

ナローギャップ半導体における
高圧力を用いた電子自由度の制御

有馬 寛人
電気通信大学大学院 情報理工学研究科
博士(理学)の学位申請論文
2022年3月

ナローギャップ半導体における
高圧力を用いた電子自由度の制御

博士論文審査委員会

主査	松林	和幸	准教授
副査	村中	隆弘	准教授
副査	中村	仁	教授
副査	伏屋	雄紀	准教授
副査	小久保	伸人	准教授

著作権所有者

有馬 寛人

2022年

Pressure-tuning of electronic degrees of freedom in narrow-gap semiconductors

Hiroto Arima

Abstract

Materials exhibit a variety of phase transition derived from the charge, spin, and orbital degrees of freedom of electrons. An essential first step in understanding the electronic state of a material is to clarify the phase diagram. In this study, we have controlled the electronic state with pressure and revealed the phase diagram of the following three narrow-gap semiconductors.

The first is $5d^1$ double perovskite $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ exhibiting quadrupole order and canted antiferromagnetism. We have developed a comprehensive unit cell volume-temperature phase diagram by combining the results obtained from the pressure effect in $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ with those of related compounds. From comparison with the theoretical phase diagram, $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ may exist near the phase boundary between the canted antiferromagnetism and the collinear antiferromagnetism.

The second is the BiS_2 -based superconductor LaOBiPbS_3 . Previous studies for two-layer BiS_2 superconductors have shown that the superconducting transition temperature depends on the carrier density and a small distortion in the conducting layer. LaOBiPbS_3 has different characteristics from the two-layer type. LaOBiPbS_3 exhibit anomaly T^* , suggesting pseudogap formation, and superconductivity appears when T^* is suppressed with pressure. We have studied the relationship between T^* and superconductivity in detail. The electrical conductivity of both compounds changed from semiconductor-semimetal-semiconductor under pressure, and T^* disappeared in the semimetallic phase. Interestingly, a dome-shaped superconducting phase was observed to cross each phase.

The third is Ta_2NiS_5 , which has a structure similar to that of the exciton insulator Ta_2NiSe_5 . Ta_2NiS_5 exhibits features similar to those of Ta_2NiSe_5 , such as sample dependence and pressure-induced structural phase transitions, however, it did not show any pseudogap anomalies under pressure. This implies that in addition to exciton condensation, electronic lattice interaction is important as the origin of gap formation in Ta_2NiSe_5 .

We discussed the magnetic structure under pressure, the mechanism of superconductivity, and the possibility of exciton condensation by constructing phase diagrams for each material. Further clarification of the phase diagrams of related materials will help us to understand the physics in more depth.

ナローギャップ半導体における 高圧力を用いた電子自由度の制御

有馬 寛人

概要

強相関電子系物質では電子が有する電荷・スピン・軌道の自由度に由来した多彩な相転移現象が観測される。相転移温度は外部圧力や磁場、または元素置換などによって制御可能であり、転移温度が絶対零度近くまで抑制された場合には量子ゆらぎの発達に起因して通常金属とは異なる振る舞いや非従来型超伝導などが観測される。従来の研究の多くは金属的伝導を示す領域で生じる相転移および量子臨界現象に関するものであったが、本研究ではナローギャップ半導体および高圧力印加により半導体から金属へと変化する過程で生じる新奇な電子状態の探索とその起源解明を目指した研究を行った。

1つ目は、多極子自由度を有するダブルペロブスカイト構造を有する $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ における四極子秩序と磁気秩序の圧力効果に関するものである。多極子自由度に起因した相転移現象の研究は $4f$ 電子系物質が主な対象となっていたが、近年、 $5d$ 電子系物質においても強いスピン軌道相互作用により多極子自由度を有する電子状態が実現することが報告されている。本研究では常圧において四極子秩序の形成によって安定化される特異なキャント反強磁性を示す $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ に着目し、その圧力効果を調べた。その結果、 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ は圧力下においてもモットギャップが維持されていること、また加圧によって四極子転移温度が抑制された圧力領域では、磁気構造がコリニアな反強磁性へと変化するを見出した。さらに Re サイトの化学置換による関連化合物を含めた体積-温度相図を作成し、理論研究から提案された相図と比較することにより、 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ が多極子自由度を有するキャント反強磁性とコリニアな反強磁性秩序の相境界領域近傍に位置することを明らかにした。

2つ目の研究対象物質である BiS_2 系超伝導体の類縁物質 LaOPbBiS_3 では、圧力印加による半導体-半金属転移と超伝導相の出現を明らかにした。 BiS_2 系超伝導体は銅酸化物超伝導体や鉄系超伝導体と類似した BiS_2 伝導層と絶縁層が積層した構造を有している。新たな超伝導研究の舞台として数多くの超伝導体の存在が報告されていたが、その超伝導発現機構の本質は未解明であった。本研究では、 BiS_2 層の間に NaCl 型の伝導層が挿入された構造をもつ LaOPbBiS_3 の圧力-温度相図を高圧力下電気抵抗率・ホール効果測定から調べた。その結果、常圧も含む低圧力領域における半導体的な挙動は、結晶構造の不完全性に起因することを指摘した。さらにホール係数の温度依存性に見られる顕著な異常は加圧によって抑制されること、電気伝導性は圧力印加とともに半導体から金属、さらに再び半導体的な挙動へと変化する、金属的な圧力域を中心としたドーム状の超伝導相の存在を見出した。多くの BiS_2 系超伝導体は、化学および物理圧力に対して敏感に変化し、 BiS_2 伝導層の局所構造の違いが電子状態および超伝導発現に与える影響が議論されていたが、本研究から得られた実験結果は BiS_2 伝導層の局所構造の乱れが高圧力印加で解消されることで、超伝導が安定化する可能性を示唆している。

3つ目は、励起子絶縁体の有力な候補物質 Ta_2NiSe_5 の関連物質である Ta_2NiS_5 の圧力効果を調べた。励起子の凝縮状態として生じる励起子絶縁体相は、ナローギャップ半導体とバンドのオーバーラップが小さな半金属の境界を中心としたドーム状として存在すると理論的に予想されている。近年、励起子絶縁体が発現しているとして注目を集めている。 Ta_2NiSe_5 は常圧で約 0.1 eV 程度のナローギャップを有する半導体的な挙動を示す。修士課程で取り組んだ高圧下電気抵抗およびホール効果測定からは、加圧による半導体-半金属転移と励起子相の形成を示唆する異常と圧力誘起超伝導との相関を明らかにした。さらに本研究では、 Ta_2NiSe_5 と類似構造を有し、わずかに大きなエネルギーギャップを有する Ta_2NiS_5 の圧力下ホール効果測定を行った。その結果、加圧による半導体から半金属への変化や構造相転移に起因する抵抗異常を示すことなど、 Ta_2NiSe_5 と類似した圧力変化が観測された。一方で、励起子絶縁体相の存在を示唆する電気伝導性の変化を見出した。両物質における圧力効果の比較から、この系の半導体と半金属の境界領域で出現するギャップ形成を伴う相転移の起源が、励起子相互作用のみに起因するものではなく、電子格子相互作用が関与している可能性があることを指摘した。

上記の3つの物質系において、高圧力を精密に制御することで得られた物性測定結果と包括的な相図は、個々の電子状態を理解や理論モデルの構築に寄与し、今後の物質開発の指針になると期待される。

目次

第 1 章 序論	1
1.1 d 電子、 f 電子化合物の電子状態	1
1.2 強相関電子系物質における電子相図	6
1.3 絶縁体の分類	10
1.4 研究目的	18
第 2 章 実験手法	19
2.1 高圧力発生方法	19
2.1.1 圧力セル	19
2.1.2 圧力媒体	26
2.1.3 圧力校正	27
2.2 物性測定方法	28
2.2.1 電気抵抗率	28
2.2.2 ホール効果	29
2.2.3 交流磁化率	31
2.2.4 交流比熱	32
2.2.5 測定試料	32
第 3 章 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ における四極子および磁気秩序相の圧力効果	33
3.1 研究背景	33
3.2 研究目的	39
3.3 実験結果と考察	39
3.4 本章のまとめ	45
第 4 章 LaOPbBiS_3 における局在・非局在の高圧力制御と圧力誘起超伝導	47
4.1 研究背景	47
4.2 研究目的	58
4.3 実験結果と考察	58
4.4 本章のまとめ	69
第 5 章 励起子絶縁体候補物質 Ta_2NiSe_5 の類縁物質 Ta_2NiS_5 における圧力下ホール効果	71
5.1 研究背景	71
5.2 研究目的	76
5.3 実験結果と考察	76
5.4 本章のまとめ	79
第 6 章 まとめ	80
参考文献	80
あとがきと謝辞	86

第1章 序論

本論文では、スピン軌道相互作用に由来した四極子秩序とキャント反強磁性を示す $5d$ 電子化合物 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ 、 BiS_2 系超伝導体 LaOPbBiS_3 における圧力誘起超伝導、励起子絶縁体化合物 Ta_2NiSe_5 とその関連化合物 Ta_2NiS_5 を扱う。本章では d 電子系、 f 電子系における基礎的な電子状態を説明し、またそれぞれの物質がナローギャップ半導体であることに着目し、絶縁体の分類を説明をする。

1.1 d 電子、 f 電子化合物の電子状態

孤立イオンの電子軌道

軌道自由度を有する電子の多くは、鉄族イオンの d 軌道や、希土類金属イオンの f 軌道を不完全に占有する電子である。これらのイオンはその最外殻が不完全に占有されていることに起因した磁性を示す。磁性イオン中の電子には次に示す相互作用が働く。

- 原子核からの Coulomb 相互作用: E_R
- 同一磁性イオン内の他の電子から働く Coulomb 相互作用: E_U
- 周囲の陰イオンからの静電相互作用 (結晶場効果): E_Δ
- スピン軌道相互作用: E_{so}

相互作用の大小関係はイオンの種類に依存し、 $3d$ 電子と $4f$ 電子ではその傾向が異なる。大まかな大小関係として、 $3d$ 電子では $E_R > E_U > E_\Delta > E_{so}$ であり、 $4f$ 電子では $E_R > E_U > E_{so} > E_\Delta$ である。 $3d$ 電子と $4f$ 電子の性質の違いは軌道の半径に由来し、波動関数の動径部分 $|R_{nl}(r)|$ (n : 主量子数、 l : 方位量子数) が最大となる r は $4f$ 軌道の場合は $3d$ 軌道の場合に比べて小さい。このため $4f$ 電子では $3d$ 電子と比較して電子間相互作用が大きく、周囲のイオンに由来する結晶場効果が小さい。ただし、 $5d$ 電子ではスピン軌道相互作用の効果が結晶場効果より大きくなることが知られている。はじめに $3d$ 電子に焦点を当てて、それぞれの相互作用の効果を考える。

Coulomb 相互作用

n 個の電子が軌道を占有する多電子状態は、全軌道角運動量 L と、全スピン角運動量 S を用いて状態が指定されるが、原子核からの Coulomb 相互作用のみを考慮した場合、 (L, S) 状態はすべて縮退している。しかし、電子間相互作用を考慮すると、 $(2L + 1)(2S + 1)$ 重に縮退した各 (L, S) 状態に分裂する。この状態を LS 多重項とよぶ。このとき、基底多重項の量子数は、Hund の規則によって決定される。Hund の規則は下に示す通りである。

1. Pauli の排他律が許す限り、 S が最大値をもつ。
2. 最大の S を与える多重項が複数個あれば、 L が最大値をとる。
3. 全角運動量 J は、電子殻が半分以下しか満たされていないときは $|L - S|$ に等しく、半分以上満たされているときは $L + S$ に等しい。

具体例は後述する。

結晶場効果

結晶中におかれた磁性イオンの最外殻電子は、まわりの陰イオンのポテンシャルの影響によって、電子軌道の縮退の一部が解ける。この効果は結晶場効果と呼ばれる。以下では d 電子における結晶場効果を見ていく。

磁性イオンの位置を原点にとり、電子の極座標を (r, θ, ϕ) とする。原子から距離 $a_i (i=1 \sim N)$ に位置する N 個の陰イオンを考える。陰イオンの価数は $-Z$ 、位置を $\mathbf{R}_i = (a_i, \theta_i, \phi_i)$ とする。磁性イオンの電子に働く静電相互作用 v_{cr} は次の式で表される。ここで $e (< 0)$ は素電荷を表す。

$$v_{cr} = \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|} \quad (1.1)$$

$\mathbf{R}_i \gg \mathbf{r}$ とすると、右辺の関数を次のように展開できる。

$$\frac{1}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r^l}{a_i^{l+1}} P_l(\cos \Omega_i) \quad (1.2)$$

$P_l(\cos \Omega_i)$ は Legendre 多項式であり、 Ω_i は \mathbf{r} と \mathbf{R}_i のなす角度である。さらに電子の座標 \mathbf{r} と \mathbf{R}_i に分離するために Legendre 多項式の加法定理

$$P_l(\cos \Omega_i) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\theta, \phi) Y_{lm}^*(\theta_i, \phi_i) \quad (1.3)$$

を用いる。 $Y_{lm}^*(\dots)$ は $Y_{lm}(\dots)$ の複素共役である。この式を用いると静電相互作用は

$$v_{cr} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l r^l q_{lm} C_m^l(\theta, \phi) \quad (1.4)$$

と書き直せる。ここで

$$q_{lm} = Ze^2 \sqrt{\frac{2}{2l+1}} (-1)^m \sum_{i=1}^N \frac{\Theta_{l-m}(\theta_i) e^{-im\phi_i}}{a_i^{l+1}} \quad (1.5)$$

ならびに

$$C_m^l(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.6)$$

を導入した。 $\Theta_{lm}(\theta)$ は次の式で与えられる。

$$\Theta_{lm}(\theta) = (-1)^{(m+|m|)/2} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^m(\cos \theta) \quad (1.7)$$

$P_l^m(\cos \theta)$ は Legendre 陪多項式である。式 (1.4) では磁性イオンの電子に関する情報は距離 r^l と角度 $C_m^l(\theta, \phi)$ に、陰イオンに関する情報は q_{lm} に含まれている。

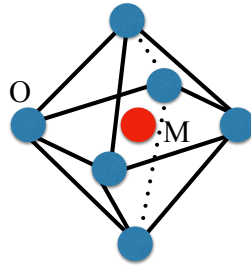


図 1.1: MO_6 分子の結晶構造の模式図。

これらの結果を用いて MO_6 分子の結晶場分裂を考える (図 1.1)。正八面体の中心に磁性イオン M、各頂点に酸素陰イオンを配置し、イオン間距離をすべて a とする。式 (1.4) において、 d 軌道の場合は式 (1.6) の $l = 0, 4$ の項のみが有限の値をもち

$$v_{cr} = \frac{6Ze^2}{a} + \frac{7Ze^2}{2a} \left(\frac{r}{a}\right)^4 \left[C_0^{(4)} + \sqrt{\frac{5}{14}} (C_4^4 + C_{-4}^4) \right] \quad (1.8)$$

となる。第一項は陰イオンによって電子のエネルギーが一様に上昇する効果で、これを E_0 と書く。第二項が立方対称性に起因した結晶場の効果である。立方対称ポテンシャルにより 5 個の d 軌道の縮退は解けて 2 重縮退の e_g 軌道 ($d_{3z^2-r^2}, d_{x^2-y^2}$) と、3 重縮退の t_{2g} 軌道 (d_{yz}, d_{zx}, d_{xy}) の 2 つに分裂し、そのエネルギー差は $10Dq$ である。ここで $D = 35Ze/4a^5$ 、 $q = 2er/105$ である。それぞれの波動関数の固有エネルギーは $E_{e_g} = E_0 + 6Dq$ 、 $E_{t_{2g}} = E_0 - 4Dq$ であり、その模式図を図 1.2 に示す。 e_g 軌道のエネルギーが t_{2g} 軌道のエネルギーより相対的に高い理由は、 e_g 軌道の電荷分布が陰イオンの方向に伸びているのに対して、 t_{2g} 軌道の電荷分布は陰イオンを避けるように伸びていることに起因する。

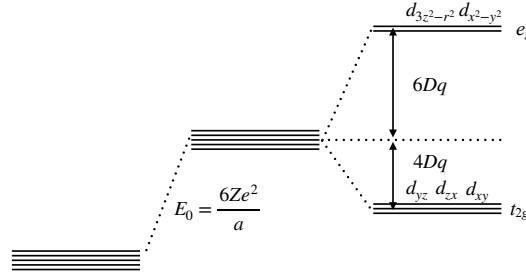


図 1.2: 立方対称ポテンシャル中の結晶場分裂。

スピン軌道相互作用

スピン軌道相互作用の強い場合は、 L や S はよい量子数ではなく、全角運動量 $J = L + S$ がよい量子数となる。このとき 1 つの LS 多重項は、スピン軌道相互作用によってさらに縮退が解け、 $(2J+1)$ 重に縮退した J 多重項に分裂する。 J の大きさは $L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| + 1, |L - S|$ の値を取る。

一般に孤立した電子におけるスピン軌道相互作用は 1 電子の軌道角運動量 l と s を用いて

$$H_{so} = \xi \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \quad (1.9)$$

と表される。 ξ は比例定数である。複数の磁性電子を有するイオンにおけるスピン軌道相互作用は、上式をすべての電子について和をとることで得られる。また、 LS 多重項の 1 つに注目した場合、その多重項内で有効なスピン軌道相互作用ハミルトニアンは

$$H_{so} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (1.10)$$

が成り立つ。

スピン軌道相互作用と密接に関係する事項として軌道角運動量の消失がある。多くの $3d$ 遷移金属イオンにおいて、帯磁率より観測される磁気モーメントの大きさが、全角運動量 $J = L + S$ から予想される値とは異なり、全スピン角運動量 S から予想される値に近いことが知られている。それらのイオンにおいては、結晶場効果により最低 LS 多重項は軌道縮退を持たず、軌道角運動量が消失していることに起因する。このことは次のように説明される。基底状態に軌道に関する縮退がない場合、波動関数は実関数になる。時間に依存しない Schrödinger 方程式は虚数を含んでいないから、もし波動関数の実部と虚部が互いに独立な関数であれば、それぞれが同じエネルギーに対応した固有関数になり、与えられたエネルギー準位が 2 重に縮退していることになる。したがって、縮退がなければ実部と虚部は同じ関数に比例しているの、定数を除けば実関数となる。実関数で与えられる波動関数を Ψ とすると、軌道角運動量演算子が純虚数であることに注意して、軌道角運動量の期待値を求めると

$$\langle \mathbf{L} \rangle = \int \Psi^* \mathbf{L} \Psi dr = - \left[\int \Psi^* \mathbf{L} \Psi dr \right]^* = - \langle \mathbf{L} \rangle^* \quad (1.11)$$

となる。軌道角運動量は観測量であるため、その値は実数でなければならないので、 $\langle \mathbf{L} \rangle$ は 0 となる。これまでの説明は第一励起多重項が最低エネルギーの多重項と十分離れている場合を考えた。しかし、 Co^{2+} や Fe^{2+} などでは、基底状態と励起状態間のエネルギー差がスピン軌道相互作用と比較してあまり大きくない。この場合は、スピン軌道相互作用の 2 次の摂動により基底状態における軌道角運動量が有限になる。

多重項分裂と軌道自由度

最後に、これまでに導入した相互作用を用いて、エネルギー準位の分裂を議論する。はじめに例として Mn^{3+} を考える (図 1.3)。 Mn^{3+} の $3d$ 電子数は 4 であり、原子核からの中心対称性のあるポテンシャルのみを考慮した場合の準位の縮退数は ${}_{10}C_4 = 210$ である。この状態から電子間相互作用を導入すると、電子状態は全軌道角運動量 L と全スピン角運動量 S により分類できる LS 多重項に分裂する。最低 LS 多重項はスピン角運動量が最も大きい $S = 2$ の状態で、 $L = 2$ のみが許される。これは 5D で表され、縮退数は 25 である。励起状態として 3H 、 3P などがある。最低の LS 多重項は立方対称性の結晶場効果により、 $(e_g)^2(t_{2g})^2$ 電子配置と $(e_g)^1(t_{2g})^3$ 電子配置に分裂する。前者は 15 縮退の Γ_5 状態、後者は 10 重縮退の Γ_3 状態と呼ばれ、後者が基底状態となる。 Γ_3 状態では 1 個の電子が 2 重縮退した e_g 軌道のどちらかを占有するかという自由度が存在し、これが軌道自由度に相当する。 e_g 軌道に関しては、固有関数が実関数であるため、軌道縮退が残っている場合であっても軌道角運動量の消失が起きる。そのため、スピン軌道相互作用による分裂は起きない。そして最終的には、基底状態は軌道自由度による縮退 2、スピン自由度による縮退 5 の合計 10 重に縮退した状態となる。

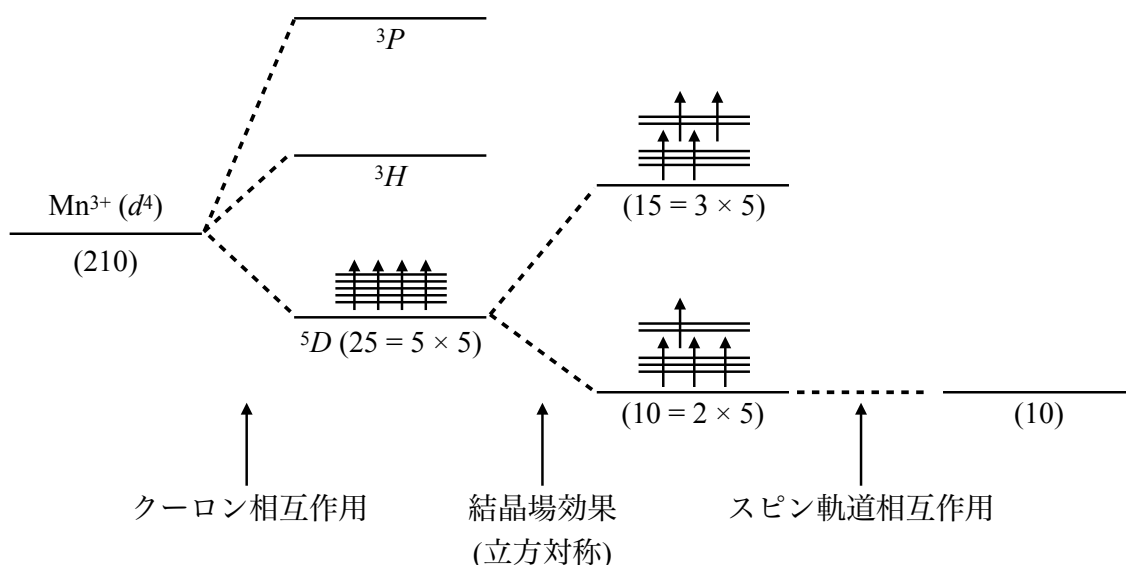


図 1.3: $\text{Mn}^{3+}(d^4)$ におけるエネルギー準位。丸括弧内の数字は縮退数を表す。

図 1.4 に立方対称性の結晶場中の V^{3+} の電子状態をに示した。 ${}_{10}C_2 = 45$ 重に縮退した $3d^2$ 状態は、電子間相互作用により分裂する。最低 LS 多重項は $S = 1$ 、 $L = 3$ のみが許される。これは 3F で表される 21 重に縮退した状態で、励起状態として 1D 、 3P などがある。さらに立方対称性の結晶場効果により、3 重縮退の $(e_g)^2$ 電子配置、9 重縮退の $(t_{2g})^1(e_g)^1$ 電子配置、そして基底状態の 9 重縮退の $(t_{2g})^2$ 電子配置に分裂する。さらに基底状態はスピン軌道相互作用によって分裂する。このとき 3 重縮退を p 軌道とみなすと、有効的な軌道角運動量 $L_{\text{eff}} = 1$ とスピン角運動量 $S = 1$ の合成の問題と等価になり、有効的な全角運動量 $J_{\text{eff}} = 2$ (5 重縮退)、 $J_{\text{eff}} = 1$ (3 重縮退)、 $J_{\text{eff}} = 0$ (1 重項) の状態に分裂する。

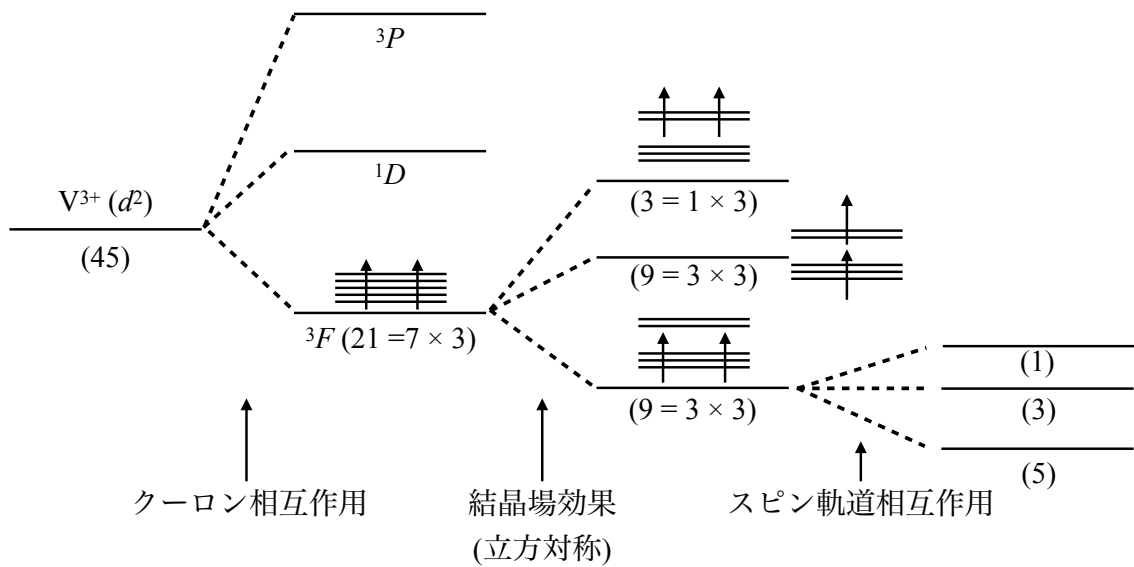


図 1.4: $V^{3+}(d^2)$ におけるエネルギー準位。丸括弧内の数字は縮退数を表す。

多極子モーメント

固体中の電子が複数の電子軌道を取りうる場合、これは軌道自由度と呼ばれる。軌道自由度の最も簡単な例は、孤立した水素原子において方位量子数 l が 1 以上の場合に生じる $2l+1$ 重に縮退した状態に見られる。 $l=1$ の (p_x, p_y, p_z) 軌道や $l=2$ の $(d_{yz}, d_{zx}, d_{xy}, d_{x^2-y^2}, d_{3z^2-r^2})$ 軌道はその例であり、電子の存在確率や電荷分布の空間的な異方性に相当する。図 1.5 に、 $3d$ 軌道の模式図を示す [1]。より一般的には電子の多極子自由度として統一的に捉えることができる。座標 \mathbf{r} において電荷の空間分布 $\rho_e(\mathbf{r})$ が与えられたとき l 次の電気多極子 (電気 2^l 極子) は

$$Q_m^{(l)} = \int d\mathbf{r} \rho_e(\mathbf{r}) r^l \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.12)$$

で与えられる。ここで $Y_{lm}(\theta, \phi)$ は球面調和関数であり、 (r, θ, ϕ) はの極座標である。また l は 0 または正の整数、 m は $-m \leq l \leq m$ の整数をとる。空間反転対称性のある系においては l が偶数の場合のみが有限の値をもち、 $l=1$ は電気双極子、 $l=2$ は電気四極子に相当する。

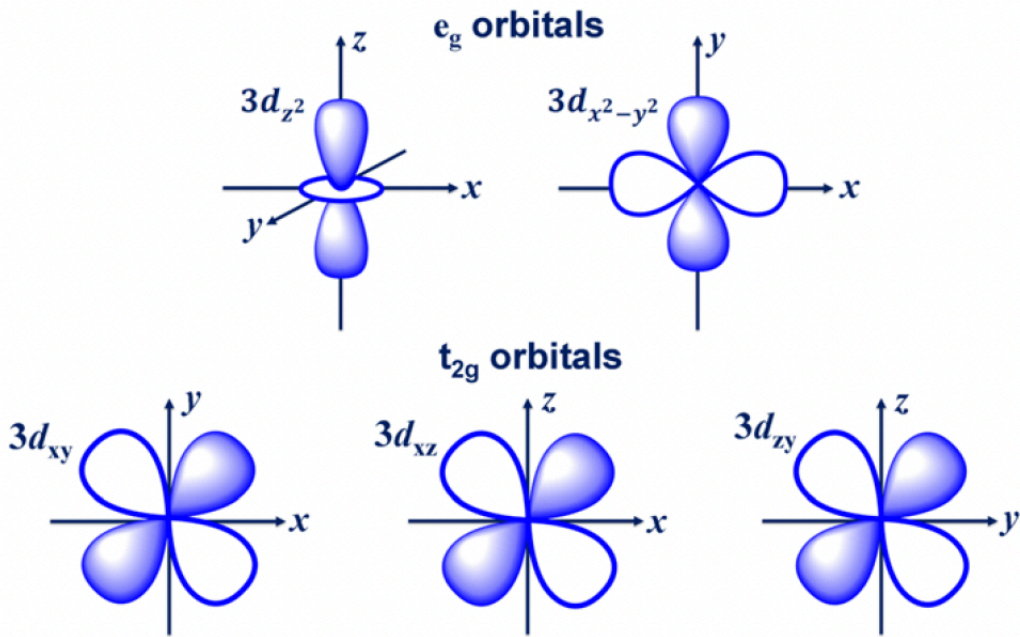


図 1.5: 3d 軌道の模式図。図は [1] より引用。

1.2 強相関電子系物質における電子相図

物質中に含まれる電子は電荷・スピン・軌道の自由度を持っており、その自由度に由来した秩序相への相転移現象が低温で観測される。例えば磁石は、電子のスピン間の相互作用によって整列した、スピンの秩序状態である。このような秩序状態は元素置換や圧力によって制御ができる。一般に圧力を加えた場合は、原子間距離は小さくなるので、隣接サイト間のトランスファー積分の値は大きくなるのが期待される。この状況では電子は局在するよりも遍歴して系のエネルギーを下げようとするため、圧力を加えることで絶縁体的な磁性状態から金属的な非磁性状態への転移がしばしば起こる。このように制御パラメータによって相転移温度が低温に抑制された場合、絶対零度における相転移は量子臨界点と呼ばれる。量子臨界点の近傍では量子ゆらぎの発達によって、通常金属から逸脱した非フェルミ液体状態や、異方的超伝導が生じることが知られている (図 1.6)[2, 3]。

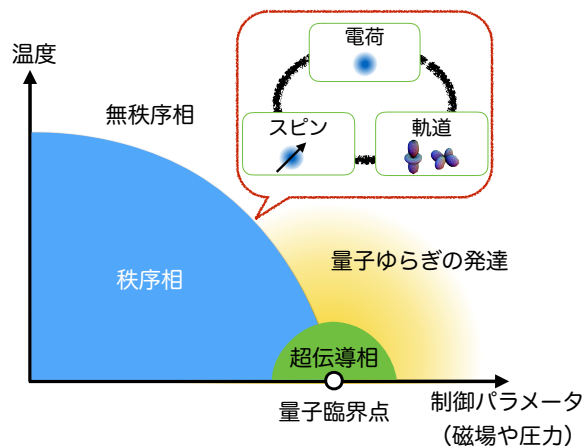


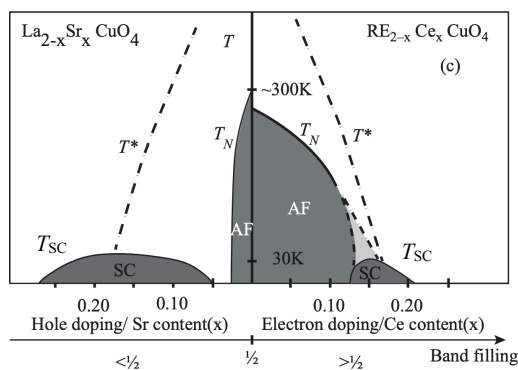
図 1.6: 強相関電子系物質における典型的な電子相図

高温超伝導体における磁気秩序と超伝導

図 1.7 に (a) 銅酸化物超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4 \cdot \text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ と (b) 鉄系超伝導体 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の代表的な電子相図を示す [4, 5]。銅酸化物超伝導体の出発点となる母物質は反強磁性絶縁体である。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

はホールドーピング系、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ は電子ドーピング系である。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ではホールドーピングとともに、長距離的な反強磁性秩序は急激に抑制され、スピングラス的な乱れた磁性へと変化する。この領域では低温で電子の局在が起き、系は絶縁体である。ホールドーピング量が $x = 0.07 \sim 0.08$ 程度で絶縁体-金属転移が生じ、同時に超伝導が出現する [6]。 T_{SC} はドーピングとともに上昇したあと、 $x = 0.15 \sim 0.2$ でピークを示し、減少に転じて、ドーム状の超伝導相が現れる。 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の電子ドーピングの場合も、キャリアドーピングとともに絶縁体から金属へと電気伝導性が変化し、反強磁性転移の抑制されるとともに超伝導が出現する [7]。 $x = 0.15$ 程度でピークをとるドーム状の超伝導相が現れる。一方で鉄系超伝導体の出発点は反強磁性金属である。例に挙げた $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ はネール温度 T_{N} において正方晶から斜方晶への構造転移を伴う反強磁性秩序を示す。反強磁性転移は元素置換や圧力によって制御することが可能で、 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ は As と等電荷の P 置換することで化学圧力がはたらき反強磁性秩序が抑制され、それに伴って超伝導が出現する。このように高温超伝導体では磁気秩序相の近傍で超伝導が出現するため、磁気ゆらぎの重要性が認識されてきた。しかし近年になって、フェルミ面の一部にギャップが開いた状態の擬ギャップが相転移温度より高い温度で観測され、超伝導と擬ギャップの相関が議論されている [8, 9]。擬ギャップの起源として、銅酸化物超伝導では電荷ストライプ、鉄系超伝導体では電子ネマティックと呼ばれるある種の秩序状態が提案されているが、その起源はいまだに明らかになっていない [5, 10–12]。

(a) 銅酸化物超伝導体



(b) 鉄系超伝導体

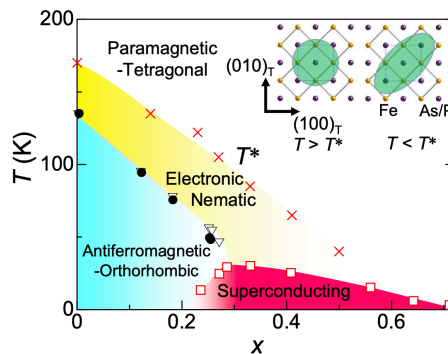


図 1.7: (a) 銅酸化物超伝導体の電子相図 [4]。ホールドーピング系 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と電子ドーピング系 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の相図を合わせたもの。AF は反強磁性相、SC は超伝導相を表す。 T_{N} は反強磁性転移温度、 T_{SC} は超伝導転移温度、 T^* は擬ギャップ形成の温度を示す。(b) 鉄系超伝導体 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の電子相図 [5]。青が反強磁性相、赤が超伝導相、黄が電子ネマティック相を表す。

重い電子系物質における磁気秩序と超伝導

磁気秩序と超伝導の相関は、伝導電子の有効質量が自由電子の 10 倍から 1000 倍近く大きくなる重い電子系とよばれる物質群においても重要となる。その舞台となる系は局在性の強い f 電子をもつ $4f$ ランタノイド化合物や $5f$ アクチノイド化合物である。重い電子系化合物では、温度を下げるにつれて、高温で局在していた f 電子が伝導電子と混成し、局在スピンの伝導電子のスピンの打ち消しあい、近藤効果のように全体としてスピン重項を形成する。すなわちフェルミ液体状態を形成する。このとき、フェルミ準位近傍には局在性の強い f 電子の幅の狭い準粒子バンドが形成され、 f 電子間の強いクーロン斥力の効果によって、その有効質量は従来の金属よりも大きくなる [2, 13, 14]。重い電子系の電子状態は f 電子の局在スピンに対して 2 つの効果で理解される。1 つは伝導電子と局在スピンを遮蔽する近藤効果である。もう 1 つは 2 つの局在モーメント間にはたらく RKKY (Ruderman-Kittel-槽谷-芳田) 相互作用であり、この作用は磁気秩序を形成する働きがある。近藤効果と RKKY 相互作用は 2 つの効果は、同じ伝導電子と局在磁気モーメントの交換相互作用 J_{cf} によって生じるので、両者は競合した関係にある。交換相互作用 J_{cf} は圧力や元素置換によりチューニングが可能であり、これまでには RKKY 相互作用と近藤効果のエネルギースケールを考察した相図が Doniach より提案されており、その相図は提案者の名を冠して Doniach 相図と呼ばれる [15]。Doniach 相図を図 1.8 に示す。RKKY 相互作用が近藤効果を上回る領域では、低温において磁気秩序が安定化する。しかし近藤効果が優勢になると磁気秩序相は急激に抑

制され、常磁性のフェルミ液体状態が低温で実現する。そして近藤効果と RKKY 相互作用が拮抗する点は磁気
の量子臨界点である。

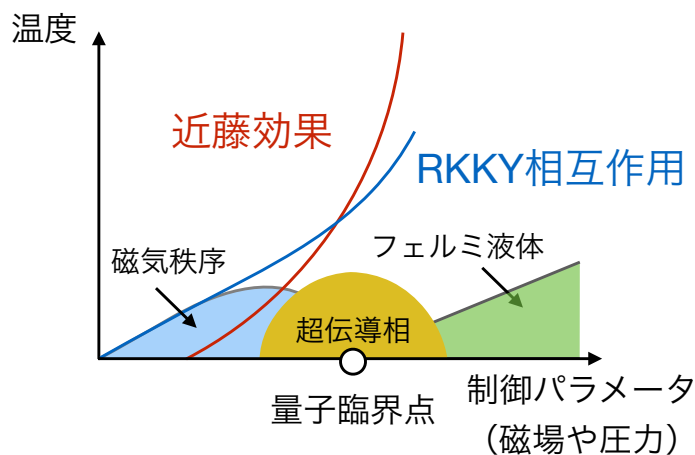


図 1.8: Doniach 相図

重い電子系化合物の代表的な物質は CeRhIn_5 である [16]。 CeRhIn_5 の圧力-温度相図を図 1.9 に示す。圧力印
加とともに反強磁性転移温度はわずかに上昇した後に減少する。 $P^*=1.4$ GPa 近傍では反強磁性秩序が消失し、
超伝導が現れる。

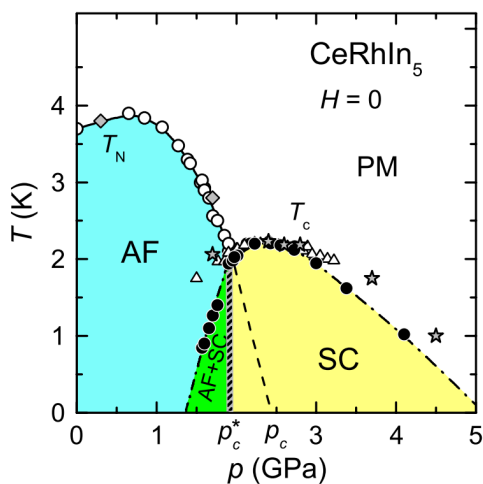


図 1.9: CeRhIn_5 の圧力-温度相図 [16]。青は反強磁性相、黄が超伝導相、緑が反強磁性と超伝導の共存相である。

dHvA 効果より調べられた電子の質量、電気抵抗測定から得られた A 係数の圧力依存性を図 1.10 に示す [16, 17]。
電子の有効質量は図 1.9 の P_c に向かって発散的に増大している。この変化は A 係数が P_c 近傍で増大している
ことに対応する。

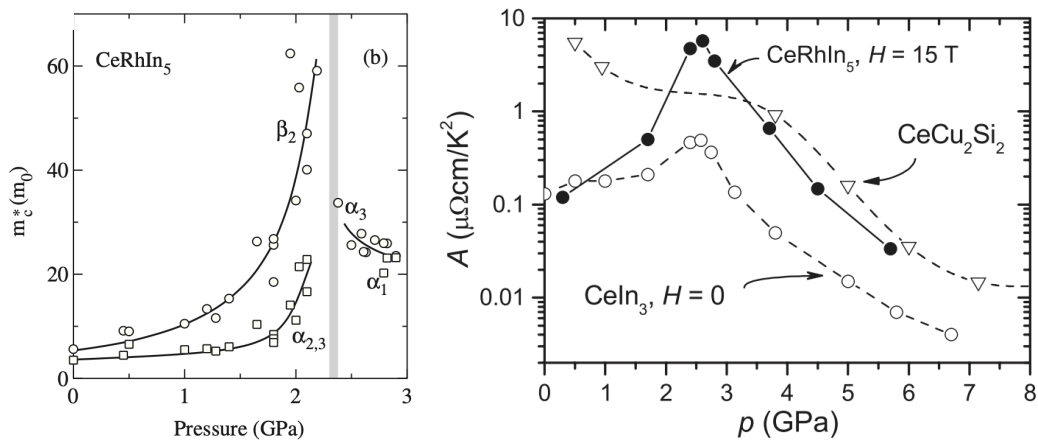


図 1.10: CeRhIn₅ の (a) 電子の有効質量、(b) A 係数の圧力依存性 [16, 17]。

重い電子系物質における四極子 (軌道) 秩序の圧力効果

f 電子化合物では磁気的な量子臨界現象に加えて、軌道自由度の重要性も認識されてきた。しかしながら多くの軌道自由度をもつ物質は磁気秩序を伴うため、軌道と磁気果たす役割を切り分けて議論することが難しいという問題点があった [18, 19]。しかし近年になって *4f* 電子を含む立方晶化合物の PrTi₂Al₂₀ が非磁性の基底状態かつ四極子自由度を持つ物質として注目されている [20]。PrTi₂Al₂₀ は強いスピン軌道相互作用と結晶場効果によって、基底状態に非磁性の Γ_3 二重項をもつ。加えて $T_{FQ} = 2.0$ K で強四極子秩序を示す。図 1.11 に近年行われた PrTi₂Al₂₀ の圧力-温度相図を示す [21, 22]。四極子転移温度は圧力印加とともにわずかに増大するものの、約 6 GPa で減少に転じるとともに、超伝導転移温度が上昇している。加えて高圧下では電子の有効質量の増大が見られることから、重い電子超伝導状態が実現している。この結果は強四極子秩序の抑制にともなう軌道揺らぎを媒介とした超伝導発現の可能性を強く示唆している。

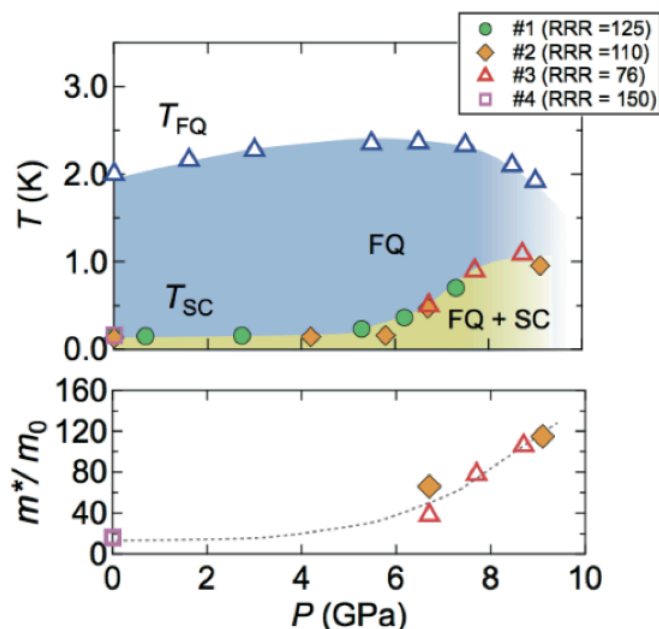


図 1.11: PrTi₂Al₂₀ の圧力-温度相図 (上) と有効質量の圧力依存性 (下)。相図の青が四極子秩序相、黄色が四極子と超伝導の共存相である [22]。

1.3 絶縁体の分類

1.2節で説明したように、強相関電子系物質では電子の自由度に起因した様々な相転移を示すこと、さらにその転移温度を圧力や元素置換で抑制することにより、超伝導の出現や有効質量の増大などが観測されることが明らかとなっている。これまでに研究対象とされた多くの物質は金属であり、半導体においてその電子自由度に起因した相転移現象を詳細に研究した例は少ない。本研究ではナローギャップ半導体に着目し、半導体における新奇的な電子状態の探索を行なった。本節では、半導体における電子物性の基礎として、典型的な半導体の分類と、電子が局在する種々の機構について簡潔に説明する。具体的な研究対象とした各物質の物性とバックグラウンドとなる物理は各章において説明する。

バンド絶縁体

固体が液体や気体と大きく異なる点は原子が規則的に並んだ構造を有していることである。このため結晶の有効ポテンシャルは結晶を同じ周期性を持つ。周期ポテンシャル中の電子のエネルギー準位は、有限のエネルギー幅の中に連続的に分布し、これはエネルギーバンドとよばれる。一般的にバンドは複数でき、バンドとバンドの間には電子のエネルギー準位が存在しないエネルギー領域、バンドギャップが現れる。もし Fermi 準位がバンドギャップの中にあると、系は絶縁体 (バンド絶縁体) になる。系に電流を流すためには、バンドギャップにあたるエネルギー E_g だけ、系を励起する必要がある。逆に Fermi 準位が伝導帯の中にあれば金属になると予想される。なお半導体と絶縁体はバンドギャップの大きさによって分類されるが、本論文ではその区別をしない。

