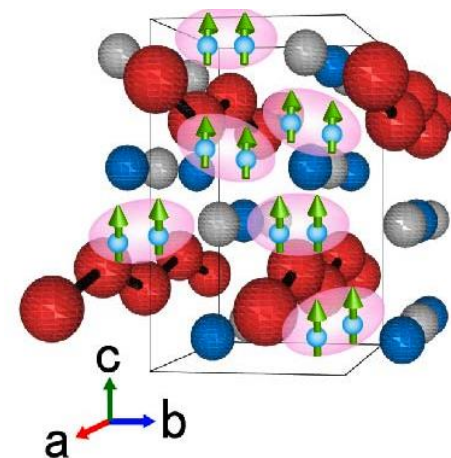


# 多様な超伝導状態 新奇超伝導体の最前線

石田憲二

京都大学大学院理学研究科  
物理学・宇宙物理学専攻  
物理学第一教室  
固体量子物性研究室



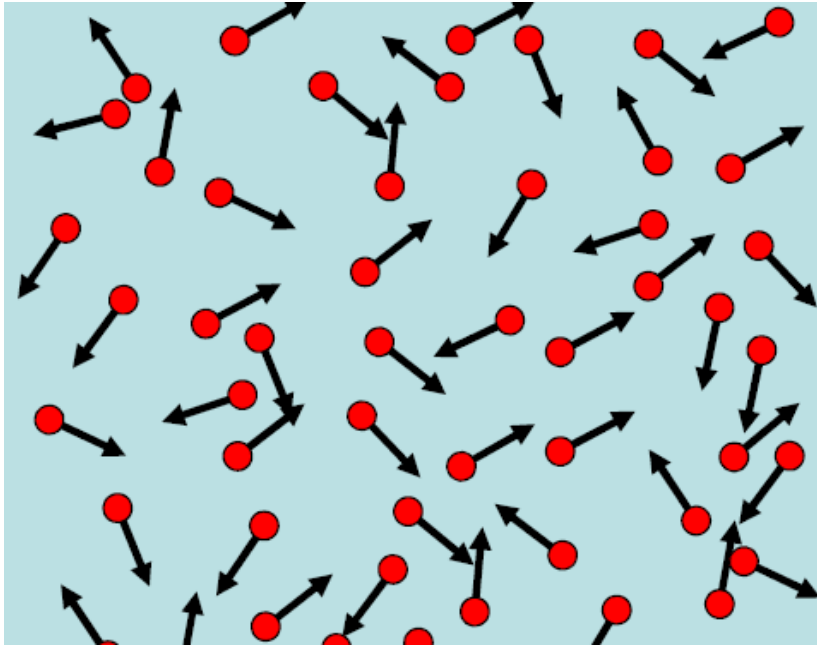
# 講演内容

1. 温度とは、絶対零度とは
2. 超伝導の発見
3. 超伝導の応用
4. 金属中の電子状態、超伝導状態とは
5. なぜ起こる超伝導（超伝導発現機構の説明）
6. 多様化する超伝導状態
7. 最近発見された新奇な超伝導物質

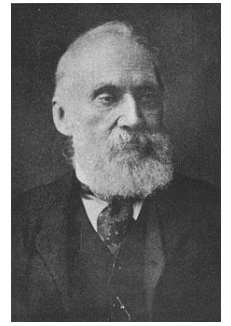
# 1. 温度とは、絶対零度とは

温度： $T$ （K：ケルビン）

分子運動のイメージ



Lord Kelvin  
ケルビン卿



実は William Thomson

分子気体は、温度が高いと激しく運動する。

圧力 $P$ 一定の下では、体積 $V$ は膨張する  
体積 $V$ 一定の下では、 $P$ は高くなる。

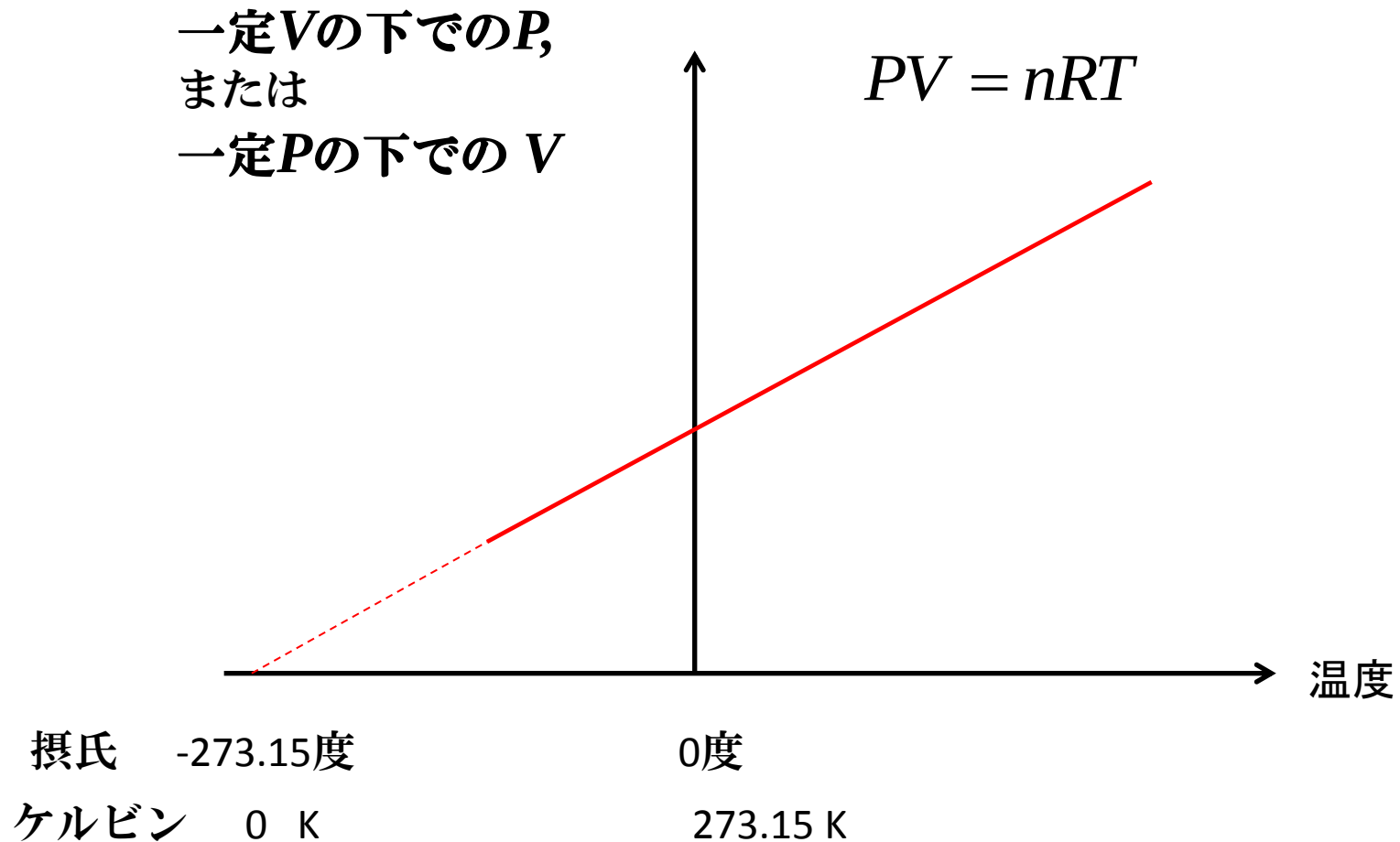
ボイル・シャルルの法則

$$PV = nRT$$

気体分子の運動(エネルギー)は温度(熱エネルギー)によっている

$$\frac{1}{2} m \langle v \rangle^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

# 気体の圧力 $P$ 、体積 $V$ と温度 $T$ の関係

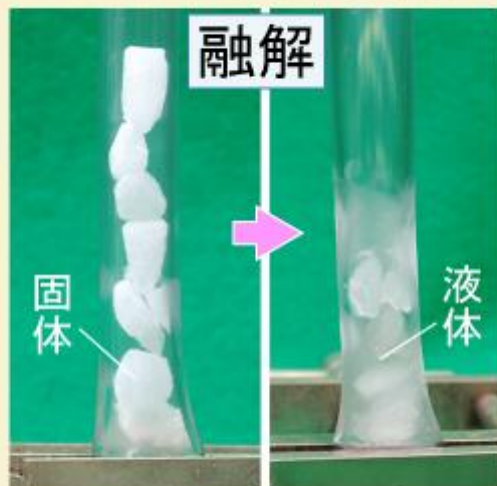


それでは、  
実際に原子・分子を絶対零度まで冷やすとどうなるのか？

# 物質相図

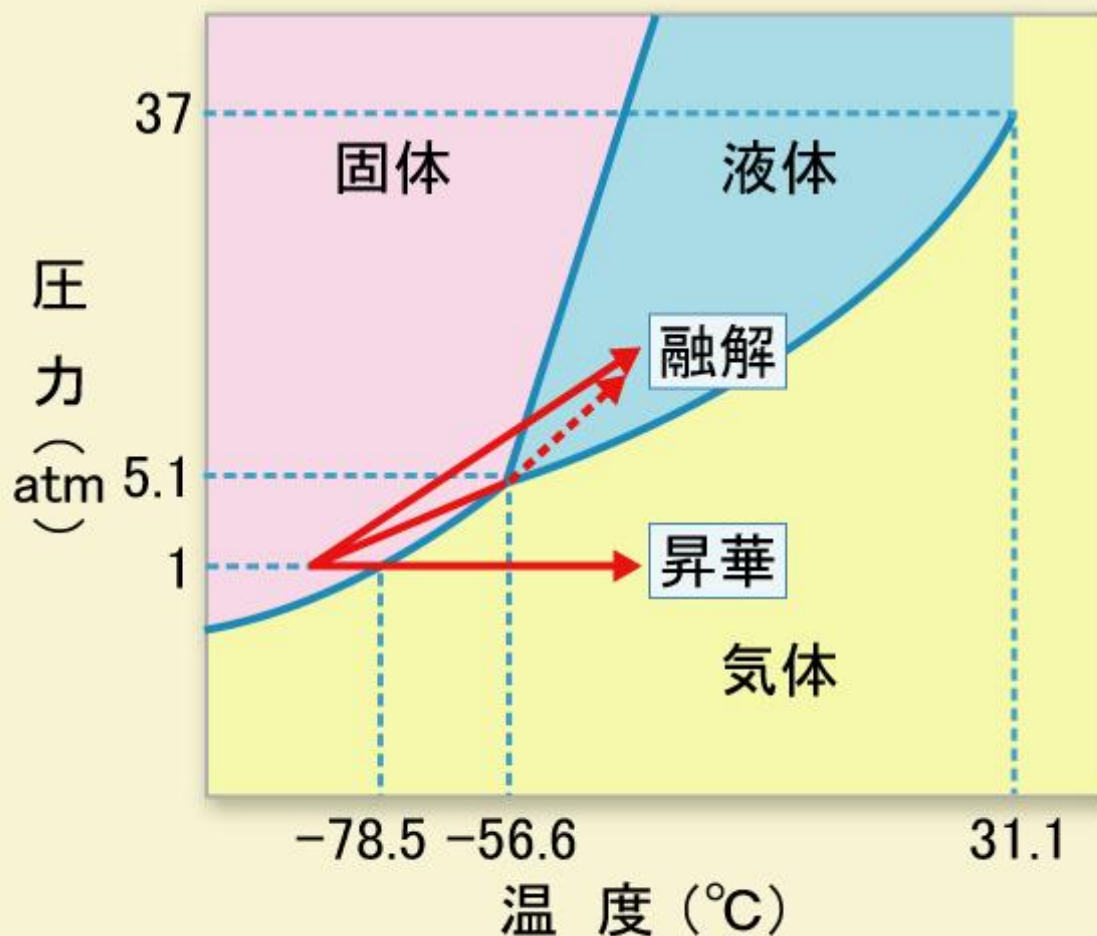


1気圧での状態変化



圧力による状態変化  
(チューブを密閉し、圧力、温度を)  
上昇させることで融解

## 二酸化炭素の状態図



# 絶対零度への挑戦

## 理想気体の候補

酸素：  $\text{O}_2$  沸点 90.2 K、融点 54.8 K

窒素：  $\text{N}_2$  沸点 77.3K、融点 63.15 K、

水素：  $\text{H}_2$  沸点 20.3 K、融点 14.0 K、

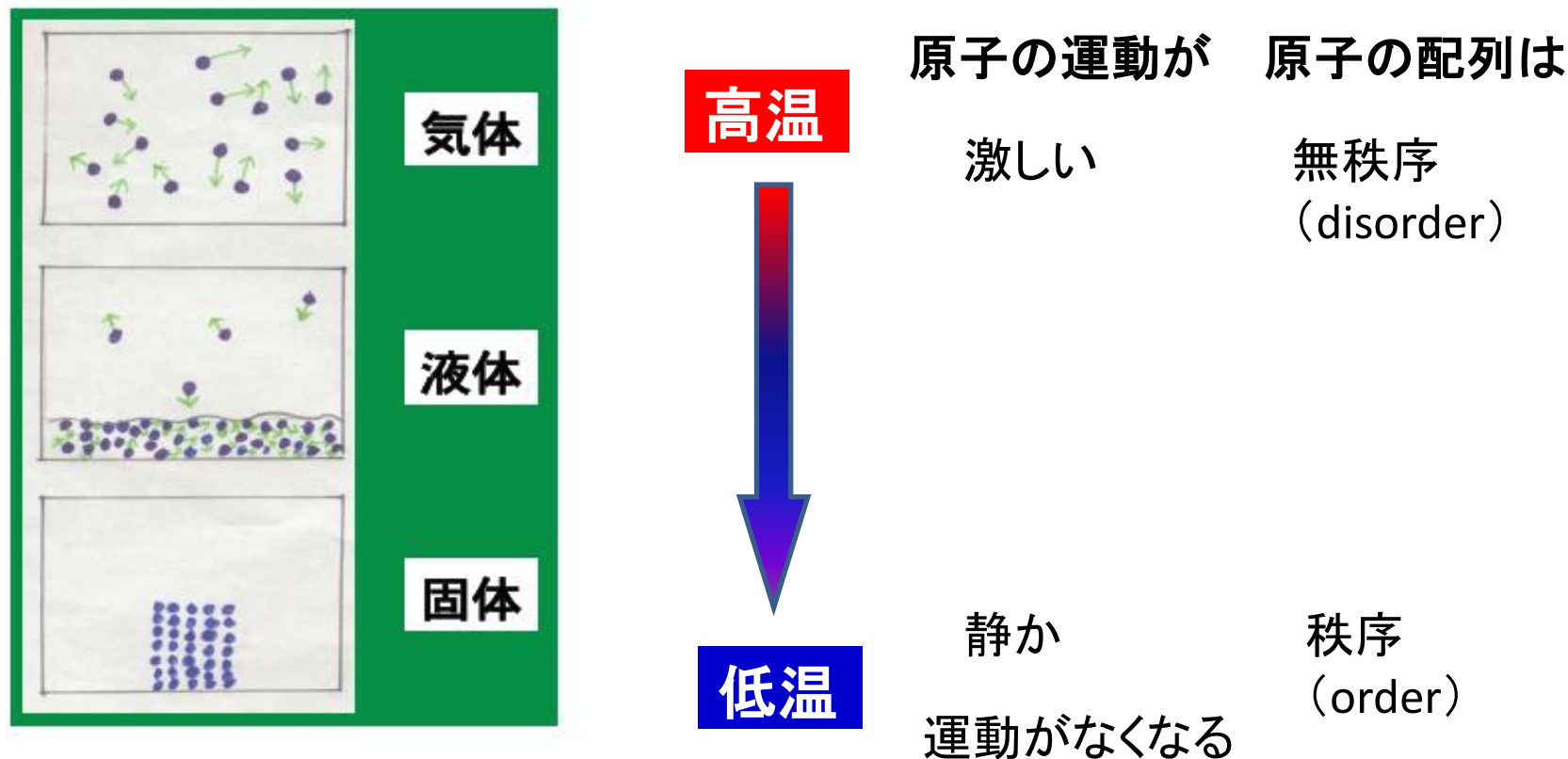
ヘリウム 4  $\text{He4}$  沸点 4.2 K

ヘリウム 3  $\text{He3}$  沸点 3.19 K

ヘリウムは1気圧の元では固体にならない。

量子液体

# 低温の世界



原子は周期的に配列した 固体になる。

固体の性質、

電気を流すもの  
電気を流さないもの

金属  
絶縁体

物質の性質を決めるもの

固体中の電子

# 電子とは

電子：素粒子のひとつ

質量：  $m_e$  (陽子の質量の約1800分の1)

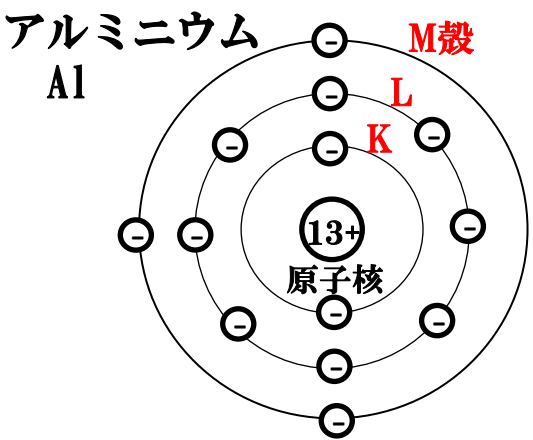
電荷：  $-e$  (電気量の最小単位) を持っている。

## 小学生3学年

電子の存在、電流は電子の流れ 磁石、磁極 (N, S極)

## 中学生理科、高校化学

原子核と電子の構造、金属中の電子(自由電子)

