



'09 2/16 「GCOEオープニングシンポジウム」

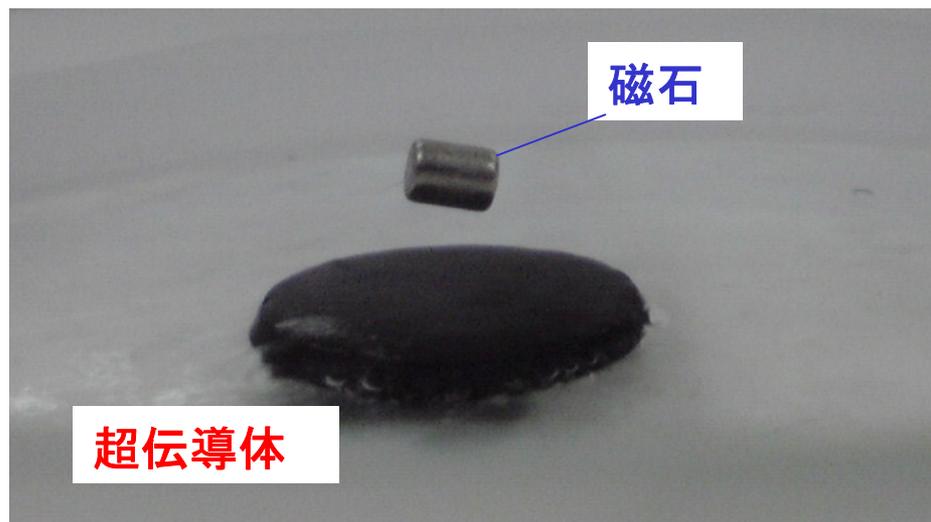
@京都大学百周年時計台記念館 国際交流ホール

超伝導研究の最前線

石田 憲二

京都大学 大学院理学研究科 物理学第一教室
固体量子物性研究室

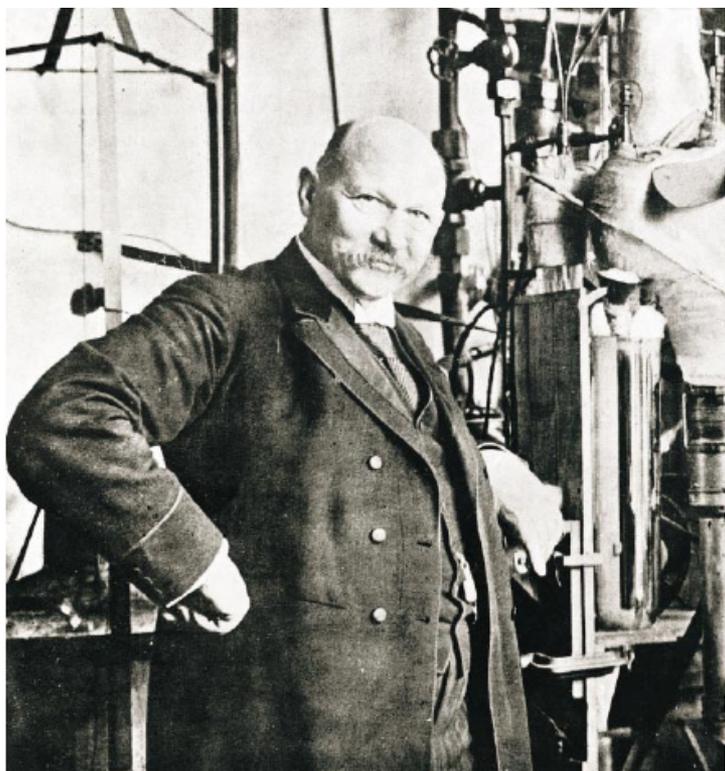
課題研究B4にて撮影
北川俊作 写



超伝導の発見 1911年

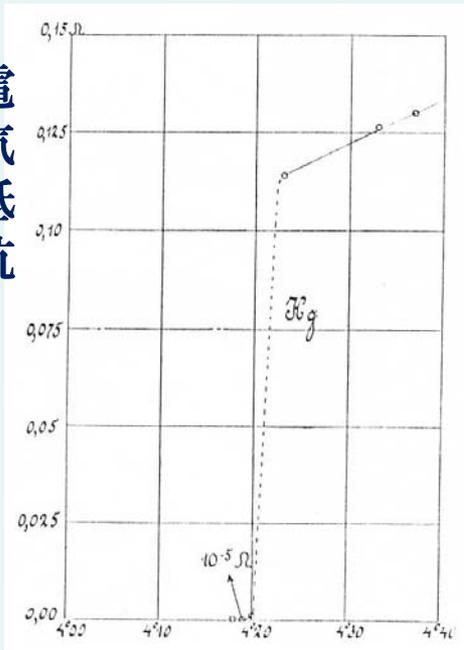
1908年 ^4He の液化に成功

1911年 Hgで超伝導の発見



Heike Kamerlingh Onnes
(1853-1926)

電気抵抗



絶対温度(ケルビン)

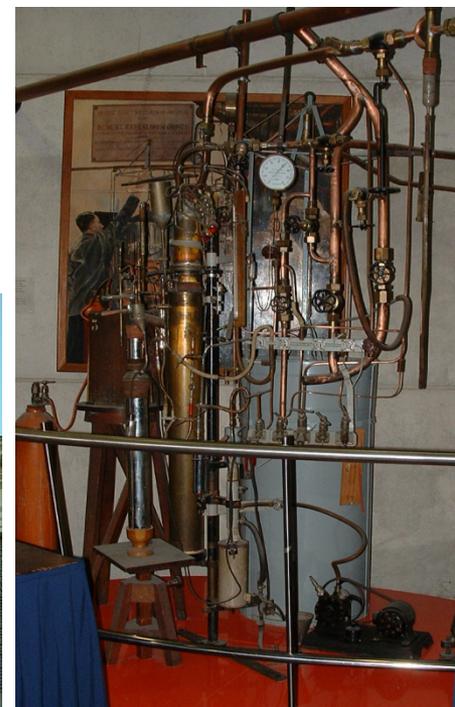
“ 0°Cで39.7Ωの抵抗値が、4.3Kでは0.084Ω、3Kでは $3 \times 10^{-6}\Omega$ 以下に減少することを見出した。□

Akad. van Wetenschappen (Amsterdam) 14, 113 818 (1911)



Kamerlingh Onnes Lab.

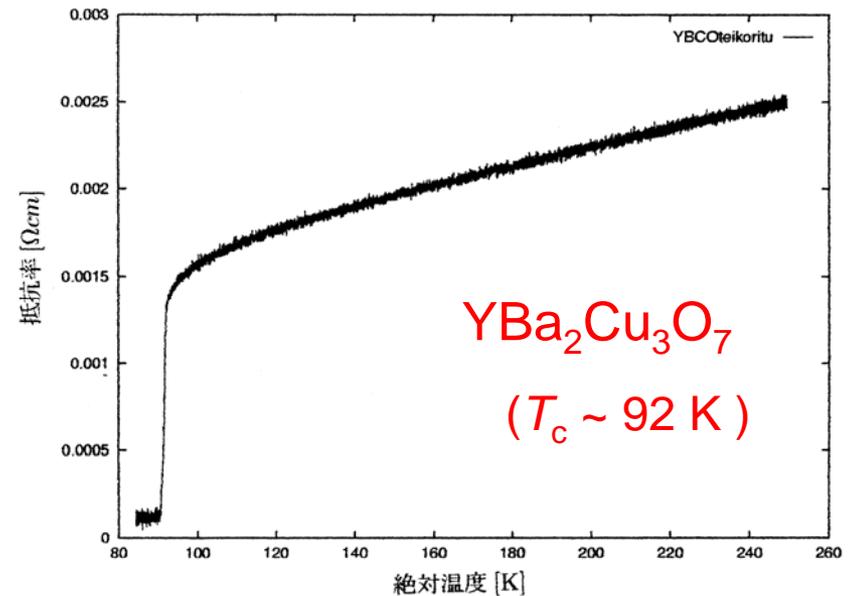
Leiden Univ. (オランダ) 2005年



超伝導の物理的性質

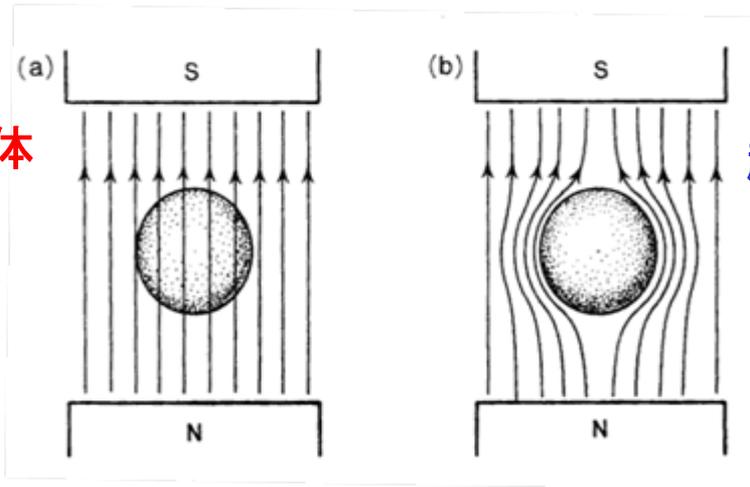
電気抵抗ゼロ ($\rho = 0$)

課題研究 B4 より



外部磁場を完全に遮蔽する効果(マイスナー効果)

常伝導体



超伝導体

$T > T_c$: 常伝導

$T < T_c$: 超伝導

$$B = H + 4\pi M$$

超伝導体 $B=0$

$$M = (-1/4\pi) H$$

完全反磁性

超伝(電)導の応用

JR東海
H.P.より



巨大超伝導磁石 (MRI, リニア新幹線)

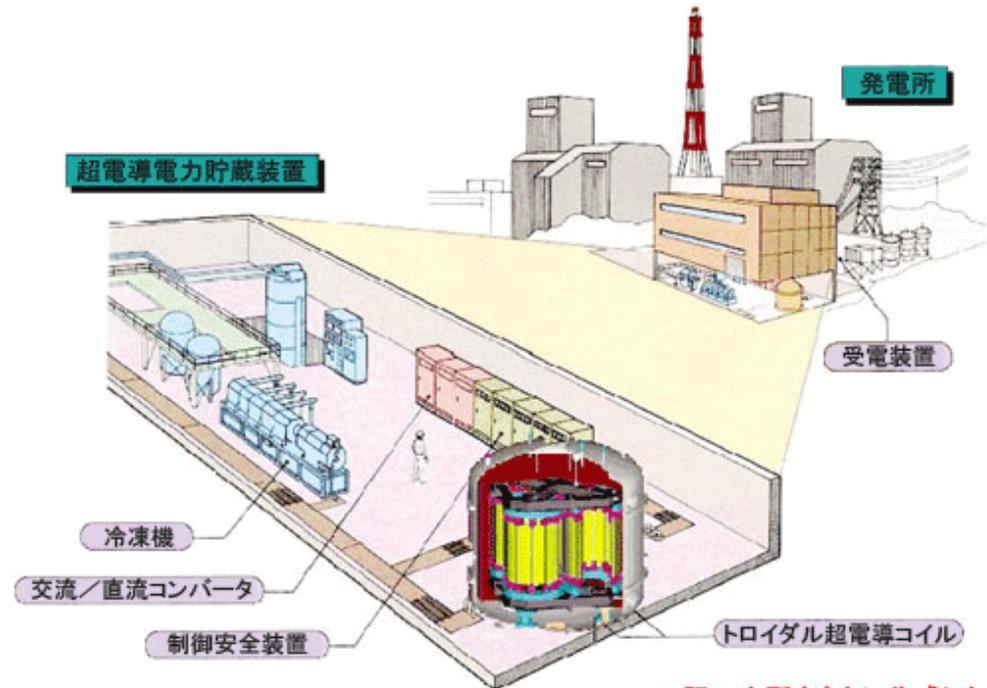
超伝導送電線

SMES: Superconducting Magnetic Energy Storage

超伝導磁気エネルギー保存:



