

高温超伝導体における境界効果

静岡大学理学部物理 松本正茂

1 はじめに

超伝導の歴史は古く、その超伝導状態を実験的に明らかにするため様々な方法が用いられてきた。高温超伝導体の発見以後もそれらの方法は用いられ、超伝導状態の特徴を明らかにしてきた。超伝導相は反強磁性相のすぐ近くにあり、磁気的な相互作用に注目した場合には d 波超伝導を支持する理論が多く、超伝導の対称性を実験的な立場から確定させることが高温超伝導体の超伝導発現機構解明にとって重要である。近年の技術発達に伴い今までに無い新しい測定方法が考え出され、それらを利用して超伝導の性質をよりはっきりとした形で明らかにしようという動きが起こった。

d 波超伝導は従来の s 波のものとは異り、超伝導自身に異方性を含んでいる。この異方性の中で最も重要な点は、Fermi 面上の異なる場所に対して超伝導のオーダーパラメータが符号を反転するところにある。この符号反転を実験的に直接観測する方法として π 接合 SQUID 等が考案された。それらの実験結果では d 波を支持するものが多く、近年の高温超伝導体研究に大きな進歩をもたらした実験の一つである。また、オーダーパラメータの符号反転が本質的に効く効果として、境界の効果が考えられる。超伝導体の境界の向きによって境界で散乱される電子の方向は変化する。どのような向きの境界が、 d 波超伝導という超伝導自身に異方性を持っている超伝導に対して影響を与えるか、興味深い。

近年高温超伝導体の超伝導対称性として、異方的である d 波が有力視されている。 d 波に代表されるような異方的超伝導体の表面や界面で起こる現象については、いままでもあまり深く理解されていなかった。当サブゼミにおいては超伝導体の表面や界面で起こる現象に注目し、その中でも d 波超伝導に特有である π 接合や境界効果に話題を絞り話をします。

2 π 接合

超伝導状態での基本的な性質は超伝導の教科書にゆずることにして [1]、ここでは d 波超伝導体を用いた特殊な π 接合について説明する。また、これを用いた代表的な実験の結果についても紹介する。高温超伝導体の性質に関しては、その物性をまとめた本として文献 2 がある。

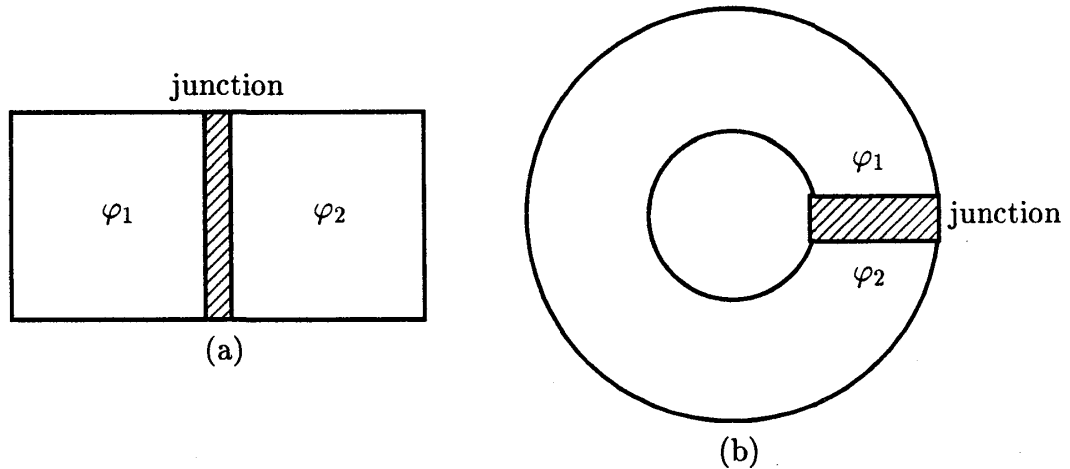


図 1: (a) Josephson 接合。(b) Josephson 接合を 1 つ含む超伝導体リング。

まずは Josephson 効果について考える。図 1(a) のように、二つの超伝導体が弱く接合している場合の接合エネルギーは、二つの超伝導体のオーダーパラメータの位相差によって決まり、通常の s 波超伝導体同士の接合の場合には、

