

高温超伝導体

東北大・金研 立 木 昌

(1989年3月14日受理)

目 次

- § 1. 序 一超伝導体とは一
- § 2. 超伝導秩序状態
- § 3. 磁束量子化と第2種超伝導体
- § 4. 酸化物高温超伝導体

§ 1. 序 一超伝導とは一

1911年、オランダの物理学者 H. Kamerlingh Onnes は、水銀の電気抵抗が 4.2 K でゼロになることを発見した。超伝導の歴史は、この年から始まった。その後、多くの元素、化合物で超伝導が起こることがわかってきた。(表1に、その代表的な物質とその転移温度を示した。) 実際上の応用に際しては、転移温度の高い物質が必要であり、転移温度の高い物質を作り出す努力が長年にわたり続けられてきたが、転移温度を 1 K 上げるのに数年要する時期が長く続いた。しかし、1986年、J.G.Bednorz と K. A.Müller により、Ba-La-Cu-O系の高温超伝導の可能性が示され、以後、短期間に多くの高温超伝導酸化物が発見された。(表2に、その物質と転移温度を示した。) これらの高温超伝導酸化物の特徴は、その転移温度が高い点は勿論であるが、超伝導が半導体状態と金属状態の間に現われるという点である。転移温度が高いため、臨界電流や加工性などの応用上の問題が解決されると、これらの高温超伝導物質は、多くの分野への応用が期待される。以下、超伝導の本質を理解するために、超伝導に特有な性質である Meissner 効果とゼロ電気抵抗について考えてみよう。

立木 昌

1.1 Meissner 効果

Meissner 効果とは、超伝導状態では、その試料から磁場が排斥されるという現象で、1933 年、R.Meissner と W.Ochsenfeld によって発見された。超伝導体が、磁石の上に浮く現象は、この一例である。高温超伝導体においても、Meissner 効果が起こっていると考えられている。超伝導体で、なぜ Meissner 効果が起こるのかを以下考えてみよう。

§ 2 で述べる BCS 理論で考えられたように、超伝導状態では、電子は、運動量空間における電子対 $(P, -P)$ を形成していると思なせる。ベクトルポテンシャル A であらわされる磁場中では、電子の速度 V は $mV = P - eA/c$ とあらわされる。これと対をなす電子については $-mV' = -P - eA/c$ となる。この 2 つの式を足すと、 $m(V - V') = -2eA/c$ となり、磁場中では電子対が動き電流が流れる。この電流は、Meissner 電流と呼ばれている。 N を電子の総数とすると、Meissner 電流は次のように書ける。

$$J = e \sum_i V_i = \frac{e}{m} \sum_i P_i - \frac{Ne^2}{mc} A \quad (1-1)$$

完全に電子対を作っているとする、(1-1) 式の第一項は消える。ここで London の磁束侵入度 λ を、

$$\lambda = \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi Ne^2}} \quad (1-2)$$

と定義すると、(1-1) 式は次のように書かれる。

$$J(r) = -\frac{C}{4\pi\lambda_L^2} A(r) \quad (1-3)$$

この式は、London 方程式と呼ばれ、以下のように Meissner 効果が簡単に導かれる。

Maxwell 方程式、

$$\text{rot } H(r) = \frac{4\pi}{C} J(r) \quad (1-4)$$

において、両辺の rotation をとり、これに (1-3) 式を代入して、 $\text{div } H = 0$, $H = \text{rot } A$, の関係を用いると、次の式を導くことができる。

$$\Delta H(r) = -\frac{1}{\lambda_L^2} H(r) \quad (1-5)$$

$x > 0$ で超伝導 ($x < 0$ で真空) の場合には、(1-5) 式は $\frac{d^2}{dx^2} H(x) = \frac{1}{\lambda_L^2} H(x)$ となり $H(0) = H_0$ の境界条件のもとでは、その解は

$$H(x) = H_0 e^{-\frac{x}{\lambda_L}} \quad (1-6)$$

となる。これは、磁場が超伝導体内へは表面から λ の距離までしか侵入できないことを示している。 λ は、大体 $100 \sim 1000 \text{ \AA}$ 程度の値であり、試料のサイズと比較すると無視できる。従って、超伝導体内へは磁場は侵入しないことがわかる。

London 方程式は、このままの形では、第 2 種超伝導体と呼ばれる一連の物質には適用できない。B.Pippard は、非局所的効果を考慮して London 方程式を次のように書きかえた。

$$J(r) = -\frac{C}{4\pi\lambda_L^2} \int K(r-r') A(r') dr' \quad (1-7)$$

ここで、積分核 $K(r)$ は $r \lesssim \xi$ において無視できない値をもつ。この式を用いて、第 2 種超伝導体における電磁的性質を導くことができる。

1.2 ゼロ電気抵抗

超伝導状態を多くの電子からなる巨視的な秩序状態としてとらえ、磁性とのアナロジーを使って説明しよう。鉄、ニッケルなどの強磁性体は、Curie 温度以上では常磁性状態にあり、スピンはランダムな方向を向いている。この状態は、超伝導体の臨界温度以上における常伝導状態に対応する。また、強磁性状態には超伝導状態が対応する。強磁性状態は、磁化の方向が違ふ様々な状態が可能であるが、電子の数が多い時には、これらの状態はほとんど直交していて、状態間の遷移は許されない。超伝導状態において、電流の流れていない状態は、磁性体における、ある方向にスピンが揃った状態に対応し、また、電流が流れている状態は、別の方向にスピンが揃った状態に対応すると考えられる。それ故、状態の直交性より、電流が流れている状態は別の状態に移ることができず、一旦電流が流れると、それは永久電流となってしまう（図 1）。永久電流が可能であることから、電気抵抗は零でなければならない。というのは、電流が流れている超伝導リングを考え、もしリングの電気抵抗 R があるとする、電流の大きさを I として、 $I^2 R$ のエネルギー損失があり電流は減衰してしまい、永久電流の存在と矛盾するからである。

物 質	転移点 (K)
Al	1.20
V	5.3
Nb	9.23
Pb	7.20
Nb-Ti	9.5
Nb ₃ Sn	18.3
Nb ₃ Ge	23.0
NbN	15.7
PbMo ₆ S ₈	14.3

表 1 超伝導物質とその転移温度

物 質	転移点 (K)
La _{2-x} Ba _x CuO ₄	~ 30
La _{2-x} Sr _x CuO ₄	~ 40
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	~ 90
Bi-Sr-Ca-Cu-O	~ 105
Tl-Ba-Ca-Cu-O	~ 120

表 2 酸化物高温超伝導物質とその転移温度

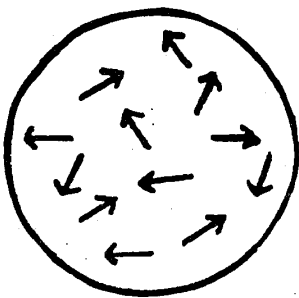
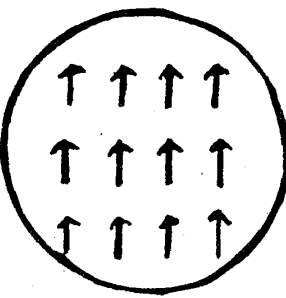
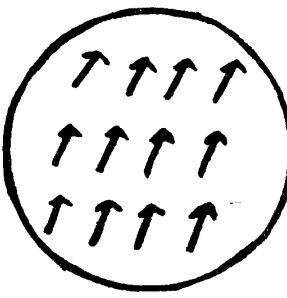
温度	$T > T_c$	$T < T_c$
状態		 
磁性	常磁性状態	強磁性状態
超伝導	常伝導状態	超伝導状態 (ゼロ電流状態) (永久電流状態)

図 1 磁性と超伝導とのアナロジー

§ 2. 超伝導秩序状態

2.1 電子，フォノン相互作用

電子の対を作るために必要な電子間の引力の相互作用はどのようにして生じるのだろうか。引力の相互作用を，媒介するものは普通何かボソンの場である。例えば，クーロン力の場合は，フォトンの場が，核力の場合は，中間子の場が力を媒介している。ここで考えるボソンの場は，フォノンの場である。電子-フォノンの相互作用は，第二量子化で，一般に，

$$H' = i \sum_{kq} D_q C_{k+q}^+ C_k (a_q - a_{-q}^+) \quad (2-1)$$

と、書かれる。ここで、 C^+ , C は、電子の生成、消滅演算子で、 a^+ , a は、フォノンの生成、消滅演算子である。全体の、ハミルトニアンは、

$$H = H_0 + H' \\ = \sum_q w_0 a_q^+ a_q + \sum_k \epsilon_k C_k^+ C_k + i D \sum_{k,q} C_{k+q}^+ C_k (a_q - a_{-q}^+) \quad (2-2)$$

となる。但し、 D_q は q に依存しないとした。

2.2 有効ハミルトニアン

式(2-2)をユニタリー変換する。 $|\Phi\rangle$ を H の固有ベクトルとすると、

$$H |\Phi\rangle = E |\Phi\rangle \quad (2-3)$$

がなりたつ。ユニタリー変換をして $|\Phi\rangle = U |\Psi\rangle$ とすると $HU |\Psi\rangle = EU |\Psi\rangle$, $U^{-1} HU |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle$ となり、 $\tilde{H} = U^{-1} HU$ とすれば、

$$\tilde{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (2-4)$$

となる。(2-3)を解くのも(2-4)を解くのも同じことであるから、 U をうまく選んで、(2-4)を解くことを考える。ハミルトニアンが $H = H_0 + \lambda H'$ と書けるとしよう。 $U = e^S$ とおくと、

$$H = e^{-S} H e^S = H + [H, S] + \frac{1}{2} [[H, S], S] + \dots \\ = H_0 + \lambda H' + [H_0, S] + [\lambda H', S] + \frac{1}{2} [(H_0 + \lambda H'), S], S] + \dots$$

となる。ここで、 $\lambda H' + [H_0, S] = 0$, となるように S を選ぶ。このとき、 H_0 の固有ベクトルによる S の行列要素は

$$\langle n | S | m \rangle = \frac{\lambda \langle n | H' | m \rangle}{E_m - E_n}$$

となり、 λ の3次以上の項は無視すると $\tilde{H} = H_0 + \frac{1}{2} \lambda [H', S]$ となる。これを(2-2)に適用する。電子-フォノン相互作用の項を $\lambda H'$ として、始状態と終状態はフォノンを含まないとする。中間状態としては、フォノンを1個だけ含むものしかでてこず、

$$H = H_0 + \frac{1}{2} \sum_q \{ \langle 0 | \lambda H' | 1_q \rangle \langle 1_q | S | 0 \rangle - \langle 0 | S | 1_q \rangle \langle 1_q | \lambda H' | 0 \rangle \} \\ = H_0 + \frac{1}{2} L \sum_{k,k',q} \left(\frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_{k-q} - \omega_q} - \frac{1}{\epsilon_{k'} - \epsilon_{k'+q} + \omega_q} \right) C_{k'+q}^+ C_{k'} C_{k-q}^+ C_k$$

となり、添字を付け代え、 $\omega_{-q} = \omega_q$ であることに注意すると

$$H = H_0 + D^2 \sum_{k k' q} \frac{\omega_q}{(\epsilon_k - \epsilon_{k-q})^2 - \omega_q^2} C_{k'+q}^+ C_{k'} C_{k-q}^+ C_k \quad (2-5)$$

となる。但し、 $|0\rangle$ は、フォノンがない状態を、 $|1q\rangle$ は、運動量 q のフォノンが1個ある状態を表わす。電子間の相互作用は図2-1のようになっている。(2-5)から明らかなように、この相互作用は $|\epsilon_k - \epsilon_{k-q}| < \omega_q$ の範囲で引力となる。以下では、簡単のために図2-2の斜線の範囲内だけでしか相互作用を考えないことにする。この場合、ハミルトニアンはスピンも含めて

$$\tilde{H} = H_0 - \frac{1}{2} V \sum_{q k k' \alpha \beta} C_{k'+q\alpha}^+ C_{k'\alpha} C_{k-q\beta}^+ C_{k\beta} \quad (2-6)$$

と書ける。ここで相互作用の大きさの、運動量依存性は無視した。また、和は $\epsilon_F - \omega_D < \epsilon_k, \epsilon_{k'}, \epsilon_{k'+q}, \epsilon_{k-q} < \epsilon_F + \omega_D$ の範囲だけでとる。このとき $V \sim \frac{D^2}{\omega_D}$ である。(2-6)を導くのに相当に荒い近似を行なったが、超伝導の重要な性質を説明するのには、これで十分で、正確な計算をしたとしても、数値的には因子1~2異なるだけである。以下では、このハミルトニアンを使って議論する。

2.3 クーパー対

電子間に引力の相互作用が働くとき、normal state が、電子対の形成に対して不安定であることを示そう。絶対零度のとき、normal state では、フェルミ面まで電子がつまっている。そのフェルミ面のすぐ上に、電子対をつくり、その波動関数とエネルギーを求めてみる。そのエネルギーが $2\epsilon_F$ よりも小さければ、normal state は、電子の対の形成に対して不安定である。この議論はBCS理論がでる以前に、Cooper が行なったものである。

電子対の波動関数を、 $\phi(K_1, K_2; X_1, X_2) = \exp \{i(K_1 X_1 + K_2 X_2)\}$ の、重ね合わせで記述する。簡単のために、対の全運動量が零の場合を考える。このときの状態ベクトルは

$$|\text{pair}\rangle = \sum_k g_k a_k^+ |\text{vac}\rangle$$

と、あらわせる。但し、 $a_k^+ = C_{k\uparrow}^+ C_{-k\downarrow}^+$ で、和は $\epsilon_F \sim \epsilon_F + \omega_D$ の範囲でとる。ここで、singlet の電子対のみを考えたのはパウリの排他律により triplet の電子対は互いに近づくことができないため、singlet のほうによく引力が働くからである。電子対の運動エネルギーは

$$H = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2) = \frac{1}{m} \left(\frac{1}{4} P^2 + p^2 \right) \text{ となる。 (ここで } P = p_1 + p_2, \quad p = \frac{1}{2} (p_1 - p_2) \text{)}$$

$P = 0$ の場合相互作用の項も加えて、ハミルトニアンは

$$H = \sum_k \frac{k^2}{m} a_k^+ a_k - V \sum_{q, k_1, k_2} C_{k_1+q\uparrow}^+ C_{k_1\uparrow} C_{k_2-q\downarrow}^+ C_{k_2\downarrow} \quad (2-7)$$

となる。 λ をハミルトニアン (2-7) の固有値とすると

$$\begin{aligned} (H - \lambda) |\text{pair}\rangle &= \sum_k \frac{k^2}{m} g_k a_k^+ |\text{vac}\rangle - V \sum_{q,k} g_q a_{k+q}^+ |\text{vac}\rangle - \lambda \sum_k g_k a_k^+ |\text{vac}\rangle \\ &= 0 \end{aligned}$$

左から $k | = \langle \text{vac} | a_k$ をかけて、 $\frac{k^2}{m} = x$ と置き $\rho(x)$ を二電子の状態密度とすると

$$(x - \lambda) g(x) = V \int_{2\epsilon_F}^{2\epsilon_F + 2\omega_D} g(x) \rho(x) dx = c$$

と書ける。 $g(x) = \frac{c}{x - \lambda}$ と書けるので、 c を消去して

$$V \rho_F \log \left| \frac{2\epsilon_F + 2\omega_D - \lambda}{2\epsilon_F - \lambda} \right| = 1$$

を得る。ここで $\rho(x)$ をフェルミ面での値 ρ_F で代表した。この式から λ を求めると $2\epsilon_F$ より

$$A = \frac{2\omega_D}{\exp\left(\frac{1}{\rho_F V}\right) - 1}$$

だけ小さいことがわかる。すなわち、電子間に引力の相互作用があるとき normal state は電子対の形成に対して不安定である。

2.4 超伝導基底状態

normal state が、不安定であることがわかったので、ハミルトニアン

$$H = \sum_k \epsilon_k (C_{k\uparrow}^+ C_{k\uparrow} + C_{k\downarrow}^+ C_{k\downarrow}) - V \sum_{k, k', q} C_{k+q\uparrow}^+ C_{k'-q\uparrow}^+ C_{k'\downarrow} C_{k\downarrow} \quad (2-8)$$

が与えられたときの、基底状態を求めよう。簡単のために $K = k + k' = 0$ の場合を考えよう。

(2-8) の添字を少し書き直して、

$$H = \sum_k \epsilon_k (C_{k\uparrow}^+ C_{k\uparrow} + C_{k\downarrow}^+ C_{k\downarrow}) - V \sum_{k, k'} C_{k'\uparrow}^+ C_{-k'\downarrow}^+ C_{-k'\downarrow} C_{k\uparrow} \quad (2-9)$$

エネルギー的に考えて基底状態としては

$$\langle \Phi | C_{k'\uparrow}^+ C_{-k'\downarrow}^+ C_{-k\downarrow} C_{k\uparrow} | \Phi \rangle \quad (2-10)$$

ができるだけ全ての項にわたって正になるように選びたい。BCS 状態といわれる次の状態

$$|\Phi\rangle = \prod_k (u_k + v_k C_k^+ C_{-k}^+) |\text{vac}\rangle$$

(ただし k には up spin $\uparrow$ が $-k$ には down spin $\downarrow$ が対応している。)