半導体の特徴の一つとして、温度が低くなると抵抗率 ρ が上昇することがある。このとき、 ρ と E_g の間には次の関係がある [23]。

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (1.13)$$

ここで k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度。式 (1.13) の対数をとると

$$\ln \rho = \ln \rho_0 + \frac{E_g}{2k_B T} \quad (1.14)$$

の関係が得られる。この式からわかるように縦軸に $\ln \rho$ 、横軸に $1/T$ をとると、両者の関係は一つの直線で表される。この傾きから E_g を求めることができる。

典型的なバンド絶縁体として、図 1.12 に B ドープした Si の電気伝導率とホール係数の温度依存性を示す [24]。温度の減少とともに電気伝導率は指数関数的に減少し、式 (1.14) に従っていることがわかる。一方でホール係数は降温によって上昇しているが、ホール係数はキャリア密度の逆数に比例するため、実効的なキャリアの減少によってホール係数が増大したと考えられる。また、電気伝導の古典論である Drude の式によると、電気伝導率 σ は電子の電荷 e ($e < 0$)、質量 m 、キャリア密度 n 、平均自由時間 τ を用いて次のように表せる。

$$\sigma = \frac{m}{ne^2\tau} \quad (1.15)$$

この式によると、半導体における電気伝導率の減少の要因の一つとして、実効的なキャリア密度の減少が考えられる。

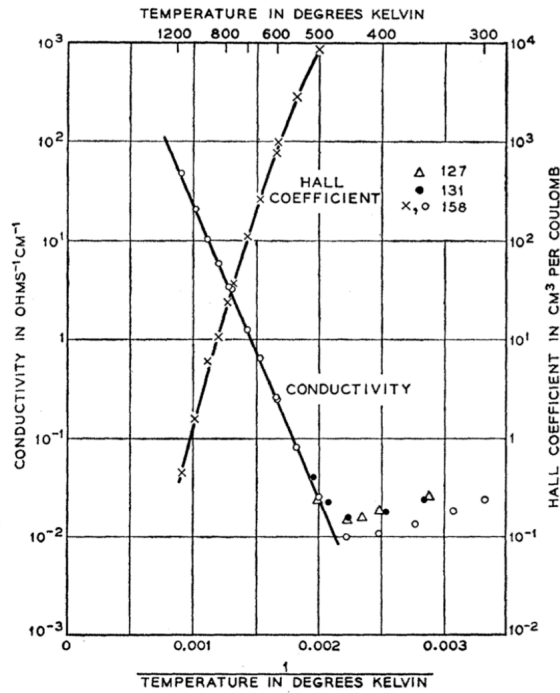


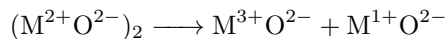
図 1.12: B ドープした Si のアレニウスプロット。下軸は温度の逆数、左軸は電気伝導率、右軸はホール係数を表す [24]。

モット絶縁体

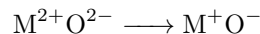
バンド絶縁体では1つの自由電子と周期格子ポテンシャルを考慮したモデルが出発点である。しかし、現実の物質には電子間のクーロン相互作用を考慮してはじめて理解できるものもある [14, 25]。

具体例とし 3d 遷移元素 M(M=Fe, Co, Cu など) と酸素原子 O から構成された遷移金属酸化物 MO を考える。酸素は O^{2-} の閉殻構造であることに注意して、 $M^{2+}O^{2-}$ を出発点にする。このとき、 M^{2+} は n 個の 3d 電子を持つ。この状態から電子を移動させるとき、以下 2 つの可能性がある。

- (1) ある M^{2+} の 3d 電子を他の M^{2+} へ移動させる。化学式で書けば次のようになる。



- (2) O^{2-} から M^{2+} へ電子を移動させる。化学式で書けば次のようになる。



(1) の場合を考える。局在性が強い 3d 軌道を複数の電子が占有すると、電子間には強いクーロン斥力がはたらく。2 つの電子間の相互エネルギーを $U > 0$ とする。一方で M イオン間を 3d 電子の飛び移る過程でエネルギー低下のスケールを $W > 0$ とする。このとき電子が移動するとき要するエネルギーは $U - W$ となることが知られている。したがって $U \gg W$ であれば、電子の移動が許されず、系は絶縁体になる。これをモット絶縁体という。 $U \ll W$ であれば、自発的に電子が移動できるようになり、系は金属になる。

(2) の場合を考える。 O^{2-} から電子を一個剥いて M_2^{+} へ電子を移動させるのに必要なエネルギーを $\Delta > 0$ とする。また M イオン間の飛び移りによるエネルギー低下は $W/2$ であり、O イオン間の電子の移動で生じるエネルギー低下は $W'/2$ 程度である。これらより電子移動に要するエネルギーは $\Delta - (W + W')/2$ になる。(1) の場合と同様に $\Delta \gg (W + W')/2$ であれば絶縁体で、その逆であれば金属となる。この場合の絶縁体は電荷移動型絶縁体と呼ばれるが、モット絶縁体と明確に区別があるわけではなく、エネルギースケールの差での考慮にすぎない。

最後にこれらの状況を状態密度を使って整理する (図 1.13)。3d 軌道の状態密度は、強い相互作用によって上部ハバードバンドと下部ハバードバンドに分裂する。占有準位に由来する下部ハバードバンドは電子によって完全に占有され、非占有準位に由来する上部ハバードバンドは空席になる。また酸素イオンの 2p 軌道に由来する

p バンドは完全に占有されている。つまり、モット絶縁体にしる、電荷移動型絶縁体にしる、電子間の強い相互作用によって、 d バンドが分裂したことが、系が絶縁化した原因になっている。これはバンド絶縁体で仮定した、一電子近似からは導き出せない結果である。

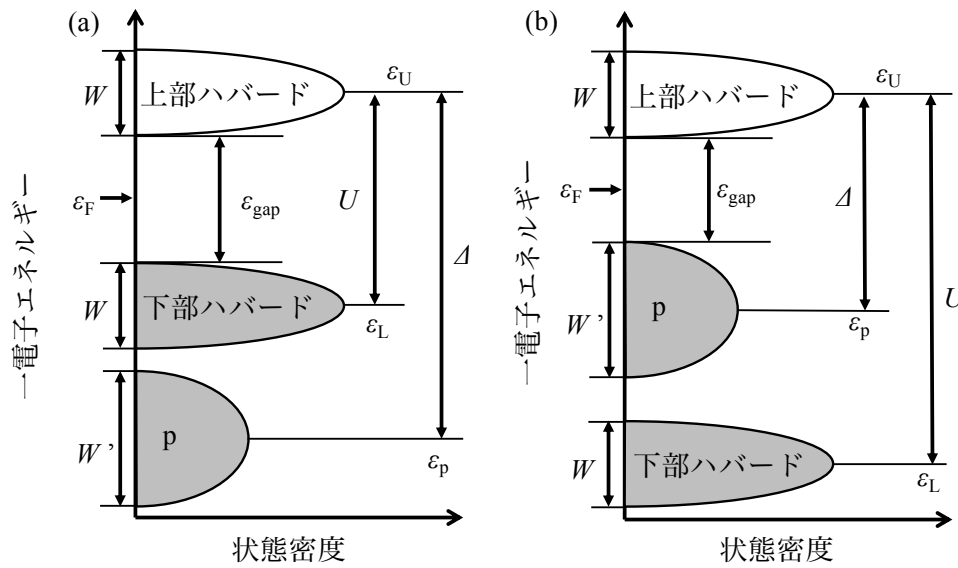


図 1.13: (a) モット絶縁体、(b) 電荷移動絶縁体の状態密度。

モット絶縁体の具体的な化合物として V_2O_3 を考える。図 1.14 には (a) V_2O_3 の電気伝導率の温度依存性、(b) $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ の磁化率の温度依存性を示す [26, 27]。室温において V_2O_3 は金属的な伝導を示すが、約 165 K でヒステリシスを伴う、金属-絶縁体への一次相転移を生じる。一方で室温の磁性は常磁性であるが、165 K に反強磁性へと一次相転移を生じる。

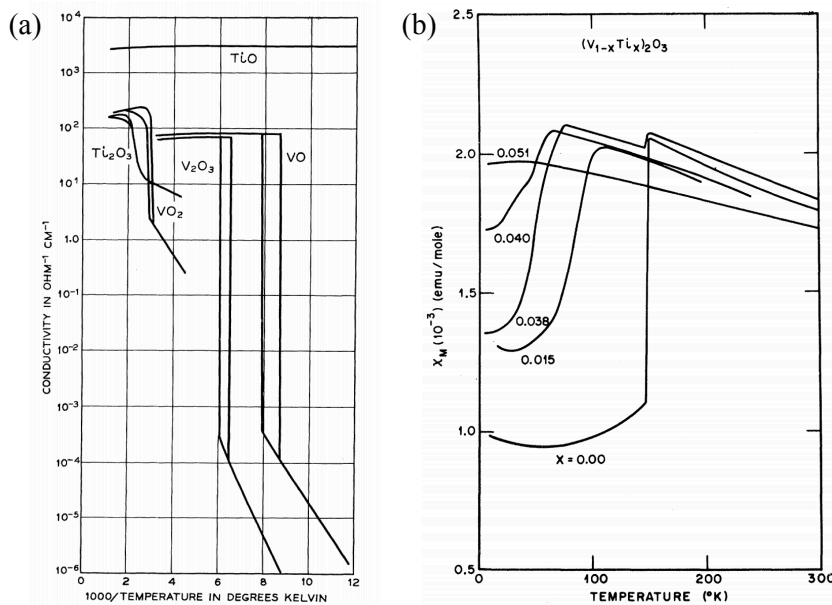


図 1.14: (a) 様々な遷移金属酸化物のアレニウスプロット。(b) $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ の磁化率の温度依存性 [26, 27]。

アンダーソン局在

半導体に不純物を導入すると、フェルミ準位近傍に不純物準位が形成され、半導体的な電気伝導性が抑制され金属へと転移する。一方で不純物は格子の周期性を乱すものであり、不純物が増えると乱れが増していく。そのため、結晶の周期性を前提とするバンド描像による電気伝導の理解は成り立たない可能性がある。この点を指摘

した人物が P. W. Anderson である [28]。Anderson の理論によると、乱れの大きさがある臨界を越えると、電子が局在する、つまり絶縁体転移することが予言されている。この乱れによって引き起こされた絶縁状態をアンダーソン絶縁体という。アンダーソン転移は厳密には絶対零度でしか成り立たないものの、局在にむけての前兆現象として低温においては負の磁気抵抗 (磁場によって局在状態が抑制される) が観測される。また伝導においても局在の影響が現れる。高温では図 1.15(a) に示すように、局在準位間のエネルギー差 Δ に応じた熱励起によって、隣接サイト間をホッピングする。非局在状態の熱励起的なホッピング伝導は $\rho = \rho_0 \exp(\Delta/k_B T)$ の熱活性型の温度依存性を示す。一方で低温になるとエネルギー差の大きい近傍の準位へのホッピングよりエネルギー差の小さい遠方への準位のホッピングが優勢になる (図 1.15(b))。この電気伝導の機構はバリアブルレンジホッピング (VRH) と呼ばれる [23, 25]。

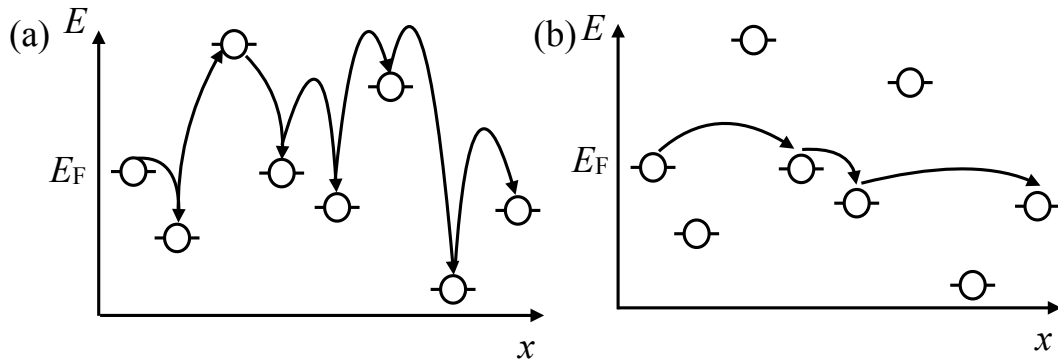


図 1.15: (a) 最近接ホッピング伝導。キャリアは最近接準位間をホッピングする。(b) バリアブルレンジホッピング。キャリアはエネルギー準位の近いサイト間をホッピングする。縦軸はエネルギー、横軸は実空間サイトである。

この領域における電気抵抗率の温度依存性は次の式 (1.16) のようになる。

$$\rho = \rho_0 \exp \left[\left(\frac{T_0}{T} \right)^n \right] \quad (1.16)$$

ここで n は伝導の次元性 d との間に次式 1.17 の関係がある。

$$n = \frac{1}{d+1} \quad (1.17)$$

1 次元的な伝導であれば $n = 1/2$ であり、2 次元、3 次元の場合はそれぞれ $n = 1/3$ 、 $n = 1/4$ となる。

具体的な化合物として Sb をドーピングした InP を考える [29]。図 1.16(a) を見ると、低温の電気抵抗率の対数は、 $T^{-1/4}$ に比例しているため、バリアブルレンジホッピングが支配的であることがわかる。加えて、VRH 伝導が支配的な温度領域では、負の磁気抵抗が観測されるため、アンダーソン局在の可能性がある (図 1.16(b))。

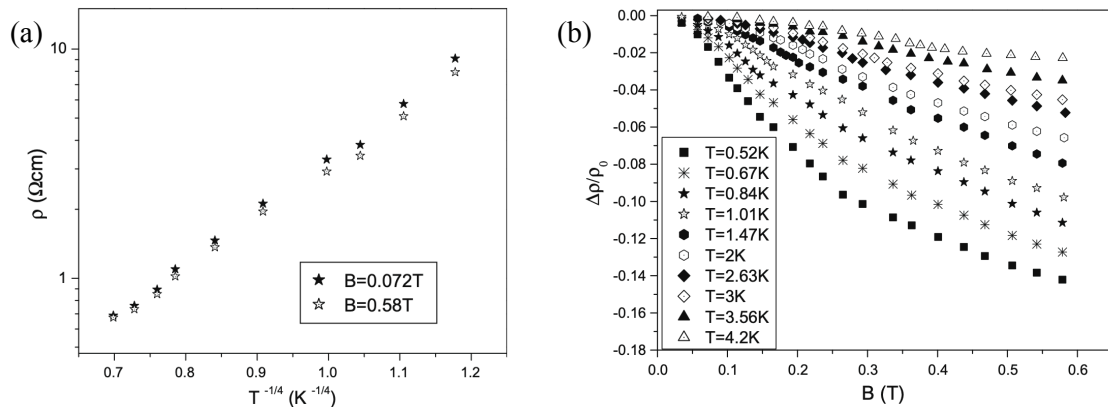


図 1.16: Sb ドープした InP の (a)VRH プロット、(b) 各温度における磁気抵抗の磁場依存性 [29]。

電荷密度波

電荷密度波は低次元化合物において、フェルミ面の不安定性に起因した秩序状態である。物質は3次元的な広がりを持っているが、電気抵抗率で見ると、面間や面内方向でその値が大きくことなる物質がある。特定の一方方向のみに電流が流れやすい物質は擬一次元物質と、それにもう一つ電流が流れやすい方向が加わった物質は擬二次元物質と呼ばれる。両者を総称して低次元物質と呼ばれることもある。具体的には層状化合物がその代表例である。

バンド理論によると、1次元金属のフェルミ面は平面である。フェルミ面に平坦な部分があると、電子系はある方向の波数 $2k_F$ のポテンシャルに対して、大きな密度揺らぎを発生する不安定性を持っている [14, 25](図 1.17(a))。一方で図 1.17(b) に示すように、二次元系においてもフェルミ面の重なりが生じるが、その重なりは線に過ぎない。したがって、一次元系にくらべて二次元系はフェルミ面の不安定性は小さい。しかし現実の二次元物質では図 1.17(c) に示すように、ネスティングのよいフェルミ面をもつ場合は、顕著な不安定性を有することになる。このようにフェルミ面の不安定性を有する系では、結晶格子の変形がポテンシャルとして作用し、電子系も同じ波長の大きな密度ゆらぎを発生し、それを受けて格子も復元力を失い、電子・格子が一体となった静的な密度波を発生する。このようにして生じた状態を電荷密度波 (CDW) と呼ぶ。CDW が発生すると、新たな周期 π/k_F が発生するので、ちょうどフェルミ面にエネルギーギャップができる。これによって、もともと金属であった状態が、絶縁体になる。CDW の発生によって生じる金属-絶縁体転移はパイエルス転移と呼ばれる (図 1.18)。

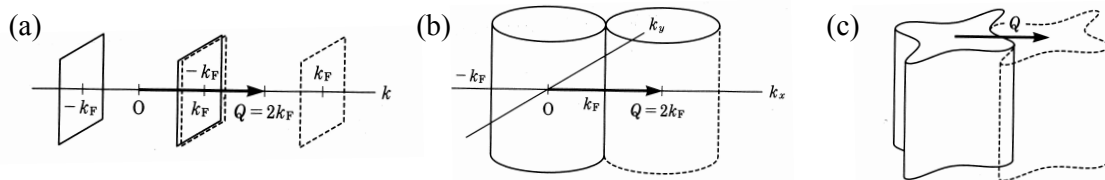


図 1.17: フェルミ面のネスティング。(a)1次元、(b)等方的な2次元、(c)ネスティングのよい異方的2次元の例 [30]。

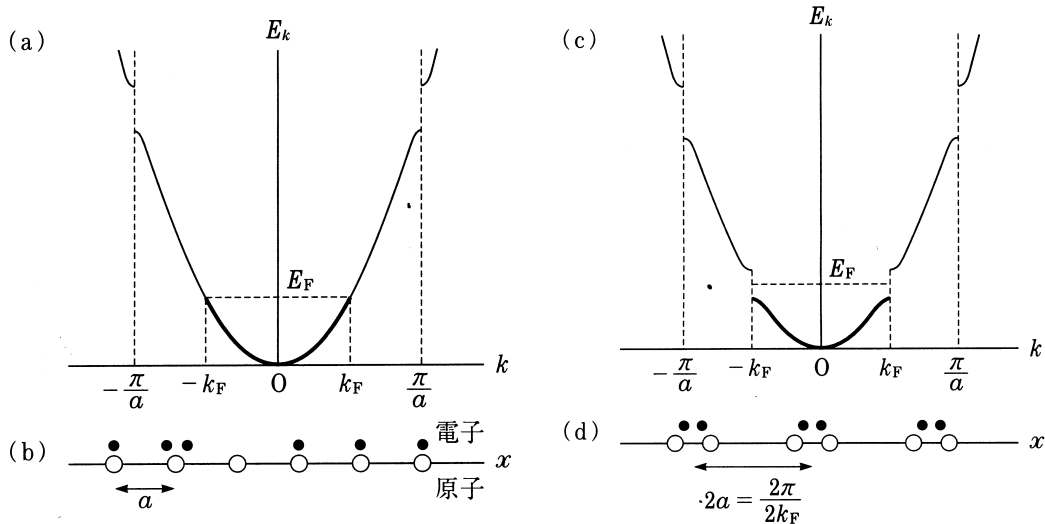


図 1.18: 金属状態の (a) バンド分散と、(b) 実空間の電子モデル。パイエルス転移を生じた絶縁状態の (c) バンド分散と、(d) 実空間の電子モデル [30]。

その典型的な化合物は層状カルコゲナイド物質である。図 1.19 には $2H\text{-MX}_2$ ($M=\text{Nb, Ta, X}=\text{S, Se}$) の (a) 電気抵抗率、(b) ホール係数の温度依存性の温度依存性を示す [31]。NbS₂ では電気抵抗率に異常は見られないが、NbSe₂、TaS₂、TaSe₂ では弱いハンプ的な異常が見られる。この異常が CDW 形成を示している。この例のように CDW 形成ではフェルミ面の一部が消失する程度なので、電気抵抗率はわずかなハンプしか見られない場合がある。CDW 形成のより敏感なプローブとしてはホール効果が知られている。図 1.19(b) に示すように、室温においてはすべての物質のホール係数の符号は正である。低温になると、CDW を形成しない NbS₂ のホール係数

の符号は正のままであるが、CDW を形成する他の物質のホール係数は顕著な温度変化を示し、符号が負から正に変化している。それぞれの物質のホール係数が顕著に変化する温度は、電気抵抗率でハンプが観測された温度に対応している。CDW でホール係数が急激に変化する理由は、フェルミ面の消失によってキャリアバランスが変化するためである。

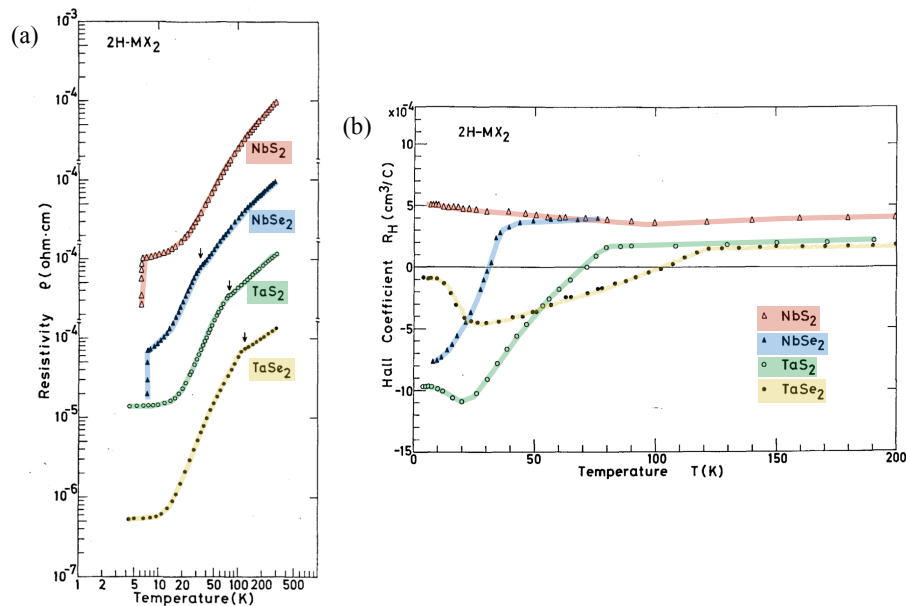


図 1.19: 2H-MX₂ (M=Nb, Ta, X=S, Se) の (a) 電気抵抗率、(b) ホール係数の温度依存性 [31]。

励起子絶縁体

励起子とは価電子帯の正孔と伝導帯の電子がクーロン力により結合した準粒子であり、多くの半導体で観測される。励起子の特徴として以下の2つがある。まず励起子は結晶中を運動することでエネルギーを運ぶことができるが、電気的に中性なので電荷を運ぶことができない。そして励起子は2個のフェルミ粒子が束縛した状態なのでボーズ粒子である。一般的に励起子は、外場によって励起された電子がホールに落ち込む最終的な再結合過程で生成されるため不安定に存在である。しかし、半世紀以上前に N.F. Mott をはじめとするの著名な研究者らによって、ナローギャップ半導体とバンドのオーバーラップが小さい半金属の境界において励起子が量子凝縮した新奇な状態、励起子絶縁体の実現することが理論的に予言されされた [32–34]。

励起子絶縁体の実現される状況をさらに議論するために図 1.20 左図に示しているような間接遷移型の半導体のバンド分散を考える。 E_g はエネルギーギャップ、 E_b は励起子の束縛エネルギーを表している。多くの半導体では束縛エネルギー E_b はエネルギーギャップ E_g の大きさよりも小さいために、励起子の寿命は短く安定に存在しない。しかしナローギャップ半導体、もしくはバンドのオーバーラップが小さい半金属においてはキャリア密度が小さく、電子と正孔に働くクーロン相互作用を弱く遮蔽するので束縛エネルギーは強められる。このとき $E_b \geq E_g$ の条件を満たせば、有限温度 T_C で励起子絶縁体に相転移する。図 1.20 の右図は励起子相への相転移を生じたときに波数空間での変化を示している。転移温度 T_C 以下では、価電子帯のトップと伝導帯のボトム近傍で励起子ギャップ Δ が開き、新たなバンド分散が形成される。また励起子絶縁体転移に伴い、結晶周期が $2\pi/|\vec{q}|$ となるような格子ひずみが生じる。ここで $\vec{q} = \vec{k}_X - \vec{k}_\Gamma$ である。この \vec{q} の結晶ひずみによって、実空間では格子定数が大きくなり、波数空間では第一ブリルアンゾーンが小さくなり、もとの X (π/a) 点は $\Gamma(2\pi/2a)$ 点になる。

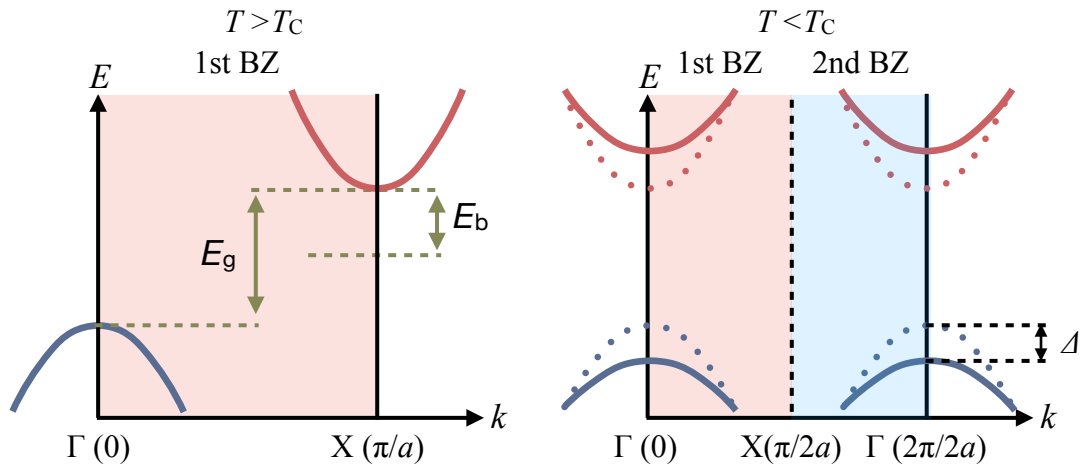


図 1.20: 間接半導体における励起子ギャップの形成。

また励起子絶縁体においては理論的な相図 1.21 が提案されている [33, 34]。励起子絶縁相は半導体と半金属相の境界において現れると予想されており、転移温度 T_C はエネルギーギャップ $E_g = 0$ で最大をとるドーム状の相図となる。半金属相の $E_g < 0$ の領域ではバンドのオーバーラップが大きくなることで、電子もしくはホールキャリア密度が増加し、励起子の電子と正孔の間に働くクーロン力が遮蔽されるので励起子の束縛エネルギーが小さくなることで転移温度が小さくなる。一方で半導体相の $E_g > 0$ ではエネルギーギャップ E_g が大きくなることで励起子の生成が抑制が抑制されることで転移点が減少する。また半導体相における励起子絶縁体転移は励起子のボーズアインシュタイン凝縮、半金属の領域では BCS 状態で特徴付けられることから、両者の間には BCS-BEC クロスオーバーが実現している可能性が議論されている。

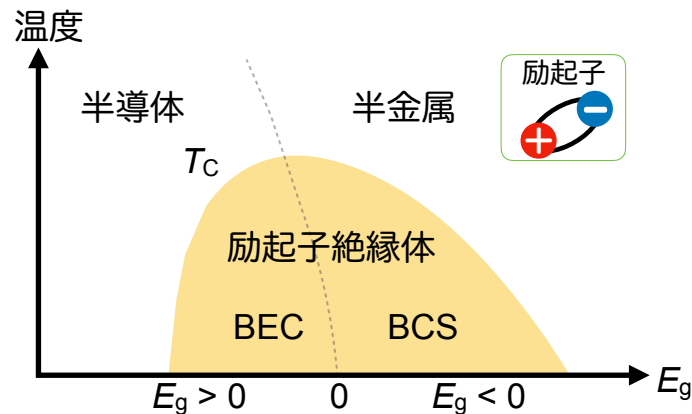


図 1.21: 励起子絶縁体の理論相図。

励起子絶縁体の可能性を議論をする上で図 1.21 に示した理論相図が重要な視点となる。励起子相への相転移はバンドギャップ E_g をチューニングすることで相転移温度を制御できる。ここでバンドギャップ E_g を制御する手法としては高圧力や元素置換という手法があるが、圧力は元素置換と違い系の乱れを少ない状態で電子状態を制御することができ、圧力下での励起子絶縁体の振る舞いを図 1.21 の理論相図と比較することは重要となる。

これまでの議論で励起子相が実現する系ではギャップの大きさが重要であることがわかったが、励起子の束縛エネルギーも励起子相の形成に重要な要因となる。以下の式 (1.18) は 3 次元物質の励起子が持つエネルギーの式である。

$$E_{nK} = E_g + \frac{\hbar K^2}{2M} - E_b \quad (1.18)$$

ここで K は励起子の運動量、 M は励起子の質量を表している。最後の項は励起子の束縛エネルギーを示しており、その表式はリュードベリ定数 R と量子数 n を用いて、3次元の場合、2次元の場合、1次元の場合それぞれ

れ以下の式 (1.19)、式 (1.20)、式 (1.21) で表せる。

$$E_b^{3D} = -\frac{R^*}{n^2} \quad (1.19)$$

$$E_b^{2D} = -\frac{R^*}{(n - 1/2)^2} \quad (1.20)$$

$$E_b^{1D} = -\frac{R^*}{(n - 1)^2} \quad (1.21)$$

ここでリュドベリ定数 R^* は電子と正孔の換算質量 μ 、素電荷 $e < 0$ 、物質の誘電率 ϵ_0 を用いて式 (1.22) で表される。

$$R^* = -\frac{\mu e^4}{2\hbar\epsilon_0^2} \quad (1.22)$$

ここで重要な点では励起子の束縛エネルギーは系の次元に依存し、系の次元性が低下するほどその大きさは大きくなる点である。

1.4 研究目的

従来の強相関電子系物質における研究では、いわゆる量子臨界点近傍における非従来型超伝導や異常金属相の出現やその起源解明を目指した研究が集中的に行われてきた。さらに近年では、半導体-半金属転移近傍における超伝導や励起子相の発現、モット絶縁体である $5d$ 電子系物質における多極子秩序の可能性など、半導体領域近傍での新奇な電子状態に関する研究が新たに注目を集めている。本研究では以下の3つのナローギャップの化合物に着目し、(1) 多極子自由度を有するダブルペロブスカイト化合物 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ における磁気および四極子秩序の相関、(2) BiS_2 系超伝導体の類縁物質 LaOPbBiS_3 における局在-非局在と超伝導、(3) 励起子絶縁体候補物質である Ta_2NiSe_5 と同型構造を有する Ta_2NiS_5 の圧力効果を調べることで、個々の物質に対する圧力相図を確立すること、またさらに磁気・電荷・軌道自由度に起因した多彩な相転移現象および新奇な電子状態の探索、さらにはその起源解明を研究目的とした。

本論文では、第2章で高圧発生技術と物性測定方法について説明し、第3章から第5章までは上記3つの物質に対する研究背景、研究目的、実験結果と考察をそれぞれ述べる。最後に第6章では結論と今後の課題についてまとめる。

第2章 実験手法

2.1 高圧力発生方法

本研究では圧力を用いて物質の電子状態を制御し、電気抵抗率、ホール効果、交流磁化率および交流比熱測定を行った。本項では圧力の発生技術と圧力実験を行う上での基本的な注意点を述べる。

2.1.1 圧力セル

圧力の発生には試料空間に試料と圧力媒体を閉じ込めて体積を小さくすれば良いだけであるが、この技術的解決は容易ではなく、特に圧力媒体の封止は圧力技術の発展で非常な難点であった。この問題を解決した人物が、圧力技術を発展させた成果によりノーベル賞を受賞した P.W.Bridgman である。Bridgman 以降、これまでに用途に合わせていくつかの種類の圧力セルが開発されている。本項では実験に使用した圧力セルとしてピストンシリンダー型と対向アンビル型、そして比較のためにダイヤモンドアンビル型を紹介する。それぞれの圧力セルの主な相違点は試料を入れる空間の大きさや達成可能な圧力、加えて静水圧性である。圧力実験を行う場合は、これらの相違点を理解した上で、探索したい物理現象に合わせた適切な圧力セルを選ぶ必要がある。圧力セルの特性を理解しないまま実験をすると、本質的な物理現象を見失う危険がある。圧力セルの特徴を理解することは、圧力技術の技術的な知識の習得だけでなく、物理現象の理解を助くものとなる。

ピストンシリンダー型

ピストンシリンダー型の圧力セルは注射器のように閉じ込めた空間を一軸方向に圧縮させて高圧力を発生させる手法である (図 2.1)。圧力容器は内層に NiCrAl 合金、外層に CuBe 合金を用いた 2 層構造になっている。ピストンやバックアップは非磁性 WC が用いられている。圧力媒体を封止する方法としてはテフロンセルを用いる。さらにシーリング性能を高めるために、テフロンセルの端にはシールリングを設置する。シールリングはプラグとテフロンセルの間にわざと隙間を設ける役割があり、これによって圧縮の際にテフロンを内側にくるように誘導することができる。リングがないとテフロンはピストンの脇へと逃げるため、シーリング性能は低くなる。ピストンシリンダーセルは、軸方向にテフロンと一緒に圧力媒体を圧縮する。圧縮の後、ネジで留めてピストンの戻りを防ぎ圧力を維持する。この方式はクランプ型と呼ばれる。クランプ型の圧力セルは冷凍機器に取り付け、磁場を組み合わせることが可能なので、高圧・磁場・低温のもとでの実験が行える。

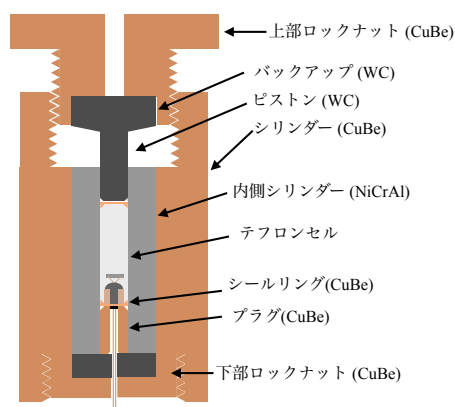


図 2.1: ピストンシリンダー型圧力セルの概略図

ピストンシリンダー型の圧力セルがもつ最大のメリットは試料空間が大きいことである。本研究で用いるテフロンセルは内径が $\phi 5$ mm、長さ 10 mm となっている。そのため試料内部には複数の配線や、光ファイバーなどを同時に通すことが可能で、一度に 3,4 つ程度の試料の測定がおこなえる。加えてこの大きな試料空間のために、静水圧性にも優れている。しかし、達成圧力が 3 GPa 程度と低いため、より高圧の実験が必要な場合には不向きとなる。

実際のセットアップを図 2.2 に示す。プラグにリード線を通した後、プラグの根本をエポキシで固める。本研究で用いたエポキシは Stycast2850FT である。ここで圧力が逃げないようにするための注意点が 2 つある。1 つはエポキシがプラグ内部にも浸透するように、リード線を出す方向に動かし、内部もエポキシで満たすこと。もう 1 つはエポキシを塗る箇所は半球上にあることである。

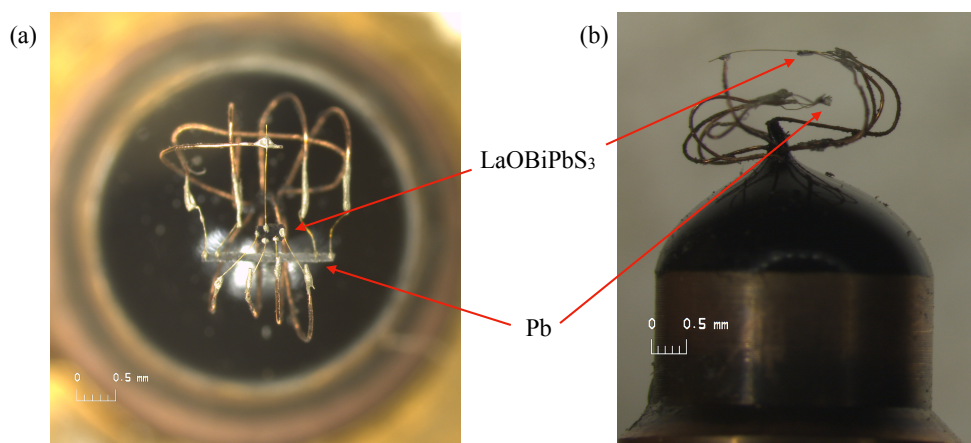


図 2.2: ピストンシリンダー型圧力セルを用いたセットアップの例。プラグに対して (a) 上から、(b) 横から見た場合の写真である。

本研究で用いたピストンシリンダー型圧力セルのテフロンセルの内径は 5.0 mm であるため、5 ton の加重を加えた場合に期待される圧力はおおよそ 2.5 GPa 程度である。図 2.3 には実験に用いたピストンシリンダー型圧力セルの荷重-圧力曲線を示す。圧力媒体はグリセリンを用い、Pb の超伝導転移温度より圧力は校正した。加圧によって圧力は単調に増加し、5 ton の荷重で約 2.0 GPa 程度の圧力に達する。期待されるより圧力より小さい理由は、クランプ後にピストンとクランプネジとの間のあそびが戻った可能性、また圧力は低温で見積もられているため常温と比較して圧力セルが収縮した可能性などが考えられる。

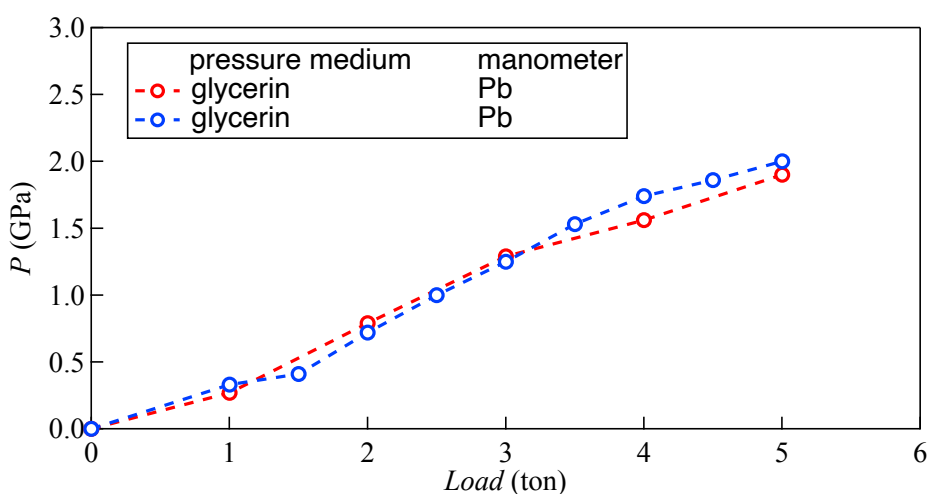


図 2.3: 本研究で用いたピストンシリンダー型圧力セルの荷重-圧力曲線。圧力媒体はともにグリセリンであり、Pb の超伝導転移温度より圧力を校正した。

対向アンビル型

対向アンビル方式の1つとしてブリッジマンタイプがある。このタイプではアンビルの先端部の面積は小さく、底面は大きな円錐状になっている。この形状により先端部に集中する応力を底面に向かって分散させることで、材料の破壊を防ぐ(図2.4の概略図)。圧力封入のためにガスケットの上下をアンビルの間にはさみ、アンビルに荷重を加えることで圧力が発生する。試料はガスケットの中心にある試料空間に圧力媒体と一緒に封入される。

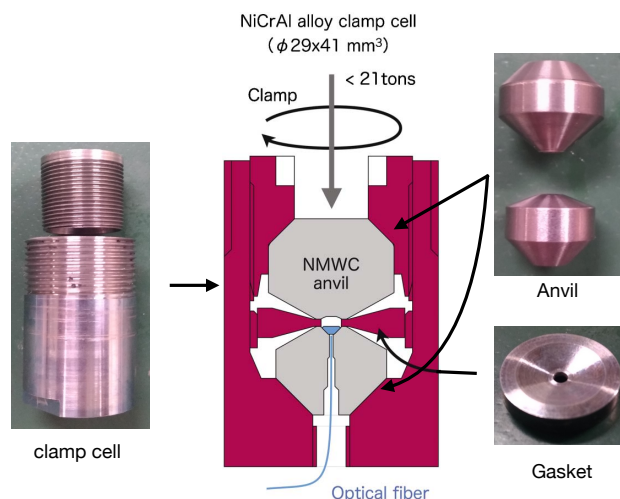


図 2.4: 対向アンビル型圧力セルの概略図と写真

本研究で用いた対向アンビル型圧力セルも基本的な原理は一緒である。図2.4に本研究で用いた対向アンビル型圧力セルの写真を示す。アンビルは非磁性 WC、圧力セルとガスケットは NiCrAl 合金を用いて加工されている。本研究で用いた対向アンビル型圧力セルメリットとして、液体や気体の圧力媒体の封入が容易なこと、大容量の試料空間 (~7 mm³) をもつこと、そして 10 GPa までの圧力が発生可能なことが挙げられる。後述する通り、圧力媒体の選択は圧力の質、つまり静水圧性を決める重要な要因である。圧力媒体として使われる物質は、常温常圧において気体・液体・固体のものがそれぞれ用いられる。静水圧性の良い順番は気体・液体・固体のものであるものの、試料空間への圧力媒体の導入の容易さはその逆である。本実験で用いた改良型対向圧力セルはガスケットに金属が用いられているので、固体以外の圧力媒体の導入が容易になっている。そしてアンビルの形状やガスケットの形状の工夫により、大きな試料空間と高い圧力の発生が両立している。

本研究ではセルサイズが φ29 と φ22 の 2 つの圧力セルを使用した。前者はアンビルトップが φ4 mm で大きな試料空間をもち、冷凍機への装着ができる。後者はアンビルトップが φ3 mm となり、試料空間は小さくなるものの、Quantum Design 社の Physical Property Measurement System (PPMS) に装着が可能のため、高温における精密な測定ができる。いずれにしても今回使用した改良対向アンビル型圧力セルは良質は圧力下において、強磁場・極低温という複合的な環境下の物性測定が可能になっている。

実際のセットアップを図2.5に示す。リード線はアンビルの中心を通し、エポキシ樹脂とダイヤモンドパウダーを混ぜた混合物で埋めている。エポキシ樹脂は Stycast1288 を用いており、Stycast1288 とダイヤモンドパウダーは 1:3.8 の質量比で混ぜている。Stycast1288 とダイヤモンドパウダーの混合物の粘度は実験室の温度や湿度によって異なるが、それぞれの混合比を誤らなければ問題なく硬化する。さらに表面にはアラルダイトとダイヤモンドパウダーを体積比 1:1 で混ぜた混合物を薄く塗る。これによって表面がコーティングされ、圧力耐性がより増強される。またこの混合物は絶縁性に優れているため、ガスケットの内側とトップアンビルの窪みにも塗布することで、万が一に試料と圧力セルが接触した場合でも、試料とセルに導通は現れない。図2.5に示したセットアップは加圧に成功した例である。

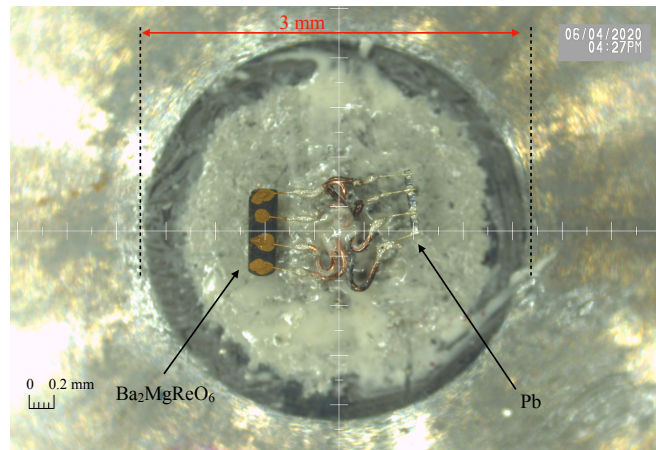


図 2.5: 対向アンビル型圧力セルを用いたセットアップの成功した例

参考のために、加圧に失敗したセットアップを図 2.6 に示す。成功した場合との違いをより明確に表したイラストを図 2.7 に示す。失敗したセットアップが成功した場合と異なる点は、エポキシ樹脂とダイヤモンドパウダーの混合物のなじませ方である。失敗したセットアップでは、エポキシ樹脂はアンビルの内側のエッジに近いところで削れている。このようなセットアップでは、加圧によってガスケットの穴が縮小すると同時に、エポキシ樹脂がエッジから剥がれてしまうため、圧力を維持できなくなる。そのため、エポキシ樹脂で穴を埋めたあとは、図 2.5 に示すようにエポキシ樹脂をエッジ部分で十分になじませる必要がある。