$$E(\varphi_1, \varphi_2) = -A \cos(\varphi_1 - \varphi_2), \quad (2.1)$$

と表される。ここで A は正の定数であり、左右の超伝導体のオーダーパラメータの位相が等しくなったとき接合エネルギーは最小になる。また、位相差が無いときには接合部に電流は流れない。このような s 波超伝導体を用いて図 1(b) のようなリングを作る。このとき、基底状態ではやはり $\varphi_1 = \varphi_2$ となり、リングに電流は流れない。では接合エネルギー (2.1) において、 $A < 0$ となったらどうなるであろうか？ このときには、 $\varphi_1 - \varphi_2 = \pi$ となったときに接合エネルギーが最小になる。また、接合部に位相差があるため、電流が流れることが予想される。すると、図 1(b) のようなリングを作った場合には、このリングに電流が流れるであろう。つまり、外磁場無しでもこのリングには自発的に磁場が誘起される可能性がある。

では、どのようにしたら $A < 0$ にできるであろうか？ Sigrist らは図 2(a) のような d 波超伝導体と s 波超伝導体を用いてリングを作ることによりそれは実現でき [3]、低温で外磁場が無い状態でこのリングが自発的に磁場を誘起している様子を実験的に観測できるのではないかと提案した。 s 波超伝導の場合オーダーパラメータは Fermi 面上で一様である。一方 d 波超伝導では Fermi 面上で符号を変える。具体的に示すと、 $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導の場合には図 2(b) のように変化する。ここで、図 2(a) がなぜ π 接合リングになるかを簡単に説明する [3, 4]。図 2(b) の接合面 1 においては左右に動く電子の寄与が多く、それらの電子のが感じるオーダーパラメータは正であるため接合エネルギーの係数 A は正となる。これに対して接合面 2 では上下に動く電子の寄与が大きくなり、 A は負となる。その結果、接合エネルギーを下げるために s 波超伝導体の位相は、 $\varphi_{1s} - \varphi_{2s} = \pi$ となり、結果的に π 接合リングができることになる。

実際にこの考えのもと、 π 接合に関する実験がいくつかのグループによって行わ

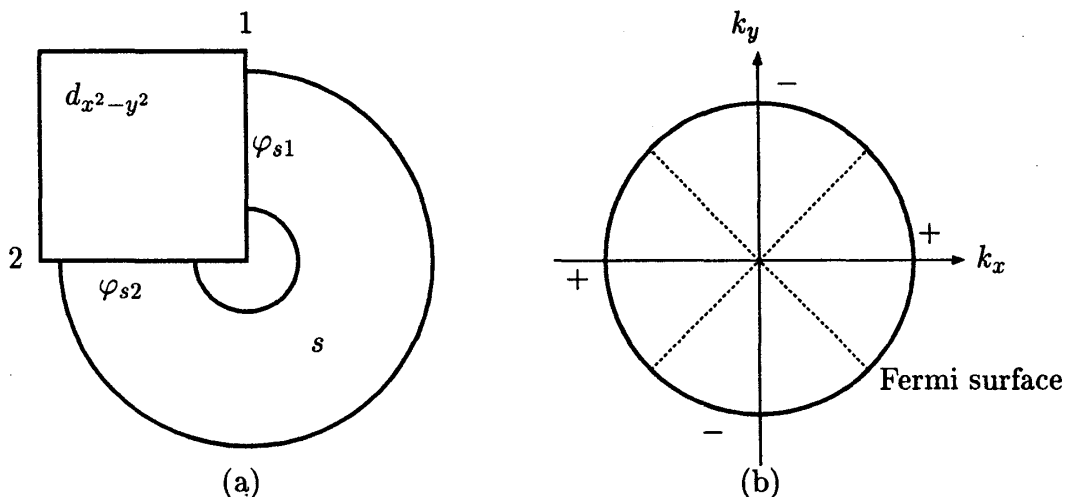


図 2: (a) $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導体を用いた π 接合リング。(b) $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導のオーダパラメータ。 k_x, k_y 軸は高温超伝導体の a, b 軸方向に相当する。図中の+, - はそれが示されている Fermi 面の領域におけるオーダパラメータの符号である。簡単のため、2次元超伝導体を考えている。

