

高温超伝導にフォノンはいらない!?: プラズモンの重要性

高田 康民 (東京大学物性研究所 106 東京都港区六本木 7-22-1)

§1. はじめに

このような砕けた表題で高温超伝導機構の解説をせよとの依頼であるが、私が意図した事のまだ僅かしか出来ていないこの段階での主張が何程説得力があるか不明なので、当初はどうするか迷った。しかし、諾否を言う前に、まず銅酸化物に対する研究の現状解説^{1,2)}を読み直し、読者に新視点を示せるかどうかを調べた。その結果、これ迄あまり触れられていない重要な事があった。副題はそれを一言で示している。尚、文献 1, 2 での解説を正統的と呼べば、このような動機でのこの記事は今のところ異端的であり、むしろ、その立場を強調した事をお断りしておく。

§2. 何が問題か

銅酸化物に対する実験からは、超伝導転移温度 T_c より上での常伝導相は通常の金属とは違う異常な性質を色々持つが、超伝導相は T_c が異常に高い点を除けば普通の超伝導体の性質を示す事が知られた。多くの方は常伝導相の異常さの中に高い T_c の鍵を探そうと、その物性を再現する模型の構築を急いでいる。勿論、これが簡単ならそれをやるに越した事は無いが、ここ数年の混乱ぶりはそれが容易でない事を明瞭に示す。実際、簡単過ぎる模型ではすぐ馬脚を露わすし、といて屋上屋を架す模型では模型の意味がない。そもそも高温超伝導の基本的機構が常伝導相の異常性に関連するとは限らない。

翻って、フォノン機構とされる通常の超伝導体を考えよう。この範疇の物質でも、その常伝導相の性質が全て分かっている訳ではなく、奇妙な性質を持つものも多い。(ある意味で、全ての物質はそれぞれに個性的で奇妙である。) しかもその奇妙さとフォノンが結びつく事は希で、普通は常伝導相の性質だけでフォノン機構だと決められない。では、何故それらの超伝導をフォノンによると考えるのか。鍵は同位体効果のある超伝導体の存在で、それ故、フォノンが超伝導を引き起こしうる事が分かる。又、Eliashberg 理論での解析からフォノン機構での T_c の大体の上限値 T_c^{\max} が分かる。ところで、フォノンは全ての物質に存在する普遍的なものなので、もし T_c が T_c^{\max} より小さく、超伝導の性質が BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) 理論 (或いは強

結合の取扱いの Eliashberg 理論) で説明されるなら、きちんとした同位体効果が無くてもフォノン機構とされて来た訳である。

これを教訓とすれば、銅酸化物でも超伝導相を第一に考えるべきである。然るに、この相は Eliashberg 理論で説明可能な性質を持つので、大枠はこの理論でよからう。ただ T_c はフォノン機構での T_c^{\max} を多分越えるので、Eliashberg 理論の枠内にこれ迄見落とされてきた高温超伝導の基本的機構があるのだろう。その機構の鍵は T_c を何か適当な物理量 (フォノン機構ではイオン質量であった) の関数として表すと得られるのだろう。

この観点から最近の植村等の研究^{3,4)}は高く評価される。彼らはミュオンスピン回転緩和法 (μ SR) により磁場侵入長 λ を測り、超伝導電子濃度 n_s と有効質量 m^* の比を求めた。 μ SR の特徴は常伝導相でのキャリア数ではなく n_s の

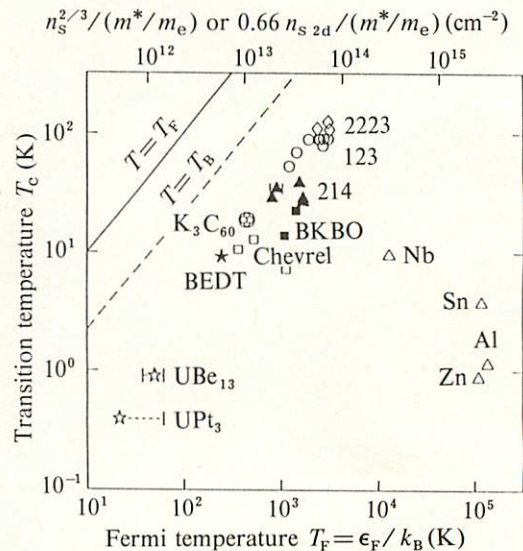
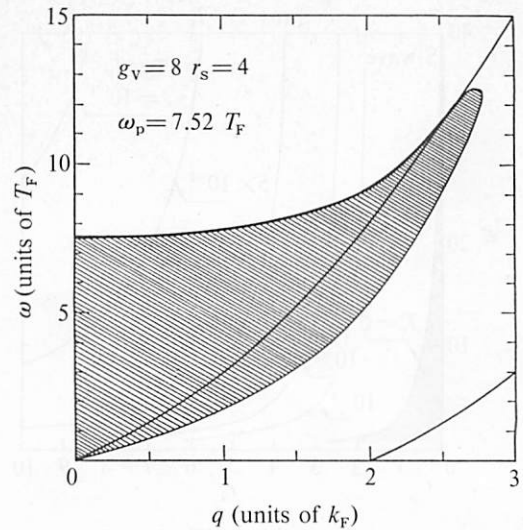


