

擬一次元伝導体における
電荷密度波のダイナミックスの研究

前 田 京 剛

目次

第 I 章 序	1
第 II 章 予備知識	5
§ 1 一次元電子系と電荷密度波	5
1) 一次元電子系とパイエルス転移	9
2) CDW 状態の構造	9
2.1 不整合 CDW と整合 CDW	9
2.2 Discommensurate 構造と mid-gap 状態	9
3) 完全結晶の CDW の励起状態	13
3.1 パイエルスギャップを越えての一電子励起	13
3.2 位相モードと振幅モード	13
4) 位相ハミルトニアン	15
5) ピン止め	17
5.1 不純物によるピン止め	17
5.2 整合ピン止め	19
6) ピン止めされた CDW 状態での電気伝導	20
6.1 ピン止めされた位相モードの集団的な寄与	20
6.2 位相ソリトンによる伝導	20
6.3 デピンニング	21
§ 2 遷移金属トリカルコゲナイド及びブルーブロンズ	23
1) 擬一次元物質のいろいろ	23
1.1 有機一次元物質 (グループ 1)	23
1.2 有機一次元物質 (BEDT-TTF 系など)	24
1.3 ポリアセチレン系	25
1.4 KCP	25
1.5 遷移金属カルコゲナイド	25
1.6 ブルーブロンズ	26
2) NbSe ₃ 及び TaS ₃ の CDW の静的な性質及び正常状態の性質	26

2.1	CDW転移	26
2.2	結晶構造及び電子帯構造	28
2.3	正常状態の諸性質	30
3)	$Ko_{.3}MoO_3$ のCDWの静的な性質及び通常状態の性質	34
3.1	結晶構造および電子帯構造	34
3.2	CDW転移	35
3.3	正常状態の諸性質	37
§ 3	電荷密度波のスライディング	41
1)	歴史的経緯	41
2)	CDWのスライディングによる諸現象	42
2.1	電場によるデピンニング	42
2.2	周波数-振幅に依存する交流伝導度	44
2.3	スライディング状態で発生する雑音	44
2.4	外部電場と固有周期の干渉効果	48
2.5	ミキシングの実験	49
2.6	準安定の現象	49
3)	CDWのスライディングや準安定現象に関する理論	52
3.1	量子トンネルの立場	53
3.2	古典的立場	56
4)	問題点の整理-----何を明かにすべきか-----	59
§ 4	揺らぎと1/f雑音	60
1)	揺らぎの記述	60
1.1	ウィナー-ヒンチンの定理	60
2.1	二値過程	61
2.3	ランジュバン方程式とフォッカー-プランク方程式	64
2)	カオス	65
2.1	決定論的な”不規則性”	65
2.2	アトラクターの次元の求め方	66
3)	1/f雑音	67

3.1	はじめに	67
3.2	抵抗体の1/f雑音	68
3.3	緩和時間の分布による1/fスペクトルの説明	69
3.4	乱流、フラクタル的側面からの解釈	71
第三章	電荷密度波の運動による非線型電気伝導度	76
§ 1	各論	76
1)	色々なモデルによる伝導度の電場依存性	76
2)	デピンニング電場 E_T の評価とその温度依存性	79
§ 2	実験系	83
1)	結晶作成	83
1.1	MX_3	83
1.2	$K_{0.3}MoO_3$	86
2)	電極付け	90
2.1	MX_3	90
2.2	$K_{0.3}MoO_3$	92
3)	測定装置	94
3.1	低温装置 (クライオスタット)	94
3.2	測定機器	97
3.3	制御機器	102
§ 3	実験結果	106
1)	伝導度の電場依存性	106
1.1	$NbSe_3$	106
1.2	TaS_3	106
1.3	$K_{0.3}MoO_3$	114
1.4	不純物の効果 ($NbSe_3$)	120
§ 4	解析	128
1)	全体の関数形について	128
1.1	古典過減衰振動子モデル	128
1.2	量子トンネルモデル	128

2)	σ_{ω} の決定	128
2.1	NbSe ₃	128
2.2	o-TaS ₃	135
2.3	m-TaS ₃	135
2.4	全電場領域での伝導度の電場依存性	135
3)	高電場側の関数形について	140
4)	E _T 近傍の関数形について	144
§ 5	議論	156
1)	全電場領域に対する関数形について	156
2)	高電場領域の伝導度の漸近形に関して	156
2.1	伝導度の電場依存性	156
2.2	σ_{ω} について	157
3)	E _T 近傍の伝導度の電場依存性について	158
4)	E _T の温度依存性について	161
§ 6	第III章のまとめ---伝導度の測定から分かった事---	165
第IV章	電荷密度波の運動による広帯域雑音	166
§ 1	実験装置	166
1)	測定原理	166
2)	測定装置	169
2.1	100 kHz - 1 MHz	169
2.2	2 Hz - 110 kHz	171
2.3	10 ⁻⁴ Hz - 1 Hz	172
§ 2	実験結果	176
1)	NbSe ₃	176
1.1	T ₂ < T < T ₁	176
1.2	T < T ₂	176
2)	単斜晶TaS ₃	183
3)	斜方晶TaS ₃	183
4)	不純物を添加した試料における実験 (NbSe ₃)	188

4.1 Taを添加した試料	188
4.2 Zrを添加した試料	188
5) $K_{0.3}MoO_3$	196
5.1 雑音の電流依存性	196
5.2 雑音の周波数依存性	196
6) 実験結果のまとめ	205
§ 3 解析	206
1) 運動しているCDWドメインの大きさの評価	206
1.1 モデル	206
1.2 単斜晶TaS ₃	210
1.3 NbSe ₃	210
1.4 斜方晶TaS ₃	210
1.5 不純物の効果	210
2) $K_{0.3}MoO_3$ の雑音スペクトルの解析	214
2.1 しきい電場の揺らぎによるモデル	214
2.2 Kと電圧揺らぎのパワースペクトル密度 $P_V(\omega)$ との関係	217
2.3 準安定状態におけるエネルギー障壁の分布の評価	217
3) バイスペクトルの計算	220
§ 4 議論	225
1) ドメイン密度Nについて	225
2) $K_{0.3}MoO_3$ におけるrの発散について	226
3) NbSe ₃ におけるr	226
4) $K_{0.3}MoO_3$ における準安定状態間のホッピングの障壁エネルギーの分布について	227
5) $1/f^\alpha$ スペクトルの起源	230
5.1 二値過程に基づいた考察	230
5.2 CDWのスライディング状態に関しての考察	234
6) バイスペクトル測定の結果について	238
§ 5 第IV章のまとめ	239

第V章 $K_{0.3}MoO_3$ の低温でのスイッチング現象	240
§ 1 実験装置	240
1) 測定装置	240
1.1 時間領域における波形の記録	240
1.2 雑音スペクトルの測定	240
1.3 交流伝導度の測定	240
§ 2 実験結果	244
1) 直流伝導度測定	244
2) 時間領域での種々の応答	248
2.1 電流振動の測定	248
2.2 緩和型振動(RT0)	255
2.3 量子化された電流の飛び	255
2.4 有限の時間遅れ	261
2.5 間欠性	261
3) 交流伝導度	269
§ 3 解析と議論	275
1) スwitchingはCDWのスライディング運動か?	275
2) 直流伝導度測定の結果について	275
2.1 CDWの受ける減衰力について	275
2.2 E_T 以下の非線型性について	276
3) 時間領域の応答波形について	276
3.1 量子化された電流の飛び	277
3.2 緩和型振動(RT0)	278
3.3 有限の時間遅れ	279
3.4 本節のまとめ	281
4) 交流伝導度測定の結果について	281
4.1 構造"A"	281
4.2 構造"B"	281
4.3 構造"C"	282

4.4 構造”D”	285
4.5 その他の構造について	285
5) 間欠性について	286
5.1 二値過程モデルと運動の自由度の評価	286
5.2 間欠性の原因	288
6) 何故スイッチングが起こるか？（双安定性の原因について）	294
6.1 これまでの流れの概観	294
6.2 遮蔽の効果を考えたモデル	295
6.3 実験との比較	296
7) 単位運動について	299
§ 4 第V章のまとめ	303
第VI章 総合的議論	304
§ 1 CDW状態の構造について	304
§ 2 CDWのスライディングを記述するのは古典論か量子論か？	306
§ 3 古典的立場による記述	308
§ 4 今後の発展について	311
第VII章 結論	312
謝辞	316
付録	318
§ A 1 付録1	318
参考文献	323

第 I 章 序

一次元電気伝導体は、常に大きな興味をもって、研究者に迎えられてきた。その当初の興味の焦点は、1964年の、超伝導転移温度が2000 KというLittleの予言[1]に表わされている様な、高温超伝導への期待であった。一次元電子系における超伝導の可能性を最初に示したのは、Fröhlichである。1954年、彼は、一次元系に於いて、格子の周期的変形が電子の密度にも同様の周期変形を引き起こし（電荷密度波：CDW）、フェルミ面にエネルギーギャップが生じて超伝導になるという考えを発表した[2]。これは、Peierlsがはるか昔、1930年に予言した一次元金属に内在する不安定性[3]の考え方を更に推し進めたものであった。彼の考えは、BCS理論[4]の登場と共に、一度は葬り去られたが、後に、低次元な結晶構造を持つ物質が実際に作られるようになると、やがて復活することになる。そのきっかけとなったのが、1973年のLee-Rice-Anderson(LRA)の理論的な仕事[5]であったといえよう。彼等は、より微視的な立場で、フレーリッヒ(Fröhlich)超伝導の存在を理論的に確認した。しかし同時に、彼等は、現実の結晶では、CDWが不純物などによって固定（ピンどめ）されてしまい、超伝導は起こらないであろうと考えた。それと前後して、二つの画期的な発見があった。一つは、Littleの提唱したモデルに非常に似た側面を持つ、棒状の人工有機物質TTF-TCNQにおいて、Cohenらが、低温で極めて高い伝導度を観測し、高温超伝導の兆候であると主張した[6]ことが異常なまでの反響を呼んだ。ほとんど同じ頃、Bell研のWilson, DiSalvo等は、層状構造の遷移金属ダイカルコゲナイドの多くで、実際にCDWが存在する事を美しい回折写真と共に示した[7]。これらの発見によって、フレーリッヒ超伝導への期待が再び、にわかに高まって来た。その後、TTF-TCNQでも、CDWが観測されたり[8]、又、高電場印加下で、非線型伝導が観測されたりと[9]、次々と大きな発見があった。こうして、有機一次元物質や層状物質の研究が盛んに行なわれているのと期をおなじくして、1974年、それ等の副産物とも言うべき、一次元遷移金属トリカルコゲナイドNbSe₃が合成されたが[10]、その後、1976年、Monceauらによって極めて重大な発見が為された[11]。彼等は、極めて弱い電場で、直流伝導度が、急激に増大することを発見したが、これが、“電場によるCDWのデピンニング”すなわち新たな電流担体としてのCDWの集団運動を捕えた最初の実験であった。(NbSe₃でCDWが発生している事は、その後、堤らによる電子線回折の実験で確かめられた[12]。)実際それがCDWの

運動によるもので有ることはその後の多くの実験によってほぼ確立されている。この様にして、副産物として生まれてきた物質において、初めてフレーリッヒ伝導が実現をみたのである。Bardeenは、すぐにこの現象に目を付け、これが、ピン止めポテンシャルを、CDWが集団的にトンネルすることによって生ずるとの考えを発表した[13]。即ち、巨視的量子トンネリングが数百Kという高温で生じているというのである。この主張も、研究者の興味を煽るのに一役買って、多くの研究者がこの問題に取組み、10年を経た今日に至ってようやく決着が着き彼の考えは否定されたのである。しかしその間に、CDWの集団運動は、色々と興味ある現象を示す、言わば現象の宝庫である事が分かった。また、新たに、CDWのスライディングを示す物質もいくつか発見され、CDWのスライディングの問題は、現在では、高温超伝導とは離れてしまったものの、固体物理学の中で大きな分野を形作っていると言えよう。

本研究は、今まで述べた様な流れの中で、1980年に開始された。1981年内田、田中、倉員、前田、田中は、既に低温で非線型伝導が観測されていた斜方晶(o-)TaS₃において、より広い温度領域にわたり、CDWのスライディングによると思われる非線型伝導を初めて観測したが[14]、これは論文としては未発表に終わった。(ほとんど同じ頃に、Thompsonらが同じ現象を発見しているが[15]、こちらの方は、Phys. Rev. Lett.誌に発表された。)翌1982年、長谷川、前田、内田、田中は、単斜晶(m-)TaS₃において、やはり、CDWのスライディングによると思われる非線型伝導を初めて観測したが[16]、その伝導度の電場依存性は、o-TaS₃におけるそれよりもはるかに激しかった。彼等は同時に、低周波で極めて大きな雑音が発生する事、並びにそれが1/fスペクトルを持つ事を発見した。前田、内藤、田中は、この現象を利用して、CDWが集団で運動する際のコヒーレントな領域の大きさを実験的に見積もる事に初めて成功したが[17,18]、その大きさは、約1 μm³と、これまでの固体物理の現象には無い様な巨視的な大きさであった。更に我々は、この尺度が、物質によらず共通である事も明らかにした。1985年我々は、ブルーブロンズK_{0.3}MoO₃の研究も始めた。この物質は、それまでCDWのスライディングが観測されている遷移金属トリカルコゲナイドMX₃とは全く異なる結晶構造を持つ物質であるが[19,20]、やはり、CDWのスライディングが観測される擬一次元物質である事が1983年にDumas等によって報告されていたが[21]、前田等はこの物質において、低温で、極めて劇的なスイッチング現象を発見した[22]。そして、その後の研究によって、これが、やはりCDWのスライディングに

よるもので有ることをごく最近明らかにした[23]。このブルーブロンズに於けるスイッチング現象は、凝縮していないキャリアーのほとんど無い状態でのCDWの応答、言わばCDWの裸の運動が観測されている物と考えられ、大変特徴的且つ貴重な現象であると考えられる。従って、この現象を詳しく調べる事により、電荷密度波のスライディングに関する統一的な描像が描けるという期待が持てる。本研究では、第V章でこの問題を取り扱う。

さて、 $\text{K}_0.3\text{MoO}_3$ のスイッチングに関する研究を進める一方、我々は、CDW系で $1/f$ スペクトルを持つ雑音が観測された事をきっかけとして、 $1/f$ スペクトルの起源を、本系の実験をもとに説明する事も試みた。 $1/f$ スペクトルは、古くから、固体物理学はもとより、最近では、社会現象にまで広く観測されている現象で、何か共通の法則の存在を思い起こさせるものの、その起源については極めて各論的であり、説明の容易でない興味尽きない現象である。我々は、CDWのスライディングによって発生する $1/f$ スペクトルが広いパラメータ範囲に渡り観測される事[18,24]、及び荷電不純物が入るとスペクトルが劇的な変化を示す事も発見した[25]。これらの実験事実をもとに、本系の $1/f$ スペクトルを持つ雑音について、その成因を議論し、又、他の系に見られる $1/f$ 雑音の中で、本系のそれと類似の原因を持つ現象は無いかなどについても検討する。又、揺らぎスペクトル、すなわち二次相関測定のほか、三次の相関、すなわちバイスペクトルの測定も、本系において初めて行なった。これによって、CDWのスライディングの様に、本質的に非線型な系を実験的に解析する際の一つの方法としても、揺らぎ測定が有用である事も示す。

本論文の具体的な構成は、以下の通りである。この序編に続き、第II章では、第III章以下の、実験・解析・議論の理解に必要な予備知識を、四節に別けて大まかに述べる。第III章は、非線型伝導度の電場依存性についての詳細な測定結果と、それに基づく各理論の比較検討である。第IV章では、広帯域雑音の測定結果を示し、それらの解析を行い、さらに本系の $1/f$ スペクトルの成因について考える。第V章では、 $\text{K}_0.3\text{MoO}_3$ の低温で起こるスイッチング現象を取り上げる。続く第VI章では第III章～第V章までの結果をもとに、本研究で扱わなかった事柄も含めて、CDWのスライディングに対する具体的描像の構築を試みる。結論は第VII章に示す。

なお、外来語並びに、外国人の人名を含む術語は、カタカナで表現し、且つ、それ等が初めて出てきた時にはアルファベットを併記したが、十分に日本語として定着していると

思われる語は始めからカタカナのみ示した。又、外国人の人名が単独で用いられる場合は、
全てアルファベットで示した。

第II章 予備知識

§ 1 一次元電子系と電荷密度波

1) 一次元電子系とパイエルス転移

一次元物質がなぜ興味を持たれて来たかについては、既に序章で述べたが、ここでは、一次元物質の物理の大きな幹の一つであるパイエルス(Peierls)転移について概観する。まず始めに絶対零度の固体を考えよう。というのは、厳密な一次元系においては、長距離秩序は $T = 0$ K以外には存在し得無いからである[26,27]。(しかし現実存在する一次元物質と呼ばれる物は多かれ少なかれ、三次元的広がりを持つ空間に存在するので、一次元鎖間の相互作用などにより有限温度で相を持ち得る。それでも厳密な系の特徴を反映して、極めて大きな揺らぎが存在する。これは、他次元系に無い大きな特徴である。)格子を考えない時は、長さ L の一次元電子系の自由電子のエネルギーは、波数 k を用いて、

$$E(k) = (\hbar^2/2m)k^2 \quad (k = (L/2\pi)^{-1}x(\text{整数})) \quad (\text{II-1-1})$$

と表わさる。ここで、 m は電子の質量、 \hbar はプランク定数を 2π で割ったものである。この系の状態密度 $D(E)$ は、

$$D(E) = (2m/\pi^2\hbar^2)^{1/2}LE^{-1/2} \quad (\text{II-1-2})$$

の様に、 $E \rightarrow 0$ で発散する形になる。次に格子間隔が a の仮想的な一次元格子を系に含めると、電子系のエネルギーは、格子の周期ポテンシャルの為に周期的になり、 $k = \pm\pi/a$ の所にエネルギーギャップ E_g を生じるのは周知の通りである。従ってこうしてできたエネルギー帯いっぱい電子が詰まっていれば、この固体は絶縁体になり、またブリルアン(Brillouin)領域の境界 $\pm\pi/a$ と異なる波数 $k \equiv k_F$ までしか電子が詰まっていなければ金属になる。金属の時のフェルミ(Fermi)波数 k_F は電子密度 n に比例し

$$k_F = \frac{1}{2} \pi n \quad (\text{II-1-3})$$

で与えられる。以下では、金属状態を考える。

さて、ここで格子に波数

$$Q = 2k_F \quad (\text{II-1-4})$$

で表わされる様な静的な変形を加えると、ブリュアン領域の境界 $k = \pm \pi/a$ にエネルギーギャップが出来たのと全く同じ理由で、フェルミ面にエネルギーギャップ Δ を生じ、電子系のエネルギーは低下する。一方格子系は変形を起こすのに必要なだけ、弾性エネルギーを損しているが、格子変形が小さい時は、必ず電子系のエネルギー低下の方が大きい為に、結果として格子が $Q=2k_F$ の波数で静的に歪んだ状態の方が安定になる。(Q=2k_F以外の波数の変形の場合は、電子系のエネルギーはあまり変化しない。)この時電子系も、格子系と相互作用しているので、

$$\rho(x) = \rho_c + \rho_0 \cos(Qx + \phi) \quad (\text{II-1-5})$$

で表わされる様に、電子密度が静的に波をうつ。こうして出来た静的な電子及び格子の結合波を、電荷密度波(CDW)と呼びCDWが立っている状態をCDW状態、或いは、その存在を最初に予言した人の名を取り、パイエルス状態と呼ぶ。CDWが出来ると、フェルミ面に出来たギャップ Δ の為に、系は金属から絶縁体になってしまう。ギャップ Δ の大きさは、

$$\Delta = E_F \exp(-1/N(0)V) \quad (\text{II-1-6})$$

と表わされる。ここで、 $N(0)$ はフェルミ面での電子状態密度、 V は電子格子相互作用の大きさ、 E_F はフェルミエネルギーである。

では、何故CDWが低次元系特有の現象なのであろうか？それは、電子系に何らかの揺らぎが加わった時の電子の応答関数を見るとよく分かる。自由電子に波数 q の摂動ポテン

シャル V_k を加えた時、電子系が応答して密度揺らぎ ρ_q を生じたとするとき一般化された応答関数 $\chi(q)$ を次の様に定義する。

$$\rho_q \equiv \chi(q)V_q. \quad (\text{II-1-7})$$

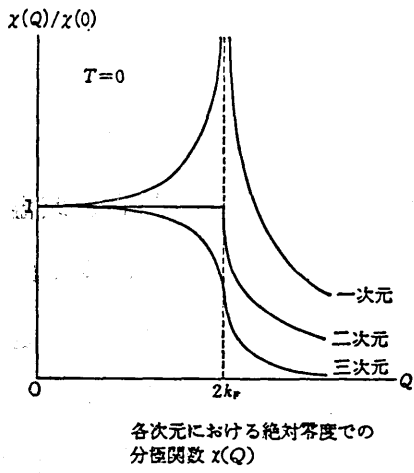
$\chi(q)$ は次の様に表わされる。

$$\chi(q) = \Sigma (f(k+q) - f(k))/(E(k) - E(k+q)) \quad (\text{II-1-8})$$

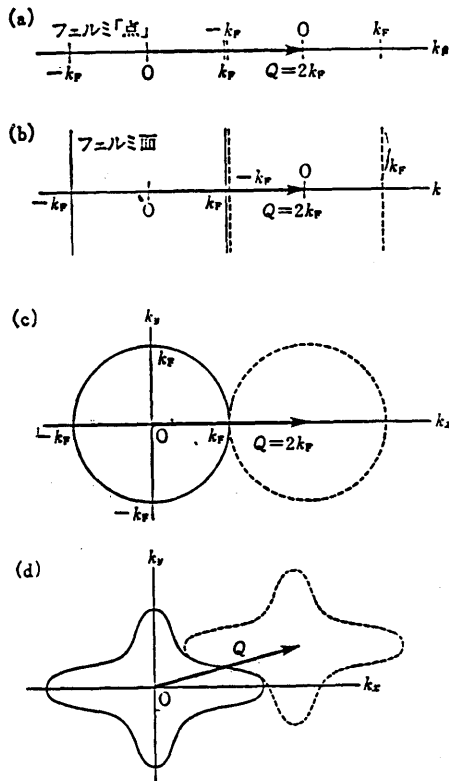
計算された $\chi(q)$ の波数依存性を(図II-1-1)に示す。これから明らかな様に、一次元系では χ が $q = 2k_F$ のところで発散している。一次元系に於ける $q = 2k_F$ の散乱の特異性は(II-1-8)式の形からも容易に理解出来る。従って、一次元系の場合、 $T = 0 \text{ K}$ のところでは、電子系に自発的な分極が発生してしまう。それが格子系をも歪ませる。この様にして、電子系と格子系が互いに正の帰還をかけ合いながら、CDWが生じるのである。それに対して、三次元系では、 $\chi(q)$ の示す通り、帰還が十分にかからず、電子系に摂動が加わってもそれがCDWを形成するには至らないのである。

CDWの起こり易さに関しては、(II-1-8)式をもとに、幾何学的な表現が可能である。すなわち、(II-1-8)式の分子が有限で、分母が零に近いほど χ は大きく成るのであるから、それは、フェルミ面を q だけ移動した時に、重なる部分の体積が大きいと、 $\chi(q)$ に大きく寄与する事を意味している。これがフェルミ面のネスティングと呼ばれる概念である。ネスティングの概念で応答関数の次元性による違いを見直して見ると、一次元系では、フェルミ面は、完全に平面的だから、ネスティングは完全であるのに、三次元系では、一点でしか重ならない。従って低次元性の強い系ほどCDWが起きやすい事が容易に理解出来る。もちろん現実の物質は、三次元空間内に広がっているで、フェルミ面に広がっているので、フェルミ面も三次元空間内の立体図形となるが、異方性の大きな物質では、ある方向の分散が極めて弱く、特定の方向の q に対して、ネスティングの条件が良く満足される。(図II-1-2)は、いろいろな場合のフェルミ面のネスティングの様子を表わしたものである。

これまで $T = 0 \text{ K}$ で話を進めて来たが、さき程も述べた様に、現実には存在する物質は、全て三次元的な広がりをもっており、一次元物質と言われるものも、極めて異方性の強い

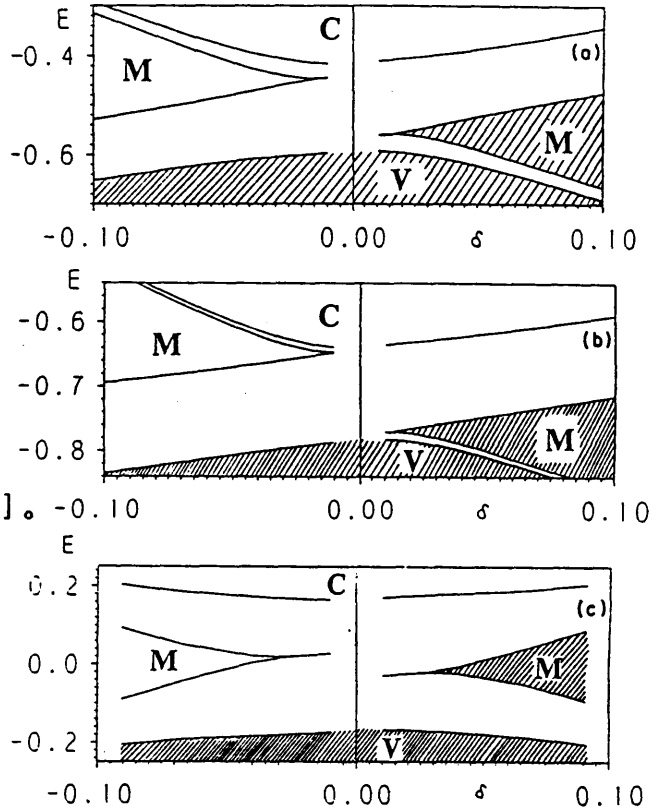


(図 II-1-1) 一般化された応答関数の波数依存性[28]。



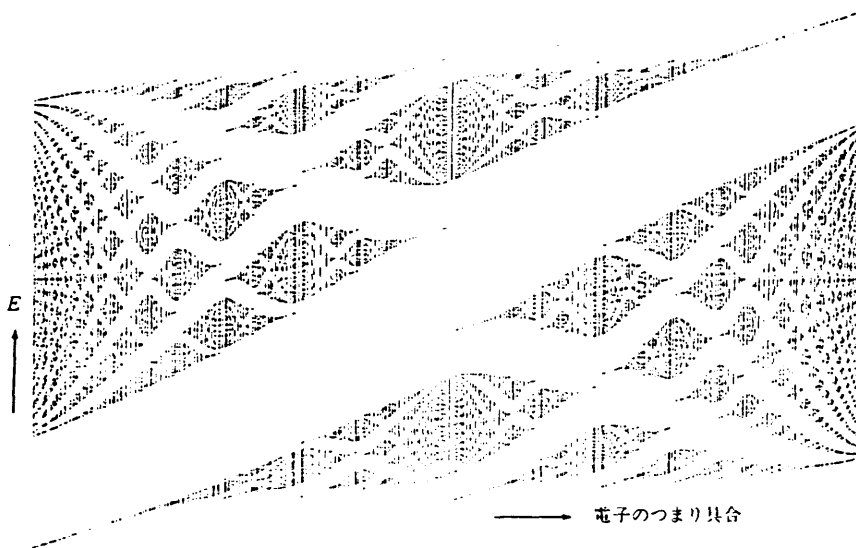
フェルミ面のネスティング
(a), (b) 一次元, (c), (d) 二次元の例

(図 II-1-2) フェルミ面のネスティングの様子[29]。



Traces of the energy-band edges near the Fermi level as a function of the deviation δ from the commensurate state. The hatched regions are occupied. V, M, and C stand for the valence, midgap, and conduction bands, respectively. (a) The third-filled case ($\alpha=1.08$), (b) the quarter-filled case ($\alpha=1.08$), and (c) the half-filled case ($\alpha=1.0$). The tending limits of the midgap band from $\delta > 0$ and $\delta < 0$ toward $\delta \rightarrow 0$ are different in (a) and (b) and nearly the same in (c). Note that as the commensurability index increases, the midgap band becomes closer to the main band.

(図 II-1-3) ミッドギャップバンドの波数ベクトルのずれとに対する依存性[30]。



(図 II-1-4) ミッドギャップバンドの自己相似性[30]。

電子のつまり方の関数として自己無撞着な計算の結果得られたバンドの様子。横軸の中央が電子が半分つまった場合に対応する。

三次元物質として理解され、その為に有限温度でも相転移を起こす。

すなわち高温側から温度を下げて行くと次第に熱的揺らぎが押さえられて行き、或温度 T_P で、長距離秩序状態である CDW 状態の方が安定に成り、CDW を形成しフェルミ面にエネルギーギャップが生じる。これによってフェルミ面のほとんどが破壊されれば、金属絶縁体転移を示すことになる。これがパイエルス状態である。又、この現象を、フォノン系から見れば、 $q = 2k_F$ フォノンの周波数が $T \rightarrow T_P + 0$ で次第にゼロに近付いて行くことになる(コーン(Kohn)異常)。パイエルス転移温度 T_P は、揺らぎを考慮しない平均場理論では、

$$k_B T_P^{MF} = 1.14 E_F \exp(-1/\lambda) \quad (\text{II-1-9})$$

$$(\lambda = N(0)V)$$

と与えられる。しかし、現実の擬一次元系では、厳密な一次元系の特徴を反映して、極めて大きな揺らぎが存在し、実際の転移温度 T_P は T_P^{MF} よりもかなり小さくなる。逆に、 $T_P < T_P^{MF}$ の領域では、長距離秩序としての CDW は立っていないが、CDW の揺らぎによる効果が顕著に観測される。

2) CDW 状態の構造

2.1 不整合 CDW と整合 CDW

CDW の波長 $\lambda = (2k_F)^{-1}$ は、電子濃度のみによって決定されるので、もともとの格子の周期とは、本来何の関係も無い。この様なものを incommensurate CDW (IC-CDW : 不整合 CDW) と呼ぶ。それに対して、波長と、もとの格子の周期 a とが簡単な整数比で表わされる場合を commensurate CDW (C-CDW : 整合 CDW) と呼ぶ。(Incommensurate のもともとの定義は、 λ/a が無理数比であると言う事であるが、実際は、有理数比の場合も、簡単な整数比にならない場合を、全て incommensurate と呼んでいる。)熱力学的には、IC-CDW 相よりも C 相の方が低温で安定である為、物質によっては、ある温度で IC-CDW を形成した後に、更に低温 T' で IC-C 転移を示す物もある。

2.2 Discommensurate 構造と mid-gap state

後で述べる様に、NbSe₃などの擬一次元物質では、IC-CDWが形成されるが、CDWの波長と格子間隔の比が、4.098[12]と、整数に非常に近い。この様な場合は、CDWの波長はICでも、電荷密度の様子は大部分整合で、所々に規則的に位相のキックがある様な構造になっていると言う考え方も提唱されている[29]。この様な構造をdiscommensurate(DC)構造と呼んでいる。DC構造については、町田等が、波数ベクトルの整合性からのずれと電荷密度の関係を詳しく議論している[30]。もともになるのはFröhlichが用いたのと同じジェリウムモデルのハミルトニアン、

$$H = \sum \varepsilon_k c_k^\dagger c_k + \sum \hbar \omega_q (b_q^\dagger b_q + b_{-q}^\dagger b_{-q}) + \sum [(g_q/N) \sum c_{k+q}^\dagger c_k (b_q + b_{-q}^\dagger) + \{\text{complex conjugate}\}] \quad (\text{II-1-10})$$

である。ここで、 ε_k は波数kの電子のエネルギー、 ω_q は波数qのフォノンの周波数、 g_q は電子-格子相互作用定数、Nは全電子数、 c_k, b_q はそれぞれ、波数k及びqの電子、フォノンの消滅演算子である。これに平均場近似を適用すると、

$$H = H_{e1} + H_{ph} - \sum \Delta_q \langle \rho_q \rangle \quad (\text{II-1-11})$$

$$H_{e1} = \sum \varepsilon_k c_k^\dagger c_k + \sum \Delta_q \rho_{-q} \quad (\text{II-1-12})$$

$$H_{ph} = \sum \omega_k b_k^\dagger b_k + (1/N) \sum g_q \langle \rho_{-k} \rangle (b_q + b_{-q}) \quad (\text{II-1-13})$$

と書ける。ここで

$$\rho_q = \sum c_{k+q}^\dagger c_k \quad (\text{II-1-14})$$

であり、 Δ_q はCDW状態の長距離秩序形成の度合いを表わす秩序パラメーターで、それは波数qのフォノン振幅と、電子格子相互作用定数を用いて、

$$\Delta_q = (1/N)g_q (\langle b_q \rangle + \langle b_{-q}^+ \rangle) \quad (\text{II-1-15})$$

と表わされる。(II-1-13)式の H_{ph} を対角化し、 $q = Q \equiv 2k_F$ と、その高調波以外の波数の項を無視すると、自己無撞着な条件は

$$\Delta_{lq} = (2 |g_{lq}|^2/N\omega_{lq})\langle \rho_{lq} \rangle \quad (\text{II-1-16})$$

となる。ここで、添字の l ($=1, 2, 3, \dots$)、 Q は、行列要素を作る状態の指標である。さて、1格子間隔当たりの電子数を ν とすると、今、整合に近いIC-CDWを考えているので、

$$\nu \equiv (m/n)(1+\delta) \quad (\text{II-1-17})$$

とおく。ただし、 m, n は、比較的小さな整数、 δ は極めて小さな数となる。更に具体的に計算を進める為に、エネルギー帯 $\varepsilon_{k} = -\cos(ka)$ を仮定し、又簡単の為に

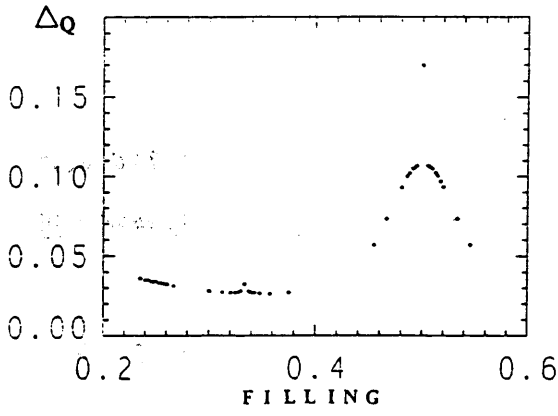
$$\alpha \equiv 2 |g_{lq}|^2/\omega_{lq} \quad (\text{II-1-18})$$

は l に依らず一定とする。 Δ_{lq} ($l=1, 2, \dots, n$)に初期値として適当な値を仮定し、反復法によって(II-1-16)式を使って Δ_{lq} を求め、それからエネルギー固有値、固有関数、電荷密度の空間的分布、エネルギー帯構造等を得る。この様な計算によって次の事が分かった。

① δ を連続的に変えて行くと、(図II-1-3)に示す様なmid-gap帯が表われる。(図II-1-4)ではそれが自己相似的な構造を持つ事が良く分かる。すなわち、高次の高調波成分を全て取り込むことによって、mid-gap 状態が出現するのである。

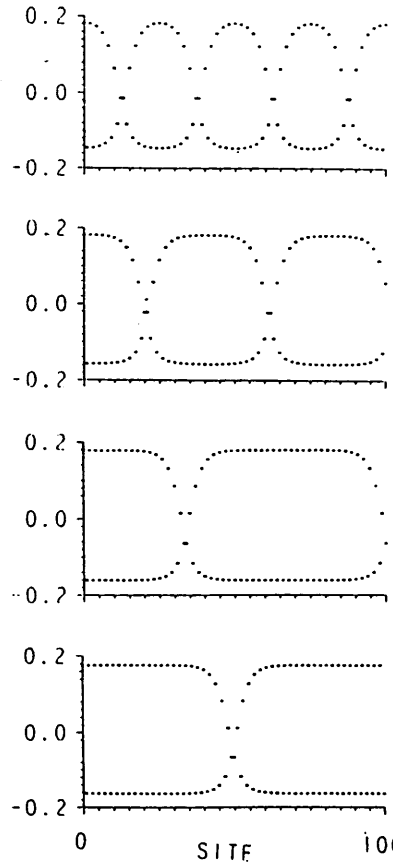
② 相互作用 α を一定にして、占有のずれ δ を変化させると、秩序パラメーター Δ_{11} も変化して行く((図II-1-5))。注目すべき事は、ある δ に対しては、高調波成分 Δ_{5q} と Δ_{3q} の大小関係が入れ替わっている事で、高次の高調波の寄与が重要である事が分かる。

③ 電荷密度に関しては、まず、 n, δ を一定にして相互作用 α を大きくして行くと、(図II-1-6)に示す様に、CDWの構造が次第に局所的なキックを持つようになり、DC構造の性格



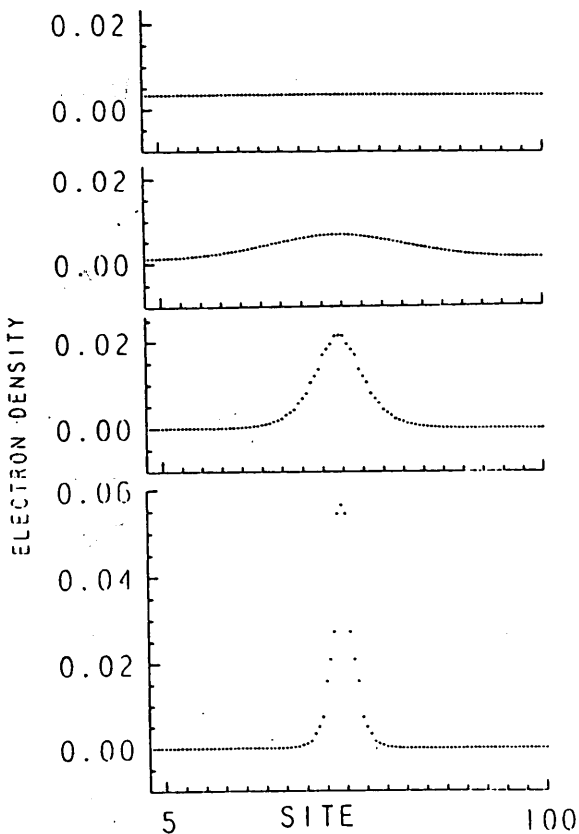
Variation of the fundamental order parameter Δ_Q as a function of the electron filling ($\alpha=1.0$).