れた。そのなかで代表的な実験の一つをここで紹介する [5]。実験に用いられたものは図 3(a) にあるように、3つの YBCO の結晶軸を図のように張り合わせたような形になっており、YBCO が $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導体であれば、図中にある4つのリング A、B、C、D にはそれぞれ、0、2、2、3 この π 接合が含まれるように設計されている。 π 接合を奇数こ含むものが π 接合リングとなる。低温で局所的な磁場を測定した結果が図 3(b) であり、リング D の内部にだけ磁場が発生している様子がわかる。これは先程述べたことを考えると、高温超伝導体の超伝導対称性として $d_{x^2-y^2}$ 波を支持する実験結果である。図 2 からわかる通り、このような磁場を誘起するためにはオーダパラメータが Fermi 面上で符号を反転する必要がある。つまり、符号反転の情報を直接的にひっかける実験を行い、その結果それが観測されたと考えることができる。また、実験結果ではこの磁場をリングの面積で積分した磁束は、磁束量子の $1/2$ になるとの報告もされている。通常のゼロ接合リングの場合にはリング内部の磁束は磁束量子の整数倍となるが、 π 接合リングでは位相が π だけずれるために磁束量子の半整数倍になる。

3 表面における束縛状態

上で述べたことは d 波超伝導の近接効果が重要な役割を果たしていた。ここでは d 波の特徴 (オーダパラメータの符号反転) が直接的に現れる別の効果として、超伝導体の表面や界面で形成される束縛状態について説明する。

まず、図 4 に示すような $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導体の (0,1,0) 面と (1,1,0) 面における電子の散乱について考えてみる。Fermi 波数をもつ電子が入射して、各表面で鏡面反射されるものとする。(0,1,0) 面の場合には (b) 図にある通り、入射と反射の前後で電子が感