つくばの
NIMS(国の研
究所)にある
NMR用超伝導
磁石(21.6T)

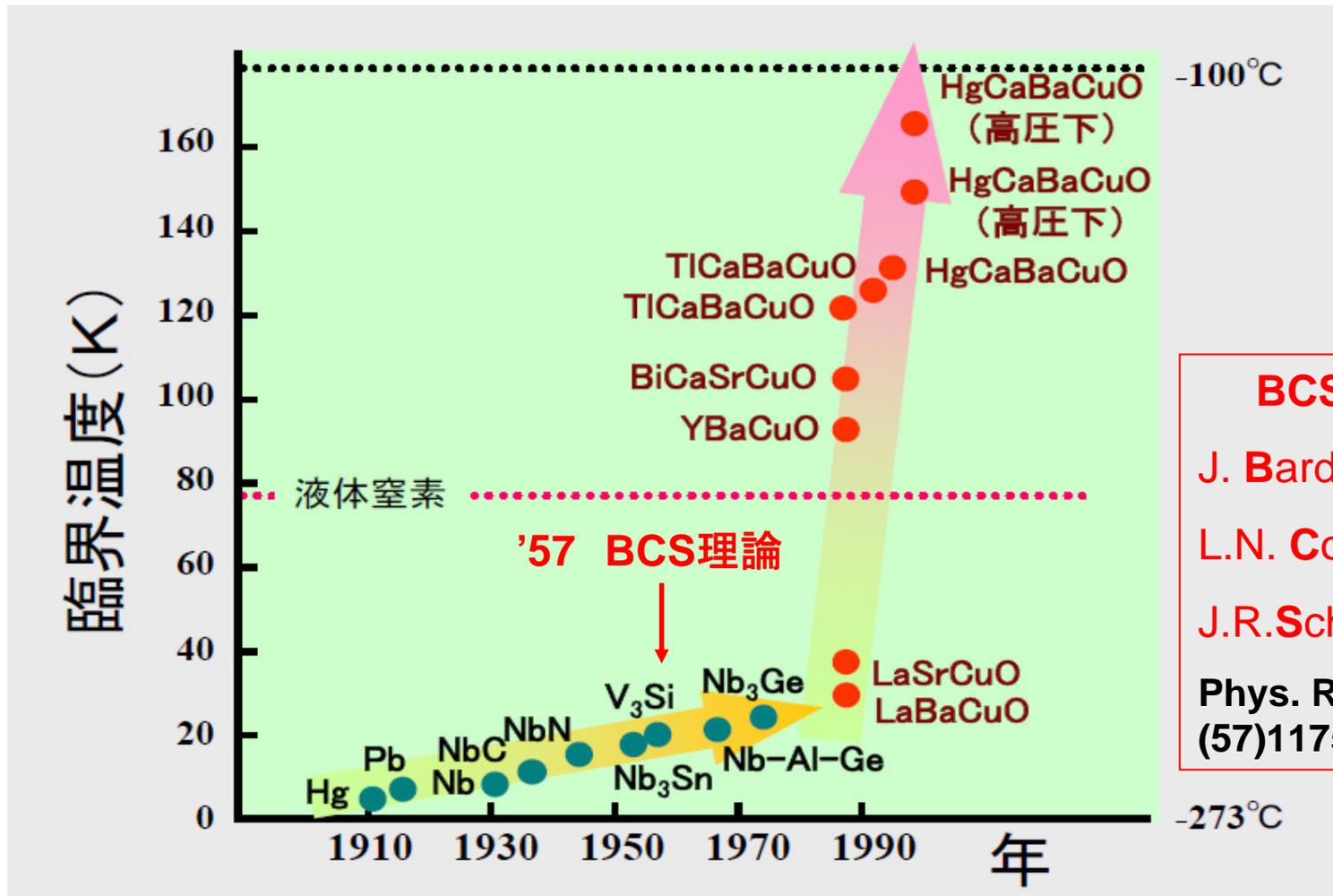


下記の出所をもとに作成した

図2 超伝導電力貯蔵装置(SMES)システムの概念図

[出所](独)新エネルギー・産業技術総合開発機構:超伝導電力ネットワーク制御技術開発、
<http://www.nedo.go.jp/activities/portal/gaiyou/p04017.html>

超伝導転移温度の歴史



1911年 Hgの超伝導発見

1957年 BCS 理論

1972年 ^3He の超流動

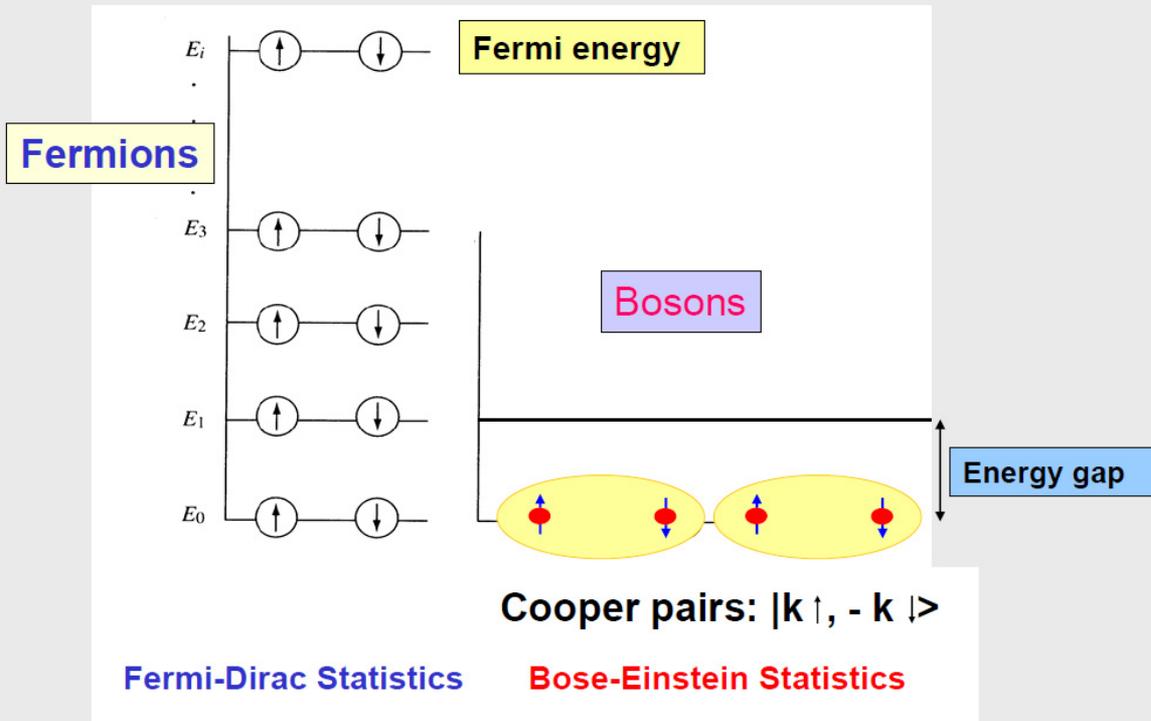
1979年 CeCu_2Si_2 の超伝導

1986年 銅酸化物高温超伝導 . . .

赤: ノーベル賞受賞

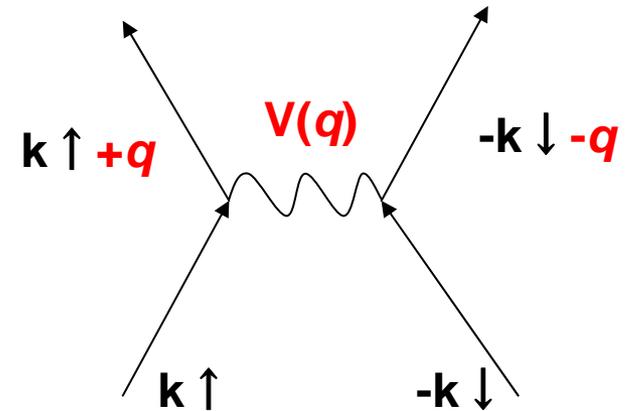
超伝導(BCS理論)の概念

Bardeen, Cooper, Schrieffer 1957年

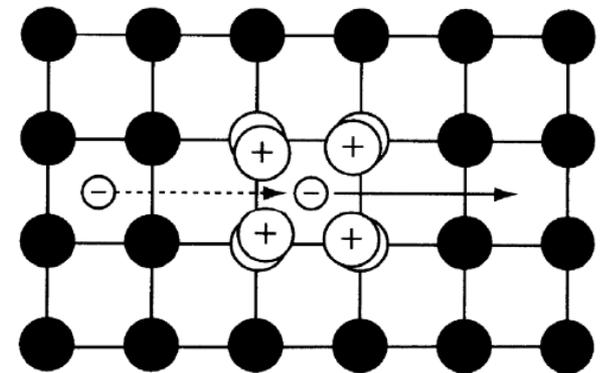


2電子 $|k \uparrow, -k \downarrow\rangle$ 間

の引力



2電子間に働く引力の概念図



量子化された格子振動(フォノン)

常伝導状態

電子は基底状態からフェルミ統計に従い状態を占めていく

超伝導状態

$k \uparrow$ と $-k \downarrow$ がボーズ粒子となる対を組み基底状態に落ち込む

最初の強相関電子系超伝導 (CeCu₂Si₂) 1979年



F. Steglich

Phys. Rev. Lett.

43, 1892 (79)

Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism: CeCu₂Si₂

F. Steglich

Institut für Festkörperphysik, Technische Hochschule Darmstadt, D-6100 Darmstadt, West Germany

and

J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, and W. Franz

II, Physikalisches Institut, Universität zu Köln, D-5000 Köln 41, West Germany

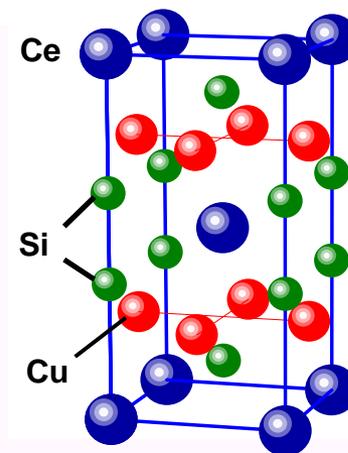
and

H. Schäfer

Eduard-Zintl-Institut, Technische Hochschule Darmstadt, D-6100 Darmstadt, West Germany

(Received 10 August 1979; revised manuscript received 7 November 1979)

A comparison was made between four low-temperature properties of LaCu₂Si₂ and CeCu₂Si₂. Whereas LaCu₂Si₂ behaves like a normal metal, CeCu₂Si₂ shows (i) low-temperature anomalies typical of "unstable 4f shell" behavior and (ii) a transition into a superconducting state at $T_c \approx 0.5$ K. Our experiments demonstrate for the first time that superconductivity can exist in a metal in which many-body interactions, probably magnetic in origin, have strongly renormalized the properties of the conduction-electron gas.



