

論文の内容の要旨

論文題目 超高圧極低温環境の開発と量子臨界相の探索

氏名 植田浩明

通常の金属は、自由電子に弱い相互作用が加わった Fermi 流体として記述される。Fermi 流体の考え方は固体電子論の根底をなしている。ところが、強い散乱などがある場合にはこのような描像が崩れることがある。これを非 Fermi 流体という。近年、現実の系で非 Fermi 流体が実現している例として、量子臨界点近傍の金属が取り上げられるようになった。量子臨界点とは、磁気的な転移などが絶対零度で起こる点である。この点の近傍では磁気的な揺らぎが量子性を帯び、散乱が非常に大きくなるために準粒子が定義できなくなる。このため、非 Fermi 流体の状態が実現する。

高温超伝導体も量子臨界点近傍に位置するとみなせることなどから、量子臨界点が注目を集めるようになった。これまで、重い電子系と呼ばれる金属間化合物を中心に、量子臨界点の物性が調べられてきた。量子臨界点の初期の研究では、doping によって磁気秩序相を不安定化して量子臨界点に到達するという手法が主に取られた。しかし、doping は不純物を導入することになるために、系を乱してしまう。そこで、純粋な物質で磁気秩序を抑制するパラメータとして圧力が注目され、近年は圧力下での量子臨界点の研究も盛んに行われるようになった。その結果、試料の純度によってその振る舞いが異なることがなどが報告されてきている。また最近になって、いくつかの物質において量子臨界点近傍で超伝導が発見され、大きな話題をよんでいる。この超伝導は BCS 超伝導とは異なり、非常に純粋な試料でないと発現せず、試料の純度が重要であることを示している。

以上のことから、純粋な系における量子臨界挙動を研究する必要性が高まっている。本論文では、反強磁性 3d 電子系における圧力下での量子臨界点近傍の振る舞いを探ることを目的とした。そのために、圧力装置を含む測定システムの開発および、いくつかの系において金属絶縁体転移や反強磁性転移が消失する近傍の常磁性金属の振る舞いの観測を行っ

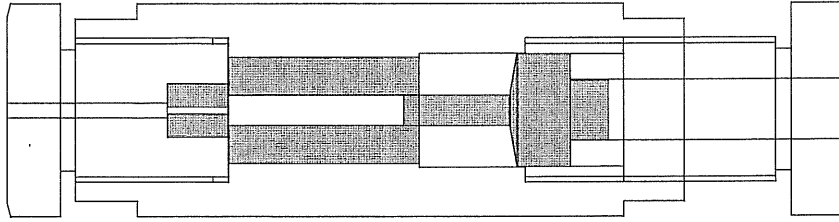


図 1: 圧力セルの組み立て図

た。さらに、これらの振る舞いをさまざまな系で比較し、量子臨界相における普遍的な挙動の抽出を試みた。

3d 電子系における量子臨界挙動を抵抗率から探るためには、超高圧、極低温、低抵抗測定という、三つの厳しい条件をクリアする必要がある。まず超高圧に関しては、ピストンシリンダー型の圧力装置の改良を行い、図 1 に示す圧力装置を作製した。これまでの同じ型のものでは圧力の限界が約 2 GPa であったが、新しい強度材料を用いることおよび装置の作成法の工夫により、新しい圧力装置では、約 3.5 GPa までの圧力を安定して発生させることができることが示された。極低温は市販の ^3He 冷凍機を用いて 0.3 K まで冷却することができることを確認した。低抵抗測定は、低温トランスとロックインアンプを組み合わせることで、0.5 mA 以下の非常に小さな電流で、 $10\ \mu\Omega$ 程度の低い電気抵抗を測定を実現した。これにより、極低温でも発熱による温度の上昇を抑えて低い抵抗率を測定できるようになった。以上を組み合わせ、圧力 $P \lesssim 3.5\ \text{GPa}$ 、温度 $T \gtrsim 0.3\ \text{K}$ 、抵抗 $R \gtrsim 10\ \mu\Omega$ での測定システムが完成した。

測定可能な量子臨界点近傍の金属としては、比較的小さな圧力で量子臨界点に到達する物質以外に、常圧で量子臨界点近傍にある物質、も考えられる。本論文では、後者の候補としてパイライト型 CuS_2 , CuSe_2 、前者の候補としてマグネリ相 $M_n\text{O}_{2n-1}$ ($M = \text{Ti}, \text{V}$)、およびラーベス相 YMn_2 を選択し、物性測定を通してこれらの物質の位置づけを行った。

