

①  
学位論文

銅酸化物高温超伝導体の表面における  
超伝導対称性の研究

～ $t$ - $J$  模型に基づいたアプローチ～

田沼 慶忠

新潟大学大学院自然科学研究科博士後期課程  
エネルギー基礎科学専攻

2000 年



## 謝辞

本論文は、名古屋大学大学院工学研究科応用物理学専攻の田仲由喜夫助教授の御指導の下で行った、博士後期課程の3年間の研究成果をまとめたものです。

本研究を行うにあたり、終始変わらぬ御指導下さいました田仲由喜夫助教授に深く感謝いたします。私が、高温超伝導の物性分野で活躍されている田仲由喜夫助教授の下で、学部生の頃から博士後期課程までの間、研究を行うことができたのは何事にも代え難い貴重な経験でありました。名古屋大学大学院工学研究科へ転出されてからも、私が研究を変わりなく続けることができたのは、田仲由喜夫助教授の心暖かな御指導の御蔭であることを、ここに記して、深く感謝いたします。

東京大学大学院総合文化研究科の小形正男助教授と電子技術総合研究所の柏谷聡氏には、研究を進めていくにあたって、無知な学生である私に親切丁寧な御指導と助言を与えてくださり、自身の持っている能力以上の論文を出版できたことにこの場を借りて、深く感謝いたします。

論文審査の過程で、御指導と助言を頂きました新潟大学大学院自然科学研究科の長谷川彰教授、小林迪助教授、後藤輝孝教授、家富洋助教授、草部浩一助教授に感謝いたします。長谷川彰教授、草部浩一助教授、大学院生の真栄平孝祐氏には御多忙の中、私に必要な書類等を新潟大学から名古屋大学へ郵送して頂いたりして、御手数をお掛けしました。

名古屋大学大学院工学研究科の井上順一郎教授、伊藤博介助手には、私を委託研究学生として暖かく迎えてもらい、研究環境を提供して頂きました。東京工業大学大学院理工学研究科の井口家成教授には、計算環境と本論文の理論計算との比較のための実験データを与えてくださったことに、深く感謝の意を表します。

CRESTの土浦宏紀博士には、日頃から有益な御討論と、貴重なご意見を頂いたことに深く感謝いたします。また、井上研究室の吉田亘克氏、そして学生の皆様には日常の学生生活などの充実した日々を送ることを共に過ごすことができたことを感謝いたします。

新潟大学理学部物理学科の事務室の西沢さん、中田さん、新潟大学大学院自然科学研究科総務係の青山さん、土田さん、名古屋大学大学院工学研究科の井上研究室秘書の飯野さん、応用物理事務室の方々には事務的な仕事を引き受け、迅速に処理してくださりました。ここに深く感謝の意を表します。

本研究は、日本学術振興会の研究奨励金並びに特別研究奨励費の経済的支援の下に行われていることを明記します。経済的支援をして下さった貴会に感謝いたします。

最後に、今まで学生生活を支援してくれた両親に深く感謝いたします。



## 概要

間もなく、今世紀が終わり、21世紀へと地球上の万物が歩み始めようとしている。20世紀は、第1次、及び第2次世界大戦に代表される「戦争の時代」でありまた今なお隆盛を続けている「物質文明の時代」でもある。激動した20世紀において物理学上重要な発見があいついだ。特に量子力学の誕生は人類の最大の遺産の一つともいえよう。

量子力学の誕生によって物質に対するミクロな理解が深まり固体物性物理学は革命的に進歩した。固体物性物理学は、物質文明の象徴ともいべきエレクトロニクスに、大きく貢献してきた。特に、20世紀の固体物理の主役の1つは半導体であった。半導体物理は量子力学のおかげで、基礎物性は裏打ちされ、さらに微細加工技術の進歩によりその実用化は着実に進展している。半導体物理で培われた技術革新は、トランジスタの発明に始まり、その後集積回路へと発展し、現在ではパーソナル・コンピュータや携帯電話などは、一般の家庭にまで普及し通信や情報分野にまで影響を及ぼすに至っている。インターネットの発展と共に、大容量のマルチメディア・ハードウェアや高度な技術の要求や発展は、次世紀にそのまま続く勢いである。20世紀の終わりに登場した銅酸化物高温超伝導体は超伝導の実用化の時代が訪れることを人類に可能にした。その実用化の可能性を秘めたデバイス接合などを作製する以上、その表面及び界面でどんな物性が繰り広げられているのかということを把握された上で進めなくてはならないその過程において従来の半導体物理とは異なった、酸化物系の理論、即ち強相関電子系の理論を我々は構築しないといけないという問題に直面している。

本研究で行っている銅酸化物高温超伝導体の表面における超伝導対称性の研究は、今後新しく発展が期待される高温超伝導エレクトロニクスの物理の基礎理論の出発点になるであろう。



## 目次

第1章 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 銅酸化物高温超伝導体の結晶構造と相図	2
1.3 銅酸化物高温超伝導体の電子状態と $t$ - $J$ 模型	7
1.4 銅酸化物高温超伝導体の超伝導クーバー対の対称性	9
1.4.1 超伝導クーバー対の対称性	9
1.4.2 $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導ペアの理論的解釈	12
1.4.3 銅酸化物高温超伝導体に対する実験	15
1.4.4 トンネル分光における $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導ペアの可能性	19
1.5 表面の乱れと表面近傍で形成される時間反転対称性が破れた状態	27
1.6 本論文の構成と概要	33
第2章 模型と定式化	35
2.1 銅酸化物高温超伝導体の有効ハミルトニアン	35
2.2 $t$ - $J$ 模型の数値計算	36
2.3 スレーブボゾン法と Gutzwiller 近似による方法	37
2.4 拡張型 $t$ - $J$ 模型とフェルミ面	41
2.5 表面に対する有効ハミルトニアンと局所状態密度の定式化	43
第3章 計算結果 (I)	51
3.1 なめらかな (100) 表面	51
3.2 なめらかな (110) 表面	54
3.3 $1 \times 2$ ジグザグ表面	59
3.4 ステップ構造を持つ (100) 表面	63
第4章 計算結果 (II)	67
4.1 緒言	67
4.2 空間的に振動している $d+s$ -波超伝導状態: Ogata 状態	68
4.3 定式化	71
4.4 計算結果	76



第5章 結論	81
5.1 第3章のまとめ	81
5.2 第4章のまとめ	82
5.3 将来の問題	83
参考文献	85

## 第1章 序論

### 1.1 緒言

超伝導現象は、Kamerling Onnes により水銀の電気抵抗が転移温度  $T_c = 4.2\text{K}$  で、突然ゼロになる現象として 1911 年に観測された [1]。その後、Meissner-Ochsenfeld 効果 [2]、ロンドン理論 [3]、Ginzburg-Landau 理論 (GL 理論) [4]、そして Abrikosov の第 II 種超伝導体の理論が登場した [5]。しかし超伝導現象に関する微視的な理論は、1957 年の BCS 理論 [6] の登場まで、半世紀近くもの期間を必要とした。BCS 理論とは、Bardeen、Cooper と Schrieffer により微視的に超伝導現象の原因を究明した理論である。この理論によると、自由に運動する金属内では、 $(\mathbf{k} \uparrow)$  という波数とスピンを持った電子と  $(-\mathbf{k} \downarrow)$  の電子とが対形成し (クーバー対)、電子-格子相互作用を通じて、電子間でフォノンを授受することによって実効的な引力が生じると考えられている。さらに、その引力によって形成されたクーバー対は、

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \langle c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle \quad (1.1)$$

という秩序変数で説明されている。ここで、 $c_{\mathbf{k}\sigma}$  は、波数  $\mathbf{k}$ 、スピン  $\sigma$  を持つ電子の消滅演算子である。また、BCS 理論では、クーバー対のスピン 1 重項で、相対角運動量がゼロの状態にあるので、s-波の超伝導状態と呼ばれている。BCS 理論の出現以降、磁束の量子化の発見 [7, 8] や、ジョセフソン効果の発見 [9] へと超伝導の物理学は発展していった。多くの超伝導現象は、この BCS 理論を用いることで説明することができた。

1986 年に、Bednorz と Müller が、銅酸化物高温超伝導体  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  を発見した [10]。それまで BCS 理論の上限の転移温度がせいぜい  $T_c \sim 30\text{K}$  と考えられていたのに対して、その上限の転移温度を越える物質が彼らの発見以降、続々と登場したために多くの人々が魅了された。また、数多くの種類の高温超伝導体が存在することもわかってきた。多くの実験家及び理論家がそれらの物質の研究を行うことで、高温超伝導体に関する研究は応用面からもまた基礎的な側面からも進展し続けている。しかしながら、多くの努力や膨大な研究成果があるにも関わらず、銅酸化物高温超伝導体の発現機構やクーバー対形成のメカニズムの解明という重要な問題については、完全な理論が未だに確立していない。

従来の金属系超伝導体の超伝導状態の性質を説明できると立証された BCS 理論の考え方は、まだ未解明である銅酸化物の超伝導状態の発現機構を理解する上においても重要である。銅酸化物高温超伝導体で見つかっている実験事実をこの理論で説明できるのか否か、あるいは新しい理論を構築する必要があるのかといった超伝導状態の問題を考える上で、BCS 理論は必要不可欠である。BCS 理論では引力相互作用の起源を電子-格子相互作用としており、そのままの考え方で強相関電子系である銅酸化物高温超伝導体のクーバー対を形成す



る引力相互作用の起源を説明することは難しいかもしれない。しかしクーパー対が2つの電子から形成されたり、対が超伝導状態でボーズ凝縮するといった超伝導現象を説明する基本的な考え方は銅酸化物高温超伝導体の超伝導物性を考えていく上で有用であろうと一般に信じられている。本研究においても、このBCS理論の概念を基礎として、銅酸化物高温超伝導体の表面近傍の準粒子状態を調べるための数値的計算を行っている。もし銅酸化物高温超伝導体の根本的理論としてBCS理論が適合しないならば、新しい理論の構築をする必要があり、来世紀へ残された課題となるであろう。

これまでに数多くの研究者の研究を通じて明らかになった高温超伝導状態を示す多くの物質に共通して言える特徴を列挙してみる: (i) 銅と酸素を基本元素とする層状ペロブスカイト構造で、2次元性の $\text{CuO}_2$ 面を有し、その面内の電子間のクーロン相互作用が大きな強相関電子系である。元素置換とホールのドーピングが異なる層で起こっている。; (ii) 母物質は反強磁性絶縁体で、ホールをドーピングすることにより $\text{CuO}_2$ 面が電気伝導性を示すようになり、超伝導状態が現れる。; (iii) 高温超伝導体は、従来の超伝導体に比べて非常に短いコヒーレンス長を持つ。; (iv) 超伝導のクーパー対の対称性が従来の金属系超伝導体が等方的な $s$ -波対称性に対して、ほとんどの銅酸化物高温超伝導体( $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ を除く)は、異方的な $d_{x^2-y^2}$ -波対称性を持っている。; これらの特徴があるため、超伝導及び常伝導状態に従来の金属的な超伝導体では観測されない異常な振る舞いが見受けられる。

## 1.2 銅酸化物高温超伝導体の結晶構造と相図

銅酸化物高温超伝導体は層状構造を持ち、様々な高温超伝導現象が2次元の $\text{CuO}_2$ 面で繰り広げられる。その $\text{CuO}_2$ 面を $ab$ -面と呼び、それに垂直な方向を $c$ -軸と呼ぶ。図1.1に示されるように、 $\text{CuO}_2$ 面は、 $\text{Cu}^{2+}$ イオンとその周囲の4つの $\text{O}^{2-}$ イオンから形成される。この $\text{CuO}_2$ 面は両側をブロック層と呼ばれる層に挟まれ、それが交互に積み重なっている。図1.1では、XとYがブロック層に対応する。 $\text{CuO}_2$ 面は全体として、負の電荷を持ち、ブロック層は正の電荷を持つ。 $c$ -軸方向に、正負の電荷が交互に積層している。

ブロック層内で元素置換すると、1個の電子が余分になり、結晶全体で電気的中性を保つために $\text{CuO}_2$ 面から電子がCu原子あたり1個減少する。言い換えると、 $\text{CuO}_2$ 面に1個のホールがドーピングされることになる。銅酸化物高温超伝導体は元素の一部を置換するか、酸素量を変化させてホールをドーピングすることによって超伝導状態が出現する。

- $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  [12] と  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  [13]

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  は、しばしばLSCO系とNCCO系とそれぞれ略称される。図1.2(a)と(b)にそれぞれ、LSCO系とNCCO系の結晶構造を、図1.3にLSCO系とNCCO系の相図を示した。LSCO系は希土類元素の $\text{La}^{3+}$ を $\text{Sr}^{2+}$ に置換することにより、 $\text{CuO}_2$ 面にホールがドーピングされ超伝導相が実現する。ホールがドーピングされていない場合のLSCO系は金属的な電気伝導を示さず、低温で反強磁性体である。結晶構造は層状ペロブスカイト構造で、銅Cuの周りを6個の酸素Oが八面体状

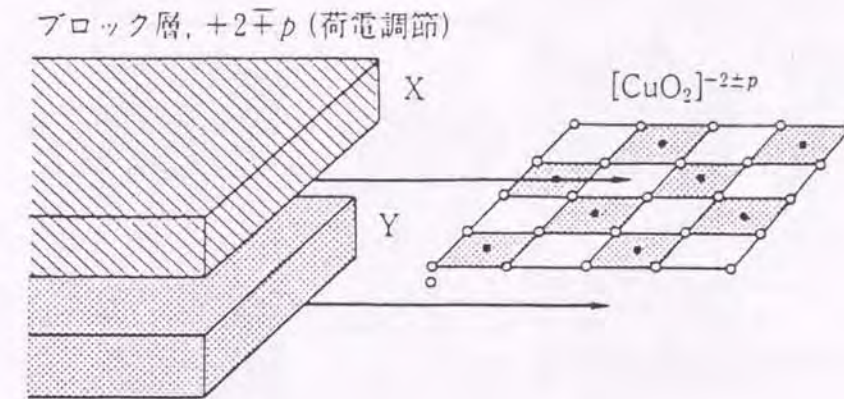


図 1.1  $\text{CuO}_2$ 面とブロック層(XとY)の層状構造[11]。

に取り囲んでいる。高温超伝導を担う $\text{CuO}_2$ 面と $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ のブロック層が $c$ -軸方向に交互に積層している。LSCO系の超伝導転移温度は37Kである。

NCCO系は、十倉ら[13]により発見され、 $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ にCeをドーピングして超伝導状態が出現する。 $\text{Nd}^{3+}$ を $\text{Ce}^{4+}$ で元素置換するため、 $\text{CuO}_2$ 面にドーピングされるのはホールではなく電子である。NCCO系の超伝導転移温度は30Kである。LSCO系とNCCO系は同程度のネール温度の反強磁性相を持っている。NCCO系のような高温超伝導体の存在は、ホールと電子をドーピングするという効果が本質的に同等であることを認識させている。

- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  [14, 15]

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ は、YBCO系と略記される。YBCO系の超伝導転移温度は液体窒素の転移温度よりも高く、90Kであることが特徴的である。図1.4にYBCO系の結晶構造を示す。YBCO系は単位セル中に2つの $\text{CuO}_2$ 面を持ち、 $\text{Y}^{3+}$ イオンによって分離されている。LSCO系の結晶構造に比べて複雑である。YBCO系は1次元のCu-O鎖が存在しているが、このCu-O鎖は他の高温超伝導体に共通して存在しているわけではないので、超伝導状態のメカニズムに直接寄与しているとは考えられていない。 $\delta=0$ の場合に、Cu-O鎖は存在せず、 $\delta=1$ の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ でCu-O鎖が形成される。1次元のCu-O鎖中の酸素は系のホール濃度と深く関係し、酸素量 $\delta$ の制御に応じて、ホールが $\text{CuO}_2$ 面内にドーピングされる。 $\text{CuO}_2$ 面内にホールがドーピングされるという点は、LSCO系やYBCO系だけでなく他の銅酸化物高温超伝導体にも共通する点である。図1.5にYBCO系の相図を示す。YBCO系の相図は幾何学的にはLSCO系の相図と同



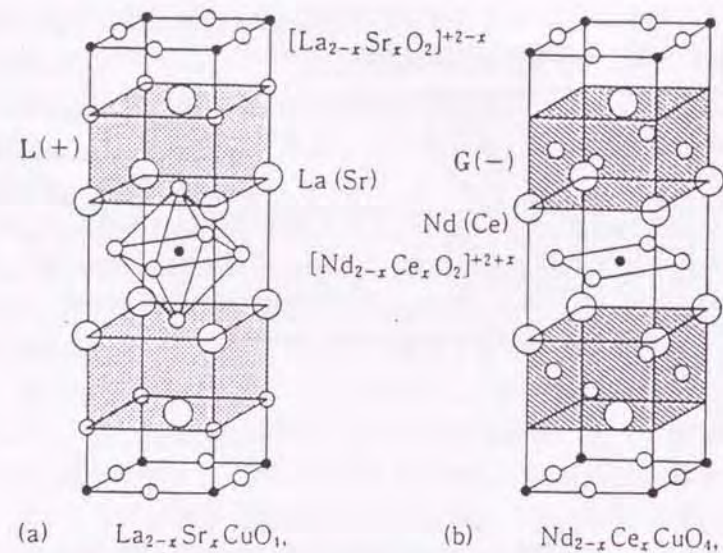


図 1.2 (a)  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の結晶構造と (b)  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  の結晶構造 [11]。

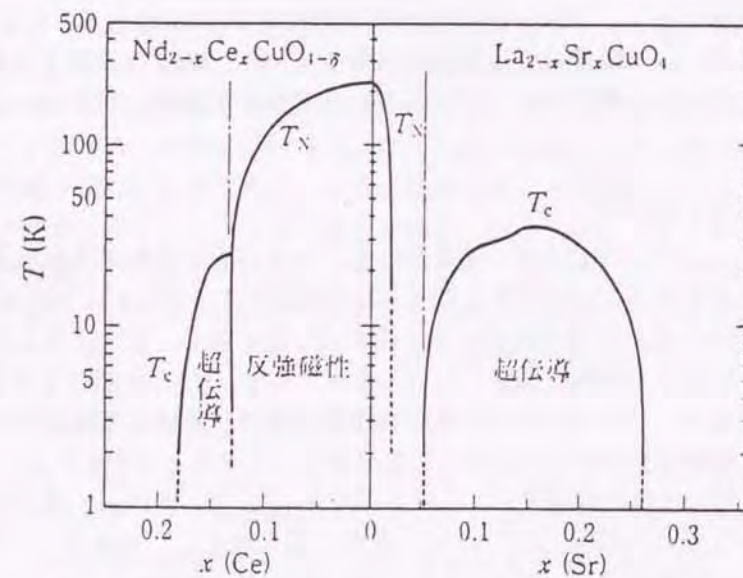


図 1.3  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  と  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  の相図 [11]。

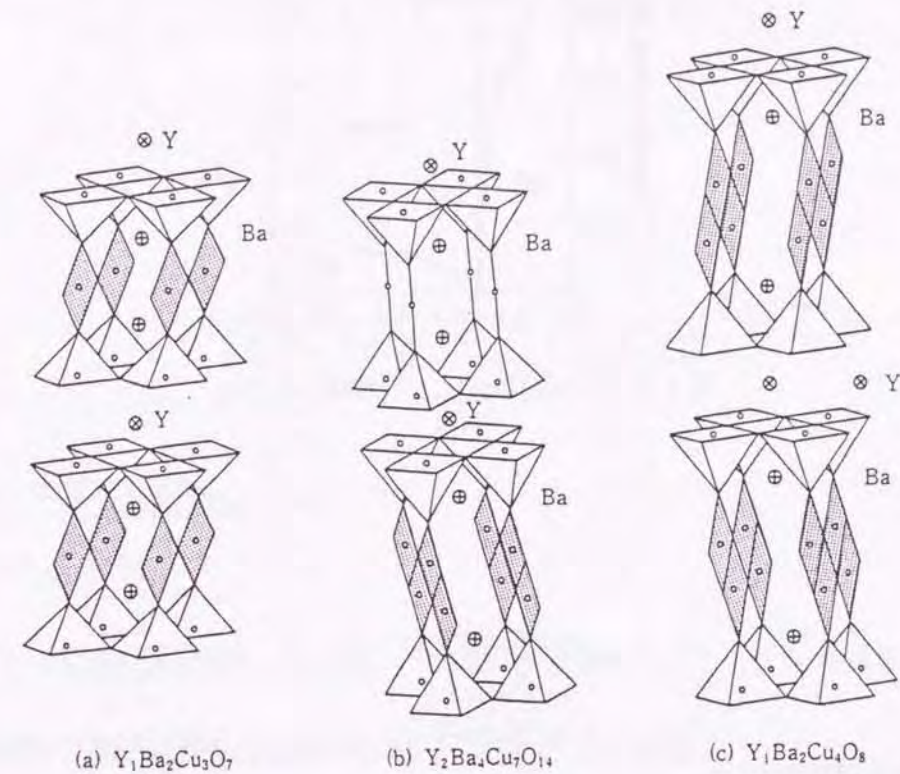


図 1.4  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  の結晶構造 [11]。

じである。

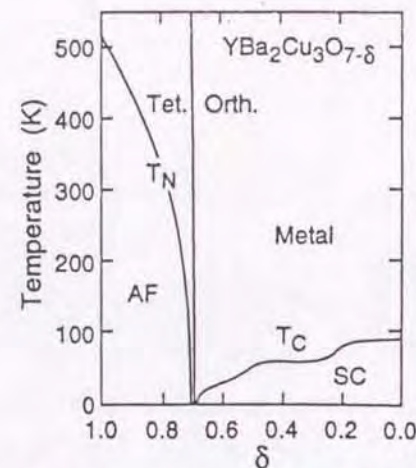
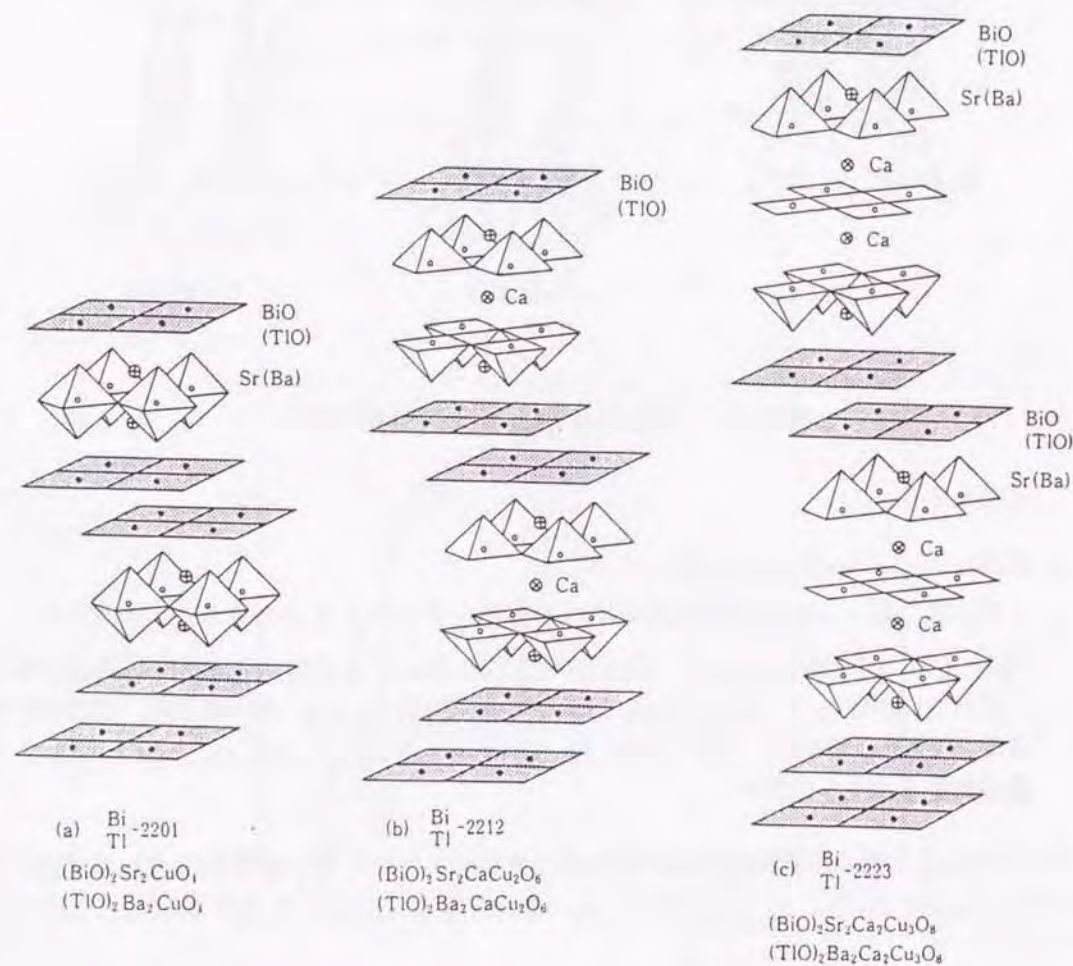
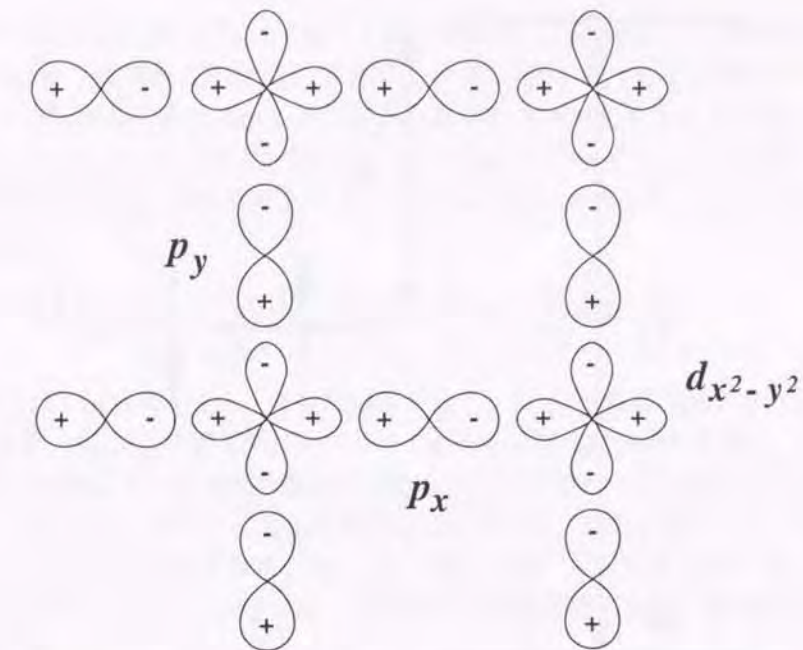
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$  [18, 19, 20]

この分類に属する物質は組成式の中の  $n$  を変化させることができる。

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$  は、Bi 系や BSCCO 系などと総称されるが、 $n$  の値の変化により Bi-2201 ( $n=1$ )、Bi-2212 ( $n=2$ )、Bi-2223 ( $n=3$ ) と分類され、超伝導転移温度  $T_c$  はそれぞれ 20、80、110K である。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$  ( $n=1, 2, 3$ ) の結晶構造を図 1.6 に示す。

上述した以外に、様々な銅酸化物高温超伝導体が発見されている。最高超伝導転移温度を持つ  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$  は、 $T_c = 134\text{K}$  で [21]、高圧下では 164K に上昇する [22] ことが知られている。



図 1.5 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+δ</sub> の相図 [16, 17]。図 1.6 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>4+2n+δ</sub> の結晶構造 [11]。図 1.7: CuO<sub>2</sub> 面の電子状態。Cu イオンの  $3d_{x^2-y^2}$  軌道と O イオンの  $2p$  軌道を示す。1.3 銅酸化物高温超伝導体の電子状態と  $t$ - $J$  模型

1.2 節では、銅酸化物高温超伝導体には共通して 2 次元の CuO<sub>2</sub> 面が存在していて、低温においてホールがドーピングすることにより反強磁性状態から超伝導状態へ転移することを述べた。様々な銅酸化物の物性を構築しているのは 2 次元の CuO<sub>2</sub> 面であると考えられている。この節では、図 1.7 で示されるような高温超伝導を担う CuO<sub>2</sub> 面の電子状態について述べる。

CuO<sub>2</sub> 面にホールがドーピングされていない場合、銅 Cu は Cu<sup>2+</sup> イオンをとり、酸素 O は O<sup>2-</sup> イオンをとる。Cu<sup>2+</sup> イオンの電子状態は  $(3d)^9$  で、9 個の  $3d$  電子が最外殻に占有されている。 $3d$  軌道はスピンの自由度を含めて 10 個の電子を収容することができるので、Cu<sup>2+</sup> イオンは 1 個のホールを持っていることになる。一方、Cu<sup>2+</sup> イオンを取り囲む O<sup>2-</sup> イオンの  $2p$  軌道は 6 個のすべての電子に占有されている。真空中におかれた Cu<sup>2+</sup> イオンは 5 重に縮退した  $3d$  軌道を持つが、結晶内では真空中よりも対称性が悪くなるために  $3d$  軌道の縮退が解けてしまい、結晶場による縮退した 5 つの  $3d$  軌道の分裂が起こる。この結晶場の分裂により、Cu<sup>2+</sup> イオン中の 1 個のホールは  $3d_{x^2-y^2}$  軌道に存在していると考えられる。バンド理論によれば、 $3d_{x^2-y^2}$  軌道のバンドに半分電子が詰まった状態であるので金属になるはずである。しかしながら、実際の銅酸化物は絶縁体である。Cu イオンと O<sub>2</sub> イオンに対するエネルギー準位を、図 1.8 に示してみる。O イオンの  $2p$  軌道に比べて、Cu イオンの  $3d_{x^2-y^2}$  軌道の方がエネルギーが低い。しかし、 $3d_{x^2-y^2}$  軌道に電子をもう 1 個詰めて Cu<sup>1+</sup>



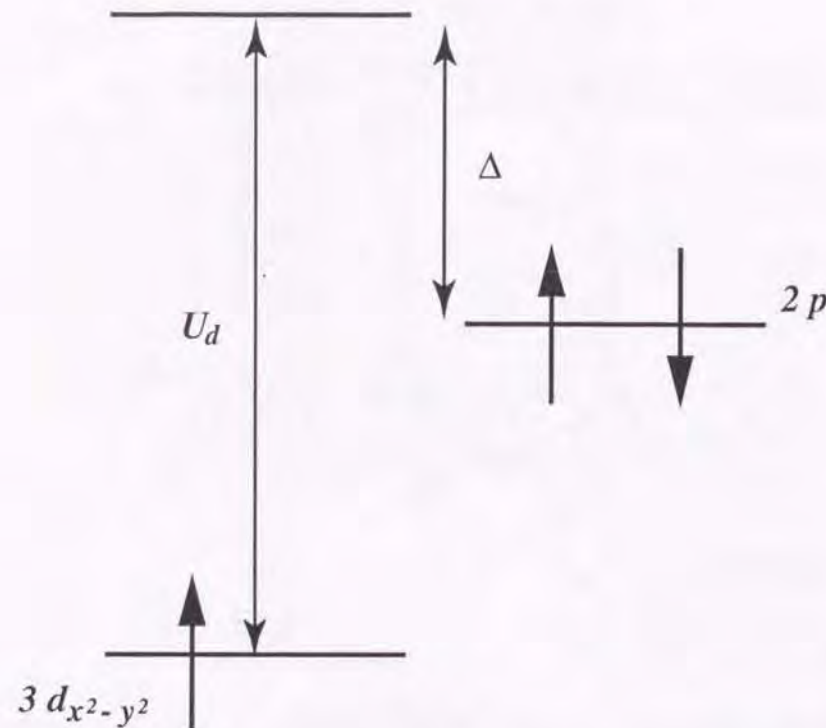


図 1.8: Cu イオンと O イオンのエネルギー準位。黒い矢印は電子のスピンを表す。

にしようとする、電子間のクーロン反発力  $U_d$  のためにエネルギーが高くなる。この反発力の効果を電子相関と呼ぶ。そのため  $3d_{x^2-y^2}$  軌道は  $2p$  軌道よりもエネルギーが低いにも関わらず、1 個のホールが存在が許される。磁気的に見ると、Cu イオンに 1 個のホールが存在するので、 $S = 1/2$  の局在スピンの各 Cu イオンサイトに存在することになる。図 1.8 で示されるように、 $O_2$  イオンから Cu イオンへ電子が跳び移る場合、この電荷移動エネルギーは  $\Delta$  だけ増加する。 $U_d > \Delta$  という場合のように、電子の跳び移りは可能ではあるが、実際上、電子は結晶中を運動することはできず、各イオンに局在している状態に対応する物質を電荷移動型絶縁体という。銅酸化物高温超伝導体はこの電荷移動型絶縁体に属する。一方、 $U_d < \Delta$  という場合に対応する物質はモットーハバード型絶縁体と呼ばれる。例えば、 $Ti_2O_3$  や  $V_2O_3$  などが代表的なモットーハバード型絶縁体である。

元素置換によって、 $CuO_2$  面にホールがドーピングされることを 1.2 節で述べた。図 1.8 から、O イオン上の電子が取り去られ、 $CuO_2$  面にホールがドーピングされることがわかる。このホールが結晶中を運動すると電気伝導性が現れる。ドーピングされた O イオン上のホールは  $S = 1/2$  のスピンを持っているため、隣の Cu イオンとの間に反強磁性超交換相互作用が働く。従って、そのホールは隣の Cu イオンのスピンと反強磁性結合をし、スピン 1 重項状態を形成する。結晶構造の特徴を反映して、1 個の Cu イオンの周りに 4 個の O イオンが分布した O イオン上のホールと Cu イオン上のホールの間に 1 重項を形成したほうが最も安定化しやす

いと考えられる。この形成されたスピン 1 重項状態は、Zhang-Rice 1 重項と呼ばれる [23]。この Zhang-Rice 1 重項形成の結果、1 個の O イオン上のホールは 1 個の Cu イオンのスピンを消し去り、代わりにその Cu イオンに正の電荷をドーピングしたことに等価となる。この正電荷、つまり Zhang-Rice 1 重項状態のホールの運動エネルギーを  $t$  と表示し、スピン間に働く反強磁性超交換相互作用の大きさを  $J$  と表示する。そのため、このような理論モデルを  $t$ - $J$  模型という。

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (\tilde{c}_{i\sigma}^\dagger \tilde{c}_{j\sigma} + \text{H.c.}) + J \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.2)$$

ここで、 $i$  と  $j$  は  $CuO_2$  面の Cu イオンの位置を表し、 $\langle i,j \rangle$  は最隣接格子点間のペア上で和をとることを表す。式 (1.2) の第 1 項はホールの Cu サイト間の跳び移りを表す。このホールの運動が Cu サイトにあるスピンを担う電子の運動を引き起こすので、2 個のホールが同じ格子点を占有することはない。即ち、二重占有が禁止されている。この性質は、 $\tilde{c}_{i\sigma} = c_{i\sigma}(1 - n_{i-\sigma})$ 、 $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$  を用いて反映される。式 (1.2) の第 2 項は、Cu サイト間に働く反強磁性超交換相互作用を表す。だいたい  $t/J = 3 \sim 4$  が現実の銅酸化物高温超伝導体に対応していると考えられている。

## 1.4 銅酸化物高温超伝導体の超伝導クーバー対の対称性

### 1.4.1 超伝導クーバー対の対称性

この節では、超伝導クーバー対の対称性について述べる。2 個の電子は互いに反平行スピンを持つものとし、クーバー対の全運動量がゼロのスピン 1 重項状態の超伝導状態を考える。有効ハミルトニアンを、

$$\mathcal{H}_{BCS} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow} \quad (1.3)$$