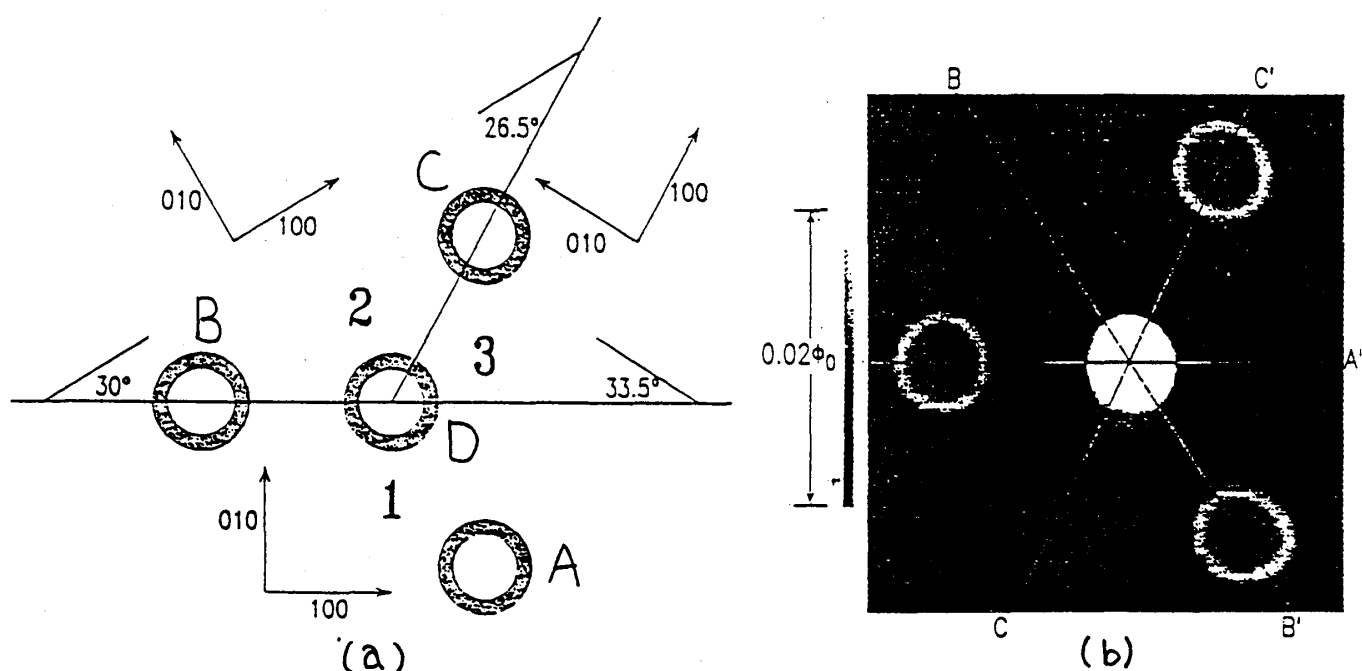


図 3: (a) Tricrystal を用いた実験の略図。(b) リング周辺での微弱な磁場の空間変化を観測した結果。白い部分の磁場が大きい [5]。

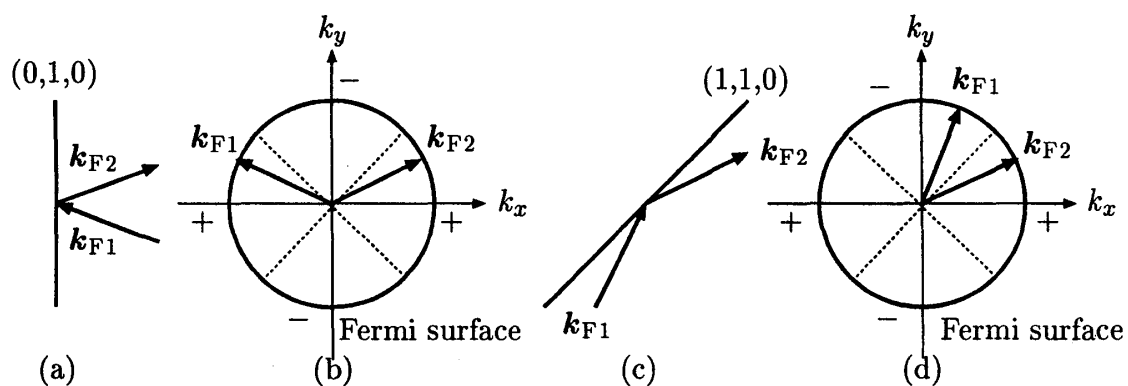


図 4: (a) (0,1,0) 面での電子の散乱。 k_{F1} , k_{F2} はそれぞれ入射、反射電子の波数である。(b) 入射電子と散乱電子の波数を Fermi 面上に示した。(c) (1,1,0) 面での電子の散乱。(b) 入射電子と散乱電子の波数を Fermi 面上に示した。

じるオーダーパラメータの符号は同じものになる。一方 (1,1,0) 面を考えると、それは (d) 図にある通り符号反転を起こす。(このようなことは通常の等方的な s 波超伝導体ではあり得ないことである。) 表面における散乱の前後でこのような符号反転がある場合、それが表面での物理にどのような影響を与えるであろうか？ 以下、それを説明する。

d 波超伝導を考えているので、1 重項超伝導状態の電子状態を記述する Bogoliubov-de Gennes 方程式から出発する。

$$\begin{aligned} E\bar{u}(\mathbf{r}) &= -\frac{\nabla^2}{2m}u(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}'\Delta(\mathbf{r},\mathbf{r}')\bar{v}(\mathbf{r}'), \\ E\bar{v}(\mathbf{r}) &= \frac{\nabla^2}{2m}v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}'\Delta^*(\mathbf{r},\mathbf{r}')\bar{u}(\mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (3.2)$$

