

【隔月連載記事】

超電導エネルギーギャップの神秘

東京大学大学院  
新領域創成科学研究科  
教授 内田慎一

1. はじめに (「超電導Web21」2001年4月号掲載)
2. 半導体のエネルギーギャップと超電導ギャップ (「超電導Web21」2001年4月号掲載)
3. 超電導ギャップと超電導特性 (「超電導Web21」2001年4月号掲載)
4. 高温超電導体のギャップ (「超電導Web21」2001年4月号掲載)
5. 超電導ギャップの起源 (BCS理論) (「超電導Web21」2001年6月号掲載)
6. 臨界温度とコヒーレンス長 (「超電導Web21」2001年6月号掲載)
7. 位相のコヒーレンスと準粒子 (「超電導Web21」2001年8月号掲載)
8. 超電導電流- 位相の固さ (「超電導Web21」2001年10月号掲載)
9. 高温超電導体の超電導ギャップ
  - 9-1. 超電導ギャップと位相の固さ (「超電導Web21」2001年10月号掲載)
  - 9-2. d波超電導ギャップとデバイス応用についてのコメント  
(「超電導Web21」2001年12月号掲載)
  - 9-3. 超電導ギャップの大きさ - 常温超電導の可能性 (「超電導Web21」2001年12月号掲載)

1. はじめに

超電導は、(1) ゼロ電気抵抗 (2) マイスナー効果 (3) 量子化磁束 という特異な現象を示す固体の状態である。これらは、それぞれ独立な現象ではなく、同一の状態(超電導相)の電氣的・磁氣的応答を表わしている。一方、専門家(理論家)の超電導に対する見方は次のようなものである:

超電導とは「超電導ギャップ」と呼ばれる秩序パラメーターで表される秩序相である。温度上昇とともに秩序が乱され、 $\Delta$ が小さくなり、超電導臨界温度  $T_c$  で  $\Delta = 0$  となる。 $T > T_c$  の金属状態は正常相と呼ばれ、「秩序」を失った状態となる。この超電導ギャップこそが超電導を発現するミクロなメカニズムと上記の特異な超電導現象とを結ぶ要となるのである。逆に、超電導ギャップが存在するからこそ、(1) - (3) のような超電導現象が現れると言ってもよいであろう。

これから数回にわたって、超電導現象、超電導メカニズムにおける超電導ギャップの意味を解説する。超電導ギャップとは何か? に始まって、その存在がゼロ電気抵抗やマイスナー効果をどのように出現させるのか? そして、高温超電導体における超電導ギャップはどのようになっているのか? という基本的な疑問に、できる限り平易に答えてゆくつもりである。まず、その概略を述べることにする。(以下の文で「 $\Delta$ 」のついた用語は、いずれ詳しく解説することになる専門用語であ

る)。

## 2. 半導体のエネルギーギャップと超電導ギャップ

エネルギーギャップという量が物質の特性を決めている代表的な例は半導体である。半導体は、絶対零度 ( $T=0K$ ) では、電場をかけても電流が流れない絶縁体である。しかし、温度を上げたり、光を照射すると電流を流すことができる。熱エネルギーや光のエネルギーをもらって「価電子帯」の電子が「伝導帯」に移るからである (図1(a))。

この価電子帯と伝導帯を隔てているエネルギー障壁が半導体のエネルギーギャップ  $E_g$  である。半導体に電流を流すためには熱エネルギー ( $k_B T$ ) や光のエネルギー ( $h\nu$ 、 $\nu$  は光の周波数) がギャップエネルギー  $E_g$  を超えなければならない。半導体の電気伝導度が指数関数的な (活性化型の) 温度変化、 $\sim \exp(-E_g/k_B T)$ 、を示したり、光が  $h\nu = E_g$  から吸収され始めるのは、よく知られた特性であり、 $E_g$  という量が特性を支配していることがわかる。半導体のエネルギーギャップが、半導体に電流が流れるのを妨げるエネルギー障壁となっているのとは対照的に、超電導ギャップは、それが存在するからこそ超電導電流が流れるのである。超電導体においては、熱や光は電流を流す助けになっていないどころか、超電導電流の妨げになる。

では超電導ギャップは何を妨げるエネルギー障壁であろうか? 答えは「準粒子」の励起である。準粒子の励起とは、クーパー対と呼ばれる電子対を壊すこと、すなわち対を組んでいる2つの電子を引き離すことである (図1(b))。超電導は、この電子対によってもたらされるので、準粒子の励起は、超電導にとって破壊的な作用となる。半導体の場合は、伝導帯に励起された電子はエネルギーギャップには殆ど影響を与えないが、準粒子の励起は超電導ギャップの大きさを縮小させることになる。超電導ギャップは準粒子励起の障壁となって、超電導状態を守っているのである。光に対する超電導体の応答をみると、超電導ギャップも半導体ギャップと似たような役割も果していることがわかる。図2は標準的な超電導体の光応答で、横軸は光の周波数 (エネルギー)、縦軸は電気伝導度である。電気伝導度は電流の流れ易さの尺度であるとともに光の吸収強度も表している。 $h\nu = 2\Delta$  までは0であり、 $2\Delta$  を超えると有限の値になる。この図で  $2\Delta$  を  $E_g$  に置き換えると半導体の光応答と定性的に同じものとなる。励起された準粒子も電流を運ぶのである。半導体との決定的な違いは、 $h\nu = 0$  にある関数ピークの存在である。関数というのは幅が0で高さが無限大のスパイク状の関数である。このピークが超電導電流の起源であり、同時にマイスナー効果を表しているのである。

