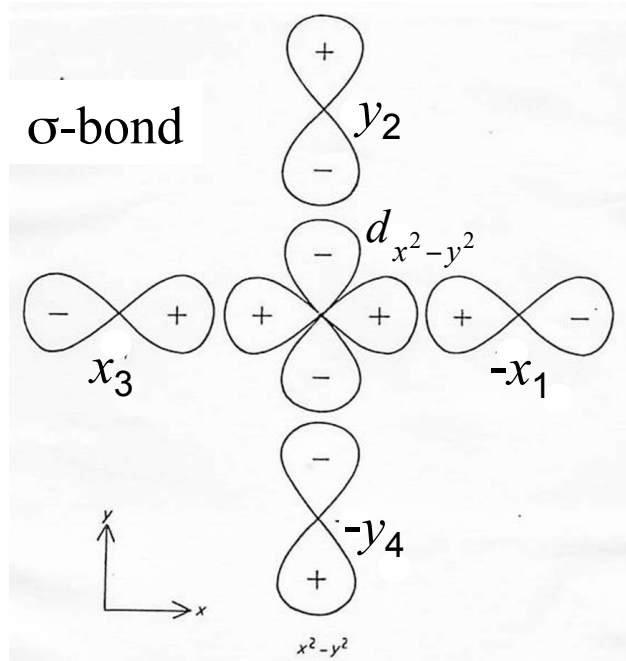


酸化物: 共有結合性 (covalency)

殆どのイオン結晶中では磁性イオンは陰イオンを介して結ばれている。
交換相互作用のベースとなる軌道 (スピンの乗っている軌道)

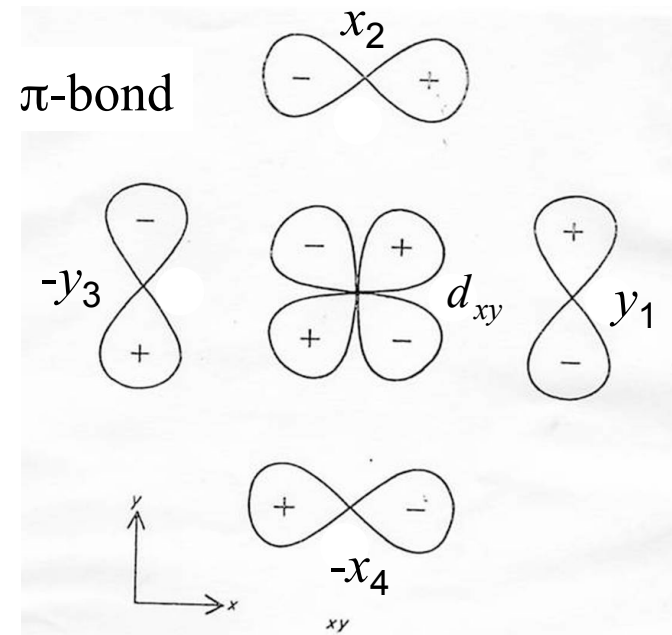
→ d-p混成軌道 (分子軌道)



$$|d_{x^2-y^2}\rangle$$

$$|p_\sigma\rangle = \frac{1}{2} (-|x_1\rangle + |y_2\rangle + |x_3\rangle - |y_4\rangle)$$

$$\Psi = \alpha |d_{x^2-y^2}\rangle + \beta |p_\sigma\rangle$$



$$|d_{xy}\rangle$$

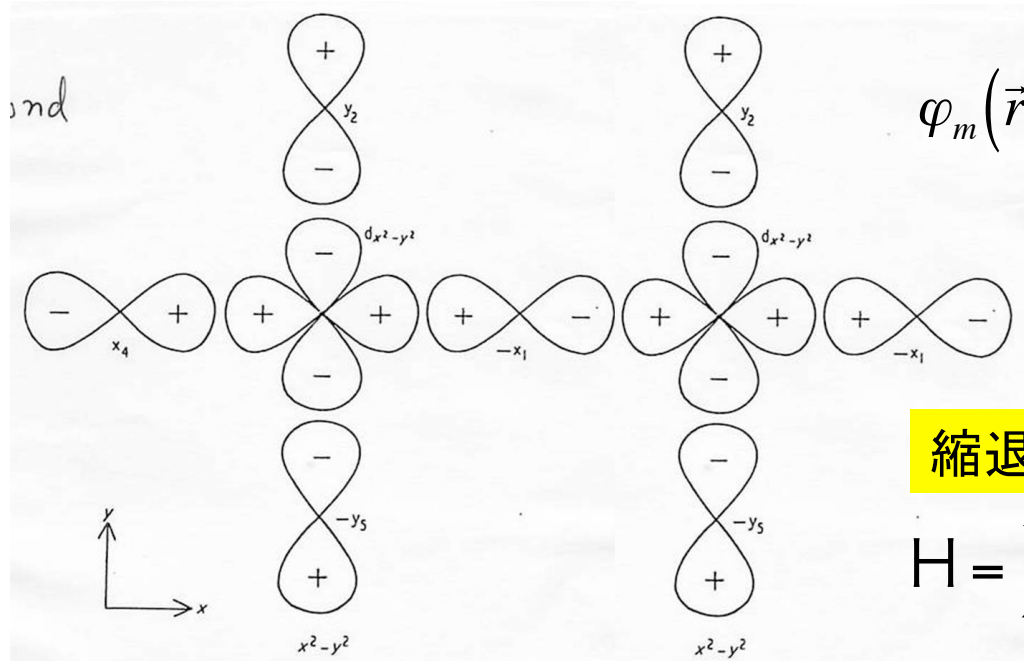
$$|p_\pi\rangle = \frac{1}{2} (|y_1\rangle + |x_2\rangle - |y_3\rangle - |x_4\rangle)$$

$$\Psi = \alpha |d_{xy}\rangle + \beta |p_\sigma\rangle$$

超交換相互作用 (superexchange interaction)

180度結合

molecular orbital \Rightarrow Wannier orbital



$$\varphi_m(\vec{r} - \vec{R}_i) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \varphi_{\vec{k}}^m(\vec{r})$$

$\varphi_{\vec{k}}^m(\vec{r})$: Bloch 関数

縮退がない場合:

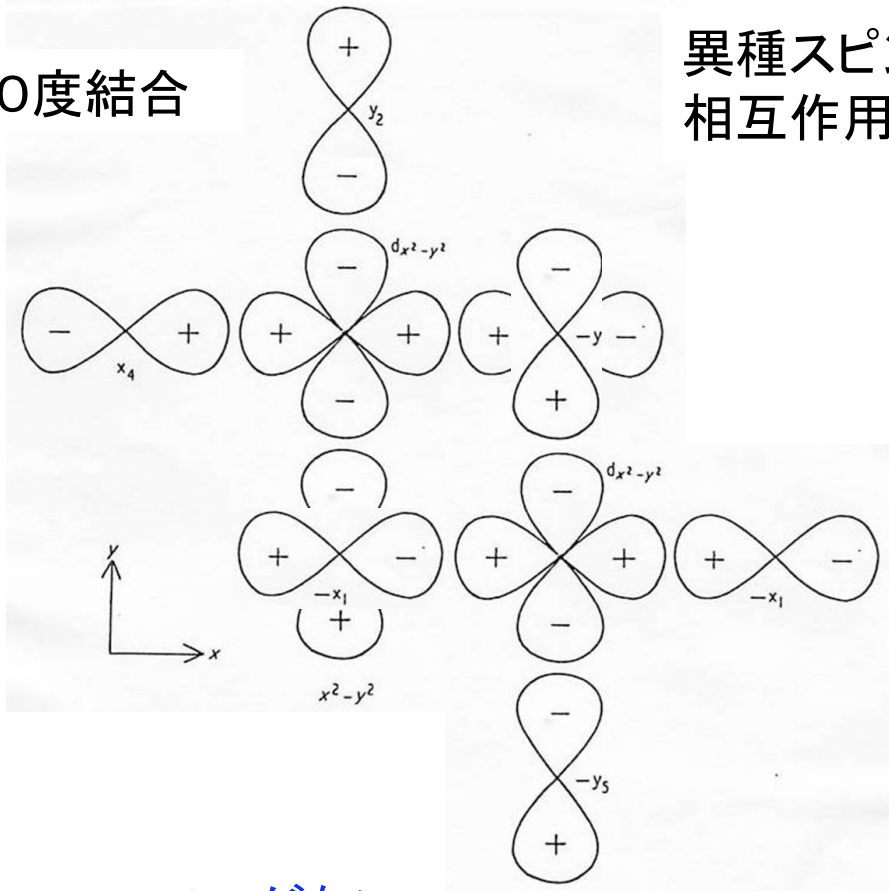
$$H = \sum_{\vec{i}, \vec{j}} b_{\vec{i}} c_{\vec{i}+\vec{j}, \sigma}^* c_{\vec{j}, \sigma} + U \sum_{\vec{n}} n_{\vec{i}\uparrow} n_{\vec{i}\downarrow}$$

