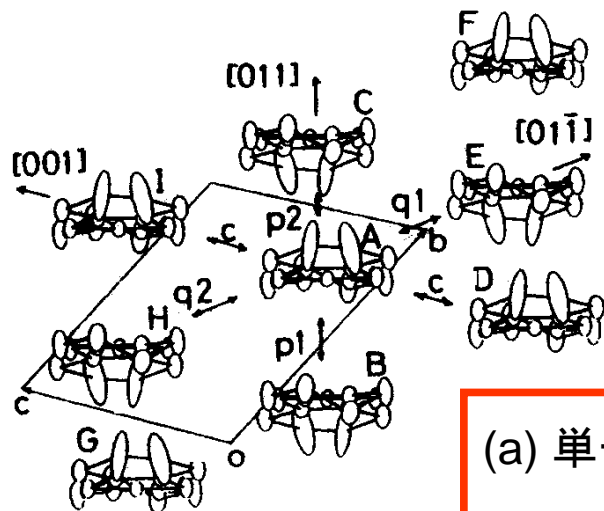


**分子性導体
—フェルミオロジー、
超伝導—**

(物性研究所・新物質科学研究部門)

森 初果

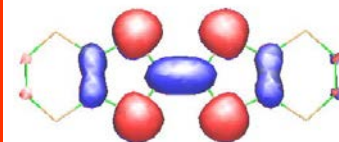
有機超伝導体のフェルミ面



*0.5x2 -1



(a) 単一分子の分子軌道計算 (拡張ヒュッケル法)
HOMO—donor, LUMO—acceptor



BEDT-TTF

移動積分 (meV)

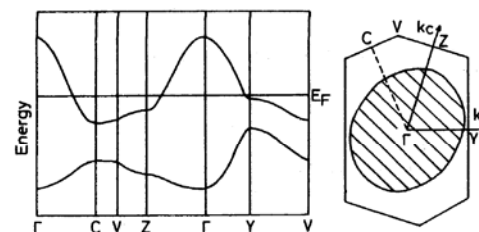
方向 HOMO

| | |
|----|-----|
| p1 | 245 |
| p2 | 84 |
| c | 50 |
| q1 | 127 |
| q2 | 68 |

(b) 分子間の移動積分 $t_{pq} = \langle \varphi_p | H | \varphi_q \rangle = E \langle \varphi_p | \varphi_q \rangle$

$E = 10.0 \text{ eV}$

(c) 強結合近似のバンド計算



フェルミオロジー

電気伝導

$$m \frac{dv}{dt} = -eE - \gamma v$$

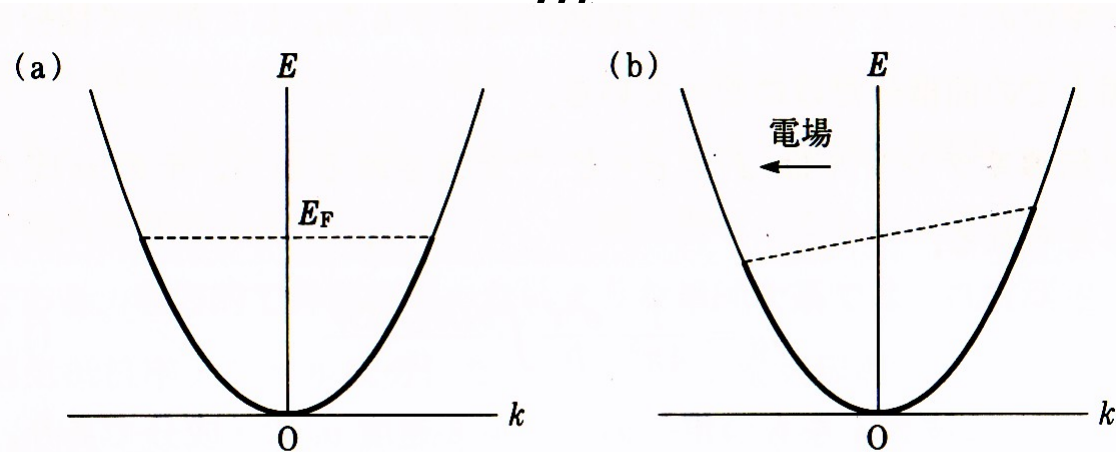
減衰項(不純物、格子振動)

$$v = v_0 e^{-t/\tau} - \frac{\tau e E}{m} \quad \left(\tau = \frac{m}{\gamma} \right)$$

$$j = -evn = \frac{ne^2 \tau}{m} E \quad (t \rightarrow \infty, \quad v = -\frac{\tau e E}{m})$$

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau}{m}$$

有効質量 m 大きい \rightarrow σ 小さい
 散乱緩和時間 τ 大きい \rightarrow σ 大きい



1-10 図 電子系の平衡分布と非平衡分布
 (a) 電場がないとき, (b) 電場が加えられたとき

ボルツマン輸送方程式

↓↑で2

$$J = -\frac{2e}{V} \sum_k v_k f_k \quad f_k \text{ フェルミ分布関数(波数}k\text{での電子の存在確率)、} V \text{ 系の体積}$$

$$J = -\frac{2e}{V} \sum_k v_k (f'_k - f_k)$$

$f_k \rightarrow f'_k$ 電場印加

$$f'_k - f_k = \left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)(-\Delta E) = eE \cdot \tau v_k \left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)_E$$

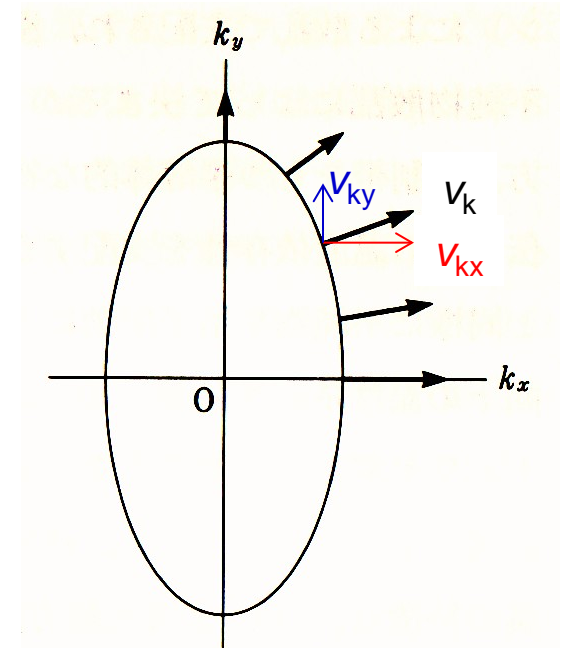
$$J = -2 \frac{e^2}{V} \sum_k v_k (v_k \cdot E) \tau v_k \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)$$

$$= \frac{1}{4\pi^3} \iint e^2 \tau v_k (v_k \cdot E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) \frac{dS}{\hbar |v_k|} dE$$

$$= \frac{1}{4\pi^3} \frac{e^2 \tau}{\hbar} \int \frac{v_k v_k dS_F}{|v_k|} \cdot E$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{4\pi^3} \frac{e^2 \tau}{\hbar} \int \frac{v_{ki} v_{kj} dS_F}{|v_k|}$$

図1-11では、 $\sigma_{xx} > \sigma_{yy}$ なぜなら $m_x < m_y$



1-11 図 異方的フェルミ面上の電子のフェルミ速度ベクトル

$$v_k = \nabla_k E_k / \hbar$$

フェルミ分散が単純

k 小 \rightarrow v 大

電気伝導率の温度依存性と異方性

* 温度依存性

TTF-TCNQ $\sigma \propto T^{-2.3}$ → 通常フォノン散乱は T^{-1} に比例

$\sigma \propto T^{-2}$ → 電子-電子(e-e)散乱効果

* 異方性

$$\nabla \cdot j = 0$$

$$\nabla \cdot (\sigma E) = -\sum_i \sigma_i \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \right) = -\sum_i \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i'^2} \right)$$

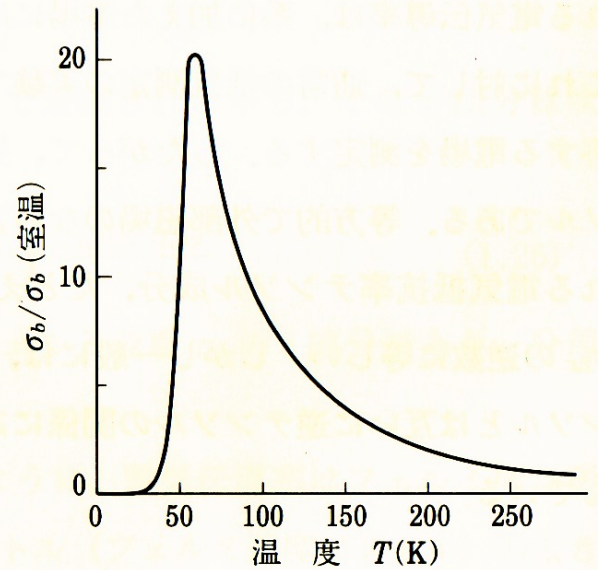
$$x_i' = \frac{x_i}{\sqrt{\sigma_i}}$$

$$\sigma_1' = \sigma_2' = \frac{l_1'}{S} \frac{1}{R_1'} = \frac{l_2'}{S} \frac{1}{R_2'} \quad (\text{等方的サンプル})$$

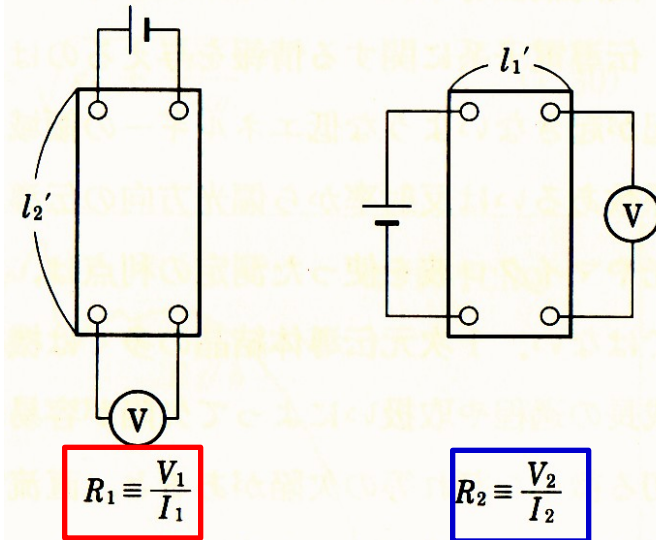
$$\frac{R_1'}{R_2'} = \frac{l_1'}{l_2'}$$

$$\sqrt{\frac{\sigma_1}{\sigma_2}} = \frac{l_2' l_1}{l_1' l_2} \quad (\text{異方的サンプル})$$

実験値 R_2/R_1 に対応する等方導体の文献値を代入



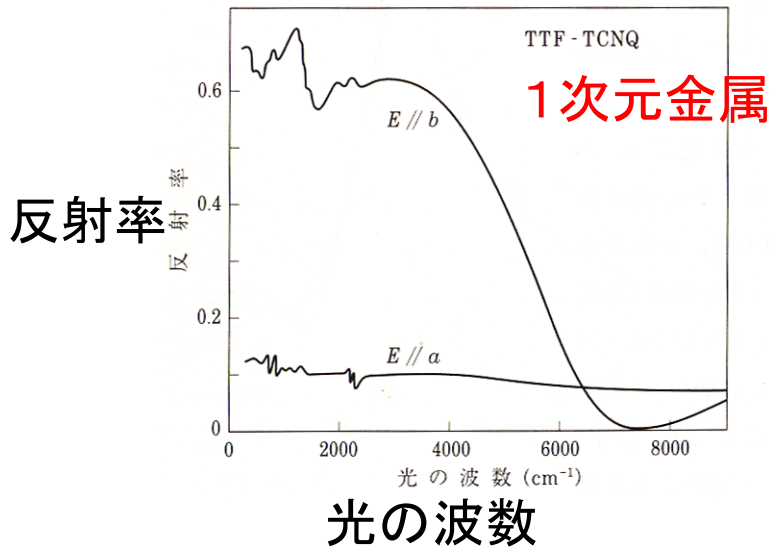
1-12 図 TTF-TCNQ の直流電気伝導率。
b 軸が 1 次元軸。¹⁾



1-13 図 モンゴメリ法における電極の配置

高周波伝導率

- * バンド間遷移が起きない低エネルギー領域
- * 長波長の光、マイクロ波
電極無⇒欠陥における影響が小さい
- * 可視光領域の伝導度← 反射率の測定



Maxwellの方程式より

$$\nabla \times E = -u \frac{\partial H}{\partial t}$$

$$\nabla \times H = \sigma E + \varepsilon \frac{\partial E}{\partial t}$$

$$\nabla^2 E = \mu \left(\sigma \frac{\partial E}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} \right)$$

$$E = E_0 \exp\{i(K \cdot r - \omega t)\}$$

$$K = \omega \sqrt{\varepsilon \mu + \frac{i \mu \sigma}{\omega}}$$

$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}$$

複素屈折率

$$N = \frac{Kc}{\omega} = \sqrt{\varepsilon_r + \frac{i\sigma}{\varepsilon_0 \omega}}$$

$$\varepsilon_r = \varepsilon / \varepsilon_0$$

光の反射率

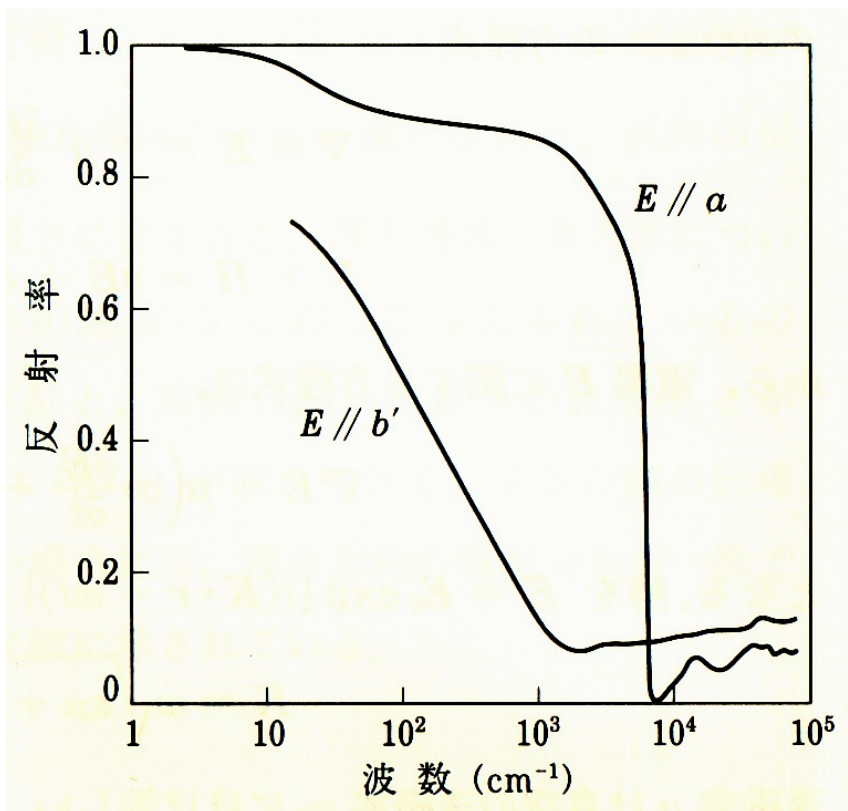
$$R = \left| \frac{1 - N}{1 + N} \right|^2$$

$$\sigma \gg 0$$

$$N \approx \sqrt{\frac{i\sigma}{\varepsilon_0 \omega}} \approx (1+i) \sqrt{\frac{\sigma}{2\varepsilon_0 \omega}}$$

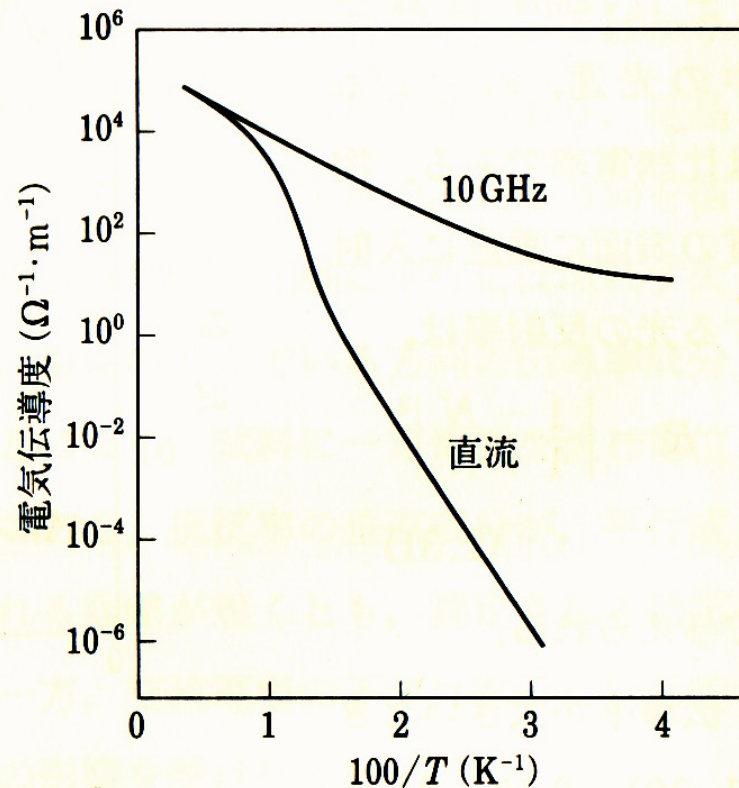
$$R \approx 1 - 2 \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \omega}{\sigma}}$$

反射スペクトル、マイクロ波伝導率



1-15 図 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ の反射スペクトル。
 a 軸が 1 次元軸。⁴⁾

擬 1 次元性

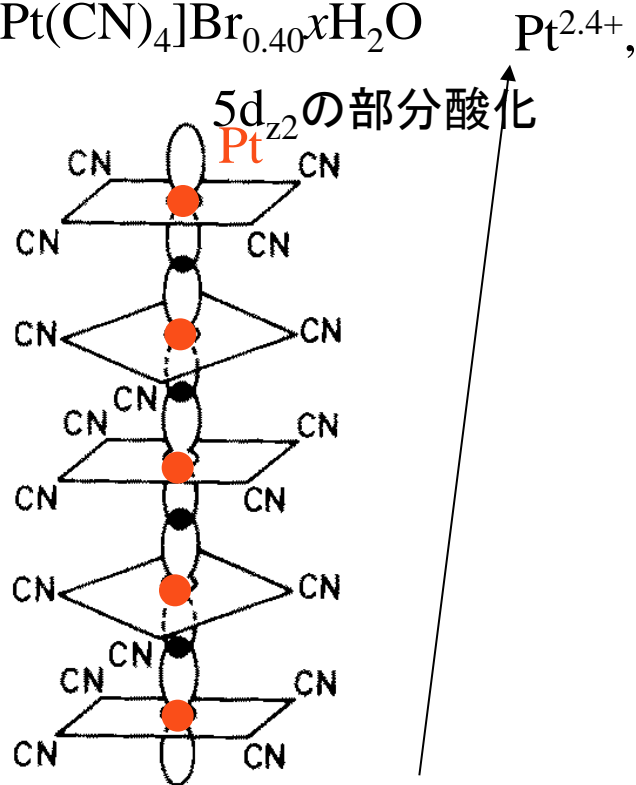


1-16 図 $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.3} \cdot 3.2\text{H}_2\text{O}$ のマイクロ波
(10 GHz) 伝導率と直流伝導率の比較⁵⁾

$$10\text{GHz} = 10^{10}\text{Hz} = 10^{-4} \text{ m} \quad (v_F = 10^6 \text{ m/s})$$

一次元金属の例

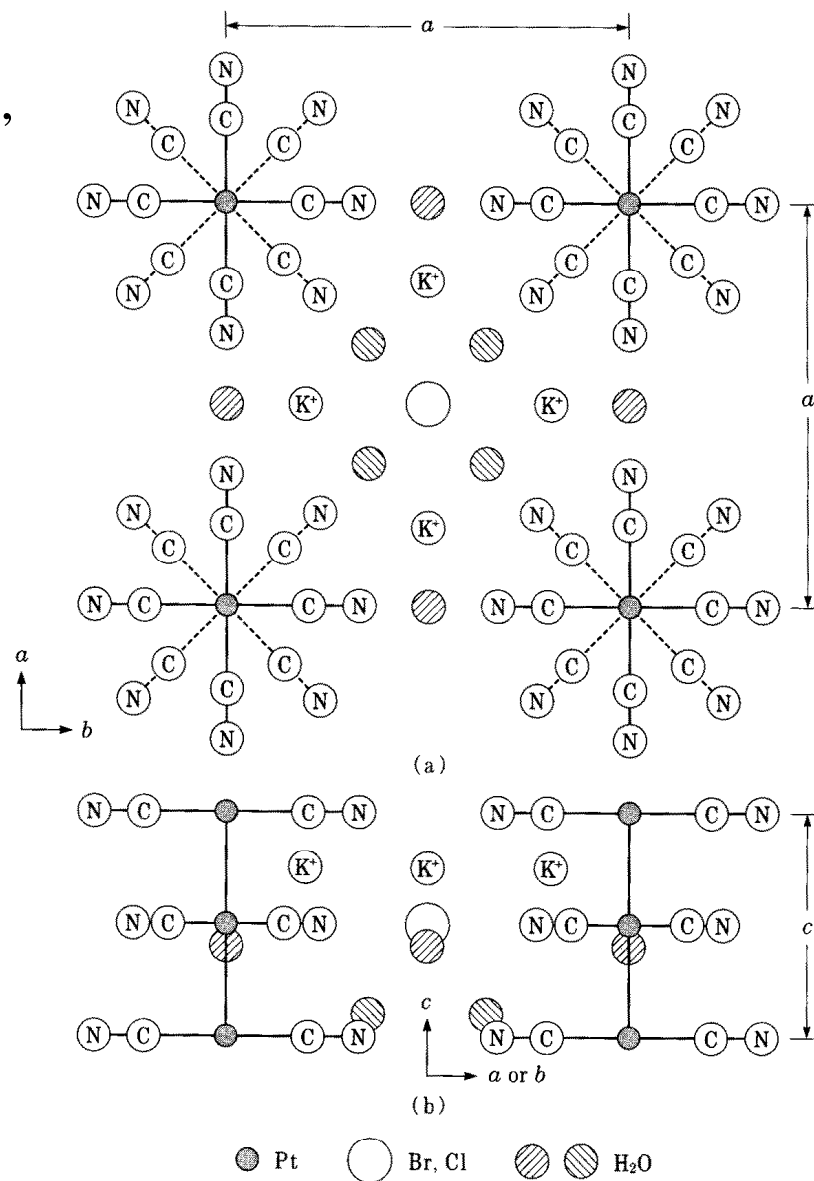
(1) 一次元白金錯体 KCP



Pt²⁺, 5d⁸

CNに囲まれたPtの
文字どおり金属一次元鎖

室温で金属、低温で半導体



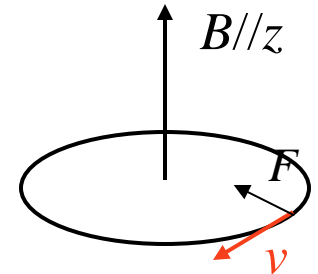
(6) サンクロトロン振動 磁場中の自由電子は円運動をする。

自由電子の運動方程式

$$\frac{dp}{dt} = m \frac{dv}{dt} = e\bar{v} \times \bar{B} \quad \text{ローレンツ力}$$

磁場中 $B//z$ のとき

$$\frac{dv_x}{dt} = -\frac{eB}{m} v_y = -\omega_c v_y \quad \frac{dv_y}{dt} = \omega_c v_x \quad \omega_c = \frac{eB}{m}$$



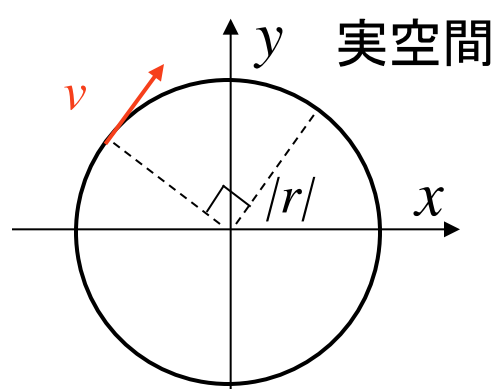
電子はxy面内で円運動をする。

サンクロトロン振動数

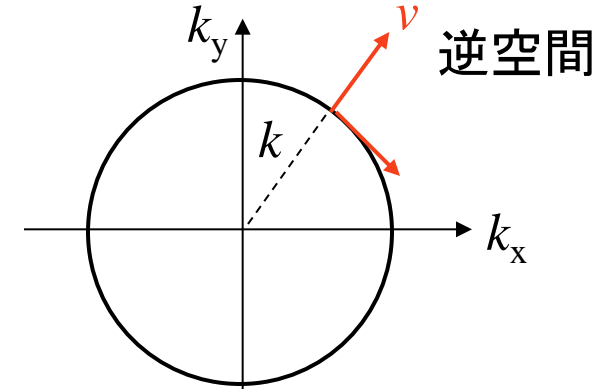
$$\begin{cases} v_x = v_0 \cos \omega_c t \\ v_y = v_0 \sin \omega_c t \end{cases}$$

これより

$$\begin{cases} x = -\frac{v_0}{\omega_c} \sin \omega_c t \\ y = \frac{v_0}{\omega_c} \cos \omega_c t \end{cases}$$



逆空間より90°
遅れて円運動



フェルミ面

ちなみに

$$|r| = \frac{v_0}{\omega_c} = \frac{m}{eB} v_0 = \frac{|p|}{eB}$$

また

$$\frac{dE(k)}{dt} = \frac{dE}{d\bar{p}} \frac{d\bar{p}}{dt} = \underbrace{v \cdot (ev \times B)} = 0$$

v と B の外積は $\perp v$ 。しかるに \perp なものの内積は0。
ローレンツ力は電子に仕事をしない。

したがって電子はエネルギー一定の面(フェルミ面)上を動く(左下図)。

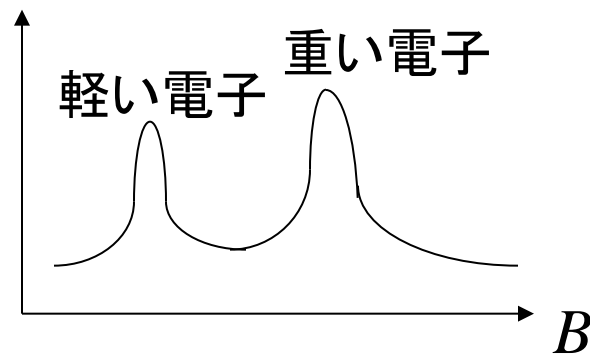
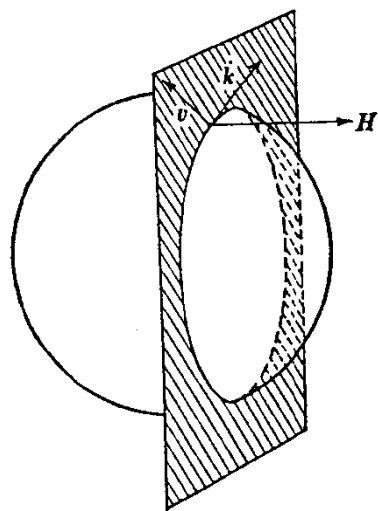
$\omega_c = \frac{eB}{m}$ を満たすマイクロ波を吸収する。
サイクロトロン共鳴

$$\hbar\omega_c = \text{一定}$$



m^* を求める実験法

マイクロ波の吸収



(7) 量子振動

$$\omega_c = \frac{eB}{m}$$

前項のような円運動は水素の1s軌道と同じように量子化される。

(円周)=(波長)×(整数) ボーアの量子化条件

$$2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{p} \quad \longrightarrow \quad r \cdot p = n\hbar$$

円運動では $|r| = \frac{|p|}{eB}$ だったから $\frac{p}{eB} \cdot p = n\hbar$

運動エネルギー

$$\begin{aligned} E &= \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} 2 \frac{eB}{\hbar} n + \frac{\hbar^2}{2m} k_z^2 \\ &= \left[\hbar\omega_c \right] n + \frac{\hbar^2}{2m} k_z^2 \end{aligned}$$

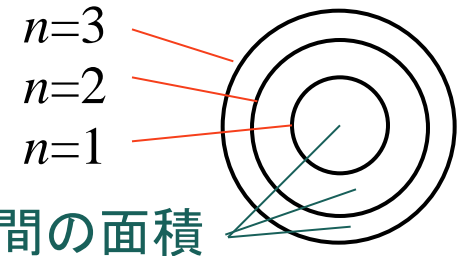
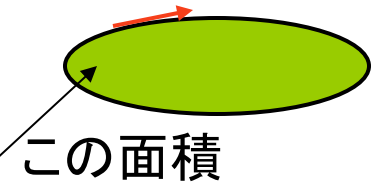
$$k^2 = \frac{eB}{\hbar} n$$

$S_k = \pi(k_x^2 + k_y^2)$ 円の面積を使って

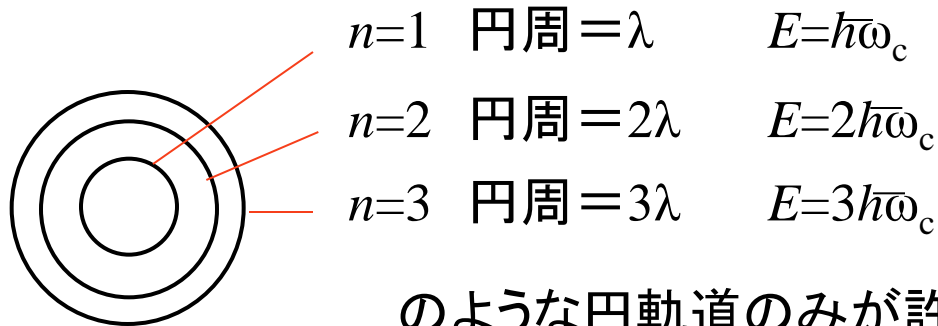
$$S_k = \frac{2\pi eB}{\hbar} n$$

S_k は $\frac{2\pi eB}{\hbar}$ の

整数倍に
量子化される。



この間の面積
が等しい

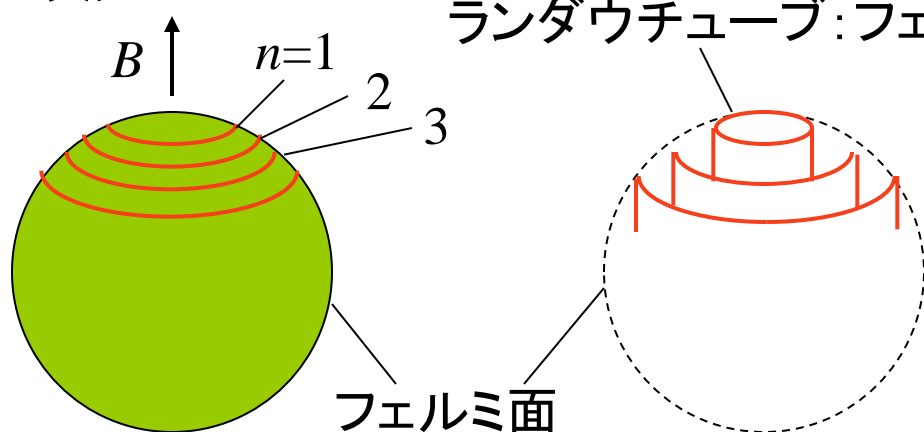


$$\hbar\omega_c = \frac{\hbar e B}{m}$$

のような円軌道のみが許される。(実空間でも円運動)

3次元では

ランダウチューブ: フェルミ面が輪切りにされる。

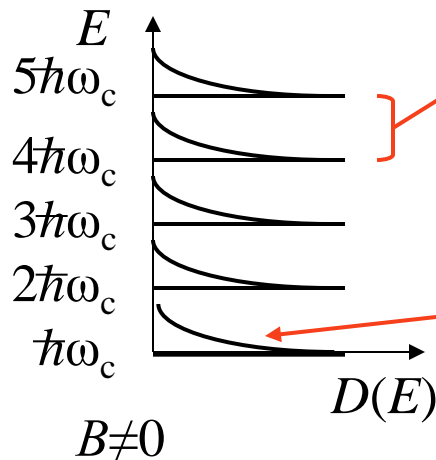
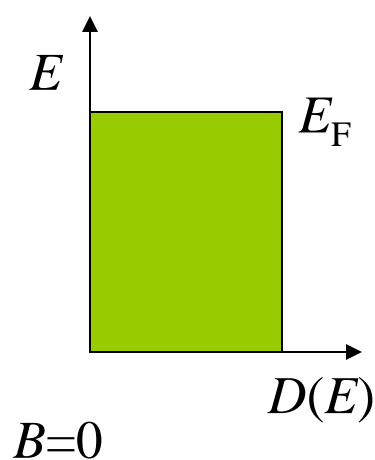
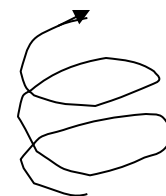


z 方向の運動

$$\frac{\hbar^2}{2m} k_z^2$$

が残る。

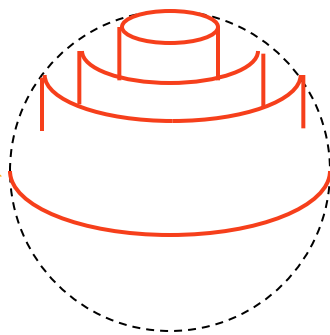
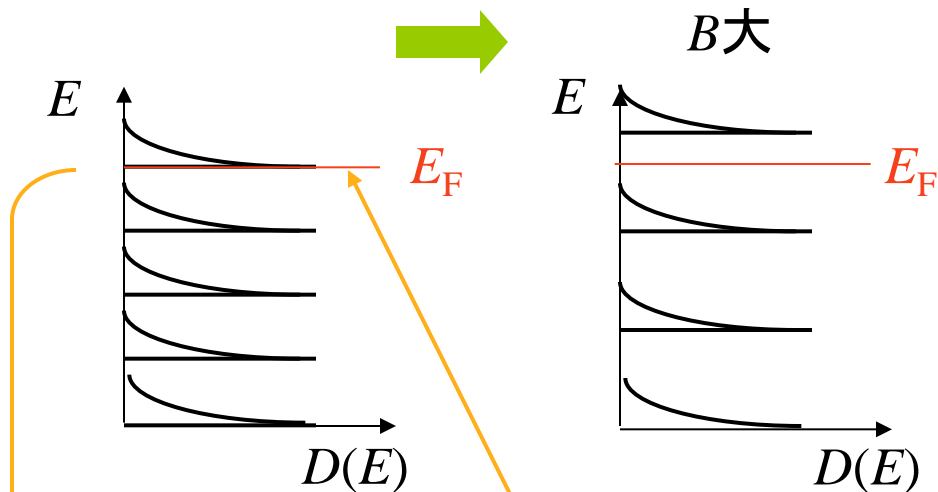
実空間では
らせん運動



ランダウレベルの間隔は
 $B=0$ でゼロ。 B とともに
だんだん大きくなる。

z について1次元のエネルギー
バンドは $D(E) \propto E^{-1/2}$ なので、
 $E=0$ にピークをもつ。

B を変化させると



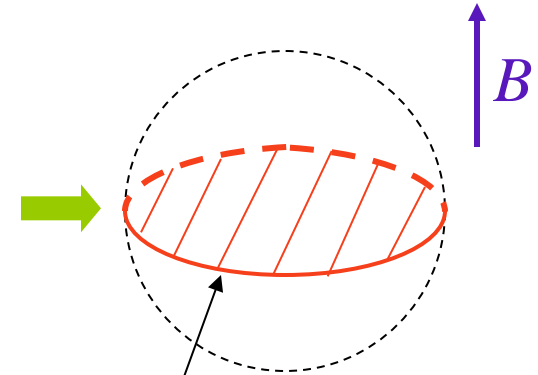
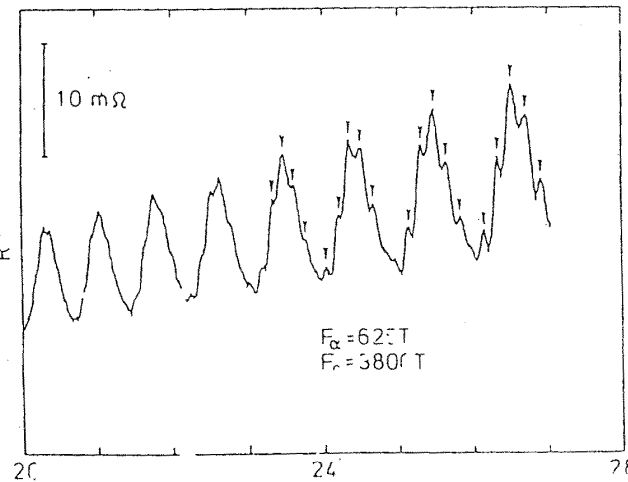
占有された一番上のランダウレベル
 =一番太いランダウチューブ
 =フェルミ面の一番太いところ(赤道)
 =(一般に)極値断面積
 が E_F を横切るたびに $D(E_F)$ がピークになる。
 その周期は

$$S_k = \frac{2\pi e}{\hbar} B_n n = \frac{2\pi e}{\hbar} B_{n+1} (n+1)$$

これから n を消去

$$\frac{1}{B_{n+1}} - \frac{1}{B_n} = \Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \left[\frac{2\pi e}{\hbar S_k} \right]$$

低温強磁場で磁場をスキャンすると金属のあらゆる性質に周期 $\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar S_k}$ の振動現象が見られる。



この面積

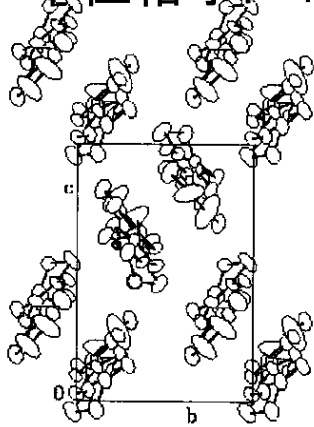
電気抵抗 シュブニコフ・ドハース振動
 磁化率 ドハース・ファンアルフェン振動
 比熱など

Fermiology
 フェルミ面を調べる研究

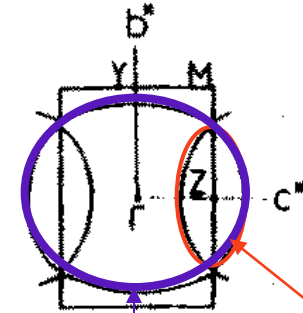
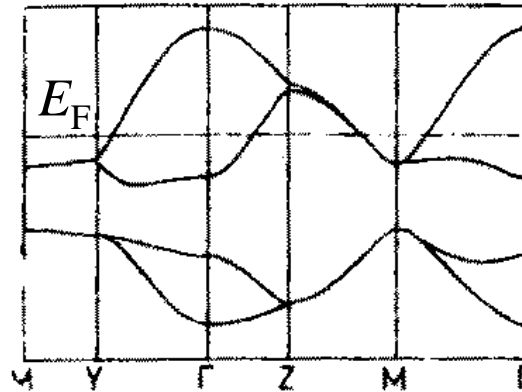
D. Shoenberg, *Magnetic Oscillations in Metals*, Cambridge (1984).
 J. Wosnitza, *Fermi Surfaces of Low-Dimensional Organic Metals and Superconductors*, Springer (1996).
 M. V. Kartsovnik, *Chem. Rev.* **104**, 5737 (2004).

