

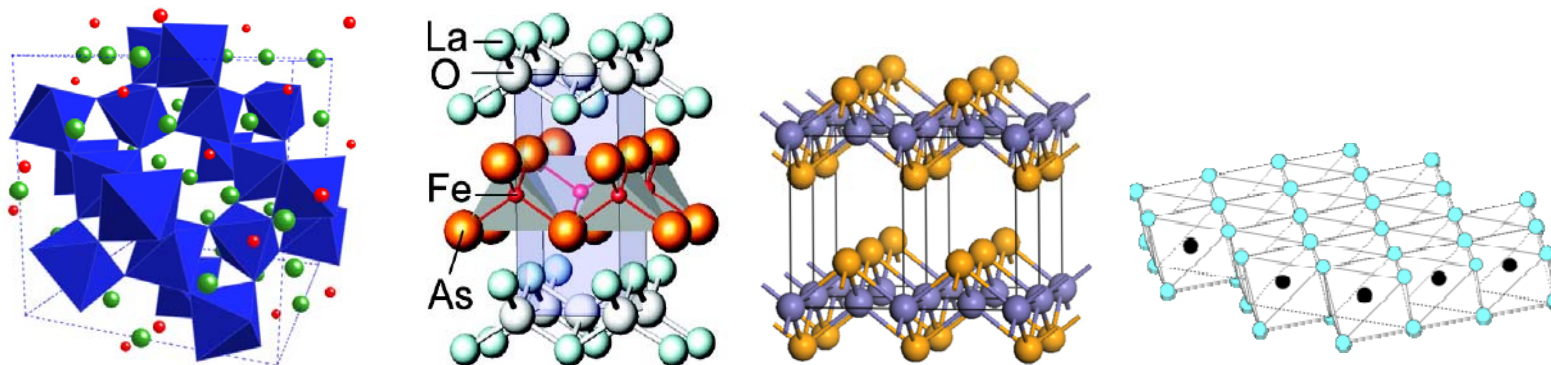


金相学と磁性・超伝導

京都大学 理学部・大学院理学研究科

化学専攻・無機化学大講座・金相学分科（研究室）

吉村 一良



理学部化学教室
 Dept. of Chemistry,
 Graduate School of
 Science
 理学部6号館北棟



金相学 (Solid State Physics & Chemistry)

教授： 吉村一良 無機（固体）物性化学
 准教授： 植田浩明
 助教： 道岡千城
 客員教授： 山本直一， 方 明虎
 博士研究員：（太田寛人），（陳斌），（楊金虎），（葛万銀）
 技官：（家原力太郎）



スタッフ 3(+2)
 ポスドク 0
 博士 6 修士 7
 学部生(4回生) 5
 計 21人(+2)

D3: 谷澤篤志, 那波和宏, 卷野勇喜雄

D2: 張珪

D1: 小林慎太郎, 出口達樹

M2: 天野晶文, 今井正樹, 川端翔, 中村祐太

M1: 後藤真人, 原口祐哉, 松元卓也

B4: 飯田 龍, 黒崎 諒, 田口篤史, 中東太一, 成瀬庄一

Research Theme (研究テーマ)

強相関化合物

遷移金属化合物
における

磁性 と 電気伝導性



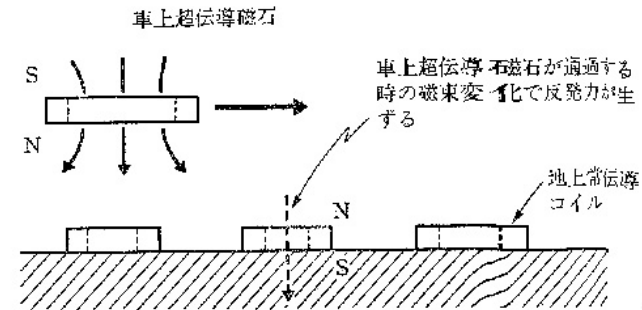
遍歴電子磁性

超伝導

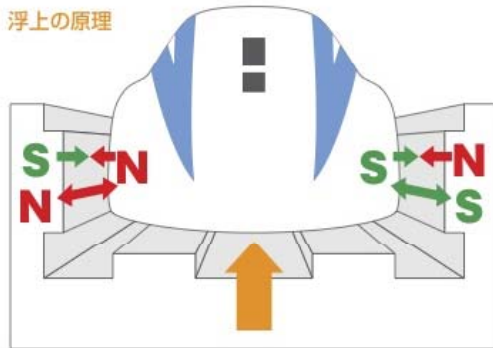
リニアモーターカー， 超電導磁石



▲超電導リニア車両



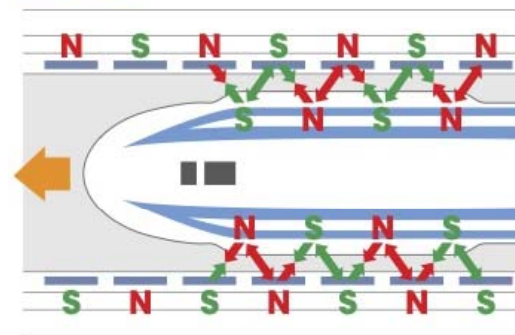
浮上の原理



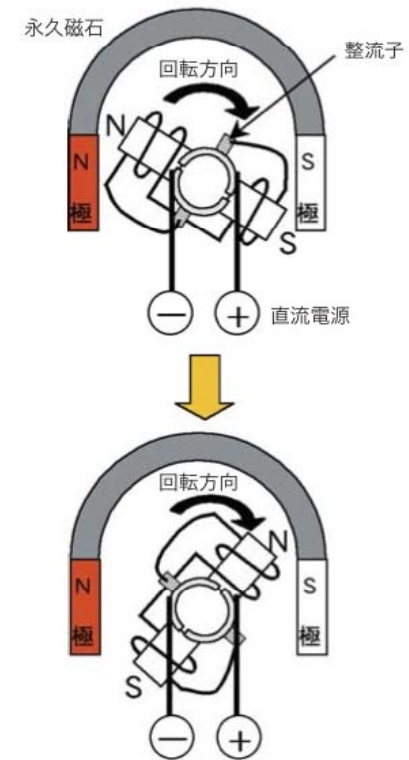
地上ガイドウェイ(軌道)の側壁両側に浮上案内コイルが設置されており、車両の超電導磁石が高速で通過すると両側の浮上案内コイルに電流が流れて電磁石となり、車両(超電導磁石)を押し上げる力(反発力)と引き上げる力(吸引力)が発生します。

超電導リニアモーターカーの原理

推進の原理



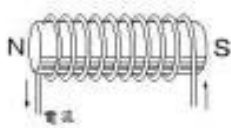
地上の推進コイルに電流を流すことにより磁界(N極・S極)が発生し、車両の超電導磁石(N極・S極を交互に配置)との間で、引き合う力と反発する力が発生します。これを利用して車両(超電導磁石)が前進します。



超電導磁石

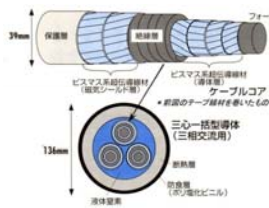


(a) 永久磁石

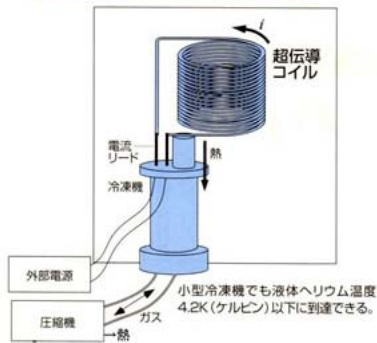


(b) 電磁石

図1 永久磁石と電磁石



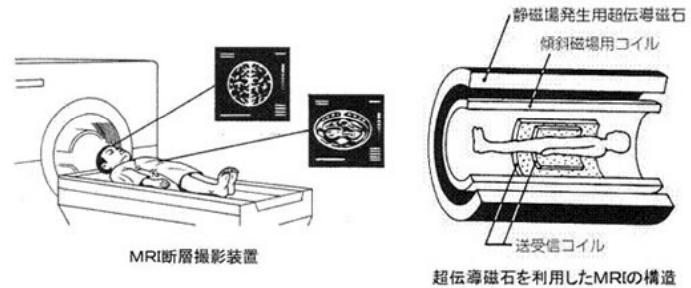
液体ヘリウムを使わない超伝導電磁石



MRI 磁気共鳴イメージング



MRI CT-スキャン



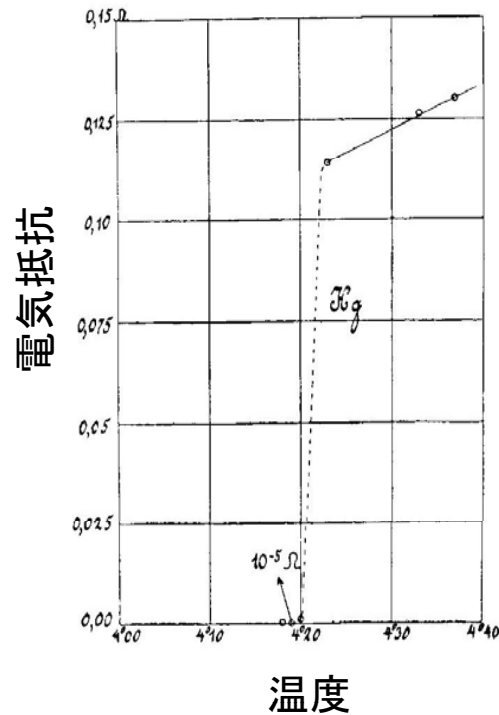
超伝導磁石を利用したMRIの構造

超伝導電流: 永久電流

超伝導の特徴

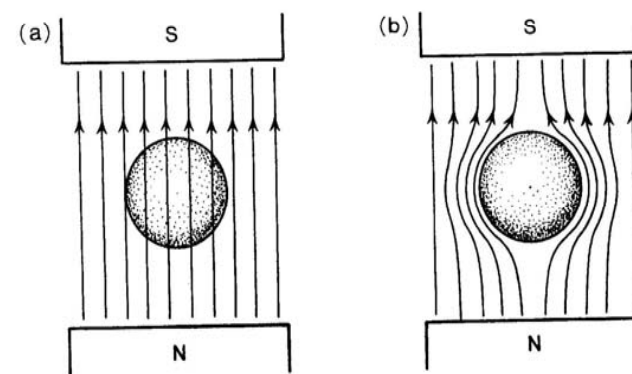
次の2つの現象が観測されることが超伝導であることに必要！

1. 電気抵抗がゼロ



臨界温度 T_c (転移温度)

2. マイスナー効果 完全反磁性

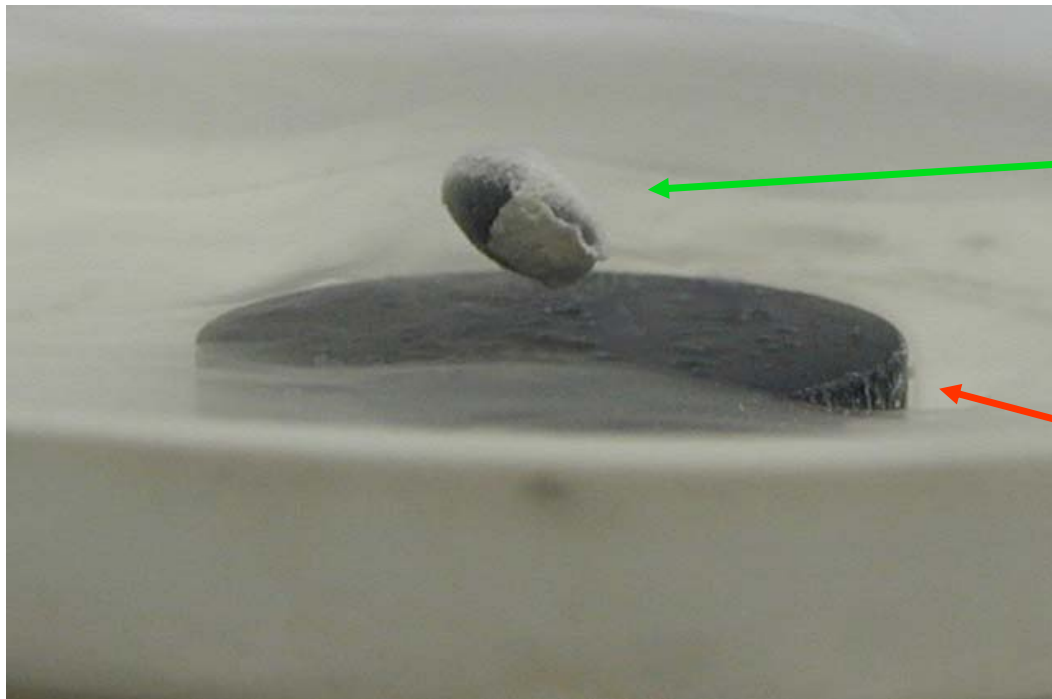


$T > T_c$: 常伝導

$T < T_c$: 超伝導

磁場中の超伝導体は、
磁束をはねのける！

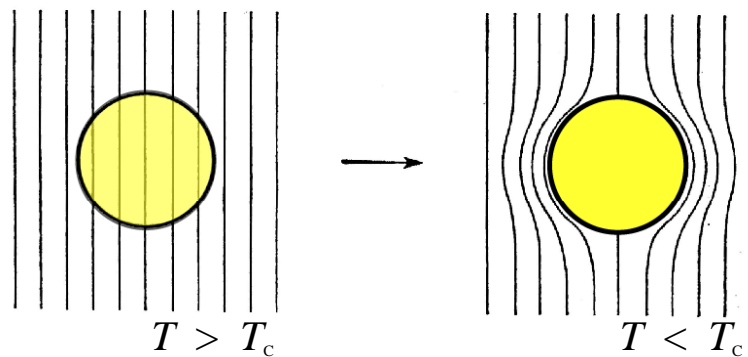
磁気浮上実験の写真



高温超伝導
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

永久磁石

液体窒素 N_2
で冷やす！



完全反磁性

物質の性質 (物性)