(図 II-1-5) エネルギーギャップの基本波成分 Δ_Q の δ 依存性 [30]。



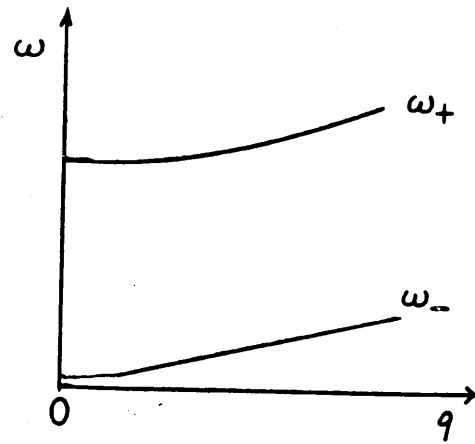
Electron-density modulation in the nearly-half-filled case as a function of the site ($\delta = -\frac{1}{25}, -\frac{1}{41}, -\frac{1}{67},$ and $-\frac{1}{99}$ from top to bottom with the same $\alpha=1.0$). As $|\delta|$ decreases, the region where the modulation is nearly commensurate is wider while the width of a kink is relatively unchanged.

(図 II-1-7) 電荷密度の δ 依存性 [30]。

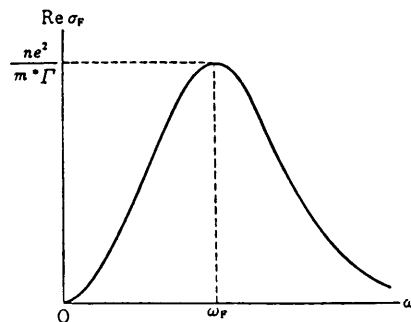


Electron-density modulation averaged over a few neighboring sites in the nearly-third-filled case ($\alpha=0.9, 1.0, 1.08,$ and 1.15 from top to bottom with the same $\delta = \frac{1}{98}$). The origin of the vertical axis is set to the $\frac{1}{3}$ -filled case. Note that the area under the curve in each panel is $\frac{1}{3}$. As α increases, the excess electron density is seen to accumulate at the kink site.

(図 II-1-6) 電荷密度の α 依存性 [30]。



(図 II-1-8) ピン止めされた位相モード並びに振幅モードの分散。



ピン止めされた電荷密度波による交流電気伝導度

(図 II-1-9) ピン止めされた位相モードによる伝導度 [30]

がはっきりして来る。又、 α を一定にして δ の絶対値を大きくすると、(図II-1-7)の様に、空間的に多くのキックが生じる。従って、 δ の絶対値が小さいほど、すなわち整合相に近いほどキック格子が鋭くなる事が分かる。

この様に、DC構造は、波数ベクトルのずれ、電子格子相互作用の大きさによって、その性格を直接的に変え得る。DC構造は、層状物質で、McMillanによって初めて提唱されたものであるが[29]、本研究で取り上げるNbSe₃, TaS₃, K_{0.3}MoO₃などの物質のCDWがDC構造であるか否かについては、現在も論争中であり、本論文でも、後で議論を行なう。

3) 完全結晶のCDWの励起状態

1)及び2)では、パイエルズ転移とCDWについて概略を述べたが、本節ではCDW状態に於ける励起状態について述べる。結論から言うと、CDW状態では、(1)パイエルズギャップを越えての一電子励起(2)結晶全体にわたる集団励起(位相モードと振幅モード)が考えられる。特に後者は、CDW特有のモードでフレリッヒ超伝導に対応している。以下でそれぞれについて述べる。

3.1 パイエルズギャップを越えての一電子励起

CDW状態では、一電子励起スペクトルにギャップが形成されているので温度や電磁波などによってギャップ上に準粒子を励起することにより、それが電気伝導に寄与する。これは、見掛け上は、通常の半導体ギャップ上へ励起されたキャリアによる伝導と何ら異なる事はない。

3.2 位相モードと振幅モード

序章で既に述べた様に、CDWがどうして興味を持たれているかという主要な理由は、FröhlichがBCS理論の出現以前に予言した超伝導機構故にである。すなわち、ジェリウムモデルのハミルトニアンから出発すると、電子格子相互作用によってCDWが発生し、フェルミ面にギャップが生じて超伝導になるという理論である(フレリッヒ超伝導)。すなわち、超伝導の時と同じように、フェルミ面に出来たギャップは元の格子に固定されたものではないので、フェルミ面と共に自由に動くことが出来る。(しかし、この場合の電流は、通常の超伝導と違い、磁氣的電流でなく、電氣的電流である。)3.1の様にCDWを壊して準粒子をギャップ上に励起するよりも、もし凝縮相全体が一様に速度 v_s で運動できれば(これは、フェルミ面が $q=h^{-1}mv_s$ だけずれる事に対応する)の方がエネルギー的に得である

という考え方である。この問題を微視的な立場から考え直したのがLee-Rice-Andersonである[5]。

すなわち、相互作用している電子格子系のハミルトニアンを、(II-1-10)式にとり、通常のグリーン関数の方法を用いて励起状態を求めた。(その計算の詳細については、Berlinskiによる解説を参照されたし[31]。)その結果、秩序パラメーター

$$\Delta \equiv \Delta_q = 2g_q \langle b_q \rangle / N \quad (\text{II-1-19})$$

で表わされるCDWが立っている状態では、次の二つの励起スペクトルを持つ素励起が存在することが分かった。

$$A_+; \omega_+^2 = \lambda \omega_q^2 + (1/3)(m/m^*)v_F^2 q^2 \quad (\text{II-1-20a})$$

$$A_-; \omega_-^2 = (m/m^*)v_F^2 |q|^2 \quad (\text{II-1-20b})$$

ここで、

$$m^* = [1 + (4\Delta^2 / \lambda h^2 \omega_q^2)] m \quad (\text{II-1-21})$$

は、Fröhlich質量と呼ばれ、励起モードに対応する固有振動が格子の歪みを引きずる為に質量が重くなっている事を表わしており($m^*/m \gg 1$)である。更にそれぞれのモードに対応する秩序パラメーターを調べることにより、 A_+ がCDWの振幅の揺らぎに対応するモード、 A_- はCDWの位相の揺らぎに対応するモードである事が分かった。即ち、CDWの波打つ電荷を

$$\rho = \rho_0 \cos(Qx + \phi) \quad (\text{II-1-5b})$$

と表現する時、 A_+ は ρ_0 が、 A_- は ϕ が小さな波数で空間的に変化する励起に対応している。特に、 A_- のモードをフェーゾン(phason)と呼んでいる。

(II-1-20)式の A_{\pm} の二つのモードは、通常フォノンの分散曲線($\omega(q)$)が、CDWの発生によって、ソフト化が起こり、 $Q = 2k_F$ で折り畳まれて新たに Γ 点での縮退が解けて出現したものである。ここで注目すべきは、 $q = 0$ のフェーゾンの励起エネルギーが零になっている事である。 $q = 0$ のフェーゾンとは、歪みの無いCDWに対応している。さき程述べた様に、CDWの周期は、本来元の格子の周期と何の関係も無い。この様なIC-CDWが立っている時は、CDWが元々の格子に対してどのような位置にあっても、全体としてのエネルギーに変化は無い。すなわちCDWが形を変えずに並進する時のエネルギーが零である事を示しており、 $q = 0$ で $\varepsilon = 0$ となるフェーゾンの存在は、フレリッヒ超伝導の存在が、ミクロな立場から証明された事になる。この事は、ハミルトニアン(II-1-10)が任意の大きさの平行移動に対して不変である事に起因している。

しかし、現実の系では、並進対称性を破る様々な要因が存在する。すなわち、①不純物や欠陥②電荷密度の整合性③チェーン間の相互作用などである。この様な機構によってCDWが動けなくなることをCDWのピン止め(pinning)と呼んでいる。この為フェーゾンの分散は、(図II-1-8)の様に変更を受ける。即ち、 $q=0$ のフェーゾンのエネルギーは有限の値をとる。ピン止めがなければフレリッヒ超伝導が実現するが現実の系では、必ずピン止めが存在し、フレリッヒ超伝導は存在しない。

4) 位相ハミルトニアン[32]

前項では、CDWの励起状態について定性的に述べた。以下で、ピン止めや、CDWのダイナミクスをより詳しく議論する際に便利な記述方法があるのでそれを紹介する。CDWが立っている状態では、電子密度は、(II-1-5)式で表わされる。ここで ρ は、電子密度の中で一様な部分であり、CDWが運動すると伝導に寄与する部分である。(II-1-15)式の秩序パラメーターは、 $2k_F$ フォノンの巨視的占有度を表わしており、一般には複素数である。すなわち、

$$\Delta = |\Delta| e^{i\phi} \quad (\text{II-1-22})$$

(既に見た様に、平均場近似の枠内では、 $|\Delta| = E_F e^{-1/N\langle C_0 \rangle V}$ である。)この様に、秩序

パラメーターには、振幅と位相の二つの自由度が有り、それに対応して、前節で述べた様に、それぞれの揺らぎに対応する素励起があった。ダイナミクスを議論するに当たっては、さし当たり、長波長の低エネルギーのモードに興味があるので、それに注目する。前節の分散曲線からも分かる様に、この様な場合は、まず、位相の自由度のみを考えて、振幅の揺らぎに対応するモードは無視する。

位相の動力的振舞いを記述するには、それを用いたラグランジェアンを作ることが必要になる。まず、運動エネルギーは、 $\phi = d\phi/dt$ を用いて、

$$nm^*[(2\pi/Q)(\phi/2\pi)]^2 \equiv (1/4\pi v')\phi^2 \quad (\text{II-1-23})$$

と考えられる。ここで、 $n = Q/2\pi$ は局所的電子密度、 m^* はフリーリッヒ質量、 $[\]$ 内は局所的な速度を表わしている。又、 v' は、フェーゾンの速度 c_0 とフェルミ速度 v_F を用いて

$$v'^{-1} \equiv c_0/v_F^2 \quad (\text{II-1-24})$$

の様に定義される。

次にポテンシャルエネルギーを考える。これは、位相の局所的変形による弾性エネルギーと考える。Lee-Rice-Anderson(LRA)による前項の結果は、通常フォノンと同様の関係を持つモードの存在を示しているので、 $\phi^2/4\pi v'$ の運動エネルギーに対するポテンシャルは、 $(v^2/4\pi v')(\nabla\phi)^2$ と置けば良い事は容易に理解出来る。従って、ラグランジェアンは

$$L = (1/4\pi v') \int dx [\phi^2 - v^2(\nabla\phi)^2] \quad (\text{II-1-25})$$

と与えられる。通常解析力学の手段に従ってハミルトニアン $H_0 = L - \phi p$ ($p \equiv \partial L / \partial \phi$)を求めると、

$$H_0 = \pi v' \int dx [p^2 + (1/4\pi^2)(v/v')^2(\nabla\phi)^2]$$

$$= \pi v' \sum [p_q p_{-q} + (q^2/4\pi^2)(v/v')^2 \phi_q \phi_{-q}] \quad (\text{II-1-26})$$

となる。ハミルトニアン(II-1-26)は、位相ハミルトニアンと呼ばれ、CDWのダイナミックスを議論する際によく出発点にされるものである。

以上、福山による導出を紹介したが、このハミルトニアンは、場の量子論を用いて更に朝永ボソン化の方法を適用した、一次元電子系に関する第一原理的なハミルトニアンにおいて、量子揺らぎを無視した場合に対応している[33]。

5) ピン止め

本項では、先に触れた、ピン止めについてももう少し詳しく述べる。

5.1 不純物によるピン止め

不純物によるピン止めは、やはり、福山が初めに定式化した。その効果は、次のような形で取り入れる。

$$H' = \sum \int dx \rho(x) v(x-R_1) \quad (\text{II-1-27})$$

和は、不純物位置にわたって取る。又、 $v(x)$ は、不純物ポテンシャルで、短距離ポテンシャル

$$v(x) = V_0 \delta(x) \quad (\text{II-1-28})$$

を仮定している。(II-1-28)式を(II-1-27)式に代入して

$$H' = \sum V_0 \rho_0 \cos(QR_1 + \phi(R_1)) \quad (\text{II-1-29})$$

を得る。(II-1-26)式と(II-1-29)式を合わせた

$$H = H_0 + H' \quad (\text{II-1-30})$$

が、ピン止めが存在する場合のCDW状態を記述するハミルトニアンとしてよく用いられる。

ハミルトニアン(II-1-30)を用いて、与えられた不純物配置に対して、まず、位相の平衡分布 $\phi_0(x)$ を見出そう。

位相は、各不純物サイトでは、エネルギーが最も安定化する様な値をとろうとするが、一方この為には、歪みエネルギーの損を免れない。そこで弾性エネルギーと不純物エネルギーの大小関係について、二つの極端な場合が考えられる。不純物一個当たりの不純物エネルギーの減少分 E_{imp} 及び弾性エネルギーの増分 E_{elas} はそれぞれ

$$E_{elas} \doteq (c_0^2/4\pi v')(1/n_1)n_1^2 = n_1 v_F \quad (\text{II-1-31})$$

$$E_{imp} \doteq V_0 \rho_0 \quad (\text{II-1-32})$$

と表わされるので、両者の比を無次元パラメーター

$$\varepsilon = V_0 \rho_0 / n_1 v_F \quad (\text{II-1-33})$$

で表わすと、二つの極端な場合とは、 $\varepsilon \gg 1$ 、 $\varepsilon \ll 1$ のそれぞれを考えていることになる。前者を強いピン止めの場合、後者を弱いピン止めの場合と呼ぶ。

①強いピン止めのとき($\varepsilon \gg 1$);これは、不純物のポテンシャルが強い場合、あるいは、不純物濃度が低い場合に対応している。この場合は、各不純物サイトで $\phi(R_1)$ は、 $QR_1 + \phi(R_1) = -\pi$ を満たす様に与えられる。

②弱いピン止めのとき($\varepsilon \ll 1$);これは、不純物のポテンシャルが弱い場合、あるいは、不純物濃度が高い場合に対応している。この場合は、 $\phi_0(x)$ は、各不純物サイトでゆっくりに変化し、従って、 $QR_1 + \phi_0(R_1)$ は、ほぼランダムに分布している。しかし、大きな長さの尺度 L_0 で不純物エネルギーを得する様なピン止め形態が考えられる。今 L_0 内で $\phi_0(x) = \phi(\text{const})$ と仮定する。このとき L_0 内の不純物ポテンシャルエネルギー $V(L_0)$ は

$$V(L_0) = V_0 \rho_0 \text{Re}(\sum' e^{i(QR_1 + \phi)}) \quad (\text{II-1-34})$$

で表わされる。()内は、大きさ1の酔歩の和であり、 $V_0(L_0)$ の最小値は、

$$V_{\min}(L_0) \doteq -V_0 \rho_0 \langle |\sum' e^{iQR_1}| \rangle_{\text{av}} = -V_0 \rho_0 (n_1 L_0)^{1/2} \quad (\text{II-1-35})$$

と計算される。此の時、歪みエネルギー $K(L_0)$ は、

$$K(L_0) = (v_F/4\pi) \int dx \langle |\nabla \phi_0|^2 \rangle_{\text{av}} = (v_F/4\pi)(1/\alpha L_0) \quad (\text{II-1-36})$$

で表わされる。 L_0 は、単位長さあたりの全エネルギー

$$E = L_0^{-1} [K(L_0) + V_{\min}(L_0)] \quad (\text{II-1-37})$$

が最小になる様に求められ、その結果、

$$L_0^{-1} = [(\alpha \pi V_0 \rho_0 / v_F)^2 n_1]^{1/3} \quad (\text{II-1-38})$$

あるいは、

$$(n_1 L_0)^{-1} = (\alpha \pi \epsilon)^{2/3} \quad (\text{II-1-39})$$

と与えられる。

5.2 整合ピン止め

C D Wがcommensurateの時は、C D Wの並進対称性が破れ、C D Wは格子に対して特定の位置にあるとエネルギーが下がる。すなわちピン止めを受ける事になる。この効果は、既にLRA[5]によって調べられており、次数Nの整合性があるときは、ピン止めエネルギー g $h\omega_T$ は、

$$\hbar\omega_T \doteq \lambda^{1/2}M(e|\Delta|/W)^{M/2-1}\hbar\omega_0 \quad (\text{II-1-40})$$

と表わされる。ここで、 λ は電子-格子相互作用、 M は整合性の次数、 W はエネルギー帯幅である。

6) ピン止めされたCDW状態での電気伝導

6.1 ピン止めされたフェーズンの集団的な寄与

ピン止めがある時は、先程述べた様に、集団的なモードによる直流の電気伝導度は、ゼロとなってしまふ。しかし、この集団モードは、交流の伝導度には寄与しうる。不純物によるピン止めの場合、位相ハミルトニアンに基づいた、温度グリーン関数を用いた計算によると、弱いピン止め、強いピン止めそれぞれの場合に計算されていて、(図II-1-9)の様な結果が得られている[32]。いずれの場合もピン止め周波数付近で大きな伝導度を取り、それより高周波側で減少する。

ピン止めされた位相モードによる集団的伝導については、関数が強い非線型性を持ち、なお且つ乱雑さを含んでいる事により、その後多くの数値計算が為された。これらについては、また後でふれる。

6.2 位相ソリトンによる伝導

CDWの構造に関して、discommensurate構造が考えられた様に、CDW状態に於ける伝導に関しても、結晶全体に広がっているフェーズンによる伝導の他に、局所的な変形(ソリトン)による伝導も考えられている。ソリトンの存在は、初め整合CDW系で証明された[34]。ラグランジュアン

$$L = L(\phi_0) + n_s m^* Q^{-2} \left\{ (1/2) \dot{\phi}^2 - (1/2) c_0^2 (\nabla_x \phi)^2 - \omega_F^2 V(\phi) \right\} \quad (\text{II-1-41})$$

($L(\phi_0)$ は(II-1-25)に相当するもの)に対応する運動方程式は、

$$\phi - c_0 \nabla_x^2 \phi + \omega_F^2 dV/d\phi = 0 \quad (\text{II-1-42})$$

と表わされるが、この方程式の解としては、平衡点の周りの微小振動のほかに厳密解が存在し、それは次式で表わされる。

$$\pm(x-vt)/(1-v^2/c_0^2)^{1/2} = (d/\sqrt{2}) \int d\phi V(\phi)^{-1/2} \quad (\text{II-1-43})$$

これは、拡がり

$$d = c_0/\omega_F \quad (\text{II-1-44})$$

程度の中に位相が 2π 変化している事を表わし、位相のソリトンと呼ばれている。このような位相のキックが形を崩さずに伝わる事が出来るのは、非線型性の為である。ソリトンは、熱的にも、光や電場などでも励起が可能である。熱的に励起されたソリトンによる伝導度は活性化型と単純に考えられていたが、散乱を考えると、

$$\sigma'/\sigma \doteq 1 - \frac{1}{2}(\lambda/N)(\beta\Delta)(1 + e^{-\beta\Delta})^{-1} \quad (\text{II-1-45})$$

(ここで、 σ' , σ はそれぞれソリトンが有る時と無い時の伝導度、 λ は電子格子相互作用定数、 N は全電子数、 $\beta = k_B T$) の様に、伝導度は、ソリトン密度に比例して減少するという計算結果が出ている[35]。電磁場による交流伝導度への寄与としては、やはり、真木等[35]によって計算がなされており、赤外域に鋭い吸収が予想される。

6.3 デピンニング

これまで見てきた様に、ピン止めされたCDW状態では、熱的に励起されたソリトンの寄与を除けば、直流の電気伝導に寄与するキャリアーは無かった。従ってフレーリッヒ超伝導の可能性は否定された。しかし、より大きな電場をかけると、CDWがピン止めをはずされて電気伝導に寄与する可能性がある。1976年、NbSe₃で発見された非線型電気伝導が、まさに、電場によるCDWのデピンニングを世界で最初に捕えたものであった。それ以来、CDWのスライディングの問題に関する研究が盛んになり、10年以上たった今も興味ある結果が次々と出されている。CDWのスライディングは本論文の主要課題であるの

で、後で節を改めて述べる事にする。

§ 2 遷移金属カルコゲナイド 及びブルーブロンズ

本節では、前節で述べた様な電荷密度波が生じている実際の擬一次元物質の例とその物性について概観する。その前に、擬一次元物質と呼ばれている物質群全体について概観して見る。

1) 擬一次元物質のいろいろ

擬一次元的電子構造を持つ物質が実際に意図的に合成され出したのは、1970年ごろからであろうか。ここで擬一次元物質とは、構造或いは電子的に一次元的な異方性を有している物質を称する。全体として三次元ないし二次元的でも微視的に見れば一次元的構造の中を含む物質（例えばA15型、 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 系など）もあるが、ここではそれ等は含まない事にする。現在では、擬一次元物質と呼ばれる物質はかなりの数になり、グループ分けした形で主な物を列挙すると以下の通りになる。

A 有機一次元物質(グループ1)

TTF-TCNQ, $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ など。

B 有機一次元物質(グループ2)

$(\text{BEDT-TTF})_2\text{A}$, $(\text{DMET})_2\text{A}$ など。

C ポリアセチレン系

$(\text{CH})_x$, $(\text{SN})_x$.

D KCP系

E Hg化合物

F 遷移金属カルコゲナイド

MX_3 , MX_5 , $(\text{MSe}_4)_n\text{I}$.

G ブロンズ及びマグネリ相化合物

$\text{K}_{0.9}\text{MoO}_3$, Mo_6O_{11} など。

これらの多くは、低次元性を反映して、低温で、超伝導、SDW, CDW等の多様性に富んだ現象を示す。

1.1 有機一次元物質(グループ1)

この様に一言で言い包めてしまうと、その数は膨大であり、全ての物質をくまなく網羅することは、ほとんど不可能である。それは、例えば[36,37]の目次を見てもよく分かる。中でも特に面白い物質を拾って見る。

(i) TTF-TCNQ: 一次元物質が脚光を浴びる切っ掛けになった歴史的な意義の大きな物質である。実際この物質は、Littleが提唱したモデルに近い結晶構造を有している。この物質の発見が、いかに当時の学会に大きな衝撃を与えたかは、[38]に面白く解説されている。本系は、低温で数回にわたりCDW転移を起こす。中でも30 K以下では、電子間相関に起因する $4k_F$ -CDWを発生する。これらの静的な振舞いについては、[8,39]を参照されたい。1976年、Heeger等によって非線型伝導が観測されたのが、CDWのスライディングが初めて観測されたのではないかと一時は注目されたが、現在ではこの考えは否定されている。しかし、真の原因については、ソリトン説[9]、一次元熱い電子説[40]等が提唱されているが、いまだすっきりした解決は見えていない。ごく最近では、もっと高温で、CDWのスライディングと思われる非線型伝導及び雑音の報告がある[41]。

(ii) $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$

有機物質として初めて超伝導が確認された歴史的物質である[42]。更に、常圧下ではSDWが実際に確認されている[43]数少ない系である。その後、ベッシガール(Bechgaard)塩の多くがSDW状態にある事は多くの実験で確認されている。特に、次に示す $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ のSDWがおもしろい。

(iii) $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$

この物質は、常圧下で超伝導性を示すと共に、磁場誘起SDWという極めて特異な現象を示す系である。この現象は、開いた軌道を持つ系に磁場が加えられる事によって電子系の一次元性が強められ、その結果SDWが出現したものであり、又SDW状態で更に磁場を強くして行くと、次々と逐次相転移を起こすという、特異的な現象である。この現象に関しては、[44]に多くの研究報告がある。

1.2 有機一次元物質(BEDT-TTF系など)

前述のTTF-TCNQ及び $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ 、 $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ 系は、言わば第一世代の有機物質というべきなのに対して、第二世代、第三世代の有機超伝導体と呼ばれる物質が次々と出現している。中でも $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ は圧力下で10.4 Kと、これらの物質では最高の超伝導転移温度を示す[45]。低温で生じている格子歪みを押えればより高い T_c が可能であると

言われるが、何故歪みが生じているかについては、分かっていない。

1.3 ポリアセチレン系

アセチレンを異常に高濃度のZiegler-Natta触媒で重合すると大きなポリアセチレン膜が得られる[46]。これにわずかの不純物をドーブする事により、伝導性の高いポリアセチレン膜が得られる[47] (現在では、伝導度は $10^5 (\Omega \text{cm})^{-1}$ にも達する物が得られている[36])。

1)の系列の物質とおなじく、多くの亜流化合物が合成されているがボンドソリトンによる伝導が観測されるという点で興味を持たれている。特に、電荷を持たないがスピンを持つ中性ソリトンが観測されるのが大きな特徴である[28]。特に、最近では、銅を含む酸化物高温超伝導体の超伝導機構の一つとして考えられているResonating Valence Bondとの類似性という点から、ポリアセチレン系のボンドソリトンに再び注目が集まっている。

1.4 KCP: $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.3} \cdot 3.2\text{H}_2\text{O}$

この物質は、混合原子価白金錯体ないしは、Krogman塩と呼ばれる一連の物質群の中の一つであり、例えばKCPでは、白金イオンがハロゲンによって酸化され、平均として+2.3価となっている事からこの名がついている。1973年、X線回折により、一次元性の極めて強いCDWが約100 K以下で形成されている事が分かり[48]、強い一次元性の為に散漫散乱が実際に観測されている。本物質の物性で興味深いのは、光反射スペクトルの測定により、パイエルスギャップを越えた一電子励起の他に 20 cm^{-1} 付近に温度により大きく振動子強度が変化する別の吸収が見られる事で、Br üsch等は、これをピン止めされた位相モードによる吸収と考えている[49]。

1.5 遷移金属カルコゲナイド

(i) トリカルコゲナイド: MX_3

この物質は、歴史的に、CDWが初めて発見された層状物質遷移金属ダイカルコゲナイドの試料を作成している途中に、たまたま副産物として出来たものであるがその中のいくつか(NbSe_3 , TaS_3)では、本論文の主要課題であるCDWのスライディングという極めて貴重な現象を示す。どれも MX_6 という組成の三角プリズムの鎖を基本として出来ている。その他、 ZrTe_3 , TaSe_3 は超伝導を示すが[50]、超伝導性については、特異な側面は無い。

(ii) ハロゲン化遷移金属カルコゲナイド

MX_3 が MX_2 の副産物として出来た様に、 $(\text{MSe}_4)_n\text{I}$ は、最初は、やはり MX_3 の副産物として

生まれて来た。しかしその構造は、 MX_3 よりも遥かに一次元的である[51]。中でも、 $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$, $(\text{NbSe}_4)_2\text{I}$, $(\text{NbSe}_4)_{10/3}\text{I}$ は電荷密度波を形成し、そのスライディングが観測されている[52]。

(iii) MX_5

HfTe_5 , ZrTe_5 などは、 MX_3 の三角プリズム間にもカルコゲン原子による鎖間の部分がある[53]。この構造から想像される通り、この物質群の一次元性は弱く、この化合物群中でCDWを形成する物質は知られていない。

(iv) その他

Nb_3Te_4 は、バンド構造でも示されている通り極めて一次元性の強い物質である。

1.6 ブルーブロンズ

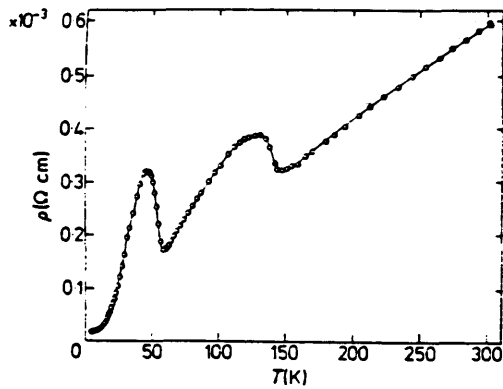
$\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ 及び $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$ はブロンズと呼ばれる A_xBO_3 という化学式で表わされる物質群の一つであり、 $2\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ といった、大きな結晶であるにもかかわらず、比較的一次元性の強い結晶構造ないし電子構造を有する。両者とも物理的性質は全くといって良い程同じで、180 K付近でCDW転移を起こし低温では、 NbSe_3 , TaS_3 と同じ様に、CDWによるスライディングが観測される[21]。

2) NbSe_3 及び TaS_3 のCDWの静的な性質及び正常状態の性質

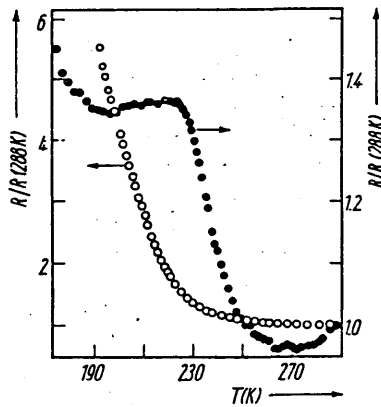
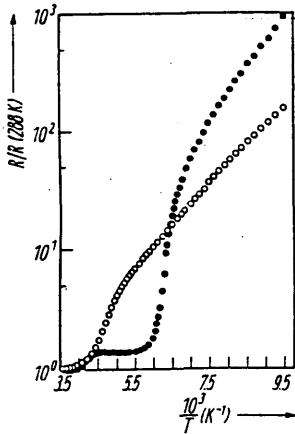
2.1 CDW転移

まず NbSe_3 の抵抗率の温度変化を(図II-2-1)に示す[54]。全体的傾向は金属的であるが、49 K, 140 K付近で、 $T_1=144\text{ K}$, $T_2=59\text{ K}$ で起こるCDW転移による大きな異常が見られる。電子線回折によって決定されたCDWの波数ベクトルは、 $q_1 = (0, 0, 0.243)$, $q_2 = (0.5, 0.263, 0.5)$ である[12]。すなわち q_1, q_2 共に一次元鎖方向(b軸)には不整合であり、 q_1 は一次元鎖方向成分しか持たぬが、 q_2 は一次元鎖に垂直な面内に整合な成分をもっている。

TaS_3 には、斜方晶(orthorhombic、以下"o") [55]と単斜晶(monoclinic、以下"m")の二種類の結晶型が有り[56]、それぞれの抵抗率の温度変化は(図II-2-2)に示されている[57]。どちらのタイプも250 K付近に広い最小が有り、それより低温側では半導体的になり、温度の低下と共に、抵抗値は激しく増加して行く。o- TaS_3 は215 K付近でCDW転移を起こすが[58]、その時は、不整合な波数ベクトルを持っている。温度の低下と共に波数ベクトルは温度変化し、それが低温では、整合になる[59]。このロッキングが何度で起こるかに



Résistivité de NbSe_3 montrant les 2 transitions à 145 K et 59 K d'après Haen et al (49). (図 II-2-1) NbSe_3 の抵抗率の温度依存性[54].



Semilogarithmic plot of the resistance of TaS_3 (normalized to the resistance at 288 K) as a function of $10^3/T$ for the monoclinic and orthorhombic structure. The transition temperatures are defined when $d \log R/dT$ is maximum; ● monoclinic and ○ orthorhombic structure

Variation of the resistance of TaS_3 (normalized to the resistance at 288 K) as a function of temperature for the monoclinic (●) and orthorhombic (○) structures

(図 II-2-2) 単斜晶 TaS_3 (●), 斜方晶 TaS_3 (○)の抵抗率の温度依存性[57].

Plan of NbSe_3 with details as determined in Ref. 21. *b* axis into paper. Heavier features at $y = \frac{3}{4}$; light at $y = \frac{1}{4}$. Nb-Se range in prisms 2.63–2.67 Å. △ yellow (fully paired), ▲ orange, ▴ red (depaired). Yellow columns in rows parallel to a_0 ; orange in rows parallel to $\langle 101 \rangle$.

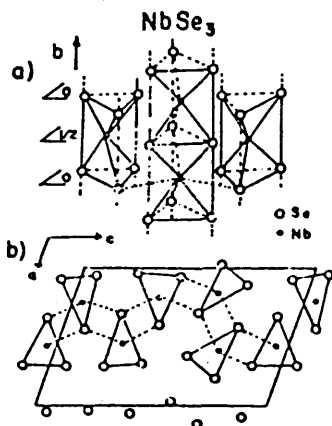
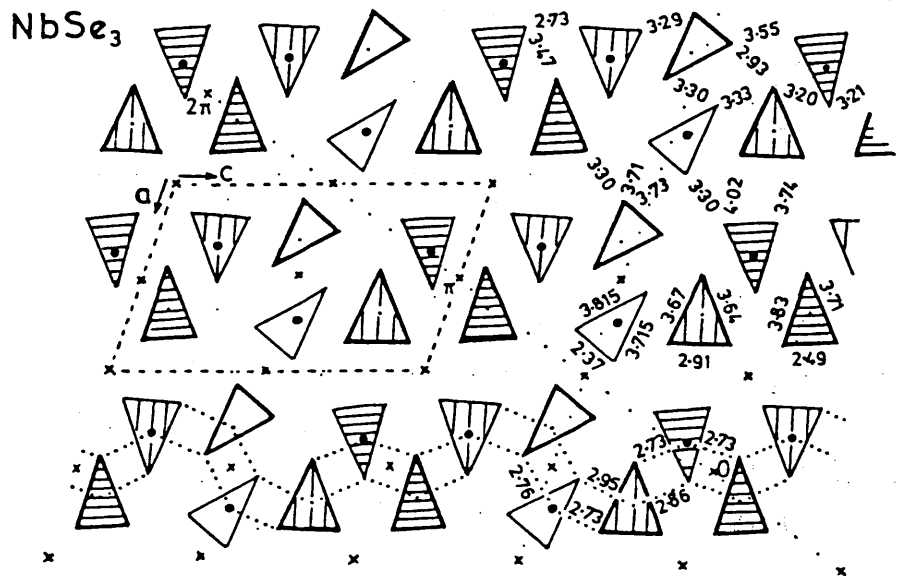


図 II-2-3) NbSe_3 の結晶構造[62].



(図 II-2-4) NbSe_3 の三角プリズムの平面的な配置[63].

