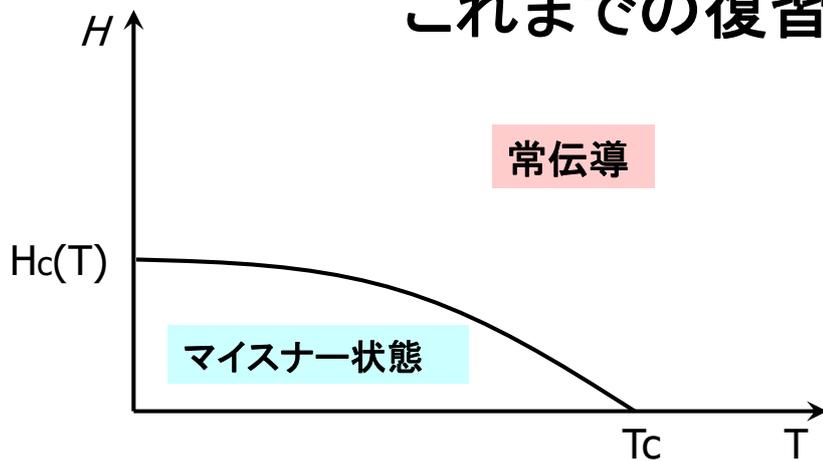
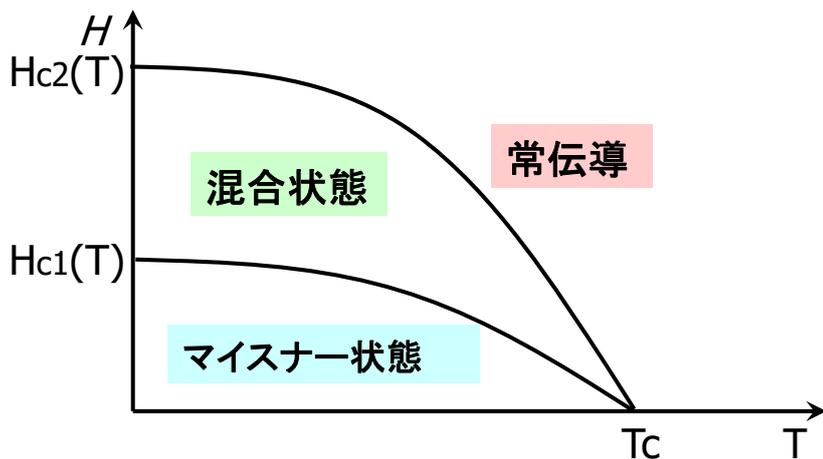


# 高温超伝導への可能性

## これまでの復習



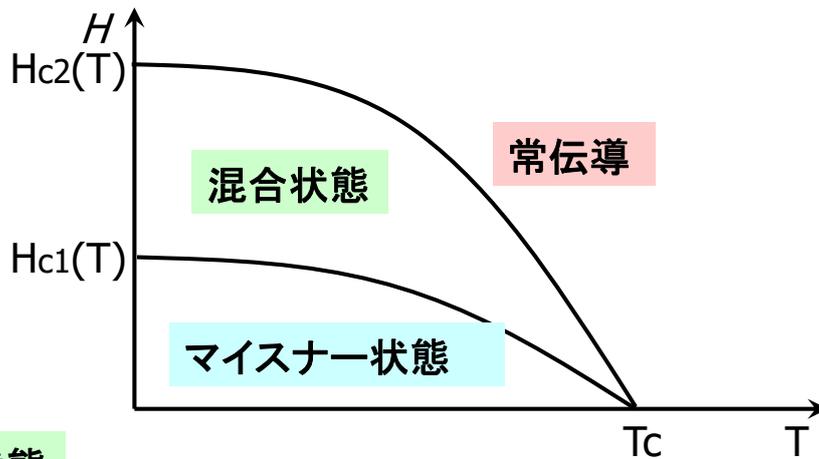
第一種超伝導体の相図



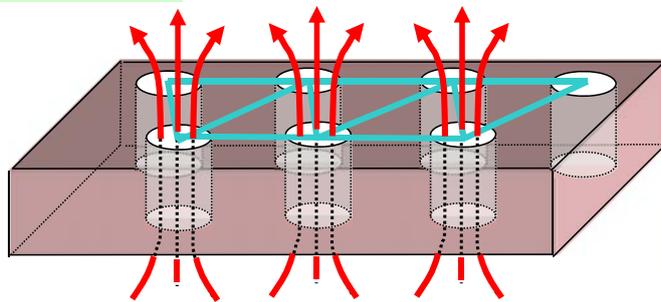
第二種超伝導体の相図

# 磁束芯(ボルテックスコア)とは？

第二種超伝導体の相図



混合状態



超伝導体を局所的に壊すことで  
磁束を侵入させる

ボルテックスコアの形成

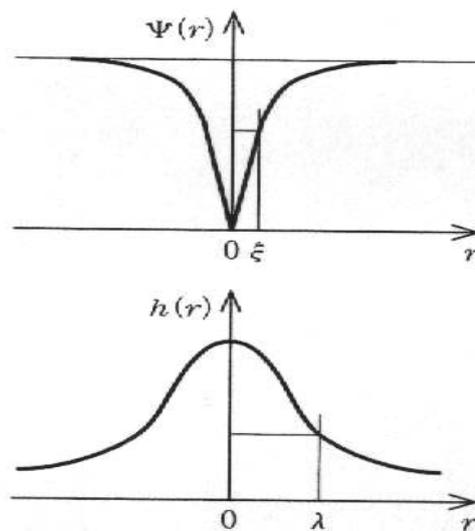
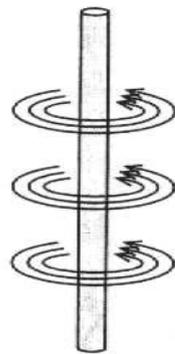


図 11.5 第II種超伝導体の量子化された渦糸のスケッチ。右側の図は秩序パラメーターと局所磁場の空間変化のようすを描いたものである。

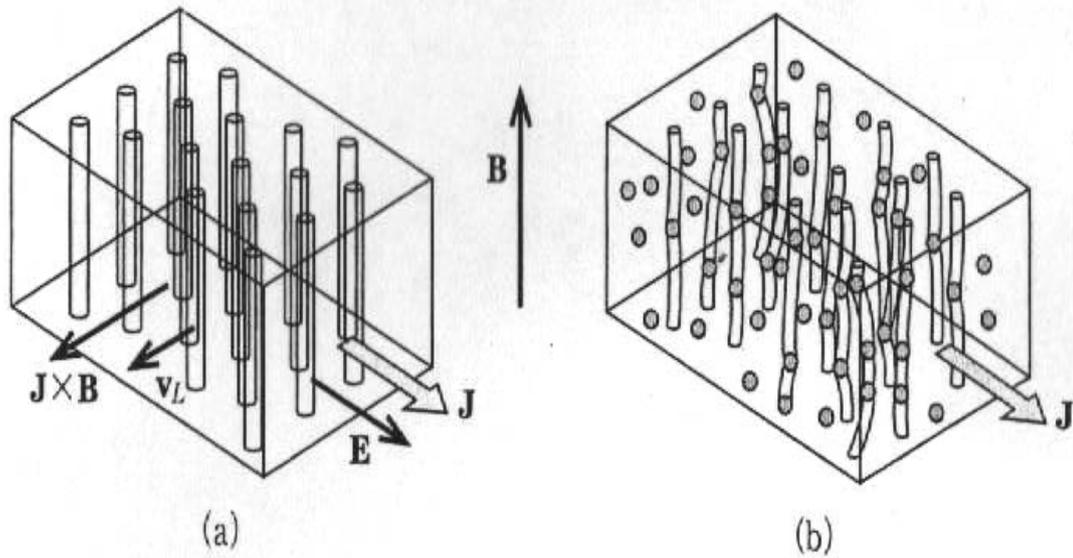


図 11.7 (a) 第II種超伝導体の混合状態に電流を流したときの磁束の動き。磁束の運動によって電流の方向に電場が発生する。  
(b) 磁束がピン止めされている場合。

## 1. 超伝導と第2種の相転移

### 1.1 Fermi gas

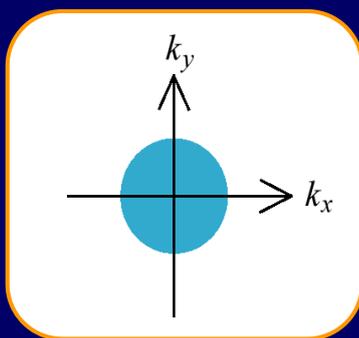
金属中では...

自由電子はFermi統計に従う電荷 $e$ 、スピン $1/2$ の粒子である

Fermi 面上では...

$$v_F \approx 10^8 [\text{cm/s}]$$

c.f.  $c \approx 10^{10} [\text{cm/s}]$   
光速



非常に高い運動エネルギー  
大きな縮退数



摂動に対して不安定

e-e 相互作用

e-phonon相互作用

...

第2種の相転移を起こして

強磁性, 電荷密度波, 超伝導...へ転移する

Fermi gasは不安定である。

## 1.2 第2種の相転移の記述 (平均場近似)

1次元強磁性Ising模型 (多体問題)

$$H = -J \sum_i s_i^z s_{i+1}^z - h \sum_i s_i^z$$



$J > 0$ : 交換相互作用

$h$ : 外部磁場

$s_i^z$ :  $\pm 1$  を期待値にもつ演算子

全格子の数:  $N$

隣の格子点の数:  $z=2$

平均場近似  $s_i^z \Rightarrow \langle s \rangle + [s_i^z - \langle s \rangle]$

平均値 ずれ

秩序状態



秩序パラメータ  $\langle s \rangle$ : 各格子点の磁化

$\langle s \rangle = 0$  非秩序相

$\langle s \rangle \neq 0$  秩序相

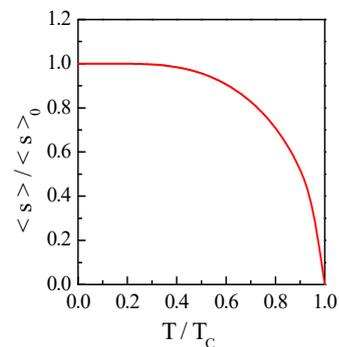
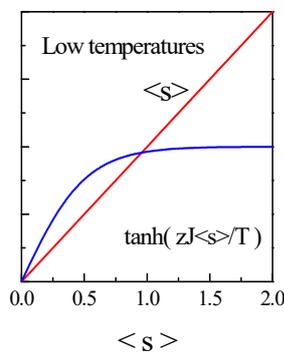
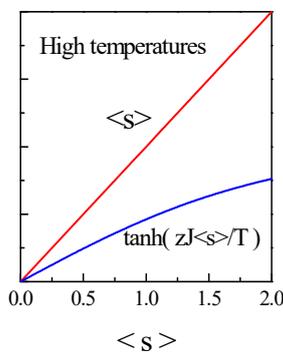
$$H_{MF} = -(zJ\langle s \rangle + h) \sum_i s_i^z + NJ\langle s \rangle^2 \quad (1体問題)$$

分配関数

$$Z = \text{Tr} e^{-H_{MF}/T} = \left[ e^{-J\langle s \rangle^2/T} 2 \cosh((zJ\langle s \rangle + h)/T) \right]^N$$