簡単のため $\hbar = 1$ としている。 $\Delta(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ は超伝導オーダーパラメータ、 $\bar{u}(\mathbf{r}), \bar{v}(\mathbf{r})$ はそれぞれ電子、ホール波関数に相当するものである。Fermi エネルギー付近のエネルギーをもつ電子が重要であるから、これらの電子に対して $\bar{u}(\mathbf{r}), \bar{v}(\mathbf{r})$ は Fermi 波数で振動する関数 $e^{i\mathbf{k}_F \cdot \mathbf{r}}$ を含む。そこでこれを取り去った関数を

$$\bar{u}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}_F}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}_F \cdot \mathbf{r}}, \quad \bar{v}(\mathbf{r}) = v_{\mathbf{k}_F}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}_F \cdot \mathbf{r}}, \quad (3.3)$$

として定義する。これら $u_{\mathbf{k}_F}(\mathbf{r}), v_{\mathbf{k}_F}(\mathbf{r})$ には、もはや Fermi 波数の振動は含まれておらず、空間的にゆるやかな関数である。(3.3) を (3.2) へ代入して、空間的にゆるやかな関数の二階微分の項を無視する近似を行うと、次の Andreev 方程式が得られる [6, 7]。

$$\begin{aligned} Eu_{\mathbf{k}_F}(\mathbf{r}) &= -i\frac{\mathbf{k}_F}{m} \cdot \nabla u_{\mathbf{k}_F}(\mathbf{r}) + \Delta_{\mathbf{k}_F}(\mathbf{r})v_{\mathbf{k}_F}(\mathbf{r}), \\ Ev_{\mathbf{k}_F}(\mathbf{r}) &= i\frac{\mathbf{k}_F}{m} \cdot \nabla v_{\mathbf{k}_F}(\mathbf{r}) + \Delta_{\mathbf{k}_F}^*(\mathbf{r})u_{\mathbf{k}_F}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3.4)$$

$\Delta_{\mathbf{k}_F}(\mathbf{r})$ の $\mathbf{k}_F$ 依存性は相対座標 $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ に関する Fourier 変換から得られ、これが超伝導の対称性を表す部分である。Fermi 面近くの電子の波動関数は、ほぼ波数 $\mathbf{k}_F$ の平面波である。その平面からのずれが満たす方程式が Andreev 方程式であり、 $\Delta_{\mathbf{k}_F}(\mathbf{r})$ は波数 $\mathbf{k}_F$ 付近の電子が $\mathbf{r}$ で感じるオーダーパラメータである。

Andreev 方程式中のオーダーパラメータの空間変化は u, v を用いてセルフコンシステントに決められるべきものである。しかし、一般的にはそれは複雑な問題となるため、ここでは簡単化をおこない、空間的に一様なものを仮定して表面での散乱の問題を考える [8]。表面の方向を一般的に考え、そこでの鏡面反射の様子を図 5 に示す。(3.4) の解の中で表面に束縛されている状態を求めると

$$\begin{aligned} u_{\mathbf{k}_F}(x', y') &= A_{\mathbf{k}_F}(-\Delta_{\mathbf{k}_F})e^{ik'_y y'}e^{ik'_x x'}, \\ v_{\mathbf{k}_F}(x', y') &= A_{\mathbf{k}_F}[\text{sgn}(v_{F_x}')i\Omega - E]e^{ik'_y y'}e^{ik'_x x'}, \\ \Omega &= \sqrt{|\Delta_{\mathbf{k}_F}|^2 - E^2}, \quad k'_x = \frac{-\text{sgn}(v_{F_x}')v_{F_y}'k'_y + i\Omega}{|v_{F_x}'|}, \end{aligned} \quad (3.5)$$

となる。ここに、 y', x' はそれぞれ k'_y, k'_x に相当する方向への空間座標であり、 v_{F_y}', v_{F_x}' は Fermi 面の位置 $\mathbf{k}_F$ における Fermi 速度の y', x' 方向成分である。 k'_y, k'_x はもちろん