については、幾つか異論がある。一方、 $m\text{-TaS}_3$ は240 Kと160 Kで二つの不整合なCDW転移を起こす[60]。それぞれの波数ベクトルはまとめて(表II-2-2)に示してある。 $m\text{-TaS}_3$ は、一次元鎖方向(b軸)の成分の、 q_1 と q_2 の大小関係や、その値のわずかな違いを除けば、 NbSe_3 と非常に似かよったCDW転移を起こす。事実、この二つの物質は、原子間距離の違いを除けば、全く同じ構造を持つ事が知られている[61,62]。以下で、 NbSe_3 を例にとって構造を詳しく見て見よう。

2.2 結晶構造及び電子帯構造

初めに、これまで分かっている、格子定数や空間群を、本研究で扱う他の物質の場合も含めて、(表II-2-1)に示す。又、 NbSe_3 の結晶構造を(図II-2-3)に示す。これらから分かる様に、 NbSe_3 は、 MX_6 の組成の三角プリズム(金属原子は、プリズムのほぼ中央に入るが)が底面を共有して、b軸方向に鎖状に連なった構造をとっている。隣り合う鎖は、プリズムの高さの半分だけずれている。プリズムの平面的な配列を示したのが(図II-2-4)である。三角プリズムは、全てが同一ではなく、二等辺三角形の底辺のカルコゲンの距離によって三種類に分類される。最もカルコゲン間の距離の短い三角柱をWilsonに従って[63]、黄柱、二番目に距離の長い三角柱を橙柱、最も距離の長い三角柱を赤柱と呼ぶことにしよう。カルコゲン間の距離の近い黄柱と橙柱では、二個のカルコゲン原子は、共有結合的様相を呈しており、 $(\text{Se}_2)^{2-}$ の様に対を形成している。赤柱だけがこの様なカルコゲンの対を作っていない。単位胞は、三種の柱が二個ずつ、六個のプリズムによって形成されるが、Nb原子は、一個当たり5個の電子を提供し、カルコゲンは28個の電子を必要とし、結局、黄及び橙鎖のNb原子一個当たりの電子数は、ほぼ $\frac{1}{4}$ になるが、三種類のプリズムの非等価性は、鎖間で電子密度に微妙な差を生ぜしめる。これが、ほぼ波数が $0.25b^*$ に近い異なる独立なCDWが生じる原因となっている。

さて、(図II-2-4)を一見すると、黄柱がa軸方向に列を成しているので、a方向には、伝導度は良さそうに見える。しかし、異方性の測定[64]から、 $\sigma_b/\sigma_c \sim 15$ と比較的小さいのに対し、 $\sigma_b/\sigma_{ab} \sim 10^3$ と大きいのは、黄柱の二個の対を仲立ちにして、c方向に柱の横方向のつながりが存在するからである。この意味で NbSe_3 は、構造から判断する限りは、準二次元的と言った方が良さそう。

NbSe_3 で最初に起こるCDW($T_1=144$ K)は、最もカルコゲンの対形成の強い黄鎖内だけで起こり、二番目に、橙鎖内で転移が起こるとされているが、この考えは、NMRにおいて、

(表 II-2-1) NbSe₃, TaS₃, K_{0.3}MoO₃の結晶パラメーター。

	NbSe ₃	o-TaS ₃	m-TaS ₃	K _{0.3} MoO ₃
晶系	monoclinic	orthorhombic	monoclinic	monoclinic
空間群	P2 ₁ /m	C222 ₁ ?	P2 ₁ /m	C2/m
a(Å)	10.009(1)	36.804	9.515	18.25
b(Å)	3.4805(6)	15.173	3.3412	7.56
c(Å)	15.629(2)	3.340	14.912(2)	9.85
β	109.47°	-----	109.99°	117.5°
V(Å ³)	513.3	1865.15	445.5	1205.45
Z	6	6	24	20

(表 II-2-2) NbSe₃, TaS₃, K_{0.3}MoO₃のCDWの波数ベクトル。

NbSe ₃	T ₂ = 59 K	T ₁ = 144 K	
0, 0.241, 0	0, 0.243, 0		no visible
½, 0.259, ½			diffuse scattering
m-TaS ₃	T ₂ = 160 K	T ₁ = 240 K	
0, 0.254, 0	0, 0.254, 0		diffuse scattering
½, 0.245, ½			
o-TaS ₃	T' = 210 K		
½, 1/8, 0.250		diffuse scattering	
temperature dep.			
K _{0.3} MoO ₃	T' = 180 K		
0, ½, ~0.75		diffuse scattering	
temperature dep.			

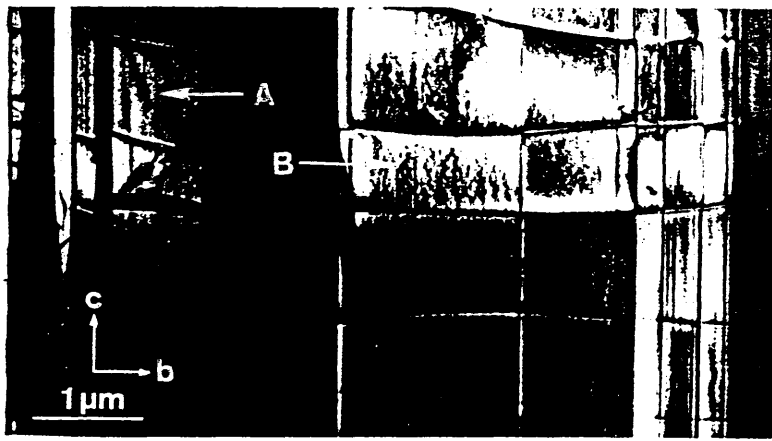
三種のプリズムの非等価性を反映して、 $T_1 < T$ では三つの異なる位置が観測され、 $T_2 < T < T_1$ では観測される異なった位置は二種類になり、 $T < T_2$ では、一種類の位置のみが残っているのが観測されるという結果[65]と符合する。従って、 NbSe_3 では、(波動関数の重なりという意味では)各鎖は独立に振舞っている事が分かる。

又、同じ構造の NbSe_3 と $m\text{-TaS}_3$ で、かたや金属的、かたや半導体的と、全く異なる温度変化を示し、 NbSe_3 ではシュブニコフ・ド・ハース(Shubnikov de Haas)振動の測定結果からも、 $T < T_2$ でもフェルミ面が残っている事が明らかになっている[66]。これは、カルコゲンの混成軌道の大きさの違い($\text{S}: 3s^2 3p^4, \text{Se}: 4s^2 4p^4$)が、鎖間の結合の違いを引き起こし、電子系の次元性をわずかに変化させているとためと思われる。

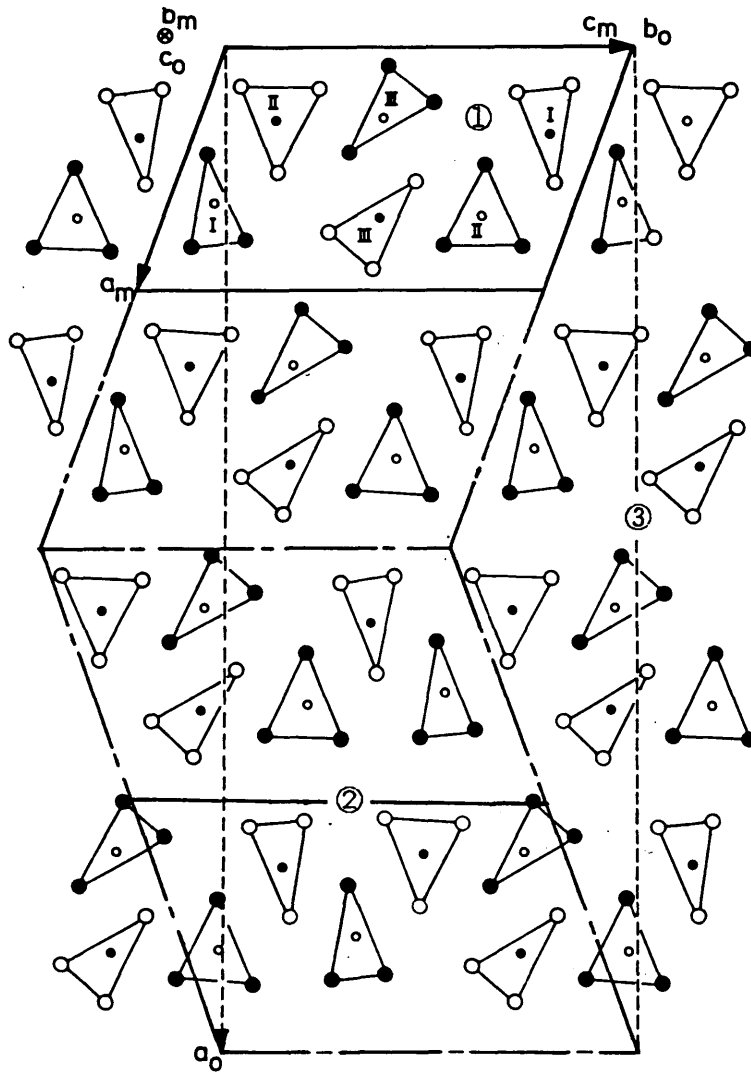
$o\text{-TaS}_3$ は、単位胞が大きい事と、恐らくは、結晶その物が小さなドメインから成りたっている為に、結晶構造の決定は、現在に至っても、いまだ為されていない。実際、(図 II-2-5)に示す電子顕微鏡写真で分かるように $(1 \mu\text{m})^3$ のドメイン構造が観測されている[67]。収束電子線回折(CBEM)によると、これまで報告されてきた、 $P_{21/m}$ [68]という空間群とは異なる $B_{2/m}$ という単斜晶の空間群が報告されている[69]。一方、実験的には、 $m\text{-TaS}_3$ を単一相として取り出すのは非常に困難であり、大体は、 $o\text{-TaS}_3$ にわずかに $m\text{-TaS}_3$ が混合された形で出来ると考えられ、両者は、容易に混在しうる。従って、 $o\text{-TaS}_3$ の結晶構造は、 $m\text{-TaS}_3$ のそれと、微視的にはそれほど大きな違いは無いと考える事が出来る。これらの関係を模式的に示したのが(図 II-2-6)である。①はMeerschautら[61]によって報告されている $m\text{-TaS}_3$ の単位胞、③は、Bjerkelundらによって報告されている $o\text{-TaS}_3$ の単位胞であり、②がCBEM法で得られた $o\text{-TaS}_3$ に対する新しく提唱された単位胞で、それは、ちょうど①のほぼ2倍になっている。又、②を方向を変えて二つ合わせると、ちょうど③と同じ長さになる。今までは見落とされていた弱い反射強度のピークが見付かった為に、 $o\text{-TaS}_3$ の構造は、本当は②の様な単斜晶の単位胞であるという考えを受け入れると、 $m\text{-TaS}_3$ と $o\text{-TaS}_3$ の違いは、三角プリズム鎖の配列の仕方のわずかな違いによるものであろうと考えられる。ただし、電子線回折による回折像は、X線回折のそれに比べてかなり局所的であり、又、多重散乱の効果も大きくきいてくるので、結果の解釈には注意が必要と思われる。

NbSe_3 及び $o\text{-}, m\text{-}$ 両 TaS_3 のCDWの波数ベクトル及び転移温度についてまとめたものを、(表 II-2-1)に示す。

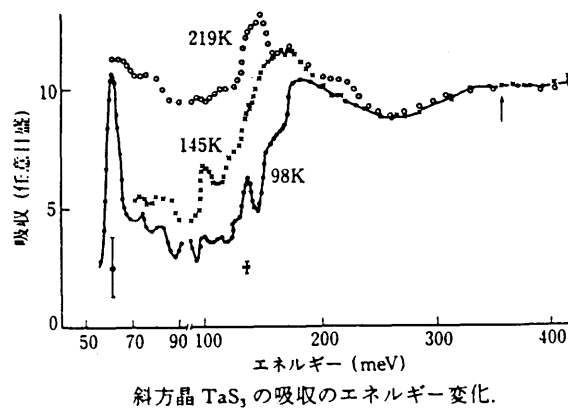
2.3 正常状態の性質



(図 II-2-5) 電子顕微鏡による斜方晶 TaS_3 の表面写真[67]。



(図 II-2-6) 斜方晶 TaS_3 と単斜晶 TaS_3 の結晶構造の関係。詳細は本文を参照されたし。



(図 II-2-7) TaS_3 の遠赤外吸収のエネルギー変化[106]。

MX_3 系は、試料の形状による制限のために、又一つには、興味の手中心がCDWのダイナミックスにあるせいか、通常物質でよく行なわれている様な物性測定はそれほど行なわれていない。特に、 $m\text{-TaS}_3$ は、試料作成の困難さからほとんどの物性測定はない。各物理量を求めた測定例を文献の形で一覧表にした(表II-2-3)。以下で幾つかの点についてふれたい。

(i) 熱力学的諸量

最も興味あるのは、パイエルスギャップの大きさである。これを最も直接的に決めるのは、トンネル分光であるが、一次元物質のトンネル分光の測定結果は例が少ない。

熱力学的性質を表すものとして、比熱は重要であるが、 NbSe_3 以外に測定例はない。Tomicaらによると、二つのパイエルス転移温度で、それぞれ比熱に飛びが見られ、 T_1 で30%のキャリアーが凝縮し、 T_2 で残りの30%が凝縮するという結果が得られている。

(ii) 帯磁率

比較検討が可能な程度に測定例があるのは、やはり NbSe_3 だけであるが、室温でのパウリ常磁性は、約 $14 \times 10^{-6} \text{ emu/mol}$ であり、これは、フェルミ面の状態密度にすると、 $0.43 \text{ states/eV} \cdot \text{Nb}$ となり、前述の簡単なバンド描像が大体成立している事が解る。又、CDW転移に伴い、少しずつ、常磁性成分が減少するが、定量的な事柄については、細かい問題がある。

(iii) 輸送係数

① ホール係数

NbSe_3 では、二つのバンドの存在が示唆されている。一方 TaS_3 では、全温度領域にわたり、正の符号を持っており、室温の $+4.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}$ という値からは、キャリアー密度として、 $1.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ が予想され、ほぼ期待されるキャリアー数になっている。パイエルス転移温度以下では、1000 Kの活性化エネルギーを持つ活性化型になっており、ほぼ完全にフェルミ面が破壊されている事を意味している。

② ゼーベック係数

$o\text{-TaS}_3$ では、ホール係数の測定結果と良く対応している。全温度領域で正の符号を持ち、室温では、 $+20\text{-}40 \text{ } \mu\text{V/K}$ である。低温では、75 meVの活性化エネルギーを持つ熱活性化型になる。

これに対して、 NbSe_3 は、室温で $-12 \text{ } \mu\text{V/K}$ の報告があるが、 T_1 でわずかな減少を示した

(表 II-2-3) NbSe₃, TaS₃, K_{0.3}MoO₃の正通常状態の性質に関する文献。

	NbSe ₃	TaS ₃	K _{0.3} MoO ₃
圧力効果	70	70	
不純物効果	71	72	
照射効果	73	73	113
超伝導	74-77	----	----
比熱	78	79	114-116
帯磁率	80,81	----	114,117
電気抵抗(異方性等.)	64	----	118,119
ホール係数	64,82,83	99-100	118,120
磁気抵抗(SdH etc.)	64,84,85	----	----
ゼーベック係数	86,87	101-104	121
熱伝導度	89,90	----	122
光反射スペクトル	91-93,105	105-106,109	123-125
ラマン散乱	----	107-108	126
弾性定数	94	94	127
トンネルスペクトル	95,96	110	128
NMR	65,97	----	129-131
ESR	----	----	117,132
イオンチャンネルリング	----	----	133,134
光電子分光	----	----	132,134-136
メスバウアー効果	98(FeNb ₃ Se ₁₀)	----	132,137
陽電子消滅	138 (TaSe ₄) ₂ I		
X線・中性子非弾性散乱	----	----	139-141

後も、温度の減少と共に減少し、30 Kで符号を変える。同様の符号の変化は、 m -TaS₃についても報告されている。

③熱伝導度

NbSe₃、TaS₃それぞれ報告があるが、NbSe₃では、通常金属におけるヴィーデマンフランツ(Wiedemann-Franz)則が非常に良く成立している様である。

(iv) 光学測定

電子帯構造に関する情報を得る上で光学測定は重要だが、試料の形状から来る制限のため測定は困難で例は少ないが、一通りはある。

NbSe₃、TaS₃共に、1-2 eVのプラズマ振動による吸収端が観測されており、又異方性も観測されている。

パイエルスギャップを観測する試みもなされており、NbSe₃では、10-16 meVの報告がある。興味深いのはTaS₃に対する測定結果であり、Itkisらは、低温で三つから四つの大きな吸収を観測している(図II-2-7)。このうち、dc測定などの活性化エネルギーに対応する130 meV付近のものを、パイエルスギャップと考えているようであるが、そうすると、それよりも小さなエネルギーのところの吸収は、mid-gapということになる。この o -TaS₃の光学測定の結果は、点接触分光の結果との対応、K_{0.3}MoO₃における光学測定、トンネル分光の結果との類似という点で、極めて興味深い。

o -TaS₃ではラマン散乱の測定が幾つかあるが、中でも水貝は、各ラマンピークの温度変化の測定により、特定の鎖だけがCDW転移を起こし、その鎖の強度のみが温度変化するという結論を得ている。

(v) その他

弾性率の測定例が幾つかある。特にTaS₃では、パイエルス転移に伴い、低温側で、ヤング率、内部摩擦共に増大するという結果が得られている。

3) K_{0.3}MoO₃の諸性質

3.1 結晶構造及び電子帯構造

ブルーブロンズK_{0.3}MoO₃は単斜晶系で、空間群C2/mに属する[20]。単斜晶のb軸方向に長い板状をしており、この面に平行に劈開する。単結晶は深い青色をした金属光沢を持ち、三次元的な大きな結晶であるにもかかわらず、後で見る様に、電子帯構造は擬一次元的である。

構造的には、 MoO_6 の八面体が基本となっており、これが、(図 II-2-8)の様に10個集まって一つの単位となっている。この単位が、b軸と[102]方向の作る平面に平行に頂点を共有して、無限に延びる平面を作る。アルカリ原子は、これらの方向に挟まれている。従って、この段階まででは、結晶構造は、二次元的と言ってよいであろう。

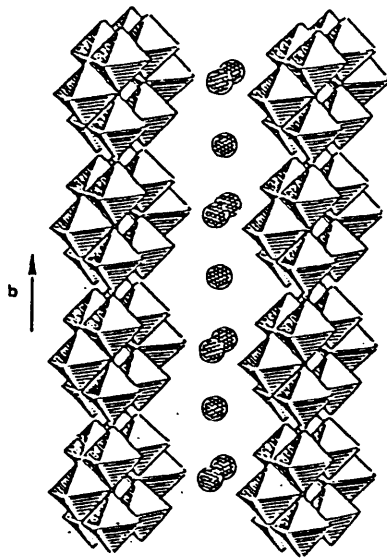
単位胞あたりでは20個の MoO_6 八面体が含まれている事になるが、Mo原子には、三種類の異なったサイトが存在する(図 II-2-9)。(Mo(1)4個、Mo(2)8個、Mo(3)8個)。Mo4d電子は、それぞれのサイトに10,45,45%で存在する。従って、4d電子は、主に、b軸に平行な MoO_6 八面体の無限鎖を含むMo(2)とMo(3)上に位置することになる。

エネルギー帯構造については、 ReO_3 との構造的な類似から、MoとOの混成からできており、従って、満ちた σ 、 π 軌道と、その反結合軌道とからできていると、初期の段階から考えられていた。2種類のMo位置と1個の鎖に対してのみなされた、簡単なLCAO法の計算[111]は、この考え方を裏付けるものであった。実際のチェーン及び Mo_{10}O_3 のスラブに対する計算[112]も、フェルミエネルギーに近いエネルギー帯に関してはなされている。それによると、フェルミレベルをよぎるエネルギー帯は2個あり(図 II-2-10)、どちらも、ほぼ3/4だけ電子で充たされている。それぞれのバンドによるフェルミ面は、(図 II-2-11)の様に表される。これによると、フェルミ面のネスティングは、ちょうど(図 II-2-11)の様なものが期待され、実験的にも、 $0.75b^*$ の波数ベクトル一個しか観測されていない事と良く一致する。

XPS,UPSによる実験結果[132,135,136]も、これらのバンド構造に関する描像を裏付けるものである。

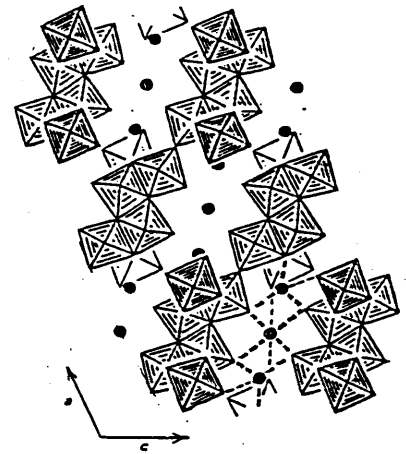
2) パイエルズ転移

(図 II-2-12)に $\text{K}_{0.9}\text{MoO}_3$ の結晶の各方向での電気抵抗の温度変化を示す[119]。大きな異方性が表われており、[102]//Eと(201) \perp Eでも、伝導度が一桁異なるので、電気伝導は、擬一次元的であるといえよう。電氣的異方性はプラズマ反射の異方性にもよく表われている[123]。180 Kで金属-半導体転移を起こすが、この転移は、X線による観察によって、CDW転移である事が確認されている[139]。 T_c 以上でも散漫散乱が観測され、 T_c 以上でもかなりCDWの揺らぎが大きい事から、一次元性はかなり強いと考えられている。大きな揺らぎは、中性子散乱に見られるコーン異常としても現われており[140]、又散漫散乱の異方性の測定から、300 Kでの[102]方向の相関長は、8Å程度とされており、これから



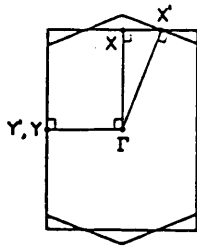
Crystal structure showing the infinite slabs separated by the alkaline ions (●) and the infinite chains of MoO₆ (Mo(2) and Mo(3)) octahedra parallel to the b axis.

(図 II-2-8) K_{0.3}MoO₃の結晶構造 [20]。

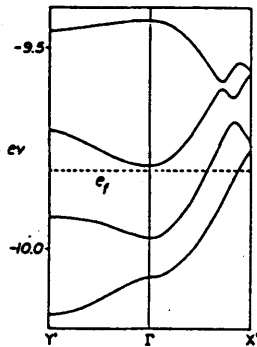


Projection of the structure on (010) showing the octahedral sheets linked by inter-layer potassium ions. This projection shows the distortions of the oxygen lattice exaggerated somewhat. Potassium ions at the level $y=0$ are represented by hatched circles, at $y=1/2$ by solid circles.

(図 II-2-9) K_{0.3}MoO₃の結晶構造 (b軸に垂直な平面の様子) [20]。

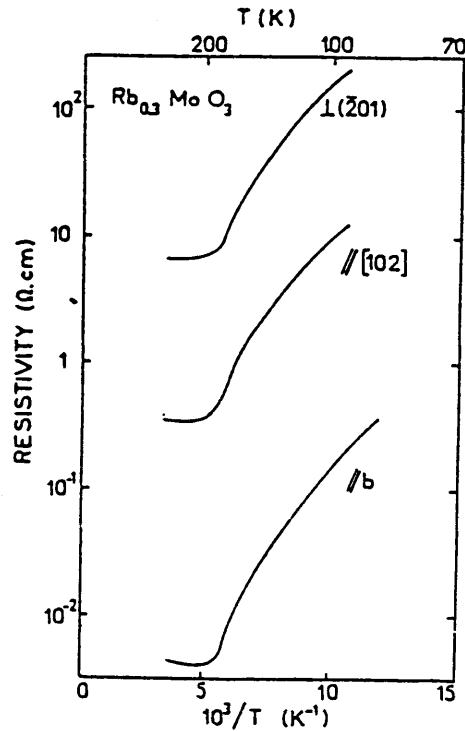


Brillouin zones associated with the two sets of vectors defining the plane of the real Mo₁₀O₃₀ slab 5b: (a) hexagonal Brillouin zone for the nonorthogonal vectors b' (i.e., b) and d' , where $X' = (b^*/2, 0)$ and $Y' = (0, d^*/2)$; (b) tetragonal Brillouin zone for the orthogonal vectors b and d , where $X = (b^*/2, 0)$ and $Y = (0, d^*/2)$. Note that $b^* = b \sin \theta$, where θ is the angle between b' and d' .



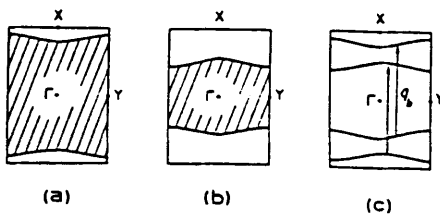
The bottom four d-block bands calculated for the real Mo₁₀O₃₀ slab 5 along the $\Gamma \rightarrow X'$ and $\Gamma \rightarrow Y'$ directions of the hexagonal Brillouin zone, where the dashed line refers to the Fermi level.

(図 II-2-10) K_{0.3}MoO₃のバンド構造 [112]。



Electrical resistivity (logarithmic scale) of Rb_{0.3}MoO₃ versus inverse temperature along b , $[102]$ and perpendicular to the octahedra layers ($\bar{2}01$) plane.

(図 II-2-12) K_{0.3}MoO₃の電気抵抗の温度依存性 [119]。



Fermi surfaces associated with the two partially filled d-block bands of a real Mo₁₀O₃₀ slab: (a) Fermi surface of the first band, where the wave vectors of the shaded and unshaded regions lead to occupied and unoccupied band levels, respectively; (b) Fermi surface of the second band; (c) nesting of the Fermi surfaces of the first and second bands.

(図 II-2-11) K_{0.3}MoO₃のフェルミ面のネスティング [112]。

も、ブルーブロンズは、結晶構造を眺めて二次元的だと考えるよりははるかに一次元的であり、主な伝導経路は MoO_6 八面体の集合体の鎖から成り立っていると考えるべきであろう。超格子反射の温度変化は大体BCS的である[141]。

半導体相(CDW相)の抵抗率の温度変化は、一応熱活性化型的ではあるが、低温になるほど活性化エネルギーが小さくなっている様に見える。従って、活性化エネルギーの値としては、0.15 eV-30 meVまで、種々の報告がある。

CDWの波数ベクトル q_0 は、温度依存性を持ち、低温になると $0.75b^*$ に近づき、前述のバンド描像から期待される様に振舞う。波数ベクトルが温度変化する理由としては、二つの伝導帯の全キャリア数が増えるからと考えるべきだが、その原因は、フェルミ面よりも少し(60 meV; 650 K)上のポケットの存在であると思われる。

CDWの構造については、X線の波数ベクトルが $0.75b^*$ に極めて近いことから、整合か不整合かあるいはDC構造かという事については、現在でも意見の別れるところである。

まず、佐藤らは[141]、本系では大きな単結晶が得られるという利点を活かして、中性子非弾性散乱の測定により、 $Q=2k_F$ の高調波成分の大きさを見たところ、ほとんど観測にかからぬほど小さかった事から、CDWは極めて正弦波的であると考えた。即ち、discommensurate構造の可能性は薄いであろうと考えた。これに対して、ベル研のFlemingら[142]は、X線による超格子ピークの半値幅の温度依存性を直流電圧印加下で調べたところ、明らかに、100 Kを境にそれより低温では半値幅が広がる事から、整合-不整合転移の存在を示唆した。また、野村らは[129]、NMRによりCDWのミクロな構造を探ろうとしたが、100 K以上でも100 K以下でも、観測される共鳴線の形に質的な変化のない事から、100 Kでの整合-不整合転移を否定し、また、DC構造もないと考えた。この問題については、何れ後で議論する。

3.3 正常状態の性質

(i) 輸送特性

ゼーベック(Seebeck)係数 S 、ホール(Hall)係数 R_H は共に、180 K以上では正、それ以下では負であり、CDWの形成によるエネルギー帯構造の変化を良く表している。特に T_c 以上では、擬一次元性を反映して、 S に大きな異方性が表われている。ホール係数から求めたキャリア数の温度依存性は、抵抗率のそれと同じで、簡単な熱活性化型ではなく、低温になるほど活性化エネルギーが小さくなっている様に見える。ここで特に面白いのは、ホー

ル易動度の温度依存性に、100 K付近で異常がある事で、幾つかの輸送機構の競合を窺わせる。

(ii) 磁氣的性質

帯磁率も大きな異方性を示しているが、180 KでのCDWの形成を反映して、180 K付近で常磁性成分が急激に減少する。しかし、低次元性による揺らぎを反映して、 T_c 以上から、常磁性成分はすでに減少し始めている。

(iii) 熱的性質

比熱の測定が、 T_c の周辺及び低温でなされている。まず、CDW転移温度 T_c では、 $150 \text{ mJmole}^{-1}\text{K}^{-1}$ のエントロピー変化に相当する比熱の飛びが観測されているが、これを、フェルミエネルギーにおける状態密度の値や平均場理論からの予測値と比較してみると、観測値の方が遥かに小さく、従って揺らぎの効果が重要と思われるという報告もあるが、試料の質の問題も捨て去れない。

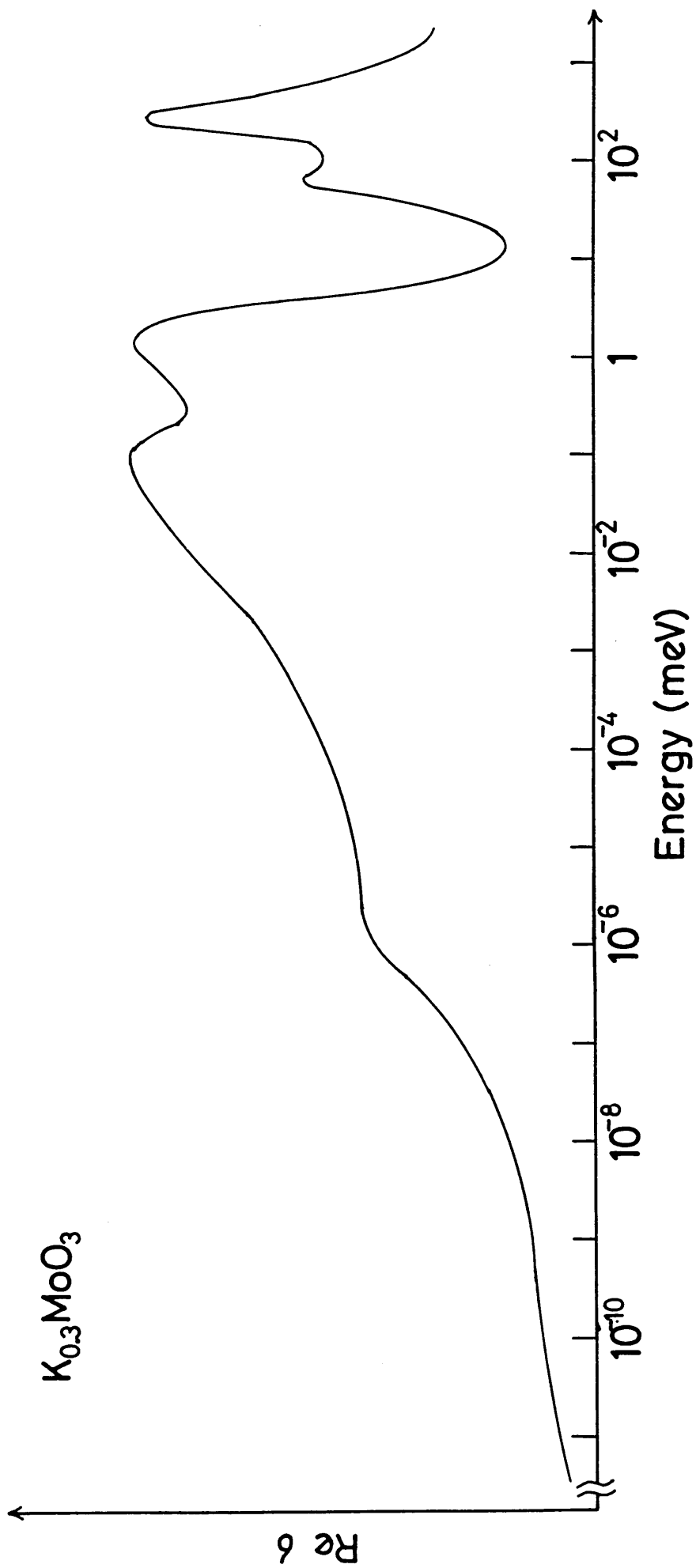
また、0.1 Kと1 Kの間の低温では、温度に比例する寄与が観測されており、その原因はよく解っていない。

(iv) 光学的性質

これまで見てきた様に、 $\text{K}_{0.9}\text{MoO}_3$ は、一次元的電子構造であるにもかかわらず、大きな単結晶が得られるので、赤外～遠赤外域の詳しい光学測定がなされている。光学的に異方性が顕著に観測される事は、既に述べたが、金属的な $b \parallel E$ に対する反射率も、CDWが形成されている低温では、パイエルスギャップの形成による正常キャリアーの消失を反映して、幾つかの構造を持つようになる。ETHのグループの報告[123,124]によると、遠赤外領域の伝導度には、三つの大きなピークが存在する(200, 70, 2 meV)。このうち、200 meVのものは、直流伝導度測定などの他の測定と突き合わせて、パイエルスギャップであるとしている。2meVのものは、遠赤外域に見られる他のフォノンと比較して、その振動子強度が圧倒的に大きく、パイエルスギャップのところで見られる吸収のそれに匹敵するほどのものである。この事から、彼らは、これが、ピン止めされたCDWの位相モードによる吸収ではないかと考えた。しかし、Ngらによる追試[124]では、更に低エネルギー側($\sim 3 \text{ cm}^{-1}$)にもう一つ吸収があるという結果が得られている。70 meVのピークについては、Travagliniら[124]は、mid-gap stateからの励起によると考えられているが、詳しい事はよく解っていない。

また、Travagliniらによるラマンスペクトルの測定[126]から、 50 cm^{-1} 付近にCDWの振幅モードに対応するピークが観測されている。

これまでに出てきたピークについて模式的に(図II-2-13)にまとめた。



(図 II-2-13) $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ の交流伝導度の模式的表現。

§ 3 電荷密度波のスライディング

本論文の主要テーマであるこの現象は、1976年、Monçeau, OngによってNbSe₃で発見されたが、その後の幾つかの実験によって、それがCDWのスライディングによるものである事が確立した。又、TaS₃、K_{0.3}MoO₃などでも同じ現象が観測されるに至って、この現象は、物質によらない幾つかの共通の特徴的な側面がいくつもある事が明らかになって来た。

1) 歴史的経緯

既に第I章で述べた様に、1976年ごろは、TTF-TCNQに於ける非線型伝導現象の発見が、大きな騒ぎを巻き起こしたが[9]、その後の研究に依り、残念ながらこの時騒がれたTTF-TCNQの非線型伝導はCDWのスライディングによるものではない事が分かって来た。そうした動き中で、本命NbSe₃が登場した。1976年、OngとMonçeauは、当時合成されたばかりのNbSe₃の電気抵抗が、直流とマイクロ波で大きく異なる事を発見し、同時に、抵抗が電流によっても大きく変化する事を発見した[11]。その後のより定量的な解析により、非線型性はCDW状態でのみ起こる事が分かり、伝導度の電場依存性はツェナー(Zener)トンネリングのそれで表わされる事が分かったが、非線型性が顕著になり初める特性電場が、約20 mV/cmと小さく、その解釈は謎であった[143]。この現象に一早く目をつけたのがBardeenであり、彼は、この小さな特性電場は、CDWが集団的にピン止めギャップをトンネルする事によるという考えを導入する事によって説明しようとした[13]。その後の大きな飛躍は、Bell研のグループによって為された。彼等は、NbSe₃に電場を印加して非線型伝導が起こっている状態でX線の超格子ピークの強度を調べた所、電場の印加されていない状態と、強度に全く変化の無い事が分かった[144]。更にNLC状態では、周期的な雑音が生じている事が発見された[145]。こうして、NbSe₃で発見された非線型伝導現象は、CDWが壊される事なく、集団的に電気伝導に参加している、いわゆるフレーリッヒ機構が実現しているのでは無いかとの見方が強まって来た。その後、TaS₃[15,16,146]、K_{0.3}MoO₃[21]、(TaSe₄)₂I[52]など、数種類の擬一次元的物質において、同種の現象が発見されるに至って、これらの現象がCDWの集団運動である事を疑う者はいなくなった。その後、多くの

研究者が、この貴重な現象の多彩さに引き寄せられ、CDWのスライディングの問題は、一つの大きな分野を形成し、現在に至っている。

2) CDWのスライディングによる諸現象

ピン止めされたCDW状態並びにスライディングCDW状態が示す共通の性質は、

- ① 小さなしきい電場を持つ非線型電気伝導
- ② ラジオ波領域での周波数に依存する電気伝導度
- ③ 非線型伝導状態で発生する振動電流成分
- ④ " $1/f^\alpha$ 雑音
- ⑤ 外部交流とCDWの固有周期との干渉効果、カオスなど
- ⑥ 準安定の諸現象

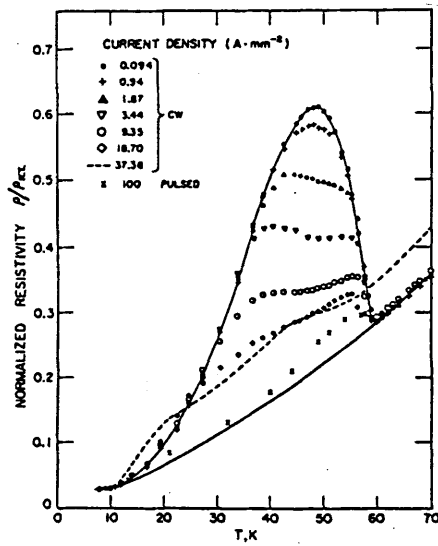
これらの中でも興味を中心は、何と云ってもCDWのスライディングが、初めBardeenが提唱した様な巨視的量子トンネリング(MQT)であるかどうかという事であろう。そして、もう一つの大きな焦点は、振動電流の起源は何かと言ったことである。これらの問題を踏まえて、以下では、ピン止めされたCDWと、そのスライディングが起こるときに示す共通の性質について簡単にまとめてみる。なお、詳細は、後の各論に譲る事にする。

2.1 電場によるデピンニング

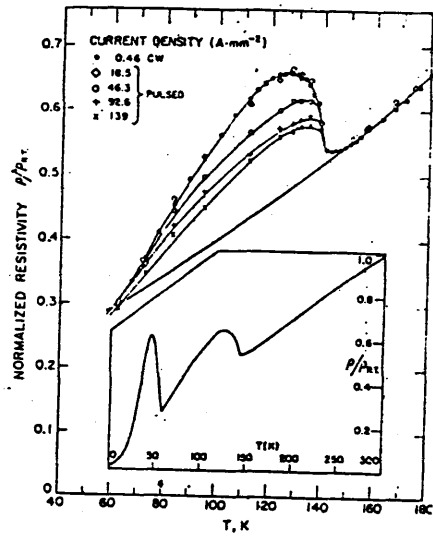
CDWのスライディングによる非線型電気伝導の例を(図II-3-1)~(図II-3-3)に示す[15,21,147]。これらの現象の特徴を列挙すると、

- ① NLCには、有限のしきい電場 E_T が存在する[147]。その大きさは、物質にもよるが、数十mV/cm程度と、小さい。この事自体、CDWのスライディングには、極めて大きな長さが関与していることを窺わせる。この長さを実験的に決定する事が本論文の目的の一つである。さて、 E_T は、温度を下げると、初めは減少するが、一度最小値を取った後、さらに低温になると今度は逆に増大する。又、 E_T は、結晶の純度や均一性などに敏感で、純度が悪くなるほど増大する傾向がある[71]。 E_T は、かなり高温まで存在している。
- ② 伝導度は、高電場側では飽和する。これは、CDWが有限の減衰を受ける事に他ならない。
- ③ しばしば、スイッチングを起こす事がある[148-150]。

非線型伝導現象に関しては、古典的、量子力学的、両方の立場からの解析があり、それぞれに、一応現象を説明する。それらについては、各論を参照されたい。

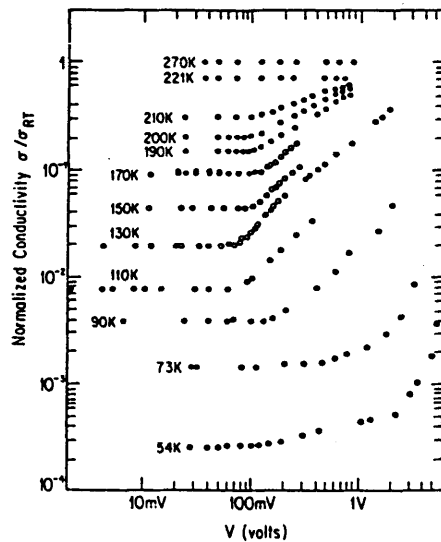
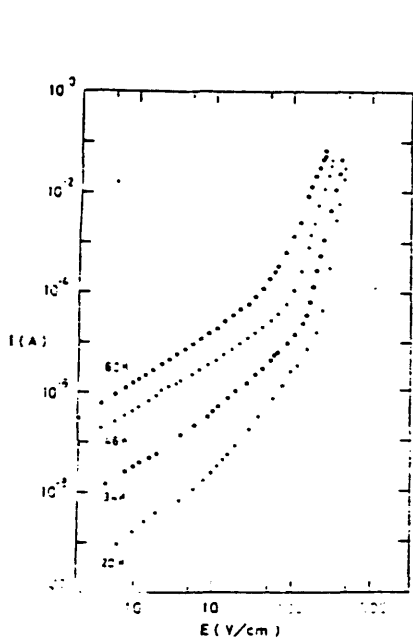


The normalized resistivity as a function of temperature near the lower resistivity anomaly at seven current densities. The dashed line shows the effect of Ohmic heating at the highest dc current density. The heavy line represents the limiting resistivity with available electric fields.



