

## 高温超伝導体の熱容量をめぐって

藤田敏三

(平成5年10月18日受理)

## On Heat Capacity of High Temperature Superconductors

Toshizo Fujita

(Received October 18, 1993)

After brief summary of typical heat capacity for conventional superconductors, anomalous heat capacity of high- $T_c$  cuprates are reviewed. As compared with conventional superconductors, the cuprates show distinctive features in various aspects. Discussion is addressed especially to the effects of thermal fluctuation at  $T_c$ , temperature dependence of heat capacity in connection with symmetry of Cooper Pairs, and anomalies in low-temperature heat capacity.

## 1. はじめに

医学の分野では最近、X線CT、MRI、超音波、内視鏡など先端医療技術が進歩して、人体の局部を直接見ながら治療できるようになってきた。これに対し、従来からの触診、打診、聴診、検温などは間接的で、診断に医師の経験と勘が最も要求される診察技術である。しかし、これらは苦痛や発熱など患者の自覚症状を客観化し、定量化する単純で素直な方法で、多くの内科診療の出発点として欠かせない基本技術である。

物質科学の分野における熱測定をはじめとするマクロな測定も、特定の情報に的を絞ってX線や中性子を使ったりNMRなどの共鳴法を用いるミクロな測定にくらべ、現象に密着した古典的方法であるが、研究の出発点となる基礎データを提供してくれる必須の基本技術である。しかも、その測定結果の解析には、広範囲の経験に基づいた専門知識を必要とする点でも内科診療と通じるところがある。とりわけ、熱容量は、内部エネルギーの

変化に関する情報、もう少し正確に言えば、あらゆる種類の内部自由度とその励起の状況をひっくりかえりて含む物理量であり、多くの情報を含んでいるがために、かえってその解析方法が単純ではなく、経験の要る基本量でもある。

たとえば、熱容量の温度変化に異常を観測すれば、物性に何らかの変化が起こったことは確実に言える。熱容量はバルクな性質を反映するから、まともな試料ならば、微量の不純物に起因する異常だといって、無視することはできない。しかし、それだけでは、その異常が電子系に変化が起きたのか、格子系に変化が起きたのか、磁気的異常なのか、伝導現象の異常なのかについては、何も答えていない。この状況は、ちょうど、体温の異常な変化を見たときの医師の場合と似ている。患者の身体に何か異常があることは明瞭であるが、それだけでは、具体的な病名を特定するには至らない。ところが、名医ならば、体温の変化のわずかな特徴も見逃さずにとらえて、患者の表情をも参考にして、大方の見当をつけてしまう。熱容量の実験家も、物質についての深い知識をもとに、実験値の温度依存性の特徴を的確にとらえて、ある程度のことが言えなくてはプロの仲間入りはできない。

しかし、名医が正しい診断をくださるのは、数多くの

広島大学理学部物理学科: 〒724 広島県東広島市鏡山1-3-1  
Department of Physics, Faculty of Science, Hiroshima University, 1-3-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 724, Japan

症例を経験しているからであるが、もし全く新しい病気であればどうであろうか。いかに名医であれ、簡単には正しい診断は無理であろう。まずは既知の症例に類似の特徴を探し、違いを把握することから始めることになる。前置きが長くなってしまったが、実は、高温超伝導体の本性がまだとらえられていない段階で、その熱容量の振る舞いを議論するのは、まさに新しい病気に対面した内科の診察にそっくりなのである。まずは、従来の超伝導体における熱容量の振る舞いをもとに、実験結果を比べて、ああでもないこうでもないといった議論することになる。あとで振り返ってみれば見当違いのことも多いかもしれない。しかし、信頼できる試料で測定した熱容量ならば、逆に居直って、「この振る舞いが説明できないようでは、いかなる理論も正しいとは言えない」と胸を張って主張することもできる。まあ、基礎データとは、そんなものであろう。まだ全体を把握できないが、暗闇にともした一点の灯りを頼りに闇を窺っているようなこの段階が、本当は研究としていちばん面白い時期かも知れない。

## 2. 金属系超伝導体の熱容量

熱容量  $C$  は、実験的には温度  $T$  を  $1\text{K}$  だけ上げるのに必要な熱量として求められる。熱力学的には、エントロピー  $S$  の温度微分をもちいて

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} \quad (1)$$

と定義されている。したがって、熱容量は、エントロピーすなわち生き残っている自由度についての情報を与えてくれる量である。十分低温になると、 $S$  だけでなく  $C$  もゼロになることは、熱力学の第3法則の教えるところである。すなわち、低温熱容量の研究は、温度の低下とともに自由度がどのように死んでいき、秩序がどのように発達していくか、その過程を調べる研究である。式(1)のように、 $C$  は  $S$  の温度微分を含んでいる。その微分を体積一定で行った(定積条件で測定した)ものを定積熱容量  $C_V$ 、圧力一定で行った(定圧条件で測定した)ものを定圧熱容量  $C_p$  と一般的には区別されるが、金属の場合、体積変化が小さいので通常  $C_V = C_p$  となって、とくに区別をする必要はない。

よく知られているように、金属の熱容量  $C_n$  は電子系と格子系の寄与から成る。単純な金属の場合、伝導電子の熱容量は温度  $T$  に比例する。これは、フェルミ準位  $E_F$  近傍の状態密度  $N(E)$  が有限で、ほぼ一定と見なせるようなフェルミ粒子系の熱容量に一般的特徴である。一方、デバイ・モデルで近似できるような格子の熱容量は、低温で  $T^3$  に比例する。したがって、単純な金属の低温熱容

量は全体として、

$$C_n = \gamma T - \beta T^3 \quad (2)$$

と表現できる。ここに現れる電子熱容量係数  $\gamma$  と格子熱容量の係数  $\beta$  は、それぞれ理論計算により

$$\gamma = \frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 N(E_F) = 4.7141 N(E_F) \quad [\text{mJ/K}^2\text{mol}] \quad (3)$$

$$\beta = \frac{12}{5} \pi^2 ZR \Theta_D^{-3} - 1.9437 \times 10^{-6} ZR \Theta_D^{-3} \quad [\text{mJ/K}^4\text{mol}] \quad (4)$$

