

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(Θ_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。

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

$$\omega \propto 1/\sqrt{M} \quad M:\text{イオンの質量}$$

格子振動による電子散乱と電気抵抗

1次元格子モデル

もっとも単純なモデルとして図6.1のように直線上に配列した原子の鎖を考える。各原子は隣の原子とバネ定数 κ のバネで結ばれている。モデルを単純にするために、平衡位置からの原子の変位としては鎖に並行な方向のみを考えることにする。

運動方程式は

$$M\ddot{u}_l = -\kappa(u_l - u_{l-1}) + \kappa(u_{l+1} - u_l) \quad (6.5)$$

で与えられる。 $u_l = \tilde{u}_q e^{iql - i\omega t}$ とおいてこれを (6.5) 式に代入すると

$$\begin{aligned} M\omega^2 u_q &= (2 - e^{iqa} - e^{-iqa}) \kappa u_q \\ &= 2\kappa(1 - \cos qa) u_q \\ &= 4\kappa \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right) u_q \end{aligned} \quad (6.6)$$

となる。これは調和振動子の運動方程式にほかならない。その固有振動数は

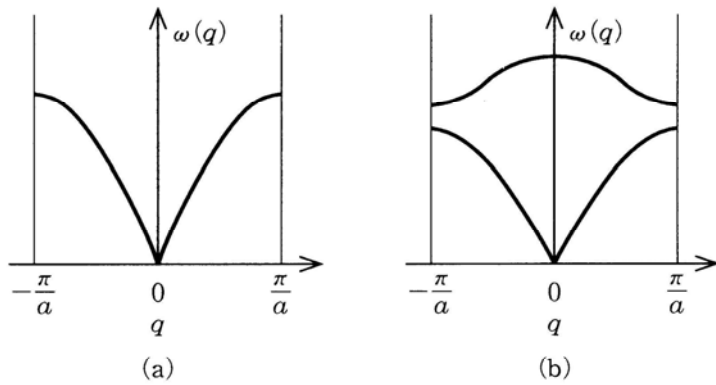
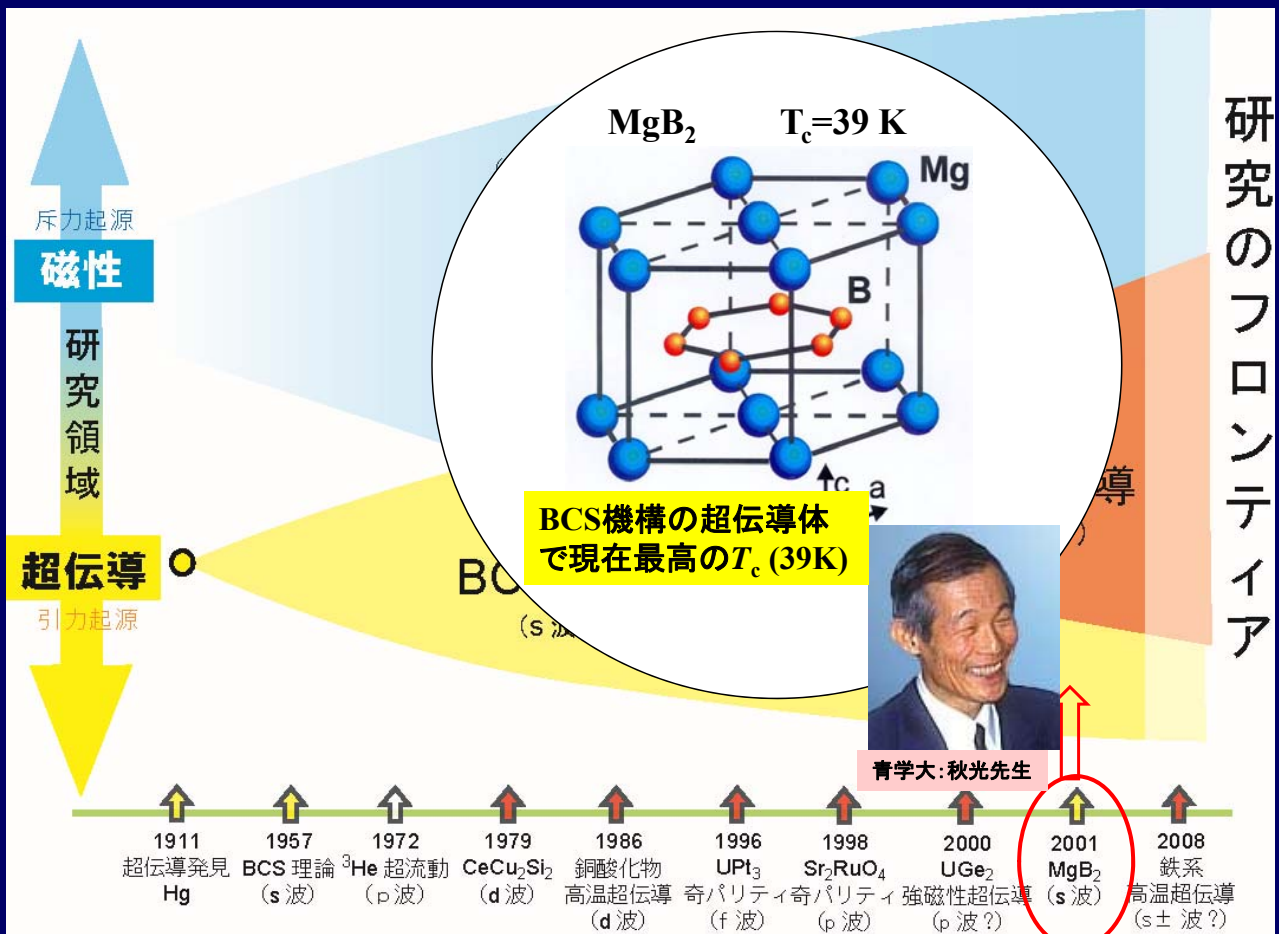


図 6.2 1次元格子の振動モード. それぞれ図 6.1(a), (b) の 1次元鎖に対応する.

固有振動数を波数 q の関数として描くと図 6.2(a) のようになる. 長波長の極限 ($qa \ll 1$) では sin 関数をその引数で置き換えることができ, $\omega_q \approx a \sqrt{\frac{K}{M}} q$ となる. この式は連続体近似における音波の分散関係 $\omega_q \approx c_s q$ (c_s は音速) と一致する.

系の長さ $L (=Na)$ を周期とする周期的境界条件を課すると, $e^{iqL} = 1$ であるから波数 q の値は $2\pi/L$ の整数倍となる. 第1ブリルアンゾーン $-\pi/a < q < \pi/a$ には N 個の振動モードが含まれている. すなわち, もとからの N 個の原子がもっていた振動の自由度 N に相当する格子振動の自由度は第1ブリルアンゾーン内の q によって尽くされている.

- 潮流 - 今、私たちの研究フロンティア



軽い元素を含む高温超伝導の研究

MgB₂

秋光グループ

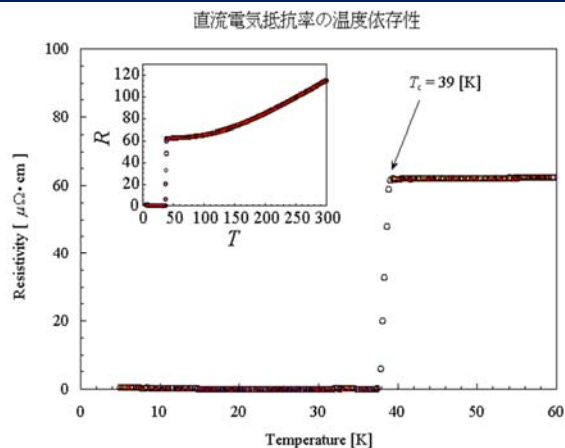
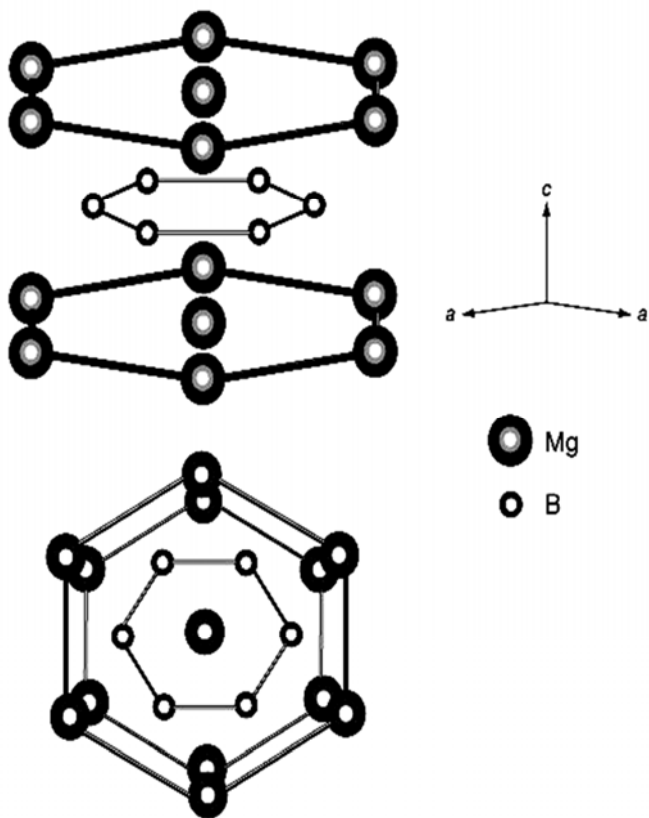
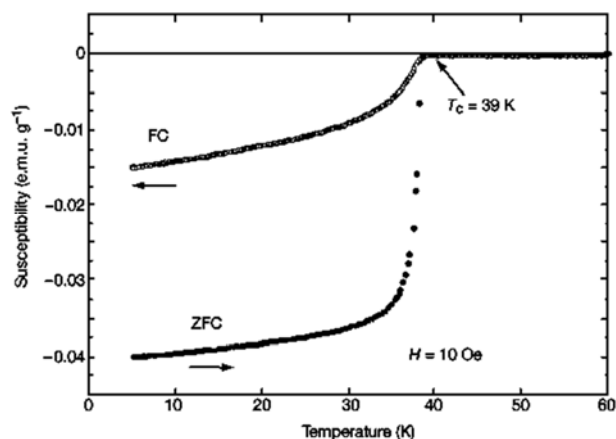