ゼロ磁場中の平均値 self-consistent equation

$$\langle s \rangle = \frac{\text{Tr} \left[ \sum_i s_i^z e^{-H_{MF}/T} \right]}{NZ} = -\frac{T}{N} \frac{\partial \ln Z}{\partial h} \Big|_{h \rightarrow 0} = \tanh \left[ \frac{zJ\langle s \rangle}{T} \right]$$



$\langle s \rangle = 0$  しか解なし

$\langle s \rangle \neq 0$  の解がある

$T = T_c = zJ$  で秩序相へ相転移

## 対称性の自発的な破れ

非秩序相では「上向き」と「下向き」の区別がない  
秩序相では「上向き」に揃ってしまう。(もちろん「下向き」に揃うともいえる)  
古典スピンの列は集団でどちらかの方向を選ぶ(対称性を破る)

例. 棒磁石

第2種の相転移を特徴づけるのは対称性の自発的な破れである。

高温側 高い対称性  
低温側 低い対称性

$T = T_c$  でエントロピーに急激な変化がおきる  $\rightarrow$  比熱のとび  
 $F = E - TS$

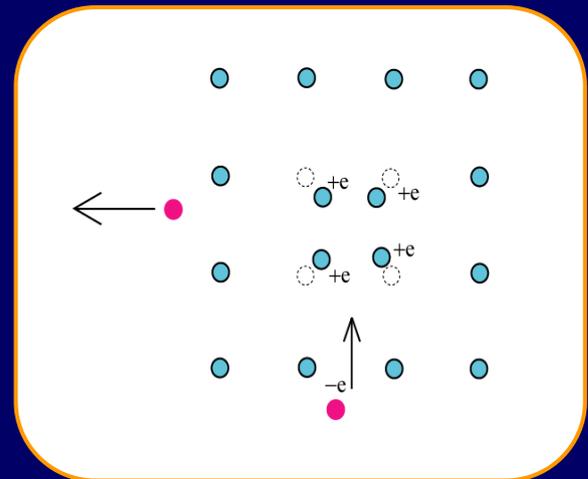
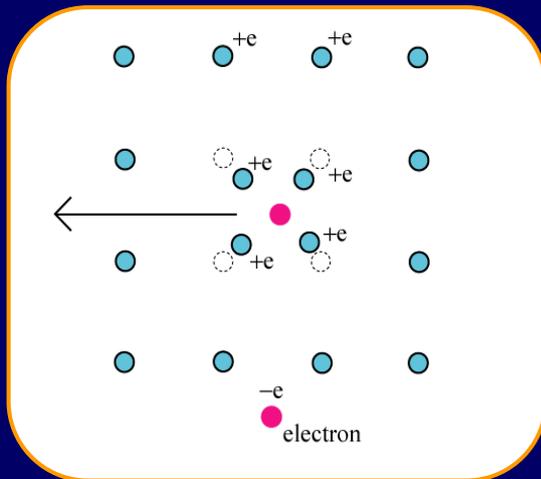
実験的に何らかの秩序が確認されているときは  
平均場は有力な方法である。

### 1.3 超伝導の秩序パラメータ (Cooper pair)

電子間引力 (BCS機構)

格子振動を媒介として2つの電子間に引力が働く

Cooper Pair



電子間に引力が働くと、いくら弱い引力でも超伝導転移を起こす。

# 高温超伝導への道

電子-格子(振動)相互作用に起因する超伝導発現機構

$$T_c \sim \hbar \omega_0 \exp[-1/N(0)V]$$

$T_c$  を上げるためには、デバイ温度( $\Theta_D$ )、フェルミ面での状態密度 [ $N(0)$ ]、引力の強さ ( $V$ )、のいずれかの大きい物質を探せばよい。

$$k_B \Theta_D = \hbar \omega_0 \quad \text{デバイ温度}(\Theta_D)\text{が高いと } T_c \text{ は高いか?}$$

表 5-1 超伝導元素の臨界温度とデバイ温度。

	臨界温度(K)	デバイ温度(K)
Be	0.03	1390
Al	1.16	428
Ga	1.08	325
Sn	3.72	200
Pb	7.19	105

## $N(0) \cdot V$ の項はどうか？

$N(0)$  はフェルミ面近傍の電子濃度である。これが大きいと一番エネルギーの高いところに、電子は数多く分布しているので、構造不安定を引き起こし、別な構造に変化することが分かっている。

$V$  は電子と格子振動の相互作用によって得られる引力である。

従って、電子-格子相互作用の結合力が強いものを選択すればよいが、この結合力が強すぎると電子が格子に捕らえられて自由に動けない状態、すなわち絶縁体となってしまう。この為に、限界がある。すべてが程ほどの時に超伝導が起り、どうしても  $T_c$  を上げることは、難しいと予想されていた。

**電子-格子相互作用以外にどのような可能性があるのか？**

フォノン以外の機構にも対応させると、 $T_c$ の一般式は、以下のように表せる。

$$T_c \propto \theta \exp[-1/N(0)V]$$

$\theta$ は電子間の相互作用を与える準粒子(フォノン、ポーラロンなど)の特性エネルギーであり、 $V$ はこの準粒子の働きで電子対(クーパー対)の形成に導く引力相互作用ポテンシャルである。

フォノン機構では、 $\theta$ はデバイ温度であり、格子(イオン)振動と関係があるために

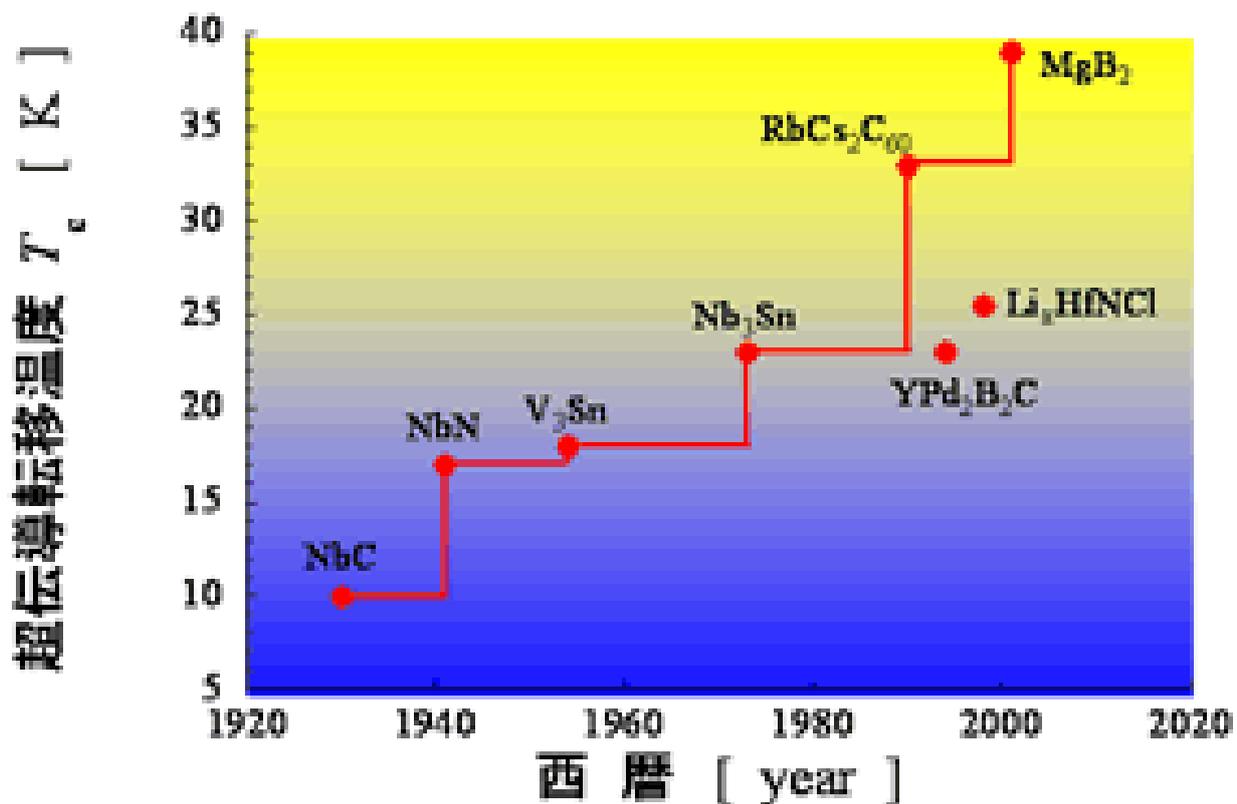
$$\Theta_D \propto M^{-1/2}$$

質量、 $M$ の1/2乗と逆比例の関係にある。イオンが重くなると $T_c$ が下がる同位体効果の原因となる。

振動の特性エネルギーは質量の1/2乗と逆比例するから、イオン振動のかわりに質量がはるかに小さい電子振動の特性エネルギーを $\theta_e$ とすれば、たとえば

$$\theta_e/\Theta_D = (M/m_e)^{1/2} \sim 100 \quad \text{となるので、} T_c \text{ はなんと } 100 \text{ 倍 になる。}$$

## History of $T_c$ for BCS superconductors



Record high- $T_c$  for intermetallic compounds since  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  ( $T_c=23\text{ K}$ )

$\text{MgB}_2$

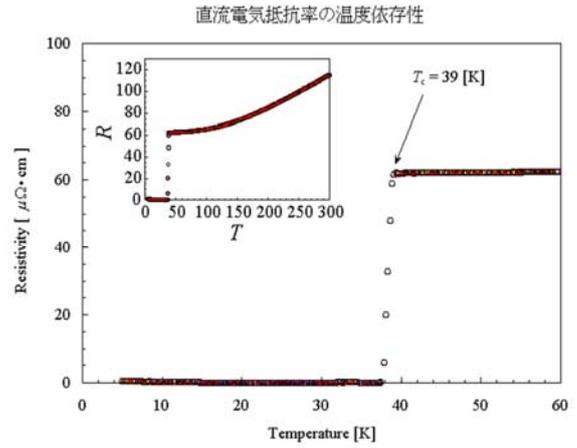
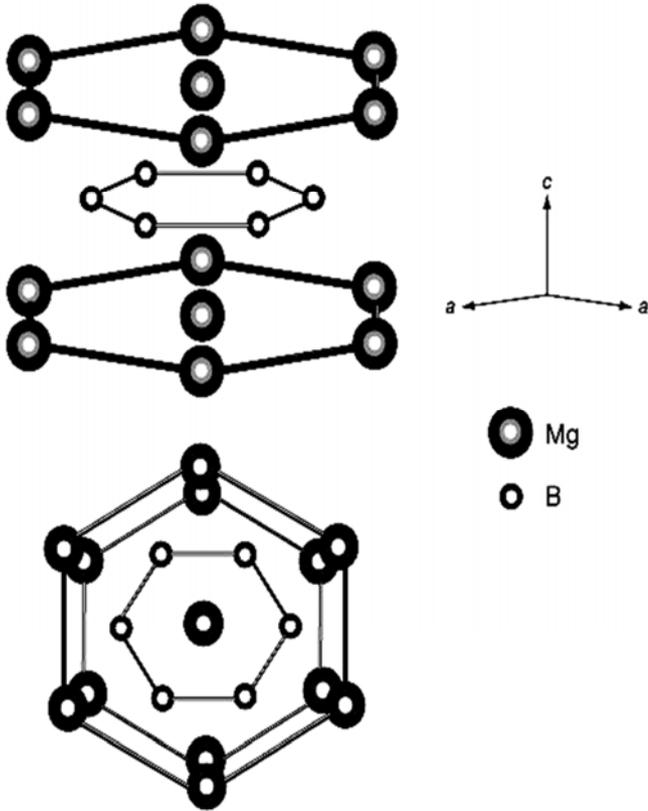
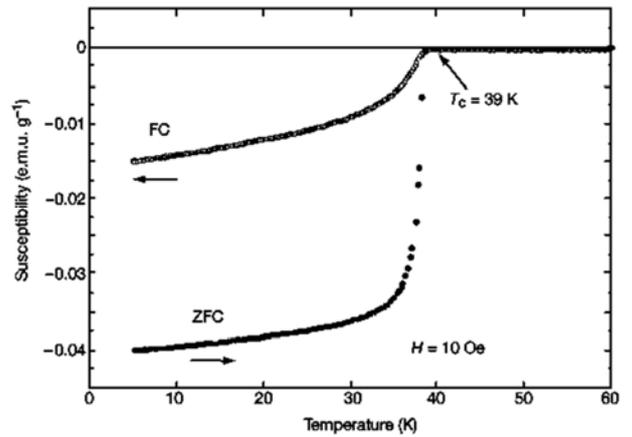