で与えられている。したがって、金属の低温熱容量を測定して、 $C_n/T (= \partial S/\partial T)$  対  $T^2$  のグラフを描けば直線が得られる。その切片  $\gamma$  からフェルミ準位における伝導電子の状態密度  $N(E_F)$  [state/eV·spin·atom] が、また勾配  $\beta$  から格子のデバイ温度  $\Theta_D$  [K] が求められる。ただし、 $k_B$ ,  $R$ ,  $Z$  は、それぞれボルツマン定数、気体定数、1分子の構成原子数である。

Fig.1に、金属系超伝導体の低温熱容量を実線で模式的に示す。超伝導転移温度  $T_c$  以上の常伝導状態における熱容量の振る舞いは、通常の金属と同様であるが、 $T_c$  およびそれ以下の温度での振る舞いが全く異なる。まず、 $T_c$  で熱容量は不連続的にジャンプする。従来の超伝導のマイクロな起源を説明したBCS理論によると、この有限な熱容量のジャンプ  $\Delta C$  は、 $T_c$  における常伝導状態の電子熱容量  $\gamma T_c$  との間に、つぎのような関係がある。

$$\Delta C = 1.43 \gamma T_c \quad (5)$$

BCS理論では、超伝導の担い手はクーパー対と呼ばれる電子対であり、その電子対形成に必要な引力は格子振動

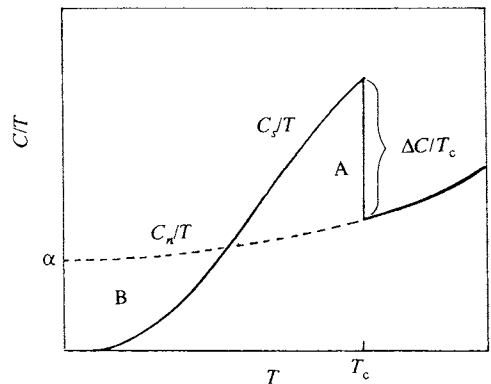


Fig.1 Typical temperature dependence of heat capacity  $C$  of conventional superconductors. Discontinuous jump  $\Delta C$  at  $T_c$  indicates the second-order phase transition. The areas  $A$  and  $B$  depicted in the  $C/T$  vs  $T$  plot should be equal so as to guarantee the entropy balance.

(フォノン)が媒介する。つまり、電子と格子の相互作用がクーパー対形成の主役を演じるのである。実際の計算にはその電子-格子相互作用が弱いこと(弱結合)を仮定している。式(5)中の数値1.43は、この弱結合の仮定から求められたものである。この場合、電子-格子相互作用が強くなると(強結合)、 $T_c$ は上昇するが、式(5)は修正をうける。

温度を $T_c$ より十分下げると、金属系超伝導体の電子熱容量は指数関数的に小さくなり、電子状態にエネルギー・ギャップが生じていること示している。そのギャップを $2\Delta_0$ とすれば、超伝導状態の電子熱容量は十分低温では $A\exp(-a\Delta_0/T)$ で表せる。BCS理論は、電子-格子相互作用の結果、フェルミ球が不安定になって、 $T_c$ 以下でクーパー対を形成することによりエネルギー・ギャップが生じることを導き出している。その際、ギャップの大きさ $2\Delta$ は等方的であると仮定して、温度変化 $\Delta(T)$ を計算すると、 $T < 0.5T_c$ ではほぼ一定になる。それを $\Delta(T) \sim \Delta_0$ とおけば、 $2\Delta_0$ の狭いギャップをもった真性半導体の場合と同じように考えればよく、温度の低下とともに指数関数的に小さくなる低温熱容量の振る舞いが説明できる。もう少し詳しい計算の結果、低温における超伝導状態の電子比熱 $C_{es}$ は、

$$C_{es} = 2\sqrt{2\pi} k_B N(E_F) \Delta_0 \left(\frac{\Delta_0}{k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\Delta_0}{k_B T}\right) \\ = 1.341\gamma T_c \left(\frac{\Delta_0}{k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\Delta_0}{k_B T}\right) \quad (6)$$

と与えられる。この式の第2辺から第3辺に移るとき、よく知られたBCSの関係式

$$2\Delta_0 = 3.52k_B T_c \quad (7)$$

を使っている。式(6)の $T^{-3/2}$ 因子は指数関数に比べれば弱い温度依存性しか与えないので、これを指数関数の中に繰り込んでしまうと、前述のような単純な近似が可能になる。実際に式(6)を片対数のグラフ用紙に描いてみせると判るように、 $2.5 < T_c/T < 6$ の温度領域では $A = 8.5\gamma T_c$ 、 $a = 0.82$ 、また、 $7 < T_c/T < 11$ の温度領域では $A = 26\gamma T_c$ 、 $a = 0.92$ 、とおけば、よい近似が得られる。実験で測定される生の熱容量 $C_s$ には格子熱容量も含まれるので、結局、

$$C_s = A\exp(-a\Delta_0/T) + \beta T^3 \quad (8)$$

となる。低温では第1項は急速に小さくなるので、 $T^3$ に比例する格子熱容量が支配的になる。したがって、この熱容量の振る舞いからエネルギー・ギャップ $2\Delta_0$ を精度

よく求めるには、格子熱容量の差し引きが重要になるので、あまり温度が低すぎても( $k_B T \ll \Delta_0$ )、返って難しくなってしまう。

Fig.1中の点線は、 $T_c$ 以下の常伝導熱容量である。通常、これは臨界値 $H_c$ 以上の外部磁場をかけることにより超伝導を壊した状態で測定される。ゼロ磁場中での超伝導転移には、潜熱を伴わない。すなわち、自由エネルギー $F$ の1次の温度微分であるエントロピーには不連続な跳びはなく、 $F$ の2次微分に当たる熱容量になって始めて跳び $\Delta C$ がみられるのである。このような転移を、2次の相転移という。この場合、超伝導状態であっても常伝導状態であっても、 $T_c$ でエントロピーが一致してはならない。エントロピーは、式(1)をつかって、

$$S(T) = \int_0^T C/T dT \quad (9)$$

から求められる。言いかえれば、Fig.1における実線と点線で囲まれた2つの領域の面積が等しい。このエントロピー・バランスは、低温熱容量を解析するときの重要なチェックポイントとなる。