パイライト型 NiS_2 は低温で反強磁性絶縁体に転移し、電子相関によって絶縁体となったモット絶縁体としてよく知られている。Ni を Cu に置換していくと絶縁体相が抑制されて金属相が安定化することが知られている。パイライト型 CuS_2 , CuSe_2 は、低温まで常磁性金属で、約 2 K で超伝導転移を示す。これらは NiS_2 の反強磁性絶縁体相が消失したところに現れた常磁性金属相であるとみなすことができる。

CuS_2 , CuSe_2 では、電子相関の影響が大きく表れると予想されたが、抵抗率、比熱、帯磁率の測定には、その影響がほとんど見られなかった。この理由を明らかにするために光電子スペクトルによってフェルミ面付近の電子状態の特徴付けを行った。その結果、 NiS_2 では、Ni の d 準位がフェルミ面を占めるのに対して、 CuS_2 , CuSe_2 では、d 準位が安定化するためにフェルミ面付近は主にカルコゲンの p 準位によって構成されることが明らかとなった。これらの化合物中では、Cu が Cu^+ (d^{10}) となり、カルコゲンの p-バンドにホールが入って伝導に寄与するという描像が成り立つ。このため、電子相関の影響がほとんど表れないと考えられる。

マグネリ相 M_nO_{2n-1} は混合原子価化合物で、化学式当たり、 $(n-2)$ 個の M^{4+} と 2 個の M^{3+} からなっていると考えることができる。結晶構造はルチル型の MO_2 から (121) 面に沿って酸素面を引き抜いた構造をしている。

Ti のマグネリ相は電子格子相互作用が強く、 $n = 4, 5, 6$ では、低温でバイポーラロンの形成を伴い、絶縁体相へ転移する。 $n = 4, 5, 6$ について高圧下での抵抗率測定を行った結果、電子格子相互作用と電子相関の影響を見ることができた。

高温相の抵抗率の振る舞いから、 $n = 4, 5, 6$ とキャリアが減少するにつれて、電子格子相互作用によって大きなポーラロンから小さなポーラロンへと移行していくことが示唆された。低温の絶縁体相への転移の際の変化および転移点の圧力依存性は、 $n = 6, 5, 4$ とキャリアが増大すると、変化が急激に激しくなっていく。キャリア濃度が大きくなっていくと、電子相関が大きく影響するようになり、低温の絶縁体相は、ポーラロンのものから電荷秩序的なものへと移行していくことが明らかとなった。

一方、V のマグネリ相は電子相関が強い系として知られ、金属絶縁体転移を示すものが多い。 $n = 6, 7, 8$ などについては、過去に 2 GPa までの圧力下での抵抗率の測定が行われており、圧力下で転移点の低下が確認されている。 $n = 7, 8$ について、圧力下での抵抗率の測定を行い、初めて量子臨界点の挙動を観測することに成功した。

まず V_7O_{13} は、金属絶縁体転移を示さず、抵抗率は金属的である。常圧で 43 K にある反強磁性転移は、圧力の増加に伴って低温側に移動し、 $P_c \approx 3.2$ GPa で完全に消失する。 $P < P_c$ では $\rho - \rho_0 = AT^2$ と Fermi 流体的な挙動であるが、 A の値は重い電子系に匹敵するほど大きくなり、強い磁気揺らぎの効果があることを示している。量子臨界点近傍の $P \approx P_c$ では $\rho - \rho_0 \propto T^{3/2}$ となっている。

次に V_8O_{15} は、常圧では低温で絶縁体相をもつ。圧力を印加すると、まず金属絶縁体転移点 $P_{MI} \approx 1.5$ GPa で消失し、新たに現れた反強磁性金属相も徐々に低温側に移動していき、 $P_c \approx 3.2$ GPa で消失する。低温での抵抗率は、すべての圧力において $\rho - \rho_0 = AT^2$ となり、係数 A は P_c に向かって発散した後減少する。 ρ_0 は $P > P_c$ で急激な減少を示した。

