

## 論文の内容の要旨

High Pressure Study on  
Quasi-One-Dimensional Vanadium Oxides  
— Charge Order, Superconductivity and Related Phenomena  
in  $\beta$ -Vanadium Bronzes —  
(擬一次元バナジウム酸化物の高圧下物性の研究  
—  $\beta$ -バナジウムブロンズに於ける  
電荷秩序, 超伝導, 及びその関連現象 —)

山内徹

現代物性物理学の大きな分野の一つは、言うまでもなく電子同士が互いに相互作用をしている「強相関電子系」の研究である。この分野が脚光を浴びたのは、1986年に Bednorz と Müller によって発見された、いわゆる高温超伝導銅酸化物以降である。しかしながら、電子相関の重要性が指摘されたのは比較的早く、1937年に de Bore と Verway によって、バンド理論上では金属になるはずの NiO が、実際には反強磁性絶縁体である事が指摘されたのがその端緒と考えられている。以来 3/4 世紀を経た現在でも数多くの「強相関電子系」の研究が行われている事は、強相関系がもつ物理の奥深さを端的に表している。今日のこの分野の隆盛は、高温超伝導銅酸化物以外にも、巨大磁気抵抗を示すマンガン酸化物や、金属絶縁体転移をおこす遷移金属酸化物等々、魅力ある物性を示す新物質が次々に発見されているからでもある。本研究では、遷移金属酸化物であるバナジウム酸化物で、常圧の基底状態である電荷秩序型絶縁体相が圧力によって抑制され、基底状態が超伝導状態になることを報告する。これは、電荷秩序相と超伝導相が圧力によって転移する現象の初めての観測であると同時に、遷移金属酸化物で初めての「秩序相抑制」によって誘起された超伝導相の発見でもあるし、強相関電子系として最も古い歴史をもつ物質系の一つであるバナジウム酸化物で、初めて観測された超伝導でもあった<sup>1</sup>。

本研究で主題とする物質は、 $\beta(\beta')$ -バナジウムブロンズと呼ばれる、結晶構造が互いに良く似た一連の物質群で、一般式  $\beta(\beta')\text{-}A_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $A=\text{Li, Na, Ag, Ca, Sr, Pb, Cu}(\beta')$ ,  $x=0.15\sim 0.35(\beta)$   $0.29\sim 0.65(\beta')$ ) で表

<sup>1</sup> 圧力という熱力学パラメータを制御しようとする場合、静水圧性の壁は常につきまとう。勿論、非静水圧性に対して比較的強い酸化物試料もあるが、一般的に言って酸化物の場合脆い試料が多く、非常に良い静水圧性を確保しなければならない。これが酸化物の圧力下物性測定が他の物質系に比べて、やや盛んでなかった理由であろう。本研究の実験技術的 breakthrough はこの静水圧性の改善技術と、純良な単結晶試料の作成技術であった。

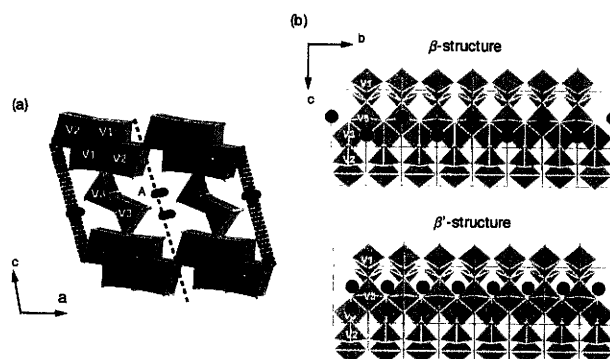


図 1:  $\beta(\beta')$ -バナジウムブロンズの結晶構造、青い  $\text{VO}_6$  八面体と  $\text{VO}_5$  ピラミッドで表現されているのが  $\text{V}_2\text{O}_5$  骨格である。結晶学的に異なる 3 つのバナジウムサイト (図中,  $\text{V1, V2, V3}$ ) が、 $b$  軸方向に直線的なトンネルを形成している (a)。A カチオンは図中赤い丸で表現されている。 $\beta$ -と  $\beta'$ -構造は A カチオンの配列の違いに由来し、 $\text{V}_2\text{O}_5$  骨格は共通である (b)。化学量論的 A カチオン濃度は、 $\beta$ -構造と  $\beta'$ -構造で 2 倍異なり、化学量論的組成式は  $\beta\text{-}A_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$  と  $\beta'\text{-}A_{2/3}\text{V}_2\text{O}_5$  である。