図5

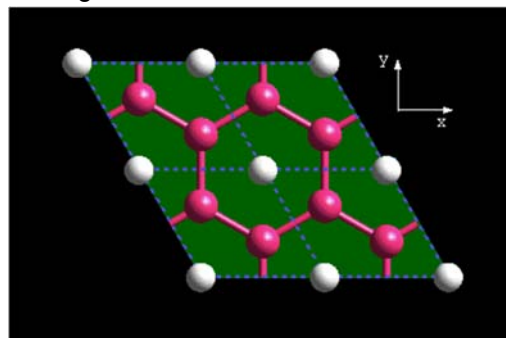


高い超伝導転移温度を説明するモデル

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



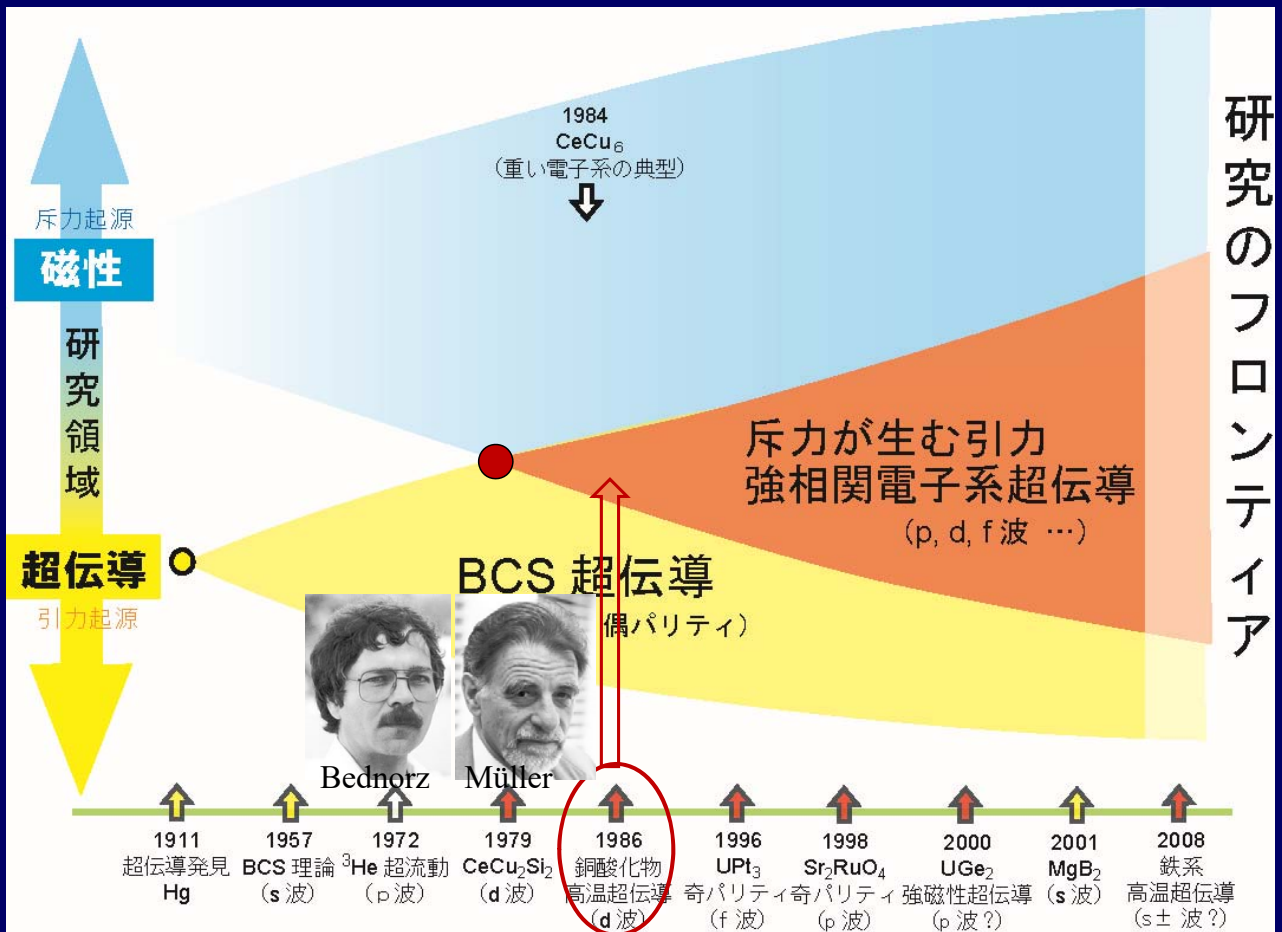
A. Y. Liu *et al.*, PRL **87**, 087005 (2001).

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 $\omega = 670 \sim 860$ K
 $\lambda = 0.73 \sim 1$

NMR $\omega \sim 700$ K
 $\lambda \sim 0.87$

- 潮流 - 今、私たちの研究フロンティア



「BCSの壁」を越えた超伝導の発見

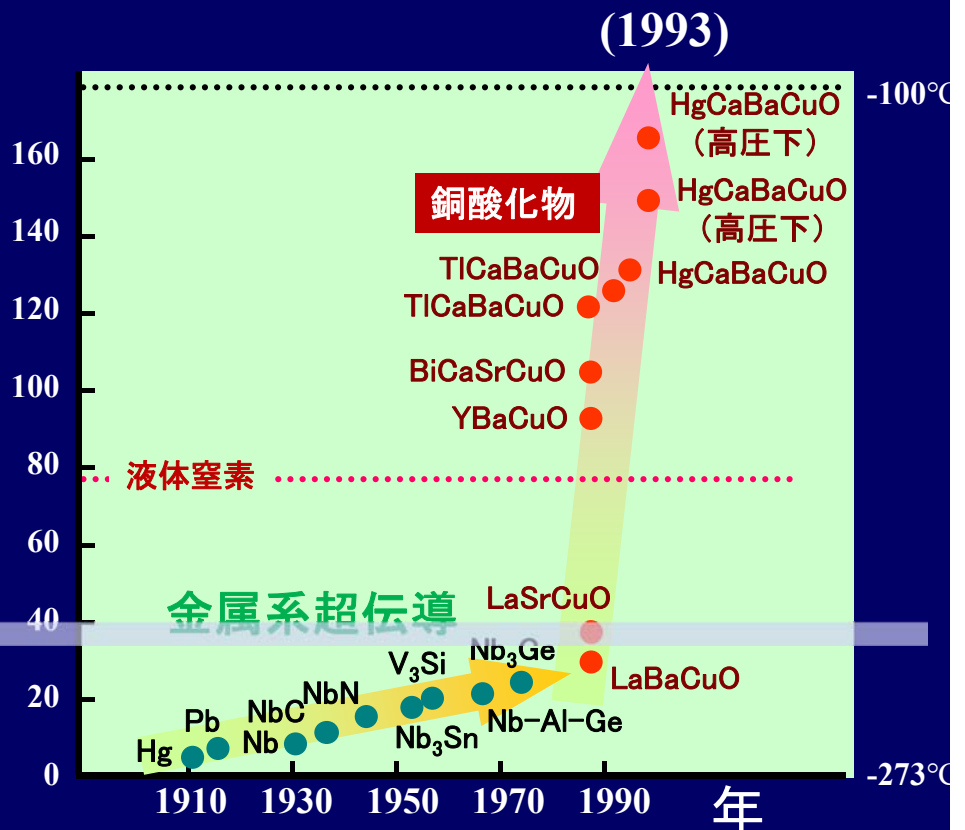
1986年以前の
超伝導転移温度
の最高記録
→ 24 K (Nb₃Ge)

理論家は、、、

超伝導転移温度
は高くても
30~40K程度まで

「BCSの壁」

臨界温度 (K)



La-Ba-Cu-O 系超伝導の発見

Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System *Z. Phys. B (1986)*

J.G. Bednorz and K.A. Müller
IBM Zürich Research Laboratory, Rüschlikon, Switzerland

Received April 17, 1986

Metallic, oxygen-deficient compounds in the Ba-La-Cu-O system $Ba_xLa_{5-x}Cu_3O_{5(3-y)}$ have been prepared in polycrystalline form. For $x=1$ and 0.75 , $y>0$, annealed below 900°C under reducing conditions, one of them a perovskite-like mixed-valent copper compound. The samples show a linear decrease in resistivity, then an abrupt increase, interpreted as a beginning of localization. Finally an increase to three orders of magnitude occurs, reminiscent of the onset of perovskite. The highest onset temperature is observed in the 30 K and is reduced by high current densities. Thus, it results partially from the presence of a superconducting phase but possibly also from $2D$ superconducting fluctuations of one of the phases present.

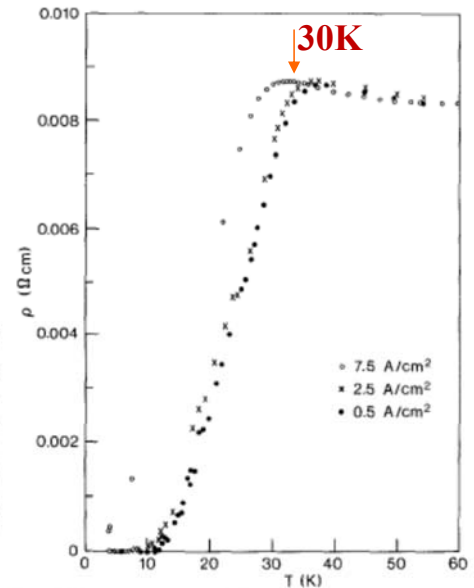
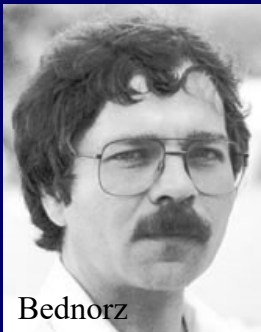
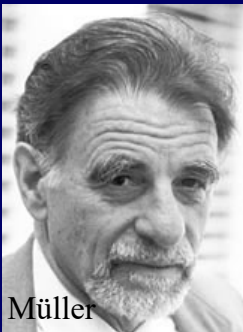


Fig. 3. Low-temperature resistivity of a sample with $x(\text{Ba})=0.75$, recorded for different current densities



Bednorz



Müller

Müllerらの探索指針

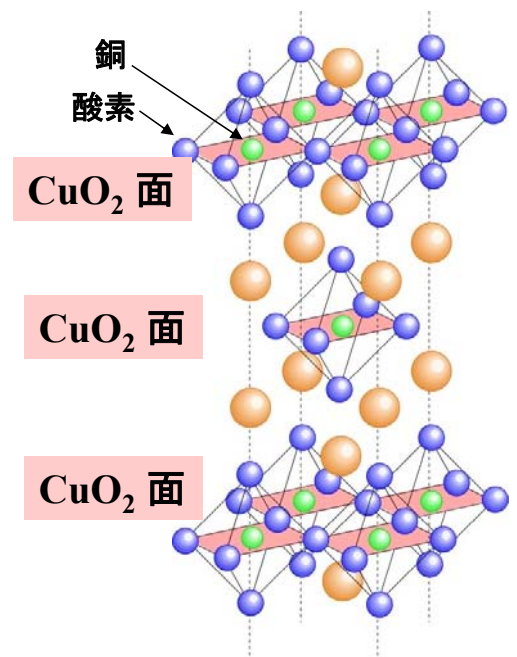
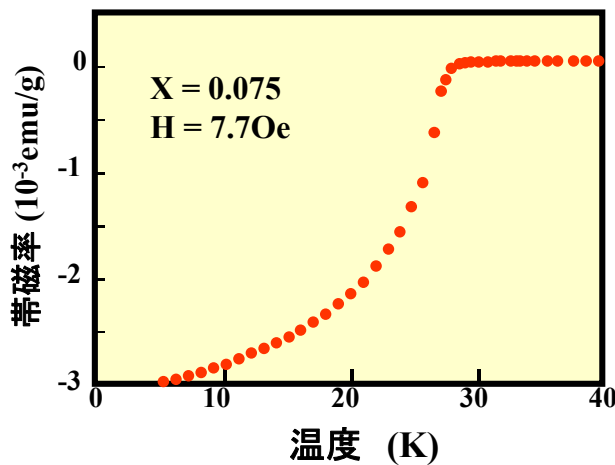
Jahn-Teller型の強い電子・格子間相互作用を持つ系として CuO_6 八面体を含む物質を探索した。
(→BCS機構を最大限に生かした超伝導)

ノーベル賞(1987)

“Possible...” → 「確認」!