高温超伝導体の熱容量のデータは、金属系超伝導体で知られている以上のような振る舞いを頼りにして、検討することになる。

### 3. 酸化物高温超伝導体の2~3の特徴

1986年にIBMチューリヒ研究所のBednorzとMüller<sup>1)</sup>によって酸化物La-Ba-Cu-Oで $T_c = 30K$ の超伝導が発見されて以来、多くの高温超伝導体が次々と見いだされてきた。そのほとんどがCuO<sub>2</sub>面をもった層状ペロブスカイト仲間であり、異方的な結晶構造で準2次元性が強い。電気伝導の面からながめると、絶縁相のすぐ近くにあつて、CuO<sub>2</sub>面にドーブされたキャリア(ホールあるいは電子)もまだそれほど自由に動きまわれない領域ではない。キャリアが互いに強い相関をもちながらやっつと動いているような状態である。そのようなキャリアがクーパー対をつくって超伝導を引き起こしているのである。層状の結晶構造を反映して、クーパー対の広がり相当するコヒーレンスの長さとも異方的で、値も金属系の超伝導体に比べ短い。とくにCuO<sub>2</sub>面に垂直な方向では1ユニットセルの寸法程度、あるいはそれよりも小さい2次元性の強い電子構造をもっている。外部からごく弱い磁場をかけたときに磁場が侵入する深さ $\lambda$ は非常に大きく、0.1 $\mu$ m以上になる。したがって、銅酸化物の高温超伝導体は、GL(ギンツブルグ・ランダウ)パラメータ $\kappa = \lambda/\xi$ が非常に大きい第2種超伝導体といえる。このため磁場を排除するために起きるエネルギー的不利が小さいので、超伝導を壊すに必要な臨界磁場は非常に大きくなり得るが、試

料を貫く磁束線が動き易いので、大電流を流せるような  
 実用線材を開発するのは、なかなか難しいようである。

現時点で最も高い転移温度 $T_c$ を示す試料は、ごく最近  
 合成に成功したばかりのHgを含むCuの酸化物(Tl系銅酸  
 化物に類似の一連の構造をもつファミリーを形成してい  
 るらしい)で、まだ特性の全貌は明らかになっていない  
 が、抵抗の落ち始めの温度が150K以上に達したと報告  
 されている。このようなより高い転移温度 $T_c$ をもつ超伝  
 導物質の出現はインパクトが大きく、基礎的にも、確か  
 に重要である。しかし、 $T_c$ が高くなればなつたで新たな  
 問題も生まれるものである。とにかく、われわれの目指  
 している信頼できる物性データを出すには、まず第一に  
 信頼のできる試料を確保することであろう。これまで見  
 つかっている銅酸化物の高温超伝導体の中には、すでに  
 純良な試料の育成が進んだものもあり、超伝導転移幅  
 $\Delta T_c$ が0.5K以下の試料の報告例も最近増えてきている。  
 この意味で、高温超伝導体もやっと微妙な議論に耐え得  
 る熱容量測定ができるような精密科学の入口近くまでた  
 どり着いたばかりと言えよう。

#### 4. 高温超伝導体の比熱

##### 4.1 $T_c$ 近傍の熱容量とバックグラウンド

高温超伝導の $T_c$ の温度領域になると、常伝導熱容量 $C_n$   
 も式(1)のような簡単な表現ができなくなる。とりわ  
 け、格子熱容量が $T^3$ に比例すると見なせるのは $T < 0.1\Theta_D$   
 の低温での話である。しかも、温度依存性が $T^3$ からずれ  
 るというだけでなく、物質によってその関数形も変わり  
 、個性が出てくるのが普通である。熱容量解析にとつ  
 て不都合なことに、高温超伝導体の臨界磁場が高いので、  
 磁場で超伝導を壊して常伝導熱容量を見積もる簡便法も  
 使えない。たとえそれが出来たととしても、この温度領域  
 では、熱容量の実験値から、常伝導電子熱容量の寄与を  
 分離するのは不可能に近い。つまり、超伝導熱容量の解  
 析にあたって、まずバックグラウンドとなる格子熱容量の  
 差引も、常伝導電子熱容量との比較も難しいのである。

現実の解析には、バックグラウンドの差引は、磁場効  
 果、元素置換効果、組成による変化などを参考に、広い  
 温度範囲で多項式を用いて総合的なつじつま合わせを  
 行っている。その一例として、Fig.2に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$   
 の熱容量を温度で割った $C/T$ を示す<sup>2)</sup>。酸素量 $x$ の違いに  
 よって $T_c$ はずれるが、バックグラウンドはほとんど変化し  
 ないと見なしている。同図(a)の縦軸を見れば解かるよ  
 うに、バックグラウンドに比べ超伝導熱容量は2桁近くも  
 小さい。この場合バックグラウンドには常伝導電子熱容量  
 も含んでいる。したがって、これを引き去った同図(b)は、  
 超伝導電子熱容量 $C_s$ と常伝導電子熱容量 $C_n$ の差 $\Delta C(T)$

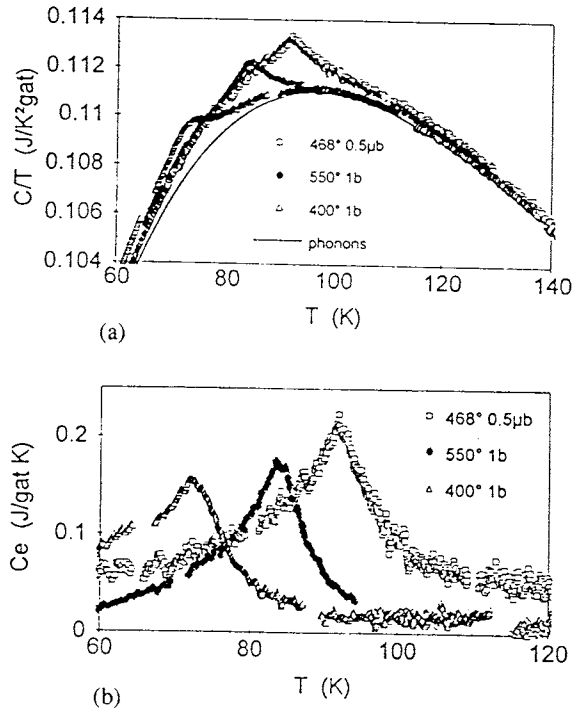


Fig.2 Heat capacity of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  in the vicinity of  $T_c$  (from ref.2).