す事ができる。その結晶構造を図1に示す。各バナジウムサイトが $b$ 軸方向へ一次的に連鎖しているので、この系は擬次元伝導体である。この物質では、ゲストカチオン  $A$  が  $V_2O_5$  ホスト骨格に電子を供給するドナーとなりバナジウムイオンは4価5価の混合原子価状態をとる。この物質の最たる特徴は、この平均価数が化学量論的な場合にのみ電荷秩序型の金属絶縁体転移を示し、 $A$  カチオン組成  $x$  が定比組成  $1/3$  から僅か10%ずれただけで、金属的挙動もろとも金属絶縁体転移が消失する事である。この系の、電荷と格子の間の整合に極めて敏感な性質は、後に述べる圧力下の電荷秩序相が示す「悪魔の階段的」相転移や、僅かな不定比性による超伝導相の消失といった、興味深い現象を理解するためのヒントになり得る。

本研究では、常圧下で電荷秩序を示す物質群の圧力下での振舞いを、10 GPa 程度まで電氣的磁氣的あるいは結晶構造的に調べた。まずは電荷秩序相と超伝導相が圧力下で競合する定比の  $\beta$ - $A_{0.33}V_2O_5$  ( $A=Li, Na, Ag$ ) の結果を、圧力温度 ( $P$ - $T$ ) 相図にして図2に示す。図中緑色の領域が電荷秩序相で、淡黄色が常伝導金属相、そして赤色が超伝導相を表している。注目すべきは、常圧から圧力の印加と共に電荷秩序転移温度が単調に減少してゆき、その転移温度が15~20 K 付近まで下がった時に超伝導相が現れる事である。電荷秩序相と超伝導相の境界領域の圧力では、両相は共存する。この共存が有る事によって、電荷秩序相から超伝導相へは1次相転移であることが期待できる。しかし、この超伝導相は僅かな  $A$  カチオンの不定比性<sup>2</sup>に極めて敏感なことから、試料作成上不可避な極めて僅かな不定比性による超伝導相と電荷秩序相の共存の可能性もある<sup>3</sup>。

共存領域よりも高压側で電荷秩序相が完全に消失し、超伝導相と常伝導金属相が直接接するようになると、交流帯磁率測定によってもこの超伝導が観測できるようになる<sup>4</sup>。電荷秩序相との共存領域では、超伝導体積分率はかなり小さいので、高压下交流帯磁率測定では超伝導相は観測されず、電荷秩序相が完全に抑制された圧力領域で、始めてそれは bulky な超伝導になるものと推測される。 $A=Li$  では若干振舞いが違う。電荷秩序相と超伝導相が共存する所までは  $A=Na, Ag$  と同じであるが、電荷秩序が完全に抑制されて、基底状態が bulky な超伝導に成長する手前で、突然、全温度領域で電気抵抗の振舞いが変化し、超伝導相も消失する。これは超伝導相が出現して成長しかかる圧力で、非超伝導的な新しい別の相が出現する為と考えられる。この新しい相を図2では濃黄色で表している (NP 相)。これと似た様な現象は  $A=Na$  でも観測されていて、超伝導が bulky になった後、更に圧力を印加してゆくと、圧力に対して可逆的に非超伝導相が共存し始める。 $A=Na$  と  $A=Li$  の違いは、この NP 相と電荷秩序相が、 $P$ - $T$  相図上で接近しているか離れているかの違いと思われる。 $A=Na$  に関しては、NP 相出現圧力付近でのラマン散乱測定がドイツのグループによって行われており、新しいラマンモードが圧力の印加と共に観測され、電荷の再分配が議論されている<sup>5</sup>。本論文では更に、特異な電荷秩序温度の圧力依存性から、系の低次元性に由来すると考えられる電荷のゆらぎや、超伝導相近傍で観測されたフェルミ流体的振舞