マイスナー効果が確認され、「超伝導」と認定され、構造、化学式など詳細が明らかになる。(東大の田中グループ)
→ 超伝導フィーバーが起き、社会現象になる

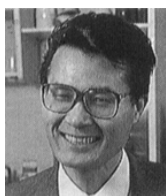
マイスナー効果



層状ペロブスカイト構造



田中 昭二



北澤 宏一



内田 慎一



高木 英典

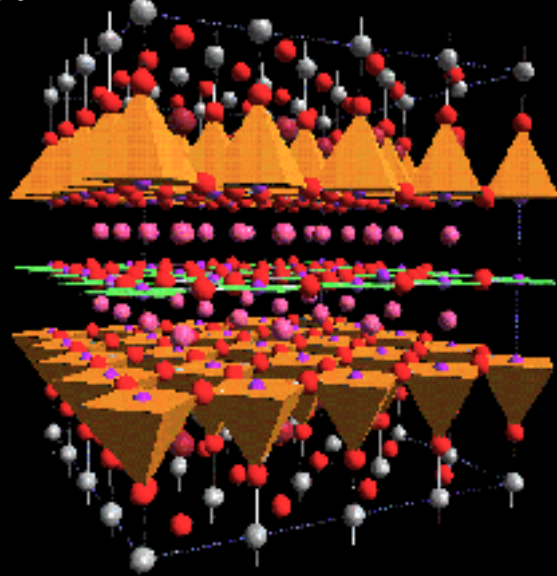
高温超伝導フイーバー

Hg系 (高温超伝導の世界記録)

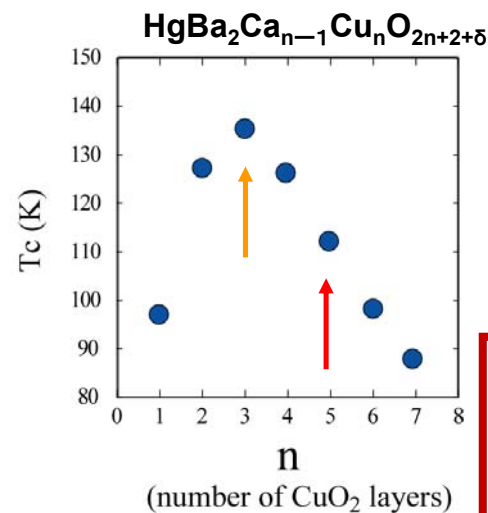
$T_c \sim 130\text{K}$

$T_c \sim 90\text{K}$

$T_c \sim 30\text{K}$

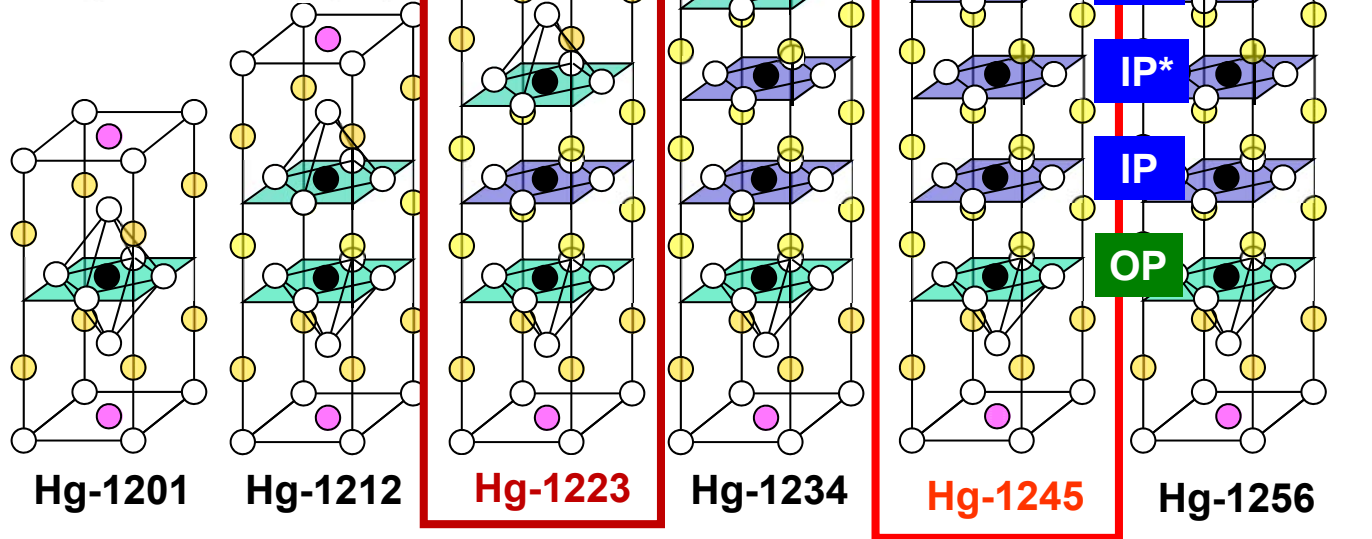


金属の超伝導を説明したBCS理論では、高温超伝導を説明できない。発見後、25年経った現在、その解明に向けた重要な実験結果が得られている。

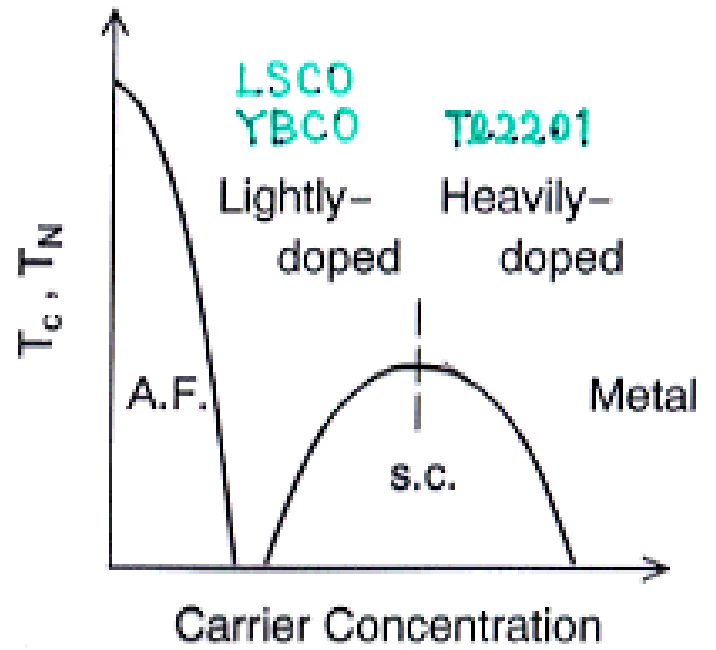
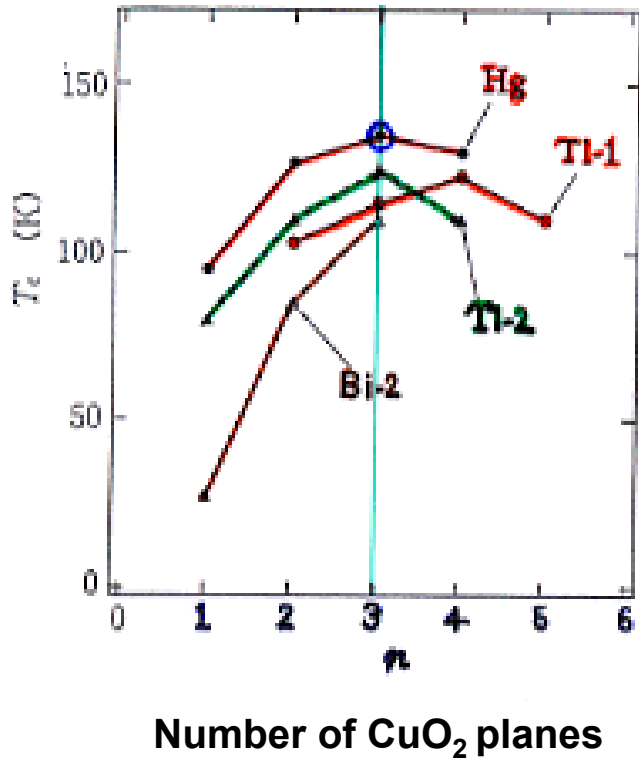