図1 いろいろな超伝導体における超伝導転移温度 T_c とフェルミ温度 T_F との関係。ここで (2223) は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}, \text{Pb})_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, (123) は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, (214) は $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, BKBO は $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$, Chevrel は PbMo_6S_8 , LaMo_6Se_8 , LaMo_6S_8 等のシェブレル化合物, そして BEDT は $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ の有機化合物を示す。尚、 T_B は有効質量 $2m^*$ で密度 $n_s/2$ の理想ボーズ・ガスのボーズ・アインシュタイン凝縮温度 (Y. J. Uemura, et al.: Nature 352 (1991) 605 より転載)。

図2 (q, ω) 平面での $g_v=8, r_s=4$ の電子ガスの RPA での励起スペクトル。実線で挟まれた部分が個別励起領域であり、太実線がプラズモンの分散関係を表す。斜線部分で電子間有効相互作用は引力的である。尚、 k_F はフェルミ波数、 ω_p はプラズマ・エネルギー。



情報を直接得られる点にある。さて、 λ とコヒーレンス長 ξ などの情報を組み合わせると超伝導電子系のフェルミ温度 T_F (正確には、1 電子当たりの平均的運動エネルギーの大きさ) が見積もれる。彼らはこの T_F に対して T_c をプロットして (図 1), 銅酸化物だけでなく, BKBO, アルカリ金属添加の C_{60} , シェブレル系, 更に T_c は低いが一風変わった超伝導を示す有機超伝導体と重フェルミオン系が全て, 従来のフォノン機構の超伝導体とは違う一つのグループを形成する事を示唆した。このグループでは, T_F が数十から数千度 K と小さく, T_c は細かく見れば物質の個性があるが大局的には T_F に比例し, 比例係数は約 0.04 という普遍性を持つ。尚, 各物質群でドーピング量を変えて T_F を増すと T_c は飽和し, やがて減少する。この研究は高温超伝導の基本的機構は案外普遍性を持ち, それは T_F の小さい低密度領域で重要になる事を暗示した。

§3. 気になる事

それでは, Eliashberg 理論の枠内で何を見落としているのだろうか。この理論では T_c は

$$\Delta(k, i\omega_n) = -T_c \sum_{\omega_n'} \sum_{k'} I(k, i\omega_n; k', i\omega_n') G(k', i\omega_n') \times G(-k', -i\omega_n') \Delta(k', i\omega_n') \quad (1)$$

のギャップ方程式を解いて得られる。ここで $\Delta(k, i\omega_n)$ は波数 k スピン \uparrow の電子 (その裸の分散関係を ϵ_k とする) と $-k \downarrow$ の電子とのペアリングを表すギャップ関数, ω_n は松原振動数, I は既約な電子間有効相互作用, G は 1 電子グリーン関数で, その自己エネルギーは

$$\Sigma(k, i\omega_n) = -T_c \sum_{\omega_n'} \sum_{k'} \frac{V(k, k')}{\epsilon(k, i\omega_n; k', i\omega_n')} \times \lambda(k, i\omega_n; k', i\omega_n') G(k', i\omega_n') \quad (2)$$

で計算される。尚, $V(k, k')$ は結晶中での裸の長距離クーロン相互作用で, $k' \rightarrow k$ では $4\pi e^2 / \epsilon_0 (k-k')^2$ となる (ϵ_0 は内殻電子による静的誘電率) が, フォノン機構では I や誘電関数 ϵ , 固有バーテックス関数 λ にフォノンを交換する項も含める。 ($k_B = \hbar = 1$ とする。)