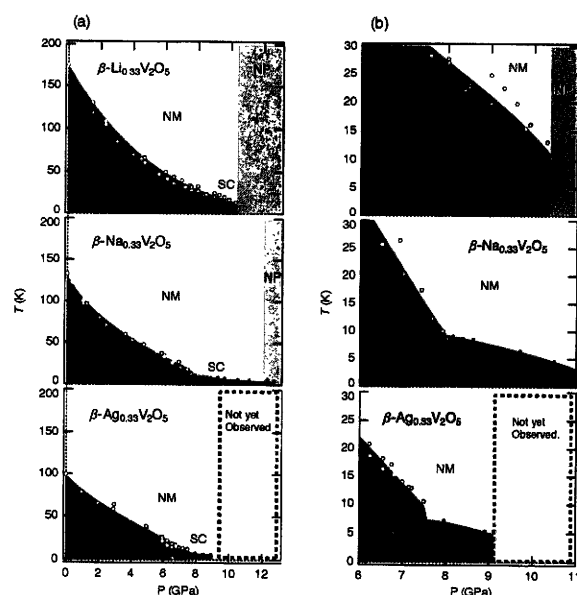


図2: 定比  $\beta$ -バナジウムブロンズ  $\beta$ - $A_{0.33}V_2O_5$  ( $A=Li, Na, Ag$ ) の圧力温度 ( $P$ - $T$ ) 相図。電荷秩序温度は電気伝導から、超伝導転移温度は電気伝導と交流帯磁率から求めた。(a) 観測した全圧力温度範囲をカバーする相図と (b) 超伝導相近傍のみの拡大図。

<sup>2</sup>3%の不定比で超伝導相が完全に消失し電荷秩序は10%程度の不定比まで生き残る。

<sup>3</sup>圧力実験でしばしば問題になる圧力分布は、超伝導転移温度の圧力依存性と転移幅(電気抵抗曲線の onset と offset の温度差)から最大0.1 GPaと見積もられるが、この圧力分布では0.5 GPa程度の範囲に広がっている共存領域を説明できない。

<sup>4</sup>10 GPa程度の圧力下での帯磁率測定は、最大でも数十turnの誘導的に結合した二つの小さなコイルを圧力発生部に試料と共に封じ込めるので、磁気測定としては巨大な信号を得られる超伝導体の試料でも、s/n比がせいぜい100程度である。従って、僅かでも信号が見えれば超伝導の体積分率は1%程度はある計算になる。

<sup>5</sup>C. A. Kuntscher *et al.*, *Phys. Rev. B*, **71** (2005) 220502R.

いから、超伝導転移温度が電子相関にスケールしている可能性を議論している。

更には、 $\beta'$ - $A_{0.67}V_2O_5$  ( $A=Cu, Li$ ) でも圧力誘起超伝導相を観測した。この物質は  $\beta$ - $A_{0.33}V_2O_5$  とほぼ同じ  $V_2O_5$  骨格をもち、かつ電荷密度は  $\beta$ - $A_{0.33}V_2O_5$  ( $A=Ca, Sr, Pb$ ) と同じである。一方、これら  $A^{2+}$  の化学量論的物質は超伝導を示さない。つまり、 $V_2O_5$  骨格上の平均電荷密度は超伝導の有無を支配していない。特徴的なのは、 $A=Sr$  では回折実験等から求めた電荷秩序温度より高温でも、あるいははもともと電荷秩序相が無い  $A=Pb$  でも、系は低温で比較的強い (Variable Range Hopping: VRH 的な) 局在性を示す<sup>6</sup>。この非金属的な性質が超伝導の出現を妨げている可能性が有があるが、 $A=Ca$  は電荷秩序相の消失圧力下で十分に金属的になっているので、この説明だけでは  $A^{2+}$  全体の超伝導の不在を説明できない。