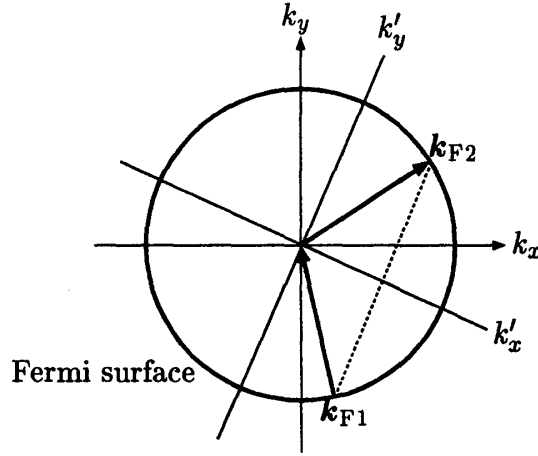


図 5: 表面における鏡面反射のようすを Fermi 面上に示した。入射と反射の前後で表面方向の波数成分が保存される。座標軸 k'_y は表面方向を表し、 k'_x はそれに垂直な方向にとっている。

Fermi 波数と比べると十分小さいと仮定している。また、 A_{k_F} は任意定数である。この波動関数は表面方向に平面波で広がっていて、超伝導体内部へ入って行くと指数関数的に減衰する形をしている。入射と反射の波数に対する解を (3.5) と同様に求め、それらを $(u_1, v_1), (u_2, v_2)$ と表すと、

$$\begin{aligned} u_\alpha(x', y') &= -A_\alpha \Delta_\alpha e^{ik_{y\alpha}' y'} e^{ik_{x\alpha}' x'}, \\ v_\alpha(x', y') &= A_\alpha [\text{sgn}(v_{F\alpha}) i \Omega_\alpha - E] e^{ik_{y\alpha}' y'} e^{ik_{x\alpha}' x'}, \\ \alpha &= 1, 2, \end{aligned} \quad (3.6)$$

となる。添字 $\alpha = 1, 2$ はそれぞれ入射、反射の波数に対する添字である。表面での境界条件は、元々の波動関数 $\bar{u}, \bar{v}$ が表面でゼロになる必要があるので

$$u_1(x' = 0, y') + u_2(x' = 0, y') = 0, \quad v_1(x' = 0, y') + v_2(x' = 0, y') = 0, \quad (3.7)$$

となるため、 $k_{1y}' = k_{2y}'$ である。境界条件 (3.7) を満足する解が存在するためには

$$\frac{\Delta_1}{\Delta_2} = \frac{E + i\sqrt{|\Delta_1|^2 - E^2}}{E - i\sqrt{|\Delta_2|^2 - E^2}}, \quad (3.8)$$

が満たされなければならない。表面として $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導体の $(0, 1, 0)$ 面を考えると $\Delta_1 = \Delta_2$ であり、解は $E = \pm |\Delta_1|$ となる。これはバルクでの解の中で、 $|E|$ が最小のものと同じであり、束縛状態は存在しない。また、超伝導が等方的な s 波であれば、どのような向きの面に対しても常に $\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta_s$ であるから、同様の結果が得られ、何ら特殊な状況をもたらさない。一方 $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導体において入射と反射の前後でオーダーパラメータの符号が反転するような表面の向きをうまく選んでやれば、(3.8) からわかる通り $E = 0$ に状態が生じる。このエネルギーは Fermi エネル

ギーから測ったものであるから、この状態はちょうど超伝導ギャップの真中 (Fermi エネルギー) で表面に束縛された状態となる。この状態は超伝導のエネルギーギャップをポテンシャル障壁とした場合の束縛状態となっている。等方的な超伝導体の場合ではこのような束縛状態はできないが、 d 波に代表される異方的超伝導体では、この特徴的な状態が現れる可能性があることがわかる。

では、どうしてこのような状態が生じるのか？ 実は、入射と反射の前後でオーダーパラメータの符号を反転させるような表面は、そのような対称性の超伝導を壊してしまうことが知られている。表面はある種の散乱体であり、そこでの散乱に対して超伝導が壊されてしまい、壊されたクーパ対の電子が表面で束縛状態を形成していると考えることができる。これは表面に限らず、超伝導を壊してしまうような散乱体 (たとえば不純物など) でも同じように考えることができる [9, 10]。また、ここで取り上げた表面での束縛状態は、ポリアセチレンのソリトンの問題と数学的に等価であることを参考までに記しておく [11, 12, 13, 14]。