を考えるとたしかに (2-10) のどの項も正になる。この状態 $|\Phi\rangle$ は電子の個数の異なる状態を重ね合わせたもので、電子数 N の確定した状態ではないことに注意しよう。

BCS 状態を用いて変分問題として議論を進めることも可能であるが、ここでは以下 P.W. Anderson の方法に従って、磁性の問題と関連づけて話を進めよう。

ϵ_k をフェルミ面から測ることにしよう。すると $\sum \epsilon_k = 0$ となってハミルトニアンを次のように書き直すことができる。

$$H = -\sum_k \epsilon_k (1 - n_k - n_{-k}) - V \sum_{k,k'} C_{k'}^+ C_{-k'}^+ C_{-k} C_k \quad (2-11)$$

いま一つの pair $(k, -k)$ に着目する。

$$(1 - n_k - n_{-k}) |1_k, 1_{-k}\rangle = -|1_k, 1_{-k}\rangle, \quad (1 - n_k - n_{-k}) |0_k, 0_{-k}\rangle = |0_k, 0_{-k}\rangle$$

であるから、仮想的なスピン空間を考えて

$$|0_k, 0_{-k}\rangle \text{ を up spin の状態 } |\uparrow\rangle, \quad |1_k, 1_{-k}\rangle \text{ を down spin の状態 } |\downarrow\rangle$$

に対応づける。すると、 $(1 - n_k - n_{-k})$ は σ_z (Pauli のスピン行列) に対応づけられる。

また $C_k^+ C_{-k}^+ |1_k, 1_{-k}\rangle = 0$, $C_k^+ C_{-k}^+ |0_k, 0_{-k}\rangle = |1_k, 1_{-k}\rangle$ であるから

$$C_k^+ C_{-k}^+ = \frac{1}{2} \sigma^- = \frac{1}{2} (\sigma_x - i\sigma_y), \quad \text{また同様に } C_{-k} C_k = \frac{1}{2} \sigma^+ = \frac{1}{2} (\sigma_x + i\sigma_y)$$

と対応づけられる。ハミルトニアン (2-11) を σ を使って書き直すと

$$\begin{aligned} H &= -\sum_k \epsilon_k \sigma_{kz} - \frac{V}{4} \sum_{k,k'} \sigma_{k'}^- \sigma_k^+ \\ &= -\sum_k \epsilon_k \sigma_{kz} - \frac{V}{4} \sum_{k,k'} (\sigma_{k'x} \sigma_{kx} + \sigma_{k'y} \sigma_{ky}) \end{aligned} \quad (2-12)$$

となる。これは外部磁場が z 方向にかかっている $x-y$ モデルのハミルトニアンに他ならない。これを平均場近似を用いて解こう。

$$H = \sum H_k = -\sum_k \vec{\sigma}_k \cdot \vec{h}_k \quad (2-13)$$

$$\vec{h}_k = \epsilon_k \hat{z} + \frac{1}{2} V \sum_{k'} (\langle \sigma_{k'x} \rangle \hat{x} + \langle \sigma_{k'y} \rangle \hat{y}) \quad (2-14)$$

と近似する。平均場 ($\langle \sigma_{k'y} \rangle = 0$ 、 $\langle \sigma_{k'x} \rangle \neq 0$) の様子を図 2-3 に示した。図からもわかるように $\langle \vec{\sigma} \rangle$ の横成分を超伝導状態を特徴づけるパラメータと考えることができる。

特定の k に着目する。磁場の方向は z の向きとすると $\vec{\sigma}_k$ もその方向を向く。 $\vec{\sigma}_k$ の傾いている向きに x 軸をとることにすると

$$\frac{h_{kx}}{h_{kz}} = \frac{\langle \sigma_{kx} \rangle}{\langle \sigma_{kz} \rangle} = \frac{\frac{1}{2} V \sum_{k'} \langle \sigma_{k'x} \rangle}{\epsilon_k} = \tan \theta_k \quad (2-15)$$

がなりたつ。絶対零度の場合を考えると、 $\langle \sigma_{kz} \rangle = 1$ であるから、

$$\langle \sigma_{kz} \rangle = \cos \theta_k, \quad \langle \sigma_{kx} \rangle = \sin \theta_k \quad (2-16)$$

となる。これらを使うと

$$\tan \theta_k = \frac{V}{2 \epsilon_k} \sum_{k'} \sin \theta_{k'} \quad (2-17)$$

と書ける。ここで $\Delta = \frac{V}{2} \sum_{k'} \sin \theta_{k'}$ と置くと

$$\tan \theta_k = \frac{\Delta}{\epsilon_k}, \quad \sin \theta_k = \frac{\Delta}{\sqrt{\Delta^2 + \epsilon_k^2}}, \quad \cos \theta_k = \frac{\epsilon_k}{\sqrt{\Delta^2 + \epsilon_k^2}} \quad (2-18)$$

が成り立つ。零でない Δ の解は、

$$1 = \frac{V}{2} \sum_k \frac{1}{\sqrt{\Delta^2 + \epsilon_k^2}} \quad (2-19)$$

から決定され gap equation と呼ばれている。 Δ を計算するために、和を積分に直す。 ρ_F をフェルミ面での状態密度とすると、

$$1 = \frac{1}{2} V \rho_F \int_{-w_D}^{w_D} \frac{d\epsilon}{\sqrt{\Delta^2 + \epsilon^2}} = V \rho_F \sinh^{-1} \frac{\omega_D}{\Delta}$$

従って、

$$\Delta = \frac{\omega_D}{\sinh \left(\frac{1}{\rho_F V} \right)} \quad (2-20)$$

$$\Delta \sim 2 \omega_D \exp \left(-\frac{1}{\rho_F V} \right) \quad (\rho_F V \sim \frac{V}{\epsilon_F} \ll 1) \quad (2-21)$$

この式は高温超伝導体を除いた大抵の超伝導体に使うことができる。

(1) 励起エネルギー

光を当てて、仮想的なスピンを反転する励起を考えるとその励起エネルギーは、

$$E_k = 2H_k = 2\sqrt{A^2 + \epsilon_k^2}$$

で与えられる。ちょうどフェルミ面のところでは、 $E_k = 2A$ となる。赤外吸収などで測定されるのは、この値である。

(2)凝縮エネルギー

絶対零度での凝縮エネルギーは

$$E_g = E_{\text{sup}} - E_{\text{nor}} = -\sum_k \epsilon_k \langle \sigma_{kz} \rangle - \frac{1}{4} \sum_{kk'} \langle \sigma_{kx} \rangle \langle \sigma_{k'x} \rangle + \sum_k |\epsilon_k|$$

で与えられる。(2-16)(2-17)(2-19)を使うと

$$E_g = -\sum_k \epsilon_k \frac{\epsilon_k}{\sqrt{A^2 + \epsilon_k^2}} - \frac{A^2}{V} + \sum_k |\epsilon_k| \quad (2-22)$$

和を積分に直して計算すると、

$$\begin{aligned} E_g &= 2\rho_F \int_0^{\omega_D} d\epsilon \left\{ \epsilon - \frac{\epsilon^2}{\sqrt{A^2 + \epsilon^2}} \right\} - \frac{A^2}{V} = \rho_F \omega_D^2 \left\{ 1 - \sqrt{1 + \left(\frac{A}{\omega_D}\right)^2} \right\} \\ &\sim -\frac{1}{2} \rho_F A^2 \quad \left(\frac{A}{\omega_D} \ll 1 : \text{弱結合} \right) \end{aligned} \quad (2-23)$$

となる。対凝縮を起こした状態は normal state よりもこのぶんだけエネルギー的に得なわけである。

2.5 有限温度

有限温度の場合は、 $\langle \sigma_{kz} \rangle = \tanh \frac{H_k}{T}$ として絶対零度の場合と同じように議論を進めればよい。すると

$$\begin{aligned} A(T) &= \frac{V}{2} \sum_{k'} \tanh \frac{H_{k'}}{T} \sin \theta_{k'} \\ &= \frac{V}{2} \sum_{k'} \tanh \frac{H_{k'}}{T} \cdot \frac{A(T)}{\sqrt{A^2(T) + \epsilon_{k'}^2}} \end{aligned} \quad (2-24)$$

ここで定義によって $H_k = \sqrt{A^2(T) + \epsilon_k^2}$ である。gap equation は

$$1 = \frac{V}{2} \sum_k \frac{1}{\sqrt{A^2 + \epsilon_k^2}} \tanh \frac{\sqrt{A^2 + \epsilon_k^2}}{T} \quad (2-25)$$

となる。

ここで考えた熱的な励起は、仮想スピンの遷移だけであった。つまり電子対が一度に壊れたり、生成する場合のみしか考えていない。しかし、実際には電子対の一方だけが無くなったり、生成される場合もあり、このことを考慮にいと(2-25)式は

$$1 = \frac{V}{2} \sum_k \frac{1}{\sqrt{\Delta^2 + \epsilon_k^2}} \tanh \frac{\sqrt{\Delta^2 + \epsilon_k^2}}{2T} \quad (2-26)$$

としなければならない。この式から臨界温度 T_c を計算することができる。 Δ がゼロとなる温度が T_c であるから T_c を決める式は次のようになる。

$$1 = \frac{V}{2} \sum_k \frac{1}{\epsilon_k} \tanh \frac{\epsilon_k}{2T_c} = \frac{V}{2} \rho_F \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{d\epsilon}{\epsilon} \tanh \frac{\epsilon}{2T_c} \quad (2-27)$$

$$\sim V \rho_F \log \frac{2 r' \omega_D}{\pi T_c} \quad (2-28)$$

但し、 $r = \log r'$ で、 r はオイラー一定数である。これを解くと

$$T_c \sim 1.13 \omega_D \exp \left(-\frac{1}{V \rho_F} \right) \quad (2-29)$$

となる。(2-21) が使える場合は、 $\Delta = 1.77 T_c$ となる。

Δ / T_c の実験値は、Sn で 1.75, Al で 1.7, Pd で 2.1, Cd で 1.7 となっていて、理論値とだいたい一致している。また、式(2-29) から臨界温度 T_c がイオンの質量 M の平方根に比例することがわかる。(同位元素効果)

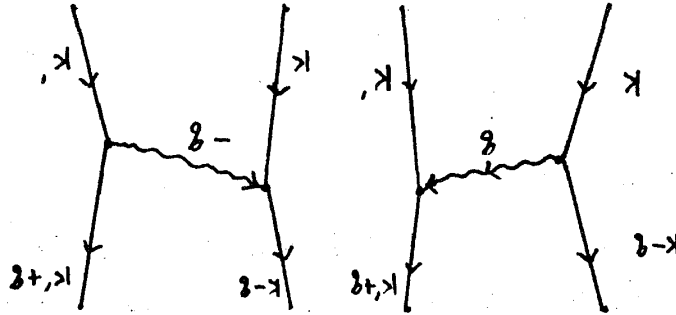


図 2-1

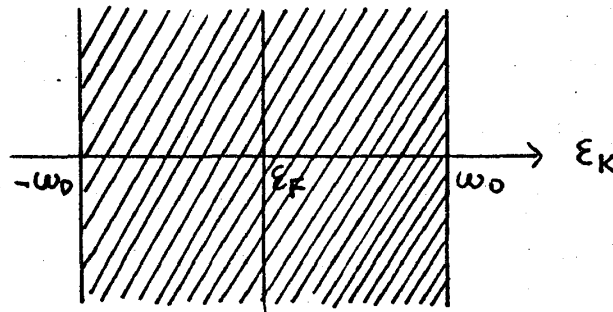


図 2-2

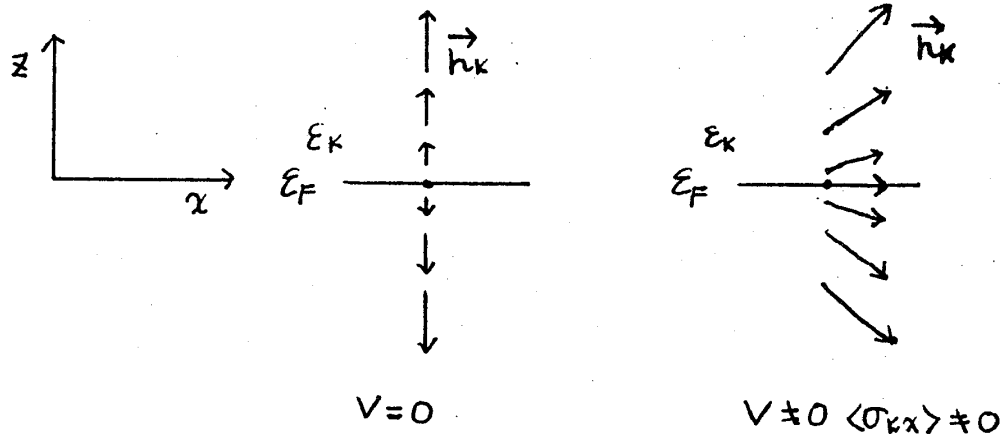


図 2-3 a

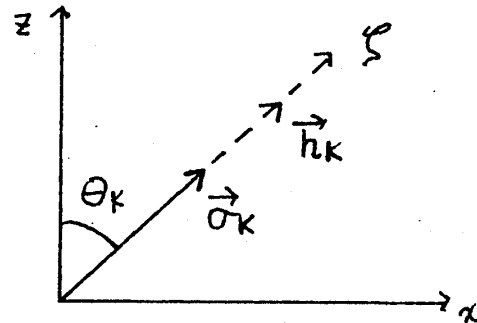


図 2-3 b

§ 3. 磁束量子化と第 2 種超伝導体

超伝導体には type I 及び type II の 2 種類が存在し、酸化物超伝導体は後者に含まれる。type II では、後で詳しく調べるように、超伝導体中に入った磁束の性質が重要である。この章ではまず、予備知識として磁束量子化の概念について説明し、その後で超伝導体中の磁束の持つ性質について調べることにする。

3.1 磁束量子化について

図 3-1 に示された系を考える。超伝導電流は矢印の方向に流れているとする。円筒の中に入る磁束 Φ を測定する実験が行なわれた。図 3-2 は、その結果である。この図から、磁束が ($\Phi_0 = hc/2e = 2.07 \times 10^{-7}$ Gauss cm²) を単位として量子化されていることがわかる。この磁束の量子化という現象は、次の二つの要請から導かれる事を示そう。

- 1) 超伝導を記述する order parameter は、一価性 (one value property) を持つ。
- 2) 物理量 (電流等) は、ゲージ不変性を持つ。

磁場のある状態を調べるために、前に定義した運動量空間における order parameter の表式の代りに次の実空間における表式を用いる。

$$A(x) = \langle \psi(x) \psi(x) \rangle = |\langle \psi(x) \psi(x) \rangle| \exp(2if(x)) \quad (3-1)$$

order parameter に対する一価性の要請から、電子の波動関数の位相 f は、次の条件を満たさなければならない。

$$\pi n = \int \nabla f \cdot ds \quad n : \text{integer} \quad (3-2)$$

線積分はある閉曲線に沿って行なう。一方で、超伝導電流は Pippard の関係式より

$$j(x) = -(c/4\pi \lambda_L^2) \int C(x-y) A(y) d^3y \quad (3-3)$$

と書ける。積分核 C の振舞は、扱う系によって異なるが大雑把に言って、図 3-3 に示したように ξ という特徴的な長さ (coherent length) で減少する関数である。 C が δ -関数の場合、(3-3) は London 方程式になる。又、酸化物超伝導体のように異方的な物質では、この積分核が異方的になる。(3-3) からわかるように電流は C とベクトルポテンシャル A のたたみ込み積分で表されている。このような場合 $C(x)$ の Fourier 成分 $C(k)$ を用いると次式のように微分を用いた形式で書ける。

$$j(x) = (c/4\pi \lambda_L^2) C(-i\nabla) \cdot A(x) \quad (3-4)$$

(3-3) より (3-4) の方が取扱い易いので以下、この表式を用いる。電流は前にも述べたように、ゲージ不変性を満たしていなければならないが (3-4) はそうになっていない。したがって、次のように (3-4) を修正しておく。

$$j(x) = (c/4\pi \lambda_L^2) C(-i\nabla) [A(x) - (hc/2\pi e) \nabla f] \quad (3-5)$$

図 3-4 に示した超伝導体中の閉曲線上では $J=0$ 即ち $A(x) - (hc/2\pi e) \nabla f = 0$ が成り立つ。両辺をこの閉曲線上で積分することによって次式を得る。

$$\int H \cdot dS = (hc/2\pi e) \int \nabla f(x) \cdot ds \quad (3-6)$$

左辺は円筒中の磁束 Φ に等しい。右辺は order parameter に対する一価性の条件 (3-2) より、磁束量子 Φ_0 の整数倍に等しいことがわかる。従って、

$$\Phi = n\Phi_0 \quad n : \text{integer} \quad (3-7)$$

となり、円筒内の磁束 Φ は、磁束量子 Φ_0 の整数倍に量子化されることがわかる。type II の超伝導体では、このように量子化された磁束が物質中に入り込んだ、渦糸状態と呼ばれる状態が実現する。では次に、この type II に特徴的な渦糸状態がどのような条件の下で実現するか調べることにする。