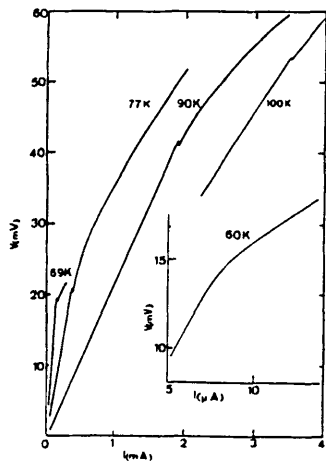
The normalized resistivity as a function of temperature at five current densities near the higher resistivity anomaly. The heavy line represents the limiting resistivity with available electric fields. CW represents measurements with dc current. The inset shows the normalized low-current resistivity for the full temperature range.

(図 II-3-1) $NbSe_3$ の電気抵抗の電場依存性 [11]。



Field dependence of the conductivity of TaS_3 . Open circles, dc measurements, and closed circles, pulse measurement. The sample length $l = 0.4$ mm leading to $E_T = 2.2$ V/cm somewhat below the transition.

(図 II-3-2) 斜方晶 TaS_3 の電気伝導度の電場依存性 [15, 146]。



(図 II-3-3) $K_{0.3}MoO_3$ の電気伝導度の電場依存性 [21]。

Voltage - current characteristics at different temperatures for a $K_{0.3}MoO_3$ crystal exhibiting switching below 100 K (Ref 19)

2.2 周波数、振幅に依存する交流伝導度

Monçeauらは、 NbSe_3 において、9 GHzのマイクロ波を当てたときに、伝導度の温度依存性に見られるコブがほとんど消失している事、即ち伝導度が増加している事を発見した[15]。Grünerらは、より具体的に、伝導度を周波数の関数として測定した結果、やはり高周波になるほど、余分の寄与が大きくなることを見いだした[151]。これらは、ピン止めされているCDWが集団的にピン止めポテンシャル中を振動することによると考えられている。同様の現象は、 TaS_3 [147]、 $\text{K}_0.3\text{MoO}_3$ [153]などでも観測された。これらの共通点をまとめると、①伝導度の実部は、10 GHz程度まで単調に増加するが、さらに高周波では減少する。又、虚数部は、数十MHz付近までは増加し始めるが、それより高周波では減少し、実部が最大になっている付近で符号を変える。これらの振舞いは、減衰のある古典振動子のそれとよく似ている。②低周波（数MHz以下）では、古典振動子の振舞いから期待されるよりも大きな寄与がある[154]。その振舞いは、

$$\sigma(\omega) \sim (i\omega)^\alpha \quad (\text{II-3-1})$$

$$\alpha \sim 0.8 \quad (\text{II-3-2})$$

と表されている。これを誘電率に直すと、 $\omega \rightarrow 0$ で、 ϵ は、実部、虚部共にカスプを持つ。しかし、より詳しい実験によって、この周波数領域の伝導度は、加える交流振幅に大きく依存する事が分かった[159]。振幅が小さい時は、誘電率は、

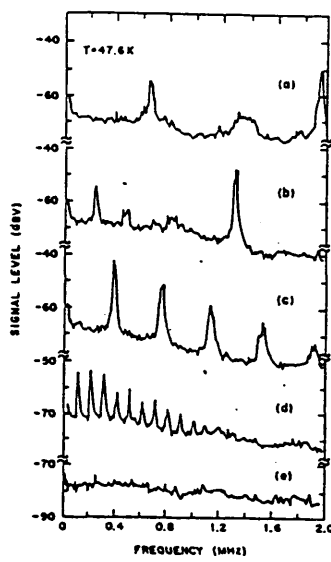
$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) + (\epsilon_0 - \epsilon(\infty)) [1/\{1 + (i\omega)^\alpha\}^{1-\alpha}] \quad (\text{II-3-3})$$

という、誘電体の誘電緩和を記述する時に出てくる経験式で表され、 $\text{Re}(\epsilon) \rightarrow 1, \text{Im}(\epsilon) \rightarrow 0 (\omega \rightarrow 0)$ となるが、振幅が大きくなるにつれて、低周波側が盛り上がり行く[155]。(II-3-1)式は、この振幅領域の振舞いを記述したものである。

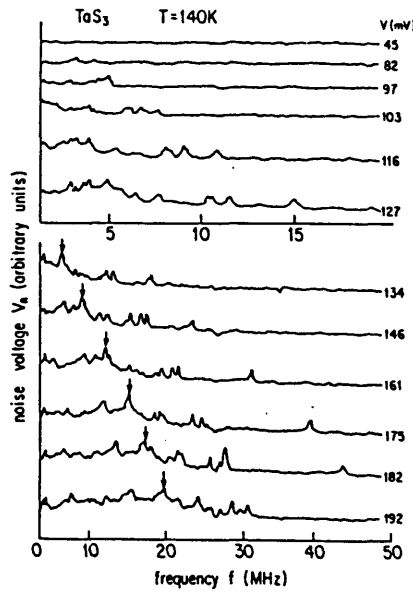
2.3 スライディング状態で発生する雑音

① Narrow-band noise (NBN)

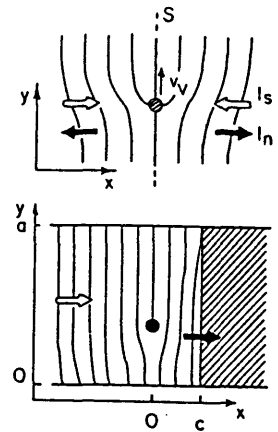
(図II-3-4,5)が、CDWのスライディング状態で発生する雑音スペクトルの例である。こ



Output of on-line spectrum analyzer for selected values of current. Increasing current from zero (a) to a value above threshold (d) results in an increase of broad-band noise plus a discrete frequency with numerous harmonics. The frequency increases with current and at higher currents (b) a second frequency appears. Currents and do voltages (a) $I = 270 \mu\text{A}$, $V = 5.81 \text{ mV}$, (b) $I = 219 \mu\text{A}$, $V = 5.05 \text{ mV}$, (c) $I = 154 \mu\text{A}$, $V = 4.07 \text{ mV}$, (d) $I = 123 \mu\text{A}$, $V = 3.40 \text{ mV}$, (e) $I = V = 0$. Sample cross section $\approx 136 \mu\text{m}^2$.

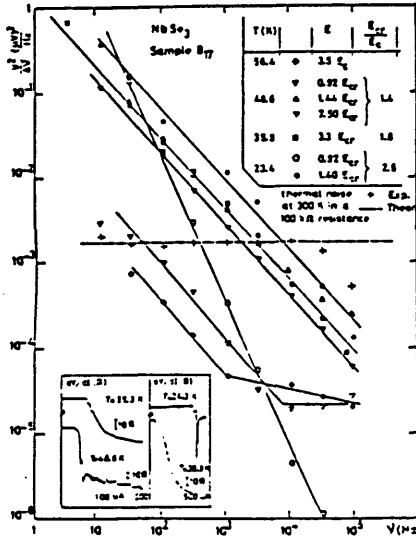


Noise voltage as a function of frequency for different values of the bias voltage. Note the different frequency scale for the curves with $V < 130 \text{ mV}$. The baseline $V_n = 0$ is established at the right-hand side of each trace. The nominal lead spacing is 0.2 mm . No noise is observed below E_T (Fig. 2), but it does appear above E_T . The peak identified with the arrow is used for Fig. 3. Its increase in f with higher V is characteristic of sliding CDW's.



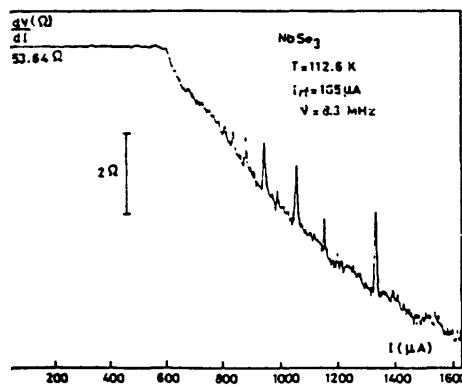
(Upper figure) A phase vortex (cross-hatched circle) moving with velocity v_p represented as an edge dislocation in the superlattice. Solid lines are the phase contours of the charge-density-wave (CDW) order parameter. In this hypothetical situation CDW current (open arrows) flows towards the surface S while free carriers flow (solid arrows) away from S . (Lower figure) The idealized geometry used in the calculation. The lines $y=0$, $y=a$ represent the sample sides. The sample is covered with conductive paint for $x > c$. In the region $x > 0$ ($x < 0$) the CDW is pinned (moves to the right). At S the CDW current is converted to free carriers which are swept into the covered region $x > c$.

-3-4) NbSe_3 の狭帯域雑音 [145]。(図 II-3-5) 斜方晶 TaS_3 の狭帯域雑音 [148]。



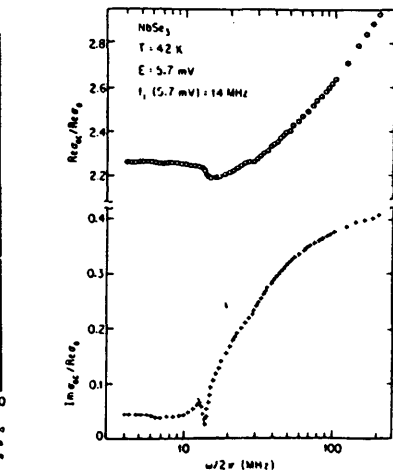
(図 II-3-7) NbSe_3 の広帯域雑音 [168]。

Densité spectrale de bruit pour l'échantillon 31; à différentes températures et à différents courants. Les signes (\bullet) représentent le bruit thermique à 200 K d'une résistance de 100 Ω .



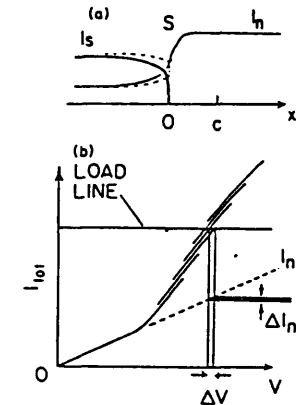
Differential resistance dV/dI (at 33 Hz) of a NbSe_3 sample at $T = 112.6 \text{ K}$ as a function of applied dc current on which is superimposed an rf field with a frequency of 8.3 MHz and a mode of 165 nA. Peaks occur when the voltage oscillation frequency in the nonlinear state as the rf frequency are synchronized (cf. [128]).

-3-8) NbSe_3 のac-dc 干渉効果 [169]。

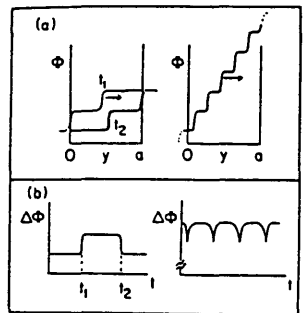


Real and imaginary parts of the ac conductivity $\sigma_{ac}(\omega)$ of NbSe_3 as functions of frequency in the presence of applied dc bias. Fundamental noise frequency corresponding to this bias field is indicated in the figure.

(図 II-3-9) NbSe_3 のac-dc 干渉効果 (周波数空間での図) [173]。



(a) Schematic plots of the magnitude of the (steady-state) charge-density-wave current I_s (bold line) and the free carrier current I_n (thin line) versus distance along the sample axis x when the number of moving vortices in the sample equals N . At S , I_s vanishes and I_n increases to keep the total current constant. The dashed lines are the values of I_s and I_n when N increases by 1. (b) The family of nonlinear $I-V$ (current-voltage) curves of the CDW, with each branch corresponding to a different number of vortices in the sample. A background free carrier current is also present. The intersection of the load line (which is horizontal when the total current is constant) with the $I-V$ curves determines the observed V . At high field the intersection point jumps back and forth between two adjacent branches.



(a) Schematic variation of the order-parameter phase Φ vs y along $x=0$. The stepwise increase in Φ represents a vortex moving along y . In the figure on the left-hand side, snapshots of Φ vs y at succeeding times t_1 and t_2 are drawn for applied fields E close to the threshold. At t_1 (t_2), a vortex enters (leaves) the sample at $y=0$ ($y=a$). In the figure on the right-hand side (for large E), the high phase-winding rate in the bulk forces the vortices to be densely packed in the sample. (b) Variation of $\Delta\Phi = \Phi(a) - \Phi(0)$ with respect to time for the two situations in panel (a). In the figure on the left-hand side, the entry (exit) of a vortex at time t_1 (t_2) causes $\Delta\Phi$ to increase (decrease) abruptly. The sample voltage is proportional to $\Delta\Phi$. If the density of vortices is high (right-hand-side figure) the jumps in $\Delta\Phi$ become spikes which point up (down) if the entry of a vortex at $y=0$ immediately precedes (follows) the exit of another at $y=a$.

(図 II-3-6) 位相の渦糸 [160]。

れから分かる様に、雑音には、連続的なスペクトルを持つ下草成分と、基本波及び一連の高調波からなる不連続な成分がある。前者は文字通り、broadband noise(BBN)、後者は便宜的にnarrow-band noise(NBN)と呼ばれる。NBNの周波数 f は、電流のうちCDWによって運ばれると考えられる成分 I_{CDW} に比例する[156]。この事から、NBNは何らかの特徴的な周期 λ 進むごとにCDWが速度変調を受けて発生しているものではないかという直観的な解釈が成り立つ。この考え方だと、電流の中でCDWによって運ばれる成分 I_{CDW} は、

$$I_{CDW} = S n e v_{CDW} = S n e \lambda f \quad (\text{II-3-4})$$

となり確かに $I_{CDW} \propto f$ となる。ただし、 S は試料の断面積、 n は凝縮電子密度、 v_{CDW} はCDWの速度、 λ はCDWの波長である。従って電流密度を j_{CDW} とすると、

$$j_{CDW}/f = n e \lambda \quad (\text{II-3-5})$$

すなわち、比例係数から、 $n\lambda$ が解るので、 n を仮定すればCDWが変調を受ける周期 λ が分かり、逆に λ を仮定すれば n が分かる事になる。例えば、 $NbSe_3$ について、 $\lambda = 14 \text{ \AA}$ (CDWの一波長)を仮定すると、 $n = 1.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ が得られるが、簡単な電子構造の考察によると、 $n = 3.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ となるので、両者はよく一致する。

② NBNの発生原因について

(i) バルクモデル

以上見た様に、NBNは、CDWが波長 λ の並進毎に速度変調を受けるという理解でほぼ良い様に思われる。この事から、直ちに、NBNは、CDWが並進する際に、結晶中のピン止め中心に引っ掛かりながら運動すると考えるのが自然である。ところが、結晶中には、極めて多くの不純物が不規則に分布しているので、それが、コヒーレントにピン止めを及ぼす為には、CDWの変形を考えないとNBNの発生を説明できない。そうした変形を考えたうえで、位相がコヒーレントな領域の大きさを l (不純物間隔よりも十分長く、試料サイズより十分小さい)を仮定すると、振動電流の強度に対して、試料の大きさによる効果が期待できる。即ち、一般的考察から、試料の長さ l に対して、雑音強度 S は、

が期待される。 NbSe_3 、 $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ において、実際この振る舞いが観測されたとする報告例がある[157,158]。

(ii) 界面モデル

これに対して、Ongらは、同様に雑音強度の試料の長さに対する依存性、並びに温度勾配の影響を調べた結果、全く異なった結果を得た[159]。即ち、積分強度 S_{1n} は、試料の長さ l によらない。彼らの主張は、試料の長さを大きくして行くとピークの強度は減るが、その積分強度は変わらないというものである。さらに各電極に挟まれた部分のCDWは、互いに独立に振る舞っている様に見えるという事から、彼らは、NBNは、速度の違うCDWドメインの境界(特に電極付近)に位相の渦糸(vortex)が発生する事によるものであるという考え方を発表した(図II-3-6)[160]。一方Gorkovは、独立に、超伝導体における磁束の位相スリップの考え方を応用して、NBNの原因として位相スリップ過程を提唱している[161]。この場合は、広い面積にわたって振幅がゼロになっている領域があってその前後で位相の不連続な跳びが起こっている。渦糸モデルも位相スリップモデルもNBNを界面におけるCDWの振幅の変化が関係する現象と考えている点では共通である。

最近では、実験的にも理論的にも、NBNはバルクで発生している現象であるという方向に傾きつつあるが[162,163]、それは、位相渦糸や、位相スリップが存在しないということの意味するものではない。むしろ、これらの相互関係を理解するのも本研究の目的の一つであり、具体的には第V章で扱う。

(iii) 量子論モデル

NBNをバルク効果と考えるのにも、(i)と異なる量子論的立場にたった考えがある。このモデルの詳細はここでは述べないが、実験的に検討するという観点からは、次の点がこのモデルの特徴である。①特徴的な周期 λ は、 λ_{CDW} ではなく、 $\lambda_{\text{CDW}}/2$ である[164]。②NBNの周期 f^{-1} が磁場 H によって変化する。その変化の大きさ δf は、 $\delta f/f=0.27(\mu_B H/2\Delta)+(1/6)(\mu_B H/2\Delta)^2$ である。ただし、 μ_B はボーア(Bohr)磁子、 Δ はパイエルスギャップである。①に関して言えば、電子顕微鏡で正確に試料の断面積を測定する事により、特性距離 λ は $\lambda_{\text{CDW}}/2$ である事が分かったとの報告もあるが[165]、全断面積がコヒーレントに運動しているという保証は全くなく、これだけでは、この報告を受け入れがたい。事実、K.

MoO_3 では、 j_{CDW}/f の値が、多くの場合、理想的な値よりもかなり小さく、また、試料の不均一性を意図的に増すと、更に値は小さくなる。又、この値が電流を増やして行くと増加するという報告もある[167]。従って、全断面積を正確に評価したところで、各時点における実効的な断面積がどれだけかという事が分からないので、この種の議論は、余り意味がない様に見える。

③Broadband noise

多くの人々の興味の中心がNBNに在る為か、この現象に関して、それほどデータの蓄積はない。 NbSe_3 における測定結果は、低周波側で、電流が非常に小さい時は、限られた温度領域で $1/f^2$ スペクトルとなるが、それ以外は $1/f^{0.8}$ スペクトル、即ち、いわゆる $1/f$ 雑音となる事が報告されている(図II-3-7)[168]。 $1/f$ 雑音は、自然界の各所でしばしば発生し、又、社会現象にも極めて沢山観測されている。しかしその起源については、未だに論争が続いている。その意味で、この系においても $1/f$ 雑音が観測される事は、極めて興味深い。そこで、本論文では、この現象を中心課題の一つに設定している。そして、今の場合の $1/f$ スペクトルの起源が何か、そして、それはCDWのスライディング運動のどのような特徴を反映した現象かという事を第四章で調べる。

2.4 外部電場と固有周期の干渉効果 (ac-dc coupling effect)

今述べた様に、CDWが並進運動を起こすとNBNが発生するが、これに同じ周期の交流を加えると、何らかの干渉効果が期待できる。これを実際に、最初に発見したのは、Richardらである[169]。(図II-3-8)に示す様に、

$$n \omega_{\text{CDW}} = m \omega \quad (\text{II-3-7})$$

(m, n は整数)に対応する所に、微分抵抗に鋭いピーク構造が見える。このピーク構造の所では、微分抵抗が増大しており、彼らは、これは、並進していたCDWが、外部交流電場に同期して振動している事によると考えた。この現象は、 TaS_3 においても観測され[170]、また NbSe_3 では、より直接的に、I-V特性曲線中에서도観測されている[171]。この様にI-V特性曲線に階段が現われる現象は、ジョセフソン(Josephson)接合で見られる同種の干渉効果と類似しており、それとの類推で、やはりシャッピーロ(Shapiro)ステップと呼ばれている。更に興味深いのは、試料の大きさを非常に小さくした時には、ある有限の電場領域

にわたって、微分抵抗が完全に E_r 以下の線型な値に等しくなる事である(モードロッキング[172])。後の議論との関連で、直流バイアス電圧を固定した時に、干渉効果を周波数空間で見るとどうなるかを示した図を(図 II-3-9)に示す[173]。

2.5 ミキシングの実験

非線型な系では、一種類、あるいは複数種類の交流を加えると直流が生じる。この直流成分の大きさを、交流の振動や周波数、位相差などの関数として調べる事が非常に有用な場合が多い。Tuckerら[174]や、Seegerら[175]は、ラジオ波や、マイクロ波を用いてこの種の実験を詳しく行った結果、CDWのスライディングは巨視的量子トンネリングであると強く主張している。これらの主張の是非については、第VI章で議論する。

2.6 準安定の現象

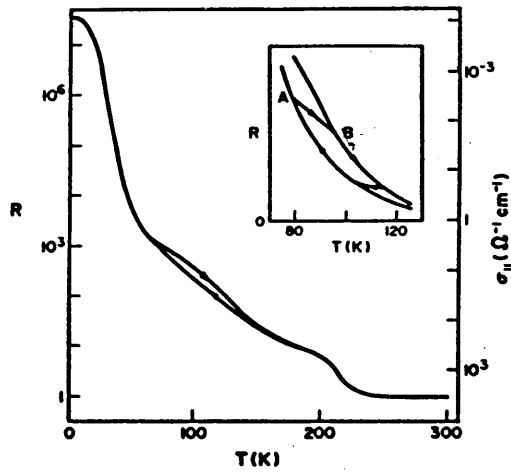
2.1~2.5で述べた現象は、CDWの運動が準巨視的なコヒーレンスを有しているという側面を強く反映したものであるが、CDWのスライディングが観測される物質では、更に興味深いことに、それとは反対の、CDWの持つ、ガラス的側面が反映された現象が幾つか見付かっている。CDWは、不規則に分布した不純物と容易に相互作用する為に、不規則な局所変形を伴っている。その結果、エネルギー的にほとんど等しい微視的な配置が無数に存在し、その為に準安定な現象が表われてくる。

①温度、電場に対する履歴効果

この現象は特に、 α - TaS_3 、 $\text{K}_0.3\text{MoO}_3$ の様に波数が温度に依存する物質に対して顕著である。(図 II-3-10)は TaS_3 の弱電場の電気抵抗の温度変化を示したものであるが、温度の上下に対して大きな履歴を伴っている[176]。この両物質では、線型な抵抗はパイエルスギャップ上に熱励起されたキャリアによると考えられるが、パイエルスギャップの大きさが波数と何らかの関係があって、波数の値が熱平衡状態に達していない為に、電気抵抗に履歴が出ると考えられている。

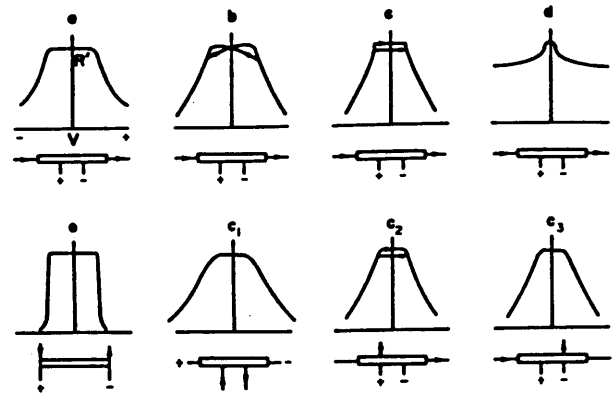
(図 II-3-11)は、 TaS_3 における $V-dV/dI$ 特性の測定例である[176,177]。温度領域によって詳細は異なるが、広い温度領域にわたり、電場走査に対して履歴が見られる。 $\text{K}_0.3\text{MoO}_3$ でも同様の報告がなされている[178]。

これらの現象は、電場によって、ピン止めを受けているCDWが変形し、局所的に波数ベクトルが変化する為と考えられているが、注目すべきは、温度あるいは電場を履歴効果が存在する様なある領域に固定すると、抵抗値が平衡値へ向けてゆっくりと緩和して行く



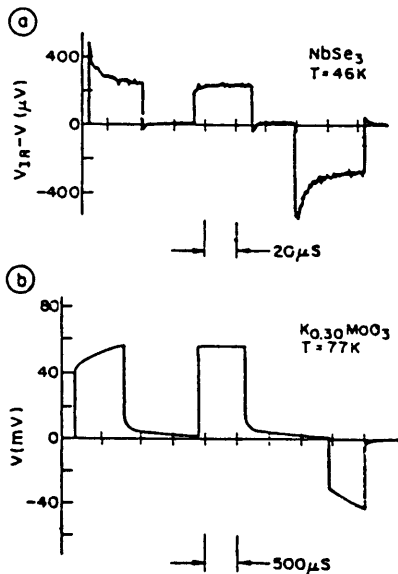
The variation with temperature T of the longitudinal resistance R of TaS_3 , expressed in terms of its value at 300 K. Approximate values of the conductivity are also given. A minor hysteresis loop is shown inset, the scale of R being linear in this case.

(図 II-3-10) 斜方晶 TaS_3 の伝導度の温度依存性における履歴効果 [176]。



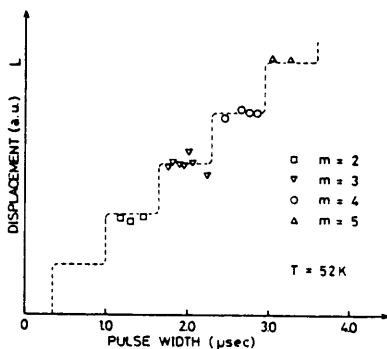
Nonlinear conduction and electrical hysteresis in σ - TaS_3 . The diagrams (a) to (e) show schematically the dependence on the measured voltage V of the differential resistance $R' = dV/dI$, observed in five temperature ranges in descending order. The arrangement of terminals used is shown below each diagram, with current terminals indicated by arrows (defining the positive sense of I), and voltage terminals by $+$ and $-$ (defining the positive sense of V). In c_2 and c_3 the terminal labelled $+$ is that giving the stronger pinning (β in the text).

(図 II-3-11) 斜方晶 TaS_3 の伝導度の電場依存性に於けるヒステリシス [176]。



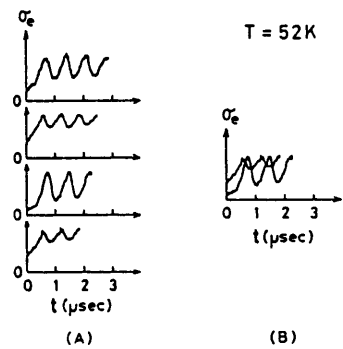
Response of NbSe_3 and $\text{K}_{0.30}\text{MoO}_3$ to a repetitive series of constant-current pulses consisting of two positive, followed by one negative pulse. The amplitude of the pulses are in excess of threshold. When the current direction is reversed, the response becomes very slow. (a) for NbSe_3 ; the linear response is subtracted so that only $I R_{\text{linear}} - V(t)$ is plotted as a function of time; (b) the total signal $V(t)$ is plotted (after: [290]).

(図 II-3-12) NbSe_3 のCDWの電流応答 [181]。



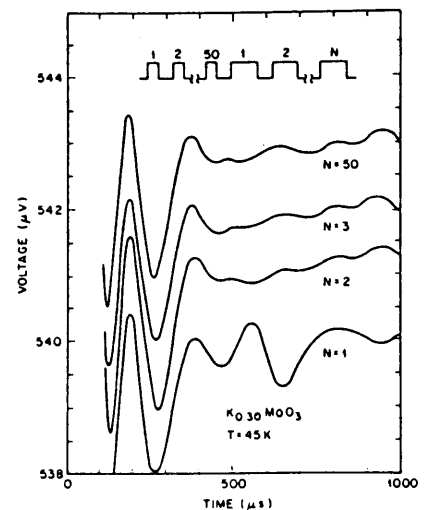
Displacement of the CDW under pulsed electric field as a function of pulse width (arbitrary unit). The dotted line shows a step function which is fitted with data.

(図 II-3-15) CDWが進む距離のパルス幅に対する依存性 [184]。



Dependence of the extra conductivity due to CDW sliding on pulse width (A). Comparison between extra conductivities measured under pulsed fields with different width (B).

(図 II-3-13) パルスの間隔に対する記憶効果 (NbSe_3) [184]。



The transient response of a 1000 μs wide pulse depends upon the previous pulse. For $N=1$ an anomalous oscillation is present near 600 μs , the end of the previous pulse. The $N=2$ oscillation shows an anomalous oscillation near 1000 μs .

