



Title	Bose Glass and Fermi Glass
Author(s)	高橋, 是清
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第15836号
Issue Date	2024-03-25
DOI	10.14943/doctoral.k15836
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/91912">http://hdl.handle.net/2115/91912</a>
Type	theses (doctoral)
File Information	Korekiyo_Takahashi.pdf



[Instructions for use](#)

学位論文

# Bose Glass and Fermi Glass

ボースグラス と フェルミグラス

Korekiyo Takahashi

高橋 是清

北海道大学 工学院 応用物理学専攻

トポロジー理工学研究室

2024年2月20日

# 目次

第 1 章	序論	1
第 2 章	相転移概要	5
2.1	相転移、オーダーパラメーター、ゆらぎ、相関長 . . . . .	5
2.2	相転移の分類、対称性、glass 相、トポロジカル相転移 . . . . .	7
2.3	臨界指数とユニバーサリティ . . . . .	9
2.4	Ising/Potts/XY/Heisenberg モデル . . . . .	12
2.5	Kramers-Wannier 双対性 . . . . .	14
2.6	繰り込み群とスケール変換 . . . . .	16
2.7	量子相転移 . . . . .	20
2.8	2次元伝導物質と相転移 . . . . .	21
第 3 章	2次元金属-絶縁体 (M-I) 転移	24
3.1	Mott 絶縁体 . . . . .	25
3.2	Anderson 局在 . . . . .	29
3.3	$\beta$ 関数によるスケーリング理論 . . . . .	36
3.4	2次元 Anderson 局在の弱局在と強局在 . . . . .	43
3.5	Anderson 転移のユニバーサリティ・クラス . . . . .	49
3.6	弱局在領域の Anderson 局在以外の局在効果 . . . . .	54
第 4 章	2次元超伝導-絶縁体 (S-I) 転移	60
4.1	超伝導物質の転移温度と発現機構 . . . . .	60
4.2	二次元超伝導物質について . . . . .	61
4.3	2次元極限と乱れ・膜厚による S-I 転移 . . . . .	62
4.4	量子相転移としての S-I 転移と臨界抵抗 . . . . .	63
4.5	Fisher のスケーリング理論：乱れによる S-I 転移 . . . . .	65

4.6	Goldman のスケーリング アモルファス膜 Bi . . . . .	67
4.7	磁場変調型 S-I 転移 . . . . .	71
4.8	Fisher の 2 次元超伝導体の相図と Bose glass . . . . .	72
4.9	Bose glass とその実験 . . . . .	74
4.10	超伝導転移温度以上での boson の存在 . . . . .	83
<b>第 5 章</b>	<b>2 次元弱局在領域の boson の輸送</b>	<b>90</b>
5.1	boson 伝導の特徴 . . . . .	90
5.2	boson 局在の描像 . . . . .	91
5.3	Bose glass の boson 伝導性 . . . . .	93
<b>第 6 章</b>	<b>実験試料 <math>\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4</math> thin films</b>	<b>97</b>
6.1	$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の選定理由 . . . . .	97
6.2	試料の作製と乱れによる S-I 転移 . . . . .	98
6.3	Nd 系の Hall 係数と物性 . . . . .	100
6.4	二つの局在領域 (弱局在と強局在) . . . . .	102
6.5	磁場変調型の S-I 転移と動的スケーリング . . . . .	105
<b>第 7 章</b>	<b>実験試料 <math>\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x</math> 単結晶</b>	<b>110</b>
7.1	$\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ の実験の背景 . . . . .	110
7.2	$\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ の物性 . . . . .	111
7.3	$\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ 単結晶の作成、評価 . . . . .	112
7.4	実験/測定方法 . . . . .	115
<b>第 8 章</b>	<b>実験試料 <math>\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{PdO}_4</math> 単結晶薄膜</b>	<b>129</b>
8.1	二次元層状希土類パラジウム化合物 $\text{R}_2\text{PdO}_4$ の電子伝導 . . . . .	129
8.2	$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{PdO}_4$ 単結晶薄膜の特徴 . . . . .	130
8.3	$\text{Nd}_2\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 薄膜の電子状態 . . . . .	134
<b>第 9 章</b>	<b>実験試料 Pb 超薄膜について</b>	<b>136</b>
9.1	試料作成方法: 極低温蒸着法とは . . . . .	136
9.2	超薄膜 Pb の物性 . . . . .	137
9.3	$\beta$ 関数によるスケーリング解析 . . . . .	141
9.4	超伝導コヒーレンス長 $\xi_{\text{super}}$ の算出 . . . . .	143

第 10 章	実験試料とデータ分析	146
10.1	本研究の実験試料の特徴 . . . . .	146
10.2	電気伝導の温度依存性データとその分析 . . . . .	147
10.3	実験的 $\beta$ 関数による分析 . . . . .	162
10.4	実験的 $\beta$ 関数の定義 . . . . .	162
10.5	非弾性散乱指数 $p$ の求め方と検証 . . . . .	166
第 11 章	分析結果からの考察	168
11.1	実験的 $\beta$ 関数での垂直フローの発見 . . . . .	168
11.2	垂直フロー発生時の抵抗率の温度依存性 . . . . .	172
11.3	垂直フロー 発生 の 条件 . . . . .	183
11.4	$\text{Nd}_2\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PdO}_{4-y}\text{F}_y$ の $\beta$ 関数分析 . . . . .	186
11.5	$\beta$ 関数の臨界値 $\beta_c$ . . . . .	189
11.6	実験的 $\beta$ 関数の値を使った Fisher スケーリングと相転移 . . . . .	191
第 12 章	結論と展望	194
付録 A	古いデータからの復旧方法およびアナログデータのデジタル化方法	198
A.1	5.25inch Floppy disk の場合 . . . . .	198
A.2	Quarter Inch Cartridge の場合 . . . . .	199
A.3	紙でしかデータが残っていない場合 . . . . .	200
A.4	データから見た今後の研究に対する提言 . . . . .	203
参考文献		204

# 第 1 章

## 序論

本研究ではシンプルな方法を用いて、乱れのある 2 次元超伝導物質において boson が空間的に局在する絶縁体、Bose glass 相と fermion が局在する Fermi glass 相への相転移の存在を発見し、物質によらずこの境目がユニバーサルな量子抵抗値であることを示した。

量子相転移の中でも、超伝導–絶縁体 (S–I) 転移、金属–絶縁体転移 (M–I) は、多くの理論と実験が繰り返され、現在も議論され続けているテーマである。これらの転移では、電子相関と乱れという 2 つの大きな要素が拮抗した役割を演じる。電子相関によって Mott 転移 [1, 2]、乱れによっては Anderson 転移 [3, 4, 5, 6, 7, 8] が起こるが、それぞれこれらの量子現象が絡み合い複雑な電子輸送現象を引き起こしている。これらの現象は単純に切り分けることはできず、多くの実験結果をもとに理論的解析が進められている。本研究は、乱れのある S–I 転移において、局在状態から超伝導状態に達する過程について論じている。熱ゆらぎによらない量子局在領域における電気伝導は、それぞれ Fermi glass [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15] と Bose glass [16, 17] の観点から議論されてきた。しかし、その S–I 転移における超伝導状態に達する前の弱局在領域は、これら 2 種類の局在がどのようなになっているのか、わかっていない。Fermi glass は、Mott 局在と Anderson 局在から研究されている。特に Anderson 局在は  $\beta$  関数スケーリング [3, 18] により、弱局在領域から強局在領域まで研究されている。一方、Bose glass は、Cooper 対の boson が局在化した絶縁体であり、双対関係にある vortex による boson が超流動状態になっている。この強局在 boson の研究は、乱れを含む Mott-Hubbard に基づく Fisher スケーリング [1, 19, 20] によって分析されてきた。しかしながら、これら Fermi glass と Bose glass を結びつける理論は存在しない。乱れのある S–I 転移において、局在状態から超伝導状態に達する中で、Fermi glass のままなのか、それとも、Fermi glass から、boson-fermion

mixture 状態、もしくは Bose glass への転移の存在があるのだろうか？ あった場合はどのような条件で臨界点はどうなっているだろうか。

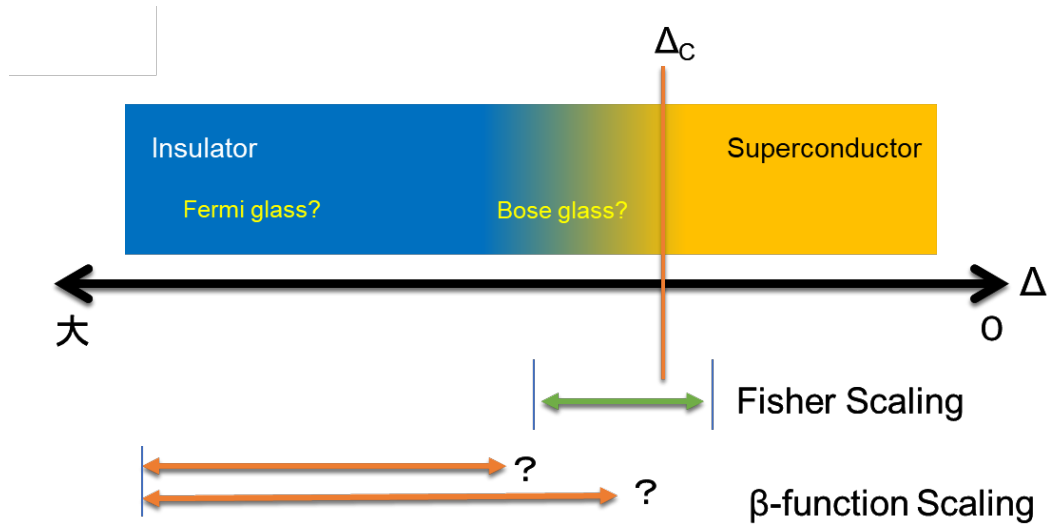


図 1.1:  $T = 0$  における、乱れの大きさ  $\Delta$  を増減させた S-I 転移の概念図。  $\Delta$  を小さくしていくと、ある  $\Delta_c$  にて、超伝導転移が起こる。超伝導になるまでの局在状態において、Fermi glass だけなのか、それとも Bose glass が存在するのか。また Fisher スケーリングは、臨界点付近の世界を表現しているが、 $\beta$  関数スケーリングは強局在から弱局在までのスケーリングを表すことができる。これら 2 つのスケーリングの整合性はどうなっているだろうか？  $\beta$  関数スケーリングが、より  $\Delta_c$  に近づくことで、どういう振る舞いをみせるのだろうか？

図 1.1 に示すように、乱れの大きさ  $\Delta$  による S-I 転移の局在側の描像を明らかにすること、これが、本論文の目的となるテーマである。

本研究は、普遍性を議論するために実験試料として、乱れのある 2 次元超伝導物質であるものの構造の異なる Nd 系銅酸化物高温超伝導体と Pb 超薄膜を用いた。さらに検証のために同じ Nd 系でも Nd 系 Pd 酸化物の実験データを利用した。

本論文の構成は以下の通りである。

第 1 章において、本研究の背景と動機について説明した。

第 2 章において、本研究に関連する相転移について議論した。基本的な概念から相転移に必要な臨界指数、ユニバーサリティについて説明した。また、3 次元と異なる 2 次元の相転移の特徴と相転移を理解する上で必要な繰り込み群流れについて言及した。

第 3 章において、2 次元金属-絶縁体転移について、主に局在側の機構について議論した。Mott 転移、Anderson 転移について説明後、Anderson 局在を理解する上で、不可欠な  $\beta$  関数を使ったスケーリング理論について述べ、その  $\beta$  関数の特徴をまとめた。また、Anderson 局在以外にも局在を起こす電子間相互作用の温度依存性も  $\ln T$  であることを説明した。

第 4 章において、2 次元超伝導-絶縁体転移について、Fisher スケーリングを使って、乱れ・磁場を変調した S-I 転移について解釈する方法を説明した。Fisher の 2 次元超伝導体の相図から、本研究の立場を再認識した。S-I 転移で現時点で認められている Bose glass 発見の実験を示した。また超伝導転移温度よりも高い温度での Cooper 対の発見やマルチフラクタル上での超伝導転移温度の上昇などの近年の研究を紹介した。

第 5 章において、本研究に関連する重要な観点である 2 次元弱局在領域の boson の輸送について、抵抗率の温度依存性がどうなるかを議論した。

第 6 章から第 9 章において、本研究で利用した実験資料について説明した。順に、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  薄膜、 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  単結晶、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{PdO}_4$  薄膜、Pb 超薄膜について述べ、製造方法、研究成果についてまとめた。

第 10 章では、前章にて説明した実験資料から本研究で利用するデータをグラフ化し、過去からの研究結果の確認を行った。

第 11 章では、シンプルな実験的  $\beta$  関数を使って分析した結果をもとに、乱れのある 2 次元超伝導物質において boson が空間的に局在する絶縁体、Bose glass 相の存在を明らかにした。Bose glass 相の存在する条件を調査した。また Bose glass 相から fermion が局在する Fermi glass 相への転移に対して Fisher スケーリングを用いて解析を行い、相転移の存在の可能性を示唆した。

第 12 章では、本研究の総括を行った。図 1.2 では、本研究で明らかとなった 2 次元超伝導物質の相図を示す。



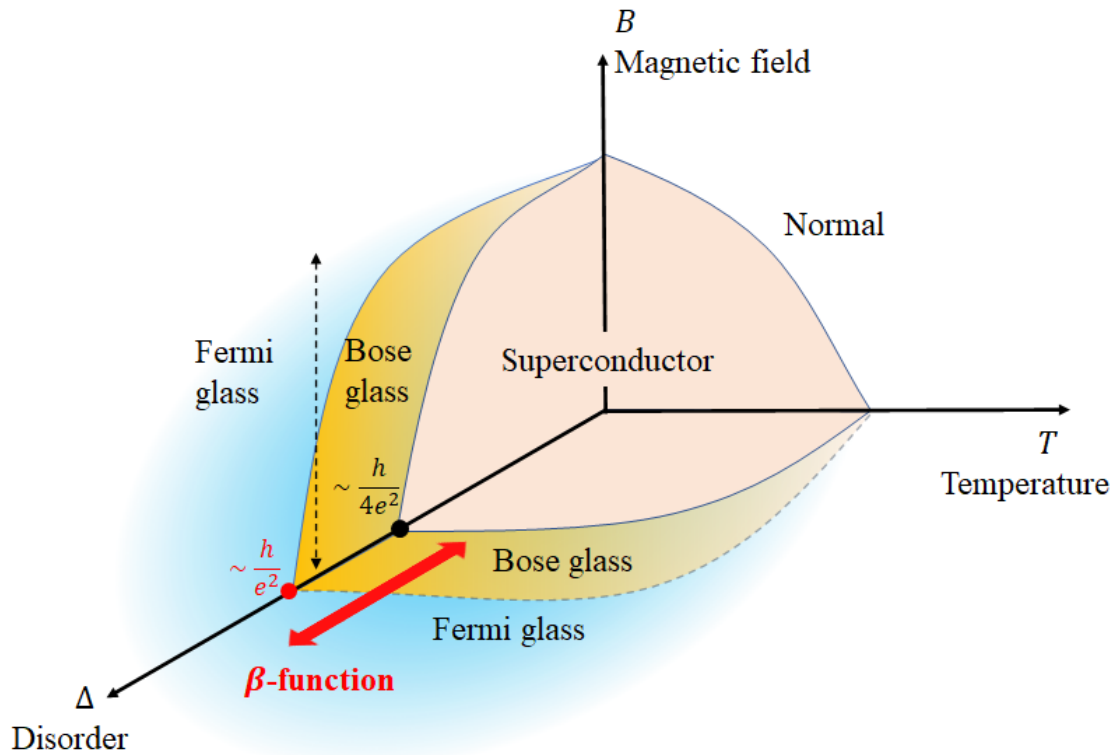


図 1.2: 本研究で明らかとなった 2 次元超伝導物質の相図。  $T = 0$  にて、乱れを増減させた赤い双方向矢印では、Fermi glass から Bose glass へのユニバーサルな変化が  $\beta$  関数スケールにて発見された。また、Fermi glass から Bose glass の境界である臨界面抵抗は、 $h/e^2$  程度であることがわかった。  $T = 0$  で磁場変調をしている黒い点線矢印は、Bose glass が認められた Paalanen らの実験 [17] を表している。

付録として、過去の実験データの復旧方法およびアナログデータのデジタル化方法について解説した。本研究成果の一部は、2023 年 8 月 1 日公開の Scientific Reports 誌に掲載された [21]。なお、この論文中での「本研究」という言葉は、平成 29 年 (2017) から令和 5 年 (2023) に行った学位論文研究を示す。

## 第2章

# 相転移概要

本研究の背景にある相転移 (phase transition) という現象について整理する。相転移は無数の微視的 (ミクロ) な要素が集まって、巨視的 (マクロ) に生み出される「協力現象」の一種である。現在、解明しきれないほど豊かで非自明な相転移と臨界現象が多く存在している。20世紀までは相転移は、長距離秩序と対称性の破れの観点で理解できると考えられていたが、近年はさらに異なる無秩序状態の間の相転移 (乱れた基底状態を持つ自明相と Haldane 相) であるトポロジカル相転移が注目を浴びて研究されており、相転移の奥深さが広がっている [22]。

### 2.1 相転移、オーダーパラメーター、ゆらぎ、相関長

我々のまわりにある物質は、いろいろな状態で存在する。任意のスケール (大きさや長さ) で物質の性質が一様な状態を、相 (phase) という。より厳密に言えば、他の同様な領域との間に、それぞれの性質の違いによって両者を区別できるはっきりとした境界があるときそれぞれの部分を相という。水を例えに言えば、氷、液体の水、水蒸気はそれぞれ水の相を示している。相のもっとも重要な特徴は、それが単一の熱力学関数 (自由エネルギーやエンタルピーなど) で表されることである。熱力学関数は、温度や圧力など数個のパラメーターの関数であり、マクロな物質がどのような相にあるかは、これらのパラメーターを指定すれば決まる。そして、マクロな性質を指定するパラメーターを軸とした図の上で、各点がどのような相に属するかを示したものを相図 (phase diagram) という。図 2.1 に水の例を示す。

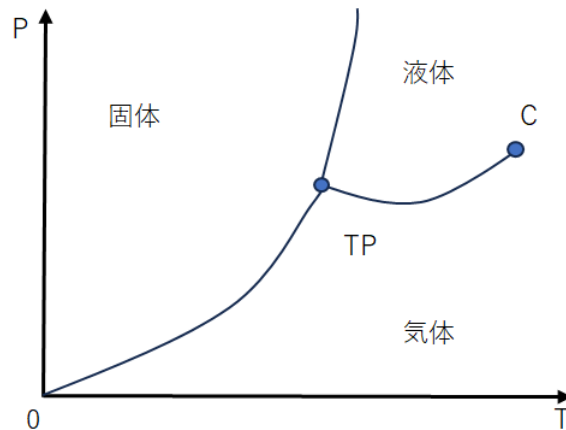


図 2.1: 典型的な相図を示す。温度  $T$  と圧力  $P$  を決めると、物質が固体、液体、気体のどの相にあるかがわかる。C は臨界点、TP は三重点を示す。

相図は、相境界 (phase boundary)、臨界点 (critical point)(図 2.1 の C)、三重点 (triple point)(図 2.1 の TP) などによって特徴づけられる。相境界は、各相の間の境界である。相境界を横切って系のパラメーター (例えば温度  $T$ ) を変化させると、例えば液体が気体に変化して相が急激に変化し相転移が起こる。相境界は臨界点で終わって消えていることがあり、臨界点においては、2つの相が区別できなくなり、物質の異常な性質が臨界現象 (critical phenomena) である。

相は様々な量によって特徴づけられるが、特に重要なものは、相を構成する微視的 (ミクロ) な要素がどれだけそろっているか (秩序だって並んでいるか) を表すオーダーパラメーター (order parameter) である。オーダーパラメーターの具体例としては

- 気体・液体相転移 → 密度
- 液体・固体相転移 → 結晶の構造を特徴付ける、原子あるいは分子の位置の空間的な周期性
- 超伝導転移 → マクロな波動関数、量子力学的な位相
- 磁気相転移 → 磁化 (magnetization)

等があり、オーダーパラメーターは相転移前後でその値が変化する。超伝導状態は、物質内部の波動関数がマクロなスケールにわたって一定の位相を持っている状態であり、位相がオーダーパラメーターとなる。磁気相転移の磁化は、磁石の強さを示し、微視的な電子スピンの互いに同じ方向を向いていると巨視的な磁化が出現する。つまりスピンのそろい具合が、磁化というオーダーパラメーターで表現される。

では、ミクロな要素がそろっていない状態、つまり「ゆらぎ (fluctuation)」について考

える。ゆらぎのある状態とは、物質のマイクロな部分がマクロの定常的な状態や平均的な振る舞いから一時的やランダムに偏る状態を示す。マクロでは絶縁体になっているが、マイクロなスケールの部分で、位相が「一部」そろっている状態や、マクロでは磁気相転移が起こっていないが、マイクロでは磁化が「部分部分」で発生している状態は、ゆらぎのある領域と言える。マイクロなスケールで揃っているこのゆらぎのある領域の大まかな範囲を、相関長 (correlation length) として定義し、 $\xi$  で表す。言い換えると、相関長  $\xi$  は、ある点のゆらぎがどれだけ遠くまで影響を及ぼすかの尺度を与える物理的な量であり、具体的には、相関長はある点での物理的な性質 (例えばスピンの向きや密度など) と、その点から距離  $r$  離れた別の点での同じ物理的な性質との間の統計的な相関 (関連性) が、どれだけ遠くまで伸びるかを示す量である。物質中のゆらぎ同士は、相関長よりも十分離れている場合は、互いに独立とみなせる。ゆらぎの相関は、 $\exp(-r/\xi)$  ( $r$  は 2 点間の距離) のように指数関数的に減衰する。通常、相関長は原子間隔の数倍程度だが、連続相転移の臨界点では相関長が発散するので、あらゆるスケールの揺らぎを考慮しなければならない。この相関長の増大は、システム全体が一体となって相転移を起こす原因となる。

## 2.2 相転移の分類、対称性、glass 相、トポロジカル相転移

相転移は、マクロな性質の急激な変化であるが、理論的には物理量を表す関数の特異性として特徴づけられる。相転移の発生は、エントロピー  $S$ 、体積  $V$ 、比熱  $C$  などに飛びやカスプと呼ばれるとがり (cusp)、発散などが現れ、オーダーパラメーターが変化する。例えば、氷が水になるには潜熱が必要であり、したがってエントロピーに飛びが生じる。水が沸騰して水蒸気になると、同じ温度でも体積が不連続に増大する。相転移は、熱力学量の特異性の度合いによって主に 2 種類に分類される。

### 一次相転移

潜熱を伴う相転移であり、Gibbs の自由エネルギー  $G (= H - TS)$  ( $H$  はエンタルピー、 $T$  は温度、 $S$  はエントロピー) の一階微分が不連続になる。水の凝固 (液体から固体への転移) や蒸発 (液体から気体への転移) に見られるようなエネルギーの不連続性や物質の体積や密度の変化を伴うような相転移。

### 二次相転移

「連続相転移」とも呼ばれ、 $G$  の二階微分以上が不連続となる相転移。鉄の磁化転移 (非磁性から磁性への転移) や超伝導転移等のエネルギーの連続性を持ち、物質の体積や密度の変化は伴わない相転移。臨界現象は主に、二次相転移で観察される。二

次相転移では、相転移点で物理量が連続であるものの、その導関数 (例えば、比熱容量や磁化の温度依存性など) が不連続になるか、無限大に発散することが一般的である。このような場合に、臨界指数やユニバーサリティクラス、ハイパースケールリング関係 (後述) などの概念が非常に有用となる。

さらに、相転移は、対称性の自発的な破れと密接に関係している。たとえば氷が解けるのは、並進対称性が自発的に破れた状態 (氷) と、その回復した状態 (水) との転移である。超伝導は、ゲージ対称性の破れの転移である。これを一般的に述べたのが、南部らが 1961 年に発見した Nambu-Goldstone の定理 [23] である。連続的な対称性が自発的に破れると、それを回復しようとして系が揺らぎ、対応する質量のない準粒子 (Nambu-Goldstone boson) が現れる。例として、磁性体の場合を考えると、高温ではスピンはランダムな方向を向いているため、回転対称性がある。しかし、低温でフェロマグネット秩序が形成されると、スピンの特定の方向を向くため、この回転対称性は自発的に破れる。この破れた対称性に関連して、質量のない励起状態 (この場合、スピン波と呼ばれる) が現れる。

そのほかの現象として、固体液体相境界付近の現象においては、ガラス (glass) 状態が発生することがある。例えば、ケイ酸ガラスの glass 化は、液体から glass への遷移の過程では対称性の破れや発散する物理量が明確に存在しないため、熱力学的に平衡状態間の二次相転移と区別され、動的な転移、つまり緩和現象と考えられている。よって、厳密な定義として相転移ではなく、glass 転移として扱われている。一般に glass 状態とはオーダーパラメーターがランダムではあるが、固定された値をとることを意味しており、規則的な結晶構造を持たない構造、非晶質 (アモルファス) 構造をとることがある。アモルファス構造は、結晶のような長距離秩序はないが、熱力学的に準安定状態で短距離秩序はある物質の状態である。最近の研究では、glass 化しないと思われていた水が、氷と同程度の密度を保った中密度の非結晶氷  $\text{H}_2\text{O}$  を人工的に作り出した成功事例があった [24]。融点以下で結晶化する物質とガラスになるものの差の問題は解明されておらず、この状態は新たな相である「glass 相」と考えてよいのではないだろうか。本研究においても glass 状態を相として扱う。

また、一般の相転移の定義は、熱を中心に議論しているため、 $T = 0$  でも起こる量子相転移、トポロジカル相転移は考慮されていない。整数量子 Hall 効果、トポロジカル絶縁体にみられるトポロジカル相転移の特徴は何らかの「トポロジカル不変量」が変わる (整数量子 Hall 効果では、ホール伝導度が整数値で量子化され、この整数がトポロジカル不変量)。しかし、発散する物理量がない、対称性の破れと無関係の場合がある、臨界指数やユニバーサリティクラス概念がない、エネルギーギャップが閉じたり、エッジ状態 (系

の境界で局在する状態) が出現する等、一次相転移や二次相転移とは基本的に異なる性質を持っている。2016 年、トポロジカル相転移と物質のトポロジカル相の理論的発見により、David J. Thouless 教授 (ワシントン大学) がノーベル物理学賞を受賞している [25]。

無数のミクロな要素が集まってマクロに生み出される協力現象である相転移は、古典的な熱的相転移の定義から導くことのできない非平衡状態、発散する物理量がない、対称性の破れがない等の新たな相転移の発見により、「相」の転移の本質が何であるかが、将来より明らかになってくるだろう。

## 2.3 臨界指数とユニバーサリティ

相転移の臨界点では、物質は 2 つ以上の異なる相の間での転移を示すことができる、臨界点近傍は物質のゆらぎが特異的に強まる点であり、物質内の粒子やスピンなどの相関が非常に長い距離にわたって伸び、臨界点で、この相関長  $\xi$  は無限大に発散する。相関長  $\xi$  が発散することにより、物理量 (密度、磁化など) が不安定 (つまり、ゆらぎが大きくなる) になる。

相転移が起こる臨界点において、物理量がどのように発散またはゼロに近づくかを記述するのが、臨界指数 (critical exponents) である。これらの指数は、相転移の性質や、物質が臨界点に近づくときの振る舞いを理解するための重要なパラメーターとなる。

一般に、物理量  $X$  が臨界点に  $t$  だけ離れた位置で以下のように振る舞うとすると、

$$X \sim |t|^\alpha, \quad (2.1)$$

ここで  $\alpha$  は臨界指数であり、 $t$  は臨界点からの距離/差 (温度、圧力、磁場など) を表すパラメーターである。臨界点の十分近くでは、多くの物理量がべき乗的な挙動を示す。

では、よく使われる強磁性体の場合のべき乗則を特徴づける臨界指数を定義する (強磁性体の相図を図 2.2 に示す)。

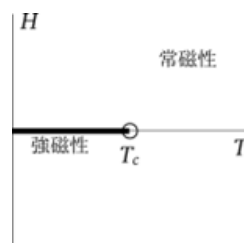


図 2.2: 強磁性体の相図、外部磁場  $H$ 、 $H = 0$ 、 $T \leq T_c$  では自発磁化発生

その前に、臨界点からのズレを表す無次元量を以下のように導入する。臨界温度 (この

場合、Curie 温度) を  $T_c$  とし、換算温度 (reduced temperature) を  $t \equiv (T - T_c)/T_c$ 、換算外部磁場 (reduced external field) を  $h \equiv H/(k_B T_c)$  とすると、各種臨界指数は下記のように定義される。

$\alpha$ : ゼロ磁場での比熱  $C$  は、 $t$  について、図 2.3(a) に示すように

$$C \approx A|t|^\alpha \quad (2.2)$$

と振る舞う ( $t$  についてなめらかに振る舞う項は除く)。 $\alpha$  が正の場合 ( $0 < \alpha < 1$ ) は比熱は温度  $T$  の関数として発散し、負の場合 ( $-1 < \alpha < 0$ ) はカスプ (連続だが微分が発散) となる。

臨界指数  $\alpha$  はユニバーサルだが、臨界振幅  $A$  (critical amplitude) はユニバーサルではなく、高温側と低温側では異なる ( $A_+ \neq A_-$ )。しかし臨界振幅の比  $A_+/A_-$  はユニバーサルである。

$\beta$ : 低温側 ( $t < 0$ ) での自発磁化は  $t$  の関数として以下のように振る舞う (図 2.3(b))。

$$M_0 \equiv \lim_{H \rightarrow 0^+} M \propto (-t)^\beta, \quad (0 < \beta < 1) \quad (2.3)$$

$\gamma$ : ゼロ磁場での帯磁率  $\chi$  (図 2.3c(c)) は  $t$  の関数として以下のように振る舞う。この臨界指数  $\gamma$  は、 $t$  の符号によって異なる可能性があるが、繰り込み群の議論からは同じ値でなければならないことになる。

$$\chi \equiv \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{H=0} \propto |t|^{-\gamma} \quad (2.4)$$

$\delta$ : 臨界温度  $T_c(t = 0)$  では、磁化は磁場  $h$  に対して次のように振る舞う (図 2.3(b))。

$$M \propto |h|^{1/\delta} \quad (2.5)$$

$\nu$ : ゼロ磁場  $h = 0$  では、相関長  $\xi$  は転移点で発散し、次のように振る舞う。

$$\xi \propto |t|^{-\nu} \quad (2.6)$$

$\eta$ : 臨界点直上 ( $t = h = 0$ ) で、相関関数は距離  $r$  に対して指数関数的には減衰せず、次のようにべき乗的に振る舞う ( $d$  は空間次元)。

$$G(r) \propto r^{-d+2-\eta} \quad (2.7)$$

$z$ : これまでの上記の臨界指数は、平衡状態についてのものであるが、この  $z$  は、非平衡状態に関するものであり、動的臨界指数と呼ばれる。臨界現象としては、緩和時間  $\tau$  は臨界点に近づくと発散し、次のように振る舞う。

$$\tau \propto \xi^z \quad (2.8)$$

これらの臨界指数は、強磁性体の場合だけでなく、しばしば普遍的 (ユニバーサリティ) な性質を持っている。例えば、水の場合も磁石の場合も  $\alpha \sim 0.11$ 、 $\beta \sim 0.32$  とほぼ同じ値を示す。つまり、同じ種類の相転移を持つ多くの異なる物質で共通の値を取ることが多い。具体例だと、図 2.2 に示した強磁性体の相図の縦軸を磁場  $H$  から密度  $\rho$  に変更すれば、水の液体と気体の相図になる。このユニバーサリティは、臨界現象の理論 (後述する Anderson 局在等) において非常に重要な概念となる。

相転移において、同じ臨界指数や同じ大規模な振る舞いを示す物質やモデルの集合をユニバーサリティ・クラス (Universality Class) と言う。空間次元数、相互作用の種類、対称性、発散する物理量等は、ユニバーサリティ・クラスの要素として、特徴づけられる。同じユニバーサリティ・クラスに属する系は、臨界点において同じ臨界指数を持つ。これは、非常に異なる物質やモデルでも、その大規模な振る舞いや臨界現象が類似していることになる。

このユニバーサリティの概念は、多体系の理論、特に繰り込み群論 (renormalization group theory) において、基本的な理論的枠組みを提供する。それにより、多くの異なる物質や条件に対する一般的な予測が可能となってくる。なお、後述するスケール理論で利用する  $\beta$  関数は繰り込み群関数のひとつである。

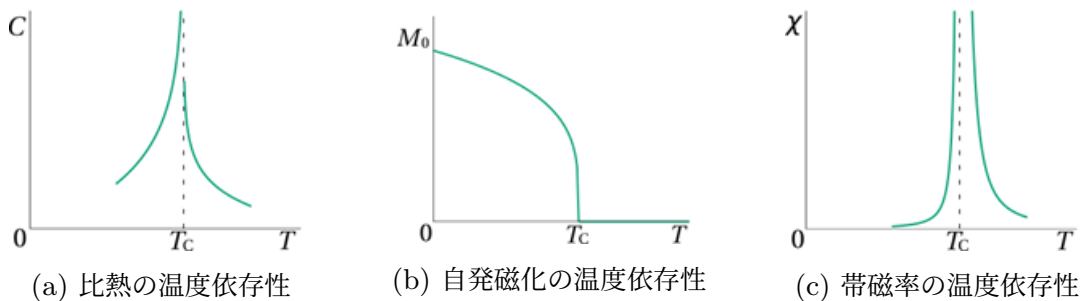


図 2.3: 各物理量と温度依存性

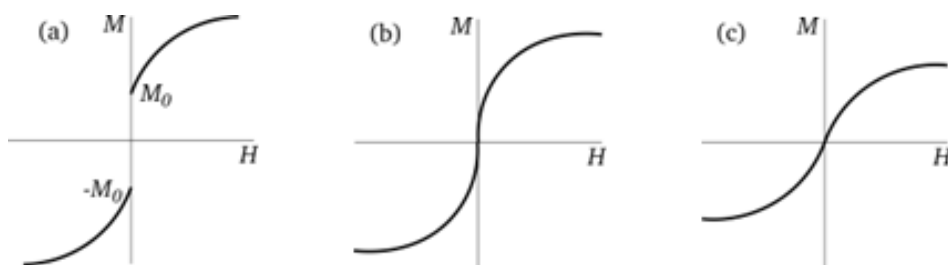


図 2.4: 様々な温度での磁場と磁化。(a)  $T < T_c$ , (b)  $T = T_c$ , (c)  $T > T_c$



## 2.4 Ising/Potts/XY/Heisenberg モデル

複雑な臨界現象を解析的するために、平均場理論よりもより正確に相転移現象を数値計算可能なモデルとして二つの配位状態をとる格子点から構成され、最隣接する格子点のみの相互作用を考慮する格子モデルである Ising モデルが 1920 年にドイツの物理学者 Lenz [26] によって、提案された (図 2.5)。なお、Ising モデルの名は、Lenz の博士課程の指導学生であり、その研究を行った Ernst Ising の名前に因む。

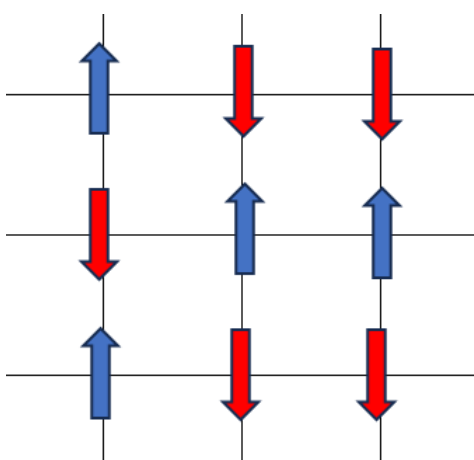


図 2.5: Ising モデル : 正方格子と 上下の Ising スピンからなる

Ising モデルのハミルトニアンは、スピンの相互作用と外部磁場の影響を考慮して定義される。2次元場合は以下のように表される:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - h \sum_i S_i \quad (2.9)$$

ここで、 $S_i$  は  $i$  番目のサイトのスピんで、 $+1$ (上向き) または  $-1$ (下向き) の値を取る。 $J$  は隣接するスピン間の相互作用の強さ、交換相互作用を示す定数、 $J > 0$  の場合、スピンは隣接するスピンと同じ向きを持つことを好む強磁性的相互作用、一方、 $J < 0$  の場合、スピンは隣接するスピンとは異なる向きを持つことを好む反強磁性的相互作用、 $h$  は外部磁場の強さを示す定数である。このモデルの解析結果は強磁性体と同様の秩序 - 無秩序転移を起こすことで知られる。1次元、2次元 (外部磁場ゼロ) の場合は厳密に解くことができる。2次元の厳密解は、Onsager [27]、南部ら、多くの研究者による解法が提示され、臨

界温度  $T_c$  や臨界指数は、同様の下記 (式 2.10) のような結果を得ている。

$$k_B T_c = \frac{2J}{\ln(1 + \sqrt{2})}, \quad \alpha = 0, \quad \beta = 1/8 \quad (2.10)$$

この温度  $T_c$  以上では、システムは無秩序な高温相になる。近年、2次元物質作成技術が発展し、準2次元半導体強磁性体  $\text{CrSiTe}_3$  の測定結果が観測されており、 $\beta = 0.170 \pm 0.008$  という極めて理論値に近い結果が報告されている [28]。

一方、このモデルの3次元および外部磁場が存在する2次元モデルは厳密には解くことができない。しかしながら、モンテカルロ法をはじめとする数値シミュレーションを活用した数値的アプローチや、共形ブートストラップという理論手法を用いて [29]、臨界指数を求める方法が進化し続けている。これによれば、先ほど述べた水の場合も磁石の場合の臨界指数とほぼ一致することがわかった。水と磁石は、同じ3次元 Ising ユニバーサリティクラスというユニバーサリティクラスに属している。

このように臨界指数のユニバーサリティがあるために、この単純なモデルで解析した臨界指数が、磁性体、水のような同じ特徴をもった様々な物質での臨界現象に適用できることを意味しており、この Ising モデルは、非常に有用な簡略化と言える。

一番単純な Ising モデル以外にも、しばしば研究の対象となるいくつかのモデルがある。いままで説明した Ising モデルは、スピン変数  $S_i$  が  $\pm 1$  の2値しかとらないためスピン  $1/2$  の Ising モデルと呼ばれる場合がある。これを拡張し、 $S_i = -1, 0, 1$  の3つの値を取る、スピン  $1$  の Ising モデルがある。

Potts モデルにおいては、スピン変数  $S_i$  は一般に  $q$  個の状態を取る。Ising モデルでは、上下の矢印のパターンしかなかったものが、有限個の方向性を持った場合といえる。それらを  $S_i = 1, 2, \dots, q$  と名付けることにすると、相互作用は2つの Potts スピンが同じ状態であるか否かによる2値を取る。

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \delta_{S_i S_j} - h \sum_i \delta_{S_i, 1} \quad (2.11)$$

ここで  $\delta_{S_i S_j}$  は、 $S_i = S_j$  の場合  $1$ 、その他の場合  $0$  となる Kronecker の記号である。外部磁場は1番目の状態にスピンがあるときだけかかるとしているが、他の取り方 (例えば2番目のときだけかかるなど) もあり得る。Potts モデルは  $q = 2$  のときには適切な置き換えにより Ising モデルと等価であることが示せる。Potts モデルは  $q$  の値や空間次元に応じて多彩な相転移を示し、重要な研究対象になっている。また状態数  $q$  が  $1$  の極限の Potts モデルは浸透 (パーコレーション) の問題と深い関連がある。

スピンの単純なスカラー変数ではなく、2成分以上を持つベクトル  $\mathbf{S}_i$  の場合もある。

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - \sum_i \mathbf{h} \cdot \mathbf{S}_i \quad (2.12)$$

スピン変数  $\mathbf{S}_i$  が2成分 ( $\mathbf{S}_i = (S_i^x, S_i^y)$ ) のとき XY モデル、3成分のとき Heisenberg モデルと呼ぶ。それぞれ、Ising モデルは上下の矢印、Potts モデルは、有限個の方向性の矢印、XY モデルは、格子平面上の2次元での無限の方向性 (円上) の矢印、Heisenberg モデルは格子点において3次元の方向性 (球上) の矢印を使ったモデルといえる (BKT 転移は2次元 XY モデルによってその存在が確認されている)。いずれも、スピンの大きさ  $S^2$  は一定値 (通常は1) に規格化する。これらはモデル毎、成分数が異なり、したがって異なる臨界指数を持つ (一般に  $\mathbf{S}_i$  が  $n$  成分を持つモデルを  $n$  ベクトルモデルという)。

## 2.5 Kramers-Wannier 双対性

2次元正方格子 Ising モデルの厳密解を求めることができた以前の1941年、Kramers と Wannier により、低温相と高温相の間の対称関係を双対性としてとらえ、臨界点の正確な位置を見つけた。この求め方を下記に説明する。

二次元 Ising モデルの分配関数は、全ての配位 (格子点)  $i$  において、スピンの状態の確率を合計することで得られ、式 2.9 と、簡易的に  $h = 0$  とおいたことにより、

$$Z(J) = \sum_{\text{all status}} e^{-H/k_B T} = \sum_S \prod_{\langle i,j \rangle} e^{J S_i S_j} \quad (2.13)$$

となる。

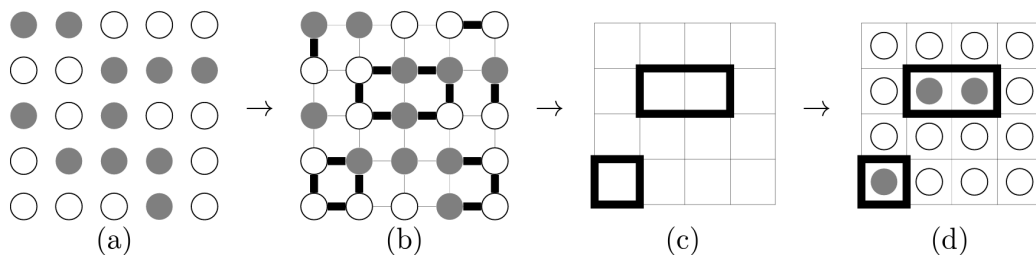


図 2.6: Kramers-Wannier 双対性による Ising モデルの臨界点の求める操作の流れ。正方格子と上下の Ising スピンを白黒丸で示した。

Kramers-Wannier 双対性による Ising モデルの臨界点の求める操作を図 2.6 にした

がって説明する。(a) から (b) においては、 $S_i S_j = \pm 1$  であるため、式を変形させて

$$e^{JS_i S_j} = \frac{e^J + e^{-J}}{2} \sum_{t=0,1} (S_i S_j \frac{e^J + e^{-J}}{e^J - e^{-J}})^t = \cosh J \sum_{t=0,1} (S_i S_j \tanh J)^t \quad (2.14)$$

として、式 2.13 に代入する。

$$Z(J) = (\cosh J)^N \sum_{S=\pm 1} \sum_{t=0,1} \prod_{\langle i,j \rangle} (S_i S_j \tanh J)^t \quad (2.15)$$

である。ここで  $t$  は各辺に 0, 1 が割り振られたもので、 $N$  は格子点の数。図 2.6 (b) において、 $t = 1$  の部分を太線で示した。ある格子点における 4 つの結合部分が、 $t = 1$  が 2 以上の偶数の場合は、式 2.16 のように、スピン変数  $S$  の和が取れ、奇数の場合は、ゼロになる。

$$\sum_{S=\pm 1} S^{2,4,6,\dots} = 2, \quad \sum_{S=\pm 1} S^{1,3,5,\dots} = 0 \quad (2.16)$$

よって、式 2.15 は、図 2.6 (c) にあるように格子点から偶数の太線がでている状態、すなわち閉曲線で結ばれた  $t$  の部分だけを計算すればよいから、 $L$  は閉曲線の長さとして下記の式が導き出される。

$$Z(J) = (\cosh J)^N \sum_{\text{閉曲線をなす } t} (\tanh J)^L \quad (2.17)$$

ここで、閉曲線なので、その中は  $-1$ 、外側を  $+1$  という規則でスピン変数  $\mu_m$  を割り振ることが出来る (図 2.6 (d))。  $\mu_m$  は、もとのスピン変数  $S$  四つのなす正方形の中に書かれていることになる。各太線は隣り合う  $\mu_m$ 、 $\mu_n$  で、 $\mu_m \mu_n = -1$  となるから、

$$Z(J) = (\cosh J)^N \sum_{\mu} \prod_{\langle m,n \rangle} (\tanh J)^{\frac{1}{2}(1-\mu_m \mu_n)} \quad (2.18)$$

$$= (\cosh J \sinh J)^{\frac{N}{2}} \sum_{\mu} \prod_{\langle m,n \rangle} (\tanh J)^{-\frac{1}{2}(\mu_m \mu_n)} \quad (2.19)$$

となる。ここで積は  $\mu$  同士をつなぐ全ての辺について取る。この式 2.19 と 2.13 を比較すると、 $e^{-2J'} = \tanh J$  とし、 $J'$  を導入すれば、

$$Z(J) = \left(\frac{1}{2} \sinh 2J\right)^{\frac{N}{2}} Z(J') \quad (2.20)$$

となることがわかった。また、 $J$  と  $J'$  の関係は、シンプルに

$$\sinh 2J \sinh 2J' = 1 \quad (2.21)$$

と書ける。これより、 $\sinh 2J_c = 1$  は特殊な点であり、 $e^{2J_c} - e^{-2J_c} = 2$  を解くことになる。結果は、先述した Ising モデルの厳密解から求めた式 2.10 と一致する。

双対性において特徴的な点を整理する。まず、Ising モデルの双対性の場合、一見全く同じモデルで結合定数  $J$  だけが変わったが、これは偶然そうなのであって、もとのスピン変数  $S$  と、双対なスピン変数  $\mu$  は異なる格子の上に位置していることであるととらえれば、「双対性とは、別個の二つのモデルが同じ観測量を与える現象である」と言える。次に、 $S$  で書いたハミルトニアンも  $\mu$  で書いたハミルトニアンも共に隣接点作用を足し上げる局所的な相互作用としているが、 $S$  と  $\mu$  との関係は簡単ではなく、実際、式 2.15 から式 2.17 にかけて  $S$  について足しあげてはじめて、辺の上の自由度  $t$  が閉曲線をなすことになり、閉曲線になってはじめて、 $\mu$  が決められた。 $S$  を足しあげるといのは、量子力学においては経路積分表示で量子化することに相当し、「量子化してはじめて双対性がある」と言える。また、式 2.19 で  $t$  から  $\mu$  を求める際は、離散化された微分方程式を解くことに相当し、「双対な記述にあらわれる自由度は、もとの自由度と非局所的である」と言える。また、 $J$  と  $J'$  との関係式 2.21 から、もとの結合定数  $J$  がとても小さければ、双対の結合定数  $J'$  はとても大きくなる。「双対性は結合定数の強弱を入れ替えることができる」と言える。現在も、このテーマ研究され続けており、古典的双対性と量子的 (自己) 双対性の統一も図られている [30]。

双対性は、同じ観測量を得たとしても、全く異なるように見える理論を展開することができる。この Ising モデルは、図 2.9 に示したように、低温と高温では、秩序と無秩序との関係だと一見すると考えてしまうが、双対性の考えにあるように、この高温側においても「無秩序の秩序」が存在するということを示唆している。

## 2.6 繰り込み群とスケール変換

もともとは場の量子論の概念だった繰り込み群は、臨界現象を研究するための方法として、Wilson[31] によって物性物理の世界に導入された。繰り込み群は、物理量がすべての長さスケールで同じであるならば、問題を別の長さスケールに置き換えても同じ結果が得られるはずという考えのもと結果を繰り込んでいく。2次元 Ising モデルの相転移の場合、温度 0 の時の相と無限大の時の相の両極限の間をどう流れていくかを示すのが繰り込み群流れと言える。図 2.7 に繰り込み群流れを示す。

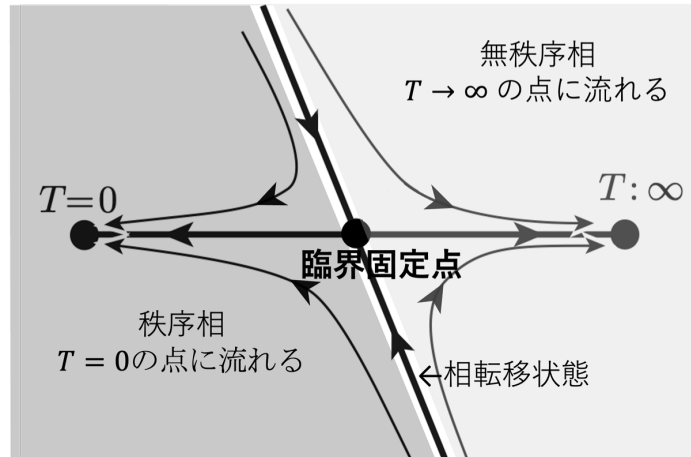


図 2.7: 2次元 Ising モデルの繰り込み群流れの図。温度 0 と 無限大に固定点がある。さらに、有限温度で臨界固定点を持つ。つまり相転移があると言える。左側領域にある点は秩序相に、右側の点は無秩序相に属する系と対応。臨界固定点に流れ込む領域も存在し (図の太線部)、この上の点は臨界点にある系と対応。くりこみ群変換の流れはこの領域を跨がないことがわかる。

繰り込み群は、図 2.8 にあるようなブロック・スピン変換を繰り返しスケール変換 (繰り込み群変換) を行う。より直感的に理解するために、2次元 Ising モデルの臨界温度付近において、Zoom Out したシミュレーション結果を図 2.9 に示す。臨界温度以下を左、臨界温度を中央、臨界温度以上を右に配置し、ブロック・スピン変換を繰り返し Zoom Out した。左右図は Zoom out すると白黒がはっきりし、秩序が明確になるが、臨界温度だと変化しないことがわかる。このようなスケール変換を通して、臨界点や秩序状態への流れを示すことを繰り込み群流れ (Renormalization Group Flow) と言う。この繰り込み群変換は、系の物理的性質の本質に関わらない詳細を消去し、巨視的なスケールで起きている現象の正体を浮き彫りにする。臨界指数のような臨界現象の本質を記述する量は、系を規定するパラメータの詳細にはほとんど依存せず、系の持つ対称性や系のおかれた空間の次元などの数個の基本的に重要な指標のみによって決定されるという事実である。繰り込み群変換を繰り返して粗視化 (上記の場合はブロックスピン変換) していくと、系の性質を規定する本質的な部分 (対称性や次元) に付け加えられた付加的な部分の影響はどんどん小さくなって消失してしまうことになり、ユニバーサリティが見えてくる。

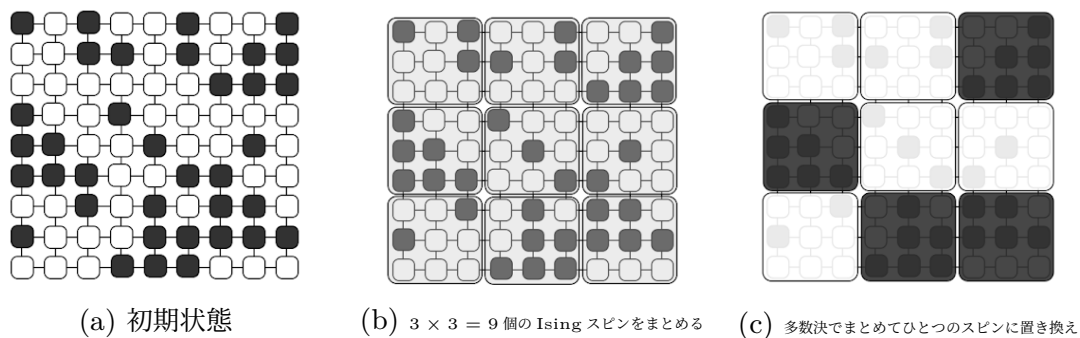
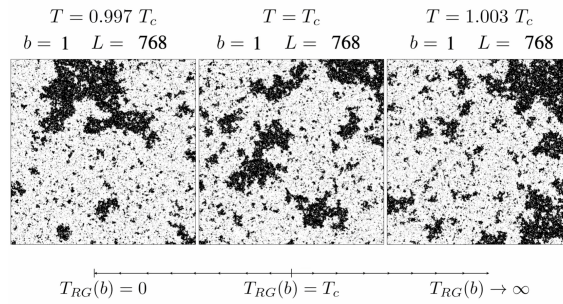
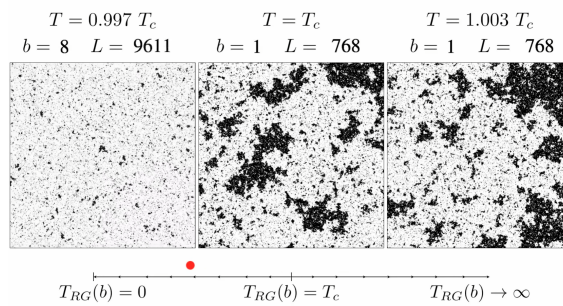


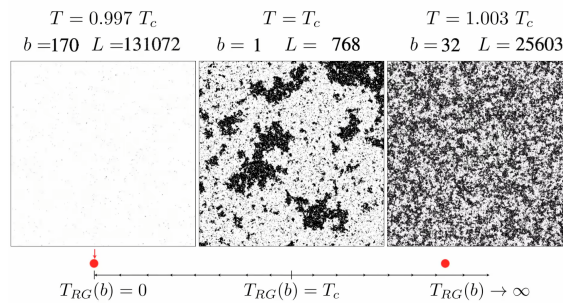
図 2.8: ブロック・スピン変換のイメージ図、 $3 \times 3 = 9$  個の Ising スピンを多数決でまとめてひとつのスピンの置き換えている。ブロック・スピン変換というのは、この場合、隣り合う  $3 \times 3 = 9$  個の格子点の Ising スピン変数に着目し、黒と白どちらが多いかの多数決によりひとつの状態にまとめる操作のことである。粗視化 (coarse graining) という言い方をすることもある。



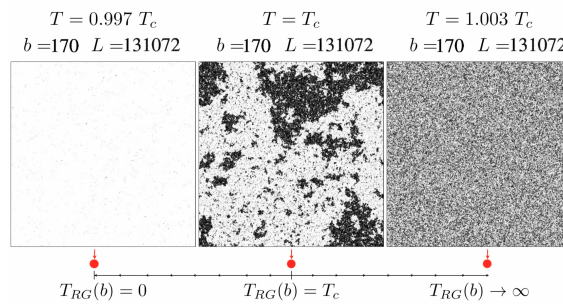
(a) 初期状態



(b) 左図の臨界温度以下の状態を Zoom Out



(c) 右図の臨界温度以上の状態を Zoom Out



(d) 左右図は Zoom out すると白黒がはっきりするが、臨界温度だと変化しない

図 2.9: Ising モデル を使ったスケール変換、線り込み群の図 [32]



## 2.7 量子相転移

本研究で扱う相転移は、量子相転移 (quantum phase transition QPT) であり、異なる量子相 (ゼロ温度における物質の相) 間の相転移であり、非平衡状態に関する動的臨界指数  $\nu$  が重要となる。前述した相転移 (classical phase transitions CPT) つまり熱的相転移は平衡状態の熱ゆらぎに起因していたが、量子相転移は、熱ゆらぎの発生しない絶対零度においても、量子力学の不確定原理に基づく量子ゆらぎに起因して発生する。この「量子的なゆらぎ」は、絶対零度だけでなく、有限温度においても物理量に特異な振る舞いが観測される。

また、2次量子相転移において、絶対零度の転移点を、量子臨界点 (QCP) という。代表的な相図を 図 2.10 に示す。

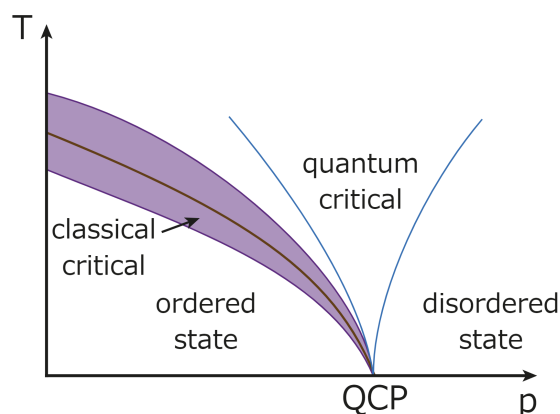


図 2.10: 量子臨界点 (QCP) と 量子相転移を示す温度 (T) と 圧力 (p) の 相図 [33]。温度 (T) が有限になれば、熱ゆらぎの影響を受ける。

熱ゆらぎは、統計力学的状態が有限温度の効果によって、磁気秩序状態と常磁性状態 (無秩序) との間に適当に分布することによって起こる。このゆらぎは空間方向に起こる。相図 2.10 の紫色の部分熱的な臨界領域となる。一方、量子ゆらぎは物理量の非可換性 (不確定原理) を起源とし、虚時間方向への揺らぎとして解釈される。相図 2.10 の QCP が量子臨界点であり、横軸を変化させることで量子相転移が起こる。QCP から、縦軸 T、横軸 p どちらの方向に離れているかによって、系の状態は異なっている。熱ゆらぎと量子ゆらぎのどちらが支配的になるかによってくる。

熱的相転移ではゆらぎの相関長は式 2.6 で示される。量子相転移ではもう一つ、ゆらぎ

のダイナミクスの (虚) 時間スケール  $\xi_\tau \sim \xi^z \sim |t|^{-z}$  が重要となる (臨界指数は 第 2.3 章参照)。ゆらぎは空間的には  $\xi$  の長さで変化し、時間的には  $\xi_\tau$  の長さをスケールにして変調する。ここで 式 2.8 にある  $z$  は、動的臨界指数であり、空間軸と時間軸が一般には同等でないことに対応している。量子ゆらぎがどれくらい重要になってくるかは、系の虚時間サイズ  $L_\tau = \hbar\beta$ 、 $\xi_\tau$  の大きさの比に依存し相図はいくつかの領域に分かれることになる。

よって、QCP が存在する場合の相図は多彩で、熱ゆらぎと量子ゆらぎの両方があるために様々な状態が現れる。

## 2.8 2次元伝導物質と相転移

本研究で扱うもうひとつのポイント、2次元伝導物質の相転移の特徴についてまとめる。私たちが存在しているのは、3次元空間であり、純粋で完璧な2次元空間などはこの世に存在しない。しかし、3次元空間内においても、部分空間としての2次元空間を考えることができる。物質中の電子に対しては、ある平面を設定して、その垂直方向に電子の運動を制限すると、実際に2次元伝導物質を作ることができる。研究対象の銅酸化物高温超伝導体は、 $\text{CuO}_2$  面を伝導面を2次元電子系物質としてとらえることができるし、もう一つの研究対象の Pb を薄膜化すること方法も2次元化と言える。近年では、究極的に1枚の原子層から構成される物質が作られており、グラファイトを構成する原子層を取り出して作ったグラフェンがあげられる。これら2次元伝導物質は、3次元伝導物質と異なる特徴的な現象が多く発見されており、研究対象として過去から現在にかけて多くのテーマが存在する。その中でも、この2次元伝導物質の相転移現象は、多く議論、研究されてきた。相転移は、系の次元性が強く影響することが知られており、一般に系の次元性が下がると、ゆらぎが大きくなって相転移は起こりにくくなる。

さらに連続的な対称性を持つ2次元物質においては、Mermin-Wagner の定理により長距離秩序が存在しない不安定な状態であるものの、対称性を壊さずに準長距離秩序という特殊な秩序、BKT 転移という相転移が存在する。これは、2.11 に示すように渦、すなわち vortex の存在が2次元物質の特徴を生み出している。BKT 転移は熱ゆらぎにより vortex が発生し、低温では、vortex と anti-vortex はペアを形成し、温度が特定の臨界値を超えると解離し、系は超流動性や準長距離秩序を失う。

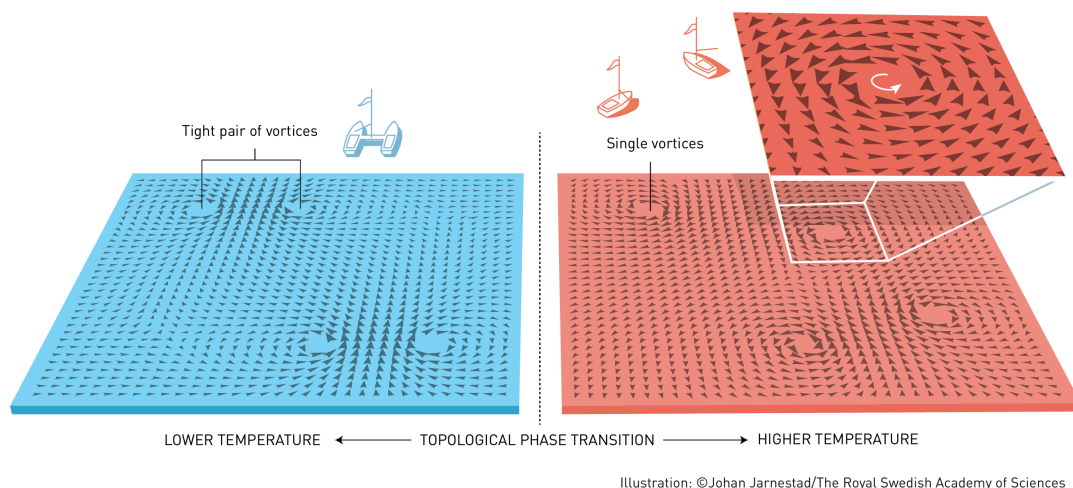


図 2.11: BKT 転移のイメージ図 [25]。BKT 転移の場合は熱ゆらぎによる相転移である。低温では、vortex と anti-vortex はペアを形成するが、温度が特定の臨界値を超えると解離し、系は超流動性や準長距離秩序を失う。

では、2次元伝導物質の量子相転移は、3次元伝導物質とどう異なるのかを図 2.12 に示した。 $T = 0$  近くの2次元伝導物質の秩序相は、荷電粒子などのパーティクルに加えて先に述べた連続対称性を保つ BKT 転移により、パーティクルとしての vortex が存在する。これが、3次元の秩序相と大きく異なる点である。熱ゆらぎだけでなく量子ゆらぎによってその粒子やスピンによる vortex は発生するため、パーティクルとそのパーティクルによってつくられる vortex パーティクルの双対関係が自発的に表れることになる(主客反転可能)。よって、この二次元量子相転移は、常に双対性の性質を内包しているのが本質ではないかと考える。

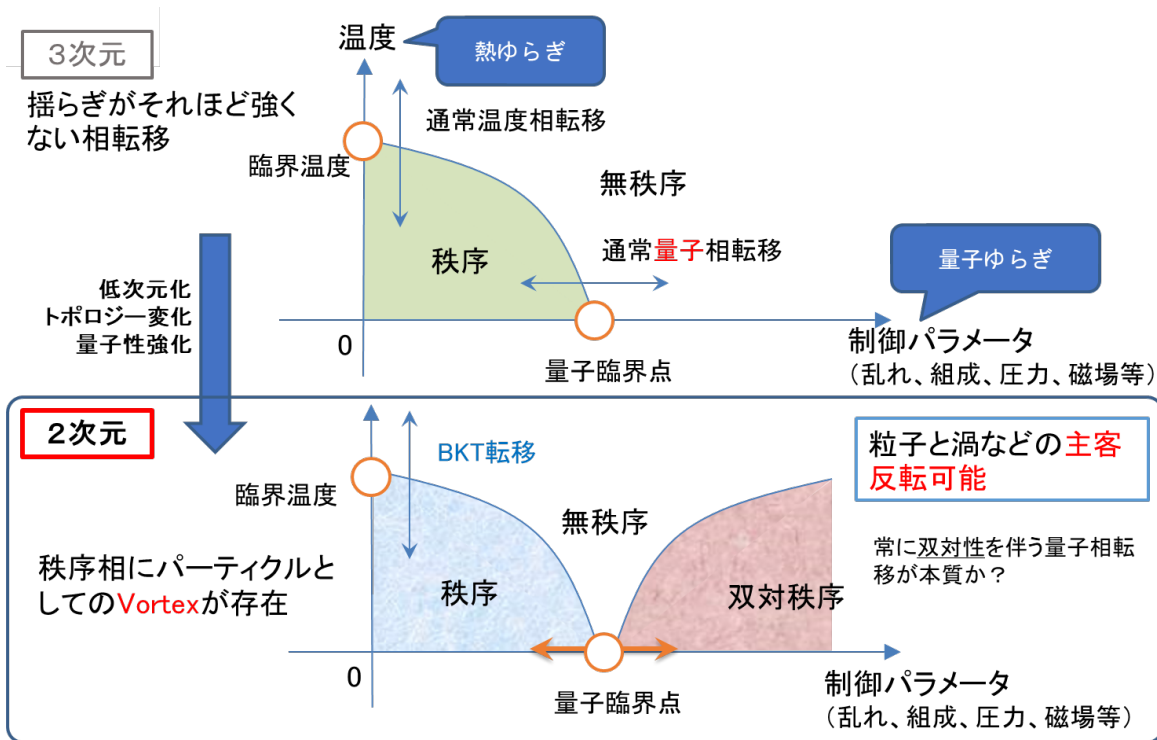


図 2.12: 3次元と2次元のときの相転移の特徴を列挙する。2次元における量子相転移の場合、秩序の中に vortex が存在するため、無秩序ではない双対秩序への相転移が発現する。

では、次章以降にて、2次元伝導物質の量子相転移である金属-絶縁体 (M-I) 転移、超伝導-絶縁体 (S-I) 転移の順でみていく。

## 第 3 章

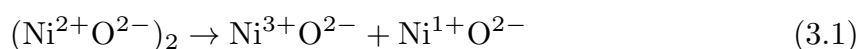
# 2 次元金属-絶縁体 (M-I) 転移

M-I 転移は、絶対零度におけるコンダクタンス (電気伝導度) が、有限かゼロかによって区別される「量子ゆらぎ」によって決定される。そして、物性分野で取り扱われる物理量のなかで、電気抵抗ほど劇的に変化する量はほかにない。物質によって電気抵抗率は、絶縁体 ( $10^6 \Omega\text{cm}$  のオーダー) から金属 ( $10^{-4} \Omega\text{cm}$  のオーダー) まで実に 10 桁以上も変化する。この違いは固体物理のバンド理論によってよく説明される。通常バンド理論で絶縁体と定義されるのが、荷電子帯の上端まで電子が満たされ、その上部の伝導帯に電子が存在しない物質である。自由に移動できる電荷を生成するためには荷電子帯と伝導帯を隔てるエネルギーギャップをまたぐ必要があるが、絶対零度におけるキャリア励起数はゼロであるため絶縁体 (バンド絶縁体) となる。バンド理論に基づく金属では、バンドの途中まで電子が満たされエネルギーギャップが存在しないため、絶対零度においても有限の伝導度を有する。一方、上述の金属のようにバンドが途中まで電子で満たされているにもかかわらず、絶対零度において絶縁体になることがある。それが電子相関による場合は Mott 絶縁体、量子力学的乱れに起因する場合は Anderson 局在と呼ばれる。バンド描像では、電子間の相互作用 (電子相関) が平均場で置き換えられているが、電子間のクーロン相互作用が大きく、その有限のエネルギーを熱エネルギー的に克服して電子が移動する (伝導する) 必要がある場合は、絶対零度では絶縁体となる。これが電子相関に起因する Mott 絶縁体で、Mott 転移の根源である。この電子相関に対して、一電子の波動関数がポテンシャルの乱れによって局在することもありうる。その場合は Anderson 局在として知られる。以下に順番に Mott 絶縁体と Anderson 局在について説明する。

### 3.1 Mott 絶縁体

バンド理論が金属伝導の本質を明らかにしたのは量子力学が完成してすぐの 1930 年代のことであるが 1937 年にすでにその枠内では説明できない現象に直面している。de Boer と Verwey は、NiO のような多くの遷移金属酸化物では電気伝導性が低く、むしろ絶縁体である場合が多いことが示され、さらにその理由を上記のバンド絶縁体の考え方で説明することはできないということも指摘した [34]。なぜなら、これらの物質では d 電子のバンドは途中までしか埋められていないからである。具体的には、Ni<sup>2+</sup> イオンの 8 個の電子が d バンドのうち 1 つを部分的にしか満たしていないという予想から、NiO が実際は透明な非金属であるにもかかわらず、バンド理論では金属になり [35] 新たな説明が求められることになった。

この現象が電子相関によるものであるということを Peierls が指摘し、それを契機にして、金属-絶縁体転移の研究が論じられ、強相関電子系研究の幕開けとなった。Mott によると、NiO の絶縁性は、Ni<sup>2+</sup> の 3d 電子を別の Ni<sup>2+</sup> へ移して、



のように励起状態を作るのに要する励起エネルギー  $E_{gap}$  が有限であるのが原因である。励起エネルギー  $E_{gap}$  への寄与としては Ni イオンの d 電子数の変化に伴う電子間のクーロン相互作用の増加  $U$  がある。一方、Ni イオンの 3d 軌道間には飛び移り積分があるから、右辺の Ni<sup>3+</sup> へまわりの Ni<sup>2+</sup> から 3d 電子が跳び移ることができる。Ni<sup>1+</sup> についても同様で、まわりの Ni<sup>2+</sup> へ Ni<sup>1+</sup> の 3d 電子が跳び移ることが可能である。このように、Ni<sup>2+</sup> を基準に選んだときの余分の電子、あるいは、ホールが動きまわることができるので、その運動によるエネルギーの低下 (3d 電子の飛び移り積分の大きさを  $t$  とし、それに最近接格子点数  $z$  を掛けて、エネルギーの低下は  $2zt = W$  と表せるはずである) を考慮して、

$$E_{gap} = U - W \quad (3.2)$$

と評価できる。 $W$  は 3d 電子の飛び移りによるバンド幅とほぼ同じである。したがって、 $U$  が十分大きいときは  $E_{gap} > 0$  となり絶縁体である。 $U$  の値を固定してを增大させると、 $t$  が小さい間は絶縁体であるが、 $t > U/2z$  となると式 3.2 の  $E_{gap}$  は負となり、自発的に Ni<sup>3+</sup> と Ni<sup>1+</sup> が生ずるので金属となる。大きい  $U$  による絶縁体を Mott 絶縁体という。また、電子相関に基づく M-I 転移は一般に Mott 転移と呼ばれる。Mott 絶縁体における M-I 転移に関するメカニズムを図 3.1 に示した。