有機伝導体で始めて観測されたシュブニコフ・ドハース振動 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂

単位格子に4分子 → 単位格子に2電子 → $S_{FS}/S_{BZ}=100\%$



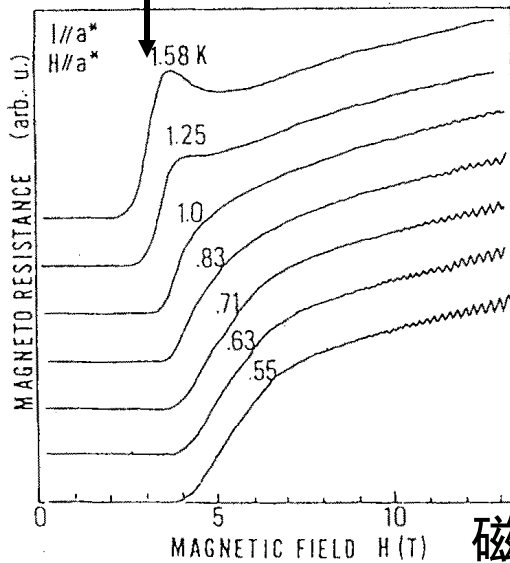
エネルギー



$S_{FS}/S_{BZ}=18\%$

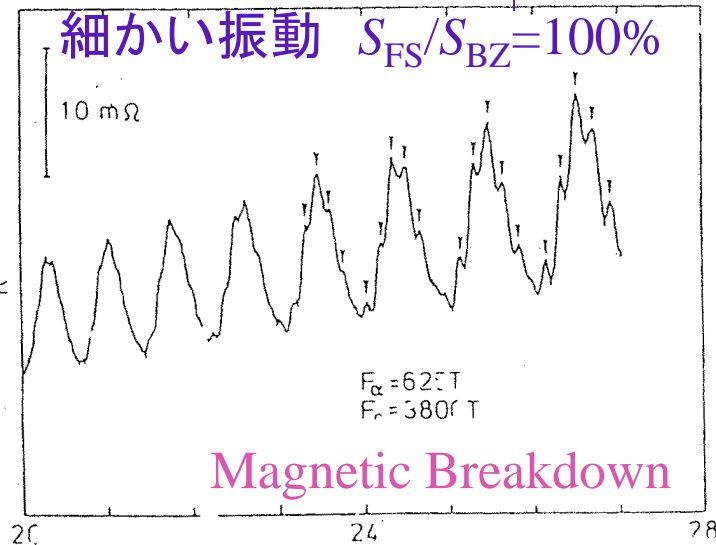
超伝導

電気抵抗



$S_{FS}/S_{BZ}=18\%$

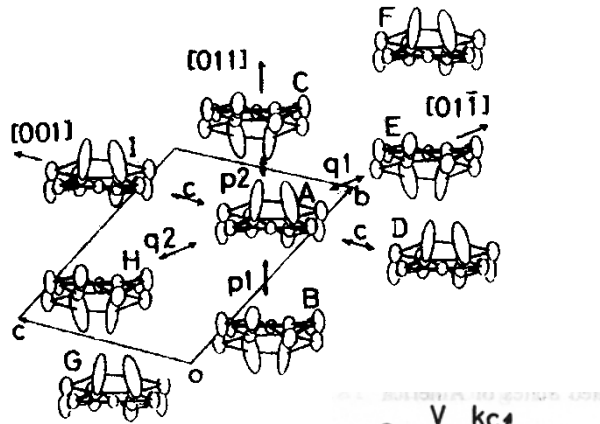
電気抵抗



細かい振動 $S_{FS}/S_{BZ}=100\%$

Magnetic Breakdown

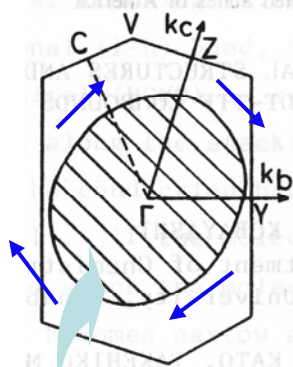
β -(BEDT-TTF)₂I₃のシュブニコフ・ドハース振動



低温(<1K) 強磁場(>10T)下でフェルミ面を回る電子による電気抵抗の振動を観測(シュブニコフ・ドハース振動)

⊕ 磁場

単位格子あたり1電子なので

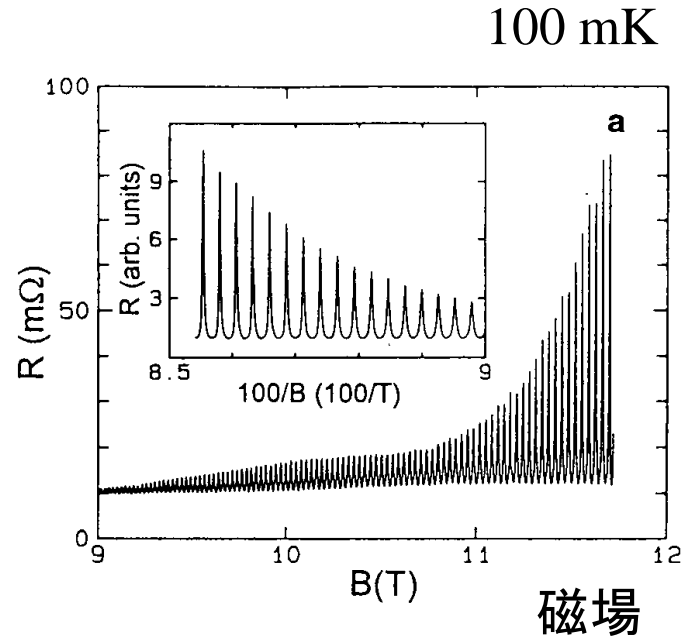


斜線の面積

振動周期

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar S_k}$$

電気抵抗



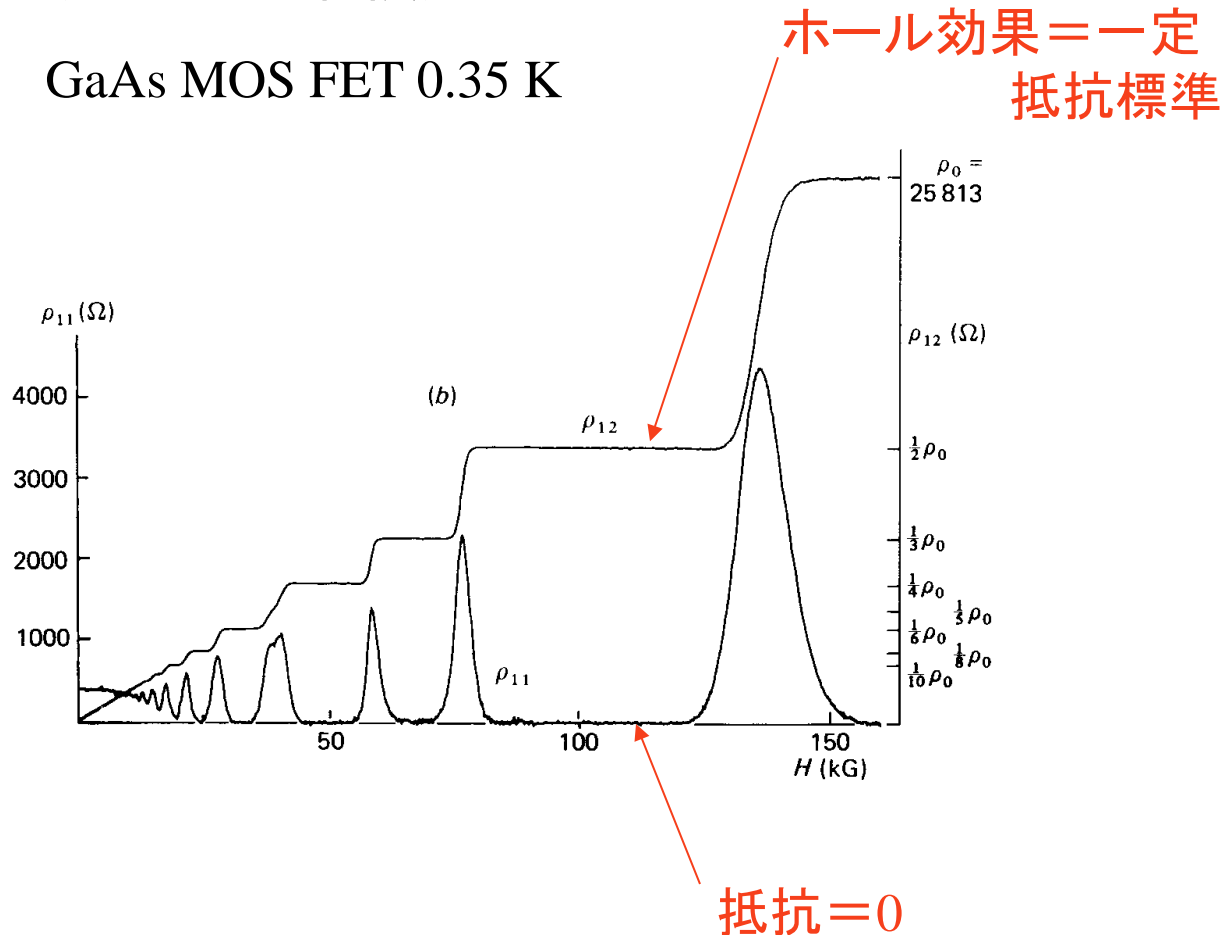
フェルミ面はブリルアンゾーンの面積の50%

Kang, et al. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2559 (1989).

量子ホール効果

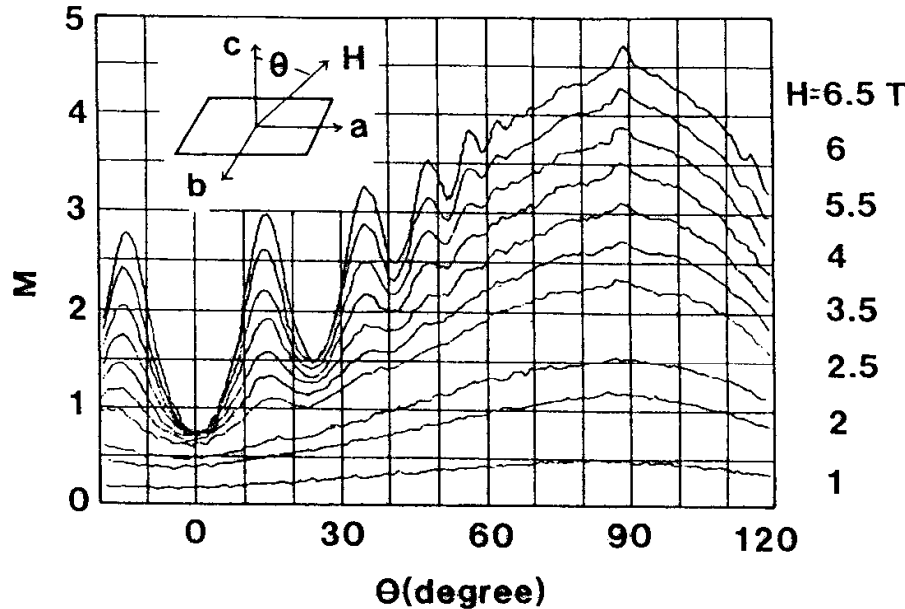
シュブニコフ・ドハースの振幅が大きくなって $R \rightarrow 0$ に達したものの。
 B が大きくなってランダウレベル数個になったとき。
($n \rightarrow 1$ 量子極限)

GaAs MOS FET 0.35 K

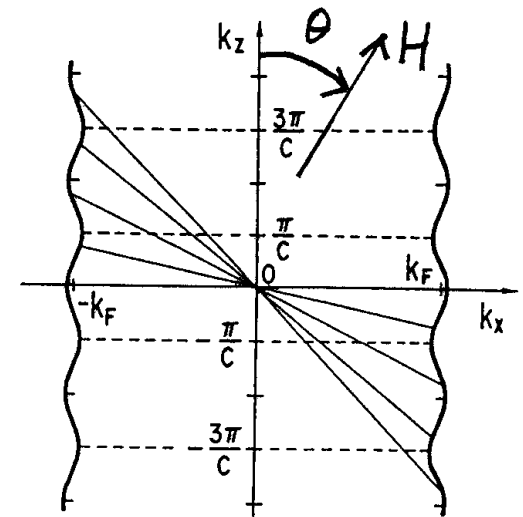


角度依存磁気抵抗振動(AMRO)

量子振動では無い手法で、フェルミ面を観測



磁場を傾けながら
電気抵抗を測定



梶田振動(山地振動)

Kajita, *Solid State Commun.* **70**, 1189 (1989). 実験 θ -ET₂I₃

Kartsovnik, *JETP Lett.* **48**, 541 (1988). 理論解析 θ -ET₂I₃

Yamaji, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 1520 (1989). 実験 β -ET₂IBr₂

$$\tan \theta = \frac{n \frac{\pi}{c}}{k_F}$$



$$ck_F \tan \theta = n\pi$$

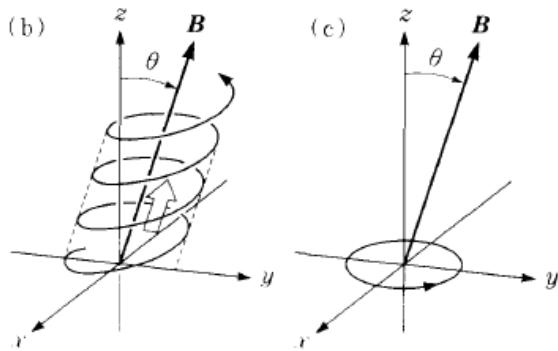
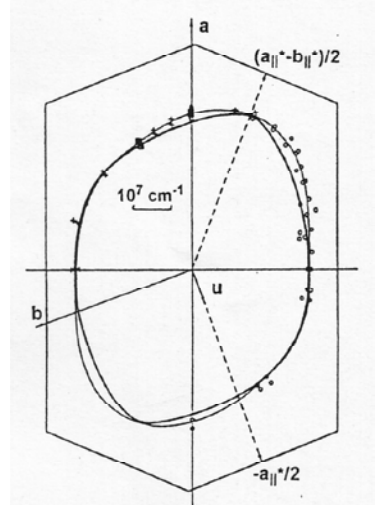
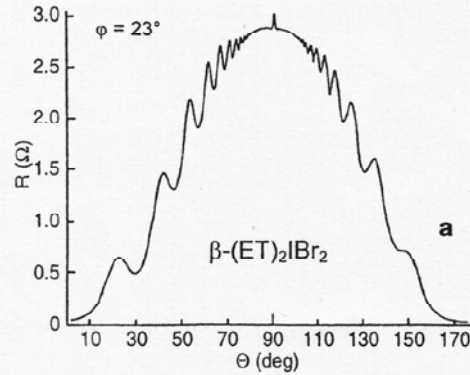
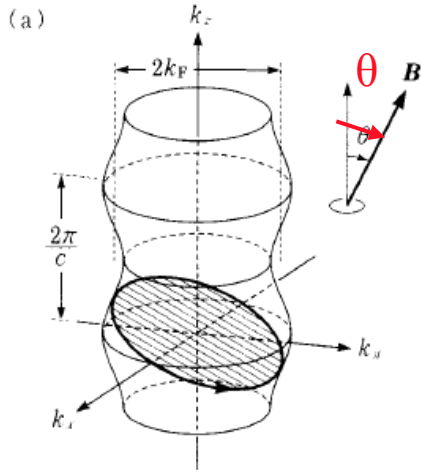
角度依存磁気抵抗振動(AMRO)

磁場を傾けながら
電気抵抗を測定



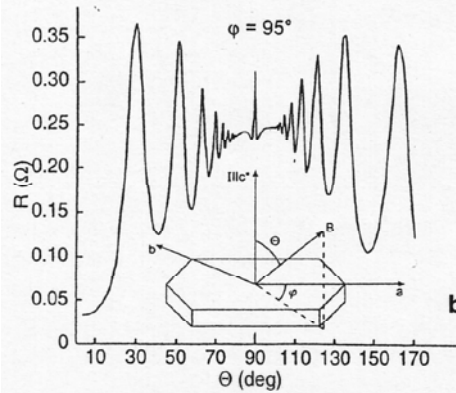
振動の間隔

k_F の位置



実空間での軌跡

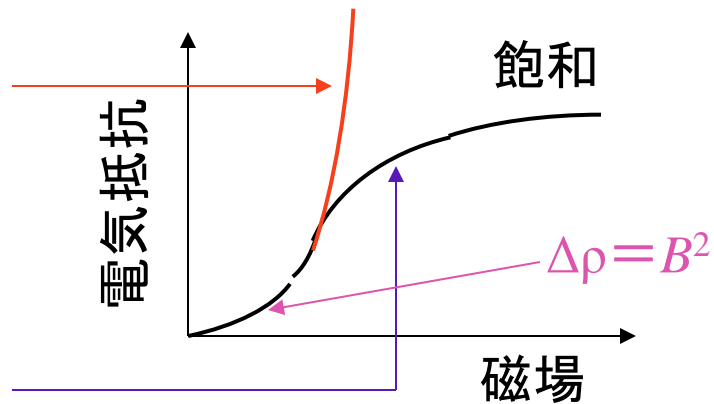
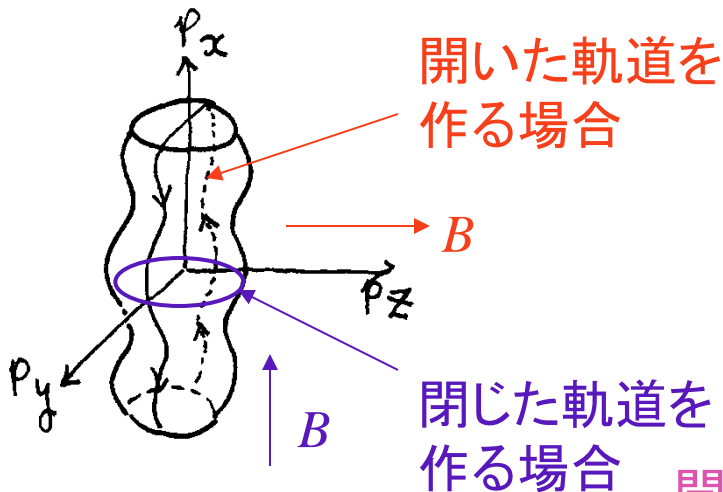
特別の磁場角での
実空間の軌跡



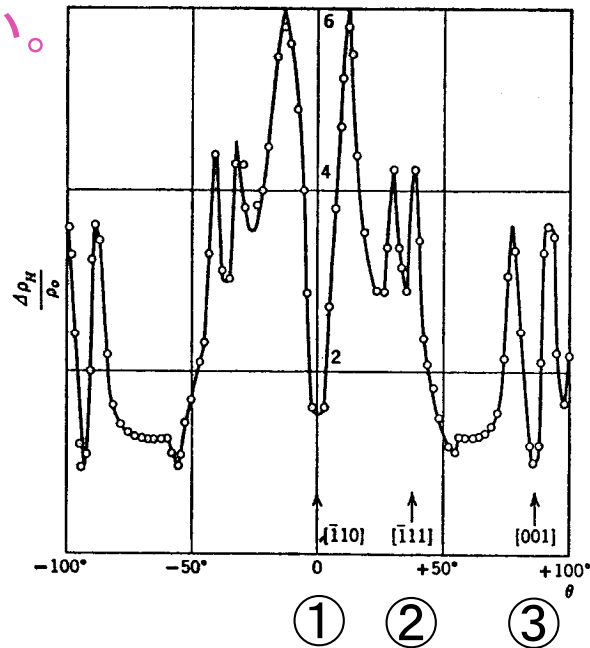
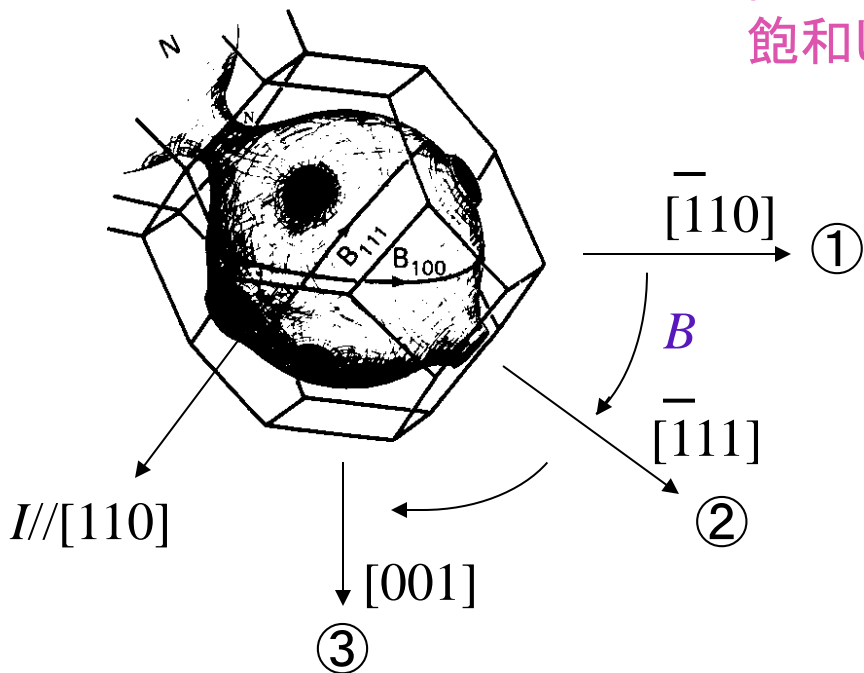
$$\tan \theta = \frac{n \frac{\pi}{c}}{k_F}$$

$$ck_F \tan \theta = n \pi$$

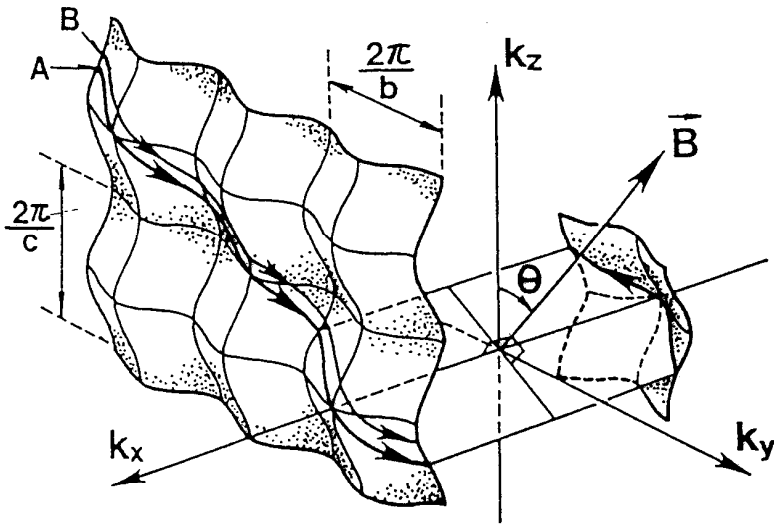
従来の角度依存磁気抵抗: 銅のフェルミ面



開いた軌道のできる角度で磁気抵抗が飽和しない。



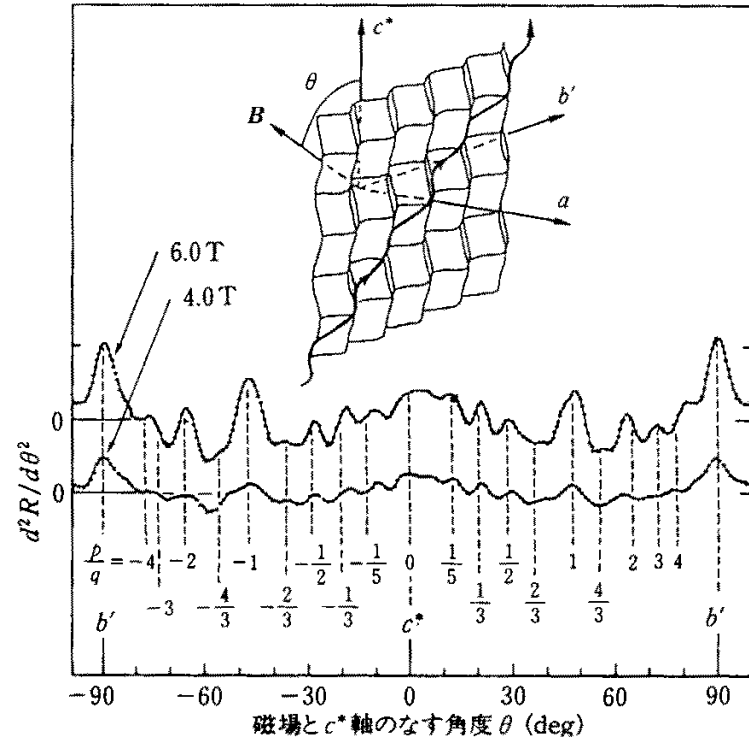
開いた(一次元的)フェルミ面におけるLebed振動



磁場をフェルミ面と平行な面内で回転していく。軌道が周期的になったところ

$$\frac{c}{b} \tan \theta = \frac{p}{q} \quad \begin{array}{l} \text{有理数} \\ (p, q: \text{整数}) \end{array}$$

で、磁気抵抗は極値をもつ。



この方法では k_F のような量は求まらないが、フェルミ面の広がっている方向を正確に決定することができる。

超伝導

超伝導現象

* 抵抗の消失と永久電流

1911年、Kammerlingh Onnes (オランダライデン大学低温研究所)のHg超伝導の発見

永久電流 超伝導体中を減衰せず流れ続ける。

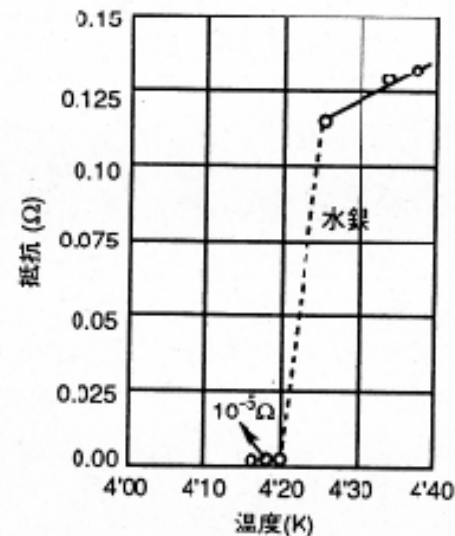


図 2.1 超伝導の発見。カマリング・オンネスによる水銀の電気抵抗の測定。
[福山秀敏ほか, セミナー-高温超伝導, p2, 丸善 (1988)]

* 完全反磁性: Meissner-Ochsenfeld効果

磁場が超伝導体から排除される。外部磁場に
応答して、超伝導表面に電流が流れ、それに伴う
Mが磁場を完全に遮蔽してしまう。この表面の
遮蔽電流の正体が永久電流。

$$B = H + 4\pi M = 0$$

$$\chi = M / H = -\frac{1}{4\pi}$$

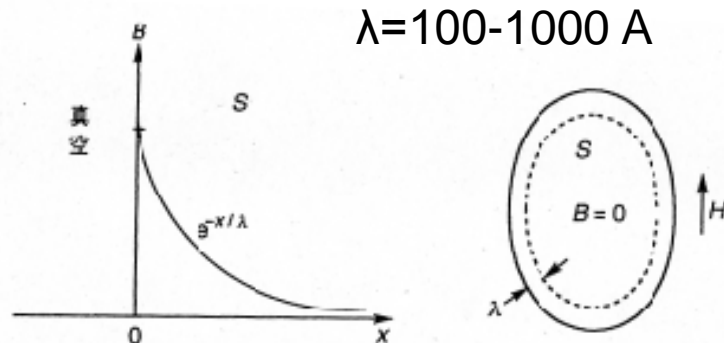


図 2.2 マイスナー効果。磁束密度 B は超伝導体の表面近傍にのみ存在する。

マイスナー効果

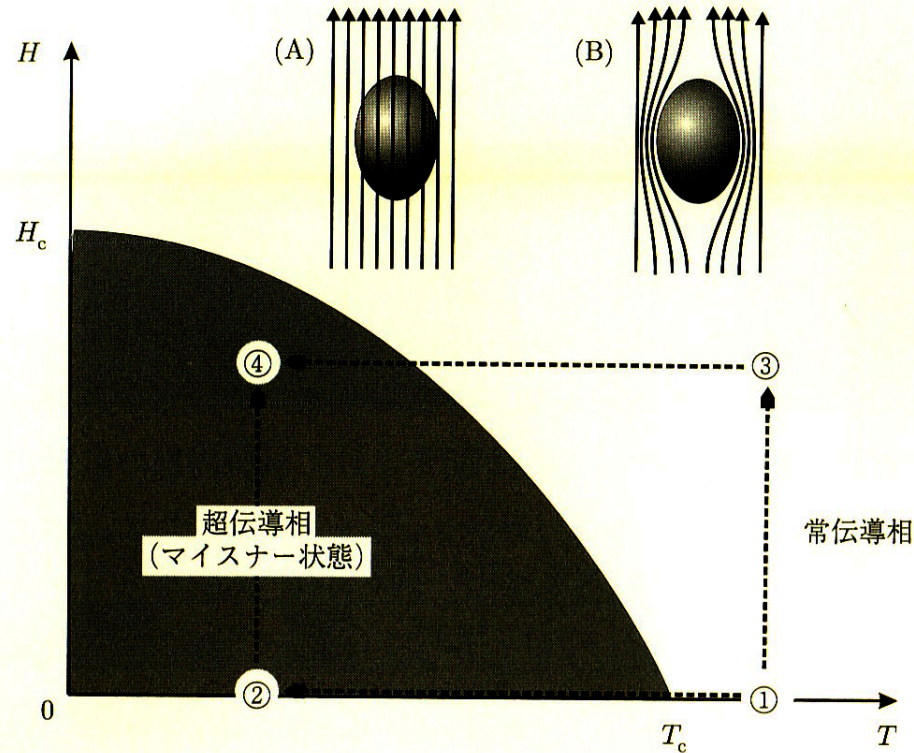


図 1.2 温度-磁場平面上の超伝導体の相図。常伝導相の①という点から出発して、超伝導相の④という点に至る 2 つの経路が示してある。もしも超伝導体が「単なる完全導体」であったとすると、①→②→④の経路で④に至る場合には外部磁場をかけてもそれを打ち消すような遮蔽電流が流れるため図 (B) のように磁場は排除されるが、①→③→④の経路では③の時点で試料内部に侵入した磁場は④においても排除されないため、図 (A) のような状況になってしまう。マイスナー相は熱力学的状態であるから、④に至る経路の如何によらず図 (B) のような状況が実現される。

London方程式 (F.London and H. London) 磁場進入長(λ)の導入 (現象論的理解) Proc.Roy. Soc. (London) A149, 71(1935).

二流体モデル 超伝導以下では、超伝導成分(超流体)と常伝導成分(常流体)からなる。
 $n = n_s + n_n$ (電子密度)

超流体が運ぶ電流密度 $\frac{dJ_s}{dt} = \frac{n_s e^{*2}}{m^*} E$ ($J_s = n_s e^* v_s, m^* \frac{dv}{dt} = F = e^* E$)

常伝導が運ぶ電流密度 $J_n = \sigma E$ ($J_s = n_s e^* v_s$)

ロンドン方程式 $\nabla \times J_s = -\frac{c}{4\pi\lambda^2} h$

$$\lambda^2 = \frac{m^* c^2}{4\pi n_s e^{*2}}$$

詳細にみると、表面から距離 λ 程度の領域でBの大きさが連続的に減少している。 λ は磁場侵入長と呼ばれ、 $10^2 \sim 10^4 \text{\AA}$ 程度である。

Maxwell方程式 $\nabla \times h = \frac{4\pi}{c} J_s$

$$\nabla \times (\nabla \times h) = \nabla(\nabla \cdot h) - \nabla^2 h = -\nabla^2 h$$

$$\nabla^2 h = \frac{1}{\lambda^2} h$$

$$h(x) = h(0) e^{-x/\lambda}$$

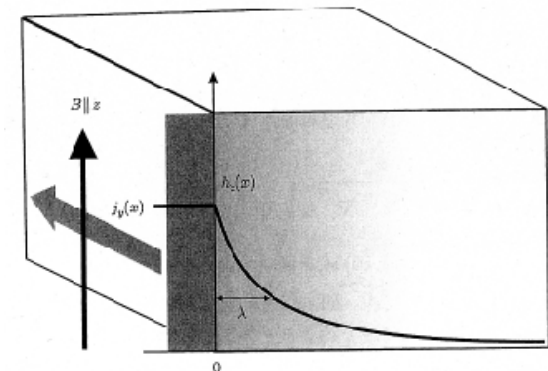


図 1.6 超伝導体の表面からの磁場の侵入。

* London方程式 (F.London and H. London) 磁場進入長(λ)の導入
Proc.Roy. Soc. (London) A149, 71(1935).

$$\lambda = \left(\frac{m^* c^2}{4\pi n_s e^{*2}} \right)^{1/2}$$

* Ginzburg-Landau理論 Zh. Eksperim. I Teor. Fiz. 20 1064(1950).

秩序パラメータ $|\phi|^2 = n_s$ の導入と
(超伝導波動関数)
を定義。

$$\xi(T) = \frac{\hbar}{|2m^* \alpha(T)|^{1/2}} \quad \text{GLパラメータ } \kappa = \lambda/\xi$$

* Pippardのコヒーレンス長(ξ)導入 Proc.Roy. Soc. (London) A246, 547(1953).

$$\xi_0 = a \frac{\hbar v_F}{kT_c} \quad a = 0.15$$

* BCS理論 Phys. Rev. 108, 1175(1957)

Cooper対は ξ_0 の拡がりをもち、この一対を壊して2個の準粒子をつくるには超伝導ギャップ $E_g = 2\Delta(T)$ が必要。 $E_g(0) = 2\Delta(0) = 3.528 kT_c$

* Abrikosovの第2種超伝導 Zh. Eksperim. I Teor. Fiz. 32 1442(1957). 、磁束格子

GL理論で $\xi < \lambda$ の場合、混合状態を有すること、磁束格子の配列を示した。

* 臨界磁場

ある磁場 H_c 以上の強い磁場をかけると超伝導が壊れて通常の金属(常伝導状態)に戻る。

熱力学的臨界磁場
$$H_c(T) \approx H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$$

超伝導凝縮エネルギー
$$F_n(0) - F_s(0) = \frac{H_c^2}{8\pi}$$

ゼロ磁場中での T_c での常伝導→超伝導転移は2次転移。磁場下では潜熱を伴う1次転移。

金属の比熱(電子比熱+格子比熱)

$$C = \gamma T + \beta T^3$$

比熱の飛び
$$\Delta C = 1.43 C_n(T_c) = 1.43 \gamma T_c$$

$T < T_c$
$$C \propto e^{-1.76 T_c / T}$$

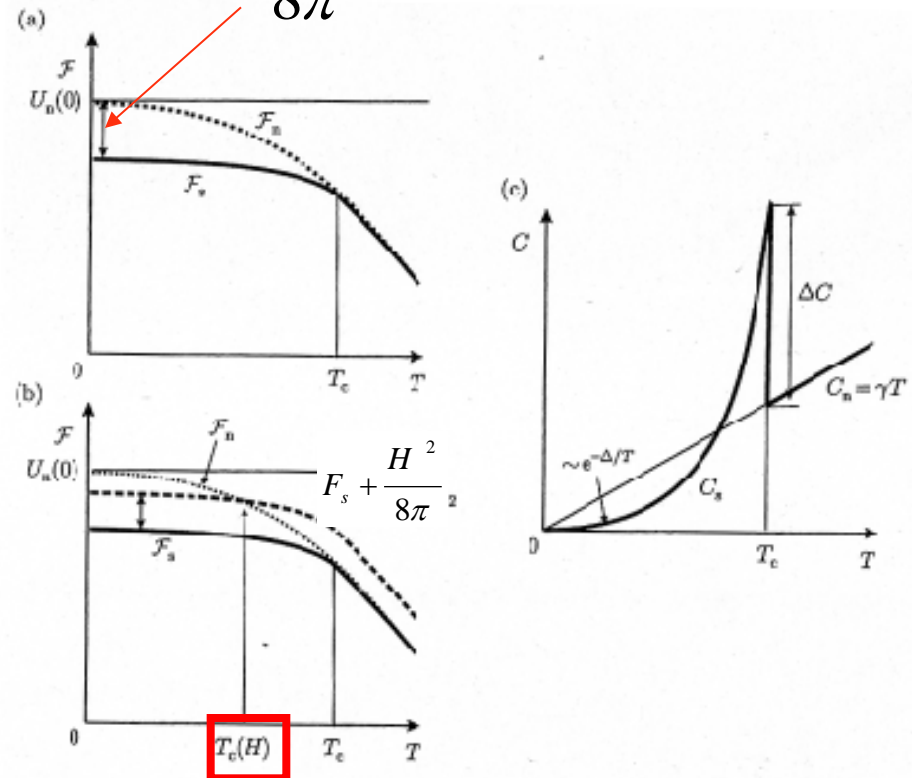


図 1.3 (a) ゼロ磁場における超伝導状態の自由エネルギー $F_s(T)$ と常伝導状態の自由エネルギー $F_n(T)$. (b) 磁場がかかった場合、 $F_s(T)$ は $(\mu_0/2)H^2$ だけ持ち上がる。 $F_n(T)$ との交点が $T_c(H)$ を与える。 (c) 超伝導状態および常伝導状態の比熱。

* エネルギーギャップ

超伝導体では、フェルミレベルの上下に 2Δ ($\Delta=1.76k_B T_c$)のエネルギーギャップが空いている。したがって半導体と同じように 2Δ のエネルギーがないと電子は励起されない。

温度依存性
$$\Delta(T) = \Delta(0) \left[1 - \frac{T}{T_c} \right]^{1/2}$$

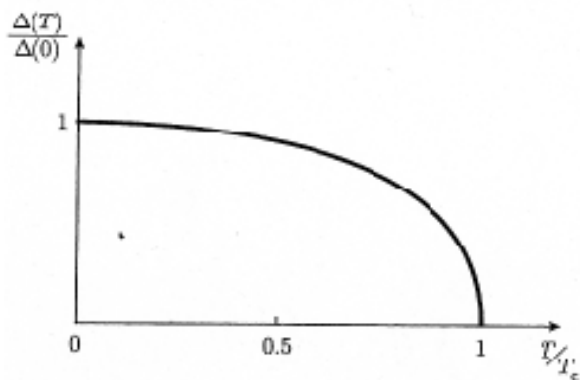


図 3.6 超伝導ギャップ Δ の温度依存性.

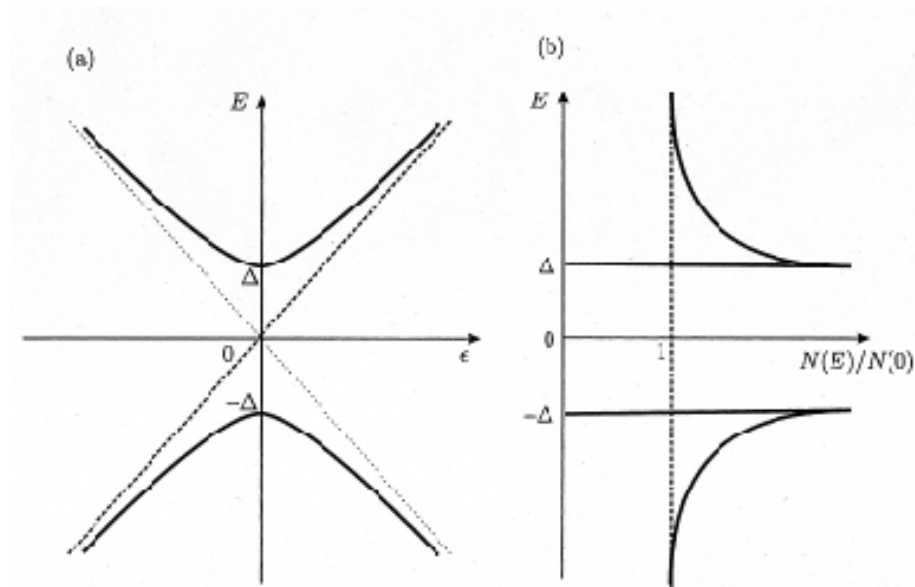


図 3.5 常伝導状態 (破線) および超伝導状態 (実線) の (a) 分散関係と (b) 状態密度.