(a) The same background ( $C/T$  expected in the normal state) is assumed for all samples with various  $x$ . (b) Superconducting electronic heat capacity after subtracting the background.

$= C_s - C_n$  である。Fig.1に示した金属系の熱容量の  $T_c$   
 近傍と比較してみれば、いくつかの違いが解る。

Fig.1のように熱容量が $T_c$ できれいに不連続的な跳びを  
 示すのは、コヒーレンスの長さ $\xi$ が長く $T_c$ も低いので平均  
 場近似がよく成り立つからである。高温超伝導体の場合、  
 $\xi$ は短く $T_c$ も高い。その上、2次元性が強い。これら  
 は全て臨界ゆらぎを大きくする要因ばかりである。それ  
 では転移の幅は全て熱的ゆらぎの効果であると考えてよ  
 いのであろうか。初期の頃から繰り返言われてきたよ  
 うに、高温超伝導体では、試料の不均一性からくる $T_c$   
 の分布による転移幅の可能性もある。実際には、同じ化  
 合物、いや、同じ人が同じ条件で作った試料でも、細か  
 くみれば転移幅が違うことが多い。試料の均一性は、十  
 分に吟味しなければならない。もし、 $T_c$ の幅が不均一  
 性によるものならば、熱容量のピークの高温側のスロー  
 プの midpoint を平均的な $T_c$ として、不連続的な跳びも  
 ったBCS理論の振る舞いと比べて解析を進めることにな  
 る。しかし、最近試料の質が向上するにつれ、平均場近  
 似によるBCS熱容量の振る舞いに $T_c$ の分布を考慮しただ

けでは説明しきれないことが解ってきた。Fig.2(b)の場合も、ピークが発散性の尖りが見られるのが気になるところである。

4.2 熱的ゆらぎの効果

2次の相転移における臨界現象の一般論によれば、ゆ

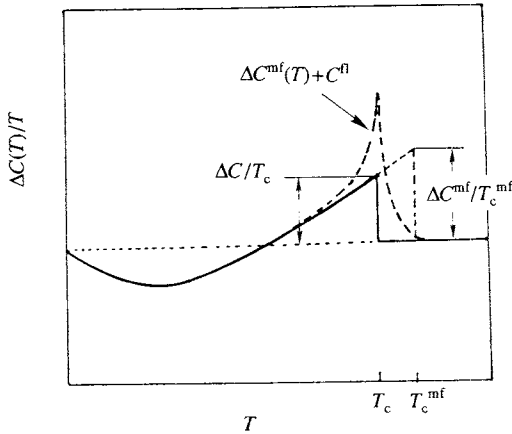


Fig.3 Mean-field expectation of difference  $\Delta C^{mf}$  between superconducting and normal-state heat capacities as compared with the case with fluctuation. In the presence of contribution  $C^n$  from fluctuation, heat capacity tends to diverge at the transition temperature  $T_c$ , which is lower than the mean-field transition temperature  $T_c^{mf}$ .

らぎ比熱の振る舞いは、

$$C^n \propto |T - T_c|^{-\alpha} \tag{10}$$

と書ける。ただし、臨界指数  $\alpha \rightarrow 0$  の極限は、

$$C^n \propto \ln|T - T_c| \tag{10'}$$

を意味することもある。この臨界指数  $\alpha$  は、スケーリング理論から、

$$\alpha = 2 - \nu d \tag{11}$$

でコヒーレンス長さ(相関長)  $\xi$  の臨界指数  $\nu$  および電子系の有効次元数  $d$  と関係づけられている。この関係式をジョセフソン則ともいう。ただし、

$$\xi \propto |T - T_c|^{-\nu} \tag{12}$$

である。ところが、平均場理論では、よく知られているように、次元数によらず常に、 $\nu = 1/2$  で、熱容量は不連続な跳び ( $\alpha = 0$ ) になる。相関長に関係なく平均操作を行う平均場理論では、有効次元数  $d$  が3以下でジョセフソン則(11)は成立しない。ガウス型ゆらぎの場合、 $\nu = 1/2$  なので、2次元の場合  $\alpha = 1$ 、3次元の場合  $\alpha = 1/2$  となる。

超伝導電子熱容量  $C_s$  と常伝導電子熱容量  $C_n$  の差  $\Delta C(T)$  は、上記のような、臨界ゆらぎの寄与を含めると、

$$\Delta C(T) = \Delta C^{mf}(T) + C^n \tag{13}$$

ここで、 $\Delta C^{mf}(T)$  は、平均場近似のBCS型の寄与である。ただし、エントロピー・バランスを考慮すると、Fig.3に示すように、実際の  $T_c$  はゆらぎ効果のない平均場理論の  $T_c^{mf}$  より低くなる。

Fig.4は、Inderheesら<sup>3)</sup>による  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  の実験データである。測定には、双晶がほとんどない単分域の単結晶を試料に使っている。この試料の  $T_c$  は91.2K、転移幅0.5K以下でゆらぎの効果を十分に据えているものと思われる。実際、 $T_c$  での振る舞いは、不連続な平均場的跳び(ステップ)に比べ尖っており、発散の傾向を示している。実線は3次元ガウス型ゆらぎ ( $\alpha = 1/2$ ) を仮定してフィットした  $\Delta C(T)$  と  $\Delta C^{mf}(T)$  である。データ解析は統計的にも非常に注意深く行っている。 $C^n$  を2次元ガウス型 ( $\alpha = 1$ ) で解析すれば分散値が50%増大し、式(10')のような対数発散する  $\lambda$  型熱容量 ( $\alpha = 0$ ) でフィットを試みると分散値が30%大きくなるという。最適値として  $\alpha = 0.45 \pm 0.05$  を得ている。同じ  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  でも、以前は対数発散型が最適フィットであると報告<sup>4)</sup>されていた。Junodら<sup>5)</sup>は温度範囲を少し広げてフィットを試み、 $T_c$  に近づけにしたがい2次元から3次元ゆらぎに移り変わると解析している。Zhouら<sup>6)</sup>も  $LuBa_2Cu_3O_7$  で、 $T_c$  のごく近