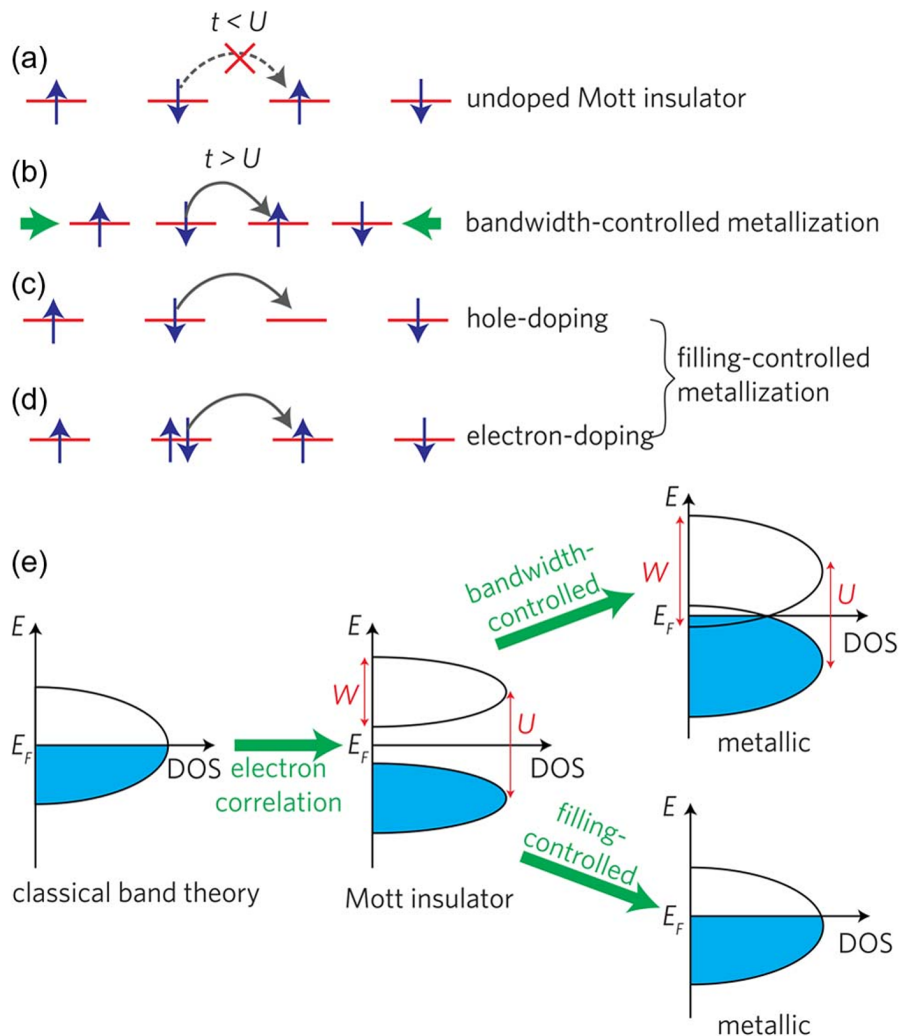


図 3.1: Mott 絶縁体における M-I 転移のメカニズム [36]。(a) 絶縁体相では、電子の運動エネルギーよりもクーロン斥力の方がはるかに大きいため、電子の輸送／ホッピングは禁止されている。(b) 帯域幅制御による M-I 転移: 原子間距離を小さくすると、電子帯域幅と非局在化エネルギー  $t$  が増加し、 $U$  より大きくなると絶縁体から金属への転移が起こる。(c) および (d) 充填制御された金属から絶縁体への遷移: 正孔と電子のドーピングにより、それぞれ空と両占有原子サイトが形成される。(e) 電子バンド図からみた M-I 転移: 古典的なバンド理論では、Mott 絶縁体は Fermi レベルの金属においてゼロ密度の状態を持っていると予測される。この状態に、バンド幅を広げることと、外部キャリアを導入することの両方が、バンドギャップの崩壊につながり、金属へ遷移することになる。

### 3.1.1 Hubbard モデル

Hubbard モデルは、強相関電子系の研究において広く使用される最も単純なモデルの一つである。特に、Mott 絶縁体の形成や Mott 転移の理解において中心的な役割を果たす。まず、図 3.2 の丸で示す  $N$  個の格子点に  $N$  個の電子が存在する系を考える。

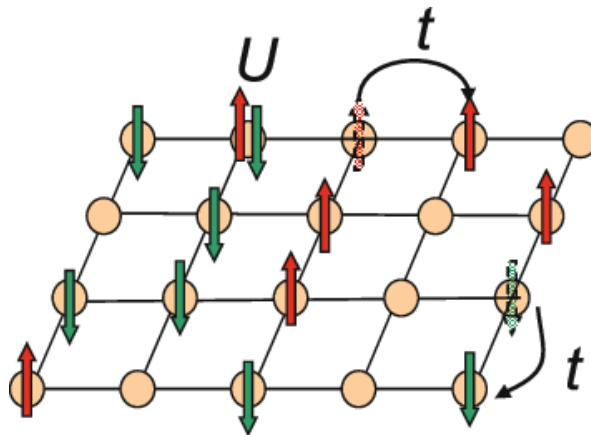


図 3.2: 2D Hubbard モデル。丸で示したサイトに、上下どちらかのスピンをもつ電子が配置されている。 $t$  は最近接サイト間の電子のホッピングエネルギー。 $U$  は同じサイト上の異なるスピンを持つ 2 つの電子間のクーロン相互作用。

Hubbard モデルは、次のようなハミルトニアンで記述される。

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{h.c.}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (3.3)$$

ここで、 $t$  は最近接サイト間の電子のホッピングエネルギー。 $U$  は同じサイト上の異なるスピンを持つ 2 つの電子間のクーロン相互作用。 $c_{i\sigma}^\dagger$  および  $c_{i\sigma}$  は、サイト  $i$  でのスピン  $\sigma$  を持つ電子の生成および消滅演算子。 $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$  は、サイト  $i$  でのスピン  $\sigma$  を持つ電子の数演算子。 $\langle i, j \rangle$  は最近接サイトのペアを示す。

Hubbard モデルのキーとなる特徴は、電子のホッピングエネルギー  $t$  と、同じサイト上での電子間のクーロン相互作用  $U$  の競合である。 $U$  が大きい場合、電子は同じサイト上に 2 つ存在することを避けるため、系は絶縁体として振る舞う。これが Mott 絶縁体であり、一方、 $t$  が支配的な場合、電子は自由にホッピングし、系は金属的な性質を示す。この Hubbard モデルは、この 2 つのエネルギースケールの競合を通じて、Mott 転移の理論的な理解を提供する。



さて、この同一サイト上で Mott-Hubbard 絶縁体の状態から電子数 (電子バンドのフィリング) を変えた場合を考える。図 3.2 の矢印のないサイトのように、電子数を  $N$  個から僅かに減らす場合 (いわゆるホール・ドーピング相当) を考えると、この場合には電子の 2 重占有をほとんど許さないような状況 ( $U \gg W_c$ ) でも電子またはホールはかろうじて運動が可能であり、系は金属化することが期待される。電子をひとつだけ引きぬいて (電子数  $N - 1$  個)、 $U \rightarrow \infty$  の極限的な場合は、1 個のホールが各サイトの電子スピンを同じ方向に揃えて、運動する状態が安定となることが長岡によって示されている (長岡の強磁性)。一方、逆の極限で、フィリング  $n (= N_c e / N$  サイト数あたりの平均電子数) が 1 (half filling) より充分離れると、電子間の相互作用は、(隙間が十分にできることから) 相対的に重要でなくなって、通常バンド理論あるいは Fermi 液体論で精密に予言可能な金属状態になる。

問題は、 $U/t$  が大きい有限の値をもち、フィリングが 1 より僅かに小さい (しかし  $N \rightarrow \infty$  の熱力学的極限でも意味のある値) 場合のギリギリかろうじて金属である状態 (強相関金属状態と呼ぶことにする) の特徴である。このような Mott-Hubbard 絶縁体 (フィリングが 1 に限らず整数の場合も含める) から、フィリング  $n$  の変化によって金属化する転移を、広義の Mott 転移と呼ぶこともできる。Mott 転移近傍では、直流コンダクタンス (電気伝導度) が急激な変化を示すだけでなく、Fermi 順位近傍の電子状態の大幅な (広いエネルギースケール、通常は数 eV にわたる) 組替えがおこる。

Mott 転移の見方を少し変えて、金属相からみかけのホール濃度 ( $\delta = 1 - n$ ) を減らして Mott-Hubbard 絶縁体 ( $n = N_c / N = 1$ ) に近づける場合を考えてみる。絶縁体に転移するのは直流コンダクタンス (電気伝導度)  $\sigma$  がゼロになること、

$$\sigma = \frac{n_c e^2 \tau}{m^*} \quad (3.4)$$

ここで、 $n_c$  はキャリア密度、 $\tau$  は緩和時間、 $m^*$  は有効質量であるため、M-I 転移を導くのは、

- キャリア数 ( $n_c$ )  $\rightarrow 0$
- キャリア有効質量 ( $m^*$ )  $\rightarrow \infty$

のいずれかである。標準的な Hubbard モデルを考える限り、Mott 転移近傍の金属相も  $n_c \sim N_c / N$  であって、 $m^*$  の発散的増大が予測されている [37]。すなわち移動度が 0 になることが予想される。

## 3.2 Anderson 局在

バンド絶縁体、Mott 絶縁体とは異なるメカニズムで、物質のポテンシャルの乱れによって局在が起こるのが、Anderson 局在である。金属中における電子の波動関数は、完全結晶であれば、結晶全体に広がっているが、現実には、格子欠陥や不純物のために結晶には乱れがあり、このような電子状態を理解しようとする努力が古くから行われてきた。北大名誉教授堀淳一は、Anderson が論文を発表する前の 1957 年に、完全にランダムに配置された不純物を含むフォノンの簡単な近似固有値方程式を導き出し [38]、Anderson 局在の先駆けの研究をしていた。物理学史上においては、Anderson は乱れのあるポテンシャルのもとでは、波動関数が局在する可能性があることを最初に指摘したことになっているが。

この乱れに起因する電子の局在化は、以後 Anderson 局在と呼ばれている。この局在が起これば、絶対零度において、電子は電流を運ぶことはできない、すなわち抵抗  $\infty$  となる。したがってこの局在化は、乱れが質的な変化をひき起こしうることを意味している。

Anderson が上の考えを発表したのは 1958 年のことである [39]。これは超伝導に対する BCS 理論 [40] が提出された翌年にあたる。ちなみに Mott 絶縁体に関してはこれらより 10 年ほど前に発表されている。このような電子のもつ基本的、かつ対照的な性質について、ほとんど同時に理論的な考え方が提出されたのは歴史的に大きな意味がある。その後、超伝導については、理論・実験ともにめざましい発展が続いてきたことに対して、Anderson 局在の理解について進展は遅く、乱れを正しく系統的に取り扱うことが Mott 局在同様、理論的にきわめて困難な問題であったからである。ところが、1979 年になってようやく、Anderson 局在の系統的な研究の糸口が、Abrahams ら 4 人組によるスケールリング理論 [3] と、それに伴って定式化された、多体論的な取り扱いが事情を変化させた。スケールリング理論は、空間が 2 次元以下では、電子は温度ゼロの極限で必ず Anderson 局在するという重要な結論も導くが、この結論は全ての 2 次元不規則電子系に対して成立するわけではない。スケールリング理論に反し、2 次元で Anderson 転移 (Anderson 局在から絶縁体以外の相に転移) が起こる系として、スピン軌道相互作用の強い系や量子 Hall 効果を示す系が挙げられる (第 3.5.1 章参照)。これらの系に対して、スケールリング理論で考慮されていなかった点を考えると、系の持つ対称性やトポロジカル項など、今日の物性物理において重要な考え方が現れてくる。

その後の研究の発展により、このポテンシャルの乱れは種々の質的な変化をひき起こすことがわかり、未解決の難問に解答のきっかけを与えたり、新しい可能性が見いだされて

きている。物性物理学における Anderson 局在の重要性は一段と増している。近年グラフィエンやトポロジカル絶縁体における不純物効果に関する数多くの理論と実験研究が行われているから明らかなように Anderson 局在の本質は干渉効果であるため、物質中の電子に限らず冷却原子、光、弾性波などの新たな系における実験も行われるようになった。今後も実験、理論ともに研究の新たな展開が期待できる分野である [41]。

### 3.2.1 Anderson 局在概要

完全結晶中の金属に、不純物を少しずつ入れていくと、この物質の電気抵抗はどのようになるだろうか。不純物が電子に及ぼす働きは、単にそれを散乱して直進運動を妨げるだけのものという従来の考え方では、どんなに不純物を入れても、電気抵抗は有限に残り、電子の波動関数は広がったままである。しかし、Anderson はこの不純物によるランダムポテンシャルの影響は、空間的に電子の波動関数を局在させ、電気抵抗は無限大になることを示したのだった。

Anderson はこのことを、簡単なモデルについて論じた。モデル図を図 3.3 に示す。

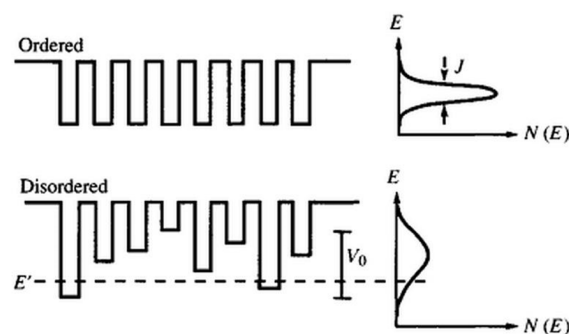


図 3.3: Anderson による乱れ (不純物) のあるときの電気伝導のモデル (下図)、 $V_0$  は、準位間の不規則なエネルギー分布の幅。

空間に配列した原子があり、各原子は原子ごとに不規則な準位があるとする。電子は隣接した原子の準位間を量子力学的に飛び移ることができる。準位間の飛び移りの行列要素を  $V$ 、準位間の不規則なエネルギー分布の幅を  $V_0$  とすると、 $V_0/|V|$  がこのモデルでの不規則さを表すパラメーターになる。準位間の飛び移り易さは準位の差  $\Delta E$  と  $V$  で決まり、 $\Delta E < |V|$  の時、波動関数が飛び移りにより原子に広がることができる。分布の幅  $W$  が、 $V_0 \gg |V|$  であれば、隣へ移ることのできる確率は、 $|V|/V_0$  となる。波動関数が更にその隣に広がるには、その準位も  $\Delta E < |V|$  でなくてはならないので、その確率は、 $(|V|/V_0)^2$

になる。つまり波動関数がどこまでも広がる可能性はゼロになって、波動関数は局在することになる。Andersonはこの問題を電子の拡散の問題として議論し、 $V_0/|V|$ がある値を超すと電子が遠くまで拡散しなくなる、つまり電子の波動関数が局在することを示した。

このように Anderson は、この電子の局在が、電子間の相互作用によるのではなく、一電子がランダムポテンシャルの影響で起こるランダム系特有な現象としてとらえた。すなわち、多体効果のスピン軌道相互作用、電子間相互作用などを仮定せず、一電子モデルでこの局在は説明されている。

### Mott の議論、最小金属的伝導率、バリアブルレンジホッピング伝導

Mott[42] は、この Anderson の考えに基づいて半導体の不純物伝導を論じた。Mott の考えを追ってみよう。半導体に流れる電流は、不純物準位から伝導帯へ熱的励起された電子によって運ばれる。しかし、この不純物の濃度が増すと近くにある不純物準位の波動関数が重なり合って、電子が不純物準位間を飛び移りながら移動する伝導、いわゆる不純物伝導が起こる。電子の状態密度における不純物準位は不純物濃度が増すに連れて幅が広がって不純物バンドになり、ついには伝導帯とひと続きになる (図 3.1(e) の filling-controlled の部分参照)。伝導帯の電子は不純物による散乱を受けるが、エネルギーの高いところでは波動関数は広がっている。エネルギーの低い不純物の底の状態では、たまたま近くにある数個の不純物に広がることによってエネルギーが低められた局在した状態である。さらに同じエネルギーのところでは、波動関数は広がった状態と局在した状態が共存することはありえないので、あるエネルギー  $E_c$  のところで、広がった状態と局在した状態の境目があることになる。Mott はこれを移動度端  $E_c$  と呼んだ。この  $E_c$  と Fermi エネルギー  $E_F$  を用いると、 $E_F < E_c$  のとき、電子は局在しているから絶縁体、 $E_F > E_c$  のとき、電子が広がって金属的になる。つまり、Mott は不純物の多い系では、キャリア密度によって金属から絶縁体への転移があることを示唆したのだった (ややこしいが、Mott 転移は電子相関による M-I 転移である)。

さらに Mott は、 $E_c$  近傍で、電気伝導率のエネルギー依存性が図 3.4 のようになることを予言した。

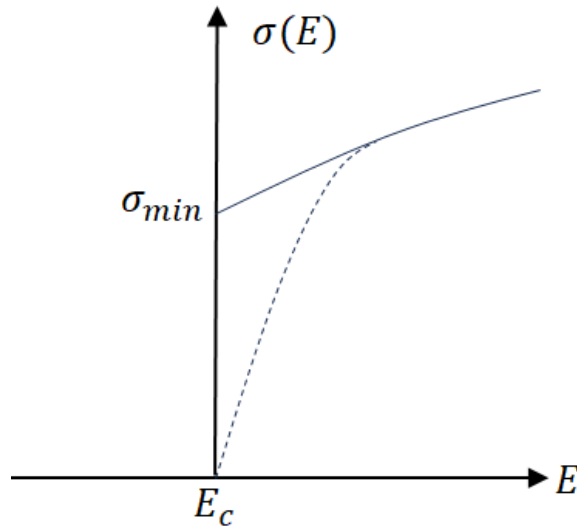


図 3.4:  $E_c$  近傍での  $\sigma(E)$  の  $E$  に対する Mott の考え (破線は、後述するスケーリング理論からの結論)

$\sigma \neq 0$  となる金属領域から  $E_c$  に近付いたときの  $\sigma$  は有限な値をとる。すなわち金属的であるためには、最小の  $\sigma$  つまり最小金属的伝導度  $\sigma_{min}$  が存在するという主張であった。この考えによると、エネルギーが  $E_c$  であるときに  $\sigma$  は不連続な転移を示すことになる。

一方、これまでの議論は  $T = 0$  での現象を扱ったが、 $T \neq 0$  においては、 $\sigma = 0$  であるエネルギーの範囲に  $E_F$  がある場合でも、 $\sigma \neq 0$  となる。その原因として、二つの機構が考えられる。一つは普通に  $E_F$  から  $E_c$  への熱的に励起された電子が電流を運ぶことによるもので、

$$\sigma_1 \propto \exp[-(E_c - E_F)/k_B T] \quad (3.5)$$

という温度依存性を持つ。二つめは、 $E_c$  近傍にエネルギーを持つ局在した状態の間を格子振動 (フォノン) の助けを借りて起こるホッピング伝導がある。この場合、電子が飛び移る特徴的な距離は通常のホッピング伝導とは異なり、温度と共に変化し、次元によって異なる独特な温度依存性を与え、次式のように振る舞う。

$$\sigma_2 \propto \exp[-(T_0/T)^{1/(d+1)}] \quad (3.6)$$

ここで  $T_0$  は系によって決まる特徴的な温度、 $d$  は次元である。この伝導を与える機構は、バリアブルレンジホッピング伝導 (VRH) と呼ばれ、多くの実験によって確認されている (図 3.5)。

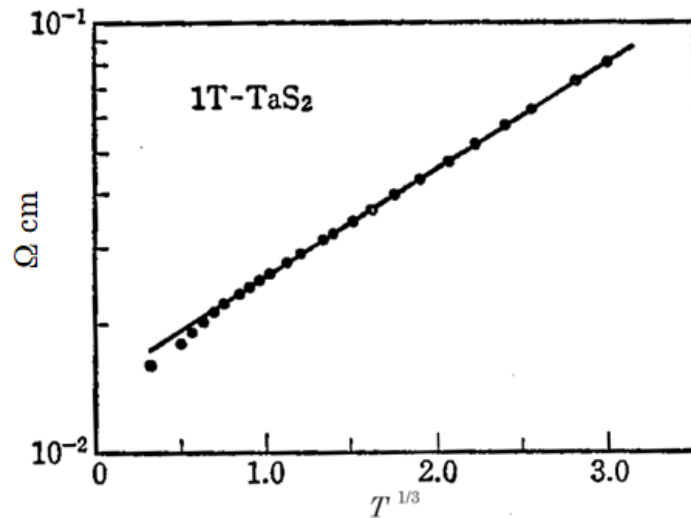


図 3.5: 1 T-TaS<sub>2</sub> の低温領域における電気抵抗 [43]

このようにして、当初、Anderson の理論による電子局在は、Mott によって、移動度端  $E_c$ 、最小金属的伝導率  $\sigma_{min}$ 、VRH を用いて説明されることになった。この最小金属的伝導率  $\sigma_{min}$  は、後述するスケーリング理論によって否定されている。図 3.4 に示すように、 $\sigma$  は、 $E_c$  で連続的である。しかしながら科学的な進歩に大きく寄与したということで、creative error と言われている。

#### Mott 絶縁体と Anderson 局在の共存

Anderson 局在の詳細に移る前に、Mott 絶縁体と Anderson 局在の共存についての研究について述べる。これらは独立しているわけではなく、現実の物質では乱れによる電子干渉と電子相関双方の影響を無視できず、共存していると見なさざるを得ない場合が多くある。例えばドーパされた半導体の低濃度領域では乱れによる Anderson 局在が起きているが、一方で電子間相互作用の遮蔽が弱く、長距離クーロン力の影響も強いと考えらる。Efros と Shklovskii は、Anderson 絶縁体において、このような場合のギャップ構造の基底状態から励起された電子-ホール対間に働く長距離クーロン力の効果を理論的に考察した [44]。その結果、電子-ホール励起に対する基底状態の安定性から低エネルギー一粒子励起状態が排除され、状態密度にソフトギャップが形成されることを示した。このソフトギャップとは、図 3.6 の右図に示すように、Fermi エネルギー上でのみ状態密度が 0 となる構造である。乱れや長距離クーロン力単独の効果では説明できない構造、ソフトギャップを形成する。

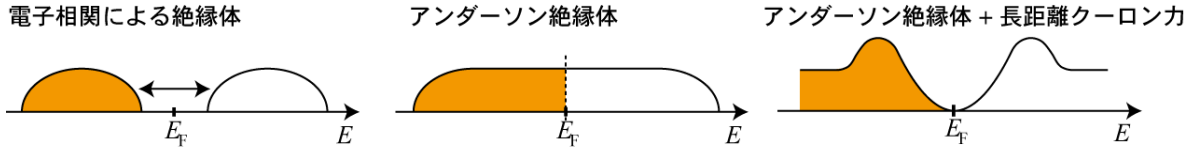


図 3.6: Mott 絶縁体と Anderson 絶縁体の共存のギャップ構造 (左: 電子相関、中央: Anderson 局在、右: Anderson 局在に長距離クーロン力がある場合)

この励起構造の変化は物性に強く影響し、例えばコンダクタンス (電気伝導度) は、通常の Anderson 絶縁体が従う Mott 公式や、有限のギャップがある場合の熱励起型とは異なる温度依存性を持つ [44]。

また、常磁性相と反強磁性秩序が存在する物質において、ハーフフィリングにおける Anderson-Hubbard モデルの基底状態相図についての結果を示す (図 3.7)。D.Vollhardt らは、乱れによって安定化された新しい反強磁性金属を発見した [45]。彼らは、乱れのある強相関電子系の理論的な考察を、強力な非摂動的アプローチである動的平均場理論 (Dynamical Mean-field Theory: DMFT) を相互作用する無秩序格子 fermion 系に適用した。特に、DMFT と乱れに対する幾何平均を組み合わせることで、Anderson 局在と Mott 絶縁体相を一粒子相関関数のレベルで捉えることができることを示した。DMFT の研究では、図 3.7 にあるように相互作用と乱れが同時に存在すると金属相が増加し (赤実線)、2つの絶縁相が連続的に、つまり臨界的な振る舞いをせずにつながっていることがわかった。

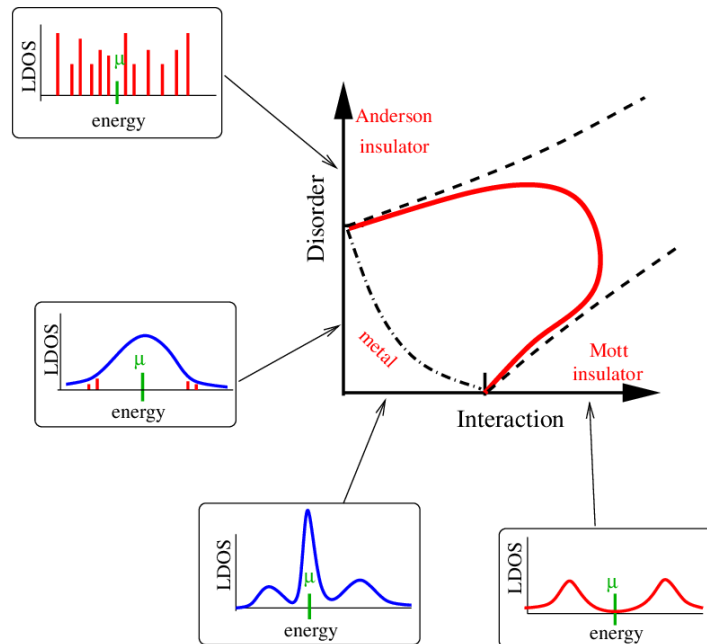


図 3.7: 乱れと相互作用のある格子 fermion 系で起こりうる相と相転移線の形を示す [45]。原理的には電子間相互作用と乱れの相互作用によって、金属領域が減少することもあれば (破線)、拡大することもある (赤実線と破線)。動的平均場理論 (DMFT) の研究では、電子間相互作用と乱れが同時に存在すると金属相が増加し (赤実線)、2 つの絶縁相が連続的に、つまり臨界的な振る舞いをせずにつながっていることがわかった。図の中の図は、乱れない場合 (横軸上) や相互作用がない場合 (縦軸上) の局所状態密度をそれぞれ示している。

このように現実の局在の機構を分析するには、少なくとも Mott 絶縁体と Anderson 局在を視野に入れつつ検討する必要がある、最終的な解決をみていない銅酸化物高温超伝導体の機構解明についても同様と思われる。

### 3.2.2 Anderson の理論

ここからは、第 2 章で述べた相転移の考えを取り入れつつ、Anderson の理論を詳細に見ていく。Anderson は当時不純物を添加した半導体中でのスピン拡散の問題を考えていた。P、As 等を含む Si での常磁性共鳴の実験は、不純物の濃度が低いときスピンの拡散の速さがそれまで知られていたスピン拡散の理論と比較し、実質的にはスピン拡散が存在していないことが判明した。このことを説明するために、簡単なモデルとして、電子間の



相互作用を無視した次のような強結合のハミルトニアンを考えた。

$$H = H_0 + V(\mathbf{r}), \quad H_0 = \hat{\mathbf{p}}^2/2m. \quad (3.7)$$

ここで  $H_0$  が運動エネルギー、 $V(\mathbf{r})$  が空間的にランダムな (時間に依存しない) 不規則ポテンシャルを表し、 $\hat{\mathbf{p}}$  と  $m$  はそれぞれ運動量演算子と電子の質量である。ランダムなポテンシャルに空間的な相関はないと仮定し、 $V(\mathbf{r})$  は以下の確率分布に従うとする：

$$\overline{V(\mathbf{r})} = 0, \quad \overline{V(\mathbf{r})V(\mathbf{r}')} = \frac{1}{2\pi\rho\tau}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (3.8)$$

ここで、 $\overline{V}$  はポテンシャル配置が異なる試料に対する平均、 $\rho$  は電子の状態密度、 $\tau$  は電子が不純物に散乱されずに運動する平均的な時間、すなわち平均自由時間を表す。式 3.7、式 3.8 から分かるように Anderson 局在は、非常に単純なハミルトニアンを出発点とする問題であるため、様々な物質、さらには電子系以外でも普遍的に現れる現象である。しかし、その単純さにも関わらず、乱れの強さを変えるだけで、図 3.8(a) のような波動関数振幅が系全体に広がった非局在状態 (金属相) から、図 3.8(b) のような空間の狭い部分に波動関数振幅のピークが現れる局在状態 (絶縁相) への量子相転移が起こる。さらに臨界点においては図 3.8(c) のように波動関数振幅が空間的に強く揺らいだ非常に複雑な構造を形成するなど興味深い物理現象を内包している。なお、この 図 3.8(c) は、金属相・絶縁相とも異なる、非常に複雑な空間構造を形成する。この複雑な構造は、臨界点では局在長が発散するため系の特徴的長さが消失しているため波動関数がスケール不変となり、マルチフラクタル (自己相似) 構造と呼ばれる。この図 3.8 は、Ising モデルで説明した図 2.9 と非常によく似ている。マルチフラクタルに関しては、数値計算上の研究が中心であったが、近年、マルチフラクタル構造物質における超伝導転移温度の上昇などの実験結果が報告されている (第 4.10.2 章)。

### 3.3 $\beta$ 関数によるスケーリング理論

図 3.8 に各相における波動関数の典型例を示したが、絶縁相と金属相の波動関数についてさらに説明する。図 3.9(a) に示すように、絶縁相の波動関数は  $\mathbf{r}_0$  を中心として局在長  $\xi$  程度の有限な領域でのみ大きな振幅を持ち、それより外側では指数関数的に減衰する。従って、絶縁相の波動関数の包絡線は以下のように記述できる。

$$|\psi(\mathbf{r})| \sim \exp(-|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0(\mathbf{r})|/\xi). \quad (3.9)$$

一方、金属相における波動関数振幅は、図 3.8(a) のように、系全体に乱雑に分布する。この振幅分布は実際ランダム行列理論から得られる Porter-Thomas 分布に従い、異なる位

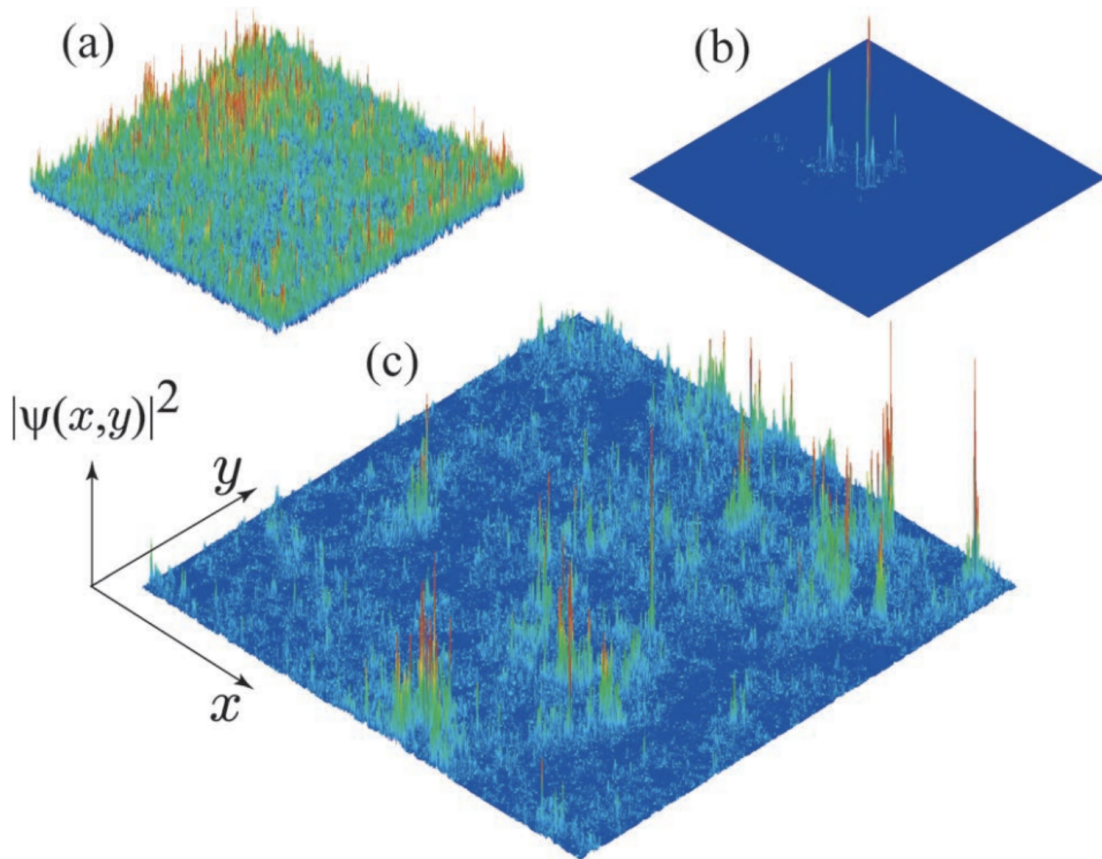


図 3.8: 2次元系不規則電子系における波動関数振幅分布  $|\psi(x, y)|^2$  の典型例 [41]。(a) は金属相 (非局在相)、(b) は絶縁相 (局在相)、(c) は臨界点で、2次元 symplectic クラスに属する量子スピホール系の理論モデル [46] の固有波動関数を、数値対角化により計算したもの。金属相や絶縁相とも異なり、非常に複雑な空間構造を形成している。この複雑な構造は、臨界点では局在長が発散するため系の特徴的長さが消失しているため波動関数がスケール不変となり、マルチフラクタル (自己相似) 構造と呼ばれる。

置の波動関数振幅間に相関がないことが知られている。

では、乱れの強さを変えると、非局在状態から局在状態へどのように変化するのか？ この問に答えるため基礎となるスケーリング理論を説明する。

1979年に提案されたスケーリング理論 [3] では、一辺のサイズが  $L$  の  $d$  次元立方体における、伝導特性のサイズ  $L$  依存性から、電子状態が局在か非局在状態かを判断する。そこでまず、乱れが弱い時と強い時の両極限を考える。乱れの弱い極限では、系は良導体であり、その電気的特性は古典的なオームの法則に従うと考えてよい。従って、電気抵抗の

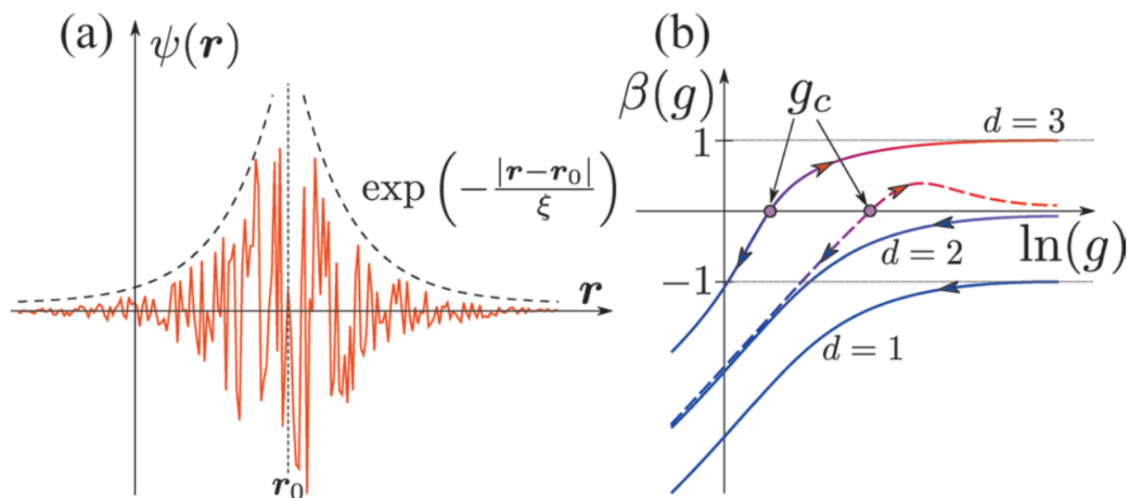


図 3.9: (a) 局在状態の波動関数の概略図 [41]、(b) 次元  $d = 1, 2, 3$  におけるスケーリング関数  $\beta(g)$  の概略 (実曲線)。破曲線は 2 次元 symplectic クラスに対するスケーリング関数である。 $\beta(g) = 0$  となる  $g_c$  が Anderson 転移点を表す。 $\beta(g) \neq 0$  の場合、サイズの増加と共に曲線上の矢印の方向に沿って  $g_c$  から遠ざかる。

逆数であるコンダクタンス (電気伝導度) は、サイズに依存しない電気伝導率  $\sigma_0$  を係数とし、断面積  $L^{d-1}$  に比例し、長さ  $L$  に反比例する。さらに、 $e^2/h$  ( $e$  は電気素量、 $h$  はプランク定数) を単位とし規格化すると、無次元化されたコンダクタンス  $g$  は、以下のように定義される。

$$g(L) = \sigma_0 L^{d-2} (h/e^2). \quad (3.10)$$

一方、乱れが強い極限では、電子状態は Anderson 局在状態であると考えられる。式 3.9 の局在長  $\xi$  を用いると、コンダクタンスは、以下のようにサイズ  $L$  に対して指数関数的に減衰すると予想できる。

$$g(L) \approx g_0 \exp(-2L/\xi). \quad (3.11)$$

指数関数内の因子 2 は、コンダクタンスが波動関数の絶対値の 2 乗に関係付けられることによる。

式 3.10、3.11 から、乱れの強さの両極限におけるコンダクタンス  $g$  のサイズ  $L$  依存性は、大きく異なることが分かる。そこで、スケーリング理論では、コンダクタンスのサイズ依存性を表すスケーリング関数 ( $\beta$  関数)

$$\beta(g) = \frac{d(\ln g)}{d(\ln L)}. \quad (3.12)$$

を導入し、電子状態が局在か非局在かを判断する。式 3.12 では、スケーリング関数  $\beta(g)$  は、コンダクタンス  $g$  にのみ依存すると仮定している。これは単一パラメータスケーリング仮説と呼ばれ、スケーリング理論の本質とも言える。 $\beta(g) > 0$  であれば、サイズ  $L$  と共にコンダクタンス  $g$  が増加するため、熱力学的極限ではコンダクタンスが発散し、系の電氣的性質が金属となる。一方、 $\beta(g) < 0$  であれば、サイズ  $L$  が増加すると、コンダクタンスが減少し、無限系では絶縁体となる。このように、Anderson 転移における金属相と絶縁相は、コンダクタンスの絶対値ではなく、サイズ依存性により定義される。

実際に式 3.10、3.11 を式 3.12 に代入すると、両極限における  $\beta(g)$  が得られる。

$$\beta(g) = \begin{cases} \ln g - \ln g_0 < 0 & (g \rightarrow 0), \\ d - 2 & (g \rightarrow \infty). \end{cases} \quad (3.13)$$

さらに、 $\beta(g)$  が  $g$  に対して連続かつ単調増加すると仮定し、式 3.13 の両極限を繋ぐと、次元  $d = 1, 2, 3$  に対して図 3.9(b) に描かれる 3 本の実曲線を得る。

まず、1 次元と 3 次元の場合を見てみよう。1 次元 ( $d = 1$ ) ではスケーリング関数  $\beta(g)$  は常に負となるので、式 3.12 より、サイズ  $L$  が大きくなるにつれ、コンダクタンスは減少する。従って、系に乱れがある場合、熱力学的極限では電子は必ず局在することになる。一方で、3 次元 ( $d = 3$ ) では、乱れが弱い極限では、 $\beta(g)$  が正になる。この時、式 3.12 よりサイズ  $L$  と共にコンダクタンスは増加し、熱力学的極限では、金属相となる。そして、図 3.9(b) に示すように、ある乱れの強さでは、スケーリング関数が  $\beta(g_c) = 0$  となり、コンダクタンスがサイズ依存性を失う点が存在する。この  $g_c$  が Anderson 転移の臨界点に対応する。 $\beta(g)$  の定義から明らかなように、 $g_c$  は、繰り込み群の言葉を使うと不安定固定点である。

このようにスケーリング理論は多くの仮定に基づいているため、Anderson 転移が 2 次相転移であることを証明したわけではない。しかしながら、Anderson 転移を通常の 2 次相転移の枠組みで捉えることが可能であることを提示したことにより、以後の研究に多大な影響を与えたという点で、スケーリング理論は非常に重要である。本研究は、このスケーリング関数  $\beta(g)$  を活用し分析を進めていく。

### 3.3.1 2 次元弱局在領域の存在

スケーリング理論の結果を 2 次元 ( $d = 2$ ) に適用すると、式 3.13 より乱れが弱い極限で  $\beta(g) = 0$  となるため  $\beta(g)$  が正になることはない。繰り込み群流れを考えると、わずかな乱れでも存在すると、無限系では常に絶縁相になるため、有名な「2 次元以下では常に Anderson 局在する」という結論が導かれる。しかし、その流れの過程で、2 次元スケー

リング理論では、伝導率  $\sigma$  に  $\ln L$  に比例する項が予想できる。

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln L \quad (3.14)$$

ここで、 $\sigma_0$  は Drude の式で与えられる普通の金属の伝導率

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (3.15)$$

である。 $m$ 、 $e$  は電子の質量と電荷、 $n$  は電子密度、 $\tau$  は緩和時間である。この結果で注目すべきことの一つは、試料サイズ  $L$  を大きくしていくと、試料が局在によって絶縁体になる前に、局在の前触れの現象がみられることである。式 3.14 の第 2 項がそれである。 $g$  がほどほど大きい ( $\xi \gg L$ )、 $\beta(g)$  がゼロに近い部分においては、そこではランダムポテンシャルの効果はまだ弱いのため、ランダムポテンシャルを摂動として扱うことも許されるだろう。このような視点にたった次のステップが、Gorkov らの理論 [47] であった。

電気伝導率の計算は通常 Boltzmann 方程式によってなされ、Boltzmann 方程式から Drude の式 3.15 を得るのは容易である。しかし、Boltzmann 方程式では、いろいろな波数の状態にある電子が別の波数の状態に散乱される、という見方がなされているから、図 3.10 のように電子の平均自由行程  $l$  は波長に比べて十分長くなければならない。金属の場合、

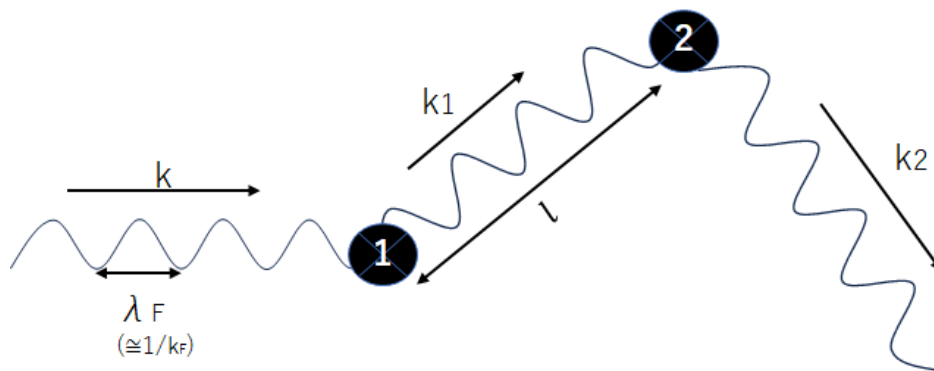


図 3.10: 不純物 (黒丸) による電子の錯乱 (Boltzmann 方程式の描像)、平均自由行程は  $l$

合、Fermi 波数を  $k_F$  とすれば、条件は

$$k_F l \gg 1 \quad (3.16)$$

である。なお、 $k_F l$  は、1 を基準として、固体中の電子の局在と非局在の特性を評価する指標として用いられる ( $k_F l > 1$  のときは、電子は Fermi 面のスケールよりも遠くまで移動することができることを示唆し、非局在状態を示すと解釈し、 $k_F l < 1$  のときは、電子

は Fermi 面のスケール内で散乱される可能性が高く、これは電子が局在する可能性が高いことを示唆)。この上記の条件 3.16 が満たされなくなると、式 3.15 に対して  $1/k_F l$  のオーダーの補正となる。2次元では  $n \sim k_F^2$  であるから、 $l = v_F \tau$  ( $v_F$  は Fermi 速度) として補正項の大きさは、

$$\Delta\sigma \sim \frac{ne^2\tau}{m} \frac{1}{k_F l} \sim \frac{e^2}{h} \quad (3.17)$$

と見積られる。式 3.14 の第 2 項はこのオーダーの量になると考えられる。このようなシンプルな考えで、2次元スケーリング理論における  $g \rightarrow \infty$  への過程 (局在の弱い部分) における伝導率の変化の度合いが求められたことは、実験データの検証に大いに貢献するはずである。

この補正を求めるためには、Boltzmann 方程式を超える量子補正としてとらえ、その計算は久保公式から出発する。不純物散乱による伝導率を久保公式から求めるには、ランダムポテンシャルを摂動として摂動展開を行うことになる。各不純物による散乱が独立に起こるとする近似で、摂動項を無限次まで加えあわせることにより、Drude の式 3.15 を導くことができる。摂動項を表すグラフの一例が図 3.11 である。

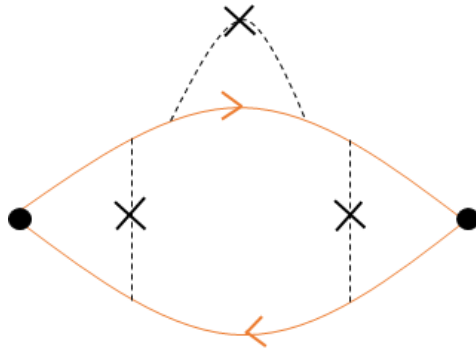


図 3.11: 伝導率のグラフ。Drude の式を与える。

補正項を求めるには、この近似を超える計算をしなければならない。Gorkov らはそれが図 3.12 のようなグラフで与えられることを示した。この図は 3 個の不純物による 3 次の散乱過程を表している。彼らはこのような項がとくに低次元では大きな寄与を与えることを見出し、これを無限次まで加えあわせることにより、2次元では

$$\Delta\sigma = -\frac{e^2}{\pi^2\hbar} \ln\left(\frac{L}{l}\right) \quad (3.18)$$

を得る。結果はスケーリング理論の予想と一致し、ここでは係数まで決まったことになる。

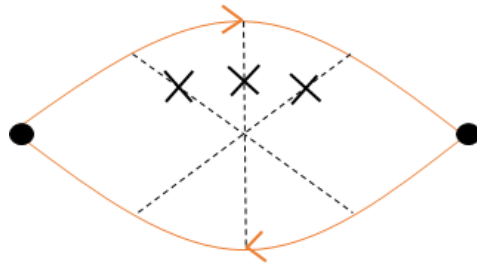


図 3.12: 伝導率のグラフ. 量子補正を与える.

この効果は物理的にはつぎのように理解できる。電子の波が不純物の分布する試料に入射したとしよう。この波が図 3.13 のように何個かの不純物とつぎつぎに相互作用し、真後ろに散乱される場合を考える。散乱には時間をちょうど逆にした過程もある。ここで注

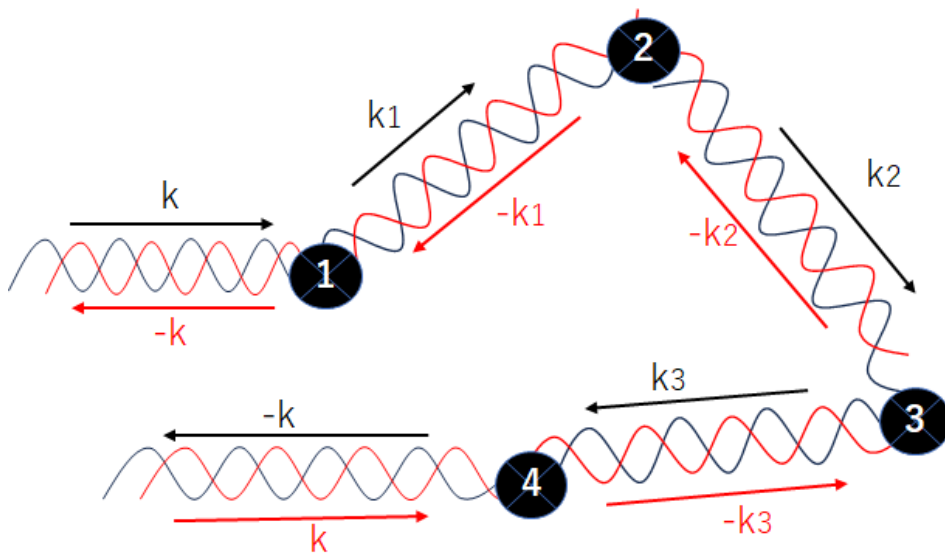


図 3.13: 多数の不純物 (数字の入った黒丸) による電子の後方錯乱のイメージ図。赤色のプロセスは黒色の時間反転。

意すべきことは、不純物によるポテンシャルは空間的には不規則だが、時間反転に対しては対称であることだ。このため、二つの過程による後方への散乱波はちょうど同位相になるのである。同位相の二つの波は干渉して強めあい、後方散乱の確率が増大する。これが伝導率の減少をもたらすということを意味している。後方散乱が量子補正の因であるとすれば、全散乱確率への後方散乱の寄与がどれだけかを考えて、効果が低次元ほど重要になることは自明である。この局在の前駆現象として現れるこの効果は弱局在効果、そしてこの

現象が発生している領域を弱局在領域と呼ぶ。

## 3.4 2次元 Anderson 局在の弱局在と強局在

では2次元 Anderson 局在の弱局在領域の伝導への考察と同時に強局在領域についても議論する。

### 3.4.1 弱局在領域の伝導率の温度依存性

第3.3.1章で述べた理論と実験データを比較するためには、さらなる考察が必要となる。なぜなら前提が、有限の大きさ  $L$  をもつ試料について、 $T = 0\text{K}$  で求めたものだからである。実験はマクロな試料、つまり  $L$  の十分に大きな系について、有限の温度で行われる。有限温度では、電子はフォノンや他の電子と非弾性散乱を起こし、波動関数の位相が乱されるから、電子波が干渉しうる広がりはそのによって制限される。その長さを  $L_\epsilon$  とすれば、マクロな系は、長さ  $L_\epsilon$  の部分系に分けられ、各部分系ごとに式3.18の伝導率の補正が生じるとみなす。したがって、有限温度のマクロな系における補正は、式3.18で  $L=L_\epsilon$  とおいたものになる。 $L_\epsilon$  は、不純物に衝突しながら拡散的に運動する電子が非弾性散乱の緩和時間  $\tau_\epsilon$  の間に移動する距離として考え、拡散係数を  $D$  として、

$$L_\epsilon = \sqrt{D\tau_\epsilon} \quad (3.19)$$

と見積ることができる。 $D$  は  $d$  次元において

$$D = (1/d)v_F^2\tau \quad (3.20)$$

ここで  $v_F$  は、Fermi 速度、 $\tau$  は、ランダムポテンシャルによる緩和時間である。 $L_\epsilon$  は電子の位相の記憶が保たれている長さであり、位相緩和長と呼ばれている。 $L_\epsilon$  の領域で前節までの議論が適用できる。従って有限温度におけるマクロの系は1辺の長さが  $L_\epsilon$  の独立なブロックの集まりとみなせる。よって大きさ  $L$  の系のコンダクタンスは

$$g(L) = g(L_\epsilon)(L/L_\epsilon)^{d-2} \quad (3.21)$$

この式から2次元では、 $g(L)$  と  $g(L_\epsilon)$  は一致することがわかる。ここで、 $\tau_\epsilon$  は  $T = 0\text{K}$  で無限大になるから、

$$1/\tau_\epsilon \propto T^p \quad (p > 0) \quad (3.22)$$

となり、 $p$  は散乱の機構によって決まる定数であり、非弾性散乱の機構によって値が変わる ( $p$  の実験による導出方法については第10.5で述べる)。以上より2次元では、係数



$e^2/h$  と、式 3.10 を使い、

$$\begin{aligned} g &= g_0 - (ae^2/h) \ln(L_\epsilon/L) \\ &= \sigma_0 + \frac{ae^2}{2\pi^2\hbar} p \ln T \end{aligned} \quad (3.23)$$

となる。 $a$  は実験に会うように導入されたパラメーターである。上式より 2 次元系で温度が下がると共に伝導度は対数的に減少する事がわかる。つまり、この領域は弱局在領域であり、Anderson 局在における弱局在領域の伝導率は対数的な温度依存性となる。なお、Anderson 局在以外の弱局在領域の対数的な伝導率の温度依存性については、第 3.6 章で議論する。

### 3.4.2 弱局在領域の磁気抵抗

1956 年、佐々木亘らによる半導体の不純物伝導における負の磁気抵抗の発見 [48] という重要な寄与があるが、これが Anderson 局在の効果だとわかるのはずっと後のことであった。前述したように、Anderson 局在の弱局在領域における伝導率の量子補正は、ランダムポテンシャルが時間反転の対称性をもつことによる後方散乱の増大がその因であった。磁場が加わると時間反転の対称性が破れる。したがって、磁場は局在の効果を抑え、量子補正を減らす働きをする。磁場によって抵抗の増大が減るから、負の磁気抵抗が現れるということになる。

では、スピン軌道相互作用があると何が起こるか。結果は意外であった。量子補正の符号が逆になったのである。これは、スピン軌道相互作用が強いと、電子波の干渉によって後方散乱が弱められることを意味していた。

(1) 不純物が普通のポテンシャル散乱だけをする場合、(2) 磁場がある場合、(3) スピン軌道相互作用が強い場合、これら三つの場合、電子のハミルトニアンのもつ対称性が異なっているのである。その違いが原子核や金属微粒子における準位の分布に現れることは、ランダム行列の理論によってすでにわかっていた。それが局在効果の現れ方にも基本的な違いをもたらすのである。氷上らの理論 [49] はそのことを明らかにしたのであった。氷上はこの後、この対称性の違いに着目して、くりこみ群の方法に基づく理論を展開している。

局在の磁場に対する効果が調べられており数多くの実験事実を説明できるようになった。

以下に、理論で与えられている弱局在領域 (WLR) での二次元系の電気伝導率の温度依

存性は式 3.23 であり、磁場依存性は下記に示す。

$$\Delta\sigma(H) = -\frac{\alpha e^2}{2\pi^2\hbar} \left[ \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\Omega\tau}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\Omega\tau_\epsilon}\right) - \ln\left(\frac{\tau_\epsilon}{\tau}\right) \right] \quad (3.24)$$

$$\left( \begin{array}{ll} \psi : \text{ダイ・ガンマ関数、} & \alpha : \text{プリファクター} \\ \tau_\epsilon : \text{非弾性散乱時間、} & \tau : \text{弾性散乱時間} \\ \Omega = 4eHD/\hbar & D : \text{拡散定数} \end{array} \right)$$

$$\Delta\sigma(H) = \frac{\alpha e^2}{48\pi^2\hbar} \left( \frac{4DeH\tau_\epsilon}{\hbar c} \right)^2 \quad (3.25)$$

$$= \frac{\alpha e^2}{2\pi^2\hbar} \ln\left(\frac{4DeH\tau_\epsilon}{\hbar c}\right)^2 \quad (3.26)$$

$$= \text{constant}(\text{saturation}) \quad (3.27)$$

式 (3.25)、式 (3.26)、式 (3.27) は式 (3.24) の磁場の強さに応じた近似式であり、式 (3.25) は、弱磁場における近似式である。

弱局在領域の二次元系での Si-MOS2 次元電子系の磁気抵抗の代表的なデータを図 3.14 に示す。ここでは、式 3.24 の理論曲線と実験値はほぼ一致し、負の磁気抵抗が観測されている。弱局在の領域での磁場の効果は、電子波の干渉をとく役割を果たしているためである。

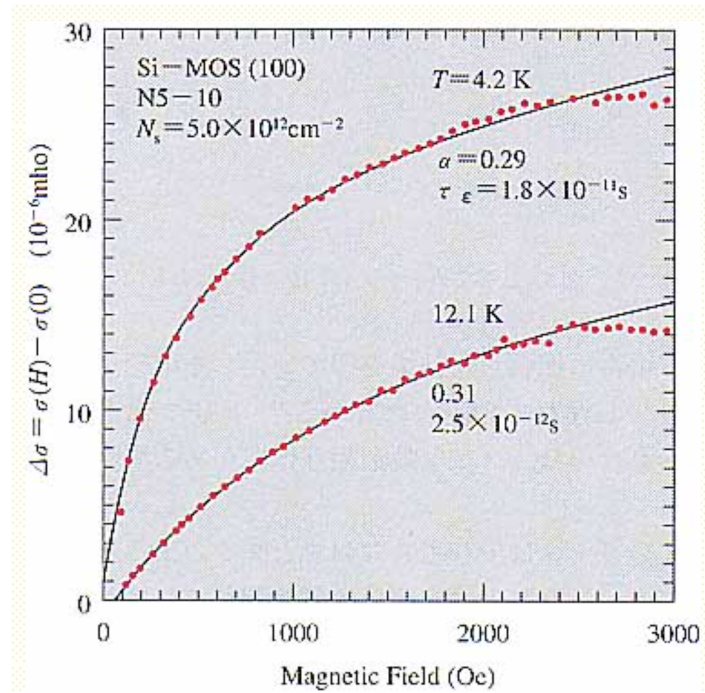


図 3.14: Si-MOS の伝導度の磁場依存性 [50]

注意すべきは式 3.24 における磁場の向きである。いま考えている局在の機構では、電子の並進運動への磁場の影響が利いているので、磁場の面に垂直な成分のみが有効である。つまり、二次元面に磁場が平行の時は磁場の効果が現れない。きわめて明確な、磁場に対する異方性が存在する。このことは、ほかの機構によって生じる局在と区別する上で重要な性質である。基本的に、クーロン相互作用、スピン軌道相互作用、磁性不純物による近藤効果などは等方的であり、しかも前者二つの相互作用は、正の磁気抵抗を示す(近藤効果は、負の磁気抵抗、第 3.6 章参照)。

### 3.4.3 強局在領域

次に  $g$  が小さい強局在領域について述べる。局在が強くなっていくと電子の波動関数の広がり弱局在領域よりも小さくなる。この時の伝導は、電子が局在した状態の間をフォノンの助けを借りておこるホッピングに依る。この場合電子の飛び移る距離は通常のホッピング伝導と異なり以下の式のような温度と次元依存性がある。

$$\sigma_2 \propto \exp(-(T_0/T)^{1/d} + 1) \quad (3.28)$$

ここで  $T_0$  は系によって決まる特徴的溫度である。  $R$  だけ離れ  $\Delta\varepsilon$  エネルギーの違う状態間を電子が飛び移る確立は重なり積分  $e^{-2\alpha R}$  に比例する。ここで  $\alpha = \alpha(E_F)$  は波動

関数の広がり逆数のエネルギー関数である。また、 $\Delta\varepsilon$  のエネルギーを持つフォノンの数は  $e^{-\Delta\varepsilon/k_B T}$  である。状態密度を  $N_0$  とすると  $R$  の広がりを持つ空間の全状態密度は  $N_0 R^d$  での平均のエネルギー間隔は  $(N_0 R^d)^{d-1}$  となり電子はこれだけのエネルギーをフォノンからもらおうと状態間に飛び移ることができる。よって

$$\Delta\varepsilon \sim (N_0 R^d)^{-1} \quad (3.29)$$

と考えてもよい。従って

$$\begin{aligned} \sigma &\propto \exp(-2\alpha R - \Delta\varepsilon/k_B T) \\ &= \exp(-2\alpha R - (N_0 R^d)^{-1}/k_B T) \end{aligned} \quad (3.30)$$

ここで  $R$  として  $\partial(2\alpha R + \Delta\varepsilon/k_B T)/\partial R = 0$  を満たす  $R$  を最も伝導に対する寄与が大きいとして代表させると

$$\sigma \propto \exp(T_0/T)^{1/d+1} \quad (3.31)$$

を得る。この伝導を与える機構は VRH 伝導である。更にこの領域よりも強い局在としてクーロン相互作用が強い系があげられる。このとき系の伝導は次元によらず

$$\sigma \propto \exp(T_0/T)^{1/2} \quad (3.32)$$

となることが知られている。この系よりも強い局在領域では伝導度は

$$\sigma \propto \exp(T_0/T) \quad (3.33)$$

となる。これは電子の波動関数の重なりが、局在が強すぎて、もはや無く、電子の状態間の移動は熱的揺らぎによるアレニウス型になっているからである。

また、十分磁場の強いときの強局在 (VRH) における磁気抵抗は、

$$\rho(H) \propto \exp[s_2(\lambda^2 a(H) N(E_F) k_B T)^{-1/3}]$$

となり、 $a(H)$  はボーア半径、 $\lambda = (\hbar c/eH)^{1/2}$  である。この式は、波動関数が磁場によって収縮し、局在の効果が強められ、正の磁気抵抗になることを表している。この描像においては、完全なホッピングだけの伝導で、固有状態の広がりほとんどないことになる。つまりこの式で表される領域では、弱局在の原因となる電子波の干渉は存在しない。磁場中では、強局在と弱局在の振る舞いがまったく異なっていることがわかる。

これまで述べてきたものをまとめると表 3.1 のようになる。

	弱局在	強局在	電子間相互作用が強い
一次元	$1/\sqrt{T}$	$\exp[(T_0/T)^{1/2}]$	$\searrow$
二次元	$\ln T$	$\exp[(T_0/T)^{1/3}]$	$\rightarrow \exp[(T_0/T)^{1/2}]$
三次元	$\sqrt{T}$	$\exp[(T_0/T)^{1/4}]$	$\nearrow$

表 3.1: 次元ごとの局在による電気伝導の温度依存性さらに強い局在の場合、式 3.33 のように、 $\propto \exp(T_0/T)$  となる。

また、これらの結果を 2 次元スケーリング関数  $\beta(g)$  に当てはめた場合、近似として下記のように示されることになる。

$$\beta(g) \sim \begin{cases} \ln g & (\text{強局在領域}) \\ -1/g & (\text{弱局在領域}) \end{cases} \quad (3.34)$$

### 3.4.4 Vollhardt and Wölfle の自己無撞着の理論式

いままで述べた強局在についての表式は、弱局在のときと異なって、 $=$ ではなくて、 $\propto$ が使われているようにまだ定量的な議論が構築されていないのが現状である。しかし Vollhardt and Wölfle(以下 VW と略す) は、自己無撞着に考慮する理論を提唱し、弱局在と強局在とを一つの表式で表した。これによれば、二次元の時、

$$g(L) = \frac{1}{2\pi^2} \ln \left[ 1 + \frac{\xi}{L} \right] \left( 1 + \frac{L}{\xi} \right) \exp \left( -\frac{L}{\xi} \right) \quad (3.35)$$

となる。この  $g$  は、 $g(L) = (\hbar/e^2)\sigma$  で無次元コンダクタンスである。この表式から、弱局在から、強局在まで局在長  $\xi$  の大きさ一つで、電気伝導は求められることを意味しているのである。この VW の理論式から  $\beta(g)$  を求めると図 3.15 のようになる。つまりこのことはスケーリング関数  $\beta(g)$  の具体的表式を与えたことになるのである。

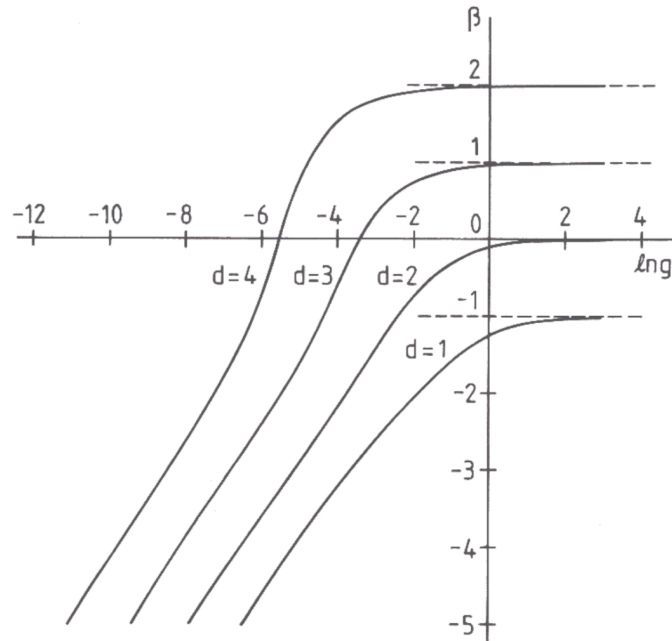


図 3.15: 自己無撞着理論による  $\beta$  関数  $d = 1, 2, 3$  は次元

## 3.5 Anderson 転移のユニバーサリティ・クラス

### 3.5.1 2次元系におけるスケーリング理論の問題点

スケーリング理論によって、2次元以下では常に Anderson 局在するという結論から弱局在の議論を進めてきたが、実際の2次元系では、このスケーリング理論の結論と矛盾する現象が存在することも事実である。その一例は、スピン軌道相互作用が強い2次元電子系における反局在効果である。この系は乱れが弱い時、温度を下げるとコンダクタンスが増加することが実験的にも知られている。温度と非弾性散乱長  $l_p$  は  $l_p \propto T^{-2p}$  ( $p > 0$ ) という関係があるため、温度を下げると、非弾性散乱長が増加し有効的にシステムサイズ  $L$ が増加すると考えられる。そのため、この実験結果は2次元系でありながら金属相の存在を示唆している。

また、2次元電子系に垂直磁場を印加した時に生ずる量子 Hall 効果 [51] もその一例である。量子 Hall 効果では Hall 伝導率  $\sigma_H$  が  $e^2/h$  を単位とし量子化され、図 3.16 のように磁場やゲート電圧を変化させても  $\sigma_H$  が一定となるプラトー領域が現れる。プラトー領域では縦伝導率  $\sigma_{xx}$  縦抵抗率  $\rho_{xx}$  とともにゼロとなり ( $\rho_{xx} = \sigma_{xx}/(\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2)$ )、バルクの電子状態は Anderson 局在している。ところが Hall 伝導率  $\sigma_H$  が、隣り合うプラ

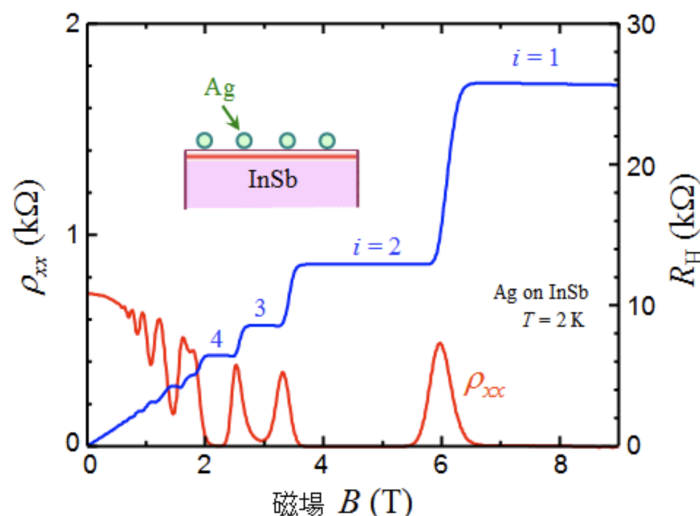


図 3.16: InSb 劈開表面の測定では、2T 程度の低磁場で明瞭な量子 Hall 効果が観測されている。青線は Hall 抵抗  $R_H$ 、赤線は電流方向の縦抵抗  $\rho_{xx}$  である。

トリー領域に移る (プラトー転移) 時、縦伝導率  $\sigma_{xx} (= 1/\rho_{xx})$  が有限となることがホールバーを用いた実験でも観測される。これは系のバルクな状態が非局在状態となることを意味しており、やはりスケーリング理論の結論とは矛盾している。

さらに、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  などに代表されるスピン軌道相互作用の強い 3 次元トポロジカル絶縁体の表面状態は、2 次元表面であるにも関わらず、バルク状態のエネルギー・ギャップが閉じない限り、常に非局在状態のままである。このような場合、図 3.9(b) の 2 次元スケーリング関数の赤線で示すようにゼロを超える点が存在することになる。

### 3.5.2 系の対称性、対称性クラス

この矛盾の原因を明らかにするために、スケーリング理論では無視されていたスピン軌道相互作用や磁場が、電子の散乱現象にどのような寄与を及ぼすのかを考える必要がある。そのために、不純物による後方散乱を考えてみる。波数  $\mathbf{k}$  から  $\mathbf{k}'$  への散乱振幅は、Born 近似を用いると、ポテンシャル項のフーリエ変換で与えられる。

$$\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = \int e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^d \mathbf{r}. \quad (3.36)$$

磁場や磁性不純物がない場合は、系に時間反転対称性があるので、 $\mathbf{k}$  から  $-\mathbf{k}$  への後方散乱プロセスと、その逆の散乱プロセス、すなわち  $-\mathbf{k}$  から  $\mathbf{k}$  への散乱振幅は等しくなる

ので、

$$\langle -\mathbf{k} | V | \mathbf{k} \rangle = + \langle \mathbf{k} | V | -\mathbf{k} \rangle. \quad (3.37)$$

散乱確率は、全散乱プロセスの散乱振幅の和の 2 乗で与えられるため、式 3.37 より後方散乱の確率が強め合い高くなることが分かる。結果として、電子を局在状態に導く。

磁場を印加したり磁性不純物が存在すると、時間反転対称性が破れるため、式 3.37 は成立せず、時間反転対称性がある場合と比較し局在の効果が弱まる。これは、負の磁気抵抗と呼ばれる、磁場を印加することによりコンダクタンスが増加 (電気抵抗が低下) する現象の物理的原因である。

一方、スピン軌道相互作用がある場合は、スピン回転対称性が破れるため、散乱振幅に対してもスピンの寄与を考える必要がある。時間反転操作を行うと波数だけでなくスピンの向きも反転するので、以下の関係式が成立する。

$$\langle -\mathbf{k}, \uparrow | V | \mathbf{k}, \uparrow \rangle = + \langle \mathbf{k}, \downarrow | V | -\mathbf{k}, \downarrow \rangle. \quad (3.38)$$

ここで、 $\uparrow, \downarrow$  は、それぞれ電子のアップ・ダウンスピンを表す。一方で、スピンの向きを変えない後方散乱プロセスは、下記の式となり、負符号が付く (ダウンスピンについても同様)。

$$\langle -\mathbf{k}, \uparrow | V | \mathbf{k}, \uparrow \rangle = - \langle \mathbf{k}, \uparrow | V | -\mathbf{k}, \uparrow \rangle. \quad (3.39)$$

よって、相殺的な干渉となり、後方散乱の確率は弱め合う。

以上の議論から分かるように系の持つ対称性は、相転移と同様に Anderson 局在の性質を大きく左右する。そのため Anderson 局在・転移の議論を行う上で、対称性により分類される「対称性クラス」を導入する。伝統的には、時間反転対称性とスピン回転対称性の有無から表 3.2 に示すように、3 つの Wigner-Dyson クラス (orthogonal、unitary、symplectic クラス) に分類する。その後、1997 年に Altland と Zirnbauer により、不規則電子系は粒子ホール対称性とカイラル (副格子) 対称性という対称性も持ちうることを考慮し、Anderson 転移の対称性クラスは 10 個に拡張された [52]。

Wigner-Dyson クラスに対するスケーリング関数  $\beta(g)$  を  $1/g$  で摂動展開すると以下のように記述される [57, 49]。

$$\beta(g) = \begin{cases} (d-2) - 1/(\pi g) - \mathcal{O}(g^{-4}) & (\text{orthogonal}), \\ (d-2) - 1/(2\pi^2 g^2) - \mathcal{O}(g^{-4}) & (\text{unitary}), \\ (d-2) + 1/(\pi g) - \mathcal{O}(g^{-4}) & (\text{symplectic}). \end{cases} \quad (3.40)$$

symplectic クラスのコンダクタンスは、スピンについての和をとる。式 3.40 から分かるように、スピン軌道相互作用の強い系 (symplectic クラス) のスケーリング関数  $\beta(g)$  は、