Superexchange (反強磁性):

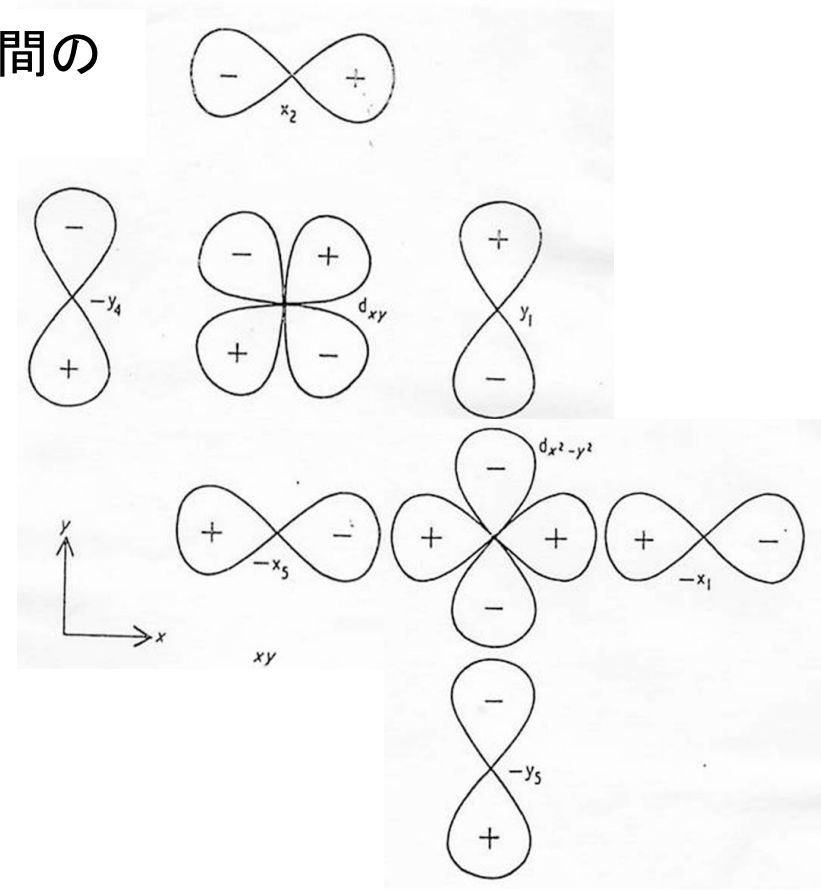
$$J = \frac{4b^2}{U}, \quad b \approx \frac{t^2}{E_d - E_p}$$

Goodenough-Kanamori rule

90度結合



異種スピン間の相互作用



Hoppingがない。

Direct Exchange (Hund rule)のみ。

強磁性的。

運動交換が支配的 --- 反強磁性的。

交換相互作用の値は軌道状態に依存する。

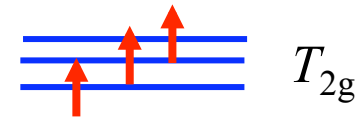
軌道縮退がある場合: スピンと軌道自由度の結合

例: 立方対称場中の Mn^{3+} ($3d^4$)

スピン: $S=1/2$

軌道: 2重に縮退した E_g 状態

擬(軌道)スピン: $\tau=1/2$



$$H = \sum_{ij} \left[\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \left\{ J_s + \vec{\tau}_i \cdot \vec{J}_{s\tau} \cdot \vec{\tau}_j + \dots \right\} + \vec{\tau}_i \cdot \vec{J}_\tau \cdot \vec{\tau}_j + \dots \right]$$

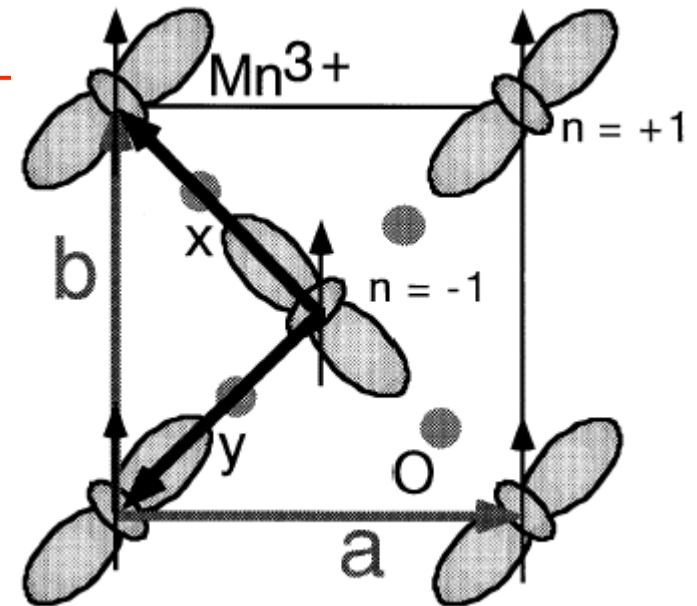
LaMnO₃

スピンと軌道と格子変形が結合した秩序状態

$$\left| d_{3x^2-r^2} \right\rangle, \left| d_{3y^2-r^2} \right\rangle$$

ab面内: 軌道反強秩序、スピン強磁性

c軸方向: 軌道強磁性、スピン反強磁性



結晶場の原因

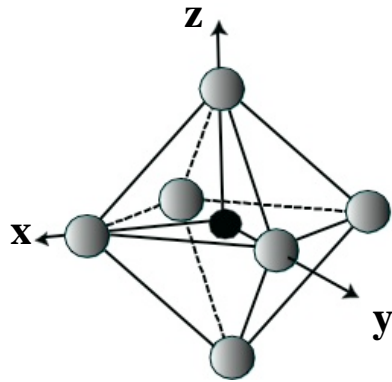
1. 周囲の陰イオンが作る静電ポテンシャル
2. 陰イオンのp状態との混成(d-p 混成)

3d遷移金属イオンでは結晶場のエネルギーがスピン軌道相互作用より大きい。

大きさを正確に計算するのは困難

結晶場の固有状態は対称性によって決まる。(群論)

例: 正八面体の結晶場 ($O_h: 4C_3, 3C_4, 6C_2$ など)