ここから少し話題を変え、最後にもう一度超伝導相の有無について議論する。電荷秩序相が無い  $A=Pb$  を除く  $A=Ca$  と  $Sr$ <sup>7</sup> で、圧力下電気磁気測定によって電荷秩序相の中に相変化に伴うと考えられる異常を発見した。詳細にこの異常を調べる為に、結晶格子に対する電荷変調の周期を様々な圧力温度で観測した結果を図3に示す。常圧では、 $\beta$ - $A_{0.33}V_2O_5$  の電荷秩序相は、1次元トンネル方向である  $b$  軸方向に3倍の長周期構造 (CO1 と表記) 持つのであるが、 $Sr$  の場合、それがわずかに 0.5 GPa の圧力印加によって  $b$  軸方向に5倍の長周期構造 (CO2) に変化する事が明らかになった。同じ事は  $A=Ca$  についても観測している。一方電荷無秩序相には、図中 CDO1 と CDO2 と表記

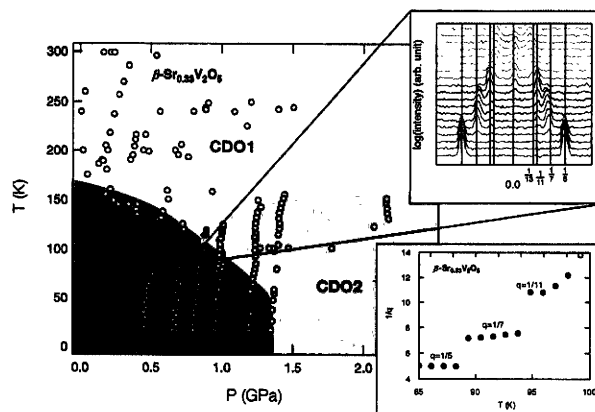


図3:  $\beta$ - $Sr_{0.33}V_2O_5$  の圧力温度 ( $P$ - $T$ ) 相図。相図上に放射光実験で求めた電荷秩序相の周期を表す marker も重ね合わせて示した。「悪魔の階段状」転移の起る位置と、その  $P$ - $T$  相図上での狭隘さがよくわかる。

したの2つの相があることが判明した。以上  $A=Sr$  では 2 GPa までの範囲で主に4つの相があり、夫々の相の空間群は、CDO1 と CDO2 相は  $P2_1/a(b)$  と  $P2_1(b)$ , CO1 と CO2 相は  $P2_1/a(3b)$  と  $P2_1/a(5b)$  であることが分かった。この主たる4つの相は約 0.9 GPa, 90 K 付近の一点で交わる様に見えるのであるが、この極めて狭い圧力温度領域に、さらに長周期構造をもつ相が発見された (図3上側 inset)。この図から極めて狭隘な圧力温度範囲に、 $k=1/7, 1/11$ , と表される結晶格子に整合した長周期の電荷変調を伴う相と、指数付け出来ない、より長周期の相が隣接していることが分かる (図3下側 inset)。これらの相の空間群もそれぞれの禁制反射から  $P2_1/a(7b)$  と  $P2_1/a(11b)$  であることが分かった。さらには、示した profile で  $k=0=1/\infty$  の所に反射が現れる相、つまりは周期を無限大にまで大きくした構造、つまりは  $b$  軸方向に再び変調構造が無くなり  $a$  軸方向の並進対称性が異なった構造が、2つめの電荷無秩序構造である CDO2 相である。

