

博士論文

パイロクロア酸化物におけるフィリング
制御金属絶縁体転移と輸送特性

金子竜馬

目次

第1章	序論	5
1.1	研究背景と目的	5
1.2	強相関電子系	6
1.2.1	強相関電子系とは	6
1.2.2	ハバードモデル	8
1.2.3	バンド幅制御	9
1.2.4	フィリング制御	12
1.2.5	その他の金属絶縁体転移	14
1.3	固体中のトポロジ	16
1.3.1	ベリー位相	16
1.3.2	異常ホール効果	21
1.3.3	ディラック・ワイル半金属	23
1.4	4d, 5d 遷移金属酸化物	27
1.4.1	スピン軌道相互作用	27
1.4.2	層状ペロブスカイト Sr_2IrO_4	30
1.5	パイロクロア型遷移金属酸化物 $A_2B_2O_7$	31
1.5.1	パイロクロア型構造	32
1.5.2	パイロクロア型遷移金属酸化物における磁気構造	33
第2章	実験手法	37
2.1	試料作製	37
2.1.1	高圧合成法	37
2.1.2	試料評価	38
2.2	物性測定	39
2.2.1	磁化測定	39
2.2.2	輸送特性の測定	39

2.2.3	光学測定	43
第 3 章	$R_2Ru_2O_7$ におけるバンド幅制御及びフィリング制御金属絶縁体転移	45
3.1	$R_2Ru_2O_7$ の基礎物性	45
3.2	$R_2Ru_2O_7$ のバンド幅制御	47
3.3	$R_2Ru_2O_7$ のフィリング制御金属絶縁体転移	52
第 4 章	フィリング制御した $(R, A)_2Ru_2O_7$ ($R = \text{rare earth}$, $A = \text{Ca, Cd}$) における強磁性相と異常ホール効果	59
4.1	多軌道系の強相関効果	59
4.2	$Ca_2Ru_2O_7$ の基礎物性	62
4.3	$(Pr, Ca)_2Ru_2O_7$ の基礎物性	64
4.4	常磁性金属相における Geometrical Hall effect	67
4.5	キャリアドーピングによって誘起された強磁性相	72
4.6	$(Pr, Ca)_2Ru_2O_7$ における磁気輸送特性の組成依存性	79
第 5 章	$R_2Ir_2O_7$ におけるホールドープによって誘起されたトポロジカルなバンド構造と熱電効果	85
5.1	$R_2Ir_2O_7$ における先行研究	85
5.2	ホールドーピングによる $R_2Ir_2O_7$ のフィリング制御	89
5.3	ホールドーピングに伴う熱電効果の増大	92
5.4	第一原理計算との比較	97
第 6 章	結論	103
	第 3 章 $R_2Ru_2O_7$ におけるバンド幅制御及びフィリング制御金属絶縁体転移	103
	第 4 章 フィリング制御した $(R, A)_2Ru_2O_7$ ($R = \text{rare earth}$, $A = \text{Ca, Cd}$) における強磁性相と異常ホール効果	103
	第 5 章 $R_2Ir_2O_7$ におけるホールドープによって誘起されたトポロジカルなバンド構造と熱電効果	104
	研究業績	119
	謝辞	121

第 1 章

序論

1.1 研究背景と目的

一電子近似に基づくバンド理論の発展は、半導体分野における目覚ましい産業的成功という金字塔を固体物理の歴史に打ち立て、この数十年における情報化社会の発展を支えてきた。しかしながら本来、固体中の電子は周囲の電子と相互作用を持ち、一電子的な描像では記述不可能な複雑微妙な物理を内包することは、古くから指摘されていた。これら「強相関電子系」における物理は、主として強いクーロン相互作用を持つ $3d$ 遷移金属酸化物において精力的に研究され、高温超伝導や金属絶縁体転移、超巨大磁気抵抗効果といった既存の半導体物理の枠組みを超えた新現象の発見に結びついた。

一方で近年では、これまでの固体物理学の枠組みすらも超えた取り組み、すなわちトポロジー（位相幾何学）と固体物理学の融合が試みられている。量子ホール効果の理論的解析に端を発するこの試みは、その後広範な理論模型や物質系へ適用可能であることが明らかとなり、今や「トポロジー」の語は現代固体物理学の欠くべからざる一概念として扱われることとなった。非自明なトポロジーを有する系、或いはそのような系がもたらす物性は、量子ホール効果に現れるような離散性と非散逸性によって特徴づけられる。これらの特徴は、高集積化の限界に近づきつつある既存の電子デバイスを置き換える高密度・高電力効率の新奇デバイスの実現につながる性質である。また上に挙げたような特徴は、超伝導がそうであるように、系の量子力学的な性質がマクロな現象として発現した結果と言える。そしてそのような系では、マヨラナ粒子やエニオンといった、古典統計に従わない量子力学的粒子が実現しうることが理論的に予想されている。これらの粒子は量子コンピュータを構成する基礎粒子として注目されていることを付記しておくべきだろう。このように、非自明なトポロジカルを有する系の物性、言わば「トポロジカル物性」の発見は、次なる科学的パラダイムシフトへ向けた重要な第一歩と言える。

以上のような背景の下、本論文では強相関電子系であるパイロクロア型遷移金属酸化物

を対象とした研究を扱う。特に研究対象としたのは遷移金属としてルテニウム、及びイリジウムを含む物質系である。これらの系では $3d$ 電子系と比較して電子間のクーロン相互作用が弱く、代わってフント結合やスピン軌道相互作用といった、よりエネルギースケールの小さい相互作用が物性に顔を出す。更に一部の物質では、強いスピン軌道相互作用に由来するトポロジカルな電子相が実現することが理論的に予想され、いくつかの実験的示唆も存在する。そこで、このような強相関電子とトポロジカルな性質の協奏する系における基礎物性を詳らかにすると共に、トポロジカルな性質を利用した新物性・新物質の開拓を目指した。トポロジカルな性質は、基本的には摂動を含まない低エネルギーの効果として現れる。そこで、研究手法としては、主として低エネルギーの効果を敏感に反映する輸送特性の測定を選んだ。以下に本論文の構成を示す。

第一章では導入として、強相関電子系の基礎と固体中におけるトポロジーの役割について概説する。また対象物質であるパイロクロア型酸化物についても、先行研究の結果を含め紹介する。第二章では、試料作製や輸送特性の測定、光学測定といった実験手法について紹介する。第三章では、光学伝導度スペクトルの解析から、 $3d$ 電子系で有効であったモット・ハバード模型に基づく物理描像が $4d$, $5d$ 電子系においても有効であるか否かについて議論する。第四章では、パイロクロア型ルテニウム酸化物を対象に広範な組成領域に渡る電子状態のフィリング制御を試みた。その中で、フント結合とクーロン相互作用の複雑な相関が生み出す異常な金属相を開拓し、その性質について調査した。第五章では、パイロクロア型イリジウム酸化物を対象に、異常金属相における特異な熱輸送特性とトポロジカルなバンド構造との関係について、第一原理計算との比較を通じて調査した。そして第六章において、以上の研究から得た知見をまとめ、結論を付した。

1.2 強相関電子系

強相関効果の例として、最も代表的なものが金属絶縁体転移である。強相関系における多くの金属絶縁体転移は、電子相関による電子の局在化を仮定するモット絶縁体の描像において説明できる。そしてその中で、強相関電子系において電子状態を制御するための良い手段が提供される。

1.2.1 強相関電子系とは

結晶のような並進対称性を有する系では、周期的ポテンシャル $U(\mathbf{r})$ のもとで式 (1.1) のようなシュレディンガー方程式を解くことによって、波数を良い量子数として持つ一電子波動関数を導くことができる [1]。

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r})\right)\Psi_k(\mathbf{r}) = \epsilon(\mathbf{k})\Psi_k(\mathbf{r}) \quad (1.1)$$

またブロッホの定理より、考える波数空間を一つのブリルアンゾーン内に制限し、その中で固有エネルギーの波数分散、即ちエネルギーバンドを描くことができる。各バンドはエネルギーギャップによって隔たれており、絶対零度下において電子はギャップを超えて他のバンドに遷移することはできない。従って、バンドが電子で完全に埋まっている場合には系は絶縁体であり、そうでない場合には金属であると予想される。

しかしながら、以上の議論はあくまで一電子近似が成り立つ場合にのみ有効である。一般的には、電子は互いに何らかの相互作用を有する。そのような場合にはもはや波数は良い量子数とはなり得ず、複雑な多体問題を解くことによつてのみ電子の厳密な固有状態を得ることが可能になる。とはいえ、現実にも多体問題をまともに扱うことは非常に困難であるため、電子相関が十分に弱いとみなせる場合には種々の近似法によつて電子相関を $U(\mathbf{r})$ に押し込めることにより、電子のエネルギーバンドを計算することができる。裏返せば、そのような近似が成り立たないほど電子相関が大きくなった場合、上記の一電子的なバンド理論は破綻する。

酸化ニッケル NiO はそのような物質の代表例である。この物質は塩化ナトリウム型の結晶構造を取り、常温で反強磁性の絶縁体である。この中で Ni は二価のカチオンとして存在し、イオンの最外殻には 8 個の d 電子が存在している。従って価電子帯は閉殻でないため有限のフェルミ面が存在するはずであるにも関わらず、実際には NiO は非常によい絶縁体である [2]。このことは、NiO の電子状態を決めるにあたって電子相関が無視できないことの証左である。この事実から Mott は、クーロン相互作用による電子の局在を絶縁性の起源として位置づけた [3] (図 1.1)。

その後の計算技術の発達に伴い、Mott の予想した「電子相関による電子の局在」という概念は、電子相関の強い系に普遍的な現象として確かめられている [4]。また物質開拓の進展もあって、電子相関が単なる物質の絶縁化に留まらず、様々な物性において重要な役割を果たしていることが明らかになった。

このように電子相関の物性への寄与が無視できない物質は、 d 電子や f 電子を最外殻に有するものが多い。これは d 軌道や f 軌道は s 軌道や p 軌道と比べると局在的、即ち波動関数の確率密度がイオン芯に偏在しており、結果として電子相関が比較的強く効くためと考えられている。従って一般には、 d 電子や f 電子が伝導に主体的な役割を果たす遷移金属化合物や希土類化合物等を指して強相関電子系と呼称することが多い。あるいは一部の分子性物質も、固体結晶中と比べると電子が空間的に局在していることから、電子相関が強い系として知られている。

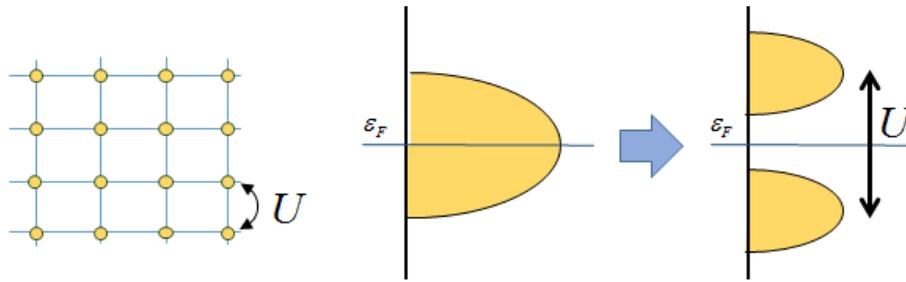


図1.1 電子相関による電子の局在とバンド分裂のイメージ図。 U は電子相関のパラメータ。

1.2.2 ハバードモデル

実際に電子相関を取り扱う手法として最も単純なものがハバードモデルである。ハバードモデルは式 (1.2) のようなハミルトニアンで記述される [5]。

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow}^\dagger n_{i\downarrow} \quad (1.2)$$

ここで i, j は電子の占めるサイト (格子点)、 σ は電子のスピンを指し、 $c_{i\sigma}^\dagger$ ($c_{i\sigma}$) は電子の生成 (消滅) 演算子、 $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ は個数演算子である。また t は電子がサイト間を移動するときの交換エネルギー、 U はあるサイトを二電子が占めたときのクーロンエネルギーを表す。即ち、ハバードモデルは各サイトに平均して一個の電子が占めている (ハーフフィリング) 状況を仮定し、あるサイトに 2 つの電子が存在する場合のみ、電子間相互作用の影響を考えるモデルである。ここで $U = 0$ とすると、ハバードモデルは強束縛近似に帰着する。この時、ハーフフィリングの状況では当然得られるエネルギーバンドは完全に埋まっておらず、従って系は金属である。一方で $U \rightarrow \infty$ の極限を考えて第一項を無視すると、ハミルトニアンは初めから対角化されており、その基底状態は波数分散を持たないフラットなエネルギーバンドを有する状態、即ち全ての電子が各サイトに完全に局在した絶縁体状態である。また、基底状態と励起状態のバンドはエネルギー差 U によって隔てられている。このように考えると、ハバードモデルのもとで相関パラメータ U を大きくしていくことによって、系が金属から絶縁体へと移り変わる様子を確認できることになる。この様子は実際に理論計算から確かめられている [6] (図 1.2)。このように電子相関の存在によって電子の運動が妨げられ、結果として電子が局在して絶縁化した系をモット絶縁体と呼び、そのような機構による金属絶縁体転移をモット転移と呼ぶ。

実験の立場からはいかなる手法によって U を制御することができるかが問題となる。とはいえ個別に U を制御することは困難であるため、実験的にはパラメータ t で代表される電子の運動性を制御することによって、実効的な電子相関 U/t を制御するという道

筋をとる。具体的な制御手段としては、大きくバンド幅制御とフィリング制御の二つに分けられる。

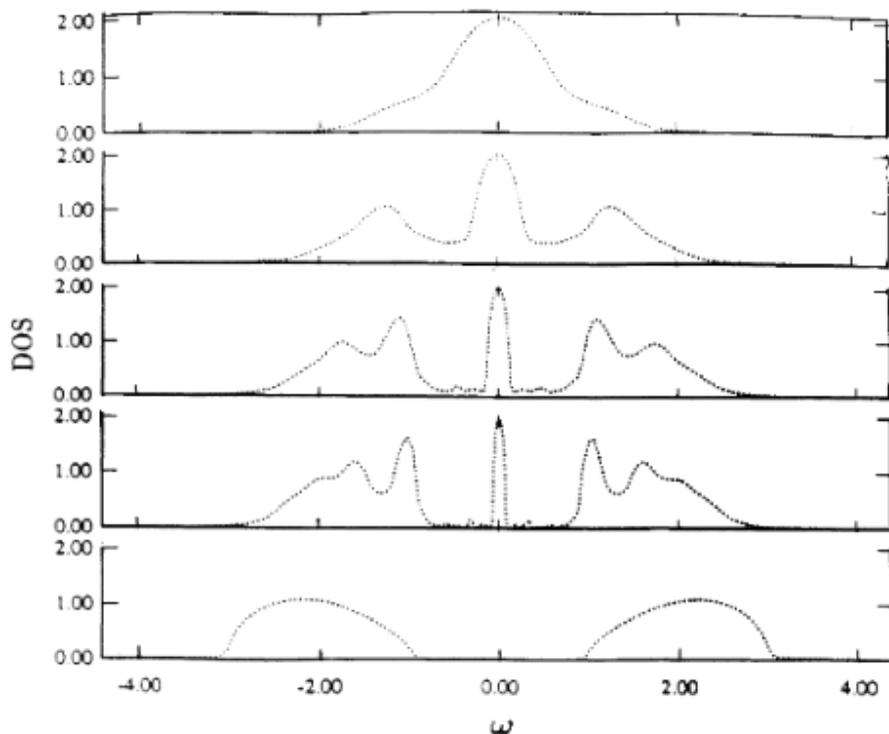


図1.2 $d = \infty$ ハバードモデルにおける、各 U での状態密度。参考文献 [6] より引用。

1.2.3 バンド幅制御

系がモット転移すると、価電子帯と伝導帯の間には U の大きさに相当する電荷ギャップが生じる。このとき、価電子帯のバンドを下部ハバードバンド、伝導帯のバンドを上部ハバードバンドと呼ぶ (図 1.1)。しかし、実際にはバンドはある程度のエネルギー幅 W を有するため、 W が十分に大きくて $W \sim U$ となるような状況では、バンドギャップは実質的に存在せず、系は金属化すると予想される。実験的にバンド幅を調節する手段としては、主に組成制御と圧力制御の二者が存在する。

組成制御

これはペロブスカイト型酸化物やパイロクロア型酸化物のような、希土類元素を含む遷移金属酸化物においてしばしば行われる。希土類元素は周期表で隣り合った元素同士の化学的性質やイオン半径に大きな差がないため、希土類元素の置換によって穏やか、かつ連続的に電子状態を変化させることが可能である。希土類置換によるバンド幅制御では、希

土類元素としてイオン半径の小さいものを選ぶほど電子相関が強くなり系は絶縁体に近づく。これは以下のように理解される。希土類元素のイオン半径を変化させることは、格子の歪みを通じて酸素と遷移金属元素の結合角を変化させる [4, 7] (図 1.3)。酸素の p 軌道と遷移金属元素の d 軌道の結合を担うのは主に直線的な σ 結合であるため、結合角が小さくなるほど酸素を介した d 電子同士の結合は弱くなる (電子の運動という観点から見れば、サイト間の移動が妨げられる)。電子の運動性が減少した結果としてバンド幅は減少し、実効的な電子相関が強められることによって系は絶縁化する。

このような希土類置換による組成制御の代表的な実験例としては、 $RNiO_3$ が挙げられる [8, 9]。この物質はペロブスカイト型の結晶構造を構造を取り、この構造は組成置換に非常に頑健であることが知られている。この系では希土類を $R = Y$ から $R = La$ まで変化させることで系統的に金属絶縁体転移温度 (T_{MI}) が変化する (図 1.4(a))。特に $R = Pr$ と $R = La$ の間で $T_{MI} = 0$ となり、 $R = La$ は全温度で金属的振る舞いを示す。また、 T_{MI} 以下の温度で系は反強磁性を示す。

この金属絶縁体転移の様子は光学伝導度 $\sigma(\omega)$ から確認できる [10]。図 1.4(b),(c) は $NdNiO_3$ の各温度における $\sigma(\omega)$ であり、 $T_{MI} = 200$ K を境に低エネルギーのウェイトが減少し、ギャップが開く様子が認められる。 $\sigma(\omega)$ の定量的な変化を比較する上で、 $\sigma(\omega)$ の積分値として定義される有効電子数 N_{eff} がしばしば用いられる。スペクトルの等重点 (各温度のスペクトルが交差するエネルギー点) 以下で計算された N_{eff} を見ても、 $T_{MI} = 200$ K を境として急激に減少する様子が認められる。

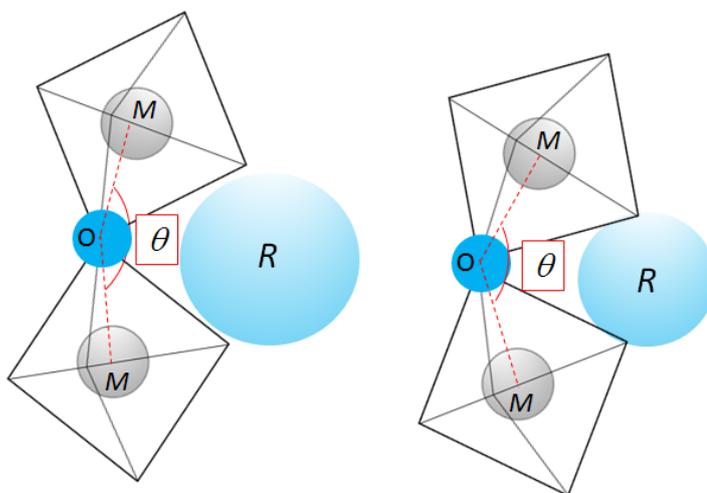


図1.3 希土類半径 R と結合角 θ の関係。

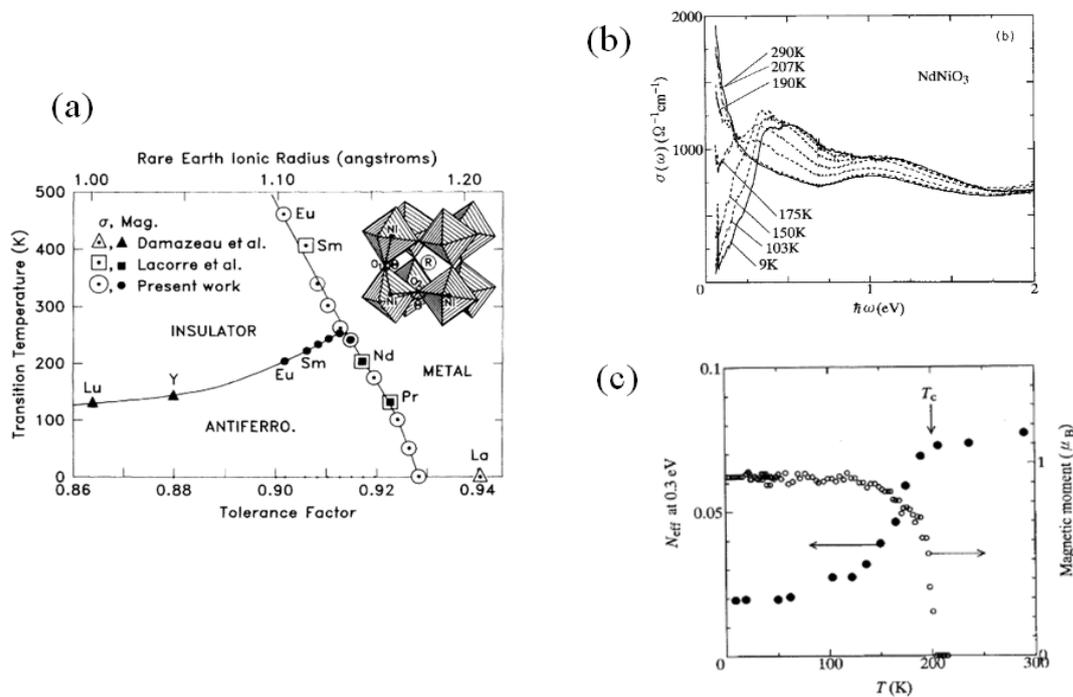


図1.4 (a) $RNiO_3$ の電子相図。参考文献 [8] より引用。(b) $NdNiO_3$ の光学伝導度。(c) $NdNiO_3$ の有効電子数と磁気モーメント。参考文献 [10] より引用。

圧力制御

圧力制御の場合も、基本的な機構は組成制御と変わらない。静水圧を印加することによって格子が歪み、電子軌道の結合角が変化することで電子の運動性が制御される。ただし圧力制御の場合には、組成制御では避けられない欠陥や不純物の生成による組成ずれの影響が小さいという利点がある。一方で、制御できる電子相関の範囲は組成制御の場合と比較して一般に狭い。そのため、圧力制御はモット転移の臨界点近傍での微妙な電子状態の制御に長所を持つ。

$RNiO_3$ は、圧力制御によっても金属絶縁体転移の様子が調べられている [11]。図 1.5 は $PrNiO_3$ に静水圧を印加し、抵抗率の変化を調べたものである。印加する静水圧の大きさに従って次第に転移温度が減少し、 $P = 11.6$ kbar において完全に金属化している。興味深いのは、金属化した領域において抵抗率の温度依存性が線形に近づいていることである。これは非フェルミ液体に特有の温度依存性であり、圧力印加によるモット転移の臨界点を境にして、非フェルミ液体領域が広がっていることを示唆している。

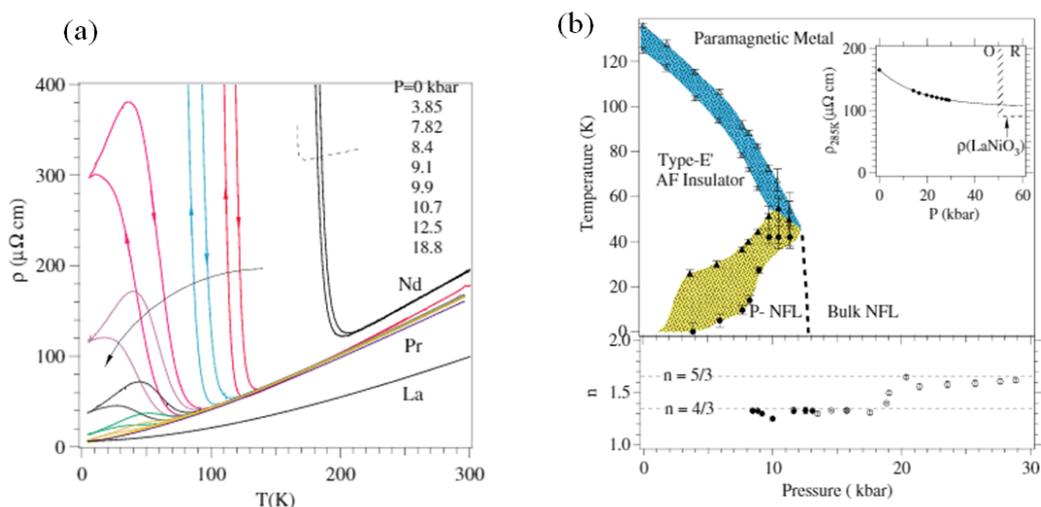


図1.5 (a) 静水圧下での PrNiO_3 の抵抗率温度依存性。(b) PrNiO_3 の圧力-温度相図。 n は低温での抵抗率の温度に対する指数依存性。文献 [11] より引用。

1.2.4 フィリング制御

バンド幅制御と並んで金属絶縁体転移の制御手法としてしばしば用いられるのが、フィリング制御である。これはモット絶縁体にキャリアをドーピングすることによって、局在している電子の運動性を回復し、系を金属化する手法である。

図 1.6はフィリング制御による金属絶縁体転移の概念図である。もしも系が不純物や欠陥の存在しない完全な結晶とみなせる場合、僅かでもキャリアがドーピングされれば、ドーピングされたキャリアは自由な電子（もしくはホール）として系内に広がり、直ちに金属へと転移すると考えられる。しかしながら実際には、ドーピングされたキャリアはある程度、不純物や欠陥等の要素によってトラップされるため、一定以上のドーピング濃度 n_c において系は初めて金属化する [5]。

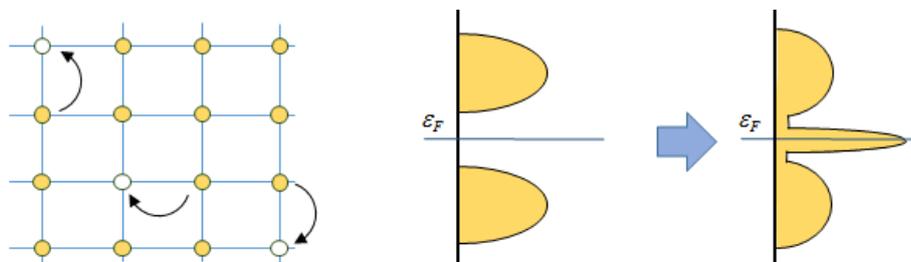


図1.6 フィリング制御のイメージ図。

フィリング制御における金属絶縁体転移の例として RTiO_3 の研究について説明する

[12–14]。この系はノンドープでは反強磁性体絶縁体であるが、 R を部分的にアルカリ土類金属 $AE = \text{Ca, Sr, Ba}$ に置き換えることによってホールをドーピングすると、あるドーピング濃度で金属へ転移する。また、過剰酸素か酸素欠陥を導入することによっても、同様のキャリアドーピング誘起金属絶縁体転移を引き起こすことができる。図 1.7 は光学伝導度スペクトルからこの金属絶縁体転移の様子を見たものである [13]。いずれの R においても、ノンドープ ($\delta = 0$) では $0.1 \sim 1$ eV の電荷ギャップが存在するが、 δ の上昇に伴ってギャップが閉じ、十分なドーピング濃度以上では明瞭なドルーデピークが確認される。

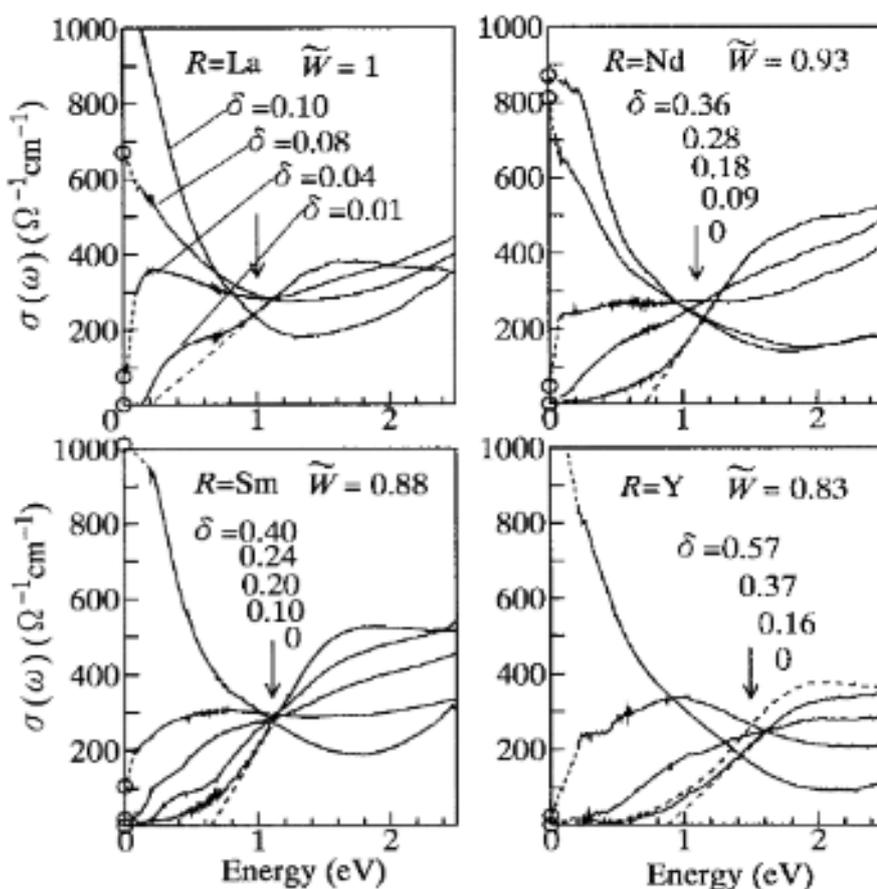


図1.7 $R_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($R = \text{La, Nd, Sm, Y}$) における光学伝導度。 $\delta = 1 - n$ で、 n は電子のフィリング。参考文献 [13] より引用。

他にも、フィリング制御によって金属絶縁体を制御できる例として代表的なのが、銅酸化物高温超伝導体である。これらの物質はいずれも、ノンドープでの基底状態は反強磁性絶縁体である。しかしながら、元素置換や過剰酸素（もしくは酸素欠陥）の導入によってキャリアをドーピングするに従って金属絶縁体転移温度 T_{MI} は急速に低下する。そして、 $T_{\text{MI}} = 0$ となる近傍において、ドーピング濃度に対して転移温度がドーム状に変化するような超伝導相が現れる [4] (図1.8)。

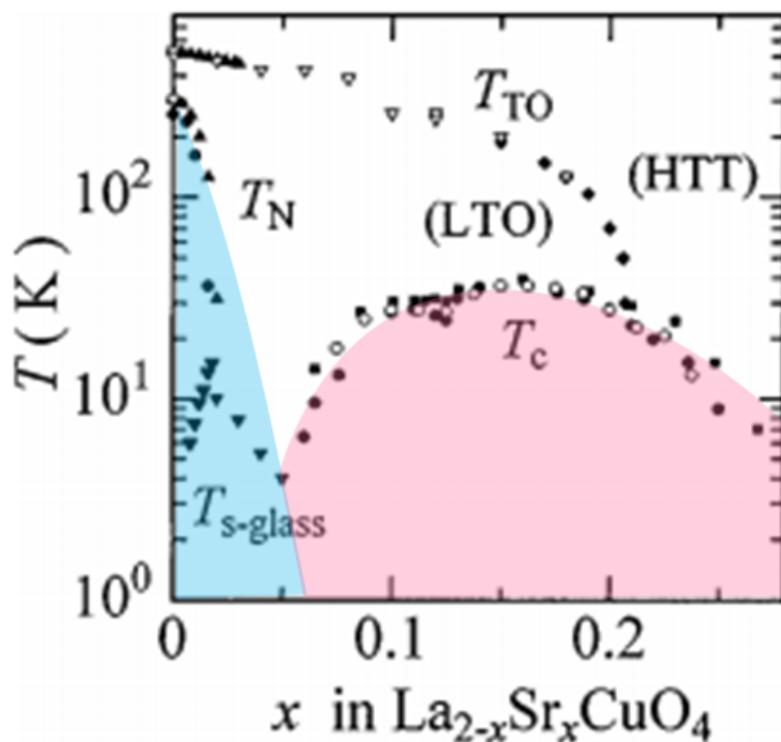


図1.8 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の電子相図。 $T_{\text{s-glass}}$ はスピングラス転移温度、 T_{TO} は直方晶構造転移温度、 T_c は超伝導転移温度。青い領域は反強磁性（スピングラス）絶縁相、赤い領域は超伝導相を示す。参考文献 [4] より引用、一部改変。

1.2.5 その他の金属絶縁体転移

以上、金属絶縁体転移を例として強相関電子系の電子状態をチューニングする手法を紹介した。それらは主に、電子の運動性を制御することによって、系が金属＝自由に電子が動き回る状態と、（モット）絶縁体＝電子が各サイトに束縛された状態との間を切り替えることに着目していた。

とはいえこれらの例に留まらず、他にも様々な手法によって強相関電子系の状態を変化させることができる。一つはパルス光による金属絶縁体転移である。これは VO_2 [15, 16] から有機系 [17] に至るまで様々な物質系において確認されている。その機構としても物質によって様々であるが、例えば VO_2 の場合は電子－格子結合を利用して、光励起によって基底状態（単斜晶、絶縁体）から準安定状態（四方晶、金属）へ遷移させることによって金属絶縁体転移を実現している（図 1.9）。

また、磁場によって金属絶縁体転移を生じる例も存在し、特にペロブスカイト型マンガン酸化物 RMnO_3 におけるものは超巨大磁気抵抗効果（Colossal Magneto Resistance,

CMR) として知られている [18–20]。この系では二重交換相互作用によって磁気秩序と絶縁性が密接に結合している。そのため、磁場という比較的エネルギースケールの小さな外場によって系を絶縁体から金属へと急激に変化させることが可能になっている (図 1.10)。

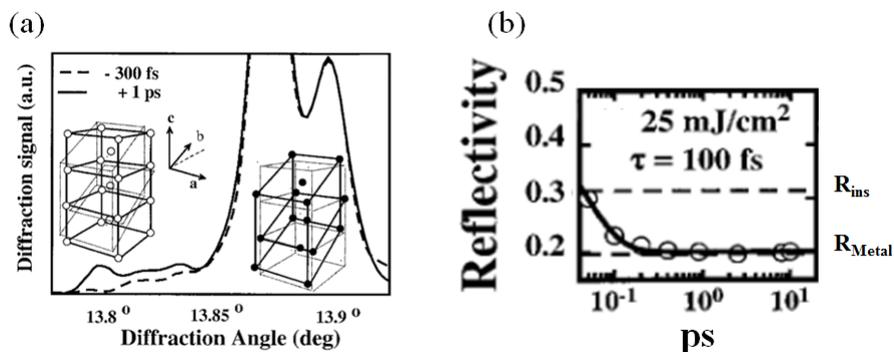


図1.9 VO₂ における光誘起金属絶縁体転移。(a) 光照射の前後での XRD パターン。 $\theta = 13.8^\circ$ のピークは正方晶構造に由来し、光照射によって単斜晶 \rightarrow 正方晶への構造相転移が生じていることを示している。(b) $\lambda = 800$ nm の光に対する反射率の、光照射からの時間依存性。 R_{ins} と R_{Metal} はそれぞれ絶縁相、金属相における同波長の光に対する反射率。参考文献 [15] より引用、一部改変。

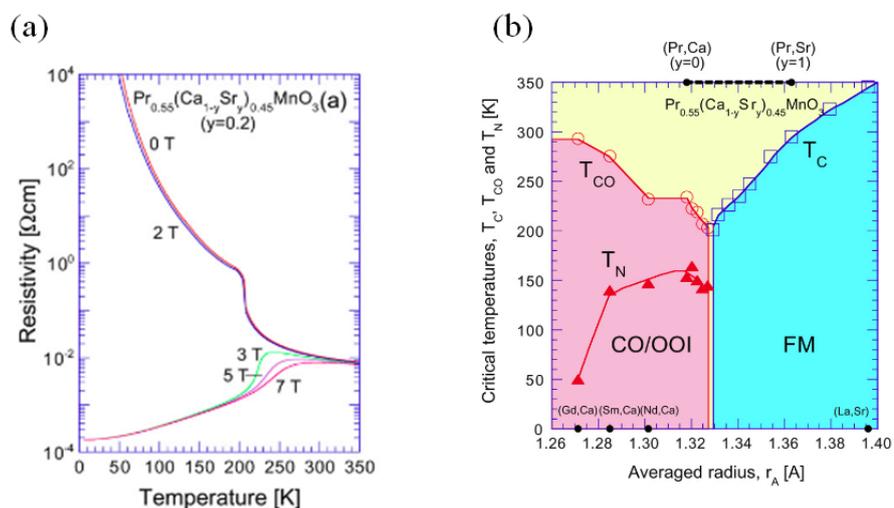


図1.10 (a) $\text{Pr}_{0.55}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.45}\text{MnO}_3$ における各磁場での抵抗率温度依存性。 $B = 2 \sim 3$ T を境に、急激に金属化している。(b) $\text{Pr}_{0.55}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.45}\text{MnO}_3$ における電子・磁気相図。横軸はアルカリイオン半径。参考文献 [18] より引用。

本節の冒頭で述べたように、強相関系の困難は、主に電子相関の存在のために電子の多体効果が無視できないことに起因している。しかしながら、一方でそのことは、固体中の様々な自由度 (磁場、電子軌道、格子) が電子相関を通じて密接に結合し、強相関電子系

特有の物性を実現するという長所にも転化しうる。そしてその特徴は、現れうる電子相の多彩さ、そして、それらの相の間を急激に変化させる事ができる制御性、この二つに代表されると言えるだろう。

1.3 固体中のトポロジー

緒言においても述べたが、近年の固体物理の進展は、トポロジーとの関わりを抜きにしては語れない。トポロジー（位相幾何学）とは、言わば、ある空間の具体的な情報を削ぎ落として、その最も基礎的な「分類」について調べる分野である。しばしば用いられる例えでは、マグカップとリングドーナツはトポロジー的に同相だが、マグカップとあんドーナツは同相ではないという。つまり、その空間に空いている「穴」の数によって、トポロジー的に同相であるかどうかを区別できるとする [21, 22]。

位相幾何学におけるこのような分類は、それが「空間」という漠然とした主体を扱う学問分野である故に、或はそもそもが、扱う対称の詳細に拘らず、大局的な性質を調べようとする学問分野であるが故に、広い領域に応用可能な概念である。特に固体物理学においては、エネルギーバンドそれ自体を一つの空間と見なし、その中でトポロジーを考えることができる。

以下の各項においては、ここで述べた固体物理とトポロジーの関係性について、簡潔に説明していく。まずは固体の電子状態を一つの空間と考えた時に自然に定義できるゲージ不変量である、ベリー位相について説明する。そして、このベリー位相が如何に物性に寄与するかを、異常ホール効果を例に取って説明する。最後に、固体中におけるトポロジカルに非自明な電子相の一つである三次元ディラック・ワイル半金属について説明し、その物性的特徴などについて述べる。

1.3.1 ベリー位相

ベリー位相とベリー曲率

エネルギーバンドは、つまるところ電子のエネルギーの波数分散であって、エネルギーの「ランドスケープ」とも呼ばれる。これは実空間における幾何曲面と波数空間におけるエネルギーバンドをアナロジー的に同一視した見方だが、実際に幾何学的空間（ユークリッド空間）を一般化したヒルベルト空間の下に、固体電子の波動関数と幾何学を結びつけることができる。すると、その空間上の「曲率」（ベリー曲率）との関係において、固体電子に特有のゲージ不変量、ベリー位相が現れる [23, 24]。以下にその説明を述べる。

一連のパラメータ群 $\mathbf{R} = (R_1, R_2, \dots)$ によって支配されるあるハミルトニアンを考える。このとき、 \mathbf{R} を座標とするヒルベルト空間を張ることが可能である。系は断熱過程の

中で時間発展するものと仮定して、この様子を式 1.3, 1.4 のように表す。

$$H = H(\mathbf{R}), \quad \mathbf{R} = \mathbf{R}(t) \quad (1.3)$$

$$H(\mathbf{R}) |n(\mathbf{R})\rangle = \epsilon_n(\mathbf{R}) |n(\mathbf{R})\rangle \quad (1.4)$$

ϵ_n は量子数 n の固有エネルギー、 $|n(\mathbf{R})\rangle$ は対応する固有状態である。このように基底を決めると、時間 t が経った後の系の状態は式 1.5 のように書ける。

$$|\Psi_n(t)\rangle = \exp \left[i\gamma_n(t) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \epsilon_n(\mathbf{R}(t')) \right] |n(\mathbf{R}(t))\rangle \quad (1.5)$$

ここで、 e の指数部分の第二項は時間発展に伴って付加される自明な位相であり、第一項が上述のベリー位相である。ベリー位相の具体的な表式は、この $|\Psi_n(t)\rangle$ について時間発展シュレディンガー方程式 (1.6) を解くことで得られる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_n(t)\rangle = H(\mathbf{R}(t)) |n(\mathbf{R}(t))\rangle \quad (1.6)$$

$|\Psi_n(t)\rangle$ に式 1.6 を入れて積分すると、 γ_n の表式として式 1.7 が得られる。

$$\gamma_n = \oint_C d\mathbf{R} \cdot \mathcal{A}_n(\mathbf{R}) \quad (1.7)$$

$$\mathcal{A}(\mathbf{R}) = i \left\langle n(\mathbf{R}) \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \right| n(\mathbf{R}) \right\rangle \quad (1.8)$$

ここで、式 1.8 で定義される $\mathcal{A}_n(\mathbf{R})$ をベリー接続と呼ぶ。このベリー接続は電磁場におけるベクトルポテンシャルに相当し、同様にベクトルの回転を取ることで磁場に相当する量、ベリー曲率が定義できる (後述)。つまるところ、ベリー位相はベリー接続をある閉経路に従って線積分したものとして定義できる。

ここで、式 1.8 の積分が閉経路に対する積分となっているのは、もしそうでなければ、ゲージを適当に選ぶことによって $\gamma_n = 0$ とすることができるためである。 γ_n がゲージ不変量であるためには、積分経路 C は閉経路でなくてはならない。この様子を模式化したのが図 1.11 である。ベクトルがある複素状態を表すものとする、一周経路を回った後でベクトルは一定の角度回転している、つまり、位相を獲得している。

既に説明したように、ベリー接続 $\mathcal{A}_n(\mathbf{R})$ の回転を取ったものをベリー曲率と呼び、これは電磁場における磁場と同一視される。実際に、ベリー接続は固体中において「仮想磁場」として働き、電子の輸送特性に大きな影響を及ぼすことがある。三次元系においてベリー曲率 $\boldsymbol{\Omega}_n(\mathbf{R})$ は式 1.9 のように表せる。またストークスの定理より、ベリー位相はベリー曲率から導かれる形で式 1.10 のようにも書ける。

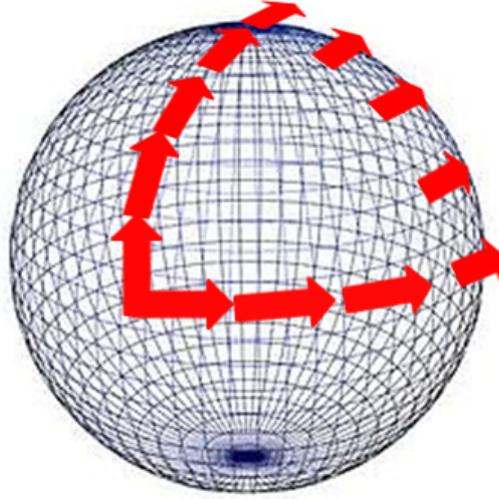


図1.11 ベリー位相の概念図。

$$\boldsymbol{\Omega}_n(\mathbf{R}) = \nabla \times \mathcal{A}_n(\mathbf{R}) \quad (1.9)$$

$$\gamma_n = \int_S d\mathbf{S} \cdot \boldsymbol{\Omega}_n(\mathbf{R}) \quad (1.10)$$

二準位系におけるベリー位相

ベリー位相と固体物性の関係について考察するため、より具体的に式 1.11 のような 2×2 の二準位系ハミルトニアンを考える [24]。

$$H = \mathbf{h}(\mathbf{R}) \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (1.11)$$

ここで、 $\mathbf{h} = h(\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$ であり、 $\boldsymbol{\sigma}$ はパウリ行列からなるベクトルである。尚、もしも $\mathbf{h} = v\mathbf{k}$ と取ると、式 1.11 は次節で述べるワイル半金属の、ワイル点近傍でのモデルハミルトニアンになっている。

さて、式 1.11 を対角化すると、解として式 1.12 が得られる。

$$|u_{-}\rangle = \begin{pmatrix} \sin \frac{\theta}{2} e^{-i\phi} \\ -\cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}, \quad |u_{+}\rangle = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi} \\ \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \quad (1.12)$$