3.2 type I 及び type II の超伝導体について

図 3-5 及び図 3-6 はそれぞれ、磁化 ($-4\pi M$)、Gibbs の自由エネルギー ($G_s - G_N$) の磁場依存性を示したものである。(破線は type I を、実線は type II を示す。) type I は、Meissner 状態と呼ばれる完全反磁性状態が H_c まで続き、 H_c で超伝導状態がこわれる。外部磁場がない場合、超伝導状態の凝集エネルギー E_s は、 H_c より

$$E_s = H_c^2 / 8\pi \quad (3-8)$$

となる。一方、type II では、Meissner 状態は H_{c1} まで続き、 H_{c1} から H_{c2} までは図 3-7 に図示した渦糸状態の領域となる。この状態では、量子化された磁束の周りを表面の Meissner 電流と逆向きに渦電流が流れている。Gibbs の自由エネルギーは、次式の様に書ける。

$$G_s - G_N = -E_s + H^2 / 8\pi + nE_v - BH / 4\pi \quad (3-9)$$

n は渦糸密度、 $B = n\Phi_0$ 、 E_v は渦糸を一本入れるのに必要なエネルギーである。この表式より $E_v > \Phi_0 H / 4\pi$ の場合は $n = 0$ 即ち Meissner 状態が実現し、 $E_v < \Phi_0 H / 4\pi$ なら $n \neq 0$ で渦糸状態が実現する。下部臨界磁場は

$$H_{c1} = 4\pi E_v / \Phi_0 \quad (3-10)$$

により与えられる。次に、上で用いた渦糸の持つエネルギーについて調べる。原点を中心とする渦糸が Z -軸方向を向いているとする。このような渦糸がトポロジカルな特異性

$$\nabla \times \nabla f(x) = \pi_z \delta^2(x) \quad (3-11)$$

によって記述されることを示そう。Maxwell 方程式より、内部磁場 $h(x)$ は

$$\begin{aligned} \nabla \times h(x) &= (4\pi/c) j(x) \\ &= (-1/\lambda_L^2) C(-i\nabla) [A(x) - (hc/2\pi e) \nabla f(x)] \end{aligned} \quad (3-12)$$

をみたす。両辺に rotation を掛け、右辺には (3-11) を適用することにより $h(x)$ のみたす式は

$$\nabla^2 h(x) = (1/\lambda_L^2) C(-i\nabla) [h(x) - \Phi_0 \delta^2(x)] \quad (3-12)$$

となる。この微分方程式を解くと

$$h(x) = (\Phi_0/(2\pi)^2) \int [C(k)/((\lambda_L k)^2 + C(k))] e^{ikx} d^2 k \quad (3-14)$$

となる。図3-8は $h(x)$ の振舞を大雑把に示したもので、 λ_L (London の磁束侵入度) ぐらいの広がりをもつ。この $h(x)$ が量子化された磁束をあらわしていることは次のようにして確かめることが出来る。

$$\begin{aligned} \int h(x) d^2 x &= (\Phi_0/(2\pi)^2) \int [C(k)/((\lambda_L k)^2 + C(k))] (2\pi)^2 \delta(k) d^2 k \\ &= \Phi_0 \end{aligned} \quad (3-15)$$

渦糸の持つエネルギーは

$$W = (-1/2c) \int d^3 x j(x) [A(x) - (hc/2\pi e) \nabla f(x)] \quad (3-16)$$

ここでゲージ不変性を満たすように第二項を付加えた。Maxwell 方程式と(3-11)とを用いて右辺を変形すると

$$W = (hc/16\pi e) h(0) - (1/8\pi) \int d^3 x h^2(x) \quad (3-17)$$

を得る。渦糸エネルギーは、これに磁場のエネルギーを加えたもので

$$E = W + (1/8\pi) \int d^3 h^2(x) = (hc/16\pi e) h(0) \quad (3-18)$$

となる。我々は Meissner 状態を基準にとっているため、そこに渦糸を入れるには、上の渦糸エネルギーに加えて、次に述べる渦糸芯のエネルギーが必要になる。order parameter は、図3-9に示されるように渦糸中心の近傍 ξ の範囲でゼロになることがわかる。よって、この領域での凝縮エネルギー

$$E_{\text{CORE}} \sim (H_c^2/8\pi) \pi \xi^2 = (H_c \xi)^2/8 \quad (3-19)$$

を損することになる。従って、渦糸を入れるために必要なエネルギーは

$$E_{\text{TOT}} = (hc/16\pi e) h(0) + E_{\text{CORE}} \quad (3-20)$$

となる。渦糸が2本以上入る場合は、渦糸間の相互作用を考えなければならない。2つの渦糸中心間の距離を R とすると、相互作用のエネルギーは

$$V(R) = (hc/16\pi e) h(R) \quad (3-21)$$

立木 昌

となる。

以上の様にして、超伝導体中に入り込んだ渦糸の持つエネルギーを計算することが出来る。磁場が侵入し易く (λ_L が大きい)、渦糸芯のエネルギーが小さい (ξ が小さい) 物質が type II に成り易いことがわかる。従って、 λ_L/ξ の値により type II か否かを調べることが出来る。type I の Al では、 $\lambda_L/\xi \ll 1.0$ 、中間的な物質である Nb では、 $\lambda_L/\xi \sim 1.0$ 、酸化物超伝導体では、 $\lambda_L/\xi \sim 150$ となっており高温超伝導体が極端な type II に成ることが理解できる。

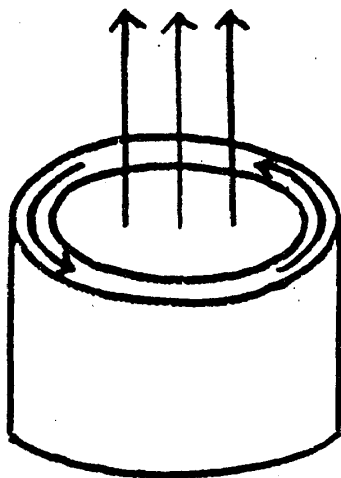


図 3-1

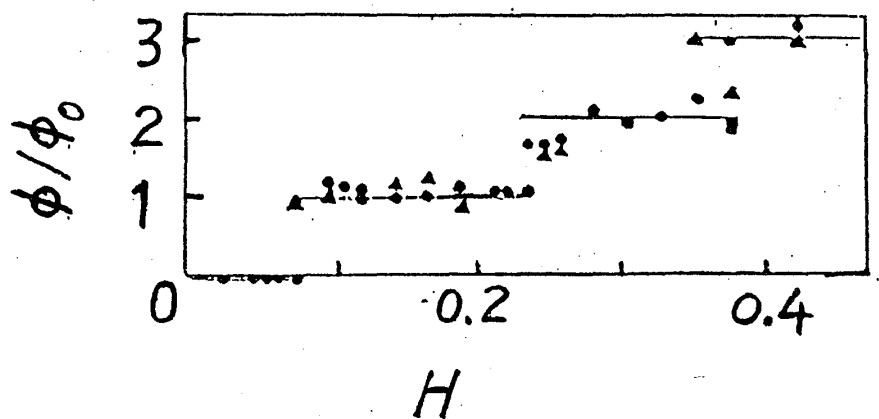


図 3-2

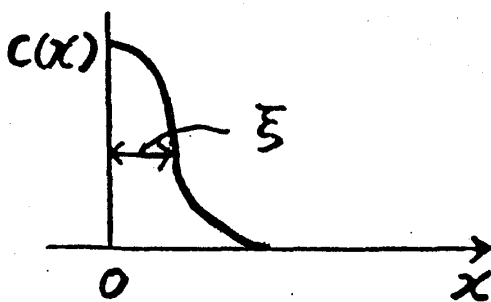


図 3-3

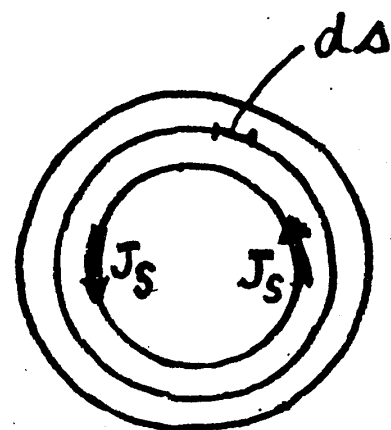


図 3-4

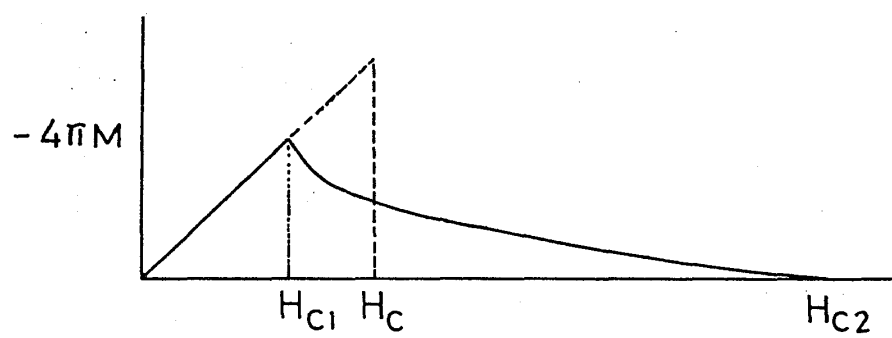


図 3-5

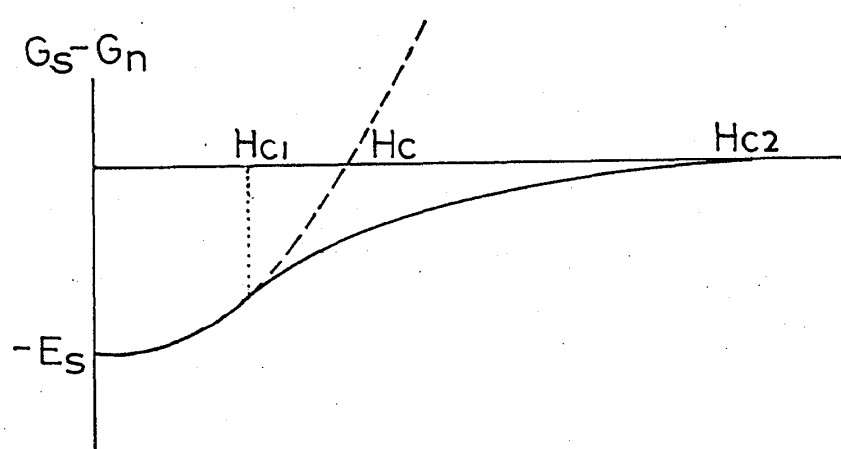


図 3-6

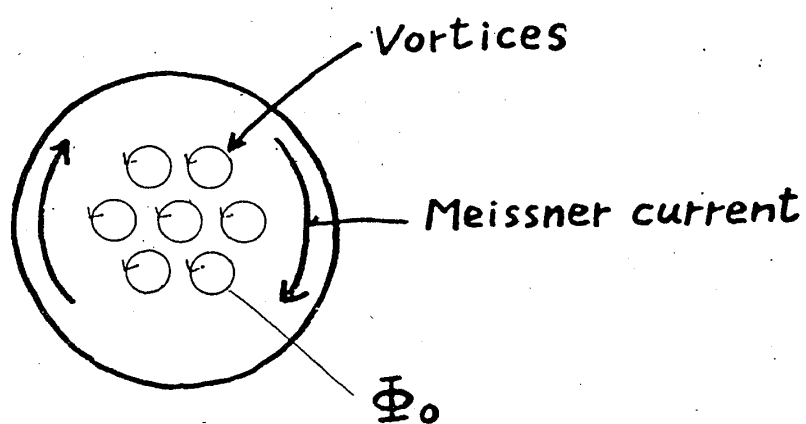


図 3-7

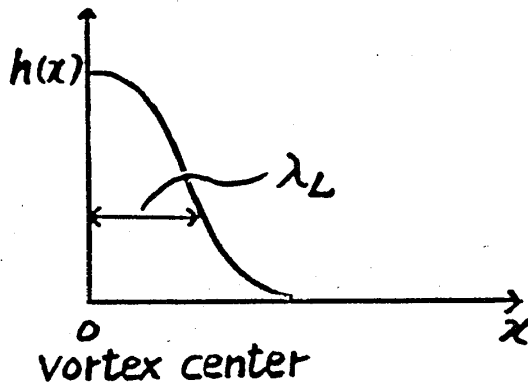


図 3-8

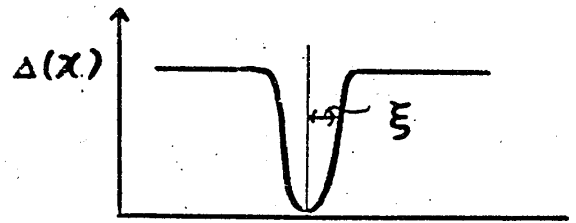


図 3-9

§ 4. 酸化物高温超伝導体

4.1 高温超伝導体発見の経緯

Bednorz と Müller は、誘電体の研究者であったが、数年前から La-Sr-Cu-O などのペロブスカイト型のヤンテラー系での超伝導の可能性を追及してきた。その結果 30 K から反磁性が出だし、抵抗が十数 K で 0 になる事を見出した (1986 年 4 月)。それから少しして、東大工学部で追試が行なわれ、シャープな転移をする事が判明した。それから Ca, Sr など色々な添加が試みられ、その年の暮には、Y を入れた緑色の物質が最も高い T_c を示すと云う噂が流れたが、緑色の相は、絶縁体で、酸素制御をちゃんと行なうと、別の相の高い T_c が得られる事が、翌年の 1 月に発表された。1987 年末には、金材研の前田氏が、Bi 系の T_c が 100 K を超える物質を発見した。独立にアメリカで Tl 系の物質が発見された。(表 4-1 参照)

4.2 実験事実の概観

(1) 超伝導の出現

Y 系の電気抵抗は、123 K から落ち始めて、93 K で電気抵抗がゼロになる (図 4-1) [1]。Bi 系においては、 T_c の高い相と少し結晶構造の違った T_c の低い相 (図 4-2 a) [1] が混じり、図 4-2 b の様な抵抗変化する。しかし、今では、少し Pb を混ぜると、殆ど高温相ばかりが出来る事が判っている。Tl 系においては 125 K で、抵抗が 0 になり、反磁性が出てくる。(図 4-3)

(2) T_c の上昇

さて、年代とともに T_c がどれだけ上昇したかを見てみると、1911 年に K. Onnes が超伝導を Hg で発見して以来、A15 構造を持った Nb_3Ge 金属間化合物が 23 K を持つに至るまで緩やかに上昇して来た事が判る (図 4-4)。その様な状態が何年か続いた後で、酸化物超伝

導体が見つかるやいなや T_c が急激に上昇して来た。酸化物超伝導体を実用化するには T_c が高い事と同時に、臨界電流が大きい事が必要である。最近良質の膜や単結晶が得られ、臨界電流密度が $10^6 - 10^7 \text{ A/cm}^2$ に達する物が出始めたので、酸化物超伝導体の実用化は、案外早いかもしれない。

(3) 結晶構造

La 系は、層状ペロブスカイトと呼ばれる構造をしている（図 4-5）。銅と酸素が 2 次元平面を作り、銅の上下にも酸素が存在する。Y 系では、Cu の周りを O がピラミッド型に取囲んだ構造が 2 次元的に並んでいる（図 4-6）。また、Y 系には特に Cu と O が一次元に並んだ構造も存在している。電流は、ab 面内を流れ易く、Cu-O 面内で流れている可能性が大きい。Bi 系でも、やはりピラミッド構造からなる面が有り、また、面の上下に O の無い Cu-O 面を持った相もある（図 4-7）。Tl 系でも、ピラミッド構造からなる面があるが、その他に Cu の上下に O の無い面も存在する（図 4-8）。この図では、Cu-O 面が 4 重になっていて、このうち 2 枚が上下に O の無い面である（ T_c が 120 K 位の試料）。Bi 系、Tl 系では、Cu-O 面の枚数を増やせば T_c が上昇する傾向があったので、一時は、常温にまで T_c が伸びるのではないかと期待されたが、よく調べてみると 3 ~ 4 枚を境にして T_c が下がってしまう事が分かった（図 4-9）。これらの結果を総合すると、Cu-O 面が存在しその上（又は下）に O がある点が高い T_c をもつためには重要ではないかと思われる（図 4-10）。

(4) 電気抵抗

La-Sr-Cu-O については、綺麗なデータが得られていて、Sr が入っていない場合でも絶縁体である。Sr を少し混ぜると、（Sr 濃度 $X = 0.1$ ）低温で抵抗が増す。この振舞は、伝導がキャリアのホッピングによって起っていると解釈すれば良く理解出来る（図 4-11）[2]。もっと Sr を増すと、金属に成る。抵抗は、高温で T の変化に対して直線的に変化するが、100 K 付近より少し曲った変化を示し、ついに低温で超伝導を示す。X を 0.15 より増加させると、normal state の抵抗は下がるが、 T_c も下がって行く。

(5) ホール係数

半導体などではキャリア数に逆比例する量なのであるが、La-Sr-Cu-O では $X = 0.1$ 位迄はこの簡単な計算値に一致する（図 4-12 の破線が計算値）[2]。また、Hall 係数は正で、キャリアはホールである事がわかる。しかし、さらに X を増やすと、Hall 係数は破線の値より小さくなり、 $X = 0.3$ 以上では金属的伝導なものになる。（この場合低温では超伝導になる。）

