

## Evolutional Science and Engineering of Correlated Electrons Matter

### ◇ Lecturer

· Yoshio KITAOKA F217 :

Tel: 6435

E-mail: [kitaoka@mp.es.osaka-u.ac.jp](mailto:kitaoka@mp.es.osaka-u.ac.jp)

講義情報 (Lecture note)

強相関電子機能工学

(Evolutional Science and Engineering  
of Correlated Electrons Matter)

### ◇ Summary of lecture

New types of superconducting and magnetic phenomena emerge in correlated electron matters. Strong electron-correlation effect gives rich physical phenomena and functions in condensed matters, being key-concept for heavy-electron materials, itinerant electron magnets, high-transition-temperature copper-oxide superconductors, novel transition-metal oxides, and organic-conductors magnets and superconductors. We begin with a perspective view on these materials. An overview on experimental techniques, that are powerful tools for investigating these phenomena, are given, focusing on Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Neutron Scattering (NS) experiments. On the basis of microscopic information obtained by these techniques, we address intriguing properties in correlated electron matters and their physical backgrounds. The important functions and central physics of superconductivity are reviewed on conventional materials so as to be able to capture its basic concept. Strongly correlated superconductivity is also remarked for understanding of a new concept for superconductivity mediated by magnetic interactions. Potential application of correlated electron matters to technology is presented focusing on “Spintronics” or “Strongly Correlated Electronics”.

## 2016 Schedule of lecture :

### Y. Kitaoka

Oct. : 5<sup>th</sup>, 12, 19, 26

Nov. : 2<sup>th</sup>, 9, 16, 30

Dec. : 7<sup>th</sup> (exam)

### H. Mukuda

Dec. : 14<sup>th</sup>, 21

2016/Jan. : 4<sup>th</sup> (day-off), 11, 18, 25

## ◇ Contents

1. Introduction to Correlated-Electrons Matters (Report s:1-6)
2. Introduction to Magnetism and Basic notion on Superconductivity
3. Overview of Correlated-Electrons Superconductivity
4. How to Probe Rich and Emergent Properties in Correlated Electron Matters  
- Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Neutron Scattering Methods -
5. Spin fluctuations and d-wave Superconductivity Probed by NMR
6. Frontier of Superconducting Phenomena (1)
  - Heavy-Electron Systems
  - Organic Superconductivity
7. Frontier of Superconducting Phenomena (2)
  - Fe-pnictides High- $T_c$  Superconductivity
  - High- $T_c$  Copper Oxides and Novel superconductivity

## 講義内容

1. 序論：最近の高温超伝導の話題：多電子系における強相関効果とは
2. 強相関電子系物性の概観 (1)：
3. 強相関電子系物性の概観 (2)：超伝導の基礎と応用
4. 強相関電子系の物理現象についての実験手法の解説
  - 核磁気共鳴法(NMR)と中性子回折法
5. NMRからみたスピンの揺らぎとd波超伝導
6. 強相関電子系超伝導のフロンティア(1)
  - 重い電子系超伝導、有機物質超伝導、
7. 強相関電子系超伝導のフロンティア(2)
  - 鉄ニクタイト超伝導、銅酸化物高温超伝導、未来に向けて

# Present Status of Superconductivity Research Reaching one Century Anniversary Since its Discovery

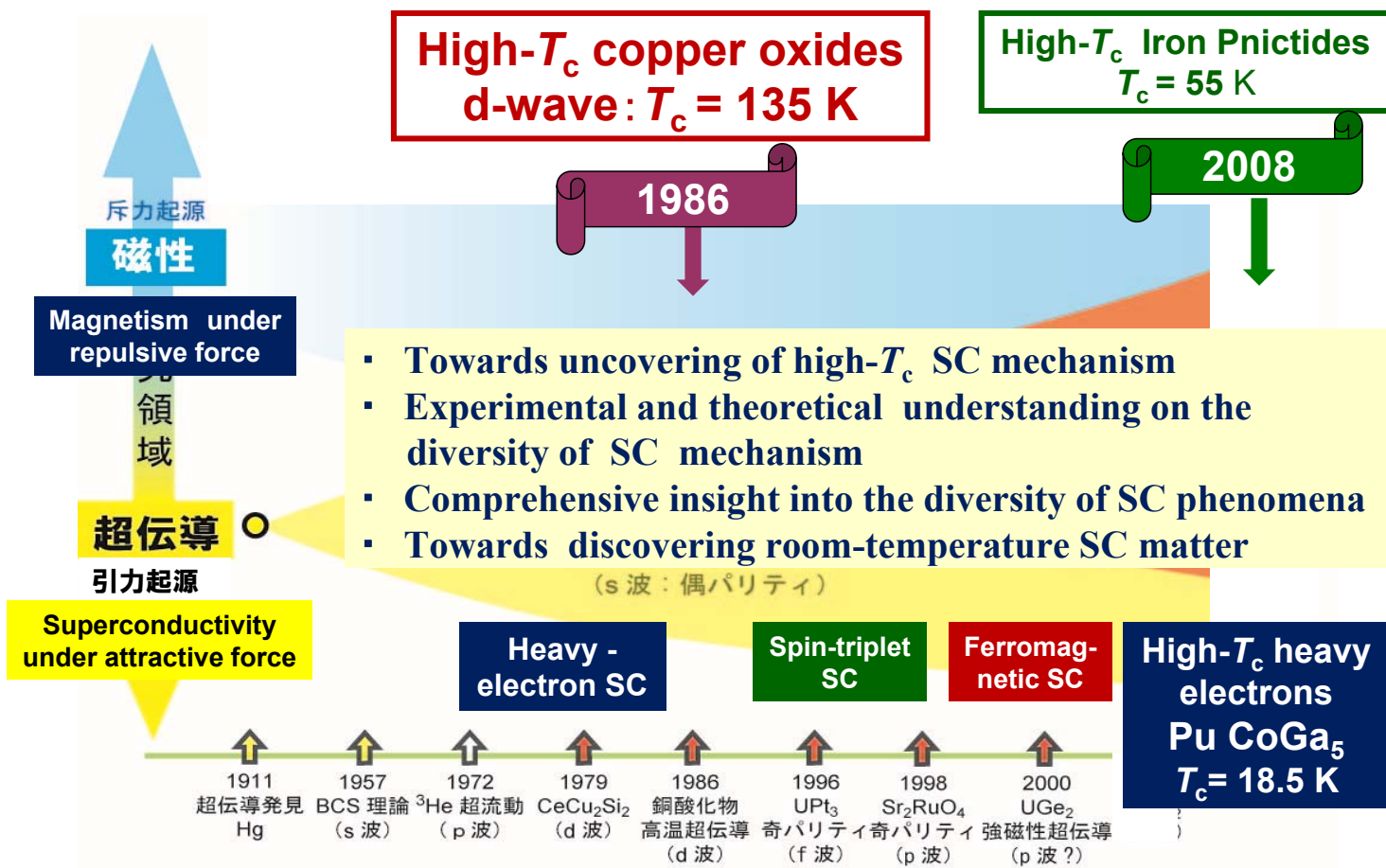
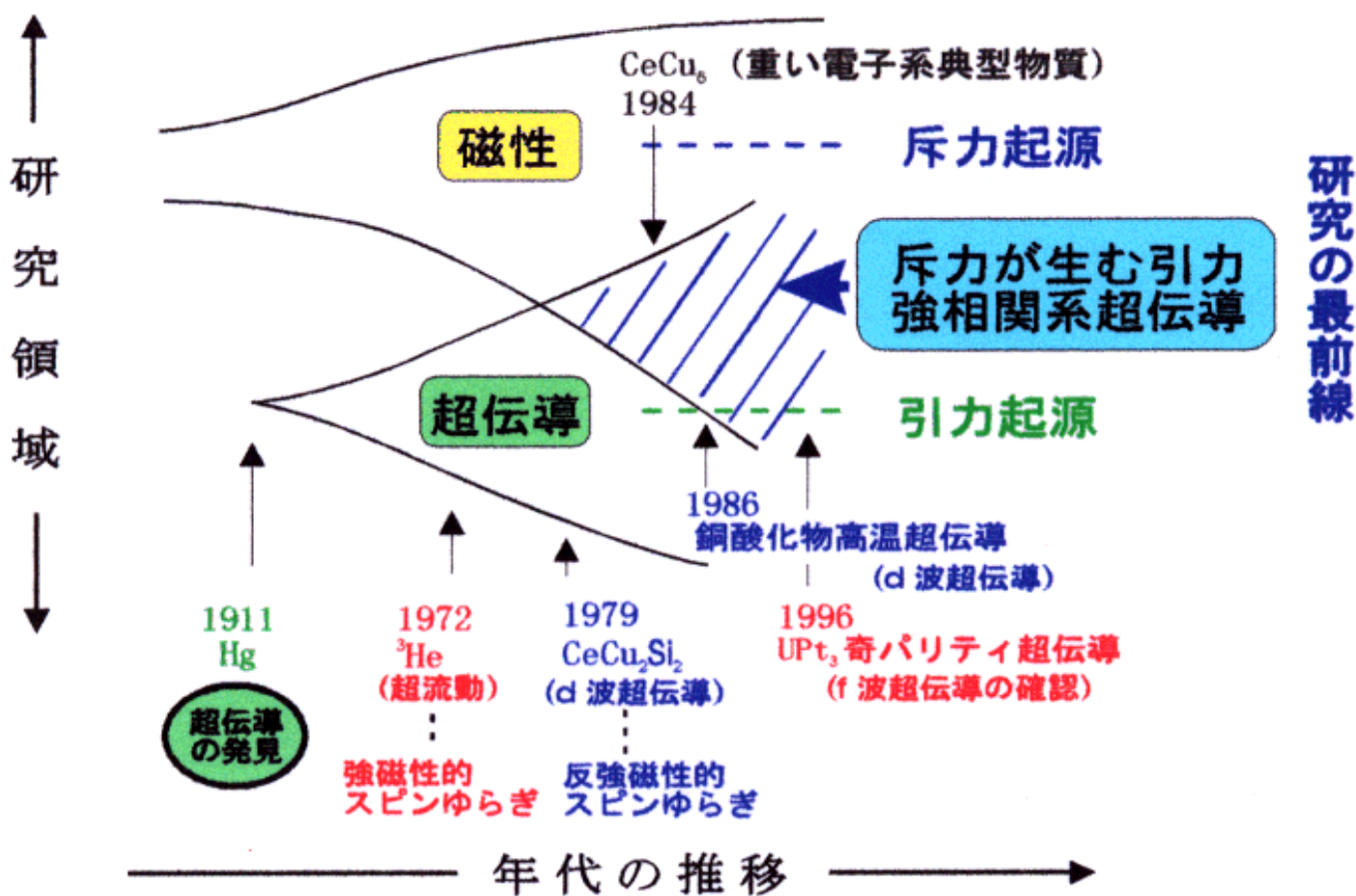
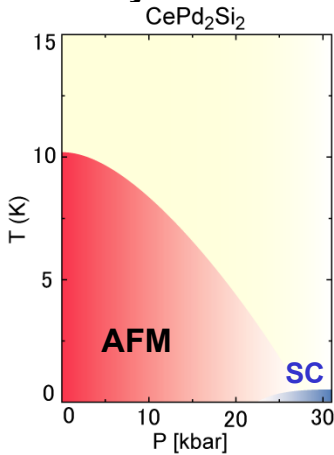


図1 <磁性と超伝導の研究領域の推移>

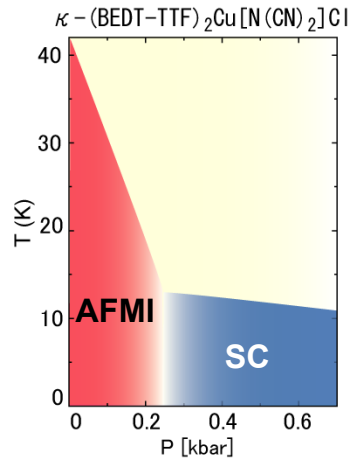


# Frontier of Superconducting Phenomena

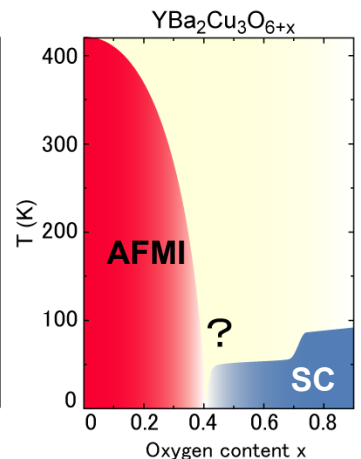
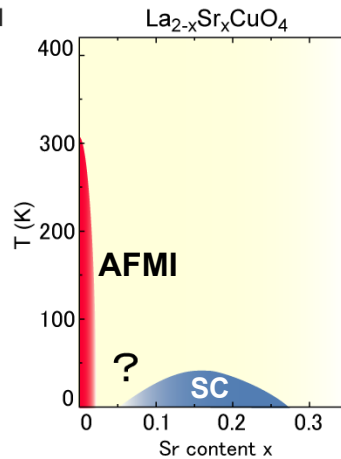
## Heavy-electrons systems