多層系高温超伝導物質の構造

~ Hg- multilayered cuprates ~

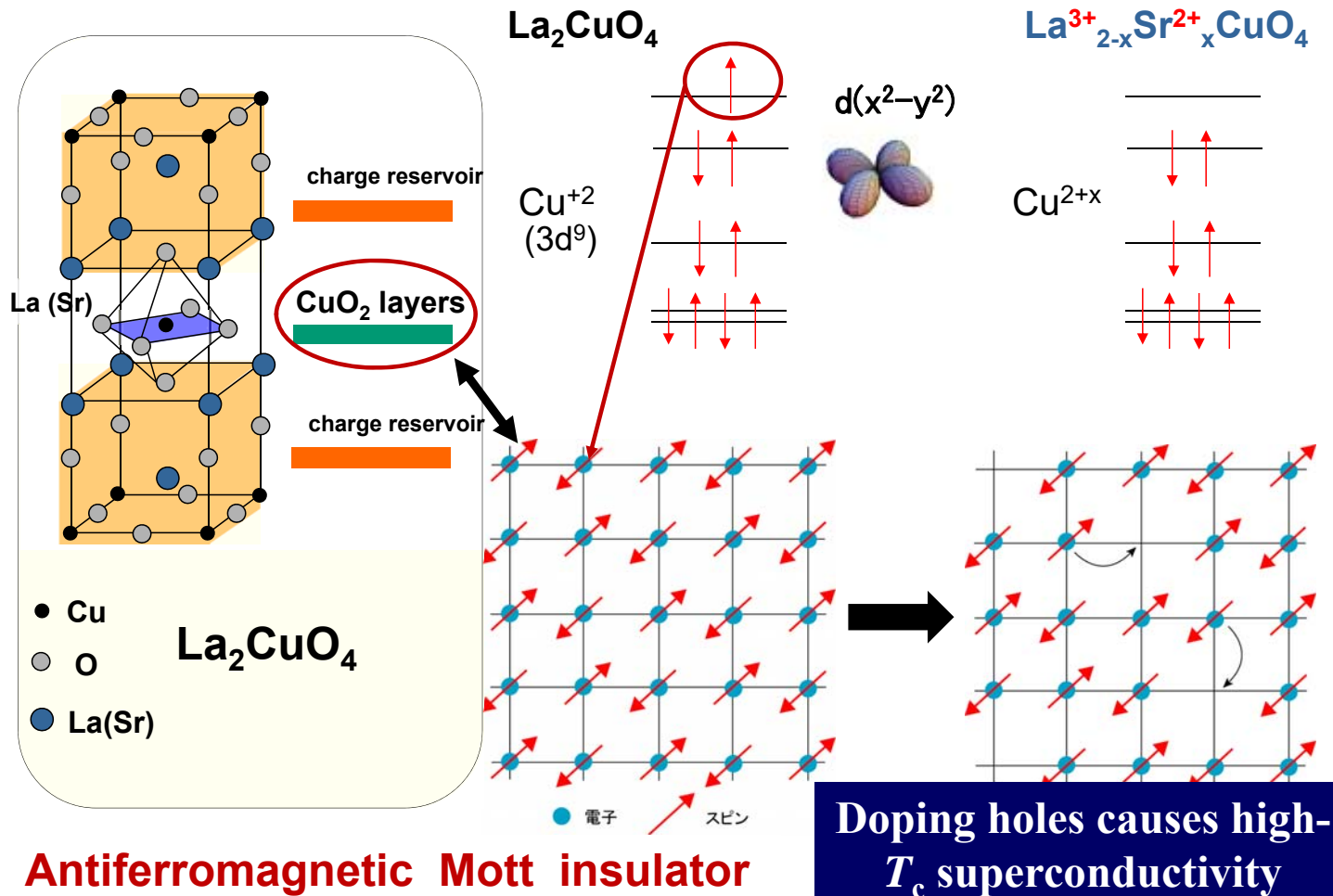


超伝導転移温度の銅酸素面の層数およびキャリア数依存性



銅酸化物高温超伝導の発現機構について

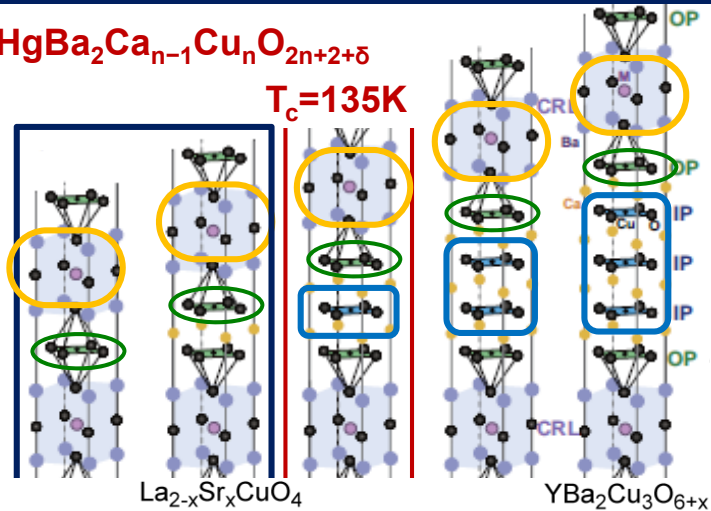
ドーピングされたモット絶縁体



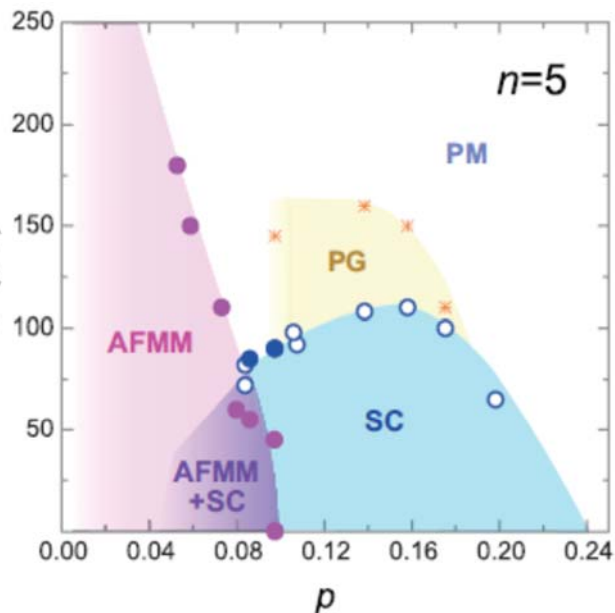
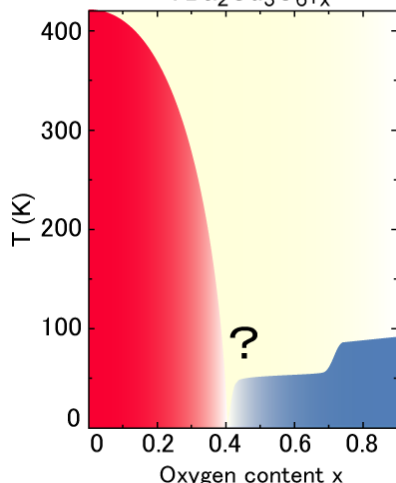
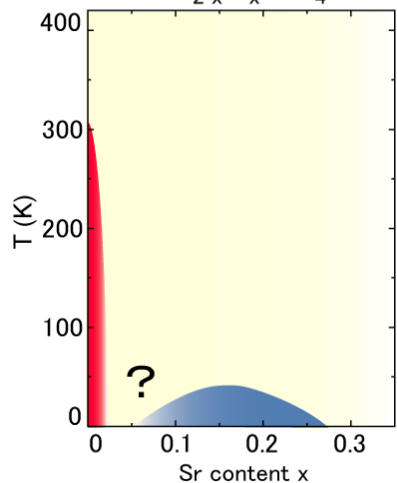
Multilayer Cuprates : Merit and Motivation



$T_c = 135\text{K}$



Novel Phase Diagram of Antiferromagnetic Order and Superconductivity in Multilayered Copper Oxides



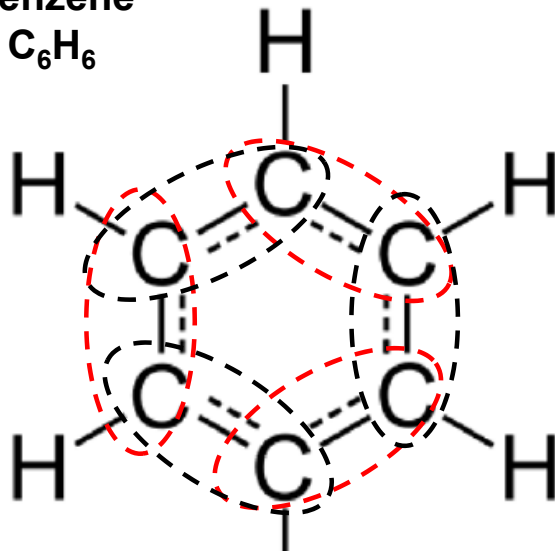
自然界の力の源泉

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
C₆H₆



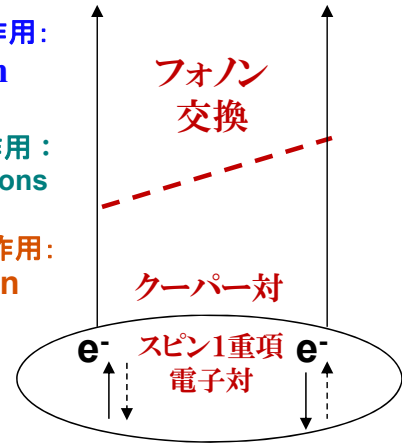
Resonating Valence Bond (RVB)
共鳴原子価

超伝導の起源

相互作用:
meson

相互作用:
bosons

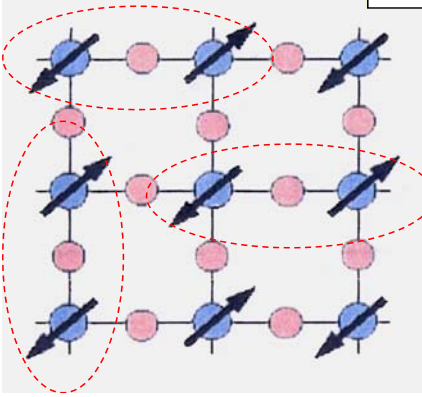
相互作用:
phonon



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

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

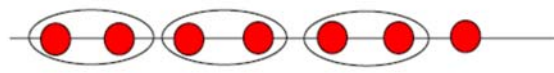
シングレット $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$

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

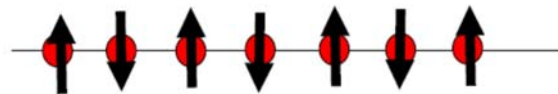
ネール状態 $|\uparrow\downarrow\rangle$

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

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

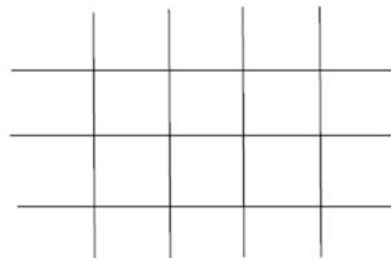


$$E = -\frac{3}{4}J \times \frac{1}{2} \quad \text{サイト当たり}$$



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

z: 最近接サイトの数

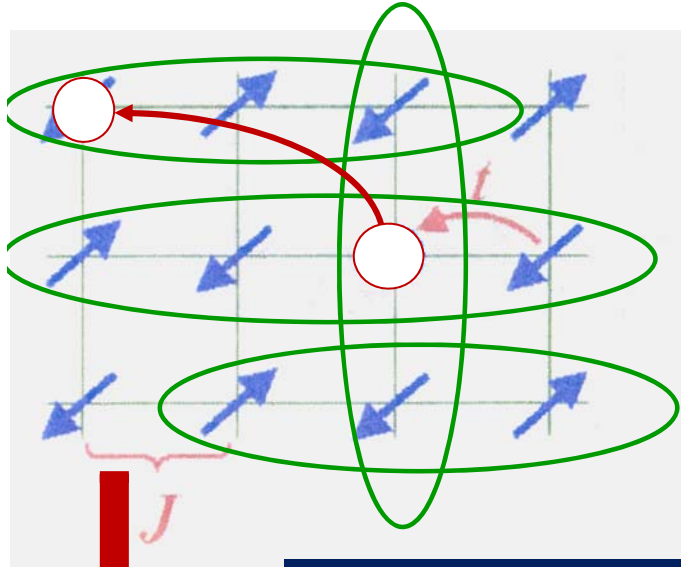


高次元ではネール
状態が安定

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

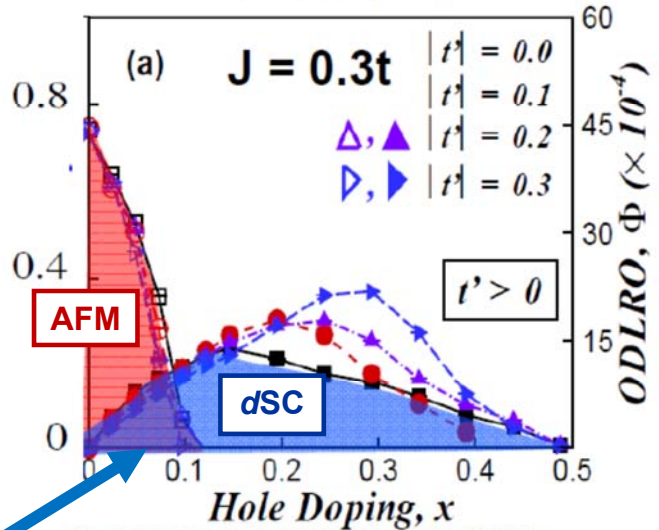
+

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)



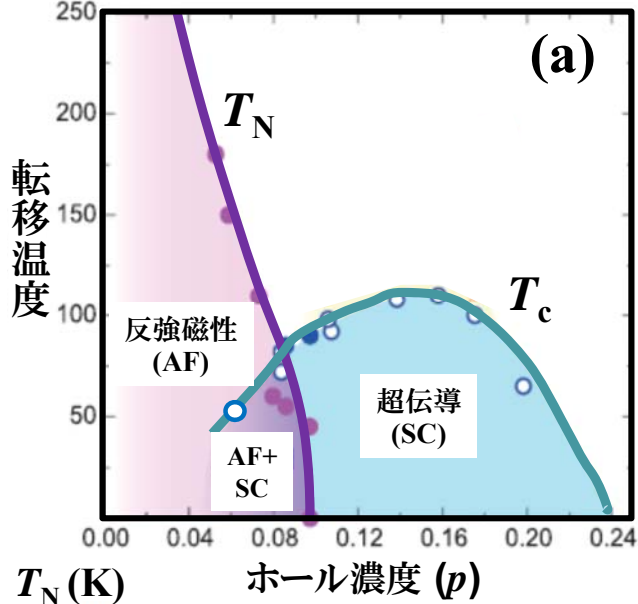
G. J. Chen et al., PRB 42, 2662 (1990).

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

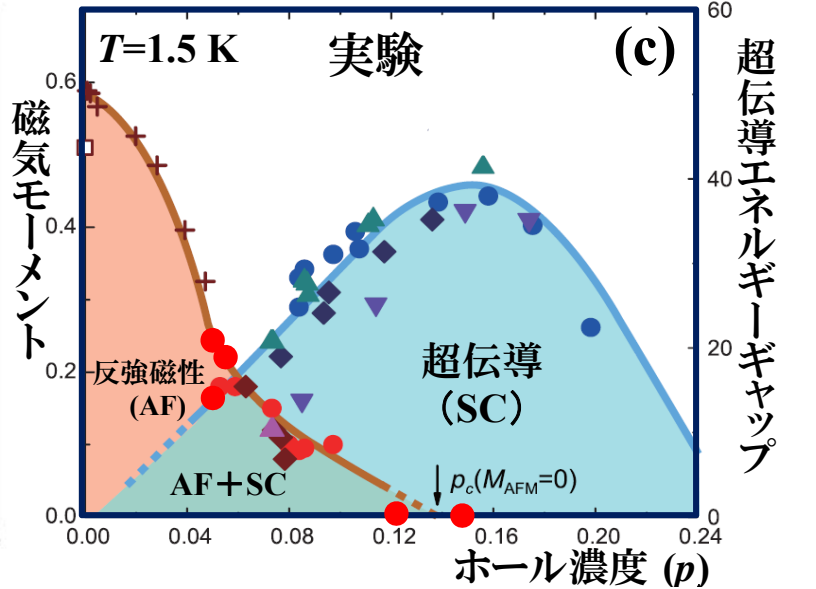
A. Himeda and M. Ogata, PRB 60, R9935 (1999).