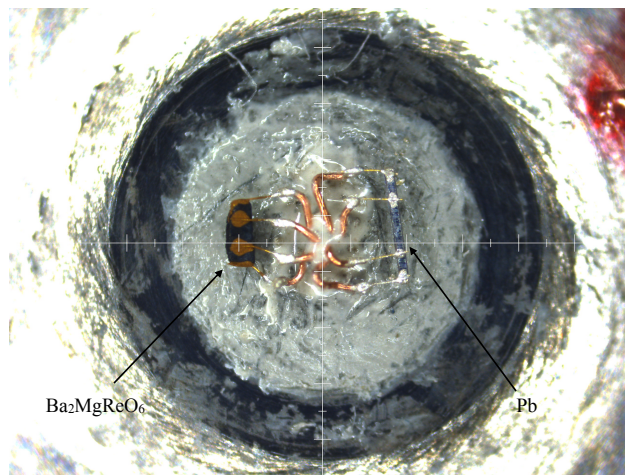


図 2.6: 対向アンビル型圧力セルを用いたセットアップの加圧に失敗した例

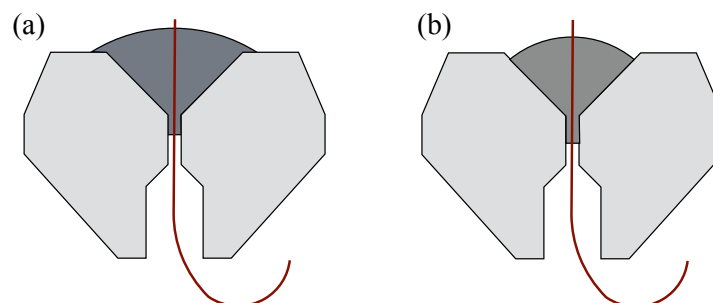


図 2.7: 対向アンビル型圧力セルの (a) 成功した、(b) 失敗したセットアップの比較。

本研究で用いた圧力セルの荷重-圧力曲線を図 2.8 に示す。図 2.8 に示した圧力セルのサイズは (a) が $\phi 22$ 、(b) が $\phi 29$ である。注意する点は、(a) は圧力マノメータに Pb の超伝導転移温度用いているため、グラフに示す圧

力は低温の値であるのに対して、(b) の場合はルビー蛍光法から室温で圧力を校正している点である。発生圧力の温度依存性は後に説明する。発生圧力に注目すると $\phi 22$ の圧力セルの場合は 10 ton の荷重に対して約 10 GPa 程度の圧力が発生する。また同じ荷重でも圧力が異なっているが、この原因としてはガスケットサイズや圧力媒体の相違が考えられる。 $\phi 29$ の場合は、10 ton で約 5 GPa 程度の圧力が発生している。また図 2.8(b) の紫の曲線に示すように、圧力マノメータとしてルビー蛍光法を用いた測定では、より詳細な荷重-圧力曲線が得られている。荷重を加えると圧力は単調に増加し、クランプによってさらに圧力が発生する。クランプした状態で荷重を小さくするとアンビルとクランプネジのあそびの分だけ圧力が抜け、発生圧力は減少する。

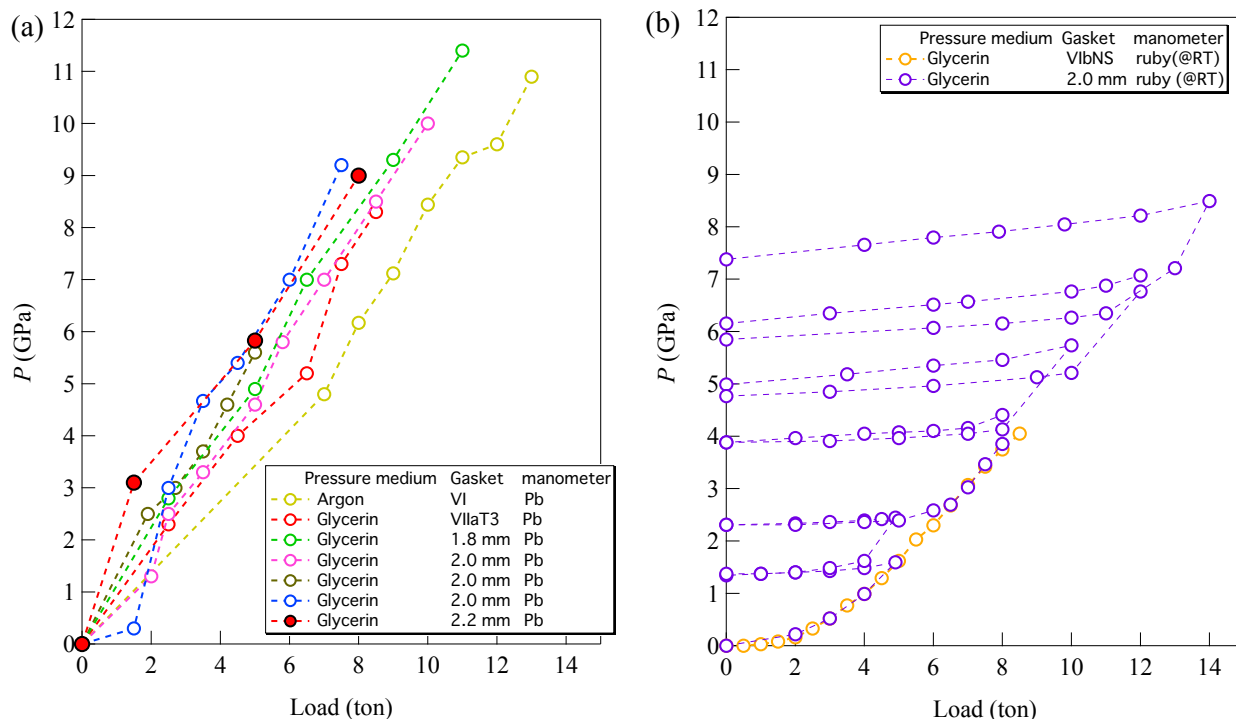


図 2.8: 本研究で用いた対向アンビル型圧力セルの荷重-圧力曲線。圧力セルのサイズは (a) $\phi 29$ 、(b) $\phi 22$ である。それぞれの曲線は圧力媒体としてグリセリン、アルゴン、Stycast1266 を用いた場合、ガスケットサイズ、圧力マノメータとして Pb の超伝導転移とルビー蛍光法の場合がプロットされてある。詳しくは図中の凡例を参照。

荷重を圧力との関係をより詳細に取得した図 2.8(b) の紫のデータに関しては、各荷重におけるクランプした直後の圧力と、クランプした状態で荷重を 0 ton にしたときの圧力を図 2.9 にまとめた。図 2.9(a) より、クランプした直後の圧力と、0 ton に戻したあとの圧力は、それぞれ加重に対して直線的に増加している。クランプしたあとに減少する圧力は、図 2.9(b) に示すように、発生圧力が大きくなるにつれてクランプ後に抜ける圧力の絶対値は大きくなっており、4ton の加重では抜けた圧力は約 0.1 GPa 程度であるのに対して、14 ton の加重を加えた場合は約 1.1 GPa 程度の圧力が抜けている。さらに減少した圧力の割合を図 2.9(c) にまとめた。5 ton では約 6 %程度の圧力がクランプ後に抜けている。その減少率は高圧になるにつれて大きくなり、13 ton の加重で約 13 %程度の圧力が抜ける。しかしそれ以上の加重では減少率の絶対値は小さくなり、14 ton で約 12 %程度になっている。これらのことから、クランプ後に抜ける圧力の絶対値は加圧によって増加するが、その割合は 15 %以下にとどまることがわかる。

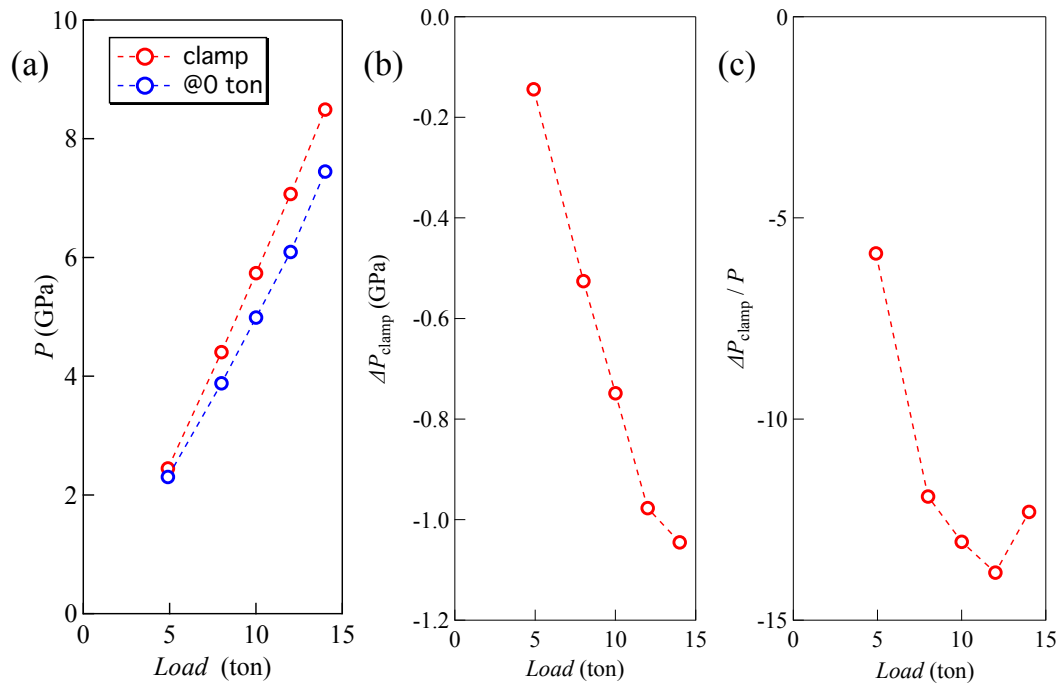


図 2.9: (a) 各荷重でのクランプした直後の圧力と、荷重を 0 ton に戻したときの圧力。0 ton に荷重を戻したときに (b) 減少した圧力、(c) 減少した割合。

図 2.10 には、発生圧力の温度依存性をしめす。図 2.10(a) には生データを示してあるが、(b) に各温度の圧力から常温の圧力を引いた $\Delta P_{@RT}$ を示す。1.4 GPa のグラフを見ると、室温から 200 K まで圧力は減少し、それ以下の温度では上昇に転じ、さらに低温の 50 K では圧力は再び減少する。この傾向は 2.3 GPa でも同様に見られる。しかし 2.3 GPa では極小値をとる温度が高温にシフトしている。さらに高圧領域では圧力の減少は見られず、50 K まで単調に上昇し、それ以下の温度で減少に転じている。1.4 GPa と 2.3 GPa において見られる圧力の極小値は圧力媒体として用いたグリセリンの固化温度に対応していると考えられる。3.8 GPa において極小値が観測されない理由は、室温におけるグリセリンの固化圧力が約 5 GPa であるため、グリセリンが室温ですでに固化しているか、加圧によって粘度が増加しているためであると考えられる。3.8 GPa 以上の発生圧力の温度依存性を見ると、極大値の値は単調に増大している。さらに議論するために、室温からの圧力の変化率の温度依存性を図 2.10(c) にまとめた。低圧領域では最大 14 % 程度の圧力が抜けが生じているが、より高圧では圧力抜けが抑制され、低温になるに従って圧力が発生する振る舞いをしめす。また 3.8 GPa 以上の高圧領域では極大値の値は、圧力によらずおおよそ 9 % 程度の値を示している。以上の結果は $\phi 29$ の圧力セルの場合である。 $\phi 22$ では同様の実験は行っていないため、発生圧力の定量的な温度依存性はわからないが、セルやガスケットの構造、材質は同じであるので、定性的な振る舞いは本結果と類似すると予想される。

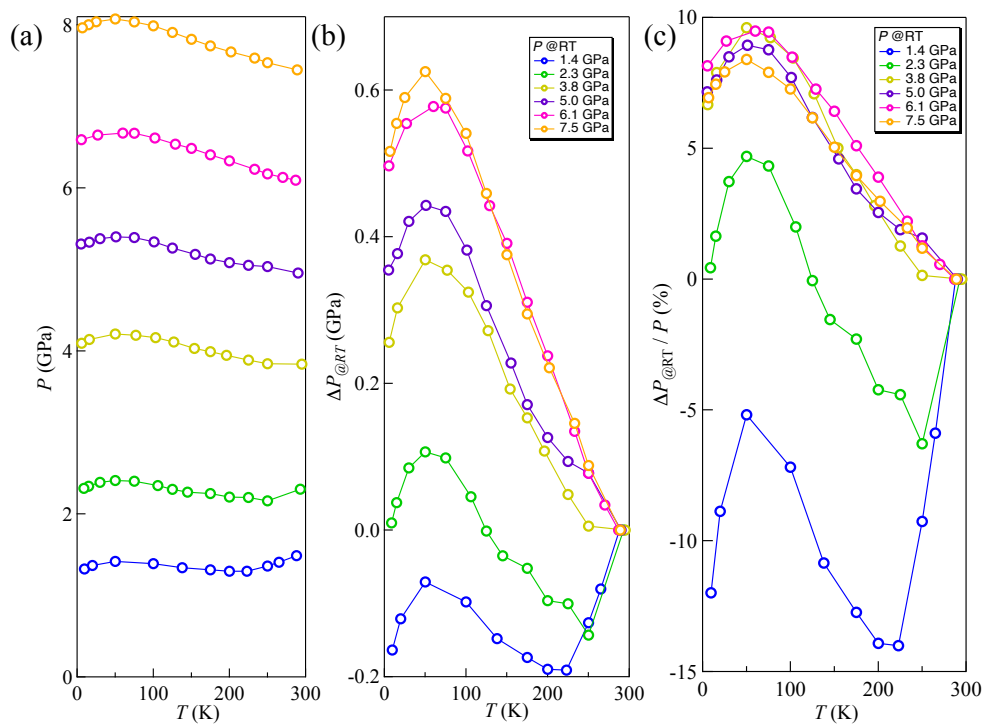


図 2.10: 圧力セルのサイズが $\phi 29$ の対向アンビル型圧力セルの圧力の温度依存性。(a) は生データ、(b) は室温からの変化、(c) はその変化率をプロットしている。

ダイヤモンドアンビルセル

ダイヤモンドアンビルセル圧力発生装置のアンビル形状と圧力発生方法はブリッジマンタイプ対向アンビル型セルと同様である。この圧力セルの特徴はアンビルに最も硬い物質のダイヤモンドが用いられている点である。これにより 100 GPa を超える圧力の発生が可能となる。一方で試料空間は 10^{-2} mm^3 と非常に小さいため、一般的に静水圧性は悪く、加えて実験には細心の注意と高い技術力が要求される。

圧力セルのまとめ

これまでに 3 つの圧力セルを見てきた。それぞれ達成可能圧力の大きさはピストンシリンダー型 ($\sim 3 \text{ GPa}$)、改良対向アンビル型 ($\sim 10 \text{ GPa}$)、ダイヤモンドアンビル型 ($\sim 100 \text{ GPa}$) の順で大きくなるものの、最大圧力は大きくなるにつれ試料空間は小さくなる。これが意味することは、最大圧力が大きくなるほど非静水圧効果が顕著になることである。それぞれの圧力セルは、ピストンもしくはアンビルに対して垂直な方向に一軸の荷重を加える。したがって圧力媒体に流体を用いている場合であっても、媒体をとおして試料にはたらく応力はあくまでも異方的である。つまり現実の高圧実験は擬似的に静水圧に近い状態になっているに過ぎない。¹したがってよりよい実験をするためには、異方的な応力を小さくしなければならない。そのためには、一般的に試料の体積に対する試料空間の容積の比を小さくすればよい。しかしセットアップできる試料の大きさや、試料空間の容積は圧力セルごとによって決まっているため、これらの比を変えることは非常に難しい。したがって、良質な圧力下で実験する必要があるものの高い圧力を必要としない実験にはピストンシリンダー圧力セルを、静水圧性を気にせずとりあえず高い圧力を目指した実験にはダイヤモンドアンビルセルを用いればよい。このように圧力セルにはそれぞれメリットとデメリットがあるので、実験によって適切なものを選び、そして実験結果が圧力の質に依存するかしないかを常に気にかけなければならない。

¹より静水圧性のよい圧力セルとして、キュービックアンビル型圧力セルがある。この圧力セルは 6 つのアンビルをそれぞれ垂直な 3 軸方向にセットすることで、6 方向から同時に加圧できる。また達成可能圧力も 15 GPa 程度で、試料空間も 3 mm^3 と比較的大きい。しかしキュービック型の圧力セルはそれ自体の大きさがヒトの身長ほどあるため、冷凍機やマグネットを組み合わせた実験は非常に限られた研究室でしか行えない。

2.1.2 圧力媒体

先述した通り、圧力媒体の選択も良質な圧力を生成できるかの重要な要素である。液体圧力媒体を用いたときに、特に問題になることは、圧力印加や低温にしたときに起こる固化に伴う静水圧性の減少である。ゆえに液体圧力媒体を使用する場合は加圧時に、目的圧力まで固化しない、圧力や温度によって固化するときの体積変化が小さいことが必要となる。

非静水圧性の定量的な指標は存在しないものの、ルビー蛍光から得られるスペクトルの半値全幅の値の系統的な評価が行われている(図 2.11)[35]。ルビーに光を当てると高波長の R_1 線と低波長の R_2 線の蛍光スペクトルを発する。非静水圧効果が強くなると R_1 線の幅はブロードになるため、線幅の評価をすることで、非静水圧性の評価ができる。図 2.11 には、ダイヤモンドアンビルセルを用いて、圧力下の R_1 線の半値全幅を評価した実験結果を示している。半値全幅の圧力依存性によって Group I から Group III に分類されており、I から III の順番でより高い静水圧性が実現できる。Group III の液体媒体には n-プロパノール:イソプロパノール=1:1 の混合液やメタノール:エタノール=4:1 の混合液などがある。メタノールとエタノール混合液はなかでも粘性が低く、10 GPa(@室温)まで固化しない物質として知られている。しかし電気抵抗測定に使用される導電性ペーストを溶かすため、圧力媒体としては本実験では不適切である。そこで本研究では Group II に属するグリセリンを用いた。グリセリンの固化圧力は 5 GPa 程度であるので、それ以上の圧力を印加する場合は気をつけなければならない。実際にグリセリンを用いた場合の 10 GPa における半値全幅は Group I のものと同程度になる。しかし本実験で用いた圧力セルはピストンシリンダー型と改良対向アンビル型はダイヤモンドアンビルセルよりも試料空間が大きいので、図 2.11 よりも静水圧性はよいと思われる。

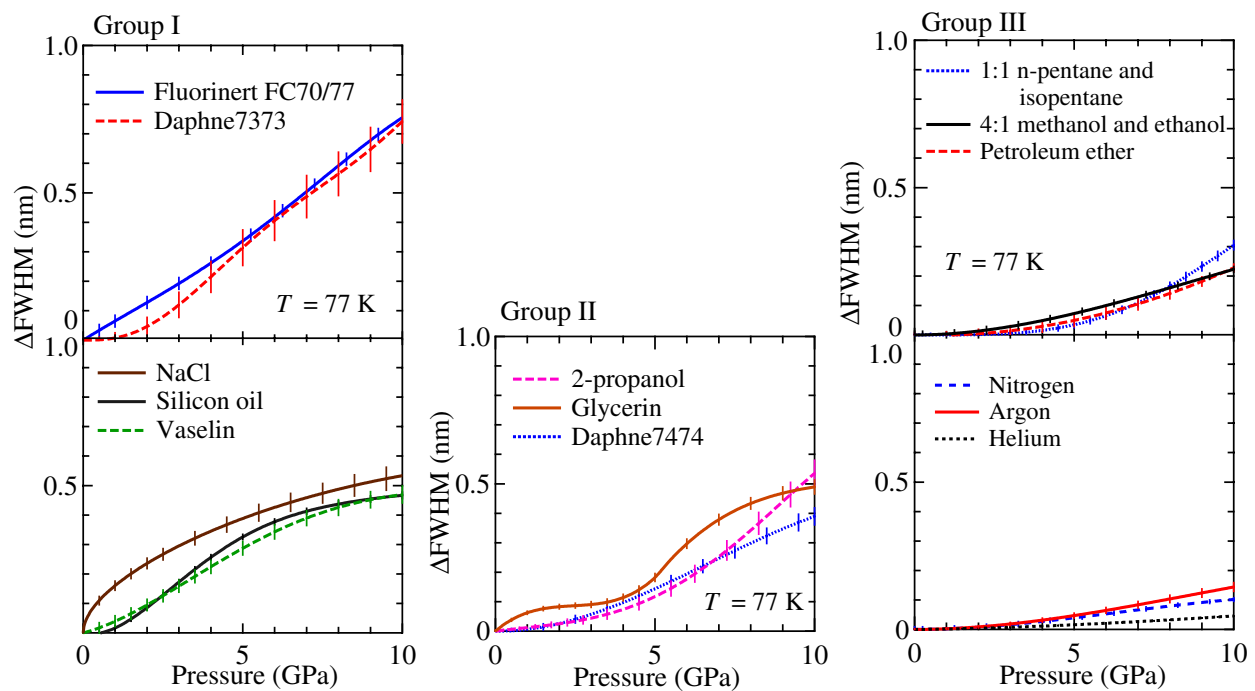


図 2.11: 14 種類の圧力媒体におけるルビーの蛍光 R_1 線の半値全幅の圧力依存性 (温度は 77 K)[35]。

図 2.12 に、圧力セルに改良型対向アンビル型、圧力媒体にグリセリンを用いたときの、(a) 超伝導転移温度 T_{SC} 近傍における Pb の電気抵抗率の温度依存性と、(b) ルビー蛍光 R_1 線の半値全幅の圧力依存性を示す。Pb の T_{SC} は圧力印加によって単調に低温にシフトする。このとき、図 2.12(a) の下図のように T_{SC} の転移幅 ΔT_{SC} は 5 GPa 以下では一定のもの、それ以上の圧力では増加に転じる。この振る舞いは 5 GPa で静水圧性が悪化していることを意味しているが、その原因はグリセリンの固化圧力が 5 GPa(@室温)であることによると考えられる。一方でルビー蛍光の圧力依存性を見てみると、室温の線幅はほとんど一定であるものの、低温の線幅は 4 GPa 以上で上昇している。これもグリセリンの固化が原因であると考えられる。しかし線幅の大きさをダイヤモンドアンビルの場合と比べると、対向アンビル型の方はその値は小さくなっている。したがって、改良対向アン

ビル型でもグリセリンを用いた場合は、圧力下で静水圧性はわるくなるが、ダイヤモンドアンビルの場合と比べると、よりよい静水圧が維持されていると期待される。

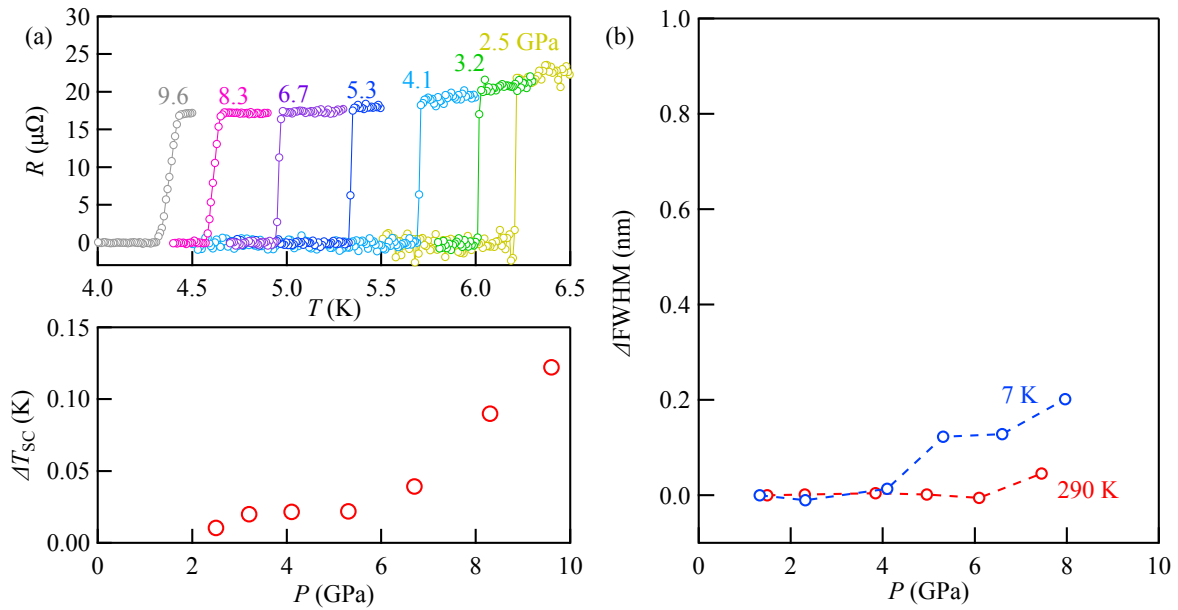


図 2.12: (a) 上のグラフは各圧力における Pb の電気抵抗率の温度依存性。下のグラフは超電動転移温度におけるオンセットとゼロ抵抗の差の圧力依存性。(b) 室温と低温のルビー蛍光の圧力依存性。

2.1.3 圧力校正

圧力は Pb の超伝導転移温度 T_{SC} の圧力依存性から決定した。Pb の T_{SC} と圧力の間には次の関係式を用いた。

$$P = 74.7175 - 70.0292T_{SC} + 40.0543T_{SC}^2 - 12.7189T_{SC}^3 + 2.16778T_{SC}^4 - 0.18731T_{SC}^5 + 0.00645201T_{SC}^6 \quad (2.1)$$

Pb の超伝導転移温度は図 2.12(a) のように圧力によって単調に減少する。超伝導転移温度を利用した圧力決定手法は In や Sn もあるが、それぞれの常圧の T_{SC} は 3.41 K と 3.73 K であるため、高い圧力での測定は難しくなる。対して Pb は常圧で T_{SC} が 7.18 K と高く、30 GPa においても転移温度は $T_{SC} \sim 1.5$ K であるため、10 GPa までの測定では Pb を用いるのが適している。

本研究では Pb の超伝導転移温度測定では本学の共通設備の PPMS を用いたので、測定での注意点を述べる。過電流による発熱や、温度の変調速度などは PPMS でも気をつけるべき点であるが、加えて残留磁場にも注意する必要がある。図 2.13 には異なる条件での Pb の電気抵抗率の温度依存性をまとめている。図中の赤いグラフはゼロ磁場の状態で室温から低温まで温度を下げて、特に工夫せず測定した結果である。このとき T_{SC} は 6.16 K である。この状態から磁場を 1 T まで上げ、再び 0 T に戻して測定した結果 (緑のグラフ) は T_{SC} が 6.21 K まで、約 0.05 K 上昇している。この差が残留磁場の影響によるものである。さらに 1 mT の磁場を印加した場合 (青のグラフ) の T_{SC} は、磁場を一度変化させた緑のグラフとおおよそ一致するため、残留磁場の大きさは 1 mT 程度であると考えられる。さらに 2 mT の磁場を印加すると (青のグラフ)、 T_{SC} は抑制されるため、残留磁場を上回る磁場が印加されたと考えられる。今回示した場合は、約 1 mT の磁場が残留していると考えられるが、これまでの実験から 2 mT の磁場が残留していることもあれば、無視できる程度の残留磁場しかないこともあった。実験ごとの残留磁場の相違は、他のユーザーのマグネットの使用方法や実験条件に左右されると考えられ、本学の PPMS でマグネットを使用する場合は先に示したやり方で残留磁場のチェックを毎回することが望ましい。

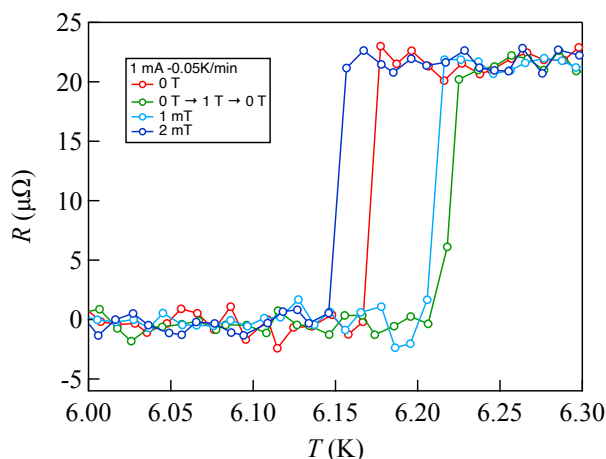


図 2.13: 各条件下における Pb の超伝導転移温度。電流は 1 mA、温度の変調速度は-0.05 K/min である。それぞれの測定条件は、赤が 0 T で温度を室温から低温に下げた状態、緑は 0 T から 1 T まで磁場を印加し再び 0 T に戻した状態、水色は磁場を 1 mT 印加した状態、と青はそれぞれ磁場を 2 mT 磁場を印加した状態である。

2.2 物性測定方法

2.2.1 電気抵抗率

電気抵抗率の測定手法は四端子法を用いた。四端子法とは試料に電極を 4 点で接触させて電気抵抗率を測定する手法であり、原理的に測定したい試料の電気抵抗以外を排除することができる。実際のセットアップの概略図は図 2.14(A) に示すようになり、導電ペーストを用いて配線を接着する。このときの等価回路を図 2.14(B) に示す。 R_S は測定したい試料の抵抗、 R_1, R_4 は電流源と試料の接触抵抗、 R_2, R_3 は電圧計と試料の接触抵抗、 R_5, R_6 は電流端子と電圧端子間の試料の抵抗を示している。ここで $R_1 \rightarrow R_5 \rightarrow R_S \rightarrow R_6 \rightarrow R_4$ の順番で一定の電流を流すことを考える。このとき理想的な電圧計では内部抵抗が無限大なので R_2, R_3 には電流が流れず、 R_2, R_3 において電圧降下を生じないため R_S のみを測定できる。

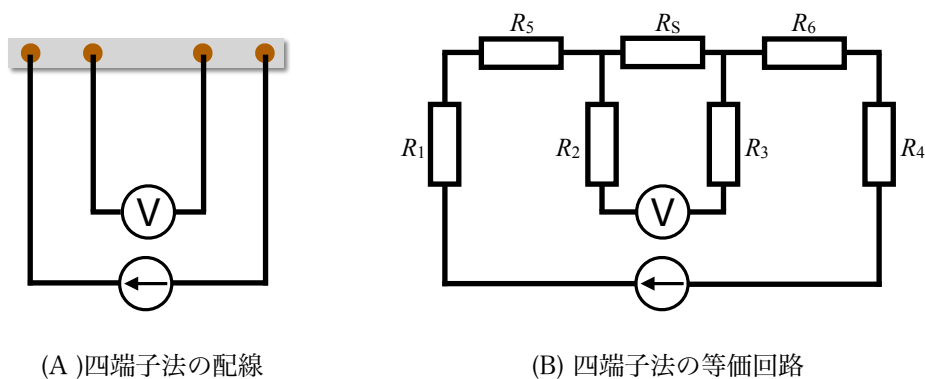


図 2.14: 四端子法の測定方法。(A) 実際の回路の配線。(B) 等価回路を示している

しかし実際の測定では電圧を V 、電流を I 、電気抵抗を R とすると式 (2.2) で表される。

$$V = IR + V_0 \quad (2.2)$$

このとき V_0 は試料に発生する熱起電力であり電気抵抗率の測定においては測定誤差の要因となるので取り除かなくてはならない。このとき、熱起電力 V_0 が流す電流の方向に依存しないことと、電流、電圧が奇関数であることに注意して電流反転の操作を行うと以下のように計算することで V_0 を無視することができる。

$$R = \frac{(V(+)+V_0)-(V(-)+V_0)}{2(I(+)-I(-))} = \frac{V}{I} \quad (2.3)$$

2.2.2 ホール効果

図 2.15 のように試料に電流を流し、電流方向に対して垂直に配置された電極間の電位差 V_y を測定する状況を考える。磁場がない場合には $V_y = 0$ であるが、磁場を印加すると電位差が生じる。この現象をホール効果という。ホール効果は試料のキャリアの密度と符号を求めることができるので電気的特性を知る上では非常に強力な実験となる。さらに詳細な説明のために x 方向に電場をかけ、 z 方向に磁場 B をかけた状況を考える。このとき電子、正孔ともにローレンツ力を受けともに $-y$ 方向の速度成分を持つ。この作用によって試料の端に電荷が蓄積され、 y 方向に電場 E_y が現れる。これをホール電場という。

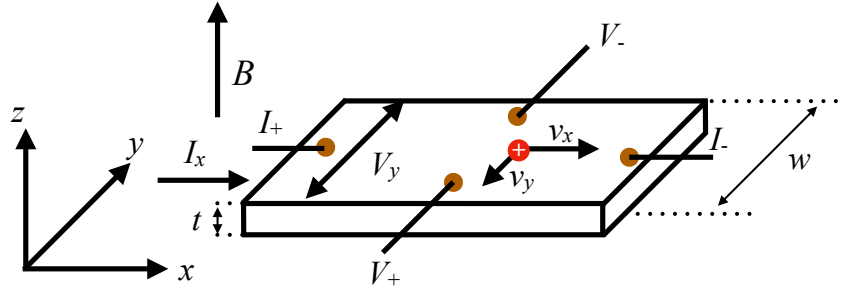


図 2.15: ホール効果測定の概略図

ホール効果を古典論の電子の運動論で考える。磁場中の電子の運動方程式は式 (2.4)

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) - \frac{m\vec{v}}{\tau} \quad (2.4)$$

とかける。ここで τ はキャリアの散乱時間であり、 $m\vec{v}/\tau$ は散乱により受ける力を表す。ここで磁場 $\vec{B} = (0, 0, B)$ とすると式 (2.5) でそれぞれ書き下せる。

$$\begin{cases} \frac{dv_x}{dt} = -\frac{e}{m}(E_x - v_y B) - \frac{v_x}{\tau} \\ \frac{dv_y}{dt} = -\frac{e}{m}(E_y + v_x B) - \frac{v_y}{\tau} \\ \frac{dv_z}{dt} = -\frac{e}{m}E_z - \frac{v_z}{\tau} \end{cases} \quad (2.5)$$

いま定常状態を考えているので $d\vec{v}/dt = 0$ であり、 y 方向に電流が流れないという条件下、つまり $v_y = 0$ では、式 (2.5) の第 2 式は式 (2.6) となる。

$$eE_y = ev_x B \quad (2.6)$$

この式は定常状態において、電子に働くローレンツ力とホール電場による力が釣り合っていることを示している。ここで電流密度 $J_x = nev_x$ とするとホール電場 E_y は磁場 B と電流密度 J_x に比例することがわかる。このとき、その比例係数をホール係数といい R_H と表す。これを式で表すと式 (2.7) となる。

$$R_H = \frac{E_y}{J_x B} = \frac{1}{ne} \quad (2.7)$$

よって式 (2.7) より、ホール係数を測定することによってキャリア密度とその符号を見積もることができる。また電気伝導度 $\sigma = ne\mu$ とホール係数の積はキャリア易動度 μ を与えるので、ホール効果を測定することは物性研究において重要な意義がある。

これまでは物質内部に電子もしくは正孔のどちらかのみが存在する場合を考えてきた。次に電子と正孔 2 種類のキャリアが存在する場合を考える。このときホール係数は電子/正孔の易動度 $\mu_{e,h}$ と密度 $n_{e,h}$ を用いて

$$R_H = \frac{n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2}{e(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2} \quad (2.8)$$

とかける。半金属のように電子密度と正孔密度が等しい場合 ($n = n_e = n_h$) には式 (2.9) で書ける。

$$R_H = \frac{1}{ne} \frac{\mu_h - \mu_e}{\mu_h + \mu_e} \quad (2.9)$$

また一般的に電気伝導率が $\sigma = ne(\mu_h + \mu_e)$ で表されることを考慮すると、式 (2.9) は式 (2.10) で表される。

$$\frac{R_H}{\rho} = \mu_h - \mu_e \quad (2.10)$$

これまではホール効果に関する理論的な説明を行なった。ここからは実際に実験を行う上での注意点を述べる。図 2.15 より試料の大きさとして厚みを t 、幅を w とする。このとき電流密度は $J_x = I_x/wt$ となり、ホール電圧は $V_y = E_y w$ となる。このときホール抵抗 R_{xy} は式 (2.11) と表される。

$$R_{xy} = \frac{V_y}{I_x} = \frac{E_y w}{J_{xy}/wt} = \frac{E_y}{J_x t} = \frac{R_H(B)}{t} \quad (2.11)$$

ここでホール抵抗率を $\rho_{xy} = R_{xy}t$ とすると式 (2.11) は以下の式で表される。

$$\rho_{xy} = R_H(B) \quad (2.12)$$

本研究ではホール抵抗率が磁場に比例することから式 (2.12) を用いてホール係数を決定した。

しかし実際の測定では、 ρ_{xy} において電流の向きに対して平行な成分 $\rho_{||}$ と、垂直な成分 ρ_{\perp} の寄与がそれぞれあるので $\rho_{||}$ の成分を差し引かなくてはならない。ここで磁気抵抗成分 $\rho_{||}$ は偶関数であること、ホール抵抗成分 ρ_{\perp} は奇関数であることに着目する印加する磁場を反転させることによって以下の関係がそれぞれ成立する。

$$\begin{cases} \rho_{||}(-B) = \rho_{||}(+B) \\ \rho_{\perp}(-B) = -\rho_{\perp}(+B) \end{cases} \quad (2.13)$$

したがってホール抵抗成分のみを抜き出すためには以下の操作をすれば良い。

$$\rho_{xy} = \frac{\rho_{xy}(+B) - \rho_{xy}(-B)}{2} = \frac{(\rho_{||}(+B) + \rho_{\perp}(+B)) - (\rho_{||}(-B) + \rho_{\perp}(-B))}{2} \quad (2.14)$$

また本研究では磁気抵抗の測定も行なった。磁気抵抗 $\rho_{xx}(B)$ の測定では、ホール抵抗とは逆に、垂直な成分 ρ_{\perp} を差し引くために次の操作をする。

$$\rho_{xx} = \frac{\rho_{xx}(+B) + \rho_{xx}(-B)}{2} = \frac{(\rho_{||}(+B) + \rho_{\perp}(+B)) + (\rho_{||}(-B) + \rho_{\perp}(-B))}{2} \quad (2.15)$$

これまでの説明により電気抵抗率、ホール効果の測定手法を述べた。これらの測定は組み合わせることによりそれぞれの同時測定が可能であり、その手法を五端子法と呼ぶ。図 2.16 にその概略図を示す。この方法では電気抵抗率測定とホール効果測定用の電流端子は共通にする。そして V_1 端子と V_2 端子によって電気抵抗率 ρ_{xx} を測定し、 V_1 端子と V_3 ホール抵抗率を測定する。

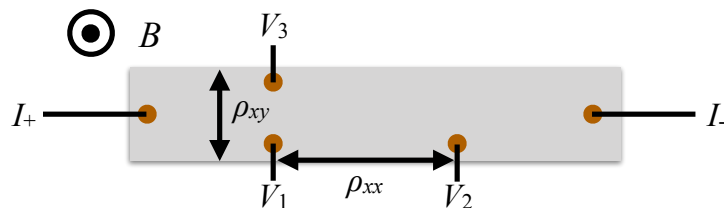


図 2.16: 五端子法の概略図

図 2.17 に五端子法を用いたセットアップの例を示す。本研究で用いた導電ペーストは DuPont 社の 4922N 銀ペースト、徳力本店のシルベスト 8563 金ペーストであり、用いた溶媒は酢酸ブチルセロホルムである。試料と導電ペーストの相性は試料によって異なるが、その相性は端子を接着して接触抵抗を確かめるまで不明である。4 端子法を用いた電気抵抗率測定だけであれば、理想的には試料以外の抵抗の寄与を無視できるので、用いる導電ペーストとの相性が大きな問題になる場面は少ない。しかしホール効果測定の場合は、発生するホール電圧の大きさが $1 \mu\text{V}$ から $10 \mu\text{V}$ オーダーと小さな値であるため、接触抵抗に起因したノイズの影響によって、ホール抵抗が正しく測定できな場合が多い。そのため、接触抵抗を抑制するために、試料と導電ペーストとの相性は重

要になる。また、それ以外にも接触抵抗を小さくするために、粘度の小さいペーストを用いることや、試料の表面状態をフレッシュにすることなどの工夫も必要となる。

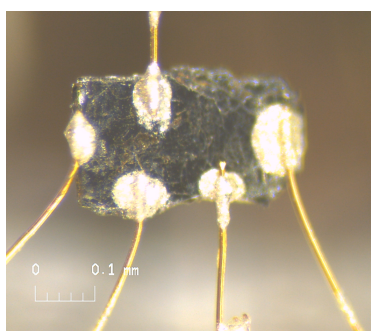


図 2.17: 五端子法を用いたセットアップ例

圧力下のホール効果測定では、加圧によって接触抵抗が小さくなるので、常圧と比較してホール抵抗の測定は容易になる。しかし、常圧の場合と比較して、ホール効果を圧力下で正確に測定するためには温調が重要になる。図 2.18 には、対向アンビル型圧力セルを用いて、圧力下で Ta_2NiSe_5 のホール抵抗率を測定した結果を表している。測定した温度は 300 K、電流の大きさ 1 mA で共に同じであるが、温度を 300 K にした後の待ち時間が異なる。5 分しか待たない場合は、ホール抵抗率の生データは 0 T から 5 T にむかって立ち上がっている (図 2.18(a) の赤グラフ)。一方で 15 分待った場合は、ホール抵抗率は -5 T から 5 T まで直線的である (青グラフ)。この違いを反映して、磁気抵抗成分を差し引くと (図 2.18(b))、待ち時間が長い場合と比較して、待ち時間が短い場合のグラフの傾きはより急になっている。このように待ち時間にの長さによってホール抵抗率の振る舞いが異なる原因は、圧力セルの熱容量が大きいことにある。待ち時間が短い場合、試料と温度計の温度に差異が生じ、真のホール抵抗率の測定が行えない。そのために、十分な待ち時間を確保することで、それらの差異を小さくすることが重要となる。対向アンビル型を用いた場合の待ち時間は約 15 分程度で十分であるが、ピストンシリンダー型はより熱容量が大きいため最低 20 分程度の待ち時間を設定する必要がある。

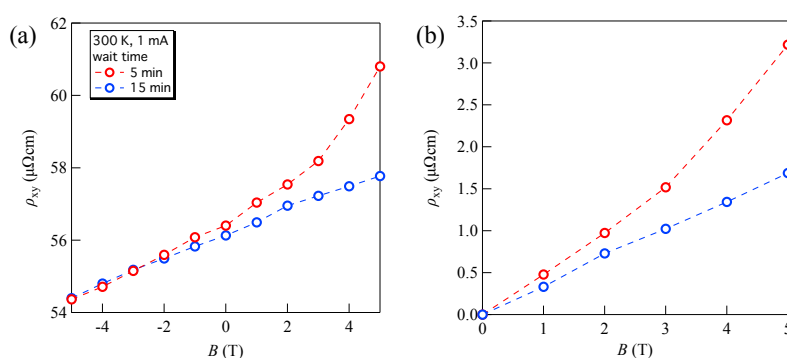


図 2.18: 対向アンビル型圧力セル中での Ta_2NiSe_5 のホール抵抗率の (a) 生データと、(b) 磁気抵抗成分を引いた結果。測定した温度、電流の大きさは同じであるが、待ち時間は赤が 5 分、青が 15 分である。

2.2.3 交流磁化率

交流磁化率における実部 χ' は磁気応答成分であり、虚部 χ'' はエネルギー損失の成分を表す。交流磁化率は磁気転移温度の圧力依存性や超伝導バルク性を圧力下で調べるために有力な手法である。強磁性秩序の場合は転移温度で χ' と χ'' とともにシャープなピークを示す。超伝導転移においてはゼロ抵抗になった温度で交流磁化率にシグナルが出るが、第一種と第二種で振る舞いが異なる。第一種の場合は χ' に不連続な減少と χ'' にシャープなピークが、第二種の場合は χ' に緩やかな減少と χ'' の幅広いピーク構造が現れる。

本研究では $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ と LaOPbBiS_3 の実験において交流磁化率の測定を行った。実験条件は $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ が周波数 231 Hz、変調磁場 0.4 mT、 LaOPbBiS_3 が周波数 231 Hz、変調磁場 ~ 0.1 mT である。

2.2.4 交流比熱

比熱の測定手法には断熱法、熱緩和法、交流法がある。これらの中で交流法は絶対値測定を行うことは困難であるが、圧力下でも有効な測定手法である。交流法は試料に交流熱を与える手法であり、ヒーターパワーと周波数を P_0 と ω 、試料に発生する温度の振幅を T_{AC} とすると、比熱 C は次式で与えられる。

$$C = \frac{P_0}{\omega T_{AC}} \quad (2.16)$$

本研究では $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ の比熱測定を行った。ヒーターにはストレインゲージを、温度計には Au/AuFe(0.07%) の熱電対を用いた。また、比熱測定においては周波数 ω は予め決める必要があり、これは温度の振幅 T_{AC} が周波数の逆数に対して比例する領域が最も適している。図 2.19 には温度計の電圧 V_{AC} の周波数依存性を示した。本研究では 60 Hz から 200 Hz の領域でよい直線性を示しているので、その領域の周波数を用いて比熱の測定をした。