表 3.2: Anderson 転移の Wigner-Dyson クラスに属する対称性クラスと数値計算により得られた 2 次元系における Anderson 転移の臨界指数  $\nu$  と  $\alpha_0$  を示す。unitary クラスの臨界指数は、量子 Hall-プラトー転移のものである。

対称性クラス	TRS 時間反転対称性	SRS スピン回転対称性	$\nu$	$\alpha_0$
orthogonal	有り	有り	—	—
unitary	無し	有り/無し	2.59 [53]	2.26 [54]
symplectic	有り	無し	2.74 [55]	2.17 [56]

$1/g$  項の展開係数が正となる。よって、symplectic クラスは、2 次元でも  $\beta(g) > 0$  となりうるため、非局在状態が存在し、先に述べた反局在効果が実験により観測される。実際、2 次元 symplectic クラスのスケール関数  $\beta(g)$  を数値的に求めたところ、図 3.9(b) の破線で示される曲線のように振る舞うことが確認された [55]。従って、 $\beta(g) = 0$  となる点が存在することになり、2 次元系でも Anderson 転移が起こることが理解できる。

一方で、時間反転対称性が破れた unitary クラスのスケール関数  $\beta(g)$  は、最低次の  $1/g^2$  項の係数が負であるため、非局在状態は現れないはずである。従って、対称性の議論だけでは、なぜ量子ホール系で非局在状態が現れるのかを説明できない。また、スピン軌道相互作用の強い 3 次元トポロジカル絶縁体の表面状態が、全く局在しない理由も対称性だけでは説明がつかないことになる。

### 弱局在理論、非線形 $\sigma$ モデル、トポロジカル項

量子ホール系や 3 次元トポロジカル絶縁体の表面状態における非局在状態の原因を説明するために、式 3.7、3.8 のハミルトニアンに対する先進グリーン関数、遅延グリーン関数を使う。久保公式によって解析的にコンダクタンスを計算し、ポテンシャル項  $V(\mathbf{r})$  で摂動展開し、その中から不規則系の伝導に寄与する散乱モード、すなわち Diffusion と Cooperon を取り出すことにより、弱局在理論が構築される (第 3.3.1 章)。

一方で、ポテンシャル項についての摂動展開を行わず、超対称性法やレプリカ法を用いることにより、グリーン関数に対して乱れ平均を行い、不規則電子系を記述する有効理論である非線形  $\sigma$  モデルを導出することもできる。しかしながら、超対称性法の計算結果は、元々の問題が一電子近似ハミルトニアンであるにも関わらず、乱れ平均を行うことにより多体の相互作用が現れることを意味しており、不規則系の難しさの一旦を垣間見ることができる。そこで、各種変換を行い、導出された有効理論が不規則電子系における非線

形  $\sigma$  モデルである。このモデルでは、弱局在理論では扱えなかった強い乱れの寄与を調べることができる。

更に、非線形  $\sigma$  モデルでは、弱局在理論のような摂動的アプローチでは捉えることができないトポロジカル項の存在を議論できる。このことにより、スケーリング理論では捉えることができなかった量子 Hall 系のプラトー転移は非線形  $\sigma$  モデルにより説明される。これらトポロジカル項の有無を項の有無を全ての対称性クラス・空間次元に対して調べることにより、トポロジカル絶縁体・超伝導体の分類が行われた [58]。弱局在理論と非線形  $\sigma$  モデルを用い、2次元の対称性だけでは説明がつかない非局在の現象を説明することができる。

以上のことから、Anderson 転移における臨界現象のユニバーサリティ・クラスは、空間次元、10 個の対称性クラス、非線形  $\sigma$  モデルにおけるトポロジカル項の有無の組み合わせにより分類される。元々のスケーリング理論では 2次元系では Anderson 転移が起こらないという予想であったが、実は対称性やトポロジカル項を考慮すると、2次元系では 10 個の対称性クラスのうち、orthogonal クラス以外の 9 個の対称性クラスで Anderson 転移が起こるという興味深い結論が導かれた。図 3.17 では、Anderson 局在の 10 個に拡張された対称性クラス一覧を示す。

# 10 random matrix ensembles (symmetric spaces) Altland & Zirnbauer (1997)

	Cartan label	TRS	PHS	Ch	time evolution operator $\exp(-iHt)$
Wigner-Dyson	A (unitary)	0	0	0	$U(N)$
	AI (orthogonal)	+1	0	0	$U(N)/O(N)$
	AII (symplectic)	-1	0	0	$U(2N)/Sp(2N)$
chiral	AIII (ch. unit.)	0	0	1	$U(N+M)/U(N) \times U(M)$
	BDI (ch. orth.)	+1	+1	1	$O(N+M)/O(N) \times O(M)$
	CII (ch. sympl.)	-1	-1	1	$Sp(N+M)/Sp(N) \times Sp(M)$
super-conductor	D (BdG)	0	+1	0	$SO(2N)$
	C (BdG)	0	-1	0	$Sp(2N)$
	DIII (BdG)	-1	+1	1	$SO(2N)/U(N)$
	CI (BdG)	+1	-1	1	$Sp(2N)/U(N)$

- Wigner-Dyson (1951-1963): “three-fold way” complex nuclei
- Verbaarschot & others (1992-1993) chiral phase transition in QCD
- Altland-Zirnbauer (1997): “ten-fold way” mesoscopic superconductors

図 3.17: 1997 年に Altland と Zirnbauer によりまとめられた Anderson 転移の 10 個に拡張された対称性クラス一覧。不規則電子系において、粒子-ホール対称性とカイラル (副格子) 対称性という対称性も持ちうることを考慮している。

## 3.6 弱局在領域の Anderson 局在以外の局在効果

電気伝導率の対数的な変化を与えるのは Anderson 局在の弱局在領域だけではない。近藤効果、電子間相互作用によっても同様に対数的な変化が見られる。

### 3.6.1 近藤効果

近藤効果とは次のような現象である。Au, Ag, Cu などの正常金属中に 0.1 % 程度の微量な Mn や Fe などの磁性不純物が入ると、電気抵抗がある温度で極小値を示すことが 1930 年代に発見された。つまり、通常の金属では常温で格子振動による散乱を受け、電気抵抗を生じるが、温度を下げていくと格子振動による電気抵抗が  $T^5$  に比例して減少していく。ところが磁性希薄合金系では降温とともに再び抵抗が上昇しはじめるのである。発見以来約 30 年後の 1964 年に近藤によってこの電気抵抗極小を説明する理論が発表さ

れた。金属の自由電子と局在スピン  $S$  が交換相互作用する s-d ハミルトニアン

$$H = H_0 + H_{s-d} = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} - \frac{J}{2N} \sum_{kk'\sigma\sigma'} c_{k'\sigma'}^\dagger \sigma_{\sigma'\sigma} c_{k\sigma} \cdot S \quad (3.41)$$

を考える。第 1 項の  $H_0$  は伝導電子のエネルギーを表し、第 2 項が s-d 交換相互作用と呼ばれるハミルトニアンである。第 2 項は

$$H_{s-d} = - \frac{J}{2N} \sum_{kk'} \left\{ (c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} - c_{k'\downarrow}^\dagger c_{k\downarrow}) S_Z + c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k\downarrow} S_- + c_{k'\downarrow}^\dagger c_{k\uparrow} S_+ \right\} \quad (3.42)$$

と表すこともできる。交換相互作用  $J$  を負とすると、局在スピンと伝導電子スピンの反平行のときにエネルギーが下がる。簡単な議論のために、局在スピン  $s$  の大きさを  $1/2$  とする。電気伝導率は平均自由時間  $\tau_k$  と Fermi 面での電子の速度  $v_k$  を用いて

$$\sigma = - \frac{2e^2}{3\Omega} \int d\varepsilon_k \tau_k v_k^2 \rho(\varepsilon_k) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon_k} \quad (3.43)$$

と表される。 $\Omega, \rho(\varepsilon_k)$  はそれぞれ系の体積および伝導電子の状態密度である。散乱確率  $1/\tau(\varepsilon)$  をダイアグラムの方法を用いて 2 次まで求め、電気抵抗を計算すると

$$R = R_B \left\{ 1 + \frac{2J\rho}{N} \ln \frac{kT}{D} + \dots \right\} \quad (3.44)$$

となる。ここで  $R_B$  は第一 Born 近似による抵抗

$$R_B = \frac{2m\pi}{3e^2\hbar\epsilon_F} \left( \frac{J}{2N} \right)^2 S(S+1) \quad (3.45)$$

である。この項は温度依存を持たない。その次の項が重要である。 $J < 0$  としたから、 $kT \ll D$  においては抵抗  $R$  が温度が下がるとともに対数的に増大することになる。これが抵抗極小を示す磁性希薄合金で、近藤効果と呼ばれている低温側での電気抵抗を増大させる原因である。

### 3.6.2 電子間相互作用の効果

つぎに、電子間相互作用について論じる。運動量を  $q$  とエネルギー  $\omega_l (= 2\pi lT)$  ( $l$ : 整数) を用いた電子間相互作用  $v(q, \omega_l)$  の一次の範囲での、波数  $k$  の状態に対する自己エネルギーへの影響は  $\lambda = (2\pi\epsilon_F\tau)^{-1} = 0$  のとき、図 3.18 で与えられる [59]。

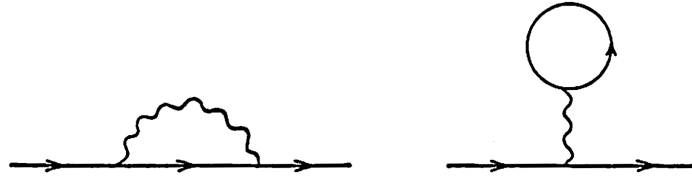


図 3.18: 乱雑さがないとき ( $\lambda = 0$ ) の Hartree-Fock 近似での自己エネルギー

ここで、実線は電子のグリーン関数であり、 $\epsilon_n = (2m + 1)\pi T$  ( $n$ : 整数) を用いて次式で与えられる。

$$G(k, i\epsilon_n) = [i\epsilon + \epsilon_F - k^2/2m + i\text{sgn}(\epsilon_n)/2\tau]^{-1} \quad (3.46)$$

$\lambda = (2\pi\epsilon_F\tau)^{-1} \neq 0$  のとき、図 3.18 の過程に対する  $O(\lambda)$  の補正は図 3.19(a)-(e) で与えられる。

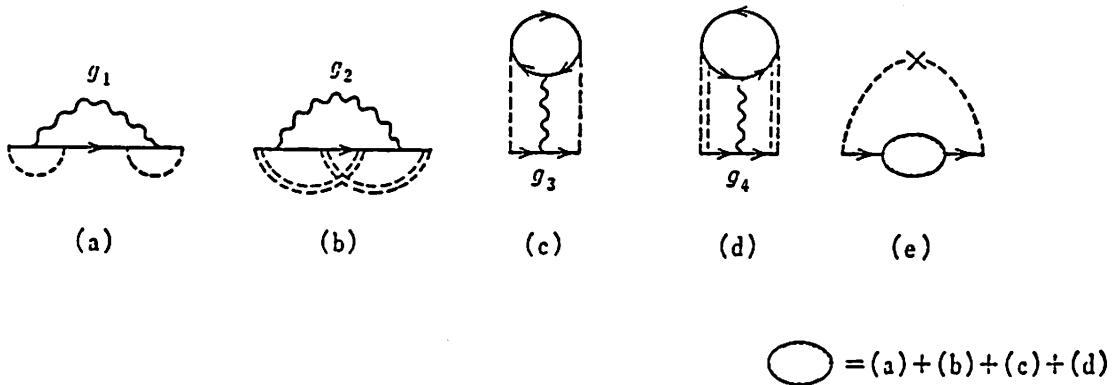


図 3.19: 図の過程に対する  $\lambda$  のオーダーの補正

ここで 2 重破線は図 3.20 で定義された電子-電子対伝播関数 [particle-particle(p-p と略す)pair propagator] であり、破線は図 3.21 で与えられる電子-ホール対伝播関数 [particle-hole(p-h と略す)pair propagator] である。

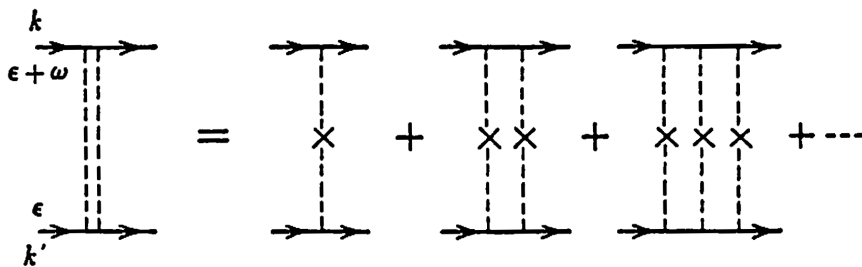


図 3.20: p-p 対伝播関数

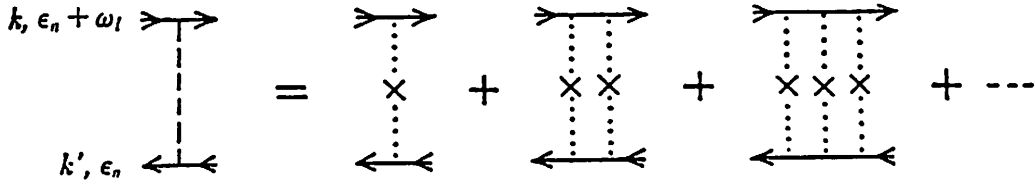


図 3.21: p-h 対伝播関数

電子間相互作用により、 $|k| \rightarrow k_F, \epsilon_N \rightarrow 0$  の状態の準粒子の寿命  $\tau$  は次のような補正をうける。

$$\tau^{-1} \rightarrow \tau^{-1} \left[ 1 + \lambda g \ln \frac{1}{4\pi\tau T} \right] \quad (3.47)$$

ここで、 $\lambda = (2\pi\epsilon_F\tau)^{-1}$ 、 $g = g_1 + g_2 - (g_3 + g_4)$  で定義される結合定数で、図 3.19 のダイアグラムに示した過程を表す。その結果、電気伝導率の温度依存性は

$$\Delta\sigma = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} (g + p) \ln T \quad (3.48)$$

となる。同様に、Fermi エネルギーでの状態密度の変化は次のように与えられる。

$$N(0) \rightarrow N(0) \left[ 1 - 2\lambda g \ln \frac{1}{4\pi\tau T} \right] \quad (3.49)$$

これは、Hall 係数の測定結果に現れる。すなわち、電気抵抗の温度依存性  $\Delta\rho(T)/\rho(0)$  と Hall 係数の温度依存性  $\Delta R_H(T)/R_H(0)$  が

$$2\Delta\rho(T)/\rho(0) = \Delta R_H(T)/R_H(0) \quad (3.50)$$

という関係がある [60].

### 3.6.3 それぞれの局在の特徴

それでは、Anderson 局在の弱局在、近藤効果、電子間相互作用を区別するためにはいかなる物理量を測定すればいいかを考える。まず、Hall 係数の温度依存性には、電子間相互作用があるときには式 3.50 で表される温度依存性が現れる。一方、相互作用のない Anderson 局在ではこのような効果が現れない。近藤効果の場合は本質的に金属伝導であるから、同様に Hall 係数は温度依存性を持たない。

次に、磁気抵抗には Anderson 局在の弱局在の場合にのみ異方性が現れる。第 3.4.2 章でみたように弱局在領域においては磁場を伝導面に垂直に印加したときに

$$\Delta(H) \sim \frac{\alpha e^2}{2\pi^2\hbar} \ln H \quad (3.51)$$

という対数的な依存性がみられる (磁場が大きいとき)。磁場は局在を抑制するので、磁場を印加すると抵抗率が減少する (負の磁気抵抗)。一方、伝導面と平行に磁場を印加した場合には磁気抵抗が現れない。このような異方的な磁気抵抗は近藤効果、電子間相互作用では現れない。

さらに、電気抵抗率の電場依存性 (非線形抵抗) を考える。弱局在領域においては、電場に対しても対数的な依存が見られる。一方、近藤効果の場合は金属伝導であるので、非線形抵抗は現れない。電子間相互作用の電場に対する影響はわかっていない。これを整理したのが表 3.3 である。

表 3.3: 対数的な依存を与えるモデル

	Anderson 局在	電子間相互作用	近藤効果
Hall 係数	温度依存 なし	$R_H(T)/R_H(0) = 2R(T)/R(0)$	温度依存 なし
磁気抵抗	異方性のない負	正 or 負	異方性のない負
電流電圧特性	非線形	??	オーミック

今までの議論で、 $\ln T$  が Anderson 局在の弱局在領域として定性的に考えられることがわかった。一方、この領域では理論と定量的な比較ができる。そもそも対数依存性は、コンダクタンス (電気伝導度) が系の大きさ  $L$  に対して  $\sigma \sim \sigma_0 - (e^2/\pi^2\hbar) \ln L$  という依存性を持つことがその本質である。系の大きさが、温度や磁場、電場によってそれぞれ  $L_T, L_H, L_E$  というカットオフを受けるとき、実効的には

$$L_e^{-1} = L_T^{-1} + L_H^{-1} + L_E^{-1} + \dots \quad (3.52)$$

で与えられる大きさ  $L_e$  を考えればよい [61, 62]。

温度による項は拡散定数  $D$  と非弾性散乱時間  $\tau$  を用いると  $L_T = (D\tau_i)^{1/2}$  で書ける。また、磁場の項は古典的なサイクロトロン半径  $L_c = (\hbar/eB)^{1/2}$  で与えられる磁気長によって決まる。電場の効果はオーミックヒーテイングモデルを考えると  $T^{-p} \propto E^{-p/(1+p/2)}$  という関係が示される。そのために、 $\ln V$  の係数と  $\ln T$  の係数の比は  $1/(1+p/2)$  になる。これらの関係は、つぎのとおりである。

$$\Delta(T) = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \alpha p \ln T \quad (3.53)$$

$$\Delta(H) = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \alpha \ln H \quad (3.54)$$

$$\Delta(E) = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \frac{\alpha p}{1 + p/2} \ln E \quad (3.55)$$

実際の実験では、上記それぞれの対数項のフィッティングパラメーターを調べ、弱局在の理論との整合性を調べることができる。



## 第 4 章

# 2 次元超伝導-絶縁体 (S-I) 転移

2 次元超伝導物質とは、層状の結晶構造を持つ物質から薄片化された、厚み 1 から数層の超伝導物質の結晶の総称である。2 次元超伝導物質は、外部磁場や構造欠陥などの乱れに弱く、それら増加に伴い S-I 転移を生じることが知られている。これらの物質は、電気抵抗がゼロから無限大へと変わるドラスティックな現象 (実験においては抵抗で M-I 転移よりも大きな 15 桁の変化を観測) であること、強磁場中の 2 次元電子系でおこる量子ホール液体-絶縁体転移と関連していることなどより興味深い分野である。近年の薄膜試料作製技術の進歩により、原子レベルの厚さと高い結晶性をあわせ持つ「理想的な」2 次元超伝導体が、グラフェンを代表とするさまざまな物質系で発見されており、多くの研究成果が発表されている [63]。

### 4.1 超伝導物質の転移温度と発現機構

超伝導現象は 1911 年に水銀 (超伝導転移温度  $T_c = 4.2\text{K}$ ) ではじめて発見された。長らく超伝導の発現機構はわからなかったが、1957 年に発表された BCS 理論 [40] により明らかにされた。電子間にはクーロン斥力が働くが、もし電子間に引力があれば、2 個の電子が Cooper 対とよばれる対をつくり、それが凝縮することで超伝導状態が発現する。BCS 理論では、引力の起源は電子-格子相互作用にあるとされた。電子が格子 (イオン) をゆがませ、そこにほかの電子が来てゆがみを感じることで、有効的な電子間引力が生じる。この発現機構をもつ超伝導体は多数発見され、発見以来 10 年で 4K というゆっくりとしたペースではあるが、順調に  $T_c$  の記録を伸ばしていった。しかし電子-格子相互作用は弱いため、 $T_c$  は 30K 程度が限界であろうと考えられていた。ところが、1986 年、銅酸化物超伝導体が発見され、 $T_c$  の記録は一気に 164K まで跳ね上がった。この発現機構は、

現在でも完全には解明されていないが、2次元面の伝導であり電子間引力の起源が単純な電子-格子相互作用ではなく、スピン間の磁気相互作用である可能性がある。また、2008年に発見された鉄系超伝導体 ( $T_c = 56\text{K}$ ) も、単純な電子-格子相互作用では説明できない。磁気相互作用や、鉄原子軌道 (d 軌道) の縮退に起因する特殊な電子状態などが議論されている。これらの研究に基づき、高い  $T_c$  の実現には磁気相互作用が重要であると考えられた。一方、2001年に発見された  $\text{MgB}_2$  は  $T_c = 39\text{K}$  を記録したが、これは電子-格子相互作用起源であった。また、2014年に発見された超高圧下の硫化水素にいたっては  $T_c = 203\text{K}$  であり、これも電子-格子相互作用起源と考えられている。高い  $T_c$  の実現の発現機構の解明は、これからも研究が続けられている。

## 4.2 二次元超伝導物質について

超伝導の BCS 理論によると、超伝導は物質内の極めて多数の電子 ( $\sim 10^{23}$  個) が Cooper 対を形成して boson として振る舞い、量子力学的に同一の状態に入った Bose 凝縮 (BEC) したものと捉えることができる。これにより、超伝導状態はマクロな数の電子が関与しているにもかかわらず、単一のマクロ波動関数  $\psi$  によって記述することができ、これを超伝導のオーダーパラメーターとみなすことができる。特に、 $\psi$  の位相  $\theta$  は超伝導の物理において本質的な役割を果たす。二つの隣接した超伝導体が位相  $\theta_1, \theta_2$  をもち、その間に電子のやりとりが可能な場合には、位相差  $\theta_1 - \theta_2$  に依存したゼロ抵抗の電流 (超伝導電流) が流れる。これを (直流) Josephson 効果と呼び、超伝導体間の接合を Josephson 接合と呼ぶ。一方、Cooper 対を壊して二つの一電子励起状態 (準粒子) を作るには、一般に有限のエネルギー  $2\Delta$  が必要であり、超伝導体の状態密度は Fermi 準位を挟んで  $2\Delta$  の範囲でゼロとなる。 $\Delta$  を超伝導エネルギーギャップと呼ぶ。また、オーダーパラメーター  $\psi$  に関する現象論的な方程式である Ginzburg Landau (GL) 方程式から、超伝導の特徴的な長さである GL コヒーレンス長  $\xi$  が定義される。 $\xi$  より小さなスケールでオーダーパラメーターの振幅  $|\psi|$  が変化することは、エネルギーを大きく損失するために許されない。よって、厚さ  $t$  の超伝導薄膜を考えた場合に、 $t \ll \xi$  の場合は厚さ方向に  $\psi$  が変化できないため、この系は二次元的な自由度のみをもった二次元超伝導体とみなすことができる。従来型の BCS 超伝導体ではコヒーレンス長の大きさは数百 nm 以上であるため、この意味での二次元超伝導体であるためには、薄膜の厚さは原子スケールよりもずっと大きな値でもよい。このため、試料作製は容易であり、1970年代から研究が行われてきた。

その成果によると、二次元超伝導体はオーダーパラメーター  $\psi$  の位相を用いて、古典スピンの二次元 XY モデル (第 2.4 章参照) で記述できる。このモデルには有名な

Mermin-Wagner の定理 (2 次元以下の空間次元、かつオーダーパラメーターが連続対称性を持つ系では、有限温度における長距離秩序の存在を禁じられる) とする定理が適用され、二次元系では位相ゆらぎが発散する結果、長距離秩序相への有限温度での相転移が起こらないことが帰結される [64]。

しかし、BCS 機構による Cooper 対の形成は、二次元であることによっては制限されない。そこで実際には、上記の Mermin-Wagner の定理に抵触しないような (対称性の破れを伴わないタイプの) 相転移が平均場での転移温度より低温で起きる。これが Berezinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT) 転移 [65] である。この転移が起こると、それより低温側ではオーダーパラメーターの相関がべき乗でしか減衰しない準長距離秩序が出現し、物理的には多くの面で実質的な超伝導相として振る舞う。しかし、この超伝導状態も、温度ではなく、乱れという制御パラメーターが系に導入されると、局在状態が発生し絶縁体へと転移してしまう。

### 4.3 2 次元極限と乱れ・膜厚による S-I 転移

2 次元系における超伝導転移において、BKT 転移は、熱ゆらぎの観点から示されるが、BCS 機構によって決まる平均場的なレベルでの相転移温度  $T_{c0}$  に対する影響は考えてこなかった。この  $T_{c0}$  は、電子状態密度、電子間相互作用、そしてフォノン特性に依存する。一般的に、金属の超伝導膜は膜厚  $d$  が 10nm 程度までは  $T_{c0}$  はほぼ一定とみなせる。しかし、膜厚  $d$  が 1nm からさらに原子間隔程度 (0.2 ~ 0.3nm) にまで減少すると、超伝導転移温度は低下してゼロになるだけでなく、逆に試料抵抗は  $T \rightarrow 0$  で増加する絶縁体的な振る舞いを見せるようになる。この現象が超伝導-絶縁体 (S-I) 転移という量子相転移のひとつである。

このような 2 次元極限では、現実の試料には高い密度の欠陥が含まれており、場合によっては直径数 nm 以下の微粒子が 2 次元のネットワーク状につながった形状をとる。よって試料の結晶性の乱れが超伝導に及ぼす影響を考慮しなければならない。まず最初に考えるべき効果は乱れによって伝導電子がいわゆる Anderson 局在 (第 3.3 章参照) を起こし、金属的な伝導が失われることで超伝導が消失する効果である。これは、超伝導秩序の振幅  $|\Psi|$  がゼロになることで起こると言い換えることもできる。これに対して、1990 年ごろから実験および理論の双方が進展した結果、少なくとも S-I 転移の転移点近傍では超伝導秩序の振幅の大きさはまだ十分に保たれており、オーダーパラメーターの位相  $\theta$  のゆらぎが S-I 転移を引き起こしていると考えられるようになってきた。この位相のゆらぎは BKT 転移のような熱的なゆらぎではなく、量子力学的に誘起されるものである。この

描像では S-I 転移は、系のハミルトニアンのパラメーターが変化することで異なる電子相の間を移り変わる量子相転移として理解できる。

なお、この S-I 転移の研究で重要になる試料の作製方法は、常温真空蒸着法、スパッタ法、MBE 法などがあるが、本論文に記載した、Pb 超薄膜は極低温蒸着法を用いている(第 9 章参照)。

## 4.4 量子相転移としての S-I 転移と臨界抵抗

これまで見てきたように超伝等のオーダーパラメーターはその位相が固定化することで巨視的な量子状態としての超伝導状態が確立する。オーダーパラメーターの位相は Cooper 対の位相と考えてもよい。Cooper 対の位相  $\theta$  と粒子数  $N$  の間には量子力学における不確定性関係が存在し、それぞれの不確定さ (量子力学的なゆらぎ) を  $\Delta\theta$ 、 $\Delta N$  とすると、 $\Delta\theta\Delta N \sim 1$  の関係が成り立つ。通常の超伝導体は位相が確定しているので  $\Delta\theta$  が非常に小さく、逆に  $\Delta N$  は非常に大きい。いま、系の乱れが大きくなることで電子が局在化した状況を考えよう。単純には、電子があちこちのポテンシャルの深い穴に束縛されて容易に脱出できないような状況をイメージする。このとき、局在化したことにより粒子数のゆらぎ  $\Delta N$  が減るので、位相のゆらぎ  $\Delta\theta$  は逆に増加する。位相のゆらぎは vortex の形成につながるので、乱れた系では vortex が量子力学的なゆらぎによって多量に発生することになる。このような vortex が動くと電圧を誘起し、ゼロ抵抗の発現を抑制し局在が起こる。

乱れた 2 次元超伝導体における Cooper 対の位相と粒子数のゆらぎを記述する代表的な理論として、Fisher の理論がある [19]。この理論によると、系のハミルトニアンは Cooper 対を boson とみなして記述することが可能であり、また vortex を boson とみなして同じハミルトニアンを記述することも可能である。Cooper 対と vortex は互いに役割を入れ替えることができ、これを双対性として捉えることができる。超伝導転移を Cooper 対の Bose 凝縮とみなすと、それに双対な状態として vortex が Bose 凝縮した状態の存在が導かれる。Cooper 対の Bose 凝縮状態では Cooper 対が自由に動くことができ、vortex は局在して動くことができないため、抵抗はゼロとなる。逆に、双対な vortex の Bose 凝縮状態は、vortex が自由に動くことができ、Cooper 対は局在して動くことができないために抵抗が無限大となる、いわば超伝導の逆である「超絶縁相」と言ってもいいような状態がでる。この 2 つの状態は  $T=0$  で実現する量子相であり、系の乱れが弱い極限では超伝導層が、乱れが強い極限では絶縁層が実現する。乱れの強さをパラメーターとしてゼロから大きくしていくと、超伝様相から絶縁層への量子相転移を起こすことが結論付けられ

る。この S-I 転移は、超伝導微小接合における Josephson 結合エネルギーと帯電エネルギーの競合、エネルギーの散逸の観点からも議論されている。

実験的には、乱れの強さは試料の面抵抗値 (2次元抵抗値) に反映されるため、ある臨界面抵抗で S-I 転移が起こることが予想される。Goldman、丹田らの実験をはじめ、多くの研究者の実験の結果、臨界面抵抗は、量子化抵抗  $h/4e^2 = 6.45\text{k}\Omega$  に近い値をとることが知られている (第 4.6 章、第 6 章参照)。臨界面抵抗値を境界にして、超伝導的な温度変化を示す領域と絶縁体的な温度変化を示す領域とに分離しているため、Fisher の理論は、これら実験事実を説明するため、広く受け入れられるようになった。この  $R \simeq h/4e^2$  は普遍的臨界面抵抗と呼ばれ、物質によらず超伝導と絶縁体を分ける境界の抵抗値だと考えられている。即ち絶対零度では超伝導状態、絶縁状態 (抵抗値無限大)、そして  $R = h/4e^2$  の普遍値を持つ状態の 3 態しかない。

S-I 転移において臨界面抵抗が  $h/4e^2$  になることは、直感的には以下のようにして理解できる。Josephson 接合アレイ上による S-I 転移の例を下記の図 4.1、4.2 に示す。

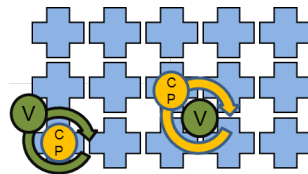


図 4.1: 超伝導状態の Josephson 接合アレイ。CP は Cooper 対、V は vortex を示す。この場合、双対性により、Cooper 対と vortex は互いに役割を入れ替えることができる。

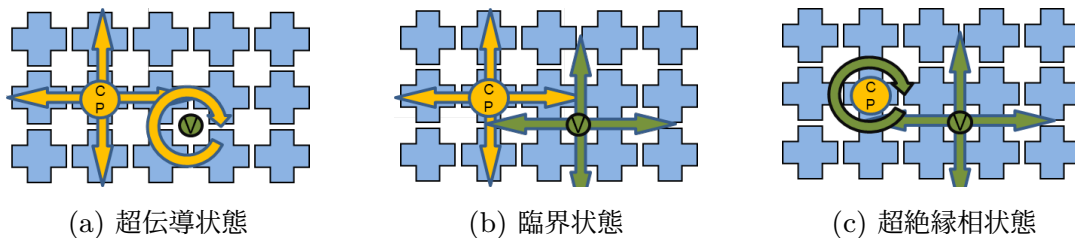


図 4.2: (a) Cooper 対の Bose 凝縮状態では Cooper 対が自由に動くことができ、vortex は局在して動くことができないため、抵抗はゼロとなる。(b) Cooper 対、vortex とともに同じく自由に動き有限の抵抗が発生。臨界面抵抗が発生。(c) 双対な vortex の Bose 凝縮状態は、vortex が自由に動くことができ、Cooper 対は局在して動くことができないために抵抗が無限大となる。超伝導の逆である。

臨界面では Cooper 対と vortex の両方が動くことができるため、試料の抵抗は有限の値

をとる。この状況で外部から電流を流すことを考える。電流は Cooper 対によって運ばれるので、時間  $dt$  の間に試料を通過した Cooper 対の数を  $dN_c$  とすると、電流  $I$  は、

$$I = 2e \frac{dN_c}{dt} \quad (4.1)$$

である。一方、電流は vortex に対して直交する方向に Lorentz 力を及ぼし、vortex が移動することによる電流の方向に電圧  $V$  を引きをこす。時間  $dt$  の間に試料を通過した vortex の数を  $dN_v$  とすると、

$$V = \frac{h}{2e} \frac{dN_v}{dt} \quad (4.2)$$

となる (この式は、vortex が 1 個通過するたびに端子間の位相差  $\Delta\theta$  が  $2\pi$  だけ変化することを用いて、Josephson 関係式  $V = (\hbar/2e)d\Delta\theta/dt$  から導かれる)。ここで Cooper 対と vortex の自己双対性 (2 つの役割を入れ替えても系のハミルトニアンが不変であること) を仮定して  $dN_c/dt = dN_v/dt$  とおくと、臨界抵抗値として

$$R_c = \frac{V}{I} = \frac{h}{4e^2} \quad (4.3)$$

が得られる。実際は Cooper 対と vortex の自己双対性はあくまで近似的なものなので、 $R_c$  は  $h/4e^2$  からずれるが、オーダーとしてはこの程度の値になることが予想される。

## 4.5 Fisher のスケーリング理論：乱れによる S-I 転移

S-I 転移が量子相転移である根拠として、温度や乱れに対する試料面抵抗がスケーリング則に従うことがあげられる。量子相転移が 2 次相転移であるとき、熱力学的相転移の場合と同じように、その臨界点近傍でオーダーパラメーターの空間的なゆらぎを示す相関長  $\xi$  が定義できる。相転移を引き起こす乱れを反映するパラメーターとして膜厚  $d$  をとり、臨界点における値を  $d_c$  とすると、 $d \rightarrow d_c$  で相関長は、 $\xi \sim |d - d_c|^{-\nu}$  のように発散する。ここで  $\nu$  は相関長に関する臨界指数である。一方、系の時間的なゆらぎを表す特徴的な周波数  $\Omega$  が存在して、 $d \rightarrow d_c$  で系のゆらぎは極めて遅くなる。 $\Omega$  は動的臨界指数  $z$  を用いて  $\Omega \propto \xi^{-z}$  と表すことができ、よって  $\Omega \sim |d - d_c|^{z\nu}$  の関係式が得られる。このとき、系の量子ゆらぎのエネルギー  $\hbar\Omega$  は有限温度での熱ゆらぎのエネルギー  $k_B T$  によってスケールされるため、系の物理量は  $\hbar\Omega/k_B T$  によって一意的に決まる。これらの考察から、面抵抗値  $R_\square$  は次の形で表すことができる。

$$R_\square(d - d_c, T) = R_c f\left(\frac{|d - d_c|}{T^{1/z\nu}}\right) \quad (4.4)$$

ここで、 $R_c$  は臨界面抵抗値、 $f(x)$  は、 $f(0) = 1$  を満たすスケーリング関数である。初期の Bi 薄膜を用いた代表的な実験結果を図 4.3 に示す。

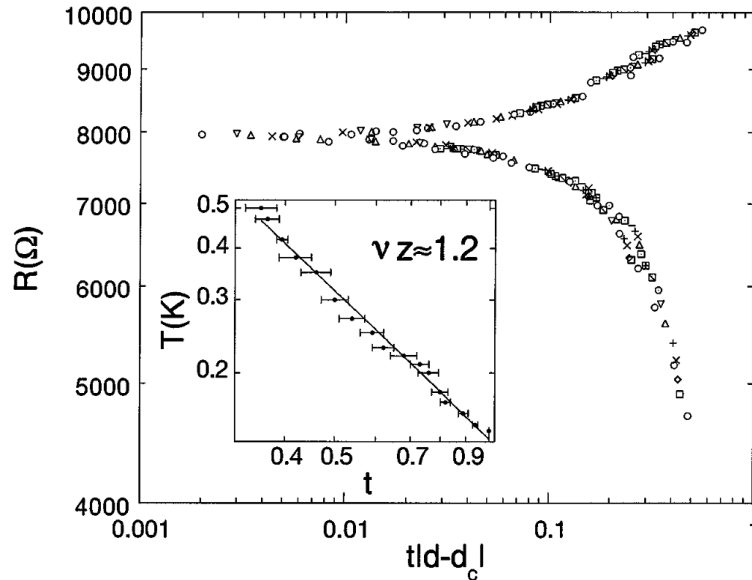


図 4.3: 急冷凝縮法により作成した Bi 薄膜の面抵抗値をスケーリング変数  $|d - d_c| / T^{z\nu}$  の横軸でプロットしたグラフ [66]

$R < R_c$  の超伝導相と  $R > R_c$  ( $R_c = 8.0\text{k}\Omega$ ) の絶縁相のそれぞれの領域で、異なる温度  $T$  と膜厚  $d$  に対する面抵抗値が 1 つの曲線に乗ることがわかる。よって、量子相転移における臨界的振る舞いが観測されたものと解釈できる。この実験では、臨界指数の積は  $z\nu = 1.2 \pm 0.2$  と求められた。第 2 章で述べたように、臨界指数は異なる物理系や条件下で見られる相転移が、同じ普遍的な特性を持つクラス、つまりユニバーサリティクラスに対応する。そのため、この臨界指数を使って、S-I 転移がどのようなユニバーサリティクラスをもつ理論モデルに対応するのか、議論され続けている。

この Fisher のスケーリングは、臨界点付近の世界である Cooper 対と vortex の boson としての競合を表現しているのに対し、第 3.3 で述べた  $\beta$  関数スケーリングは、状態の両極限 (絶縁体と金属) からのつながりを表現しており、同じ相転移を表すスケーリングでも表現範囲が異なると言える。

## 4.6 Goldman のスケーリング アモルファス膜 Bi

極低温蒸着法で作成されたアモルファス膜の例として、A.M.Goldman らの Bi 薄膜 [67] の例を挙げる。前述した臨界面抵抗の検証だけでなく、S-I 転移において Fisher の boson のみの描像とは異なる可能性を示唆している。

彼等は基板としてアルミナ基板に約  $6\text{\AA}$  の Ge 膜を使い、その上に Bi を蒸着した。臨界面抵抗の検証と、膜厚は水晶振動子モニターで測定した。水晶振動子に蒸着原子が付着すると水晶振動子の振動周波数が変化する。その変化から膜厚を見積もることが出来る。彼等の実験結果を図 4.4 に示す。

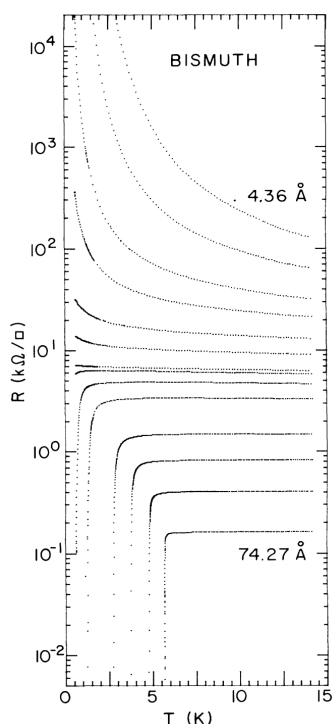


図 4.4: Bi アモルファス膜の膜厚変化による抵抗-温度特性。膜厚を  $4.36\text{\AA}$  から  $74.27\text{\AA}$  まで変化させた時の電気抵抗を測定。

彼等は膜厚を  $4.36\text{\AA}$  から  $74.27\text{\AA}$  まで変化させた時の電気抵抗を測定している。最初絶縁体であったものが膜厚を厚くしていくにつれて局在の程度を弱めていき、膜厚が  $6.73\text{\AA}$  の時、超伝導を示し、S-I 転移を観測している。彼等が主張するところによればこの超伝導と絶縁体の境界の抵抗値は臨界面抵抗  $R = h/4e^2 \simeq 6.5(\text{K}\Omega)$  に近い。

この実験結果に対して Goldman らは独自のスケーリング関数 [68, 69] を用いて解析し



た。Goldman らは Fisher が提唱したスケーリング理論とは別に独自のスケーリング関数を用いている。縦軸に  $4e^2/h$  で規格化したコンダクタンス  $G$ 、横軸に  $\ln T$  を配置したデータを図 4.5 に示す。彼等が第一に主張するのは絶縁体領域にある一連の膜に対して  $G$

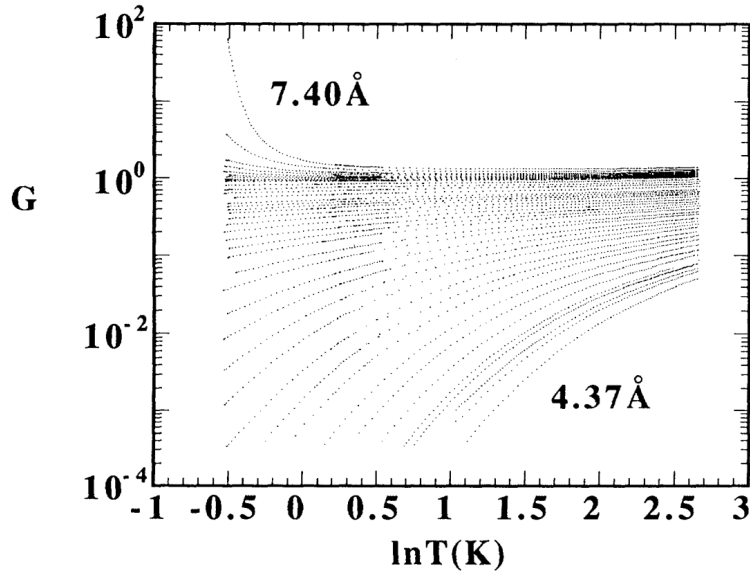


図 4.5: Goldman らのコンダクタンス温度依存性。縦軸に  $4e^2/h$  で規格化したコンダクタンス  $G$ 、横軸に  $\ln T$  を用いる。

vs  $\ln T$  が適当にスケールできるというものである。全ての絶縁体領域において、全温度領域においてスケールが成功する。即ち絶縁体領域の膜は一つのカーブに乗る。数学的に、コンダクタンスは次のようにスケールされた形で書ける。

$$G = G(T, d) = G(T/T_0^I(d)) \quad (4.5)$$

ここで  $d$  は膜厚、 $T_0^I$  は特徴的パラメータと呼ばれるので  $I$  は絶縁体領域を示す。隣り合ったカーブを持つ 2 つの膜の  $T_0^I$  の比は  $G$  vs  $\ln T$  上のプロットで重なりあうようにして決めらる。膜厚がもっとも薄い膜のコンダクタンスは、

$$\begin{aligned} G &= G_0 \exp(-T_0^I/T) \\ G &\simeq 0.174 \end{aligned} \quad (4.6)$$

のように振る舞う。この膜の  $T_0^I$  は、絶対値領域にある膜のコンダクタンスを

$$G \sim G_0 \exp(-T_0^I/T) \quad (4.7)$$

のアレニウス型の伝導を示すと仮定し、そのデータを縦軸  $\ln G$ 、横軸  $1/T$  のグラフにプロットしその時の直線の傾きから  $T_0^I$  が求まる。ここで注意しなければならないのは Goldman らは絶縁体領域の伝導機構としてすべての膜に対してアレニウス型の強局在の伝導機構を仮定していることである。2次元の局在領域での伝導率の温度依存性の関数系である  $\sigma \propto \ln T$  や、VRH 型の  $\sigma \propto \exp(T_0/T^{1/2})$  が知られているが、その伝導機構を全く考慮していない。

次に彼らは超伝導領域においても同様な操作を繰り返した。超伝導領域では、 $T_0^S$  を用いて、低温領域での抵抗が、 $\exp(-T_0^S/T)$  でゼロに近づくと仮定し  $T_0^S$  を求める。こうして求めた各々の膜の  $T_0^I$  と  $T_0^S$  を使い、彼らの仮定したスケーリング関数

$$G = G(T/T_0^I(d)), G(T/T_0^S(d)) \quad (4.8)$$

で、スケールしたのが図 4.6 である。温度が低下するにしたがって上向きのカーブと下向

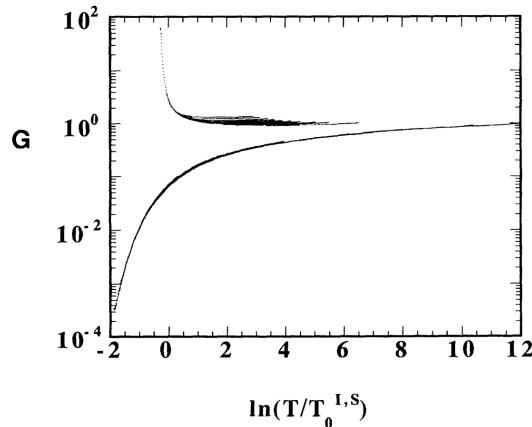


図 4.6: Goldman らは独自のスケーリング関数解析。絶縁体および超伝導 Bi 薄膜のコンダクタンス  $G$  と  $\ln(T/T_0^I)$ (局在側) および  $\ln(T/T_0^S)$ (超伝導側)。

きが各超伝導と絶縁体領域のデータをスケールしたものである。これがスケーリングに成功しているという主張を Goldman らは述べている。更に、求めた  $T_0^I$ 、 $T_0^S$  を用いて臨界領域に対する解析を行っている。彼等が行なった解析方法はこの乱れに対する新たなパラメーター  $\delta$  を導入し  $T_0^I$ 、 $T_0^S$  vs  $\delta$  のプロットをする事である。彼等が導入した  $\delta$  は

$$\delta(14K) = R/R_0 - 1 \quad (4.9)$$

である。 $R$  は各々の膜の 14K での面抵抗であり  $R_0$  は 14K での超伝導体と絶縁体の境目の膜の面抵抗で、彼等はその値として  $6.42K\Omega$  をとっている。これは普遍的臨界面抵抗

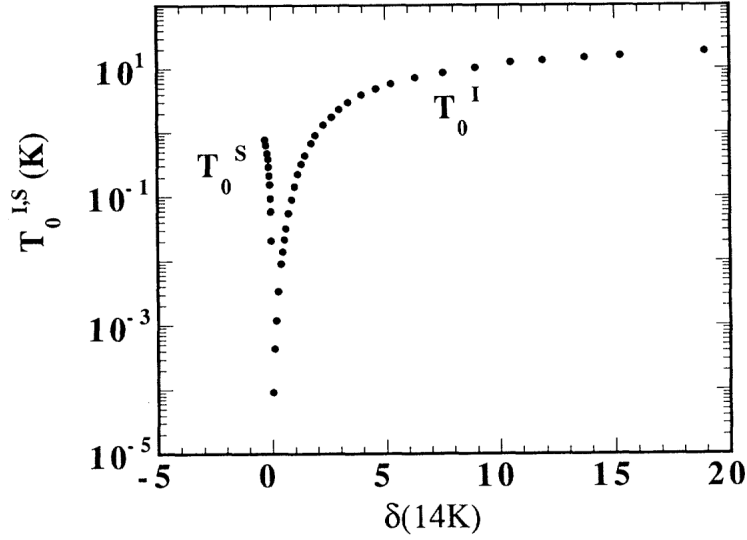


図 4.7: Goldman らは独自のスケーリング関数解析。ここで、 $R$  は  $T = 14\text{K}$  での面抵抗、 $R_0$  は最もコンダクタンスの大きな絶縁体膜と最もコンダクタンスの小さな超伝導膜の  $14\text{K}$  での平均面抵抗であり、 $\delta$  は式 4.9 によって求められる。

$h/4e^2$  に非常に近い値である。このプロット図を図 4.7 に示す。明らかに  $\delta(14\text{K}) = 0$  のところで、 $T_0^I$ 、 $T_0^S$  が急に落ち込んでいる。Goldman らは  $\delta(14\text{K}) = 0$  の近くの臨界領域の  $T_0^I$  と  $T_0^S$  の振る舞いを

$$T_0^I \sim [\delta(14\text{K})]^i \quad (4.10)$$

$$T_0^S \sim [-\delta(14\text{K})]^s \quad (4.11)$$

と仮定し、そのべき指数を求めている。

$$i = 2.8 \pm 0.4 \quad (4.12)$$

$$s = 1.5 \pm 0.2 \quad (4.13)$$

$i$  と  $s$  が約 2 倍違う事について Goldman らはこの違いは本質的なものであって超伝導体の  $\delta$  は既に臨界領域にない可能性があるとし唆している。

これらの結果は、 $h/4e^2$  の臨界面抵抗を境にして絶縁体から超伝導体への直接の転移の証拠であり、つまりオーダーパラメーターは系が絶縁体に近づくとつれてゼロになることを意味している。よってアモルファス薄膜では、先ほど述べた Fisher らの boson のみによる S-I 転移とは違うことを Goldman らは示唆した。微粒子薄膜においては、転移温度以下で有限抵抗が残り温度減少とともに抵抗が大きくなる reentrant 抵抗や、温度に抵抗値が寄らない flat-tail 抵抗の観測が報告されている [70, 71, 67]。reentrant 抵抗は、系に

おける散逸減少も深くかかわっていることが示唆されているが [72, 73]、flat-tail 抵抗に関してはその存在が本質的なものなのかは議論が続いている。

## 4.7 磁場変調型 S-I 転移

今までは、乱れによって誘起された超伝導位相の量子ゆらぎが vortex を発生させる状況を扱ってきた。つまり、Cooper 対と vortex の boson としての競合が、量子相転移としての S-I 転移を引き起こす。同様の S-I 転移は、乱れを一定にしたまま、外部磁場を印加して vortex を導入することでも観測される。図 4.8 の左グラフは、酸化インジウム濃膜を用いた初期の代表的な実験である [74]。ゼロ磁場では  $T_c = 0.29\text{K}$  の明瞭な超伝導転移を示すものの、磁場  $B \approx 0.5\text{T}$  の印加により、最低温度域 ( $T \approx 0.01\text{K}$ ) での面抵抗の温度依存性が超伝導的な振る舞い ( $dR/dT > 0$ ) から絶縁体的な振る舞い ( $dR/dT < 0$ ) へと変化する。

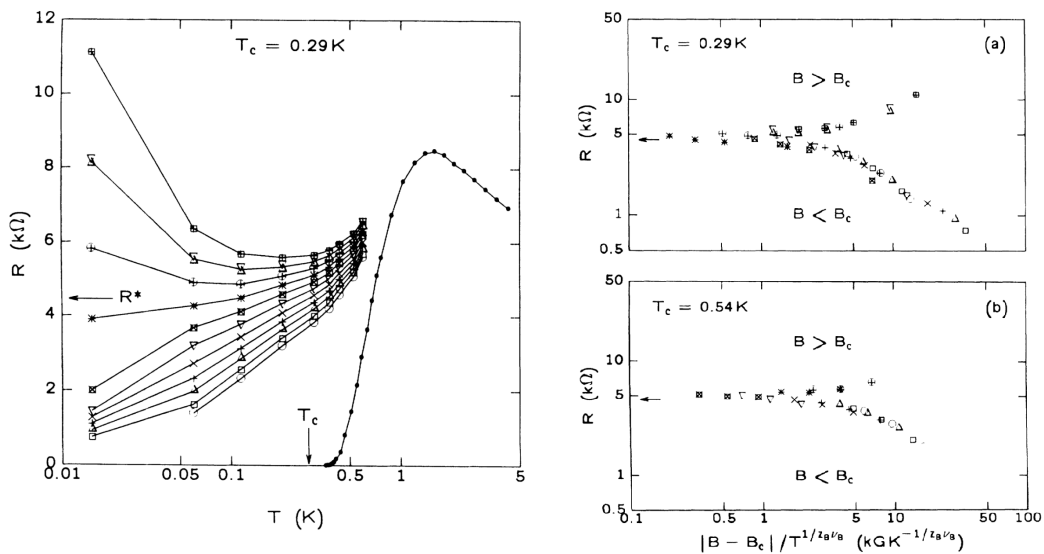


図 4.8: 酸化インジウム薄膜の磁場変調型 S-I 転移グラフ [74]

一方で、絶縁体転移を引き起こす磁場の領域でも、 $T_c \approx 0.5\text{K}$  の高温側では抵抗は減少しており、試料中には Cooper 対が形成されていることを示唆している。すなわち、臨界点付近ではまだ超伝導のオーダーパラメーターの振幅  $|\Psi|$  は有限の値をとっていて、S-I 転移は位相の量子ゆらぎによって生じていると考えられる。

この相転移が量子相転移ならば、磁場  $B$  を量子相転移を引き起こすパラメーターとして、式 4.4 と同様のスケーリング理論が適用できる。この場合、臨界磁場を  $B_c$  として、

面抵抗値は式 4.4 における変数を  $d - d_c \rightarrow B - B_c$  と置き換えることで以下の式により表される。

$$R_{\square}(B - B_c, T) = R_c f \left( \frac{|B - B_c|}{T^{1/z_B \nu_B}} \right) \quad (4.14)$$

図 4.8 の右グラフは スケーリング解析の結果を示す。  $B < B_c$  の超伝導相と  $B > B_c$  の絶縁相のそれぞれの領域で、面抵抗値のデータは 1 つの曲線に乗り、臨界指数の積として、 $z_B \nu_B = 1.26$  が得られている。また、臨界面抵抗は  $R_{\square} = 4.45 \text{ k}\Omega$  であり、量子化抵抗  $h/4e^2 = 6.45 \text{ k}\Omega$  に近い。これらの実験事実から、外部機場の印加による S-I 転移は Cooper 対と vortex の 2 種類の boson の競合による量子相転移であると結論付けられる。第 6 章では、当研究室で明らかにした銅酸化物  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  薄膜における磁場変調 S-I 転移について説明する。

## 4.8 Fisher の 2 次元超伝導体の相図と Bose glass

今までの Fisher の理論をまとめると、2 次元超伝導体は、温度  $T$ 、磁場の大きさ  $B$ 、乱れの大きさ  $\Delta$  を軸とした場合の相図 4.9 をもつ [19]。特に  $T = 0$  での量子相転移に注目すると、系は乱れが小さく低磁場の領域では超伝導相となり、乱れが大きいかしくは高磁場の領域では絶縁体相となる。この 2 つの相の間には他の相は存在せず、乱れの大きさまたは磁場をパラメーターとして変化させることで、系は超伝導相と絶縁相の間を直接に移り変わる。第 2.8 章で述べたように、この超伝導相と絶縁体相の間にどのような変化が起こっているのか、双対性の考え方を使いながら本論文では議論していく。

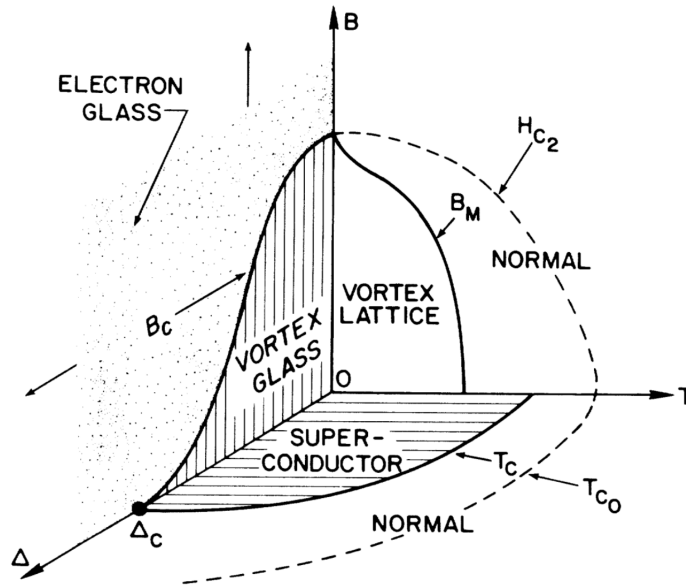


図 4.9: Fisher の理論による、乱れ  $\Delta$ /磁場  $B$ /温度  $T$  軸の 2 次元超伝導体の相図 [74]

この相図では、磁場変調時の超伝導相は vortex glass 相、絶縁体相は electron glass 相と表記されている。glass 状態とはオーダーパラメーターがランダムではあるが、固定された値をとることを意味している。vortex glass 状態であれば、電荷を運ぶ Cooper 対が自由に動いている状態であるため超伝導状態であり、electron glass 状態は、電荷を運ぶ Cooper 対が glass 状態であるため局在 (絶縁体) 状態と言える。本論文では、電荷を運ぶ Cooper 対が glass 状態で局在している状態を、Bose glass と呼ぶ。一方、Cooper 対ではない電子である fermion が glass 状態で局在している状態を Fermi glass と呼ぶ。しかしながら、Bose glass、Fermi glass どちらも局在 (絶縁体) 状態の電気抵抗測定は有限であり、Bose glass 相は、対称性が壊れておらず、同時にスペクトルに有限のエネルギーギャップがないため、実験では非常に見つけにくいものであった。次節では、その Bose glass の確認できた実験例を示す。

この Fisher の相図では、前提がすべて boson だと思われるが、Bose glass、Fermi glass を加え、拡張できるはずである。

## 4.9 Bose glass とその実験

前節で述べたように Bose glass は、ランダムポテンシャルが存在する系において、電荷を運ぶ Cooper 対である boson が局在化する状態を指す。この概念は、不純物や欠陥などの不規則性が原因で、boson(例えば、He4 原子や光子、冷却原子など整数スピンを持つ粒子) が広がることなく局在化する状況を表す。

Bose glass の主な特徴として、不規則な環境において boson が局在する状態であり、これは、Anderson 局在の一種と見なすことができる [75]。しかし、相互作用する boson は任意に強い非線形性を持つ物質波であり、ランダムポテンシャルでの局在特性は標準的な Anderson 局在理論からは導き出すことができない。強く相互作用する boson の場合、Anderson 局在化が Bose glass 内に現れることが予測されている [76, 16]。この Bose glass では、個々の粒子ではなく、系の集団モードが任意の大きさの領域に Anderson 局在し、ギャップレスなエネルギースペクトルと流体の有限圧縮性をもたらすことが予測され、超流動や BEC などの他の状態とは対照的である。また、Fermi glass との類似しており、同様に不規則な電荷分布を持つ非晶質の電子状態である。

### 4.9.1 Hall 抵抗における Bose glass

Paalanen らは、アモルファス酸化インジウム薄膜超伝導体 (InO) の縦方向抵抗  $R_{xx}$  と横方向抵抗 (Hall 抵抗)  $R_{xy}$  の温度依存性と磁場依存性の測定から、乱れもしくは磁場に対して、異なる絶縁体相、つまり Bose glass と Fermi glass が存在することを明らかにした [77]。固定された乱れと低温での磁場変調では、 $R_{xx}$  が発散する臨界磁場があり、超伝導体は局在 Cooper 対を持つ Bose glass 絶縁体に変化する。さらにより高い磁場では、 $R_{xy}$  が発散する 2 番目の臨界磁場が存在し、Cooper 対は結合を解き、Fermi glass 絶縁体を特徴づける局在した単一電子が支配する。下記は、Paalanen らが、これらについてまとめた事象について述べる。

#### 実験内容

glass 基板または酸化シリコン基板上に、厚さ  $100\text{\AA}$ 、幅  $200\mu\text{m}$  のアモルファス複合酸化インジウム (InO) 膜を、抵抗率が異なるように作製した。図 4.10 の上部に示した挿入図にあるように 3 組の等間隔電圧タップにより、

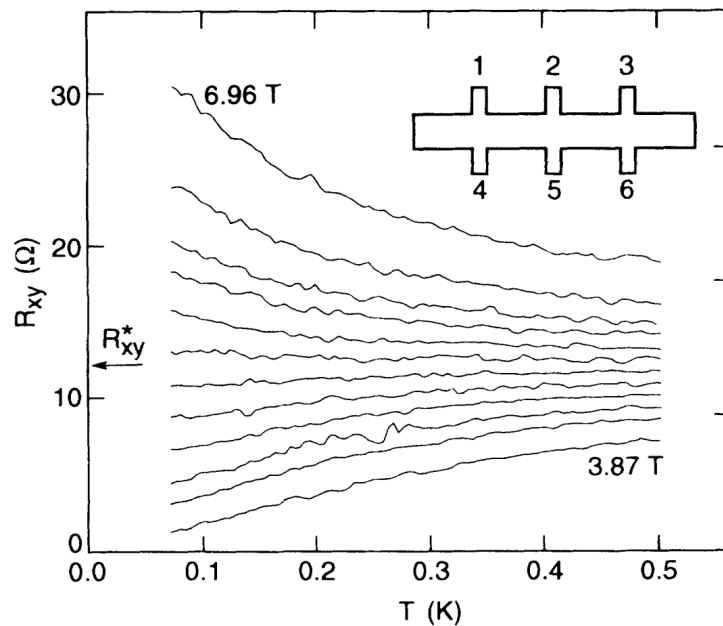


図 4.10:  $3.87\text{T} < B < 6.96\text{T}$  の磁場における  $100 \text{ \AA}$  厚の InO 膜の  $R_{xy}$  の温度依存性。挿入図は、 $R_{xx}$  と  $R_{xy}$  の測定に使用した電圧リードの配置を示す平面図。

2つの独立した電圧測定 ( $V_{12}$  または  $V_{45}$ 、 $V_{23}$  または  $V_{56}$ ) により  $R_{xx}$  を、3つの独立した電圧測定 ( $V_{14}$ 、 $V_{25}$ 、 $V_{36}$ ) により  $R_{xy}$  を測定している。同じ薄膜の隣接するセグメントの  $R_{xx}$  の測定値が約 0.1% 以内で一致していることを確認した。これは、薄膜の特性の優れた均一性を示しています。 $R_{xy}$  は両電場極性で測定され、分極ずれ電圧は Hall 電圧より 2 倍以上高くなっていない。

図 4.10 に、 $3.87 \sim 6.96\text{T}$  の磁場間隔での  $R_{xy}$  温度依存性を示す。水平矢印で示した臨界抵抗  $R_{xy}^*$  は、臨界磁場  $B_{xy}^c$  以下では  $R_{xy}$  が  $T \rightarrow 0$  でゼロに近づき (超伝導状態)、それ以上では  $R_{xy}$  が  $T \rightarrow 0$  で無限大とる (絶縁体状態)。抵抗変化のスケールが著しく小さくなっていることを除けば、これらのデータは S-I 転移を示すのに用いた  $R_{xx}$  のデータと驚くほどよく似ている [74]。図 4.11 は、 $70 \sim 500\text{mK}$  の範囲で等間隔に配置された温度において、図 4.10 の  $R_{xy}$  データを  $B$  で割ったものを  $B$  に対してプロットしたものである。



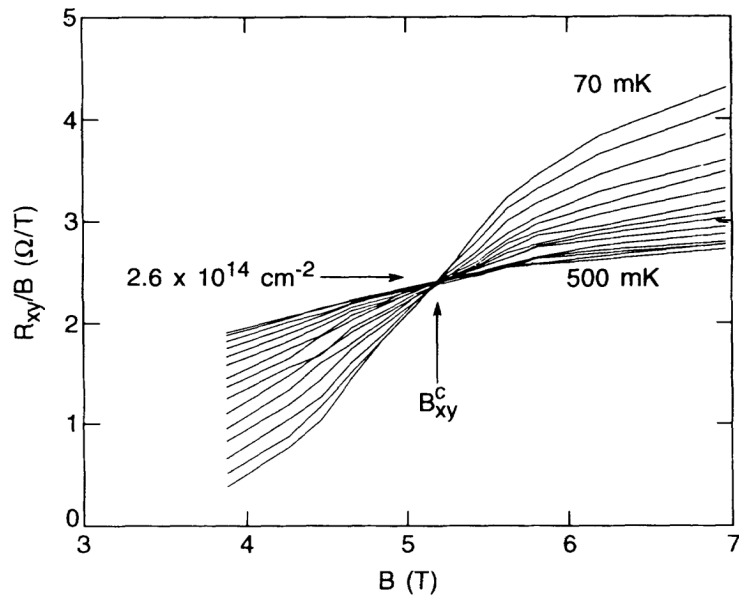


図 4.11: 図.4.10 のデータから補間した  $R_{xy}/B$  の磁場依存性 ( $70\text{mK} < 500\text{mK}$  の範囲で等間隔に配置)。  $R_{xy}^* = 12.4\Omega$  と  $B_{xy}^c = 5.1\text{T}$ (縦矢印) から  $2.6 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$ (横矢印) の面内電子密度が得られていることがわかる。

臨界磁場  $B_{xy}^c$  で、等温線が「結び目」になってしまう現象は5つの薄膜試料で同様に顕著であり、縦軸に  $R_{xy}$  と  $R_{xy}/B$  のどちらを取っても等温線は等しくなった。さらに、図 4.10 の等磁場線から求めた  $R_{xy}^*$  と  $B_{xy}^c$  の値は、図 4.11 の等温線から求めた値とよく一致する。したがって、これらのデータは、 $R_{xy}$  が小さくおそらくゼロの状態から、 $R_{xy}$  が大きく、おそらく無限の状態への  $T = 0$  遷移 (量子転移) をパラメーター化する、温度に依存しない  $R_{xy}^*$  と  $B_{xy}^c$  を示唆している。

興味深いことに、 $R_{xx}$  と  $R_{xy}$  の電場誘起発散は同じ電場の大きさでは起きない。図 4.12 では、横軸を磁場とし、40-, 100-, 200- mK の  $R_{xx}$ (左側の縦軸) と  $R_{xy}$ (右側の縦軸) の等温線がプロットされている。

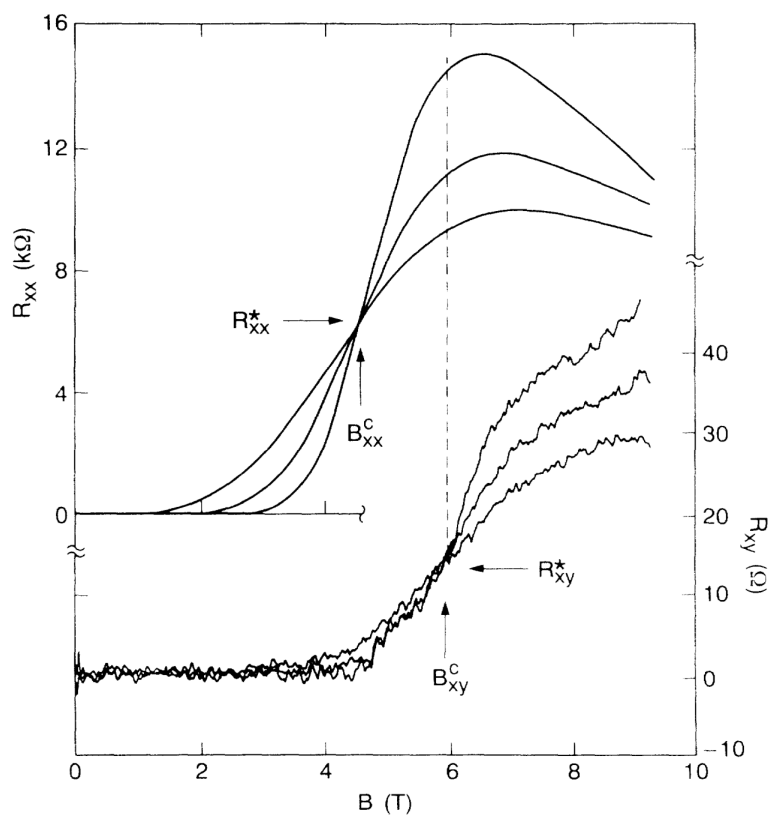


図 4.12: 左横軸は、 $R_{xx}$  の磁場変調依存性、右横軸は、 $R_{xy}$  の磁場変調依存性を示す。 $B_{xx}^c$  と  $B_{xy}^c$  の分離を示す同じ薄膜を使った。

臨界磁場  $B_{xy}^c$  は  $B_{xx}^c$  よりも明らかに大きい。これら実験結果は、図 4.10 の挿入図に示した電圧リードの入れ替えを行うことで、2つの独立した  $R_{xx}$  測定と 3つの独立した  $R_{xy}$  測定の整合性が確認され、膜特性の空間的勾配が観測された差異をもたらした可能性を排除できている。

臨界磁場  $B_{xx}^c$  と  $B_{xy}^c$ 、抵抗値  $R_{xx}^*$  と  $R_{xy}^*$  の乱れ度に対する系統的な依存性を、5つの膜について図 4.13 に示す。

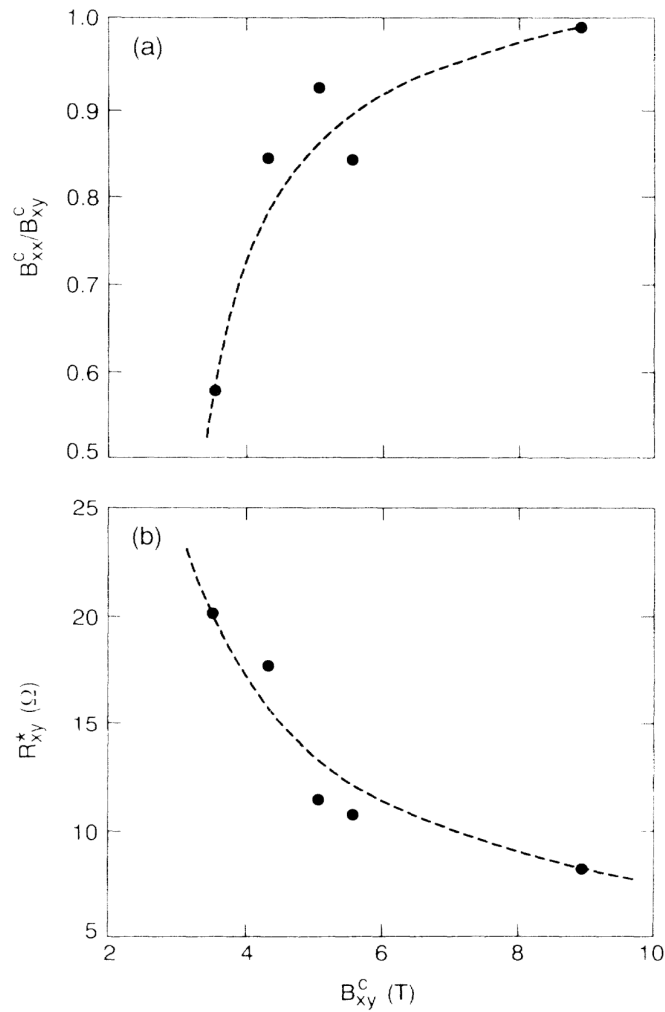


図 4.13: 横軸を  $B_{xy}^c$  にしたときの 5 つの薄膜の試料における (a)  $B_{xx}^c/B_{xy}^c$  依存関係と、(b)  $R_{xy}^*$  依存関係。乱れが減少すると、 $B_{xy}^c$  が増加する。

横軸の変数  $B_{xy}^c$  は、乱れ度合い  $\Delta$  の逆数尺度である。つまり、 $B_{xy}^c$  が大きいほど、抵抗率が低く (乱れが少ない)、より  $T_c$  が高いきれいな膜を表す。図 4.13(a) は、 $B_{xx}$  が、乱れが大きくなると  $B_{xy}^c$  より著しく小さくなることを示している。図 4.13 (b) は、 $R_{xx}^*$  のように  $R_{xy}^*$  は、 $\Delta$  に依存せず一定ではなく、 $\Delta$  の増加とともに増加することを示している。 $R_{xy}^*$  の 3 倍の増加は、これらの同じ 5 つの薄膜について測定された  $R_{xx}^* = 6245 \pm 420 \Omega/\square \approx h/4e^2$  の比較的一定の値と対比されるべきである。