* 第I種超伝導体とII種超伝導体(1)

第I種超伝導体 ある磁場 H_c で、系全体の超伝導性が消滅する。

* Hg, Sn, Alなどの単体元素金属

* H_c ($T=0$)はたかだか数十mT程度。

* 磁化曲線の三角形の部分の面積が超伝導凝集エネルギー $-H_c^2/8\pi$

第II種超伝導体 下部臨界磁場 H_{c1} を超えると、超伝導性を保ちながら磁束(の渦)が侵入し、さらに H_{c2} を超えると、超伝導性は消失する。

* 多くの合金や化合物超伝導体 (単体ではVとNb)

* H_c の定義

* $H_{c1} < H < H_{c2}$ 混合状態(渦糸状態) $\Phi_0 = \frac{hc}{2e} = 2.07 \times 10^{-7} \text{ Gauss cm}^2$)

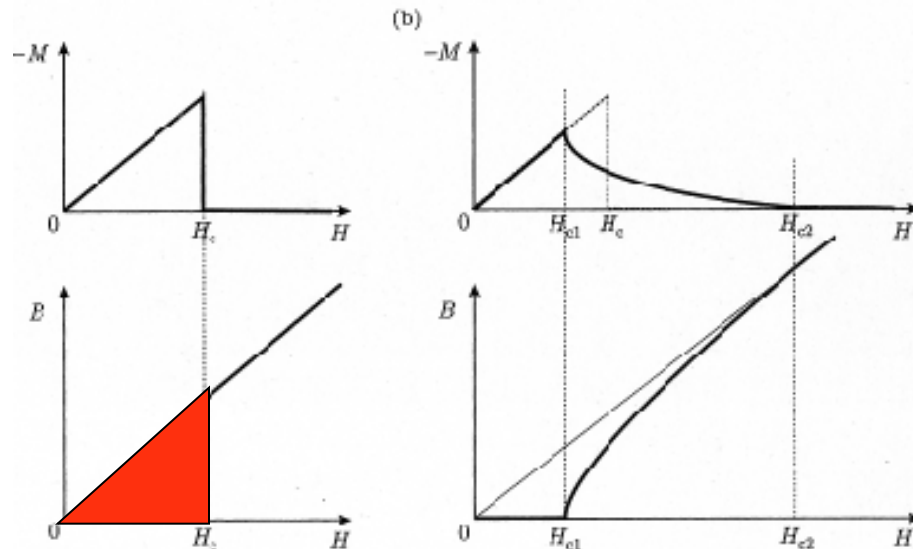


図 1.4 (a) 第I種超伝導体 および (b) 第II種超伝導体, の熱平衡磁化 M と内部磁束密度 B の外部磁場依存性。

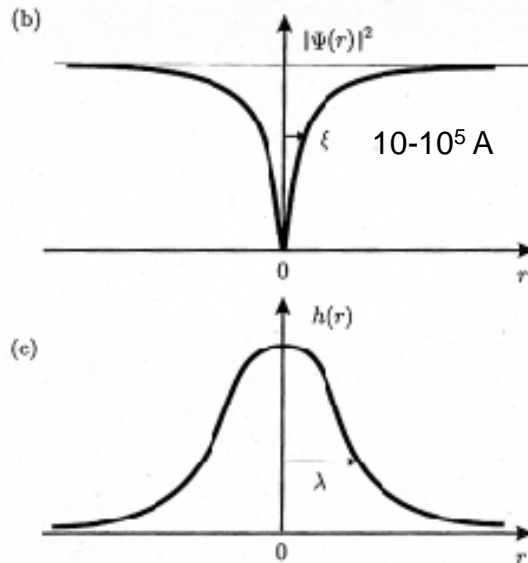
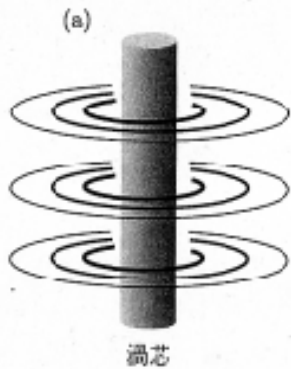
* 第I種超伝導体とII種超伝導体(2)

N-S界面が存在する場合、S相の方が $H_c^2/8\pi$ だけエネルギーが低いはずだから、単位面積当たり、 $H_c^2/8\pi(\xi - \lambda)$ の表面エネルギーが存在する。

第I種超伝導体 $\sqrt{2}\lambda < \xi, \kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ 表面エネルギーが正なので、 H_c で急にS→N。

第II種超伝導体 $\sqrt{2}\lambda > \xi, \kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$ 表面エネルギーが負なので、磁束が超伝導内部に入った方が特。

(さらに磁束は超伝導体内で分散した方が表面エネルギー有利)



$$H_{c1} = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda^2} = \frac{\xi}{\lambda} H_c$$

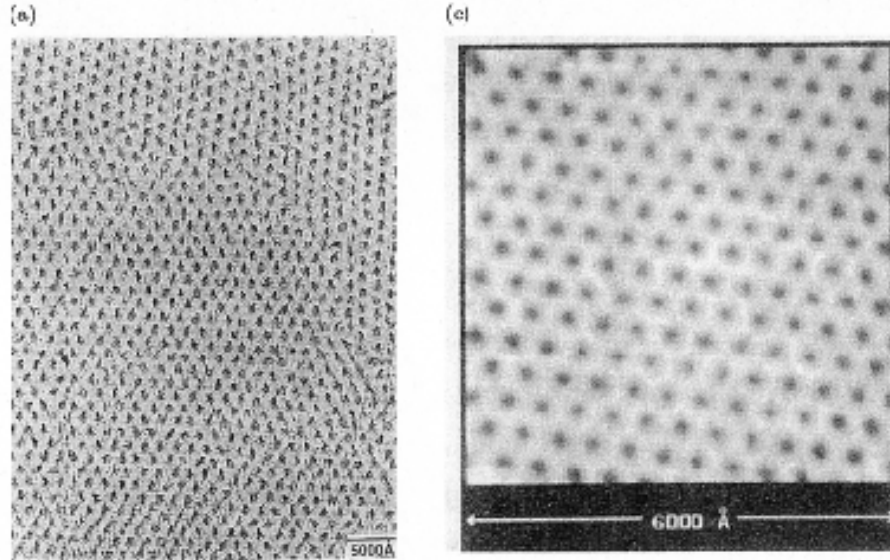
$$H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2} = \frac{\lambda}{\xi} H_c$$

$\kappa = \lambda/\xi$ が大きいと H_{c1} は小、 H_{c2} は大で混合状態の領域は広がる。磁場が強くなって、渦糸($\pi\xi^2$)が互いに接するくらいの磁束密度(@ H_{c2})に達すると超伝導はもはや維持できなくなる。

図 1.5 量子渦糸の構造. (a) 超伝導電流, (b) 秩序パラメーター, (c) 局所磁場, の動径方向分布.

アブリコソフの渦糸格子(三角格子)

(a)局所磁場分布を強磁性微粒子を用い、SEMで観察。初めて磁束格子が三角格子を形成することを証明。



(b)電子線干渉顕微鏡観察。渦糸の運動を観測できる。

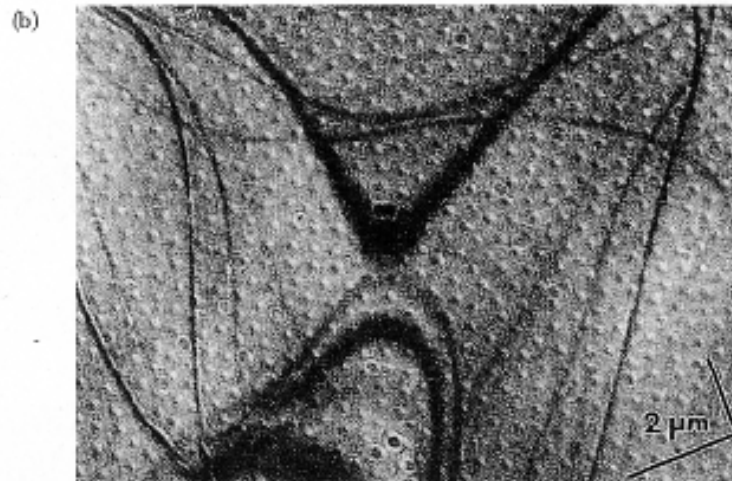


図5.2 (a)ピッター法(強磁性微粒子による修飾)によるもの。[Trauble and Essmann, Phys. Stat. Sol. 25 (.968) 395] (b)ローレンツ顕微鏡によるもの。物質はNb。[Harada *et al.*, Nature 360, 51 (1992)] (c)低温STMによるもの。物質はNbSe₂。[Hess *et al.*, Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 214]

相転移と秩序パラメータ

* 相転移 無秩序相($T > T_c$) -> 秩序相($T < T_c$)

* 強磁性相転移

$$H = -2 \sum J_{ij} s_i \cdot s_j \quad J > 0$$

強磁性的相互作用ⁱ

* 秩序パラメータ M 相転移における「対称性の破れ」

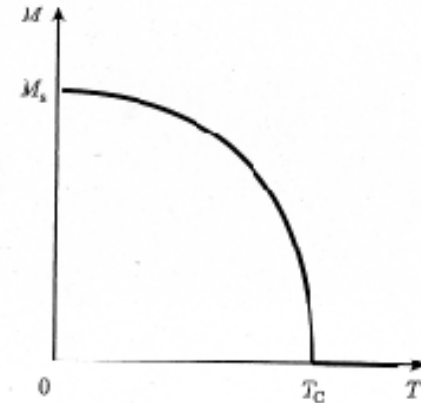


図 2.2 強磁性体の磁化 (秩序パラメータ) の温度変化. 転移点における秩序パラメータの変化は連続的である. M_s はミクロな磁化がすべてそろった場合の磁化の大きさで, 飽和磁化と呼ばれる.

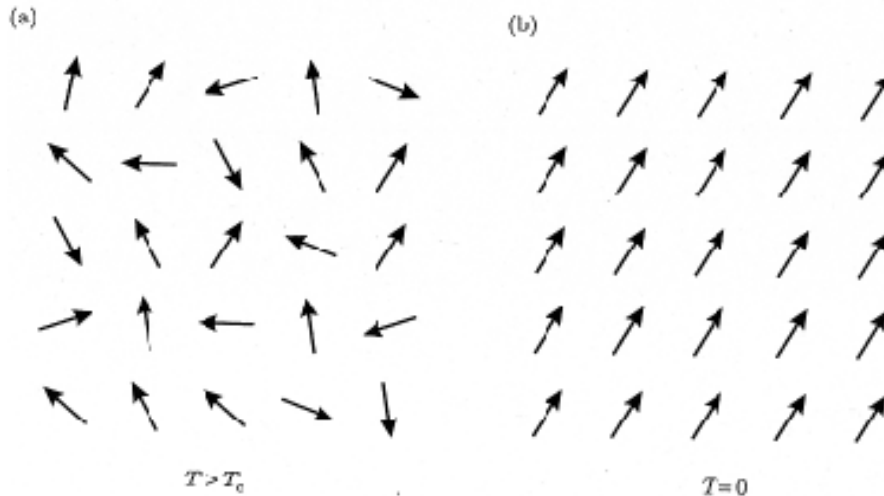


図 2.1 強磁性体の (a) 常磁性状態 ($T > T_c$), (b) 強磁性状態 ($T < T_c$). ここに示したのは $T = 0$ ですべてのスピンの向きがそろった強磁性の基底状態である.



* 2次相転移 自由エネルギーを秩序パラメタで展開

$$F(M, T) = F(0, T) + \alpha M^2 + \frac{\beta}{2} M^4 \quad \beta > 0$$

$$\alpha(T) = a(T - T_c) \quad (a > 0)$$

$$\frac{\partial F}{\partial M} = 0 \quad (\alpha(T) + \beta M^2)M = 0$$

$$M^2 = 0 \quad (T > T_c)$$

$$M^2 = -\frac{\alpha}{\beta} = -\frac{a(T - T_c)}{\beta}$$

$$M \propto \sqrt{T - T_c} \quad (T < T_c)$$

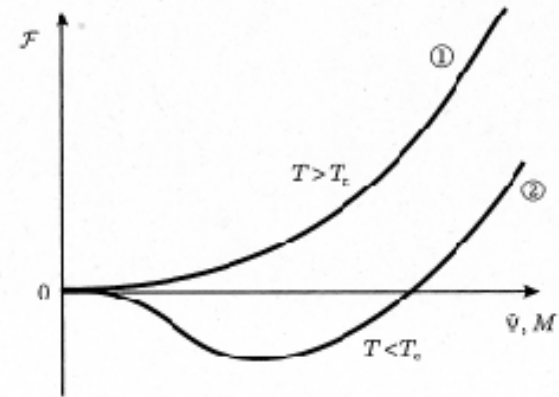


図 2.3 (2.1) 式 (および (2.4) 式) の自由エネルギー。2つの曲線はそれぞれ、 $T > T_c$, $T < T_c$ での関数形を表す。横軸は秩序パラメーターを表し、強磁性体では M 、超伝導体では Ψ がそれに当たる。

* Ginzburg-Landau方程式(1)

* 秩序パラメータ 巨視的波動関数; φ $|\varphi|^2 = n_s$ (超伝導電子密度)

$$\alpha = a(T - T_c)$$

$$T > T_c \quad |\varphi| = 0$$

$$T < T_c \quad |\varphi| = \sqrt{\frac{a}{\beta}(T_c - T)}$$

* GL自由エネルギー

$$F_s - F_n = \alpha |\varphi|^2 + \frac{\beta}{2} |\varphi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - e^* A \right) \varphi \right|^2 + \frac{h^2}{8\pi}$$

ψ の運動
エネルギー

磁場のエネルギー

$$A = \nabla \times H$$

* Ginzburg-Landau方程式(2)

自由エネルギー最小の条件

$$\frac{\partial(F_s - F_n)}{\partial\varphi} = 0 \quad \alpha\varphi + \beta|\varphi|^2\varphi + \frac{1}{2m^*} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} A \right)^2 \varphi = 0 \quad \dots(1)$$

$$\frac{\partial(F_s - F_n)}{\partial A} = 0 \quad J = \frac{\hbar e^*}{2m^* i} (\varphi^* \nabla \varphi - \varphi \nabla \varphi^*) - \frac{e^{*2}}{m^* c} \varphi^* \varphi A \quad \dots(2)$$

(1)式でA=0, $\varphi = \left(\frac{|\alpha|}{\beta} \right)^{1/2} f$ $\xi^2 = \frac{\hbar^2}{2m|\alpha|}$ とすると

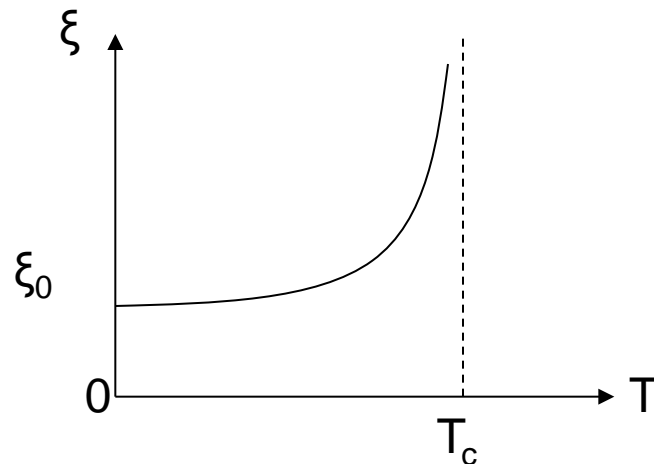
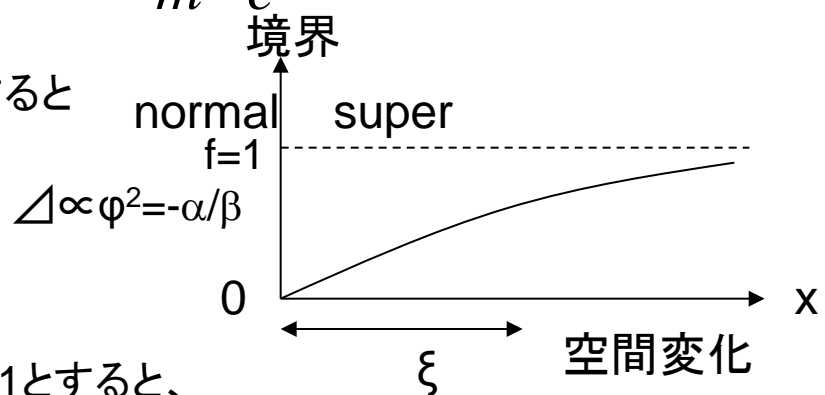
$$\xi^2 \frac{d^2 f}{dx^2} + f - f^3 = 0$$

1次元において、 $\varphi(0)=f(0)=0, x>0$ で超伝導, $x \rightarrow \infty$ で $f=1$ とすると、

$$f = \tanh\left(\frac{x}{\sqrt{2}\xi}\right)$$

ξ ; コヒーレンス長 10-1000Å程度。

$$\xi \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-1/2}$$



磁束の量子化

$$\varphi = |\varphi| e^{i\theta} = \sqrt{n_s} e^{i\theta}$$

$$J = \frac{e^* n_s}{m^*} \left(\hbar \nabla \theta - \frac{e^*}{c} A \right) = \frac{e^{*2} n_s}{m^* c} \left(\frac{\hbar c}{e^*} \nabla \theta - A \right)$$

超伝導体内の閉曲線Cに沿って線積分すると充分内側ではJ=0

$$\frac{m^* c}{e^{*2}} \oint J dl = \frac{\hbar c}{e^*} \oint \nabla \theta \cdot dl - \oint A \cdot dl = \frac{\hbar c}{e^*} 2\pi n - \oint \text{rot} A \cdot dS =$$

$$\frac{n \hbar c}{2e} - \oint h \cdot dS = n \left(\frac{\hbar c}{2e} - \Phi_0 \right)$$

$$\Phi_0 = \frac{\hbar c}{2e} = 2.07 \times 10^{-7} \text{ Gauss cm}^2$$

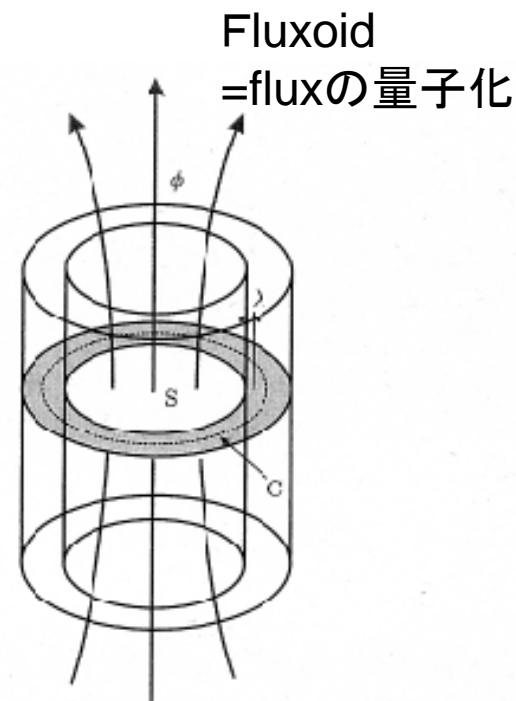
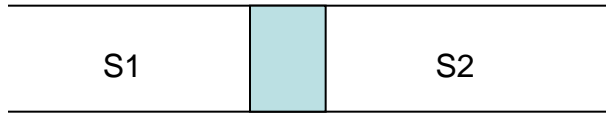


図 1.9 中空円筒の超伝導体における磁束の量子化. (1.18) 式の積分路 C は図中の破線のように表面から侵入長入よりも十分深く入ったところにとる.

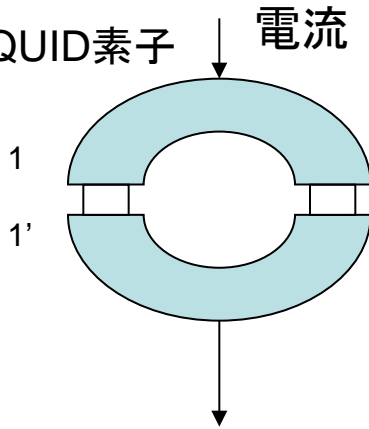
ジョセフソン効果

*ジョセフソン効果

S1,S2超伝導体に薄い絶縁膜を挟むと、超伝導電子の波動性により、トンネル電流が流れる効果。



*SQUID素子



電流の2手に分かれ、接合1->1',2->2'の干渉効果により出力電流は異なる。特に、接合より磁束が、磁束量子に等しい量だけ変化するとに位相が 2π 変化するので、出力電流により磁束を調べることができる。

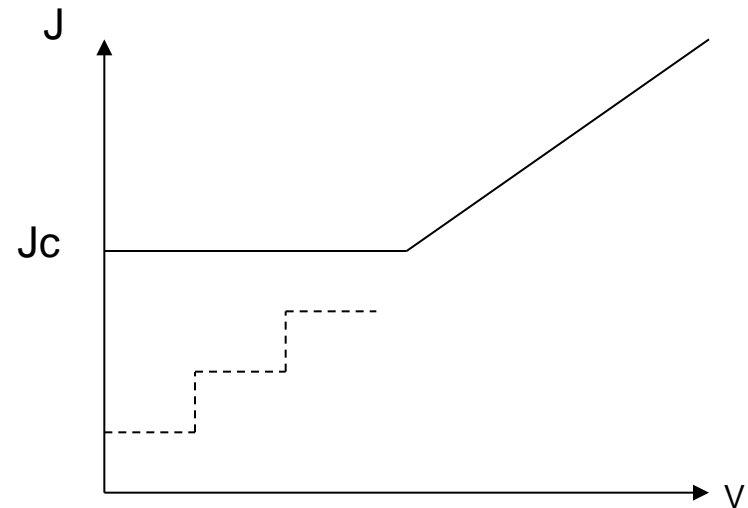
*交流ジョセフソン効果

ジョセフソン効果が観測される接合に振動数 ω をもつ交流電場を印加するとJ-V曲線に

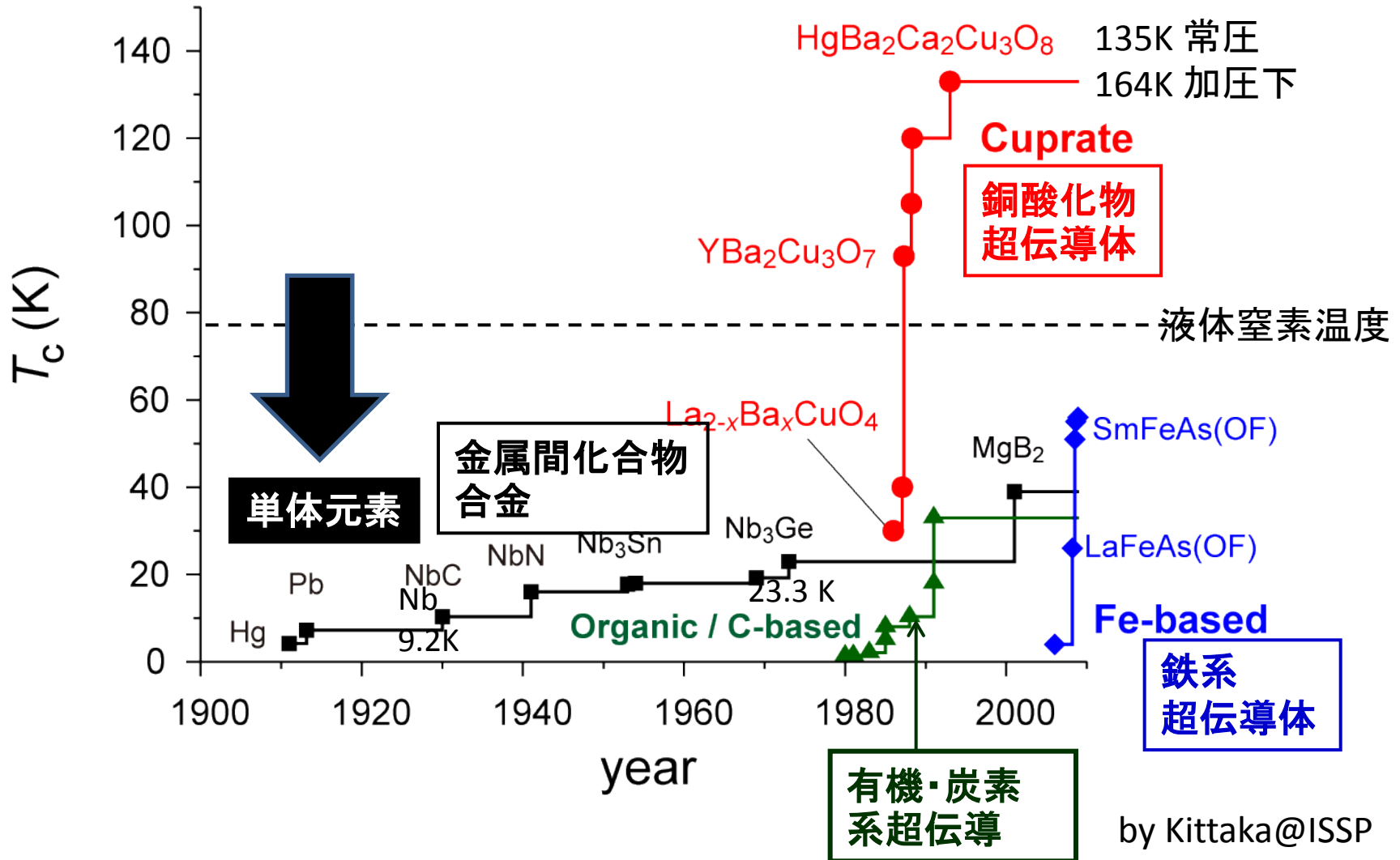
階段状の特有な構造が出現する。この量子化された電圧 V_n は

10GHzの時、 $V_1 \sim 21\mu\text{V}$

$$V_n = n \frac{\hbar\omega}{2e}$$



超伝導の歴史



超電導物質 一単体元素一

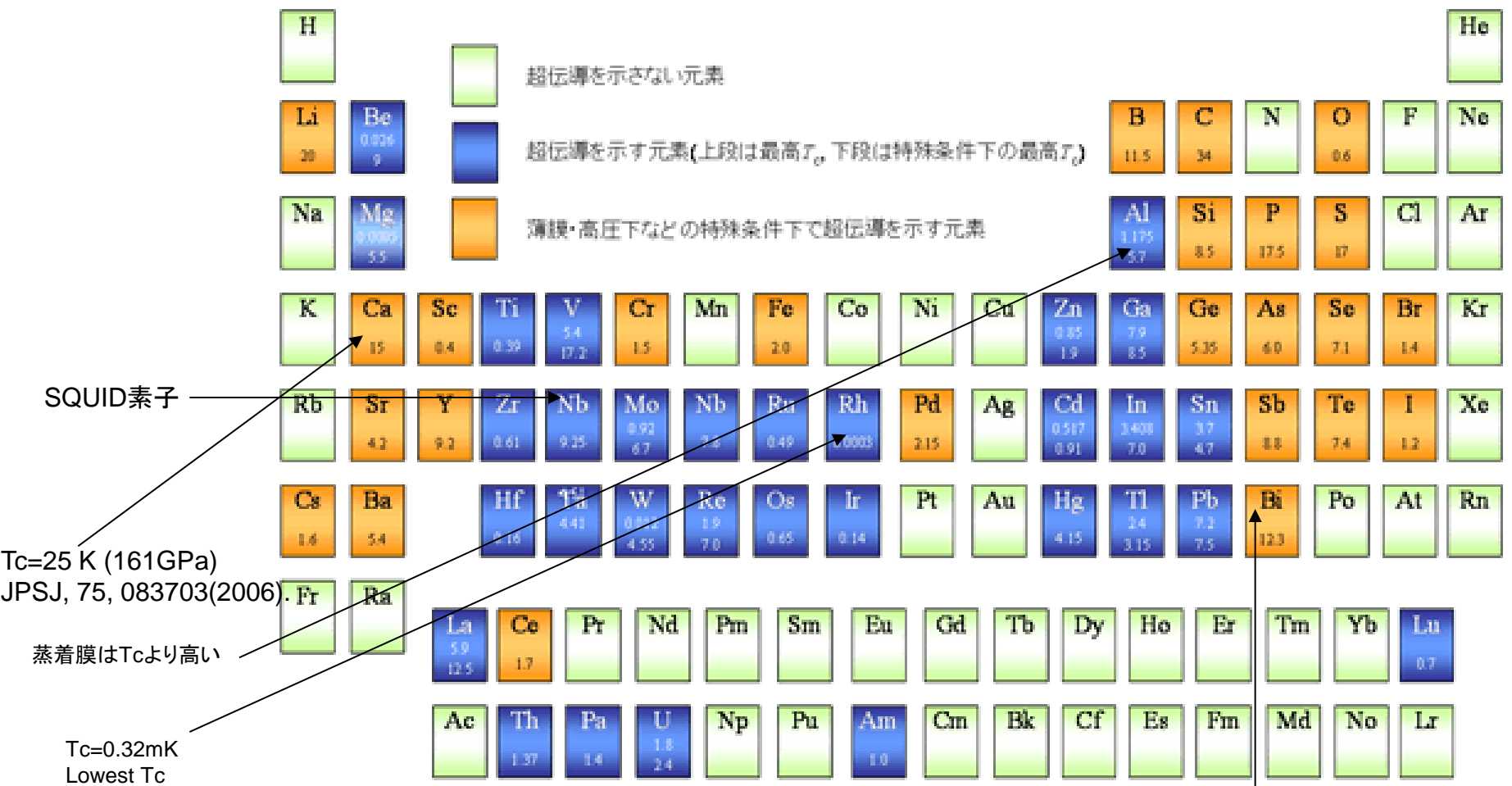


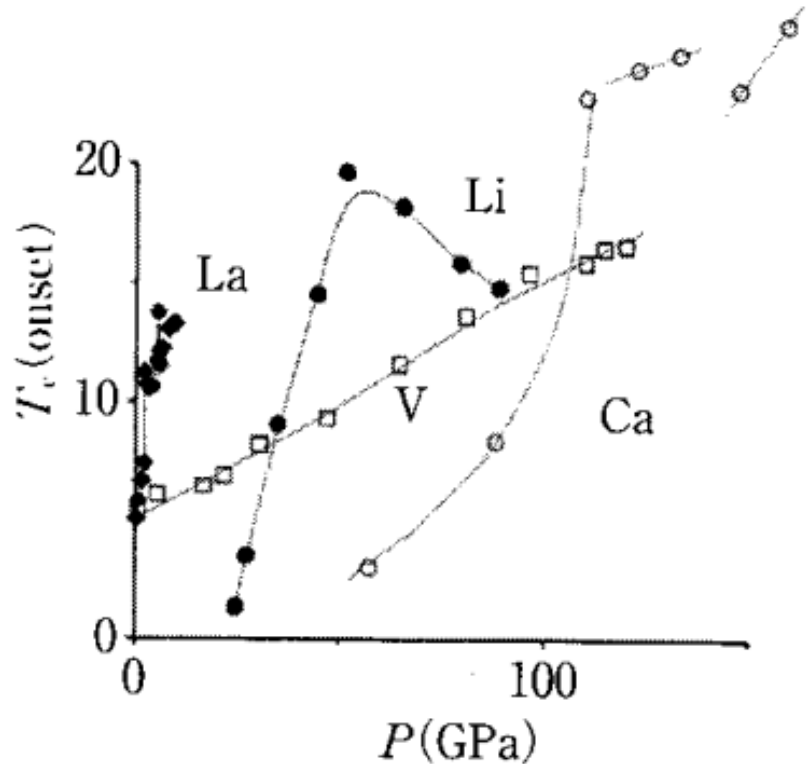
Fig.1 元素の超伝導体

By Akimitsu lab.

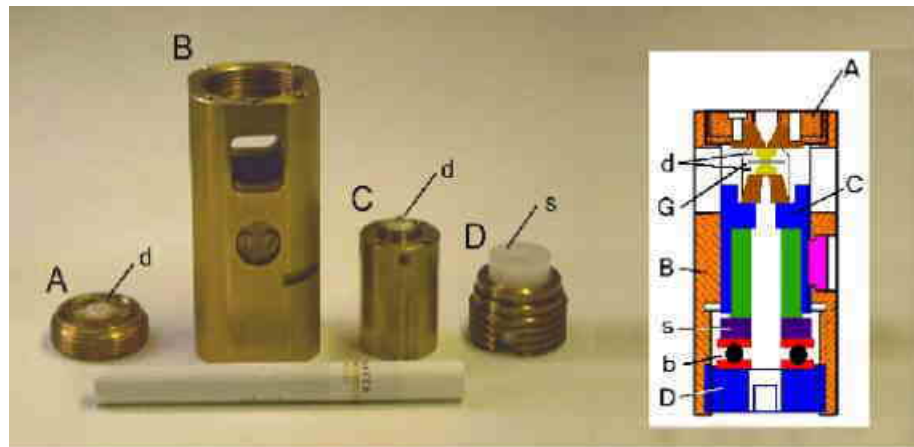
- * 超伝導になりにくい金属 → アルカリ金属、貴金属、磁性を持つ遷移金属、アルカリ土類
- * Nb単体常圧で最高Tc=9.2K、市販のSQUID素子、

結晶は半金属、アモルファスは超伝導

単体元素に超高压をかけて超伝導にする



DAC
ダイヤモンド
アンビルセル



d がダイヤモンド。DをまわすことでCが上に進み、ダイヤモンドで試料がはさまれて圧力が発生します。

by 清水研@阪大

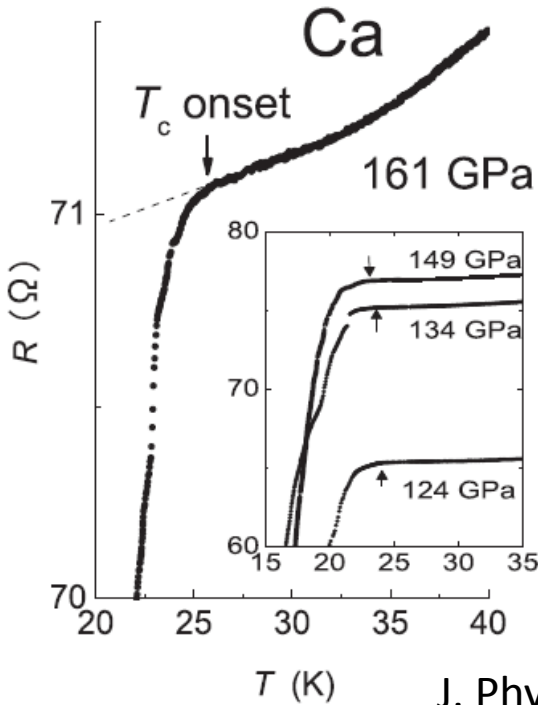
100万気圧以上
←地球の深部; 300万気圧

大阪大学清水研究室

- 元素単体で最高の超伝導転移温度

$T_c = 25\text{K}$

(161GPa=161万気圧)



J. Phys.Soc.Jpn., 75, 083703(2006).

The Science News 科学新聞 2006年(平成18年)9月1日(金曜日) 第3110号

カルシウムで高温超伝導

The graph plots the onset temperature T_c (K) against pressure P (GPa) for Calcium. The crystal structure transitions from face-centered cubic (fcc) to body-centered cubic (bcc) to simple cubic (sc) as pressure increases. The 'present work' (filled squares) shows a sharp increase in T_c starting around 100 GPa, reaching approximately 25 K at 161 GPa. 'Previous work' (open squares) shows lower T_c values at lower pressures. The transition pressure $T_c - P$ is indicated on the graph.