電気抵抗

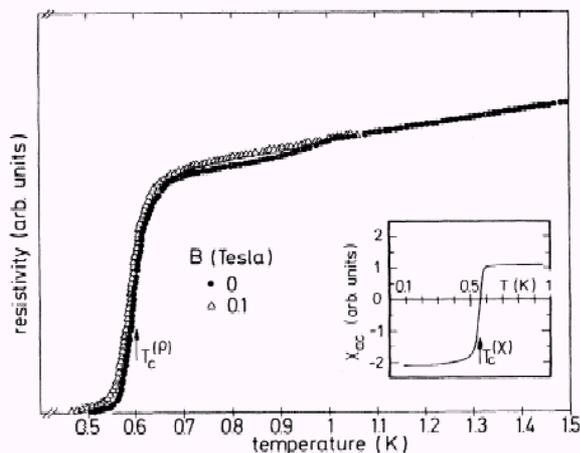


FIG. 1. Resistivity (main part) and low-field ac susceptibility (inset) of CeCu₂Si₂ as function of temperature. Arrows give transition temperatures $T_c^{(P)} = 0.60 \pm 0.03$ K and $T_c^{(X)} = 0.54 \pm 0.03$ K. Transition widths are taken between 10% and 90% points of the transition curves.

比熱

電子比熱係数:

$\gamma \sim 800$ (m J / mol K²)

T_c で比熱に大きなとび

⇒ 重い電子の超伝導

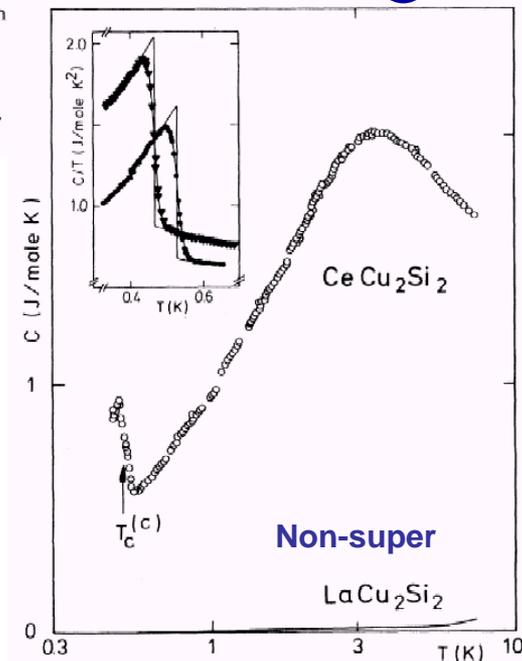


FIG. 2. Molar specific heat of CeCu₂Si₂ at $B = 0$ as function of temperature on logarithmic scale. Arrow marks transition temperature $T_c^{(C)} = 0.51 \pm 0.04$ K. Transition width determined as in Fig. 1. Inset shows in a C/T vs T plot the specific-heat jumps of two other CeCu₂Si₂ samples.

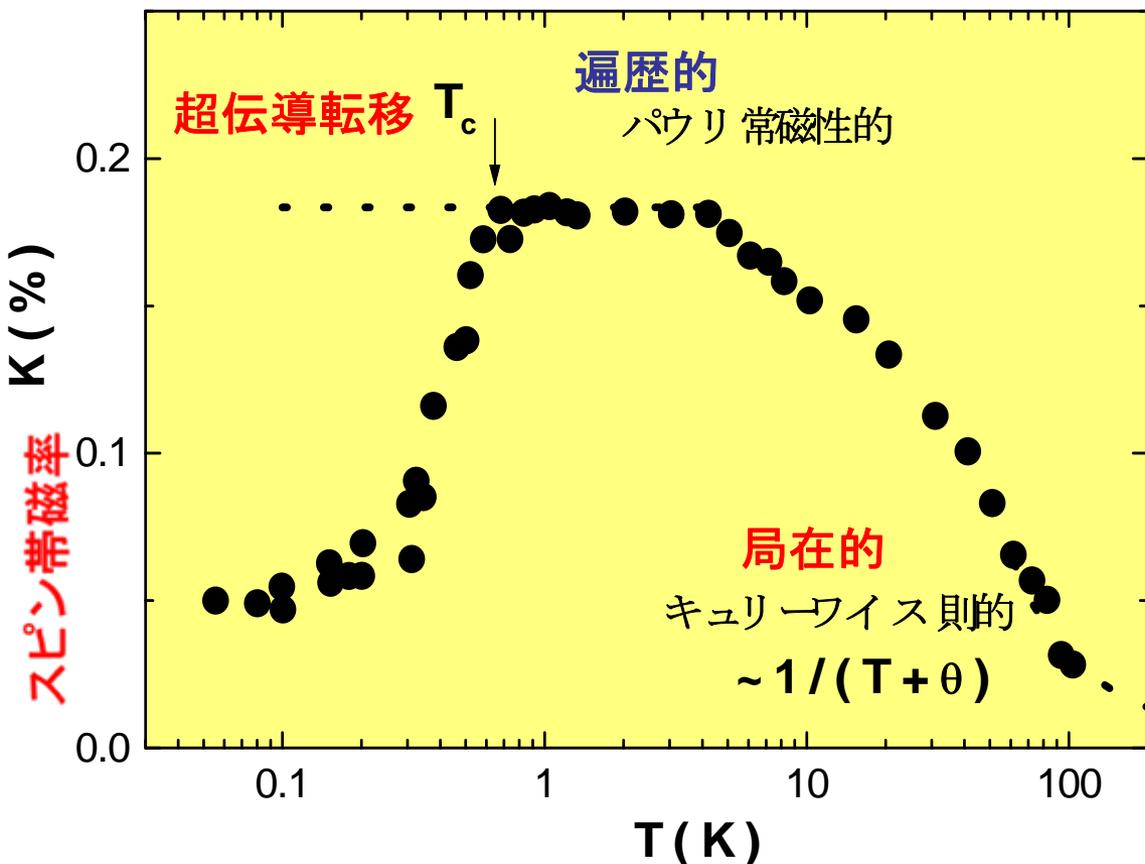
強相関電子系物質とは

電子間のクーロン相互作用(電子の多体効果)が強い(重要となる)系

磁気転移、モット転移(金属-絶縁体転移)近傍の電子状態

e.g. **重い電子系物質**

4f 電子のスピンド磁率



低温の遍歴状態: $T_F \sim 10$ K

電子比熱係数:

$$\gamma \sim 1000 \text{ (mJ / mol K}^2\text{)}$$

$$\gamma \sim (\pi^2 k_B^2 / 3) N^*(E_F) \sim (m^* / m_0)$$

(m_0 : 自由電子の質量)

$$m^* \sim 1000 m_0$$

$$\chi \sim \mu_B^2 N^*(E_F)$$

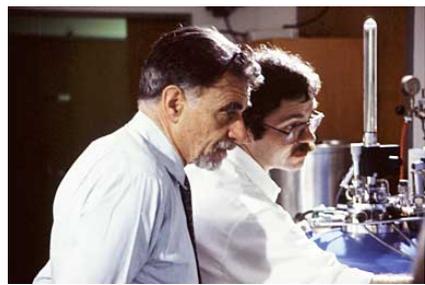
\Rightarrow 大きなパウリ帯磁率

フェルミ温度:

$T_F \sim 6 - 100$ K (狭いバンド幅)

酸化物超伝導体の発見 1986年

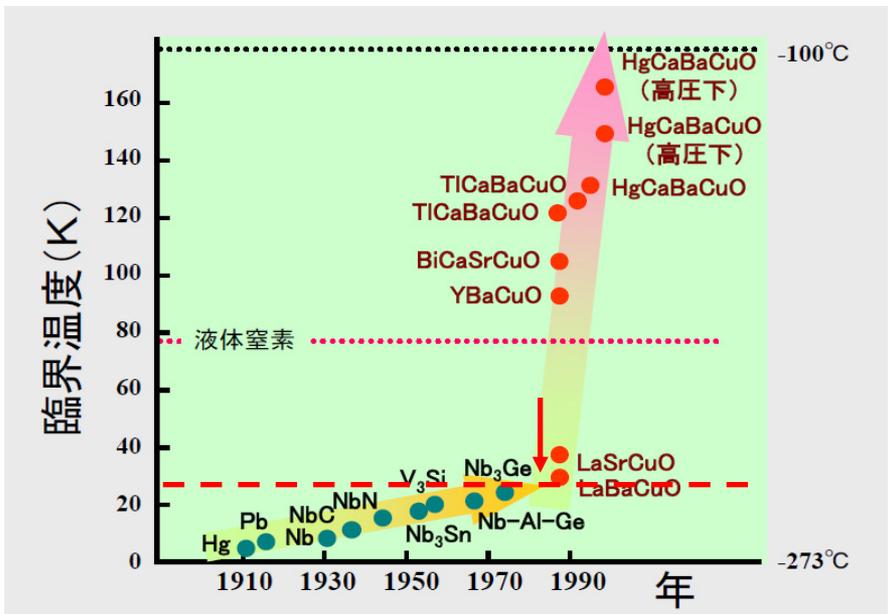
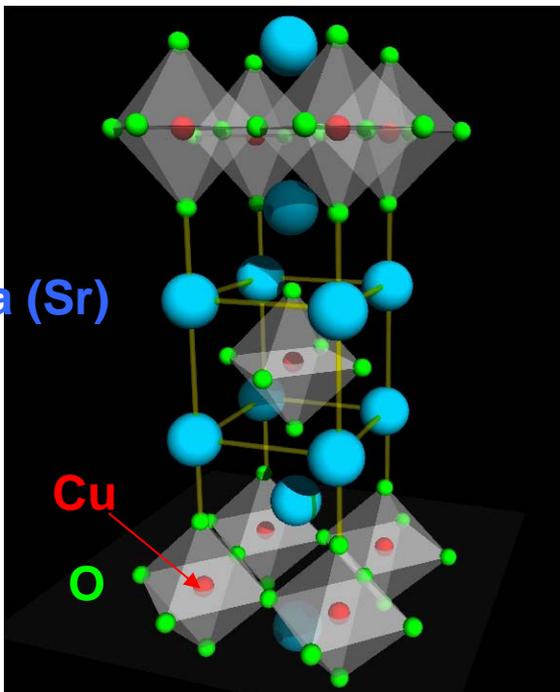
1987年 J.G. BednorzとK. A. Müllerによる銅酸化物による超伝導の発見