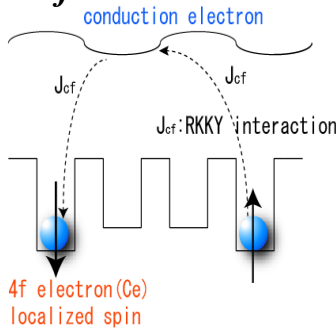
## Organic conductors



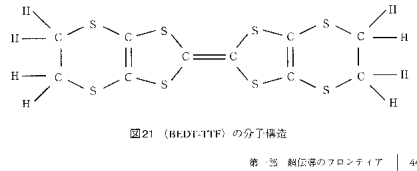
## High- $T_c$ copper oxides



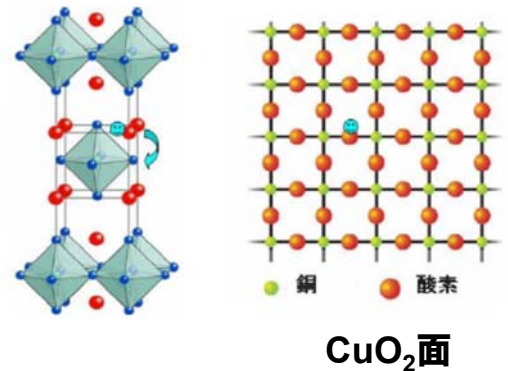
## Nearly localized $f$ -electrons



## Half-filled $p_\pi$ bands



## Half-filled 3d bands



## Strongly Correlated Electrons Systems

「J-Physics 若手夏の学校」 2016年8月10日17:00~18:00

## 最近の高温超伝導の話題

～室温超伝導は見つかるのか？～

大阪大学大学院基礎工学研究科

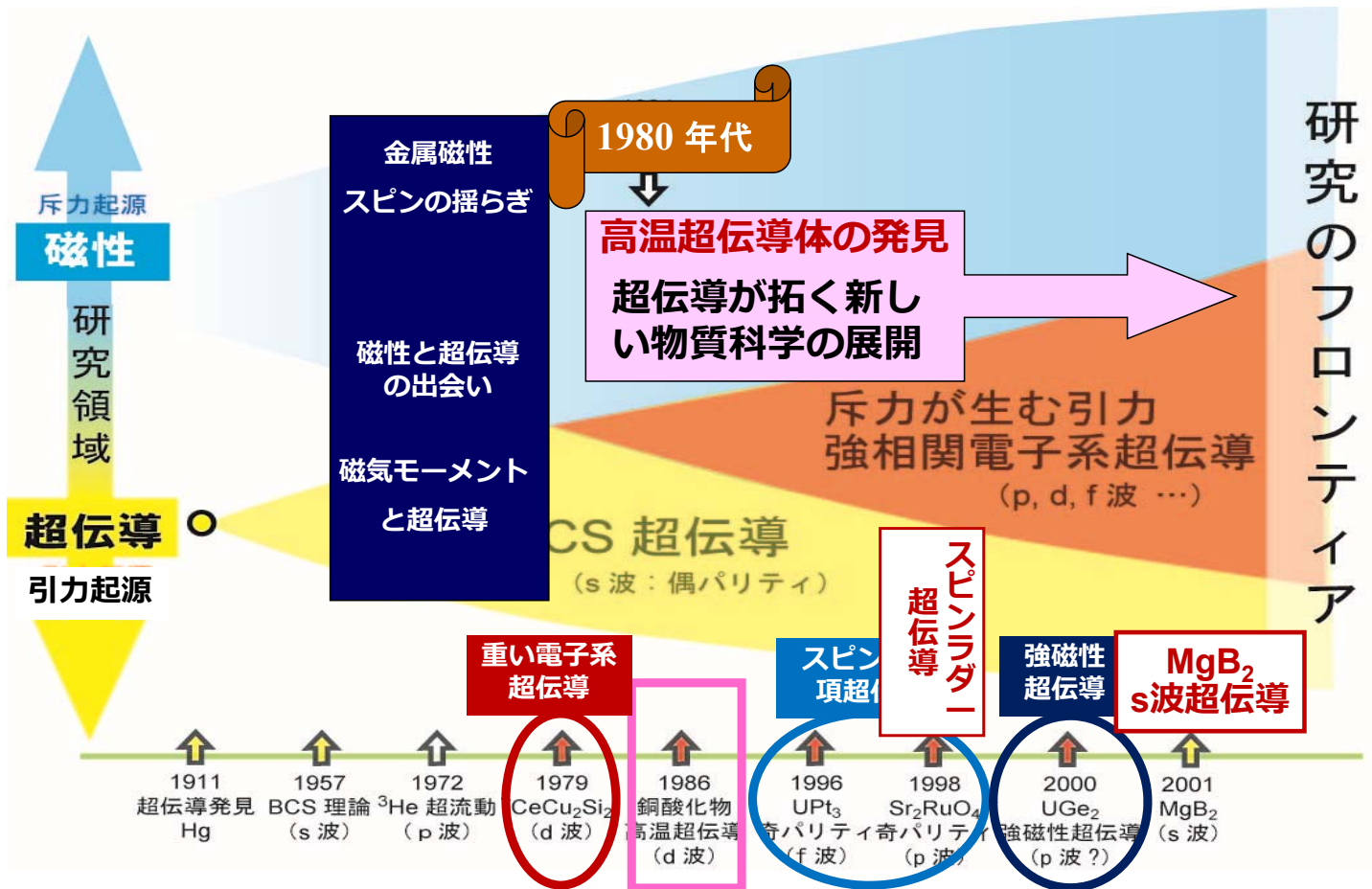
物質創成専攻

物性物理工学領域

北岡良雄



# この40年の超伝導研究の軌跡



## わが国の凝縮系科学分野の研究プロジェクトの系譜

### ○ 希土類化合物の研究の系譜

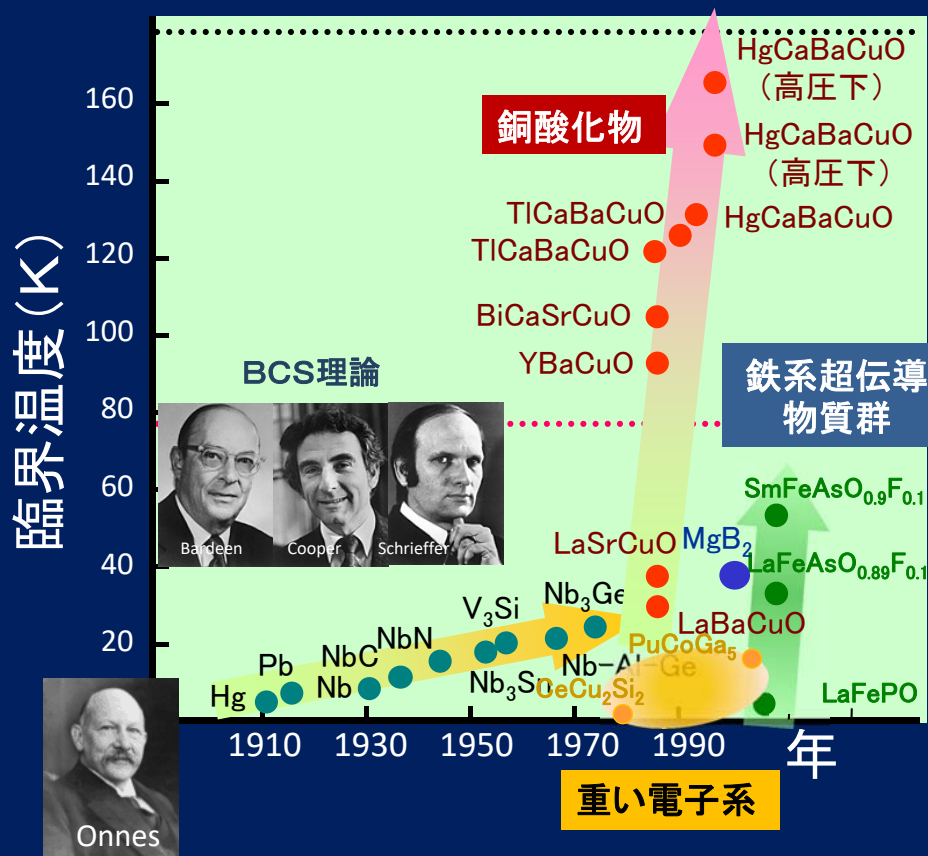
- ① 糟谷・重点領域研究(1)(平成1-5年)  
「アクチナイド化合物の物性研究」
- ② 小松原・重点領域研究(平成6-10年)  
「強相関伝導系の物理」(大賞)
- ③ 倉本・特定領域研究(B)(平成11-13年)  
「軌道の秩序と揺らぎ」
- ④ 佐藤・特定領域研究(平成15-19年度)  
「充填スクッテルダイト構造に  
創出する新しい量子多電子状態の展開」
- ⑤ 上田・新学術領域研究(平成20-24年)  
「重い電子系の形成と秩序化」
- ⑥ 播磨・新学術領域研究(平成27-31年)  
「多極子伝導系の物理」

### ○ わが国の超伝導研究の系譜

～d電子系を中心として～

- ① 中嶋・科研費・総合研究(B)  
「新しいタイプの超伝導」
- ② 中嶋・特定研究「新超伝導物質」
- ③ 中嶋・特定研究:「酸化物高温超伝導体の研究」
- ④ 武藤・重点領域研究:「超伝導発現機構の解明」
- ⑤ 立木・重点領域研究:「高温超伝導の科学」
- ⑥ 福山・重点領域研究(平成7-9年度)  
「モット転移近傍の異常金属相」
- ⑦ 前川・特定領域研究(平成11-15年度)  
「遷移金属酸化物における新しい量子現象  
-スピン・電荷・軌道結合系-
- ⑧ 秋光・特定領域研究(平成16-20年度)  
「異常量子物質の創製—新しい物理を生む新物質」