地球の深部 300万気圧

科学新聞

週刊 (金曜刊発行)

発行所 科学新聞社
本社 (〒)05-0008
東京編者局西葛西1-8-1
電話 03-3434-3741
FAX 03-3434-3745
mail:edit@sci-news.co.jp
郵便 00170-8-38992

購読料 1ヵ月 2,100円 (消費税別)

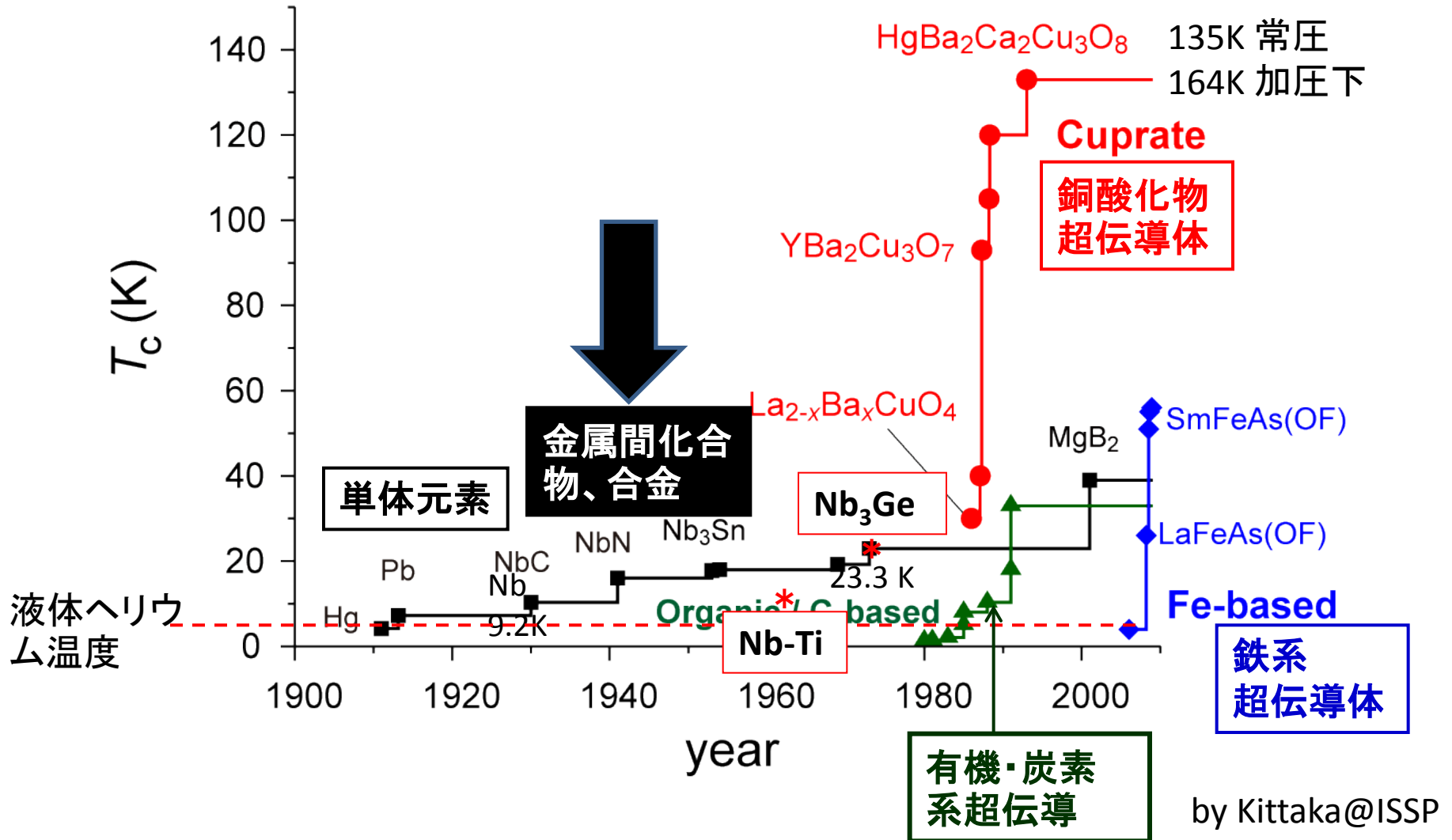
高エネ機構
一般公開 64面

阪大グループ 実験で発見
超伝導 今後の進展に貢献期待

研究 今後の進展に貢献期待

大阪大学の清水研究室が、カルシウムを圧縮して高温超伝導を実現したことが、科学新聞に掲載された。今回の発見は、超伝導のメカニズムの解明に重要な手がかりを提供する可能性がある。また、超伝導材料の開発にも貢献する可能性がある。清水研究室の清水教授は、「今回の発見は、超伝導のメカニズムの解明に重要な手がかりを提供する可能性がある。また、超伝導材料の開発にも貢献する可能性がある。」とコメントした。

超伝導の歴史



合金

* NbTi合金 $T_c=10.2\text{K}$, $H_{c2}(0)\sim 11\text{T}$

10T以下の超伝導マグネットはほぼすべて、NbTiの極細多芯線をCuマトリックスに埋め込んだ構造の超伝導線材。

金属間化合物

* A15相

Nb₃Ge $T_c=23.2\text{K}$ (高温超伝導が出るまで、最高)
 Nb₃Sn $T_c=18.3\text{K}$ (10T以上の超伝導マグネットの線材)

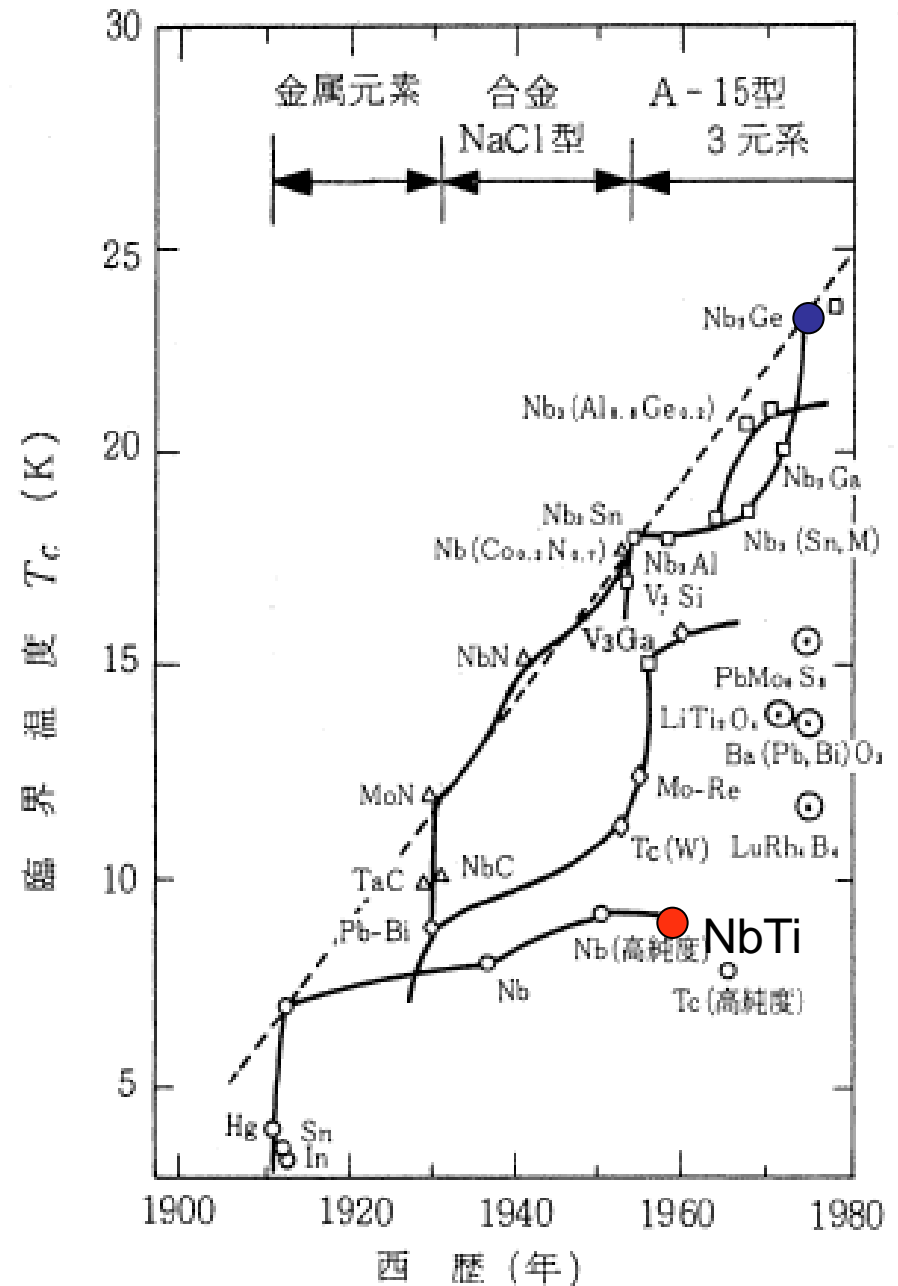
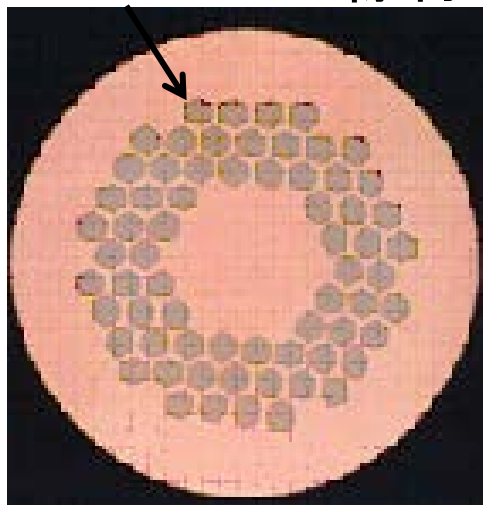


図2. 超伝導体の臨界温度 (T_c) の歴史的経緯

実用に用いられている超伝導体 金属間化合物

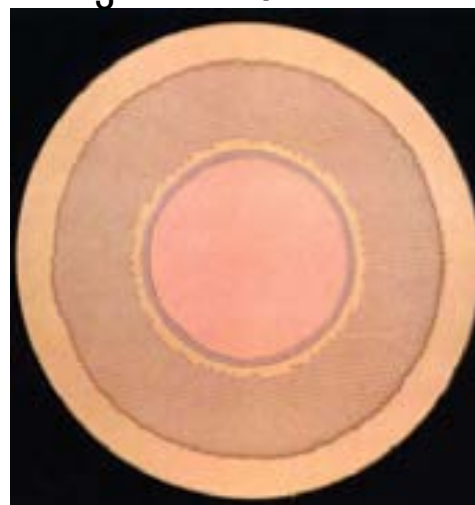


ピップエレキバン
の60倍！
Nb-Tiの線材



$T_c = 9.3\text{K}$ 、 $H_c = 11.4\text{T}$ @ 4.2K

ピップエレキバン
の105倍！
 Nb_3Sn の線材



$T_c = 18\text{K}$ 、 $H_c = 20\text{T}$ @ 4.2K

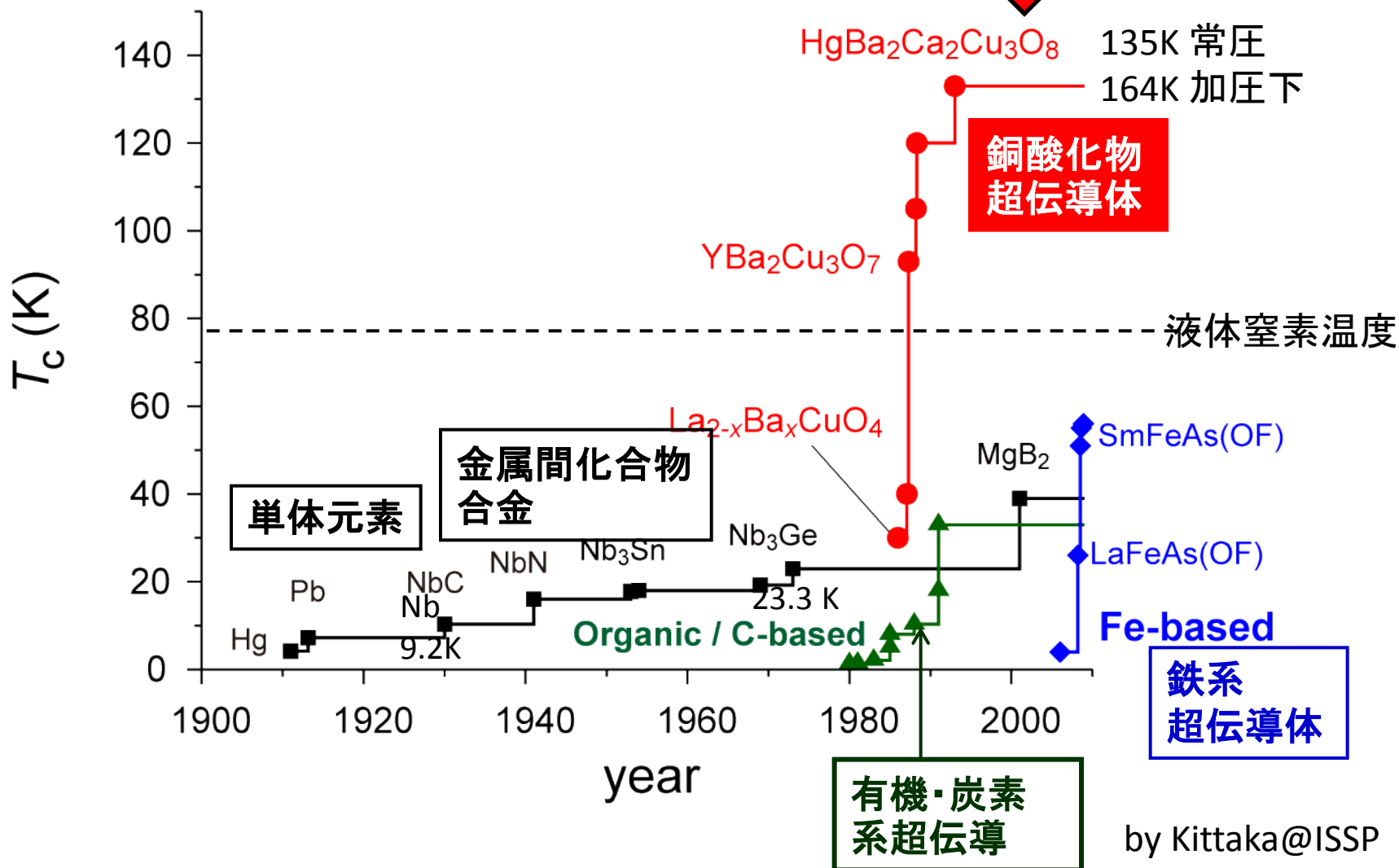
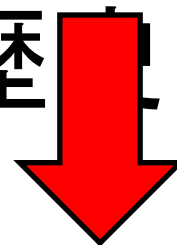
銅/銅合金の中にNbTiあるいは Nb_3Sn 超電導体のフィラメントが多数埋め込まれツイストされた形状である。

B. T. Matthias
米国ベル研

Nb_3Ge で $T_c = 23.3\text{K}$ まで達した。

190ミリテスラ
=0.19テスラ

超伝導体発見の歴史



銅酸化物超伝導体

1986.9 J.G.Bednorz and K.A.Muller La-Ba-Cu-Oの超伝導の可能性

強誘電体にキャリアドーピング(1987年ノーベル賞)

1987 東大田中グループで追試確認 $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ (M=Ba,Sr) $T_c=30\sim 40\text{K}$

$\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ (M=Ba,Sr) $T_c=30\sim 40\text{K}$

1987.2 $\text{YBaCu}_3\text{O}_{7-x}$ $T_c=92\text{K}$

1993 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ $T_c=134\text{K}$ (高圧力下 $T_c=164\text{K}$)

特徴

* 母物質 La_2CuO_4 は反強磁性体である。これに La^{3+} を M^{2+} で置換。

* 2次元的で CuO_2 面とそれに垂直方向で異方向性が大きい。

* 超伝導機構はBCS理論の枠を超えており、クーパー電子対の波動関数はd波的である。

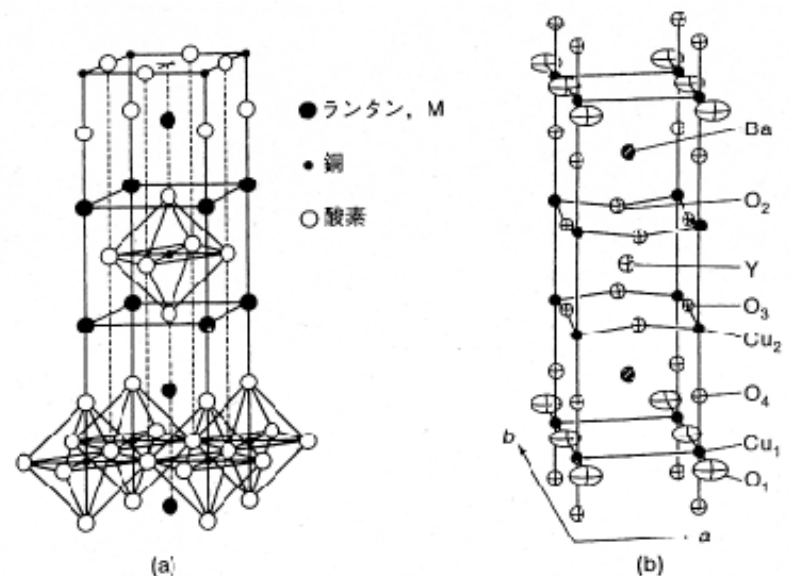


図 2.75 (a) $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ の構造, (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の構造.

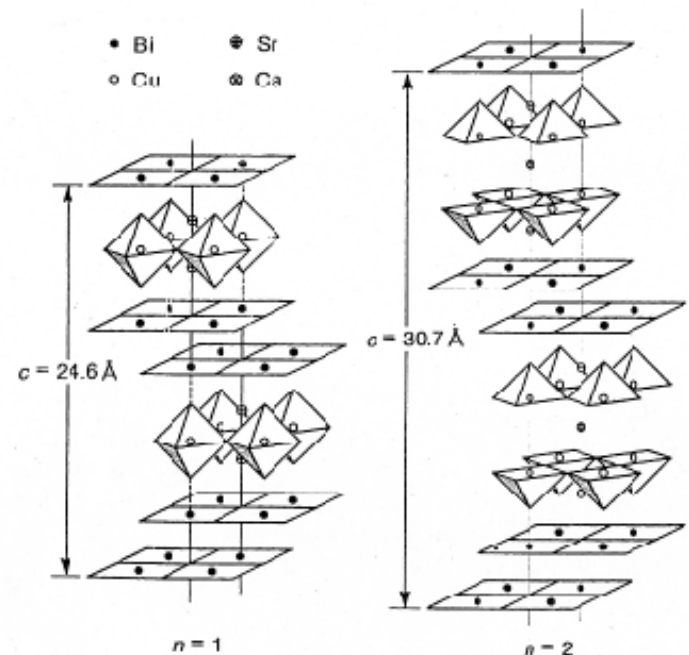


図 2.76 Bi-Sr-Ca-Cu-O 系の構造.

人間浮上

超伝導体

永久磁石

液体窒素

ピン止め効果

TOSANOUMI (Sumo Wrestler)

Height of Tosanoumi 186cm
Weight of Tosanoumi 142kg
Weight of disk 60kg
Total weight 202kg

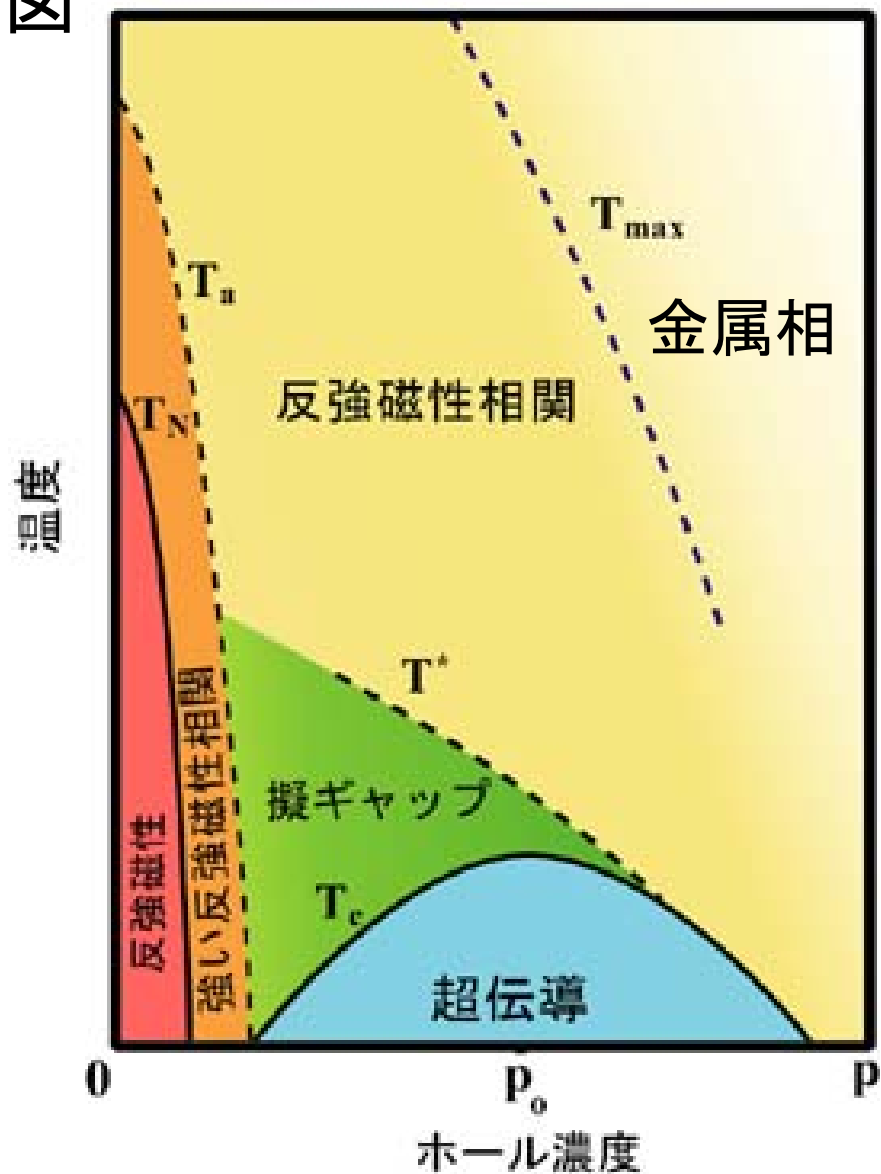
As of February '96

浮いた
土佐ノ海

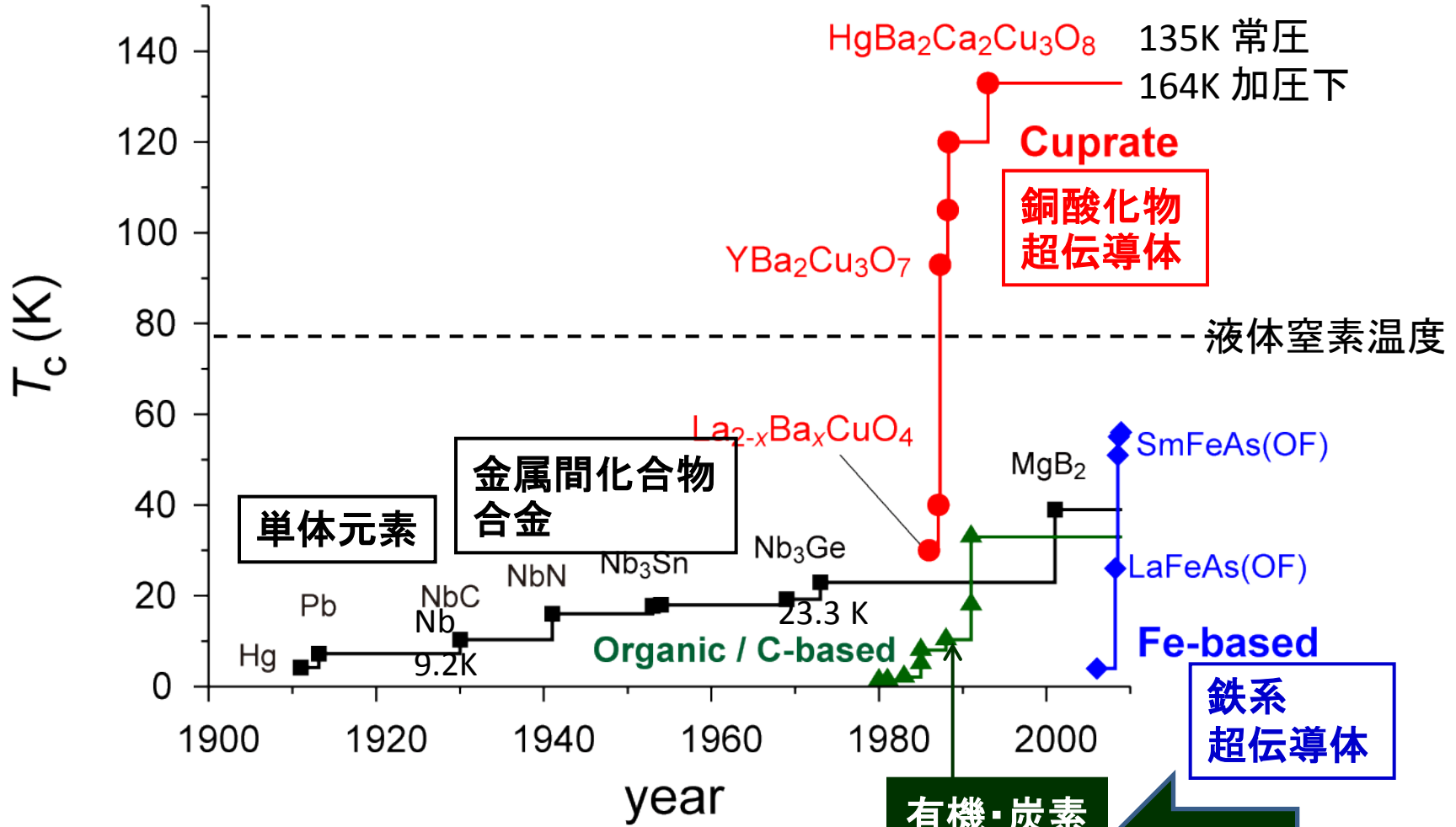
磁石

超伝導

高温超電導体の相図



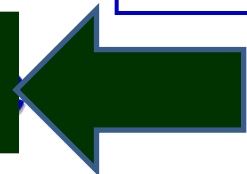
超伝導の歴史

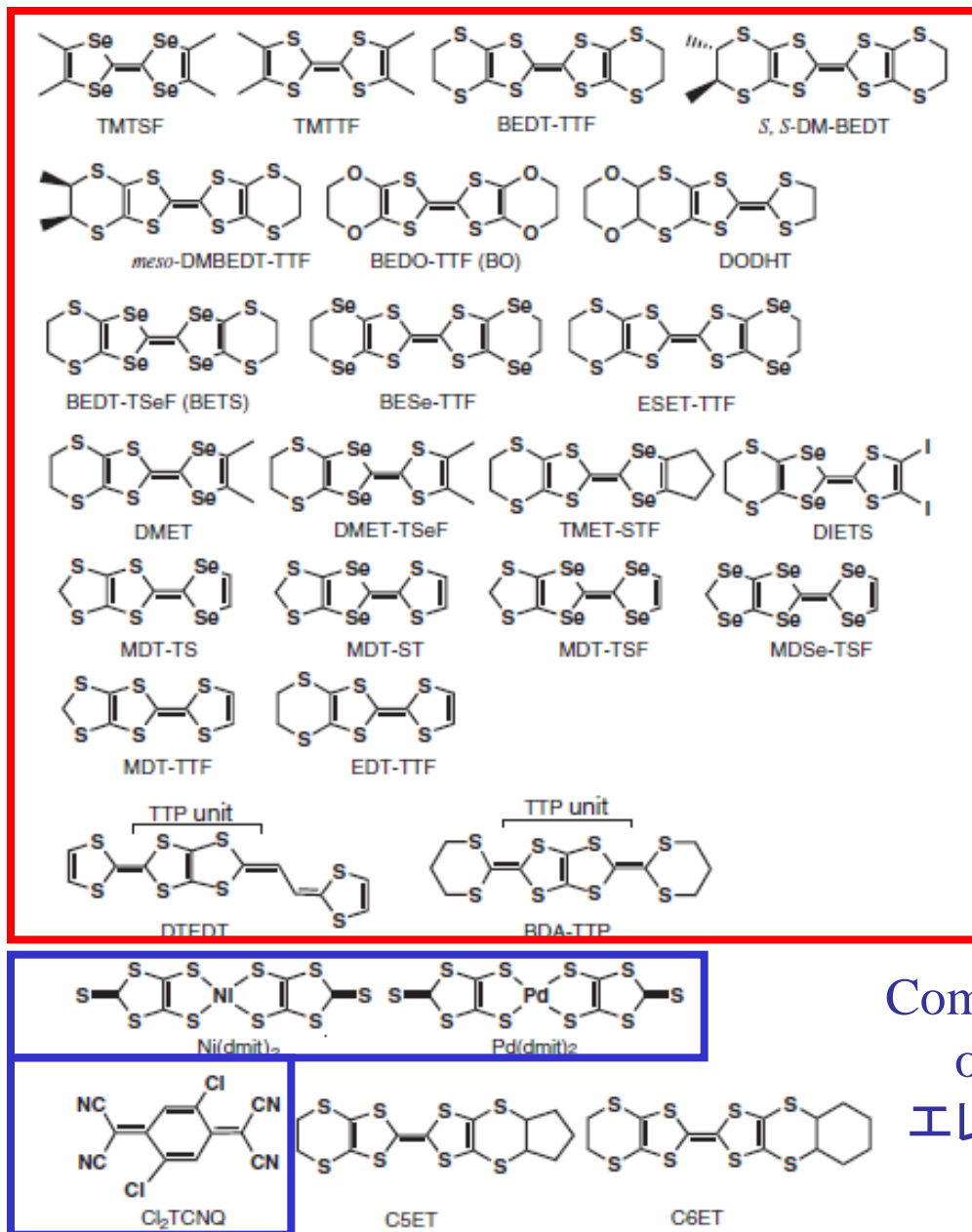


by Kittaka@ISSP

有機物も超伝導になる !!!

有機・炭素系超伝導





Component donors of
organic supercon.
ホール型超伝導

Component acceptors of
organic supercon.
エレクトロン型超伝導

Fig. 1. Molecular structures of donors and acceptors constituting organic superconductors and related materials.

JPSJ 75, 051003(2006)

Organic Conductors

Materials Viewpoint of Organic Superconductors

Hatsumi MORI^{1,2*}

¹Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8581

²CREST, JST

*有機超伝導体(C60除く) 130種

*Highest $T_c = 14.2$ K (82 kbar) β' -ET₂ICl₂

分類

1 強相関系

1-1 モット絶縁相と隣接する超伝導相 $T_c \leq 14.2$ K W vs U

1-2 電荷秩序相と隣接する超伝導相 $T_c \leq 8$ K W vs V

2 弱相関系(フェルミ面ネスティング) $T_c < 3$ K

2-1 SDW相と隣接する超伝導相

2-2 CDW相と隣接する超伝導相

2-3 アニオン秩序化絶縁相と隣接する超伝導相

3 その他

3-1 磁場誘起超伝導

3-2 エレクトロン型超伝導

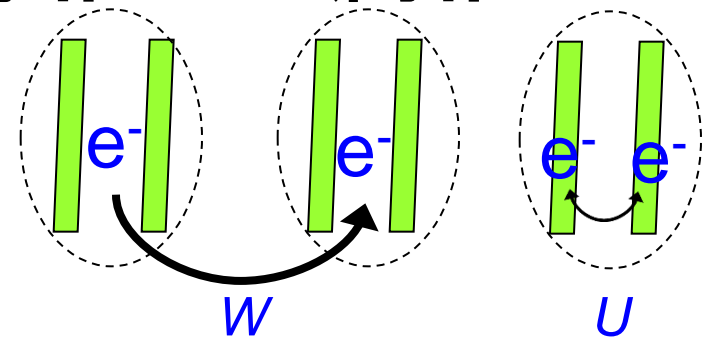
T_c の順 (1-1) > (1-2) > (2)

(1-1) モット絶縁相 \leftrightarrow 超伝導相 \leftrightarrow 金属相

強相関電子系の特徴

ダイマー型 1/2-filled系

($W \sim 1\text{eV}$, $U \sim 1\text{eV}$)



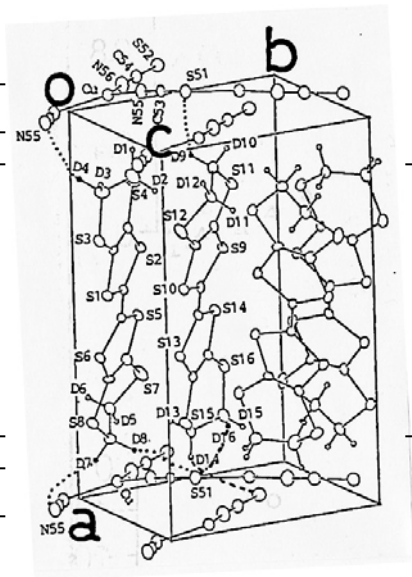
$$H = - \sum_{\langle ij \rangle \sigma} (t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + t_{ij} c_{i\sigma} c_{j\sigma}^+) + \sum_i (U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow})$$

1. 層状構造 $\sim 15.2 \text{ \AA}$

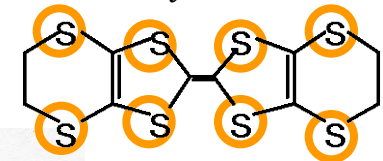
アニオン層

ドナー伝導層

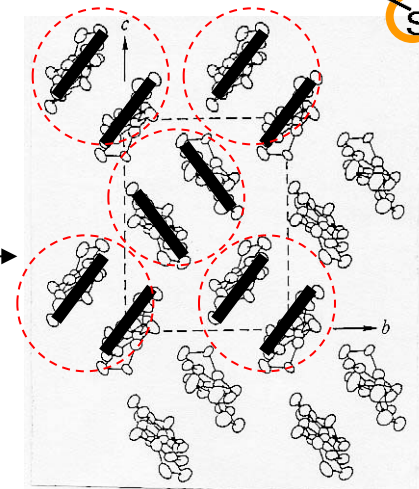
アニオン層

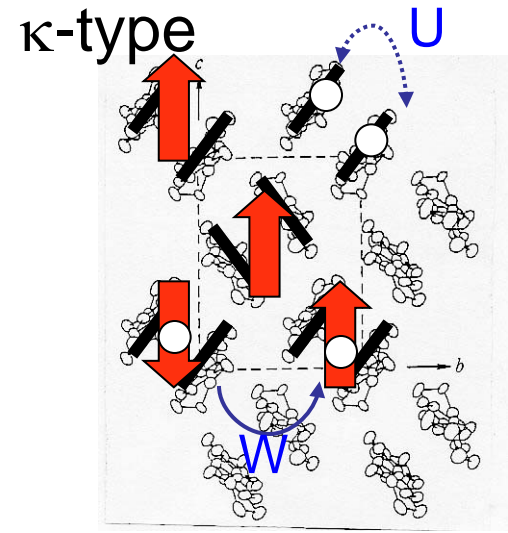


κ -type



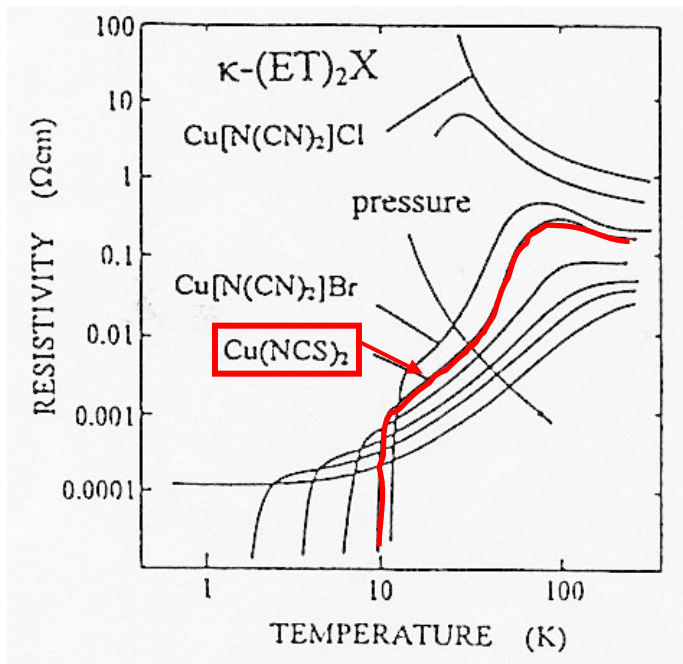
ET



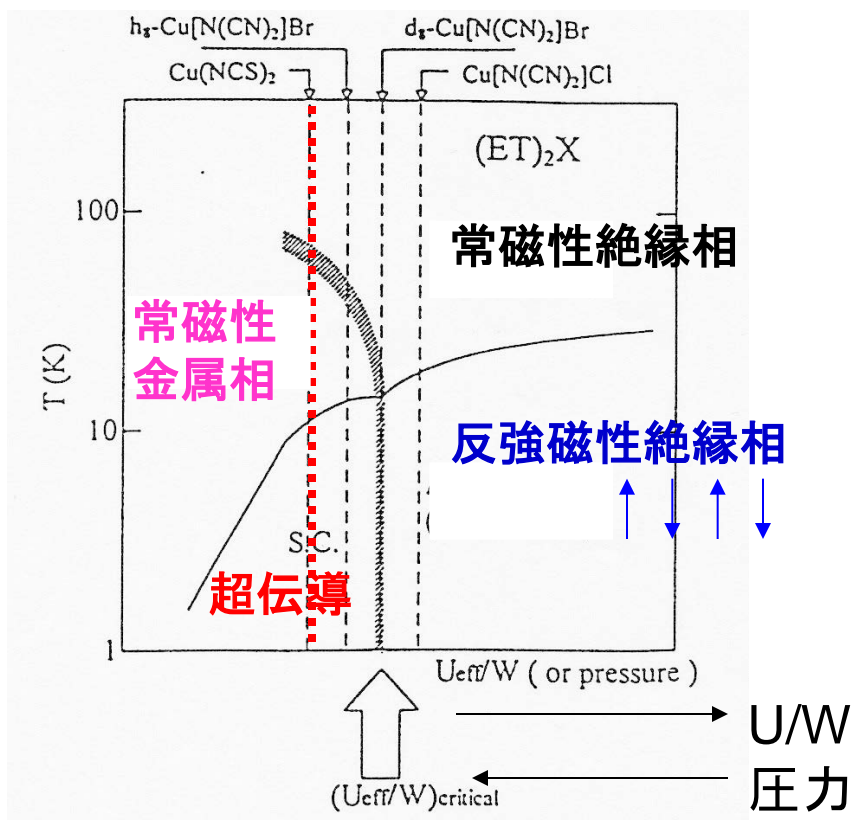


κ 系ET塩の統一的相図

K.Kanoda et al., Physica C 185-189, 2667(1991).

