ での基底状態エネルギーであり、 S_1 、 S_2 の化学ポテンシャルを μ_1 と μ_2 として $E_1 = 2\mu_1$ と $E_2 = 2\mu_2$ となる。直流電位差 V が接合に加えられている場合、これらの化学ポテンシャルは eV だけずれるので、 $E_1 - E_2 = 2eV$ となる。したがって、

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_1}{\partial t} = eV\Psi_1 + K\Psi_2 \quad (1.9)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} = -eV\Psi_2 + K\Psi_1 \quad (1.10)$$

と書き直すことが出来る。ここで二つの超伝導体のクーパー対の波動関数は、

$$\Psi_1 = \rho_1^{1/2} e^{i\phi_1} \quad \Psi_2 = \rho_2^{1/2} e^{i\phi_2} \quad (1.11)$$

となり、各方程式の実数と虚数の項を分けると

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \rho_1}{\partial t} = \frac{2}{\hbar} K \sqrt{\rho_1 \rho_2} \sin \phi \quad (1.12) \\ \frac{\partial \rho_2}{\partial t} = -\frac{2}{\hbar} K \sqrt{\rho_1 \rho_2} \sin \phi \quad (1.13) \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \phi_1}{\partial t} = \frac{K}{\hbar} \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}} \cos \phi + \frac{eV}{\hbar} \quad (1.14) \\ \frac{\partial \phi_2}{\partial t} = \frac{K}{\hbar} \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}} \cos \phi - \frac{eV}{\hbar} \quad (1.15) \end{array} \right.$$

ここで、 ϕ は $\phi = \phi_1 - \phi_2$ 位相差である。したがって、クーパー対の電流密度は

$$J = \frac{\partial \rho_1}{\partial t} = -\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = \frac{2K}{\hbar} \sqrt{\rho_1 \rho_2} \sin \phi \quad (1.16)$$

となり、 $\rho_1 = \rho_2 = \rho$ として $J_1 = 2K\rho/\hbar$ とおくと、

$$J = J_1 \sin \phi \quad (1.17)$$

これが直流ジョセフソン効果で、 J_1 をジョセフソン臨界電流と呼ぶ。

1.2.2 交流ジョセフソン効果

また、(1.14)と(1.15)式より次式が得られる。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{2eV}{\hbar} \quad (1.18)$$

これが成立するには $V \neq 0$ でなければならない。したがって交流ジョセフソン効果を測定するには一定の電圧を加えればよい。この方程式を解くと

$$\phi = \phi_0 + (2eV/\hbar)t \quad (1.19)$$

したがって、

$$J = J_1 \sin\left(\phi_0 + \frac{2eV}{\hbar}t\right) \quad (1.20)$$

これが交流ジョセフソン効果である。これにより臨界電流は角周波数 $\omega = 2\pi\nu = 2eV/\hbar$ で振動する交流電流であることがわかる。この周波数は $1\mu\text{V}$ あたり 483.6MHz であり、マイクロ波以上の周波数であるため測定には現れない。この現象を見るために、電圧を加えた状態のジョセフソン接合にマイクロ波を照射すると高周波電流とマイクロ波が同期効果を生じ、 $I-V$ 特性に階段状のステップ(シャピロステップ)が現れる。 s 波超伝導体と非 s 波超伝導体の接合の場合、そのステップは次式の電圧のところに表れる。但し、 ν_0 は印加した電磁波の周波数である。

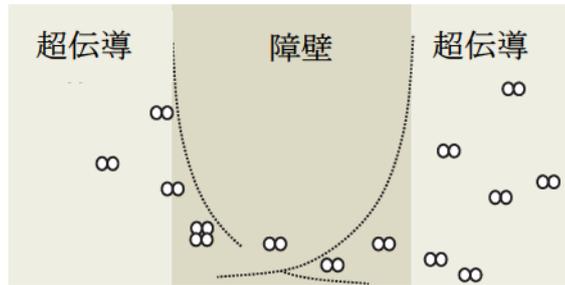


Fig.1-30 超伝導体 - 障壁 - 超伝導体のトンネル接合

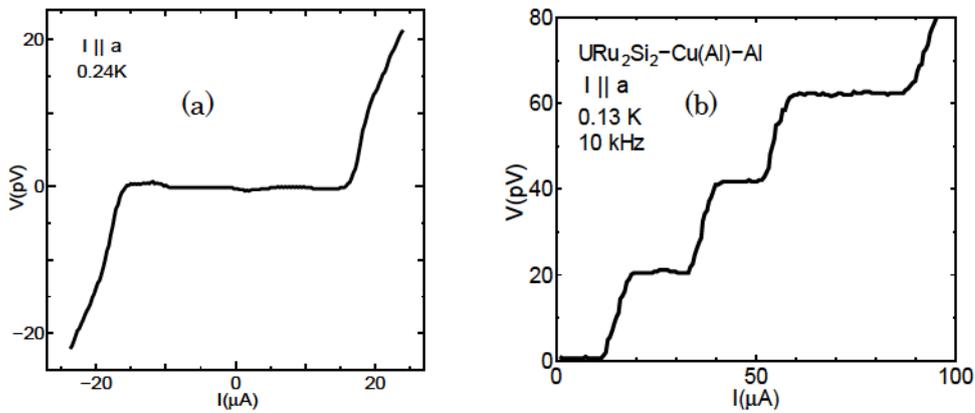


Fig.1-31 URu₂Si₂-Cu(Al)-Al の(a) I - V 特性と(b)シャピロステップ[60]

$$V_n = \frac{h}{2ne} v_0 \quad (n = \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (1.21)$$

測定例として、URu₂Si₂の I - V 特性とシャピロステップを示す[60]。(Fig.1-31)
Fig.1-31 からヒステリシスのない I - V 特性や、Conventional なシャピロステップが観測されていることから、典型的な SNS'素子の特性が得られており、ジョセフソン効果が存在することがわかる。

1.2.3 ジョセフソン効果の磁場依存性

Fig.1-32 の y 軸に沿って接合に印加された磁場 H_{ext} を考える。巨視的量子状態から見た電流密度は次式で表される。

$$J = \rho \frac{e}{m} \left(\hbar \nabla \phi - \frac{2e}{c} A \right) \quad (1.22)$$

これによって障壁中の二点 x と $x + dx$ の間のゲージ不変な位相差が計算することが出来るため、

$$\nabla\phi_{1,2} = \frac{2e}{\hbar c} \left(\frac{mc}{2e^2\rho} J_s + \mathbf{A} \right) \quad (1.23)$$

が各超伝導体内部で成立する。 \mathbf{A} は $\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{H}$ によって磁場と関係づけられるベクトルポテンシャルである。これから Fig.1-32 の積分経路 C_1 と C_2 に沿って積分することにより次式が得られる。

$$\phi_{2a}(x) - \phi_{2b}(x + dx) = \frac{2e}{\hbar c} \int_{C_2} \left(\mathbf{A} + \frac{mc}{2e^2\rho} J_s \right) \cdot d\mathbf{l} \quad (1.24)$$

$$\phi_{1b}(x + dx) - \phi_{1a}(x) = \frac{2e}{\hbar c} \int_{C_1} \left(\mathbf{A} + \frac{mc}{2e^2\rho} J_s \right) \cdot d\mathbf{l} \quad (1.25)$$

超伝導体薄膜の厚さがロンドン侵入距離よりはるかに大きいと仮定して、積分経路 C_1 と C_2 を侵入領域の外で、遮蔽電流密度 J_s が零の領域まで広げることが出来る。このようにすれば、障壁の近くで起こりうるクーペ対密度 ρ の減少をも避けることが出来る。侵入領域で C_1 と C_2 の部分を J_s に垂直に選ぶことが出来ると仮定すると、第二項は無視できるため次のようにかける。

$$\begin{aligned} \phi(x + dx) - \phi(x) &= [\phi_{1b}(x + dx) - \phi_{2b}(x + dx)] - [\phi_{1a}(x) - \phi_{2a}(x)] \\ &= \frac{2e}{\hbar c} \left[\int_{C_1} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} + \int_{C_2} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} \right] \quad (1.26) \end{aligned}$$

さらに障壁の厚さを無視すれば次式が得られる。

$$\phi(x + dx) - \phi(x) = \frac{2e}{\hbar c} \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \frac{2e}{\hbar c} H_y (\lambda_1 + \lambda_2 + t) dx \quad (1.27)$$

$$\frac{d\phi}{dx} = \frac{2e}{\hbar c} H_y (\lambda_1 + \lambda_2 + t) \quad (1.28)$$

ここで λ_1 と λ_2 は二つの超伝導体におけるロンドンの侵入の深さであり、 t は誘電体障壁の厚さである。これを積分すると

$$\phi = \frac{2e}{\hbar c} dH_y x + \phi_0 \quad d = (\lambda_1 + \lambda_2 + t) \quad (1.29)$$

したがって、ジョセフソン臨界電流は次式で表される。

$$J = J_1 \sin \left(\frac{2e}{\hbar c} dH_y x + \phi_0 \right) \quad (1.30)$$

この式は超伝導電流が磁場によって、空間的に変調をうけることを示している。特に零磁場時において、接合部に均一な電流密度をもつ接合では、最大超伝導電流の磁場に対する依存性がフラウンホーファー型の回折パターンが得られることが知られている (Fig.1-33)。ジョセフソン臨界電流の磁場依存性は、上式を長さ L の接合に沿って積分し、超伝導電流が最大値を取る条件を課すると、接合を貫く磁束 Φ を用いて次式で表される。

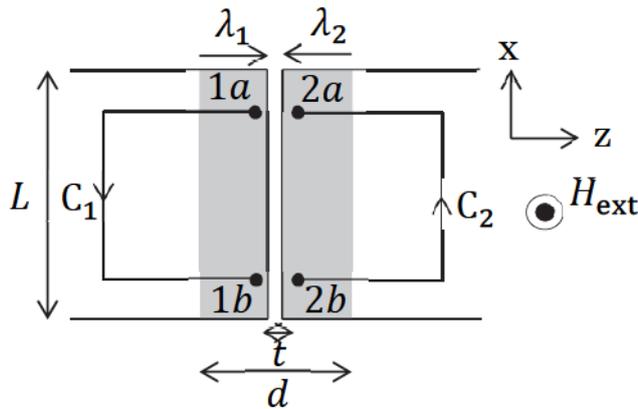


Fig.1-32 磁場依存性導出の積分路

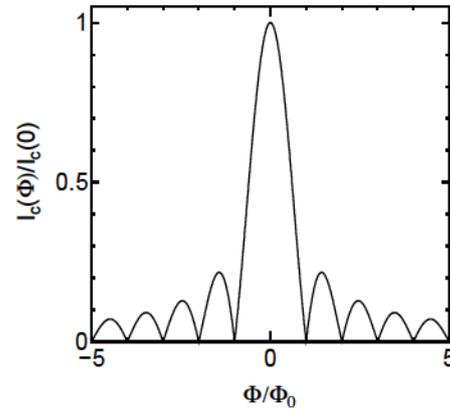


Fig.1-33 理想的なフランホーファー回折パターン (1.31)をグラフにしたもの

$$I_c(H) = \left| \frac{\sin\left(\frac{\pi\Phi}{\Phi_0}\right)}{\frac{\pi\Phi}{\Phi_0}} \right| \quad (1.31)$$

ここで、 $H_{\text{ext}} \equiv H$, $\Phi = HLd$, $\Phi_0 (= 2.07 \times 10^{-7} \text{Oe} \cdot \text{cm}^2)$: 磁束量子である。

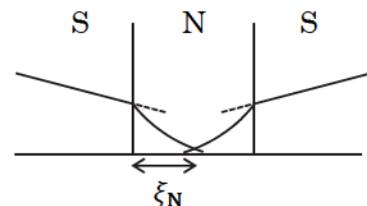
1.2.4 SNS'素子のジョセフソン効果[61, 62]

本研究では絶縁体 I を用いた SIS'接合の代わりに、常伝導金属 N の SNS'接合を用いた。トンネル効果を研究する際の最も基本的な構造は、二種の薄膜で絶縁膜を挟んだ接合であるが、重い電子系では薄膜化がほとんど成功していない上、コヒーレンス長が短いため、絶縁膜として非常に薄いものが必要とされる難点がある。常伝導層の厚さを超伝導電子対の染み出す距離よりも薄くすれば常伝導層を介して超伝導電流を流すことができ、SIS'素子と同等の効果が期待できる。特に、異方的超伝導体単結晶の様々な方向で調べることで、異方的超伝導体と s 波超伝導体の間のジョセフソン効果の有無、秩序変数の形、三重項スピンの方向などの情報が得られると期待できる。

ジョセフソン電流は、接合系の自由エネルギーに GL 理論を適用することにより一般的に次式で表される。

$$J = J_{c1} \sin \phi + J_{c2} \sin 2\phi + J_{c3} \sin 3\phi \dots \quad (1.32)$$

ここで ϕ は二つの超伝導体の秩序変数の位相差を表している。いま、二つの超伝導体のうち一方は s 波超伝導体、もう一方は異方的超伝導体の場合を考えると、後者の秩序変数の形に依存して、ある電流方向では上式の特定の項が無くなる。実際には、第二項以下は高次の過程で第一項の寄与に比べて小さく、第一項が無くなった場合、ジョセフソン



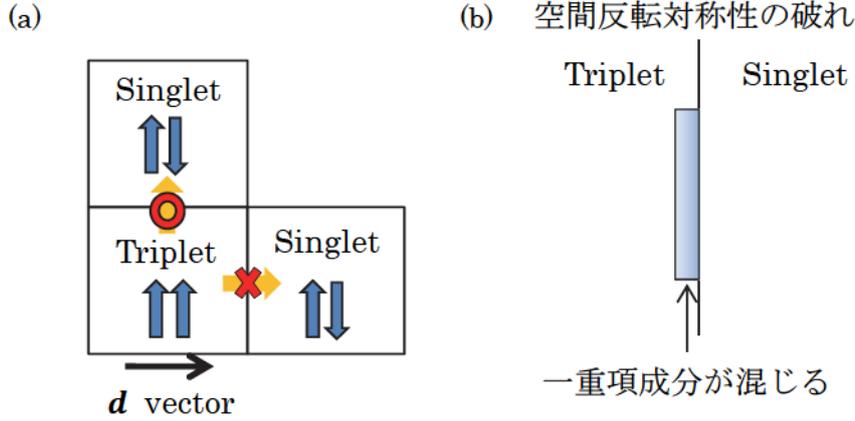


Fig.1-34 (a) スピン三重項—一重項超伝導体間のジョセフソン効果の選択則
(b) 局所的な空間反転対称性の破れ

効果が著しく小さい、あるいは禁止されるという実験結果が予想される。

転移温度の異なるs波超伝導体(S, S')と常伝導体(N)からなるSNS'素子に流れるジョセフソン臨界電流は次式で表される。

$$J_c = A|F||F'| \frac{1}{\xi_N} \exp\left(-\frac{d_N}{\xi_N}\right) \quad (1.33)$$

A: 定数、|F|, |F'| : SN 及び NS'の界面の秩序変数 d_N : 常伝導体(N)の厚み

ξ_N : $\xi_N = \left(\frac{\hbar v_F l_N}{6\pi k_B T}\right)^{1/2}$ で表される N 中のコヒーレンス長

\hbar : プランク定数、 k_B : ボルツマン定数、 v_F : フェルミ速度、 l_N : 平均自由行程

|F|, |F'|は温度に依存するが、低温では指数関数の項の温度変化の方がはるかに大きいので、指数関数的な温度依存性が現れることになる。しかし転移温度付近では|F|, |F'|の温度依存性が支配的になる。

さらに、異方的超伝導体がスピン三重項超伝導体の場合のジョセフソン効果は、非常に制限が厳しく、(1.32)式第一項はクーパ対にスピン角運動量の保存則から零となる。但し、スピン軌道相互作用が存在すればジョセフソン効果が可能となる。しかし、全角運動量の保存が課される、すなわちdベクトルに対して垂直方向に作製したジョセフソン素子ではジョセフソン効果が禁止される。これは、dベクトルの方向の三重項スピンの存在しないためである(Fig.1-9(c), 1-34(a))。言い換えれば、dベクトルに対して水平な方向にはジョセフソン効果は許容されることとなる。スピン三重項とスピン一重項との間でクーパ対が変化するということは、三重項の平行スピン($L_z = 1, S_z = -1$)が一重項の反平行スピン($L_z = 0, S_z = 0$)に変化していることを意味する。これはスピン軌道相互作用により軌道角運動量も変更を受けて、三重項から一重項へと変換が起きているが、全角運動量は保存されるからである。つまり、接合界面は空間反転対称性の破れた状態とみなすことができるため、スピン一重項とスピン三重項が共存している状態が実現していると考えられる(Fig.1-34(b))。

1.3 点接合分光[63]

1.3.1 トンネル分光

トンネル分光はジョセフソン効果と同様に、トンネル現象の一種で微分抵抗のバイアス電圧依存性を測定することで、フェルミ面近傍の状態密度の情報を得る実験手段である。一般に、トンネル効果は2つの物質の許容エネルギー準位間を電子がエネルギーを変化させることなく遷移する現象である。例えば、2つの金属間(1, 2)において、2の占有する電子のエネルギー準位が2よりも高い場合、1から2へのトンネル電流が流れる。(Fig.1-35)

このように、トンネル分光は物質の電子状態を調べるのに有効な手段であるが、より具体的に説明する。トンネル障壁に隔てられた2つの物質間にバイアス電圧 V が印加されたとき、流れるトンネル電流は

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} |M|^2 D_1(E) D_2(E + eV) [f(E) - f(E + eV)] dE \quad (1.34)$$

となる。 $|M|$ はトンネル行列要素であり、トンネル障壁の構造が反映され一般的にはエネルギー依存性を持つ。 $D_1(E)$, $D_2(E)$ はそれぞれ物質1, 2の電子の状態密度、 $f(E)$ はフェルミ分布関数である。 $|M|$ が被積分関数が有限な値をもつエネルギー範囲内で一定であるとみなすことができる場合、物質2としてフェルミ準位付近の電子状態密度が一定である常伝導金属を用いれば、トンネル微分コンダクタンスは次式で表される。

$$\frac{dI}{dV} = \frac{4\pi e^2}{\hbar} |M|^2 D_2(0) \int_{-\infty}^{\infty} D_1(E) \left[-\frac{\partial f(E+eV)}{\partial V} \right] dE \quad (1.35)$$

さらに、低温においてはフェルミ分布関数の微分はデルタ関数に近似できるので、

$$\frac{dI}{dV} \propto D_1(-eV) \quad (1.36)$$

となり、微分コンダクタンスは物質1の電子状態に比例していることがわかる。この微分コンダクタンスのバイアス電圧依存性を測定することで電子状態の情報を得ることができる。

特に超伝導体(S)と常伝導体(N)の接合を考える。超伝導状態ではフェルミ面にエネルギーギャップが生じ、BCS理論によって記述されるようなconventionalな超伝導状態

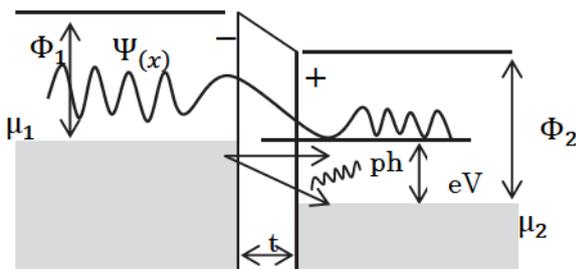


Fig.1-35 2つの金属間におけるトンネル現象の概略図

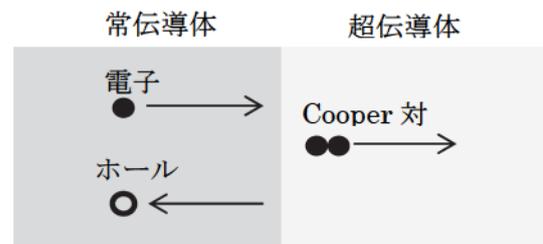


Fig.1-36 SN界面におけるアンドレーエフ反射

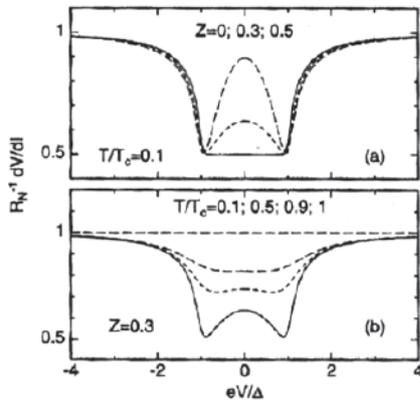


Fig.1-37 超伝導体における微分抵抗の計算結果[63]

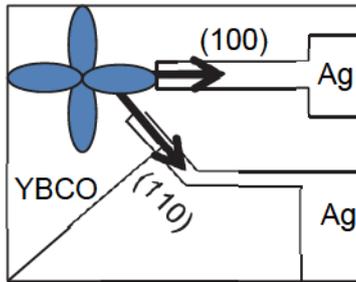


Fig.1-39 YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Ag 接合の概略図 [65]

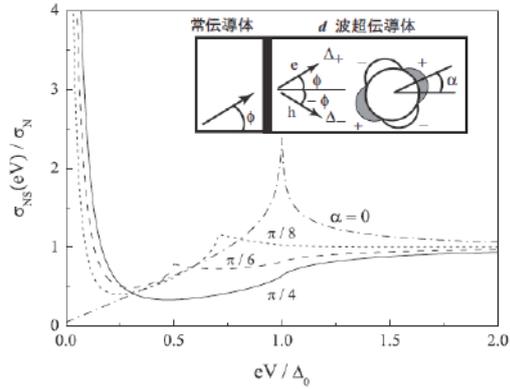


Fig.1-38 d波超伝導体におけるトンネルスペクトル[64]

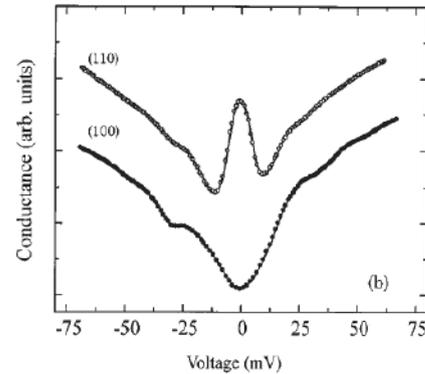


Fig.1-40 YBCO-Ag 接合のトンネルスペクトル[65]

の場合、超伝導ギャップは等方的な full ギャップとなる。SN間のトンネルではギャップの情報が得られる。一方 SN 界面の透過はアンドレーエフ反射で説明できる。Fig.1-36のように、N と S との界面で N 側から 1 個の電子が入射したとする。入射した電子は続けて S 中を進もうとするが超伝導体中では 2 個の電子からなる Cooper 対の方が安定で、この電子も対を作ろうと N 中の別の電子を奪い、S 中を Cooper 対で進む。N 中には電子の奪われた後、すなわちホールができることになり、電子がホールで反射される。これをアンドレーエフ反射という。

Fig.1-37 は BCS 超伝導体における微分抵抗のバイアス依存性の計算結果である。Fig.1-37(a)では、温度一定で接合間の障壁強度 Z を変化させた場合で、 Z が大きいほど 2 つの物質の障壁が高く、トンネル接合的である。 Z が大きいほど、エネルギーギャップを反映して零バイアスにおけるピークが大きくなっていることがわかる。一方、 $Z = 0$ は SN 接合を意味する。Fig.1-37(b)では Z 一定で温度変化させた場合で、常伝導状態では微分抵抗は変化せずに一定であるが、超伝導転移温度よりも低温では超伝導ギャップの発達に伴い、零バイアスでの微分抵抗のピークが発達していることがわかる。

一方で、unconventional な超伝導状態の場合、超伝導対関数が異方的であるため、

超伝導ギャップが特定の方向で零になる部分(node)が存在する。このような場合、node 方向の表面では、node を挟んで秩序変数の符号が変化することを反映してアンドレーエフ束縛状態が生じる。例えば $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導体として知られている銅酸化物高温超伝導体の場合を考える。常伝導体から電子が接合部に角度 ϕ で入射した場合を考える。このとき、超伝導体中に透過する電子的準粒子の感じるペアポテンシャルとホールの準粒子の感じるペアポテンシャルは $\Delta = \Delta(\phi_{\pm}) = \Delta_0 \cos(2\phi \mp 2\alpha)$ となる。 Δ_0 はペアポテンシャルの最大値で、 α は結晶の a 軸が界面の垂直ベクトルに対してなす角度である(Fig.1-38)。 $\alpha = 0$ の場合、2つのペアポテンシャルは一致して常に同じ符号をとるためバルクで期待されるV字型のスペクトルとなる。一方、 $\alpha = \pi/4$ の場合、入射角度によらず2つのペアポテンシャルは互いに逆符号となり、ゼロバイアスコンダクタンスピーク(ZBCP)が観測される[65]。実際に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{Ag}$ 間のトンネルスペクトルでは node 方向である[110]方向で ZBCP が実際に観測されている(Fig.1-39, 1-40)[65]。

1.3.2 微小領域における接合抵抗

トンネル分光の測定として、点接合を用いた分光法を用いた。これは測定したい試料面状に針を突き立てることで接合を作製する方法である(Fig.1-42)。

点接合は電子の平均自由行程 ℓ や接触の大きさ d により、ballistic regime($\ell \gg d$), diffusive regime($\ell \sim d$), thermal regime($\ell \ll d$)という3つの状態をとる(Fig.1-41)。2つの金属が微小領域で接合している場合、接合抵抗 R は次式で表される。

$$R = R_{\text{SHA}} + R_{\text{MAX}} \quad (1.37)$$

ここで、 R_{SHA} はSharvin抵抗、 R_{MAX} はMaxwell抵抗であり、トンネル電流が流れる条件は $\ell \gg d$ つまり、ballistic regime のときである。以下でこの2種類の抵抗について説明を行う。

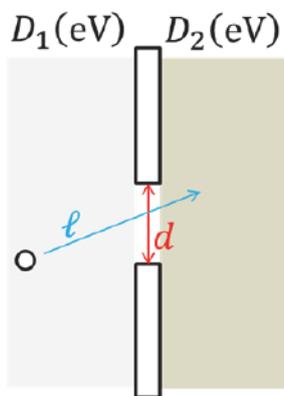


Fig.1-41 接触半径と電子の平均自由行程

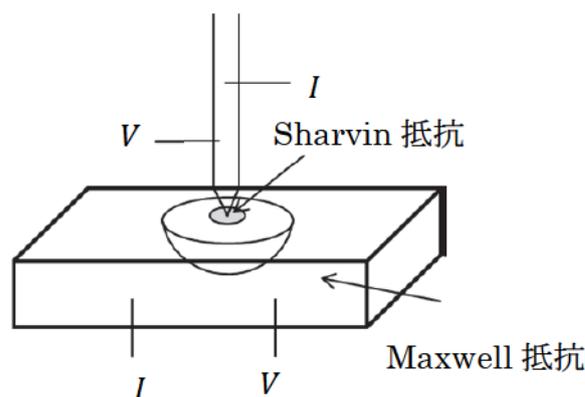


Fig.1-42 点接合分光測定の様式図

1.3.2.1 Sharvin 抵抗

Sharvin 抵抗は 2 つの金属が接触している界面の抵抗であり (Fig.1-42)、超伝導ギャップなどの情報を与える。この抵抗は ballistic regime のとき、接合抵抗を主として担う。

電子が外部から eV のエネルギーを与えられ、半径 d の微小領域接合を一方の金属からもう一方へ通過するモデルを考える。このとき、接合を通過する電流 I は

$$I = neA\delta v \quad (1.38)$$

と表される。但し、 A は接合の有効面積、 δv は電子の速度変化である。また、フェルミ面上にある電子の運動エネルギーの増加分は

$$eV = \delta E = mv_F\delta v \quad (1.39)$$

なので、

$$I = \frac{ne^2AV}{mv_F} \Leftrightarrow \frac{V}{I} = R = \frac{mv_F}{ne^2A} \quad (1.40)$$

となる。ここで、 $mv_F = \frac{\hbar k_F}{2\pi}$ 、 $n = \frac{k_F^3}{3\pi}$ 、 $A = \frac{3\pi a^3}{4}$ であるから

$$R_{SHA} = \frac{2R_k}{(dk_F)^2} \quad (1.41)$$

で表される。但し、 d は接触半径、 k_F はフェルミ波数、 $R_k = 25.8 \text{ k}\Omega$

1.3.2.2 Maxwell 抵抗

Maxwell 抵抗は 2 つの金属が接触している界面付近のバルクの抵抗を表しており (Fig.1-42)、 $\ell \ll a$ の thermal regime のとき主となり次式で表される。

$$R_{MAX} = \frac{\rho(T)}{4d} \quad (1.42)$$

但し、 ρ は試料の電気抵抗率である。Maxwell 抵抗は接合近傍の距離 d 程度離れた部分までの抵抗を主として反映し、結果として試料表面近傍の抵抗を測定することとなる。

以上のことを踏まえると、状態密度を反映したトンネルスペクトルを得るためには接触抵抗 R のうち、Sharvin 抵抗が主である必要がある。主になる条件は式(1.41)と式(1.42)を比較すると、

- ・ 接触半径 d をできるだけ小さくすること

である。言い換えると、接触抵抗ができるだけ大きくするということであるが、実際は大きな値を持った接合は非常に不安定であるため、抵抗を確認しながら接触抵抗が大きいかつ、安定しているような状態を探すことになる。また、同時に電気抵抗率 $\rho(T)$ が小さい物質の方が Sharvin 抵抗が主になりやすく、トンネル接合的になりやすいことがわかる。

1.4 研究の目的・意義

本研究はジョセフソン効果と点接合分光という 2 種類のトンネル効果を用いることで重い電子系超伝導体として知られている U 化合物 UPt_3 , UBe_{13} の多重超伝導相の研究を行うことを目的とする。重い電子系におけるトンネル効果は転移温度が低く、希釈冷凍機が必要となるため非常に実験例が少ない。 UPt_3 や UBe_{13} は 1980 年代に発見されて以来、様々の研究がおこなわれてきたが、未だ解明されていない部分も多い。これらはスピン三重項超伝導体と考えられており、多重超伝導相を示すことから、その秩序変数は内部自由度を持つ複雑なものとなる。秩序変数を決定するには秩序変数の大きさと位相の情報が重要となるが、ジョセフソン効果や点接合分光などに代表されるトンネル効果は秩序変数の位相の情報が得られる唯一の方法であることから、これらの物質に対してトンネル効果の研究を行うことで UPt_3 や UBe_{13} の秩序変数や異常な超伝導状態の解明を目指した。

第2章 実験方法

2.1 低温生成 (^3He - ^4He 希釈冷凍機)[66]

本研究では低温を長時間維持する必要があるため、 ^3He - ^4He 希釈冷凍機を用いた。この冷凍機は比較的短時間で最低温度まで到達し、目的の温度を長時間維持することができる。

He は量子効果のために絶対零度まで大気圧で液体状態を保つ唯一の物質である。 ^3He は核スピンの1/2で Fermi 統計に従う。一方、 ^4He は核スピン0で Bose 統計に従う。この二つを混合した場合の相図を Fig.2-1(a)に示す。 λ 曲線上では常流動液体、下側では超流動になる。三重点(0.86K)以上では、任意のモル濃度 x の溶液が作られるが、それ以下の温度では、束縛エネルギーの違いから二相に分離する。このとき、 ^3He 濃度の高い相をC相(Concentrated相)、濃度の低い相をD相(Dilute相)と呼ぶ。相分離が起こると、密度の違いによってD相が容器の底にたまり、その上にC相が浮いている状態になる。 ^3He の多いC相では常流動層で、 ^3He 濃度は絶対零度で100%であり、0.1K以下では純粋な ^3He とみなして構わない。一方、D相は絶対零度でも約6.4%の ^3He 濃度をもつ、これは両相での ^3He のエネルギーレベルが Pauli の排他原理により下から順に詰められ、化学ポテンシャルの一致する状態で相平衡状態になるためである。D相中の ^3He の濃度は温度に依存しており、一意的に決まっている。そこで、ポンプなどで人為的にD相中の ^3He を蒸発させてやると、濃度一定を保つためにC相からD相へ ^3He が混入し、相平衡を回復する。この過程で吸熱現象が起こる。

次に、Fig. 2-1 (b)に ^3He - ^4He 希釈冷凍機の概略図を示す。温度が最も下がるのは、混合器であり、ここに相分離した面がある。D相の ^3He は ^3He と ^4He の飽和蒸気圧の違いにより、ポンプを用いることで選択的に取り出すことができる。希釈冷凍されたD相中の ^3He は熱交換機に入り、循環する温かいC相の ^3He を冷却しながら分流器に向かう1.3Kの1Kpot中の凝縮器で液化される。その後、熱交換器で十分に冷却され、再び混合器に戻る。従って、運動は連続的に行われ、極低温を長時間維持できる。Fig. 2-1 (b)のインピーダンスは ^3He の流れを制御し、凝縮器及び分流器中の熱交換器での圧力を各点の飽和蒸気圧より高く保つために設ける。このように ^3He のみを循環させることによって、連続的に混合器で熱が吸収され、冷却することができる。

本研究で使用した希釈冷凍機は、本研究室において自作された冷凍機で約50 mKまで冷却可能である。また、3つのSQUID素子を搭載しており、高感度の磁化・電気抵抗測定が可能である。温度測定は高温側(2 K以上)はGe温度計、低温側(2 K以下)ではC温度計を用いて温度測定を行った。