電子: 質量、電荷、スピン

導電性: 絶縁体, 半導体, 金属 ← 電荷

磁性: 強磁性, 常磁性, 反磁性 ← スピン

軌道

低温で示す物質の性質: 超伝導

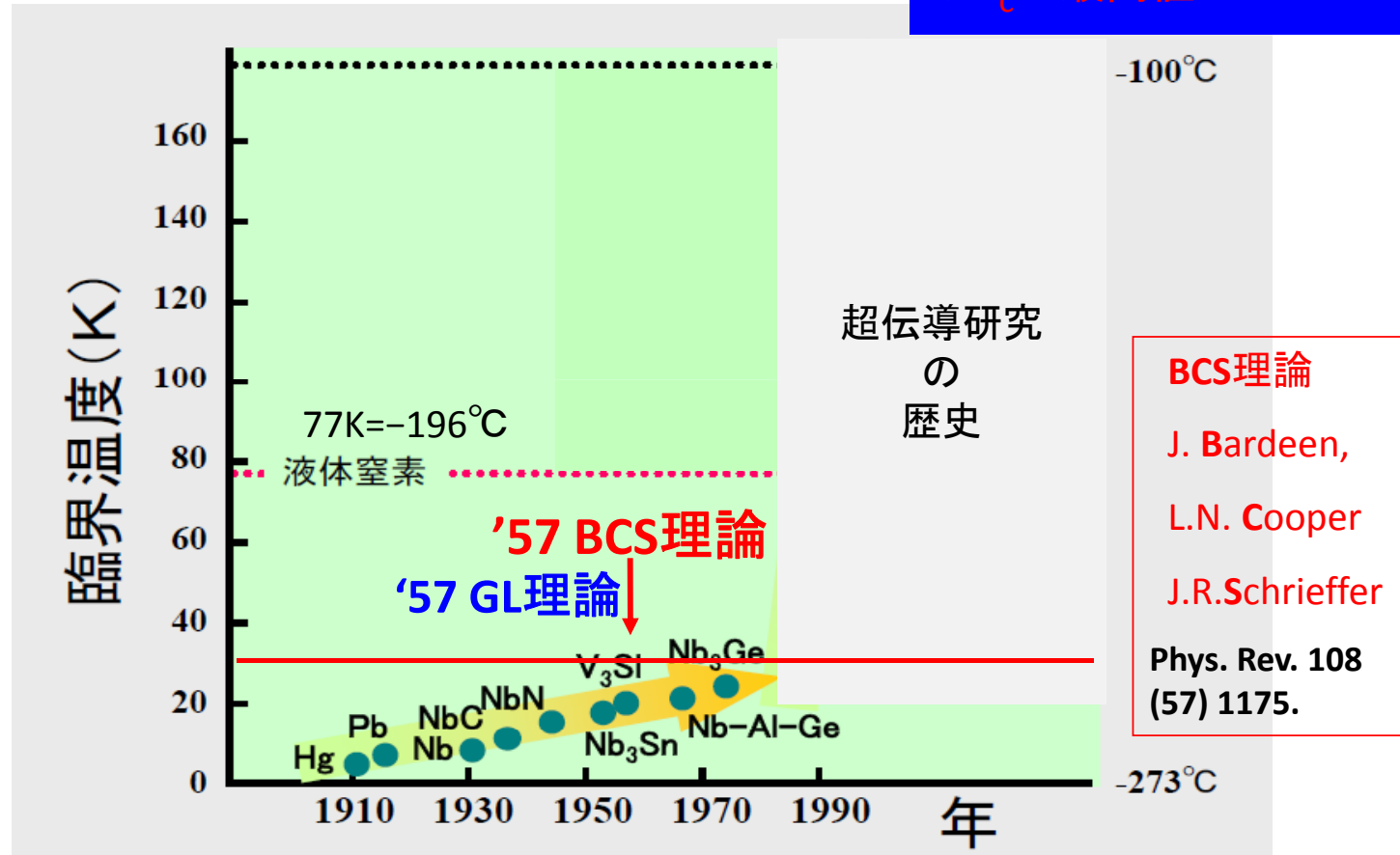
$$-e = -1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$m = 9.1093826 \times 10^{-31} \text{ kg}$$



超伝導転移温度の歴史

BCS理論のお告げ
→ T_c の最高値は30K !?



1911年 Hgの超伝導発見

1957年 GL理論, BCS理論

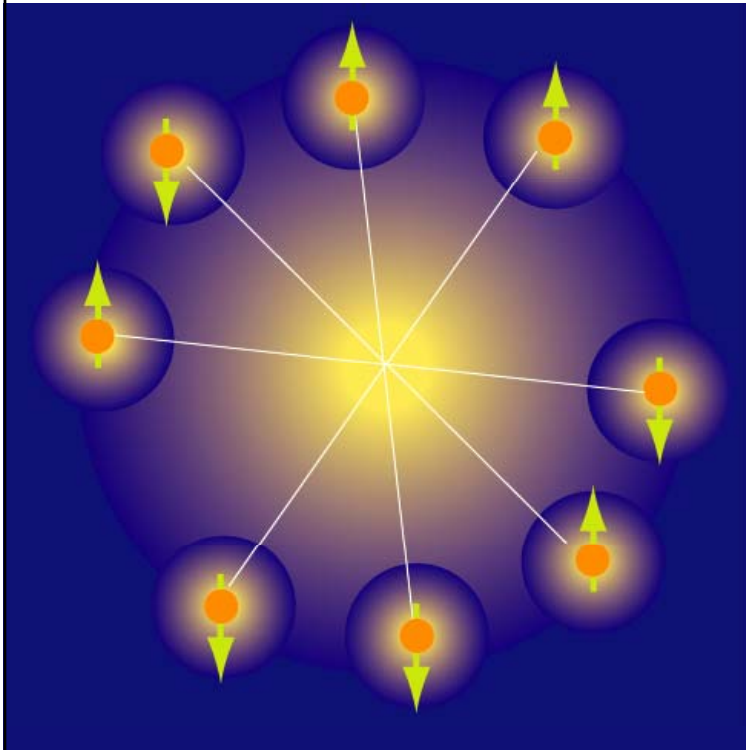
1972年 ³Heの超流動

1979年 CeCu₂Si₂の超伝導

1986-7年 銅酸化物高温超伝導

(赤: ノーベル賞受賞)

超伝導理論：量子力学



$$\langle \begin{array}{c} \uparrow \\ \bullet \\ k \end{array} \begin{array}{c} \downarrow \\ \bullet \\ -k \end{array} \rangle = \psi$$

オーダーパラメータ

BCS理論：ミクロな理論

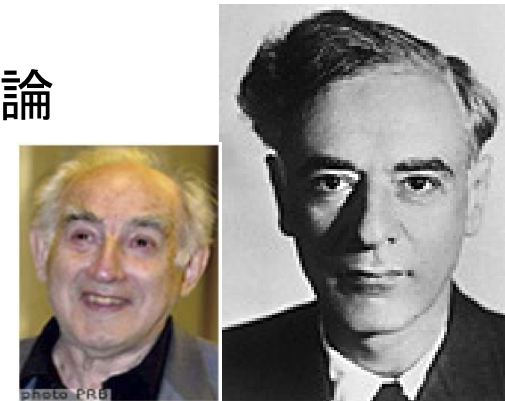


Bardeen バーディーン

Cooper クーパー

Schrieffer シュリーファー

GL理論：
相転移現象論

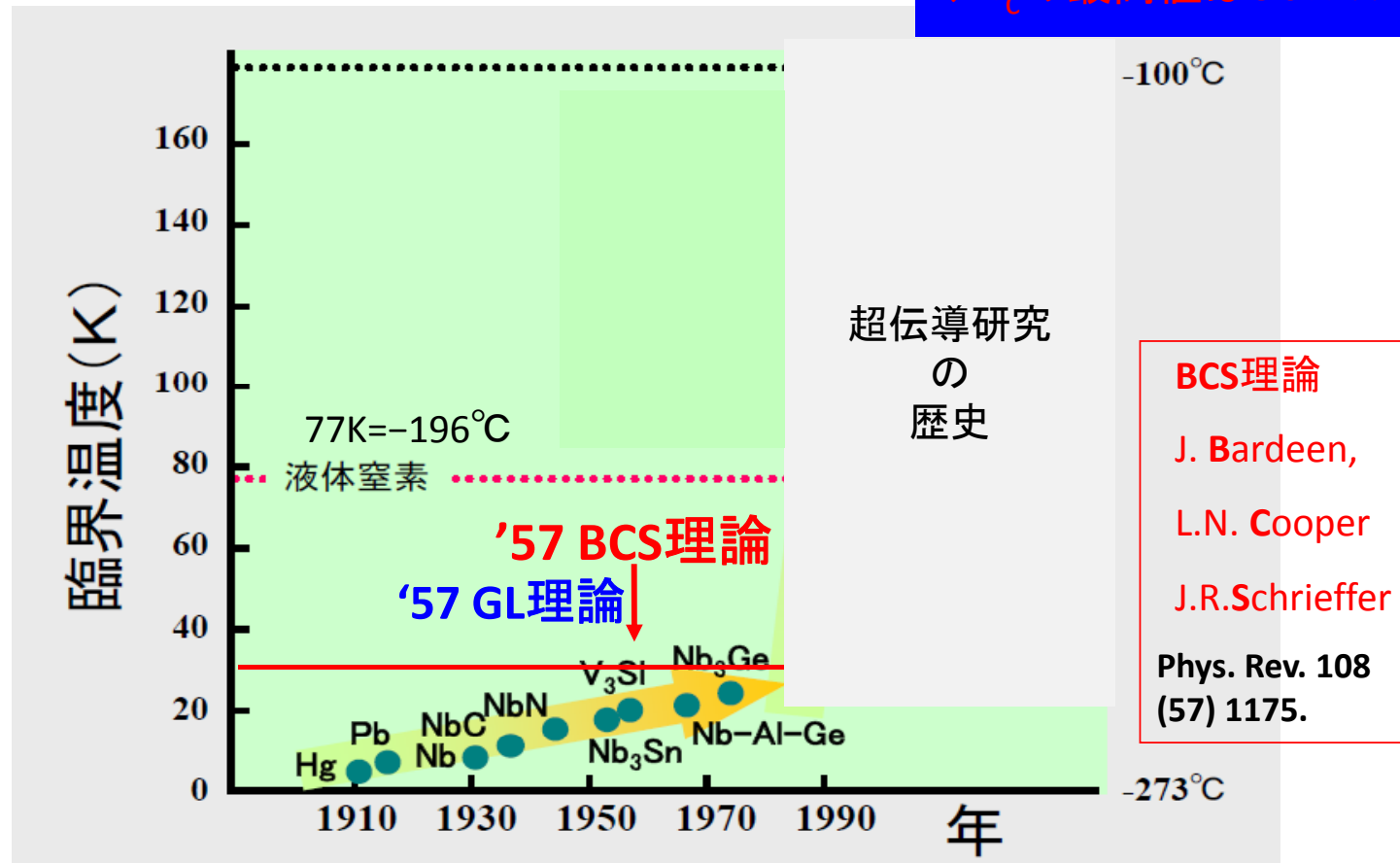


Ginzburg ギンズブルグ

大 Landau ランダウ

超伝導転移温度の歴史

BCS理論のお告げ
→ T_c の最高値は30K !?