今、 \mathbf{h} を決めるパラメータは θ, ϕ の二つのみであり、それぞれに対してベリー接続とベ

リー曲率を定義できる。最低エネルギーのみを考えると、

$$\mathcal{A}_-(\theta, \phi) = \begin{pmatrix} 0 \\ \sin^2 \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \quad (1.13)$$

$$\Omega_{\theta\phi} = \frac{1}{2} \sin \theta \quad (1.14)$$

のようになる。また、パラメータ空間内で $\Omega_{\theta\phi}$ を積分すると、

$$\int_S d\theta d\phi \Omega_{\theta\phi} = 2\pi \quad (1.15)$$

となる。

尚、パラメータ \mathbf{R} の選び方は任意であるので、もし $\mathbf{h} = (x, y, z)$ と選び直すと、ベリー曲率は三次元ベクトルとして式 1.16 のように書ける [23]。

$$\boldsymbol{\Omega} = \frac{1}{2} \frac{\mathbf{h}}{h^3} \quad (1.16)$$

これは磁気単極子から生じる磁場の表式と形式的に一致する。従って、特に二準位の縮退点である $\mathbf{h} = 0$ の点において、ベリー位相単極子とも言うべき状況が実現していることを表している。すなわち、そのような縮退点はベリー曲率の吸い込み点 (sink)、あるいは湧き出し点 (source) に相当していると言える。また式 1.15 と合わせて考えれば、このような縮退点が一つ存在するごとに、系が 2π の整数倍のベリー位相を持つことになる。この事実はトポロジカルな観点においても重要である。本節の冒頭で述べた通り、系のトポロジーは「穴」の数、つまりトポロジー数によって決まるが、電子系においてそのトポロジー数は、例えばチャーン数 Ch_1 と呼ばれる量によって表現される [22]。

$$Ch_1 = \frac{1}{2\pi} \int_{BZ} dk_x dk_y b_{xy}(\mathbf{k}) \quad (1.17)$$

$b_{xy}(\mathbf{k})$ はある k_x - k_y 平面上のベリー曲率である。式 1.16 と合わせて、チャーン数は波数空間内におけるベリー位相単極子の数に相当することがわかる。

スピнкаイラリティ

次項の異常ホール効果に関係する量として、スピнкаイラリティについて説明する。これは図 1.13 のように、スピンが非共面的な配置を取る時に現れるものであり、やはりベリー位相と密接に関連した量である。二重交換モデルをもとに、この様子を説明していく [25]。

二重交換モデルは、遷移金属系における局在スピンと伝導電子の相互作用について考えるときにしばしば用いられるモデルであり、 $RMnO_3$ の超巨大磁気抵抗効果などはこのモデルによってよく説明される [18]。 $RMnO_3$ では、図 1.12 のように、結晶場によって分裂

した t_{2g} 軌道と e_g 軌道の中にスピンのハイ спин状態で配置されている。 t_{2g} 軌道と e_g 軌道との準位差は十分に大きいため、エネルギー準位のより低い t_{2g} 軌道は局在性が強くなっている。つまり、局在スピンのバックグラウンドの中を $S = 1/2$ の遍歴電子が動き回るような状況になっている [26]。

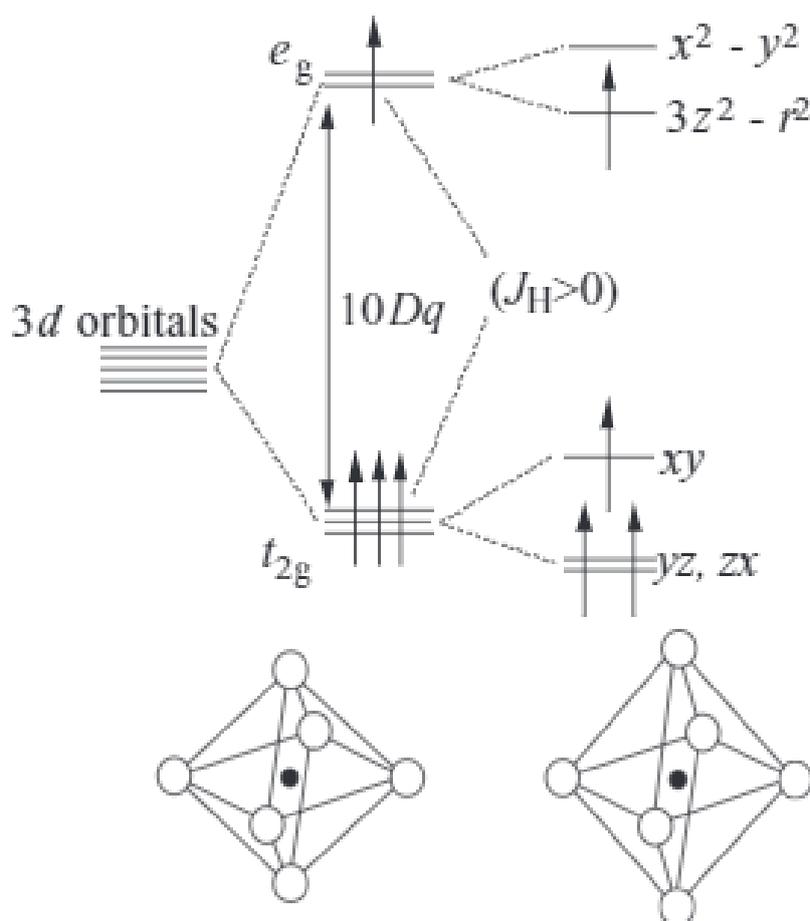


図1.12 $RMnO_3$ における Mn^{3+} のスピン状態。参考文献 [18] より引用。

このような状況では、伝導電子について二つの相互作用を考えることができる。一つは電子がサイト間をホッピングする際の交換相互作用であり、もう一つは局在スピンと伝導電子のスピンとの間に存在するフント結合である。この様子はハバードモデルを拡張したモデルハミルトニアン (式 1.18) によって表現できる [27, 28]。

$$H = t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{H.c.}) - J_H \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{S}_i \quad (1.18)$$

第二項の J_H が十分に大きければ、伝導電子のスピンは同じサイト上の局在電子のスピンに大きく影響される。特に、電子が飛び移る先のサイト上の局在スピンの向きが伝導電

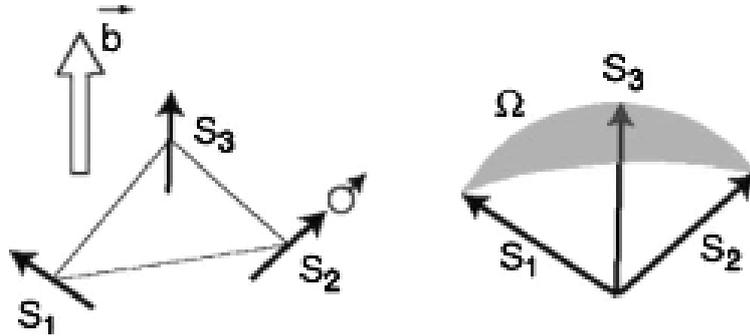


図1.13 スピンカイラリティの概念図。 b はスピンカイラリティによって生じるベリー曲率を表す。参考文献 [25] より引用。

子のスピンの向きと反対だった場合には、電子の伝導は制限されることになると考えられる。従って二重交換モデルが成り立つような系では、反強磁性である場合には絶縁体であり、強磁性である場合には金属であるだろうと予想される。

$J_H \gg t$ の状況において式 1.18は更に簡単になり、

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle \sigma} (\tilde{t}_{ij} \tilde{c}_{i\sigma}^\dagger \tilde{c}_{j\sigma} + \text{H.c.}) \quad (1.19)$$

$$\tilde{t}_{ij} = \cos\left(\frac{\theta_i}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta_j}{2}\right) + \sin\left(\frac{\theta_i}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_j}{2}\right) e^{i(\phi_j - \phi_i)} \quad (1.20)$$

となる。ここで、 θ, ϕ は極座標表示におけるスピンの座標である。

式 1.20の第二項に付加されている $e^{i(\phi_j - \phi_i)}$ は、ホッピングに際して伝導電子が得るベリー位相に相当する [25]。従って図 1.13のように、伝導電子が閉経路を回ると、有限のベリー位相が残り、その大きさは式 1.10から、図 1.13のようなスピンの張る閉曲面を貫くベリー曲率の総和として計算できる。結論としては、この積分値は $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3$ という量に比例することが知られており、これをスピンカイラリティと呼ぶ。

1.3.2 異常ホール効果

通常、ホール効果は金属や半導体において、電流の方向に対し垂直に磁場を掛けることによって得られる効果である。この時、物体中のキャリアはローレンツ力によって電流と磁場の外積方向に曲げられ、その向きに、磁場に比例した大きさのホール電場を生じる。このホール電場の大きさや磁場依存性を解析することによって、キャリアの種類やキャリア密度といった情報が得られる [1]。

それに対し、異常ホール効果は物体内の磁化に比例する形でホール電場が生じる現象である。当然ながら、異常ホール効果を生じる系では（正常）ホール効果も同時に生じるた

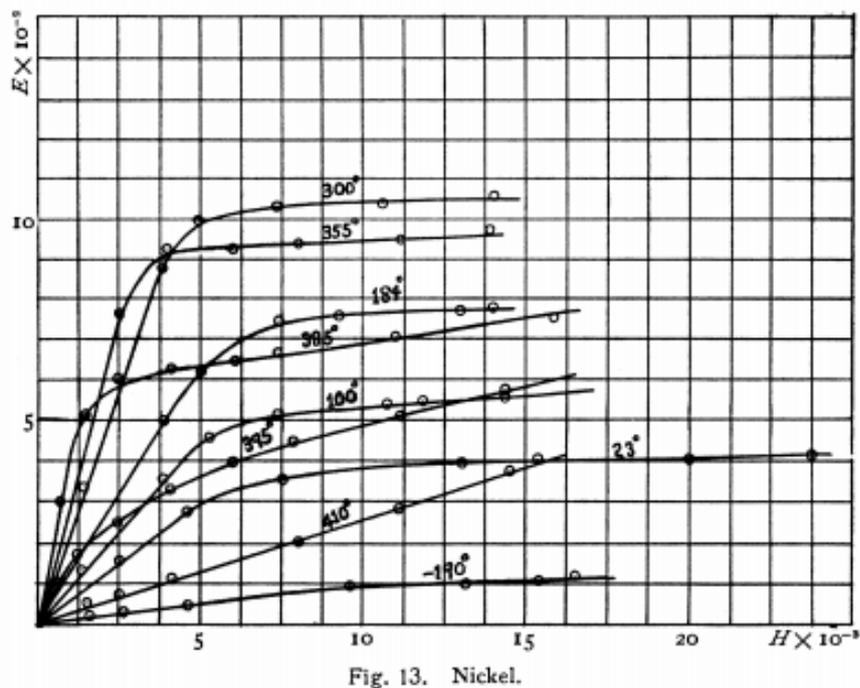


図1.14 ニッケルの異常ホール効果。参考文献 [29] より引用。

め、異常ホール効果の寄与も含めて一般化されたホール抵抗率 ρ_H の表式は式 1.21 のように書ける。

$$\rho_H = R_0 B + 4\pi R_1 M \quad (1.21)$$

図 1.14 はニッケルの異常ホール効果を測定したデータであるが [29]、二つの直線が重なったような形状になっている。低磁場側の傾きが異常ホール効果であり、磁化が飽和すると正常ホール効果の寄与だけが残る。この異常ホール効果自体は、広く強磁性体で確認される現象であるため、(正常)ホール効果の発見から間もなくして、異常ホール効果の存在も認知されることとなった。それにも関わらず、その微視的な機構については長らく不明のままであった。

異常ホール効果の微視的起源について、最初に理論的な説明を与えたのが Karplus と Luttinger である (KL 理論) [30]。彼らはスピン軌道相互作用を取り入れたハミルトニアンにおいて、電子の「異常速度」(1.22, 1.23) がハミルトニアンの非対角項に現れることを示した。

$$J_{\alpha}^{nn'}(\mathbf{k}) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial k_{\alpha}} u_{n'\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.22)$$

$$\bar{v}_{\alpha} = -ieE_{\beta} \sum_{n,\mathbf{k}} \rho_0'(E_{n\mathbf{k}}^p) J_{\alpha}^{nn}(\mathbf{k}) \quad (1.23)$$

式 1.22 を見ると、被積分関数の形は式 1.8 のベリー接続の形と一致している。従って、Karplus と Luttinger によるこれらの結果は、ベリー位相の異常ホール効果への寄与に関する先駆的な研究と呼べる [25]。実際にベリー位相の寄与が明らかとなるように異常ホール伝導度 σ_{xy}^A の表式を書き直すと、式 1.24 のようになる。

$$\sigma_{xy}^A = -\frac{e^2}{\hbar} \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d} f(\epsilon_n(\mathbf{k})) b_n^z(\mathbf{k}) \quad (1.24)$$

ここで $b_n(\mathbf{k})$ はベリー曲率である。上記の議論において注目すべきは、ベリー位相は純粋にバンドの寄与のみを考慮した理論であり、電子の散乱などは元より無視していることである。それにも関わらず、電子の伝導度、ひいては電流がベリー位相に依存する形で書けるということは、そのような電流は電子の散乱と無関係な非散逸の永久電流であるということを示唆している [25]。

一方で、KL 理論において無視されていた不純物散乱などの外因的効果を露わに取り入れた異常ホール効果の理論としては、Smit による Skew 散乱の理論 [31, 32] や、Berger による Side jump 理論 [33] がある。いずれの理論も、不純物による散乱に対するスピン軌道相互作用の寄与を考えることによって異常ホール効果を説明している。近年では、以上の内因的効果と外因的効果を統一的に扱う理論も発展しており、系の disorder の大きさ (σ_{xx} によって代表される) によって異常ホール伝導度 σ_{xy}^A がいくつかのスケールング則に従うことが知られている [25, 34](図 1.15)。

1.3.3 ディラック・ワイル半金属

ディラック方程式

ディラック方程式は、シュレディンガー方程式に相対論効果を取り入れて拡張したものである。Dirac によって得られたものである。その形は式 1.25 のようになる [35, 36]。

$$(i\gamma^{\mu}\partial_{\mu} - m)\psi = 0 \quad (1.25)$$

ここで $c = 1$ であり、 $\mu = 0, 1, \dots, d$ である。また、 γ^{μ} は反交換関係を満たし、 $(\gamma^0)^2 = -(\gamma^i)^2 = \mathbf{I}$ を満たす行列である。その次元は $d = 2k + 1$ または $d = 2k + 2$ に対して 2^{k+1} 次元である。

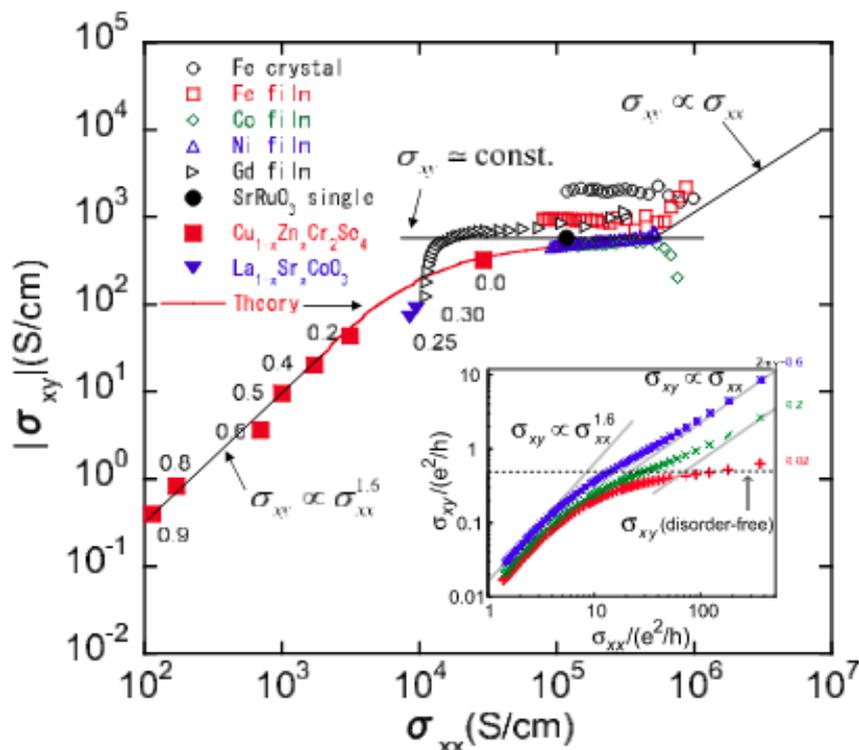


図1.15 強磁性体における $\sigma_{xx} - \sigma_{xy}$ プロット。hopping conduction region ($\sigma_{xx} < 10^3$) では $\sigma_{xy} \propto \sigma_{xx}^{1.6}$ 、intrinsic metal region ($10^3 < \sigma_{xx} < 10^6$) では $\sigma_{xy} \propto \sigma_{xx}^0$ 、skew scattering region ($10^6 < \sigma_{xx}$) では $\sigma_{xy} \propto \sigma_{xx}$ 。文献 [34] より引用。

式 1.25において $m = 0$ とすると、ディラック方程式を更に単純化したワイル方程式が導ける。特に $d = 3$ のとき、 $\gamma^0 = \mathbf{1} \otimes \sigma_x$, $\gamma^i = \sigma^i \otimes i\sigma_y$, $\gamma_5 = i\gamma^0\gamma^1\gamma^2\gamma^3 = -\mathbf{1} \otimes \sigma_z$ の固有状態である ψ_{\pm} を用いることで、

$$i\partial_t\psi_{\pm} = \mp \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma} \psi_{\pm} \quad (1.26)$$

と書くことができる。ここで、固有値は $E = \mp p$ であり、 $\mathbf{p} = 0$ で二つの固有状態は縮退する。この $\mathbf{p} \propto \mathbf{k}$ に対して反対称な固有値を持つ固有状態 ψ_{\pm} は、異なるカイラリティに属すると言われる。

ディラック・ワイル半金属とトポロジ

既に述べた通り、式 1.26のワイル方程式は式 1.11の二準位系モデルと同等であり、ベリー位相について同じ議論が適用できる。従って、 $\mathbf{k} = 0$ の縮退点(ワイル点)は、ベリー曲率の吸い込み、或いは湧き出しに相当する [36]。対応するチャーン数もまた定義することができ、ワイル点のカイラリティに対応して $C_1 = \pm 1$ となる。従って、ワイル点はトポロジによって守られ、摂動に対して安定に存在すると言える。また、Nielsen-Ninomiya

の定理から 3 次元ブリルアンゾーン内でチャーン数の総和はゼロでなくてはならない [35, 37]。従って異なるカイラリティを持つワイル点はブリルアンゾーン内に必ずペアで現れる。エネルギーバンド上にこのようなワイル点、そしてワイル点を作り出す線形分散が存在する系をワイル半金属と呼ぶ。ただし後述する通り、空間反転対称性と時間反転対称性が守られている限り、カイラリティの異なる二つのワイル点は波数空間においても縮退している。このような状態をディラック半金属と呼ぶ。

さて、バルクの電子状態が非自明なトポロジーを有する場合、必ず対応する表面状態が存在する (バルク・エッジ対応)。ワイル半金属はそれぞれのワイル点がある有限のチャーン数を持つため、トポロジカルに非自明な電子状態ということができ、やはり対応する表面状態が存在する。例えば二つのワイル点の間にある k_z 平面で切ると、この平面上においてチャーン数は有限になる。なぜならば、ワイル点がベリー曲率の吸い込み、湧き出しに対応することを考えれば、そのような平面を貫くベリー曲率の総和は有限の値になるからである。従って、そのような平面はそれぞれが二次元量子ホール系に相当し、表面状態として $E \propto vk$ のカイラルエッジ状態を有する。この表面状態を対となるワイル点の間で結ぶことによって、フェルミアークと呼ばれる一種の部分的なフラットバンドが現れる [35, 36, 38] (図 1.16)。

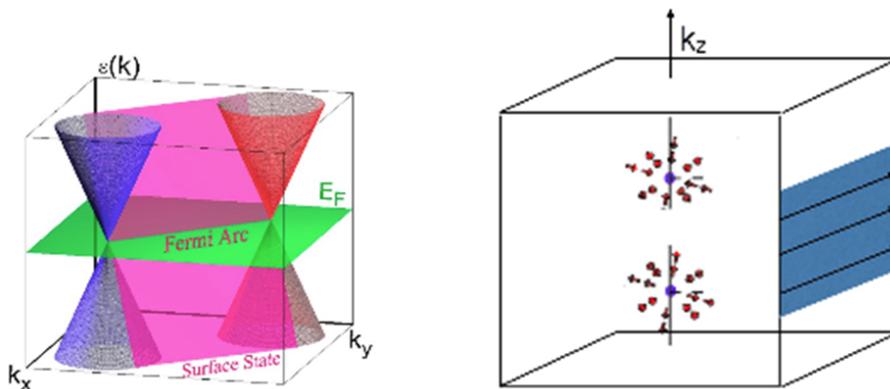


図1.16 フェルミアークの概念図。参考文献 [36, 39] より引用。

対称性とディラック・ワイル半金属

結晶中においてディラック・ワイル半金属が存在するためには、そもそも異なるバンドが波数空間の一点で縮退する状況を考えなければならない。問題を二準位系に単純化し、縮退点周りでのモデルハミルトニアンを式 1.11 で与えると、固有値は $E \propto \sqrt{h_x^2 + h_y^2 + h_z^2}$ となる [23, 35]。すなわち縮退点は $\mathbf{h} = 0$ の一点で与えられることになるが、パラメータが偶然この値を取ることは通常稀であるし、実際の系で不純物等による摂動を考えると、この縮退点は容易に解けてギャップが空く。しかしながら、縮退を許すような何らかの対

称性を持ち込んでやると、その度に自由なパラメータの数は減り、縮退は容易に解けることがなくなる。この対称性は典型的には空間反転対称性と時間反転対称性であるが、らせん軸などの特別な結晶対称性によっても縮退は守られる [36, 40]。

次に、系の対称性とディラック・ワイル半金属の分類について考える [36]。ハミルトニアンを $H(\mathbf{k}, \sigma)$ として、空間反転対称性 \mathcal{P} が守られるとき、 $H(\mathbf{k}, \sigma) = H(-\mathbf{k}, \sigma)$ 、時間反転対称性 \mathcal{T} が守られるとき、 $H(\mathbf{k}, \sigma) = H(-\mathbf{k}, -\sigma)$ となる。もしも \mathcal{P} と \mathcal{T} が同時に存在する場合、系は元より二重縮退しており、カイラリティの異なるワイル点は一点で重なる。この場合、縮退点はもはやトポロジーによっては守られず、通常はそのままギャップが開くが、もしも縮退を守るような結晶対称性が存在するならば、縮退点はそのまま残る。このような状態がディラック半金属である。一方 \mathcal{T} のみが守られている状況では、エネルギーバンドにおいて \mathbf{k} と $-\mathbf{k}$ は同等であるので、そのような点にワイル点がペアで現れる。また \mathcal{P} のみが守られている状況では、先の状況に加えて Kramers 縮退が解けるため、合計で 4 つのワイル点が生じる。

ディラック・ワイル半金属の物質例

ディラック半金属の例としては、例えば Na_3Bi がある [41, 42] (図 1.17)。この系は \mathcal{P} と \mathcal{T} に加えて C_4 の回転対称性が存在し、そのためにディラック点が守られている。ワイル半金属の例としては、 TaAs がある [38, 43–45] (図 1.18)。この系では \mathcal{P} が破れており、それに伴ってワイル点が現れている。

系がディラック・ワイル半金属相であることを示唆する証拠として、いくつかの特徴的な物性が見出されている。先述したフェルミアークの存在はその一つであり、ARPES や STS といった分光的手法によって確かめることが可能である [46]。また、ディラック・ワイル点では $m = 0$ と見なせ、従って理論上は移動度は無限大と見なせる（現実の系では余分なフェルミ面や不純物キャリアの寄与によって移動度は有限の値となる）。実際に、一般にディラック・ワイル半金属と見なされる系ではしばしば極めて大きな移動度が確認される。更に、ワイル半金属特有の現象として Chiral magnetic effect (CME) が知られている [47, 48]。これは電場と磁場を平行にかけたとき、カイラリティの異なるワイル点間で電荷の移動が生じることにより負の磁気抵抗効果が現れる現象である。ディラック半金属でも磁場下では時間反転対称性が破れるためワイル点が現れ、それに伴って CME が生じる。

他にも磁場下でワイル半金属相が現れる例としてホイッスラー合金の GdPtBi がある [49] (図 1.19)。この物質は無磁場下ではディラック半金属ではないものの、結晶対称性によって守られた縮退点 (Quadratic band touching, QBT) が存在する。磁場をかけると Kramers 縮退が解け、ゼーマン分裂によってバンド反転が起こり、結果としてワイル点が生じる。実験的にも抵抗率測定や熱電効果によって、ワイル点に由来する CME が確

認されている。

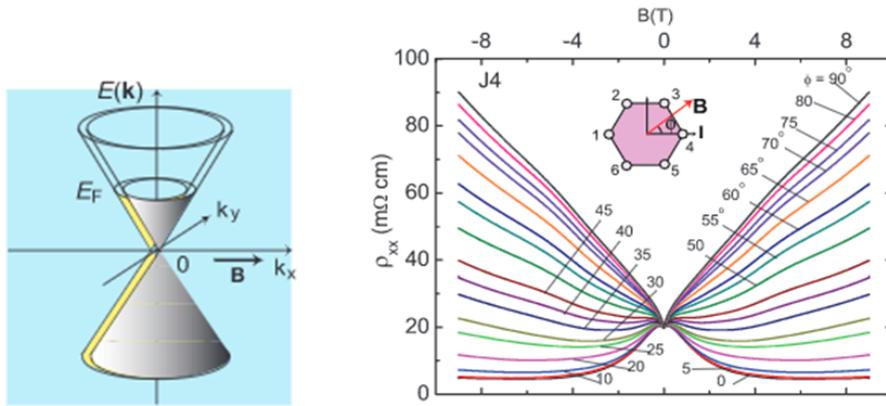


図1.17 Na_3Bi における巨大線形磁気抵抗と CME。左図は磁場印加によるワイル点分裂のイメージ図。参考文献 [41] より引用。

1.4 4d, 5d 遷移金属酸化物

前節までで、強相関電子系の特徴とトポロジーが物性にもたらす寄与について説明した。今節ではこれら二つの特徴を併せ持つ貴金属酸化物において、スピン軌道相互作用が果たす役割について概観する。

1.4.1 スピン軌道相互作用

ルテニウム酸化物やイリジウム酸化物といった貴金属酸化物では、スピン軌道相互作用が物性に大きく影響し、3d 遷移金属系では通常見られないような特異な物性が発現する。まずはそのスピン軌道相互作用について、基礎的な説明を与える。

古典的な描像では、電子のスピンは軌道運動によって誘起される誘導磁化である。従って電子の軌道角運動量 \mathbf{L} は電子のスピン角運動量 \mathbf{S} と相互作用することが予想される。これは量子力学的描像においても同様であり、その相互作用項は式 1.27によって表される。

$$H_{\text{SOC}} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (1.27)$$

ここでスピン相互作用の大きさ λ は Z を原子番号として $\lambda \propto Z^4$ であることが知られている。従って、一般にスピン軌道相互作用は周期表で下の方にある元素ほど大きく、イリジウムのような 5d 電子系では無視できない大きさとなる。その結果として \mathbf{L} と \mathbf{S} はもはや良い量子数ではなくなり、代わりに全角運動量 $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ が良い量子数となる。

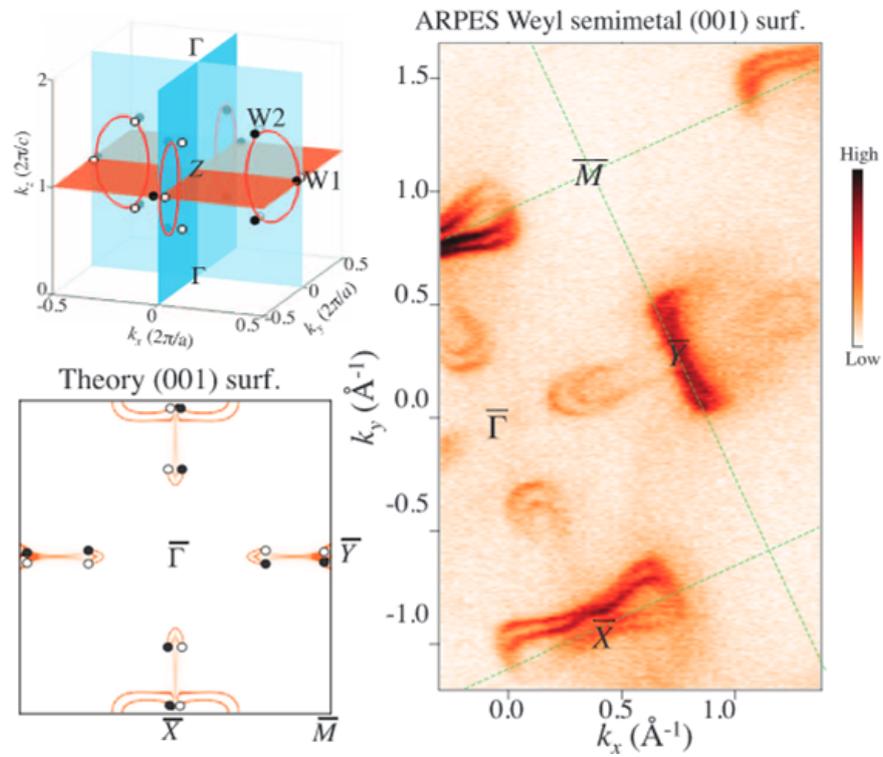


図1.18 STMによって測定された TaAs のフェルミアーク。左上段は k 空間におけるワイル点のイメージ図。左下段は計算された [001] 面の表面フェルミ面。右は実際の測定結果。参考文献 [46] より引用。

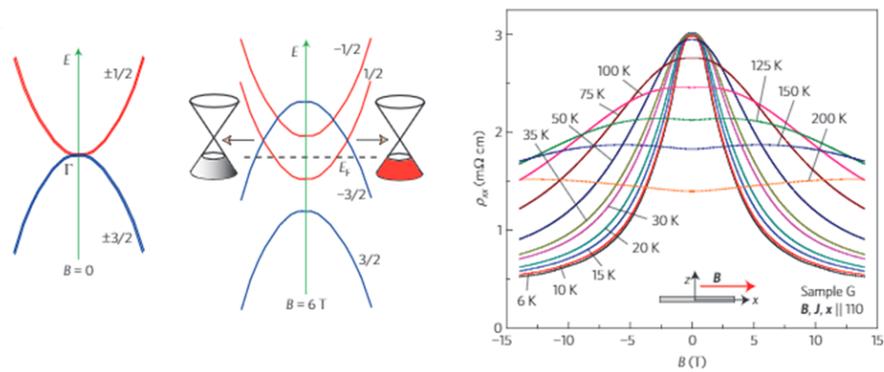


図1.19 GdPtBiにおけるCME。左は磁場印加によってQBTからワイル点が発裂する様子のイメージ図。参考文献 [49] より引用。

とはいえ、アクチノイドのような極めて重い元素を除けば、スピン軌道相互作用は摂動として扱うことができる (LS 結合) [50]。例えば $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ など 6 配位の Ir^{4+} を有する系では、図 1.20 のように、結晶場によって e_g 軌道と t_{2g} 軌道に分裂した電子軌道が H_{SOC} の寄与によってさらに分裂し、 $J_{\text{eff}} = 1/2$ と $J_{\text{eff}} = 3/2$ の二つの準位が生じる。加えてパイクロア型構造のように trigonal な歪みが加わる場合には、 $J_{\text{eff}} = 3/2$ の準位の縮退が解け、 t_{2g} 軌道は三準位に分裂する (図 1.21) [51, 52]。

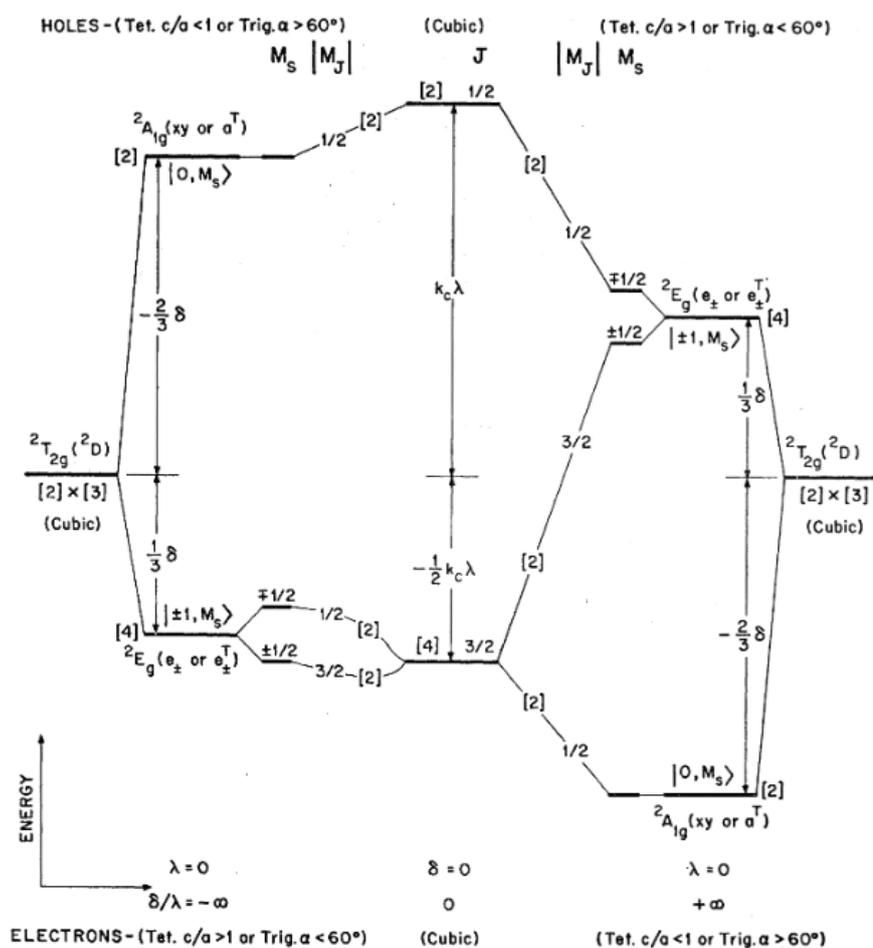


図1.20 t_{2g} 軌道のスピン軌道相互作用による分裂。 λ はスピン軌道相互作用の大きさ、 δ は trigonal もしくは tetragonal な歪みの大きさ。参考文献 [51] より引用。

スピン軌道相互作用は様々な形で物性に影響を与える。トポロジーの観点から言えば、上述したような基底状態の分裂と再構成がバンド反転をもたらし、トポロジカルに非自明なバンド構造が現れることがある。トポロジカル絶縁体 Bi_2Se_3 はこの例である [21]。また反転対称性が破れた非磁性体では、スピン軌道相互作用の寄与によってラシュバ効果やエーデルシュタイン効果が生じ、スピン偏極したバンド構造が現れる。このような系では電流と電子のスピンが結合しているために、電流誘起磁化反転といったスピントロニクス

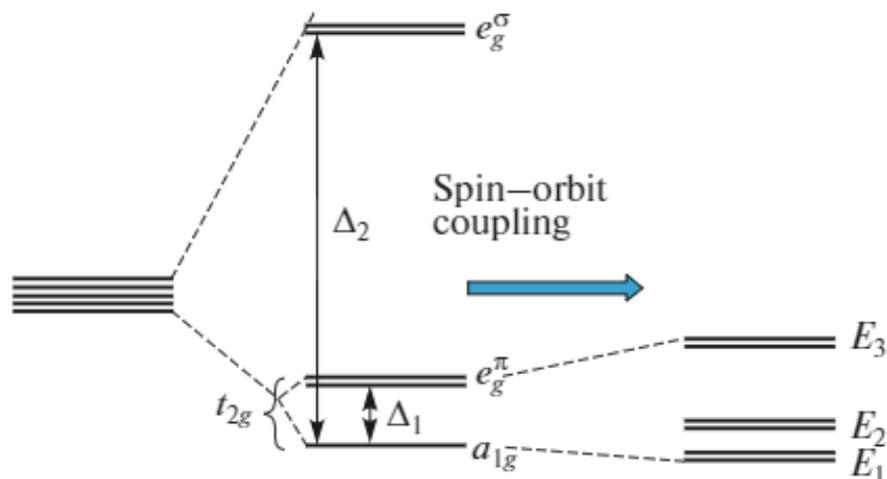


図1.21 t_{2g} 軌道のスピン軌道相互作用 +trigonal CF による準位間分裂の様子。参考文献 [52] より引用。

において重要な現象が現れる [53]。

他にも、スピン軌道相互作用は電子状態だけでなく磁性それ自体にも大きな影響を与える。一イオン異方性や DM 相互作用がその要因であり、これらはスピン軌道相互作用によって異なる準位のバンドが混成することによって生じる効果である。いずれの効果も、単なる直接交換相互作用や超交換相互作用では記述できないスピンの「ひねり」を与える作用を有する。らせん磁性や後述する All-in-all-out 構造といった複雑な磁気構造は、スピン軌道相互作用の働きがあって初めて実現する。

1.4.2 層状ペロブスカイト Sr_2IrO_4

本項ではスピン軌道相互作用 (SOC) が電子状態に本質的な寄与を果たす $5d$ 電子系の代表的な物質として、 Sr_2IrO_4 について説明する。

Sr_2IrO_4 は Ruddlesden-Popper series と呼ばれる層状ペロブスカイト化合物の一種である。結晶構造は正方晶の $I4_1/acd$ 空間群に属し、 $T_N = 224 \text{ K}$ で図 1.22(a) のような面内の反強磁性磁気構造へ転移する [54]。また電子状態は全温度で絶縁体である。このような特性は同様の結晶構造を有する高温超伝導体、 La_2CuO_4 と共通しており、高温超伝導との関連から研究が進められた。実際に Sr_2IrO_4 では、高温超伝導に特有の擬ギャップ相の存在や、フェルミ面の d 波対称性なども確認されている [55, 56]。しかしながら、これら数々の一致にも関わらず、 Sr_2IrO_4 では現在のところ超伝導性は確認されていない。

一方で Sr_2IrO_4 は、SOC と電子相関がエネルギー的に拮抗した系としても関心を持た

れている。 $3d \rightarrow 5d$ 遷移金属へと周期表を下るに従って波動関数の広がりが大きくなるため、電子の遍歴性は大きくなると考えられる。このことを裏付けるように Sr_2CoO_4 は絶縁体 [57]、 Sr_2RhO_4 は金属であるが [58]、 Sr_2IrO_4 は例外的に絶縁体となっており、絶縁化に電子相関以外の寄与が存在することを覗わせる。この絶縁化の機構を、Kim らは以下のように提案した [59]。

1.4.1 節で O_h の結晶場によって分裂した準位が SOC によって $J_{\text{eff}} = 1/2, 3/2$ の二準位に分裂することを見た。 Sr_2IrO_4 の Ir^{4+} イオンの価電子は $5d^5$ であるから、結果として $J_{\text{eff}} = 1/2$ のハーフフィリングのバンドを有することになる。この $J_{\text{eff}} = 1/2$ バンドに電子相関を加えると、バンドは上部・下部ハバードバンドに分裂し、モット絶縁体に転移する (図 1.23)。Kim らはこの様子を LDA+SOC+U の第一原理計算によって確かめ、更に光学伝導度や XAS のスペクトルが J_{eff} 描像によって説明できることを示した。その後彼らは共鳴 X 線散乱の手法を用いてより精密に J_{eff} 描像の有効性を検証している [60]。

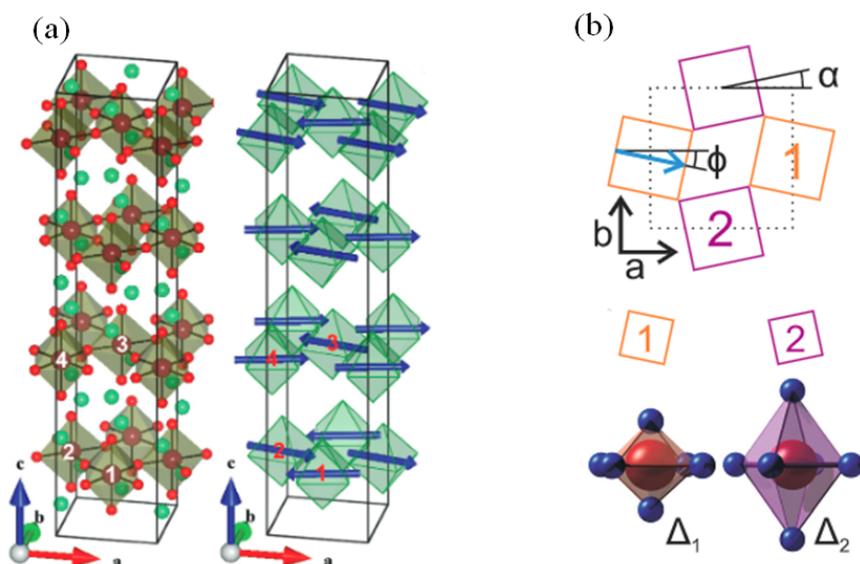


図1.22 (a) Sr_2IrO_4 の結晶構造と磁気構造。参考文献 [61] より引用。(b) $I4_1/a$ 相における歪んだ八面体の様子。参考文献 [62] より引用。

1.5 パイロクロア型遷移金属酸化物 $A_2B_2O_7$

本節では主たる研究対象物質のパイロクロア型遷移金属酸化物に関して、結晶学的な知識、及びその特徴的な磁気的性質について概説する。

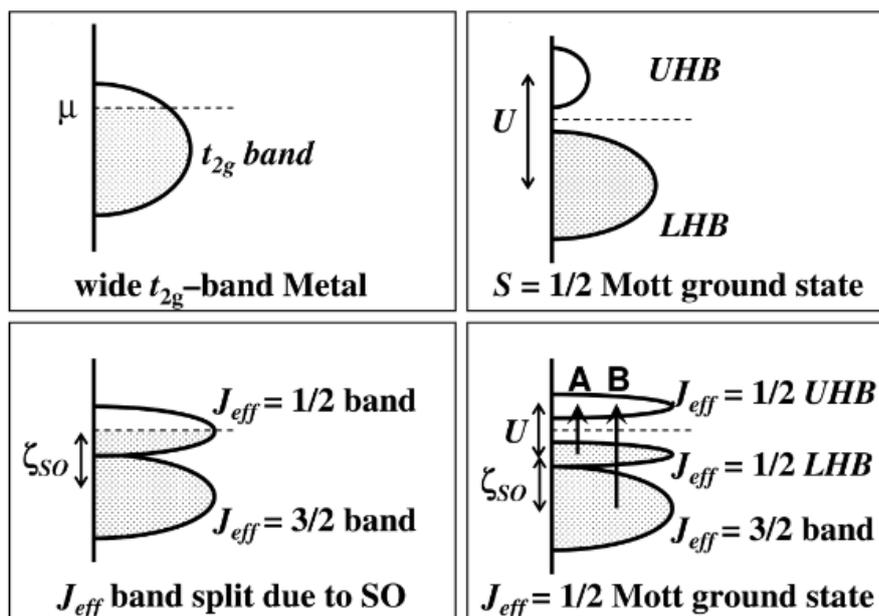


図1.23 Sr₂IrO₄におけるモット転移の様子。参考文献 [59] より引用。

1.5.1 パイロクロア型構造

パイロクロア型構造はパイロクロア NaCaNb₂O₆F と同等の構造を持つ物質群であり、空間群 $Fd\bar{3}m$ に属する。その内、パイロクロア型遷移金属酸化物の組成式は一般に $A_2B_2O_6O'$ で表され、酸素が各 A, B サイトの周りを取り囲み、特に B サイトを中心に八面体を構成するような構造をとる。O' で表した酸素は A サイトに配位する 8 個の酸素の一部であり、局所的な $\langle 111 \rangle$ 方向に位置する二つの酸素を示す。この O' 酸素は A サイトとの結合長 ($A-O'$) が他の O 酸素の結合長 ($A-O$) よりも長く、このために $\langle 111 \rangle$ 方向に局所的な歪みを引き起こす。結果として各 A, B サイトは trigonal な結晶場を感じることになり、これが各サイトの磁性や電子状態にしばしば重要な影響を及ぼす。[63–65] (図 1.24(a))。

更に各 A, B サイトの位置に注目すると、それぞれのサイトが四面体の頂点を共有しながら繋がったような構造になっている。これは一方のサイトのみを取り出して (111) 平面内で切り分けた時、カゴメ格子と三角格子が交互に重畳した構造になっている (図 1.24(b))。これらの格子はいずれも磁気フラストレーションを生み出す格子として知られているものである。

A, B サイトに入るイオンとしては、 A^{2+}/B^{5+} または A^{3+}/B^{4+} の組み合わせが考えられる。前者の組み合わせでは A サイトに Ca, Cd, Hg, Pb, Bi などの二価イオンが入ることが多く、後者の組み合わせでは希土類元素の三価イオンが入ることが多い。特に後者の組

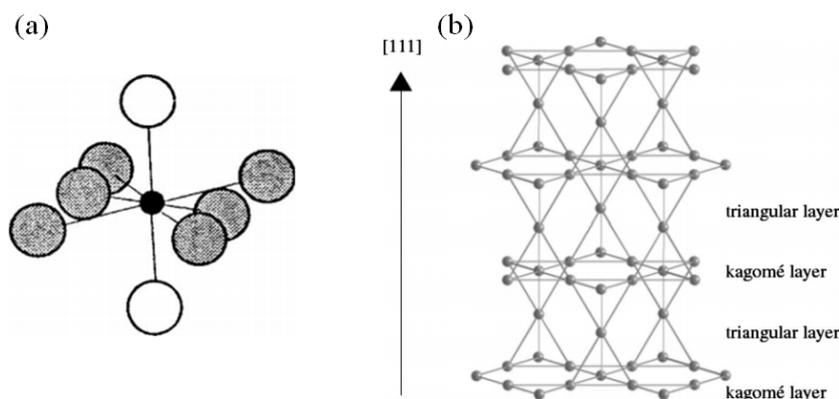


図1.24 (a) パイロクロア型構造における、A サイトイオンと酸素イオンの配置図。黒い丸はO、白い丸はO'を表す。(b) パイロクロア型構造中のカゴメ格子と三角格子。参考文献 [63] より引用。

み合わせでは、希土類元素の種類によって多様な磁性が現れることから、多くの希土類元素と遷移金属の組み合わせが試されてきた (図 1.25)。このように、パイロクロア型遷移金属酸化物は元素置換に対して比較的頑強な構造を持ち、そのためバンド幅制御やフィリング制御といった手段による電子相関の制御を広い範囲に渡って行うことのできる系であると言える。