### Bose glass への転移

2次元超伝導体の  $T = 0$  相について、図 4.10 から図 4.13 のデータから推測されるもっともらしいシナリオを、図 4.14(b) の  $R$  vs  $B$  の模式図にまとめている。

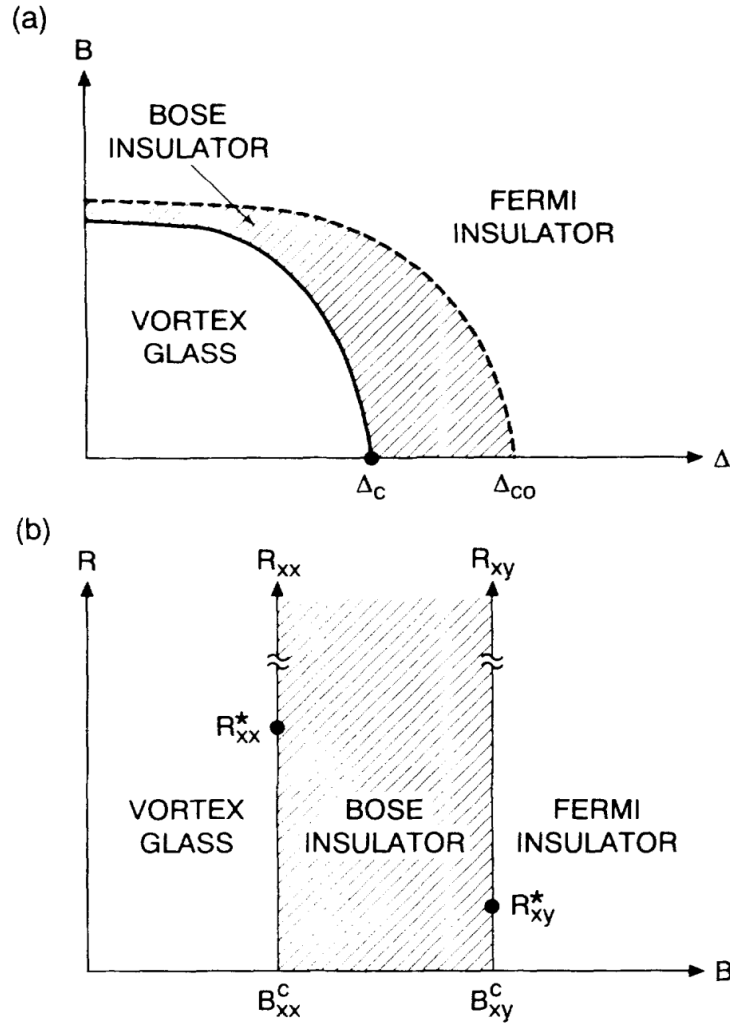


図 4.14: 垂直磁場  $B$  における 2次元超伝導体の vortex glass 相、Bose glass 相、Fermi glass 相の関係を示した模式図。(a) 磁場  $B$  と乱れの大きさ  $\Delta$  の関数としての各相を示す。臨界乱雑度  $\Delta_c$  が  $B = 0$  のときの S-I 転移を示し、 $\Delta_{c0}$  が  $B = 0$  のときの局在した Cooper 対の消滅を示す。(b) 臨界磁場  $B_{xx}^c$  と  $B_{xy}^c$  それぞれにおける、臨界抵抗  $R_{xx}^*$  と  $R_{xy}^*$  を通じた  $R_{xx}$  と  $R_{xy}$  の発散を示す。

低磁場  $B < B_{xx}^c$  では、薄膜は超伝導の vortex glass 状態にあり、 $R_{xx}$  と  $R_{xy}$  は共に

ゼロである。 $B = B_{xx}^c$  で S-I 境界となり、 $R_{xx}$  は発散し、 $R_{xx}^*$  で臨界となる。実験的には (図 4.12 参照)、 $R_{xy}$  が温度のゼロ限界で正確にゼロであるか、あるいは小さく  $B$  に対して線形であるかどうかは分からない。しかし、より高い磁場、 $B_{xx}^c < B < B_{xy}^c$  の範囲では、局在電荷 Cooper 対を含む Bose glass 相が存在することが確かめられた。

#### 4.9.2 Ni 化合物 $\text{NiCl}_2\text{-4SC(NH}_2)_2$ の Bose glass

Ni 系化合物である  $\text{NiCl}_2\text{-4SC(NH}_2)_2$  という物質は、結晶場と平行に磁場をかけて温度を下げていくと、ある温度  $T_c$  で相転移し、3 次元的な磁気秩序を持つことが実験によって調べられている。この磁場誘起の相転移は magnon の BEC として理解できるため、 $\text{NiCl}_2\text{-4SC(NH}_2)_2$  は最近実験的に盛んに調べられている。

Yu らは Br ドーピングされた  $\text{NiCl}_2\text{-4SC(NH}_2)_2$  を使って、Bose glass の観測について報告した [78]。Br ドーピングによる効果は、boson ホッピング伝導に乱れを導入し、ゼロ磁場まで Bose glass に局在化させ、最終的に非圧縮性 Mott glass になる。Bose glass (ギャップレススピン液体) から BEC (磁気秩序相) への転移は、変調磁場に対するスケールリングを支配する普遍的な臨界指数によって示され、理論予測と非常によく一致した。

図 4.15 に示すように、Br ドーピングは、 $\text{NiCl}_2\text{-4SC(NH}_2)_2$  に BEC から Bose glass の遷移を起こすことができる。図 4.16 では、量子モンテカルロシミュレーション (QMC) データと、比熱と磁化測定からのデータを元に相図を作成した。ドーピングすることにより、Mott 絶縁体と BEC の間に Bose glass 相が存在している。また、磁場の大きさによって、3 次元的な磁気秩序を持つ温度  $T_c$  が変化するため、 $T_c \propto |H - H_c|^\phi$  をプロットし、 $\phi$  の値を QMC と比較した。これより、Bose glass-- BEC の転移は、 $\phi \approx 1 - 1.1$  のユニバーサルな臨界指数を得ることができた。

この物質においても磁場変調による Bose glass の発現を確認できたことになる。

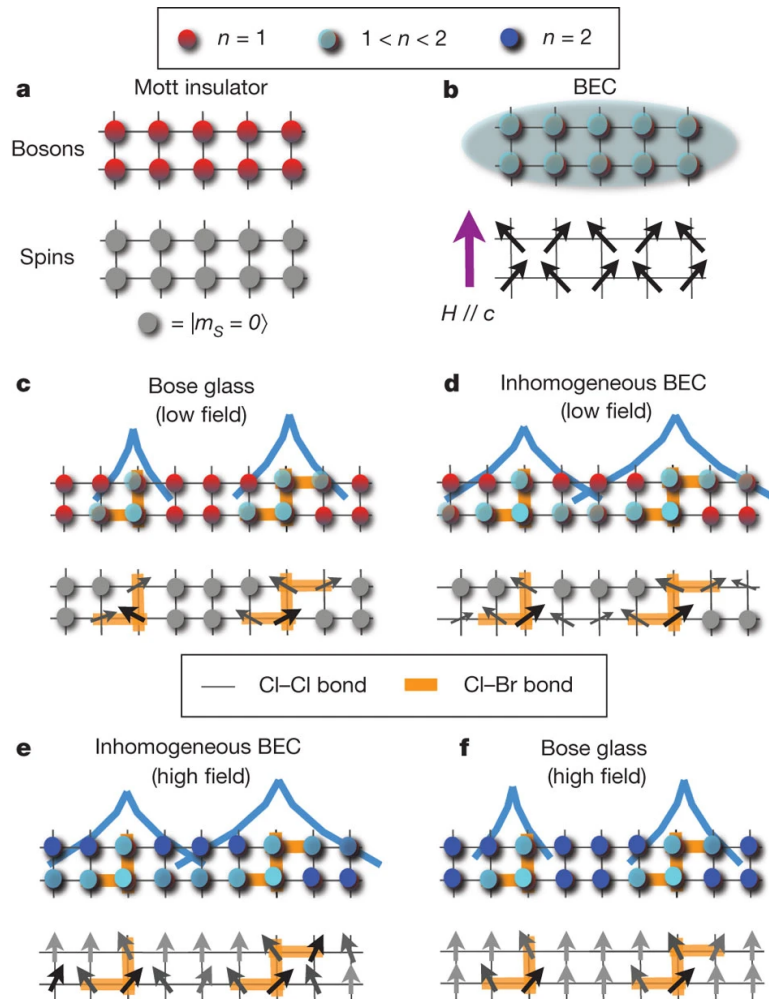


図 4.15:  $\text{NiCl}_2\text{-4SC(NH}_2)_2$  と Br ドーピングされた  $\text{NiCl}_2\text{-4SC(NH}_2)_2$  の boson 相の概念図 [78]。ドーピングしていない場合、c 軸に沿った磁場の増加 (紫色の矢印) によって、密度  $n = 1$  で Mott 絶縁体相 (a) から非局在化過剰 boson (シアン色で示す) を注入することで BEC 相 (b) に移行する。ドーピングされた場合、弱い磁場では、Bose glass 相 (c) で局在化しインコヒーレントである Br 領域 (オレンジ色の結合で示す) に余分な boson を注入することができる。その局在化した波動関数を水色の線で表現している。対応するスピンの局所配向を矢印で示す (矢印が濃いほど、磁場によって誘起される揺らぎのある横モーメントが大きい)。磁場をさらに増加させると、局在領域間の過剰 boson のコヒーレントトンネリングを介した位相コヒーレンスのパーコレーションが起こり、非一様な BEC が生じる (d)。強磁場  $H \lesssim H_{c2}$  の場合、Br 結合から離れたスピンは飽和/二重占有に近く (濃い青色で表される)、Br が豊富な領域でのみ、boson のホールに対応する無極性スピン/占有サイトが生き残る (e)。これらのホールは、強磁場 Bose glass に入ると、切断された互いにインコヒーレントな状態に局在化する (f)。

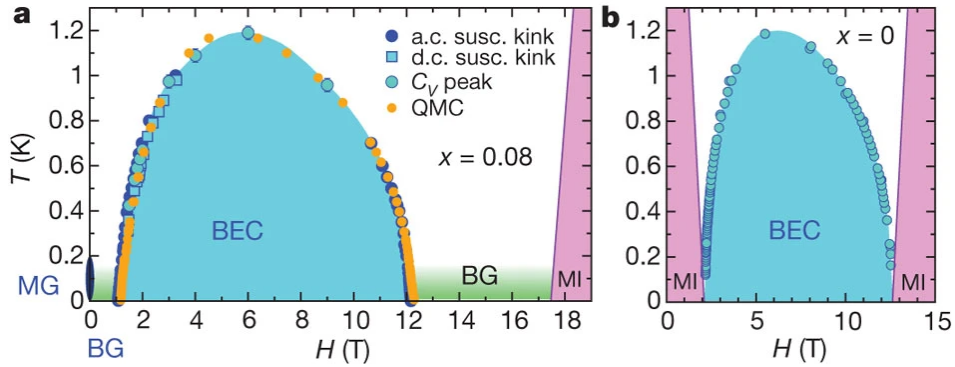


図 4.16:  $\text{NiCl}_2\text{-4SC(NH}_2)_2$  における磁場と温度の相図。a: 量子モンテカルロシミュレーション (QMC) データと比較した、比熱と磁化測定からの Br ドーピングした  $\text{NiCl}_2\text{-4SC(NH}_2)_2$  の実験状態図。BEC、Bose glass(BG)、Mott glass(MG) を示す。ライラック色の領域は、Mott 絶縁体 (MI) 相におけるスピンギャップの大きさを表している。b: 純粋な  $\text{NiCl}_2\text{-4SC(NH}_2)_2$  の実験的相図。Bose glass 相は存在しない。

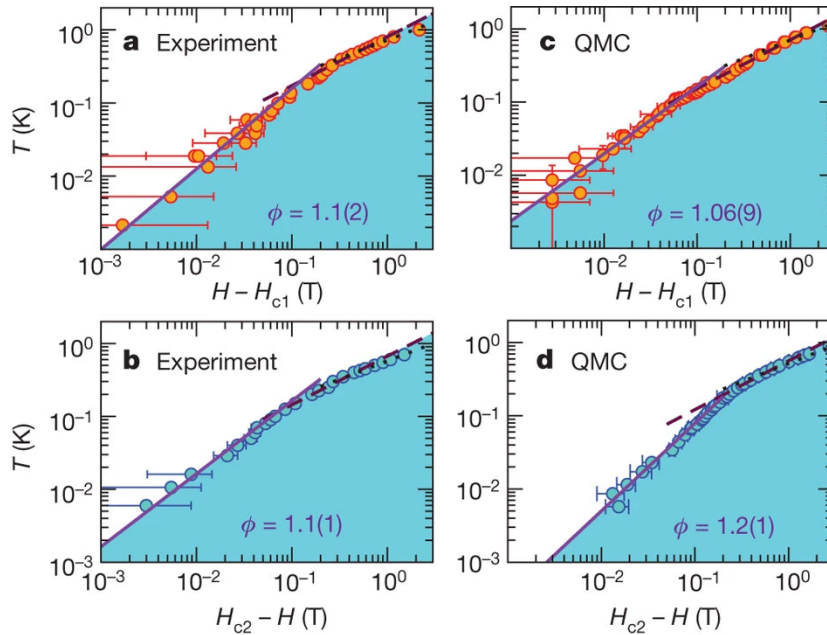


図 4.17: 臨界磁場近くの臨界温度  $T_c$  とのスケーリング。  $T_c$  と  $|H - H_c|$  をプロットする。  $H_{c1}$  は弱磁場 (図 4.16 の左側の境目)、  $H_{c2}$  は強磁場 (図 4.16 の右側の境目)。

## 4.10 超伝導転移温度以上での boson の存在

超伝導体は、低温になると電子対である Cooper 対が形成され、抵抗なく電気を流すことができるようになる。Cooper 対は通常、超伝導が発現する転移温度と同じ温度で形成されると考えられているが、乱れのある超伝導体では、この転移温度付近、転移温度以上でも Cooper 対が存在することが議論されてきた。これらの実験例を 2 つ紹介する。

### 4.10.1 TiN の超伝導転移温度以上での boson の発見

Bastiaans らは、走査型トンネルノイズ分光法 (scanning tunneling noise spectroscopy) を用いて、無秩序超伝導体である窒化チタン TiN におけるキャリアの有効電荷を測定した。予想通り、転移温度以下では、有効電荷は 2 電子電荷に等しかった。しかし、この状態は臨界温度以上でもある程度持続することが確認され、通常の金属と同様に擬ギャップを持たず、対になった電子によって電荷を運ぶ状態であることがわかった。

Cooper 対が超伝導転移温度 ( $T_c$ ) よりも高い温度で超伝導体内に存在できるという考えは、いくつかの特定の超伝導体について研究されてきたが、直接的な実験的証拠は不足している。走査トンネルノイズ分光法を用いて、実効電荷の 1 電子電荷から 2 電子電荷への変化に相当するショットノイズの増大を観測することにより、乱れのある超伝導体 TiN において、あらかじめ形成された Cooper 対が  $T_c$  よりもはるかに高い温度まで存在することを示された [79]。結果として、通常の金属と同様に、(擬似) ギャップを持たず、Cooper 対電子を介して電荷を運ぶ、 $T_c$  を超える状態の存在を示したことになる。

つまりこの乱れのある超伝導体 TiN は、超伝導転移温度以上で Cooper 対が存在する領域があり、かつ有限の電気抵抗を持つ状態が存在することから、Bose glass の存在を直接的な実験的証拠によって示したと言える。

この研究は、ノイズ分光法によって測定されるトンネル実験におけるキャリアの有効電荷に注目することで、乱れのある超伝導体の電荷キャリアの性質を決定することを目的とした。メゾスコピック系におけるショットノイズ分光は、例えば超伝導体や分数量子 Hall 実験において、有効電荷を決定するための強力なツールであることが証明されている [80]。一般に、電圧  $V$  でバイアスされた 2 つのリード間のトンネリングは、ある事象の発生がそれ以前の事象の発生と無関係に起きる確率過程、つまりポアソン過程である。電荷の粒度に関連する電流ノイズ  $S = \langle (I - \langle I \rangle)^2 \rangle$  は、キャリアの有効電荷  $q^*$  と電流  $I$  に比例する。すなわち、 $S = 2q^*|I|$  である。この関係により、キャリアの実効電荷を抽出



することができる。これは、常伝導体・超伝導体接合では、超伝導ギャップより上のバイアスでは1電子電荷 ( $1e$ ) に等しくなりますが (図 4.18(B))、ギャップ内では  $2e$  に等しくなる。後者は電子対からの Andreev 反射の結果であり、図 4.18(C) に示すように、輸送される有効電荷が2倍になる [81]。したがって、電子対の判別は単純かつ明確になる。常伝導体・超伝導体接合系へのトンネル実験では、バイアスがギャップエネルギー以下に低下すると正規化ノイズは  $S/2I = 1e$  から  $S/2I = 2e$  に変化するはずである。従来の超伝導体を使った実験では、電子対の明らかな特徴としてショットノイズが2倍になり、さらに倍増することが確認された [81, 82]。

この実験では、図 4.19 に示すように、試料 TiN は、超伝導転移温度以上の 2.3K で正規化ノイズにおいて  $S/2I = 2e$  が確認できた。よって超伝導転移温度以上にて電子対つまり Cooper 対である boson の存在を証明できた。

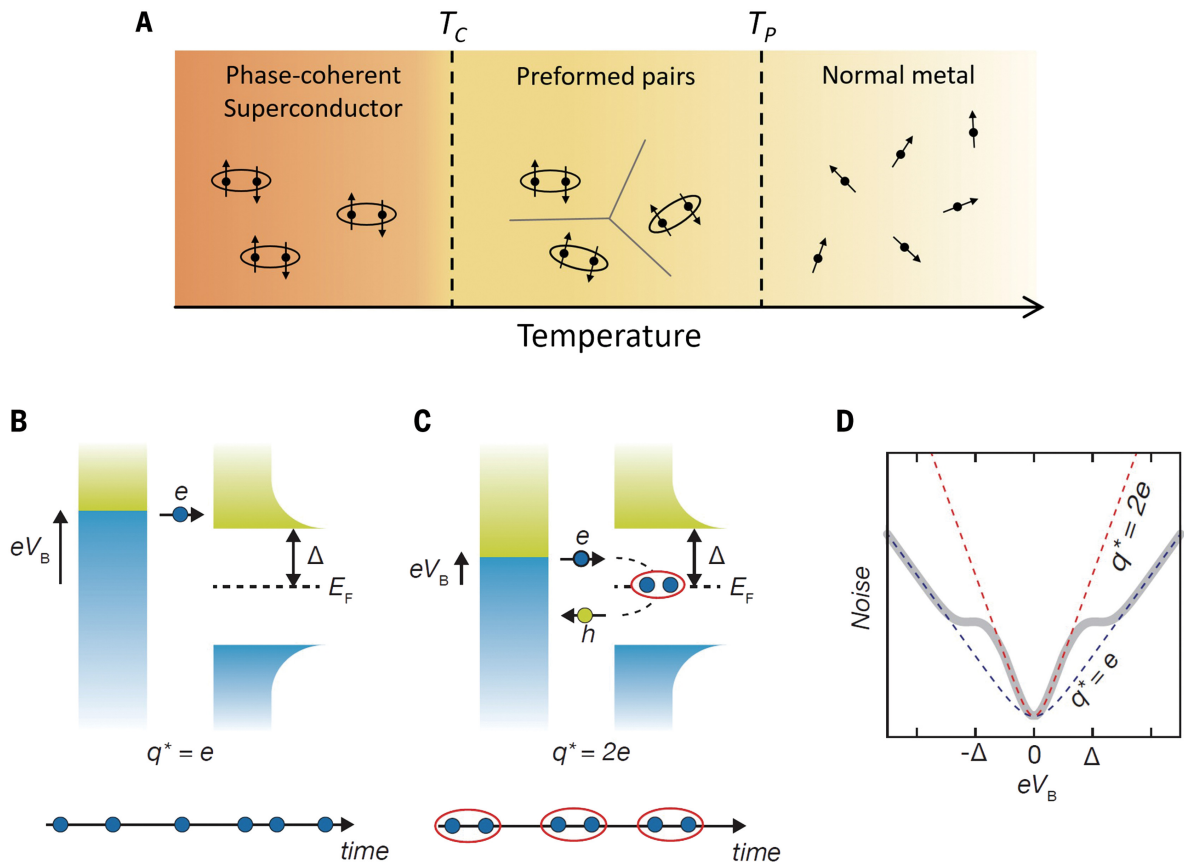


図 4.18: 対電子を直接調査することができるノイズ分光法について [79]。A) さまざまな電子状態の説明図。高温 (右) では、従来の金属状態は単一電子で構成されている。 $T_c$  以下 (左) では、これらの電子が結合して、Cooper 対のコヒーレント状態を形成する。この 2 つの領域の間 (中央) に、非コヒーレントな Cooper 対の状態 (Bose glass) が存在すると予想。B) 単一電子の電荷を輸送する常伝導体・超伝導体接合。超伝導試料の特徴的な状態密度を示しており、充填状態は青色、空状態は黄色で示され、ペアブレイキングギャップで区切られている。C) BCS 超伝導体における Andreev 反射過程。電子が正孔を反射して Cooper 対を超伝導体に移し、 $2e$  の電荷を効率的に移動させる。D)  $q^* = 1e$  と  $q^* = 2e$  の輸送におけるバイアス電圧  $eV$  の関数としてのノイズを示す図。常伝導体・超伝導体接合の場合、期待されるノイズは灰色の曲線で示されている。

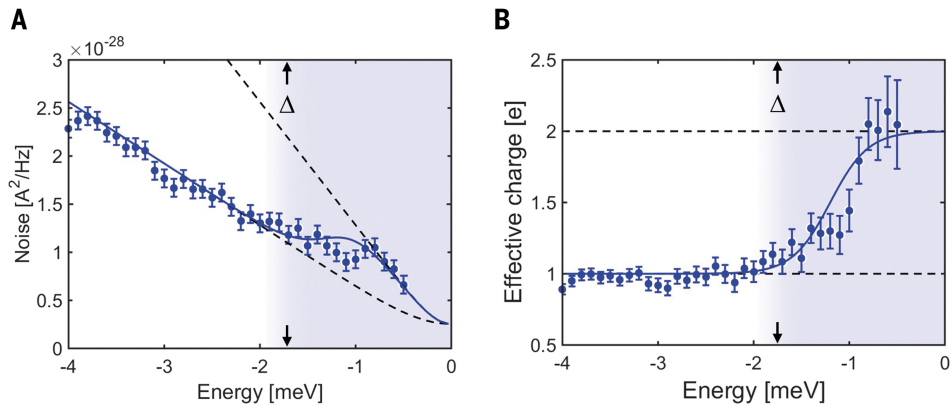


図 4.19: 走査型ノイズ分光法による TiN のペアリングの実験証拠 [79]。(A) 2.3K における STM 探針と TiN 試料間のトンネル接合 ( $R_J = 5m\Omega$ ) のノイズ。(B) 2.3K における有効電荷  $q^*(V)$  の分光。両パネルとも、青い点は実験データを示し、破線は  $q^* = 1e$  と  $q^* = 2e$  の場合に予想されるノイズを示す。青の網掛けは、微分コンダクタンスで観測されたスペクトルギャップを示す。青い実線の曲線は、 $1e$  から  $2e$  へのステップを示す。

#### 4.10.2 マルチフラクタルによる超伝導転移温度の上昇

2010 年頃より、S-I 転移において、フラクタルの概念が導入されている。Burmistrov ら [83, 84, 85, 86] は、弱いマルチフラクタル領域の乱れのある薄膜超伝導体において、fermion と boson の混合を可能にし、さらに  $T_c$  が高くなることを述べている (マルチフラクタル構造については、図 3.8 参照)。

マルチフラクタル性は、超伝導物質における電子波動関数の非均一な空間分布と密接に関連している。以下のような観点で超伝導物質へ影響の可能性があることがわかってきている。

**超伝導ギャップと Cooper 対の形成** : 超伝導状態は、電子が相互作用して Cooper 対を形成することで特徴づけられるが、マルチフラクタルな電子波動関数は、特定の空間領域に局在し、エネルギーが低い状態を形成する可能性がある。この局所化された領域において電子間相互作用が強化され、Cooper 対形成が促進される可能性がある。その結果、超伝導転移温度が上昇する可能性がある。

**コンダクタンス面** : マルチフラクタル性を持つ電子波動関数は、物質内部の電子の伝導様式に影響を与え、この波動関数の非均一な分布は、コンダクタンスのバリエーションを引き起こし、それが超伝導相転移の性質に影響を与える可能性がある。弱

い乱れ導入した際の物理量の変動は、マルチフラクタル特性を持つ系では劇的な効果を示すことがありうる。

**局所電子状態密度 (LDOS) :** マルチフラクタルな電子波動関数は Fermi エネルギー近傍での局所的な電子状態密度に異常を生じさせることがあり、超伝導性は電子状態密度に大きく依存しているため、この異常が超伝導特性に影響を及ぼす可能性がある。マルチフラクタルの場合、LDOS のフラクチュエーションが対数正規分布などの特定の統計的特性を示す。

**相互作用 :** マルチフラクタル波動関数の特徴である強い局所性は、電子間の局所的な相互作用、例えば双体相互作用 (two-body interaction[87]) や電子-フォノン相互作用の強化につながることもあり、これは超伝導ギャップを引き起こす相関を増強する可能性がある。

Zhao らの研究 [88] では、マルチフラクタル性を持つ電子波動関数が、超伝導性の増強に貢献する具体的なメカニズムとして提案されている。具体的には、マルチフラクタル電子波動関数によって、局所的な双体相互作用が強化され、それが超伝導性の増強となって現れると考えている。今後、他のメカニズム (例えばキャリアドーピングや CDW の抑圧など) の寄与が慎重に分析される必要があるものの、図 4.21 では、乱れによるマルチフラクタル性の影響が、超伝導性の増強の主な理由であるデータを示している。

今後、2次元 S-I 転移における実験は、対象試料がこのマルチフラクタル性を持つかどうかを考慮に入れることが必要になってくると思われる。

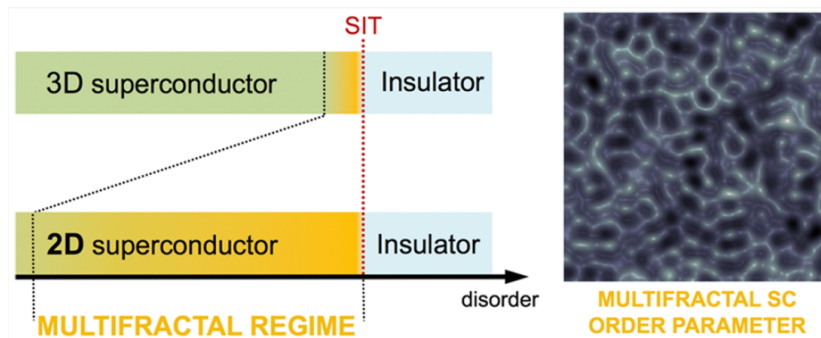


図 4.20: 超伝導転移における 3D と 2D のマルチフラクタル性の違い [89]。Carmen らは、マルチフラクタル性が相互作用のない乱れのある金属において金属–絶縁体転移の近傍で現れ、その特徴が超伝導へと拡張されることが期待されると述べている。3D では、特定の強い乱れの大きさ付近のみでマルチフラクタル性が現れる一方で、2D システムでは弱い乱れの状態でも観察可能と考えている。彼らは実際に、2次元遷移金属ダイカルコゲナイドにおいて超伝導状態のマルチフラクタルな特徴の証拠を低温走査トンネル顕微鏡/スペクトロスコピーを用いて提供した。超伝導ギャップは、その幅、深さ、コヒーレントピークの振幅で特徴づけられ、波動関数の準粒子干渉パターンの周期性と一致する特徴的な空間変調を示した。弱い乱れの環境下での超伝導ギャップ幅の強い空間的な非均一性は、ローカルなオーダーパラメーターと比例し、対数正規分布に従い、また二点相関関数のべき乗則の減少と一致していることが、彼らの理論モデルにより支持されている。加えて、実験による特異点スペクトラム  $f(\alpha)$  は、2次元の弱不純物系から予想される異常なスケール挙動を示す。

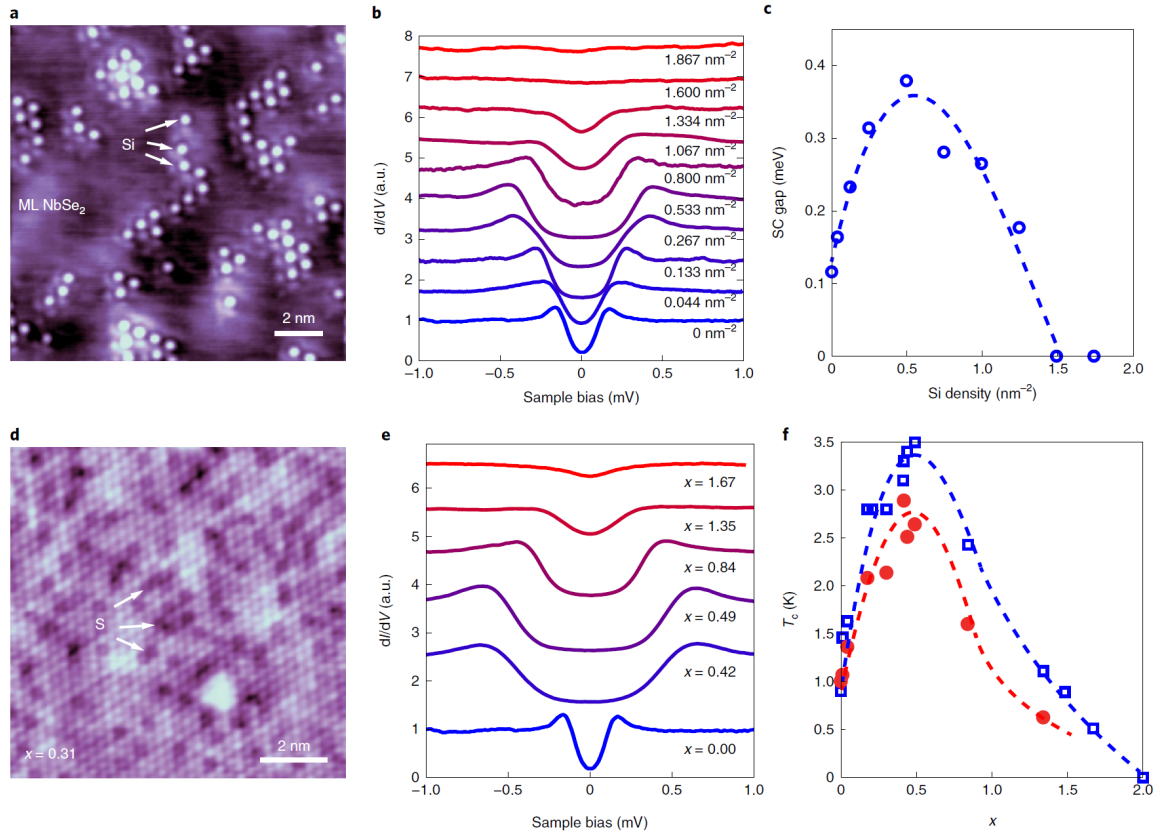


図 4.21: Zhao らの超伝導転移温度が乱れによって増大した実験データ [88]。a シリコン吸着原子がランダムに分布した NbSe<sub>2</sub> 単層の画像 (14 nm × 14 nm, 1.0V, 100pA)。明るい突起はシリコンの吸着原子。(b) STM(走査トンネル顕微鏡) を用いてさまざまな Si 吸着原子濃度のフェルミ準位付近の  $dI/dV$  スペクトル測定 (設定値: 1 mV, 100 pA, ベース温度)。(c) Si 吸着原子密度の関数としての超伝導 (SC) ギャップ。(d) NbSe<sub>2-x</sub>S<sub>x</sub> ( $x = 0.31$ ) 単層の原子分解画像 (10 nm × 10 nm, 100 mV, 100 pA)。画像では S 原子がより暗く写る。(e) NbSe<sub>2-x</sub>S<sub>x</sub> 単層におけるさまざまな  $x$  (硫黄濃度) でのフェルミ準位付近の  $dI/dV$  スペクトル (基底温度)。(f)  $x$  の関数としての超伝導転移温度。白抜き青い四角はギャップが閉じる温度であり、赤い点はコヒーレンスピークが消失する温度。硫黄をドーピングすることで、超伝導転移温度が上昇することがわかる。

## 第 5 章

# 2 次元弱局在領域の boson の輸送

第 4 章での S-I 転移における Fisher の理論は、大局的な boson としての電子の輸送状態についての理解が得られるが、局在領域においては、Mott が述べている強局在の理論である VRH を想定した議論に終始している。しかしながら、fermion での 2 次元 Anderson 局在のスケーリング理論や、その他の局在効果により、局在領域に弱局在領域が存在 (第 3.3.1 章にて説明) するため、boson においても同様な弱局在領域に対する考察が必要不可欠である。Doniach らは、2 次元 S-I 転移の超伝導状態に達する前の boson による弱局在領域は、強局在の理論では説明できず、温度依存性が、fermion で示される  $\sigma \sim \ln T$  よりも  $\rho \sim \ln(1/T)$  で特徴づけられることを示した。この振る舞いは、boson においても強局在と異なる弱局在領域が存在することを示し、非局在もしくは凝縮していない vortex の拡散と関連していると理論的に主張した [90]。なお、Cooper 対と vortex は、ともに boson であり、この章では Cooper 対による boson を電荷 boson と明記する。本研究の分析に重要な考えであるため、この章で整理する。

### 5.1 boson 伝導の特徴

超伝導体は、温度 0K に向けて冷やすと、膜厚、乱れ、磁場などを変化させることによって、量子相転移のひとつである S-I 転移をもたらすことが確認されている。この現象の絶縁体側の状態を解釈するための理論に 2 つの考え方がある。1 つ目は、電荷 boson の局在に起因するとする考え方、2 つ目は、絶縁体移行中に Cooper 対は fermion に分裂し、その fermion が局在しているという考え方である。Cooper 対の局在の存在は、Fisher の理論 [1] に支持されているが、fermion の局在は、福山の理論 [91] において解釈することができる。Fisher の理論は多くの場合で有効 [92, 93] であるように思われるが、福山の理論

が特定の系で正しいという確固とした証拠 [94, 95] もあり、それぞれのメカニズムには、おそらく適切な物性クラスが存在する。

ここで、第 3.3.1 章に示したように、非相互作用の電子の系の伝導率の温度依存性  $\sigma \sim \ln T$  は単一パラメータのスケージングから得られる [3]。しかし、電荷 boson ではこれだけでは不十分である。電荷 boson の伝導は、波動関数の位相が重要なパラメータとなるためである。Anderson[96] によれば、電荷 boson が存在する状態は、強い位相関係が存在するため、単一パラメータスケージングとそれに伴うコンダクタンスの対数的挙動を無効にしてしまうと述べている。正確な表現をすれば、Bose glass 相では局所的に位相の揃った超流動領域があり、これが電荷 boson の散乱を変化させる。電荷 boson が不純物から散乱するとき、局在長  $\xi_{loc}$  のオーダーの距離にあるすべての電荷 boson と相関し、その結果、電荷 boson は塊として散乱する。つまり、この散乱は本質的に多粒子/集合的な性質を持ち、fermion のような非相互作用の粒子の典型的な一粒子散乱とは異なると考えられる。

そこで、電荷 boson 伝導を考慮するうえで、電荷 boson と双対をなす集団励起、すなわち vortex の観点を取り入れる。2.5 節で前述したように、双対性は、同じ観測量を得たとしても、全く異なるように見える理論を展開できる。この場合、電荷 boson 伝導を vortex 側の図式に置き換えると、大きな超伝導領域は vortex が局在する領域に変わる。これからの議論を展開する領域は、これらの Cooper 対が多く存在する領域の間に vortex が非局在化した狭い領域があり、この領域が vortex の伝導性に有意に寄与する場合である。これらの領域は、ある温度  $T_{\lambda V}$  以下では超流動であり、それ以上では位相コヒーレンスを失う。第 4.4 章で述べたように、電荷の抵抗率  $\rho_c$  と、vortex の伝導性  $\sigma_v$  は、下記のような関係式を持つ。

$$\rho_c = (h/4e^2)\sigma_v \quad (5.1)$$

この電荷と vortex 間の双対関係を活用し、vortex の移動度 (伝導率) から抵抗  $\rho_c$  を求めていく。

## 5.2 boson 局在の描像

vortex の伝導率を計算するために、ランダムポテンシャル内で相互作用する電荷 boson のモデルを考える。このモデルを明示的に示す前に、このモデルによって生じる物理的な描像 (図 5.1) を説明する。超伝導体の電荷 boson (例えば、粒状超伝導体の Cooper 対) が、乱れの度合い  $\Delta$  の存在下で短距離反発ポテンシャル  $V$  (Short-range repulsive potential) と相互作用していると考えられる。  $J$  は boson のゼロ点エネルギーとする。比  $(J/V)$  が大き



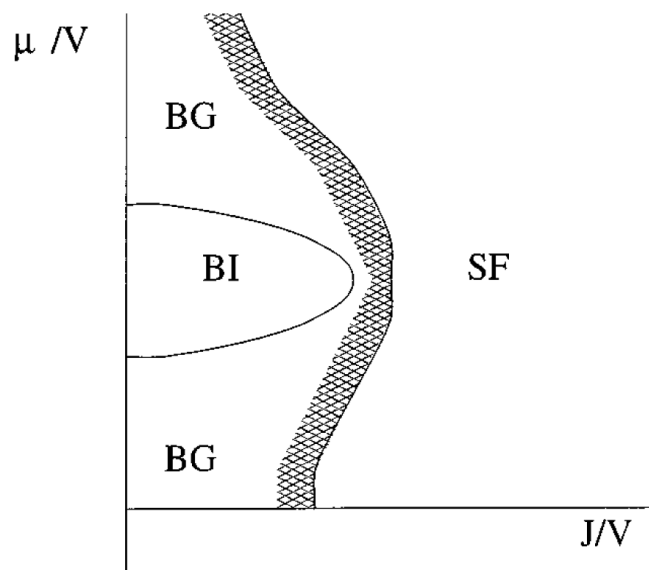


図 5.1: boson の局在における模式的な相図。ハッチングした部分が本章で議論する対象領域 [90]。BG: Bose Glass, BI: Bose Insulator, SF: Superfluid.

いとき、電荷 boson は凝縮して超流動体 (SF) 状態になる。比 ( $J/V$ ) が小さくなると (あるいは ( $\Delta/V$ ) が大きくなると)、電荷 boson は局在化しやすくなり、超流動性は低下する。運動エネルギー ( $J/V$ )<sub>c</sub> の臨界値で、全体に広がる超流動性は完全に破壊され、電荷 boson が無秩序に局在する Bose glass 相 (BG) に遷移する。ここで述べている Bose glass 相とは、boson が乱れによって局在している状態のことを示している。絶縁体側では、相境界に非常に近く、荷電 boson は弱く局在し、局在長  $\xi_{loc}$  のオーダーで、boson が局所的な凝縮を形成する有限な領域が存在する。( $J/V$ ) を小さくして相境界から遠ざかると、徐々に強局在領域に入る。ここでは、最近接間の重なりが小さくなり、Mott が述べている VRH が起こると予想される [19]。この boson 局在の強局在の領域が、前述した Fisher の理論 [1] の領域であると考えられる。これらが一連の弱局在から強局在の荷電 boson 局在のイメージの説明である。これから議論対象とするのは Bose glass-超流動相境界に非常に近い Bose glass 相における Cooper 対の伝導性の問題に取り組む。なお、サイトあたりの平均 boson 数が整数であるとき、さらに Bose 絶縁体 (BI) 相が存在することに注意する。この相では、サイトあたりちょうど  $n$  個のボゾンが存在し ( $n$  は整数)、ギャップが存在する。

超流動領域では、vortex はゼロ磁場中で閉じたループを形成する。超流動領域から Bose glass への転移では、 $T = 0$  での量子ゼロ点運動と有限温度  $T$  での熱運動によっ

てループが吹き飛ばされ、vortex と anti-vortex のペアは壊れる [97]。これらの vortex と anti-vortex は boson であるため、 $T = 0$  で BEC を形成する [98]。しかしながら、 $T > T_{\lambda V}$  (超流動 vortex 凝縮の  $\lambda$  転移) において Bose 凝縮は壊れる (一般に  $\lambda$  転移とは、物質の比熱-温度曲線が、ある温度でギリシア文字の  $\lambda$  形の異常を示すこと。液体 He の場合飽和蒸気圧のもとで 2.19K 以下を境として密度・膨張率・誘電率その他の性質が変化し、超流動を示す)。なぜなら、vortex の自由度におけるトポロジカル励起を表している、電荷の乱れ (この場合 Cooper 対の乱れ) が vortex 間の可能な位相コヒーレンスを破壊するためである。さらに、vortex 凝縮体の存在は、式 5.1 から有限温度で  $\rho_c = \infty$  を単純に意味することになる。この「量子絶縁体」と呼んでよい状態の特徴は、vortex とはいえ、電荷が動いているわけなので、古典的な絶縁体の抵抗の挙動と比較し直感に反する。しかしながら、本質的に Cooper 対が強く相関して動けない状態の電荷密度波のような「Cooper 格子」相では、よりイメージすることができる。超絶縁体の挙動は、ピン止めがない場合、電荷密度波スライドの応答に対応する。この動作は、有限サイズと非線形効果によって実際、実験的には抑制される可能性がある。

### 5.3 Bose glass の boson 伝導性

Bose glass-超流動相境界に非常に近い Bose glass における Cooper 対の伝導性について議論する。上記の相図 5.1 は格子上でモデル化するのが最も簡単であるが、連続体中の電荷 boson を考えることにする。その目的は、双対変換の下で、vortex は (電荷から見た) 潜在的な乱れをランダムな磁場 (RMF) として見ることを示すことである。そこで、次のようなハミルトニアンモデルを考える:  $\hbar = 1$  として、

$$H = \int d^2x \left( \frac{1}{2m} \left| \frac{1}{i} \vec{\nabla} \psi \right|^2 + \frac{1}{2} \int d^2y \delta \rho(x) V(x-y) \delta \rho(y) - \mu(\vec{x}) \rho(\vec{x}, \tau) \right) \quad (5.2)$$

ここで、 $\delta \rho = \rho - \bar{\rho}$  であり、 $\bar{\rho}$  は、バックグラウンドの平均の電荷密度である。 $V(x)$  は、 $V(x) = V \delta(x)$  として、短距離ポテンシャルを示す。boson と vortex の双対関係 ( $\psi = \sqrt{\rho} e^{i\theta} \phi_v$ ) とラグランジアンの計算を通じて、vortex のハミルトニアンは、下記のように求められる。

$$H_v = \sum_{i\alpha} \frac{1}{2m_v} (p_{i\alpha} - 2\pi q_i M_{i\alpha})^2 + \frac{1}{2} 4\pi^2 \frac{\bar{\rho}}{m} \times \sum_{i \neq j} q_i q_j \ln(|x_i - x_j| / \xi_0) + const \quad (5.3)$$

ここで  $q_i = \pm 1 (\alpha = 1, 2)$  は vortex と anti-vortex の電荷を表し、 $x_i$  と  $p_i$  は、vortex の

位置とモーメントを示し、すべての vortex と anti-vortex についての合計を計算している。 $m_v$  は、vortex の質量である。これらの計算過程は、composite fermion を活用した参考文献 [99] に詳細に記述されている。

このハミルトニアンは、双対変換のもとでランダムな有効磁場中を vortex が移動することを見出したことになる。そして、この動きは、第 2 項にあるように対数が含まれている。先に述べたように、Bose glass 相では、vortex と anti-vortex のペアが壊れる。それらは非局在化されているため、互いに遮蔽し合い、その結果、短距離相互作用を介して影響し合う。このように、有限温度でランダムな磁場が存在する中で拡散する vortex 液体の伝導性を評価することにつながる。Altshuler[100]、Khveshchenko[101] の理論展開を

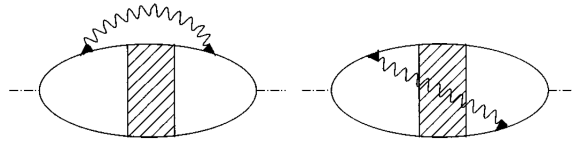


図 5.2: Altshuler-Aronov diagrams.

もとに、図 5.2 の Altshuler-Aronov 図に表される摂動論を使って下記の結果を求めた。

$$\delta\sigma_v = -A_0 \ln(T\tau_{tr}) \quad (5.4)$$

ここで  $A_0 = (2/\pi)(1+F/2)$ ,  $F$  は、 $F = (1/2)/\sqrt{1 + (\alpha_0/2\pi^2)}$  である。 $\tau_{tr}$  は、ランダムな磁場 ( $\text{RMF} = m_v \xi_0^2 / \pi^2 (\Delta/V)^2$ ,  $\xi_0 = \text{pair size}$ ) 中の移動時間である。Bose 粒子のようなマイクロなスケールにおいて、 $\tau_{tr}$  は RMF 中の弾性散乱時間  $\tau$  と同じ、つまり  $\tau = \tau_{tr}$  と捉えてよい。式 5.4 は、 $R_{v0}|_{\text{RMF}} = (h/4e^2)(n\tau_{tr}/m_v) \sim (h/4e^2)[n_v \xi_0^2 / (\Delta/V)^2]$  の背景を拡張したものである。導電率の定数部分は、Bardeen-Stephen のプロセスから、 $R_{\text{BS}} = 2\pi R_n (n_v \xi_0^2)$  から得られることになる。(Bardeen-Stephen モデルは円筒状の常伝導コアを仮定し、従来超伝導体の磁束フロー抵抗率の磁場依存性を求めたもの)

ではこの式 5.4 のマイナスの原因について、下記のアプローチによる議論を加える。図 5.3 に示したように、JJA モデルをベースに①に示す fermion Array での電気伝導を考え、この系を超伝導状態にしていく。超伝導転移温度以上の JJA モデルの電気伝導においては、Anderson 局在・電子間相互作用によって、伝導率温度依存性に対数的な補正項

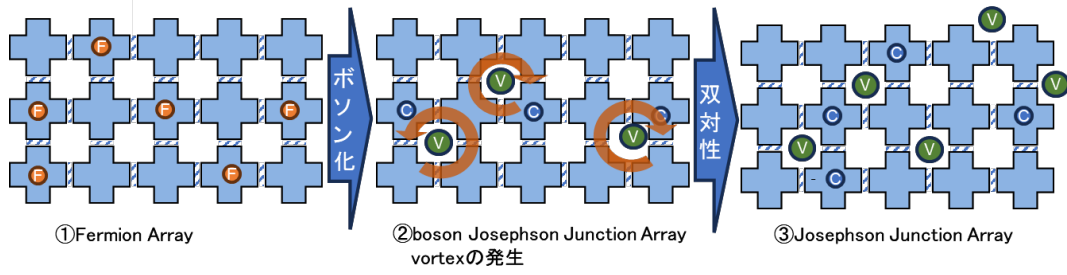


図 5.3: JJA モデルを利用した場合の fermion と boson としての vortex の動きのイメージ

が加わる (第 3 章参照)。その時の分配関数は

$$Z_F = \frac{1}{N!} \sum_P e^{i\pi P} \int_{\{r_i(\beta)=r_{Pi}(0)\}} \prod_i D r_i(\tau) \times \exp \left( - \int_0^\beta d\tau \left[ \sum_i \frac{m}{2} \dot{r}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(r_i - r_j) \right] \right), \quad (5.5)$$

と表現できる。赤字に強調している部分  $e^{i\pi P}$  によって、交代和になる。図 5.3②では、超伝導状態になり Cooper 対ができる。その Cooper 対による vortex も発生する。いま考えるのは、Bose glass 状態、つまり、その Cooper 対そのものを boson とする電荷 boson ではなく、vortex を boson として考えることとすれば、Bose glass 状態を表現できる。よって、vortex を boson としたときの分配関数は

$$Z_B = \frac{1}{N!} \sum_P \int_{\{r_i(\beta)=r_{Pi}(0)\}} \prod_i D r_i(\tau) \times \exp \left( - \int_0^\beta d\tau \left[ \sum_i \frac{m}{2} \dot{r}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(r_i - r_j) \right] \right), \quad (5.6)$$

fermion と異なる交代和のない関数となる。これら分配関数の  $e^{i\pi P}$  の項の違いにより、fermion と (vortex) boson の  $\delta\sigma_v$  の符号に変化を与えこととなる。

この結果は、物理的に温度が下がるほど、(vortex) boson が Bose 凝縮する傾向にあるため理にかなっている。これらの寄与をすべてまとめ、式 5.4 を積分し、式 5.1 に代入すると下記が求まる。

$$\rho_c = R_b + R_0 \ln(T_{0B}/T) \quad (5.7)$$

ここで、 $R_b = \{2\pi R_n + [R_Q/(\Delta/V)^2]\}(n_0 \xi_0^2)$ 、 $R_0 = A_0 R_Q$  である。Bose glass 相で

は、 $(\Delta/V)^2$  が 1 前後の数になる。ここで  $T_{0B} = 1/\tau_{tr}$  になる。式 5.7 にみられるように、弱局在領域の boson は、 $\rho \sim \ln(1/T)$  で特徴づけられることがわかる。温度が一定、ランダムな磁場中で、拡散する vortex 液体の伝導性を評価することで導かれた結論である。これらの結果を本研究の実験結果と比較し検討する。

言い換えると、電荷 boson の弱局在領域では、vortex は液相であることを論証したことになる。この量子液体が (擬) 磁性乱れの存在下で熱拡散すると、(電荷) 抵抗率の温度依存性が対数的に変化する。このような温度依存性は、boson としての vortex 自体が BEC を形成する温度よりも高い温度であれば、電荷 boson の温度依存性にて観察できるはずである。

## 第 6 章

# 実験試料 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ thin films

Goldman ら [67] は、第 4.6 で述べたように 2 次元アモルファス Bi 薄膜厚を変えることにより超伝導体と絶縁体が面抵抗  $R_{\square}$  が  $h/4e^2$  ( $\sim 6.45\text{K}\Omega$ ) というの値を境目として分けられる可能性を示した。丹田らの研究では、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  薄膜においても上記の性質が実験的に示唆され、個々の物質によらないユニバーサルな性質であることが証明された。その根拠の中には、整数量子 Hall 効果の Hall 伝導度の量子化を連想させるそのユニバーサルな面抵抗の値、磁場変調による S-I 転移を通じ、絶縁体側が Bose glass [1, 19] であることが示され、乱れのある 2 次元 boson 系における物性の新しい展開を切り開くことになった。その経緯について説明する [102, 103, 104]。

### 6.1 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の選定理由

膜厚を変えることなく乱れを制御できる系として、銅酸化物超伝導体を採用し実験を行った。銅酸化物系は 2 次元ドーピング型超伝導体という新しい側面を持っており、この点に着目して MBE (Molecular Beam Epitaxy) 法で作製した  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  単結晶薄膜を用い、Bose glass 相の存在、臨界面抵抗、磁場中の S-I 転移を調べた。特に  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  は、 $\text{CuO}_2$  面を挟む上下の層の酸素の位置が動きやすく [105]、ランダムポテンシャル (乱れ) が導入されやすい構造をとっていること、転移温度が比較的低いことにより、2 次元 S-I 転移を調べる上で極めて都合のよい物質である。 $\text{CuO}_2$  面 1 枚で実験が行えれば理想的であるが、 $\text{CuO}_2$  面 1 枚をつくり、そこで乱れを系統的に一様に導入するのは技術的に難しく再現性も乏しいと考えられるので、実験では磁気抵抗や Hall 係数などの特性を評価しやすい  $1000 \text{ \AA}$  の膜厚をもつ単結晶薄膜を用いた。

## 6.2 試料の作製と乱れによる S-I 転移

$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  の単結晶薄膜を MBE 法により作製した。MBE 法は良質の単結晶薄膜、超格子薄膜が得られることの他に、基本的にドーパントを精密にコントロールできるという利点を有する。したがって本研究のような低次元混晶型の物性を系統的に調べるのに最良の方法だと考えられる。エイコーエンジニアリング社製の MBE 装置を使い、基板は  $\text{SrTiO}_3(100)$  単結晶を用い、薄膜の大きさは  $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 1000\text{\AA}$  である。典型的な成膜中の酸素分圧は  $10^{-4}\text{Torr}$  で、クヌードセンサー 3 基で成膜しており、成膜中も各ビーム強度をクオーツオシレーター (膜厚モニター) により監視しながら作製した。その際のビームのふらつきは 5% 以下に抑えた。X 線回折および RHEED のデータよりエピタキシャル成長していることがわかった。室温での  $c$  軸の方向の格子定数は、 $c = 12.07\text{\AA}$  ( $x = 0.16$ )、 $c = 12.06\text{\AA}$  ( $x = 0.18$ ) で従来より報告されている焼結体でのデータと同じであった。[106]。また、格子定数は酸素分圧にはほとんどよらないことがわかっている。膜厚は、SEM 断面写真像とキャリブレーションを行った成膜時の最終膜厚の値を用いた。まず最初に過剰の酸素を結晶に取り込むために、単結晶薄膜試料を  $950^\circ\text{C}$  で大気中で約 2 時間加熱して室温まで急冷する。酸化充分の薄膜を Ar 雰囲気中 (Ar ガス:  $0.4\text{Torr}$ 、 $\text{O}_2$  ガス:  $10^{-6}\text{Torr}$  以下) で、 $450^\circ\text{C}$  から  $700^\circ\text{C}$  の温度範囲で  $50^\circ\text{C}$  おきに 20 分ずつ徐々に還元処理を行っていく。試行錯誤の結果、このような還元処理により初めて絶縁体の試料から超伝導体になる試料へ変化することがわかった。

抵抗率の測定は直流 4 端子法で、電流密度は  $10\text{A}/\text{cm}^2$  で測定を行った。電流端子は強い異方性に起因した不均質電流が流れやすいので薄膜の端を覆うように金蒸着を行った。このようにして測定した面抵抗の温度依存性を図 6.1 に示す。

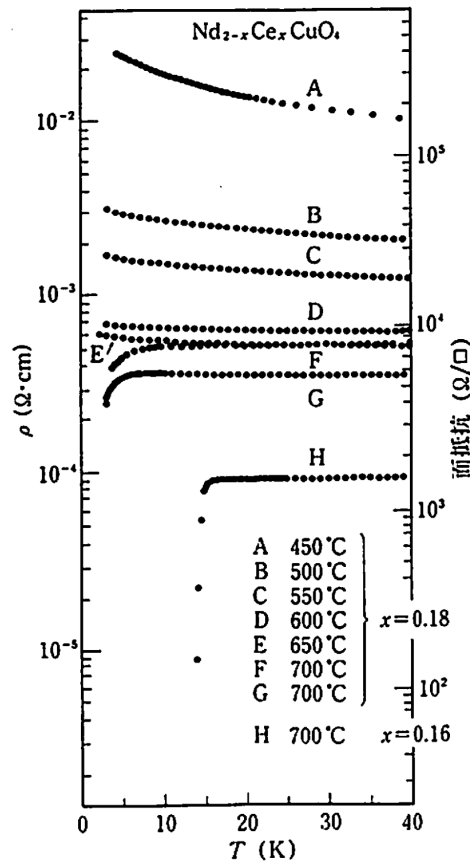


図 6.1:  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  の還元条件を系統的に変化させた場合の抵抗率の温度依存性。各温度で真空中で 20 分加熱した。右側のスケールは面抵抗を示し、絶縁体側と超伝導側を分ける面抵抗はおおよそ  $8 \sim 9\text{K}\Omega$  の間にあることがわかる。

面抵抗の見積は、この系の強い 2 次元性 ( $\rho_c/\rho_{ab} = 1000$ ,  $\rho_c$ : 面方向の抵抗率、 $\rho_{ab}$ : 面内の抵抗率) に基づき、 $R_{\square} = \rho/d$ ;  $d = 6.03 \text{ \AA}$  ( $x = 0.18$ ) とした。これは  $\text{CuO}_2$  面 1 枚あたりに換算した平均面抵抗となっている。抵抗の温度依存性がフラットになるところを外挿すると、おおよそ  $8 \sim 9\text{K}\Omega$  で S-I 転移が起きていると考えられる。平均値ではあるが、乱れの度合いを表わす面抵抗がユニバーサルな値 ( $6.45\text{K}\Omega$ ) より若干高いものの近いことがわかった。この種の実験的な証明は非常に微妙であり、量子 Hall 効果のようにプラトーが観測される場合 (プラトー間は相対値でよい) と違って、絶対値を議論しなければならないこと、絶縁体側においてもさらに低温にすると超伝導になる可能性が常にあることから、抵抗値そのものを議論するより、次節で述べるようにまずこの転移がどのような型の相転移であるかを明らかにしていくことが重要と考えられる。



### 6.3 Nd 系の Hall 係数と物性

S-I 転移近傍で電流を運象キャリアの性質を調べるために Hall 係数を測定した。電荷を運募キャリアが電子か、正孔かということは電子構造を解明する上で最も重要な要素の一つである。Hall 係数の測定はそのようなキャリアの性格を明らかにする直接的な手段である。Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> 電子系の酸化物超伝導体として注目を浴びており、つまり高温超伝導の機構解明に対して、電子系と正孔系のどちらにも対応する対称な理論を構築しなければならないという制約を与えてきた。ところが肝心のキャリアの正負を決める Hall 係数にばらつきがあるまま、発見当初より電子系として時間が経過している [106]。半導体のように化学的なドーピングという単純な意味では確かに N 型ではあるが (Nd<sup>3+</sup> イオンに対して Ce<sup>4+</sup> イオンを置換)、Fermi 液体を主張するバンド理論からは Hall 係数が正であることが予想されている [107]。

本研究において S-I 転移におけるキャリアの状態、正負を明らかにするために Hall 係数の測定を行った [108]。特に符号を間違えないように試料を 360° 回転させ Hall 係数の角度依存性がサイン関数になることを確認しながら測定した。前述したの面抵抗を測定した試料において 130K 以下の Hall 係数の温度依存性を測定した。図 6.2 に示すように明らかに Hall 係数の符号の逆転が観測された。

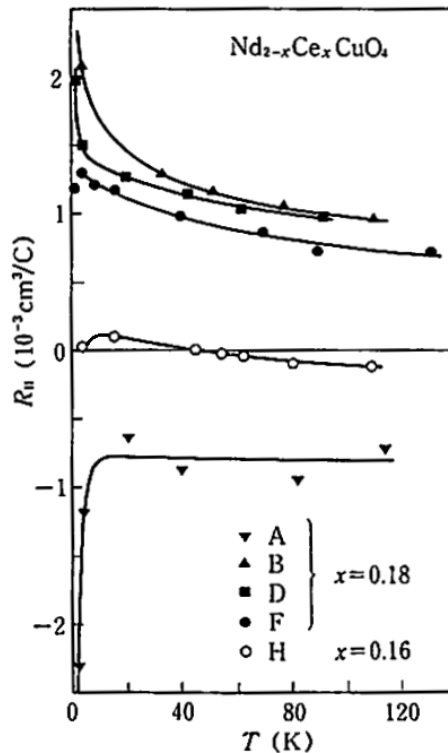


図 6.2:  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  の Hall 係数の温度依存性。A から H は図 6.1 の試料にそれぞれ対応している。

そして、弱還元抵抗率の大きい試料 (A) だけ負を示し、それ以外の S-I 転移近傍の試料 (B, D, F) では低温ではっきり正になることがわかった。つまり転移近傍の超伝導になる試料とそうでない試料においては Hall 係数に変化はない。なぜ低温で Hall 係数が大きくなるのか今も超伝導機構 (他の銅酸化物超伝導体も含む) と共に大きな謎ではある。いずれにしても、弱還元試料を除いて低温での Hall 係数の振舞いがほぼ同じなので S-I 転移の所ではキャリアの性質に急激な変化が起きていないと結論づけてよい。むしろ Hall 係数の絶対値を大きく変化させているのは Ce 濃度だと考えられる。比較のために Ce 濃度が小さく超伝導を示す試料 H ( $x = 0.16$ ) の Hall 係数も同時に載せてある。なお、この 1990 年代初頭の他のデータとして Hagan らが  $x = 0.15$  のときの  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  の Hall 係数の実験データがある [109]。

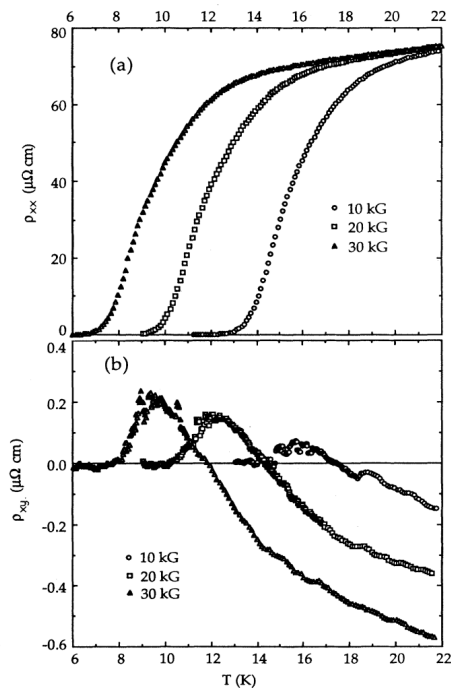


図 6.3: Hagan ら [109] が測定した  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  結晶の Hall 抵抗の温度依存性 (上グラフは  $\rho_{xx}$  を縦軸とし下グラフは Hall 抵抗  $\rho_{xy}$  を縦軸としている)。磁場強度を 3 つにわけて実験している。

$x = 0.15$  付近では、どちらの実験結果も低温になるにつれて、負から正に変化し、さらにゼロに向かうという興味ある挙動を示している。これらは vortex の動きと関連していると考えられている。

## 6.4 二つの局在領域 (弱局在と強局在)

高温超伝導体の局在状態の起源が電子相関の強い結果として生じる Mott-Hubbard 局在にあるのか乱れによる量子的干渉効果が主役となる Anderson 局在にあるのか議論が続いている。 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  の局在状態を調べるために面抵抗の温度および磁場依存性の測定を行った。

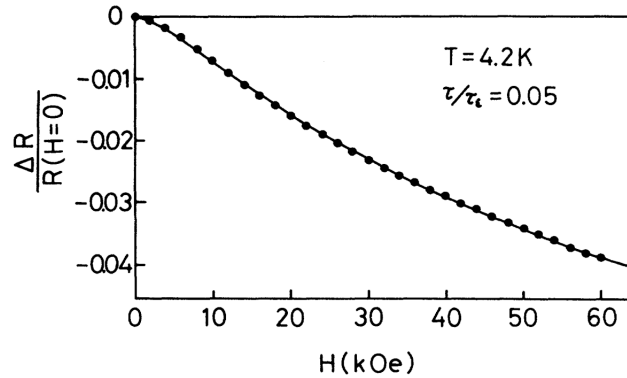


図 6.4: 試料 C の場合の負の磁気抵抗 (c 軸 || 磁場の向き ⊥ 電流)

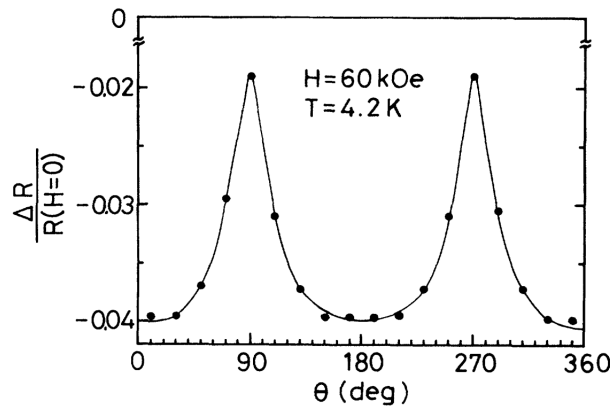


図 6.5: 試料 C の磁気抵抗の角度依存性 ( $H = 60\text{kOe}$ )。横軸は c 軸と磁場  $H$  とのなす角度を示す。以上からこの試料 C が 2 次元弱局在領域 (Anderson 局在) にあることがわかる。

図 6.1 の試料 A、B、C は対数的な温度依存性を示すことがわかった。また負の磁気抵抗 (図 6.4)、磁気抵抗の角度依存性 (図 6.5) から、明らかに Anderson 局在 (2 次元弱局在領域) していることがわかった [104]。図 6.4 に示すように、磁気抵抗  $\Delta R(H)/R^2(0)(= \Delta\sigma(H))$  は前述した式 3.24 で与えられる磁場依存性を示す。図 6.4 における実線は式 3.24 から計算されたフィッティング曲線である。そのときのパラメーターは、 $\tau/\tau_e = 0.05, \Omega\tau_e = 1.5, \Omega\tau = 0.75$  である。試料 B についても同様な結果が得られており、B、C ラインの試料は 2 次元弱局在であることがわかった。試料 A に関しては抵抗率が大きく Hall 係数も負を示す (図 6.2) ことから別の要因で対数的な温度依存性を示す可能性がある。

ところが S-I 転移直前の試料 D、E に関しては、試料 C に比べて、図 6.6 に示すよ

うにいずれも抵抗の温度依存性が Anderson 局在型の温度対数依存性を示さず、Mott 不純物半導体で見られるような可変領域ホッピング型の温度依存性 ( $\exp(T_0/T)^{1/3}$ ) を示すことがわかった [110, 111]。

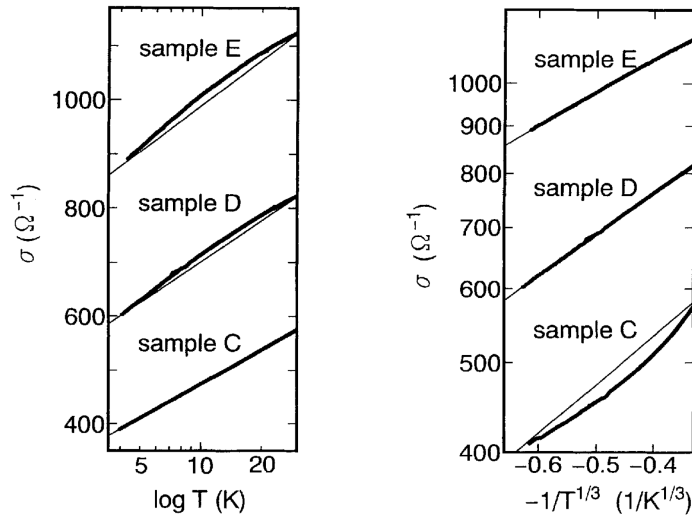


図 6.6: 抵抗率の温度依存性 (試料 C, D, E)。コンダクタンスと左図は対数温度、右図は  $-1/T^{1/3}$  でプロット。明らかに、試料 D, E は対数温度依存性よりも強い関数系を示すことがわかる。

ここで抵抗値が低くなるにもかかわらず、その温度依存性は弱局在の対数依存性よりも強い局在で現れる温度依存性を示すという奇妙な結果は注目に値する。また、この弱局在の起源を探るため、試料 D, E に対して磁気抵抗 ( $c$  軸  $\parallel H$ ) を測定した。その結果、小さいながらも弱磁場で磁気抵抗が正となった。さらに、膜に平行な磁場 ( $c$  軸  $\perp H$ ) をかけたときの磁気抵抗を調べると、正ではなく負であった。このことから、試料 D, E の正の磁気抵抗の原因がスピン軌道相互作用に基づく現象ではないことがわかる。以上より、試料 D, E は fermion の弱局在とは異なるタイプの局在に移行していると考えられる。いずれにしても Nd 系に関しては同じ局在でも 2 種類の局在が存在することは確かであるといえる。一つは典型的な fermion の弱局在、もう一つは超伝導直前の小さな正の磁気抵抗を伴う電荷 boson が関係している局在だと考えられる。

## 6.5 磁場変調型の S-I 転移と動的スケーリング

前節で boson が関係したと思われる局在について述べた。Fisher ら [1] はランダムポテンシャル中を互いに斥力相互作用している boson 系を考え、乱れの程度が強い場合、Fermi glass と類似な性質を持つ絶縁相すなわち Bose glass 相が存在することを提唱している。そして Bose glass 相からの超流動転移に関して、スケーリング理論を用いて動的スケーリング則を導き、いくつかの臨界指数を予想している。特に 2 次元 boson 系では S-I 転移直下で新しい金属状態が存在し、そのときの臨界面抵抗が  $c_d h/4e^2$  ( $c_d$ : 無次元の定数で系が boson と vortex との自己双対性をもつなら  $c_d = 1$  となる) というユニバーサルな値となることを予想した。また、磁場中での電荷 boson 系の S-I 転移に対して、スケーリング理論も展開している [112, 113]。

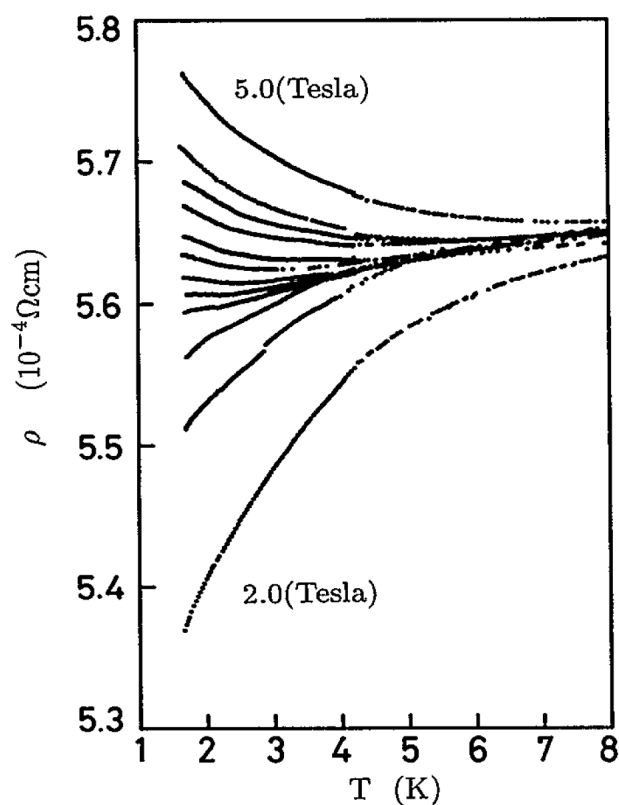


図 6.7:  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  の試料 F の磁場と温度をパラメーターとしたときの抵抗値。磁場は、2.0T から 5.0T まで変化させた。下から順、2.0, 2.4, 2.6, 2.8, 2.9, 3.0, 3.1, 3.2, 3.4, 3.6, 4.0, 5.0T の磁場をかけている。(c 軸  $\parallel$  磁場の向き  $\perp$  電流)

実験では、S-I 転移近傍の超伝導側の試料 F に磁場を印加しながら超伝導を壊していき、最終的に絶縁体になっていく振舞い (S-I 転移) を抵抗率を通して調べた。そして彼らの主張するスケーリング理論が成立しているかどうかを解析した。図 6.7 に磁場を変化させていったときの抵抗率の温度依存性を示す。確かに磁場を強くしていくに従い抵抗率は増加し、S-I 転移が現れるようになる。磁場が  $B = 3(\text{T})$  近傍で抵抗率の温度依存性はなくなりフラットになる。