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

温度相図



電子状態相図

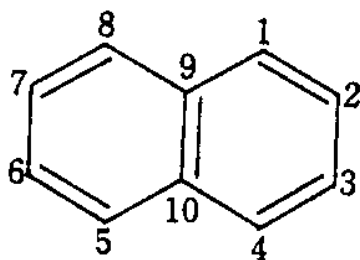


$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} t_{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + \sum_i J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

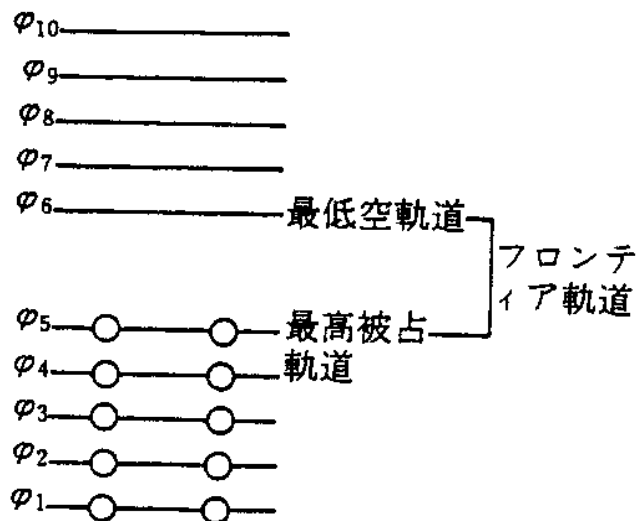
強相関電子状態 ($U > 8t$) を背景としてドーブしたモット反強磁性状態と共存する超伝導の発現を経て、反強磁性秩序の消失後に、超交換相互作用 J に起因する高温超伝導出現

有機物伝導系の超伝導現象

$$\varphi = C_1 \chi_1 + C_2 \chi_2 + \dots + C_{10} \chi_{10}$$

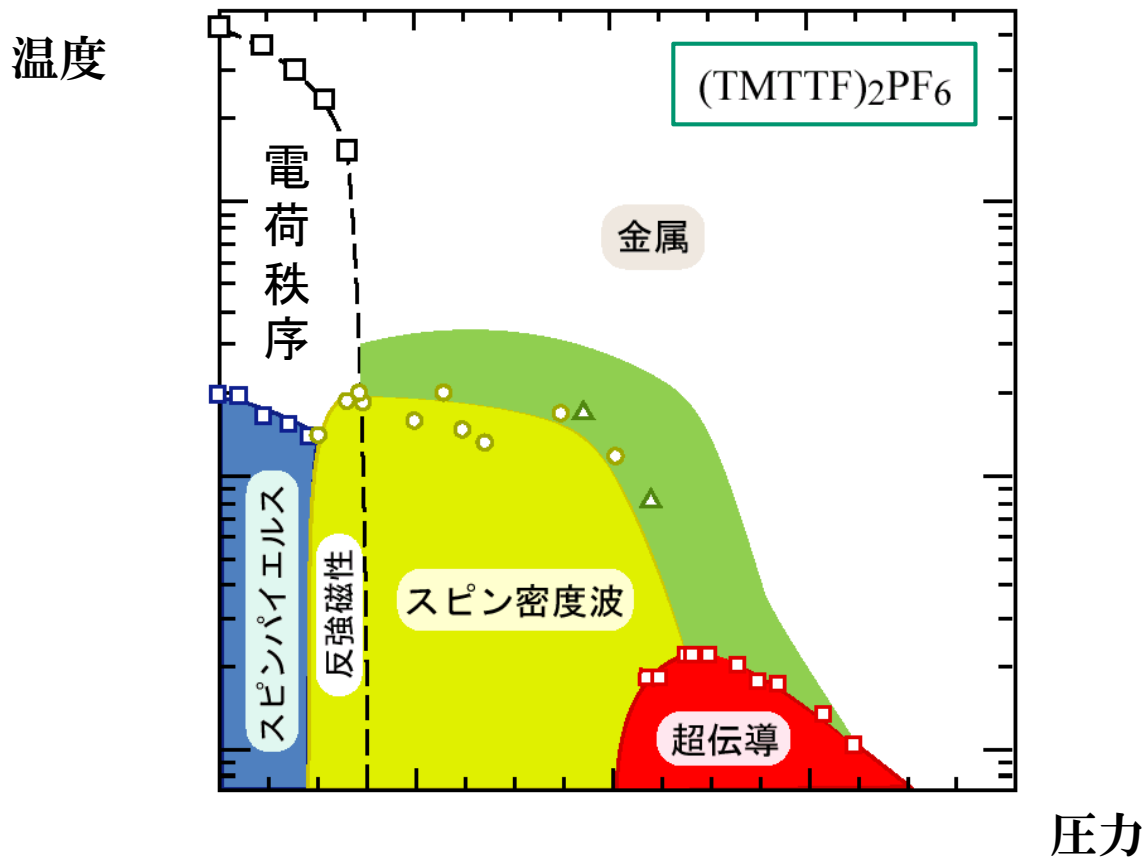


ナフタレン

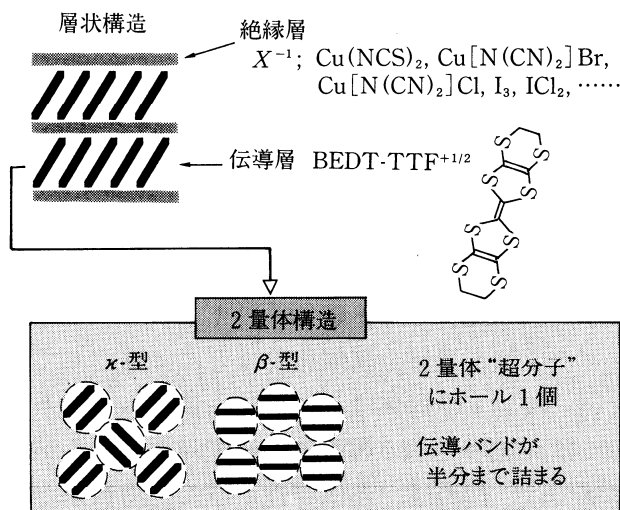


シュレーディンガー方程式を解いて得られたナフタレンの10個の π 電子についての分子軌道($\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{10}$)のエネルギー値 (図では数値は省略) をエネルギーの低い方から順番にならべたもの

擬一次元有機超伝導の温度圧力相図



有機化合物超伝導体



第1図 (BEDT-TTF)₂Xの構造. BEDT-TTF分子には両側に4個ずつ水素が付いている.

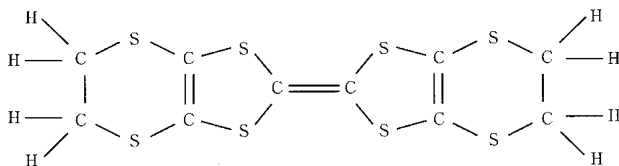
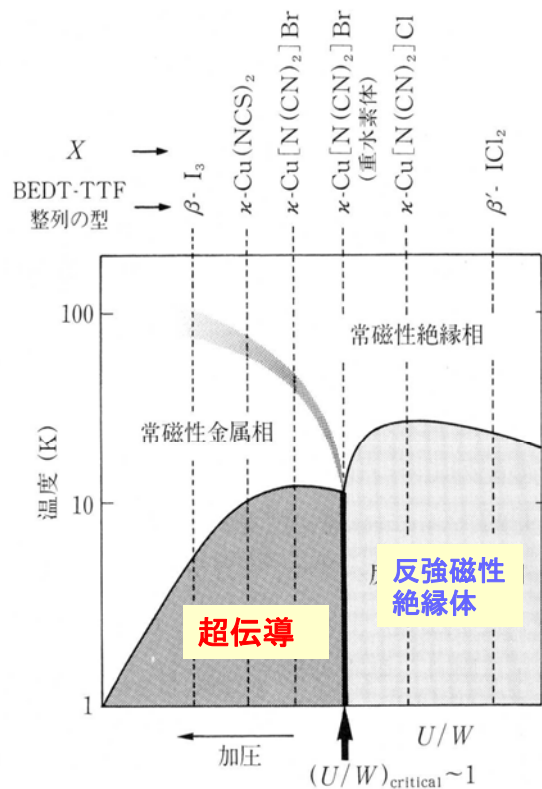


図21 (BEDT-TTF)の分子構造

超伝導-磁性相図



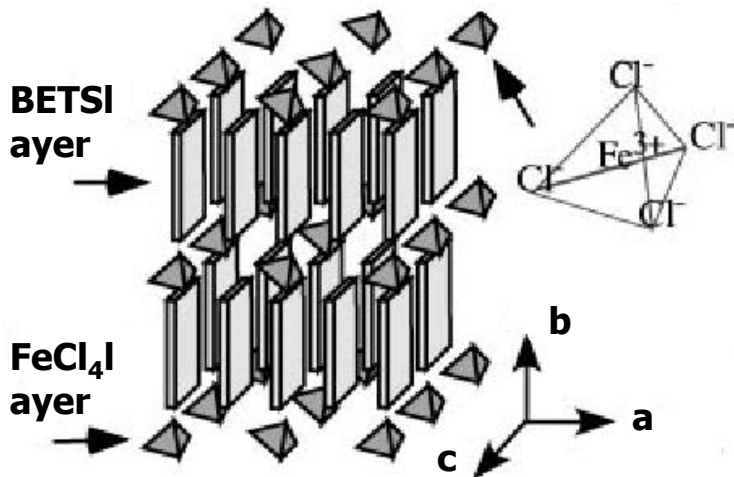
第2図 (BEDT-TTF)₂Xの超伝導相, 絶縁体相を説明する概念的相図.

有機化合物: λ -(BETS)₂FeCl₄

BETS: 伝導層

FeCl₄: 絶縁層 (磁性層)

a, c方向の2次元の電気伝導性



Feのd電子とBETSの π 電子 (伝導電子) の負の交換相互作用が期待される

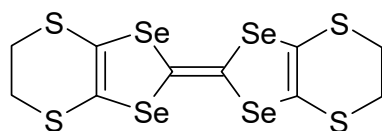


BETS上の内部磁場が外部磁場を打ち消す !?