とする。ここで、 $\xi_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}} - \mu$  は化学ポテンシャル  $\mu$  から測ったエネルギーである。第 2 項の  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  は有効引力相互作用である。

次に、超伝導状態を記述するために、式 (1.1) の秩序変数を導入し、式 (1.3) に平均場近似を行う。

$$\mathcal{H}_{BCS}^{MF} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{\mathbf{k}} \Delta(\mathbf{k}) (c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger + \text{H.c.}) + \sum_{\mathbf{k}} \Delta(\mathbf{k}) (c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger) \quad (1.4)$$

ここで、 $\Delta(\mathbf{k})$  はギャップ関数、またはペアポテンシャルと呼ばれ、

$$\Delta(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \langle c_{\mathbf{k}'\uparrow} c_{-\mathbf{k}'\downarrow} \rangle \quad (1.5)$$

で与えられる。一般にペアポテンシャルは、2 つの座標  $\mathbf{r}$  と  $\mathbf{r}'$  を用いて  $\Delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  という形で表され、一様な超伝導状態においては、相対座標  $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$  の関数として書くことができる。ペ



アポテンシャル  $\Delta(\mathbf{k})$  は、相対座標  $\mathbf{r}-\mathbf{r}'$  に関してフーリエ変換された関数で、波数  $\mathbf{k}$  に依存する。式 (1.4) を南部表示を使い、定数項を除くことを考慮すれば、

$$\mathcal{H}_{\text{BCS}}^{\text{MF}} = \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger & c_{-\mathbf{k}\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_{\mathbf{k}} & \Delta(\mathbf{k}) \\ \Delta(\mathbf{k})^* & -\xi_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow} \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

と書くことができる。式 (1.6) は、 $c^\dagger$ 、 $c$  についての 2 次形式だから、Bogoliubov 変換

$$\begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow} \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} & -v_{\mathbf{k}} \\ v_{\mathbf{k}} & u_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{k}\uparrow} \\ \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

によって対角化することができる。ここで、 $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$  とおくと、新しい演算子  $\alpha_{\mathbf{k}\uparrow}$ 、 $\alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger$  もフェルミ粒子の反交換関係を満足する。

$$\{\alpha_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, \alpha_{\mathbf{k}'\sigma'}\} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{\sigma\sigma'}, \quad \{\alpha_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, \alpha_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger\} = \{\alpha_{\mathbf{k}\sigma}, \alpha_{\mathbf{k}'\sigma'}\} = 0 \quad (1.8)$$

この対角化を実行すると、

$$|u_{\mathbf{k}}|^2 = \frac{1}{2} \left[ 1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E(\mathbf{k})} \right] \quad (1.9)$$

$$|v_{\mathbf{k}}|^2 = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E(\mathbf{k})} \right] \quad (1.10)$$

$$E(\mathbf{k}) = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta(\mathbf{k})|^2} \quad (1.11)$$

となり、対角化されたハミルトニアンは、

$$\mathcal{H}_{\text{BCS}} = W_{\text{GS}} + \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) (\alpha_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}\uparrow} + \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}) \quad (1.12)$$

$$W_{\text{GS}} = \sum_{\mathbf{k}} [2\xi_{\mathbf{k}}^2 |v_{\mathbf{k}}|^2 - \Delta(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^*] \quad (1.13)$$

と与えられる。式 (1.12) の右辺の第 2 項は基底エネルギーからの準粒子の励起エネルギーを与える。

準粒子は自由なフェルミ粒子で、熱平衡状態にある超伝導状態において、準粒子数の統計平均は以下のようなフェルミ分布関数で与えられる。

$$\langle \alpha_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = f[E(\mathbf{k})] = \frac{1}{e^{E(\mathbf{k})/k_{\text{B}}T} + 1} \quad (1.14)$$

式 (1.7) と (1.14) から、

$$\langle \alpha_{\mathbf{k}\uparrow} \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle = \frac{\Delta(\mathbf{k})}{2E(\mathbf{k})} \tanh \left[ \frac{E(\mathbf{k})}{2k_{\text{B}}T} \right] \quad (1.15)$$

となる。そうすると、式 (1.5) の  $\Delta(\mathbf{k})$  は、

$$\Delta(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{\Delta(\mathbf{k}')}{2E(\mathbf{k}')} \tanh \left[ \frac{E(\mathbf{k}')}{2k_{\text{B}}T} \right] \quad (1.16)$$

となり、いわゆるギャップ方程式が得られる。式 (1.16) のギャップ方程式中の  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  を球面調和関数を用いて展開すれば、ペアポテンシャル  $\Delta(\mathbf{k})$  に波数依存性を持たせることが可能である。

$$V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = 4\pi \sum_l \sum_{m=-l}^l V_l Y_{lm}^*(\Omega_{\mathbf{k}}) Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{k}'}) \quad (1.17)$$

その結果、 $s$ -波 (クーパー対の相対角運動量  $l=0$ )、 $p$ -波 ( $l=1$ )、 $d$ -波 ( $l=2$ )、... などといった異方的超伝導状態が可能になる。

銅酸化物高温超伝導体に存在する  $\text{CuO}_2$  面は、ほぼ正方対称な結晶場にある。結晶構造の対称群、つまり点群の既約表現で示すと、正方対称群  $D_{4h}$  に分類される。表 1.1 で示されるように、正方対称群  $D_{4h}$  は 5 つの既約表現を持っている。銅酸化物高温超伝導体のクーパー対の対称性は正方対称群  $D_{4h}$  に属していなければならない。 $\Gamma_1^+$  表示の拡張  $s$ -波状態は、

$$\Delta_{\text{ext}s}(\mathbf{k}) = \Delta_0 (\cos k_x + \cos k_y) \quad (1.18)$$

である。 $d_{x^2-y^2}$ -波と  $d_{xy}$ -波状態はそれぞれ、

$$\Delta_{d_{x^2-y^2}}(\mathbf{k}) = \Delta_0 (\cos k_x - \cos k_y) \quad (1.19)$$

と、

$$\Delta_{d_{xy}}(\mathbf{k}) = \Delta_0 \sin k_x \sin k_y \quad (1.20)$$

で与えられ、それぞれ  $\Gamma_3^+$  表示と  $\Gamma_4^+$  表示から由来する。 $d$ -波状態は、フェルミ面上で符号反転を持っている。このペアポテンシャルの符号反転性が  $s$ -波と  $d$ -波の超伝導状態の決定的な違いであり、非常に面白い現象を引き起こす。 $d_{x^2-y^2}$ -波において、 $k$  空間では、 $k_x = \pm k_y$  という線上でペアポテンシャルがゼロとなる。フェルミ面上では  $45^\circ$  と  $135^\circ$  方向にゼロとなる点が存在し、それを境に符号反転するのが特徴である。 $d_{xy}$ -波の場合、 $k_x = k_y = 0$  でゼロ点が存在し、そこで符号反転する。

正方格子上で、式 (1.18)-(1.20) のペアポテンシャルは、局所 1 重項対状態の線形結合で表記できる。例えば、 $d_{x^2-y^2}$ -波の場合、

$$\tilde{\Delta}_{d_{x^2-y^2}}^\dagger = \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{d_{x^2-y^2}}(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \quad (1.21)$$

で、格子点を表す演算子  $c_{l\sigma}^\dagger$  で展開すると、

$$\begin{aligned} \tilde{\Delta}_{d_{x^2-y^2}}^\dagger = \frac{\Delta_0}{2} \sum_l & \left[ (c_{l+\hat{x}\uparrow}^\dagger c_{l\downarrow}^\dagger - c_{l+\hat{x}\downarrow}^\dagger c_{l\uparrow}^\dagger) - (c_{l+\hat{y}\uparrow}^\dagger c_{l\downarrow}^\dagger - c_{l+\hat{y}\downarrow}^\dagger c_{l\uparrow}^\dagger) \right. \\ & \left. + (c_{l-\hat{x}\uparrow}^\dagger c_{l\downarrow}^\dagger - c_{l-\hat{x}\downarrow}^\dagger c_{l\uparrow}^\dagger) - (c_{l-\hat{y}\uparrow}^\dagger c_{l\downarrow}^\dagger - c_{l-\hat{y}\downarrow}^\dagger c_{l\uparrow}^\dagger) \right] \end{aligned} \quad (1.22)$$



既約表現	$\Delta(\mathbf{k})$ の波数依存性
$\Gamma_1^+$	$1, \cos k_x + \cos k_y$
$\Gamma_2^+$	$\sin k_x \sin k_y (\cos k_x - \cos k_y)$
$\Gamma_3^+$	$\cos k_x - \cos k_y$
$\Gamma_4^+$	$\sin k_x \sin k_y$
$\Gamma_5^+$	$\sin k_x \sin k_z, \sin k_y \sin k_z$

表 1.1: 正方対称群  $D_{4h}$  の既約表現と  $\Delta(\mathbf{k})$  の波数依存性。

となる。式 (1.22) の右辺は、 $l$  番目の格子点とその4つの隣接格子点間の  $d_{x^2-y^2}$ -波 1 重項の線形結合に対応している。

現実の銅酸化物高温超伝導体の  $\text{CuO}_2$  面は、温度とドーピング領域によっては正方晶からわずかに斜方晶に歪んでいる場合が多い。そのため、複数の対称性が混ざっている可能性も十分に考えられる。例えば、ペアポテンシャルの実数部に  $d_{x^2-y^2}$ -波、そして虚数部に拡張  $s$ -波の対称性が加わった  $d+is$ -波状態や、 $d_{x^2-y^2}$ -波と  $d_{xy}$ -波の  $d+id$ -波状態などが考えられている。これらの状態は  $\Delta(\mathbf{k})^* \neq \Delta(\mathbf{k})$  であるから、時間反転対称性の破れた状態にある。これまでのところ、銅酸化物高温超伝導体の様々な実験結果より、クーバー対の主要な対称性として、 $d_{x^2-y^2}$ -波対称性を支持しているものが非常に多い [24]。しかし、表面や界面のように並進対称性が破れている境界の所では、バルク (試料の内部) の状態とは異なる対称性が混在している可能性が期待される。

#### 1.4.2 $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導ペアの理論的解釈

この節では、反強磁性的なスピン揺らぎによる超伝導の弱結合的な取り扱いを述べる。反強磁性的なスピン揺らぎを媒介として  $d$ -波超伝導状態が起こる可能性は、銅酸化物高温超伝導体の発見以前より重い電子系の物性分野から指摘されていた [25]。また、3次元ハバード模型の乱雑位相近似 (RPA) による計算においても、ハーフ・フィリング近傍では反強磁性的なスピン揺らぎが強いため、 $d_{x^2-y^2}$ -波の対形成の引力相互作用が増大することが示されていた [26]。銅酸化物高温超伝導体の発見以後、高温超伝導状態の微視的メカニズムを説明するために反強磁性的なスピン揺らぎによる超伝導研究が行われた [27, 28, 29]。

準粒子の 1 体エネルギーを

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (1.23)$$

とする。準粒子間には有効相互作用が働いている。強結合理論では、有効相互作用に対する遅延効果が重要であるが、近似的にどのように  $d$ -波超伝導状態が生じるかを見るために弱結

#### 1.4. 銅酸化物高温超伝導体の超伝導クーバー対の対称性

合理論を用い、遅延効果を無視する。準粒子のスピン密度のフーリエ成分

$$S_{\mathbf{q}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha\beta} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\alpha}^\dagger (\sigma)_{\alpha\beta} c_{\mathbf{k}\beta} \quad (1.24)$$

に働く相互作用を

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = - \sum_{\mathbf{q}} J(\mathbf{q}) S_{\mathbf{q}} \cdot S_{-\mathbf{q}} \quad (1.25)$$

と書くことにする。運動量が  $\mathbf{k}$  と  $-\mathbf{k}$  の電子から形成されるクーバー対の全スピンは 1 重項

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle - \langle c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \rangle \right] \quad (1.26)$$

の場合と、3 重項

$$\left. \begin{array}{ll} \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \rangle & (S_z = 1) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle + \langle c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \rangle \right] & (S_z = 0) \\ \langle c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle & (S_z = -1) \end{array} \right\} \quad (1.27)$$

の場合がある。1 重項は、 $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$  の変換に対して符号変化のない偶パリティで、3 重項は符号変化のある奇パリティである。式 (1.25) で与えられる相互作用から、全運動量がゼロのクーバー対形成に寄与する項のみを残すと、

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{pair}} = & -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \left[ \frac{1}{4} [J(\mathbf{k}-\mathbf{k}') - J(\mathbf{k}+\mathbf{k}')] \left\{ c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\uparrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \right. \right. \\ & + \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger + c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\uparrow}^\dagger) \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} + c_{-\mathbf{k}'\uparrow} c_{\mathbf{k}'\downarrow}) + c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\downarrow} \left. \right\} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \left[ \frac{3}{4} [J(\mathbf{k}-\mathbf{k}') + J(\mathbf{k}+\mathbf{k}')] \right. \\ & \times \left. \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger - c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\uparrow}^\dagger) \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} - c_{-\mathbf{k}'\uparrow} c_{\mathbf{k}'\downarrow}) \right\} \right] \\ & = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma} \left\{ V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\text{odd}} (c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{-\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\sigma} c_{\mathbf{k}'\sigma} + c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{-\mathbf{k}-\sigma}^\dagger c_{-\mathbf{k}'-\sigma} c_{\mathbf{k}'\sigma}) \right. \\ & \left. + V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\text{even}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{-\mathbf{k}-\sigma}^\dagger c_{-\mathbf{k}'-\sigma} c_{\mathbf{k}'\sigma} \right\} \end{aligned} \quad (1.28)$$

で、

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\text{odd}} = -\frac{1}{4} [J(\mathbf{k}-\mathbf{k}') - J(\mathbf{k}+\mathbf{k}')] \quad (1.29)$$

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\text{even}} = \frac{3}{4} [J(\mathbf{k}-\mathbf{k}') + J(\mathbf{k}+\mathbf{k}')] \quad (1.30)$$



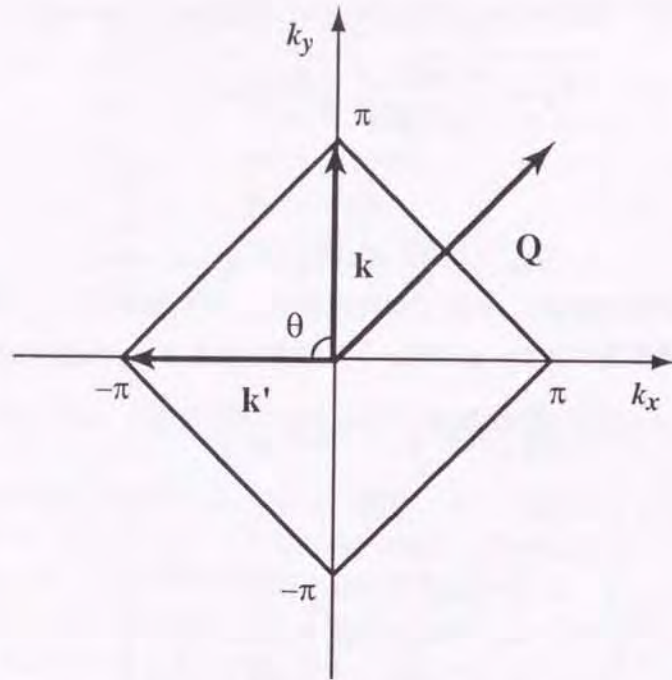


図 1.9: 2次元正方格子のフェルミ面と反強磁性ベクトル。

とまとめることができる。ここでは、 $J(\mathbf{q}) = J(-\mathbf{q})$  を仮定した。 $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\text{odd}}$  はスピン3重項のクーバー対を与える相互作用で、 $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$  あるいは  $\mathbf{k}' \rightarrow -\mathbf{k}'$  に対して符号変化する。 $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\text{even}}$  はスピン1重項のクーバー対を与える相互作用で、同じ変換に対して不変である。 $J(\mathbf{q})$  はRPA近似の範囲内で、

$$J(\mathbf{q}) = \frac{U}{1 - 2U\chi(\mathbf{q})} = U + 2U^2\chi(\mathbf{q}) \quad (1.31)$$

と表現される。上式中の  $\chi(\mathbf{q})$  は、

$$\chi(\mathbf{q}) = \frac{\chi_0(\mathbf{q})}{1 - U\chi_0(\mathbf{q})} \quad (1.32)$$

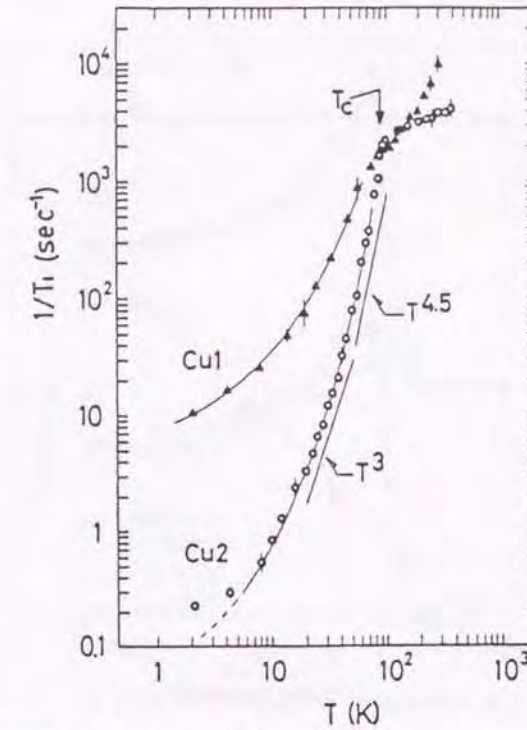
で、 $\chi(\mathbf{q})$  の  $\chi_0(\mathbf{q})$  は自由電子系に対する  $\mathbf{q}$  に依存したスピン感受率、

$$\chi_0(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) - f(\xi_{\mathbf{k}})}{i\omega_m + \xi_{\mathbf{k}} - \xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \quad (1.33)$$

である。ここで、 $\omega_m$  は松原周波数で、 $U$  はクーロン斥力相互作用である。スピン1重項の偶パリティ状態のクーバー対を仮定すると、式(1.28)は、

$$\mathcal{H}_{\text{pair}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\text{eff}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{-\mathbf{k}-\sigma}^\dagger c_{-\mathbf{k}'-\sigma} c_{\mathbf{k}'\sigma} \quad (1.34)$$

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\text{eff}} = \frac{3}{2}U + 3U^2\chi(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \quad (1.35)$$

図 1.10 YBCO 系の Cu サイトにおける  $1/T_1$  の温度依存性 [30]。

と与えられる。式(1.16)を満足するような有効相互作用  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\text{eff}}$  に対する解が実現可能性のある超伝導対称性として考えられる。1.2節で見たように、銅酸化物高温超伝導体の超伝導状態はハーフ・フィリング近傍の領域から出現する。図1.9で示されるようにハーフ・フィリングにおいて、 $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\text{eff}}$  は  $\mathbf{k} - \mathbf{k}' \sim \mathbf{Q} = (\pm\pi, \pm\pi)$  ならば、増大する。 $\mathbf{Q}$  は2次元正方格子の反強磁性波数ベクトルである。電子-フォノン相互作用のようなBCS理論の場合、電子間の有効相互作用は引力的で、BCS理論の考え方では  $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\text{eff}}$  は負になる。そのため、もし  $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\text{eff}}$  が波数に依存しなければギャップ方程式はs波の解を与える。一方、 $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\text{eff}}$  が正の場合、斥力相互作用に対するギャップ方程式のペアポテンシャル  $\Delta(\mathbf{k})$  はギャップ方程式の解として満足するためには、符号を変化しなければならない。有効相互作用  $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\text{eff}}$  を  $\mathbf{k}, \mathbf{k}'$  のなす角を  $\theta$  の関数として表すと、 $\theta = \pi/2$  のとき最大となる。このような種類のスピン揺らぎを媒介として起こる超伝導状態はd波であると考えられる。

#### 1.4.3 銅酸化物高温超伝導体に対する実験

銅酸化物高温超伝導体の超伝導クーバー対の対称性を探るために様々な実験が行われてきた。以下ではその代表的なものを述べる。

- 核磁気共鳴 (NMR) [30, 31, 32, 33]

超伝導状態におけるNMRにおいては、ギャップ上に熱励起された準粒子と核スピン



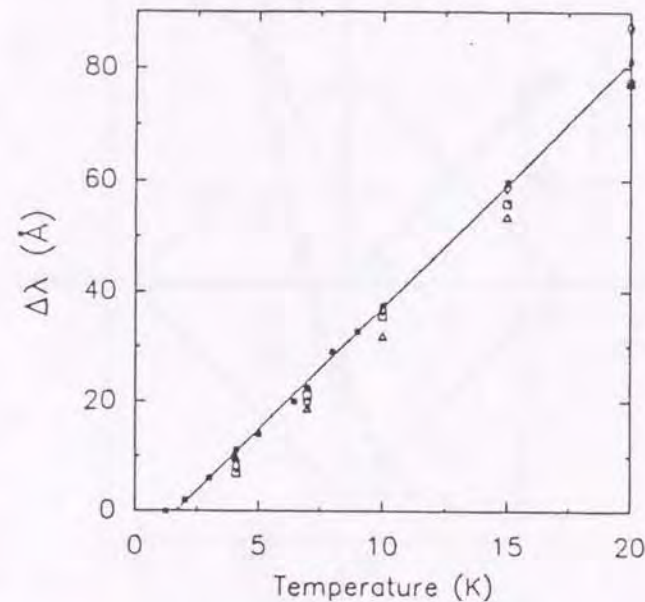


図 1.11 YBCO 系の磁場侵入長の温度依存性 [34]。

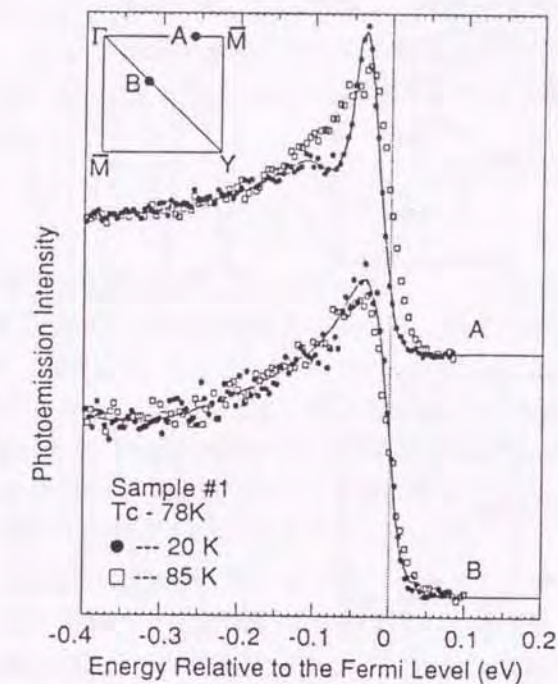
との間の相互作用のために、核スピン緩和率  $1/T_1$  を観測することによって、準粒子状態を知ることができる。等方的  $s$ -波超伝導体の  $1/T_1$  は転移温度  $T_c$  直下でコヒーレンスピーク (Hebel-Slichter ピーク) を持ち、低温で、 $\exp(-\Delta_{\text{BCS}}/T)$  で減衰する。しかしながら、銅酸化物高温超伝導体の  $1/T_1$  は等方的  $s$ -波超伝導体のような特徴を示さない。図 1.10 で示されるように、コヒーレンスピークの存在はなく、 $1/T_1$  は低温で  $T^3$  で減衰している。 $d$ -波超伝導体の場合、ペアポテンシャルはフェルミ面上で線上の節 (ノード) を持つため、フェルミエネルギー近傍の状態密度  $N(\omega)$  はエネルギー  $\omega$  に比例する。その結果、 $1/T_1$  は  $T^3$  依存性を示し、べき的に減衰する。そのために NMR の実験結果は、 $d$ -波の対称性を支持している。

- 磁場侵入長 [34]

超伝導体の表面に磁場をかけた場合、臨界磁場  $H_c$  以下ならば、Meissner-Ochsenfeld 効果 [2] により、磁場は遮蔽される。これは表面近傍に超伝導電流が反磁性電流として振舞うためである。等方的  $s$ -波超伝導体の場合、低温では、

$$\frac{\lambda(T) - \lambda(0)}{\lambda(0)} \simeq \left( \frac{2\pi\Delta_{\text{BCS}}}{T} \right)^{1/2} e^{-\Delta_{\text{BCS}}/T} \quad (1.36)$$

となる。ペアポテンシャルにノードがあるような  $d$ -波超伝導体ならば、磁場侵入長は

図 1.12  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  の角度分解光電子分光の実験結果 [35]。

温度に対して

$$\frac{\lambda(T) - \lambda(0)}{\lambda(0)} \simeq \ln(2) \frac{T}{\Delta_0} \quad (1.37)$$

として振舞う。図 1.11 で示すように、Hardy らは不純物の極めて少ない YBCO 系の実験において、温度に線形な磁場侵入長を観測した [34]。これは  $d$ -波超伝導体の結果と一致している。

- 角度分解光電子分光 [35]

角度光電子分光の実験は、ギャップ構造の波数依存性を直接観測することができる。Shen らは、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  の実験を行った。フェルミ面上の  $\mathbf{k} = (\pi, 0)$  と  $(0, \pi)$  方向にはギャップが開いているのに対して、 $|k_x| = |k_y|$  となる方向ではギャップが閉じているように観測された。図 1.12 は、超伝導状態と常伝導状態における光電子分光スペクトルを波数  $(\pi, 0)$  近傍と、 $|k_x| = |k_y|$  において測定されたものである。 $(\pi, 0)$  近傍では、超伝導転移温度  $T_c = 78\text{K}$  以下でギャップが開くのに対して、 $|k_x| = |k_y|$  では、転移温度の上下で変化が観測できない。この結果は、 $d_{x^2-y^2}$ -波の対称性を支持している。

銅酸化物高温超伝導体の様々な物理量が、従来の  $s$ -波超伝導体では、BCS 理論で説明されているように温度の関数として指数関数的に振舞うのに対して、 $d$ -波超伝導体のペアポテン



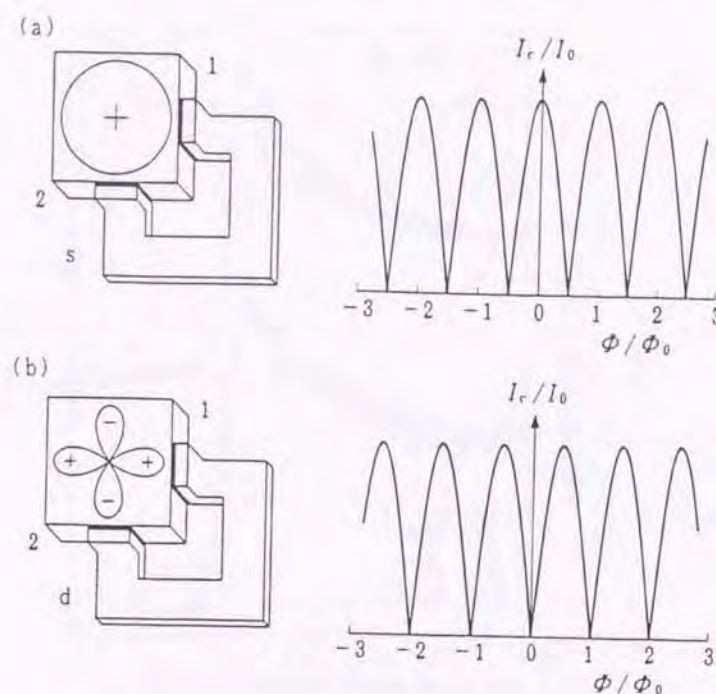


図 1.13  $\pi$  接合 SQUID を表した図 [36, 37, 38, 39]。(a)  $s$ -波の場合に期待されるジョセフソン電流の磁場依存性。(b)  $d_{x^2-y^2}$ -波の場合に期待されるジョセフソン電流の磁場依存性。

シャルのノードの存在のため、べき乗則に従っている。以上の実験結果からでは、銅酸化物高温超伝導体のペアポテンシャルにノードが存在していることはわかるが、ペアポテンシャルがノードを境に符号反転をしているという重要な特徴を議論することはできない。なぜならば NMR、角度光電子分光、比熱などの実験ではペアポテンシャルの大きさのみが準粒子の励起スペクトルを通じて考慮されているにすぎないからである。次に、銅酸化物高温超伝導体の試料でその  $d$ -波超伝導体のペアポテンシャルの符号反転性を検出している実験結果を挙げる。

#### ● ジョセフソン接合系

Sigrist ら [36] は高温超伝導体で  $d_{x^2-y^2}$ -波のペアポテンシャルの符号反転性を識別するために、図 1.13 のような  $\pi$  接合と呼ばれる SQUID を提案した。この SQUID に流れる電流は、

$$I = I_a \sin \phi_a + I_b \sin \phi_b \quad (1.38)$$

$$\phi_a - \phi_b + 2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} + \delta_{ab} = 0 \quad (1.39)$$

である。ここで、 $\phi_a$  と  $\phi_b$  はそれぞれ  $a$  軸と  $b$  軸に垂直な面を挟む 2 つの超伝導体間の位相差を表す。 $\Phi$  は SQUID を貫く磁束である。 $\delta_{ab}$  は高温超伝導体の中で  $a$  軸に垂

#### 1.4. 銅酸化物高温超伝導体の超伝導クーバー対の対称性

直な面と  $b$  軸に垂直な面との間に生じる位相差で、高温超伝導体が  $s$ -波超伝導体であるならば、 $\delta_{ab} = 0$ 、 $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導体であるならば  $\delta_{ab} = \pi$  である。従来の  $s$ -波超伝導体の SQUID と同様に、 $I$  を  $\phi = \phi_b - \phi_a$  の関数とみなして最大値を求めることで、最大ジョセフソン電流

$$I_c = 2I_0 \left| \cos \left[ \pi \frac{\Phi}{\Phi_0} + \frac{\delta_{ab}}{2} \right] \right| \quad (1.40)$$

が得られる。式 (1.40) を求める際に、 $I_a = I_b = I_0$  とし、 $I_0$  は臨界電流を表す。図 1.13 で示されるように、従来の  $s$ -波超伝導体とは異なり、磁束の依存性が半周期だけずれている。 $a$  軸と  $b$  軸で位相が  $\pi$  だけずれたクーバー対が  $s$ -波超伝導体に流れ込んでいるという事実が重要である。Wollman [37, 38]、Brawner ら [39] は YBCO 系の高温超伝導体の  $a$  軸と  $b$  軸にそれぞれ直交させて、 $s$ -波超伝導体である鉛をループ接合させ、ループの中に磁束  $\Phi$  を通し、dc SQUID の干渉実験を行った。彼らの測定結果は  $d$ -波対称性を仮定しないと理解できない結果であった。

他の接合系に関する実験は数多くあり、センサー SQUID の実験 [40]、ジョセフソントンネル接合によるジョセフソン臨界電流の磁場依存性の実験 [41] や、3-グレインバウンダリー接合の SQUID リングの実験 [42] などはいずれも高温超伝導体の  $d$ -波対称性の可能性を支持している。

#### 1.4.4 トンネル分光における $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導ペアの可能性

超伝導体のクーバー対の対称性を知るもう一つの手段として、トンネル分光という実験手段がある。トンネル分光には、走査型トンネル分光 (STS) とよばれるものと従来からある金属と超伝導体との接合系のスペクトロスコピーがある。STS では探針と試料との間のトンネル電流  $I$  を、探針と試料との間の電位差  $V$  を変化させ、微分トンネルコンダクタンス  $dI/dV$  を測定する。一方、従来のトンネル分光では金属と試料との間のトンネル電流  $I$  を、金属と試料との間の電位差  $V$  を変化させ、微分トンネルコンダクタンス  $dI/dV$  を測定する。いずれの方法でも測定された微分トンネルコンダクタンス  $dI/dV$  は、超伝導体の状態密度に対応し、従来の  $s$ -波超伝導体に対しては、一応の成功を収めてきた [43]。しかし、銅酸化物高温超伝導体は表面をコントロールするのが難しく、様々な実験データが存在し、1986 年以来、トンネル分光の実験のデータは錯綜していた。ある実験グループは、従来のように  $s$ -波の超伝導体でみられる U 字型のギャップである実験結果 [44] を報告し、銅酸化物高温超伝導体の対称性は  $s$  波であると主張されていた時期もあった。一方、フェルミエネルギー近傍で線形依存性を示す  $d$ -波の状態密度に近いスペクトルも観測されると報告された [45]。このような混沌とした状況のため、銅酸化物高温超伝導体のクーバー対の対称性は、走査型トンネル分光から決定的には決めることはできなかった。その一方で、ゼロバイアス  $V = 0$  で  $dI/dV$  に鋭いピーク、いわゆるゼロバイアスコンダクタンスピークがしばしば観測されるという報告もあった [46, 47, 48, 49]。このピークの存在は、長い間、謎に包まれていたが銅酸化物高温超伝導体の本質とは無縁であろうということで深くは考えられていなかった。



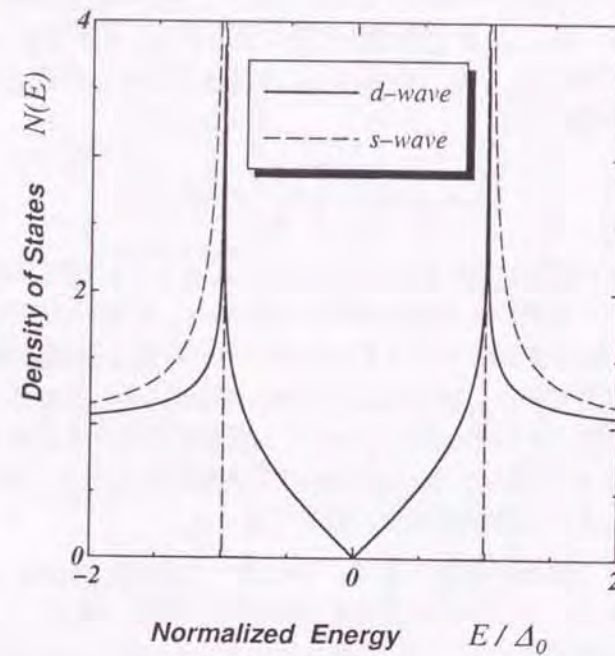


図 1.14: バルクの  $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導状態 (太線) と  $s$ -波超伝導状態 (破線) の状態密度。

しかし 1994 年に、Hu[50] が  $d_{x^2-y^2}$ -波のペアポテンシャルの符号反転により  $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導体の (110) 表面及び (110) 界面において、フェルミエネルギー (フェルミエネルギーから測ればゼロエネルギー) で準粒子の束縛状態が形成されることが指摘された。その後、Tanaka と Kashiwaya はこの束縛状態がいかに常伝導体/絶縁体/ $d$ -波超伝導体接合系の微分トンネルコンダクタンスに影響を与えるのかということを理論と実験の両側面から詳細に検討した [51, 52, 53]。彼らは新しいトンネルスペクトロスコピーの理論を提案して長い間、謎とされてきたゼロバイアスコンダクタンスピークが存在を見事に解明した。Tanaka - Kashiwaya 理論によれば、常伝導体/絶縁体/ $d$ -波超伝導体接合系において、実験で観測される微分トンネルコンダクタンスは接合の方位に強く依存する。ある場合にはギャップ構造を持ち、ある場合はゼロバイアスピークを持つ。このような多様性それ自体が異方的超伝導体の本質である。また、これまでトンネル分光の実験ではペアポテンシャルの大きさが観測されることが思われてきたが、ペアポテンシャルの位相の効果も観測され得る。ゼロバイアスコンダクタンスピークはまさにこの効果の現れであり、この現象はフェルミ面の上でペアポテンシャルが符号変化する超伝導体に共通してあらわれるきわめて普遍的な現象である。以下に、Tanaka - Kashiwaya 理論を簡単に紹介する。2次元のフェルミ面近傍の波数  $\mathbf{k}$  と  $-\mathbf{k}$  の自由電子から形成されるクーバー対を考えると、 $d_{x^2-y^2}$ -波のペアポテンシャルは  $\Delta_{d_{x^2-y^2}} \propto k_x^2 - k_y^2$  の波数依存性を持っているので、 $k_x = |\mathbf{k}| \cos \theta$  と  $k_y = |\mathbf{k}| \sin \theta$  を用い