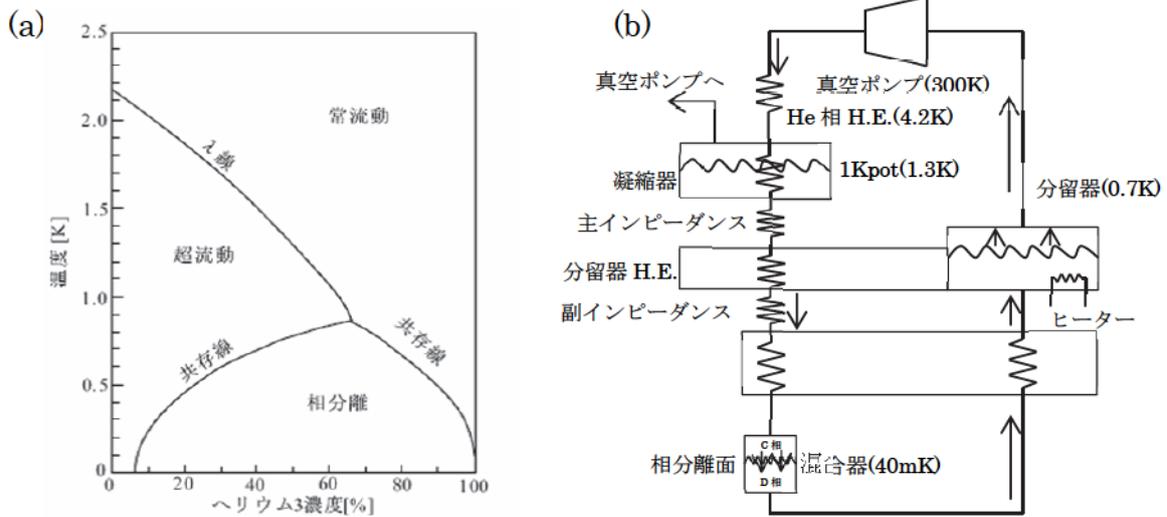


Fig.2-1 (a) ^3He - ^4He 混合液の相図、(b)希釈冷凍機の概略図(H.E.：熱交換器)

2.2 ジョセフソン素子の作製

2.2.1 試料表面の研磨

研磨用の試料台にワックスをのせ、ホットプレートで溶かし、研磨したい面を上にして試料を固定した。研磨剤はダイヤモンドの粒の入ったオイル(ダイヤモンドスラリー)で $9\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ の粒径のものを用いた。まず平らなガラス面上で $9\mu\text{m}$ ダイヤモンドスラリーを用いて研磨を行い、表面全体が $9\mu\text{m}$ 程度の傷が入っていることを金属顕微鏡で確認した。次に、試料を洗浄し $9\mu\text{m}$ のダイヤモンドの粒を完全に除去した後、 $3\mu\text{m}$ ダイヤモンドスラリーで同様の作業を行った。その後、 $1\mu\text{m}$ ダイヤモンドスラリーを用いて、バフ研磨を行い、鏡面になるまで研磨を行った。

2.2.2 RF スパッタ法による成膜[67]

本研究で用いた素子は、積層型ジョセフソン素子で基板となる超伝導体(S)の上に常伝導金属(N)ともう一つの超伝導体(S)を成膜した構造であるため、SNS型素子とも呼ばれる。この素子の作製には、高周波(RF)スパッタ装置を用いた(Fig. 2-2(a))。以下にその概要を説明する。

・RF スパッタ法

スパッタ現象とは、放電のために生じた多量の正イオンが陰極に衝突し、陰極表面の原子を飛び出させる現象で、その原子が周りの構造物表面や真空容器内に付着して膜を形成するのがスパッタ成膜法である。本研究では RF マグネトロンスパッタ装置を使用

したのでその原理と利点について述べる。この装置の利点は、

- ① 放電時のガス圧が低い
- ② 比較的高い薄膜析出速度を得ることができる
- ③ 導電材料だけでなく、絶縁材料の薄膜を生成できる

などがあげられる。本研究では、特に③が一番の利点となる。ターゲット側を陰極にする直流スパッタ法では、絶縁体をスパッタするとターゲット表面に正電荷が蓄積され、ターゲット表面は正に帯電し表面電位は陽極電位に近づく。そのため、絶縁体にかかる電圧は高くなり、放電空間にかかる電圧が低くなるためイオンは放電空間中で十分に加速されて大きな運動エネルギーを得ることができなくなり、ターゲットに衝突してもスパッタが行えなくなる。

一方で高周波電源を用いての RF スパッタ法では、絶縁体ターゲットの表面に正イオンと電子が交互に衝突するため、正イオンによって正電荷が蓄積されても電子によって中和される。このため放電空間にかかる電圧は下がらなくなり、放電を維持することができ、絶縁体でもスパッタが可能となる。

・ジョセフソン素子の作製

次に、素子の作製方法について述べる。Fig. 2-2(b)にジョセフソン素子の概要図を示す。鏡面研磨された試料をスパッタ装置に取り付けた後、まず試料表面を Ar イオンによりクリーニング(逆スパッタ)した。これは、試料表面を鏡面研磨した際に表面の凹凸は少なくなる一方、表面が多結晶的な状態になる可能性があるからである。ジョセフソン効果などのような接合実験では試料表面の状態が重要となってくるため、逆スパッタにより多結晶的な状態を取り除き、測定したい単結晶面を出す役割がある。

その後、常伝導体である Cu(Al)を成膜した。Cu(Al)は不純物として Al を 5%ドーピングしたものであり、これにより薄い膜でも超伝導体間の結合を小さくすることができる。

また SiO₂は接合の大きさを制御するためと、端子付けを行うための場所を確保する役割がある。端子付けでは、Al に超伝導線をはんだ付けすることになるが、下の超伝導体試料との短絡を防ぐため、絶縁体の SiO₂を成膜する必要がある。

最後にs波超伝導体として Nb または Al を成膜した。Nb は第 2 種超伝導体であるので磁束がトラップしやすいデメリットがあるが、比較的超伝導転移温度が高いためジョセフソン電流が Al と比べて大きい。Al は第一種超伝導体であり磁束をトラップしにくいため、磁場依存性を測定する際に有利である。ただし、圧力印加による超伝導転移温度の低下が大きいというデメリットもある。

カバーガラスを小さな短冊状に切り、マスクすることにより SiO₂や Al の幅を任意の大きさにしてスパッタを行った。

作製したジョセフソン素子の一例を Fig.2-3 に示す。

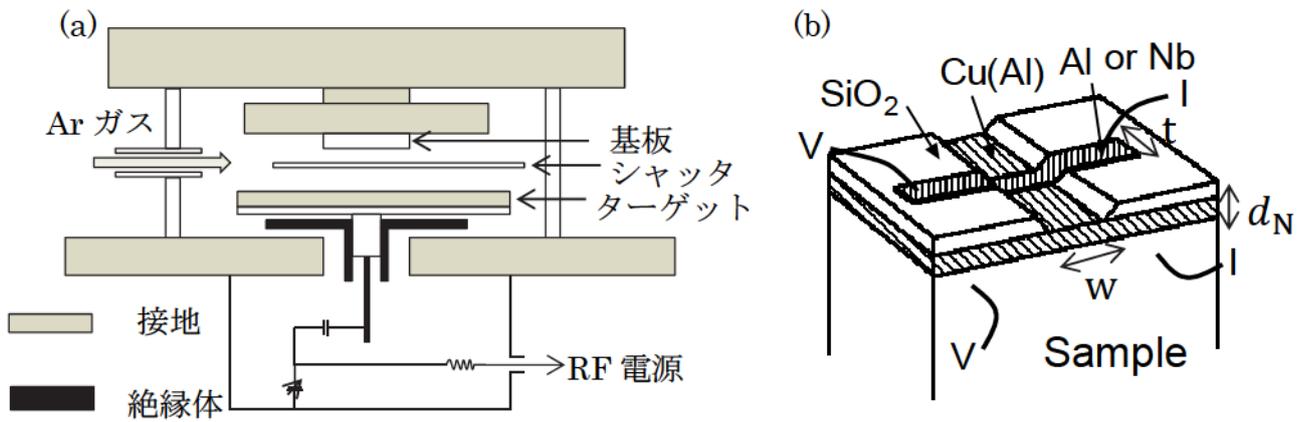


Fig.2-2 (a) スパッタ装置の概要図 (b) ジョセフソン素子

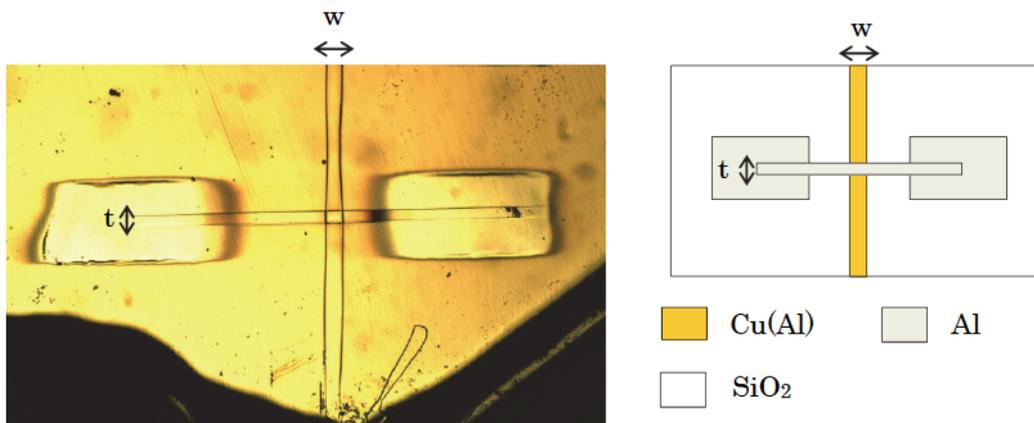


Fig.2-3 作製したジョセフソン素子の一例

2.3 SQUID(Superconducting QUantum Interference Device)を用いた測定原理

2.3.1 SQUID を用いた直流電気抵抗測定

直流電気抵抗測定の回路の概要図を示す(Fig.2-4)。ここでは Internal Feedback 方式における直流電気抵抗測定の原理について述べる。Internal Feedback 方式では Model30 からの Feedback 電流は RF コイルに流れ、シグナルコイルに流れる電流 I で誘起された磁束を打ち消す。この Feedback 電流の値から I がわかり、試料に表れた電圧は $I \times R_{st}$ 、試料に流れる電流は $I_0 - I$ で計算される。したがって素子の電気抵抗は次式で表される。

$$R_{\text{sample}} = \frac{I \times R_{st}}{I_{\text{sample}}} = \frac{I \times R_{st}}{I_0 - I} \quad (2.3)$$

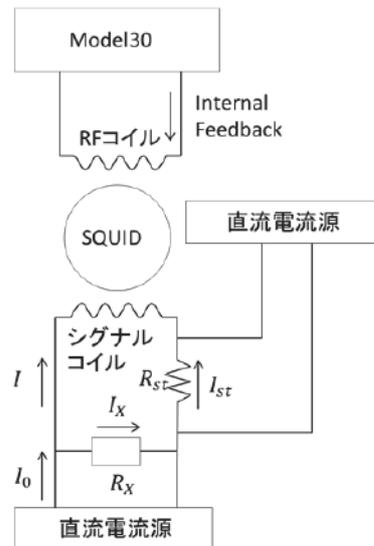


Fig.2-4 SQUID を用いた直流測定回路

2.3.2 SQUID を用いたジョセフソン効果の測定

Fig.2-5 にジョセフソン効果測定用セルと測定回路の概要図を示す。ジョセフソン効果の測定では残留磁場が大きく影響するため、磁場の遮蔽が重要となる。本研究では磁気シールドとして、 μ メタルシールドを用いた。Fig.2-5(a)でシールドされている箇所に二重のシールドとバキューム管の外側に一重シールド(Cryoperm 10[®])の計三重の μ メタルシールドを使用した。この μ メタルシールドは地球磁場で磁化するので測定前に消磁を行う必要がある。交流消磁については次節で述べる。また、セルにはPbの超伝導シールドが使用されている。これは超伝導筒中の残留磁場を一定に保つ役割がある。また、電磁場のノイズを遮蔽する役割もあるので高周波ノイズに敏感なSQUIDを使用する本研究では重要となる。その内側にはソレノイドコイルとピックアップコイルが巻かれおり、ソレノイドコイルで試料部に磁場をかけることができる。ピックアップコイルをSQUIDにつなぐことで試料部の磁束の変化を高感度に測定できる。ジョセフソン効果の測定は、SQUIDを検流計のように使用した。SQUIDを用いれば接合に電圧が発生して流れる電流により生じた小さな磁場の変化を測定することができるので、微小電圧信号しか出力しないジョセフソン電流の測定に適している。また測定回路の電圧感度は約 10^{-12} Vである。Fig.2-3(b)に示すように、オシロスコープのトライアングルパターンの移動によっても臨界電流を測定できる。これは I_x がジョセフソン電流の臨界値に達するとSQUID側にも電流が流れ、コイルを通して磁束が誘起され、オシロスコープに表示される $V - \phi$ 特性が移動するためである。

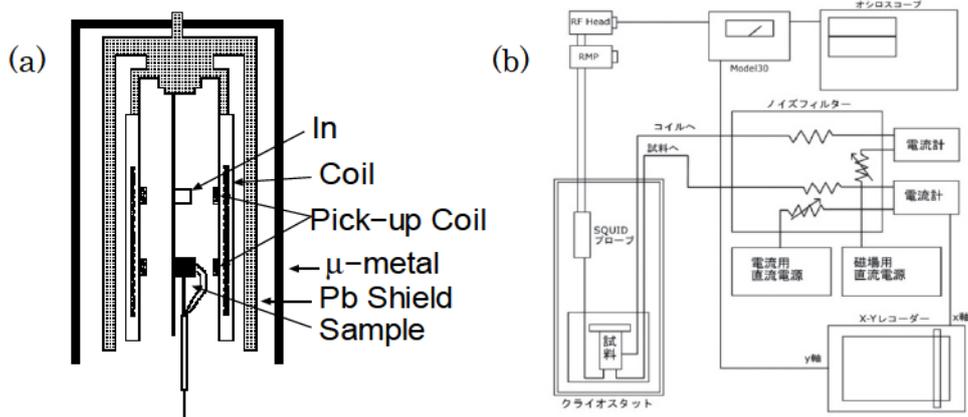


Fig.2-5 (a)ジョセフソン効果測定用セル(常圧)と(b)測定システムの概要図

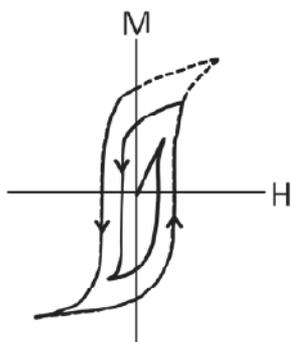


Fig.2-6 交流消磁

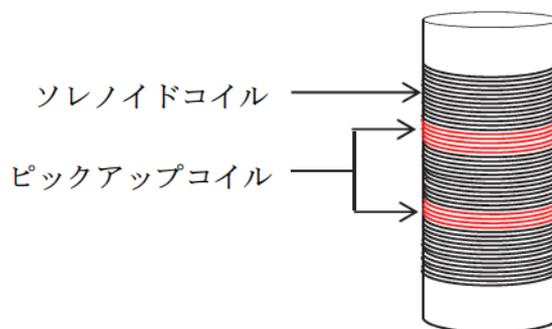


Fig.2-7 縦磁場ソレノイドコイル(z軸方向)

2.4 交流消磁

交流消磁は磁気ヒステリシスを利用した消磁方法である。一定振幅の電流を流した消磁用コイルに対して、 μ メタルシールドを近づけたり遠ざけるような操作を行い、徐々に電圧を小さくしていくことで Fig.2-6 に示すように μ メタルシールドの磁気ヒステリシスを小さくすることで消磁を行った。

2.5 磁場コイル

本分野で用いているソレノイドコイルを用いた(Fig.2-7)。コイルの導線はNb-Ti線(直径 0.15mm)を使用した。このコイルの電流に対する磁場の大きさは $0.05726[\text{Oe}/\text{mA}]$ である。ソレノイドコイルの内側に磁化検出用のピックアップコイルを巻いており、SQUID に接続することで試料の高感度な磁気測定を可能にしている。

2.6 高圧下測定[68]

圧力下の測定には、外側が CuBe で内側が NiCrAl 合金を用いたピストンシリンダー型二重圧力セルを用いた(Fig.2-9)。また、圧力媒体は電氣的絶縁性に優れており、室温で 2.2GPa まで液体であるダフネオイル 7373(Daphne7373)を用いた。本研究での圧力範囲は室温で液体であることから、静水圧が加わることが期待される。以下に高圧下測定の手順を示す。

2.6.1 圧力セル用コイルの作製

セル内で磁場を印加するためのソレノイドコイル及び、磁場検出用コイル(ピックアップコイル)を作製した。導線には 0.1mm の超伝導線(Nb-Ti 製)を用いた。コイルは内径 7mm のテフロンセルに入るように直径 6mm で、長さ 1cm のストローの周りにソレノイドコイルを約 200turn(100-100turn の二層)巻いた。その外側にピックアップコイルを逆向きに 8turn ずつ巻いた。逆向きに巻くのはノイズを相殺し、低ノイズでの測定を可能とするためである。また、ピックアップコイルの巻き数は以下に詳しく説明するように SQUID の入力インダクタンスと同一になるように調整した。通常、帯磁率測定はハートショーンブリッジを用いるが、磁化検出のためのピックアップコイルは十分な大きさの信号を得るために、多くの巻き数が必要となる。しかし SQUID を用いることで、少しの巻き数で非常に高感度な測定が可能となる。ここで重要なことは、ピックアップコイルと SQUID 内の入力コイルのインダクタンスが等しいときに最大の出力となることである。以下にその説明する。

超伝導回路をなす信号入力回路を磁束トランスと呼ばれており、その基本形でもあるマグネトメータ型トランスは Fig.2-8 のように一次コイル p と二次コイル s で一つの超伝導回路を構成する。超伝導コイルに対する磁束の保存則から

$$n_p \Phi_p + (L_p + L_s + L_t) I_t = 0 \quad (2.1)$$

となる。 L_p と L_s はそれぞれコイル p とコイル s の自己インダクタンスであり、 L_t は二つのコイルを連絡するリード線部の自己インダクタンスである。 L_t はできるだけ小さいほうがよいから、往復の線を互いによじり余分なループ面積を作らないようにする。

$$\Phi_p = H A_p \quad (2.2)$$

はコイル p の断面積 A_p を貫く磁束で、超伝導閉回路から見れば、コイル p の巻き数 n_p だけ Φ_p を拾っていることになる。誘起された電流 I_t によって、SQUID は

$$\Phi_x = M_s I_t = -\frac{n_p M_s}{L_p + L_s + L_t} \Phi_p \quad (2.3)$$

の磁束が伝わる。 M_s はコイル s と SQUID リングの間の相互インダクタンスで、それぞれの自己インダクタンス L_s と L を用いて、

$$M_s = k_s \sqrt{L_s L} \quad (2.4)$$

と表しておく。この式と近似的に成り立つ関係 $L_p \propto n_p^2 A_p$ を(2.3)式に代入し、 $L_t = 0$ と

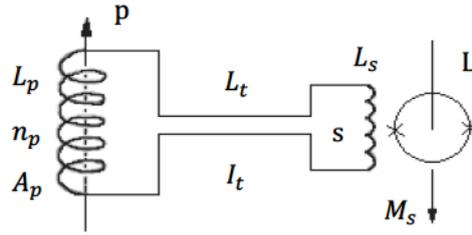


Fig.2-8 マグネトメータ型磁束トランス

置けば、磁束の伝達率 $|\Phi_x/\Phi_p|$ は $L_p = L_s$ のとき最大となる。

実際にはコイル s は SQUID の中に組み込まれているため、コイル p を調整することで $L_p = L_s$ という条件を満足させる。本研究で用いた SQUID は TRISTAN TECHNOLOGIES 社の製品であり、 $L_s = 1.87[\mu\text{H}]$ である。よってこの値と等しくなるようにコイルの巻き数を考える必要がある。超伝導線によって作られたインダクタンスは巻き数 n として次式で表される。

$$L_p = 0.004\pi a \left(\ln \left(\frac{8a}{\rho} \right) - 2 \right) \times n^2 \quad (2.5)$$

但し、 ρ は導線の半径(cm)、 a はループ半径(cm)である。本研究で用いた ρ, a はそれぞれ $\rho = 0.005$ 、 $a = 0.3$ で、逆方向に n 巻ずつするので

$$L_p = 0.004\pi \times 0.3 \times \left(\ln \left(\frac{8 \times 0.3}{0.005} \right) - 2 \right) \times n^2 \times 2 = 0.016 \times 2n^2 \quad [\mu\text{H}] \quad (2.6)$$

となる。(2.6)式から

$n = 7$ のとき

$$L_p = 16 \times 2 \times 7^2 = 1.568 \quad [\mu\text{H}]$$

$n = 8$ のとき

$$L_p = 0.016 \times 2 \times 8^2 = 2.048 \quad [\mu\text{H}]$$

となり $n = 8$ のとき、 $L_s = 1.87 [\mu\text{H}]$ に近くなるので、ピックアップコイルには 8turn 巻いた。

2.6.2 ジョセフソン素子及び In の取り付け

作製したコイルの内側に試料をセットした。ジョセフソン素子は Fig2-2(b)に示したように端子付けを行うが、常圧での測定と異なり端子付けをおこなった後、比較的小さなコイルの内部にセットする必要がある、コイルの径も試料と同じくらいの大きさであるのでセッティングが非常に難しくなる。以下に本研究で行った際のセッティング方法を示す。まず UPt_3 を固定するために細長い銅の板を用意しコイル内に銅版と UPt_3 が収まるようにカットした。次に端子付け用の導線を準備して銅版の裏側を通して表側に来るようにワニスで線を固定した。 UPt_3 をピックアップコイルの内側になるように銅

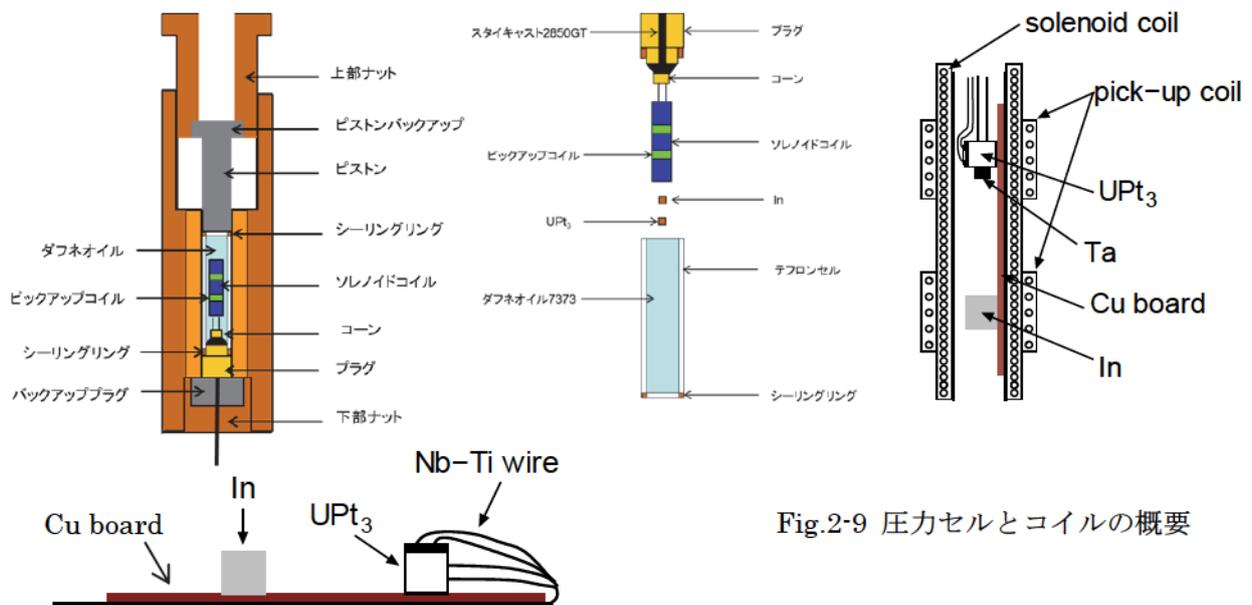


Fig.2-9 圧力セルとコイルの概要

線を裏側で固定して、表側に出して端子付けする。

板にワニスで固定した。導線は Nb-Ti の超伝導線を用いており非常に弾性が強いため、UPt₃ の端子付けの部分に導線の先端が来るように折り曲げはんだ付けを行った。その後 UPt₃ の側面に零磁場測定用に Ta をワニスで固定し、さらに圧力校正用の標準試料の In をもう片方のピックアップコイルの内側になるようにワニスで固定した(Fig.2-9)。すべての試料のセッティングが終わればコイル内に銅板ごと挿入してワニスで固定した。

2.6.3 圧力セルのセッティング

まず、作製したコイルとプラグの固定を行った。導線はジョセフソン効果測定用に 4 本、ソレノイドとピックアップコイルそれぞれ 2 本の計 8 本ある。プラグに 8 本の導線を通し、stycast(2850GT)とコーンを用いて導線を固定した。次に、ダフネオイル 7373 を圧力媒体としてコイルをテフロンセルに封入した。順序は、穴の開いた真鍮の台の穴の中にダフネオイルを流し込み、あらかじめ中にダフネオイルを流し込んでおいたテフロンセルを穴に沈めて空気の泡を取り除いた(このとき、できるだけ泡を残さない)。穴に沈めたテフロンセルにコイルを入れてテフロンセルを取り出した。このとき、テフロンセルとプラグに隙間ができないようにあらかじめプラグ側にシーリングリング(真鍮製)を取り付けておく。

次にセルのセッティングの順序について説明する。まず、バックアップをシリンダーに入れ、押し棒を入れる側の下部グランドナットを完全に締め切った。その上にピストンを入れた。テフロンセルの底とピストンにできる隙間を埋めるためにシーリングリング(真鍮)を間に挟み、テフロンセルを入れた。プラグからの導線を中心に空いたプラグ用のバックアップと上部グランドナットの穴に通した。このとき、導線の被膜が剥がれ、

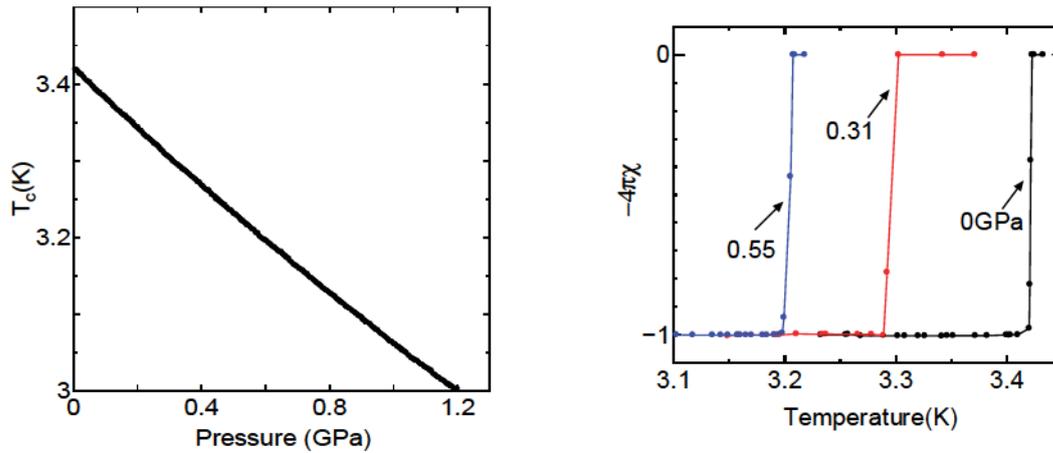


Fig.2-10 In の超伝導転移温度の圧力依存性

アースに落ちるのを防ぐために、筒状のセロハンテープをバックアップの穴に入れ、その部分に導線を通すことで絶縁した。そして下部グランドナットを少し緩めて、緩めた分だけ上部グランドナットを締めた。この作業を上部ナットが完全にシリンダーにおさまるまで繰り返し行った。

次に、加圧方法について述べる。室温で加圧を行い、その圧力を上部ナットでクランプする方法をとった。室温での加圧には油圧ポンプ(理研社 Type P-16B)を用いた。圧力セルの押し棒には、機械的強度の優れた WC(タングステン・カーバイド)製のピストン(8φ)を用いた。押し棒を介して油圧ポンプでシリンダー内部を加圧し、グランドナットを締め付けることで圧力を閉じ込めた。締め付けの際、2本のスパナでグランドナットを締め付けるように行った。また、危険防止のチェックとして、マイクロメーターでシリンダーの外径の変化量を調べた。外径が 1%増加すると危険であるといわれており、急激に変化しだしたら安全のために加圧を中止する必要がある。使用しているバックアッププラグなどは Ni-Cr-Al 合金で僅かに磁化しているので測定前に消磁を行う必要がある。ただし圧力セルにセッティングすると個別に消磁は出来ないので圧力セル全体に対して消磁を行った。

2.6.4 圧力の決定方法

超伝導金属元素の中には加圧により超伝導転移温度 T_c が一律に減少するものが多い。そのような超伝導金属元素は、圧力の作用によってより高い周波数領域へのフォノンスペクトル変位と、絶対零度での常伝導状態の状態密度の減少が起こるため、 T_c が圧力下では減少すると考えられている。Pb, In, Sn, Al, Zn, Cd などの超伝導金属の T_c は加圧により減少することが知られている。これらは T_c が圧力に対してよい再現性を示すために低温圧力下での実験の際には、超伝導圧力計として広く用いられている。

本研究で用いた圧力媒体はダフネオイル 7373 であり、常温では約 2.3 GPa まで固化

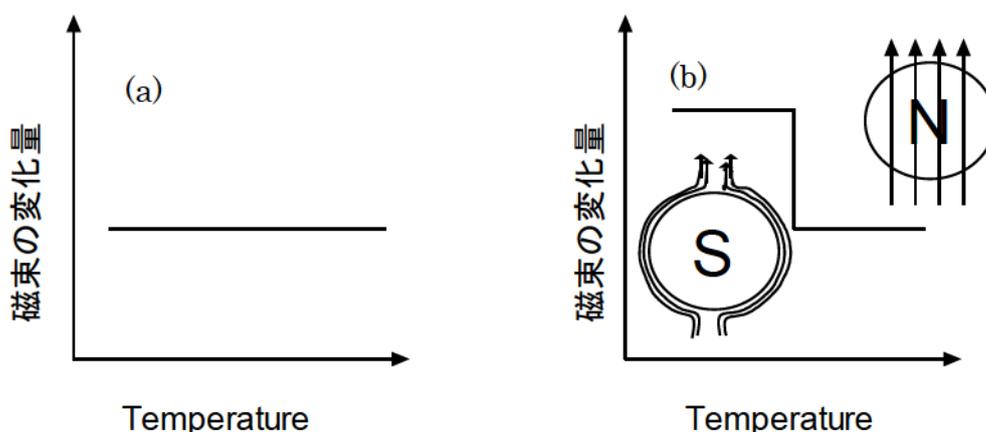


Fig.2-11 残留磁束のシグナル
 (a)残留磁束がない場合 (b)残留磁束がある場合

しないので、本研究における静水圧性は高いと考えられる。

本研究では In の超伝導転移を用いた。具体的には In の直流帯磁率測定を行い、超伝導転移温度 T_c を測定することで、In の圧力依存性から圧力を決定する方法を用いた。測定法は 2.7 で述べる。In の超伝導転移点は圧力の影響により、

$$\Delta T_c = -4.36 \times 10^{-5} P + 5.2 \times 10^2 P^2 \quad (2.2)$$

と表される。ただし、 $\Delta T_c = T_c(P) - T_c(0)$ で、 $T_c(P)$ は帯磁率測定から決定された T_c であり、 $T_c(0)$ は常圧での In の T_c であり $T_c \sim 3.403$ K である (Fig.2-10)。

2.7 零磁場の決定方法

零磁場の決定は、UPt₃ の側面に取り付けた Ta を標準試料とした。測定方法は、ピックアップコイルで検出される磁束の変化を SQUID によって測定した。試料に残留磁場がある場合、試料中の磁束がマイスナー効果により追い出され SQUID の値に変化がみられるが、残留磁場がない場合は SQUID に変化は見られない。SQUID の値に変化が見られた場合は、その残留磁場と逆の方向に同じ大きさの磁場をソレノイドコイルで印加して、見かけ上残留磁場の無い状態を作った (Fig.2-11)。

2.8 SQUID を用いた直流帯磁率測定

直流帯磁率の測定方法は Zero-Field Cooled (ZFC) と Field Cooled (FC) の二種類がある。超伝導体における ZFC は Fig.2-12 で示すように、試料を零磁場の環境で、超伝導転移以下まで十分冷却し、その後磁場を印加し、常伝導状態になるまで温度を上昇させながら帯磁率の変化の測定を行う方法である。実際には試料表面に流れる反磁性電流の変化を測定している。

一方、FC は常伝導状態で磁場を印加し、冷却しながら超伝導状態にすることによっ

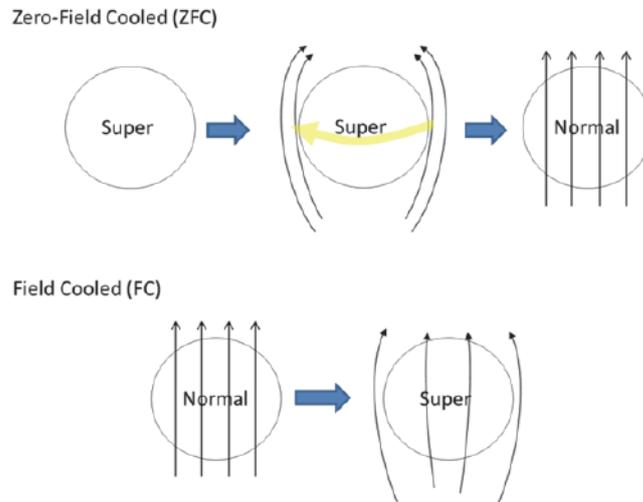


Fig.2-12 冷却方法の違いによる超伝導体中の磁束の異なる振舞い

て、試料から追い出される磁束の変化(マイスナー効果)を観測している。しかし、磁束は追い出されることなく一部は試料内部にピン止めされるために、ZFC に比べると変化の大きさは小さくなり完全反磁性を示さない。

2.9 ピエゾ素子を用いた点接合分光測定

トンネル分光の測定方法は、STM(Scanning Tunneling Microscope)や試料を真空中で破断して再び接触させる真空破断法(Break Junction)、試料に先端が非常に細い金属の針をたて、接触させる点接合法(Point contact)がある。今回、点接合法による測定を用いた。以下に詳細を述べる。

2.9.1 ピエゾ actuator

ピエゾ素子は圧電素子とも呼ばれており、多結晶の強誘電体であらかじめ分極処理を行ったものである。外部からの圧力や電圧に応じて、電気エネルギーと機械エネルギーを変換する働きを持つ。分極方向に平行に機械的圧力を加えたとき、電荷を発生する現象を圧電効果、電圧をかけると長さの変化が生じる現象を逆圧電効果という。この逆圧電効果を利用し、位置決め素子として用いている。