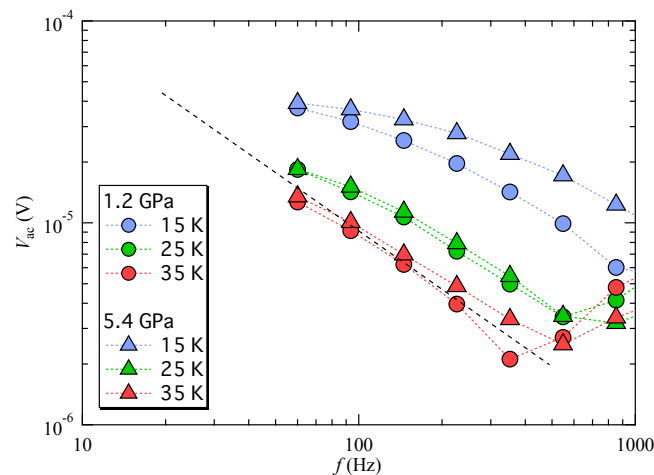


図 2.19: 圧力下の低温における V_{AC} の周波数依存性。

2.2.5 測定試料

本研究で測定対象とした試料は全て以下の共同研究者から提供を受けたものを用いた。 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ については、東京大学の廣井研究室でフラックス法により育成された単結晶試料を用いた [36]。 LaOPbBiS_3 については、東京都立大学の水口研究室で固相反応法により育成された多結晶試料を用いた [37]。 Ta_2NiS_5 は東京大学の高木研究室で化学気相輸送法により育成された単結晶試料を用いた [38]。

第3章 Ba₂MgReO₆ における四極子および磁気秩序相の圧力効果

3.1 研究背景

遷移金属化合物は結晶場効果が強いので d 電子の軌道角運動量が凍結している場合が多く、 f 電子のように軌道角運動量とスピン角運動量がスピン軌道相互作用によって結合した全角運動量が物性に表出することは少ない。このことは $3d$ 電子系化合物においてはほとんど正しい。しかし d 電子系の中でも、重元素の $5d$ 電子を含む遷移金属化合物は、スピン軌道相互作用のエネルギースケールが結晶場に匹敵する。この状況下では、 d 電子系化合物においても、 f 電子系の場合と同様に全角運動量 J が電子物性に重要な役割を担う。本研究では $5d$ 電子系化合物の中でもにおける多極子秩序の出現が期待されるダブルペロブスカイト構造をもつ化合物 Ba₂MgReO₆ に注目した [36, 39]。ダブルペロブスカイト構造は化学式 A₂BB'O₆ で表され、 B 原子、 B' 原子を中心とした O 原子の 8 面体が交互に並んだ構造をとる (図 3.1(a)) [40]。第 1 章で説明したようにペロブスカイト構造をとる化合物では、縮退した $5d$ 電子のエネルギー準位は結晶場の影響によって、2 重縮退した e_g と 3 重縮退した t_{2g} 軌道の 2 つの準位に分裂する。加えて $5d$ 電子系化合物では強いスピン軌道相互作用がはたらくので、軌道角運動量とスピン角運動量が結合し、 t_{2g} 軌道はさらに分裂する。Ba₂MgReO₆ は Re⁶⁺ イオンが $5d^1$ 電子をもつので、有効全軌道角運動量 $L_{\text{eff}}=1$ 、全スピン角運動量 $S = 1/2$ である。したがって t_{2g} 軌道は二重縮退した有効全角運動量 $J_{\text{eff}} = 1/2(\Gamma_7)$ と四重縮退した $J_{\text{eff}} = 3/2(\Gamma_8)$ に分裂する [41]。

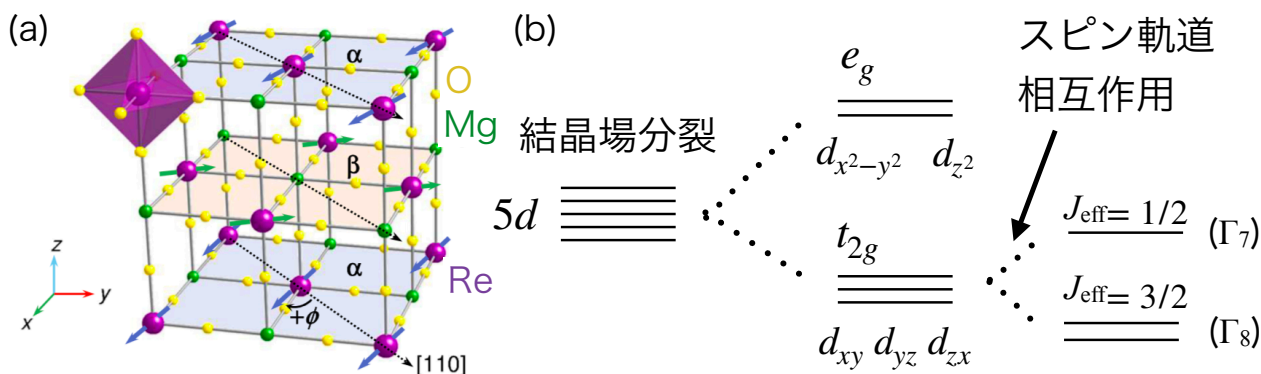


図 3.1: (a) ダブルペロブスカイト構造 $ABB'O_6$ の構造 [36]。図は Ba₂MgReO₆ を示している (b) ダブルペロブスカイト構造中に置かれた d 電子のエネルギー準位の分裂。

はじめに d 電子系における多極子秩序の発端となった Os⁷⁺ イオン ($5d^1$ 電子をもつ) を含む立方晶 (空間群: $Fm\bar{3}m$) のモット絶縁体 Ba₂NaOsO₆ をみていく。単結晶 Ba₂NaOsO₆ の磁化の温度依存性と磁場依存性を図 3.2 に示す [42]。Ba₂NaOsO₆ は $T_m \sim 6.8$ K で強磁性転移を示す。飽和磁化は [110] 方向が $0.23\mu_B$ 、[111] 方向が $0.18\mu_B$ 、[100] 方向が $0.17\mu_B$ の値をとる (μ_B はボーア磁子)。また磁化率から見積もった有効磁気モーメントは [110]、[111]、[100] 方向でそれぞれ $0.647\mu_B$ 、 $0.602\mu_B$ 、 $0.596\mu_B$ と小さな値になる。これは軌道モーメントがスピンを打ち消しているためだと考えられる。つまり強いスピン軌道相互作用によって、軌道角運動量がスピン角運動量と結合していることを表す。一方で容易軸の方向に注目すると、最も容易な磁化軸は [110] であり、ついで [111]、[100] となっている。通常、立方晶構造を持つ強磁性体は [100] ないしは [110] がふつう磁化容易軸になるので、[110] が容易軸になるのは不思議なふるまいである。Ba₂NaOsO₆ の詳細な磁気構造は単結晶試料を用いた NMR 測定より明らかにされており、強磁性転移温度以下では磁気モーメントが [110] の軸方向に対して $\pm\phi$ 傾いたキャント反強磁性であることがわかっている [43]。低温でキャント反強磁性が安定化するメカニズムとし

て、 $J_{\text{eff}} = 3/2$ に由来する四極子秩序が重要であることが理論的に提案されている [44]。実際に NMR 測定では 12 K で対称性の低下を表すスペクトルの分裂が観測されており、これが四極子秩序の形成による構造歪みではないかと議論されている [45]。

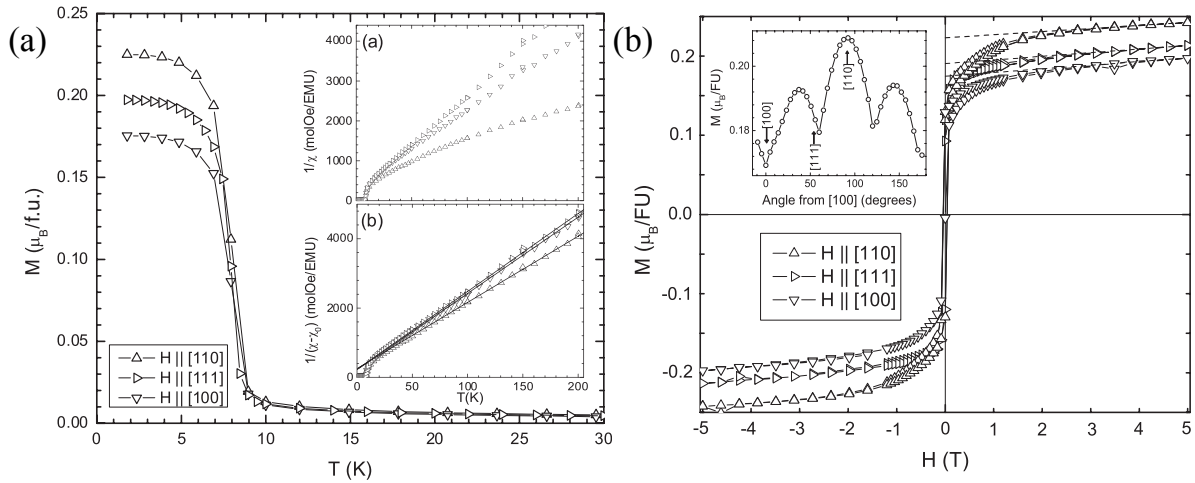


図 3.2: 単結晶 $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$ (a) 磁化の温度依存性 (磁場は 1 T)、(b) 磁化の磁場依存性 (温度は 1.8 K) [42]。 (a)(b) 内のマーカーはそれぞれの磁場の印加方向を表す。

図 3.3 に単結晶 $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$ の低温の比熱の温度依存性を示す [42]。 $T_m \sim 6.8$ K ではキャント反強磁性転移によるシャープなピークが観測される。注目すべきは比熱から見積もった磁気的なエントロピーが $R \ln 2$ に収束する点である。これは基底状態が二重項の $J_{\text{eff}} = 1/2$ であることを意味する。しかし $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$ における四極子秩序の実験的検証はされておらず、その詳細はいまだに明らかになっていない。

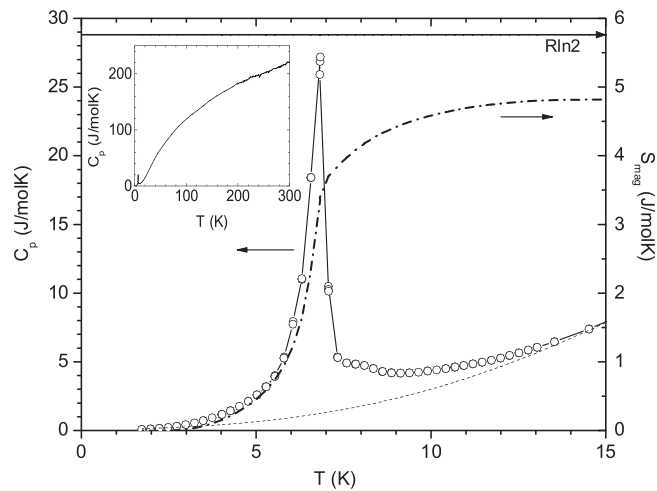


図 3.3: 単結晶 $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$ 比熱の温度依存性。インセットは室温から低温までの比熱が示されている [42]。

本研究対象の $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ は Re^{6+} イオン ($5d^1$ 電子をもつ) を含む立方晶構造 (空間群: $Fm\bar{3}m$) をもつ化合物である。はじめに多結晶の $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ の先行研究を見ていく (図 3.4) [46]。磁化率測定より $T_m \sim 18$ K で強磁性転移を示す (図 3.4(a))。その温度に対応して図 3.4(c) の比熱にはシャープな跳びがみられる。また 2 K における飽和磁化は $0.30\mu_B$ である。比熱の温度依存性には $T_q \sim 33$ K においてブロードなピークがみられる。比熱から見積もったエントロピーは $R \ln 4$ に収束し、四重に縮退した $J_{\text{eff}} = 3/2$ から期待される値であるため、 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ の高温の常時性状態では多極子秩序の形成が期待される [47]。

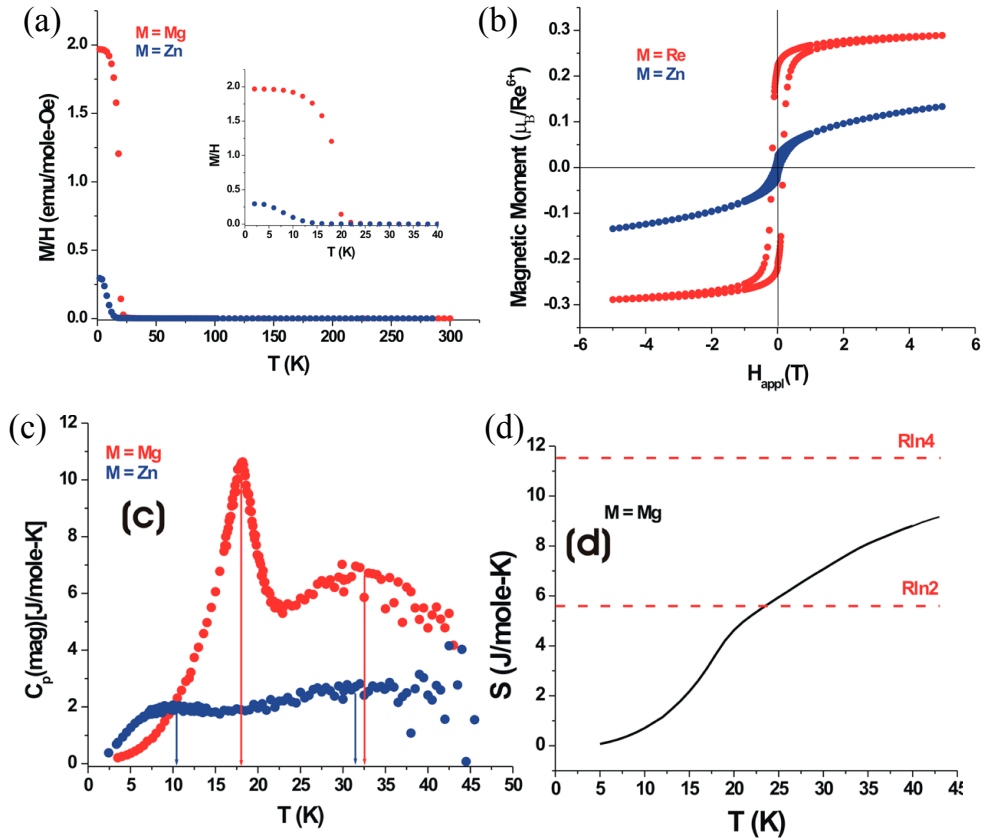


図 3.4: 多結晶 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ (赤) の (a) 磁化率の温度依存性 (磁場は 0.05 T)、(b) 磁化の磁場依存性 (温度は 2 K)、(c) 比熱の温度依存性、(d) エントロピーの温度依存性 [46]。

近年になって、 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ は純良な単結晶が育成され、より詳細な測定が行われている [36]。 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ は Mg と Re の距離が十分に離れているため、モット絶縁体となる。図 3.5(a) に示すように、実際に電気抵抗率の温度依存性は活性化エネルギーは $E_a \sim 0.17$ eV 程度の半導体的挙動を示す。磁化率測定では、多結晶と同じ $T_m \sim 18$ K で強磁性転移を示す (図 3.5(b))。つぎに、2 K における磁化の磁場依存性をみていく (3.5(c))。飽和磁化は [110] 方向が $0.307\mu_B$ 、[111] 方向が $0.265\mu_B$ 、[100] 方向が $0.254\mu_B$ の値をとる。この値は多結晶試料の飽和磁化と $0.30\mu_B$ 同程度であり、単結晶資料の結果とよく対応する。磁化率から見積もった有効磁気モーメントは [111]、[110]、[100] 方向に対してそれぞれ $-11.2\mu_B$ 、 $-15.2\mu_B$ 、 $-14.6\mu_B$ である。もし軌道角運動量が消失していれば、期待される Re の有効磁気モーメント $1.73\mu_B$ になる。しかし実験値は理論値を下回ることから、 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ では強いスピン軌道相互作用によって軌道角運動量がスピン角運動量と結合している。飽和磁化の軸方向の依存性をみると、最も容易な磁化方向が [110] となり、ついで [111]、[001] となる特異な磁気構造をしている。この磁化曲線の振る舞いを説明する磁気構造として、 $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$ と同様に、[110] 方向に対して対称に $\pm\phi$ 傾いているキャント反強磁性が提案されている (図 3.5(d))。

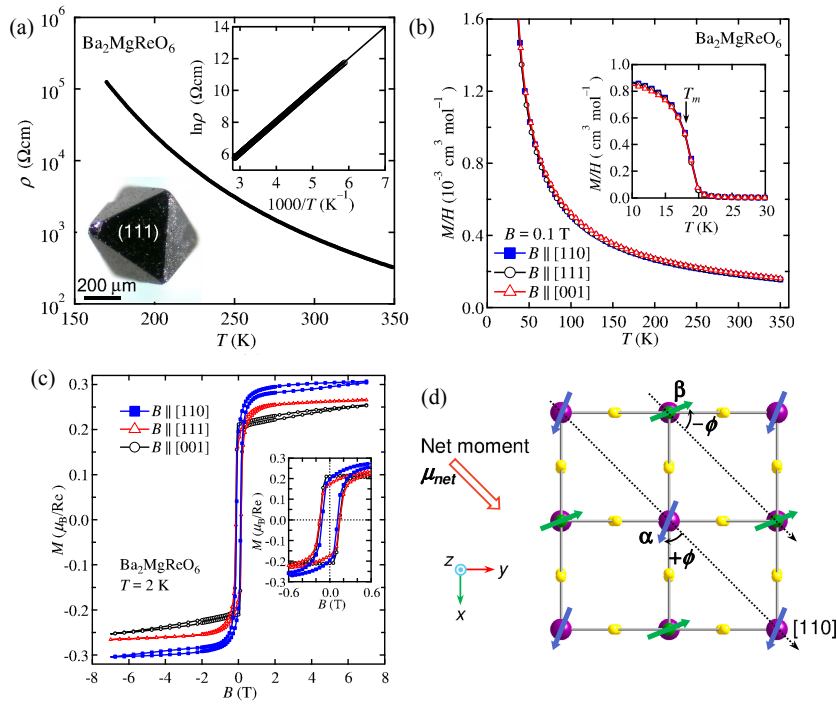


図 3.5: 単結晶 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ の (a) 電気抵抗率の温度依存性、(b) 磁化率の温度依存性 (磁場は 0.1 T)、(c) 磁化の磁場依存性 (温度は 2 K)。 (d) 面内の結晶構造。矢印は磁気モーメントの方向を示す [36]。

図 3.6 に比熱の温度依存性を示す。 $T_m \sim 18$ K では磁化率測定と対応して、強磁性転移によるシャープなピークをしめす。さらに $T_q \sim 33$ K では、多結晶試料で見られたような、ハンプ的な異常である。したがって、ブロードな異常は不純物に由来するものではなく、 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ の本質的な相転移に由来する。このときエントロピーは $R \ln 4$ に収束するため、基底状態は四重項の $J_{\text{eff}} = 3/2$ が期待される。 $J_{\text{eff}} = 3/2$ から $J_{\text{eff}} = 1/2$ への励起の可能性もあるが、両者のエネルギー差は 0.4 eV (~ 4500 K) であるため、低温における比熱への寄与は四重縮退した $J_{\text{eff}} = 3/2$ が支配的である [41, 48, 49]。また T_q と T_m で放出されるエントロピーはそれぞれ 6.85 J/mol K、2.72 J/mol K であり、これは $R \ln 2$ の 119 %、47 % に相当する。つまり全エントロピーの約半分が T_q でのブロードな異常、残りの約半分が T_m でのシャープなピークの形成に関わっている。これは常磁性状態の $J_{\text{eff}} = 3/2$ の四重項が、 T_q では四極子秩序によって 2 組のクラマースダブルットに分裂したことを意味する。

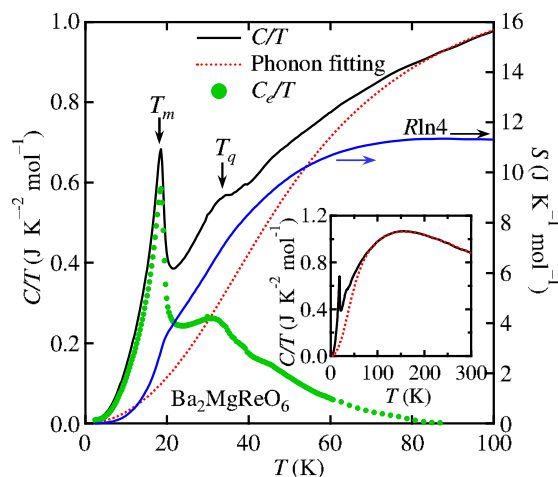


図 3.6: 単結晶 $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$ の比熱 (左軸) とエントロピー (右軸) の温度依存性。黒の実線が実験値、赤の点線が格子比熱の理論曲線、緑のマーカーが電子比熱である。青線は電子比熱から求められたエントロピーである [36]。

さらに最近では単結晶 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ の放射光 X 線実験が行われ、詳細な結晶構造の解析より T_q で極めて微小の構造の変化が観測されている [39]。図 3.7(a)(b) に示すように、 T_q 以下において、X 線回折のパターンは (0

0 24) のピークが分裂していることから、立方晶から正方晶への構造変化が生じていることが明らかとなっている。正方晶歪み ($(c-\sqrt{2})/2$ で定義) は T_q 以下で大きくなり、25 K で約 0.09 % 程度の小さな歪みであることがわかる。さらに結晶の対称性から、図 3.7(d) に示すように、 ReO_2 八面体の酸素サイトが頂点の O_1 と、面内の O_2 と O_3 のように変位し、八面体は c 軸方向にわずかに伸び、面内は正方形からひし形への歪みを持つことが明らかになっている。 T_q 以下における歪みは図 3.7(e) に示した ϵ_v と ϵ_u の 2 つのモードの結合によって記述される。 $J_{\text{eff}} = 3/2$ の状態に由来する双極子、四極子、八極子モーメントのうち、電荷の異方的分布である四極子モーメントだけが、電子-格子相互作用による線形結合で格子の歪みを誘起することが可能である。特に ϵ_v と ϵ_u の歪みに適合する四極子モーメントはそれぞれ $Q_{x^2-y^2}$ と $Q_{3z^2-r^2}$ である (図 3.7(e))。そして 2 つの歪みが 1 つの八面体で起きていることから、四極子モーメントが $Q_{x^2-y^2}$ と $Q_{3z^2-r^2}$ の線形結合であることを意味する。

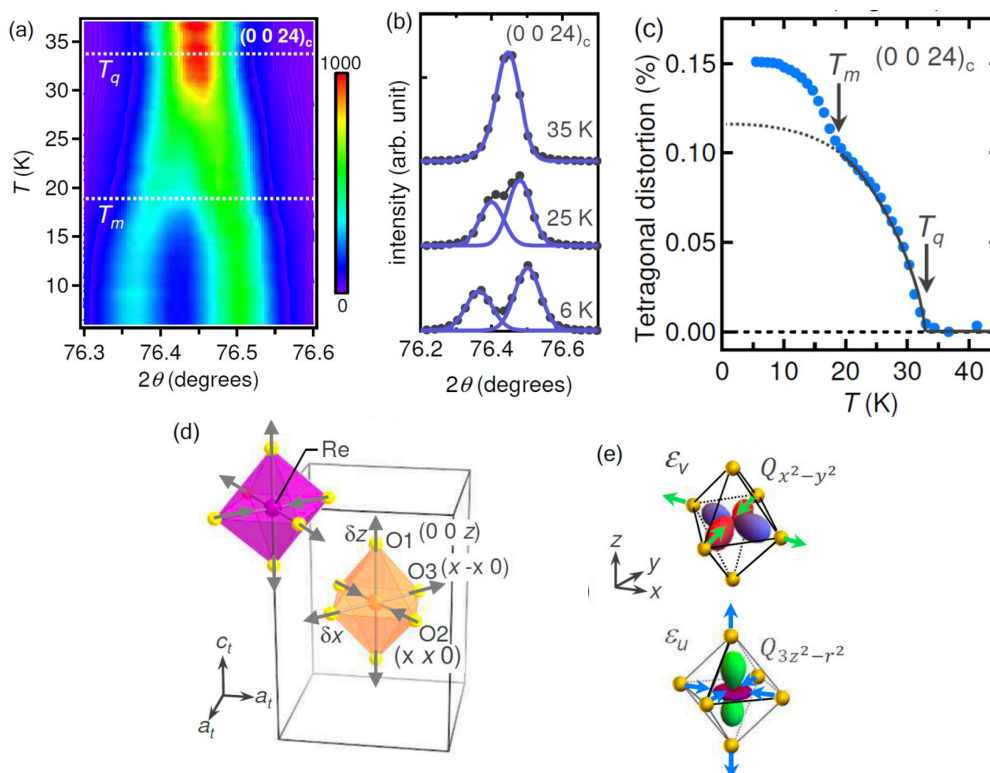


図 3.7: 単結晶 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ の放射光 X 線の結果 [39]。(a) (0 0 24) 反射の温度変化のカラープロット。(b) (0 0 24) 反射の温度依存性。(c) 正方晶歪みの温度依存性。(d) T_q 以下で観測される変形の模式図。 $z = 0$ (紫) と $z = 1/2$ (オレンジ) における ReO_6 八面体をしめす。低温の正方晶 $P4_2/nmm$ 構造には、 O_1 、 O_2 、 O_3 の 3 種類の酸素サイトが存在する。灰色の矢印は酸素原子の変位を示している。(e) $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ で観測された ϵ_v および ϵ_u 変位モードと結合する四極子モーメント $Q_{x^2-y^2}$ と $Q_{3z^2-r^2}$ の模式図。緑と青の矢印は、 ϵ_v および ϵ_u における原子変位を表す。

これらの実験から、 T_q 以下において形成される四極子秩序のパターンは、 $Q_{x^2-y^2}$ モーメントの反強的な配列と、 $Q_{3z^2-r^2}$ モーメントの強的な配列が共存している可能性が提案されている (図 3.8(a))。さらに低温の T_m ではキャント反強磁性が発生するが、この磁気構造は $Q_{x^2-y^2}$ の四極子モーメントによって誘起される (図 3.8(b))。

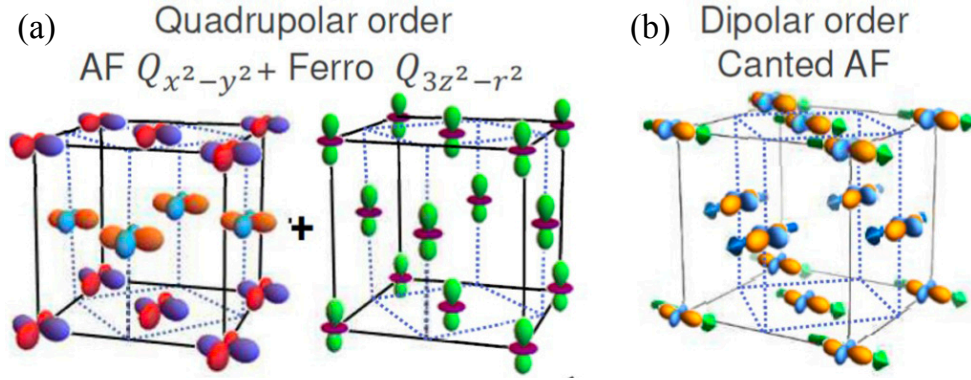


図 3.8: (a) 四極子秩序における四極子モーメントの形状。(b) キヤント反強磁性相における四極子モーメント [39]。

以上のことから、 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ では四極子秩序の形成と、その秩序に関連したキヤント反強磁性を示すことがわかった。四極子相互作用とキヤント反強磁性との関係は、 Ba_2BReO_6 の B サイトを Mg よりも大きなイオン $B = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Ca}$ に置換した格子定数の制御の実験より明らかにされてきた [50]。表 3.1 にその結果をまとめる。 B サイトを半径が大きなイオンに置換していくと、格子定数は大きくなる。活性化エネルギーはほとんどの物質でおおよそ同程度であり、表にあげた物質は比較的小さなエネルギーギャップをもつモット絶縁体である。また Cd と Ca の場合は構造相転移が観測され、 Cd が 170 K ともっとも大きな値を示している。これは B サイトのイオンが大きくなることで、イオンサイズの不一致により構造が不安定になったと考えられているが、 Cd が Ca よりも高い構造転移温度を示す理由は明らかではない。また T_q は格子定数が大きくなるにつれて減少し、 Ca では四極子転移は観測されない。一方で $\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Ca}$ の磁気転移は Zn よりも小さい。ここで注意する点は、 Zn と Cd はキヤント反強磁性への転移であるが、 Ca はコリニアな反強磁性転移を表すことである。

表 3.1: Ba_2BReO_6 ($B = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Ca}$) の比較。格子体積 a と格子定数は室温の値である。活性化エネルギーは電気抵抗率の温度依存性から見積もられている。 T_s は立方晶から正方晶へと構造変化する温度である。 T_q と T_m は四極子転移と磁気転移温度である。 θ_W はワイス温度を表す。 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ は 3 つのワイス温度が示されているが、これらは $[110]$ 、 $[\bar{1}10]$ 、 $[111]$ に磁場を印加した場合である。

Ba_2BReO_6 $B =$	Mg	Zn	Cd	Ca
B^{2+} のイオン半径 (\AA)	0.720	0.740	0.95	1.00
格子定数 a (\AA)	8.0802	8.1148	8.3253	8.371
格子体積 (\AA^3)	527	534	577	586
活性化エネルギー E_a (eV)	0.17	0.17	0.24	0.26
T_s (K)	NA	NA	170	120
T_q (K)	33	33	25	NA
T_m (K)	18	11	12	15.4
T_q 以上の θ_W	-14.6, -15.2, -11.2	-66	-15.3	-38.8
Reference	[36, 46]	[46]	[50]	[51]

これらの振る舞いは四極子相互作用 V と最近接の反強磁性相互作用 (J) と強磁性相互作用 (J') を用いた平均場近似より、図 3.9 の相図が提案されている [44]。この相図は $J'/J = 0.2$ で固定して、四極子相互作用 V を変化させたときの T_q と T_m の温度依存性である。この相図によると、四極子相互作用がないときの磁気転移は反強磁性であるが、 V が大きくなると四極子転移が出現し、磁気秩序はキヤント反強磁性になる。さらに V が大きくなると T_q は上昇し、 T_m は抑制される。ここで V は電気四極子の強さ Q と格子定数 a もちいて $V = 9\sqrt{2}Q^2/a^5$ と表される。これによると格子定数が a 小さくなると V は大きくなるので、 Ca から Mg まで置換していく結果と相図はよく対応している。

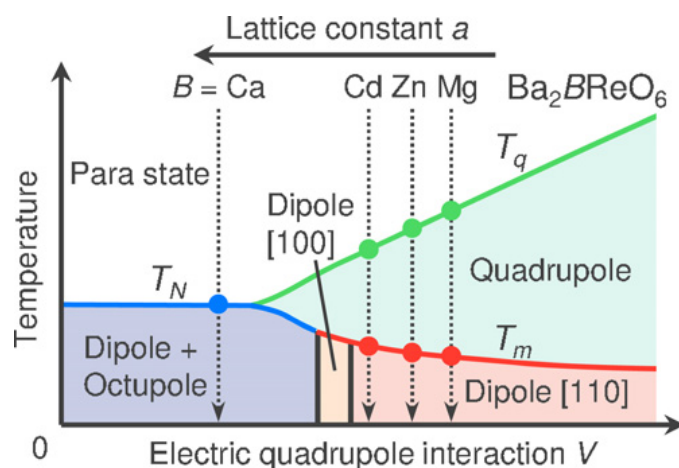


図 3.9: 横軸が四極子相互作用の大きさ、下の縦軸が温度の相図 [39]。緑の点は四極子転移温度 T_q 、赤の点は強磁性転移 T_m 、青の点は反強磁性転移 T_N 。

3.2 研究目的

$5d^1$ の電子配置をとる Ba_2MgReO_6 では、スピン軌道相互作用に起因した $J_{\text{eff}} = 3/2$ 状態をとることを反映して、低温で四極子秩序とキャント反強磁性秩序を示す。また、Mg サイト置換による格子定数の制御によって、四極子秩序の抑制とコリニアな反強磁性へと変化することが明らかになっている。高圧力印加は化学置換と同様に系の電子状態を制御する重要な手法であるが、これまでにその圧力効果を調べた報告はない。本研究では、 Ba_2MgReO_6 の単結晶試料を用いた電気抵抗率、交流比熱および磁化率測定を行うことにより圧力相図を得ること、さらに化学置換効果と合わせた包括的な相図から、磁気と多極子秩序の関係性を明らかにすることを目的とした。

3.3 実験結果と考察

まずはじめに、高圧実験に用いた試料の常圧における電気抵抗率の温度依存性を図 3.10(a) 示す。電気抵抗率は室温から低温にむかって単調に増加する半導体的振る舞いを示す。150 K 以下の極低温における電気抵抗値は $10^7 \Omega$ と非常に高く、一般的な電圧計の内部抵抗と同程度となるため、低温域の測定は行うことはできなかった。図 3.10(b) にはアレニウスプロットを示す。このとき活性化エネルギー E_a を式 1.14 から計算すると、 $E_a \sim 0.17$ eV となった。これらの結果は過去に報告された結果とよく一致する [36]。

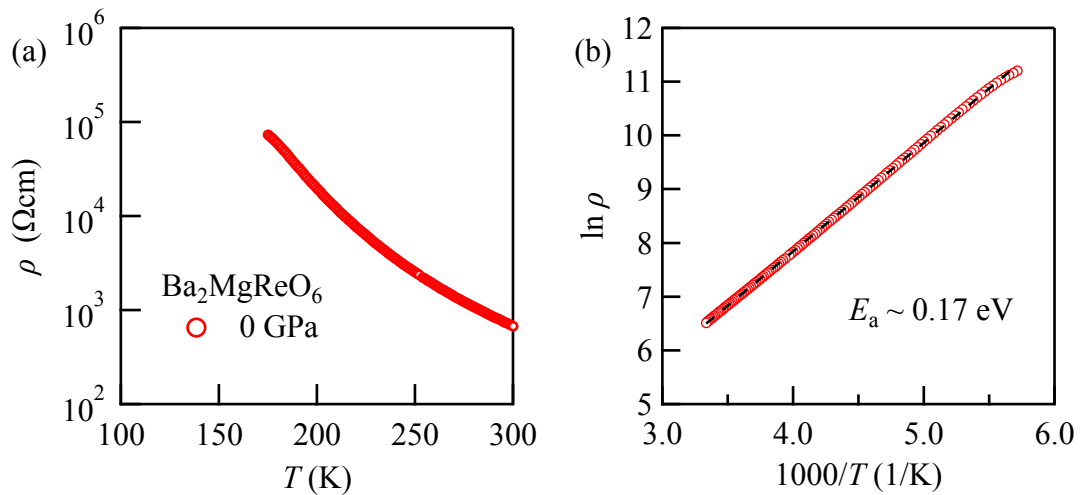


図 3.10: 常圧における単結晶 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ の (a) 電気抵抗率の温度依存性、(b) アレニウスプロット

図 3.11(a) に圧力下の電気抵抗率の温度依存性を示す。室温の電気抵抗率は加圧によって減少する一方で、低温域においてはその変化は小さい。このことは図 3.11(b) のように室温と 190 K の電気抵抗率の圧力依存性からもよく見てとれる。室温の電気抵抗率の指数関数的な減少はエネルギーギャップの減少によって実効的なキャリア密度が上昇したことを示唆する。

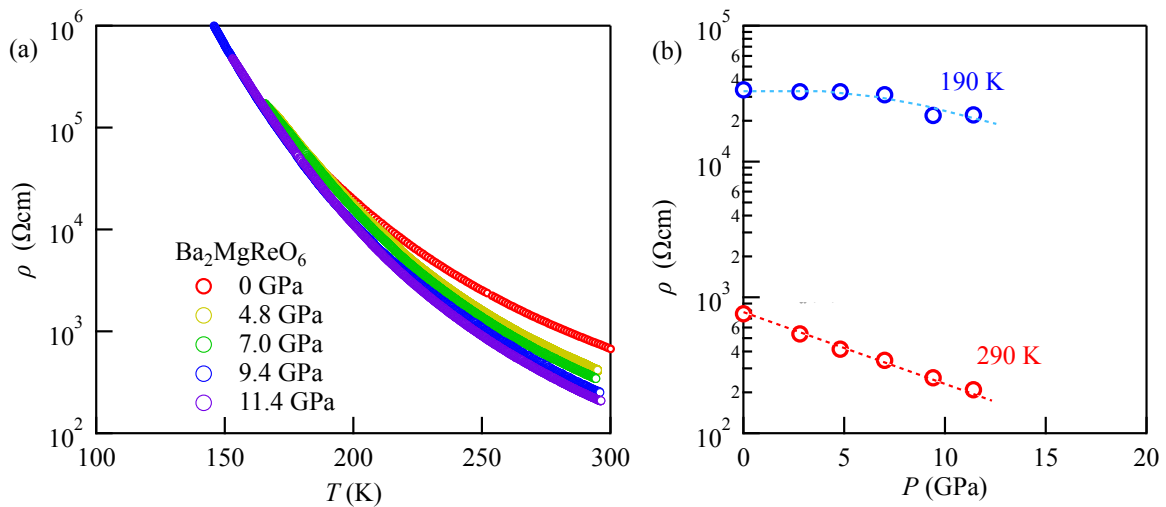


図 3.11: (a) 圧力下における電気抵抗率の温度依存性。(b) 290 K と 190 K の電気抵抗率の圧力依存性

図 3.12(a) に示すアレニウスプロットを見ると、直線的な振る舞いがわずかながら増大することから、低温域も含めて E_a を評価すると、その値は常圧よりも大きくなったと考えられる。この原因として電子間のクーロン斥力が強くなった可能性、圧力によって結晶がわずかに歪み波動関数に傾きが生じトランスファー積分が小さくなった可能性などが考えられる。この点をさらに議論するためにはホール効果測定を圧力下でおこなうことが有効であると考えられる。しかし本研究で用いた導電ペースト (徳力本店工業 8563 金ペースト) と試料の間にオーミックな接触を実現することが難しく、接触抵抗は非常に大きくなった。それにより大きなノイズが発生し、ホール電圧の小さなシグナルを検出することはできなかった。ここまで示した電気抵抗測定の結果からわかった重要な点は、 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ は高圧領域においてもモット絶縁体としての性質が維持されており、常圧と同様に $J_{\text{eff}}=3/2$ 状態としてその電子状態が議論できると期待されることである。

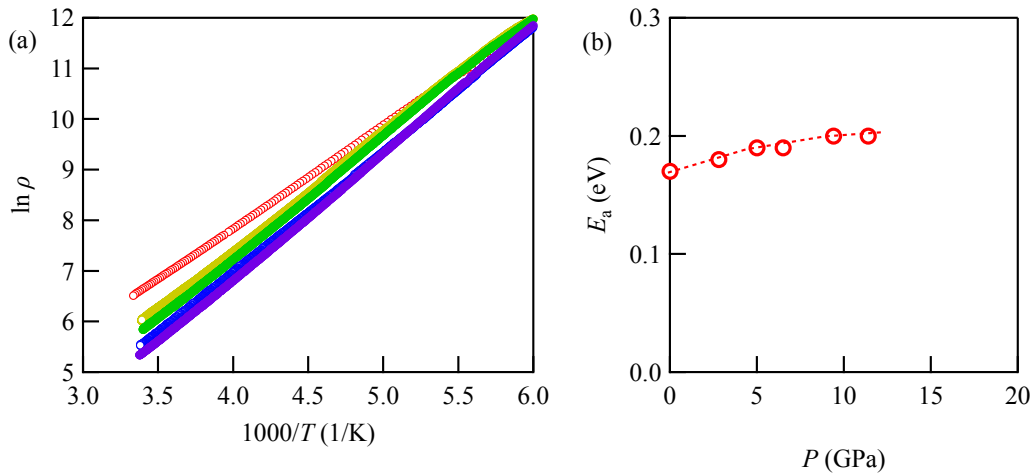


図 3.12: (a) 圧力下におけるアレニウスプロット。(b) 活性化エネルギーの圧力依存性。

次に低温域における四極子および磁気秩序の圧力効果についてみていく。圧力下の比熱の温度依存性を図 3.13 に示す。 T_m がキャント反強磁性転移、 T_q が四極子転移に対応する。常圧においては $T_m \sim 18\text{K}$ でシャープなピークと、 $T_q \sim 33\text{K}$ でブロードなピークが観測される。本研究で用いた比熱測定手法は交流法であり、先行研究で行われた単結晶の比熱測定は緩和法である [36]。交流法は比熱の絶対値を評価することは難しいが、その相対変化については十分な実験精度があることを確認できた。また四極子転移におけるピークがブロードになっているが、類似の異常は $\text{Ba}_2\text{CdReO}_6$ でも観測されている。 T_q に異常がシャープで出ない原因として、四極子相互作用の大きさ、原子配置などの理由が考えられるが、その理由は明らかではない。次に、 T_q の圧力依存性をみると、常圧から 1.2 GPa でわずかに上昇し、それ以上の圧力ではほとんど一定となる。5.4 GPa になると T_q の異常は弱くなりながら減少へと転じ、7.2 GPa では異常が観測されなかった。一方で磁気転移 T_m は加圧とともに 5.4 GPa まで増加し、7.2 GPa ではわずかに減少している。 T_m におけるシグナルは高压領域までシャープな変化を維持している。

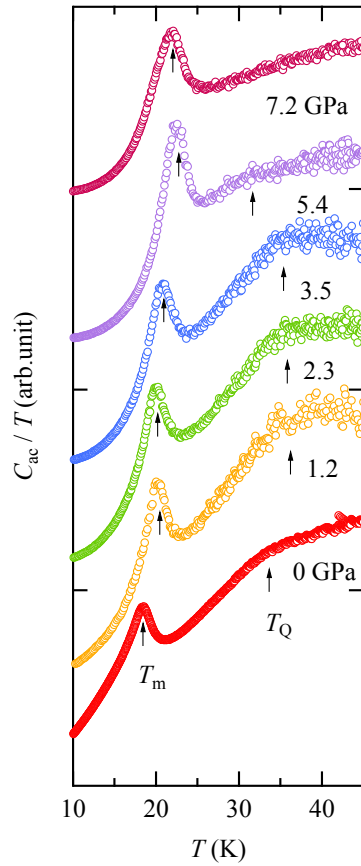


図 3.13: 圧力下における比熱の温度依存性。

図 3.14 に、本研究室の卒業生の大下氏と共同で行った交流磁化率の測定結果を示す。図 3.14(a) は交流磁化率の実部 χ'_{ac} と虚部 χ''_{ac} の温度依存性を示す。常圧をみると、比熱のシャープなピークが観測される T_m の温度に対応して、 χ'_{ac} と χ''_{ac} ともに明瞭なピークが観測される。圧力を印加すると T_m はやはり比熱測定結果とよく対応して、高温側にシフトする。 T_m におけるシグナルの大きさに注目すると、そのとびの大きさは 4.0 GPa 以上で急激に抑制され、それに伴って T_m は急激に上昇する。5.9 GPa においては χ''_{ac} のピーク構造は消失する。図 3.14(b) には T_m におけるシグナルの相対的な大きさ $\Delta\chi'_{ac}$ 求めた結果を示している。 $\Delta\chi'_{ac}$ は T_m での χ'_{ac} の値から、常磁性 30 K における値を差し引いて求めている。ここでは周波数や変調磁場の大きさはそれぞれの実験で同じであるため、相対的な変化の比較が可能となる。 $\Delta\chi'_{ac}$ は 1 GPa で極大をとると、それ以上の圧力で単調に抑制されることがわかる。 χ'_{ac} の抑制と 5.9 GPa で χ''_{ac} のピークが消失は、圧力下においては強磁性成分が小さくなることを表している。つまり加圧によって磁気モーメントの変位角が大きくなり、キャント反強磁性からコリニアな反強磁性へと磁気構造が変化したことを示唆する。

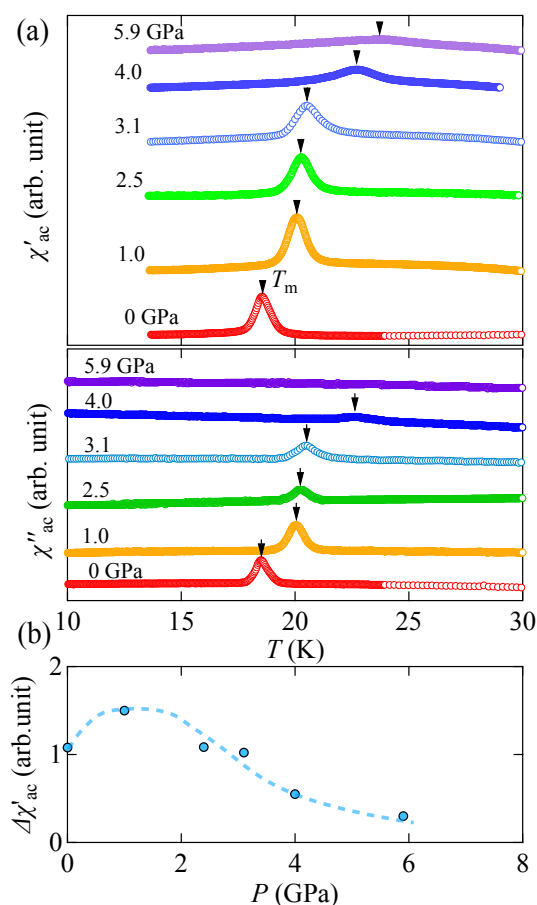


図 3.14: $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ の圧力下における交流磁化率の (a) 実部 χ'_{ac} (上図) と (b) 虚部 χ''_{ac} (下図) の温度依存性。 (c) 常磁性の 30 K のシグナルから T_m のピークのシグナルを差し引いて求めた交流磁化率のシグナルの相対的な大きさ $\Delta\chi'_{ac}$ の圧力依存性。