れば、

$$\Delta_{d_{x^2-y^2}}(\theta) = \Delta_0 \cos(2\theta) \quad (1.41)$$

と表すことができる。まず、バルクの  $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導状態の状態密度は

$$N_{d_{x^2-y^2}}(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\theta N_0(E, \Delta(\theta)) \quad (1.42)$$

$$N_0(E, \Delta(\theta)) = N(0) \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - \Delta_0^2 \cos^2(2\theta)}} \quad (1.43)$$

である。図 1.14 からわかるように、バルクの  $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導状態の状態密度は、ゼロエネルギー近傍で  $N_{d_{x^2-y^2}}(E) \propto |E|$  の線形依存性を持っている。Tanaka と Kashiwaya は Blonder らが行った常伝導体/絶縁体/ $s$ -波超伝導体接合系の界面における微分トンネルコンダクタンスの計算 [54] を拡張し、 $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導状態などの異方的超伝導体ではバルクの状態密度とはかなり異なったスペクトルが透過率の低いトンネル極限においても微分トンネルコンダクタンスに観測されることを示した。図 1.15(a) に示されるようなペアポテンシャルの空間依存性を階段関数  $\Theta(x)$  を用い、 $\Delta(\theta)\Theta(x)$  を仮定し、超伝導体と常伝導体の有効質量、フェルミ波数は等しいとする。絶縁体の高さを  $H$  のデルタ関数型のポテンシャルで記述する。界面に平行な運動量の保存を考慮すれば、常伝導体側の自由電子の入射角度  $\theta$  に関する 2 成分波動関数は、

$$\Psi(\theta, x) = \begin{pmatrix} u_+(\theta, x) \\ v_+(\theta, x) \end{pmatrix} e^{ik_F x \cos \theta} + \begin{pmatrix} u_-(\theta, x) \\ v_-(\theta, x) \end{pmatrix} e^{-ik_F x \cos \theta} \quad (1.44)$$

と書け、包絡線関数  $u_{\pm}(\theta, x)$  と  $v_{\pm}(\theta, x)$  は、

$$E \begin{pmatrix} u_{\pm}(\theta, x) \\ v_{\pm}(\theta, x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{\pm}(\theta, x) & F_{\pm}(\theta, x) \\ F_{\pm}^*(\theta, x) & -H_{\pm}(\theta, x) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{\pm}(\theta, x) \\ v_{\pm}(\theta, x) \end{pmatrix} \quad (1.45)$$

$$H_{\pm}(\theta, x) = \mp \left[ \frac{i\hbar^2 k_F \cos \theta}{m} \frac{d}{dx} - H\delta(x) \right] \quad (1.46)$$

$$F_{\pm}(\theta, x) = \Delta(\theta_{\pm})\Theta(x) \quad (1.47)$$

という Bogoliubov-de Gennes 方程式に従っている。ただし、 $\theta_+ = \theta$ 、 $\theta_- = \pi - \theta$  である。図 1.15(b) より明らかなように、角度  $\theta$  で入射し界面を透過する際に、電子的な準粒子が  $\Delta(\theta_+)$ 、ホールのな準粒子が  $\Delta(\theta_-)$  とそれぞれ異なるペアポテンシャルを感じる。式 (1.45)



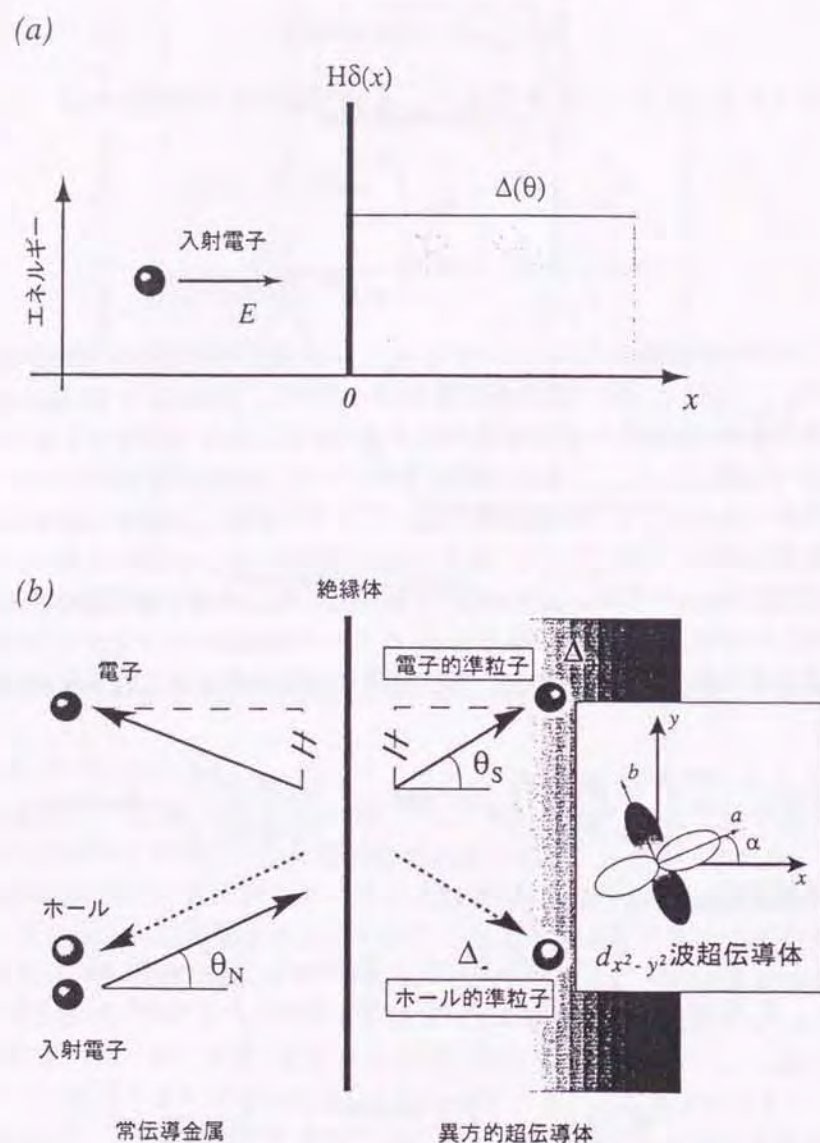


図 1.15 (a) 常伝導体/絶縁体/超伝導体接合系のポテンシャルの空間変化。ペアポテンシャルは階段関数型として、絶縁体は大きさ  $H$  のデルタ関数という模型。(b) 常伝導体/絶縁体/ $d$ -波超伝導体接合系の界面における準粒子の散乱過程。

はそれぞれ、

$$\begin{pmatrix} u_+(\theta, x) \\ v_+(\theta, x) \end{pmatrix} = \begin{cases} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{i\delta x} + a(E, \theta) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{-i\delta x}, & x < 0 \\ c(E, \theta) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{E + \Omega_+}{2E}} \\ \sqrt{\frac{E - \Omega_+}{2E}} e^{-i\phi_+} \end{pmatrix} e^{-i\gamma_+ x}, & x > 0 \end{cases} \quad (1.48)$$

$$\begin{pmatrix} u_-(\theta, x) \\ v_-(\theta, x) \end{pmatrix} = \begin{cases} b(E, \theta) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-i\delta x}, & x < 0 \\ d(E, \theta) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{E - \Omega_-}{2E}} e^{i\phi_-} \\ \sqrt{\frac{E + \Omega_-}{2E}} \end{pmatrix} e^{i\gamma_- x}, & x > 0 \end{cases} \quad (1.49)$$

と求められる。ここでは、

$$\delta = \frac{Em}{\hbar k_F \cos \theta}, \quad \gamma_{\pm} = \frac{\Omega_{\pm} m}{\hbar k_F \cos \theta} \quad (1.50)$$

$$\Omega_{\pm} = \sqrt{E^2 - \Delta^2(\theta_{\pm})}, \quad e^{i\phi_{\pm}} = \frac{\Delta(\theta_{\pm})}{|\Delta(\theta_{\pm})|} \quad (1.51)$$

を用いた。さらに、

$$\Psi(\theta, x)|_{x=0_-} = \Psi(\theta, x)|_{x=0_+}, \quad (1.52)$$

$$\left. \frac{d}{dx} \Psi(\theta, x) \right|_{x=0_+} - \left. \frac{d}{dx} \Psi(\theta, x) \right|_{x=0_-} = \frac{2mH}{\hbar^2} \Psi(\theta, x) \Big|_{x=0_+}, \quad (1.53)$$

という接続条件の下で、2成分波動関数を接続させることで  $a(E, \theta)$ 、 $b(E, \theta)$ 、 $c(E, \theta)$ 、 $d(E, \theta)$  を求めることができる。その結果、十分低温では正規化された微分コンダクタンスは [51, 52, 53]、

$$\sigma_T(E) = \frac{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta \sigma_N(\theta) \sigma_R(E, \theta) \cos \theta}{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta \sigma_N(\theta) \cos \theta} \quad (1.54)$$

$$\sigma_R(E, \theta) = \frac{1 + \sigma_N(\theta) |\Gamma_+|^2 + [\sigma_N(\theta) - 1] |\Gamma_+ \Gamma_-|^2}{|1 + [\sigma_N(\theta) - 1] \Gamma_+ \Gamma_- \exp[i(\phi_- - \phi_+)]|^2} \quad (1.55)$$

で与えられる。ここでは、

$$\Gamma_{\pm} = \frac{E - \Omega_{\pm}}{|\Delta(\theta_{\pm})|} \quad (1.56)$$



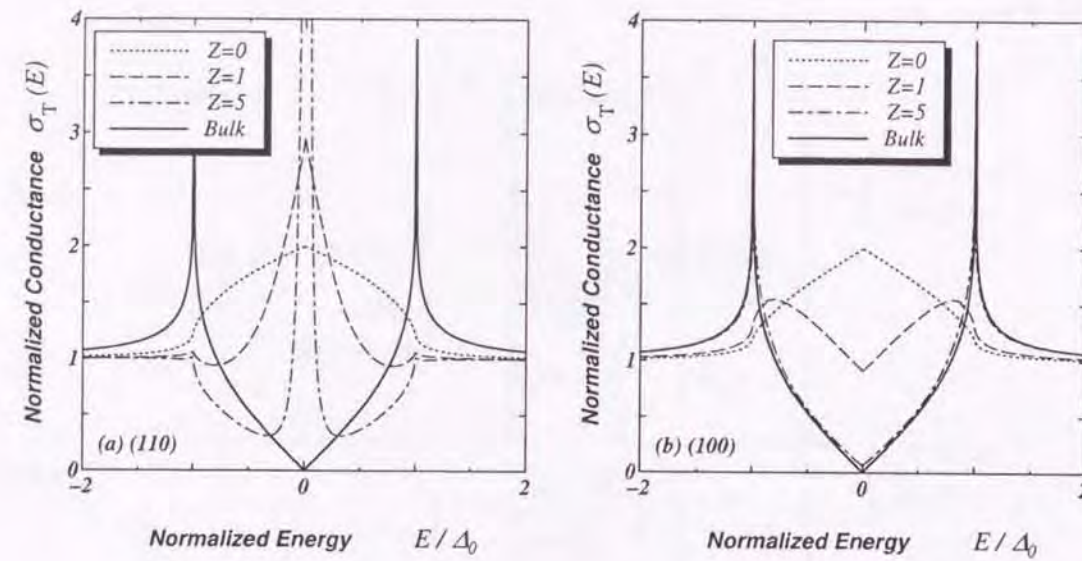


図 1.16: 常伝導体/絶縁体/ $d$ -波超伝導体接合系の界面における微分トンネルコンダクタンス。(a) (110) 界面、(b) (100) 界面。

と表される。 $\sigma_N(\theta)$  は、常伝導状態のコンダクタンスで、その角度  $\theta$  依存性は考察している系に依存するが、無限に大きな接合面におけるデルタ関数型のバリアーを仮定し、重みの因子も考慮すると、

$$\sigma_N(\theta) = \frac{\cos^2 \theta}{\cos^2 \theta + Z^2} \quad (1.57)$$

で与えられる。ここで、 $Z = mH/(\hbar^2 k_F)$  はバリアの高さを特徴づけるパラメータである。一方、 $\sigma_T(E)$  中の  $\Delta(\theta_{\pm})$  を  $\Delta_{BCS}$  の定数で置き換えると  $s$ -波超伝導に対して求められた Blonder らの表式 [54] を再現する。特に  $Z$  が大きい値をとる場合、

$$\sigma_T(E) \propto N_0(E, \Delta_{BCS}) \quad (1.58)$$

が成立する。従来のトンネル分光において、微分トンネルコンダクタンスを超伝導体の状態密度として観測されたと考えられてきたのはこの関係式に拠っている。

$d_{x^2-y^2}$ -波超伝導体の場合、そのペアポテンシャルはそれぞれ、 $\Delta(\theta_+) = \Delta_0 \cos(2\theta - 2\alpha)$  と  $\Delta(\theta_-) = \Delta_0 \cos(2\theta + 2\alpha)$  で与えられる。ただし、 $\alpha$  は  $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導体の  $a$ -軸と表面及び界面の法線ベクトルに対してなす角度である。図 1.16(a) と (b) にそれぞれ、(110) 界面と (100) 界面における微分トンネルコンダクタンスの計算結果を示す。 $\alpha = \pi/4$  の場合は (110) 界面に対応し、準粒子は入射と反射の散乱過程において  $d_{x^2-y^2}$ -波状態の符号反転性により  $\Delta(\theta_+) = -\Delta(\theta_-)$  が成立し、界面でゼロエネルギー状態が形成され、微分トンネルコンダクタンスは  $\sigma_T(0)$  でピークを持つ。一方、 $\alpha = 0$  の (100) 界面の場合、表面での入射と反射の散乱過程において  $\Delta(\theta_+) = \Delta(\theta_-)$  であるため符号反転性がないため、ゼロエネ

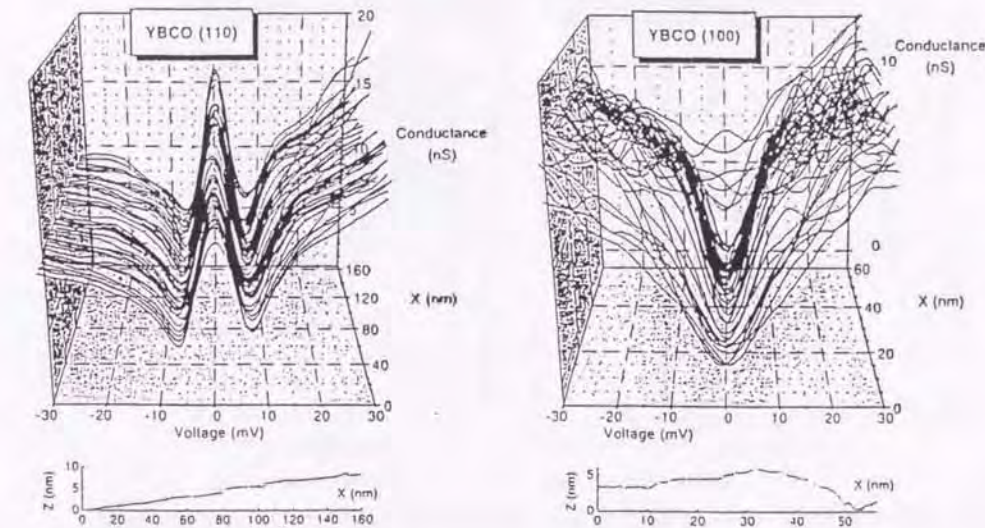


図 1.17  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  の (110) 表面と (100) 表面に対する走査型トンネル分光の実験結果 [55]。左図が (110) 表面、右図が (100) 表面に対する実験結果である。

ギー状態は全く形成されない。ゼロエネルギー状態は  $\alpha = 0$  がゼロから少しでもずれば期待される。 $\alpha = 0$  の場合は、むしろ例外である。

実際の銅酸化物高温超伝導体走査型トンネル分光の実験の一例を示す。(110) 表面では微分トンネルコンダクタンスのゼロバイアスに顕著なピークが観測されて、(100) 表面では観測されにくいことが図 1.17 で見る事ができる [55]。この実験では表面を結晶成長させて試料が作製されており、かなり理想的な表面と考えられる。以上議論してきたように、微分トンネルコンダクタンスのゼロバイアスで観測されるゼロバイアスコンダクタンスピークや、表面の状態密度のゼロエネルギーに存在するゼロエネルギーピークは等方的な  $s$ -波超伝導体では説明できず、符号反転のある異方的なペアポテンシャルの場合を考えないと説明することができない。また、ゼロバイアスコンダクタンスピークが (110) 表面で観測されて、(100) 表面では観測されにくいことは銅酸化物高温超伝導体のペアの対称性が  $d_{x^2-y^2}$  波であることを強く示唆している。

上述した自由電子模型を用いた Tanaka - Kashiwaya 理論はトンネル効果の大事な性質は説明した。しかし、実際の銅酸化物高温超伝導体のクーバー対の持っているコヒーレンス長は非常に短くかなり局所的に対形成がなされている。そこで、この特徴を取り入れるために、より微視的に考察することのできる、以下のように表現される拡張型ハバード模型を用いた研究が行われた [56]。



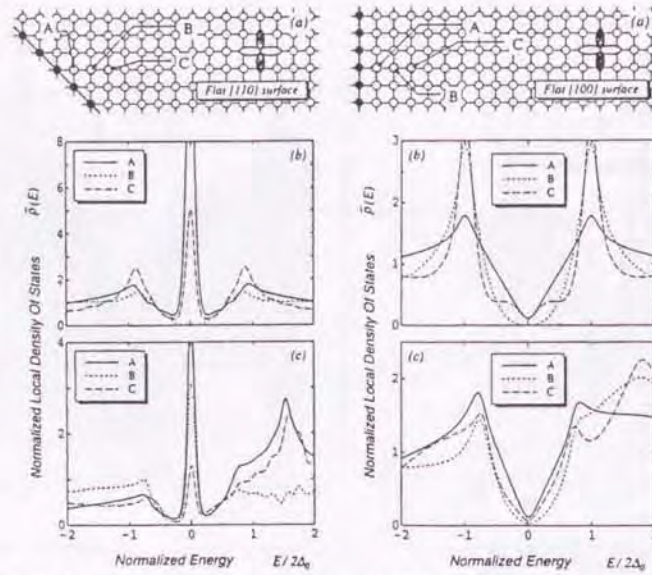


図 1.18 拡張型ハバード模型による (110) 表面 [左図] と (100) 表面 [右図] に対する局所状態密度の計算結果 [56]。(a) は表面近傍のサイト、(b) 化学ポテンシャル  $\mu = 0.0t$  のときのサイトに依存した局所状態密度、(c)  $\mu = 0.3t$  のときのサイトに依存した局所状態密度を示す。

$$\mathcal{H}_{\text{exhub}} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{H.c.}) - \frac{W}{2} \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j-\sigma}^\dagger c_{j-\sigma} c_{i\sigma} + \mu \sum_{i,\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \sum_{i,\sigma} u_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}, \quad (1.59)$$

ここで、 $\mathbf{i} = (i_x, i_y)$ 、 $\mathbf{j} = (j_x, j_y)$  の 2 次元正方格子の座標、 $W$  は電子間相互作用、 $u_i$  は不純物ポテンシャルを表している。この計算では、

$$\Delta_{ij} = W \langle c_{i\uparrow} c_{j\downarrow} \rangle, \quad (1.60)$$

という平均場を導入して、平均場近似を行ったハミルトニアン、

$$\mathcal{H}_{\text{exhub}}^{\text{MF}} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{H.c.}) + \sum_{\langle i,j \rangle} (\Delta_{ij} c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger + \text{H.c.}) + \mu \sum_{i,\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \sum_{i,\sigma} u_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}, \quad (1.61)$$

を用いて、2 次元正方格子上に置かれた  $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導状態を考察する。 $\mathbf{i}$  番目のサイト上に不純物ポテンシャル  $u_i$  を入れることにより、(100) 表面や (110) 表面を考えている。この計算の用いられたパラメータとして、 $W = 1.5t$ 、 $u_i = 100.0t$  としている。様々な表面におけるペアポテンシャルの空間変化が数値計算により自己無撞着に決定されている。自己無撞着に決定されたペアポテンシャルを用いて、局所状態密度が計算されている。図 1.18 の左

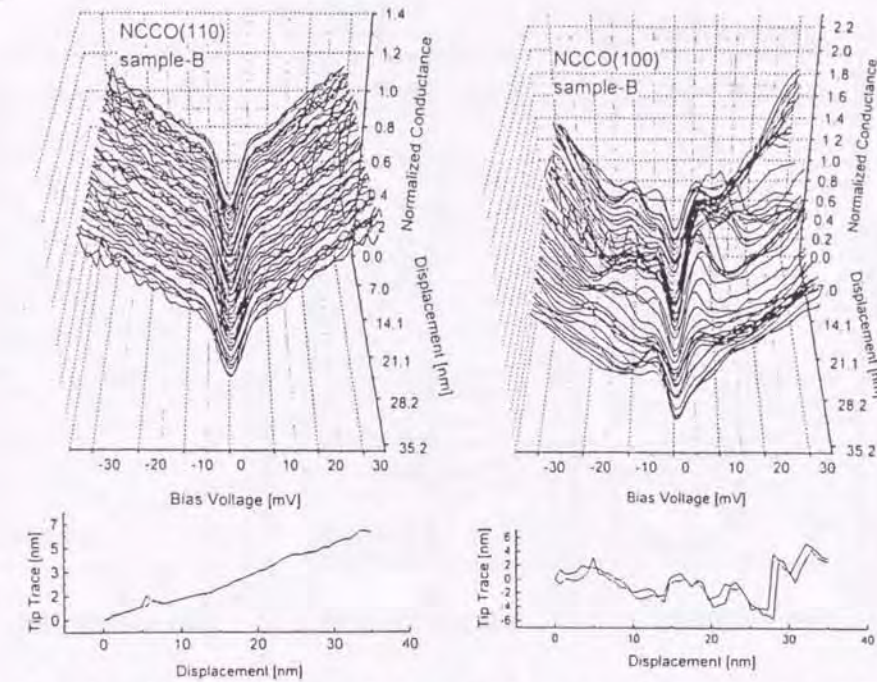


図 1.19  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  の (110) 表面と (100) 表面に対する走査型トンネル分光の実験結果 [58]。

図は (110) 表面近傍の局所状態密度で表面での準粒子の入射・反射の干渉の際の  $d_{x^2-y^2}$ -波ペアポテンシャルによる符号反転のために、ゼロエネルギーでピークを持つ。図 1.18 右図は (100) 表面近傍の局所状態密度で、準粒子のゼロエネルギー状態形成が起こらないため、ゼロエネルギーのピークが見当たらない。以上の結果は自由電子模型に準古典近似を用いた Tanaka - Kashiwaya 理論と整合し、彼らの理論の正当性をミクロな立場から示したことになる。

一方、電子ドープ型銅酸化物高温超伝導体  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  の走査型トンネル分光の実験では、符号反転性を示唆するゼロバイアスコンダクタンスピークが (110) 表面と (100) 表面の両方に観測されずペアポテンシャルにノードがないように見える [57, 58, 59]。また、磁場侵入長の温度依存性はギャップに節がない実験結果を示唆している [60, 61, 62]。一部のグループでは  $d$ -波のペア対称性で議論できるという走査型トンネル分光の実験報告もあるが [64]、ホールドープ型と電子ドープ型の高温超伝導体で超伝導ペア対称性が異なる根拠は明確にはなっていない。

## 1.5 表面の乱れと表面近傍で形成される時間反転対称性が破れた状態

銅酸化物高温超伝導体を用いた接合系などの将来的な応用を進展させるにあたり、表面及び界面で何が起きているのかを微視的に明確にし、追求することは非常に重要であり、ま



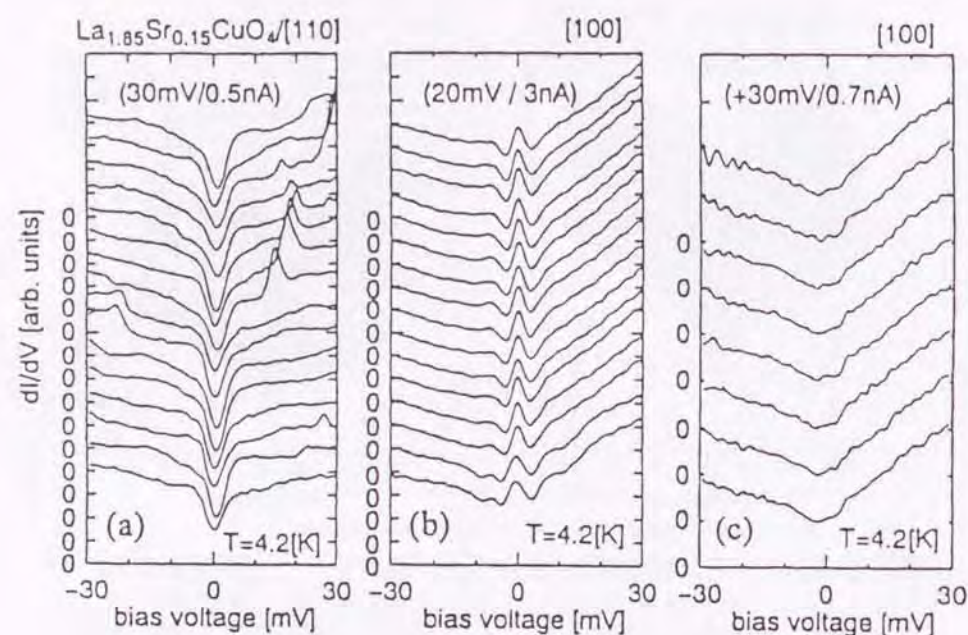


図 1.20 (100) 表面でゼロバイアスコンダクタンスピークが観測され、(110) 表面では観測されないという走査型トンネル分光の実験結果 [67]。

た高温超伝導状態の基礎物性を理解する上でも不可欠である。銅酸化物高温超伝導体の表面を研究する上で、明確にすべき準粒子状態に関する問題をここで列挙してみる: (i) 表面が存在する以上、原子スケールのラフネスが存在する。それによって超伝導状態が受ける影響を明確にする。(ii) 表面や界面のように並進対称性が破れている境界の所では、異なる対称性のクーパ対が混在している可能性が期待される。(iii) 銅酸化物高温超伝導体は元素置換により反強磁性状態から超伝導状態に移行するため、表面近傍で局所的に反強磁性状態が回復する可能性が考えられる。(i) と (ii) に対しては本論文の目的とするところなので、この節で簡単に研究背景を記述する。(iii) に関しては、考慮すべき将来の重要な課題として挙げておき、本論文では記述しない。

1.4 節で見られたように、様々な理論や実験により、銅酸化物高温超伝導体は超伝導クーパ対の対称性として符号反転性を持つ  $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導体であるように思われる [24]。走査型トンネル分光で観測されるゼロバイアスコンダクタンスピークや (110) 表面及び界面近傍で形成されるゼロエネルギー状態の存在 [50, 51, 55] はジョセフソン電流の  $\pi$  位相のずれによる符号反転性 [36, 37, 38, 39] と密接な関係にあり、銅酸化物高温超伝導体を符号反転性を持つ  $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導体であると考えないと説明することができない。また、実際の銅酸化物高温超伝導体の (110) 表面や (100) 表面を作製する場合、原子スケールでは粗い (110) 表面や粗い (100) 表面しかできない可能性は十分に考えらる。ある種の実験では、走査型トンネル分光で観測されるゼロバイアスコンダクタンスピークが (100) 表面で観測され、(110)

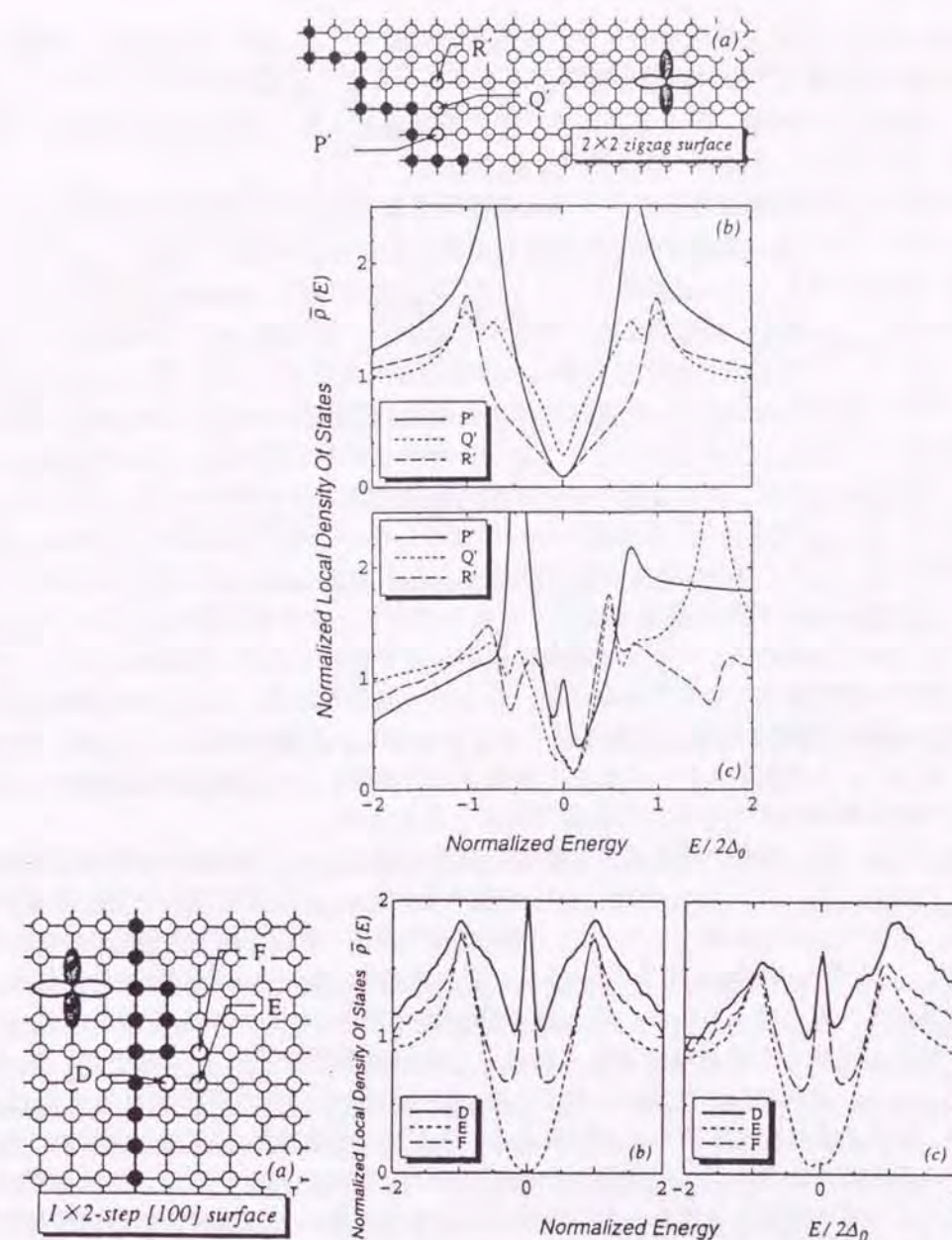


図 1.21 拡張型ハバード模型による  $2 \times 2$  ジグザグ構造を持つ (110) 的表面近傍の局所状態密度 (上図) とステップ構造を持つ (100) 的表面近傍の局所状態密度 (下図) [56]。(a) は表面近傍のサイト、(b) 化学ポテンシャル  $\mu = 0.0$  のときのサイトに依存した局所状態密度、(c)  $\mu = t$  ( $2 \times 2$  ジグザグ構造)、 $0.3t$  (ステップ構造) のときのサイトに依存した局所状態密度を示す。



表面で観測され  $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導体のトンネル効果の理論 [51, 65, 66] とは矛盾し、銅酸化物高温超伝導体が  $d_{xy}$ -波ペアの対称性を支持するようという報告をしていることもあった。[67]。これは (i) の問題、即ち界面のラフネスを考慮に入れて実験結果と理論的予測とを比較することによって検討すべき典型的な例である。

自由電子系の  $d$ -波超伝導体モデルのトンネル効果の理論では、準古典近似を適用しているため、原子スケールで粗い表面を持つ接合系を議論することは非常に困難で、上のような結果に対する説明を与えることは期待されにくい。それに対し、Tanuma らは原子スケールのラフネスが  $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導体の表面に存在する場合に、拡張型ハバード模型を用いて、図 1.20 で示されるような結果に対する説明の一つの可能性を与えた [56]。図 1.21 の上図は、 $2 \times 2$  のジグザグ構造を持つ (110) 的表面に対する局所状態密度の計算結果である。電子・ホール対称性がよく成立しているハーフ・フィリングのフェルミ面では、フェルミ波数が格子の周期に対応するために、ゼロエネルギー状態の波動関数の節と腹がサイトごとに入れ替わる。しかし、表面上ではどうしても節でなければならない。 $2 \times 2$  のジグザグ構造を持つ (110) 的表面では、この 2 つの性質を同時に満たすことができないためにゼロエネルギー状態は消滅し、表面近傍の局所状態密度はゼロエネルギーピークを持たない。また、図 1.21 の下図のような (100) 的表面でもステップ構造に依存してゼロエネルギー状態が存在し、その表面近傍の局所状態密度はゼロエネルギーピークを持つ場合もある。これらの計算結果から  $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導体の準粒子状態は表面の原子スケールの乱れに強く依存していることが結論される。従って、より原子スケール単位で制御された表面において実験で測定されることが理論との対応を明確にするためには必要であると言えよう。

次に、(ii) について、銅酸化物高温超伝導体の表面近傍で  $d+is$ -波状態という時間反転対称性の破れた状態になっている可能性について述べる。 $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導体は異方性を持っているため、等方的  $s$ -波超伝導体と比べて、超伝導体の表面・界面や磁束近傍などの非一様な系では  $d_{x^2-y^2}$ -波のペアが壊れやすく、 $d_{x^2-y^2}$ -波ペアポテンシャルが抑えられ、別の対称性の成分が誘起されると考えられる。例えば、超伝導ペアポテンシャルの実数部の  $d_{x^2-y^2}$ -波成分に、拡張  $s$ -波成分が虚数部に加わった  $d_{x^2-y^2}+is$ -波状態や、 $d_{x^2-y^2}$ -波と  $d_{xy}$ -波の混ざった  $d_{x^2-y^2}+id_{xy}$ -波状態などが挙げられている。これらの 2 つのの状態は  $\Delta(\mathbf{k})^* \neq \Delta(\mathbf{k})$  であるので、時間反転対称性の破れた状態にある。もし仮に銅酸化物高温超伝導体の表面や界面近傍で時間反転対称性の破れた状態になっているとしたら、表面や界面に超伝導電流が流れ、それにより磁場が誘起される。この時間反転対称性が破れた状態が実際の銅酸化物高温超伝導体で実現しているのかどうか、否か、現在盛んに議論されている。