1.5.2 パイロクロア型遷移金属酸化物における磁気構造

既に述べた通り、A サイトに希土類イオンを含むパイロクロア型遷移金属酸化物は、磁性の観点から極めて重要である。希土類イオンはその多くが大きな磁気モーメントを有し、更に結晶場やスピン軌道相互作用の差等のために異なる希土類元素間で全く違った磁性を示すことがしばしば起こる。このようなパイロクロア型構造における磁性研究の舞台として代表的な物質が $R_2Ti_2O_7$ (R は希土類元素) である。この物質系では遷移金属の Ti が閉殻であるため、希土類元素の磁性のみを考えればよいという特徴がある。この時、希土類元素の種類によって希土類モーメントの異方性に差が見られることが確認されている。具体的には、 $R = \text{Er}, \text{Yb}$ では XY 異方性、 $R = \text{Gd}$ ではハイゼンベルグ異方性、それ以外ではイジング異方性を有する ($R = \text{Lu}, \text{Y}, \text{Eu}, \text{La}$ は全角運動量がゼロであるため、非磁性)。

ここでは例として $R = \text{Ho}, \text{Dy}$ を挙げる。これらはスピンアイスという特別な磁気状態を構成することで知られている。スピンアイスとは、スピンの配置が図 1.26 のような形で強磁性的に秩序化した状態を示す。スピンアイスという名は、その整列規則 (アイスルール) が氷の中での水分子の水素結合のパターンと同等であることに由来している。スピン

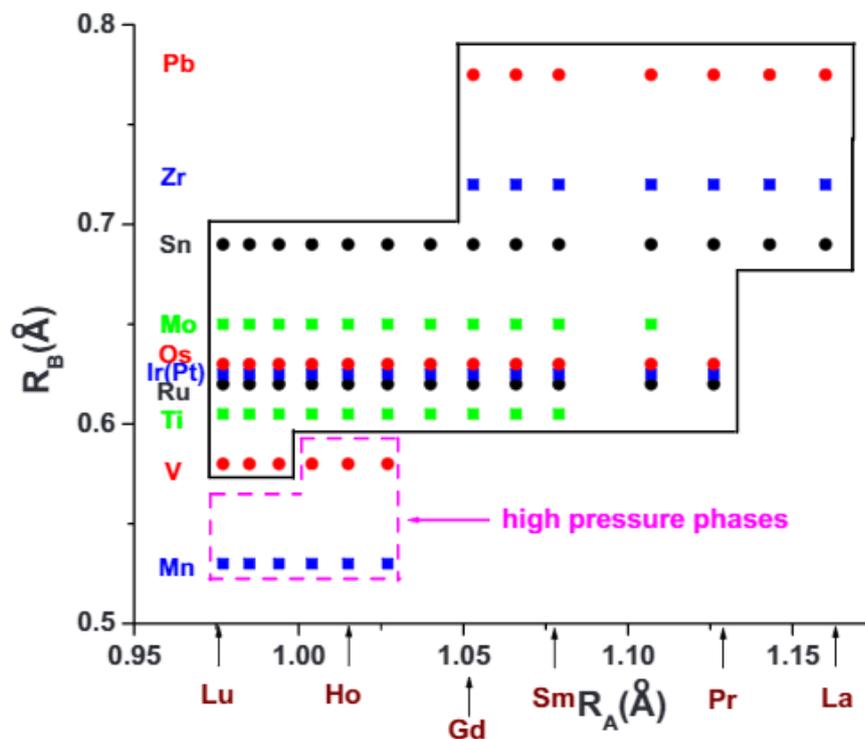


図1.25 これまでに合成されたパイロクロア型希土類遷移金属酸化物を、 A, B サイトイオンのイオン半径を軸として並べたもの。黒線領域は常圧下で合成可能な組成、ピンク点線内領域は特定の高圧条件下で合成可能な組成を示す。参考文献 [63] より引用。

アイスの特徴的な点は、秩序化した状態にも関わらずその基底状態が自ずから縮退しており、最低温でも大きな残留エントロピーを有することである。具体的に縮退数を計算すると、 A サイトが構成する一つの四面体に対し、2つのスピンの内部を向き、2つのスピンの外部を向く状態 (2-in-2-out) であるので、合計で6種類の基底状態が存在する。結晶全体で考えると、重複などを排除して $(3/2)^N$ の縮退数が残り、残留エントロピーは $S_0 = (Nk_B/2) \ln(3/2)$ と計算される (N はサイト数)。この大きなフラストレーションのためにスピンアイス系は低温においても容易に秩序化せず、例えば $R = \text{Ho}$ ではキュリー温度 $\theta_{\text{CW}} = 2 \text{ K}$ に対し磁気転移温度は 50 mK という極めて小さい値となる [63]。

ただしスピンアイス状態は磁場をかけることによって縮退が解け、別の磁気構造が安定化する。この様子は $R = \text{Dy}$ で調べられている。図 1.27はその結果であり、 $[111]$ 方向に磁場をかけることでゼーマンエネルギーの寄与によって縮退が解け、2-in-2-out から 3-in-1-out へ磁気構造が変化の様子が磁化のプラトーとして観測されている [66]。

その他にパイロクロア型遷移金属酸化物で生じる興味深い磁気構造として、 $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ や $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ で確認されている All-in-all-out (AIAO) 構造がある (図 1.28(a))。AIAO 構造は反強磁性の磁気構造であるが、All-in-all-out と All-out-all-in の2ドメインを有し、

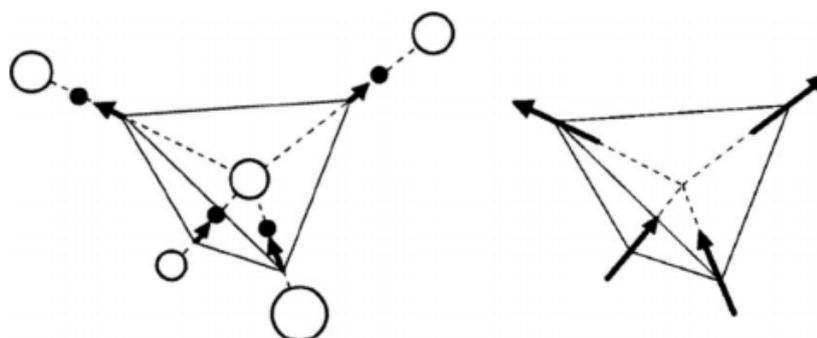


図1.26 スピンアイス概念図。左図は水分子における対応。参考文献 [63] より引用。

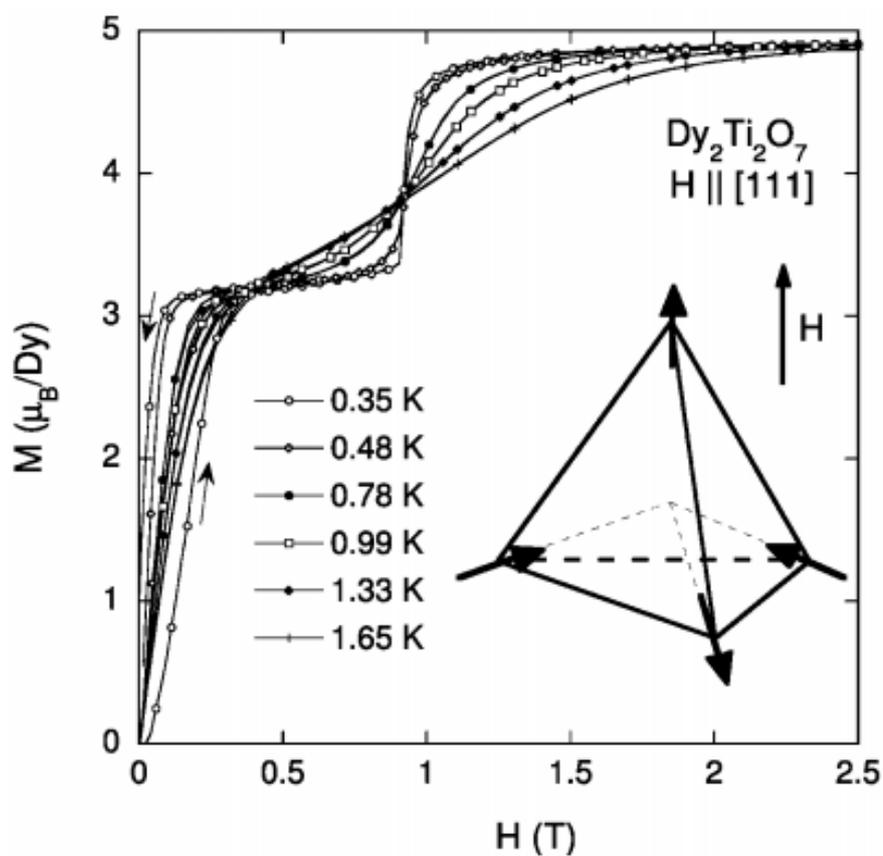


図1.27 $Dy_2Ti_2O_7$ における、2-in-2-out 構造から 3-in-1-out 構造への転移に伴う磁化の異常。参考文献 [66] より引用。

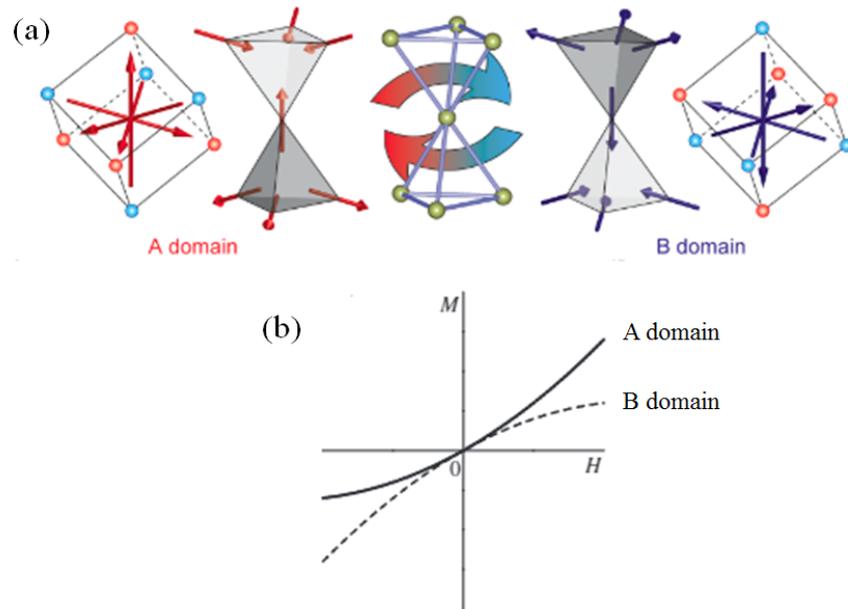


図1.28 (a)AIAO 磁気構造の模式図。左右端は、ある四面体におけるスピンを一点で重ね合わせた図。これらが磁気八極子と同じ対象性を有する事がわかる。参考文献 [68] より引用。(b)AIAO 磁気構造において、各ドメインの示す磁化曲線。参考文献 [67] より引用。

それぞれ磁場に対する磁気感受率の振る舞いが異なる [67] (図 1.28(b))。そのために、磁場を印加しながら T_N を通過することで単一のドメインに揃えることが可能である。このことは AIAO 構造が巨視的な磁気八極子と見なすことができることに由来する。また AIAO 構造は特定の方向に磁場を印加することによって 3-in-1-out や 2-in-2-out 構造に転移する。その際に系の対称性も変化するため、磁場印加方向に対して異方的な電子相・磁気相の相転移が現れる可能性がある。

第 2 章

実験手法

2.1 試料作製

本研究では $R_2Ru_2O_7$ 及び $R_2Ir_2O_7$ の多結晶試料を使用した。合成手法について以下で述べる。

2.1.1 高压合成法

多結晶試料は高压合成法によって合成した。高压合成装置は理化学研究所、創発物性研究センター所有の装置をお借りした。

高压合成の利点としては、一般的な固相合成法と比較して反応性が高く、稠密で質の良い試料を作製しやすいことがある。また密閉空間内で反応が進むために、貴金属酸化物のような揮発性の高い原料を用いた合成に適している。これらの利点のために、本研究においては、ドーピング濃度を 1 % 刻みの精度で変化させた試料を合成することが可能となった。

高压合成の際には、原料を混合し、適切な前処理を施した前駆体を圧力セルに封入し、高压・高温下で反応させるという手順を取る。本研究では $R_2Ru_2O_7$ と $R_2Ir_2O_7$ のそれぞれの試料に関して、異なる前駆体作製の手順を用いた。

$R_2Ru_2O_7$ の前駆体作製

原料として R_2O_3 ($R = Pr$ については Pr_6O_{11})、 RuO_2 の粉末を用意し、組成比通りに秤量して乳鉢で混合した。ここで、ホールドーピングを行う場合は CaO または CdO 粉末を、目的のドーピング濃度に従って組成比通りに秤量して混合した。また、酸化力を高めるために酸化剤として $KClO_4$ を、質量比 20 % 混合した。尚、 CaO は空気中の水分や二酸化炭素と容易に反応するため、アルゴン雰囲気グローブボックス中で秤量と混合を行った。こうして混合された粉末は前処理を行わず、直接金属カプセル内に封入して高压合成を行

った。

$R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の前駆体合成

原料として $R_2\text{O}_3$ ($R = \text{Pr}$ については Pr_6O_{11})、 IrO_2 の粉末を用意し、組成比通りに秤量して乳鉢で混合した。ここで、ホールドープを行う場合は CaCO_3 粉末を、目的のドープ濃度に従って組成比通りに秤量して混合した。その後、油圧ポンプによってペレット状に整形し、電気炉に入れて空気中で $850\text{ }^\circ\text{C}$ 、一週間焼成した。できた黒色粉末を前駆体として金属カプセル内に封入し、高圧合成を行った。

高圧合成

次に高圧合成の準備について説明する。まず前駆体を適量取り、金か白金のカプセルの中に封入する。金は常圧では $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 程度、 3 GPa 下で $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 程度で融解してしまうため、これ以上の温度で合成する場合には白金を用いる。この金（白金）チューブを、図 2.1(a) のように、内側から窒化ホウ素チューブ、カーボンチューブ、パイロフィライトの順に梱包する。カーボンチューブは電流印加によるジュール熱を利用し、ヒーターとして働く。窒化ホウ素はカーボンチューブとカプセル間の絶縁層であり、パイロフィライトは圧力媒体である。

こうしてできた圧力セルを、六方の炭化タングステンアンビルの中心に設置する。このアンビルは図 2.1(b) のように、六方から等方的に圧力を掛けることが可能になっている。本研究で用いた高圧合成装置では、最大圧力は 8 GPa 、最大温度は $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 程度である。実際の合成は、試料によって $3\sim 5\text{ GPa}$ 、 $1000\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $20\sim 60$ 分の範囲で条件を変えながら行った。

$R_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の場合、酸化剤として混合した KClO_4 が反応後に KCl として反応物に混入する。これを除くため、反応物を一度蒸留水で洗浄し、十分に乾燥させた後、もう一度カプセルに封入して一度目の合成と同条件で高圧合成を行った。その際、 KClO_4 を 10% 混合した ZrO_2 をスペーサーとして同時に封入した。

2.1.2 試料評価

試料評価には XRD を用いて、目的の物質ができていることを確かめた。例として $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ $x = 0.4$ の XRD パターンを図 2.2 に示す。パイロクロア型構造由来のピークの他に、いくつかの不純物ピークが見られる。これは未反応の RuO_2 等によるものと見られるが、目的物質のピークと比べて無視できるほど小さく、物性に影響は与えないと見なした。またホールドープした多結晶試料において、XRD パターンから格子定数をシミュレーションし、ホールドープによる格子定数の変化が概ね Vegard 則に従うこと

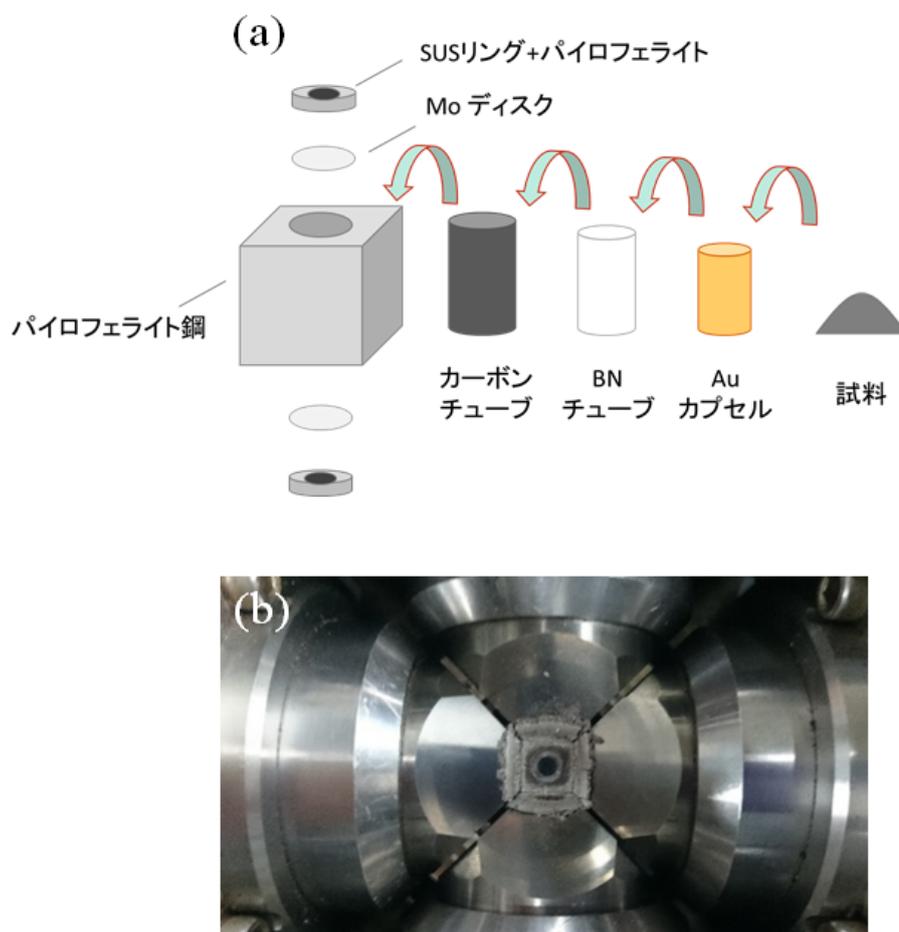


図2.1 (a) 高圧合成セルの構成。(b) 高圧合成アンビル。

を確かめた。

2.2 物性測定

2.2.1 磁化測定

磁化測定には Quantum Design 社の MPMS を使用した。この装置では SQUID を利用して、 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ emu 程度の精度での磁化測定が可能である。

2.2.2 輸送特性の測定

輸送特性は全て Quantum Design 社の PPMS を用いて行った。

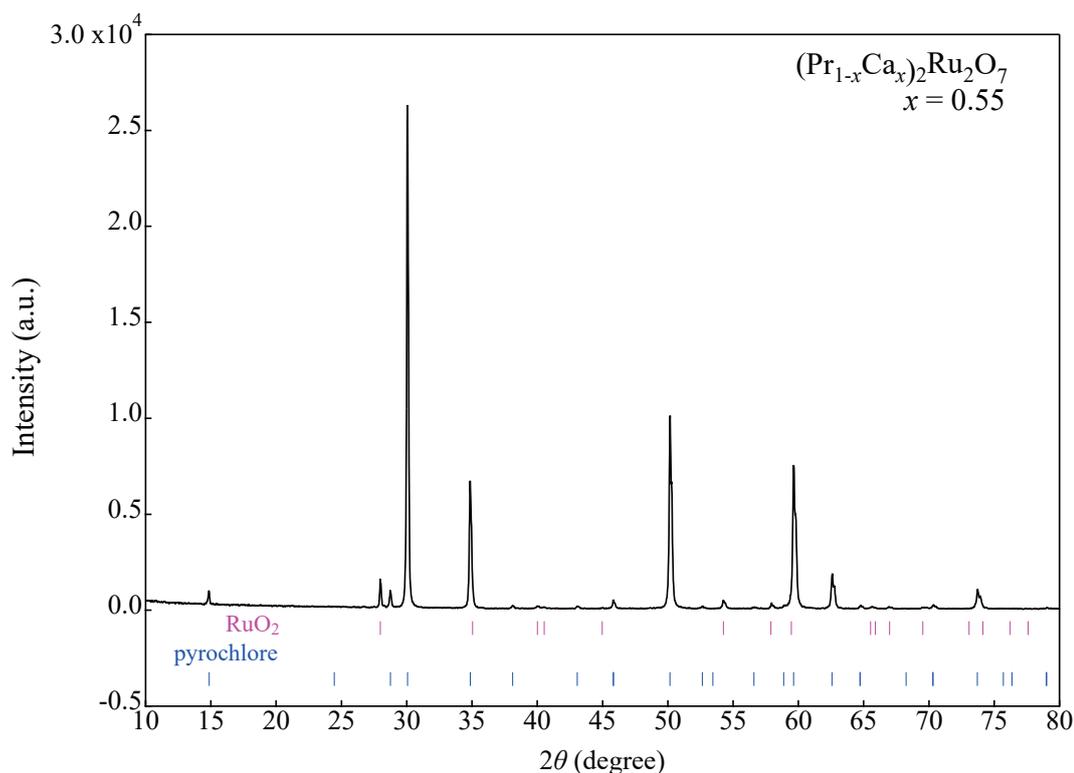


図2.2 $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ $x = 0.55$ の XRD パターン。ピンクの線は不純物の RuO_2 、青線は目的物質に対応するピーク。

抵抗率測定

(縦) 抵抗率は四端子法によって測定した。多結晶試料はダイヤモンドカッターによって直方体に整形し、端子部分にインジウムはんだを接合した。その後、PPMS 専用のプローブパック上で金線を配線し、常温硬化銀ペーストによって試料と金線を接着した。同様に、ホール抵抗率は五端子法によって測定し、得られたデータを反対称化することで求めた。

比熱測定

比熱は PPMS の比熱オプションによって測定した。専用のプローブパック上にサンプルをマウントし、熱接触を良くするためにアピエゾン N グリースでゆるく固定した。

熱電測定

熱電測定は図 2.3 のようなハンドメイドのプローブパックによって測定した。サンプルは銅板と 1 k Ω 抵抗に熱硬化銀ペーストによって接着されている。銀ペーストを用いたのは、これらの間の熱伝導を出来る限りよくするためである。また、1 k Ω 抵抗は電流を流

すことによってヒーターとして働く。これによって、1 k Ω 抵抗から銅板の方向へ熱勾配をかけることができる。

サンプルの熱勾配は、二箇所で接点されたクロメル・コンスタンタン熱電対によって測定した。熱電効果による電位差はマンガニン線によって測定した。マンガニン線は金線などと比べて熱電係数が小さいため、試料の純粋な熱電効果を測定できる。熱電対と試料の間は、導通を避けるためワニスで接着した。マンガニン線と試料間は常温硬化銀ペーストによって接着した。

電圧データの測定は Keithley 社のナノボルトメーター (2182A 型) によって行った。また、ヒーターへの電流印加も同社のカレントソース (6221 型) によって行った。Labview によって組まれた外部制御プログラムによって、これらの測定装置と PPMS の温度制御装置を制御し、熱電効果の測定を行った。

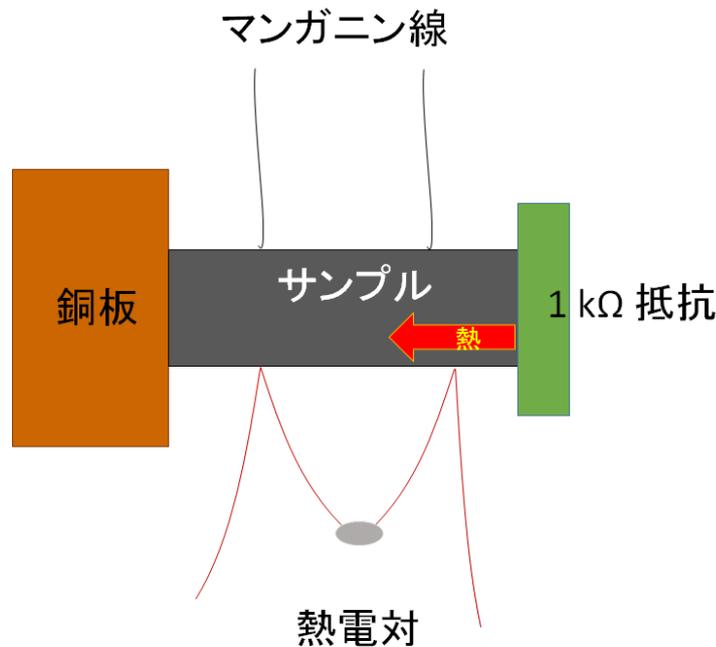


図2.3 熱電測定パックの概要図。

本研究では、式 2.1 で表される (縦) ゼーベック係数 S_{xx} の測定を行った。実際の測定上では、得られるデータは熱電対間の電圧差 V_{TC} と、熱電効果によって試料に生じた電圧 V_{xx} である。従って、解析には式 2.2 を用いて、 S_{xx} を求めた。

$$S_{xx} = \frac{E}{\nabla T} \quad (2.1)$$

$$S_{xx} = \frac{V_{xx}/l_{xx}}{V_{TC} \cdot S_{TC}/l_{TC}} \quad (2.2)$$

ここで、 l_{TC} と l_{xx} はそれぞれ熱電対と電圧端子の端子間距離、 S_{TC} は熱電対自身のゼーベック係数である。

以下では、 S_{xx} の物理的意味について説明する。熱電効果は、電気伝導と同じく、基本的には電子の散乱現象であるので、式 2.3 のボルツマン方程式に従って解析することができる [1]。

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial g}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \frac{1}{\hbar} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{k}} = \left(\frac{\partial g}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad (2.3)$$

$g = g(\mathbf{k}, t)$ は電子の分布関数であり、右辺の $(\partial g / \partial t)_{\text{coll}}$ は衝突に伴う g の時間変化である。以下、緩和時間近似を採用し $(\partial g / \partial t)_{\text{coll}} = -(g - g_0) / \tau$ とする。但し、 g_0 は定常状態における分布関数であり、 $\tau = \tau(\mathbf{k})$ は緩和時間である。

まず、直流伝導について考え、 $\mathbf{F} = -eE_x$ とする。熱平衡に近い状況を仮定し、 $\partial g / \partial t = 0$ とし、微分内で $g \rightarrow g_0$ と近似できるものとする。すると、式 2.3 から、式 2.4 が導ける。

$$j_x = -e \langle n v_x \rangle = -e \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}) = e \sum_{\mathbf{k}} v^2(\mathbf{k}) \tau(\mathbf{k}) \left[-eE_x + \frac{\mu - \epsilon}{T} \nabla T \right] \frac{\partial g_0}{\partial \epsilon} \quad (2.4)$$

定常状態では $j_x = 0$ としてよい。従って、ゼーベック係数 S_{xx} の表式として式 2.5 が得られる。

$$S_{xx} = \frac{E_x}{\partial T / \partial x} = \frac{1}{eT} \frac{K_1}{K_0} \quad (2.5)$$

$$K_m = \sum_{\mathbf{k}} \tau(\mathbf{k}) v^2(\mathbf{k}) \left(-\frac{\partial g_0}{\partial \epsilon} \right) (\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^m \quad (2.6)$$

式 2.5, 2.6 を用いた解析を第三章にて行う。ここで、得られた表式の物理的意味を明らかにするために、以下の置き換えを行う。

$$K_0 = \sigma, \quad K_1 = \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \sigma' \quad (2.7)$$

ただし $\sigma' = (\partial \sigma / \partial \epsilon)_{\epsilon = \epsilon_F}$ である。結果として、式 2.5 は以下のように書き換えられる。

$$S_{xx} = -\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \frac{\sigma'}{\sigma} \quad (2.8)$$

ゼーベック係数に関するこの表式は Mott の式として知られている。更に σ' を K_0 のエネルギー微分として頭わに計算すると、式 2.8 は更に以下のように書き換えられる。

$$S_{xx} = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\left(\frac{\partial(\ln \tau(\epsilon))}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon=\epsilon_F} + \frac{\int d\mathbf{k} \delta(\epsilon_F - \epsilon_{\mathbf{k}}) \mathbf{M}^{-1}(\mathbf{k})}{\int d\mathbf{k} \delta(\epsilon_F - \epsilon_{\mathbf{k}}) v^2(\mathbf{k})} \right] \quad (2.9)$$

ここで、 g_0 はフェルミ分布関数とし、 $(-\partial g_0 / \partial \epsilon) = \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}})$ としている。また、 $(M_{ij})^{-1} = \pm \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 \epsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_i \partial k_j}$ は有効質量テンソルである。

式 2.9 から、 $\tau(\epsilon)$ のエネルギー依存性が十分無視できるような状況では、ゼーベック係数の符号は結局、キャリアが電子であるかホールであるかによって決まる。また、同様の状況では、式 2.8 から S_{xx} は伝導度 σ_{xx} に反比例し、この二つの量は概ねトレードオフの関係にあることが分かる。尚、更に問題を簡単化して、自由電子の極限を考えると、式 2.10 が導け、自由電子近似の範囲で S_{xx} は ϵ_F に反比例することが分かる。

$$S_{xx} = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{2e \epsilon_F} \quad (2.10)$$

上述の議論から分かる通り、ゼーベック係数は物質中の様々なパラメータに依存し、単純な値の比較はあまり意味をなさない。そこで、物質によらず熱電効果の大きさを比較するための指標として、パワーファクター PF (式 2.11) と、熱電指数 ZT (式 2.12) の二つがしばしば用いられる。 PF は単位温度差当たりの発電電力を表す量である。 ZT は無次元量であり、熱電変換効率の指標として用いられる。

$$PF = S^2 \sigma \quad (2.11)$$

$$ZT = PF \cdot \frac{T}{\kappa} \quad (2.12)$$

2.2.3 光学測定

反射率測定

試料の光学伝導度を求めるため、反射率測定を行った。まず、試料の平坦な面を研磨機で研磨し、鏡面を出した。研磨剤にはダイヤモンドスラリーを使用し、最終的に $\phi 0.5 \mu\text{m}$ のスラリーで研磨を行った。

反射率測定は、0.01 – 41 eV のエネルギー領域で行った。全ての領域を一度に測定することは不可能であるため、遠赤外領域 (0.01 – 0.087 eV)、中赤外領域 (0.0497 – 0.87 eV)、近赤外・可視・紫外領域 (0.49 – 5.0 eV)、真空紫外領域 (2.5 – 41 eV) の四領域に分けて行った。また、温度領域は 10 – 300 K の範囲でとった。温度調節は、ヒーター付きのヘリウム連続フロー型マイクロスタットによって行った。

遠赤外領域では、金をスライドガラスに蒸着したものをリファレンスとして用いた。この反射率が全測定領域で 1 であると考え、試料のシグナルを金のシグナルで除算すること

によって、試料の反射率を規格化した。分光器には Bruker 社のフーリエ変換型 IR 分光器を使用し、検出器にはボロメータを使用した。

中赤外～紫外領域では、リファレンスとして銀を選び、これを試料の鏡面半分に蒸着して、顕微分光を行った。ただし、銀は 4 eV にプラズマ端が存在するため、高エネルギー領域ではアルミミラーをリファレンスとした。分光器には、中赤外領域では遠赤外領域と同じフーリエ変換型分光器を、近赤外～紫外領域では回折格子型分光器を使用した。

真空紫外領域の測定は、自然科学研究機構分子科学研究所の極端紫外光研究施設 (UVSOR) で行った。

光学伝導度の解析

光学伝導度は、反射率と光学伝導度の間に成り立つ以下のような関係式を用いて解析した。まず、複素誘電率 ϵ と (垂直) 反射率との間には式 2.13 のような関係がある。

$$\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 1} = \sqrt{r(\omega)} e^{i\theta(\omega)} \quad (2.13)$$

r は反射率の絶対値、 θ は位相変化を表すが、 θ を直接測定することは通常困難であるため、式 2.14 の Kramers-Kronig 変換を用いて求める。

$$\theta(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln r(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.14)$$

こうして計算した ϵ から、光学伝導度の実部は式 2.15 のように計算される。

$$\text{Re } \sigma(\omega) = \text{Im } \frac{\omega}{4\pi} \epsilon(\omega) \quad (2.15)$$

ただし、式 2.14 から分かる通り、光学伝導度の導出には全エネルギー領域の反射率が必要である。そこで、測定範囲外のエネルギー領域の反射率については、低エネルギー側は Hagen-Rubens の式 $r(\omega) = 1 - \sqrt{8\epsilon_0\omega/\sigma_0}$ を、高エネルギー側は $r(\omega) \sim \omega^4$ の外挿を行って補完し、計算した。

第 3 章

$R_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ におけるバンド幅制御及びフィリング制御金属絶縁体転移

本章では、 $R_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ のモット絶縁体としての性質に注目し、金属絶縁体転移に伴う電子構造の変化について述べる。まず我々は、 $R_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ において元素置換と静水圧印加を組み合わせ、電子相関のバンド幅制御を広範な領域に渡って試み、バンドギャップの大きさや磁気転移温度の系統性を調べた。次に $R_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ のフィリング制御金属絶縁体転移について調査し、金属絶縁体転移に伴うスペクトラルウエイトの移動を定量的に評価した。そして $3d$ 電子系における先行研究との比較から、モット・ハバードモデルに基づく物理的描像が、 $R_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ においても限られたパラメータ領域では成立していると思われることを確かめた。

3.1 $R_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の基礎物性

$R_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ はパイロクロア型構造を持つ $4d$ 遷移金属酸化物の一つであり、 Ru^{4+} に由来する 4 つの $4d$ 電子を有する。この $4d$ 電子はいずれも t_{2g} 軌道中に入り、 $S = 1$ のスピン状態を構成する。 t_{2g} 軌道は trigonal な結晶場によって更に a_{1g} 軌道と e'_g 軌道に分裂するため、実際には図 3.1(a) のような状態が実現していると考えられる。

$R_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ は既に広範な種類の希土類 R に対して合成が試みられており、そのいずれもが磁気転移温度以下で反強磁性を示す絶縁体として知られている [63, 69, 70]。反強磁性相における Ru - $4d$ モーメントの磁気構造に関しては議論があり、中性子回折実験やメスバウアー効果の測定から、 R の種類によって様々な構造が提案されている [71–73]。例えば R - $4f$ モーメントがローカルな $[111]$ 方向に強い異方性を持つ $\text{Nd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の場合、図 3.1(b) のような all-in-all-out 構造が、 $4f$ モーメントの異方性が小さい $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ や R サイトが非磁性の $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の場合、図 3.1(c),(e) のようなローカルな $[111]$ 方

向に対して特定の角度を持つ非共線的な構造が提案されている。ここに挙げたように、 $R_2Ru_2O_7$ の多くは幾何学的フラストレーションや $f-d$ 相互作用の働きによって非共線的な磁気構造を取るが、 $4f$ モーメントが XY ハイゼンベルグ的な異方性を持つ $Er_2Ru_2O_7$ のように、共線的な構造を取る例も提案されている [74](図 3.1(d))。

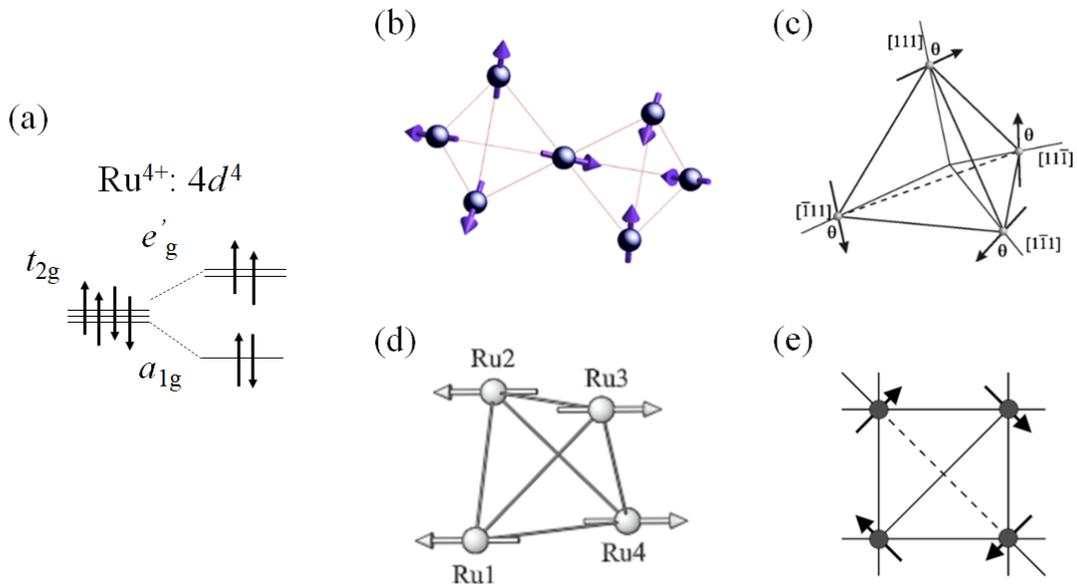


図3.1 (a) $R_2Ru_2O_7$ におけるスピン状態の模式図。(b)-(e) それぞれ、(b) $R = Nd$ 、(c) $R = Gd$ 、(d) $R = Er$ 、(e) $R = Y$ において提案されている Ru-4d モーメントの反強磁性磁気構造。参考文献 [71-74] より引用。

$R_2Ru_2O_7$ の反強磁性転移温度 T_N の希土類半径 r に対する依存性を調べると、 T_N は r に対して単調に増加していることが分かる (図 3.2)。これは $R_2Ru_2O_7$ が電子相関によって絶縁化したモット絶縁体であることの一つの証左である。遷移金属酸化物では、電子相関が十分に大きく、電子が各サイトに局在していると見做せる場合、 d 電子間の磁氣的相互作用は主に酸素を介した超交換相互作用 J によって支配される [75]。この時、 $T_N \propto J \propto t^2/U_{eff} \propto W^2/U_{eff}$ が成り立つ (ただし t はサイト間 transfer energy、 U_{eff} は有効クーロン相互作用、 W は一電子バンド幅)。従って、 r が大きくなる、すなわちバンド幅 W が増大し実効的な電子相関が小さくなるに従って、 T_N は増大することが言える。一方で、電子相関が十分に小さく、電子をフェルミ液体として扱える領域では磁気転移は生じない。従って局在電子の領域から W を増大させていくと、ある臨界値で局在電子から遍歴電子へのクロスオーバーが生じ、 T_N もそのような臨界値付近で増大を止め、ピークを持つことが予想される [76, 77]。図 3.3はそのような T_N の電子相関に対する依存性を模式図として表したものである (ただし、横軸は d 電子のサイト間 transfer energy)。しかし、バンド幅制御によって上述のクロスオーバーが観測された例は未だ確認されてい

ない。

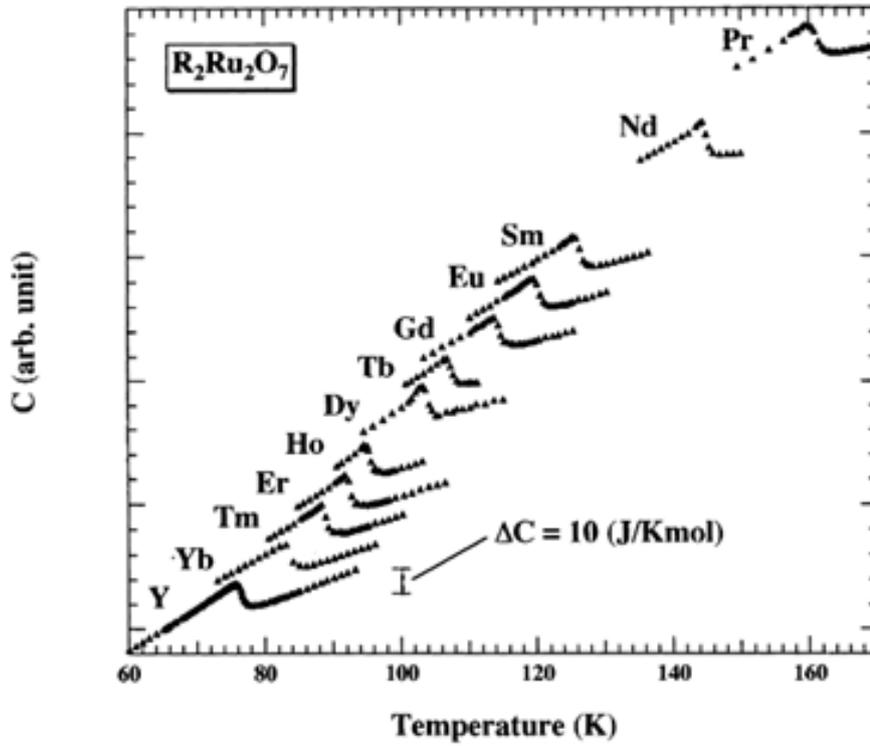


図3.2 $R_2Ru_2O_7$ の各組成における磁気転移付近の比熱温度依存性。磁気転移に対応してそれぞれ異常が確認される。参考文献 [70] より引用。

3.2 $R_2Ru_2O_7$ のバンド幅制御

上述したように、 $R_2Ru_2O_7$ は典型的なモット絶縁体としての性質を示すが、このことを電子構造と結びつけて系統的に調べた研究は未だない。そこで、まずは元素置換と静水圧印加によるバンド幅制御に伴う電子構造の変化を光学伝導度スペクトルを用いて調べた。

希土類置換によるバンド幅制御

最初に、本研究で合成された $R_2Ru_2O_7$ の多結晶試料について、磁化の温度依存性を測定したものを図 3.4 に示す。代表的なデータとして、 $R = \text{Pr, Nd, Eu, Dy, Lu}$ のものを示している。ここで ZFC (zero field cooling) はゼロ磁場で冷却したのち、昇温過程で測定された磁化、FC (field cooling) は磁場を印加した状態で降温過程で測定された磁化を表す。いずれの試料でも、先行研究と同様、反強磁性転移温度 T_N で ZFC 磁化と FC 磁化との分岐が見られる。ただし通常の反強磁性転移とは異なり、FC 磁化が T_N 以下で増大

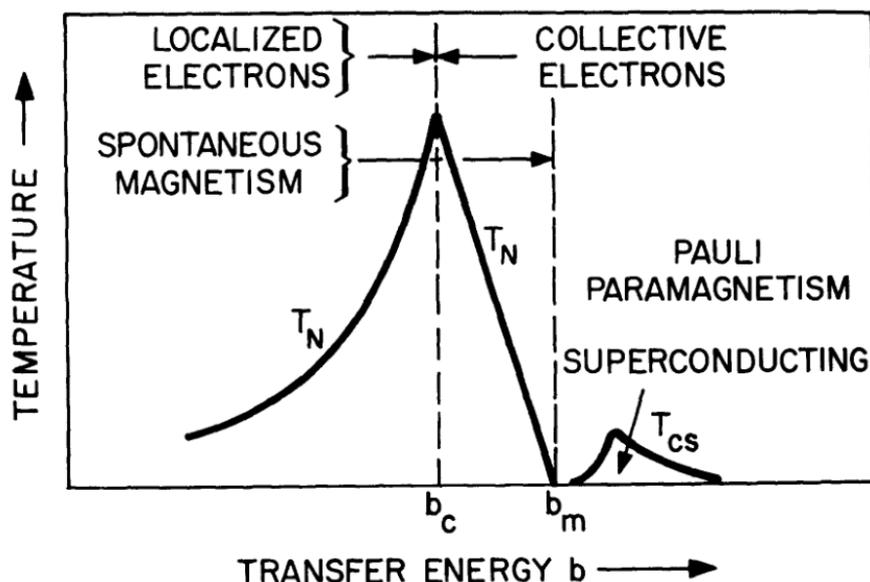


図3.3 超交換相互作用の存在する遷移金属酸化物系における電子相図の模式図。横軸は遷移金属サイト間の transfer energy、縦軸は温度。参考文献 [76] より引用。

するような振る舞いが見られる。これは幾何学的フラストレーションや $f-d$ 相互作用、一イオン異方性などの働きによって寄生強磁性が生じているためと考えられ、同じくパイロクロア酸化物の $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ でも同様の振る舞いが観測されている [71, 78]。また、 T_N に注目すると、やはり先行研究と同様、希土類半径 r の大きい組成ほど T_N が上昇する様子が確認できる。

これらの試料で光学伝導度スペクトル $\sigma(\omega)$ を測定し、バンドギャップの大きさを見積もった。図 3.5(a) に $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ における $E = 5$ eV までの $\sigma(\omega)$ を示す。図 3.5(b) に示したのは先行研究によってアサインされた $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の電子構造である [79]。ここに示された指標を用いて、 $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の電子構造も特に矛盾なく特定のバンド間遷移と対応付けることができた。特に低エネルギー側に注目すると、 $E = 1.5$ eV 付近に t_{2g} バンド内のモット・ハバード励起に対応する構造が、 $E = 3.5$ eV 付近に O-2p 軌道から Ru-4d (t_{2g}) 軌道への電荷移動励起に対応する構造が、それぞれ確認できる。

図 3.6は、 $R_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の各組成についてバンドギャップ付近における $\sigma(\omega)$ を拡大したものである。絶縁体であるにも拘らずギャップ内に有限のスペクトルが確認されるが、これは不純物や欠陥にトラップされた残留キャリアによるものと考えられる。そこで、本研究ではバンドギャップの大きさを図 3.6(a) のようにギャップ端の構造から外挿した値として定義した。図 3.6(b) で、 $\sigma(\omega)$ をいくつかの種類 $R_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ についてプロットした。ここから、小さい r を持つ組成ほどバンドギャップが広がっている様子が分かる。また、この図から見積もられたバンドギャップの大きさ Δ を T_N と共に r に対してプロットし