1911年 Hgの超伝導発見

1957年 GL理論, BCS理論

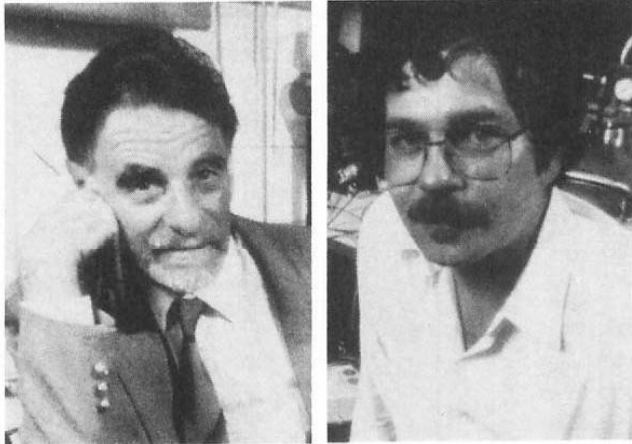
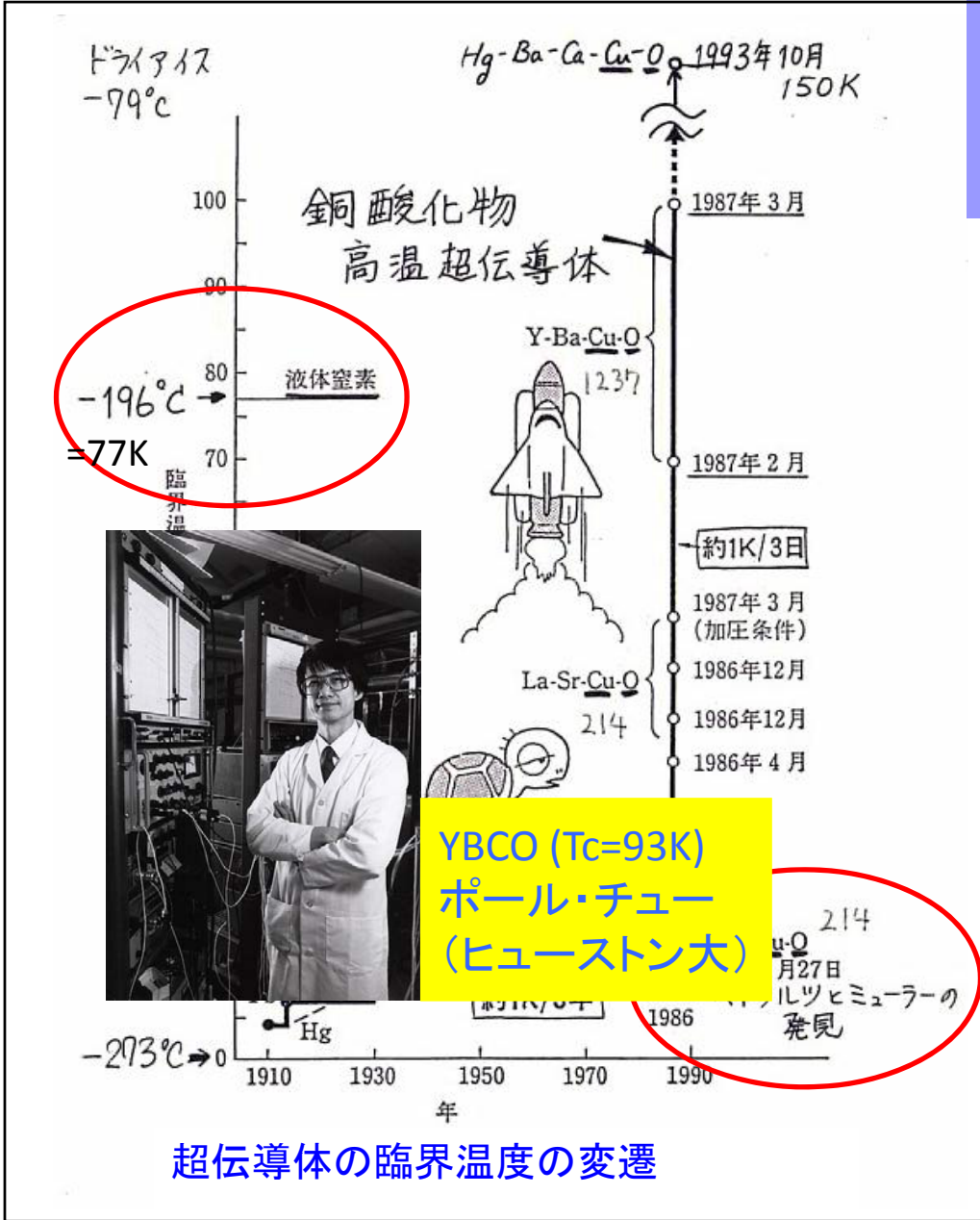
1972年 ³Heの超流動

1979年 CeCu₂Si₂の超伝導

1986-7年 銅酸化物高温超伝導

(赤: ノーベル賞受賞)

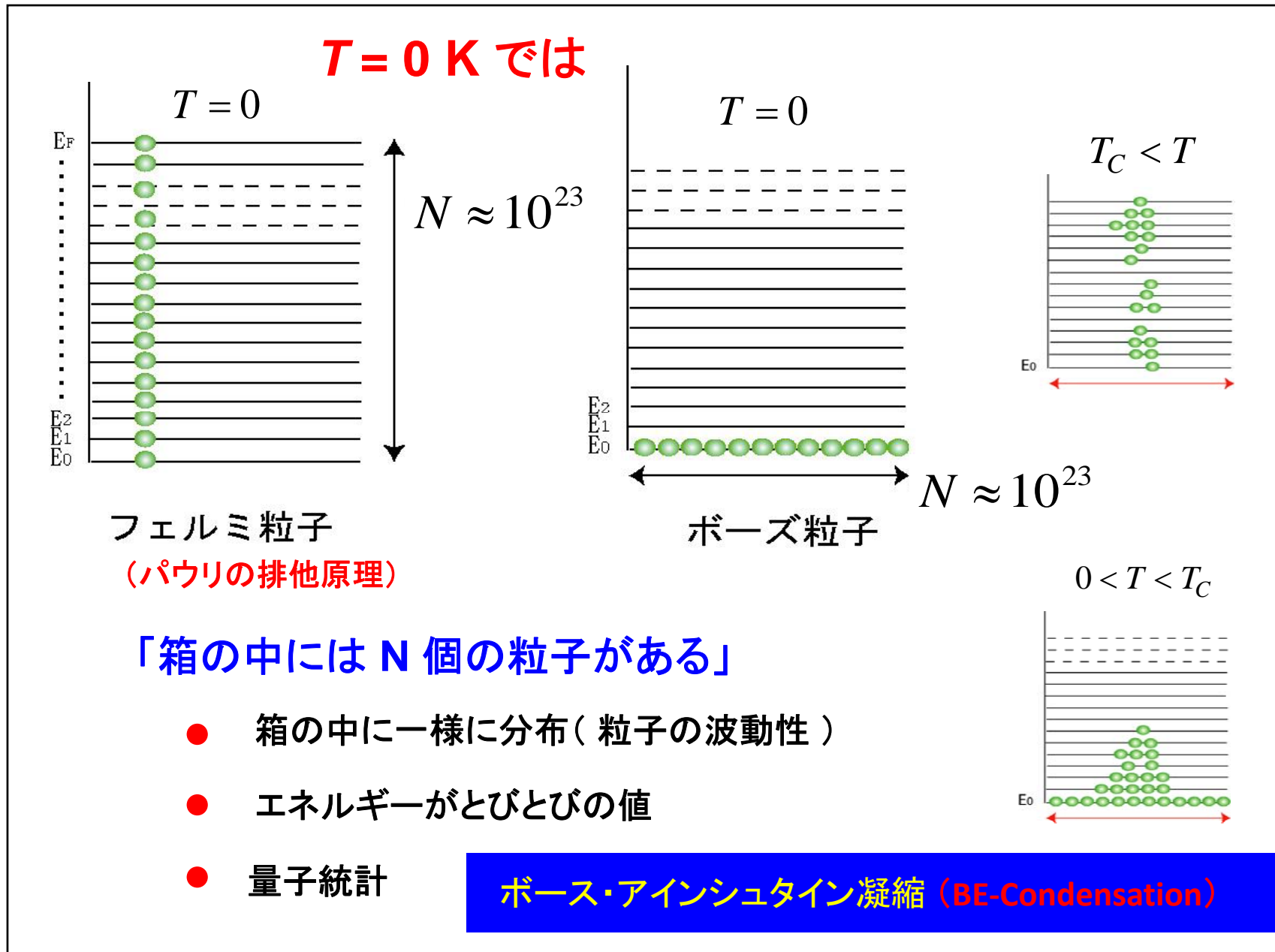
高温超伝導の発見(1986年)



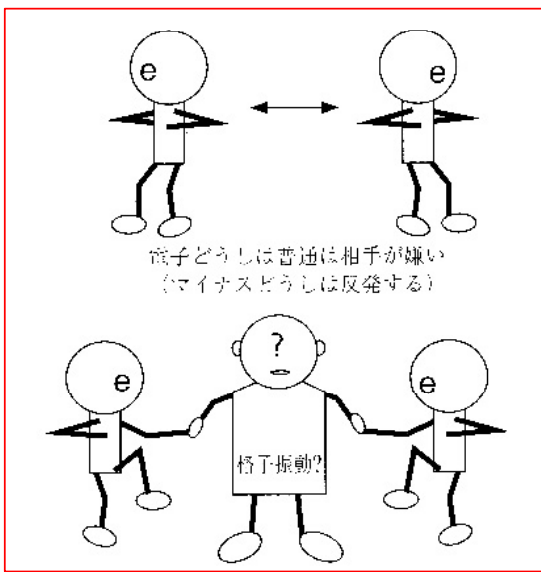
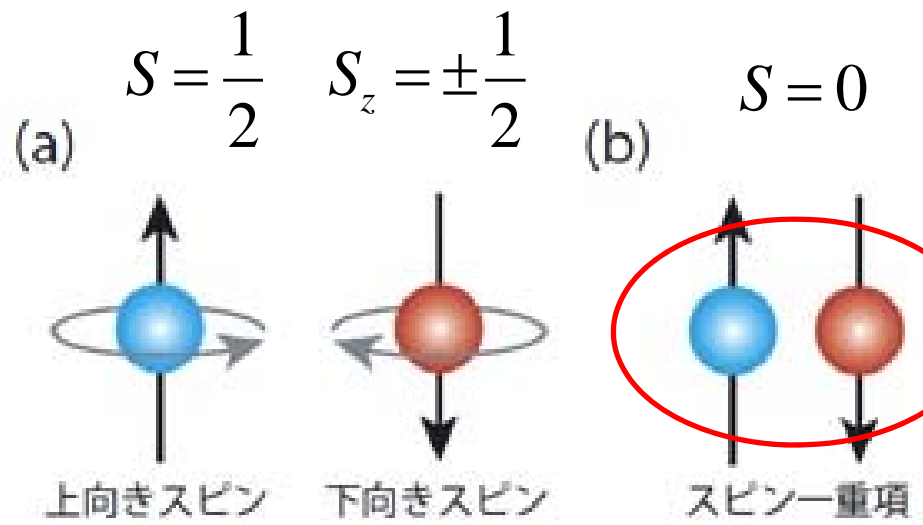
ミュラーとベドノルツ

1987年にノーベル賞

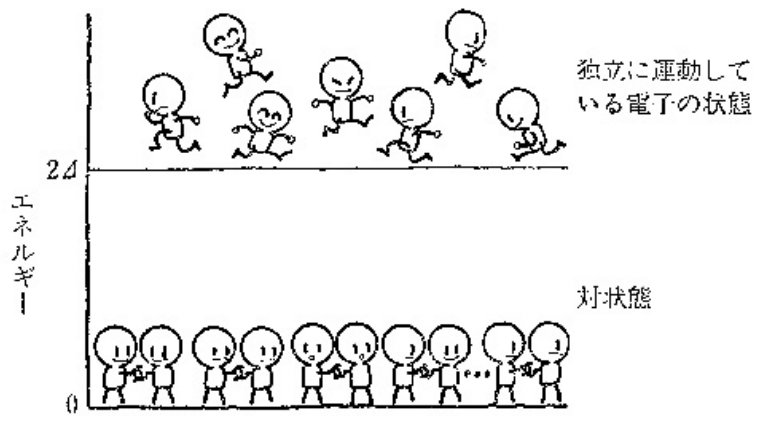
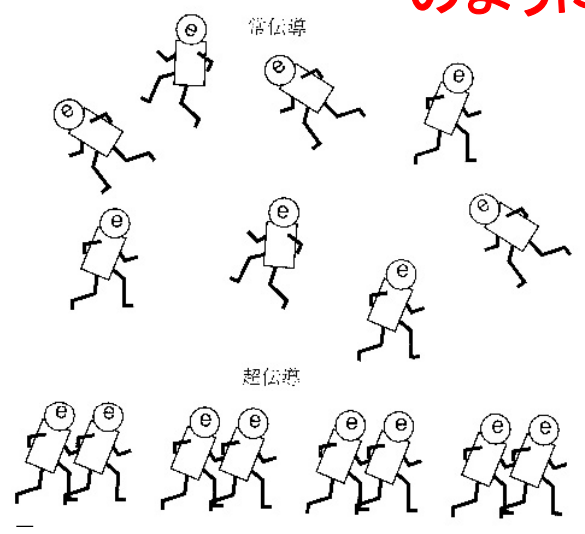
スピン重項だが、
d波の超伝導 → 不思議な超伝導
“BCSタイプの超伝導ではない！”