3d波動関数
(線形変換)

$$Y_{2,0} = \frac{\sqrt{10}}{4} (3 \cos^2 \theta - 1) \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$$Y_{2,\pm 1} = \frac{\sqrt{15}}{2} \sin \theta \cos \theta \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(\pm i\varphi)$$

$$Y_{2,\pm 2} = \frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(\pm i2\varphi)$$

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{2,1} + Y_{2,-1}) = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \frac{xz}{r^2}$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}i} (Y_{2,1} - Y_{2,-1}) = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \frac{yz}{r^2}$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}i} (Y_{2,2} - Y_{2,-2}) = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \frac{xy}{r^2}$$

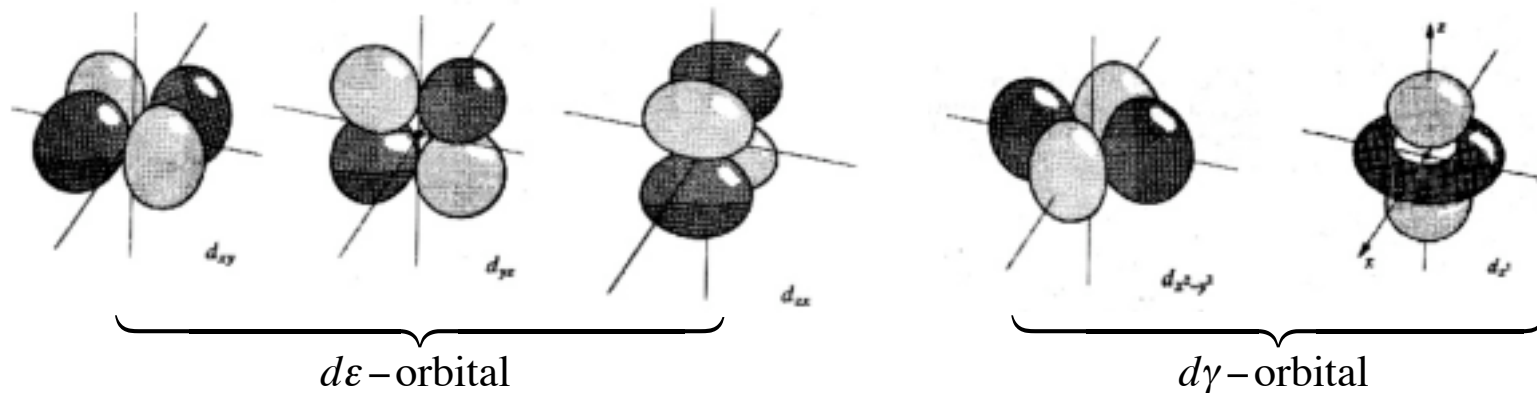
$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{2,2} + Y_{2,-2}) = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \frac{(x^2 - y^2)}{r^2}$$

$$\Psi_5 = Y_{2,0} = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \frac{(3z^2 - r^2)}{r^2}$$

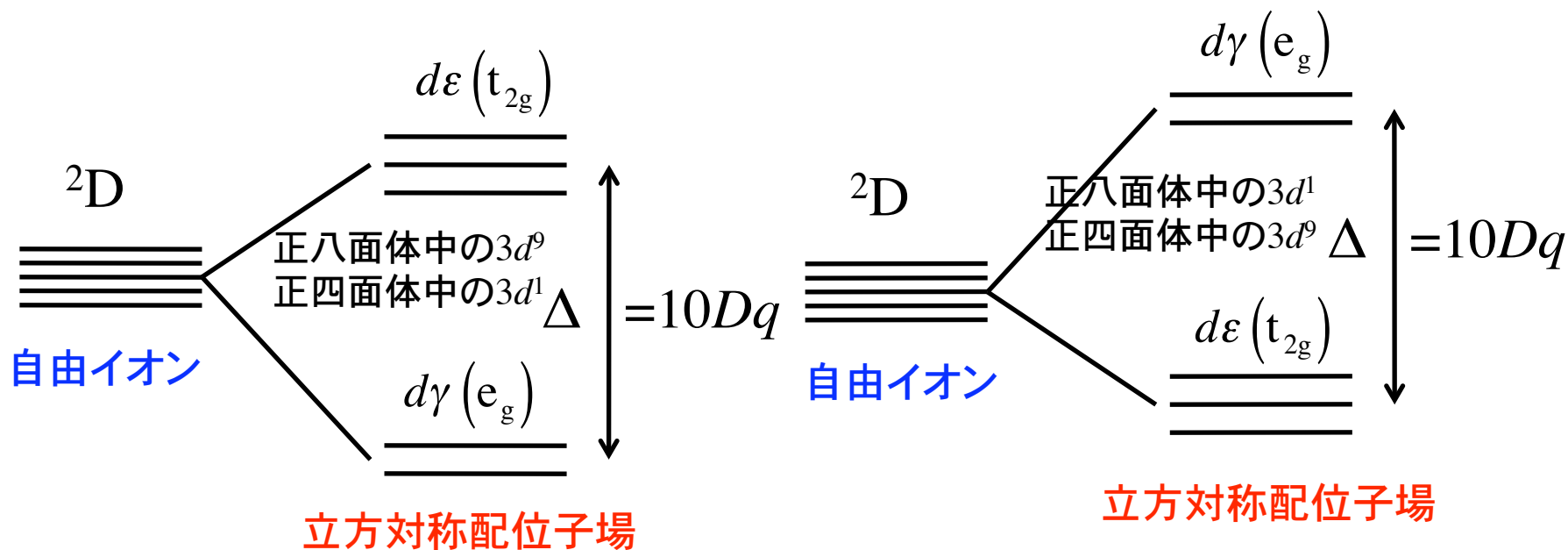
$d\varepsilon (t_{2g})$

$d\gamma (e_g)$

正八面体結晶場の固有状態とエネルギー準位



d 軌道波動関数の組み合わせによる空間分布

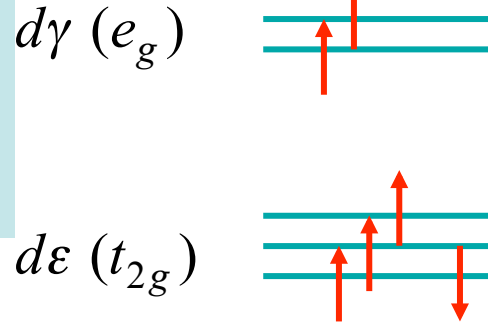


$3d^1, 3d^9$ の自由イオン基底状態と立方対称配位子場による分裂

多電子状態

1. 結晶場 < Hund結合 (弱い結晶場、High Spin State)

例: $3d^6$
(Fe^{2+})