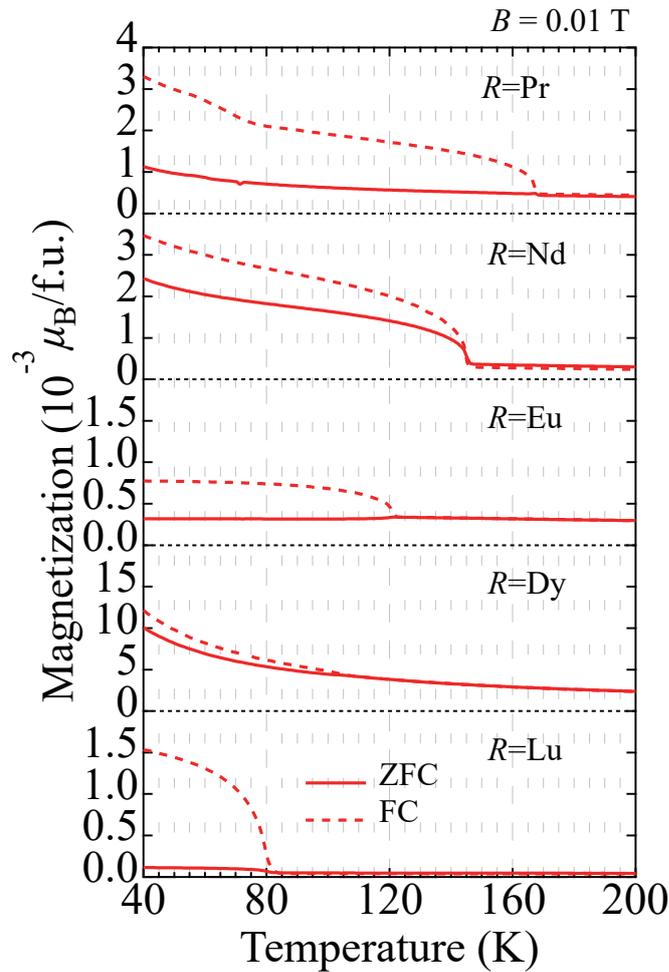


図3.4 $R_2Ru_2O_7$ の $R = \text{Pr, Nd, Eu, Dy, Lu}$ における磁化の温度依存性。ZFC は zero field cooling、FC は field cooling を表す。

たものを図 3.7 に示す。 $r \propto W$ の増加に伴って Δ が直線的に減少し、およそ $r_c \sim 1.25 \text{ \AA}$ の希土類半径にモット臨界点が存在することが見込まれる。このような Δ の r に対する直線的な減少は、その他のパイロクロア型酸化物でも確認されている [80, 81]。

静水圧印可によるバンド幅制御

$R_2Ru_2O_7$ では、Pr よりも大きな r を持つ希土類 ($R = \text{Ce, La}$) についての合成例は確認されていない。そこで $Pr_2Ru_2O_7$ に静水圧を印加することにより、元素置換では到達不可能な領域まで電子相関のバンド幅制御を試みた。ここで、 $R_2Ir_2O_7$ における先行研究から、 $P = 3.8 \text{ GPa}$ の静水圧が $r = 0.01 \text{ \AA}$ の希土類半径の変化に対応することが明らかになっている [82]。

実験に当たっては、理化学研究所の創発物性科学研究センター (CEMS) 所有の低温ク

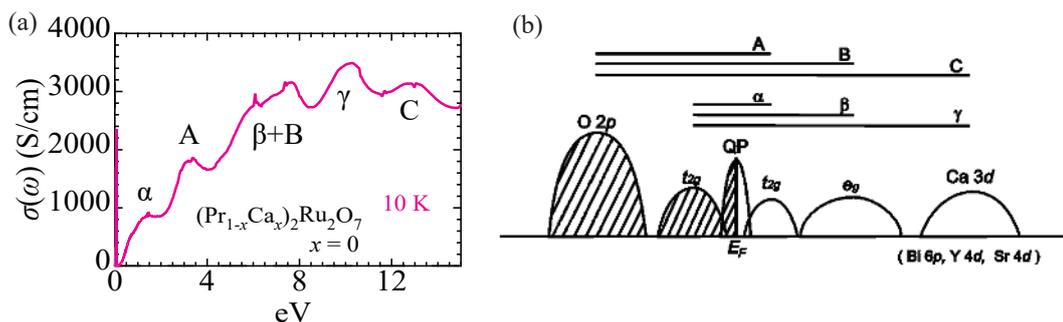


図3.5 (a) $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ における $E \leq 5$ eV の $\sigma(\omega)$ 。アルファベットは (b) に記載の指標を参考にして対応付けたもの。(b) $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ における電子構造の模式図 (参考文献 [79] より引用)。アルファベットはそれぞれのバンド間遷移を表す指標。

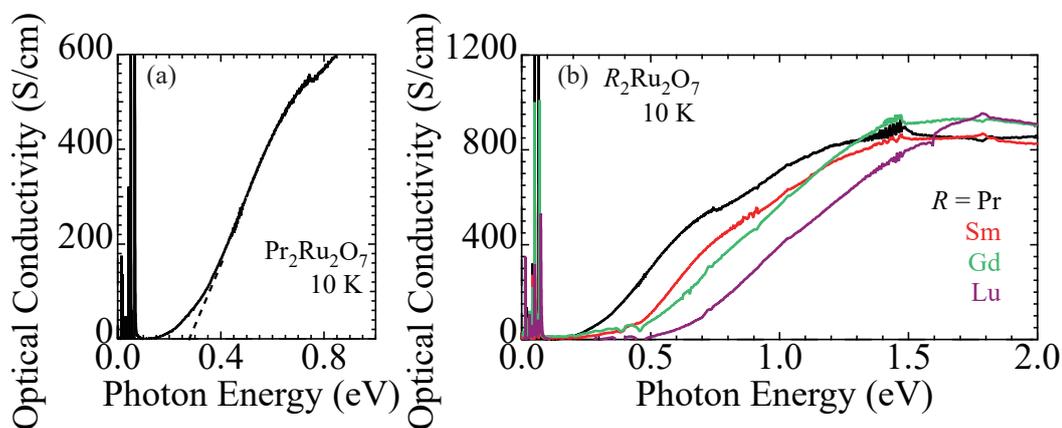


図3.6 (a) $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ における $E \leq 1$ eV の $\sigma(\omega)$ 。点線はバンドギャップの大きさを見積もるための外挿線。(b) $R_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の $R = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Lu}$ における $E \leq 2$ eV の $\sigma(\omega)$ 。

ライオスタット装置をお借りした。この装置は最大 20 GPa という超高压下において低温物性測定を行うことができる。この装置を用いて測定された $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の 20 GPa 下での抵抗率 ρ を、常圧下の ρ と比較したものを図 3.8 に示す。静水圧印加によるバンド幅の増大によって、 ρ が全体的に二桁以上減少しているが、依然として絶縁体的な温度依存性を示している。また、 $\log \rho$ を温度に対して二次微分したもの (図 3.8 の細線) を見ると、特定の温度でキック的な異常が生じていることが分かる。特に常圧下のデータでは、この異常温度 T^* が T_N にほぼ一致することから、 T^* は磁気転移温度を見積もる指標として利用できることが分かる。そこで $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の 20 GPa における T^* を、緑点として図 3.7 にプロットした。ここから、 T_N は $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ よりも更に W を大きくしても T_N は増大し続けている、すなわち電子の局在性が強いモット絶縁体と見做すことができる、ということが結論付けられた。

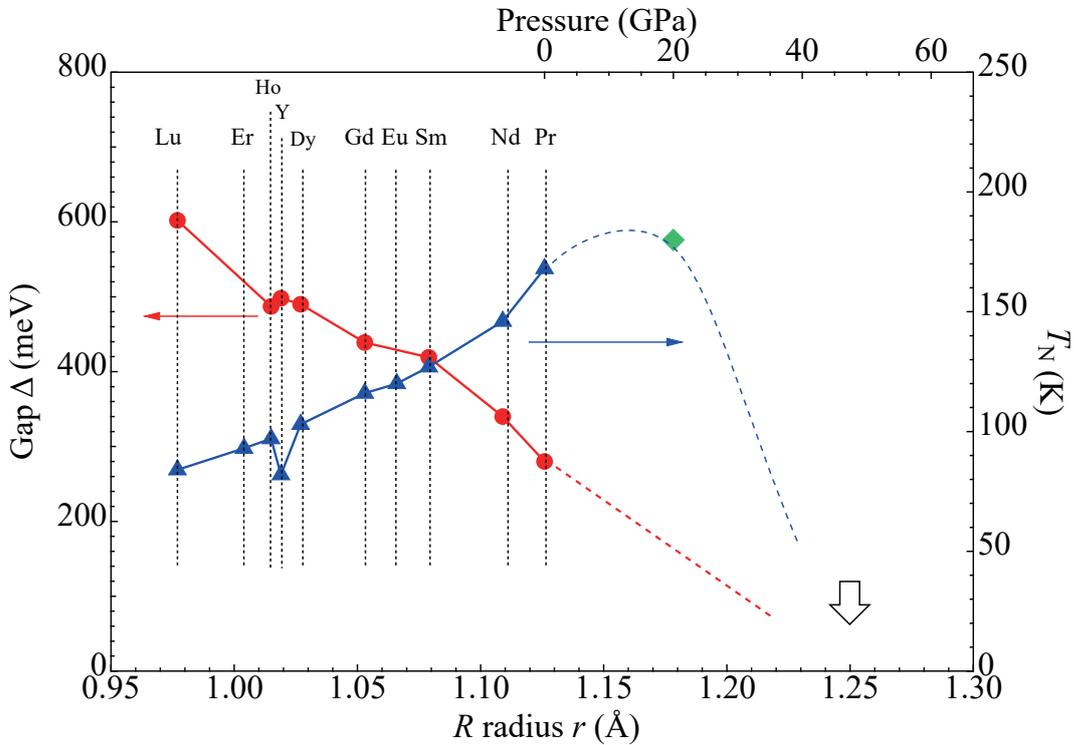


図3.7 $R_2Ru_2O_7$ の各組成におけるバンドギャップの大きさ Δ (赤) と磁気転移温度 T_N (青)。緑点は $Pr_2Ru_2O_7$ の 20 GPa 下における抵抗率 ρ の異常温度 T^* 。点線及び矢印は予想される外挿線及びモット臨界点。上部横軸のスケールは $P = 3.8$ GPa の静水圧が $r = 0.01$ Å の変化に対応するとして設定した [82]。

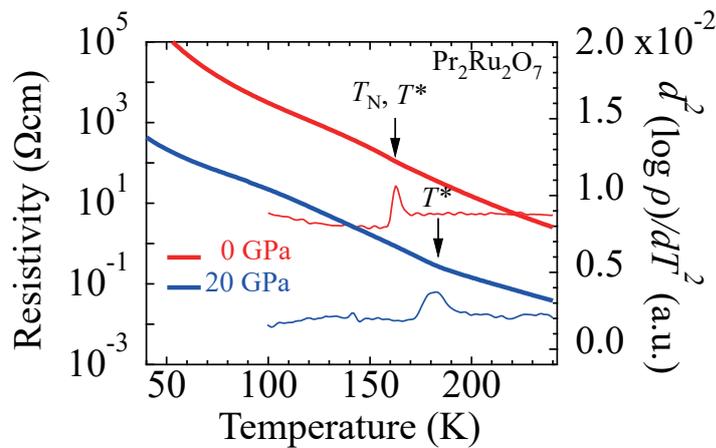


図3.8 $Pr_2Ru_2O_7$ の常圧下 ($P = 0$ GPa) と 20 GPa 下における抵抗率 ρ の温度依存性。細線は $\log \rho$ を温度に対し二次微分したもの。

3.3 $R_2Ru_2O_7$ のフィリング制御金属絶縁体転移

$R_2Ru_2O_7$ のフィリング制御金属絶縁体転移

次に、 $R_2Ru_2O_7$ にホールドーピングを行うことによる電子相関のフィリング制御を試みた。 $R_2Ru_2O_7$ では、Aサイトの R^{3+} を Ca^{2+} や Cd^{2+} に置換することによってホールキャリアをドーピングすることが可能である。本研究では $Pr_2Ru_2O_7$ 、 $Gd_2Ru_2O_7$ 、 $Ho_2Ru_2O_7$ の三組成についてホールドーピングを行い、それぞれにおける電子構造の変化を光学伝導度スペクトルから調査した。尚、ドーピングに伴う構造的ゆがみをなるべく小さくするため、ドーパントとして $Pr_2Ru_2O_7$ の場合にはCaを、 $Gd_2Ru_2O_7$ と $Ho_2Ru_2O_7$ の場合にはCdをそれぞれ使用した。

まず、代表的な組成として $(Pr_{1-x}Ca_x)_2Ru_2O_7$ におけるフィリング制御金属絶縁体について見ていく。図3.9(a),(b)にそれぞれのドーピング濃度 x における $(Pr_{1-x}Ca_x)_2Ru_2O_7$ の抵抗率 ρ と磁化 M の温度依存性を示す。ホールドーピングに従って系統的に ρ が減少し、金属化する様子が分かる。また、磁化の温度依存性からも、低ドーピングの組成では特定の温度で反強磁性転移に伴う異常が存在し、ドーピング濃度に従って磁気転移温度が減少していく様子が確認できる。これらのデータを相図としてまとめたものが図3.9(c)である。ノンドーピングで反強磁性絶縁体だった $Pr_2Ru_2O_7$ が、ドーピング濃度の増大と共に常磁性金属へと相転移していく様子が確認できる。こういったフィリング制御金属絶縁体転移の様子は、 $\sigma(\omega)$ にも表れている。図3.10に示したのは $(Pr_{1-x}Ca_x)_2Ru_2O_7$ $x = 0, 0.3$ における $\sigma(\omega)$ であるが、常磁性金属である $x = 0.3$ の組成ではスペクトラルウエイトが矢印で示されたスペクトル等重点を超えてバンドギャップ内に移動し、バンドギャップが閉じている。更に、 $E = 0$ eV付近に金属特有の明瞭なドルーデ応答が確認できる。

$(Gd_{1-x}Cd_x)_2Ru_2O_7$ と $(Ho_{1-x}Cd_x)_2Ru_2O_7$ についても、 $(Pr_{1-x}Ca_x)_2Ru_2O_7$ と同様に抵抗率及び光学伝導度スペクトルを測定し、図3.11に示した。まず抵抗率 ρ に注目すると、いずれの組成でもドーピング濃度の上昇に従って系統的に ρ が減少している(図3.11(a)-(c))。しかし、 $x = 0.3$ で ρ が金属的な温度依存性(低温で $d\rho/dT < 0$)を示す $(Pr_{1-x}Ca_x)_2Ru_2O_7$ と異なり、 $(Gd_{1-x}Cd_x)_2Ru_2O_7$ や $(Ho_{1-x}Cd_x)_2Ru_2O_7$ では $x = 0.3$ の組成でも低温で抵抗率の僅かな上昇が見られる。従ってこれらの組成では、比較的大きな電子相関のために $x = 0.3$ の組成でも十分に金属化していないと考えられる。次に $\sigma(\omega)$ に注目すると、 $(Gd_{1-x}Cd_x)_2Ru_2O_7$ の場合、 $(Pr_{1-x}Ca_x)_2Ru_2O_7$ と同様にスペクトルの等重点を境としてハバードバンドからギャップ内へのスペクトラルウエイトの移動が生じている。一方で $(Ho_{1-x}Cd_x)_2Ru_2O_7$ の場合、スペクトルの等重点ははっきりと確認できず、ギャップ内で全体的にスペクトラルウエイトが増大していくような振る舞いとなっている。

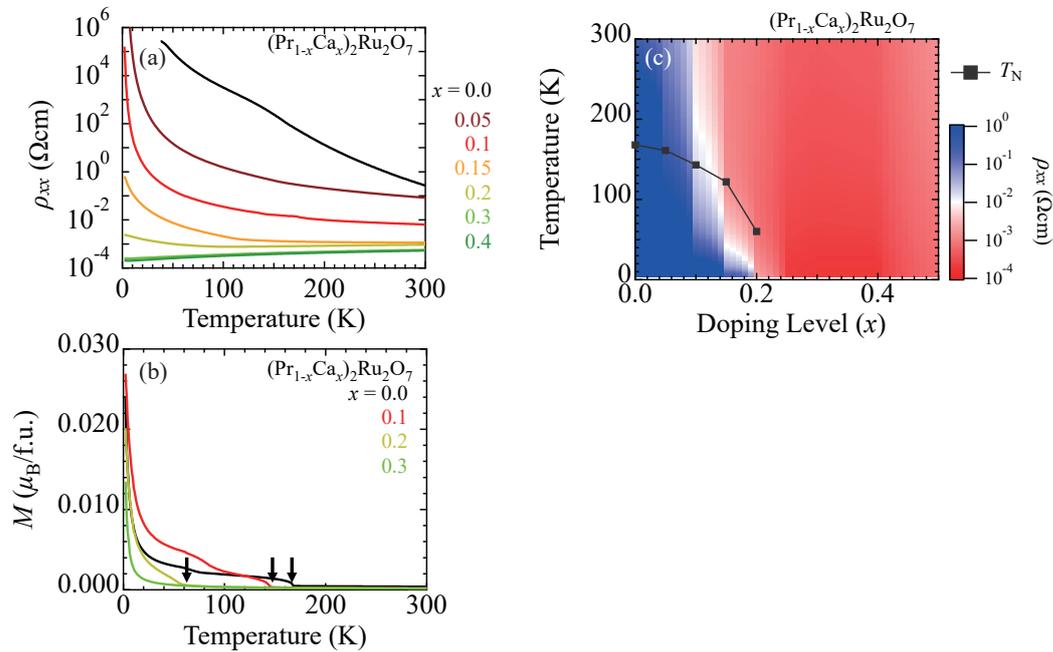


図3.9 $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ における抵抗率 ρ (a) と磁化 M (b) の温度依存性。矢印は磁気転移温度 T_N を指す。(c) (a),(b) をもとに作成された電子相図。黒点は T_N を表す。

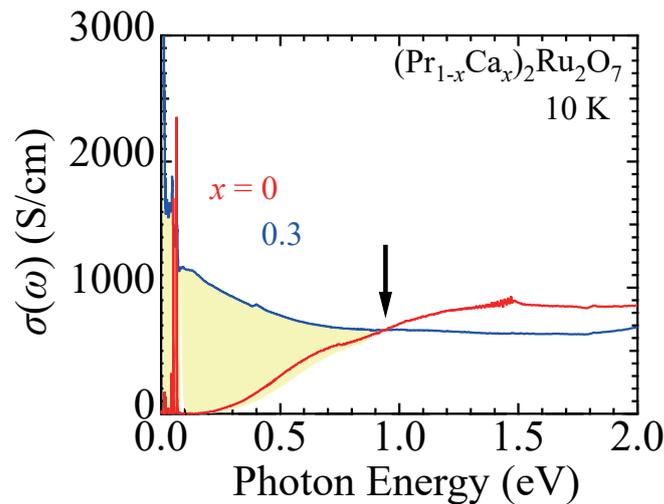


図3.10 $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の $x = 0, 0.3$ における光学伝導度 $\sigma(\omega)$ 。測定温度はいずれも 10 K。矢印はスペクトル等重點を表し、黄色で塗りつぶされた部分はギャップ内に移動したスペクトラルウェイトを表す。

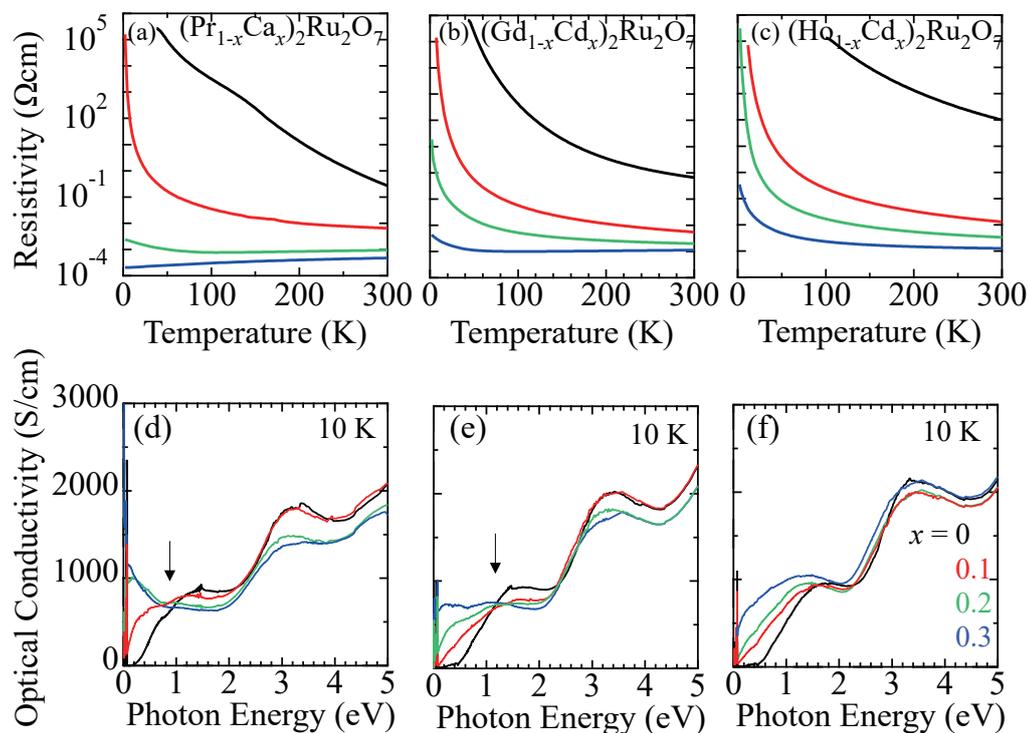


図3.11 (Pr_{1-x}Ca_x)₂Ru₂O₇、(Gd_{1-x}Cd_x)₂Ru₂O₇、(Ho_{1-x}Cd_x)₂Ru₂O₇ のそれぞれのドーパ濃度における (a)-(c) 抵抗率の温度依存性、(e)-(f) 光学伝導度スペクトル。矢印はスペクトルの等重点を表す。

スペクトラルウェイトの定量的評価

このような $\sigma(\omega)$ スペクトラルウェイトの移動は、モット絶縁体をバンド絶縁体と区別する一つの特徴である。電子相関を無視したバンド絶縁体の場合、ドーパされたキャリアは（欠陥等による束縛準位を考慮しなければ）即座に非占有準位を占め、それに合わせてフェルミ準位はバンド内でシフトする。一方でモット絶縁体の場合は、ドーパされたキャリアは周囲の電子との相互作用によってインコヒーレントな応答を示し、それがギャップ内状態としてエネルギースペクトルに現れる [5, 83, 84]。このスペクトラルウェイトの移動を定量的に評価するために、式 3.1 で定義される有効電子数 N_{eff} を用いた。

$$N_{eff}(\omega) = \frac{2m_e}{\pi e^2} \int_0^{\omega_c} \sigma(\omega') d\omega' \quad (3.1)$$

ここで、 m_e は電子質量、 e は素電荷、 ω_c はカットオフ周波数を表す。また、この N_{eff} から、ギャップ内スペクトラルウェイトを $N_D \equiv N_{eff}^x - N_{eff}^{x=0}$ として定義した。ホールドーパした $R_2Ru_2O_7$ の各組成において、いくつかの ω_c について N_D を計算し、比較したも

のを図 3.12 に示す。尚、 N_D は $x = 0$ の組成の 4.5 eV での $N_{eff} (\equiv N_0)$ によって規格化している。これを見ると、 $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ と $(\text{Gd}_{1-x}\text{Cd}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ では $E < 4.5$ eV でスペクトラルウエイトが概ね保存されている。図 3.5 から、この $E < 4.5$ eV というエネルギー領域はモット・ハバード励起と電荷移動励起の両方を含む領域であり、従ってそのような広いエネルギー領域に渡ってスペクトラルウエイトの移動が生じていると考えられる。一方、明瞭なスペクトラルウエイトの移動が確認できない $(\text{Ho}_{1-x}\text{Cd}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ では、 $E < 4.5$ eV でもスペクトラルウエイトが保存されていない。これは強い電子相関によって Ru-4d のハバードバンドと O-2p バンドが接近し、 p - d 混成の効果が強くなった結果、単純なモットハバードモデルに基づく物理的描像が有効でなくなったためと考えられる。

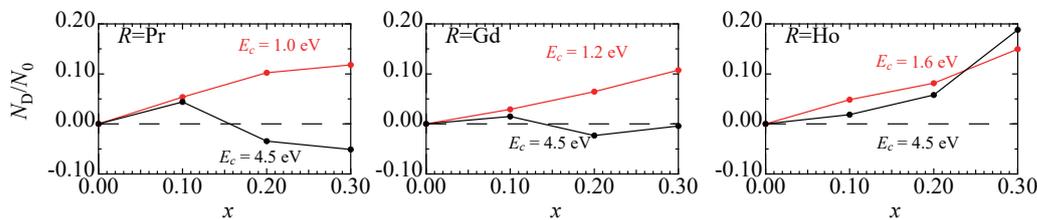


図3.12 $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Cd}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Ho}_{1-x}\text{Cd}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ のそれぞれのドーピング濃度における有効電子数 N_D を N_0 で規格化したもの。詳細は本文参照。

上述した $R_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ におけるフィリング制御金属絶縁体転移を $3d$ 電子系におけるものと比較するため、文献 [13] を参考に、ギャップ内スペクトラルウエイト N_D と一電子バンド幅 W との関係性を調べた。 $3d$ 電子系における先行研究や、モット・ハバードモデルに基づく理論的研究から、ハーフフィリングのモット絶縁体では金属絶縁体転移の近傍においてホールドーピング濃度 x と N_D の間に式 3.2 の比例関係が成り立つことが分かっている [4, 13, 84–86]。

$$N_D/N_0 = Cx \quad (3.2)$$

ここで N_0 は W に依存した規格化定数である。式 3.2 が成り立つことは、 N_D がドーピングされたキャリアの応答を反映していることの証左である。また、いくつかの $3d$ 遷移金属酸化物における研究によって、 N_D と x の比例係数 C と一電子バンド幅 W との間に特定のスケール則が成り立つことが経験的に知られている。特にペロブスカイト型遷移金属酸化物 $(\text{La}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ の場合、

$$C \propto [(U/W) - (U/W)_c]^{-1} \quad (3.3)$$

の関係が成り立つことが確かめられている [13]。

$R_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ において、スペクトラルウエイトの移動を伴うフィリング制御金属絶縁体転移が確認されたのは $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ と $(\text{Gd}_{1-x}\text{Cd}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の二組成である。そこ

でこの二組成について、上述のスケーリング則が成り立つか否かを調べた。尚、式 3.2 の規格化定数 N_0 としては、各組成の $x = 0$ における $\omega_c = 4.5$ eV の N_{eff} を用いた。図 3.13(a) から、 $(Pr_{1-x}Ca_x)_2Ru_2O_7$ と $(Gd_{1-x}Cd_x)_2Ru_2O_7$ においても、 $0 \leq x \leq 0.2$ の範囲では $N_D \propto x$ の関係が成立しているが、それ以上のドーパ濃度では比例関係を外れ始めることが分かる。そこで、比例関係の成り立つ $x \leq 0.2$ の範囲で比例係数 C を求め、 r に対してプロットしたものが図 3.13(b) である。これらの点を外挿した値はおよそ $r_c = 1.25$ Å となり、バンド幅制御によって見積もられたモット臨界点 r_c とほぼ一致するように見える (図 3.13(c))。

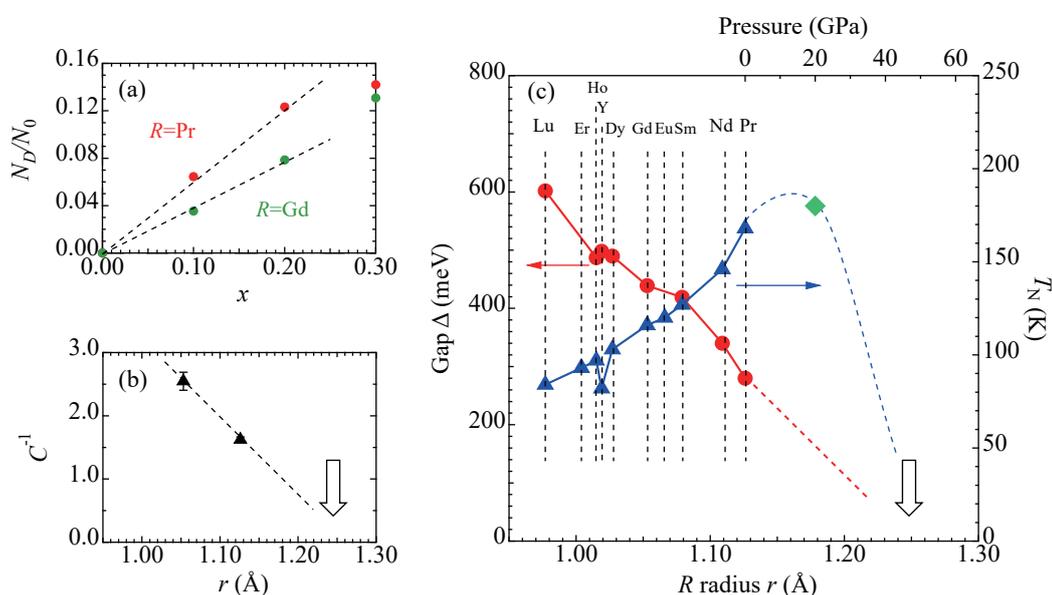


図3.13 (a) $(Pr_{1-x}Ca_x)_2Ru_2O_7$ と $(Gd_{1-x}Cd_x)_2Ru_2O_7$ における N_D/N_0 の x 依存性。図 3.12(a),(b) を再編集した。(b) N_D/N_0 と x の比例係数 C の逆数を r に対してプロットしたものの。(c) T_N と Δ を r に対してプロットしたものの。図 3.7を再編集した。いずれも、点線と矢印は guide for the eyes。

本研究の範囲では、フィリング制御金属絶縁体転移を調査した組成が少ないため、ギャップ内スペクトラルウェイト N_D と一電子バンド幅 W との詳細なスケーリング則までは明らかでない。しかしながら上に述べてきたように、フィリング制御金属絶縁体転移に伴うスペクトラルウェイトの移動がモット臨界点と結びつけられることは、両者の間に何らかの関係性が存在することを示唆している。このことから、4d 電子系である $R_2Ru_2O_7$ においても、モット・ハバードモデルに基づく物理的描像が部分的には有効であるということを結論づけた。また、そのような物理的描像が成り立つ範囲はモット転移点の近傍、すなわち比較的電子相関が小さく、キャリアドーパ濃度が大きくない領域であると考察される。この領域を外れると、Ru-4d バンドと O-2p バンドの $p-d$ 混成や、クー

ロン相互作用以外の相互作用の効果が大きくなるために、単一軌道の局在電子を仮定したモット・ハバードモデルは有効でなくなると考えられる。

第 4 章

フィリング制御した $(R, A)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ($R = \text{rare earth}$, $A = \text{Ca, Cd}$) における強磁性相と異常ホール効果

本章では、 $R_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ にホールドーピングして現れた金属相における磁気輸送特性を調査し、複数の電氣的・磁氣的相互作用が競合する異常金属相における強相関効果について述べる。4d, 5d 電子系では、クーロン相互作用がフント結合や f - d 相互作用などのよりエネルギースケールの小さな相互作用と競合し始めるために、3d 電子系とはまた異なる物理が現れる可能性が期待される。この金属相における磁気輸送特性を測定した結果、巨大な異常ホール効果に加え、 $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ に Ca を 50 % 以上ドーピングした領域において強磁性相が現れることを確認した。また、これらの磁気輸送特性の解析から、異常ホール効果には非共面的な磁気構造やバンド構造に由来するベリー位相が重要であること、強磁性相は d 電子の強相関効果によって媒介された可能性が高いことを明らかにした。

4.1 多軌道系の強相関効果

第三章において、 $R_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ではモット・ハバードモデルに基づく物理的描像がモット臨界点の近傍の領域でのみ有効とみられることを述べた。これはある意味予想された結果で、そもそもオリジナルのモット・ハバードモデルは単一の軌道、ハーフフィリング（サイト当たり一電子）という状況を仮定した極めて単純なモデルであり、軌道自由度に縮退を持つ $R_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の電子系を記述するモデルとしては必ずしも適切ではない。実際、近年の理論的研究や計算技術の進展によって、多軌道の電子系が従来の強相関電子系とは異なる振る舞いを見せることが明らかになってきた [87]。

多軌道の電子系において、重要なファクターとして現れるのがフント結合 J である。フ

ント結合はフントの規則（電子は全スピン角運動量を最大化するように配置される）から要請される原子内相互作用で、軌道縮退した系に電子が複数存在する場合に重要となる。一般に、軌道自由度をもつ電子系における有効ハミルトニアンを書き下すと次の式 4.1 のようになる [88]。

$$H_{GK} = U \sum_m n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} + U' \sum_{m \neq m'} n_{m\uparrow} n_{m'\downarrow} + (U' - J) \sum_{m < m', \sigma} n_{m\sigma} n_{m'\sigma} - J_K \sum_{m \neq m'} d_{m\uparrow}^\dagger d_{m\downarrow} d_{m'\downarrow}^\dagger d_{m'\uparrow} + J_P \sum_{m \neq m'} d_{m\uparrow}^\dagger d_{m\downarrow} d_{m'\downarrow}^\dagger d_{m'\uparrow}$$

ここで、 $d_{m\sigma}^\dagger$, $d_{m\sigma}$ はそれぞれ生成・消滅演算子、 $n_{m\sigma}$ は個数演算子、 m, σ は軌道とスピンを表す指標である。また、 U は同一軌道内、 U' は異なる軌道間のクーロン相互作用、 J_K は軌道間交換相互作用、 J_P は同一軌道を占有する一組の電子に対する交換相互作用である。この内、第三項がフント結合 J_H の寄与を含む部分であり、フントの規則によって電子が同一軌道の占有を避けるために、クーロン相互作用を部分的に遮蔽する効果が表現されている。ここから予想されるように、 J_H は一般にクーロン相互作用と競合的に働き、金属絶縁体転移を生じる臨界電子相関 U_c を増大させる（ただし全ての軌道が占有済みであるハーフフィリングの場合にはむしろ U_c を減少させる）。

図 4.1 は t_{2g} 軌道上の電子におけるフント結合の寄与による U_c の変化を、式 4.1 を元に DMFT 計算によって確かめたものである。X の印で表されている $J_H = 0$ における U_c に対し、黒の太線で示された $J_H = 0.15 U$ における U_c が、ハーフフィリングの状況を除いて増大していることが分かる。すなわちこの U_c 以下の U について系の基底状態は金属ということになるが、注目すべきは U_c 付近の広い領域において繰り込み因子 $Z = (m^*/m_e)^{-1}$ が小さくなっている、すなわち電子の有効質量 m^* が大きくなっていることである。これはフント結合の寄与によって現れた金属相が、電子相関によって強く繰り込まれた異常金属相であることを示唆している。以上から、フント結合は一見相反する二つの効果を電子系にもたらすことが言える。つまり、フント結合はクーロン相互作用の遮蔽によって系をモット転移から遠ざける一方、スピン揺らぎの増大などを通じて電子の強相関効果を増幅する [89–93]。

このようなフント結合の寄与によって繰り込まれた異常金属相は、しばしば“Hund’s metal” と呼ばれている。Hund’s metal ではスピン自由度と軌道自由度の分離や、それに伴う軌道選択的なモット転移など、通常のフェルミ液体とは異なる振る舞いが現れる可能性が議論されてきた [94–97]。Hund’s metal はクーロン相互作用とフント結合の競合によって現れる電子状態であるから、その物理は $3d$ 電子系よりも、比較的クーロン相互作用の小さな $4d, 5d$ 電子系において顕著に現れると考えられる。またこういった $4d, 5d$ 電子系では、フント結合の他にも希土類の f 電子と d 電子との f - d 相互作用や、スピン軌道相互作用といった様々な低エネルギーの相互作用が競合し始め、複雑な物理を生み出す可

能性が期待される [98]。

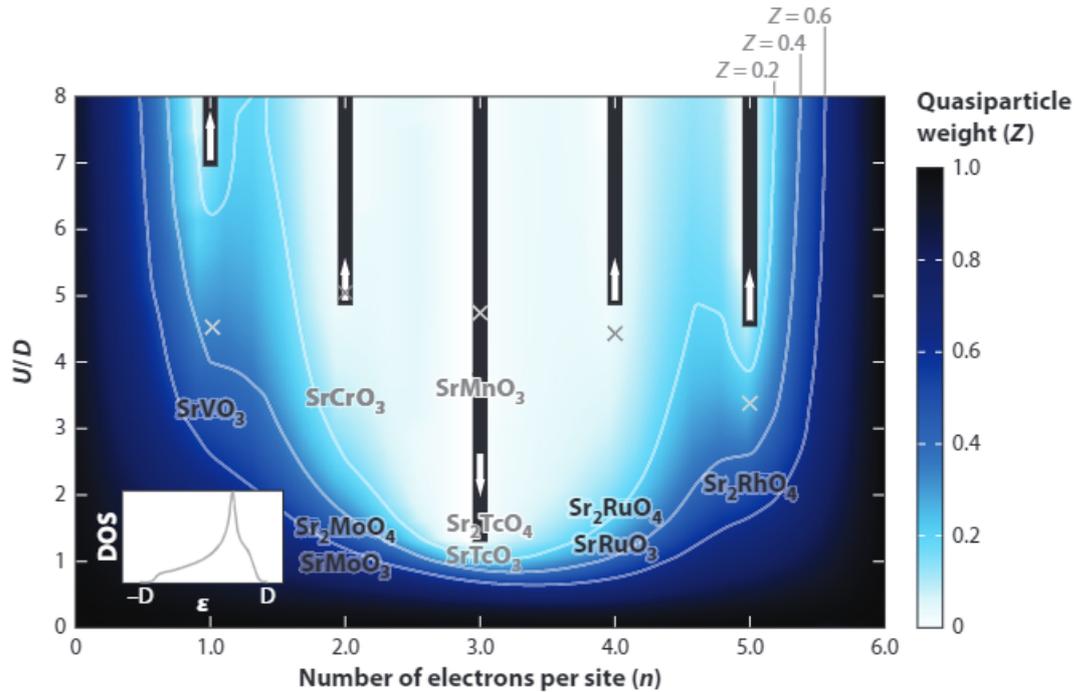


図4.1 DMFTによって計算された t_{2g} 電子系における電子数(n)-電子相関(U/D)-繰り込み因子 Z 相図。尚、 D はバンド幅を表し、フント結合は $J_H = 0.15U$ として設定されている。X印は $J_H = 0$ におけるモット臨界点 U_c で、黒の太線は $J_H = 0.15U$ における絶縁体相の領域を示す。左下のインセットは計算に用いられた状態密度スペクトル。参考文献 [87] より引用。

ここでパイロクロアルテニウム酸化物に話を戻す。既に述べた通り、反強磁性絶縁体の $R_2Ru_2O_7$ はホールドープによって金属絶縁体転移を生じ、その金属相は単純なモット・ハバードモデルを超えた取り扱いが必要な異常金属相と考えられる。また $R_2Ru_2O_7$ は複数のRu-4d電子が縮退した t_{2g} 軌道（或いは結晶場によって分裂した a_{1g} , e'_g 軌道）に入るため、上述した多軌道の強相関効果が異常金属相の物性に現れる可能性が期待される。そこで本研究では、 $Pr_2Ru_2O_7$ と $Ca_2Ru_2O_7$ の混晶系 $(Pr_{1-x}Ca_x)_2Ru_2O_7$ を組成の全域($0 \leq x \leq 1.0$)に渡って作製し、広範な電子状態のフィリング制御を試みた。特に $(Pr_{1-x}Ca_x)_2Ru_2O_7$ は、図4.4(b)に示すように異なる電子数を持つ物質の混晶系であり、この中で組成比 x を制御することは電子の感じるフント結合 J の大きさを制御することにもつながる。従って $(Pr_{1-x}Ca_x)_2Ru_2O_7$ は、4d電子系における多軌道の強相関効果について調べる上で恰好の系と言える。

4.2 $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の基礎物性

実験結果の説明に移る前に、まずは $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の両端の組成における基礎物性について整理する。 $R_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ については第三章で既に述べたため、ここでは $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ に関する説明を与える。 Ru^{5+} を含む $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ は、 Ru^{4+} を含む $R_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ とは大きく異なる物性を示す。最も大きな差異は、抵抗率が悪い金属的な振る舞いを取ることである*1。また、反強磁性秩序を形成する $R_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ と同様に、 $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ は低温で磁気転移を示す。図 4.2 に示したのは水熱合成法によって得られた $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 単結晶の磁化の温度依存性と、時間変化である [99]。図 4.2(a) から、 $T_g = 23 \text{ K}$ において磁気転移が生じ、FC 磁化と ZFC 磁化が分岐している様子が分かる。また図 4.2(b) から、 $T < T_g$ で定磁場を印加すると、磁化が時間に対して単調に増加していく振る舞いが見て取れる。これらの結果から、 $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の $T < T_g$ における磁気相は $R_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ のような長距離秩序を持った反強磁性相ではなく、準安定なスピングラス相であると考えられる。 μSR の研究からも、 $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 中で Ru の磁気モーメントが各サイトに局在し、ランダムに配向したようなスピングラス状態 ("frozen spin liquid") が現れていることが提案されている [100]。

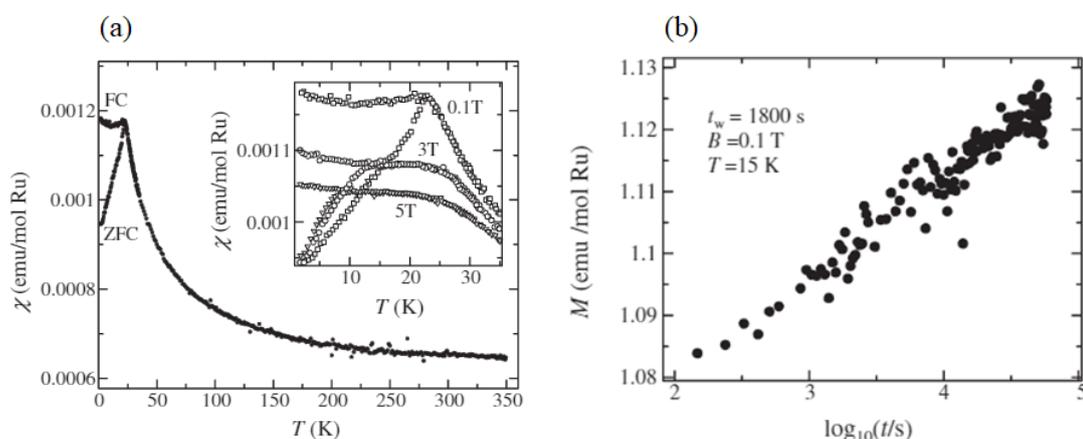


図4.2 $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 単結晶における (a) 磁化率 χ の温度依存性、(b) $T = 15 \text{ K}$, $B = 0.1 \text{ T}$ における磁化 M の時間依存性。参考文献 [99] より引用。

本研究では、上で挙げた先行研究と異なり、高圧合成法によって作製した $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 多結晶を使用した。すると興味深いことに、我々の試料では先行研究の単結晶試料とはやや異なる磁性が確認された。我々の試料において測定された抵抗率 ρ と磁化 M を図 4.3 に

*1 4.1 節で説明したように、 t_{2g} 軌道がハーフフィリングとなる $A_2^{2+}\text{Ru}_2^{5+}\text{O}_7$ では、フント結合によるエネルギー利得が得られないために系はむしろ絶縁体に近くなることが予想される。それにも関わらず $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ が金属的性質を示すのは、価数の増大に伴って Ru-4d バンドの化学ポテンシャルが低下し O-2p バンドからの遮蔽が大きくなるためと考えられる。

示す。 ρ に関しては先行研究と同様、最低温で $2 \text{ m}\Omega\text{cm}$ 程度ながら低温に向かって単調に ρ が増加する悪い金属的な振る舞いを見せる。しかし図 4.3(c) と図 4.2(a) を比較するとわかるように、文献 [99] では見られない複数の磁気転移の存在が M から示唆されている。その内最も低温 ($T_3 = 25 \text{ K}$) の磁気転移は単結晶試料における T_g とほぼ同等の温度で生じており、従ってスピングラス転移に対応するものと考えられる。

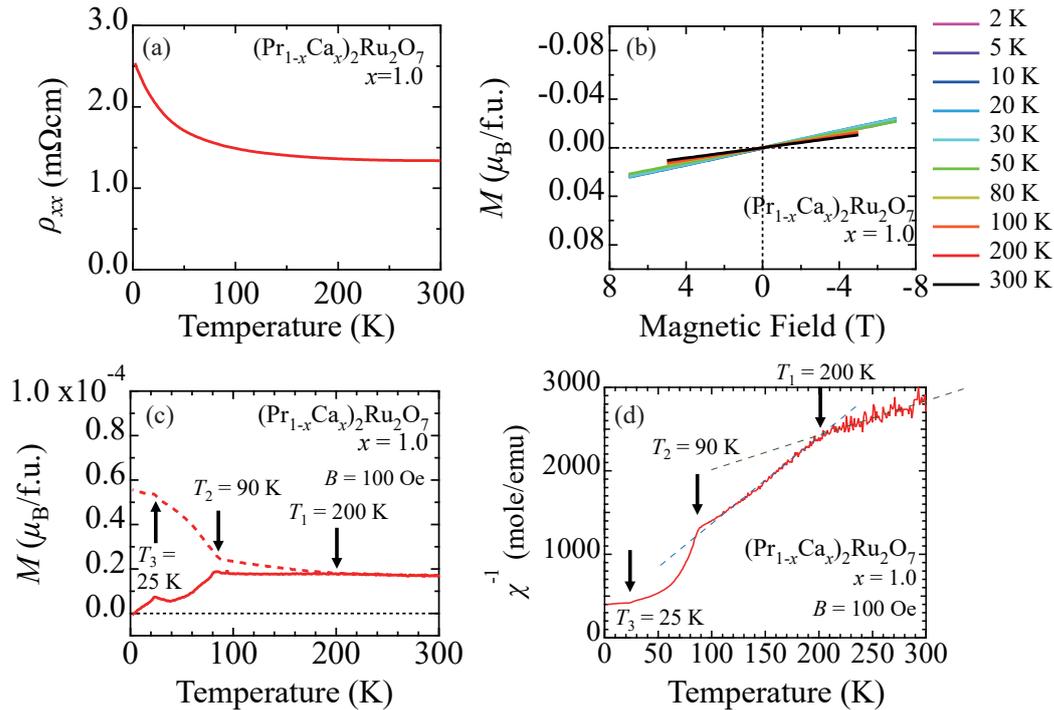


図4.3 $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 多結晶における (a) 抵抗率 ρ の温度依存性、(b) 各温度点における磁化 M の磁場依存性、(c) M の温度依存性、(d) χ^{-1} の温度依存性。(c) は点線が zero field cooling、実線が field cooling で測定された M 。(d) の χ は測定値から文献 [99] で見積もられた $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 単結晶のパウリ磁化率 $\chi_0 = 5.95 \times 10^{-4} \text{ emu/mole}$ を差し引いたもの。点線の傾きはキュリー一定数 C に対応する。