# 発見から101年目の超伝導



ここ4半世紀の間に、  
強相関電子系物質群で  
はこれまでのBCS理論  
では説明できない超伝  
導体が続々と発見され  
てきた！

銅酸化物：反強磁性絶縁体  
キャリアを添加  
高温超伝導が出現！

## ○ 高温超伝導現象の解明に向けて

多層系銅酸化物における反強磁性と高温超伝導との共存現象

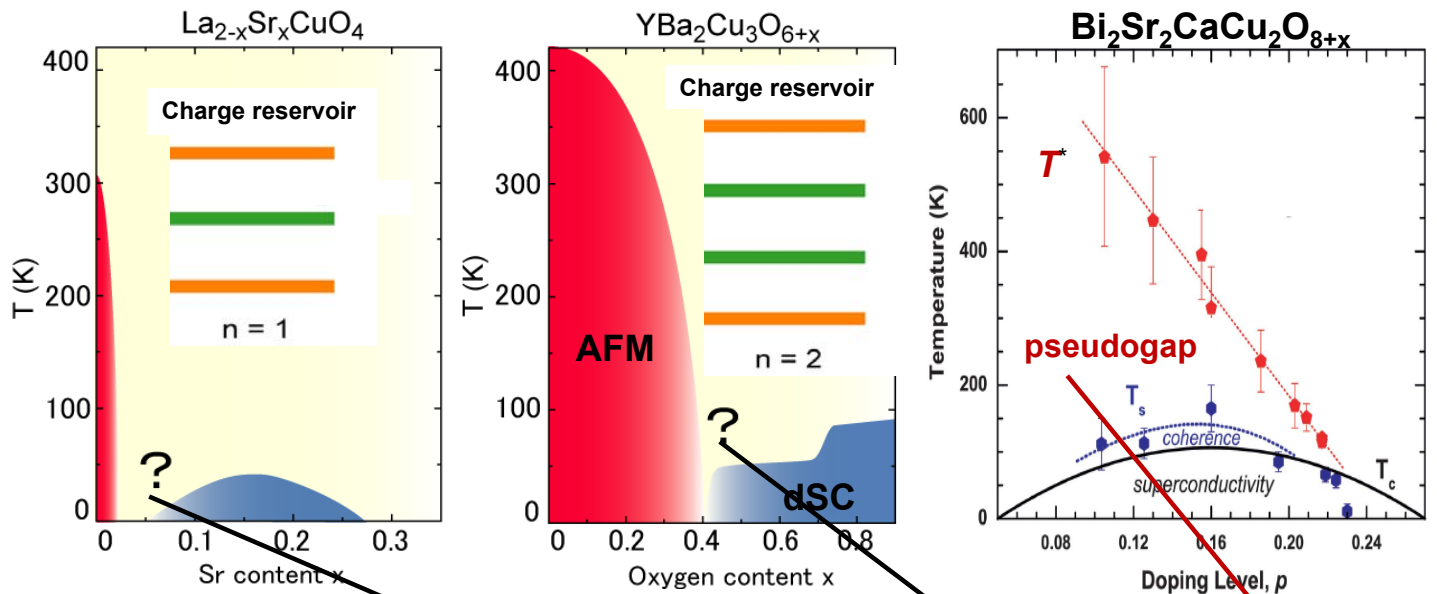
## ○ ドープされたモット絶縁体の超伝導発現機構について

## ○ 超高压下硫化水素 (H<sub>3</sub>S) の高温超伝導現象

～室温超伝導は見つかるのか～



# これまでの銅酸化物高温超伝導体の相図



特異な秩序と電子状態：スピングラス, ストライプ秩序, 電荷秩序, 擬ギャップ

## 特異な電子相図の $\text{CuO}_2$ 層数依存性 ?

### Collaborators on High- $T_c$ Superconductivity in Cuprates

Y. Mukuda

S. Shimizu\*

\*RIKEN Advanced Science Institute,  
Correlated Electron Research  
Group (CERG)

Osaka University



P. M. Shirage

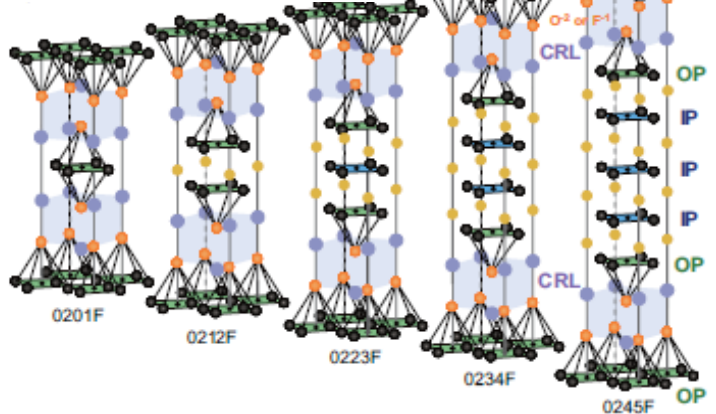
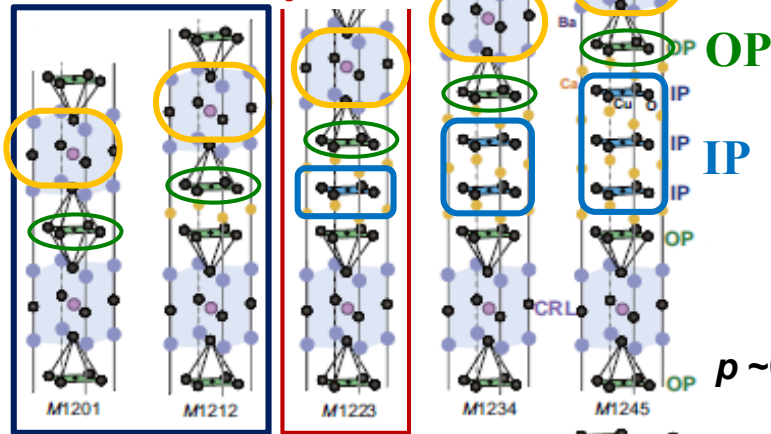
A. Iyo



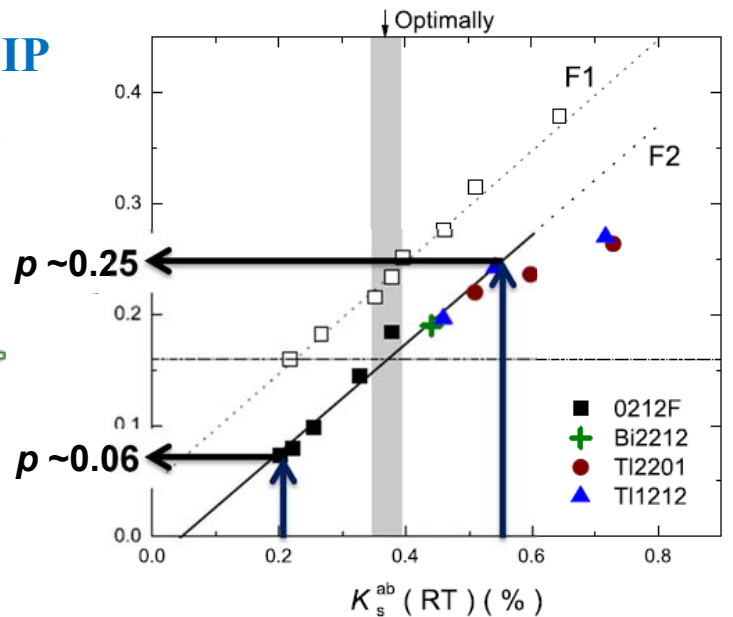
# 多層系銅酸化物の結晶構造と特徴



$T_c = 135\text{K}$



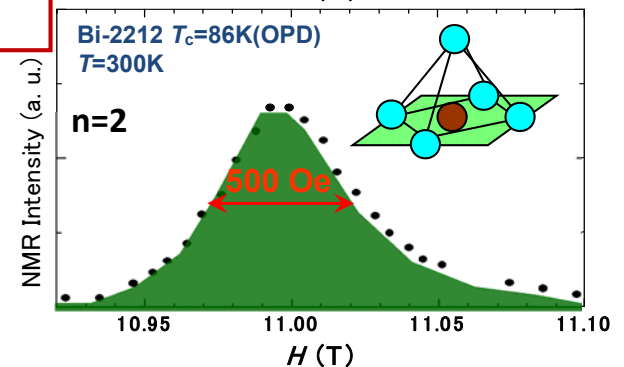
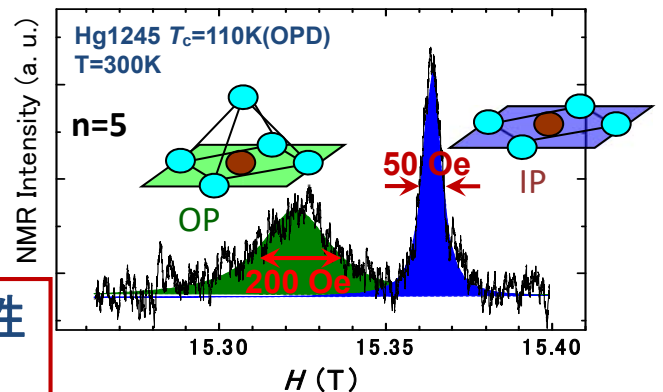
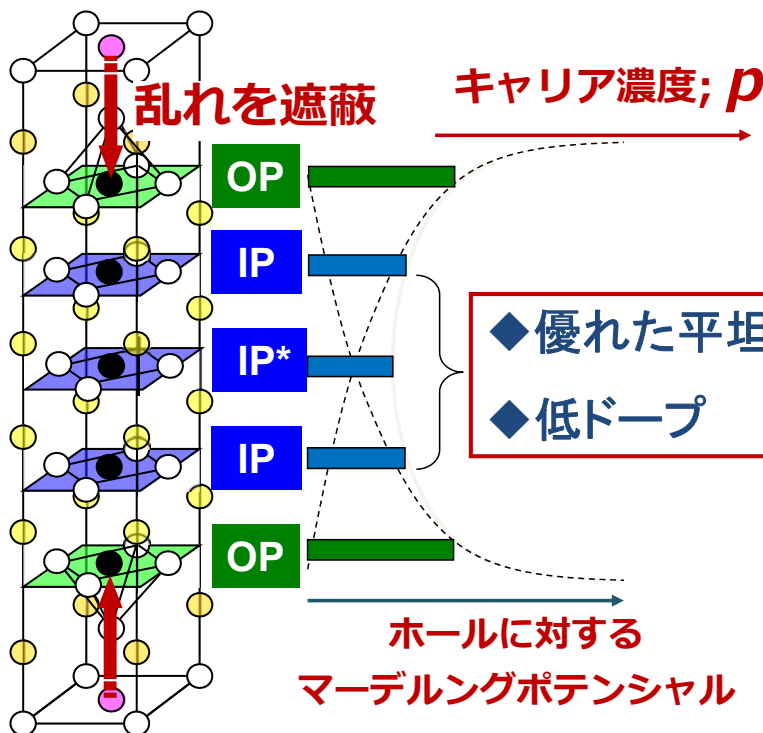
## Estimation of hole density $p$ at IP and OP



Knight shift ( 300 K )

# 多層型構造に由来する特徴

## 元素欠損によるホールドーピング



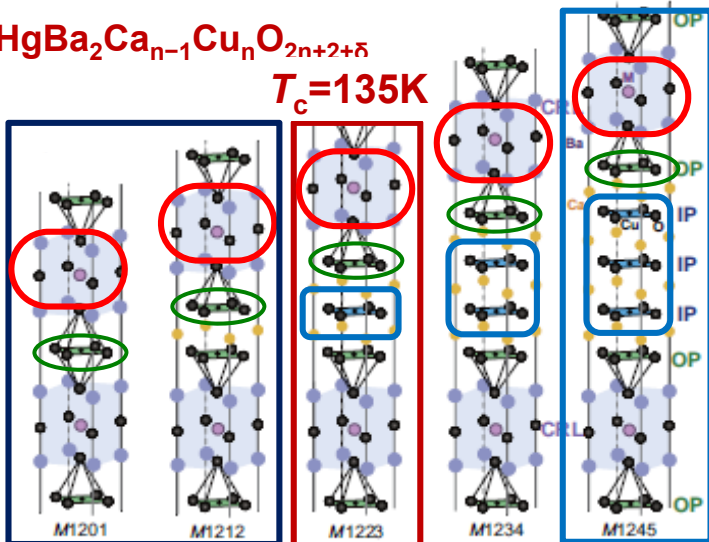
低ドーピング領域の反強磁性と超伝導の関係を調べるために最適



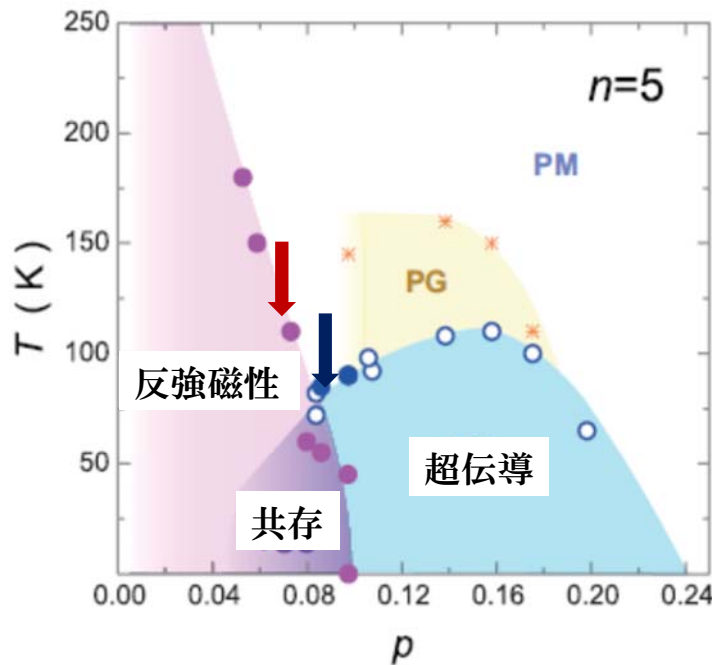
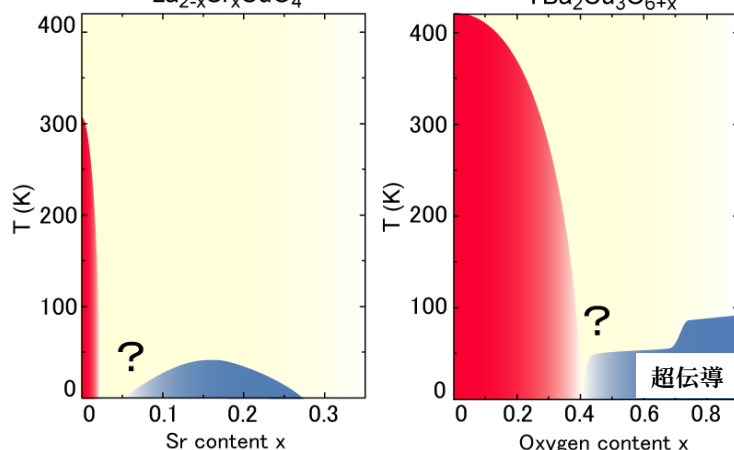
# 高温超伝導銅酸化物：反強磁性と超伝導の共存状態と発現機構解明