驚くべき事に、これらの4種類の電荷秩序相は、電荷無秩序相 CDO1 相の  $b$  軸を基本にして、3, 5, 7, 11 倍の奇数或は素数倍の長周期構造を持っている<sup>8</sup>。本論文中では、この奇数或は素数選択的な電荷秩序現象を、図4に示した Doublet 等による、 $\beta$ - $A_{0.33}V_2O_5$  の電子モデル<sup>9</sup>を舞台にした、「電荷移動」、「電荷量と格子の整合による長周期構造の成立」、「電荷変調と対称性の結合<sup>10</sup>」と言うメカニズムで説明して行く。Doublet モデルは2つの結晶学的に異なる梯子 ( $V1-V3, V2-V2$  梯子) が、比較的弱く結合した系としてこの物質を記述している。この結合した2種類の一次元的 subsystem 間で電荷分布が温度圧力で変化し、その密度が共通の分母を持った簡単な有理数になった時、その分母に対応する様々な変調の  $4k_f$ -CDW が発生、その周期が Landau の2次相転移のルールによって律速されると考えれば、この現象は説明可能なのである。

<sup>6</sup>この VRH の振舞いから、1次元から2次元伝導への変移を観測したが、ここではその説明は割愛する。

<sup>7</sup>常圧で電荷秩序転移温度 ( $\sim 160$  K) よりも低温 ( $\sim 50$  K) で、スピニングギャップ的に振る舞うので、比較的小さな帯磁率しか示さない。一方、圧力に対する電荷秩序温度の変化は  $A=Li, Na, Ag$  に比べて急激である。そこで高精度の帯磁率測定や電気抵抗測定を、約 2 GPa までの比較的低下の範囲で詳細に行った。

<sup>8</sup>ここでは9倍の相が見えていないので素数倍と言っているが、実験的には更に詳細な温度圧力 scan で9倍の不在を確認しなければならない。ただ、はっきり見えていない4つの電荷秩序相の長周期構造が、奇数倍のみ選択的に現れているとは言っても良いと思われる。

<sup>9</sup>M.-L. Doublet and M.-B. Lepetit, *Phys. Rev. B*, **71**, 075119 (2005)

<sup>10</sup>Landau の相転移理論を基礎に考えると至って当たり前の話であるが、こう書くといかにも新しく感じる。

ここでもう一度、 $\beta$ -バナジウムブロンズ系に於ける超伝導相の有無の問題に立ち返る。この問題に対して2つのシナリオを提案する。ひとつは、電荷秩序相とNP相との関係が、超伝導相を支配しているというシナリオである。 $P$ - $T$ 相図上でこの2つの相がちょうど門のようになっていて、この門が開いて(ふたつの相が離れて)いる時( $A=\text{Na}, \text{Ag}$ )に超伝導相が現れ、閉じ(両相が接触)している時( $A=\text{Sr}$ )には現れない。これは物理的な意味のある説明ではなく、単に相図がそうなっているから超伝導は現れないと言っているに過ぎないが、ひとつの説明ではあろう。

もうひとつのシナリオを、図5に示した強相関電子系の基底状態を模式的に表した図を用いて議論する<sup>11</sup>。この図は電子相関の強さを示す量を縦軸に、サイト当たりの電荷の量を横軸にとる。圧力をかけると一般的には相関は小さくなるので、この図で系は下側に動く事に相当し、化学置換で電荷を導入すれば横に動く事に相当する。サイトに電荷がない場合、系はバンド絶縁体になり(パネル(a)左端濃緑色部)、サイトあたり電荷が1つで、相関がある臨界値よりも大きければモット絶縁体(小さければ金属)になる(右端濃緑色部)。更に電荷の量が簡単な有理数で表される場合、電荷秩序に相当する構造が現れる。この電荷秩序を表す濃緑色の棒の先端に、本研究で発見された超伝導相がある。一方、モット絶縁体の横脇には、銅酸化物のキャリアドーピングで発現する高温超伝導相が位置し、有機伝導体ではモット絶縁体を圧力で潰して、つまりモット絶縁体の先端に超伝導相が現れる。以上の様に $\beta$ -バナジウムブロンズ系と他の強相関電子系の超伝導の関係を、この図で一目で見ることが出来る。