(図 II-3-14) パルスの間隔に対する記憶効果 ($\text{K}_{0.30}\text{MoO}_3$) [185]。

事である[179]。その時間スケールは、数時間～数日にも及ぶ。時間依存性は、

$$\Delta \rho(t) \propto -\log t \quad (\text{II-3-8})$$

や、いわゆる引き伸ばされた指数関数型

$$\Delta \rho(t) \propto \exp(-(t/\tau)^\alpha) \quad (\alpha \neq 1) \quad (\text{II-3-9})$$

などが提唱されている。これらの特徴は、定性的にも定量的にも、スピングラスや誘電体で見られる長時間緩和現象と極めて似通っている。

②記憶効果

上述の準安定性を反映して、スライディングが観測される物質のCDW状態では、種々の記憶効果が観測される。

(図II-3-12)は、NbSe₃における電流パルスとそれに対応する電圧応答の波形である[181]。ただし、電圧応答成分は、CDWによる応答だけを抜き出せるよう、ブリッジ回路が用いられている。

E_Tに対応する電流I_T以上の電流を流すと、抵抗は非線型になるので、ブリッジの出力がゼロでなくなり、図の様な波形が観測される。十分長い時間の後、パルスが加わると、数百μsec程度の時定数を持つ緩やかな立ち上がりが見える。次に同じ方向のパルスを加えた時の波形は、二つのパルスの間隔に依存する。間隔が十分短いときは、二個目のパルスに対する応答は、立ち上がりの早い通常の応答である。しかし、間隔が約1 msecよりも長くなると二個目のパルスに対する応答もやはり、初めのそれに対するものと同様、緩やかな立ち上がりを示している。

次に、反対符号のパルスを加えると、(図II-3-12)の様に、オーバーシュート(overshoot)が観測される。このオーバーシュートは、反対符号のパルスの間隔が数十時間以上でも観測されるという。これらの効果は初め、Gillによって発見されたが、その後、他の物質でも確認されている[182,183]。

CDWは更に奇妙な記憶効果も示す。これらは、NbSe₃において伊土らによって[184]、又K_{0.9}MoO₃においてFlemingによって[185]、独立に発見された。これは、(図II-3-13)に

示す様に、CDWのスライディングによる過渡応答中の振動が、いつもパルスの切れるところでは、山で終わっているという効果である。CDWがパルスが何時切れるか前以って知っているというこの効果は、一見因果律に矛盾する様に見えるが、途中でパルスの幅を変えてみると分かる様に(図II-3-14)、先行する何回かの繰り返しパルスがあって初めて、パルスの切れ目が記憶されるということが解る。伊土らは、この効果から、逆に、CDWが進んだ距離をパルス幅や時間の関数として描く事により、(図II-3-15)の様な、極めて興味深い階段関数を得ている。以上の記憶効果は、CDWが持つガラス的な性質と深い係わりがあると思われる。

③ac電場に対する履歴効果

交流電場を用いてI-V特性を描くと、振幅が V_T を越えると、反時計周りの(inductiveな)履歴曲線が表われる[186](NbSe₃)。一方Ko.₃MoO₃では、履歴曲線の向きは逆で、capacitiveである[185]。

④低周波側の交流伝動度に見られる非線型性

これについては、既に述べた。

⑤長時間緩和現象

先程述べた様に、抵抗などが数日と言った極めて長い時間の尺度である値に緩和して行く現象が観測されるが、その時間依存性は、ガラス的な系で良く知られたコールラウシュ(Kohlrausch)則に従う。更に緩和の特性時間は、熱励起型になる[187,188]。特に、Ko.₃MoO₃では、誘電体でしばしば見られるThermally stimulated depolarization(TSD)電流も観測されている[189]。

3) CDWのスライディングや準安定現象に関する理論

CDWのスライディングに対する理論的解釈は、大別して二つある。即ち、一方はCDWのスライディングを古典的にとらえ、巨視的な荷電物体が電場から力を受けてポテンシャルを乗り越えて行くという考え方であり、もう一方は、CDWが巨視的なコヒーレンスを保ちながら、集団的にピン止めポテンシャルをトンネルしてゆくという、巨視的量子トンネリングの考え方である。ようやく、最近に至って、CDWのスライディングが量子トンネリングか、それとも古典的運動なのか決着が付いてきた様に思われるが、詳しい議論は、第VI章に回したい。ここでは、それぞれの立場の簡単な紹介を行う。

3.1 量子トンネルの立場

この考えは、Bardeenによって最初に提唱された[13]。彼は、NbSe₃で非線型伝導が観測されたのに基づきこの考えを発表し、以来、現在に至まで、この立場を一貫して主張している。CDWは、量子力学的な凝縮状態であり、ちょうど超伝導体でJosephsonの位相 θ_- が超伝導体内部で全て同じである様に、CDWは、その位相 θ_+ が巨視的距離に渡り一定となっている。従って、 $2k_F$ フォノンを媒介として電子と正孔が対を作っているのがCDWの基底状態であると考えられる。基底状態が、この様に量子力学が巨視的スケールで現われているものなので、その集団励起も量子力学で記述されるべきであるというのがその主張である。そして、ピン止めによって、フレーリッヒ超伝導が妨げられている以上、電場をかけたときにCDWが伝導に参加すると、量子力学的にはトンネリングしか考えられないという訳である。

根拠としている実験事実は、①伝導度の電場依存性が、ツエナートンネリング型の式で極めてよく表現出来る。しかもその特性電場は、電子一個がばらばらにパイエルスギャップをトンネルすると考えたときの値より2-3桁も小さい[11,143]。②伝導度の周波数依存性 $\sigma(\omega)$ と、電場依存性 $\sigma(E)$ の間にスケーリング則が成り立つ[190]。③ミキシングの実験[174]が、定量的に良く説明できる。②③はTuckerが超伝導トンネル接合に対して提唱した理論[191]が今の系にそのまま適用できるので、その理論によって説明できるというのである[192]。

しかし、具体的な描像についてはBardeen自身の考えも年と共に移り変わっており、ここでは、最も最近の文献[193]に基づき、以下で少し場所をを裂いて、彼の難解な考え方を理解することを試みよう。

今、擬一次元的なフェルミ面を考える。一次元方向の波数ベクトル $\pm k_F$ にフェルミ面があるとすると、もしCDWがこの方向に速度 v_d で動くと、フェルミ面は、 $-k_F+q$, $+k_F+q$ へと、それぞれずれる。この時、全運動エネルギーは、電子一個当りに換算して $(1/2)(m+M_F)v_d^2$ である。電子密度は(II-1-3)式で与えられるが、その局所的な値は、位相 ϕ の空間微分 $\partial\phi/\partial x$ で与えられ、ドリフト速度 v_d は、 $-\partial\phi/\partial t$ で与えられる。先に述べた弱いピン止めの理論では、不純物濃度の揺らぎの為に、距離 $L = \pi c_0/\omega_p$ に渡り位相が変化しピン止めを受けるのであったが、今理想的に、不純物濃度の揺らぎが周期的になっていると仮定すると、CDWの位相は、符号の異なる π ソリトンが並んだものと見なす事ができる。こ

の際エネルギー的に等価な二種類の位相の配置 ϕ_A, ϕ_B が考えられる。 ϕ_A は平均位相 $\pm 2n\pi$ 、 ϕ_B は $\pm (2n+1)\pi$ の場合に対応している。そしてピン止めエネルギーを平均位相の関数として描くと、

$$V(\theta) = -V_0 |\cos \theta| \quad (\text{II-3-10})$$

となる。すなわち、二つのエネルギー的に等価な、しかも安定な基底状態 ϕ_A, ϕ_B がピン止めギャップで隔てられている事になる。この時、エネルギーギャップ $E_g \equiv 2\Delta$ は $2L_d$ の長さの領域をピン止めするのに必要なエネルギーであり、それは、 $E_g = 2\hbar v_F / L_d$ で与えられる。このピン止めギャップは、半導体ギャップと同様結晶格子に固定されたものであり、この点でパイエルスギャップや超伝導ギャップのようにフェルミ面と共に移動しうるものとは本質的に異なっている。(もちろん現実的には、不純物濃度の揺らぎが規則的に起こっているのではなく、平均位相 θ は分布を持っている。) ϕ_A, ϕ_B は、微視的な記述における最も近い量子状態に対応しており、その二状態間の遷移は、古典的経路に沿うと必ずポテンシャルよりも低いエネルギー状態を通らねばならず、どうしてもトンネリングが必要だというのである。これを別の見方をすると、基底状態の上に最も近い電流を運べる状態がギャップ E_g 中にあり、ギャップは、 $2L_d$ 中にソリトン反ソリトン対を作る為のものであると考えられる。そして、CDWを動かすという事はこのギャップをトンネルする事なのである。これを、現象論的に運動方程式で表現してみよう。

ピン止めを考えない場合、電場の存在下では、運動量 P_e, P_L を持つ凝縮電子、 $2k_F$ フォノンの両方に対して、次の運動方程式が成り立つ。

$$dP_e/dt + P_e/\tau_{eL} = neE + P_L/\tau_{Le} \quad (\text{II-3-11})$$

$$dP_L/dt + P_L/\tau_{Le} = P_e/\tau_{eL} \quad (\text{II-3-12})$$

ただし、 τ_{eL}, τ_{Le} はそれぞれ凝縮電子から $2k_F$ フォノン、 $2k_F$ フォノンから凝縮電子への運動量輸送の緩和時間であり、 n は凝縮電子密度、 E は外部電場の強さである。

凝縮電子の運動量 P_e および $2k_F$ フォノンの運動量 P_L は、

$$P_0 = nhq \quad (\text{II-3-13})$$

$$P_L = (N_{2k_F} - N_{-2k_F})2hk_F \equiv \zeta P_0 \quad (3-14)$$

で与えられる。(II-3-11)(II-3-12)を辺々加えると

$$\therefore h(dq/dt)P_0 = (m/M^*)eE \equiv e^*E \quad (\text{II-3-15})$$

が得られる。 M^* は(II-1-21)で与えられるフリーリッヒ質量である。フォノンを引きずる効果を反映して、有効電荷が小さくなっているのが特徴である。さて、ピン止めを考慮すると(II-3-15)式の右辺にトンネル確率 $P(E)$ が乗じられる。ここで $P(E)$ は、Zenerの表式

$$P(E) = \exp(-E_0/E) \quad (\text{II-3-16})$$

の事であり、 E_0 は、

$$E_0 = (\pi E_g^2/4hv_F e) = (M_F h \omega_p^2 / \pi m v_F e) \quad (\text{II-3-17})$$

で与えられる。これは、ちよどもとのZenerの表式中の $E_0 = (E_g^2 / \epsilon_0 e a)$ ($\epsilon_0 = (h^2/2m)(G/2)^2$, G :逆格子ベクトル、 a :格子定数、 ϵ_g :エネルギーギャップ)で、

$$\begin{aligned} m &\rightarrow M^*N \\ e &\rightarrow Ne \\ \epsilon_g &\rightarrow h\omega_p \\ G &\rightarrow 2k_F \\ a &\rightarrow \pi/k_F \end{aligned} \quad (\text{II-3-18})$$

の置き換えをした事に相当する。すなわち、CDWが集団的に”ブリュアン領域”の端で

ブラッグ反射を受けながらも、一部がエネルギーギャップを越えて上のバンドにトンネルするという直観的な解釈が成り立つ。また、印加電場 E_{APPL} 以外にも、 $V(\theta)$ の存在による”分極力”があり、試料に実際に印加されている電場は、 $E = E_{APPL} + E_{pol}(\theta)$ で与えられる。ただし、 $E_{pol} = (\pi/e)dV/d\theta \equiv E_T \sin \theta$ からしきい電場 E_T の存在が示唆される。 E_T と E_0 はこの様に全く意味は異なるが、 $E_0/E_T = \pi$ である事が容易に分かる。

又、いわゆるスケーリング周波数 ω_s は、 L_d 間のCDWに電場から与えられるエネルギーと、 $\hbar\omega_s$ が等置されるべきであることから、

$$\hbar\omega_s = \pi(m/M_F)\hbar v_F/L_d \quad (3-19)$$

が得られる。直流電流は、(II-3-15)式を量子論的な緩和時間 $\tau^* \sim \hbar/E_g (\sim 10^{11}s)$ 内で積分する事により得られ、高電場極限の伝導度として

$$\sigma_b = ne^2 \tau^*/M_F \quad (II-3-20)$$

が得られている。対応する平均自由行程は $v_F \tau^* \sim L_d/2$ である。ここで注目すべきは、 $\tau^* \ll \omega_d^{-1}$ である事である。即ち、実験的に並進の周期と考えられている時間よりもトンネルが起こる時間ははるかに短く、それ以外の時間はずうっと基底状態にあるということである。

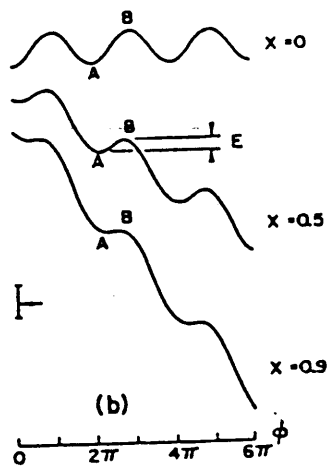
3.2 古典的立場

この立場では、CDWは巨視的な量子凝縮状態であるが、その運動の記述には、量子力学は必要なく、恰も物体の古典的運動のように捉えてよいとする立場である。これは、ちょうど位相ハミルトニアンで、量子揺らぎの項とポテンシャルエネルギーの項の比が (m/M^*) で与えられ、従ってCDWの様に質量の大きな物では、前者の項はほとんど無視できると考える事に対応している[194]。この様な立場の最も簡単なものは、まずCDWを剛体と見なす事である。この時、その位相 θ は位置座標 x と等価になり、また、CDWの持つ周期性を考慮すると、電場に対応する応答を次の様な簡単な運動方程式で表現することができる[195]。

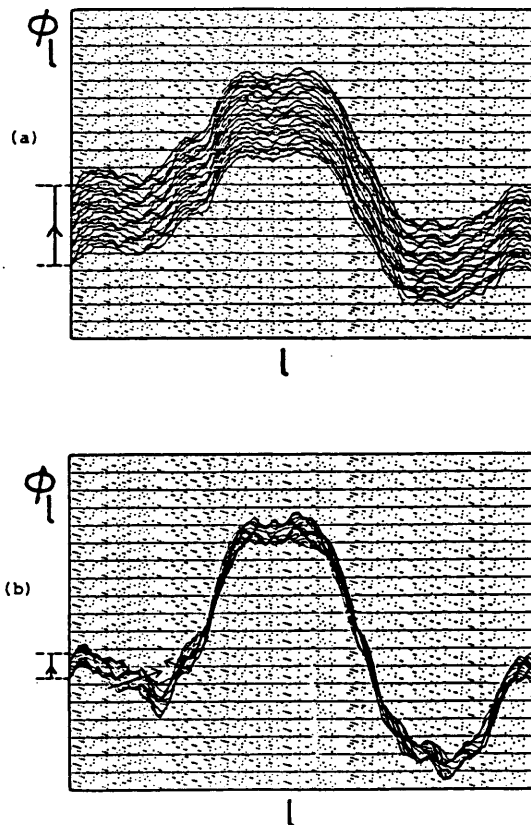
$$m(d^2x/dt^2) + m\gamma(dx/dt) + m\omega_0^2\sin x = eEe^{i\omega t} \quad (\text{II-3-21})$$

ただし、現象論的に減衰定数 γ が仮定されている。まず直流電場($\omega = 0$)を考えると、小さな E に対しては、(図II-3-16)の様に”粒子”はポテンシャル井戸中に捕えられており、並進運動できない。電場を大きくして行くと、周期ポテンシャルが次第に傾いて行き、あるところでポテンシャルの束縛からのがれ(摩擦を受けながらも)坂を転がり落ちる事ができる。この様にして、しきい電場が存在する事が明らかである。又、非線型性は、ポテンシャルの非線型性より明らかであるし、減衰が存在する以上、 $E \rightarrow \infty$ でも伝導度は有限に留まる。そして、振動電流も周期ポテンシャルの存在から自然に導かれる。すなわち、洗濯板の上を粒子が動いて行く様子を想像すればよい。又、弱い交流電場に対する応答は、通常の調和振動子のそれと全く同じである事も明らかである。従って、巨視的量子トンネリングを考えるまでもなく、簡単な(II-3-21)式で、CDWの直流並びに交流に対する応答の基本的な性質は、すべて説明されてしまう。

ところが、準安定な現象を説明しようとするだけでは不十分であり、もともと位相ハミルトニアンに取り入れられていたCDWが変形するという概念を取り入れなければならない事は明らかである。即ち、不規則に分布している不純物によってCDWがピン止めを受けるのは、CDWが不純物濃度の分布に応じて、適当に変形をするからであった。従って、古典的立場の次の段階は、CDWのダイナミクスにも内部変形の自由度を取り入れる事である。これは、主にハミルトニアン(II-1-30)から運動方程式を作る事によって為されており、しばしば福山-Lee-Rice(FLR)モデルと呼ばれている。しかしそうなると、不規則性と非線型性を同時に含む、極めて興味深い取り扱いの難しい問題となる。電場の大きい時は、余り変形も激しくないであろうということで、高電場極限では、摂動論による解析的な取り扱いもなされている[197]。又、非常に E_T に近い電場領域では、CDWのデピンニングを動的臨界現象として捉える事も可能である[198]。しかし、多くの場合は、数値計算に頼らざるを得ず、実際この方向では、古くから多くの人々による仕事がある[199-209]。そして、複雑な数値計算をやれば、前に述べた実際に観測される現象のほとんどが説明される。(図II-3-17,18)は、最近のFLRモデルに基づく計算結果の例である[207, 210]。これらの結果は、幾つかの重要な帰結を含んでいる。それ等を列挙すると①不整合不純物ピン止めの系でも、ソリトンが存在する。②運動は周期的であるが、一周期の殆ど

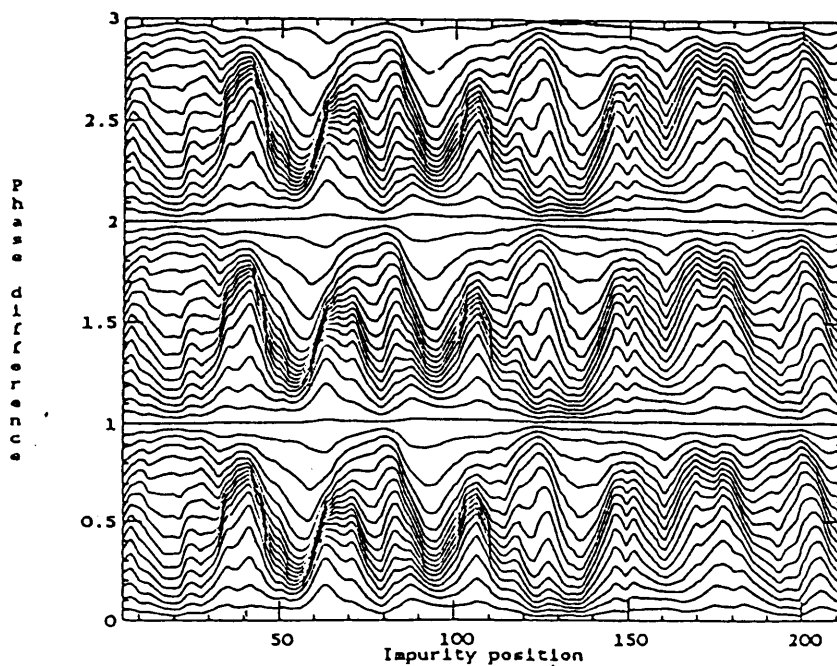


(図 II-3-16) 一自由度モデルでのエネルギーの空間変化[196]。



The corresponding phase profiles in motion at the time intervals indicated by the arrows in Fig. 4 under $\epsilon_f=0.8$ (a) and $\epsilon_f=0.4$ (b). Notice the local movement of solitons and antisolitons as indicated by the arrows in (b).

(図 II-3-17) FLRモデルに基づく様々な時刻でのCDWの空間依存性[207]。



The results of numerical calculations showing the phase of the moving CDW as a function of a dimension perpendicular to the non-linear current flow. Each curve is a snapshot of the moving CDW taken at equal time intervals. The temporal periodicity comes from the finite size of the numerical calculation. Note that dc motion of the CDW is accompanied by large fluctuations.

(図 II-3-18) CDWの位相の時間変化[210]。

の時間は、ピン止めを受けている。③不規則なピン止めポテンシャル中でもバルク効果として振動電流が現われる。これらの考え方は実験との比較がしやすいので、後でもしばしば議論する。

古典論的方法でも、やはり仮定として取り入れられていた減衰の起源が何であるかという事は問題である。理論的にも幾種類かの提案があるが、本研究でも、主に第Ⅲ,Ⅴ章でこの問題を扱う。

4) 問題点の整理-----何を明らかにすべきか-----

トンネル理論と古典論とどちらが正しいかというのは、全体的には、古典論の方が圧倒的に支持者が多いが、Bardeen,Seegerらは現在に至まで量子論支持で一步も譲らない。実際の現象を取ってみても、どちらかの立場でないと説明できないというものは、ほとんど無い。これらも含めて、問題になっている事柄を整理すると、以下の様になる。

①CDWのスライディングを説明するのは古典論か、量子論か？

②振動電流(NBN)の起源はバルクか、それとも界面か？どちらかが正しいとして、色々な実験結果をどの様に矛盾無く説明するか。

③ $1/f$ 雑音の起源は何か？それは、CDWのスライディングのどの様な側面が反映されているのか。他の系での $1/f$ 雑音の中で類似の現象は無いか。

④低温で非線型伝導のしきい電場が増大するのは何故か？

⑤CDWが受ける減衰の起源は何か？

⑥有限温度の効果はどの様にきいてくるか。

現在では②~⑥については、各々複数個の説明がなされているが、この研究が開始された時点ではこれらはほとんど謎であった。従って、特に、①③④⑤⑥について、以下で実際の実験結果に基づき議論し、CDWのスライディングについて具体的描像を構築するのが本研究の目的とするところである。

§ 4 揺らぎと1/f雑音

1) 揺らぎの記述

1.1 ウィナー-ヒンチンの定理

自然界には、必ず揺らぎが存在するが、例えば、素子に限って言えば、それは、通常、雑音として、余り好ましくないものとして受け止められている。しかし、熱平衡状態における揺らぎは、揺動散逸定理として知られるように、非平衡状態での外力に対する線形応答関数を決定するという、極めて重要な役割を果たしている。

揺らぎを記述するには、相関関数やパワースペクトル密度といった概念がよく用いられる。すなわち、いま、 $x(t)$ を、定常、不規則な確率過程に従う確率変数とすると、それ等は、フーリエ成分の和として、

$$x(t) = \int a(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (\text{II-4-1})$$

$$a(\omega) = (1/2\pi) \int x(t) e^{-i\omega t} dt$$

と表わされる。ここで、ある物理量の長時間平均 A を、

$$A \equiv \lim(1/T) \int A dt \quad (\text{II-4-2})$$

と定義する。この時、エルゴード性を仮定して、 A はアンサンブル平均 $\langle A \rangle$ に等しいと仮定する。更に、原点を

$$\langle a(\omega) \rangle = 0 \quad (\text{II-4-3})$$

$$\langle x(t) \rangle = 0 \quad (\text{II-4-4})$$

となる様を選ぶ。そこで、 $\langle \rangle$ がゼロでない様な量として、

$$S_x(\omega) \equiv \langle |a(\omega)|^2 \rangle \quad (\text{II-4-5})$$

を、 $x(t)$ のパワースペクトル密度と言ひ、又、

$$\phi_x(t) \equiv \langle x(t_0)x(t_0 + t) \rangle \quad (\text{II-4-6})$$

を $x(t)$ の相関関数と呼ぶ。 $(x(t)$ が定常である事から、 $\phi_x(t)$ は、 t_0 によらない。)この二つの量は、互いにフーリエ(Fourier)変換の関係で結ばれており、それが、ウイナー-ヒンチン(Wiener-Khintchin)の定理と呼ばれているものである。即ち、

$$S_x(\omega) = (1/2\pi) \int \phi_x(t)e^{-i\omega t} dt \quad (\text{II-4-7})$$

$$\phi_x(t) = \int S_x(\omega)e^{i\omega t} d\omega. \quad (\text{II-4-8})$$

$S_x(\omega)$ は、多くの場合、ある信号をスペクトル分析する事に依り実験的に容易に求める事が出来るのに対して、 $\phi_x(t)$ は、あるモデルをもとに、微分方程式を解く事によって理論的に求める方が、はるかに容易である。従って、ウイナー-ヒンチンの定理があつて初めて、理論と実験の比較が容易になる。

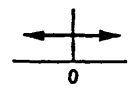
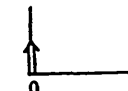
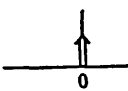
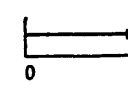
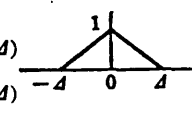
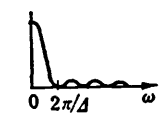
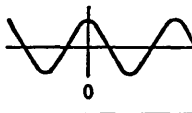
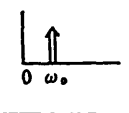
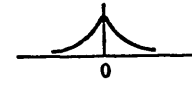
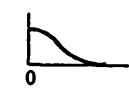

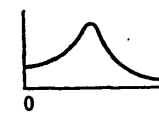
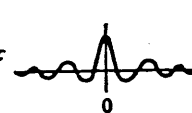
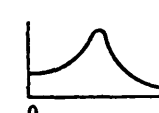
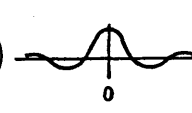
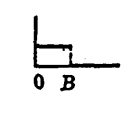
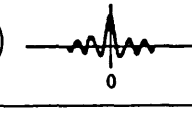
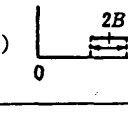
1.2 二値過程

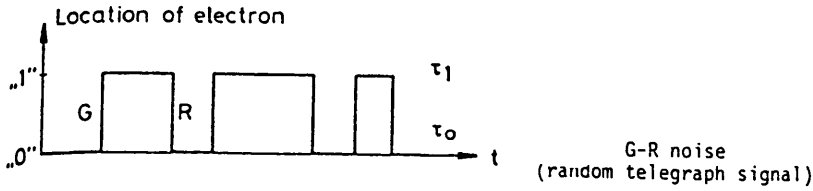
(表II-4-1)に、様々な確率過程に対する相関関数とパワースペクトル(パワースペクトル密度にバンド幅を乗じた量)を示してある[210]。この中でも、本研究とのかかわりから、”1”か”0”かの電信信号をとって話を進める。信号が”1”と”0”を不規則に行き来するが、各々の行き来は互いに独立な事象であると考えるのが二値過程であり、特に電信信号の場合、ランダム電信信号(RTS)とよばれている(図II-4-1)。この過程のパワースペクトル密度は、

$$S(\omega) = (1/2\pi) \tau [1 + (\omega \tau)^2]^{-1} \quad (\text{II-4-9})$$

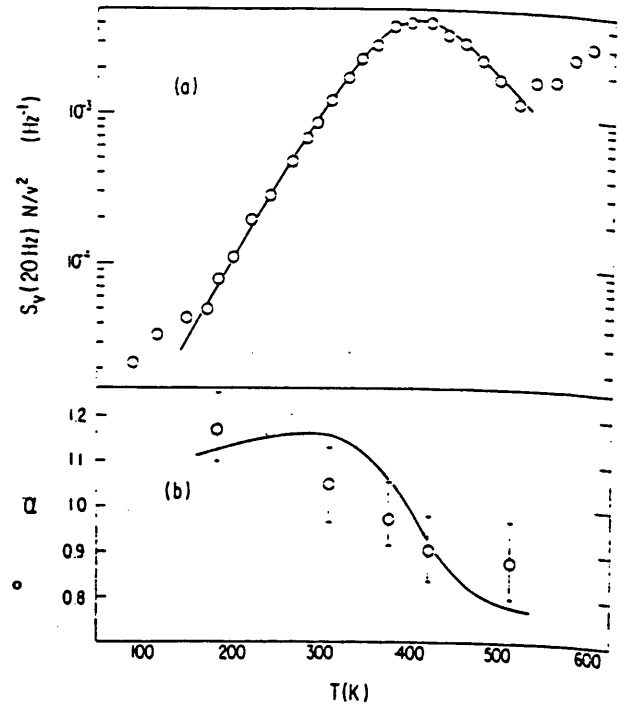
となる事が分かる[211]。又、相関関数は、

(表 II-4-1) 相関関数とパワー・スペクトル密度

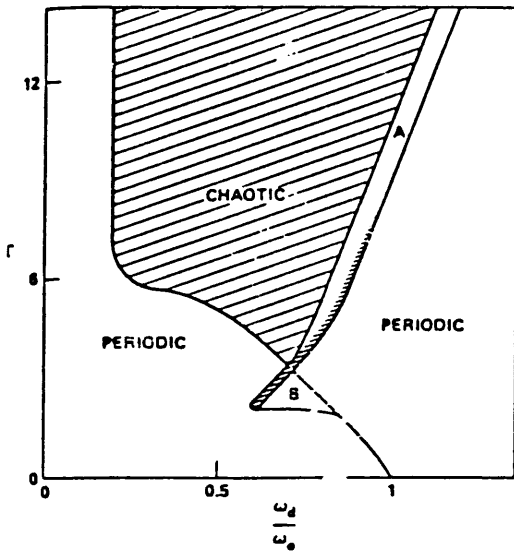
タイプ	相関関数 $\Gamma(\tau)$	パワー・スペクトル密度 $\Phi(\omega)$
定数	c^2 	$c^2\delta(\omega)$ 
白色雑音	$a\delta(\tau)$ 	$\frac{a}{2\pi}$ 
バイナリ雑音	$1 - \frac{ \tau }{D}$ ($ \tau \leq D$) 0 ($ \tau > D$) 	$\frac{2 \sin^2(\omega D/2)}{\pi \omega^2 D}$ 
正弦波	$\frac{X^2}{2} \cos \omega_0 \tau$ 	$\frac{X^2}{4} \delta(\omega - \omega_0)$ 
指数関数 または ランダム 電信信号	$e^{-a \tau }$ 	$\frac{a}{(a^2 + \omega^2)\pi}$ 
指数余弦関数	$e^{-a \tau } \cos \omega_c \tau$ 	$\frac{a}{2\pi} \left[\frac{1}{a^2 + (\omega + \omega_0)^2} + \frac{1}{a^2 + (\omega - \omega_0)^2} \right]$ 
指数余弦関数 と 指数正弦関数	$e^{-a \tau } (b \cos \omega_0 \tau + c \sin \omega_0 \tau)$ 	$\frac{1}{2\pi} \left[\frac{ab + c(\omega + \omega_0)}{a^2 + (\omega + \omega_0)^2} + \frac{ab - c(\omega - \omega_0)}{a^2 + (\omega - \omega_0)^2} \right]$ 
低域 白色雑音	$2aB \left(\frac{\sin B\tau}{2\pi B\tau} \right)$ 	$\frac{a}{2\pi}$ ($0 \leq \omega \leq B$) 0 (その他) 
帯域 白色雑音	$2aB \left(\frac{\sin B\tau}{\pi B\tau} \right) \times \cos \omega_0 \tau$ 	$\frac{a}{2\pi}$ ($0 < \omega_0 - B \leq \omega \leq \omega_0 + B$) 0 (その他) 



(図 II-4-1) 二値過程[211]。

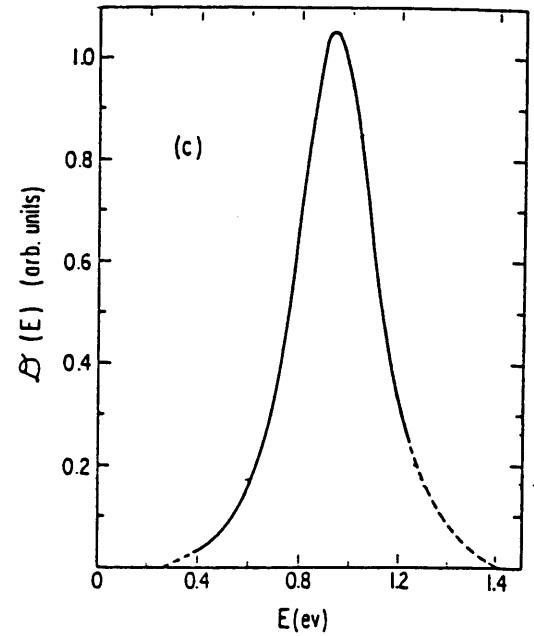


(図 II-4-3) α の温度依存性[229]。



Bifurcation diagram for Eq. (4) with $\alpha/\tau = 0.5$, $\Omega_0^2 = 6.4$, and $\lambda = 10^{-11}$, obtained by varying ω_s at constant Γ . The chaotic regime contains small regions of periodic solutions. Region A: periodic running solutions. Region B: amplitude hysteresis and cascading bifurcations of Ref. 9. Narrow shaded region: full extent of period-doubling chaos.

(図 II-4-2) カオスを含む相図[220]。



(a) Noise magnitude at 20 Hz (corrected for dependence on voltage and sample volume) vs temperature for 800-Å Ag film (data from Ref. 1). The solid line is a smooth fit to the noise peak. (b) Frequency exponent vs temperature for 800-Å Ag film (data from Ref. 1). The solid line is the prediction of Eq. (4) using the curve in (a). (c) Energy distribution calculated from the curve in (a). Dashed lines are extrapolations to estimate the area under the curve.

(図 II-4-4) 障壁エネルギーの分布[229]。

$$\phi_x(t) = (1/\tau)e^{-t/\tau} \quad (\text{II-4-10})$$

となる。このスペクトルはローレンツ(Lorentz)型と呼ばれている。ローレンツ型のスペクトルの特徴は、 $\omega \ll 1/\tau$ の時は $S(\omega) \sim \text{const.}$ であり、言わば長い時間立つと、揺らぎがほとんど無相関($\phi(t) \sim \delta(t)$)となる事に対応している。逆に、 $\omega \gg 1/\tau$ の時は、 $S(\omega) \propto \omega^{-2}$ で有り、極めて短い時間には意外性が薄れている事に成る。この意外性と期待性の境目となる特徴的な時間が τ となっている訳である。

もう少し状況が複雑になったとしても、基本的に、二状態間の互いに独立な遷移という考え方に基づく限り、スペクトルはローレンツ型になる[212]。

RTSの場合、注目している時間 τ に比例して遷移回数の平均 ν は増えて行く。即ち

$$\nu \equiv p\tau. \quad (\text{II-4-11})$$

これは、各々の遷移が独立である事からして当然と言えよう。半導体中のキャリアーの生成消滅の不確定性による、いわゆる生成-再結合雑音のスペクトルは、ローレンツ型に成る。

いわゆる $1/f$ 雑音は、パワースペクトル密度 $S(\omega) \propto 1/\omega = 1/2\pi f$ となるものであり、これまでの議論の立場からすると、時間相関として極めて異常な側面を持っている事が分かる。これについては、次項で述べる。

1.3 ランジュヴァン方程式とフォッカープランク方程式

粒子の不規則な運動、すなわちブラウン(Brown)運動を記述するのによく用いられる方法は、ランジュヴァン(Langevin)方程式並びにフォッカープランク(Fokker-Planck)方程式によるものである。

ランジュヴァン方程式は、粒子がブラウン運動を行なうのを、粒子にランダムな力がかかり、それがきっかけになって、粒子のブラウン運動を生成すると考える。例えば、CDWのデピンニングの問題について言えば、(II-3-21)式の場合に、運動方程式を、

$$m(d^2x/dt^2) + m\gamma(dx/dt) + m\omega_0^2 \sin x = eEe^{i\omega t} + f(t) \quad (\text{II-4-12})$$

($f(t)$ が揺動力)と仮定する事に相当しており、この立場に基づく仕事としては、[213-216, 196]があげられる。もし、系が線型ならば、例えば(II-4-11)式 $\sin Qx$ の項を $\omega_0^2 x$ で置き変えた場合、揺動力 $f(t)$ のパワースペクトル密度を $I_R(\omega)$ 、 $x(t)$ のパワースペクトル密度を $I_x(\omega)$ とすると、

$$I_x(\omega) \propto [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega \gamma / m)^2]^{-1} I_R(\omega) \quad (\text{II-4-13})$$

となり、観測されたスペクトルから、揺動力に対する性質、あるいは(II-4-11)式による記述の妥当性を議論するには便利な手段である。

これに対して、ある物理量 $x(t)$ の速度 $v(t)$ が、時刻 t に値 u を取る確率を $P(u, t)$ とした時に(分布関数という)、 $P(u, t)$ の時間変化は、一般的な議論により、

$$(\partial / \partial t)P(u, t) = -(\partial / \partial u) \alpha(u) + (1/2)(\partial^2 / \partial u^2) \alpha_z(u) P(u, t) \quad (\text{II-4-14})$$

となる。ただし、 $\alpha_n(u) \equiv \int dr r^n W(u, r)$, (ここで $W(u, r)$ は確率遷移速度である。)これがフォッカー-プランク方程式と呼ばれる物である。ただし、この場合、揺動力のスペクトルは、白色である事が仮定されている。これから物理速度 $v(t)$ の時間変化は、

$$v(t) = \int P(u, t) u du \quad (\text{II-4-15})$$

と表わされる。CDWのデピンニングの問題についても、この方法によってNBN, BBNのスペクトルを計算した例などがある[217, 218]。

2) カオス

2.1 決定論的な”不規則性”

前項では、揺らぎ、雑音というものが、熱擾乱などの揺動力によって引き起こされた現象という考え方をしてきたが、これと全く逆に、初期条件と境界条件で、その後の運動が完全に決定される揺動力を全く含まない微分方程式の解が、時として、恰も不規則雑音の

様な振る舞いを示す事がある。この様な現象が、カオスと言われるものである。非線型方程式ではしばしばこの様な現象が表われる。その発見にまつわるエピソードや種々の発見例は[219]に面白く述べられているが、本論文との係わりで言えば、方程式(II-3-21)も、ある範囲の周波数、振幅に対してカオスを示す。その範囲は、Hubermanら[220]によって求められている(図II-4-2)。カオス状態では、時間応答が恰も不規則雑音の様に見え、間欠性なども表われる。これは、周波数空間で見ると、パワースペクトル密度に、広帯域雑音(broadband noise)が出現することに対応している。

カオスが起きているときの相空間(x-x空間)での軌跡は、奇妙なアトラクター(strange attractor)と呼ばれる。奇妙なアトラクターの特徴は、その次元が非整数(fractal)である事である。これは、例えば、線型方程式

$$(d^2x/dt^2) + \omega_0^2x = fe^{i\omega t} \quad (\text{II-4-16})$$

のアトラクターが円であり、整数次元1を持つのと対照的である。

2.2 アトラクターの次元の求め方

得られた不規則な時系列が、熱擾乱などがきいているような、揺らぎに多数の自由度が関与しているのか、言い換えれば、運動がランジュバン方程式(II-4-11)で記述される様な系なのか、それともカオスがおこっているのか、即ち小数自由度の力学系の持つ不安定性によるものなのかを判定するのは、次の様な方法によると比較的容易である[221]。

位相空間(x(t), x(t))を描くには、原理的には時系列データx(t)が取れば、それから数値微分x'(t)を作り、(x(t), x'(t))の軌跡を描けばよいが、数値微分を取る煩わしさを避けるために、時間ずらしの信号x(t+τ)を用いて、(x(t), x(t+τ))を描くことによって、相空間が描ける。これは、x(t+τ)がx(t)と線型独立の成分を持つからである。これらのことから、より一般的に言うと、時間的に等間隔にサンプリングされた時系列x₀, x₁, ---, x_nから、m次元空間の軌跡を復活させるには、x₀ = (x₀, x_p, ---, x_{(m-1)p}), x₂ = (x₂, x_{2+p}, ---, x_{2+(m-1)p}), ---などのベクトルを構成すればよい。