磁場誘起超伝導状態の発見

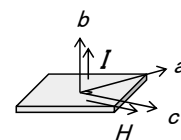
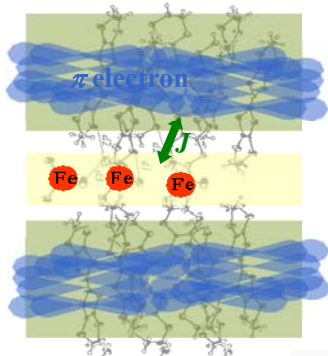
κ -(BETS)₂FeBr₄

donor molecule

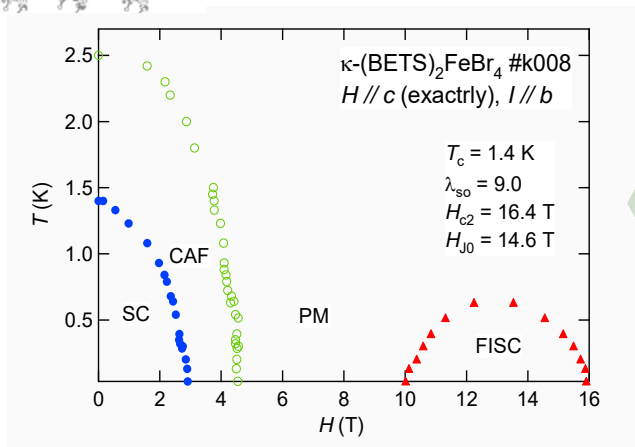
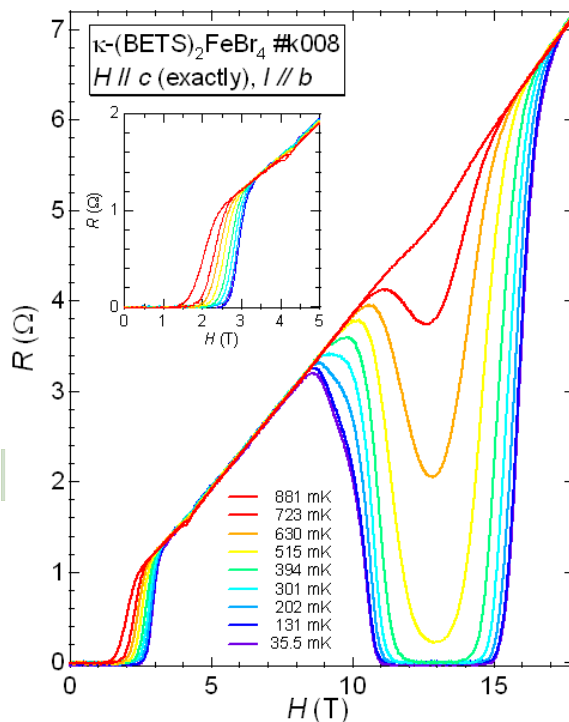


BETS

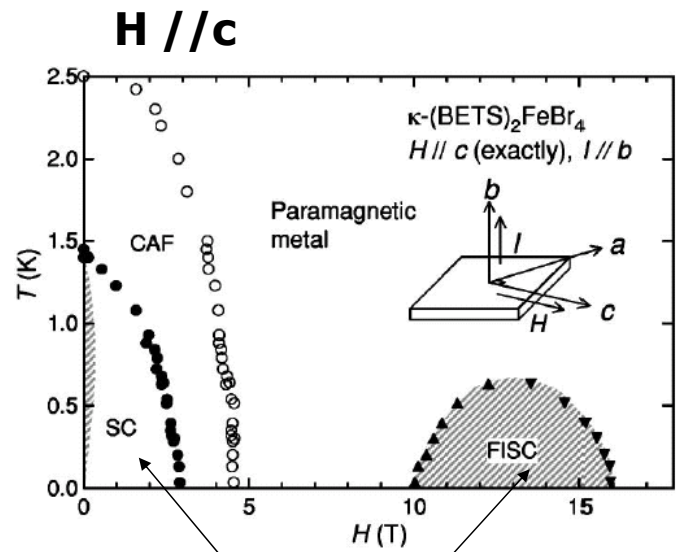
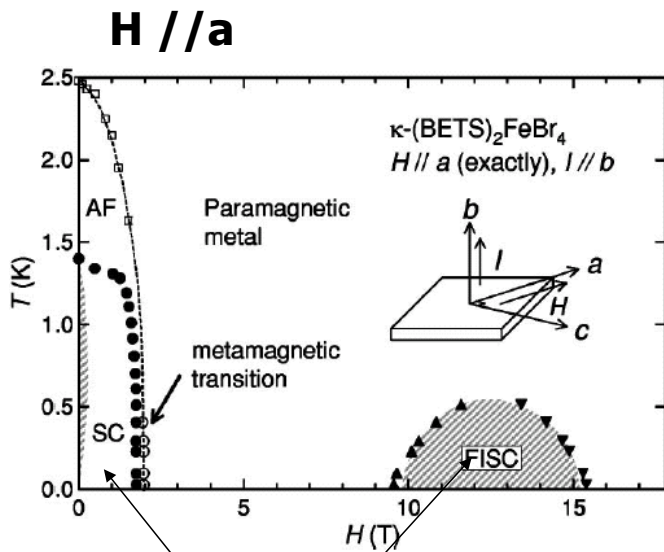
BETS = Bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene



Uji et al



有機化合物： κ -(BETS)₂FeBr₄



超伝導

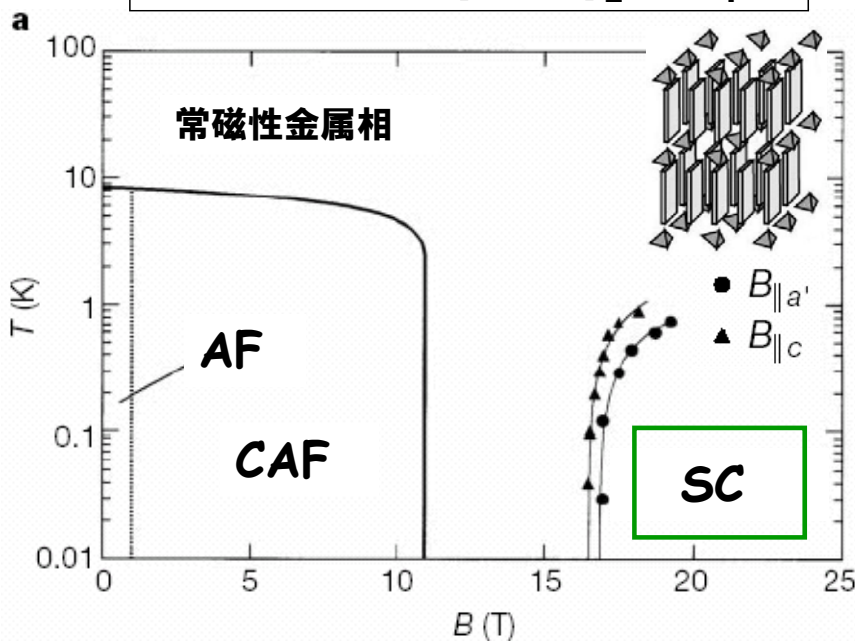
超伝導

磁場誘起超伝導相は磁性イオンFeが不可欠

π -d磁気相互作用： $J = -2.3 \text{ T}/\mu_B$ (11.5 T/Fe) 藤山ら

磁場誘起超伝導

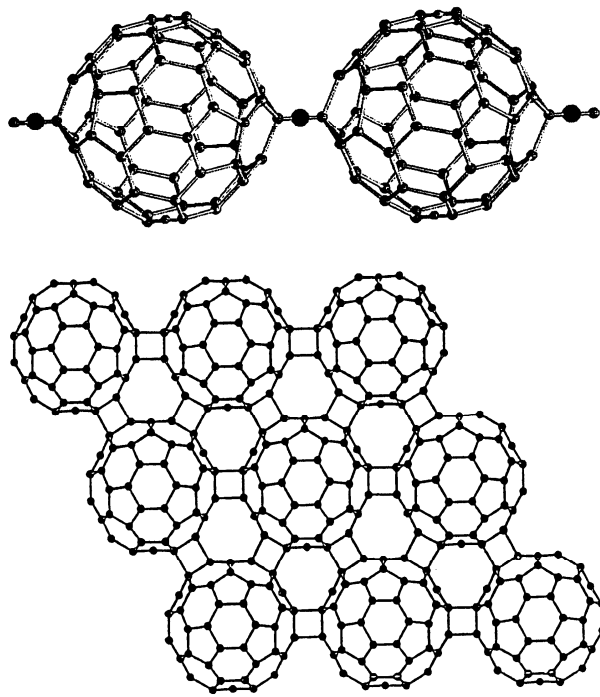
有機化合物： κ -(BETS)₂FeCl₄



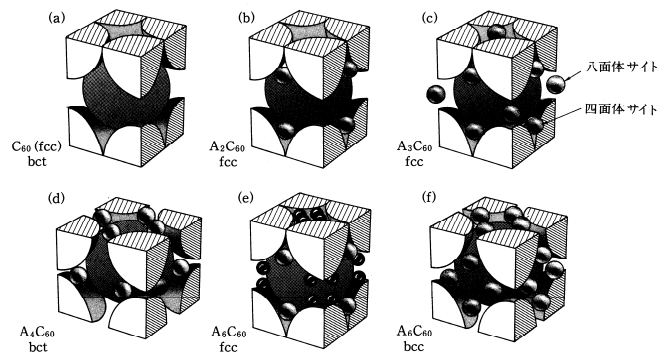
AF：反強磁性絶縁相
CAF：キャントした反強磁性相
SC：超伝導相

強磁場 $H > 17\text{T}$
磁場誘起超伝導相

フラーレン (C₆₀) ポリマー



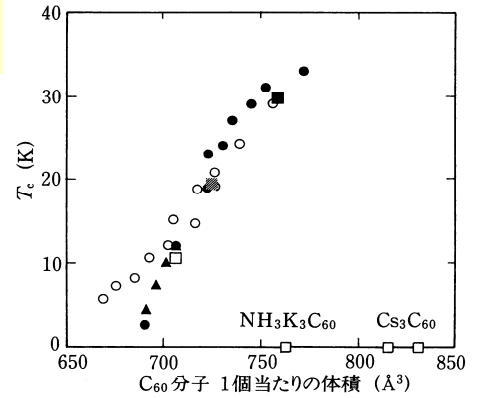
アルカリ金属ドーブ・フラーレン結晶



第1図 アルカリ金属 C₆₀ 化合物の結晶構造。大きい球が C₆₀ を小さい球がアルカリ金属を表わす。ただし、(e)の小さな黒丸のサイトは占有率が50%である。

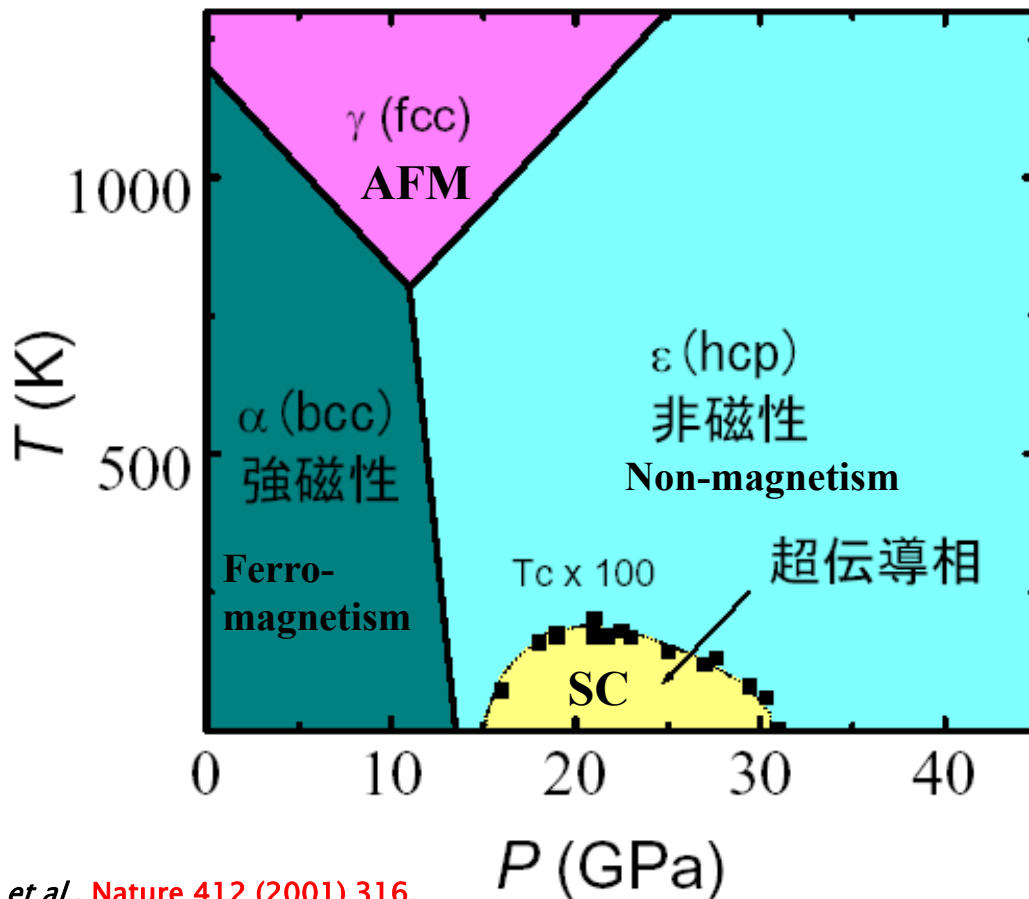
T_c

超伝導転移温度



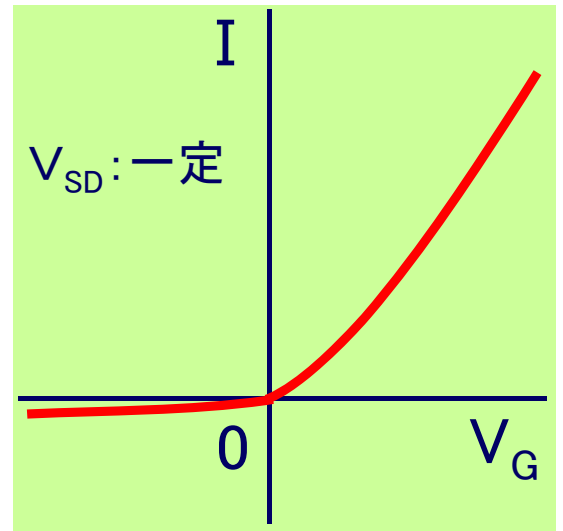
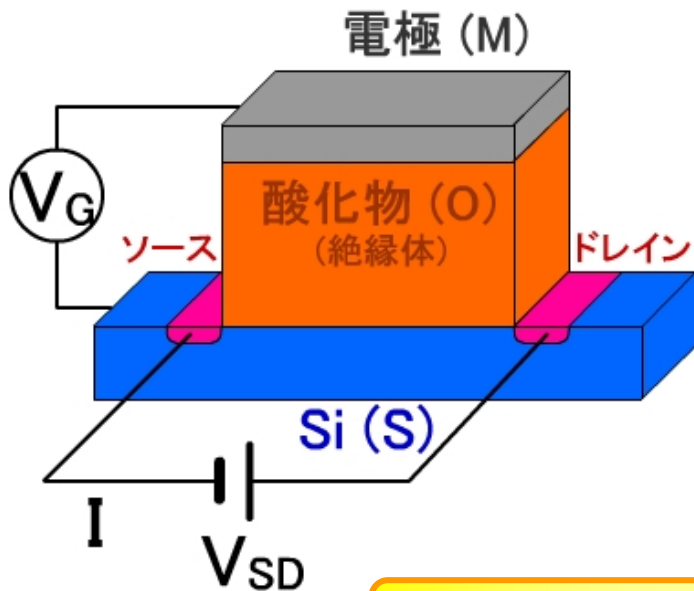
1図 A₃C₆₀ の超伝導転移温度 T_c と C₆₀ 分子 1 個当たりの体積 V との相関。○は Zhou ら³⁸⁾, ●は Tanigaki ら³⁹⁾, ▲は Mizuki ら⁴⁰⁾による。

Pressure Induced SC in Pure Iron: Ferromagnetic-spin fluctuation mediated SC ??



電界効果誘起超伝導現象について

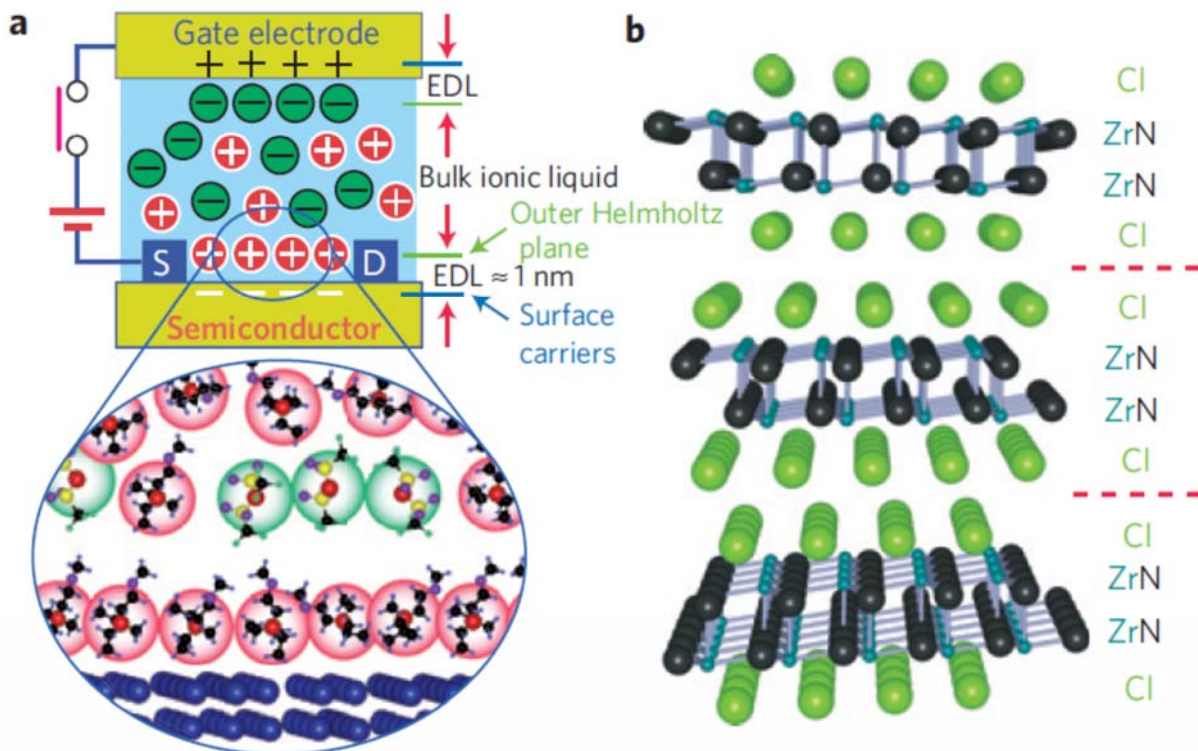
電界効果型トランジスタ (FET) MOS構造



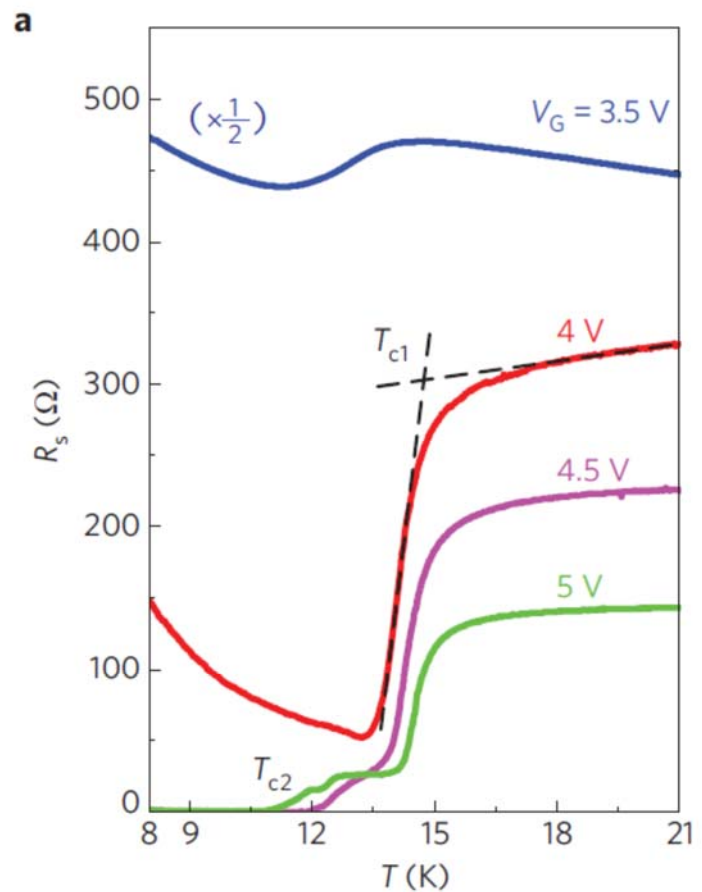
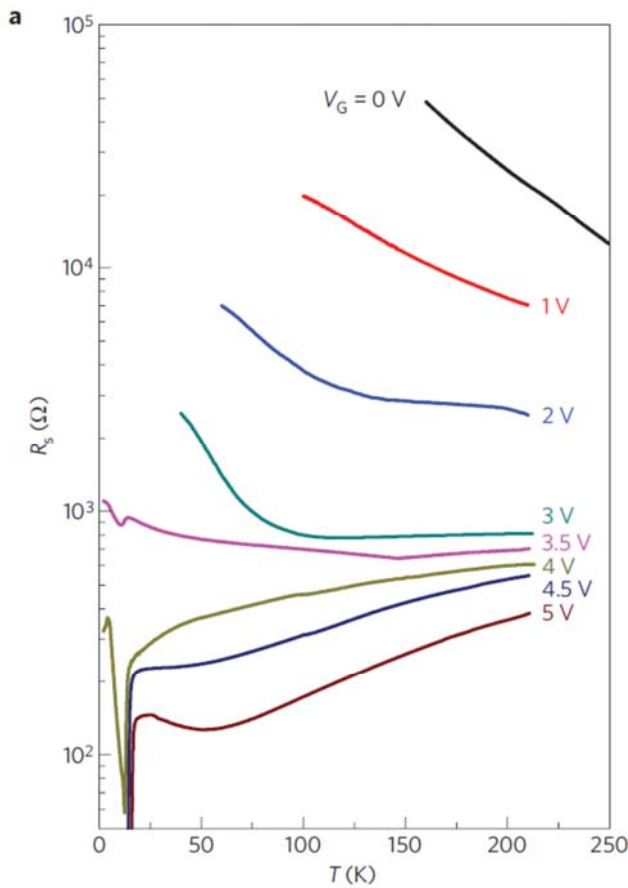
整流作用
スイッチ

現代ハイテクの根幹

電気2重層イオン液体電界効果キャリア注入 による超伝導現象の発現



電界誘起による超伝導の発現



発見から100年目を迎える超伝導研究

- 「室温」超伝導体の探索
- 高温超伝導の起こるメカニズムを解明
- 超伝導発現機構の多様性の実験的・理論的解明
- これら超伝導現象の統一的理解

斥力起源
↑
磁性

研究領域

↓
超伝導
引力起源

BCS 超伝導
(s波：偶パリティ)

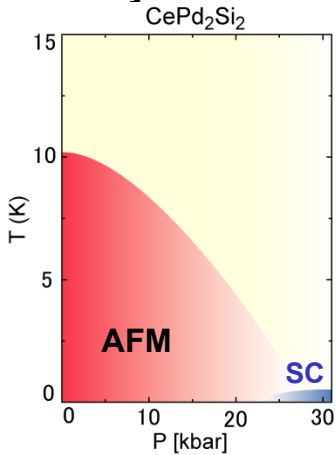
斥力が生む引力
強相関電子系超伝導
(p, d, f波…)

研究のフロンティア

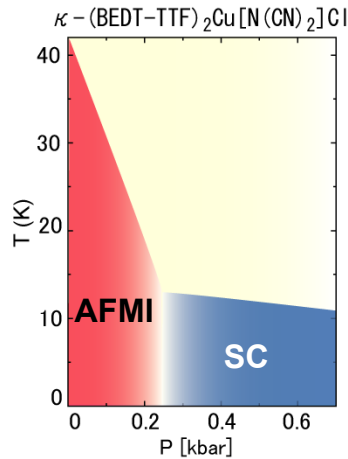


Frontier of Superconducting Phenomena

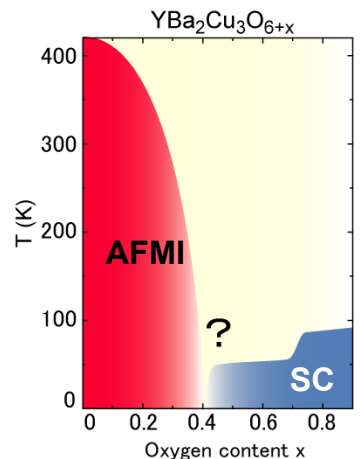
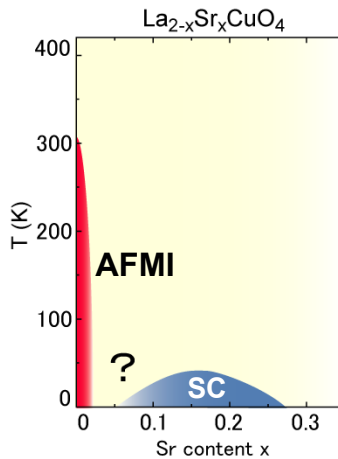
Heavy-electrons systems