本研究では、attocube 社製ピエゾ素子を用いた。Fig.2-13 にピエゾポジショナーの稼働原理を以下に示す。

1. ピエゾ素子とロッドは固定されており、ロッドとスライド部分の摩擦は適度に調節している。
2. 短時間で電圧を上げるため、ピエゾ素子は急速に膨張する。それに伴いスライド部分とロッド部分には慣性力が働き、動摩擦に変わる。静止摩擦に比べて動摩擦

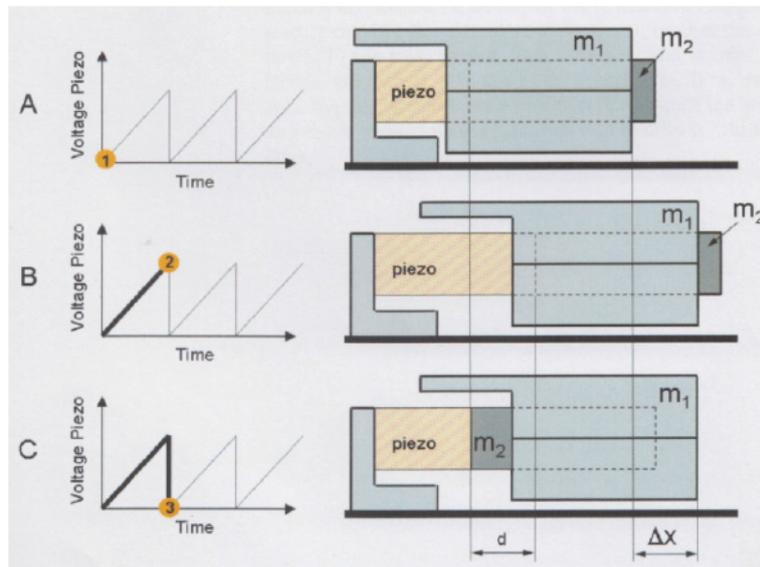


Fig.2-13 ピエゾ素子駆動の様子

は非常に小さいことから、スライド部分が残る。

3. 時間をかけて電圧をかけることで、ピエゾ素子はゆっくりと収縮する。それに伴ってスライド部分もロッドとの静止摩擦によってスライドする。

2.9.2 点接合の作製

点接合の作製には、attocube 社製ピエゾポジショナー及びピエゾローテータを用いて、2通りの方法を行った。

2.9.2.1 平行移動機構付き点接合分光測定装置

これにはz軸方向に移動可能なポジショナー(ANPz100)及び、x軸方向に移動可能なポジショナー(ANPx100)の2種類のピエゾを使用した(Fig.2-14)。z軸方向のピエゾ上にx軸方向のポジショナーを取り付け、その上に測定試料を固定する。常伝導針(Pt)は上部の銅板に固定し、ポジショナーを上下に移動させることで点接合を作製する。

2.9.2.2 回転機構付き点接合分光測定装置

これにはz軸方向に移動可能なポジショナー(ANPx101/RES)及び、土台回転可能なローテータ(ANRv51/res)の2種類のピエゾを使用した(Fig.2-15)。それぞれのピエゾには抵抗エンコーダが搭載されており、抵抗値を読み取ることでポジショナーの移動距離、ローテータの回転角を決定することができる。ローテータ上に測定試料を固定し、ポジショナー側に常伝導針(Pt)を固定する。そして、ポジショナーを平行移動させることでローテータ上にある試料に針を押し付けることで点接合を作製する。

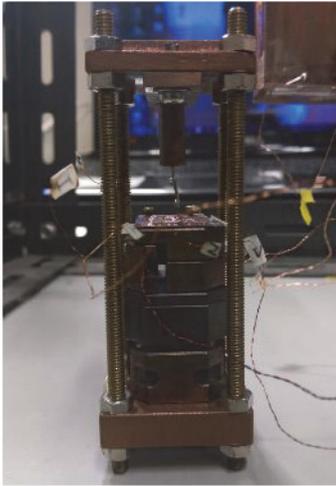


Fig.2-14 平行移動機構付き点接合分光測定装置(左図)

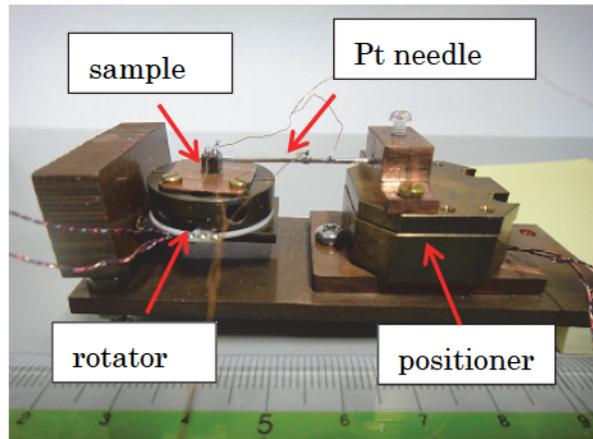


Fig.2-15 回転機構付き点接合分光測定装置(右図)

2. 10.2.3 ピエゾコントローラ

ピエゾ素子は同様に attocube 社製のピエゾコントローラ(ANC 300)を用いて制御した。

2.9.3 測定

2.9.3.1 4 K 以上での測定

4 K 以上の測定にはガラスデュワー内にピエゾを組み込み、自然昇温で測定した (Fig.2-16)。

2.9.3.2 極低温領域での測定

極低温領域での測定では、ピエゾを希釈冷凍機の混合器部分に取り付けることで測定を行った。

2.9.3.3 微分抵抗測定

点接合分光測定では微分抵抗のバイアス電圧依存性、つまり $dV/dI - V$ を測定する。測定には Keithley 6221(6220) current source と Keithley 2182(2182A) nano voltmeter を組み合わせた "Differential Conductance" mode を利用して測定を行った。それぞれをトリガーリンクケーブルと RS232C(クロスケーブルを用いる)であらかじめリンクさせておく必要がある。Fig.2-17 は測定回路を示しており、測定器があるバイアス電流に加えて $\pm \Delta I$ と電流を変動させ、発生した ΔV から微分抵抗 (dV/dI) を計算しパソコンに送る。測定器からは微分抵抗に抵抗値と測定時間しか送られないのでプログラム (平成19年度修了生 小貫作) により、Step 電流 (ΔI) と微分抵抗 (dV/dI) から ΔV を計算し、積分することで各点での dV/dI を求める。

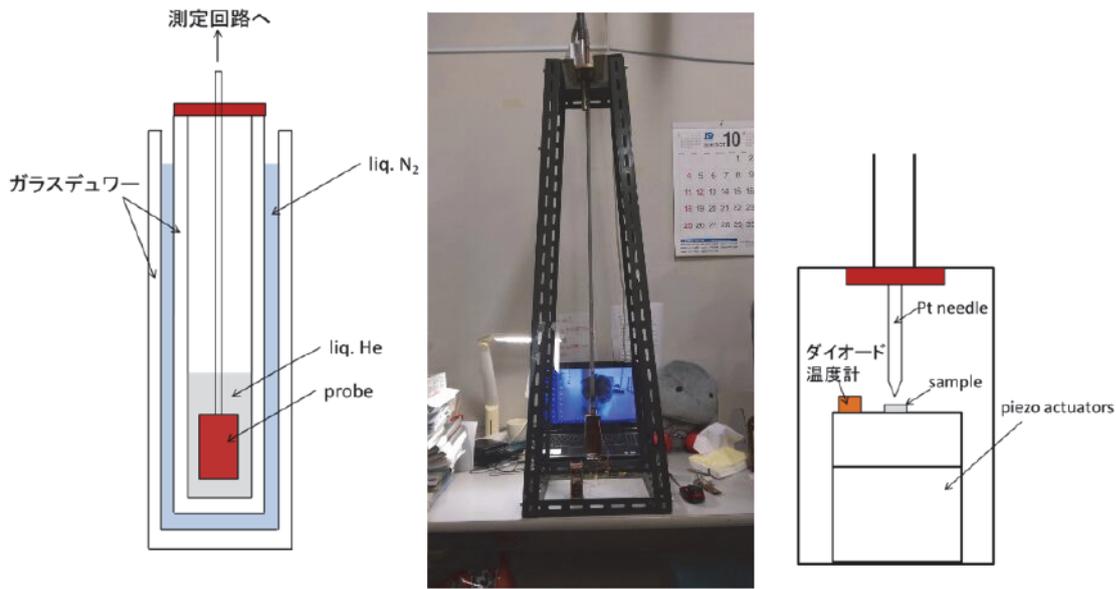


Fig.2-16 ガラスデュワー及び、測定用プローブの概要図

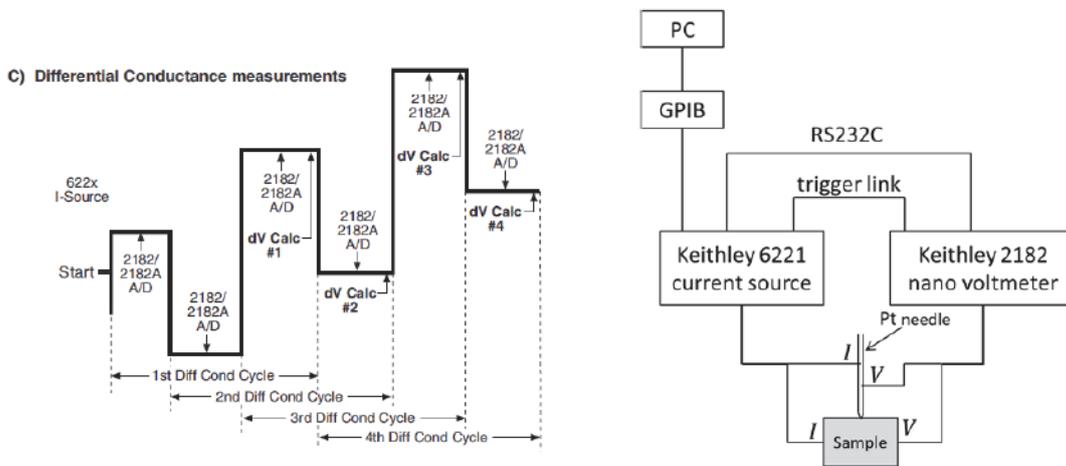


Fig.2-17 測定回路図

2.9.3.4 測定時の注意点

ピエゾの駆動には数十 V、数百 kHz を要するため、特に極低温下では温度上昇が非常に問題となる。そのため、発熱した部分をすばやく冷却するためにリード線などは混合器部分に押しえつけるように取り付け、すばやく冷却する。

また、あくまでも点接触で接触しているだけなので、非常に振動に弱い。測定中は希釈冷凍機やガラスデュワーの周りをむやみに歩き回ったり、実験室の扉の開閉には注意する必要がある。

第3章 実験結果(UPT₃: 圧力下多重超伝導相の研究)[69]

3.1 UPT₃におけるジョセフソン効果の先行研究[42, 43, 44]

これまでのUPT₃のジョセフソン効果の研究を以下にその概要を示す。UPT₃のジョセフソン効果はE_{2u}モデルでは、*a*, *b*, *c*軸方向でジョセフソン効果が禁止される一方で、E_{1u}モデルでは少なくとも*a*, *c*軸方向ではジョセフソン効果が許容される。Strandらによるジョセフソン効果の研究では*a*-*b*面内で*a*軸から45°の方向に超伝導ギャップにおけるノードを示唆している。つまりジョセフソン効果の出現温度の方向依存性からA相 $[d(\mathbf{k}) \sim (k_a^2 - k_b^2)k_c \hat{e}]$ におけるE_{2u}の4回対称性を主張している(Fig.3-1)。また、Yipらのジョセフソン効果の理論研究[70]において、E_{2u}では*a*-*b*面内のジョセフソン効果はないはずであるが、Strandらは法線方向が*a*-*b*面内から3°傾いた表面を用いたため、矛盾しないと主張している。

一方、我々のジョセフソン効果の研究では、Strandらとは異なり、法線方向がずれていない結晶軸方向にジョセフソン接合を作製した。さらに非常に厳しい磁束のトラップの防止策を行った結果、*a*, *b*, *c*軸方向でジョセフソン電流が観測され、その磁場依存性は理想的なFraunhofer回折図形を示した(Fig.3-2)。この結果は3つの方向でジョセフソン効果が許容され、時間反転対称性の破れがないE_{1u}を支持している。

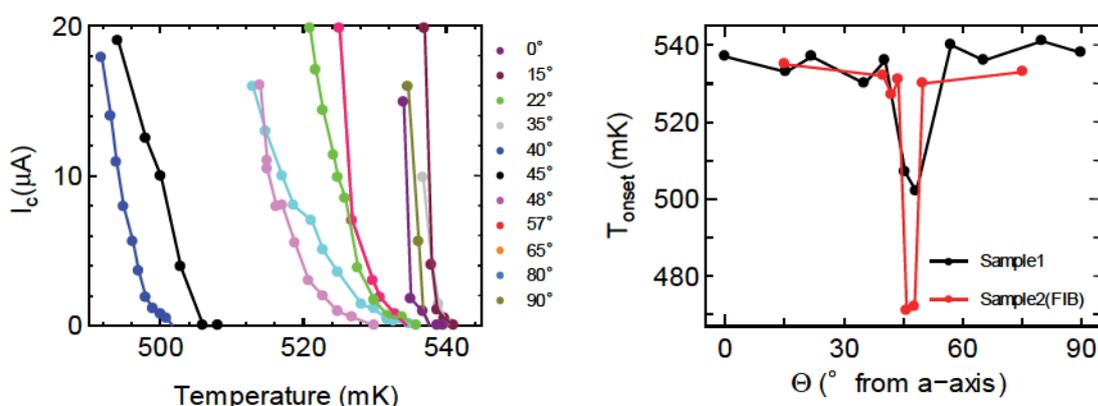


Fig.3-1 StrandらによるUPT₃のジョセフソン効果[42, 43]

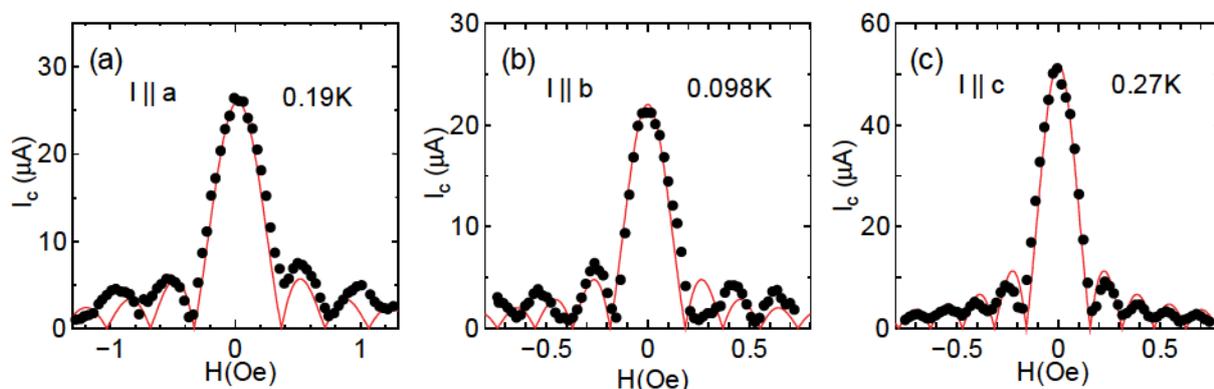


Fig.3-2 本研究室で行ったUPT₃-Cu(Al)-Al素子のジョセフソン効果[44]

3.2 本研究の目的

重い電子系超伝導体 UPt_3 はスピン三重項超伝導体の代表的な物質の一つであり、これまで様々な実験が行われ、秩序変数の候補についてはまだ確定していないが、少なくとも磁場下での3つの相の出現については確立している。一方高圧下で出現する相についても確立していないことから、静水圧下でのジョセフソン効果とマイスナー効果を測定して、高圧下で現れる相について調べた。まず、高圧下での相が C 相であるかどうか検証を行う。また Joynt の理論では、圧力印加で AF モーメントが消失後、二成分の波動関数を持った B 相の形が変化する予想がなされているため、臨界圧力以上で何らかの物性の変化があることを期待してジョセフソン効果の測定を行った。圧力下でのジョセフソン効果の研究は、修士時代にすでに測定が可能であることが分かっており、その時の結果との比較も行った。

3.3 UPt_3 の試料について

UPt_3 試料は日本原子力機構から提供された試料で、試料の純度を示す RRR は 500 程度と非常に純良な試料である。ジョセフソン素子は表面を鏡面研磨した後、RF スパッタ法により作製した。Table.3-1 に今回測定で用いたジョセフソン素子の特性を示す。

Table.3-1 UPt_3 におけるジョセフソン素子の特性

	$d_N(\mu\text{m})$	$S \times 10^{-5}(\text{cm}^2)$	$w(\mu\text{m})$	$t(\mu\text{m})$
$I \parallel a[71]$	0.4	1.61	31	52.4
$I \parallel c$	0.4	1.65	42	39.4

3.4 圧力下における直流磁化測定

Fig.3-3 に各圧力における UPt_3 の直流磁化測定の温度依存性を示す。ZFC では完全反磁性が確認された。圧力印加に伴いバルクの超伝導転移温度 T_c が低温側にシフトしていることがわかる。ZFC に対する FC の大きさ ($\chi_{\text{FC}}/\chi_{\text{ZFC}}$) を圧力に対してプロットしたものを Fig.3-3 の Inset に黒丸で示している。FC の大きさは $T_c - 0.1 \text{ K}$ の温度の値で定義した。赤丸は T_c の圧力依存性である。 $\chi_{\text{FC}}/\chi_{\text{ZFC}}$ は圧力印加に伴い 0.4 GPa までは単調に減少する振舞いを示すが、それ以上の圧力では再び増大する振舞いを示した。この V 字の極小部分を UPt_3 の臨界圧力 P_c として定義した。 $\chi_{\text{FC}}/\chi_{\text{ZFC}}$ の意味するところは磁束のピンニングの量であり、圧力印加でピンニング量が増加していたが、 P_c を境に再び減少に転じていることを意味する。仮に圧力印加によって UPt_3 の結晶中に歪が生じた場合、その部分にピンニングされやすくなり $\chi_{\text{FC}}/\chi_{\text{ZFC}}$ はむしろ減少するはずである。しかしながら、臨界圧力以上で $\chi_{\text{FC}}/\chi_{\text{ZFC}}$ が増加していることから、この振舞いは UPt_3 の本質的な結果であることがわかる。この原因として 0.4 GPa における AF モーメントの消失[26]と何らかの関係性があるものと考えられる。類似した現象は重い電子系超伝導

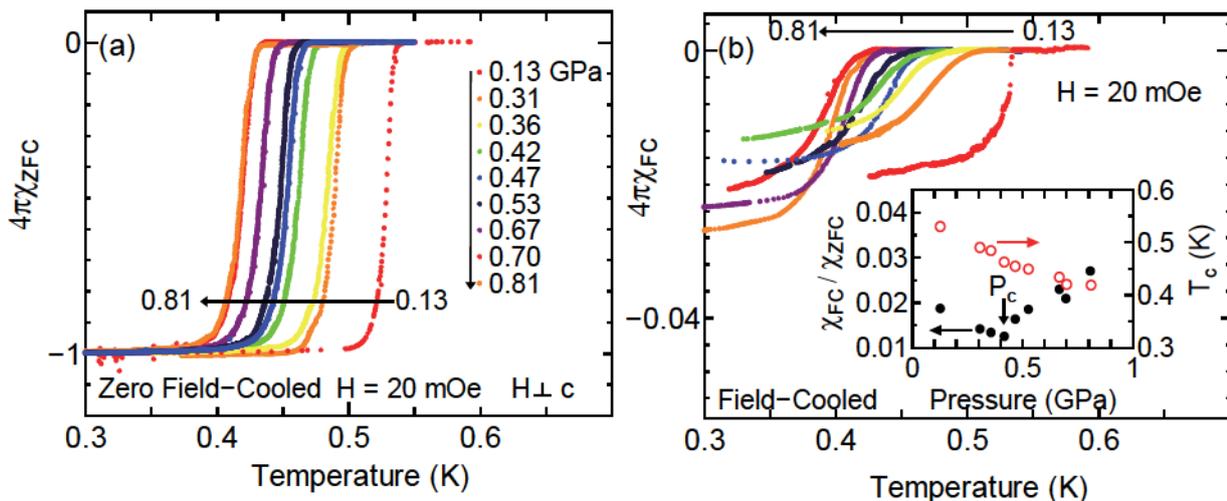


Fig.3-3 各圧力における UPt₃ の直流磁化測定(a)ZFC (b)FC

Inset : マイスナー分率 χ_{FC}/χ_{ZFC} と超伝導転移温度 T_c の圧力依存性
 T_c は ZFC の mid point で定義した。

体である Ce 化合物の CePt₃Si で観測されている。CePt₃Si の場合 UPt₃ とは異なり short range オーダーでなく完全な反強磁性秩序を示す。この反強磁性は約 0.65 GPa で消失し、それを境にマイスナー効果は step 型の増大を示している[72]。また超伝導転移温度の圧力依存性については、先行研究では臨界圧力の前後で折れ曲がりを観測していたが、本研究では明確な折れ曲がりを観測できなかった。

3.5 磁束トラップの排除とその影響

ジョセフソン効果は非常に磁場に対して弱いため、磁束のトラップを如何にして排除するか重要となる。本研究では修士の時と同じく磁気シールド、接合幅の狭い素子の作製・冷却速度に注意して測定を行った。以下にこれらについて簡単に述べる。

3.5.1 磁気シールド

圧力下での測定では設計上、二重の μ メタルシールドにより残留磁束の低減を行った (5 章で行う UBe₁₃ のジョセフソン効果は三重)。その結果、残留磁場は約 100 μ G から 50 μ G 以下にまで抑えることに成功している。磁束量子の本数でいうと約 2 mm 四方の試料に対して、20 本から 10 本程度にまで抑えられていることとなる。

3.5.2 接合幅の狭い素子の作製

接合幅の大きな素子の場合、トラップされた磁束が接合にかかることにより磁場依存性に大きな影響を与えていたのではないかと考えられる。2 mm 程度の高さをもつ単結晶上に作製した 300 μ m 程度の接合の場合、接合の下にある残留磁束は

$$50 \mu\text{G} \times 300 \mu\text{m} \times 2 \text{ mm} \sim 3 \times 10^{-7} \text{ G} \cdot \text{cm}^2$$

で磁束量子に変換して 2 本程度である一方、50 μ m 程度の接合では

$$50 \mu\text{G} \times 50 \mu\text{m} \times 2 \text{ mm} \sim 6 \times 10^{-8} \text{ G} \cdot \text{cm}^2$$

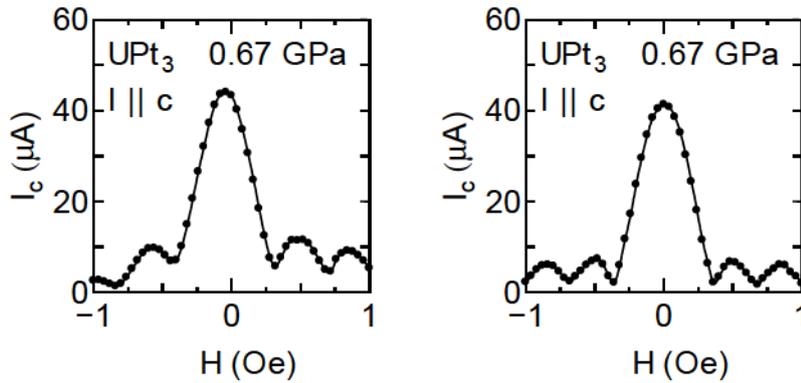


Fig.3-4 0.67 GPa における UPt₃ の磁場依存性

(a)温度制御なし、(b)温度制御あり

点をつないだ線は見やすくするためのものである。

と磁束量子に変換しても 1 本ない程度となる。

そのため本研究では従来の接合幅(~300 μm)よりも 1/5 ~ 1/6 程度の接合を作製することにより残留磁束の影響を小さくした。

3.5.3 冷却速度

試料を冷却していく過程で、急激な冷却を行うと試料は表面から冷却されて、試料内部に存在する磁束がマイスナー効果によりはじき出される前にトラップされ試料内部に残ってしまう可能性がある。また、試料内の温度勾配により熱起電力が生じ電流が流れることで磁場が発生する可能性も考えられる。これらの問題を解決するため、特に超伝導転移温度付近をゆっくりと冷却した。本研究では Fig.3-3 から得られた T_c を用いて、 $T_c + 0.1$ K から $T_c - 0.2$ K までの間を 30 分間かけて冷却を行った。

3.5.4 磁束トラップの影響

温度制御を行った場合と行わなかった場合の磁場特性を Fig.3-4 に示す。明らかに温度制御を行った場合の方がフラウンホーファー回折パターンに近い磁場特性を示していることが分かる。これは磁束のトラップが測定に非常に大きな影響を及ぼしていることが分かる。

3.6 圧力下におけるジョセフソン臨界電流の磁場依存性

超伝導体同士の接合によりジョセフソン効果が出現した場合でも、接合内で流れやすい方向でのショートの可能性が考えられる。そのため対応した軸方向のジョセフソン効果の存在を確認するには磁場依存性の測定が必要となる。ジョセフソン効果の磁場依存性は、作製した接合に一樣に電流が流れなければたとえ BCS 超伝導体同士であっても理想的な Fraunhofer 回折パターンとはならないことがわかっている(Fig.3-5(b))。また

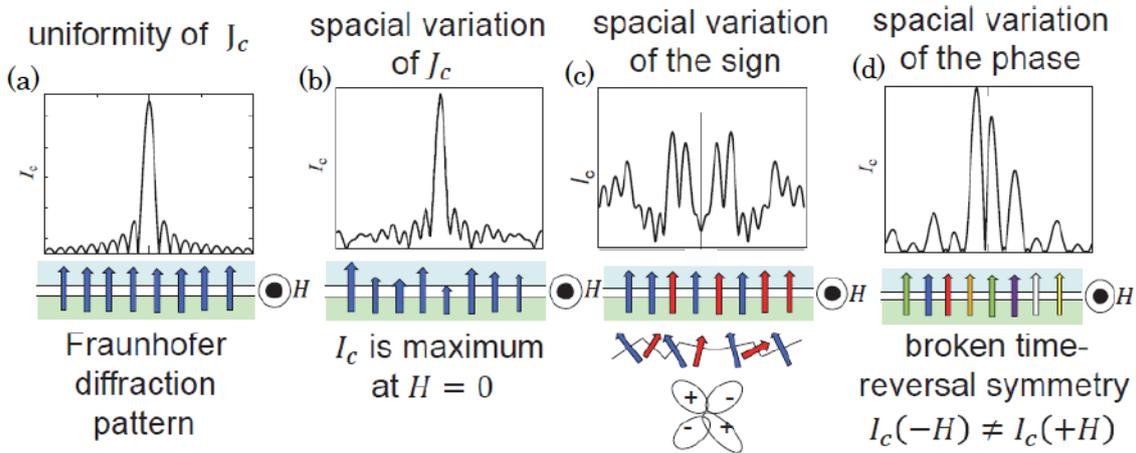


Fig.3-5 ジョセフソン臨界電流の磁場依存性 (シミュレーション)

非s波超伝導体の場合、接合内を一様に電流が流れていても場所により秩序変数の符号が反転しているような場合には Fraunhofer の回折パターンとはならず振動型の回折パターンが得られる (Fig.3-5(c))。また、場所により位相が変化しているような場合には磁場反転に対して左右非対称な磁場特性が得られる (Fig.3-5(d))。この左右非対称な磁場依存性が得られた場合に時間反転対称性が破れていることになる。

Fig.3-6 に各圧力における $I \parallel c$ の $\text{UPt}_3\text{-Cu(Al)-Al}$ のジョセフソン臨界電流の磁場依存性を示す。赤線は得られたデータに対して、 $I_c(H) = I_{c0} |\sin(\pi(H - H_0)/\Delta H)|$ という関数を用いてフィットしたものである。但し I_{c0} は最大ジョセフソン電流、 H_0 は零磁場からのずれである。磁場特性ではすべての圧力でほぼ完璧な Fraunhofer 回折図形を示した。これは本研究に用いた接合が圧力下でも壊れることなく測定できていることを意味している。また、 $I \parallel a$ におけるジョセフソン臨界電流の磁場依存性を示す (Fig.3-7) [71]。 $I \parallel a$ の時と比べて、より Fraunhofer 回折図形に近い磁場特性が得られた。 $I \parallel a$ の時には行っていなかった UPt_3 の近くに Ta に置き、 Ta の位置での零磁場で測定することで、より試料位置の残留磁場を減らすことで磁場特性が良くなったと考えられる。

接合を貫く磁束を考える。臨界電流の磁場依存性は (1.31) 式で与えられるが、臨界電流が零となるのは以下の時である。

$$\sin(\pi\Phi/\Phi_0) = 0 \quad (3.1)$$

$$\pi\Phi/\Phi_0 = n\pi \Leftrightarrow \Phi = n\Phi_0 \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (3.2)$$

ここで $\Phi = HLd$ であるから、(21 ページ参照)

$$\Phi = \Delta H \times Ld = \Delta H \times S' = n\Phi_0 \quad (3.3)$$

となる。但し、磁束が貫く面積 S' は作製した接合部分の面積だけでなく、Al や UPt_3 の磁場侵入長を考慮する必要があるので、

$$\Delta H = \frac{n\Phi_0}{w(d_N + \lambda_{\text{UPt}_3} + \lambda_{\text{Al}})} \quad (3.4)$$

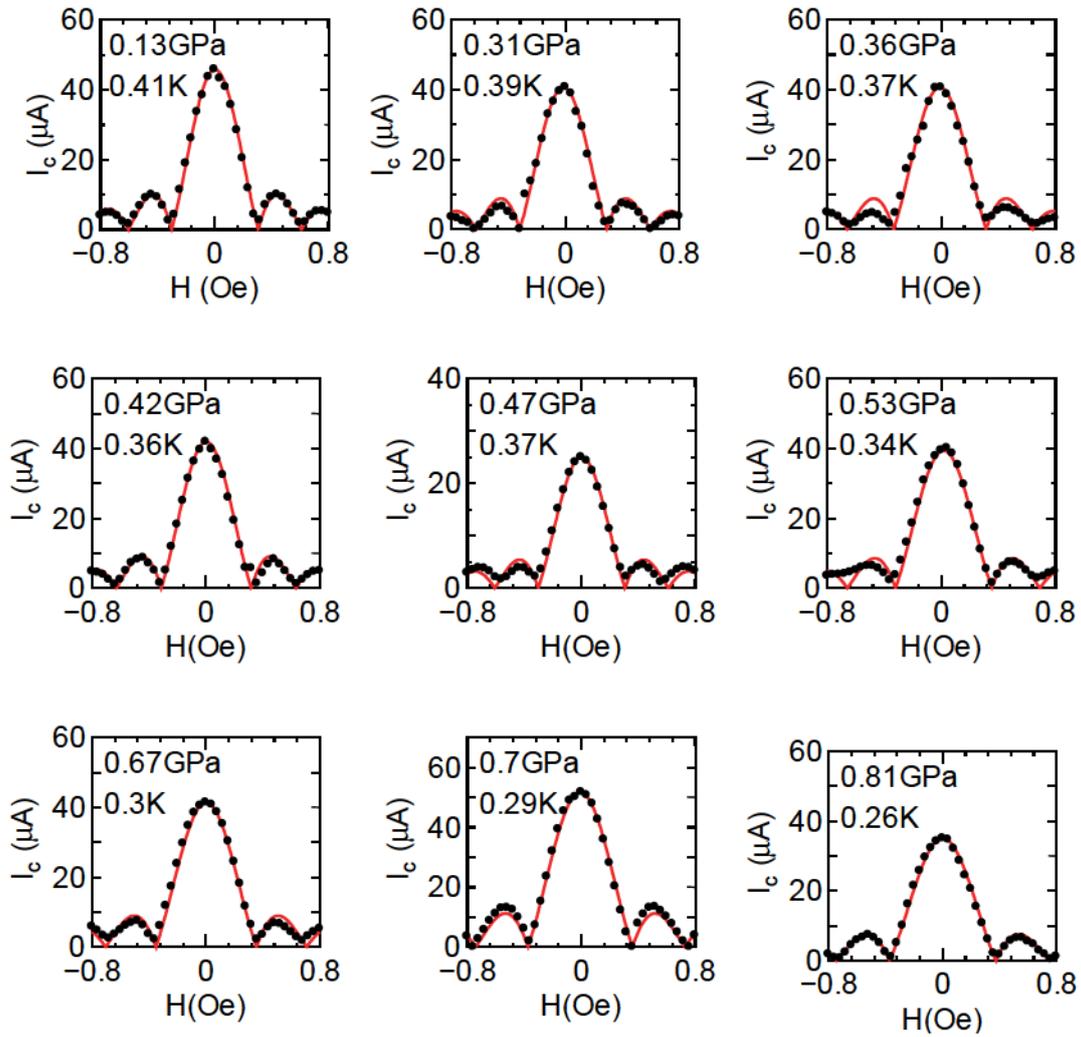


Fig.3-6 $I \parallel c$ の各圧力における $\text{UPt}_3\text{-Cu(Al)-Al}$ の磁場依存性

赤線は $I_c(H) = I_{c0} |\sin(\pi(H - H_0)/\Delta H)|$ でフィットしたものである

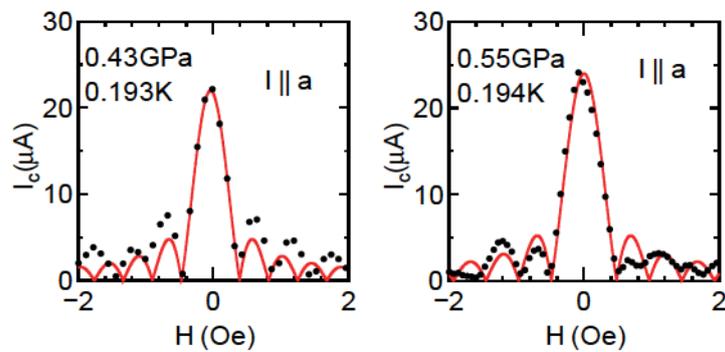


Fig.3-7 $I \parallel a$ の各圧力における $\text{UPt}_3\text{-Cu(Al)-Al}$ の磁場依存性[71]