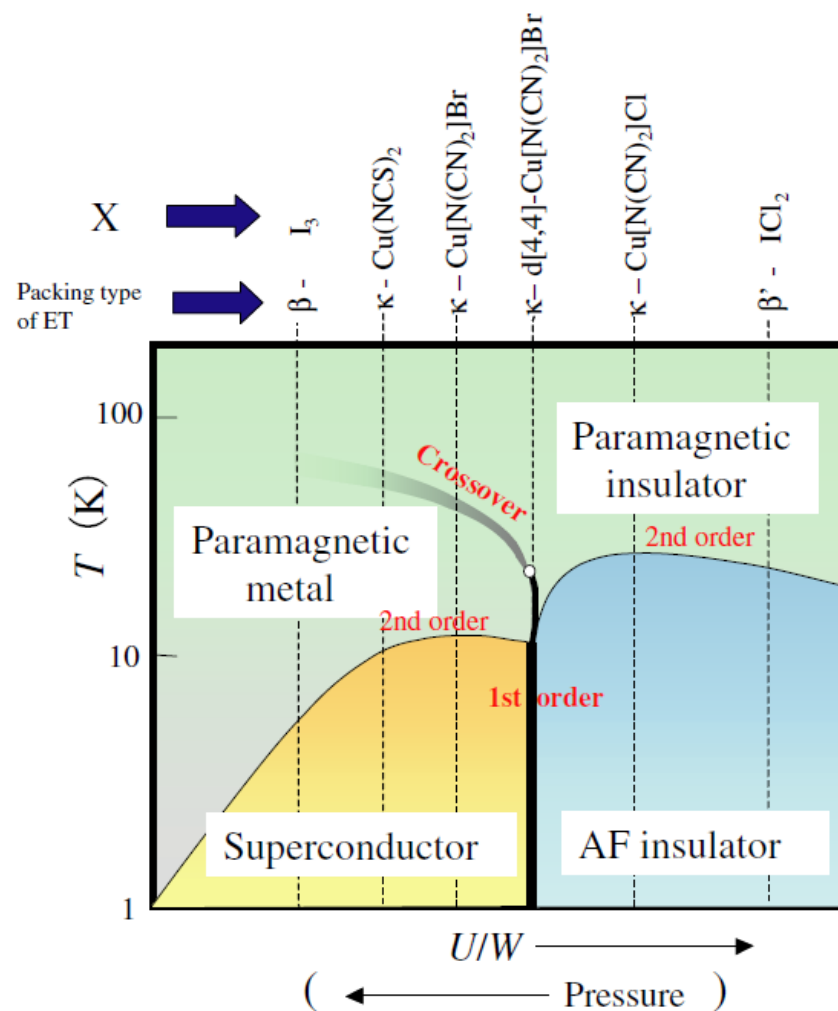
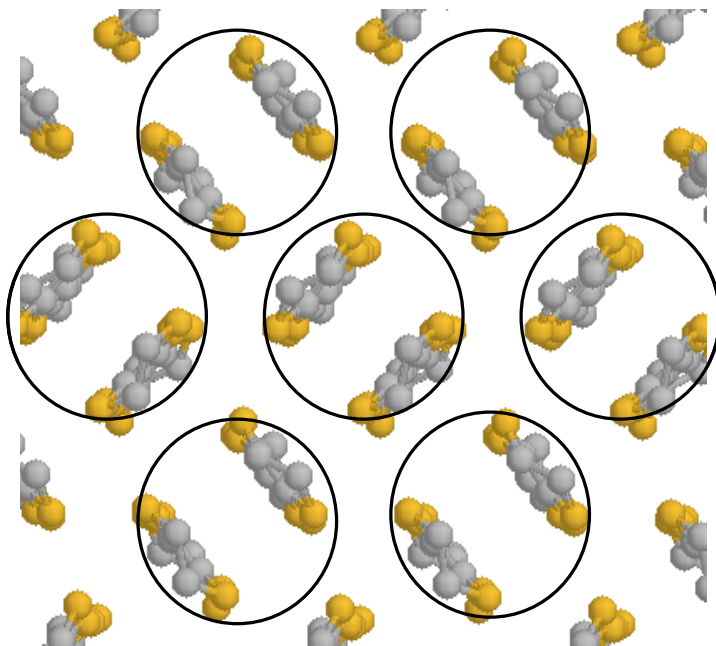


$dT_c / dP \sim -1\text{K} / \text{kbar}$

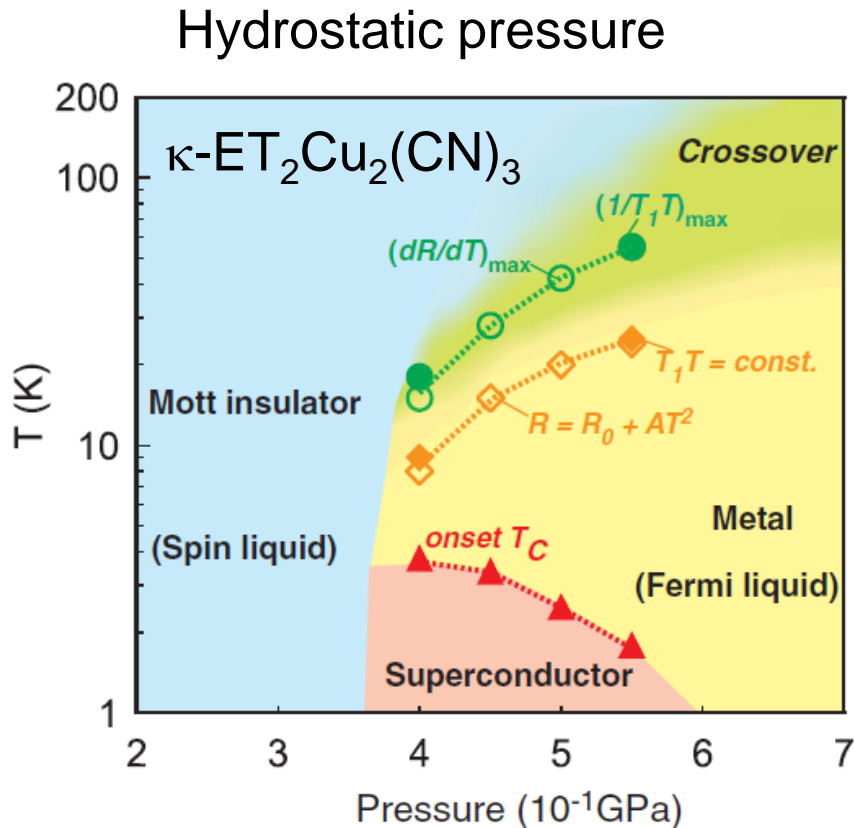


U/W control

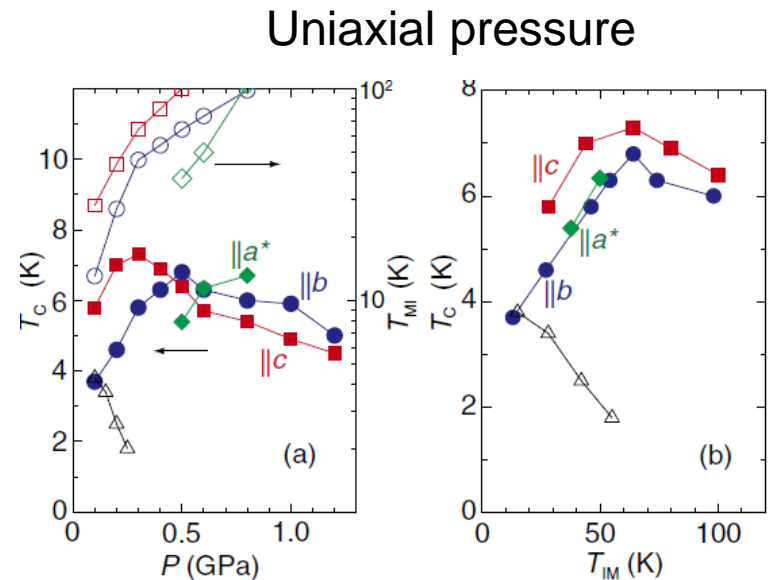
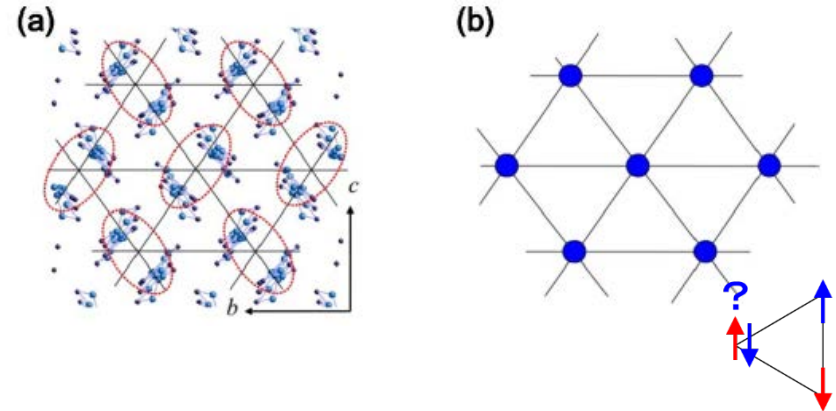
Dimarized Donor and phase diagram of κ -ET₂X



From Spin Liquid to Fermi Liquid

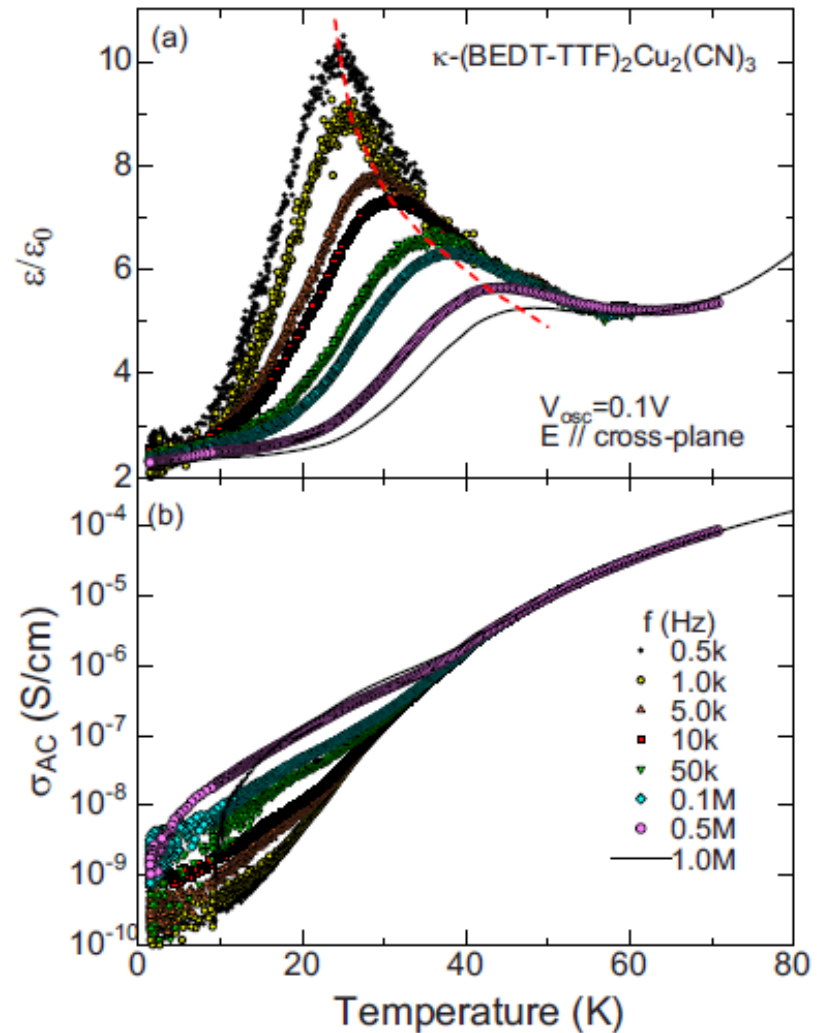
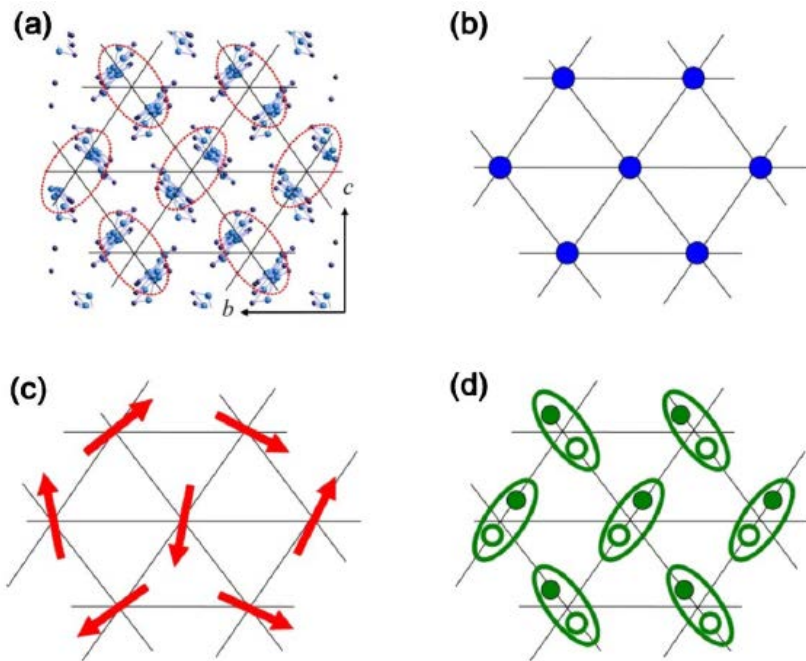


Y. Kurasaki, et al.,
 Phys. Rev. Lett **95**, 177001 (2005).



T. Shimizu et al., J. Phys. Soc. Jpn., 80
 (2011) 074702.

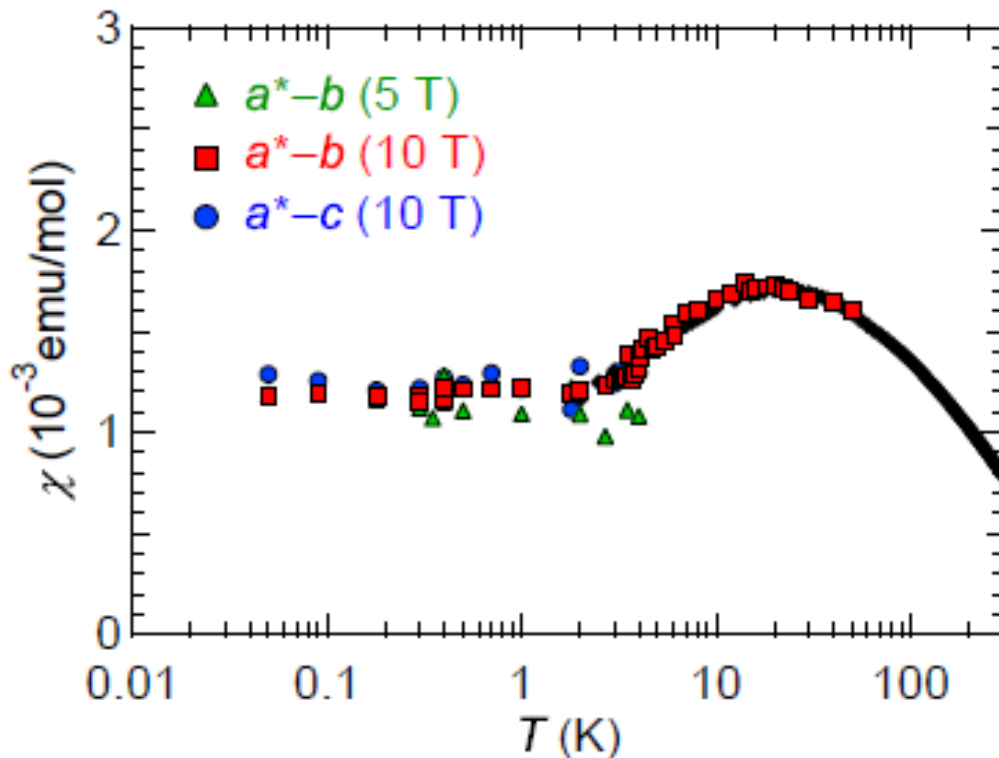
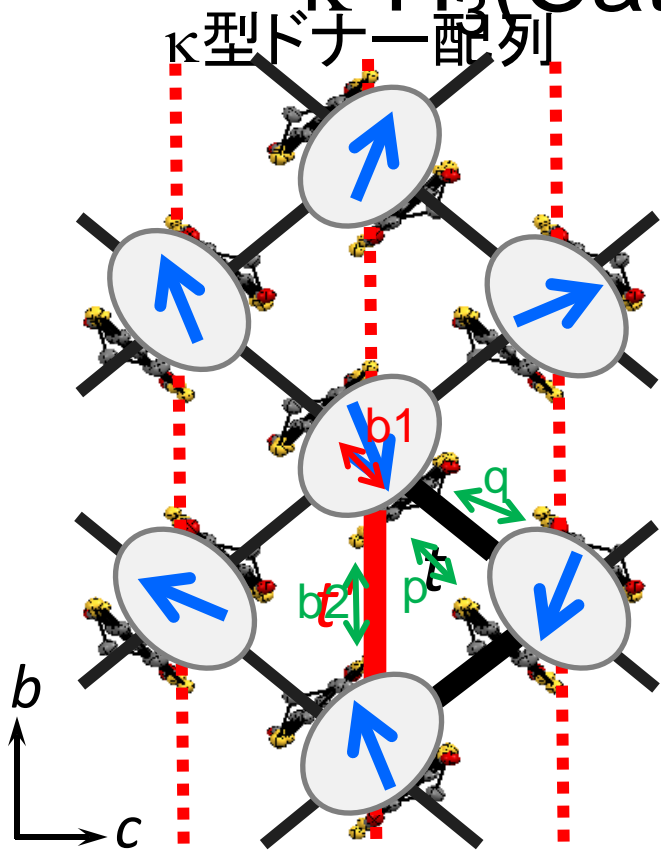
Charge Degree of Freedom in a dimer for triangular lattice



M. Abdel-Jawad, et al.,
Phys. Rev. B **82**, 125119-1-5 (2010).

量子スピン液体の純有機物質を発見:

$\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ PRL(2014)



$\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$

$\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$

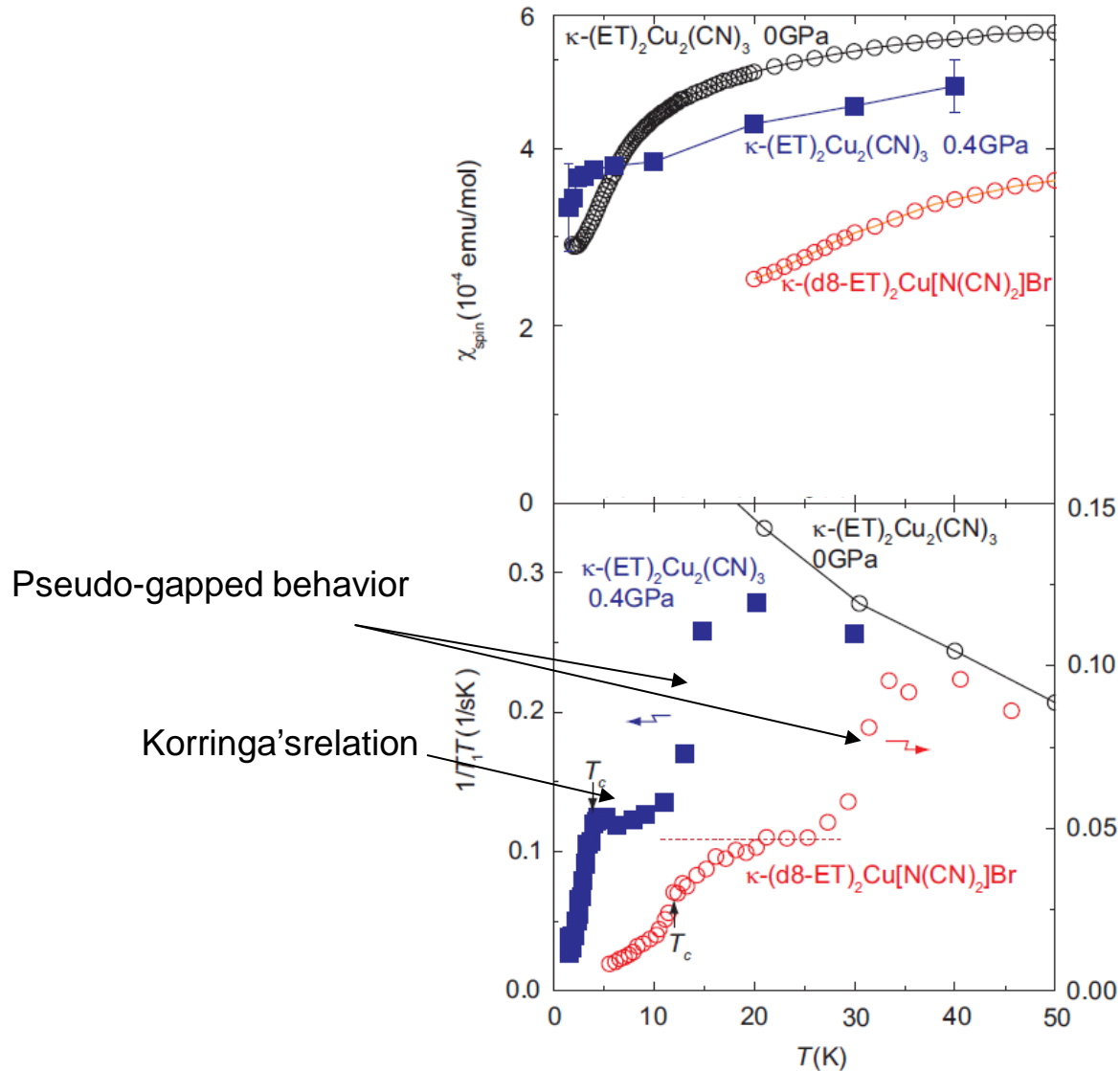
$\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$

t'/t **1.47** 1.06* 0.91**

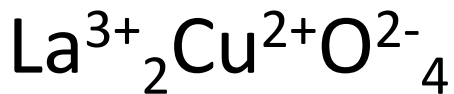
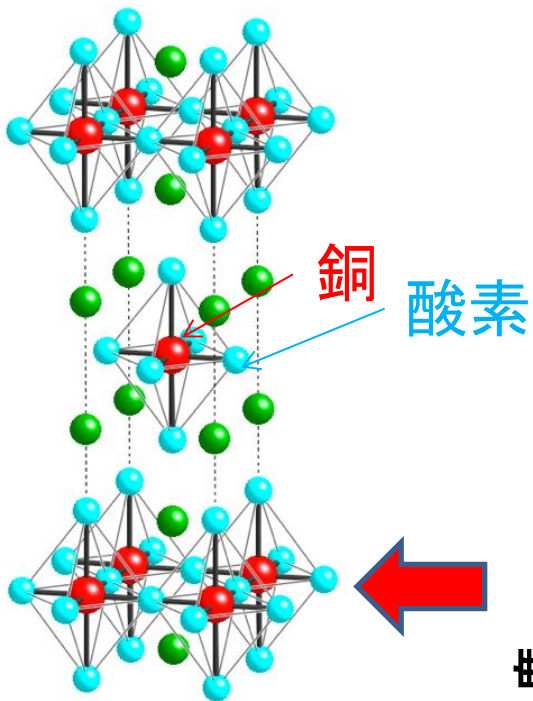
$W_u/2t_{\text{dimer}}$ **0.69** 1.11* -

*T. Komatsu et al., JPSJ, 65, 1340 (1996). **K. Kanoda and R. Kato et al., Annu. Rev., 2, 167(2011)

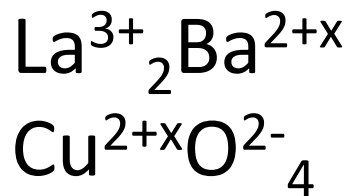
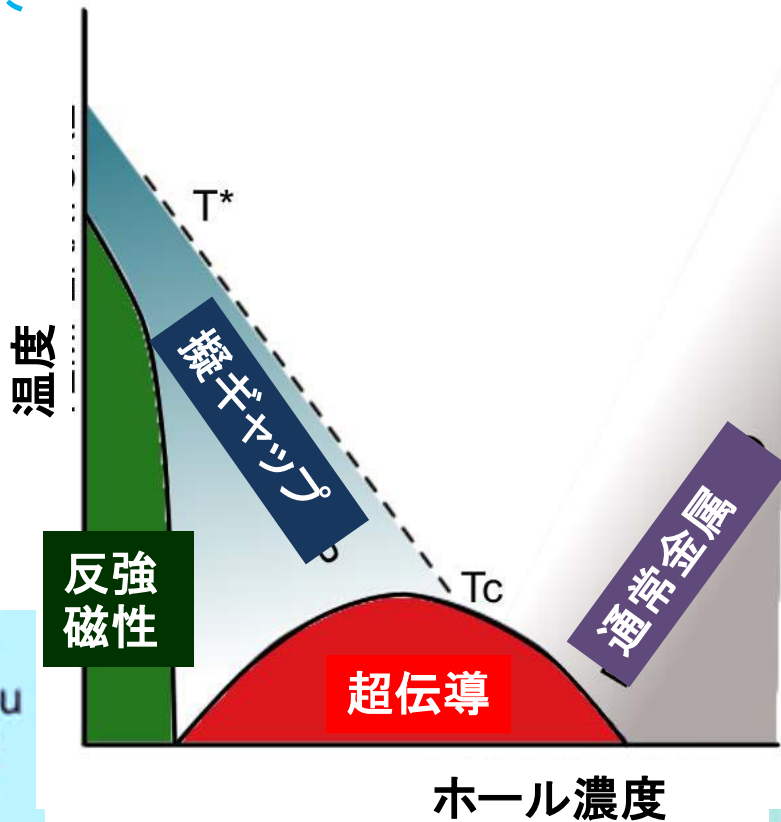
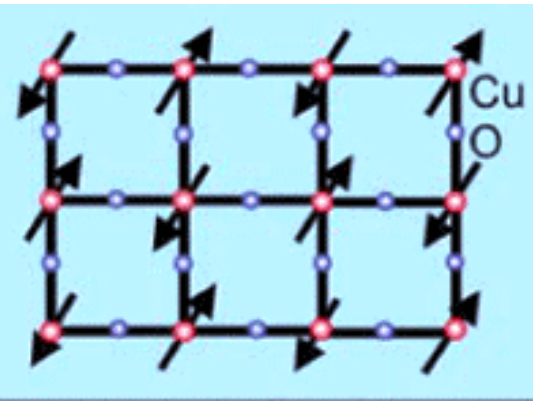
Pseudo-gapped behavior of κ -ET₂X



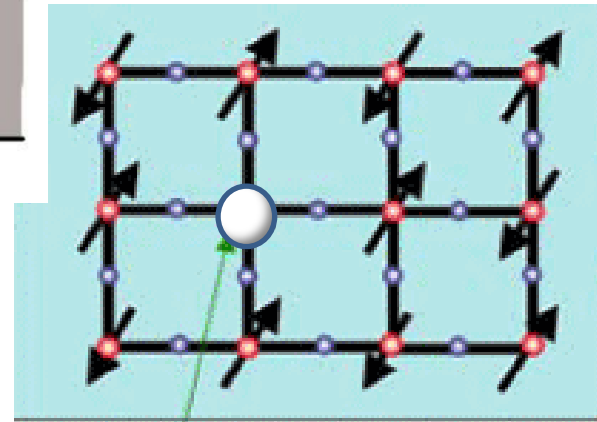
銅酸化物高温超伝導体



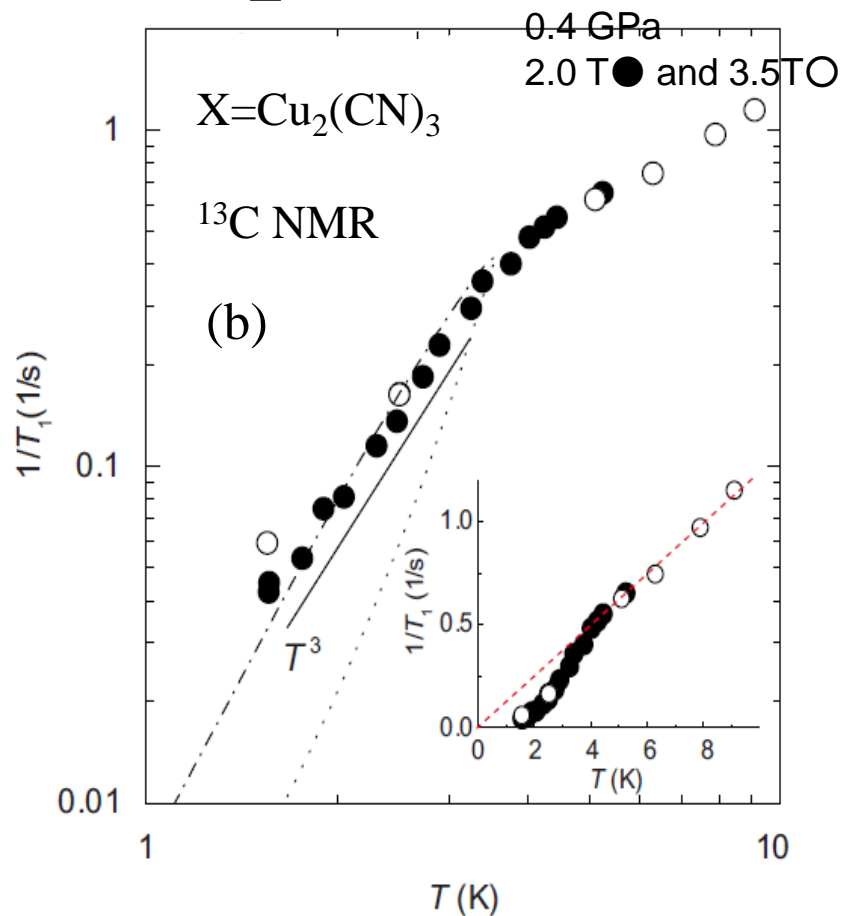
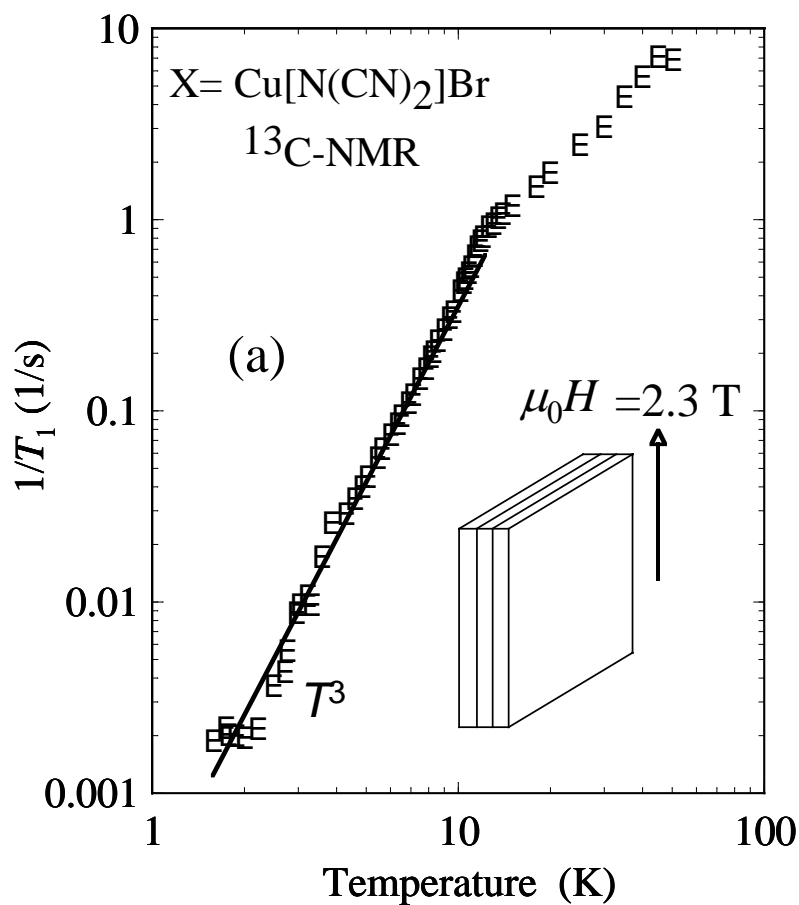
反強磁性相



超伝導相



Symmetry of electron pairing of κ -(BEDT-TTF)₂X



*No Hebel-Slichter coherence peak
 -> not s-wave pairing
 * $1/T_1$ follows the T^3 law at lower temperatures
 -> d wave pairing

$\Delta/k_B T_c = 2.2$ and 4.0 in case of the d
 wave pairing

* 臨界磁場

ある磁場 H_c 以上の強い磁場をかけると超伝導が壊れて通常の金属(常伝導状態)に戻る。

熱力学的臨界磁場
$$H_c(T) \approx H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$$

超伝導凝縮エネルギー
$$F_n(0) - F_s(0) = \frac{H_c^2}{8\pi}$$

ゼロ磁場中での T_c での常伝導→超伝導転移は2次転移。磁場下では潜熱を伴う1次転移。

金属の比熱(電子比熱+格子比熱)

$$C = \gamma T + \beta T^3$$

比熱の飛び
$$\Delta C = 1.43 C_n(T_c) = 1.43 \gamma T_c$$

$T < T_c$
$$C \propto e^{-1.76 T_c / T}$$

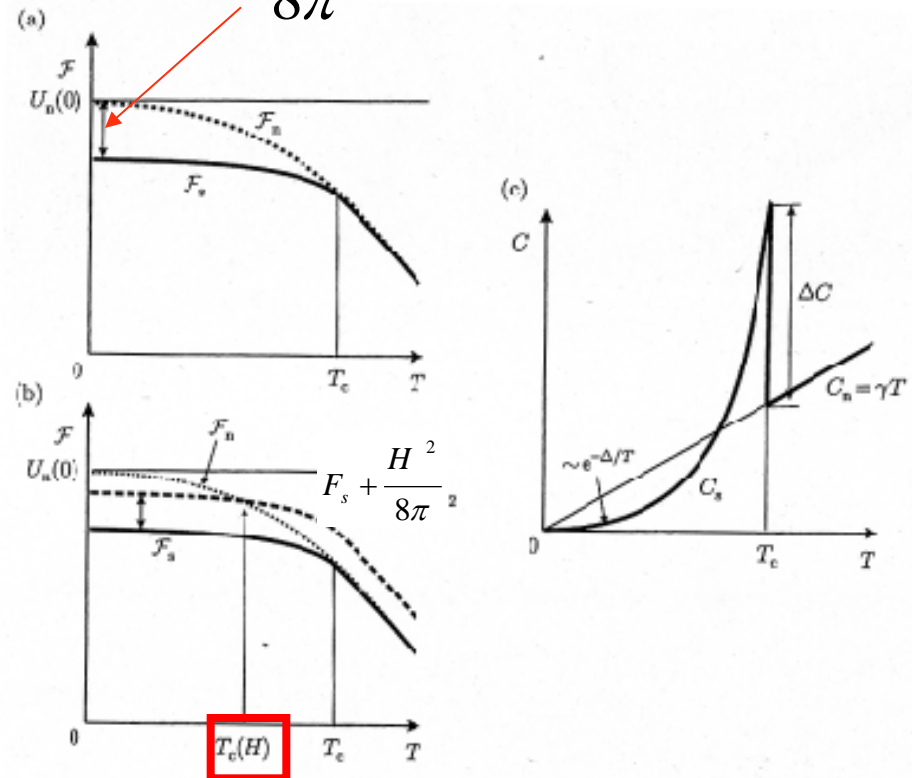
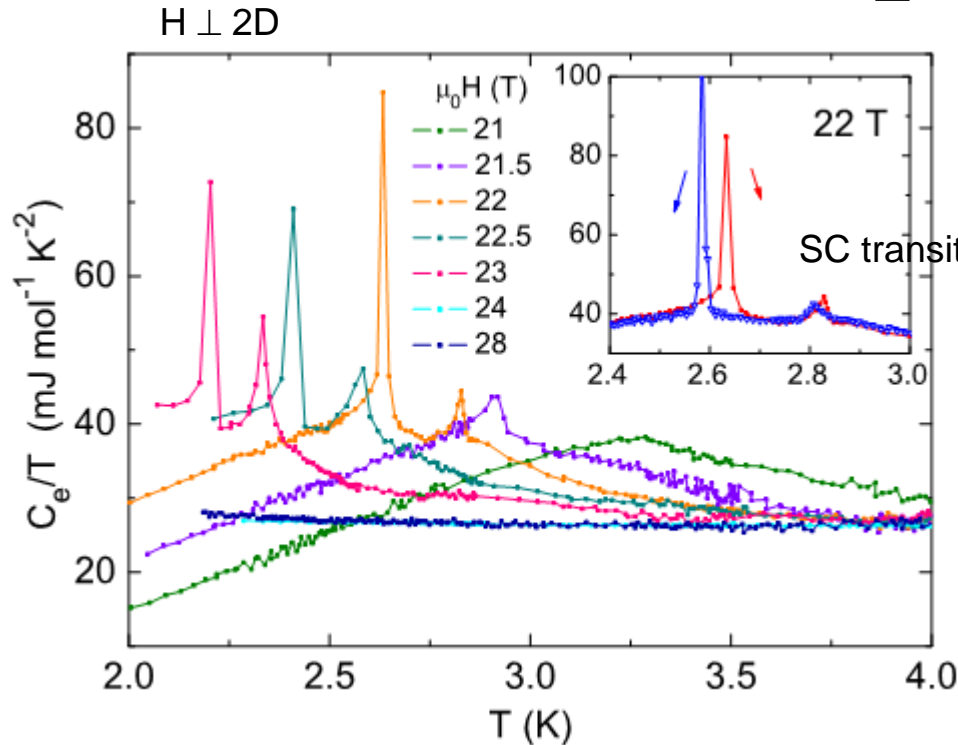
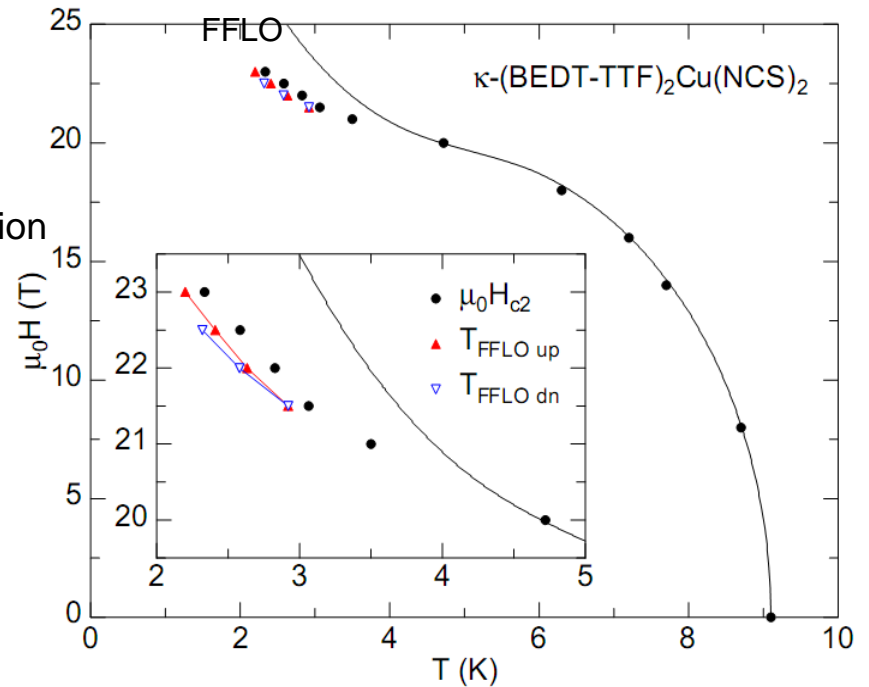


図 1.3 (a) ゼロ磁場における超伝導状態の自由エネルギー $\mathcal{F}_s(T)$ と常伝導状態の自由エネルギー $\mathcal{F}_n(T)$. (b) 磁場がかかった場合、 $\mathcal{F}_s(T)$ は $(\mu_0/2)H^2$ だけ持ち上がる。 $\mathcal{F}_n(T)$ との交点が $T_c(H)$ を与える。 (c) 超伝導状態および常伝導状態の比熱。

Specific heat and phase diagram of 2D κ -ET₂Cu(NCS)₂



R. Lortz, et al., Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 187002.

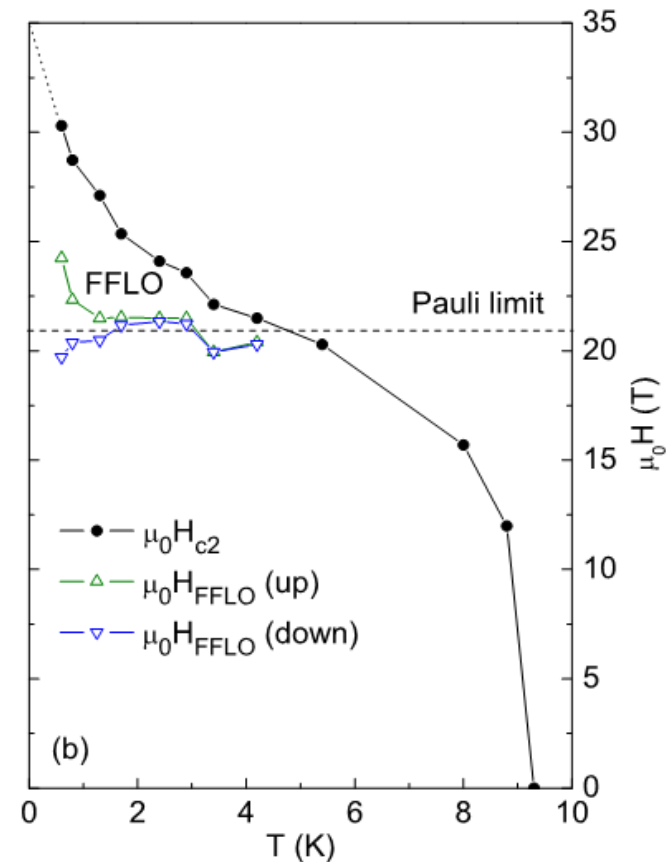
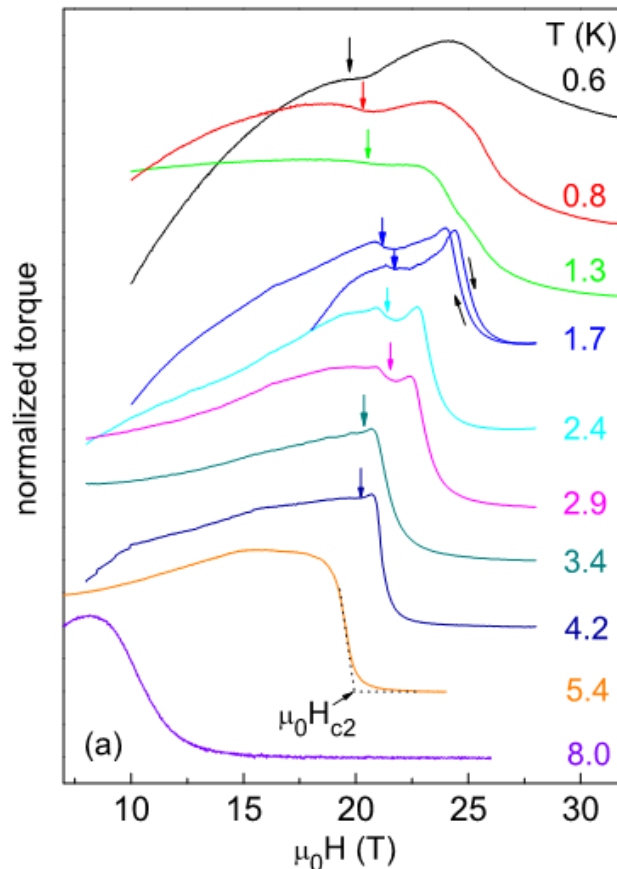


$\mu_0 H_p = 23$ T

FFLO state in high magnetic field

Magnetic Torque and phase diagram of 2D κ -ET₂Cu(NCS)₂

H // 2D



B. Bergk, et al., Rev. B **83** (2011) 064506.

FFLO state in high magnetic field

磁場による超伝導の不安定化

(1) ゼーマン効果

ゼーマン効果の利得 $\chi H^2/2 = 2\mu_B^2 N(E_F) H^2/2$

超伝導の利得 $N(E_F) \Delta^2/2$

$H = \Delta / (2^{0.5} \mu_B) = 1.84 T_c$

(2) 軌道効果

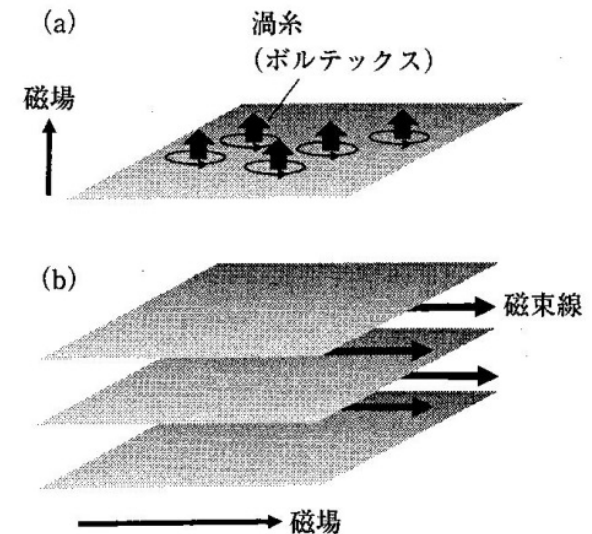


図 4.1 外部磁場下での 2 次元超伝導体の磁束の様子

(a) 磁場が伝導面に垂直なときは、磁束は超伝導面に侵入し渦糸（ボルテックス）を形成する。ボルテックスを形成する磁束は量子化された値（磁束量子）を持つ。磁場のこの軌道効果により、超伝導は不安定となる。(b) 伝導面に平行な外部磁場の場合、磁束線は超伝導面に侵入しないため、軌道効果は働かず超伝導は不安定化しない。

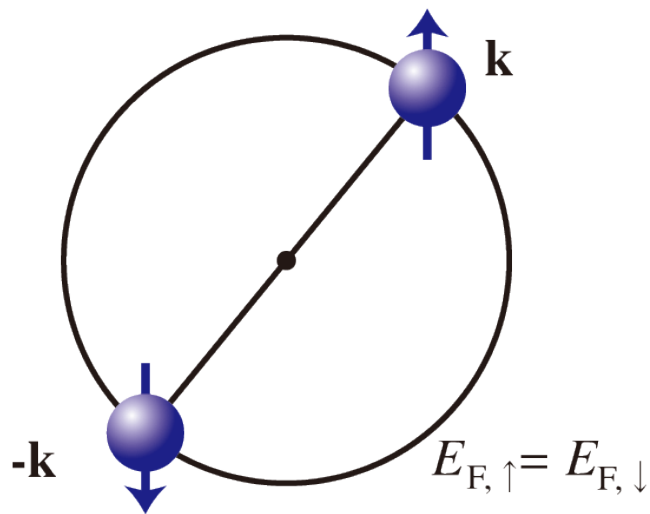
FFLO

(Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov)

P. Fulde and R. A. Ferrell: Phys. Rev. **135** A550 (1964).

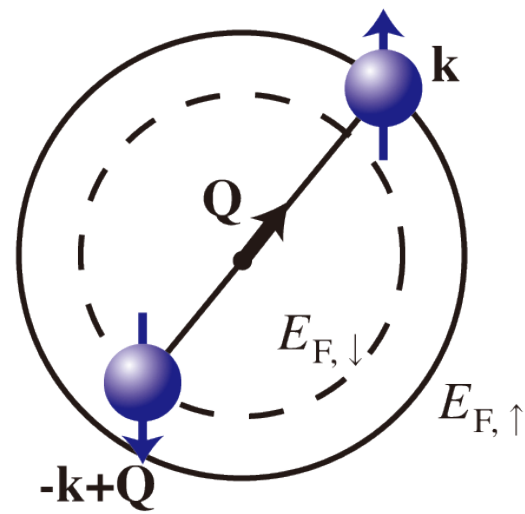
A. I. Larkin and Y. N. Ovchinnikov: JETP **20** 762 (1965).