一方で、 T_3 より高温 ($T_1 = 200 \text{ K}$, $T_2 = 90 \text{ K}$) において、先行研究で確認されていない別の磁気転移が確認される。図 4.3(d) に示したのは、 $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ で測定された磁化率 χ から、文献 [99] で見積もられた単結晶のパウリ磁化率 $\chi_0 = 5.95 \times 10^{-4} \text{ emu/mole}$ を差し引いた χ を用いてキュリー・ワイスプロットを行ったものである。 $T_1 = 200 \text{ K}$ を境として二つの直線を引くことができ、それぞれの傾き (キュリー一定数) C から磁気モーメント m の大きさを見積もると $m = 1 \mu_B/\text{Ru}$ ($T > T_1$), $0.6 \mu_B/\text{Ru}$ ($T_2 < T < T_1$) となる。この高温における磁気転移の起源は現時点では不明である。磁化の絶対値が大きくないことを考慮すると、 $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 中に析出した微量の不純物 (CaRuO_3 や Ca_2RuO_4

等) によって磁気異常が生じている可能性も考えられる。ただし、粉末 XRD 測定からはこれらの不純物に対応する回折ピークは見られなかったこと、Pr を 10 % ドープした試料 ($(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ $x = 0.9$) の磁化にも T_1 , T_2 に対応する異常は確認されるが、それぞれの異常温度は $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ におけるものより低温に移動していることなどから、 T_1 , T_2 における異常は $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ に本質的な磁気状態の変化を反映しているものではないかと考えられる。

また、これらの磁気転移温度以下での磁化の振る舞いが、 $R_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ と同様の弱強磁性的な振る舞いを見せることは注目に値する。後述するように、 $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ に Pr をドープした組成では強磁性相が現れることが我々の研究で確認されている。この事実から考えると、 $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ では本来、Ru-4d 電子において強磁性と反強磁性の相互作用が競合しており、それがスピングラス相をもたらしている可能性がある。 $T = T_1$, T_2 における磁気転移は、スピングラス転移に先だつて局所的な磁気秩序が形成される様子を反映しているのかもしれない。今後の研究の進展が望まれる。

4.3 $(\text{Pr}, \text{Ca})_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の基礎物性

本研究では高压合成法を用いて、 $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ と $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の混晶系である $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ を組成の全域 ($0 \leq x \leq 1.0$) に渡って作製することに成功した。作製した試料の格子定数 a を XRD によって見積もり、組成比 x に対してプロットしたものが図 4.4(c) である。 a は全体として概ね Vegard 則に従って変化していることが分かる。

図 4.4(d) に、 $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の各組成比 x における縦抵抗率 ρ_{xx} の温度依存性 (図 4.4(a)) を元に作製した電子相図を示す。絶縁体の $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ と悪い金属の $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の間の広い領域に渡って金属相が広がっていることが分かる。ただし、 $x = 0.5$ 付近で特異的に ρ_{xx} が増大する振る舞いが確認できる。これは Ru^{4+} と Ru^{5+} がほぼ同数ずつ存在することにより、一種の電荷秩序状態を形成するためではないかと考えられる。このような電荷秩序状態が一様な長距離秩序状態として実現するならば、系は何らかの対称性の低下を伴うはずであるが、粉末 XRD 測定によっては、そのような対称性の低下の兆候は見られなかった。図 4.5(b) に示したのは、4 K における $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ $x = 0.4, 0.5$ の粉末 XRD パターンである。尚、低温粉末 XRD 測定は、理化学研究所の橋爪大輔先生、足立精宏博士のご協力の下行われた。図 4.5(a) に、breathing pyrochlore 構造を持つ $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ の粉末 XRD パターンを比較のため掲載している。この物質は $F\bar{4}3m$ の空間群に属し、 $Fd\bar{3}m$ のパイロクロア構造では消滅する回折ピーク (赤の矢印) が確認される [101]。しかし、このようなピークの追加や分裂は $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ では確認できず、一様な電荷秩序状態が形成されている証拠は得られなかった。ただし、一様な電荷秩序状態でなくとも、 $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ $x = 0.5$ 付近の組成においてフラストレート

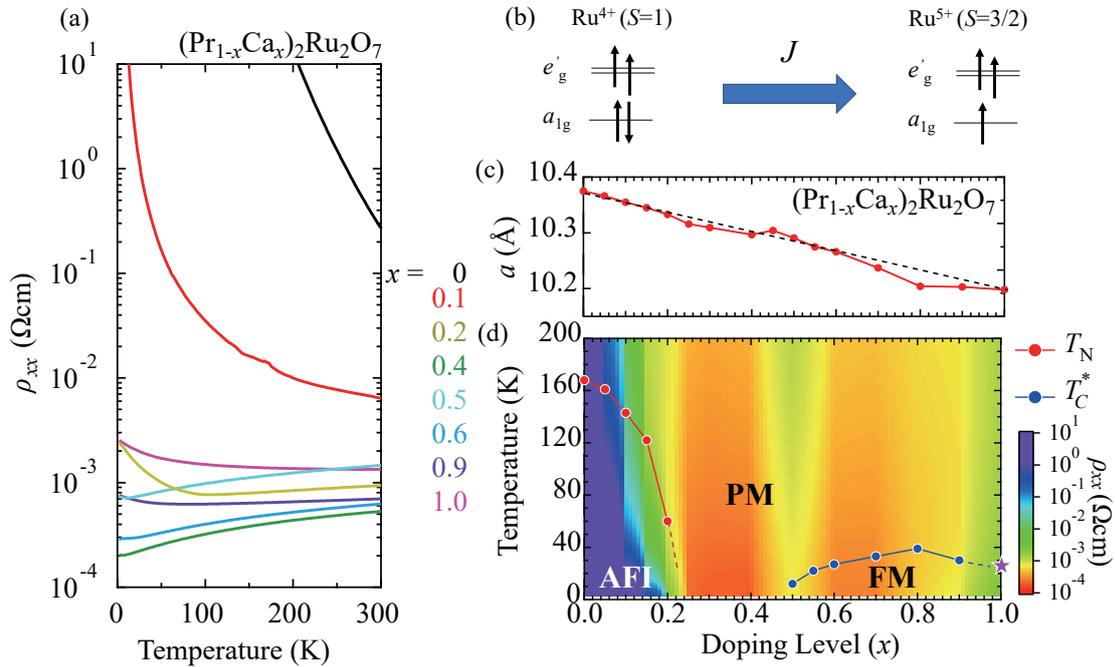


図4.4 (a) $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の各組成比 x における縦抵抗率 ρ_{xx} の温度依存性。(b) Ru^{4+} と Ru^{5+} におけるスピン状態の模式図。(c) $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の格子定数の x 依存性。(d) $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の温度-組成比-縦抵抗率相図。赤点と青点は磁化の異常から見積もられたネール温度 T_N とグリフィス温度 T_C^* 。星で表された点は $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ におけるスピングラス転移温度 T_g 。また、AFI は反強磁性絶縁体、PM は常磁性金属、FM は強磁性金属を表す。

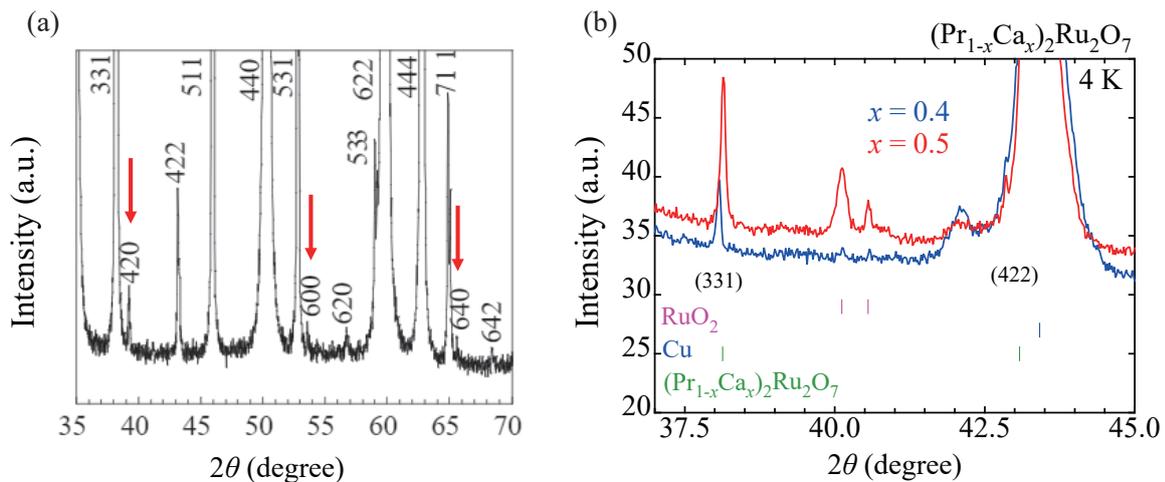


図4.5 (a) Breathing pyrochlore 構造を持つ $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ の粉末 XRD パターン。赤の矢印で示したのはパイロクロア構造では消滅する回折ピーク。文献 [101] より引用。(b) $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ $x = 0.4, 0.5$ における 4 K での粉末 XRD パターン。

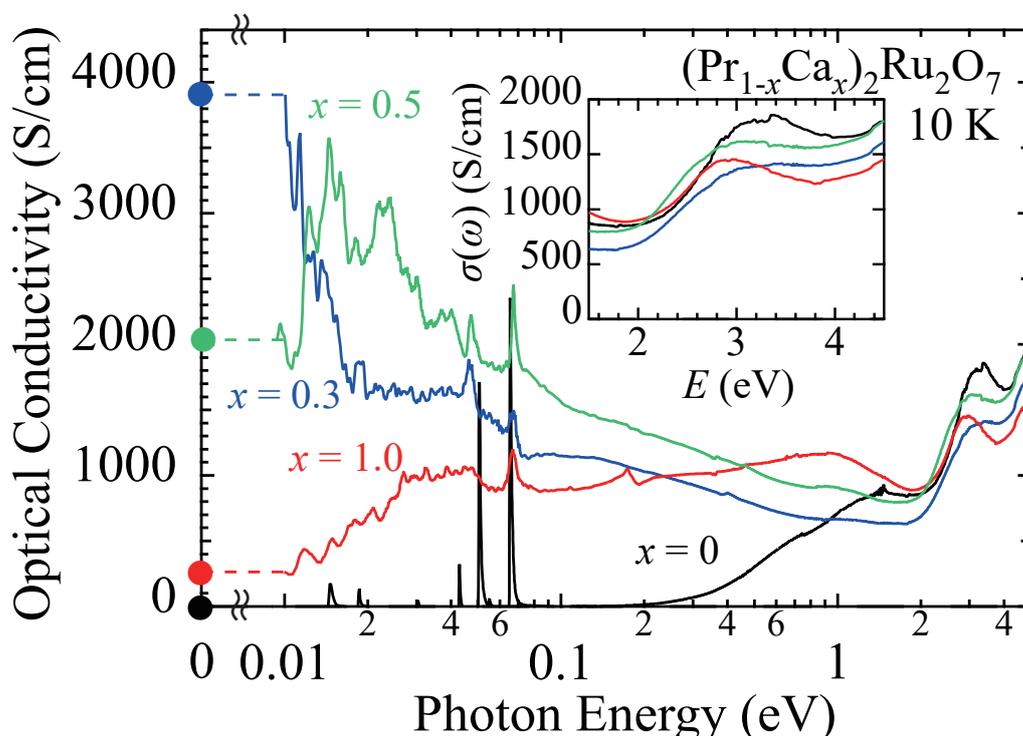


図4.6 $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ $x = 0, 0.3, 0.5, 1.0$ における光学伝導度 $\sigma(\omega)$ 。丸印は DC ($\omega = 0$) の縦伝導率。インセットは電荷移動遷移に対応する $E = 3.5$ eV 付近の構造を拡大したもの。

した電荷秩序状態が形成されている可能性は否定できない。パイロクロア系と同様のフラストレーション系であるスピネル系では、このようなフラストレートした電荷秩序状態の形成と、関連する特異な相転移（Verwey 転移）についての議論が盛んに行われている [102–105]。従って $x = 0.5$ における輸送特性の特異性は、スピネル系における研究とも関連して、興味深い事実と考えられる。

上述の輸送特性の振る舞いを電荷ダイナミクスの観点から議論するため、図 4.6 に $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ $x = 0, 0.3, 0.5, 1.0$ における光学伝導度スペクトル $\sigma(\omega)$ を示す。第三章において述べた通り、 $x = 0$ では強い電子相関によって電荷ギャップが開く一方、 $x = 0.3$ では Ca ドープに伴うホールキャリアの増大に伴って電荷ギャップが閉じ、低エネルギーにおいて明瞭なドルーデピークが確認される。しかし $x = 0.5, 1.0$ の組成では、 $x = 0.3$ におけるようなドルーデピークは確認できず、低エネルギーに擬ギャップ様の構造が存在する。これは $x = 0.5, 1.0$ の組成が、インコヒーレントな伝導が主な輸送特性を支配する悪い金属であることを示唆している。

図 4.6 のインセットには O-2p 軌道と Ru-4d 軌道との間の電荷移動遷移に対応する

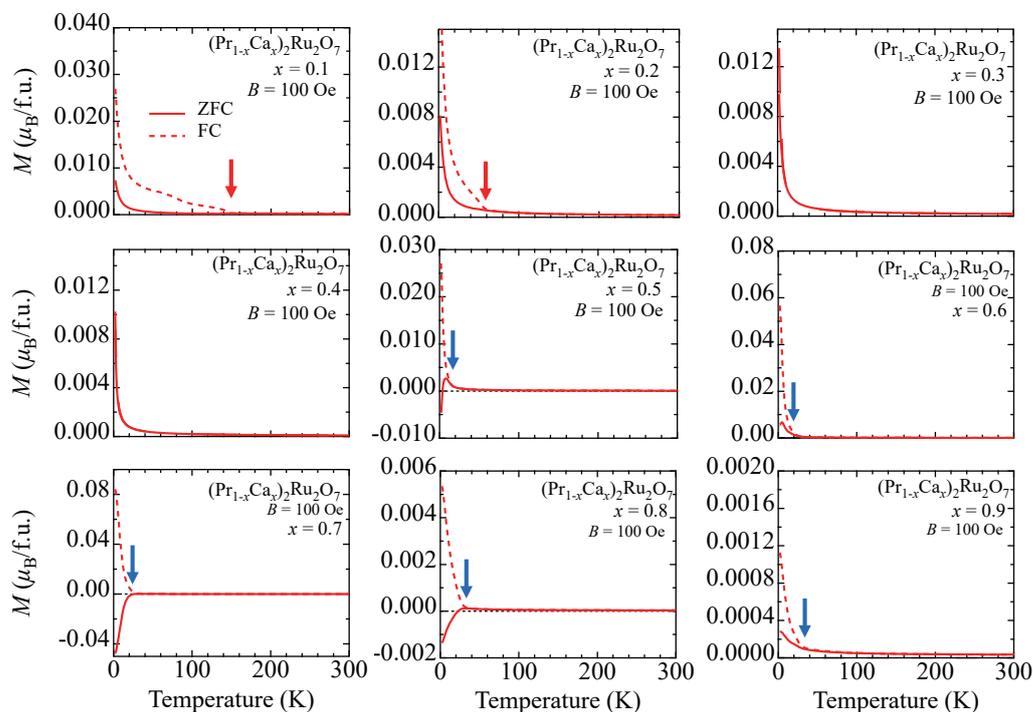


図4.7 $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の各組成比 x における磁化 M の温度依存性。実線は zero field cooling (ZFC)、点線は field cooling (FC) による測定データを表す。赤の矢印は T_N 、青の矢印は T_c^* に対応する。測定磁場は全て $B = 100$ Oe。

$E = 3.5$ eV 付近の構造を拡大して示している。Ca の組成比の増加、すなわち x の増大に伴って、この構造が低エネルギー側にシフトしていくように見えることが分かる。これは、Ru イオンの価数の増大に伴って Ru-4d バンドのエネルギーが低下し、O-2p バンドとのエネルギー差が縮小していることを反映していると考えられる。

また、図 4.7 に $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の各組成における磁化の温度依存性を示す。 $0 \leq x < 0.3$ と $0.5 \leq x \leq 1.0$ の二つの組成領域において、ある特定の温度で磁化に異常が生じていることが分かる。これら磁化の異常から見積もられた磁気転移温度 T_N 、 T_c^* によって、 $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ は反強磁性絶縁体相 (AFI)、常磁性金属相 (PM)、強磁性金属相 (FM) の三相に分けることができる。

4.4 常磁性金属相における Geometrical Hall effect

本節では、常磁性金属相における磁気輸送特性に注目する。この常磁性金属相においては、希土類モーメントの異方性由来する Geometrical Hall effect を観測した。

Geometrical Hall effect

Geometrical Hall effect は異常ホール効果の一種で、磁気構造が非共面的な構造を持つときに現れうる。1.3.1 節で説明を与えたように、隣り合った三つ組のスピンの互いに傾いた構造を取るとき、電子はスピнкаイラリティ $\mathbf{S}_1 \cdot (\mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3)$ に比例したベリー位相を獲得し、結果として生じる創発場によって電子は巨大な異常ホール効果を生じることになる。このように磁気構造の Geometrical topology に由来するホール効果という意味で、これを Topological Hall effect または Geometrical Hall effect (GHE) と呼ぶ [25]。GHE はパイロクロア酸化物を始めとする幾何学フラストレーションを持つ系やカイラルな系など、非共面的な磁気構造が現れやすい物質系で広く確認されているが [106–109]、その中でも最も代表的なのが $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ である [110]。 $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ では図 4.8(b) に示したように、Nd の 4*f* モーメントと Mo の 4*d* モーメントが反強磁性的な *f-d* 相互作用 J_{fd} によって結びついている。Nd のモーメントは強いスピン軌道相互作用に由来する一イオン異方性によって局所的な [111] 方向を向いた非共面的な磁気構造を取っており、これが J_{fd} を通じて Mo のモーメントに傾きをもたらす。ある四面体における Nd モーメントと Mo モーメントの磁気構造をそれぞれ一つのサイト上にマッピングして表すと、図 4.8(c) のような二つの「傘」が向かい合ったような構造になる。従って各モーメントは「傘」のなす立体角、すなわちスピнкаイラリティに比例したベリー位相を伝導電子に与え、これが系全体で有限に残るときに GHE を生じる。

図 4.8(d),(e) に示したのは $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ において磁場を $H \parallel [001]$ 方向に印加したときの磁化 M とホール抵抗率 ρ_{yx} の磁場依存性である。 $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ は $T_c = 89$ K で Mo のモーメントが強磁性転移を生じるが、Nd のモーメントが大きくなり始める $T^* \sim 40$ K 以下の温度において、 ρ_{yx} が高磁場で抑制されるような振る舞いが確認できる。これは磁場印加に伴って Nd のモーメントがゼーマンエネルギーによって磁場方向に揃い始め、スピнкаイラリティが減少することを反映しているものと考えられる。また、希土類モーメントが等方的である $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ と $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ の間で ρ_{yx} を比較した場合、前者が後者よりも一桁以上小さいことから、 $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ における異常ホール効果がベリー位相に由来する GHE であることを結論できる [111]。

$(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ における Geometrical Hall effect

まずは常磁性金属相における磁気輸送特性に注目していく。 $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ は Pr と Ru の二つの磁性イオンが共存するために、これらの間の *f-d* 相互作用が磁気輸送特性に重要な役割を果たす可能性が考えられる。図 4.9 に示したのは、 $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の常磁性金属相 ($0.25 \leq x < 0.5$) において測定されたホール抵抗率 ρ_{yx} とホール伝導率 σ_{xy} の磁場依存性である。いずれの組成においても、 ρ_{yx} が磁場に対して比例しない

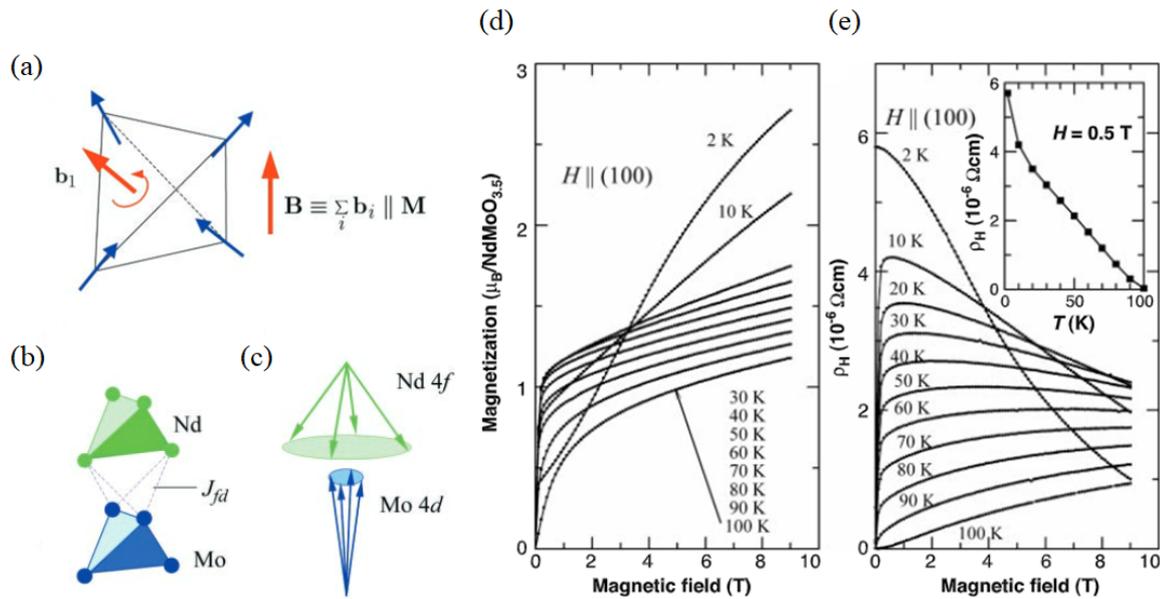


図4.8 (a) パイロクロア格子中における Geometrical Hall effect の模式図。(b) $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ における Nd 四面体と Mo 四面体の位置関係。(c) Nd モーメントと Mo モーメントが構成する「傘」構造の模式図。(d),(e) $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ における磁化 M (d) とホール抵抗率 ρ_{yx} (e) の磁場依存性。磁場印加方向は $H \parallel [100]$ 。(e) 中のインセットは $B = 0.5 \text{ T}$ での ρ_{yx} の温度依存性。参考文献 [110] より引用。

異常ホール効果を生じていることが分かる。また、希土類の異なる組成と比較を行うため、 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Cd}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ において測定された ρ_{yx} と σ_{xy} の磁場依存性も同時に掲載している。 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Cd}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ でも異常ホール効果が確認できるが、 σ_{xy} の大きさは $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ より一桁以上小さい。この差異は、 $R_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ における先行研究と同様、 $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ と $(\text{Gd}_{1-x}\text{Cd}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ における希土類モーメントの性質の差異に由来することが予想される。つまり、 $4f$ モーメントがイジング異方性を有する $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の場合、伝導電子が f - d 相互作用を介して $4f$ モーメントのスピнкаイラリティを感じ、GHEを生じている可能性が考えられる。

そこで $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の異常ホール効果におけるスピнкаイラリティの寄与を調べるために、以下の式 4.1に示すようなホール効果に関する現象論的な式を用いた [25]。

$$\rho_{yx} = R_0 H + S_A \rho_{xx}^\alpha M + \rho_{yx}^T \quad (4.1)$$

ここで R_0 はキャリア数に反比例する通常のホール係数、 S_A は異常ホール係数である。また、第二項はスピノ軌道相互作用に由来する外因性の異常ホール効果で、 α は異常ホール効果の発生機構によって $\alpha = 0, 0.4, 2$ の範囲で変化する定数である。そして第三項の ρ_{yx}^T がベリー位相に由来する内因性の異常ホール効果で、GHEの寄与はこの ρ_{yx}^T の中に

含まれる。

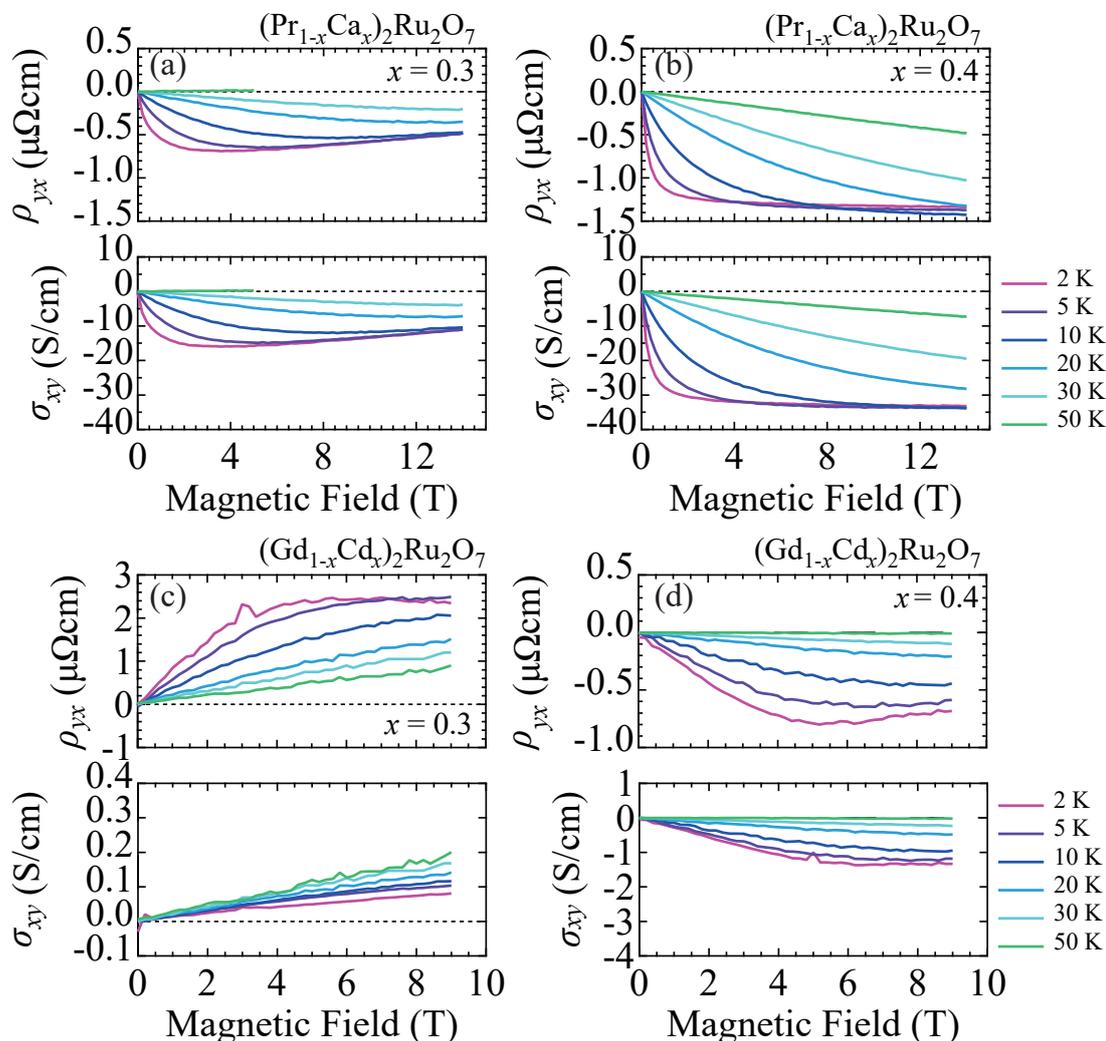


図4.9 (a),(b) $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ $x = 0.3, 0.4$ における各温度点でのホール抵抗率 ρ_{yx} と σ_{xy} の磁場依存性。(c),(d) $(\text{Gd}_{1-x}\text{Cd}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ $x = 0.3, 0.4$ における各温度点でのホール抵抗率 ρ_{yx} と σ_{xy} の磁場依存性。

式 4.1から ρ_{yx}^T の成分を抽出するため、図 4.9に示した $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ と $(\text{Gd}_{1-x}\text{Cd}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の σ_{xy} を M に対してプロットすることを試みた。ここで式 4.1第二項の α については $\alpha = 2$ と置いた。これは外因性異常ホール効果の発生機構としてサイドジャンプ機構を想定していることを意味する。先行研究によって、サイドジャンプ機構は縦伝導率 σ_{xx} が $10^6 \text{ S/cm} < \sigma_{xx} < 10^3 \text{ S/cm}$ の領域で支配的となることが知られており [34]、この領域は典型的な酸化物金属の σ_{xx} に相当する。ただし $(\text{Gd}_{1-x}\text{Cd}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ $x = 0.3$ については低温で $\sigma_{xx} < 10^3 \text{ S/cm}$ であり、サイドジャンプ機構が有効となる領域を外れるため、ホッピング伝導に伴う散乱機構が主体的とな

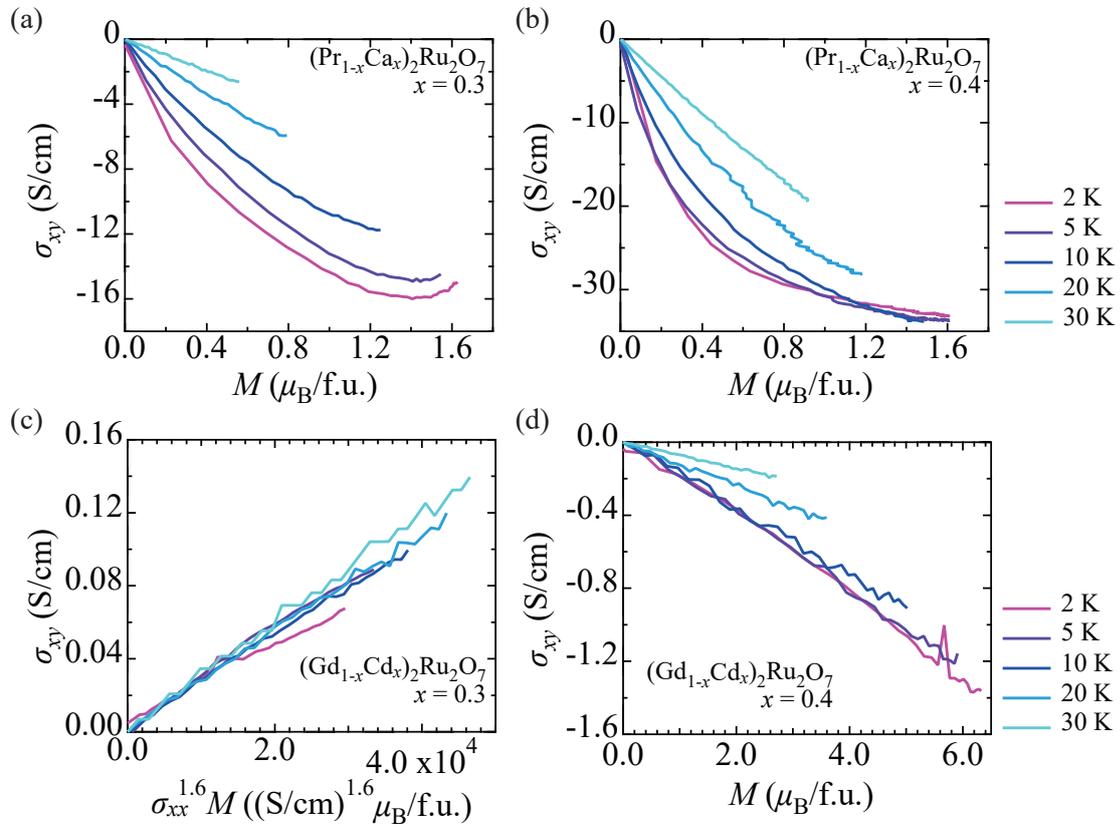


図4.10 (a),(b) $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ $x = 0.3, 0.4$ における各温度点での $\sigma_{xy} - M$ プロット。(c),(d) $(\text{Gd}_{1-x}\text{Cd}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ $x = 0.3, 0.4$ における各温度点での $\sigma_{xy} - M$ プロット。

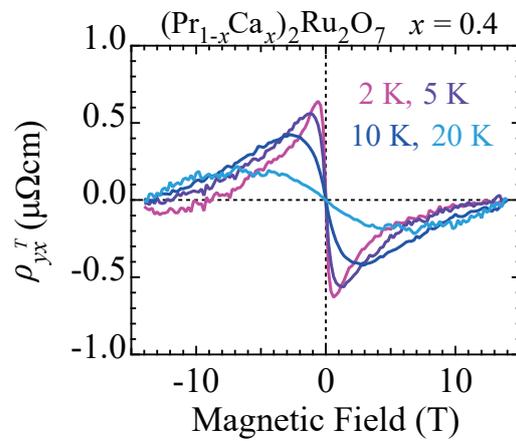


図4.11 $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ $x = 0.4$ における各温度点での ρ_{yx}^T の磁場依存性。

る”localized-hopping conduction” ($\alpha = 0.4$) とみなして解析した。また、正常ホール係数 R_0 はパイロクロア酸化物の金属相では典型的に $|R_0| \sim 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}$ の程度であり、異常ホール効果と比較して十分に小さいとみなして無視した。

図 4.10 に示したのが実際の $\sigma_{xy} - M$ プロットである。(Pr_{1-x}Ca_x)₂Ru₂O₇ においては、いずれの組成でも σ_{xy} は M に対して比例していないのに対し、(Gd_{1-x}Cd_x)₂Ru₂O₇ は概ね σ_{xy} が M に対して比例することが分かる。このことから、Gd-4*f* モーメントの異方性が小さい (Gd_{1-x}Cd_x)₂Ru₂O₇ の異常ホール効果は外因性の異常ホール効果 (式 4.1 の第二項) によって説明できる一方、異方的な Pr-4*f* モーメントを有する (Pr_{1-x}Ca_x)₂Ru₂O₇ では外因性異常ホール効果に加え、スピнкаイラリティに由来する内因性異常ホール効果 (GHE) が存在していることが結論付けられた。

また (Pr_{1-x}Ca_x)₂Ru₂O₇ $x = 0.4$ について、 $B = 14 \text{ T}$ でスピнкаイラリティは無視できるほど小さくなると仮定して異常ホール係数 S_A を見積もり、 $\rho_{yx}^T = \rho_{yx} - S_A \rho_{xx}^2 M$ として得られた ρ_{yx}^T を図 4.11 に示す。磁場印加に伴って創発磁場の向きが揃うため、低磁場側では ρ_{yx}^T は急激に増加する一方、高磁場側ではゼーマンエネルギーによってスピンの向きが磁場方向に揃えられてスピнкаイラリティが減少する作用が競合的に働く。結果として ρ_{yx}^T がある磁場でピークを持つような磁場依存性を示す様子が明瞭に確認できる。このピークの大きさは温度上昇に従って減少し、 $T = 30 \text{ K}$ 付近を境に ρ_{yx}^T は消失するが、これは熱揺らぎによってスピнкаイラリティの素となる Pr-4*f* モーメントが縮小することに対応していると考えられる。

4.5 キャリアドーピングによって誘起された強磁性相

次に (Pr_{1-x}Ca_x)₂Ru₂O₇ の $0.5 \leq x < 1.0$ の領域に現れる強磁性金属相に注目する。図 4.12 に示したのが (Pr_{1-x}Ca_x)₂Ru₂O₇ の $x = 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$ における磁化 M とホール伝導率 σ_{xy} の磁場依存性である。 $x = 0.5$ を境として M と σ_{xy} にヒステリシスが現れている一方、低温でスピングラス転移を生じる $x = 1.0$ では明瞭なヒステリシスは確認できない。これらの結果から、 $0.5 \leq x < 1.0$ の領域でキャリアドーピングによる強磁性相が誘起されていることは明らかであるが、いずれの組成でも磁化曲線は高磁場 ($B = 7 \text{ T}$) で飽和しておらず、性質の良い強磁性とは言い難い。そこで以下では、(Pr_{1-x}Ca_x)₂Ru₂O₇ における強磁性の特徴と起源について考察していく。

(Pr_{1-x}Ca_x)₂Ru₂O₇ における *f-d* 相互作用

既に述べたように、(Pr_{1-x}Ca_x)₂Ru₂O₇ では Pr と Ru という二つの磁性イオンが共存しており、これらの間の *f-d* 相互作用について考察することは重要である。既知の強磁性パイロクロア酸化物である Nd₂Mo₂O₇ では、*f-d* 相互作用 J_{fd} の符号は負

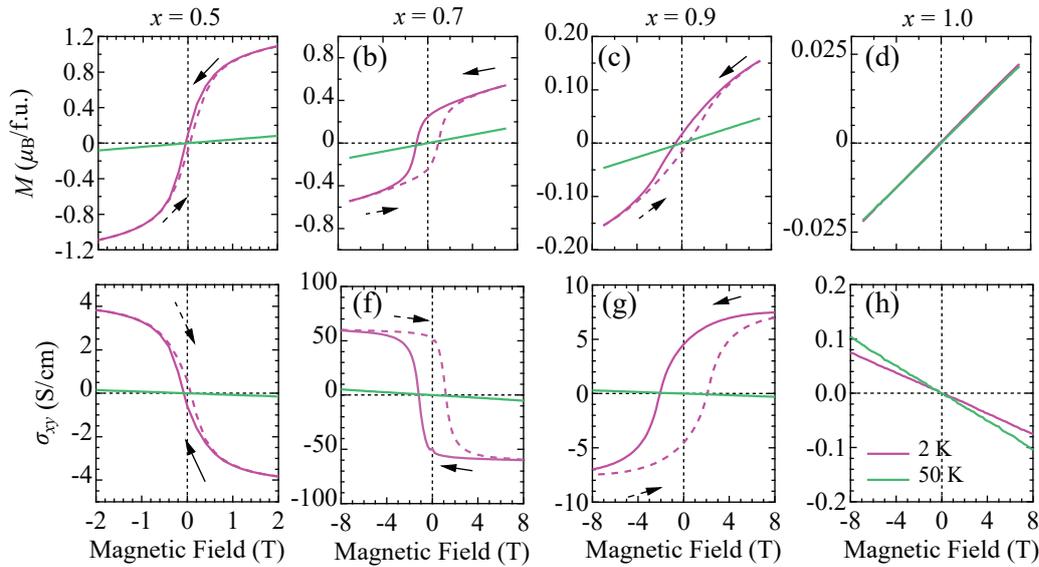


図4.12 $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ $x = 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$ における (a)-(d) 磁化 M と (e)-(h) ホール伝導率 σ_{xy} の磁場依存性。

($J_{fd} < 0$) と知られており [110]、 $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ においても同様に $J_{fd} < 0$ であると仮定できる。この仮定は、 $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の強磁性相において磁化の飽和が高磁場まで見られないこと、また磁化の値が Ru^{4+} 、 Ru^{5+} や Pr^{3+} における飽和モーメント ($2 \sim 3 \mu_B/\text{Ru}$, $3.6 \mu_B/\text{Pr}$) と比較して小さいことから妥当と考えられる。

そこで $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ における先行研究を参考に、図 4.13(a) のようなモデルを考えて Ru の強磁性モーメントの大きさを見積もった [112]。つまり、Ru のモーメントは磁場下でも飽和値でほぼ一定と考え、Pr のモーメントはゼロ磁場では Ru のモーメントと反対の向きで飽和値を取り、磁場印加に伴って徐々に反転していくというモデルである。従って、 $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ における Ru の強磁性モーメントの大きさは $B = 0 \text{ T}$ での磁化を M_s として $M_s^{\text{Ru}} = M_s + M_s^{\text{Pr}}(1-x)$ として得られる。このモデルに基づけば、高磁場で強磁性磁化が飽和しないのも、Pr のモーメントが完全に反転していないためと考えられる。

図 4.13(b) に、こうして見積もられた M_s^{Ru} の大きさ (青点) を M_s (赤点) と共にプロットした。ここで M_s^{Pr} の値としては $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ における $B = 14 \text{ T}$ での磁化の値を用いた。グラフから、 M_s^{Ru} は $x = 0.55$ でピーク値を取り、そこから x の増大に伴って漸減していく様子が分かる。 $x = 0.55$ でのピーク値は $M_s^{\text{Ru}} = 1.4 \mu_B/\text{f.u.}$ 程度と、やはり Ru イオンの飽和モーメントから予想される値からは小さい。これは Ru-4d 電子の遍歴性が強く、モーメントが完全偏極していないためか、或いは強磁性相互作用と反強磁性相互作用が競合し、Ru-4d モーメントが傾角反強磁性のような状況になっているためと考えら

れる。

また、こうして見積もられた M_s^{Ru} から磁化 M の Pr モーメントによる成分を $M^{\text{Pr}} = M - M_s^{\text{Ru}}$ の形で逆算し、各組成比 x における磁場依存性を示したのが図 4.13(c) である。Nd₂Mo₂O₇ の場合、Nd モーメントの反転は $B = 3$ T 付近で生じることが中性子回折の研究から予想されている。しかし (Pr_{1-x}Ca_x)₂Ru₂O₇ の場合、いずれの組成においても $B = 7$ T までで Pr モーメントの反転は生じていない。これは RKKY 相互作用に基づく強磁性的な次近接 f - f 相互作用が、Pr モーメントが希釈された (Pr_{1-x}Ca_x)₂Ru₂O₇ では比較的弱いためと予想される [113]。

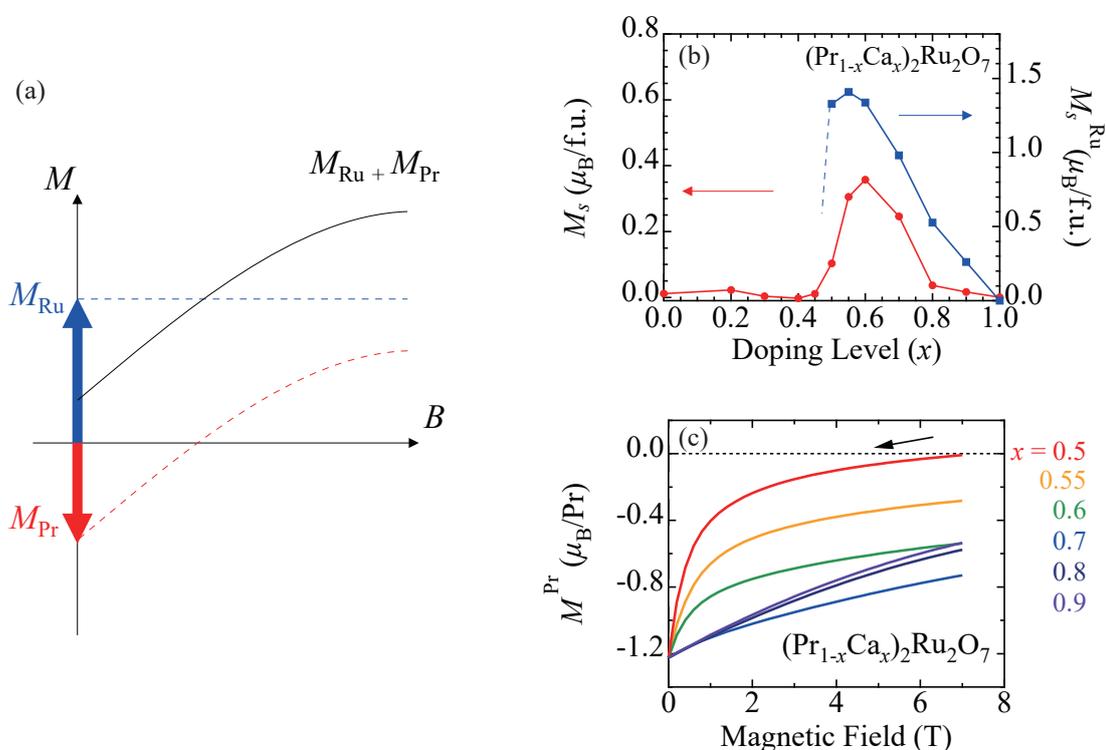


図4.13 (a) (Pr_{1-x}Ca_x)₂Ru₂O₇ の強磁性相における Pr, Ru モーメントの磁場依存性の模式図。(b) (Pr_{1-x}Ca_x)₂Ru₂O₇ における自発磁化 M_s と、Ru モーメントの強磁性成分 M_s^{Ru} の組成依存性。(c) 磁化 M の Pr モーメントによる成分 M^{Pr} の各組成における磁場依存性。

Griffiths phase と二重交換機構強磁性

次に (Pr_{1-x}Ca_x)₂Ru₂O₇ における強磁性の起源について議論する。ここで注目されるのは、DC の磁化と AC の磁化でそれぞれ異なる磁気転移温度が得られていることである。図 4.14 に示したのは (Pr_{1-x}Ca_x)₂Ru₂O₇ $x = 0.5, 0.6, 0.7$ における DC 磁化 M と χ_{AC} の実部 χ' と虚部 χ'' である。図 4.7 で示した通り、 M に関しては ZFC 過程と FC 過

程で測定した M の分岐する温度として磁気転移温度 T_c^* (図 4.4(d) の青点) を見積もることができる。しかしながら、この T_c^* において χ' , χ'' では異常は小さいかほとんど確認できず、より低い温度 $T_c < T_c^*$ において別の異常が観測される。実際、磁化やホール伝導率にヒステリシスが現れるのはこの T_c よりも低温であり、真の強磁性転移温度は T_c であると考えられる。