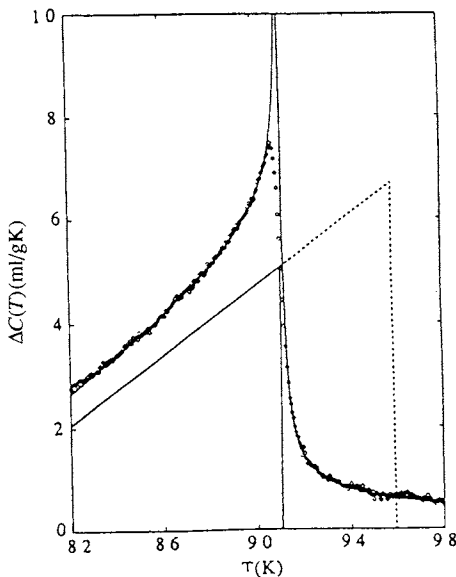


Fig.4 Critical heat capacity of  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (from ref.3). A theoretical fit is given including 3D Gaussian fluctuation.

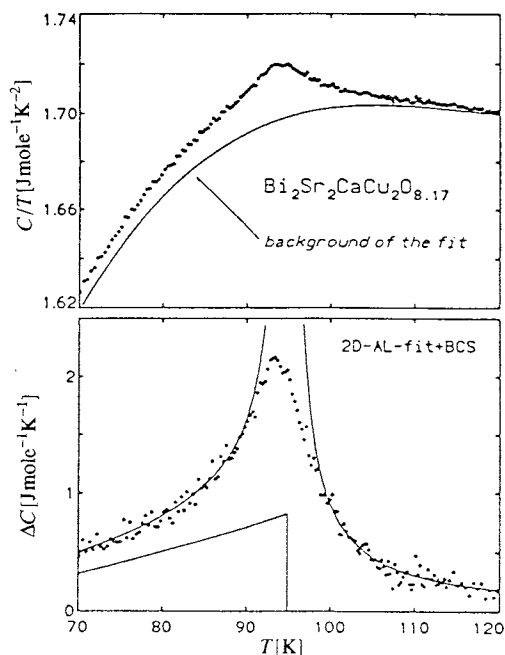


Fig.5 Critical fluctuation in heat capacity of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8.17}$  (from ref.7). A theoretical curve is fitted with 2D Gaussian fluctuation.

傍では、2次元より3次元ガウスゆらぎの方がよくフィットすると述べている。

Fig.5は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8.17}$ の $T_c$ 近傍の熱容量を2次元ガウス型ゆらぎであわせたSchnelleら<sup>7)</sup>の実験データである。ピーク近傍の臨界領域でフィットがよくないが、不均一性が一つの理由として考えられる。いずれにせよ、このような解析の結果得られた平均場の $\Delta C^0(T_c)$ の値を電子熱容量の跳び $\Delta C$ と定義すると、 $C^0$ を考慮しないでBCSの平均場近似曲線だけでフィットしたり単に $\Delta C(T)$ のピーク値を採用した場合に比べ、小さくなることは間違いない。この $\Delta C$ を使って、式(5)のようなBCS理論の関係が成り立つかどうかの議論もする必要がある。しかしバックグラウンドから常伝導電子熱容量の分離がまだ信頼できるところまでできていないので、とりあえず $\Delta C/T_c$ あるいはこれを1.43で割った値 $\gamma_{\text{BCS}}$ (すなわち、 $1.43\gamma_{\text{BCS}} = \Delta C/T_c$ )を求めるとどめていることが多い。仮に弱結合のBCS理論に従う系と見なせるならば、 $\gamma_{\text{BCS}}$ から逆に常伝導状態の電子熱容量係数 $\gamma$ を見積もれることになる。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8.17}$ の場合は、 $\Delta C/T_c = 7.2\text{mJ/K}^2\text{mol}$  ( $\gamma_{\text{BCS}} = 4.8\text{mJ/K}^2\text{mol}$ )と見積もられている<sup>7)</sup>。この値は、Fig.4から $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ に対して見積もられる $\Delta C/T_c = 37\text{mJ/K}^2\text{mol}$  ( $\gamma_{\text{BCS}} = 26\text{mJ/K}^2\text{mol}$ )<sup>3)</sup>に比べかなり小さい。なお、

$\text{LuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  に対する Zhou ら<sup>6)</sup>のデータは、 $\Delta C/T_c = 48.6\text{mJ/K}^2\text{mol}$  ( $\gamma_{\text{BCS}} = 234\text{mJ/K}^2\text{mol}$ )とかなり大きい値を与えている。

### 4.3 クーパー対の対称性と熱容量

これまでの議論は、常伝導電子状態には球状のフェルミ面を考え、そのフェルミ準位を中心に、超伝導状態になると等方的なエネルギー・ギャップができることを仮定するBCS理論のシナリオをそのまま基礎にしてきた。したがって、形成されるクーパー対の波動関数も等方的である。このような電子対をs波対とよび、s波のクーパー対の凝縮で生じている超伝導という意味で、s波超伝導という。しかし、銅酸化物の高温超伝導体は、結晶構造も電子状態も層状で2次元性の強い系であり、クーパー対だけがまん丸い等方性をもっているとは考えにくい。実際、電子対の広がり寸法と見なせるコヒーレンスの長さ $\xi$ に大きな異方性が観測されている。それならエネルギー・ギャップ $2\Delta(T)$ も方向によって大きさが違っていてもよいはずである。ギャップが異方的であるとはいっても、どの方向についてもまだ有限な大きさが残っていて、ギャップがゼロになるような方向がない場合は、広義のs波(extended s wave)の超伝導という。

これに対して、方向によってはギャップが完全にゼロのところがある場合、ギャップレス超伝導体という。本質的なギャップレス超伝導体の場合、電子対の波動関数に値がゼロになる節 (node) が存在する。その節のき方、言い換えれば波動関数の対称性により、p波対とかd波対という。高温超伝導体の場合、磁気的性質から電子対のspinはゼロと考えられるから、パリティは"偶"となり、p波の可能性は考えにくい。可能性のあるのはs波かd波である。