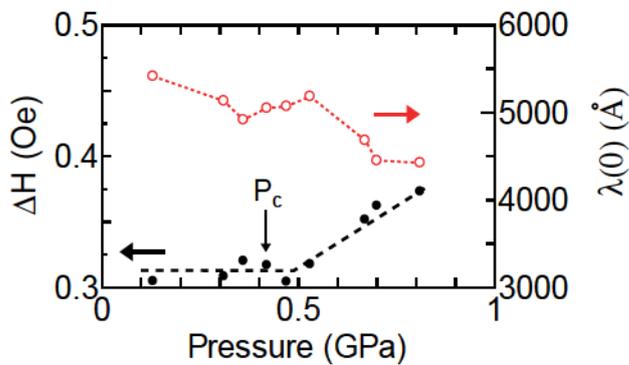


Fig.3-8 磁場周期と磁場侵入長の圧力依存性
点線は見やすくするためのものである。

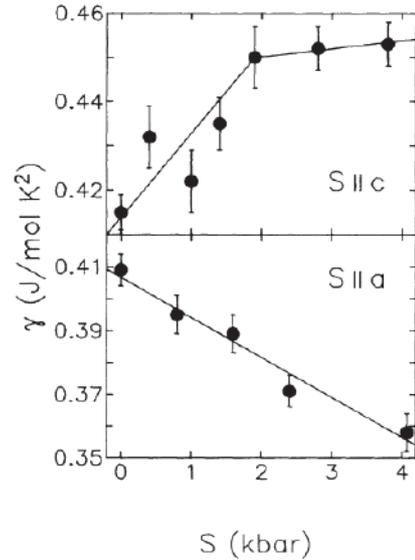


Fig.3-9 一軸応力SにおけるUPt₃のγの圧力依存性[47]

となる。但し、 Φ_0 は磁束量子、 w はSiO₂間の幅、 d_N は常伝導層Cu(Al)の厚み、 λ_{UPt_3} 、 λ_{Al} はそれぞれUPt₃とAlの磁場侵入長を表す。今、 $n = 1$ と仮定したとき第一周期の磁場 ΔH_{cal} を計算することが出来る。Alは第一種超伝導体であり、磁場侵入長は無視できるほど小さいと仮定した。一方、UPt₃は第二種超伝導体であり、磁場侵入長を考慮して $\lambda_{UPt_3} \sim 0.7 \mu m$ とした[34]。Table.3-1の w と d_N を参照して計算すると $\Delta H_{cal} \sim 0.448 Oe$ となった。実際に0.13 GPaの時の磁場周期は $\Delta H_{exp} \sim 0.304 Oe$ となり、 $\Delta H_{cal} > \Delta H_{exp}$ であることが分かった。これはAlやUPt₃の表面付近はマイスナー効果により磁場が密集しており、接合部には印加している以上の磁場が印加されているためである。

それぞれの圧力下における $I \parallel c$ の磁場特性の磁場周期について着目すると、磁場周期が圧力下で広がっていることがわかる。磁場周期の圧力依存性をFig.3-8に示す。約0.5 GPaまではほとんど変化しないがそれ以上の圧力では磁場周期が広がっており、0.13 GPaと0.81 GPaを比較するとその周期は約25%増加していることがわかった。 $I \parallel a$ については圧力依存性のデータが少ないので判断できなかった。磁場周期の変化は(3.4)式のいずれかが変化していることを意味する。まず、 Φ_0 は磁束量子であり定数であるため、 w 、 d_N 、 λ_{UPt_3} 、 λ_{Al} のいずれかが減少していることがわかる。次に w 、 d_N を考える。これは圧力を印加することでUPt₃自身の体積が減少し、それに引きずられる形でSiO₂の幅 w が減少することと、Cu(Al)の厚みが圧力印加で減少することを考慮したものである。UPt₃とCuの圧縮率はそれぞれ $4.81 \times 10^{-3} GPa^{-1}$ [73]と $6.62 \times 10^{-3} GPa^{-1}$ [74]である。圧力でUPt₃の体積や常伝導層の厚みは確かに減少するが、1 GPa印加してもその変化は1%以下で、圧縮率では25%の変化を説明することが出来ないため、 w 、 d_N の変化も候補から外れる。最後にUPt₃とAlの磁場侵入長を考える。Alの超伝導状態は第1種超伝導体であり、磁場侵入長はUPt₃に比べ無視できるほどに小さいため考慮す

る必要はないと考えられ、UPt₃の磁場侵入長が減少している可能性がある。

さらに(3.4)式を変形すると、

$$\lambda_{\text{UPt}_3}(T_{\text{meas}}) = \frac{\Phi_0}{\Delta H \cdot w^{3/2}} - d_{\text{N}} \quad (3.5)$$

となる。但し、 T_{meas} は各圧力における磁場特性の測定温度で $3/2$ は立方体における反磁場係数である。さらに絶対零度における磁場侵入長 $\lambda(0)$ はおおよそ次式で表される。

$$\lambda(0) = \lambda_{\text{UPt}_3}(T_{\text{meas}}) \sqrt{1 - \left(\frac{T_{\text{meas}}}{T_c(P)}\right)^4} \quad (3.6)$$

(3.5), (3.6)式を用いて零磁場での磁場侵入長を計算すれば、Fig.3-8 の赤丸となる。このことから臨界圧力以上で、確かに磁場侵入長が減少しているような振舞いが見られ、臨界圧力前後で約 15%程度減少していることが分かった。

磁場侵入長は次式で表すことが出来る。

$$\lambda = \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi n_s q^2}} \propto \sqrt{\frac{m}{n_s}} \quad (3.7)$$

但し、 m は effective mass、 n_s は超伝導電子密度、 c は光速、 q は電荷を表す。(3.5)式から磁場侵入長の減少は、effective mass の減少または超伝導電子密度の増大を示唆しているが本研究ではどちらが変化しているか不明である。effective mass の変化は比熱測定から得られるゾンマーフェルト定数 γ から推測することが可能であるが、静水圧下における γ の圧力依存性は不明であるため、Fig.3-9 に一軸応力における γ の圧力依存性を示す[47]。 a 軸方向に圧力印加すると γ は線形に減少する一方、 c 軸方向では臨界圧力までは単調に増加するが、それ以上ではその増加率は著しく減少し概ね一定となっていることがわかる。仮に静水圧下での γ の圧力依存性が、臨界圧力で突然変化することがあるならば、 c 軸方向の変化を反映して臨界圧力以上で減少するような振舞いとなるはずであり、effective mass の減少を説明できる。しかしながら、前述したように本研究では effective mass と超伝導電子密度のどちらが効いているか判断できず、一軸応力から推測した γ がどの程度信頼できるか不明であるため、静水圧下における比熱測定または、de Haas van Alphen 効果の測定を行い effective mass が圧力でどのような変化をするか調べる必要があると考えられる。

3.7 圧力下におけるジョセフソン臨界電流の温度依存性

Fig.3-10 に各圧力における UPt₃-Cu(Al)-Al のジョセフソン臨界電流の温度依存性を示す。相図は 0.53 GPa のときの $I-V$ 特性である。可逆的でヒステリシスのない典型的な SNS'型のジョセフソン素子の特性が表れていることがわかった。また UPt₃, Al 共に圧力印加により T_c が低温にシフトするため、ジョセフソン臨界電流も低温から出始めていることがわかる。バルクの T_c 直下からジョセフソン電流が観測されていないのは、常伝導層として超伝導体間に Cu(Al)を挟んでいるためである。(1.33)式で示されるように

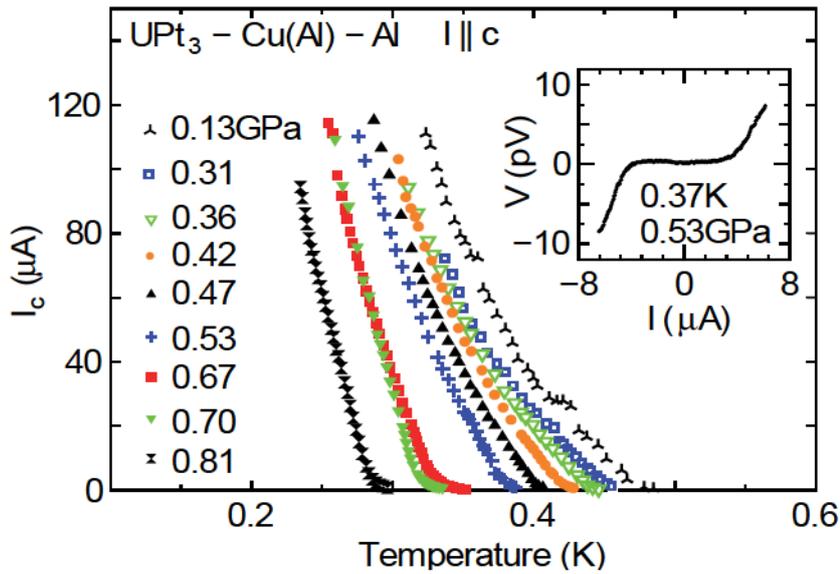


Fig.3-10 UPt₃-Cu(Al)-Al 素子のジョセフソン臨界電流の温度依存性

ジョセフソン電流は $\exp(-d_N/\xi_N)$ に比例するので常伝導が厚いほど、つまり d_N が増加するほどジョセフソン電流は減少することがわかる。

3.8 UPt₃ の温度圧力相図

ジョセフソン臨界電流の出始めの温度を T_J と定義し、温度-圧力の相図に Fig.3-11 として示した。BC boundary と書かれた破線は Boukhny らによって得られた B 相と C 相の境界線である。赤丸はバルクの T_c 、青三角は T_J を表す。バルクの T_c の圧力変化をみると臨界圧力付近で折れ曲がっているかのようにも見えるが、概ね線形的に減少していることがわかる。一方 T_J は臨界圧力以上で急激に低温側にシフトしていることがわかる。

3.8.1 秩序変数からみた UPt₃ の超伝導状態[75, 76]

ジョセフソン効果の有無は、次式のラシュバ型スピン軌道相互作用から計算することが出来る[76, 77]。

$$I = -\frac{2e}{\hbar} \text{Im} \sum_{k,l} \frac{T(k,l)T'(-k,-l)(\hat{k} \times \hat{n}) \cdot d^*(k)\Psi(l)}{E_k E_l (E_k + E_l)} \propto \int (\mathbf{k} \times \mathbf{n}) \cdot \mathbf{d} d\mathbf{k} \quad (3.8)$$

ここで、 $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ と $\Psi(l)$ はそれぞれスピン三重項、一重項の秩序変数であり、 T, T' はそれぞれスピン対各成分とスピン軌道相互作用を介したトンネル行列要素である。また \mathbf{k} と \mathbf{n} はそれぞれ波数ベクトルと単位ベクトルである。この計算結果が有限($I \neq 0$)のときジョセフソン効果は許容されることとなる。3.1.1 で述べたように、UPt₃の秩序変数の候補として2つのモデルが提案されている。それぞれについて考察する。

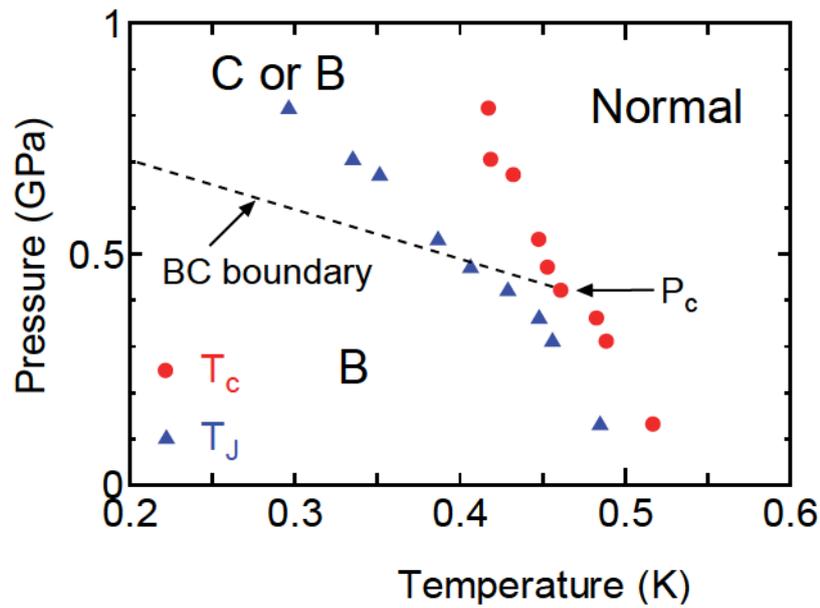


Fig.3-11 UPt₃の圧力相図

• E_{2u}モデル[32]

B相とC相での秩序変数はそれぞれ以下のようになる。

$$\text{B相} : \mathbf{d}(\mathbf{k}) \sim (k_a + ik_b)^2 k_c \hat{c}$$

$$\text{C相} : \mathbf{d}(\mathbf{k}) \sim \text{Im}[(k_a + ik_b)^2 k_c \hat{c}] = 2ik_a k_b k_c \hat{c}$$

どちらの相についても、常に \mathbf{d} ベクトルが c 軸方向を向いた形となっている。本研究においてジョセフソン接合は c 軸に平行に電流が流れるような素子であるため、E_{2u}モデルでは常にジョセフソン効果は禁止される。

• E_{1u}モデル[36, 37]

B相とC相での秩序変数はそれぞれ以下のようになる。

$$\text{B相} : \mathbf{d}(\mathbf{k}) = (k_a \hat{b} + k_b \hat{c})(5k_c^2 - 1)$$

$$\text{C相} : \mathbf{d}(\mathbf{k}) = k_b \hat{c}(5k_c^2 - 1)$$

B相における c 軸方向でのジョセフソン効果の有無は(3.8)式から

$$c\text{-axis} : (\mathbf{k} \times \mathbf{n}) \cdot \mathbf{d} = n_c(5k_c^2 - 1)k_b^2, l \neq 0$$

となるためジョセフソン効果は許容される。一方でC相では \mathbf{d} ベクトルが c 軸方向に向いているためジョセフソン効果は禁止される。

以上のことからE_{2u}を考える必要はないことがわかる。本研究ではUPt₃の秩序変数がE_{1u}モデルであるという仮定のもと考察を行うこととする。

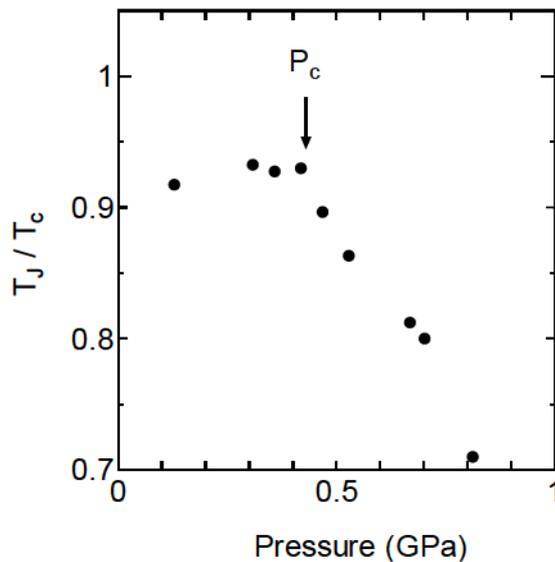


Fig.3-12 T_J/T_c の圧力依存性

3.8.2 臨界圧力以上の超伝導相について

3.8.2.1 臨界圧力以上に C 相が存在する場合

この場合、C 相でもジョセフソン効果が観測されていることとなるので、秩序変数として E_{1u} を仮定している限り、臨界圧力以上で C 相が出現している確率は極めて低いと考えられる。

3.8.2.2 臨界圧力以上で B 相のみ存在する場合

こちらの場合では、B 相でジョセフソン効果が観測されていることとなるので E_{1u} とも矛盾せず、臨界圧力以上は B 相である可能性が高い。以下に臨界圧力前後で物性の変化について考察する。

3.8.3 臨界圧力以上でのジョセフソン効果の振舞い

Fig.3-11 において、ジョセフソン臨界電流の出始めの温度 T_J に着目すると、臨界圧力前後で dP/dT_J が急激に変化していることがわかる。 $P < P_c$ では $dP/dT_J = -6.22$ (GPa/K) であり、 $P > P_c$ では $dP/dT_J = -3.06$ (GPa/K) である。Fig.3-12 は T_J/T_c の圧力依存性である。 P_c 以下では T_J/T_c はほぼ一定であるが、 P_c 以上で急激に減少している、つまり P_c 以上でジョセフソン電流が抑制されていることを意味する。

この原因について考察する。臨界圧力以上での変化を書き出すと

1. AF モーメントの消失[26]
2. マイスナー分率の増大(ピンニングの量の減少)
3. 磁場侵入長の減少(effective mass の減少 or 超伝導電子密度の増大)

である。(3.8)式において、 $T(\mathbf{k}, \mathbf{l})$, $T'(-\mathbf{k}, -\mathbf{l})$ はトンネル行列要素であり、 $T(\mathbf{k}, \mathbf{l}) \propto 1/m$ である。effective mass が減少していると仮定すればトンネル行列要素は増大することを意味し、ジョセフソン電流はむしろ増大するはずである。また超伝導電子密度の増大

も同様に、ジョセフソン電流を増大させるはずである。現段階では臨界圧力以上で観測されている振舞だけではジョセフソン電流の抑制を説明することは不可能である。

以上を踏まえると臨界圧力以上は C 相でなく B 相であり、AF モーメントの存在が SBF である可能性を示唆している。しかしながら B 相と仮定した場合でも、臨界圧力以上で様々な物性の変化が表れていることから、何らかの modify された B 相である可能性が高い。これは Joynt が予想している Fig.1-7 に類似するような形となっている。Fig.1-7(d)において、臨界圧力前後で”elliptical”及び、”circular”がそれぞれ本研究における B 相と modified B 相であると考えたと modified B 相は B 相内の二成分の波動関数の比率が変化していることとなる。

再び E_{1u} モデルの波動関数について考える。B 相におけるジョセフソン効果は $k_a \hat{b}(5k_c^2 - 1)$ と $k_b \hat{c}(5k_c^2 - 1)$ の線形結合で表されるが、実際には $k_a \hat{b}(5k_c^2 - 1)$ 部分しかジョセフソン効果に寄与しておらず、 $k_b \hat{c}(5k_c^2 - 1)$ は \mathbf{d} ベクトルが c 軸方向に向いているためジョセフソン効果に影響を与えない。臨界圧力以上でのジョセフソン電流の抑制を考えると、一つの可能性として、 $k_b \hat{c}(5k_c^2 - 1)$ の成分が増大し、相対的にもう片方の波動関数である $k_a \hat{b}(5k_c^2 - 1)$ の振幅が減少していると仮定すれば、ジョセフソン電流の抑制をうまく説明できる。ただし、この可能性をサポートするような実験や理論は今のところ存在していないため、あくまでも一つの可能性である。

3.9 第 3 章まとめ

重い電子系超伝導体 $U\text{Pt}_3$ の圧力下におけるジョセフソン効果及び磁化測定を行った。その結果、磁化測定では SBF である AF モーメントの消失を境にピンニングが減少することを発見した。ジョセフソン効果の測定では、その磁場特性が圧力下でも理想的な Fraunhofer 回折図形を示していることから圧力下でもジョセフソン効果の測定が可能であることがわかった。また臨界圧力以上では回折図形の磁場周期が広がっており、 $U\text{Pt}_3$ の磁場侵入長が減少している可能性があることがわかった。これは effective mass の減少または、超伝導電子密度の増大を示唆しているが、本研究だけではどちらが変化しているか不明である。一軸応力の比熱測定から静水圧力下でも C 相が表れる可能性が考えられていたが、ジョセフソン電流が観測される出始めの温度依存性から得られた圧力相図に対して、報告されている B 相と C 相の相境界を我々の相図に当てはめると (Fig.3-11 中の BC boundary)、臨界圧力以上でも C 相でなく B 相が表れている可能性が高い。また臨界圧力以上ではジョセフソン効果が抑制されていることがわかった。臨界圧力以上での磁場侵入長の減少はジョセフソン電流の増大につながる筈であるので、磁性と超伝導の共存に関連する別の要因でジョセフソン効果の抑制が表れたと考えられる。

今後の課題として、 a 軸方向での圧力下での測定点が少なく P_c 前後での振舞いがわからないので、 a 軸方向におけるジョセフソン効果の測定を行う必要がある。

第4章 実験結果(UPT₃: 点接合分光による超伝導ギャップ構造の探索)[77]

4.1 目的

超伝導のギャップ構造について着目して考える。通常のBCS理論の場合、超伝導ギャップは等方的なfullギャップとなる。一方unconventionalな超伝導の場合、超伝導対関数が異方的であるため、特定の方向で零になる部分(node)が存在する。提案されている2つの候補を比較すると、B相においてTable.4-1のようなギャップ構造の違いがあることがわかる。

Table.4-1 2つのモデルにおける超伝導ギャップ構造の違い

	E _{2u} [31]	E _{1u} [35]
超伝導ギャップ	c軸方向に point node a-b面内に line node あり	c軸方向に point node a-b面内に line node なし

UPT₃における点接合分光は過去にGollらにより行われている[78, 79, 80, 81]。彼らはギャップを示唆する零バイアスにおける微分抵抗の増大はc軸方向でのみ観測され、a-b面内では観測されないことから、c軸方向に point node、a-b面内に line node をもつE_{2u}で説明できると主張している。しかしながら、近年提案された候補であるE_{1u}では、c軸方向の point node という点では同じであるが、a-b面内に line node はもたず、彼らの結果とは矛盾している。また、彼らの測定した接触抵抗は約0.38Ωと小さいため、ballisticでない可能性がある。そこで改めてUPT₃の点接合分光測定を行うことで、超伝導ギャップ構造の探索を行った。本研究では低温低磁場のB相に着目して研究を行った。

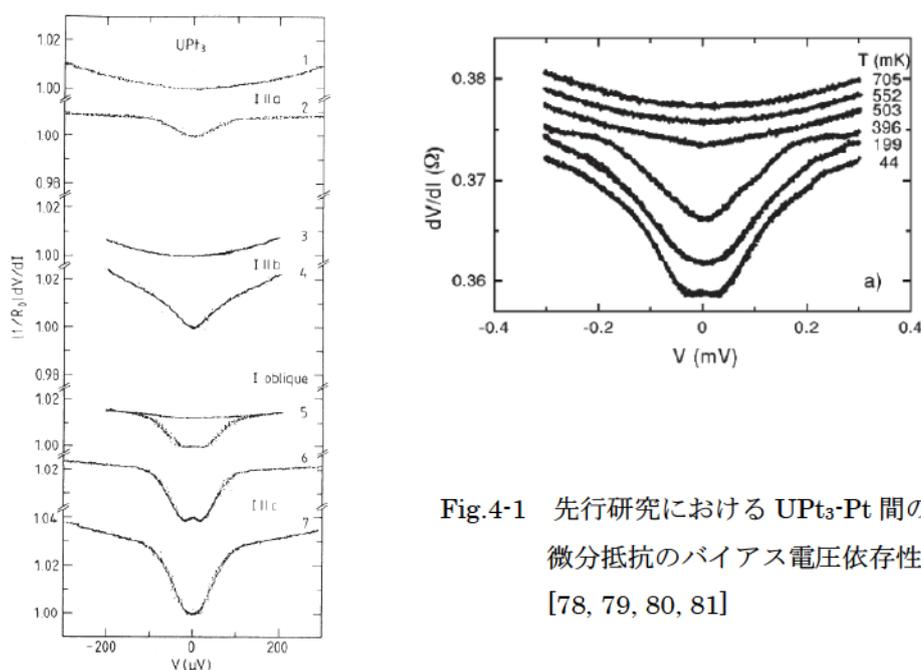


Fig.4-1 先行研究におけるUPT₃-Pt間の微分抵抗のバイアス電圧依存性 [78, 79, 80, 81]

4.2 UPt₃ 試料について

本研究で用いられた試料はジョセフソン効果の時と同様に、日本原子力機構から提供されたものであるが、同サンプルでないことを留意したい。サンプルは Fig.4-2 のような形をしている。接触面には研磨などの機械的・化学的処理をせずに a - b 面は as grown 面、 c 軸方向は劈開面を用いて測定を行った。これはジョセフソン効果測定に用いた試料では研磨したためか、オーミックな特性しか得られなかったためである。これについては付録 A で示す。また、常伝導針は Pt を用いた。一部 Au, W 針を用いたがそれらについても付録 A に示す。

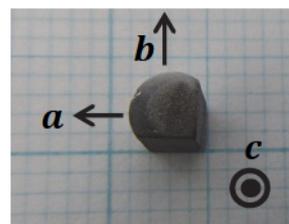


Fig.4-2 UPt₃ 試料

4.3 UPt₃ の超伝導状態での点接合分光

Fig.4-3 に各軸方向における UPt₃-Pt 間の微分抵抗のバイアス電圧依存性を示す。接触抵抗については、先行研究と比べ大きくなっていることから ballistic limit に近づいたと考えられる。(1.37)式を用いて各軸の接触抵抗を Sharvin 抵抗と Maxwell 抵抗に分離すると Table.4-2 のようになる。すべての軸について、 $R_{SHA} \gg R_{MAX}$ が成り立っている。つまり、このスペクトルはフェルミ面近傍の状態密度の情報を反映したスペクトルであることがわかる。

それぞれのスペクトルをみると零バイアスでの微分抵抗 $R_0 (= dV/dI (V = 0))$ が低温でもほとんどしか変化していないが、最低温で零バイアス近傍において微分抵抗が上に

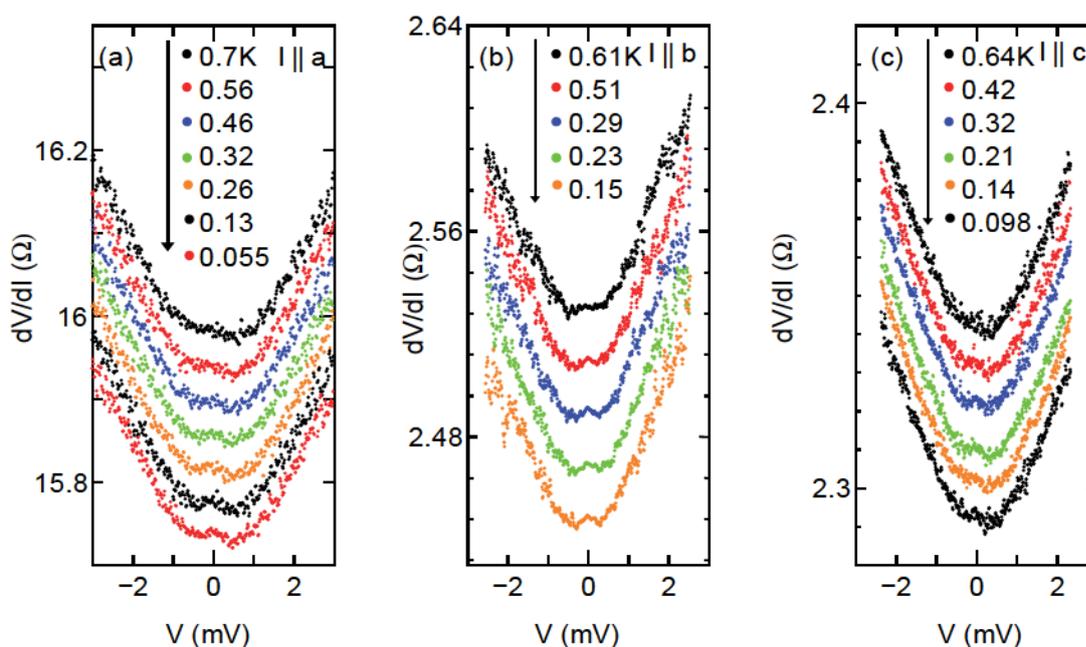


Fig.4-3 UPt₃-Pt 間の各軸における微分抵抗のバイアス電圧依存性

それぞれ(a)0.04 Ω, (b)0.02 Ω, (c)0.01 Ωずらしてプロットしている

Table.4-2 UPt₃-Pt 間の各軸における接触抵抗 R_0 、Sharvin 抵抗 R_{SHA} 、Maxwell 抵抗 R_{MAX} 、接触半径 d 、 $\rho(0.7\text{ K}, I \perp c) \sim 1.0 \mu\Omega \text{ cm}$ 、 $\rho(0.7\text{ K}, I \parallel c) \sim 0.5 \mu\Omega \text{ cm}$ [20]、 $k_F \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ として計算

	$R_0 (\Omega)$	$R_{SHA} (\Omega)$	$R_{MAX} (\Omega)$	$d (\text{nm})$
$I \parallel a$	15.97	15.54	0.43	5.8
$I \parallel b$	2.53	2.36	0.17	14.8
$I \parallel c$	2.34	2.26	0.08	19.3

凸のピークを示していることがわかった。しかしながら、そのピーク強度は非常に小さい。そこで対称成分と非対称成分に分離する操作を行った。

4.3.1 対称成分と非対称成分の分離

得られたスペクトルを対称成分と非対称成分への分離を行うために、以下のような解析を行った。

$$\text{対称成分} : \left(\frac{dV}{dI} \right)_{\text{sym}} = \frac{1}{2} \left[\frac{dV}{dI} (+V) + \frac{dV}{dI} (-V) \right] \quad (4.1)$$

$$\text{非対称成分} : \left(\frac{dV}{dI} \right)_{\text{asym}} = \frac{1}{2} \left[\frac{dV}{dI} (+V) - \frac{dV}{dI} (-V) \right] \quad (4.2)$$

・対称成分について

対称成分のスペクトルは主に電子の状態密度の情報を含んでいる。そのため、超伝導状態におけるエネルギーギャップの大きさや近藤効果による状態密度の増大などを観測できることが期待される。

・非対称成分について

非対称成分のスペクトルは対称成分以外の情報、主にゼーベック効果による情報を含んでいる。これは異種金属の点接合であるため、2つの金属のゼーベック係数の違いによって生じた電圧が非対称成分の原因となっている。

また、近年この非対称成分は Fano 効果によるものであるという考え方が出てきている。Fano 効果は離散的なエネルギー準位が連続的なエネルギー状態の中に埋め込まれている系に生じる現象であり、非対称なスペクトルが生じる効果である[82]。

4.3.2 UPt₃のスペクトルの解析

Fig.4-4 に Fig.4-3 を対称成分と非対称成分に分離したスペクトルを示す。分離操作を行うことで a 、 b 、 c 軸方向において、零バイアス近傍における微分抵抗に上に凸のピークを明確に確認することができた。通常ならば、この得られたスペクトルに対して BTK フィットを行い、超伝導ギャップの大きさを見積もる[83]。しかしながら、常伝導状態での V 字構造がバックグラウンドとして大きく残っているため、BTK フィット

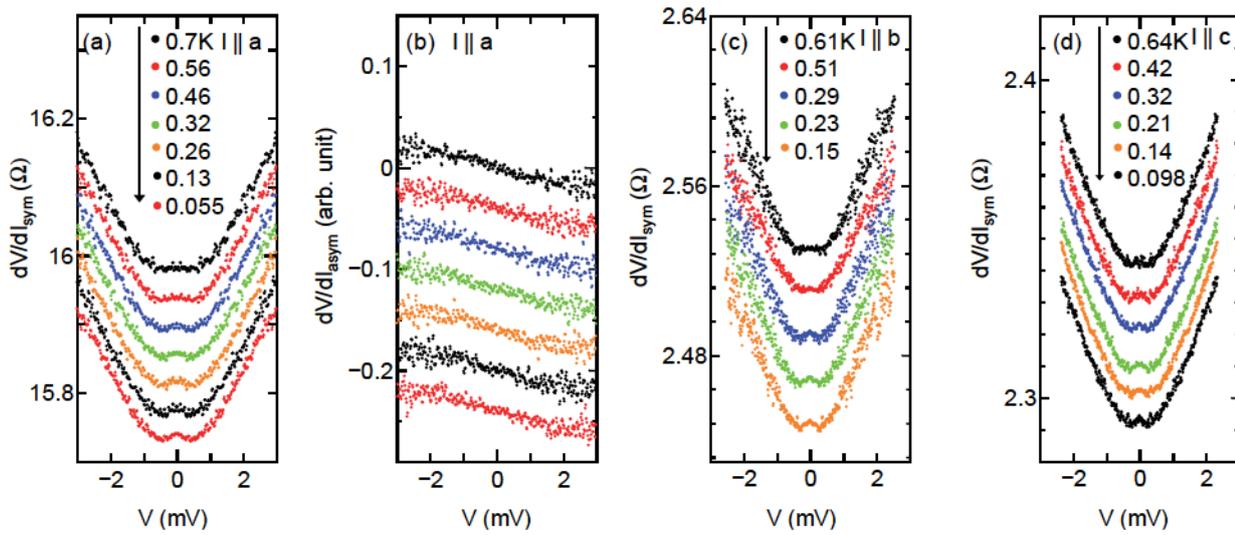


Fig.4-4 UPt₃-Pt 間のトンネルスペクトル(超伝導)

対称成分 : (a) $I \parallel a$, (c) $I \parallel b$, (d) $I \parallel c$ それぞれ、 0.04Ω , 0.02Ω , 0.01Ω ずらしている。

非対称成分 : (b) $I \parallel a$

が不可能である。この V 字構造に関しては 4.5 で議論する。そこで得られたスペクトルの double minimum の幅を超伝導ギャップの大きさ 2Δ と仮定すると、おおよそその軸においても $\Delta \sim 0.5 \text{ meV}$ 程度の大きさとなった。これは BCS 理論における絶対零度のギャップの大きさ $\Delta = 1.76k_B T_c$ から見積もった大きさ、 $\Delta \sim 0.088 \text{ meV}$ ($T_c \sim 0.58 \text{ K}$) よりも 6~7 倍近い大きさである。先行研究におけるギャップの大きさは $\Delta \sim 0.039 \text{ meV}$ や $\Delta \sim 0.058 \text{ meV}$ 程度であり [79, 80, 81, 82]、本研究で得られたギャップの値は非常に大きいということがわかる。他の U 化合物である URu₂Si₂ でも、 $\Delta = 1.76k_B T_c = 0.27 \text{ meV}$ に対して $\Delta \sim 0.7 \text{ meV}$ という大きな値を持った報告もある [84]。