Covington らは走査型トンネル分光の実験をし、銅酸化物高温超伝導体の表面で時間反転対称性が破れた状態になっていることを報告している (図 1.22 参照)。彼らは YBCO と金属である銅との間に絶縁体を挟み、両者の間のトンネル電流を測定しトンネルコンダクタンスのバイアス電圧依存性を調べた。YBCO が  $d_{x^2-y^2}$ -波のみの対称性であるとするならば、1.4.4 節のトンネル効果の理論 [51] では、(110) 表面でゼロエネルギー状態が形成される。この状態はトンネルコンダクタンスに反映されて、ゼロバイアスにピークとして観測される。しかし、図 1.22 で示されるように、4.5K から 1.5K へ温度を下げていくと、ゼロバイアス

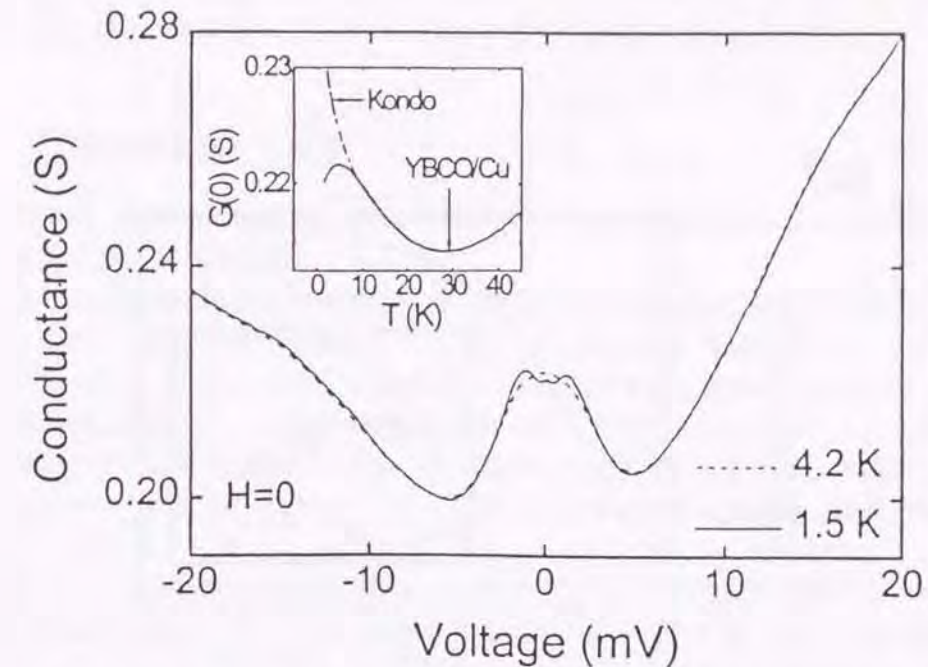


図 1.22 YBCO/Cu トンネル接合のトンネルコンダクタンスのバイアス電圧依存性 [68]。

コンダクタンスピークが 1.1 meV 程度で 2 つに分裂してしまうという現象が見つかった。他にも (100) 表面の場合ではあるが、ゼロバイアスコンダクタンスピークの分裂を報告するグループもある [69, 70]。

この現象は低温において表面近傍で  $d_{x^2-y^2}$ -波に加えて  $s$ -波成分が生じ、かつ時間反転対称性が破れている  $d+is$ -波状態ができるために説明されるのではないかという理論が提案されている [71, 72]。図 1.23 は準古典近似による自由電子模型を用いて、 $d+is(B_{1g} + iA_{1g})$ -波状態にある (110) 表面に対して理論計算されたものである。準古典近似に基づく議論では  $s$ -波状態を誘起する弱い引力相互作用が仮定されているが、この弱い引力相互作用の起源ははっきりしない。特に、強相関電子系である銅酸化物高温超伝導体において本当に実効的な  $s$  波の引力相互作用が働いているのかどうかは、より現実的な模型で議論しないと行けない。今まで存在している走査型トンネル分光の理論は、超伝導状態を研究する上で最も重要なペアの対称性のみを考慮に入れて議論してきた。例えば、ゼロバイアスコンダクタンスピークのような普遍的な現象はある程度の現象論で理解できても、表面での超伝導秩序の詳細を理解を理解するためには図 1.23 のような理論では不十分である。本論文では、銅酸化物高温超伝導体の持つ強相関性、即ち金属絶縁体転移近傍の物質であるということを包含する代表的な模型である  $t$ - $J$  模型を用い、表面の乱れや時間反転対称性の破れた状態の可能性を提案する。 $t$ - $J$  模型を用いる利点は次のような点が挙げられる。i) 銅酸化物高温超伝導体はホールをドーピングすることにより、超伝導が出現するがこのような特徴を  $t$ - $J$  模型は説明すること



ができる。ii) バンド計算から決められたフェルミ面の形状効果を取り込むことが可能である。iii) 表面近傍の様々なサイト上での準粒子状態を計算することができる。

## 1.6 本論文の構成と概要

本論文では、銅酸化物高温超伝導体の表面における超伝導対称性についての研究成果を述べる。本論文の構成は次の通りである。

第2章では、銅酸化物高温超伝導体の最も簡単なモデルである(拡張型) $t$ - $J$ モデルについて紹介する。この $t$ - $J$ モデルでは、2重占有禁止則という非常に難しい問題がある。その問題を簡単に取り扱ったGutzwiller近似による方法について説明する。拡張 $t$ - $J$ モデルでは、実際の銅酸化物高温超伝導体のフェルミ面の形状を取り込むことができる。そのフェルミ面とフェルミ面を再現している電子状態のパラメーターについて説明する。その後、本論文で計算に用いる表面における有効ハミルトニアン、ペアポテンシャルの自己無撞着方程式や局所状態密度の定式化を行う。

第3章では、様々な表面近傍で得られたペアポテンシャルの空間依存性や局所状態密度の計算結果を詳細に議論する。表面で形成されるゼロエネルギー状態、表面近傍で時間反転対称性の破れた $d+is$ -波状態の実現する可能性や表面の乱れの効果との関係について明らかにする。

第4章では、 $t$ - $J$ モデルに特有な、空間的に振動しているような $d+s$ -波超伝導体について紹介する。この対称性を持っている可能性のある超伝導体として、電子ドーピング銅酸化物高温超伝導体が挙げられる。この $d+s$ -波超伝導体の表面近傍の準粒子状態について研究する。そして、得られた計算結果と実験結果との対応について議論する。

最後の第5章で本論文のまとめと展望を述べる。

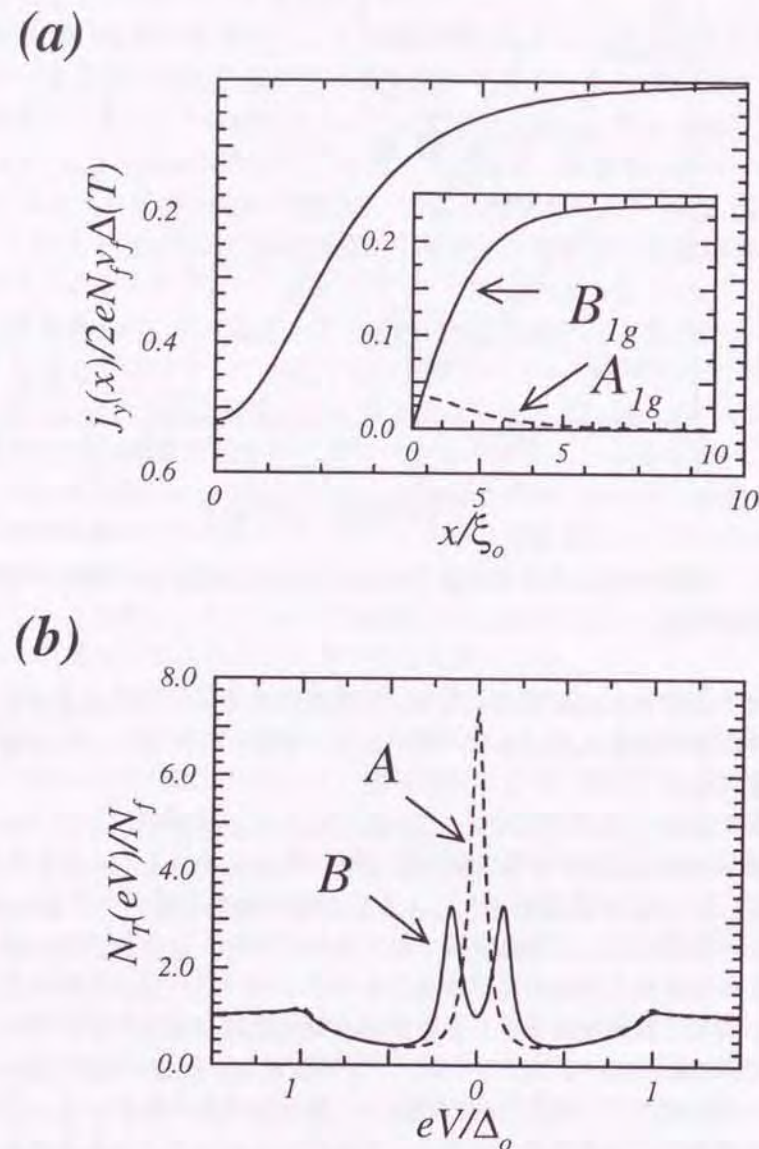


図 1.23: (a) (110) 表面の  $d+is$ -波状態の電流密度とペアポテンシャルの空間変化、(b)  $d$ -波 (A) と  $d+is$ -波 (B) の (110) 表面のトンネルコンダクタンス [72]。



## 第2章 模型と定式化

この章では、本論文で用いる  $t$ - $J$  模型について概観し、銅酸化物高温超伝導体の表面近傍の準粒子状態を考察するためのハミルトニアンの定式化を行う。

### 2.1 銅酸化物高温超伝導体の有効ハミルトニアン

$t$ - $J$  模型は Zhang と Rice によって提案された有効ハミルトニアン [23] で、銅酸化物高温超伝導体の低エネルギー励起状態を記述し、転移温度以下の銅酸化物高温超伝導体の相図を説明することができる模型として知られている。その  $t$ - $J$  模型は、銅 Cu と酸素 O のサイトを持つ 2 次元正方格子の  $\text{CuO}_2$  面を記述する以下の  $d$ - $p$  模型の有効ハミルトニアンから導出される。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{d-p} = & -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (d_{i\sigma}^\dagger p_{j\sigma} + \text{H.c.}) + \epsilon_d \sum_{i\sigma} n_{di\sigma} + \epsilon_p \sum_{j\sigma} n_{pj\sigma} \\ & + U_d \sum_i n_{di\uparrow} n_{di\downarrow} + U_p \sum_j n_{pj\uparrow} n_{pj\downarrow} + V \sum_{\langle i,j \rangle} n_{di} n_{pj} \end{aligned} \quad (2.1)$$

ここで、 $d_{i\sigma}^\dagger$  と  $p_{j\sigma}^\dagger$  はそれぞれ、 $i$  番目の Cu サイト、 $j$  番目の O サイトのスピンの  $\sigma$  を持つホールの生成演算子である。和の  $\langle i, j \rangle, \sigma$  は最隣接 Cu-O 結合上で和をとることを表す。 $n_{di\sigma} = d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma}$  と  $n_{pj\sigma} = p_{j\sigma}^\dagger p_{j\sigma}$  はホールの数演算子である。 $t$  は隣り合う  $d$  軌道と  $p$  軌道の間のホッピングエネルギー、 $\epsilon_d$  と  $\epsilon_p$  はそれぞれ、 $d$  軌道と  $p$  軌道のエネルギー準位、そして  $U_d$ 、 $U_p$ 、 $V$  は同じ  $d$  軌道上、同じ  $p$  軌道上、および  $d$  軌道と  $p$  軌道間のクーロン斥力相互作用である。ハーフ・フィリングの場合、各 Cu サイトにホールが 1 個占有されている。ドーピングされたホールは O サイトに局在することが知られている。銅酸化物高温超伝導体は電荷移動型絶縁体なので、1.3 節のように  $\Delta \equiv \epsilon_p - \epsilon_d < U_d$  とおかれる [74]。小さな  $t$  の極限に対し、4 次摂動まで考慮した有効ハミルトニアンが  $V = U_d = 0$  の場合に次のように与えられている [75, 76, 77, 78]。

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}^{(4)} = J_K \sum_i \sum_{j,l} S_i \cdot p_{j\sigma}^\dagger(\sigma)_{\sigma\sigma'} p_{l\sigma'} + t_0 \sum_i \sum_{j,l} p_{j\sigma}^\dagger p_{l\sigma} + J_s \sum_{i \neq k} S_i \cdot S_j \quad (2.2)$$



ここで、 $S_i$  と  $\sigma$  はそれぞれ  $i$  番目の Cu のスピン、パウリ行列である。 $J_K$ 、 $t_0$  と  $J_s$  は、

$$\begin{aligned} J_K &= \left( \frac{1}{\Delta} + \frac{1}{U_d - \Delta} \right) t^2 \\ t_0 &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{U_d - \Delta} - \frac{1}{\Delta} \right) t^2 \\ J_s &= 2 \left( \frac{1}{\Delta^2 U_d} + \frac{1}{\Delta^3} \right) t^4 \end{aligned} \quad (2.3)$$

で与えられる。式 (2.2) の右辺の第1項と第2項は2次摂動から得られる。最後の  $J_s$  項は Cu サイトのスピン間の反強磁性超交換相互作用を表している。 $J_K \sim J_s > t_0$  であるので、酸素 O サイトにドーブされたホールは銅 Cu サイトのスピンと結合し、スピン1重項状態を形成する。このスピン1重項状態は Zhang-Rice 1重項と呼ばれ、Cu のスピン間の反強磁性相互作用の下で運動する。Zhang と Rice はこの状況を基にして  $t$ - $J$  模型と呼ばれる単バンド有効ハミルトニアンを得た。

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (\tilde{c}_{i\sigma}^\dagger \tilde{c}_{j\sigma} + \text{H.c.}) + J \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} S_i \cdot S_j \quad (2.4)$$

ここでは、銅 Cu の  $d$  軌道のホール演算子は電子の演算子  $c_{i\sigma}$  によって書き直された。式 (2.4) の第1項の演算子  $\tilde{c}_{i\sigma}$  は  $\tilde{c}_{i\sigma} = c_{i\sigma}(1 - n_{i-\sigma})$ 、 $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$  である。

$t$ - $J$  模型は、下のようなハバード模型からも導出される。

$$\mathcal{H}_{\text{Hubbard}} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{H.c.}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (2.5)$$

$U$  は同じサイト上のクーロン斥力相互作用を表す。 $U \gg t$  の極限において、

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (\tilde{c}_{i\sigma}^\dagger \tilde{c}_{j\sigma} + \text{H.c.}) + J \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (S_i \cdot S_j - \frac{1}{4} n_i n_j) \quad (2.6)$$

となり、 $t$ - $J$  模型が導出される。ただし、 $J = 4t^2/U$  と  $n_i = c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}$  である。ここでは、3 サイトホッピング項、 $J/2 \sum_{\langle i,j,k \rangle, \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger n_{j-\sigma} c_{k\sigma} + \text{H.c.})$  を無視した [79, 80]。式 (2.4) と式 (2.6) は似ているが、微視的な出発点は異なっている。本論文で以下議論する  $t$ - $J$  模型の  $t$  と  $J$  の大きさは  $d$ - $p$  模型のパラメータから決められるので、基本的に独立なパラメータである。ハバード模型から導出された  $t$ - $J$  模型では2重占有を禁止し ( $t/U \rightarrow 0$ )、 $J = 4t(t/U) \rightarrow 0$  を有限にすることはできない。

## 2.2 $t$ - $J$ 模型の数値計算

$t$ - $J$  模型は演算子  $\tilde{c}_{i\sigma}$  で表現される二重占有禁止則という強相関効果があるため、解析的に導出される厳密な解は現時点では得られていない (1次元の  $t$ - $J$  模型で、 $t = J$  という超対

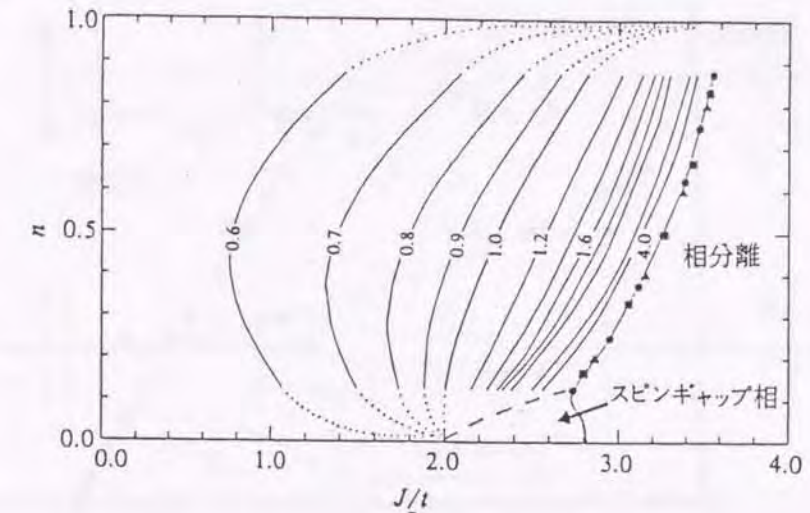


図 2.1 厳密対角化法によって求められた1次元  $t$ - $J$  模型の基底状態の相図 [84]。

称性の条件の下で Bethe 仮説法によって厳密に解くことができる場合がある [81, 82, 83])。数値計算による研究によって、ホール濃度  $\delta$  と超交換相互作用  $J$  の関数で表された  $T = 0$  における相図が、1次元 [84] と2次元 [85, 86, 87, 88] に対して与えられている。

1次元の  $t$ - $J$  模型に対する計算結果を図 2.1 に示す [84]。電子密度の相が空間的に一様でなくて、各サイトにぎっしり占有された領域と、空となった占有されていない領域とが空間的に分離している状況の相分離の状態が現れる。超伝導状態はこの相分離境界線近傍に存在している。

2次元の  $t$ - $J$  模型に対する相図が変分モンテカルロ法によって求められている [88]。(図 2.2) 1次元の場合と比べると相分離と他の均一な相との境界の位置が異なるが、相分離の境界近傍に超伝導状態が出現する点は共通している。変分モンテカルロ法によると、ハーフ・フィリング近傍で、かつ  $J/t$  の小さな領域において、 $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導状態が最も安定している。また、電子のエネルギースペクトルの計算結果からも  $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導状態がよく表現されると結論されている [89]。

## 2.3 スレーブボゾン法と Gutzwiller 近似による方法

$t$ - $J$  模型には二重占有禁止則という難しい問題があるため、これをどのように取り扱うかが非常に大きな問題となっている。ここでは、スレーブボゾン法と Gutzwiller 近似による方法の2つの方法を紹介する。



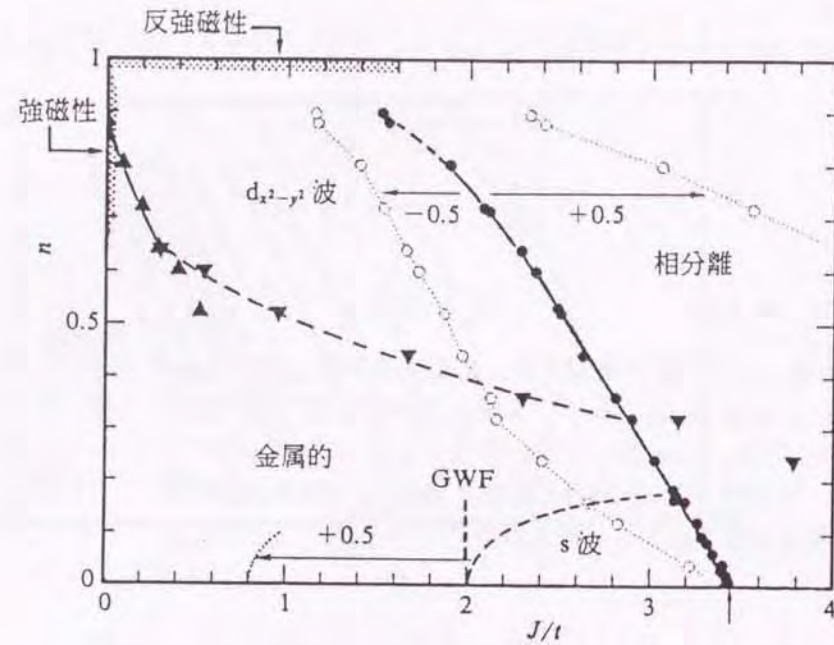


図 2.2 変分モンテカルロ法によって求められた 2 次元  $t$ - $J$  模型の基底状態の相図 [88]。

スレーブボゾン法では、 $i$  番目のサイトのスピン  $\sigma$  の電子の生成演算子  $c_{i\sigma}^\dagger$  を、

$$c_{i\sigma}^\dagger = f_{i\sigma}^\dagger b_i \quad (2.7)$$

と 2 つの演算子の積で表現する。ここでは、電子が持っているスピンと電荷の自由度を 2 つの別々の粒子が担っているように表現している。 $f_{i\sigma}^\dagger$  はスピノンと呼ばれるスピンの励起を担う粒子を表す演算子で、 $b_i$  はホロンと呼ばれる電荷の励起を担う粒子を表す演算子である。電子はフェルミ粒子なので  $i$  サイトで、

$$\sum_{\sigma} (f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + b_i^\dagger b_i) = 1 \quad (2.8)$$

という局所束縛条件に従っている。このようなスピノンとホロンにより  $t$ - $J$  模型のハミルトニアンは次のように表現される。

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} f_{i\sigma}^\dagger f_{j\sigma} b_j^\dagger b_i + J \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \sum_i \mu_i \left[ \sum_{\sigma} (f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + b_i^\dagger b_i) - 1 \right] \quad (2.9)$$

式 (2.9) の第 3 項では、局所束縛条件をラグランジュの未定係数法に従って、 $i$  サイトの化学ポテンシャル  $\mu_i$  を用いて表現してある。このハミルトニアン (2.9) に平均場近似が導入される。

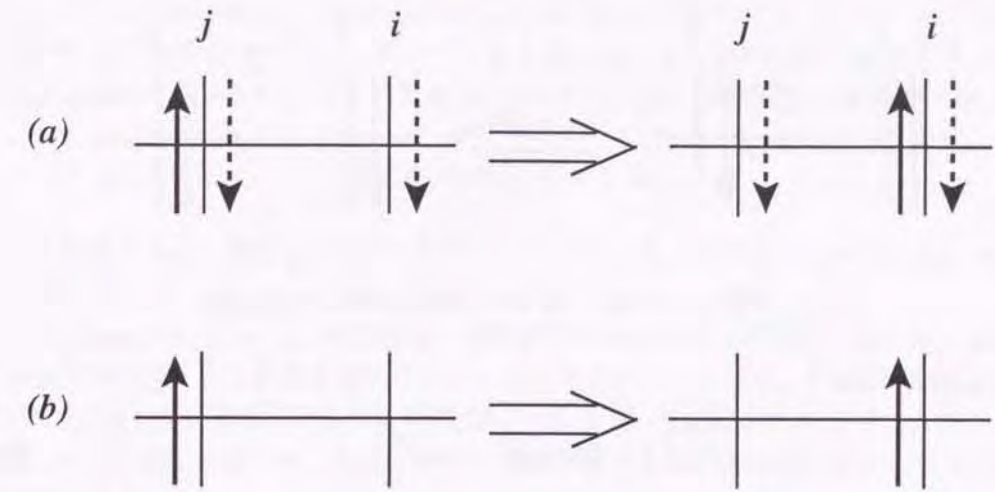


図 2.3: 可能なホッピング過程。(a) 状態  $|\phi\rangle$  の場合。破線矢印のようなスピンを持つ電子があってもよい。(b) 状態  $|\varphi\rangle$  の場合。

次に、Gutzwiller 近似による二重占有禁止則を取り扱った方法を述べる。Zhang、Gros、Rice と Shiba[90] は次のような変分関数を用いて、

$$|\varphi\rangle = \mathcal{P}_G |\phi\rangle \quad (2.10)$$

$$\mathcal{P}_G = \prod_i (1 - n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}) \quad (2.11)$$

$$|\phi\rangle = \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) |0\rangle \quad (2.12)$$

Anderson が提案した RVB 状態 [91] を調べた。ここで、 $\mathcal{P}_G$  は Gutzwiller 射影演算子、 $|\phi\rangle$  は BCS 波動関数で、 $|0\rangle$  は真空の状態である。また、 $u_{\mathbf{k}}$  と  $v_{\mathbf{k}}$  は変分パラメータで、 $|\phi\rangle$  に対する規格化条件  $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$  を満たす。

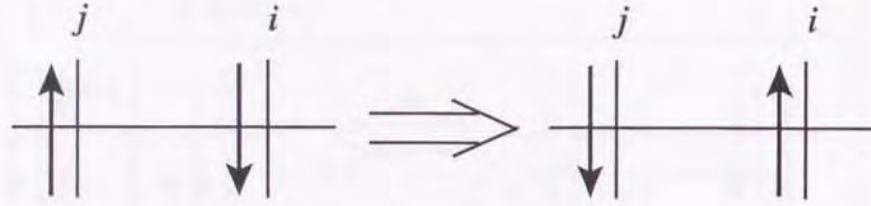
Gutzwiller 近似 [92] を用い、ホッピングエネルギーや反強磁性エネルギーの  $|\varphi\rangle$  による期待値を、 $|\phi\rangle$  による期待値を用いて、

$$\begin{aligned} \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle &= g_t \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle_0 \\ \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle &= g_s \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle_0 \end{aligned} \quad (2.13)$$

と表す。ここで、 $\langle \dots \rangle$  と  $\langle \dots \rangle_0$  はそれぞれ、Gutzwiller 型変分関数  $|\varphi\rangle$  と BCS 波動関数  $|\phi\rangle$  による期待値である。繰り込まれた係数  $g_t$  や  $g_s$  は状態  $|\varphi\rangle$  と  $|\phi\rangle$  の対応する物理過程の出現確率の比から決定される。図 2.3 はこれらの 2 つの状態に対するホッピング過程を示している。そのような出現確率は、状態  $|\varphi\rangle$  に対して、

$$[n_{j\uparrow}(1 - n_i)n_{i\uparrow}(1 - n_j)]^{\frac{1}{2}} \quad (2.14)$$



図 2.4: 状態  $|\varphi\rangle$  と  $|\phi\rangle$  の場合の可能なスピン交換過程。

状態  $|\phi\rangle$  に対しては、

$$[n_{j\uparrow}(1-n_{i\uparrow})n_{i\downarrow}(1-n_{j\downarrow})]^{\frac{1}{2}} \quad (2.15)$$

となる。 $n_{i\sigma}$  は  $i$  番目のサイトの平均電子占有数 ( $n_i = \sum_{\sigma} n_{i\sigma}$ ) である。これらの比から、ホール濃度  $\delta = 1 - n_i$  を用いて、

$$g_t = \frac{2\delta}{1+\delta} \quad (2.16)$$

が得られる。

$g_s$  を決定するために、図 2.4 に示されるような反強磁性スピン交換過程を考える。各サイトに 1 個ずつ占有されているときのみスピンスピン間相互作用が働く。そのような出現確率は、状態  $|\varphi\rangle$  に対して、

$$(n_{j\uparrow}n_{i\downarrow}n_{j\downarrow}n_{i\uparrow})^{\frac{1}{2}} \quad (2.17)$$

状態  $|\phi\rangle$  に対しては、

$$[n_{j\uparrow}(1-n_{j\downarrow})n_{i\downarrow}(1-n_{i\uparrow})n_{j\downarrow}(1-n_{j\uparrow})n_{j\uparrow}(1-n_{i\downarrow})]^{\frac{1}{2}} \quad (2.18)$$

となり、同様に、

$$g_s = \frac{4}{(1+\delta)^2} \quad (2.19)$$

という結果が得られる。

繰り込まれた係数  $g_t$  と  $g_s$  を用いて、繰り込まれた有効ハミルトニアンは、

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = -t_{\text{eff}} \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \text{H.c.}) + J_{\text{eff}} \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.20)$$

と書くことができる。ただし、

$$t_{\text{eff}} = g_t t \quad (2.21)$$

$$J_{\text{eff}} = g_s J \quad (2.22)$$

と定義した。Gutzwiller 近似を用いたことによる効果として、ハーフ・フィリング近傍では、 $g_t$  の値が小さくなるにつれてホッピングエネルギーが小さくなり、 $g_s$  の値は大きくなるにつれて反強磁性エネルギーが大きくなることが挙げられる。系の変分エネルギーは、

$$\frac{\langle \varphi | \mathcal{H} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} = \langle \phi | \mathcal{H}_{\text{eff}} | \phi \rangle = \langle \mathcal{H}_{\text{eff}} \rangle_0 \quad (2.23)$$

によって評価される。状態  $|\varphi\rangle$  に対する系のエネルギーは、状態  $|\phi\rangle$  における  $\mathcal{H}_{\text{eff}}$  の期待値として求められる。

以上の Gutzwiller 近似による方法は、基底状態のエネルギーや相図に関して、変分モンテカルロ計算と良く合う結果を導いていることが示されている [88]。本論文では、この節で紹介して Gutzwiller 近似による方法を採用し、式 (2.20) で記述された有効ハミルトニアンを拡張した  $t$ - $J$  模型に基づき、後節において表面のような非一様な系に対するハミルトニアンを定式化する。

## 2.4 拡張型 $t$ - $J$ 模型とフェルミ面

この節では、Tanamoto らが提案した拡張型  $t$ - $J$  模型 [93, 94, 95] と Gutzwiller 近似の範囲内で得られたフェルミ面について説明する。

$t$ - $J$  模型では、最隣接サイト間の  $t$  の大きさでホッピングする運動のみが考慮されている。拡張型  $t$ - $J$  模型は最隣接サイト間のみに反強磁性相互作用が働くのは  $t$ - $J$  模型と同じであるが、ホッピングについては最隣接サイトばかりでなく、図 2.5 に示されるように少し離れたサイトまで考慮に入れた模型である。そのハミルトニアンを次のように書き表す。

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{ij} (c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \text{H.c.}) + J \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \mu \sum_{i, \sigma} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma}. \quad (2.24)$$

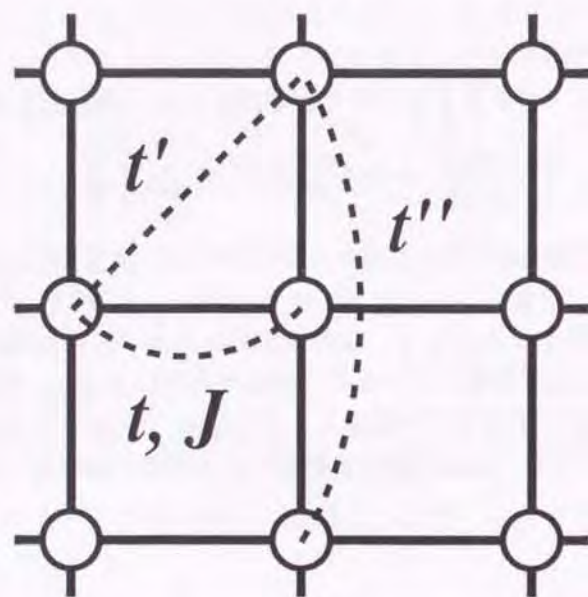
ここで、 $c_{i\sigma}$  ( $c_{i\sigma}^{\dagger}$ ) は 2 次元正方格子のサイト  $i$  でスピン  $\sigma$  を持つ電子の消滅 (生成) 演算子である。 $\mathbf{i} = (i_x, i_y)$  と  $\mathbf{j} = (j_x, j_y)$  は 2 次元正方格子の位置座標を表し、 $\langle \mathbf{i}, \mathbf{j} \rangle$  は最隣接サイト間の対で和を取ることを表す。式 (2.24) の第 1 項では、3 番目の最隣接サイトまでのホッピングまで考慮される。その場合のホッピングの大きさ  $t_{ij}$  は次のようになる：

$$t_{ij} = \begin{cases} t(>0), & \text{最隣接サイト間,} \\ t'(<0), & \text{第2最隣接サイト間,} \\ t''(>0), & \text{第3最隣接サイト間.} \end{cases} \quad (2.25)$$

本論文では、Tanamoto ら [93, 94, 95] に従い、反強磁性相互作用の大きさを  $J/t = 0.25$  と固定し、次の 4 つの場合に対して計算する：

- (i)  $t$ - $J$  model ( $t' = t'' = 0$ )、
- (ii) LSCO type ( $t'/t = -1/6$ ,  $t''/t = 0$ )、
- (iii) YBCO type ( $t'/t = -1/6$ ,  $t''/t = 1/5$ )、



図 2.5: 拡張された  $t$ - $J$  模型。

(iv) YBCO (II) type ( $t'/t = -1/2$ ,  $t''/t = 0$ )。

以下、それぞれの場合を、(i)  $t$ - $J$ 、(ii) LSCO、(iii) YBCO、そして (iv) YBCO(II) と呼ぶことにする。

2.3 節で述べられた Gutzwiller 近似による方法 [90] を用いて、第 2 や第 3 最隣接サイトまでのホッピングを考慮した拡張型  $t$ - $J$  模型に対する有効ハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{eff}} = & -t_{\text{eff}} \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{H.c.}) - t'_{\text{eff}} \sum_{\langle i,j \rangle', \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{H.c.}) - t''_{\text{eff}} \sum_{\langle i,j \rangle'', \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{H.c.}) \\ & + J_{\text{eff}} \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \mu \sum_{i,\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \end{aligned} \quad (2.26)$$

となる。ただし、

$$t_{\text{eff}} = g_t t, \quad t'_{\text{eff}} = g_t t', \quad t''_{\text{eff}} = g_t t'', \quad J_{\text{eff}} = g_s J \quad (2.27)$$

である。ここで、 $\langle i,j \rangle'$  と  $\langle i,j \rangle''$  はそれぞれ、第 2、と第 3 最隣接サイト間のペア上で和を取ることを表している。

図 2.6 は Gutzwiller 近似による方法の範囲内で得られた  $t'$  と  $t''$  の 4 つの場合に対するフェルミ面を示している。図 2.6(a) は最隣接サイト間のみに跳び移りする  $t$ - $J$  模型の場合を示している。図 2.6(b) と 2.6(c) での  $t'$  と  $t''$  の大きさ [93, 94, 95] は、局所密度近似 (LDA) バンド計算から導出された [96] LSCO (=  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ) と YBCO (=  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ) のフェルミ面の形状を再現するために選ばれたものである。図 2.6(d) は、フェルミ面の形状が図

2.6(c) と似ているが、(iv) のようにパラメーターの選択が両者で異なっている YBCO(II) という場合を示している。

本論文では、Gutzwiller 近似による方法の範囲内で拡張型  $t$ - $J$  模型のフェルミ面の形状効果を考慮して銅酸化物高温超伝導体の表面近傍の準粒子状態を議論する。この Gutzwiller 近似による方法は角度分解光電子分光の実験から観測された [97] フェルミ面の形状を用いて再現することが可能である。しかし、超伝導のギャップやバンド幅などの大きさに関して、定性的な特徴を与えるが、定量的には精密な数値を与えないので、表面や界面などの非一様な系における準粒子スペクトルを得るためにこの近似による方法を適用できるかどうかは厳密には断定することはできない。しかしながら、本論文の主要目的は様々な銅酸化物高温超伝導体の表面近傍の準粒子状態の低エネルギー励起状態の定性的な特徴を解明することであるから、Gutzwiller 近似による方法で調べていく事はこうした研究の最初的手段として正当化されよう。

## 2.5 表面に対する有効ハミルトニアンと局所状態密度の定式化

この節では、考察する様々な表面に対する拡張型  $t$ - $J$  模型の有効ハミルトニアンを記述し、サイトに依存した Bogoliubov-de Gennes 方程式を数値計算によって対角化する。ペアポテンシャルの空間変化を自己無撞着に決め、それを基に局所状態密度を求めるが、そのための準備段階としての定式化を行う。