(6) 電磁波の透過率

図 4-13 は La-Sr-Cu-O 系の透過率を示している[2]。反射率 R 、透過率 T 、吸収係数

立木 昌

α の間には、 $(1-R) \exp(-\alpha d) = T$ (d : 試料の厚さ) なる関係が満たされるので、反射率 (図4-14) を計った上で、[2] 吸収係数を割出すと、図4-15のようになる[2]。図を見ると、 $X=0$ で Insulator の時は、電磁波のエネルギーが2 eV位での吸収が大きく、エネルギーギャップが2 eVである事が判る。Sr を入れると1.5 eV 付近での吸収も大きくなり、それと同時に長波長側の吸収も大きくなる。これは1電子状態密度が、Sr を入れるにつれて図4-16(a) から図4-16(b)へと変化したと思えば説明がつくかもしれない。これは、電荷移動型の物質の状態密度で、2 eVのギャップの中に出てくる物は何かと言うと、スピン揺らぎと伝導電子が結合した近藤共鳴的な状態か、あるいは電荷揺らぎが結合したある種の多体的な状態であるかもしれない。

(7) 光電子放出

Bi 系の高温超伝導体は、綺麗にへき開するので、実験の際便利である。図4-17に入射光のエネルギーを酸素の $1s \rightarrow 2p$ の共鳴エネルギーに近く取って測定した角度分解型の光電子放出を示した[3]。Brillouin ゾーンの Γ 点 $\rightarrow$ X点, Γ 点 $\rightarrow$ M点で測定してあるが、これを見ると、フェルミ面を横切るピークがあるらしい。この実験では酸素の $1s \rightarrow 2p$ 共鳴を用いるので、酸素に局在化した状態を取りだしておりフェルミ面は、酸素位置に振幅の大きい電子状態であるらしい。(図4-18はBi系のBrillouin ゾーン。)

(8) 電子エネルギー損失分光

図4-19に、酸素の $1s$ からの励起に対応したスペクトルを示した。La-Sr-Cu-O系については、Sr をドーピングする事により点線の部分に山が現れ、またY系でも酸素濃度を増すと山が現れる点は同じである。逆電子分光(BIS)でも同様の結果が得られているようである。このようなフェルミ面の存在は、陽電子消滅によっても確認される。

(9) 超伝導状態に関する情報

キャリアが対になっている事は、磁束量子が $hc/2e$ を単位として変化する事、ac Josephson 効果が $\Delta V = hf/2e$ で成立つ事(図4-20)などからも間違い無いと思われる。そのコヒーレンス長は、ab面内については、十分低温では10~15 Å; 窒素温度で100 Åのオーダーで有ると考えられている。対の対称性についてはs,p,dなどが考えられるが、その内p対称を取ると、対のスピンは三重項状態になり、s,d 対称を取ると、一重項状態になる。どれであるかを決定するには、トンネル効果を利用した実験が有力である。La-Sr-Cu-Oでは、図4-21の様なデータが得られている。綺麗にギャップが出ている事からs対称であると考えられる。Y-Ba-Cu-Oでは、準粒子状態密度に対応する dI/dV を取ったデータがあるが、やはりギャップが出ている。このエネルギーギャップと T_c とは図4-22に示したように大体直線関

係をみたす [4]。 $2\Delta/T_c$ は 3.1 位になり、2 章で導いた値に近い。s 対称を支持する実験としてはミューオンによる磁束侵入度の測定がある (図 4-23)。s 対称として計算した結果によく一致している。

(10) 核磁気緩和

核磁気緩和時間 T_1 は磁場をかけたときに整列した核スピンの磁場を取り去ったときにどれだけの時間で緩和するかで定義される。今の場合、緩和は核スピンと電子との相互作用を通しておこるので電子状態の情報を得ることができる。ごく普通の s- 対称の超伝導状態の状態密度 (図 4-24) を仮定すると緩和時間 T_1 は図 4-25 のようになる。 $T \ll T_c$ では核磁気共鳴エネルギーのところには状態密度はないので電子系への緩和はおおらず $1/T_1$ はゼロになる。 T_c 付近の山は $E = \Delta$ の右側の状態密度が増大しているところが効いて緩和が起りやすいためである。

図 4-26 に Y 系の実験結果を示した。白丸は CuO_2 -平面の Cu 核からのもので、黒丸は ^{17}O 核からのものである。(大半を占める ^{16}O 、次に多い ^{18}O は核スピンをもたない。核スピンをもつ ^{17}O で ^{16}O を置換したサンプルを用いる。)

Cu 核についての特徴は、1) 図 4-25 のような s- 対称に特有の形が出ないこと、2) 緩和率が状態密度に比例するとして計算した値の約 1000 倍大きいこと、3) 普通 T の高いところで T に比例するのだが、実験ではそれより T -依存性が弱いことである。これらの結果に対して、 ^{17}O 核についてのデータは s- 対称を示唆している。

Cu 核からのデータを根拠に d- 対称が主張された。実際、スピンのゆらぎを媒介にして電子対が作られるという非常に簡単な理論によると、s- 対称より d- 対称がエネルギーが低いという結果がでる。しかしながら次のように考えると、s- 対称の対でも Cu 核からのデータを説明でき、 ^{17}O 核の結果ともよく合うことがわかる。

それは Cu の電子スピンのゆらぎによって伝導電子が散乱されることを考慮することである。金属中の不純物スピンによる散乱と同様に、Cu の電子スピンのゆらぎは超伝導の担い手である伝導電子に寿命を与え、状態密度をぼやけさせ (gapless- 超伝導)、 T_c 付近でのピークをおさえる。実際に計算した状態密度が図 4-27 で、 $T \sim T_c$ 付近でギャップがほとんど見えなくなることがわかる。 $1/T_1$ の実験値は電子間相互作用を無視した場合の約 1000 倍だが、これは Cu の電子間に非常に強い相関があるために $\text{Im} \chi(q, \omega_0)$ ($1/T_1 \propto \sum_q \text{Im} \chi(q, \omega_0) / \omega_0$) が大きく増大されるためだと考えられる。このスピンのゆらぎによる帯磁率の増大は超伝導状態ではおさえられるが、そのことと Gapless になることの両方を考慮した計算が図 4-28 で、Cu 核のデータで $T \sim T_c$ でのこぶがなくなること、値が大きく増大しているこ

との両方とも説明される [5]。

4.3 高温超伝導発現機構 — 電荷のゆらぎ —

色々な現象から電子系が非常に相関の強い系であることが分る。超伝導相が磁性の消える境界にあることは、スピンのゆらぎが、また、絶縁体と金属の境界にあることは、電荷のゆらぎが非常に大きいことを示唆している。以下電荷のゆらぎの効果を考察しよう。

因果律からくる Kramers-Kronig の関係式から、 $1/\epsilon_{el}(q, 0) \leq 1$ である。一般の物質では $0 \leq 1/\epsilon_{el}(q, 0) \leq 1$ だが、 $1/\epsilon_{el}(q, 0) < 0$ も因果律と矛盾しない (図 4-29) [6]。酸化物超伝導では $1/\epsilon_{el}(q, 0) < 0$ がある q の範囲で起っていると思われる。結晶の中にテスト電荷 $\rho_{test}(q)$ を入れたときに現れる遮蔽電荷を $\rho_{screen}(q)$ とすると、

$$\frac{1}{\epsilon_{el}(q, 0)} = \frac{\rho_{test}(q) - |\rho_{screen}(q)|}{\rho_{test}(q)} \quad (4-1)$$

であるから $\epsilon_{el}(q, 0) < 0$ は過剰な遮蔽が起っていることを表す。

酸素は元来大きな誘電定数をもっていて、酸化物超伝導体では特に電子状態が非常に不安定であることから、電荷は Cu に飛び移りやすくなっており、 $1/\epsilon_{el}(q, 0) < 0$ になっていると考えられる。計算によると $q=0$ では $\epsilon_{el} > 0$ であるが、 q が大きいところで $\epsilon_{el}(q, 0) < 0$ になっていると予想される (まだ実験で検証されていない。)。以下では図 4-30 のような $\epsilon_{el}(q, \omega=0)$ を仮定して話をすすめる。

誘電関数にはイオンからの寄与もあり、電子からの寄与も合わせて、

$$\epsilon(q, \omega) = \epsilon_{ion}(q, \omega) + \epsilon_{el}(q, \omega) - \epsilon_{\infty} \quad (4-2)$$

と書けるであろう。イオンからの部分は光学的フォノンからの寄与を考えると、

$$\epsilon_{ion}(q, \omega) = \epsilon_{\infty} \frac{\omega_{LO}^2(q) - \omega^2}{\omega_{TO}^2(q) - \omega^2} \quad (4-3)$$

で与えられる。ここで ω_{LO} および ω_{TO} は縦および横光学フォノンの振動数である。

一般には縦波は電場を作るために Coulomb 相互作用が大きくなり $\omega_{LO} > \omega_{TO}$ になる。今の場合、縦波と伝導電子との相互作用を考慮すると、その振動数はずれて

$$\omega^{*2}(q) = \omega_{TO}^2 + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\epsilon_{el}(q, 0)} \quad (4-4)$$

で与えられる。 $\epsilon_{el} < 0$ の場合は $\omega^* < \omega_{TO}$ となりうる (図 4-31) [7]。超伝導物質ではまだデータが無いが、 La_2NiO_4 ではそのようになっている (図 4-32)。

この電子-格子振動結合系のスペクトル密度

$$\rho(q, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{\epsilon_{\infty}}{\epsilon(q, \omega)} \quad (4-5)$$

を計算すると、図4-33のようになる[7]。相互作用を考えないときの斜線で示した縦光学フォノンからの寄与は、図のようにずれるとともにそのスペクトル強度を増す。このスペクトル密度は電子エネルギー損失スペクトルに対応する量である。Y系(図4-34)では斜線で示される酸素原子の振動からくるとみられるピークのふるまいはこの議論と一致する。La系でも、Y系ほどではないが同じ傾向がみられる。

以上のようなことが起っているとした時、どのような超伝導が可能かという問題を現象論的に取扱おう。どのような起源によるにしろ、電子間にはCoulomb反発力にうち勝って引力が働かねばならない。引力とCoulomb反発力を両方考慮する一つの方法として、Coulomb相互作用 $V(q)$ を先程の $\epsilon(q, \omega)$ で遮蔽したとして $V_{\text{eff}}(q, \omega)$ を考える方法がある[7]。これは引力のうち、ファインマンダイアグラムで書いた時のvertex補正を除いたものを取り入れたことになる。

$$V_{\text{eff}}(q, \omega) = \frac{V(q)}{\epsilon(q, \omega)} \quad (4-6)$$

これとEliashberg方程式

$$[1 - z(i\omega_n)] \omega_n = T \sum_l \sum_k \frac{V_{\text{eff}}(k-k', i\omega_n - i\omega_l) z(i\omega_l) \omega_l}{z^2(i\omega_l) \omega_l^2 + \xi_{k'}^2 + \phi^2(i\omega_l)} \quad (4-7)$$

$$\phi(i\omega_l) = -T \sum_l \sum_{k'} \frac{V_{\text{eff}}(k-k', i\omega_n - i\omega_l) \phi(i\omega_l)}{z^2(i\omega_l) \omega_l^2 + \xi_{k'}^2 + \phi^2(i\omega_l)}$$

によってオーダーパラメータ ϕ が計算できる。ただし、 z はくりこみ因子とよばれる量で、電子が衣を着る効果を表す。

図4-35はnormal stateの誘電関数のスペクトル密度である。 ω/E_F の小さいところの強いピークが縦波フォノンからの寄与で、 $\omega/E_F \sim 1$ に電荷のゆらぎからくる山ができる。これから先程の方程式を用いてオーダーパラメータを求めたのが図4-36, 37で、 ω の大きなところに非常に大きな絶対値をもつ。これは引力を生じさせる電荷のゆらぎのスペクトルの重みを ω の大きなところに置いたためである。したがってフォノン以外のものが超伝導発現に寄与しているかどうかを調べる一つの方法は ω の大きいところでのオーダーパラメータの振幅を測定することである。

トンネル効果の実験から与えられる、準粒子状態密度 $N(\omega)$ に、先程の $A(\omega)$ の ω 依存性がどのような影響を与えるかを

$$\frac{N(\omega)}{N_0} = \text{Re} \frac{\omega}{[\omega^2 - J^2(\omega)]^{1/2}} \quad (4-8)$$

によって計算したのが図4-38, 39である。BCSと大きくずれているのは、フォノンの寄与が大きい領域で（実際実験でもこの辺りに多くのピークが出ているが）、 ω が大きいところでは大きなずれがない。電荷のゆらぎが本当に重要かは、トンネル効果の実験からはわからないかもしれない。

最後に、(4-7)式で $\phi=0$ として T_c を求めた結果を図4-40で示す（ $E_F \sim 5000$ Kだから値はすこし大きすぎる）。 $\omega_{LO}/E_F = 0.26, 0.27$ でみると η を大きくして電子-格子相互作用の寄与を大きくすると山を持って下ってくる。その理由は、電子-格子相互作用が大きくなると、引力が強くなるが、電子がフォノンの衣を着すぎると、相互作用を弱める効果があり、この2つの相反する効果の競合のためと考えられる。スピンのゆらぎを媒介として超伝導を起こす機構の場合にも同様の事情は存在する。このことは物質設計で考慮すべきことであろう。

^{16}O を ^{18}O でおきかえた同位元素効果は酸素の振動だけを媒介にしたと考えたときのものに比べて小さく、実際は図4-41のように測定され $(\Delta T_c)_{\text{BCS}}$ の数分の1～1/10である。先程来の電荷のゆらぎを考えた計算結果が図4-42で、やはり $\Delta T_c/T_c$ は $(\Delta T_c)_{\text{BCS}}/T_c$ の数分の1～1/10となり実験結果と矛盾はしない。

以上お話ししたように超伝導状態は、s-対称の対から構成されていることはおそらく確かだろう。しかし、それをひきおこすものが何かということはこれからの問題である。今回は電荷のゆらぎを例にとってお話ししたが、実際は非常に強いスピンのゆらぎも存在する。又、電子相関のたいへん強い系であることも重要である。Cuを含まないBKBOといった物質も出ている。これもやはりフォノンだけでは説明できないと考えるが、Cuを含む系と同じ機構であるかは問題である。

超伝導のメカニズムの詳しいところについてはまだこれから理論と実験が協力して調べなければならないが、1年前に較べれば大分せばまってきたという印象を得ていただければ嬉しいと思う。

“Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system”

J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. B64 (1986) 187.