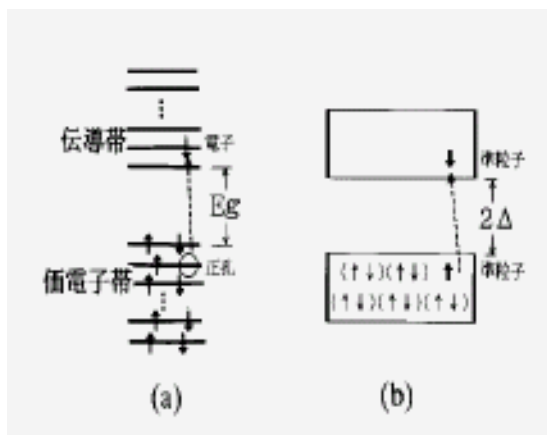


図1 (a)半導体のエネルギーギャップと(b)超電導ギャップ。  
半導体では熱や光で電子は (矢印で示されている) 価電子帯から伝導帯へ励起される。超電導体では、電子対の破壊により準粒子 (太い矢印) が励起される。

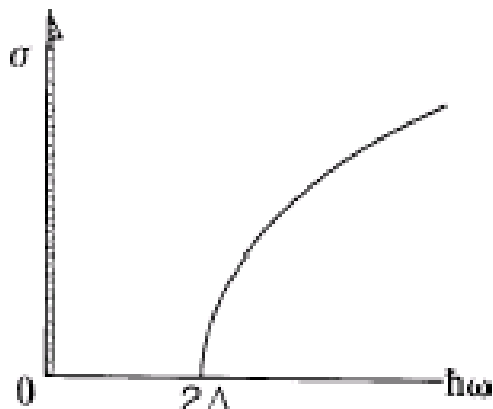


図2 超電導体の光学伝導度スペクトル。  
 $\sigma = 0$ に 間数ピーク(太い半矢印)が存在し、超電導電流を表している。  
 2 以上の光に対して準粒子が励起される。

### 3. 超電導ギャップと超電導特性

始めにも述べたように、ゼロ電気抵抗やマイスナー効果は超電導ギャップがあるからこそ生ずる現象であるが、その関係を説明するのは簡単ではない。むしろ超電導の応用にとって重要な3つの特性、( ) 臨界温度  $T_c$  ( ) 臨界磁場  $H_c$  ( ) 臨界電流  $J_c$  の方が、より直接的に超電導ギャップと結びついている。

$T_c$ は直接  $\Delta$  とスケールする物理量になっている。超電導の標準理論であるBCS理論では  $2\Delta = 3.5k_B T_c$  となり、実際、多くの超電導体で  $2\Delta = (3\sim 5)k_B T_c$  であることが実験で確かめられている。ちなみに、ごく最近発見された超電導体  $MgB_2$  ( $T_c = 40K$ ) でも、この関係式が成立している。

外部磁場を排除するというマイスナー効果は、超電導体の特異な磁場応答であるが、磁場の強さがある臨界値  $H_c$  を超えると、磁場は超電導体内部に侵入し超電導状態を破壊する。臨界磁場の大きさもまた、近似的に  $\Delta$  とスケールしている。 $H_c$ の大きさは、実際には、超電導体の種類、第 種か第 種か、あるいは不純物による汚染度によって左右されるが、いずれの場合も、 $H_c$ は概ね  $\Delta$  に比例している。すなわち、大きなギャップ、従って高い  $T_c$  をもつ超電導体程、高い臨界磁場を示すのである。

超電導電流は、クーパー対の重心運動に伴うものである。その運動エネルギーが増加してエネルギーギャップの大きさ(2  $\Delta$ )に達したとき、クーパー対が解離して超電導性が失われる。従って、このような臨界電流  $J_c$  も  $\Delta$  に比例することになる。但し、現実の超電導体の  $J_c$  は、不純物による磁束のピン止めの強弱など外部要因で決まっている。

### 4. 高温超電導体のギャップ

これは未だ完全な理解に至っていない問題である。高温超電導体でも、従来の(低温)超電導体と同じく、ゼロ抵抗、マイスナー効果を示す。超電導の担い手はクーパー対であり、超電導ギャップの存在が、これらの現象をもたらしていることは疑いない。種々の実験で、ギャップの存在が検証されている。しかしながら、高温超電導体のギャップは低温超電導体のギャップと比べると異常な振舞を示している。その異常さを以下に3例掲げておく。

(1)ギャップの大きさが対を組む電子の運動方向によって大きく違う。ある方向に対してはギャップ

ブがゼロになり（ギャップノード（節）方向という）、別の方向で最大値  $\Delta_0$  をとる（「d 波ギャップ」）。

(2)ギャップの大きさが（例えば最大値  $\Delta_0$ ） $T_c$ 以上でもゼロにならないという「擬ギャップ」現象が観測される。 $T_c$ よりも数倍高い、常温を超える温度でもギャップが有限に残る場合がある。しかしながら、 $T < T_c$ の超電導相と $T > T_c$ の正常相は厳然と区別される。正常相はギャップが有限でも、ゼロ抵抗もマイスナー効果も示さない。

(3)ギャップの大きさは $T_c$ の高低と殆ど相関しない。 $T_c$ が低くなる程、ギャップが大きくなるという傾向すらみられる。 $T_c$ はギャップの大きさより、むしろ超電導に参加している電子密度（超流動密度） $n_s$ とスケールしている。

高温超電導体でも、ギャップの存在は超電導現象の本質である。しかし、超電導特性におけるギャップの役割は従来の超電導体とはかなり違ったものになっている。

更に、クーパー対を形成する仕組みも、多分異なっているであろう。この問題については連載の後半で議論することになる。

## 5. 超電導ギャップの起源（BCS 理論）

超電導状態と対比されるのは正常相と呼ばれる金属状態である。金属状態は前回（創刊号）の図1(a)で示した半導体の電子構造において、その伝導帯を電子（伝導電子という）が途中まで占有している様な状態である（図3）。