コヒーレンス長が非常に長い場合には、準古典近似による模型を用いることができる。しかし、銅酸化物高温超伝導体のように非常に短いコヒーレンス長を持つ場合には、ペアポテンシャルがサイト毎に変化するので、準古典近似や連続体近似の妥当性 [50, 51, 65, 66, 71, 72] は微妙である。短いコヒーレンス長を取り込んだ格子を組んでいる状況で、磁束 [98]、不純物 [99] あるいは表面・界面 [56, 100, 101, 102, 103] などの非一様な系に対する準粒子状態に関する研究が最近行われている。本論文では、Tanuma ら [56, 100] が考察した  $1 \times m$  ジグザグ表面を拡張  $t$ - $J$  模型に採用し、 $y$  軸方向に周期的境界条件を課し、 $x$  軸方向に大きなサイズの系を取り扱う。図 2.7 は本論文で用いられる 2 次元正方格子の様々な境界を示している。図 2.7(d) 中の  $m$  はジグザグ構造の周期を表し、 $m$  自体は整数である。 $m = 0$  [ $m = 1$ ] の場合は、図 2.7(a) [2.7(b)] で示されるようななめらかな (100) [(110)] 表面に対応する。本論文では、 $m = 0$ 、 $m = 1$  と  $m = 2$  の場合について議論する。それぞれの格子の列は、 $N_L$  サイトからなる。

次に、拡張型  $t$ - $J$  模型の有効ハミルトニアン (2.26) 中の反強磁性相互作用を表している項、 $J_{\text{eff}} \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$  に平均場近似 (MFA) を施すことを行う。 $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$  は、

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j &= S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z \\ &= \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) + S_i^z S_j^z \end{aligned}$$



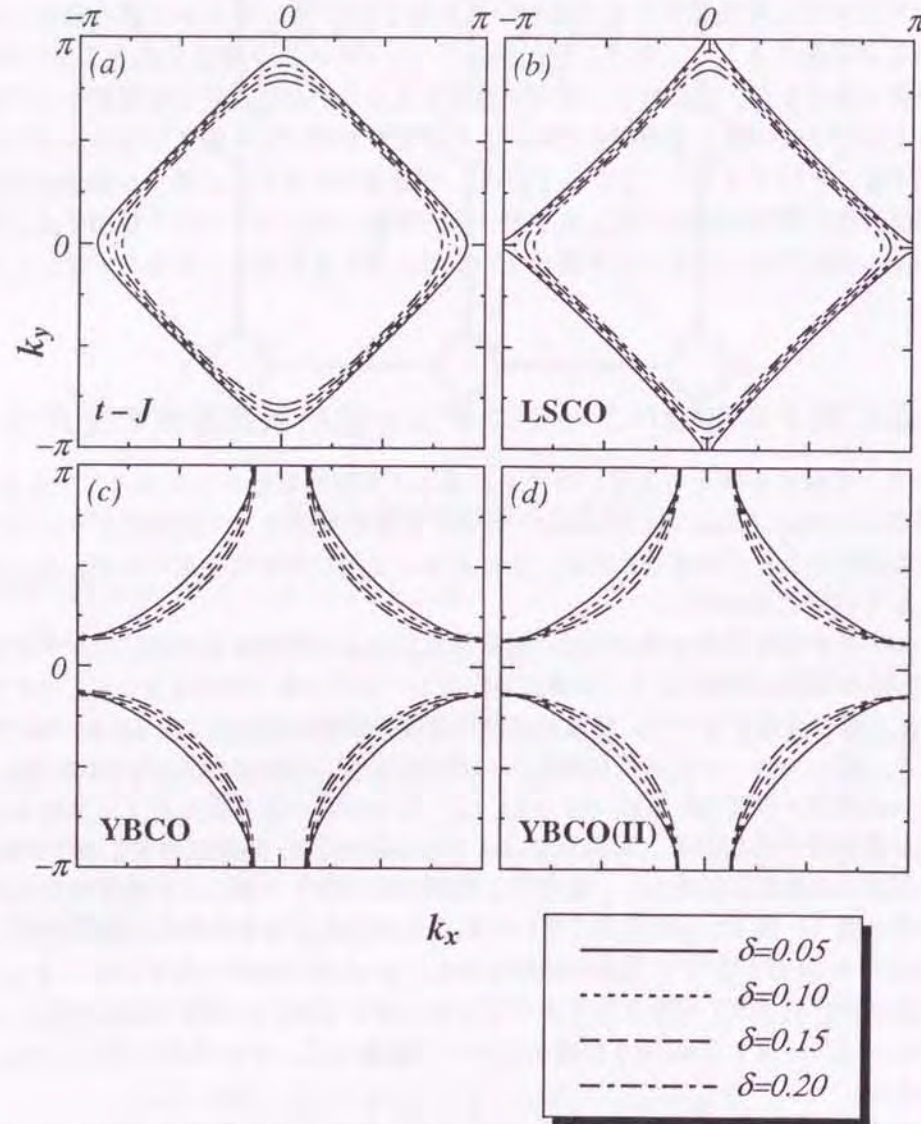


図 2.6: Gutzwiller 近似で求められた拡張された  $t$ - $J$  模型におけるフェルミ面: (a)  $t$ - $J$  model ( $t' = t'' = 0$ )、(b) LSCO type ( $t'/t = -1/6$ ,  $t''/t = 0$ )、(c) YBCO type ( $t'/t = -1/6$ ,  $t''/t = 1/5$ )、そして (d) YBCO (II) type ( $t'/t = -1/2$ ,  $t''/t = 0$ )。

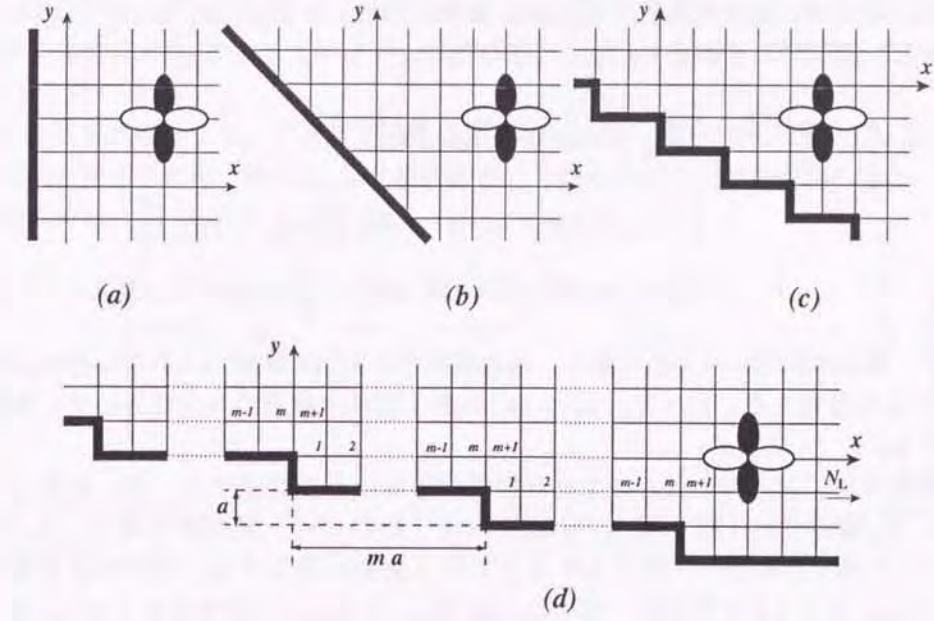


図 2.7:  $1 \times m$  ジグザグ表面を表す図: (a) なめらかな (100) 表面 ( $m = 0$ )、(b) なめらかな (110) 表面 ( $m = 1$ )、(c)  $1 \times 2$  ジグザグ表面 ( $m = 2$ )、そして (d)  $1 \times m$  ジグザグ表面。

と書くことができるので、

$$S_i^+ = S_i^x + iS_i^y = c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} \quad (2.28)$$

$$S_i^- = S_i^x - iS_i^y = c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow} \quad (2.29)$$

$$S_i^z = \frac{1}{2} (c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} - c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow}) \quad (2.30)$$

を用いて、生成・消滅演算子で書き直すことができる。次の2つの秩序変数を導入して、

$$\Delta_{ij} = \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} \rangle_0 \quad (2.31)$$

$$\xi_{ij\sigma} = \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle_0 \quad (2.32)$$

平均場近似を行う。簡単のために、 $\xi_{ij\uparrow} = \xi_{ij\downarrow} = \xi_{ij}$  とする。そうすると  $S_i^+ S_i^-$  は、

$$S_i^+ S_i^- \xrightarrow{\text{MFA}} -\xi_{ij} c_{j\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow} - \xi_{ji} c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} + \xi_{ij} \xi_{ji} + \Delta_{ji} c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger + \Delta_{ij}^* c_{j\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} - \Delta_{ji} \Delta_{ij}^* \quad (2.33)$$

となる。同様に、

$$S_i^- S_i^+ \xrightarrow{\text{MFA}} -\xi_{ji} c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} - \xi_{ij} c_{j\uparrow}^\dagger c_{j\uparrow} + \xi_{ij} \xi_{ji} + \Delta_{ij} c_{j\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger + \Delta_{ji}^* c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} - \Delta_{ij} \Delta_{ji}^* \quad (2.34)$$

$$4S_i^z S_i^z \xrightarrow{\text{MFA}} -\xi_{ji} (c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\uparrow} + c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow}) - \xi_{ij} (c_{j\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} + c_{j\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow}) + 2\xi_{ij} \xi_{ji} \\ + \Delta_{ij} c_{j\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger + \Delta_{ji} c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\uparrow}^\dagger + \Delta_{ji}^* c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} + \Delta_{ij}^* c_{j\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} - \Delta_{ij} \Delta_{ji}^* - \Delta_{ji} \Delta_{ij}^* \\ + 4\langle S_i^z \rangle \langle S_j^z \rangle + 4\langle S_j^z \rangle \langle S_i^z \rangle - 4\langle S_i^z \rangle \langle S_j^z \rangle \quad (2.35)$$



が得られる。ここで、超伝導の秩序変数が1重項状態  $\Delta_{ij} = \Delta_{ji}$ 、 $\Delta_{ij}^* = \Delta_{ji}^*$  であることを思い起こすと、以下のようにまとめることができる。

$$\begin{aligned}
 S_i \cdot S_j \xrightarrow{\text{MFA}} & -\frac{3}{4} \sum_{\sigma} \left[ \xi_{ji} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \xi_{ij} c_{j\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} \right] \\
 & + \frac{3}{4} \left[ \Delta_{ij} (c_{i\downarrow} c_{j\uparrow} + c_{j\downarrow} c_{i\uparrow}) + \Delta_{ji}^* (c_{i\uparrow}^{\dagger} c_{j\downarrow}^{\dagger} + c_{j\uparrow}^{\dagger} c_{i\downarrow}^{\dagger}) \right] \\
 & + \langle S_i^z \rangle S_j^z + \langle S_j^z \rangle S_i^z - \langle S_i^z \rangle \langle S_j^z \rangle + \frac{3}{2} (\xi_{ij} \xi_{ji} + \Delta_{ij} \Delta_{ji}^*) \quad (2.36)
 \end{aligned}$$

本論文では、超伝導状態にある系を考え、反強磁性秩序を全く考慮に入れないので、 $\langle S_i^z \rangle = \langle S_j^z \rangle = 0$  として計算する。従って、式(2.36)の第3項は定数項のみが残るので、無視することができる。

表面の接線方向において、 $\Delta_{ij}$  は並進対称性があることを仮定する。用いる単位セルは  $x$  軸方向に  $N_L$  個のサイト数を持ち、 $y$  軸方向に1個のサイト数のみを持つ。 $\Delta_{ij}$  を書き直すために、 $x$  軸方向に沿って数えられる  $j$  という座標を導入する。元の位置を表す座標  $\mathbf{j}$  は  $\mathbf{j} = (-mj_y + j, j_y)$  と再表示され、 $\Delta_{ij}$  は  $\Delta_{ij,x}$  と  $\Delta_{ij,y}$  に書き改めておく。ただし、 $j = 1, \dots, N_L$  である。 $y$  軸方向では、 $N_y$  の単位セルを仮定し、電子の演算子は次の演算子でフーリエ変換される。

$$C_{j\uparrow}(k_y) = \sum_{j_y=1}^{N_y} c_{j\uparrow} e^{-ik_y j_y a}, \quad C_{j\downarrow}(-k_y) = \sum_{j_y=1}^{N_y} c_{j\downarrow} e^{ik_y j_y a} \quad (2.37)$$

ここで、 $a$  は格子定数で、

$$-\frac{\pi}{a} < k_y \leq \frac{\pi}{a}, \quad k_y = \frac{2\pi}{N_y a} n, \quad (n: \text{整数})$$

である。

フーリエ変換された後、平均場近似された有効ハミルトニアンは、

$$\mathcal{H}_{\text{MF}}(m) = \sum_{k_y, i, j} \begin{pmatrix} C_{i\uparrow}^{\dagger}(k_y) & C_{i\downarrow}(-k_y) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{H}_{ij}(k_y, m) & \hat{F}_{ij}(k_y, m) \\ \hat{F}_{ji}^{\dagger}(k_y, m) & -\hat{H}_{ji}(-k_y, m) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{j\uparrow}(k_y) \\ C_{j\downarrow}^{\dagger}(-k_y) \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

となる。ただし、

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{ij}(k_y, m) = & -\sum_{\pm} \left[ (t_{\text{eff}} + \frac{3}{4} J_{\text{eff}} \xi_{ji}) (\delta_{i,j\pm 1} + e^{\mp i k_y a} \delta_{i,j\pm m}) + t'_{\text{eff}} e^{\mp i k_y a} \delta_{i,j\pm(m+1)} \right. \\
 & \left. + t'_{\text{eff}} e^{\pm i k_y a} \delta_{i,j\pm(m-1)} + t''_{\text{eff}} (\delta_{i,j\pm 2} + e^{\mp 2i k_y a} \delta_{i,j\pm 2m}) \right] - \mu \delta_{i,j} \quad (2.39)
 \end{aligned}$$

$$\hat{F}_{ij}(k_y, m) = \sum_{\pm} \left[ \bar{\Delta}_{ij,x}(m) \delta_{i,j\pm 1} + \bar{\Delta}_{ij,y}(m) e^{\mp i k_y a} \delta_{i,j\pm m} \right] \quad (2.40)$$

である。ここでは、 $\bar{\Delta}_{ij,x}(m) = \frac{3}{4} J_{\text{eff}} \Delta_{ij,x}(m)$ 、 $\bar{\Delta}_{ij,y}(m) = \frac{3}{4} J_{\text{eff}} \Delta_{ij,y}(m)$  とした。本論文では、簡単のために、 $\xi_{ij}$  と  $\mu$  をそれぞれ、境界のないときのバルクの状態決められた値  $\xi_0$  と  $\mu_0$  として用いる。

図2.7で示されるような、ジグザグ構造の周期の  $m$  という数によって  $2N_L \times 2N_L$  の行列成分の形式を変えられる。例えば、 $t$ - $J$  模型におけるなめらかな(100)表面の場合、 $N_L \times N_L$  小行列の成分は、

$$\hat{H}_{ij}(k_y, 1) = \begin{pmatrix} -\mu_0 & -\tau_x - \tau_y & 0 & \dots & \dots & 0 \\ -\tau_x^* - \tau_y^* & -\mu_0 & -\tau_x - \tau_y & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -\tau_x^* - \tau_y^* & -\mu_0 & -\tau_x - \tau_y & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & 0 & -\tau_x^* - \tau_y^* & -\mu_0 \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

と書き表すことができる。ただし、 $\tau_x = t_{\text{eff}} + \frac{3}{4} J_{\text{eff}} \xi_0$ 、 $\tau_y = (t_{\text{eff}} + \frac{3}{4} J_{\text{eff}} \xi_0) e^{-ik_y a}$  である。非対角小行列は、

$$\hat{F}_{ij}(k_y, 1) = \begin{pmatrix} 0 & \Delta_{12,x} + \Delta_{12,y} e^{-ik_y a} & \dots & \dots & 0 \\ \Delta_{21,x} + \Delta_{21,y} e^{ik_y a} & 0 & \Delta_{23,x} + \Delta_{23,y} e^{-ik_y a} & \dots & 0 \\ 0 & \Delta_{32,x} + \Delta_{32,y} e^{ik_y a} & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \Delta_{N_L 2,x} + \Delta_{N_L 2,y} e^{ik_y a} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.42)$$

である。同様に、 $1 \times 2$  ジグザグ表面に対しては、

$$\hat{H}_{ij}(k_y, 2) = \begin{pmatrix} -\mu_0 & -\tau_x & -\tau_y & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -\tau_x^* & -\mu_0 & -\tau_x & -\tau_y & 0 & \dots & 0 \\ -\tau_y^* & -\tau_x^* & -\mu_0 & -\tau_x & -\tau_y & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & 0 & -\tau_y^* & -\tau_x^* & -\mu_0 \end{pmatrix} \quad (2.43)$$

$$\hat{F}_{ij}(k_y, 2) = \begin{pmatrix} 0 & \Delta_{12,x} & \Delta_{13,y} e^{-ik_y a} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \Delta_{21,x} & 0 & \Delta_{23,x} & \Delta_{24,y} e^{-ik_y a} & 0 & \dots & 0 \\ \Delta_{31,y} e^{ik_y a} & \Delta_{32,x} & 0 & \Delta_{34,x} & \Delta_{35,y} e^{-ik_y a} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & 0 & \Delta_{N_L N_L - 2,y} e^{ik_y a} & \Delta_{N_L N_L - 1,x} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

で与えられる。



## 第2章 模型と定式化

単位セル中のペアポテンシャルを計算するために全サイト数  $N_L = 401$  と  $N_y = 80$  として選ぶ。前述したハミルトニアンは次のような Bogoliubov 変換 [104, 105] によって対角化される。

$$\begin{aligned} C_{j\uparrow}^\dagger(k_y) &= \sum_\nu \gamma_\nu^\dagger(k_y) \mathcal{U}_{j,\nu}^*, & C_{i\downarrow}(-k_y) &= \sum_\nu \gamma_\nu^\dagger(k_y) \mathcal{U}_{N_L+i,\nu}^* \\ C_{j\uparrow}(k_y) &= \sum_\nu \mathcal{U}_{j,\nu} \gamma_\nu(k_y), & C_{i\downarrow}^\dagger(-k_y) &= \sum_\nu \mathcal{U}_{N_L+i,\nu} \gamma_\nu(k_y) \end{aligned} \quad (2.45)$$

ここで、 $\nu$  は固有状態を表す添え字である。そうして、式 (2.38) で記述される平均場近似された有効ハミルトニアンは、

$$\mathcal{H}_{\text{MF}} = \sum_{k_y, \nu} E_\nu(k_y) \gamma_\nu^\dagger(k_y) \gamma_\nu(k_y) \quad (2.46)$$

と表わされ、演算子  $\gamma_\nu(k_y)$  は、

$$\begin{aligned} \{\gamma_\alpha^\dagger(k_y), \gamma_\beta(k'_y)\} &= \delta_{\alpha\beta} \delta_{k_y, k'_y}, \\ \{\gamma_\alpha^\dagger(k_y), \gamma_\beta^\dagger(k'_y)\} &= \{\gamma_\alpha(k_y), \gamma_\beta(k'_y)\} = 0 \end{aligned} \quad (2.47)$$

という反交換関係を満足する。

ペアポテンシャルの空間依存性は次の自己無撞着方程式によって決定される。

$$\begin{aligned} \Delta_{j,j\pm m,y}(m) &= \frac{3}{4} J_{\text{eff}} \sum_{k_y, \eta, \nu} \mathcal{U}_{j\pm m, \eta} \mathcal{U}_{N_L+j, \nu}^* \langle \gamma_\eta(k_y) \gamma_\nu^\dagger(k_y) \rangle_0 e^{\pm i k_y a} \\ &= \frac{3}{4} J_{\text{eff}} \sum_{k_y, \nu} \mathcal{U}_{j\pm m, \nu} \mathcal{U}_{N_L+j, \nu}^* \{1 - f[E_\nu(k_y)]\} e^{\pm i k_y a} \end{aligned} \quad (2.48)$$

$$\Delta_{j,j\pm 1,x}(m) = \frac{3}{4} J_{\text{eff}} \sum_{k_y, \nu} \mathcal{U}_{j\pm 1, \nu} \mathcal{U}_{N_L+j, \nu}^* \{1 - f[E_\nu(k_y)]\} \quad (2.49)$$

ここで、 $f[E_\nu(k_y)]$  は、

$$f[E_\nu(k_y)] = \frac{1}{\exp(E_\nu(k_y)/k_B T) + 1} \quad (2.50)$$

で表現されるフェルミ分布関数である。

平均場近似された有効ハミルトニアン (2.38) を数值的対角化法によって解き、ペアポテンシャル  $\Delta_{ij,y}(m)$  と  $\Delta_{ij,x}(m)$  が自己無撞着方程式 (2.48) と (2.49) を満足するまで対角化が繰り返される。本論文では、自己無撞着方程式中のフェルミ分布関数に含まれている温度を  $T/t = 10^{-7}$  とした。自己無撞着に決定されたペアポテンシャルを用いて、様々なサイトの局所状態密度を計算することができる。走査型トンネル分光の実験で観測されるトンネルコンダクタンスと比較するために、走査型トンネル顕微鏡の探針が一定の状態密度を持つ金属

## 2.5. 表面に対する有効ハミルトニアンと局所状態密度の定式化

で、トンネル確率が探針から最も近いサイトに対してのみ有限であることを仮定する。i 番目のサイトの局所状態密度は [43]、

$$\rho_i \sim \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \rho_i(\omega) \text{sech}^2\left(\frac{\omega - E}{2k_B T}\right), \quad (2.51)$$

で与えられる。ただし、

$$\begin{aligned} \rho_i(\omega) &= -\frac{2}{\pi} \text{Im} \sum_k G_i^R(k_y, \omega) \\ &= 2 \sum_k \sum_\nu |\mathcal{U}_{i,\nu}|^2 \delta\{\omega - E_\nu(k_y)\} \end{aligned} \quad (2.52)$$

である。ここで、 $G_i^R(k_y, \omega)$  はエネルギー  $\omega$  を持つ遅延グリーン関数のフーリエ成分である。実際の走査型トンネル分光の実験では、探針と表面との間のトンネル確率は小さいので、十分低温でのトンネルコンダクタンスは次の規格化された局所状態密度に収束する [53]:

$$\bar{\rho}(E) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \rho_{i,S}(\omega) \text{sech}^2\left(\frac{\omega - E}{2k_B T}\right)}{\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \rho_N(\omega) \text{sech}^2\left(\frac{\omega - 2\Delta_0}{2k_B T}\right)} \quad (2.53)$$

ここで、 $\rho_{i,S}(\omega)$  は超伝導状態における局所状態密度を表し、 $\rho_N(\omega)$  は常伝導状態における局所状態密度を表している。本論文では、 $\rho_N(\omega)$  は境界から離れた  $[(N_L - 1)/2]$  番目のサイトの局所状態密度から得られる。ペアポテンシャル  $\Delta_0$  は、バルクの  $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導状態におけるペアポテンシャルの大きさである。



## 第3章 計算結果 (I)

この章では、2.5節で定式化され、図2.7で示されるような様々な構造を持った表面に対するペアポテンシャルの空間依存性と局所状態密度の計算結果を述べる。局所状態密度を計算する際の $k_y$ の和の数に計算機上の限界があるために、局所状態密度で用いる温度を自己無撞着方程式で用いた場合よりも高い温度 $T/t = 5.0 \times 10^{-3}$ に設定する。この温度設定は数値的に得られた結果に大きな影響を与えない。

最初に、境界がない場合の超伝導ペアポテンシャル $\Delta_{SC}/t = g_t \Delta_0[90]$ のホール濃度 $\delta$ 依存性を、図3.1に示す。ペアポテンシャル $\Delta_{SC}/t$ の大きさは低ドーピング領域では抑えられる。ドーピングの大きさ $\delta$ が増大するにつれて、4つの場合の違いがはっきり現れている。

### 3.1 なめらかな(100)表面

まず第一に、図2.7(a)で示されるようななめらかな(100)表面、 $m=0$ の場合について議論する。自己無撞着に決定されたペアポテンシャルは複雑なので、サイト $j$ の関数として実数部と虚数部に分割して定義する：

$$\Delta_{R,j,x}(m) \equiv \frac{\text{Re}[\Delta_{j+1,j,x}(m)]}{\Delta_0} \quad (3.1)$$

$$\Delta_{I,j,x}(m) \equiv \frac{\text{Im}[\Delta_{j+1,j,x}(m)]}{\Delta_0} \quad (3.2)$$

$$\Delta_{R,j,y}(m) \equiv \frac{\text{Re}[\Delta_{j+m,j,y}(m)]}{\Delta_0} \quad (3.3)$$

$$\Delta_{I,j,y}(m) \equiv \frac{\text{Im}[\Delta_{j+m,j,y}(m)]}{\Delta_0} \quad (3.4)$$

図3.2(a)は $\delta = 0.05$ の場合のYBCOに対するペアポテンシャルの空間依存性の計算結果である。虚数部の値 $\Delta_{R,j,x(y)}(0)$ がないことを直ちにみる可以看到ように、この(100)表面の場合には時間反転対称性を破った状態でないことを意味している。この事実はこの場合のパラメーターを持つフェルミ面に対しても変化はない。ペアポテンシャルの実数部 $\Delta_{I,j,x(y)}(0)$ は超伝導状態にある格子の中間の奥のサイトの方へと進むに従い、1と-1に近づき、バルクの $d_{x^2-y^2}$ -波状態に対応していることをみる可以看到。表面の所では、並進対称性が破れているために実数部に $s$ -波成分が混ざっている。(100)表面の表面サイト(図3.2(a)で言えば、2番目のサイト $j=1$ )で計算して得られた局所状態密度を、 $\delta = 0.10$ のときの4つの場合のフェルミ面に対して、図3.2(b)に示す。準粒子は(100)表面において



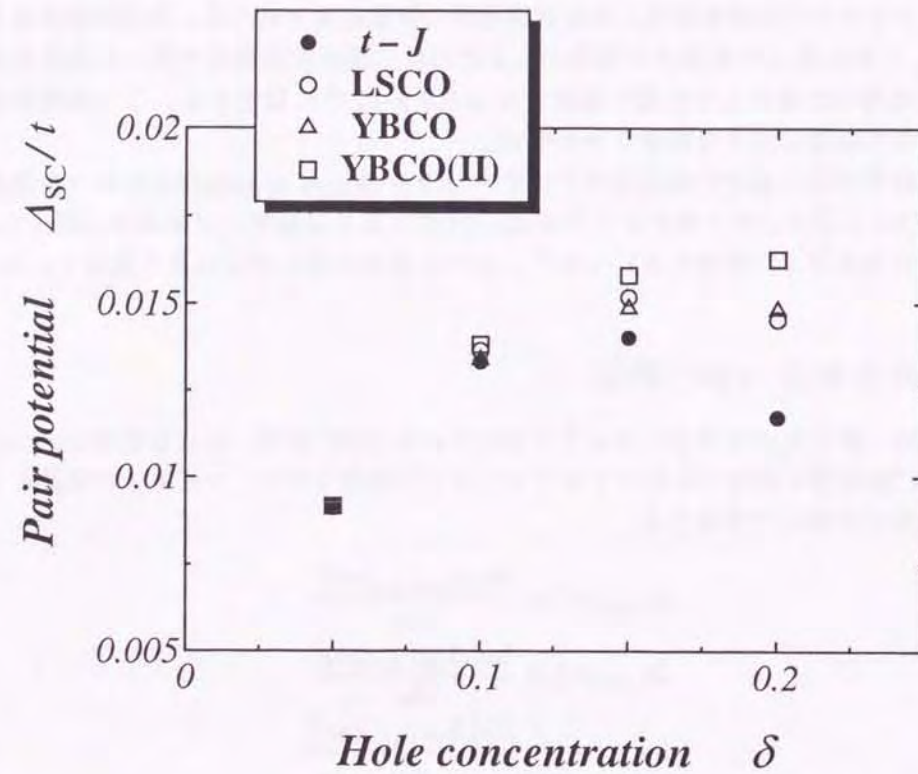


図 3.1: Gutzwiller 近似による方法の範囲内で求めた 4 つのパラメーターに対するバルクの超伝導ペアポテンシャル  $\Delta_{SC}/t = g_t \Delta_0$  の初期値のホール濃度依存性 ( $J/t = 0.25$ )。

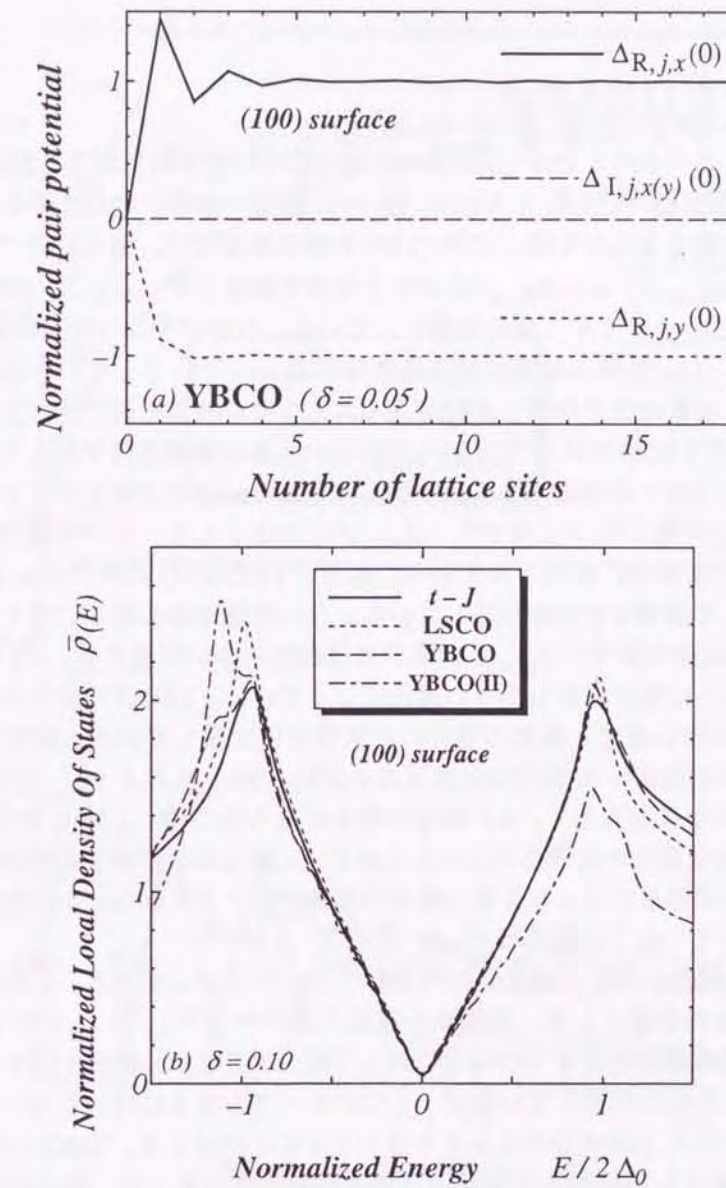


図 3.2: (a)YBCO に対する (100) 表面 ( $N_L = 401$ ) 近傍のペアポテンシャル  $\Delta_{R,j,x(y)}(0)$  と  $\Delta_{I,j,x(y)}(0)$  の空間変化 ( $\delta = 0.05$ ) と (b) $\delta = 0.10$  における 4 つの場合のフェルミ面に対して表面サイトで計算された規格化された局所状態密度。



$d_{x^2-y^2}$ -波ペアポテンシャルにおける符号変化を感じないため [50, 51]、局所状態密度にはゼロエネルギーにおけるピーク、いわゆるゼロエネルギーピークは全く存在しない。

### 3.2 なめらかな (110) 表面

次に、 $m = 1$  のときのなめらかな (110) 表面の場合についての計算結果を記述する。図 3.3 は  $\delta = 0.20$  での  $t$ - $J$  模型、LSCO と YBCO(II) の 3 通りの場合に対して得られたペアポテンシャルの空間依存性を示している。この (110) 表面の場合では、得られたペアポテンシャルの実数部は常に  $\Delta_{R,j,x}(1) = -\Delta_{R,j,y}(1)$  という関係を満足している。と同時に、虚数部のほうは  $\Delta_{I,j,x}(1) = \Delta_{I,j,y}(1)$  という関係を満足している。ペアポテンシャルの  $d_{x^2-y^2}$ -波成分は実数部の  $\Delta_{R,j,x}(1)$ 、拡張  $s$ -波成分は純虚数部の  $\Delta_{I,j,x}(1)$  として、それぞれの振る舞いに対応している。後者の成分は図 3.3(b) で見られるように表面近傍で誘起されていることがわかる。 $t$ - $J$  模型と LSCO の場合、 $\Delta_{R,j,x}(1)$  という量は表面近傍で抑えられ、格子の中間サイトへ向かうにつれて単調増加する。これらの振る舞いは準古典近似による理論の振る舞い [106] と一致している。しかしながら、 $\Delta_{R,j,x}(1)$  の原子スケールの空間的な振動は準古典近似による理論では完全に無視されている。他方、YBCO(II) の場合における  $\Delta_{R,j,x}(1)$  は、 $\delta = 0.20$  に対して複雑な空間変化をしている。この複雑な振る舞いに対する理由は明確ではないが、(110) 表面近傍での  $d_{x^2-y^2}$ -波成分の抑制度について言えば、 $t$ - $J$  模型の場合が最も高く、YBCO(II) の場合が最も小さい傾向になっている。LSCO の場合の表面近傍での  $d_{x^2-y^2}$ -波成分の抑制度は前者と後者の場合の中間程度に位置している。類似して、表面近傍において誘起された拡張  $s$ -波成分の振幅は図 3.3(b) で示されるように、表面近傍において YBCO(II) の場合が最も大きく、 $t$ - $J$  模型の場合が最も小さい。しかしながら、 $t$ - $J$  模型の場合、 $d_{x^2-y^2}$ -波成分が抑制されているために、 $s$ -波成分が格子の中間サイトへと広がっている。これらの結果はフェルミ面の形状の相違がペアポテンシャルの空間依存性の全く異なる特徴を導いていることになる。

(110) 表面近傍で誘起された  $s$ -波成分の大きさについて注目してみる。この節での誘起された  $s$ -波成分の典型的な値として、表面から離れた次のサイト ( $j = 1$ ) での  $\Delta_{I,1,x}(1)$  を用いる。そのホール濃度依存性を 4 つの場合に対して図 3.4 に示す。誘起された  $s$ -波成分の大きさはフェルミ面の形状に依存しているが、4 つのすべての場合に対してホール濃度が増加するにつれて誘起された  $s$ -波成分の大きさも増大することが言える。YBCO(II) の場合にバルクの  $d$ -波成分に対する誘起された  $s$ -波成分の割合が最も大きい、同じ形状のフェルミ面である YBCO の場合と比較してみると、YBCO の場合の誘起された割合は YBCO(II) の場合の半分になっている。このことは YBCO と YBCO(II) との両者の間で大きな違いがあることを意味している。この点についてはこの節の終わりで議論する。

図 3.5(b) と 3.5(c) はそれぞれ LSCO と YBCO の場合についての表面近傍の様々なサイトに対して計算して得られた局所状態密度の結果を示している。明らかに見てわかるように、局所状態密度にゼロエネルギーピークが存在し、そのピークが分裂している。鏡面反射する (110) 表面では、その表面で入射・反射される準粒子が  $d_{x^2-y^2}$ -波ペアポテンシャルの符号変