1986, 10

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ $T_c \sim 30\text{K}$

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ $T_c \sim 40\text{K}$

1987, 1

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ $T_c \sim 90\text{K}$

1988, 1

Bi-Sr-Ca-Cu-O $T_c \sim 105\text{K}$

Tl-Ba-Ca-Cu-O $T_c \sim 120\text{K}$

表 4 - 1

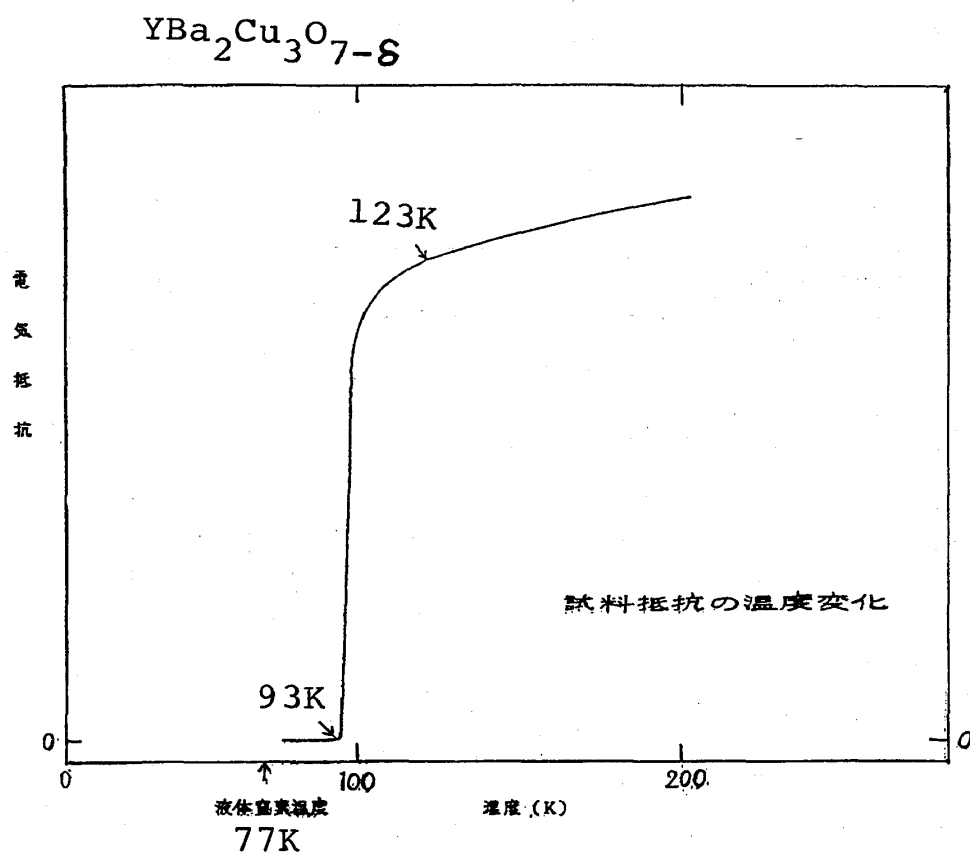


図 4 - 1

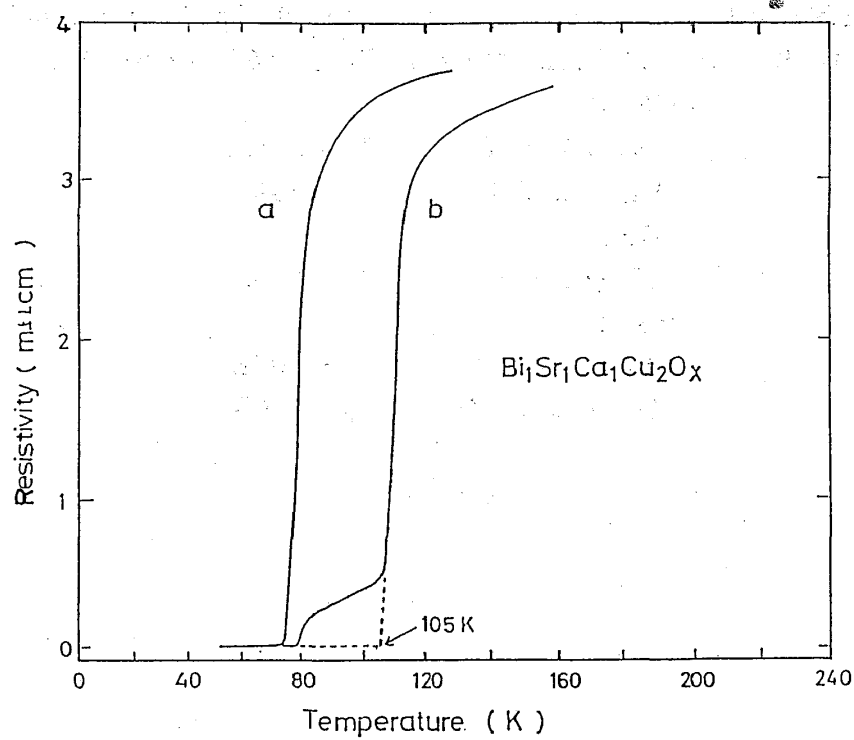


図 4 - 2

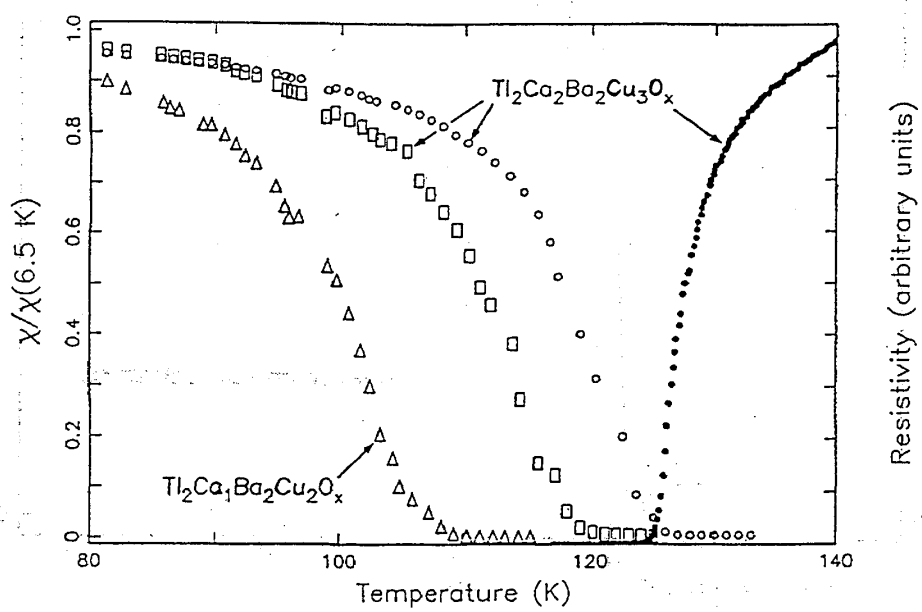


図 4 - 3

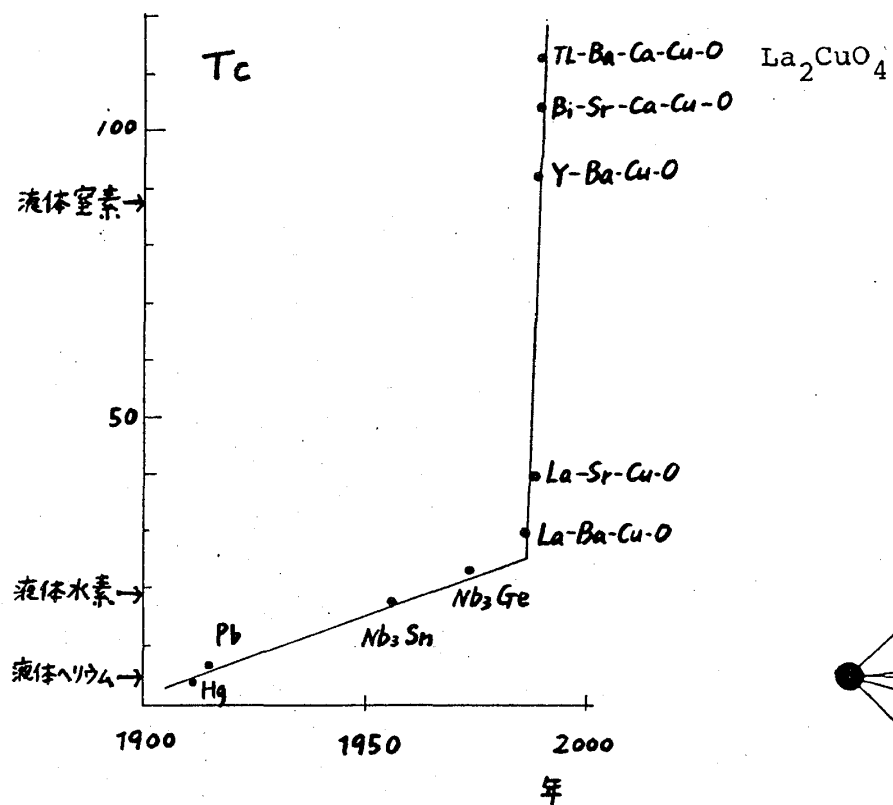


図 4-4

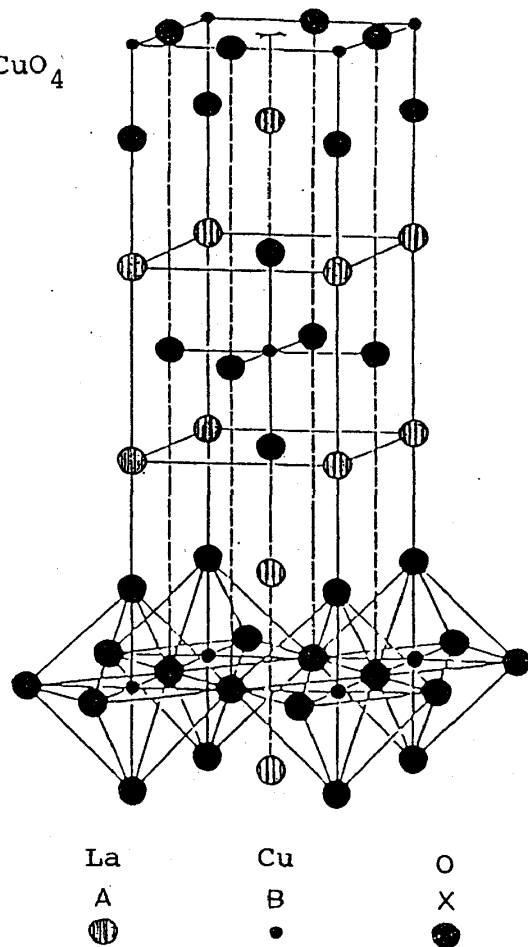


図 4-5

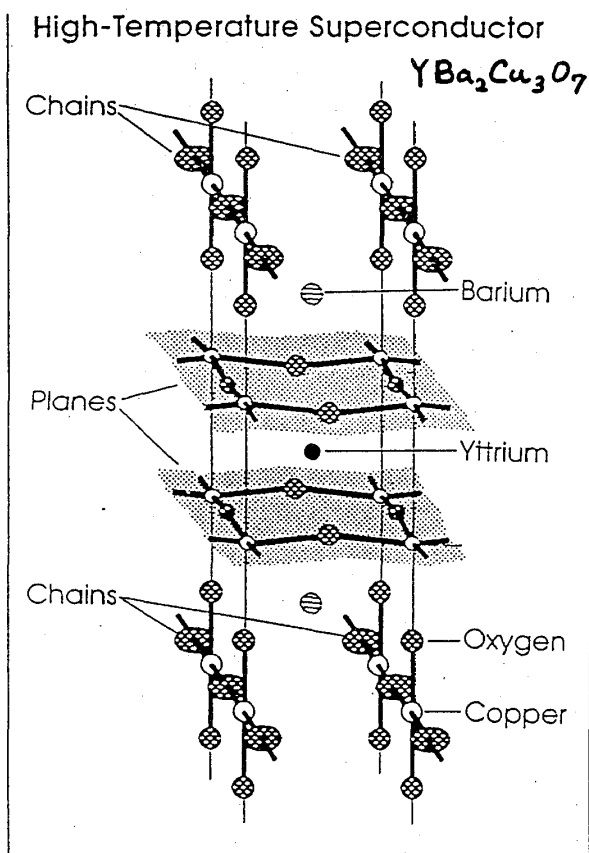


図 4-6

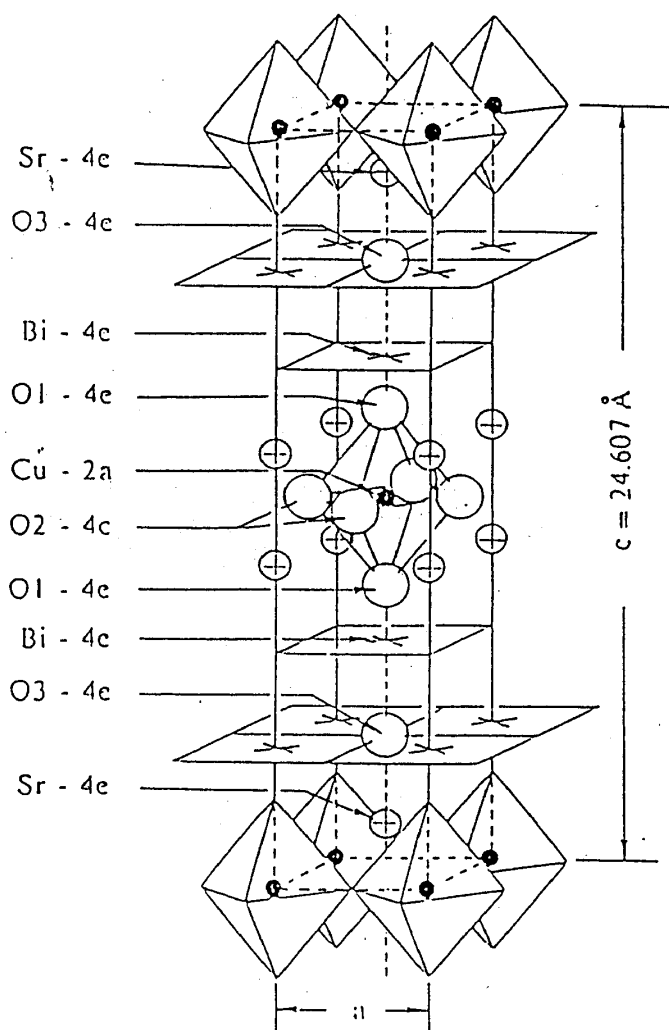


Fig. 1 The body centered tetragonal unit cell for the $n=1$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_6$ material. One half of the atoms are labeled with the type of atom and the Wyckoff notation corresponding to Table 1. This is the number of atoms in the primitive unit cell, and should be used for classifying the phonons.

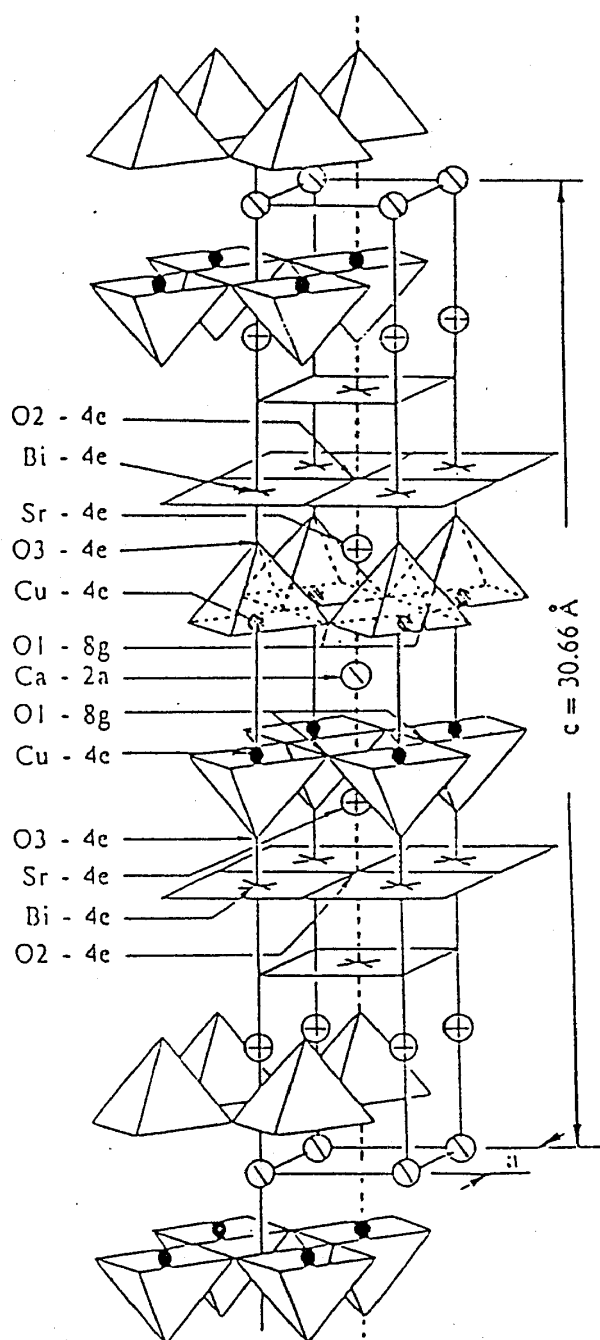


Fig. 2 The same as Fig. 1 but for the $n=2$, $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ material.