(a) BCS state



\mathbf{k} と $-\mathbf{k}$ が対を形成

(b) FFLO state



\mathbf{k} と $-\mathbf{k} + \mathbf{Q}$ が対を形成

JPSJ 75, 051003(2006)

Organic Conductors

Materials Viewpoint of Organic Superconductors

Hatsumi MORI^{1,2*}

¹Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8581

²CREST, JST

*有機超伝導体(C60除く) 130種

*Highest $T_c = 14.2$ K (82 kbar) β' -ET₂ICl₂

分類

1 強相関系

1-1 モット絶縁相と隣接する超伝導相 $T_c \leq 14.2$ K W vs U

1-2 電荷秩序相と隣接する超伝導相 $T_c \leq 8$ K W vs V

2 弱相関系(フェルミ面ネスティング) $T_c < 3$ K

2-1 SDW相と隣接する超伝導相

2-2 CDW相と隣接する超伝導相

2-3 アニオン秩序化絶縁相と隣接する超伝導相

3 その他

3-1 磁場誘起超伝導

3-2 エレクトロン型超伝導

T_c の順 (1-1) > (1-2) > (2)

(1-1) 電荷秩序絶縁相 \leftrightarrow 超伝導相 \leftrightarrow 金属相

強相関電子系の特徴

非ダイマー型 1/4-filled系

($W \sim 0.8 \text{ eV}$, $V \sim 0.5 \text{ eV}$)

W (分子軌道間相互作用 = 運動エネルギー)

→ **金属**

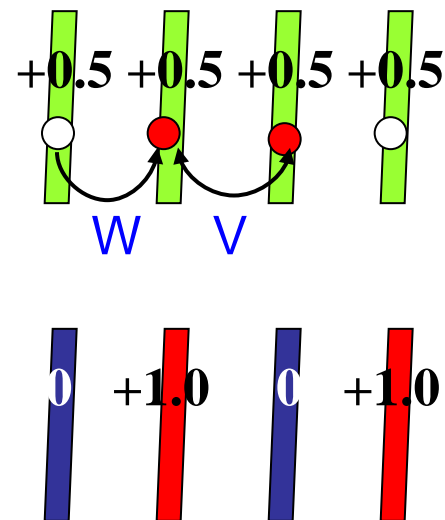
vs.

V (分子間クーロン斥力)

→ vs. **電荷秩序絶縁相**

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle \sigma} (t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma}) + \sum_i (U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}) + \sum_{\langle ij \rangle} (V_{ij} n_i n_j)$$

H.Seo, H.Fukuyama, J.Phys.Soc.Jpn., 66, 1249(1997).



外場応答

1 圧力 **電荷秩序絶縁相** → **超伝導** → **金属相**

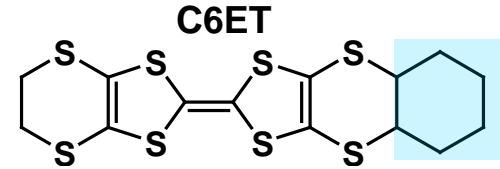
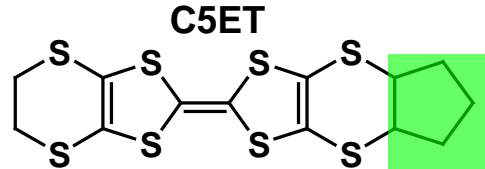
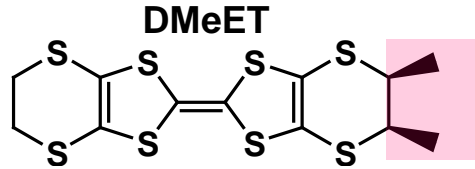
2 電場 巨大非線形伝導、電場誘起準安定状態、有機サイリスタ

3 磁場 巨大磁気抵抗

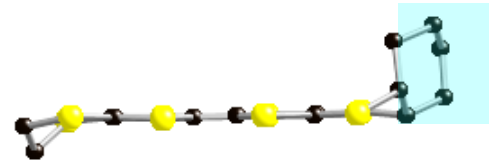
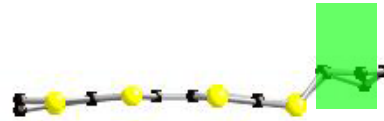
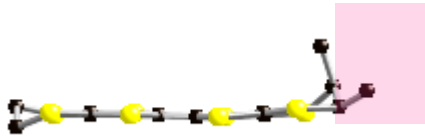
4 光 光誘起金属状態

強相関パラメタ(U,W,V)を制御した物質開拓

化学修飾



分子構造の自由度



分子間相互作用

分子配列の自由度

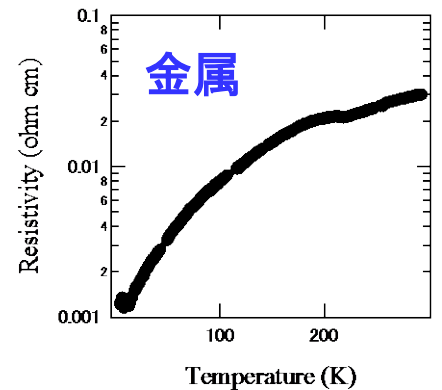
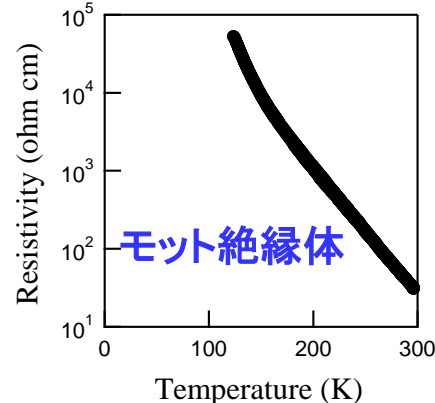
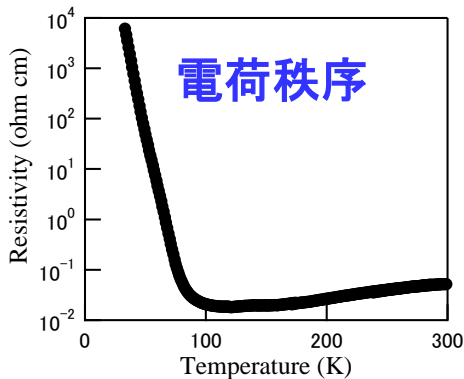
二量化(U)中

+0.75

+0.25

二量化(U)大

二量化(U)小



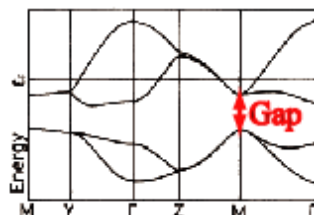
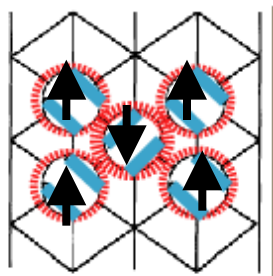
多彩な電子機能

分子配列由来の電荷の自由度

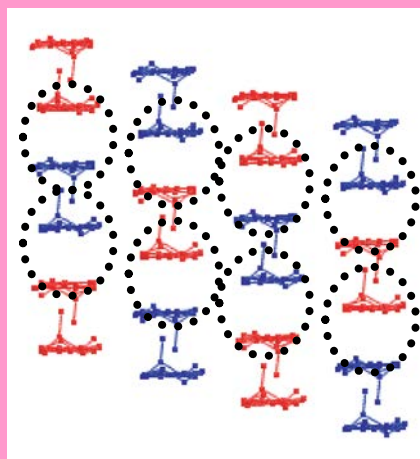
分子性導体 $(D^{0.5+})_2A^{1-}$ 三角格子上的3/4充填バンド

強い二量化

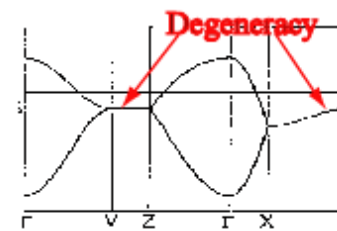
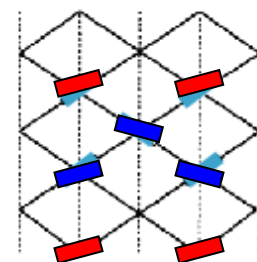
二量化無



ダイマーモット相
 →実効的1/2充填バンド
 →スピンの自由度
 →反強磁性

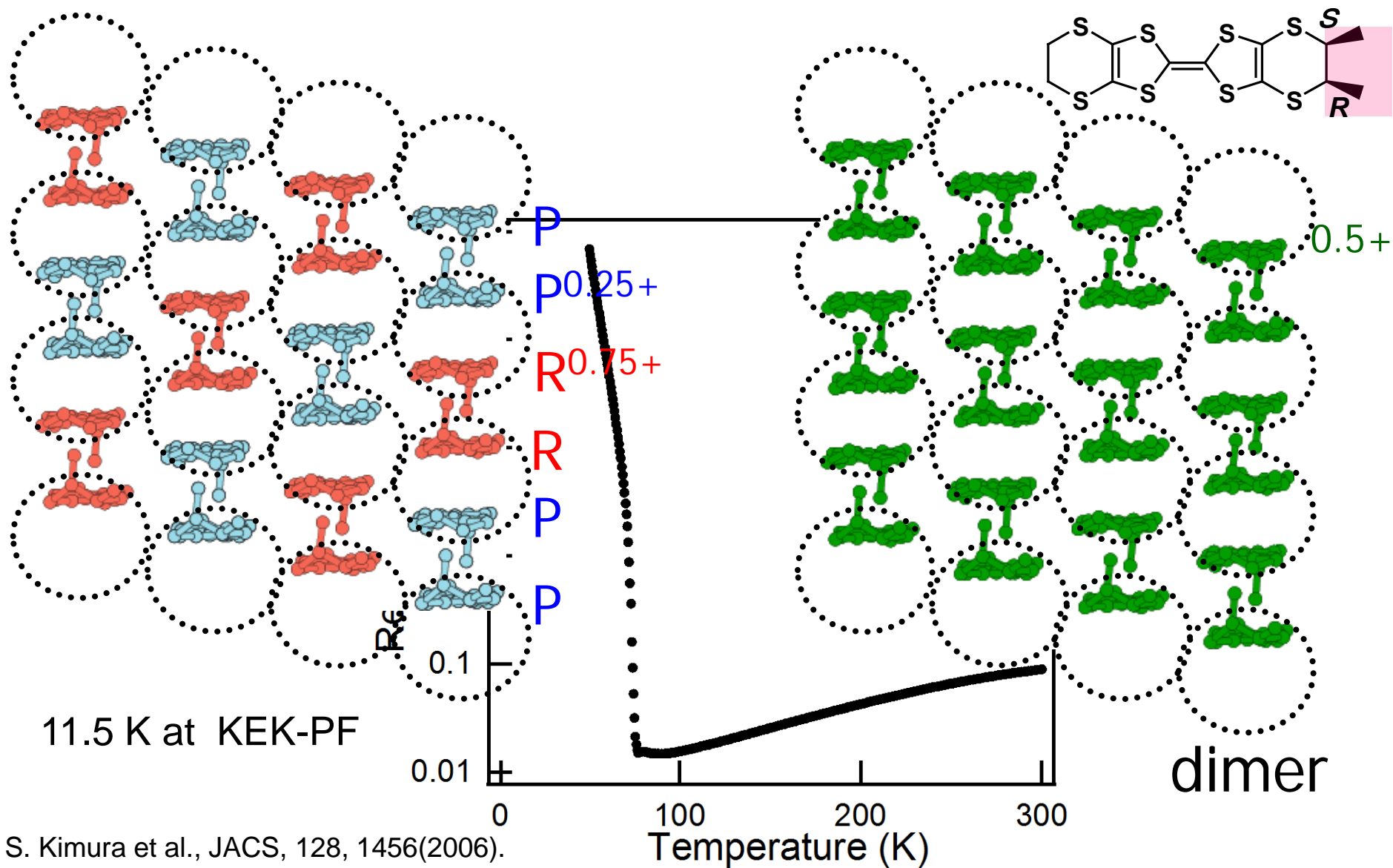


ダイマー電荷秩序相
 →電荷の自由度
 →非磁性相

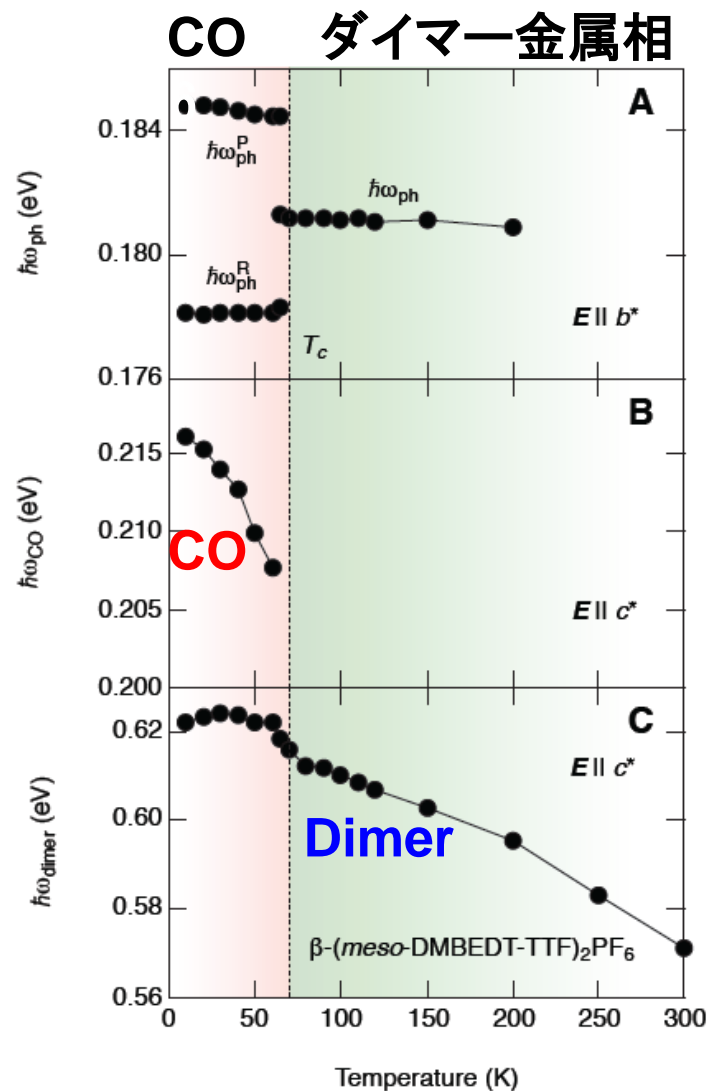
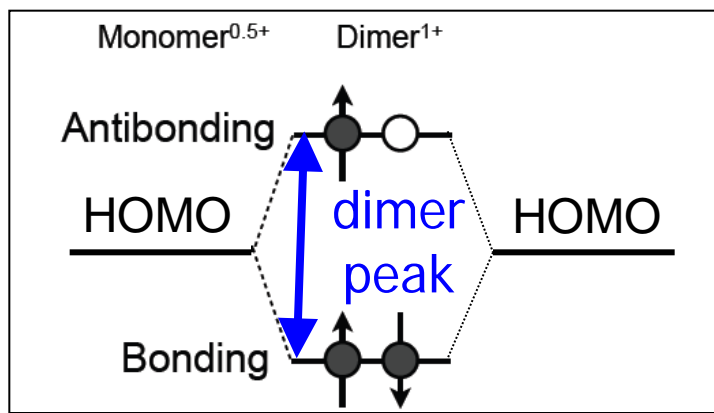
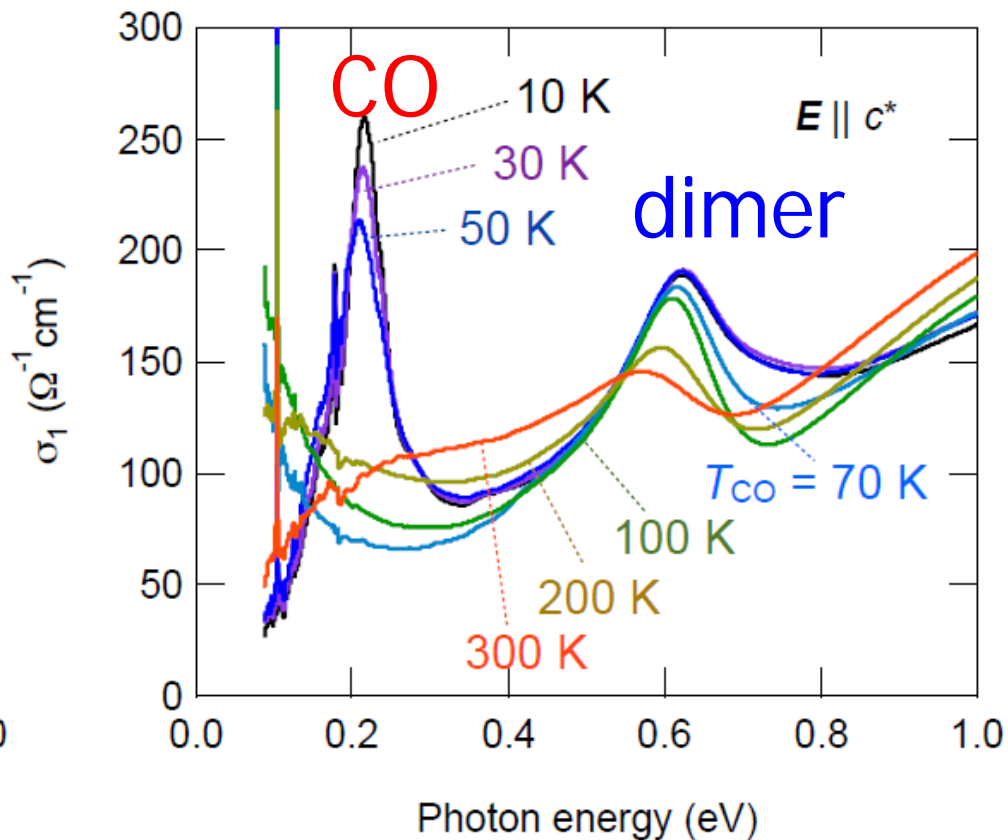


電荷秩序相
 →3/4充填バンド
 →電荷の自由度
 →非磁性相

ダイマー金属相→電荷秩序相: β -(*meso*-DMeET)₂PF₆

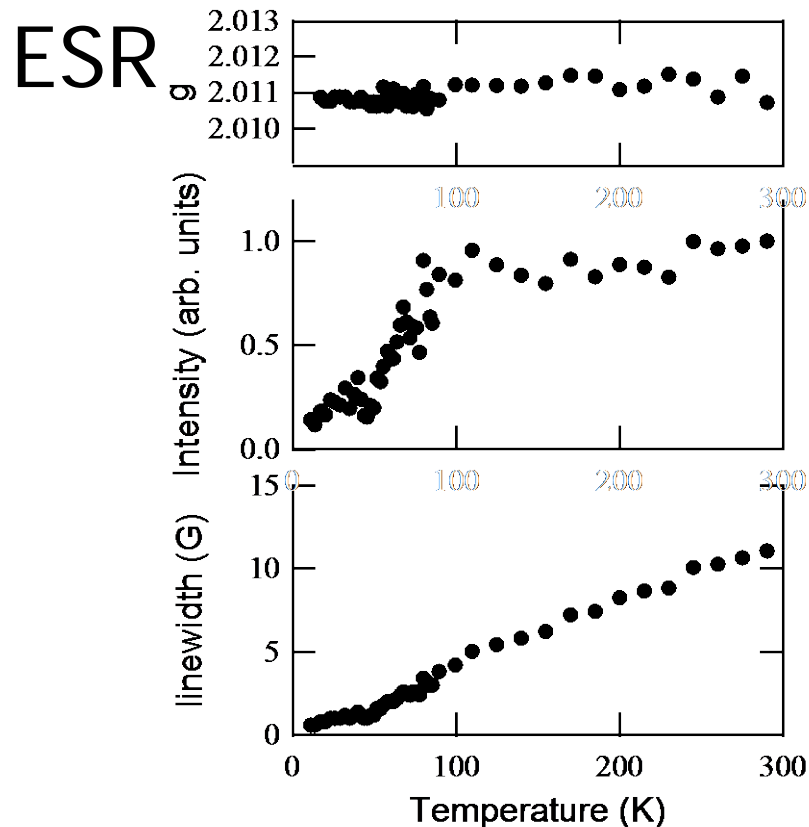
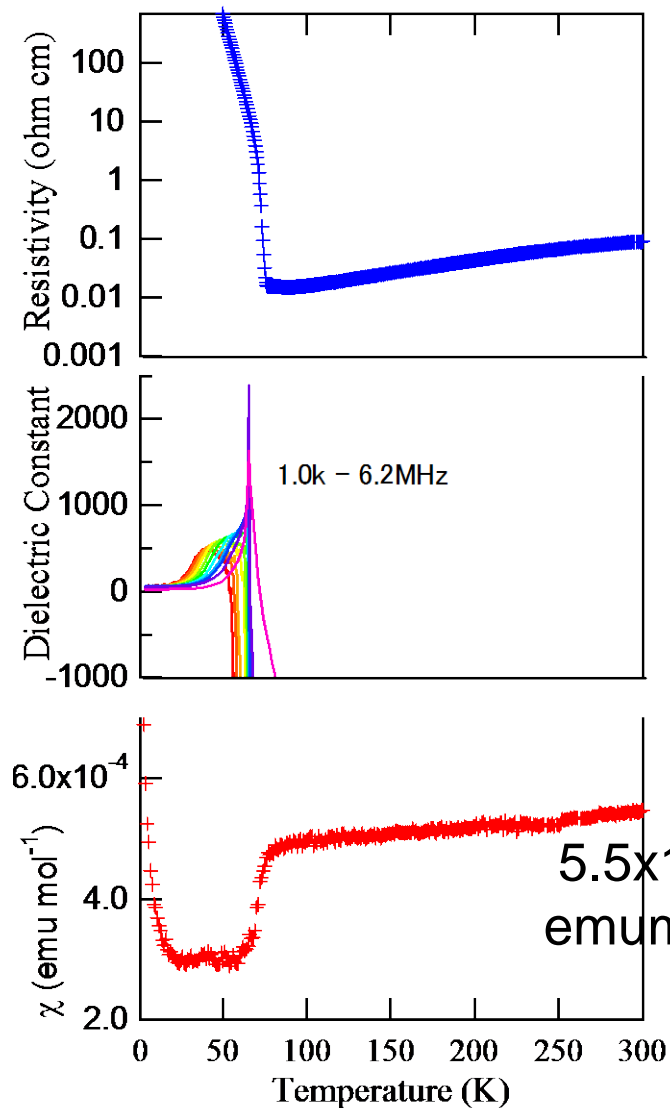


ダイマー金属相→ダイマー電荷秩序相



R. Okazaki, et al

なぜチェッカーボードCOなのか？



cf. $\kappa\text{-ET}_2\text{X}$

$4.2\text{-}4.4 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$

K.Kanoda et al., JPSJ, 75 051001(2006).

基底状態はスピンシングレット

圧力下の磁気抵抗実験

結晶成長

電気化学的結晶成長法 (0.25 μ A for 1 week)



β -(*meso*-DMeET)₂PF₆

物性測定

常圧下磁気抵抗

(2 ~300 K、0~9 T)

加圧下磁気抵抗 (Magneto)resistance

(2 ~300 K、1 bar~13 kbar、0~9 T)

- ・Cramp-type (Be-Cu +NiCrAl)
- ・媒体 (Daphne7373)

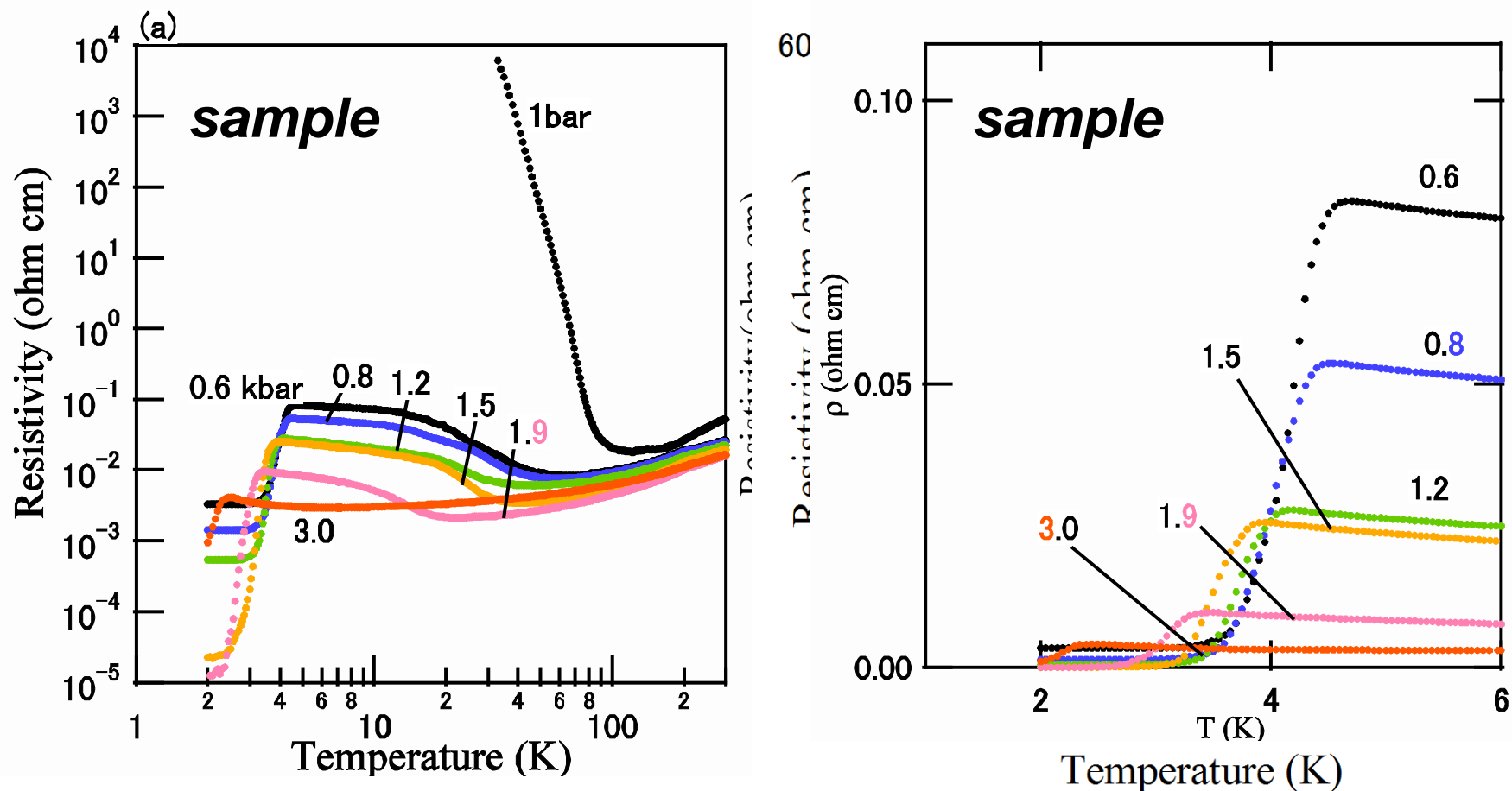
PPMS (Physical Properties Measurement System)

圧力モニター → Pb 超伝導転移



PPMS Pressure Cell

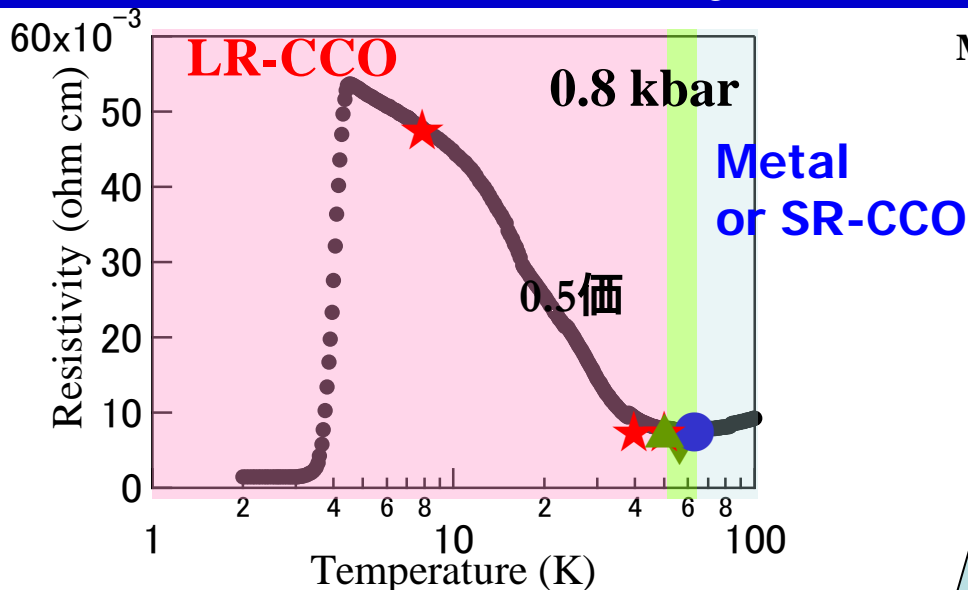
圧力誘起超伝導相の出現: $\beta(\text{meso-DMeET})_2\text{PF}_6$



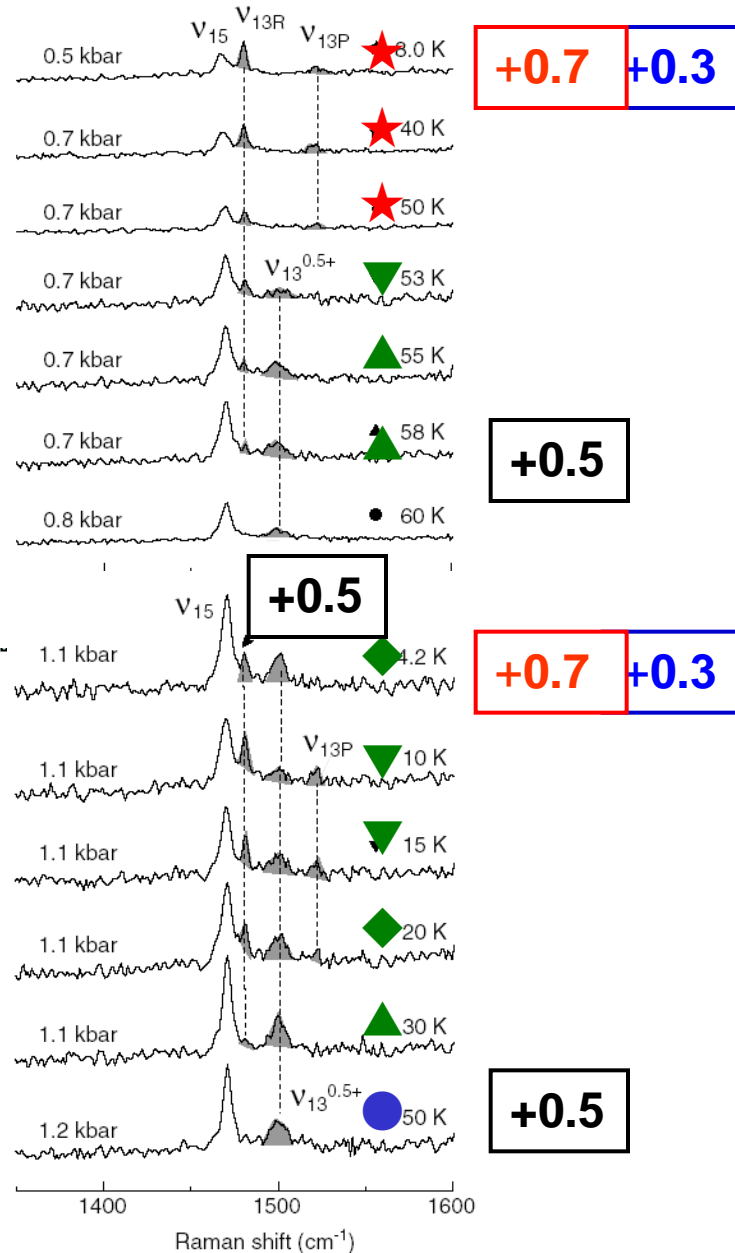
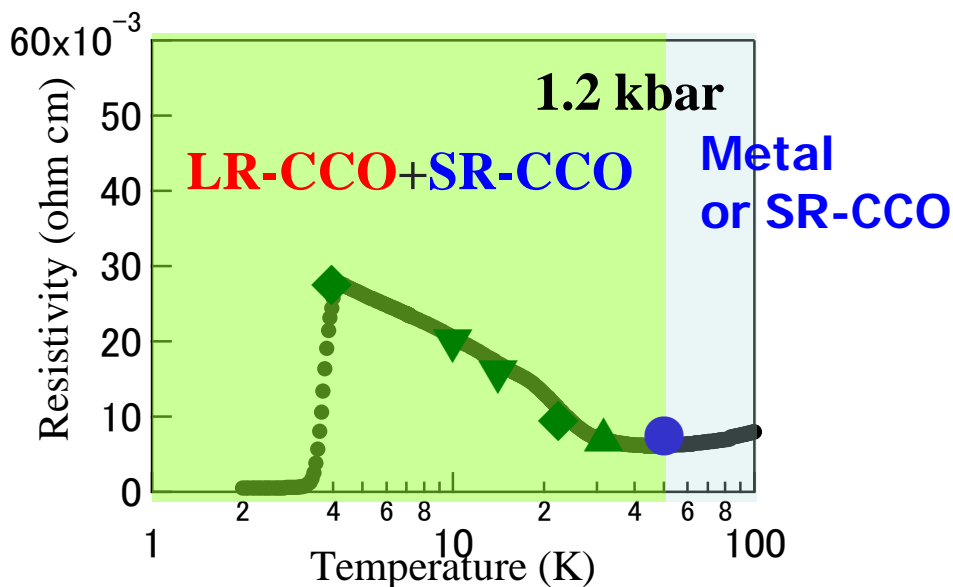
- * **低圧0.6 (± 0.1) kbar下で $T_c = 4.69$ Kの超伝導転移**
- * 超伝導転移直上で、抵抗の上昇
- * 抵抗の上昇時に磁気抵抗の出現