Fisher ら [19] のスケーリング理論によれば抵抗率は

$$\rho = \frac{h}{4e^2} \tilde{\rho} \left[ \frac{c_0(B - B_c)}{T^{1/z_B \nu_B}} \right] \quad (6.1)$$

という表式に従う。ここで、 $\tilde{\rho}$  はスケーリング関数で、 $c_0$  はブリファクター、 $B_c$  は S-I 転移の臨界磁場、 $\nu_B$  は S-I 転移における超伝導の相関長 (絶縁体側では boson の局在長) の臨界指数、 $z_B$  は量子ゆらぎを考慮した新しい動的臨界指数である (ただし、 $z_B$  は空間次元によらない)。式 6.1 より、抵抗率の温度抵抗率の温度微分係数 ( $d\rho/dT$ ) は、 $(B - B_c)$  に比例することがわかる。したがって臨界磁場  $B_c$  は ( $d\rho/dT$ ) を磁場の関数としてプロットすることによって求められる ( $(d\rho/dT)_{B=B_c} = 0$ )。この結果が、図 6.8 ( $T = 17\text{K}$ ) で、この試料に対しては  $B_c = 2.9\text{T}$  であった。

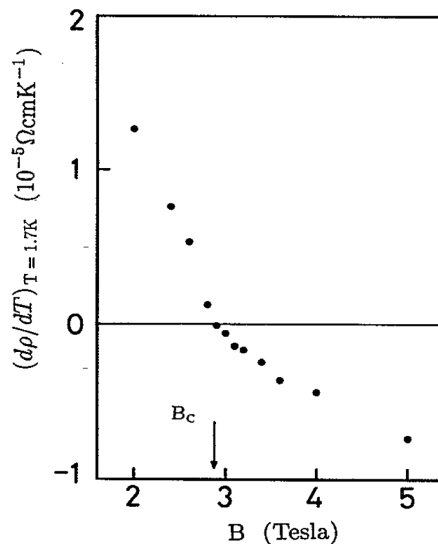


図 6.8: 抵抗率の温度微分係数  $(d\rho/dT)_{T=17K}$  の温度依存性。 $(d\rho/dT)_{T=17K}$  がゼロになる磁場を臨界磁場  $B_c$  とする。

次に式 6.1 を磁場で微分した式

$$\left(\frac{d\rho}{dB}\right)_{B=B_c} = \frac{h}{4e^2} c_0 T^{-1/z_B \nu_B} \tilde{\rho}'(0) \quad (6.2)$$

を用いてこの転移の臨界指数 ( $z_B \nu_B$ ) を求める。そのため、磁場スキャンのデータから、臨界磁場での抵抗率の磁場微分係数  $(d\rho/dB)_{B=B_c}$  を温度の関数として求めた。図 6.9 でさらに  $(d\rho/dB)$  を  $1/T$  として対数プロットした。この図から  $z_B \nu_B = 1.2 \pm 0.1$  となり、Fisher の言う  $z_B = 1$ 、 $\nu_B \geq 1$  というスケーリング則の条件とは矛盾しないことがわかった。この臨界指数を用い、磁場 2 ~ 5T の範囲で横軸を  $(B - B_c)/T^{1/z_B \nu_B}$  として抵抗率

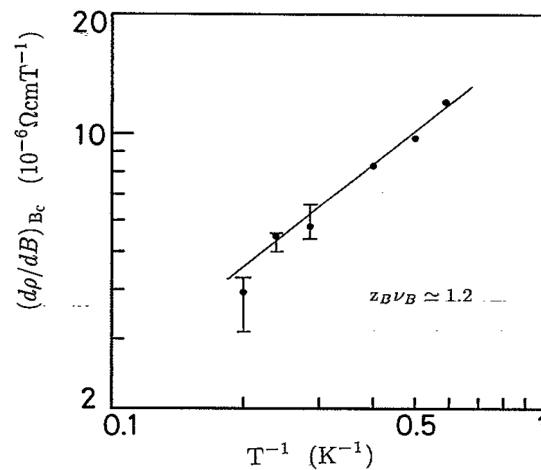


図 6.9: 臨界磁場での抵抗率の磁場微分係数と温度の逆数 ( $T^{-1}$ ) 特性を両対数プロットしたもの。  $z_B \nu_B$  はこの傾きの逆数に等しい。

をプロットすると図 6.10 のようになる。



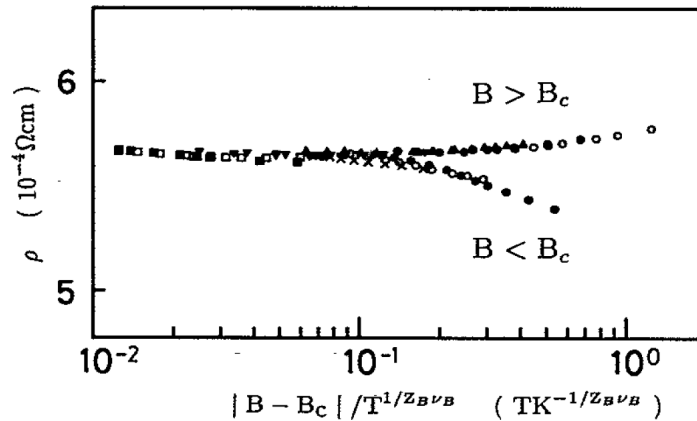


図 6.10:  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  の試料 F の抵抗率のスケールリング依存性。各マークは、一定磁場での異なる温度に対しての抵抗率を表す。 $B_c$  の上下でユニバーサルな曲線にスケールされている。

この図から (図 6.7) すべての抵抗率のデータが同一の曲線上 ( $B > B_c$ 、 $B < B_c$  の各々について) にのることがわかる。この結果は転移点近傍において、抵抗率が変数  $(B - B_c)/T^{1/z_B \nu_B}$  でスケールされ、同一のスケールリング関数に従うことを示しており、抵抗率のスケールリング形が成立していることを意味する。

局在側の抵抗率はすべての磁場で可変領域ホッピング型の関数形 ( $\sim \exp(T_0/T)^{1/2}$ ) をもつ温度依存性を示し Fisher の予想した  $\rho = \exp[Y]^{z_B \nu_B/2}$  ( $Y \equiv c_0(B - B_c)/T^{1/z_B \nu_B/2}$ ) という関数系に一致する。その各  $T_0$  を  $B - B_c$  の関数として対数プロットすると図 6.11 のようになり、この傾きが  $1.2 \pm 0.1$  になった。

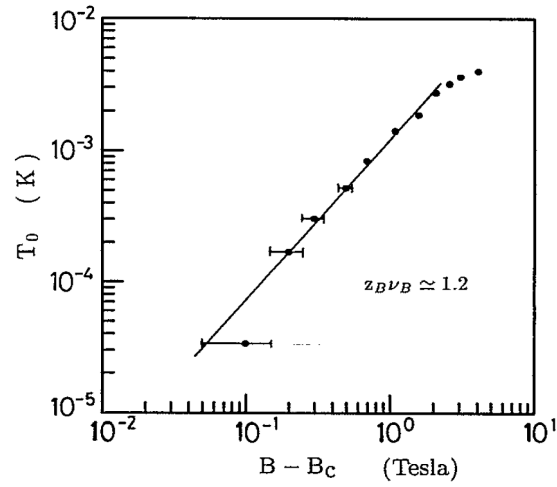


図 6.11:  $B > B_c$  領域の抵抗率の温度依存性 ( $\exp(T_0/T)^{1/2}$ ) から求めた  $T_0$  と  $B - B_c$  を両対数プロットしたもの。臨界領域は左側になる。

このことから  $T_0 \propto (B - B_c)^{1.2}$  が言え、 $z_B \nu_B = 1.2 \pm 0.1$  であることの正当性が示される。以上の解析から磁場変調による超伝導-絶縁体転移近傍の抵抗率の振る舞いが Fisher らの主張するスケールリングに一致することがわかった。このことは、磁場変調型の S-I 転移が Bose glass 相から超伝導相へ相転移であることを意味する。

## 第7章

# 実験試料 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ 単結晶

1993年当時、丹田、高橋らによって行われた研究 [114] では、 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  単結晶の電気抵抗、磁気抵抗等を測定分析し、強局在から弱局在まで単一パラメーターの実験的  $\beta$  関数によって記述できることを発見した。よって、この  $\beta$  関数の形状により、物質の局在状態は対称性が直行対称性 orthogonal で記述されることが判明し、2次元 Fermi glass と結論付けた。なお、本研究では、この研究当時ではわからなかった弱局在の詳細な描像を明らかにしている。

### 7.1 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ の実験の背景

銅酸化物高温超伝導体材料のペアリングメカニズムに関連して、超伝導になる前の通常な状態の性質を理解することに、多くの実験がされてきた。 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  などの n 型 (電子ドーピング) 銅酸化物は、High- $T_c$  物質の中で最も単純な構造を持っている。これは、この構造が単位セルあたり 1 つの  $\text{CuO}_2$  平面しか持たず、頂点酸素がないからである。特に図 7.1 に示すように  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  は、酸素をフッ素で置換して、格子歪みの少ない理想的な材料である ( $\text{F}^-$  のイオン半径は、 $1.33\text{\AA}$ 、 $\text{O}^{2-}$  は、 $1.32\text{\AA}$ )。

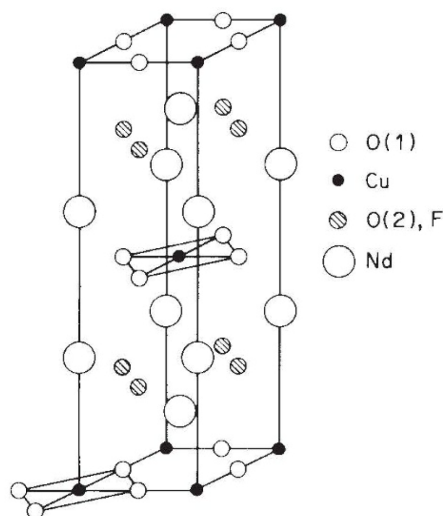


図 7.1:  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  の結晶構造 [115]

$\text{YB}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  および  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  の p 型銅酸化物で観察されるものとは対照的に、n 型銅酸化物の特性は異常な挙動を示さない。例えば、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  の抵抗率には  $T^2$  温度依存性があり [116, 117]、磁気抵抗は、典型的な 2 次元の弱局在領域における挙動を示す [92, 118]。その磁場侵入長と表面抵抗率の温度依存性は、単純な s 波 BCS 関数を仮定することで説明でき [119]、角度分解光電子分光法の実験では大きな Fermi 面の存在を示した [120, 121]。よって、この銅酸化物の通常の状態の基本的な対称性 (orthogonal, unitary, symplectic) を明らかにすることが重要だと考える。

## 7.2 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ の物性

この  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  は、A.C.W.P.James らによって、発見された [115]。陽イオンである  $\text{Nd}^{3+}$  を、 $\text{Ce}^{+4}$  に置き換えることで、最大 27K で超伝導が発現する。半導体の立場からは、どちらも“電子ドーピング”したといえるわけで、La 系や、Bi 系酸化物超伝導体が、“正孔ドーピング”するのと対称をなしている。

酸化物超伝導体の中で、超伝導臨界温度  $T_c$  が低いのに関わらず、この電子ドーピング型超伝導体が注目されているのは、いまだに混沌とした酸化物超伝導体のメカニズムの解明に、電子-ホール対称性の制約を与えることで、その絞り込みのための重要な試金石となることが期待されたからである。

その中で  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  の発見は、バラエティに乏しい電子系高温超伝導体におい

て、意義のあることだと思われる。Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4-x</sub>F<sub>x</sub> の研究報告は数が少なく、資料の条件も、焼結体のみにとどまっていた。しかし、定性的には、Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> との大きな違いはなく、これからは、Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> のデータを参考に話を進める。その前に、Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4-x</sub>F<sub>x</sub> と Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> との違いを整理する。

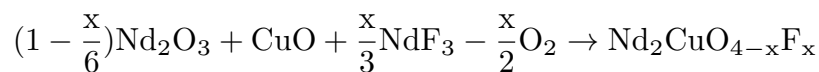
1. Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> が陽イオン置換であるのに対し、Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4-x</sub>F<sub>x</sub> は陰イオン置換である。
2. 超伝導が発現する試料において、Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4-x</sub>F<sub>x</sub> の方が Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> よりも母体物質 Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> からの格子歪が小さい (Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4-x</sub>F<sub>x</sub> が 0.2%、Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> は 0.7%) [122] [123]。
3. 超伝導臨界温度において、Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> が最大 24K であるのに対し、Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4-x</sub>F<sub>x</sub> は 27K である。
4. Ce は磁性体なので、Ce の効果は、キャリア供給だけでなく、磁性不純物としての可能性があるのに対して、F にはそれがない。

2、4 から、Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> よりも Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4-x</sub>F<sub>x</sub> の方が、よりシンプルな系といえるだろう。

### 7.3 Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4-x</sub>F<sub>x</sub> 単結晶の作成、評価

酸化物高温超伝導対の研究は、焼結体から始まった。この焼結体というのは構造的に全くランダムであり、任意の結晶方位を持っている。このような結晶の集合体の物性を測定すると、当然その値は方位の平均値として与えられる。また焼結体のもう一つの属性は、粒界が存在するということである。そこは、結晶粒同士の接合部分であり、歪や不純物が蓄積しているところと考えられる。この粒界はしばしば物性的に悪い影響をもたらす。単結晶試料ではそのような粒界が存在しないため、真の物性を知ることができる。上記のような考えをうけて、まったくの手探り状態で Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4-x</sub>F<sub>x</sub> 単結晶作成が始まった。

単結晶の育成は、CuO を溶剤とするセルフフラックス法によった。セルフフラックス法とは、原料粉末を適当な溶剤に溶かし温度を下げて溶液を過飽和状態にして、結晶を析出させる方法である。まず、Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4-x</sub>F<sub>x</sub> は、化学反応式



から、原料粉末 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO、NdF<sub>3</sub> (それぞれ成分含量 99.9% 以上) を反応させることで得られる。成分比は  $x$  の値によって異なるが、フラックスの量は、50wt.% とした。

つまり、成分比の通り混ぜ合わせた原料粉末の量と同じ重量のフラックスを混合した。典型的な作成例を示す。ルツボは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  製 (SSA-H Quantity 5:size B3) 約直径 55mm×高さ 70mm を使用した。アルミナ製すり鉢でよくかき混ぜ合わせた (およそ 10 分以上) 原料粉末 5g とフラックス 5g 計 10g を、ルツボに入れて、電気炉 (モトヤマ Super C) で加熱する ( $x = 1.5$  の時の混合比を表に示す)。結晶粒が一番大きくなった加熱行程を、図 7.2 に示す。

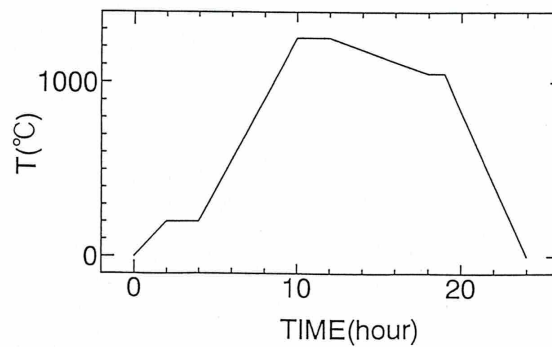


図 7.2: NCOF 単結晶作成の加熱工程

始めの Preheat で粉末内にある余計な水分を取り除き、そのあと 1250°C まで加熱し、融解させる。このプロセスはすべて標準大気圧中で行った。育成された単結晶は、8mm 四方の厚さ 0.2mm 程度の大きさを持ち、金属光沢を放ち、黒色を呈した。

単結晶を育成する際には、目的とする結晶が育成しているかどうか確かめなくてはならない。同時に目的としない結晶が、副産物として生成されていることもあるのでそれを調べることも必要である。本来ならば、単結晶を粉にして粉末 X 線解析法によって物質を同定するところだが、本実験では単結晶の異方性も重要なパラメーターであるため、単結晶をそのまま使い ab 面と思われる面に対しての X 線回折の測定を行った。図 7.3 に示すように c 軸 (002n) からの回折線のみが検出され、a, b 軸からの回折線がなかったことから、完全な c 軸配向した不純物のない単結晶試料と判断した。

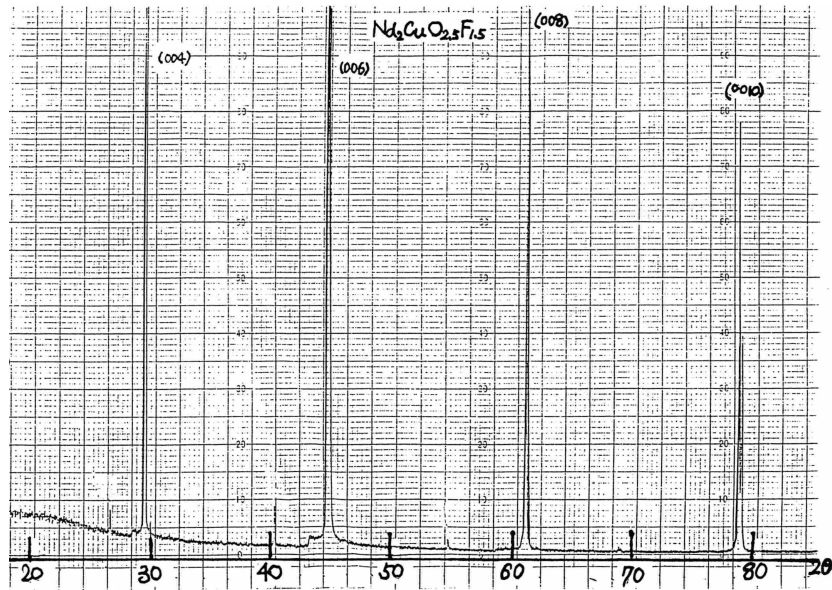


図 7.3: NCOF 単結晶作成の X 線解析パターン ( $x = 1.5$ )

この X 線の測定で欠けているのは、a, b 軸に対しての情報である。Y 系、La 系酸化物超伝導体では、斜方晶系であり、そのため双晶ができやすく、電気的特性に影響を与えている。しかし、Nd 系では正方晶系 ( $a=b$ ) であり、そのような双晶ができないと考えられる。また、この単結晶性を証明するもう一つの証拠は、第 3 章で述べた 2 次元弱局在に基づく負の磁気抵抗に対する角度依存性である (図 7.4)。

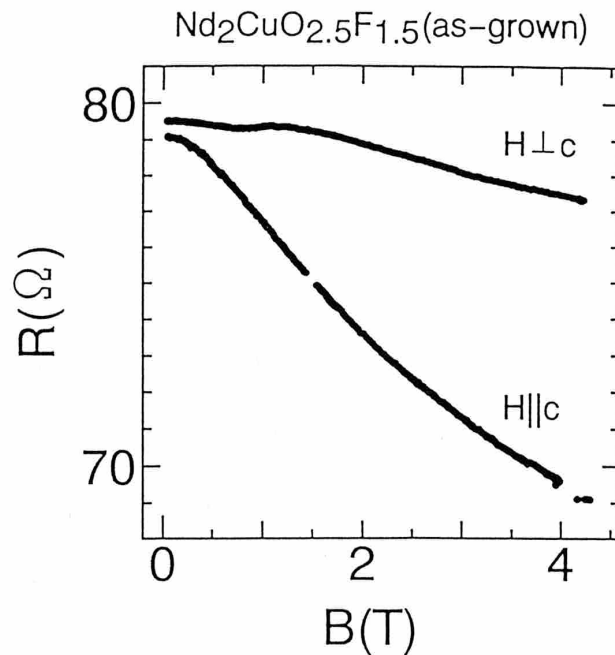


図 7.4:  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  単結晶作成における磁気抵抗の異方性 ( $x = 1.5$ )

c 軸と磁場の方向が、平行か垂直かで磁気抵抗の変化にはっきりと異方性が示されている。これらの結果から、この試料は単結晶の良質な実験試料と判断した。

なお、n 型といわれる Nd 系酸化物超伝導体は、還元しなければ超伝導にならない。還元する試料は還元の効果があっても試料全体にいきわたるように、なるべく薄いものを選んだ ( $50\mu\text{m}$  以下)。還元は、真空蒸着装置を利用した。蒸着するために使うルツボに、試料をいれて真空にし、そのルツボを加熱した。また、還元することによる試料への影響であるが、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0.15$ ) 単結晶の場合、 $900^\circ\text{C}$  15 時間 (Ar 大気圧中) の還元後、Cu の欠陥が生じたり、Cu、Ce の移動が観測されている。つまり還元を行わなければ超伝導にならない電子系酸化物超伝導体は、還元によって結晶性をまったく損なわないでいることは難しい。特に  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  の場合は、ドーブする物質が軽い F であるため、還元によって、酸素と共に抜ける可能性も否定できない。

## 7.4 実験/測定方法

実験装置であるクライオスタット、超伝導マグネットは自ら作成し、液体 He を使い、試料の電気抵抗率  $\rho$  を、直流四端子法によって測定した。



### 7.4.1 試料の測定端子

この直流四端子法で行うために、端子をスパッター装置エイコーエンジニアリング社:IB-2型イオンコーターを使って金蒸着した。その上に、銀ペーストで電極を取り付けた(図7.5)。金蒸着をしたのは、直接銀ペーストだけで電極をとった場合、低温で電極がはがれてしまうためと、接触抵抗を小さくするためである。また、金蒸着する時につかうマスクは、通常のスチレンス製のものを使用すると、押し付けて固定する際に、単結晶を傷つけ破損させるため、薄い銅板をカッターでスリット状に切取りそれをマスクとした。顕微鏡を使うと、 $200\mu\text{m}$ 以下の間隔のスリットをつくることできる。

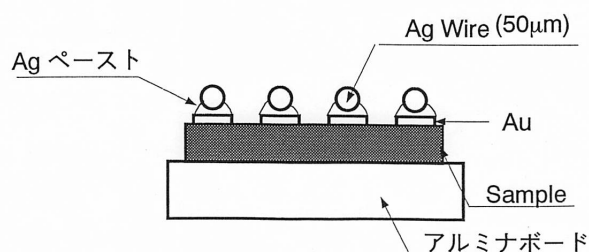


図 7.5: 試料の電極の取り付け方法

### 7.4.2 クライオスタットの作成

実験装置であるクライオスタットに関しては、低温での電気抵抗、磁気抵抗、Hall係数を測定できる必要がある。電気抵抗のみの場合と違って磁場の発生源が必須となる。この発生源として超伝導マグネットを選んだ。超伝導マグネットは、一般に使われている鉄心の銅線マグネットに比べて、磁場の安定性、大きさに関して優れており、特に信号の小さなHall電圧の測定などには適しているといえる。しかし、超伝導状態を作り出す環境が必要であり、そのための準備、維持に手間がかかる。そこで作製したクライオスタットの特徴は、液体 $^4\text{He}$ ベッセル(Lair Liquid RS100A)に直接挿入できるコンパクトな超伝導マグネットを取り付けた点にある。このことは、液体 $^4\text{He}$ を超伝導マグネットの入ったデュアーにトランスファーする従来の方法に比べて、実験が格段に容易になりスピード化できる。

クライオスタットは主に、試料や配線の入っているメインパイプ、マグネットの電極端子冷却のための $^4\text{He}$ 排気パイプ(±それぞれ1本ずつ)、超伝導マグネットからなってい

る (図 7.6)。それぞれの接合は半田で行い、マグネットはネジで固定し、取り外しできるようにした。

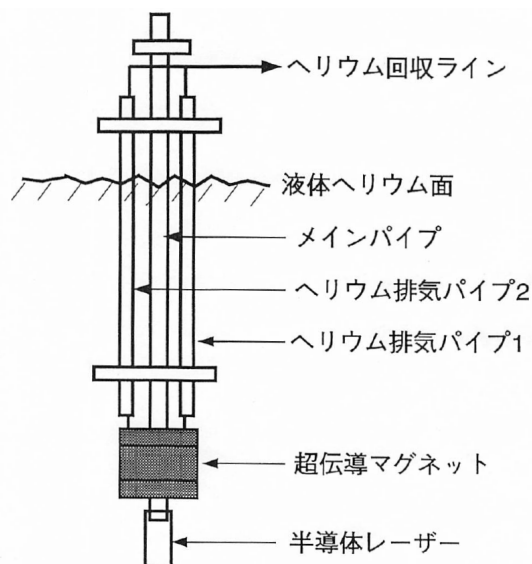


図 7.6: クライオスタットの概観

クライオスタットのメインパイプは、15φのステンレス管である (ステンレスは非磁性)。試料が磁気の方に垂直に当たるように、試料台 (銅) がつけてある (図 7.7)。試料は落ちないようにあらかじめ低温グリース (アピエゾン) で固定する。磁気の方に試料を平行に取り付けるときは、L 字型のアダプターを試料台に取り付ける。

温度計には、AuFe-クロメル熱電対、さらにキャパシタンス温度計 (LakeShore CS-401) を取り付けた。キャパシタンス温度計は、磁場の影響を受けず (性能的に 19T まで保障)、磁場中での温度モニターや温度調節器 (Lake Shore DRC-91CA) 接続すれば、磁場が変動していても温度を一定に保つことができる。その熱源は、試料台につながっている部分にあるヒーター (Lake Shore MW-36) で、温度調節器に準拠した 25Ω に設定してある。また、磁場の大きさを測定するために Hall 素子 (TOSHIBA SSIP) が取り付けられている。

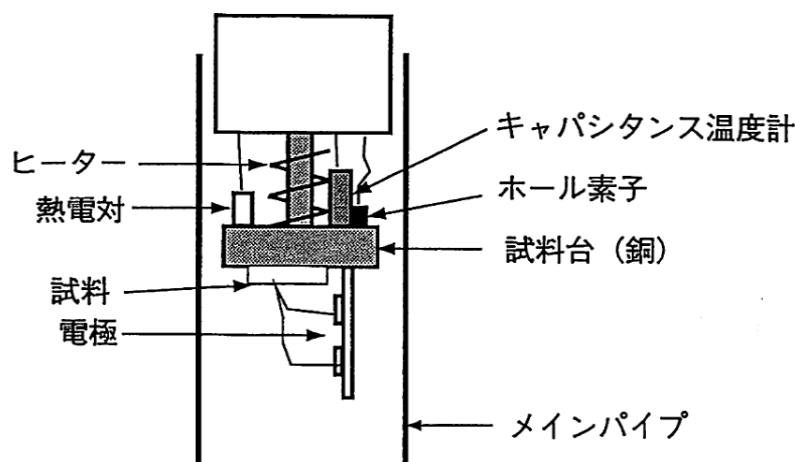


図 7.7: クライオスタットの試料台

測定に使われたリード線は、熱伝導率の悪い青銅線 (LakeShore NM-32) を用い、それぞれ電流線、電圧線は、電磁場等のノイズを抑えるため、より線とした。また、このメインパイプの中には、2φ2 本、3φ1 本、計 3 本のステンレス管が入っており、その 3 本の中にそれぞれ独立して、電流線、電圧線、キャパシタンス温度計用線 (キャパシタンス温度計は交流で計測するためノイズの原因となる) を入れることで、ノイズに対するシールド効果を高めた。

### 7.4.3 超伝導マグネットの作成

超伝導マグネットにおいて最も注意しなければならないのは、クエンチである。クエンチとは突然超伝導状態が破れる現象で、主に外部からの熱流入により、部分的に超伝導が常伝導になり、そのジュール熱によって、また他の部分が温められ常伝導転移し、常伝導部分が漸増的にひろがる現象である。その結果、マグネットが急激に発熱し、周りにある液体 He は一瞬にして気化することになるため、大変に危険である。これを防ぐために、外部 (室温) からの熱流入を少しでも小さくしなければならない。このクライオスタットの He 排気パイプは (図 7.8) のように、熱流入を抑える仕組みがしてある。電流は、数 10A という大電流であるため、発熱を抑えつつ、かつ熱流入を小さくするために、電線は細い銅線 (0.1mm) を、40 本ほど編んだものを使った。これを冷たい He の蒸発ガスで冷却することで、効果的に熱流入を小さくすることができる。液体 He の液面下になるところでは、銅線と超伝導線を平行に半田付けしたものを使った。また、マグネット用定電流発生源に接続する部分は、厚めの銅材をつかい、ネジ式にして電源端子の圧着端子に接続

できるようにした。また、この銅材と編線の接続は、いつもよりも多めの半田で、強く接合させた。

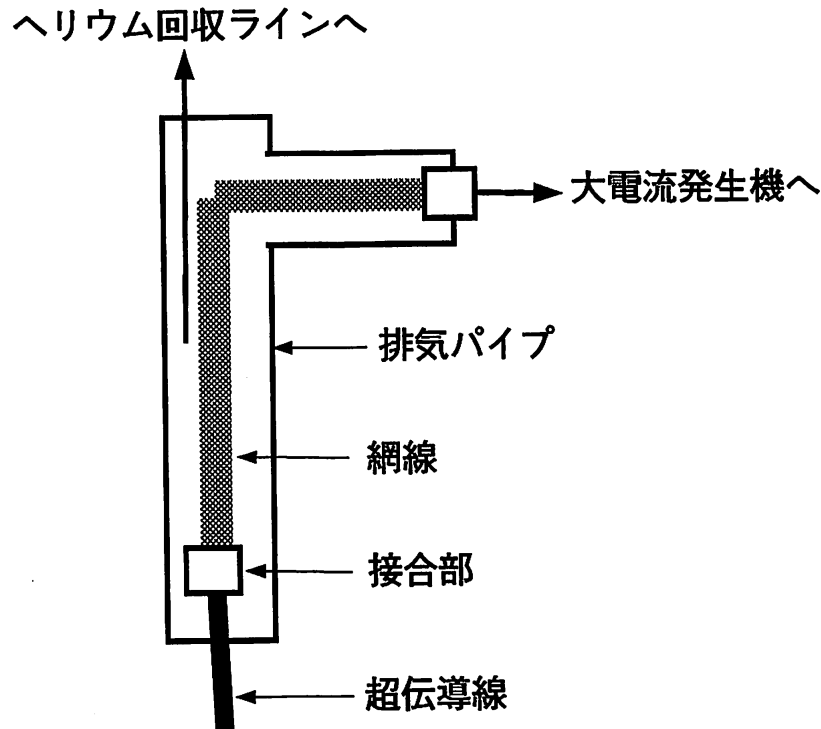


図 7.8: 超伝導マグネットのための He 排気パイプ

次にマグネット本体について、一般にコイルマグネットの磁束密度は、次式で決まる。

$$B = \mu_0 n I \quad (\text{T})$$

$\mu_0$  は真空の透磁率、 $n$  は 1m 当りの巻数、 $I$  は電流である。しかし現実にはコイルの大きさを考慮にいれ式

$$B = \frac{NI}{2l(a_2 - a_1)} \left[ x \ln \frac{a_2 + \sqrt{a_2^2 + x^2}}{a_1 + \sqrt{a_1^2 + x^2}} + (l - x) \ln \frac{a_2 + \sqrt{a_2^2 + (l - x)^2}}{a_1 + \sqrt{a_1^2 + (l - x)^2}} \right] \quad (\text{T})$$

$N$  は巻数、 $a_1$  は内半径、 $a_2$  は外半径、 $l$  はコイルの長さである。つまり、磁束密度  $B$  の決定要因は、電流、巻数だけで決ってくるわけではなく、コイルの形、電流線の太さなどにも依存する。

これらを考慮した上でマグネットは図 7.9 のように設計した (自己コンダクタンス  $L = .026(\text{H})$ 、150 回 32 層巻、 $I = 10(\text{A})$  で  $0.9(\text{T})$  を発生)。外径は、液体  $^4\text{He}$  ベッセル

の挿入口以内、内径はメインパイプの 15φ 以上、長さは、コイル中心部から前後 5mm 離れたところでも磁場の減少率が、1% 以内に納まるようにした。

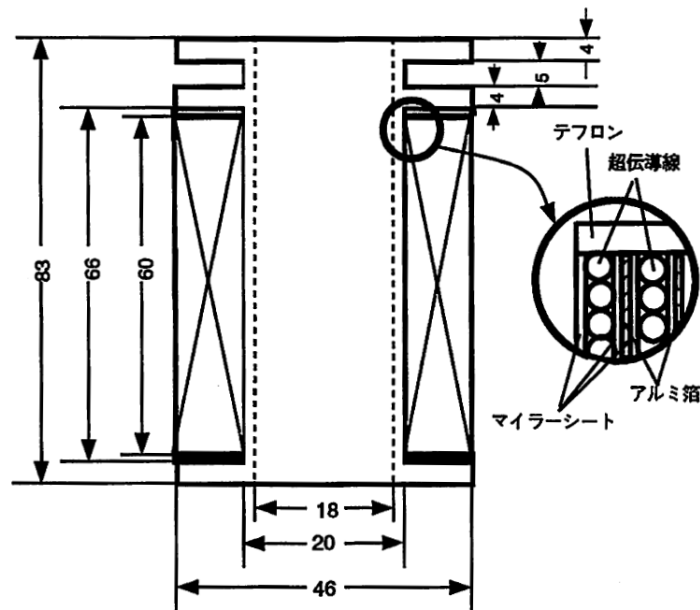


図 7.9: 超伝導マグネット設計図

超伝導線は、Ni-Ti 線 (真空冶金 SW55/14-035 径 0.35mm) を用いた。この線は、極細多心線 (fine multicore wire) と呼ばれ、単心線に比べて、磁気的不安定性や磁気的ヒステリシスを抑えることができ、また、Ni-Ti の周りには、銅がかぶせてあり、万が一エンチがあったときでも、銅の部分に電流が流れるようになっている。

コイルの構造は図 7.9 の円で囲まれているところに示されている。超伝導線は、高磁場中では大きなローレンツ力を受けることになるため、巻くときには、ワニス (GE 7031) を塗りながら固定する。また層間には、マイラーシートとアルミ箔をはさんだ。これは、層間の絶縁と、磁束跳躍などの磁気的不安定性を防ぐこと、更に層間の超伝導線の凸凹をなくし、巻易くするなどの効果がある。実際に測定するときは、一度メインパイプの排気バルブから真空引きし、 $^4\text{He}$  ガスパージしてから、液体  $^4\text{He}$  にマグネットが十分につかるまで挿入する。20K 以上で使うときは、 $^4\text{He}$  の蒸発を少なくするため、バルブから真空を引きながら行う (100K まで可能)。

#### 7.4.4 電気抵抗の温度依存性の測定

上記で述べた環境にて、試料に印加された直流電流密度は約  $10\text{A}/\text{cm}^2$ 、面抵抗  $R_{\square} = \rho/d$  ( $d$  は  $\text{CuO}_2$  層間の格子間隔  $d = 6.02 \text{ \AA}$ ) を、異なる  $x$  と還元度合いを変化させた 14 個の試料について計測した。これらの抵抗率の温度依存性を図 7.10 に示す。図にあるように、抵抗率は 7 桁以上に広がっている。超伝導転移は、低抵抗試料では  $T_c = 20\text{K}$  付近で発生した。

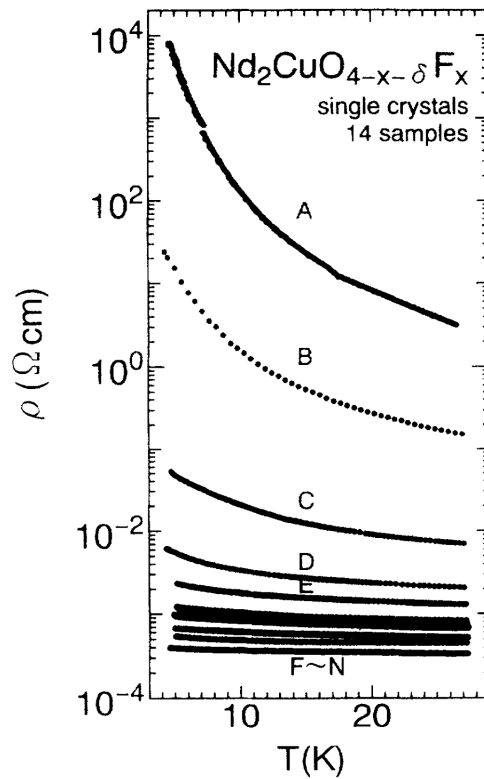


図 7.10:  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  単結晶の抵抗率温度依存性グラフ。 $x$  を変化させ、それぞれは、0.02(A), 0.05(B), 0.1(C), 0.15(D-F), 0.2(G-H), 0.25(I-K), 0.3(L-N) である。酸素還元はアルゴンガス  $0.4\text{Torr}$  にて、各試料で時間を変化させた。それぞれは、0 分 (B, D, G, N)、30 分 (E, H, L)、60 分 (I, M)、120 分 (J)、150 分 (A, C, F, K) である。

### 7.4.5 強局在領域分析

乱れの大きな強局在領域における電気伝導は、VRH によって特徴付けられる [42]。それらの抵抗の温度依存性は、 $R_{\square}(T) = R_0 \exp(T_0/T)^{\alpha}$  の形式を取る。VRH 伝導では、 $\alpha$  の値はシステムの次元  $d$  と Fermi レベルの状態密度の両方に依存する。3D では  $\alpha = 1/4$ 、2D では  $\alpha = 1/3$  というが予測できる。また  $\alpha$  のもう 1 つの値は、電子間相関の効果に関係する。Altshuler ら [60] は、乱れのある金属では状態密度が Fermi レベルで最小値 (ただし有限である) を持つことを示した。乱れが大きくなると、Fermi レベルの電子状態が強く局在化する。Efros と Shklovskii[44] は、最小値はギャップ (Coulomb ギャップ) となり、導電率は次元に依存しない  $\alpha = 1/2$  をもつ VRH によって記述されると主張した。

図 7.11 では、強く局所化された領域 (図 7.10 に示す試料 A, B, C, D, E) において、 $\log_{10}(R_{\square})$  に対して  $T^{1/3}$  をプロットすると、広い温度範囲で、面抵抗が  $R_{\square}(T) \propto \exp(T_0/T)^{1/3}$  で表されることが明確にわかる。

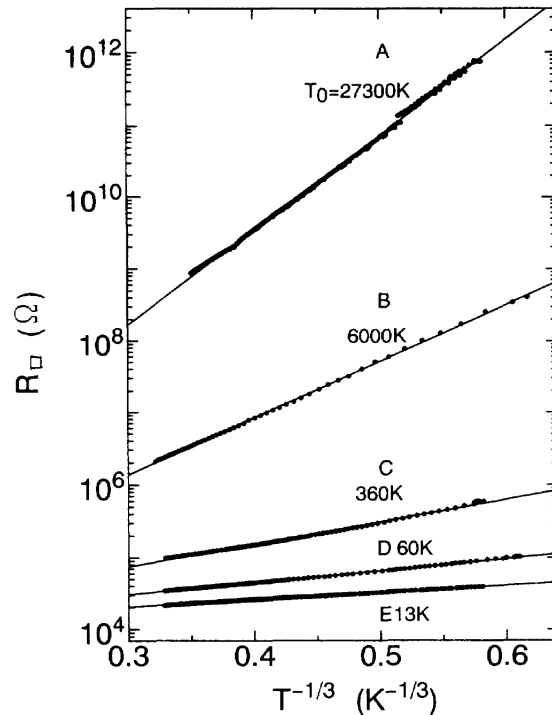


図 7.11: 面抵抗  $R_{\square}$  の対数を縦軸、 $T^{1/3}$  を横軸とし、強局在領域の試料 (A, B, C, D, E) のデータを使ってプロットした。

図 7.11 は、 $x$  と酸素還元の効果が少なくなるとに伴って急速に抵抗が増加することを示している。正確な  $\alpha$  の値を決定するために、面抵抗の式  $R(T) = R_0 \exp(T_0/T)^\alpha$  を変換させ、

$$\log \left[ \frac{d(\ln R)}{d(1/T)} \right] = (1 - \alpha) \log T + \log (\alpha T_0^\alpha) \quad (7.1)$$

とした。 $d(\ln R)/d(1/T)$  は固有のホッピングエネルギー、または一般化された活性化エネルギーに対応する。

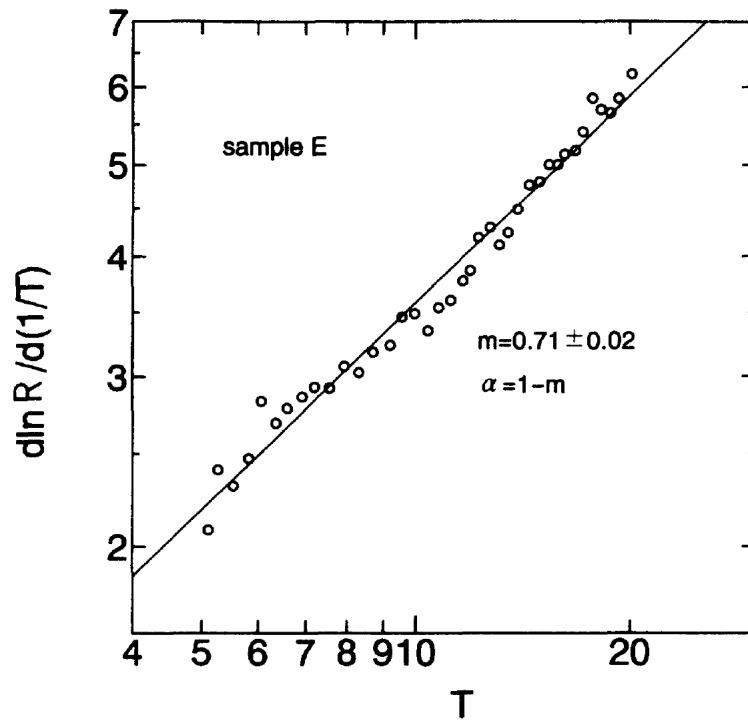


図 7.12: 試料 E を使って、 $d(\ln R)/d(1/T)$  と温度  $T$  を log-log プロットした。傾き  $m$  は、 $\alpha$  と関連し、 $\alpha = 1 - m$  の関係がある。

図 7.12 では、試料 E を使って、 $d(\ln R)/d(1/T)$  と温度  $T$  を log-log プロットした。直線は、データへの最小二乗フィッティングを表す。傾き  $m$  は、 $\alpha$  と関連し、 $\alpha = 1 - m$  の関係がある。 $m$  の測定値から、 $1/3$  に近い  $\alpha = 0.29 \pm 0.02$  が得られた。そのほかの強局在の試料 (A - D) も同様の結果が得られた。これらの結果は、 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  の試料 (A-E) が、電子間相関の効果ではなく、乱れによって誘発された 2 次元の強い局在化の特徴を持っていることを示していることになる。局在長  $\xi$  は、 $T_0$  の値と比熱測定によって得られた状態密度 [124]、すなわち  $\gamma = 30 - 40 \text{ mJ/molK}^2$  から見積もられた。これらの結果一覧を 7.1 にまとめた。



表 7.1: 強局在領域試料のパラメーター一覧

Sample	A	B	C	D	E
$\alpha$	0.33±0.02	0.35±0.03	0.40±0.03	0.36±0.02	0.29±0.02
$T_0$ (K)	27300	6000	360	60	13
$\xi$ (Å)	8±5	15±5	32±5	85±10	180±20

#### 7.4.6 弱局在領域分析

弱局在領域での試料 (F-N) の伝導特性において、観測されたコンダクタンスは、対数的な温度依存性を示している (図 7.13 を参照)。磁場下での測定は、第 3 章で述べたように弱局在状態の詳細を調べるのに効果的である。図 7.14 の白丸は、試料 I の ab 面に垂直に印加された磁場下のデータである。これらのデータは、磁場の増加に伴って正の磁気コンダクタンスを明確に示す (負の磁気抵抗)。各温度で観測された磁気コンダクタンスは、低磁場での負の曲率 ( $\propto H^2$ ) から高磁場での正の曲率 ( $\propto \ln H$ ) へのクロスオーバーを示す。弱局在領域では、量子干渉が空間的に局在した状態を引き起こし、古典的なドルーデ伝導率に対する量子補正を与える。この弱局在の補正は、時間反転対称性を破壊する摂動に敏感である。これは、磁場が量子干渉効果を抑制し、正の磁気コンダクタンスを生じさせることを示唆している。2次元系の場合、電子相関効果を考慮しないコンダクタンスに対する相関  $\Delta\sigma$  は、式 3.24 で与えられる。図 7.14 の実線の曲線は、式 3.24 を使用した最小二乗フィッティングから得られたものである。これらの結果は、試料 (F-N) が 2次元弱局在の典型的な振る舞いを示している。

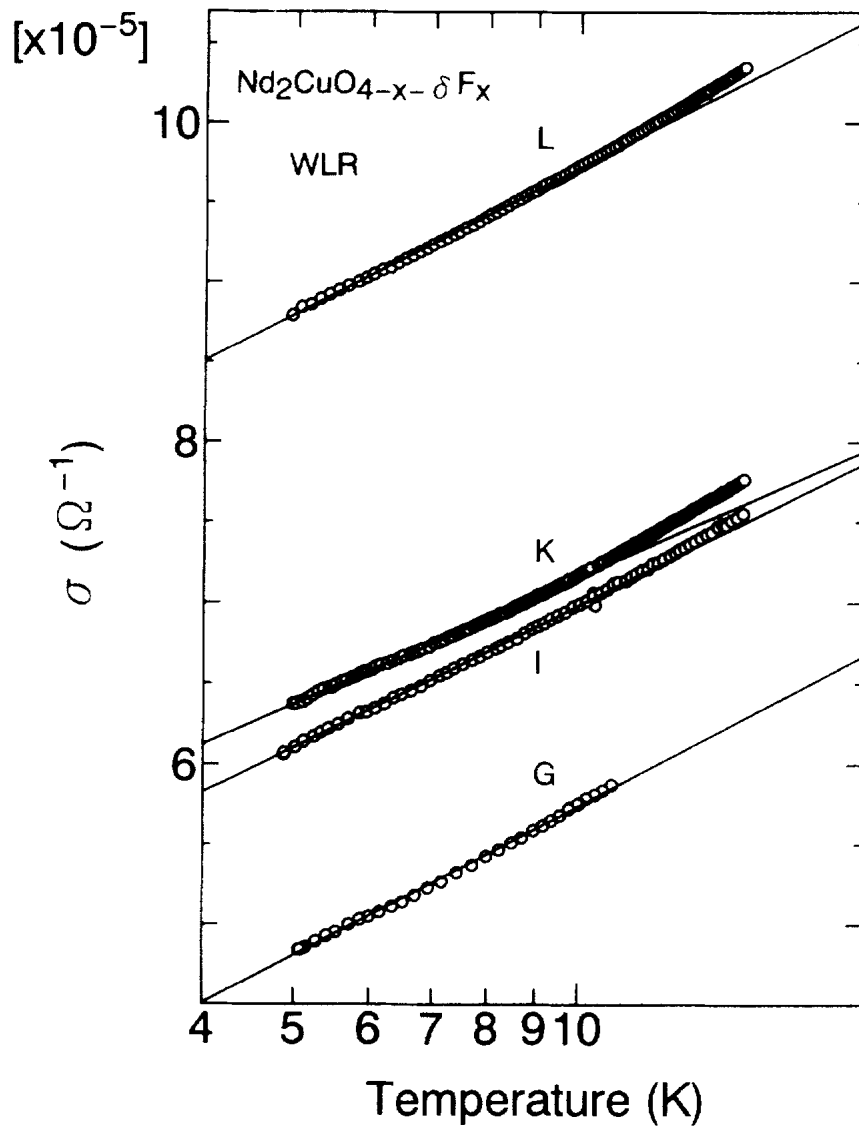


図 7.13:  $e^2/\pi h$  単位で CuO 面あたりのコンダクタンスを温度の関数として対数軸で Plot

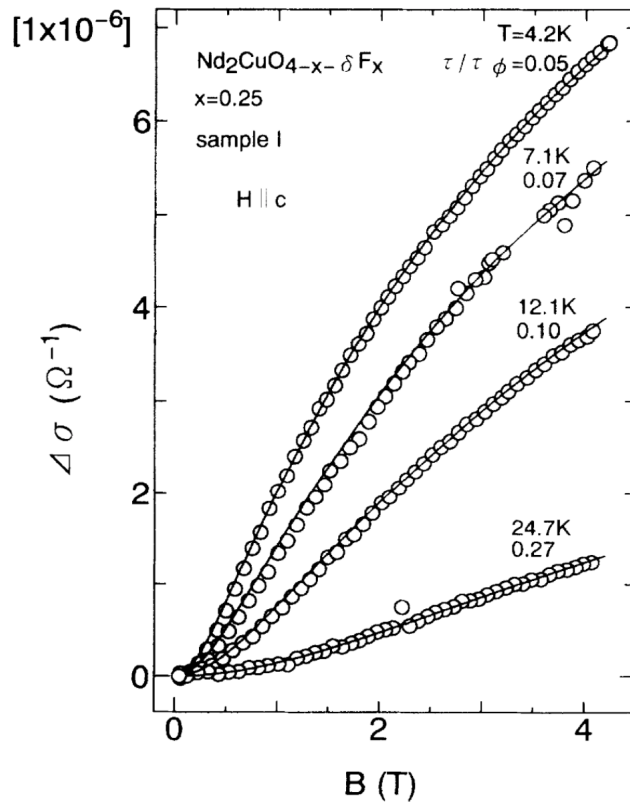


図 7.14:  $\text{CuO}_2$  層に垂直に印加した磁場下でのコンダクタンス。試料 I ( $x = 0.25$ ) の  $\text{CuO}_2$  層に垂直な磁場印加時のコンダクタンス。実線は、本文で示したパラメーターの値を用いて求めた。

#### 7.4.7 $\beta$ 関数分析

これまでに説明した実験データを、実験的  $\beta$  関数 (第 11 章参照) を使って分析する。結果を Plot したものを図 7.15 に示す。Wigner-Dyson クラスに対する  $\beta$  関数を  $1/g$  に摂動展開すると式 3.40 にあるように対称性によって変化するが、実験データから得られたグラフの形より、対称性クラスは orthogonal であることがわかった。

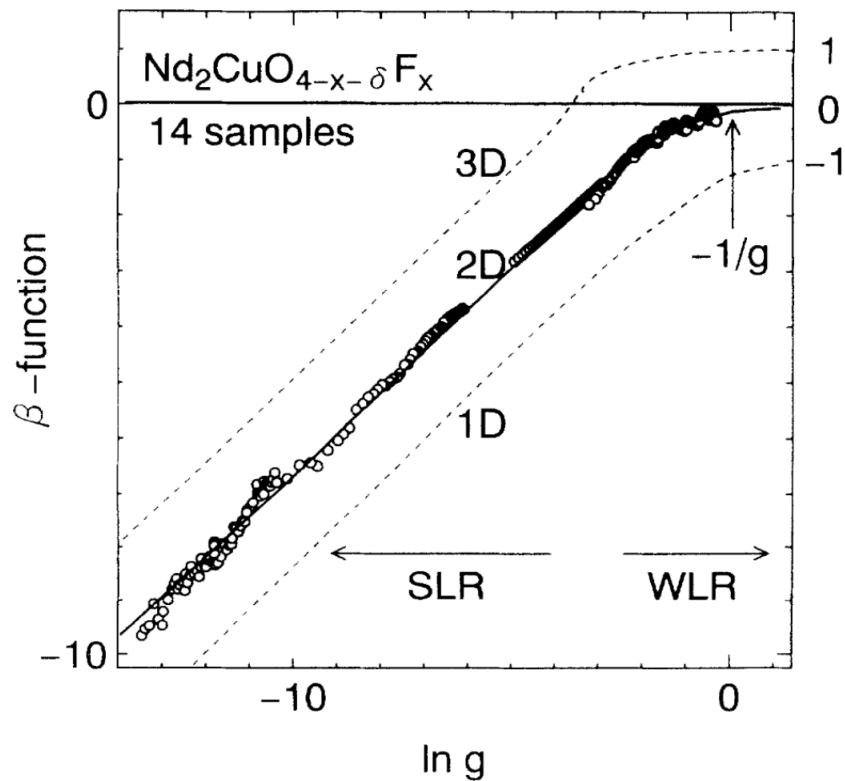


図 7.15: 単結晶  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x-\delta}\text{F}_x$  の 14 試料のコンダクタンスのスケーリング挙動。実線は 2 次元系の理論による  $\beta$  関数によるもので、実験データは弱局在領域では  $-1/g$  依存性、強局在領域では  $\ln(g)$  依存性を示す。点線は 1 次元または 3 次元の  $\beta$  関数によるもの。

結果として、単結晶  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  で観測されたコンダクタンスは、弱局在領域から強局在領域まで単一の  $\beta$  関数によって統一的に記述されることが確認された。 $\beta$  関数の分析結果、 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  の局在領域は、第 3.4 章で述べた結果を利用すると直交対称性 orthogonal に属し、2 次元 Fermi glass であることを示している。この発見の重要な特徴は、ペアリングの性質や高  $T_c$  酸化物超伝導体の通常の性質を調査する上で役割を果たすことができる。

つまり、この章での研究は相図のこの青い双方向矢印部分を明らかにしたのである。

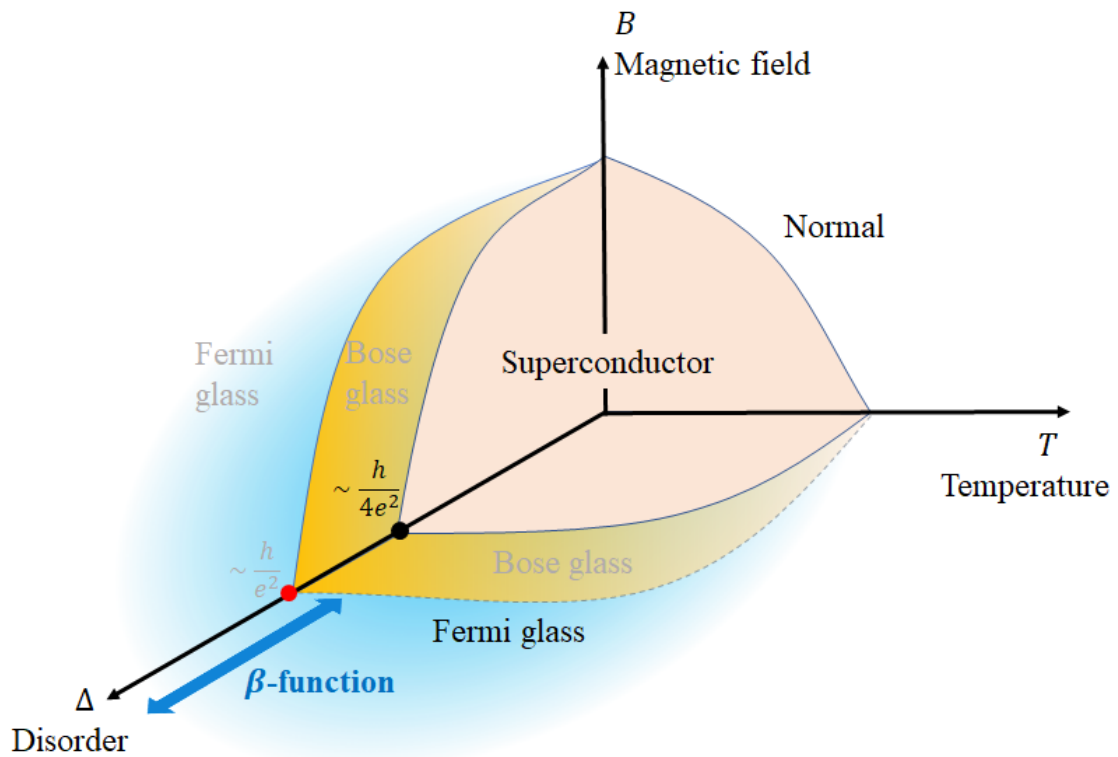


図 7.16: 乱れのある 2 次元超伝導物質の相図を示す。この  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  の局在部分の研究で対称性が 直行対称性 orthogonal で記述される 2 次元 Fermi glass であることが明らかとなった。この変化を青い双方向矢印にて示している。

## 第 8 章

# 実験試料 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{PdO}_4$ 単結晶薄膜

本研究解析に使用した、層状希土類パラジウム酸化物  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{PdO}_4$  単結晶薄膜の概要について述べる。七尾ら [125] は、反応性 MBE 法により、層状希土類パラジウム酸化物  $\text{R}_2\text{PdO}_4$  (R は La, Nd, Sm を示す) と一部 Ce 置換した  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{PdO}_4$  の高品質単結晶薄膜を作成し、 $\text{La}_2\text{PdO}_4$ 、 $\text{Nd}_2\text{PdO}_4$ 、 $\text{Sm}_2\text{PdO}_4$  では、電子伝導が R 元素に依存しないことを見出した。また、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{PdO}_4$  においては、 $\text{PdO}_2$  面への電荷キャリアのドーピングすると電子伝導が増加し、真空アニール処理によって、さらに強化されることがわかった。強化された電子伝導は、ドーピングの効果だけでなく、Pd 欠損の影響があることが X 線光電子分光法と誘導結合プラズマ質量分析法にて判明した。Ce 置換と真空アニール処理により、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{PdO}_4$  薄膜の電子伝導が単調に増大するものの、この方法では、金属化に限界があることがわかった。よって、Nd ではなく、Pd を Cu に置換し  $\text{Nd}_2\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  を合成することで電子伝導がどうなるかを追加調査した [126]。

### 8.1 二次元層状希土類パラジウム化合物 $\text{R}_2\text{PdO}_4$ の電子伝導

第二遷移元素 (4d 遷移金属) 酸化物は、多様な電子物性を持つことが知られている。例えば、ルテニウムを使った  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n$  は正の整数、Ruddlesden-Popper 系列/ペロブスカイト構造) は、強磁性金属  $\text{SrRuO}_3$  ( $n = \infty$ ) [127] と超伝導体  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  ( $n = 1$ ) [128, 129] を発現することが知られている。また、近傍の Ruddlesden-Popper 相の 4d 化合物と呼ばれる、例えば  $\text{Sr}_{n+1}\text{Mo}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1$ ) や  $\text{Sr}_{n+1}\text{Rh}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1$ ) でも金属伝導が観測される。このことは、パラジウム化合物における電子伝導の問題を提起している。 $\text{La}_2\text{PdO}_3$  は合成され、斜方晶系のユニットセルで結晶化することが分かっているが、その電子伝導は未知のままである。これは  $n = 1$  の層状  $\text{R}_{n+1}\text{Pd}_n\text{O}_{3n+1}$  の場合も同

様で、PdO<sub>2</sub> 平面が無限の 2 次元ネットワークを形成している。一般に、パラジウム酸塩の電子伝導は Pd-Pd 間距離 ( $d_{Pd-Pd}$ ) に支配されており、これは他の 4d 遷移金属酸化物とは対照的である。様々なパラジウム酸化物について、300K での抵抗値が  $d_{Pd-Pd}$  の関数として抵抗率の範囲が 18 桁以上も変化していることは注目に値する。特に PdCoO<sub>2</sub> については、全酸化物の中で最も低い電気抵抗率を示す。一方、 $d_{Pd-Pd}$  距離が最も大きい La<sub>4</sub>PdO<sub>7</sub> では、非常に高い電気抵抗値が報告されている。Pd-Pd の混成に加えて、電荷キャリアのドーピングにより、本質的に絶縁体であるパラジウム酸塩に金属伝導を誘起することが可能である。例えば、2 本の PdO 鎖が垂直に重なった 2 元系パラジウム酸化物 PdO は p 型半導体であり、わずか 1% の Li 置換で金属状態にすることができる。

## 8.2 Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>PdO<sub>4</sub> 単結晶薄膜の特徴

追加ドーピングされた電荷キャリアが、Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>PdO<sub>4</sub> 単結晶薄膜の電気伝導にどのような影響を与えるかを示す。バンドギャップが  $\sim 0.8 - 2.0\text{eV}$  の絶縁体 Nd<sub>2</sub>PdO<sub>4</sub> から、電子ドーピングにより Fermi レベルが  $4d_{x^2-y^2}$  レベルに近づくと仮定する。Fermi 準位が高くなると活性化エネルギーが小さくなり、その結果、電子伝導性が向上することが期待される (図 8.1 参照)。

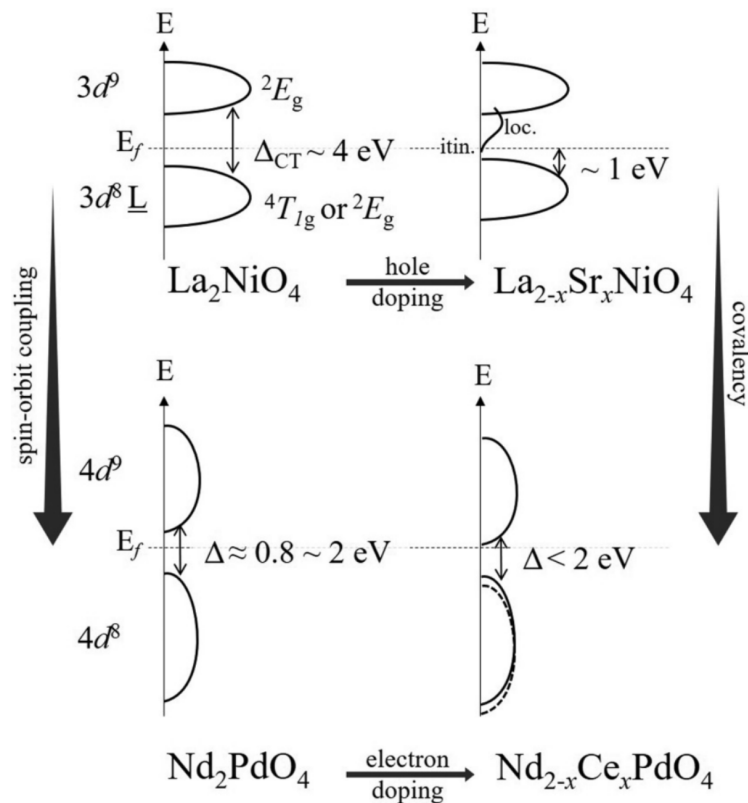


図 8.1: ホールドーピング  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  と電子ドーピング  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{PdO}_4$  の電子構造の概略図。ドーピングされていない  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  の場合、電荷移動 (CT) ギャップは約 4eV で、ドーピングされた正孔は Fermi 準位より上の空の状態を占める。 $\text{Nd}_2\text{PdO}_4$  の場合、電子バンドギャップは 0.8 ~ 2.0eV であると予想され、EELS 測定によって上限が確認された。 $\text{Nd}_2\text{PdO}_4$  をドーピングした場合、4d 状態と強化されたスピン軌道結合により、状態密度が広範囲にわたって不鮮明になる。ドーピングされた電子は Fermi 準位を上昇させることになる。

図 8.2 は、真空アニール処理した  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{PdO}_4$  の  $x = 0.00, 0.07, 0.24$  の抵抗率 ( $\rho - T$ ) の温度依存性をプロットしたものである。 $x = 0.07$  の場合、抵抗値は 300K で、約  $30\text{m}\Omega\text{cm}$  まで低下したが、系は依然として絶縁体である。さらにドーピングしても、抵抗値は大きくは下らない。



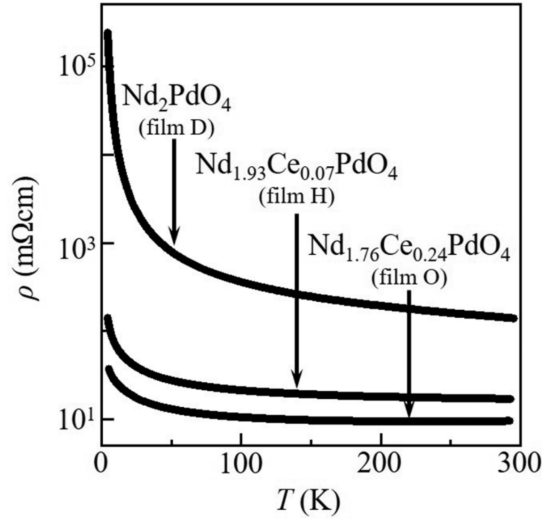


図 8.2:  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{PdO}_4$  の  $x = 0.00, 0.07, 0.24$  の抵抗率 ( $\rho - T$ ) の温度依存性グラフ

$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{PdO}_4$  薄膜で見られる絶縁体の挙動は、電荷キャリア輸送のメカニズムに疑問を投げかけるものである。銅酸化物に見られるような反強磁性基底状態がない場合、2次元系における電荷キャリア輸送は可変範囲ホッピング (VRH) によって動機づけられることが望ましいとされている。VRH シナリオにおける抵抗の温度依存性は

$$\rho \propto \exp \left[ \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/(d+1)} \right], \quad (8.1)$$

で与えられる (式 3.31 を電気抵抗率に置き換えたもの)。 $T_0$  は、

$$T_0 \propto 1/k_B D \xi^d, \quad (8.2)$$

となる。確かにここで取り上げた系は2次元の  $\text{PdO}_2$  面を持つ層状系であり、したがって電子輸送も2次元であると予想する。この仮説を検証するために、 $\log_{10}(\rho)$  を  $T^{-1/3}$  の関数としてプロットしたのが図 8.3 である。

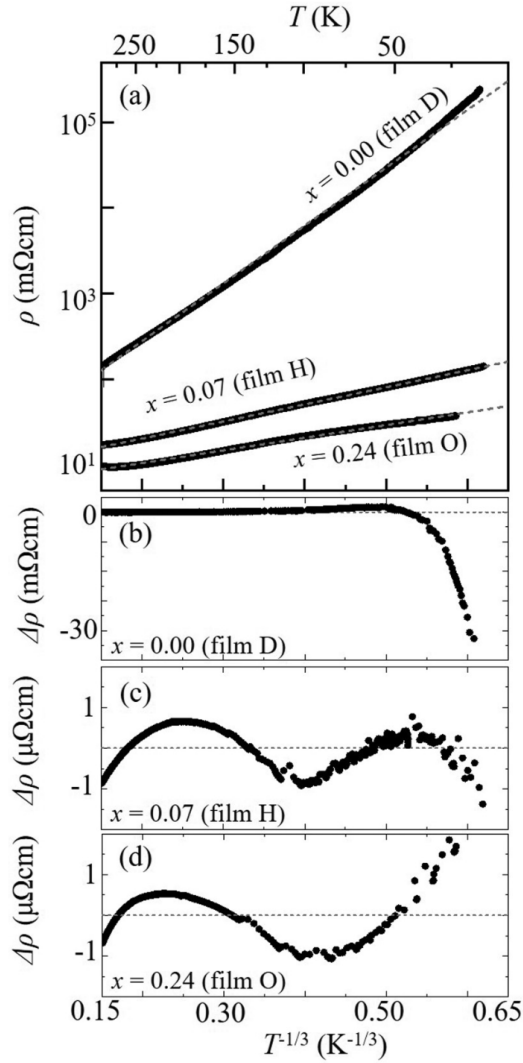


図 8.3: (a) 真空アニール処理した  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{PdO}_4$  膜 ( $x = 0.00, 0.07, 0.24$ ) の  $\log_{10}(\rho)$  を  $T^{-1/3}$  の関数としてプロットしたグラフ。(b) - (d) 抵抗率偏差  $\Delta\rho$ (式 8.3 参照)。 $x$  に関係なく、 $\rho$  は 1% 以下であった。

$x$  の値にかかわらず、抵抗率の  $\Delta\rho$  は全温度領域で 1% 以下であった。

$$\Delta\rho = A \exp \left[ \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/(d+1)} \right] - \rho \quad (8.3)$$

ここで、 $\rho$  は実験的に求めた抵抗値、 $A$  は定数である。全温度領域で  $\rho$  の偏差が小さいことは、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{PdO}_4$  における電荷キャリアの活性化がホッピング機構を介して 2D で起こっていることを裏付けている。

$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{PdO}_4$  の  $0.19 \leq x \leq 0.24$  の場合では、絶縁体的な挙動は消失した。その代わり、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{PdO}_4$  は 400K から  $T_u$  が 210K (図 8.4 film K の場合) までは、金属的であった ( $T_u$  を金属領域と絶縁領域の間の変曲点温度とする)。

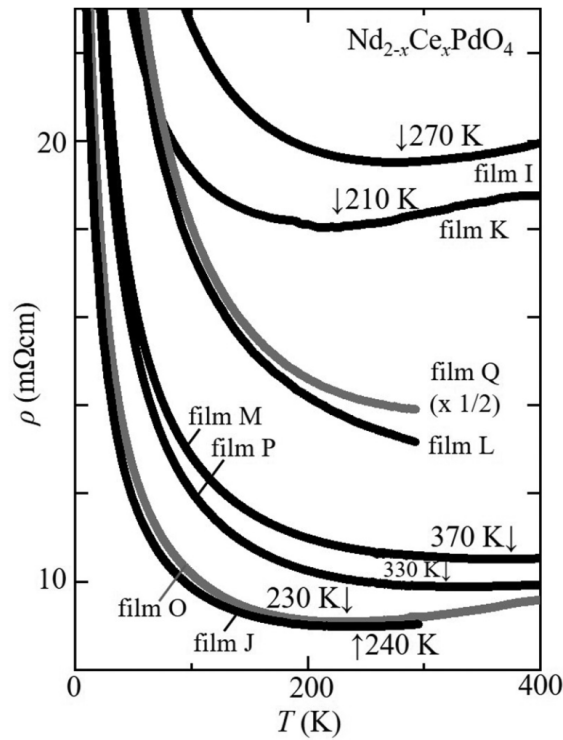


図 8.4:  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  の  $0.19 \leq x$  の抵抗率 ( $\rho - T$ ) の温度依存性グラフ

また、400K から  $T_u$  の間では、 $d\rho/dT \approx 3\mu\text{cm}/\text{K}$  で金属伝導 ( $d\rho/dT > 0$ ) していることが確認された。しかし、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{PdO}_4$  の Ce 溶解度の割合が限界に近い場合、それ以上のドーピングでは金属伝導は向上しない。例えば、図 8.4 で Ce 濃度  $x = 0.29$  の film Q は、Ce 濃度  $x = 0.19$  の film K に比べて抵抗率が約 3 倍高くなっている。

### 8.3 $\text{Nd}_2\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 薄膜の電子状態

前述したように、Ce 置換と真空アニーリングを組み合わせることにより、 $\text{R}_2\text{PdO}_4$  系で M-I 転移を引き起こすことができる。一方、 $\text{Nd}^{3+}$  と  $\text{Ce}^{4+}$  の異なるイオン半径は、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{PdO}_4$  における Ce の溶解限界の原因となる。さらに、完全に金属的な  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{PdO}_4$  を得るには、実験で確認された溶解度限界を超える Ce 置換が必要であることが判明している。そこで、 $\text{Pd}^{2+}$  と  $\text{Cu}^{2+}$  のイオン半径の差が、 $\text{Nd}^{3+}$  と  $\text{Ce}^{4+}$  の