K. A. Müller

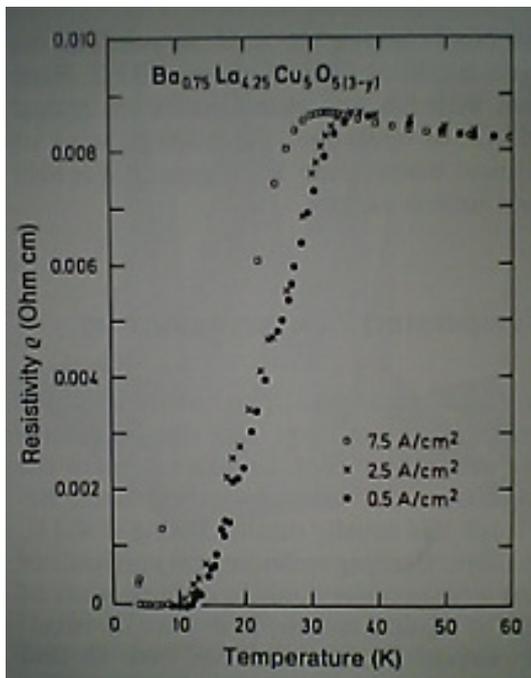
J. G. Bednorz

銅酸化物超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}(\text{Sr})_x\text{CuO}_4$ の結晶構造



酸化物超伝導の
最初の報告

J. G. Bednorz and K. A. Müller; Z. Physik B 64, 189 (1986)



強相関電子系超伝導 (銅酸化物高温超伝導体)

超伝導の母物質 : **モット絶縁体**



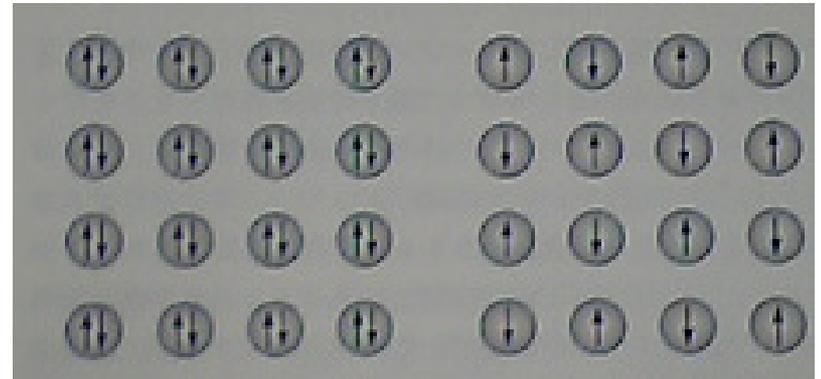
バンド絶縁体とモット絶縁体の概念図

バンド絶縁体: 仮想的なHe原子結晶

モット絶縁体: クーロン反発力 U

電子のトランスファー積分 t

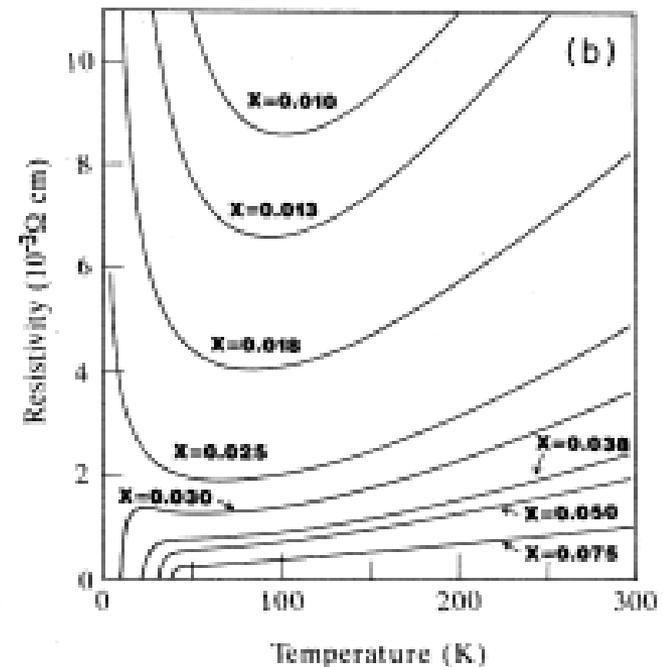
$$U > t$$



La^{3+} を Sr^{2+} に置換により

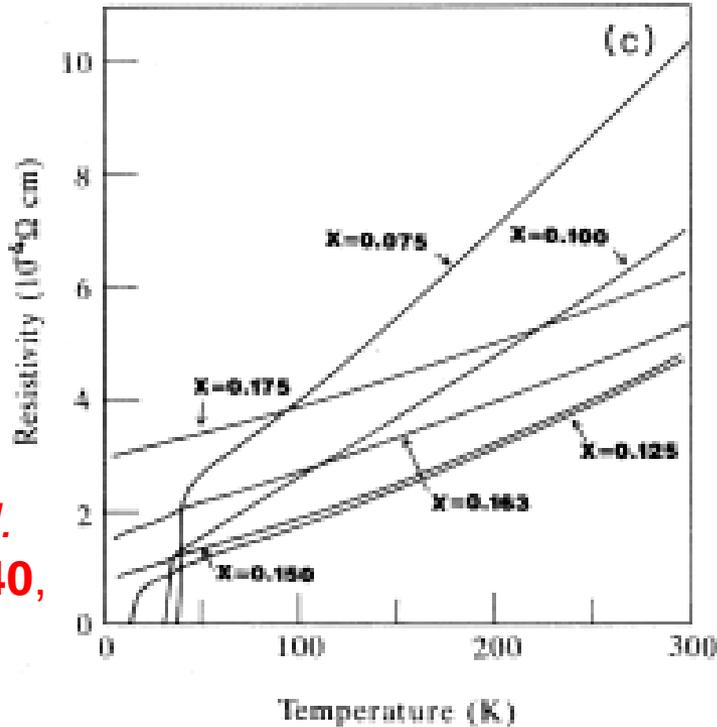
ホールを導入

超伝導が出現！！



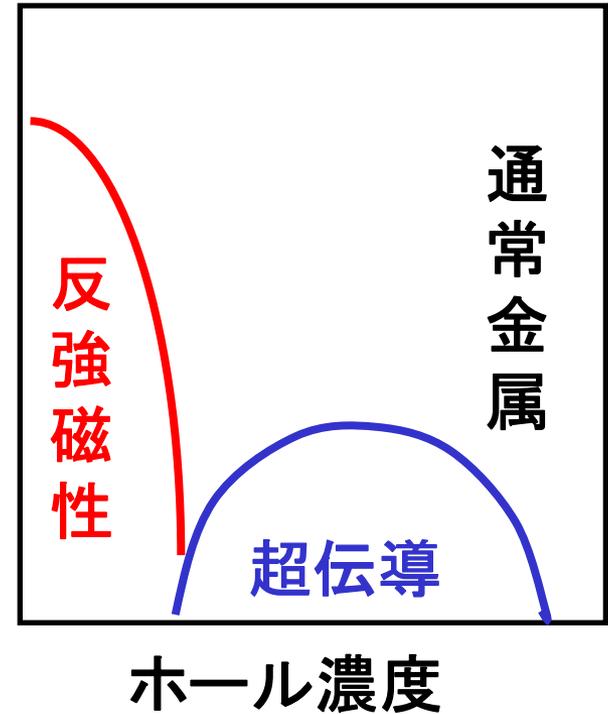
H. Takagi *et al.*
Phys. Rev. B **40**,
2254 (1989)

強相関電子系超伝導 (銅酸化物高温超伝導体)



H. Takagi *et al.*
Phys. Rev. B **40**,
2254 (1989)

相図



強相関電子系の超伝導体の多くが
異方的超伝導体である。

超伝導は電子相関が
強いときに現れている

超伝導対の対称性(性質)が従来のBCS超伝導体と異なる

超伝導対の波動関数

P.W. Anderson and P. Morel, *PR* 123
1911('61) "Generalized BCS State..."

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2) = \chi(\sigma_1, \sigma_2) \cdot \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

Spin part Orbital part

Spin part: $S = 0$ スピン一重項 $\chi^{S=0} = (1/\sqrt{2})(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$

$S = 1$ 三重項 $\chi^{S=1} = |\uparrow\uparrow\rangle, (1/\sqrt{2})(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), |\downarrow\downarrow\rangle$

スピン三重項超伝導

Orbital part: $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ $\psi(\mathbf{r})$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$$

$V(\mathbf{r})$ が異方的な場合、超伝導対の波動関数も異方的になる

$$\psi(\mathbf{r}) \propto \underline{Y_l^m(\theta, \varphi)}$$

球面調和関数

$$l = 0, \quad l = 1, \quad l = 2, \quad l = 3, \dots\dots$$

s-波, p-波, d-波, f-波

$$\Delta_l(k) = \Delta_0 \sum_{m=-l}^l \lambda_{lm} Y_l^m(\theta, \varphi)$$

異方的な超伝導ギャップ

異方的超伝導対

強相関電子系
の特徴

原点に振幅を持たない

スピン状態

一重項

軌道状態

s 波

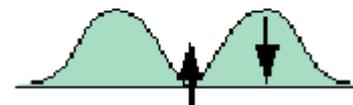
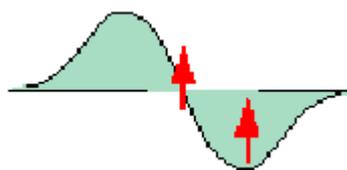
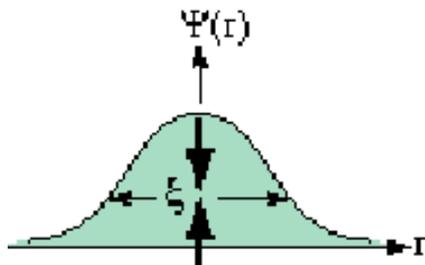
三重項

p 波

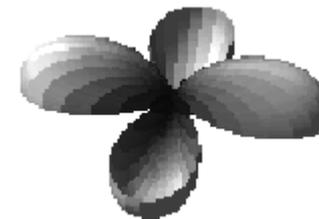
一重項

d 波

スピン
状態

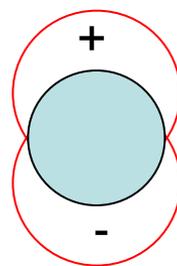
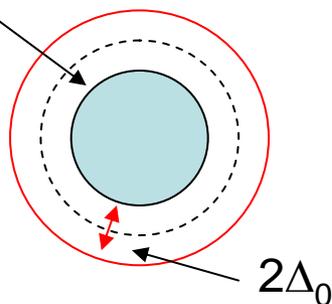