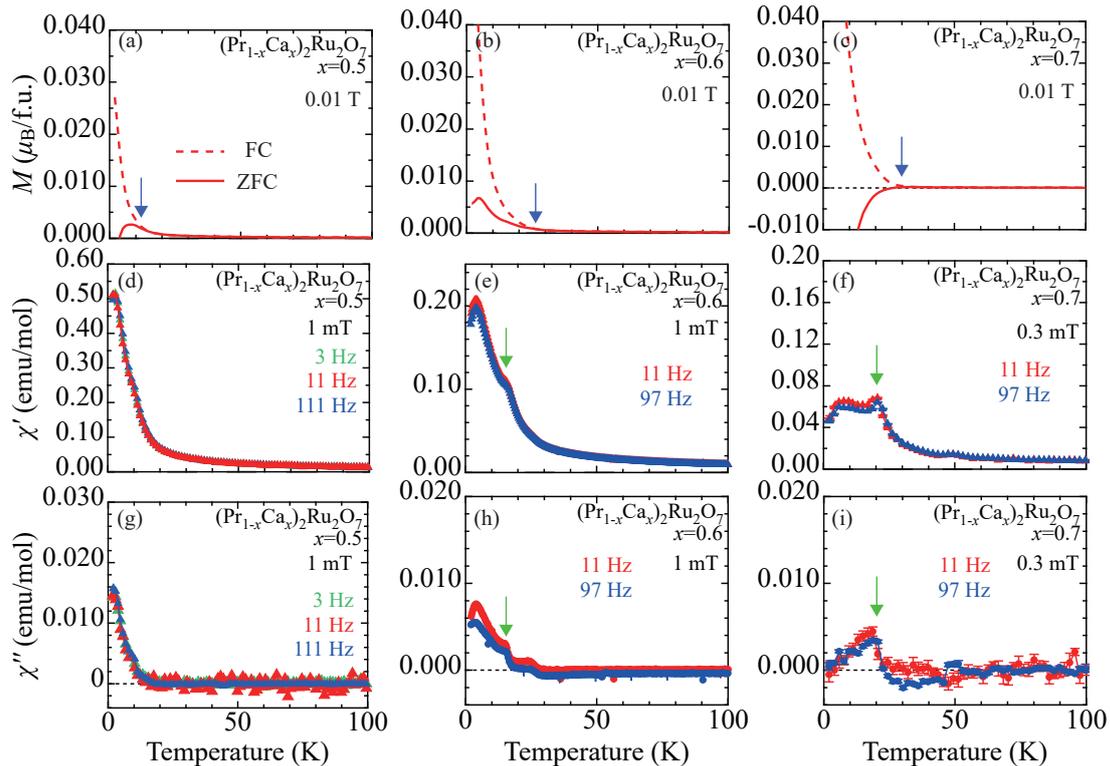


図4.14 $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の $x = 0.5, 0.6, 0.7$ における (a)-(c) DC 磁化 M 、(d)-(f) AC 磁化率 χ_{AC} の実部 χ' と (g)-(i) 虚部 χ'' 。青い矢印と緑の矢印はそれぞれ M 、 χ_{AC} における異常を指し示している。

このように、AC 磁化で観測される真の強磁性転移温度よりも高い温度で DC 磁化に異常が生じる現象は、強磁性ペロブスカイト酸化物として知られる $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$ でも観測されている [114]。 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$ では e_g 軌道が空である Mn^{4+} と e_g 軌道に電子が一つ入った Mn^{3+} が結晶中に混在している。結果として図 4.15(b) のように、 t_{2g} 軌道上の局在モーメントと e_g 軌道上の遍歴電子が二重交換相互作用によって結びつき、ある一定の Sr ドープ濃度 x 以上で強磁性を生じる [18]。図 4.15(a) に示されているのは $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$ における χ' と DC 磁化率 χ_{DC} の逆数である。 $1/\chi_{\text{DC}}$ がおよそ $T_G = 270$ K で異常を生じているのに対し、 χ' はそれよりも低い $T_c = 180$ K で異常を生じている。この T_G と T_c を組成比 x に対してプロットしたものが図 4.15(d) であ

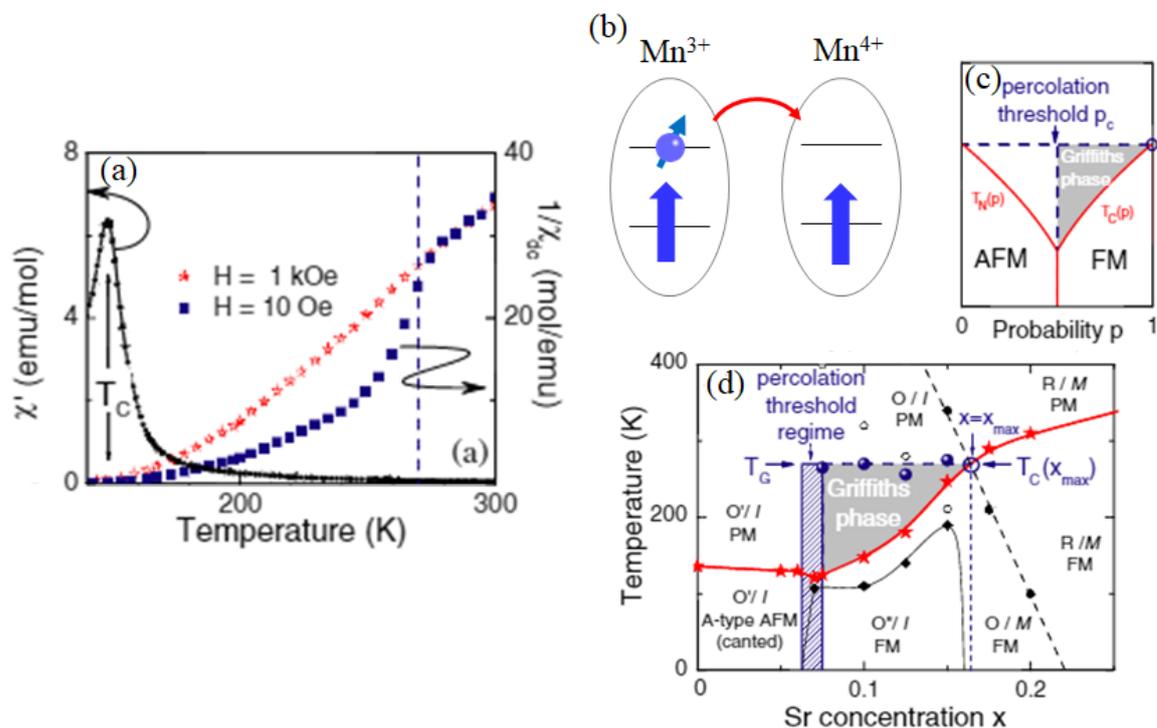


図4.15 (a) $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$ における DC 磁化率の逆数 $1/\chi_{DC}$ と AC 磁化率の実部 χ' の温度依存性。(b) 二重交換機構の模式図。(c) 強磁性・反強磁性クラスターが競合したランダムイジングモデルにおける Griffiths phase の T - p 相図。(d) $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$ における電子相図。参考文献 [114] より引用。

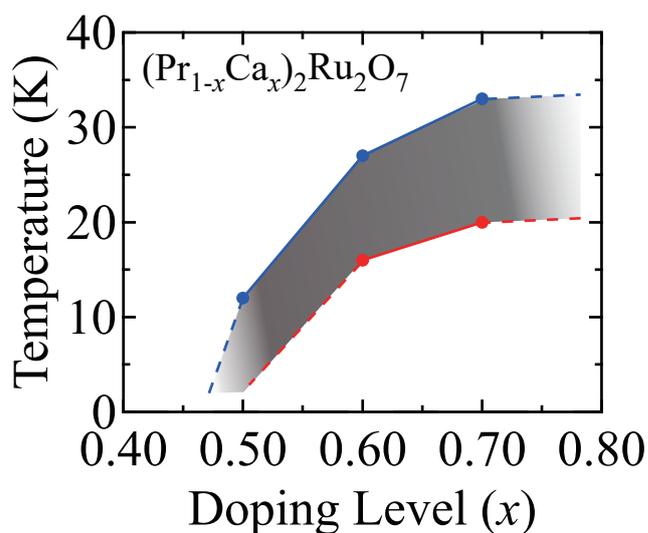


図4.16 $(Pr_{1-x}Ca_x)_2Ru_2O_7$ における DC 磁化 M の異常温度 T_G (青点、図 4.4(d) の T_c^* と同一)、AC 磁化率 χ' , χ'' の異常温度 T_c (赤点) を組成比 x に対してプロットしたもの。灰色の領域が Griffiths phase に対応すると考えられる。

る。反強磁性 (AFM) 相と強磁性 (FM) 相の境界付近 ($0.075 < x < 0.15$) において T_G はほぼ一定の値を取り、 $x = 0.15$ 付近において $T_G = T_c$ となることが分かる。このような $T_c \leq T \leq T_G$ の温度領域、すなわち強磁性秩序相と無秩序相 (常磁性相) の間に存在する相は Griffiths phase という、ディスオーダーの大きな強磁性体に特有の希薄強磁性相として知られている。

Griffiths phase は元々、ランダムに希釈されたイジングモデルにおいて自由エネルギーが磁場や温度に対して正則でなくなる相として提案されたが、その後の研究によって Griffiths phase の概念は各サイトが確率的な磁氣的結合を有する格子系にも適用可能であることが明らかとなった [115, 116]。($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x$) MnO_3 も、結晶中に混在する Mn^{3+} と Mn^{4+} の間で二重交換相互作用が媒介されるため、隣り合った Mn サイト同士が確率 p で強磁性結合を有する格子系としてモデル化することができる。この時真の強磁性転移温度 T_c は、 p の関数として図 4.15(c) のように増加する。これに対して Griffiths 温度 T_G は p に関係なくほぼ一定であり、一様な強磁性状態 ($p = 1$) で $T_c = T_G$ となる。このような T_c と T_G の関係は、図 4.15(d) の相図にもよく表れている。

($\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x$) $_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の場合にも、DC 磁化の異常温度を T_G と、AC 磁化の異常温度を T_c とみなし、それぞれを組成比 x に対してプロットした (図 4.16)。($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x$) MnO_3 と異なり、($\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x$) $_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ では T_G は組成比に対して大きく変化し、常磁性金属 (PM) 相と FM 相の境界付近 ($x = 0.5$) で T_G が減少するような振る舞いを見せている。文献 [117, 118] によれば、AFM 相と FM 相の相境界付近において、ディスオーダーを強めていくに従って T_G が減少する振る舞いがモンテカルロ計算によって得られている。($\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x$) $_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の場合、FM 相に隣接するのは常磁性金属 (PM) 相であるが、4.3 節で述べたような $x = 0.5$ における電荷秩序状態の形成や、低ドーブ側 ($0 \leq x < 0.25$) の反強磁性絶縁体相から引き続き反強磁性秩序の揺らぎ等が、異なる秩序変数の競合やディスオーダーをもたらしている可能性が考えられる。

上述の ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x$) MnO_3 における研究を参考にすれば、($\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x$) $_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ における強磁性も ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x$) MnO_3 と同様の二重交換機構によって生じており、Griffiths phase の存在も Ru^{4+} と Ru^{5+} の間でランダムな強磁性結合が形成される結果生じたものと考えられる。つまり、($\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x$) $_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ は trigonal な結晶場によって t_{2g} 軌道が e'_g 軌道と a_{1g} 軌道に分裂するが、この二種類の軌道の間で二重交換機構が成立し、強磁性が発現するというモデルを考えることができる。このような二重交換機構が成立する一つの仮説的な状況を図 4.17 に示した。ノンドープの $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ではそれぞれの軌道はハーフフィリングであり、4.1 節の議論を参考にすれば、それぞれの電子はある程度局在した状態にあると考えられる (ただし実際には O-2p 軌道からの遮蔽などのために金属的な伝導を示す)。従ってここに電子をドーブした際、電子はいずれかの軌道上における電子の運動性を回復し、局在軌道と遍歴軌道が共存することによって二重交換機構が成立する。この時

ドーピングされた電子が入る軌道は、trigonal な結晶場の大きさと e'_g , a_{1g} 軌道間におけるバンド幅の差との競合によって決まると考えられるが、図 4.17では、バンド幅の差が十分に大きく、 e'_g 軌道に電子が入ると仮定したときの状況を示した。

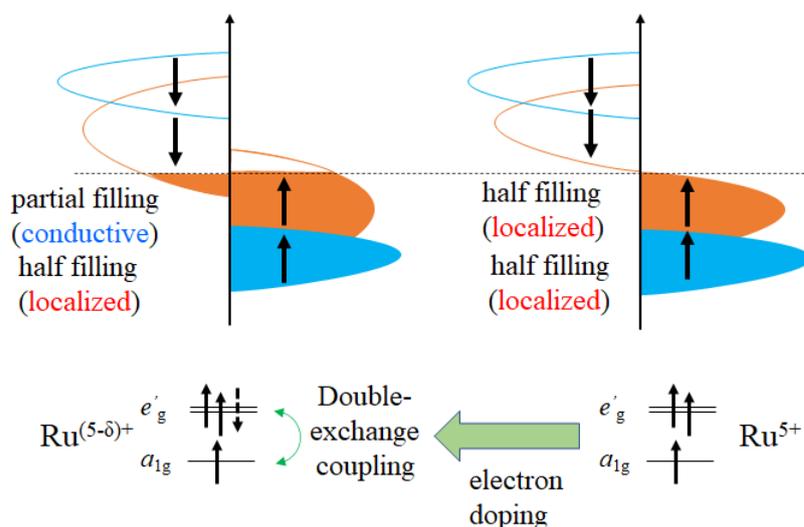


図4.17 $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ における二重交換機構モデルの模式図。橙色で示した e'_g 軌道のバンド幅が水色で示した a_{1g} 軌道と比較して十分に大きいと仮定している。

第一原理計算との比較

上述の仮説について検討するため、 $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ に電子ドーピングを行った系における強磁性相の微視的起源について調査した。本研究では、東京大学工学系研究科物理工学専攻の有田研究室の有田亮太郎先生、酒井志郎博士、野村悠祐博士、M.-T. Huebsch 博士のご協力の下、DFT + DMFT の手法による第一原理計算が行われた。DMFT (Dynamical Mean-Field Theory、動的平均場近似) は、局所的な電子間相互作用の効果を自己エネルギー $\Sigma(\omega)$ として動的に表現することによって、電子相関による電子系への影響をより現実的な形で取り入れた計算手法である。DMFT は、DFT (密度汎関数法) や LDA (局所密度近似) といった従来の計算手法と組み合わせることによって、これらの従来の手法では計算が困難であった d 電子系、 f 電子系などの電子状態の計算において、特に威力を発揮する [119–121]。

まずはノンドーピングの $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の状態密度について議論する。尚、今回の第一原理計算では $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の磁気状態として反強磁性解と強磁性解の両方が得られたが、どちらがエネルギー的に安定であるかは現時点では明らかでない。しかし、低温でスピングラス相を生じるといふ実験事実を踏まえれば、この二つの磁気状態はエネルギー的に近く、競合した状態にあると考えられる。図 4.18(c),(d) に示したのは、反強磁性解と強磁性解の

それぞれにおける部分状態密度である。反強磁性解の方が各軌道の局在性が強く、完全にギャップは開いていないものの、major spin バンドと minor spin バンドがフェルミ準位の上下に分裂している様子が見て取れる。一方、強磁性解では各軌道のバンド幅は広がっており、スピン偏極も小さい。表 4.1 に、図 4.18(c),(d) の状態密度をもとに計算された磁化の大きさと各軌道の占有度を示した。

次に (Pr_{1-x}Ca_x)₂Ru₂O₇ における各軌道の電子数 $n \equiv n_{up} + n_{down}$ 、磁化 $m \equiv n_{up} - n_{down}$ のドーピング濃度依存性を図 4.18(a),(b) に示す。今回の計算では、強磁性解は $0.65 \leq x \leq 1$ の範囲で存在することが確かめられた。ここで注目すべき点は、電子ドーピング濃度の増加 (x の減少) に対し、 n が e'_g , a_{1g} の各軌道についてほぼ同等量増加していることである。これは (Pr_{1-x}Ca_x)₂Ru₂O₇ において、各軌道上の電子はいずれも遍歴的な状態にあり、局在軌道と遍歴軌道が分離した理想的な二重交換機構の場合とはみなせないことを示している。

ただし、この結果をもって (Pr_{1-x}Ca_x)₂Ru₂O₇ における強磁性の発現に多軌道の強相関効果が無関係であると言うことはできない。遍歴電子系における強磁性を説明するモデルとして代表的なストーナーモデルによれば、強磁性の発現においてフント結合 J_H は大きな影響を及ぼさない [88, 122]。しかしながら今回の計算で、電子ドーピングによる J_H の減少に伴って強磁性が消失していることは、(Pr_{1-x}Ca_x)₂Ru₂O₇ において異なる軌道間の J_H が強磁性の発現に重要な役割を果たしていることを示唆している。実際 $J_H = 0$ とした場合、強磁性解は現れないことが確かめられている。

	Magnetization ($n_{up} - n_{down}$)		Occupancy ($n_{up} + n_{down}$)	
	AFM	FM	AFM	FM
a_{1g}	0.789	0.114	1.087	1.150
e'_g	1.121	0.191	1.907	1.857

表4.1 DFT+DMFT によって計算された Ca₂Ru₂O₇ の占有度 ($n_{up} + n_{down}$) と磁化 ($n_{up} - n_{down}$)。

4.6 (Pr, Ca)₂Ru₂O₇ における磁気輸送特性の組成依存性

最後にこれまでのまとめと合わせ、(Pr_{1-x}Ca_x)₂Ru₂O₇ における磁気輸送特性の組成比 (x) 依存性について俯瞰する。図 4.19 に、(Pr_{1-x}Ca_x)₂Ru₂O₇ の最低温 (2 K) における縦伝導率 σ_{xx} とホール伝導率 σ_{xy} 、ホール角の x 依存性を、自発磁化 M_s の x 依存性と共に示した。

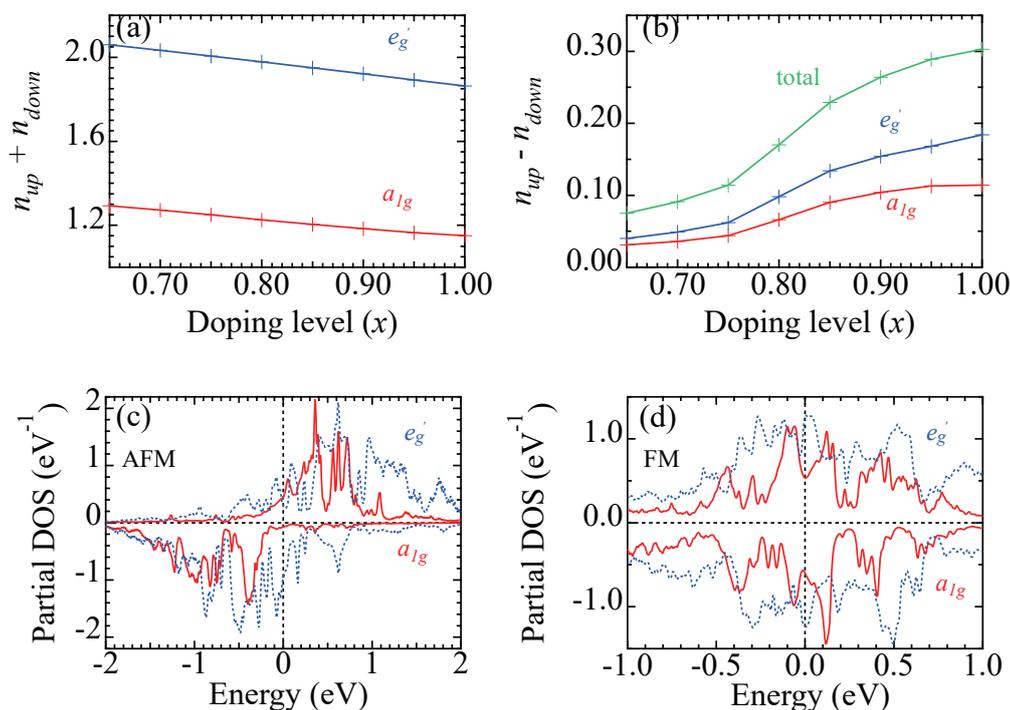


図4.18 (a),(b) DFT+DMFT によって計算された $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の a_{1g} , e_g' 軌道における占有度 ($n_{up} + n_{down}$)、磁化 ($n_{up} - n_{down}$)。 (c),(d) $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の反強磁性 (AFM) 解、強磁性 (FM) 解のそれぞれにおける部分状態密度。

まず x を $x = 0$ から $x = 0.25$ まで増加させていくに従って、徐々に縦伝導率 σ_{xx} が増加し、反強磁性絶縁体相 (AFI) から常磁性金属相 (PM) への転移が生じる。同時にホール伝導率 σ_{xy} が有限となり、 x に従って徐々に絶対値を増加させていく。しかし $x = 0.5$ 付近において、 σ_{xx} , $|\sigma_{xy}|$ は特異的に減少する。4.3 節で述べたように、これは Ru^{4+} と Ru^{5+} が一種の電荷秩序状態を形成するためではないかと考えられる。一方で $x = 0.5$ を境に低温で自発磁化が生じ始め、 σ_{xy} も自発成分を持つ強磁性金属相 (PM) に転移する。それと共に σ_{xx} と $|\sigma_{xy}|$ は急激に増加し、ホール角 $|\sigma_{xy}/\sigma_{xx}|$ は $x = 0.6$ でおよそ 2% というピーク値を取る。ここからスピングラス金属 (SGM) である $x = 1.0$ に向かって σ_{xx} と $|\sigma_{xy}|$ は減少し、特に $0.7 < x < 0.8$ の領域で σ_{xy} の符号が反転する。

このように、 $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の異常ホール効果はその値・符号ともに x に対して極めて非単調な依存性を示す。4.4 節で述べた通り、 $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の金属相においては f - d 相互作用によって伝導電子が Pr- $4f$ モーメントの非共面的なスピントクスチャの影響を受け、Geometrical Hall effect が生じると考えられる。しかしながら、GHE の寄与のみによって上述の σ_{xy} の x 依存性を説明することはできない。GHE は三つ組のスピンのことによって構成されるスピнкаイラリティ $\mathbf{S}_1 \cdot (\mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3)$ に起源を持つために、その

寄与は局在スピンの密度、すなわち $(1-x)^3$ に比例して減少するためである。図 4.4(c) に明らかなように、このような振る舞いは今回の $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ では確認できない。従って $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の異常ホール効果について、GHE 以外の機構による寄与を考慮する必要があるが、一つの可能性として提案されるのが k 空間のベリー位相に由来する内因性異常ホール効果である。スピン軌道相互作用 λ の比較的大きな $4d$, $5d$ 電子系では、バンド反転やスピン偏極に伴って非自明なベリー位相を持つバンド構造が現れうることが知られている。その代表的な例が SrRuO_3 であり、 Γ 点付近に存在するバンドの反交差点のために、ベリー曲率の特異点（モノポール）に由来する巨大かつ非単調な温度・磁化依存性を持つ異常ホール効果が確認されている [123]。 $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ においてもこのようなベリー曲率の特異点が存在し、組成変化に伴ってフェルミ準位が特異点を横切ることによって σ_{xy} が急激な値の変化、及び符号反転を生じている可能性が考えられる。今後、第一原理計算からバンド構造の詳細が明らかにされることによって、上述の仮説が検証されることが期待される。

また、図 4.20 に各組成の 14 T, 2 K における σ_{xx} と σ_{xy} の関係性をプロットしたものを示す。それぞれの点は、位置する電子・磁気相に応じて色分けされており、赤点は PM 相、青点は FM 相の組成に対応している。1.3.2 節で触れた通り、異常ホール効果において σ_{xx} と σ_{xy} は特定のスケーリング則を有することが知られており、特に $10^3 \text{ S/cm} < \sigma_{xx} < 10^6 \text{ S/cm}$ 程度の”intrinsic metal” 領域では $\sigma_{xy} \propto \text{const}$ 、 $\sigma_{xx} < 10^3 \text{ S/cm}$ 程度の”localized-hopping conduction” 領域では $\sigma_{xy} \propto \sigma_{xx}^{1.6}$ という関係を持つことが、多くの先行研究によって確かめられている [25, 34]。そこで、 $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ についても上述のスケーリング則について調査した。

まず PM 相の組成 ($x = 0.25, 0.3, 0.4$) に注目すると、これらの組成において σ_{xx} と σ_{xy} は特定のスケーリング則に従っているようには見えない。これはサイドジャンプ機構等によるスピン軌道相互作用由来の異常ホール効果に加えて、Pr の組成比に依存した GHE の寄与が重畳しているために、 σ_{xy} の σ_{xx} 依存性、或いは散乱時間依存性が複雑になっているためと考えられる。一方 $x > 0.5$ の FM 相においては、Pr の濃度は比較的低く、GHE の寄与も小さくなっていると予想される。ここでも明確なスケーリング則は見出されないものの、およそ $\sigma_{xx} \sim 3000 \text{ S/cm}$ 付近を境として σ_{xy} の値が不連続に変化している。現状のデータ数では断定はできないものの、これは上述の”localized-hopping conduction” 領域と”intrinsic metal” 領域とのクロスオーバーを反映している可能性が考えられる。

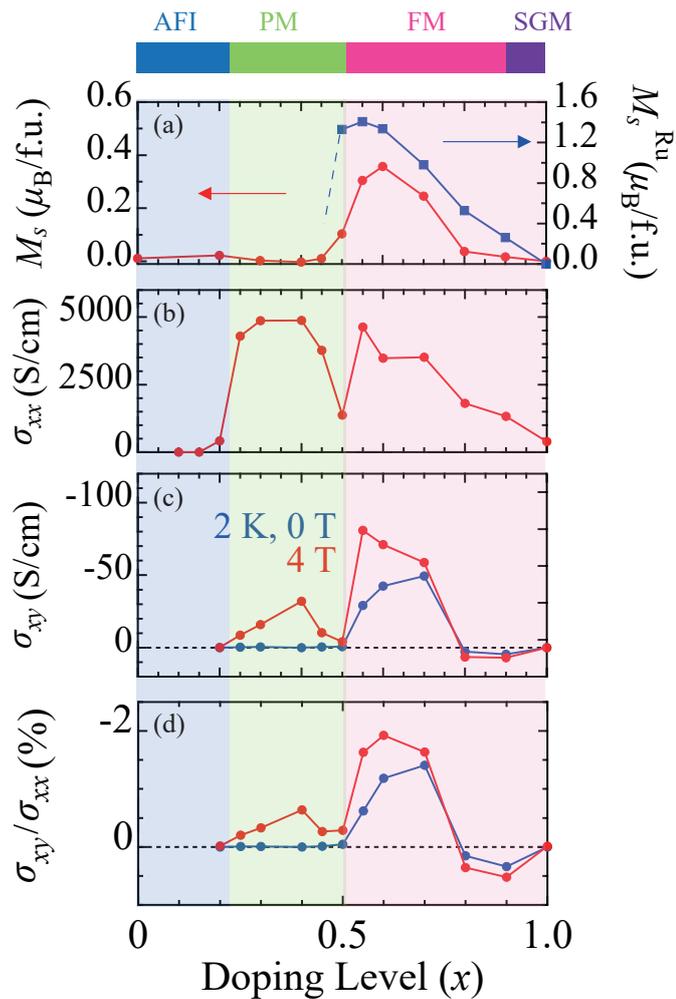


図4.19 (a) $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ における自発磁化 M_s と、Ru モーメントの強磁性成分 M_s^{Ru} の組成比 x 依存性。(b),(c),(d) $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ における縦伝導度 σ_{xx} 、ホール伝導率 σ_{xy} 、ホール角 $|\sigma_{xy}/\sigma_{xx}|$ の x 依存性。測定温度はいずれも 2 K。

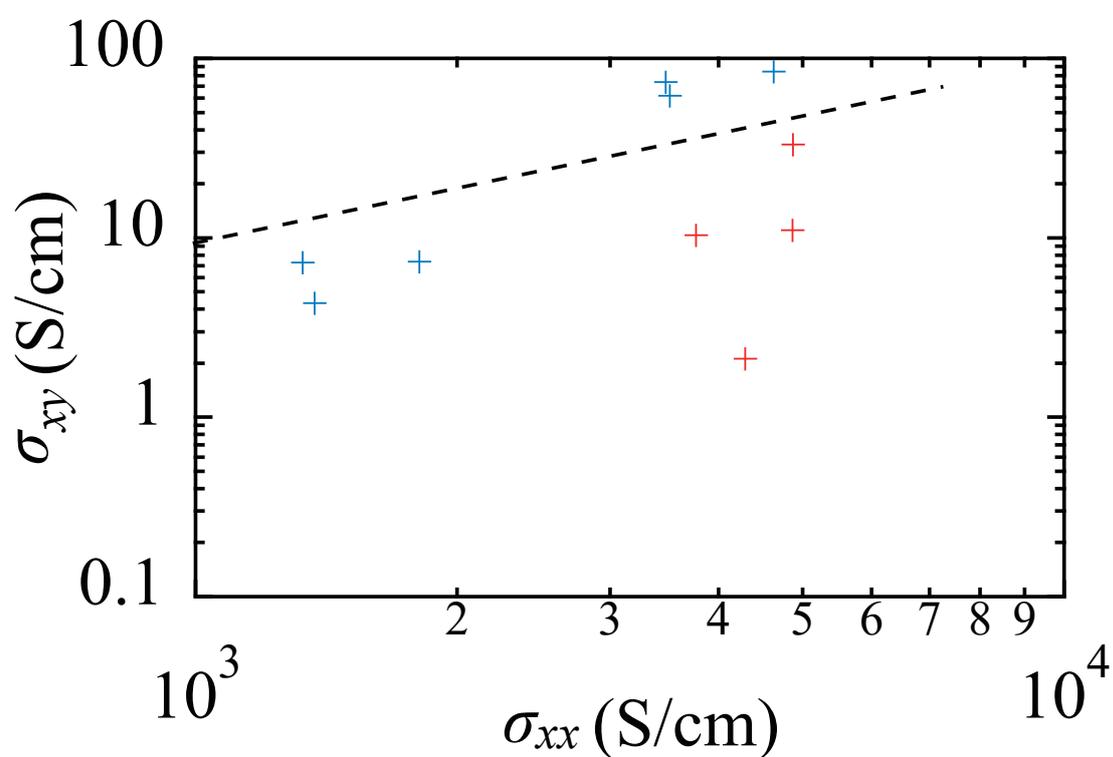


図4.20 (Pr_{1-x}Ca_x)₂Ru₂O₇ における $B = 14$ T、 $T = 2$ K での σ_{xx} - σ_{xy} の両対数プロット。赤十字は PM 相の組成 ($x = 0.25, 0.3, 0.4, 0.45$)、青十字は FM 相の組成 ($x = 0.5, 0.55, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$) を表す。点線は $\sigma_{xy} \propto \sigma_{xx}^{1.6}$ に対応する。

第 5 章

$R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ におけるホールドープによって誘起されたトポロジカルなバンド構造と熱電効果

本章では、 $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ におけるフィリング制御と、半金属的なバンド構造に由来する特異な熱電効果について述べる。まずフィリング制御による $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の金属絶縁体転移について述べた後、ホールドープによって得られた金属相における非単調な温度依存性を有する熱電効果について議論する。加えて、熱電効果における特異な温度依存性の起源を調べるため、電子比熱係数の測定や、第一原理計算との比較を行った。結論として、 $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の金属相において、半金属的なバンド構造と強相関効果によって生じたフラットバンドが共存し、これらが $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の金属相における低エネルギー物理に大きな役割を果たしていることが分かった。

5.1 $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ における先行研究

$R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ における金属絶縁体転移

$R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ (RIO) は金属絶縁体転移 (Metal-insulator transition, MIT) を生じる強相関電子系であり、MIT 転移温度 (T_{MI}) 以下で Ir の磁気モーメントが反強磁性的な all-in-all-out (AIAO) 構造を取る。この系では、希土類サイトの置換や圧力印加によって一電子バンド幅を制御することで MIT 転移温度 (T_{MI}) を制御することが可能であり、既にバンド幅制御による電子・磁気相図が Matsuhira や Ueda によって得られている [78, 81, 82] (図 5.1) 尚、転移は二次転移であり、金属絶縁体転移や磁気転移に伴う構造相転移は現在のところ確認されていない。

$R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ はバンド幅制御によっても金属絶縁体転移を生じる一方で、 T_{MI} がゼロに近

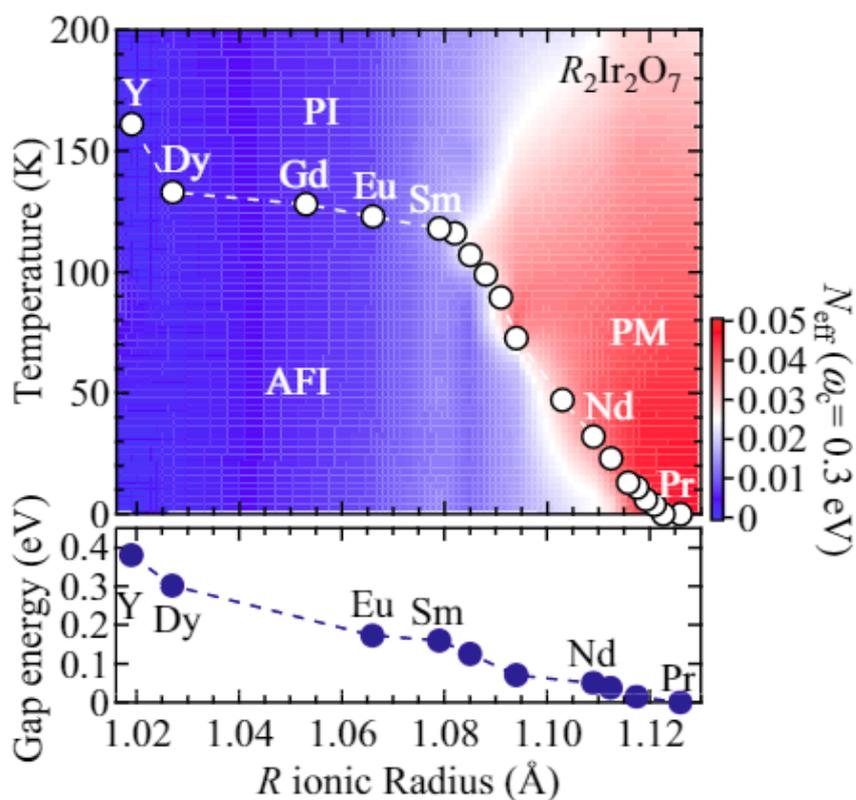


図5.1 光学伝導度測定から調べられた、 $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ における電子相図。参考文献 [81] より引用。

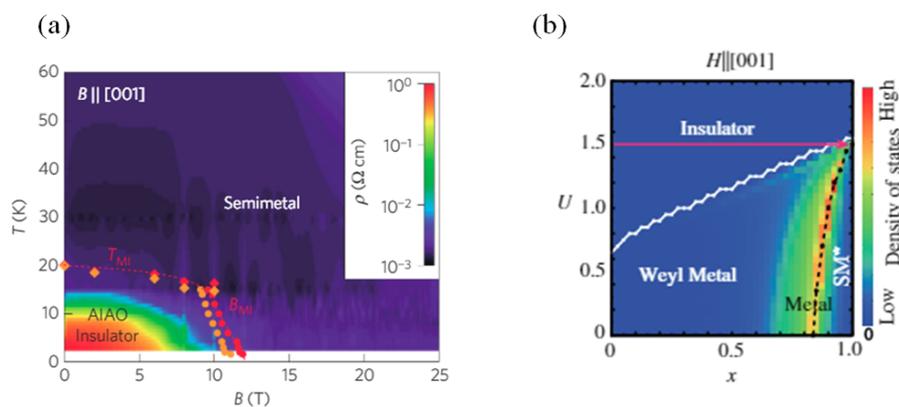


図5.2 (a) $B \parallel [001]$ における温度-磁場-抵抗率相図。参考文献 [124] より引用。(b) 平均場理論で計算された $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の電子相図。 x は Ir の感じる実効磁場の大きさを表し、 $x = 0$ で AIAO、 $x = 1$ で 2-in-2-out 構造が実現している。参考文献 [125] より引用。

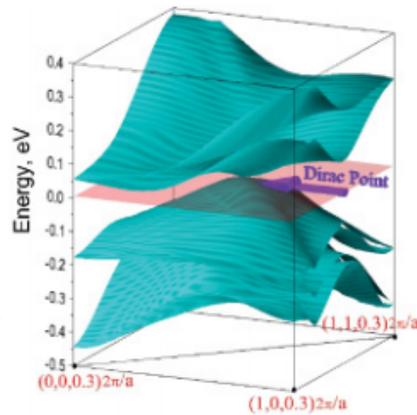


図5.3 $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ で計算された、ワイル点周りでのエネルギーバンド。参考文献 [39] より引用。

づくモット臨界点近傍では、磁場誘起の金属絶縁体転移を生じることが知られている。 $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の単結晶を用いた Nakatsuji や Ueda らの研究では、 $T_{\text{MI}} \sim 30$ K 以下で磁場を [001] 方向に掛けた際、15 T 以上の高磁場において一次転移的な金属絶縁体転移を生じる様子が確かめられている [124, 125] (図 5.2(a))。この磁場誘起金属絶縁体転移の起源は、Ueda の論文によれば、AIAO から 2-in-2-out へ磁気構造が変化することに伴って、絶縁体相からワイル金属相へ電子状態が変化したためとされる (図 5.2(b))。

ワイル半金属相

$R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の結晶構造は立方晶系に属するパイロクロア型構造であり、空間反転対称性を有する。一方で絶縁体相では、反強磁性転移に伴って時間反転対称性を破る。この時間反転対称性の破れに加えて、イリジウムの持つ大きい軌道相互作用のためにバンド反転が生じ、ワイル半金属相を実現する可能性が理論的に指摘されてきた [39, 126, 127]。

実際、第一原理計算 (LDA+U) によれば、電子相関の大きさが特定の領域にあるときにワイル半金属相が現れることが確かめられている [39] (図 5.3)。とはいえ、その領域は常磁性金属相と反強磁性絶縁体相に挟まれた狭いパラメータ領域であり [127]、現実の系では T_{MI} 周辺のごく狭いウインドウにしか存在していないと考えられる [128]。

しかしながら、モット臨界点近傍の組成 ($R = \text{Nd} - \text{Pr}$) においては、トポロジカルな電子相の存在を示唆するような非自明な物性がいくつも見出されている [125, 130]。例えば $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 混晶系において、極めて非単調な振る舞いのホール効果が確認されており、これがトポロジカルな電子相 (ワイル半金属相) が近接して存在していることの証左とされている (図 5.4) [129, 131]。つまり、モット臨界点近傍では磁場の印加によって意図的に対称性を破ることで、ワイル半金属相を比較的広い領域で安定化させるこ

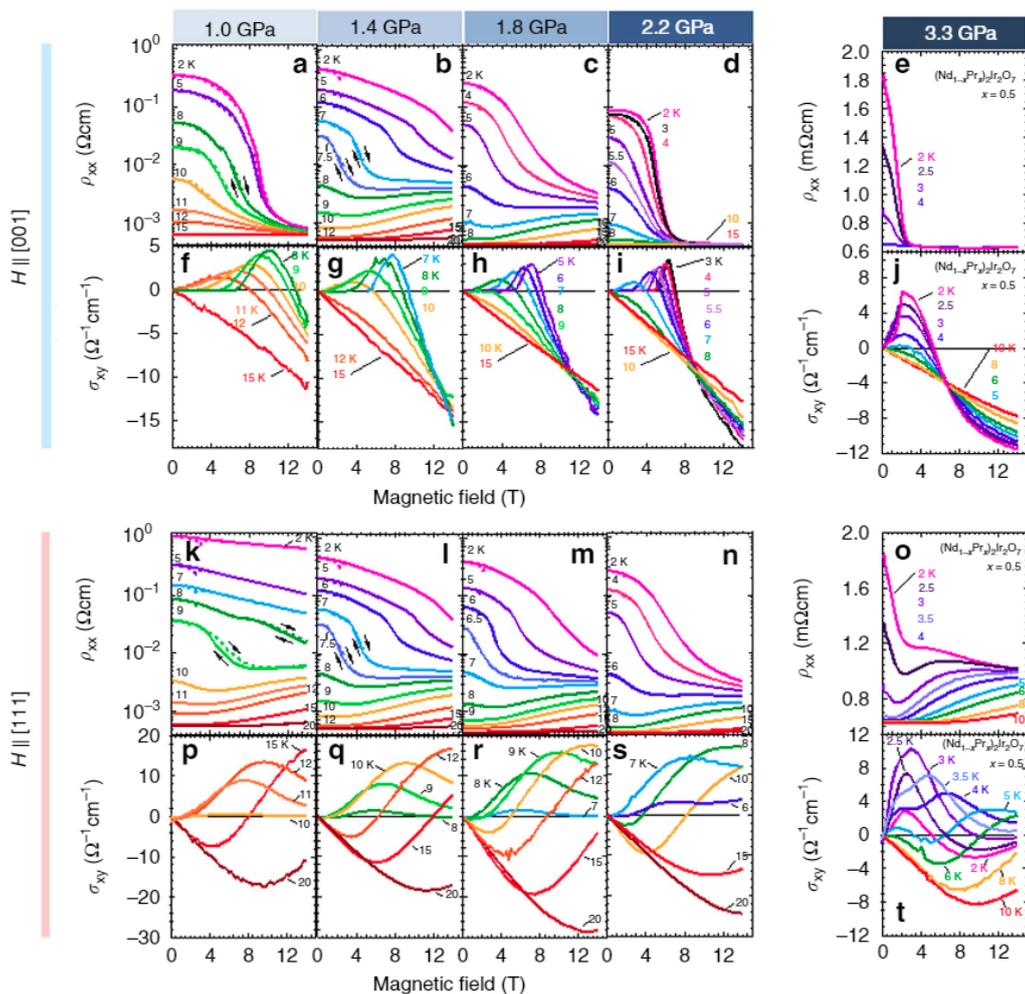


図5.4 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ におけるホール伝導率及び縦伝導率。参考文献 [129] より引用。

とができる可能性がある [132]。

Quadratic band touching (QBT)

$R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の中でも、全温度において常磁性金属である $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ は、 Γ 点に Quadratic band touching (QBT) と呼ばれる点ノードを持つ特殊な半金属的バンド構造を有することが角度光電子分光 (ARPES) の測定から明らかになっている [133] (図 5.5)。QBT はディラック・ワイル半金属と同様、結晶対称性によって縮退点が守られたバンド構造であり、従って何らかの摂動を加えることによってトポロジカルなバンド構造へ転移する可能性がある。実際、QBT は二次元トポロジカル絶縁体の母体として知られる HgTe のバンド構造にも存在し [134]、磁場印加等の摂動を加えることによってワイル半金属相へ転移することが予想されている。他にも、ハーフホイッスラー合金の GdPtBi も QBT をバン

ド構造中に有し、磁場印加に伴って巨大な異常ホール効果やカイラル磁気異常を生じる様子が確認されている [49, 135]。

また、強相関電子系の文脈でも QBT は注目されている。QBT の周りでは状態密度が小さいため、フェルミ準位が QBT 付近にある場合、クーロン力の遮蔽は小さくなる。この時、遮蔽がある場合と比べて系の多体性は更に顕著になり、量子ゆらぎが系の全体に多大な効果をもたらすことになる。そうして生じた非フェルミ液体相は、Luttinger-Abrikosov-Beneslavskii (LAB) state と呼ばれる [136]。 $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ においてこの LAB state は立方対称性に守られて安定に存在しうが、圧力や外場といった対称性を低下させる要因によって容易に不安定化する。その結果として、多彩な電子相が LAB state を母体として生じると予想されている。また LAB state は $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ において、AIAO 磁気秩序をオーダーパラメータとして WSM 相と繋がっている [132]。その転移点は「非フェルミ液体相」と「秩序相」間に存在する、新奇な量子臨界点であると主張されている [137]。

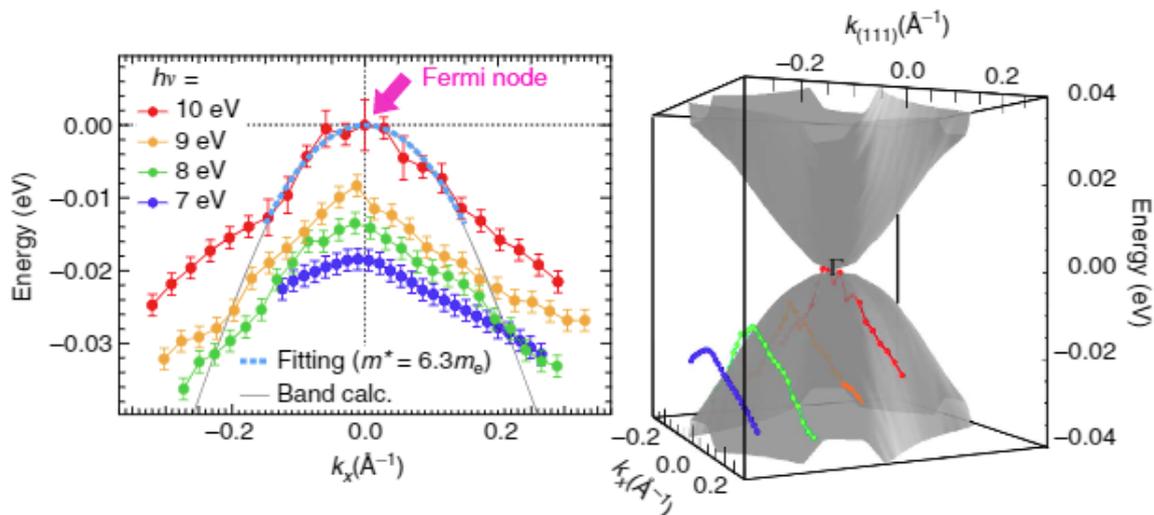


図5.5 ARPES で測定された $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の Γ 点付近のバンド構造。参考文献 [133] より引用。

5.2 ホールドーピングによる $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ のフィリング制御

本研究では、3 系統の組成を対象として実験を行った。一つは $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ であり、母物質はモット絶縁体である。もう一つは $(\text{Nd}_{0.2}\text{Pr}_{0.8})_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ であり、母物質はモット臨界点のほぼ直上に位置する。更にもう一つは $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ であり、母物質は常磁性半金属である。これらの組成の相図上での位置を示した図を図 5.6 に示す。