図5

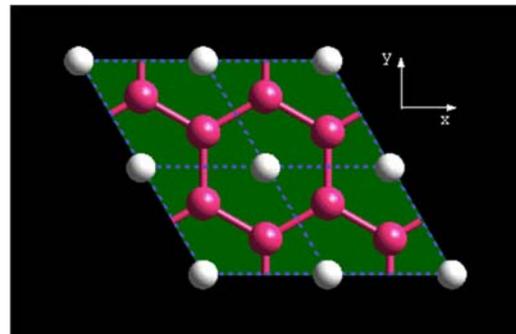


軽い元素のBの高い振動数(光学フォノン)がクーパー対を媒介

Y. Kong *et al.*, PRB **64**, 020501(R) (2001).

軽い元素(B)  
2D honey-comb 格子  
適度な状態密度  
が高い $T_c$ には有効

$E_{2g}$  モード



A. Y. Liu *et al.*, PRL **87**, 087005 (2001).

optical  $E_{2g}$  モードと電子との強く結合が高い $T_c$ が生む。

計算値  $\omega = 670 \sim 860\text{ K}$   
 $\lambda = 0.73 \sim 1$

NMR  $\omega \sim 700\text{ K}$   
 $\lambda \sim 0.87$



与えられた超伝導体について  $T_c$  を計算するにはいくつかのアプローチがある。最もよく使われる方法は McMillan-Allen-Dynes (MAD) の公式

$$T_c = \frac{\omega_{\text{ln}}}{1.2} \exp\left(\frac{-1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)}\right)$$

$\omega_{\text{ln}}$  はフォノンのエネルギースケール、 $\lambda$  は電子-格子相互作用、 $\mu^*$  はクーロン斥力。 $\mu^*$  にはフォノンと電子のエネルギースケールが違うことに由来する、いわゆる遅延効果が表現される経験的な調整パラメータ。このため、MAD公式では非経験的な  $T_c$  の定量評価ができない。遅延効果を数値的に取り扱うことは、より基本的な Migdal-Eliashberg (ME) 方程式を解くアプローチにおいても難しい問題。

多くの場合、 $\mu^*$  が導入され、第一原理的定量計算はなされてこなかった。

遅延効果を直接的に考慮し、 $\mu^*$  などの経験的パラメータを一切導入せずに ME 方程式を第一原理的に解くことで、200 GPa 程度の圧力で実現される  $\text{H}_3\text{S}$  の構造の硫化水素に対する構造に対して ME 方程式を実際に解いてみると、 $T_c \sim 200$  K 程度の転移温度が調整パラメータなしに再現される。

## 電子-格子相互作用以外にどのような可能性があるのか

超伝導電子対形成の介在役をする準粒子の候補として、従来考えられていたものを列挙すると

結晶格子の振動(フォノン)

誘電体内の電気分極波(ポーラロン)

磁性体のスピン波(マグノン)

半導体内の励起子、つまり電子-ホール対(エキシトン)

層状物質系での表面電子状態

金属内の d および f 電子状態

有機物の局在電子状態(s 状態)

などである。

# 電子系の分極による高温超伝導の提案(リトル、ギンツブルグ)

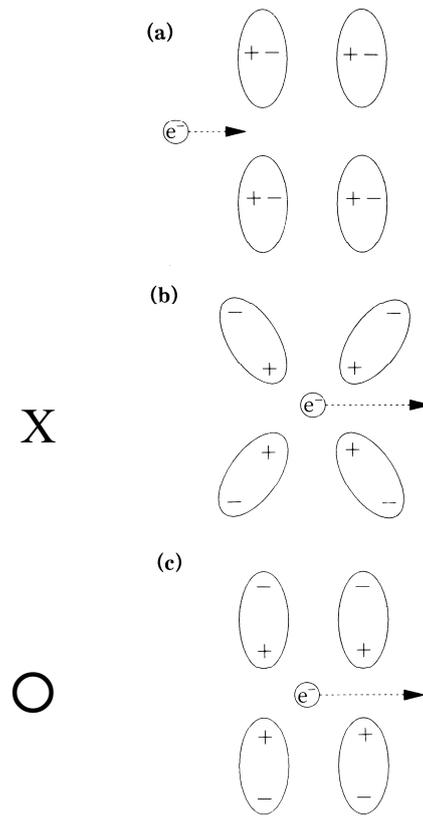


図5-1 誘電物質中を電子が動いたときの模式図。  
 (a)から(c)のように、電子分極が電子の動きだけで生じるときに高温超伝導の可能性はある。(b)のように分子が動いたのでは、質量効果が生じない。

## リトルが提唱した高温超伝導体の構造

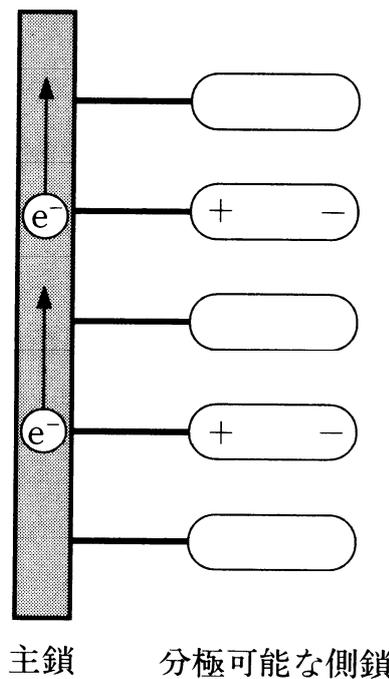


図5-2 リトルが提唱した高温超伝導体の構造。

高分子系で電気伝導を担う主鎖に、動的な分極が可能な側鎖を付ける。主鎖の電子によって側鎖が分極することにより別な電子が引き寄せられ、引力が働く。高温超伝導が生じるためには、主鎖と側鎖の距離が重要となる。

# ギンツブルグが提唱した高温超伝導体の構造

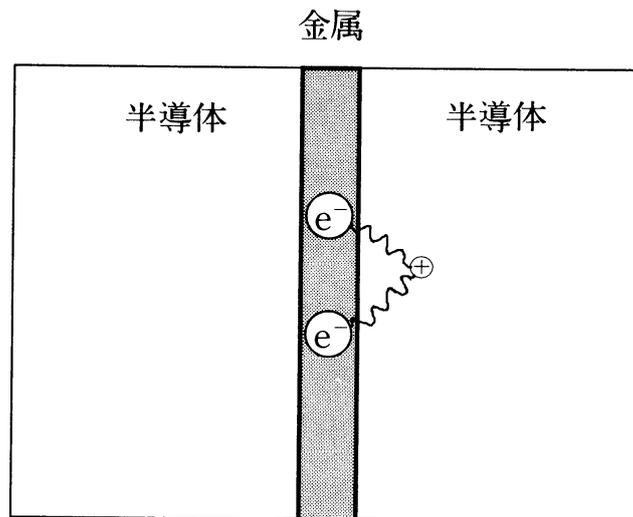


図 5-3 ギンツブルグによって提唱された高温超伝導体のモデル。

p 型半導体と金属のサンドイッチ構造をつくる。金属中を電子が運動すると、半導体中のホール(正孔)が、その影響を受ける。このホールが金属中の別な電子に引力相互作用を及ぼせば、半導体内のホールを媒介役として電子間に引力が働く可能性がある。

ただし、金属中の電子が半導体のホールと相互作用できる距離は数 Å 程度と非常に短いので、金属の幅を非常に狭くする必要がある。

## 金属水素の可能性

質量効果は、何も電子だけに限ったことではなく、単体の元素でも軽い場合にはその効果が現れる。例えば、超高压下で生成すると考えられている金属水素では、水素の質量が小さいため、デバイ温度( $\Theta_D$ )が数千 K にも達すると考えられている。

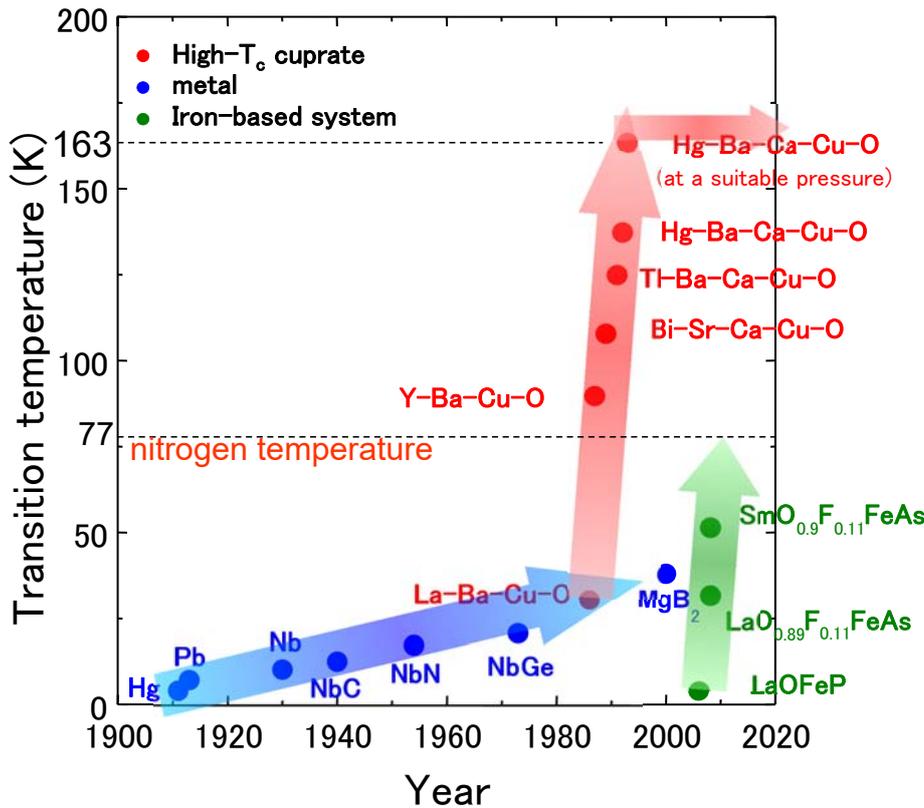
フォノン機構で、その  $T_c$  を見積もれば簡単に 100 K を超え、場合によっては室温超伝導も可能であるといわれている。 地球上で金属水素をつくり出すことは、それほど容易ではないが、何らかの水素化合物において金属水素と同じ状況を実現できれば、高温超伝導の可能性がないわけではない。