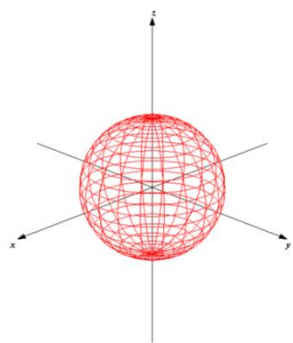


| 電子殻                   | K殻                | L殻                                     | M殻                                                           | N殻                                                           | ...                |
|-----------------------|-------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------|
| n                     | 1                 | 2                                      | 3                                                            | 4                                                            | ...                |
| 入りうる電子数<br>( $2n^2$ ) | 2                 | 8                                      | 18                                                           | 32                                                           |                    |
| 電子軌道                  | (1s) <sup>2</sup> | (2s) <sup>2</sup><br>(2p) <sup>6</sup> | (3s) <sup>2</sup><br>(3p) <sup>6</sup><br>(3d) <sup>10</sup> | (4s) <sup>2</sup><br>(4p) <sup>6</sup><br>(4d) <sup>10</sup> | (4f) <sup>14</sup> |

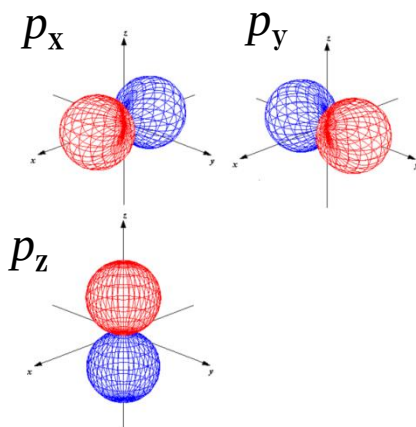


# 原子中の電子の軌道

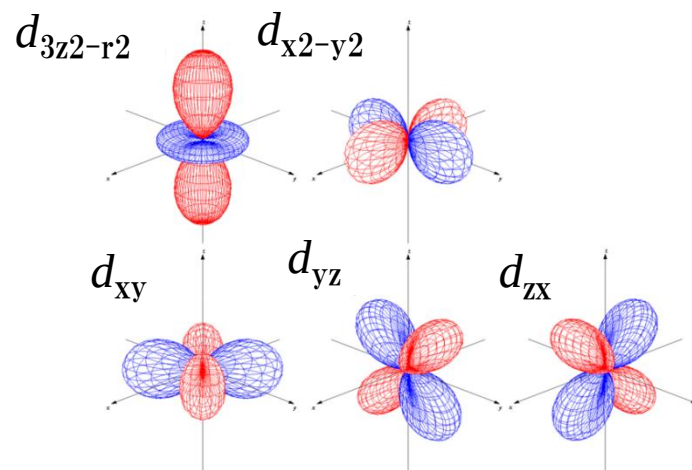
電子は、原子核からの電気的な引力を受けながら核の周りを回転しています。  
そのときの取りうる電子軌道。決して円軌道ばかりではありません。



s軌道



p軌道



d 軌道

<http://hyper-chemistry.blog.so-net.ne.jp/2011-03-0...> 参照

## 物質の磁石の性質 (磁性) の起源

原子位置の周りにとどまる **局在電子**

結晶内を動きまわる **自由電子** が存在する

ちなみに、物理学科では  
3回生で学習します

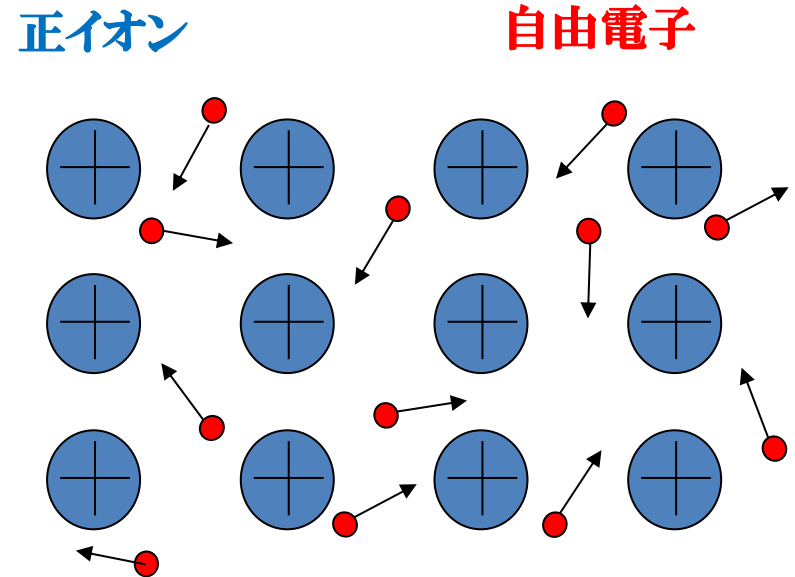
**金属の電子状態** 例:アルミニウム Al: 原子核+ $\cdots(2p)^6, (3s)^2, (3p)^1$

正イオン:  $Al^{3+}$  金属原子殻  $3+\cdots(2p)^6$

自由電子:  $(3s)^2, (3p)^1$

結晶中を動き回って、電気伝導を担っている。

自由電子が存在しない。  
電気を流さない → (バンド) 絶縁体



金属を絶対零度まで冷やすと電子はどうなるのか？

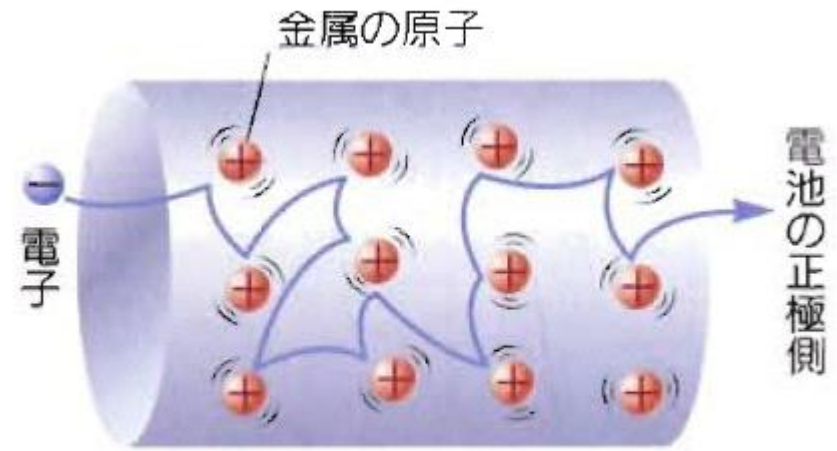
## オームの法則

金属にかける電圧：  $V$

電流：  $I$

金属の電気抵抗：  $R$

$$V = IR$$



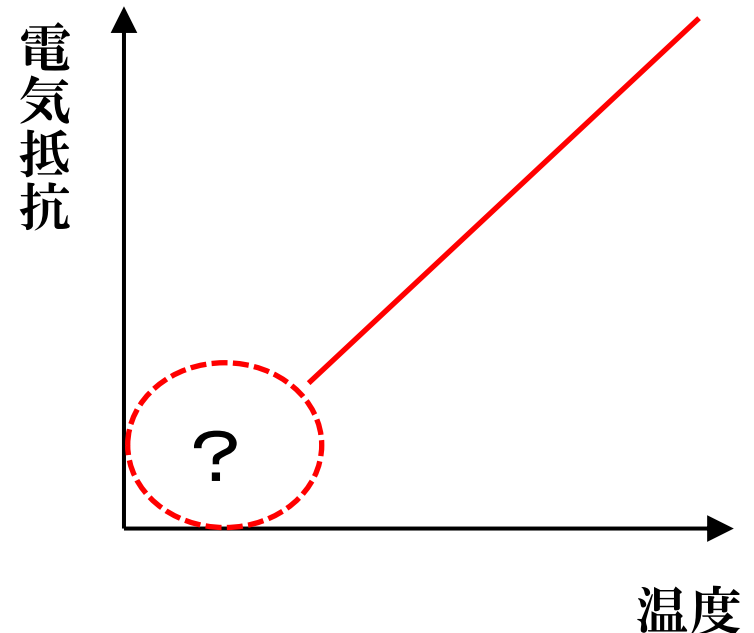
金属の原子と衝突しながら  
移動する自由電子

## 電気抵抗の原因

自由電子は、熱エネルギーにより  
無秩序に振動している金属の原子  
との衝突により運動が妨げられる。

温度を下げると、金属の原子との衝突  
も減り電気抵抗もどんどん小さくなる。

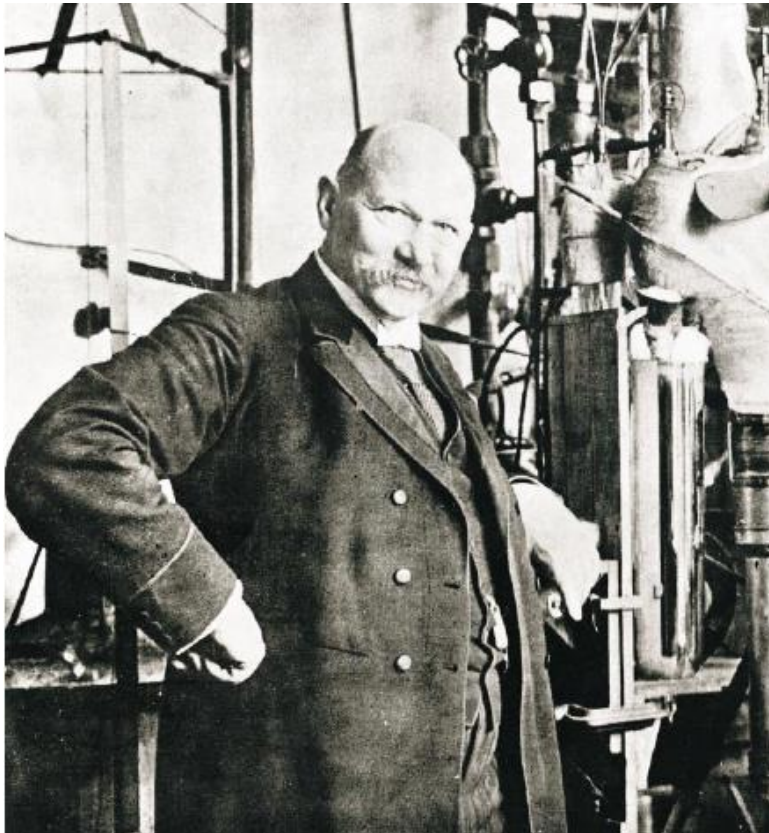
ついには絶対零度では電子も運  
動を止めてしまうのか？



# 超伝導の発見： 1911年

1908年  $^4\text{He}$ の液化に成功

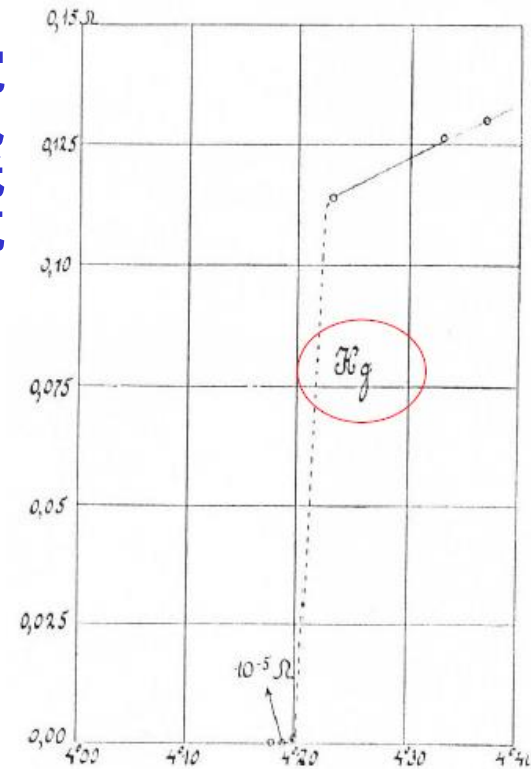
1911年 Hgで超伝導の発見



Heike Kamerlingh Onnes  
(1853-1926) Leiden Univ. **オランダ**

## 水銀の電気抵抗

電気抵抗



温度 (K)

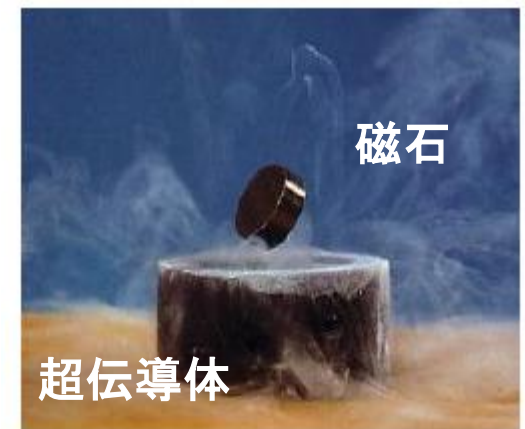
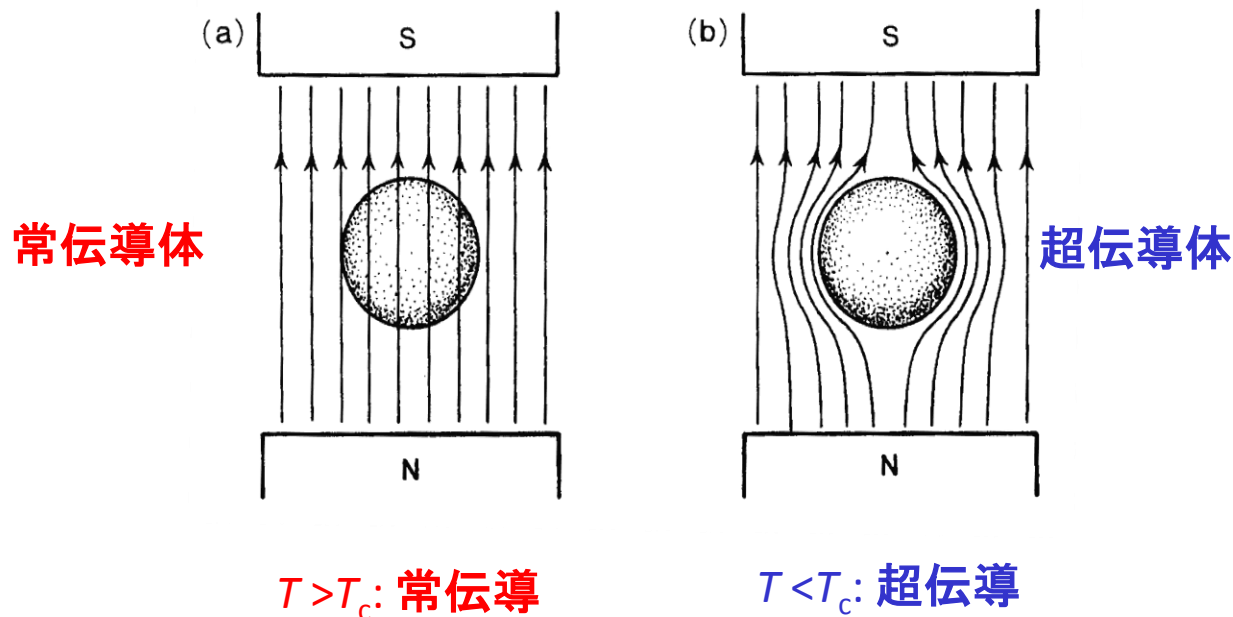
“0°Cで39.7Ωの抵抗値が、4.3Kでは0.084Ω、3Kでは $3 \times 10^{-6} \Omega$ 以下に減少することを見出した。”

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

# 超伝導の特徴

1. 電気抵抗  $\rho$  がゼロ 超伝導転移温度  $T_c$

2. 超伝導内部から磁力線を追い出す (マイスナー効果)



超伝導は磁場を排除する性質をもつ

$$B = H + 4\pi M = 0 \rightarrow M = - (1/4\pi)H \text{ (完全反磁性)}$$



# 3. 超伝(電)導の応用

巨大超伝導磁石 (MRI, リニア新幹線)

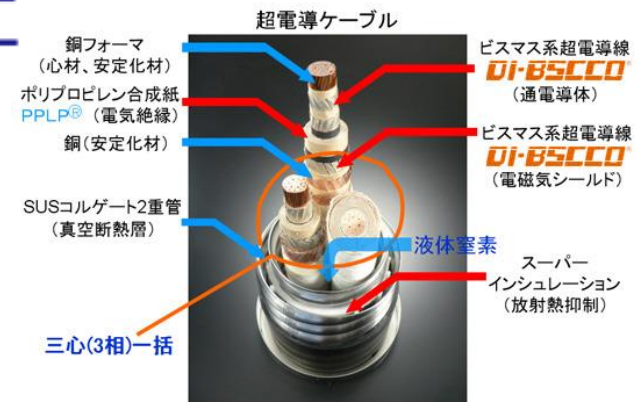
JR式マグレブJR東海



<http://www.jr-tt.go.jp/02Business/Construction/const-jutakuLinear.html>

住友電工  
のHPより

<http://www.nims.go.jp/news/press/2004/04/p200404130.html>

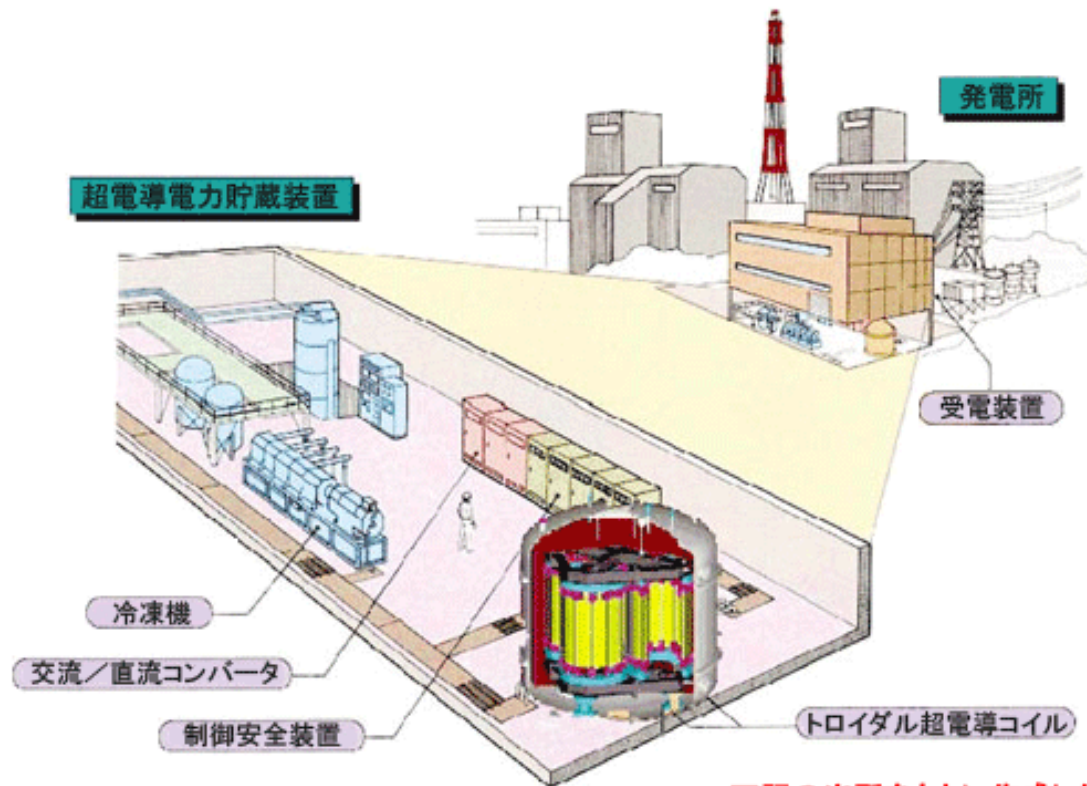


(注) 安定化材: 事故時の電流分担

つくばのNIMS (国の研究所) にあるNMR用超伝導磁石 (21.6T)