$T_c = 135\text{K}$



ドーピングされたモット絶縁体  
反強磁性と超伝導の共存



## 5層系の超伝導と反強磁性のホール濃度依存性

Underdope



Overdope

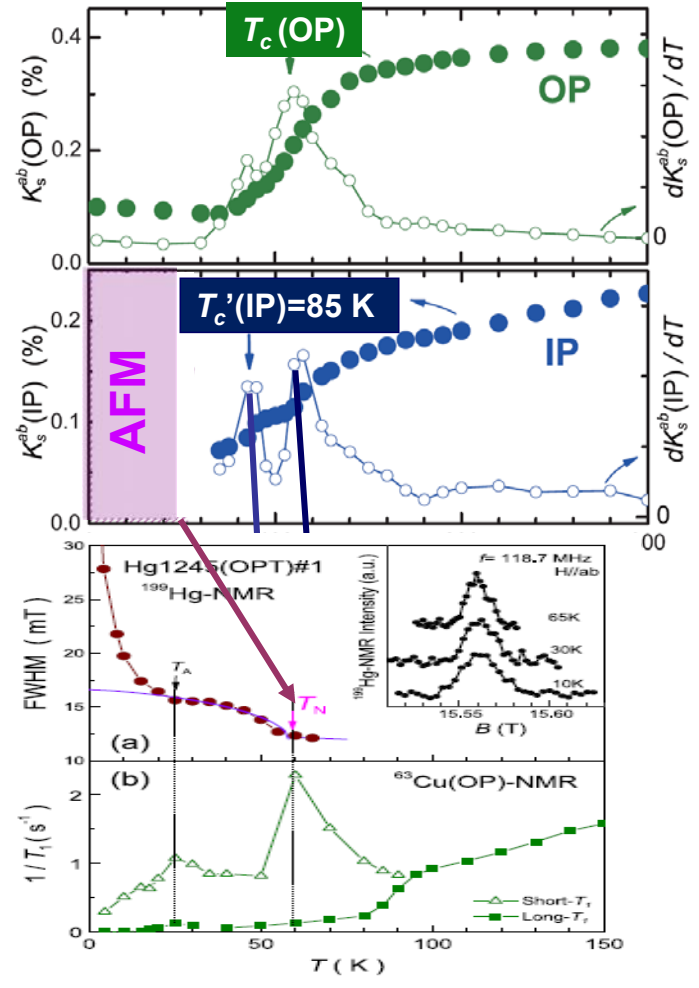
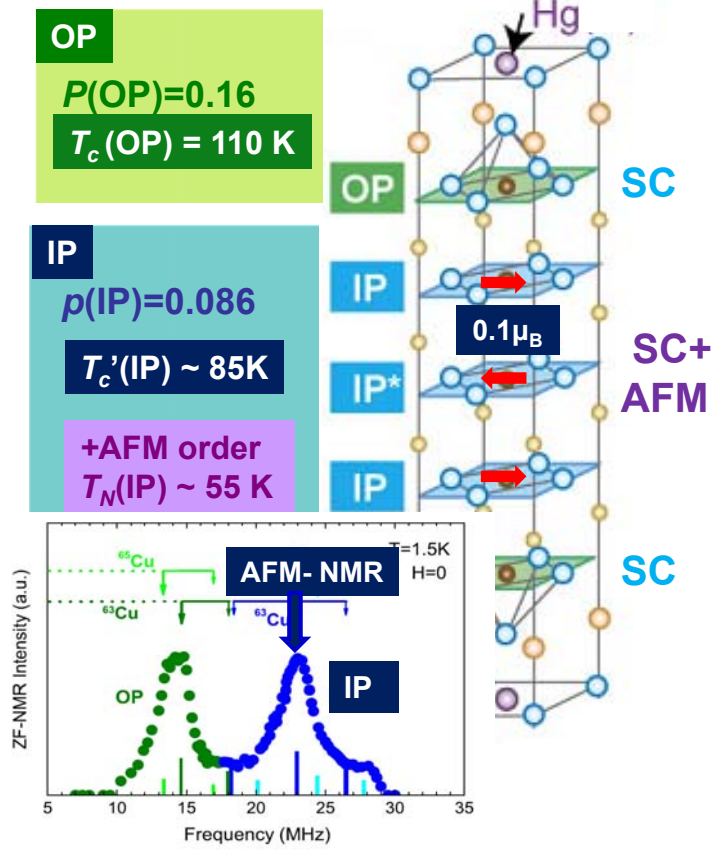
Hg-1245(UD) #1, Hg-1245(UD) #2, Hg-1245(UD) #3, Hg-1245(OPT) #1, Hg-1245(OPT) #2, TI-1245(OVD), Cu-1245(OVD)

$T_c = 72\text{K}$ ,  $T_c = 82\text{K}$ ,  $T_c = 92\text{K}$ ,  $T_c = 108\text{K}$ ,  $T_c = 110\text{K}$ ,  $T_c = 100\text{K}$ ,  $T_c = 90\text{K}$

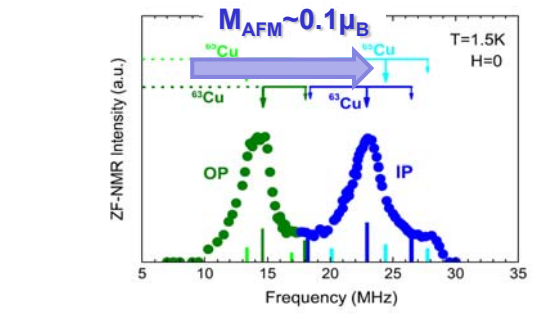
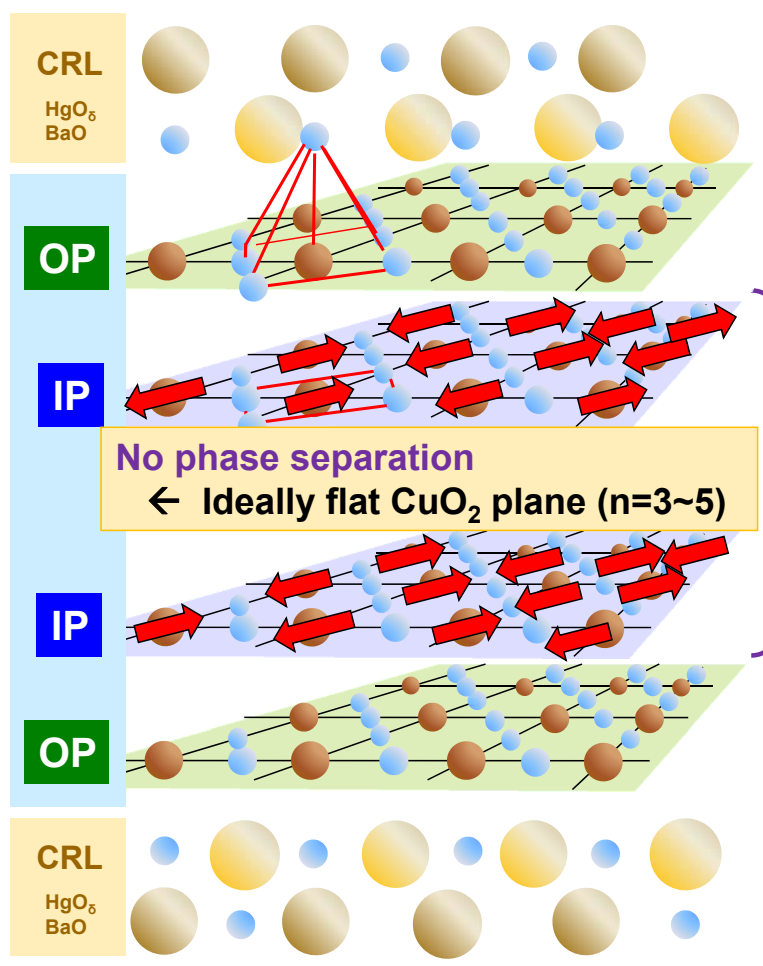
(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
OP: SC + AFMM IP: AFMM IP: (+SC) IP: (+SC) OP: SC + AFMM	SC AFMM (+SC) SC	SC AFMM (+SC) SC	SC AFMM (+SC) SC	SC AFMM (+SC) SC	SC AFMM (+SC) SC	SC AFMM (+SC) SC
$T_N = 180\text{K}$ $T_c = 72\text{K}$	$T_N = 150\text{K}$ $T_c = 82\text{K}$	$T_N = 110\text{K}$ $T_c = 92\text{K}$	$T_N = 60\text{K}$ $T_c = 108\text{K}$	$T_N = 55\text{K}$ $T_c = 85\text{K}$ $T_c = 110\text{K}$	$T_N = 45\text{K}$ $T_c = 90\text{K}$ $T_c = 100\text{K}$	$T_c = 90\text{K}$ $T_c = 65\text{K}$
$\rho(\text{OP}) \cong 0.084$ $\rho(\text{IP}) \cong 0.053$	$\cong 0.084$ $\cong 0.059$	$\cong 0.107$ $\cong 0.073$	$\cong 0.138$ $\cong 0.080$	$\cong 0.158$ $\cong 0.086$	$\cong 0.175$ $\cong 0.097$	$\cong 0.198$ $\cong 0.097$
$M_{\text{AFM}}(\text{OP}) \cong 0.09\mu_B$ $M_{\text{AFM}}(\text{IP}) \cong 0.18\mu_B$	$\cong 0.18\mu_B$	$\cong 0.15\mu_B$	$\cong 0.10\mu_B$	$\cong 0.10\mu_B$	$\cong 0.11\mu_B$	—

# 超伝導と反強磁性共存：実験結果(1)： $T_N < T_c$

## 五層水銀系: Hg1245



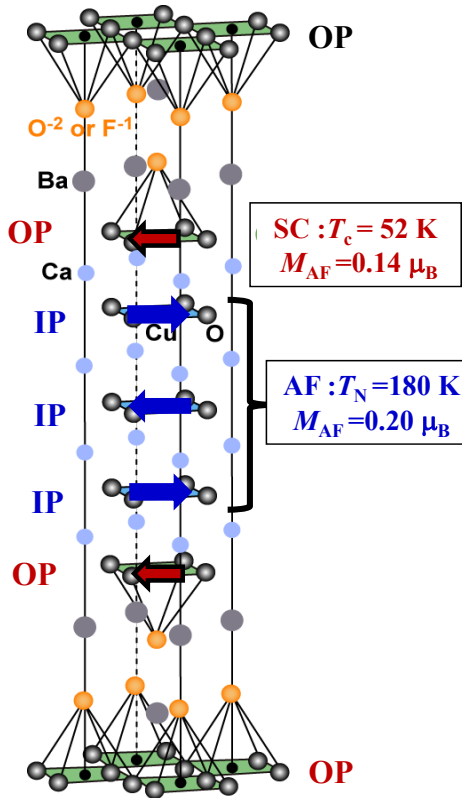
## Multilayered cuprates ( $M \text{ Ba}_2 \text{ Ca}_{n-1} \text{ Cu}_n \text{ O}_{2n+2+d}$ )