この大きなギャップ値が観測された理由として次の事が考えられる。本研究では UPt₃ 表面上に Pt 針を突き立てることで接合を形成しているが、Pt 針を表面に押し当てたときに UPt₃ の表面の結晶構造が壊れその部分が超伝導転移せずに常伝導のまま残ることで、その部分の電圧が足しあわされて測定されるため、実際の値よりも大きな値となった可能性がある。しかしながら、この考察でもまだ問題点が残る。 $I \parallel a$ の時の接触抵抗は約 16Ω 程度であり、一方、 $I \parallel b$ や $I \parallel c$ の時は約 2Ω 程度であるにも関わらず、3つの方向で同程度の Δ が観測されているからである。そのため、零バイアス近傍で微分抵抗の上に凸のピークが観測された事実は不変であるが、ギャップの大きさについてはこれ以上の議論は困難であると考えられる。

4.4 UPt₃におけるトンネルスペクトルの理論計算[85]

提案されている2つのモデルに対し、どのような場合に微分抵抗に上に凸のピークが表れるか検証を行った。この理論計算は現・東京大学 堤康正 氏によって計算していただいた結果である。計算に利用したモデルは柏谷らの計算で使用された

$$\sigma_T(E) = \frac{\int d\omega \sigma_S(E) \cos \chi}{\int d\omega \sigma_N \cos \chi} = \frac{\int d\omega \sigma_N \cos \chi \sigma_R(E)}{\int d\omega \sigma_N \cos \chi} \quad (4.3)$$

という式で、ノーマル状態の値で規格化したトンネル伝導度を利用している[86]。但し σ_N は N-I-N 接合における接合コンダクタンス、 σ_S は S-I-N 接合における接合のコンダクタンス、 χ は x 軸と ω のなす角である。オーダーパラメータは階段関数的に変化するものとし、 $T = 0$ K の条件で計算を行っている。また、 Z_0 は接合間の障壁強度を表している。それぞれ、点接触が c 軸に平行な場合、 c 軸に垂直な場合が計算されている。Fig.4-5 に両モデルにおける計算結果を示す。E_{1u} モデルでのみ上に凸のピークが表れており、E_{2u} では表れていないことがわかる。このことから実験結果と比較すると UPt₃ の超伝導状態は E_{1u} で説明することが出来る。

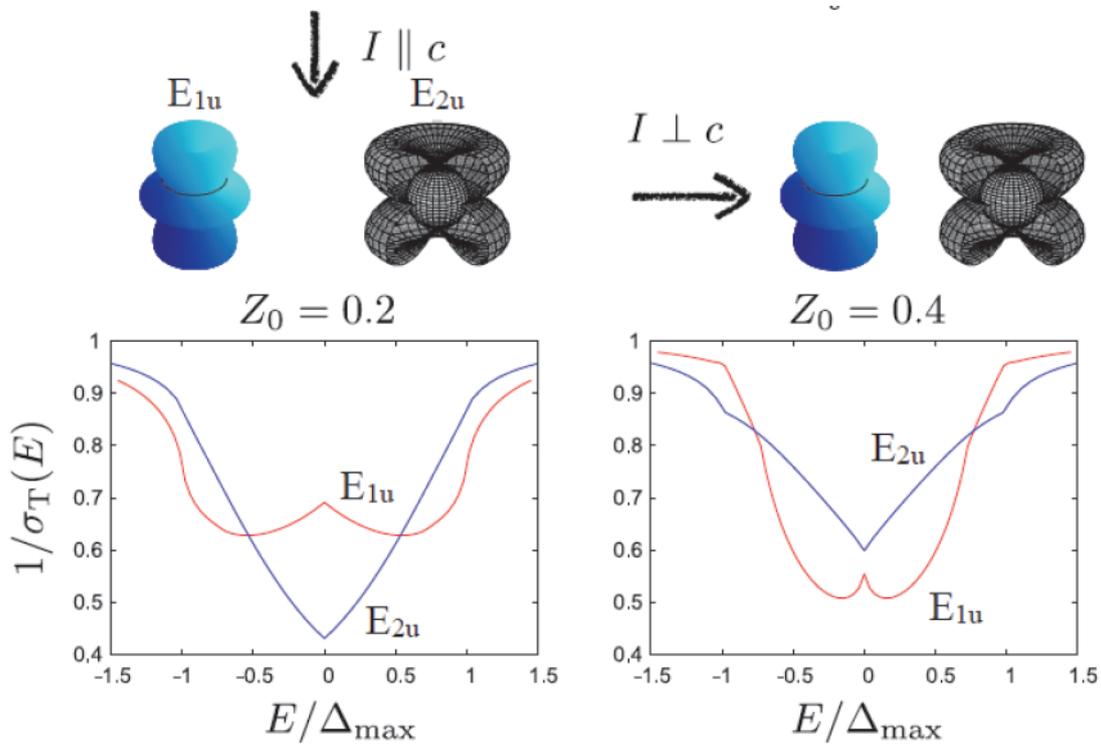


Fig.4-5 2つのモデルにおけるトンネルスペクトルの理論計算

4.5 UPt₃の常伝導状態での点接合分光

Fig.4-4において、常伝導状態においてもV字構造のトンネルスペクトルが得られた。通常、常伝導状態におけるスペクトルはFig.1-37のように微分抵抗はバイアス電圧によらず一定である。これは対象物質のフェルミ面が変化していないためである。スペクトルが一定でない場合に考えられるのは以下の2つである。

- I. 接触部分の抵抗が thermal regime
- II. 強磁性転移や反強磁性転移などの磁気秩序や近藤効果による効果

Iについて、これは接触部分の抵抗が Sharvin 抵抗に比べて Maxwell 抵抗の方が大きい場合である。この場合、接触部分に Joule 発熱が生じることにより、試料の電気抵抗率の温度依存性に依存してスペクトルが変化する。しかしながらこの変化はバルクの電気抵抗率を反映しているため、状態密度の情報を反映しているわけではない。

IIについて、超伝導転移よりも高温で磁気転移や近藤効果により、フェルミ面近傍における状態密度が変化した場合、常伝導状態でも微分抵抗のバイアス電圧依存性がに変化が表れる。UPt₃の場合、約 20 K で近藤効果、約 5 K で反強磁性秩序となることが知られている。もし、どちらかの温度以下でスペクトルに変化が表れれば、その V 字構造の原因が特定できる。そこで UPt₃の常伝導状態での V 字構造が消失する温度を調べた。Fig.4-6 は 4.2 K 以上における UPt₃-Pt 間の微分抵抗のバイアス電圧依存性である。Fig.4-4 とは異なり、スペクトルはシフトさせていないことに注意すると、4.2 K 以上で R_0 が急激に増大し、スペクトルは約 15 - 20 K 程度で一定となることがわかった。この温度はおおよそ近藤温度 $T_K \sim 20$ K と一致している[20]。

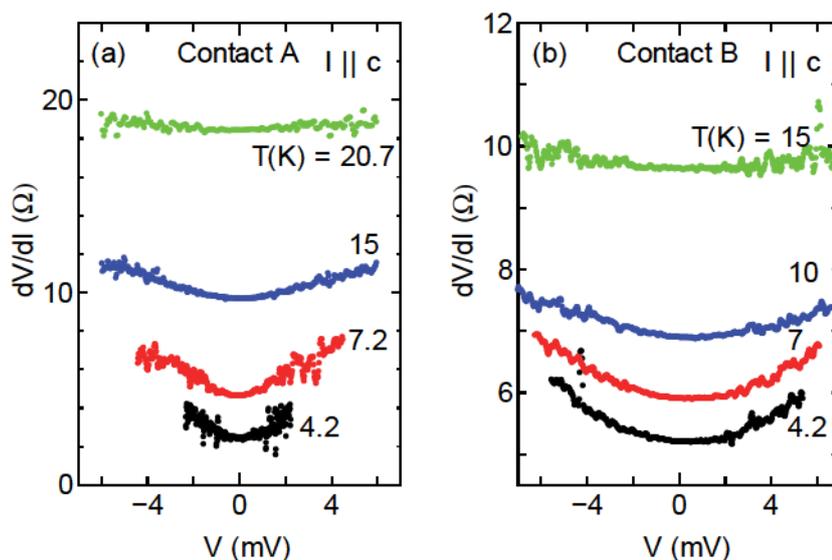


Fig.4-6 Fig.4-4 UPt₃-Pt 間のトンネルスペクトル(常伝導)

まず、 R_0 の増大について考える。この増大はおおよそ Maxwell 抵抗で説明できる。4.2 K と 15 K における電気抵抗率の比は $\rho(15\text{ K})/\rho(4.2\text{ K}) \sim 4.7$ であるので、4.2 K と 15 K における Maxwell 抵抗の計算値の差はそれぞれ Contact A で $R_{\text{MAX}}(15\text{ K}) - R_{\text{MAX}}(4.2\text{ K}) \sim 3.8\ \Omega$ 、Contact B で $5.2\ \Omega$ となり、これらはほぼ R_0 で観測された変化であることがわかる。

次に V 字スペクトルの変化について考える。4.2 K では接触抵抗は Maxwell 抵抗よりも Sharvin 抵抗が大きく ballistic であるが、Contact A では 7.2 K 以上、Contact B では 10 K 以上では Sharvin 抵抗よりも Maxwell 抵抗が上回る。つまり温度上昇に伴い、ballistic から diffusive 又は thermal regime へと移りかわっており、スペクトルは UPt₃ の電子の状態密度を反映していないことになる。少なくとも 4.2 K の ballistic regime における V 字構造は近藤効果を反映したものと考えられるが、それ以上の温度では diffusive また thermal regime である。そのため、スペクトルのピークの消失は近藤効果または接合部分の温度上昇により R_{MAX} が変化することが原因であると考えられる。

上述したが、thermal regime におけるスペクトルは電気抵抗率の温度依存性で解釈することができる。バイアス電圧 V を印加したときの接合部分の最大温度 T_{PC} は、次式で表される[63]。

$$T_{\text{PC}} = \sqrt{T_{\text{bath}}^2 + \frac{V^2}{4L}} \quad (4.4)$$

但し、 T_{bath} は熱浴の温度、 L はローレンツ数 $L(L = 2.45 \times 10^{-8}\text{ V}^2/\text{K}^2)$ である。 $V = 4\text{ mV}$ の時の接合部分の温度は、 $T_{\text{bath}} \sim 4.2\text{ K}$ の場合 $T_{\text{PC}} \sim 14\text{ K}$ であり、 $T_{\text{bath}} \sim 15\text{ K}$ の場合 $T_{\text{PC}} \sim 20\text{ K}$ となる。電気抵抗率の比 $\rho(14\text{ K})/\rho(4.2\text{ K}) \sim 4.3$ 、 $\rho(20\text{ K})/\rho(15\text{ K}) \sim 1.3$ を用いると、この温度上昇は R_{MAX} の増大に関連している。例えば、電圧 $V = 0 \rightarrow 4\text{ mV}$ と印加した場合の微分抵抗の変化は、Contact A では 4.2 K で $3.3\ \Omega$ の微分抵抗の増大、15 K では $1.4\ \Omega$ の微分抵抗の増大がある。一方、Contact B では 4.2 K では $4.2\ \Omega$ の微分抵抗の増大、15 K では $2\ \Omega$ の微分抵抗の増大がある。局所的な発熱や電気抵抗率の温度変化はスペクトルの消失を定性的には説明できるが、Contact B において 4 meV 以下で観測された変化よりもはるかに小さい。これは本研究での接触抵抗が 20 K 以下でも diffusive regime であり、そのスペクトルは電子の状態密度を反映しているためと考えられる。つまり、本研究で得られた V 字ギャップは $T_{\text{K}} \sim 20\text{ K}$ 以下で変化していることから、近藤効果を反映したスペクトルである。

4.6 第4章まとめ

本研究では UPt₃-Pt 間の点接合分光測定を行った。その結果、超伝導状態では a , b , c 軸方向において、零バイアス近傍における微分抵抗に上に凸のピークを明確に確認することができた。また、理論計算からも E_{1u} モデルにおいてのみ上に凸のピークが生じることから、UPt₃ の超伝導状態は E_{2u} モデルよりも E_{1u} モデルで上手く説明できることがわかった。また、常伝導状態において V 字構造のスペクトルを観測したが、このスペクトルは約 15~20 K 程度で消失することがわかった。この温度は UPt₃ の近藤温度 $T_K \sim 20$ K に対応していることから、この V 字構造のスペクトルは近藤効果によるものであることがわかった。

今後の課題として、本研究では低温低磁場の B 相に着目して研究を行ったが、磁場中での測定を行い、C 相における測定も行きより詳細な UPt₃ のギャップ構造について議論する必要があると考えられる。

第5章 実験結果(UBe₁₃: 超伝導相内における低温異常の起源の解明)[87]

5.1 UBe₁₃におけるジョセフソン効果と点接合分光(先行研究)

UBe₁₃のトンネル効果の先行研究は、過去にジョセフソン効果と点接合分光が行われている。以下にそれぞれについてその内容を示す。

5.1.1 ジョセフソン効果[88, 89]

ジョセフソン効果の研究は点接触型の UBe₁₃-Ta 接合間で Han らによって行われた。Fig.5-1 に UBe₁₃-Ta 間におけるジョセフソン臨界電流の温度依存性を示す。彼らは UBe₁₃ の転移温度以上からジョセフソン電流が観測される Proximity-Induced Josephson Effect(PIJE)を観測した。これは UBe₁₃ 中にs波超伝導体(Ta)の波動関数が浸み出すことによっておこる現象である。UBe₁₃ のT_c以下で、ジョセフソン電流は温度低下に伴い減少する。これは UBe₁₃ の超伝導が Ta 側からくるs波超伝導を抑制していることを示唆しており、UBe₁₃ の超伝導が奇パリティであると主張している。

一方で、本研究室において以前測定された積層型 UBe₁₃-Cu-Nb の接合を用いた研究では通常の SNS 接合におけるジョセフソン電流が観測されており、PIJE は観測されなかった。

5.1.2 点接合分光[90, 91, 92]

点接合分光の研究は UBe₁₃-Au 間において Wälti らによって行われた。Fig.5-2 に各温度における微分抵抗のバイアス電圧依存性を示す。彼らは超伝導転移温度以下で巨大な零バイアスコンダクタンスピークが観測され超伝導ギャップにノードの存在を示唆した。しかし、この接合は ballistic regime でなくむしろ thermal regime であることから、バルクの抵抗を反映したスペクトル、つまり零バイアスコンダクタンスピークは超伝導転移による UBe₁₃ の抵抗の減少を表したものである可能性がある。

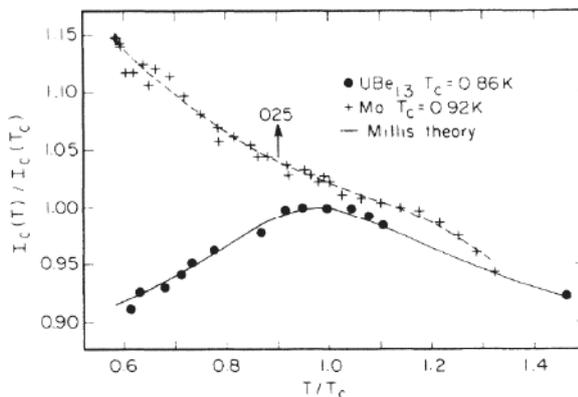


Fig.5-1 UBe₁₃-Ta 間のジョセフソン効果の温度依存性[89]

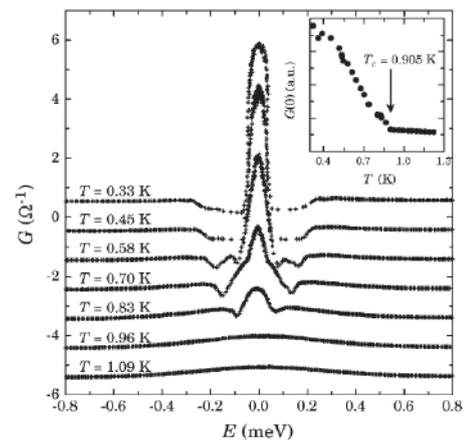


Fig.5-2 UBe₁₃-Au 間の微分抵抗のバイアス電圧依存性[91]

5.2 本研究の目的

上述の通り、 UBe_{13} のトンネル効果の研究は UBe_{13} がunconventionalな超伝導状態である証拠として用いられてきたが、Fig.1-28で示すような超伝導状態の中のanomalyを検出するような試みはなされていない。そこで本研究ではジョセフソン効果と点接合分光の2つの手法を用いて、超伝導転移温度よりも低温で現れる“ T_L anomaly”の観測を試み、その起源についての解明を目的とし研究を行った。

5.3 UBe_{13} 試料について

UBe_{13} 試料は UPt_3 と同様に日本原子力研究開発機構から提供された試料で単結晶と多結晶両方について測定を行った。但し、ジョセフソン効果については単結晶の大きさが1 mm以下の非常に小さな試料であり接合を作ることができないため多結晶についてのみ測定を行った。単結晶はAl-flux法[92]により育成し、多結晶はUとBeをアルゴン雰囲気中でアーク炉の中で溶解し作製した。

5.4 電気抵抗率及び直流磁化測定

Fig.5-3に UBe_{13} の単結晶、多結晶における電気抵抗率及び、直流磁化の温度依存性を示す。電気抵抗率は単結晶、多結晶ともに温度低下に伴い直線的に減少にその後零抵抗を示した。超伝導転移温度は単結晶、多結晶で異なり、それぞれ0.8 Kと0.91 Kであった。 UBe_{13} の超伝導転移温度は試料により大きく異なることが知られており、超伝導転移温度は0.9 K程度で出現する“H-type”の超伝導体と0.7 K程度で出現する“L-type”が存在する。今回用いた試料は多結晶については高温で零抵抗を示していることから、いわゆる“H-type”の超伝導体であることがわかる。一方、単結晶については“H-type”と“L-type”の間あたりであることがわかる。電気抵抗率の大きさをみるとFig5-2, 5-3と同様に超伝導転移近傍でも比較的大きな残留抵抗が残っており、先行研究と同様の振舞いをしていることがわかった。

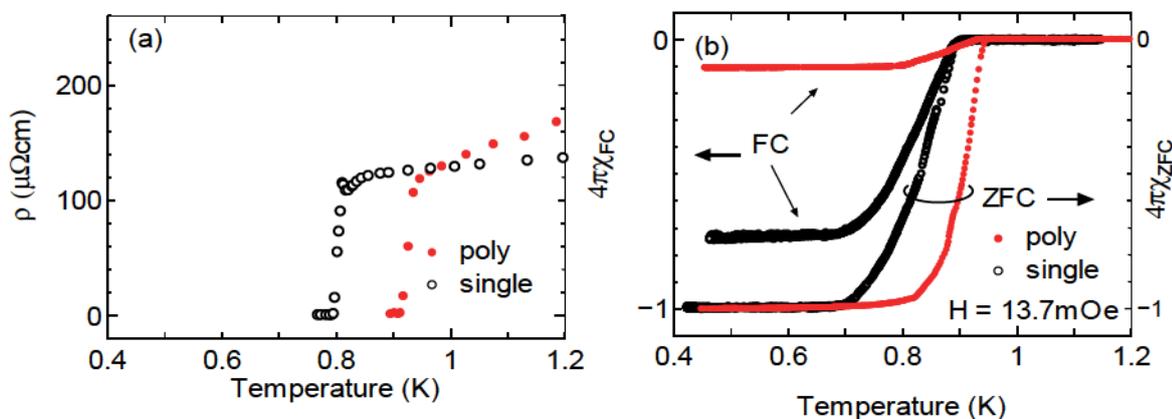


Fig.5-3 UBe_{13} における(a)電気抵抗率と(b)直流磁化の温度依存性

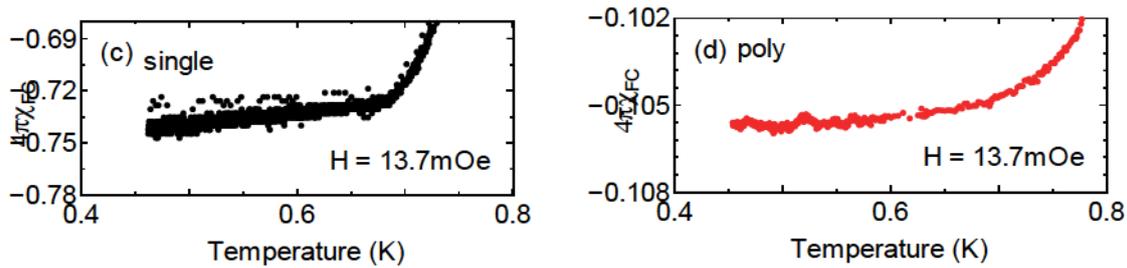


Fig.5-4 Fig.5-13(b)の FC の低温部分の拡大図

直流磁化測定について、ZFC における完全反磁性を $4\pi\chi_{ZFC} = -1$ としてプロットした。また、試料中のピン止めの割合を示す指標としてマイスナー分率を χ_{FC}/χ_{ZFC} と定義した。多結晶では $\chi_{FC}/\chi_{ZFC} \sim 0.1$ に対して、単結晶は $\chi_{FC}/\chi_{ZFC} \sim 0.8$ となった。一般的に質の劣る試料の場合、格子欠陥や歪・不純物などの影響により超伝導転移時に試料中に磁束がピン止めされマイスナー分率は小さくなるが、単結晶では非常に大きな値を示していることから、純度の高い試料であることがわかる。但し、RRR ~ 500 の非常に純度の高い UPt_3 のような物質でも $\chi_{FC}/\chi_{ZFC} \sim 0.02$ と小さな値となる場合もある[94]。

超伝導転移温度を比較すると、電気抵抗率・磁化ともに onset とはおおよそ同じ温度であるが、反磁性やマイスナー効果は零抵抗を示す温度よりも低温で一定になっていることがわかった。これは磁化が電気抵抗よりも直接的にバルクの物性を反映しているためであると考えられる。

Fig.5-4 に Fig.5-3(b)の低温部分の拡大図を示す。 T_L (~ 0.7 K) について着目すると、anomaly に伴う磁化の変化は観測されなかったことから、少なくとも本研究における磁化測定の精度範囲内で T_L を検出することは難しいと考えられる。

5.5 ジョセフソン効果

Table.5-1 に作製したジョセフソン接合を示す。 d_N は Cu の厚みを示し、“—” は間に Cu を積層していないことを示す。 S は接合の大きさを表す ($S = w \times t$ cf : Fig.2-2(b))。但し、UN2 及び、UCN は先行研究で測定された素子である[90]。Fig.5-5 にジョセフソン臨界電流密度 J_c の温度依存性を示す。但し、 $J_c = I_c/S$ である。

Table.5-1 UBe₁₃ のジョセフソン素子の特性

Josephson junction	$d_N(\mu\text{m})$	$S \times 10^{-5}(\text{cm}^2)$
UBe ₁₃ -Al(UA1)	—	28.3
UBe ₁₃ -Al(UA2)	—	173
UBe ₁₃ -Nb(UN1)	—	24.3
UBe ₁₃ -Nb(UN2)[89]	—	290
UBe ₁₃ -Cu-Nb(UCN)[89]	0.8	190

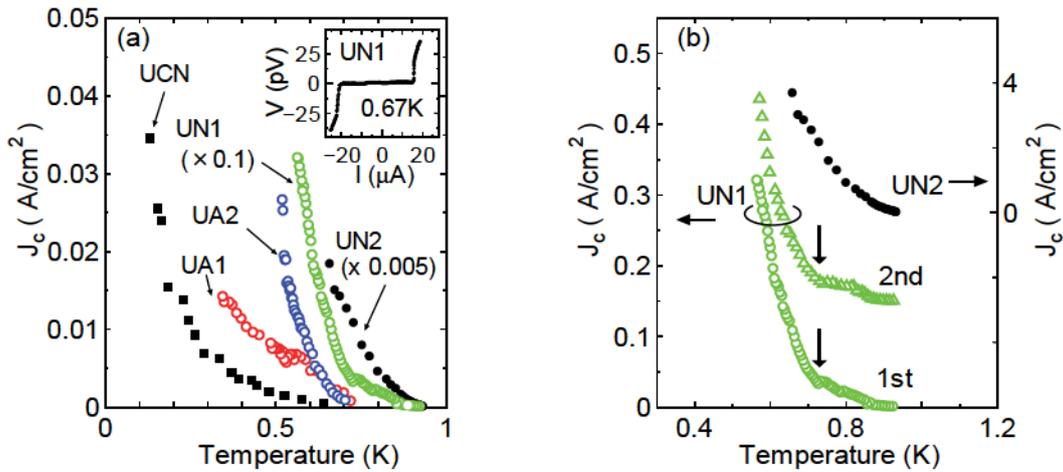


Fig.5-5 (a) UBe_{13} のジョセフソン臨界電流密度の温度依存性 挿図は UN1 における $I-V$ 特性
 (b) UN1 における再現性の確認及び、UN1, UN2 部分の拡大図

ヒステリシスのない $I-V$ 特性から典型的なジョセフソン効果が観測されていることがわかる。Fig.5-5(a)において5種類の接合のうち、 UBe_{13} と Nb を直接接合した UN1 及び、UN2 では UBe_{13} の超伝導転移温度直下からジョセフソン臨界電流が観測された。UN1 において、 $T_{JE} \sim 0.7 \text{ K}$ で折れ曲がり観測された。 $T_{JE} < T < T_c$ では緩やかにジョセフソン臨界電流は大きくなるが、 $T < T_{JE}$ ではジョセフソン臨界電流が急激に増大する振る舞いが観測された。UN1 の再現性を確認するため2度同様の測定を行ったが、Fig.5-5(b)において再現性が確認された。UN2 は他の接合に比べて、ジョセフソン臨界電流が非常に大きいことがわかる。この接合は表面を研磨しておらず、表面に高抵抗層が生じていないためであると考えられる。一方、 UBe_{13} と Al を直接接合した UA1 と UA2、 UBe_{13} と Nb の間に Cu を挟むことで超伝導間の結合を弱くした UCN では、約 0.7 K 以下で急激に発達するようなジョセフソン臨界電流を観測した。

超伝導体同士を直接接合した SS' 接合の場合、対向電極が UBe_{13} よりも超伝導転移温度が高い conventional な超伝導体 Nb ($T_c \sim 9.2 \text{ K}$), Al ($T_c \sim 1.2 \text{ K}$) であるため、 UBe_{13} の超伝導転移直下からジョセフソン効果が観測されることが期待される。SNS' 素子のジョセフソン臨界電流 J_c を考えたとき次式で表される [93]。

$$J_c = \frac{2e\hbar}{mM_{12}} |F||F'|$$

M_{12} は係数、 m は electron mass、 $|F|$, $|F'|$ は SN と NS' 界面の凝縮振幅を表す。 UBe_{13} は Al や Nb よりも十分低温で超伝導になるため、 $|F|$ は一定であると考えてよく、実際の J_c は UBe_{13} の $|F'|$ が直接関係しているものと考えられる。例えば UN1 では、 T_{JE} 以下で UBe_{13} の $|F'|$ が増大している。UA1 や UA2 の場合、UN1 と比べて超伝導ギャップの比 $\Delta_{\text{Al}}/\Delta_{\text{Nb}}$ ($\Delta_{\text{Al}} = 0.17 \text{ meV}$, $\Delta_{\text{Nb}} = 1.5 \text{ meV}$) だけ、ジョセフソン臨界電流が抑制される

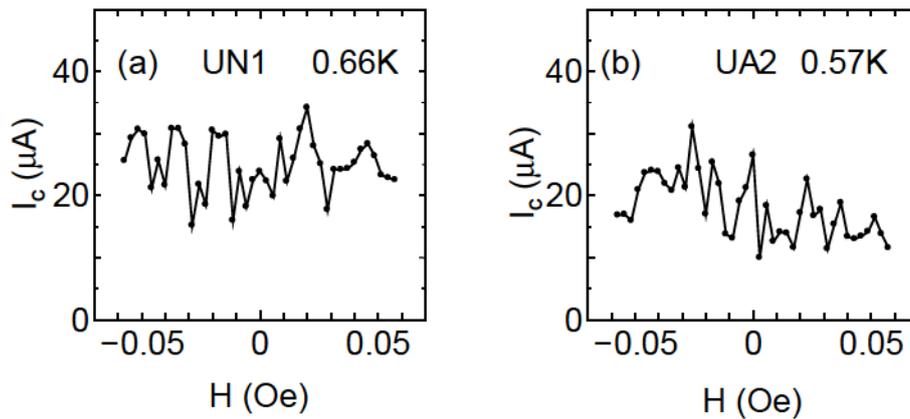


Fig.5-6 ジョセフソン臨界電流の磁場依存性

ことになる。つまり、 $\text{UBe}_{13}\text{-Al}$ の T_{JE} 以下でのジョセフソン臨界電流の大きさは、 $\text{UBe}_{13}\text{-Nb}$ 界面と比べて、 $\text{UBe}_{13}\text{-Al}$ 界面の凝縮振幅が小さいことで抑制されていると考えられる。

UN1 でみられたジョセフソン臨界電流の折れ曲がり、 $\text{UPt}_3\text{-Nb}(I \parallel c)$ 素子でも観測されている[24]。UPt₃の場合における A 相から B 相への転移温度 $T_c^- \sim 0.52 \text{ K}$ が本研究における T_{JE} に対応しており、ジョセフソン臨界電流に折れ曲がりが見られ、温度減少に伴い急激に発達する。さらにこの $T_{\text{JE}} \sim 0.7 \text{ K}$ という温度は anomaly が観測されている $T_L \sim 0.7 \text{ K}$ と良い一致を示していることがわかる。

この anomaly の起源について考察する。仮に T_L 以下で何らかの磁気秩序が発生しているならば、ジョセフソン臨界電流は温度低下に伴い増加するのではなくむしろ減少するはずである。これはジョセフソン効果が非常に磁場に敏感で、少しの磁場で減衰するためである。しかし、本研究で得られたデータは T_L 以下で増加する振舞いを示した。これは磁気秩序よりむしろ超伝導性の増強を示唆している。またこの結果は、Th ドープ系の低温側の超伝導転移時に低磁場でクーパ対が増大している結果とよく一致している[94]。

Fig.5-6 に UN1 と UA2 におけるジョセフソン臨界電流の磁場依存性を示す。接合面内に一様に電流が流れている場合、ジョセフソン臨界電流の磁場特性はフラウンホーファ回折図形を示すことや、磁束のトラップの防止策として type-I の超伝導体の Al を使用するなどはすでに第一章から第三章の間で述べている。どちらの素子についても磁場特性はランダムな振動型の磁場特性が得られた。これは結晶の grain の方向による秩序変数の空間変調や 2 つの超伝導体の接合面内が均一でないことを示唆している。UBe₁₃ が結晶の方向に依存して位相が変わるような unconventional な秩序変数であるなら、多結晶を通して流れるジョセフソン臨界電流は必然的に異なる位相をもつ局所的な電流の和となり、結果として磁場特性はフラウンホーファ回折図形でなくランダムな振動型のパターンとなる。但し、ジョセフソン臨界電流は秩序変数に大きく依存していることで、 T_L anomaly はジョセフソン臨界電流の温度依存性で観測されたことになる。

5.6 点接合分光

本研究では 25 個以上の点接合を作製した。Table.5-2 に本研究で non-ohmic な抵抗が観測された接合とその接合の評価を示す。但し、Contact A-C が単結晶、Contact D-F が多結晶の結果である。Fig.5-7 に Contact A-F における点接合分光の常伝導状態と超伝導状態でのスペクトルの比較を示す。多結晶では T_c 以下で零バイアス付近に明瞭に V 字構造の成長が観測されているが、単結晶では常伝導状態においてすでに V 字構造のスペクトルが観測され、 T_c 以下でも零バイアスの減少は僅かであることがわかった。単結晶で観測された非対称な double maxima のスペクトルは、過去の報告で多結晶の、特に高い接触抵抗の場合にも報告されており、それらのスペクトルが単結晶特有のものでなく表面の状態に影響していることがわかる。また、過去の報告でも Fig.5-7 で観測されたような超伝導転移におけるスペクトルの変化が報告されており、低い接触抵抗の場合より顕著に観測される傾向にある[95]。このスペクトルの起源については付録 A にて後述する。

Fig.5-8 に Contact C, E における微分抵抗のバイアス電圧依存性を示す。前述したとおり Contact C では T_c 以下でのバイアスの変化は僅かであり、Contact E は T_c 以下で V 字構造のスペクトルが観測されていることが分かった。

超伝導転移による変化に着目するために零バイアスにおける接触抵抗 $R_0(=dV/dI(V=0))$ の温度依存性を Fig.5-9 に示す。温度低下に伴い R_0 は減少し、 T_c 以下で超伝導転移に伴う R_0 の減少が観測した。さらに特徴的な振舞いとして、 T_c よりもさらに低温で R_0 が著しく減少する振舞いを示した。この温度を T_{PCS} として定義し、Contact C や多結晶において $T_{PCS} \sim 0.5$ Kであった。 T_{JE} と比較すると T_{PCS} は僅かに低温側にあるが、超伝導性を増強しているという点でジョセフソン効果と共通しているため、 T_{PCS} での R_0 減少も T_L anomaly の兆候を示している可能性がある。この T_{JE} と T_{PCS} の差異の原因を以下で考察する。

Table5-2 UBe₁₃-Pt 間における点接合の特性 R_{SHA} , R_{MAX} , d は(1.37), (1.41), (1.42)式を用いて計算した。 $\rho(T_c) \sim 110 \mu\Omega \text{ cm}$ として計算した。A-C が単結晶、D-F が多結晶での結果である。

Contact	$R_0(\Omega)$	$R_{SHA}(\Omega)$	$R_{MAX}(\Omega)$	$d(\text{nm})$
A	45.1	7.15	38	8.5
B	26.9	2.23	24.7	15.2
C	1.32	0.01	1.31	245.9
D	3.27	0.04	3.23	116
E	15.5	0.85	14.6	24.6
F	2.43	0.02	2.41	155.7