交流磁化率と比熱の測定から得られた四極子および磁気転移温度の圧力変化を圧力-温度相図として図 3.15 に示す。圧力を印加すると四極子転移温度 T_q はわずかに上昇するものの 5 GPa では急激に抑制されて、それ以上の圧力では T_q は観測されない。一方で T_m は圧力印加によって単調に上昇して、約 6 GPa で T_q と T_m が合流するように見える。興味深い点が、 T_q が消失した圧力近傍で、磁気構造がキャント反強磁性からコリニアな反強磁性に変化している点である。このことはキャント反強磁性が安定化するためには、四極子秩序相の存在が本質的に重要であることを示唆している。

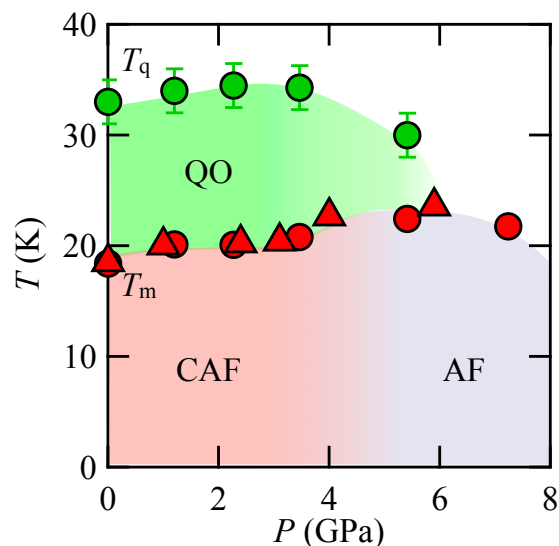


図 3.15: 単結晶 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ の圧力-温度相図。緑点が四極子転移温度 T_q 、赤が磁気転移温度 T_m を表している。

一般に、多極子秩序は系の乱れに敏感であるため、圧力の不均一性が実験結果に与える影響を考慮する必要がある。最近の $4f$ 電子系物質 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ における四極子秩序の圧力効果の研究によれば、測定に用いた圧力媒体によって四極子転移温度 T_q の圧力依存性が異なることが報告されている。[52]。具体的には良質な圧力環境を維持できる圧力媒体としてアルゴンを用いると T_q は単調に上昇し、グリセリンを用いると T_q が急激に消失する。後者は、非静水効果によって $\text{PrIr}_2\text{Al}_{20}$ の立方晶構造がわずかに歪むことで Γ_3 二重項が分裂した可能性が指摘されている。本研究では圧力媒体にグリセリンを使っているため、圧力の不均一性の影響が懸念されるが、上記の実験と比較して加圧される試料体積が数倍以上大きいことから、グリセリンを用いた場合でも非静水圧効果は相対的に小さく抑えられていると推察できる。実際に比熱の T_m の磁気転移と圧力マノメータの超伝導転移は、本研究で実験した範囲ではシャープであったので、非静水圧の効果は小さいと考えられる。また、四極子と磁気転移の圧力依存性には相関があり、系の本質的な圧力変化を反映していることを次に議論する。

$5d^1$ 電子をもつダブルペロブスカイト化合物の Ba_2BReO_6 ($B=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Ca}$) と本研究の結果を、ユニットセルの体積-温度相図として図 3.16(a) にまとめた。圧力と体積の関係は Birch-Murnaghan の式

$$P = \frac{3}{2}K_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \times \left\{ 1 - \left(3 - \frac{3}{4}K'_0 \right) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (3.1)$$

で求めた。ここで体積弾性率とその微分は、第一原理計算より求められた $K=158.3$ GPa と $K'=4.8$ を用いた [53]。Mg サイトを Zn または Cd で置換すると、 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ に対して格子体積が増加する。図 3.16(a) の相図において、 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ の高压実験から得られた T_q と T_m を外挿した領域に、 $\text{Ba}_2\text{ZnReO}_6$ 、 $\text{Ba}_2\text{CdReO}_6$ の T_q と T_m が存在しており、よい対応関係が得られた。一方でこれらの物質のなかで最も大きなユニットセル体積を持つ $\text{Ba}_2\text{CaReO}_6$ では、 T_m での磁気転移のみがある。そしてこの磁気構造はキャントではなくコリニアな反強磁性である。特に注意すべき点が、相図の両サイドがコリニアな反強磁性で閉じていることである。単純に四極子相互作用が格子体積の縮小で強まると仮定すると、 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ が圧力下で T_q が抑制されることや、コリニアな反強磁性が現れることは説明できない。

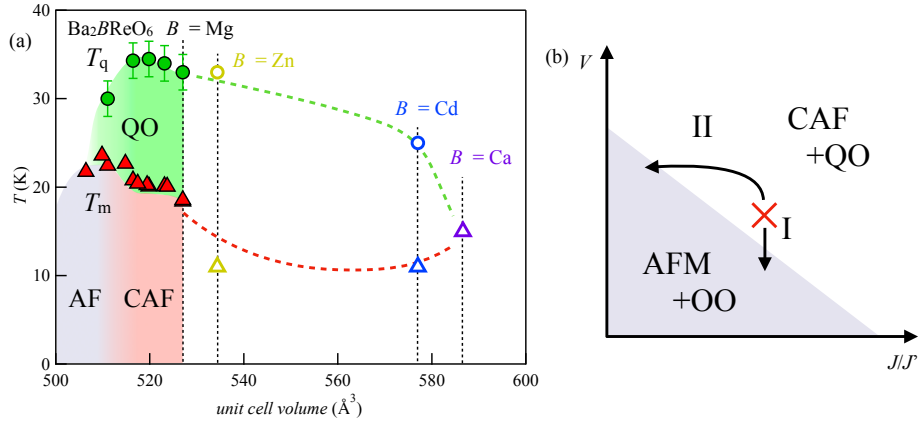


図 3.16: (a) Ba_2BReO_6 ($B=\text{Mg, Zn, Cd, Ca}$) の相図。横軸はそれぞれの化合物のユニットセルの体積。それぞれの物質の T_q と T_m は表 3.1 の参考文献を参照した。 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ の圧力下の体積は Brich-Murnaghan の式より求めた。(b) 平均場近似より求められた相図。相図中の赤十字は、常圧での $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ の位置を示している。矢印付きの線は、B サイト置換 (I の線) と圧力 (II の線) した場合の相図上の動きを表している。CAF、AF、QO、OO はそれぞれキャント反強磁性、コリニアな反強磁性、四極子秩序、八極子秩序をあらわす。

序論で説明したように、元素置換した系での T_q や T_m の変化は四極子相互作用 V と最近接の反強磁性相互作用 J と強磁性相互作用 J' を用いた平均場近似より理解されている。 V は電気四極子の大きさ Q と格子定数 a を用いて $V = 9\sqrt{2}Q^2/a^5$ と表される。体積が大きくなると $\text{Re}5d$ と $\text{O}2p$ の混成が弱くなって Q が小さくなるため、Mg から Ca に置換していくと V も小さくなる。表 3.1 に示す等に、これらの物質ではいずれもワイス温度が負の小さな値を取ることから、図 3.16 に示す相図上では軌道 I のように J'/J が 0.2 と小さい値で固定されると仮定し、元素置換で V が小さくなった解釈される。また平均場近似の計算より、四極子転移温度 T_q は次の式で表される。

$$T_q = \frac{43V + 18J' - 3J}{18} \quad (3.2)$$

元素置換による T_q の抑制は、 $J'/J = 0.2$ と固定した時に、格子の膨張で V が減少したとして説明が可能である。以上をもとに本研究の圧力効果を見ると、ユニットセル体積の縮小とともに、低圧領域で T_q が上昇することは J'/J を一定として説明できるが、さらなるユニットセル体積の減少により、 T_q が減少することは説明できない。そこで、 J'/J が圧力によって減少し、図 3.16(b) の軌道 II をたどった可能性があるかと仮定して議論を進める。式 3.2 によると、 T_q が減少するためには J' が減少するか、 J が増大するか、つまり J/J' が減少する可能性が考えられる。実際に $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ は圧力下でコリニアな反強磁性を示すので、軌道 II をたどった可能性がある。またこの解釈は Ba よりもイオン半径が小さい Sr で置換された $\text{Sr}_2\text{MgReO}_6$ が大きな負のワイス温度 $\theta_W = -134\text{K}$ と、約 55 K で反強磁性秩序を示すこととよく合致する。

これらの結果より $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ はキャント反強磁性とコリニアな反強磁性との境界付近に位置しており、圧力印加によって四極子相互作用だけでなく反強磁性相互作用、強磁性相互作用も変化し、コリニアな反強磁性に変化したことを強く示唆する。さらに特に興味深い点として、コリニアな反強磁性相では八極子の可能性が指摘されていることである。この点をさらに明らかにするためには、圧力下における比熱の精密測定や、結晶構造の解析などのミクロな電子状態を解明する実験が必要となる。

3.4 本章のまとめ

本研究では圧力下の電気抵抗率、交流磁化率、交流比熱測定をダブルペロブスカイト構造をもつ $5d$ 電子系物質 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ に対して行った。 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ は強いスピン軌道相互作用により形成される $J_{\text{eff}}=3/2$ の基底状態に由来して、四極子秩序とそれによって安定化されるキャント反強磁性を示す。本研究によって、 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ は圧力下においてもモットギャップを維持すること、圧力下では T_q は抑制され、そして磁気構造がキャント反強磁性からコリニアな強磁性へと変化することを見出した。また関連化合物を含めた、ユニットセル体積-温度相図と平均場近似に基づいた理論モデルとの比較により、 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ が系を特徴づける四極子秩序が消失する相境界近傍に位置することを明らかにした。今後は、他の関連化合物の圧力効果にも取り組むことで、 $5d$ 電子系に

おける軌道自由度と磁気自由度の相関が明らかとなれば重い電子系やモット絶縁体における軌道自由度と磁性の
関係の理解もさらに進むことが期待される。

第4章 LaOPbBiS₃における局在・非局在の高圧力制御と圧力誘起超伝導

BiS₂系超伝導体は伝導層のBiS₂層とブロック相が交互に積層した構造をとる化合物である。この結晶構造はCuO₂伝導層とブロック層が積層した銅酸化物超伝導体の構造と類似していることから、BiS₂系超伝導体は層状化構造を有する新たな超伝導の研究の舞台として近年活発に研究されている。本章では、はじめにこれまでに育成されたBiS₂系超伝導体を外観する。その後、これまでに明らかとなっている元素置換と物理圧力による効果を説明する。次に、本研究の対象物質であるLaOPbBiS₃の圧力下における電気抵抗率・ホール効果測定の結果を報告する。そして得られた圧力-温度相図をもとに、圧力誘起超伝導の起源を議論する。

4.1 研究背景

2層型のBiS₂系超伝導体

BiS₂系超伝導体は積層構造の自由度を活かして、これまでに多くの物質が育成されてきた [54–57]。代表的なBiS₂系超伝導体のREOBiS₂(REは希土類元素)は、ブロック層の間に伝導層のBiS₂層が2枚挿入した構造をとる(図4.1(a))[58, 59]。これは2層型と呼ばれるBiS₂系超伝導体である。これまでにREサイトをさまざまな希土類元素に置換した物質が育成された [54]。それぞれの物質において超伝導が出現する条件には共通性が見出されている。はじめに代表的な物質のLaO_{1-x}F_xBiS₂を例にみていく。母物質のLaOBiS₂のバンド分散を図4.1に示す [60]。LaOBiS₂は価電子帯がS3p軌道からなり、伝導帯がBi6p軌道から構成される、約1 eV程度のギャップを持つバンド半導体である。ここからO²⁻をF⁻に置換すると、電子がドーピングされ系が金属化すると予想される(図4.1)。

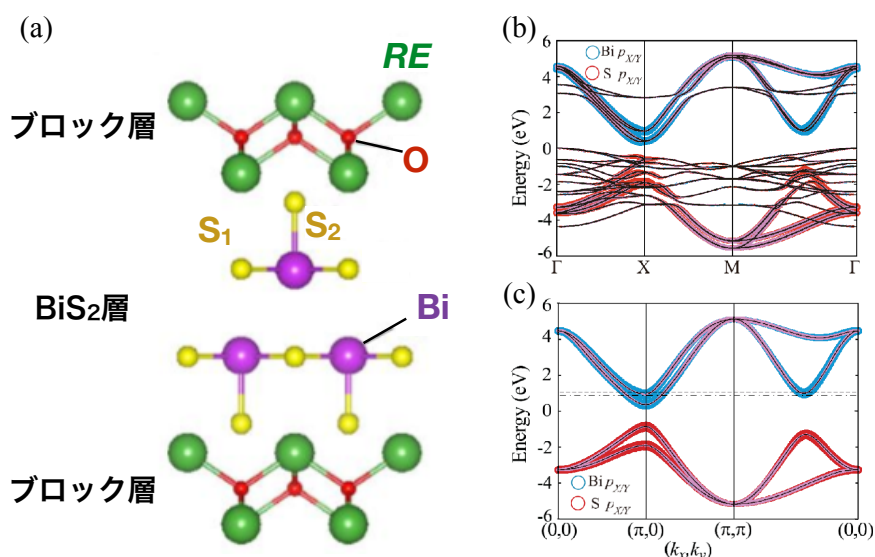


図 4.1: (a)REOBiS₂ の結晶構造 [61]。 (b)(c)LaOBiS₂ と LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ のバンド分散 [60]。

実際に育成された多結晶試料では、母物質は半導体的な電気伝導性を示し、Fドーピングにより金属的な振る舞いへと変化する [58, 62](図4.2)。そして $T_{SC} \sim 2.5$ K で超伝導転移を示す。しかし、磁化率の測定からは、シーリング体積率が 15 % と非常に低く、部分的な超伝導にしかならない。単にキャリアドーピングだけではバル

クの超伝導にはならない点が BiS_2 系超伝導体の特徴であり、バルクの超伝導を誘起するためにはさらなる条件の最適化が必要となる。これまでの物理圧力と化学圧力の研究より、 BiS_2 系超伝導体では面内のわずかな歪み・乱れの制御が重要であることが提案されている。

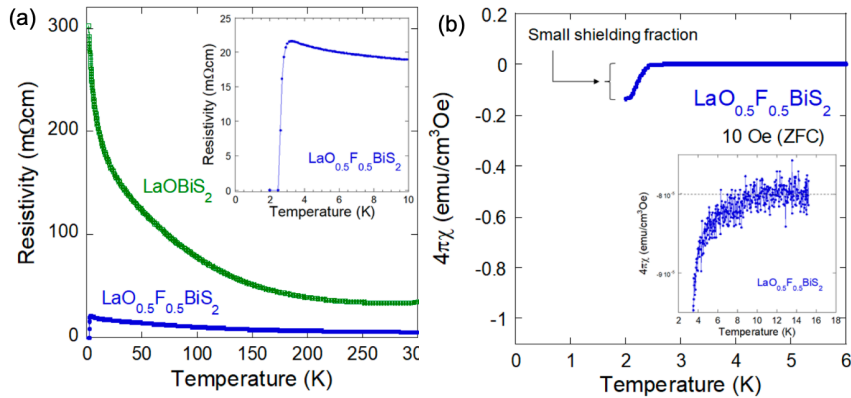


図 4.2: (a) LaOBiS_2 と $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の電気抵抗率の温度依存性。 (b) $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の磁化率の温度依存性 [58, 62]。

まず物理圧力効果からみていく。図 4.3 に常圧 (AP) と高圧下 (HP) で合成された試料 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の電気抵抗率と磁化率の温度依存性を示す [63]。まず超伝導転移温度 T_{SC} に着目すると、HP 試料の T_{SC} は 8.2 K と AP 試料のものより高くなっている。さらに 100 % に近いシールドング体積分率を示すことから、HP 試料の超伝導はバルクである。F ドープ量が異なる場合と比べてみても、高圧合成した場合の方がより高い T_{SC} を示すことから、 BiS_2 系超伝導体においてはバルク超伝導の出現の鍵として圧力が重要となる (図 4.3)。そして常圧合成と高圧合成した試料の T_{SC} やバルク性の相違は、結晶のわずかな歪みに起因すると考えられている。

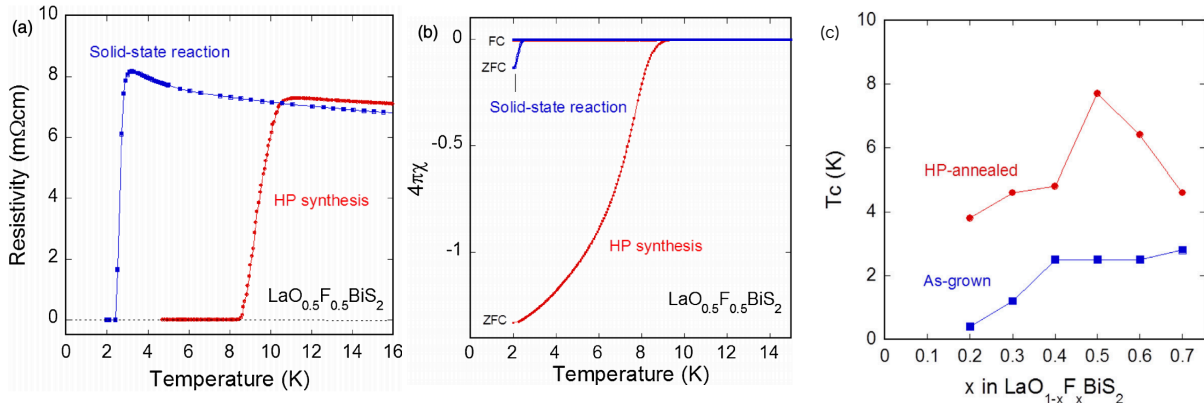


図 4.3: (a)(b) それぞれ $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の電気抵抗率と磁化率の温度依存性。 (c) T_{SC} のフッ素ドーピング依存性。青い線は常圧合成試料の、赤い線は高圧合成試料のデータを表す [63]。

常圧下と高圧下で合成された $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ はともに正方晶形 (空間群: $P4/nmm$) である。しかし図 4.4 に示すように、HP 試料では (003) と (200) もピークが非対称にブロード化しており、結晶にわずかな歪みがあることが示唆される [63]。この結果は最近行われた中性子回折と原子対相関関数解析からも支持されており、 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ は長距離的には正方晶形であるものの、局所的には S 原子が大きく変異し正方晶形の対称性が破れていることが見出されている [64]。そしてこの局所歪みは HP 試料の方がより顕著であるため、 T_{SC} の出現にはこの要素が重要であると考えられている。また局所歪みの存在は、結晶構造に不安定性があることを示唆するが、母物質の LaOBiS_2 は多結晶と単結晶で構造が異なる [65, 66]。前者は正方晶形 (空間群: $P4/nmm$) であるのに対して、後者はわずかに歪んだ単斜晶系 (空間群: $P2_1/m$) である。

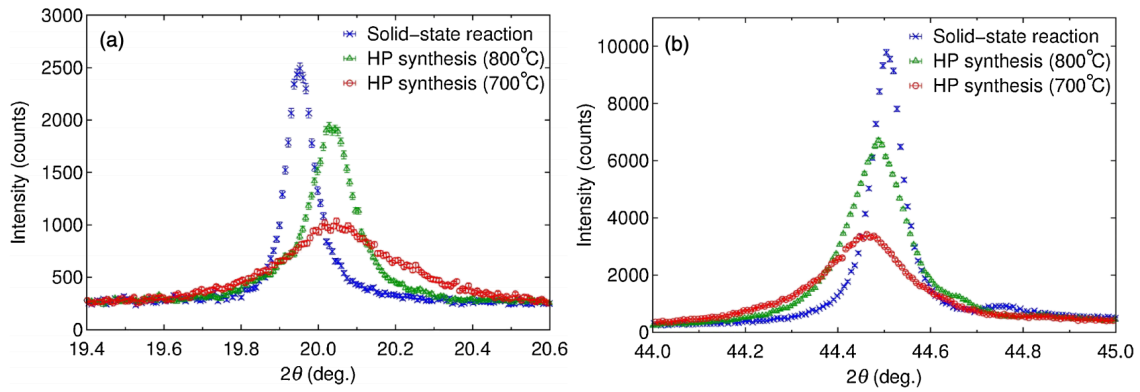


図 4.4: (a)(b) それぞれ (003) と (200) 付近の X 線回折の結果。青は常圧合成、緑と赤は高圧合成試料の結果である [63]。

T_{SC} における結晶構造の重要性は $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の常圧合成試料の圧力実験からも支持されている [67]。図 4.5 には $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ (常圧合成) の電気抵抗率の (a) 温度依存性と (b) 圧力依存性、そして (c) 低圧相と (d) 高圧相の結晶構造を示す。電気抵抗率は圧力印加とともに抑制され、 T_{SC} は $P_c \sim 0.8$ GPa 近傍で 2.5 K から、高圧試料と同程度の 10.5 K まで急激に上昇している。X 線回折実験より、 P_c では正方晶形 (低圧相) から単斜晶系 (高圧相) へと構造転移することがわかっている。この構造相転移では基本的な層状構造は維持しつつも、面内の S が大きく変位することで、2 種類の Bi-S 間の結合長に違いが生じ、ジグザグ鎖のような構造となること、BiS 面のスライディングにより、面間の Bi-Bi 結合長も変化することが明らかにされ、この構造が T_{SC} に重要であることが提案されている。また Bi の電子配置は $[\text{Xe}]$ 、 $4f^{14}$ 、 $5d^{10}$ 、 $6s^2$ 、 $6p^3$ であるため、面内に 4 配位している構造は不安定である可能性がある。

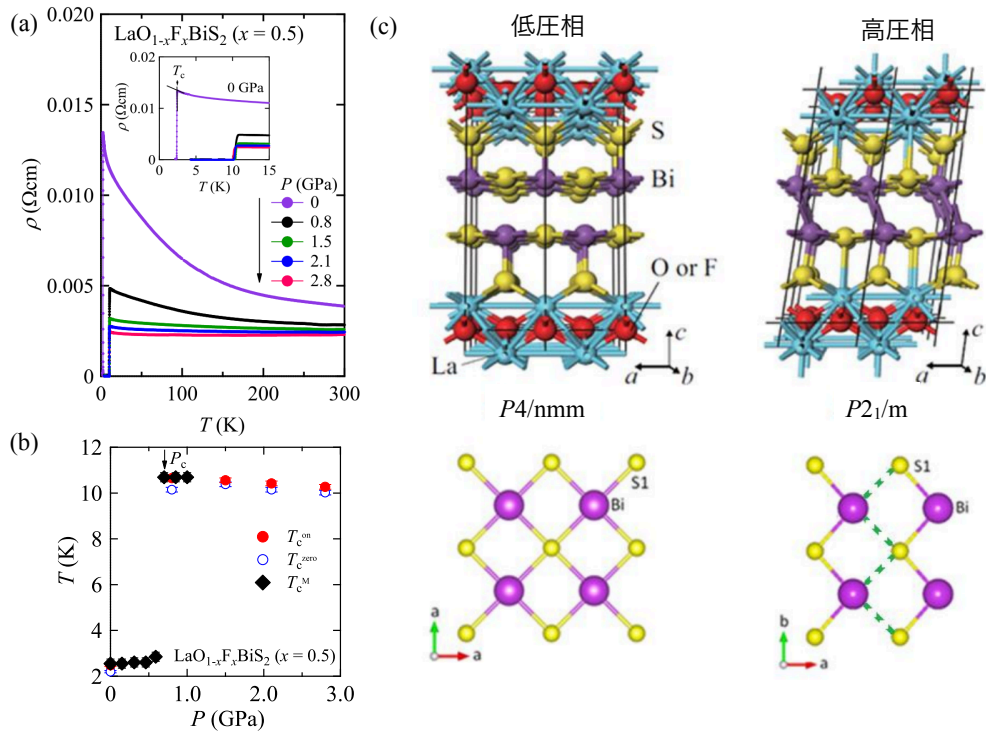


図 4.5: (a) 各圧力における、常圧合成された $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の電気抵抗率の温度依存性。(b) T_{SC} の圧力依存性。(c) 左は低圧相における、正方晶形の結晶構造。右は高圧相における、単斜晶系の結晶構造 [67]。

高圧合成された $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の圧力依存性を図 4.6(a) に示す [68, 69]。HP 試料の T_{SC} はすでに誘起されているが、圧力を加えると 10.5 K 程度まで上昇する。そして 1 GPa 以上では AP 試料と HP 試料の T_{SC} がよく一致している。このことは HP 試料で見られる局所構造ひずみは、高圧下の AP 試料と構造と同種のものであると推察される。また La で見られる T_{SC} の圧力による誘起は、他の希土類元素でも見られる (図 4.6(b))。その圧力

は La、Ce、Pr、Nd とイオン半径の降順で大きくなり、 T_{SC} の上昇温度はその順番で小さくなる。これはイオン半径が小さいほど、 REO 面と BiS_2 面の面内サイズのミスマッチが解消され、局所的な歪みが弱まると解釈されている。

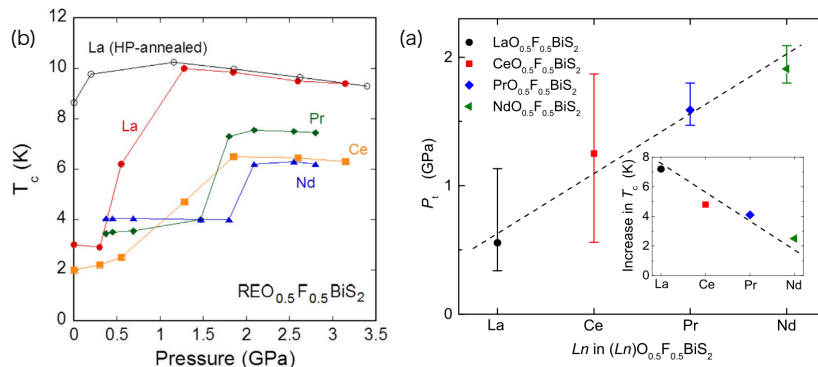


図 4.6: (a) $REBiS_2$ ($RE = La, Ce, Pr, Nd$) の T_{SC} の圧力依存性。(b) T_{SC} が急激に変化する原子の依存性 [68]。

格子体積を変える方法として、物理圧力のほかに元素置換による方法がある。 $REBiS_2$ 系では、2つのアプローチがこれまでなされてきた。1つは RE サイトをイオン半径の異なる RE^{3+} イオンに変える方法である (図 4.7(a)) [70–73]。図 4.7(c) に、 RE サイトを La から Sm まで変化させた時の相図を示す [62]。試料は O サイトの一部が F に置換された常圧合成されたものである。相図によると、 $RE = La$ では不完全な超伝導相が、 $RE = La_{0.5}Ce_{0.5}$ では抑制され、 $RE = Ce_{0.6}Nd_{0.4}$ ではバルクの超伝導が出現する。それ以降は系統的に T_{SC} は上昇するものの、 $RE = Nd_{0.2}Sm_{0.8}$ で超伝導は消失する。元素置換のもう 1つの方法は BiS_2 面内の S サイト ($Ch1$ サイト) を Se に置換する方法である (図 4.7(b)) [74, 75]。この系においては、Se イオンが面内の面内の $Ch1$ サイトと選択的に置換する。図 4.7(d)(f) に示すように、 $LaO_{0.5}F_{0.5}BiS_{2-x}Se_x$ では、Se 置換によって、半導体的な挙動が抑制されて、バルクの超伝導相が誘起される。

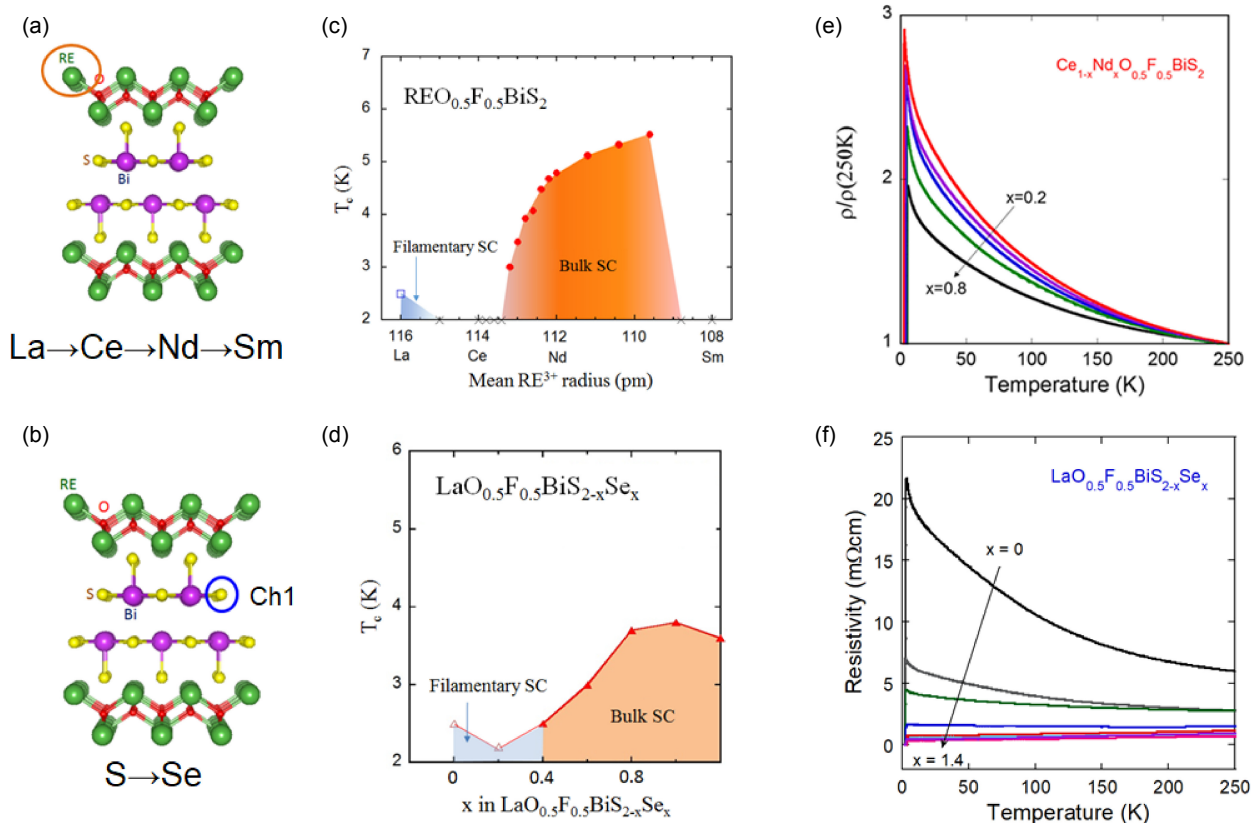


図 4.7: (a) RE サイトの元素置換のイメージ図。(b) BiS_2 面内の $Ch1$ サイトの Se 置換のイメージ図。(c)(d) $REO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$ と $LaO_{0.5}F_{0.5}BiS_{2-x}Se_x$ の相図。(e)(f) $Ce_{1-x}Nd_xO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$ と $LaO_{0.5}F_{0.5}BiS_{2-x}Se_x$ の電気抵抗率 [62]。

上述の元素置換は O^{2-} の F^- 置換と違い、それぞれの原子の価電子数は同じであるため、理想的にはキャリアドーピングは行われない。ここでこの超伝導の関係を説明する上で導入されたのが面内化学圧力効果という概念である [62, 74]。RE サイトをイオン半径の小さいイオンに置換していくと、ブロック層体積が減少し、 a 軸方向、つまり面内の格子定数が収縮する (図 4.8(a)(b))。これは単純に物理圧力と同じで、元素置換が格子収縮をもたらしているの、面内に化学的な圧力が印加されている描像と直感的に一致する。一方で $LaO_{0.5}F_{0.5}BiS_{2-x}Se_x$ では Se^{2-} のイオン半径は S^{2-} のものより大きいため、格子は膨張している (図 4.8(a)(b))。一見すると、Se 置換は高压の印加とは逆の状況をになっているように思える。ここで面内化学圧力を定義する。面内化学圧力は Bi と Ch1 イオン (S と Se イオン) の半径から期待される面内の格子定数と、実験から求められた値の比である。つまり

$$\text{面内化学圧力} = \frac{\text{Bi-Ch1 距離}}{\text{Bi イオン半径} + \text{Ch1 イオン半径}} \quad (4.1)$$

である。この定義をすると、Se 置換の場合は、S と Se のイオン半径差から単純に予想される格子の変化よりも、 a 軸の伸長は小さい値にとどまる。すなわち、Se 置換により面内格子は膨張するものの、予想される値を下回るため、Bi-Ch₁ 面内の充填密度は上昇し、結果として面内化学圧力が上昇することを意味する。これらの関係が図 4.8(d) に示されており、RE サイトの置換でも S サイトの Se 置換でもともに、 x の値が大きくなると面内化学圧力が上昇している。興味深い点が、このように定義した面内化学圧力が 1.01 を超えた領域でバルクの超伝導が誘起されていることである。

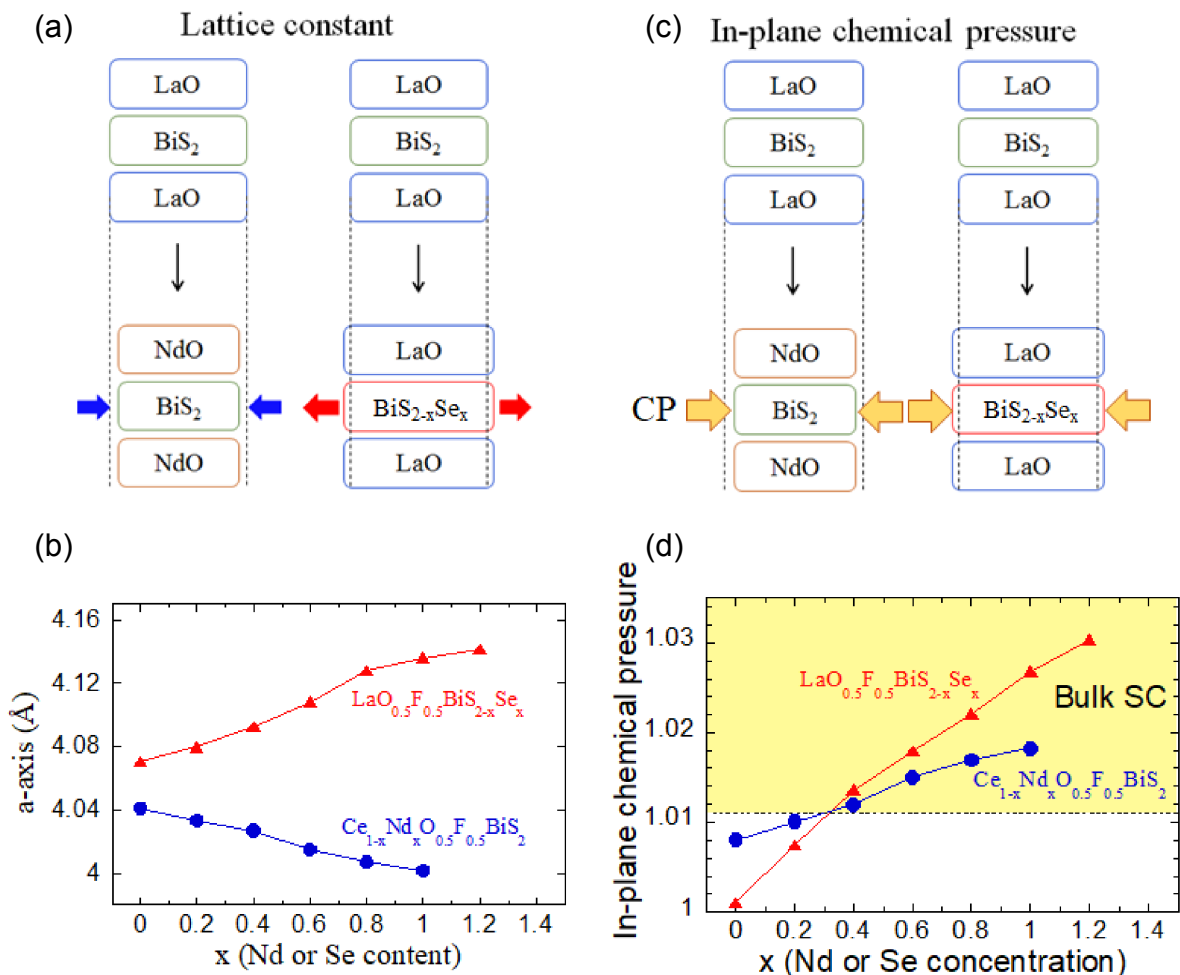


図 4.8: (a) 左は $REO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$ の RE サイトを元素置換した時に生じる格子の収縮で、右は $LaO_{0.5}F_{0.5}Bi_{2-x}Se_x$ の S サイトの Se 置換による格子の膨張のイメージ図である。(b) $REO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$ (青) と $LaO_{0.5}F_{0.5}Bi_{2-x}Se_x$ (赤) の a 軸の格子定数。(c) 面内化学圧力のイメージ図。(d) $REO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$ (青) と $LaO_{0.5}F_{0.5}Bi_{2-x}Se_x$ (赤) の面内化学圧力係数と置換量の関係 [62]。

S の Se サイトへの置換では化学圧力効果に加えて面内の格子歪みがさらに詳細に調べられている [76]。面内

の原子変位パラメータを U_{11} とすると、 U_{11} と $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_{2-x}\text{Se}_x$ の x の両者の間には図 4.9 の関係がある。S を Se に置換していくと、面内の Ch1 サイトの U_{11} が小さくなっている。これが意味することは Se 置換による面内化学圧力係数の増加によって面内の歪みが抑制されていることである。一方で面内格子が最適化された $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ の U_{11} のフッ素依存性を見ると、F 置換によって U_{11} は変化しない、つまりキャリアドーピングは面内の乱れとは無関係である (図 4.9(b))。これを念頭に図 4.9(c) の $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ の T_{SC} の x 依存性を見ると、小さなキャリアドーピングで金属的な電気伝導とバルク超伝導が出現していることがわかる。このことより、 BiS_2 系超伝導体で高い T_{SC} を得るためには、キャリアドーピングだけでなく、結晶構造の最適化が必要であることが指摘されている。

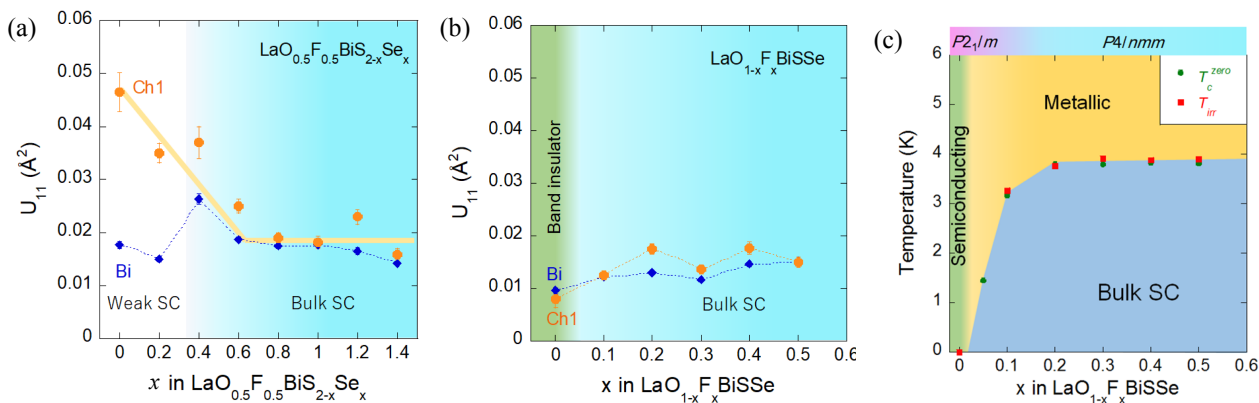


図 4.9: (a) $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_{2-x}\text{Se}_x$ の U_{11} の Se 依存性。 (b)(c) $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ の U_{11} と T_{SC} の F 依存性 [76]。

以上のように、 BiS_2 系超伝導体におけるバルク超伝導の発現には、キャリアドーピングに加えて、物理圧力や化学圧力による局所構造の最適化が重要であることが明らかとなっている。物理圧力を用いた場合は、結晶の歪みが誘起され、それが T_{SC} の上昇に重要であった。一方で化学圧力を用いた場合は、歪みの抑制によってバルク由来の T_{SC} が誘起される。

4層型 BiS_2 系超伝導体

LaOPbBiS_3 と $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{AgS}_6$ は4層型の BiS_2 系超伝導体とよばれる。これらの物質の結晶構造は LaOBiS_2 の間に岩塩型の PbS_2 層または AgS_2 がそれぞれ挿入された構造をもつ図 4.10(a)[61, 77]。結晶構造はともに正方晶形 (空間群: $P4/nmm$) である [37, 61, 77]。バンド計算により LaOPbBiS_3 の伝導帯は BiS_2 の $\text{Bi}6p$ 軌道、価電子帯は PbS 層の $\text{S}3p$ 軌道から構成される [37]。 $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{AgS}_6$ のバンド計算のは報告されていないものの、類似した構造をもつことから、伝導帯と価電子帯を構成する原子は同じであると考えられる。また LaOPbBiS_3 に対して行われた放射光 X 線散乱と中性子散乱の実験では、 PbS_2 層の Pb 原子が BiS_2 層の Bi 原子と選択的に置換されていることがわかっている [37]。この選択的置換は $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{AgS}_6$ でも AgS_2 層の Ag 原子と BiS_2 層の Bi 原子の間で生じていることが放射光 X 線実験より確かめられている [61]。

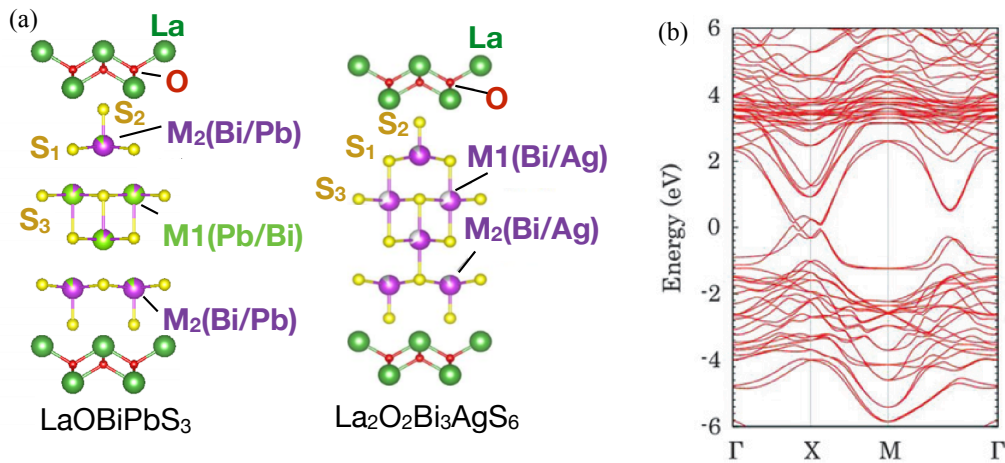


図 4.10: (a)LaOPbBiS₃ と La₂O₂Bi₃AgS₆ の結晶構造。(b)LaOPbBiS₃ のバンド分散 [37, 61]。

はじめに LaOPbBiS₃ をみていく。実際に育成された化合物は図 4.11 に示すように半導体的な振る舞いを示す [77]。アレニウスプロットから求められたエネルギーギャップは 0.01 eV 程度のナローギャップである。またホール効果測定では、半導体的な振る舞いを反映してホール係数も指数関数的に変化する。このときホール係数の符号は室温から低温まで負である。ホール係数から見積もられるキャリア密度は室温が $\sim 10^{21} \text{cm}^{-3}$ で、低温が 10^{17}cm^{-3} になっている。