電子対 クーパー対

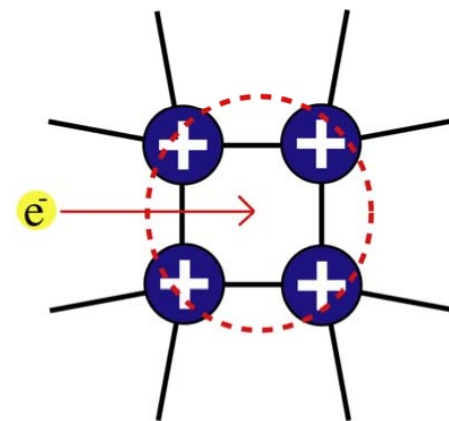
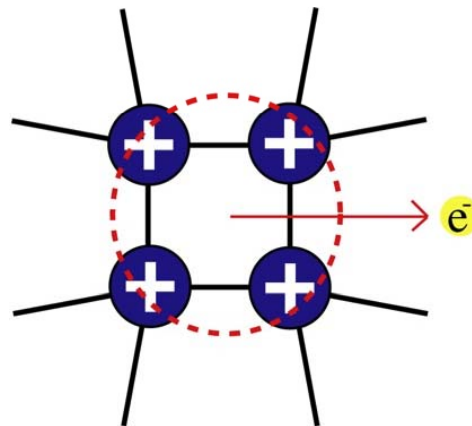
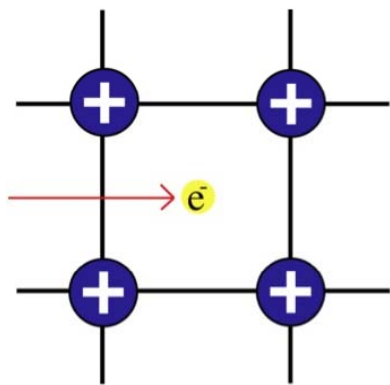
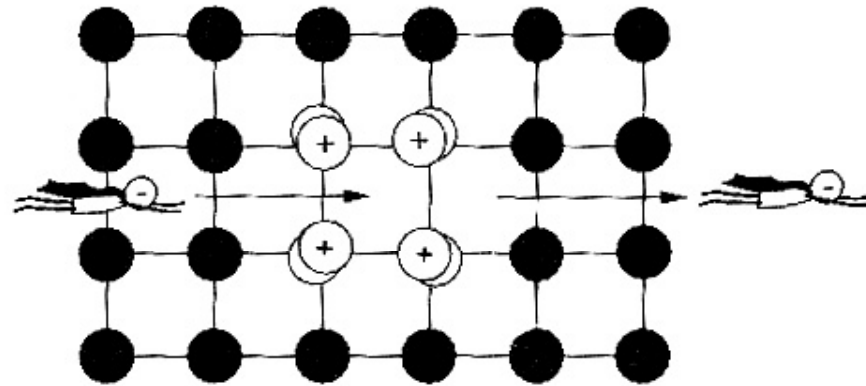


**クーパー対はボーズ粒子
のように振る舞う！**



BCS理論

電子対(クーパー対)
の形成: 電子と格子



電子と格子間の引力により格子が歪むが、電子はすぐに通り過ぎてしまう。

歪んだ格子の近傍は正電荷を帯び、別の電子を引きつける。

強相関電子系超伝導の相図

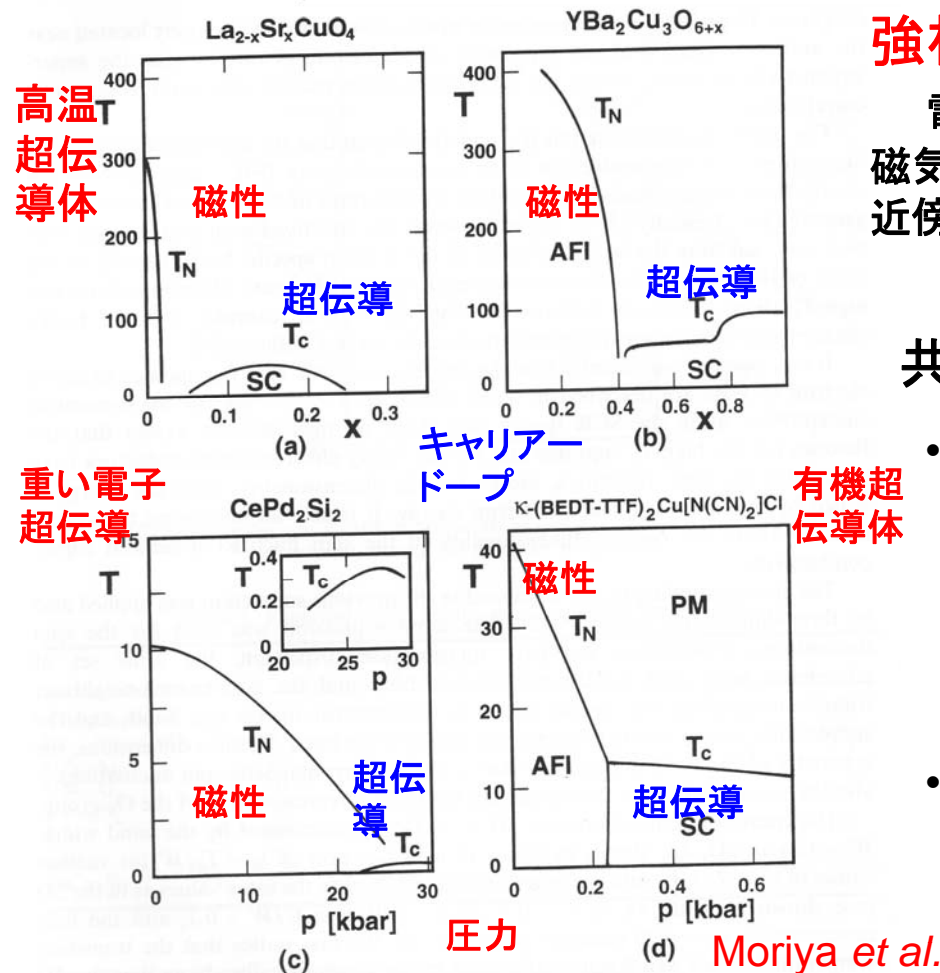


Figure 14. Phase diagrams of high- T_c cuprates, (a) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ and (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, (c) a heavy electron superconductor CePd_2Si_2 under pressure p and (d) an organic superconductor $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$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

強相関電子系物質

電子間のクーロン相互作用が強い系
磁気転移、モット転移(金属-絶縁体転移)
近傍の電子状態

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

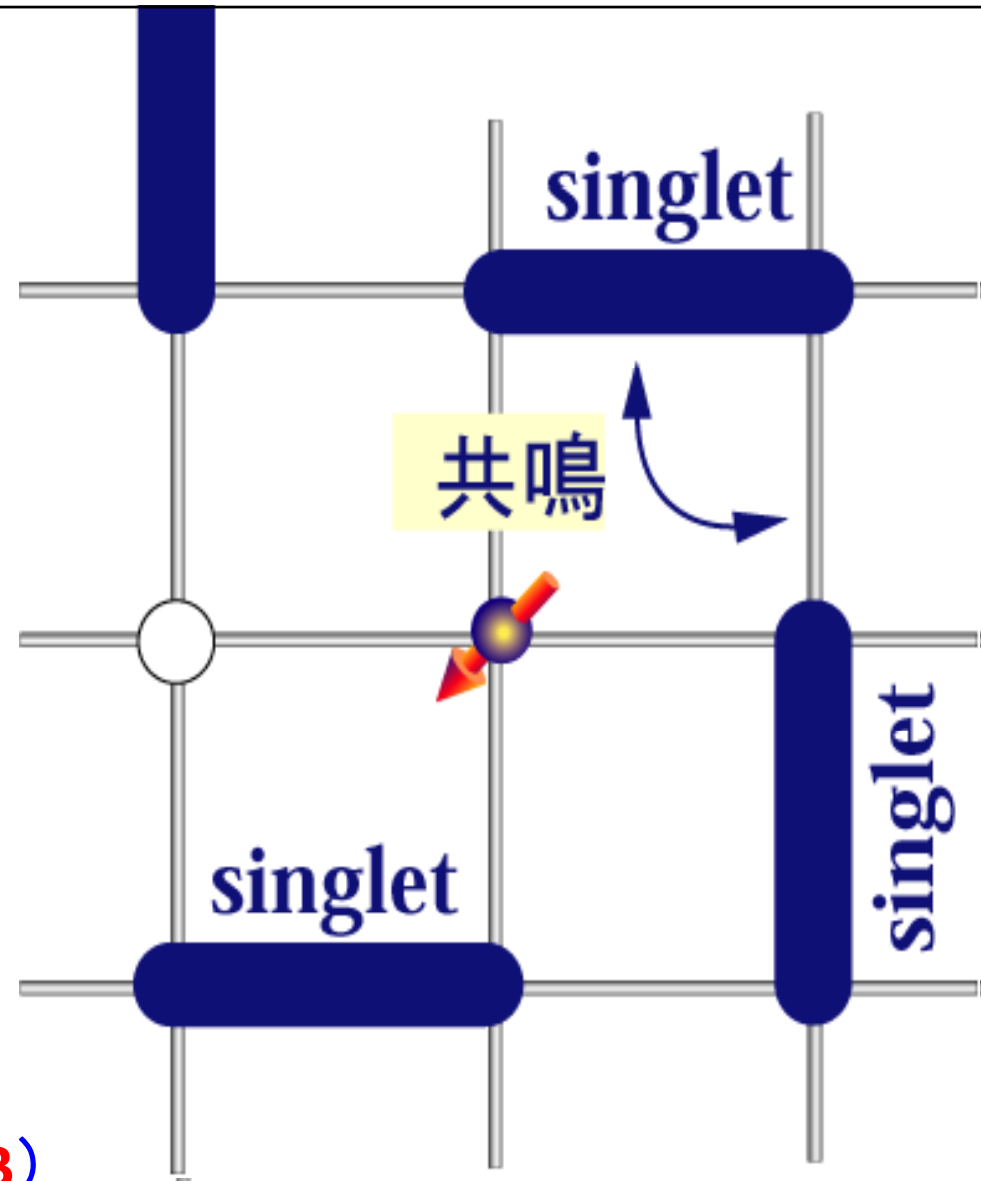
密接に関係!

Resonating Valence Bond



P. W. Anderson

共鳴原子価状態 (RVB)



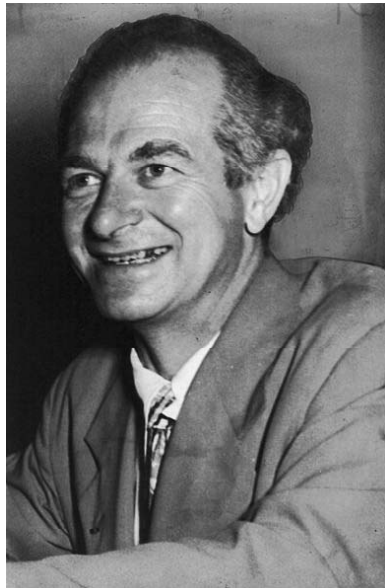
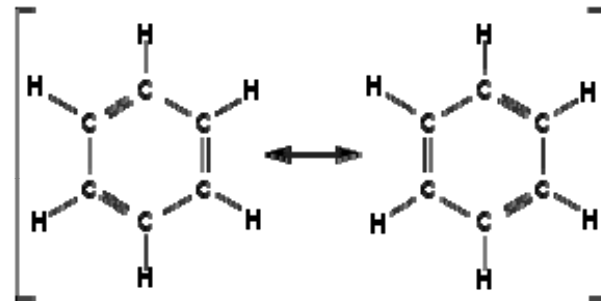
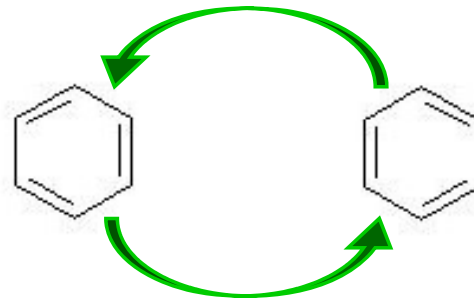
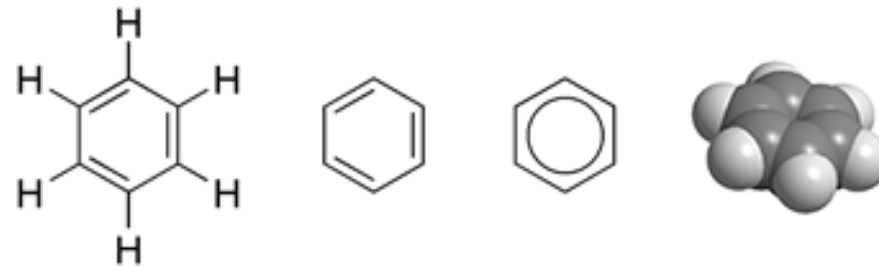
Resonating Valence Bond

共鳴原子価状態 (RVB)