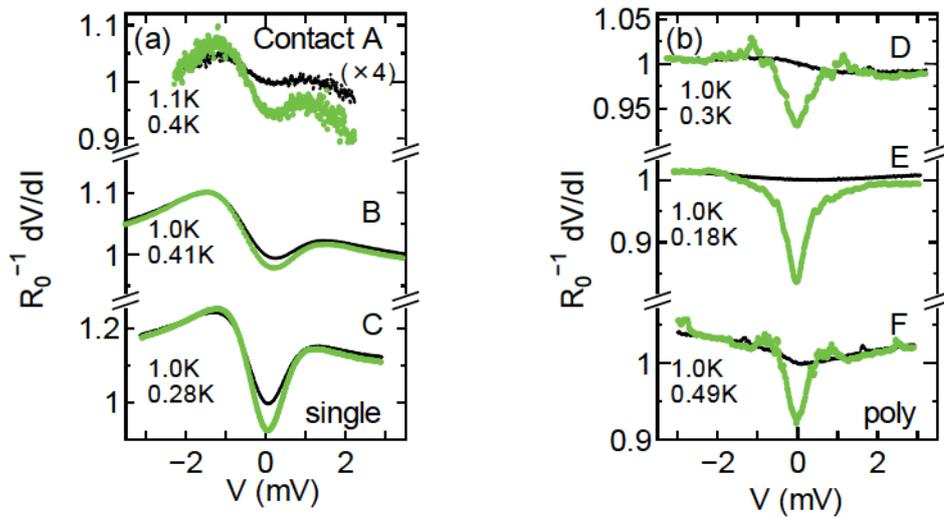


Fig.5-7 UBe₁₃-Pt 間における 6 つの常伝導状態と超伝導状態のスペクトルの比較
 $V = -2 \text{ mV}$ の部分でスペクトルが重なるようにシフトさせている。

Table.5-2 において、本研究における接触抵抗は $R_{\text{MAX}} > R_{\text{SHA}}$ がすべての接合においてなりたち、ballistic や diffusive regime でなく thermal regime であることがわかる。(1.42)式から得られた各抵抗における d の変化が示すように、 $R_{\text{SHA}}/R_{\text{MAX}}$ は R_0 の増大に伴い、増加していることがわかる。単結晶で得られた非対称のスペクトルは先行研究においても接触抵抗の high ときに観測されていることを考えると [97]、相対的に大きな $R_{\text{SHA}}/R_{\text{MAX}}$ が原因であると考えられる。一方で接触抵抗が小さい場合、anomaly の特徴的な傾向としては、 $R_{\text{SHA}}/R_{\text{MAX}}$ が減少するとその anomaly が明確になることを示唆している。これは本研究においても観測されており、例えば Contact C では T_{PCS} で R_0 の減少が観測されるが、Contact A, B では観測されていない。一方で、多結晶では Contact C よりも R_0 が大きいにも関わらず、 T_{PCS} で R_0 の減少が明瞭に観測されているが、単結晶の時と比べ R_{MAX} が主であることが考えられる。1 つの可能性として、多結晶における UBe₁₃ 表面の ρ は、表面を研磨しているためバルクの ρ よりも大きいことが挙げられる。また、バルクの ρ は 0.8 K 以下で零抵抗を示しているにも関わらず、 R_0 は 10% も減少していないことがわかる。これは最低温でも接触抵抗の主たる部分である R_{MAX} が依然、残留抵抗として残っていることを意味する。この残留抵抗は接合部分における大きな電流密度の存在で説明することが可能である。例えば Contact C に 0.1 mA の電流を流した場合、接合部の電流密度は 10^4 A/cm^2 程度の大きさとなる。この大きな電流密度により UBe₁₃ の臨界電流を超えた場合、接合部付近の超伝導状態が常伝導状態に戻ることで、残留抵抗が発生すると考えられる。このような部分は電流の増大とともに増加し、V 字構造となると考えられる。一方 R_0 の急激な減少は、臨界電流が急速に増加していることを示唆しており、これは T_L anomaly に関連したものと考えられる。仮に試料中に低い T_c の部分が混じっていた場合、 T_c 以下で開いた超伝導ギャップよりも小さな超伝導ギャ

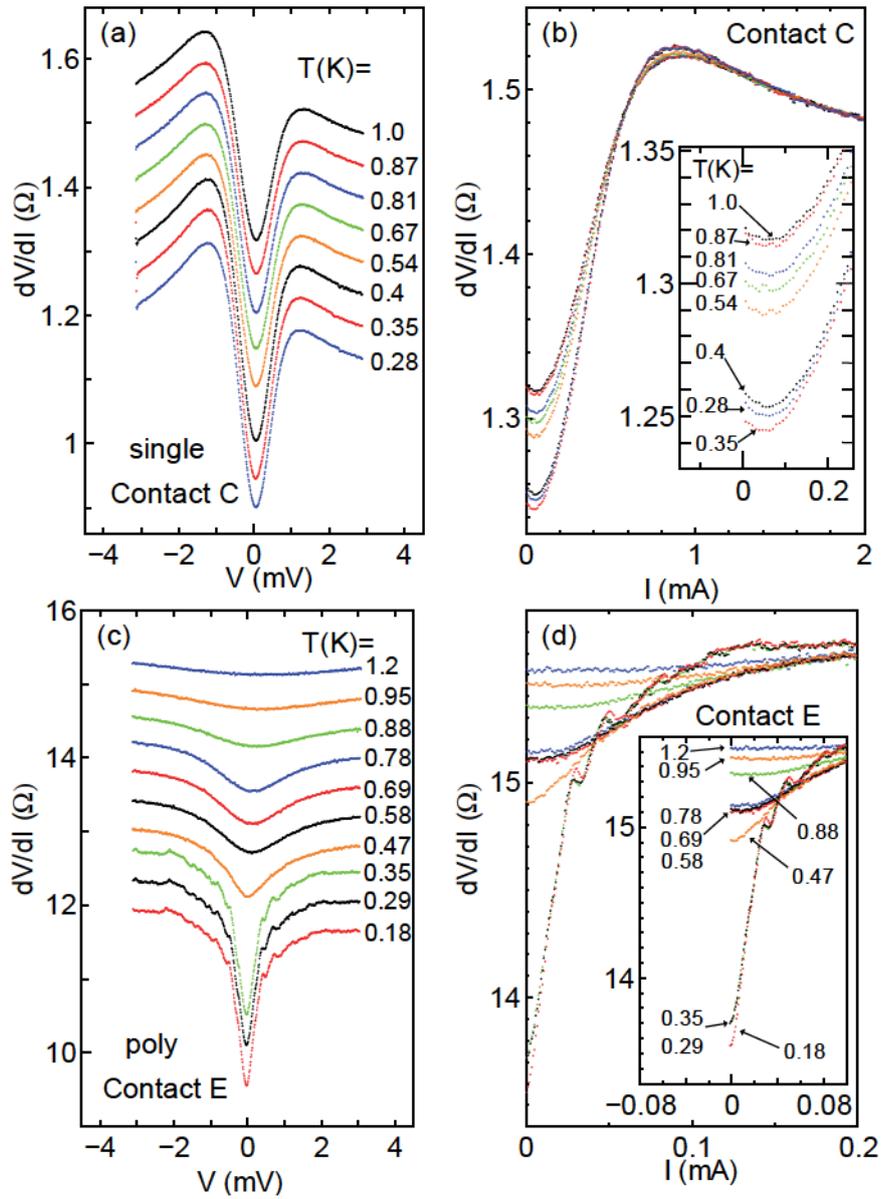


Fig.5-8 UBe₁₃-Pt 間におけるトンネルスペクトルの温度依存性

(a), (c) dV/dI vs. V それぞれ 0.05Ω , 0.4Ω ずつずらしている。

(a), (c) dV/dI vs. I

ップが開くはずであり、V字構造のスペクトルよりも内側にそれに対応したスペクトルの変化が表れるはずである。Fig.5-8をみると、Contact Cについて、 T_{PCS} 以下でスペクトルの形はほとんど変化していないことがわかる。一方 Contact Eについて、 T_{PCS} 以下の V字構造のスペクトルの内側に僅かに表れる極大は、接合部の一部が電流の増大に伴い常伝導に戻っていることを意味している。

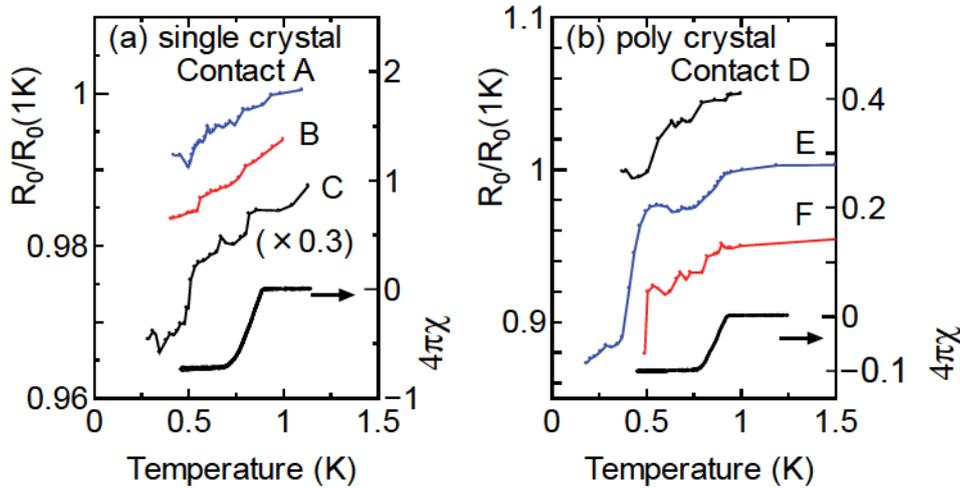


Fig.5-9 UBe₁₃-Pt 間における零バイアスにおける微分抵抗の温度依存性

$T_{JE} \sim 0.7$ Kは比熱測定から得られている T_L と良い一致を示しているにも関わらず、 T_{PCS} はそれよりも小さな値を示している。これは接合部分に大きな電流密度が加わっているという仮説で説明できる。本研究で流した最小の電流値は、 10^{-5} A であり、接合部には最低でも 10^3 A/cm²の電流密度が加わる。このため、転移温度が低温側にシフトしていると考えられる。もう一つの可能性として、接合部の Joule 発熱である。(4.3)式を用いると、電流を 10^{-5} A、 R_0 を 10Ω と仮定すれば、 $V = 10^{-4}$ Vであり $T_{bath} = 0.5$ K のとき、 $T_{PCS} = 0.6$ Kとなる。

5.7 第5章まとめ

超伝導相内の異常の検出及びその起源の解明のためにジョセフソン効果と点接合分光の測定を行った。ジョセフソン効果では、Nbを直接接合したUBe₁₃-Nbで超伝導転移温度直下からジョセフソン電流を観測した。特に $T < T_{JE}$ では、ジョセフソン電流が急激に増大することがわかった。Alを直接接合した場合、超伝導転移温度直下から観測されず、 T_{JE} 以下でジョセフソン電流が観測されることが分かった。この違いはNbとAlの超伝導ギャップの大きさに起因するものと考えられる。またこの T_{JE} は T_L と良い一致を示しており、anomalyを観測できた可能性がある。仮にanomalyが磁気秩序であるならば、ジョセフソン電流は減衰するはずであるが、本研究ではむしろジョセフソン電流が増大するような振舞いを示した。つまりジョセフソン効果の研究から、anomalyの原因は超伝導によるものと考えられる。

一方点接合分光では、零バイアスにおける微分抵抗がバルクの超伝導転移温度で一度減少し、より低温で再び減少する二段転移のような振舞いを示した。低温側の転移温度は T_L よりもわずかに低い、接合部の大きな電流密度の存在による局所的過熱で解釈す

ることが出来る。この振舞いも超伝導性が増大するような振舞いであり、ジョセフソン効果と点接合分光の結果、 UBe_{13} の超伝導相内の **anomaly** は磁気秩序ではなく超伝導に由来するものであることが分かった。

第6章 結論

本研究ではジョセフソン効果と点接合分光の2つのトンネル現象を用いて、重い電子系超伝導体として知られている UPt_3 と UBe_{13} の多重超伝導相の研究を行った。本研究で得られた成果を以下に示す。

UPt_3

・圧力下多重超伝導相の研究

圧力下における UPt_3 の SQUID を用いた精密磁化測定と、 $\text{UPt}_3\text{-Cu(Al)-Al}$ 素子のジョセフソン効果の測定から、臨界圧力前後における相の種類と物性の変化について研究を行った。磁化測定ではマイスナー分率が臨界圧力で最小となる振舞いを示した。マイスナー分率は試料中のピンニングの量を表しており、臨界圧力以上で UPt_3 が何らかの影響でピンニングされにくくなっていることを明らかにした。

ジョセフソン効果の測定では、どの圧力においても理想的な Fraunhofer 回折図形を示しており、圧力下でもジョセフソン効果の測定が可能であることわかり、圧力下での物性研究の新たな手法を見出すことに成功した。また磁場特性の周期から臨界圧力以上で磁場侵入長が減少している、つまり effective mass が減少または超伝導電子密度が増大している可能性があることがわかった。最後に相図を考えると、臨界圧力以上でも C 相でなく B 相が表れている可能性が高いことを明らかにした。しかしながら、臨界圧力以上でジョセフソン効果が抑制されているが、本研究で明らかにした物性の変化では説明することが出来ず、別の要因でジョセフソン効果の抑制が表れたと考えられる。

・点接合分光による超伝導ギャップ構造の探索

$\text{UPt}_3\text{-Pt}$ 間の点接合分光測定を行い、 UPt_3 の超伝導ギャップ構造の決定を試みた。超伝導状態で a , b , c 軸方向において零バイアス近傍で微分抵抗に上に凸のピーク構造が生じたスペクトルが観測されることを明らかにした。この結果は UPt_3 のトンネルスペクトルの理論計算と比較したところ E_{1u} モデルで上手く説明できることが分かった。

また常伝導状態でも観測されていた V 字スペクトルは温度上昇とともに小さくなり約 15 ~ 20 K 程度で消失することが分かった。これは UPt_3 の近藤温度に対応しており、この V 字スペクトルが近藤効果に由来するものであることが分かった。

UBe₁₃

・超伝導相内における低温異常の起源の解明

UBe₁₃のジョセフソン効果と点接合分光測定を用いて、熱膨張測定で観測された超伝導相内における anomaly が観測されるかについて測定を行い、その起源について調べた。ジョセフソン効果の測定では Nb を直接接合した UBe₁₃-Nb において、anomaly が観測される T_L 以下でジョセフソン電流が急激に増大し、二段転移しているかのような振舞いを示すことが分かった。磁気秩序が anomaly の起源であるならジョセフソン電流はむしろ減衰するはずなので、この anomaly は超伝導を増強するものと考えられる。

点接合分光では、零バイアスにおける微分抵抗がバルクの超伝導転移温度で一度減少し、より低温で再び減少する二段転移のような振舞いを示すことを明らかにした。この振舞いも超伝導が増強されていることを示唆しており、ジョセフソン効果の測定と合わせて、UBe₁₃の超伝導相内の anomaly は磁気秩序でなく超伝導に由来するものであることを明らかにした。

第7章 謝辞

本研究に当たって、直接御指導を承った住山昭彦教授に深く御礼申し上げます。本研究の遂行に察し、始終懇切なるご指導、御鞭撻を承った山口明准教授に深く御礼申し上げます。また有益なご助言、御訓辞を頂いた川崎郁斗助教、島根大学・本山岳准教授に感謝いたします。

また、ウラン試料を提供していただき、平成27年4月から半年間の間、国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター 重元素材料物性研究グループの皆様には試料の育成方法などを一から教えていただき感謝いたします。特に試料育成を直接御指導していただいた芳賀芳範研究主幹、Jiří Pospíšil 研究員には深く御礼申し上げます。大学の研究室とは異なる雰囲気での研究は非常に新鮮でメリハリをつけて研究を遂行することが出来ました。

東北大学金属材料研究所青木大研究室、山村朝雄研究室の皆様には、共同利用としてそれぞれ MPMS, PPMS を貸していただき感謝いたします。

岡山大学・町田一成教授、東京大学・堤康正氏、本大学の応用数学分野 長谷川泰正准教授には本研究に対する理論的考察をしていただき深く御礼申し上げます。

研究を遂行するに当たり常にヘリウムを供給していただいた低温センター・小山岳秀助教、高岸技師に感謝いたします。

最後に、実験に協力していただいた兵庫県立大学・電子物性学分野の院生、学部生の方々に心より御礼申し上げます。

付録 A (UPt₃, UBe₁₃ の点接合分光)

本文中には載せなかった幾つかの UPt₃、UBe₁₃ のデータを以下に載せる。

A.1 UPt₃ の点接合分光における表面処理の効果

Fig.A-1 に表面を研磨したときの UPt₃-Pt 間のトンネルスペクトルを示す。試料は第 3 章のジョセフソン効果測定に用いた試料である。これはスペクトルが温度変化に対して全くスペクトルに変化が見られなかった。これは研磨により表面に超伝導にならない normal 層が生じたためか研磨と針の接触により表面に高抵抗層が生じたためであると考えられる。実際に表面処理を行わずに行った第 4 章の結果は、スペクトルは小さいながらも変化していることが分かる。

A.2 UPt₃-Au, UPt₃-W の PCS

a 軸方向における UPt₃-Au, UPt₃-W の PCS を Fig.A-2 に示す。これは用いた常伝導針によりスペクトルに差異が出るかどうか検証したものである。Fig.A-2 より Au, W を用いた場合でも Pt 針の時と同様に上に凸の微分抵抗の山を観測した。またそのギャップ幅も Pt 針の場合と同様に、 $\Delta \sim 0.5$ meV となり、常伝導針によるスペクトルの差異はほとんど見られないことが分かった。

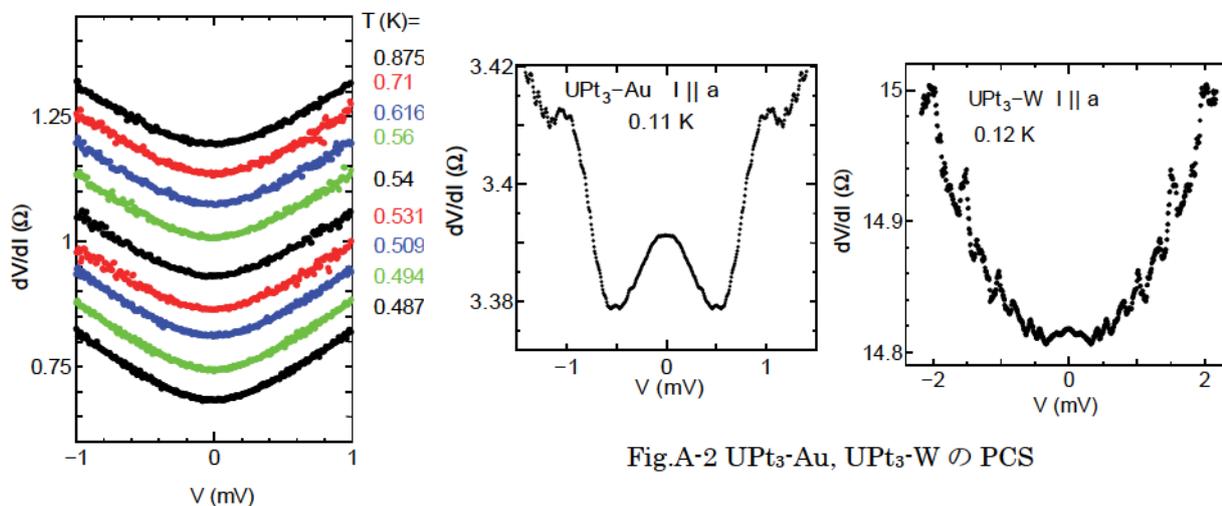


Fig.A-2 UPt₃-Au, UPt₃-W の PCS

Fig.A-1 表面処理を行った場合の
UPt₃-Pt の PCS

A.3 UBe₁₃-Pt の sPCS

A.3.1 soft Point-Contact Spectroscopy(sPCS)[96]

soft Point-Contact Spectroscopy(sPCS)は、最近 Daghero らにより考案された点接触分光の測定手法の一種である。この方法は Fig.A-3(a)に示すように点接触を金属細線に銀ペーストを塗布することで作製する方法である。Fig.A-3(b)は sPCS の概略図と Cu_xBi₂Se₃-Au について接合された SEM 画像である[97]。銀の粒子を介してトンネル電流が流れることで、これまでと同様の結果が得られることが期待される。この作製方法の長所は表面を傷付けることなくトンネル接合を作製できる点である。これまでの方法では針を試料に突き立てて測定していたため、表面を劣化させてしまっていたが、これによりできるだけ清浄な形での測定が可能となる。また、セッティングが非常に容易であり誰にでも行えるが、非常に微小な領域に銀ペーストを塗布する技術を要する。

A.3.2 UBe₁₃-Pt の sPCS

Fig.A-5 に UBe₁₃(single)-Pt の 22.5 K から 1 K におけるスペクトルを示す。Fig.A-5 から議論を行いやすくするために(4.1), (4.2)式を用いて、対称成分と非対称成分に分離を行った。Fig.A-5(b)において 22.5 K ではほぼ一定のスペクトルが得られたが、温度減少に伴い約 10 K 以下で僅かに上に凸のスペクトルが観測された。さらに低温にすると 4.2 K 以下では上に凸のスペクトル内に dip 構造が観測され、その dip は温度低下に伴い大きくなることが分かった。一方非対称成分では、22.5 K では僅かに傾きをもったスペクトルが観測され、10 K 以下において零バイアスで変化が表れた。UBe₁₃ の近藤温度 T_K は 8 K 程度なので、この 10 K 以下での変化は近藤効果による可能性が高いことが分かった。

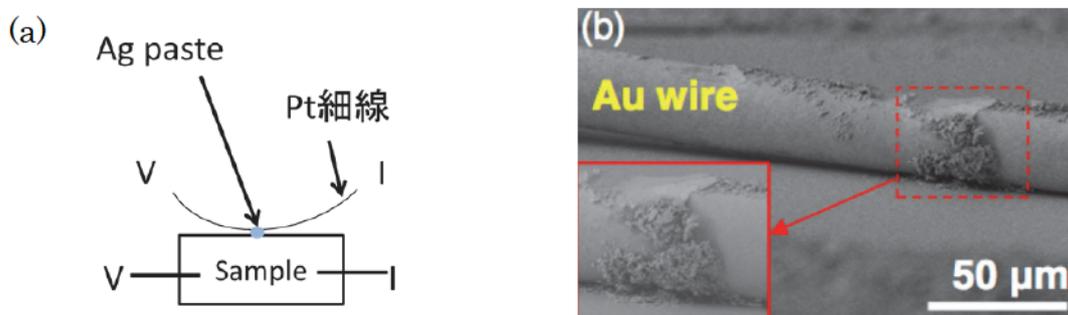


Fig.A-4 sPCS の概略図と Cu_xBi₂Se₃-Au 接合の SEM 画像[99]

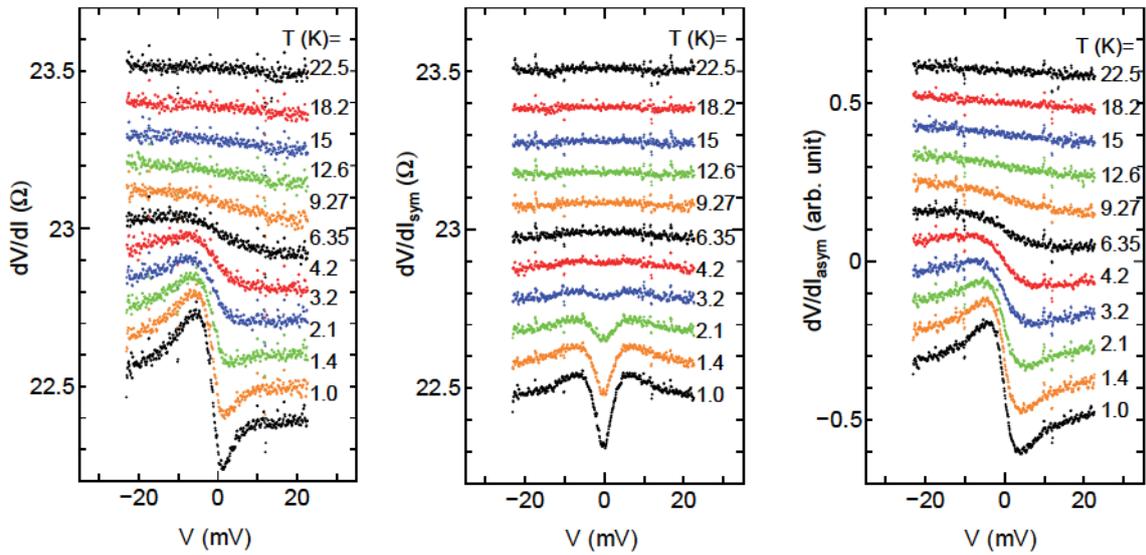


Fig.A-5 常伝導状態における $\text{UBe}_{13}\text{-Pt}$ の sPCS (a)生データ、(b)対称成分、(c)非対称成分

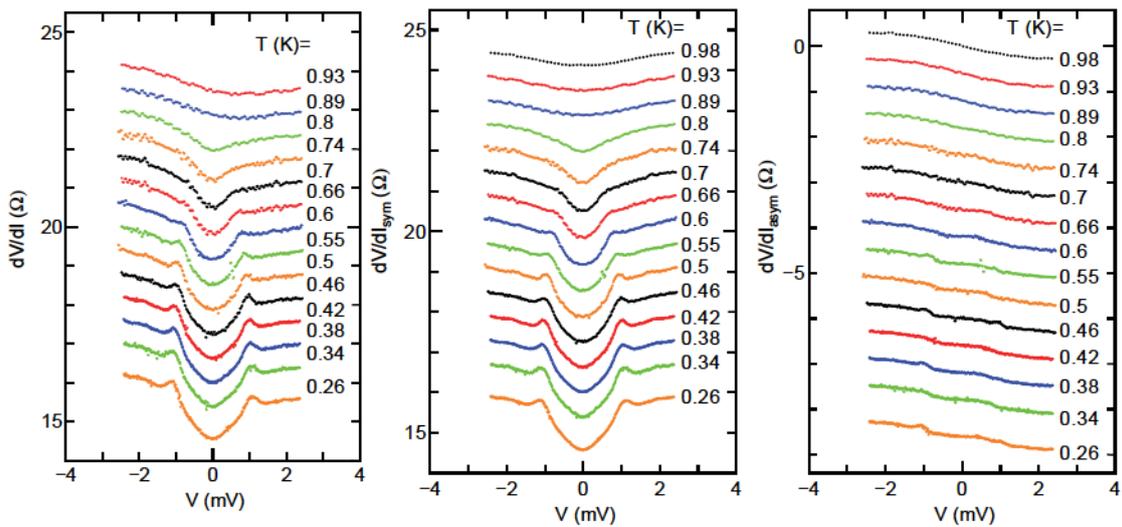


Fig.A-6 超伝導状態における $\text{UBe}_{13}\text{-Pt}$ の sPCS (a)生データ、(b)対称成分、(c)非対称成分

Fig.A-6は1 K以下におけるスペクトルで、同様に対称成分と非対称成分に分離した。対称成分では超伝導転移以下において零バイアス以下で下に凸の dip 構造を観測した。一方非対称成分は温度に対して全く変化していないことが分かった。接合の抵抗は約 20Ω 程度であるが、やはり Sharvin 抵抗に比べて Maxwell 抵抗が大きいため、バルクの抵抗を反映したものと考えられる。また UBe_{13} のゼーベック係数をみると、超伝導状態のゼーベック係数は0で変化してないので(Fig.A-7) [98]、非対称成分のスペクトルはゼーベック係数の変化で説明することが出来る。

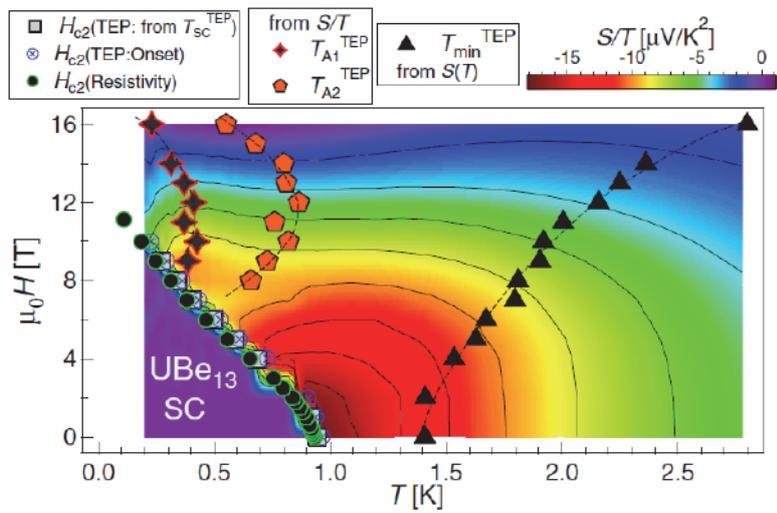


Fig.A-7 UBe_{13} のゼーベック係数の磁場、温度相図[100]

付録 B ウラン化合物 UIrSi の単結晶育成と基礎物性

平成 27 年 4 月 1 日から平成 27 年 9 月 30 日までの間、国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構(茨城県、東海村)において、特別研究生の身分で先端基礎研究センター重元素材料物性研究グループに所属して試料育成の方法などを学んだので以下に内容を記載する。

B.1 UTX(T = Ir, Rh, Ni, Pd, Ru, Pt, Co, X = Si, Ge)について

UTX は TiNiSn 型構造で斜方晶、空間群は P_{nma} である(Fig.B-1)。この系は Fig.B-2 に示すように、T の部分を様々な物質に置き換えることで P(paramagnetism), AF(antiferromagnetism), F(ferromagnetism)の磁気秩序を示す[99, 100]。今回作製した UIrSi は強磁性超伝導体として知られている URhGe, UCoGe と同様の結晶構造であり、価電子数についても同じであるため、良い参照物質になると考えられる。しかしながら UIrSi は過去に数件ほど研究例があるのみで、多結晶のデータのみである[101, 102]。Fig.B-3 は先行研究における UIrSi の磁化率及び、電気抵抗率の温度依存性である[101]。逆磁化率の温度依存性から 80 K 以下でキュリーワイス則から外れる振舞いがみられる。これは結晶場の影響と考えられている。また、電気抵抗の温度依存性では約 11 K で電気抵抗の極小が見られ、約 8 K 以下で近藤効果と思われる $\log(T)$ に比例した電気抵抗の増大が観測されている。比熱の実験データは載せられていないが電子比熱係数 γ は $\gamma \sim 11 \text{ mJ/K}^2\text{mol}$ と報告されている[102]。しかしながら、電気抵抗の増大が近藤効果であるなら近藤温度は $T_K \sim 8 \text{ K}$ となるが、 $T_K \sim 8 \text{ K}$ には γ が小さな値を示しているため近藤効果でない可能性も考えられる。

B.2 本研究の目的

本研究では UIrSi 単結晶を育成し、異方性や低温での電気抵抗などより詳細な情報を得ることで UTX の系統的理解を深めることを目的とした。

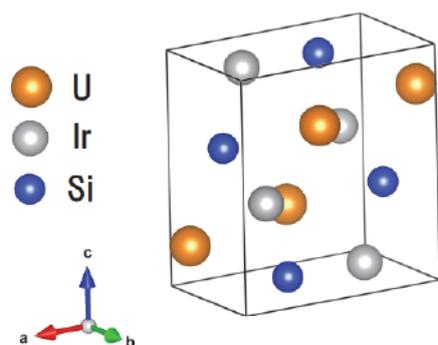


Fig.B-1 UIrSi の結晶構造

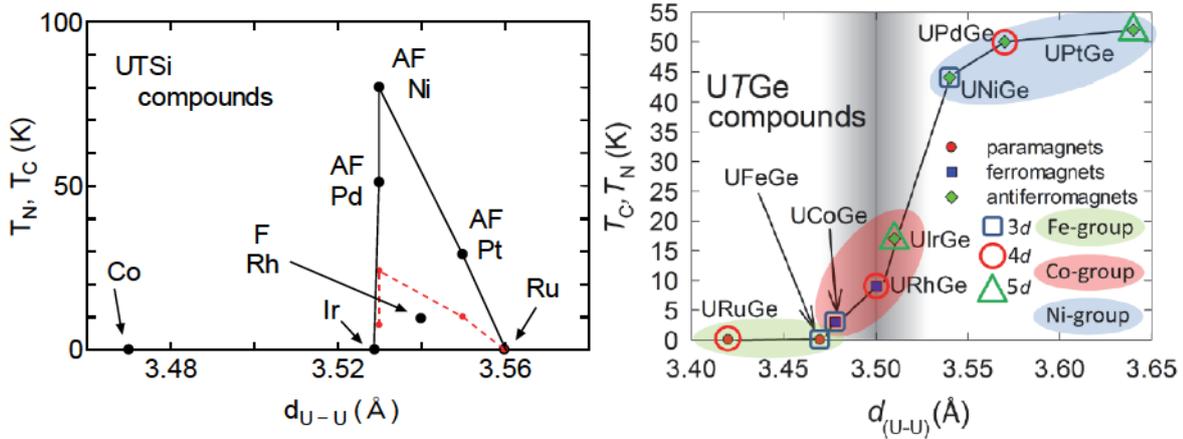


Fig.B-2 UTX(T = Ir, Rh, Ni, Pd, Ru, Pt, Co, X = Si, Ge)のキュリー温度とネール温度[99, 100]
 P : paramagnetism, AF : antiferromagnetism, F : ferromagnetism