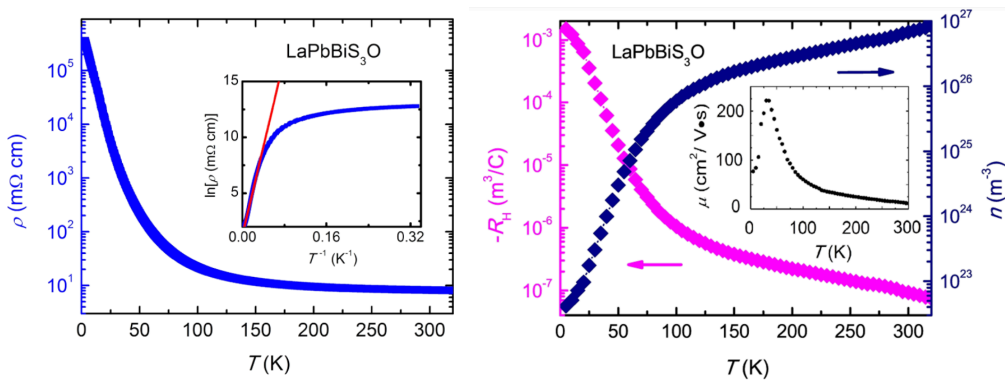


図 4.11: LaOPbBiS₃ の (a) 電気抵抗率、(b) ホール係数とキャリア密度の温度依存性 [77]。

これまでに LaOPbBiS₃ において超伝導出現を目指した物質開発が行われてきた。その 1 つが O サイトを F 置換するキャリアドープによるアプローチで、もう 1 つは S サイトを等電荷元素の Se に置換して化学圧力を印加する方法である [78, 79]。図 4.12 に LaO_{1-x}F_xBiS₂ の結果を示す [79]。半導体的な母物質の電気伝導性は、F 置換によって金属的なものへと変化する (図 4.12)。しかし、低温において超伝導は出現しない。また弱い半導体的振る舞いを示す LaO_{0.6}F_{0.4}BiS₂ のホール係数に着目すると (図 4.12(b))、符号は母物質と同じで、測定された温度の範囲内で負のままである。図 4.12(c) には 380 K におけるホール係数とキャリア密度が示されている。F 置換により半導体的振る舞いが抑制されるにもかかわらず、ホール係数の結果からはキャリア密度の減少がみられる。この原因としては F 置換によって面内に乱れを誘起された可能性が指摘されている。実際に F の置換によって面内の格子定数は膨張するので、BiS₂ 面内が母物質よりも乱れていると考えられている。これによってキャリアの局在がおり、F 置換によってホール係数の絶対値が減少したと推察されている。

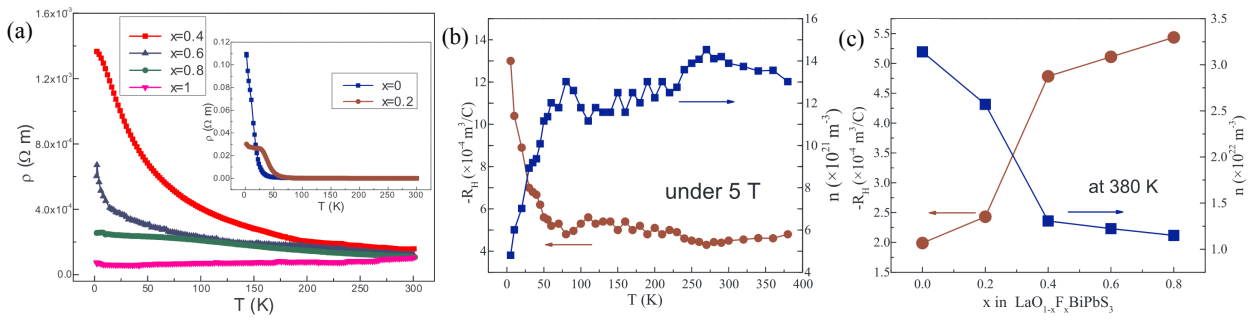


図 4.12: (a) $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiPbS}_3$ の電気抵抗率の温度依存性。(b) $\text{LaO}_{0.6}\text{F}_{0.4}\text{BiPbS}_3$ のホール係数とキャリア密度の温度依存性。(c)380 K における $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiPbS}_3$ のホール係数とキャリア密度の依存性 [79]。

もう一つは S サイトを Se に置換する実験である [78]。2 層型でも説明した通り、Se 置換をした場合はキャリア密度の変化しないものの、 $\text{B}(\text{S},\text{Se})_2$ 面内の格子の収縮が起こり、乱れが解消される方向に向かうと考えられている。図 4.13(a) の電気抵抗率の温度依存性を見ると、Se 置換により半導体的な振る舞いが抑制されている。さらに興味深いことが、弱いながらも半導体的な振る舞いをする領域で超伝導転移が見られることである (図 4.13(b))。測定された 2 つのサンプルのホール係数は、ともに低温で絶対値が増大するものの、その変化率も電気抵抗率と同様に Se 置換によって抑制されている (図 4.13(c))。図 4.13(d) に示すように、Se 置換によってキャリア密度は増大するが、最も高い T_{SC} を示す試料のキャリア密度は室温が $\sim 10^{19}$ 程度で低温が 10^{18} 程度とキャリア密度の値は小さい。そのため LaOPbBiS_3 における超伝導の出現には面内の乱れを解消することが重要であると考えられている。

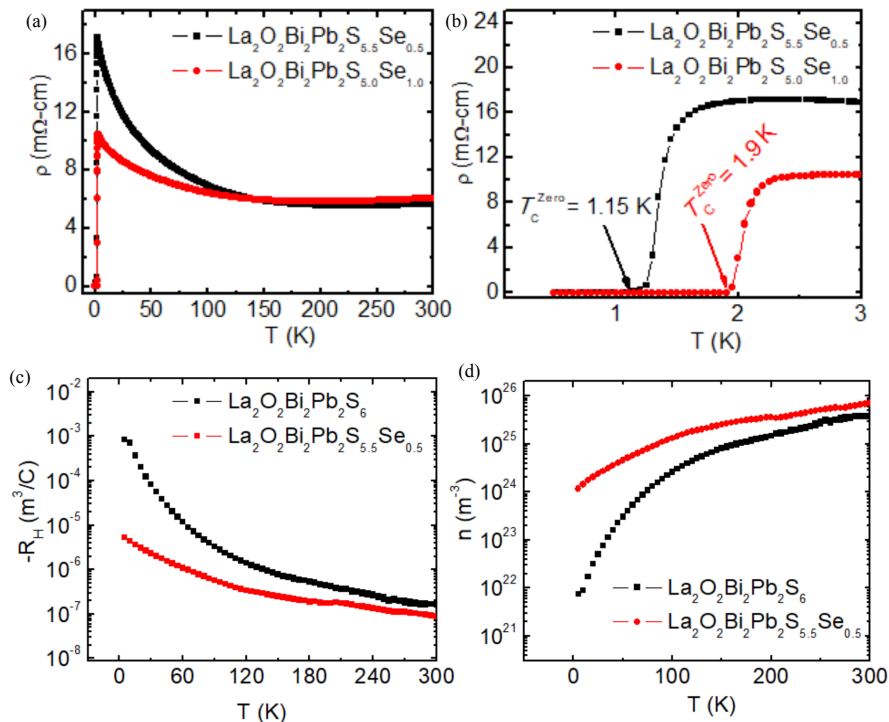


図 4.13: $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{S}_{5.5}\text{Se}_{0.5}$ (黒) と $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{S}_{5.0}\text{Se}_{1.0}$ (赤) の (a)(b) 電気抵抗率、(c) ホール係数、(d) キャリア密度の温度依存性 [78]。

$\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{AgS}_6$ では図 4.14 のように電気伝導性が半導体的な試料と、金属的なものの 2 つが報告されている [61, 80]。これらの違いは Ag と Bi の置換量に由来すると考えられているが、その起源は明らかではない。半導体的な試料では LaOPbBiS_3 よりも弱い半導体である。電気抵抗率から見積もられるエネルギーギャップは 0.01 eV 程度のナローギャップになっている。一方で金属的な試料では、 $T^* \sim 180 \text{ K}$ 近傍で疑ギャップの形成を示唆す

るハンプ的以上が観測される。さらに低温では $T_{SC} \sim 0.5$ K で超伝導転移をする。

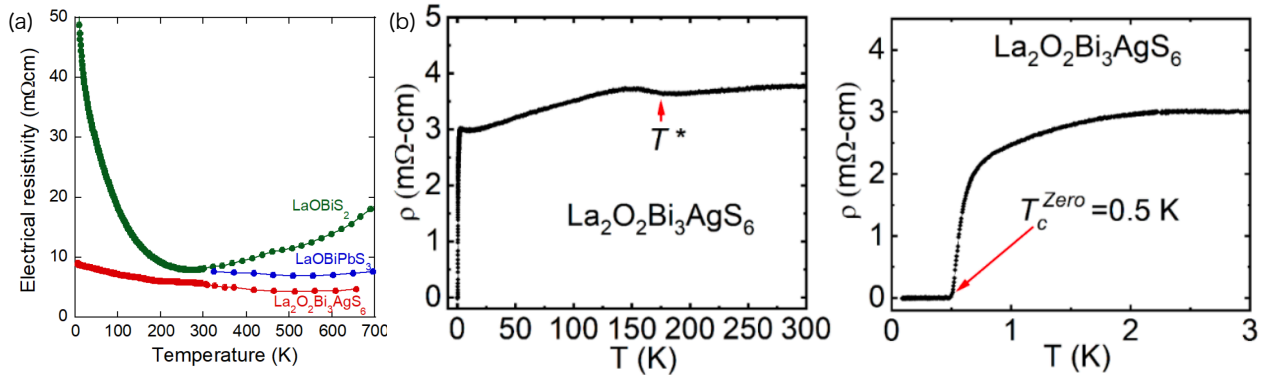


図 4.14: (a) 半導体的 $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{AgS}_6$ の電気抵抗率の温度依存性。 (b) 金属的な試料の電気抵抗率の温度依存性 [61, 80]。

常圧で半導体的な $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{AgS}_6$ では圧力効果の実験が過去に報告されている (図 4.15)[81]。常圧で半導体的な試料でも金属的なサンプルで見られたギャップ的異常 T^* が電気抵抗率の温度依存性に見られる。この異常は電気抵抗率の温度微分をとるとより明瞭となるが、興味深い点が、その異常が観測される温度の T^* 近傍で、ホール係数の符号が顕著に変化している点である。 T^* の起源としては、カルコゲナイド原子を含む低次元化合物でよくみられる、CDW 転移の可能性が考えられる。実際に EuFBiS_2 や $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 、 $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{O}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ では、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{AgS}_6$ でみられたようなホール係数の変化が観測され、その起源としてフェルミ面のネスティングに由来する CDW が提唱されている (図 4.16)[55, 82]。

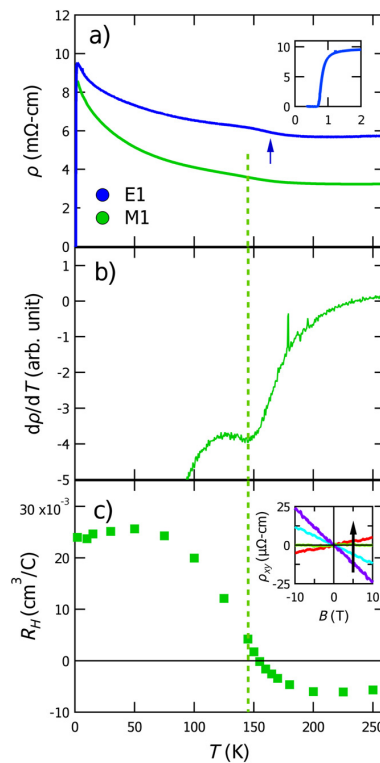


図 4.15: 半導体的 $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{AgS}_6$ の常圧における (a) 電気抵抗率の温度依存性 (b) 電気抵抗率の温度微分、(c) ホール係数の温度依存性 [81]。

さらに図 4.15(a) の $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{AgS}_6$ の圧力下の電気抵抗率の温度依存性をみると、半導体的な振る舞いの抑制とともに、 T^* も抑制されて約 3 GPa で消失している [81]。一方で超伝導転移温度 T_{SC} はそれとともに上昇する。そこからさらに圧力を印加すると、電気伝導性は半導体的振る舞いになり、 T^* が消失する圧力を中心とした

ドーム状の超伝導相が現れている (図 4.17(c))。これは 2 層型とは異なる点の一つである。2 層型において T_{SC} は結晶構造に敏感であるため、図 4.5 のように、臨界圧力で T_{SC} は不連続に変化する。しかしながら $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{AgS}_6$ ではこれまでに構造転移は報告されていないため、圧力によって電子状態が連続的に変化していると考えられる。

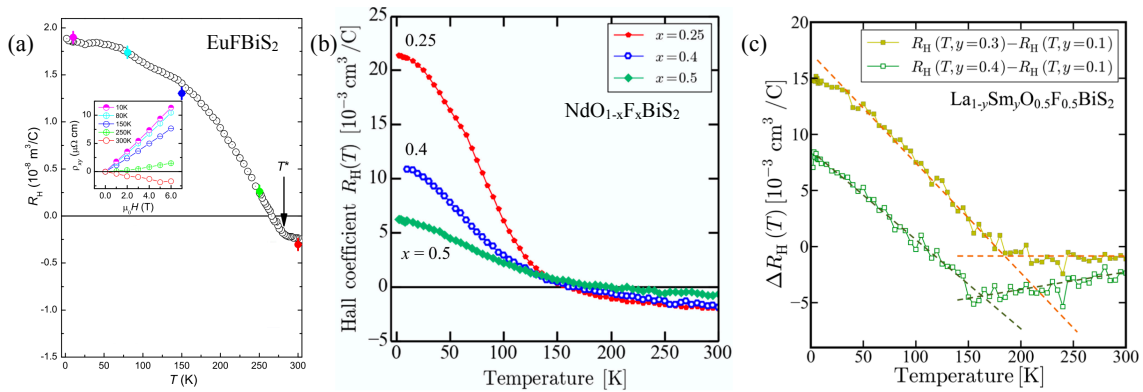


図 4.16: (a) EuFBiS_2 、(b) $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 、(c) $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{O}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ のホール係数の温度依存性 [55, 82]。

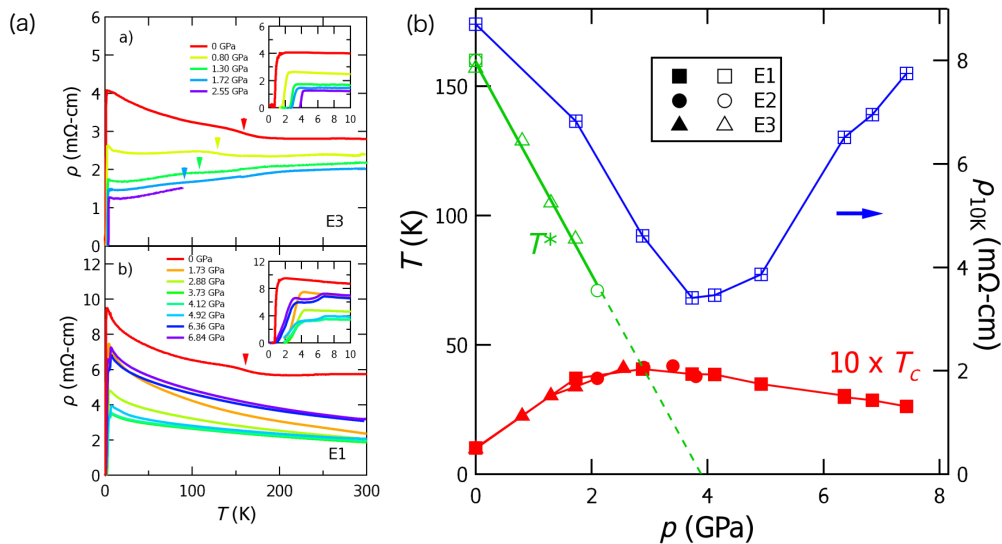


図 4.17: $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{AgS}_6$ の (a) 電気抵抗率の温度依存性 (b) 温度-圧力相図。相図中の緑マーカーは T^* 、赤マーカーは T_{SC} 、青マーカーは 10 K における電気抵抗率 [81]。

$\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{AgS}_6$ における T^* 制御の実験は Ag サイトの Sn 置換の実験がある (図 4.18)[83]。Ag サイトを Sn 置換することで、図 4.18(a) の室温のゼーバック係数測定がわずかに減少しているため、電子のキャリア密度がわずかに増加していると考えられている。Sn 置換による電子密度の増加に伴って、 $x=0.3$ まではより金属的な電気伝導性へと変化し、 T^* は単調に抑制されている。しかしそれ Sn の置換をすると、 T^* が消失するとともに、電気伝導性は半導体的に変化している。このとき T_{SC} は増加し、 $x=0.4$ で最大の T_{SC} を示す。このときに得られている相図は T^* の消失とともに T_{SC} が増加することは共通しているが、物理圧力では金属的な領域で最も高い超伝導転移温度を示すのに対して、Sn 置換では半導体的な領域で最も高い T_{SC} をしめす。

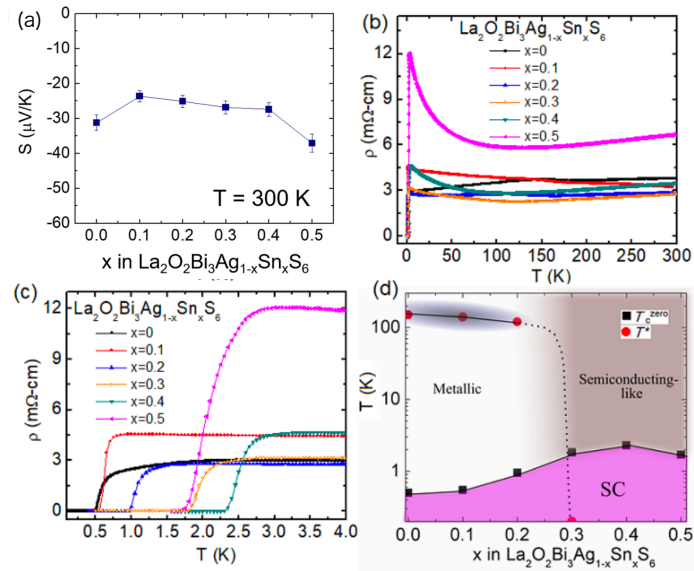


図 4.18: $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{Ag}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_6$ の (a) 室温のゼーベック係数、(b)(c) 電気抵抗率の温度依存性、(d)x-T 相図 [83]。

この系においても、S の Sn 置換による化学圧力効果によって乱れの抑制を試みた実験が行われている [83]。図 4.18 で最も高い T_{SC} を記録した $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{Ag}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}_6$ に対して、Se 置換した結果を図 4.19 に示す。 $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{Ag}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}_6$ で T_{SC} は 2.3 K 程度であったが、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{Ag}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}_{5.7}\text{Se}_{0.3}$ で 3 K に上昇している。

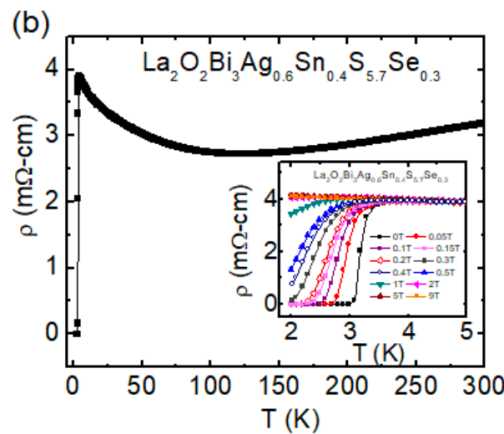


図 4.19: $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{Ag}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}_{5.7}\text{Se}_{0.3}$ の電気抵抗率 [83]。

$\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{Ag}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}_6$ に対してはダイヤモンドアンビルセルを用いた圧力実験も行われている (図 4.20)[84]。圧力を加えると、面内の格子定数が減少するとともに超伝導転移温度のオンセット $T_{\text{SC}}^{\text{onset}}$ が上昇し、10 GPa 以上の圧力では $T_{\text{SC}}^{\text{onset}}$ の値は一定となる (図 4.20(c))。また 7 GPa 近傍では正方晶径から、構造は同定されていないが、別の構造に転移することが明らかになっている。そのため、 T_{SC} の増加は結晶構造が重要であることが指摘されている。一方で電気伝導性に注目すると、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{AgS}_6$ と同様に、加圧によって半導体的振る舞いが抑制されるが、5 GPa 以上では再び半導体的な挙動になる。

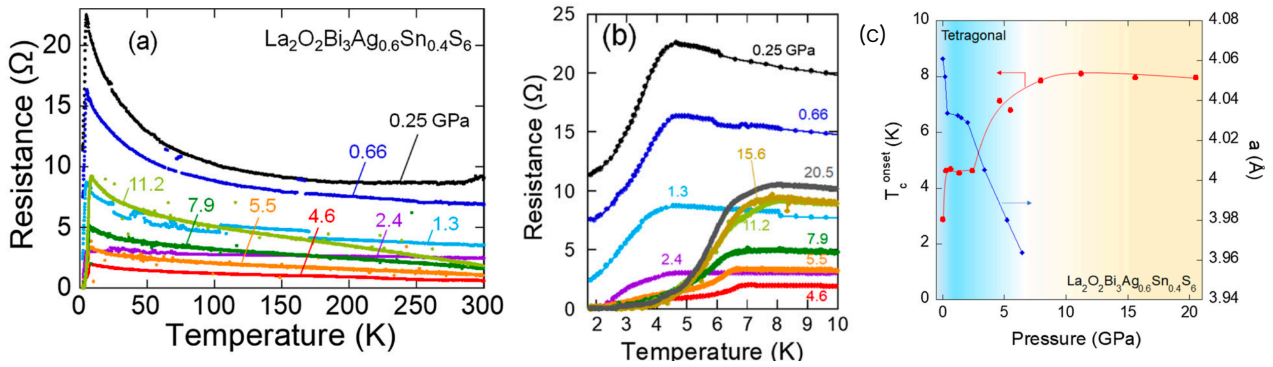


図 4.20: $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{Ag}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}_6$ の (a)(b) 電気抵抗率の温度依存性。 (c) 圧力と $T_{\text{SC}}^{\text{onset}}$ 、 a 軸の格子定数関係 [84]。

4.2 研究目的

これまでの研究によって 4 層型の $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{AgS}_6$ では、CDW の形成を示唆する抵抗の異常が T^* において観測されており、さらに元素置換や物理圧力の印加によって T^* が消失する近傍でドーム状の超伝導相が確認されている。 T^* と類似した異常は 2 層型の BiS_2 系超伝導体においても観測されているが、元素置換や物理圧力による変化は小さく、ドーム状の超伝導が観測された例はない。また、先に述べたように $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{AgS}_6$ における T^* の起源として CDW の可能性が提案されているが、実験的検証はなされていない。本研究では、4 層型 $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{AgS}_6$ と類似の構造をもち、常圧でより半導体的挙動を示す LaOPbBiS_3 に注目し、その圧力効果を調べた。従来の高圧力下物性の研究では、主に電気抵抗率測定のみが行われていたが、本研究では LaOPbBiS_3 に対して電気抵抗率とホール効果の同時測定を試みた。キャリア数の圧力変化等の詳細な情報に加えて、得られた圧力-温度相図を $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{AgS}_6$ と比較することで、4 層型 BiS_2 系の特徴を明らかにすることを目的とした。

4.3 実験結果と考察

図 4.21 に常圧における LaOPbBiS_3 (赤) の (a) 電気抵抗率の温度依存性と (b) アレニウスプロットを示す。参考のために多結晶試料に加えて、単結晶試料の結果も併せて載せる。多結晶試料では、電気抵抗率は室温から低温にかけて 6 桁以上増加する半導体的な挙動を示す。アレニウスプロットを見ると、室温から低温に向かって $\ln \rho$ は飽和する振る舞いを示す。本研究ではアレニウスプロットの傾きが最大となる高温領域で熱活性化型を仮定して活性化エネルギーを求めた。その値は $E_a \sim 10$ meV 程度であった。一方で単結晶試料は、多結晶試料よりも半導体的な挙動が抑制されている。活性化エネルギーは $E_a \sim 5$ meV となっている。このことから単結晶試料ではキャリアがドーピングされたような振る舞いを示し、多結晶試料との相違点として Bi と Pb のサイト置換量の違いがあるが、その原因は明らかでない。しかし重要な点は、結晶性によらず半導体的挙動をしめすことである。

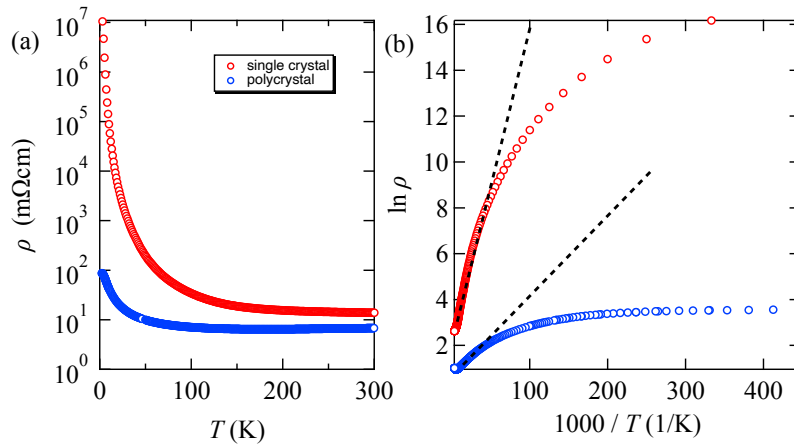


図 4.21: 常圧における LaOPbBiS₃ の (a) 電気抵抗率の温度依存性と (b) アレニウスプロット。赤は多結晶試料、青は単結晶試料。

アレニウスプロットから逸脱した低温域の温度依存を関して議論するために、バリアブルレンジホッピングの解析を行った (図 4.22)。その結果、3 次元に対応する $T^{-1/4}$ の場合が、幅広い温度域でよい直線性が見られた。このことは LaOPbBiS₃ の低温では不純物伝導が支配的であることを示唆する。

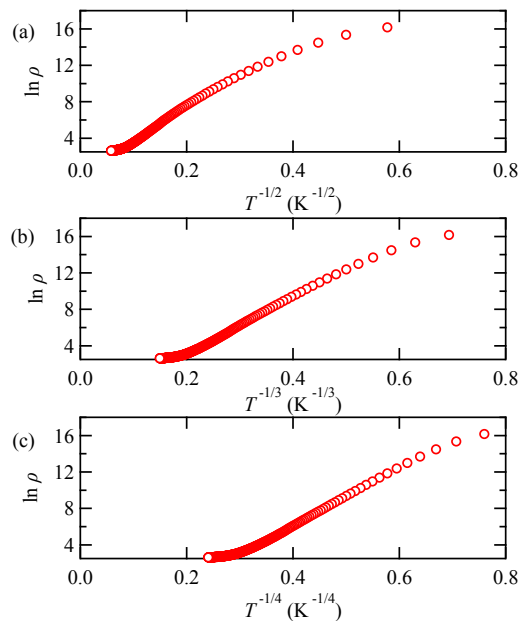


図 4.22: 常圧における LaOPbBiS₃ の (a)(b)(c) バリアブルレンジホッピングのプロット。(a)、(b)、(c) の横軸はそれぞれ $T^{-1/2}$ 、 $T^{-1/3}$ 、 $T^{-1/4}$ を示す。

次に図 4.23 に各温度における磁気抵抗の磁場依存性を示す。80 K では正の磁気抵抗を示すが、温度の減少とともに 30 K までは磁気抵抗の大きさが増加傾向を示す。しかし 20 K になると磁気抵抗は飽和傾向を示し、さら低温では負の磁気抵抗が現れた。このとき図 4.23(b) に示すように、正負の磁気抵抗が拮抗する 20 K と 30 K を除いては、磁気抵抗は磁場依存性は磁気抵抗の正負に関わらず B^2 に従うことがわかった。また、広域ホッピングが観測される低温領域において負の磁気抵抗が観測された要因として、系の乱れに起因したアンダーソン局在が生じている可能性が考えられる。

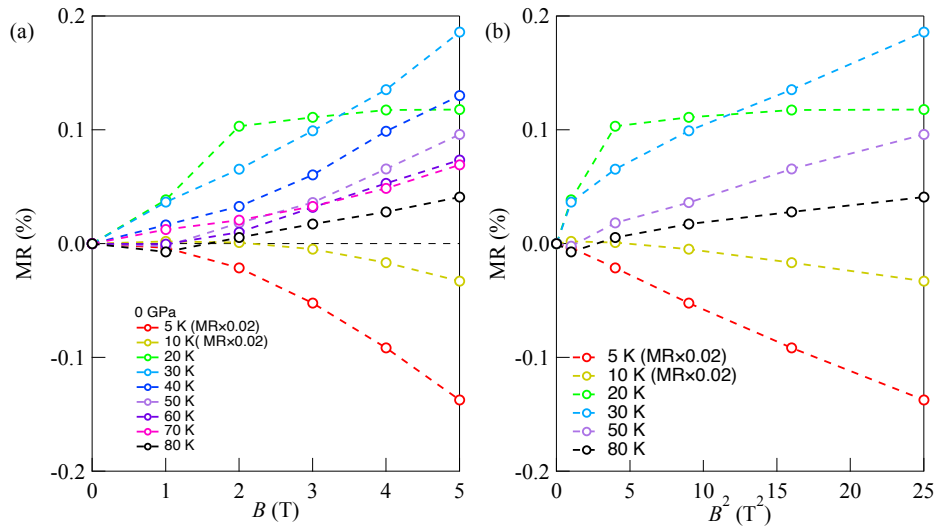


図 4.23: 各温度における常圧の LaOPbBiS₃ の磁気抵抗の磁場依存性。(a) は磁場がリニアであり、(b) は磁場は 2 乗である。

図 4.24 に LaOPbBiS₃ の (a) ホール係数と (b) 熱電能の温度依存性を示す。ホール係数の温度依存は室温から 150 K 付近まではほぼ一定の負の値をとるが、120 K 以下になると急激に変化し、低温で符号変化を示す。これと対応して熱電能もホール係数の顕著な温度変化が観測される温度近傍においてその温度依存が急激に変化し、さらに低温では符号を示す。30 K 近傍では熱電能はピーク構造を示し、より低温では減少へと転じるが、その原因としてフォノンドラッグ散乱の寄与が考えられる。上記のホール係数および熱電能において観測された急激な温度変化に関して、図中の点線に示すような交点として T^* を定義した。La₂O₂Bi₃AgS₆ では類似の異常が電気抵抗およびホール効果の両方で観測されていたが、LaOPbBiS₃ における抵抗異常は強い半導体的挙動のために明瞭には観測されず、ホール係数においてのみ T^* の異常が現れた。他の研究グループによる報告と比較すると、 T^* における異常には強い試料依存性があることがわかる。具体的には、電気抵抗については本研究で用いた試料と類似した振る舞いを示すにも関わらず、ホール係数は室温から極低温までの全ての温度範囲で負の値をとり、またその温度依存性が指数関数的な変化を示すことが報告されている。試料依存性の原因は明らかではないが、おそらくは Bi と Pb の選択的置換量が両物質で異なる可能性などが考えられる。

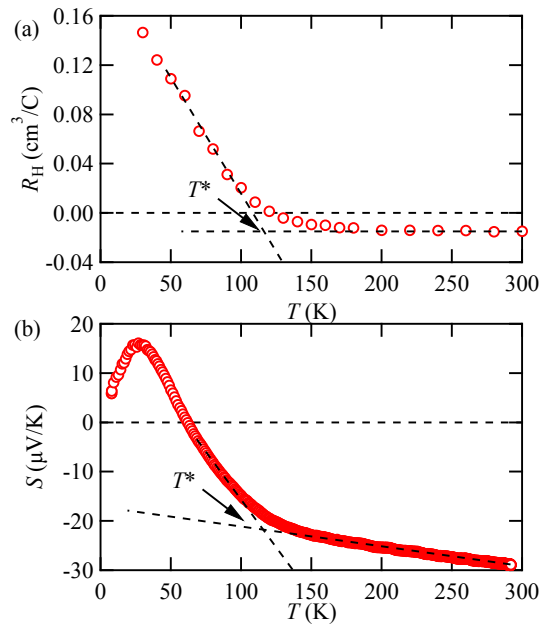


図 4.24: 常圧における LaOPbBiS₃ の (a) ホール係数、(b) 熱電能の温度依存性。

LaOPbBiS₃ の T^* における異常が相転移であるか否かを確かめるために、常圧で比熱の測定を行った (図 4.25)。比熱は温度の減少とともに格子比熱の変化を反映して単調に減少するが、電気伝導測定により異常 T^* が観測された温度領域では、測定精度の範囲内で相転移を示唆する異常は観測されなかった。したがって、 T^* における異常はクロスオーバー的な変化であると考えられる。

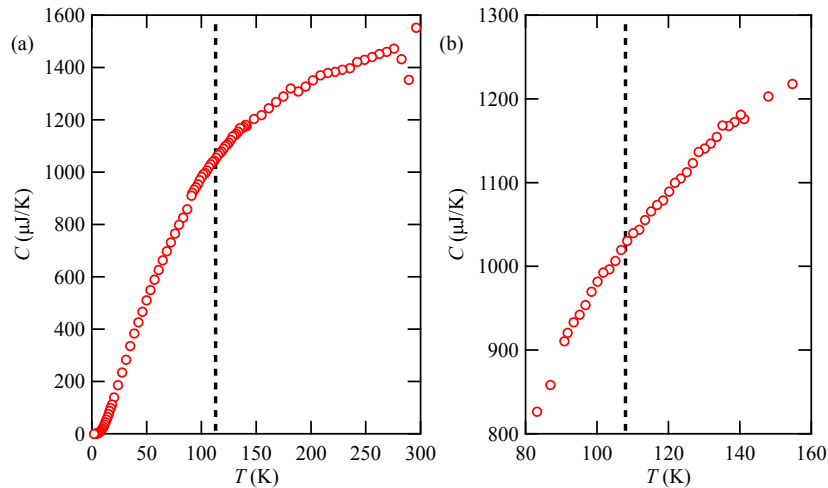


図 4.25: 常圧における LaOPbBiS₃ の比熱の温度依存性。(a) は全温度域、(b) は T^* 近傍のグラフである。

次に LaOPbBiS₃ の圧力効果に関する実験結果を示す。図 4.26 に常圧から 3.1 GPa までの (a) 電気抵抗率の温度依存性、(b) アレニウスプロット、(c) $T^{-1/4}$ のバリアブルレンジホッピングのプロットを示す。まず電気抵抗率の温度依存性をみると、高温域の電気抵抗率の圧力変化は小さいが、低温の値は急激に圧力によって抑制される。3.1 GPa になると、電気抵抗率は半導体的な温度依存性を示さなくなり、低温では超伝導が観測された。0.3 GPa のアレニウスプロットを見ると、常圧の振る舞いと類似して、低温で飽和する傾向が見られる。常圧と同様に、高温領域の傾きが最大となる領域で活性化エネルギーを求めると $E_a \sim 0.05$ eV であり、常圧の約半分程度に減少した。アレニウスプロットで飽和する傾向が見られた低温域においては、0.3 GPa においても $\ln \rho$ が $T^{-1/4}$ に比例する傾向が低温で見られたが、その領域は常圧に比べて狭くなっている。

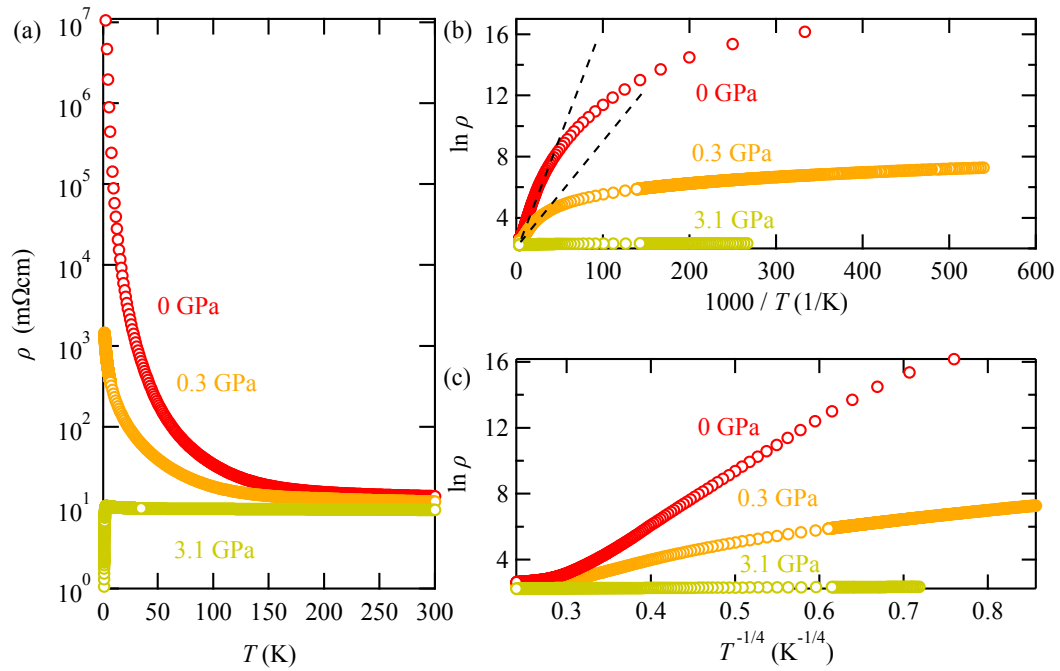


図 4.26: 低圧領域における LaOPbBiS_3 の (a) 電気抵抗率の温度依存性、(b) アレニウスプロット、(c) 横軸が $T^{-1/4}$ のバリアブルレンジホッピング。

次に圧力下の電気抵抗率、ホール係数の温度依存性を見ていく (図 4.27)。先にみたように、圧力を印加すると 3.1 GPa まで、電気抵抗率の半導体的な挙動と絶対値は抑制される。それにともなってホール係数の温度変化は抑制され、 T^* は低温側にシフトする。3.1 GPa では T^* の異常は観測されなくなり、全温度域でホール係数は負の一定値を示す。この傾向はそれ以上の圧力下でもほとんど同様である。その一方で 3.1 GPa 以上の圧力では電気抵抗率は増大する。さらに 4.7 GPa 以上では再び減少に転じて、弱い半導体的挙動は圧力によって抑制された。

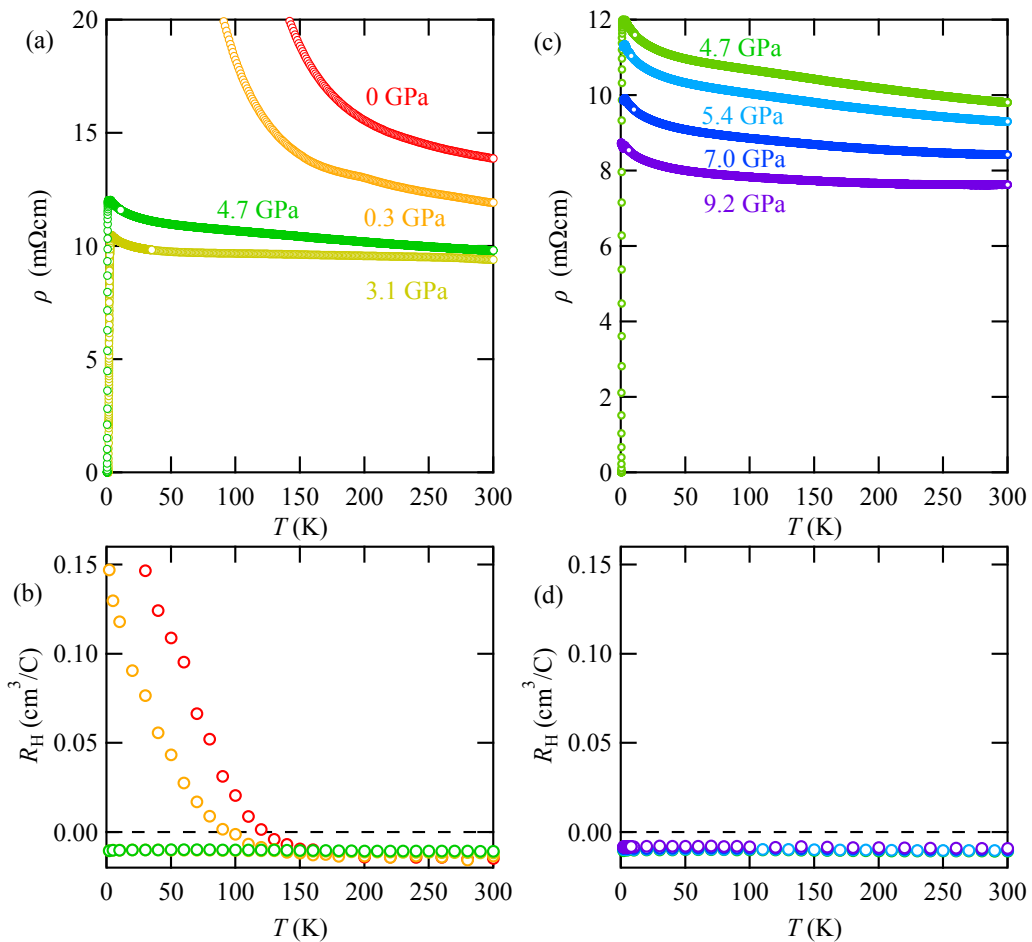


図 4.27: $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{AgS}_6$ の圧力下における (a)(c) 電気抵抗率、(b)(d) ホール係数の温度依存性。左側は 0 GPa から 4.7 GPa まで、右側は 4.7 GPa から 9.2 GPa までをプロットしている。

超伝導転移温度の圧力依存性を見るために、電気抵抗率の低温部分の拡大図を図 4.28 に示す。3.1 GPa においては約 1.3 K でゼロ抵抗を示すが、さらに加圧して 4.7 GPa になると転移温度は 0.4 K にまで減少する。さらに圧力を加えて、9.2 GPa になると測定した温度範囲では超伝導転移は観測されなかった。

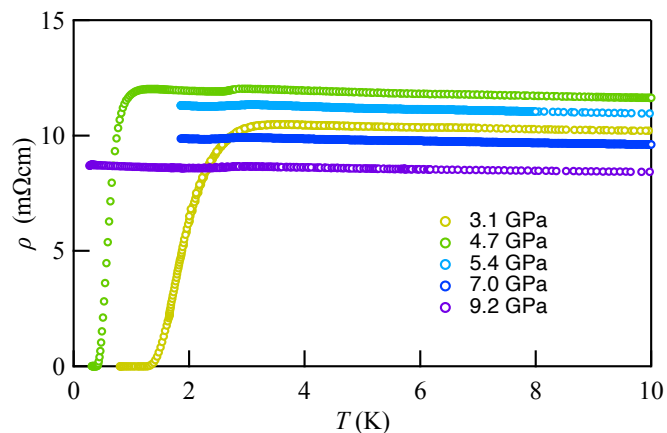


図 4.28: 改良型対向圧力セルを用いた高圧領域における LaOPbBiS_3 の低音の電気抵抗率の温度依存性。

ここまで示した実験結果は対向アンビル型圧力セルを用いて測定されたが、低圧領域の詳細な圧力依存性を調

べるためにピストンシリンダー型圧力セルを用いて得た実験結果を示す。図 4.29(a)(b) のホール係数と熱電能測定結果では、 T^* は低温側へとシフトするが、 T^* 以下の温度におけるそれぞれの物理量の変化も小さくなる。また、図 4.29(c)(d) に示すように、0.5 GPa 以上の圧力で超伝導が出現するが、その転移温度は加圧とともに増大し、1.8 GPa において最大となり 4.7 K を示した。交流磁化率における反磁性シグナルは約 60 % 程度に達しており、バルク超伝導が実現していることが明らかとなった。さらに圧力を印加し、超伝導転移温度は減少することは先に説明した対向アンビル型圧力セルを用いて得られた結果とコンシステントである。

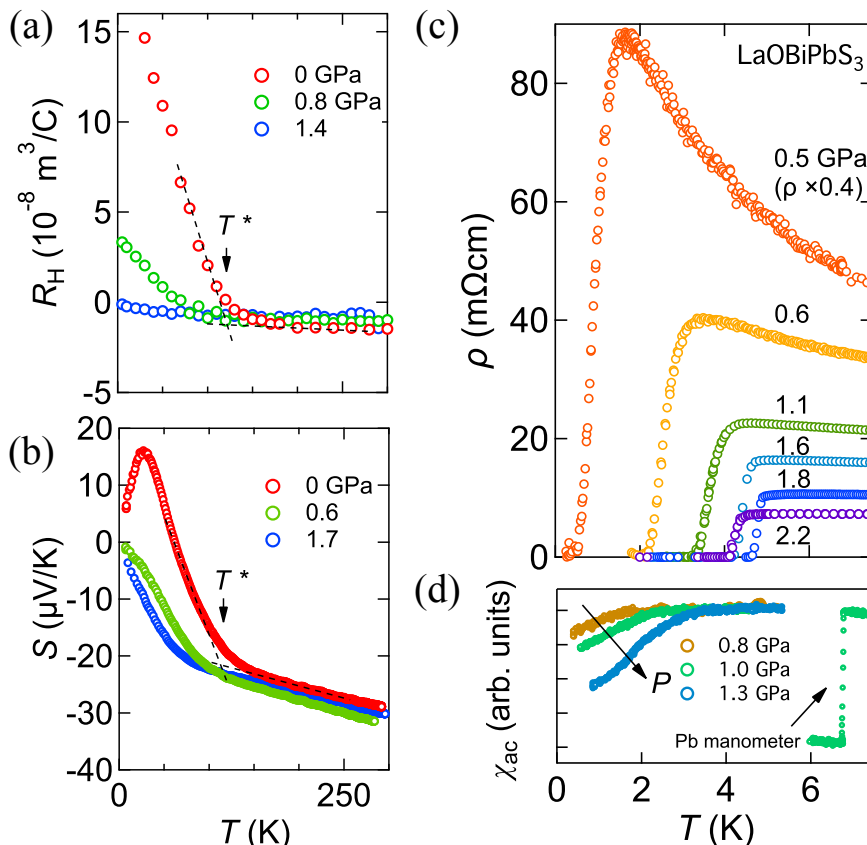


図 4.29: ピストンシリンダーセルを用いた低圧領域における LaOPbBiS₃ の (a) ホール係数、(b) 熱電能と低温領域における (c) 電気抵抗率と (d) 交流磁化率の温度依存性。交流磁化率の測定では試料と一緒に、試料とおおよそ同程度の体積の Pb を一緒にコイルにいれてあり、高温では Pb の超伝導転移によるシグナルが示されている [85]。