化学では古くから知られた概念

例: ベンゼン環

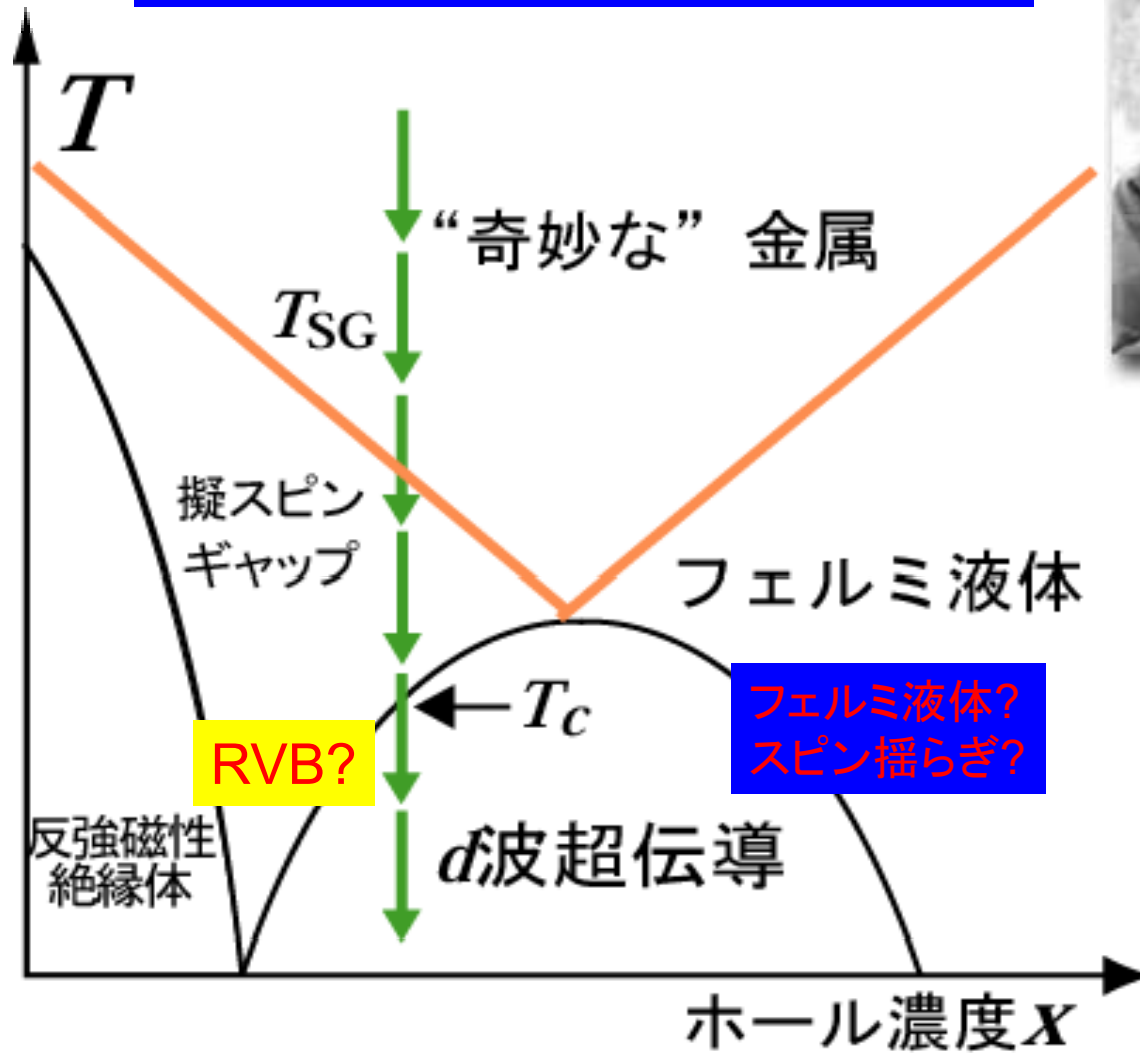


Linus Pauling



P. W. Anderson

高温超伝導体電子相図

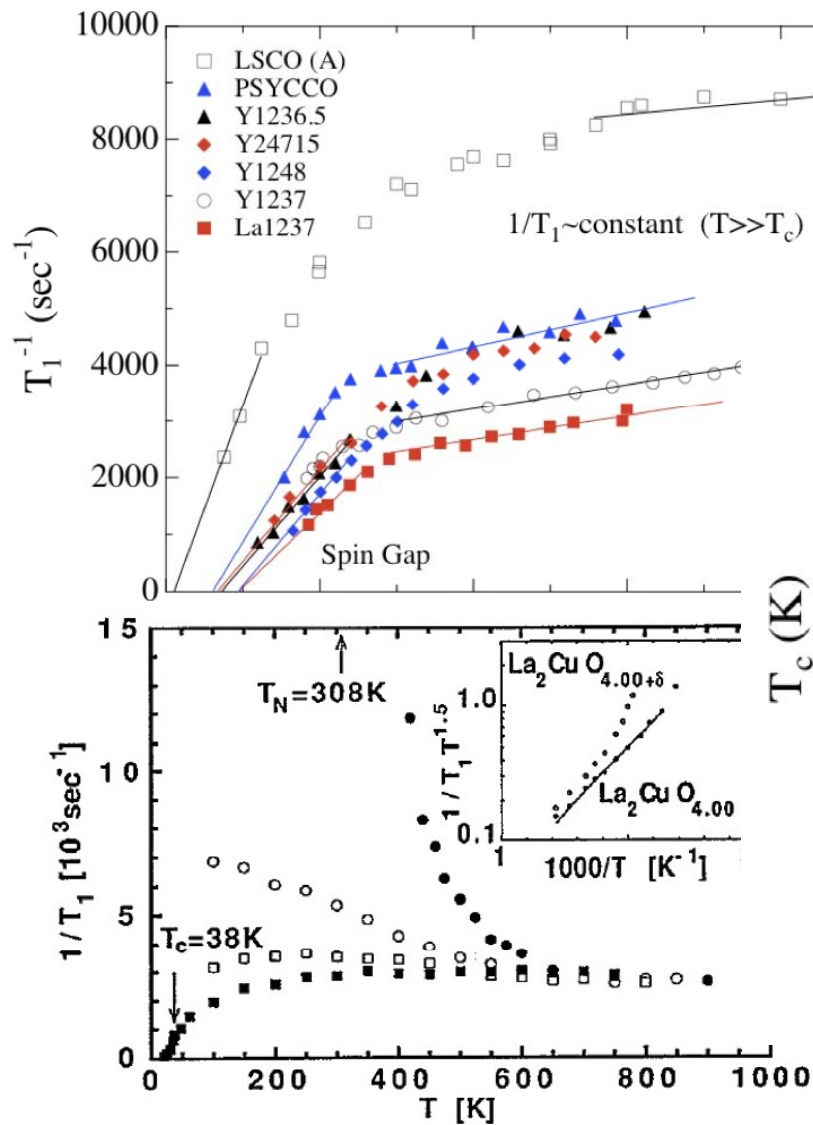


P. W. Anderson

RVBか?
フェルミ液体か?
スピンの揺らぎか?

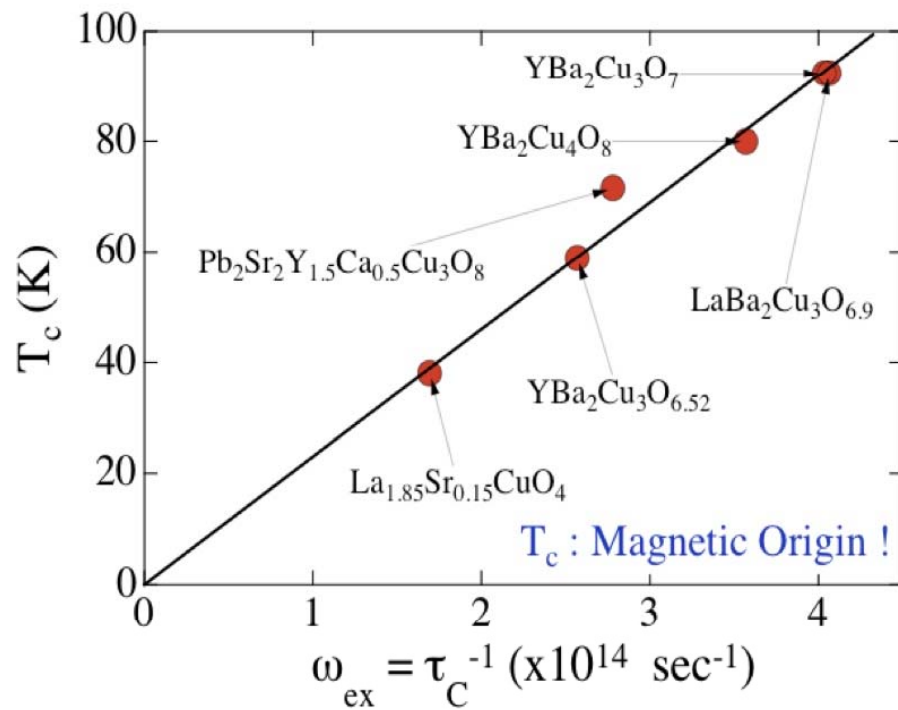
TORU MORIYA
守谷 亨
KOSAKU YAMADA
山田 耕作

高温超伝導体 : $1/T_1$, $1/T_1 T$



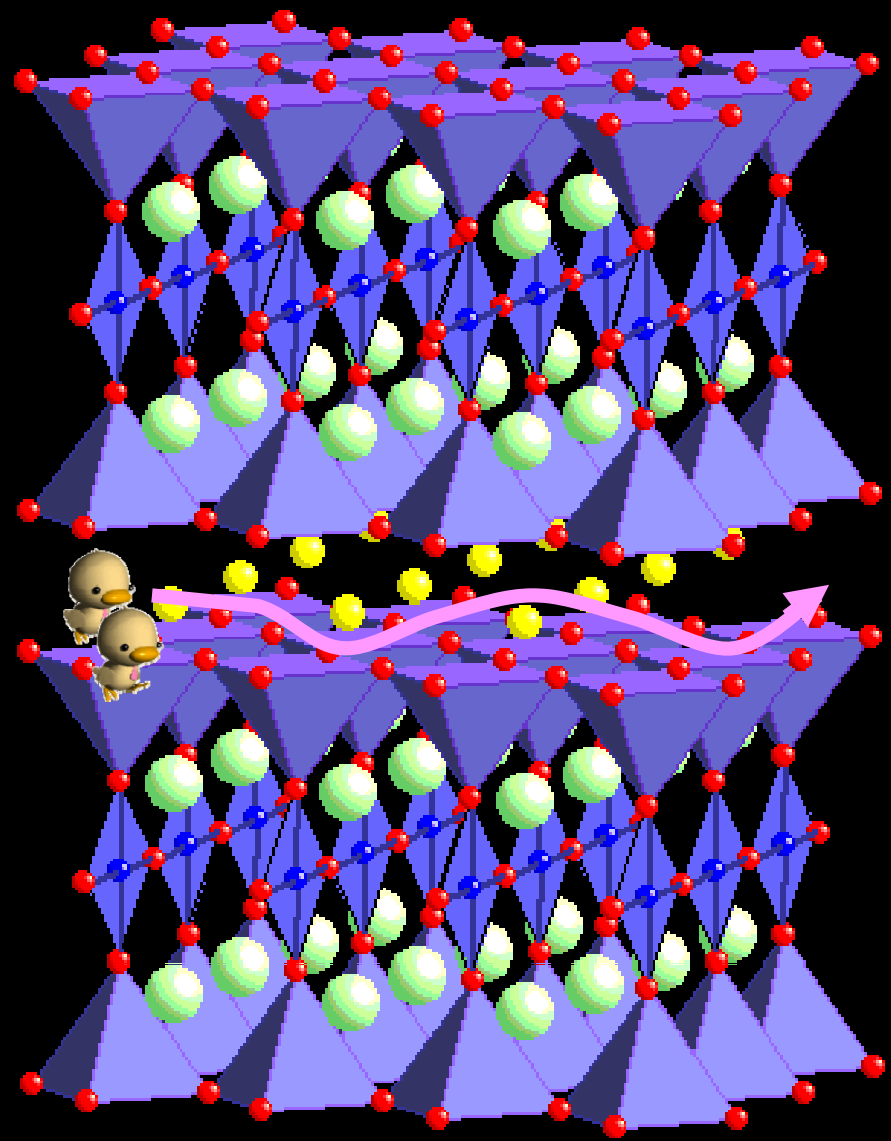
$$\frac{1}{T_1} = (2\pi)^{1/2} \left(\frac{\gamma_N A}{\hbar} \right)^2 \frac{S(S+1)}{3} \frac{1}{\omega_{ex}}$$

$$\omega_{ex} = 1/\tau_C = \left(\frac{8zJ^2 S(S+1)}{3\hbar^2} \right)^{1/2}$$

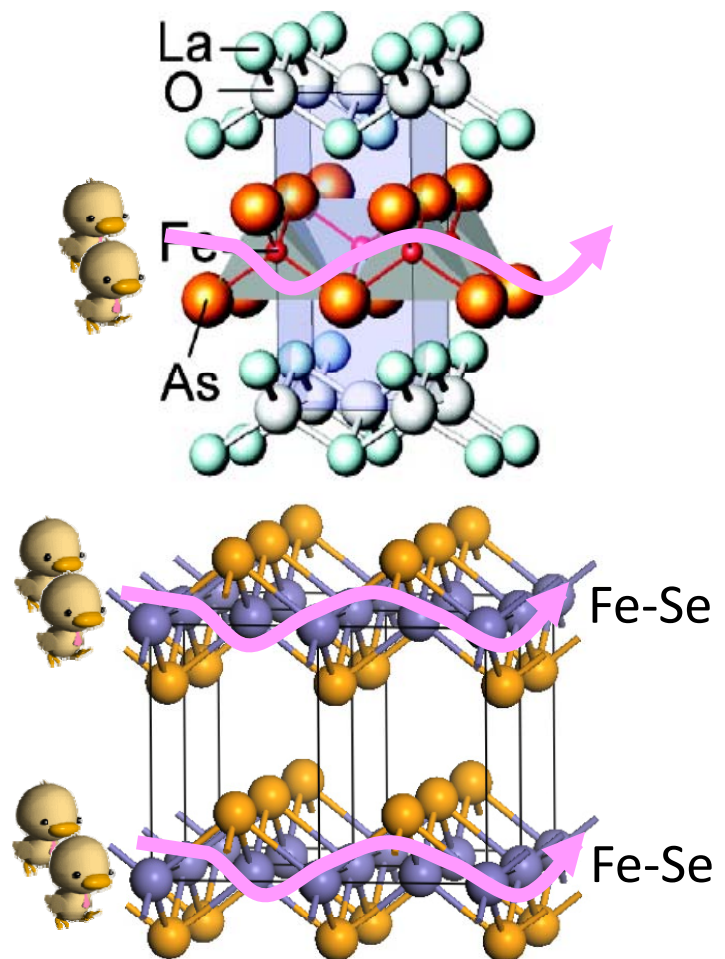


Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 1002; 71 (1993) 1254.