# 超電導の応用：超電導電力貯蔵システム「SMES」

電気エネルギーを磁気エネルギーに変換することで、エネルギーロスを発生させずに「貯蔵」できる。特性として大電流を瞬時に出力できるため、「瞬停」のときに役立つ



下記の出所をもとに作成した

図2 超電導電力貯蔵装置(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: 超電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>

# 超伝導になる元素

Periodic Table of the Elements

|          |          |          |            |            |            |            |            |            |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
|----------|----------|----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1<br>H   |          |          |            |            |            |            |            |            |            |          |          |          |          |          |          |          | 2<br>He  |
| 3<br>Li  | 4<br>Be  |          |            |            |            |            |            |            |            |          |          | 5<br>B   | 6<br>C   | 7<br>N   | 8<br>O   | 9<br>F   | 10<br>Ne |
| 11<br>Na | 12<br>Mg |          |            |            |            |            |            |            |            |          |          | 13<br>Al | 14<br>Si | 15<br>P  | 16<br>S  | 17<br>Cl | 18<br>Ar |
| 19<br>K  | 20<br>Ca | 21<br>Sc | 22<br>Ti   | 23<br>V    | 24<br>Cr   | 25<br>Mn   | 26<br>Fe   | 27<br>Co   | 28<br>Ni   | 29<br>Cu | 30<br>Zn | 31<br>Ga | 32<br>Ge | 33<br>As | 34<br>Se | 35<br>Br | 36<br>Kr |
| 37<br>Rb | 38<br>Sr | 39<br>Y  | 40<br>Zr   | 41<br>Nb   | 42<br>Mo   | 43<br>Tc   | 44<br>Ru   | 45<br>Rh   | 46<br>Pd   | 47<br>Ag | 48<br>Cd | 49<br>In | 50<br>Sn | 51<br>Sb | 52<br>Te | 53<br>I  | 54<br>Xe |
| 55<br>Cs | 56<br>Ba | 57<br>La | 72<br>Hf   | 73<br>Ta   | 74<br>W    | 75<br>Re   | 76<br>Os   | 77<br>Ir   | 78<br>Pt   | 79<br>Au | 80<br>Hg | 81<br>Tl | 82<br>Pb | 83<br>Bi | 84<br>Po | 85<br>At | 86<br>Rn |
| 87<br>Fr | 88<br>Ra | 89<br>Ac | 104<br>Unq | 105<br>Unp | 106<br>Unh | 107<br>Uns | 108<br>Uno | 109<br>Une | 110<br>Unn |          |          |          |          |          |          |          |          |

|          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |           |           |           |           |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 58<br>Ce | 59<br>Pr | 60<br>Nd | 61<br>Pm | 62<br>Sm | 63<br>Eu | 64<br>Gd | 65<br>Tb | 66<br>Dy | 67<br>Ho | 68<br>Er  | 69<br>Tm  | 70<br>Yb  | 71<br>Lu  |
| 90<br>Th | 91<br>Pa | 92<br>U  | 93<br>Np | 94<br>Pu | 95<br>Am | 96<br>Cm | 97<br>Bk | 98<br>Cf | 99<br>Es | 100<br>Fm | 101<br>Md | 102<br>No | 103<br>Lr |

■ hydrogen  
 ■ alkali metals  
 ■ alkali earth metals  
 ■ transition metals  
 ■ poor metals  
 ■ nonmetals  
 ■ noble gases  
 ■ rare earth metals

**Q** どのくらいの元素が超伝導になるの？



# 超伝導になる元素

## Superconducting Elements

In Bulk at Ambient Pressure

At High Pressure

In Modified Form

|    |    |    |    |    |    |     |    |     |    |     |    |     |    |     |    |     |    |     |    |     |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|----|-----|----|-----|----|-----|----|-----|----|-----|----|-----|----|-----|----|-----|----|-----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 1  | H  |    |    |    |    |     |    |     |    |     |    |     |    |     |    |     |    | 2   | He |     |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 3  | Li | 4  | Be |    |    |     |    |     |    |     |    |     |    |     |    |     |    |     |    | 10  | Ne |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 11 | Na | 12 | Mg |    |    |     |    |     |    |     |    |     |    |     |    |     |    |     |    | 18  | Ar |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 19 | K  | 20 | Ca | 21 | Sc | 22  | Ti | 23  | V  | 24  | Cr | 25  | Mn | 26  | Fe | 27  | Co | 28  | Ni | 29  | Cu | 30  | Zn  | 31 | Ga | 32 | Ge | 33 | As | 34 | Se | 35 | Br | 36 | Kr |
| 37 | Rb | 38 | Sr | 39 | Y  | 40  | Zr | 41  | Nb | 42  | Mo | 43  | Tc | 44  | Ru | 45  | Rh | 46  | Pd | 47  | Ag | 48  | Cd  | 49 | In | 50 | Sn | 51 | Sb | 52 | Te | 53 | I  | 54 | Xe |
| 55 | Cs | 56 | Ba | 57 | La | 72  | Hf | 73  | Ta | 74  | W  | 75  | Re | 76  | Os | 77  | Ir | 78  | Pt | 79  | Au | 80  | Hg  | 81 | Tl | 82 | Pb | 83 | Bi | 84 | Po | 85 | At | 86 | Rn |
| 87 | Fr | 88 | Ra | 89 | Ac | 104 | Rf | 105 | Ha | 106 | Sg | 107 | Bh | 108 | Hs | 109 | Mt | 110 | Ds | 111 | Rg | 112 | Uub |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |

|    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |    |     |    |     |    |     |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|----|-----|----|-----|----|-----|----|
| 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 |    |    |    |    |    |    |     |    |     |    |     |    |     |    |
| Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |    |    |    |    |    |    |     |    |     |    |     |    |     |    |
| 90 | Th | 91 | Pa | 92 | U  | 93 | Np | 94 | Pu | 95 | Am | 96 | Cm | 97 | Bk | 98 | Cf | 99 | Es | 100 | Fm | 101 | Md | 102 | No | 103 | Lr |

A

57元素！（圧力下など含む）

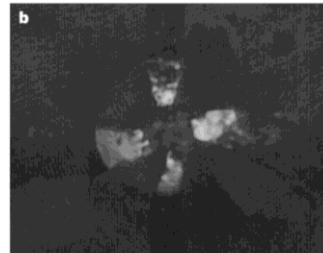
# 酸素も超伝導！？

加圧による  
酸素の金属化

40GPa

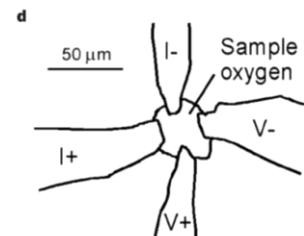
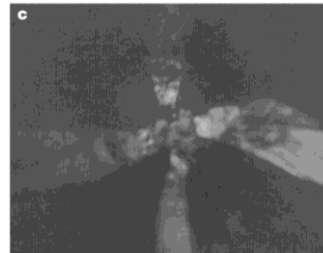


60GPa



120GPa

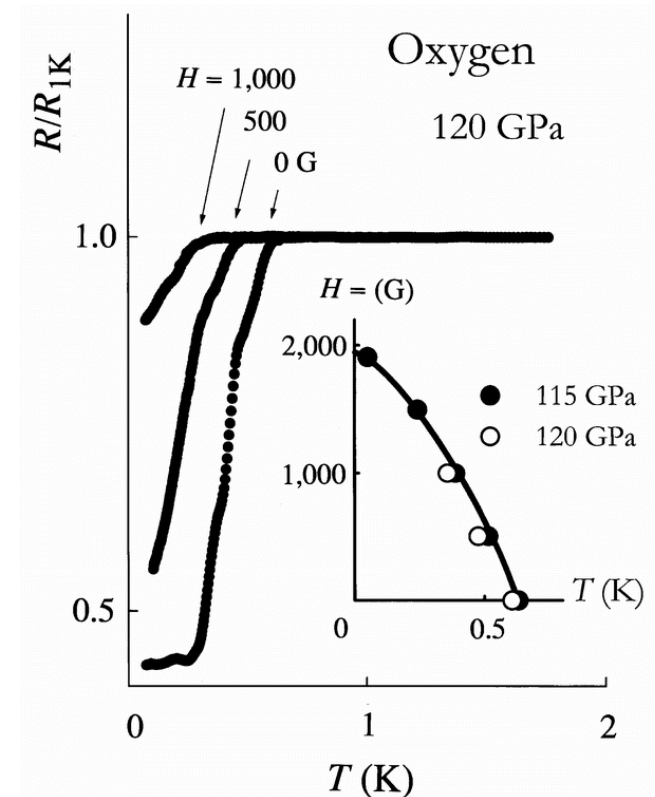
固体酸素が  
金属光沢を持つ



1GPa=10kbar

1万気圧

cf. 10 m水深～1気圧



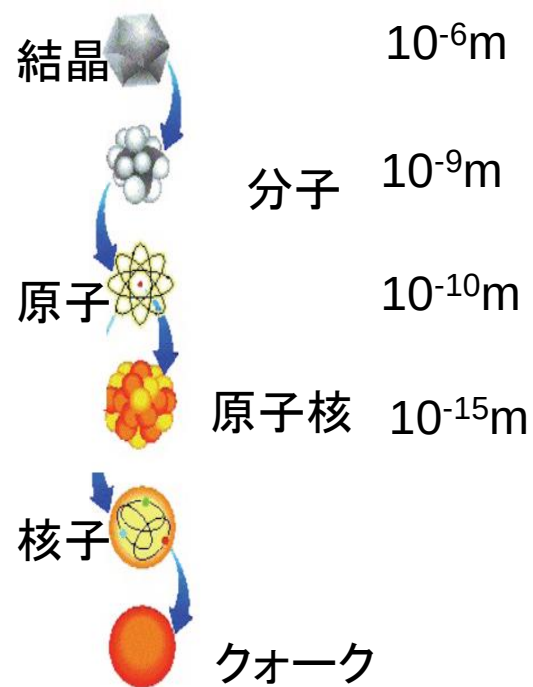
清水克哉 教授 (大阪大学)

K. Shimizu *et al.* Nature 393, 767 (1998)

# 超伝導発見はそれまでの物理学では予測できなかった現象

## 超伝導は原子や電子の世界のルール (量子論) によって理解される。

### それでは量子の世界を見てみよう

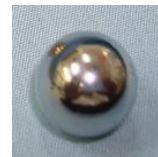


# 量子論

## 金属中の自由電子は粒子と波の性質をあわせもつ

粒子性： 電子  $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$   $e = -1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$

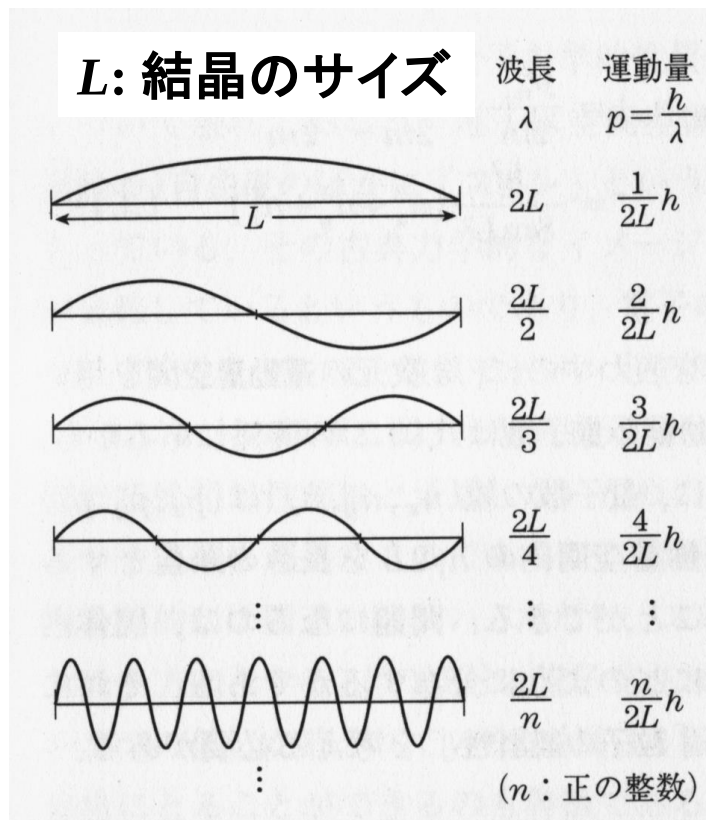
古典的な「粒子」



ド=ブロイ

Wikipediaより

波動性： 結晶全体に広がった波として振舞う



1920年代  
「電子の波動性」

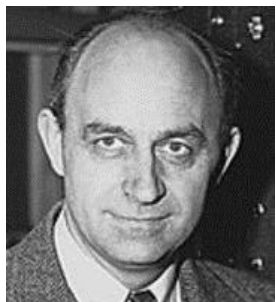
$h$ : プランク定数

量子力学的には  
「粒子」

# 量子論

自然界には性質の異なる二種類の粒子が存在する

## フェルミ粒子 (フェルミオン)

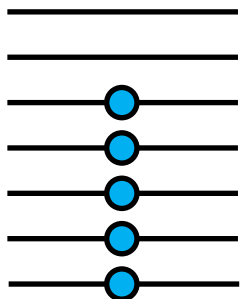


粒子の区別が**可能**。  
2つの粒子は  
同じ状態を取れない

エンリコ=フェルミ

Wikipediaより

フェルミ粒子



電子

ニュートリノ

陽子

中性子

クォーク

ヘリウム 3

## ボース粒子 (ボゾン)



粒子の区別が**不可能**。  
2つの粒子は  
同じ状態を取れる

Bose, Satyendranath  
(1894-1974)