熱容量の測定からは、波動関数のパリティやspinについて直接なにも言えないが、エネルギーについての情報を得ることはできる。s波とd波では、エネルギー・ギャップの構造が違うから、当然、熱容量の振る舞いにも違いがある。それぞれの場合どのような振る舞いが期待できるかは、必ずしも高温超伝導に限った議論ではなく、もっと一般的な話として、いろいろな場合について計算<sup>8),9)</sup>が進んでいる。Fig.6には、その一例を示す。

s波は等方的であるから種類しかないが、異方的なd波は、最高5種類の独立な状態が考えられる。銅酸化物では、その中でも層状で $\text{CuO}_2$ 面に広がった $d_{x^2-y^2}$ の対称性(群論の用語をつかえば $B_{1g}$ )をもつ電子対が最も可能性が高い。Fig.6(a)は、s波とd波( $B_{1g}$ )のギャップ領域の状態密度である。この場合、それぞれのギャップを $\Delta_0$ および $\Delta_x = (k_x^2 - k_y^2)\Delta_0$ とおいて、エネルギー $E$ は $\Delta_0$ で規格化してある。s波では $E < \Delta_0$ の領域には状態密度 $N(E)$ はな

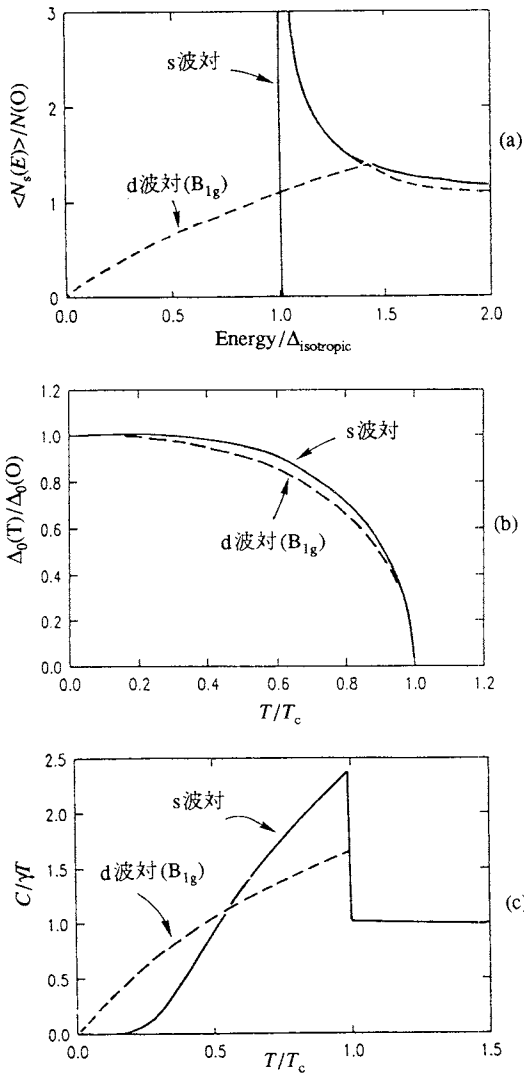


Fig.6 (a) Density of states, (b) energy gap, and (b) heat capacity for s-wave and d-wave Cooper Pairs.

いが、d波ではかなりの状態密度が存在する。この振る舞いはギャップがゼロになる節がどうなっているかに依存する。 $\Delta_k = (k_x^2 - k_y^2) \Delta_0$ の場合、容易に解るように  $k_x^2 - k_y^2 = 0$  を満たす2本の経線上で、ギャップがきえる。この条件を満たす例えば  $B_{2g}$  の対称性をもつ  $\Delta_k = 2k_x k_y \Delta_0$  の場合でも振る舞いは同じになる。Fig.6の(b)と(c)は、それぞれの場合の  $\Delta_0$  の温度依存性  $\Delta_0(T)$  と熱容量の温度依存性  $C_{es}(T)$  である。 $\Delta_0(T)$  は、一見s波とd波であり変わらない。しかし、 $C_{es}(T)$  は大いに異なる。まず、 $T_c$  における  $\Delta C / \gamma T_c$  が小さい。弱結合を仮定した単純なモデルによると、 $\Delta C / \gamma T_c$  はs波(BCS)で1.43のところd波( $B_{1g}$ )では0.66になる。また、エントロピー・バランスを充たすた

めには当然のことではあるが、 $T < T_c$  での温度変化の様子も変わってくる。とくに低温では、s波の場合電子熱容量の値が指数関数的に減少するのに比べ、d波では減少が緩やかである。計算によると、十分低温では、 $C_{es} / T \propto T$  すなわち  $C_{es} \propto T^2$  となる。

それでは、実験結果はどうなっているであろうか。超伝導電子熱容量の全貌は、前述のようにバックグラウンドの差引の問題があり、なかなか確かなことは言えない。また、試料のせいかな本質理由によるものかは別として、少なくとも現実の高温超伝導は、超伝導と常伝導の共存状態であるとする見方もある。さらに、トンネル効果の実験データなどを参考にして、超伝導状態の状態密度を、現象論的に

$$N(E) = A + B|E| + CN_{\text{BCS}}(E) \quad (14)$$

と置いて、熱容量を計算してみても、Fig.6に似た傾向を再現できる。Fig.7は、このようにして計算したCuoloら<sup>10)</sup>の結果である。これらも含めて、どのモデルが適当かを熱容量の測定データから言い当てられるほどには、まだ実験とその解析が進んでいない。しかし、上記のどのモデルの計算も、 $T_c$  における熱容量の跳び  $\Delta C / \gamma T_c$  に対しBCSの値1.43よりは小さい値を与えている。前項で紹介した解析も含め、これまでに高温超伝導体の  $T_c$  における熱容量の跳びについては膨大な数の報告<sup>11)</sup>がある。その傾向だけでも見るために、主な物質ごとに  $\Delta C / \gamma T_c$  の見積値をまとめてみれば、