イオン半径の差よりも小さいことから、 $\text{Nd}_2\text{PdO}_4$  の Pd サイトに Cu を置換を行った。これにより、 $T'$  構造を持つ Cu/Pd 体系において、 $\text{Nd}_2\text{PdO}_4$  への効果的な電子ドーピングを試みることになる。これは  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  の立場で考えると単結晶試料ではまだ報告されていないホールドーピングとなる。超伝導体  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  と絶縁体  $\text{Nd}_2\text{PdO}_4$  の間の状態図を調べることに繋がる。

$\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  の超伝導は、結晶格子中の酸素の乱れに非常に敏感である。CuO<sub>2</sub> 面内の酸素欠陥や、Cu<sup>2+</sup> イオンのすぐ上の不純物酸素の占有などが起因する。

調べた Cu 濃度  $x = 0.0 - 1.0$  にわたって、膜は (001) CaF<sub>2</sub> 基板上で安定した。図 8.5 は、CaF<sub>2</sub> 上に成長させた  $\text{Nd}_2\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4-y}\text{F}_y$  膜の抵抗率値の温度依存性を示す。Pd 含有量が 16 % を超える膜 ( $x \leq 0.84$ ) は局在を示す。ドーピングされていない  $\text{Nd}_2\text{PdO}_4$  ( $x = 0.0$ ) 膜は、 $x = 0.43$  の膜よりも X 線回析のピーク強度が小さいにもかかわらず、より低い抵抗率値を示し、粒界に Pd 金属が析出していることを示唆している。 $x = 0.84$  の膜では約 180 K の温度まで金属的挙動が観察された。ただし、完全に Cu 置換された膜 ( $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ 、 $x = 1.0$ ) のみが臨界温度 ( $T_c = 23 \sim 32$  K) で抵抗率の低下を示した。

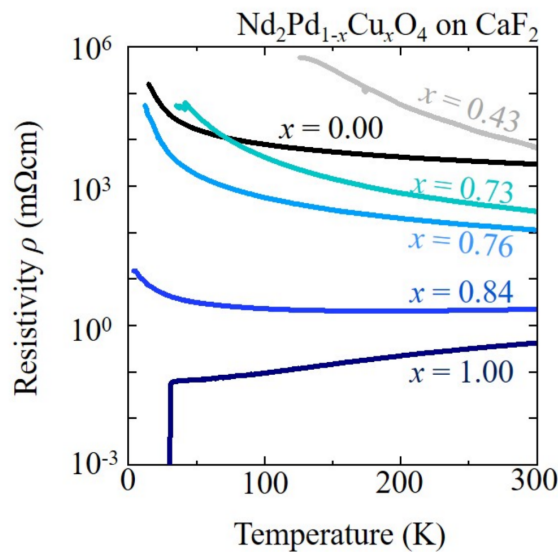


図 8.5: CaF<sub>2</sub> 基板上に成長した  $\text{Nd}_2\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  薄膜の抵抗率曲線 ( $x = 0.0 - 1.0$ )。超伝導転移は  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  でのみ観測され、金属的な温度依存性はない。金属温度依存性は、 $x = 0.84$  のみの場合で、 $x < 0.84$  の薄膜では見られなかった。

## 第 9 章

# 実験試料 Pb 超薄膜について

Pb 超薄膜は、本研究室の香川ら [71] を中心に研究された。液体  $^4\text{He}$  温度における極低温蒸着法により一連の Pb 超薄膜の抵抗率の温度依存性を測定した。fermion 領域で観測されたコンダクタンスは、実験的  $\beta$  関数を使い、自己無撞着理論式と同じくスケールされた。また、電子の局在長  $\xi_{\text{loc}}$  と超伝導コヒーレンス長  $\xi_{\text{super}}$  を評価し、S-I 転移は  $\xi_{\text{loc}} \simeq 2\xi_{\text{super}}$  の位置で起こることが確認され、Bose glass 相の存在の可能性を示した。

### 9.1 試料作成方法: 極低温蒸着法とは

薄膜を作るのに様々な方法がある。例えばスパッタ法や MBE 法である。これらの方法では、蒸着する基板の温度を上げる。その温度は蒸着物や条件によって様々であり、約  $100\sim 500^\circ\text{C}$  である。温度を上げるのは一度ランダムに基板に着いた原子を基板上で活性化させ、エネルギー的に安定な単結晶を形成させる為である。

これに対して、この実験での Pb 超薄膜を作成した極低温蒸着法は対照的である。極低温蒸着では、蒸着中基板を液体 He 温度  $4.2\text{K}$  に保っておく。これにより、蒸着源から飛び一度基板に着いた分子はそこから基板上を移動する事が無く、その位置にずっと存在する。従って最も理想的な極低温蒸着法では膜はアモルファス膜となり、そのまま成長する。実際には原子の種類によっては  $4.2\text{K}$  でも凝集力のほうが強く、微粒子薄膜となって成長する場合がある。実験において、このような成長を防ぐために、つねに  $20\text{K}$  以下の状態を維持した。

極低温蒸着法で膜を作成する理由は、上記のようにアモルファス状に膜が出来るので超薄膜を作ることが可能だからである。数  $\text{\AA}$  の膜厚をコントロール出来ると考えられている。従来の MBE 法などでは単結晶を作成する為、ある程度の膜厚が必要である。それに

対してアモルファス膜ではたとえ 1 原子でも良い。この結果 2 次元という次元性が従来の蒸着法で作成した薄膜よりも良い薄膜が作成できる。2 次元局在問題について調べるためにはこの極低温蒸着法による薄膜は最適といえる。極低温蒸着法は巨大な装置が必要なため、世界でも数ヶ所しか研究報告例がない。この研究で使用した方法では、蒸着源として豆電球を小型のフィラメントとして使用することによって直径 20mm のチャンバー内で極低温蒸着できる  $^3\text{He}$ -liquid 用クライオスタットを作製した (図 9.1 参照)。

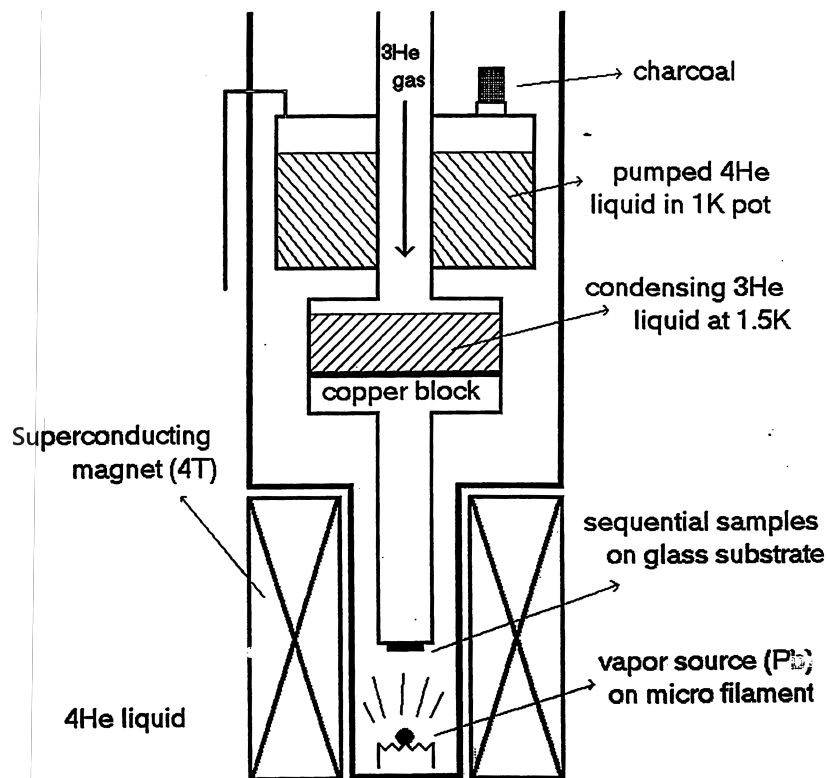


図 9.1:  $^3\text{He}$ -liquid 用クライオスタット

## 9.2 超薄膜 Pb の物性

極低温蒸着法により、乱れを系統的に制御することによって、Pb 膜の S-I 移を観測することができた。膜厚を蒸着時間で制御し、膜厚を徐々に増やすことで乱れを系統的に制御した。その結果を図 9.2 にしめす。膜厚は 39 回に分けて厚さを変え、そのときの電気抵抗を測定した。測定した抵抗の範囲は約  $10\Omega \sim 10^{13}\Omega$  である。膜厚の最も薄い絶縁体膜の抵抗は 2K~8K の温度領域で  $10^7\Omega \sim 10^{13}\Omega$  まで変化している。それに対し最も膜厚の厚い超伝導膜では約 3.5K で超伝導転移した後、 $10\Omega$  程度の残留抵抗 (フラットティ

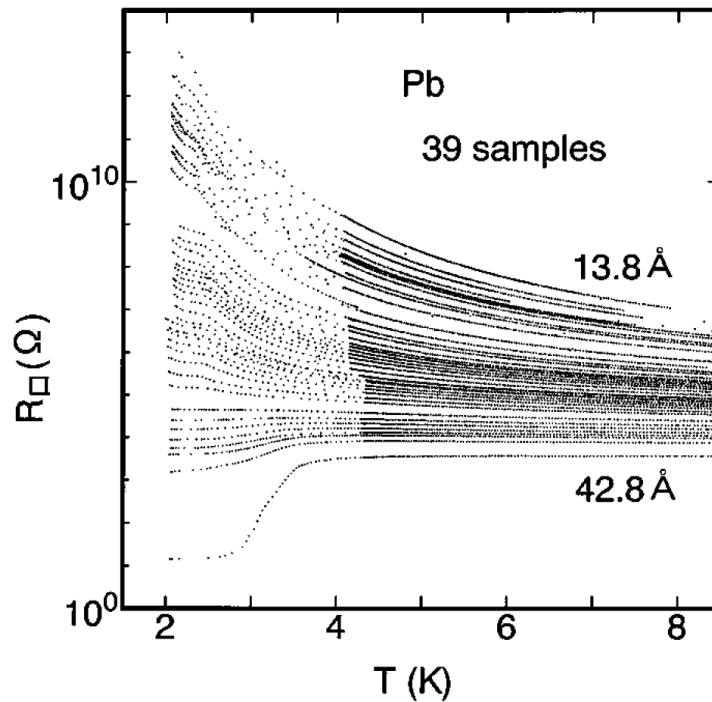


図 9.2: 超薄膜 Pb の抵抗値の温度依存性グラフ。薄膜は Pb の蒸発によりその場で順次成長し、薄膜の厚さが増すにつれて絶縁体から超伝導体に変化する。膜厚は 13.8 Å から 42.8 Å まで変化し、超伝導転移は最も厚い膜で 3.5K で起こった。

ル) が存在する。この上記の 2 つの試料からもわかる様に膜厚を変えることによって S-I 転移が起こっている。クライオスタットの大きさの制限から水晶振動子モニターが入れられず、膜厚に対する絶対評価はできなかったが、膜厚の最も厚い試料を Atomic Force Microscope を使った解析により 42.8Å と同定した。図 9.3 には、AFM 像を示す。

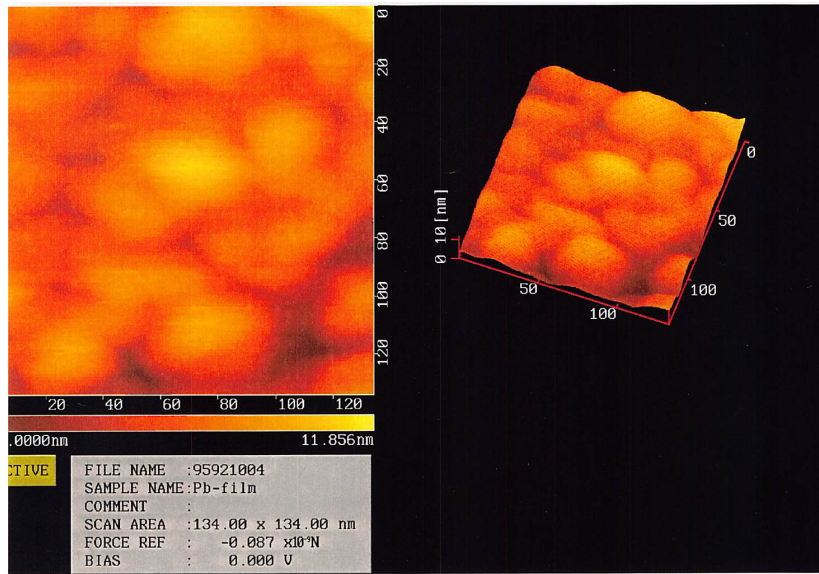


図 9.3: 最も膜厚の厚い試料の Atomic Force Microscope (AFM) 像

### 9.2.1 二次元性と乱れ

極低温蒸着した Pb 超薄膜が十分な二次元性を持つかどうかは重要な問題である。二次元性を検証するものとしては弱局在での抵抗の温度依存性が  $\ln T$  になることや、二次元 VRH 伝導を示す ( $\sigma \propto \exp(T_0/T^{1/3})$  になる) ことが挙げられる。最も膜厚の厚い膜の二次元性について述べる。この膜について二次元性が保証されるならば、この膜より薄い膜の二次元性も保証される。第 3 章で述べたように二次元での fermion におけるコンダクタンスは弱局在領域で式 3.23 に示されたように  $\ln T$  の温度依存性を持つ。結果、図 9.4 に示すように低温になると系の電気抵抗は  $\ln T$  で増大し、コンダクタンスの  $\ln T$  依存性が見られた。図 9.4 の一番コンダクタンスの高いデータにおいては、 $\ln T$  の係数は  $2.59 \times 10^{-5}$  と求められた。式 3.23 から計算されるコンダクタンスの  $p$  を除く  $\ln T$  の係数は

$$\frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \simeq 1.23 \times 10^{-5} \quad (9.1)$$

であるため、 $p \simeq 2.1$  であれば、理論値と実験値ほぼ同じであることがわかる。



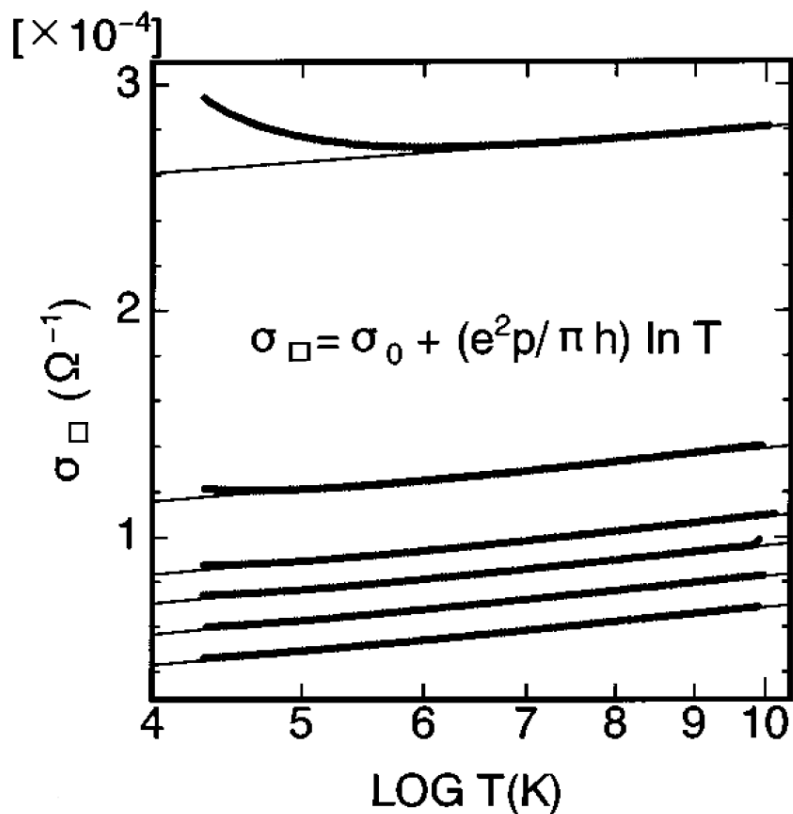


図 9.4: 最膜厚の超薄膜 Pb 面を先頭に徐々に薄くした 6 つの試料のコンダクタンスを示した温度依存性グラフ。横軸は対数。超伝導側の弱局在の試料では、対数温度依存性があることがわかる。

上記で述べた理論と実験の一致から最厚膜についての 2 次元性は十分保証されていると言える。また、膜厚を変えていった時に局在の程度が変わっていくのを観測し、より局在の強い膜では図 9.5 に示すように 2 次元 VRH 伝導を示した。

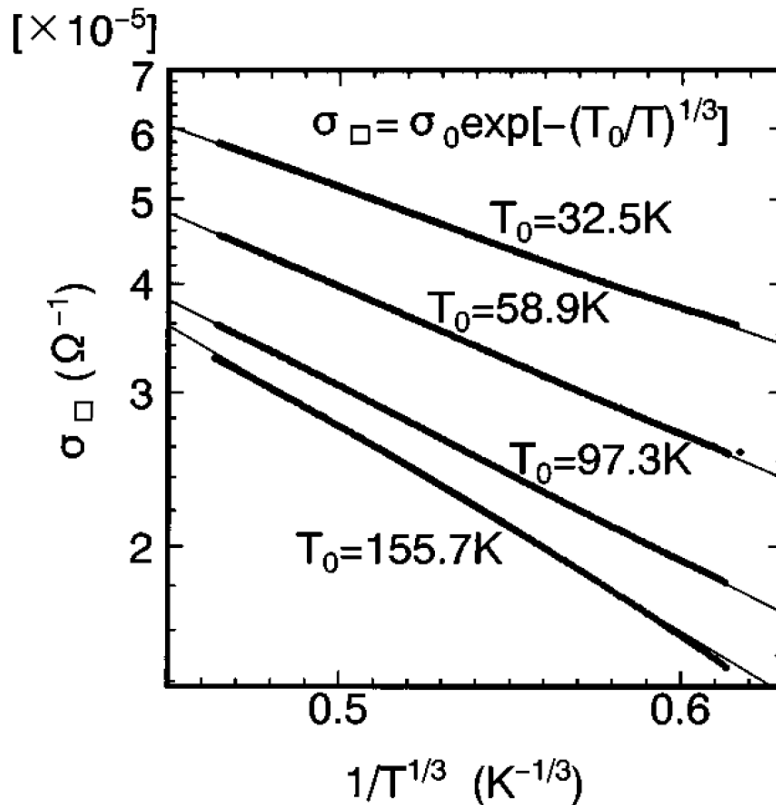


図 9.5: 超薄膜 Pb 面のコンダクタンスの温度依存性グラフ。横軸を  $T^{-1/3}$  とする。絶縁体側の膜厚の薄い強局在の試料では、二次元 VRH 伝導があることがわかる

上記の分析は、fermion が存在する 4K 以上の領域の分析であり、これら試料の伝導は、膜厚を変化させていくことによって強局在の伝導から弱局在の伝導へ移り変わっていくことがわかる。膜厚の変化が、乱れを制御できていることを示している。

### 9.3 $\beta$ 関数によるスケーリング解析

温度 4K 以上の領域を  $\beta$  関数によるスケーリング解析を行った (詳細解析方法は、第 11 参照)。解析に必要な  $p$  の値は前述したように図 9.4 に示す最膜厚の  $\ln T$  の係数から求めた  $p \simeq 2.1$  を代入し、 $\beta$  関数を使って図 9.6 に示すようにプロットした。なお、本論文のためにデータを再取得し、再構成したグラフは図 10.10 に示してある。

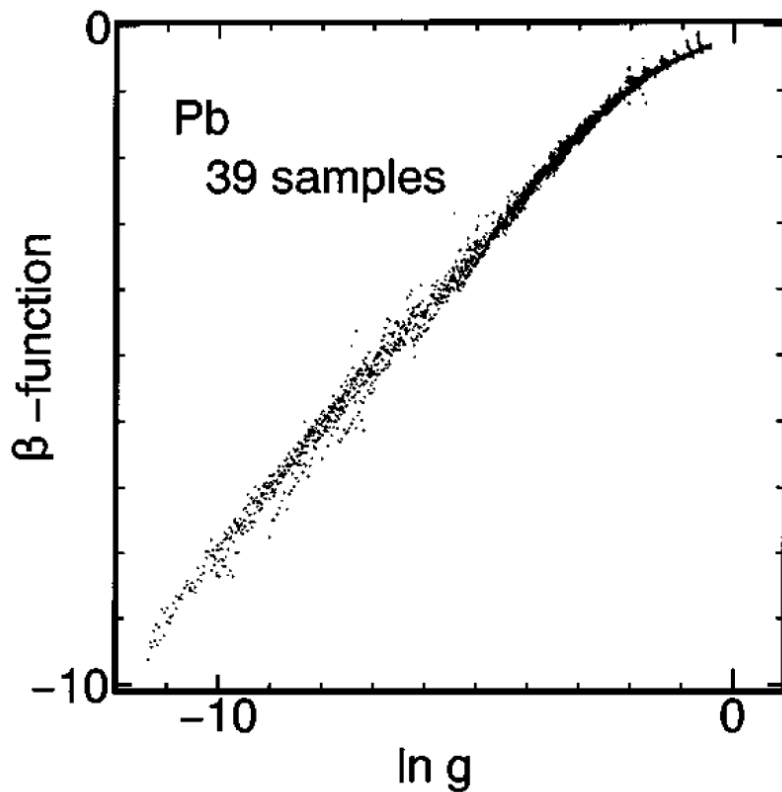


図 9.6: 4K 以上のすべての膜の  $\beta$  関数と無次元コンダクタンス。この図は、研究したすべての膜のコンダクタンスが単一の普遍的なカーブを描いていることを示している。このことは、4K 以上の温度ではすべての薄膜が fermion 領域にあることを意味する。しかしながら、弱局在領域においてこのカーブと垂直な流れが、わずかながら見て取れる。当時の研究では誤差の範疇と考えていた。

### 9.3.1 超薄膜 Pb の局在長 $\xi_{\text{loc}}$ の算出

第 3.4 章で述べたように、Vollhardt and Wölfle による理論式である式を実験式に置き換えた式 10.5(後述) を各薄膜の電気抵抗の温度依存性をフィッティングすることで、各薄膜の電子の局在長  $\xi_{\text{loc}}$  の相対値が求められる。 $\xi_{\text{loc}}$  の絶対値を求めるには、VRH 伝導している薄膜のデータを利用する。強局在領域である Mott 局在の 2 次元における VRH 理論の領域では、 $g \propto \exp(-\varepsilon_{\text{VRH}}/T^{1/3})$  となり、 $\beta_{\text{EXP.}}(g) \sim \ln g$  となる。この  $\varepsilon_{\text{VRH}}$  は一

般化した活性化エネルギー [130] に等しい。このときの電子の局在長  $\xi_{\text{loc}}$  は

$$\xi_{\text{loc}} = \left( \frac{27}{\pi k_B \varepsilon_{\text{VRH}} D(\varepsilon)} \right)^{1/2} \quad (9.2)$$

ここで、 $D(\varepsilon)$  は状態密度である。また、比熱の測定値  $C = \gamma T + AT^3$  から得られる

$$\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 D(\varepsilon) k_B^2 = 7.0 \times 10^{-4} \text{JK}^{-2} \text{mol}^{-1} \quad (9.3)$$

を用いると

$$D(\varepsilon) = 3.36 \times 10^{15} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2} \quad (9.4)$$

よって、VRH 伝導を示す膜の局在長の絶対値がわかり、式 10.5 を利用した局在長の相対値から各薄膜の局在長が求まる。

## 9.4 超伝導コヒーレンス長 $\xi_{\text{super}}$ の算出

電子の局在長さ  $\xi_{\text{loc}}$  に対して、超伝導コヒーレンス長  $\xi_{\text{super}}$  を評価する。

### 9.4.1 超伝導コヒーレンス長 $\xi_{\text{super}}$ とは

超伝導とは、臨界温度  $T_c$  以下で電子準粒子が Cooper 対の形で対になり、その励起スペクトルにエネルギーギャップ  $\Delta$  が出現することである。超伝導であるかどうかにかかわらず、金属におけるもうひとつの重要なエネルギースケールは Fermi エネルギー  $E_F$  であり、これはすべての伝導電子の基底状態を表している。したがって、エネルギーギャップと Fermi エネルギーを操作することで、多くの興味深い状態を作り出すことができる。例えば、 $\Delta/E_F$  は、電子が Cooper 対の形で超伝導的に結合する強さを表す。

エネルギーギャップ  $\Delta$  と Fermi エネルギー  $E_F = mv_F^2/2$  ( $v_F$  は Fermi 速度、 $m$  は有効質量) から、下記のように超伝導コヒーレンス長  $\xi_{\text{BCS}}$  と呼ばれる値を求めることができる。

$$\xi_{\text{BCS}} = \hbar v_F / \Delta \quad (9.5)$$

しかしながら、これはクリーンな超伝導体における超伝導コヒーレンス長である。乱れのある系では、電子の活動領域を示す拡散係数  $D$  が存在する。したがって  $\Delta$  から構築される超伝導コヒーレンス長  $\xi_{\text{super}}$  は下記のように示される。

$$\xi_{\text{Super}} = \sqrt{\hbar D / \Delta} \quad (9.6)$$

通常、 $D \sim v_F l$  であるため ( $l$  は弾性散乱長)、これを式 9.6 に代入すると

$$\xi_{\text{super}}^2 \simeq \xi_{\text{BCS}} l \quad (9.7)$$

となる [131]。

#### 9.4.2 電子の局在長 $\xi_{\text{loc}}$ と超伝導コヒーレンス長 $\xi_{\text{super}}$ の比較

電子の局在長  $\xi_{\text{loc}}$  と超伝導コヒーレンス長  $\xi_{\text{super}}$  を比較することは、この物質の S-I 転移が Cooper 対が壊れるかどうか起因するかつまり、ペアブレーキングによるものかどうか判断することができる。 $\xi_{\text{loc}} > \xi_{\text{super}}$  の場合、電子は Cooper 対をつくることができるが、 $\xi_{\text{loc}} < \xi_{\text{super}}$  の場合はできないと考えられる。これら 2 つの比較結果を図 9.7 に示す。横軸は温度 10K での面抵抗をとっているが、これは系の乱れのパラメー

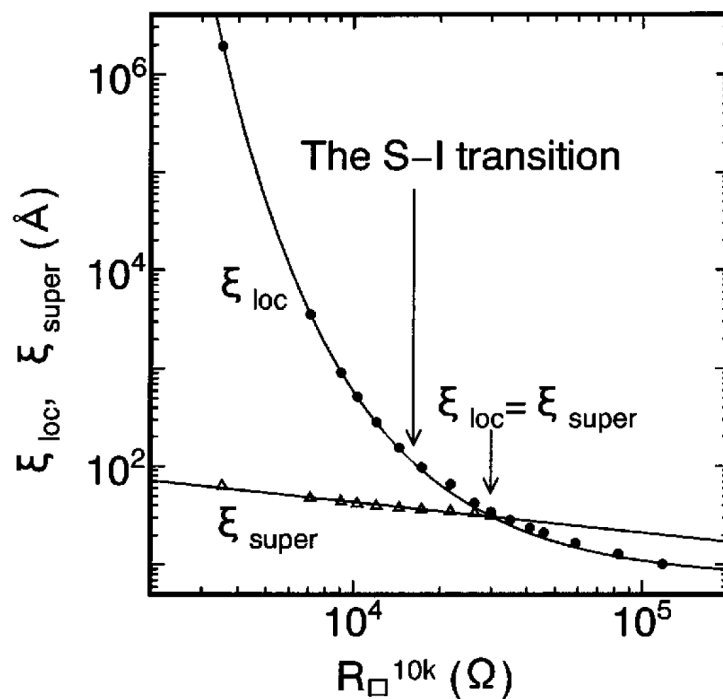


図 9.7: 超伝導コヒーレンス長  $\xi_{\text{super}}$  と電子の局在長  $\xi_{\text{loc}}$  の 10K でのシート抵抗の比較。S-I 転移は  $\xi_{\text{loc}} \simeq 2\xi_{\text{super}}$  で起こり、 $\xi_{\text{loc}} = \xi_{\text{super}}$  で S-I 転移は観測されなかった。

ター (disorder parameter) でもる。もっとも膜厚の厚い試料では、 $\xi_{\text{loc}}$ 、 $\xi_{\text{super}}$  はそれぞれ  $2 \times 10^6 \text{ \AA}$  と  $70 \text{ \AA}$  である。図 9.7 には、フラットテイルでの抵抗の温度係数の正負から求めた S-I 転移の点と  $\xi_{\text{loc}} = \xi_{\text{super}}$  の点を示してあるが、この両者は一致しない。

仮に S-I 転移が Cooper 対のペアブレーキングで決まっているならば、 $\xi_{\text{loc}} = \xi_{\text{super}}$  の点で S-I 転移が起こる点になっているはずである。このことにより、S-I 転移はペアブレーキングで決まっていなかったことがわかった。S-I 転移は、図 9.7 より、

$$\xi_{\text{loc}} \simeq 2\xi_{\text{super}} \quad (9.8)$$

の点であった。ここで、 $\xi_{\text{super}} < \xi_{\text{loc}} < 2\xi_{\text{super}}$  の領域を考えると、電子は Cooper 対が発生する領域ではあるが、系は局在している。この結果は、Cooper 対が発生しているが局在している領域、つまり Bose glass 相が存在する可能性を示していることが判明した。

## 第 10 章

# 実験試料とデータ分析

本研究で利用した実験試料の測定データに関して説明する。第 6 章から第 9 章にかけて説明した実験結果を、本研究のために再構成している。なお、電子データがない場合のデータ取得方法は、付録 A 章にまとめた。

### 10.1 本研究の実験試料の特徴

本研究は、2 次元伝導物質の S-I 転移を調査するために超伝導物質の中で性質の異なる Nd 系 2 次元層状ペロブスカイト物質と Pb 超薄膜の実験データを用いた。これら実験試料の一般的なミクロの力に関しては、下記の表 10.1 のような特徴がある。これら 2 系統

表 10.1: 実験試料における、一般的なミクロな力の比較

実験試料	誘電率	遮蔽効果	電子間相互作用
Nd 系	低い	弱い	長距離 クーロン斥力
Pb	高い	強い	短距離 ハードコア

の物質に対して、乱れによる S-I 転移を調査することになる。この乱れを制御する方法として、Nd 系 2 次元層状ペロブスカイト物質は、不純物ドーピングや還元処理を行い、一方、Pb 薄膜は、膜厚をコントロールしている。(Nd 系パラジウム酸化物の場合は、Nd 系銅酸化物の場合と異なり、金属状態までは転移するものの超伝導は発現していない)。

## 10.2 電気伝導の温度依存性データとその分析

データ分析を行うために、本研究で使用した各試料の抵抗の温度依存性を示すのグラフを作成した。

さらのこのデータを使って局在状態を調べるために、グラフの座標を6種類を用意した。表3.1で示したように電気伝導の温度依存性により、次元や局在の強弱が判断できる。また、第6章から第9章にかけて述べた既存研究の分析結果と、矛盾がないかを確認した。

- 横軸: 温度  $T^{-1}$ , 縦軸: 面抵抗  $R_{\square}(\Omega)$  の対数 ( $\rightarrow$  次元にかかわらず強い局在)
- 横軸: 温度  $T^{-1/2}$ , 縦軸: 面抵抗  $R_{\square}(\Omega)$  の対数 ( $\rightarrow$  1次元の強い局在)
- 横軸: 温度  $T^{-1/3}$ , 縦軸: 面抵抗  $R_{\square}(\Omega)$  の対数 ( $\rightarrow$  2次元の強い局在)
- 横軸: 温度  $T^{-1/4}$ , 縦軸: 面抵抗  $R_{\square}(\Omega)$  の対数 ( $\rightarrow$  3次元の強い局在)
- 横軸: 温度  $\ln T$ , 縦軸: 無次元伝導率  $g (= (\hbar/e^2)\sigma)$  の実数 ( $\rightarrow$  2次元の弱い局在)
- 横軸: 温度  $\ln T$ , 縦軸: 面抵抗  $R_{\square}(\Omega)$  の実数 ( $\rightarrow$  2次元の弱い局在)

この6種類の軸において、どれがリニアになっているか目視での判断に加えて、相関係数を求める Microsoft Excel の RSQ 関数を使って判断の材料とした。この RSQ 関数は、2種類のデータ群  $x, y$  があった場合、下記の式に従い、ピアソンの積率相関係数を計算する。

$$r = \frac{\sum(x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum(x - \bar{x})^2 \sum(y - \bar{y})^2}} \quad (10.1)$$

$\bar{x}$  は、 $x$  の平均値であり、 $y$  も同様。この RSQ 関数の出力は  $r^2$  であり、数値1に近ければ近いほど、 $x, y$  が相関が強い、つまり依存性が高いことになる。



### 10.2.1 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ 単結晶の場合

第7章の結果を再構成した実験データを用いて分析を実施した。図10.1に面抵抗の温度依存性を示すとともに、代表して、局在の強い Sample A、中間の Sample I、弱局在に位置する Sample L に関して、前節で述べた6種類の軸で比較したグラフを、図10.2、図10.3、図10.4に示した。

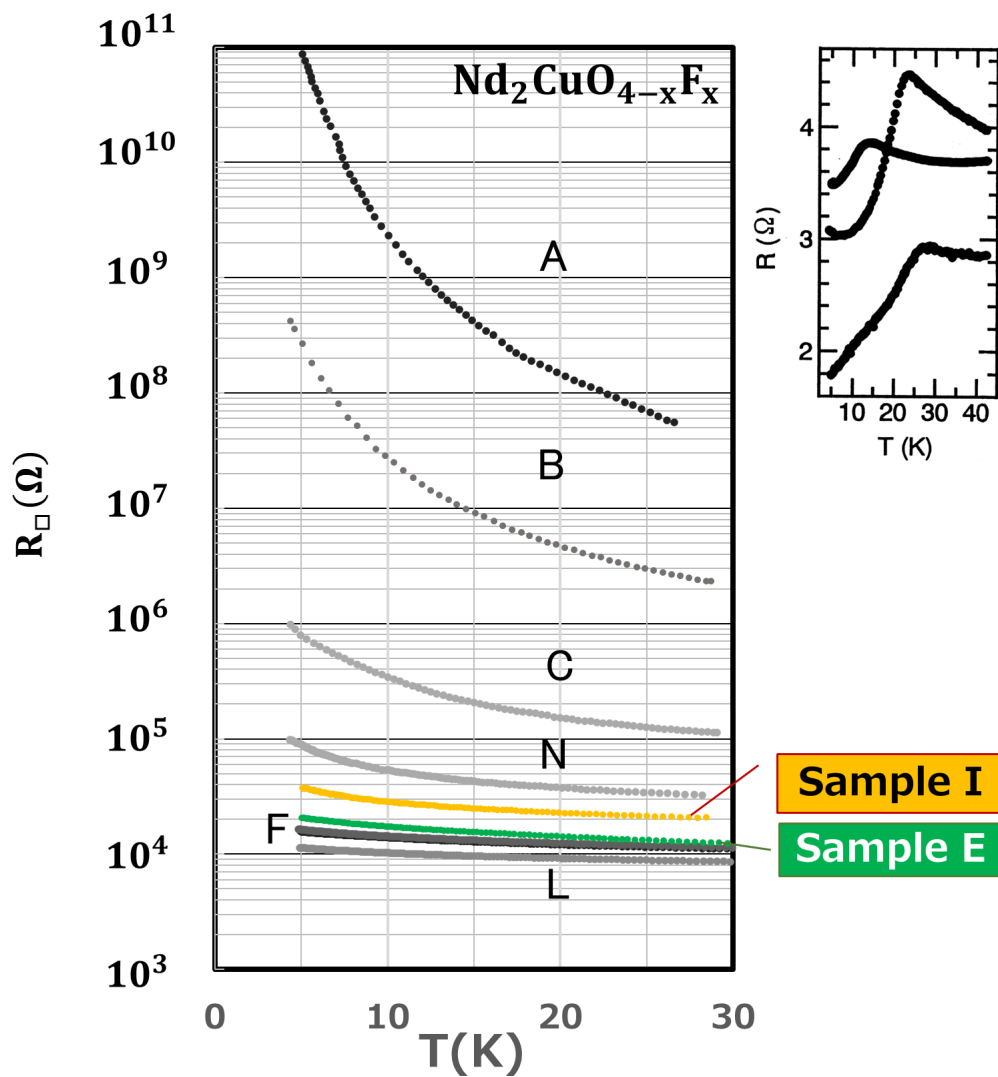
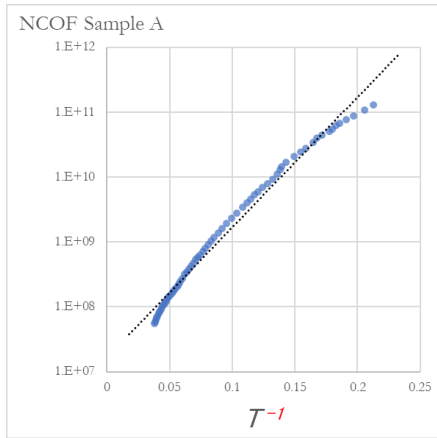
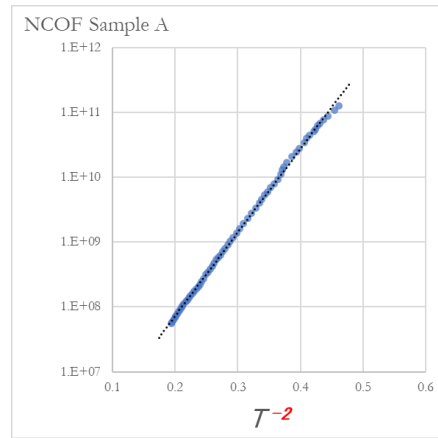


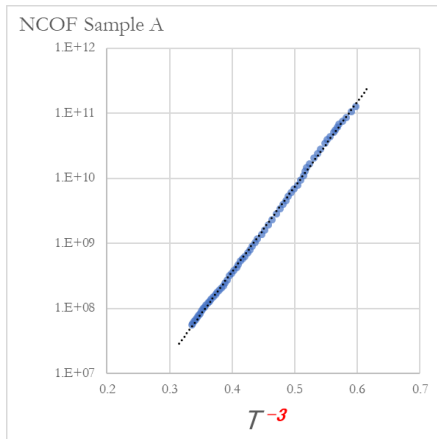
図10.1: 実験試料  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  の面抵抗の温度依存性



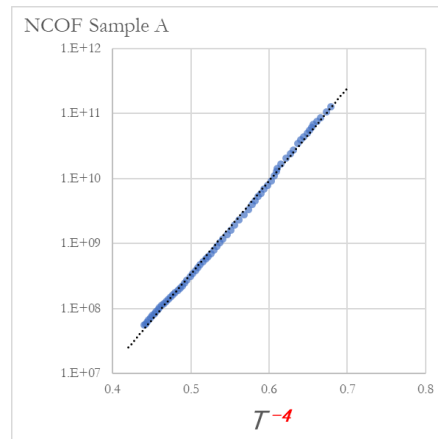
(a)  $T^{-1}$  による面抵抗の対数変化



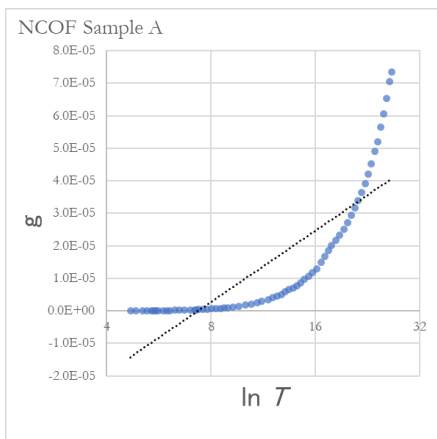
(b)  $T^{-1/2}$  による面抵抗の対数変化



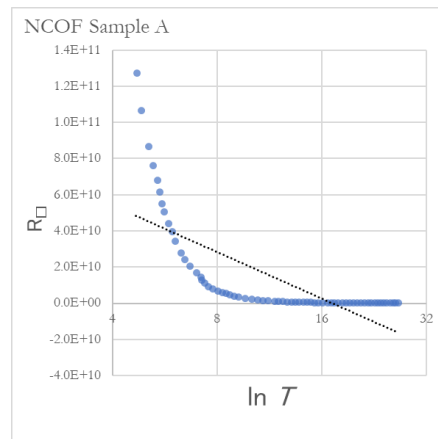
(c)  $T^{-1/3}$  による面抵抗の対数変化



(d)  $T^{-1/4}$  による面抵抗の対数変化

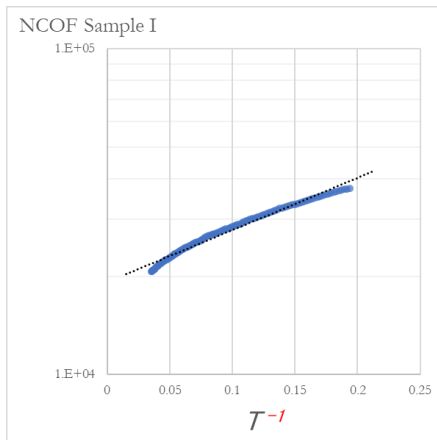


(e)  $\ln T$  による面抵抗  $R_{\square}$  ( $\Omega$ ) の変化

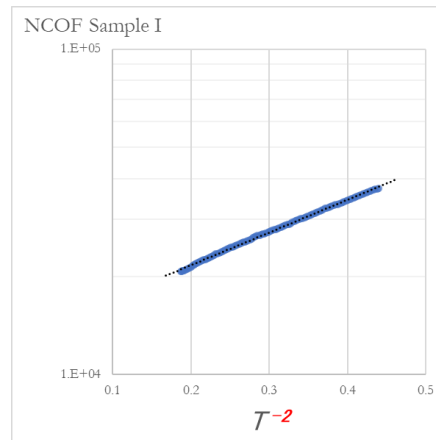


(f)  $\ln T$  による面抵抗  $R_{\square}$  ( $\Omega$ ) の変化

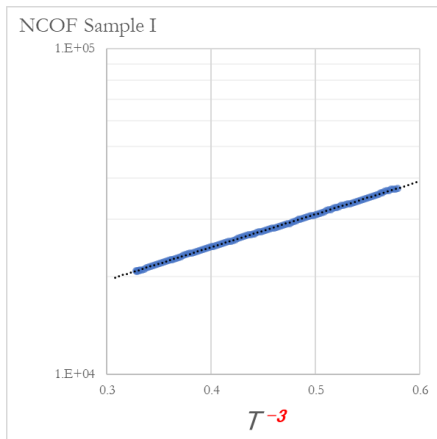
図 10.2: Sample A における局在状態を調査するための 6 種類のグラフ座標軸による分析



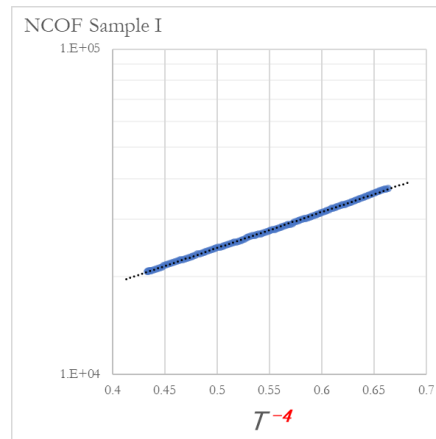
(a)  $T^{-1}$  による面抵抗の対数変化



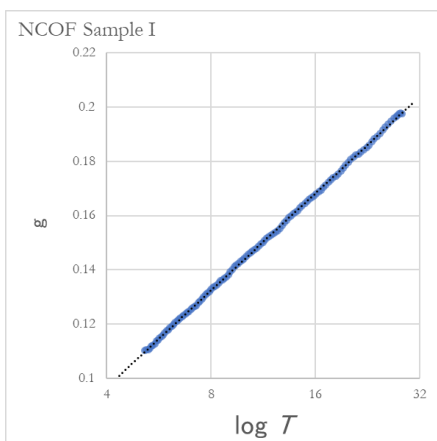
(b)  $T^{-1/2}$  による面抵抗の対数変化



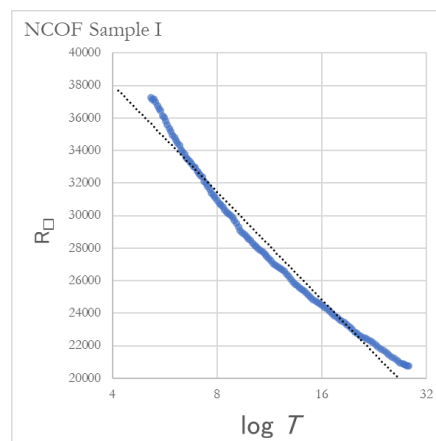
(c)  $T^{-1/3}$  による面抵抗の対数変化



(d)  $T^{-1/4}$  による面抵抗の対数変化

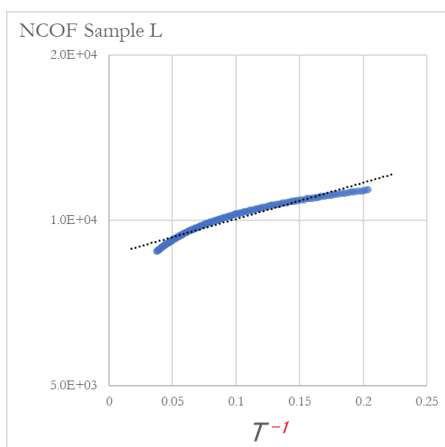


(e)  $\ln T$  による面抵抗  $R_{\square}$  ( $\Omega$ ) の変化

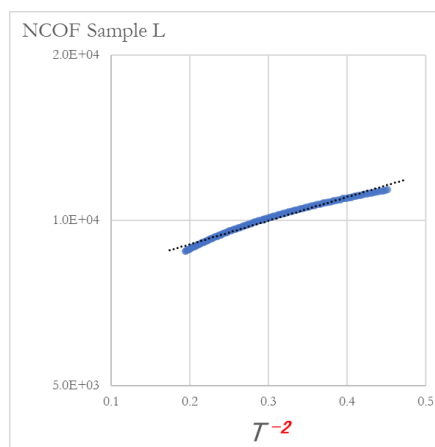


(f)  $\ln T$  による面抵抗  $R_{\square}$  ( $\Omega$ ) の変化

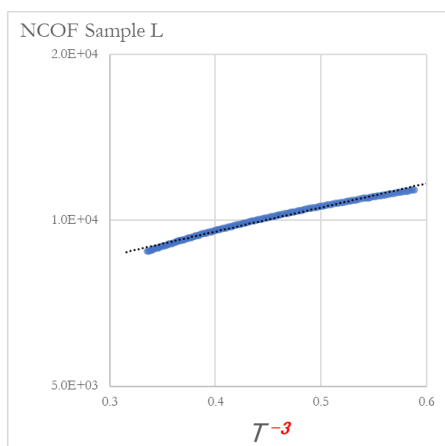
図 10.3: Sample I における局在状態を調査するための 6 種類のグラフ座標軸による分析



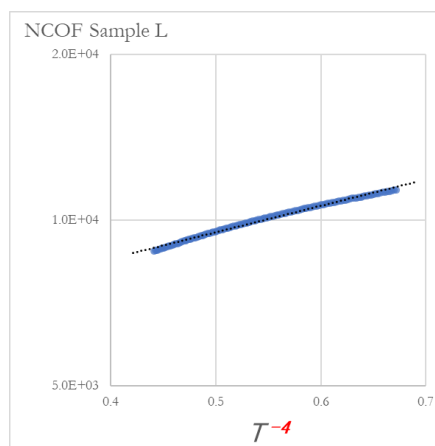
(a)  $T^{-1}$  による面抵抗の対数変化



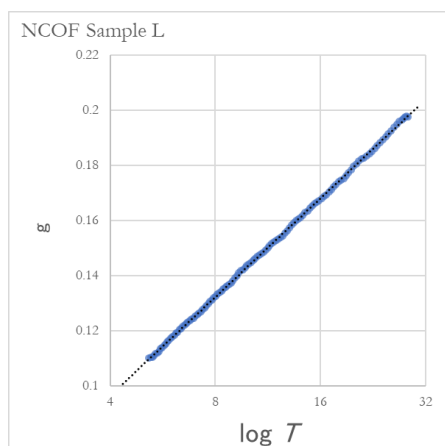
(b)  $T^{-1/2}$  による面抵抗の対数変化



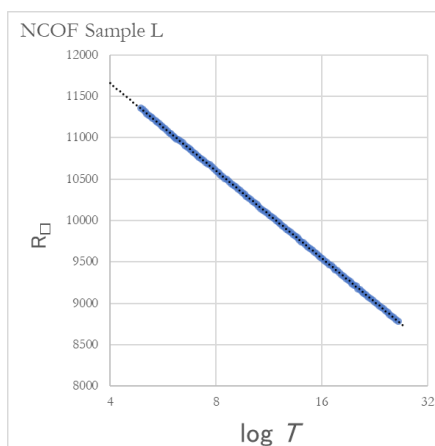
(c)  $T^{-1/3}$  による面抵抗の対数変化



(d)  $T^{-1/4}$  による面抵抗の対数変化



(e)  $\ln T$  による面抵抗  $R_{\square}$  ( $\Omega$ ) の変化



(f)  $\ln T$  による面抵抗  $R_{\square}$  ( $\Omega$ ) の変化

図 10.4: Sample L における局在状態を調査するための 6 種類のグラフ座標軸による分析

### Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4-x</sub>F<sub>x</sub> 電気伝導の温度依存性の関数系の分析

Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4-x</sub>F<sub>x</sub> Sample A に関しては、図 10.2 に示すように、目視では、横軸が温度  $T^{-1/2}$ ,  $T^{-1/3}$ ,  $T^{-1/4}$  のいずれかの場合が直線に近いことがわかる。少なくとも弱局在ではなく、強局在の VRH 伝導であることが予想される。一方、Sample I に関しては、図 10.3 に示すように、目視では、横軸が温度  $T^{-1/3}$ ,  $T^{-1/4}$ ,  $g \propto \ln T$  のいずれかの場合であることがわかる。抵抗の絶対的变化量が少なく弱局在領域であると予想されるが、グラフ上では VRH 伝導の可能性もあり、どちらの解釈も可能である。Sample L に関しては、図 10.4 に示すように、目視では、横軸が温度  $g \propto \ln T$ ,  $R_{\square} \propto \ln T$  のいずれかの場合であることがわかる。明らかに弱局在であると予想される (伝導率と抵抗率の  $\ln T$  の依存の違いについては、次章で詳しく述べる)。

では、表 10.2 に、Excel 計算にて求めたピアソンの積率相関係数一覧を示す。データの温度領域は、すべての Sample にて  $T = 5 \sim 22\text{K}$  とした。この場合、係数が 1 に一番近いところを判断すると、Sample A は、2 次元の VRH 伝導、Sample I は、弱局在の  $g \propto \ln T$ 、Sample L は、 $R_{\square} \propto \ln T$  がもっとも適した伝導性を示すことがわかる。

表 10.2: Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4-x</sub>F<sub>x</sub> 各 Sample におけるピアソンの積率相関係数一覧 (温度領域  $T = 5 \sim 22\text{K}$ )

試料名	$T^{-1}$	$T^{-1/2}$	$T^{-1/3}$	$T^{-1/4}$	$\sigma \sim \ln T$	$\rho \sim \ln(1/T)$
<b>NCOF Sample A</b>	0.98611	0.99901	0.99921	0.99851	0.69449	0.51968
NCOF Sample B	0.97490	0.99753	0.99957	0.99949	0.80548	0.67790
NCOF Sample C	0.96080	0.99179	0.99674	0.99816	0.95703	0.91952
NCOF Sample N	0.98960	0.99962	0.99862	0.99725	0.99457	0.99137
<b>NCOF Sample I</b>	0.98687	0.99925	0.99966	0.99913	0.99976	0.97999
NCOF Sample E	0.95577	0.98455	0.99100	0.99358	0.99256	0.99951
NCOF Sample F	0.95378	0.98531	0.99207	0.99469	0.99599	0.99954
NCOF Sample G	0.97658	0.99093	0.99424	0.99561	0.99591	0.99952
<b>NCOF Sample L</b>	0.95223	0.98415	0.99118	0.99395	0.99657	0.99996

しかしながら、強局在領域では、温度  $T^{-1/2}$ ,  $T^{-1/3}$ ,  $T^{-1/4}$  の相関係数の値は小数点 3 桁まで同じものがあり、これは、実験データのひとつが変わっただけで相関係数の値が変わることを意味している。1993 年の高橋 (著者本人) の修士論文では、Sample C は弱局在から強局在への移行段階の不完全な VRH 伝導を意味している可能性を示唆した。また、この修士論文において、弱局在だけでなく、強局在である Sample (本論文では Sample

Cに相当)であっても、磁気抵抗に異方性があり、かつc軸との並行な磁場に関しては負の磁気抵抗が見られたことから、不完全なVRH伝導ながらも、2次元の強局在として考えるのが妥当と考える。よって、VRH伝導とAnderson局在型の伝導どちらにも解釈できるSample Iにおいては、2次元物質の弱局在と強局在の境目として捉える。

### 10.2.2 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の場合

第7章の結果を再構成した実験データを用いて分析を実施した。抵抗の温度依存性を示すとともに (図 10.5)、代表して、Sample B に関して、前節で述べた6種類の軸で比較したグラフを、図 10.6 に示した。

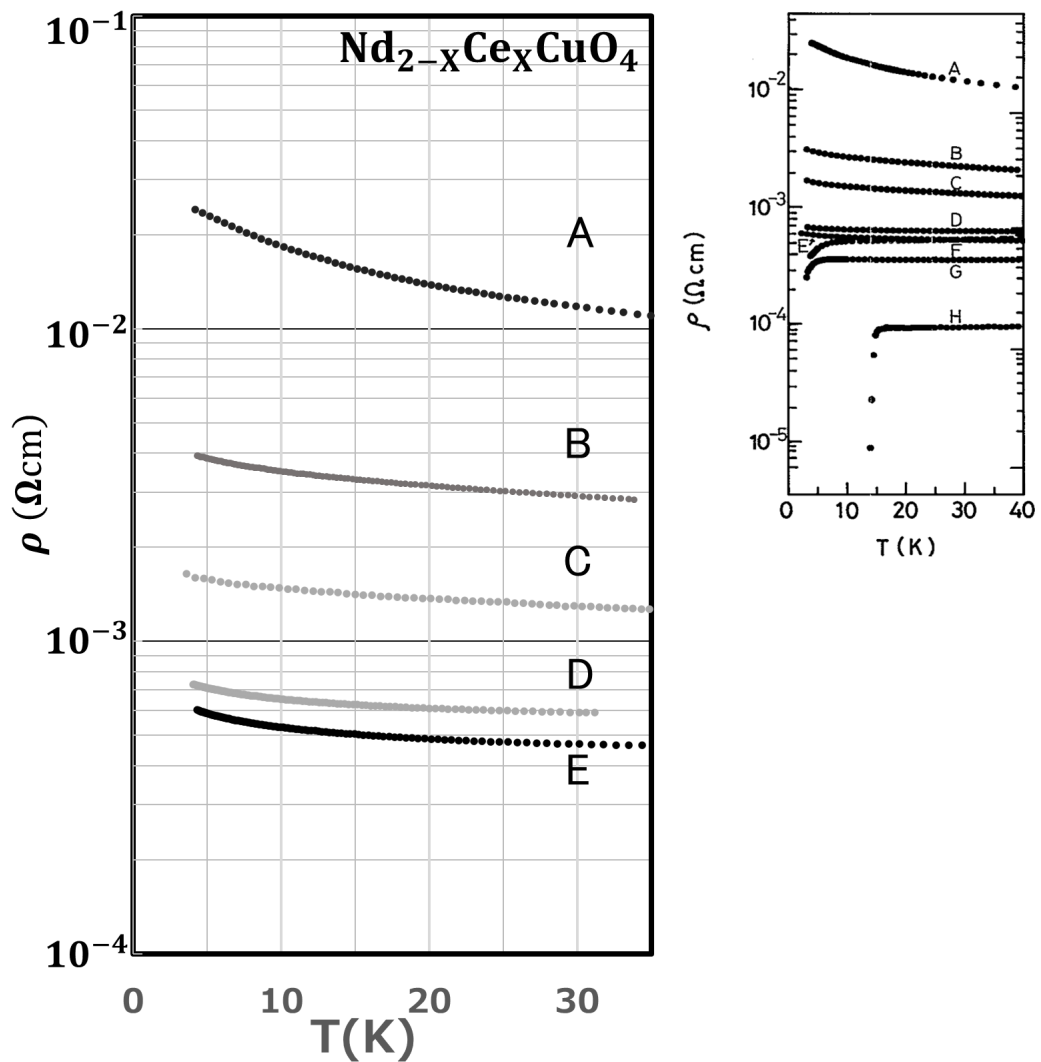
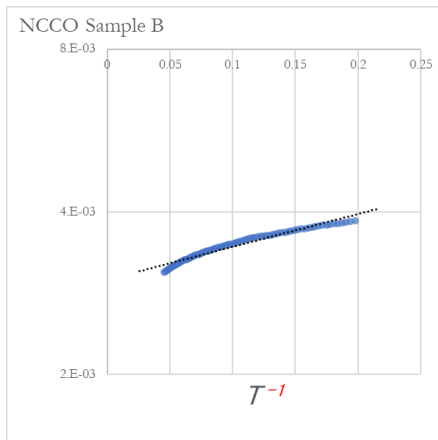
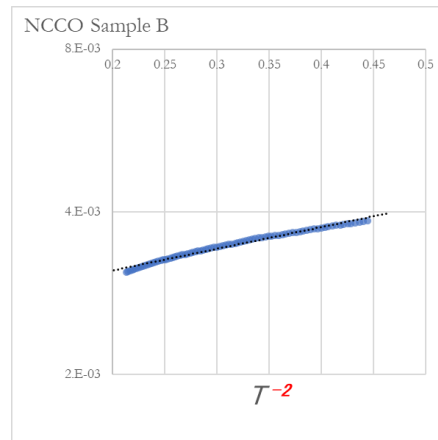


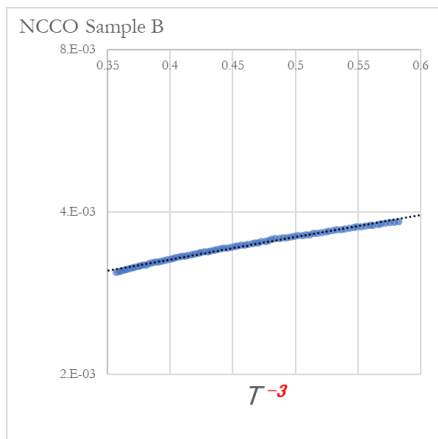
図 10.5: 実験試料  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  の抵抗の温度依存性



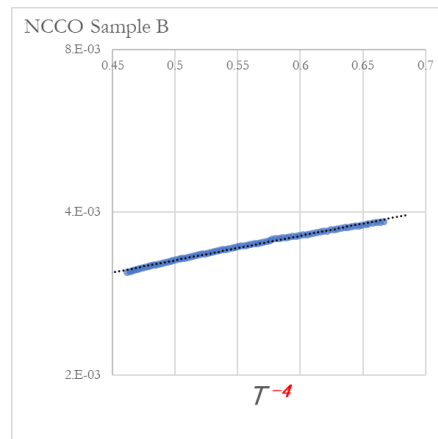
(a)  $T^{-1}$  による面抵抗の対数変化



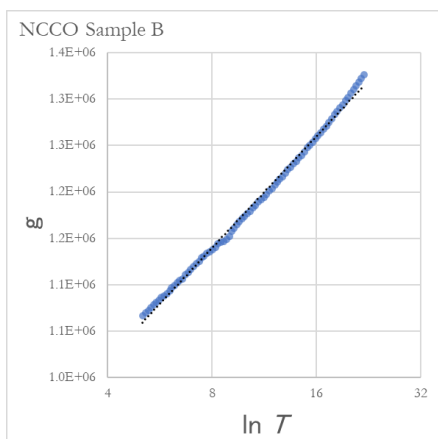
(b)  $T^{-1/2}$  による面抵抗の対数変化



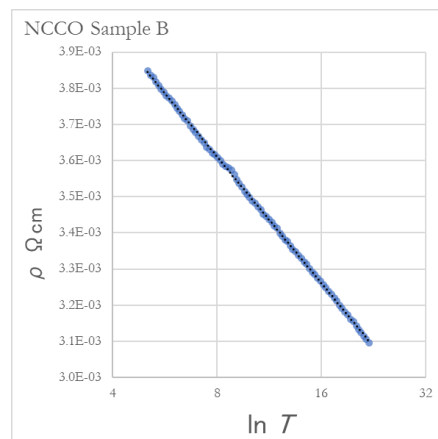
(c)  $T^{-1/3}$  による面抵抗の対数変化



(d)  $T^{-1/4}$  による面抵抗の対数変化



(e)  $\ln T$  による面抵抗  $R_{\square}$  ( $\Omega$ ) の変化



(f)  $\ln T$  による面抵抗  $R_{\square}$  ( $\Omega$ ) の変化

図 10.6: Sample B における局在状態を調査するための 6 種類のグラフ座標軸による分析



### Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> 電気伝導の温度依存性の関数系の分析

Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> Sample B に関しては、図 10.6 に示すように、目視では、 $\rho$  の  $\ln T$  の場合が直線に近いことがわかる。

では、表 10.3 に、Excel 計算にて求めたピアソンの積率相関係数一覧を示す。データの温度領域は、すべての Sample にて  $T = 5 \sim 22\text{K}$  とした。この場合、係数が 1 に一番近いところを判断すると、Sample B は、 $\rho$  の  $\ln T$  がもっとも適した伝導性を示すことがわかり、目視と一致する。

表 10.3: Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4-x</sub>F<sub>x</sub> 各 Sample におけるピアソンの積率相関係数一覧 (温度領域  $T = 5 \sim 22\text{K}$ ) 最後の 2 行に関しては温度領域を絞って計測。Sample D と Sample E の低温域に違いが現れた。

試料名	$T^{-1}$	$T^{-1/2}$	$T^{-1/3}$	$T^{-1/4}$	$\sigma \sim \ln T$	$\rho \sim \ln(1/T)$
NCCO Samle A	0.94045	0.97830	0.98688	0.99036	0.98594	0.99904
NCCO Samle B	0.95430	0.98471	0.99139	0.99402	0.99653	0.99974
NCCO Samle C	0.93901	0.97545	0.98390	0.98737	0.99230	0.99648
NCCO Samle D	0.98256	0.99840	0.99988	0.99986	0.99861	0.99398
NCCO Samle E	0.98033	0.99763	0.99969	0.99997	0.99950	0.99467
Samle D(4.5-8.0K)	0.99334	0.99790	0.99881	0.99916	0.99954	0.99974
Samle E(5.0-7.0K)	0.99898	0.99967	0.99971	0.99970	0.99965	0.99930

Sample A, B, C は、抵抗率や伝導率の  $\ln T$  依存により弱局在領域であることはわかったが、それよりも抵抗率が低い試料である Sample D と Sample E においては奇妙なことに、 $\ln T$  よりも強い関数系である VRH 伝導を示している。これは、第 6 章の図 6.6 とみられた分析結果と同様である (副次的には、本研究で再構成したデータの正確性の確認にもなったと言える)。Sample D と Sample E は、第 6 章で述べたように、これら試料において、 $c$  軸に平行な場合は正の磁気抵抗、垂直な場合は負の磁気抵抗が観測されており fermion の弱局在と異なるタイプの局在と言える。しかしながら、表 10.3 の最後の 2 行に示したように温度範囲を低温域を絞った場合、Sample D と Sample E の違いがわかる。Sample D は、8K 以下であれば、弱局在とみなすことができるが、Sample E の特殊性は変わらない。

### 10.2.3 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{PdO}_4$ の場合

七尾氏らの研究 [125, 126] から提供いただいた実験データを用い、分析を実施した。図 10.7 に電気抵抗率の温度依存性を示した。これらデータを使って局在状態を調べるために、前述したグラフの座標を 6 種類を用意し、目視およびピアソンの積率相関係数を求めた。

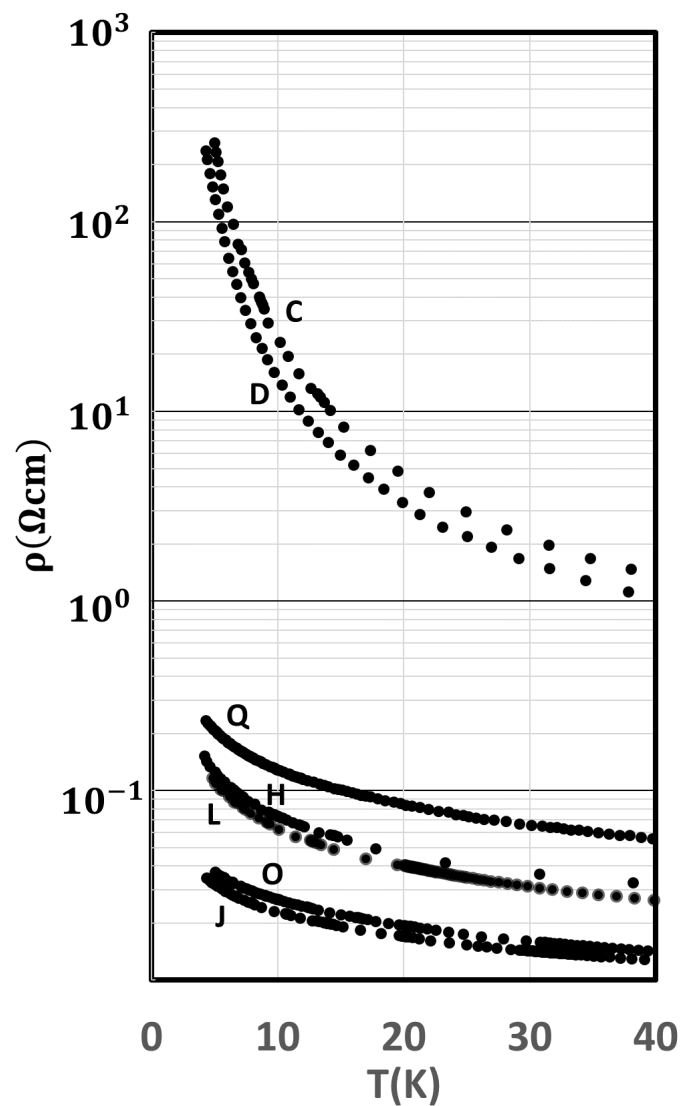


図 10.7:  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{PdO}_4$  の抵抗率の温度依存性

### Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>PdO<sub>4</sub> 電気伝導の温度依存性の関数系の分析

では、表 10.4 に、Excel 計算にて求めたピアソンの積率相関係数一覧を示す。データの温度領域は、すべての Sample にて  $T = 7 \sim 18\text{K}$  とした。この場合、係数が 1 に一番近いところを判断すると、すべての Sample は、 $\ln T$  依存はなく、VRH 伝導を示し、強局在領域のデータであることがわかった。次元に関しては、 $T^{-1/4}$  依存を示す 3 次元伝導の可能性もあるが、相関係数の値はほぼ同じであり、抵抗率データだけで判断することは難しい。しかし第 8 章で示した他の実験データ、結晶構造や異方性から判断すれば、これら Sample は、すべて 2 次元 VRH 伝導である。

表 10.4: Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>PdO<sub>4</sub> 各 Sample におけるピアソンの積率相関係数一覧 (温度領域  $T = 7 \sim 18\text{K}$ )

試料名	$T^{-1}$	$T^{-1/2}$	$T^{-1/3}$	$T^{-1/4}$	$\sigma \sim \ln T$	$\rho \sim \ln(1/T)$
NCPO Sample C	0.99530	0.99898	0.99879	0.99843	0.93533	0.87271
NCPO Sample D	0.99735	0.99988	0.99922	0.99860	0.95269	0.88027
NCPO Sample Q	0.98983	0.99808	0.99929	0.99960	0.99666	0.99090
NCPO Sample H	0.98649	0.99627	0.99769	0.99803	0.99213	0.98387
NCPO Sample L	0.98509	0.99661	0.99812	0.99840	0.99287	0.97959
NCPO Sample O	0.98007	0.99474	0.99746	0.99840	0.99557	0.99543
NCPO Sample J	0.98574	0.99454	0.99637	0.99707	0.99448	0.99609

### 10.2.4 Pb 超薄膜の場合

第9章の結果を再構成した実験データを用いて分析を実施した。抵抗の温度依存性を示すとともに (図 10.8)、代表して、局在の強い Sample A、中間の Sample I、弱局在に位置する Sample L に関して、前節で述べた6種類の軸で比較したグラフを、図 10.2、図 10.3、図 10.4 に示した。

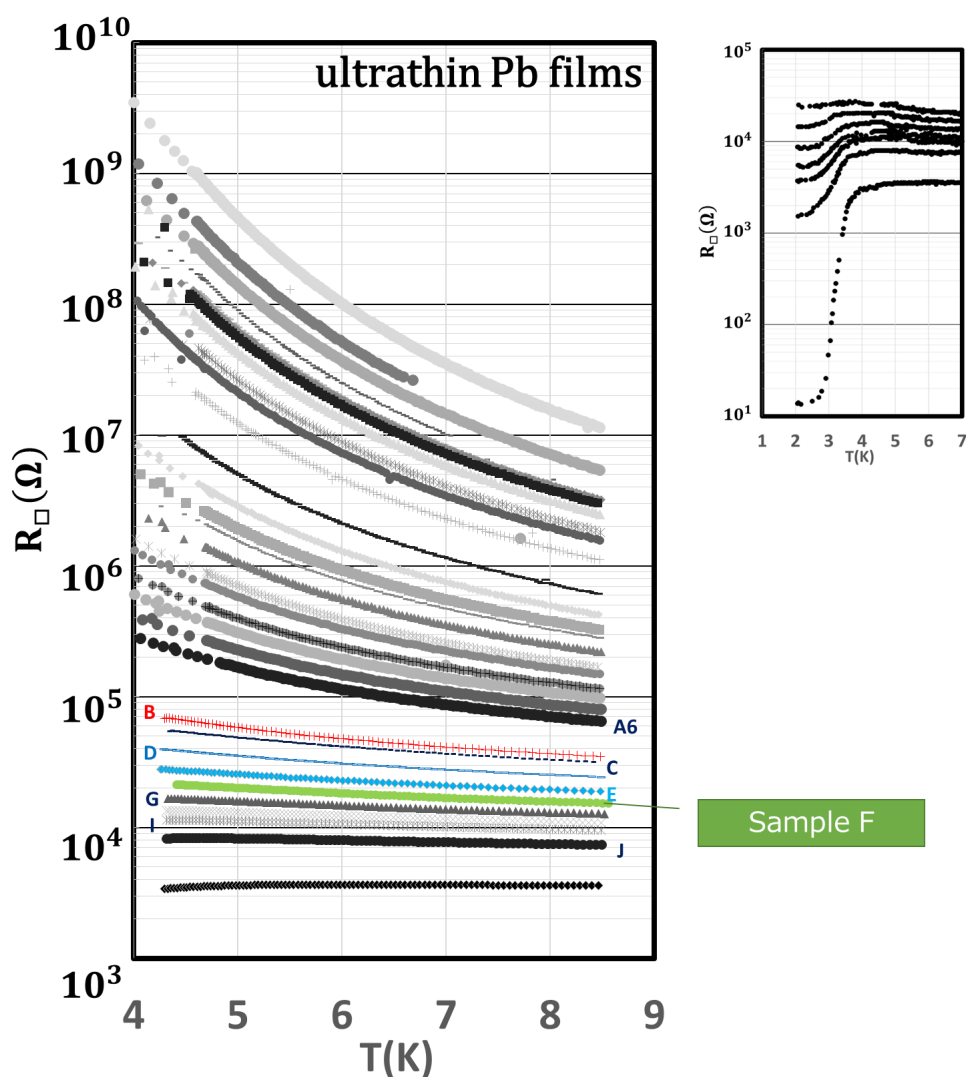


図 10.8: Pb 超薄膜の面抵抗の温度依存性

### Pb 超薄膜の電気伝導の温度依存性の関数系の分析

表 10.5 に、Excel 計算にて求めたピアソンの積率相関係数一覧を示す。第 9 の図 9.4、9.5 において示したように、弱局在と強局在の存在が確認された。しかしながら、Pb 超伝導転移温度が 7.2K であること、後に説明する  $\beta$  関数解析により弱局在領域にある Sample の電気抵抗は、7K 付近を境に性質が異なる可能性が出てきていることから、これら事実を踏まえ、温度領域を 7K 付近で分け、 $T = 4.2 \sim 6.8\text{K}$ 、 $T = 7.2 \sim 10.0\text{K}$  それぞれのデータにて分析し、積率相関係数を算出した。