Wikipediaより

光子

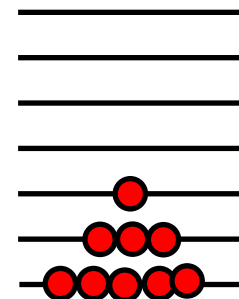
中間子

フォノン

ヘリウム 4

ヒッグス粒子

ボース粒子



# 量子論

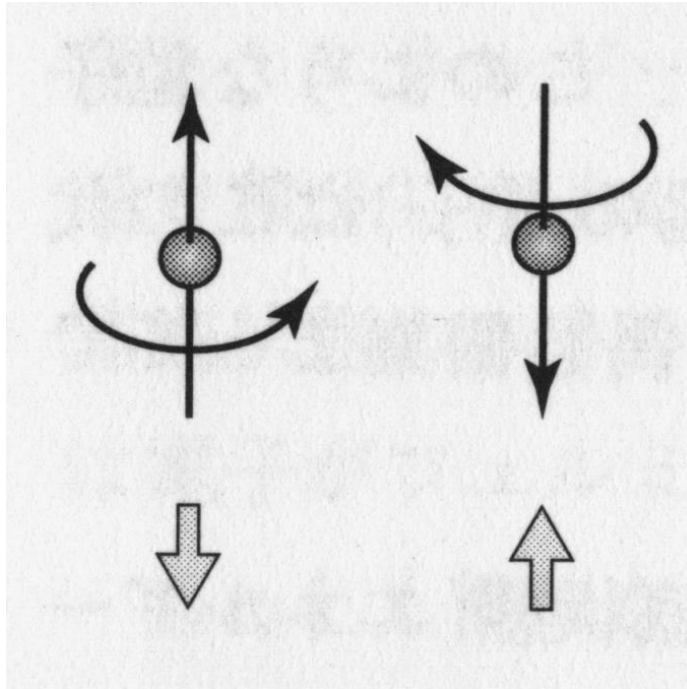
ウーレンベック



ゴーズミット

## 1925年 電子はスピンという自由度を持つ

スピンのイメージ図



電子はフェルミ粒子

二つのスピン状態

Wikipediaより

時計まわり  
または  
反時計まわりに自転している

電荷を持った粒子が自転  
電子は磁石の性質を持つ  
ミクロな磁石とみなせる

物質の磁氣的性質の起源



# 量子論

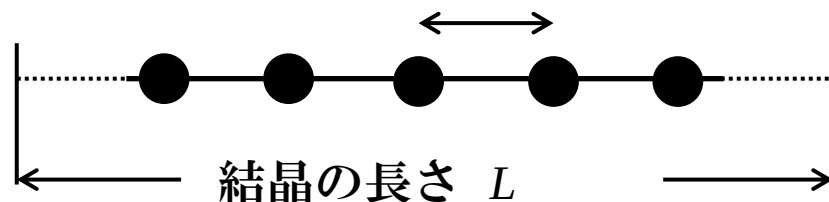
## 自由電子のエネルギー準位

## 「フェルミ縮退」

1933年 ゾンマーフェルト・ベータ  
によって提唱されたモデル

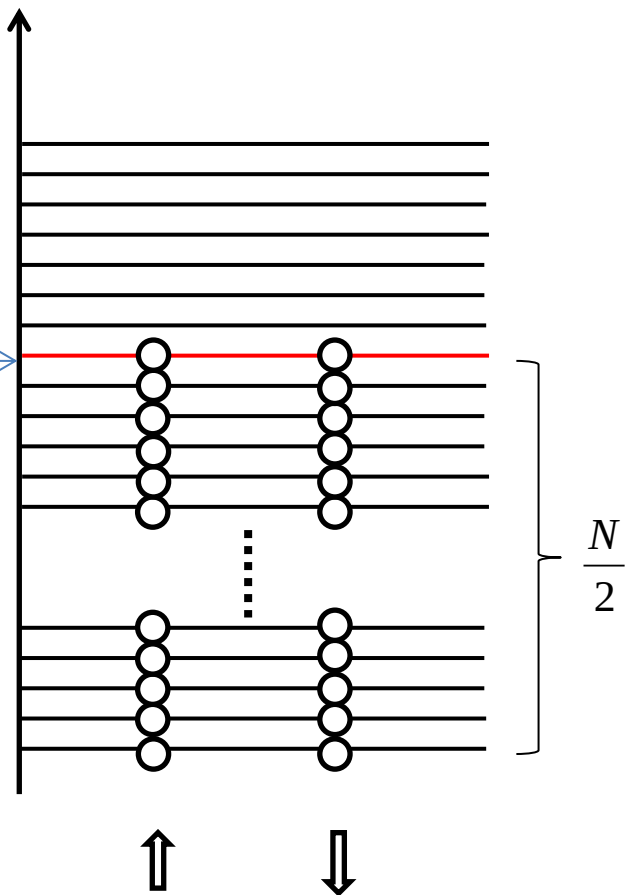
一次元モデル

$a$ : 格子間隔



フェルミ  
エネルギー

$E_F$



フェルミ波長:  $\lambda_F = \frac{2L}{N/2} = \frac{4L}{N} = \frac{4}{n}$

$n$ : 単位長さあたりの電子の個数

フェルミエネルギー:

$$E_F = \frac{P^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda_F^2}$$

$h$ : プランク定数  
(量子論の基礎定数)

$m$ : 電子の質量

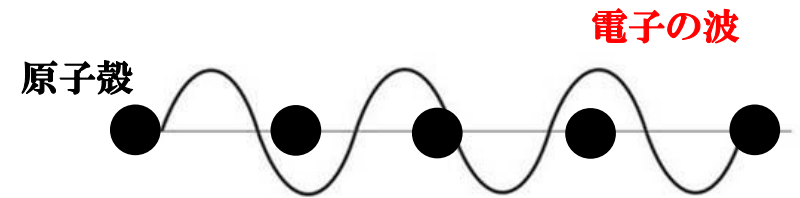
～数十万ケルビン

フェルミ速度:

$$v_F = \frac{P}{m} \sim 10^6 \text{ m/s} \sim c/100$$

中性子星においても  
成り立つ法則

# 金属中の自由電子のイメージ



$\lambda_F = 2a$  (ブラッグ条件) 以外の波長の電子は結晶をほぼ自由に進むことが出来るが、原子の熱振動や金属中の不純物/欠損のため散乱される。散乱の後、方向を変え、長時間で平均すると電子は動いていない。

衝突なしに進める電子の距離:  $l \sim 1 \mu\text{m}$  ( $\sim$  格子間隔の $10^4$ 倍)

衝突の頻度:  $l = v_F \tau$   $1 / \tau \sim 10^{12}$  回/秒

金属中では、たくさんの電子が高速に動き、頻繁に原子殻(正イオン)と衝突を繰り返し方向を変えているので、全く進んでいない。

例えるならば...



多様な人々  
なかなか思った方  
に進めない

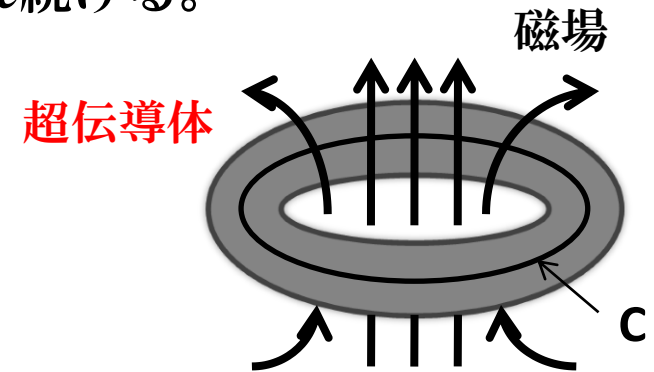
インドの市場の様子

# 超伝導状態では

電気抵抗ゼロ ⇒ 電子は原子殻との衝突なしに流れている。

超伝導体でリングを作ると電気は永久に流れ続ける。

超伝導体では電子は安定な波の状態を  
とり流れ続けている



例えるならば...



行進は一定速度。

区別がつかない状態。

⇒ ボーズ粒子の状態！？

(電子はフェルミ粒子であるはず！！)

北朝鮮の軍事パレードの様子

# 超伝導とは？ なぜ超伝導が起こるのか？

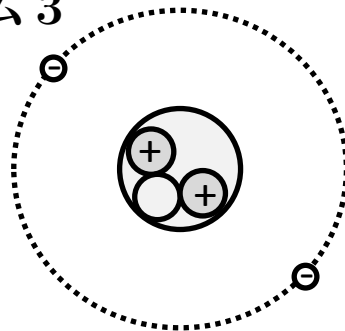
## 大切なコンセプト

1. フェルミ粒子が偶数個集まるとボーズ粒子となる。

(例) ヘリウム3  ${}^3\text{He}$  = 陽子2ヶ + 中性子1ヶ + 電子2ヶ: フェルミ粒子

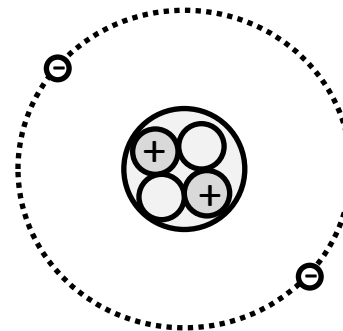
ヘリウム4  ${}^4\text{He}$  = 陽子2ヶ + 中性子2ヶ + 電子2ヶ: ボース粒子

ヘリウム3



フェルミ粒子

ヘリウム4



ボース粒子

## 超伝導では

フェルミ粒子である電子二個が結合する (ペアーを組む) とボーズ粒子の性質を示す。

電子はペアーを作ることによって、同一の波動状態を取ることができるようになる

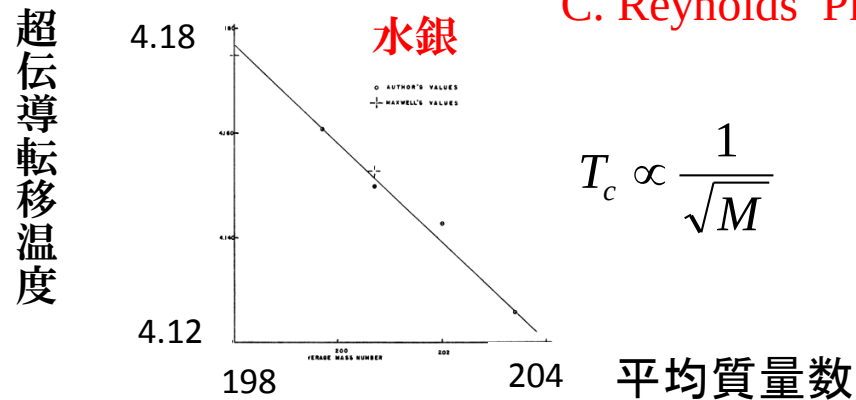
# 超伝導とは？ なぜ超伝導が起こるのか？

## 大切なコンセプト

### 2. 二つの電子を結びつける (引力) 相互作用が存在する

電子間の強い反発 (クーロン力) に打ち勝ってペアを作る。  
ペアを作る相互作用は？

### 重要な実験結果



E. Maxwell Phys. Rev. 78, 477 (1950)

C. Reynolds Phys. Rev. 78, 487 (1950)

$$T_c \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$$

ちなみにばねの運動では

$$f \propto \sqrt{\frac{k}{M}}$$

原子核の質量 ( $M$ ) と超伝導転移温度 ( $T_c$ ) に相関が見られる。  
水銀には原子核の質量の異なる同位体が存在し、同位体で  
超伝導転移温度が異なる

超伝導には格子系も関係している

# 超伝導の理解： BCS理論



J. Bardeen L. N. Cooper J. R. Schrieffer

1957年に出された理論  
イリノイ大学理論物理研究室の3名  
1971年ノーベル賞

## ① クーパー対を形成 Wikipediaより

電子は様々な方向に様々な速さで運動(無秩序)

運動量 $k$ , スピン $\uparrow$



スピンは電子の自転に  
相当するような量

運動量 $-k$ , スピン $\downarrow$

対を組む



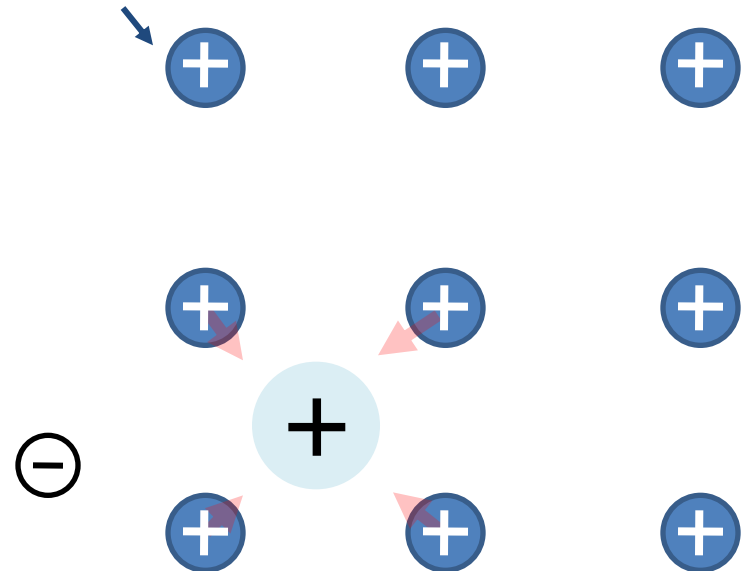
どの対も 運動量ゼロ、  
合成スピンゼロ

秩序化した新たな量子状態

## ② 引力の起源

(格子振動を介した電子間引力)

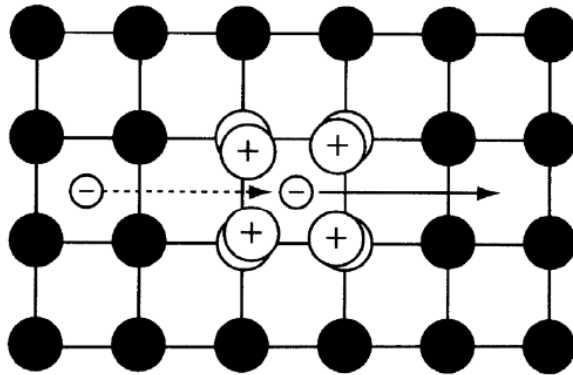
格子(プラスの電荷)



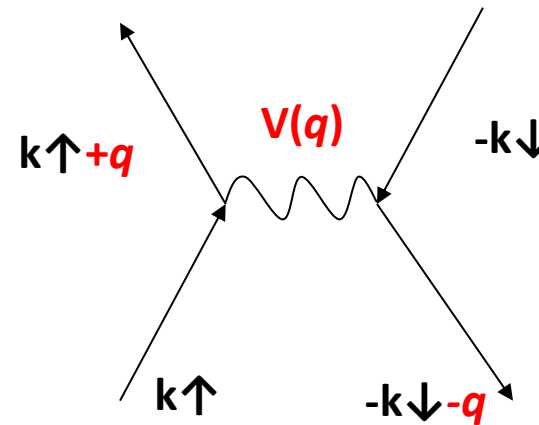


# BCS理論の考え

## 2電子間に働く引力の概念図



2電子  $|k \uparrow, -k \downarrow\rangle$  間の引力



## ・超伝導転移温度 $T_c$ の表式

$$k_B T_c = 1.14 \hbar \omega \exp \left[ -\frac{1}{N(E_F) V} \right]$$

$\omega$ : 格子振動の周波数     $N(E_F)$ : フェルミエネルギーでの状態密度

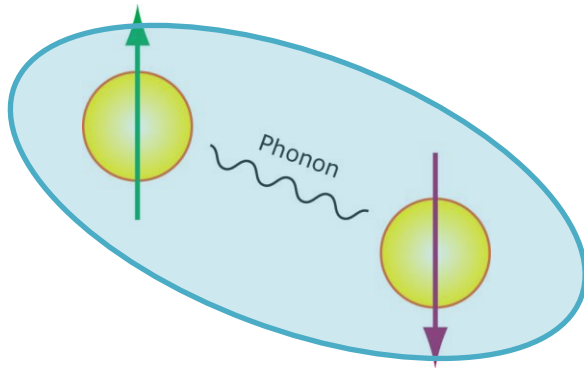
$V$ : 電子間の引力相互作用

同位体効果の実験結果:  $T_c M^{1/2} = \text{一定}$

$M$ : 同位体の質量     $\omega \propto M^{-1/2}$

それまで報告のあったほぼすべての実験結果の説明に成功!!

# BCS理論で説明される超伝導：従来の超伝導



反対向きのスピンを持った電子が対を作っている **合成スピン $S=0$**

電子対は、量子的な格子振動（フォノン）を引力にして作られている。

電子対関数のエネルギーは最も低い状態

## 従来の超伝導の特徴

熱エネルギーで引き起こされる乱雑な格子振動により超伝導は高温では起こらない

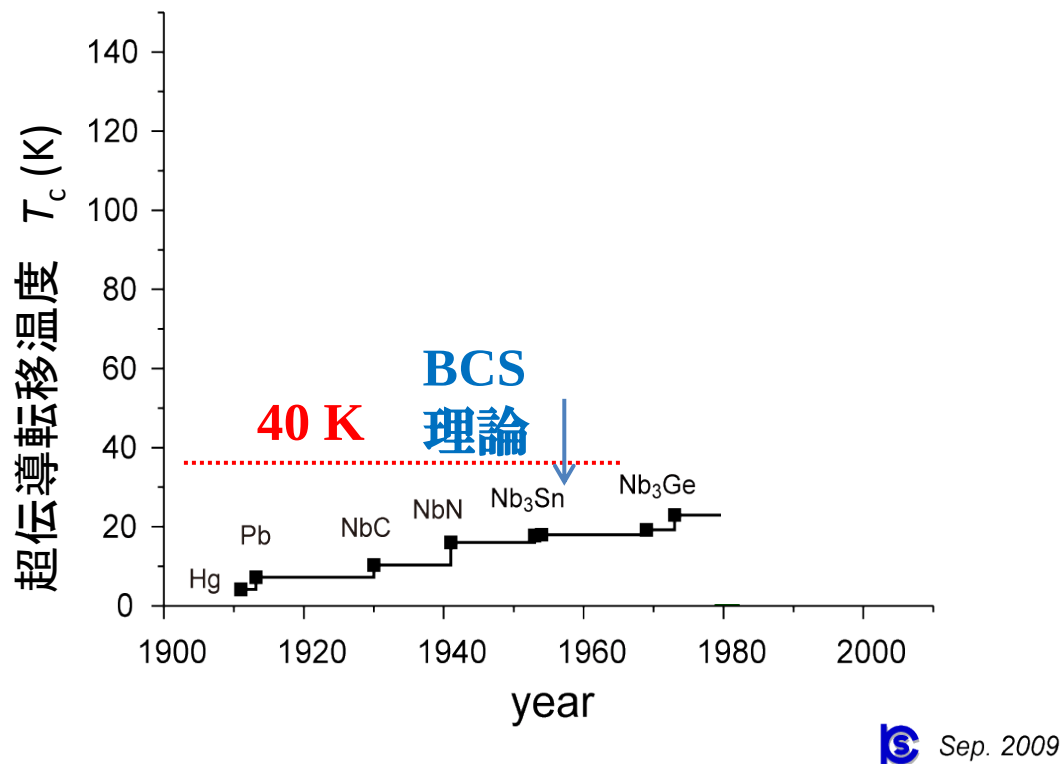
**BCS理論 「40Kを超える超伝導はおこらない」**

超伝導は磁場や、物質の磁性に対し壊される

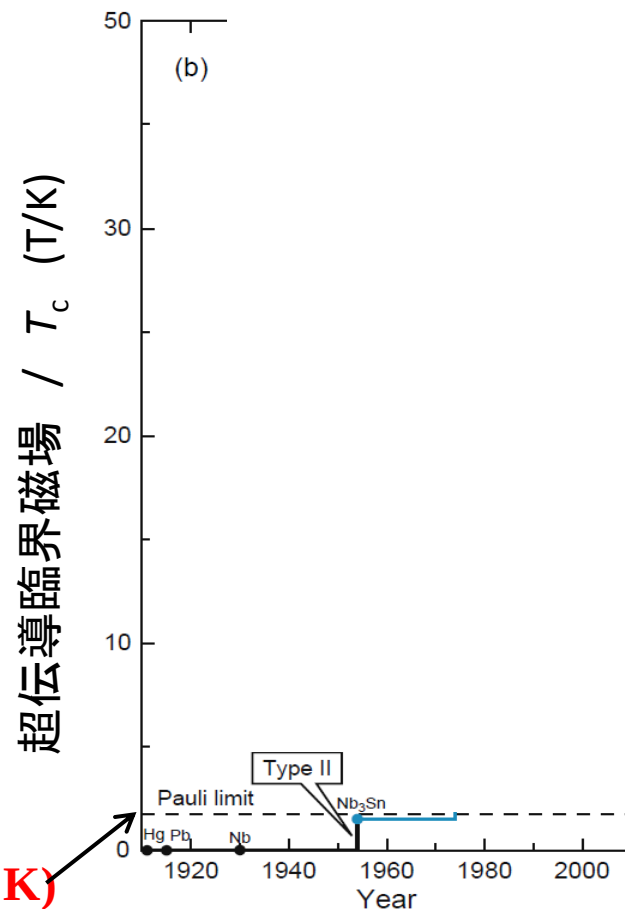
**臨界磁場  $H_{c2} = 1.84 T_c$  (Tesla/ K)**