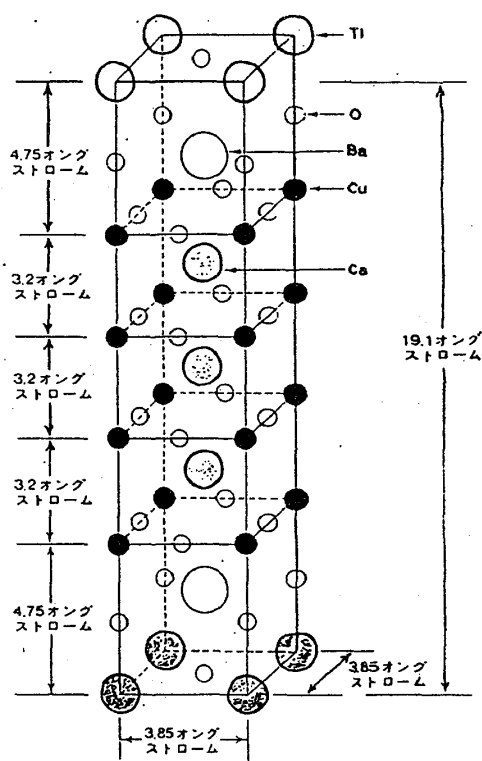


図 4-8

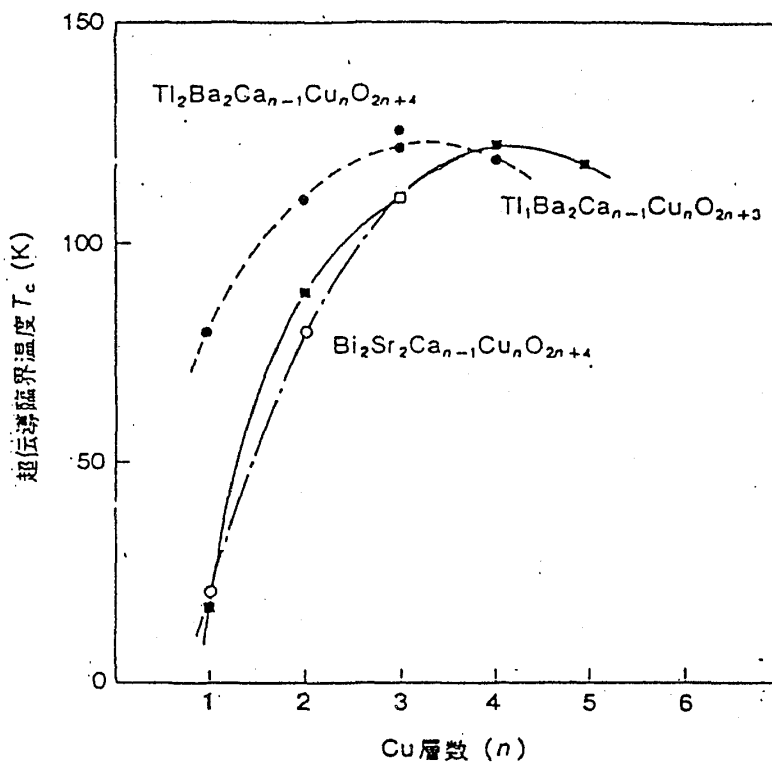


図 4-9

2-dimensional CuO_2 layers

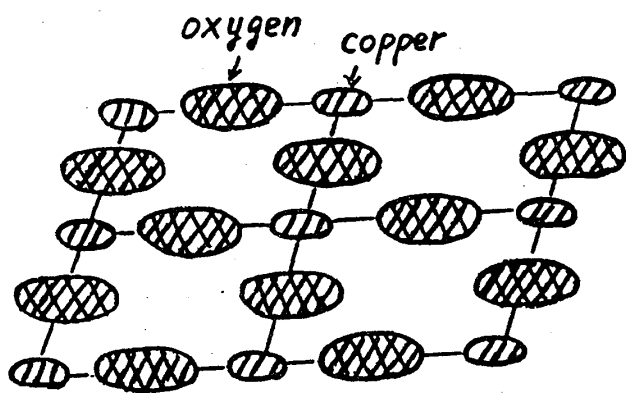


図 4-10

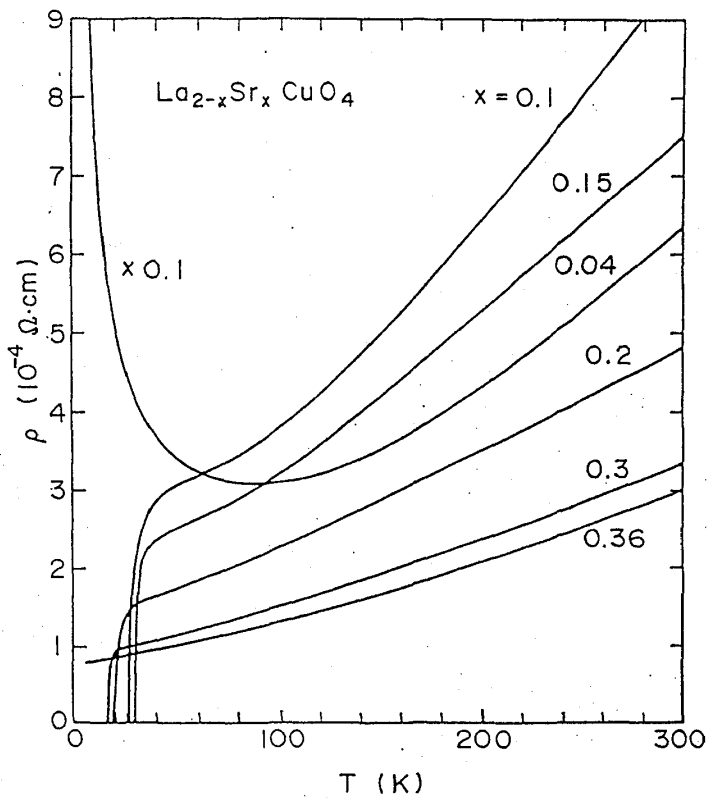


図 4-11

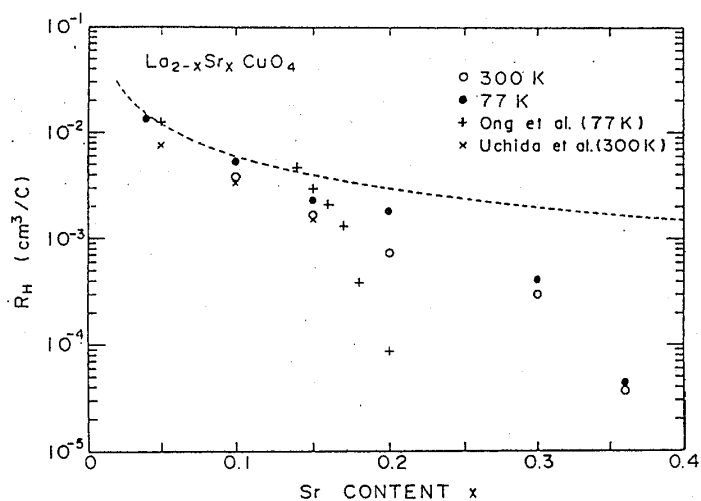


図 4-12

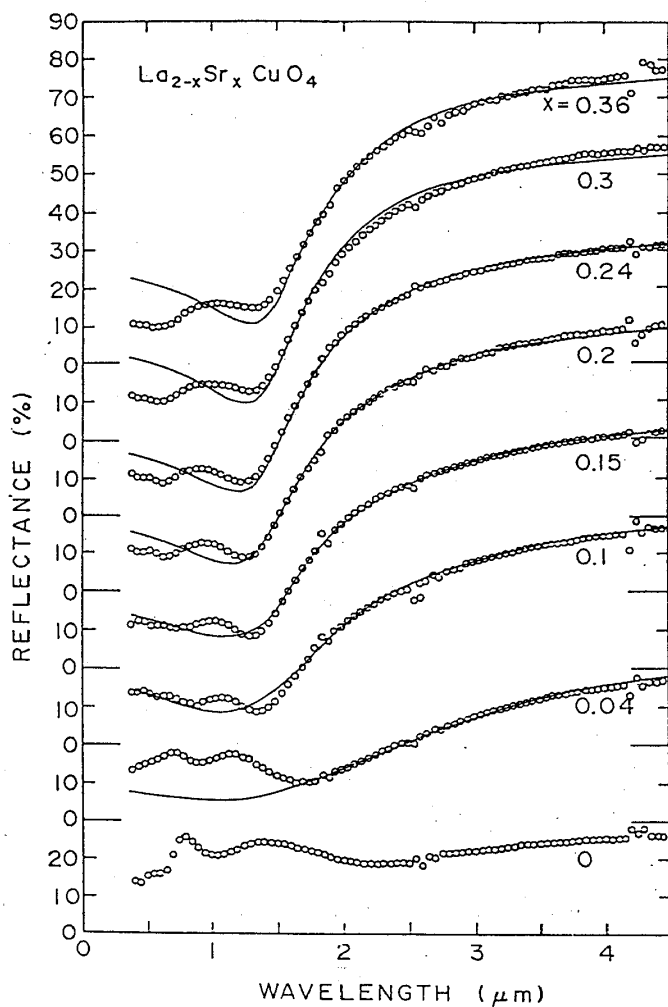


図 4-14

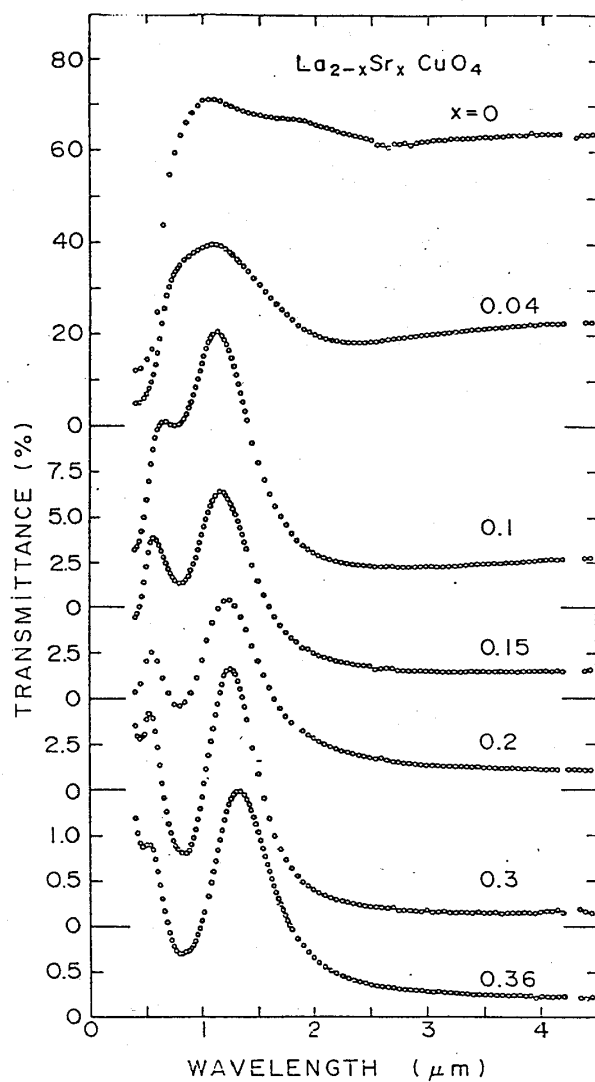


図 4-13

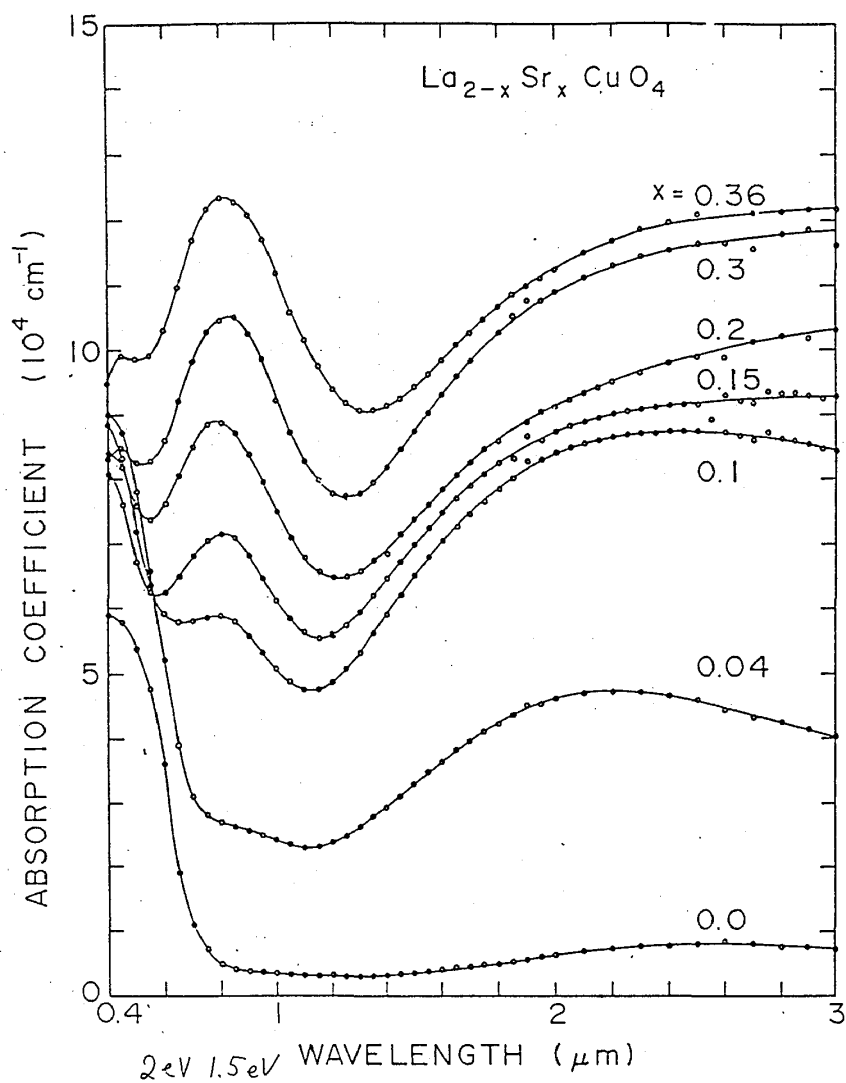


図 4-15

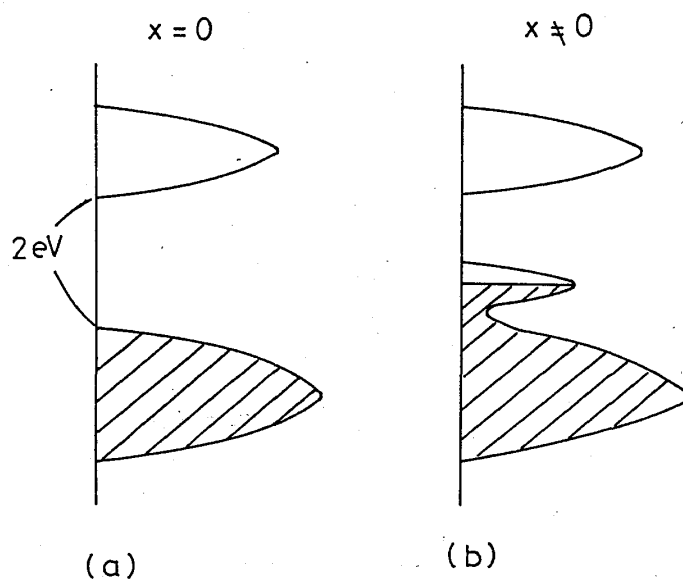


図 4-16

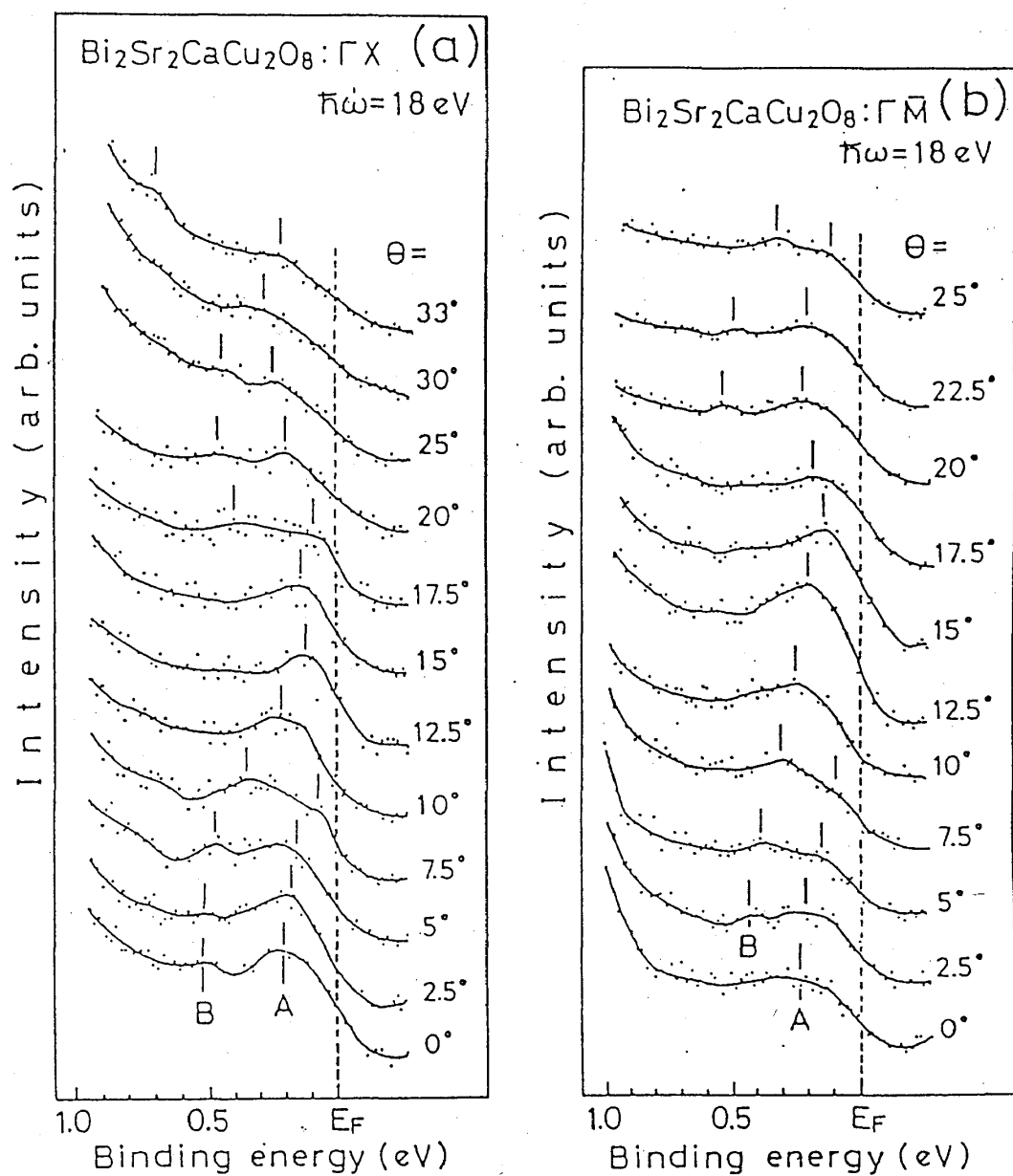


图 4-17

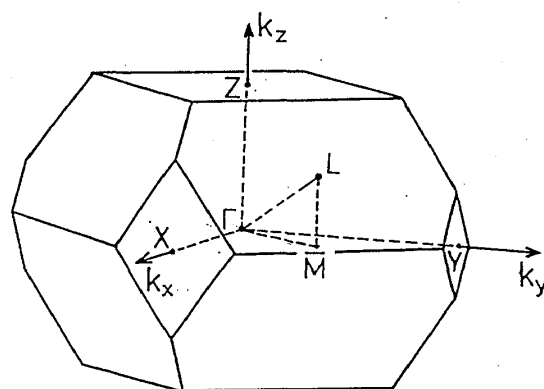


图 4-18

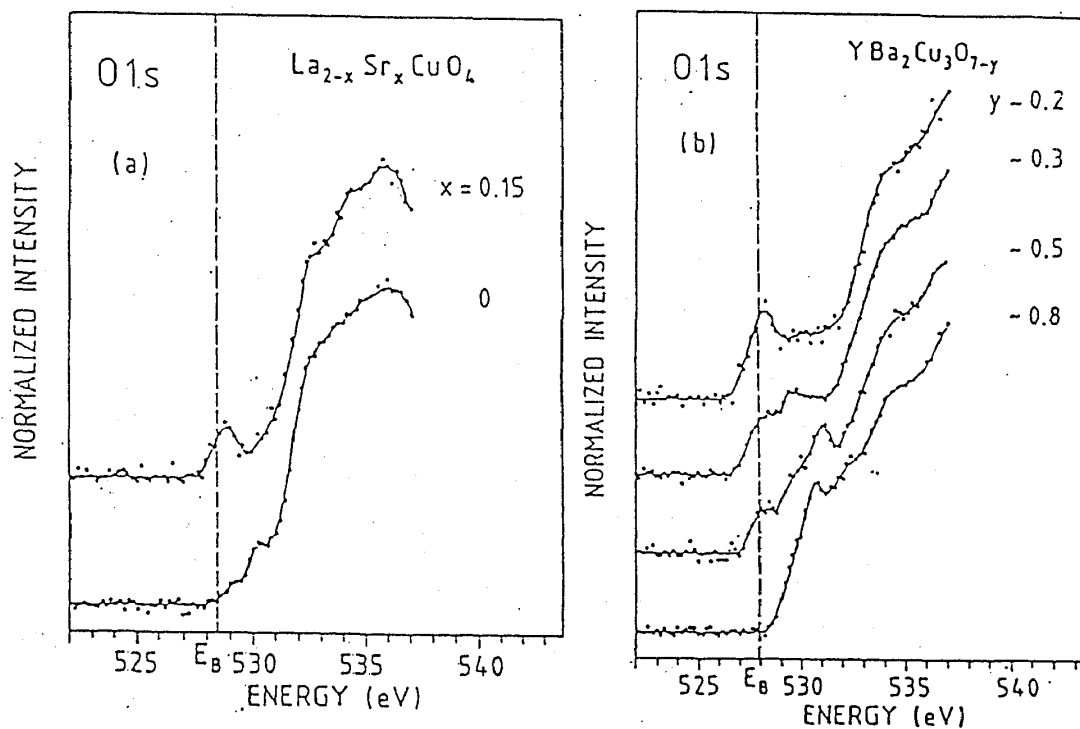


図 4-19

。 AC ジョゼフソン 効果