しかし、可能性はあるものの、先に紹介した Be と Pb の比較でも分かるように、単にデバイ温度が高いということだけで  $T_c$  が高くなるわけではないことも認識する必要がある。

最近、フランスのグループが Be-Li-H 化合物において室温超伝導の可能性を報告している。多くの研究者は懐疑的であるが、金属水素の超伝導ではないかという指摘もある。また、これら元素の質量はいずれも軽く、デバイ温度が高いということも面白い。

ただし、多くの高温超伝導物質の報告は誤報であるという経験則を持ち出せば、その認知には他のグループによる追試が必要であろう。

# 高温超伝導物質発見の歴史



**1911**

Superconductivity was discovered

**1986**

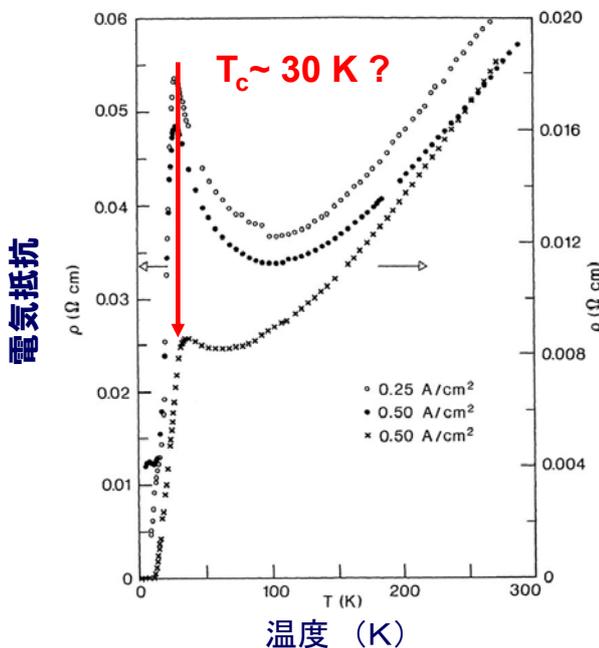
High- $T_c$  cuprate was discovered

**2006**

Iron-based system was discovered

## Copper Oxides High- $T_c$ superconductor

“Possible High  $T_c$  Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System”



Muller



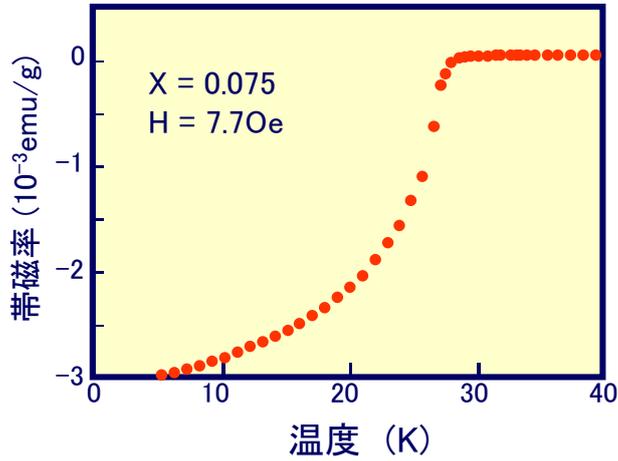
Bednorz

1987 Nobel Prize in Physics

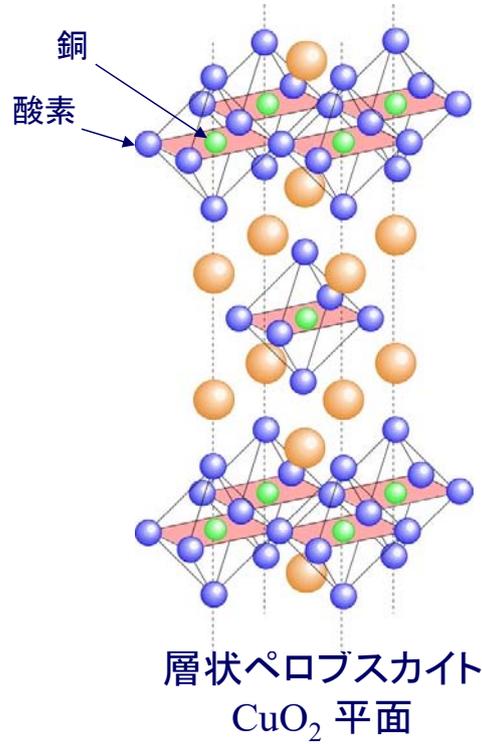
J. G. Bednorz and K. A. Muller, Z. Physik B64, 189 (1986)

# “Possible...” → 「確認」!

## 高温超伝導の確認と構造の決定

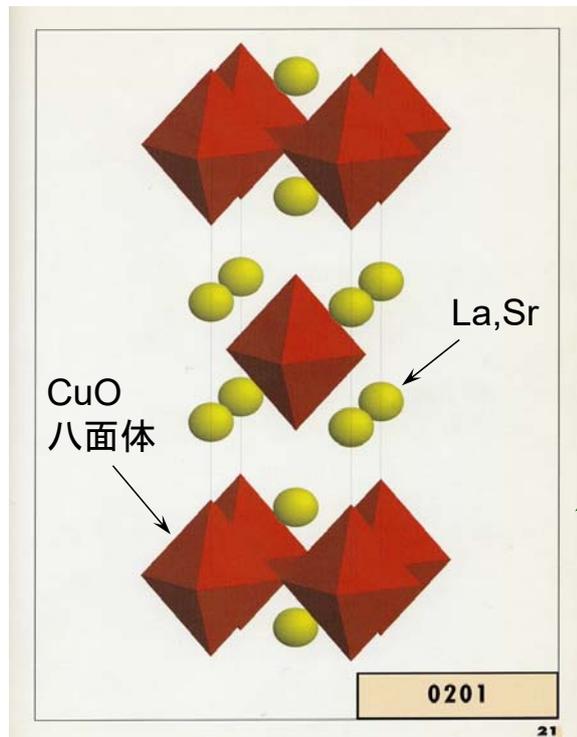


マイスナー効果

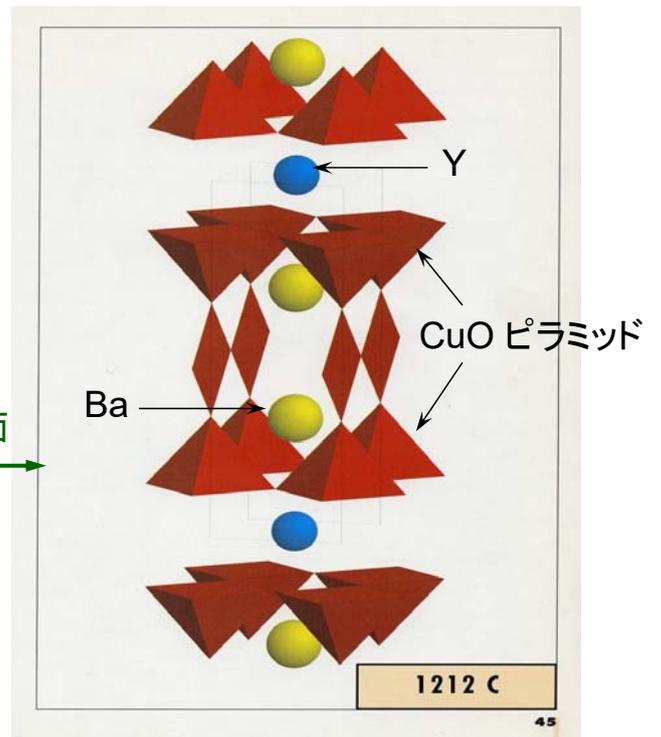


## 銅酸化物高温超伝導体・・・数百種類

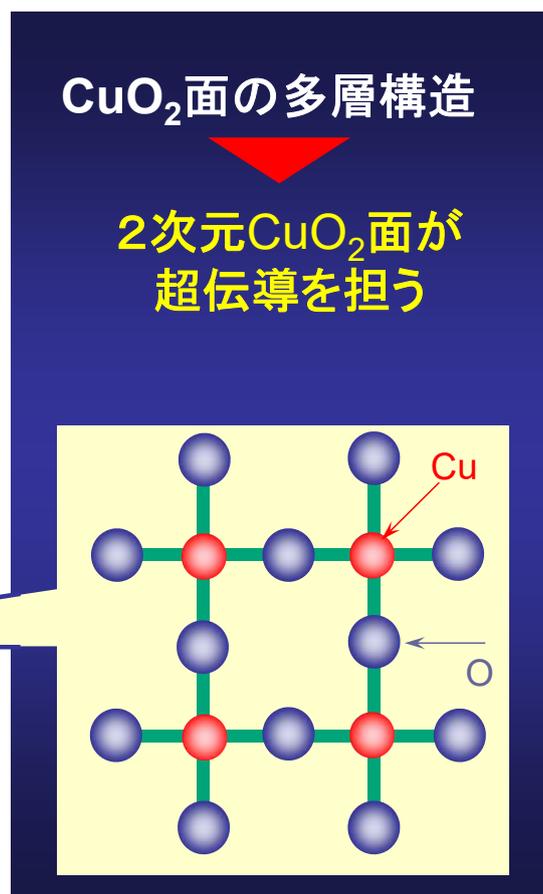
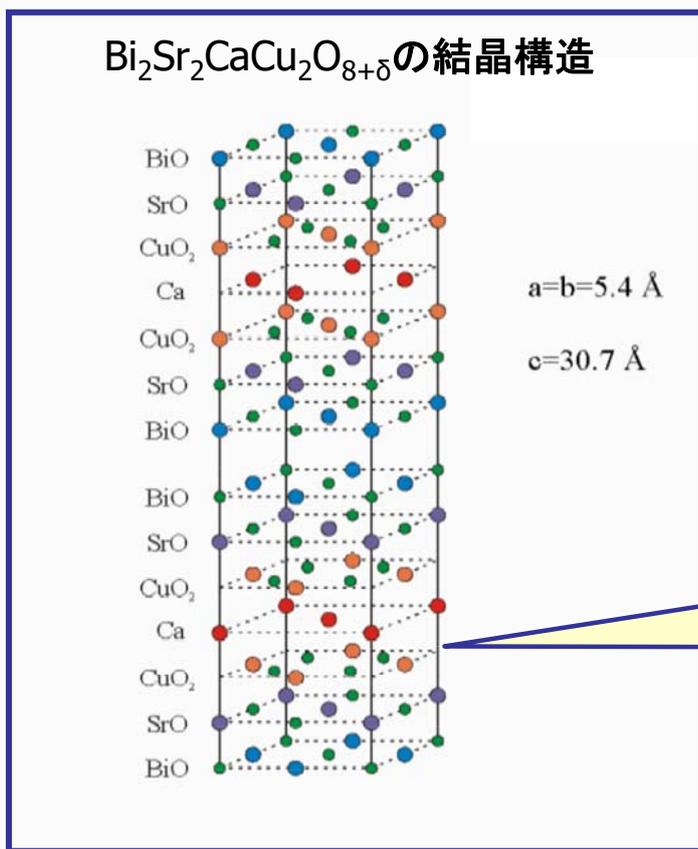
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  系、 $T_C \sim 40\text{K}$