波動関数の
の広がり

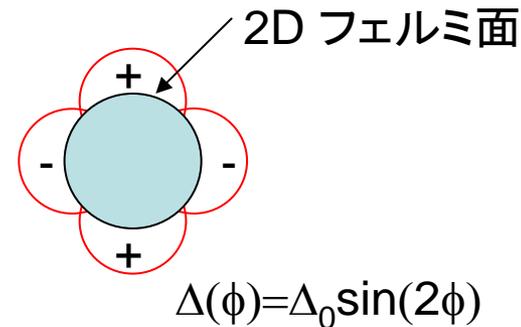


フェルミ面

ギャップ
関数

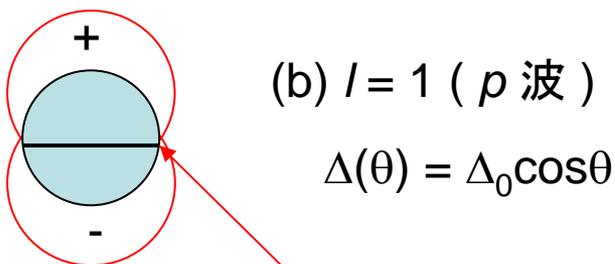
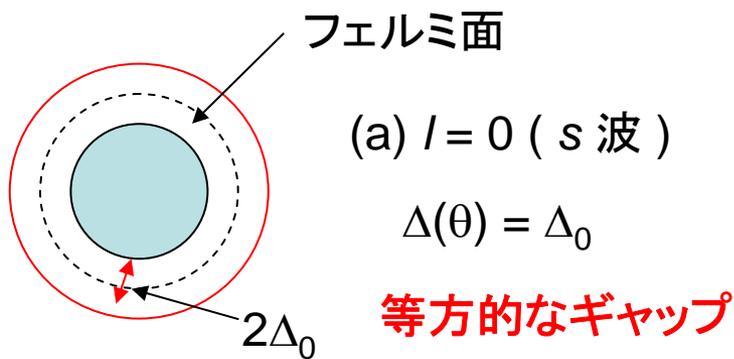


$$\Delta(\theta) = \Delta_0 \cos\theta$$

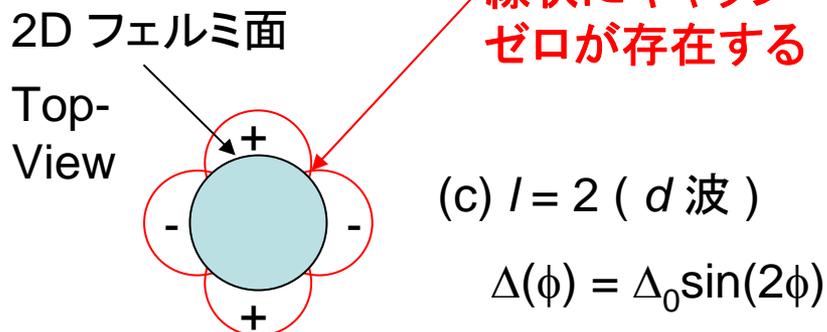


$$\Delta(\phi) = \Delta_0 \sin(2\phi)$$

異方的超伝導ギャップ

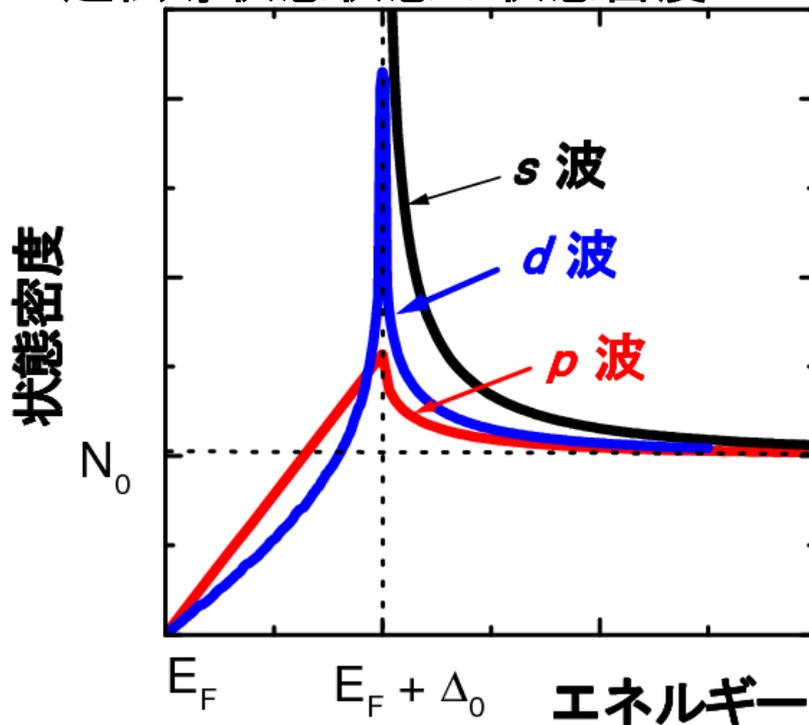


線状にギャップ
ゼロが存在する



高温超伝導体

超伝導状態状態の状態密度
超伝導状態状態の状態密度



異方的超伝導ギャップの特徴

超伝導ギャップ内に連続的に状態を持つ $N(E) \propto E$

➡ 超伝導状態の物理量が温度のベキ乗となる。

Generalized Bardeen-Cooper-Schrieffer States and the Proposed Low-Temperature Phase of Liquid He³

P. W. ANDERSON

Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey

AND

P. MOREL

French Embassy, New York, New York

(Received May 15, 1961)

Particle interactions in a Fermi gas may be such as to attract pairs near the Fermi surface more strongly in $l=1, 2, 3$ or higher states than in the simple spherically symmetrical s state. In that case the Bardeen-Cooper-Schrieffer condensed state must be generalized, and the resulting state is an anisotropic superfluid. We have studied the properties of this type of state in considerable detail, especially for $l=1$ and 2 . We have derived expressions for the energy, the moment of inertia, the magnetic susceptibility and the specific heat. We also derive the density correlation function and the density-current density correlation; in some cases

the latter implies that the liquid has net surface currents and a net orbital angular momentum. The ground state for $l=2$ is different from those previously considered, and has cubic symmetry and no net angular momentum. A general method for replacing the possibly rather complicated potential by a simple scattering matrix is given. A brief discussion of possible collective effects is included. We apply our results to liquid He³; after correction for scattering by a method due to Suhl, it is found that the predicted transition should take place below 0.02°K. Other possible applications are suggested.



P. W. Anderson

Quasiparticle DOS

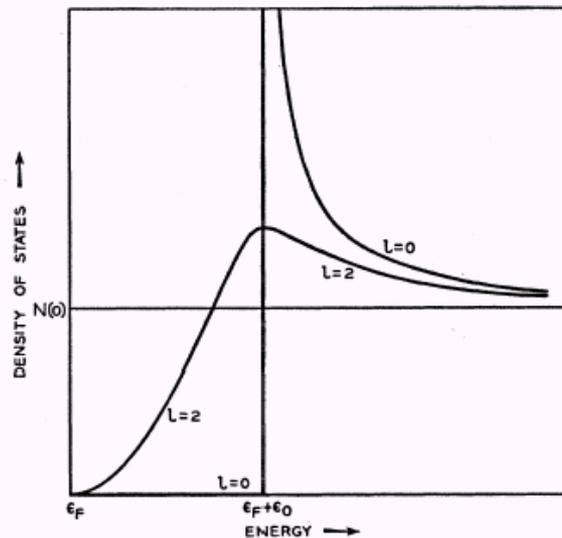


FIG. 2. Comparison of the individual-particle excitation energy spectra for normal fluid (constant density of states equal to N_0), an s -type condensed fluid ($l=0$) and a d -type condensed fluid ($l=2$).

Spin Susceptibility

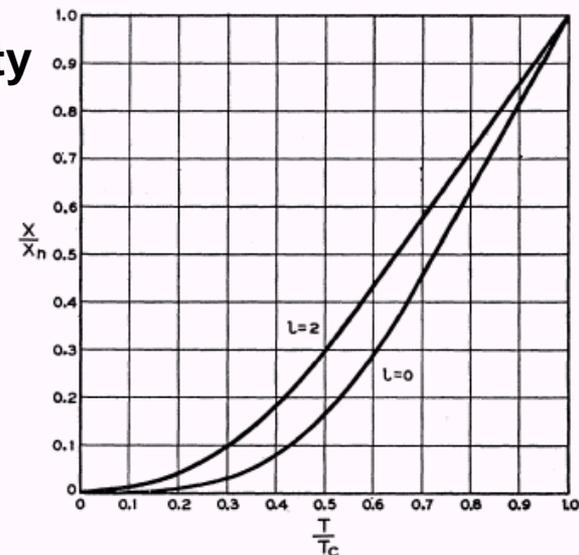
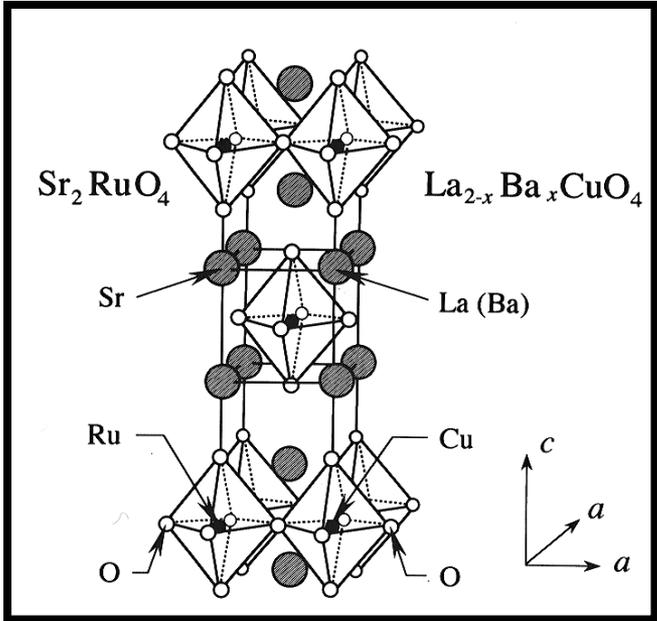


FIG. 3. Comparison of the variation of the paramagnetic susceptibility versus temperature for an s -type condensed fluid ($l=0$) and a d -type condensed fluid ($l=2$).