伝導帯や価電子帯というのは電子のエネルギー準位が密集したエネルギーバンドで、固体中の電子はパウリの原理（1つの準位に収容できる電子数は最大2）に従って、バンドを構成する準位をエネルギーの低いものから2個ずつ埋めてゆく。電子を収容した1番エネルギーの高い準位をフェルミ準位といい、バンドの底から測ったエネルギーがフェルミエネルギー（ $E_F$ ）である。金属には $1\text{cm}^3$ あたり、大体 $10^{22}$ 個の伝導電子が存在している。この膨大な数の電子を伝導帯につめてゆくとフェルミエネルギーは数eV（電子ボルト）にも達することになる。1eVというエネルギースケールは、電荷 $e$ （ $=1.6 \times 10^{-19}\text{C}$ ）を持った粒子を1Vの電圧で加速した時に得る粒子の運動エネルギーに相当する。我々の日常世界（マクロな世界）では極く小さなエネルギーであるが、電子にとっては莫大なエネルギーになっている。ちなみに1eVに相当するエネルギーを電子が熱浴からもらおうとすると、この熱浴の温度は1万度Kでなければならない。また、1eVに加速された電子の速度は $10^8\text{cm/s}$ で光速の1/100にも達するのである。従って、数eVの $E_F$ をもつ金属中の電子は、無理矢理（パウリの原理のせいで）高エネルギーの状態におかれていることになる。このフラストレーションのたまった金属状態は、何らかのきっかけをつかまえて、少しでもエネルギーの低い状態に移ろうとする傾向を内在している。

多くの金属で、そのきっかけとなるのが、フォノン（格子振動）を媒介とする電子間の引力であり、それによって金属は低温で超電導状態に転移するのである。電子間に働くこの引力は決して強くはない。しかし、それがどんなに弱くても金属状態にとって破壊的な効果をもたらすことを示したのがBCSの一人、L. Cooperである。

今、図3の金属に2個の電子をつけ加えたとする。この2個の電子は、 $E_F$ の真上の準位に収容されるであろう。準位の間隔は微小なので、2電子のエネルギーは $2E_F$ となる。これで何事も起こらなければ、今考えている金属状態は安定であるといえる。ところが電子間に引力が働くと事態は激変してしまう。Cooperは、引力がどんなに弱くても、2個の電子は束縛状態（クーパー対）をつくってしまうことを示した。クーパー対をつくることにより2電子のエネルギーは $2E_F$ から $(2E_F - E)$ に低下する。束縛エネルギー $E'$ は、 $E' = 2\hbar \omega_0 \exp(-2/N(0)V)$ となる。ここで、 $\omega_0$ は、フォノンの振動数、 $V$ は引力ポテンシャルの強さ、 $N(0)$ は $E_F$ 近傍にある準位の数（状態密度）を表わす。この束縛エネルギーが超電導ギャップをつくるのである。

微弱な引力で束縛状態ができるというのは、力学の常識に反しているようにみえる。問題の電子は

$E_F$  (数eV) もの巨大な運動エネルギーをもっており、通常の力学では、それを上回る大きさの引力ポテンシャルが存在する時にのみ束縛状態ができる。微弱な引力下での束縛状態を可能にしているのは、 $E_F$ 以下に存在する膨大な数の電子である。その存在がパウリの原理により、付け加わった2つの電子の運動を制約し、引力ポテンシャルが有効に働くよう仕向けているのである。

$E_F$ の上の2個の電子間に引力が働いたら、当然 $E_F$ の下の準位にいる2つの電子間にも働いている。そして、更にその下の準位でも……。このように、微弱な引力をきっかけとして図3のスキームが破綻し、伝導電子の集団がクーパー対の集団へと変身するのである。

ギャップ は電子対の束縛エネルギーであり、従って対を破壊するのに要するエネルギーである。その大きさは低温超電導体では1meV程度となり、 $E_F$ と比べると3桁も小さい。このような小さな効果が電子系全体に過激な影響を及ぼし超電導という大きな効果を生み出しているというのは「神秘的」である。

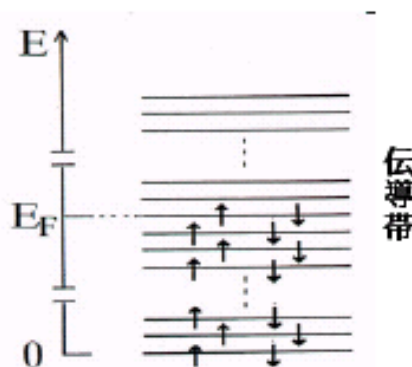


図3 金属の電子構造。矢印は電子を表す。電子はフェルミエネルギー( $E_F$ )までの準位を占有し、その上にある準位は全て空になっている。

## 6. 臨界温度とコヒーレンス長

ギャップエネルギー は、クーパー対の束縛エネルギー、すなわちクーパー対を組んだ状態と2個の電子が独立に運動する状態とのエネルギー差を表している。これから、電子系全体として、超電導相に移行したとき、どれだけエネルギーを得るかを見積ることができる。超電導相と正常相のエネルギー差を超電導の凝縮エネルギーといい、 $U=N(0) \Delta^2$ となる。引力相互作用はフェルミ単位 $E_F$ を中心としたエネルギー幅内の準位にいる電子間に最も有効に働くための準位の数 $N(0)$ という因子がかかるのである。上式は、ギャップの大きさが大きくなる程、超電導相が安定化することを意味している。また、凝縮エネルギー及び  $\xi$  (あるいは $\lambda$ )を決める式からわかるように $N(0)$ というパラメーターも重要な役割を果している。 $N(0)$ が大きい程、 $\xi$ が大きくなり、従って、 $U$ も増大する。 $N(0)$ が大きいということは、簡単にいえば、金属中の伝導電子の密度(数)が大きいということである。 $N(0)$ が大きいことの効果の1つは、パウリの原理をより効果的に作用させて引力相互作用を有効に働かせることにある。