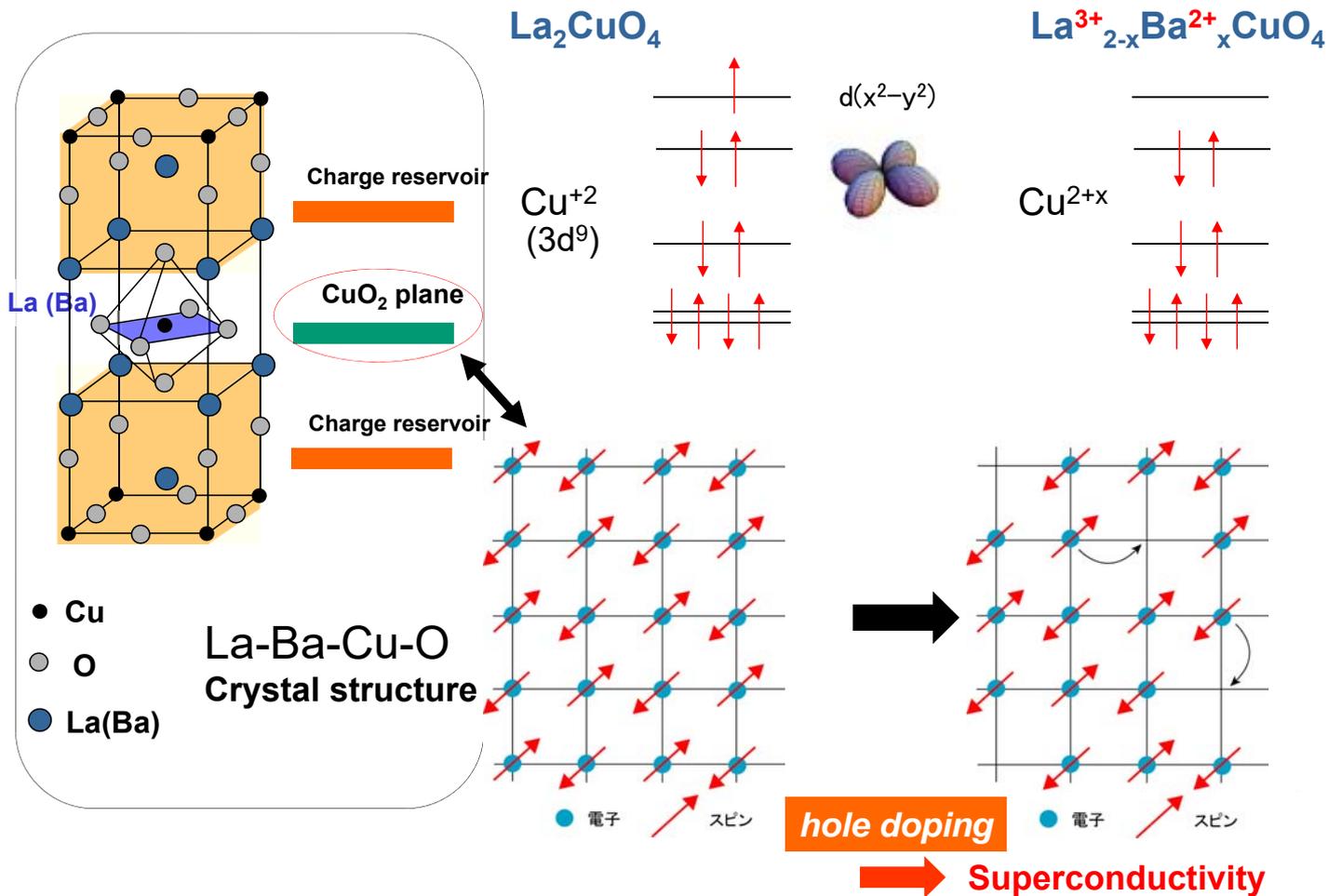
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  系、 $T_C \sim 90\text{K}$



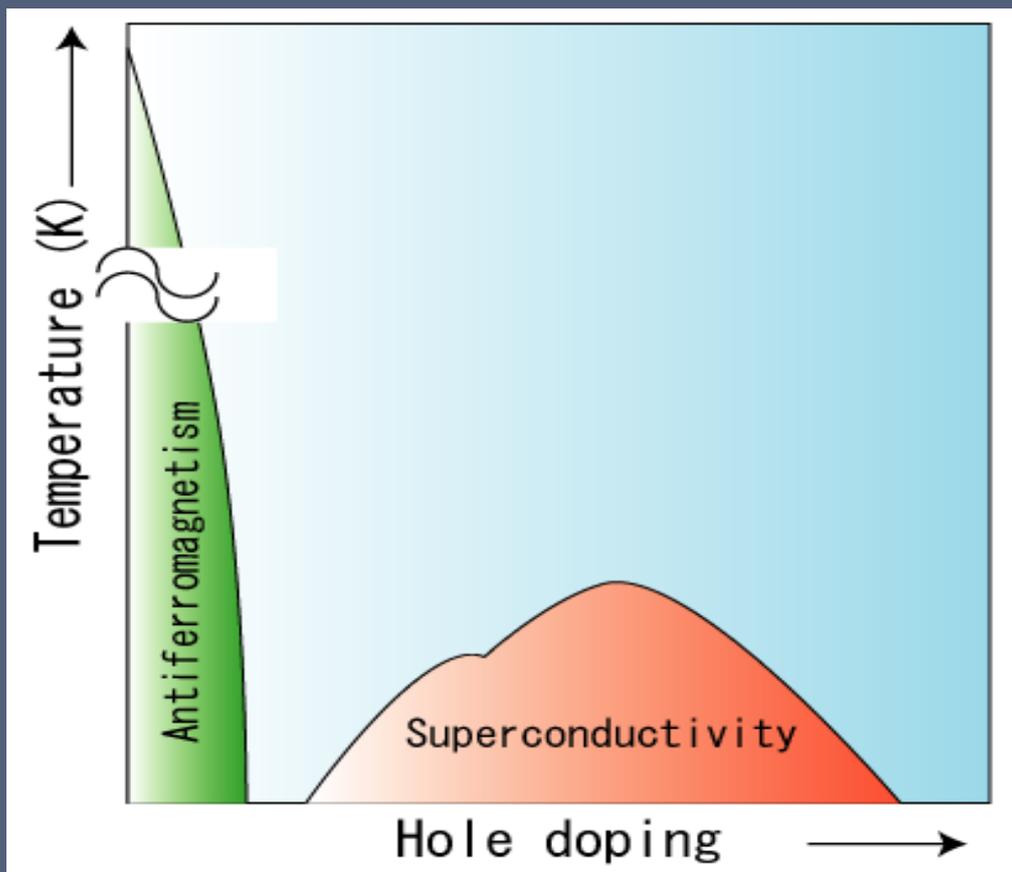
# 全ての銅酸化物高温超伝導体に共通な構造



## High- $T_c$ Cooper Oxides



# High-temperature superconductivity



## 銅酸化物の伝導キャリアに対する磁性と超伝導の相図

( $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x$ ) $_2\text{CuO}_4$  および ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x$ ) $_2\text{CuO}_4$  の二つの系において、超伝導特性の  $x$  依存性が多くのグループによって測定され、図 5-9 に示したよう

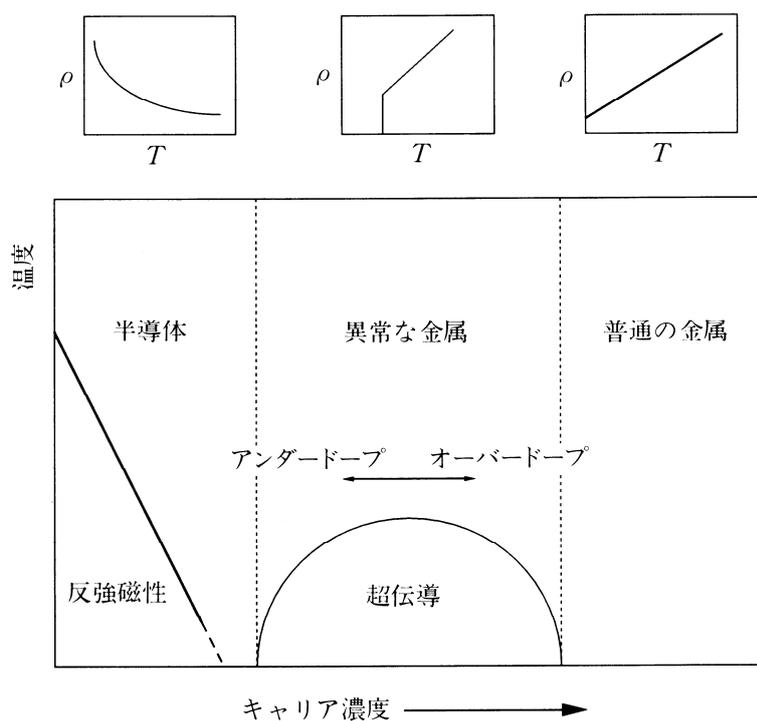
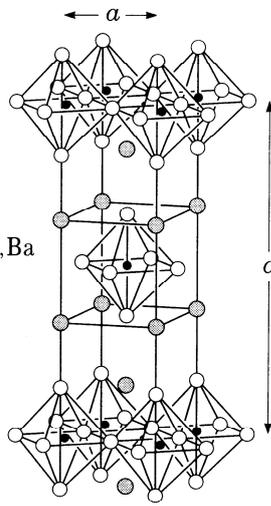


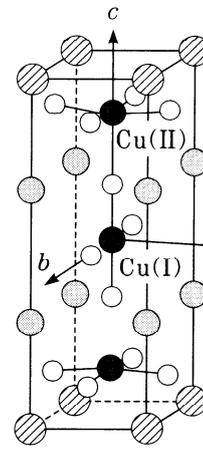
図 5-9 高温超伝導体の電子相図。それぞれの相における電気抵抗の温度依存性についても簡単に示してある。

# Crystal Structures of Single, Double, Tri-, Four layers HTSC

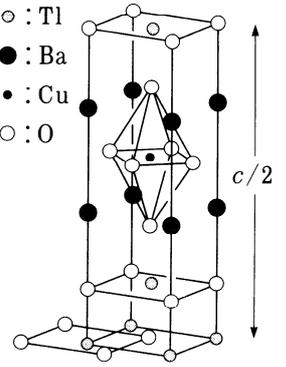


○ : La, Sr, Ba  
○ : O  
● : Cu

(a)  $(La, Sr(Ba))_2CuO_4$

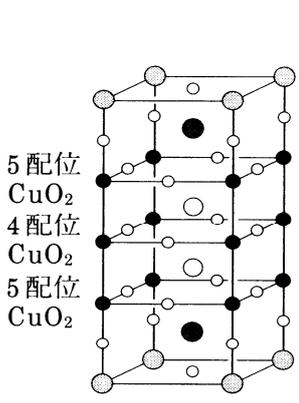


○ : Tl  
● : Ba  
● : Cu  
○ : O



(c)  $Tl_2Ba_2CuO_6$

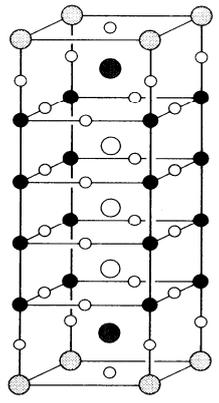
## Electronic Structure of $CuO_2$ square lattice



5 配位  $CuO_2$   
4 配位  $CuO_2$   
4 配位  $CuO_2$   
5 配位  $CuO_2$

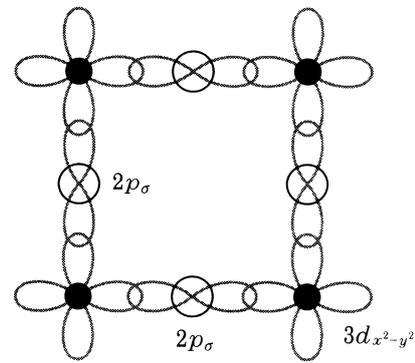
● : Ba  
○ : Hg  
○ : Ca  
● : Cu  
○ : O