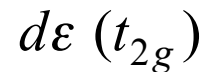
$S=2$

基底L多重項の
($2L+1$)の状態が結晶場で
分裂する。

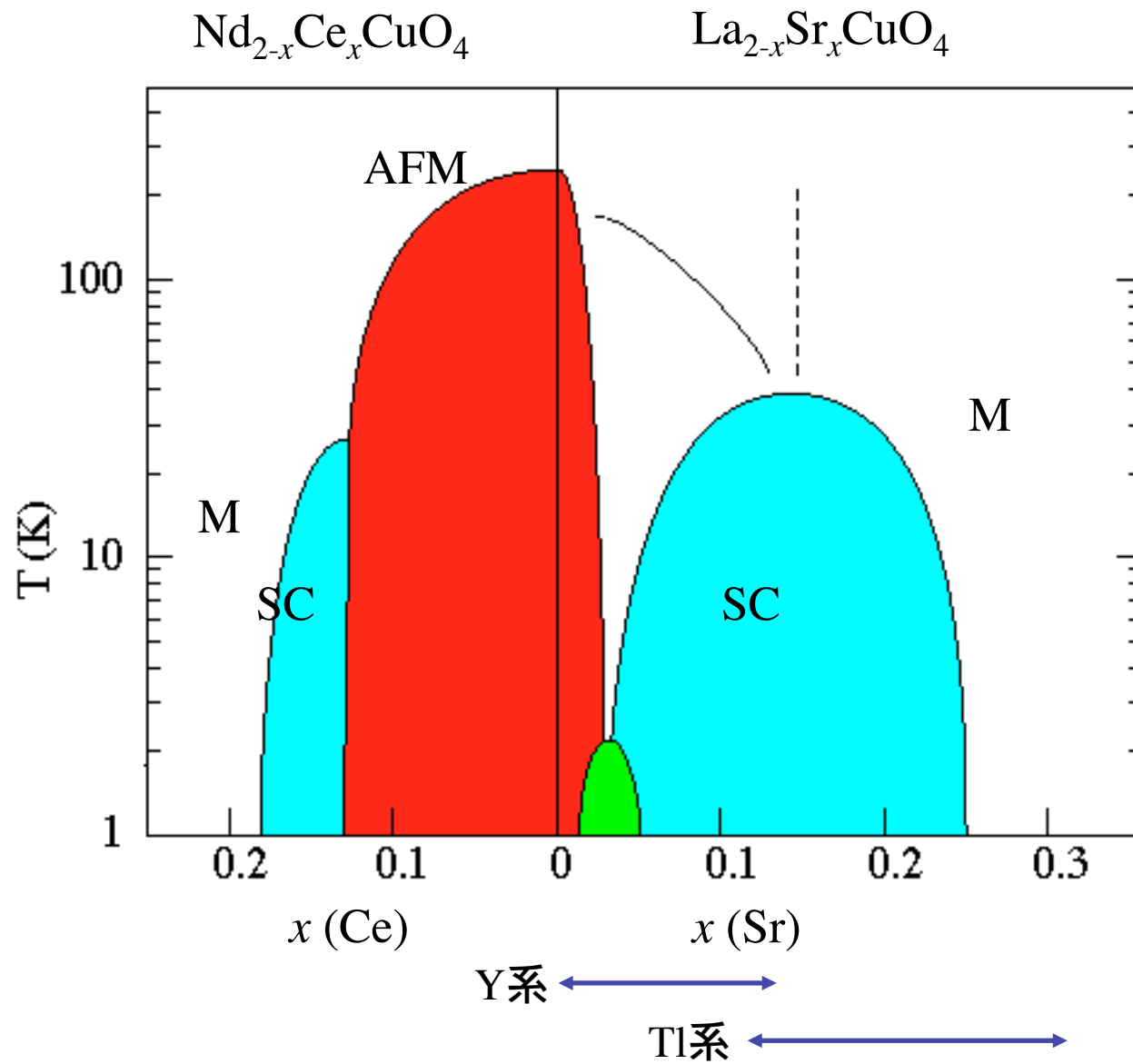
2. 結晶場 > Hund結合 (強い結晶場、Low Spin State)