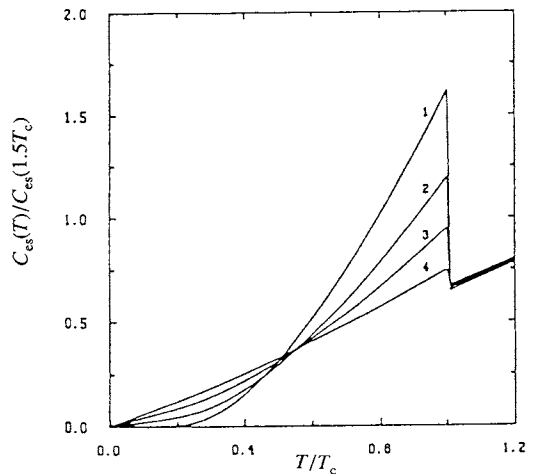


Fig.7 Calculated curves of superconducting electronic heat capacity assuming the density of states  $N_s(E) = A + B|E| + CN_{\text{BCS}}(E)$ . Curve 1 is for  $A=B=1$  and  $C=1$  (BCS curve), curve 2 for  $A=B=0.5$  and  $C=1$ , curve 3 for  $A=0.5$  and  $B=C=1$ , and curve 4 for  $A=0.5$ ,  $B=2$  and  $C=1$  (from ref.12).

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4 (x=0.15)$	: $\Delta C/T_c = 10 \sim 20 \text{ mJ/K}^2\text{mol}$
$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4 (x=0.15)$	: $\sim 0$
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	: $40 \sim 70$
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	: $\sim 40$
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	: $20 \sim 30$
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	: $0 \sim 35$
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	: $\sim 20$

となって、分布が大きい。また、常伝導状態の電子熱容量係数 $\gamma$ も温度に依存しているともいわれ、見積が難しい。Junod<sup>11)</sup>の見積によれば、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ に対して $\gamma=20 \sim 35 \text{ mJ/K}^2\text{mol}$ 、したがって $2 < \Delta C/\gamma T_c < 3$ が妥当なようである。これが正しいとすれば、上記のような議論では理解できない謎である。弱結合BCS理論の計算結果を基礎に比較するのではなく、強結合の計算結果( $\Delta C/\gamma T_c$ は1.43より大きくなる)をもとに議論すべきだということかも知れない。

低温の振る舞いについては、次の項で検討する。

#### 4.4 低温熱容量の異常

低温での超伝導電子熱容量が、 $C_{es} \propto \exp(-a\Delta_0/T)$ あるいは $C_{es} \propto T^2$ のどちらの振る舞いに近いかを実験的に決定することも容易ではない。どちらの場合でも、格子熱容量 $\beta T^3$ とあわせた全熱容量 $C_s = C_{es} + \beta T^3 = C_s^*/T$ 対 $T$ でグラフにプロットすると低温でゼロに向かうはずである。ところが、しばしば有限の一定値 $\gamma^*$ に近づいたり、逆に上に反った曲線が得られることが高温超伝導体が出現した初期の頃から指摘があった。これは、残留 $\gamma$ 値として一時本質的な意味があるのではないかと議論されたが、その後、振る舞いが試料に依存すること、よい試料では値が小さくなり、Bi系等の試料で $\gamma^* \sim 0$ のデータが得られたことなどから、これは本質的なものではなく、おそらく試料の問題であろうと考えられるようになった。すなわち、 $\gamma^* \neq 0$ の試料は超伝導相と常伝導相との混合であるとか、フェルミ準位付近に多くの局在状態が連続的に分布する非晶質のような成分を含むためと推論されてきた。

最近、さらに低い温度まで精密な測定がされるようになって、新しい様相が見えてきた。Fig.8は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の低温熱容量の測定値を両対数プロットした例<sup>12)</sup>である。Cが増加する低温の振る舞いは、ゼロ磁場については多少問題が残るが、 $T^{-2}$ に比例する核熱容量の寄与と考えられる。そこで全体を

$$C = aT^{-2} + bT^n + \beta T^3 \quad (15)$$

でフィットすると、 $n=1$ よりもむしろ $n=0.5$ (詳しい解析では0.45)の方がよく合うようである。他のグループの

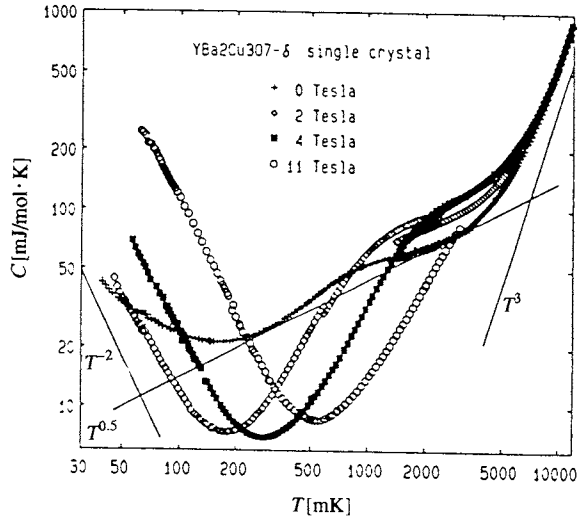


Fig.8 Anomalous heat capacity of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-g}$  at low temperatures (from ref.12).

報告<sup>13),14)</sup>でも、 $0.1 < n < 1$ の範囲で分布をしているが、多くは $n \sim 0.5$ である。同様の振る舞いは $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ においても見られ、ごく最近 $n=0.53 \pm 0.10$ と報告された<sup>15)</sup>。まだ、その起源は解らないが、 $\text{CuO}_2$ 面をもつ高温超伝導体固有の性質ではなさそうである。やはり、結晶格子の乱れなどに原因する局在化の影響であろうか。ちなみに、 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ の電子構造は3次元的で、トンネル効果の振る舞いなどからs波超伝導体と言われている。

以上の解析が本質をとらえているとすれば、単純に $T^2$ に比例する寄与は見あたらないことになる。もちろん、フェルミ面の異方性やエネルギー・ギャップに節のつき具合によっては、 $T^3$ に比例する超伝導電子熱容量も考えられ、不用意な結論は危険である。もともと、純粋なs波d波で単純に説明できてしまうと期待するのは甘いのかも知れない。