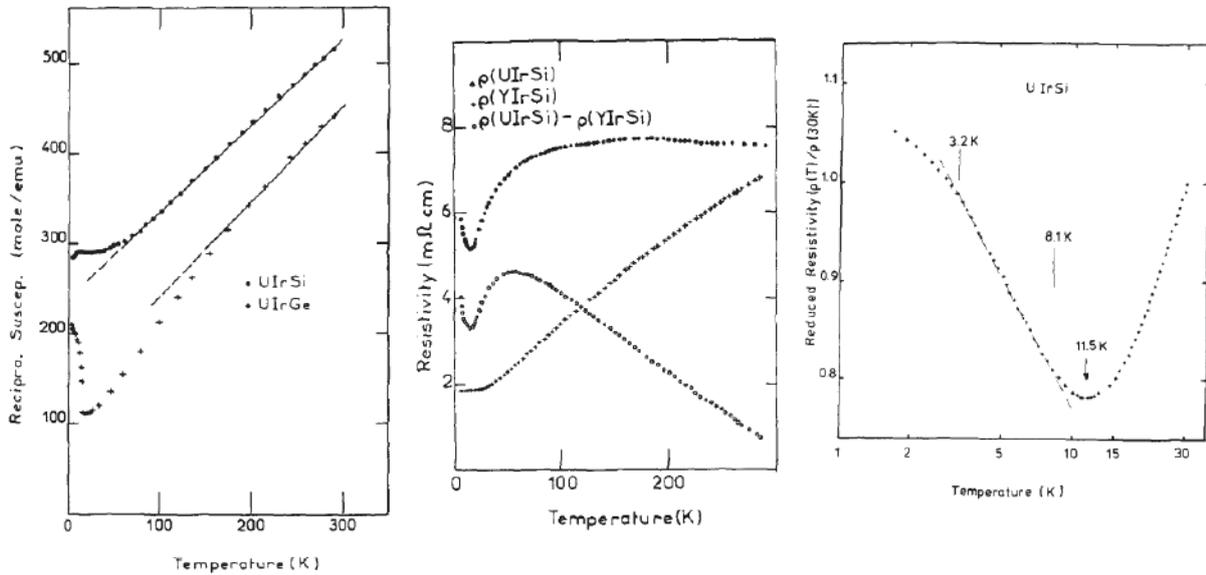


Fig.B-3 UIrSi の磁化率と電気抵抗率の温度依存性[101]

B.3 装置

本研究で使用した装置を簡単に以下に紹介する。装置の原理は省略する。

B.3.1 テトラアーク炉

同グループ所有の装置を用いた。放電加熱用の tip が 4 本備えられており、これによりトリアーク炉に比べ温度ムラを小さくすることが出来る。引き上げには種結晶を用いるが今回はタングステンの棒を用いて引き上げを行った。

B.3.2 超高真空エレクトロトランスポート装置

同グループ所有の装置を用いた。これは超高真空中($\sim 10^{-10}$ torr)におかれた試料に大電流(40~60 A)を流すことによって融点直下まで加熱し、電流による不純物のはき寄せ効果と温度勾配による拡散で不純物を除去する方法である。

B.3.3 単結晶 X 線構造解析

同グループ所有の X 線構造解析装置を用いた。

B.3.4 ラウエ装置と放電加工機

同グループ所有の装置を利用し、ゴニオメータ上に単結晶試料を銀ペーストで固定し、結晶方位決め、放電加工機で単結晶の切り出しを行った。

B.3.5 GM 冷凍機

同グループ所有の無冷媒 GM 冷凍機を使用した。温度範囲は 5 ~ 300 K である。電気抵抗測定に用いた。

B.3.6 MPMS(Magnetic Properties Measurement System)

MPMS は東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センター(茨城県、大洗町)の青木大研究室の装置を共同利用として使用した。測定範囲は 2 ~ 350 K, 0 ~ 5.5 T である。

B.3.7 PPMS(Physical Properties Measurement System)

PPMS は東北大学金属材料研究所アルファ放射体実験室(宮城県、仙台市)の山村朝雄研究室所有の装置を共同利用として使用した。測定範囲は 2 ~ 300 K, 0 ~ 9 T である。

B.4 研究方法

B.4.1 試料育成

単結晶育成はチョクラルスキー引き上げ法により作製した。使用前にアーク炉内をエタノールを浸み込ませたキムワイプで綺麗にしておく。また tip は砥石で先端をできるだけ鋭く研磨しておく。使用した元素の純度はそれぞれ U: 99.9%, Si: 10N, Ir: 99.995% である。U は空气中で表面が酸化するので使用前に硝酸エッチングを行った後、エタノールで表面を洗浄した。使用した U, Ir, Si の量はモル比で 1: 1: 1 になるように、それぞれ 2.8931g, 2.3363g, 0.3413g 使用した(計 5.5707g)。秤量した元素をそれぞれ Cu ハース上に置くが比較的軽い元素や粉末試料の場合はできるだけ内部におくようにする。これはアーク放電させたときや tip を試料に一気に近づけると粉末などが炉内に飛散してしまうためである。その後アーク炉を閉じて、 10^{-5} torr 以下まで真空引きを行

った。

真空引きが終われば炉内にアルゴンガスを大気圧まで入れ、炉内のリークをとってアーク放電の準備を行った。まず、非常に高温になるので水冷用のバルブを全開にした。その後4本のtipをCuハースに当たらないようにできるだけ近づける。その状態で電流を約10~15A程度に設定して電源をONにすることでアーク放電させた。この操作を4本について行った。その後、電極を上下左右前後に動かして全体が温まり解けるように位置を調整する。注意点としては試料とtipが触れないようにすることである。全体が溶ければ、Cuハースを回転させて1本の電極を30~40A程度まで上げて均一になるようにする。溶かし終われば電流をもとの値に戻して回転、放電を止めた。固化した試料をtipを操作することで裏返してもう一度溶かした。この操作を計4回行った。ここまでの操作は試料と溶かしたただけであるのでまだ多結晶である。次にこの多結晶から引き上げる操作について述べる。

多結晶試料が出来れば、一度炉内を開放して引上げ用のタングステン針を取り付けた。開放する時は放射性物質を吸い込まないようにガスマスクをする。取り付けた針は試料の直上にくるように調整して、炉内を真空引きした。真空引きが終わればもう一度4本のtipをアーク放電させるまでは同様の手順である。全体が均一に溶けるようにtipの位置を調整し、針をできる融解している試料に近づけ、針の先端部分が温まるまで少し待ち、その後試料に少し入れてからゆっくりと引き上げを行った。引き上げ速度は約11mm/hourであった。引き上げ中は引き上げた分だけ母体が小さくなるので、適宜電流を調整しながら行う必要がある。本研究で引き上げたU₂SiをFig.B-4に示す。引き上げた試料の径は約1.5mm程度でこの一部を利用して次に示す超高真空エレクトロトランスポートによる精製を行った。

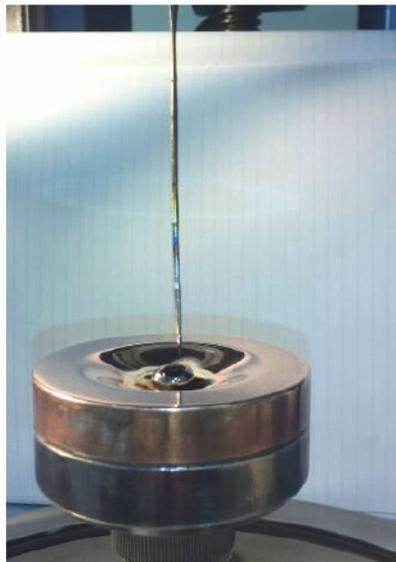


Fig.B-4 Czochralski 引き上げ法によって育成された U₂Si 単結晶

B.4.2 超高真空エレクトロトランスポートによる UIrSi の精製

Fig.B-5 に装置の概略図を示す。引き上げた試料の表面をエタノールで綺麗に洗浄した後、装置の電極に噛ませることで電流を流すことができる。その後フタを閉めて、真空引きを行った。行うに当たり試料空間内を 150 ~ 200°C 程度まで上げて、ベーキングを行いターボ分子ポンプ、イオンスパッタポンプで 10^{-11} torr まで排気を行った。次に sample に電流を加えて、試料を加熱する。試料を加熱する際も試料から脱ガスが生じ真空度が悪くなるため、 2×10^{-10} torr を超えないようにゆっくりと加熱した。加熱条件としては、 4×10^{-10} torr, 1200°C で 7 日間加熱した。温度は放射温度計を用いて測定を行った。

B.4.3 ラウエ写真による結晶の軸出しとサンプル成型

得られた試料はゴニオ台上にサンプルを銀ペーストで固定して、ラウエ写真を撮り、方位を出した。さらにその状態で放電加工機を用いてサンプルをカットして直方体状の形に切り出しを行った。

B.4.4 測定

測定は単結晶 X 線構造解析、電気抵抗、比熱、磁化測定を行った。

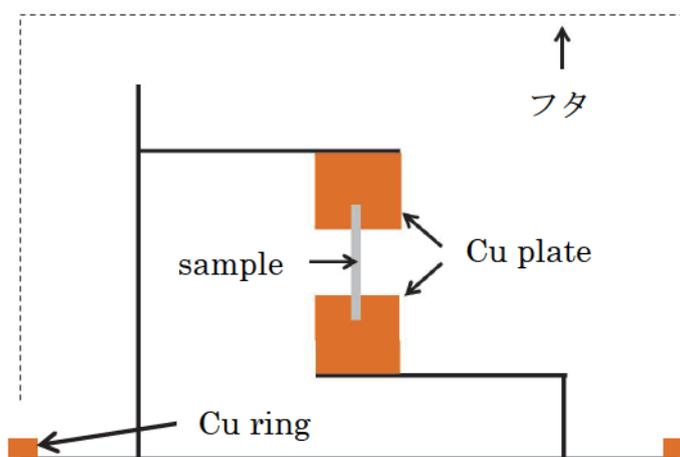


Fig.B-5 超高真空エレクトロトランスポート装置の概略図

B.5 結果

B.5.1 単結晶 X 線構造解析

先行研究[102]と本研究における構造解析の構造パラメタを Table.B-1 に示す。概ね先行研究におけるパラメタと類似しているが、本研究におけるパラメタは3つの軸で少し伸びた形であることがわかった。次に本研究における UIrSi の U-U 間の距離と Fig.B-2 における URhSi の U-U 間の距離を比較する。Ir の原子半径は Rh よりも大きいにも関わらず、UIrSi は URhGe に比べ U 間距離が短くなっていることがわかった。一方で UIrGe と URhGe の場合、UIrSi の方が U 間距離が長いことを考えると、URhSi における構造解析を再検証する必要があると考えられる。

B.5.2 電気抵抗率

Fig.B-6 に電気抵抗率の温度依存性を示す。各電流方向に対して異方的な電気抵抗を示した。特に多結晶の時に観測されていた低温における電気抵抗率の増大は c 軸方向に電流を流したときのみ観測され、その他の軸は観測されないことがわかった。またその増大は $\log(T)$ でフィッティング可能であることがわかった。 a , c 軸方向では温度減少に伴い電気抵抗が増大し、50 K 以下で減少するような振舞いを示した。一方 b 軸方向については、金属的な電気抵抗率の振舞いを示し、他の軸に比べて電気抵抗率の大きさが $1/3$ 程度小さいことがわかった。 b 軸方向における残留抵抗比 ($RRR = R(300\text{ K})/R(6\text{ K})$) は $RRR \sim 20$ 程度であった。この電気抵抗率の振舞いは電気伝導が1次元的事であること

Table.B-1 UIrSi の構造パラメタ

(Previous work)[102]

P_{nma}	Atom	Position		
		x	y	z
$a = 6.895 \text{ \AA}$	U	0.0058	0.25000	0.7005
$b = 4.221 \text{ \AA}$	Ir	0.1836	0.25000	0.0858
$c = 7.420 \text{ \AA}$	Si	0.2897	0.25000	0.4129
$V = 215.950159 \text{ \AA}^3$	U-U distance : $d_{U-U} = 3.5286 \text{ \AA}$			

(Present work)

P_{nma}	Atom	Position		
		x	y	z
$a = 6.9021 \text{ \AA}$	U	0.00573	0.25000	0.70039
$b = 4.2241 \text{ \AA}$	Ir	0.18554	0.25000	0.08658
$c = 7.4308 \text{ \AA}$	Si	0.28995	0.25000	0.4169
$V = 216.646175 \text{ \AA}^3$	U-U distance : $d_{U-U} = 3.52889(16) \text{ \AA}$			

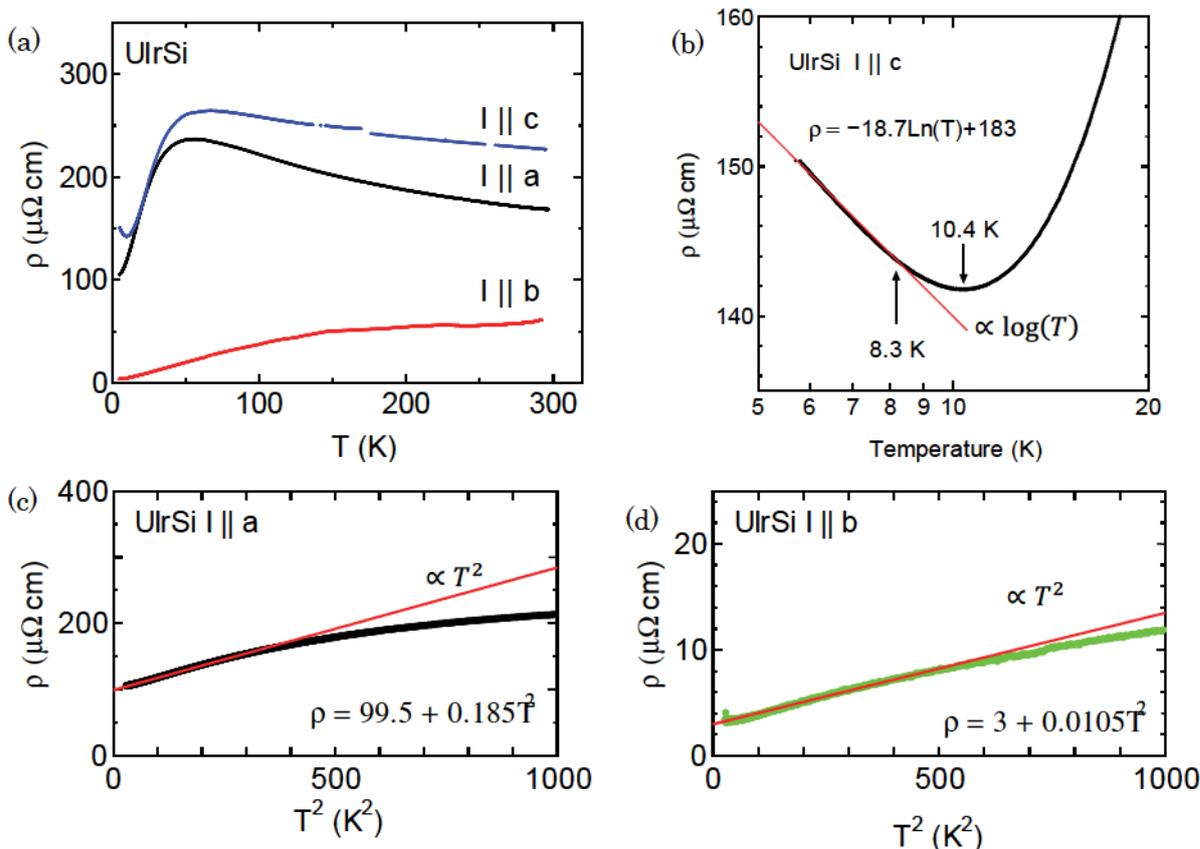


Fig.B-6 (a)-(d)UIrSi の電気抵抗の温度依存性
(b)-(d) 赤線はフィッティング線

示唆しており、フェルミ面がシート状になっている可能性があることがわかった。また、 a , b 軸方向では低温で T^2 に比例した振舞いがそれぞれ約 17.3 K, 21.6 K 以下で観測された。

B.5.3 磁化率

Fig.B-6 に磁化率の温度依存性、磁場依存性を示す。先行研究と同様に、低温でキュリー則から外れる振舞いを示したが軸異方性があることがわかった。赤線はキュリーワイス則

$$\chi = \frac{C}{T-\theta} \quad (C: \text{定数}, \theta: \text{ワイス温度})$$

を用いてフィッティングした線である。Table.B-2 に各軸と先行研究の多結晶における高温から求めた C と θ, μ_{eff} (有効磁気モーメント)を示す。 U^{3+} と U^{4+} における有効磁気モーメントはそれぞれ $3.62 \mu_B$ と $3.58 \mu_B$ なので、有効磁気モーメントは c 軸方向については U^{4+} に近い値を示し、 a, b 軸方向に関してはそれよりも小さな値を示した。これは結晶場分裂の影響が考えられる。異方性について注目すると

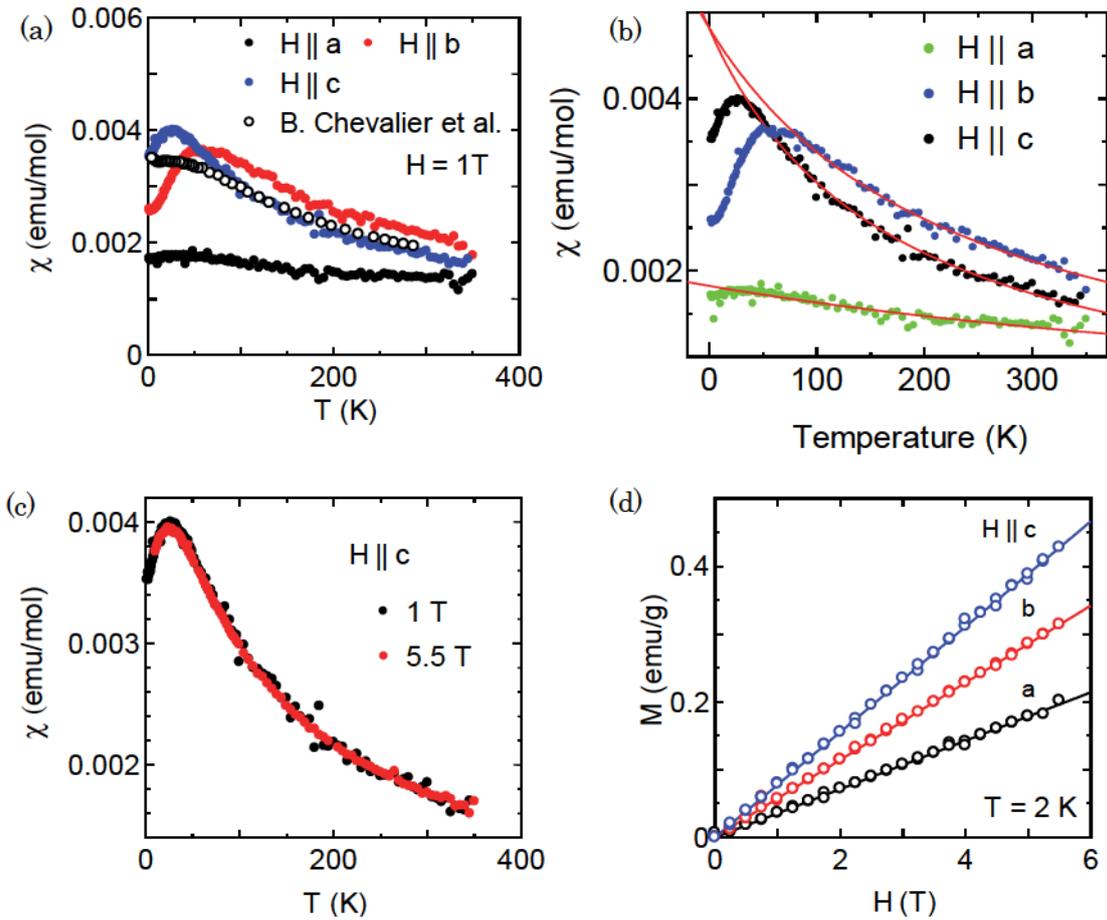


Fig.B-7 (a)-(c)UIrSi の磁化率の温度依存性

(b)の赤線はキュリーワイス則でフィッティングしたもの

(d) UIrSi の磁化率の磁場依存性

Table.B-2 磁化測定から見積もったキュリーワイス則の各パラメタと有効磁気モーメント

	C	θ [K]	μ_{eff}
$H \parallel a$	0.92	-216.1	2.71
$H \parallel b$	1.18	250.9	3.06
$H \parallel c$	1.61	-894	3.59
poly[101]	1.03	-247.5	2.86

磁化容易軸は c 軸方向、困難軸は a 軸方向であることがわかった。これは URhGe や UCoGe と同様の軸異方性を示していることがわかった。また磁場依存性に異常は観測されなかった。

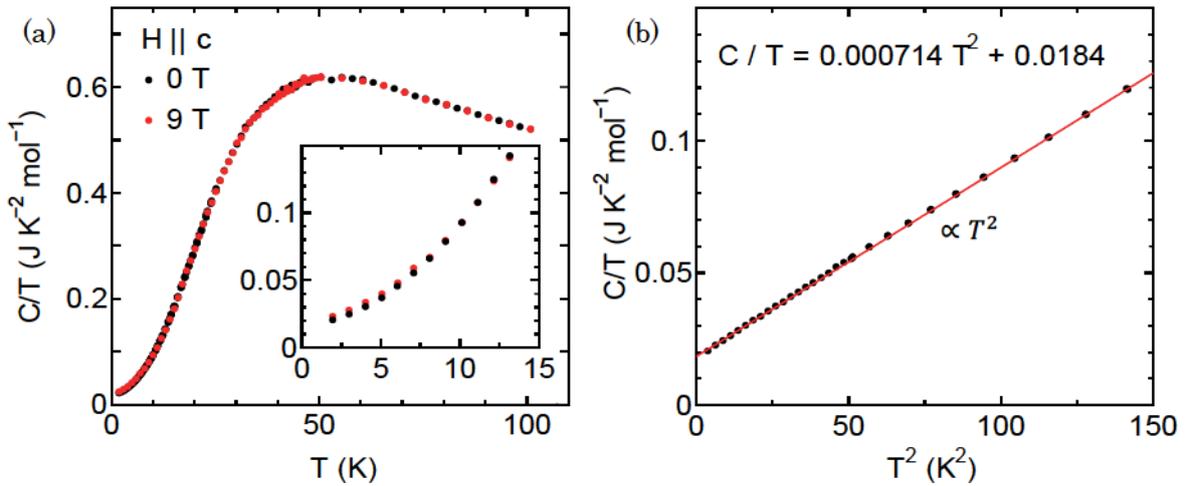


Fig.B-8 (a)0T 及び 9T における UIrSi の比熱の温度依存性

(b) T^2 プロット；赤線はフィッティング線

B.5.4 比熱

Fig.B-8 に UIrSi の比熱の温度依存性を示す。温度依存性から何らかの異常を示すような比熱のトビは観測されなかった。また磁場による変化もみられなかった。 C/T vs. T^2 では低温で T^2 に比例して上手くフィッティングできることがわかった。そこから見積られる電子比熱係数 γ は約 $18.4 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$ であることがわかった。

B.6 まとめ

ウラン化合物 UIrSi の単結晶育成に成功した。構造解析では先行研究に比べ格子が少し伸びていることがわかった。また UTSi($T=\text{Ir, Rh, Pt, Pd, Ni, Ru, Co}$)の U 間距離を見積もると URhSi の構造解析を再検証する必要があることがわかった。電気抵抗では多結晶でみられた電気抵抗の増大は c 軸方向のみ観測され、また b 軸方向の電気抵抗が他の軸に比べて小さいことから電気伝導が 1 次元的であることがわかった。磁化測定では低温でキュリーワイス則から外れ、軸異方性がありその異方性は強磁性超伝導体 URhGe と UCoGe と同様の異方性であることがわかった。比熱測定では何らかの異常を示すような比熱のトビは観測されなかった。また低温で T^2 に比例しており γ は約 $18.4 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$ であることがわかった。

付録 C ウラン化合物 UCoGe の単結晶育成と基礎物性

付録 B と同じく、日本原子力研究開発機構に滞在中にウラン化合物 UCoGe を作製したので以下に記す。

C.1 強磁性超伝導体 UGe₂, URhGe, UCoGe の物性

Fig.C-1 に UGe₂, URhGe, UCoGe の結晶構造を示す。UGe₂ は空間群 Cmmm、URhGe, UCoGe は空間群 Pnma に属する斜方晶の結晶構造をとる。これらは低温で強磁性を示し、URhGe, UCoGe はより低温で超伝導を示す。一方 UGe₂ は圧力下で超伝導を示すことが知られている。以下にこれらの物性を非常に簡単であるが示す。

・ UGe₂

常圧における電気抵抗率と磁化の温度依存性を示す(Fig.C-2)[103]。温度低下に伴い電気抵抗率は金属的な減少が観測されるが、約 52 K で強磁性転移に伴う電気抵抗率の減少が観測される。また 3 つの軸方向で異方性が観測されている。一方磁化測定では高温ではキュリー則に従う振舞いがみられるが、強磁性転移に伴い磁化が増大する(FM1)。さらに強磁性相内において磁気モーメントの大きさが異なる磁気転移がみられる

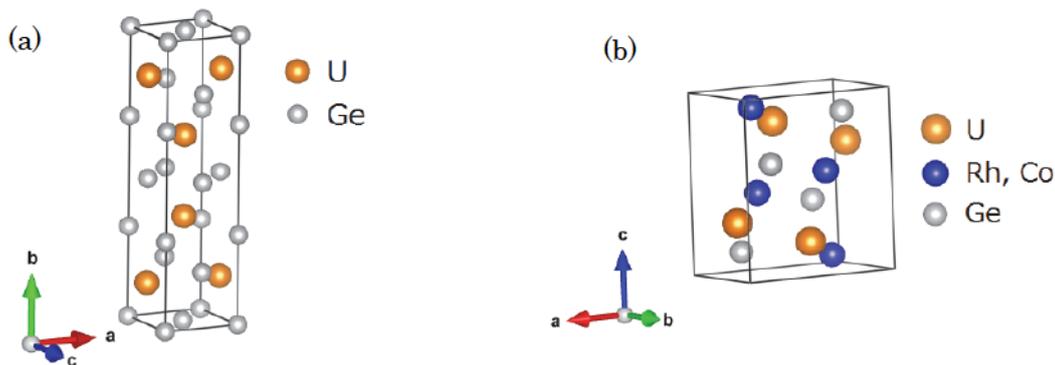


Fig.C-1 (a)UGe₂, (b)URhGe, UCoGe の結晶構造

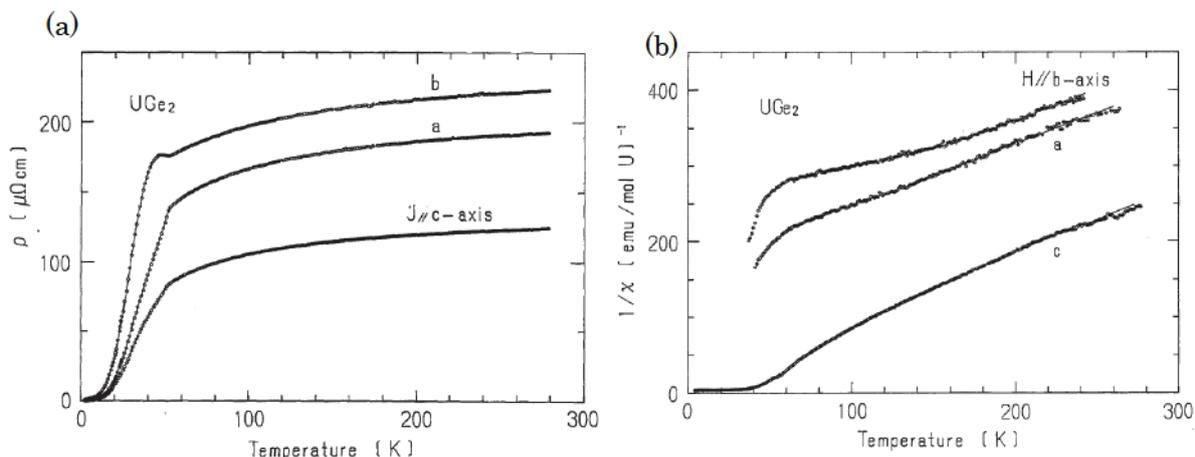


Fig.C-2 UGe₂ の(a)電気抵抗率(b)逆帯磁率の温度依存性[103]

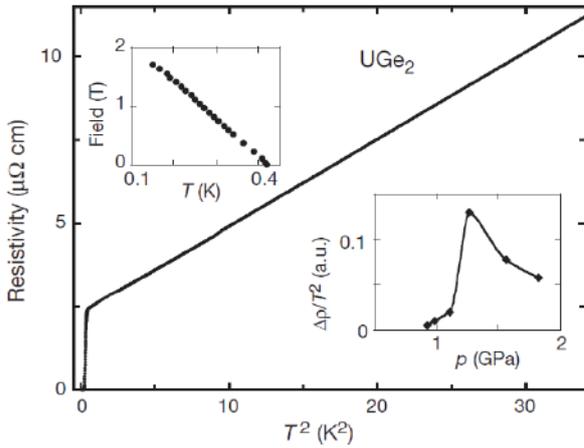


Fig.C-3 UGe₂ の 1.4GPa での電気抵抗率の温度依存性[9]

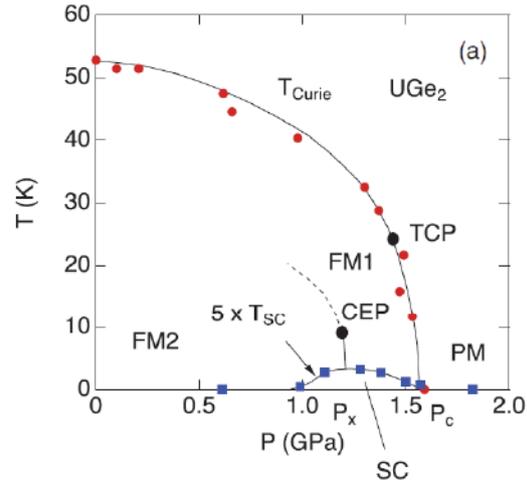


Fig.C-4 UGe₂ の圧力相図[9]

(FM2)。このとき、FM1 と FM2 の磁気モーメントの大きさはそれぞれ $1 \mu_B/U$ と $1.5 \mu_B/U$ で、 a 軸方向にモーメントが向いている。磁化容易軸は a 軸であり、困難軸は c 軸である。Fig.C-3 は圧力下における UGe₂ の電気抵抗率の温度依存性である[9]。温度低下で零抵抗を示しており、超伝導状態に転移していることが分かる[9, 104]。この超伝導状態は強磁性と共存していることから、スピン三重項超伝導体であることが示唆されており、UGe₂ の $1/T_1$ の温度依存性は T_c で conventional な場合に観測されるコヒーレンスピークが観測されておらず、 T_c 以下では T^3 に比例していることから超伝導ギャップに line node をもつことが示唆されている[105, 106]。Fig.C-4 は UGe₂ の温度圧力相図である。圧力印加に伴い、強磁性転移は低温にシフトし、1.0 ~ 1.2 GPa で超伝導転移する(最大 0.8 K @ 1.2 GPa)。この超伝導転移の終点に伴いこの強磁性は消失する[9]。

・ URhGe, UCoGe

URhGe と UCoGe は共に常圧で強磁性転移、超伝導転移する強磁性超伝導体である。これらの電気抵抗率を Fig.C-5 に示す[8, 107]。約 URhGe では 9 K で強磁性転移した後約 0.35 K で超伝導転移する。一方 UCoGe は 3 K で強磁性転移し、約 0.65 K で超伝導転移する物質である。URhGe 及び、UCoGe の磁気モーメントはそれぞれ $0.4 \mu_B/U$ と $0.05 \mu_B/U$ であり、共に磁化容易軸は c 軸方向、磁化困難軸は a 軸方向である[108]。また、これらの γ はそれぞれ $160 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$ 、 $60 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$ と比較的大きな値をもつ (Fig.C-6)。これらの超伝導状態は UGe₂ と同様に強磁性状態と共存していることからスピン三重項超伝導体が予想されている。Fig.C-7 に超伝導相における温度磁場相図を示すと、URhGe では磁場印加に伴い約 2 T 程度で超伝導状態は消失するがより高磁場の約 10 ~ 14 T で再び超伝導転移する非常に奇妙な振舞いが観測されている (Fig.C-8)。このリエントラントな超伝導状態は b 軸方向に磁場を印加した場合にのみ観測される。一方 UCoGe は磁場を a, b 軸方向に印加した場合のみ 15 T まで印加しても依然として超伝導が破壊されておらず非常に磁場に対して強固な超伝導であることが分かる。

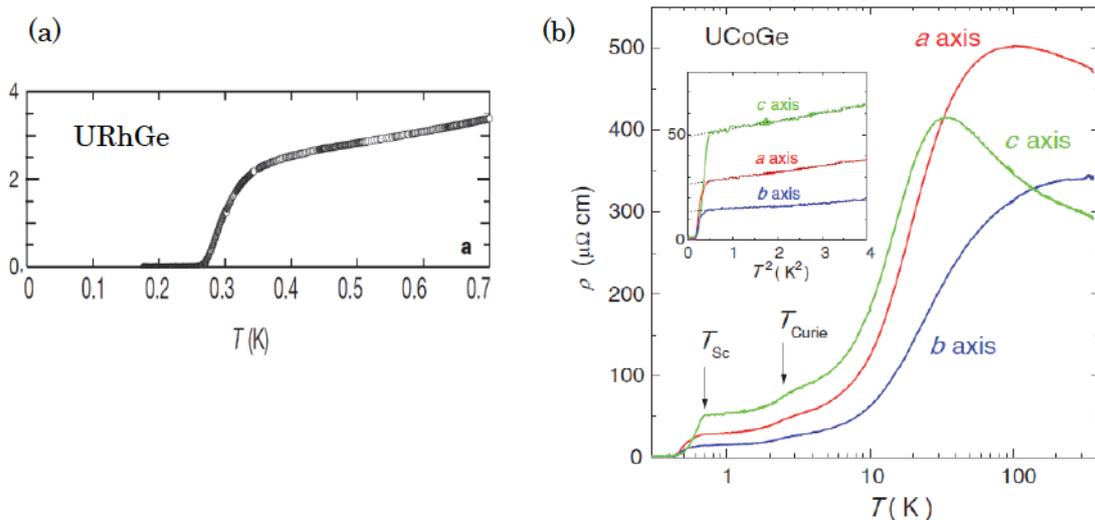


Fig.C-5 (a)URhGe[11], (b)UCoGe[107]の電気抵抗率の温度依存性

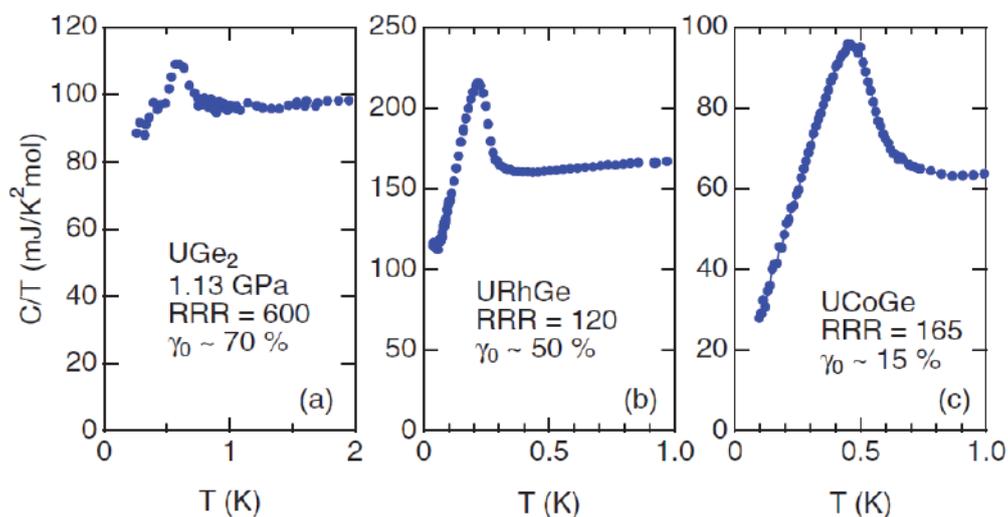


Fig.C-6 (a)UGe₂, (b)URhGe, (c)UCoGe の比熱の温度依存性[108]