さて, 普通に Eliashberg 理論と言え, 式 (1) で k' の和を簡略化してフェルミ面での状態密度を用いて定義した電子格子相互作用定数 λ_{ph} と電子間擬斥力定数 μ^* による議論を指す。もし T_c/T_F が 10^{-4} 程度以下で ξ が長く, 対形成がフェルミ面近傍に限られるなら, これで十分であろう。又, たとえ高温超伝導体のように T_c/T_F が大きく, ξ が k_F^{-1} (k_F はフェルミ波数) の数倍で対形成はフェルミ球全体に及ぶ時に k' の和を真面目に取っても, それによって定性的に新しい寄与が何もなければ, 簡略化した計算で

の T_c で余り間違いは無かろう。しかし, これでは $T_c \approx 100$ K の説明が出来ない。

ところで, 私は式 (1) のこの簡略化に関して気になる事がある。それをフォノンを含まない電子ガスを例として説明しよう。(もし高温超伝導機構がクーロン斥力に由来する普遍的なものなら電子ガスでも現れるはずである。) 最も簡単に RPA (乱雑位相近似) を取ると, I と $V\lambda/\epsilon$ とは共に RPA での誘電関数で遮蔽されたクーロン相互作用 $W(q, \omega)$ になる。すると, 式 (2) の Σ には重要な寄与が二つある。⁵⁾ 一つは G の極からで, これは図 2 に示す個別励起領域からのもの (遮蔽された交換効果の寄与) である。もう一つは W の極からで, 動的なプラズモンの寄与 (クーロン・ホール寄与) である。さて, 式 (1) の積分の構造も式 (2) のそれと全く同じなので, これら二つの寄与があるはずだが, 式 (1) の簡略化された取扱いでは後者が考慮されていない。もっとも, 通常のフォノン機構ではフォノンは個別励起領域にあるので, この簡略化が悪いとは思えない。又, この時クーロン力は静的遮蔽を受け, その符号は正なので超伝導に効かない。しかし, クーロン・ホールに対応する寄与は動的効果であり, たとえ V が正でもオーバー・スクリーニングの結果, W は図 2 の斜線部分で負になる。(即ち, この振動数で振動する電子間には引力が働く。) これ迄無視されてきた, この動的なプラズモンによる電子対形成 (プラズモン機構) の可能性が気になる。定性的には, もし T_c が T_F よりずっと小さなエネルギー・スケールで決まるのなら, プラズモンのエネルギー ω_p は T_F 程度以上なのでこの効果は無視できようが, 対形成がフェルミ球全体に及べばとても無視できまい。しかもプラズモンは全ての荷電粒子系に存在する普遍的なものなので, 図 1 に示される普遍的な T_c と T_F の関係の説明に都合がよい。

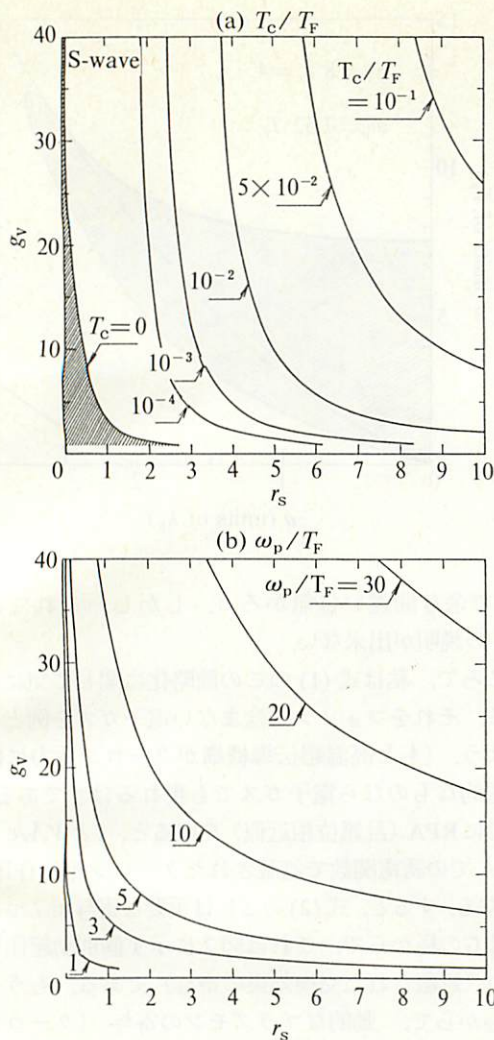


図3 (r_s, g_v) 平面における多谷電子ガスでの (a) s波超伝導の T_c/T_F と (b) ω_p/T_F 尚、超伝導の解が無い部分を斜線で示した。