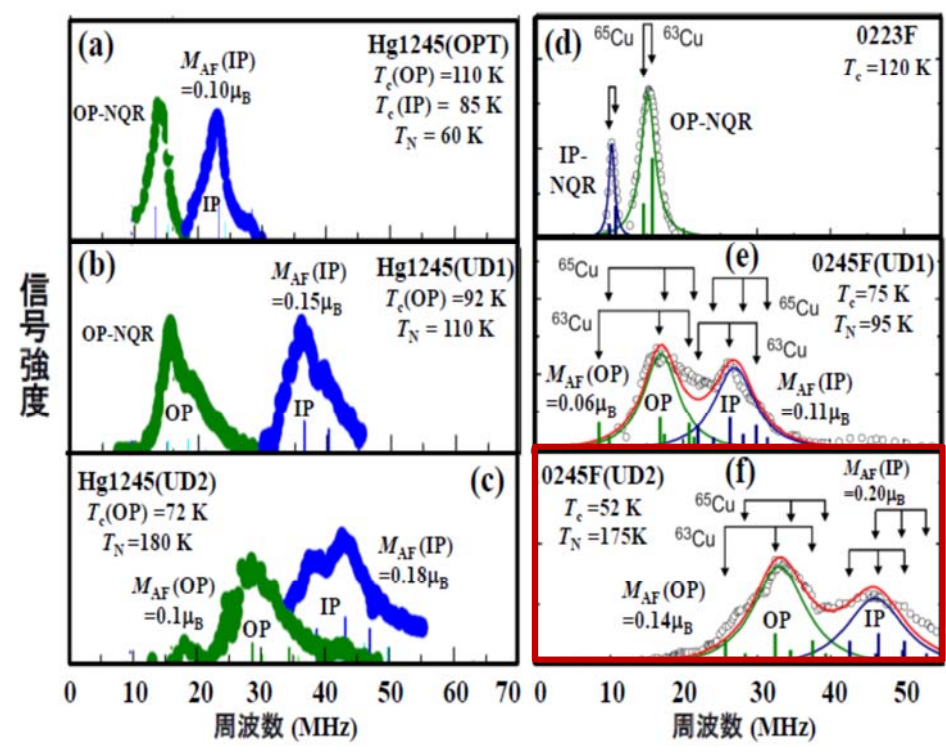
**Uniform coexistence of AFM metal + SC**

- [n=5] H. Kotegawa et al.: PRB 69 014501 (2004).
- [n=5] HM 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).

# 超伝導と反強磁性共存：実験結果(II)： $T_c < T_N$



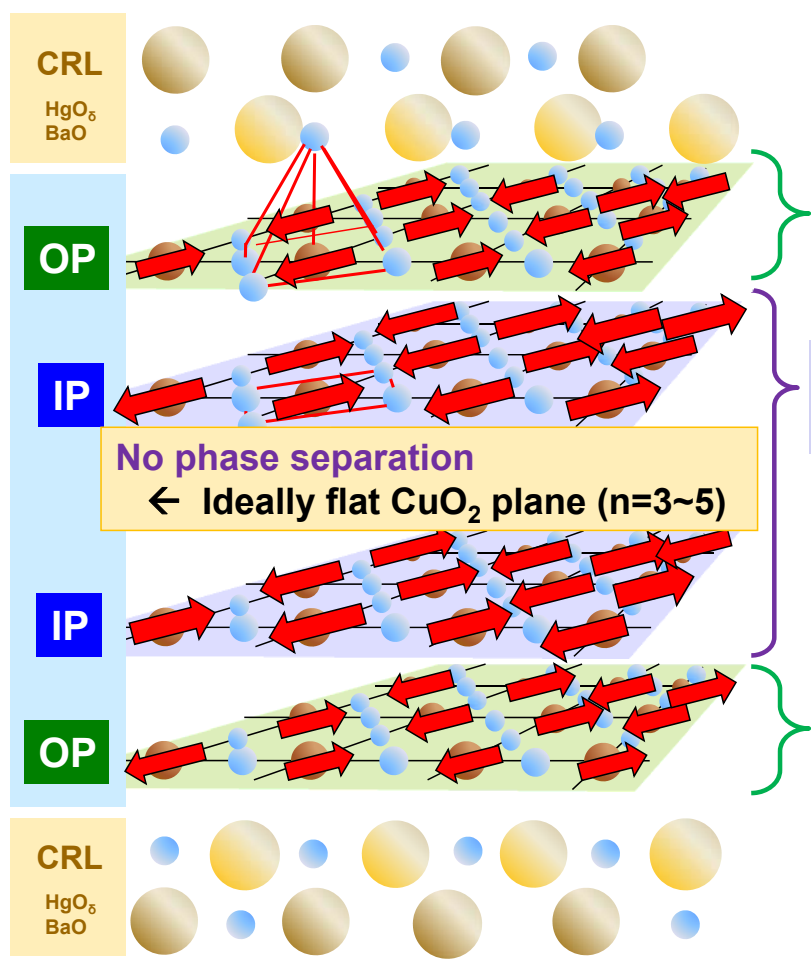
## 実験結果(III)：反強磁性モーメントの評価



(a) n=5:0245F

五層フッ素系低ホール濃度

## Multilayered cuprates ( $M Ba_2 Ca_{n-1} Cu_n O_{2n+2+d}$ )



Uniform coexistence of  
**AFM metal + SC**

- [n=5] H. Kotegawa et al.: PRB 69 014501 (2004).
- [n=5] HM 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).

Uniform coexistence of  
**AFM metal + SC**

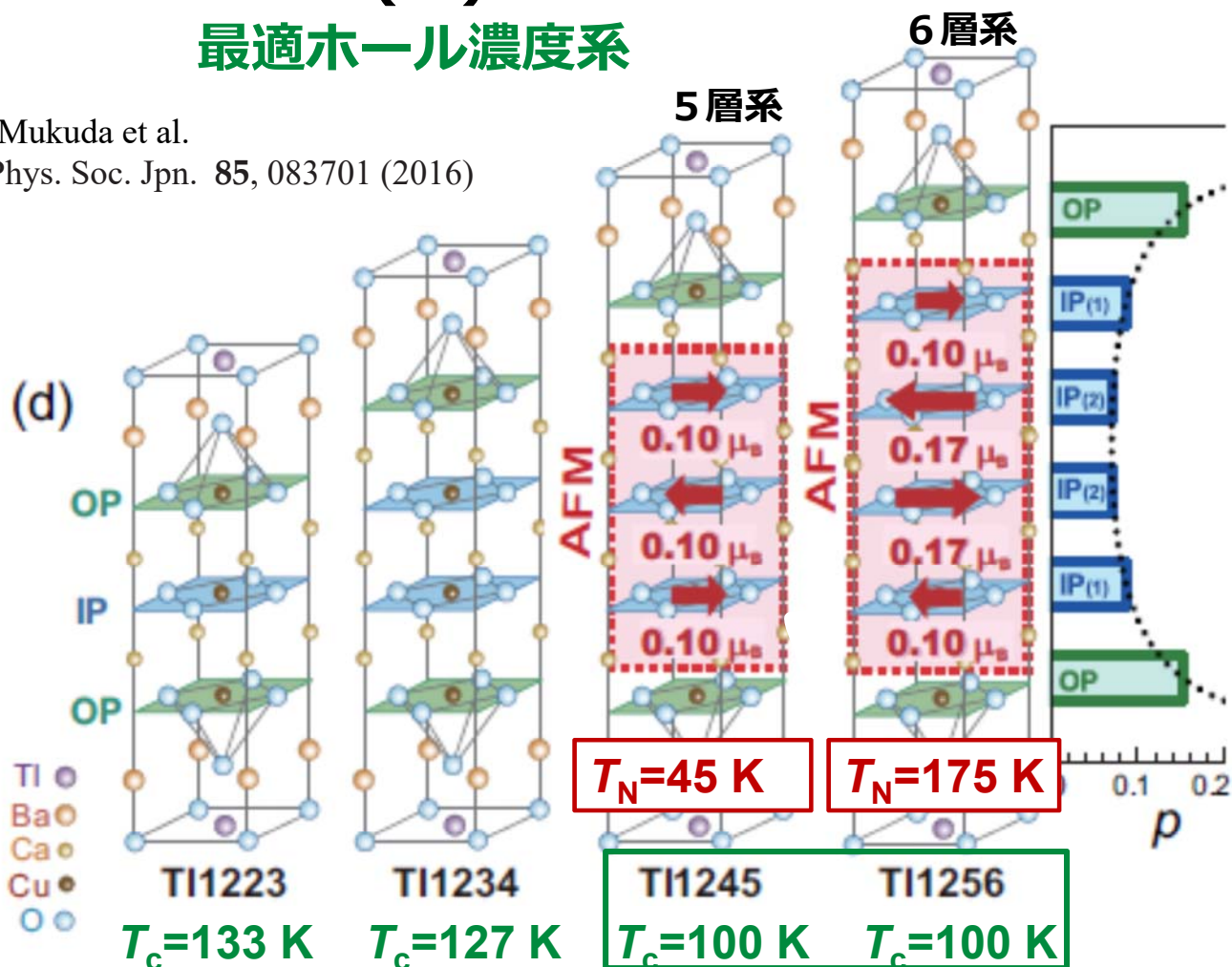
- [n=5] HM et al.: PRL 96 087001 (2006)
- [n=4] S Shimizu et al.: JPSJ 78 064705 (2009).
- [n=3] S. Shimizu et al : PRB 83 144523 (2011).