# 超伝導転移温度と超伝導臨界磁場の歴史

## 超伝導転移温度



## 超伝導臨界磁場



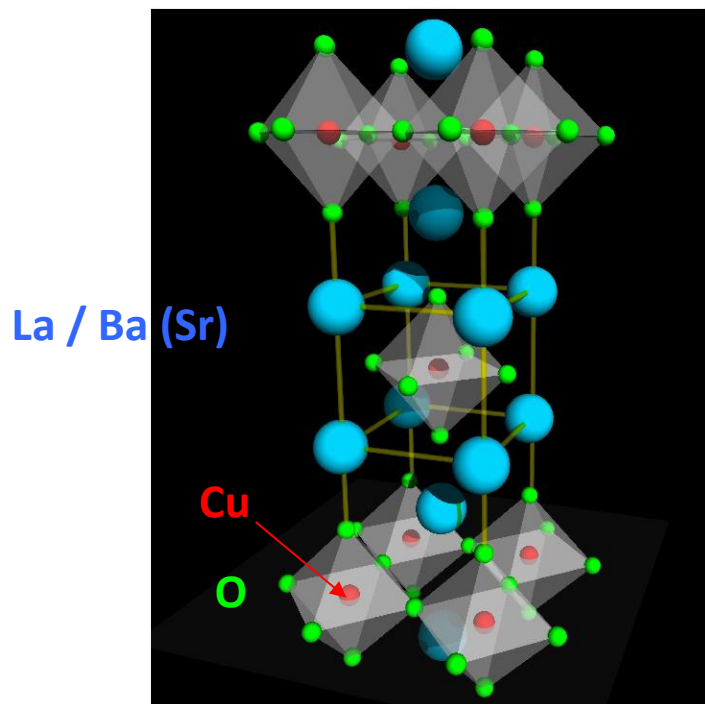
Aoki et al, arXiv:1204.5128

最近ではBCS理論の枠を超えた、新しい超伝導体が数々見つかってきている。

# 非従来型超伝導体の出現

## 1. 銅酸化物高温超伝導体

1986年4月 J.G. BednorzとK. A. Müllerは  
銅酸化物LaBaCuOにおいて超伝導を発見



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

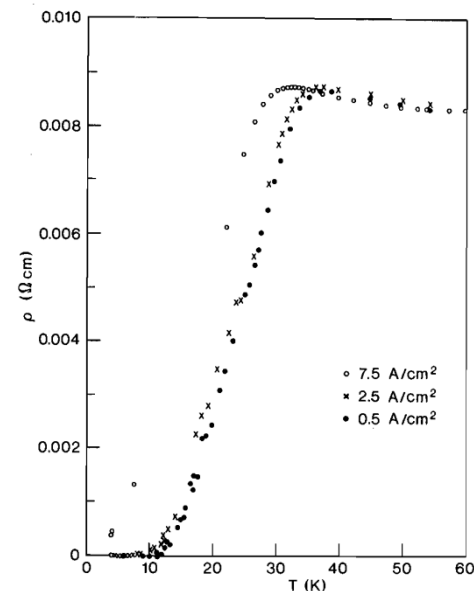


K. A. Müller

J. G. Bednorz

Wikipediaより

酸化物超伝導の  
最初の報告

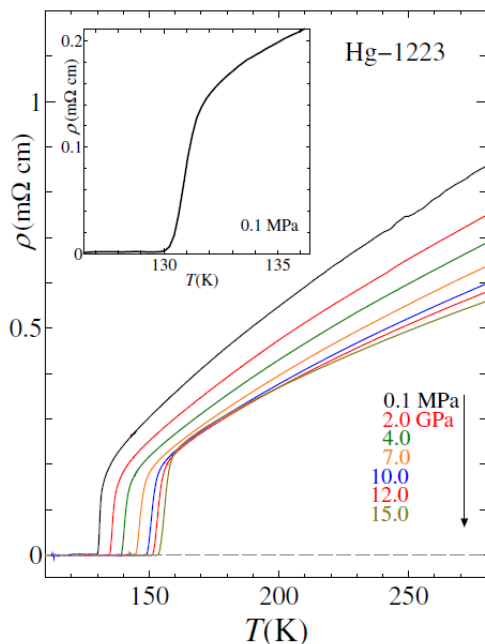
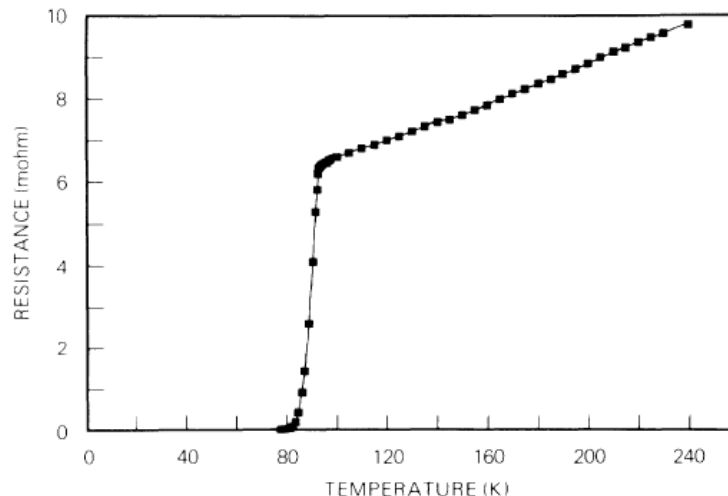


J. G. Bednorz and K. A. Müller;  
Z. Physik B **64**, 189 (1986)

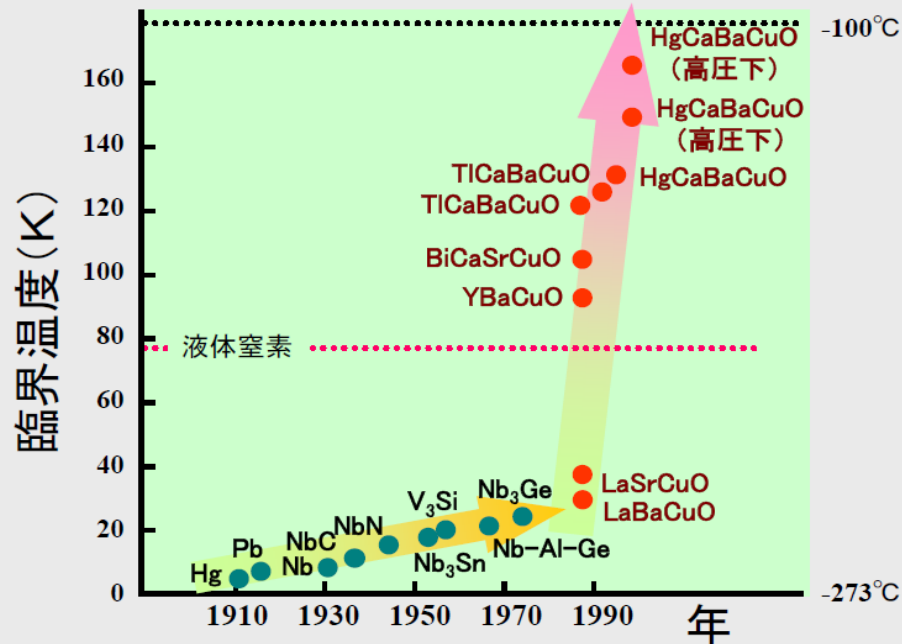
# 銅酸化物超伝導体の転移温度の上昇

1987年2月 93 K 超伝導Y-Ba-Cu-O  
の発見

M. K. Wu *et al.*  
Phys. Rev. Lett.  
58, 908 (1987)



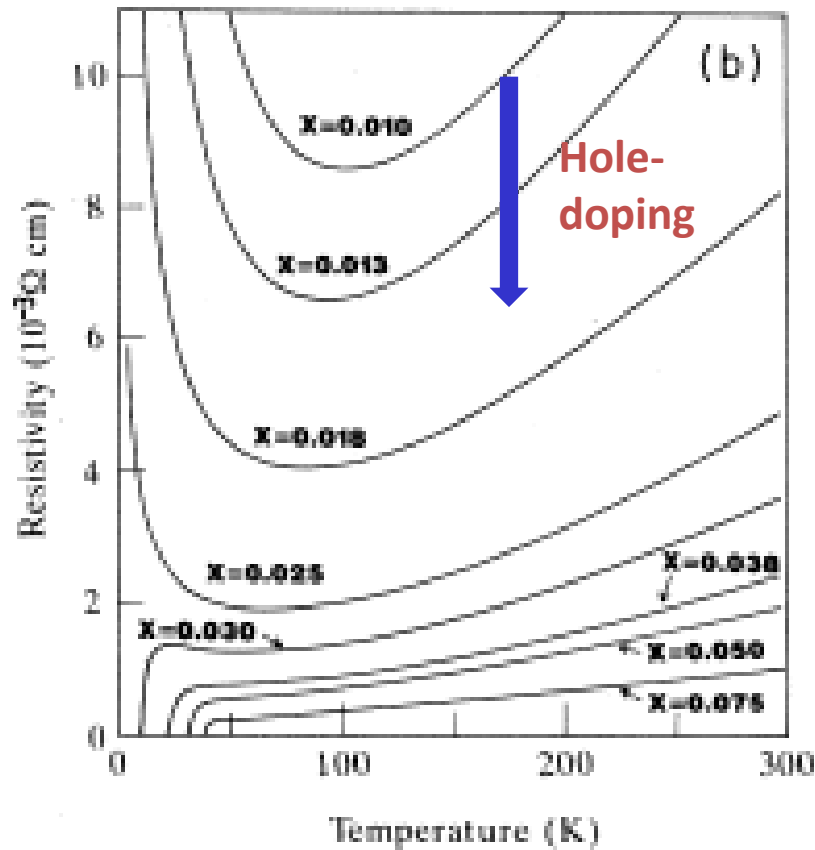
N. Takeshita *et al.*  
J. Phys. Soc. Jpn. 82, 023711 (2013)



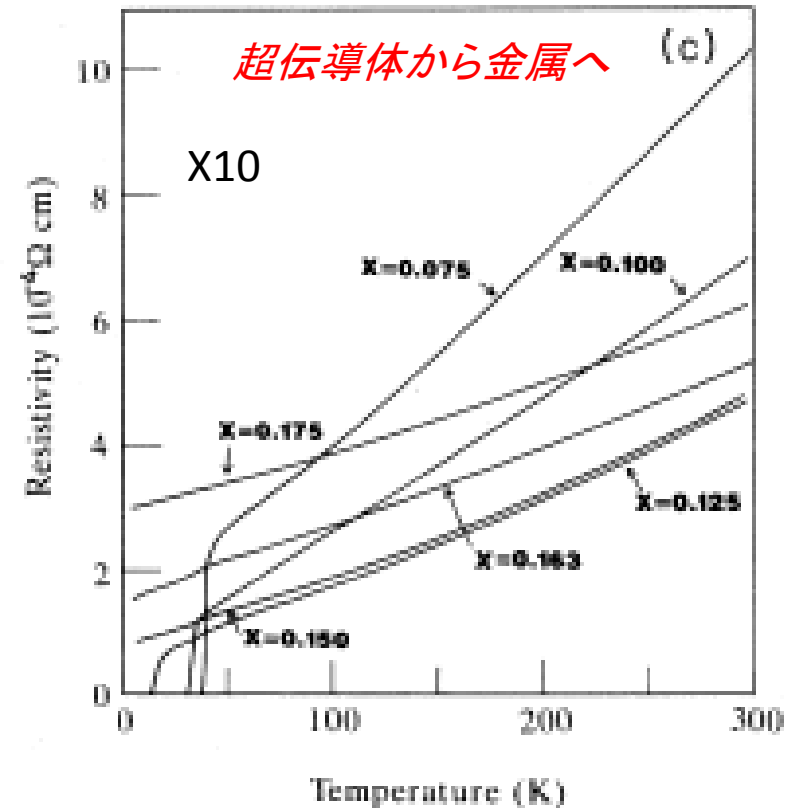
# 高温超伝導体 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4$ の電気抵抗

母物質  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  : Mott絶縁体

低ドーピング領域



高ドーピング領域



キャリアー (ホール、電子)ドーピングにより、反強磁性絶縁体から、超伝導、通常金属状態に変化する。

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



# 銅酸化物超伝導体の母物質

母物質:  $\text{La}^{3+}_2\text{Cu}^{2+}\text{O}^{2-}_4$   
 $\text{Nd}^{3+}_2\text{Cu}^{2+}\text{O}^{2-}_4 : \text{Cu}^{2+} (3d^9)$

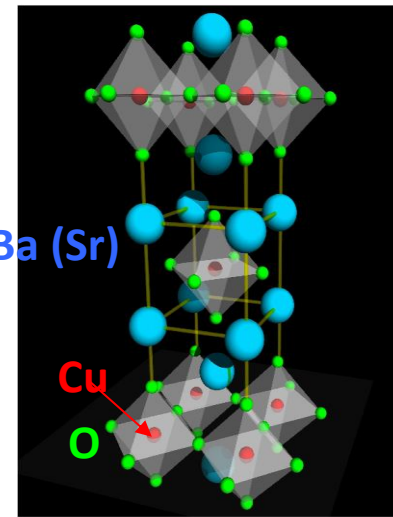
cf. Cu metal:  $(3d^{10}) (4s^1)$  自由電子  
 $\text{Cu}_2\text{O} : \text{Cu}^{1+} (3d^{10})$  バンド絶縁体  
 $\text{CuO} : \text{Cu}^{2+} (3d^9)$  **モット絶縁体**

**反強磁性 (磁石にくっつかない)**



N.F.モット

La / Ba (Sr)



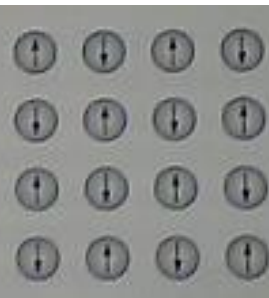
## バンド絶縁体とモット絶縁体の違い

バンド絶縁体



バンドが満たされる

モット絶縁体

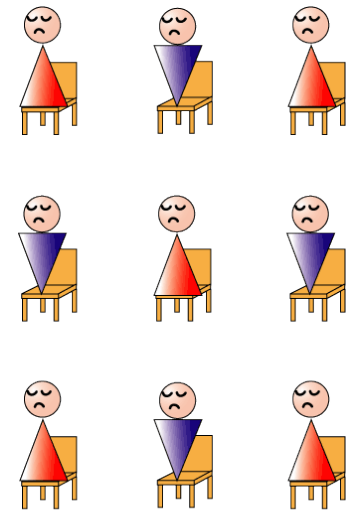


$U > t$   
のため電子  
が局在

s軌道の電子は、動きまわる性質が強い  
d軌道の電子は、**局在の性質が強い**

**モット絶縁体のイメージ**

電子スピン  
反平行



**島根大武藤准教授  
のHPより**

小さい椅子：自由に動けない

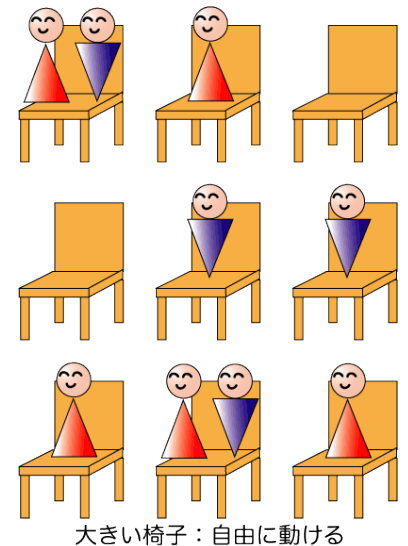
# 銅酸化物高温超伝導体の物理

超伝導はホールドーピング (電子を抜く) と出現する

ホールドーピング系 :  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

電子ドーピング系 :  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$

電子に動けるイスを与える  
電子間の反発も減る



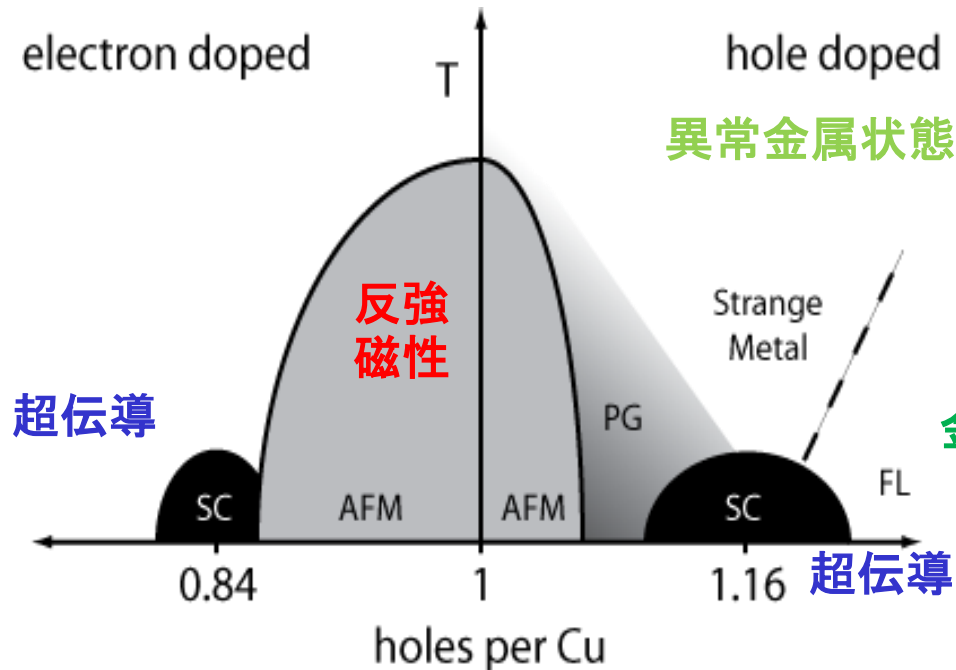
銅酸化物の金属状態

銅酸化物超伝導体の  
相図 (概念図)

磁性体が超伝導体に!!