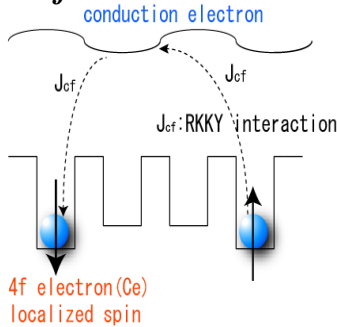
Organic conductors



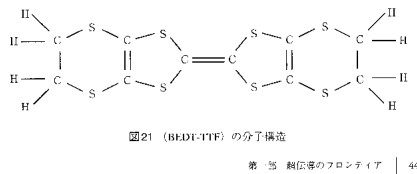
High-T_c copper oxides



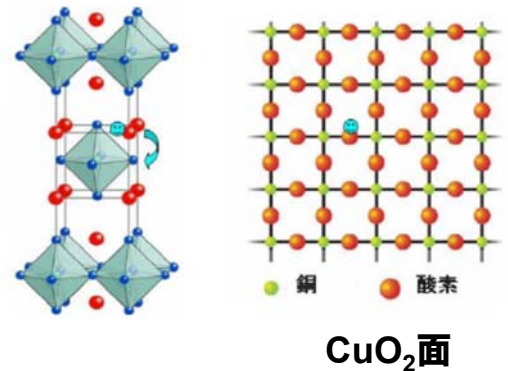
Nearly localized f-electrons



Half-filled p_π bands



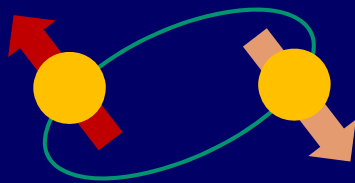
Half-filled 3d bands



Strongly Correlated Electrons Systems

クーパー対の対称性： その多様性の不思議

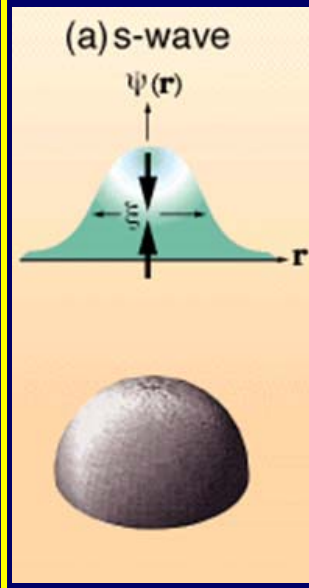
クーパー対



2つの電子の
・相対軌道運動
・相対スピン状態
に関する多様性がわかってきた

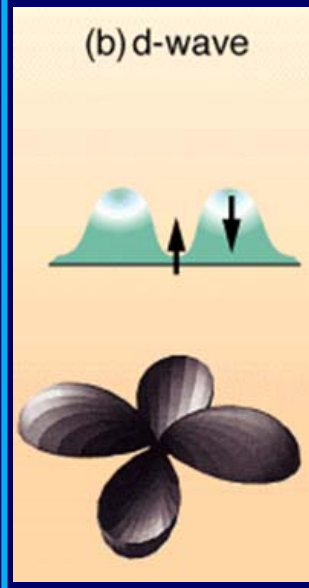
超伝導の発現機構
に深く関係!

s波一重項



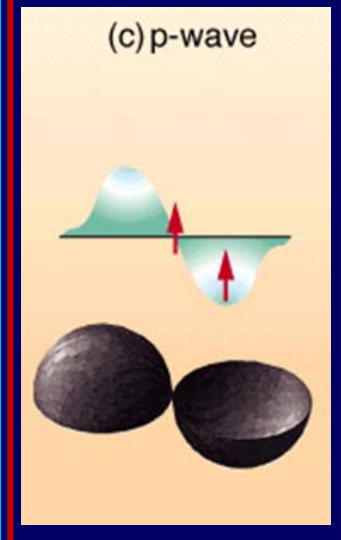
金属系超伝導
従来型(BCS)

d波一重項



銅酸化物
高温超伝導
強相関物質で起こる
超伝導体の多数

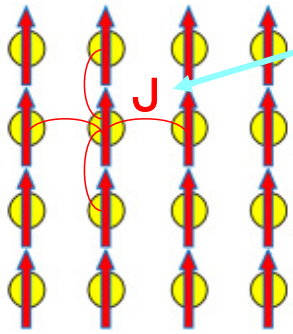
p波三重項



³He超流動
極希に超伝導体でも
Sr₂RuO₄ (1998)
UPt₃ (1996)
など数例知られる

永久磁石および高温超伝導現象：電子スピンの秩序の制御

強磁性体(金属)



量子力学的

交換相互作用(J)

$$-J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$$

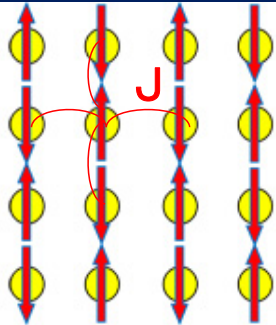
- (i) $J > 0$ の物質
- \mathbf{S}_1 と \mathbf{S}_2 は同方向を向く
- 強磁性 ($T_c \sim 1000$ K)

永久磁石

ネオマックス
 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
(日立金属)



反強磁性体(絶縁体)

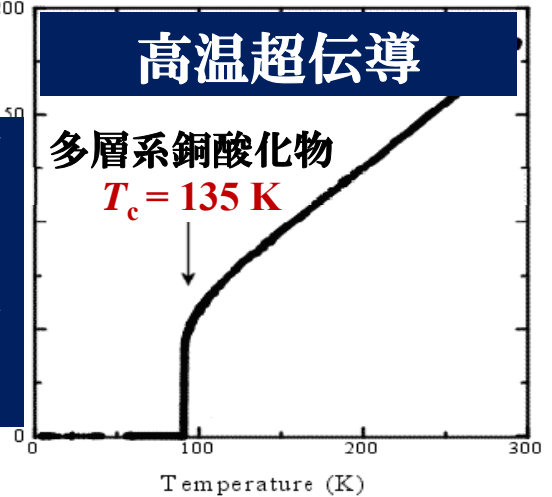


- (ii) $J < 0$ の物質
- \mathbf{S}_1 と \mathbf{S}_2 は逆方向を向く
- 反強磁性 ($T_c \sim 135$ K)

高温超伝導

多層系銅酸化物
 $T_c = 135$ K

電気抵抗ゼロ



室温超伝導探索の指針

強相関効果は機能を生み出す

Hubbard model

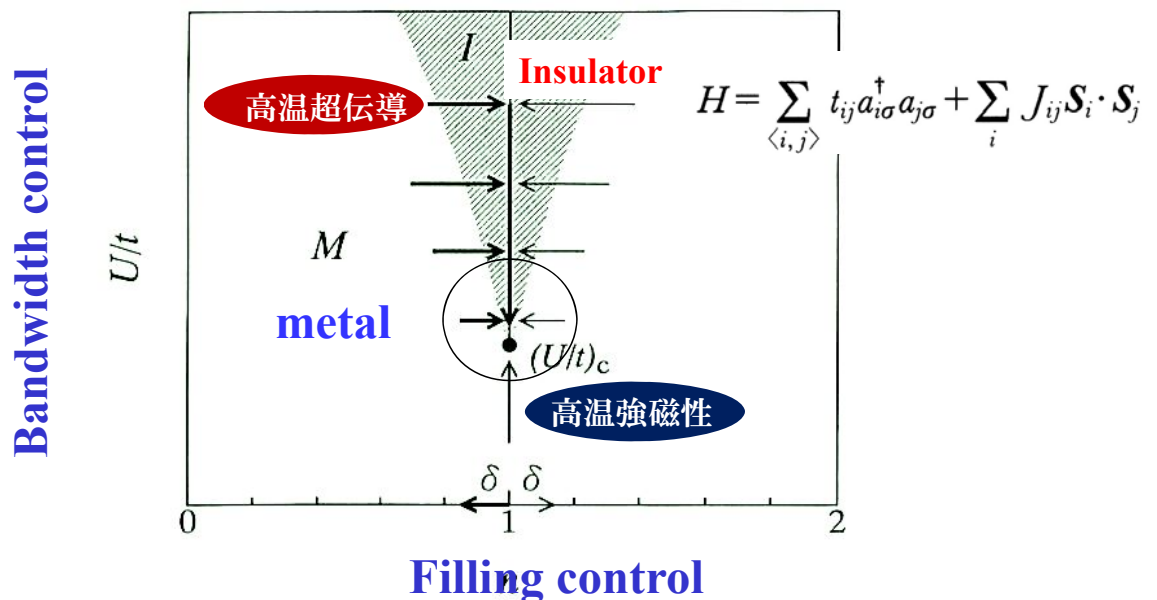
$$H = -t \sum a_{i+1}^+ a_i + U \sum n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

Kinetic energy

On-site Coulomb repulsive interaction

To see outside world

Make them away from each other



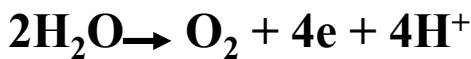
科学的課題：電子状態の可視化と制御から創発する知と機能

植物

光合成(II) 活性中心
マンガン磁性錯体

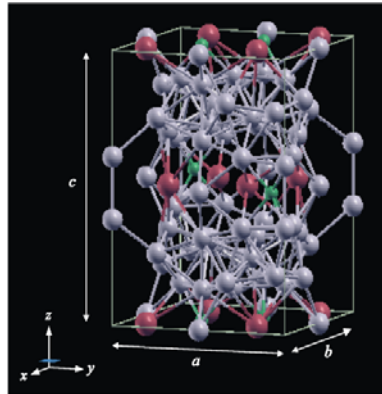


● :Mn原子(spin)

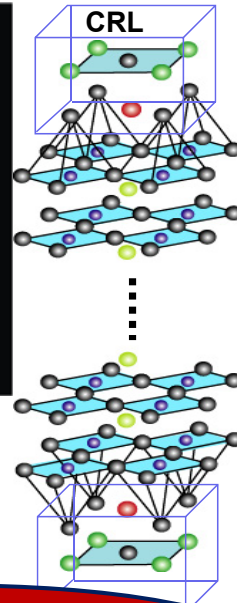


Mn電子スピン状態の
4段階にわたる変化

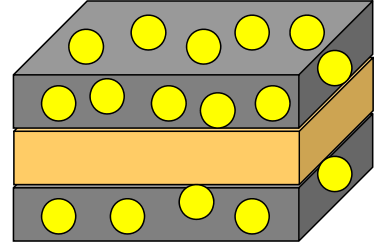
マイクロ構造がマクロ物性機能を発出



ネオジウム
永久磁石



半導体：集積回路素子



スピン超格子

スピン軌道作用に
よる多様性

多層系銅酸化物
高温超伝導物質

$T_c = 135 \text{ K}$

電子の間に働く反発力と
低エネルギー電子移動

「モノ」の多様性と普遍的な「学理の探究」と「知の活用」

植物の光合成における磁性マンガンクラスター Mn_4CaO_5 の

反応機構と低エネルギー電子・プロトン移動