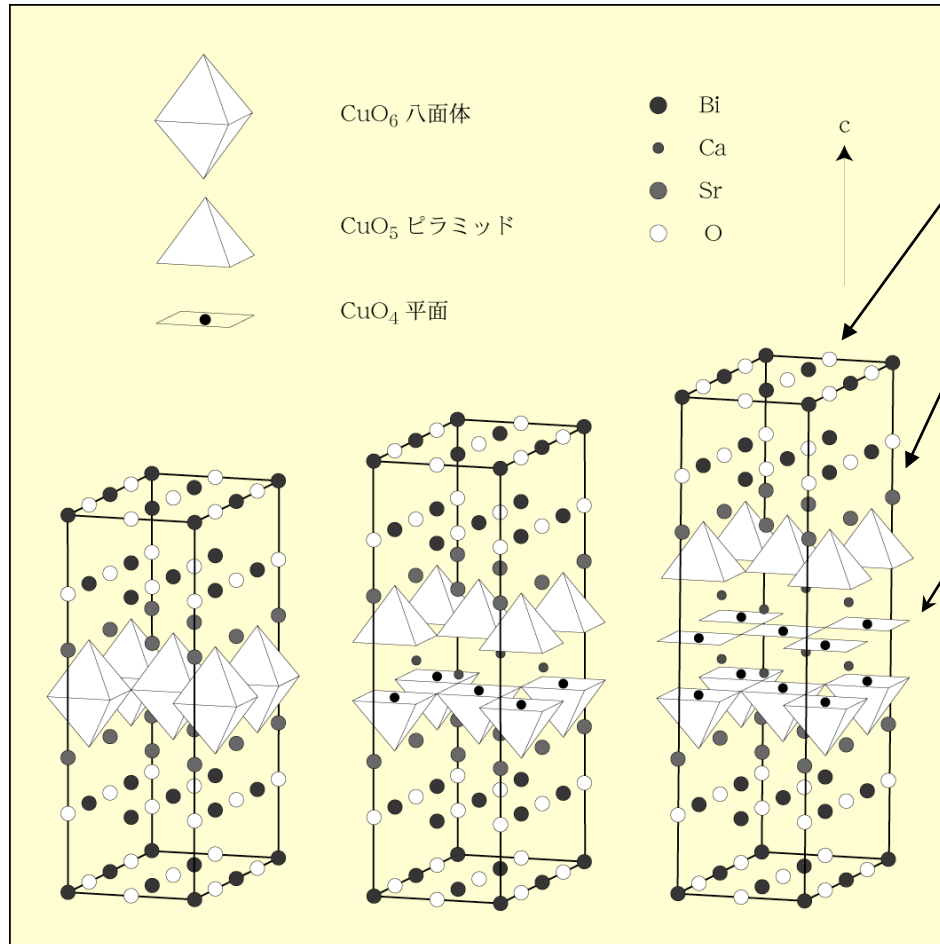
$S=0$



高温超伝導体の電子状態の相図



Bi系超伝導体 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$, $n=1, 2, 3$) の構造



Bi₂O₂層(変調構造) } 岩塩型構造
 SrO層 } 電荷ブロック

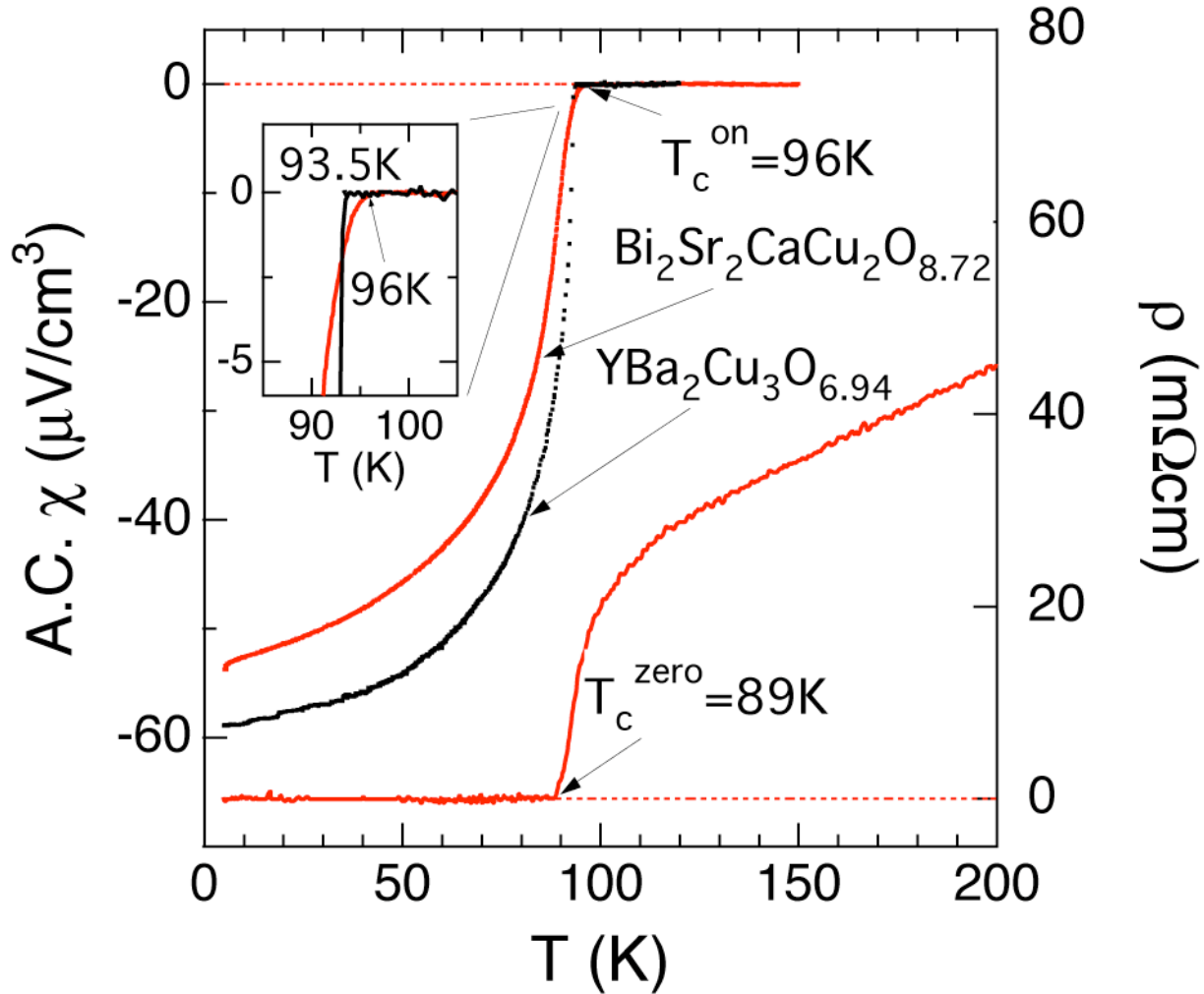
CuO₂面 → 超伝導発現

Cuの電子状態
 $\text{Cu}^{2+} : 3d^9$ ($S=1/2$)
 強い電子間反発により反強磁性絶縁体

Bi2201 ($T_c \sim 10$ K) Bi2212 ($T_c \sim 80$ K) Bi2223 ($T_c \sim 110$ K)

キャリアー導入により超伝導発現

定比Bi2212相の電気抵抗率および帯磁率



テーマ1: Bi系結果まとめ

●Bi2201相 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$)

従来合成できなかった**定比カチオン組成**において、高酸素圧処理により単相試料を得ることに成功した。この試料は $\delta \sim 0.5$ 程度で、低温まで金属的な振る舞いを示す。

N_2 ガス中でアニールすることにより $\delta \sim 0.1$ まで減少させることができた。さらにTiゲッターを用いることにより、 δ がほぼ0の試料も合成することが可能になった。

これらの試料は、金属(オーバードープ)相、超伝導相、反強磁性絶縁体相と、**酸素量変化のみによってHigh-Tc系の3つの相を実現している。**

得られた超伝導相の体積分率は、従来の不定比カチオン組成のものに比較してかなり大きく、本質的な超伝導相が得られたものと考えられる。

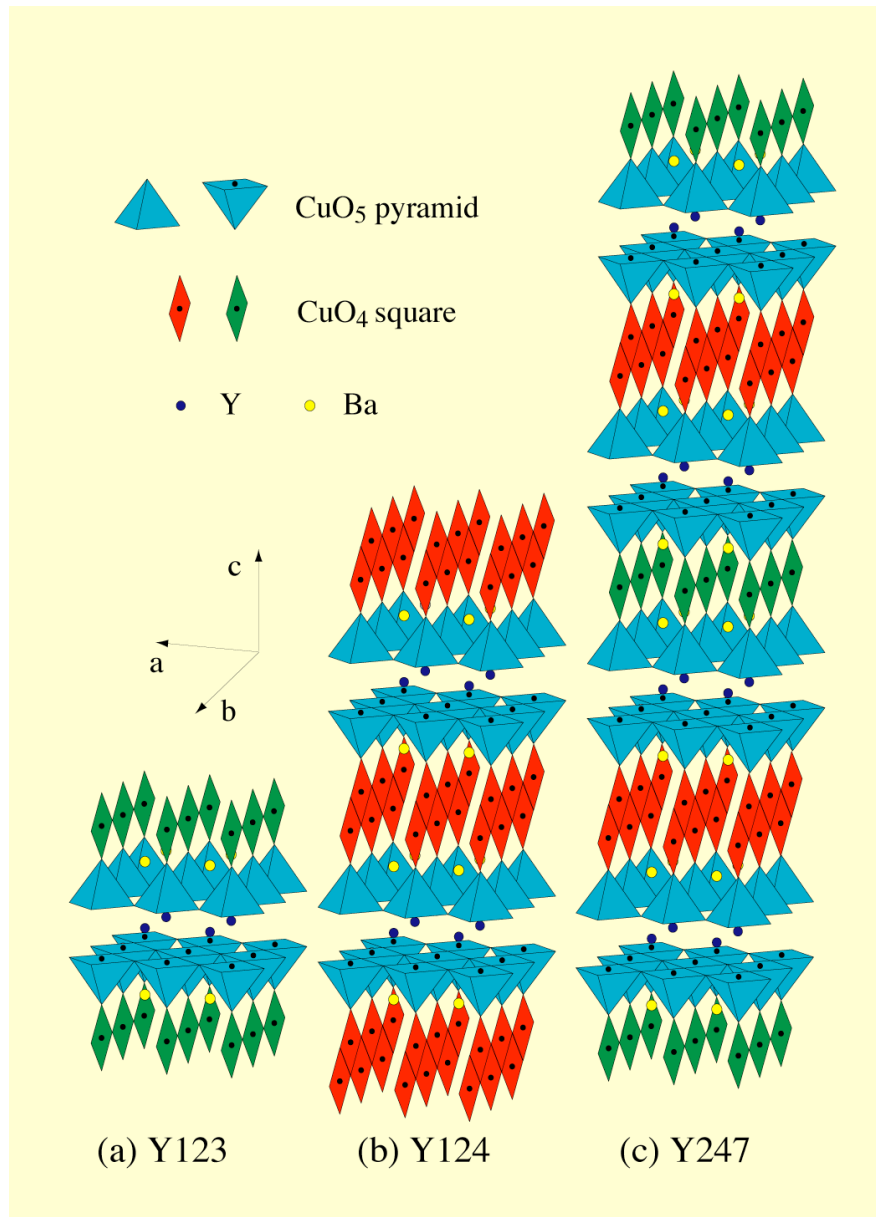
High-Tcの母体となる反強磁性状態は、他の銅酸化物系と同様であることが判明した。

●Bi2212相 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$)

酸素0.2%気流中785°Cでの熱処理により、**定比カチオン組成**をもつBi2212相の合成に成功した。

超伝導転移温度は96Kと、従来のBi2212相の中では**最も高く、体積分率も大きい**ことが判明した。

YBCO系 ($Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_y$, $n=0,1,2$) の結晶構造