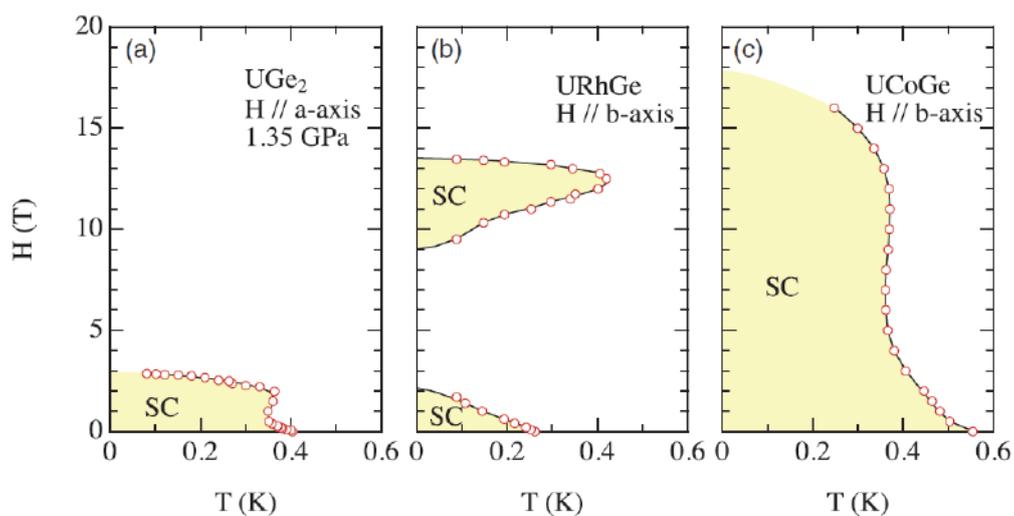


Fig.C-7 (a)UGe₂, (b)URhGe, (c)UCoGe の超伝導相における温度磁場相図[108]

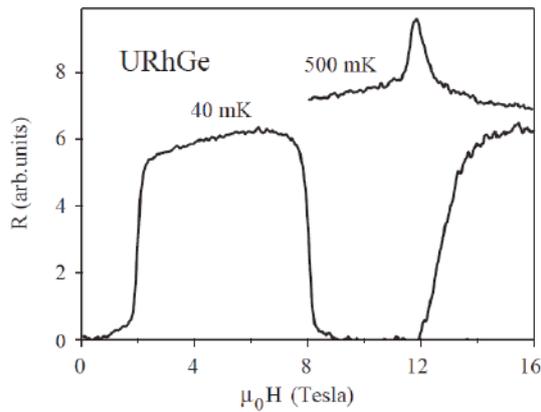


Fig.C-8 URhGe の磁気抵抗[108]

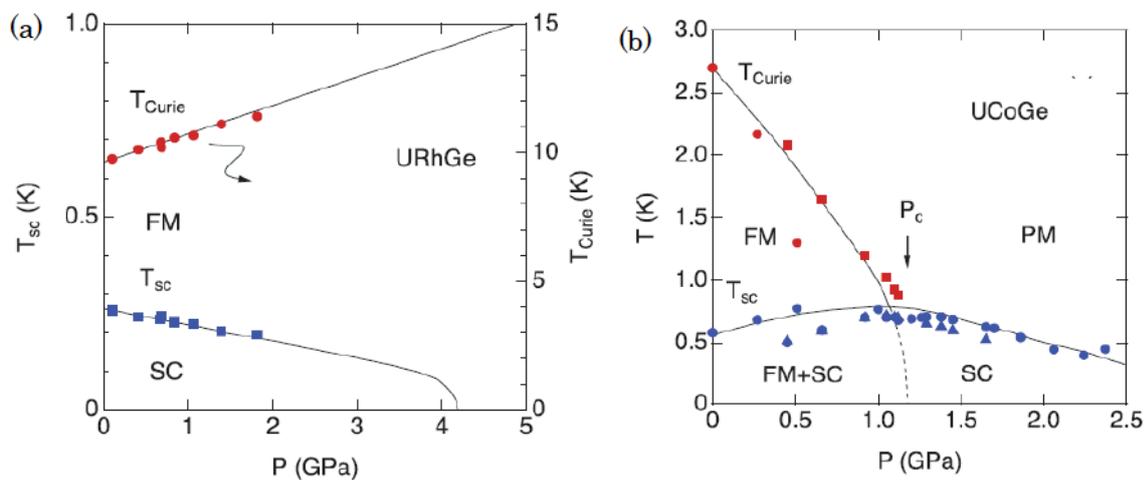


Fig.C-9 (a)URhGe, (b)UCoGe の超伝導相における温度圧力相図[108]

また、これらの2物質の圧力相図を Fig.C-9 に示す。URhGe では圧力印加に対して強磁性転移温度は上昇するが超伝導転移温度は減少する振舞い示す。一方で UCoGe では圧力印加に対して強磁性転移温度は減少し、約 1.3 GPa 程度で消失する。それ以上の圧力では強磁性と共存していた超伝導相が純粋な超伝導相のみとなる。

このように強磁性超伝導体は他の磁性超伝導体と比べても非常に奇妙な振舞いを示しており、これらの超伝導状態を解明することは磁性と超伝導の共存の理解を深めるためにも非常に重要なテーマである。

C.2 本研究の目的

本研究では、特に強磁性超伝導体である UCoGe に注目して、Czochlarski 引き上げ法により育成を行い、基礎物性を測定した。

C.3 研究方法

C.3.1 試料育成

単結晶育成は付録 B と同じく Czochlarski 引き上げ法により育成した。用いた元素の純度は U, Co, Ge についてそれぞれ 99.9 %, 99.98 %, 10N %であった。UCoGe は引き上げを行い、アニールしたときに U が一部欠損してしまうことが報告されている [109]。通常このような場合、あらかじめ U を 1%程度多く入れた状態で育成が行われるが本研究では U を 3 %増量して単結晶育成を行った。引き上げ法についてはすでに付録 B で記述しているので省略する。Fig.C-6 に引き上げた UCoGe を示す。さらに UInSi の時と同様に超高真空エレクトロトランスポート法により UCoGe の精製を行った。条件は 1150°C で 7 日間、1200°C で 3 時間精製を行った。

C.3.2 基礎物性の測定

測定は、電気抵抗、比熱、磁化測定を行った。

C.4 研究方法

C.4.2.1 電気抵抗

Fig.C-7 に UCoGe の各軸方向における電気抵抗の温度依存性を示す。3 K における強磁性転移の兆候を観測することが出来なかった。特に *c* 軸方向では 0.35 K 程度まで冷却したが超伝導転移を観測することが出来なかった。*b* 軸方向における試料の純度を示す RRR は約 3 程度であった。

C.4.2.2 磁化率

Fig.C-8 に *c* 軸方向における UCoGe の磁化率の温度依存性を示す。約 4 K における変化は標準試料に用いた Ta の超伝導転移である。4 K 以下の変化は僅かに存在している強磁性の成分を観測しているものと考えられるが、報告されているバルクの T_c 以下でも超伝導転移に伴う磁化の変化を観測することが出来なかった。

C.4.2.3 比熱

Fig.C-9 に 2 ~ 100 K における比熱の温度依存性を示すが、明確な強磁性転移に伴う比熱のトビは観測できなかった。

C.5 まとめ

ウラン化合物 UCoGe の単結晶育成を試みたが、超伝導転移を観測することが出来なかった。U の比率を通常よりも多くして U の欠損を防止しようと試みたがそれが逆に裏目になってしまった可能性がある。

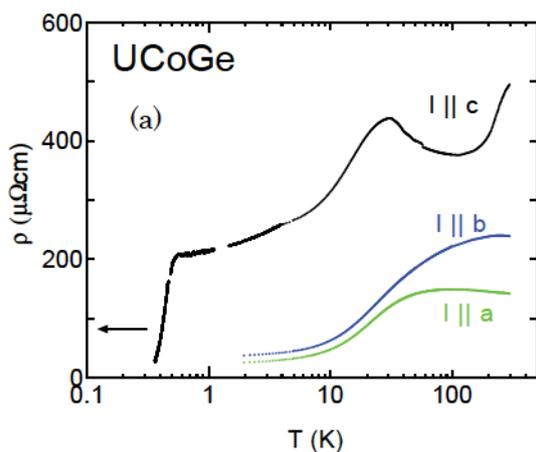


Fig.C-10 UCoGe における
電気抵抗率の温度依存性

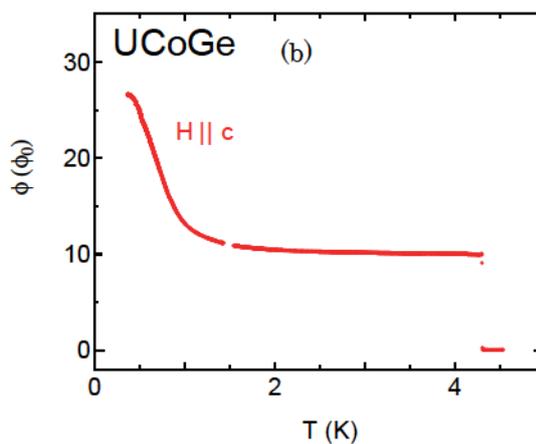


Fig.C-11 UCoGe における
磁化率の温度依存性

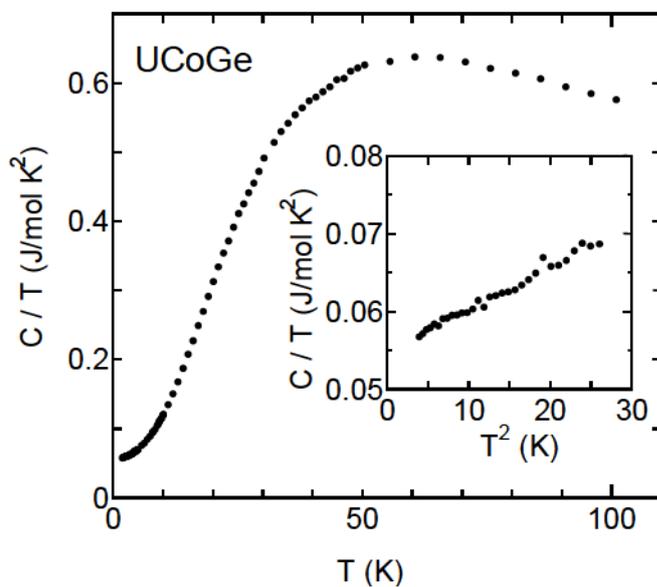


Fig.C-12 UCoGe における比熱の温度依存性
挿図は低温部分の拡大

参考文献

- [1] 総説として、上田和夫、大貫惇睦 著 「重い電子系の物理」：裳華房 (1998)

- [2] K. Satoh, T. Fujita, Y. Maeno, Y. Ōnuki and T. Komatsubara : J. Phys. Soc. Jpn. **58** 1012 (1989).

- [3] A. Sumiyama, Y. Oda, H. Nagano, Y. Ōnuki, K. Shibusaki, T. Komatsubara : J. Phys. Soc. Jpn. **55** 1294 (1986)

- [4] E. Bauer, H. Kaldarar, A. Prokofiev, E. Royanian, A. Amato, J. Sereni, W. Bramer-Escamilla, and I. Bonalde: J. Phys. Soc. Jpn. **76** 051009 (2007).

- [5] T. Shibauchi, M. Nohara, H. A. Katori, Y. Okamoto, Z. Hiroi, and H. Takagi: J. Phys. Soc. Jpn. **76** 073708 (2007).

- [6] W. H. Lee, H. K. Zeng, Y. D. Yao, and Y. Y. Chen: Physica C **266**, 138 (1996).

- [7] 郷地順 兵庫県立大学 修士論文 (2011)

- [8] P. A. Frigeri, D. F. Agterberg, A. Koga and M. Sigrist : Phys. Rev. Lett. **92** 097001 (2004).

- [9] S. S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F. M. Grosche, R. K. W. Haselwimmer, M. J. Steiner, E. Pugh, I. R. Walker, S. R. Julian, P. Monthoux, G. G. Lonzarich, A. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite, and J. Flouquet : Nature **406** 587 (2000).

- [10] D. Aoki, A. Huxley, E. Ressouche, D. Braithwaite, J. Flouquet, J. Brison, E. Lhotel, and C. Paulsen: Nature **416** 613 (2001).

- [11] N. T. Huy, A. Gasparini, D. E. de Nijs, Y. Huang, J. C. Klaasse, T. Gortenmulder, A. de Visser, A. Hamann, T. Görlach, and H. v. Löhneysen: Phys. Rev. Lett. **99** 067006 (2007).

- [12] H. Hegger, C. Pertovic, E. G. Moshopoulou, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, Z. Fisk, and J. D. Thompson: Phys. Rev. Lett. **84** 4986 (2000).

- [13] G. M. Luke, Y. Fudamoto, K. M. Kojima, M. I. Larkin, J. Merrin, B. Nachumi, Y. Uemura, Y. Maeno, Z.Q. Mao, Y. Mori, H. Nakamura and M. Sgrist : *Nature* **394** 558 (1998).
- [14] S. Kasahara, K. Hirata, T. Tamegai, H. Sugawara, D. Kikuchi and H. Sato : *Physica C* **71** 463 (2007).
- [15] Y. Kasahara, T. Iwasawa, H. Shishido, T. Shibauchi, K. Behnia, Y. Haga, T. D. Matsuda, Y. Ōnuki, M. Sgrist and Y. Matsuda : *Phys. Rev. Lett.* **99** 116402 (2007).
- [16] A. Sumiyama, D. Kawakatsu, J. Gouchi, A. Yamaguchi, G. Motoyama, Y. Hirose, R. Settai, and Y. Ōnuki : *J. Phys. Soc. Jpn* **84**, 013702 (2015).
- [17] G.Bruls, D. Weber, B. Wolf, P. Thalmeier, B. Lithi, A. de Visser and A. Menovsky : *Phys. Rev. Lett.* **65** 2294 (1990).
- [18] F. Kromer, R. Helfrich, M. Lang, F. Steglich, C. Langhammer, A. Bach, T. Michels, J. S. Kim, and G. R. Stewart: *Phys. Rev. Lett.* **81** 4476 (1998).
- [19] F. Kromer, M. Lang, N. Oeschler, P. Hinze, C. Langhammer, A. Bach, T. Michels, J. S. Kim, and G. R. Stewart: *Phys. Rev. B* **62** 12477 (2000).
- [20] N. Kimura, R. Settai, Y. Ōnuki, H. Toshima, Y. Etsuji, K. Maezawa, H. Aoki and H. Harima : *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** 3881 (1995).
- [21] R. A. Fisher, S. Kim, B. F. Woodfield, and N. E. Phillips: *Phys. Rev. Lett.* **62** 1411 (1989).
- [22] H. Tou, Y. Kitaoka, K. Asayama, N. Kimura, Y. Ōnuki, E. Yamamoto and K. Maezawa : *Phys. Rev. Lett.* **77** 1374 (1996).
- [23] B. Lussier, B. Ellman, and L. Taillefer: *Phys, Rev. B* **53** 5145 (1996).
- [24] A. Sumiyama, S. Shibata, Y. Oda, N. Kimura, E. Yamamoto, Y. Haga and Y. Ōnuki : *Phys. Rev. Lett.* **81** 5213 (1998).

- [25] D. A. Walko, J. -I. Hong, T. V. Chandrasekhar Rao, Z. Wawrzak, D. N. Seidman, W. P. Halperin, and M. J. Bedzyk: Phys. Rev. B **63** 054522 (2001).
- [26] S. M. Hayden, L. Taillefer, C. Vettier, and J. Flouquet: Phys. Rev. B **46** 8675 (1992).
- [27] R. Joynt: Phys. Rev. Lett. **71** 3015 (1993).
- [28] K. Tenya, M. Ikeda, T. Tayama, T. Sakakibara, E. Yamamoto, K. Maezawa, N. Kimura, R. Settai and Y. Ōnuki : Phys. Rev. Lett. **77** 3193 (1996).
- [29] H. Tou, Y. Kitaoka, K. Ishida, K. Asayama, N. Kimura, Y. Ōnuki, E. Yamamoto, Y. Haga and K. Maezawa : Phys. Rev. Lett. **80** 3129 (1998).
- [30] 藤秀樹 他 : 固体物理 **31** 763 (1996).
- [31] 重い電子系若手秋の学校テキスト(2011)
- [32] J. A. Sauls : J. Low Temp. Phys. **95** 153 (1994).
- [33] M. Sigrist and K. Ueda: Rev. Mod. Phys. **63** 239 (1991).
- [34] C. Broholm, G. Aeppli, R. N. Kleiman, D. R. Harchman, D. J. Bishop, E. Bucher, D. L. Williams, E. J. Ansaldo, and R. H. Heffner: Phys. Rev. Lett. **65** 2062 (1990).
- [35] B. S. Shivaram, T. F. Rosenbaum, and D. G. Hinks: Phys. Rev. Lett. **57** 1259 (1986).
- [36] K. Izawa, Y. Machida, A. Itoh, Y. So, K. Ota, Y. Haga, E. Yamamoto, N. Kimura, Y. Ōnuki, Y. Tsutsumi, and K. Machida: J. Phys. Soc. Jpn. **83** 061013 (2014).
- [37] Y. Tsutsumi, K. Machida, T. Ohmi and M. Ozaki : J. Phys. Soc. Jpn. **81** 074717 (2012).
- [38] S. Kittaka, K. An, T. Sakakibara, Y. Haga, E. Yamamoto, N. Kimura, Y. Ōnuki and K. Machida : J. Phys. Soc. Jpn. **82** 024707 (2013).

- [39] G. M. Luke, A. Keren, L. P. Le, W. D. Wu, Y. J. Uemura, D. A. Bonn, L. Taillefer, J. D. Garrett: *Phys. Phys. Lett.* **71** 1466 (1993).
- [40] W. Higemoto, K. Satoh, N. Nishida, A. Koda, K. Nagamine, Y. Haga, E. Yamamoto, N. Kimura, and Y. Ōnuki: *Physica B* **281** & **282** 984 (2000).
- [41] E. R. Schemm, W. J. Gannon, C. M. Wishme, W. P. Halperin, and A. Kapitulnik : *Science* **345** 190 (2014).
- [42] J. D. Strand, D. J. Van Harlingen, J. B. Kycia and Halperin : *Phys. Rev. Lett.* **103** 197002 (2009).
- [43] J. D. Strand, D. J. Bahr, D. J. Harlingen, J. P. Davis, W. J. Gannon and W. P. Halperin : *Science* **328** 1368 (2010).
- [44] J. Gouchi, A. Sumiyama, G. Motoyama, A. Yamaguchi, N. Kimura, E. Yamamoto, Y. Haga and Y. Ōnuki : *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** 113701 (2012).
- [45] T. Trappmann, H. v. Lohneysen, L. Taillefer : *Phys. Rev. B.* **43** 13714 (1991).
- [46] M. Boukhny, G. L. Bullock and B. S. Shivaram : *Phys. Rev. Lett.* **73** 1707 (1994).
- [47] D. S. Jin, S. A. Carter, B. Ellman, T. F. Rosenbaum, and D. G. Hinks: *Phys. Rev. Lett.* **68** 1597 (1992).
- [48] H. Tou, N. Tsugawa, M. Sera, H. Harima, Y. Haga, and Y. Ōnuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 024705 (2007).
- [49] M. B. Maple, J. W. Chen, S. E. Lambert, Z. Fisk, J. L. Smith, H. R. Ott, J. S. Brooks, and M. J. Naughton: *Phys. Rev. Lett.* **54** 477 (1985).
- [50] D. E. MacLaughlin, C. Tien, W. G. Clark, M. D. Lan, Z. Fisk, J. L. Smith, and H. R. Ott: *Phys. Rev. Lett.* **53** 1833 (1984).
- [51] F. Gross, B. S. Chandrasekhar, D. Einzel, K. Andres, P. J. Hirschfeld, H. R. Ott, J. Beuers, Z. Fisk, and J. L. Smith: *Z. Phys. B – Condensed Matter* **64** 175 (1986).

- [52] Y. Shimizu, S. Kittaka, T. Sakakibara, Y. Haga, E. Yamamoto, H. Amitsuka, Y. Tsutsumi, and K. Machida: Phys. Rev. Lett. **114** 147002 (2015).
- [53] C. Tien and I. M. Jiang: Phys. Rev. B **40** 229 (1989).
- [54] J. E. Sonier, R. H. Heffner, G. D. Morris, D. E. MacLaughlin O. O. Bernal, J. Cooley, J. L. Smith, and J. D. Thompson: Physica B **326** 414 (1986).
- [55] H. R. Ott, H. Rudigier, E. Felder, Z. Fisk, and J. L. Smith: Phys. Rev. B **33** 126 (1986).
- [56] N. Harrison, A. L. Cornelius, H. Harima, K. Takegahara, J. A. Detwiler, G. M. Schmiedeshoff, J. C. Cooley, and J. L. Smith: Phys. Rev. B **61** 1779 (2000).
- [57] R. H. Heffner, J. L. Smith, J. O. Willis, P. Brrer, C. Baines, F. N. Gyax, B. Hitti, E. Lippelt, H. R. Ott, A. Schenck, E. A. Knetsch, J. A. Mydosh, and D. E. MacLaughlin : Phys. Rev. Lett. **65** 2816 (1990).
- [58] Y. Shimizu, Y. Haga, Y. Ikeda, T. Yanagisawa, H. Amitsuka: Phys. Rev. Lett. **109** 217001 (2012).
- [59] A. Barone and G. Paterno : *Physics and Applications of the Josephson Effect* (Wiley, New York, 1982)
- [60] A. Sumiyama, K. Hikawa, J. Gouchi, G. Motoyama, A. Yamaguchi, T. Honma, E. Yamamoto, Y. Haga and Y. Ōnuki : J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 025005.
- [61] 住山昭彦 : 固体物理 **34** 231 (1999).
- [62] 住山昭彦 : 固体物理 **40** 721 (2005).
- [63] Yu. G. Naidyuk and I. K. Yanson: J. Phys.: Condens. Matter **10** 8905 (1998).
- [64] Y. Tanaka and S. Kashiwaya: Phys. Rev. Lett. **74** 3451 (1995).
- [65] W. Wang, M. Yamazaki, K. Lee, and I. Iguchi: Phys. Rev. B **60** 4272 (1999).

- [66] 小林俊一、大塚洋一 著 「低温技術」：東京大学出版会 (1987)
- [67] R. V. Stuart 著 「入門真空・薄膜・スパッタリング」：技報堂出版株式会社 (1985)
- [68] 三浦登 毛利信男 重川秀 著 「極限実験技術」：株式会社朝倉書店 (2003)
- [69] J. Gouchi, A. Sumiyama, A. Yamaguchi, G. Motoyama, N. Kimura, E. Yamamoto, Y. Haga and Y. Ōnuki : submitted to Phys. Rev. Lett.
- [70] S. K. Yip, Y. S. Sun and J. A. Sauls : Czech. J. Phys. Suppl. **46** (1996) 557.
- [71] J. Gouchi, A. Sumiyama, A. Yamaguchi, G. Motoyama, N. Kimura, E. Yamamoto, Y. Haga and Y. Ōnuki : JPS Conf. Proc. **3** 011067 (2014).
- [72] Y. Aoki, A. Sumiyama, G. Motoyama, A. Yamaguchi, Y. Oda, T. Yasuda, R. Settai, and Y. Ōnuki: J. Phys. Soc. Jpn. **80** 065001 (2011).
- [73] F. Gross, B.S. Chandrasekhar, K. Andres, U. Rauchschwalbe, E. Bucher, and B. Lüthi: Physica C **153** 439 (1988).
- [74] L. Gerward: J. Phys. Chem. Solids **46** 925 (1985).
- [75] Y. Hasegawa : J. Phys. Soc. Jpn. **67** 3699 (1998).
- [76] V. B. Geshkenbein and A. I. Larkin : JETP Lett. **43** 395 (1986).
- [77] J. Gouchi, A. Sumiyama, A. Yamaguchi, G. Motoyama, N. Kimura, E. Yamamoto, Y. Haga and Y. Ōnuki : J. Phys.: Conf. Series **592** 012066 (2015).
- [78] G. Goll, H. v. Löhneysen, I. K. Yanson, L. Taillefer: Phys. Rev. Lett. **70** 2008 (1993).
- [79] G. Goll, C. Bruder, H. v. Löhneysen: Phys. Rev. B **52** 6801 (1995).
- [80] G. Goll and H. v. Löhneysen : Physica C **317-318** 82 (1999).

- [81] C. Obermair, G. Goll, H. v. Löhneysen, and L. Taillefer: Phys. Rev. B **57** 7506 (1998).
- [82] U. Fano: Phys. Rev. **124** 1866 (1961).
- [83] G. E. Blonder, M. Tinkham, and T. M. Klapwijk: Phys. Rev. B **25** 4515 (1982).
- [84] Yu. G. Naidyuk, H. v. Löhneysen, G. Goll, I. K. Yanson, and A. A. Menovsky: Europhys. Lett. **33** 557 (1996).
- [85] Y. Tsutsumi: private communication.
- [86] S. Kashiwaya, Y. Tanaka, M. Koyanagi, and K. Kojima: Phys. Rev. B **53** 2667 (1996).
- [87] J. Gouchi, A. Sumiyama, A. Yamaguchi, G. Motoyama, Y. Haga and Y. Ōnuki: J. Phys. Soc. Jpn. **84** 094714 (2015).
- [88] S. Han, K. W. Ng, E. L. Wolf, A. Mills, J. L. Smith, and Z. Fisk: Phys. Rev. Lett. **57** 238 (1986).
- [89] S. Shibata, A. Sumiyama, Y. Oda, Y. Haga, Y. Ōnuki: Phys. Rev. B **60** 3076 (1999).
- [90] Ch. Wälti, H. R. Ott, Z. Fisk, J. L. Smith: Phys. Rev. Lett. **84** 5616 (2000).
- [91] K. Gloos: Phys. Rev. Lett. **85** 5257 (2000).
- [92] Y. Haga, E. Yamamoto, T. Honma, A. Nakamura, M. Hedo, S. Araki, H. Ohkuni, and Y. Ōnuki : Physica B **259-261** 627 (1999).
- [93] P. G. de Gennes, *Superconductivity of Metals and Alloys* (Benjamin, New York, 1966) p.234.
- [94] D. L. Cox and M. Jarrell: J. Phys. Condens. Matter **8** 9825 (1996).

- [95] K. Gloos, J. S. Kim, and G. R. Stewart : *J. Low Temp. Phys.* **102** 325 (1996).
- [90] D. Daghero and R. S. Gonnelli: *Supercond. Sci. Technol.* **23** 043001 (2010).
- [97] S. Sasaki, M. Kriener, K. Segawa, K. Yada, Y. Tanaka, M. Sato, and Y. Ando: *Phys. Rev. Lett.* **107** 217001 (2011).
- [98] Y. Shimizu, A. Pourret, G. Knebel, A. Palaacio-Morales, and D. Aoki: *Phys. Rev. B* **92** 241101(R) (2015).
- [99] R. Troć and V. H. Tran: *J. Magn. Magn. Mater.* **73** 389 (1988).
- [100] M. Vališka, J. Pospíšil, M. Diviš, J. Prokleška, V. Sechovský, and M. M. Abd-Elmeguid: *Phys. Rev. B* **92** 045114 (2015).
- [101] B. Chevalier, B. Lloret, P. Gravereau, B. Buffat, and J. Etourneau: *J. Magn. Magn. Mater.* **75** 13 (1988).
- [102] F. R. de Boer, E. Bruck, J. C. P. Klaasse, H. Nakotte, K. H. J. Buschow, L. Havela, V. Sechovsky, P. Nozar, E. Sugiura, M. Ono, M. Date, and A. Yamagishi: *J. Appl. Phys.* **69** 4702 (1991).
- [103] Y. Ōnuki, I. Ukon, S. W. Yun, I. Umehara, K. Satoh, T. Fukuhara, H. Sato, S. Takayanagi, M. Shikama, and A. Ochiai: *J. Phys. Soc. Jpn.* **61** 293 (1992).
- [104] A. Harada, S. Kawasaki, H. Mukuda, Y. Kitaoka, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Ōnuki, K. M. Itoh, E. E. Haller, and H. Harima: *Phys. Rev. B* **75** 140502(R) (2007).
- [105] T. Terashima, K. Enomoto, T. Konoike, T. Matsumoto, S. Uji, N. Kimura, M. Endo, T. Komatsubara, H. Aoki, and K. Maezawa: *Phys. Rev. B* **73** 140406(R) (2006).
- [106] H. Kotegawa, A. Harada, S. Kawasaki, Y. Kawasaki, Y. Kitaoka, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Ōnuki, K. M. Itoh, E. E. Haller, and H. Harima: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** 705 (2005).

- [107] T. Hattori, Y. Ihara, Y. Nakai, K. Ishida, Y. Tada, S. Fujimoto, N. Kawakami, E. Osaki, K. Deguchi, N. K. Sato, and I. Satoh: *Phys. Rev. Lett.* **108** 066403 (2012).
- [108] D. Aoki and J. Flouquet: *J. Phys. Soc. Jpn.* **83** 061011 (2014).
- [109] N. T. Huy, Y. K. Huang, and A. de Visser: *J. Magn. Magn. Mater.* **321** 2691 (2009).

論文リスト

・雑誌

1. Jun Gouchi, Akihiko Sumiyama, Gaku Motoyama, Akira Yamaguchi, Noriaki Kimura, Etsuji Yamamoto, Yoshinori Haga, and Yoshichika Ōnuki
Measurement of the Josephson Effect of Heavy-Fermion Superconductor UPt_3 as a Test of the Odd-Parity Order Parameter
J. Phys. Soc. Jpn **81**, 113701 (2012).
2. Akihiko Sumiyama, Kazuyoshi Hikawa, Jun Gouchi, Gaku Motoyama, Akira Yamaguchi, Tetsuo Honma, Etsuji Yamamoto, Yoshinori Haga, and Yoshichika Ōnuki
Magnetic-Field Modulation of the Josephson Effect between URu_2Si_2 and Al
J. Phys. Soc. Jpn **82**, 025005 (2013).
3. Akihiko Sumiyama, Daichi Kawakatsu, Jun Gouchi, Akira Yamaguchi, Gaku Motoyama, Yusuke Hirose, Rikio Settai, and Yoshichika Ōnuki
Spontaneous Magnetization of Non-centrosymmetric Superconductor $LaNiC_2$
J. Phys. Soc. Jpn **84**, 013702 (2015).
4. Jun Gouchi, Akihiko Sumiyama, Gaku Motoyama, Akira Yamaguchi, Yoshinori Haga, and Yoshichika Ōnuki
Josephson Effect and Point-Contact Spectroscopy Studies of the Anomaly Observed in the Superconducting State of the Heavy-Fermion Compound UBe_{13}
J. Phys. Soc. Jpn **84**, 094714 (2015).
5. Akihiko Sumiyama, Daichi Kawakatsu, Jun Gouchi, Akira Yamaguchi, Gaku Motoyama, Yusuke Hirose, Rikio Settai, and Yoshichika Ōnuki
Test of Spontaneous Magnetization of Non-centrosymmetric Superconductor $LaIrSi_3$
J. Phys. Soc. Jpn **85**, 025002 (2016).

6. Jun Gouchi, Akihiko Sumiyama, Gaku Motoyama, Akira Yamaguchi, Noriaki Kimura, Etsuji Yamamoto, Yoshinori Haga, and Yoshichika Ōnuki
Unusual pressure evolution of the Meissner and Josephson effects in heavy-fermion superconductor UPt_3
Submitted.

• プロシーディング

1. Jun Gouchi, Akihiko Sumiyama, Akira Yamaguchi, Gaku Motoyama, Noriaki Kimura, Etsuji Yamamoto, Yoshinori Haga, and Yoshichika Ōnuki
Josephson Effect between UPt_3 and Conventional Superconductors under Pressure
JPS Conference Proceeding **3**, 011067 (2014).

2. Akihiko Sumiyama, Daichi Kawakatsu, Jun Gouchi, Akira Yamaguchi, Gaku Motoyama, Yusuke Hirose, Rikio Settai, and Yoshichika Ōnuki
Search for Spontaneous Magnetization of Superconductors with Broken Time-Reversal Symmetry
JPS Conference Proceeding **3**, 015017 (2014).

3. Jun Gouchi, Akihiko Sumiyama, Akira Yamaguchi, Gaku Motoyama, Noriaki Kimura, Etsuji Yamamoto, Yoshinori Haga, and Yoshichika Ōnuki
Search for Superconducting Energy Gap in UPt_3 by Point-Contact Spectroscopy
J. Phys. Conf. Series **592**, 012066 (2015).