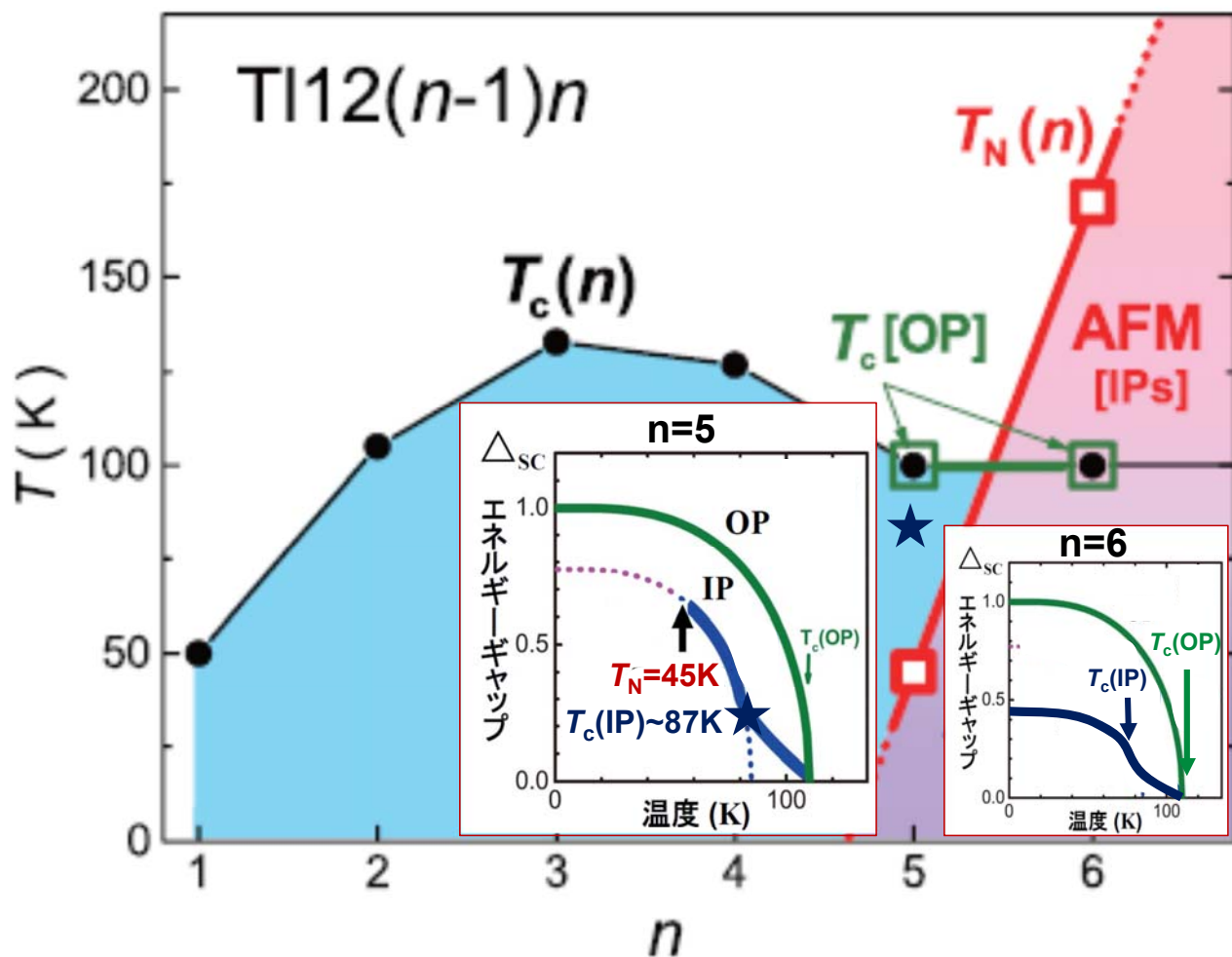
# 多層系タリウム(Tl)銅酸化物の超伝導と反強磁性

## 最適ホール濃度系

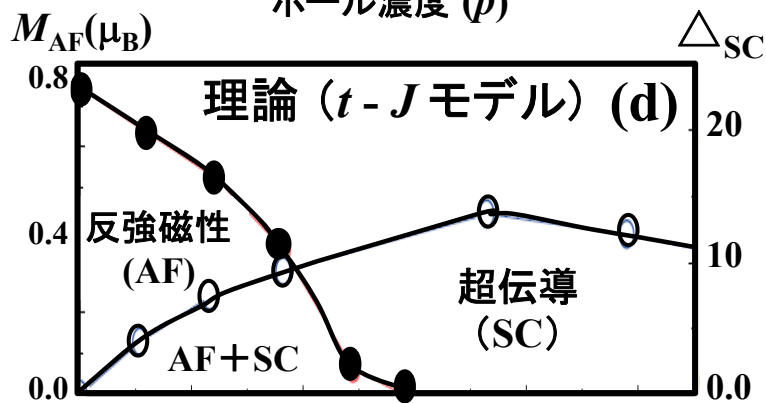
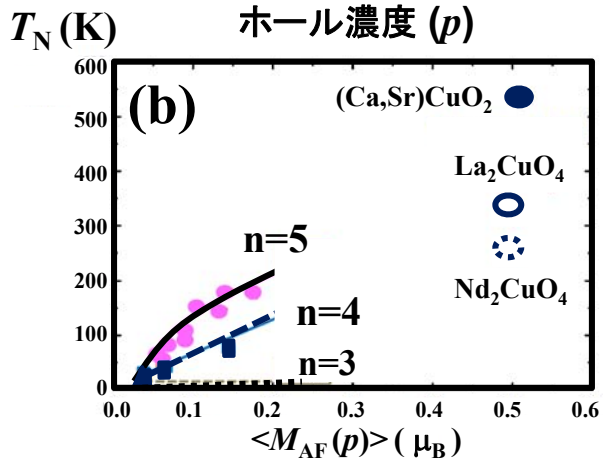
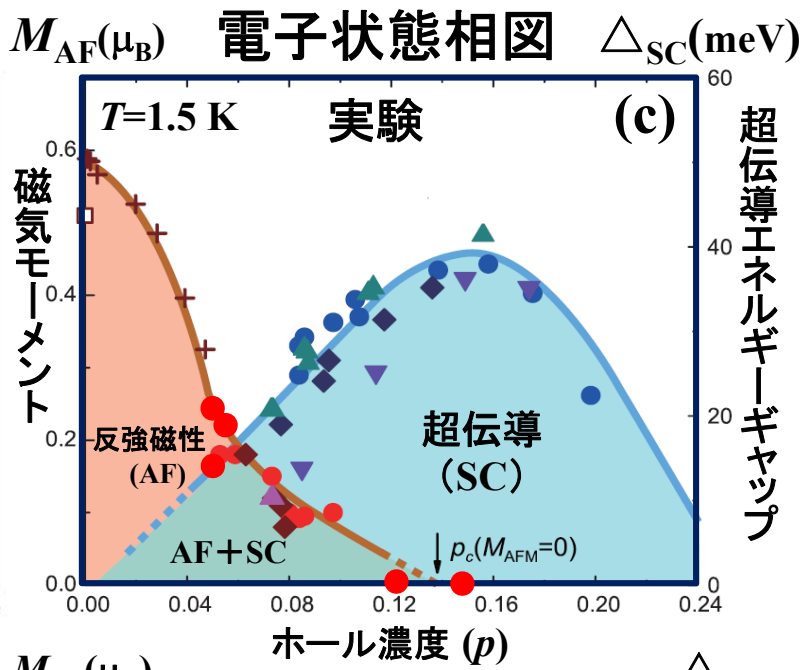
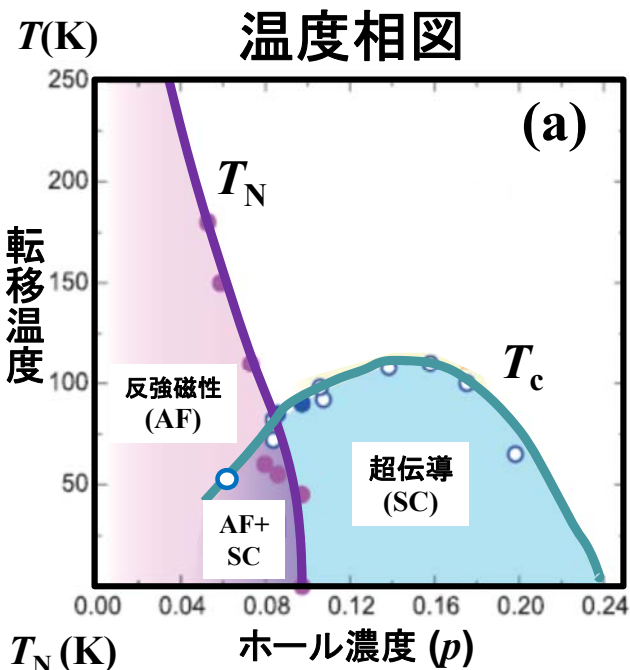
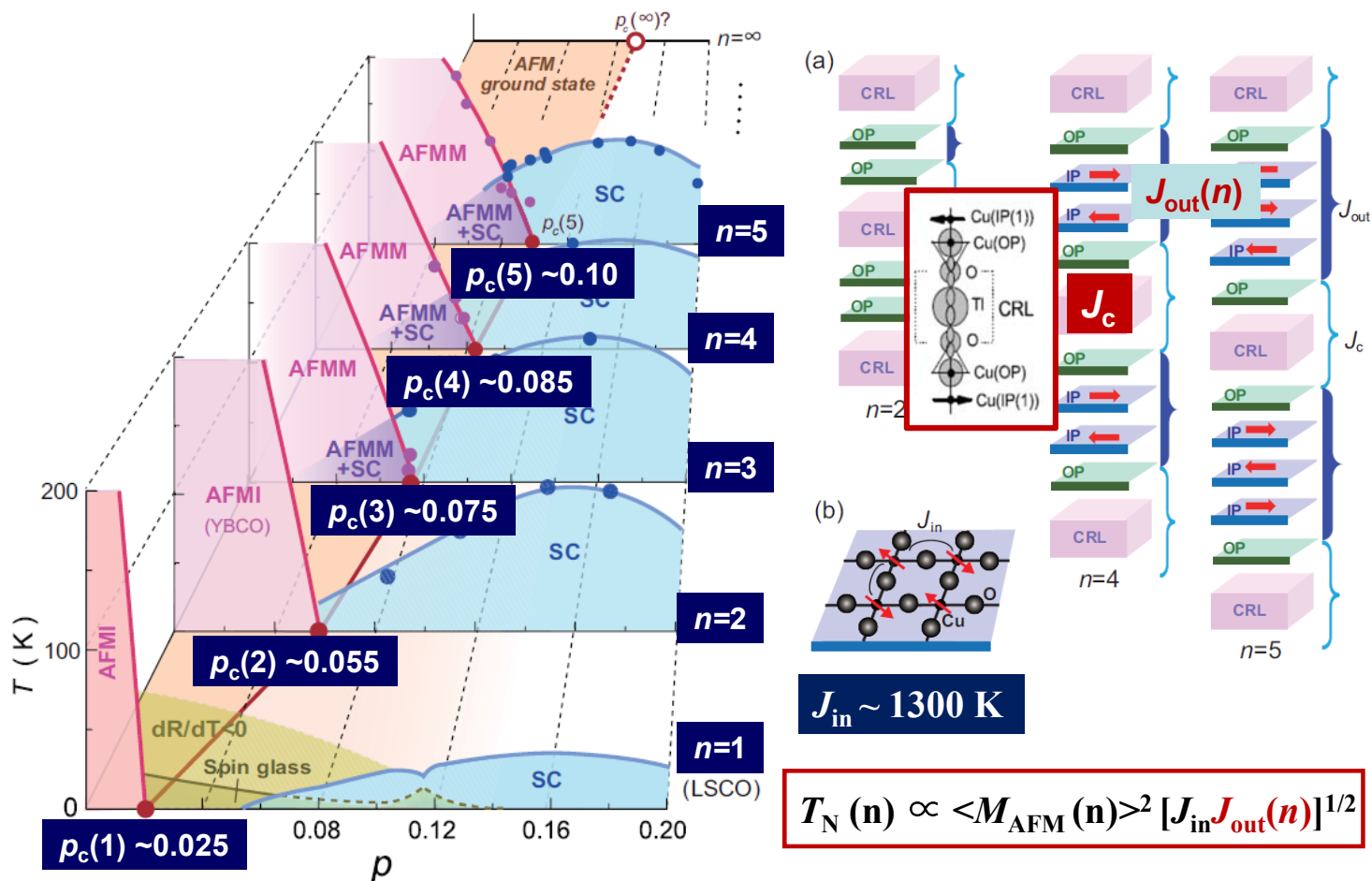
H. Mukuda et al.  
J. Phys. Soc. Jpn. 85, 083701 (2016)



## 多層系銅酸化物における3次元反強磁性と2次元超伝導の協奏



# 反強磁性と超伝導の相図の層数依存性

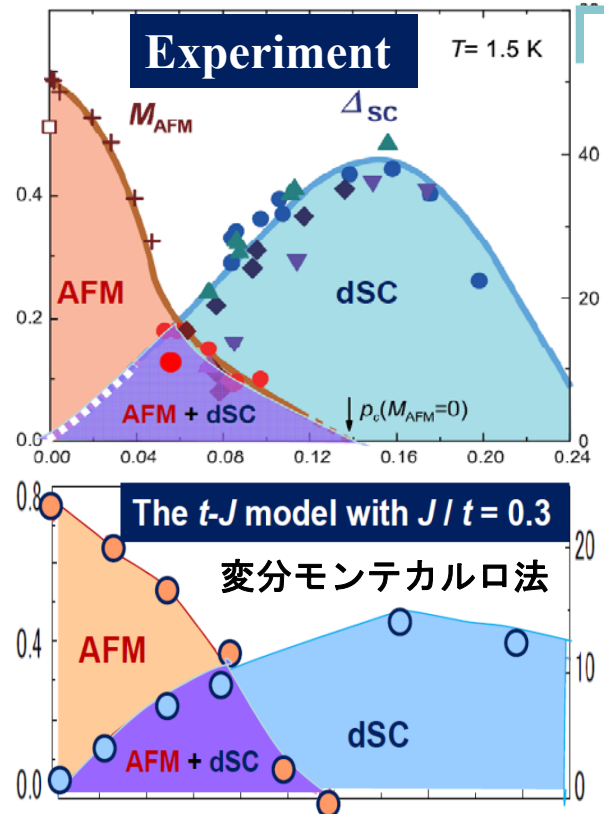




# 高温超伝導の発現機構解明に向けて

	Copper Oxides
Mother compound	AFM-Mott Insulators ( $T_N \sim 500$ K)
Phase diagram	Carrier doping
Electronic state	Single band
SC symmetry	d wave ( $T_c = 135$ K)
Pairing interaction	AFM Super-exchange Interaction $J$