ホールドーピングは R^{3+} を Ca^{2+} に置換することによって行った。XRD のパターンからシ

ミューレートされた格子定数 (図 5.7) から、格子定数の変化は概ね Vegard 則に従っていることが分かる。

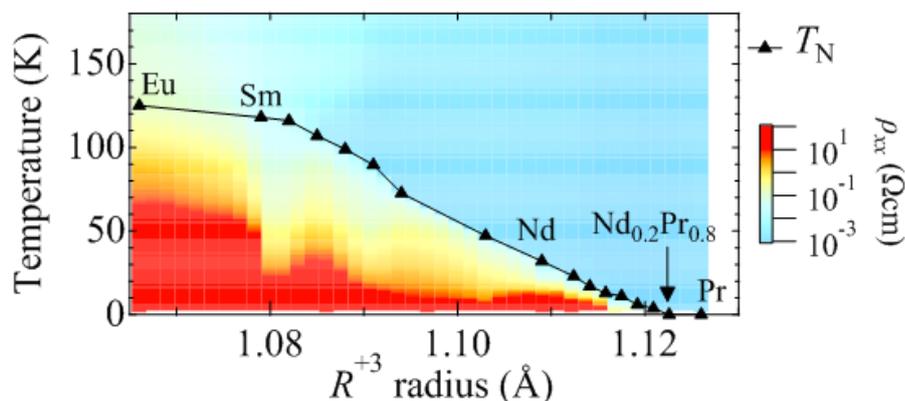


図5.6 $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の希土類半径-温度-抵抗率相図。

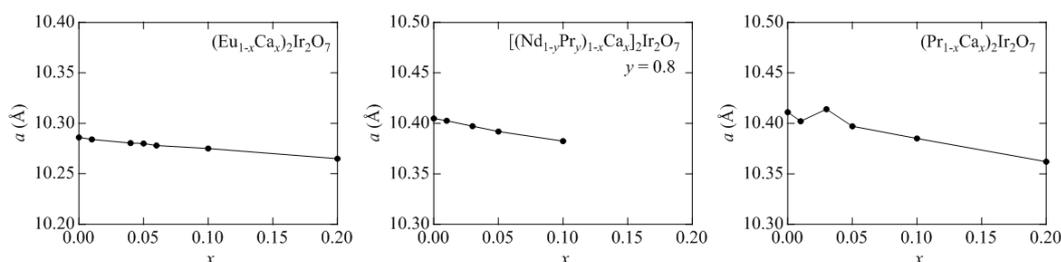


図5.7 $(R_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ($R = \text{Eu}, \text{Nd}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}, \text{Pr}$) の格子定数。

抵抗率、磁化

第一章で述べた通り、 $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ においてはバンド幅制御による金属絶縁体転移の様子が抵抗率や光学伝導度を通じて網羅的に調べられている。一方でフィリング制御による金属絶縁体転移は、いくつかの研究を除いてはあまり調べられておらず [138, 139]、十分な知見が得られていない。

そこで本研究では、 $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ におけるフィリング制御金属絶縁体転移に伴う電子状態の変化について、まず調査した。ここで注目したのは、母物質が全温度で絶縁体である $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ である。 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ は $T = 123 \text{ K}$ で反強磁性転移を示す、典型的なモット絶縁体と考えられる。図 5.8 に $(\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ における抵抗率及び磁化の温度依存性を示す。図 5.8(a) から、ドーブ濃度が高くなるに従って抵抗率が減少し、金属絶縁体転移温度 T_{MI} も低下していく様子が分かる。また図 5.8(b) より、 T_{MI} 付近で磁化の異常が生じていることが分かる。これを反強磁性転移を示すネール温度 T_{N} とみなすと、 T_{N} もドーブ

濃度の上昇に伴って低下していく様子が分かる。 $x \geq 0.1$ では磁気転移に伴う磁化の異常は見られず、全温度でキュリー常磁性的な温度依存性が見られる。

図 5.8の結果を相図としてまとめたものを図 5.9に示す。尚、以下では、絶縁体に特有の低温における抵抗率の発散が抑えられている $x > 0.03$ の組成を金属相とみなす。

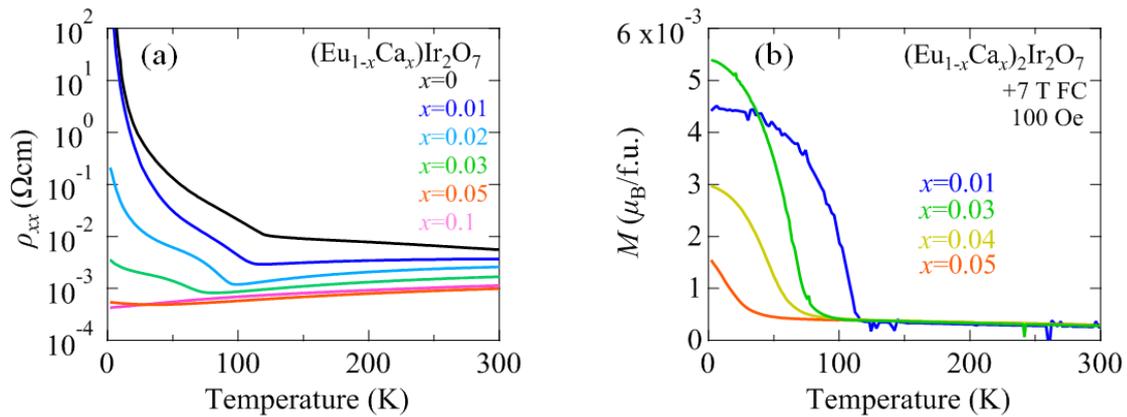


図5.8 (a) $(\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の抵抗率温度依存性。(b) 磁化温度依存性。

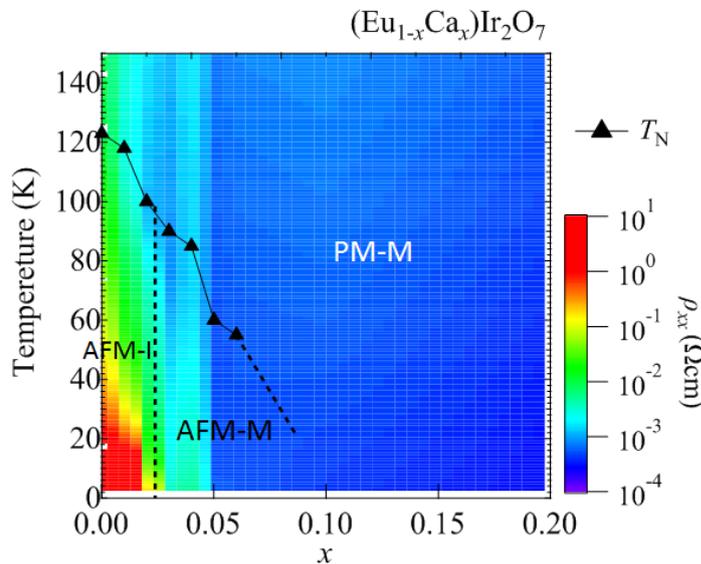


図5.9 $(\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の温度-ドーピング濃度-抵抗率相図。AFM-I は反強磁性絶縁体、AFM-M は反強磁性金属、PM-M は常磁性金属を表す。

光学伝導度

$(\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の金属絶縁体転移の様子は光学伝導度からも確認された。図 5.10 に、 $x = 0.02, 0.05, 0.2$ における光学伝導度の温度変化を示す。

まず高エネルギー ($\hbar\omega < 2$ eV) の構造に注目すると、 $x = 0.02$ の組成では $\hbar\omega \sim 1$ eV にブロードな構造が確認できる (図 5.10(a))。この構造は $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の光学伝導度に関する先行研究でも確認されている通り、 $J_{eff} = 3/2$ から $J_{eff} = 1/2$ への励起に対応する構造と考えられる [64]。 $x = 0.05, 0.2$ の組成では、 $J_{eff} = 1/2$ バンドのバンド幅の増大に伴って、上記の励起構造がはっきりと区別できなくなっている (図 5.10(b),(c))。温度を下げていくと、 $T_{\text{MI}} = 110$ K 付近を境に $\hbar\omega \leq 70$ meV におけるスペクトラルウェイトが減少し、ギャップ構造が現れる (図 5.10(d))。これは $x = 0.02$ で抵抗率が低温で絶縁体的に発散する振る舞いと対応している。ただし、最低温 (10 K) においてもギャップ内に残存スペクトラルウェイトが見られるが、これは不純物や欠陥等にトラップされた残存キャリアを反映したものと考えられる。一方 $x = 0.05, 0.2$ の組成では、最低温まで低エネルギースペクトラルウェイトは増大し続ける (図 5.10(e),(f))。しかし、 $x = 0.05$ の組成では、 $\hbar\omega \sim 10$ meV までで金属に特有のドルーデ応答は確認されず、代わりに擬ギャップ的な構造が見られる。また、 $x = 0.05$ では磁気転移が $T_{\text{N}} = 60$ K に見られるが、 T_{N} 前後で $\sigma(\omega)$ に特別な異常は見られない。最低温まで抵抗率が金属的な振る舞い ($d\rho/dT < 0$) を示す $x = 0.2$ の組成では、低温で明瞭なドルーデ応答が確認される。

図 5.11 に、先行研究において測定された $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ のデータも含め、各組成における低エネルギー ($\hbar\omega \leq 0.3$ eV) の $\sigma(\omega)$ のスペクトルを各温度ごとに並べたものを示す。これらのデータからも、ドーパ濃度の上昇に伴って電荷ギャップが閉じていく様子が確認できる。

5.3 ホールドーピングに伴う熱電効果の増大

半導体、半金属における熱電効果

第二章の式 2.10 において説明したように、半古典論的な近似が成り立つ範囲において S_{xx} はフェルミエネルギー～キャリア数に反比例し、 PF は伝導率～移動度に正比例する。従って熱電物質として産業的に研究されている物質の多くは、キャリア数の少ない半金属や半導体である。中でも半金属 Bi [140] や、その化合物である Bi_2Te_3 [141] は重要であり、後者は現在でも実用的な熱電材料として材料開発が行われている。これらの Bi 系半金属・半導体の特徴としては、数十～数百 meV の狭いバンドギャップによって隔てられた「バレー」をエネルギーバンド中に有することである [142]。このバレー構造のために、これらの物質では高移動度の少数キャリアが実現している。

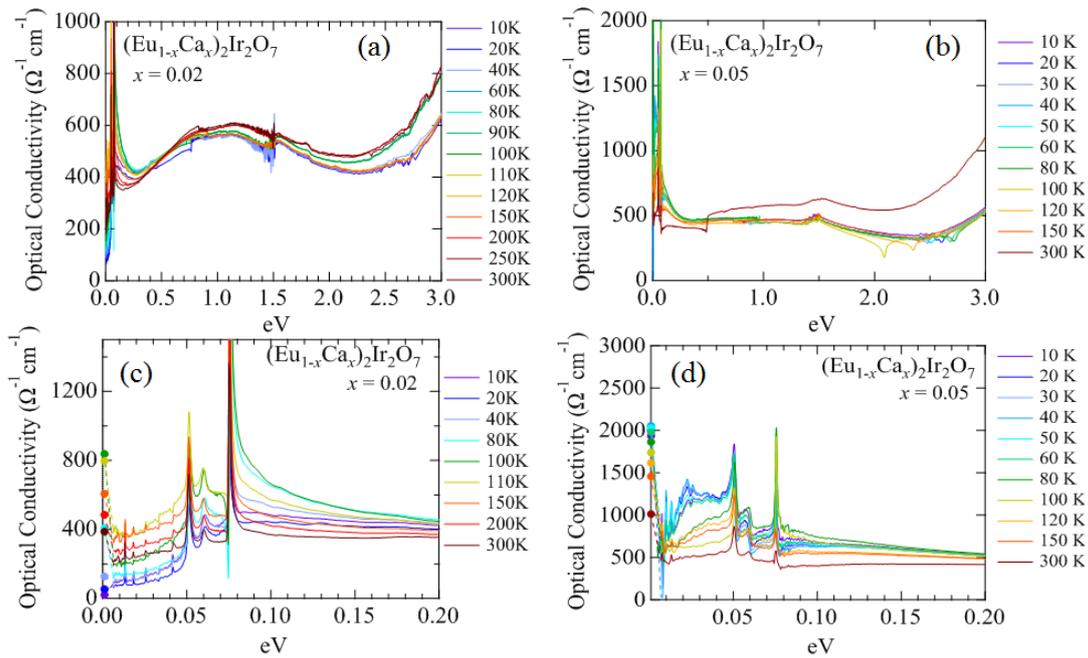


図5.10 $(\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ における光学伝導度。(a),(c): $x = 0.02$, (b),(d): $x = 0.05$, (c),(f): $x = 0.2$ 。 (a),(b),(c) は $0 < \hbar\omega < 3 \text{ eV}$ のデータ、 (d),(e),(f) は $0 < \hbar\omega < 0.3 \text{ eV}$ の拡大図。

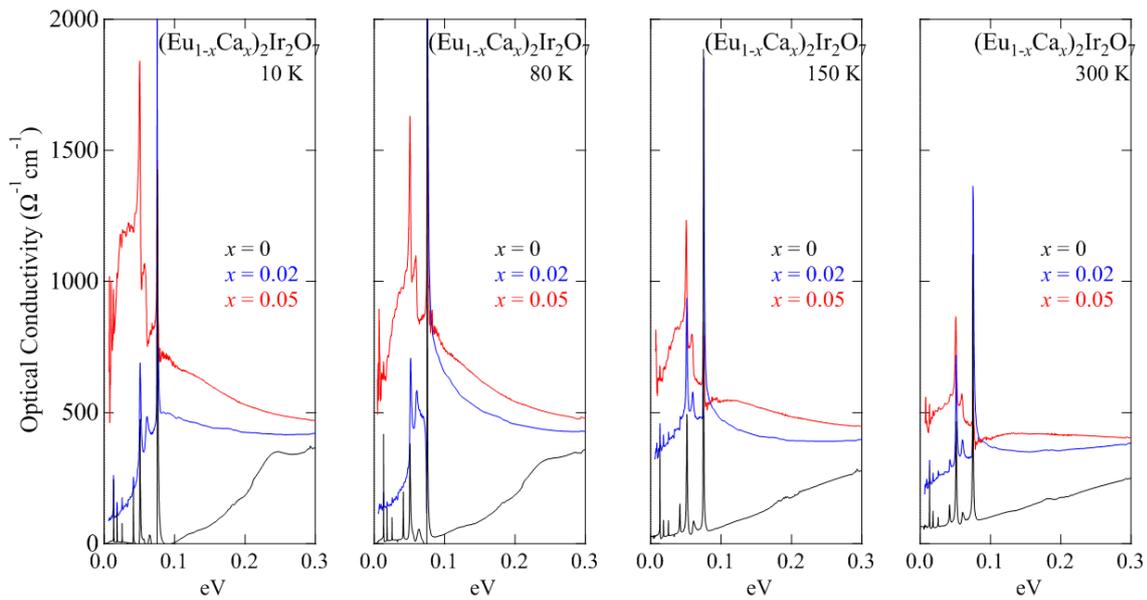


図5.11 各温度における、 $(\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ $x = 0, 0.02, 0.05, 0.2$ の光学伝導度。

同様の理由で熱電物質として期待されているのがディラック電子系である。ディラック電子系では、理想的には $\epsilon_F = 0$ かつ $\mu = \infty$ の状況が実現し、そのために巨大な熱電効果の実現が見込まれる。実際には、フェルミ準位がディラック点を丁度横切るような状況では電子とホールの寄与が打ち消し合うため、フェルミ準位がディラック点からややずれた点で熱電効果は大きくなると考えられる。

この様子は実際に二次元ディラック電子系であるグラフェンで調べられている [143] (図 5.12)。ゲート電圧の印加によってフェルミ準位をディラック点からずらすと、 S_{xx} がある正負のゲート電圧でそれぞれ極値を取る。その値は室温で最大 $100 \mu\text{V}/\text{K}$ に達し、 PF は数十 $\mu\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K}^2)$ のオーダーとなる。これらは Bi_2Te_3 に相当するか上回る大きな値であり、高移動度のディラック電子が熱電効果に寄与している可能性を裏付けている。しかしながら、グラフェンは熱伝導率も非常に高く、そのために ZT の値が抑えられている。デバイス作製の難しさもあって、現状では、実用的な性質は既存材料に劣る。

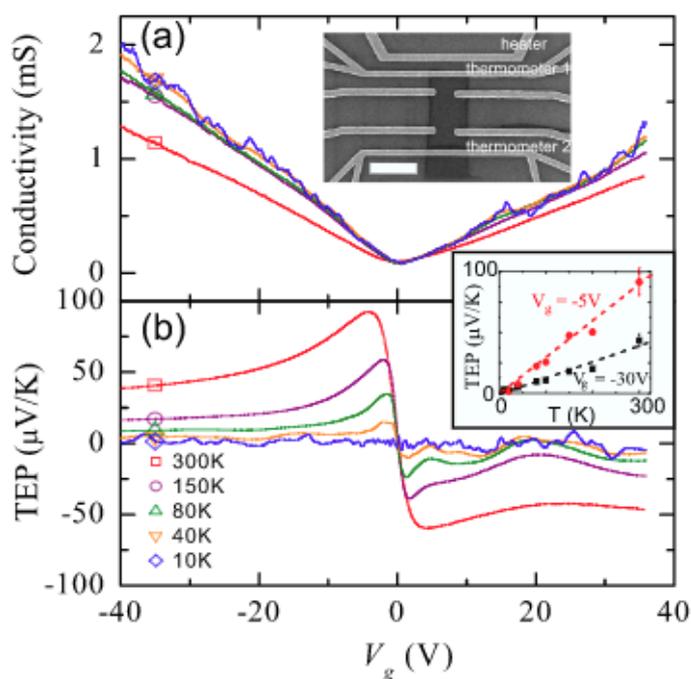


図5.12 グラフェンにおけるゼーベック係数のゲート電圧制御。横軸はゲート電圧。参考文献 [143] より引用。

$R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ における熱電効果

冒頭で説明したように、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ では Γ 点に Quadratic band touching (QBT) と呼ばれる点縮退を持つ半金属バンド構造が存在する。この QBT のために、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ においては少数の高移動度キャリアによる大きな熱電効果が期待される。また QBT は結晶対

称性によって守られた構造であるため、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ に限らずホールドープによって得られた $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の金属相においても普遍的に存在する可能性がある。そこで本研究では、特に $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の金属相に焦点を絞って熱電効果の測定を行った。更に、ドーピング濃度を変えた試料を幾つか作製し、フェルミエネルギーの変調による熱電効果への影響を調べた。

図 5.13に、本研究で測定した全組成における S_{xx} の温度依存性と、対応する抵抗率のデータを掲載する。 $(\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ については5.2 節で述べた通り、 $x > 0.03$ の組成を金属と見なし、それらの組成におけるデータのみを掲載している。

まず、抵抗率の温度依存性(図 5.13(a),(c),(e))について見ていく。 $(\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ については5.2 節で既に述べた。最も相関の弱い $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ から見ていくと(図 5.14(a))、ノンドープの $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ において、抵抗率が $T \sim 20$ K 付近で極小を取っている。この抵抗率極小は $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ に関する先行研究でも指摘されており、ローカルな Pr^{3+} の $4f$ モーメントによる近藤効果 [144]、或はフラストレートしたスピン相関の発達に伴う一種の二重交換相互作用 [145] などがその起源として考えられている。ホールドープを行うと、 $x = 0.01$ では抵抗率極小がまだ確認できるが、 $x \geq 0.05$ では抵抗率は単調に減少している。興味深いのは $x = 0.05$ の組成において、抵抗率の温度依存性がフェルミ液体で期待される $\rho \propto T^2$ ではなく、 $\rho \propto T$ に近いものになっていることである。これは $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ において、QBT の量子臨界性に由来する非フェルミ液体相が現れている可能性を示唆している [137]。ただ、今回作製した試料は多結晶試料であるため、粒界の散乱などの本質的でない要因によって非自明な温度依存性が現れている可能性は否定できない。

次に $[(\text{Nd}_{0.2}\text{Pr}_{0.8})_{1-x}\text{Ca}_x]_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ に注目すると(図 5.14(b))、こちらでもノンドープ試料 ($x = 0$) では最低温で抵抗率の傾きが平坦に近づいている(最低温での抵抗の上がり、金属絶縁体転移の名残か、弱局在によるものと考えられる)。 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ における抵抗率極小と同様の状況に近づいていると考えられるが、モット臨界点に近づくほど AIAO の磁気秩序が安定化し、フラストレーションによる効果が抑えられるため、極小値を取る温度点が低下しているのではないかと考えられる。ホールドープした試料で線形の温度依存性が現れているのは $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ と同様である。

次に、 S_{xx} の温度依存性(図 5.13(b),(d),(f))について見ていく。こちら最も電子相関の弱い $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ から見ると、まず低ドーピングの $x = 0, 0.01$ の組成で、二つのピーク構造が存在することが分かる。一つは低温側、 ~ 25 K に存在する正のピークであり、もう一つは高温側、 $70 \sim 90$ K に存在する負のピークである。ドーピング濃度を増やしていくと、低温側の正のピークは、高温にシフトしながらその値を増大させていき、 $x = 0.2$ でその値は減少に転じる。一方で高温側の負のピークは、急激に減衰して高温側にシフトしていく。 $x \geq 0.05$ の組成では、負のピークは測定領域外にまで吐き出されているか、あるいは消失していると予想される。

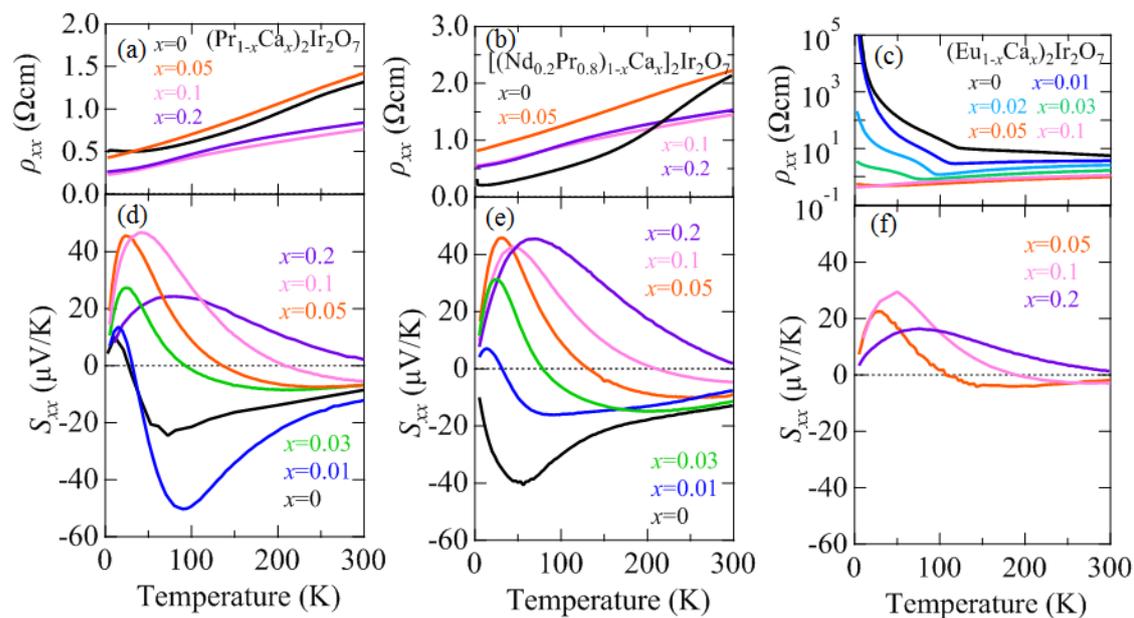


図5.13 本研究で測定した $(R_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の抵抗率、ゼーベック係数の一覧。

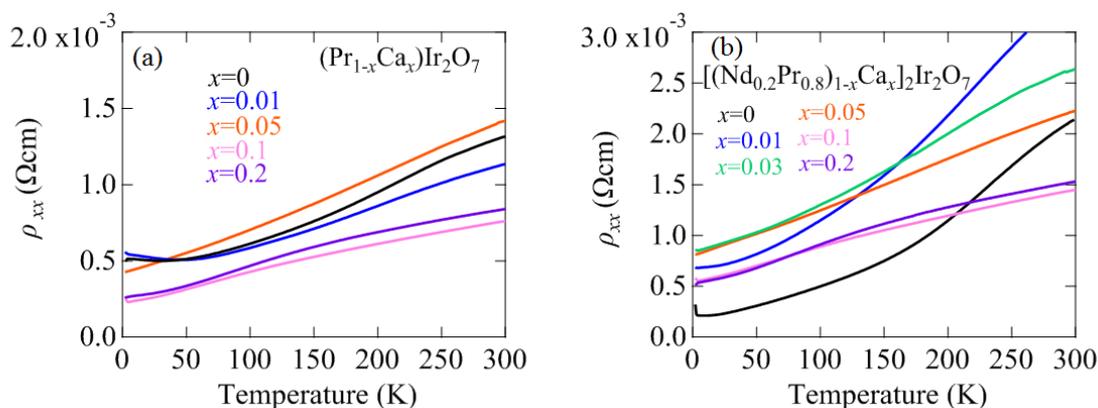


図5.14 (a) $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, (b) $[(\text{Nd}_{0.2}\text{Pr}_{0.8})_{1-x}\text{Ca}_x]_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の抵抗率温度依存性。

$[(\text{Nd}_{0.2}\text{Pr}_{0.8})_{1-x}\text{Ca}_x]_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の場合も、全体的な振る舞いは概ね $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の場合と同様である。ただしこちらでは、 $x = 0$ の組成において正のピークが存在しない点、また $x = 0.2$ の組成でも正のピークの値が減衰しない点が異なる。 $(\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ も同様であるが、全体的に S_{xx} の絶対値は前二者と比較して小さい。

上述した S_{xx} のピーク値、及びピーク温度の振る舞いについて、各組成のドーピング濃度依存性としてプロットしたものを図 5.15 に示す。ドーピング濃度に従って正のピーク値が増大していく様子や、ピーク温度が高温にシフトしていく様子がいずれの組成でも共通にみられることが分かる。

このように、 $(R_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の金属相では、 S_{xx} が温度変化に対して極めて非単調な振る舞いを見せる。しかしながら、一般的な金属の熱電効果の解析に用いられる Mott の式 (式 2.8) によれば、 S_{xx} は (散乱時間のエネルギー依存性等を無視すれば) T に比例し、ある温度点でピークを持ったり、符号反転するような温度依存性は説明できない。更に言えば、ドーピング濃度依存性も非単調かつ劇的である。特に低ドーピング側では、僅か 1 ~ 3 % のドーピング範囲で、全温度領域に渡る振る舞いが大きく変化している。また S_{xx} の値としても、金属としては比較的大きな値を取ることが注目される。ピークにおける絶対値で議論すれば、その大きさは組成によって 40 ~ 50 $\mu\text{V}/\text{K}$ に達し、 PF は数 $\mu\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K}^2)$ と見積もられる (図 5.16)。これらの事実は、 $(R_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の金属相特有の半金属的バンド構造 (QBT) が S_{xx} に大きく寄与している可能性を示唆している。

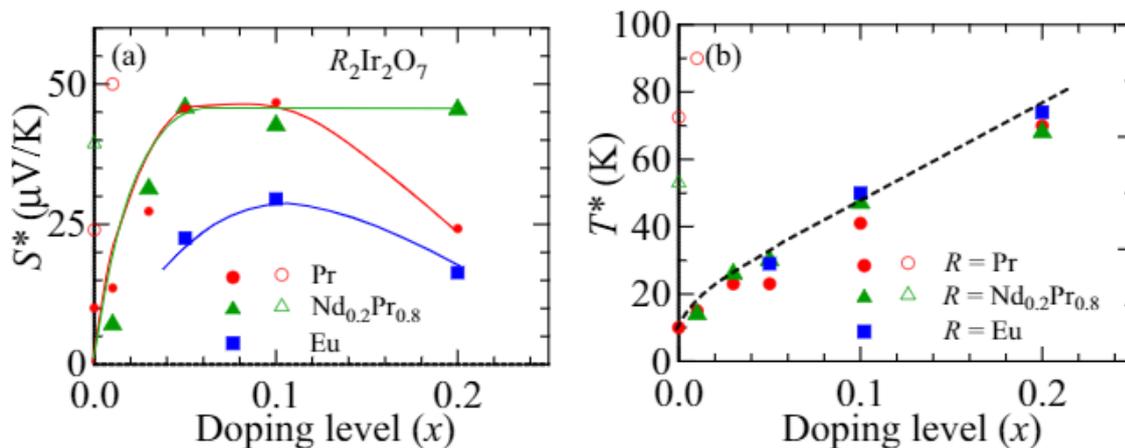


図5.15 (a) $(R_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ のゼーベック係数におけるピーク値と、(b) ピークを取る温度の組成依存性。それぞれ、中黒点は正のピーク、中白点は負のピークに対応する。

5.4 第一原理計算との比較

$R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の金属相におけるバンド構造

5.3 節において、 $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の金属相における熱電効果の異常な振る舞いについて説明した。この振る舞いは、一般的なシングルキャリアの半導体や金属における振る舞いとは乖離しており、従ってバンド構造を真面目に考えた上で解析する必要がある。

$R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ のバンド構造は、いくつかの研究で第一原理計算によって求められている [146]。その中でも、金属相におけるバンド構造やキャリアドーピングの効果について、LDA+DMFT の計算手法によって調べた Shinaoka らの研究を紹介する [65]。図 5.17は、 $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の金属相 ($U = 2 \text{ eV}$) におけるバンド構造である。ただし、結晶パラメータは $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ のものを使用している。他の研究でも指摘されている通り、結晶対称性を反映し

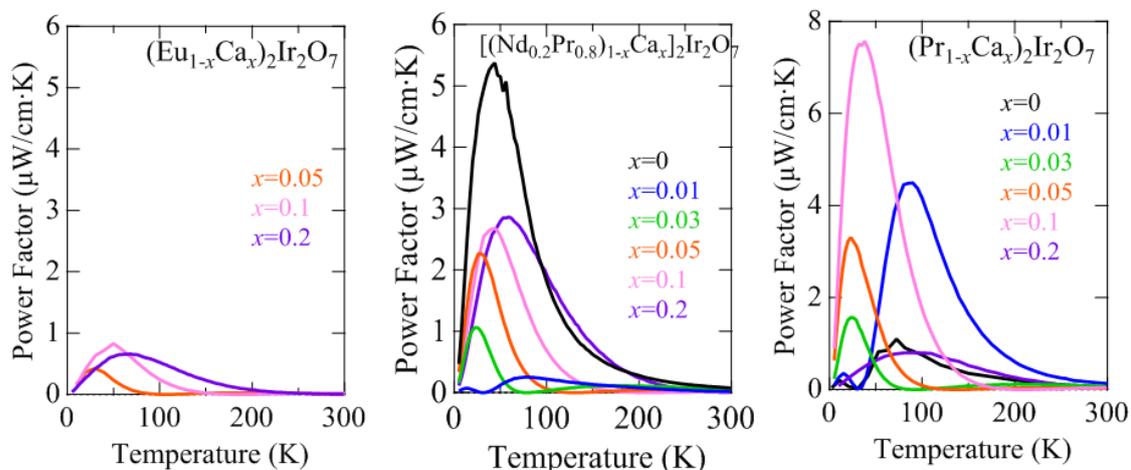


図5.16 $(R_{1-x}Ca_x)_2Ir_2O_7$ におけるパワーファクターの温度依存性。

てQBTが Γ 点に存在し、電子ポケットを構成している。その一方で、L点にホールポケットが存在していることが分かる。L点のホールポケットを構成するバンドはほとんど幅のないフラットバンドであり、それを反映して状態密度がフェルミ準位直下でピークを持つ。

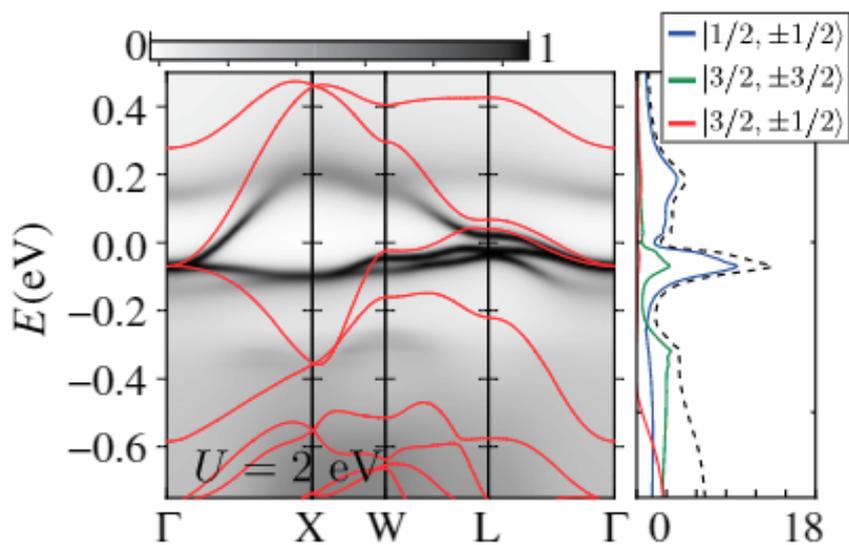


図5.17 LDA + DMFT で計算された $R_2Ir_2O_7$ の金属相におけるスペクトル関数 $A(k, \omega)$ 。赤線はLDAで計算されたバンド構造。右図は $A(k, \omega)$ を k に対し積分して得られた状態密度。参考文献 [65] より引用。

ただし $Pr_2Ir_2O_7$ の ARPES 測定で確認されているのは Γ 点の QBT のみであり、L 点のホールポケットは確認されていない [133]。従って少なくとも $Pr_2Ir_2O_7$ においては、L 点のホールポケットはフェルミ準位よりも下のエネルギーに位置していると考えられる。

一方、ホールドーブされた系ではフェルミ準位はノンドープ系よりも低下してフラットバンドを横切り、大きなフェルミ面を構成することが予想される。この時、フラットバンドのもたらす状態密度や有効質量の増大により、電子比熱係数 γ も増大することが期待される。

そこで、 $(\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の比熱を測定し、図 5.18に示した。 $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ や $[(\text{Nd}_{0.2}\text{Pr}_{0.8})_{1-x}\text{Ca}_x]_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ と異なり、 $(\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ では Pr や Nd の $4f$ モーメントによる磁気比熱の寄与が存在しないため、 γ を正確に見積もることができる。 γ は比熱 C に対して低温で成立する式 $C = \gamma T + O(T^2)$ によって得られ、式 5.1でキャリアの状態密度と結びついている [1]。

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} D(\epsilon_F) k_B^2 \quad (5.1)$$

状態密度は概ねキャリアの有効質量に比例するため、 γ の値をキャリアの有効質量に関する指標として利用できる。代表的な単体金属では大きくとも $\gamma < 10 \text{ mJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ の程度である。

図 5.18を見ると、絶縁相である $0 \leq x \leq 0.03$ では、キャリアが存在しないため γ はほとんどゼロである。しかしながら、 $x = 0.04$ で γ が上昇し始め、 $x = 0.05$ で $\gamma \sim 30 \text{ mJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ というピーク値をとる。更にドーブ濃度増やすと γ は徐々に減少し、 $x = 0.2$ で $\gamma \sim 20 \text{ mJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ となる。この $x \geq 0.05$ における γ はやはり金属としては比較的大きな値であり、フラットバンドによる有効質量の増大を示唆している。

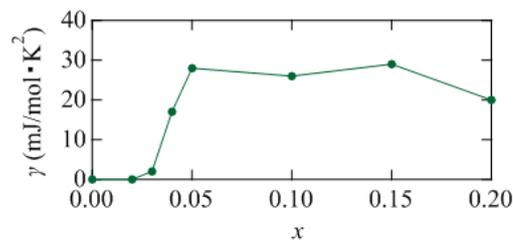


図5.18 $(\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ における電子比熱係数。

2 キャリアバンド構造に基づく S_{xx} の計算

以上の結果から、 $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の金属相では Γ 点の QBT と L 点のフラットバンドとの、複合的な輸送現象への寄与を考える必要があることが分かった。まずは QBT の熱電効果に対する寄与を明らかにするため、単一の QBT を仮定した単純なモデルに基づき、ボルツマン方程式から S_{xx} の温度依存性を計算した。式 2.5によれば、 S_{xx} の大きさは結局、式 2.6によって決まる K_1 と K_0 の大小関係によって決まる。そしてそれぞれの被積分関数の形は概ね図 5.19のような形となる。つまり、 K_0 はフェルミ準位と同程度の準位

にあるバンドの寄与が支配的であり、一方で K_1 はフェルミ準位から $k_B T$ 程度離れた準位にあるバンドの寄与が支配的である。従って、 $E = \epsilon_F$ を境にバンドが大きな非対称性を持つような状況では、熱電効果も大きくなることが期待される。このようなエネルギーバンドの非対称性が、熱電効果に主要な寄与を果たしている系として考えられているのが、プリン型バンドを持つ層状 Co 酸化物、 Na_xCoO_2 である [147, 148]。上の議論を

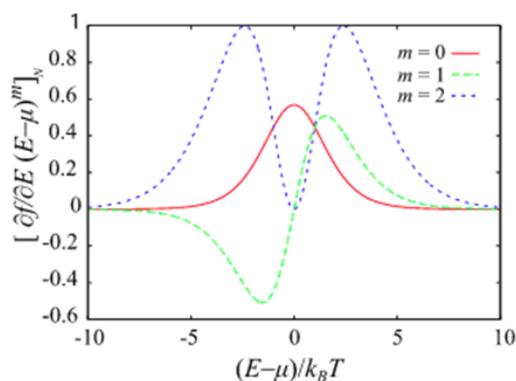


図5.19 式 2.6中の被積分関数のエネルギー依存性。参考文献 [148] より引用。

$\text{R}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ にも適用すれば、熱電効果に支配的なのは Γ 点の QBT であり、L 点のフラットバンドは K_1 がバンドの上下で打ち消し合っ小さくなるために、さほど大きな寄与は果たさないと考えられる。

実際に計算された S_{xx} の温度依存性を図 5.20 に示す。図 5.20(c) は、計算に用いたバンド構造のモデルであり、図 5.20(d) がその結果である。図 5.13 と比較して、得られた温度依存性の振る舞いは、実験結果と、少なくとも $x \geq 0.05$ の領域では定性的に一致する事がわかる。ドーピング濃度の増加に伴って、正のピークが高温側にシフトしていく様子も一致している。これらの非単調な温度依存性は、ボルツマン方程式の中身を考えることによって理解できる。つまり、低温ではホールキャリアの寄与が支配的であるため、 S_{xx} は温度に対して急激に上昇する。しかし、温度が $k_B T = \epsilon_F/2$ の程度になると、伝導帯の電子キャリアの寄与が現れ、これがホールキャリアの寄与と打ち消しあい始めるために、 S_{xx} はこの温度でピークを持つと理解できる。

ただし、計算によって得られたピーク値は、実験値よりも 1/3 程度小さい (図 5.20(a))。また、 $k_B T^* = \epsilon_F/2$ によって得られる T^* は、先行研究 [133] において得られた $m^* = 6.3$ とノミナルなドーピング量 x を用いて計算すると、実験値よりも明らかに大きな値となる (例えば、 $x = 0.2$ の場合、 $T^* = 450$ K。図 5.20(b) 参照)。これらの実験値とのずれは、L 点のフラットバンドによるものと考えられる。つまり、実際の系では QBT に加えてフラットバンドによる大きなフェルミ面が存在しているために、キャリアの移動度が損なわれ、 S_{xx} は QBT からの寄与のみを考えたときよりも低下している。また、ドーピングされたキャ

リアは大部分がフラットバンドに吸収されるため、ドーブ濃度に対するフェルミ準位の変化は抑えられており、従って T^* の変化も、計算上の振る舞いよりは小さくなっていると考えられる。

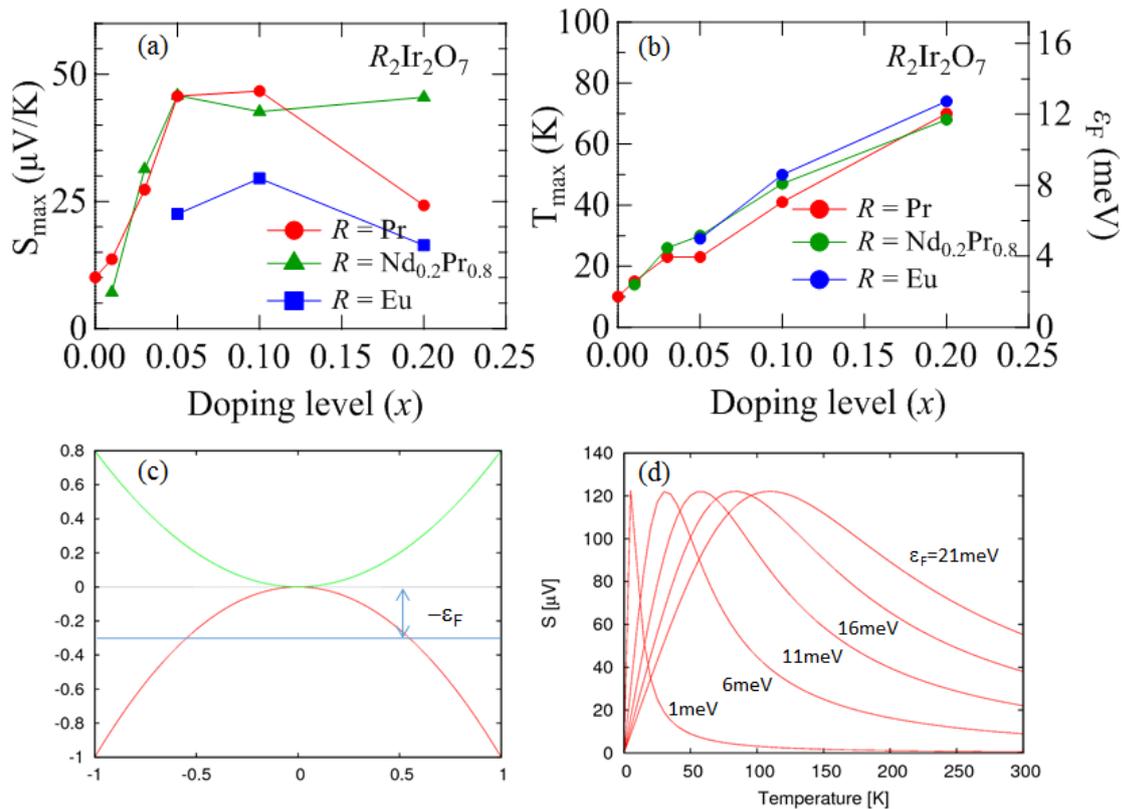


図5.20 S_{xx} のモデル計算の結果と、実験値との比較。(a) 実験で得られた、 S_{xx} のピーク値の組成依存性。(b) 各組成における、ピーク値を取る温度と、 $k_B T^* = \epsilon_F/3$ から計算されたフェルミエネルギー。(c) 計算に用いたモデル・バンド構造。(d)(c) のバンド構造の下に計算された、各フェルミエネルギーにおける S_{xx} 。

そこで、東京大学工学系研究科物理学専攻の有田研究室の有田亮太郎先生、酒井志郎博士、M. T. Huebsch 博士のご協力の下 S_{xx} の第一原理計算を行い、QBT と L 点のフラットバンド、そして強相関効果を全て考慮した上での S_{xx} の振る舞いを調べた。尚、計算には LDA+DMFT の手法が用いられた。得られた計算の結果を図 5.21 に示す。図 5.21(a) は LDA+DMFT によって計算された $(\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ $x = 0.1$ のスペクトル関数 $A(k, \omega)$ である。尚、LDA 計算は modified Becke-Johnson ポテンシャルを取り込むことで電子相関による繰り込み効果を乱雑位相近似 (RPA) の範囲で取り入れている。 $A(k, \omega)$ のフェルミエネルギー付近の構造に注目すると、Shinaoka らの先行研究 [65] で確認されているのと同様、 Γ 点付近に QBT、L 点付近にフラットバンドが存在し、それぞれホールポケットを構成していることが分かる。ここから計算された γ の値は

29 mJ/(mol·K) であり、実験的に得られた値 (26 mJ/(mol·K)) とよい一致を示す。また、同じく LDA+DMFT によって計算された S_{xx} の温度依存性を図 5.21(b) に示す (橙の三角点)。計算結果が $(\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ $x = 0.1$ における実験結果 (緑の実線) と定量的に一致していることが分かる。

以上から、電子相関の効果を考慮しても QBT は $(R_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の金属相に普遍的に存在しており、熱電効果に主体的な寄与を果たしていることが結論付けられた。このことは、QBT が結晶の対称性によって守られたバンド構造であることの裏付けであるとも言え、今後 QBT と関連したトポロジカルなバンド構造を開拓していく上で重要な結果と言える。

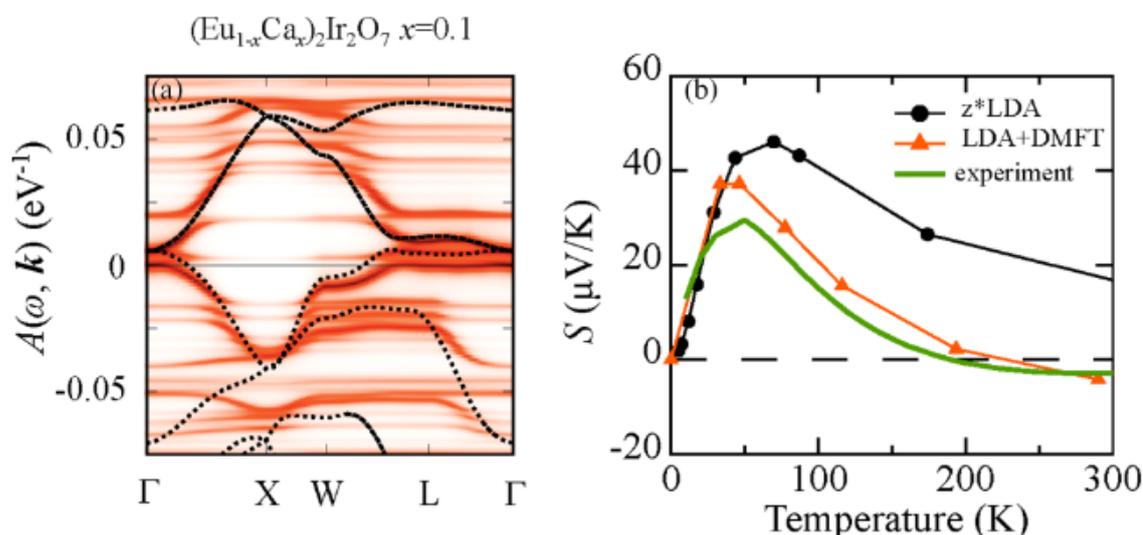


図5.21 (a) LDA+DMFT によって計算された、 $(\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ $x = 0.1$ のスペクトル関数。黒の点線は LDA によって計算されたバンド分散。尚、LDA の計算結果は追加の繰り込み因子 ($z = 0.15$) によってリスケールされている。(b) LDA+DMFT によって計算された S_{xx} の温度依存性 (橙の三角点)。黒い丸点は LDA による計算結果、緑の実線は $(\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ $x = 0.1$ における実験結果。