この図を、 $\beta$ -バナジウムブロンズ系の説明用に書き換えたものがパネル(b)である。横軸は $A^+$ と $A^{2+}$ イオン両方の場合を同時に表示する為に、下側軸と上側軸で値が2倍異なっていて、 $A^+$ は下側軸に $A^{2+}$ は上側軸にスケールしている。 $A^+$ の場合、圧力下での秩序構造は $b$ 軸方向3倍の長周期のみが観測されているので<sup>12</sup>、圧力印加により系は平均電荷密度の所を真っすぐの下におりてくる(中央淡青色矢印)。一方 $A^{2+}$ の場合、常圧では $A^+$ と同じ3倍の長周期構造をもつ電荷秩序相(濃緑色部 CO1)に系は位置し、加圧と伴に図中央のCO1から、2種類の subsystem が異なる電荷密度になって、隣の5倍の電荷秩序相(CO2)に飛び移ると考えれば良い。これをこの図で表現すると、系が図中の左右に分裂した矢印の経路をたどることになる。この加圧による経路の違いが超伝導の有無に影響していると考えれば<sup>13</sup>、先に述べた $A=\text{Ca}$ での超伝導相の不在にも一応の説明は可能である。

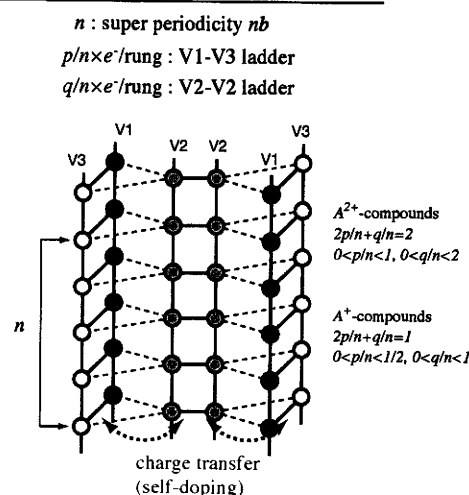


図4: Doublet等による $\beta$ - $A_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の電子モデル。

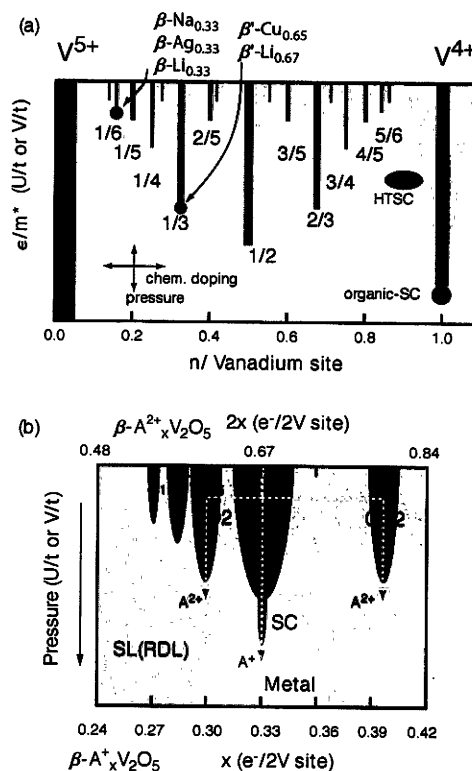


図5: 強相関電子系に占める本研究の位置

<sup>11</sup><http://www.solis.t.u-tokyo.ac.jp/index2.html>

<sup>12</sup>K. Ohwada *et al.*, private communication

<sup>13</sup> $A^+$ と $A^{2+}$ イオン間の違いは、図4に示した subsystem V1V3とV2V2梯子の間の電荷移動の圧力依存性が異なると考えればよいであろう。加圧によって $A^+$ と $A^{2+}$ が、例えばV3サイトに近づくとなると、当然V1V3梯子に電荷は集まる傾向になるであろうが、 $A$ カチオンが1個と2個で異なる場合、同じだけ近づいた時のバナジウムサイトで感じる静電ポテンシャルの変化は違うと予想できる。