銅酸化物高温超伝導体(High T_c)



YBCO: $T_c=93K$



鉄系超伝導体

“磁気的フラストレーション”

Pyrochlore Oxide ($A_2B_2O_7$),

Spinel Oxide (AB_2O_4),

C15 Laves Phase (AB_2)

Geometrical Frustration

(幾何学的フラストレーション)

Spin Frustration (スピンの揺らぎ)

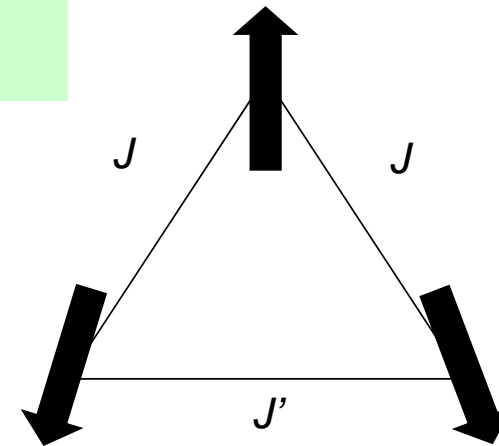
Charge Frustration (電荷のフラストレーション)

Magnetite Fe_3O_4 (Fe^{2+} and Fe^{3+})

Spinel Oxide AlV_2O_4
($V^{2.5-\delta}$ and $V^{2.5+3\delta}$)

High Degeneracy (縮重度)

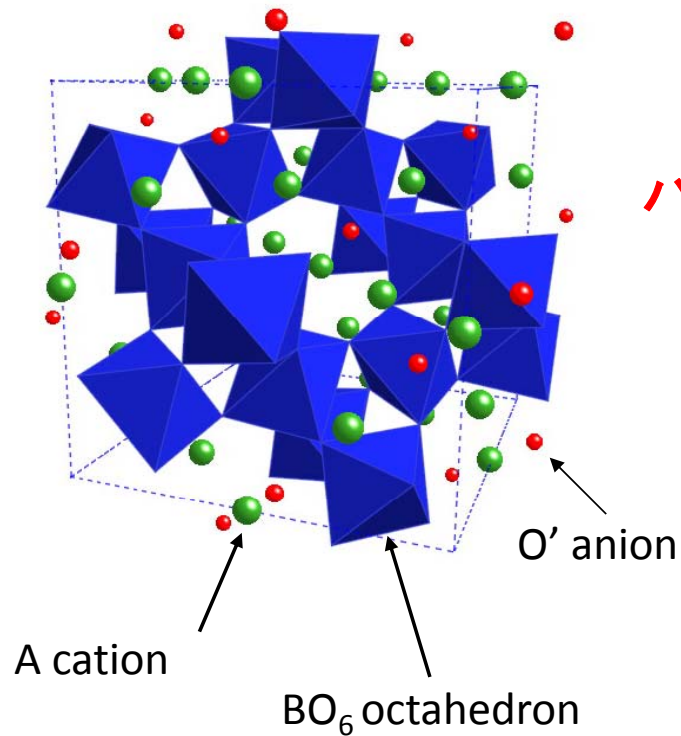
Lattice Distortion (格子歪), Spin-Ice (スピン-アイス), Spin-Singlet (スピナー重項), Heavy Fermion (重い電子系)



P. Laccore (1987)
AF Triangular platelet
< AF Pyrochlore

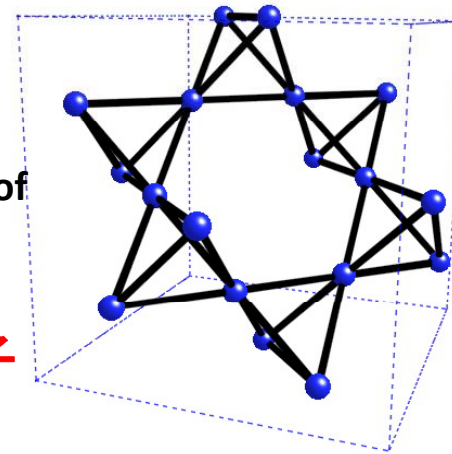
“低次元性 (Low Dimensionality)”

Pyrochlore $A_2B_2O_6O'$

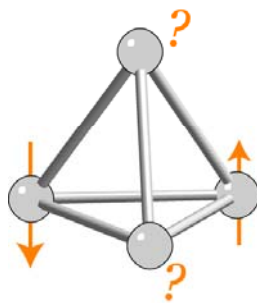
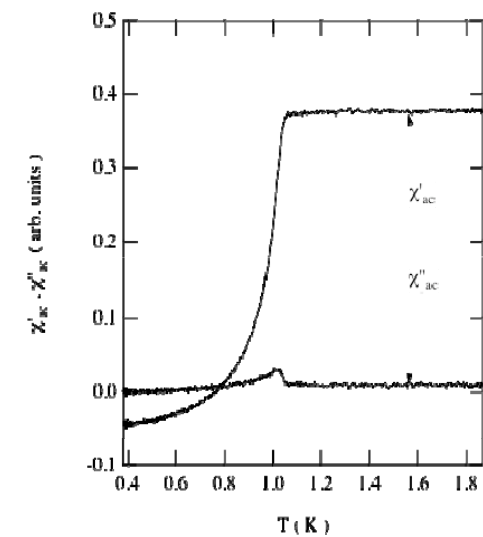
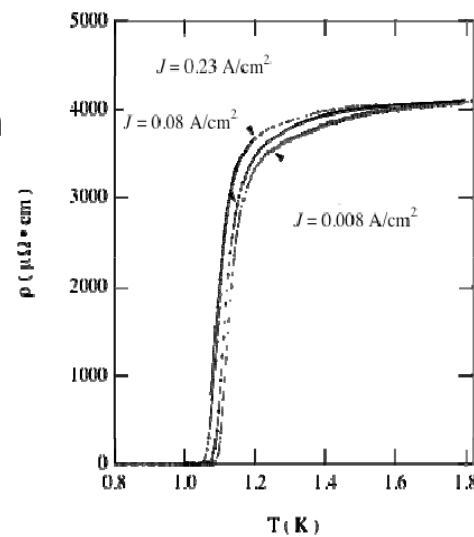


“Pyrochlore Lattice” of
B Cation

パイロクロア格子

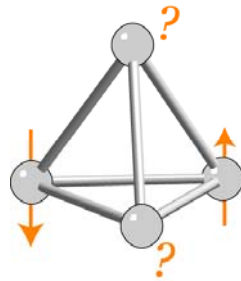


$Cd_2Re_2O_7$ の超伝導

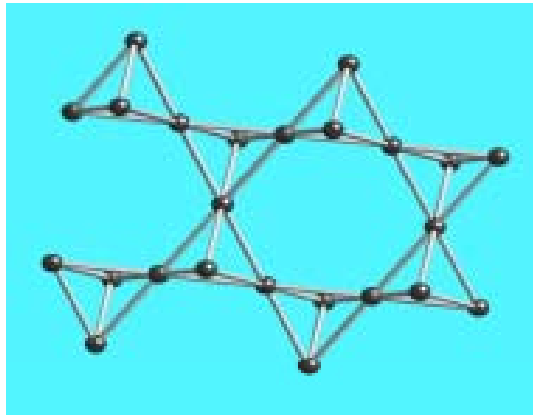


H. Sakai, K. Yoshimura et al., J. Phys. Condens. Matter 13 (2001) L785.

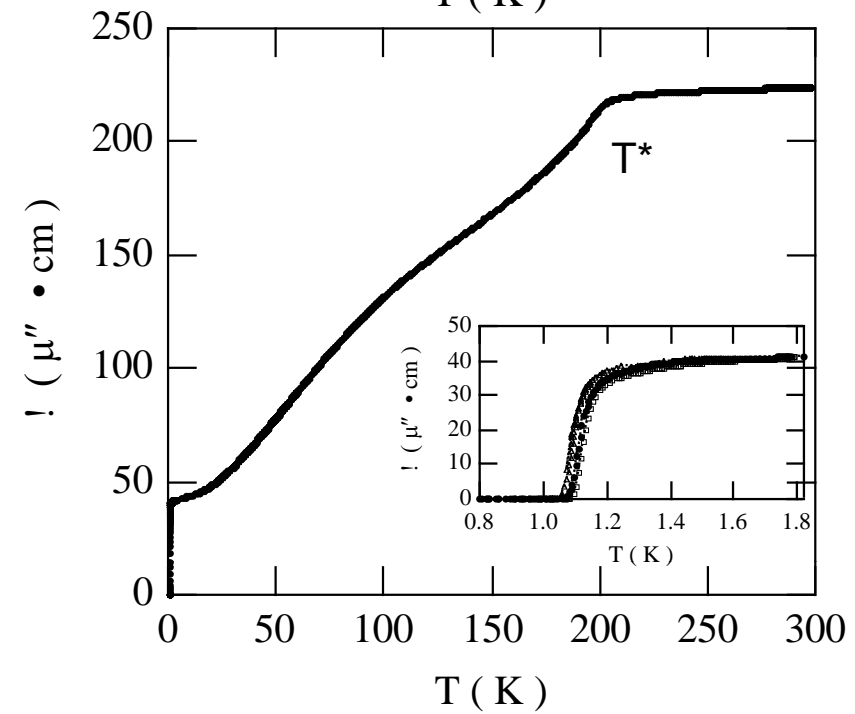
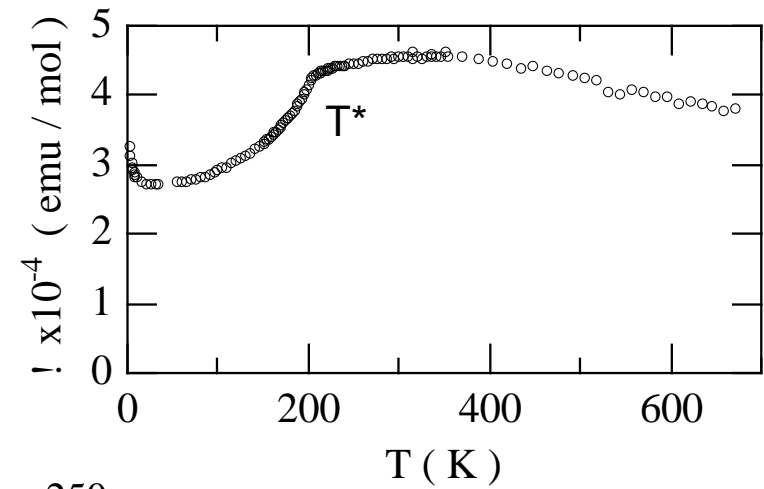
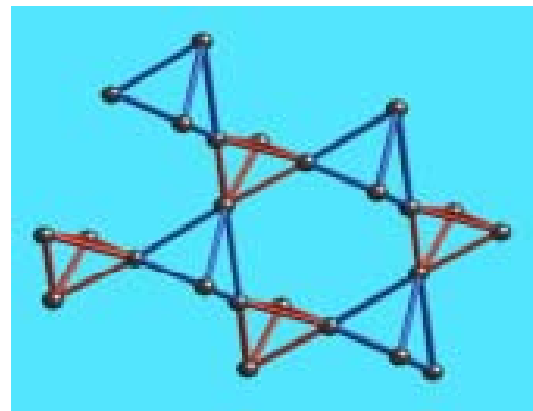
Cd₂Re₂O₇ の構造相転移



$T > T^*$



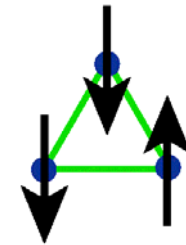
$T < T^*$



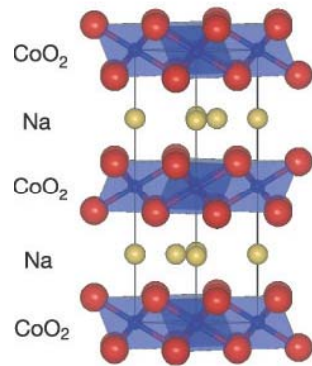
CoO₂二次元系 *Takada, Sakurai et al. Nature 422 (2003) 53*

BLH-Na_xCoO₂·yH₂O

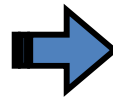
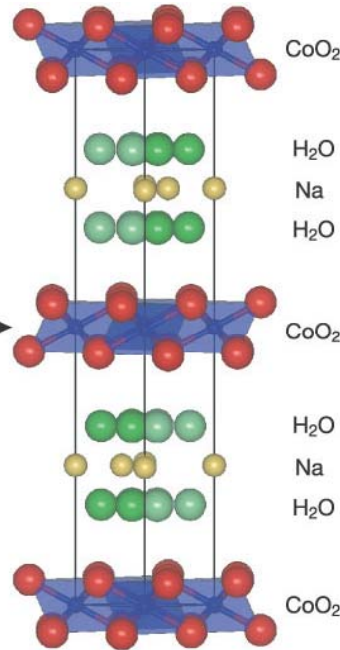
三角格子