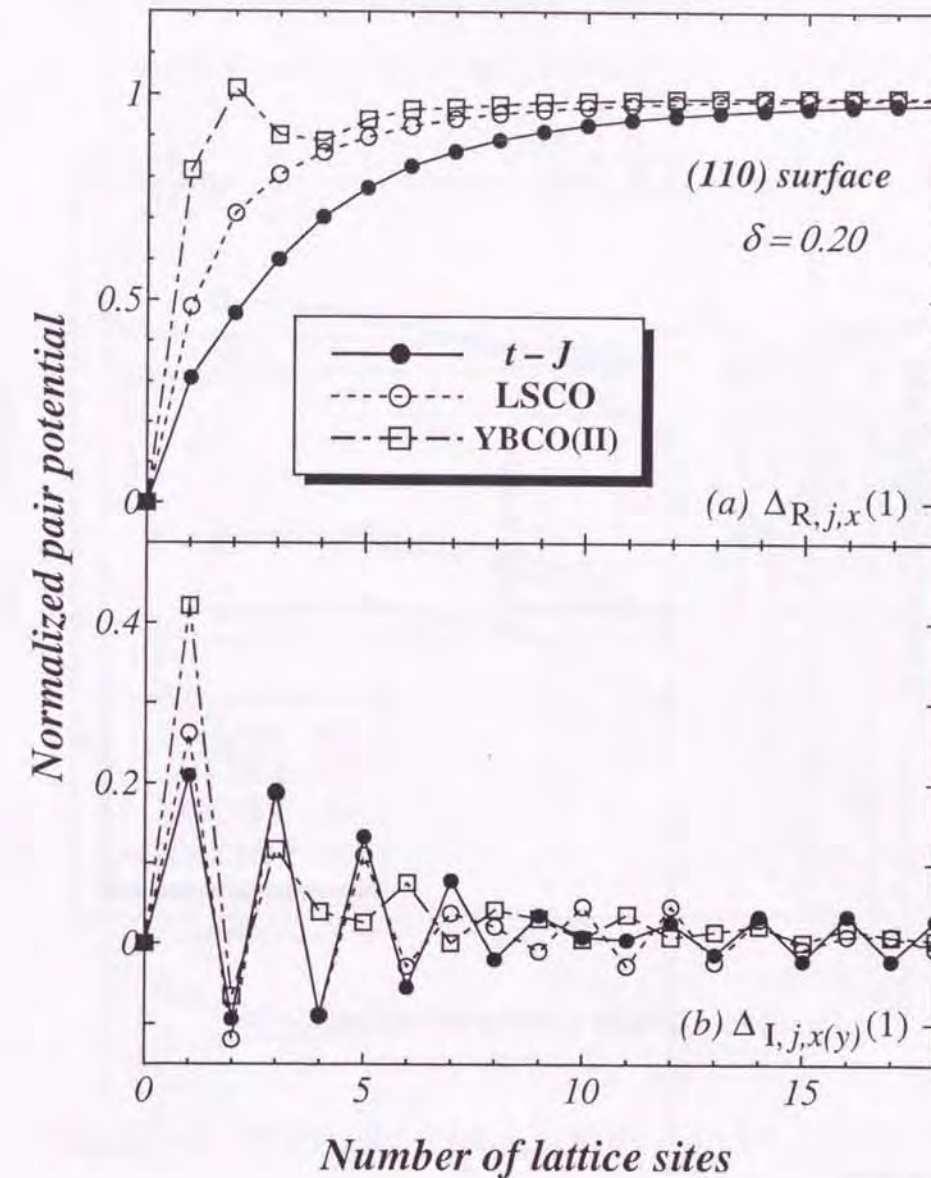


図 3.3: ホール濃度  $\delta = 0.20$  に対する (110) 表面 ( $N_L = 401$ ) におけるペアポテンシャルの (a) 実数部  $\Delta_{R,j,x}(1)$  と (b) 虚数部  $\Delta_{I,j,x}(1)$  の空間依存性。



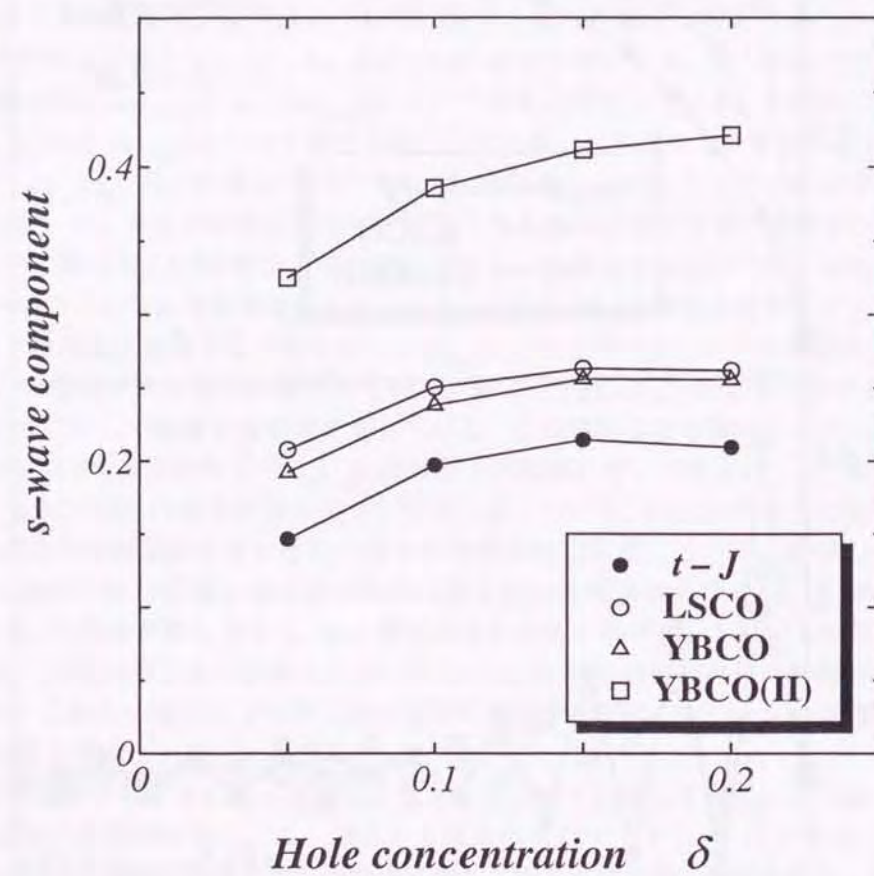


図 3.4: (110) 表面サイトでのバルクの  $d_{x^2-y^2}$ -波成分に関して誘起された  $s$ -波成分の割合のホール濃度依存性。

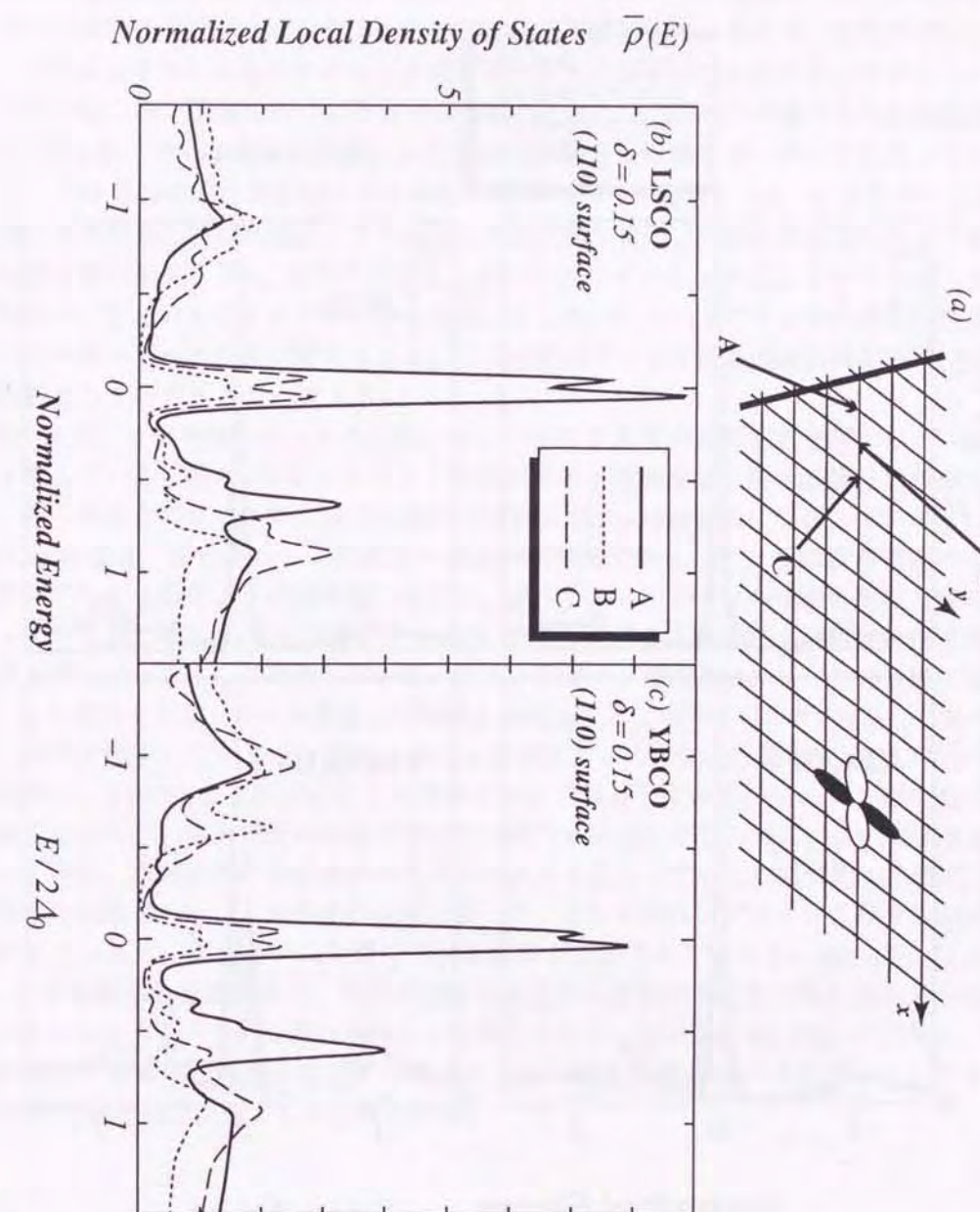


図 3.5: (a) なめらかな (110) 表面の図と  $\delta = 0.15$  での (b) LSCO と (c) YBCO のパラメーターの場合による規格化された局所状態密度のサイト依存性。サイト A、B そして C は (a) に図示してある。



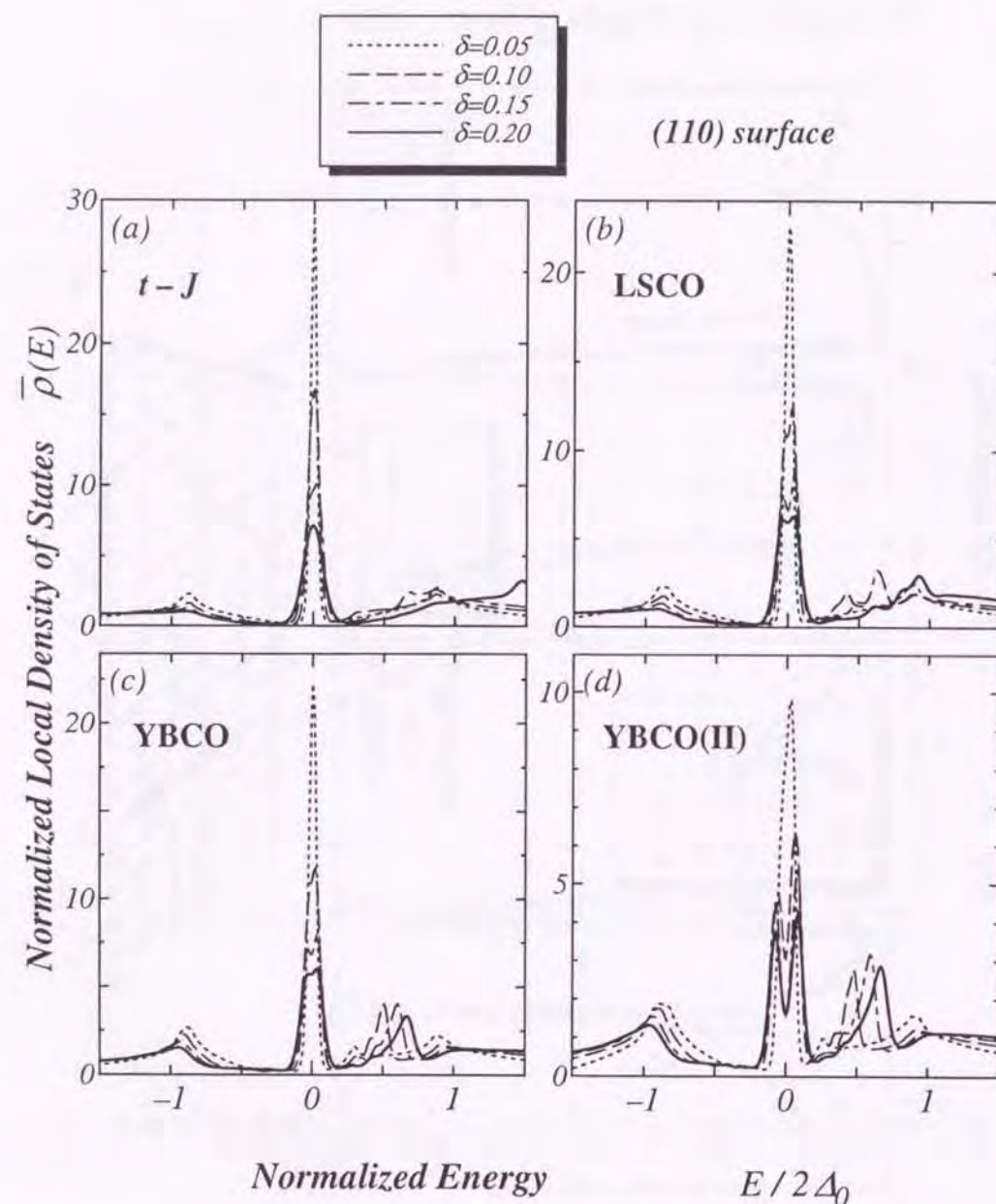


図 3.6: 様々なホール濃度に対する 4 つの場合のフェルミ面でのなめらかな (110) 表面での規格化された局所状態密度のホール濃度依存性。

化性を感じるので、ゼロエネルギー状態が形成される。もし純虚数の  $s$ -波成分が表面近傍で誘起されるならば、その誘起された  $s$ -波のパアポテンシャルによって (110) 表面付近で運動している準粒子を閉じ込められ、その結果として束縛状態のエネルギー準位がゼロからずれる。これによりゼロエネルギーピークの分裂、もしくはゼロバイアスコンダクタンスピークの分裂が起こる。誘起された  $s$ -波成分の振幅が LSCO と YBCO の場合と大体同程度であるので (図 3.3)、ゼロエネルギーピークの分裂は両場合とも同じオーダーで起こっている。

ピークの分裂は準古典近似による理論でも得られている [71, 72]。本論文での拡張型  $t$ - $J$  模型による結果と準古典近似による結果との決定的な違いは局所状態密度のサイト毎に振動する振る舞いである [65]。局所状態密度のゼロエネルギーピークは A というサイトで最も高くなるが、B というサイトでは小さくなる。そして、C というサイトでの局所状態密度のゼロエネルギーピークが再び増大される。この振動はフェルミ波数の逆数の周期で、フリーデル振動としてみなすことができる。

図 3.6 は、4 つの場合のフェルミ面に対してサイト A での局所状態密度のホール濃度依存性を示している。図 3.4 で示されるような表面サイトで誘起された  $s$ -波成分の振幅と比較して、各々の場合のピークの分裂は大雑把ではあるが、 $s$ -波の振幅に比例している。LSCO と YBCO の場合、誘起される  $s$ -波成分の割合が同程度であるので、局所状態密度のホール濃度依存性も全く同じような振る舞いを示す。すべての 4 つのフェルミ面の形状を決めるパラメーターに関して、低ドーピング濃度  $\delta = 0.05$  ではピークの分裂は弱く、局所状態密度にゼロエネルギーピークとして存在している。他方、高ドーピング領域では、ピークの分裂は激しくなる。この理由として、ホール濃度  $\delta$  の大きさが増加するにつれてバルクの  $d_{x^2-y^2}$ -波パアポテンシャルが減少していくが、誘起された  $s$ -波成分が  $\delta$  の変化の影響を受けないからである。

最後に、YBCO と YBCO(II) との関係について注目してみる。フェルミ面の形状は互いに似てはいるが、表面付近の局所状態密度は明らかに違いが見られる。これは図 3.4 で示されるように、誘起された  $s$ -波成分の大きさが大きく異なっているためである。最近、銅酸化物高温超伝導体のトンネル分光の実験において、トンネルコンダクタンスのゼロバイアスコンダクタンスピークが 2 つに分裂している結果が報告されている [68, 69, 70]。(1.5 節を参照。) 実験結果と比較すると、YBCO(II) の場合での局所状態密度に見られるような顕著なゼロエネルギーピークの分裂は現時点では報告されていない [68, 69, 70]。それ故に、YBCO 系銅酸化物高温超伝導体を考察する場合に YBCO(II) の場合のパラメーターよりはむしろ YBCO の場合の方が望ましいと思われる。

### 3.3 1 × 2 ジグザグ表面

この節では、図 3.7(a) で示されるような 1 × 2 ジグザグ表面の場合を議論する。得られたパアポテンシャルを図 3.7(b) で示し、前節で論じた (100) や (110) 表面の場合と比べて複雑な空間依存性をしている。このときのパアポテンシャルの実数部  $\Delta_{R,j,x(y)}(2)$  は表面近傍で振動し、単純な  $d_{x^2-y^2}$ -波成分で解釈することは疑問である。この表面では回転対称性が破れているので、 $d_{x^2-y^2}$ -波成分と異なる対称性が混在していると考えられる。図 3.8 のような



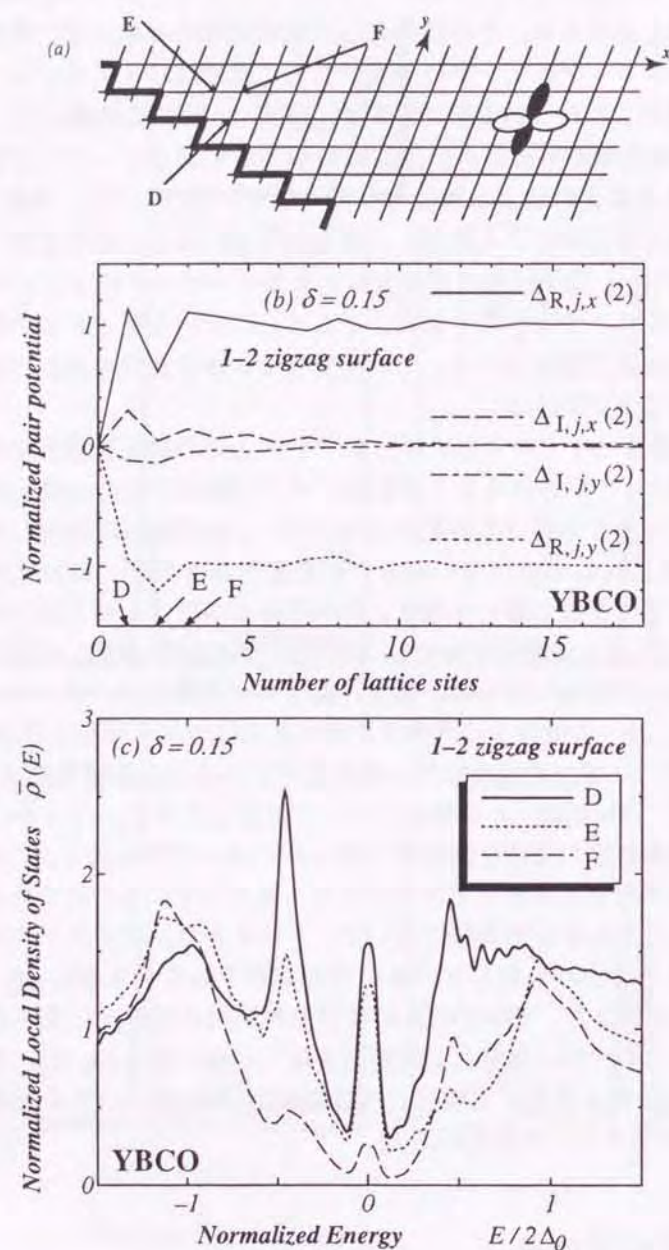


図 3.7: (a)  $1 \times 2$  ジグザグ表面を表す図、YBCO での (b) ジグザグ表面 ( $N_L = 401$ ) におけるペアポテンシャル  $\Delta_{R,j,x(y)}(2)$  と  $\Delta_{I,j,x(y)}(2)$  の空間依存性と (c) 規格化された局所状態密度のサイト依存性。サイト D、E そして F は (a) に図示してある。

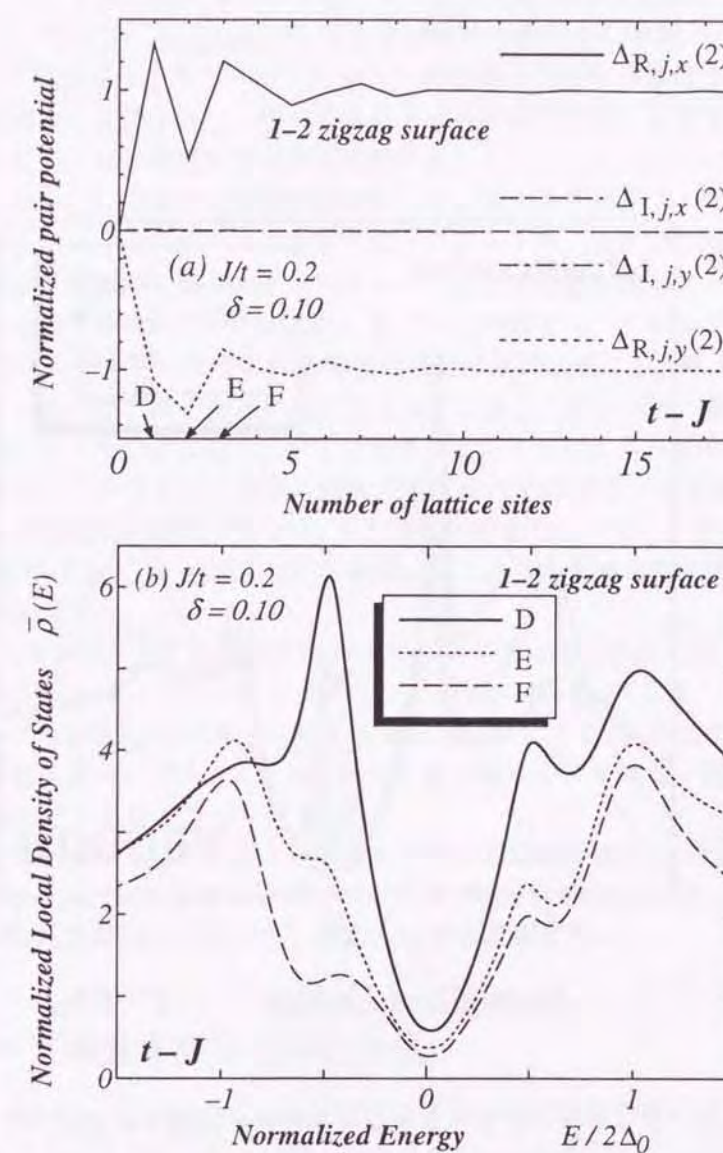


図 3.8:  $J/t = 0.2$ ,  $\delta = 0.10$  の  $t$ - $J$  模型での (b) ジグザグ表面 ( $N_L = 401$ ) におけるペアポテンシャル  $\Delta_{R,j,x(y)}(2)$  と  $\Delta_{I,j,x(y)}(2)$  の空間依存性と (c) 規格化された局所状態密度のサイト依存性 [100]。サイト D、E そして F は図 3.7(a) に図示してある。



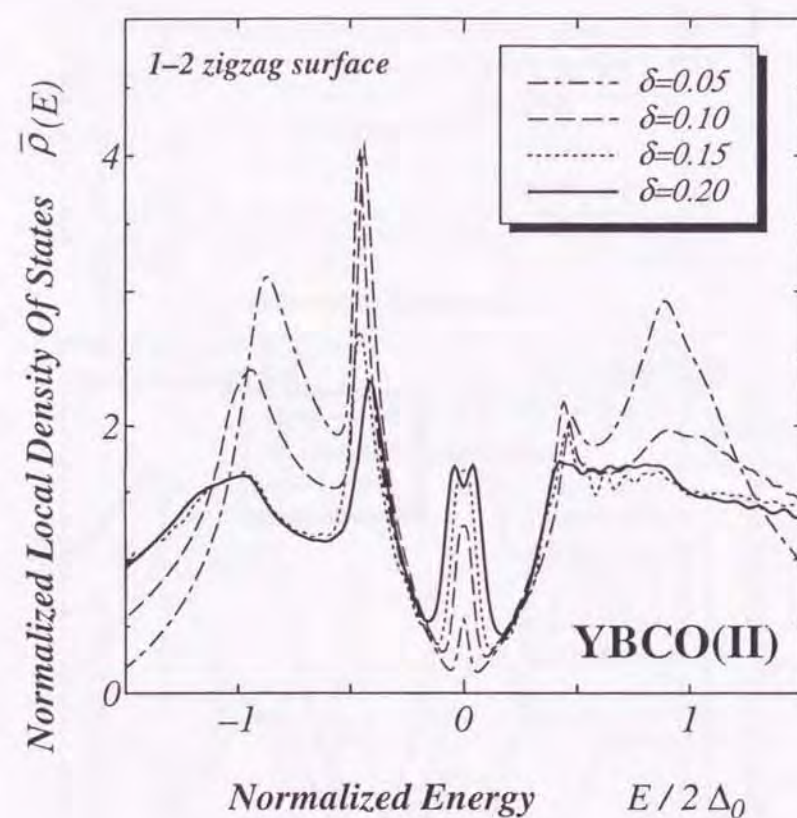


図 3.9: YBCO(II) のパラメーターにおける  $1 \times 2$  ジグザグ表面での表面サイトでの規格化された局所状態密度のホール濃度依存性。

$J/t = 0.2$ ,  $\delta = 0.10$  の場合の  $t$ - $J$  模型に対して、ペアポテンシャルの虚数部分  $\Delta_{1,j,x(y)}(2)$  は  $1 \times 2$  ジグザグ表面では誘起されない [100]。しかしながら、 $t$ - $J$  模型に第 2 や第 3 最隣接サイトへのホッピング項を加えることによって、図 3.7(b) に示されるように  $\Delta_{1,j,x(y)}(2)$  の値が誘起される。さらに、 $\Delta_{1,j,x(y)}(2)$  の大きさがホール濃度  $\delta$  の増加とともに増大する。

$1 \times 2$  ジグザグ表面近傍でのペアポテンシャルの複雑な空間依存性はディップやピークのような異常な構造として図 3.7(c) に示されるような局所状態密度に反映される。これらの異常な構造は別として、局所状態密度は表面近傍のほとんどのサイトにおいてゼロエネルギーピークを持っている。この事実は反強磁性相互作用  $J$  の大きさの小さい  $t$ - $J$  模型に対する結果とは対照的で、ハーフ・フィリング近傍ではゼロエネルギー状態は形成されない。このように考える理由は次の通りである。ゼロエネルギー状態の波動関数はフェルミ波数の逆数の周期で空間的に振動する (フリーデル振動)。低ドープ領域では、フェルミ面の形状は正方形であるので、ゼロエネルギー状態の波動関数の振動の周期は粗く見積もって、 $2a$  に対応している。従って、その節と腹が交互に現れてくる。しかしながら、節と腹の位相が  $1 \times 2$  ジグザグ構造では一致しない。このことが  $t$ - $J$  模型においてゼロエネルギーピークが消失する起源である。このゼロエネルギー状態の消失が定在波の干渉効果としてみなすことができ、準古典近似による理論では説明できない。 $t$ - $J$  模型の場合と比べて、 $t'$  や  $t''$  などのホッピングのある、LSCO、YBCO や YBCO(II) の場合にはこれらの干渉効果は弱くなり、ゼロエネルギーピークが出現する。

図 3.9 では、 $1 \times 2$  ジグザグ表面近傍の D というサイトでの YBCO(II) の場合に対する局所状態密度を示している。ゼロエネルギーピークの他に  $\delta = 0.20$  では、そのピークの分裂も見受けられる。YBCO(II) の場合に対する虚数部分の大きさ ( $s$ -波成分) は他の 3 つの場合よりも誘起される度合いが大きく、ピークの分裂は高いホール濃度で起こり、そのときの  $\Delta_{1,j,x(y)}(2)$  の値もより大きくなっている。

最後に、例えば、 $m = 3, 4, \dots$ 、といったジグザグの周期を表す  $m$  の値の増加につれて、それらの系がだんだん (100) 表面に近づいていくので局所状態密度のゼロエネルギーピークの大きさは (110) 表面の場合に比べて、振動しながら減衰していく。

### 3.4 ステップ構造を持つ (100) 表面

先の 3.1 節において、なめらかな (100) 表面近傍での局所状態密度には、入射と反射する準粒子の干渉によるゼロエネルギー状態が形成されないことを示した。銅酸化物高温超伝導体におけるトンネルコンダクタンスのゼロバイアスコンダクタンスピークの出現はゼロエネルギー状態の存在によるものであるから、なめらかな (100) 表面においては全くゼロバイアスコンダクタンスピークが期待することができない。しかしながら、現実のトンネル分光の実験においては、ゼロバイアスコンダクタンスピークが (100) 表面でも観測されることが報告されている [67, 107]。この矛盾する可能性の 1 つとして、用いられた銅酸化物高温超伝導体の試料に必然的に含まれる表面の原子スケールの乱れの効果である [107]。1.5 節でも述べたように本論文の目的でもあるので、この点を明確にするために図 3.10 に示されるような



欠陥のある (100) 表面付近に対して局所状態密度を計算する。図 3.10(a) のような表面を考えるにあたって、式 (2.37) を用いたように  $x$  軸方向での開いた境界条件と  $y$  軸方向で Bloch の境界条件を持つ  $N_L \times N_L$  の単位セルを選び、計算では  $N_L = 39$  と  $N_y = 10$  とした。ステップの位置において、 $t_{ij}$ 、 $\xi_{ij}$  と  $\Delta_{ij}$  をゼロとした。ステップ付近の局所状態密度を計算する際に、この系のハミルトニアンの数値的対角化を行うのにかかる計算時間を短縮するために、前節などで用いた温度よりも高い温度  $T/t = 8.0 \times 10^{-3}$  を用いた。その場合に、この温度を選んだとしても結果には影響はない。

この表面では、ペアポテンシャルの虚数部分がすべての4つの場合のパラメーターに対して誘起されないという結果が得られた。ペアポテンシャルの虚数部分に値が存在しないという状況は、2次元格子に1個の不純物ポテンシャルがある系に対する結果 [99] と似ている。 $t$ - $J$  模型と LSCO の場合に関する局所状態密度の計算結果をそれぞれ、図 3.10(b) と (c) に示す。ペアポテンシャルの虚数部が誘起されないで、分裂したゼロエネルギーピークは存在しない。ペアポテンシャルの符号反転性を示すゼロエネルギーピークが  $1 \times 2$  ステップ構造の角のサイト、図 3.10(a) に図示されたサイト P と R に見られ、これらの結果は拡張型ハバード模型に基づて計算された結果と一致している [56]。このゼロエネルギーピークの起源は角のサイトでの準粒子によって感じられた  $d_{x^2-y^2}$ -波ペアポテンシャルの符号変化性による。局所状態密度の結果は (110) 表面近傍で得られた場合と異なっているが (図 3.5 と 3.6)、むしろ1個の不純物ポテンシャルの周囲の局所状態密度と同じような結果 [99] が得られた。

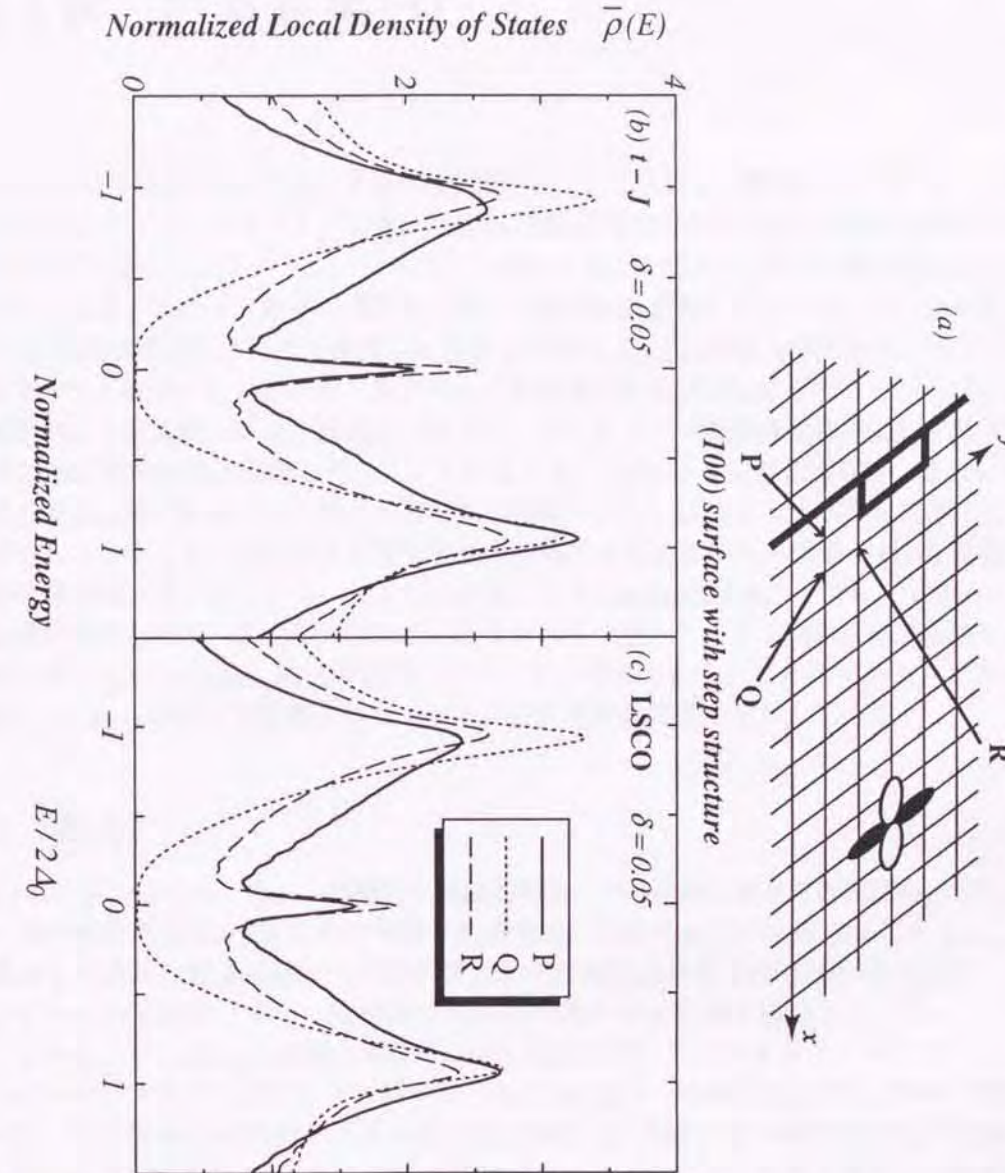


図 3.10: (a)  $1 \times 2$  ステップ構造を持つ (100) 表面を表した図と  $\delta = 0.05$  での (b)  $t$ - $J$  模型と (c) LSCO のパラメーターの場合による規格化された局所状態密度のサイト依存性。サイト P、Q そして R は (a) に図示してある。