$10^8$  cm/sもの高速で運動する電子同士が弱い引力で対をつくるのであるから、クーパー対の状態は空間的に大きく広がったものになってしまう。その拡がり、 $\xi \sim \hbar v_F / 2 \Delta$ 程度であり( $v_F$ は電子の速さ)、通常の超電導体では  $\xi = 10^2 \sim 10^3$  となっている。  $\xi$ はコヒーレンス長と呼ばれる長さで超電導特性を支配する。1cm<sup>3</sup>あたり $10^{22}$ 個もいる伝導電子の平均間隔が $\xi$ 程度であることからすると、 $\xi$ は相当に大きな長さであり  $\xi^3$ の体積のなかには $10^6 \sim 10^9$ もの電子が含まれる。従って、多数のク

ーパー対が同じ空間を共有していることになる。そのため、クーパー対は互いに連繋して運動せざるをえなくなる。実際、クーパー対は互いに同じ運動状態をとろうとする。量子力学の言葉で表現するとクーパー対の波動関数の位相を揃えようとするのである。ここから「コヒーレンス長」と呼ばれるのである。

ここまでは、絶対零度( $T=0K$ )での話である。温度を上げると、熱エネルギーが電子系に流入してクーパー対が壊れ始める。図1(b)に示したように、クーパー対が2つの電子に分離するのではなく、準粒子という電子と正孔の性質を併せ持つ粒子に分かれるのである。多数のクーパー対が空間的に重なっているため、1つのクーパー対の破壊は他のクーパー対にも影響を与える。BCS理論では、クーパー対の数(密度) $n_s$ と超電導ギャップの大きさ  $\Delta$  とは、 $\Delta \sim n_s$  という関係にあるので、クーパー対の数が減るとギャップが小さくなり、それが更に準粒子励起を促進して、クーパー対の減少そしてギャップの縮小を加速することになる。その結果、ある温度 $T_c$ でギャップが消滅し、超電導相から正常相への転移が起こる。ギャップが温度とともに減少する様子 ( $T$ )を図4に示す。これが超電導臨界温度である。 $T_c$ は熱エネルギー $k_B T_c$ と $T=0K$ のギャップの大きさ  $\Delta(0)$ とが同程度( $2 \Delta(0) \sim 3.5 k_B T_c$ )になるところで決まる。

半導体においては、温度上昇により電子が価電子帯から伝導帯へと励起されるが、励起される電子の数が増えても半導体の電子構造には深刻な影響を与えない。超電導体における準粒子励起が超電導状態に大きなダメージを与えるのと対照的である。ここにも、超電導ギャップと半導体ギャップとの本質的な違いがあらわれている。

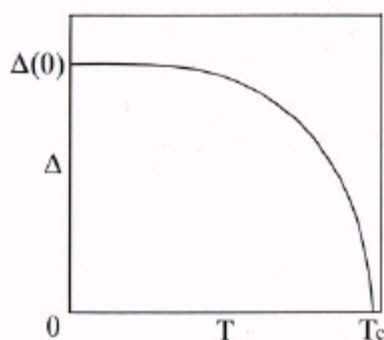


図4 超電導エネルギーギャップの温度変化

## 7. 位相のコヒーレンスと準粒子

BCS理論で最も難解なところは(従って最も本質的なことは)、超電導状態では「クーパー対の位相がそろおう」ということと、クーパー対が壊れると「準粒子」に分裂するということである。この2つは不離一体のもので、超電導ギャップの存在がそれらを支えている。エネルギーギャップは、一般に、外からの作用に対してある状態が壊れないように保護する役割を果たす。身近な言葉でいうと、その状態に「固さ」をもたらしめているのである。例えば、固体が外力に対して変形し難い-固い-のは、フォノンを励起するのに有限のエネルギー(ギャップ)を必要とするからである。前に、超電導ギャップはクーパー対を安定化すると表現したが、より正確には、クーパー対の位相を固くし、外力(この場合は磁場)によって位相が一様性を失わない様にしているのである。その結果、磁場に対する特異な応答、「マイスナー効果」、がもたらされる。位相がそろった(コヒーレントな)状態として、よく引き合いに出されるのがレーザー光線である。単にエネルギーがそろった光子(フォトン)の集

団である単色光に比べ、位相もそろっているレーザー光は、著しい干渉効果を示す。同様に、超電導状態もSQUIDとして利用できるような電子の高い干渉性が特徴である。レーザー光の場合は、人為的に光子の位相をそろえるのに対して、超電導では電子がフォノン等の助けを借りつつ、自発的にその位相をそろえるのである。ここで量子力学の問題に直面する。多数の粒子からなる系で、粒子の位相がそろうためには、粒子の数がゆらがなければならない。よく知られているように量子力学は、粒子の位置と運動量とを同時に特定できないという不確定性関係  $x \cdot p \sim h$  ( $x$ ,  $p$ は、それぞれ位置、運動量の不確定さ、 $h$ はプランク定数) に基づいている。例えば、金属中の伝導電子は、その位置を特定できない ( $x \sim$ ) ほぼ自由な電子である。従って、 $p \sim 0$ であり、運動量によって指定される状態にある。その波動関数は  $(x) \sim e^{ipx/h}$  で表される。同様な不確定性関係が位相と量子数 $n$ との間に、 $n \sim 1$ という形で存在するのである。金属(正常状態)の伝導電子の位相は上記の波動関数  $(x)$ において指数関数の肩にある $px/h$ と考えてよい。既に述べたように、パウリの原理により、各運動量状態には入れる電子は高々2個なので、殆どの電子は異なった運動状態に存在し、従って異なった位相をもつことになる。すなわち、位相のゆらぎ(不確定性)が非常に大きな状態ということができる。その結果、伝導電子の数は殆どゆらがないのである。実際、この状態は図5で表される。各準位は、それぞれ異なった運動量状態に対応し、伝導電子はフェルミエネルギー $E_F$ に対応する運動量状態まで占有している。伝導電子の数は、 $E_F$ 以下のエネルギーをもつ準位の数で決まっており、ゆらくことはない。