金属状態

超伝導



金属状態

# 非従来型超伝導体の出現

## 2. 重い電子系物質の超伝導

「重い電子?!」 とは、新種の素粒子??

ランタノイド族やアクチノイド族の元素 ( $f$  軌道を持つ元素) を含む化合物の中には、低温の金属状態で通常金属の100倍～数1000倍の有効質量を持つ化合物も存在する

$\text{CeCu}_2\text{Si}_2$   $m^* \sim 800$ 倍

$\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$   $m^* \sim 8000$ 倍

$\text{UPt}_3$   $m^* \sim 350$ 倍      の大きな有効質量を持つ

電子の有効質量とは

結晶内での電子の動きやすさで定義される。

$f$  軌道の電子は、

- ・ 室温では原子サイトにとどまり磁石の性質を示す。
- ・ 低温になると、回りの電子に誘われて自由電子の性質を示す。

例えるならば..



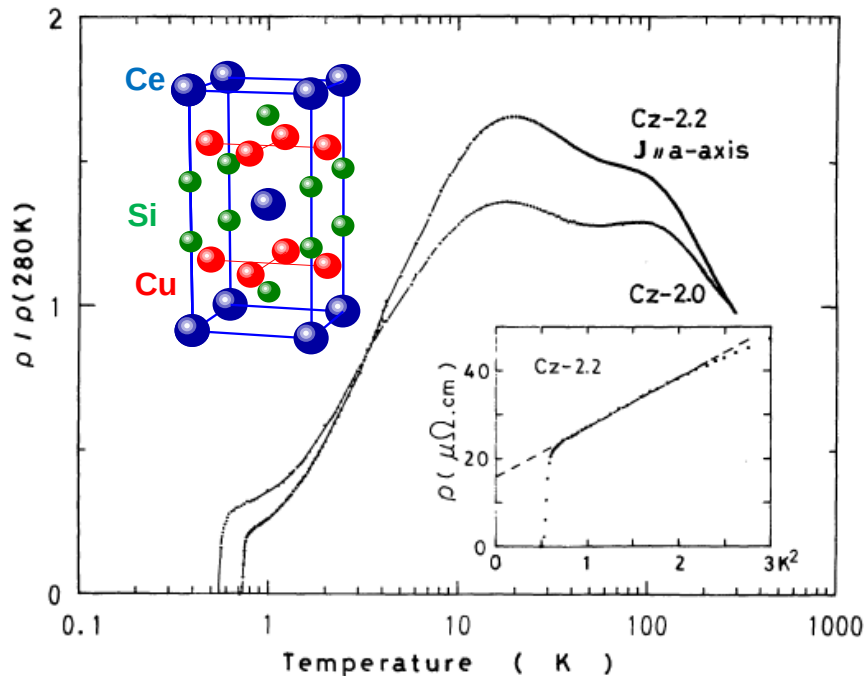
## 2. 重い電子系物質の超伝導 $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$



1979年 F. Steglich  
により発見

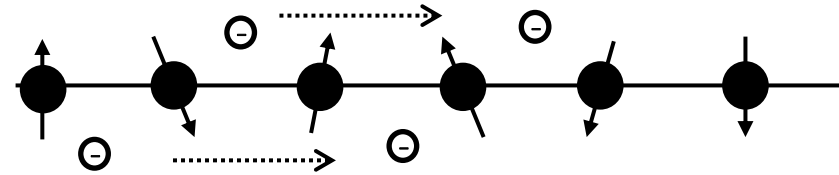
強相関電子系におけ  
る初の超伝導体

$T_c \sim 0.7 \text{ K}$



Y. Onuki J. Phys. Soc. Jpn.  
56, 1454 (1987)

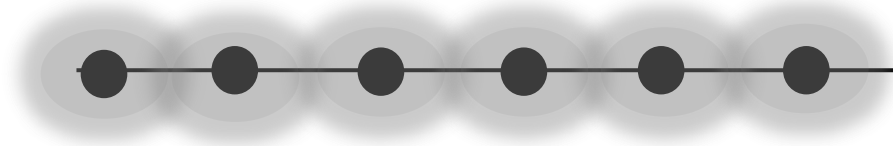
$\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ は、高温超伝導？！



高温



低温

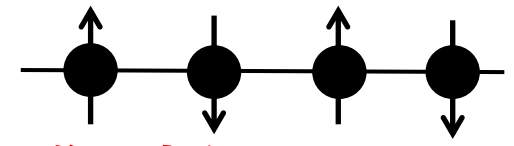


$f$ 電子と自由電子は一緒になって  
重い電子を形成する

$T^* \sim 10 \text{ K}$ 以下で金属的振る舞い  
フェルミ温度は10K程度

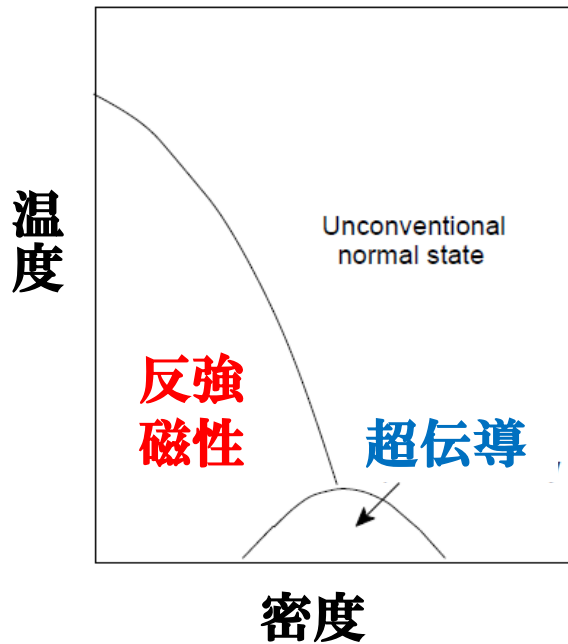
通常超伝導体では  
フェルミ温度、数 $10^5 \text{ K}$ に対し  
超伝導は、数Kで起こっている。

## 2. 重い電子系物質の超伝導の特徴

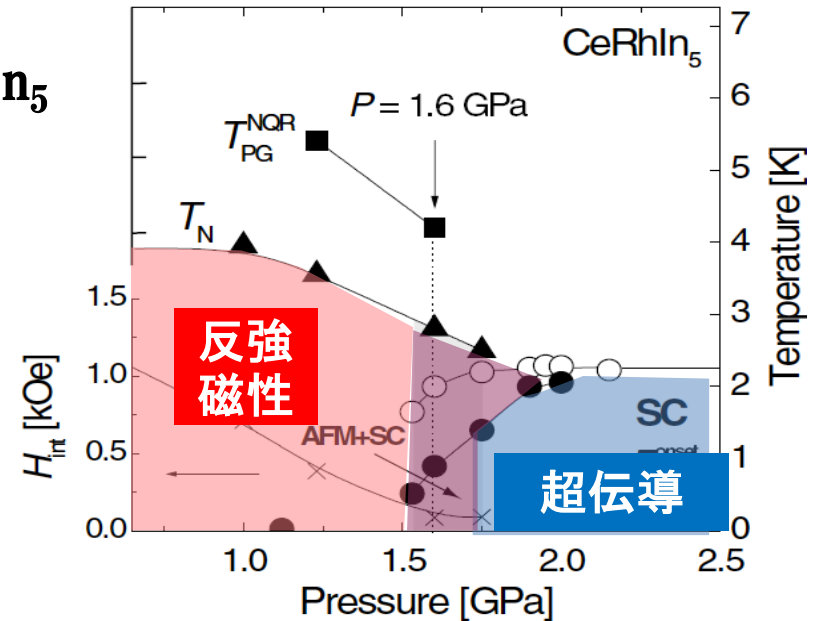


圧力をかけることにより (反強) 磁性状態から超伝導に変化

概念図



CeRhIn<sub>5</sub>



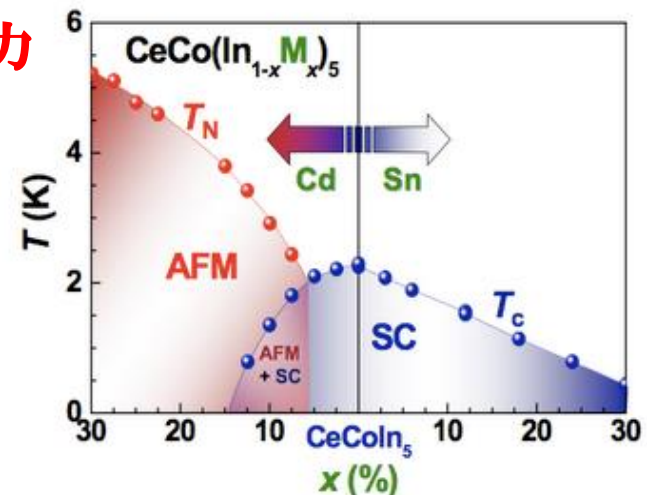
元素置換  
⇒化学圧力

BCS超伝導体は磁性に弱かったはず



BCS超伝導とは質的に異なる超伝導  
が実現している。

その特徴を見てみよう！？

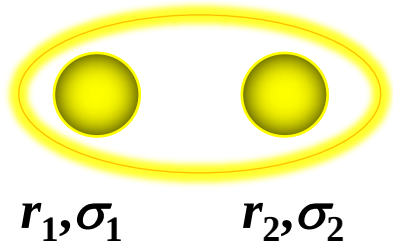


# 多様な超伝導状態

BCS理論では考えられていなかった超伝導状態

超伝導対の波動関数：対にある二電子の性質を表す

$$\Psi(r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2) = \chi(\sigma_1, \sigma_2) \cdot \psi(r_1, r_2)$$



2電子の

スピンの成分

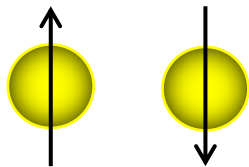
軌道の成分

スピンの状態

相対的な位置  
対の広がり

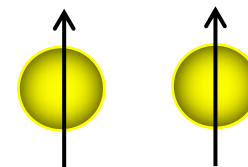
スピンの成分：

$S = 0$  スピン一重項



$$\chi^{S=0} = (1/\sqrt{2})(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

$S = 1$  スピン三重項



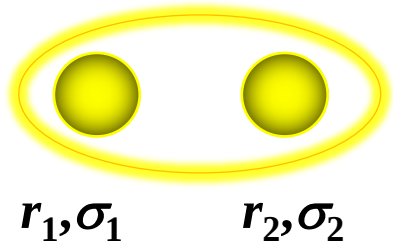
$$\chi^{S=1} = |\uparrow\uparrow\rangle, (1/\sqrt{2})(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), |\downarrow\downarrow\rangle$$

# 多様な超伝導状態

BCS理論では考えられていなかった超伝導状態

超伝導対の波動関数：対にある二電子の性質を表す

$$\Psi(r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2) = \chi(\sigma_1, \sigma_2) \cdot \psi(r_1, r_2)$$



軌道の成分

1つの電子を原点に考え、もう1つの電子の広がりを考えて見る

$r = r_2 - r_1$       2つの電子には引力が働いている

原子内の電子軌道とのアナロジー

超伝導対は、 $s, p, d, \dots$  軌道的な広がりを持つ

⇒  $s$ 波、 $p$ 波、 $d$ 波超伝導

\* BCS理論では最も単純な $s$ 波の超伝導しか考えていなかった



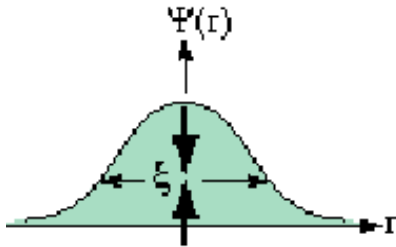
# 多彩な超伝導状態

原点に振幅を持たない

スピン状態 一重項

軌道状態 s 波

スピン状態

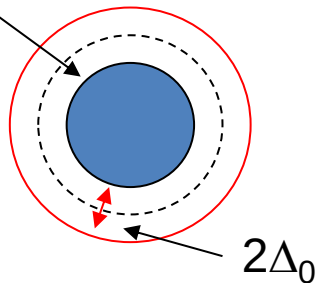


波動関数の広がり



フェルミ面

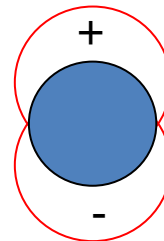
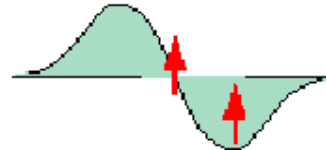
ギャップ関数