(d)  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$

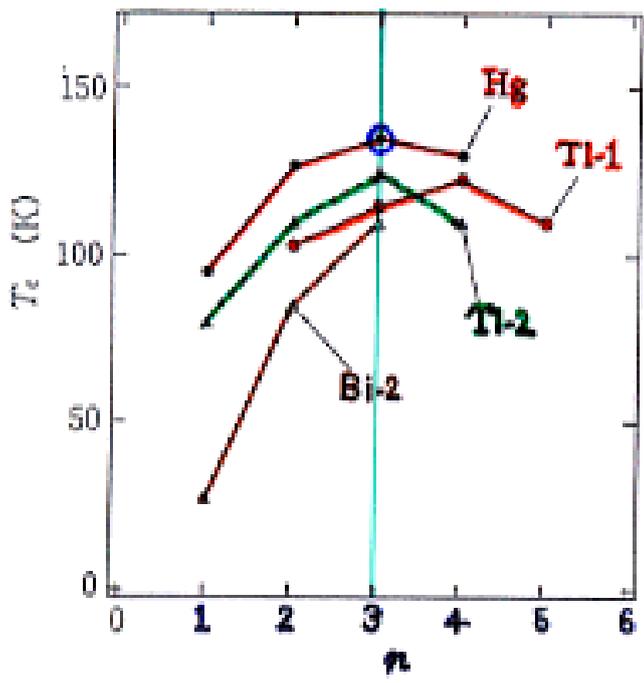


5 配位  $CuO_2$   
4 配位  $CuO_2$   
4 配位  $CuO_2$   
5 配位  $CuO_2$

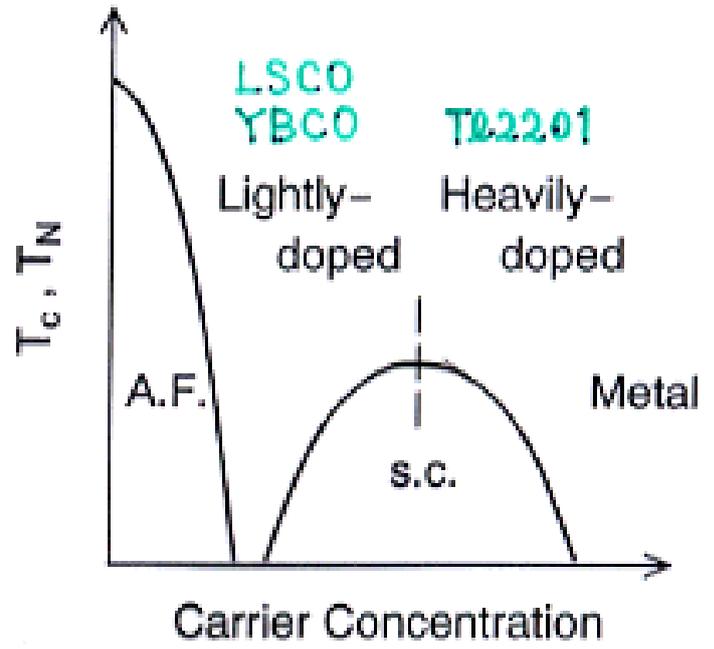
(e)  $HgBa_2Ca_3Cu_4O_{10}$



## $T_c$ dependence of a number of $CuO_2$ layers and Carrier doping

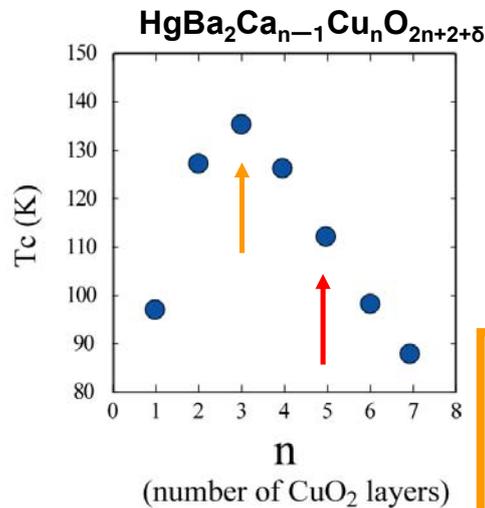


Number of  $CuO_2$  planes

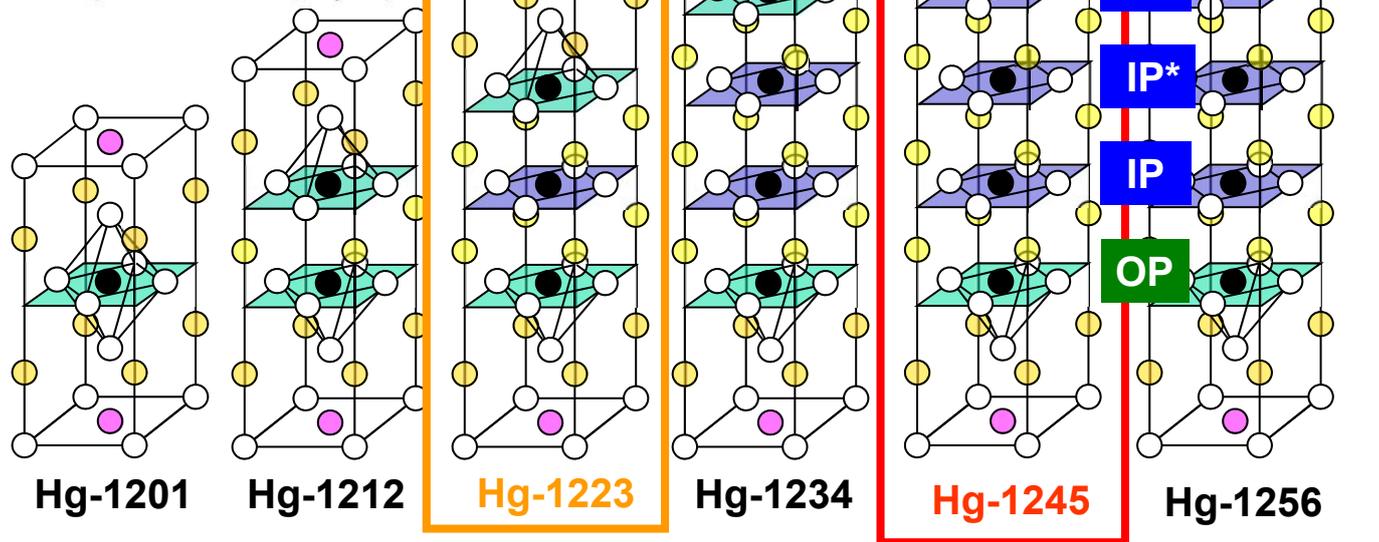


Carrier Concentration

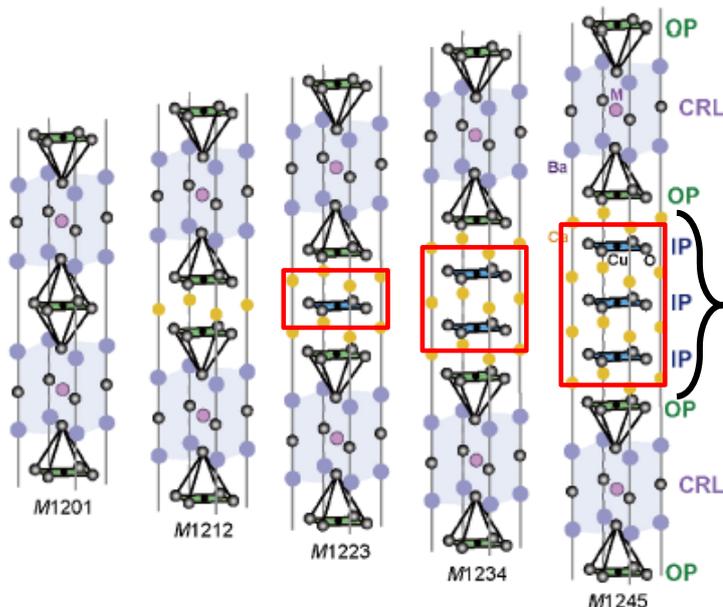
# Crystal Structures



~ Hg- multilayered cuprates ~

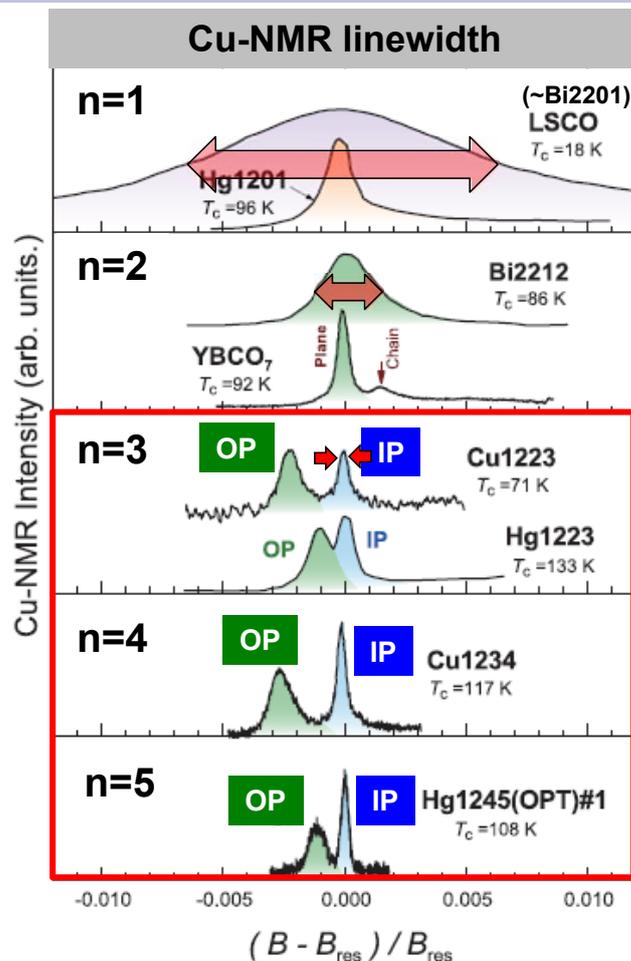


## Multilayered cuprates ( $M\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+d}$ )



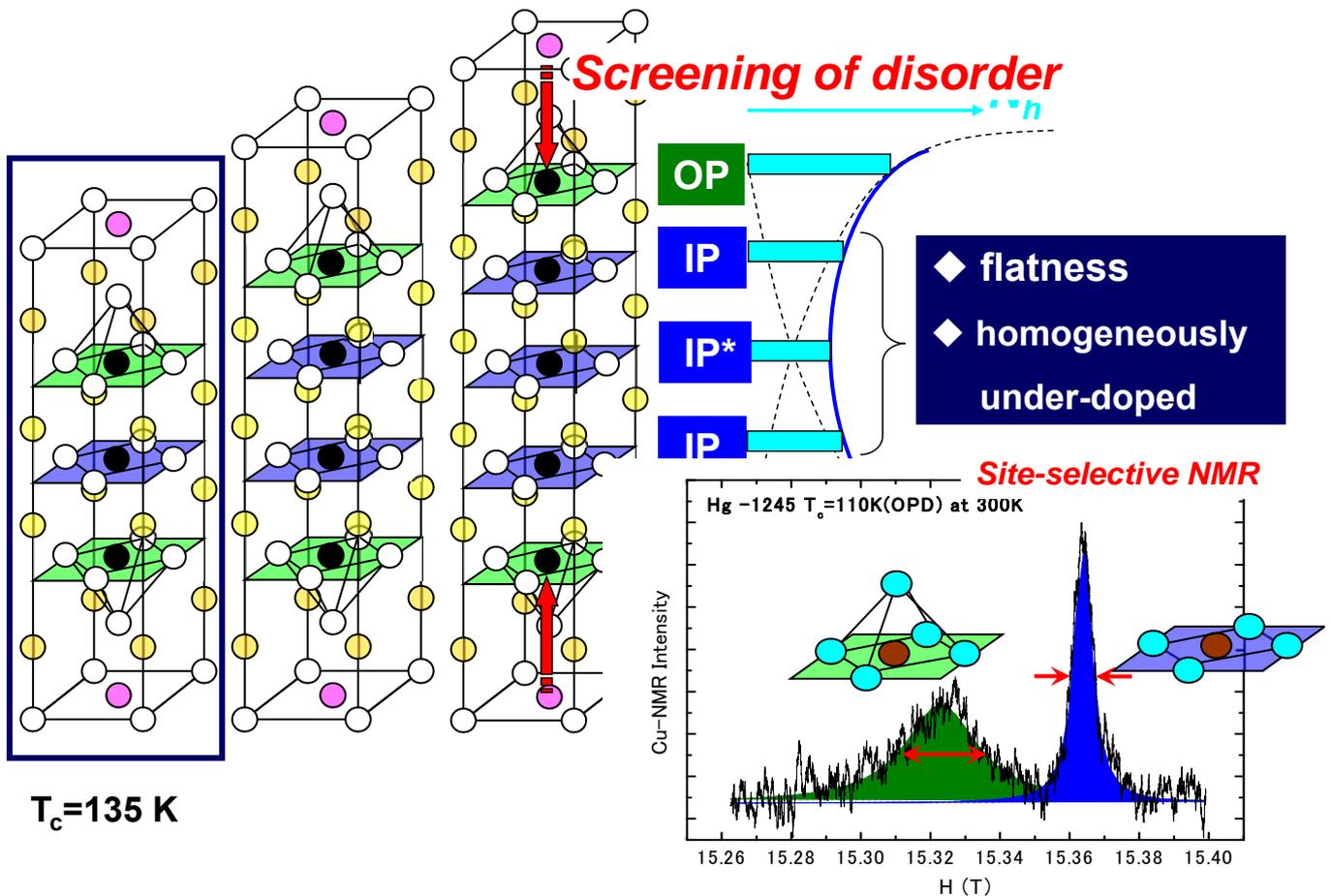