では、電子がクーパー対を組むと何故位相がそろうのであろうか?クーパー対の間には、もはやパウリの原理が働かないので、同一の状態(例えばクーパー対の運動量 $p=0$ の状態)にいくつでも入りうる。BCS理論は、同一の状態にはいるクーパー対の数が多ければ多い程、クーパー対をつくるきっかけとなった引力によるエネルギー利得が大きくなることを示した。すなわち位相をそろえれば、系のエネルギーを低くすることができるのである。しかし、対と対の間に何か力が働いて位相をそろえているわけではない。対の位相がそろうように仕向けているのはパウリの原理である。クーパー対の空間的広がり、通常1000以上であり、1つのクーパー対の占める空間には $10^9$ 個以上の対が重なって存在している。パウリの原理は、電子はどれも見分けがつかないということから導かれるもので、電子の重なりが大きくなると、その効果も大きくなる。煩雑な数式を使わないでの説明は困難であるが、クーパー対を構成する個々の電子の運動を制約するパウリの原理によって位相のそろったエネルギーの低い状態が自発的に選択されているといえる。

次の問題は、エネルギーの利得が位相をそろえる動機になるとしても、前記の不確定性原理  $n \sim 1$ の制約をどう克服しているかである。実際、クーパー対を組むのは金属中の伝導電子であり、この数は固定されている。そのトリックは、図5に示された金属の電子状態においてフェルミ準位近くの電子の占有状況をあいまいにしまうことにある。そのためには、 $E_F$ の下にいる電子を「確率的」に $E_F$ の上にあげてしまえばよい。図5のグラフはエネルギー準位の占有確率を表したものであるが、正常状態では破線で示すように占有確率は $E_F$ で1から0へと不連続的に変化する。それを実線で示すようななめらかなものにするのである。 $E_F$ 近くの準位に電子がいるかいないか従って、その電子がクーパー対を組んでいるかいないかは確率的にしかわからない。これは、 $E_F$ の下の電子が $E_F$ の上に励起され、その結果、下の準位に、相対的に正に帯電した電子の孔(正孔)がつくられるというプロセスを想定していることになる。このプロセスは運動エネルギーの増大(損失)を招くが、そのプロセスが起こるのを $E_F$ の近くだけ( $k_B T_c$ 程度)に限れば、引力からのエネルギー利得を、損失を補って余りあるようにできる。1つの電子がもう1つの電子を捕えてクーパー対をつくる時、その置き土産として正孔が残される。その結果として、クーパー対の位相がそろうことになるのである。

最後に、クーパー対が分離すると何になるか考えよう。磁場により磁束(ボルテックス)が侵入したり、あるいは磁性不純物などにより超電導がコヒーレンス長より広い範囲で破壊された場合、クーパー対は単に元の2つの電子に分かれるだけである。一方、温度上昇やギャップ2より大きなエネルギー

ギーをもった光の照射によってもクーパー対は解離する。温度上昇が $T_c$ に達しない程度、あるいは解離するクーパー対の数が甚大にならない程度の光照射ならば、全体として位相がそろったコヒーレントな状態が保持される。この場合、クーパー対は2つの電子ではなく、もとの電子と、それが残した正孔とが混ざった電子と正孔が（量子力学的に重ね合わされた）粒子に分離することになる。これが準粒子と呼ばれているものである。準粒子は、電子でもなく正孔でもない粒子である。今、超電導体中に位相のコヒーレンスを乱さない正に帯電した「弱い」不純物が存在しているとす。準粒子がその不純物に近づくと、その電子成分が不純物に捕獲される。その時、準粒子の正孔成分は不純物のまわりをグルグル回ることになるであろう（図6）。低温走査型トンネル電子分光技術の発展により、現在では、このような準粒子の正孔/電子成分を直接観測できるようになった。<sup>1), 2)</sup>

参考文献

- 1) A. Yazdani *et al.*, Science 275,1767 (1997).
- 2) E. Hudson *et al.*, Nature 411, 920(2001).

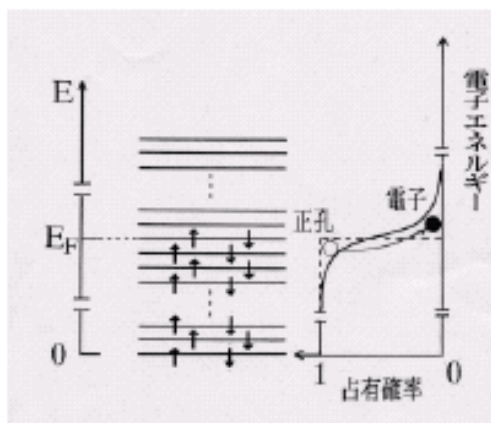


図5 金属（正常相）における電子構造と、各準位の占有確率（ $T=0$ 、破線）。超電導状態（ $T=0$ ）におけるクーパー対の占有確率を実線で示した。

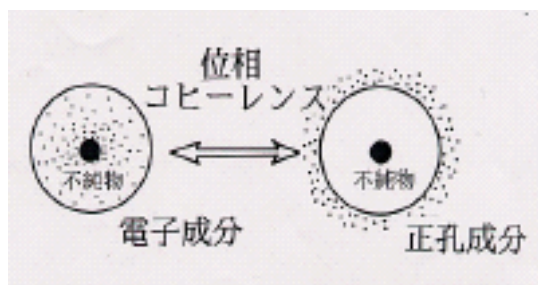


図6 「弱い」不純物に捕えられた準粒子。不純物により超電導秩序が破壊されない場合、すなわち位相のコヒーレンスが保たれる場合、不純物に捕えられた準粒子の電子成分につき従うように不純物のまわりを回転する正孔成分が観測される。