対向アンビル型圧力セルとピストンシリンダーを用いて得られた実験結果を圧力-温度相図として図 4.30(a) にまとめる。ここで相図中には、ホール係数の値をカラープロットとして合わせて示した。圧力印加とともに T^* は低温側へとシフトするが、カラープロットで示したホール係数の値の圧力変化とよく対応していることがみとれる。これにより、 T^* は約 3 GPa 付近で消失することが明らかとなった。 T^* の抑制とは対照的に、圧力誘起超伝導が約 0.5 GPa で出現し、2.0 GPa 近傍で転移温度が最大値となるドーム状の超伝導相を形成することがわかった。得られた相図は本章の研究背景で示した La₂O₂Bi₃AgS₆ の相図 (図 4.17(b)) と類似している。ただし、両者の相図を比較すると LaOPbBiS₃ では T^* がより低い圧力で抑制されること、超伝導相が存在する圧力領域が狭いことなどの違いがある。大局的には、La₂O₂Bi₃AgS₆ と LaOPbBiS₃ は同型構造を有しており、その圧力-温度相図が酷似しているため、 T^* や超伝導出現のメカニズムは共通している可能性が高いと考えられる。La₂O₂Bi₃AgS₆ における従来の報告では、 T^* の起源として CDW の可能性が提案されていたが、常圧の電気抵抗率が半導体的な挙動を示す LaOPbBiS₃ においてはフェルミ面のネスティング由来による CDW の形成の可能性は低いと考えられる。

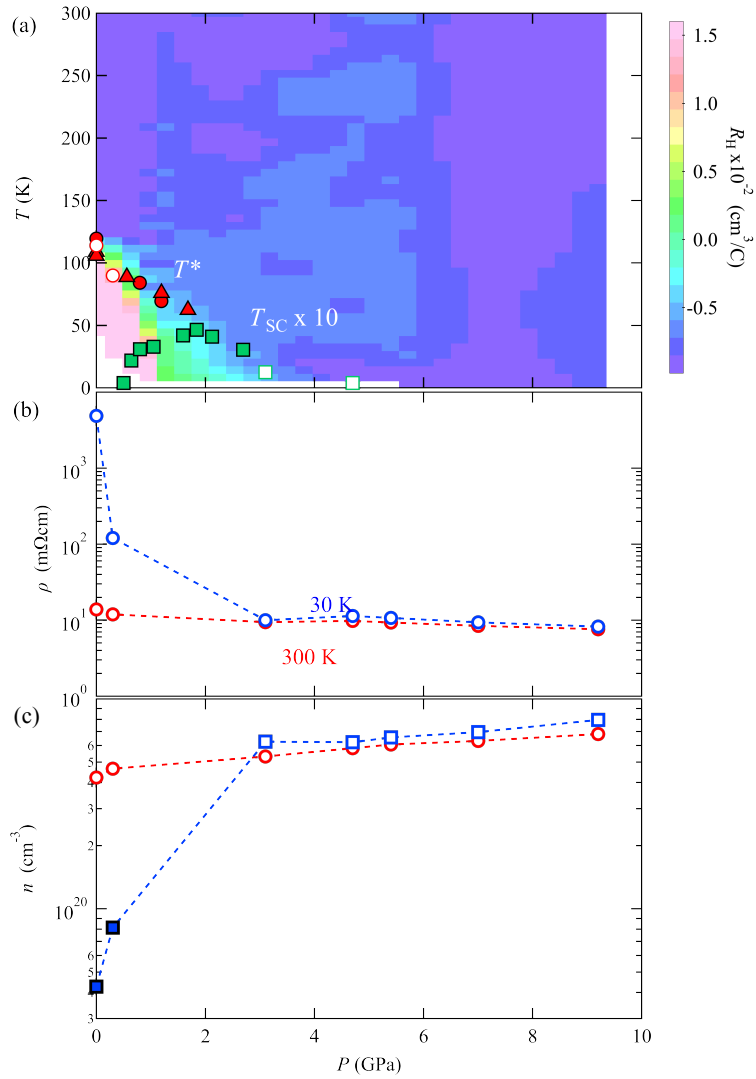


図 4.30: (a) LaOPbBi₃ の圧力-温度相図。赤は T^* を表すが、丸はホール係数から、三角は熱電能から決定されたものを表す。緑の四角 T_{SC} を表す。白抜きが著者が測定したデータ、塗りつぶされたマーカーは先行研究の結果である。バックにはホール係数のカラープロットを合わせて載せている (グリッド数は横 × 縦が 30 × 50 である)。(b) 電気抵抗率、(c) キャリア密度の圧力依存性である。赤が 300 K、青が 30 K を表す。キャリア密度の白抜きは電子、塗りつぶされたマーカーはホールを表す。

表 4.1 に代表的な BiS₂ 系超伝導体において、超伝導転移温度が最大となる領域でのホール係数・キャリア密度をまとめて示す。ここでシングルキャリアを仮定して式 2.7 より求めた。ここで、超伝導が最大値をとる領域でのキャリア密度に関して、従来の BiS₂ 系超伝導体との比較を行う。表 4.1 には、シングルキャリアを仮定して式 2.7 から求めた各代表物質のキャリア密度を示す。酸素をフッ素に置換することでキャリアドープされた LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ (高圧合成) のキャリア密度は、 $5.9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ と金属的な値を示す。また、ブロック層の一部を他のランタノイド原子に置換した Sr_{0.55}La_{0.45}FBiS₂、Ce_{0.5}La_{0.5}FBiS₂ のそれぞれのキャリア密度は $2.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であり、LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ (高圧合成) と同程度の値をもつ。本研究で着目した LaOPbBi₃ および同じ 4 層型の La₂O₂Bi₃AgS₆ のキャリア密度は、それぞれ $4.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ と $3.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ と、2 層型 BiS₂ 系超伝導体と同程度であることがわかった。

表 4.1: 各物質の常圧における超伝導転移温度 T_{SC} 、ホール係数 R_H 、キャリア密度 n の関係。物質は左から LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ (高圧合成)、Ce_{0.5}La_{0.5}FBiS₂、La₂O₂Bi₃AgS₆、LaOPbBi₃ である。

	LaO _{0.5} F _{0.5} BiS ₂ (高圧合成)	Sr _{0.55} La _{0.45} FBiS ₂	Ce _{0.5} La _{0.5} FBiS ₂	La ₂ O ₂ Bi ₃ AgS ₆	LaOPbBi ₃
T_{SC} (K)	2.8	3.9	0.7		
R_H (cm ³ /C)	-1.1×10^{-3} (250 K)	$+2.9 \times 10^{-3}$ (200 K)	-4.4×10^{-2} (300 K)	-1.8×10^{-2} (250 K)	-1.5×10^{-2} (300 K)
n (cm ⁻³)	5.9×10^{21}	2.1×10^{21}	1.4×10^{21}	3.5×10^{20}	4.2×10^{20}
reference	[86]	[87]	[88]	[81]	this study

次に圧力下における磁気抵抗の磁場依存性を図 4.31 に示す。すべての圧力域で共通した振る舞いとして、50 K から 100 K の温度領域においては B^2 に比例する磁場依存性が観測されたが (図 4.32(a) には代表して 60 K の磁場依存を B^2 に対してプロットして示す)、高温域では金属的なキャリアの寄与があることを示唆する。一方で、極低温域の振る舞いは低圧と高圧域で違いが見られた。常圧の極低温域で観測されていた負の磁気抵抗は 0.3 GPa においても見られるが、 T^* が消失した高圧力域になると、低温も含めた全ての温度範囲において正の磁気抵抗が観測された。興味深いことにより低温の磁気抵抗は上凸な振る舞いを示すが、特に 5 K における磁気抵抗は磁場に対して $B^{1/2}$ に依存して変化することがわかった (図 4.32(b) を参照のこと)。

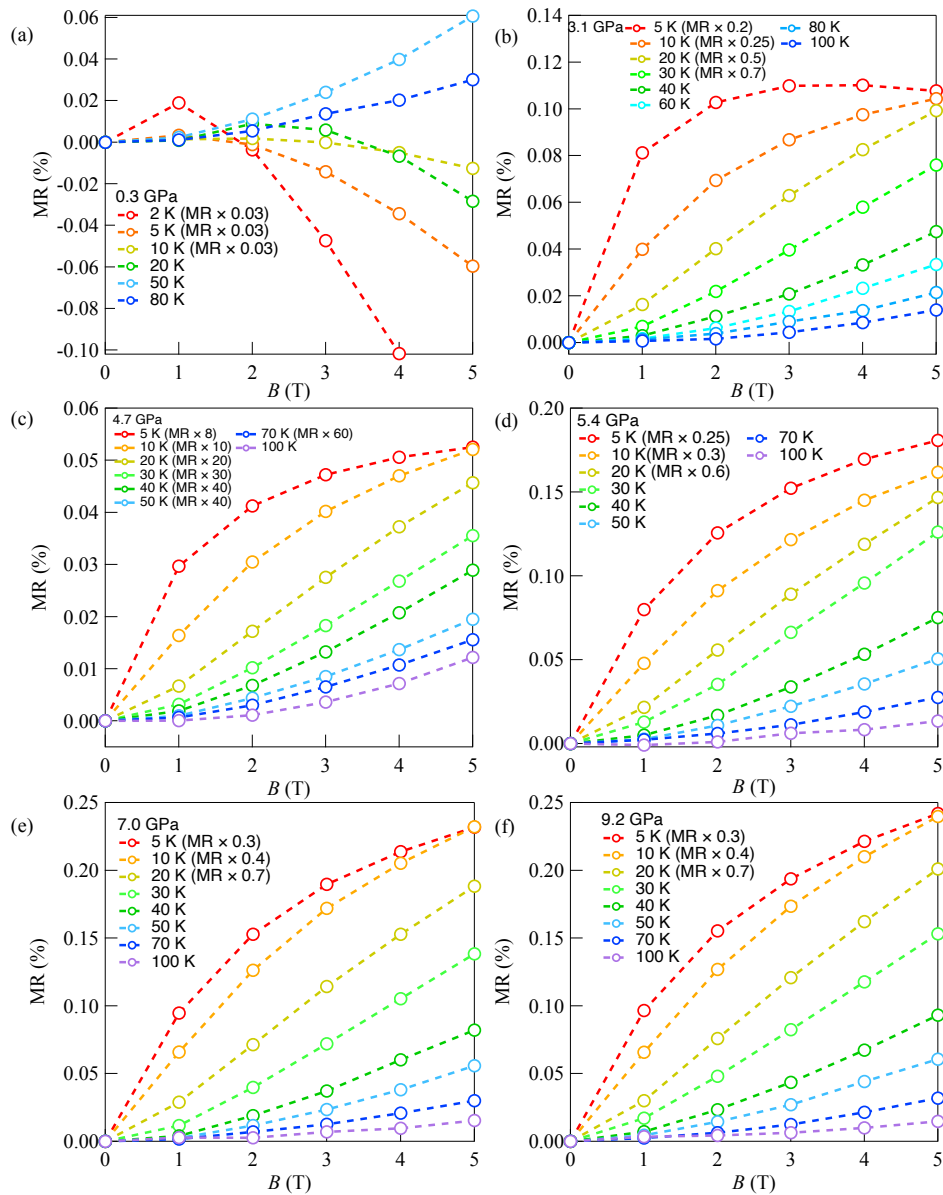


図 4.31: (a)0.3 GPa、(b)3.1 GPa、(c)4.7 GPa、(d)5.4 GPa、(e)7.0 GPa、(f)9.2 GPa における各温度の磁気抵抗の磁場依存性

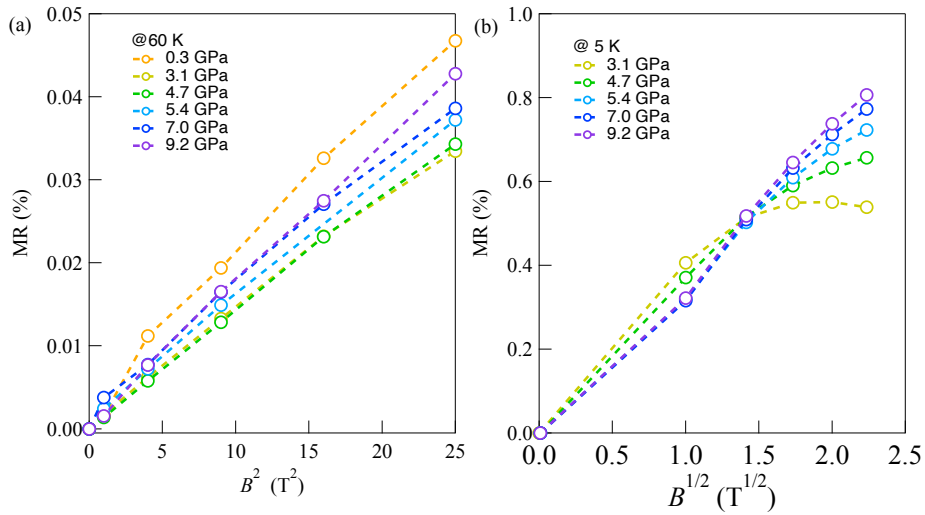


図 4.32: (a)60 K、(b)5 Kにおける磁気抵抗の磁場依存性。それぞれの横軸は (a) B^2 、(b) $B^{1/2}$ である。

この特徴的な正の磁気抵抗の原因が磁場による超伝導揺らぎの抑制による可能性を検討する。図 4.33 に示すように銅酸化物超伝導体の単結晶薄膜やバルク試料では、 T_{SC} 近傍の温度域で面内に平行に磁場を印加した場合に特徴的な上凸の正の磁気抵抗を示すことが報告されている [89, 90]。正の磁気抵抗の大きさは最適ドープ領域で最も大きくなるが、上凸の振る舞いはドープ量に依存せずに観測される。一方、面内に垂直に磁場を印加した場合は、最適ドープ領域の試料においてのみ上凸の正の磁気抵抗が観測されることがわかっている。これらの振る舞いを LaOPbBiS_3 と比較すると、銅酸化物超伝導体の正の磁気抵抗は、 T_{SC} に対してわずかに数パーセント程度だけ高い温度域のみで明瞭に観測されるのに対し、 LaOPbBiS_3 では T_{SC} に対して数倍以上高い温度域でも明瞭に観測される。また、 LaOPbBiS_3 における正の磁気抵抗は、圧力に対してもロバストであるため、銅酸化物超伝導体で議論されたような超伝導揺らぎとは起源が異なると考えられる。

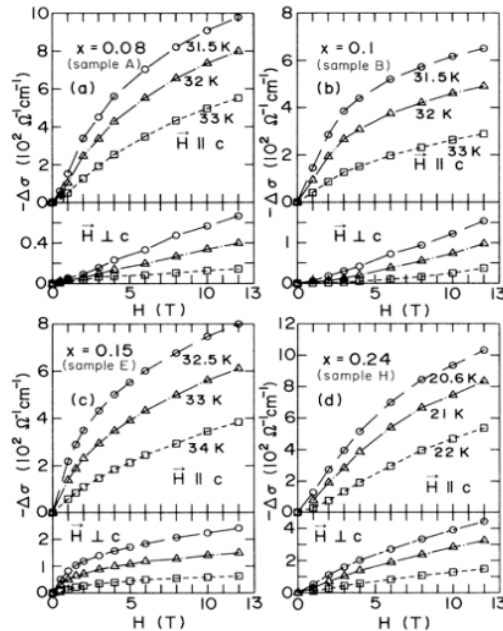


図 4.33: 単結晶の薄膜試料 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の (a) $x=0.08$ ($T_{SC} \sim 27$ K)、(b) $x=0.1$ ($T_{SC} \sim 28$ K)、(c) $x=0.15$ ($T_{SC} \sim 29$ K)、 $x=0.24$ ($T_{SC} \sim 17$ K) の磁気抵抗。 $x=0.8$ と $x=0.1$ はアンダードープ、 $x=0.15$ は最適ドープ、 $x=0.24$ はオーバードープ試料。縦軸は磁場中から伝導率からゼロ磁場の伝導率を差し引いた $\Delta\sigma$ に負号をつけたもの。図の結果は磁場中で伝導率が減少しているため、磁気抵抗が上昇していることを意味する。各グラフの上の図は面内に平行に、下の図は面内に垂直に磁場を印加した場合である [90]。

次に、正の磁気抵抗の起源として、系に内在する乱れの効果が関与している可能性について議論する。興味深いことに、SiをPにドーブした系や層状化合物 $1T\text{-TaS}_2$ の置換系(TaサイトをTi置換やSサイトのSe置換)では、 LaOPbBiS_3 と類似した正の磁気抵抗が観測されることが報告されている [91–93](図 4.34)。特に、 $1T\text{-TaS}_2$ の置換系試料で半導体的な挙動を示すものは正負の磁気抵抗が混在した振る舞い、金属的な伝導を示す試料では正の磁気抵抗のみを示し、その磁場依存 ($B^{1/2}$) や昇温とともに磁気抵抗が小さくなる点などは LaOPbBiS_3 と酷似している。理論的な立場からは、正の磁気抵抗は弱局在した状態間に電子間の相互作用を考慮することで生じると説明されている [94]。

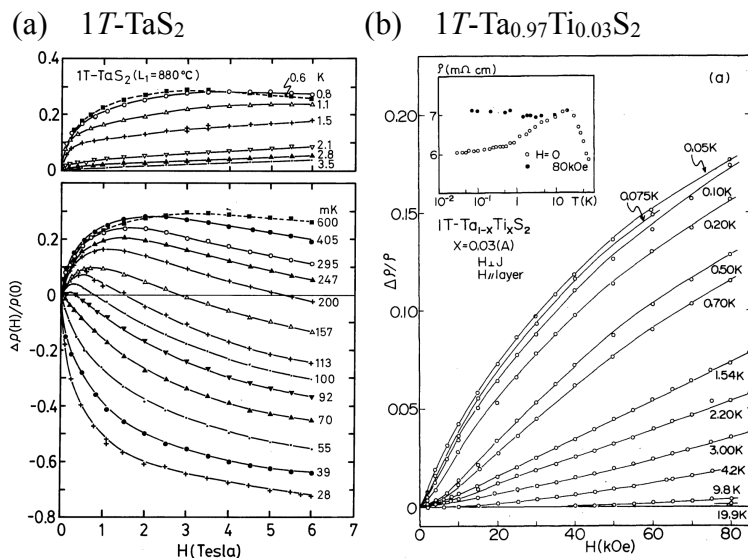


図 4.34: (a) $1T\text{-TaS}_2$ 、(b) $1T\text{-Ta}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{S}_2$ の各温度における磁気抵抗の磁場依存性。電気抵抗率の温度依存性は $1T\text{-TaS}_2$ が半導体的、 $1T\text{-Ta}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{S}_2$ が金属的である [92, 93]。

ここで LaOPbBiS_3 の議論に立ち返り、上記の磁気抵抗の振る舞いも含めて考えると、常圧では結晶性の乱れの効果によってアンダーソン局在を示すが、圧力下では弱局在へと変化したと解釈できる。ここで、圧力印加によって乱れた電子状態が緩和される理由としては、本章の序論で説明した BiS_2 系に特徴的な面内の格子定数の減少による構造不安定性の解消が関与している可能性が高い。さらに興味深い点として、 LaOPbBiS_3 におけるドーム状の超伝導相はアンダーソン局在から弱局在領域にまたがって存在していることである。アンダーソン局在と超伝導の関係性に関する研究には長い歴史があり、実験的には InO_x 薄膜 [95] やホウ素ドーブダイヤモンド [96] さらに Li_xZrNCl [97] などの低いキャリア密度の物質における絶縁体-超伝導転移の近傍での超伝導転移温度がドーム状になることが報告されている。理論的にも多くの研究がなされているが [98–100]、図 4.35 に示す柳瀬らの理論相図では系がクリーンな領域から不純物ポテンシャルを増大させていくと、波動関数の局在化により有効的な引力が増加し、高い超伝導転移温度が実現している。さらに不純物ポテンシャルを増大させると、アンダーソン局在により超伝導転移温度の抑制されるが、超伝導のクーペアが局在による擬ギャップが生じることが指摘されている。 LaOPbBiS_3 の低圧領域で観測されたギャップ形成を示唆する異常 T^* がこれに対応している可能性が考えられるが、超伝導転移温度に対して T^* のエネルギースケールが大きすぎるようにも思える。現段階において T^* の起源を明らかにすることはできなかったが、今後は実験および理論の両面からのさらなる研究が必要である。

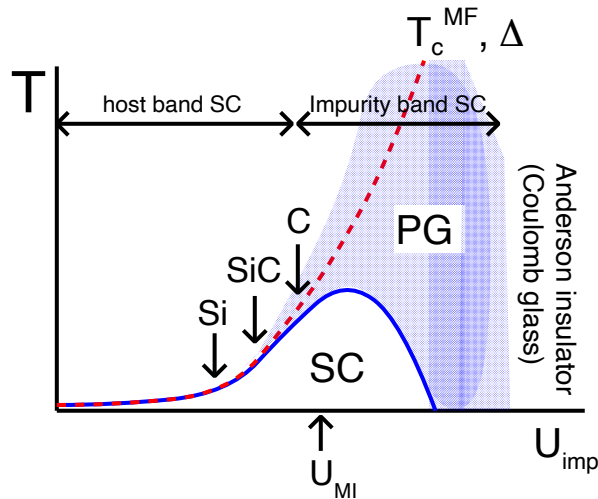


図 4.35: 不純物ポテンシャル U_{imp} と温度 T の相図。影がついている PG は擬ギャップ相を、SC は超伝導相を表す [99]。

本研究によって 4 層型の BiS_2 系超伝導 LaOPbBiS_3 においては、面内の乱れを抑制することの重要性が圧力実験より示唆された。また LaOPbBiS_3 の S サイトの Se 置換においても、面内の乱れの抑制によって超伝導が出現することが指摘されていた (図 4.13)。面内の構造の最適化は 2 層型の BiS_2 系超伝導体でも重要であり、4 層型と比較するために、2 層型における化学圧力効果と物理圧力効果をもう一度まとめる。2 層型においては、S の Se 置換では化学圧力によって、面内の歪みが抑制されて超伝導温度 T_{SC} が上昇した (図 4.8)。一方で物理圧力は BiS_2 面内におけるジグザグのネットワークを形成することが重要であった (図 4.5)。4 層型の結果と比べると、化学圧力によって面内の歪みが抑制されることは類似している。図 4.20 に示すように、4 層型の $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{Ag}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}_6$ の圧力効果では、結晶の対称性の低下によって T_{SC} が上昇するので、2 層型の物理圧力の結果と対応しているように予想される。しかし本研究では、結晶構造が変化する圧力よりもより低圧領域でドーム状の超伝導を観測したこと、そして超伝導が乱れの抑制によって誘起されることなどから、これまでの BiS_2 系超伝導体の結果とは異なる、新たな物理を含んでいる可能性がある。

本章では BiS_2 系超伝導体における超伝導出現の起源の可能性として、乱れに起因したキャリアの局在-非局在の可能性を議論した。微視的な不均一性に起因した超伝導の研究は、 BiS_2 系超伝導体や上述の半導体以外にも、これまでに銅酸化物超伝導体においても実験的な検証と理論的な議論がされている [101–104]。強相関電子系における電子がもつ局在と非局在の 2 面性はよく知られた性質である。しかし BiS_2 系超伝導体はモット絶縁体や反強磁性などの現象を示さないため、電子相関が強い物質とは考えにくい。けれども電子が遍歴と局在の 2 面性を併せもった状況で、最も高い超伝導転移温度を示すことは銅酸化物超伝導体・重い電子系超伝導・有機物超伝導などの強相関電子系と共通する内容である。強相関電子系におけるモット転移、四極子転移、量子臨界性などの現象を乱れの効果と併せて議論することは容易ではない。一方で本研究のように、物質の乱れに起因した現象を解き明かしていくことで、強相関電子系物質の研究へと波及し、乱れの効果を含めた議論の一助にこと、そして局在-非局在の 2 面性が表出するときに現れる超伝導の研究が、今後の物性物理学の新たな方向性を生み出すことを期待する。

4.4 本章のまとめ

本研究では 4 層型の BiS_2 系超伝導体 LaOPbBiS_3 に対して圧力下での電気抵抗率、ホール効果測定を行なった。 LaOPbBiS_3 は常圧で金属と同程度のキャリア密度を持ち、キャリアの局在に起因する半導体的な振舞いが観測された。さらにホール効果と熱電能の測定から、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{AgS}_6$ と類似の異常 T^* を見出した。圧力を印加すると半導体的な挙動が抑制されるとともに T^* が低温にシフトし、 T^* が消失する圧力近傍でドーム状の超伝導相が出現することを見出した。半導体的挙動が抑制された高圧力領域においても、系の乱れに起因すると考えられる上凸な正の磁気抵抗が観測され、圧力下では弱局在的な領域にある可能性を議論した。系の乱れと超伝導の相関は 2 層型においても議論されてきたが、4 層型物質で圧力によって誘起される局在-非局在の変化および

ドーム状の超伝導相との関係を明らかにすることができた。本研究から得られた知見は、2層型と4層型を含めた BiS_2 系化合物における超伝導発現機構を議論する上で重要な情報を与えられられる。

第5章 励起子絶縁体候補物質 Ta_2NiSe_5 の類縁物質 Ta_2NiS_5 における圧力下ホール効果

5.1 研究背景

励起子絶縁体の有力な候補物質として遷移金属カルコゲナイド Ta_2NiSe_5 が注目されている。結晶構造は図 5.1(a) に示すように、面間がファンデルワールス力で弱く結合した層状化合物である [105]。面内は Ni 鎖 1 本と Ta 鎖 2 本が作る 3 本鎖が周期的に配列した擬一次元的な構造である。バンド計算の結果を図 5.1(b) に示す [106]。価電子帯は Ni の d_{xz+yz} 軌道と Se の p_{x+y} 軌道から構成され、伝導帯は Ta の d_{xy} 軌道から構成される。ブリルアンゾーンの Γ 点に価電子帯のトップと伝導帯のボトムをもつ直接遷移型の半導体である。またユニットセルには 3 本鎖が 2 組含まれるので、価電子帯には 2 本、伝導帯は 4 本のバンドがある。 Ta_2NiSe_5 は高温では直方晶形であるが、 $T_c \sim 326$ K で単斜晶系へと 2 次の構造相転移を生じる [105]。この相転移は図 5.1(c) に示すように、面内の長方形の 2 次元格子から平行四辺形へ変化する。これらの異常は電気・熱輸送測定からも確認できる。図 5.2 に電気抵抗率、比熱、熱電能の結果を示す [38]。図 5.2(a) に示すように、 Ta_2NiSe_5 の電気伝導性は高温から低温まで絶縁体的である。このとき a 軸方向と c 軸方向の電気伝導性の、擬一次元的構造を反映してそれぞれ異方的であるが、 T_c 以下で減少している (図 5.2(a) のインセット)。これは直方晶形から単斜晶系への構造変化によって、Ni 鎖と Ta 鎖との間に混成が生じたためであると考えられている。電気抵抗率から見積もった活性化エネルギーは 0.1 eV 程度である。この温度に対応して比熱にもシャープな跳びが観測されることから、 T_c においてギャップが形成されることが熱力学的にも支持されている (図 5.2(c) とそのインセット)。 T_c における相転移の起源はこれまで多くの議論がなされてきたが、X 線光電子分光より相転移に伴う電化密度波の形成が見られないことから、ギャップ形成の起源は長い間謎であった [107]。

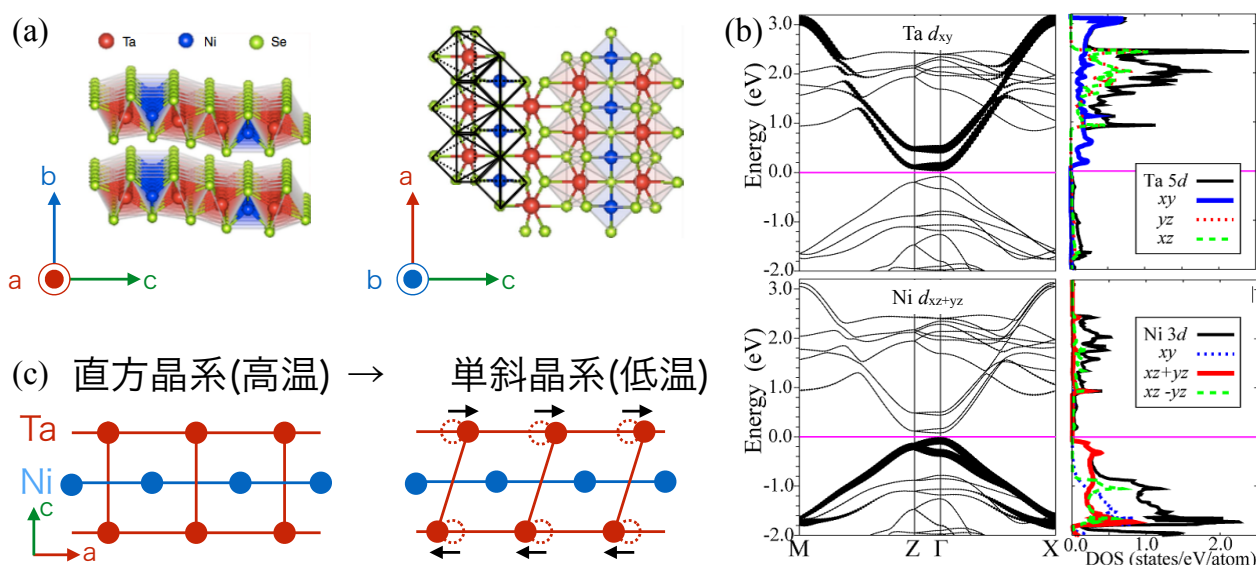


図 5.1: (a) Ta_2NiSe_5 の結晶構造。左が面内に平行、右が面内に垂直に見た場合。(b) バンド構造と状態密度。上は Ta 成分、下が Ni 成分を表す。(c) T_c における構造相転移の図。Ni の変位は誇張して描かれている [38, 106]。

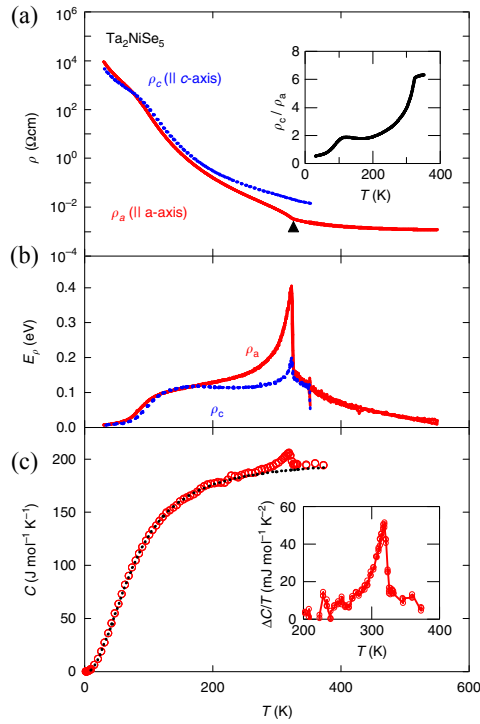


図 5.2: (a) Ta_2NiSe_5 の電気抵抗率の温度依存性。赤が a 軸、青が c 軸に電流を流した場合を表す。インセットは a 軸に対する c 軸の電気抵抗率の比を表している。(b) は活性化エネルギーの温度依存性。 $E_\rho = -k_B T^2 (d \ln \rho / dT)$ で求められている。(c) 比熱の温度依存性。インセットは比熱の総量から格子比熱の寄与を差し引いて、縦軸はそれを温度で割ったものである [38]。

近年になって Ta_2NiSe_5 のバンド構造は、角度分解光電子分光 (ARPES) より、詳細に調べられている。図 5.3 に ARPES から求められた価電子バンドの温度依存性を示す。価電子バンドのトップ付近ではエネルギー分散がほとんど見られない。このフラットバンドの起源として、近年になって励起子絶縁体の可能性が指摘されている [107, 108]。

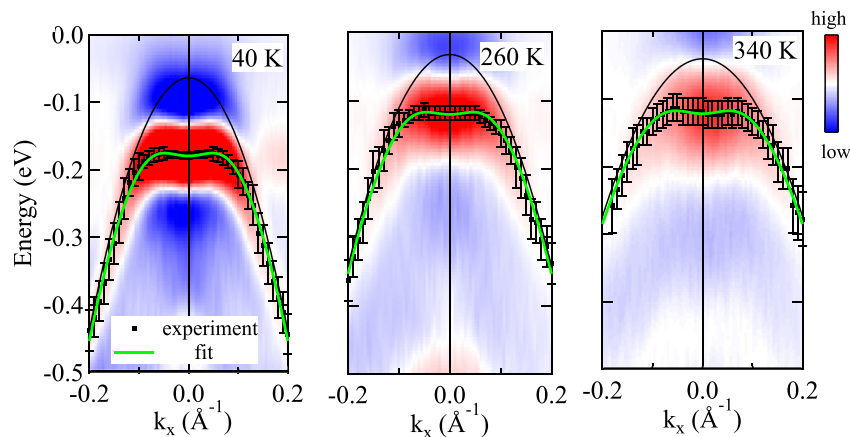


図 5.3: (a) Ta_2NiSe_5 の価電子帯のバンド構造 [108]。

このギャップ形成に関しては光学伝導度の実験結果から、 Ta_2NiSe_5 は 0.3-0.4 eV 付近に大きなピーク構造をもつことが判明している (図 5.4(a))[109]。一方で Ta_2NiSe_5 と類似の構造をもつがバンドギャップが 2 倍ほど大きく、相転移を示さない Ta_2NiS_5 では、ピーク構造は存在しない (図 5.4(b))。そのため、 Ta_2NiSe_5 で見られるピーク構造は電子正孔対の形成の引力が起源として考えられている。このピークは転移温度より高温から存在し、励起子が高温から形成されていることを示している。

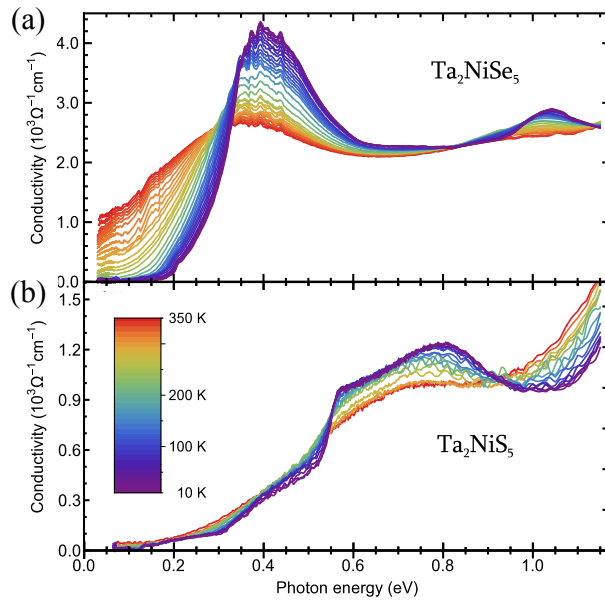


図 5.4: (a)Ta₂NiSe₅ と (b)Ta₂NiS₅ の光学伝導度のエネルギー依存性 [109]。

また、Ta₂NiSe₅ の物理圧力と化学圧力によるエネルギーギャップ制御の実験も行われている [38]。図 5.5 にエネルギーギャップ制御によって得られた相図を示す。Se を S に置換すると、活性化エネルギーが大きくなり、より半導体的になる。このとき、 T_c は S 置換とともに抑制され、Ta₂Ni(Se_{0.6}S_{0.4})₅ では、ギャップ的異常が見られなくなる。一方で物理圧力はバンドギャップを抑制し、半金属へと近づける。この場合も T_c は低温に抑制される。得られた相図は Ta₂NiSe₅ がゼロギャップ近傍に位置する、ドーム状の相図になっている。この相図は図 1.21 で示した理論相図と類似しており、励起子凝縮のシナリオを支持している。

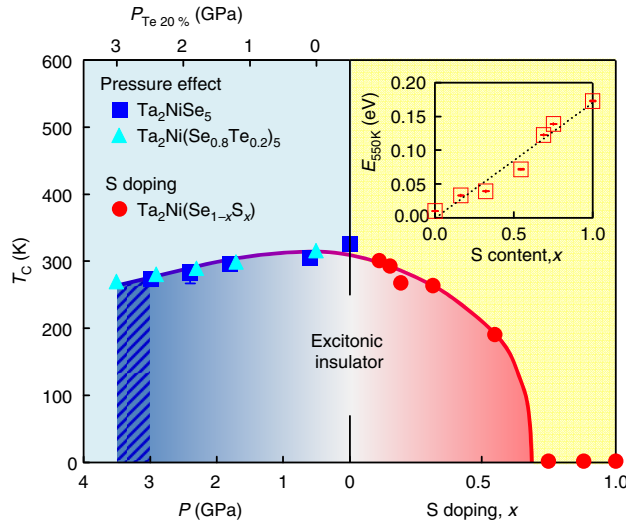


図 5.5: Ta₂Ni₅ の相図。左側が物理圧力効果で、右側が Se の S 置換を表している。インセットは活性化エネルギーの S 置換依存性 [38]。

物理圧力効果に関しては、さらなる圧力下までの電気抵抗率測定の実験が行われている (図 5.6)[110]。この実験での圧力媒体はグリセリンが用いられているが、圧力セルはキュービック型が用いられているため、高圧力まで良質な圧力が維持されている。図 5.6(a) をみると、圧力を印加するとともに、転移温度 T_c は減少し、系の半導体的振る舞いは抑制されている。3 GPa では構造転移を伴う一次転移を生じ、それ以上の圧力で新たなギャップ的異常 T^* が現れる。さらに圧力を印加すると、 T^* は低温に抑制され、系は半金属的になる。この相転移が消失する 8 GPa 近傍では超伝導が出現する。この超伝導は交流磁化率の測定からバルクであることがわかっている (図 5.6(b)(c))[110]。

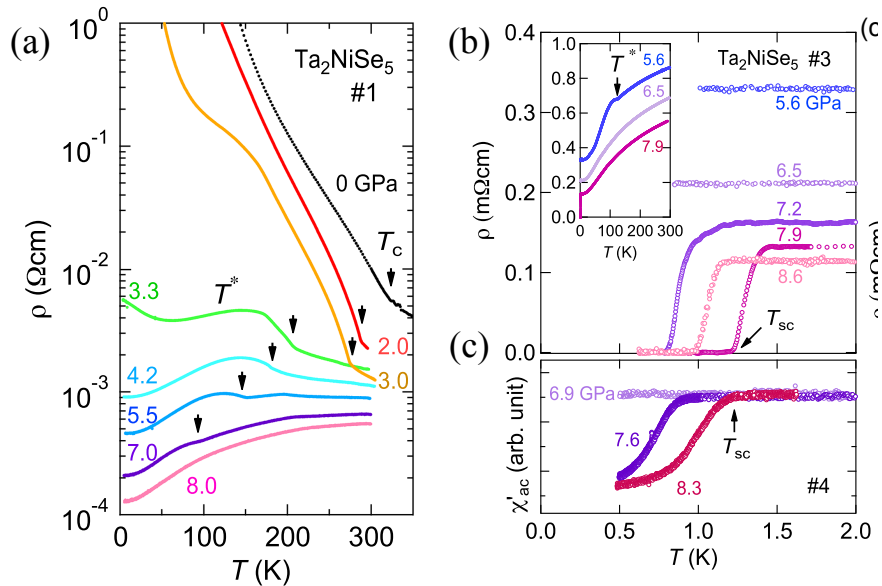


図 5.6: (a) Ta₂NiSe₅ の電気抵抗率の温度依存性。 (b)(c) 低温における電気抵抗率と交流磁化率の実部の温度依存性 [110]。

これらの結果を圧力-温度相図としてまとめたものが図 5.7(a) である [110]。それぞれの相は結晶構造が異なる [111]。3 GPa 以下の低圧相を見ていくと、 T_c 以上の温度では直方晶形 (Cmcm) である。この時、図 5.7(b)(c) に示すように、ユニットセルは 2 層が含まれている。また層は波打った形状をしている。先述した通り、 T_c 以下になると、直方晶形から面内が歪んだ単斜晶系へと構造転移する。また放射光 XRD 実験より 3 GPa では構造変化を伴う一次転移を生じることがわかっている [111]。このとき結晶構造は直方晶形 (Cmcm) から異なる直方晶形 (Pmmm) に変化する。高圧相の結晶構造を図 5.7(d)(e) に示す。(c)(e) の b 軸方向の上下の積層関係を比べると、Ta の原子の位置は、低圧相では斜めにあるのに対しての高圧層は真上に位置している。これは、構造転移によって 2 次元面が互いに半周期スライドしていることを意味する。また面の形状は平坦になり、ユニットセルの大きさは低圧相に比べて半分になっている。この構造転移の起源として、圧力によってファンデルワールス力をつながる層間の Se の距離が近づくことで、面間にクーロン相互作用による不安定性が生じるためであると考えられている。さらに高圧の低温相では、低圧の T_c 以下と類似の面内の歪みが生じる。

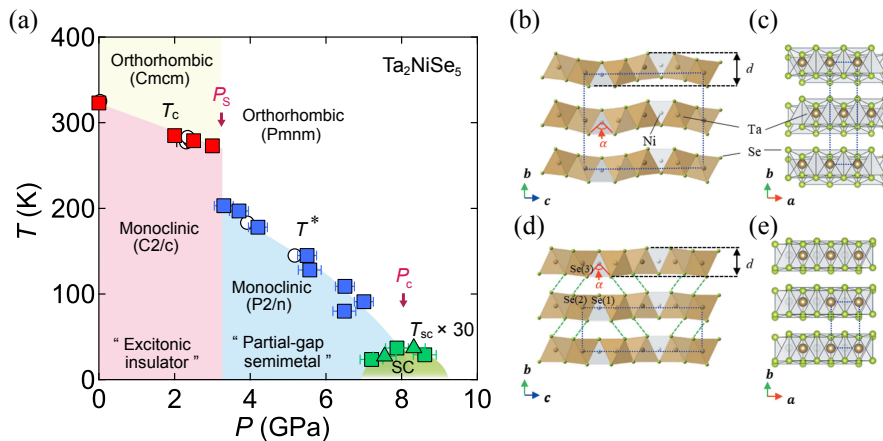


図 5.7: (a) Ta₂NiSe₅ の圧力-温度相図。 (b)(c) 3 GPa 以下の結晶構造。 (b) は a 軸方向から、(c) は c 軸方向から見た構造。 (d)(e) 3 GPa 以上の結晶構造。 (d) は a 軸方向から、(e) は c 軸方向から見た構造 [110]。

圧力下における電子状態に関してさらなる知見を得るために、著者は修士課程において Ta₂NiSe₅ の圧力下電気抵抗率に加えてホール効果測定に取り組んだ [112]。常圧における Ta₂NiSe₅ の電気抵抗率とホール係数の温度依存性を図 5.8 に示す。#2-1 と #2-2 ともに、電気抵抗率の温度依存性やホール係数の絶対値の変化率はホール係数の符号変化の有無に関わらず類似した振る舞いを示す。

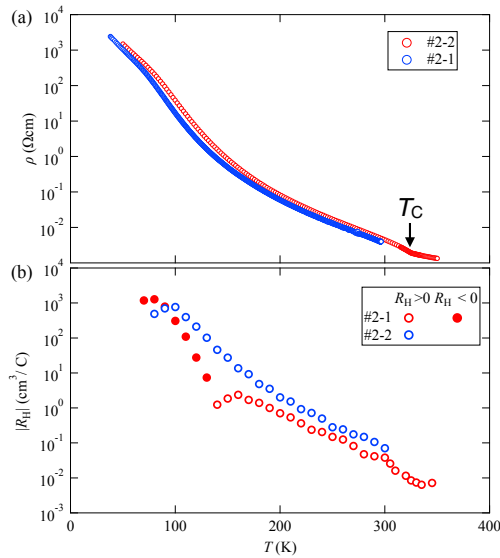


図 5.8: Ta_2Ni_5 #2-1 と #2-2 の (a) 電気抵抗率と (b) ホール係数の温度依存性。

図 5.9 に示す圧力下におけるホール係数を両試料で比較すると、低圧相において励起子相が実現していると考えられている相転移温度 T_c およびそれ以下の温度域でのホール係数の絶対値の変化には試料依存性がないことがわかった。また、高圧相においては電気抵抗におけるギャップ形成を示唆する異常 T^* の存在と対応して、ホール係数が顕著な温度変化を示すことを明らかにした [110, 112]。