$\beta(meso-DMeET)_2PF_6$: 転移温度直上の抵抗上昇とは？

M. Tanaka, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 77 024714 (2008).

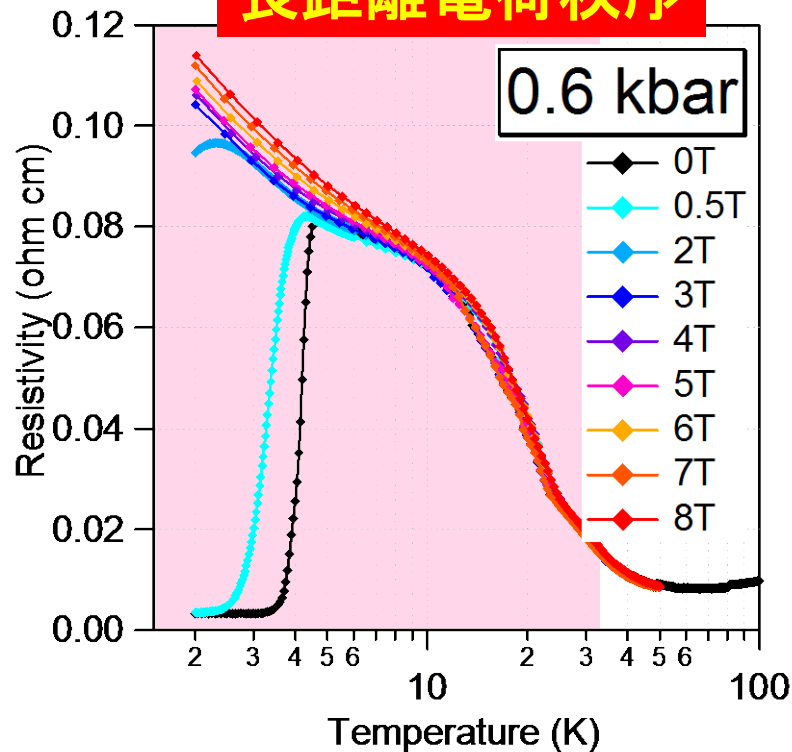


抵抗率上昇 \Rightarrow 電荷秩序の出現

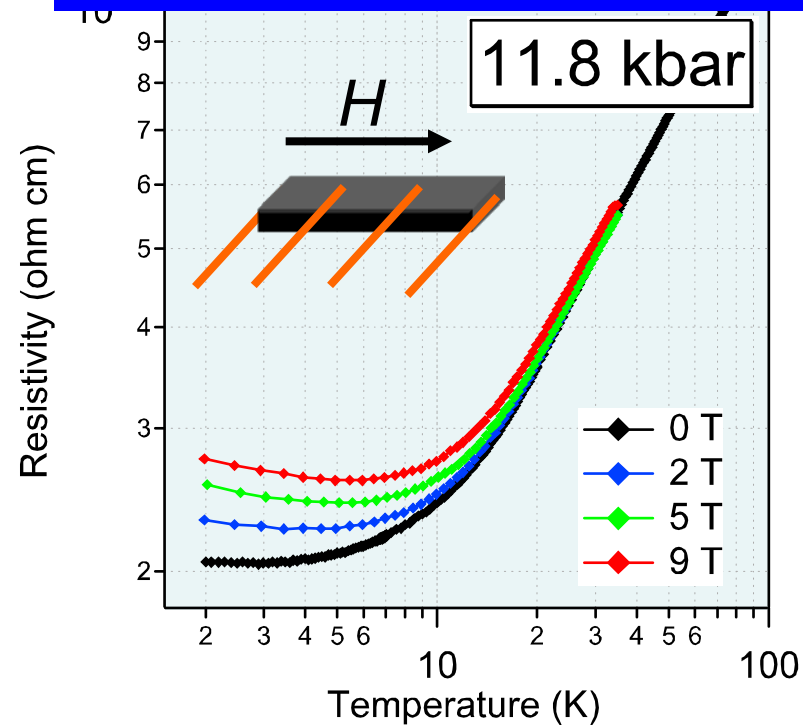


β -(*meso*-DMeET)₂PF₆: 磁気抵抗の圧力依存性

長距離電荷秩序



金属あるいは短距離電荷秩序

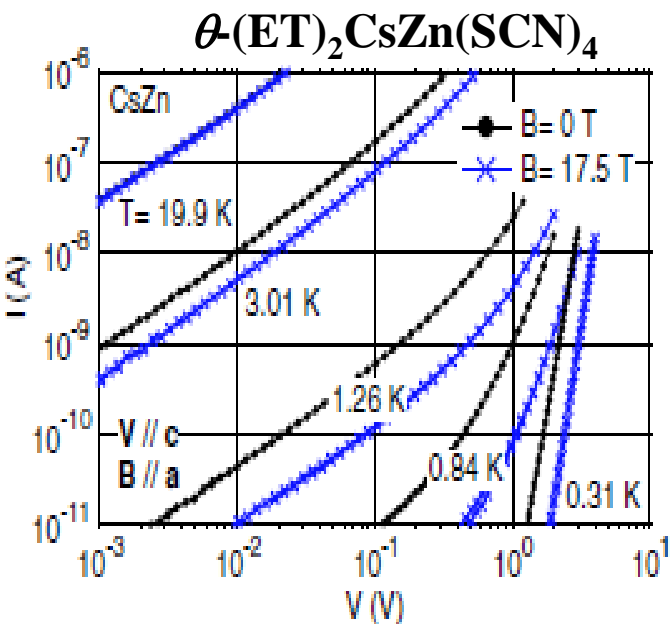


長距離および短距離
電荷秩序



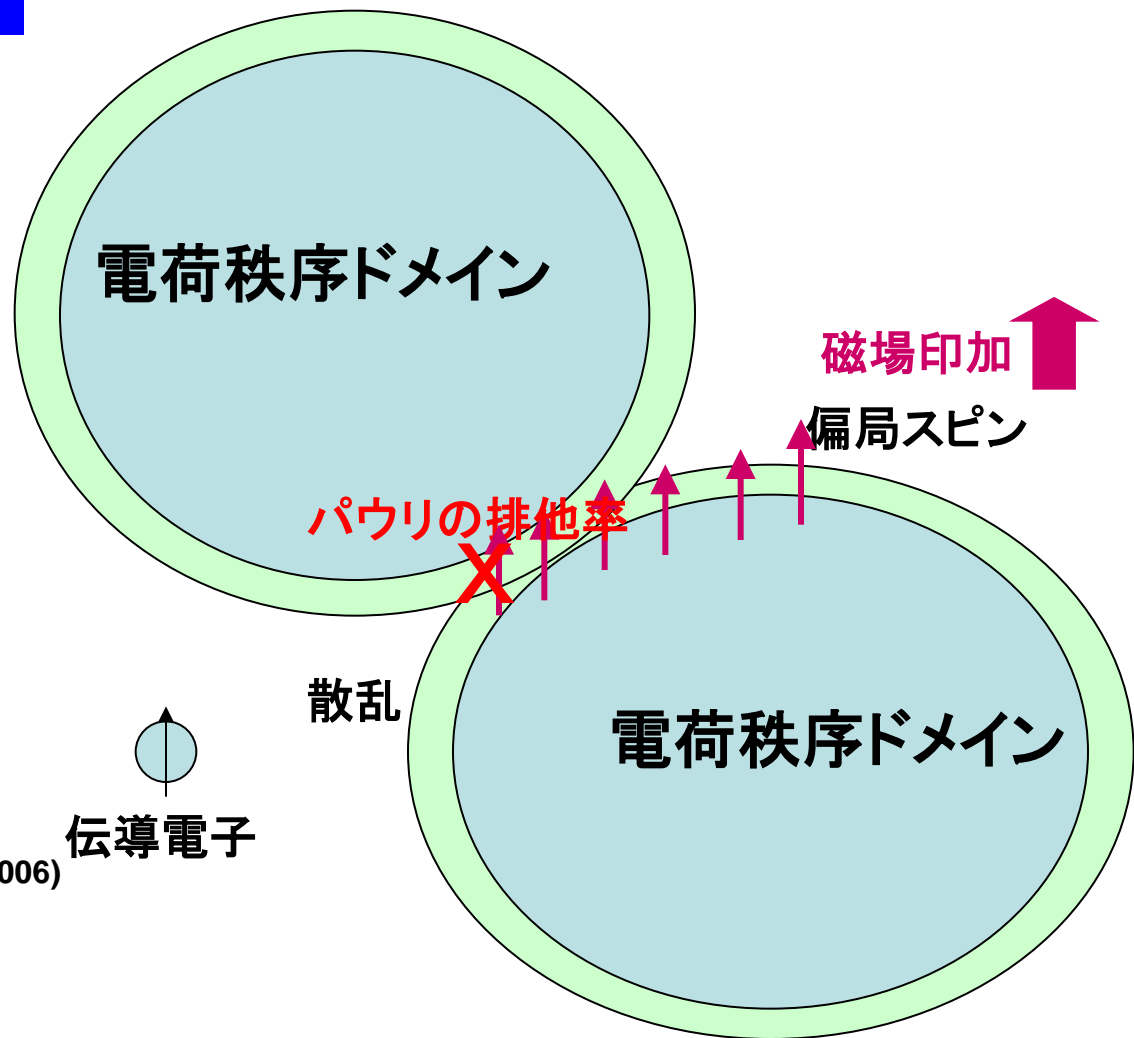
正の磁気抵抗

パウリブロッケード

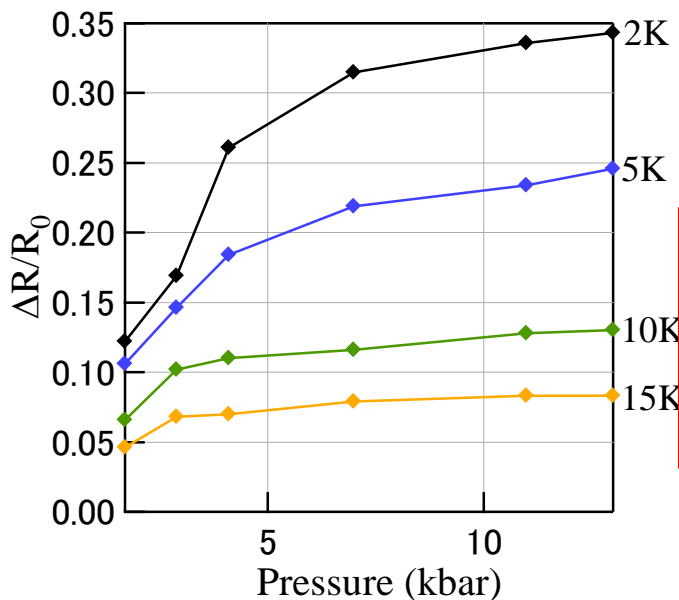
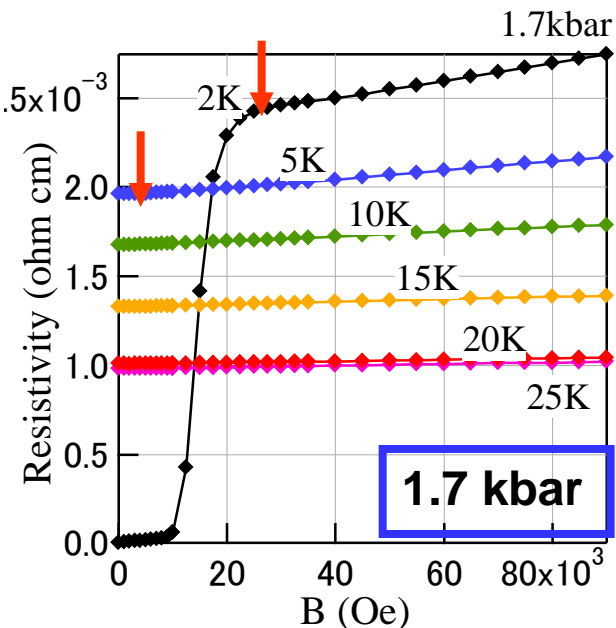
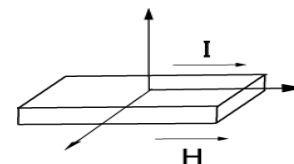


T. Yamaguchi et al. Phys. Rev. Lett. 96, 136602 (2006)

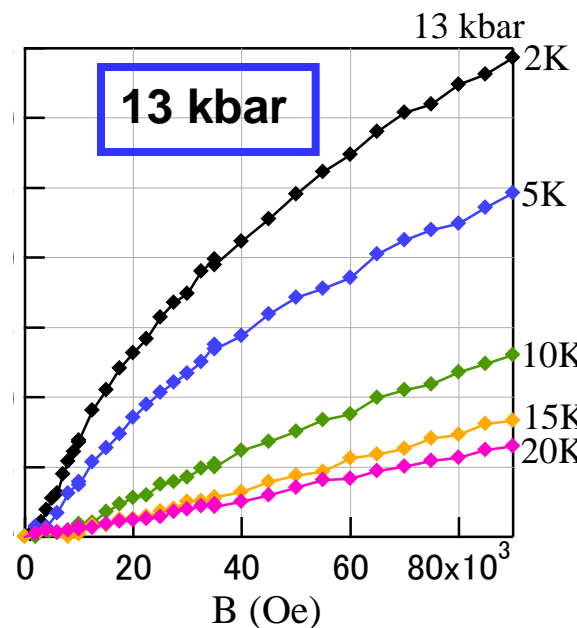
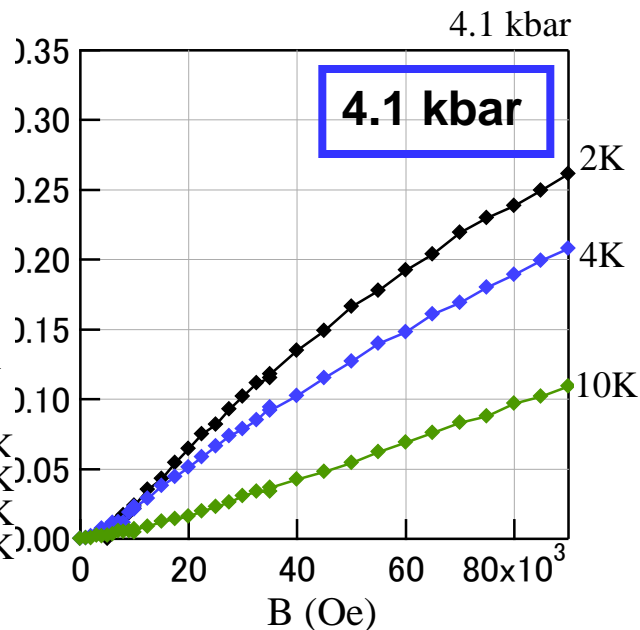
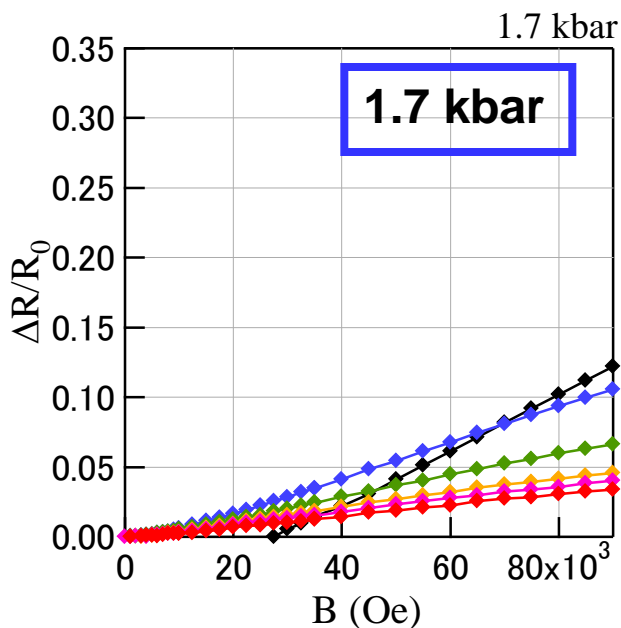
正の磁気抵抗



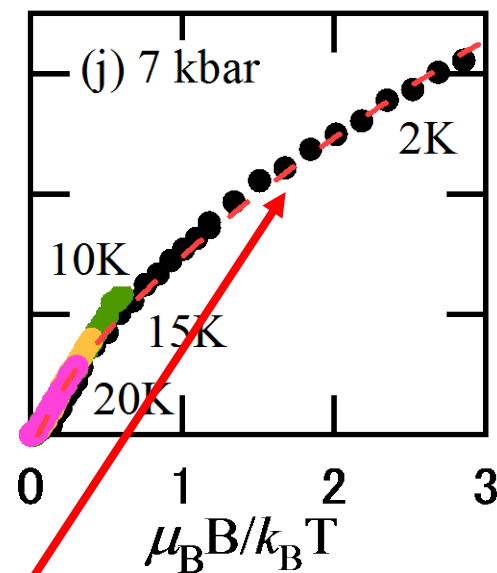
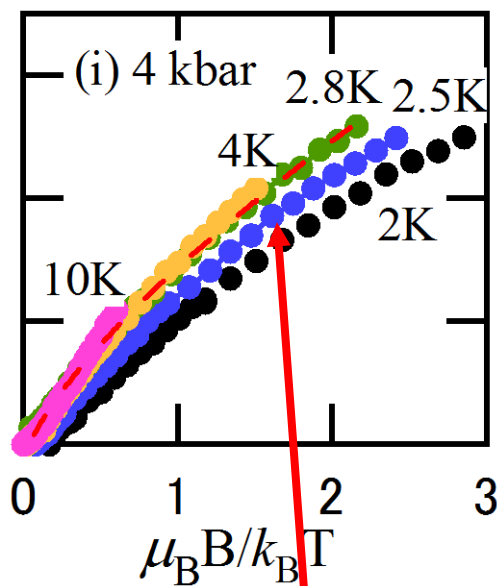
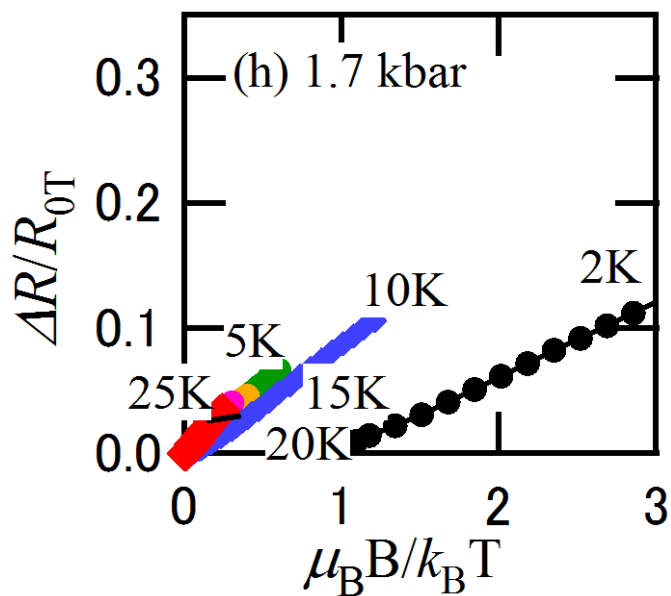
圧力下の磁気抵抗



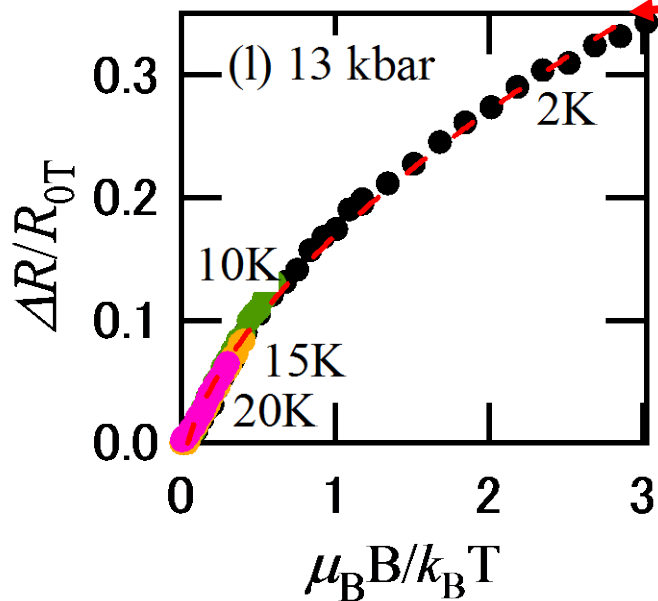
Pressure \rightarrow
Increase of MR
 $\Delta R/R_0$



圧力下の磁気抵抗

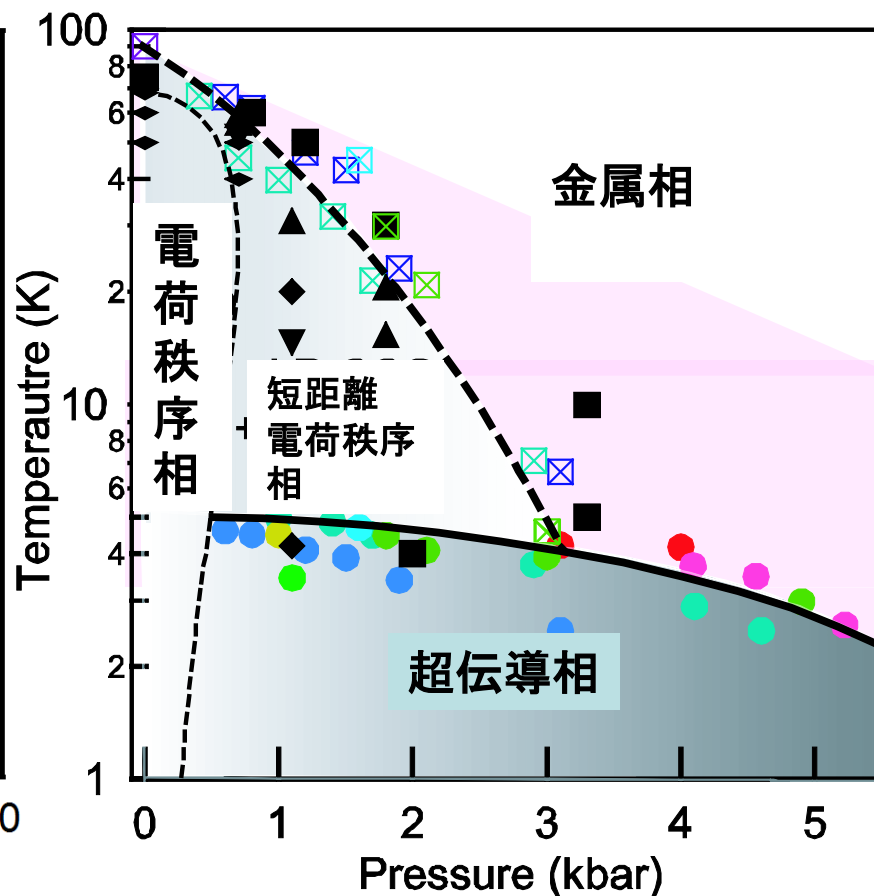
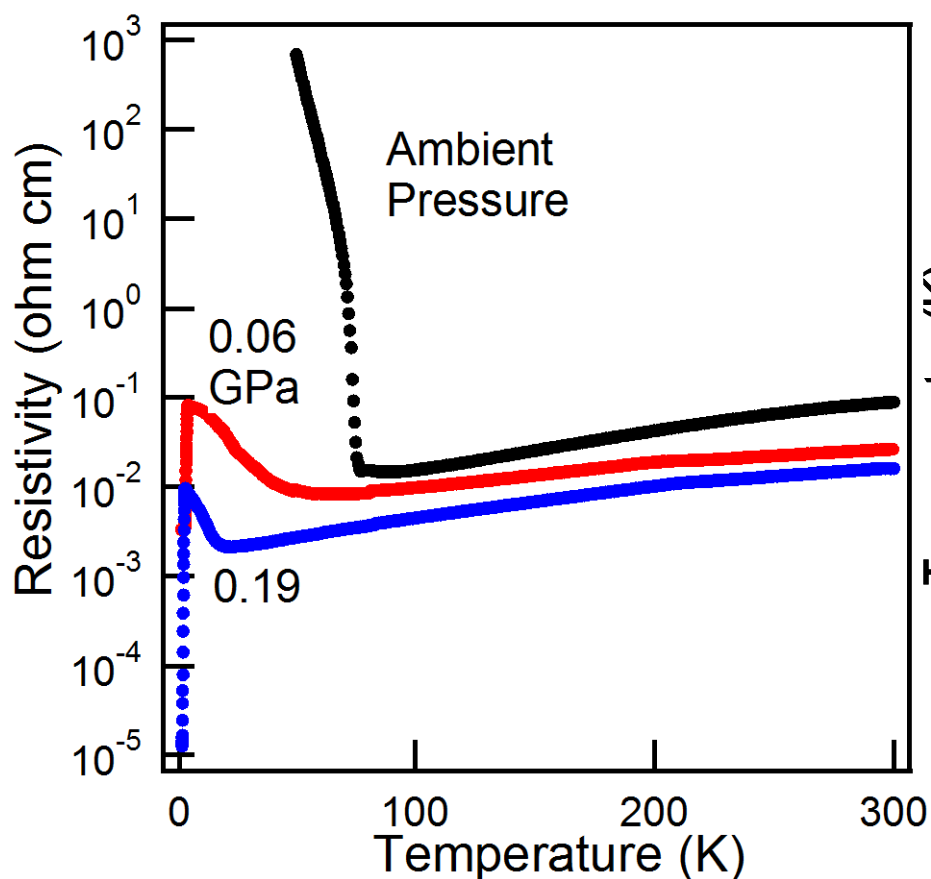


$$\Delta R/R \propto (\mu_B B/k_B T)^{0.5-0.6}$$



スケーリング $(\mu_B B/k_B T)^\alpha$
→ 同様の電子状態
→ 電荷秩序 at 2 - 25 K

圧力誘起超伝導: β -(*meso*-DMeET)₂PF₆



0.6 kbarの低圧からSCが出現

超伝導相は電荷秩序相と競合

JPSJ 75, 051003(2006)

Organic Conductors

Materials Viewpoint of Organic Superconductors

Hatsumi MORI^{1,2*}

¹Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8581

²CREST, JST

*有機超伝導体(C60除く) 130種

*Highest $T_c = 14.2$ K (82 kbar) β' -ET₂ICl₂

分類

1 強相関系

1-1 モット絶縁相と隣接する超伝導相 $T_c \leq 14.2$ K W vs U

1-2 電荷秩序相と隣接する超伝導相 $T_c \leq 8$ K W vs V

2 弱相関系(フェルミ面ネスティング) $T_c < 3$ K

2-1 SDW相と隣接する超伝導相

2-2 CDW相と隣接する超伝導相

2-3 アニオン秩序化絶縁相と隣接する超伝導相

3 その他

3-1 磁場誘起超伝導

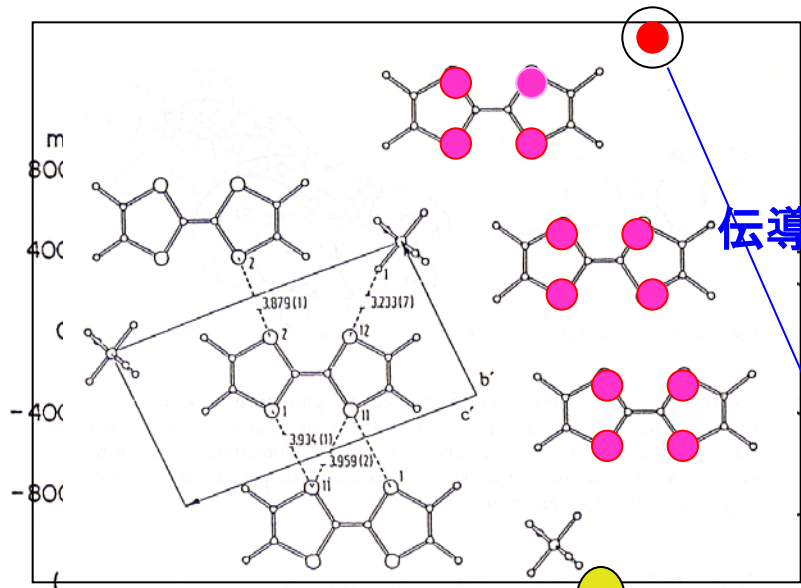
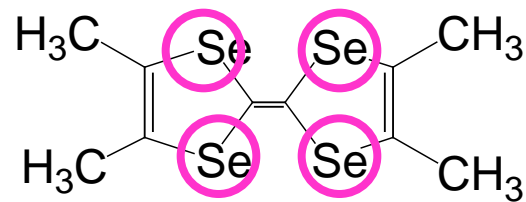
3-2 エレクトロン型超伝導

T_c の順 (1-1) > (1-2) > (2)

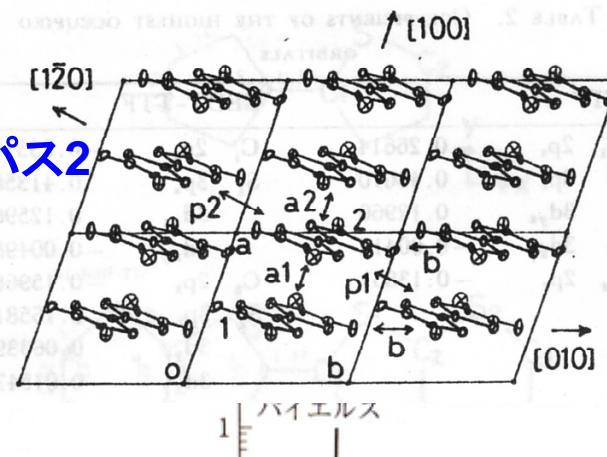
有機超伝導体

(2-1) 超伝導相がSDW相と競合 $T_c \sim 1\text{K}$

TMTSF₂X (X=PF₆, AsF₆, SbF₆, TaF₆, NbF₆),
DMET₂X (X=Au(CN)₂, AuI₂)



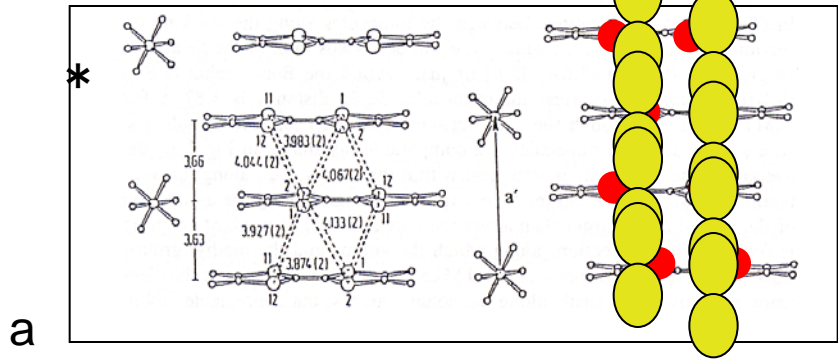
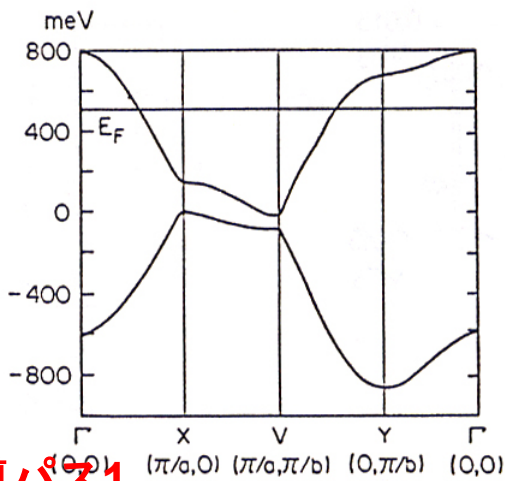
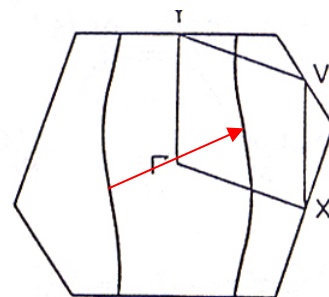
伝導パス2



トランスファー
積分(meV)
方向 HOMO

| | |
|----|-----|
| a1 | 200 |
| a2 | 230 |
| b | 35 |
| p1 | 20 |
| p2 | 7 |

分子軌道計算
からの計算値

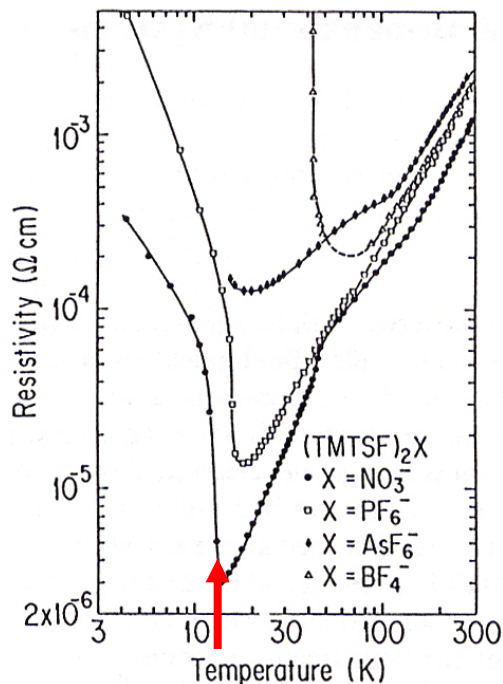


伝導パス1

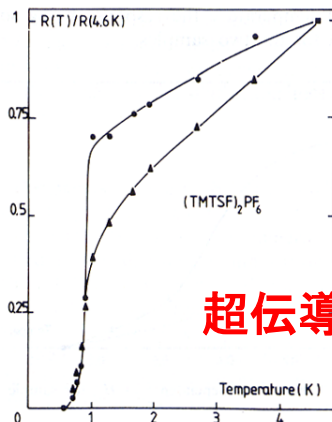
擬1次元性伝導体

初の有機超伝導体: TMTSF₂PF₆

電気抵抗率



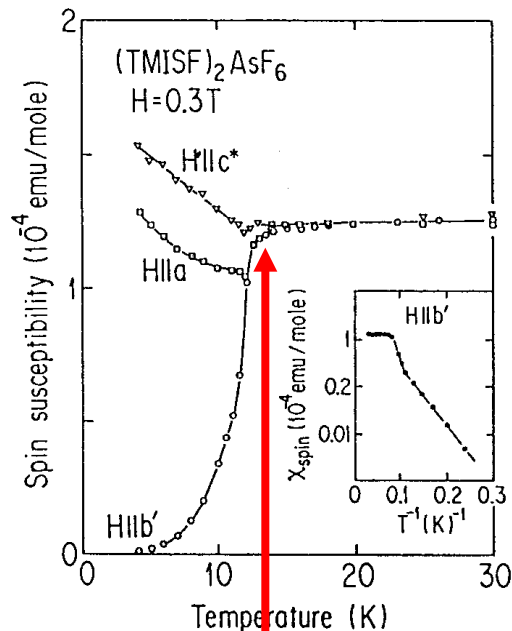
$T_{MI} = 12 \text{ K}$



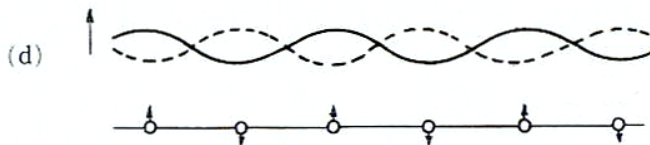
超伝導転移(圧力下)

$T_C = 1 \text{ K (6.5 kbar)}$

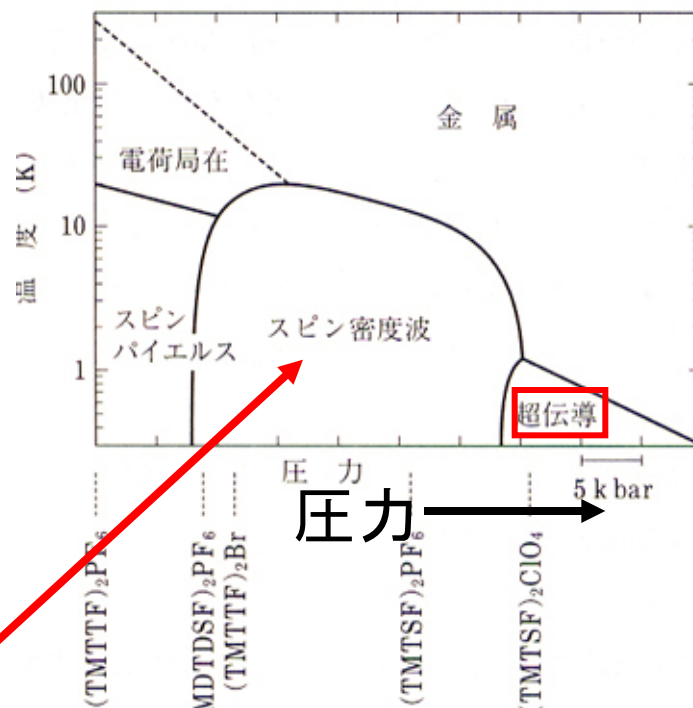
磁化率



スピン密度波(SDW)転移



相図

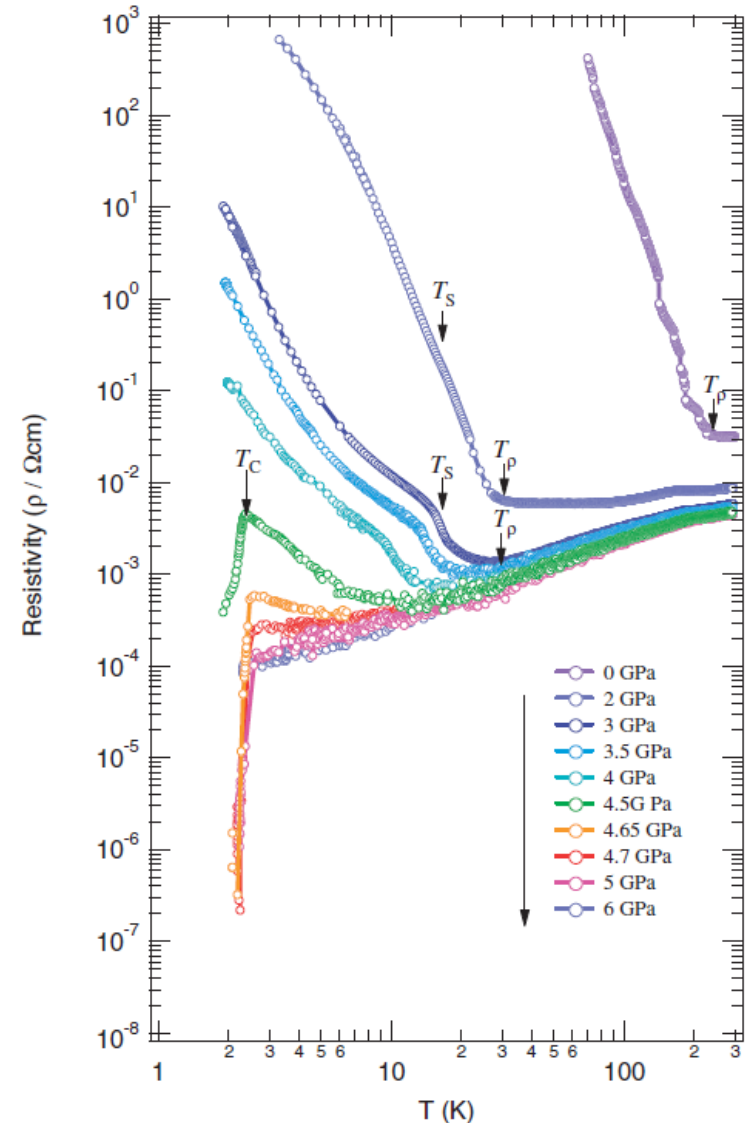
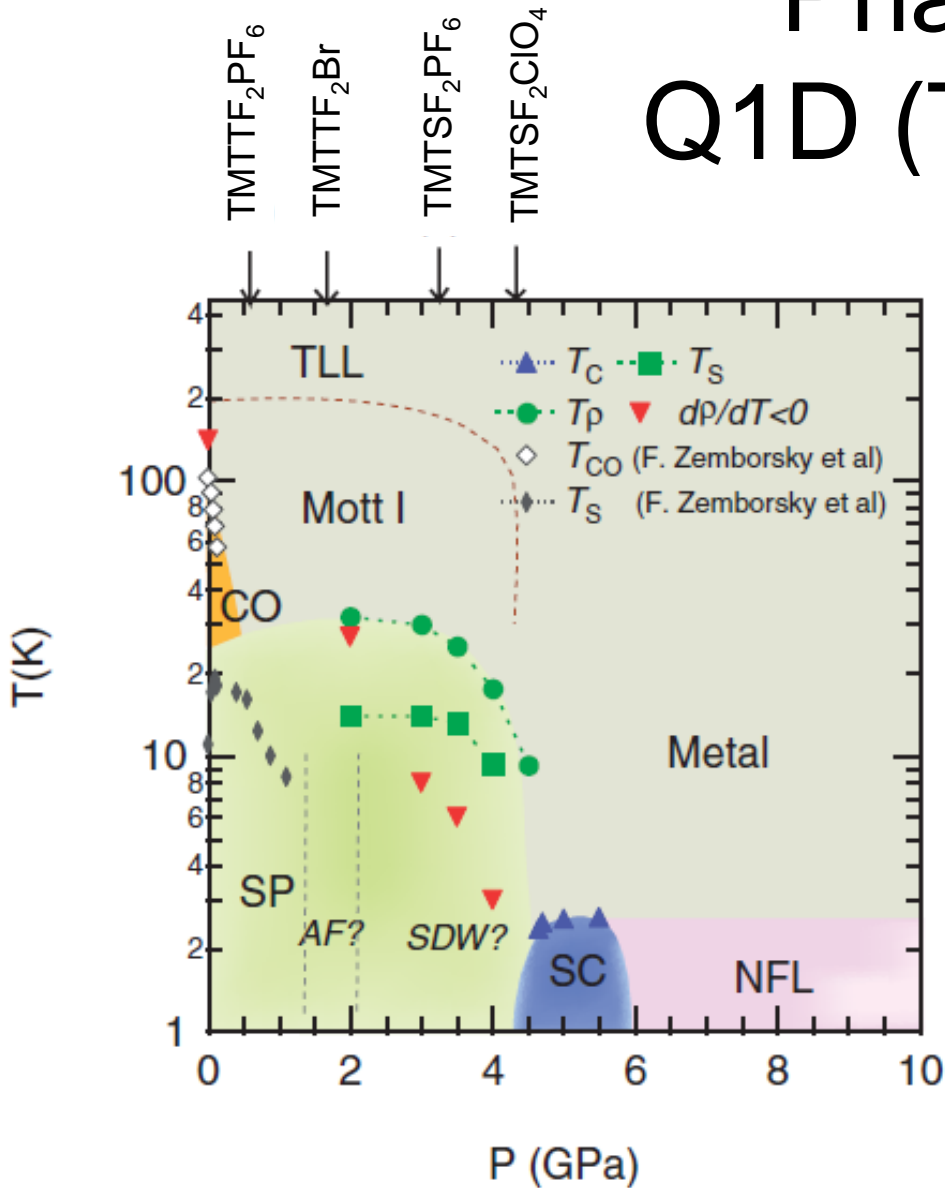


圧力 →

cf. Superconductivity of CeCu₂Si₂
 PRL 43 (1979) 1892.