スピン三重項超伝導

Sr₂RuO₄ (前野 *et al.* '94)



Spin-triplet superconductivity in Sr₂RuO₄ identified by ¹⁷O Knight shift

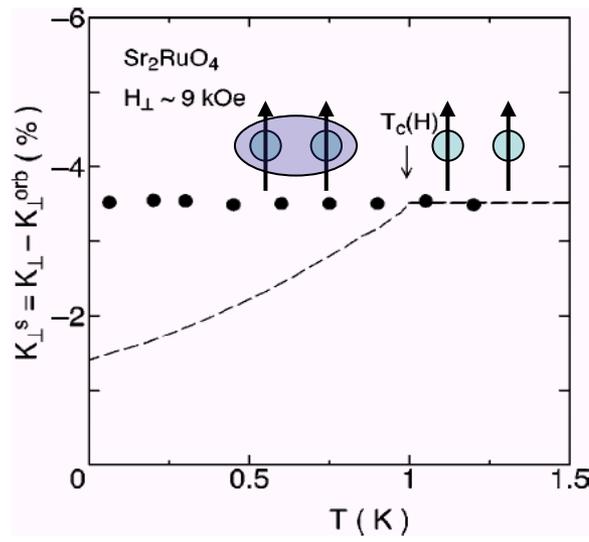
Nature 396, 658 ('98)

K. Ishida*, H. Mukuda*, Y. Kitaoka*, K. Asayama*, Z. Q. Mao†‡, Y. Mori† & Y. Maeno†‡

* Department of Physical Science, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan

† Department of Physics, Graduate School of Science, Kyoto University, Kyoto 606-8502, Japan

‡ CREST, Japan Science and Technology Corporation, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan



Ru サイト

酸素 サイト

RuとOの両サイトのナイトシフトは超伝導状態で変化が見られない

スピン三重項超伝導体

K.Ishida *et al.* PRB(00)

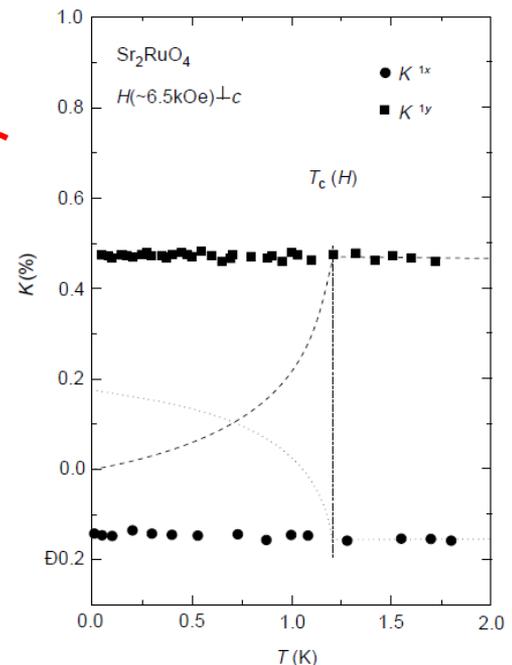
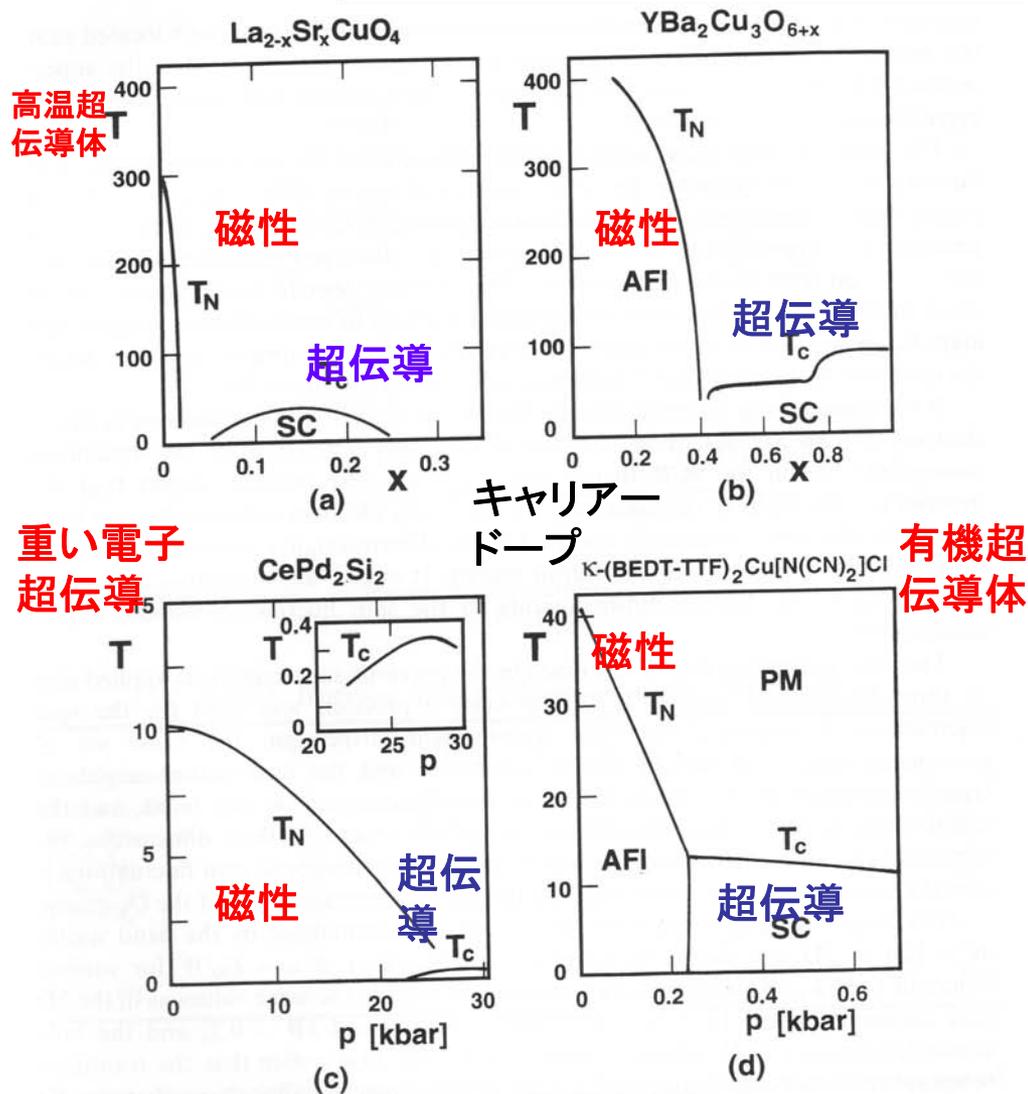


FIG. 6. Temperature dependence of ⁹⁹K_⊥^s. The dotted curve is the calculation based on the spin-singlet *d*-wave (*d*_{x²-y²) model with a line node (see text).}

強相関電子系超伝導の共通点



- 異方的超伝導体である。
超伝導対の対称性(性質)が従来のBCS超伝導体と性質を異にする

- 磁気相と超伝導が競合(共存)している。

磁性と超伝導が密接に関係

Figure 14. Phase diagrams of high- T_c cuprates, (a) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ and (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, (c) a heavy electron superconductor CePd_2Si_2 under pressure p and (d) an organic superconductor $\text{K}-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ under pressure. T_N : Néel temperature, AFI: antiferromagnetic insulator, SC: superconductor, PM: paramagnetic metal.

通常の超伝導体における 超伝導と磁性の関係

周期律表： **低温で磁気秩序を示すものは超伝導を示さない。**

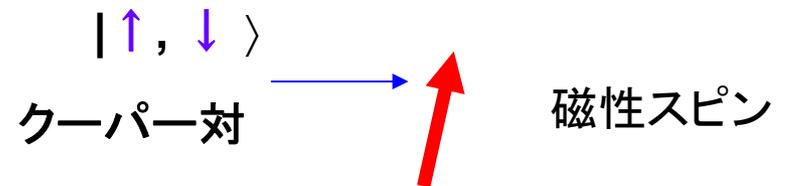
BCS超伝導体： **磁性不純物は T_c を大きく減少**

e.g. $(\text{La}_{1-n}\text{Ce}_n)\text{Al}_2$: $T_c = 3.4 \text{ K}$ ($n = 0$), $T_c = 1.6 \text{ K}$ ($n=0.0055$)

c.f. 非磁性不純物は T_c への影響は小さい (アンダーソンの定理)

なぜか？

磁性スピン(S)と伝導電子スピン(σ)の交換相互作用
($A S \sigma$)はクーパー対を壊す。



超伝導と磁気秩序は相容れない現象と考えられていた。

強相関電子系物質に見られる磁気状態から超伝導への移り変わり

重い電子系(Ce、U系)超伝導

磁性イオンはCe,Uのみ (4,5f電子が両方の起源)