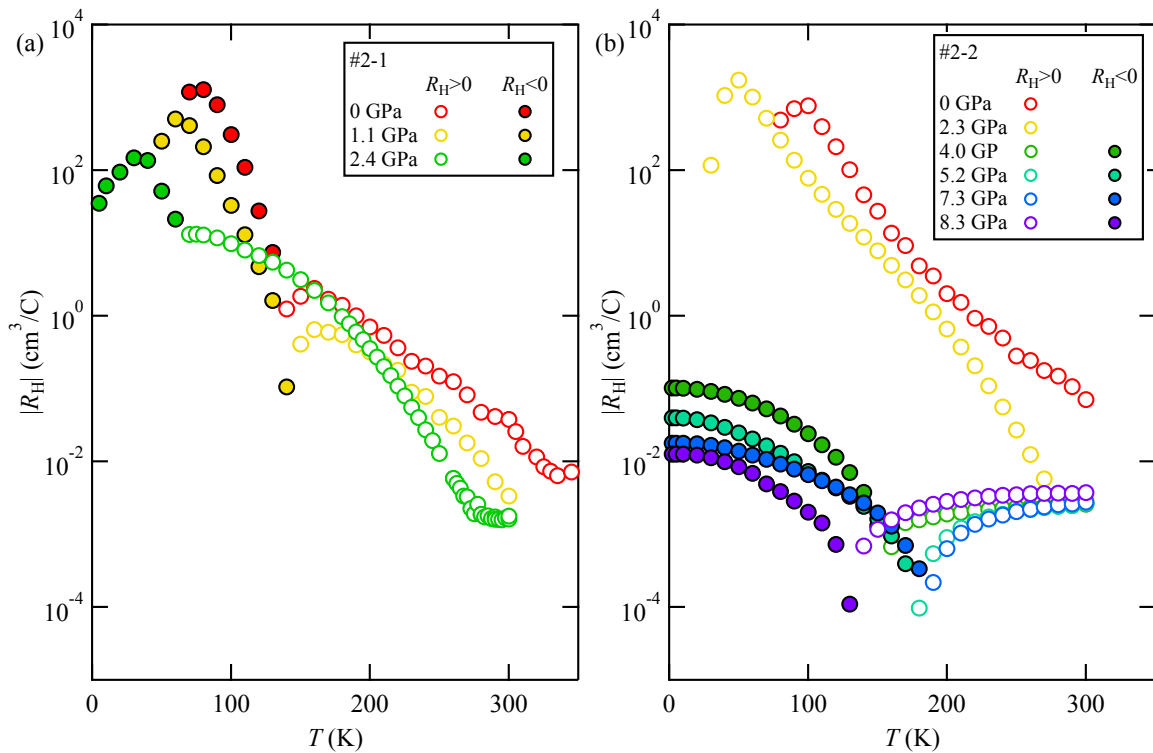


図 5.9: Ta_2NiSe_5 (a) #2-1 と (b) #2-2 の圧力下のホール係数の温度依存性。3 GPa 以下は半導体領域、3 GPa 以上は半金属領域を表している。

5.2 研究目的

励起子絶縁体の有力な候補物質である Ta_2NiSe_5 は、圧力印加によって半導体的振る舞いと転移温度 T_c が抑制される。また、高圧半金属相では T_c と類似した異常 T^* が出現し、さらなる加圧により T^* は低温側へと抑制される。興味深いことに、 T^* が消失する圧力近傍ではドーム状の超伝導相が出現する。本研究では、 Ta_2NiSe_5 と類似構造を有する Ta_2NiS_5 に着目し、さらなる研究を行った。 Ta_2NiS_5 は Ta_2NiSe_5 と比較してわずかに大きなエネルギーギャップを持つことから、励起子相の理論相図における半導体領域に位置すると考えられている。そのため励起子相は抑制されていると考えられているが、もし上記のシナリオに従うならば圧力印加によって半導体から半金属領域へと変化させることで、励起子相を誘起できることが期待される。この点を明らかにするためによくキャラクタライズされた試料を用いて、圧力下ホール効果測定を行った。

5.3 実験結果と考察

図 5.10 に常圧における Ta_2NiS_5 の (a) 電気抵抗率と (b) ホール係数の温度依存性を示す。すべての試料の温度依存性は半導体的であるが、低温域では試料依存性が見られた。電気抵抗率では、#1-3 と #1-5 の試料は約 150K 付近ではハンプ的な振る舞いを示す一方で、#1-2 と #1-6 では単調に増加する振る舞いを示す。また、ホール係数の温度依存についても、低温で飽和する傾向や符号変化の有無などについての試料依存性がある。電気抵抗とホール係数を対応させてみると、#1-5 で明らかなようにホール係数の符号が変化する温度で電気抵抗率にハンプが生じていることがわかった。また、ホール係数の符号に注目すると、すべての試料で高温では正であることは共通している。試料依存性の起源としては、わずかな不純物や S の欠損量の違いが関係していると考えられる。高圧力下での実験に際しては、電気抵抗率とホール係数の絶対値が大きな変化を示す #1-2 の試料を用いて実験を行った。本研究では電気抵抗とホール効果の同時測定を圧力下で試みたが、電気抵抗測定の V 端子が加圧中に断線したため、ホール効果測定の結果のみを以下に示す。

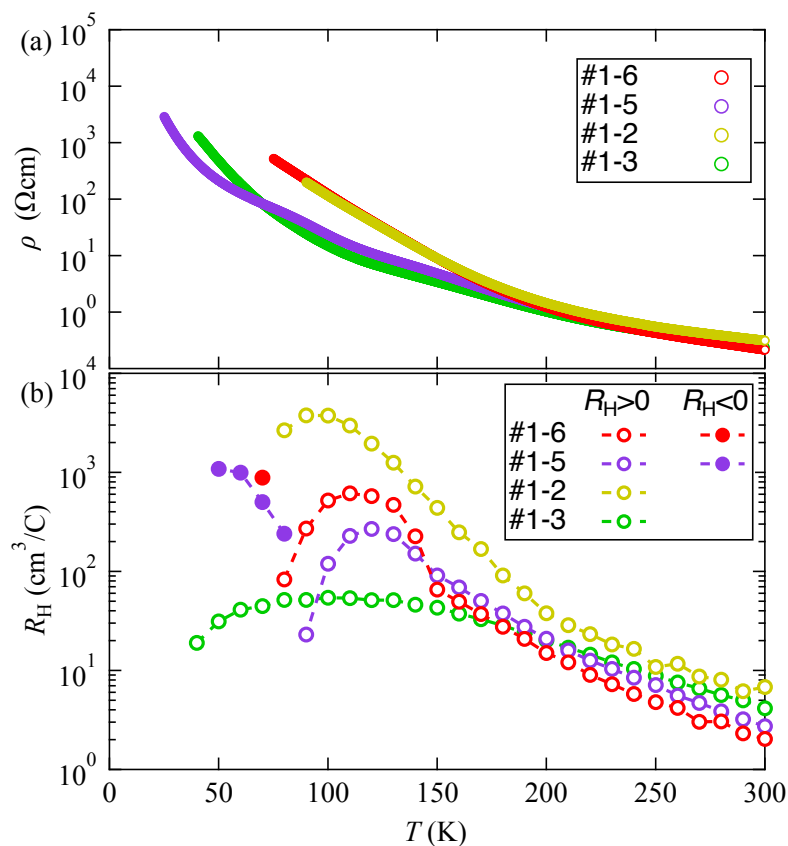


図 5.10: 常圧における Ta_2NiS_5 の (a) 電気抵抗率、(b) ホール係数の温度依存性。

図 5.11 には (a)300 K、(b)200 K、(c)100 K における Ta_2NiS_5 のホール抵抗率の磁場依存性を示す。各温度・各圧力においてホール抵抗率の磁場依存性は直線的に変化した。100 K の場合、5.8 GPa と 9.0 GPa で符号が変化するが、この領域でもホール抵抗率は直線的であった。以下に示すホール係数のデータはホール抵抗率の傾きから評価した。

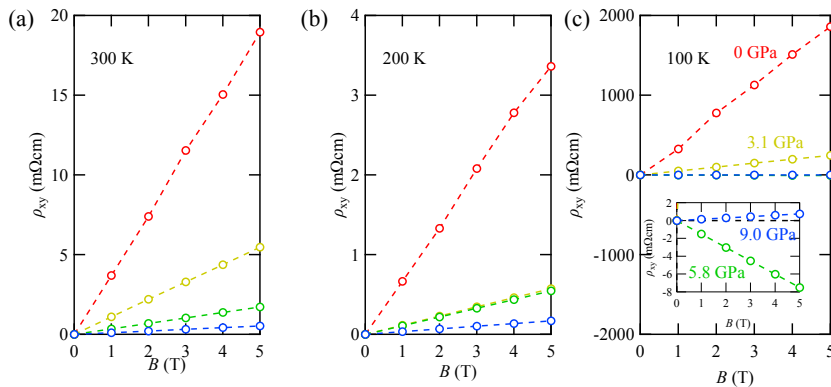


図 5.11: (a)300 K、(b)200 K、(c) 100 K におけるホール抵抗率の圧力依存性。(c) のインセットはホール抵抗率の値が小さい領域を拡大したもの。

図 5.12 に圧力下における Ta_2NiS_5 のホール係数の温度依存性を示す。常圧と比較すると 3.1 GPa のホール係数の絶対値は抑制される。常圧では赤矢印で示した 100 K 付近にブロードなピークが観測されるが、さらに低温ではホール係数が符号変化すると示唆される。ここで、ホール係数のピーク温度を T_{max} として定義すると、 T_{max} は加圧によって低温側にシフトする。さらに圧力を増大させて 5.8 GPa になると、ホール係数の絶対値はさらに抑制され、 T_{max} は高温側へとシフトし、約 220 K にも達することを見出した。また、 T_{max} 以下の温度ではホール係数の符号変化が観測された。9.0 GPa になると、ホール係数の絶対値および T_{max} は抑制されるが、ホール係数が符号変化する温度を T' と定義すると T_{max} と同じ圧力依存性を示すことがわかった (図 5.13 を参照)。3.1 GPa と 5.8 GPa の間の圧力で T' が急激に増大することは、 Ta_2NiSe_5 と類似している。 Ta_2NiSe_5 では、同じ圧力域で構造相転移とともに半導体から半金属への変化が生じていたが、 Ta_2NiS_5 においても同様の構造変化が生じている可能性がある。

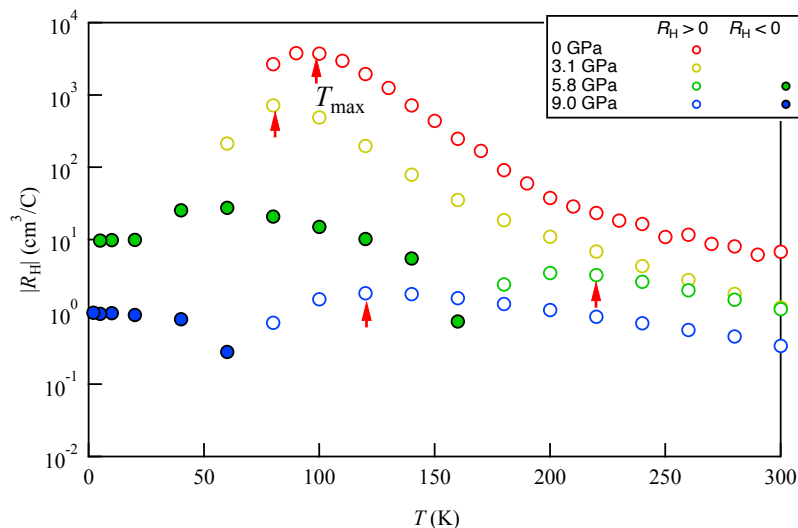


図 5.12: (a) 圧力下における Ta_2NiS_5 のホール係数の温度依存性。図中の赤矢印は T_{max} を表す。

図 5.13 に (a) Ta_2NiS_5 の T_{max} と T' 、(b) Ta_2NiSe_5 の T_c 、 T^* 、 T' 、 T_{SC} を圧力-温度相図としてまとめる。 Ta_2NiS_5 の高圧相においてはホール係数が符号変化する温度 T' が約 160 K に現れ、加圧によって低温側にシフトする。 Ta_2NiSe_5 の高圧相においても T' は 150 K 近傍で見られ、その圧力依存性は 8 GPa までは上昇し、さ

らに高圧域で減少へと転じるが、この傾向は Ta_2NiS_5 とは異なる。また、 Ta_2NiSe_5 ではより低温でギャップ的異常 T^* が見られるが、同様の異常が Ta_2NiS_5 においても観測されるかを電気抵抗測定を含めたより詳細な実験で検証する必要がある。

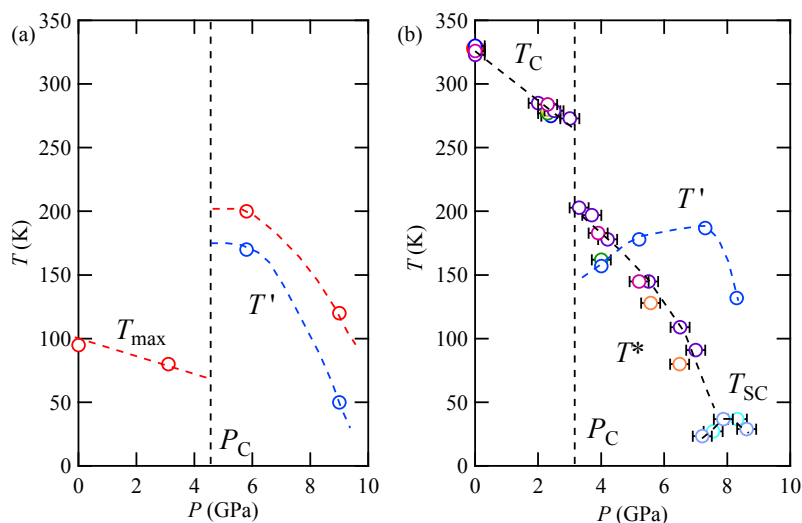


図 5.13: (a) Ta_2NiS_5 と (b) Ta_2NiSe_5 の圧力-温度相図。

最後にホール係数からキャリア密度を評価し Ta_2NiS_5 と Ta_2NiSe_5 の比較をする。図 5.14 に両物質の室温と 2 K のキャリア密度の圧力依存性を示す。室温の電気抵抗率は Ta_2NiS_5 が Ta_2NiSe_5 よりも半導体的である。それを反映して、常圧における Ta_2NiS_5 のキャリア密度は Ta_2NiSe_5 よりも 2 桁程度は小さな値を示す。 Ta_2NiS_5 においては、加圧によって単調にキャリア密度は上昇し、9.0 GPa のキャリア密度は 10^{19} cm^{-3} 程度であるが、これは常圧・室温における Ta_2NiSe_5 と近い値になる。 Ta_2NiSe_5 も加圧によってキャリア密度が増大するが、3 GPa 以上では 10^{21} cm^{-3} 程度で飽和する傾向にある。キャリアの符号は圧力下においても両物質ともに高温が正で低温が負であることは共通しているが、先に述べたように符号変化を生じる温度の圧力変化は異なる。 Ta_2NiSe_5 ではキャリア数が増加した高圧の半金属相では、遮蔽効果のために励起子相は不安定化している可能性がある。また、 T_c と T^* は 3 GPa 付近で同程度の値を持つが、キャリア数は大きく異なるため、 T^* の起源として励起子相互作用だけでなく電子格子相互作用による混成ギャップが生じている可能性が議論されている [110]。 Ta_2NiS_5 では高圧相においてもキャリア密度が 10^{19} cm^{-3} 程度であるため、 Ta_2NiSe_5 の低圧相と類似した励起子相が発現する可能性が考えられる。しかし、実験的には圧力下で先に述べた電気抵抗率測定に加えて詳細な比熱や構造解析を行うことが今後重要であると考えられる。

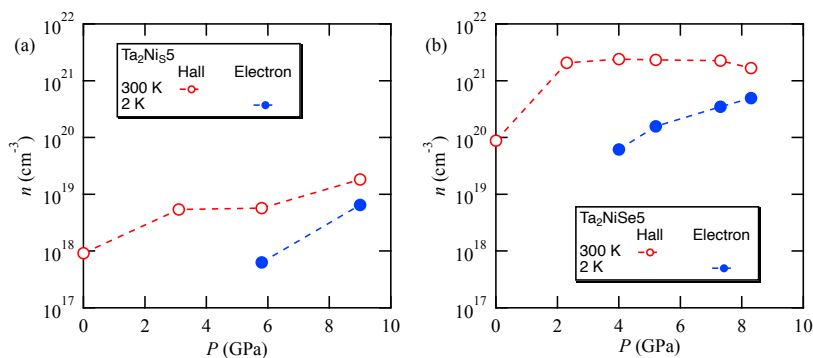


図 5.14: 室温と 2 K における (a) Ta_2NiS_5 、(b) Ta_2NiSe_5 のキャリア密度の圧力依存性。

5.4 本章のまとめ

本研究では励起子絶縁体候補物質 Ta_2NiSe_5 と同型構造を持つ Ta_2NiS_5 の圧力下ホール効果測定を行った。常圧における電気抵抗およびホール効果測定によって、200 K 以下の電気伝導性には試料依存性があることを見出した。高圧力下のホール効果測定からは、圧力印加によりホール係数の絶対値の抑制、また 3~6 GPa の間でホール係数の温度依存が大きく変化することを見出したが、 Ta_2NiSe_5 でも観測されている構造相転移が生じている可能性を指摘した。また、高圧相におけるホール係数は符号変化を伴う急激な温度変化を示すが、その特徴的な温度領域は加圧によって抑制されることがわかった。上記の振る舞いが Ta_2NiSe_5 の高圧相に存在する異常 T^* と同じ起源によるものか否かについては、さらなる実験的検証が必要である。

第6章 まとめ

本研究では電子自由度に起因した多彩な相転移を示すナローギャップ半導体の圧力効果の研究を行なった。具体的な対象物質は、四極子秩序とその秩序相によって安定化されるキャント反強磁性を示す $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ 、4層型の BiS_2 系超伝導体 LaOPbBiS_3 、励起子絶縁体の関連化合物 Ta_2NiS_5 である。

1. $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ における四極子および磁気秩序相の圧力効果

- 圧力下においてもモットギャップが維持されており、四極子転移温度が抑制された圧力領域では、磁気構造がコリニアな反強磁性へと変化するを見出した。
- 包括的な体積-温度相図を作成し、 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ が多極子自由度を有するキャント反強磁性とコリニアな反強磁性秩序の相境界領域近傍に位置することを明らかにした。

2. LaOPbBiS_3 における局在・非局在の高圧力制御と圧力誘起超伝導

- 常圧も含む低圧力領域における半導体的な挙動は、結晶構造の不完全性に起因することを指摘した。
- 圧力印加によって局在から弱局在へと電子状態が変化し、その境界領域でドーム状の超伝導相を見出した。

3. 励起子絶縁体候補物質 Ta_2NiSe_5 の類縁物質 Ta_2NiS_5 における圧力下ホール効果

- 低温域の電気伝導性には Ta_2NiSe_5 と類似した試料依存性を明らかにした。
- 圧力下のホール効果測定から、ホール係数が符号変化する温度の急激な圧力変化を観測し、圧力下で構造転移が生じている可能性を指摘した。

本研究では圧力下における電気輸送測定と、その結果から得られた相図に基づいて個々の物質の電子状態を議論した。本研究では主に電気輸送測定を行ったが、さらに電子状態のより深い理解のためには、比熱に代表される熱力学量、NMR などの測定を圧力下で行うことが重要となる。そして圧力下の実験をより実り豊かなものにするためには実験技術の向上と開発が必要不可欠であり、圧力技術が進歩していけば、多くの物質に対して新たな解決点を与えていくことが期待される。

参考文献

- [1] A. Biswas, K.-S. Kim, and Y. H. Jeong, arXiv:1508.04929v2 10.5772/61285 (2015).
- [2] 佐藤 憲昭 三宅 和正, 「磁性と超伝導の物理 重い電子系の理解のために」 (名古屋大学出版会, 2013).
- [3] 青木 晴善 小野寺 秀也, 「現代物理学 [展開シリーズ]4 強相関電子物理学」 (朝倉書店, 2013).
- [4] N. P. Armitage, P. Fournier, and R. L. Greene, Rev. Mod. Phys. **82**, 2421 (2010).
- [5] S. Kasahara, H. Shi, K. Hashimoto, S. Tonegawa, Y. Mizukami, T. Shibauchi, K. Sugimoto, T. Fukuda, T. Terashima, A. H. Nevidomskyy, *et al.*, Nature **486**, 382 (2012).
- [6] H. Mukuda, M. Abe, Y. Araki, Y. Kitaoka, K. Tokiwa, T. Watanabe, A. Iyo, H. Kito, and Y. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **96**, 087001 (2006).
- [7] H. Takagi, B. Batlogg, H. L. Kao, J. Kwo, R. J. Cava, J. J. Krajewski, and W. F. Peck, Phys. Rev. Lett. **69**, 2975 (1992).
- [8] M. Norman, H. Ding, M. Randeria, J. Campuzano, T. Yokoya, T. Takeuchi, T. Takahashi, T. Mochiku, K. Kadowaki, P. Guptasarma, *et al.*, Nature **392**, 157 (1998).
- [9] H. Ding, T. Yokoya, J. C. Campuzano, T. Takahashi, M. Randeria, M. Norman, T. Mochiku, K. Kadowaki, and J. Giapintzakis, Nature **382**, 51 (1996).
- [10] J.-J. Wen, H. Huang, S.-J. Lee, H. Jang, J. Knight, Y. Lee, M. Fujita, K. Suzuki, S. Asano, S. Kivelson, *et al.*, Nat. Commun. **10**, 1 (2019).
- [11] Y. Yamakawa and H. Kontani, Phys. Rev. Lett. **114**, 257001 (2015).
- [12] R. Fernandes, A. Chubukov, and J. Schmalian, Nature physics **10**, 97 (2014).
- [13] 三宅 和正, 「岩波講座 物理の世界 「重い電子とは何か」 電子相関の物理」 (岩波書店, 2002).
- [14] 斯波 弘行, 「新物理学選書 電子相関の物理」 (岩波書店, 2016).
- [15] S. Doniach, Physica B+C **91**, 231 (1977).
- [16] G. Knebel, D. Aoki, J.-P. Brison, and J. Flouquet, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 114704 (2008).
- [17] H. Shishido, R. Settai, H. Harima, and Y. Onuki, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 1103 (2005).
- [18] Y. Aoki, T. Tayama, T. Sakakibara, K. Kuwahara, K. Iwasa, M. Kohgi, W. Higemoto, D. E. MacLaughlin, H. Sugawara, and H. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 051006 (2007).
- [19] A. Takase, K. Kojima, T. Komatsubara, and T. Kasuya, Solid. State. Commun. **36**, 461 (1980).
- [20] A. Sakai, K. Kuga, and S. Nakatsuji, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 083702 (2012).
- [21] K. Matsubayashi, T. Tanaka, A. Sakai, S. Nakatsuji, Y. Kubo, and Y. Uwatoko, Phys. Rev. Lett. **109**, 187004 (2012).

- [22] K. Matsubayashi, T. Tanaka, J. Suzuki, A. Sakai, S. Nakatsuji, K. Kitagawa, Y. Kubo, and Y. Uwatoko, *JPS Conf. Proc.* **3**, 011077 (2014).
- [23] 家 泰弘, 「現代物理学教科書シリーズ 物性物理」 (産業図書, 2000).
- [24] F. J. Morin and J. P. Maita, *Phys. Rev.* **96**, 28 (1954).
- [25] 小野 嘉之, 「朝倉物性物理シリーズ 1 金属絶縁体転移」 (朝倉書店, 2002).
- [26] F. J. Morin, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 34 (1959).
- [27] D. B. McWhan, A. Menth, J. P. Remeika, W. F. Brinkman, and T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **7**, 1920 (1973).
- [28] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).
- [29] R. Abdia, A. El Kaaouachi, A. Nafidi, G. Biskupski, and J. Hemine, *Solid-State Electronics* **53**, 469 (2009).
- [30] 鹿兒島 誠一, 「物性科学選書 低次元導体 -誘起導体の多彩な物理と密度波-」 (裳華房, 2002).
- [31] M. Naito and S. Tanaka, *Journal of the Physical Society of Japan* **51**, 219 (1982).
- [32] N. F. Mott, *Philosophical Magazine* **6**, 287 (1961).
- [33] B. Halperin and T. Rice, *Reviews of Modern Physics* **40**, 755 (1968).
- [34] D. Jerome, T. Rice, and W. Kohn, *Physical Review* **158**, 462 (1967).
- [35] N. Tateiwa and Y. Haga, *Review of Scientific Instruments* **80**, 123901 (2009).
- [36] D. Hirai and Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 064712 (2019).
- [37] Y. Mizuguchi, Y. Hijikata, T. Abe, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Goto, A. Miura, S. Lee, S. Torii, T. Kamiyama, C. H. Lee, M. Ochi, and K. Kuroki, *EPL* **119**, 26002 (2017).
- [38] Y. F. Lu, H. Kono, T. I. Larkin, A. W. Rost, T. Takayama, A. V. Boris, B. Keimer, and H. Takagi, *Nat. Commun.* **8**, 14408 (2017).
- [39] D. Hirai, H. Sagayama, S. Gao, H. Ohsumi, G. Chen, T.-h. Arima, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. Research* **2**, 022063 (2020).
- [40] A. W. Sleight, J. Longo, and R. Ward, *Inorg. Chem.* **1**, 245 (1962).
- [41] B. J. Kim, H. Jin, S. J. Moon, J.-Y. Kim, B.-G. Park, C. S. Leem, J. Yu, T. W. Noh, C. Kim, S.-J. Oh, J.-H. Park, V. Durairaj, G. Cao, and E. Rotenberg, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 076402 (2008).
- [42] A. S. Erickson, S. Misra, G. J. Miller, R. R. Gupta, Z. Schlesinger, W. A. Harrison, J. M. Kim, and I. R. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 016404 (2007).
- [43] L. Lu, M. Song, W. Liu, A. P. Reyes, P. Kuhns, H. O. Lee, I. R. Fisher, and V. F. Mitrović, *Nat. Commun.* **8**, 14407 (2017).
- [44] G. Chen and L. Balents, *Phys. Rev. B* **84**, 094420 (2011).
- [45] W. Liu, R. Cong, E. Garcia, A. P. Reyes, H. O. Lee, I. R. Fisher, and V. F. Mitrović, *Physica B: Condensed Matter* **536**, 863 (2018).

- [46] C. A. Marjerrison, C. M. Thompson, G. Sala, D. D. Maharaj, E. Kermarrec, Y. Cai, A. M. Hallas, M. N. Wilson, T. J. S. Munsie, G. E. Granroth, R. Flacau, J. E. Greedan, B. D. Gaulin, and G. M. Luke, *Inorg. Chem.* **55**, 10701 (2016).
- [47] G. Chen, R. Pereira, and L. Balents, *Phys. Rev. B* **82**, 174440 (2010).
- [48] X. Liu, V. M. Katukuri, L. Hozoi, W.-G. Yin, M. P. M. Dean, M. H. Upton, J. Kim, D. Casa, A. Said, T. Gog, T. F. Qi, G. Cao, A. M. Tsvelik, J. van den Brink, and J. P. Hill, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 157401 (2012).
- [49] L. Hozoi, H. Gretarsson, J. P. Clancy, B.-G. Jeon, B. Lee, K. H. Kim, V. Yushankhai, P. Fulde, D. Casa, T. Gog, J. Kim, A. H. Said, M. H. Upton, Y.-J. Kim, and J. van den Brink, *Phys. Rev. B* **89**, 115111 (2014).
- [50] D. Hirai and Z. Hiroi, *J. Phys.: Condens. Matter* **33**, 135603 (2021).
- [51] K. Yamamura, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu, *Journal of Solid State Chemistry* **179**, 605 (2006).
- [52] K. Umeo, R. Takikawa, T. Onimaru, M. Adachi, K. T. Matsumoto, and T. Takabatake, *Phys. Rev. B* **102**, 094505 (2020).
- [53] S. A. Dar, V. Srivastava, U. K. Sakalle, and G. Pagare, *Comput. Condens. Matter.* **14**, 137 (2018).
- [54] D. Yazici, K. Huang, B. White, A. Chang, A. Friedman, and M. Maple, *Philosophical Magazine* **93**, 673 (2013).
- [55] H.-F. Zhai, Z.-T. Tang, H. Jiang, K. Xu, K. Zhang, P. Zhang, J.-K. J. Phys. Soc. Jpn., Y.-L. Sun, W.-H. Jiao, I. Nowik, I. Felner, Y.-K. Li, X.-F. Xu, Q. Tao, C.-M. Feng, Z.-A. Xu, and G.-H. Cao, *Phys. Rev. B* **90**, 064518 (2014).
- [56] K. Suzuki, M. Tanaka, S. J. Denholme, M. Fujioka, T. Yamaguchi, H. Takeya, and Y. Takano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 115003 (2015).
- [57] Y. Mizuguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 041001 (2019).
- [58] Y. Mizuguchi, S. Demura, K. Deguchi, Y. Takano, H. Fujihisa, Y. Gotoh, H. Izawa, and O. Miura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 114725 (2012).
- [59] J. Lee, M. B. Stone, A. Huq, T. Yildirim, G. Ehlers, Y. Mizuguchi, O. Miura, Y. Takano, K. Deguchi, S. Demura, and S.-H. Lee, *Phys. Rev. B* **87**, 205134 (2013).
- [60] H. Usui, K. Suzuki, and K. Kuroki, *Phys. Rev. B* **86**, 220501 (2012).
- [61] Y. Hijikata, T. Abe, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Goto, A. Miura, K. Tadanaga, Y. Wang, O. Miura, and Y. Mizuguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 124802 (2017).
- [62] Y. Mizuguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 041001 (2019).
- [63] Y. Mizuguchi, T. Hiroi, J. Kajitani, H. Takatsu, H. Kadowaki, and O. Miura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 053704 (2014).
- [64] A. Athauda, J. Yang, S. Lee, Y. Mizuguchi, K. Deguchi, Y. Takano, O. Miura, and D. Louca, *Phys. Rev. B* **91**, 144112 (2015).
- [65] T. Yildirim, *Phys. Rev. B* **87**, 020506 (2013).
- [66] R. Sagayama, H. Sagayama, R. Kumai, Y. Murakami, T. Asano, J. Kajitani, R. Higashinaka, T. D. Matsuda, and Y. Aoki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 123703 (2015).

- [67] T. Tomita, M. Ebata, H. Soeda, H. Takahashi, H. Fujihisa, Y. Gotoh, Y. Mizuguchi, H. Izawa, O. Miura, S. Demura, K. Deguchi, and Y. Takano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 063704 (2014).
- [68] C. T. Wolowiec, B. D. White, I. Jeon, D. Yazici, K. Huang, and M. B. Maple, *Journal of Physics: Condensed Matter* **25**, 422201 (2013).
- [69] C. T. Wolowiec, D. Yazici, B. D. White, K. Huang, and M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **88**, 064503 (2013).
- [70] J. Kajitani, T. Hiroi, A. Omachi, O. Miura, and Y. Mizuguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 044712 (2015).
- [71] Y. Fang, D. Yazici, B. D. White, and M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **91**, 064510 (2015).
- [72] I. Jeon, D. Yazici, B. D. White, A. J. Friedman, and M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **90**, 054510 (2014).
- [73] G. S. Thakur, G. K. Selvan, Z. Haque, L. C. Gupta, S. L. Samal, S. Arumugam, and A. K. Ganguli, *Inorg. Chem.* **54**, 1076 (2015).
- [74] Y. Mizuguchi, A. Miura, J. Kajitani, T. Hiroi, O. Miura, K. Tadanaga, N. Kumada, E. Magome, C. Moriyoshi, and Y. Kuroiwa, *Scientific Reports* **5**, 14968 (2015).
- [75] T. Hiroi, J. Kajitani, A. Omachi, O. Miura, and Y. Mizuguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 024723 (2015).
- [76] K. Nagasaka, A. Nishida, R. Jha, J. Kajitani, O. Miura, R. Higashinaka, T. D. Matsuda, Y. Aoki, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, H. Usui, K. Kuroki, and Y. Mizuguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 074701 (2017).
- [77] Y.-L. Sun, A. Ablimit, H.-F. Zhai, J.-K. Bao, Z.-T. Tang, X.-B. Wang, N.-L. Wang, C.-M. Feng, and G.-H. Cao, *Inorg. Chem.* **53**, 11125 (2014).
- [78] R. Jha, Y. Goto, T. D. Matsuda, Y. Aoki, and Y. Mizuguchi, *EPL* **129**, 67001 (2020).
- [79] Y. Yu, C. Wang, Q. Li, C. Cheng, S. Wang, and C. Zhang, *Ceram. Int.* **45**, 817 (2019).
- [80] R. Jha, Y. Goto, R. Higashinaka, T. D. Matsuda, Y. Aoki, and Y. Mizuguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 083704 (2018).
- [81] E. I. P. Aulestia, X. Liu, Y. Y. Pang, C. W. So, W. C. Yu, S. K. Goh, and K. T. Lai, *Journal of Physics: Condensed Matter* **34**, 06LT01 (2021).
- [82] S. Iwasaki, Y. Kawai, S. Takahashi, T. Suda, Y. Wang, Y. Koshino, F. Ogura, Y. Shibayama, T. Kurosawa, M. Oda, M. Ido, and N. Momono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 041005 (2019).
- [83] R. Jha, Y. Goto, T. D. Matsuda, Y. Aoki, M. Nagao, I. Tanaka, and Y. Mizuguchi, *arXiv:1810.08404* (2019).
- [84] S. Liu, R. Matsumoto, R. Jha, A. Yamashita, S. I. Kawaguchi, Y. Goto, Y. Takano, and Y. Mizuguchi, *Journal of Physics: Condensed Matter* **33**, 225702 (2021).
- [85] Y. Yuan, H. Arima, M. Masaoka, Y. Naito, Y. Hijikata, R. Jha, Y. Mizuguchi, and K. Matsubayashi, *Phys. Rev. B* **105**, 064509 (2022).
- [86] I. Pallecchi, G. Lamura, M. Putti, J. Kajitani, Y. Mizuguchi, O. Miura, S. Demura, K. Deguchi, and Y. Takano, *Phys. Rev. B* **89**, 214513 (2014).
- [87] H. Sakai, D. Kotajima, K. Saito, H. Wadati, Y. Wakisaka, M. Mizumaki, K. Nitta, Y. Tokura, and S. Ishiwata, *Journal of the Physical Society of Japan* **83**, 014709 (2014).
- [88] J. Zhan, L. Li, T. Wang, J. Wang, Y. Chen, L. Zhang, J. Shen, P. Li, and Y. Li, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **30**, 305 (2017).

- [89] M. Hikita and M. Suzuki, *Phys. Rev. B* **41**, 834 (1990), publisher: American Physical Society.
- [90] M. Suzuki and M. Hikita, *Phys. Rev. B* **44**, 249 (1991), publisher: American Physical Society.
- [91] T. F. Rosenbaum, R. F. Milligan, G. A. Thomas, P. A. Lee, T. V. Ramakrishnan, R. N. Bhatt, K. De-Conde, H. Hess, and T. Perry, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1758 (1981).
- [92] A. Furukawa, Y. Oda, H. Nagano, and Y. Ōnuki, *Journal of the Physical Society of Japan* **53**, 3938 (1984).
- [93] N. Kobayashi, T. Sasaki, and Y. Muto, *Journal of the Physical Society of Japan* **48**, 1870 (1980).
- [94] A. Kurobe and H. Kamimura, *Journal of the Physical Society of Japan* **51**, 1904 (1982).
- [95] D. Shahar and Z. Ovadyahu, *Phys. Rev. B* **46**, 10917 (1992).
- [96] E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer, N. N. Mel'nik, N. J. Curro, J. D. Thompson, and S. M. Stishov, *Nature* **428**, 542 (2004).
- [97] Y. Taguchi, A. Kitora, and Y. Iwasa, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 107001 (2006).
- [98] M. V. Feigel'man, L. B. Ioffe, V. E. Kravtsov, and E. Cuevas, *Annals of Physics* **325**, 1390 (2010).
- [99] Y. Yanase and N. Yorozu, *Journal of the Physical Society of Japan* **78**, 034715 (2009).
- [100] I. S. Burmistrov, I. V. Gornyi, and A. D. Mirlin, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 017002 (2012).
- [101] S. H. Pan, J. P. O'Neal, R. L. Badzey, C. Chamon, H. Ding, J. R. Engelbrecht, Z. Wang, H. Eisaki, S. Uchida, A. K. Gupta, K. W. Ng, E. W. Hudson, K. M. Lang, and J. C. Davis, *Nature* **413**, 282 (2001).
- [102] K. M. Lang, V. Madhavan, J. E. Hoffman, E. W. Hudson, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis, *Nature* **415**, 412 (2002).
- [103] K. McElroy, J. Lee, J. A. Slezak, D.-H. Lee, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis, *Science* **309**, 1048 (2005).
- [104] Y. Yanase and M. Ogata, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **310**, 480 (2007), proceedings of the 17th International Conference on Magnetism.
- [105] F. Di Salvo, C. Chen, R. Fleming, J. Waszczak, R. Dunn, S. Sunshine, and J. A. Ibers, *Journal of the Less Common Metals* **116**, 51 (1986).
- [106] T. Kaneko, T. Toriyama, T. Konishi, and Y. Ohta, *Phys. Rev. B* **87**, 035121 (2013).
- [107] Y. Wakisaka, T. Sudayama, K. Takubo, T. Mizokawa, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, N. Katayama, M. Nohara, and H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 026402 (2009).
- [108] K. Seki, Y. Wakisaka, T. Kaneko, T. Toriyama, T. Konishi, T. Sudayama, N. L. Saini, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, N. Katayama, M. Nohara, H. Takagi, T. Mizokawa, and Y. Ohta, *Phys. Rev. B* **90**, 155116 (2014).
- [109] T. I. Larkin, A. N. Yaresko, D. Pröpper, K. A. Kikoin, Y. F. Lu, T. Takayama, Y.-L. Mathis, A. W. Rost, H. Takagi, B. Keimer, and A. V. Boris, *Phys. Rev. B* **95**, 195144 (2017).
- [110] K. Matsubayashi, H. Okamura, T. Mizokawa, N. Katayama, A. Nakano, H. Sawa, T. Kaneko, T. Toriyama, T. Konishi, Y. Ohta, H. Arima, R. Yamanaka, A. Hisada, T. Okada, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, K. Munakata, A. Nakao, M. Nohara, Y. Lu, H. Takagi, and Y. Uwatoko, *J. Phys. Soc. Jpn.* **90**, 074706 (2021).

- [111] A. Nakano, K. Sugawara, S. Tamura, N. Katayama, K. Matsubayashi, T. Okada, Y. Uwatoko, K. Munakata, A. Nakao, H. Sagayama, R. Kumai, K. Sugimoto, N. Maejima, A. Machida, T. Watanuki, and H. Sawa, *IUCrJ* **5**, 158 (2018).
- [112] H. Arima, Y. Naito, K. Kudo, N. Katayama, H. Sawa, M. Nohara, Y. Lu, K. Kitagawa, H. Takagi, Y. Uwatoko, and K. Matsubayashi, *JPS Conf. Proc.* **30**, 011031 (2020).

あとがきと謝辞

本研究は多くの方々に支えによって完遂された。

研究室に配属されてからの6年間、指導教員の松林和幸先から頂いた多くの助言と叱咤激励のおかげで、大きく成長することができました。松林先生の物性物理学への深い洞察と非常に高い実験技術のもとで、研究を続けてきました。私は決して優秀な学生ではなかった。何か問題が立ちはだかると考えるだけで手が動かないこともあれば、向こう見ずに実験を行うこともあった。また先生と議論をすると、自分がいかに問題の切り取り方や設定を誤ってるかを痛切させられました。些細な問題にこだわるあまり大きな物理が見えていないこともあれば、大局を見るあまり細部に注意が行かなかったこともありました。しかしそういう事態に陥っても、研究方針や方向を修正していただきました。私にとってこの6年間はなによりも代えがたい充実した年月であり、一つ一つの教えは私の今後に生かされていきます。本当にありがとうございました。

本博士論文の審査を担当して頂いた副指導教員村中隆弘准教授、副査の中村仁教授、伏屋雄紀准教授、小久保伸人准教授からは、有意義なアドバイスと議論をしていただきました。私が見落としていた問題点や、議論を詰め切れていなかった箇所、改善点などを指摘していただいたことにより、本博士論文ならびに公聴会の内容をよりよいものへと上げることができました。本当にありがとうございました。

博士課程における私生活では東京大学大学院経済学研究科博士課程・大石田真弥氏、慶應義塾大学大学院経済学研究科博士課程・吉井舜也氏、そして物質・材料研究機構研究員(元電気通信大学大学院情報理工学研究科)・早坂太志氏に格別な感謝を申し上げる。特に大石田氏とは数多くの思い出がある。地理オリンピック金メダルに裏打ちされた地理学の博識さを有し、経済と歴史の2つの視点が必要となる経済史を専攻する大石田氏との会話はいつも刺激的であった。電通大は単科大学であるため、普段生活していると人文学との接点をもつ機会は少ない。しかし大石田氏のおかげで、私は理系一辺倒な偏った知識だけでなく、人文学へと知識の幅は大きくひろげることができた。吉井氏とは8年間同じ塾でバイトをし、お互いの地元山口県では中学生向けのセミナーに講師として2人で参加したりと、何かと行動をともにすることが多かった。大学は異なるものの大石田氏と同じ経済学科に所属しマルクス経済学を専攻する吉井氏からは、大石田氏とはまた違った視点からの経済学の知見を与えてくれた。早坂氏は私の電通大での研究において欠かすことのできない人物である。早坂氏は何に対しても縛られることがない自由人でいつも突拍子もないことをやってのけていた。それに驚かされることもあったり、辟易とすることもあったものの、早坂氏の物理学に対する姿勢は常に真面目で真摯であった。早坂氏は自身の専門だけでなく、物理学の豊富な知識と、深い理解があり、私自身その知識欲は追いつこうにも追いつけない。電通大を去った後も、頻繁に声をかけていただいたり、色々相談にのって頂いた。

研究室の同期である桑田凌氏、元山史都氏は研究の議論だけでなく、卒業後にも会い親睦を深めてきた。研究室の後輩の王哲氏、矢藤優佑、山本洸凧氏は博士課程3年間を通して親しくさせていただいた。そして研究室は違うものの居室を共にした浅村尚人氏、内藤僚氏、佐久間翔平氏、関浩弥氏も在学時だけでなく卒業後も親しくさせていただいた。お礼を申し上げる。

最後にこれまでの学生生活を金銭的にも精神的にも支えてくれた父・学と母・留美、妹・詩織とに本当に感謝する。

関連論文

1. 全著者名 : **Hiroto Arima**, Yshiaki Oshita, Daigoro Hirai, Zenji Hiroi, Kazuyuki Matsubayashi
論文題目 "Interplay between quadrupolar and magnetic interactions in $5d^1$ double perovskite $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ under pressure" Journal of the Physical Society of Japan **91**, 013702 (本文第 3 章)

参考論文

1. 全著者名 : **Hiroto Arima**, Yasushi Naito, Kazuki Kudo, Naoyuki Katayama, Hiroshi Sawa, Minoru Nohara, Yangfan Lu, Kentaro Kitagawa, Hidenori Takagi, Yoshiya Uwatoko, and Kazuyuki Matsubayashi
論文題目 : "High-Pressure Hall Effect Measurement on Ta_2NiSe_5 as a Candidate for Excitonic Insulator"
JPS Conference Proceedings, **30**, 011031 (2020) (本文第 5 章)
2. 全著者名 : **Hiroto Arima**, Yasushi Naito, Kazuki Kudo, Naoyuki Katayama, Hiroshi Sawa, Minoru Nohara, Yangfan Lu, Kentaro Kitagawa, Hidenori Takagi, Yoshiya Uwatoko, and Kazuyuki Matsubayashi
論文題目 : "Resistive anisotropy of candidate excitonic insulator Ta_2NiSe_5 under pressure" Journal of Physics: Conference Series, **1609**, 012001 (2020) (本文第 5 章)
3. 全著者名 : Kazuyuki Matsubayashi, Hidekazu Okamura, Takashi Mizokawa, Naoyuki Katayama, Akitoshi Nakano, Hiroshi Sawa, Tatsuya Kaneko, Tatsuya Toriyama, Takehisa Konishi, Yukinori Ohta, **Hiroto Arima**, Rina Yamanaka, Akihiko Hisada, Taku Okada, Yuka Ikemoto, Taro Moriwaki, Koji Munakata, Akiko Nakao, Minoru Nohara, Yangfan Lu, Hidenori Takagi, and Yoshiya Uwatoko
論文題目 : "Hybridization-Gap Formation and Superconductivity in the Pressure-Induced Semimetallic Phase of the Excitonic Insulator Ta_2NiSe_5 " Journal of the Physical Society of Japan, **90**, 074706 (2021)
(注目論文に選出) (本文第 5 章)
4. 全著者名 : Yahua Yuan, **Hiroto Arima**, Marina Masaoka, Yasushi Naito, Yudai Hijikata, RajveerJha, Yoshikazu Mizuguchi, and Kazuyuki Matsubayashi
論文題目 : "Pressure-tuning of the localization and superconductivity in LaOPbBiS_3 and $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}_3\text{AgS}_6$ "
Physical Review B に投稿中 (本文第 4 章)