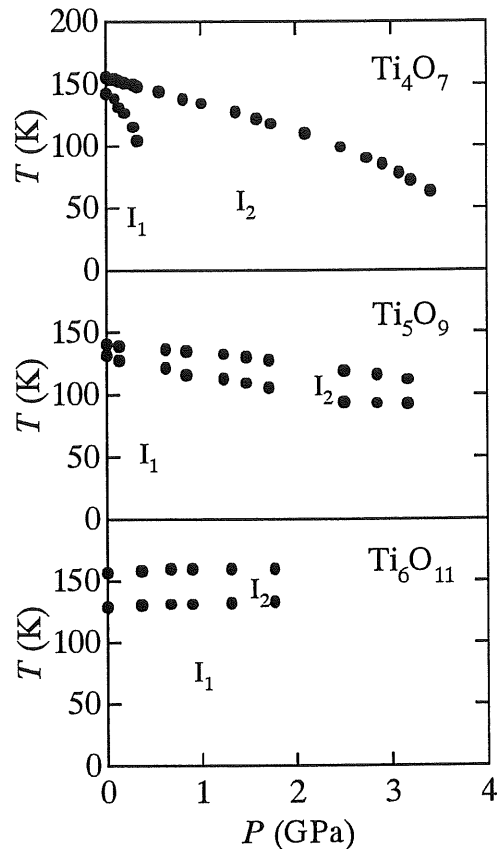


図 2: Ti マグネリ相の圧力相図

ラーベス相 YMn_2 は、立方晶 C15 構造を取る。この構造は酸素のないスピネル構造とみなすことができる。Mn サイトは頂点を共有した正四面体のネットワークを形成しており、三次元的な三角格子を形成しているといえる。室温では常磁性金属であるが、 $T_N \approx 100 \text{ K}$ 以下で反強磁性絶縁体に転移する。この転移は、約 5% の体積の変化を伴う一次転移であり、圧力の印加により $P_c \approx 0.3 \text{ GPa}$ で消失する。高压では抵抗率はなだらかに変化しているが、量子臨界点に近い低圧側では、100 K 付近から抵抗率が急激に減少するようになる。低温での温度依存性は Fermi 流体的な $\rho - \rho_0 = AT^2$ となる。圧力が減少するに従って、 T^2 的になる温度領域が狭くなると同時に A が増加し、 P_c 近傍の低圧では、2 K 以下において $T^{3/2}$ 的な温度依存性がみられるようになる。さらに、臨界点に近づくにつれて、 ρ_0 も増大するという振る舞いがみられる。常磁性相での ρ_0 の変化は、Fermi 流体描像からは説明できず、スピンの揺らぎのために特異な基底状態を形成している可能性もある。

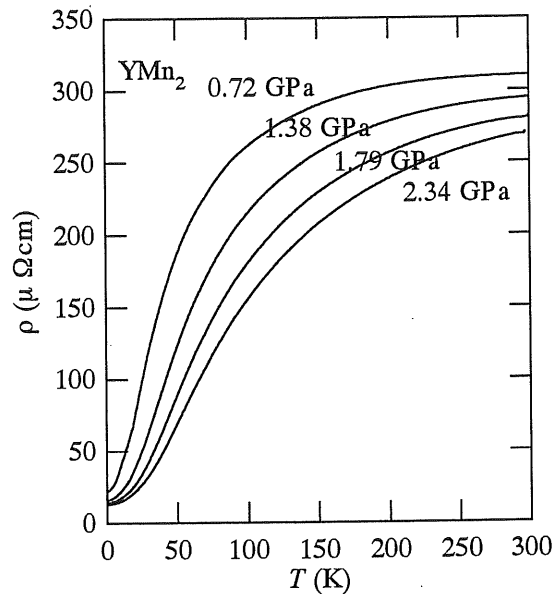


図 3: YMn_2 の抵抗率

以上のように、超高圧低温環境における抵抗率測定システムを構築し、いくつかの系に関して、新たな知見が得られた。すなわち、Cu パイライトにおける p-バンド金属としての位置付け、Ti マグネリ相における電子格子相互作用と電子相関の競合の観察、V マグネリ相における量子臨界相の実現、 YMn_2 における残留抵抗の奇妙な振る舞いなどである。これらを通して、量子臨界相の挙動においては、普遍的な振る舞いととも、物質の特異性に起因する他の自由度が重要であることが示された。