Y123($n=0$)
 single Cu(1)のみ
 $T_c = 0 \sim 90$ K

Y124($n=2$)
 double Cu(1)のみ
 $T_c = 80$ K

Y247($n=1$)
 single & double Cu(1)
 $T_c = ??$

90 K, 60 Kの2説?

マクロ(巨視的)とミクロ(微視的)な実験手段

マクロな実験手段:

電気抵抗測定

4端子法(4.2 K~室温)

磁化測定

Hartshorn-Bridge法(4.2 K~室温)

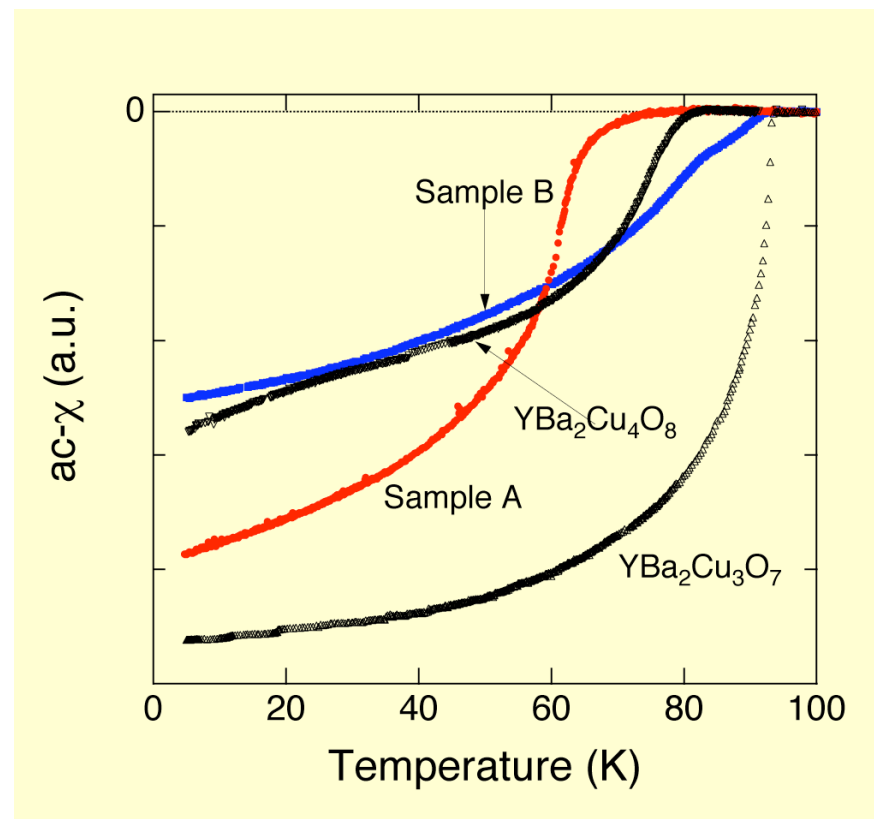
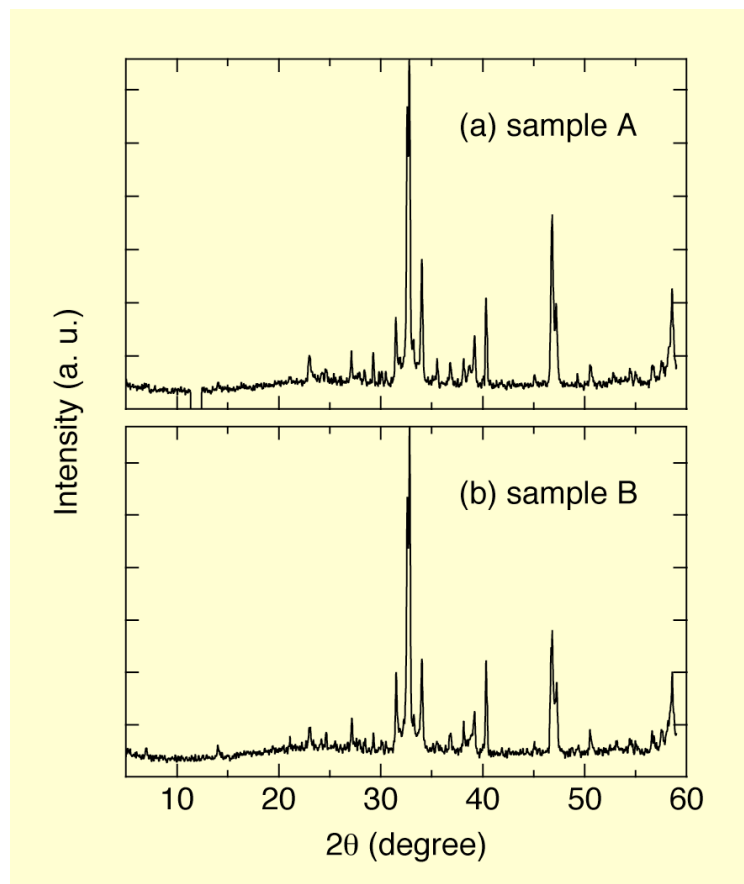
SQUID(2K~室温),磁気天秤(300K~700K)

パルス強磁場(1.5K 4.2 K, ~50 T, 東大物性研)

ミクロな実験手段: 電子顕微鏡(SEM, TEM)

核磁気共鳴(NMR)

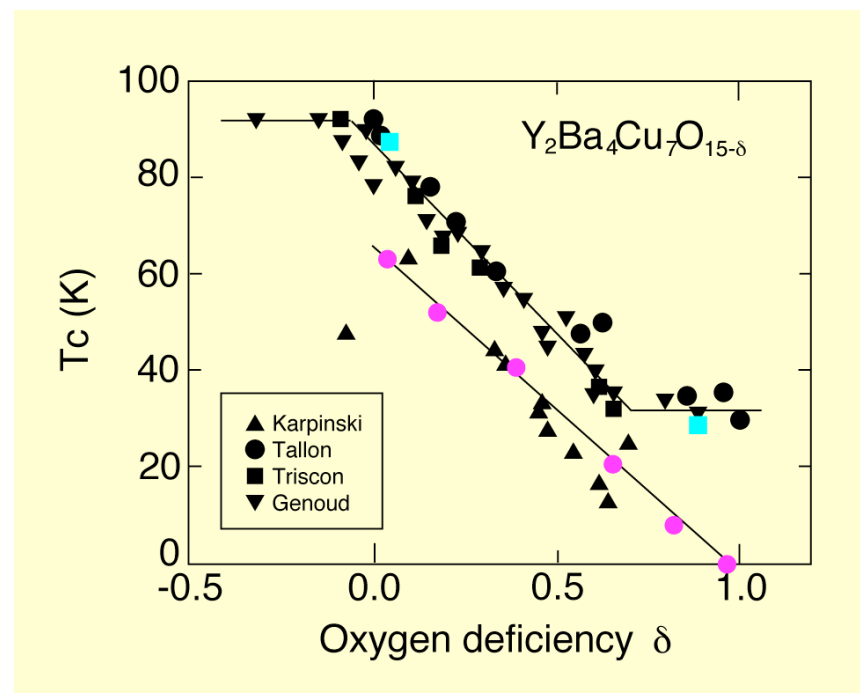
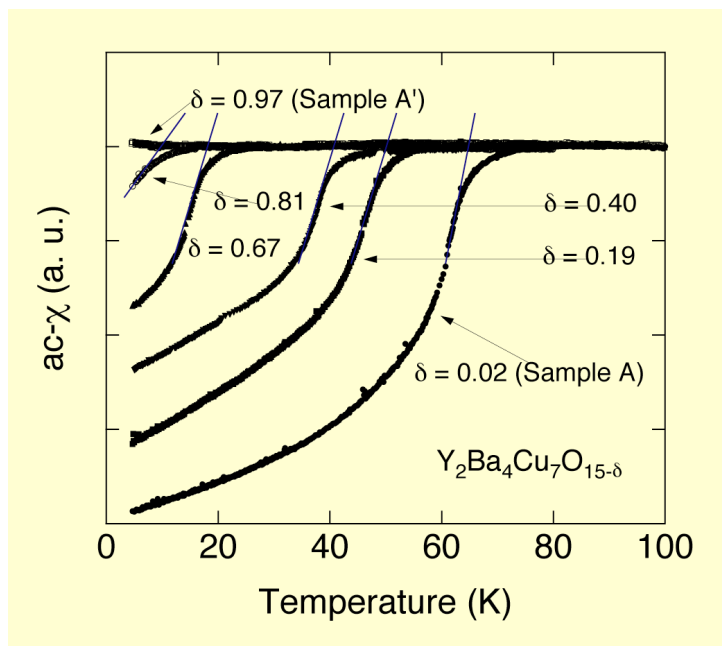
2つのY247相のXRDパターン、超伝導特性