アトラクターの次元を求める方法は、1982年、Grassberger, Procacciaによって提出された[222]。即ち、次式で定義される相関積分を求める。

$$C(r) = (1/N^2) \sum \Theta(r - |x_1 - x_2|). \quad (\text{II-4-17})$$

ここで、 Θ はステップ関数である。一般に

$$C(r) \sim r^\nu \quad (\text{II-4-18})$$

となり、 ν は、相関指数と呼ばれる。不規則振動波形 $x(t)$ が与えられた場合、これを適当にサンプルして x_1 の組を作り、前述の方法で $x_1(m)$ を作る。そして、上式の相関積分を求め、相関指数 ν_m を m の関数として求め、もし m をある程度大きくしても ν_m がある値 ν で留まるならば、この系は、 ν 次元のアトラクター内での運動として記述されるし、 ν_m が、 m と共に増加し続けるならば、その系の不規則な運動には、例えば熱雑音などのような非常に多くの自由度が関与しているであろうと考えられる。

実験や観測による信号には、通常ある程度の大きさの雑音が重畳されている場合が多い。このような場合、雑音の影響は、相関指数にどう反映されるかということ調べた数値計算があるが[221]、結果は、極めて明確である。即ち雑音の大きさが r_0 であれば、

$$r > r_0: \quad C(r) \sim r^\nu, \quad (\text{II-4-19})$$

のようになる。こうして $C(r)$ を計算することにより、信号と雑音を分離して、信号の次元を評価できることになる。

3) 1/f雑音

3.1 はじめに

1/f雑音は、1925年、I. B. Johnsonによって、恐らく、初めて発見され、それ以来、古くから、素子が低周波側で示す雑音として知られていた。最近では、物理現象のみならず、交通の流れ、音楽、絵画、書、生体揺らぎなど、幅広い領域にわたって観測され、又、最近では家電製品などにも応用されている。以前から、この1/fというパワースペクトル密度に何らかの共通の起源の臭いを感じ取り、その魅力に引かれて多くの研究者が研究に取り組んできたわけである。しかし、現在なおその統一的な理解がなされたとは言いがたい

[224-227]。

しかし、 $1/f$ というスペクトルの持つ異常性は、次の様な所に表われている。即ち、通常、揺らぎというのは、観測時間を長くすれば長くするほど、その平均値は十分小さくなる。即ち、

$$\lim(1/T)\langle |A| \rangle \rightarrow 0. \quad (\text{II-4-20})$$

ところが、 $1/f$ スペクトルの場合は、観測される時間を10倍にすれば、揺らぎの大きさも10倍になり、揺らぎの時間平均の大きさはいくら観測される時間を長くしても変わらないということになってしまう。すなわち、 $1/f$ 雑音は、自己相似性を有していることになる。以下で、 $1/f$ スペクトルを説明するこれまでの試みを紹介する前に、現象を整理してみたい。

3.2 抵抗体の $1/f$ 雑音

抵抗体の $1/f$ 雑音に関しては、Hoogeらがまとめている[224]。

①抵抗体の両端で観測される電圧揺らぎのパワースペクトルを S_v としたとき、

$$S_v/V^2 = (\alpha/N)(1/f) \quad (\text{II-4-21})$$

(N は自由度の数、 f は周波数)と経験的に表され、 α は大体 2×10^{-9} 程度であるというのである。

②揺らいでいるのは、易動度である。特に、フォノン散乱機構がこれにきいている可能性が大きい。

③汚ない不均質な薄膜においては、絶縁体の表面準位から金属領域の部分へのトンネル過程におけるイオン化ドナーの数の揺らぎが $1/f$ 揺らぎを引き起こしていると思われる。こちらの方は、①②と違い、後に述べる緩和時間の分布の考え方がそのまま適用できる。

①は、電流あるいは、電圧をゼロに近付けて行くと、雑音が観測されなくなることを意味しており、それゆえ、 $1/f$ 雑音を非平衡現象と考える者もあるが、逆に、それは、抵抗の揺らぎが、いわば、電流で”増幅”されているだけであり、 $1/f$ 雑音を、熱平衡状態の現象と考える動きも根強い。

3) 緩和時間の分布による1/fスペクトルの説明

1/fスペクトルに対しては、これまで実に多くの説明がなされてきたが、それらは、[224-227]にまとめられている。現在では、大別して、二つの考え方が生き残っている様に思われる。一つは、ローレンツ型スペクトルを基本にして、その特性時間（緩和時間） τ に分布を持たせることによって、1/fスペクトルを説明しようという考え方である。もう一つは、何らかの特殊な散乱過程（相互作用）を取り入れることによって1/fの相関を持たせようという考え方である。まず初めに、前者の立場を概観してみよう。

固体結晶中では、様々な不規則性の為に、緩和時間 τ は様々な値を取りうると考える事が可能である。すると、パワースペクトル密度は、

$$S(\omega) \propto \int (\tau / (1 + (\omega \tau)^2)) D(\tau) d\tau \quad (\text{II-4-22})$$

の様に表せる。ここで、 $D(\tau)$ は、特性時間 τ の分布を表している。1/fスペクトルが出てくる為には、 $D(\tau)$ は次の形をしていないといけない。

$$D(\tau) \propto \tau^{-1} \quad \text{for} \quad \tau_1 \ll \tau \ll \tau_2. \quad (\text{II-4-23})$$

この時、

$$S(\omega) \propto \omega^{-1} \quad \tau_2^{-1} \ll \omega \ll \tau_1^{-1}. \quad (\text{II-4-24})$$

これだけだと、 $D(\tau)$ が τ^{-1} という形をしているのが、非常に不自然に思われる。しかし、1973年、du Preはこの分布に対してより説得力のある説明となりうる考えを提出した[228]。即ち、もし τ が熱的に励起される過程で決まっているものならば、次の様に表せる。

$$\tau = \tau_0 \exp(E/k_B T). \quad (\text{II-4-25})$$

この時、 $D(\tau) \propto \tau^{-1}$ という事は、活性化エネルギー E の分布という形で表現するならば、簡単な変数変換により、

$$D(E)=\text{const.} \quad (k_B T \ln(\tau_1/\tau_0) \ll E \ll k_B T \ln(\tau_2/\tau_0)) \quad (\text{II-4-26})$$

でなければならない事になる。従って、この考え方に立てば、1/fスペクトルを説明する問題は、エネルギーに依存しない活性化エネルギー分布を説明する問題に置き換えられる。この点に関しては、Duttaらが、D(E)は一定ではないが、その変化の尺度は、 $h\omega$ に対して、十分大きいという立場で、一応の説明を与えている[229]。彼らの立場だと、パワースペクトルは、

$$S_v(\omega, T) \propto (k_B T / \omega) \times [D(E) + \sum (\{\epsilon_n / (2n)!\}) (\pi k_B T / 2)^2 (d^{2n} / dE^{2n}) D(E) |_{E=E}], \quad (\text{II-4-27})$$

$$E = -k_B T \ln(\omega_0 \tau) \quad (\text{II-4-28})$$

(ϵ_n はベルヌーイ数)と表されるので、もし二項目以降を無視すれば、

$$S_v(\omega, T) \propto (k_B T / \omega) D(E) \quad (\text{II-4-29})$$

となる。彼らは、(図II-4-3)に見られるパワースペクトル密度や、局所冪

$$\alpha \equiv -(\partial \ln S_v) / (\partial \ln \omega) \quad (\text{II-4-30})$$

$$= 1 - [\ln(\omega \tau_0)]^{-1} \{(\partial \ln S_v(\omega, T) / \partial \ln T) - 1\} \quad (\text{II-4-31})$$

の温度依存性から見て、D(E)は一定ではないが、(II-4-29)式と実験結果を合わせようとすると、 $\tau_0 = 10^{-14}$ secとなり、それから逆にD(E)を求めると、(図II-4-4)の様な結果が得られ、半値幅1eV程度のピーク状の分布関数が得られる。従って、問題にしている領域では、 $\ln(\omega \tau)$ が非常に大きいので α はほとんど1付近であり、実質的にD(E) \equiv 一定と見なした事になるという。従って、極めて短い τ_0 が関係している現象であれば、低周波で

は、1/f雑音が普遍的に観測されるのも頷けるというのである。

3.4 乱流、フラクタル的側面からの解釈

これに対して、緩和時間が分布を持つという考え方が受け入れにくいと考える人々は、別の機構を提唱している。これらをひとくくりにして、乱流、フラクタル的という言葉で表現したが、その意味するところは、各々の考え方によって少しずつ異なるので、あまりこの言葉に一般性を持たせるつもりはない。

1/f雑音は、何も固体中の熱励起が支配的な状態だけで観測されるわけではない。例えば、神経パルスの時系列の揺らぎや、高速道路の車の流れの揺らぎが1/fスペクトルを示す事はよく知られている。特に後者は、物理現象とは、一見何の関係もなさそうだが、実は、本論文と非常に係わりの深い現象である。そこで、この現象について、少し詳しく見てみよう。

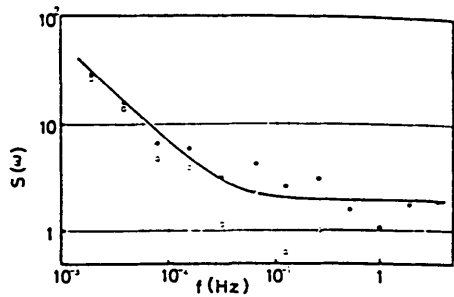
(図 II-4-5(a))は、武者らによって、東名高速道路横浜インター付近で観測された、高速道路を走る車の台数の揺らぎスペクトルであって[230]、それは、実線

$$S = \text{const.}/f + 2J_0 \quad (\text{II-4-32})$$

で良く表現される。即ち、白色雑音と1/f雑音の和として表される。この結果の意味するものは、車の通過する時間間隔の分布を測定した結果に表されている(図 II-4-5(b))。コンピュータで作り出したポアソン過程に従う車の流れと比べてみると良く分かるが、時間間隔が長いものと短いものの分布が、ポアソン過程のそれよりも多くなっているのが分かる。即ち、これは、車がお互いに群れをなす傾向にある事を示している。武者等は、より数学的に記述するために、車の速度が車の密度 n が増えると減少するという事を基本仮定に置いた。即ち、車が周囲に多いと、運転者の心理的判断により、速度は一台で自由に走行しているときの値 v_0 に比べて小さくなるというわけである。そして、この関係が、一次式で表されると仮定した。即ち、

$$v = v_0(1 - (n/n_s)) \quad (\text{II-4-33})$$

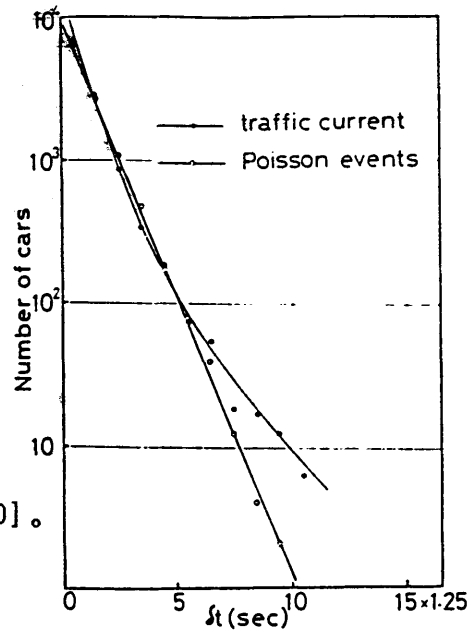
ここで n_s は定数である。これと、連続の式、



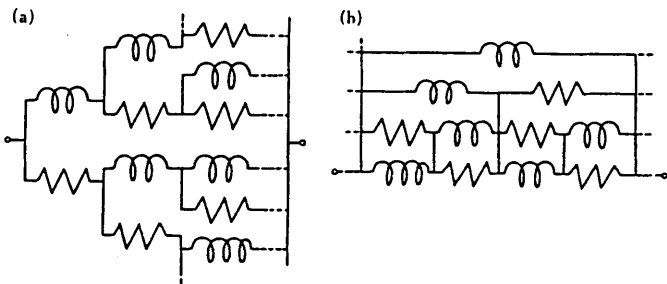
Dots represent the observed power spectral density of the car current fluctuation. The solid line is a sum of white noise and $1/f$ noise which best fits the observation. Open circles indicate the observed power spectral density from which its white noise part is subtracted.

(図 II-4-5) (a) 車の流れのパワースペクトル密度[230]。

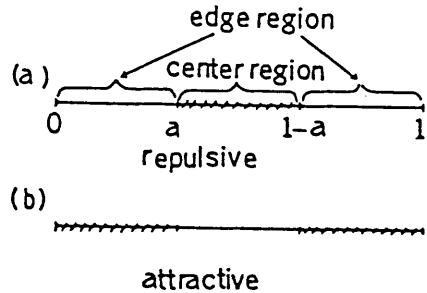
(b) 車の速度の分布[230]。



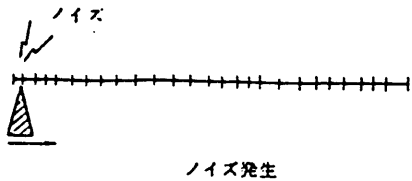
Distribution of intervals between successive transit times of the cars (dots). Open circles refer to Poisson events generated on a computer such that they have the same mean time interval and the same total number as those in the observation.



(図 II-4-6) カスケード的回路[234]。

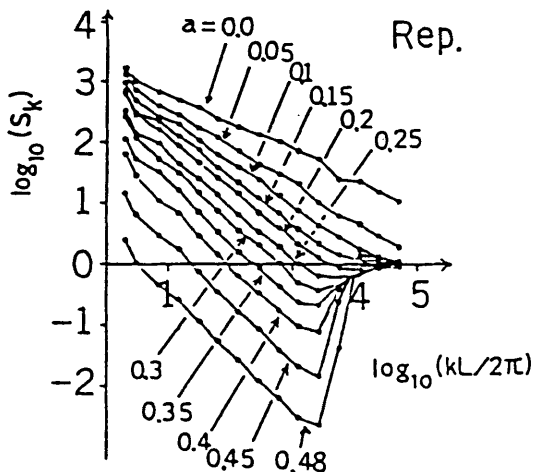


Rule for setting boundaries in a one-dimensional space. (a) The repulsive case. A boundary is randomly set in the center region. (b) The attractive case. A boundary is randomly set in one of the edge regions chosen at random. In both cases center region and edge regions are self-similarly set in subspaces. This procedure is repeated successively.



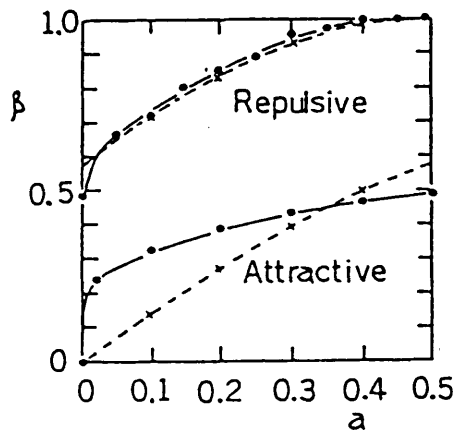
(図 II-4-8) 棒を滑らせる事による雑音発生[234]。

(図 II-4-7) 棒の準不規則な分割[233]。



Log-log plot of one-dimensional power spectra S_k 's in the repulsive case of the original model for $n=13$ and for several values of a . The data are averaged over 25 different runs, and wave numbers are coarse grained.

(図 II-4-9) 棒の長さのパワースペクトル密度[233]。



β vs a . Closed circles represent β for the original model. The solid curve is drawn to guide the eye only. The dashed curves indicate the analytic calculation of β , i.e., (3.7) with (3.8), which is accurate for the modified model. Crosses represent numerical results for the modified model.

(図 II-4-10) 冪の α 依存性[233]。

$$(\partial n / \partial t) + (\partial j / \partial x) = 0 \quad (\text{II-4-34})$$

及び、流れjを与える式

$$j = nv - D(\partial n / \partial x) \quad (\text{II-4-35})$$

(Dは拡散係数)を組み合わせ、適当な座標変換をすることによって、方程式

$$(\partial n / \partial t') + an(\partial n / \partial x') = D(\partial^2 n / \partial x'^2) \quad (\text{II-4-36})$$

$$(a = 2v_0/n_0) \quad (\text{II-4-37})$$

が得られる。これは、圧力項を無視したナビエ-ストークス(Navier-Stokes)の方程式の一次元板で、バーガース(Burgers)方程式と呼ばれているものである。辰見等は、数値計算により、バーガース方程式に従うnの揺らぎは、 $1/\omega$ に従う事を示した[231]。今の問題において、車の流れの揺らぎ $|J_n|^2 \sim |n_n|^2$ と考えられるので、

$$S(\omega) \propto v_0^2/\omega \quad (\text{II-4-38})$$

が得られ、実験結果を良く説明する事が分かった。

上の記述は、現象を乱流として記述している事になる。

次に、やはり、本論文の後の議論との関連性が強いという観点から、 $1/f$ 雑音が自己相似性を持つという側面に注目した、古川のモデルを紹介する[232-234]。出発点は、ランジュヴァン方程式

$$(m(d/dt) + \gamma)v = f(t) \quad (\text{II-4-39})$$

である。 $f(t)$ のパワースペクトル密度を白色と仮定すると、 v のパワースペクトル密度と

して通常のローレンツスペクトルが得られる。これは、電気回路で言うと、コイルと抵抗が直列につながった回路に電圧Vを加えたときの揺らぎのスペクトルに相当しているが、これら二つの素子を並列につなげた場合は、

$$\langle (V_{\omega})^2 \rangle = (1/(\mathfrak{m}\omega)^2 + 1/\gamma^2) \quad (\text{II-4-40})$$

が得られる。さて、1/f雑音を与える方程式は、

$$(\mathfrak{m}\gamma(d/dt))^{1/2}v = f(t) \quad (\text{II-4-41})$$

で表される。(d/dt)^{1/2}は、非整数次の微分を表す。この方程式に対応する電気回路は、並列と直列を適当に混合したものであり、(図II-4-6)の様に表され、実際、この回路で1/fスペクトルが実験的に確認されている。もし固体中の電子が、この様に、散逸的なものと非散逸的なものが混合されて、微視的にこの様なカスケード的な運動をすれば、電流揺らぎに1/fに比例する特異性が表われることになる。実際に、電流に、非散逸的性質が存在するかどうかは問題だが、このモデルは、1/f雑音の中途半端さを良く表している。何故この様な半散逸性が現実の世界で頻繁に出現するのか？それは、現実の現象が過渡的であって、それ故、過去の情報を十分消去できず、長時間相関が残るのであらうと古川は主張する[234]。彼は、これを別の角度から、次の様に考える[233]。

一様な流れを一本の棒にたとえ、乱れを棒の分割と考える。棒の midpoint をはさんで、ある幅を持った領域を考え、その領域内の任意の点を境にして、二つの部分に分割し、以後次々と、2, 4, 6, 8, 16, -----, N個の部分に、自己相似的に分割して行く(II-図4-7)。この分割において、二つの場合を考える。第一は、すべての欠けらは、その相対位置を動かさずに凍結しておく(a)。第二は、すべての欠けらは、一旦ばらばらにしてかき混ぜ、再び一列に並べ変える(b)。この時、棒の一方の端に針をあて、他方の端に向かって等速度で針を滑らせれば(図II-4-8)、針は棒の切れ目に当たって信号を発し、その信号の時系列は一つの雑音として測定される。このパワースペクトルを計算すると、(b)の場合、白色スペクトルが得られるのに対して、(a)の場合、

$$S(\omega) \propto \omega^{-\beta} \quad (\text{II-4-42})$$

$$\beta \doteq 1 - \log_2 \langle 2a^2 \rangle \quad (\text{II-4-43})$$

ただし、 a は、(図 II-4-7)中の a の事で、それらは平均値0.5を持つ確率変数である。分割が比較的規則的であれば、 $2a^2 \doteq 1$ であり、 $\beta \doteq 1$ 、すなわち1/fスペクトルとなる。色々な a に対してスペクトルを描いたのが(図 II-4-9)である。(図 II-4-10)には、スペクトルの冪 β を a の関数として表わしてある。注目すべきは、最も不規則性の大きい場合でさえ、スペクトルは白色にならないことである。これは、欠けらの互いの相対位置が凍結されていることの反映である。話を、電流に戻せば、今の議論は、次のように言い換えることができる。流れを、前後二つの部分に分割するとき、後方の流れが前方の流れを追い越すことができないとすると相対的な位置が凍結されてしまう事に対応している。

最近、1/fスペクトルの数学的側面が高安によって整理された[235]。それによると、 $f^{-\beta}$ スペクトルは、白色雑音のフラクタル積分によって生じ、揺らぎの分布関数はレヴィ(Levy)の分布であり、その特性関数は β の簡単な関数になっている。

先にも述べた様に、緩和時間の分布によらずに1/fスペクトルを説明する試みはこの他にも沢山あり、例えば、表面フォノン散乱を取り入れた説明[236]なども興味深い。

第三章 電荷密度波の運動による

非線型電気伝導度

§ 1 各論

1) 色々なモデルによる伝導度の電場依存性

トンネルモデルでは、伝導度の電場依存性は、ツエナートンネリングの式

$$\sigma(E) = \sigma_a + \sigma_b(1 - (E_T/E))\exp(-E_0/E) \quad (\text{III-1-1})$$

で表わされる[13]。各パラメーターの意味は既に述べた。

又、古典的立場に立つものとして、最も簡単な一自由度のみを考えた剛体の過減衰運動のモデルでは、方程式(II-3-21)において慣性項を無視したものを解析的に解く事により、

$$j_{CDW} = (ne^2 \tau / m) [1 - (E/E_T)^2]^{1/2} \quad (\text{III-1-2})$$

$$E_T = (\lambda / 2\pi)(m\omega_0^2/e) \quad (\text{III-1-3})$$

このモデルは、簡単な割には、 E_T の存在、 $E \rightarrow \infty$ で σ が一定となる事、当然の帰結としてNBNが出て来る事など、大まかな様子は全て説明出来る。又、定性的にも一致が良い。しかし、BBNの存在、準安定の現象の存在は、これだけでは記述が不十分である事は明らかである。従って、次の段階として出てくる考え方は、弱いピン止めの時に既に取り入れられていたCDWが変形するという考え方をダイナミクスにもとり入れ、CDWの内部自由度からの寄与を運動方程式に取り入れるという考え方である。この場合、高電場側、低電場側の極限では、解析的な手法が可能である。変形が小さいと考えられる高電場極限では、流体力学的方法で、摂動展開により[197]、 $\sigma(E)$ の漸近形として、

$$j = \sigma E - \text{const.} \times E^\alpha \quad (\text{III-1-4})$$

$$\alpha = (d-2)/2 \quad (\text{III-1-5})$$

が得られている。ちなみに剛体洗濯板モデルでは、

$$\alpha = -1 \quad (\text{III-1-6})$$

トンネルモデルでは、

$$\alpha = 0 \quad (\text{III-1-7})$$

となる事が容易に分かる。

又、 E_T 近傍では、 E_T を境目に、CDWのデピンニングを動的臨界現象と捕える事により [198]、揺らぎの効果を無視した平均場理論の枠内で

$$j_{\text{CDW}} \propto (E - E_T)^{3/2} \quad (\text{III-1-8})$$

が得られている。最近、モード間結合理論を用いた取り扱い [235] によっても、同様の臨界指数が得られている。ちなみに剛体球モデルでは

$$j_{\text{CDW}} \propto (E - E_T)^{1/2} \quad (\text{III-1-9})$$

トンネルモデルでは、

$$j_{\text{CDW}} \propto (E - E_T) \quad (\text{III-1-10})$$

となる。これらを(表III-1-1)にまとめておいた。

さて、これ以上の扱い(例えば、中電場領域の扱い)となると、数値計算によるしか無

(表Ⅲ-1-1) 色々なモデルでの指数の値。

高電場の漸近形	$J = \sigma(E)E \rightarrow \sigma_{\infty} E - \text{const.} \times E^{\alpha}$
剛体モデル	-1
弾性体モデル(摂動論)	$(d-2)/2$ (d:次元)
トンネルモデル	0
しきい電場近傍	$J = (E - E_T)^{\gamma}$
剛体モデル	1/2
弾性体モデル(平均場理論)	3/2
トンネルモデル	1

く、実際この方向での計算が古くから極めて多くのグループによって為されている。特に $E \rightarrow \infty$ の伝導度への漸近の仕方については、松川等が詳しい計算を行なっている [228, 238]。この結果については、§ 4, 5 で詳しく実験結果と対比する。

2) デピンニング電場 E_T の評価とその温度依存性

CDW のスライディング現象で最も特徴的な現象の一つは、しきい電場 E_T が非常に小さい事である。直観的には、この事は、一つの自由度として認識される実体の長さが大きいからに他ならない。第 II 章 § 1: 5) で述べたピン止めの状態で、具体的にデピンニング電場の評価が Lee-Rice によって行なわれている [239]。ピン止めの様式が弱いピン止めと強いピン止めの場合で全く異なった様に、デピンニング電場の評価も両者で異なる。

2.1 弱いピン止めの場合

単位体積当たりのピン止めエネルギー f_{pin} は、第二章で述べた弱いピン止めの考え方を三次元に拡張し、超伝導体の様に、自由エネルギーを秩序パラメーターで展開する事により、

$$f_{pin} = -f_0 |\psi|^2 \xi_x \xi_y L / (L^3 \xi_x \xi_y / \xi_z^2)$$

$$\doteq -|\psi|^2 f_0 (\xi_x \xi_y \xi_z n_1)^2 (\varepsilon / |\psi|)^4 \quad (\text{III-1-11})$$

で表わされる。ここで、 ψ は CDW の秩序パラメーター、 ξ_x, ξ_y, ξ_z はそれぞれの方向のピパード (Pippard) コヒーレンス長さ、 n_1 は不純物濃度、 f_0 は単位体積当たりの凝縮エネルギー、 L は系の長さである。これが、電場 E_z の存在下で位相が 2π 進んだ時の電場によるエネルギーの減少分

$$f(E_z) = e \rho_c \rho_{eff} E_z (2\pi/Q) \quad (\text{III-1-12})$$

(ρ_c は、(II-1-5) にある凝縮電子密度であり、 ρ_{eff} は低温ではほぼ 1 に等しい定数) と等しい時の E_z が、大体しきい電場程度になるであろうという考え方であり、両者を等置する事により、

$$eE_T = [\rho_c(2\pi/Q)]^{-1}(f_0 \xi^2 |\psi|^2/L^2) \quad (\text{III-1-13})$$

と与えられる。適当な値をパラメーターとして仮定すれば、

$$E_T \doteq 10^{-2} \text{ V/cm} \quad (\text{III-1-14})$$

が得られる。この場合、 E_T は、不純物濃度で n_1 に対して、

$$E_T \propto n_1 \quad (\text{III-1-15})$$

の様に依存する。

2.2 強いピン止めの場合

この場合は、電場によって不純物サイトから離れた部分では、位相が変化し、やがて歪みのエネルギーに耐えかねて、不純物サイトの位相も不連続に飛ぶのがデピンニングと考えられるので、不純物一個当たりの弾性エネルギーと電場のエネルギーを等置する事により、

$$eE_T = [\rho_c(2\pi/Q)]^{-1} f_0 \xi_x \xi_y \xi_z n_1 \quad (\text{III-1-16})$$

と与えられ、

$$E_T \propto n_1, \quad (\text{III-1-17})$$

そして、

$$E_T \sim 1 \text{ V/cm} \quad (\text{III-1-18})$$

と評価されている。この理論によると、 E_T の温度依存性は、 $|\psi|$ 及び ρ_c だけに含まれ

る事になる。Boriakによれば、

$$\rho_c \propto |\psi| \quad (\text{III-1-19})$$

であるので[240](超伝導体では、

$$\rho_c \propto |\psi|^2 \quad (\text{III-1-20})$$

である[241])、d次元の系に対して、次の様な温度依存性が得られる。

$$\text{弱いピン止め: } E_T \propto |\psi|^{(2-d/4-d)2 + 1} n_1^{2/4-d} \quad (\text{III-1-21})$$

$$\text{強いピン止め: } E_T \propto |\psi|^{-1} n_1 \quad (\text{III-1-22})$$

が得られ、いずれの次元に対しても、 E_T は低温で一定になる。ところが、多くの実験では、 E_T は低温で増大して行くという結果が得られている。

最初、真木はこの問題を、高温ほど E_T が小さくなるのは、熱揺らぎの寄与が大きくなり、不純物サイトでの実効的なピン止めポテンシャルが弱くなるからであろうと考えた[242]。そして、

$$E_T(T)/E_T(0) = e^{-T/T_0} \quad (\text{III-1-23})$$

$$T_0 = (2\pi)^2 \eta \kappa \xi \doteq (2/3) \eta^2 (p_F \xi) E_T(0) \quad (\text{III-1-24})$$

$$\doteq (10^{-2} \sim 10^{-3}) E_F \quad (\text{III-1-25})$$

なる表式を導いた。ただし、 $\eta = (\xi_x \xi_y / \xi_z^2)$ 、 κ はCDWの弾性定数、 ξ は一次元鎖方向のBCSコヒーレンス長である。この式は、同時に、FLR長さ L_0 が、

$$L_0(T)/L(0) = e^{-T/2T_0} \quad (\text{III-1-26})$$

の様に低温で減少する事を意味する。阿部は、同じ問題を断熱ポテンシャルの方法を用い、 $T \neq 0$ Kでの準安定状態間の遷移を考慮に入れて、数値計算により、

$$E_r(T) \propto A - BT \quad (\text{III-1-27})$$

(A, Bは定数)の様な E_r の温度依存性を得ている[243]。

§ 2 実験装置

1) 結晶作成

1.1 MX_3

測定に用いたのは全て単結晶であり、それらは、direct sublimation法(DS法)により作成した。DS法は、次の反応式で表される。



つまり、高温にして、XをキャリアーにしてMとXを反応させるのである。TaS₃作成の際には、一度TaS₂の多結晶を作って、



の様にする事もしばしばである。実際には、炉中で温度勾配をつけることにより、高温部で左向きの反応が、低温部で右向きの反応が起こり単結晶が得られる。これらの様子を模式的に(図III-2-1)に示してある。

本研究では、自作の2ゾーン制御式電気炉を用いた。温度制御は、PID制御を行っており、温度の揺らぎは、1℃以下に保たれたいる。

層状物質を作る際に用いられるHalogen Vapor Transport(HVT)法は、第II章§2で述べた様に副産物も作り出してしまうので、他の物質群を作るときのみ用いた。

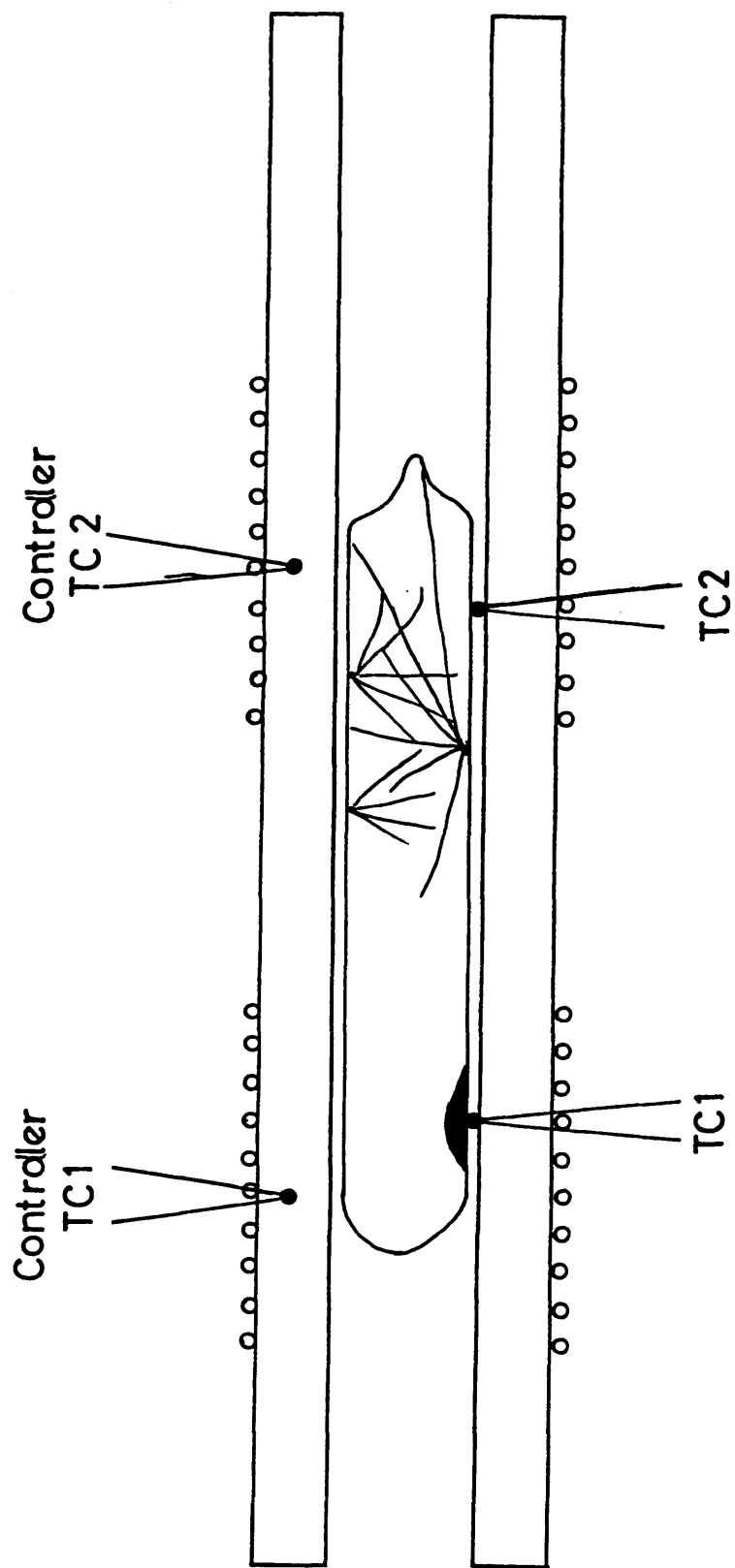
次に、結晶作成の手順を具体的に述べる。

(a) アンブルの洗浄

石英のアンブル(内径20φ)を軽く水洗いした後、有機物用の洗剤(スキヤット)でよく洗う。更に、洗剤をきれいに落とした後、今度は王水に4~5時間ほど浸して、金属などの汚れを取り除く。その後、イオン交換水で十分アンブルを洗浄し、乾燥器で乾燥させる。

(b) 原料の秤量

原料は、全て粉末を用いた。純度は、Ta;99.95%, Nb;99.95%, S;99.9999%, Se;99.9999%である。本研究、NbSe₃にTaやZrを不純物として意図的に添加する事も行っているが、こ



(図 III-2-1) MX₃結晶成長用電気炉の模式的な図。

の時も、どうせ不純物を入れるのだからと、Nbの原料として純度の悪いものを用いた時には、添加の効果が様々な測定結果に系統的に表われなかったので、M(Nb, Ta)元素の純度は、いかなる場合も特に重要と思われる。

これらを、モル比が1:3になるように、直示天秤(メトラーAE200)で秤量する。ただし、高温でXが結晶から抜ける傾向があるので、Xを、約 $1.25\text{mg}/\text{cm}^3$ 過剰に加えた。全重量は、場合によるが、全体で約0.015モルになる様にした。

(c) 封じ切り

秤量した原料を洗浄済みのアンプルに入れ、真空ポンプで約 1×10^{-5} Torrまで引きながら、バーナーでアンプルを封じ切る。この時、アンプルの内容積は、約 6300 cm^3 であった。

(d) 反応

アンプルを炉に入れて、目標温度まで昇温後、約二週間程度transportさせる。最初の昇温は特にゆっくり行う必要はないが、硫化物の場合、硫黄の沸点(1×10^{-5} Torrで約 $440 \text{ }^\circ\text{C}$)を通過する時のみ、急激に温度が上昇しないよう注意を払う必要がある。また、成長させる側に不純な結晶ができないようにする為、成長側の温度を、初めは常に高くしておきながら昇温する。又、成長側の設定温度を余り高くし過ぎると、せっかくできたMX₃がMX₂とXに分解してしまうので注意が必要である。