## 第4章 計算結果(II)

この章では、Gutzwiller 近似による方法の範囲内で、2次元  $t$ - $J$  模型のハーフ・フィリング近傍で可能なノードレスギャップを持った  $d+s$ -波超伝導体の表面近傍の準粒子状態について、2章で定式化されたハミルトニアンを用いて議論する。この  $d+s$ -波超伝導状態は Ogata[108] によって提案されいて、有限の運動量を持った空間的に振動しているクーバー対である。この  $d+s$ -波超伝導体のバルクの準粒子状態は  $\mathbf{k}$  空間で  $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導状態のノードを消すようにギャップが開いているので、電子ドープ型銅酸化物高温超伝導体のクーバー対の対称性を説明できる可能性がある。前節までは主に、ホールドープ型銅酸化物高温超伝導体の表面近傍の超伝導対称性を議論してきた。この節では、この  $d+s$ -波超伝導状態、または Ogata 状態の表面近傍の計算された局所状態密度の結果について議論する。Ogata 状態にはノードが存在しないが、その場合でも符号反転性を示唆する低エネルギー状態が (110) 表面近傍の局所状態密度で得られている。しかしながら、この Ogata 状態はノードレスギャップを持つ超伝導状態のために、2つに分裂していたゼロエネルギーピークが時間反転対称性を破らずに現れる。これは Ogata 超伝導状態のユニークな特徴である。この章で得られた計算結果を  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  で観測されたトンネル分光の実験結果と比較してみる。

### 4.1 緒言

1.4節で見たように、様々な実験的や理論的研究により銅酸化物高温超伝導体の超伝導クーバー対の対称性が  $d_{x^2-y^2}$ -波の対称性である [24]。従来の  $s$ -波超伝導体とこの  $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導体との最大の相違点は、ペアポテンシャルが波数依存性を持っていることで、ペアポテンシャルの振幅だけでなく位相までも波数ベクトル  $\mathbf{k}$  に強く依存していることである。その表れとして、 $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導体の (110) 表面を用いたトンネルコンダクタンスに見られるゼロバイアスコンダクタンスピークがある [50, 51]。銅酸化物高温超伝導体で観測されるゼロバイアスコンダクタンスピークの接合界面の方向依存性や物質依存性が実験的にも [52, 53, 55, 68, 107, 109, 110, 111, 112] 研究されるようになり、理論と実験との相関関係が詳細に調べられてきている [56, 113]。

これらの成功にもかかわらず、今なお2つの問題点が残されている：1つは低温において、超伝導ペアポテンシャルの主成分である  $d_{x^2-y^2}$ -波成分と、副成分として虚数部分に  $s$ -波、あるいは  $d_{xy}$ -波成分との混在による時間反転対称性の破れた状態である。この状態は、i) 磁束付近の走査型トンネル分光 [98, 114]、ii) 表面及び界面での走査型トンネル分光 [68, 69, 71, 72, 100, 113] そして iii) 磁場下の熱伝導度 [115, 116, 117] で実現されているの



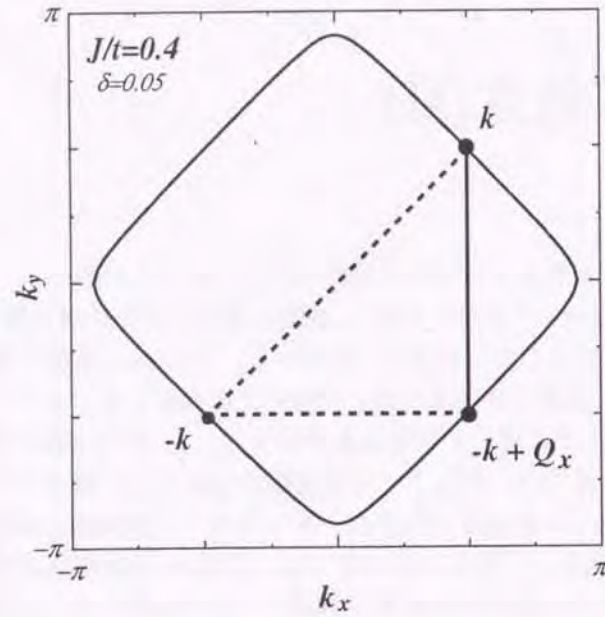


図 4.1:  $J/t = 0.4$ ,  $\delta = 0.05$  のときのフェルミ面と全運動量  $\mathbf{Q}_x$  を持つクーバー対。

ではないかと言われているが、まだ微視的にはその物理的起源が説明されているとは言い難い。もう 1 つの問題点は電子ドープ型銅酸化物高温超伝導体のクーバー対の対称性である。電子ドープ型銅酸化物高温超伝導体  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  (NCCO) のペアポテンシャルは温度には依らずに、ノードレス超伝導ペア状態であることが幅広く受け入れられている [57, 58, 59, 60, 61, 62]。その強い証拠として、1.4.4 節の図 1.19 のように、トンネル分光の実験で観測されるトンネルコンダクタンスにゼロバイアスコンダクタンスピークが存在しないことである [57, 58, 59]。このことはホールドープ型と電子ドープ型の銅酸化物高温超伝導体の超伝導ペア対称性が異なっている可能性を示唆している。そこで、この章では、この問題点に関して Ogata 状態を用いることで微視的な視点から取り組むことを行う。

## 4.2 空間的に振動している $d+s$ -波超伝導状態：Ogata 状態

空間的に振動している  $d_{x^2-y^2}+s$ -波超伝導状態、Ogata 状態とはハーフ・フィリング近傍の領域の 2 次元  $t$ - $J$  模型において現れる、ギャップ関数にノードを持たない超伝導状態である。この状態は Ogata [108] によって提案された状態である。 $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導状態のノードのところには、クーバー対を形成していない電子が存在している。このノードに存在する対を組んでいない電子を新しいクーバー対に凝縮させ、新たな超伝導ギャップを生じさせるのがこの Ogata 超伝導状態である。これまでに本論文で考えてきた  $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導状態や  $s$ -波超伝導状態においては、 $(\mathbf{k} \uparrow)$  という波数とスピンを持った電子と  $(-\mathbf{k} \downarrow)$  の電子とに

## 4.2 空間的に振動している $d+s$ -波超伝導状態：Ogata 状態

よってクーバー対は形成され、全運動量はゼロである。Ogata 状態の場合、ノードに存在する対形成していない電子を新たにクーバー対形成させるために、 $(\mathbf{k} \uparrow)$  と  $(-\mathbf{k} + \mathbf{Q}_x \downarrow)$ 、もしくは  $(\mathbf{k} \uparrow)$  と  $(-\mathbf{k} + \mathbf{Q}_y \downarrow)$  が対を組んだ、

$$\Delta_{k_x}^{\text{Ogata}} = \langle c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}_x\downarrow} \rangle \quad (4.1)$$

$$\Delta_{k_y}^{\text{Ogata}} = \langle c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}_y\downarrow} \rangle \quad (4.2)$$

という秩序変数を持っている。ここで  $\mathbf{Q}_x$  と  $\mathbf{Q}_y$  はそれぞれ、 $\mathbf{Q}_x = (\pi, 0)$  と  $\mathbf{Q}_y = (0, \pi)$  というベクトルである。

図 4.1 は  $J/t = 0.4$ ,  $\delta = 0.05$  のときのフェルミ面で、式 (4.1) のようなクーバー対を形成することができる電子の位置を示している。 $\mathbf{Q}_x = (\pi, 0)$  というベクトルによってちょうど  $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導状態のノード付近に存在する 2 つの電子が対を形成することがわかる。その結果として、フェルミ面上のノードの位置に新たなギャップが開くことになる。このような状態が実際に Gutzwiller 近似による方法の範囲内で、ハーフ・フィリング近傍の領域にある  $t$ - $J$  模型において安定となる可能性が見出されていて、ノードレスギャップを持つために NCCO の超伝導ペア対称性の可能性として指摘されている。

式 (4.1) のようなクーバー対の全運動量はゼロではなく、 $\mathbf{Q}_x$  や  $\mathbf{Q}_y$  という有限の値になっている。実空間で言い換えると、超伝導の秩序変数が空間的に波数  $\mathbf{Q}_x$  や  $\mathbf{Q}_y$  で振動することに対応している。図 4.2 にバルクの Ogata 状態の空間配置を示す。図 4.2 の太線は  $\Delta_{ij}$  と  $\xi_{ij}$  がそれぞれ、細線で表示されたボンドにおける大きさ  $\Delta_2, \xi_2$  よりも大きな値  $\Delta_1, \xi_1$  を持っているボンドを表している ( $\Delta_1 > \Delta_2, \xi_1 > \xi_2$ )。横方向のボンドにおける  $\Delta_{ij}$  を  $\Delta_{i,i\pm\hat{x}}$  とすると、この秩序変数は  $x$  軸方向に交互に値が変わり、常に正の実数である。縦方向のを  $\Delta_{i,i\pm\hat{y}}$  とすれば、 $y$  軸方向にも交互に値が変わり、常に負の実数である。ここで、 $\hat{x}$  と  $\hat{y}$  はそれぞれ  $x$  軸と  $y$  軸方向の単位ベクトルである。 $\xi_{ij}$  については、すべてのボンドに対して、 $\xi_1$  と  $\xi_2$  は正の実数である。 $\Delta_{ij}$  や  $\xi_{ij}$  はすべて実数であるので、Ogata 状態は時間反転対称性の破れた状態ではないが、並進対称性が破れている状態である。

次に、この超伝導状態自身の空間依存性が複雑なので、各ブラケット上で  $\Delta_{i,i\pm\hat{x}}$  と  $\Delta_{i,i\pm\hat{y}}$  を考える。そこで、 $d_{x^2-y^2}$ -波成分  $\Delta_d$  と拡張  $s$ -波成分  $\Delta_s$  を用いて次のように定義しておく。

$$\Delta_{i,i\pm\hat{x}} = \Delta_d + \Delta_s \quad (4.3)$$

$$\Delta_{i,i\pm\hat{y}} = -\Delta_d + \Delta_s \quad (4.4)$$

図 4.2(b) に示されるように、空間的に振動している  $d+s$ -波状態は 4 種類のブラケットから構成されている：1)  $\Delta_{i,i\pm\hat{x}} = |\Delta_{i,i\pm\hat{y}}| = \Delta_1$  で、両方とも強められている。このブラケットは、図 4.2(b) の  $d_{x^2-y^2}$ -wave のところの+で表現されているところで、 $d_{x^2-y^2}$ -波成分  $\Delta_d$  が増大する。2)  $\Delta_{i,i\pm\hat{x}} = |\Delta_{i,i\pm\hat{y}}| = \Delta_2$  で、両方とも弱められている。このブラケットは、図 4.2(b) の  $d_{x^2-y^2}$ -wave のところの-で表現されているところで、 $d_{x^2-y^2}$ -波成分  $\Delta_d$  が抑えられている。3)  $\Delta_{i,i\pm\hat{x}} = \Delta_1, \Delta_{i,i\pm\hat{y}} = \Delta_2$  という種類のブラケットがある。この場合には、式 (4.3) と式 (4.4) によると、 $\Delta_d$  は変わらないが、 $\Delta_s$  が誘起される。図 4.2(b) の extended  $s$ -wave のところの+で記されたブラケットである。4) 最後は  $\Delta_{i,i\pm\hat{x}} = \Delta_2, \Delta_{i,i\pm\hat{y}} = \Delta_1$  と



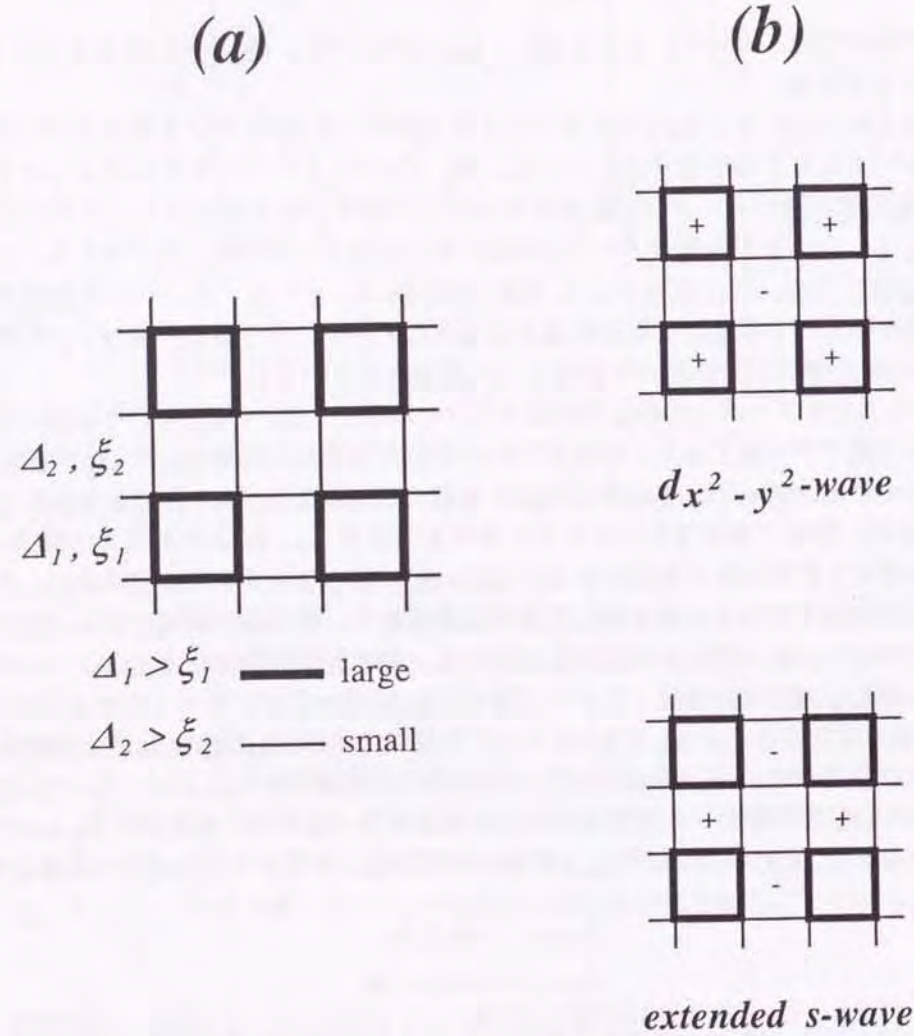


図 4.2: Ogata 状態の空間配置。

## 4.3. 定式化

いう種類のブラケットである。このブラケットでは、 $\Delta_d$  は変わらないが、 $\Delta_s$  が負の値で誘起される。図 4.2(b) の extended s-wave のところの一で記されたブラケットである。

次に、運動量空間における Ogata 状態の秩序変数について述べる。そこで、ブラケットの中心の場所を表す座標を新しく  $\bar{r}_i$  として導入する。この座標を用いて、図 4.2(b) で誘起された s-波成分は、

$$\Delta_{ij}^{\text{induced}} = \Delta_s \sum_{\bar{r}_i} \sum_{x=\pm\frac{\pi}{2}} \sum_{y=\pm\frac{\pi}{2}} \frac{i}{2} \left( e^{i\mathbf{Q}_x \cdot \bar{r}_i} - e^{i\mathbf{Q}_y \cdot \bar{r}_i} \right) \times (\delta_{\bar{r}_i=\bar{r}_j-x+y} \delta_{\bar{r}_j=\bar{r}_i+x+y} + \delta_{\bar{r}_i=\bar{r}_j+x-y} \delta_{\bar{r}_j=\bar{r}_i+x+y}) \quad (4.5)$$

と表現される。ここで、右辺の第 1 括弧は図 4.2(b) で示されるような模様の、 $\mathbf{Q}_x = (\pi, 0)$  と  $\mathbf{Q}_y = (0, \pi)$  を持っている場合の空間依存性を表し、第 2 括弧は拡張 s-波の対称性を表している。そのときの運動量空間にフーリエ変換された秩序変数は次のように与えられる：

$$\begin{aligned} \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger \rangle^{\text{induced}} &= \frac{1}{N} \sum_{ij} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i - i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_j} \Delta_{ij}^{\text{induced}} \\ &= 2i\Delta_s (\sin k_x \delta_{\mathbf{k}'=-\mathbf{k}+\mathbf{Q}_x} - \sin k_y \delta_{\mathbf{k}'=-\mathbf{k}+\mathbf{Q}_y}) \end{aligned} \quad (4.6)$$

従って、全運動量  $\mathbf{Q}_x$  と  $\mathbf{Q}_y$  を持つクーバー対は、

$$\langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}_x\downarrow}^\dagger \rangle = 2i\Delta_s \sin k_x \quad (4.7)$$

$$\langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}_y\downarrow}^\dagger \rangle = -2i\Delta_s \sin k_y \quad (4.8)$$

となる。

これらのクーバー対は  $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導状態のノードの  $\mathbf{k} = (\pm\frac{\pi}{2}, \pm\frac{\pi}{2})$  に存在している準粒子間で形成される。BCS 理論では、フェルミ面の周辺でクーバー対を形成する。ハーフ・フィリング近傍では、フェルミ面が比較的に正方形状であるので、 $\mathbf{k} \sim (\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$  と  $-\mathbf{k}+\mathbf{Q}_x \sim (\frac{\pi}{2}, -\frac{\pi}{2})$  の 2 つともフェルミ面上近くを通る。実際に、式 (4.7) の  $\sin k_x$  は  $k_x = \frac{\pi}{2}$  で最大値をとる。しかしながら、高いドーピング領域のフェルミ面 (図 2.6 などを参照) や小さなフェルミ面の場合、 $\mathbf{k}$  と  $-\mathbf{k}+\mathbf{Q}_x$  がフェルミ面上を通らない。このときには Ogata 状態は安定にならずに、 $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導状態の方が安定する。このような理由から、Ogata 状態はハーフ・フィリング近傍の領域で出現する。

## 4.3 定式化

この節では、空間的に振動している Ogata 状態にある超伝導体の表面近傍の準粒子状態を調べるために、用いる有効ハミルトニアンを定式化を行う。

Ogata 状態は 2 次元の  $t$ - $J$  模型において実現可能な状態である。 $t$ - $J$  模型のハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (\tilde{c}_{i\sigma}^\dagger \tilde{c}_{j\sigma} + \text{H.c.}) + J \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \mu \sum_{i, \sigma} \tilde{c}_{i\sigma}^\dagger \tilde{c}_{i\sigma} \quad (4.9)$$



である。ここで、 $c_{i\sigma}$  ( $c_{i\sigma}^\dagger$ ) は2次元正方格子のサイト  $i$  でスピン  $\sigma$  を持つ電子の消滅 (生成) 演算子である。 $i = (i_x, i_y)$  と  $j = (j_x, j_y)$  は2次元正方格子の位置座標を表し、 $\langle i, j \rangle$  は最隣接サイト間の対和を取ることを表す。2.5節で行ったのと同様に、Gutzwiller 近似による方法 [90] をここでも用いる。この Gutzwiller 近似による方法によって繰り込まれた係数  $g_t$  や  $g_s$  が状態  $|\varphi\rangle$  と  $|\phi\rangle$  の対応する物理過程の出現確率の比から決定される。

$$\begin{aligned} \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle &= g_t \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle_0 \\ \langle S_i \cdot S_j \rangle &= g_s \langle S_i \cdot S_j \rangle_0 \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$g_t = \frac{2\delta}{1+\delta}, \quad g_s = \frac{4}{(1+\delta^2)} \quad (4.11)$$

ここで、 $\langle \dots \rangle$  と  $\langle \dots \rangle_0$  はそれぞれ、Gutzwiller 型変分関数  $|\varphi\rangle$  と BCS 波動関数  $|\phi\rangle$  による期待値で、 $\delta = (1-n)$  はホール濃度である。この Gutzwiller 近似による方法を用いて書き直された  $t$ - $J$  模型の有効ハミルトニアンは、

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = -t_{\text{eff}} \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{H.c.}) + J_{\text{eff}} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i \cdot S_j - \mu \sum_{i, \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \quad (4.12)$$

$$t_{\text{eff}} = g_t t, \quad J_{\text{eff}} = g_s J \quad (4.13)$$

と与えられる。式 (4.12) で与えられる有効ハミルトニアンに、以下のようなサイトに依存したペアポテンシャル  $\Delta_{ij}$  と Hartree-Fock パラメーター  $\xi_{ij\sigma}$  によって平均場近似を行う。

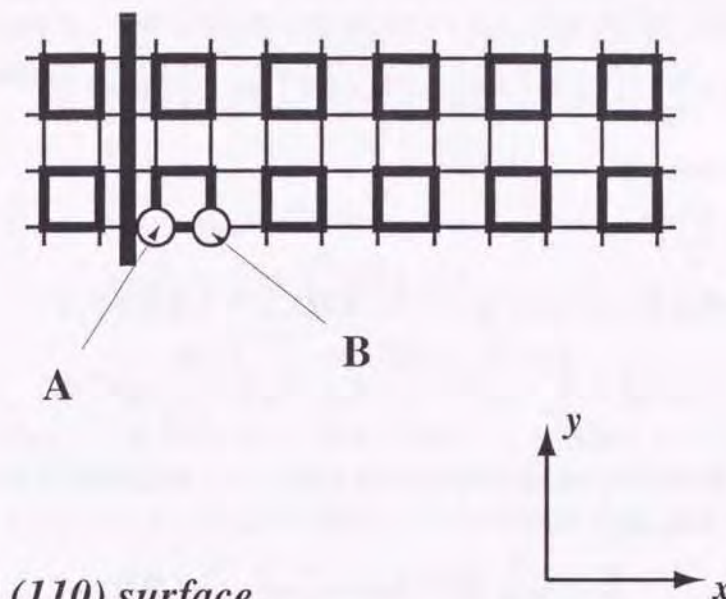
$$\Delta_{ij} = \frac{3}{4} J_{\text{eff}} \langle c_{i\uparrow} c_{j\downarrow} \rangle_0, \quad \xi_{ij\sigma} = \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle_0 \quad (4.14)$$

ここでは、簡単のために  $\xi_{ij\uparrow} = \xi_{ij\downarrow} = \xi_{ij}$  を仮定している。化学ポテンシャル  $\mu$  はバルクの Ogata 状態で決められた値  $\mu_0$  を用いる。

バルクの Ogata 状態は図 4.2 や図 4.3 で示されるように4種類のブラケットを持っている。 $x$  軸と  $y$  軸方向で太線によって囲まれたブラケットでは、 $d_{x^2-y^2}$ -波成分の大きさが強められていて、細線で囲まれたブラケットでは弱められている。他方、拡張  $s$ -波成分の大きさは  $x$  軸方向の太線と  $y$  軸方向の細線によって囲まれたブラケットにおいて強められて、 $x$  軸方向の細線と  $y$  軸方向の太線によって囲まれたブラケットにおいて弱められている。この章では、図 4.3 で示されるような2つの境界、例えば、(100) 表面 [ $m=0$ ] と (110) 表面 [ $m=1$ ] について考察する。

この章では、 $\Delta_{ij}$  と  $\xi_{ij}$  が表面の接線方向に周期的であることを仮定する。そうして、 $x$  軸方向に  $N_L$  サイト、 $y$  軸方向に4サイトを持つ単位セルを作る。各サイトに対して座標  $j$  ( $1 \leq j \leq 4N_L$ ) を導入し、 $\Delta_{ij}$  と  $\xi_{ij}$  を書き改める。最下列では、サイト数は  $j = 1, 2, \dots, N_L$  で、第2列では、 $j = N_L + 1, N_L + 2, \dots$ , などとする。水平方向に結合しているペアポテンシャルと Hartree-Fock パラメーターをそれぞれ、 $\Delta_{j+1,j,x}$  と  $\xi_{j+1,j,x}$  ( $j \neq N_L, 2N_L, 3N_L, 4N_L$ ) とする。垂直方向に結合しているペアポテンシャルと Hartree-Fock パラメーターをそれぞれ、 $\Delta_{i,j,y}$  と  $\xi_{i,j,y}$  とし、 $i = j + (N_L + m)$  である。[例えば、 $m = 1$  の場合には、 $j \neq N_L, 2N_L, 3N_L, 4N_L$  である。]

(a) (100) surface



(b) (110) surface

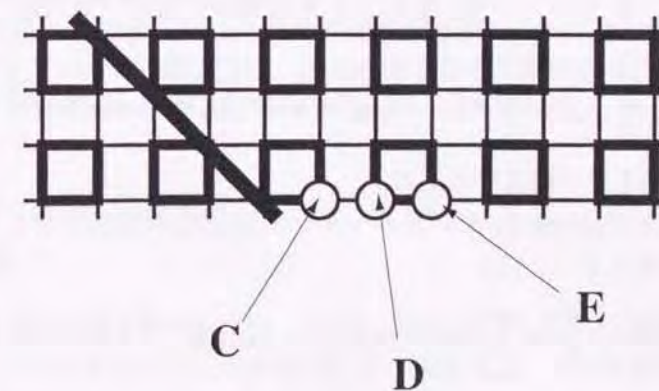


図 4.3: Ogata 状態にある超伝導体の (a) (100) 表面と (b) (110) 表面を表した図。



平均場近似されたハミルトニアンは、

$$\mathcal{H}_{\text{MF}}(m) = \sum_{k_y, i, j} \begin{pmatrix} C_{i\uparrow}^\dagger(k_y) & C_{i\downarrow}(-k_y) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{H}_{ij}(k_y, m) & \hat{F}_{ij}(k_y, m) \\ \hat{F}_{ji}^\dagger(k_y, m) & -\hat{H}_{ji}(-k_y, m) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{j\uparrow}(k_y) \\ C_{j\downarrow}(-k_y) \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

として表現される。ただし、

$$\hat{H}_{ij}(k_y, m) = - \sum_{\pm} \left[ \left( t_{\text{eff}} + \frac{3}{4} J_{\text{eff}} \xi_{ji, x} \right) \delta_{i, j \pm 1} + \left( t_{\text{eff}} + \frac{3}{4} J_{\text{eff}} \xi_{ji, y} \right) e^{\mp i k_y a} \delta_{i, j \pm (N_L + m)} \right] - \mu_0 \delta_{i, j}, \quad (4.16)$$

$$\hat{F}_{ij}(k_y, m) = \sum_{\pm} \left[ \Delta_{ij, x}(m) \delta_{i, j \pm 1} + \Delta_{ij, y}(m) e^{\mp i k_y a} \delta_{i, j \pm (N_L + m)} \right] \quad (4.17)$$

である。電子の演算子は次のようなフーリエ変換によって変換される：

$$C_{j\uparrow}(k_y) = \sum_{j_y=1}^{N_y} c_{j\uparrow} e^{-i k_y j_y a} \quad C_{j\downarrow}(-k_y) = \sum_{j_y=1}^{N_y} c_{j\downarrow} e^{i k_y j_y a} \quad (4.18)$$

ここで、 $a$  は単位セルの  $y$  軸方向の長さで、 $j$  ( $j = 1, \dots, 4N_L$ ) は単位セルのサイト数である。波数ベクトル  $k_y$  は、

$$-\frac{\pi}{4a} < k_y \leq \frac{\pi}{4a}, \quad k_y = \frac{2\pi}{4N_y a} n \quad (n: \text{整数}) \quad (4.19)$$

という範囲にある。この対角化計算では、 $N_L = 50$  ( $m = 0$ ) と  $150$  ( $m = 1$ ) を用い、 $N_y = 40$  とした。上述したハミルトニアンは、次のような Bogoliubov 変換 [104, 105] によって対角化される。

$$C_{j\uparrow}^\dagger(k_y) = \sum_{\nu} \gamma_{\nu}^\dagger(k_y) \mathcal{U}_{j, \nu}^*, \quad C_{i\downarrow}^\dagger(-k_y) = \sum_{\nu} \mathcal{U}_{4N_L + i, \nu} \gamma_{\nu}(k_y) \quad (4.20)$$

ここで、 $\nu$  は固有状態を表す添え字である。

ペアポテンシャルと Hartree-Fock パラメーターの空間依存性は次のような自己無撞着方程式によって決定される：

$$\Delta_{j \pm (N_L + m), j, y}(m) = \frac{3}{4} J_{\text{eff}} \sum_{k_y, \nu} \mathcal{U}_{j, \nu} \mathcal{U}_{4N_L + j \pm (N_L + m), \nu}^* \{1 - f[E_{\nu}(k_y)]\} e^{\pm i k_y a} \quad (4.21)$$

$$\Delta_{j \pm 1, j, x}(m) = \frac{3}{4} J_{\text{eff}} \sum_{k_y, \nu} \mathcal{U}_{j, \nu} \mathcal{U}_{4N_L + j \pm 1, \nu}^* \{1 - f[E_{\nu}(k_y)]\} \quad (4.22)$$

$$\xi_{j \pm (N_L + m), j, y}(m) = \sum_{k_y, \nu} \mathcal{U}_{j, \nu}^* \mathcal{U}_{j \pm (N_L + m), \nu} f[E_{\nu}(k_y)] e^{\pm i k_y a} \quad (4.23)$$

$$\xi_{j \pm 1, j, x}(m) = \sum_{k_y, \nu} \mathcal{U}_{j, \nu}^* \mathcal{U}_{j \pm N_L, \nu} f[E_{\nu}(k_y)] \quad (4.24)$$

ここで、 $\Delta_{j \pm (N_L + m), j, y}(m)$  [ $\Delta_{j \pm 1, j, x}(m)$ ] と  $\xi_{j \pm (N_L + m), j, y}(m)$  [ $\xi_{j \pm 1, j, x}(m)$ ] は、それぞれ、 $y$  軸 [ $x$  軸] 方向でのペアポテンシャルと Hartree-Fock パラメーターである。 $f[E_{\nu}(k_y)]$  はフェルミ分布関数を表している。

式 (4.15) の有効ハミルトニアンを数値的対角化法によって解き、ペアポテンシャルと Hartree-Fock パラメーターが各々の自己無撞着方程式を満足するまで、対角化計算を繰り返す。自己無撞着に決定されたペアポテンシャルを用いて、単位セル中のほとんどのサイトの局所状態密度を計算する。局所状態密度の定式化は 2.5 節と同様である。 $i$  番目のサイトの局所状態密度は [43]、

$$\rho_i \sim \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \rho_i(\omega) \text{sech}^2 \left( \frac{\omega - E}{2k_B T} \right) \quad (4.25)$$

で与えられる。ただし、

$$\begin{aligned} \rho_i(\omega) &= -\frac{2}{\pi} \text{Im} \sum_k G_i^R(k_y, \omega) \\ &= 2 \sum_k \sum_{\nu} |\mathcal{U}_{i, \nu}|^2 \delta\{\omega - E_{\nu}(k_y)\} \end{aligned} \quad (4.26)$$

である。ここで、 $G_i^R(k_y, \omega)$  はエネルギー  $\omega$  を持つ遅延グリーン関数のフーリエ成分である。実際の走査型トンネル分光の実験では、探針と表面との間のトンネル確率は小さいので、十分低温でのトンネルコンダクタンスは次の規格化された局所状態密度に収束する [53]：

$$\bar{\rho}(E) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \rho_{i, S}(\omega) \text{sech}^2 \left( \frac{\omega - E}{2k_B T} \right)}{\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \rho_N(\omega) \text{sech}^2 \left( \frac{\omega - 2\Delta_0}{2k_B T} \right)} \quad (4.27)$$

ここで、 $\rho_{i, S}(\omega)$  は超伝導状態における局所状態密度を表し、 $\rho_N(\omega)$  は常伝導状態における局所状態密度を表している。本論文では、 $\rho_N(\omega)$  は境界から離れた  $N_L/2$  番目のサイトの局所状態密度から得られる。ペアポテンシャル  $\Delta_0$  は、バルクの  $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導状態の大きさである。

#### 4.4 計算結果

この節では、図 4.3 で示されるような、(100) 方向と (110) 方向にある 2 つの境界についてペアポテンシャルの空間依存性と局所状態密度を議論する。自己無撞着に決定されたペアポテンシャルは複雑なので、次のように分割して定義する。

$$\Delta_{d, j, x}(m) \equiv (\Delta_{j+1, j, x} + \Delta_{j-1, j, x})/2\Delta_0, \quad (4.28)$$

$$\Delta_{d, j, y}(m) \equiv (\Delta_{j+(N_L+m), j, y} + \Delta_{j-(N_L+m), j, y})/2\Delta_0, \quad (4.29)$$

$$\Delta_{s, j, x}(m) \equiv (\Delta_{j+1, j, x} - \Delta_{j-1, j, x})/2\Delta_0, \quad (4.30)$$

$$\Delta_{s, j, y}(m) \equiv (\Delta_{j+(N_L+m), j, y} - \Delta_{j-(N_L+m), j, y})/2\Delta_0. \quad (4.31)$$



4.2節でブラケット上で定義してきた $d+s$ -波超伝導状態のペアポテンシャル $\Delta_d$ や $\Delta_s$ を、この節では隣り合うボンドにおけるペアポテンシャルとして定義する。図4.4(a)は、 $J/t = 0.4$ と $\delta = 0.05$ に対して(100)表面 $[m = 0]$ のペアポテンシャルの空間依存性に対して計算された結果を示している。このジオメトリーでは、 $\Delta_{d,j,x(y)}(m)$ と $\Delta_{s,j,x(y)}(m)$ はそれぞれ、ペアポテンシャルの $d_{x^2-y^2}$ -波成分と拡張 $s$ -波成分としてみなされる。ペアポテンシャル $\Delta_{d,j,x(y)}(0)$ はバルクの $d_{x^2-y^2}$ -波状態に対応している超伝導体の中間サイトへ進むに従って、1や-1に近づいていく。この $d+s$ -波超伝導体は拡張 $s$ -波成分 $\Delta_{s,j,x(y)}(0)$ が空間的に振動しているような成分を持っているので、ペアポテンシャル $\Delta_{d,j,x(y)}(0)$ が純粋な $d_{x^2-y^2}$ -波の場合の値に比べてわずかに小さい。この(100)表面では、得られたペアポテンシャルに対して常に $\Delta_{s,l,y}(0) = -\Delta_{s,l+N_L,y}(0)$  ( $1 \leq l \leq N_L$ )という関係を満たしている。注釈として、ペアポテンシャル $\Delta_{s,j,x(y)}(0)$ は実数であるため、表面近傍で時間反転対称性を破った状態にはなっていない。

図4.4(b)は、バルクの $d+s$ -波超伝導状態と $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導状態の状態密度と(100)表面近傍の様々なサイトに対して計算された局所状態密度の結果を示している。図4.4(b)で示されるように、表面近傍の $d+s$ -波状態の局所状態密度には準粒子状態が存在せず、従来の $s$ -波超伝導体のようなギャップ構造を持っている[108]。他方、図4.5で示されるような、 $d+s$ -波超伝導体の(110)表面 $[m = 1]$ 近傍では、得られたペアポテンシャルに対して常に $\Delta_{d,j,x}(1) = -\Delta_{d,j,y}(1)$ という関係を満足していることがわかる。ペアポテンシャルの振幅 $\Delta_{d,j,x(y)}(1)$ は(110)表面近傍で抑えられるが、正方格子の中間サイトに近づくにつれてバルク状態の $d_{x^2-y^2}$ -波ペアポテンシャルの値に回復する。ペアポテンシャル $\Delta_{s,j,x}(1)$ の振動する振る舞いは(100)表面の場合のときと同様である。(110)表面の場合には、 $E = \pm 0.1\Delta_0$ というエネルギー準位に2つの鋭いピークが現れ、表面から離れた格子の奥のサイトの方では局所状態密度に有限のギャップが現れる。この特徴は第3章で議論した時間反転対称性の破れた状態による分裂したゼロエネルギーピークに似ているが、得られたペアポテンシャルが実数部に存在しているために、分裂している起源は別の起源から起こるものと推測される。