## 8. 超電導電流 - 位相の固さ

これまで、超電導ギャップはクーパー対の位相を「固く」と述べた。止むを得ず数式を使う事になるが、量子力学では、位相を持った荷電粒子が磁場の下で運動するとき、その粒子が運ぶ電流は、 $i = (q/m)(\hbar - qA)$ で与えられる。q は粒子の電荷、A は磁場を作るポテンシャル、は位相の空間変化を表している。単位体積に $n_s$ 個いるクーパー対が運ぶ電流密度jは、 $j = (2en_s/m)(\hbar - 2eA)$ となるが、超電導ギャップの存在により、磁場がかかっても位相の一様性が保たれるので、 $\nabla \cdot j = 0$ である。従って、超電導電流密度は $j_s = (-4e^2 n_s/m)A$ とAに比例することになる。この $j_s$ とAとの比例関係は、ロンドン方程式と呼ばれているもので、超電導体には磁場が $\lambda \sim (mc^2/n_s e^2)^{1/2}$ 程度の長さしか侵入できないというマイスナー効果を表すものである。 $\lambda$ は磁場侵入長あるいはロンドン長と呼ばれる長さで、多くの超電導体で $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ である。

磁場を超電導体内部から排除するというマイスナー効果をもたらしているのは、超電導体表面を流れる電流 $j_s$ である。この電流は、試料が超電導状態にある限り永久に流れ続け、しかもそれを駆動しているのは磁場で、電場（起電力）はどこにも存在しない。これがゼロ抵抗の本質である。針金に電流が流れるとその中心の周りに同心円状の磁場が発生する。この針金が超電導状態になると、マイスナー効果により磁場が針金の外に押し出されるが、磁場を排除する電流は針金の表面を針金に沿って流れる。これが超電導電流であり、針金の両端には電圧（起電力）が存在しない。ゼロ抵抗というのは、マイスナー効果の1つの姿なのである。\*

$\lambda$ の式及びロンドン方程式は、 $\lambda$ を決め、従って超電導電流を運ぶ能力を表すのはクーパー対密度 $n_s$ であることを示している。 $n_s$ は超電導ギャップと並ぶ超電導の基本量であることがわかる。（「その2」で記した様にはコヒーレンス長 $\xi = \hbar v_F / \Delta$ と結びついており、超電導には $\lambda$ と $\xi$ の2つの特徴的長さスケールがある）。

$n_s$ は、また別の意味ももっている。クーパー対の位相が揃うためには、その数がゆらがないと前に述べた。数のゆらぎは、その母数が大きければ大きい程起こり易い（母数が大きければ多少その数が変動しても系のエネルギー等に与える影響は小さい）。従って、 $n_s$ が大きい超電導体程、位相が一様に揃い易い、すなわち位相のゆらぎが起こり難いといえる。このことから $n_s$ は位相の「固さ」を表すパラメーターでもある。

\* 電気抵抗がゼロだからマイスナー効果が出てくるわけではない。例えば、不純物や欠陥を含まない理想的な金属は、絶対零度でその電気抵抗はゼロになる。しかし、 $T=0\text{K}$ でもマイスナー効果を示さない。電子の位相はバラバラであり、磁場が容易に侵入できるだけでなく、電場がなければ電流は流れない。

## 9. 高温超電導体の超電導ギャップ

以下、話を高温超電導に移す。すでに、§4で高温超電導ギャップの特徴、その異常な振舞を列挙した。

ここでは、それらをより具体的に述べることにする。先ず、前節（§7、§8）との関連で、高温超電導体での $\Delta$ と $n_s$ の意味を考える。

### 9.1 超電導ギャップと位相の固さ

高温超電導体のクーパー対では、電子が相手の周りをグルグル回っている（有限の角運動量をもつd波となっている）。通常の超電導体のクーパー対は角運動量ゼロ（s波）の束縛状態で、その重心を中心として、あらゆる方向に行き戻りする2つの電子を思い浮かべればよい。d波クーパー対の超電導ギャップは電子の運動方向により、ゼロから最大値 $\Delta_0$ まで変化するが、超電導状態を特徴づける（例えば $\Delta_0$ の大きさを決める）のは $\Delta_0$ である。高温超電導体では、予想通り、 $\Delta_0$ はかなり大きい値になっている。一方、クーパー対密度 $n_s$ は、その常電導状態のキャリアー密度から想像できるように、

通常の超電導体より小さな値になっている。高温超電導体の異常さの1つは、 $\Delta$ と $n_s$ の役割が入れ替わっているようにみえることである。それを議論するために $n_s$ の次元を  $\Delta$ に合わせる。 $n_s$ に対応するエネルギーはクーパー対のプラズマ振動エネルギー  $\omega_{ps} \sim (n_s e^2 / m)^{1/2}$ である。通常の超電導体では  $\Delta < \omega_{ps}$  であるのに対して、高温超電導体では、特にそのアンダードープ域においては上記の関係が逆転している ( $\Delta > \omega_{ps}$ )。超電導臨界温度  $T_c$ に注目すると、通常の超電導体では  $T_c$ と  $\Delta$ の間に比例関係 ( $T_c \sim \Delta$ ) が成り立っているのに対して、高温超電導体で  $T_c$ は、むしろ  $n_s$  にスケール ( $T_c \sim n_s$ ) していることが実験で確認されている。この実験事実を上記の  $\Delta$ と  $\omega_{ps}$ との大小関係に対応させると、次のような推論が成り立つ。

温度を上昇させて超電導状態がどのように壊れてゆくかを考えてみる。通常の超電導体では  $\Delta < \omega_{ps}$  なので位相は十分に「固い」。それに比べてクーパー対の束縛「力」( $\Delta$ )が弱いため、温度上昇により破壊されるのはクーパー対ということになる。クーパー対が完全に解離する温度が  $T_c$ である。高温超電導体の場合 ( $\Delta > \omega_{ps}$ )、弱いのは位相を揃える「力」( $\omega_{ps}$ )である。温度上昇により位相コヒーレンスが破壊されるが、対はそのまま残る可能性が大きい。対は残っても位相が揃わなくなるためマイスナー効果すなわち超電導電流が消える事になる。その温度が高温超電導体の  $T_c$ であり、従って  $T_c$ は対よりも位相すなわち  $n_s$ に支配されているというのが最近の考え方である。