ここで特に、m-TaS₃の成長に関して詳しく述べる。m-TaS₃は、フランスのグループによる試料作成の報告があるが、なかなか作成できない幻の結晶と呼ぶにふさわしいものである。事実、彼らの報告通りに作成しても必ずしも良い結果が得られるとは限らず、彼ら自身も成功したときと同じ条件で作成しても必ずしも巧く行かないという[244]。我々も試行錯誤を繰り返しながら、結局数回良好な結果を得ただけで、現在に至っても、未だ、制御性良く作成することには成功していない。ただ、良好な結果が得られた時は、常に、 $670\text{--}690\text{ }^\circ\text{C}$ の条件で成長させたときであった。これよりも高くても低くても、m-TaS₃の結晶が得られた事はなかった。690 $^\circ\text{C}$ より10 $^\circ\text{C}$ でも高いと、バッチ中に、TaS₂単結晶が存在する割合が極めて高くなる。従って、温度の上限は690 $^\circ\text{C}$ にすべきであろう。反応物のモル数に関しては、10~20 $^\circ\text{C}$ 程度の小さな温度勾配下で、測定可能な大きさの結晶(幅数 μm 以上)が成長する為には、0.012モルよりやや少ない程度が上限である。(m-TaS₃にこだわらず、温度勾配を増した時は、(60-70 $^\circ\text{C}$)、0.015モル程度が最適である。又、結果的に見

て、Sがモル比に近く反応している程良い結果が得られており、吉川らも、高圧下で多結晶作成を試みており、それによってSがTa1に対してちょうど3に入ったときのみ、100%単斜晶の相が得られるという事である[245]。

(e) 取り出し

取り出しは、急冷、徐冷の両方を試みたが、大部分は急冷した。ただしこの時、先に、高温側を急冷し、余剰なXが成長している単結晶に付着することを少しでも防ぐようにした。

本研究で作成したMX₃サンプルのうち、以下の章でしばしば登場するものの一覧表を掲げる(表Ⅲ-2-1)。出来た結晶の例を(図Ⅲ-2-2)に示す。この様に、一度に非常に多くの単結晶が成長するが、アンプルの壁についている微小な核から、何本もの単結晶が放射状に成長している。代表的な大きさは、NbSe₃では10x0.1x0.01 mm³、TaS₃では10x0.01x0.001 mm³で、いずれもリボン状である。中に幅の広い(例えば500 μm)ものもあるが、これらは、複数のNbSe₃が横にくっつきあっている様に見える為、一本一本に分離したうえで使用した。又特にTaS₃の場合、途中から枝別れがあるものがあり、経験的に言って、これらは、もし枝別れしていない部分だけを切り取ったとしても、その部分が何本もの細い線の集まりになっていて、電気測定の結果はあまり良くない。

(f) 評価

出来た結晶の評価は、粉末X線回折やワイセンベルク(Weissenberg)法で、所望の物質が出来ているかを確認するにとどめた。

1.2 ブルーブロンズ;K_{0.3}MoO₃

一般にブロンズ系は、MoO₃とK₂MoO₄を適当なモル比で混合し、適当な温度で溶解し、これを電気分解する事により、簡単に単結晶が作られる。Woldらによって得られたこの系の相図[19]によると、ブルーブロンズK_{0.3}MoO₃は、K₂MoO₄:MoO₃≒3.35:1にし、温度はおおよそ570℃で作ることが出来ると報告されている。

我々の用いた炉は、素焼き製の内径11 cm,外形15 cm,高さ25cmの縦型の筒に厚さ5cm程度のカオウールを巻き付けたものであり、温度制御は、PID制御による非常に簡単なものである。(図Ⅲ-2-3)はそれ等を模式的に示したものである。次に手順を述べる。

(a) 原料の秤量

MoO₃, K₂MoO₄の原料(どちらも粉末)をモル比で、1:1.35に秤量し、これをよく混ぜ合わ

(表Ⅲ-2-1) 本研究でしばしば登場するMX₃試料一覧表

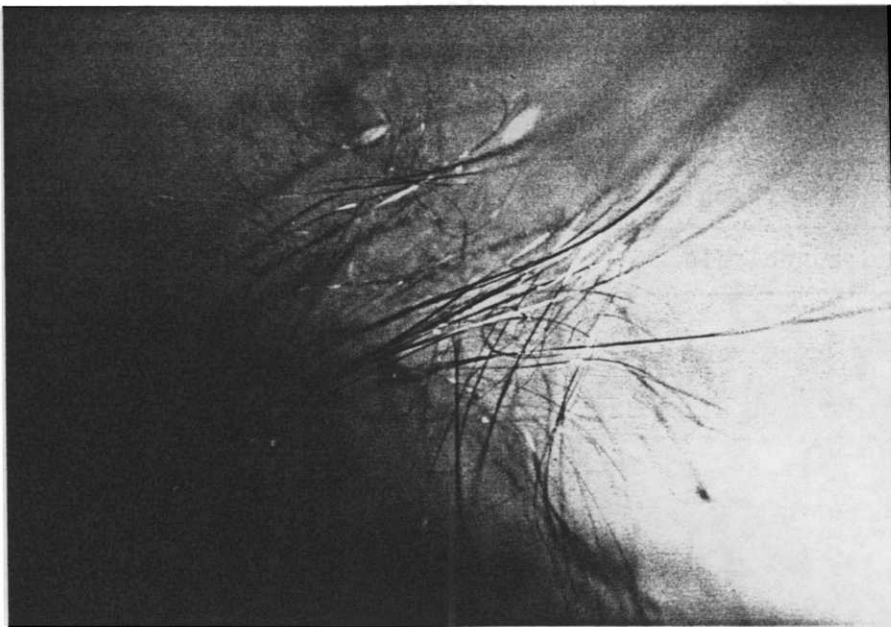
(a) NbSe₃

バッチNo.	試料No.	内容	成長温度(H-L)(°C)	RRR
3	304	no dope	700-650	158
	305			218
4	407	no dope	750-700	221
5	509	Ta-doped (5000 ppm)	750-700	54
	510			137
6	611	Ta-doped (1500 ppm)	750-700	84
	612			89
17	1747	Zr-doped (1200 ppm)	750-710	64.7
	1748			70
18	1849	Ti-doped (900 ppm)	750-710	70

(b) TaS₃

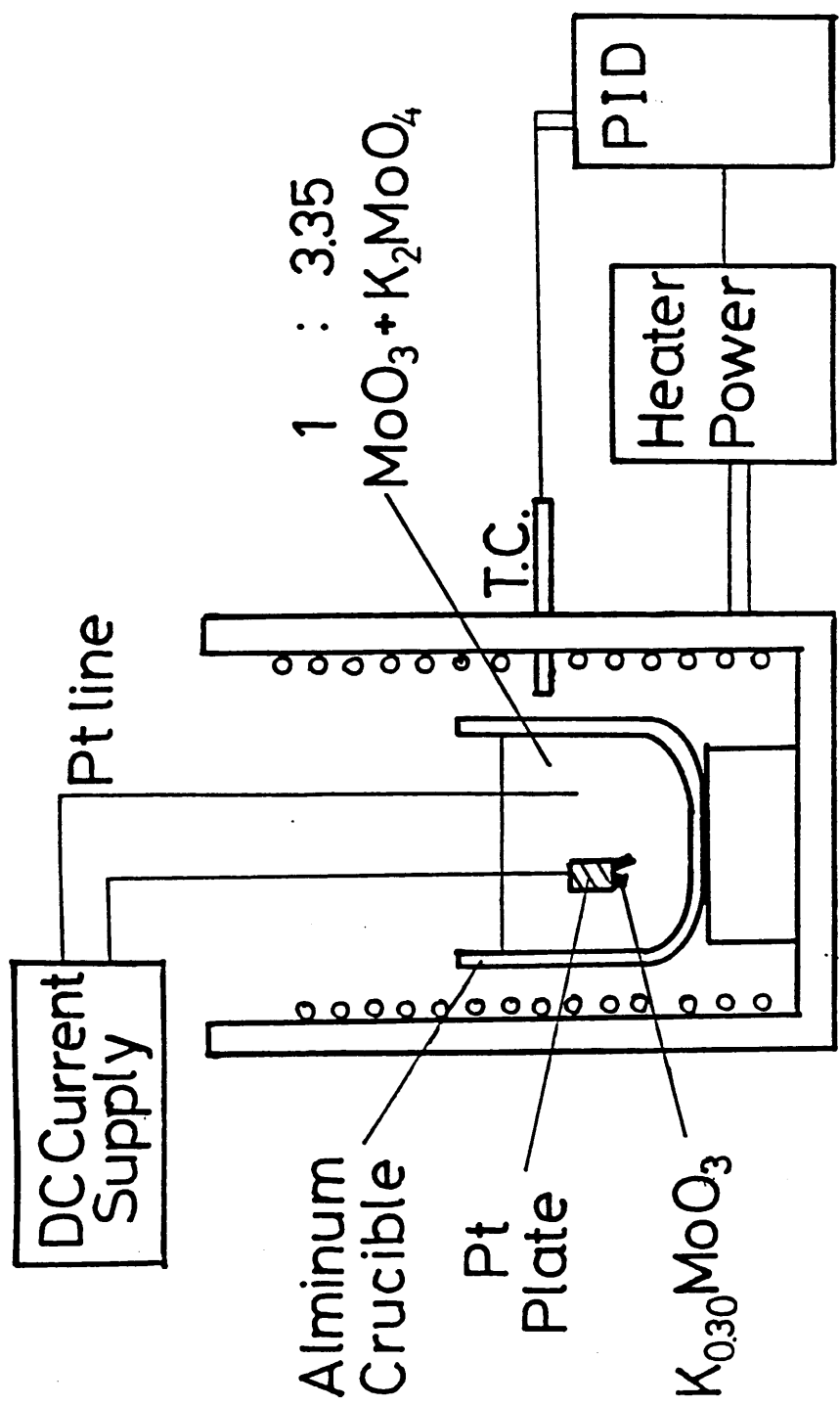
バッチNo.	試料No.	mono or ortho?	成長温度(H-L)(°C)
5	540	orthorhombic	625-565
6	602	orthorhombic	690-670
9	930	monoclinic	690-673

(a) NbSe_3 の単結晶。



(b) TaS_3 の単結晶。

(図 III-2-2)



Electric Furnace

(图 III-2-3) $K_{0.3}MoO_3$ 結晶成長用電氣炉。

せて、SSHのアルミナ坩堝に入れる。坩堝の位置は温度分布がほぼ一定になっている所に来るように、耐火煉瓦で位置を調節する。坩堝は出来るだけ大きい物(本研究ではB5)を用い、又、混合原料も坩堝の半ば位までの量で作成した方が結果が良かった。

(b) 熔融

坩堝を炉に入れた後、炉に耐火煉瓦で蓋をし、電気分解の為の電極として白金線を差し込む。これらが完了したら、温度を上げて、熔融させる。雰囲気は通常空气中で差し支えない。温度は混合物が溶けるぎりぎり程度(2~3℃上)で維持するのが最も結晶の成長条件として良い様である。温度は、炉の側面に熱電対を差し込み、ほぼ坩堝側面に近い部分の温度を読み、PID制御を行なっている。温度は設定値から38℃低いところで一定に維持することが出来る(±1℃以内)。本研究では570℃±5℃に温度を保った。

(c) 電気分解

混合物が溶けて赤かっ色の液になったら、電流を流して電気分解を行なう。本研究では、一定電流の条件下で電気分解を行なった。電流を1 mA~50 mAぐらいまで変化させてみたが、結局20 mA-1V程度で5~10 hかけて成長させるのが一番良い結果を産む様である。長時間かけると、どうしても下に落下してしまつて良質の結晶が出来なかった。又、いちどに多くの電流を流すと、短時間で一見大きい結晶が出来るが、不純物相が中の方へ入り込んでいて、極めて質の悪い試料しか出来ない。

(d) 取り出し

白金線を引き上げると、陰極側の白金線に結晶がついているが、この時、せつかく成長して出来た結晶が落下してしまわぬ様注意すべきである。出来た結晶の典型的な大きさは、2x1x0.1 mm³程度である。できた結晶の例を(図Ⅲ-2-4)に示す。

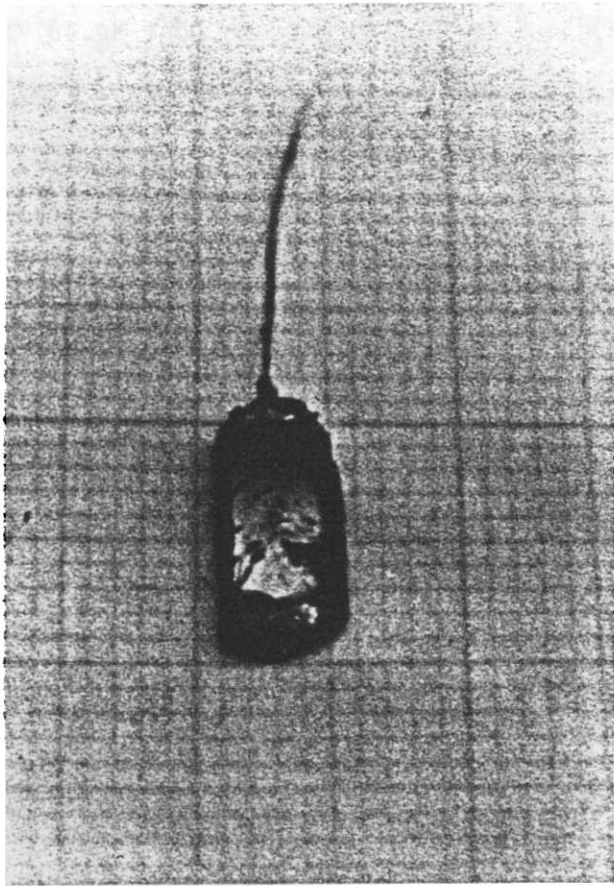
(e) 評価

粉末X線回折で、K_{0.3}MoO₃が出来ているかどうかを確認した。MX₃などに比べて不純物の量が多い様なので、局在スピンの数をその尺度として、帯磁率の測定を行なった結果、500ppm程度の局在スピンがある事が分かった。

2) 電極付け

2.1 MX₃

得られた試料をピンセットで一本一本取りだし、まず条件の良い試料を顕微鏡下で選別



(図 III-2-4) $K_{0.3}MoO_3$ の単結晶。

する。一次元物質という性質上、筋の入っていない単一ドメインと思われる試料をせっかく選り出し、電極付けが済んだ後に、何らかの軽い応力が加わった時に、すぐ2本なり3本なりに分れてしまうのは、ある程度は避けがたい。何れにせよ、出来るだけ、巨視的な均一性の良い、光沢面を持つものを選び出す。

選り出した試料は、(図Ⅲ-2-5)に示す様に、まず、配線用のプリント基板(ガラスエポキシ製)から大きさ約 $11 \times 7 \text{ mm}^2$ のコの字型をした基板を切り出し、エッチングにより不必要な銅を取り除く。電流端子は、試料の固定を兼ねて、基板及び基板に流した銅線を用い、電圧端子は、直径 $50 \text{ }\mu\text{m}$ の金線を用いた。全ての端子は、du Pont No.4817銀ペーストで接着するが、端子の接触抵抗は極力下げようしなければならない。何故ならば、高電界測定では、接触抵抗が高いほど、その部分での発熱も大きく、試料自体の発熱より、接触部の方が早く発熱することもありうるからである。より接触抵抗の低いdu Pont No.4922銀ペーストは、残念ながら、粘度が高すぎて MX_3 の電極付けには使えない。

(図Ⅲ-2-5)中に○で囲った番号順に電極付けをして行くのが良いであろう。当初、電極付けは、ほとんど、肉眼下で行っていた。 NbSe_3 それでもほとんど問題はないが、 TaS_3 の場合は、しばしば肉眼で判別不可能な大きさの試料を扱う事があり、この場合電極の形の美しさを問題にする時は、本研究進行中に途中から導入された実体顕微鏡が役に立った。

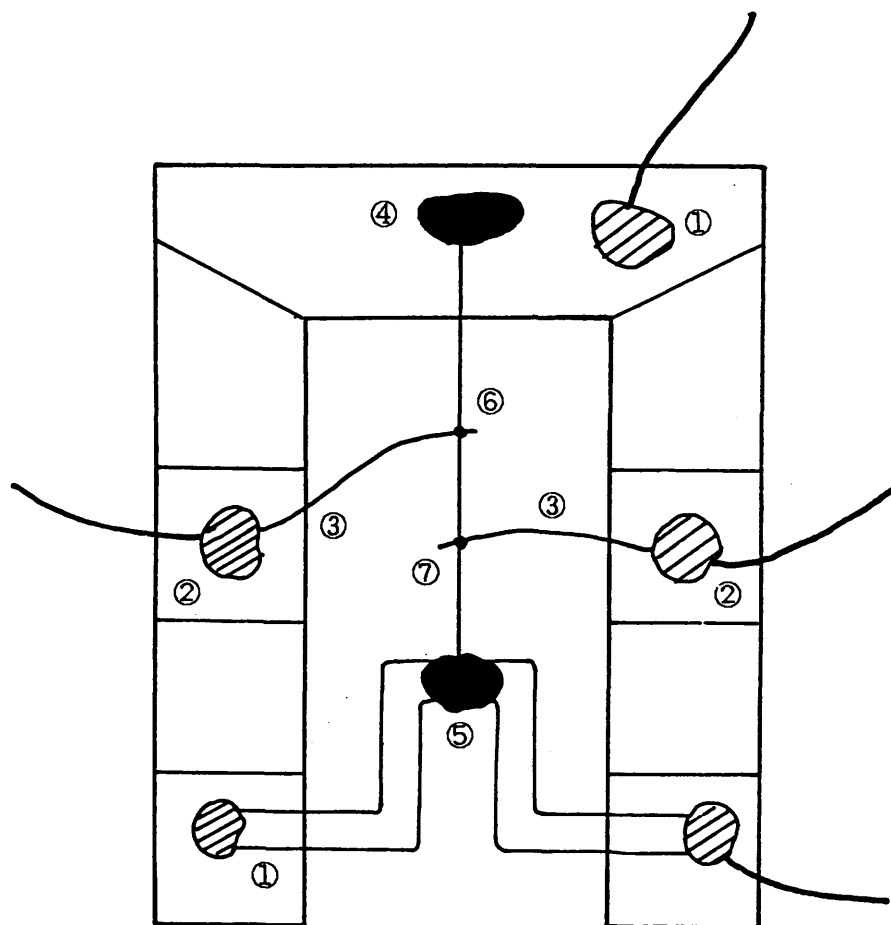
銀ペーストは、柔らか過ぎると、試料上を伝わって、他の端子と接触してしまうし、逆に銀ペーストが乾き過ぎていると、機械的には固定されていても、電気的には十分接触していない状態になっていたり、低温にすると電極が取れてしまったりするので、銀ペーストの取り扱いには、注意が必要である。

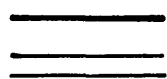

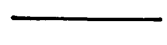


2.2 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$

$\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ の場合、銀ペーストによる接触も取れない事もないが、この場合は低温において接触抵抗が非常に大きくなる為、大抵の場合電極付けは、Inを超音波半田ゴテで半田付けする事により行った。結晶は、成長した時には、光沢のある面が既に出ているが、良い接触を取るためには、新鮮な僻開面を出す事が必要である。新鮮な僻開面は、セロハンテープを用いて試料の一部を剥がすだけで容易に出せる。以下に電極付けの手順を述べる。

(a) 基板の準備

この物質では、特にコのコの字型のものを用意する必要はなく、 $11 \times 7 \text{ mm}^2$ 程度の長方形のも



-  } Cu wire
-  Au wire
-  Sample
-  In
-  Ag paste

(图 III-2-5) 試料台部分。

のを用意する。塩化第二鉄の飽和溶液($\sim 50^{\circ}\text{C}$)を用いて、不必要な銅の部分をエッチングして取り除く。エッチングが済んだら銅線および金線を付ける(図Ⅲ-2-4)。

(b) 試料の僻開、電極付け

両面テープ、スライドガラス等を巧く利用して、試料の新鮮な僻開面を出す。次に、試料上にInを超音波半田鍍で付ける。

(c) 基板への装着

試料を基板上に乗せ、電流端子は、試料の固定も兼ねて、基板に直接In半田で付ける。(これは、通常の半田鍍で出来る)。金線を電圧端子に付着させる(In用半田鍍で行う)。

3) 測定装置

伝導度測定システムは、低温装置、測定機器、制御機器から成り立っている。直流伝導度測定システムのシステム全体のブロック図を(図Ⅲ-2-6)に、直流パルス法による伝導度測定システムの全体を(図Ⅲ-2-7)に示す。

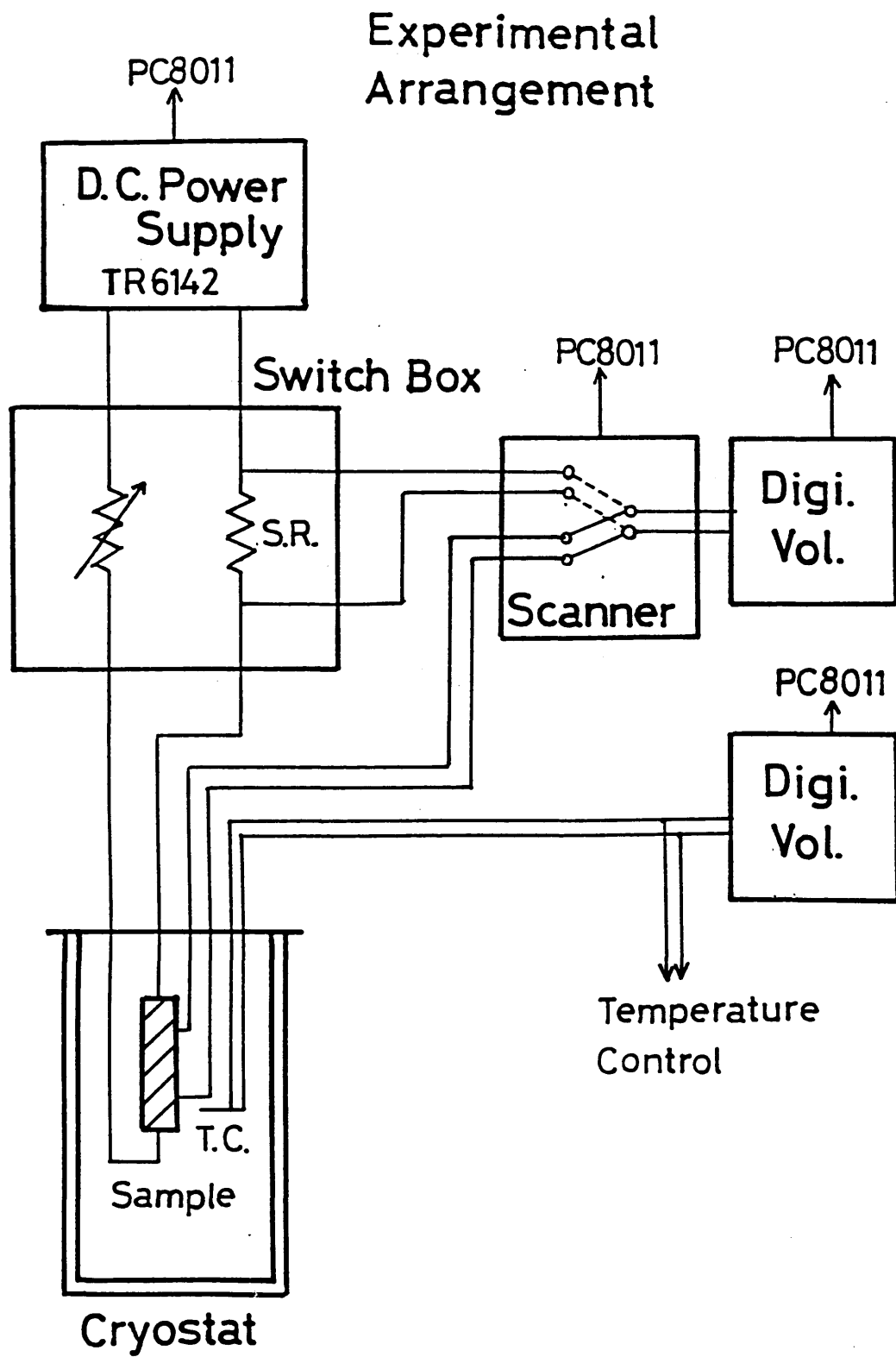
3.1 低温装置(クライオスタット)

本研究の対象となる現象はすべて、室温以下の、液体窒素、液体ヘリウムを必要とする温度領域で観測されるものばかりである。そこで、クライオスタットが必要となるが、本研究では、それぞれ二つの異なる方式のクライオスタットを必要に応じて使い分けた。一つは、断熱二重管を用いて温度を制御する方式、もう一つは、ヘリウム気体中に直接試料をさらし、ヘリウム気体の量と試料の周りのヒーターを組み合わせることで温度を制御する方式である。

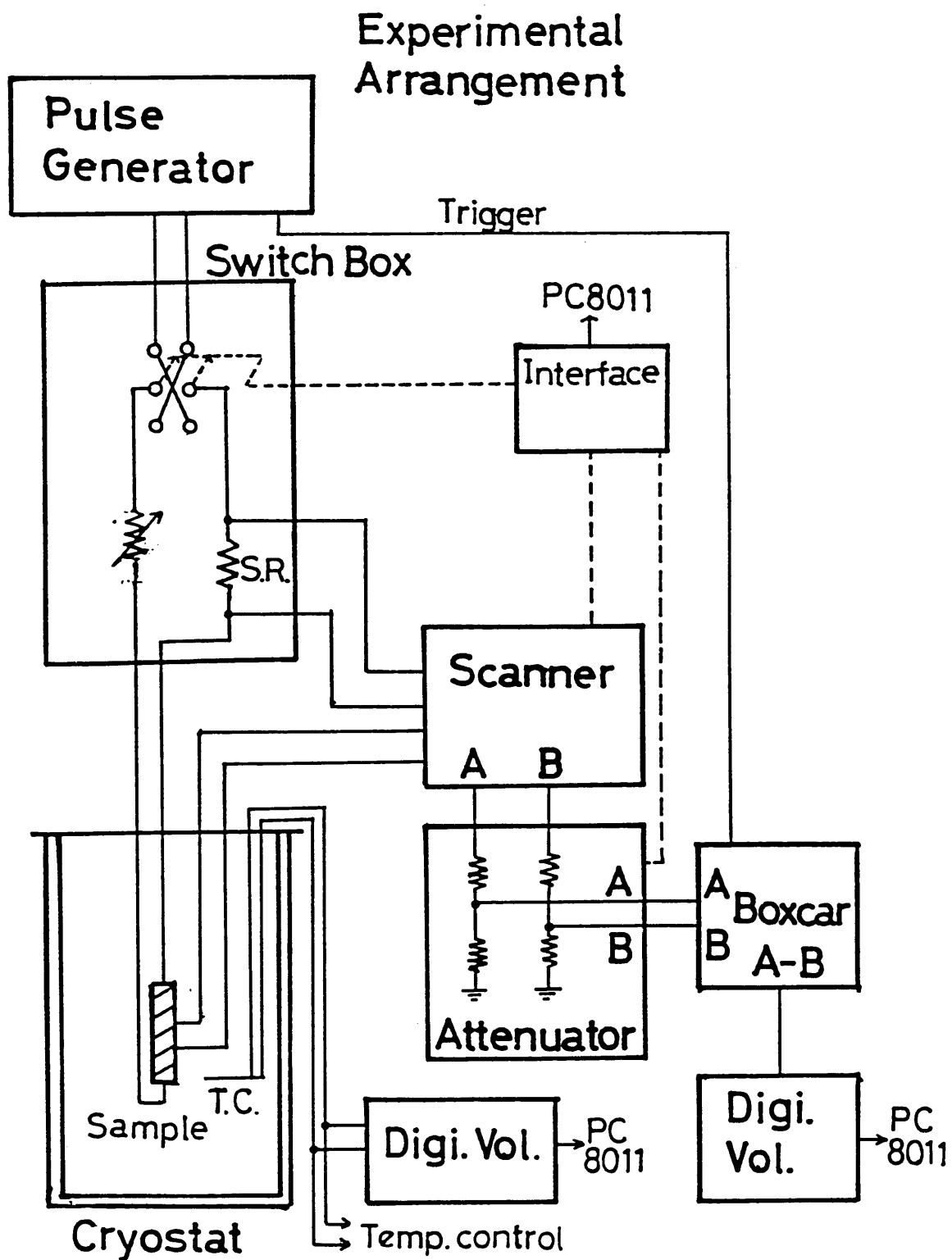
(a) 断熱二重管方式

デュワーは通常の二重管式でガラス製である。液体窒素温度以上の測定の場合は、内デュワーの直径が15 cm程度のもので十分であるが、それ以下の温度の場合、30 K \sim 50 Kの温度領域で、長時間、温度を安定させなければならず、この場合、どうしても熱容量の大きなデュワーが必要であるので、中に超伝導磁石を内蔵している直径25 cmの物を用いた。

クライオスタット本体は、自作で、試料ホルダー部と、それに入るステンレス製の二重管とからなっている。普通の直流測定用のものと違う点は、試料の極く近傍まで同軸ケーブルを使っている点である。同軸ケーブルは直径約3 mm外皮テフロン製のもので、それを



(図 III-2-6) 電気伝導度測定系ブロック図。



(図 III-2-7) 電気伝導度測定系ブロック図 (パルス法)。

6本用い、ハーメチックシール型のコネクタと同軸専用変換コネクタで中の真空を保ちながら、外のケーブルと接続できるようになっている。各層には、熱交換用に、希薄ヘリウムガスが入れられている。又、内管の外側には、ヒーターが巻いてある。

温度制御の原理は、以下の通りである。内デュワーの寒剤⇔外管の熱交換ガス⇔試料という経路で、試料は冷却される。一方温度を上げるのは、コンスタンタン線が無誘導巻きに巻いたヒーターに、電流を流すことにより、ヒーター内管のガス⇔試料という経路で行われる。この時、外管のガスの量を制御する事により、寒剤の無駄な飛びも防げることになる。この方式の優れているところは、一度温度が安定すると±50 mK程度の安定性が得られる事である。

(b) 試料が寒剤気体中に露出している型

伝導度測定の様と同じ測定の繰り返しが多い場合は、自動測定が望ましい。しかし、(a)の装置系では、外管の真空度を調節するバルブの開閉を電磁バルブなどを用いて自動的に行わない限り、温度制御の自動化は不可能であり、(原理的にはもちろん不可能ではないが)現実的な考えに立つと、クライオスタットその物を別の方式にした方が良い。以上のような要求から、我々は、もう一つ別のクライオスタット系を制作した。デュワーは金属製で(設計;前田、製作;井上エンジニアリング)、模式的に(図Ⅲ-2-8)に示した形をしている。試料ホルダーは、内管の1気圧の寒剤ガス中に直接さらされており、温度を下げるのは、ヒーター1を炊くことにより、温度を下げるのは、ヒーター2を炊きヘリウムガスの蒸発量を増やす事によって行う。この二つの機構を組み合わせて温度せいぎよを行なう。この方式だと、自作の比較的簡単な温度制御装置で温度制御が可能であり、また、(a)方式では、到達に時間がかかる40 K~60 Kという温度領域に素早く到達が可能である。

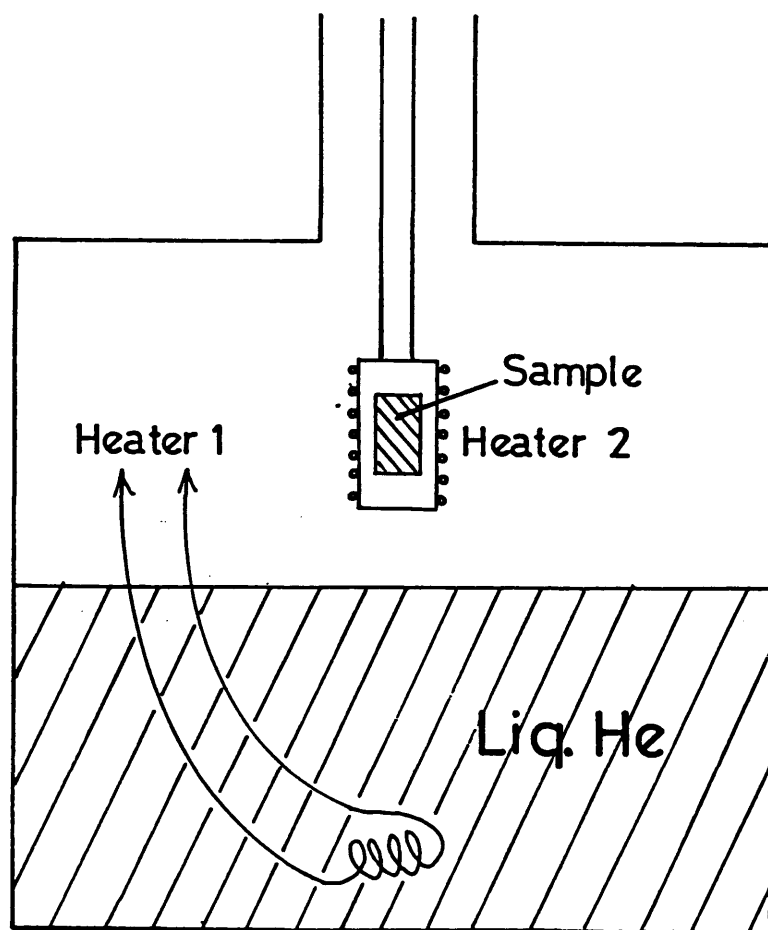
また、この方式では、寒剤中に大容量の熱を流入させるものがないので、寒剤の持ちが大変良い(例えば液体ヘリウム6ℓ約50時間)。液面位置の測定は、真空冶金製液面計と自作の定電流源を組み合わせて行なった。

試料ホルダー部はやはり自作で、基本的に、(a)のそれと同様の作りになっている。

3.2 測定機器

(a) dc測定

電源から、自作切り換えスイッチ箱を通して(電流測定用の標準抵抗+試料)の回路という構成になっており、通常の直流四端子法で伝導度の測定を行う。測定は通常、定電流



(図 III-2-8) もう一つのクライオスタットの模式的表現。

配置で行った。電源の電圧、あるいは、切り替えスイッチ箱内の抵抗値を適当に選択することにより、回路に流す電流を換えられる。試料の両端並びに標準抵抗の電圧は、切り替えスイッチ（スキャンナー）を通して、一台のデジタルマルチメーターで交互に読む。以下、各々について説明する。

①電源

電池又は、プログラマブル電源(タケダ理研TR-6142)を用いた。電池を用いた場合には、電流の極性反転の為にスイッチが必要である。プログラマブル電源は、もちろん自動測定用で、定電流源、定電圧源どちらとしても使えるが、定電流源として使用した場合は、出力追従電圧が10 Vである為に、負荷としては、10 k Ω のものまでしか測定できず、本研究には不向きであり、常に定電圧源として使用した。

②スイッチ箱

自作で、手動用のもの、自動用のものと二種類製作した。ロータリースイッチと抵抗の組み合わせにより、電流を変えられる。(回路は付録1に示す。)自動用の切り替えは、TTLと低熱起電力リレー(松下DS-C3,ST-C3)の組み合わせにより行った。

③標準抵抗

0.1%金属被膜抵抗を四端子法で測定して、値を確認して用いた。各種インピーダンスの負荷に対応できる様に、1 Ω ~1 M Ω まで用意した。これらは、②のスイッチ箱内に組み込まれている。

④スキャンナー

すべて自作で、やはり手動用、自動用二種類ある。手動用は、ロータリースイッチで、自動用は、②で用いられているのと同じリレーが用いられている。自動用の回路図は、付録1に示されている。

⑤デジタルマルチメータ(DVM)

測定対象により機種を選んだが、頻繁に利用したのは、キースレーK174型、及び同K181型である。どちらも公称の入力インピーダンスは10⁹ Ω 以上(最も入力インピーダンスの高いレンジ)であるが、K181型の方は入力にFETが用いられており、使用した感触では、K181型の方が遥かに入力インピーダンスが高い。しかし、微小桁の読みの安定度は、K174型の方が勝っていた。

(b) パルス測定

本研究では伝導度の電場依存性を調べるので、それが試料に固有の伝導度の変化なのか、ジュール発熱による試料の温度上昇なのかを判定する必要がある。その為、(a)の直流測定と、このパルス法を併用し、常にこの判定を行った。