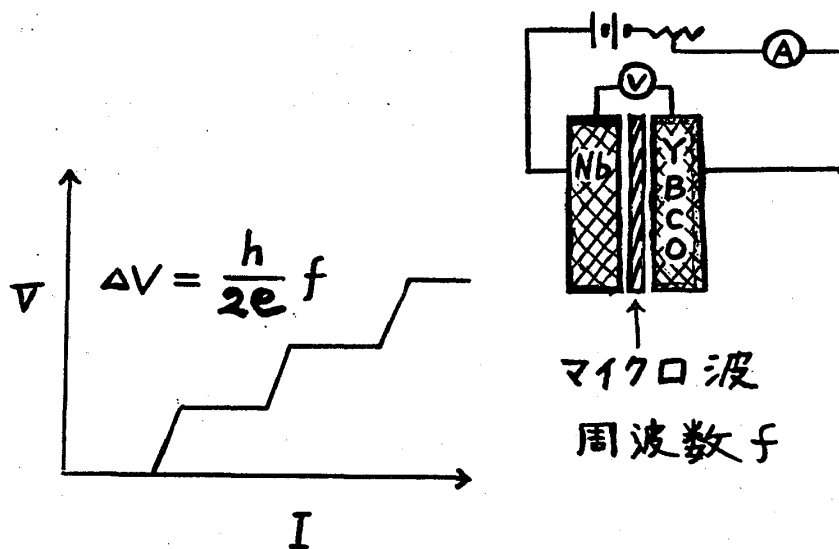


図 4-20

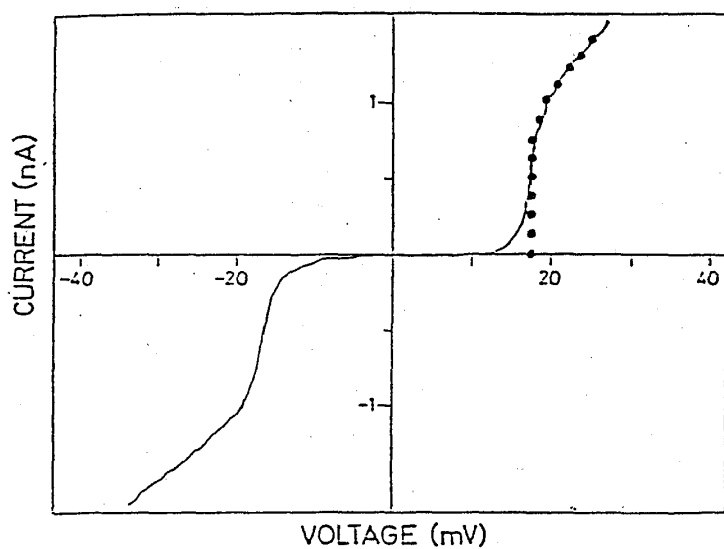


図4-21

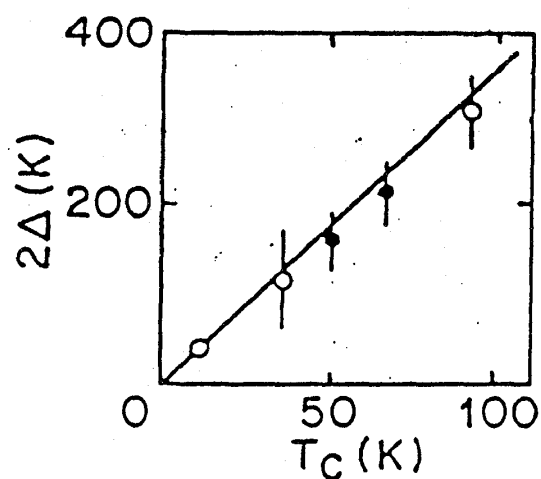


図4-22

penetration depth, muon-spin
Uemura et al.

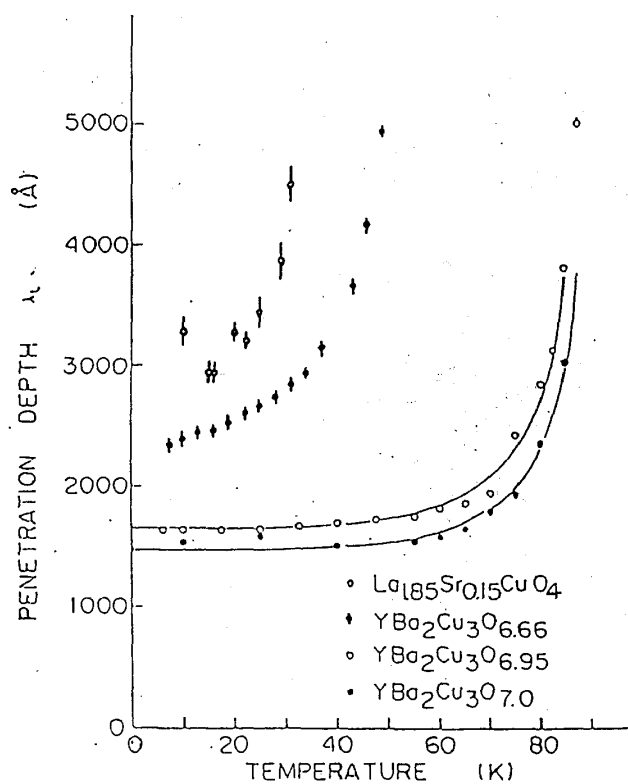


図4-23

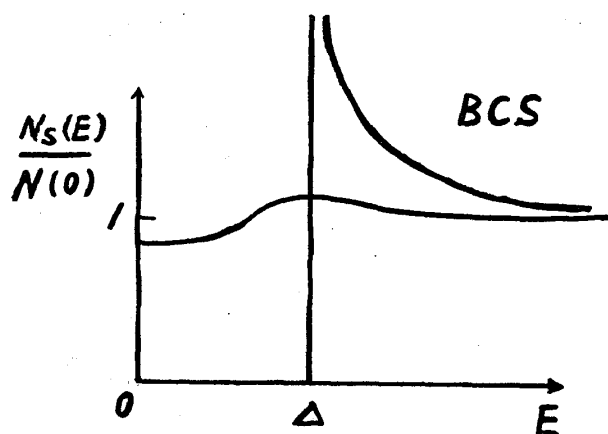


図4-24

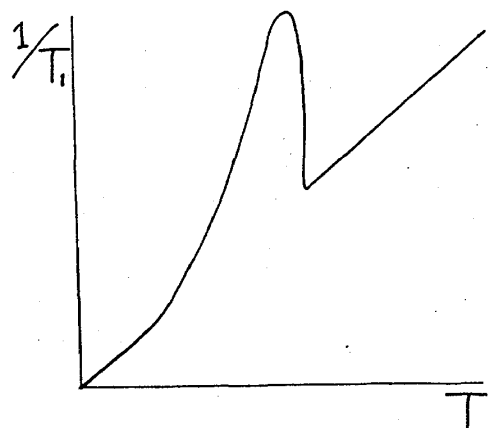


図4-25

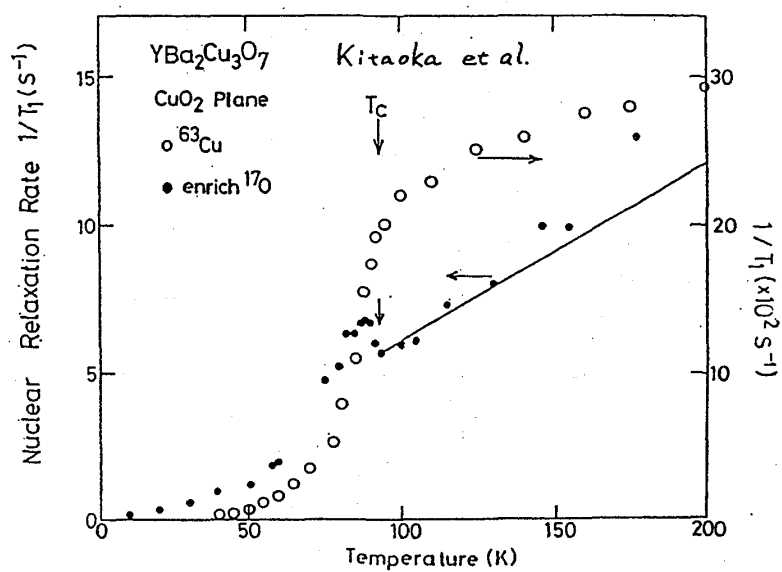


図4-26

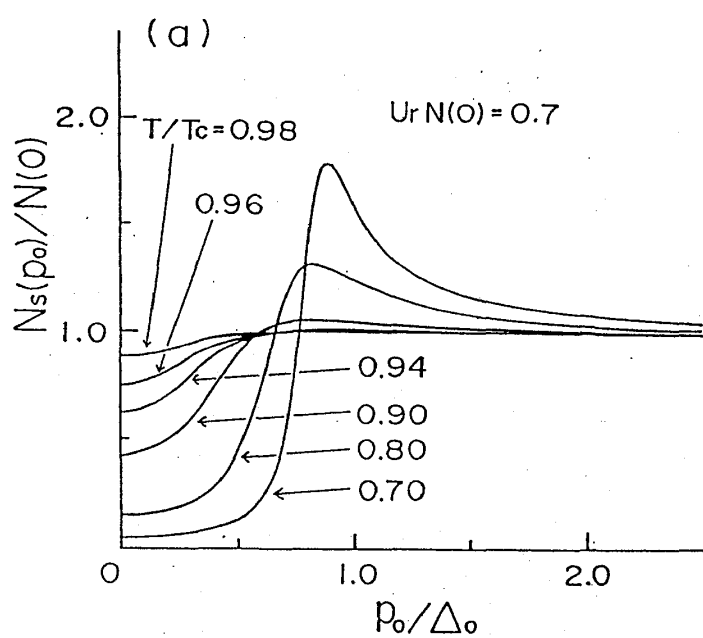


図4-27

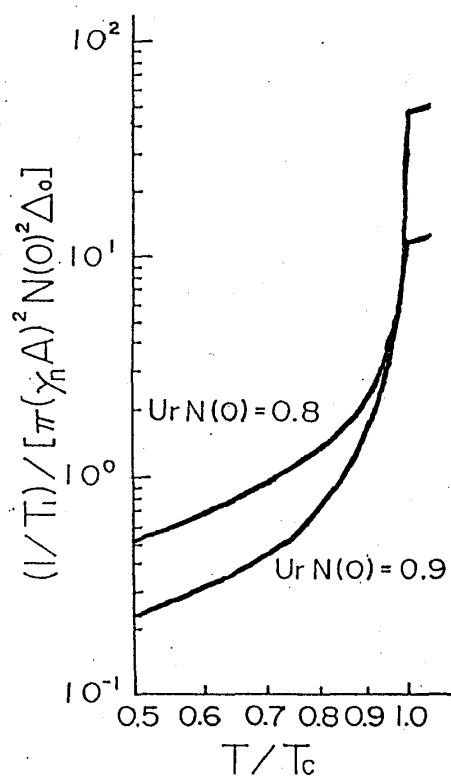


図4-28

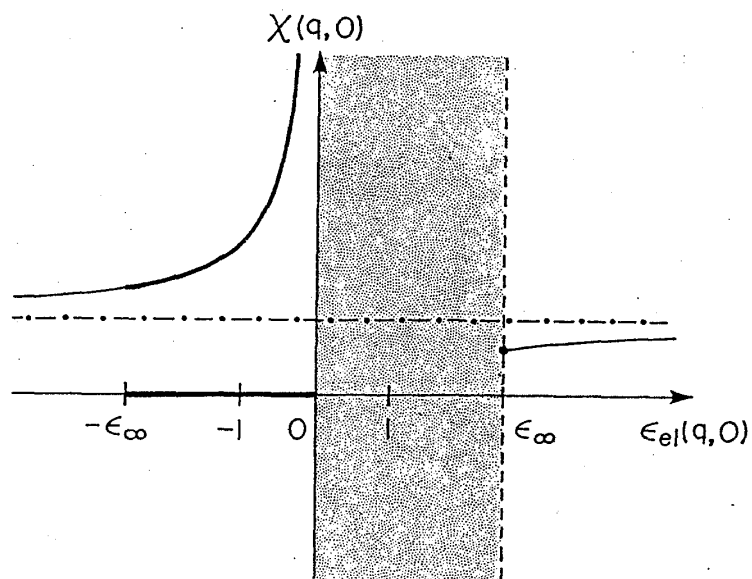


图 4-29

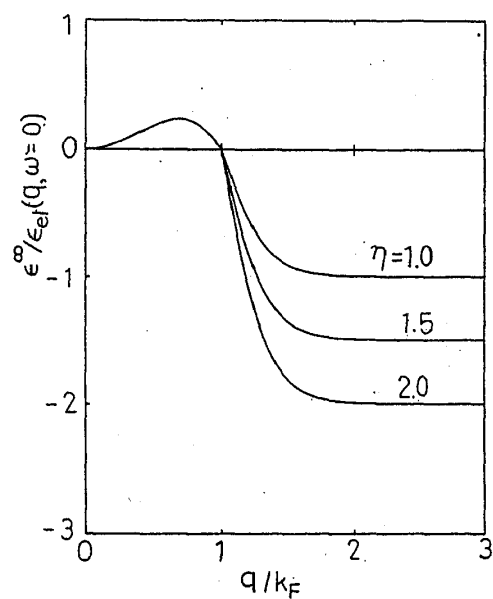


图 4-30

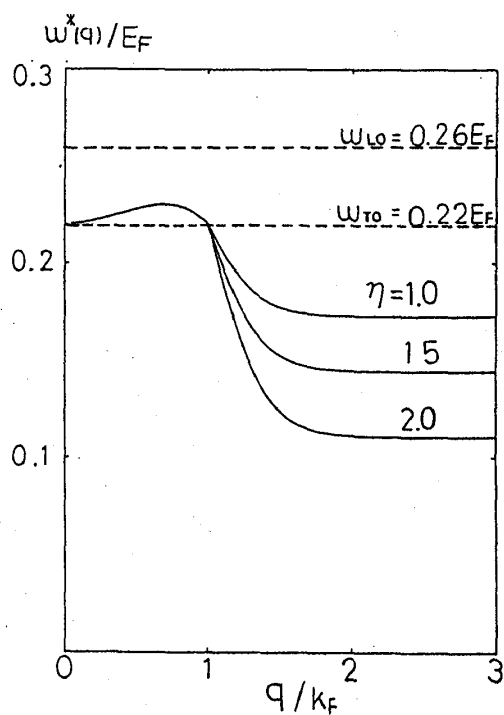
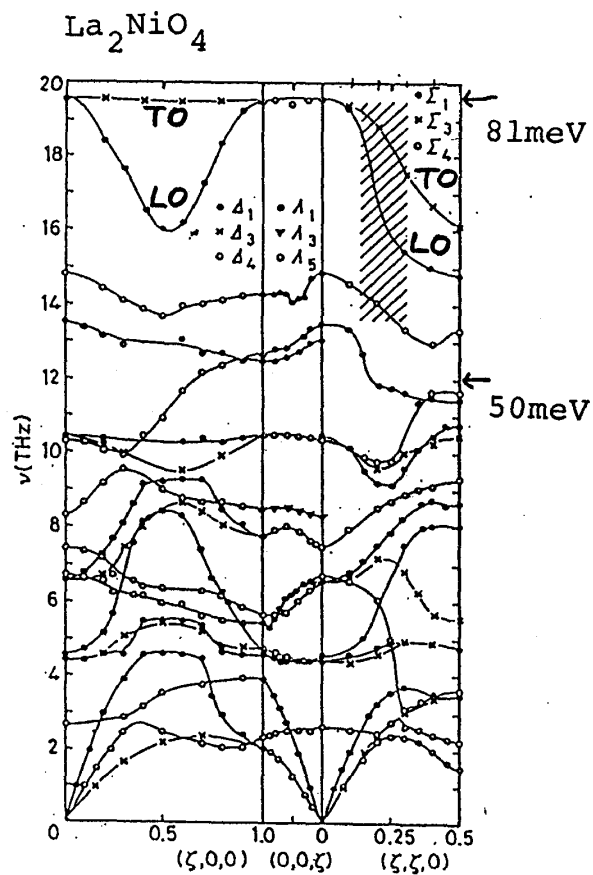