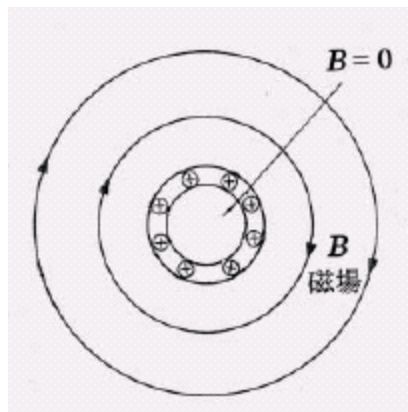


図7 超電導線の断面。電流と磁場の分布を示す。  
超電導電流は銅線の表面を紙面に向かって流れ、内部の磁場を排除している。

### 9. 高温超電導体の超電導ギャップ

低温超電導体のエネルギーギャップと比べたとき、高温超電導Cu 酸化物のギャップの特徴は、(1) d波ギャップ(低温超電導体はs波であり、最近話題のMgB<sub>2</sub>やC<sub>60</sub>のギャップもs波と考えられている。)(2) ギャップの大きさ(最大値  $\Delta_0$ )と  $T_c$ との間に比例関係が成立していない。(低温超電導体では  $2\Delta_0 = 3 \sim 5k_B T_c$ )。(3)  $\Delta_0$ の大きさが  $T_c$ 以上の温度でもゼロにならない ( $T > T_c$ で超電導性を失っても有限のギャップが残っている。これを「擬ギャップ」現象と呼んでいる)。(4) 超電導の凝縮エネルギーUとギャップの大きさ  $\Delta_0$ との間の関係も、 $U \sim \Delta_0^2$  (§6参照)のような単純なものになっていない。高温超電導体の  $T_c$ 、 $\Delta_0$  及びU がドーピング量xとともにどのように変化しているかを図8に示した。 $T_c - x$ 曲線が、あるxで  $T_c$ のピークをもつことは良く知られているが、実験で決定された  $\Delta_0$ は単調に減少する。 $\Delta_0$ の値に幅がついているのは、実験手段により、その値が多少異なっている他に、1つの試料(1つのx)中でも、その値が「本質的」にバラついている可能性があるからである。 $T_c$ のピークの左側では、 $T_c$ が下がる程、 $\Delta_0$ 大きくなるという傾向がみられる。同様に、Uも  $\Delta_0$ が大きくなると急激に減少している事がわかる。全く、低温超電導(すなわちBCS理論)の常識があてはまらないのである。何故このような非常識な振舞をしているのか、その答は高温超電導メ

カニズムに密接に関係しているであろうが、未だ答を明確に記述できる段階には至っていない。ここでは、上記の特徴のうち、d波超電導ギャップとギャップ  $\Delta_0$  の大きさに絞って、それらが「超電導特性」に与える影響について述べることにする。

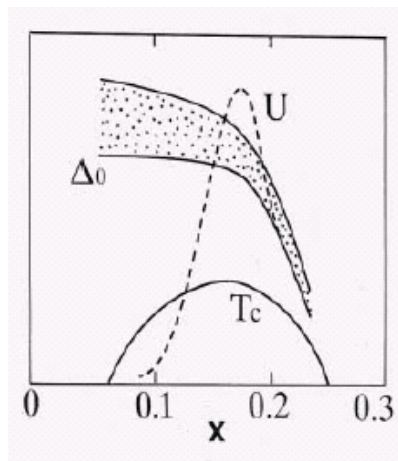


図8 高温超電導体の臨界温度 $T_c$ と超電導ギャップの大きさ  $\Delta_0$  のドーピング(x) 依存性。超電導凝縮エネルギーUのx 依存性も併せて破線で示す。

## 9.2 d 波超電導ギャップとデバイス応用についてのコメント

s波ギャップと違って、d波ギャップはクーパー対を組む電子の運動方向（運動量）によって、その大きさが異なる。ある方向に対してはギャップの値がゼロになってしまう（ギャップの節という）ので、 $T_c$ より充分低温でもクーパー対の一部は壊され、準粒子が励起されることになる。図9の4つ葉のクローバーで示したのがd波ギャップの大きさの運動量依存性である。2次元の運動量 ( $k_x$ ,  $k_y$ ) に対応したギャップの大きさは、原点からの矢印の長さに比例する。s波ギャップではクーパー対をつくる2つの電子は、あらゆる方向に互いに行きつ戻りつしているが、角運動量の大きなd波クーパー対では、電子が互いの周りを高速で回転して、電子同士が出会うことによって生ずるクーロン斥力を避けようとしているのである。したがって、s波の場合は、クーパー対の半径（2つの電子の平均距離）がコヒーレンス長  $\xi_0$  に等しかったのに対して、d波では、クーパー対の半径は  $\xi_0$  よりはるかに大きくなってしまっている。これは、d波では超電導ギャップが実質的にゼロとなっているためである。