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



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  $J$  に起因する最大  $T_c$  をもつ高温超伝導の出現

## ○ 高温超伝導現象の解明に向けて

多層系銅酸化物における反強磁性と高温超伝導との共存現象

## ○ ドープされたモット絶縁体の超伝導発現機構について

## ○ 超高压下硫化水素 ( $H_3S$ ) の高温超伝導現象

～室温超伝導は見つかるのか～

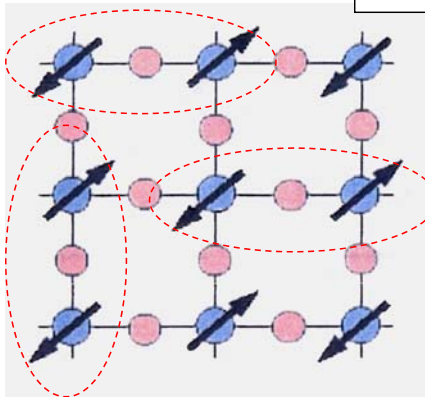
# 自然界の力の源泉

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

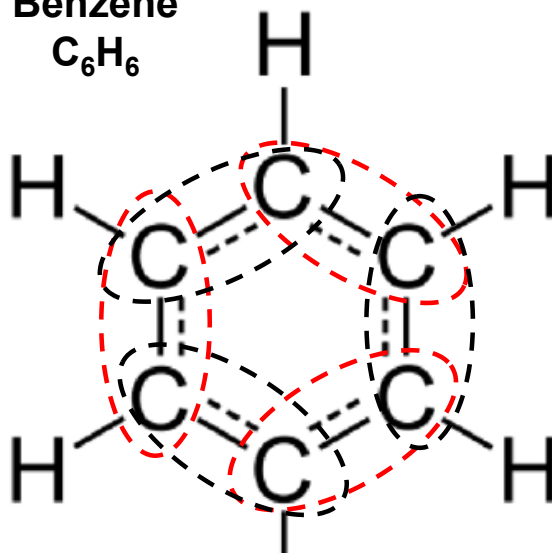
$$-JS_1 \cdot S_2$$

水素分子の  
スピン1重項  
電子状態

反強磁性モット絶縁体



Benzene  
 $C_6H_6$



Resonating Valence Bond (RVB)  
共鳴原子価

2次元量子スピン系

$$H = \sum_{\langle i, j \rangle} J_{ij} S_i \cdot S_j,$$

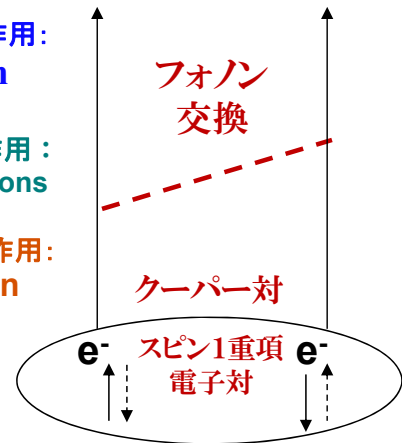
反強磁性 + 局所スピン1重項

超伝導の起源

相互作用:  
meson

相互作用:  
bosons

相互作用:  
photon

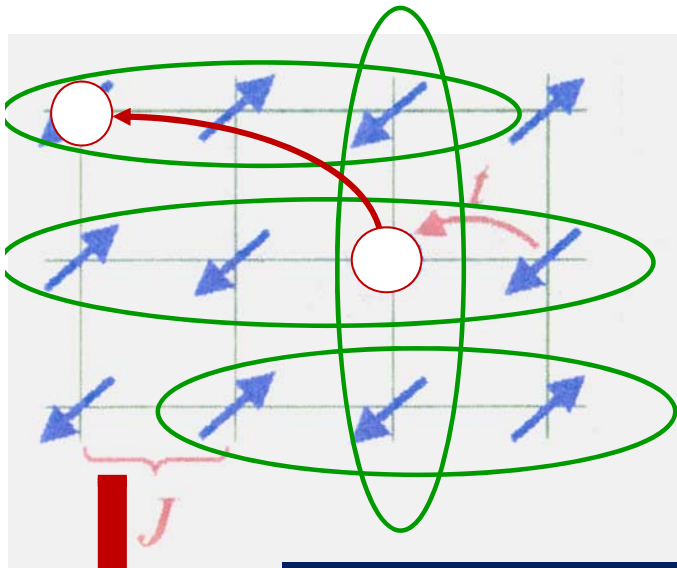


BCS理論:

フォノン交換による引力  
⇒ スピン1重項電子対  
の重ね合わせ状態

## 高温超伝導現象から学んだこと

Carrier doping



Delocalized Resonating  
Spin-singlet Pairs

AFM

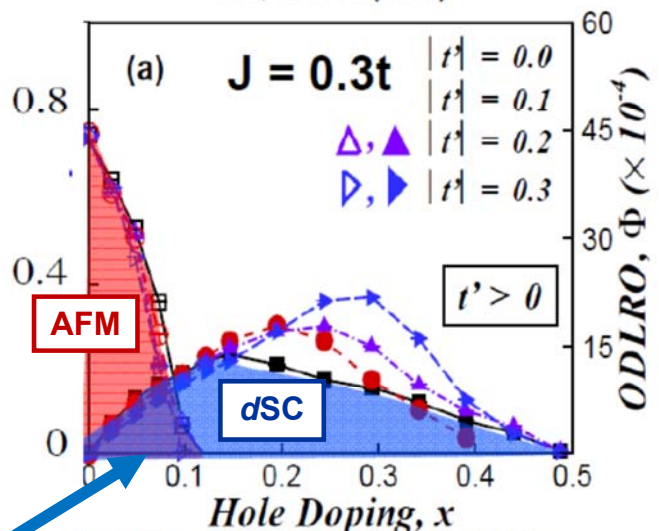
+

d-wave SC

$$H = \sum_{\langle i, j \rangle} t_{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + \sum_i J_{ij} S_i \cdot S_j$$

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.

# 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

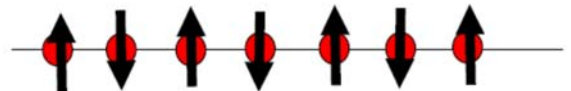
$$H = J(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2) \quad \text{シングレット} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad E = -\frac{3}{4}J$$

$$\text{ネール状態} \quad |\uparrow\downarrow\rangle \quad E = -\frac{1}{4}J$$

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

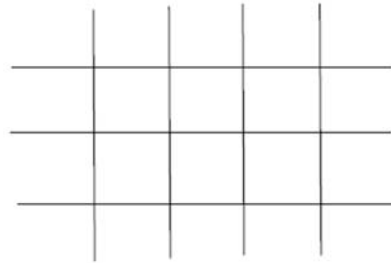


$$E = -\frac{3}{4}J \times \frac{1}{2} \quad \text{サイト当たり}$$



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

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

## Spin gap and dynamics in $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ comprising hole-doped two-leg spin ladders: Cu NMR study on single crystals

K. Magishi

Department of Physical Science, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560, Japan and CREST, Japan Science and Technology Corporation (JST), Japan

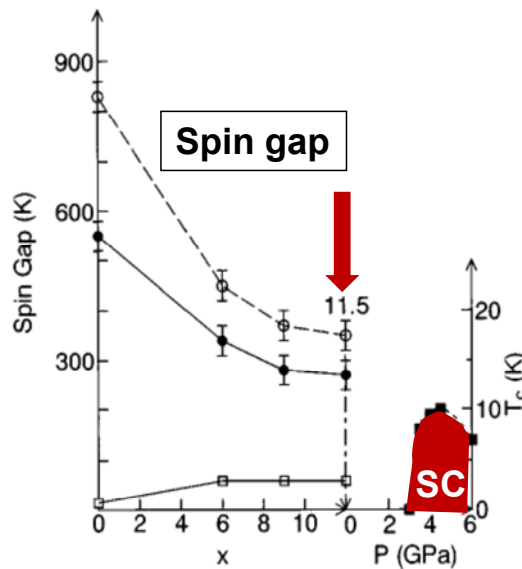
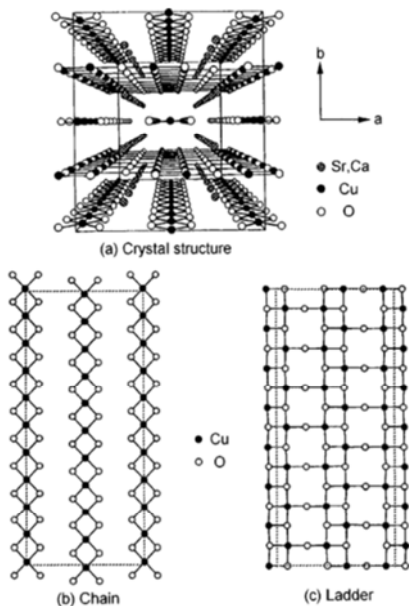
S. Matsumoto, Y. Kitaoka, K. Ishida, and K. Asayama

Department of Physical Science, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560, Japan

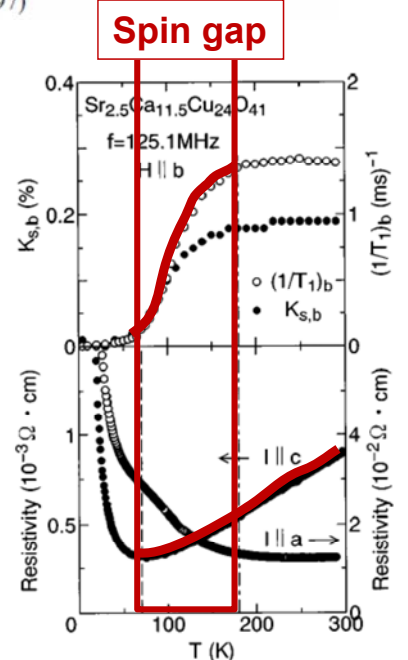
M. Uehara, T. Nagata, and J. Akimitsu

Department of Physics, Aoyama-Gakuin University, Chitosedai, Setagaya-ku, Tokyo 157, Japan

(Received 2 May 1997; revised manuscript received 31 December 1997)



キャリア 圧力





# 高温超伝導現象の一つのまとめ

	CuO <sub>2</sub> systems	FeAs1111 systems
Mother compound	AFM-Mott insulators at $T_N \sim 500$ K	Structure phase change $T_s \sim 150$ K AFM order at $T_N \sim 135$ K
Phase diagram	Carrier doping	Chemical substitution Pressure
Electronic state	Single band	Multiband
SC order parameter	d-wave $T_c = 135$ K	Extend $s_{\pm}$ - wave $T_c = 55$ K
Pairing Glue	AFM interaction	AFM fluctuations Orbital fluctuations?