- Ideally-flat  $\text{CuO}_2$  plane
- Homogeneously-doped

$n$ -layered

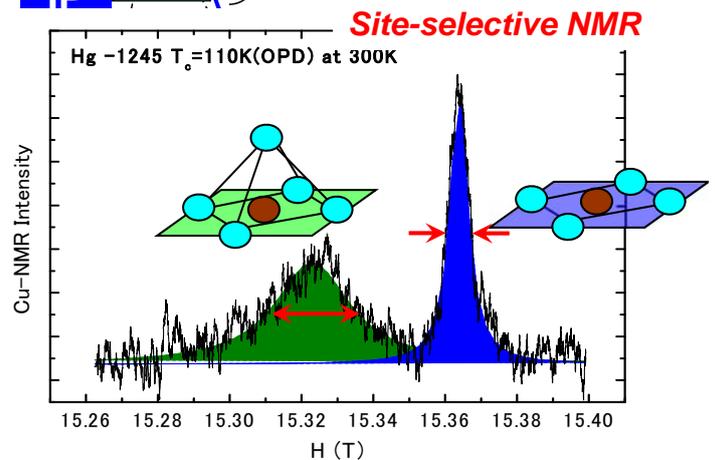


- [ $n=5$ ] H. Kotegawa et al.:PRB 69 014501 (2004).
- [ $n=5$ ] H.Mukuda et al.: PRL 96 087001 (2006)
- [ $n=5$ ] H.Mukuda et al.: JPSJ 77 124706 (2008).
- [ $n=4$ ] S. Shimizu et al.: JPSJ 78 064705 (2009).
- [ $n=3$ ] S. Shimizu et al.: PRB 83 144523 (2011).
- [ $n=5$ ] S. Shimizu et al.: PRB 85, 024528 (2012).

# Hg-based multilayered systems

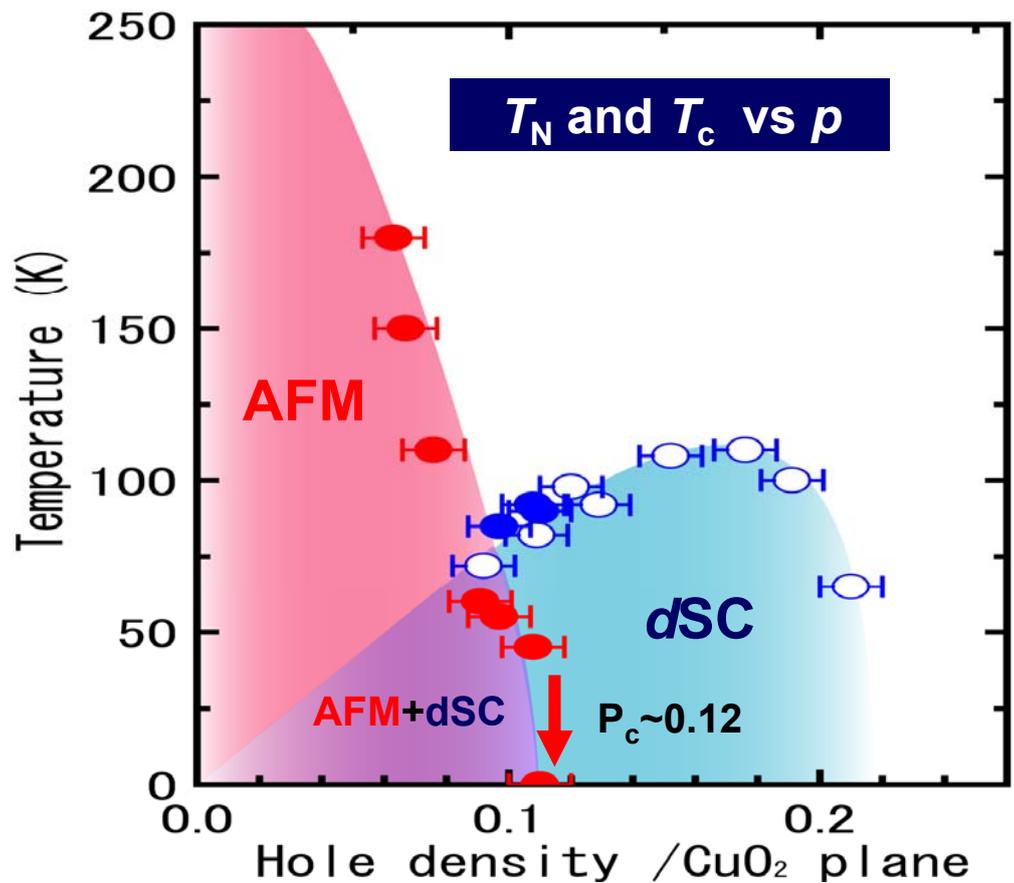
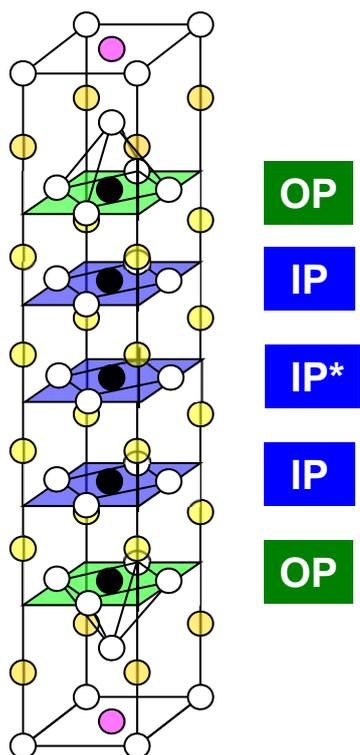


$T_c = 135$  K

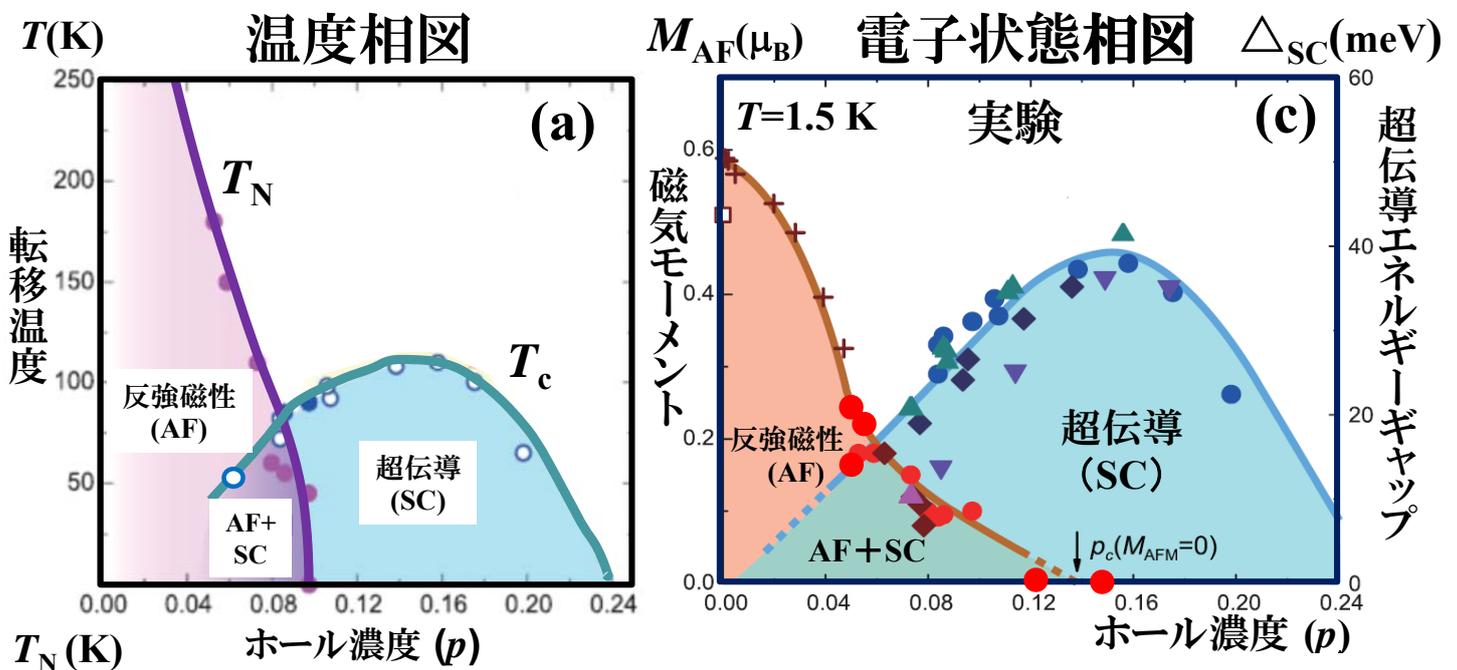


# The n=5 compounds ~phase diagram~

(Hg,Tl,Cu)Ba<sub>2</sub>Ca<sub>4</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>10+δ</sub>