图 4-31



Pintshovius et al.
Europhys. Lett., 5(3) 247(1988)

图 4-32

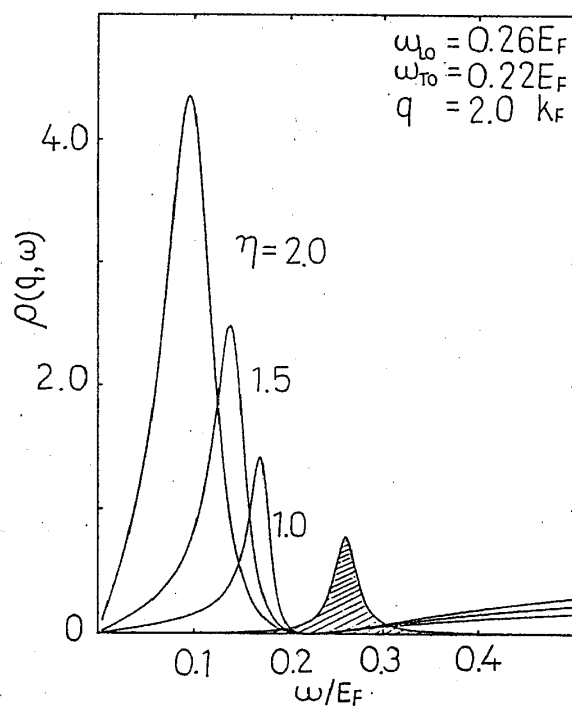


図4-33

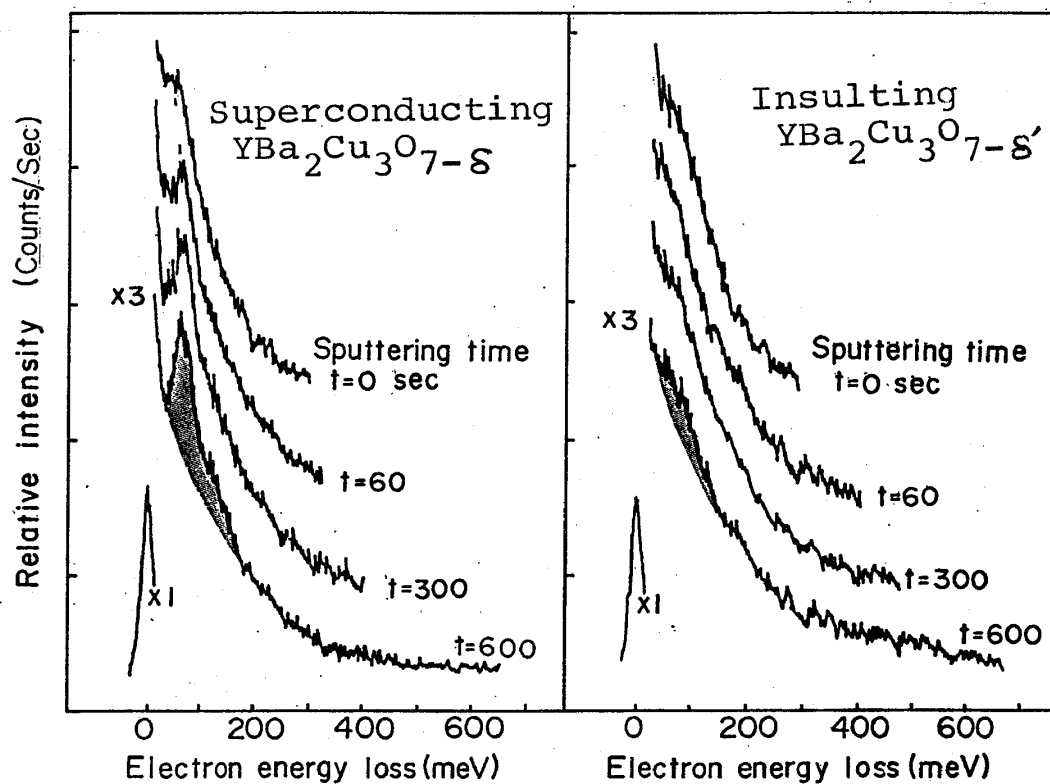


図4-34

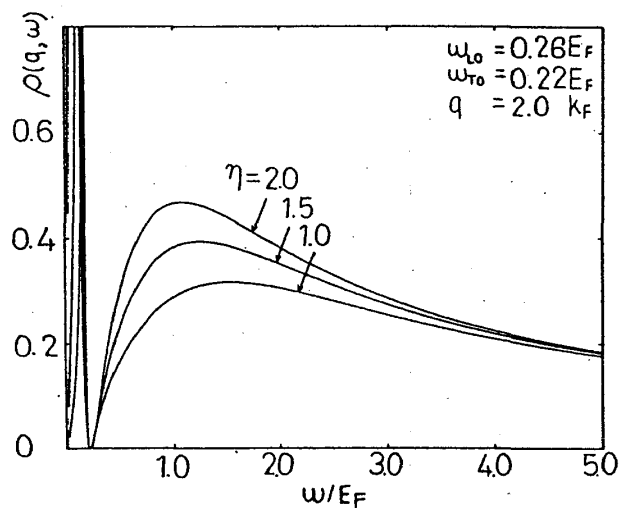


图 4-35

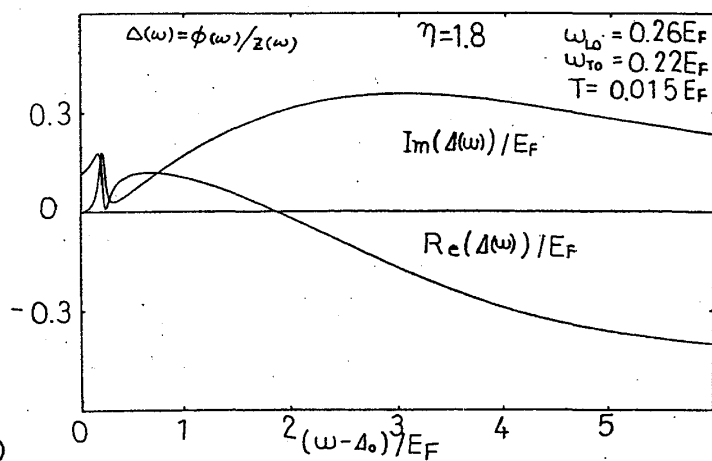


图 4-36

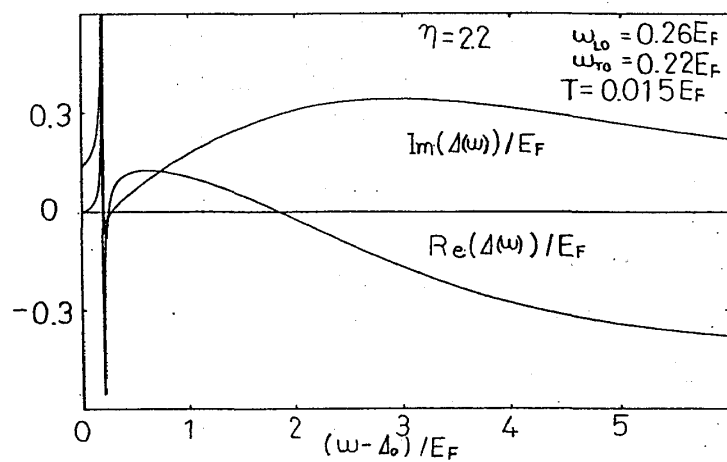


图 4-37

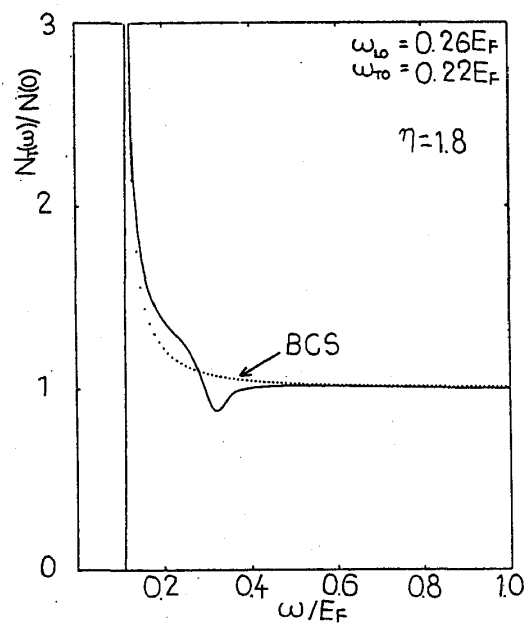


图 4-38

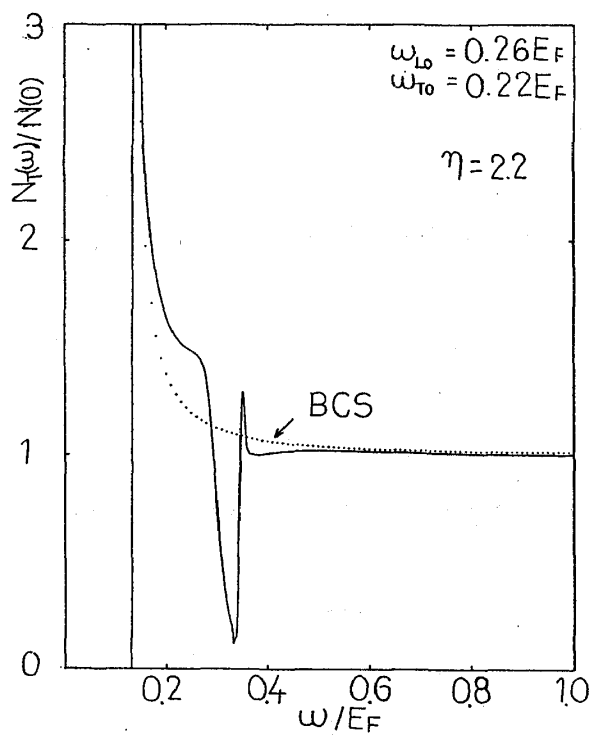


図 4-39

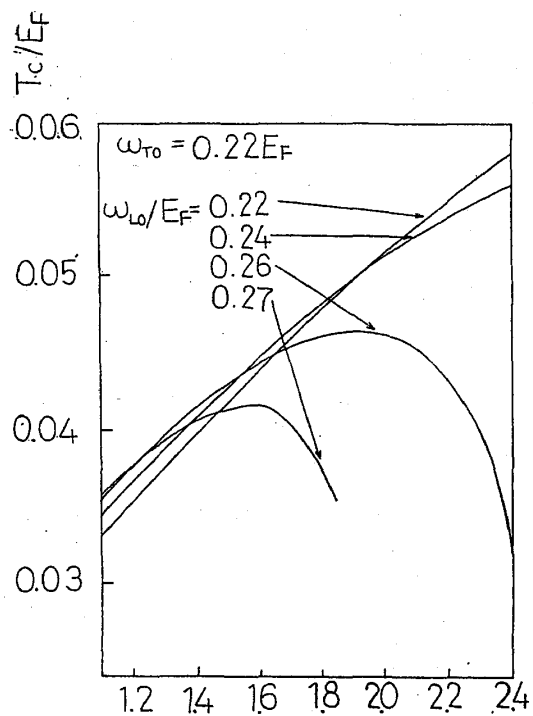


図 4-40

Isotope effect

H. Katayama-Yoshida et al

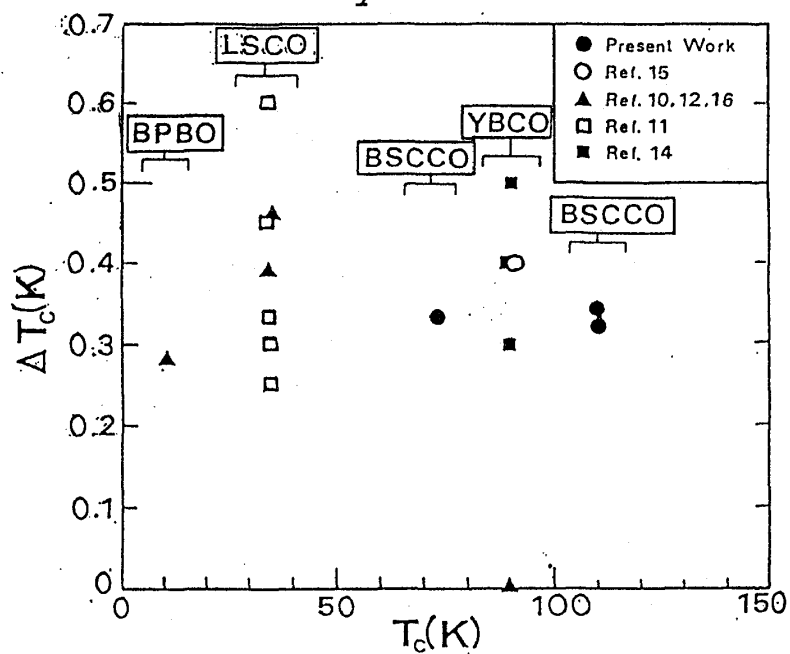


図 4-41

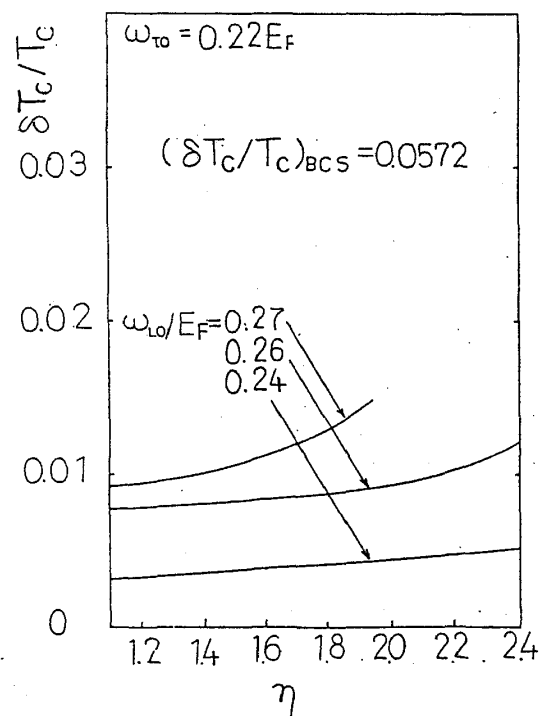


図 4-42

文 献

- [1] 金属材料技術研究所の発表
- [2] M. Suzuki, Phys. Rev. **B39** (1989) 2312
- [3] 高橋 隆, 日本金属学会会報 28, (1989) 129
- [4] G. A. Thomas, J. Orenstein, D. H. Rapkine, M. Capizzi, A. J. Millis, R. N. Bhatt, L. F. Schneemeyer and J. V. Waszczak, Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 1313
- [5] T. Koyama and M. Tachiki, Phys. Rev. **B39** (1989) 2279
- [6] M. Tachiki and S. Takahashi, Phys. Rev. **B38** (1988) 218
- [7] M. Tachiki and S. Takahashi, Phys. Rev. **B39** (1989) 293
- [8] Y. Fukuda, M. Nagoshi, T. Suzuki, Y. Namba, Y. Syono and M. Tachiki, Phys. Rev. **B39** (1989) 2760