Sample A : 60 K級

Sample B : 90 K級

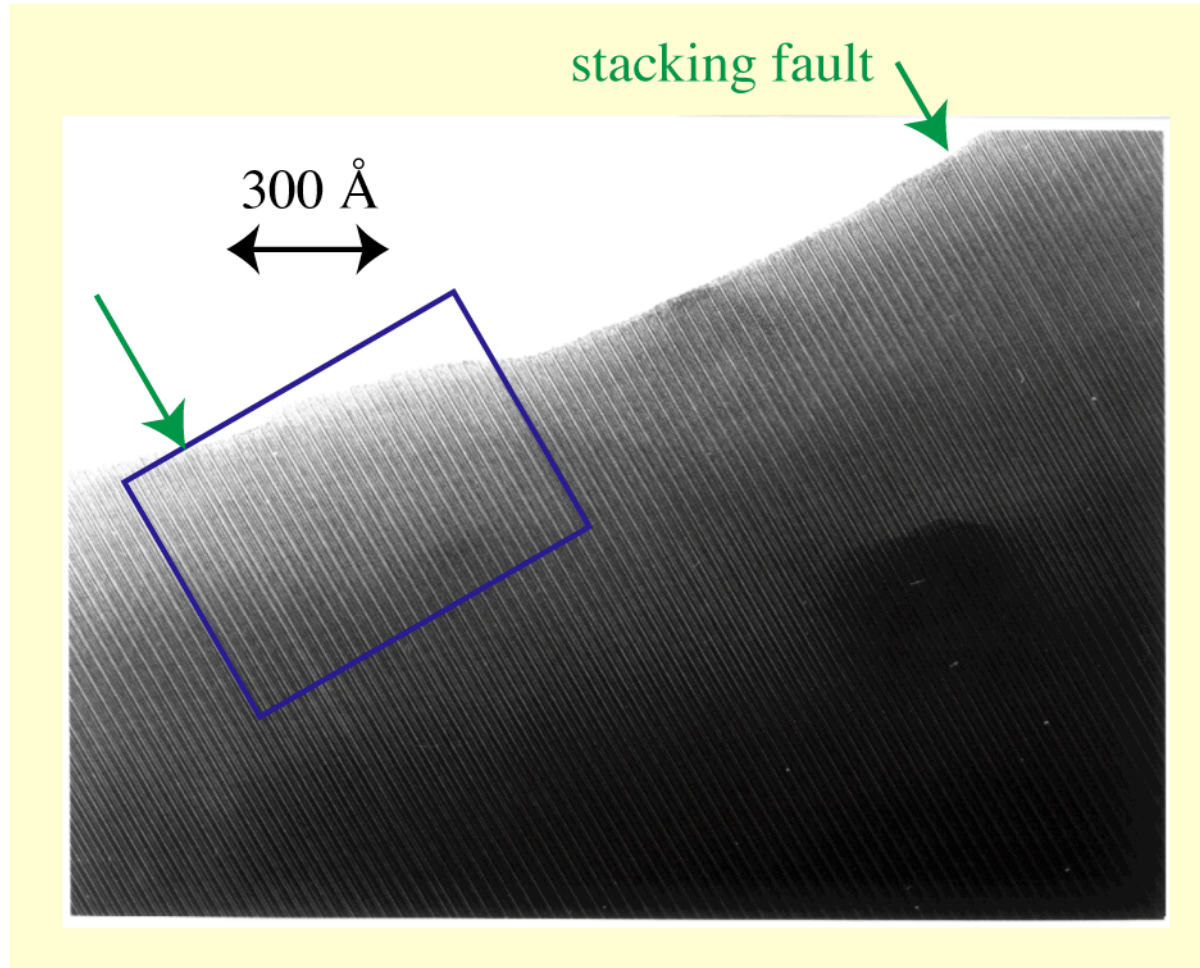
Y247相の超伝導転移温度の酸素量依存



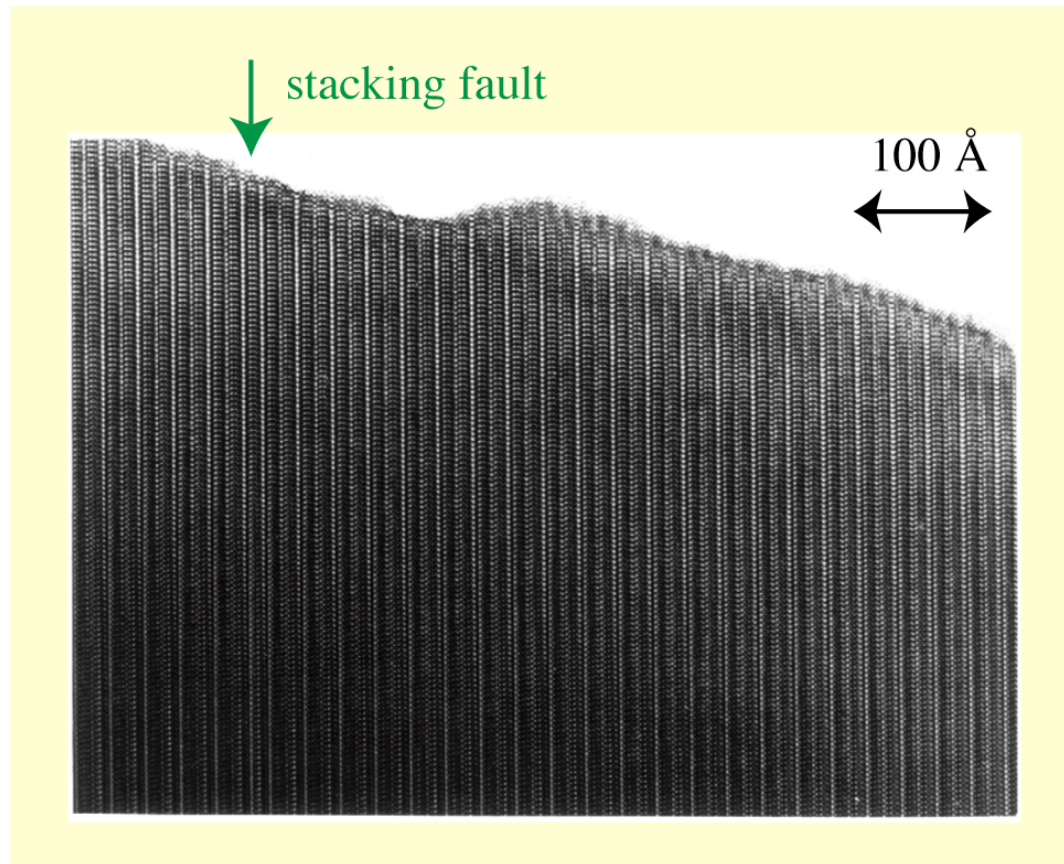
XRD(コヒーレンス長が数千Å)で違いが見られない

→ 微視的な構造に違いがあるのでは?