# ドーピングされたモット絶縁体の 超伝導発現機構について



$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} t_{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + \sum_i J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

強相関電子状態 ( $U > 8t$ ) を背景としてドーピングしたモット反強磁性状態と共存する超伝導の発現を経て、反強磁性秩序の消失後に、超交換相互作用  $J$  に起因する高温超伝導出現

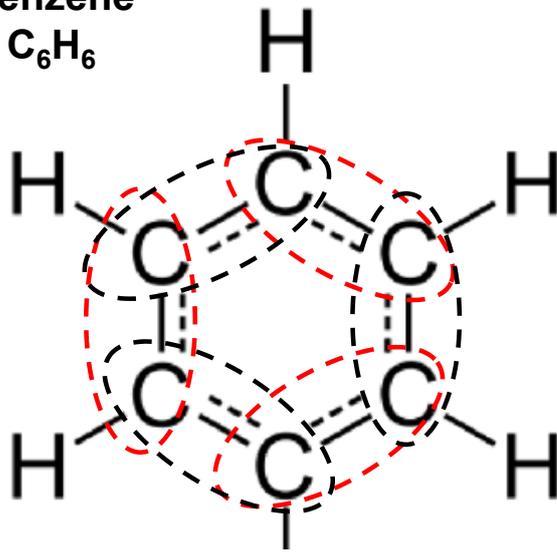
# 自然界の力の源泉

水素分子を形成する電子間に働く量子力学的交換相互作用

$$-JS_1 \cdot S_2$$

水素分子の  
スピン1重項  
電子状態

Benzene  
C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>



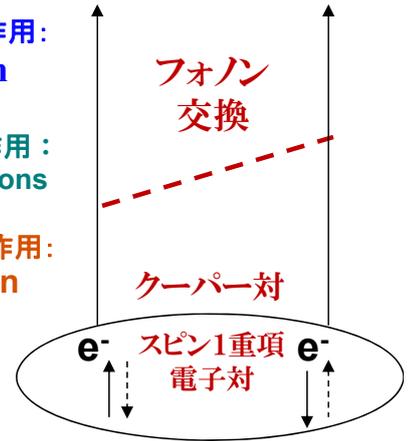
Resonating Valence Bond (RVB)  
共鳴原子価

超伝導の起源

相互作用:  
meson

相互作用:  
bosons

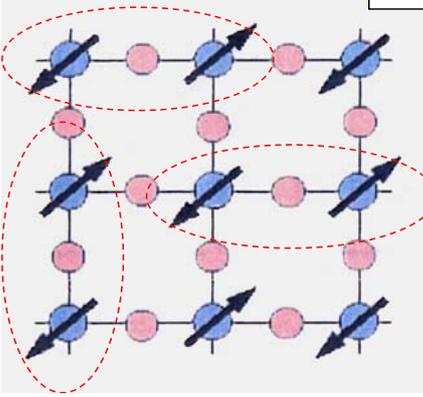
相互作用:  
phonon



BCS理論:

フォノン交換による引力  
⇒ 動き回り, 互いに重なり  
合うスピン1重項電子対

反強磁性モット絶縁体



ハイゼンベルグモデル

$$H = \sum_{\langle i, j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j,$$

反強磁性 + 局所スピン1重項

## 反強磁性相互作用を持つ量子スピン系

シングレット状態 vs. 反強磁性秩序(ネール状態)

スピン対のエネルギー

$$H = J(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2)$$

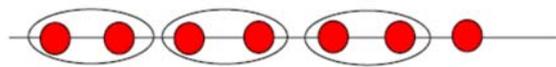
シングレット  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$

$$E = -\frac{3}{4}J$$

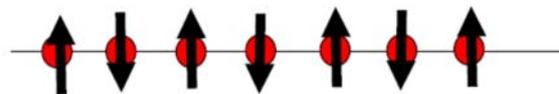
ネール状態  $|\uparrow\downarrow\rangle$

$$E = -\frac{1}{4}J$$

$$H = J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1}$$

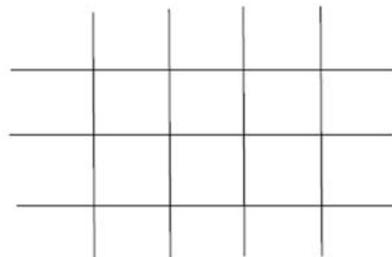


$$E = -\frac{3}{4}J \times \frac{1}{2} \quad \text{サイト当たり}$$



$$E = -\frac{1}{4}J \times \frac{z}{2}$$

z: 最近接サイトの数

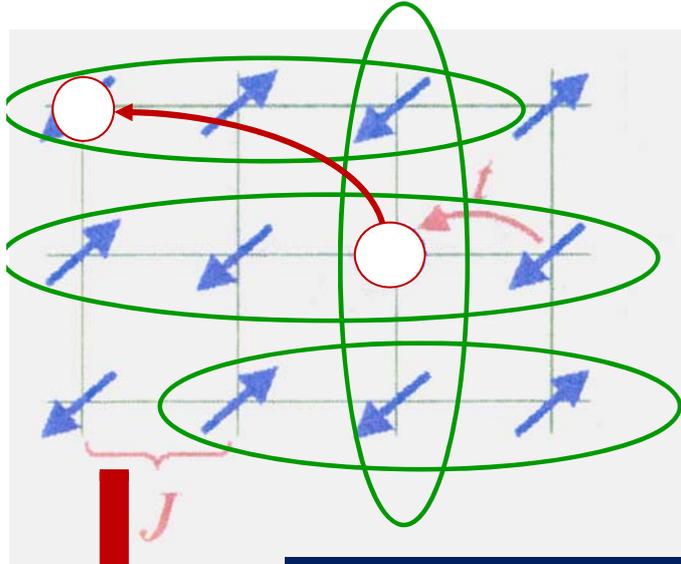


高次元ではネール  
状態が安定

z=2: 1次元  
z=4: 2次元  
z=6: 3次元

# 高温超伝導現象から学んだこと

Carrier doping



Delocalized Resonating Spin-singlet Pairs

AFM

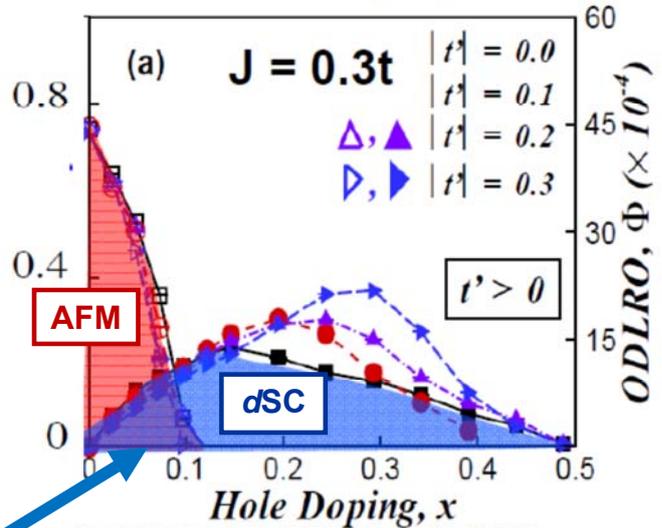
+

d-wave SC

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} t_{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + \sum_i J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

Variational Monte Carlo on the  $t - J$  model

S. Pathak et al., PRL 102, 027002 (2009)



G. J. Chen et al., PRB 42, 2662 (1990).

T. Giamarchi et al., PRB 43, 12 943(1991).

A. Himeda and M. Ogata, PRB 60, R9935 (1999).

T.K. Lee and C.T. Shih, Phys. Rev. B 55 (1997) 5983.

# 強相関効果は機能を生み出す

Hubbard model

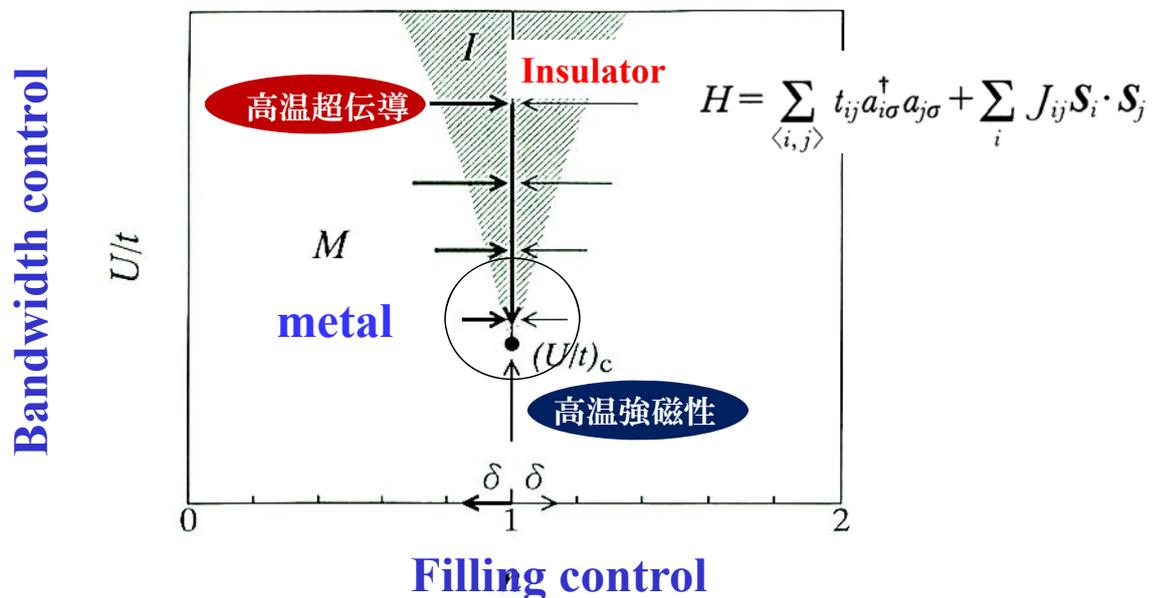
$$H = -t \sum a_{i+1}^\dagger a_i + U \sum n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

Kinetic energy

On-site Coulomb repulsive interaction

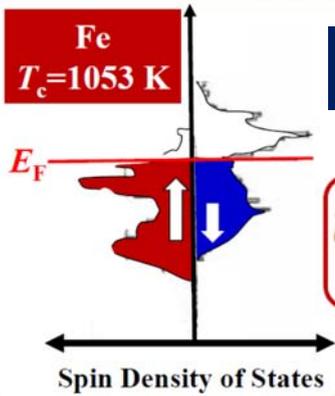
To see outside world

Make them away from each other



# 強相関効果は本当に役に立ち

## Ferromagnetic metal



Fe  
 $T_c = 1053 \text{ K}$

$$t \geq U_{\text{eff}}$$

$$T_c \sim 1000 \text{ K}$$

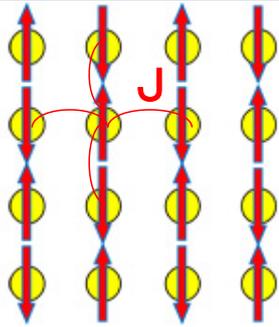
$$U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} = -2U \sum_i s_{iz}^2$$

## High-performance Permanent Magnet

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$



## Antiferromagnetic Mott Insulator



$$t \ll U$$

$$T_c \sim 150 \text{ K}$$

All spins become  
anti-parallel

A Route to Search Room-temperature SC

## High- $T_c$ SC