D. Jerome et al., J. Phys. Lett., 41 (1980) L95.

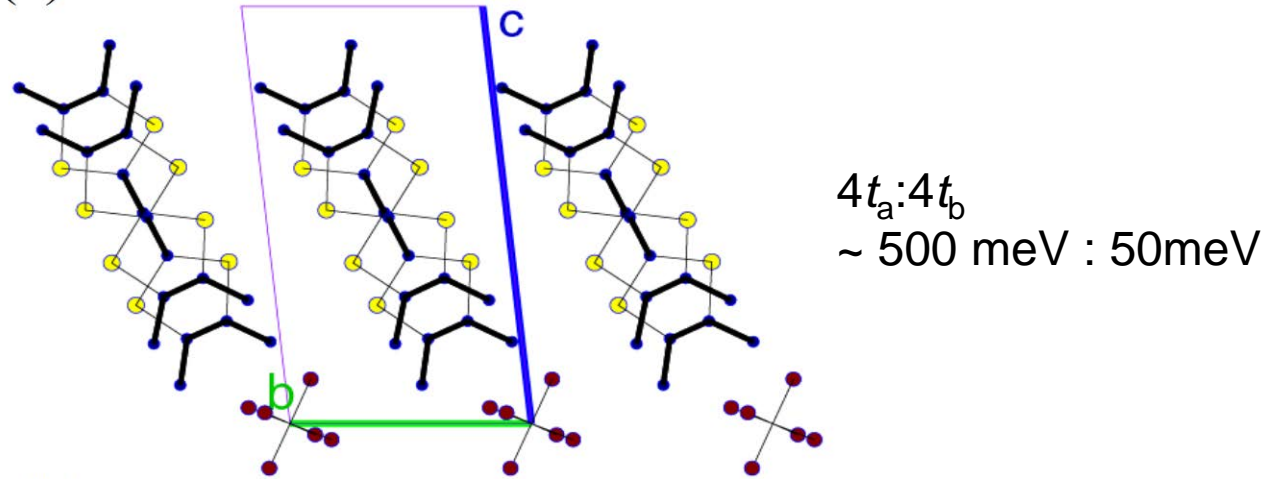
Phase Diagram of Q1D (TMTXF)₂X Family



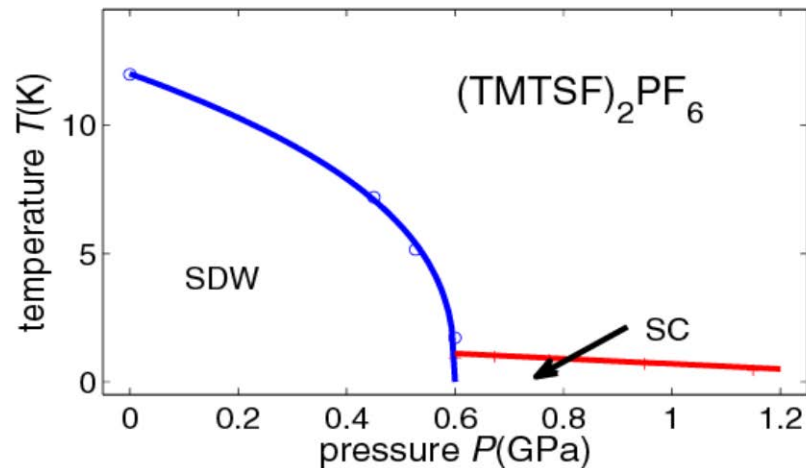
Versatile ground states from AF, SP, AD, SDW to SC

Structure and phase diagram of Q1D $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$

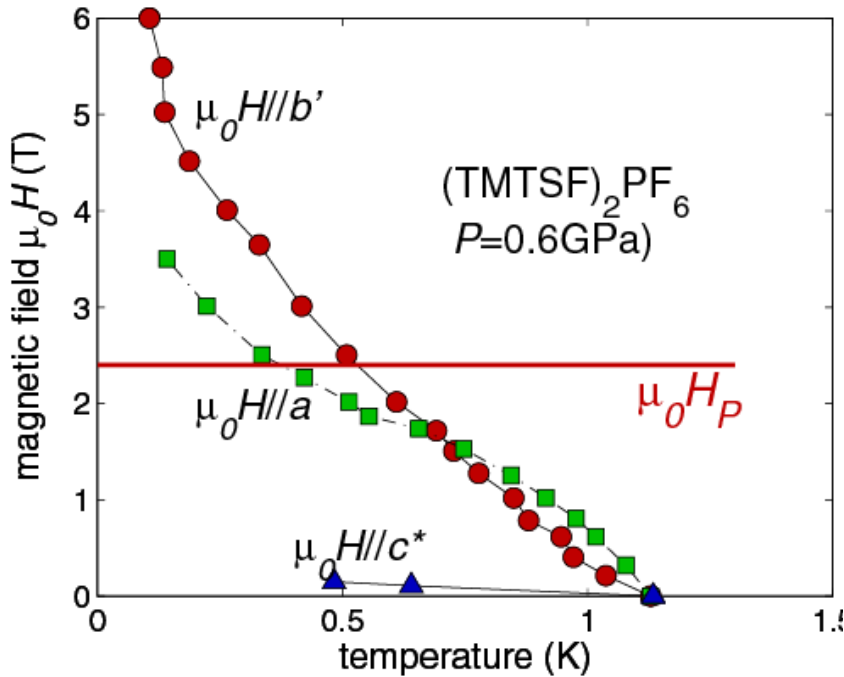
(a)



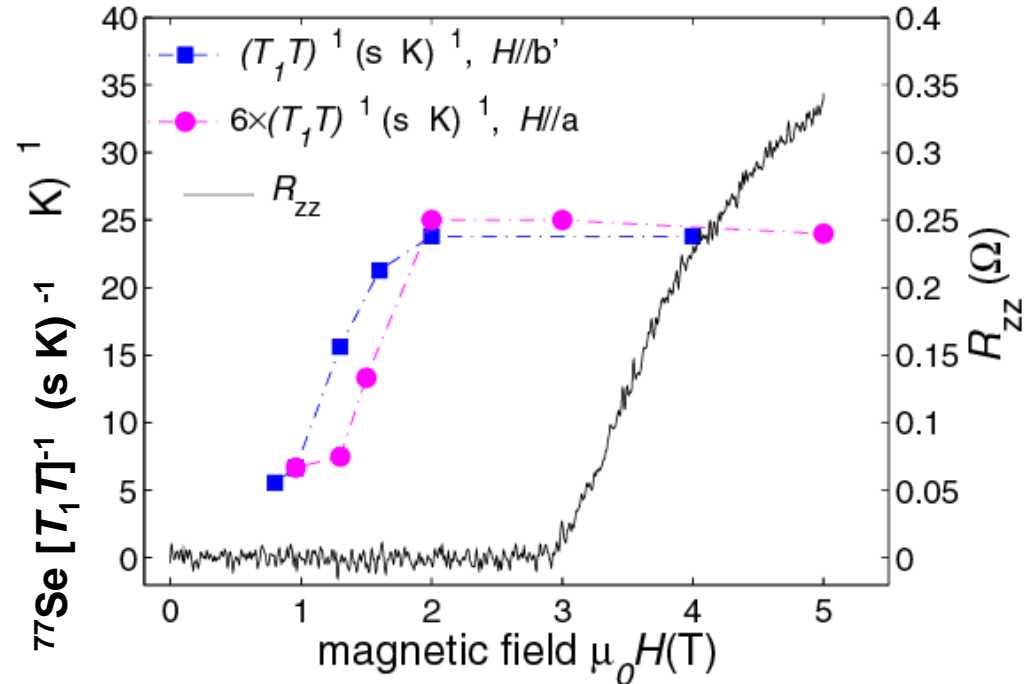
(b)



Magnetoresistance and NMR for Q1D $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$



I. J. Lee, et al., Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 3555.



J. Shinagawa, et al., Phys. Rev. Lett. **98** (2007) 147002.

*Over Pauli limit= $1.86T_c \rightarrow \times$ FFLO

*Knight shift behavior

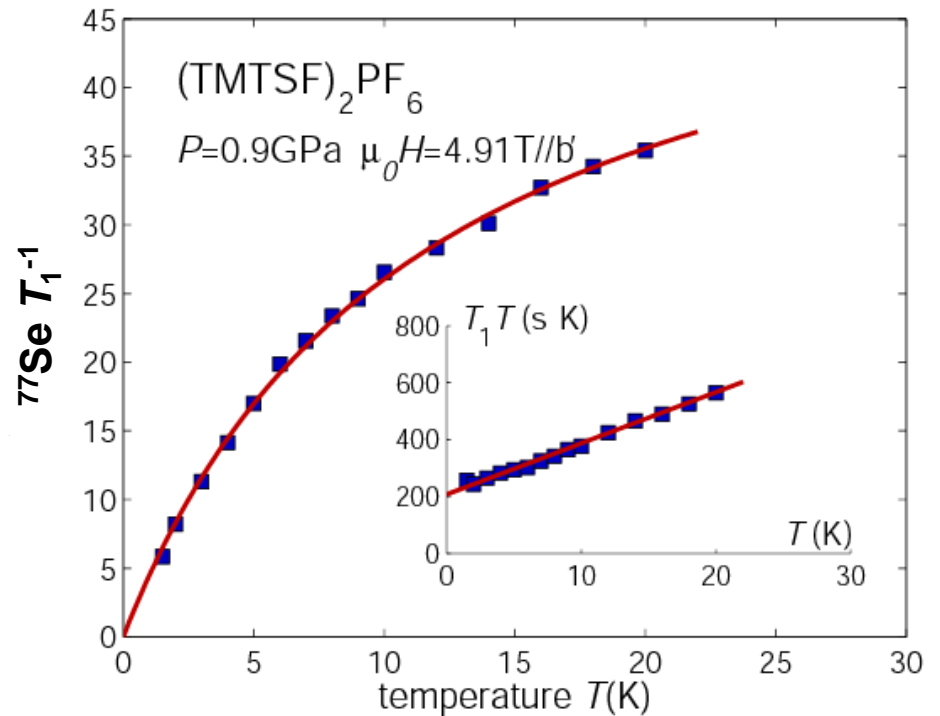
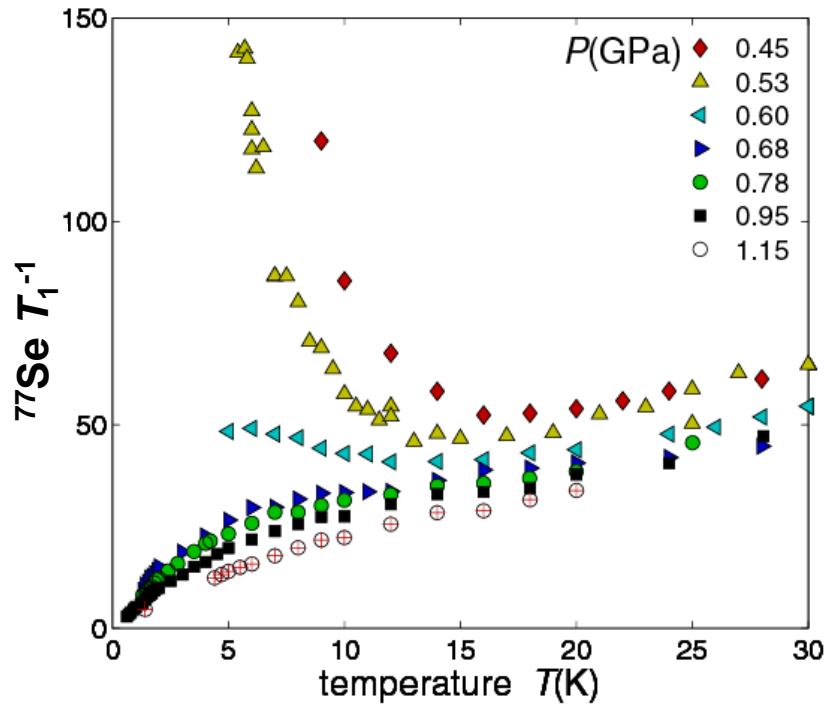
$\rightarrow \times$ spin triplet pairing

*singlet pairing with line nodes

* $H > 2\text{T}$

field-induced triplet state?

NMR of Q1D $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$



*the normal state
 ->antiferromagnetic
 spin fluctuating

W. Wu, et al., Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 097004.

Curie-Weiss
 $[T_1 T] \sim \chi(Q) \sim T + \theta$
 ->Spin fluctuation

JPSJ 75, 051003(2006)

Organic Conductors

Materials Viewpoint of Organic Superconductors

Hatsumi MORI^{1,2*}

¹Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8581

²CREST, JST

*有機超伝導体(C60除く) 130種

*Highest $T_c = 14.2$ K (82 kbar) β' -ET₂ICl₂

分類

1 強相関系

1-1 モット絶縁相と隣接する超伝導相 $T_c \leq 14.2$ K W vs U

1-2 電荷秩序相と隣接する超伝導相 $T_c \leq 8$ K W vs V

2 弱相関系(フェルミ面ネスティング) $T_c < 3$ K

2-1 SDW相と隣接する超伝導相

2-2 CDW相と隣接する超伝導相

2-3 アニオン秩序化絶縁相と隣接する超伝導相

3 その他

3-1 磁場誘起超伝導

3-2 アニオン超伝導

T_c の順 (1-1) > (1-2) > (2)

(2) 非磁性絶縁相と超伝導相の競合 ($T_c < 2\text{K}$)

非磁性絶縁相

(i) アニオンの秩序化による。(TMTSF)₂X (X=ReO₄, FSO₃), β-ET₂ReO₄

(ii) ドナーの電荷秩序化による。TMTTF₂PF₆, α-ET₂I₃

(iii) CDW出現による。β'-ET₃Cl₂(H₂O)₂

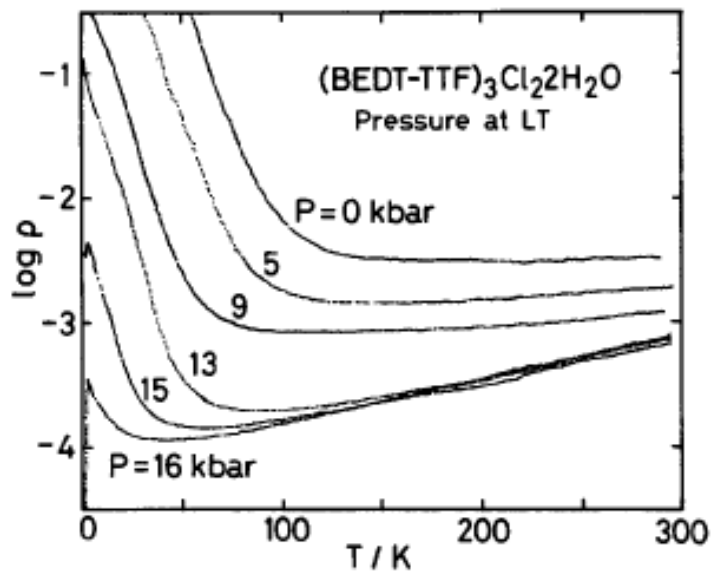


Fig. 2. Temperature dependence of the electrical resistivity at various pressures. The vertical axis is plotted logarithmically.

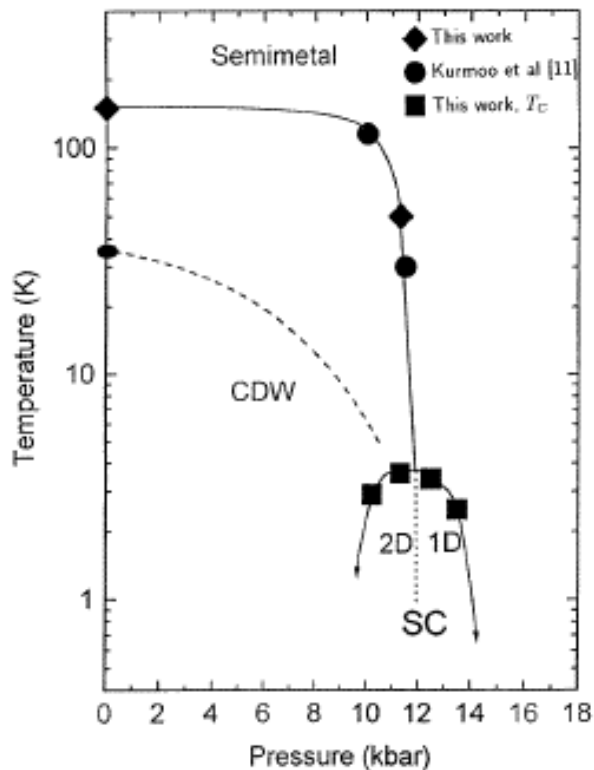


Figure 7. A temperature–pressure phase diagram: diamonds (this work) and circles (reference [11], pressures corrected to low-temperature values) represent the resistive minimum temperature. The solid ellipse indicates the ambient pressure temperature below which full CDW order is established (this work) and the dashed curve shows schematically its probable motion with pressure. The squares are the superconducting T_c (this work), and the dotted line divides the region of Q2D saturating magnetoresistance from that of Q1D non-saturating magnetoresistance. Other symbols: CDW = charge-density wave; SC = superconductor.

JPSJ 75, 051003(2006)

Organic Conductors

Materials Viewpoint of Organic Superconductors

Hatsumi MORI^{1,2*}

¹Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8581

²CREST, JST

*有機超伝導体(C60除く) 130種

*Highest $T_c = 14.2$ K (82 kbar) β' -ET₂ICl₂

分類

1 強相関系

1-1 モット絶縁相と隣接する超伝導相 $T_c \leq 14.2$ K W vs U

1-2 電荷秩序相と隣接する超伝導相 $T_c \leq 8$ K W vs V

2 弱相関系(フェルミ面ネスティング) $T_c < 3$ K

2-1 SDW相と隣接する超伝導相

2-2 CDW相と隣接する超伝導相

2-3 アニオン秩序化絶縁相と隣接する超伝導相

3 その他

3-1 磁場誘起超伝導

3-2 エレクトロン型超伝導

T_c の順 (1-1) > (1-2) > (2)

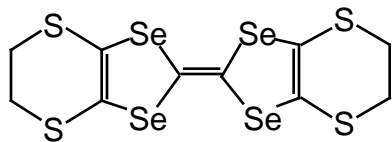
λ -(BETS)₂FeCl₄における磁場誘起超伝導

通常の超伝導体では磁場により超伝導は不安定化

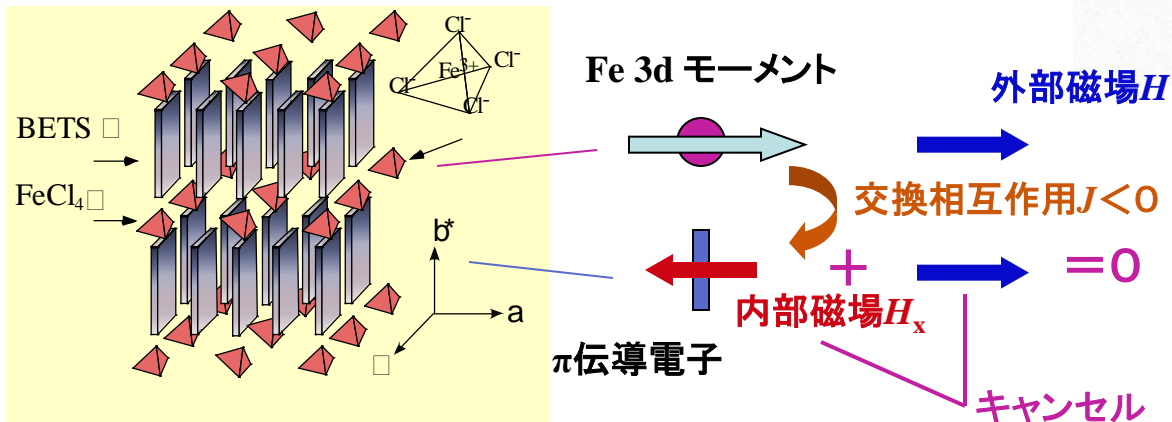
しかし λ -(BETS)₂FeCl₄では磁場中でのみ超伝導が安定化

➡ π -d相互作用に起因する現象

S. Uji, et al *Nature*, **410**, 908(2001).

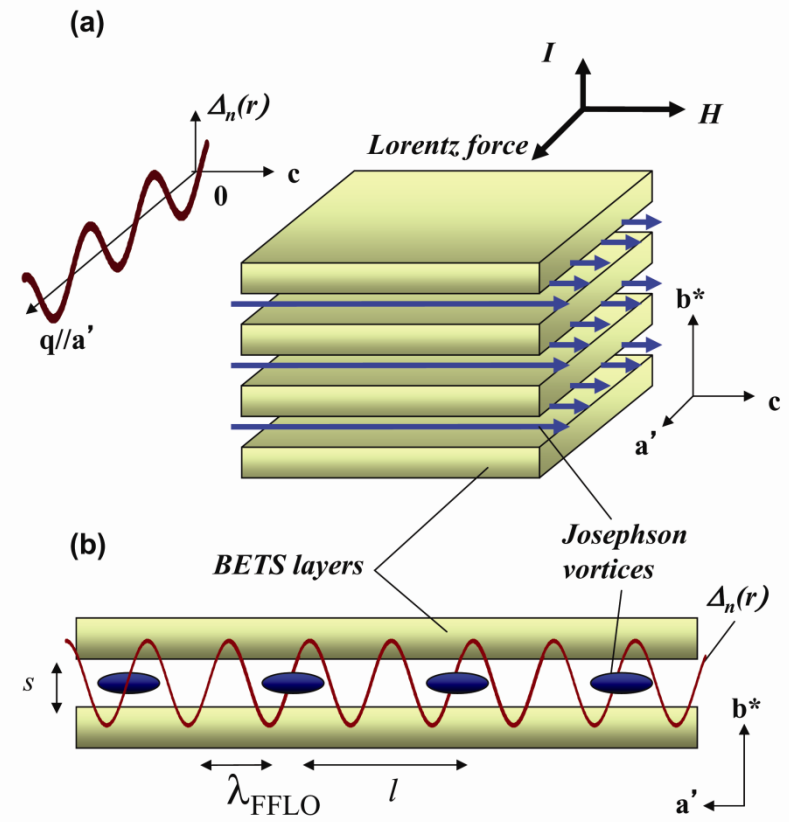
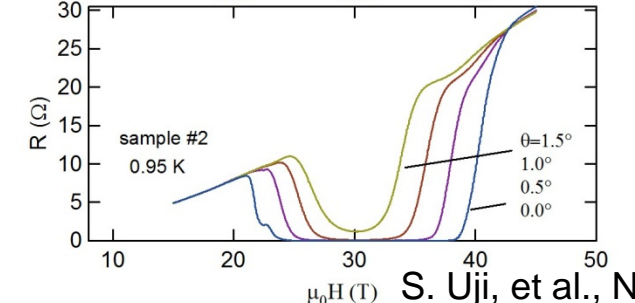
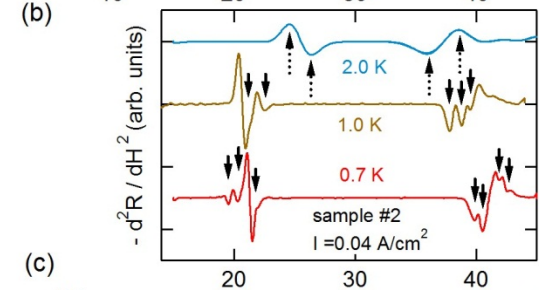
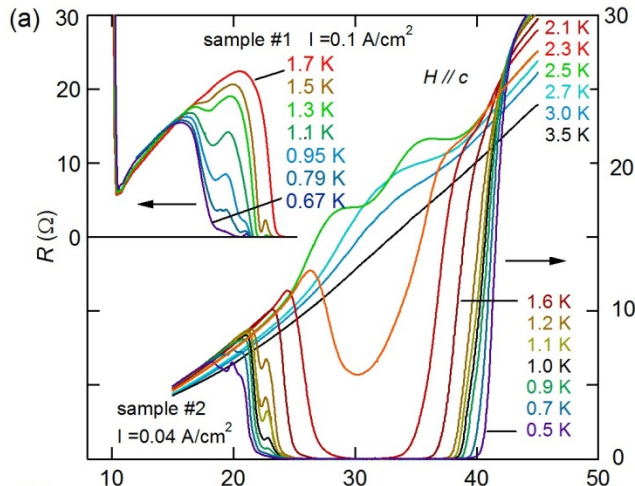


BETS



Jaccarino - Peter:
compensation
V. Jaccarino and M.
Peter: *Phys. Rev. Lett.*
9 (1962) 290.

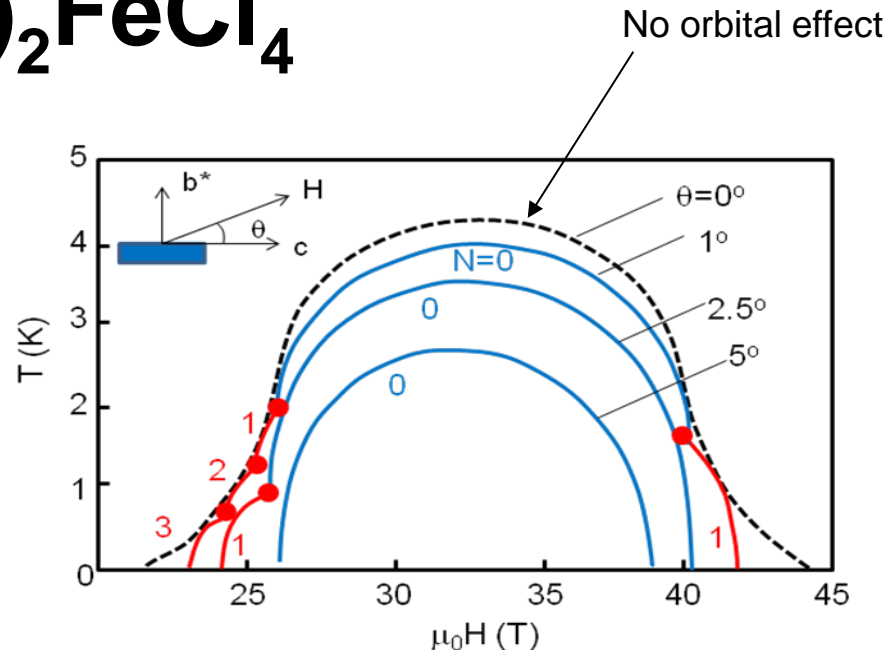
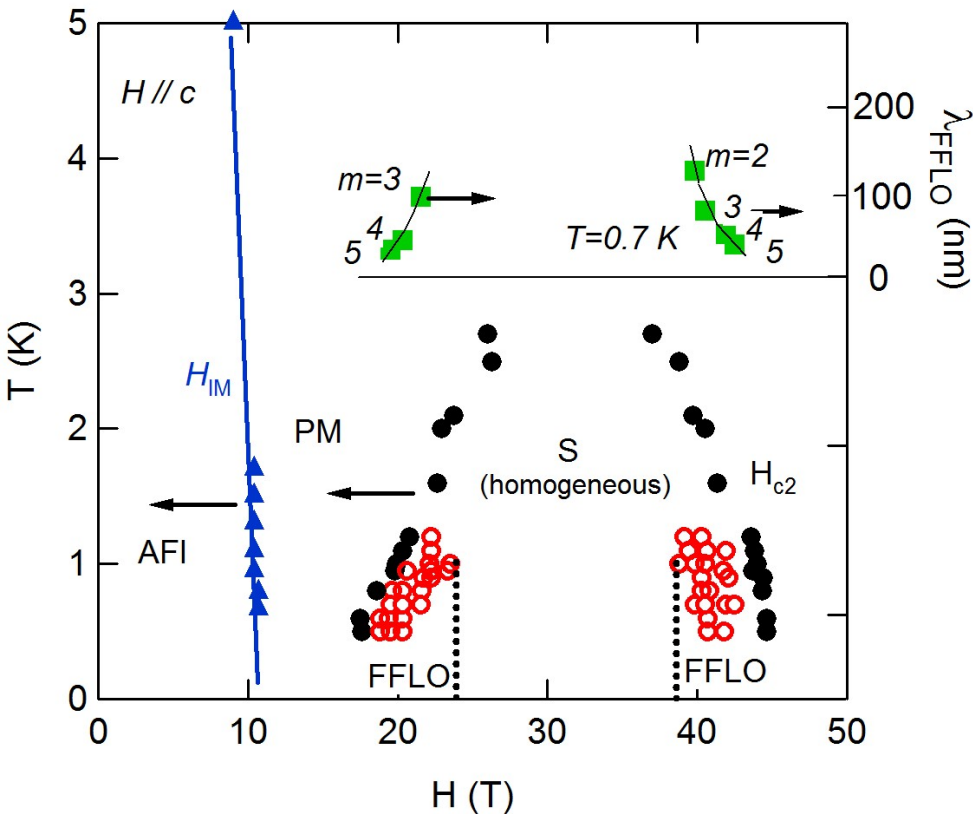
Field induced superconductivity for λ -(BETS)₂FeCl₄



Dip \rightarrow H // magnetic field, at low temp.

Dip \rightarrow suppressed in the tilted magnetic field

Magnetic Phase Diagram of λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$



- (1) The ratio $m = \lambda / \xi_{FFLO}$ is given by a simple integer number at the resistance dip fields.
- (2) λ_{FFLO} is an order of the coherence length ξ (~ 20 nm) near H_{c2} .
- (3) $m \sim 1$ at the phase boundaries between the FFLO and homogeneous S phases (at around 24 T and 38 T).

JPSJ 75, 051003(2006)

Organic Conductors

Materials Viewpoint of Organic Superconductors

Hatsumi MORI^{1,2*}

¹Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8581

²CREST, JST

*有機超伝導体(C60除く) 130種

*Highest $T_c = 14.2$ K (82 kbar) β' -ET₂ICl₂

分類

1 強相関系

1-1 モット絶縁相と隣接する超伝導相 $T_c \leq 14.2$ K W vs U

1-2 電荷秩序相と隣接する超伝導相 $T_c \leq 8$ K W vs V

2 弱相関系(フェルミ面ネスティング) $T_c < 3$ K

2-1 SDW相と隣接する超伝導相

2-2 CDW相と隣接する超伝導相

2-3 アニオン秩序化絶縁相と隣接する超伝導相

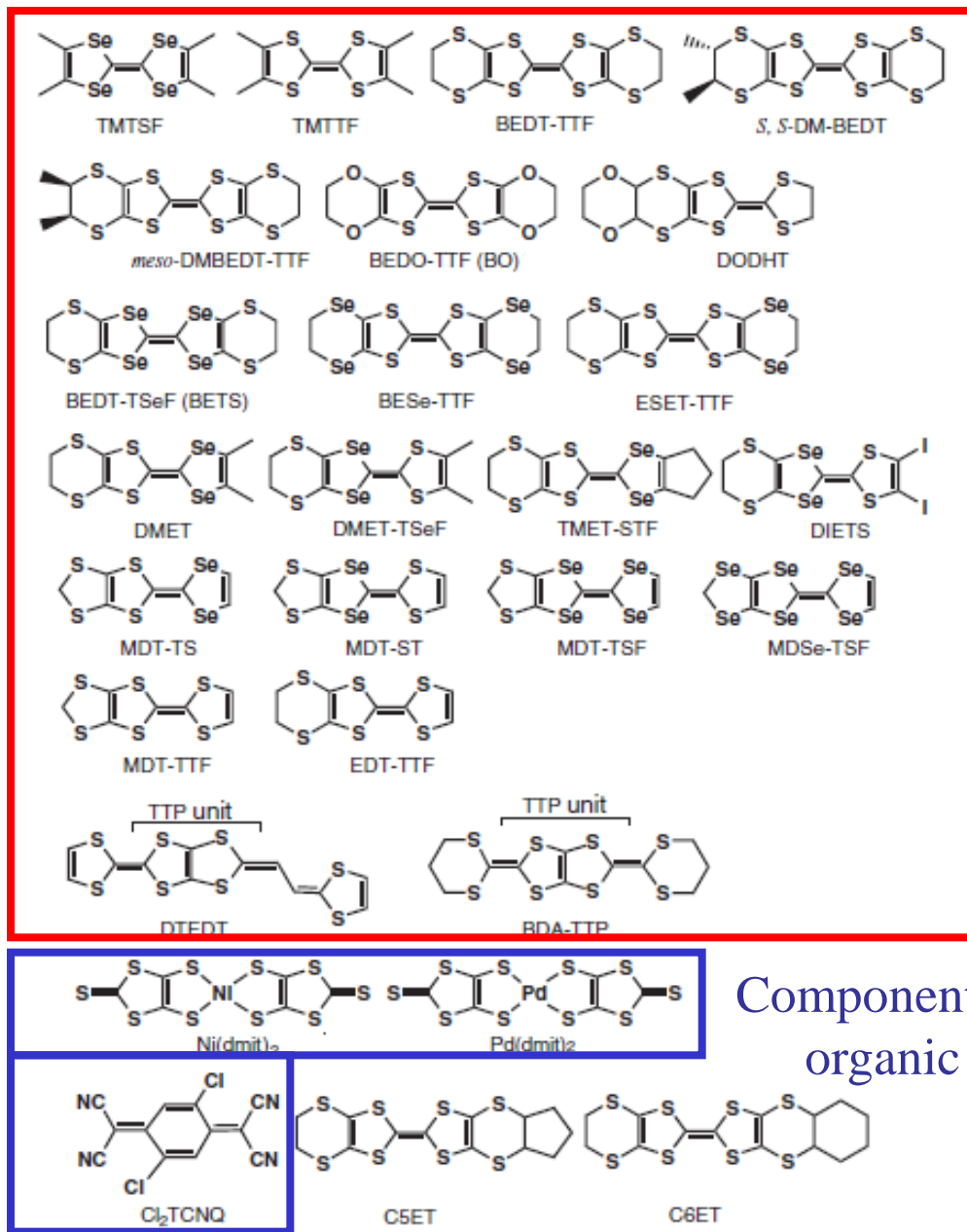
3 その他

3-1 磁場誘起超伝導

3-2 エレクトロン型超伝導

T_c の順 (1-1) > (1-2) > (2)

Component donors of organic supercon.

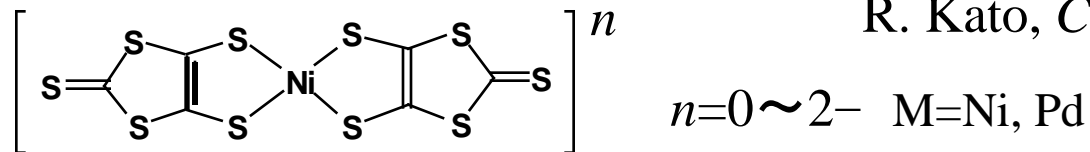


Component acceptors of organic supercon.

Fig. 1. Molecular structures of donors and acceptors constituting organic superconductors and related materials.

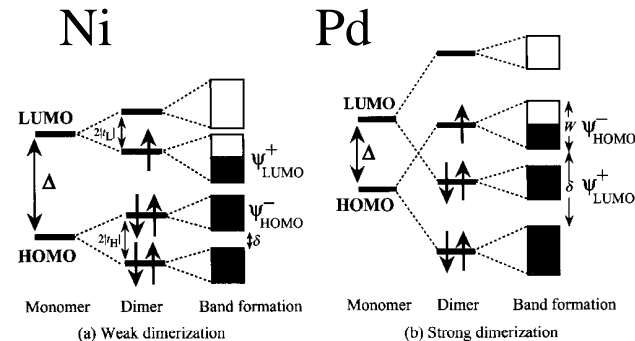
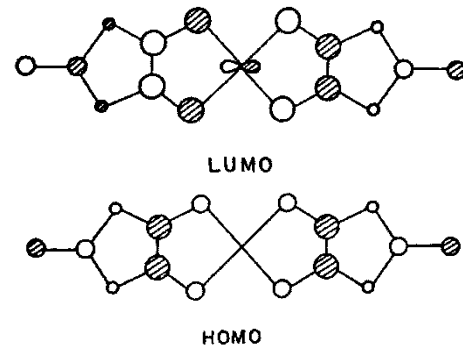
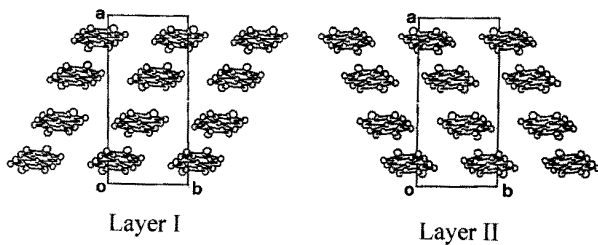
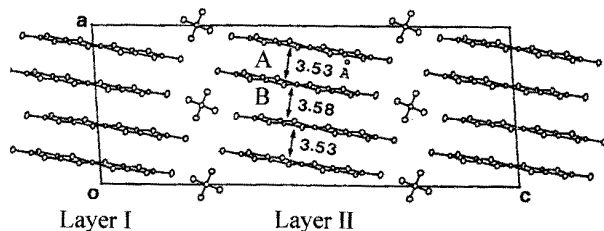
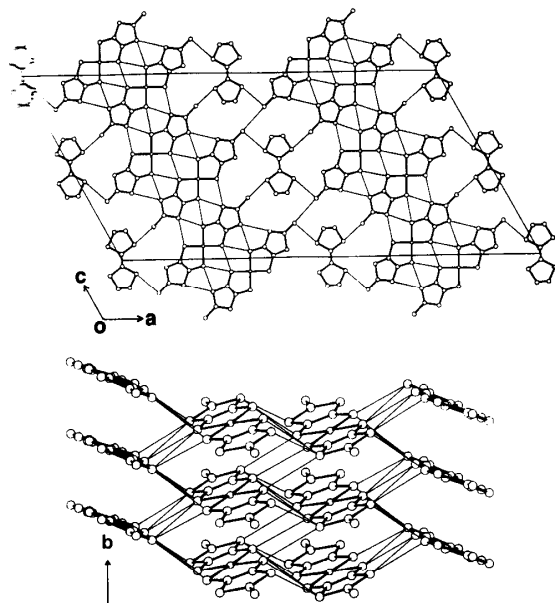
(6) $[M(\text{dmit})_2]$: 唯一の電子型アニオン性超伝導体

R. Kato, *Chem. Rev.* **104**, 5319 (2004).



$(\text{TTF})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2^{1/2-}$
 $T_c = 1.62 \text{ K (7 kbar)}$

$((\text{CH}_3)_4\text{N})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2^{1/2-}$
 $T_c = 5 \text{ K (7 kbar)}$



$(\text{EDT-TTF})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (1.3 K) 以外は高圧下での超伝導体。

バンド構造は一次元的。HOMOとLUMOが左右の配位子の位相を逆にしたようなものであるため、エネルギーレベルが近く、二量化の大きいPd錯体ではフェルミ面がHOMOバンドに来る。

JPSJ 75, 051003(2006)

Organic Conductors

Materials Viewpoint of Organic Superconductors

Hatsumi MORI^{1,2*}

¹Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8581

²CREST, JST

*有機超伝導体(C60除く) 130種

*Highest $T_c = 14.2$ K (82 kbar) β' -ET₂ICl₂

分類

1 強相関系

1-1 モット絶縁相と隣接する超伝導相 $T_c \leq 14.2$ K W vs U

磁性

1-2 電荷秩序相と隣接する超伝導相 $T_c \leq 8$ K W vs V

電荷

2 弱相関系(フェルミ面ネスティング) $T_c < 3$ K

2-1 SDW相と隣接する超伝導相

磁性

2-2 CDW相と隣接する超伝導相

電荷

2-3 アニオン秩序化絶縁相と隣接する超伝導相

3 その他

3-1 磁場誘起超伝導

3-2 エレクトロン型超伝導

⇒分極

T_c の順 (1-1) > (1-2) > (2)