今までの超伝導体

三重項

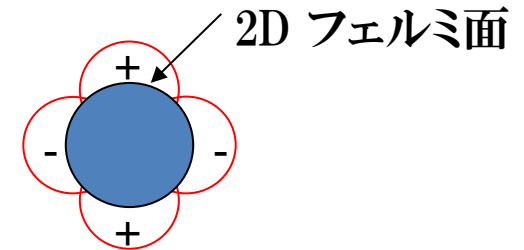
p 波



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

一重項

d 波

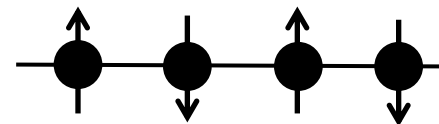


$$\Delta(\phi) = \Delta_0 \sin(2\phi)$$

銅酸化物超伝導体

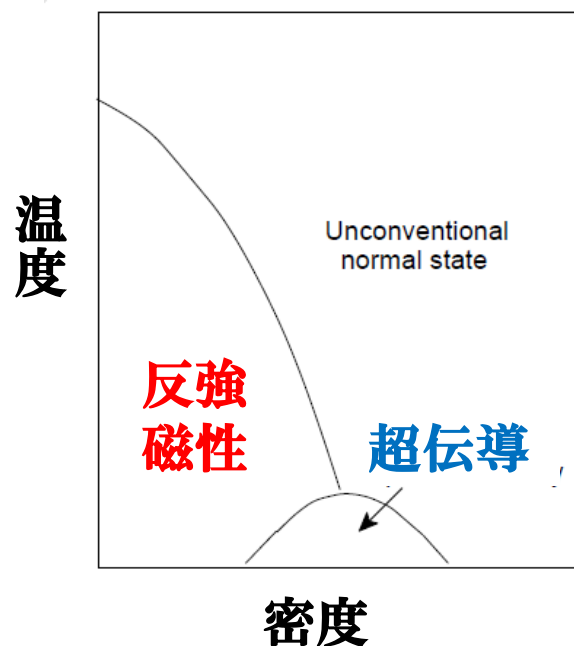
非従来型の超伝導状態

# 引力の相互作用の起源



BCS理論では量子化された格子振動 (フォノン) が引力の起源であった。

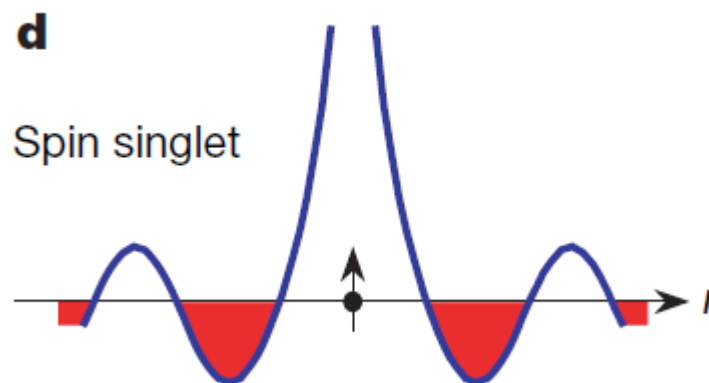
銅酸化物超伝導や重い電子超伝導では反強磁性秩序近傍で超伝導が起こっている。



相転移近傍では秩序に伴う“ゆらぎ”が発達する。

⇒ 反強磁性ゆらぎ (一種のボゾン) を介して電子は対状態をつくる。

守谷、上田、高橋  
D. Pines *et al.*



強相関電子系の超伝導機構は、現在最も研究されているテーマ

# 強相関系の超伝導体

2000年～：多くの強相関系超伝導の発見

# MgB<sub>2</sub> ( $T_c = 39$ K)

青山学院大学  
秋光 純 教授



銭谷、秋光、永松

J. Nagamatsu *et al.*,  
Nature **410**, 63 (2001)

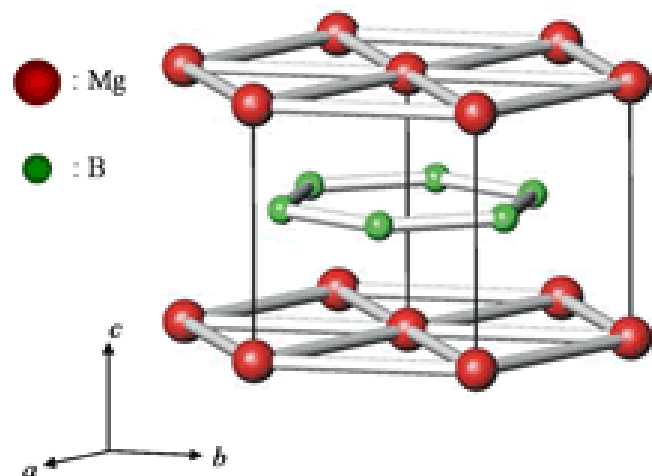


Fig.11 MgB<sub>2</sub>の結晶構造

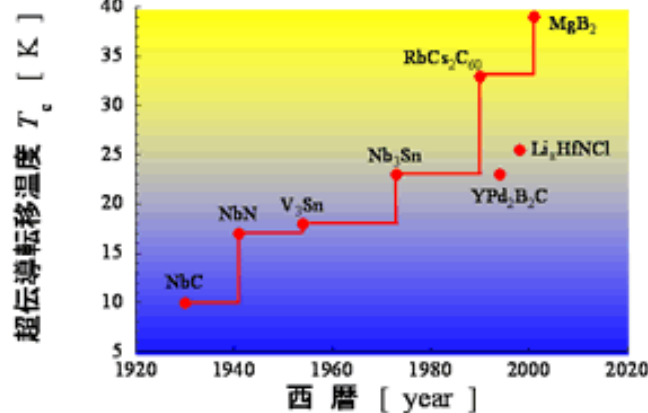


Fig.1 金属間化合物における $T_c$ の推移

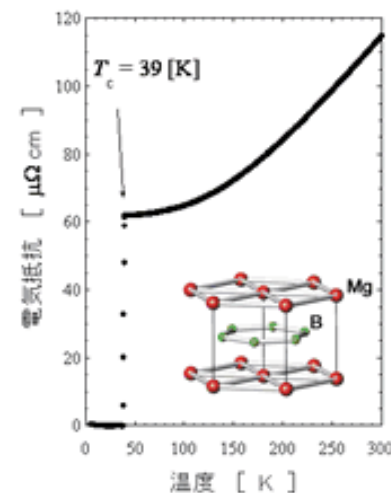
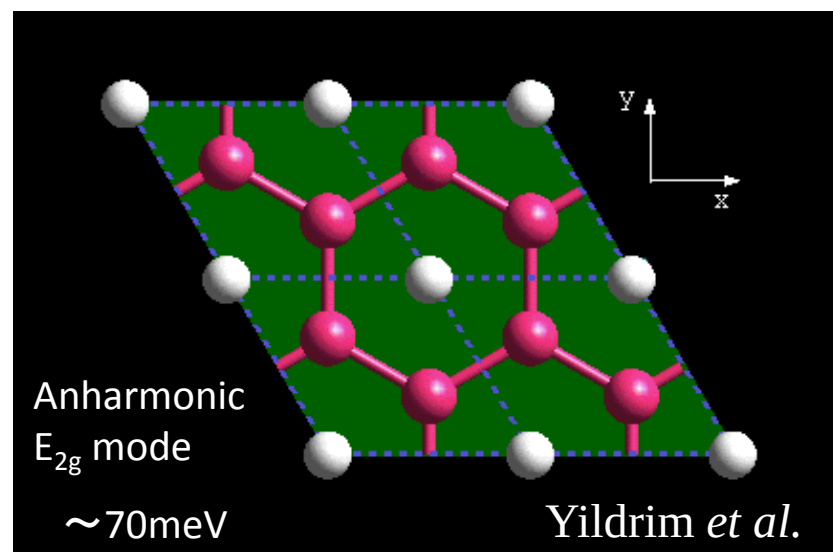


Fig.2 MgB<sub>2</sub>における電気抵抗の温度依存性

実は市販の化学薬品が  
高温超伝導体であった！！

s波超伝導  
格子振動による超伝導  
应用到に適した超伝導体



# 水和物コバルト酸化物の超伝導

2003年に発見

Bilayered Hydrate -  
 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$

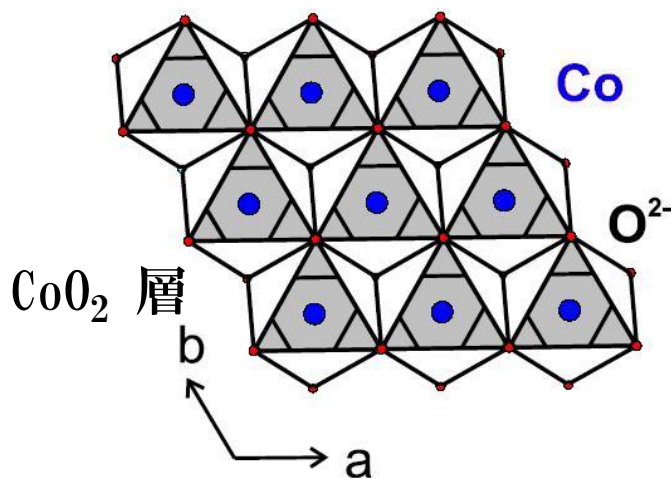
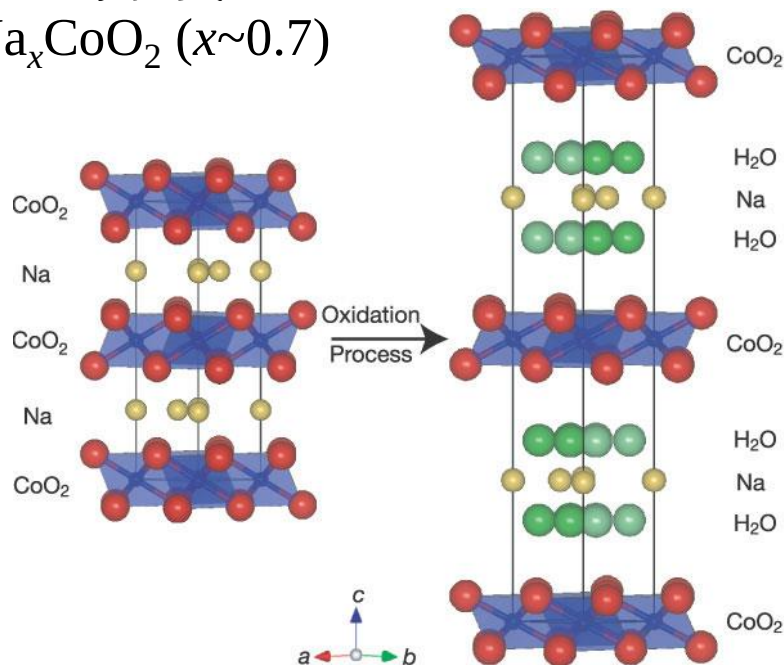


NIMS  
桜井和也  
京大化学  
教室出身

母物質

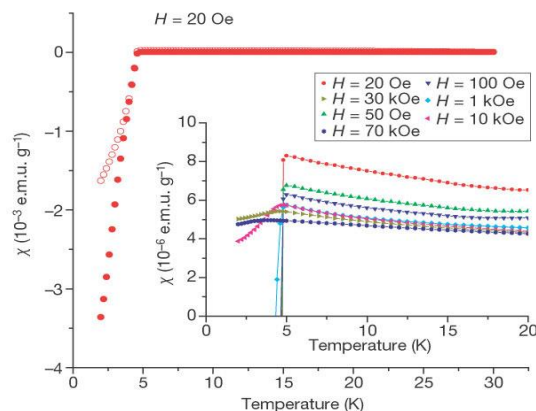
$\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x \sim 0.7$ )

⇒ 2次元層状構造

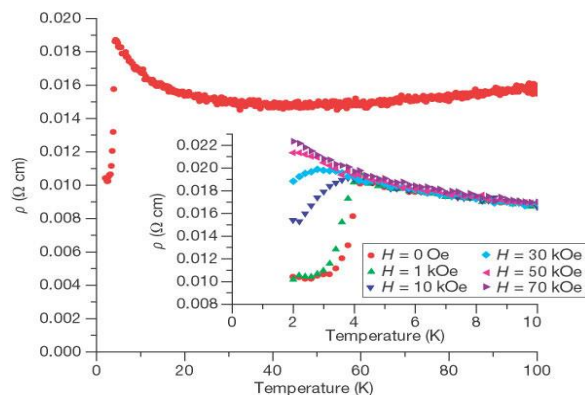


Co イオンは三角格子を形成している

マイスナー信号



電気抵抗



Takada *et al.*  
Nature **422**  
(2003) 53

# ~1985: Ionic Mobility of Li, Na → batteries

## リチウム電池の原理

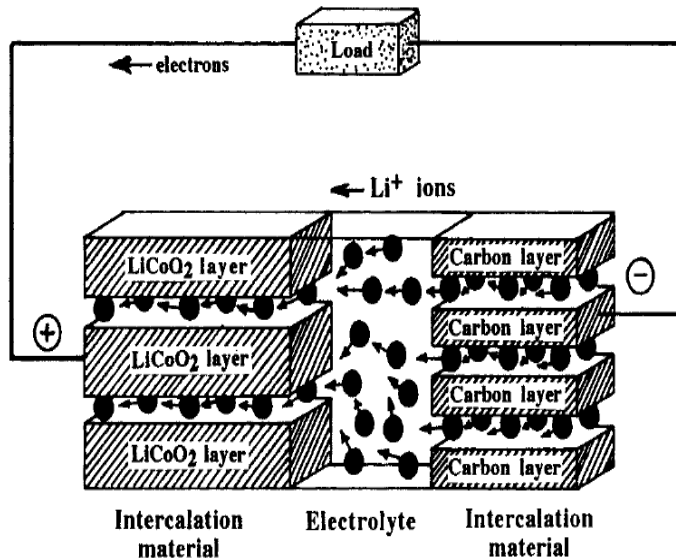
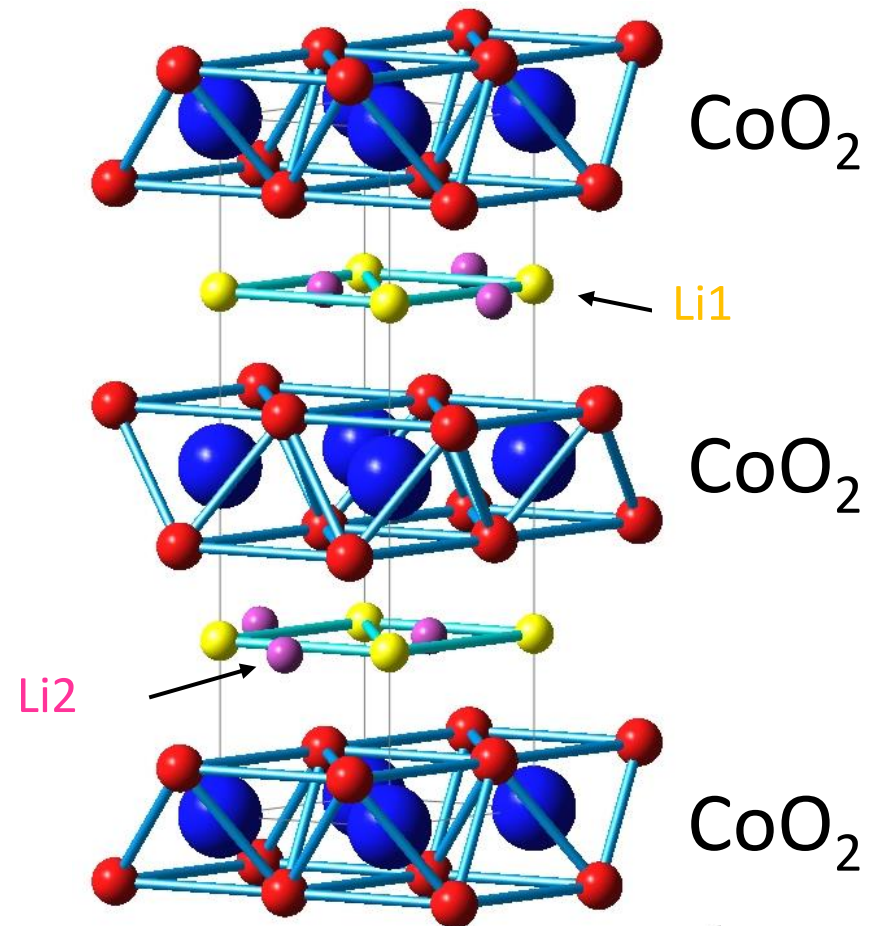
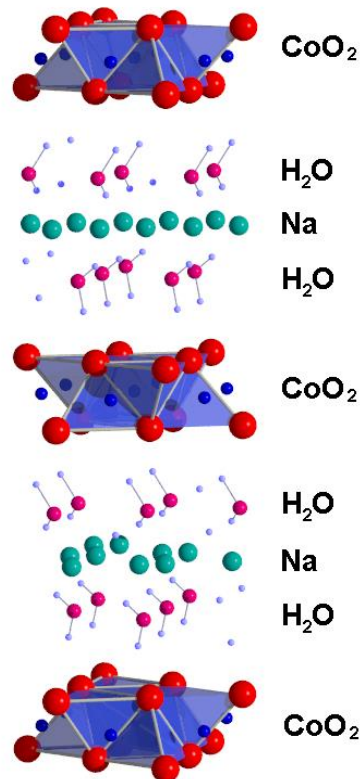
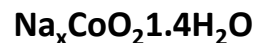
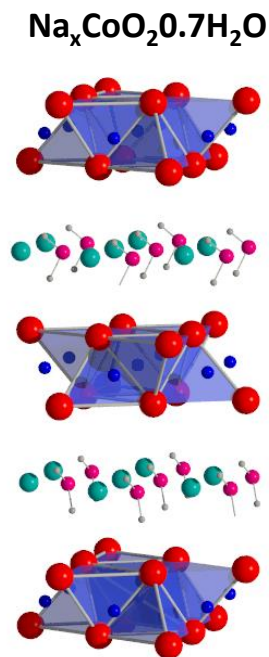
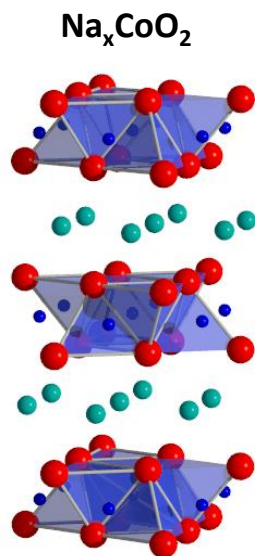


FIGURE 11.11. Schematic representation of a metal-free lithium battery (or rocking-chair battery) during the discharge. The Li<sup>+</sup> ions rock between the two intercalation materials: LiCoO<sub>2</sub> and Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub> electrodes. The immediate advantages expected for such a battery are the high energy density and the safety behavior. (From Julien, C. and Nazri, G.A., *Solid State Batteries: Materials Design and Optimization*, Kluwer, Boston, 1994. With permission.)







Naの濃度の調節と、  
水を挿入するため  
単結晶を水溶液中  
に数時間浸す。

保存も湿度70%の  
環境で放置

**京都の夏の環境が  
ベスト!**

非超伝導

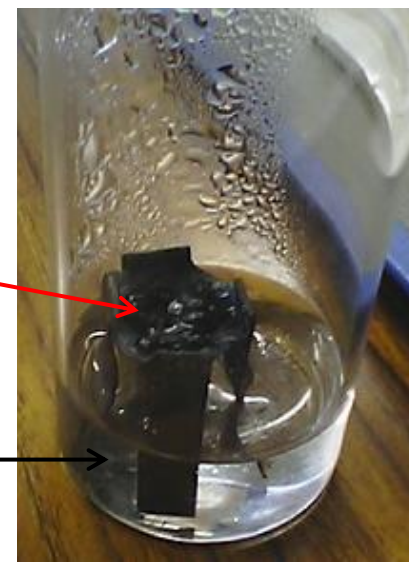
超伝導

$\text{Na}_x\text{CoO}_2$ の単結晶



試料

お湯





### 3. 鉄系高温超伝導体

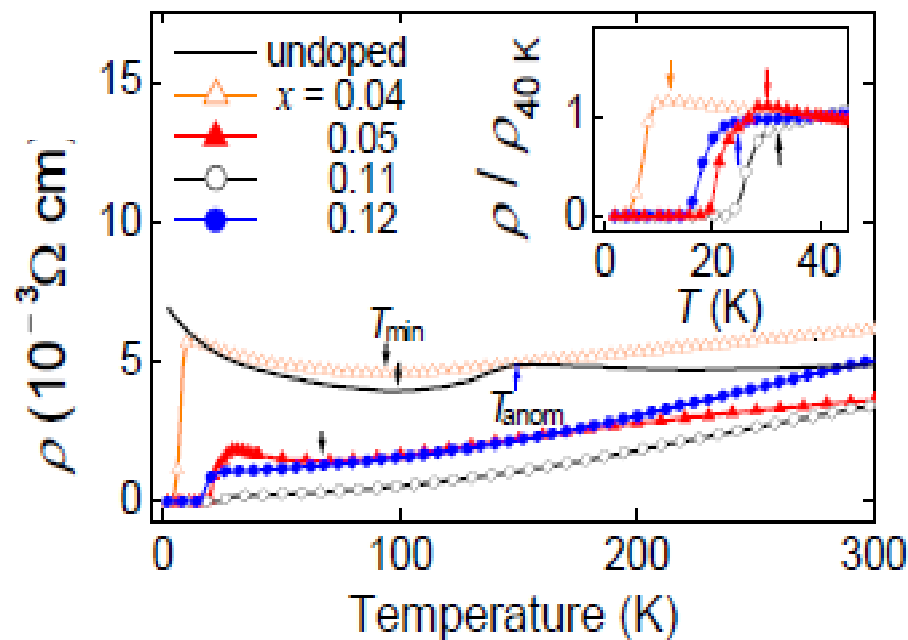
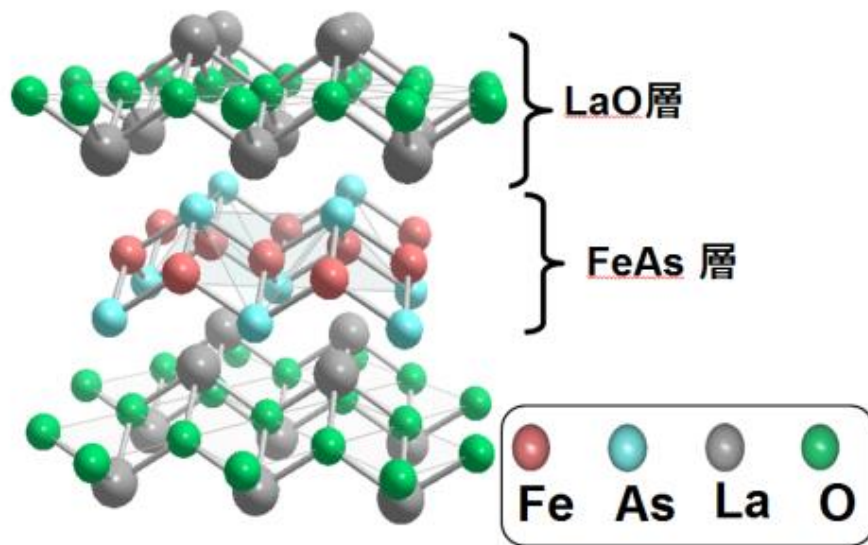