Y247相Sample AのTEM image(1)

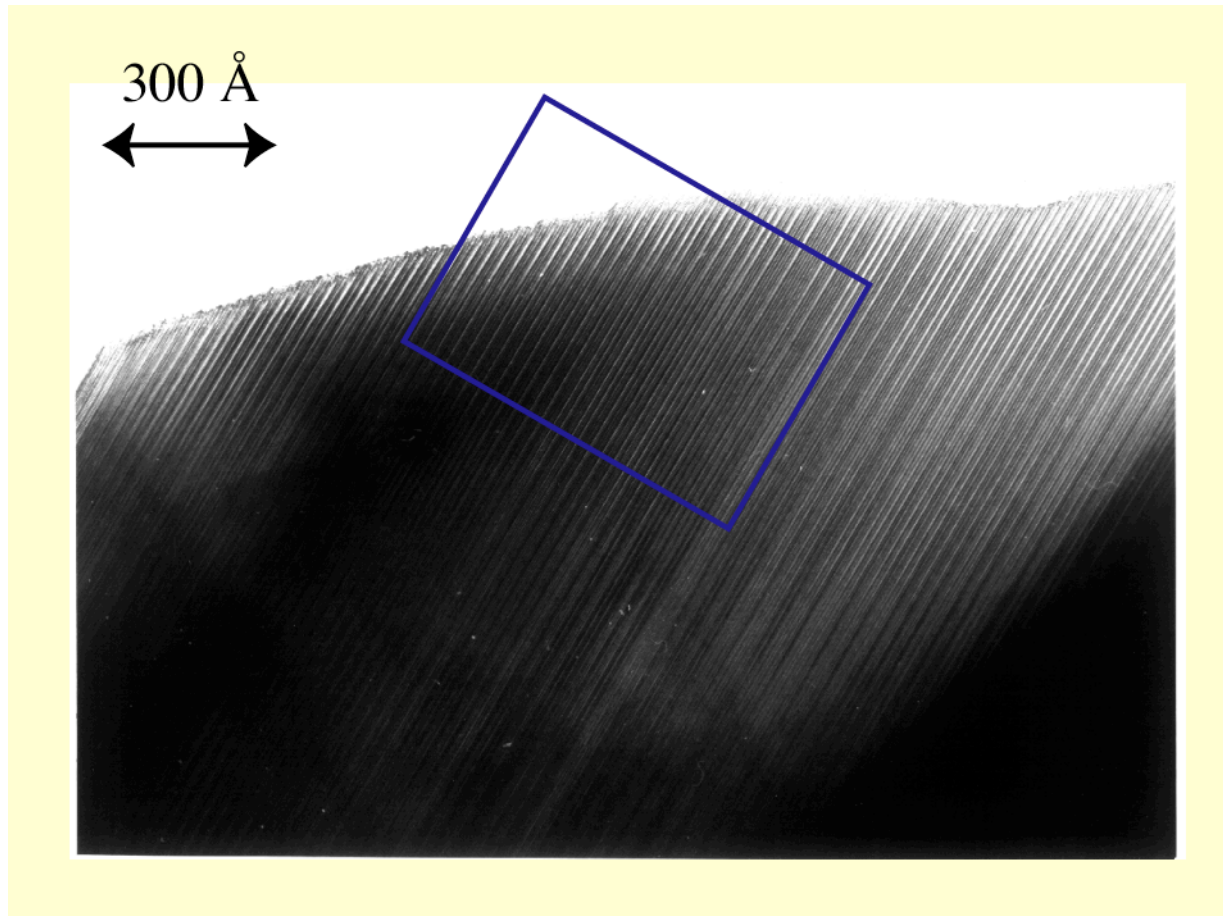


Y247相Sample AのTEM image(2)



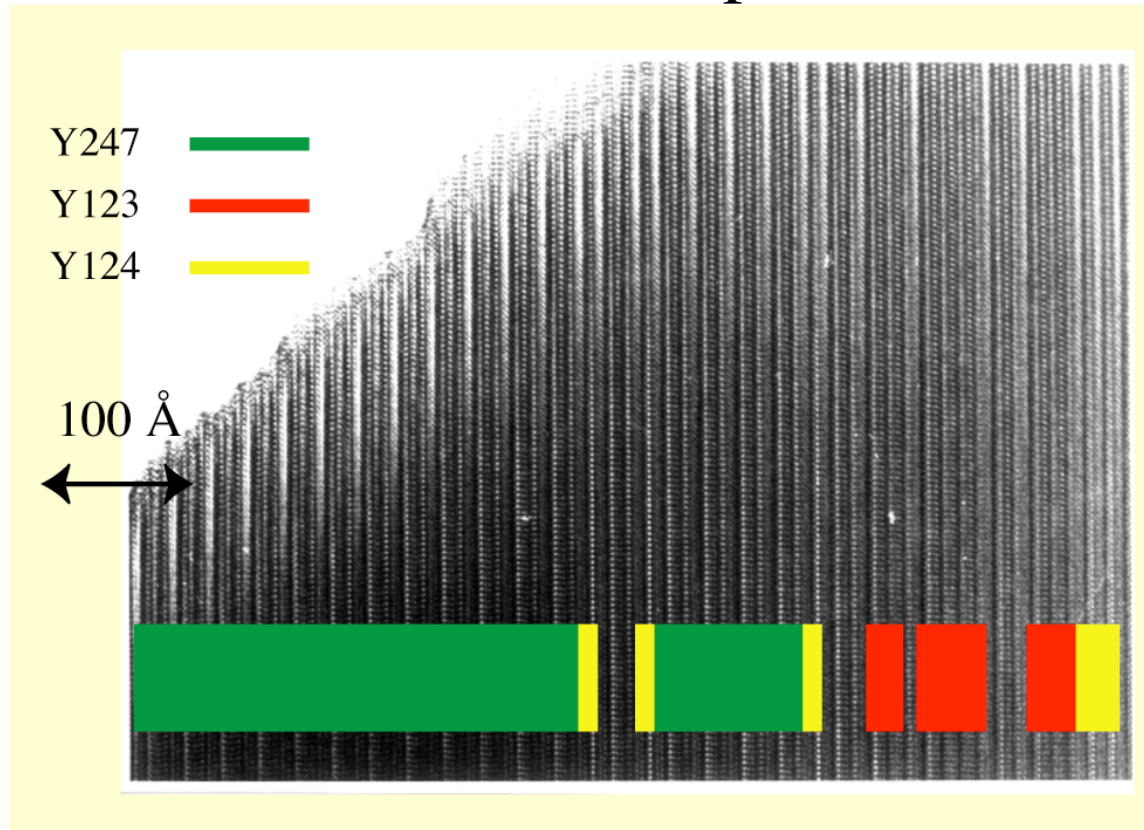
ほとんどスタッキング
フォルトが見られず、理
想的なY247相の積層
構造が数百Å以上にわ
たって観察される。

Y247相Sample BのTEM image(1)



たくさんのスタッキングフォルトが観察される

Y247相Sample BのTEM image(2)



スタッキングフォルトが連続することにより、Y123やY124のマイクロドメインが形成されている。