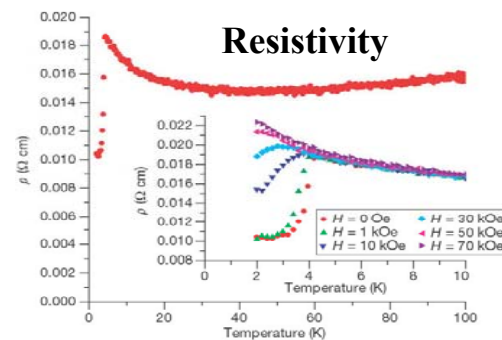
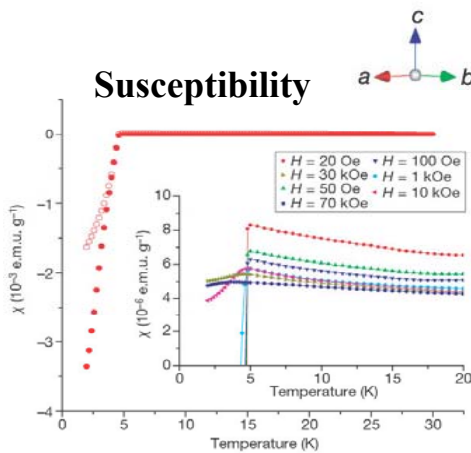
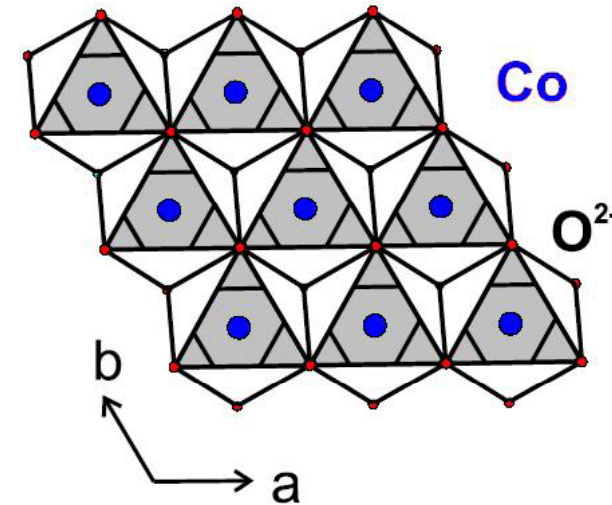
Na_xCoO₂ (x~0.7) (mother compound)



Oxidation
Process

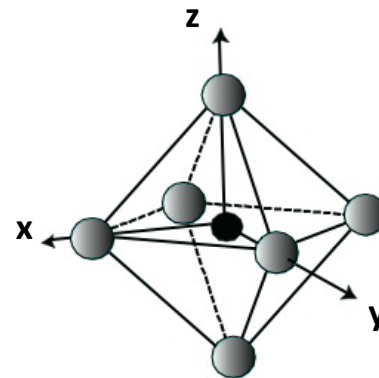
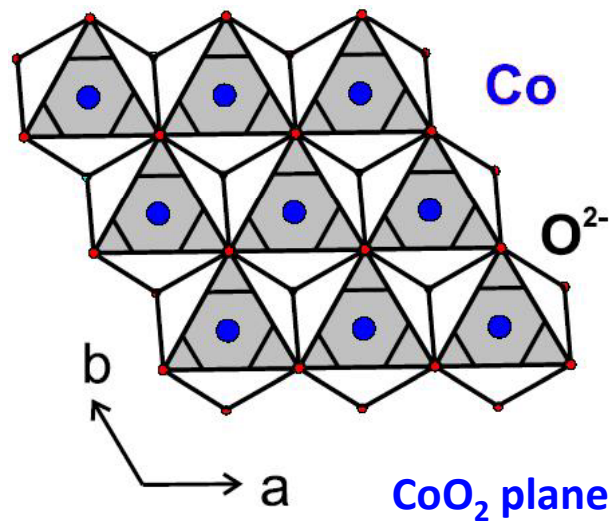


Bulk Superconductivity in
Layered structure with
CoO₂ layer, double H₂O layers and
partially occupied Na layer



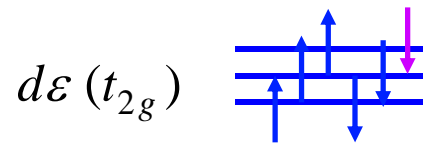
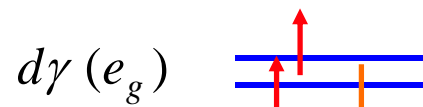
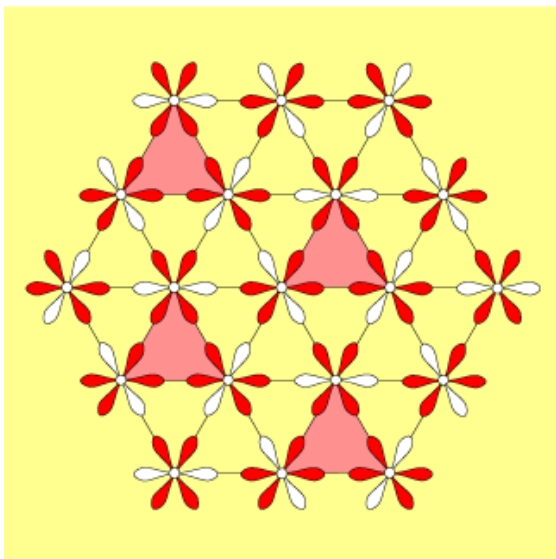
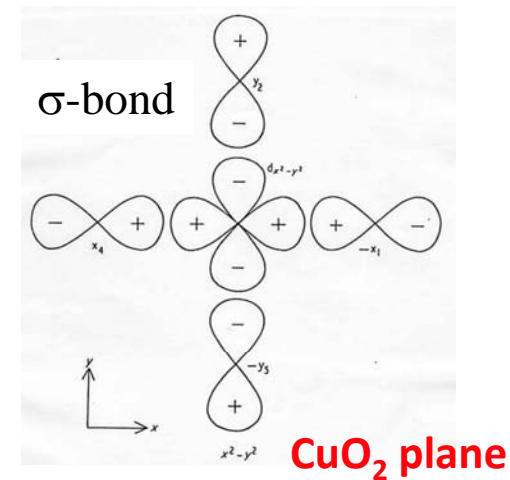
Co ions form **triangular lattice** in CoO₂ layer.

コバルト三角格子超伝導体



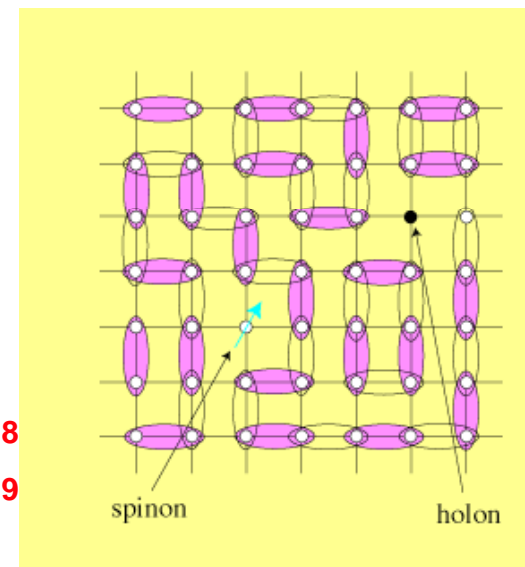
Superconductivity in
the strongly correlated
electron system

銅酸化物高温超伝導体

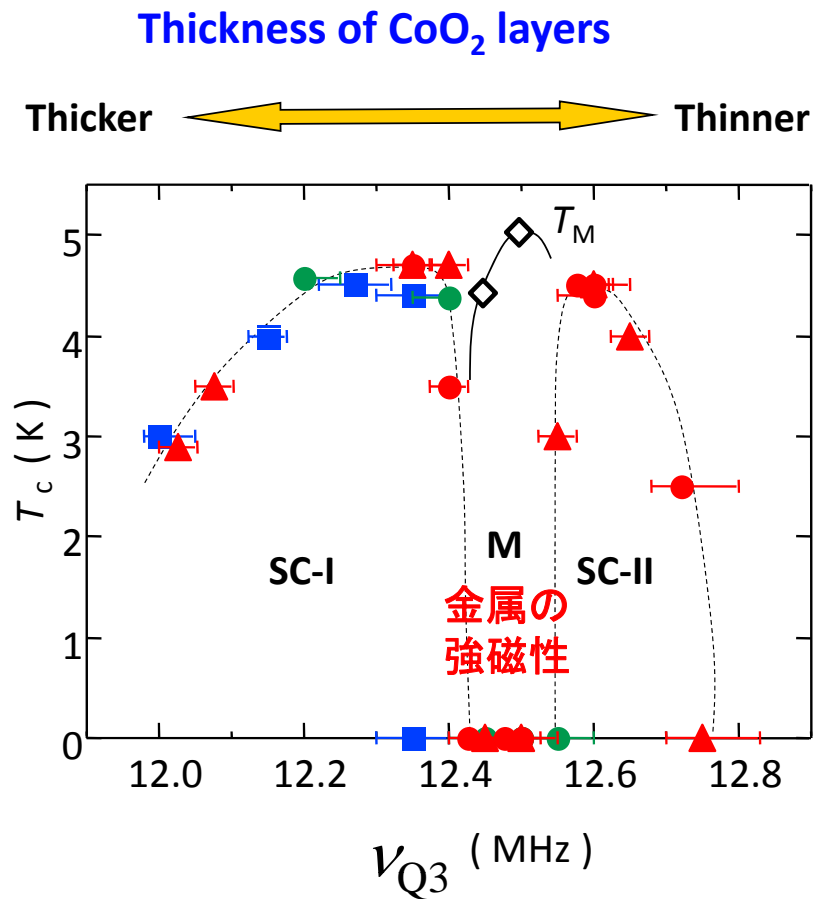


Co⁴⁺: 3d⁵
Co³⁺: 3d⁶

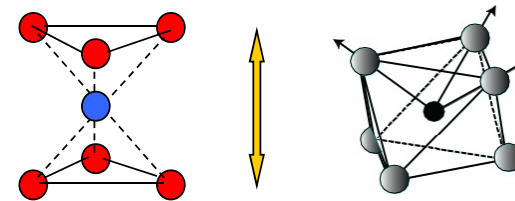
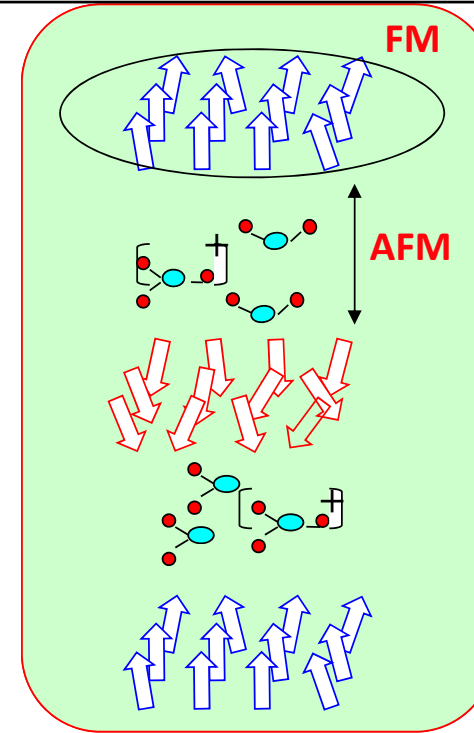
Cu³⁺: 3d⁸
Cu²⁺: 3d⁹



T_c vs. ν_{Q3} $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 系の相図



三角格子超伝導



- : by 2-step method
- : by thin Br_2aq
- : Reentrant sample
- ▲ : Newly prepared by Br_2aq

Ohta, Michioka, Yoshimura, to be published in PRL.

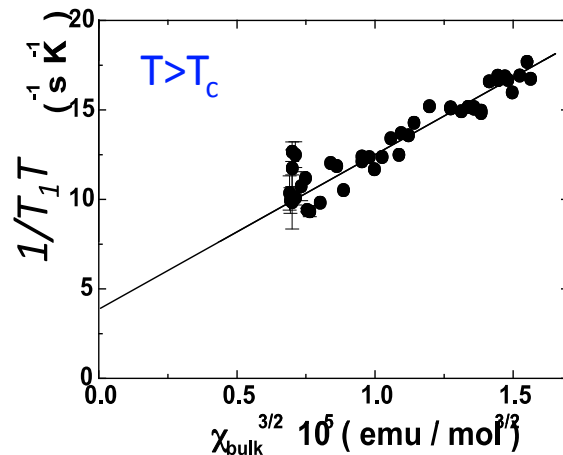
Magnetic Excitations in BLH, MLH and Unhydrated

Magnetic fluctuations above 100 K are similar in these cobaltate.