ごく最近の国際会議で、さらに奇妙な振る舞いが報告された。Czjzekら<sup>16)</sup>は、 $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4 (0 \leq y \leq 0.2)$ の熱容量を0.035Kから10Kの低温で測定を行ったところ、 $y=0$ でNdとCuの間の交換相互作用の結果と思われるショットキー型の異常を見つけた。 $y$ とともにこの異常は低温に移動し、 $y \geq 0.15$ 以上の超伝導を示す金属的領域では、0.3Kで $\gamma=4 \text{ J/K}^2\text{mol}$ の大きい係数をもつ線型項に変化していったという。彼らは、CoやUの金属間化合物でみられている重い電子系に似た状態が生じている可能性を論じている。まだまだ追試と慎重な検討が必要であるが、これが本当ならば、基礎的にはまた面白い研究テーマとなりそうである。



5. おわりに

以上、銅酸化物の高温超伝導体の熱容量をめぐって、最近の研究動向の紹介を試みた。はじめにも書いたように、まだ、新しい研究対象を前にして、暗中模索のところが多い。いま最も大事なことは、やはりよく制御された良質の試料による測定である。過去の実験データを見るときも、どのような試料での測定であるかを十分にチェックしてからでないと、議論に大きな誤ちを犯す危険性がある。

高温超伝導体では、磁場効果も異常である。とくに混合状態、すなわち磁場が量子化された磁束線の形で超伝導体内に侵入している状態の振る舞いが異常である。それぞれの磁束線の周りには磁場が一樣に広がってしまわないように遮蔽電流が循環している。このような側面をとらえて、量子化磁束線を渦糸ともいう。従来の第2種超伝導体の混合状態では、渦糸は整然と並んで三角格子を組んでいる。高温超伝導体の場合、この渦糸の格子は上部臨界磁場  $H_{c2}$  に近づくと、融解して動きまわっているのではないかとわれている。また、2次元の異方性が強いと、渦糸自身が文字どおり糸状につながっていると考えるよりは、電流の渦が  $\text{CuO}_2$  面のみ局在する"パンケーキ型磁束"になって動きまわっているのではないかという見方もある。さらに、ゆらぎ効果が大きいので、 $H_{c2}$  そのものが明確に定義できなくなっているのではないかの議論もある。このような事情を反映して、最近、磁場中熱容量にも面白い実験データが出ている。

高温超伝導物質は、超伝導転移以外にも、結晶構造の転移など他の相転移を伴うことが多い。その相転移の研究にも熱容量実験が行われている。本稿では、これらについてはいっさい説明を省略したが、ここで、そのような研究もなされているという事実だけを紹介しておきたい。補足: ごく最近 Loram<sup>17)</sup> は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  の酸素量パラメータ  $x$  を 0.16 から 0.97 まで変えた 10 個の試料を用いて、広い温度範囲  $1.8\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$  で熱容量を詳しく測定した。Zn をドーブした試料で評価したバックグラウンドを差し引いて得た電子熱容量の寄与  $\Delta C$  を温度で割った  $\Delta C/T$  の振る舞いを調べると、 $x=0.43$  から 0.8 までは、 $T_c$  における  $\Delta C/T$  の異常は小さく、 $T_c$  より高温側の温度依存性に緩やかな山がみられる。すなわち、エントロピーの低下は、すでに  $T_c$  異常から始まっており、常伝導状態に何らかの低エネルギー励起があって、そのエントロピーの放出を示唆するものと解釈されている。一方、 $x \geq 0.9$  の高ドーブ試料では  $T_c$  における  $\Delta C/T$  の異常は鋭く、超伝導状態は BCS 的になり、常伝導状態も通常の金属の振る舞いに近づいているようにみえるという。高温超伝導のメカニ

ズムを考える上で極めて重要な実験データであろう。

文 献

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys.* **B64**, 189 (1986).
- 2) A. Junod, K. -Q. Wang, G. Triscone and J. Muller, Preprint (submitted to LT20, Eugene, 1993).
- 3) S. E. Inderhees, M. B. Salamon, J. P. Rice and D. M. Ginsberg, *Phys. Rev.* **B47**, 1053 (1993).
- 4) W. Schnelle, E. Braun, H. Broicher, R. Dömel, S. Ruppel, W. Braunisch, J. Harnischmacher and D. Wohlleben, *Physica* **C168**, 465 (1990).
- 5) A. Junod, E. Bonjour, R. Calemczuk, J. Y. Henry, G. Triscone and J. C. Vallier, *Physica* **C211**, 304 (1993).
- 6) B. Zhou, J. Buan, S. W. Pierson, C. C. Huang and O. T. Valls, *Phys. Rev.* **B47**, 11631 (1993).
- 7) W. Schnelle, N. Knauf, J. Bock, E. Preisler and J. Hüdepohl, *Physica* **C209**, 456 (1993).
- 8) G. E. Volovik and L. P. Gor'kov, *Sov. Phys. JETP* **61**, 843 (1985).
- 9) K. Hasselbach, J. R. Kirtley and J. Flouque, *Phys. Rev.* **B47**, 509 (1993).
- 10) A. M. Cucolo, C. Noce and A. Romano, *Physica* **C202**, 33 (1992).
- 11) たとえば, A. Junod, in: *Physical Properties of High Temperature Superconductors II*, ed. D.M.Ginsberg (World Scientific, Singapore, 1990) Chap.2 にデータがリストアップされている。
- 12) T. Schreiner, R. Ahrens, T. Wolf, H. Schmidt and H. Rietschel, *Physica* **C204**, 161 (1992).
- 13) J. Baak, H. B. Brom, M. J. V. Menken and A. A. Menovsky, *Physica* **C162-164**, 500 (1989).
- 14) G. Goll, U. Paschen and H. v. Löhneysen, *Physica* **C177**, 351 (1991).
- 15) N. E. Hussey, J. P. Wakelin, D. F. Brewer, T. E. Hargreaves, A. L. Thomson and K. Prassides, Preprint (submitted to LT20, Eugene, 1993).
- 16) G. Czjzek, T. Brugger, T. Schreiner, G. Roth, P. Adelman and I. Ferner, Presented at International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (San Diego, 1993). See also, T. Brugger, T. Schreiner, G. Roth, P. Adelman and G. Czjzek, Preprint (submitted to *Phys. Rev. Lett.*).
- 17) J. W. Loram, K. A. Mirza, J. R. Cooper and W. Y. Liang, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1740 (1993).