ピアソンの積率相関係数一覧は、図 9.4、9.5 ではわからない部分をあぶりだすことができる。Sample A1 ~ A6 は強局在であるが、局在が弱くなってくる Sample B 以降は、徐々に VRH 伝導から、 $\ln T$  依存のほうへ変化している。興味深いのは、低温域 ( $T = 4.2 \sim 6.8$ ) の Sample F 以降でははっきりと  $\ln T$  依存を示すが、高温域 ( $T = 7.2 \sim 10.0\text{K}$ ) は、VRH 伝導のままである。

Sample の膜厚の変化、温度の変化それぞれで、相関係数一覧により、強局在から弱局在のクロスオーバーのような変異がみえたことになる。

表 10.5: Pb 超薄膜の各 Sample におけるピアソンの積率相関係数一覧 (温度領域  $T = 4.2 \sim 6.8\text{K}$ ,  $T = 7.2 \sim 10.0\text{K}$ ) Sample I, J の低温域に関しては超伝導転移の兆候が表れているため、5K 以上からの測定とした。また、Pb 超薄膜は次章で詳しく述べるが、 $\beta$  関数分析により 7K 付近で電気抵抗の温度依存性の変化がみられるため、温度領域を 2 つに分けて分析した。

T=4.2~6.8K						
試料名	$T^{-1}$	$T^{-1/2}$	$T^{-1/3}$	$T^{-1/4}$	$\sigma \sim \ln T$	$\rho \sim \ln(1/T)$
Pb Sample A1	0.99951	0.99904	0.99847	0.99810	0.85038	0.77423
Pb Sample A2	0.99981	0.99886	0.99820	0.99780	0.90124	0.82610
Pb Sample A3	0.99961	0.99776	0.99677	0.99621	0.92691	0.81459
Pb Sample A4	0.99904	0.99756	0.99662	0.99607	0.93604	0.82393
Pb Sample A5	0.99960	0.99901	0.99829	0.99783	0.95234	0.88315
Pb Sample A6	0.99935	0.99796	0.99722	0.99681	0.98853	0.94517
Pb Sample B	0.99965	0.99977	0.99944	0.99920	0.99947	0.98915
Pb Sample C	0.99734	0.99942	0.99974	0.99983	0.99810	0.99664
Pb Sample D	0.99729	0.99941	0.99975	0.99986	0.99865	0.99766
Pb Sample E	0.99641	0.99874	0.99919	0.99935	0.99854	0.99873
Pb Sample F	0.99066	0.99537	0.99656	0.99708	0.99555	0.99950
Pb Sample G	0.98312	0.98979	0.99163	0.99247	0.99131	0.99716
Pb Sample H	0.96792	0.97734	0.98008	0.98138	0.98140	0.98800
Pb Sample I (5K~)	0.99251	0.99544	0.99624	0.99661	0.99647	0.99841
Pb Sample J (5.5K~)	0.99726	0.99844	0.99873	0.99886	0.99891	0.99934
T=7.2~10.0K						
Pb Sample B	0.99910	0.99980	0.99984	0.99983	0.99943	0.99744
Pb Sample C	0.99955	0.99989	0.99981	0.99974	0.99983	0.99701
Pb Sample D	0.99932	0.99995	0.99995	0.99991	0.99987	0.99794
Pb Sample E	0.99879	0.99964	0.99972	0.99972	0.99965	0.99845
Pb Sample F	0.99723	0.99859	0.99885	0.99895	0.99866	0.99873
Pb Sample G	0.99762	0.99897	0.99923	0.99933	0.99915	0.99922
Pb Sample H	0.99768	0.99893	0.99917	0.99926	0.99915	0.99925
Pb Sample I	0.99876	0.99897	0.99897	0.99896	0.99896	0.99870
Pb Sample J	0.99863	0.99922	0.99929	0.99931	0.99931	0.99907

### 10.3 実験的 $\beta$ 関数による分析

これまでの分析により、電気伝導が強局在から弱局在への移り変わりを示していることが分かったため、 $\beta$  関数によるスケーリング解析を行う。この解析によって、相転移の有無、次元性、局在の機構、対称性がわかってくる。

改めて簡単に、Abrahams らによるスケーリング理論 (1979 年)[3] の意義をまとめると、局在を正面から問題にするのではなく、試料のコンダクタンスの試料サイズ依存性をみるという新しい視点を導入したところにある。局在した電子の波動関数の広がり  $\xi$  が原子スケールより十分に大きいとすれば、試料サイズ  $L$  が  $L \ll \xi$  のとき試料には電流が流れ、コンダクタンスは普通の金属と同じように振舞うだろう、一方  $L \gg \xi$  で試料は絶縁体になる。これらをひとつにつなげるスケーリング関数を  $\beta$  関数として考察するのがこの理論であり、第 3.3 章で示したような多くの研究が続いている。また、この  $\beta$  関数は、対数-対数微分の形をとっており、ブロックスピン変換同様、計算結果が無限大に発散してしまうのを防ぐ数学的な技法だけでなく、この関数によって系の振る舞い、パラメーターがスケールによってどのように変化するかを大局的に記述している。これが、繰り込み群流れ (Renormalization Group Flow) であり、 $\beta$  関数の本質である。

### 10.4 実験的 $\beta$ 関数の定義

これまでの実験結果を、 $\beta$  関数 [3, 6] を使って調査するために実験的  $\beta$  関数を定義する。 $\beta$  関数は、 $\beta(g) \equiv d \ln g / d \ln L$  と定義され、 $L$  は試料サイズ、 $g$  は 2 次元コンダクタンス [ $g = (\hbar/e^2)\sigma$  in 2D] である。 $\beta$  関数は、サイズ  $L$  の関数として電子状態のフローを示し、非局在か局在か、さらには弱局在か強局在かを判断するために用いることができる。対称クラスが直対称性 orthogonal の 2 次元の場合、図 3.15 に示すように、サイズ  $L$  に関係なく常に局在相 ( $\beta(g) < 0$  は) に属することを意味するが、前述した図 3.9(b) ように強いスピン軌道相互作用を持つ場合や量子 Hall 効果の場合はあてはまらない。このように、局在化の状態によって  $\beta$  関数の形が変化する。つまり、 $\beta$  関数の形を繰り込み群流れとして捉えれば、スケール変換を伴う電子状態の普遍性、対称性を理解することができる。

これを実験データに適用するためには、サイズ  $L$  を再定義し、非弾性散乱によるカットオフ長を  $L$  とする。第 10.5 章の式 10.6 にて示したように、 $L^2 = DT^{-p}$  であり、 $D$  はダイフュージョン定数、 $T$  は温度である。指数  $p$  の値は、非弾性散乱メカニズムに依存す

る。よって、 $T$  と  $p$  を使って下記のように実験的  $\beta$  関数が導かれる。

$$\beta_{\text{EXP.}}(g) = -\frac{2}{p} \frac{d \ln g}{d \ln T} \quad (10.2)$$

またこの  $p$  は、第 10.5 章に示したように 2 つの方法を用いた。Nd 系 2 次元層状物質においては、Anderson 局在の磁気抵抗の理論式 3.24 を用いて、 $p = 1.0$  を導出し、一方、Pb 超薄膜は電気抵抗率より、式 3.23 を使用し、 $p = 2.1$  を求めた。

この式 10.2 は、いままでの実験結果である、コンダクタンスの  $\ln T$  依存性の存在、磁気抵抗の異方性等から弱局在領域から強局在領域まで、次のように振る舞うことが予測される。弱局在領域、すなわち 2 次元 Anderson 局在理論で伝導率、すなわちコンダクタンス  $\sigma = \sigma_0 + \sigma_1 \ln T$  を持つ 2 次元 Anderson 局在理論に当てはまると考え、次のような簡単な関係が得られる。

$$\beta_{\text{EXP.}}(g) = -\frac{2}{p} \frac{d \ln(\sigma_0 + \sigma_1 \ln T)}{d \ln T} = -\frac{2\sigma_1}{p\sigma} = -\frac{1}{\pi^2 g} \sim -1/g \quad (10.3)$$

$\sigma_1$  は  $p$  を含むので、計算の結果  $p$  は打ち消され、 $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  は  $g$  にのみに関係する。強局在領域である Mott 局在 2 次元の VRH 理論の領域では、 $g \propto \exp(-T_0/T^{1/3})$  となり、 $\beta_{\text{EXP.}}(g) \sim \ln g$  となる。この  $T_0$  は一般化した活性化エネルギー [130] に等しい。

一方、 $\beta$  関数の自己無撞着理論において、Vollhardt と Wölfle は 2 次元における弱局在から強局在までの orthogonal クラスに対して単一パラメーターの 2 次元伝導度式を与えた [132, 133]。

$$g_{\text{vw}}(x) = \frac{1}{2\pi^2} (x+1) \ln \left( \frac{1}{x^2} + 1 \right) \exp(-x) \quad (10.4)$$

ここで、 $x = L/\xi \propto T^{-p/2}/\xi$ ,  $\xi$  は局在長である。さらに、 $\beta$  関数は、式 (10.4) より次のように展開計算できる。

$$\beta_{\text{vw}}(g) = \frac{d \ln g_{\text{vw}}(x)}{d \ln x} = - \left( \frac{x^2}{x+1} + \frac{2}{(x^2+1) \ln \left( \frac{1}{x^2} + 1 \right)} \right). \quad (10.5)$$

これらの式により、実験的解析が可能となる。最初に、式 10.4 から  $\xi$  を推定し、次に式 10.5 から得られる  $\beta$  関数をプロットする。最後に実験データを式 10.2 の  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  に入れてプロットする。理論式 10.5 の  $\beta_{\text{vw}}(g)$  と、実験式 10.2 の  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  を重ね合わせ、それらが一致するかどうか検証した。

その結果、弱局在から強局在までのデータはすべて  $\beta_{\text{vw}}(g)$  に収まるように見え、この  $\beta$  関数の形状により、これらの物質の局在状態は対称性が直行対称性 orthogonal で記述されることが判明し、2 次元 Fermi glass と結論付けることができたと思われた (図 10.9、図 10.10)。



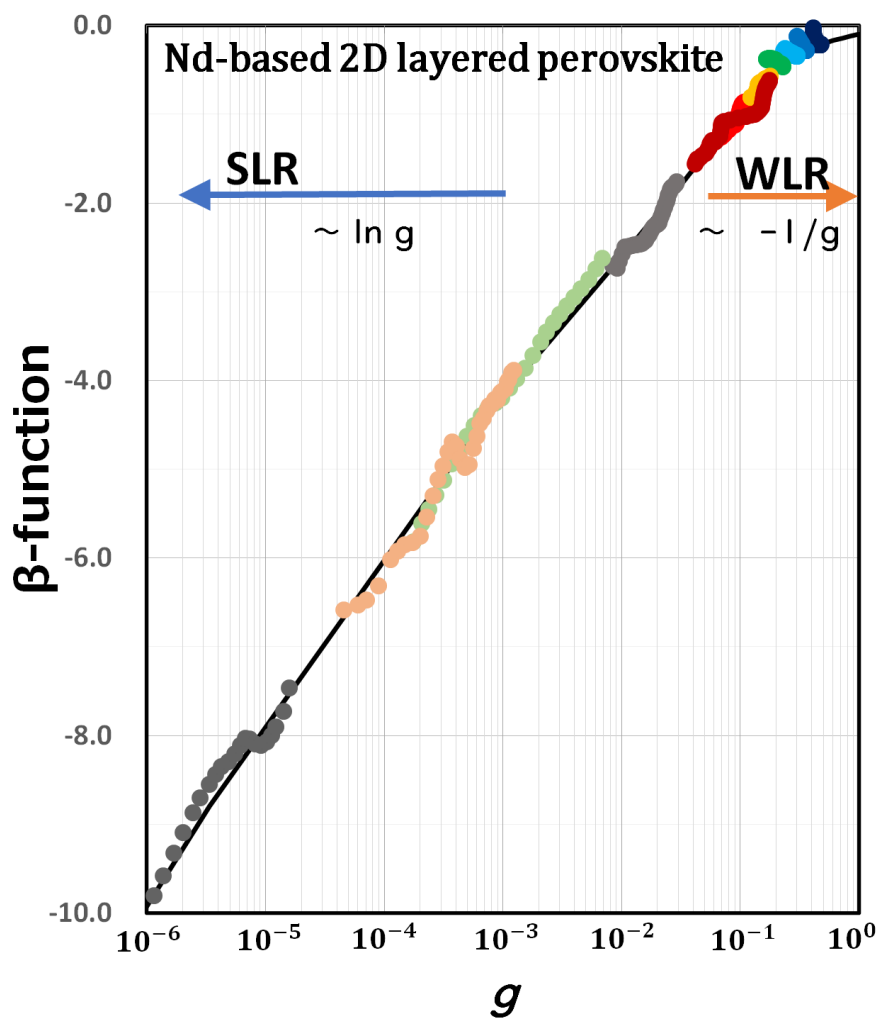


図 10.9: Nd 系 2 次元層状物質の実験的  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  関数。実線は理論式  $\beta_{\text{VW}}(g)$  関数。

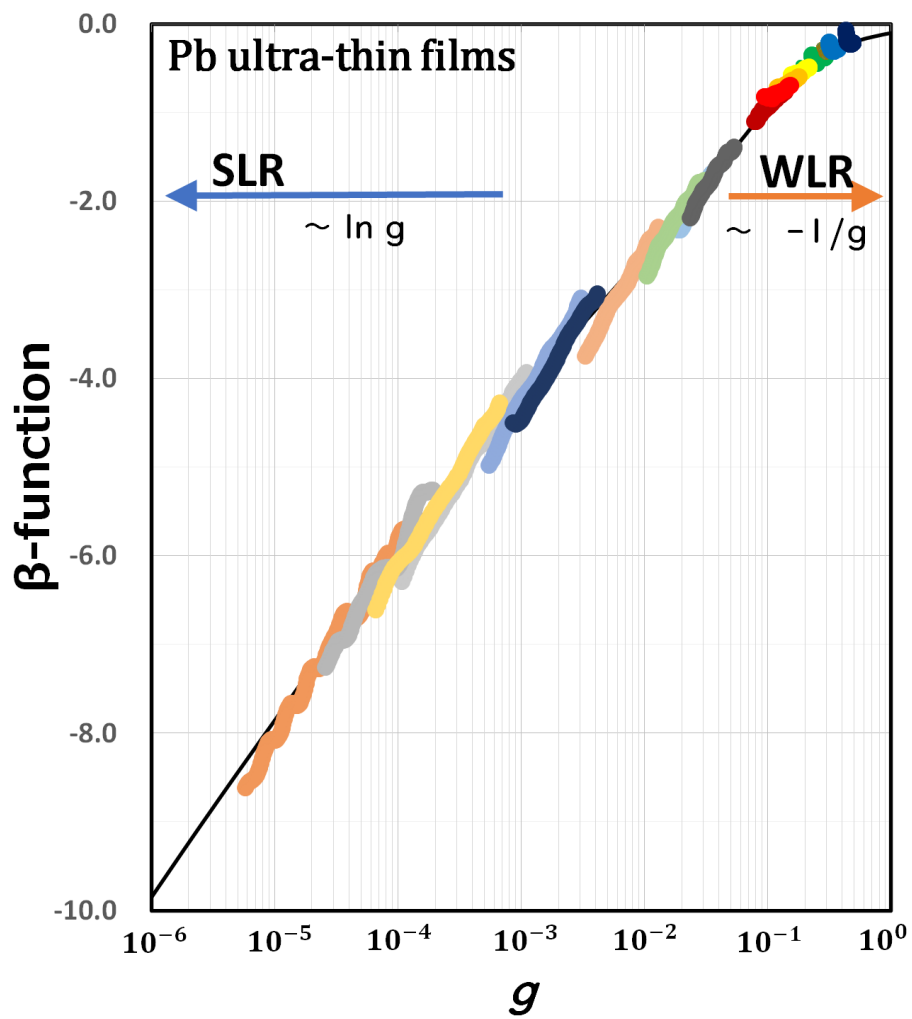


図 10.10: Pb 超薄膜の実験的  $\beta_{\text{EXPdP.}}(g)$  関数。実線は理論式  $\beta_{\text{VW}}(g)$  関数。

2 次元

## 10.5 非弾性散乱指数 $p$ の求め方と検証

ここでは、実験解析上必要な非弾性散乱指数  $p$  の求め方を述べる。実験はマクロな試料、つまり試料サイズ  $L$  の十分に大きな系について、有限の温度で行われる。第 3.4 章で議論したように有限温度では、電子はフォノンや他の電子と非弾性散乱を起こし、波動関数の位相が乱されるから、電子波が干渉しうる広がりはそれによって制限される。その長さ  $L_\epsilon$  を不純物に衝突しながら拡散的に運動する電子が非弾性散乱の緩和時間  $\tau_\epsilon$  の間に移動する距離、つまり非弾性散乱によるカットオフ長  $L$  として考えられる。前述した拡散係数 (ダイフュージョン定数) を  $D$  とした 3.19 を変形し、 $\tau_\epsilon$  は  $T = 0\text{K}$  で無限大になることからわかる関係式 3.22 を使うと、

$$L^2 = L_\epsilon^2 = D\tau_\epsilon \propto T^{-p} \quad (10.6)$$

という関係が得られる。これが、スケール  $L$  を温度  $T$  に変換した実験的  $\beta$  関数の発想の原点である。

この時に出てきた非弾性散乱指数  $p$  について、散乱の機構によって決まる定数であり、非弾性散乱の機構によって値が変わる。この求め方について 2 つのアプローチを説明する。氷上ら [49] は、Anderson 局在の磁気抵抗における理論式を以下のように与えた。

$$\Delta\sigma(H) = -\frac{\alpha e^2}{2\pi^2\hbar} \left[ \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\hbar c}{4DeH\tau}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\hbar c}{4DeH\tau_\epsilon}\right) - \ln\left(\frac{\tau_\epsilon}{\tau}\right) \right], \quad (10.7)$$

$$\Delta\sigma(H) = \frac{\alpha e^2}{48\pi^2\hbar} \left( \frac{4DeH\tau_\epsilon}{\hbar c} \right)^2 \cdot (4DeH\tau_\epsilon/\hbar c \ll 1) \quad (10.8)$$

$\psi$  は、ダイ・ガンマ関数、 $\tau$  は、弾性散乱時間、 $\alpha$  はおよそ 1 前後の単位のオーダーの定数である。式 10.7 のフィッティングパラメーター ( $4De/\hbar$ 、 $\tau_\epsilon/\tau$ )、 $\tau_\epsilon$  と  $\tau$  を実験データより求めることができる。さらに、式 3.22 から、非弾性散乱指数  $p$  を求めることができる。本研究にて磁気抵抗を測定できた  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  と  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  の Sample は、 $p$  の値がおよそ 1.0 であった。(第 6 章、第 7 章参照)

もうひとつは、Anderson 局在領域で与えられる式を下記に示す [39]

$$\sigma(T) = \sigma_0 + \frac{e^2 p}{2\pi^2\hbar} \ln T \quad (10.9)$$

この式によって、 $p$  は実験データの対数温度依存性からも求めることができる。第 10.2.1 章で調査した  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  Sample I のデータから、

$$\frac{e^2 p}{2\pi^2\hbar} = 1.26 \times 10^{-5} \quad (10.10)$$

であり、式 9.1 の値使うと  $p = 1.0$  を求めることができた。 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  は、前述した磁気抵抗からの算出方法と同じく  $p = 1.0$  であった。どちらの算出方法も同じ結果が得られたため、2次元 Anderson 局在の弱局在という仮定は正しく、有益な算出方法と言える。Pb 超薄膜は、 $p = 2.1$  の結果が得られている。

## 第 11 章

# 分析結果からの考察

過去実験の追認によって、強局在、弱局在の存在が再確認できた。しかしながら、実験的  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  関数を深く観察することで、新たな事実が浮かび上がった。

### 11.1 実験的 $\beta$ 関数での垂直フローの発見

弱局在から強局在までの実験データはすべて  $\beta_{\text{vw}}(g)$  に沿ってプロットされると思われたが、弱局在領域を拡大して、詳しく分析してみると、図 11.1、図 11.2 に示すように、Nd 系 2 次元層状物質と Pb 超薄膜の両方で、Anderson 局在の理論的  $\beta_{\text{vw}}(g)$  関数曲線 (青矢印) に対して、垂直方向のフロー (赤矢印) を示している部分があることを発見した。矢印の向きは繰り込み群流れとして、 $L$  が大きくなる方向 (実験的には  $T$  が低くなる方向) を示す。

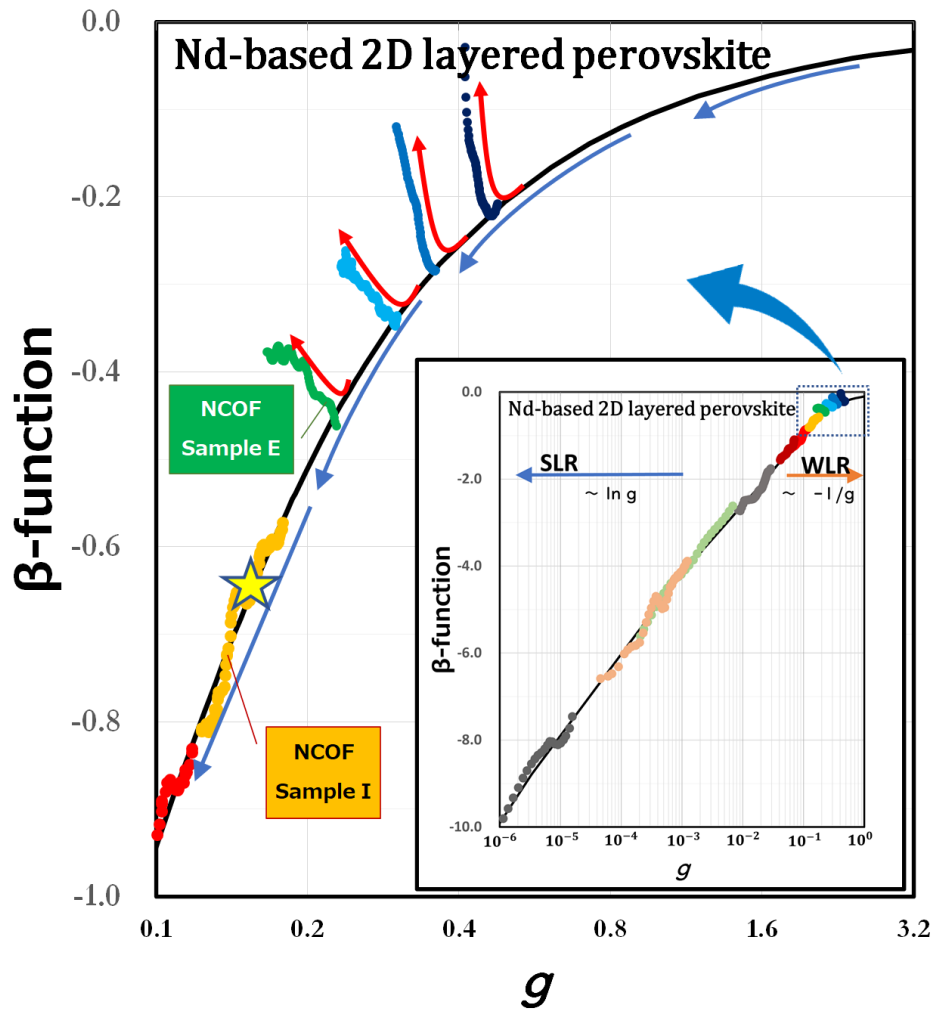


図 11.1: 弱局在領域において、Nd 系 2 次元層状物質の実験的  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  関数を拡大したグラフ。Anderson 局在の理論的  $\beta_{\text{VW}}(g)$  関数曲線 (青矢印) に対して異なる垂直方向のフロー (赤矢印) を示している部分があることが分かる。Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> 薄膜の紺色 (NCCO Sample B)、青色 (NCCO Sample A) のデータと Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4-x</sub>F<sub>x</sub> 単結晶の水色 (NCOF Sample L)、緑色 (NCOF Sample E) のデータが、垂直フローを示した。Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4-x</sub>F<sub>x</sub> 単結晶の黄色 (NCOF Sample I)、赤色 (NCOF Sample N) のデータと、Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>PdO<sub>4</sub> 薄膜の群青色 (NCPO Sample H) のデータにおいては垂直フローは観測されなかった。星印は  $\rho = h/e^2$  に相当する点を示す。

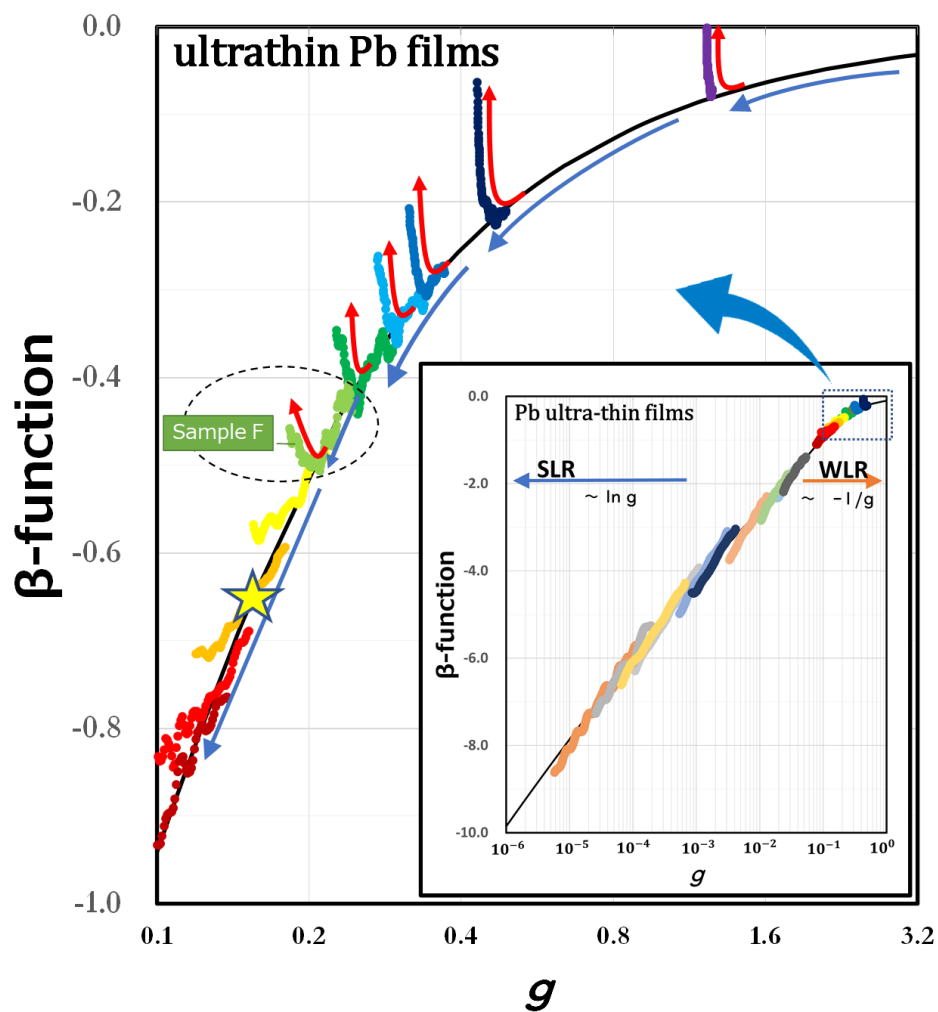


図 11.2: 弱局在領域において、Pb 超薄膜の実験的  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  関数を拡大したグラフ。実線は理論的  $\beta_{\text{VW}}(g)$  関数。Sample E から J においては、フローの途中で、理論的  $\beta_{\text{VW}}(g)$  関数から折れ曲がり、垂直フローを作っているのがわかる。一部データが、Anderson 局在フローから、垂直へのフローに変化し、折れ曲がっているのがわかる。星印は  $\rho = h/e^2$  に相当する点を示す。

図 11.1 における、Nd 系 2 次元層状ペロブスカイト物質は、弱局在領域において、Nd 系 2 次元層状物質の実験的  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  関数は、Anderson 局在の理論的  $\beta_{\text{VW}}(g)$  関数曲線 (青矢印) に対して異なる垂直方向のフロー (赤矢印) を示している部分があることが分かる。Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> 薄膜の紺色 (NCCO Sample B)、青色 (NCCO Sample A) のデータと Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4-x</sub>F<sub>x</sub> 単結晶の水色 (NCOF Sample L)、緑色 (NCOF Sample E) のデータが、垂直フローを示した。Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4-x</sub>F<sub>x</sub> 単結晶の黄色 (NCOF Sample I)、赤色 (NCOF Sample N) のデータと、Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>PdO<sub>4</sub> 薄膜の群青色 (NCPO Sample H) のデータにおいては垂直フローは観測されなかった。これらより、垂直フローの発生は、少なくとも、ある一定の面抵抗が小さい弱局在領域で起こり、超伝導への転移する前兆となる現象と関連しているという推測が成り立つ。さらに、 $\beta_{\text{VW}}(g)$  関数に対する垂直のフローを発見したことは、この現象が単一パラメーターで表現するには不十分であることを示唆している [134, 135, 136, 137]。とはいえ、この現象は  $\beta$  関数解析法を否定するものではなく、この関数からズレの原因や条件の解明することが物質の性質を理解する上で有益だと考えた。

図 11.2 における、Pb 超薄膜は、一部、ある温度でフローが理論的  $\beta_{\text{VW}}(g)$  関数フローから垂直へのフローに変化しており、折れ曲がっているのがわかる例えば、図 11.2 において点線の円で囲まれた Pb Sample F、それ以外にも Pb Sample F よりも伝導率の大きな Sample では折れ曲がり確認できる)。

どちらの種類も  $g$  が大きくなればなるほど、垂直フローの傾きが Y 軸に近くなっていく。これは、伝導率  $g$  が超伝導に近い状態になれば、伝導率  $g$  の変化率が温度変化よりも小さくなっていることを示す。さらにこの垂直フローは、理論的  $\beta_{\text{VW}}(g)$  関数曲線とは異なるため、理論のどの部分が異なっているか検討する必要がある。



## 11.2 垂直フロー発生時の抵抗率の温度依存性

垂直フローが発生するメカニズムを理解するために、伝導率/抵抗率の温度依存性を再び詳細に解析した。いままでの議論では、伝導率と抵抗率は特に明確な意識をせずに利用してきた。電気抵抗の温度依存性の一般的なグラフは、超伝導転移がはっきり明示できる抵抗率や面抵抗等を主に使い、電子輸送の理論の多くが伝導率から組み立てられたものが多いため、 $\ln T$  や  $\exp(1/T^n)$  の温度依存性を調べるためには伝導率を使っていた。

しかし、この実験的  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  関数は、温度  $T$  の関数としての  $g$  のふるまいが、練り込み群流れとしての方向性を大きく変えることがわかった。

### 11.2.1 さまざまな伝導率の実験的 $\beta_{\text{EXP.}}(g)$ の振る舞い

実験的  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  関数は、どのような伝導率の場合に、どのようなフローになるのかを確認する。5つの代表的な関数を用意する。 $a, b$  を任意の定数として、各種関数を図 11.3(a) に示す。これらを実験的  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  関数に代入すると、関数系による  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  関数の流れがわかる。

- 弱局在の伝導率を示す場合  $\rightarrow \sigma = a + b \ln T$  (図 11.3 の黒色)
- 強局在の伝導率を示す場合  $\rightarrow \sigma = a \exp(-b/T)$  (図 11.3 の黄色)
- 抵抗率からみた伝導率  $\rightarrow \sigma = 1/(a + b \ln(1/T))$  (図 11.3 の赤色)
- 単純な温度比例の場合  $\rightarrow \sigma = a + bT$  (図 11.3 の青色)
- 温度が指数関数だった場合  $\rightarrow \sigma = ab^T$  (図 11.3 の水色)

図 11.3(b) に示すように調査した関数の中で、実験的  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  関数が正の傾きであるのは、いままでの弱局在と強局在の理論に支えられた局在であることがわかる。実験的  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  関数が、理論的  $\beta_{\text{VW}}(g)$  関数曲線に対して垂直フローを発生するということは抵抗率からみた伝導率、単純な温度比例や指数関数依存が考えられることになるが、少なくとも実験データからは、単純な温度比例や指数関数依存はみられなかったため、 $\sigma = 1/\rho \rightarrow 1/(a + b \ln(1/T))$  として伝導率を捉え、詳細解析を行う。

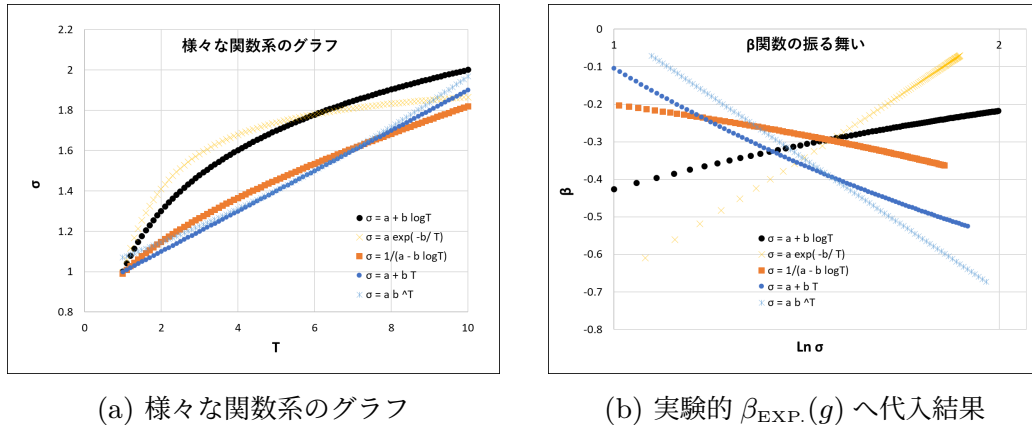


図 11.3: 調査した関数の中で、実験的  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  関数が正の傾きであるのは、いままでの弱局在と強局在の理論に支えられた局在であることがわかる。

### 11.2.2 伝導率と抵抗率の温度依存性の違い

この垂直フローの関数形は、弱局在領域の Anderson 局在で現れる  $-1/g$  には適応していないことがわかり、別な関数系である  $\sigma = 1/\rho = 1/(a + b \ln(1/T))$  の可能性も踏まえ、伝導率と抵抗率の温度依存性を  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  と Pb 超薄膜の 2 種類の Sample において詳細に調べた。垂直フローが現れた  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  (NCOF) Sample E と、垂直方向のフローが現れなかった NCOF Sample I の、垂直方向のフローが現れる前後の 2 つの Sample について解析を行った。その結果、伝導率と抵抗率は単純な逆数の関係であるものの、「伝導率とその温度依存性」、「抵抗率とその温度依存性」の関係に差異があることがわかった。

まずは、垂直フローが現れた Sample E の伝導率とその温度依存性のグラフ 11.4 と、抵抗率とその温度依存性 11.5 のグラフを比べてみよう。左軸はそれぞれ、伝導率と抵抗率のデータを緑色の点にて示し、黒い直線の実線は伝導率は  $\ln T$  の 1 次関数として、抵抗率は  $\ln(1/T)$  の 1 次関数の近似式として、最小二乗法にて求めている。右軸には、最大伝導率/抵抗率から最小伝導率/抵抗率の差分を使って正規化し、伝導率と抵抗率の値をそれぞれの値から近似式の値を引いたものを青色の点にプロットした。青色の点の動きが大きければ大きいほど、1 次関数の近似式としてはズレが大きいことを意味している。図 11.4 と 図 11.5 を比較すると、明らかに SampleE の抵抗率の  $\ln T(\ln(1/T))$  依存性は、伝導率のそれよりも適合している。

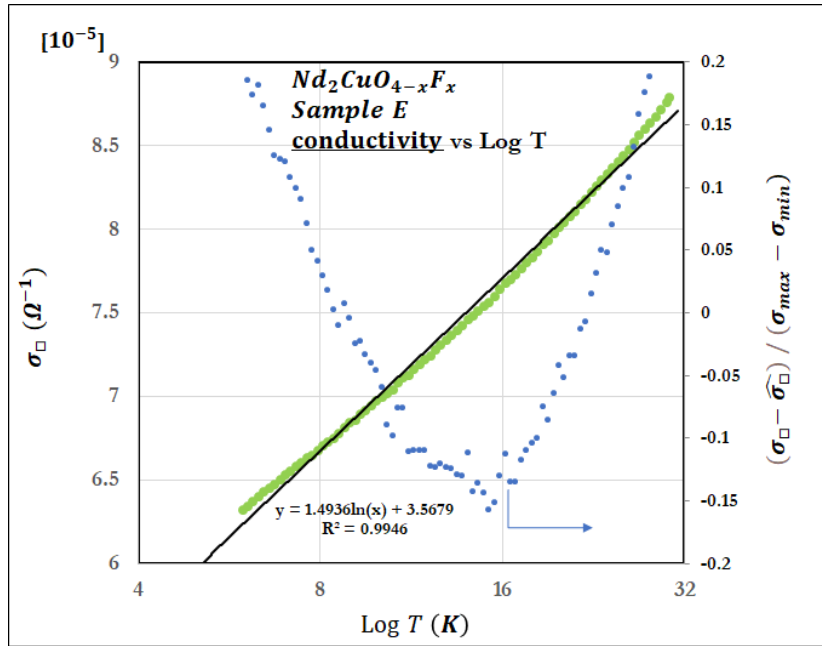


図 11.4:  $Nd_2CuO_{4-x}F_x$  Sample E の伝導率とその温度依存性 (横軸は対数)

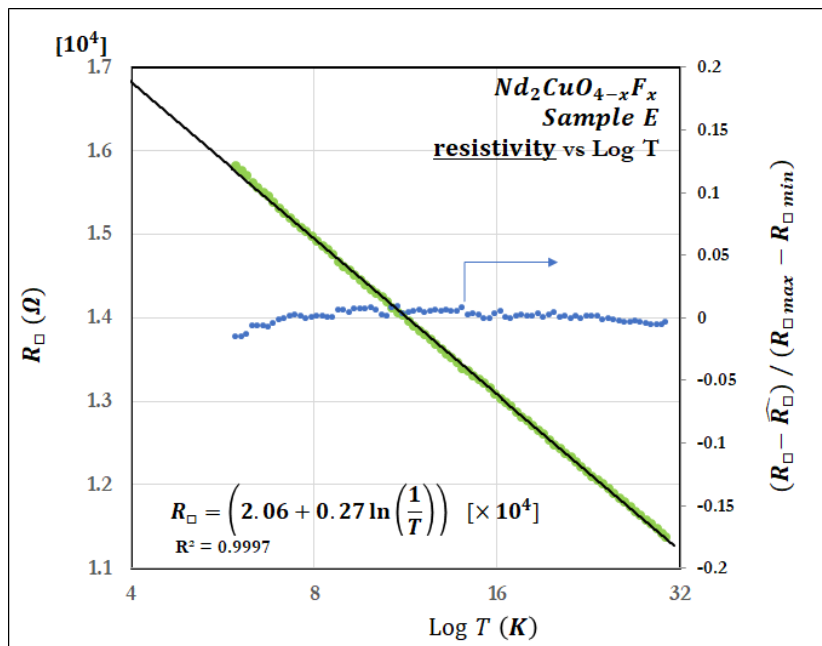


図 11.5:  $Nd_2CuO_{4-x}F_x$  Sample E の抵抗率とその温度依存性 (横軸は対数)

一方、垂直フローが現れなかった Sample I の伝導率とその温度依存性のグラフ 11.6 と、抵抗率とその温度依存性 11.7 のグラフと比べてみよう。左軸はそれぞれ、伝導率と抵抗率のデータを黄色の点で示し、それ以外は Sample E のグラフと同じである。図 11.6 に示すように、Sample I の伝導率は Anderson 局在論による伝導率の  $\ln T$  依存性を持っている。Sample E と Sample I は、同じ弱局在領域のデータではあるが、このような単純な比較により、特性が大きく異なることが判明した。垂直フローは、 $\sigma \sim \ln T$  ではなく、 $\rho \sim \ln(1/T)$  のときに明らかに現れると言える。

ただし、他の局在現象を確認するため、これらのデータがそれぞれ Anderson 局在ではなく、VRH の可能性があるかどうかを探るために、横軸を  $T^{1/3}$  として検証したのが、図 11.8 と図 11.9 である。

これらグラフからわかるように、Sample E は、VRH ではないといえるが、Sample I は、VRH 伝導であると言えなくもない。相関係数としては、わずかではあるが  $\sigma \sim \ln T$  のほうが大きい。つまり、この弱局在領域だと、Anderson 局在か、VRH かという判断が難しいとも言える。しかし、垂直フローが現れたときのデータが  $\rho \sim \ln(1/T)$  に適合する結論に変わりはない。

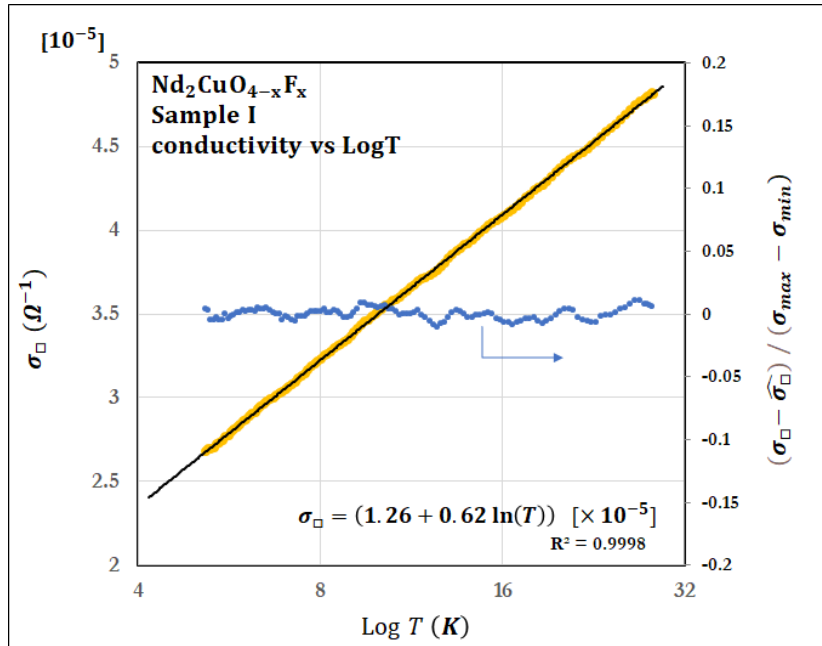


図 11.6:  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  Sample I の伝導率とその温度依存性 (横軸は対数)

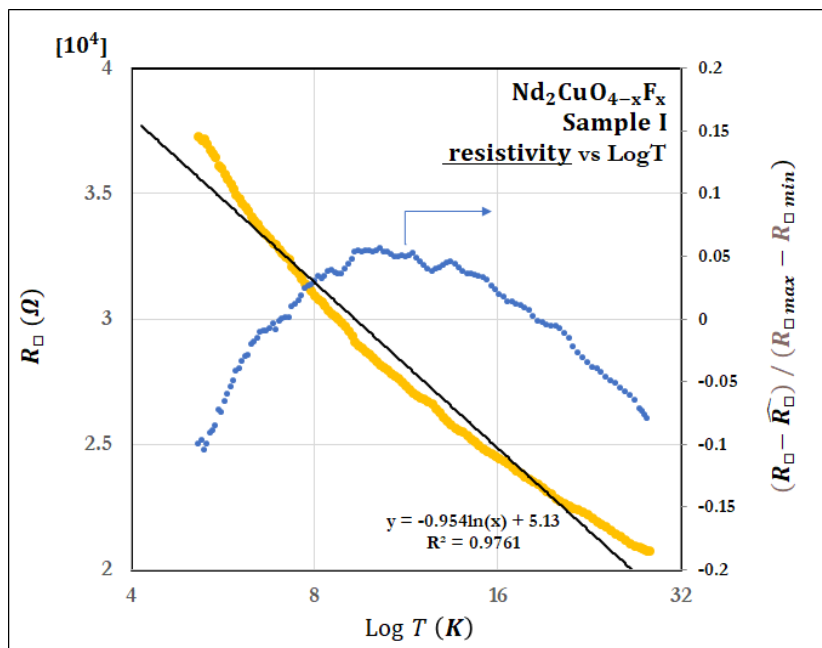


図 11.7:  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  Sample I の抵抗率とその温度依存性 (横軸は対数)

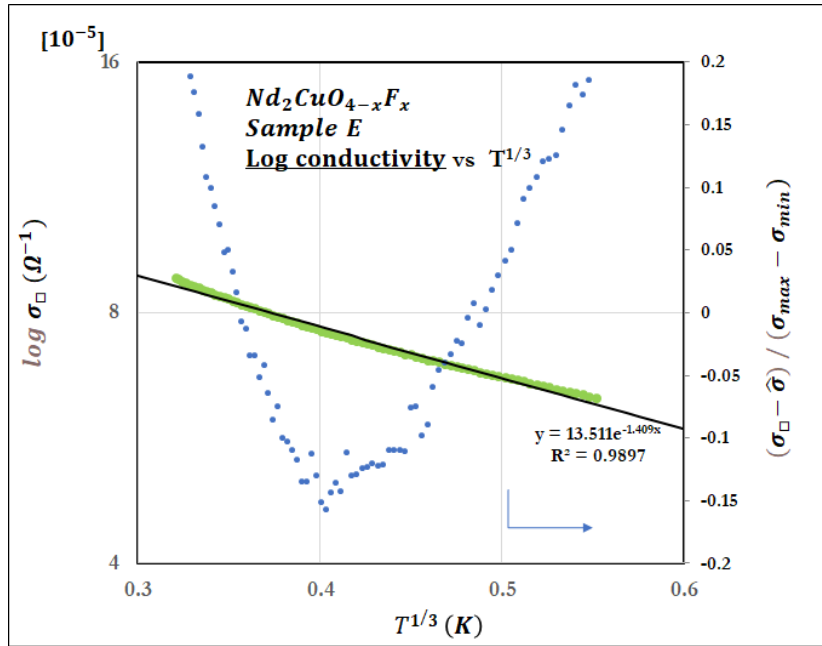


図 11.8: Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4-x</sub>F<sub>x</sub> Sample E の伝導率とその温度依存性 (横軸は  $T^{1/3}$ )

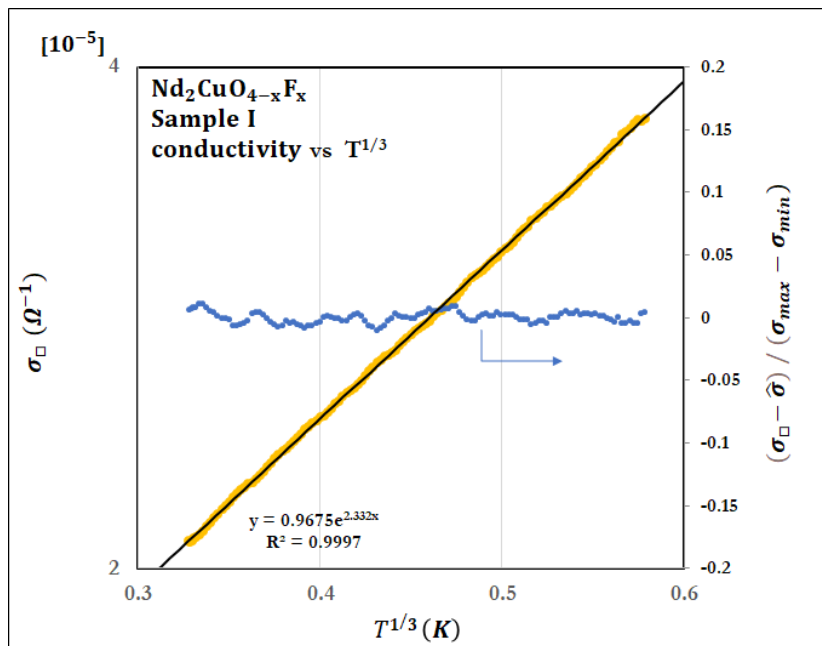


図 11.9: Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4-x</sub>F<sub>x</sub> Sample I の伝導率 (左) 抵抗率 (右) とその温度依存性

この2つ以外の Sample についても確認することで、この実験結果を補強する。 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  の Sample I よりも局在の強い、Sample N を使う。図 11.10 に示すように、明らかに  $\sigma \sim \ln T$  が適している。

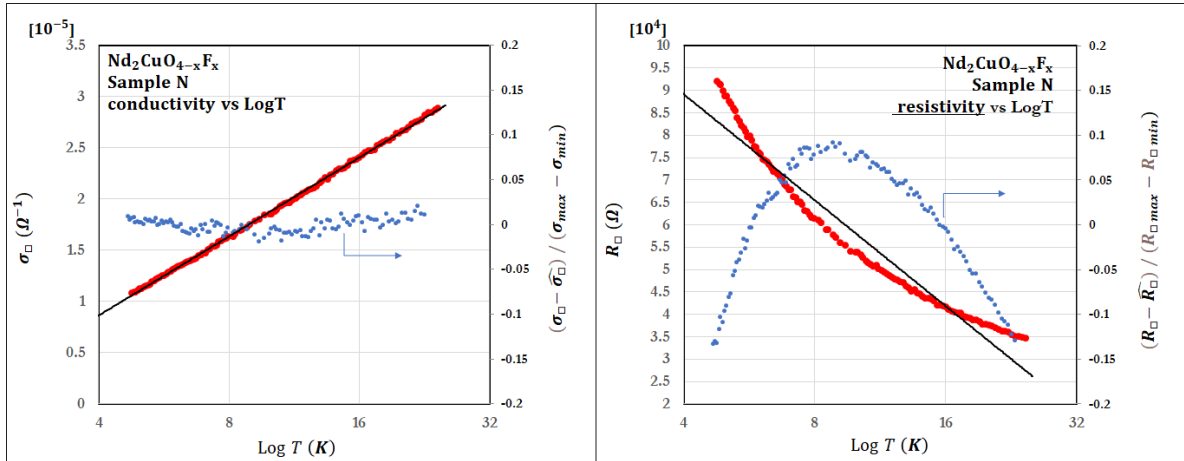


図 11.10:  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  Sample N の伝導率 (左) 抵抗率 (右) とその温度依存性

一方、 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  の Sample E よりも局在の弱い、Sample L を使った分析では、図 11.11 に示すように、明らかに  $\rho \sim \ln(1/T)$  が適している。これらから、Sample I と

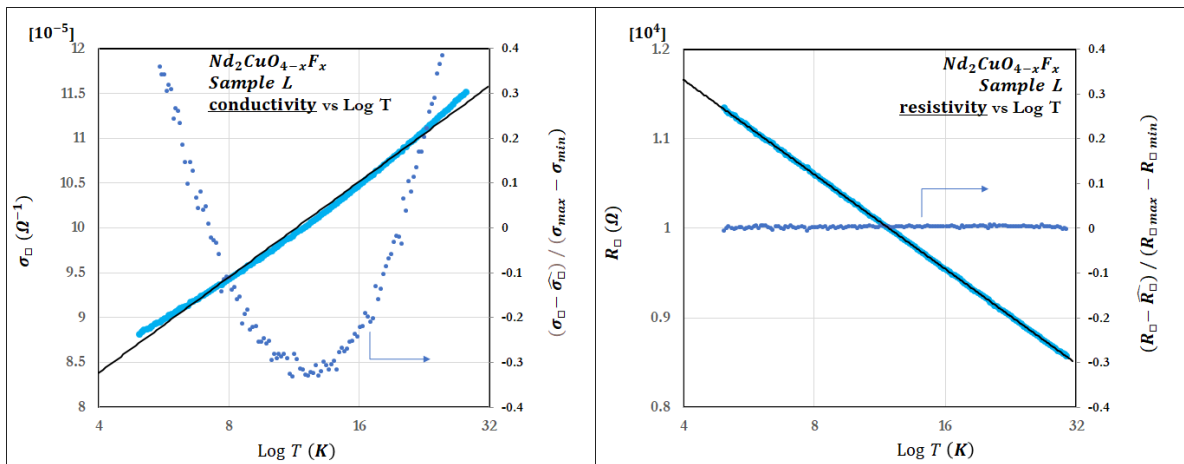


図 11.11:  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  Sample L の抵抗率とその温度依存性 (横軸は  $T^{1/3}$ )

Sample E の間に関数系の変化があることがはっきり確認できた。

では、Pb 超薄膜において、Anderson 局在フローから、垂直フローに変化している Sample F について分析してみよう (図 11.2 において点線の円で囲まれた Sample F を分析)。データの温度領域を、図 11.2 において折れ曲がりのあった 7K 付近を境目として、垂直フローが見られた温度領域  $T < 6.8K$  と Anderson 局在に準じた  $T > 7.2K$  の 2つの領域に分解し、伝導率とその温度依存性 (図 11.12)、抵抗率とその温度依存性 (図 11.13) を調べた。 $T < 6.8K$  の低温領域においては、 $\rho \sim \ln(1/T)$  に適合し、 $T > 7.2K$  の高温領域においては、 $\sigma \sim \ln T$  に適合することが読みとれる。7K 付近で電子輸送の温度依存性の関数系が変化したといえる。



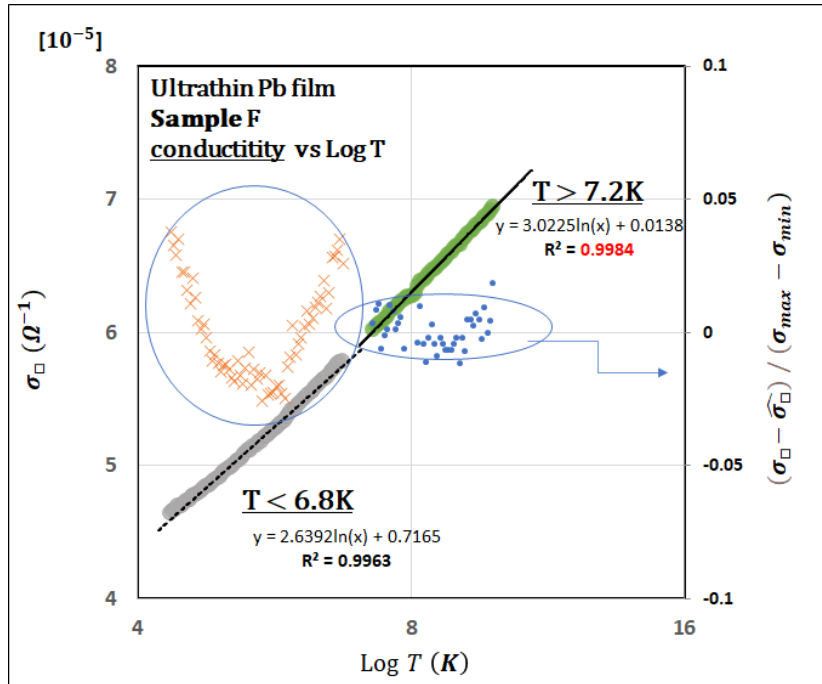


図 11.12: Pb 超薄膜 Sample F の伝導率とその温度依存性 (横軸は対数)

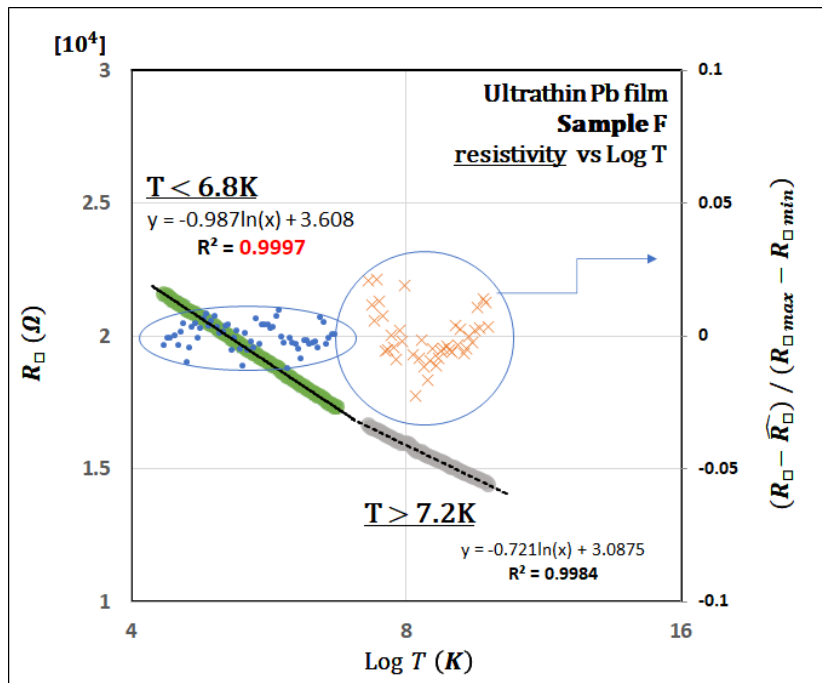


図 11.13: Pb 超薄膜 Sample F の抵抗率とその温度依存性 (横軸は対数)

### 11.2.3 $\rho \sim \ln(1/T)$ の検証

関数系の違いによる実験的  $\beta$  関数の振る舞いの違いについて確認する。Pb 超薄膜 Sample F のデータ を利用しする。この Sample は、 $4.4 < T < 6.8\text{K}$  において、図 11.13 より、 $\rho = 3.6 + 0.99 \ln(1/T)[10^4]$ 、 $7.2 < T < 9.6\text{K}$  において、図 11.12 より、 $\sigma = 0.01 + 3.0 \ln(T)[10^{-5}]$  がもっとも適合することがわかっている。この 2 つの式をを具体的な一つのグラフにしたのが、図 11.14 である。Pb 超薄膜 Sample F の実データ (緑色)、低温域の近似式 (オレンジ色)、高温域の近似式 (青色) であり、それぞれの温度域において、それぞれの近似式に合っており、低温域であればより、 $\rho \sim \ln(1/T)$  であることがわかる。

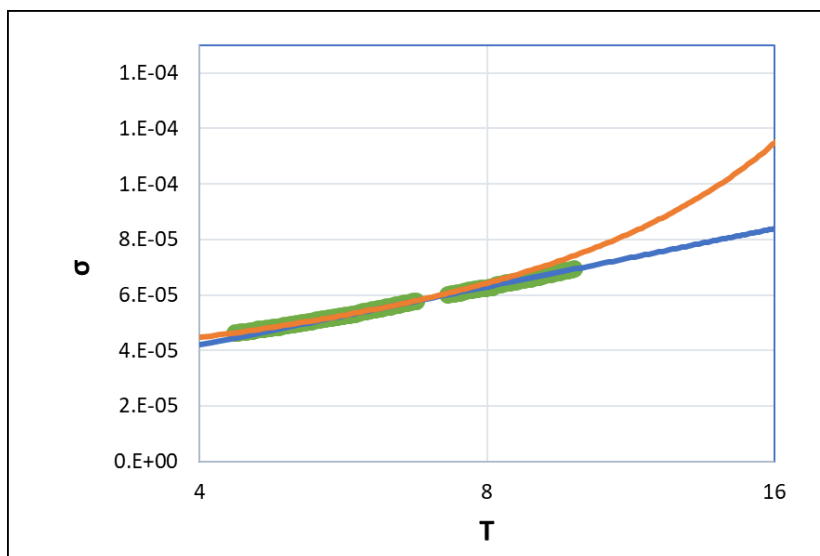


図 11.14: Pb 超薄膜 Sample F の実データ (緑色)、低温域の近似式 (オレンジ色)、高温域の近似式 (青色)

この 2 本の近似式をそのまま実験的  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  に代入したのが、図 11.15 である。実データは、それぞれ 2 本の近似曲線から得られた実験的  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  関数に沿っている。

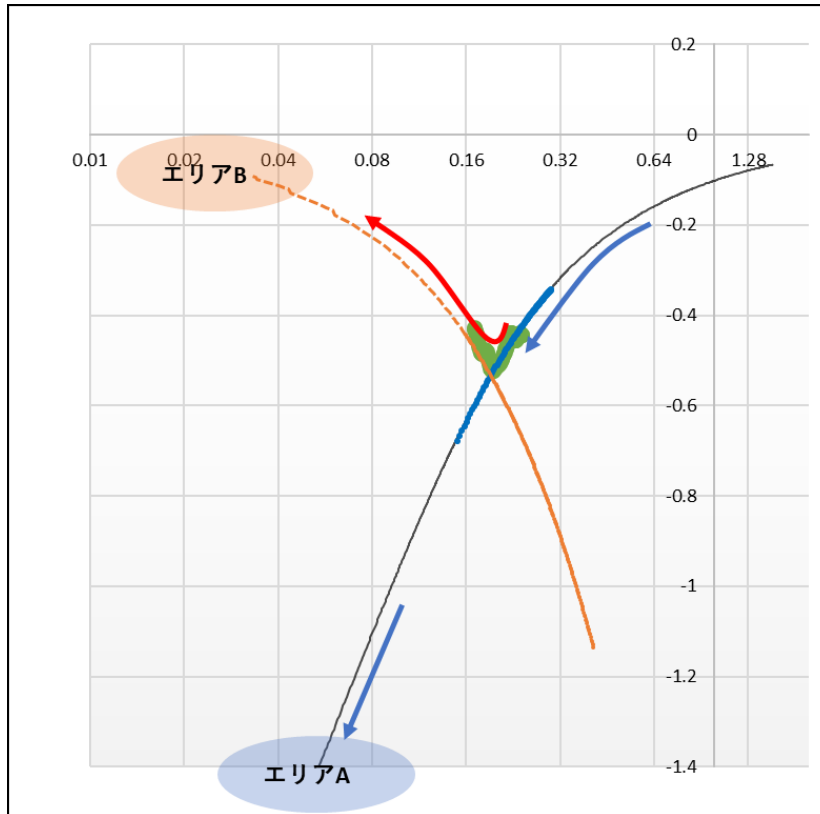


図 11.15: Pb 超薄膜 Sample F の実験的  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  関数。実データ (緑色)、低温域の近似式 (オレンジ色)、高温域の近似式 (青色) を実験的  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  関数に代入したもの。

これからの結果から、7K 付近から伝導率の関数系が  $\sigma = 1/\rho$ ,  $\rho \sim \ln(1/T)$  という形に変化し、実験的  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  関数に垂直フローをもたらしたと考えることに矛盾はない。

このことは、第 5 章で述べたように、Das ら [90] は、2 次元の S-I 転移の絶縁体側で起こる boson の弱局在が boson である Cooper 対と vortex の双対性から、 $\rho \sim \ln(1/T)$  で特徴付けられることを指摘しており、この実験結果を支持している。この 2 種類の Sample の垂直フローは、どちらも超伝導転移温度以下の boson が存在しうる領域にあり、実験的  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  関数に現れた垂直フローは、fermion とは異なる boson の局在化、すなわち Bose glass 相とみなすことができる。

### 11.3 垂直フロー 発生 の 条件

では、Bose glass から Fermi glass に変化する条件を調べるために、図 11.16 と図 11.17 に示すように縦軸を  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$ 、横軸に温度をプロットした。興味深いことに、弱局在領域での  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  の温度依存性は、S-I 遷移のグラフと非常によく似ていることがわかる。各試料の局在性が弱まるにつれて (グラフの下から上へ)、Nd 系層状酸化物 Pb 超薄膜の両方で、各データセットの傾きが正から負へ連続的に変化している。この変化をよりはっきり分かりやすくするために、以下に示す  $\beta$  関数の対数温度微分方程式を用いた。

$$\beta'_{\text{EXP.}}(g) = -\frac{d \ln |\beta_{\text{EXP.}}(g)|}{d \ln T}. \quad (11.1)$$

この式 11.1 は、 $\sigma = \sigma_0 + \sigma_1 \ln T$  と  $\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_0 + \rho_1 \ln(1/T)}$  を代入すると次式に展開するように、明確に符号の差となって現れる。

$$\beta'_{\text{EXP.}}(g) = \frac{\sigma_1}{\sigma_0 + \sigma_1 \ln T} > 0, (\sigma = \sigma_0 + \sigma_1 \ln T) \quad (11.2)$$

$$\beta'_{\text{EXP.}}(g) = -\frac{\rho_1}{\rho_0 + \rho_1 \ln(1/T)} < 0, (\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_0 + \rho_1 \ln(1/T)}). \quad (11.3)$$

ただし、 $\sigma, \sigma_0, \sigma_1, \rho_0, \rho_1 > 0$  である。これらより  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  の傾きは、伝導率と抵抗率の温度依存の関数形式を反映していることが確認された。これを確認するために、 $\beta'_{\text{EXP.}}(g) < 0$  の抵抗の温度依存性データを全て解析したところ、わずかではあるが  $\sigma \sim \ln T$  よりも  $\rho \sim \ln(1/T)$  の方が相関係数が 1 に近いことがわかった。しかし、図 11.17 の Pb 超薄膜データでは、温度が下がると  $\beta'_{\text{EXP.}}(g)$  の符号が正から負に変化する試料があった。Pb Sample F では、6K 付近で  $\beta'_{\text{EXP.}}(g)$  の符号が変化している。Pb の超伝導転移温度  $T_c$  (クリーン系) は 7.2K 程度であることから、boson が生成されている可能性が考えられる。一方、NCOF Sample E では、符号の変化は見られなかった。これは、測定温度範囲に起因するものと思われる。Nd 系 2 次元層状物質で、このような折れ曲がりのデータが現れなかったのは、測定温度の範囲が 30K 程度までであったためではないかと推測している。

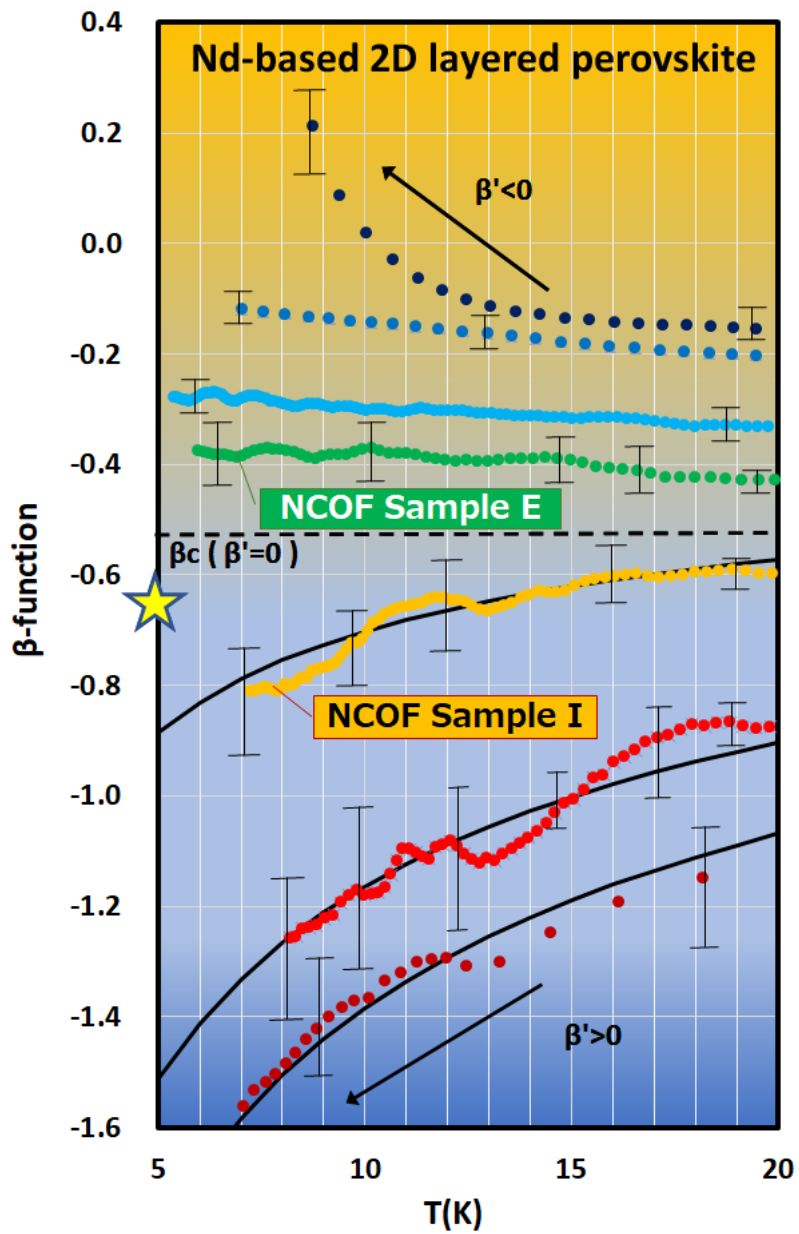


図 11.16:  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  単結晶と  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  単結晶薄膜。横軸を温度  $T$  とし、 $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  をプロットしたグラフ。