これらの2つの共鳴ピークがなぜギャップ内に現れるのかという疑問について議論する。従来の $s$ -波超伝導体中では、欠陥付近において、 $s$ -波のギャップのエッジ付近に2つの共鳴ピークが現れることが知られている[118]。 $s$ -波成分がバルクの状態でも存在しているけれども、ピークが $s$ -波ペアポテンシャルの大きさ自体から起こっているのかどうかはわからない。というのは、ピークが $s$ -波成分によってギャップのエッジから離れて出現しているからである。ここでは、2つのピークがゼロエネルギーピークの分裂に由来していると思われる。 $s$ -波成分が共存していても、準粒子の(110)表面で起こる入射・反射過程において準粒子は $d_{x^2-y^2}$ -波ペアポテンシャルの符号反転性を感じることが示されている[108]。その結果として、ゼロエネルギー状態が形成されることが期待される。純粋な $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導体の場合には、ゼロエネルギー状態の波動関数が $d_{x^2-y^2}$ -波ペアポテンシャルのノード方向に広がる。しかしながら、今の場合、ゼロエネルギーを持つ準粒子はバルクの状態のペアポテンシャルの $s$ -波成分によって閉じ込められる。その結果、ゼロエネルギー状態はコヒーレンス長のオーダーで制限され、束縛状態のエネルギー準位がゼロの値からゼロでない値へと移動

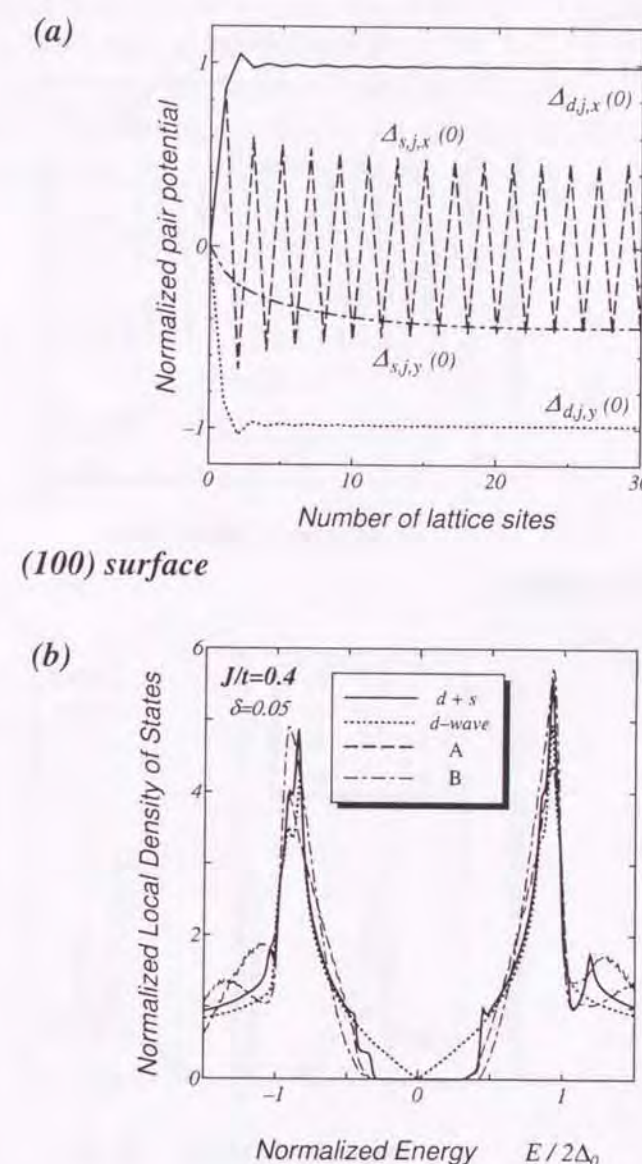
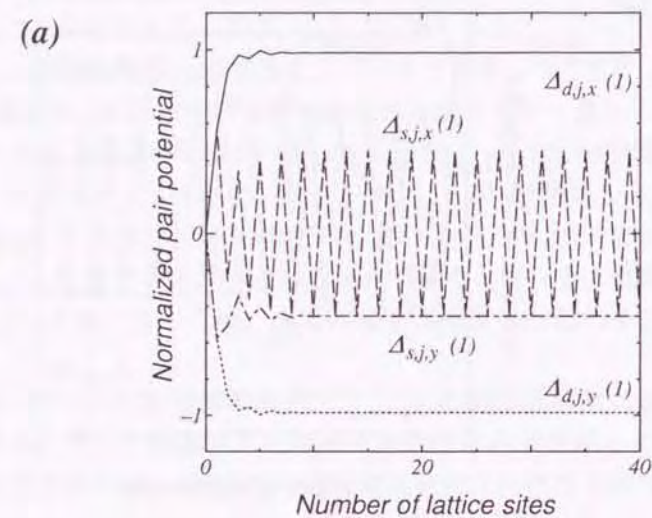


図 4.4:  $J/t = 0.4$ ,  $\delta = 0.05$ 。(a) Ogata 状態にある超伝導体の(100)表面近傍の規格化されたペアポテンシャルの空間依存性 ( $N_L = 50$ )、(b) バルクの Ogata 状態にある超伝導体とバルクの $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導体の状態密度と(100)表面近傍の局所状態密度。





(110) surface

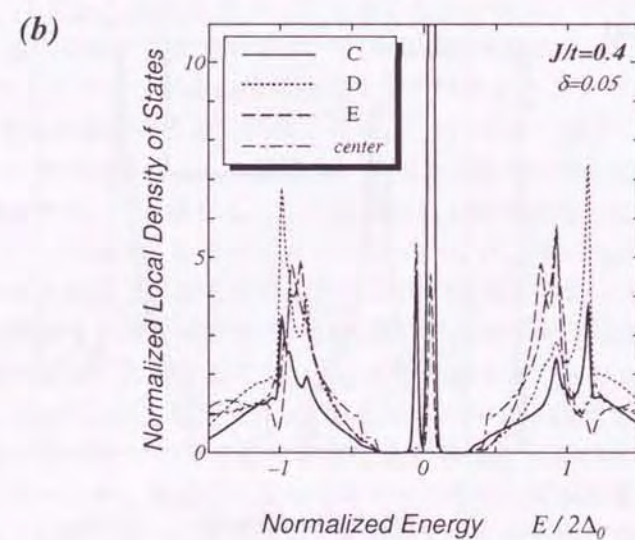


図 4.5:  $J/t = 0.4$ ,  $\delta = 0.05$ . (a) Ogata 状態にある超伝導体の (110) 表面近傍の規格化されたペアポテンシャルの空間依存性 ( $N_L = 150$ )、(b) (110) 表面近傍の様々なサイトの局所状態密度と表面から離れた  $N_L$  番目のサイトの局所状態密度。

する。このことがピークの分裂する起源である。このような事情は  $s$ -波超伝導体の磁束の芯の場合と似ている。

$s$ -波超伝導体の磁束の芯の場合には、ゼロエネルギーピークの分裂しているオーダーは  $\Delta_S^2/\epsilon_F$  である。ここで、 $\Delta_S$  は  $s$ -波超伝導体のエネルギーギャップである。今、フェルミエネルギーを  $\epsilon_F \sim 4(g_t + \frac{3}{4}g_s|\xi_{ij}|) \simeq 3.67\Delta_0$  と見積もることができる。ゼロエネルギー状態を閉じ込める  $s$ -波成分の大きさは  $\Delta_S \simeq 0.6\Delta_0$  で与えられる。そうすると、 $\Delta_S^2/\epsilon_F \sim 0.098\Delta_0$  と得られ、これは大体分裂しているピークと同じオーダーである。



## 第5章 結論

この章では計算結果について記述した第3章と第4章のまとめを行った後で、今後の問題点を議論する。

### 5.1 第3章のまとめ

第3章では、Gutzwiller 近似による方法の範囲内で、拡張  $t$ - $J$  模型を用いて表面近傍の局所状態密度を調べた。計算する際に、現実の銅酸化物高温超伝導体のフェルミ面を再現するように決められたパラメーターを用い、銅酸化物高温超伝導体の表面状態の研究を行った。この計算では、表面の原子スケールの形状を様々な場合に対して研究した。ペアポテンシャルの空間変化を自己無撞着に決定して準粒子状態を詳しく調べた。フェルミ面の形状や表面の形状効果は局所状態密度に深刻な影響を与え、明らかに  $s$ -波対称性を持つ BCS 超伝導体とは異なった結果が得られた。第3章の主な結果をまとめると次の通りである。

- (i) なめらかな (100) 表面近傍の局所状態密度にはゼロエネルギーピークが存在しない。
- (ii)  $t$ - $J$  模型という微視的な模型を用いても、ペアポテンシャルの  $s$ -波成分が虚数部分として表面近傍で誘起されるという時間反転対称性の破れた状態が実現していることを確認することができた。(110) 表面近傍では、局所状態密度は誘起された  $s$ -波成分の大きさに依存して、ゼロエネルギーピークを持つ場合と分裂したゼロエネルギーピークを持つ場合とがある。ドーピングが増加するにつれて、( $t$ - $J$  模型の場合を除いて) その分裂の程度は大きくなる。表面近傍に誘起された  $s$ -波成分の振幅は YBCO(II) の場合が最も大きく、 $t$ - $J$  模型の場合が最も小さい。LSCO と YBCO の場合の誘起される  $s$ -波成分の振幅は、両者とも同程度で、だいたい YBCO(II) の半分くらいである。第2近接サイトへのホッピング積分  $t'$  として大きな値を選んだ YBCO(II) の場合よりは、第3近接サイトまでのホッピング積分  $t''$  の効果を考慮に入れた YBCO の場合の方が最近の YBCO 系のトンネル効果の実験をよく再現している。
- (iii)  $1 \times 2$  ジグザグ表面では、 $t$ - $J$  模型では、定在波の干渉効果によりゼロエネルギー状態は現れない。しかし、 $t'$  や  $t''$  の効果を考慮に入れるとこの干渉効果は弱くなりゼロエネルギーピークが出現する。
- (iv) 欠陥のある (100) 表面では、ゼロエネルギー状態が形成される場合がある。これは原子スケールの乱れの効果による準粒子によって感じるペアポテンシャルの符号変化に



以上見てきたように、表面の状態は超伝導クーパ対の対称性が異方的な  $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導体の低エネルギーの準粒子状態に極めて深刻な影響を与えることがわかった。従って、理論から予想される結果と実験から観測された結果を比較する場合には注意が必要で、より原子オーダーでミクロにコントロールされた表面状態の試料を用いた実験が望まれる。最近では、 $\text{SrTiO}_3$  基板の上で薄膜成長した試料を用いた STS 測定において、YBCO の (110) 表面でゼロバイアスコンダクタンスピークが観測されることが確かめられた。この場合、XRD、RHEED、AFM といった手法によって実験で用いられる試料の表面が詳しく解析された。一方、(100) 表面の場合は (110) 表面の場合に比べると表面の作製が難しい。トンネル分光の実験では、STM の探針を走査していくとゼロバイアスコンダクタンスピークが観測される部分とギャップが観測される部分がある [107]。また、東京工業大学の井口研究室 [112] では原子層でコントロールされた YBCO 表面に銀を乗せたランブエッジ接合を作製し、(100) 方向からの測定ではゼロバイアスコンダクタンスピークが消失することを確認した。さらに彼らは (110) 表面と (100) 表面との中間の角度の測定も行っており、 $d_{x^2-y^2}$ -波の符号反転性を示すゼロバイアスコンダクタンスピークが観測されている。これまで強相関電子系のトンネル効果の研究において薄膜成長、接合を作製するときのプロセスの問題などはほとんど意識されていなかった。しかし、こうした問題をより詳細に研究して大幅な技術革新が産出されない限り、銅酸化物高温超伝導体に関わらず、他の異方的超伝導体の準粒子状態は十分には理解できない。そして、トンネル分光による実験結果と理論計算との詳細な比較を通じて銅酸化物高温超伝導体の微視的な物質パラメータを明確にすることによって、新しい物性物理が展開されることが期待され、銅酸化物高温超伝導体を用いたデバイス作製も可能となろう。本論文の結果はこうした研究分野の出発点と考える事ができよう。

## 5.2 第4章のまとめ

第4章では、Gutzwiller 近似による方法の範囲内で、2次元  $t$ - $J$  模型を用い、空間的に振動している  $d+s$ -波超伝導状態 (Ogata 状態) の表面近傍の局所状態密度を調べた。得られた準粒子状態は表面の方向性に強く依存している。この超伝導状態はバルクの状態とノードレスギャップを持っているにもかかわらず、ゼロエネルギーの付近でゼロエネルギーのピークが2つに分裂している状態が (110) 表面に対して形成される。この状態は、Ogata 状態に1個の不純物を置いた際の、その不純物の周囲に見られる分裂したゼロエネルギー状態と定性的に似ている [119]。

電子ドープ型銅酸化物高温超伝導体の NCCO のトンネル効果の実験現状に関して言うと、ほとんどの最近の実験はゼロバイアスコンダクタンスピークが存在していない結果を報告している [57, 58, 63]。もし仮に、NCCO の対称性がこの  $d+s$ -波対称性であるならば、第4章の計算結果とこれらの報告されている実験結果と一致しない。ペアポテンシャルの符号反転性を示すゼロエネルギーピークやゼロバイアスコンダクタンスピークを排除する一つの可能性として、 $d+s$ -波状態の表面近傍で反強磁性秩序が回復してギャップ構造を持った準粒子状態が現れるというシナリオが挙げられる。この  $d+s$ -波状態の反強磁性秩序との関係は将来

態が現れるというシナリオが挙げられる。この  $d+s$ -波状態の反強磁性秩序との関係は将来的に解決されるであろう。

## 5.3 将来の問題

本論文では銅酸化物高温超伝導体の表面近傍の状態密度を計算してきた。この節では将来に残された重要な問題を列挙したい。

1. 本論文では、1.5 節の (iii) で問題提起したように、表面でゼロエネルギー状態が形成されるときに反強磁性秩序が表面で回復される可能性については取り上げなかった。元々銅酸化物高温超伝導体は反強磁性状態から  $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導状態へと転移する。その表面近傍で、完全に超伝導状態にはなっておらず、反強磁性秩序が残っている可能性は十分に考えられる。銅酸化物高温超伝導体において、 $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導状態と反強磁性状態と共存しているような状態に関する問題は非常に重要である [120]。
2. 本論文では、表面の局所状態密度が計算されているが、トンネル分光の実験で観測されるトンネルコンダクタンスは直接は計算されていない。バリアーが非常に高く、透過率が極めて低い場合には、表面の状態密度がトンネルコンダクタンスに反映されないと考えられている。しかし、一般の接合系においては必ずしもこの仮定は成り立たない。そういう問題を解決するために、ランダウアー公式を用いてトンネルコンダクタンスを求める方法を構築し、数値的にトンネルコンダクタンスを計算することは非常に意義がある。界面の乱れの効果がトンネルコンダクタンスにどのような影響を及ぼすことがあるのかということを明確にすることができる。もしこの方法が開発し得たなら、銅酸化物高温超伝導体を用いた量子ワイヤーとの接合系、ランダム系との接合系などの適応される範囲は幅広くなるだろう。
3. 表面に磁場が加えられた効果は、本研究では考慮には入れられなかった。実験的には、表面近傍で観測されるゼロバイアスコンダクタンスピークが磁場の応答に対して分裂するという報告 [68, 70, 121] とそうでないという報告 [122, 112] がある。また、理論的には準古典近似による理論の範囲内で [123]、ドップラー効果の考え方を用いて磁場によるゼロバイアスピークの分裂を示した研究も存在する。本論文で用いた数値的な手法に磁場の効果を取り入ることができれば、非常に面白い。
4. 超伝導体と強磁性体接合の研究は伝統があり、歴史的には長い。最近のこの研究分野では、銅酸化物高温超伝導体と同じような層状ペロブスカイト構造を持つ強磁性体の  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  と YBCO 接合系の様々な実験が行われている。この接合系の研究は巨大なトンネル磁気抵抗をもった材料を作り出せる可能性があるために、多くの関心が集中している [124, 125]。最近の進展としては、強磁性体の分極率が大きくなるとゼロバイアスコンダクタンスピークの高さが抑えられるということが理論的に示された [126, 127, 128, 129] が、まだまだ未解明な問題が山積している。特に、強磁性体と



$d_{x^2-y^2}$ -波超伝導体との界面状態が未だ明確になっていないので、その界面状態を解明することは大切である。その界面で強磁性的なバリアーが形成されているという提案が実験的にされている [130] が、微視的な視点よりその起源を調べる必要性がある。また、このような磁性体と銅酸化物高温超伝導体との接合系の近接効果における課題も非常に重要である。

5. 銅酸化物高温超伝導体の表面近傍の超伝導状態を調べるために、本論文では (拡張型) $t$ - $J$  模型を用いて研究を行ってきた。 $t$ - $J$  模型は銅酸化物高温超伝導体の低エネルギー励起状態を記述し、その相図も説明することができる。エネルギーがある程度高い領域の物理現象を説明するために、この  $t$ - $J$  模型を用いることは疑問に思われる。そういった場合に  $t$ - $J$  模型の出発点に振り返って、 $d$ - $p$  模型から見直して議論を進めるのが相応しいかもしれない。しかしながら、この  $d$ - $p$  模型に平均場近似を用いることは非常に難解になるため、非一様な表面のような系で計算できるかどうかかわからない。もし将来的に計算可能な手法が改良されれば、銅酸化物高温超伝導体を記述することのできる  $d$ - $p$  模型を用いて、その表面近傍での超伝導対称性を明確にすることは面白い。

本研究で行ってきた銅酸化物高温超伝導体の表面における超伝導対称性の研究は、今後新しく発展が期待される高温超伝導エレクトロニクスの物理の基礎理論の出発点になるであろう。応用を考えた接合などを作製する以上、その表面及び界面でどんな物理が繰り広げられているのかということを詳細に研究しなくてはならない。銅酸化物高温超伝導体が従来の超伝導体とは異なった、異方的な超伝導対称性を持っていて、表面状態が非常に重要な要素を持っていることがわかってきた以上、ますます原子層単位で制御された実験が必要となるであろうし、そうした実験技術の発展が必然的に期待される。また、銅酸化物高温超伝導体以外の異方的超伝導体として知られている重い電子系物質あるいは有機物質、ルテニウム化合物などの超伝導ペア対称性を決定するためにも、表面状態をミクロスケールで制御されるのできる薄膜成長が必要不可欠となる。トンネル接合やジョセフソン接合を作製する上での薄膜成長技術と界面評価技術の開発などといった技術革新も必要となろう。

## 参考文献

- [1] H. Kamerlingh Onnes: Leiden Comm. **120b**, **122d**, **124c** (1911).
- [2] W. Meissner and R. Ochsenfeld: Naturwissenschaften **21** (1933).
- [3] F. London: *Superfluids*, Vol. I (Wiley, 1950).
- [4] V.L. Ginzburg and L.D. Landau: J. Exptl. Theoret. Phys. (USSR) **20** (1950) 1064.
- [5] A.A. Abrikosov: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **32** (1957) 1442; Sov. Phys. JETP **5** (1957) 1174.
- [6] J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Schrieffer: Phys. Rev. **108** (1957) 1175.
- [7] B.S. Deaver and W.M. Fairbank: Phys. Rev. Lett. **7** (1958) 43.
- [8] R. Doll and M. Näbauer: Phys. Rev. Lett. **7** (1961) 51.
- [9] D.B. Josephson: Phys. Lett. **12** (1962) 251; Rev. Mod. Phys. **36** (1964) 274; Adv. Phys. **14** (1965) 419.
- [10] J.G. Bednorz and K.A. Müller: Z. Phys. B **64** (1986) 189.
- [11] 十倉好紀: 固体物理 **25** (1990) 618.
- [12] K. Kishio, K. Kitazawa, S. Kanbe, I. Yasuda, N. Sugii, H. Takagi, S. Uchida, K. Fueki, and S. Tanaka: Chem. Lett. (1987) 429.
- [13] Y. Tokura, H. Takagi, and S. Uchida: Nature **337** (1989) 345.
- [14] S. Hikami, T. Hirai, and Kagoshima: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L314.
- [15] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, and C.W. Chu: Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 908.
- [16] Y. Koike, Y. Iwabuchi, S. Hosoya, N. Kobayashi, and T. Fukase: Physica C **159** (1989) 105.
- [17] G. Burns: *High-Temperature Superconductivity* (Academic, New York).



- [18] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L209.
- [19] J. Akimitsu, A. Yamazaki, H. Sawa, and H. Fujiki: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L2080.
- [20] C. Michel, M. Hervieu, M.M. Borel, A. Gradin, F. Deslandes, J. Provost, and B. Raveau: Z. Phys. B **68** (1987) 421.
- [21] A. Schilling, M. Cantoni, J.D. Guo, and H.R. Ott: Nature **363** (1993) 56.
- [22] L. Gao, Y.Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R.L. Meng, D. Ramirez, C.W. Chu, J.H. Eggert, and H.K. Mao: Phys. Rev. B **50** (1994) 4260.
- [23] F.C. Zhang and T.M. Rice: Phys. Rev. B **37** (1988) 3759.
- [24] レビューとして、D.J. Scalapino: Phys. Rep. **250** (1995) 329.
- [25] K. Miyake, S. Schmitt-Rink, and C.M. Varma: Phys. Rev. B **34** (1986) 6554.
- [26] D.J. Scalapino, E. Loh, Jr., and J.E. Hirsch: Phys. Rev. B **34** (1986) 8190.
- [27] T. Moriya, Y. Takahashi, and K. Ueda: J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) 2905.
- [28] P. Monthoux and D. Pines: Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 961.
- [29] Y. Ohashi and H. Shiba: J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 2783.
- [30] T. Imai, T. Shimizu, H. Yasuoka, Y. Ueda, and K. Kosuge: J. Phys. Soc. Jpn. **57** (1988) 2280.
- [31] P.C. Hammel, M. Takigawa, R.H. Heffner, Z. Fisk, and K.C. Ott: Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 1992.
- [32] S. Ohsugi, Y. Kitaoka, K. Ishida, G-q. Zheng, and K. Asayama: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 700.
- [33] Y. Itoh, K. Yoshimura, T. Ohomura, H. Yasuoka, Y. Ueda, and K. Kosuge: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 1455.
- [34] W.N. Hardy, D.A. Bonn, D.C. Morgan, R. Liang, and K. Zhang: Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 3999.
- [35] Z.-X. Shen, D.S. Dessau, B.O. Wells, D.M. King, W.E. Spicer, A.J. Arko, D. Marshall, L.W. Lombardo, A. Kapitulnik, P. Dickinson, S. Doniach, J. DiCarlo, A.G. Loeser, and C.H. Park: Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 1553.

- [36] M. Sigrist and T.M. Rice: J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1992) 4283; Rev. Mod. Phys. **67** (1995) 503.
- [37] D.A. Wollman, D.J. Van Harlingen, W.C. Lee, D.M. Ginsberg, and A.J. Leggett: Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 2134.
- [38] D.J. Van Harlingen: Rev. Mod. Phys. **67** (1995) 515.
- [39] D. Brawner and H.-R. Ott: Phys. Rev. B **50** (1994) 6530.
- [40] A. Mathai, Y. Gim, R.C. Black, A. Amar, and F.C. Wellstood: Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 2134.
- [41] I. Iguchi and Z. Wen: Phys. Rev. B **49** (1994) 12 388.
- [42] C.C. Tuei, J.R. Kirtley, C.C. Chi, L.S. Yu-Jahnes, A. Gupta, T. Shaw, J.Z. Sun, and M.B. Ketchen: Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 593; C.C. Tuei, J.R. Kirtley, M. Rupp, J.Z. Sun, A. Gupta, M.B. Ketchen, C.A. Wang, Z.F. Ren, J.H. Wang, and M. Bhushan: Science **271** (1996) 329.
- [43] M. Tinkham: *Introduction to Superconductivity* (McGraw-Hill, New York, 1975).
- [44] T. Hasegawa and K. Kitazawa: J. Phys. Chem. Solids **54** (1993) 1351.
- [45] C. Manabe, M. Oda, and M. Ido: Physica C **235-240** (1994) 797; M. Oda, C. Manabe, and M. Ido: Phys. Rev. B **53** (1996) 2253.
- [46] J. Geerk, X.X. Xi, and G. Linker: Z. Phys. B **73** (1988) 329.
- [47] T. Walsh: Int. J. Mod. Phys. **6** (1992) 125.
- [48] I. Iguchi: Physica C **185-189** (1991) 241.
- [49] S. Kashiwaya, M. Koyanagi, M. Matsuda, and K. Kajimura: Physica B **194-196** (1994) 2119.
- [50] C.R. Hu: Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 1526 .
- [51] Y. Tanaka and S. Kashiwaya: Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 3451; Phys. Rev. B **53** (1996) 9371.
- [52] S. Kashiwaya, Y. Tanaka, M. Koyanagi, H. Takashima, and K. Kajimura: Phys. Rev. B **51** (1995) 1350; J. Phys. Chem. Solids. **56** (1995) 1721.
- [53] S. Kashiwaya, Y. Tanaka, M. Koyanagi, and K. Kajimura: Phys. Rev. B **53** (1996) 2667; Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) 4555.



- [54] G.E. Blonder, M. Tinkham, and T.M. Klapwijk: Phys. Rev. **25** (1982) 4515.
- [55] L. Alff, H. Takashima, S. Kashiwaya, N. Terada, H. Ihara, Y. Tanaka, M. Koyanagi, and K. Kajimura: Phys. Rev. B **55** (1997) 14 757.
- [56] Y. Tanuma, Y. Tanaka, M. Yamashiro, and S. Kashiwaya: Phys. Rev. B **58** (1997) 7997.
- [57] J.W. Ekin, Y. Xu, S. Mao, T. Venkatesan, D.W. Face, M. Eddy, and S.A. Wolf: Phys. Rev. B **56** (1997) 13 746.
- [58] S. Kashiwaya, T. Ito, K. Oka, S. Ueno, H. Takashima, M. Koyanagi, K. Kajimura, and Y. Tanaka: Phys. Rev. B **57** (1998) 8680.
- [59] L. Alff, S. Meyer, S. Kleefisch, U. Schoop, A. Marx, H. Sato, M. Naito, and R. Gross: Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 2644.
- [60] D.H. Wu, J. Mao, S.N. Mao, J.L. Peng, X.X. Xi, T. Venkatesan, R.L. Greene, and S.M. Anlage: Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 85.
- [61] A. Andreone, A. Cassinese, A. Di Chiara, R. Vaglio, A. Gupta, and E. Sarnelli, Phys. Rev. **B 49** (1994) 6392.
- [62] S.M. Anlage, D.-Ho Wu, J. Mao, S.N. Mao, X.X. Xi, T. Venkatesan, J. H. Peng, and R. L. Greene, Phys. Rev. **B 50** (1994) 523.
- [63] L. Alff, A. Beck, R. Gross, A. Marx, S. Kleefisch, Th. Bauch, H. Sato, M. Naito, and G. Koren: Phys. Rev. B **58** (1998) 11 197.
- [64] F. Hayashi, E. Ueda, M. Sato, K. Kurahashi, and K. Yamada: J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) 3234.
- [65] M. Matsumoto and H. Shiba: J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1995) 1703.
- [66] Yu.S. Barash, A.A. Svidzinsky, and H. Burkhardt: Phys. Rev. B **55** (1997) 15 282.
- [67] S. Tanaka, E. Ueda, M. Sato, K. Tamasaku, and S. Uchida: J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 1476; **65** (1996) 2212.
- [68] M. Covington, M. Aprili, L.H. Greene, F. Xu, and C.A. Mirkin: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 277.
- [69] S. Kashiwaya, Y. Tanaka, N. Terada, M. Koyanagi, S. Ueno, L. Alff, H. Takashima, Y. Tanuma, and K. Kajimura: J. Phys. Chem. Solids **59** (1998) 2034.
- [70] R. Krupke and G. Deutscher: Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 4636.

- [71] M. Matsumoto and H. Shiba, J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1995) 3384; **65** (1995) 4867.
- [72] M. Fogelström, D. Rainer, and J.A. Sauls: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 281.
- [73] V.J. Emery: Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 2784.
- [74] A. Fujimori, S. Takekawa, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Ono, T. Takahashi, Y. Okabe, and H. Katayama-Yoshida: Phys. Rev. B **39** (1989) 2255.
- [75] P. Prelovsek: Phys. Lett. A **126** (1988) 287.
- [76] M. Ogata and H. Shiba: J. Phys. Soc. Jpn. **57** (1988) 3074.
- [77] H. Fukuyama, H. Matsukawa, and Y. Hasegawa: J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989) 364.
- [78] H. Matsukawa and H. Fukuyama: J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989) 2845; **58** (1989) 3687.
- [79] J.E. Hirsch: Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 1317.
- [80] C. Gros, R. Joynt, and T.M. Rice: Phys. Rev. B **36** (1987) 381.
- [81] B. Sutherland: Phys. Rev. B **12** (1975) 3795.
- [82] P.A. Bares and G. Blatter: Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 2567.
- [83] N. Kawakami and S.-K. Yang: Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 2309.
- [84] M. Ogata, M. Luchini, S. Sorella, and F. Assad: Phys. Rev. Lett. **66** (1991) 2388.
- [85] W.O. Putikka, M.U. Luchini, and T. M. Rice: Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 538.
- [86] E. Dagotto and J. Riera: Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 682.
- [87] E. Dagotto: Rev. Mod. Phys. **66** (1994) 763.
- [88] H. Yokoyama and M. Ogata, J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 3615.
- [89] Y. Ohta, T. Shimozato, R. Eder, and S. Maekawa: Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 324.
- [90] F.C. Zhang, C. Gross, T.M. Rice, and H. Shiba, Supercond. Sci. Technol. **1** (1988) 36.
- [91] P.W. Anderson: Science **235** (1987) 1196.
- [92] M.C. Gutzwiller: Phys. Rev. Lett. **10** (1963) 159.
- [93] T. Tanamoto, H. Kohno, and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1992) 1886.



- [94] T. Tanamoto, H. Kohno, and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** (1993) 717.
- [95] T. Tanamoto, H. Kohno, and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** (1993) 1455.
- [96] S. Massidda, J. Yu, and A.J. Freeman: *Physica C* **152** (1988) 251.
- [97] C.G. Olson, R. Liu, D.W. Lynch, R.C. List, A.J. Arko, B.W. Veal, Y.C. Chang, P.Z. Jiang, and A.P. Paulikas: *Phys. Rev. B* **42** (1990) 381.
- [98] A. Himeda, M. Ogata, Y. Tanaka, and S. Kashiwaya: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 3367.
- [99] H. Tsuchiura, Y. Tanaka, M. Ogata, and S. Kashiwaya: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1999) 2510.
- [100] Y. Tanuma, Y. Tanaka, M. Ogata, and S. Kashiwaya: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 1118.
- [101] K. Kuboki and M. Sigrist: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 2873.
- [102] C. Honerkamp and M. Sigrist: *Physica C* **317-318** (1999) 489.
- [103] J.-X. Zhu, B. Friedman, and C.S. Ting: *Phys. Rev. B* **59**, 3353 (1999).
- [104] M. Tachiki, S. Takahashi, F. Steglich, and H. Adrian: *Z. Phys. B* **80** (1990) 161.
- [105] O. Sato, Y. Tanaka, and A. Hasegawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **61** (1992) 2640.
- [106] Y. Nagato and K. Nagai: *Phys. Rev. B* **51** (1995) 16 254.
- [107] S. Ueno, S. Kashiwaya, N. Terada, K. Kajimura, M. Koyanagi, and Y. Tanaka: *J. Phys. Chem. Solids* **59** (1998) 2081.
- [108] M. Ogata: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 3375.
- [109] S. Sinha and K.-W. Ng: *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 1296.
- [110] M. Taira, M. Suzuki, X.-G. Zheng, and T. Hoshino: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 1732.
- [111] J.Y.T. Wei, N.-C. Yeh, D.F. Garrigus, and M. Strasik: *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 2542.
- [112] W. Wang, M. Yamazaki, K. Lee, and I Iguchi: *Phys. Rev. B* **68** (1999) 4272.
- [113] Y. Tanuma, Y. Tanaka, M. Ogata, and S. Kashiwaya: *Phys. Rev. B* **60** (1999) 9817.

- [114] Ch. Renner, B. Revaz, K. Kadowaki, I. Maggio-Aprile, and Ø. Fisher: *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 3606.
- [115] K. Krishana, N.P. Ong, Q. Li, G.D. Gu, and N. Koshizuka: *Science* **277** (1997) 83.
- [116] A.V. Balatsky: *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 1972.
- [117] R.B. Laughlin: *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 5188.
- [118] Y. Tanaka, A. Hasegawa, and H. Takayanagi: *Solid State Commun.* **85** (1993) 321.
- [119] H. Tsuchiura, Y. Tanaka, M. Ogata, and S. Kashiwaya: *Advances in Superconductivity XI*, 331-334.
- [120] S.-C. Zhang: *Science* **275** (1997) 1089.
- [121] M. Aprili, E. Badica, and L.H. Greene: *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 4630.
- [122] L. Alff, S. Kleefisch, U. Schoop, M. Zittartz, T. Kemen, T. Bauch, A. Marx, and R. Gross: *Eur. Phys. J. B* **5** (1998) 423.
- [123] M. Fogelström and J.A. Sauls: preprint.
- [124] K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, and Y. Kozono: *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 1990.
- [125] R. Von Helmolt, J. Wecher, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer: *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 2331.
- [126] S. Kashiwaya, Y. Tanaka, N. Yoshida, and M.R. Beasley: *Phys. Rev. B* **60** (1999) 3572.
- [127] N. Yoshida, Y. Tanaka, J. Inoue, and S. Kashiwaya: *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999) 1071.
- [128] J.-X. Zhu and C.S. Ting: *Phys. Rev. B* **61** (2000) 1456.
- [129] I. Žutić and O.T. Valls: *Phys. Rev. B* **61** (2000) 1555.
- [130] A. Sawa, S. Kashiwaya, H. Obara, H. Yamasaki, M. Koyanagi, N. Yoshida, and Y. Tanaka: *Phys. Rev. B* に投稿中。



## 業績リスト

1. Local density of states of on rough surfaces of  $d_{x^2-y^2}$ -wave superconductors  
Y. Tanuma, Y. Tanaka, M. Yamashiro, and S. Kashiwaya  
Phys. Rev. B, Vol. 57, No.13, pp.7997-8008, 1998.
2. Theory of local density of states of  $d_{x^2-y^2}$ -wave superconducting state near the surfaces of the  $t$ - $J$  model  
Y. Tanuma, Y. Tanaka, M. Ogata, and S. Kashiwaya  
J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 67, No.4, pp.1118-1121, 1998.
3. Theory of tunneling conductance for normal metal/ insulator / triplet superconductor junction  
M. Yamashiro, Y. Tanaka, Y. Tanuma, and S. Kashiwaya  
J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 67, No. 9, pp. 3224-3233, 1998.
4. Quasiparticle states near surfaces of high- $T_c$  superconductors on the extended  $t$ - $J$  model  
Y. Tanuma, Y. Tanaka, M. Ogata, and S. Kashiwaya  
Phys. Rev. B. Vol.60, No. 13, pp. 9817-9826, 1999.
5. Local density of states near the surface of a  $d+s$ -wave superconductor in the two-dimensional  $t$ - $J$  model  
Y. Tanuma, Y. Tanaka, M. Ogata, and S. Kashiwaya  
to be published in J. Phys. Soc. Jpn.