加圧(P)により

僅かな非磁性

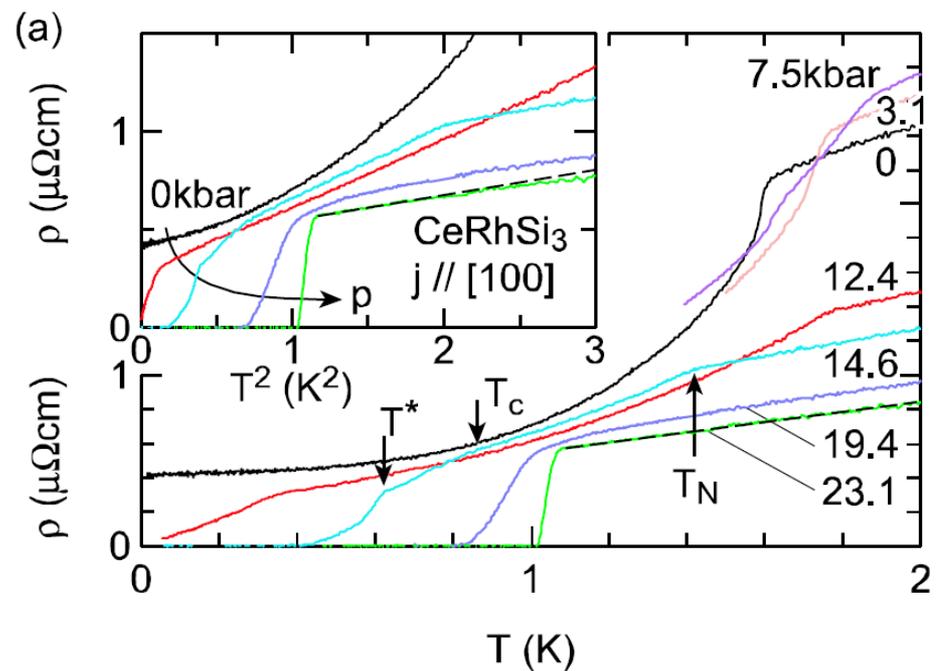
イオンのドーブ

磁気状態 ⇒ 超伝導状態

超伝導状態 ⇒ 磁気状態

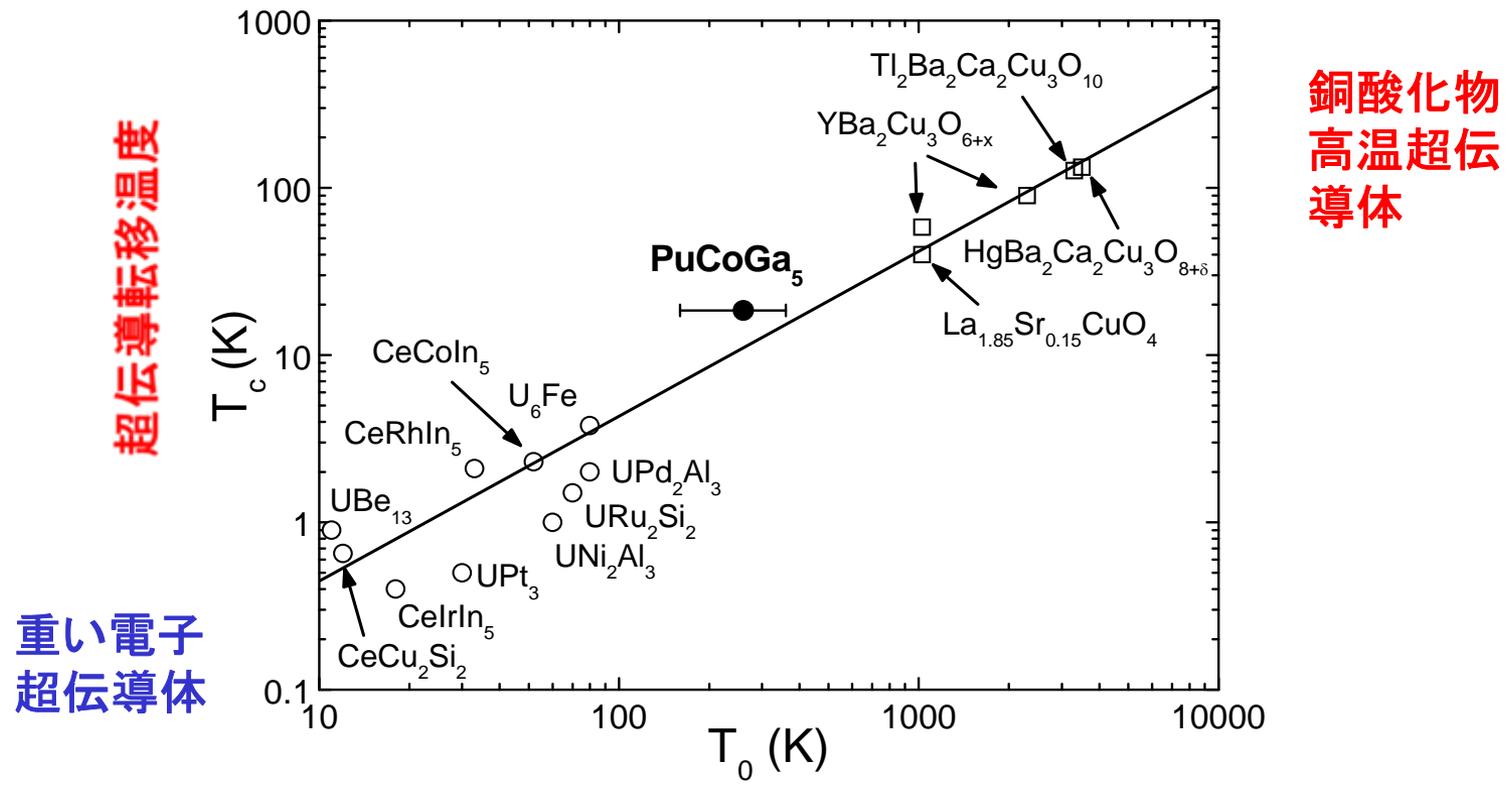
磁氣的相互作用による超伝導 ? !

N. Kimura *et al.*
Phys. Rev. Lett. **95**,
247004 (2005)



強相関超伝導体の統一的な理解を目指して

T. Moriya and K. Ueda,
 Antiferromagnetic spin fluctuations and superconductivity. *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1299-1341 (2003).



スピンゆらぎの特性エネルギー

Y. Yanase, T. Jujo, T. Nomura, H. Ikeda, T. Hotta and K. Yamada
 Theory of Superconductivity in Strongly Correlated Electron Systems
Physics Reports **387**, 1-149 (2003)

トピックス

2008年2月23日

Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05-0.12$)
with $T_c = 26$ K

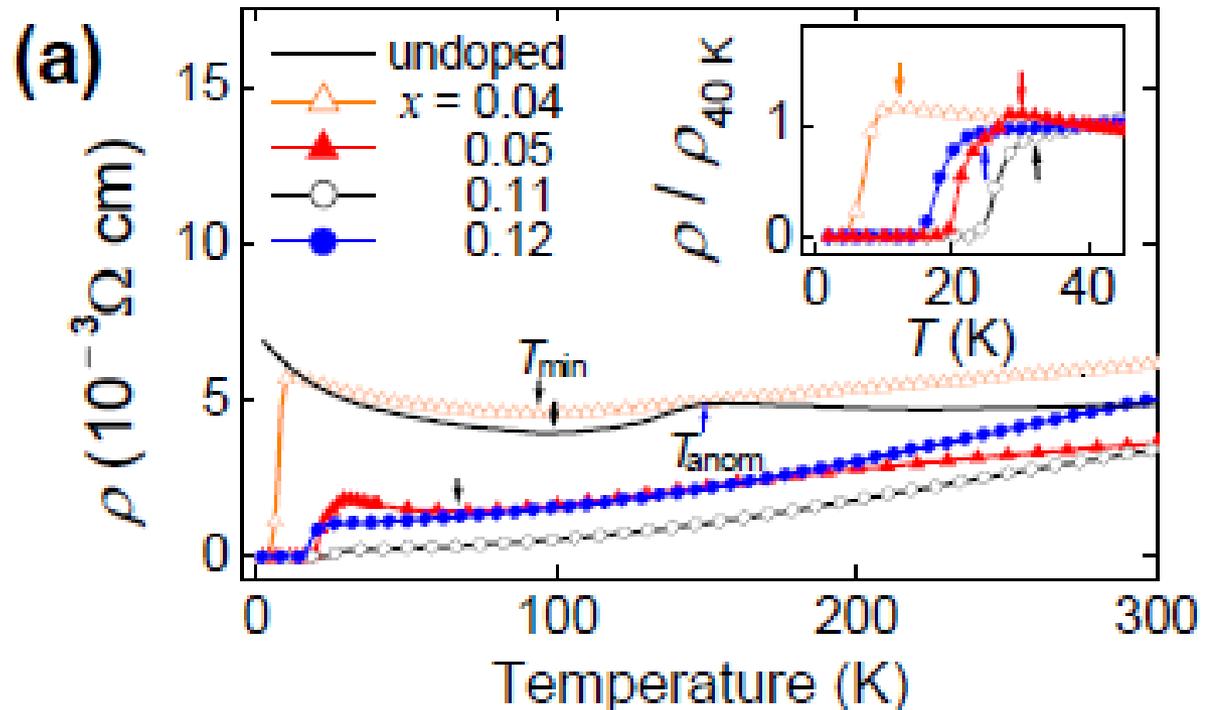
Yoichi Kamihara,^{*,†} Takumi Watanabe,[‡] Masahiro Hirano,^{†,§} and Hideo Hosono^{†,‡,§}

JACS **130**, 3296 (2008)



東工大 細野教授

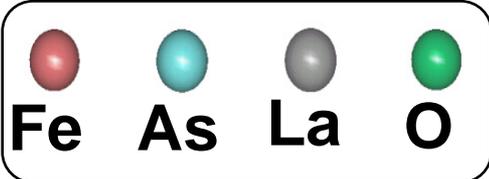
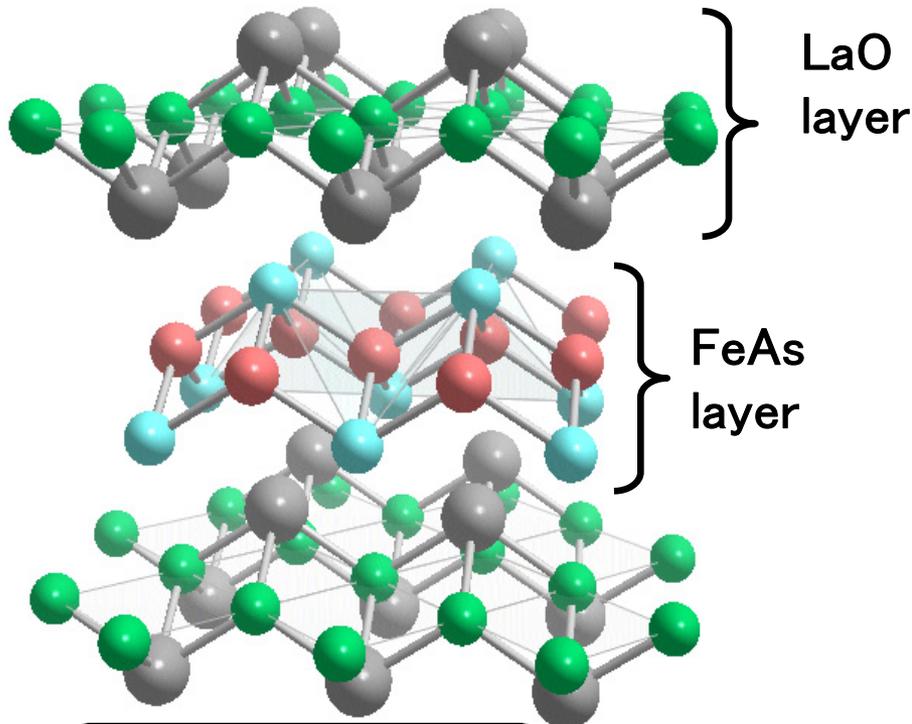
専門分野:
透明半導体、
エレクトライド



母物質: LaFeAsO $T_N \sim 150$ K 悪い金属状態

酸素の一部をフッ素に置換、または酸素欠損 **電子ドーピング** \Rightarrow **超伝導**

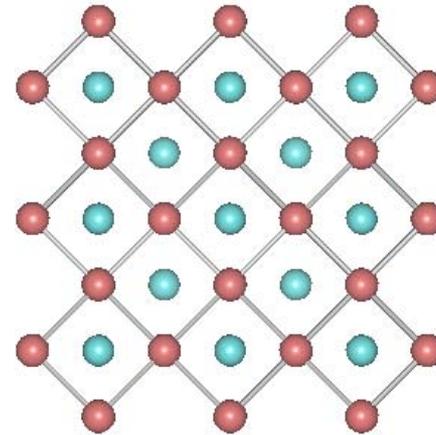
LaFeAs(O_{1-x}F_x): Layered Crystal Structure



tetragonal (P4/nmm)

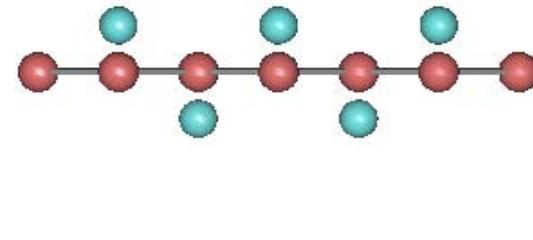
$a = 4.02 \text{ \AA}$, $c = 8.71 \text{ \AA}$

From c-axis

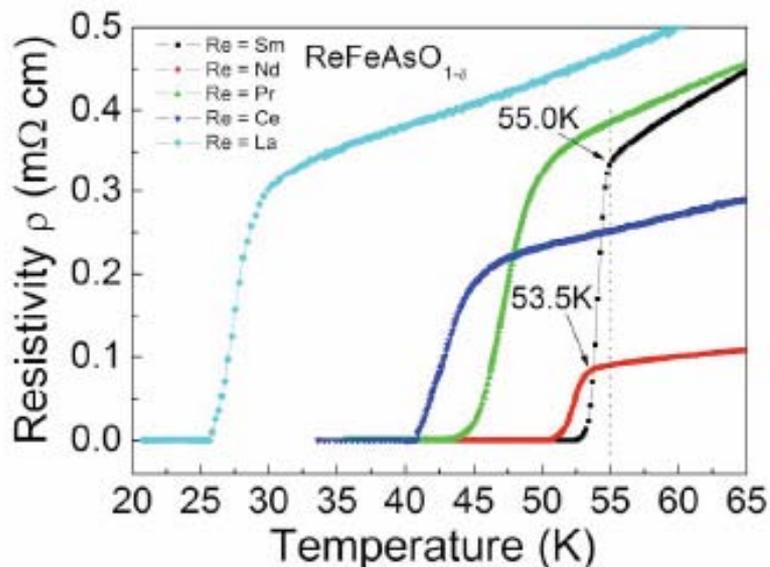


◆ Fe atoms form a square 2D lattice.