超電導のデバイス応用は有限の超電導ギャップを利用したものが多い。デバイスの動作特性、熱雑音に対する安定性の度合を測るのに、 $I_c R_n$ 積というパラメータが用いられるが（例えば「超電導 Web21」2001年8月号「SFQ ワークショップ報告」鈴木克己）、 $I_c R_n$ はギャップの大きさに比例する量である。では、実質ゼロギャップのd波高温超電導体はデバイス応用に向かないのであろうか？ 答は否である。デバイスが高温超電導体のc軸積層構造をとる限り、ギャップゼロの部分避けることができるのである。その理由は、高温超電導体の結晶構造とCu原子の価電子軌道が図9と全く同じ形のd軌道であることにある。電子がc軸方向にCuO<sub>2</sub> 面間をホッピングする確率 $t_c$ は電子の運動量 ( $k_x$ ,  $k_y$ ) に依存し、ギャップがゼロになる方向の運動量に対しては $t_c$ がゼロになるのである。ある運動量(域)の電子の面間のホッピングを許さないという意味で、このことを「フィルター効果」と呼んでいる。このフィルターは結晶構造に多少依存しており、YBaCuO系及びHg1201、Tl1201においては、 $t_c$ は図9のd波ギャップと類似の運動量依存性を示す。従って、最もギャップが大きくなる運動量に対応する電子が最も大きな $t_c$  をもち、フィルター効果が有効に働くと考えられるのである。これに対して、LaSrCuO系やBi系物質では、ギャップの節方向に対して $t_c$ がゼロになるものの、ギャップ最大方向に対しても $t_c = 0$ であり、従って、ギャップの大きさが相対的に小さい部分が面間のホッピングに寄与す

ることになる。この「フィルター効果」を考えることは、デバイスの設計に多少役立つであろう。

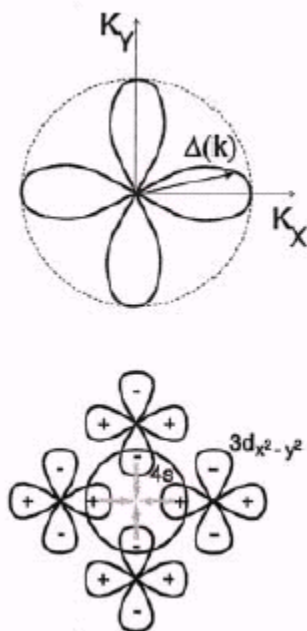


図9 d波超電導ギャップの面内運動量 ( $k_x$ ,  $k_y$ ) 依存性。  $k_x = \pm k_y$  の対角線方向ではギャップがゼロになっている。下の図は電子の面間ホッピングの「フィルター効果」を表している。電子が1つの層から隣の層へホッピングする際、電子に占有されていないCu4s軌道を経由する。この4s軌道と隣接する4つのCu原子のd軌道との重なりがホッピング確率を与えており、重なり具合はd軌道の波動関数をコピーしたものになっている。

### 9.3 超電導ギャップの大きさ - 常温超電導の可能性

図8はギャップ( $\Delta_0$ )のドーピング依存性を模式的に描いたもので縦軸のスケールを示していない。最も多くの研究が行われているBi2212では、 $\Delta_0$ は最大30~40meV程度であると報告されている。しかし、最近のSTMの実験で、局所的には更にギャップの大きな領域が試料にあることがわかってきた。実際には、 $\Delta_0 \sim 100\text{meV}$ もの領域が存在することがわかっているが、この部分では位相のコヒーレンスが壊れており、「擬ギャップ」領域とでも呼ぶべき部分である。ギャップ $\Delta_0$ には長さのスケール(コヒーレンス長) $\xi_0 \sim \hbar v_F / 2\Delta_0$ が付随しており、 $\Delta_0 = 100\text{meV}$ に対応する長さは10Å以下になる。このような短距離では、クーパー対の位相のコヒーレンスが保持できないのであろう。現在までに観測された最大の「超電導」ギャップは $\Delta_0 = 50 - 55\text{meV}$ である。

以下、空想的な話で本連載を終了する。もし、 $\Delta_0 = 50\text{meV}$ のギャップを持つ様な超電導体が存在したとしたら、その $T_c$ は何度であろうか? d波ギャップに対してもBCS理論は適用でき、 $T_c$ と $\Delta_0$ との関係は $2\Delta_0 \sim 4k_B T_c$ で与えられる。従って、 $\Delta_0 = 50\text{meV}$ に対応する $T_c$ は、 **$T_c = 300\text{K}$  (常温超電導)**になるのである。しかし、現実の物質では $T_c$ は90K程度でしかない。高温超電導体では $n_s$ が小さいため位相が固くない。折角、大きな $\Delta_0$ (すなわち強いクーパー対の束縛力)をもっているも、大きな位相ゆらぎのため、位相が揃い難く、 $T_c$ が低く押さえられてしまうという見方がある。事実、 $T_c$ は $\Delta_0$ の大きさではなく、位相の固さ $n_s$ により決定されているようにみえる。位相を固くするには、 $n_s$ すなわちドーピング量 $x$ を増加させればよい。しかし、 $T_c$ はある $x(n_s)$ で飽和し、更なる $x(n_s)$ の増加

に対しては再び減少に転じてしまうのである。この過剰ドーピングによる  $T_c$  の減少の1つの理由は、 $\rho$  の値の減少である(図8)。従って、ドーピング量を変化させるだけでは  $T_c$  の上昇に限界がある。

すでに知られている  $T_c$  上昇の方策の1つは  $\text{CuO}_2$  面の枚数を3枚以上に増やすことである。 $\text{CuO}_2$  面3枚ないし4枚の物質では、外側の  $\text{CuO}_2$  面はやや過剰ドーピング、内側の  $\text{CuO}_2$  面は過少ドーピングとなっていることがわかってきた。位相の固い部分とギャップの大きい部分を空間的に隔てることにより、物質全体として固い位相と大きいギャップを実現していると考えられる

$\text{Cu}$  酸化物は、そのギャップの巨大さから、常温超電導の可能性を秘めているといえる。 $\text{MgB}_2$  の超電導ギャップの大きさは小さく、 $T_c = 117\text{K}$  が実現したとされている  $\text{C}_{60}$  FET の超電導ギャップも  $2 \sim 4k_B T_c$  程度であると聞いている。 $\text{Cu}$  酸化物が現段階では唯一、常温超電導体の可能性を有しているといえるであろう。

[超電導 Web21 トップページ](#)