最後に、実験について紹介する。表面での状態密度を測定する方法としてはトンネルスペクトルがある。実際、高温超伝導体を用いた実験においてゼロバイアスピークがたびたび観測されている。初期の実験データをまとめたものとして文献 15が、また、トンネルスペクトルの実験と $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導体の束縛状態とを実験的、理論的に解析したものとして、文献 16がある。

4 その他

上で紹介した束縛状態は、Fermi 波数をもつ電子による干渉効果によって形成されたことを考えると、原子レベルでの表面のこぼこに対して影響を受けることが予想される [9, 17]。また、束縛状態が形成されている場所では $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導が壊されているから、他の対称性の超伝導がすきをねらって現れる可能性も考えられる [18, 19, 13, 20]。時間があれば、当日それらも紹介する予定である。

参考文献

- [1] たとえば P. G. de Gennes : *Superconductivity of Metals and Alloys* (Addison-Wesley, 1966) ; 中島貞雄 : 『超伝導入門』 (培風館, 1971) ; M. Tinkham 著, 小林俊一訳 : 『超伝導現象』 (産業図書, 1981) ; 恒藤敏彦著 : 『超伝導・超流動』 (岩波書店, 1993) ; 御子柴宣夫, 鈴木克生共著 : 『超伝導物理入門』 (培風館, 1995) などがある。
- [2] 内野倉國光, 前田京剛, 寺崎一郎共著 : 『高温超伝導体の物性』 (培風館, 1995).
- [3] M. Sigrist and T. M. Rice: J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1992) 4283.
- [4] Y. Ohashi: J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 823.

- [5] C. C. Tsuei, 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. Tsuei, 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.
- [6] A. F. Andreev: Sov. Phys.-JETP. **19** (1964) 1228.
- [7] C. Bruder: Phys. Rev. B **41** (1990) 4017.
- [8] C. -R. Hu: Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 1526; J. Yang and C. -R. Hu: Phys. Rev. B **50** (1994) 16766.
- [9] M. Matsumoto and H. Shiba: J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 1703.
- [10] Y. Onishi, Y. Ohashi, Y. Shingaki and K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 675.
- [11] H. Takayama, Y. R. Lin-Liu and K. Maki: Phys. Rev. B **21** (1980) 2388.
- [12] J. Hara and K. Nagai: Prog. Theor. Phys. **76** (1986) 1237.
- [13] Y. Nagato and K. Nagai: Phys. Rev. B **51** (1995) 16254.
- [14] M. Matsumoto and H. Shiba: J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 4867.
- [15] T. Walsh: Int. J. Mod. Phys. B **6** (1992) 125.
- [16] S. Kashiwaya, Y. Tanaka, M. Koyanagi, H. Takashima and K. Kajimura: Phys. Rev. B **51** (1995) 1350; Y. Tanaka and S. Kashiwaya: Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 3451; また、ゼロバイアス異常に関してまとめたものとして、柏谷聡, 田仲由喜夫, 小柳正男, 梶村皓二: 個体物理 **30** (1995) 1034 がある。
- [17] Y. Nagato, S. Higashitani, K. Yamada and K. Nagai: J. Low Temp. Phys. **103** (1996) 1; K. Yamada, Y. Nagato, S. Higashitani and K. Nagai: J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 1540.
- [18] M. Sigrist, D. B. Bailey and R. B. Laughlin: Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 3249; K. Kuboki and M. Sigrist: J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 361.
- [19] M. Matsumoto and H. Shiba: J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 3384; *ibid.* **65** (1996) 2194.
- [20] L. J. Buchholtz, M. Palumbo, D. Rainer and J. A. Sauls: J. Low Temp. Phys. **101** (1995) 1079; *ibid.* 1099.