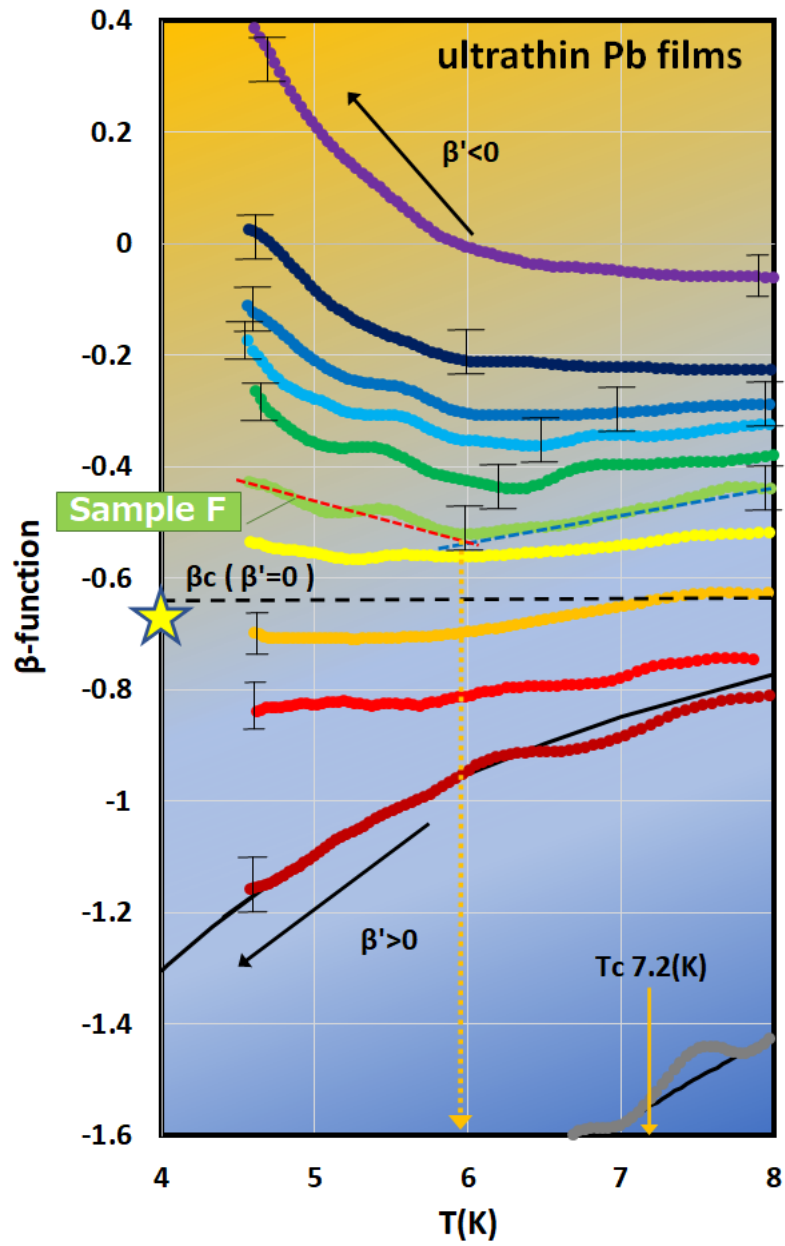


図 11.17: Pb 超薄膜。横軸を温度  $T$  とし、 $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  をプロットしたグラフ。

## 11.4 $\text{Nd}_2\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PdO}_{4-y}\text{F}_y$ の $\beta$ 関数分析

Nd 系の高温領域まで測定した別のデータを分析し、温度が下がると  $\beta'_{\text{EXP.}}(g)$  の符号が正から負に変化する試料があるかどうか調査したところ、 $\text{Nd}_2\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4-y}\text{F}_y$  の超伝導転移温度  $T_c$  以下で変化が確認された。

$\text{Nd}_2\text{PdO}_4$  の電気的特性は、酸素量が極めて敏感に作用するため、電子ドーピングした  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  と比べて、超伝導試料を得るのにかなり手間がかかる。超伝導化するためには、過剰酸素混入が抑制される低酸素分圧焼成とその後の低温真空還元の調整が必要である [138]。

一方、 $\text{Nd}_2\text{PdO}_4$  は、Ce 置換をすると結晶格子の歪みが大きくなるため、超伝導相を誘導するために Ce ではなく F ドーピングを採用した。 $\text{F}^-$  と  $\text{O}^{2-}$  のイオン半径の差は、 $\text{Ce}^{4+}$  と  $\text{Nd}^{3+}$  のイオン半径の差に比べて比較的小さく、格子歪みが緩和されるからである。

七尾らによる研究により、Pd を Cu に断続的に置換した場合の  $\text{Nd}_2\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PdO}_{4-y}\text{F}_y$  の抵抗値が調べられた [126]。Cu 濃度  $x = 0.0 \sim 1.0$  の範囲では、(001) $\text{CaF}_2$  基板上に安定した膜を形成することができる。図 11.18 は、 $\text{CaF}_2$  上に成長した  $\text{Nd}_2\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PdO}_{4-y}\text{F}_y$  膜の抵抗値の温度依存性を示している。Pd を 16% 以上含む膜 (すなわち  $x \leq 0.84$ ) は、絶縁性の温度依存性を示す。ドーピングされていない  $\text{Nd}_2\text{PdO}_4$  ( $x = 0.0$ ) 膜は、 $x = 0.43$  の膜よりも X 線解析ピーク強度が小さいにもかかわらず、低い抵抗値を示し、これは Pd 金属が粒界に析出したことを示している。しかし、完全 Cu 置換膜 ( $\text{Nd}_2\text{PdO}_4$ ,  $x = 1.0$ ) のみ、臨界温度  $T_c = 23\text{K}$  から  $32\text{K}$  で抵抗率の低下が見られた。最も鋭い超伝導転移は、 $T_c^{\text{onset}} \approx 30.4\text{K}$  (抵抗率の低下が始まる)、 $T_c^{\text{zero}} \approx 29.9\text{K}$  (抵抗値がゼロとなる) であった。

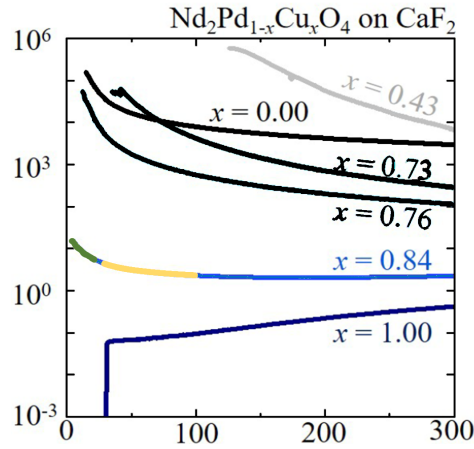


図 11.18:  $\text{CaF}_2$  上に成長させた  $\text{Nd}_2\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PdO}_{4-y}\text{F}_y$  薄膜の電気抵抗温度依存性 ( $x = 0.43 \sim 1.00$ )。

超伝導にはならない Cu 濃度  $x = 0.84$  の  $\text{Nd}_2\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4-y}\text{F}_y$  膜は、濃度がさらに低い膜よりも超伝導に近い状況が、低温に発生している可能性があると考え、前述した  $\beta$  関数分析を行った。温度を冷やしていくと、ある温度で fermion から boson が発生し、 $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  の傾きが変化することが予想されます。  $\text{Nd}_2\text{Pd}_{0.16}\text{Cu}_{0.84}\text{O}_4$  の  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  と温度  $T$  の関係を図 11.19 に示す。  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  を計算するには、非弾性散乱に関連する指数  $p$  の値が必要だが未測定なため、 $p = 1.5$  として計算した。実験データが黒実線で示す  $\beta_{\text{VW}}(g)$  から離れ、 $\beta'_{\text{EXP.}}(g)$  の符号が変化したのは 20K 付近 (赤矢印) である。この温度は Nd 系高温超伝導体の臨界温度  $T_c$  とほぼ同じである。  $x = 0.84$  以外の試料では、 $\beta'_{\text{EXP.}}(g)$  に変化は見られなかった。

結果として約 20K (赤矢印) で実験データは  $\beta_{\text{VW}}(g)$  から離れ、 $\beta'_{\text{EXP.}}(g)$  に正負の変化が見られる。この温度は Nd 系高温超伝導体の臨界温度  $T_c$  とほぼオーダー的に同じである。図 11.19 は、つまり  $\text{Nd}_2\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0.84$ ) において Fermi glass (黄点) から Bose glass (緑点) への転移をはっきりと明示できた例といえる。



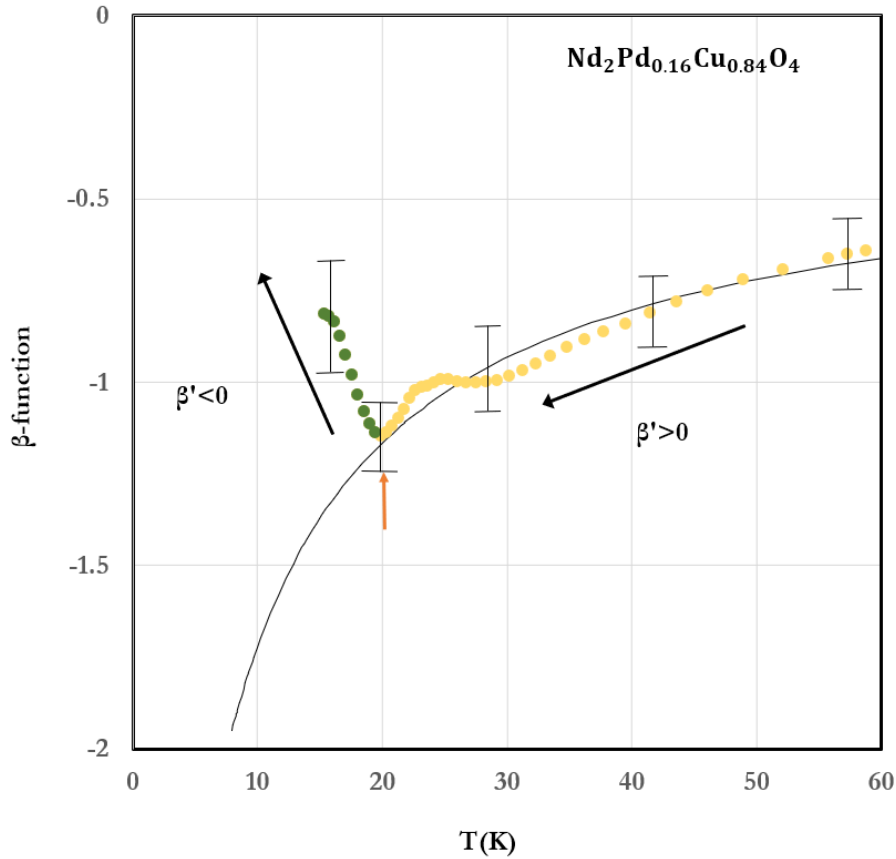


図 11.19:  $\text{Nd}_2\text{Pd}_{0.16}\text{Cu}_{0.84}\text{O}_4$  の  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  と 温度  $T$  の関係を示している。  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  を計算するには、の非弾性散乱に関連する指数  $p$  の値が必要だが未測定なため、  $p = 1.5$  と計算した。実験データが黒実線で示す  $\beta_{\text{VW}}(g)$  から離れ、  $\beta'_{\text{EXP.}}(g)$  の符号が変化したのは 20K 付近 (赤矢印) である。この温度は Nd 系高温超伝導体の臨界温度  $T_c$  とほぼ同じである。  $x = 0.84$  以外の試料では、  $\beta'_{\text{EXP.}}(g)$  に変化は見られなかった。このグラフから、温度の低下とともに Fermi glass(黄色い点) から Bose glass (緑色の点) へと変化することが確認できる。

よって、Pb 超薄膜だけでなく、Nd 系 2 次元層状物質でも  $\beta'_{\text{EXP.}}(g)$  の符号が正から負に変化する現象がみられたことによりこの現象の普遍性が確認できた。

## 11.5 $\beta$ 関数の臨界値 $\beta_c$

$\beta'_{\text{EXP.}}(g)$  の符号の変化点は、伝導率の温度依存関数の変化であり、この変化点にはどのような特徴があるかを確認する。 $\beta'_{\text{EXP.}}(g)$  の傾きがゼロになるときの  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  の臨界値 ( $\beta_c$  とする) を求める。図 11.16 と図 11.17 の各データにおいて、 $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  を特定の温度範囲における温度  $T$  の線形関数  $\beta_{\text{EXP.}}(g) = aT + b$  ( $a$  は  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  の傾き、 $b$  は  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  の切片) とみなして、 $a$ 、 $b$  を導いた。図 11.20、図 11.21 は、図 11.16 と図 11.17 の各グラフの  $a$ 、 $b$  をプロットしたもので、このグラフにより、 $T = 0$  における  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  の値を想定することができる。これらの 2 種類の試料データから  $\beta_c = -0.6 \pm 0.1$  が得られた。

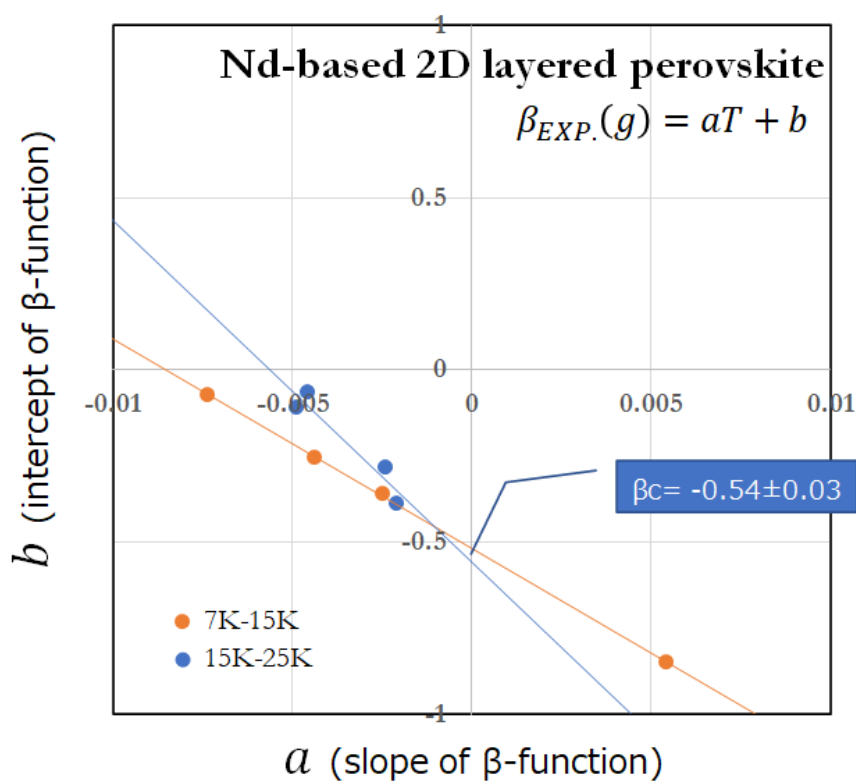


図 11.20: Nd 系 2 次元層状物質の  $\beta'_{\text{EXP.}}(g) = 0$  の  $\beta_c$  を求めるグラフ。 $\beta_c = -0.54 \pm 0.03$  が得られた。

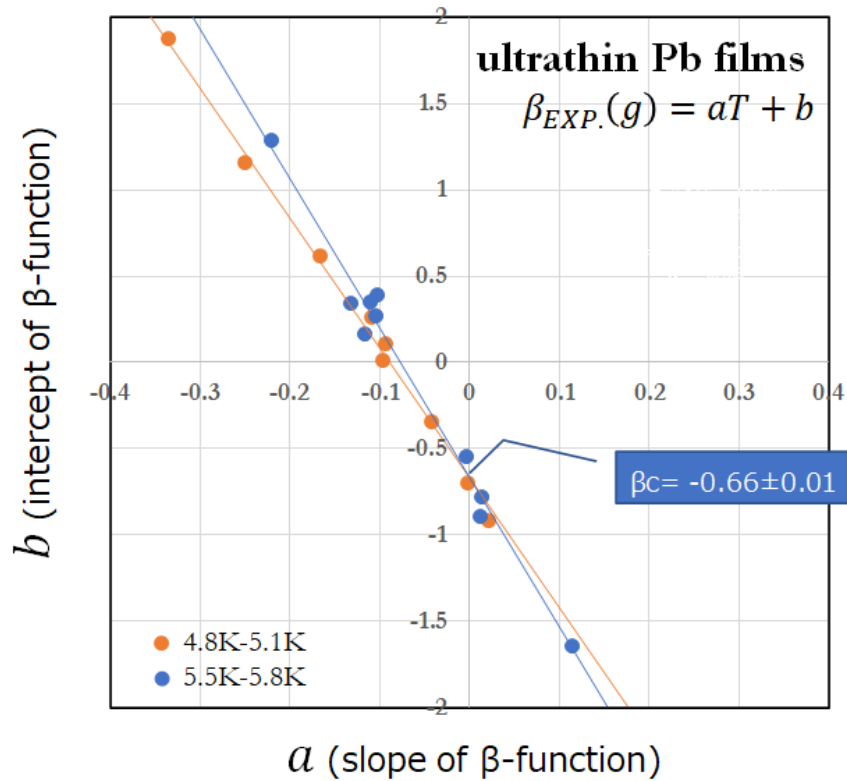


図 11.21: Pb 超薄膜物質の  $\beta'_{EXP.}(g) = 0$  の  $\beta_c$  を求めるグラフ。  $\beta_c = -0.66 \pm 0.01$  が得られた。

この値は  $-0.64 (\simeq -2/\pi)$  にほぼ等しく、  $g = 1/2\pi$  の値となり、式 (10.3) を用いて  $\beta = -2/\pi$  に変換することができる。臨界  $g$  は超伝導臨界面抵抗の  $R_{\square} = h/4e^2$  を示さないが、少なくとも無次元 fermion 抵抗臨界面抵抗の  $R_{\square} = h/e^2$  に近い値であることがわかる。

これらの値を図 11.16 と図 11.17 に黄色い星マークでプロットすると、少なくとも  $g$  が  $1/2\pi$  よりも大きいときに、これらの垂直方向のフローが発生する現象が見られることがわかる。これは、  $R_{\square} = h/e^2$  を超えると超伝導が発生しないことを意味するため、これらの解析結果は矛盾はない。

つまり、  $\beta'_{EXP.}(g) = 0$  の境界は、 Bose glass と Fermi glass の領域を分離していることになる。以上の結果から、 Bose glass を発生させるためには、少なくとも

- $\beta'_{EXP.}(g) < 0$

- $R_{\square} < h/e^2$

これら二つの条件が必要であることがわかる。

$\beta'_{\text{EXP.}}(g)$  の符号が変わるポイントは、超伝導転移温度  $T_c$  と関係がある。この実験的  $\beta$  関数に関する実験解析は、Fermi glass から Bose glass への転移の基準を明確に示した。言い換えれば、弱局在領域において、boson 形成が存在することを証明したのである。

## 11.6 実験的 $\beta$ 関数の値を使った Fisher スケーリングと相転移

では、この Fermi glass から Bose glass への転移は、果たして相転移かどうかという疑問が残る。そのため、膜厚のわかっている Pb 薄膜データをつかって、boson の Fisher スケーリング分析を試みる。式 4.4 のところで述べたように、相転移を引き起こす乱れを反映するパラメーターとして膜厚  $d$  をとることができるためである。Sample の伝導率が上がるたびに膜厚は同じように厚くなると想定し、実験的  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  関数の 4.8 – 5.2K における傾き (変化率) と膜厚  $d$  をプロットしたのが図 11.22 である。これにより、膜厚  $d$  の転移膜厚  $d_c$  が求められ、 $d_c = 37.4 \text{ \AA}$  となった。

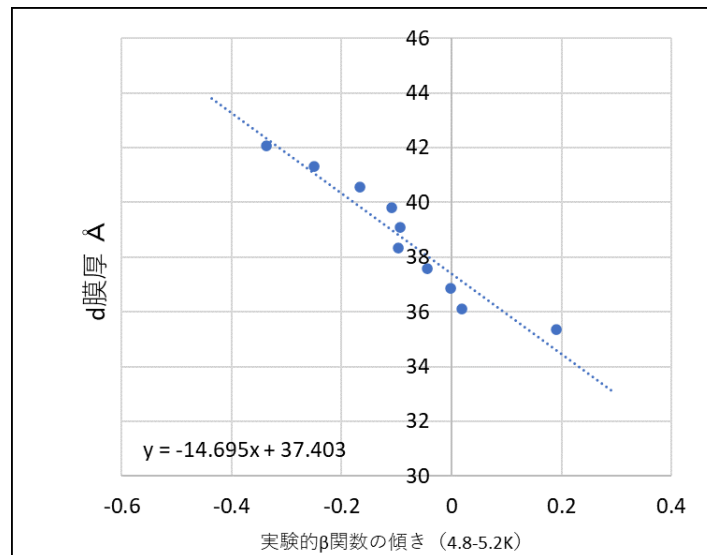


図 11.22: 実験的  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  関数の 4.8 – 5.2K における傾き (変化率) と Pb の Sample の膜厚  $d$

次は、臨界指数を求める。 $T = 4.7, 4.9, 5.6, 5.9, 6.9$  において、それぞれ、 $d = d_c$  におけ

る  $|d - d_c|$  に対する  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  の差を求める。これにより、臨界指数  $z\nu = 1.2$  が求まった。

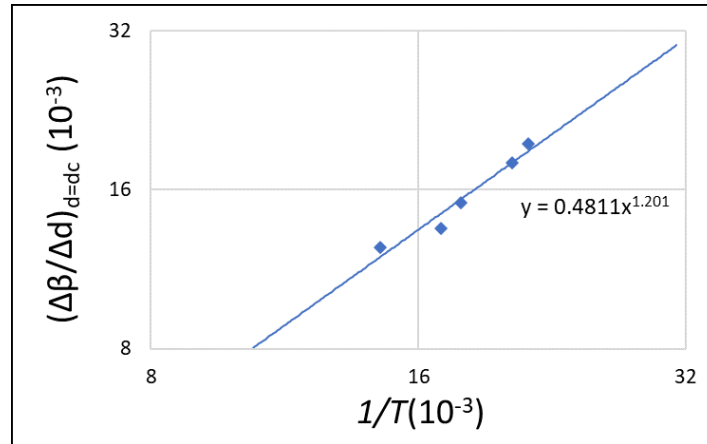


図 11.23: 実験的  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  関数の Fisher スケーリングの臨界指数を求める

そのあと、実験的  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  関数の Pb 超薄膜の boson 領域である 6.8K 以下のデータを抜き出し、各資料の膜厚をもとに、横軸を  $|d - d_c|/T^{z\nu}$ 、縦軸を実験的  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  関数の値とすると図 11.24 以下のようなスケーリングされたグラフが得られた。

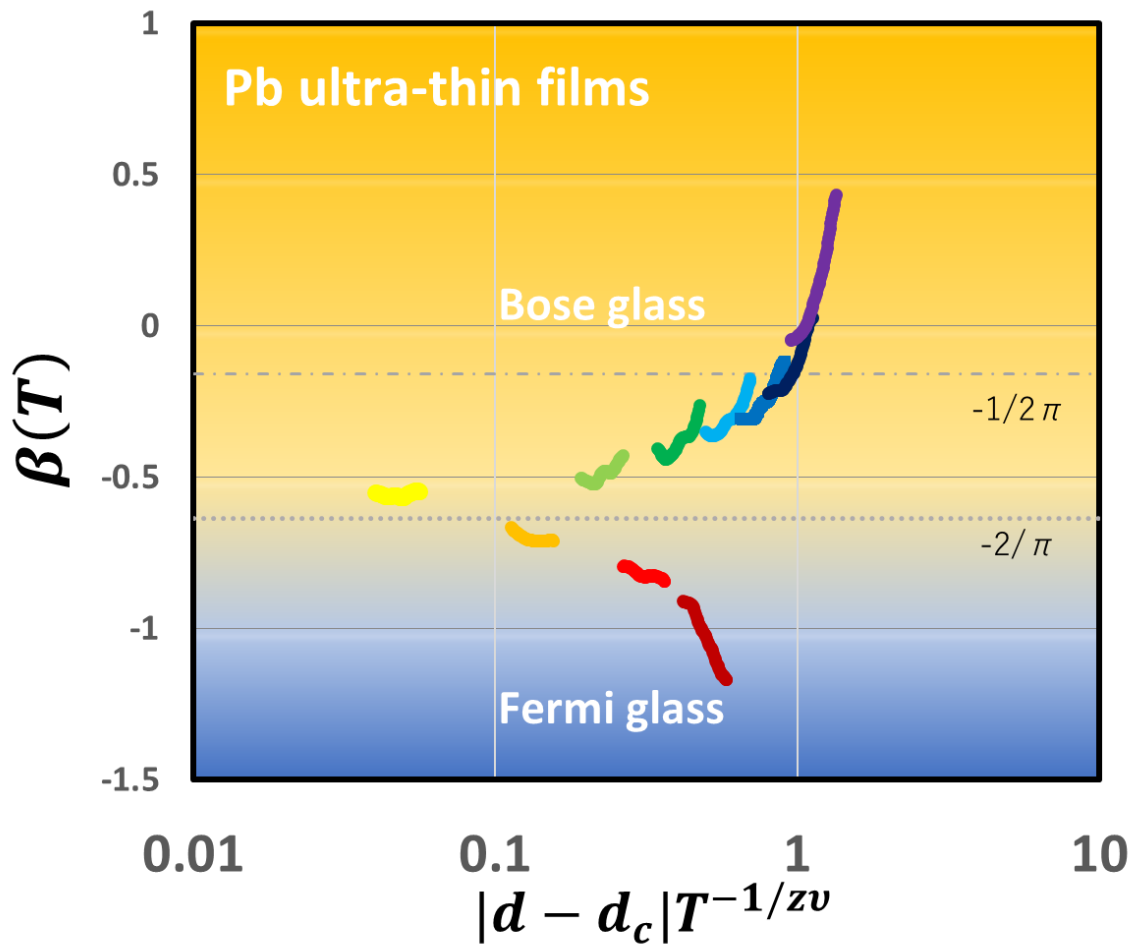


図 11.24: 実験的  $\beta_{\text{EXP.}}(g)$  関数の Fisher スケーリング

よって、下記のような boson のスケーリング関数が得られたことになる。

$$\beta_{\text{EXP.}}(d - d_c, T) = \beta_c f\left(\frac{|d - d_c|}{T^{1/z\nu}}\right) \quad (11.4)$$

そして、この結果は、Fermi glass から Bose glass への転移は、相転移である可能性を示している。

## 第 12 章

# 結論と展望

Anderson 局在は、もともと電子相関を考慮しない理論ではあるが、本研究の実験試料や高温超伝導体等は、乱れに加えて電子相関のある系と言ってよく、これからも研究が進む領域だと思われる。

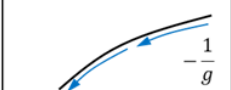
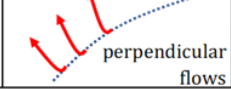
マルチフラクタル領域の乱れのある薄膜超伝導体は S-I 転移を示し、boson-fermion mixture を可能にすることができる [86, 83, 84, 85, 139, 140, 141]。さらに、乱れのある薄膜超伝導体 TiN を用いた実験では、超伝導転移温度  $T_c = 45\text{K}$  以上で Cooper 対が存在することが明らかになった [79]。したがって、超伝導状態に近い弱局在領域における boson、もしくは boson-fermion mixture 状態は、統計量 (fermion、boson、anyon) と局在の関係を明らかにする上で重要な領域である。

本研究は、普遍性を議論するために、Nd 系 2 次元層状物質と Pb 超薄膜という異なる系を解析した。この 2 つの系の共通点は乱れのある 2 次元系であるが、Nd 系 2 次元層状物質はドーピングによって無秩序化するのに対し、Pb 超薄膜は構造的に無秩序化する点が異なる。さらに、Pb 薄膜とは異なり、Nd 系 2 次元層状物質は強相関電子系である [2]。よってこの 2 つの系は超伝導発現メカニズムが異なる可能性があるが、しかしながら局在領域において、実験的  $\beta_{\text{EXP}}$  関数のフローは同じ挙動を示した。

解析結果、これら 2 つの系の乱れを変調させた S-I 転移において、弱局在領域において無撞着な理論的  $\beta_{\text{VW}}$  関数に対する垂直フローが存在し、電気伝導温度依存性に関して、関数系が変化することを発見した。局在領域は、実験的  $\beta_{\text{EXP}}$  関数解析によって、乱れを弱くしていくと fermion 強局在  $\rightarrow$  fermion 弱局在  $\rightarrow$  boson 弱局在  $\rightarrow$  超伝導という転移があることを示唆している。この転移の中で、「fermion 弱局在  $\rightarrow$  boson 弱局在」の部分で、この垂直フローが発生しており、fermion の弱局在理論である  $\sigma \sim \ln T$  だけでは説明できない。また、この垂直フローは超伝導転移温度以下で発生し、 $\rho \sim \ln(1/T)$  の特性が

表 12.1: この表は解析結果のまとめたものである。2次元弱局在の領域では Fermi glass と Bose glass が存在する。実験的  $\beta_{\text{EXP}}$  関数とその温度微分関数によって、Bose glass 領域の存在は、はっきりと示された。Fermi glass と Bose glass との境目は、 $R_{\square} = h/e^2$  付近であり、そこでは  $\beta'_{\text{EXP}}(g)$  関数がゼロになる。

Weakly localized regime in 2D disordered superconducting materials

	Function	$\beta$	$\beta'$
Fermi glass	$\sigma = \sigma_0 + \sigma_1 \ln T$		+
Bose glass	$\rho = \rho_0 + \rho_1 \ln(1/T)$		-

$\sim \frac{h}{e^2}$  (at  $\beta' = 0$ )

あることから、fermion とは異なる boson の局在化つまり Bose glass 相が発見されたことを示唆している。Doniach らは (第 5 章参照) 2次元 S-I 転移における絶縁体側の boson の弱局在は、 $\rho \sim \ln(1/T)$  で特徴づけられることを指摘しており、我々の仮説を支持している。この 2つの系で共通に得られた解析結果を表 12.1 に示す。

これらの結果から、普遍的な量子転移のメカニズムとして、以下のことが示唆される。超伝導転移温度以下の弱局在領域で乱れ度合いを変化させると、 $R_{\square}$  が  $h/e^2$  より大きい場合、 $\sigma \sim \ln T$  が観測される。 $R_{\square}$  が  $h/e^2$  より小さいと、boson である Cooper 対や vortex が生成され、Bose glass 状態になる。さらに、 $R_{\square}$  が  $h/4e^2$  より小さいと、fermion が消失し、超伝導が発生する。このように、 $R_{\square}$  の値が  $h/e^2$  から  $h/4e^2$  の間に、Bose glass が出現するのは合理的であると考えられる。実際に実験データの解析においては、 $\beta'_{\text{EXP}}(g)$  関数を使っての符号の正負にて局在状態を判別することができる。

また、Fermi glass から Bose glass の遷移が相転移であることも可能性として提案したい。この 2つの相の実験的  $\beta_{\text{EXP}}$  関数の値は、温度を横軸にとると、各 Sample が、S-I 転移のような挙動を示すことがわかった。この結果をもとに、膜厚を変調させた 2次元 S-I 転移における Fisher スケーリング手法を踏襲して解析を行うと、前章で述べた次式が得られたが、

$$\beta_{\text{EXP}}(d - d_c, T) = \beta_c f \left( \frac{|d - d_c|}{T^{1/z\nu}} \right)$$



いままでの実験結果を当てはめると

$$\frac{d \ln g}{d \ln T} = \frac{p}{\pi} f \left( \frac{|d - d_c|}{T^{1/z\nu}} \right) \quad (12.1)$$

が得られることになる。このことは、Fermi glass から Bose glass において相転移として新しい固定点があることが示されたことを意味している。この固定点では、伝導率と抵抗率の双対性としての起点の側面もあり、あたらしい繰り込み群流れとして考えることもできるかもしれない。とはいえ、物理量の微分した結果のスケーリングの意味合いは、これから検討する必要がある、かつ、十分な追試が必要と考える。

本研究は、実験的  $\beta_{\text{EXP}}$  関数を用いて、Bose glass を発見し、相図 1.2 両方向の赤矢印に示した Fermi glass から Bose glass における流れを新しい繰り込み群流れとして示した。さらにこの転移が、相転移である可能性も提案した。

# 謝辞

本研究を遂行するにあたり、このような研究機会を与えていただいたこと、そして多くの配慮を賜るとともに適切なるご指導を頂いた北海道大学 工学研究院応用物理学部門 丹田聡特任教授に心から感謝の意を表します。

国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点 NIMS の中津川啓治研究員には、本研究を遂行していく上で、ご協力、ご指導いただきました。北海道大学 工学研究院応用物理学部門 小布施秀明准教授には、有益なご助言およびご指導を頂きました。この場を借りて御礼申し上げます。

研究論文誌への投稿やご助言をいただいた北海道大学院 理学研究院 延兼助教、北海道大学院 工学研究院 迫田助教、University of St Andrews 七尾博士に、この場を借りて感謝申し上げます。東京農工大学 工学研究院 内藤教授には実験用試料の調製にご協力いただき感謝申し上げます。

日々の研究活動においてご指導、サポートいただいた北海道大学大学院 工学研究院 矢久保教授、市村教授、奈良教育大学 松山特任教授には感謝申し上げます。

1993年修士卒業以後、2023年現在までの30年の時を経て、多くの知見やデータをいただきました当時の石橋技官、大井先輩、本間先輩、大関君、旭川医科大学 稲垣准教授、香川博士、そして中山恒義北海道大学名誉教授、本当にありがとうございました。

この活動は、野村総合研究所の上司部下のみなさん並びに、妻、娘、息子のご理解がなければこのようなことができませんでした。ありがとうございます。

そして、本当の最後に北海道大学の学部生時代に、私の物理学への興味を切り開いていただきました元北海道大学教授 三本木孝 (故人)、元札幌南高等学校教諭 辺見龍夫 (故人) に心から感謝の表します。

## 付録 A

# 古いデータからの復旧方法およびアナログデータのデジタル化方法

今回用いた実験データの中で、NCCO、NCOF、Pb 超薄膜は、1990 年代前半に取得したものであり、手を尽くして搜索したが、多くの保存データは古い記憶媒体もしくは消失していた。

### A.1 5.25inch Floppy disk の場合

フロッピーディスク (Floppy disk) は、磁気ディスクの一種で、磁性体を塗布・蒸着した樹脂製小円盤を樹脂製の保護ケースに入れたものである。「フロッピー」「FD」と略称されることもある。生産数は 2000 年頃にピークに達したが、その後はコンピュータの情報記録できる DVD など他の媒体やハードディスクドライブ (HDD) が普及したため、企業が生産から撤退した。そのため、研究室にそれらしきものがあったとしても、読み取りする装置がないのが現状である。よって専用の業者を利用するしかない。



図 A.1: 当時の 5.25inch Floppy disk(Wikipedia より引用)

今回の実験で利用した業者は下記の通り

クリムゾン システムズ

〒910-0242

福井県坂井市丸岡町西里丸岡 14-50-1

<http://www.crimson-systems.com/>

## A.2 Quarter Inch Cartridge の場合

Quarter Inch Cartridge(1/4 インチ・カートリッジ、QIC) は、1970 年代から現代まで使われているコンピュータ用の磁気テープ規格である。90 年代初頭の研究室には、QIC が接続された Sun Solalis workstation があり、データのバックアップを一部とっていた。当時の QIC がみつかったが、当然読み取りする装置がなく、別途業者に頼むことにした。FD に比べて、読み取りエラーが多く発生したのは興味深い。



図 A.2: 当時の Quarter Inch Cartridge(Wikipedia より引用)

今回の実験で利用した業者は下記の通り

株式会社 アーク・システムマネジメント

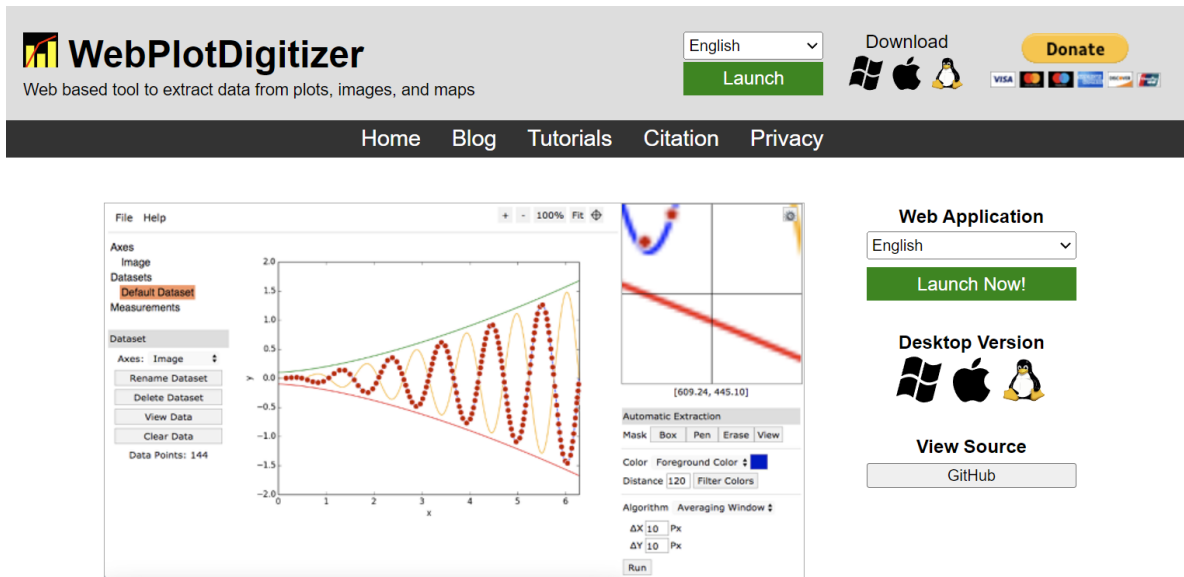
〒110-0016

東京都台東区台東 2-18-8 写光ビル 6F

<https://www.ark-sm.com/company/>

## A.3 紙でしかデータが残っていない場合

紙でしかデータが残っていない場合、scanner を活用し、電子データとして取り込む。その後、下記のようなサイトのサービスを利用し、データに変換する必要がある。



It is often necessary to reverse engineer images of data visualizations to extract the underlying numerical data. WebPlotDigitizer is a semi-automated tool that makes this process extremely easy:

- Works with a wide variety of charts (XY, bar, polar, ternary, maps etc.)
- Automatic extraction algorithms make it easy to extract a large number of data points
- Free to use, opensource and cross-platform (web and desktop)
- Used in hundreds of published works by thousands of users
- Also useful for measuring distances or angles between various features
- More to come soon...

**Version 4.6 Released (September 16, 2022)**

[\[ Release Notes \]](#)

図 A.3: WebPlotDigitizer のサイト

<https://automeris.io/WebPlotDigitizer/>

紙媒体から取り込む上での注意としては、

- scan する前に、紙を平らにし、ノイズを消しゴムや修正液で消す。
- 解像度を高く scan すること。200dpi 以上がよい
- 対象グラフは、水平垂直を注意し、ずれた場合は編集ソフトで調整すること。

手順としては、図 A.3 にある緑のボタン [Launch Now!] を押すると下記の画面がでてくる。

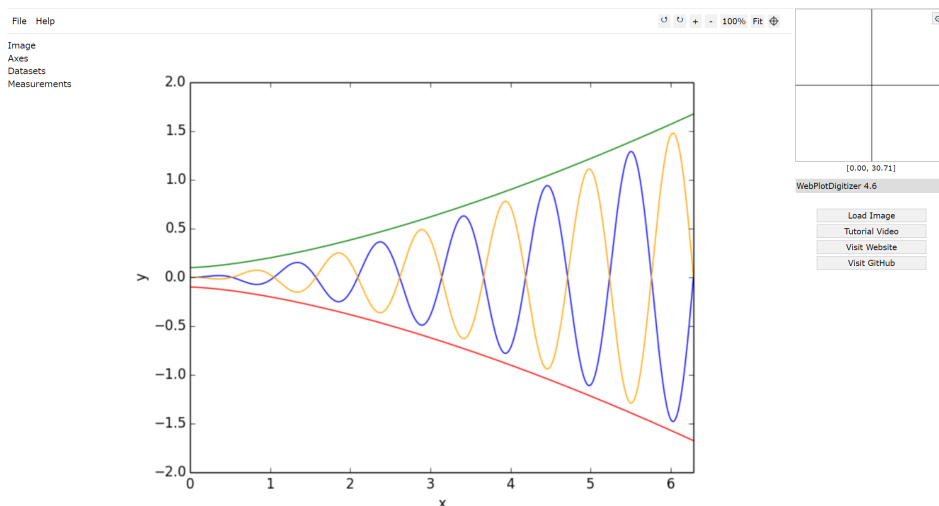


図 A.4: Webplot の初期画面

利用方法は、左上の [Help] が充実しており、動画付きでわかりやすく説明している。

<https://automeris.io/WebPlotDigitizer/tutorial.html>

データの取り込み時に注意することは、下記の画面のあとにでてくるグラフ軸の XY 軸の設定画面にてより正確にグラフの範囲を設定することである。X0 地点から X1 地点を設定する際、Y の値がずれている場合は、グラフが水平でないことを意味しているので、scan やりなおしか、画像編集ソフトで修正する。

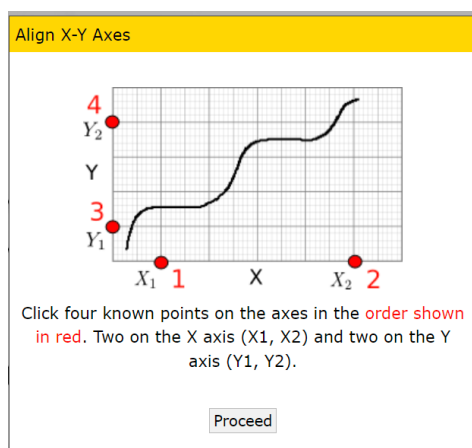


図 A.5: 取り込んだグラフの XY 軸を定義する直前の画面

またグラフデータの取り込みの際、データが X 軸方向の変化 Y 軸方向の変化のどちらが大きいかという視点と、データ粗さ (グラフの太さ) を見極めて X 軸 Y 軸のデータ取得間隔を設定する。本研究はデータの微分を行うために、ここは慎重に間隔を選ぶ必要があった。

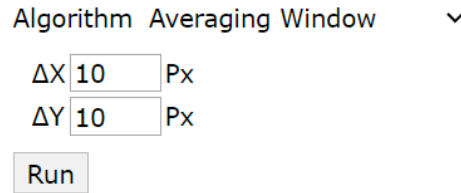


図 A.6: グラフのデータをピクセル単位で取得するための定義の画面

下記の 2 つの悪い例を示す。データ取得間隔は、試行錯誤しながら決めていく。

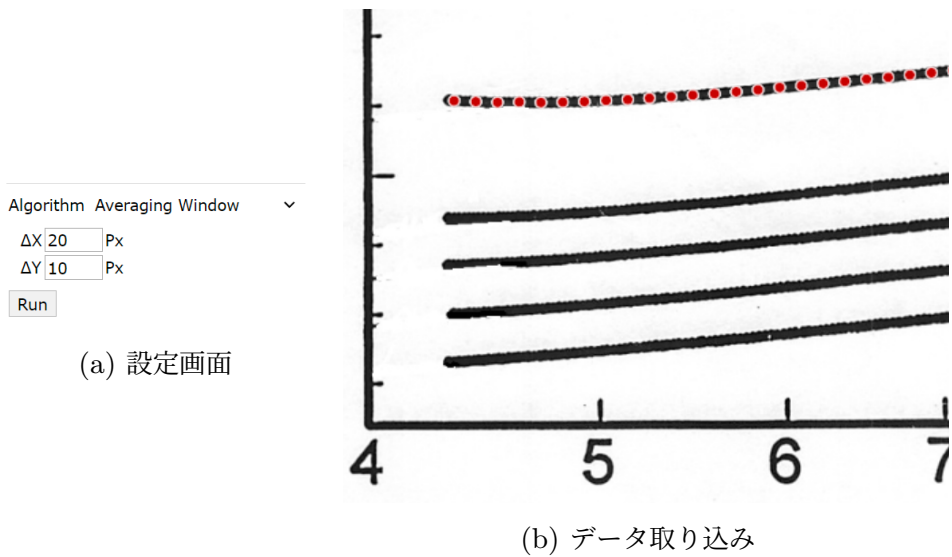


図 A.7: X 軸のデータ取得単位を大きくすると、赤い点で示しているように X 軸方向のデータ取得間隔に隙間ができ、X 軸方向で微分した場合、粗いデータとなる

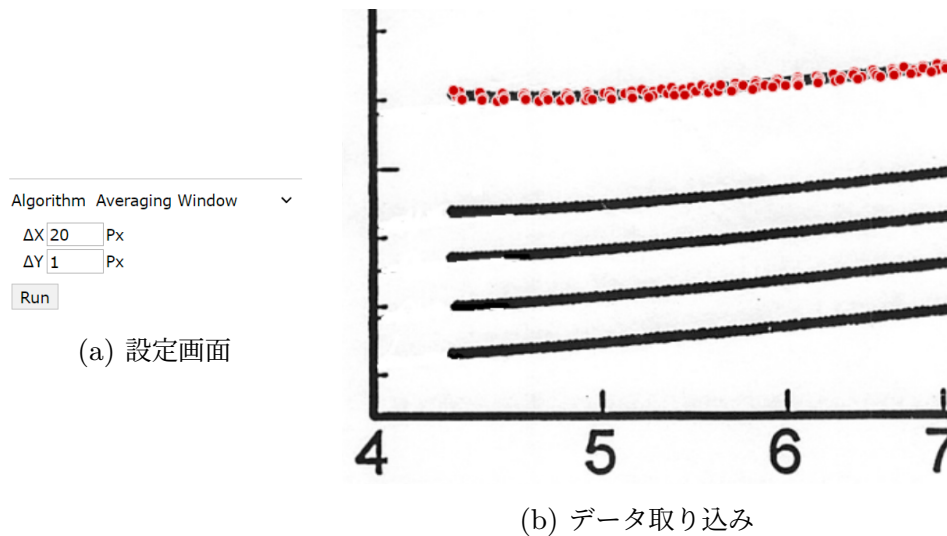


図 A.8: Y 軸のデータ取得単位を小さくすると、Y 軸のデータ取得が狭すぎて赤い点で示しているように Y 軸方向に意味のないデータを拾うことになる

#### A.4 データから見た今後の研究に対する提言

今回の研究では、約 30 年前のデータを利用している。この 30 年における IT 技術の進歩は大きく、当時の記憶媒体である 5.25inchFD は、すでに特別な業者でしか読み取ることができない状況にあった。学問の世界では、継続性が大事であり、過去のデータも新しい学説によって新しい解釈が与えられることもある。このような世界において、一般的な IT 技術だけを使ってで研究結果を保存しておくことは将来への大きな損失になりかねない。各研究者においては、データの保存に対しての情報技術リテラシーを把握すべきである。また、研究機関の国家機関の大学としては、論文の保存だけでなく、それに伴う各研究室に眠っている「生データ」の保存に関しても関与すべきだと考える。このことに関しては議論も多くあるかと思うが、失敗した多くのデータの集合知も新しい知見を生む可能性もある。この研究を通じた、私の提言である。



## 参考文献

- [1] Fisher, M. P. A., Grinstein, G. & Girvin, S. M. Presence of quantum diffusion in two dimensions: Universal resistance at the superconductor-insulator transition. Phys. Rev. Lett. **64**, 587–590 (1990).
- [2] Imada, M., Fujimori, A. & Tokura, Y. Metal-insulator transitions. Rev. Mod. Phys. **70**, 1039–1263 (1998).
- [3] Abrahams, E., Anderson, P. W., Licciardello, D. C. & Ramakrishnan, T. V. Scaling theory of localization: Absence of quantum diffusion in two dimensions. Phys. Rev. Lett. **42**, 673–676 (1979).
- [4] Abrahams, E. 50 Years of Anderson Localization (World Scientific, 2010).
- [5] Anderson, P. W. Four last conjectures (2018). [arXiv:1804.11186](https://arxiv.org/abs/1804.11186).
- [6] Lee, P. A. & Ramakrishnan, T. V. Disordered electronic systems. Rev. Mod. Phys. **57**, 287–337 (1985).
- [7] Evers, F. & Mirlin, A. D. Anderson transitions. Rev. Mod. Phys. **80**, 1355–1417 (2008).
- [8] Obuse, H., Subramaniam, A. R., Furusaki, A., Gruzberg, I. A. & Ludwig, A. W. W. Conformal invariance, multifractality, and finite-size scaling at anderson localization transitions in two dimensions. Phys. Rev. B **82**, 035309 (2010).
- [9] Anderson, P. W. The Fermi Glass: Theory and Experiment, chap. The Fermi Glass: Theory and Experiment, 353–359 (World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 2005).
- [10] Fleishman, L. & Anderson, P. W. Interactions and the Anderson transition. Phys. Rev. B **21**, 2366–2377 (1980).
- [11] Freedman, R. & Hertz, J. A. Theory of a fermi glass. Phys. Rev. B **15**, 2384–2398 (1977).

- [12] Abrahams, E., Kravchenko, S. V. & Sarachik, M. P. Metallic behavior and related phenomena in two dimensions. Rev. Mod. Phys. **73**, 251–266 (2001).
- [13] Spivak, B., Kravchenko, S. V., Kivelson, S. A. & Gao, X. P. A. Colloquium: Transport in strongly correlated two dimensional electron fluids. Rev. Mod. Phys. **82**, 1743–1766 (2010).
- [14] Popović, D., Fowler, A. B. & Washburn, S. Metal-insulator transition in two dimensions: Effects of disorder and magnetic field. Phys. Rev. Lett. **79**, 1543–1546 (1997).
- [15] Bogdanovich, S. c. v. & Popović, D. Onset of glassy dynamics in a two-dimensional electron system in silicon. Phys. Rev. Lett. **88**, 236401 (2002).
- [16] Fisher, M. P. A., Weichman, P. B., Grinstein, G. & Fisher, D. S. Boson localization and the superfluid-insulator transition. Phys. Rev. B **40**, 546–570 (1989).
- [17] Paalanen, M. A., Hebard, A. F. & Ruel, R. R. Low-temperature insulating phases of uniformly disordered two-dimensional superconductors. Phys. Rev. Lett. **69**, 1604–1607 (1992).
- [18] Evers, F. & Mirlin, A. D. Anderson transitions. Rev. Mod. Phys. **80**, 1355–1417 (2008).
- [19] Fisher, M. P. A. Quantum phase transitions in disordered two-dimensional superconductors. Phys. Rev. Lett. **65**, 923–926 (1990).
- [20] Haldar, P., Laad, M. S. & Hassan, S. R. Quantum critical transport at a continuous metal-insulator transition. Phys. Rev. B **94**, 081115 (2016).
- [21] Takahashi, K. et al. Bose glass and fermi glass. Scientific Reports **13**, 12434 (2023).
- [22] 田崎晴明 (たざき はるあき) / Hal Tasaki. <https://www.gakushuin.ac.jp/~881791/indexJ.html>.
- [23] Nambu, Y. & Jona-Lasinio, G. Dynamical model of elementary particles based on an analogy with superconductivity. i. Phys. Rev. **122**, 345–358 (1961).
- [24] Rosu-Finsen, A. et al. Medium-density amorphous ice. Science **379**, 474–478 (2023).
- [25] The nobel prize in physics 2016. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2016/press-release/>.
- [26] Lenz, W. Beitrag zum verständnis der magnetischen erscheinungen in festen

- körpern. Z. Phys. **21**, 613–615 (1920).
- [27] Onsager, L. Crystal statistics. i. a two-dimensional model with an order-disorder transition. Phys. Rev. **65**, 117–149 (1944).
- [28] Liu, B. et al. Critical behavior of the quasi-two-dimensional semiconducting ferromagnet crsite3. Scientific Reports **6**, 33873 (2016).
- [29] El-Showk, S. et al. Solving the 3d ising model with the conformal bootstrap. Phys. Rev. D **86**, 025022 (2012).
- [30] Cobanera, E., Ortiz, G. & Nussinov, Z. Unified approach to quantum and classical dualities. Phys. Rev. Lett. **104**, 020402 (2010).
- [31] Wilson, K. G. The renormalization group and critical phenomena. Rev. Mod. Phys. **55**, 583–600 (1983).
- [32] The renormalisation group by Douglas Ashton. <https://www.youtube.com/watch?v=MxRddFrEnPc>.
- [33] Wikipedia quantum phase transition. [https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum\\_phase\\_transition](https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_phase_transition).
- [34] de Boer, J. H. & Verwey, E. J. W. Semi-conductors with partially and with completely filled 3d-lattice bands. Proceedings of the Physical Society **49**, 59 (1937).
- [35] Kehrein, S. The mott-hubbard metal-insulator transition in the limit of large dimensions—insights and outlook. In Kramer, B. (ed.) Advances in Solid State Physics **39**, 263–270 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1999).
- [36] Zhou, Y. & Ramanathan, S. Mott memory and neuromorphic devices. Proceedings of the IEEE **103**, 1289–1310 (2015).
- [37] Furukawa, N. & Imada, M. Charge gap, charge susceptibility and spin correlation in the hubbard model on a square lattice. Journal of the Physical Society of Japan **60**, 3604–3607 (1991).
- [38] Hori, Jun-ichi and Asahi, Takashi. On the Vibration of Disordered Linear Lattice. Progress of Theoretical Physics **17**, 523–542 (1957).
- [39] Anderson, P. W. Absence of diffusion in certain random lattices. Phys. Rev. **109**, 1492–1505 (1958).
- [40] Bardeen, J., Cooper, L. N. & Schrieffer, J. R. Theory of superconductivity. Phys. Rev. **108**, 1175–1204 (1957).

- [41] 小布施 秀明. アンダーソン局在の臨界現象 : 最近の実験・理論の新展開 (解説) . 日本物理学会誌 **70**, 14–24 (2015).
- [42] Mott, S. N. Electrons in glass. Rev. Mod. Phys. **50**, 203–208 (1978).
- [43] Di Salvo, F. & Graebner, J. The low temperature electrical properties of  $1t\text{-}TaS_2$ . Solid State Communications **23**, 825–828 (1977).
- [44] Efros, A. L. & Shklovskii, B. I. Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems. Journal of Physics C: Solid State Physics **8**, L49 (1975).
- [45] Byczuk, K., Hofstetter, W. & Vollhardt, D. Anderson localization vs. mott-hubbard metal-insulator transition in disordered, interacting lattice fermion systems. International Journal of Modern Physics B **24**, 1727–1755 (2010).
- [46] Obuse, H., Furusaki, A., Ryu, S. & Mudry, C. Two-dimensional spin-filtered chiral network model for the  $F_2$  quantum spin-hall effect. Phys. Rev. B **76**, 075301 (2007).
- [47] Gorkov, L. P., Larkin, A. I. & Khmel'nitzkii, D. E. Particle conductivity in a two-dimensional random potential. Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **30**, 248–252 (1979).
- [48] Kanai, Y. & Nii, R. Electrical properties of nickel doped germanium at low temperatures. Journal of the Physical Society of Japan **12**, 125–133 (1957).
- [49] Hikami, S., Larkin, A. I. & Nagaoka, Y. Spin-Orbit Interaction and Magnetoresistance in the Two Dimensional Random System. Progress of Theoretical Physics **63**, 707–710 (1980).
- [50] Kawaguchi, Y. & Kawaji, S. Negative magnetoresistance in silicon (100) mos inversion layers. Journal of the Physical Society of Japan **48**, 699–700 (1980).
- [51] 長岡 洋介, 安藤 恒也, 高山 一. 局在・量子ホール効果・密度波 (岩波講座現代の物理学 第 18 巻) (岩波出版, 1993).
- [52] Altland, A. & Zirnbauer, M. R. Nonstandard symmetry classes in mesoscopic normal-superconducting hybrid structures. Phys. Rev. B **55**, 1142–1161 (1997).
- [53] Slevin, K. & Ohtsuki, T. Critical exponent for the quantum hall transition. Phys. Rev. B **80**, 041304 (2009).
- [54] Obuse, H., Subramaniam, A. R., Furusaki, A., Gruzberg, I. A. & Ludwig, A. W. W. Boundary multifractality at the integer quantum hall plateau transition: Implications for the critical theory. Phys. Rev. Lett. **101**, 116802 (2008).
- [55] Asada, Y., Slevin, K. & Ohtsuki, T. Numerical estimation of the  $\beta$  function

- in two-dimensional systems with spin-orbit coupling. Phys. Rev. B **70**, 035115 (2004).
- [56] Obuse, H., Furusaki, A., Ryu, S. & Mudry, C. Boundary criticality at the anderson transition between a metal and a quantum spin hall insulator in two dimensions. Phys. Rev. B **78**, 115301 (2008).
- [57] Hikami, S. Anderson localization in a nonlinear- $\sigma$ -model representation. Phys. Rev. B **24**, 2671–2679 (1981).
- [58] Ryu, S., Schnyder, A. P., Furusaki, A. & Ludwig, A. W. W. Topological insulators and superconductors: tenfold way and dimensional hierarchy. New Journal of Physics **12**, 065010 (2010).
- [59] 福山秀敏. [アンダーソン局在] 物理学最前線 2 (共立出版, 1992).
- [60] Altshuler, B. L., Khmel'nitzkii, D., Larkin, A. I. & Lee, P. A. Magnetoresistance and hall effect in a disordered two-dimensional electron gas. Phys. Rev. B **22**, 5142–5153 (1980).
- [61] Kaveh, M. & Mott, N. F. Electron correlations and logarithmic singularities in density of states and conductivity of disordered two-dimensional systems. Journal of Physics C: Solid State Physics **14**, L183 (1981).
- [62] Kaveh, M., Uren, M. J., Davies, R. A. & Pepper, M. Localisation in disordered two-dimensional systems and the universal dependence on diffusion length. Journal of Physics C: Solid State Physics **14**, L413 (1981).
- [63] 内橋隆. [2次元超伝導] 基本法則から読み解く物理学最前線 30 (共立出版, 2022).
- [64] Mermin, N. D. & Wagner, H. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic heisenberg models. Phys. Rev. Lett. **17**, 1133–1136 (1966).
- [65] Mooij, J. E. Percolation, Localization, and Superconductivity (Springer, Heidelberg, 1984), a. m. goldman, and s. a. wolf edn.
- [66] Marković, N., Christiansen, C. & Goldman, A. M. Thickness–magnetic field phase diagram at the superconductor-insulator transition in 2D. Phys. Rev. Lett. **81**, 5217–5220 (1998).
- [67] Haviland, D. B., Liu, Y. & Goldman, A. M. Onset of superconductivity in the two-dimensional limit. Phys. Rev. Lett. **62**, 2180–2183 (1989).
- [68] Liu, Y. et al. Scaling of the insulator-to-superconductor transition in ultrathin amorphous bi films. Phys. Rev. Lett. **67**, 2068–2071 (1991).

- [69] Liu, Y., Haviland, D. B., Nease, B. & Goldman, A. M. Insulator-to-superconductor transition in ultrathin films. Phys. Rev. B **47**, 5931–5946 (1993).
- [70] Orr, B. G., Jaeger, H. M. & Goldman, A. M. Local superconductivity in ultrathin Sn films. Phys. Rev. B **32**, 7586–7589 (1985).
- [71] Kagawa, K., Inagaki, K. & Tanda, S. Superconductor-insulator transition in ultrathin Pb films: Localization and superconducting coherence. Phys. Rev. B **53**, R2979–R2982 (1996).
- [72] Rimberg, A. J. et al. Dissipation-driven superconductor-insulator transition in a two-dimensional josephson-junction array. Phys. Rev. Lett. **78**, 2632–2635 (1997).
- [73] Wagenblast, K.-H., van Otterlo, A., Schön, G. & Zimányi, G. T. Superconductor-insulator transition in a tunable dissipative environment. Phys. Rev. Lett. **79**, 2730–2733 (1997).
- [74] Hebard, A. F. & Paalanen, M. A. Magnetic-field-tuned superconductor-insulator transition in two-dimensional films. Phys. Rev. Lett. **65**, 927–930 (1990).
- [75] Fallani, L., Fort, C. & Inguscio, M. Bose - Einstein Condensates in Disordered Potentials. Advances in Atomic Molecular and Optical Physics **56**, 119–160 (2008).
- [76] Giamarchi, T. & Schulz, H. J. Anderson localization and interactions in one-dimensional metals. Phys. Rev. B **37**, 325–340 (1988).
- [77] Paalanen, M. A., Hebard, A. F. & Ruel, R. R. Low-temperature insulating phases of uniformly disordered two-dimensional superconductors. Phys. Rev. Lett. **69**, 1604–1607 (1992).
- [78] Yu, R. et al. Bose glass and mott glass of quasiparticles in a doped quantum magnet. Nature **489**, 379–384 (2012).
- [79] Bastiaans, K. M. et al. Direct evidence for cooper pairing without a spectral gap in a disordered superconductor above  $T_c$ . Science **374**, 608–611 (2021).
- [80] de Picciotto, R. et al. Direct observation of a fractional charge. Nature **389**, 162–164 (1997).
- [81] Blanter, Y. & Büttiker, M. Shot noise in mesoscopic conductors. Physics Reports **336**, 1–166 (2000).

- [82] Jehl, X., Sanquer, M., Calemczuk, R. & Mailly, D. Detection of doubled shot noise in short normal-metal/ superconductor junctions. Nature **405**, 50–53 (2000).
- [83] Burmistrov, I. S., Gornyi, I. V. & Mirlin, A. D. Enhancement of the critical temperature of superconductors by anderson localization. Phys. Rev. Lett. **108**, 017002 (2012).
- [84] Burmistrov, I. S., Gornyi, I. V. & Mirlin, A. D. Superconductor-insulator transitions: Phase diagram and magnetoresistance. Phys. Rev. B **92**, 014506 (2015).
- [85] Stosiek, M., Evers, F. & Burmistrov, I. S. Multifractal correlations of the local density of states in dirty superconducting films. Physical Review Research **3** (2021).
- [86] Feigel’Man, M. V., Ioffe, L. B., Kravtsov, V. E. & Cuevas, E. Fractal superconductivity near localization threshold. Annals of Physics **325**, 1390–1478 (2010). 110 pages, 39 figures. The revised version corrects a number of typos, adds references and discussion of recent results.
- [87] Cuevas, E. & Kravtsov, V. E. Two-eigenfunction correlation in a multifractal metal and insulator. Phys. Rev. B **76**, 235119 (2007).
- [88] Zhao, K. et al. Disorder-induced multifractal superconductivity in monolayer niobium dichalcogenides. Nature Physics **15**, 904–910 (2019).
- [89] Rubio-Verdú, C. et al. Visualization of multifractal superconductivity in a two-dimensional transition metal dichalcogenide in the weak-disorder regime. Nano Letters **20**, 5111–5118 (2020).
- [90] Das, D. & Doniach, S. Weakly localized bosons. Phys. Rev. B **57**, 14440–14443 (1998).
- [91] Maekawa, S. & Fukuyama, H. Localization effects in two-dimensional superconductors. Journal of the Physical Society of Japan **51**, 1380–1385 (1982).
- [92] Tanda, S., Ohzeki, S. & Nakayama, T. Bose glass-vortex–glass phase transition and dynamics scaling for high- $T_c$   $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  thin films. Phys. Rev. Lett. **69**, 530–533 (1992).
- [93] Yazdani, A. & Kapitulnik, A. Superconducting-insulating transition in two-dimensional  $a$ -moge thin films. Phys. Rev. Lett. **74**, 3037–3040 (1995).
- [94] Valles, J., Hsu, S.-Y., Dynes, R. & Garno, J. Electron tunneling studies of ultrathin films near the superconductor-to-insulator transition.

- Physica B: Condensed Matter* **197**, 522–529 (1994).
- [95] Finkel'shtein, A. Superconductivity-transition temperature in amorphous films. *Pisma v Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki* **45**, 37–40 (1987).
- [96] Anderson, P. W. *Basic notions of condensed matter physics*. *Frontiers in physics*;55 (Benjamin/Cummings Pub. Co.,Advanced Book Program, Menlo Park, Calif, 1984).
- [97] Doniach, S. Quantum fluctuations in two-dimensional superconductors. *Phys. Rev. B* **24**, 5063–5070 (1981).
- [98] WEN, X. G. & ZEE, A. Universal conductance at the superconductor-insulator transition. *International Journal of Modern Physics B* **04**, 437–445 (1990).
- [99] ZHANG, S. C. The chern-simons-landau-ginzburg theory of the fractional quantum hall effect. *International Journal of Modern Physics B* **06**, 25–58 (1992).
- [100] Altshuler, B. L., Aronov, A. G. & Lee, P. A. Interaction effects in disordered fermi systems in two dimensions. *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1288–1291 (1980).
- [101] Khveshchenko, D. V. Logarithmic temperature dependence of conductivity at half filled landau level. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 362–365 (1996).
- [102] Hebard, A. F. & Paalanen, M. A. Magnetic-field-tuned superconductor-insulator transition in two-dimensional films. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 927–930 (1990).
- [103] Kobayashi, S., Nakamura, A. & Komori, F. Critical sheet resistance for global superconductivity in granular aluminum films. *Journal of the Physical Society of Japan* **59**, 4219–4222 (1990).
- [104] Tanda, S., Honma, M. & Nakayama, T. Critical sheet resistance observed in high- $T_c$  oxide-superconductor  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  thin films. *Phys. Rev. B* **43**, 8725–8728 (1991).
- [105] Kobayashi, K., Goto, Y., Matsushima, S. M. S. & Okada, G. O. G. Superconductivity in hydrogen-doped  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ . *Japanese Journal of Applied Physics* **30**, L1106 (1991).
- [106] Takagi, H., Uchida, S. & Tokura, Y. Superconductivity produced by electron doping in  $\text{CuO}_2$ -layered compounds. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1197–1200 (1989).
- [107] Hamada, N. 酸化物高温超伝導体にフェルミ面は存在するか? *日本物理學會誌* **46**, 368–374 (1991).
- [108] Takahashi, K., Tanda, S. & Nakayama, T. 27a-ps-8 Nd 系酸化物超伝導体のホー



- ル係数. 秋の分科会予稿集 **1992.3**, 378 (1992).
- [109] Hagen, S. J. et al. Anomalous flux-flow hall effect:  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$  and evidence for vortex dynamics. Phys. Rev. B **47**, 1064–1068 (1993).
- [110] Tanda, S., Ozeki, S., Honma, M., Ohi, A. & Nakayama, T. Superconductor-insulator transition in  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  single-crystal thin films. Physica C: Superconductivity **185-189**, 1323–1324 (1991).
- [111] Tanda, S. & Nakayama, T. Variable-range-hopping-type transport near the superconductor-insulator transition observed in  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  thin films. Philosophical Magazine Letters **72**, 223–229 (1995).
- [112] Fisher, D. S., Fisher, M. P. A. & Huse, D. A. Thermal fluctuations, quenched disorder, phase transitions, and transport in type-II superconductors. Phys. Rev. B **43**, 130–159 (1991).
- [113] Cha, M.-C., Fisher, M. P. A., Girvin, S. M., Wallin, M. & Young, A. P. Universal conductivity of two-dimensional films at the superconductor-insulator transition. Phys. Rev. B **44**, 6883–6902 (1991).
- [114] Tanda, S., Takahashi, K. & Nakayama, T. Scaling behavior of the conductivity of  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x-\delta}\text{F}_x$  single crystals: Evidence for orthogonal symmetry. Phys. Rev. B **49**, 9260–9263 (1994).
- [115] James, A. C. W. P., Murphy, D. W. & Zahurak, S. M. Superconductivity at 27 K in fluorine-doped  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ . Nature **338**, 240–241 (1989).
- [116] Tsuei, C., Gupta, A. & Koren, G. Quadratic temperature dependence of the in-plane resistivity in superconducting  $\text{Nd}_{1.85}\text{CuO}_4$  — evidence for Fermi-liquid normal state. Physica C: Superconductivity **161**, 415–422 (1989).
- [117] Hidaka, Y. & Suzuki, M. Growth and anisotropic superconducting properties of  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$  single crystals. Nature **338**, 635–637 (1989).
- [118] Hagen, S. J. et al. Transport and localization in  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$  crystals at low doping. Phys. Rev. B **45**, 515–518 (1992).
- [119] Wu, D. H. et al. Temperature dependence of penetration depth and surface resistance of  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ . Phys. Rev. Lett. **70**, 85–88 (1993).
- [120] King, D. M. et al. Fermi surface and electronic structure of  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ . Phys. Rev. Lett. **70**, 3159–3162 (1993).
- [121] Anderson, R. O. et al. Luttinger Fermi surface of metallic gap spectral weight in  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ . Phys. Rev. Lett. **70**, 3163–3166 (1993).

- [122] Peng, J., Li, Z. & Greene, R. Growth and characterization of high-quality single crystals of  $R_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$  ( $R = Nd, Sm$ ). Physica C: Superconductivity **177**, 79–85 (1991).
- [123] Sugiyama, J., Kosuge, M., Ojima, Y., Yamauchi, H. & Tanaka, S. Structure and transport properties of superconductive  $Nd_2CuO_{4-x}F_x$ . Physica C: Superconductivity **185-189**, 1261–1262 (1991).
- [124] Tigheza, A., Kuentzler, R., Pourroy, G., Dossmann, Y. & Drillon, M. Low temperature specific heat of  $Nd_2CuO_4$  and  $Nd_2CuO_{4-x}F_x$ . Physica B: Condensed Matter **165-166**, 1331–1332 (1990). LT-19.
- [125] Nanao, Y. et al. Crystal growth and metal-insulator transition in two-dimensional layered rare-earth palladates. Phys. Rev. Materials **2**, 085003 (2018).
- [126] Nanao, Y. The electronic conduction in two-dimensional  $PdO_2$  network. Ph.D. thesis, Tokyo University of Agriculture and Technology (2019).
- [127] Siemons, W. et al. Dependence of the electronic structure of  $SrRuO_3$  and its degree of correlation on cation off-stoichiometry. Phys. Rev. B **76**, 075126 (2007).
- [128] Krockenberger, Y. et al. Growth of superconducting  $Sr_2RuO_4$  thin films. Applied Physics Letters **97**, 082502 (2010).
- [129] Uchida, M. et al. Molecular beam epitaxy growth of superconducting  $Sr_2RuO_4$  films. APL Materials **5**, 106108 (2017).
- [130] Hill, R. M. On the observation of variable range hopping. physica status solidi (a) **35**, K29–K34 (1976).
- [131] Gennes, P. G. D. Superconductivity of Metals and Alloys (1965).
- [132] Vollhardt, D. & Wölfle, P. Scaling equations from a self-consistent theory of anderson localization. Phys. Rev. Lett. **48**, 699–702 (1982).
- [133] Wölfle, P. & Vollhardt, D. SELF-CONSISTENT THEORY OF ANDERSON LOCALIZATION: GENERAL FORMALISM AND APPLICATIONS, 43–71 (World Scientific, 2010).
- [134] Dobrosavljević, V., Abrahams, E., Miranda, E. & Chakravarty, S. Scaling theory of two-dimensional metal-insulator transitions. Phys. Rev. Lett. **79**, 455–458 (1997).
- [135] Kravchenko, S. V., Simonian, D., Sarachik, M. P., Mason, W. & Furneaux, J. E. Electric field scaling at a  $B = 0$  metal-insulator transition in two dimensions.

- Phys. Rev. Lett. **77**, 4938–4941 (1996).
- [136] Finkel'shteĭn, A. Influence of coulomb interaction on the properties of disordered metals. Journal of Experimental and Theoretical Physics **57**, 97–108 (1983).
- [137] Finkel'shteĭn, A. Weak localization and coulomb interaction in disordered systems. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter **56**, 189–196 (1984).
- [138] Matsumoto, O. et al. Synthesis and properties of superconducting  $T' - R_2CuO_4$  (R=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd). Phys. Rev. B **79**, 100508 (2009).
- [139] Sacépé, B., Feigel'man, M. & Klapwijk, T. M. Quantum breakdown of superconductivity in low-dimensional materials. Nature Physics **16**, 734–746 (2020).
- [140] Cyr-Choinière, O. et al. Pseudogap temperature  $T^*$  of cuprate superconductors from the nernst effect. Phys. Rev. B **97**, 064502 (2018).
- [141] Behnia, K. & Aubin, H. Nernst effect in metals and superconductors: a review of concepts and experiments. Reports on Progress in Physics **79**, 046502 (2016).