From a-axis



最近の超伝導転移温度の上昇

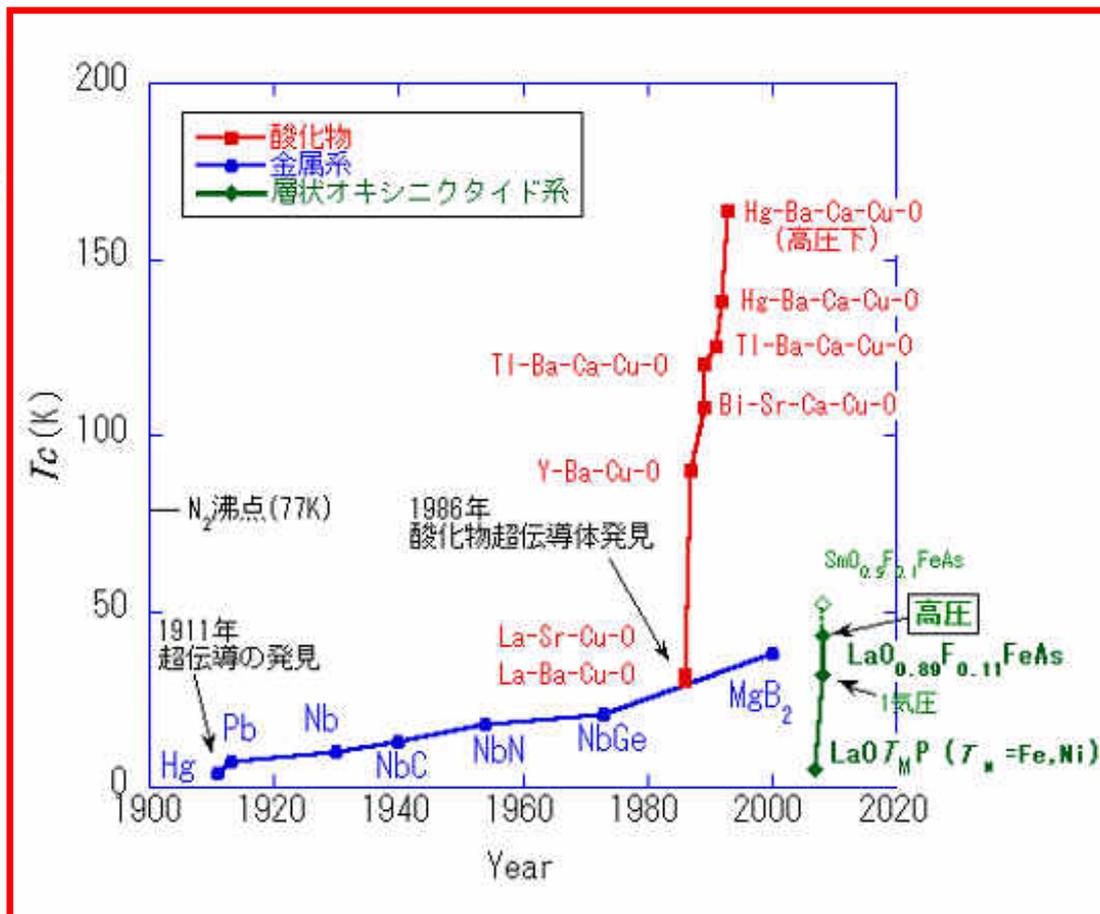


SmFeAsO_{0.9}F_{0.1} : $T_c \sim 55 \text{ K}$

Z.-A. Ren et al. Chin. Phys. Lett. 25 (2008) 2215

研究の流れは、
銅から鉄へ !!

ただし現在なお、
最高の $T_c \sim 55 \text{ K}$



最近の進展

Ca(Fe_{1-x}Co_x)AsF

PRL 101, 117004 (2008)

PHYSICAL REVIEW LETTERS

week ending
12 SEPTEMBER 2008

Superconductivity at 22 K in Co-Doped BaFe₂As₂ Crystals

Athena S. Sefat, Rongying Jin, Michael A. McGuire, Brian C. Sales, David J. Singh, and David Mandrus

Materials Science & Technology Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 37831, USA

(Received 25 July 2008; published 11 September 2008)

Superconductivity Induced by Co-Doping in Quaternary Fluoroarsenide CaFeAsF

Satoru Matsuishi,^{1,*} Yasunori Inoue,² Takatoshi Nomura,² Hiroshi Yanagi,² Masahiro Hirano,^{1,5} and Hideo Hosono^{1,2,5}

Frontier Research Center, Materials and Structures Laboratory, and ERATO-SORST, JST, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan

Received August 11, 2008; E-mail: satoru@lucid.msl.titech.ac.jp

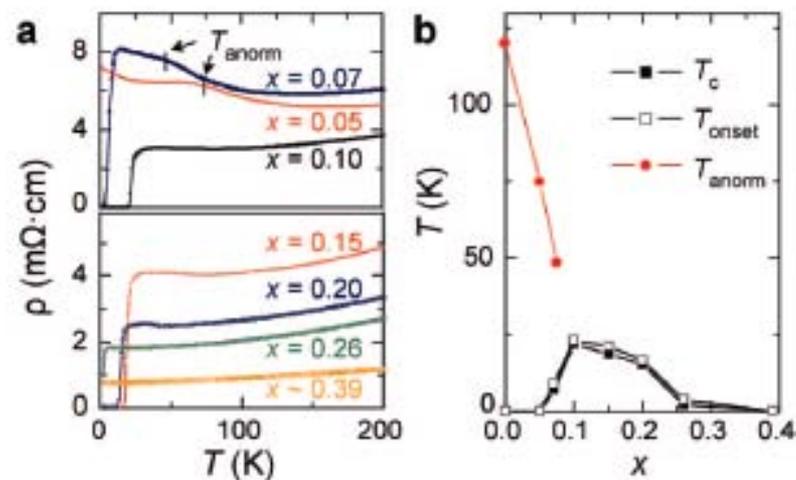
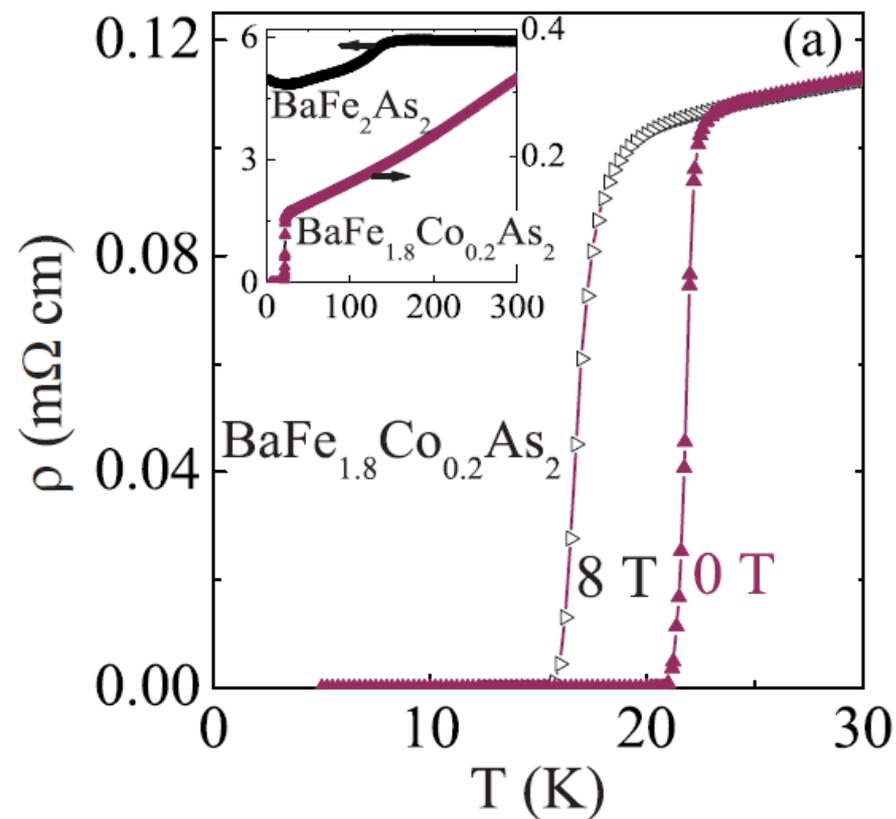


Figure 3. (a) ρ - T plots for CaFe_{1-x}Co_xAsF: $x = 0.05, 0.07, 0.10, 0.15, 0.20, 0.26,$ and ~ 0.39 . (b) T_c and T_{onset} in the ρ - T curves as a function of x . T_{anom} values for $x = 0, 0.05,$ and 0.07 are also shown.

磁性元素Fe,Coによる
超伝導!!

Ba(Fe_{2-x}Co_x)As₂

ダイヤモンド・セメントも超伝導に

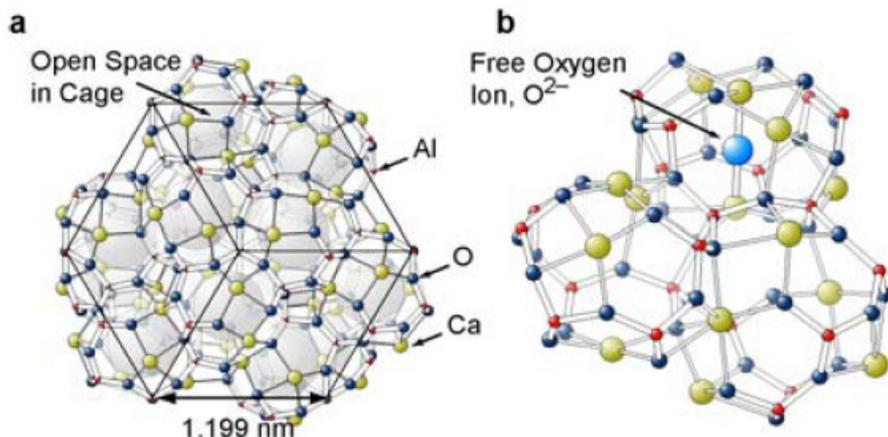
ダイヤモンド



一部のC原子をB原子で
置換すると超伝導に！

$$T_c \sim 6 \text{ K}$$

アルミナセメント



$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶構造
 $T_c \sim 0.4 \text{ K}$

新奇的な超伝導(物質)は

予想外のところから発見されている！

超伝導の専門家以外、学部学生も見つけている

実験を試してみる事が一番大切

様々な相互作用が超伝導の発現機構になりうる

磁氣的相互作用、クーロン相互作用、電荷ゆらぎ、
軌道ゆらぎ etc

**現在、超伝導の研究の中で、歴史的な発見
がなされようとしている。**

物理第一教室で超伝導を研究している研究室

固体量子物性



前野



石田



米澤

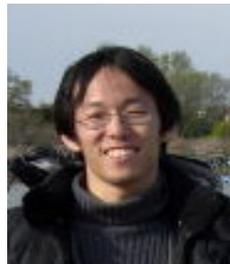
固体電子物性



松田



芝内



山下

凝縮系理論



川上



藤本



古賀



池田(隆)



池田(浩)