Iron-Based Layered Superconductor  $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$  ( $x = 0.05-0.12$ )  
with  $T_c = 26$  K

Yoichi Kamihara,<sup>\*,†</sup> Takumi Watanabe,<sup>‡</sup> Masahiro Hirano,<sup>†,§</sup> and Hideo Hosono<sup>†,‡,§</sup>

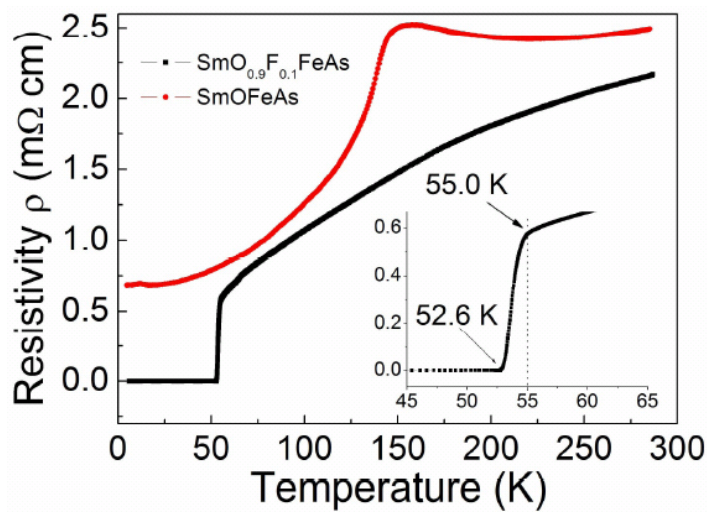
Y. Kamihara *et al*, Journal of American Chemical Society, 130, 3296 (2008).

細野秀雄教授 神原陽一氏  
東工大

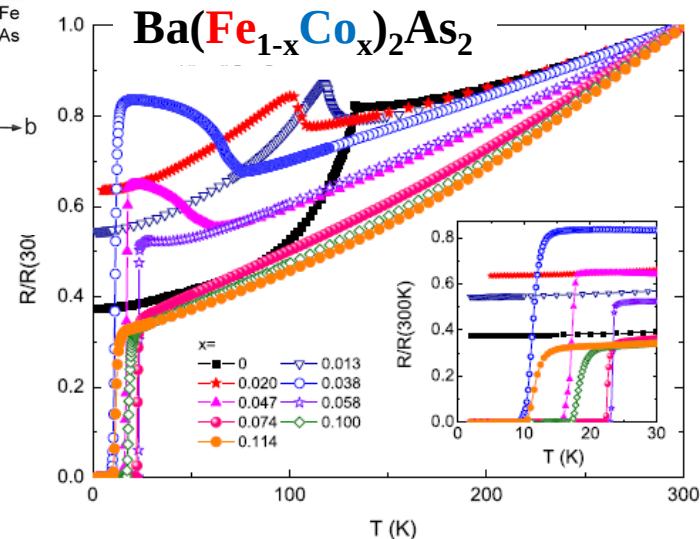
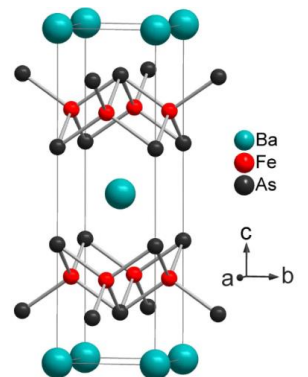


- 日本発の超伝導体
- 磁性を示す傾向にある**Fe**が超伝導に重要な役割をしている。

# 鉄系高温超伝導体



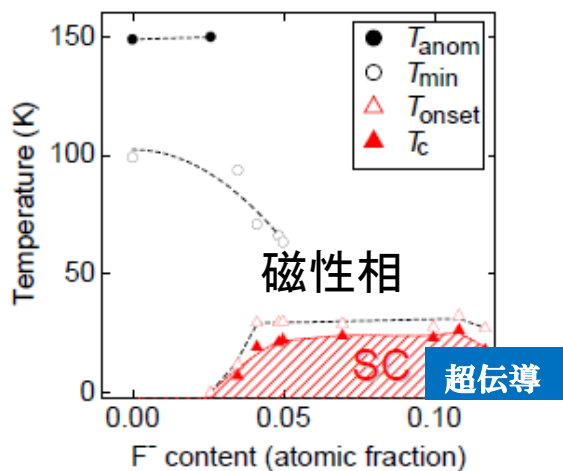
Z. A. Ren *et al.*, Chin. Phys. Lett, **25**, 2215 (2008).



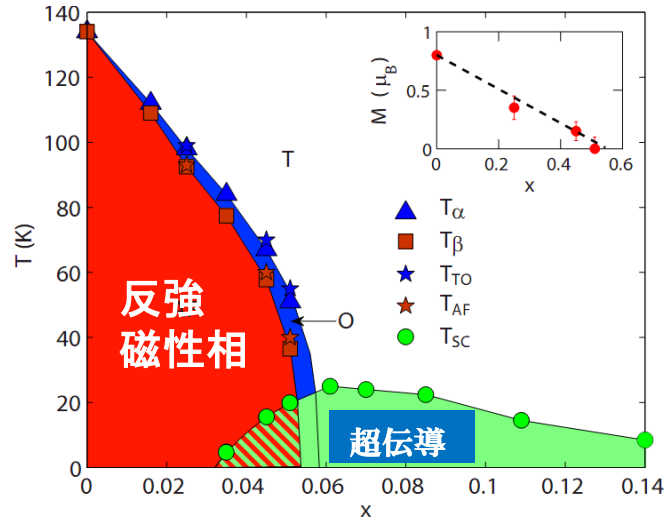
N. Ni *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 214515 ('08)



反強磁性近傍の  
超伝導

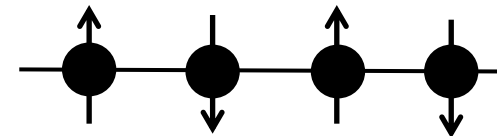


Y. Kamihara *et al.*

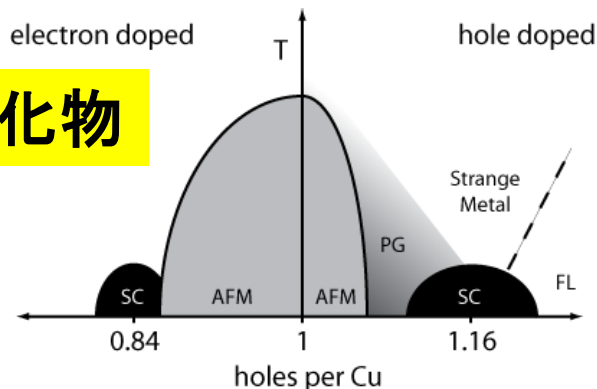


C. Lester *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 144523 ('09)

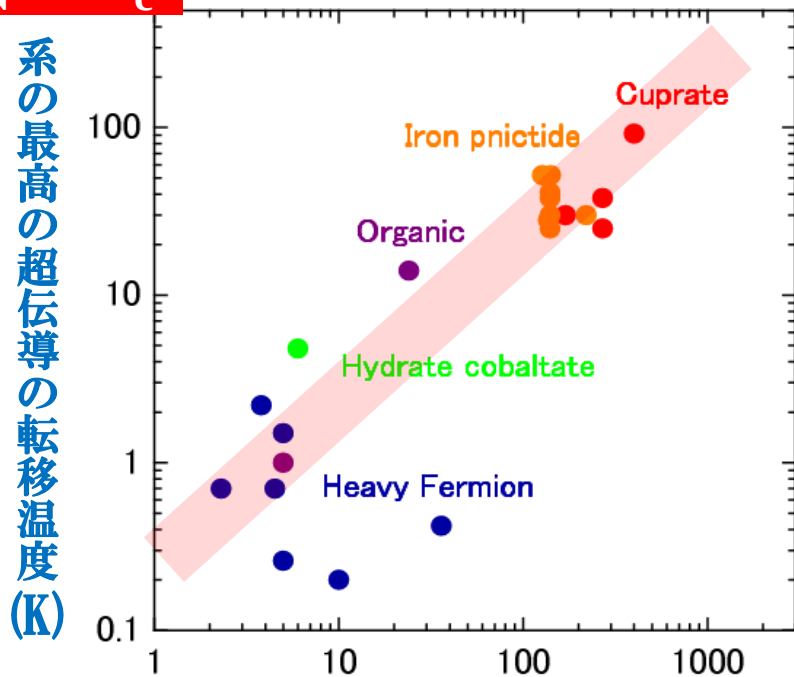
# 超伝導と反強磁性の関係



銅酸化物

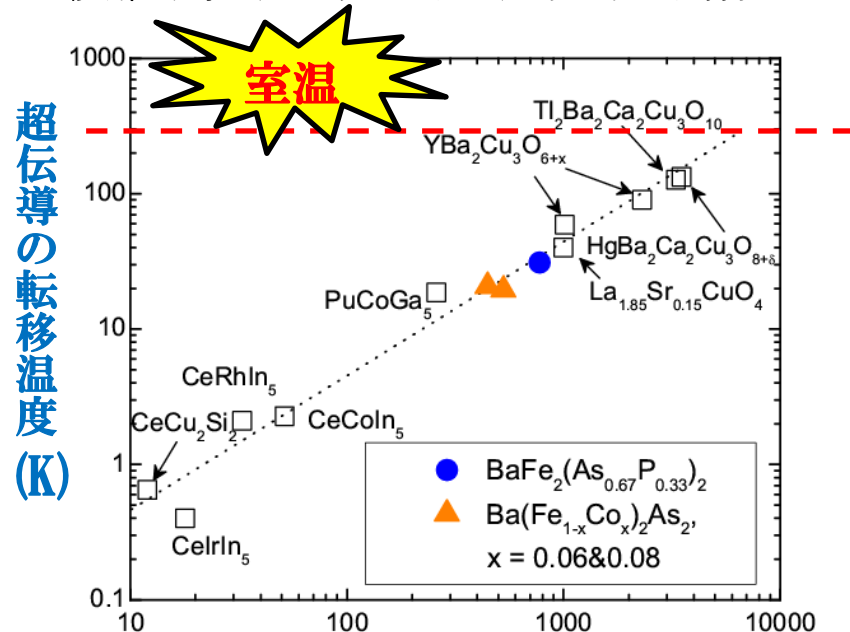


$T_N$  &  $T_c$

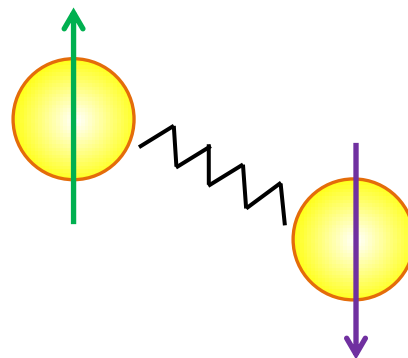


母物質の反強磁性転移温度 (K)

反強磁性磁気ゆらぎと超伝導の関係

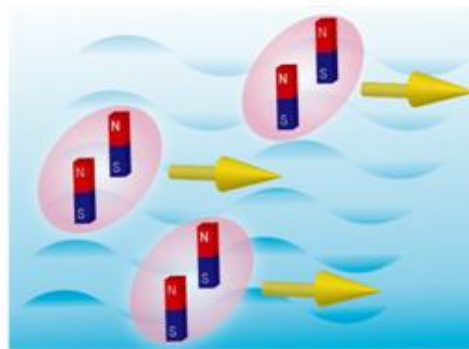
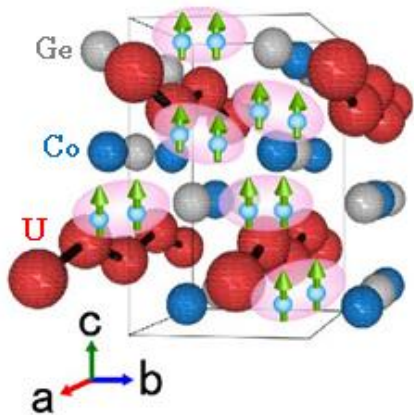


磁気ゆらぎのエネルギー (K)



磁気ゆらぎによる超伝導！？

# 強磁性超伝導体 UCoGeの研究



S=1のスピントリプル超伝導

2000年  
強磁性UGe<sub>2</sub>における超伝導の発見  
UCoGeの発見 2008年

ウラン：唯一強磁性と超伝導を示す元素

京都大学

2012年2月京大HP

京都新聞 H240207 3面

**磁石なのに超伝導**

京大グループが原理説明

通常はあり得ない磁石でありながら超伝導状態になるメカニズムを、京都大学理学研究所の石田憲二教授や藤本聡准教授、大学院生の服部泰佑さんたちのグループが解明した。新たな超伝導物質の開発につながる成果で、米科学誌「フィジカル・レビュー・レターズ」で7日発表した。

超伝導は、磁場を内部に入れないなど磁石とは異なる性質があるが、2007年に磁石でありながら極低温で超伝導状態になるウラン化合物が発見され、そのメカニズムが注目されていた。

石田教授は「ウラン化合物以外にも磁石でありながら超伝導状態になる可能性があり、新たな超伝導物質を探す指針になる」と話している。（松尾浩恵）

実用性高い物質探し手掛かり

| イベントカレンダー | 刊行物・資料請求 | お問合せ | アクセス・マップ | サイトマップ | リンク |
|-----------|----------|------|----------|--------|-----|
|-----------|----------|------|----------|--------|-----|

現在の場所: [ホーム](#) > [研究](#) >> お知らせ

**ホーム**

**\* 概要**

● 教育

◆ 研究

研究支援体制

白眉プロジェクト

若手研究者支援

女性研究者支援

シニア・コア研究者支援

研究成果

研究最前線からのメッセージ

磁石でありながら超伝導にもなる物質の超伝導発現の新しい仕組みを解明 - 磁石が生み出す超伝導 -

2012年2月7日

服部泰佑 理学研究科物理学・宇宙物理学専攻大学院生、石田憲二 同教授、多田靖啓 元同大学院生（現 物性研究所助教）、藤本聡 同准教授らの研究グループは、佐藤憲昭 名古屋大学理学研究科教授、佐藤伊佐務 東北大学金属材料研究所准教授らのグループと共同で、磁石であると同時に超伝導にもなる珍しいウラン化合物が、磁石の性質を利用して超伝導になっていることを明らかにしました。これは今まで知られている超伝導の発現の仕組みとは全く異なる新しいものであり、磁場に対して頑丈なより実用的な超伝導物質を探索する上で重要な指針を与えるものです。さらにこの物質では、「小さな磁石」の集まりが「磁石」の向きを揃えながら超伝導状態になっており、磁石の性質を持つ超「磁石」伝導とも言える新しい量子状態であることが明らかになりました。

本研究成果は、米科学誌「Physical Review Letters」に2012年2月6日掲載予定です。本論文はEditors' suggestion（注目論文）に選定されました。

左から藤本准教授、服部氏、石田教授

[http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/news\\_data/h/h1/news6/2011/120207\\_1.htm](http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/news_data/h/h1/news6/2011/120207_1.htm)

# まとめ

**超伝導、我々が目にすることが出来る量子現象  
その理解には、原子や電子が従う法則 (量子力学) が不可欠**

フェルミオンである2つの電子に引力が働き  
ボーズ粒子の性質を持った超伝導対状態を形成する

すべての超伝導対は基底状態の波の状態を取り  
流れ続ける

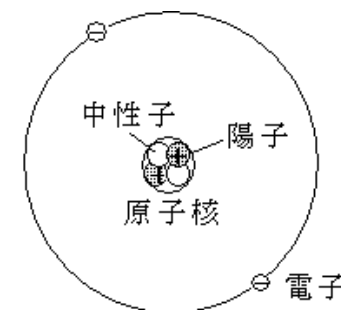
超伝導は、BCS理論では考えられていなかった多  
様な状態を取ることがわかった。

**超伝導対状態、引力機構**

新奇な超伝導は予期せぬところから見つかって  
いる。

**室温超伝導も後一押し？！**

例えるならば…



【ヘリウム<sub>2</sub>He原子の構造模型】



# 物理法則の普遍性、共通性



ご清聴ありがとうございました。

参考図書： 三宅 和正 著 「重い電子とは何か」 岩波図書