が、少なくとも $g_v \geq 2$ では常に s 波が安定である。) 又、この超伝導は ξ が短く、特に仮想的に $g_v \rightarrow \infty$ とすると $\xi \approx 2 k_F^{-1}$ となり、そのため T_c は質量 $2m^*$ で密度 $n_s/2$ の自由ボーズ系のボーズ・アインシュタイン凝縮温度 T_B に近づく。その様子は T_c と T_F の関係を示した図4から読み取れる。尚、 T_c/T_F は g_v や r_s に対して単調増加だが、 T_F が減少するため T_c 自体はピークを持つ。即ち、ある一つの物質で T_F を変えると T_c に極大値がある。しかし、その極大値自身は物質を変えると m^*/ϵ_0^2 に比例して原理的には幾らでも大きくできる。それにしても、図1の結果と図4のそれとの定量的な迄の一致は印象的である。

§5. 何が起きているのか

この計算結果を物理的に考えよう。図3(a) と (b) を見比べると、 ω_p/T_F が大きい程この超伝導には有利なようである。これは運動エネルギーよりも相互作用エネルギーが大きい方がよいという事であるが、後者の強い低密度極限で電子ガスは g_v によらずに Wigner 格子を形成する。それなら、この格子状態は超伝導の芽を含むのだろうか。Wigner 格子を組む各電子は格子点を中心に $\omega = \omega_p/\sqrt{3}$ の振動数で零点振動する。⁷⁾ 電子密度を増すと他の電子が考えている電子の領域に入り始める。すると、電子に対する単振動のポテンシャルが弱まるので ω は小さくなる。そして、 ω が T_F 程度になる前に電子は格子点から離れて動き始め、Wigner 格子は融ける。しかし、この時 $\omega_p > \omega > T_F$ なので、図2から示唆されるように、 ω で振動している電子間には引力が働き、対形成が可能になる。相図では

§4. 確かな事

まずプラズモン機構の超伝導を確立しよう。そのために縮退半導体でよく議論される多谷電子ガスを考える。⁶⁾ 即ち、伝導帯 ϵ_k が等価な g_v 個の極小点を持つ時、各極小点の周りで ϵ_k を2次まで展開して有効質量 m^* の g_v 個の谷を形成し、各谷はお互いに独立と見なし、裸の相互作用として谷内及び谷間の直接のクーロン相互作用 $4\pi e^2/\epsilon_0 q^2$ のみを取り入れる。 $g_v=1$ の通常の電子ガスでは有効相互作用の正確な計算は難しいが、 g_v が大きいと g_v^{-1} を展開パラメータとして I, ϵ, λ に対する理論が構築できる。その展開の第1項はRPAであり、式(1)(2)をこれ以外の近似なしに数値的に解くと、電子密度パラメータ $r_s \equiv m^* e^2 / 0.52 \epsilon_0 (3\pi^2 n_s)^{1/3}$ が小さい時は正確な答が得られ、又、 r_s が多少大きくても g_v が大きいとそう悪くない答が得られる。得られた T_c/T_F を図3(a)に示す。 $g_v \geq 2$ では $r_s < 1$ というRPAが正しい領域で超伝導解が見つかり、プラズモン機構のs波超伝導出現が確定した。(s, p, d波の計算をした

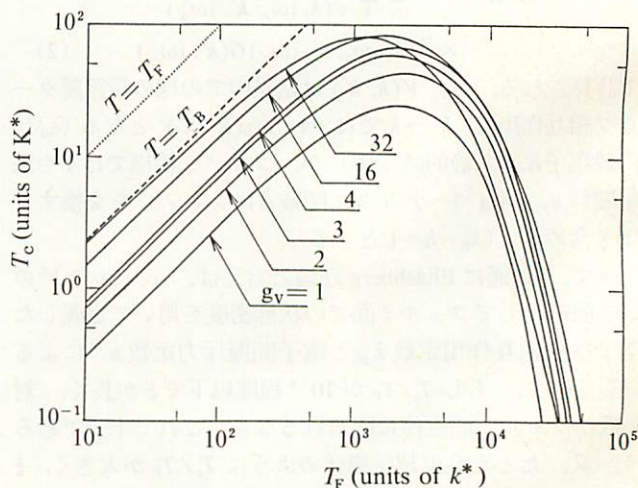


図4 T_F の関数としての多谷電子ガスでの s 波超伝導の T_c . T_B は図1と同じもの。温度の単位は $m^*/m_e \epsilon_0^2$ でスケールされた有効ケルビン (K^*)。但し、 m_e は自由電子の質量。