SC BLH shows the increase of $1/T_1T$ below 70 K

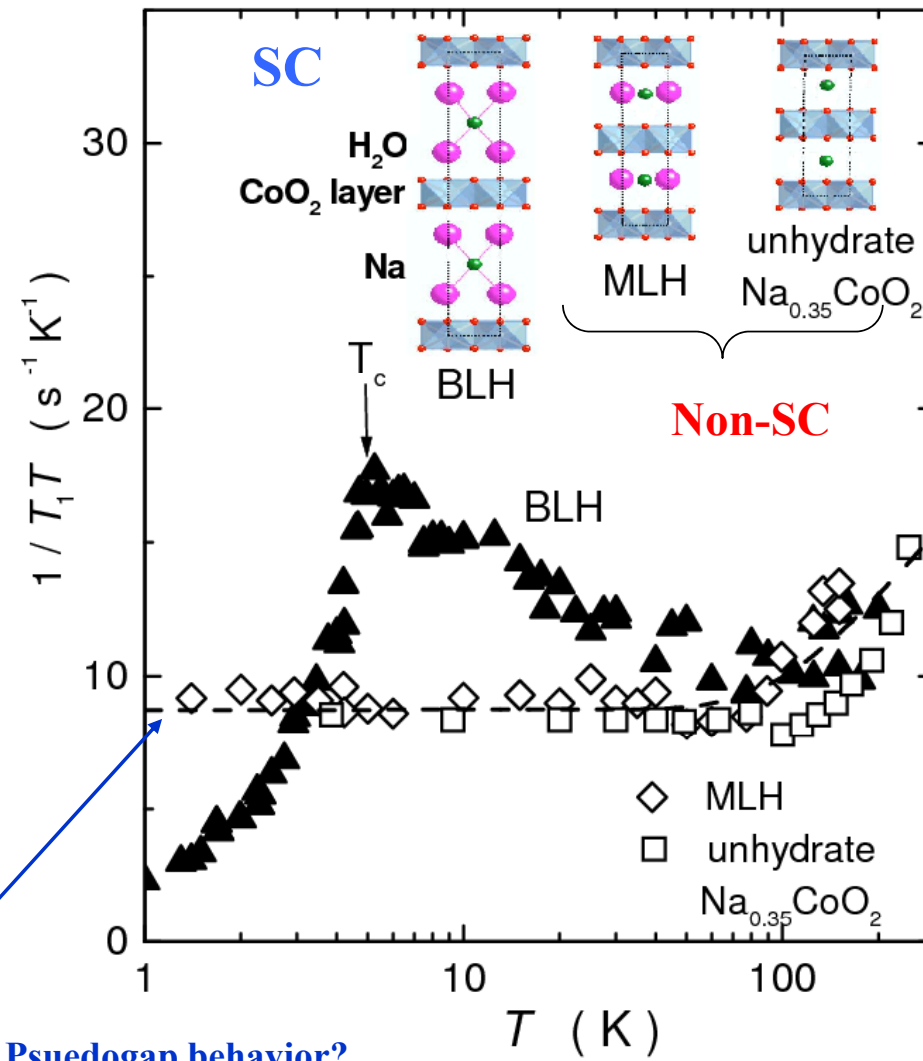
Two kinds of magnetic fluctuations in BLH

Ferromagnetic Fluctuation ($q \sim 0$)

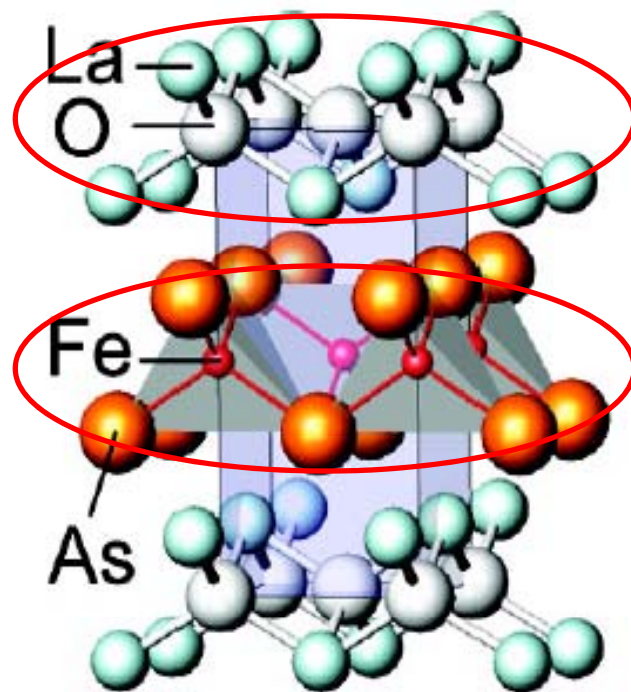


$$\left(\frac{1}{T_1T}\right)_{\text{MLH}} = 8.75 + 15 \exp\left(-\frac{\Delta}{T}\right) \text{ (sec}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$$

Pseudogap behavior?



鉄系高温超伝導体



空間群 $P4/nmm$
ZrCuSiAs構造

$\text{LaFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$ (Hosono's Group, TIT)
 $T_c = 26 \text{ K}$ (max $x=0.11$) [1]

・ 二次元超伝導体

Stacking of layers with edge-sharing of OLa_4 四面体 and FeAs_4 四面体 makes 2D structure!

LaFeAsO resembles pretty much High- T_c cuprate in its structure.
銅酸化物高温超伝導体と構造的に類似

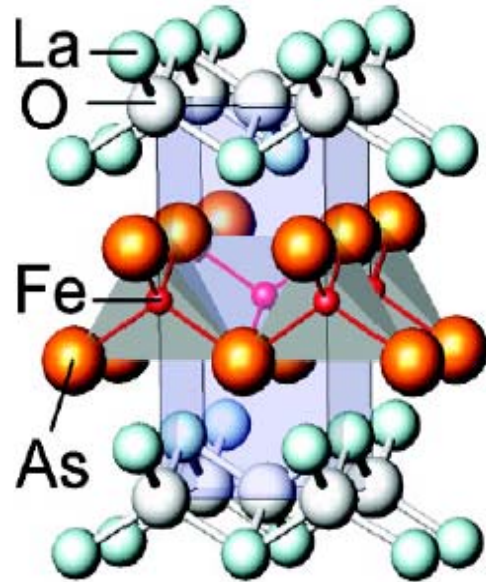
・ Fe-based Superconductor

Arousing lots of our interest
その超伝導発現機構は
高い関心を集めている

[1] Y. Kamihara, H. Hosono *et al.*, *JACS* **130**, 3296 (2008).

鉄系高温超伝導体

空間群 $P4/nmm$ ZrCuSiAs構造



LaFeAs(O_{1-x}F_x) (Hosono's Group, TIT)
 $T_c = 26$ K (max $x=0.11$) [1]

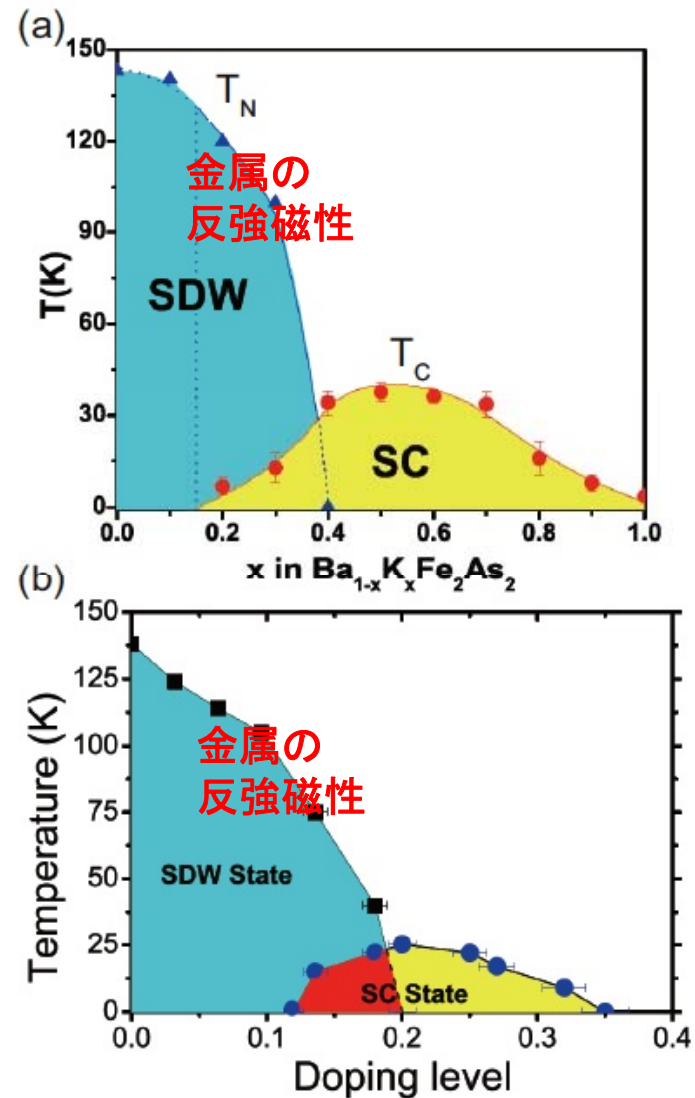
・ 二次元超伝導体

Stacking of layers with edge-sharing of
 OLa₄四面体 and FeAs₄四面体 makes
 2D structure!

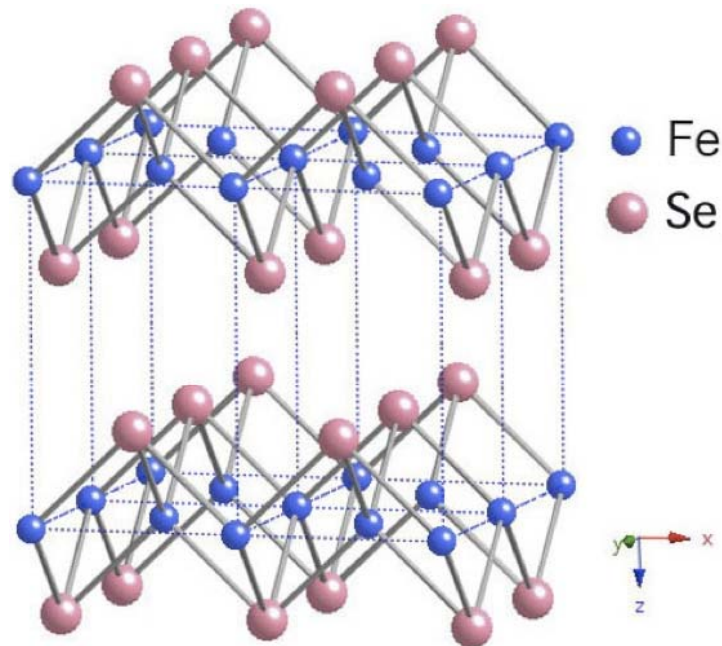
・ Fe-based Superconductor

銅酸化物高温超伝導体と構造的に類似

[1]Y. Kamihara, H. Hosono *et al.*, *JACS* **130**, 3296 (2008).

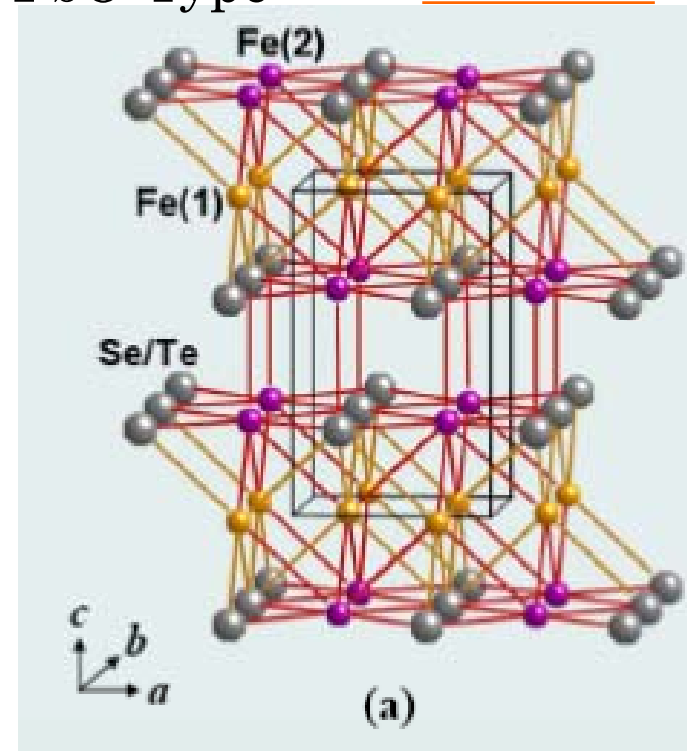


Layered Fe-Chalcogenide System: $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$



The stoichiometric FeX ($X = \text{Te}, \text{Se}$) has a simple layered structure without insertion of another layers.

PbO-Type Fe-Se, Te layer



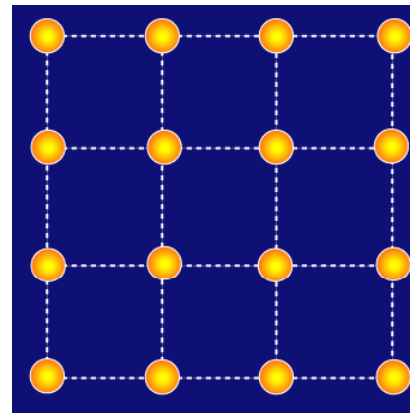
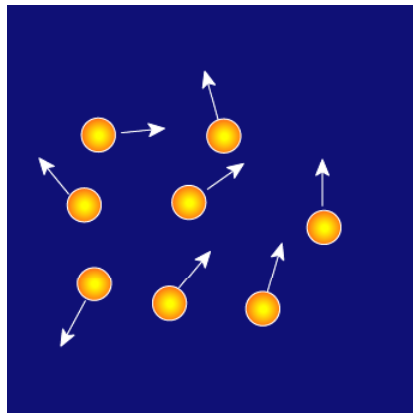
Fe(II) site.

Real composition : $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$

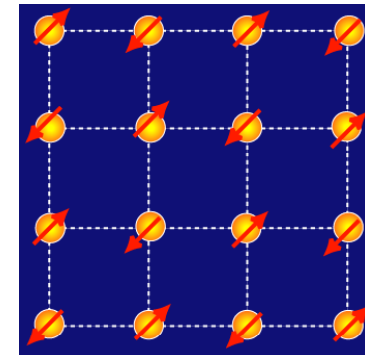
M.H. Fang et al PRB, 78, 224503(2008); arxiv0807.4775

遍歴系（超伝導） ↔ 局在系（フラストレーション）

◆ 遍歴と局在



◆ 反強磁性 フラストレーション



◆ 次元性