## 銅酸化物高温超伝導物質の発見と室温超伝導の可能性



Bednorz

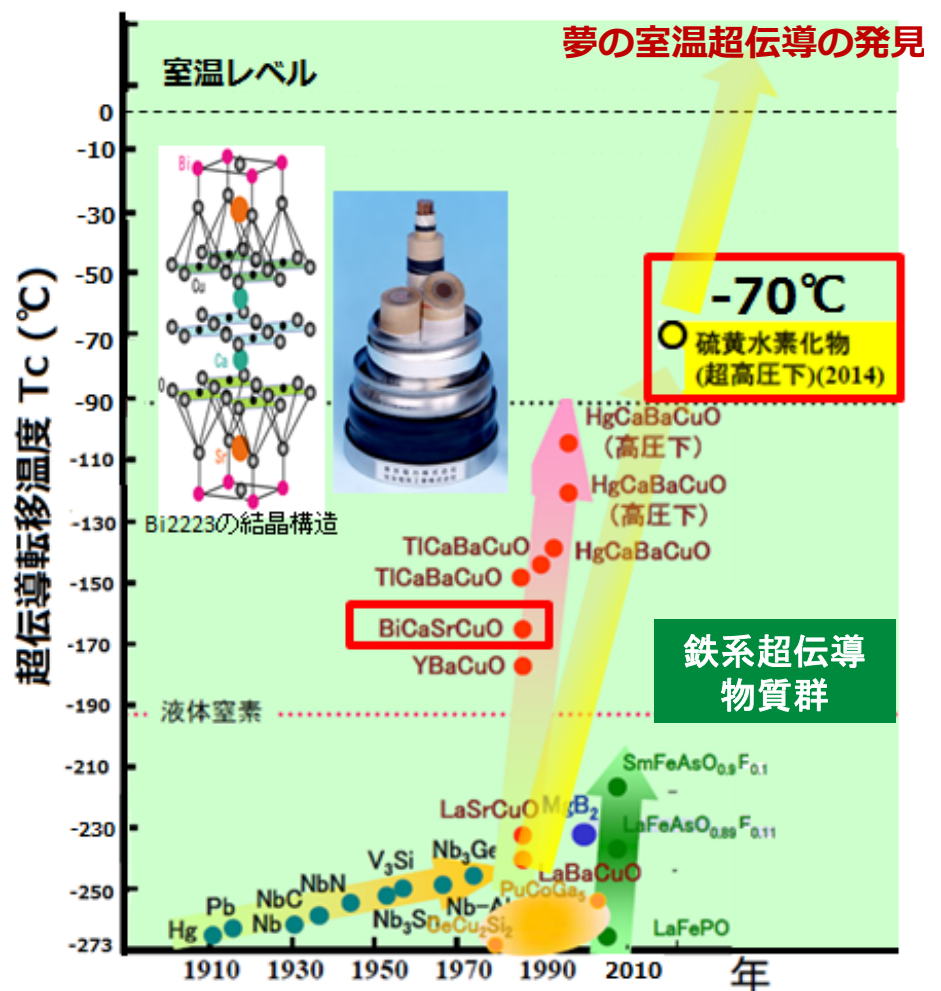
Müller

Nobel Prize (1987)

安価な低温寒剤・液体窒素

77Kを超えて起こる

高温超伝導の歴史



# ○ 高温超伝導現象の解明に向けて

多層系銅酸化物における反強磁性と高温超伝導との共存現象

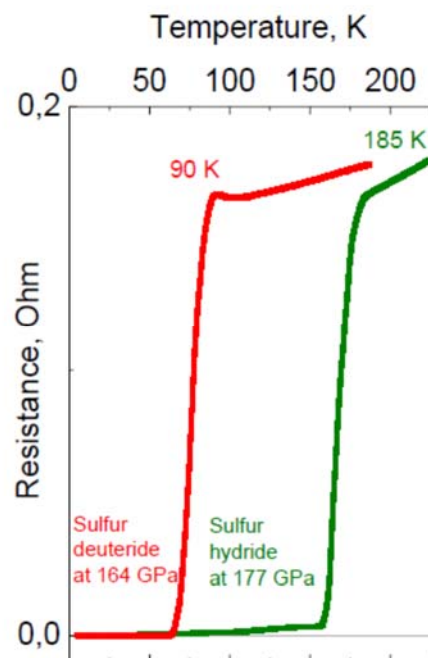
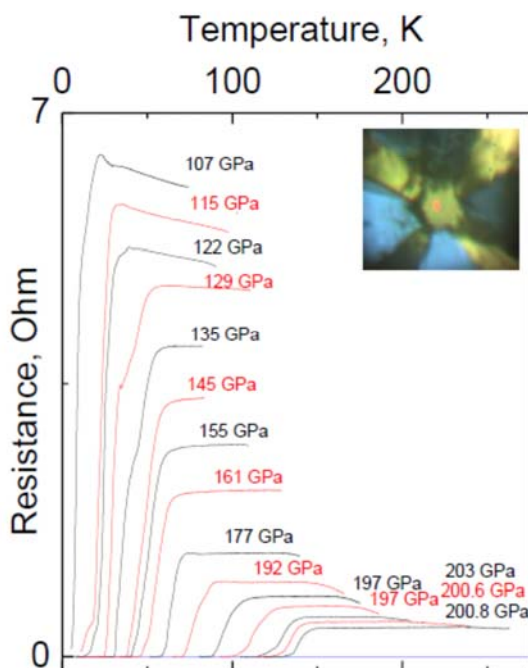
# ○ ドープされたモット絶縁体の超伝導発現機構について

# ○ 超高压下硫化水素 ( $H_3S$ ) の高温超伝導現象

～室温超伝導は見つかるのか～

## 超高压下 $H_3S$ (bcc) の超伝導 : $T_c \sim 200$ K

A.P. Drozdov, M. I. Eremets\*, I. A. Troyan, Nature (2015)



金属水素:

$T_c \sim 300$  K

第1原理計算による

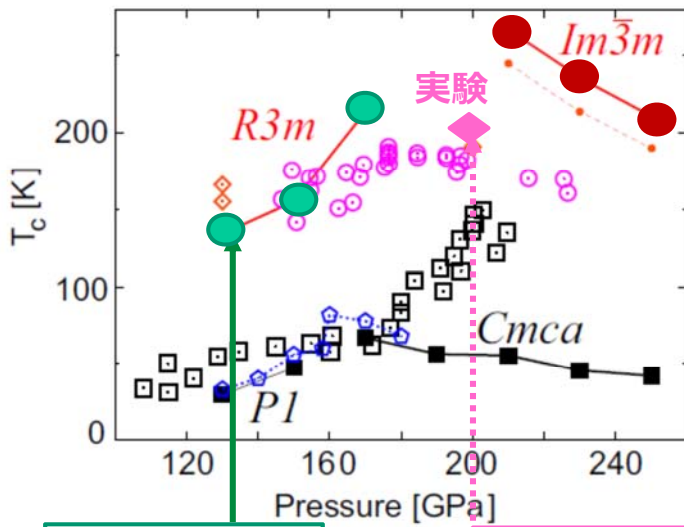
理論予想:

$T_c \sim 195$  K



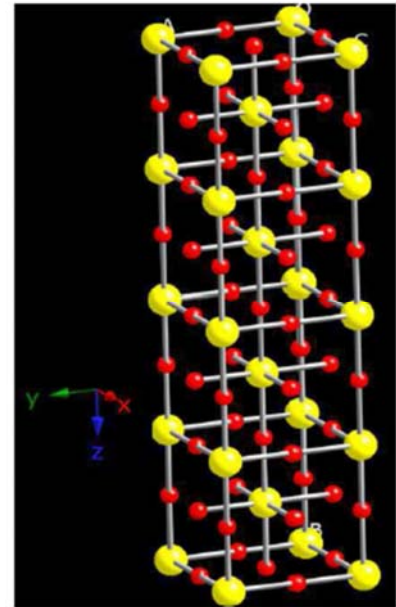
# T<sub>c</sub> と 結晶構造の圧力依存性

R. Akashi, M. Kawamura, S. Tsuneyuki,  
Y. Nomura and R. Arita



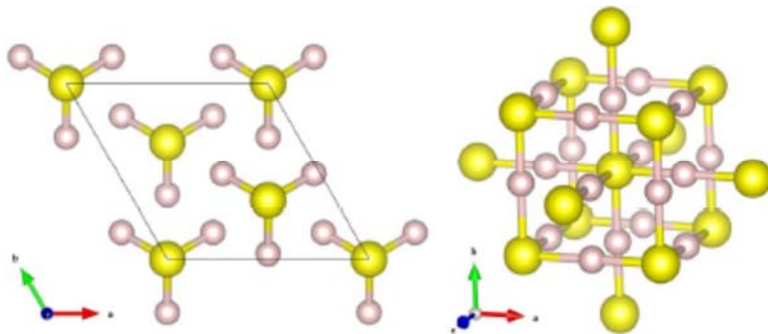
理論予想

H<sub>3</sub>S



H<sub>3</sub>S-R3m@130 GPa

S-Im-3m@200GPa



## MacMillan-Allen-Dynes (MAD)の公式におけるパラメーター

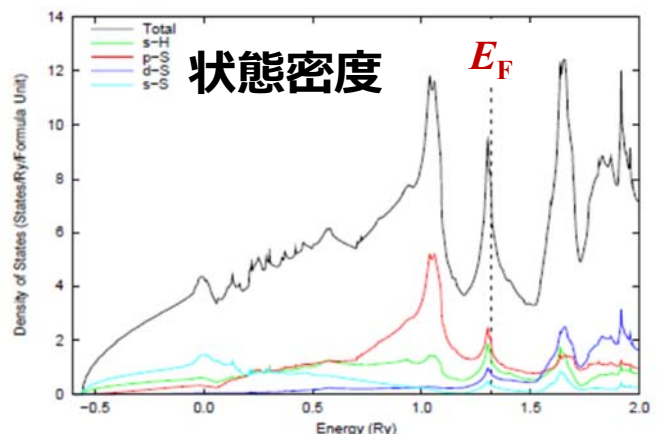
$$T_c = \frac{\omega_{ln}}{1.2} \exp\left(\frac{-1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right)$$

$$\omega_{ln} \sim 1300 \text{ K}$$

$$\lambda \sim 2.2$$

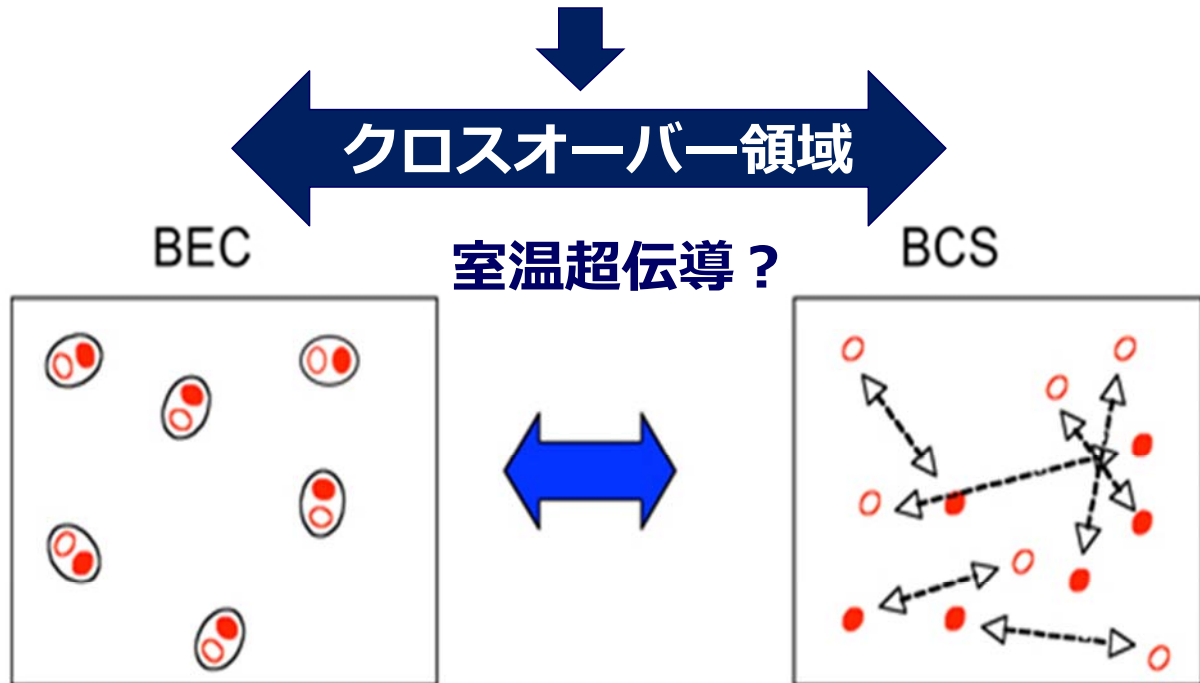
$$\mu^* \sim 0.1$$

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、200GPa 程度の圧力で実現されるH<sub>3</sub>S の構造の硫化水素に対する構造に対してMigdal-Eliashberg (ME) 方程式を実際に解いてみると、T<sub>c</sub>~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。



# 室温超伝導物質はみつかるのか？

- ドープされたモット絶縁体物質：スピン-重項の共鳴状態
- ヤンテラー構造転移：構造 (軌道ゆらぎ) 由来対形成
- 化学結合か水素結合：ボンド (電荷揺らぎ) 由来対形成



共鳴型磁気測定の基本と応用—高温超伝導物質からスピントロニクス、MRIへ  
(物質・材料テキストシリーズ) 単行本 - 2014/12 [amazon.co.jp](http://amazon.co.jp) 中古在庫あり