一方、残る一つの問題は、現在のモデルでは低ドーピング組成 ($0 \leq x \leq 0.03$) における熱電効果を説明できないことである。これらの組成では、 S_{xx} の温度依存性が正負の両側にピークを持つ形となっている。主に Γ 点周りのバンド構造の寄与のみを考える今のモデルでは、このような 2 ピークの振る舞いは説明できない。このことと関連していると思われるのが、量子臨界点近傍において予想されている、QBT と大きな電子相関の共存に由来する新奇な量子臨界点、および非フェルミ液体相の存在である。低ドーピングの組成においては、そのような量子臨界性に由来する強い量子ゆらぎが S_{xx} に繰り込まれており、大きな熱電効果が現れている可能性が仮説の一つとして考えられる。

第 6 章

結論

第 3 章 $R_2Ru_2O_7$ におけるバンド幅制御及びフィリング制御金属絶縁体転移

第 3 章では、 $R_2Ru_2O_7$ において電子相関のバンド幅制御とフィリング制御を試み、光学伝導度を用いたモット臨界点近傍における電荷ダイナミクスの調査を行った。具体的には、元素置換や圧力印加によって一電子バンド幅とバンドのフィリングを制御し、ホールドーピングに伴う系統的な電気抵抗率の減少と電荷ギャップの縮小を確認した。また、フィリング制御に伴うスペクトラルウェイトの移動と希土類半径 (\propto 一電子バンド幅 W) の変化を結びつけ、これらが $3d$ モット電子系において知られている正準的なスケーリング則によく一致することを確かめた。これらの解析から、モット・ハバードモデルに基づく物理的描像が $R_2Ru_2O_7$ においても部分的に成立していると思われることが確かめられた。

第 4 章 フィリング制御した $(R, A)_2Ru_2O_7$ ($R = \text{rare earth}$, $A = \text{Ca, Cd}$) における強磁性相と異常ホール効果

第 4 章では、 $R_2Ru_2O_7$ にホールドーピングして現れた異常金属相における磁気輸送特性を調べ、多軌道の強相関効果や $f-d$ 相互作用、スピン軌道相互作用といった、複数の相互作用が競合する場における物理について研究した。高圧合成法によって作製した $(Pr_{1-x}Ca_x)_2Ru_2O_7$ の混晶系において組成 x の全域に渡って磁気輸送特性を測定した結果、巨大な異常ホール効果に加え、 $x > 0.5$ の領域では強磁性金属相が現れることを確認した。異常ホール効果に関しては、異なる希土類を持つ $(Gd_{1-x}Cd_x)_2Ru_2O_7$ との比較からスピン構造やバンド構造のトポロジーが大きく寄与している可能性を提案した。また強

磁性相に関しては、第一原理計算との比較からフント結合 J によって媒介される多軌道の強相関効果とその発現に重要な役割を果たしていることを確かめた。これらの結果は、ホールドープした $R_2Ru_2O_7$ が電子相関と磁性、トポロジーが相互作用しあう複雑な物理を内包した系であることを示唆するものである。

第 5 章 $R_2Ir_2O_7$ におけるホールドープによって誘起されたトポロジカルなバンド構造と熱電効果

第 5 章では、パイロクロア型イリジウム酸化物 $R_2Ir_2O_7$ へのホールドーピングがもたらす効果について、特に熱電効果に注目しながら調べた。様々な種類の希土類 R 、及びドープ濃度の組成について熱電測定を行った結果、非単調な温度依存性を有するゼーベック効果がいずれの組成においても確認された。またその値も最大で $S_{xx} = 50 \mu\text{K}/\text{V}$ 、パワーファクターにして $PF = 5 \mu\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K}^2)$ という大きな値であった。このような特異な熱電効果の起源として、結晶対称性に守られた縮退点を持つ半金属バンド構造、Quadratic band touching (QBT) に注目し、QBT の存在を仮定したモデル計算を行った。結果として、非単調な温度依存性や大きなゼーベック係数が QBT の寄与によって説明できることを示した。更に実験値と計算値のずれが QBT とは別にフラットバンドの存在を考慮することによって説明できることを示し、第一原理計算と電子比熱係数の測定からフラットバンドの存在について検証した。以上の結果から、我々は $R_2Ir_2O_7$ の金属相において QBT が結晶の対称性に守られて普遍的に存在することを確かめると共に、その電子構造と強相関効果の関係について系統的かつ網羅的な説明を与えることに成功した。

参考文献

- [1] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. 『アシュクロフト・マーミン 固体物理の基礎』, trans. by 松田一成 松原武生. 裳華房, (1982).
- [2] J. H. de Boer and E. J. W. Verwey. “Semi-conductors with partially and with completely filled 3d-lattice bands”. *Proceedings of the Physical Society* **49**, 59 (1937).
- [3] N. F. Mott and R. Peierls. “Discussion of the paper by de Boer and Verwey”. *Proceedings of the Physical Society* **49**, 72 (1937).
- [4] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura. “Metal-insulator transitions” (1998).
- [5] 藤森淳. 『強相関物質の基礎』, 内田老鶴圃, (2005).
- [6] Zhang Zhang, Rozenberg Rozenberg, and Kotliar Kotliar. “Mott transition in the $d = \infty$ ”. *Physical review letters* **70**, 1666–1669 (1993).
- [7] Taka-hisa Arima and Yoshinori Tokura. “Optical Study of Electronic Structure in Perovskite-Type RMO_3 ($R=La, Y; M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$)”. *Journal of the Physical Society of Japan* **64**, 2488–2501 (1995).
- [8] J. Torrance, P. Lacorre, A. Nazzal, E. Ansaldo, and Ch. Niedermayer. “Systematic study of insulator-metal transitions in perovskites $RNiO_3$ ($R = Pr, Nd, Sm, Eu$) due to closing of charge-transfer gap”. *Physical Review B* **45**, 8209–8212 (1992).
- [9] José A. Alonso, María J. Martínez-Lope, María T. Casais, Miguel A. G. Aranda, and María T. Fernández-Díaz. “Metal–Insulator Transitions, Structural and Microstructural Evolution of $RNiO_3$ ($R = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y$) Perovskites: Evidence for Room-Temperature Charge Disproportionation in Monoclinic $HoNiO_3$ and $YNiO_3$ ”. *Journal of the American Chemical Society* **121**, 4754–4762 (1999).

- [10] T. Katsufuji, Y. Okimoto, T. Arima, Y. Tokura, and J. B. Torrance. “Optical spectroscopy of the metal-insulator transition in NdNiO₃”. *Physical Review B* **51**, 4830 (1995).
- [11] J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, and B. Dabrowski. “Pressure-induced non-Fermi-liquid behavior of PrNiO₃.” *Physical review letters* **94**, 226602 (2005).
- [12] T. Katsufuji and Y. Tokura. “Anomalous variation of phonon Raman intensities near the metal-to-Mott-insulator transition in titanium oxide systems”. *Physical Review B* **50**, 4 (1995).
- [13] T. Katsufuji, Y. Okimoto, and Y. Tokura. “Spectral weight transfer of the optical conductivity in doped Mott insulators.” *Physical review letters* **75**, 3497–3500 (1995).
- [14] T. Katsufuji, Y. Taguchi, and Y. Tokura. “Transport and magnetic properties of a Mott-Hubbard system whose bandwidth and band filling are both controllable: $R_{1-x}Ca_xTiO_{3+y/2}$ ”. *Physical Review B* **56**, 10145–10153 (1997).
- [15] A. Cavalleri, Cs. Tóth, C. W. Siders, J. A. Squier, F. Ráksi, P. Forget, and J. C. Kieffer. “Femtosecond Structural Dynamics in VO₂ during an Ultrafast Solid-Solid Phase Transition”. *Physical Review Letters* **87**, 237401 (2001).
- [16] Mengkun Liu, Harold Y. Hwang, Hu Tao, Andrew C. Strikwerda, Kebin Fan, George R. Keiser, Aaron J. Sternbach, Kevin G. West, Salinporn Kit-tiwatanakul, Jiwei Lu, Stuart A. Wolf, Fiorenzo G. Omenetto, Xin Zhang, Keith A. Nelson, and Richard D. Averitt. “Terahertz-field-induced insulator-to-metal transition in vanadium dioxide metamaterial”. *Nature* **487**, 345–348 (2012).
- [17] H. Yamakawa, T. Miyamoto, T. Morimoto, T. Terashige, H. Yada, N. Kida, M. Suda, H. M. Yamamoto, R. Kato, K. Miyagawa, K. Kanoda, and H. Okamoto. “Mott transition by an impulsive dielectric breakdown”. *Nature Materials* **16**, 1100–1105 (2017).
- [18] Y. Tokura. “Critical features of colossal magnetoresistive manganites”. *Reports on Progress in Physics* **69**, 797 (2006).
- [19] H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, and Y. Tokura. “A First-Order Phase Transition Induced by a Magnetic Field”. *Science* **270**, 961–963 (1995).
- [20] A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura. “Current switching of resistive states in magnetoresistive manganites”. *Nature* **388**, 40363 (1997).

- [21] M. Z. Hasan and C. L. Kane. “Colloquium: Topological insulators”. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045–3067 (2010).
- [22] Xiao-Liang Qi and Shou-Cheng Zhang. “Topological insulators and superconductors”. *Reviews of Modern Physics* **83**, 1057 (2011).
- [23] M. V. Berry. “Quantal Phase Factors Accompanying Adiabatic Changes”. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **392**, 45–57 (1984).
- [24] Di Xiao, Ming-Che Chang, and Qian Niu. “Berry phase effects on electronic properties”. *Reviews of Modern Physics* **82**, 1959 (2010).
- [25] Naoto Nagaosa, Jairo Sinova, Shigeki Onoda, A. H. MacDonald, and N. P. Ong. “Anomalous Hall effect”. *Reviews of Modern Physics* **82**, 1539–1592 (2010).
- [26] C. Zener. “Interaction Between the d Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure”. *Physical Review* **81**, 440–444 (1951).
- [27] P. W. Anderson and H. Hasegawa. “Considerations on Double Exchange”. *Physical Review* **100**, 675–681 (1955).
- [28] Erwin Müller-Hartmann and Elbio Dagotto. “Electronic Hamiltonian for transition-metal oxide compounds”. *Physical Review B* **54**, R6819 (1996).
- [29] Alpheus W Smith. “The Variation of the Hall Effect in Metals with Change of Temperature”. *Physical Review (Series I)* **30**, 1–34 (1910).
- [30] Robert Karplus and J M Luttinger. “Hall Effect in Ferromagnetics”. *Physical Review* **95**, 1154 (1954).
- [31] J. Smit. “The spontaneous hall effect in ferromagnetics I”. *Physica* **21**, 877–887 (1955).
- [32] J. Smit. “The spontaneous hall effect in ferromagnetics II”. *Physica* **24**, 39–51 (1958).
- [33] L. Berger. “Side-Jump Mechanism for the Hall Effect of Ferromagnets”. *Physical Review B* **2**, 4559–4566 (1970).
- [34] T. Miyasato, N. Abe, T. Fujii, A. Asamitsu, S. Onoda, Y. Onose, N. Nagaosa, and Y. Tokura. “Crossover Behavior of the Anomalous Hall Effect and Anomalous Nernst Effect in Itinerant Ferromagnets”. *Physical Review Letters* **99**, 086602 (2007).
- [35] Edward Witten. “Three Lectures On Topological Phases Of Matter” (2015).
- [36] N. P. Armitage, E. J. Mele, and Ashvin Vishwanath. “Weyl and Dirac semimetals in three-dimensional solids”. *Reviews of Modern Physics* **90**, 015001 (2018).

- [37] H.B. Nielsen and Masao Ninomiya. “The Adler-Bell-Jackiw anomaly and Weyl fermions in a crystal”. *Physics Letters B* **130**, 389–396 (1983).
- [38] Hiroyuki Inoue, András Gyenis, Zhijun Wang, Jian Li, Seong W Oh, Shan Jiang, Ni Ni, BA Bernevig, and Ali Yazdani. “Quasiparticle interference of the Fermi arcs and surface-bulk connectivity of a Weyl semimetal.” *Science (New York, N.Y.)* **351**, 1184–7 (2016).
- [39] Xiangang Wan, Ari M. Turner, Ashvin Vishwanath, and Sergey Y. Savrasov. “Topological semimetal and Fermi-arc surface states in the electronic structure of pyrochlore iridates”. *Physical Review B* **83**, 205101 (2011).
- [40] Barry Bradlyn, Jennifer Cano, Zhijun Wang, M. G. Vergniory, C. Felser, R. J. Cava, and B. Andrei Bernevig. “Beyond Dirac and Weyl fermions: Unconventional quasiparticles in conventional crystals”. *Science* **353**, aaf5037 (2016).
- [41] Jun Xiong, Satya K. Kushwaha, Tian Liang, Jason W. Krizan, Max Hirschberger, Wudi Wang, R. J. Cava, and N. P. Ong. “Evidence for the chiral anomaly in the Dirac semimetal Na_3Bi ”. **350**, 413–416 (2015).
- [42] Jack Hellerstedt, Mark T Edmonds, Navneeth Ramakrishnan, Chang Liu, Bent Weber, Anton Tadich, Kane M O’Donnell, Shaffique Adam, and Michael S Fuhrer. “Electronic Properties of High-Quality Epitaxial Topological Dirac Semimetal Thin Films”. *Nano Letters* **16**, 3210–3214 (2016).
- [43] Su-Yang Xu, Ilya Belopolski, Nasser Alidoust, Madhab Neupane, Guang Bian, Chenglong Zhang, Raman Sankar, Guoqing Chang, Zhujun Yuan, Chi-Cheng Lee, Shin-Ming Huang, Hao Zheng, Jie Ma, Daniel S Sanchez, BaoKai Wang, Arun Bansil, Fangcheng Chou, Pavel P Shibayev, Hsin Lin, Shuang Jia, and Zahid M Hasan. “Discovery of a Weyl fermion semimetal and topological Fermi arcs”. *Science* **349**, 613–617 (2015).
- [44] Xiaochun Huang, Lingxiao Zhao, Yujia Long, Peipei Wang, Dong Chen, Zhanhai Yang, Hui Liang, Mianqi Xue, Hongming Weng, Zhong Fang, Xi Dai, and Genfu Chen. “Observation of the Chiral-Anomaly-Induced Negative Magnetoresistance in 3D Weyl Semimetal TaAs”. *Physical Review X* **5**, 031023 (2015).
- [45] Liang Wu, S. Patankar, T. Morimoto, N. L. Nair, E. Thewalt, A. Little, J. G. Analytis, J. E. Moore, and J. Orenstein. “Giant anisotropic nonlinear optical response in transition metal monpnictide Weyl semimetals”. *Nature Physics* **13**, 350–355 (2017).

- [46] Mehdi Kargarian, Mohit Randeria, and Yuan-Ming Lu. “Are the surface Fermi arcs in Dirac semimetals topologically protected?” *Proceedings of the National Academy of Sciences* **113**, 8648–8652 (2016).
- [47] A. A. Burkov. “Chiral Anomaly and Diffusive Magnetotransport in Weyl Metals”. *Physical Review Letters* **113**, 247203 (2014).
- [48] A. A. Burkov. “Chiral anomaly and transport in Weyl metals”. *Journal of Physics: Condensed Matter* **27**, 113201 (2015).
- [49] Max Hirschberger, Satya Kushwaha, Zhijun Wang, Quinn Gibson, Sihang Liang, Carina A. Belvin, B. A. Bernevig, R. J. Cava, and N. P. Ong. “The chiral anomaly and thermopower of Weyl fermions in the half-Heusler GdPtBi”. *Nature Materials* **15**, 1161–1165 (2016).
- [50] 近桂一郎 白鳥紀一. 『磁性学入門』, 裳華房, (2012).
- [51] John B. Goodenough. “Spin-Orbit-Coupling Effects in Transition-Metal Compounds”. *Physical Review* **171**, 466–479 (1968).
- [52] D. I. Khomskii, K. I. Kugel, A. O. Sboychakov, and S. V. Streltsov. “Role of local geometry in the spin and orbital structure of transition metal compounds”. *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **122**, 484–498 (2015).
- [53] A. Manchon, H. C. Koo, J. Nitta, S. M. Frolov, and R. A. Duine. “New perspectives for Rashba spin–orbit coupling”. *Nature Materials* **14**, 4360 (2015).
- [54] M. K. Crawford, M. A. Subramanian, R. L. Harlow, J. A. Fernandez-Baca, Z. R. Wang, and D. C. Johnston. “Structural and magnetic studies of Sr_2IrO_4 ”. *Phys. Rev. B* **49**, 9198–9201 (1994).
- [55] Y. K. Kim, O. Krupin, J. D. Denlinger, A. Bostwick, E. Rotenberg, Q. Zhao, J. F. Mitchell, J. W. Allen, and B. J. Kim. “Fermi arcs in a doped pseudospin-1/2 Heisenberg antiferromagnet”. *Science* **345**, 187–190 (2014).
- [56] Y. K. Kim, N. H. Sung, J. D. Denlinger, and B. J. Kim. “Observation of a d -wave gap in electron-doped Sr_2IrO_4 ”. *Nature Physics* **12**, 37–41 (2016).
- [57] X. L. Wang and E. Takayama-Muromachi. “Magnetic and transport properties of the layered perovskite system $\text{Sr}_{2-y}\text{Y}_y\text{CoO}_4 (0 \leq y \leq 1)$ ”. *Physical Review B* **72**, 064401 (2005).
- [58] F. Baumberger, N. J. C. Ingle, W. Meevasana, K. M. Shen, D. H. Lu, R. S. Perry, A. P. Mackenzie, Z. Hussain, D. J. Singh, and Z.-X. Shen. “Fermi Surface and Quasiparticle Excitations of Sr_2RhO_4 ”. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 246402 (2006).
- [59] B. J. Kim, H. Jin, S. J. Moon, J.-Y. Kim, B.-G. Park, C. S. Leem, J. Yu, T. W. Noh, C. Kim, S.-J. Oh, J.-H. Park, V. Durairaj, G. Cao, and E. Rotenberg.

- “Novel $J_{eff} = 1/2$ Mott state induced by relativistic spin-orbit coupling in Sr_2IrO_4 .” *Physical review letters* **101**, 076402 (2008).
- [60] B. J. Kim, H. Ohsumi, T. Komesu, S. Sakai, T. Morita, H. Takagi, and T. Arima. “Phase-Sensitive Observation of a Spin-Orbital Mott State in Sr_2IrO_4 ”. *Science* **323**, 1329–1332 (2009).
- [61] Feng Ye, Songxue Chi, Bryan C. Chakoumakos, Jaime A. Fernandez-Baca, Tongfei Qi, and G. Cao. “Magnetic and crystal structures of Sr_2IrO_4 : A neutron diffraction study”. *Physical Review B* **87**, 140406 (2013).
- [62] D. H. Torchinsky, H. Chu, L. Zhao, N. B. Perkins, Y. Sizyuk, T. Qi, G. Cao, and D. Hsieh. “Structural Distortion-Induced Magnetoelastic Locking in Sr_2IrO_4 Revealed through Nonlinear Optical Harmonic Generation”. *Physical Review Letters* **114**, 096404 (2015).
- [63] Jason S. Gardner, Michel J. P. Gingras, and John E. Greedan. “Magnetic pyrochlore oxides”. *Reviews of Modern Physics* **82**, 53 (2010).
- [64] L. Hozoi, H. Gretarsson, J. P. Clancy, B.-G. Jeon, B. Lee, K. H. Kim, V. Yushankhai, Peter Fulde, D. Casa, T. Gog, Jungho Kim, A. H. Said, M. H. Upton, Young-June Kim, and Jeroen van den Brink. “Longer-range lattice anisotropy strongly competing with spin-orbit interactions in pyrochlore iridates”. *Physical Review B* **89**, 115111 (2014).
- [65] Hiroshi Shinaoka, Shintaro Hoshino, Matthias Troyer, and Philipp Werner. “Phase Diagram of Pyrochlore Iridates: All-in–All-out Magnetic Ordering and Non-Fermi-Liquid Properties”. *Physical Review Letters* **115**, 156401 (2015).
- [66] T. Sakakibara, T. Tayama, Z. Hiroi, K. Matsuhira, and S. Takagi. “Observation of a Liquid-Gas-Type Transition in the Pyrochlore Spin Ice Compound $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ in a Magnetic Field”. *Physical Review Letters* **90**, 207205 (2002).
- [67] Taka-hisa Arima. “Time-Reversal Symmetry Breaking and Consequent Physical Responses Induced by All-In-All-Out Type Magnetic Order on the Pyrochlore Lattice”. *Journal of the Physical Society of Japan* **82**, 013705 (2013).
- [68] T. C. Fujita, Y. Kozuka, M. Uchida, A. Tsukazaki, T. Arima, and M. Kawasaki. “Odd-parity magnetoresistance in pyrochlore iridate thin films with broken time-reversal symmetry”. *Scientific Reports* **5**, 9711 (2015).
- [69] Nobuyuki Taira, Makoto Wakeshima, and Yukio Hinatsu. “Magnetic properties of ruthenium pyrochlores $R_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ($R = \text{rare earth}$)”. *Journal of Physics: Condensed Matter* **11**, 6983 (1999).

- [70] M. Ito, Y. Yasui, M. Kanada, H. Harashina, S. Yoshii, K. Murata, M. Sato, H. Okumura, and K. Kakurai. “Nature of spin freezing transition of geometrically frustrated pyrochlore system $R_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ($R =$ rare earth elements and Y)”. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **62**, 337–341 (2001).
- [71] S. T. Ku, D. Kumar, M. R. Lees, W.-T. Lee, R. Aldus, A. Studer, P. Imperia, S. Asai, T. Masuda, S. W. Chen, J. M. Chen, and L. J. Chang. “Low temperature magnetic properties of $\text{Nd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ”. *Journal of Physics: Condensed Matter* **30**, 155601 (2018).
- [72] J. Gurgul, M. Rams, Ż. Świątkowska, R. Kmieć, and K. Tomala. “Bulk magnetic measurements and Ru^{99} and Gd^{155} Mössbauer spectroscopies of $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ”. *Physical Review B* **75**, 064426 (2007).
- [73] R. Kmieć, Ż. Świątkowska, J. Gurgul, M. Rams, A. Zarzycki, and K. Tomala. “Investigation of the magnetic properties of $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ by Ru^{99} Mössbauer spectroscopy”. *Physical Review B* **74**, 104425 (2006).
- [74] Nobuyuki Taira, Makoto Wakeshima, Yukio Hinatsu, Aya Tobo, and Kenji Ohoyama. “Magnetic structure of pyrochlore-type $\text{Er}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ”. *Journal of Solid State Chemistry* **176**, 165–169 (2003).
- [75] J. B. Goodenough. “Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites”. *Reports on Progress in Physics* **67**, 1915 (2004).
- [76] J.B. Goodenough, J.M. Longo, and J.A. Kafalas. “Band antiferromagnetism and the new perovskite CaCrO_3 ”. *Materials Research Bulletin* **3**, 471–481 (1968).
- [77] J.-S. Zhou and J. B. Goodenough. “Pressure-Induced Transition from Localized Electron Toward Band Antiferromagnetism in LaMnO_3 ”. *Physical Review Letters* **89**, 087201 (2002).
- [78] Kazuyuki Matsuhira, Makoto Wakeshima, Yukio Hinatsu, and Seishi Takagi. “Metal–Insulator Transitions in Pyrochlore Oxides $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ”. *Journal of the Physical Society of Japan* **80**, 094701 (2011).
- [79] J. S. Lee, Y. S. Lee, T. W. Noh, K. Char, Jonghyurk Park, S.-J. Oh, J.-H. Park, C. B. Eom, T. Takeda, and R. Kanno. “Optical investigation of the electronic structures of $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, CaRuO_3 , SrRuO_3 , and $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ”. *Physical Review B* **64**, 245107 (2001).
- [80] I. Kézsmárki, N. Hanasaki, K. Watanabe, S. Iguchi, Y. Taguchi, S. Miyasaka, and Y. Tokura. “Variation of the charge dynamics in bandwidth- and filling-

- controlled metal-insulator transitions of pyrochlore-type molybdates”. *Physical Review B* **73**, 125122 (2006).
- [81] K. Ueda, J. Fujioka, and Y. Tokura. “Variation of optical conductivity spectra in the course of bandwidth-controlled metal-insulator transitions in pyrochlore iridates”. *Physical Review B* **93**, 245120 (2016).
- [82] K. Ueda, J. Fujioka, C. Terakura, and Y. Tokura. “Pressure and magnetic field effects on metal-insulator transitions of bulk and domain wall states in pyrochlore iridates”. *Physical Review B* **92** (2015).
- [83] M. B. J. Meinders, H. Eskes, and G. A. Sawatzky. “Spectral-weight transfer: Breakdown of low-energy-scale sum rules in correlated systems”. *Physical Review B* **48**, 3916–3926 (1993).
- [84] M. Jarrell, J. K. Freericks, and Th. Pruschke. “Optical conductivity of the infinite-dimensional Hubbard model”. *Physical Review B* **51**, 11704–11711 (1995).
- [85] E. Dagotto, A. Moreo, F. Ortolani, D. Poilblanc, and J. Riera. “Static and dynamical properties of doped Hubbard clusters”. *Physical Review B* **45**, 10741–10760 (1992).
- [86] Y. Okimoto, T. Katsufuji, Y. Okada, T. Arima, and Y. Tokura. “Optical spectra in (La,Y)TiO₃: Variation of Mott-Hubbard gap features with change of electron correlation and band filling”. *Physical Review B* **51**, 9581–9588 (1995).
- [87] Antoine Georges, Luca Medici, and Jernej Mravlje. “Strong Correlations from Hund’s Coupling”. *Annual Review of Condensed Matter Physics* **4**, 137–178 (2013).
- [88] Junjiro Kanamori. “Electron Correlation and Ferromagnetism of Transition Metals”. *Progress of Theoretical Physics* **30**, 275–289 (1963).
- [89] Philipp Werner, Emanuel Gull, Matthias Troyer, and Andrew J. Millis. “Spin Freezing Transition and Non-Fermi-Liquid Self-Energy in a Three-Orbital Model”. *Physical Review Letters* **101**, 166405 (2008).
- [90] Luca de’ Medici, Jernej Mravlje, and Antoine Georges. “Janus-Faced Influence of Hund’s Rule Coupling in Strongly Correlated Materials”. *Physical Review Letters* **107**, 256401 (2011).
- [91] Hung T. Dang, Jernej Mravlje, Antoine Georges, and Andrew J. Millis. “Electronic correlations, magnetism, and Hund’s rule coupling in the ruthenium perovskites SrRuO₃ and CaRuO₃”. *Physical Review B* **91**, 195149 (2015).

- [92] Qiang Han, Hung T. Dang, and A. J. Millis. “Ferromagnetism and correlation strength in cubic barium ruthenate in comparison to strontium and calcium ruthenate: A dynamical mean-field study”. *Physical Review B* **93**, 155103 (2016).
- [93] Yusuke Nomura, Shiro Sakai, and Ryotaro Arita. “Nonlocal correlations induced by Hund’s coupling: A cluster DMFT study”. *Physical Review B* **91**, 235107 (2015).
- [94] S. Nakatsuji, D. Hall, L. Balicas, Z. Fisk, K. Sugahara, M. Yoshioka, and Y. Maeno. “Heavy-Mass Fermi Liquid near a Ferromagnetic Instability in Layered Ruthenates”. *Physical Review Letters* **90**, 137202 (2003).
- [95] T. A. Costi and A. Liebsch. “Quantum Phase Transition in the Two-Band Hubbard Model”. *Physical Review Letters* **99**, 236404 (2007).
- [96] Philipp Werner and Andrew J. Millis. “High-Spin to Low-Spin and Orbital Polarization Transitions in Multiorbital Mott Systems”. *Physical Review Letters* **99**, 126405 (2007).
- [97] M. Neupane, P. Richard, Z.-H. Pan, Y.-M. Xu, R. Jin, D. Mandrus, X. Dai, Z. Fang, Z. Wang, and H. Ding. “Observation of a Novel Orbital Selective Mott Transition in $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ ”. *Physical Review Letters* **103**, 097001 (2008).
- [98] Minjae Kim, Jernej Mravlje, Michel Ferrero, Olivier Parcollet, and Antoine Georges. “Spin-Orbit Coupling and Electronic Correlations in Sr_2RuO_4 ”. *Physical Review Letters* **120**, 126401 (2018).
- [99] Taiya Munenaka and Hirohiko Sato. “A Novel Pyrochlore Ruthenate: $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ”. *Journal of the Physical Society of Japan* **75**, 103801 (2006).
- [100] M. Miyazaki, R. Kadono, K. H. Satoh, M. Hiraishi, S. Takeshita, A. Koda, A. Yamamoto, and H. Takagi. “Magnetic ground state of pyrochlore oxides close to metal-insulator boundary probed by muon spin rotation”. *Physical Review B* **82**, 094413 (2010).
- [101] T. Akazawa, Y. Inaguma, T. Katsumata, K. Hiraki, and T. Takahashi. “Flux growth and physical properties of pyrochlore $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ single crystals”. *Journal of Crystal Growth* **271**, 445–449 (2004).
- [102] E. J. W. Verwey. “Electronic Conduction of Magnetite (Fe_3O_4) and its Transition Point at Low Temperatures”. *Nature* **144**, 327–328 (1939).
- [103] Amane Uehara, Hiroshi Shinaoka, and Yukitoshi Motome. “Charge-spin-orbital fluctuations in mixed valence spinels: Comparative study of AlV_2O_4 and LiV_2O_4 ”. *Physical Review B* **92**, 195150 (2015).

- [104] Mark S. Senn, Jon P. Wright, and J. Paul Attfield. “Charge order and three-site distortions in the Verwey structure of magnetite”. *Nature* **481**, 173–176 (2012).
- [105] Giuditta Perversi, Elise Pachoud, James Cumby, Jessica M. Hudspeth, Jon P. Wright, Simon A. J. Kimber, and J. Paul Attfield. “Co-emergence of magnetic order and structural fluctuations in magnetite”. *Nature Communications* **10**, 2857 (2019).
- [106] Minhyea Lee, W. Kang, Y. Onose, Y. Tokura, and N. P. Ong. “Unusual Hall Effect Anomaly in MnSi under Pressure”. *Physical Review Letters* **102**, 186601 (2009).
- [107] Wenbo Wang, Matthew W. Daniels, Zhaoliang Liao, Yifan Zhao, Jun Wang, Gertjan Koster, Guus Rijnders, Cui-Zu Chang, Di Xiao, and Weida Wu. “Spin chirality fluctuation in two-dimensional ferromagnets with perpendicular magnetic anisotropy”. *Nature Materials* **18**, 1054–1059 (2019).
- [108] Y. Machida, S. Nakatsuji, Y. Maeno, T. Tayama, T. Sakakibara, and S. Onoda. “Unconventional anomalous Hall effect enhanced by a noncoplanar spin texture in the frustrated Kondo lattice $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$.” *Physical review letters* **98**, 057203 (2007).
- [109] Takashi Kurumaji, Taro Nakajima, Max Hirschberger, Akiko Kikkawa, Yuichi Yamasaki, Hajime Sagayama, Hironori Nakao, Yasujiro Taguchi, Taka-hisa Arima, and Yoshinori Tokura. “Skyrmion lattice with a giant topological Hall effect in a frustrated triangular-lattice magnet”. *Science* **365**, 914–918 (2019).
- [110] Y. Taguchi, Y. Oohara, H. Yoshizawa, N. Nagaosa, and Y. Tokura. “Spin Chirality, Berry Phase, and Anomalous Hall Effect in a Frustrated Ferromagnet”. *Science* **291**, 2573–2576 (2001).
- [111] Y. Taguchi, T. Sasaki, S. Awaji, Y. Iwasa, T. Tayama, T. Sakakibara, S. Iguchi, T. Ito, and Y. Tokura. “Magnetic Field Induced Sign Reversal of the Anomalous Hall Effect in a Pyrochlore Ferromagnet $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$: Evidence for a Spin Chirality Mechanism”. *Physical Review Letters* **90**, 257202 (2003).
- [112] Yukio Yasui, Satoshi Iikubo, Hiroshi Harashina, Taketomo Kageyama, Masafumi Ito, Masatoshi Sato, and Kazuhisa Kakurai. “Neutron Scattering Studies of Pyrochlore Compound $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ in Magnetic Field”. *Journal of the Physical Society of Japan* **72**, 865–872 (2003).
- [113] Yukio Yasui, Taketomo Kageyama, Taketo Moyoshi, Minoru Soda, Masatoshi Sato, and Kazuhisa Kakurai. “Studies of Anomalous Hall Effect and Magnetic

- Structure of $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ –Test of Chirality Mechanism–”. *Journal of the Physical Society of Japan* **75**, 084711 (2006).
- [114] J. Deisenhofer, D. Braak, H.-A. Krug von Nidda, J. Hemberger, R. M. Eremina, V. A. Ivanshin, A. M. Balbashov, G. Jug, A. Loidl, T. Kimura, and Y. Tokura. “Observation of a Griffiths Phase in Paramagnetic $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ”. *Physical Review Letters* **95**, 257202 (2005).
- [115] Robert B. Griffiths. “Nonanalytic Behavior Above the Critical Point in a Random Ising Ferromagnet”. *Physical Review Letters* **23**, 17–19 (1969).
- [116] A. J. Bray. “Nature of the Griffiths phase”. *Physical Review Letters* **59**, 586–589 (1987).
- [117] J. Burgy, M. Mayr, V. Martin-Mayor, A. Moreo, and E. Dagotto. “Colossal Effects in Transition Metal Oxides Caused by Intrinsic Inhomogeneities”. *Physical Review Letters* **87**, 277202 (2001).
- [118] Jan Burgy, Adriana Moreo, and Elbio Dagotto. “Relevance of Cooperative Lattice Effects and Stress Fields in Phase-Separation Theories for CMR Manganites”. *Physical Review Letters* **92**, 097202 (2004).
- [119] G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, and C. A. Marianetti. “Electronic structure calculations with dynamical mean-field theory”. *Reviews of Modern Physics* **78**, 865–951 (2006).
- [120] Antoine Georges, Gabriel Kotliar, Werner Krauth, and Marcelo J. Rozenberg. “Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions”. *Reviews of Modern Physics* **68**, 13–125 (1996).
- [121] K. Held. “Electronic structure calculations using dynamical mean field theory”. *Advances in Physics* **56**, 829–926 (2007).
- [122] 安達健五. 『化合物磁性 遍歴電子系』, 裳華房, (1996).
- [123] Zhong Fang, Naoto Nagaosa, Kei S Takahashi, Atsushi Asamitsu, Roland Mathieu, Takeshi Ogasawara, Hiroyuki Yamada, Masashi Kawasaki, Yoshinori Tokura, and Kiyoyuki Terakura. “The Anomalous Hall Effect and Magnetic Monopoles in Momentum Space”. *Science* **302**, 92–95 (2003).
- [124] Zhaoming Tian, Yoshimitsu Kohama, Takahiro Tomita, Hiroaki Ishizuka, Timothy H. Hsieh, Jun J. Ishikawa, Koichi Kindo, Leon Balents, and Satoru Nakatsuji. “Field-induced quantum metal-insulator transition in the pyrochlore iridate $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ”. *Nature Physics* **12**, 134–138 (2016).
- [125] K. Ueda, J. Fujioka, B.-J. Yang, J. Shiogai, A. Tsukazaki, S. Nakamura, S. Awaaji, N. Nagaosa, and Y. Tokura. “Magnetic Field-Induced Insulator-

- Semimetal Transition in a Pyrochlore $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ". *Physical Review Letters* **115**, 056402 (2015).
- [126] William Witczak-Krempa et al. "Correlated Quantum Phenomena in the Strong Spin-Orbit Regime". *Annual Review of Condensed Matter Physics* **5**, 57 (2014).
- [127] William Witczak-Krempa and Yong Baek Kim. "Topological and magnetic phases of interacting electrons in the pyrochlore iridates". *Physical Review B* **85**, 045124 (2012).
- [128] M. Nakayama, Takeshi Kondo, Z. Tian, J. J. Ishikawa, M. Halim, C. Bareille, W. Malaeb, K. Kuroda, T. Tomita, S. Ideta, K. Tanaka, M. Matsunami, S. Kimura, N. Inami, K. Ono, H. Kumigashira, L. Balents, S. Nakatsuji, and S. Shin. "Slater to Mott Crossover in the Metal to Insulator Transition of $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ". *Physical review letters* **117**, 056403 (2016).
- [129] Kentaro Ueda, Taekoo Oh, Bohm-Jung Yang, Ryoma Kaneko, Jun Fujioka, Naoto Nagaosa, and Yoshinori Tokura. "Magnetic-field induced multiple topological phases in pyrochlore iridates with Mott criticality". *Nature Communications* **8**, 15515 (2017).
- [130] Eric Yue Ma, Yong-Tao Cui, Kentaro Ueda, Shujie Tang, Kai Chen, Nobumichi Tamura, Phillip M. Wu, Jun Fujioka, Yoshinori Tokura, and Zhi-Xun Shen. "Mobile metallic domain walls in an all-in-all-out magnetic insulator". *Science* **350**, 538–541 (2015).
- [131] Kentaro Ueda, Ryoma Kaneko, Hiroaki Ishizuka, Jun Fujioka, Naoto Nagaosa, and Yoshinori Tokura. "Spontaneous Hall effect in the Weyl semimetal candidate of all-in all-out pyrochlore iridate". *Nature Communications* **9**, 3032 (2018).
- [132] Taekoo Oh, Hiroaki Ishizuka, and Bohm-Jung Yang. "Magnetic field induced topological semimetals near the quantum critical point of pyrochlore iridates". *Physical Review B* **98**, 144409 (2018).
- [133] Takeshi Kondo, M. Nakayama, R. Chen, J. J. Ishikawa, E.-G. Moon, T. Yamamoto, Y. Ota, W. Malaeb, H. Kanai, Y. Nakashima, Y. Ishida, R. Yoshida, H. Yamamoto, M. Matsunami, S. Kimura, N. Inami, K. Ono, H. Kumigashira, S. Nakatsuji, L. Balents, and S. Shin. "Quadratic Fermi node in a 3D strongly correlated semimetal". *Nature Communications* **6**, 10042 (2015).

- [134] B. Andrei Bernevig, Taylor L. Hughes, and Shou-Cheng Zhang. “Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells”. *Science* **314**, 1757–1761 (2006).
- [135] Chandra Shekhar, Nitesh Kumar, V. Grinenko, Sanjay Singh, R. Sarkar, H. Luetkens, Shu-Chun Wu, Yang Zhang, Alexander C. Komarek, Erik Kampert, Yurii Skourski, Jochen Wosnitzer, Walter Schnelle, Alix McCollam, Uli Zeitler, Jürgen Kübler, Binghai Yan, H.-H. Klauss, S. S. P. Parkin, and C. Felser. “Anomalous Hall effect in Weyl semimetal half-Heusler compounds $RPtBi$ ($R = Gd$ and Nd)”. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **115**, 9140–9144 (2018).
- [136] Eun-Gook Moon, Cenke Xu, Yong Kim, and Leon Balents. “Non-Fermi-Liquid and Topological States with Strong Spin-Orbit Coupling”. *Physical Review Letters* **111**, 206401 (2013).
- [137] Lucile Savary, Eun-Gook Moon, and Leon Balents. “New Type of Quantum Criticality in the Pyrochlore Iridates”. *Physical Review X* **4**, 041027 (2014).
- [138] Hideto Fukazawa and Yoshiteru Maeno. “Filling Control of the Pyrochlore Oxide $Y_2Ir_2O_7$ ”. *Journal of the Physical Society of Japan* **71**, 2578–2579 (2002).
- [139] W. K. Zhu, M. Wang, B. Seradjeh, Fengyuan Yang, and S. X. Zhang. “Enhanced weak ferromagnetism and conductivity in hole-doped pyrochlore iridate $Y_2Ir_2O_7$ ”. *Physical Review B* **90**, 054419 (2014).
- [140] C. F. Gallo, B. S. Chandrasekhar, and P. H. Sutter. “Transport Properties of Bismuth Single Crystals”. *Journal of Applied Physics* **34**, 144–152 (1963).
- [141] H. J. Goldsmid, A. R. Sheard, and D. A. Wright. “The performance of bismuth telluride thermojunctions”. *British Journal of Applied Physics* **9**, 365–370 (1958).
- [142] Yinglu Tang, Zachary M. Gibbs, Luis A. Agapito, Guodong Li, Hyun-Sik Kim, Marco Buongiorno Nardelli, Stefano Curtarolo, and G. Jeffrey Snyder. “Convergence of multi-valley bands as the electronic origin of high thermoelectric performance in $CoSb_3$ skutterudites”. *Nature Materials* **14**, 1223–1228 (2015).
- [143] Yuri M. Zuev, Willy Chang, and Philip Kim. “Thermoelectric and Magnetothermoelectric Transport Measurements of Graphene”. *Physical Review Letters* **102**, 096807 (2009).
- [144] Yo Machida, Satoru Nakatsuji, Shigeki Onoda, Takashi Tayama, and Toshiro Sakakibara. “Time-reversal symmetry breaking and spontaneous Hall effect without magnetic dipole order.” *Nature* **463**, 210–213 (2009).

- [145] Masafumi Udagawa, Hiroaki Ishizuka, and Yukitoshi Motome. “Non-Kondo Mechanism for Resistivity Minimum in Spin Ice Conduction Systems”. *Physical Review Letters* **108**, 066406 (2012).
- [146] Fumiyuki Ishii, Yo Pierre Mizuta, Takehiro Kato, Taisuke Ozaki, Hongming Weng, and Shigeki Onoda. “First-Principles Study on Cubic Pyrochlore Iridates $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ and $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ”. *Journal of the Physical Society of Japan* **84**, 073703 (2015).
- [147] Kazuhiko Kuroki and Ryotaro Arita. ““Pudding Mold” Band Drives Large Thermopower in Na_xCoO_2 ”. *Journal of the Physical Society of Japan* **76**, 083707 (2007).
- [148] Hidetomo Usui and Kazuhiko Kuroki. “Enhanced power factor and reduced Lorenz number in the Wiedemann–Franz law due to pudding mold type band structures”. *Journal of Applied Physics* **121**, 165101 (2017).

研究業績

本論文は、以下の投稿論文の内容を含む研究成果をまとめたものである。

- Ryoma Kaneko, Marie-Therese Huebsch, Shiro Sakai, Ryotaro Arita, Hiroshi Shinaoka, Kentaro Ueda, Yoshinori Tokura and Jun Fujioka
”Enhanced thermopower in the correlated semimetallic phase of hole-doped pyrochlore iridates”, *Physical Review B* **99**, 161104(R) (2019)
- Ryoma Kaneko, Kentaro Ueda, Chieko Terakura and Yoshinori Tokura
”Mott-Hubbard gaps and their doping-induced collapse in strongly correlated pyrochlore ruthenates”, *Physical Review B* **102**, 041114(R) (2020)
- Ryoma Kaneko, Kentaro Ueda, Shiro Sakai, Yusuke Nomura, Marie-Therese Huebsch, Ryotaro Arita and Yoshinori Tokura
”Fully filling-controlled pyrochlore ruthenates: emergent ferromagnetic-metal state and geometrical Hall effect”, in preparation

謝辞

本論文は東京大学工学系研究科物理工学専攻十倉研究室において、十倉好紀教授のご指導の下、博士課程にて行った研究をまとめたものです。

十倉先生には、ミーティングや日々のディスカッションにおいて、きめ細やかなご指導とご鞭撻をいただきました。十倉先生の強相関物理に関する膨大な知識・経験には感嘆させられると共に、その鋭い洞察力によって新たな研究の道筋が開けることも多々ありました。恐縮ながら私自身はとても真面目な学生とは言えませんでした。それでも根気強くご指導いただきましたこと、大変感謝しております。

また、現在筑波大学の数理物質科学研究科にてご教鞭を執られている藤岡淳先生は、学部から修士課程の三年間に渡り、研究のスーパーバイザーとして篤く面倒を見ていただきました。藤岡先生は豊富な知識に基づいた大胆な発想力とヴィジョンをお持ちであり、博士課程で研究を進めていく上でも、藤岡先生の研究姿勢が大いに参考となりました。大変お世話になりました。

また、田口康二郎先生、小川直毅先生、求幸年先生、有田亮太郎先生、酒井志郎博士、野村悠祐博士、M.-T. Huebsch 博士、品岡寛博士、井口敏先生、高橋陽太郎先生、M. Hirschberger 博士、橋爪大輔先生、足立精宏博士、金子良夫博士、吉川明子氏、寺倉千恵子氏には、研究活動の上で大変なご助力を頂きましたので、ここに改めて感謝を述べさせていただきます。特に有田先生始め有田研究室の皆様は、お忙しい中第一原理計算のデータをご提供くださり、実験結果を理論的に検証する上で非常に大きな助けとなりました。また理化学研究所の金子様、吉川様、寺倉様には、実験上の技術的なアドバイスや心構えをご教授頂き、大変参考になりました。

本博士論文の執筆に関しては、田口康二郎先生、有田亮太郎先生、徳永祐介先生、山地洋平先生に貴重なコメントと推薦を頂きました。大変感謝申し上げます。また、様々な形で本研究を支えてくださった、金澤様始め十倉研究室、そして高橋研究室の皆様にも、改めて感謝申し上げます。最後に、経済的、精神的に支えてくれた家族に感謝し、本論文を閉じさせていただきます。

2021年1月 金子竜馬