Wigner 格子状態に隣接する超伝導発現という事になるのか。

同じ事をクーロン・ホールを使って説明しよう。Wigner 格子での零点振動を電子を中心として見ると、電子に伴うクーロン・ホールは重く、その中心が必ずしも元の電子と一致していない事が分かる。この状況は殆ど格子を形成しかけている電子系でも局所的には変わらない。この時、電子1個が T_F のエネルギーで動けても、電子の集団運動が絡むクーロン・ホールが動くには ω_p のエネルギーが必要で、 $\omega_p \gg T_F$ だと電子が動いた後も暫くはクーロン・ホールが残る。ところで、元の電子がいなくなったクーロン・ホールはすぐ隣の電子にとって強い引力の中心になってそれを引きつけ、 ξ の小さい対形成が可能になる。

尚、 g_v が1より大きい事は $\omega_p \gg T_F$ の状況を容易に作り出すのに役立つが今の機構に本質的ではない。系の次元性も本質的でない。又、 $\omega_p \gg T_F$ のような高エネルギー過程で対形成される状況なので、普通にフォノンを加えて計算しても T_c は余り変化がない。更に RPA より進んだ近似をしても、高次の項の T_c への寄与は余り重要ではない。実際、 $g_v=1$ の時に種々のバーテックス補正を加えて計算した⁸⁾が、 $r_s > 10$ では得られた T_c は RPA のそれと余り変わらない。

§6. まとめと今後

高温超伝導の基本的機構としてプラズモン機構を提案した。これは低密度電子系での普遍的機構であり、得られる T_c は実験と定量的に一致する。尚、これは長距離クーロン力に起因する ξ の小さい電子対を作るが、短距離のフォノン交換力に起因する長い ξ を持つフォノン機構とは対照的である。今後は物質ごとの個性に興味がある。そのため、電子ガスではなく第一原理から計算されたバンド構造に基礎を置きたい。又、フォノンとの競合も詳しく知りたい。更に $\omega_p \approx T_F$ の場合、バーテックス補正が問題になり、ここでは p 波対の出現も予想される。又、今のように ξ の小さい超伝導における不純物の効果の研究も重要である。

参考文献

- 1) 固体物理 25 (1990) No. 10—高温超伝導特集号。
- 2) Phys. Today 44 (1991) No. 6—Special Issue: High-Temperature Superconductivity.
- 3) Y. J. Uemura, *et al.*: Phys. Rev. Lett. 66 (1991) 2665.
- 4) Y. J. Uemura, *et al.*: Nature 352 (1991) 605.
- 5) L. Hedin: Phys. Rev. 139A (1965) 796.
- 6) Y. Takada: J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 238.
- 7) D. バインズ著、大槻義彦・三沢節夫訳：固体における素励起 (吉岡書店, 1974) p. 96.
- 8) Y. Takada: Phys. Rev. B 37 (1988) 155.

最近の研究から

半導体超格子のワニエ・シュタルク局在状態とその共鳴

中山正昭 <大阪市立大学工学部 558 大阪市住吉区杉本 3-3-138>

田中 功 <大阪市立大学工学部 558 大阪市住吉区杉本 3-3-138>

藤原賢三 <三菱電機株式会社中央研究所 661 兵庫県尼崎市塚口本町 8-1 >

1. はじめに

半導体超格子が提案されて以来、¹⁾ いわゆる超薄膜ヘテロ構造の研究はめざましい発展を遂げてきた。その結果、電子・正孔波動関数に対する多様な量子効果が我々の身近なものとなり、かつては夢であった物性の設計・制御が現実のものとなった。これまでの研究を振り返ると、波動関数が量子井戸層に局在化した準2次元電子・正孔系が主な対象となっていたが、ごく最近、半導体超格子において、

超格子全体に展開している波動関数が電場によって局在化するという現象 [Wannier-Stark (WS) 局在] が注目を集めている。^{2~11)} この現象は、結晶中のプロホ電子を対象として、約30年前に Wannier がシュタルク階段準位の形成と共に予言したものであるが、¹²⁾ 半導体超格子を試料として初めて明確に観測された。³⁾ 本稿では、WS 局在について解説した後、筆者らが行った WS 局在状態とその共鳴に関する電場変調反射分光法による実験結果と伝達マトリク