パルス電源からのパルスを試料に流し、(a)のDVMで電圧を測定する代わりに、ボックスカー積分器でパルスの平坦部を積分し、直流電圧に変換した後、DVMで読み取る方式を取っている。従って、スイッチボックスやスキャンナーは(a)と同じもので良いが、ボックスカーの入力部が、入力インピーダンス1 M Ω ,最大入力電圧100 mVである為に、インピーダンス変換のための差動増幅器、並びにパルス減衰器が必要になってくる。

①電源

電源としては、自作定電圧電源(0~80 V可変)により電圧を印加したパワートランジスタを同じく自作パルス発生器で発生したTTLレベルのパルスでスイッチングし、“高圧”パルスを作り出している。

パルス発生器は、IC(555)とTTL(121,128)を中心に構成されている。繰り返しは約1 Hz-100 kHzまで、幅は約0.1-100 μ secまで連続可変である。安定度は、0.01%以下であった。この繰り返し、幅を色々に変える事により、ジュール発熱の有無の判定を行なう。

負荷のインピーダンスが高くなると、当然パルスの立ち上がりも遅くなるので、余りパルス幅はしぼれない。

標準抵抗並びに、試料に流れているパルスの波形は、常にオシロスコープで観察し、異常の有無には、常に気を付けた。

②ボックスカー積分器

DVMでは、パルス信号を直接読み取れないので、パルス測定においては、ボックスカー積分器を用いる。これは、パルスが入力されると、適当な重みを付けてパルスを平均し、直流に直して出力するものであり、通常は、雑音に埋もれた繰り返し信号を再生するのに用いられる。本研究では、最大入力100 mV,ゲイン100のPAR162+164を用いた。従って、信号がボックスカーにはいる前に、信号レベルは100 mV以下に減衰させなければならない。実際には、パルス発生器(前出)からのトリガーにより、パルスの平坦部に合わせて、適当な幅のゲートを開き、パルスを約10個から100個平均した。低インピーダンスの試料に対しては、(図Ⅲ-2-7)に示す様に、ボックスカーのA-Bモードを利用し、二つの電圧の差を

直接取った。高インピーダンスの試料に対しては、既に前段で差動増幅器でインピーダンス変換し、差を取った電圧が入力される。

③パルス減衰器

上述の様に、ボックスカーにはいる信号は、各チャンネル100 mV以下でなければならないので、実際に発生している電圧を適当に減衰してやらねばならない。この為に、抵抗分割による自作減衰器を用いた。ボックスカーのA-Bモードで直接差を取る時の事も考えて、減衰率の差を0.1%以下に押さえた同一の減衰器を二個作成した。減衰率は、1/4-1/4000までであるが、ボックスカーの入力インピーダンスが1 M Ω であるので、どの減衰率に対しても減衰器全体のインピーダンスが約20 k Ω になる様にした。

④差動増幅器

③の減衰器が、20 k Ω のインピーダンスであるので、試料の抵抗が数百 Ω 程度になると正しい測定ができなくなってしまう。そこで、どうしてもインピーダンス変換用の増幅器が必要になってくる。ここでは、市販の演算増幅器3個からなる、自作の簡単な高入力インピーダンス差動増幅器を用いた。これにより、実質的な入力インピーダンスは、 10^{13} Ω 以上となった。

⑤オシロスコープ

パルス測定では、各部分での波形に異常が無いのか、パルスとゲートの関係が正常であるかなどを常に観察する必要があるので、波形の観察用にオシロスコープは欠かせない。本研究では、ソニーテクトロニクス製475型を用いた。

(c)微分抵抗測定

非線型伝導にはしきい電場がある事は既に述べたが、これを正確に決定するには、通常の抵抗測定(chordal resistanceの意味)だけでは不十分であるので、微分抵抗の測定が必要である。測定原理は標準的なもので、直流バイアス I_0 に微小な変調 $\Delta I=i \sin(\omega t)$ を重ねさせ、電圧の変動分を測定するものである。即ち、

$$V(I) \doteq V(I_0) + (dV/dI)_{I=I_0}(\Delta I) + \frac{1}{2}(d^2V/dI^2)_{I=I_0}(\Delta I)^2 \quad (\text{III-2-3})$$

ここで、今 $\Delta I=i \sin \omega t$ であるから、

$$V(I) \doteq V(I_0) + (dV/dI)\{i \sin(\omega t)\} + \frac{1}{4}(d^2V/dI^2)(i^2)\{1-\cos(2\omega t)\}. \quad (\text{III-2-4})$$

従って、電圧変動の ω 成分が dV/dI に、 2ω 成分が (d^2V/dI^2) に比例する。この測定には、(図III-2-9)の測定系が必要である。すなわち連続的に直流を走査する可変抵抗器を含む直流供給部分(電池と抵抗の組み合わせ)と、交流の変調を加える部分(発振器 + 変圧機)、及び、電圧を検出するロックイン増幅器、そして、 I - (dV/dI) 特性を描くX-Yレコーダーである。

①電源

電池と抵抗及び、可変抵抗器の組み合わせからなる直流供給部と発振器並びに変圧器から成る交流供給部から出来ている。可変抵抗器は歯車を付けて、モーターで10秒-30分まで走査速度を変えられる様にした。変調の周波数は、典型的には1 kHzである。

②ロックイン増幅器

ω 成分並びに 2ω 成分を検出する為の装置である。ここで、改めてその原理を説明するまでも無い。

③X-Yレコーダー

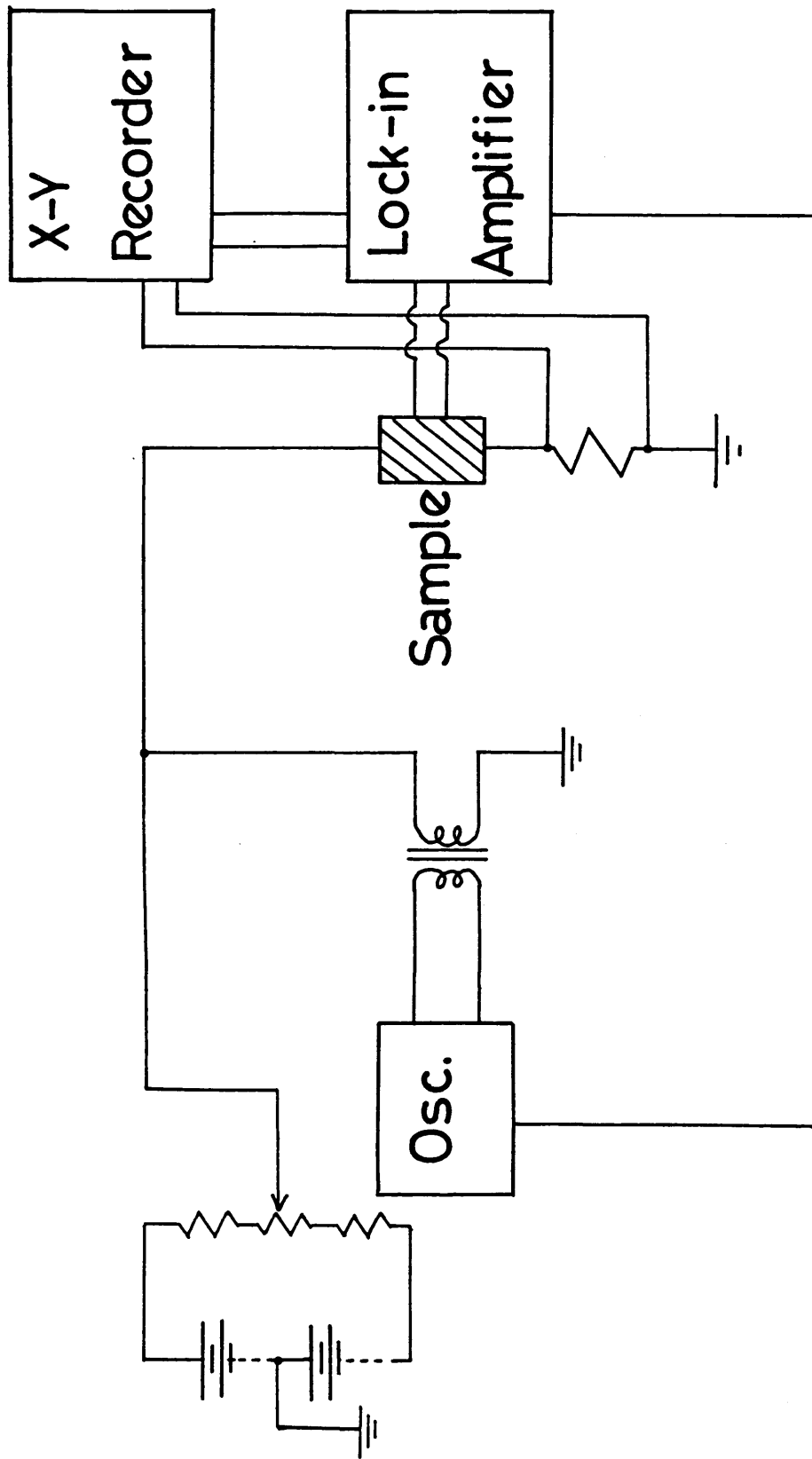
I - dV/dI 特性を書くもので、入力インピーダンスは、X,Y各1 M Ω である。

2) 制御機器

制御系は、主に、切り替えスイッチやスキャンナーも含めて、測定機器の制御、そして、温度制御の二つに分けられる。

(a) 測定機器制御

本システムにおける測定機の制御は、主に、電流反転などの切り替えスイッチ、スキャンナーの制御、そして、DVMの読み込み、電源の制御である。最近の測定機のほとんどのものにはGP-IBインターフェースを装備してある。GP-IBは現在では、極めて一般的になった共通規格の制御系である。コンピューターと各測定機は、専用ケーブル一本で接続するだけであり、何台もの計測器を、簡単に、同時に制御することが出来る。しかし、残念ながら、本研究の伝導度測定系が作製された時期は、GP-IBが普及しつつある途上にあり、測定系全体でGP-IBインターフェースを装備してあるのは、電源TR-6142とK181DVMだけである。後は全て、TTLを用いた自作インターフェースによった。制御用のコンピューターは、PC8001系(本体 + CRT + 拡張ユニット8011 + プリンター + ディスクorカセット)で



(図 III-2-9) 微分抵抗測定系ブロック図。

ある。

①インターフェース(マルチロガー)

複数個の制御機器の中から制御する測定機を選択し、それをPC8011の汎用I/Oポートと結び付ける役割をするもので、バッファ—SN74LS245とデコーダ—SN74154の組み合わせで構成されている。回路図は、付録1にある。

②DVM

BCD出力をロガーを利用して、コンピュータ—PC8011の汎用I/Oポートに送り込む。

③スキャナー及びスイッチボックス

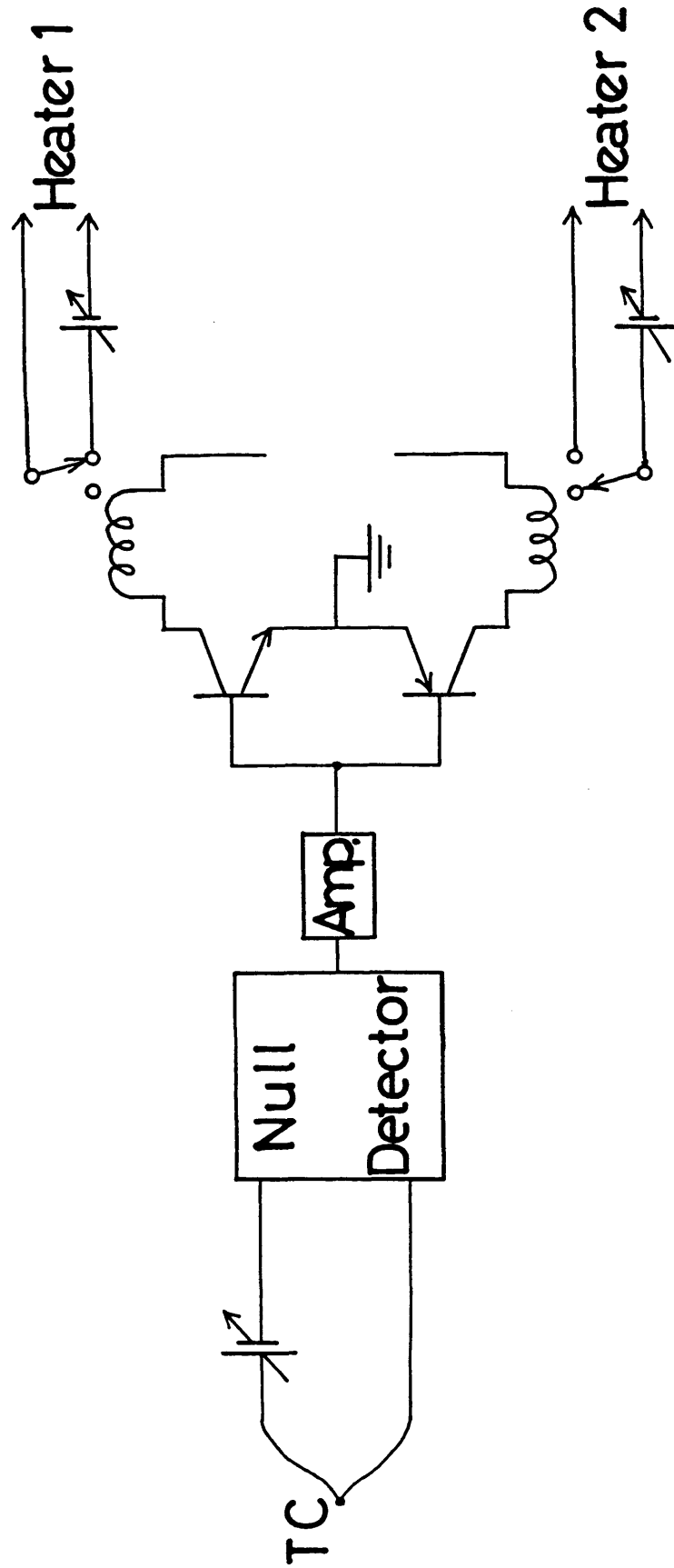
これらはリレーを制御する事によって行い、デコーダ—SN74154を用いた。

(b)温度制御

温度計測用素子は、全て、Au-Feクロメル熱電対を利用している。(a)の測定系では、ヒーター線に電圧をかけて温度を上昇させるのと、外側真空層のヘリウムガスの量を調節する事により、人が温度制御を行っている。それに対して、(b)では、(図Ⅲ-2-10)の様に、目標温度に相当する熱電対の電圧を、コンピュータからDA変換器を通して発生し、それと実際に発生している熱電対の電圧のとの差を、Null detector K155に入力し、更に、自作温度制御装置で、K155の出力の正負に応じて上下何れかのヒーターをオンオフして温度を一定に保つ。

基準電圧発生用のD-A変換は、PC8011拡張I/Oポートを利用した。この為、D-A変換器の前に、IC8255が必要である。回路は、付録1に示されている。

温度制御装置は入力に比較器を具えたもので回路は付録1にあるが、これは、東京大学物性研究所安岡研究室で使われている制御装置の回路を参考にさせていただいた。



(図 III-2-10) (図 III-2-8) の測定系用の温度制御系。

§ 3 実験結果

1) 伝導度の電場依存性

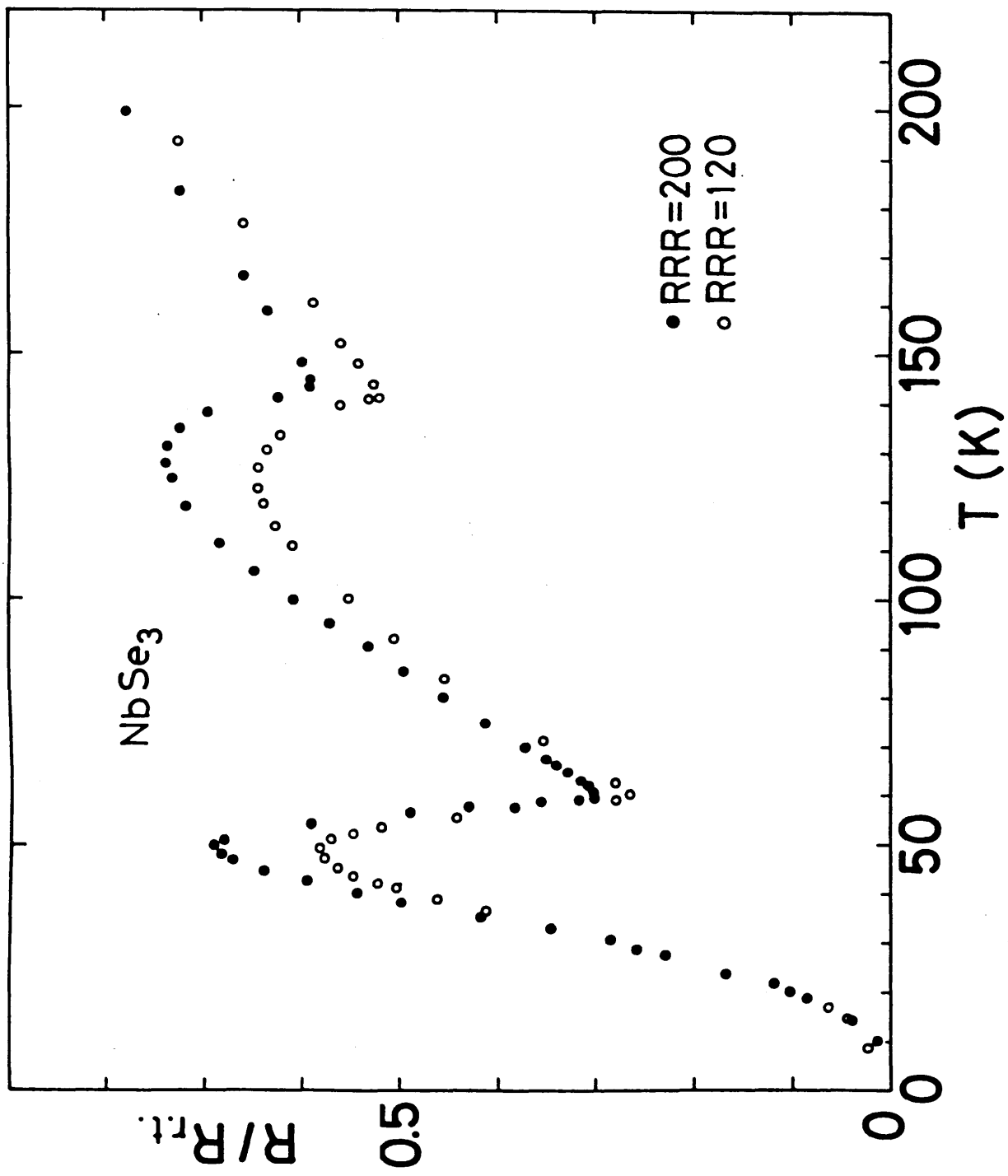
1.1 NbSe₃

①意図的に不純物を添加していない場合

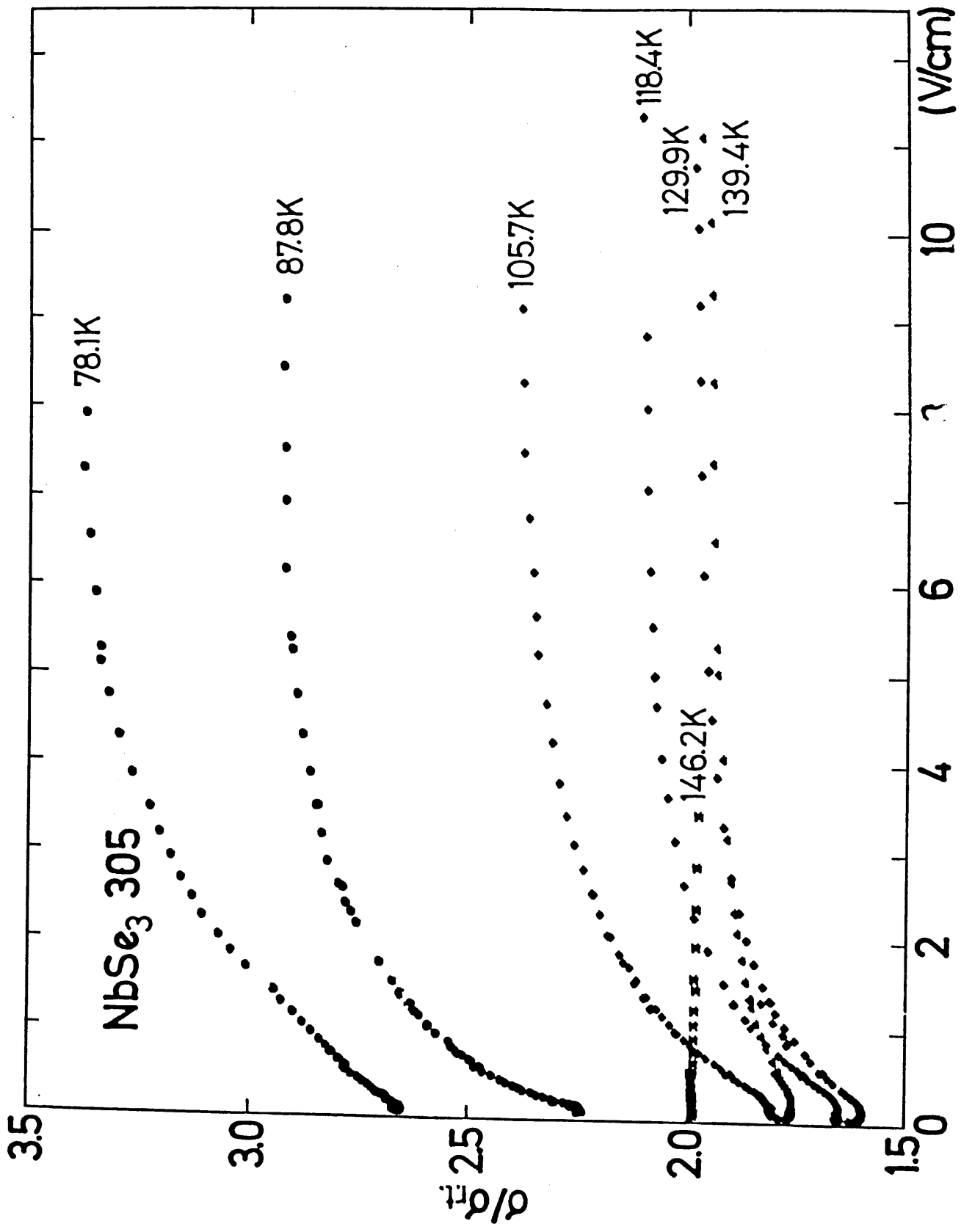
(図Ⅲ-3-1)に、異なるRRRを持つ2個の試料の線型伝導度の温度依存性を示す。 $T_1=144$ K及び $T_2 = 59$ KでNbSe₃特有の鋭い転移を示して居り、RRR = 100程度の良質な試料である事と良く対応している。(図Ⅲ-3-2)にRRR=218のNbSe₃に於ける伝導度の電場依存性を示す。(a)は $T_2 < T < T_1$ での測定、(b)は $T < T_2$ での測定である。(図Ⅲ-3-3)は、同じデータを電場軸を対数で描いた図である。伝導度の絶対値は、試料の断面積の正確な評価が簡単に出来ないので、室温の抵抗値で規格化してある。幅広い温度領域にわたって非線型伝導が観測されているのがよく分かる。129.9 K, 118.4 K, 51.7 K, 46.6 K, 41.6 Kでは伝導度の電場依存性にパルス測定の結果と直流測定の結果とで明確な差がしきい電場付近の電場領域で観測されている。(実線は直流測定で、破線はパルス測定)。 $T_2 < T < T_1$ の温度領域では高電場側では伝導度の値は再び一定値に近づく様に見え、実際、129.9 Kでは実験的に測定された伝導度は一定になっている。これはしきい電場の約150-500倍である。 $T < T_2$ の温度領域ではこれに加えて50 K付近で高電場側にもう一つ別の非線型伝導が観測されるのが分かる。(図Ⅲ-3-4)にこの測定から決めたしきい電場 E_T の温度依存性を示す。ただし、 E_T は伝導度 σ が線型伝導度の値 σ_0 に対して、測定誤差の3倍以上増加する電場として定義した。この測定だと E_T の決定に多少の不確定性がでてくる様に見えるが、後に述べる微分抵抗の測定から求めた E_T と比較すると±10 %程度の範囲で両者は一致しているのが分かる。 T_1, T_2 どちらのCDWに対しても E_T は一度減少した後(0.6-0.7) $\times T_c$ あたりで最小値をとった後、低温で増大する。一方これとは別に高電場側に別のしきい電場が有る。RRRの異なる二つの試料について定性的に同じ結果が得られている。不純物の効果に関しては後で別項を設けて詳しく述べる。

1.2 TaS₃

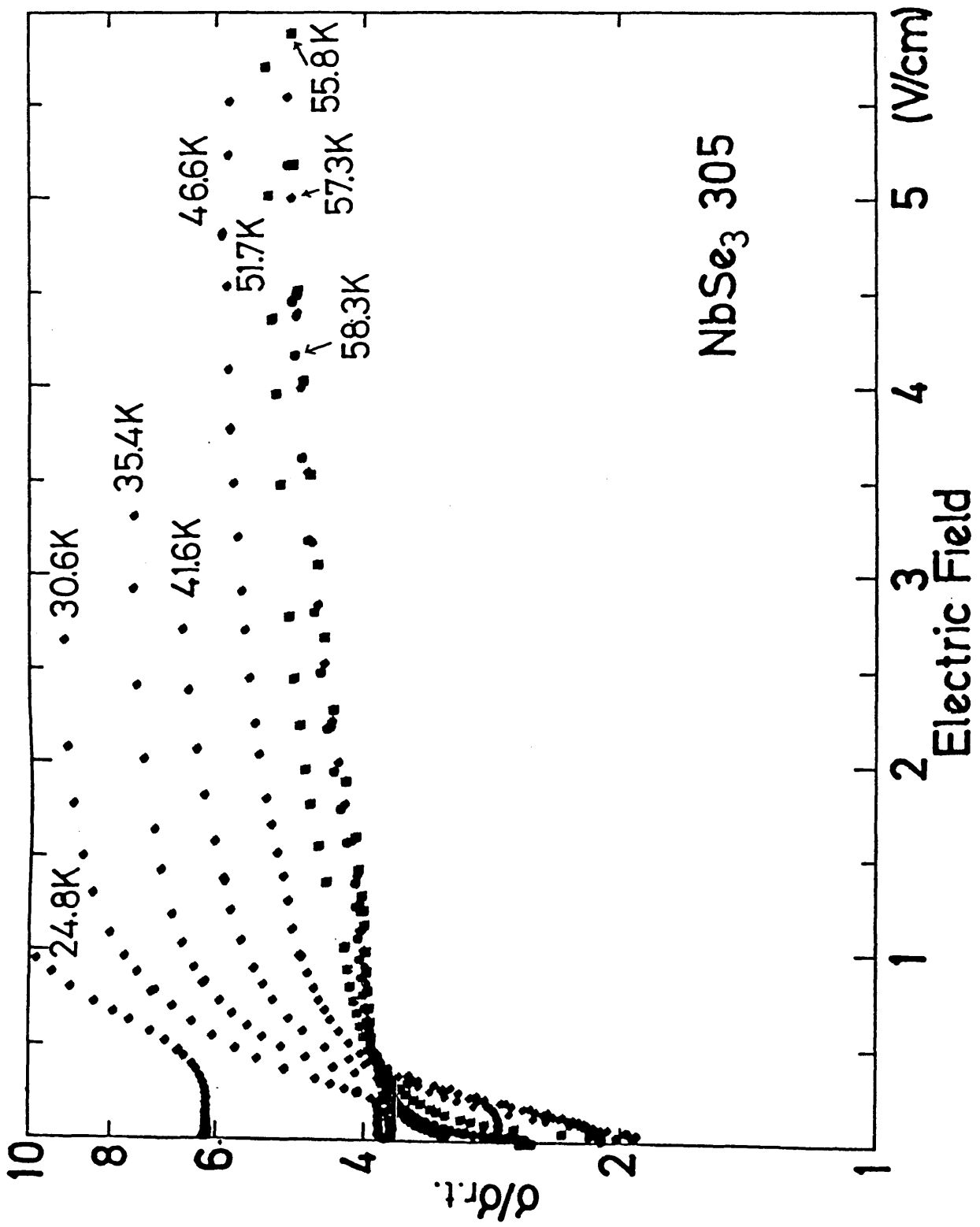
(図Ⅲ-3-5)に線型伝導度の温度依存性を単斜晶及び斜方晶の試料について示す。どちらも室温付近ではほとんど温度変化が無いが240 K-200 K付近を境に低温側では温度の低下と共に抵抗が増大して行く半導体的な振舞いを示している。単斜晶TaS₃では $T_2 < T < T_1$ の間



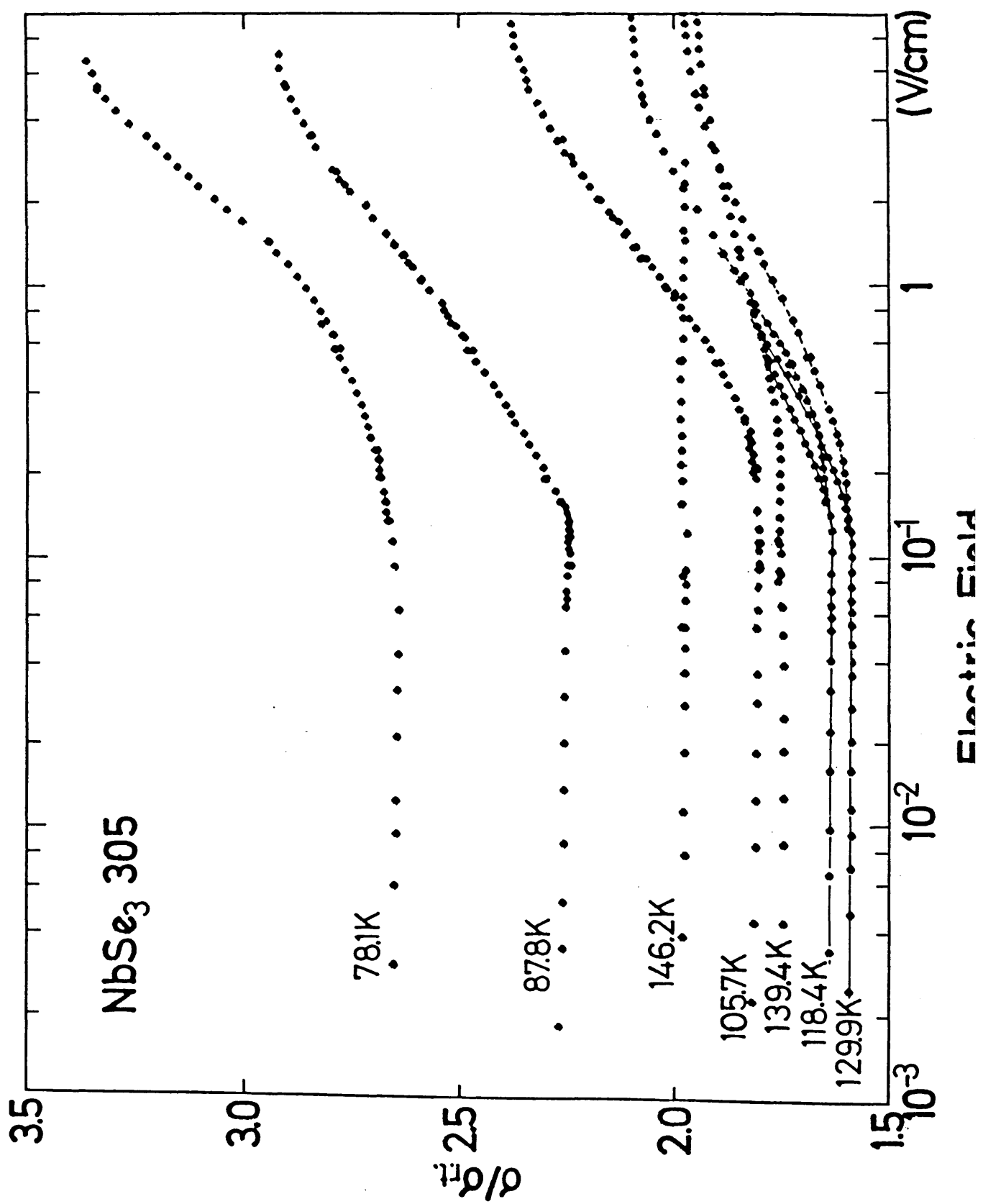
(图 III-3-1) NbSe₃の抵抗率の温度依存性。

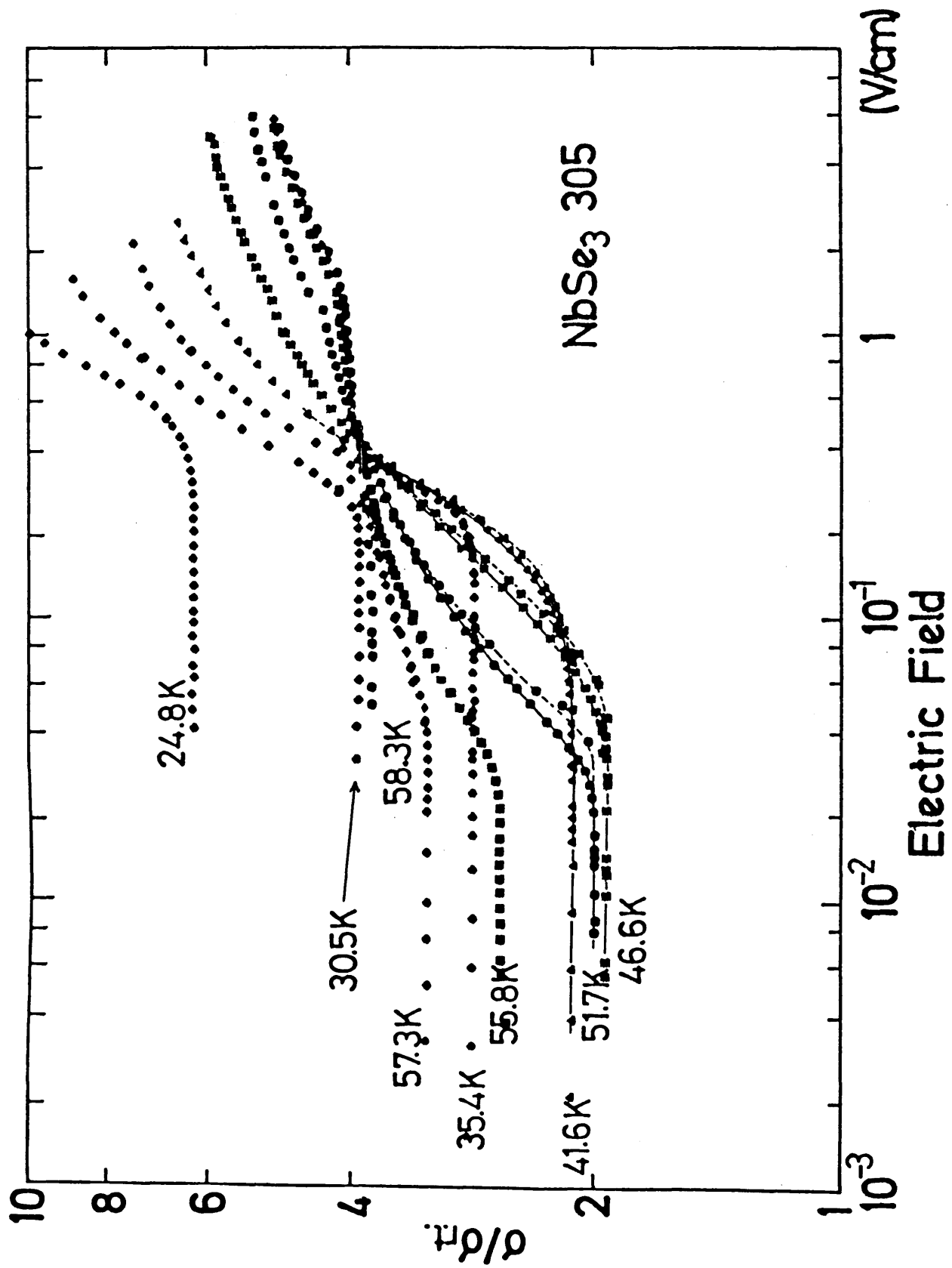


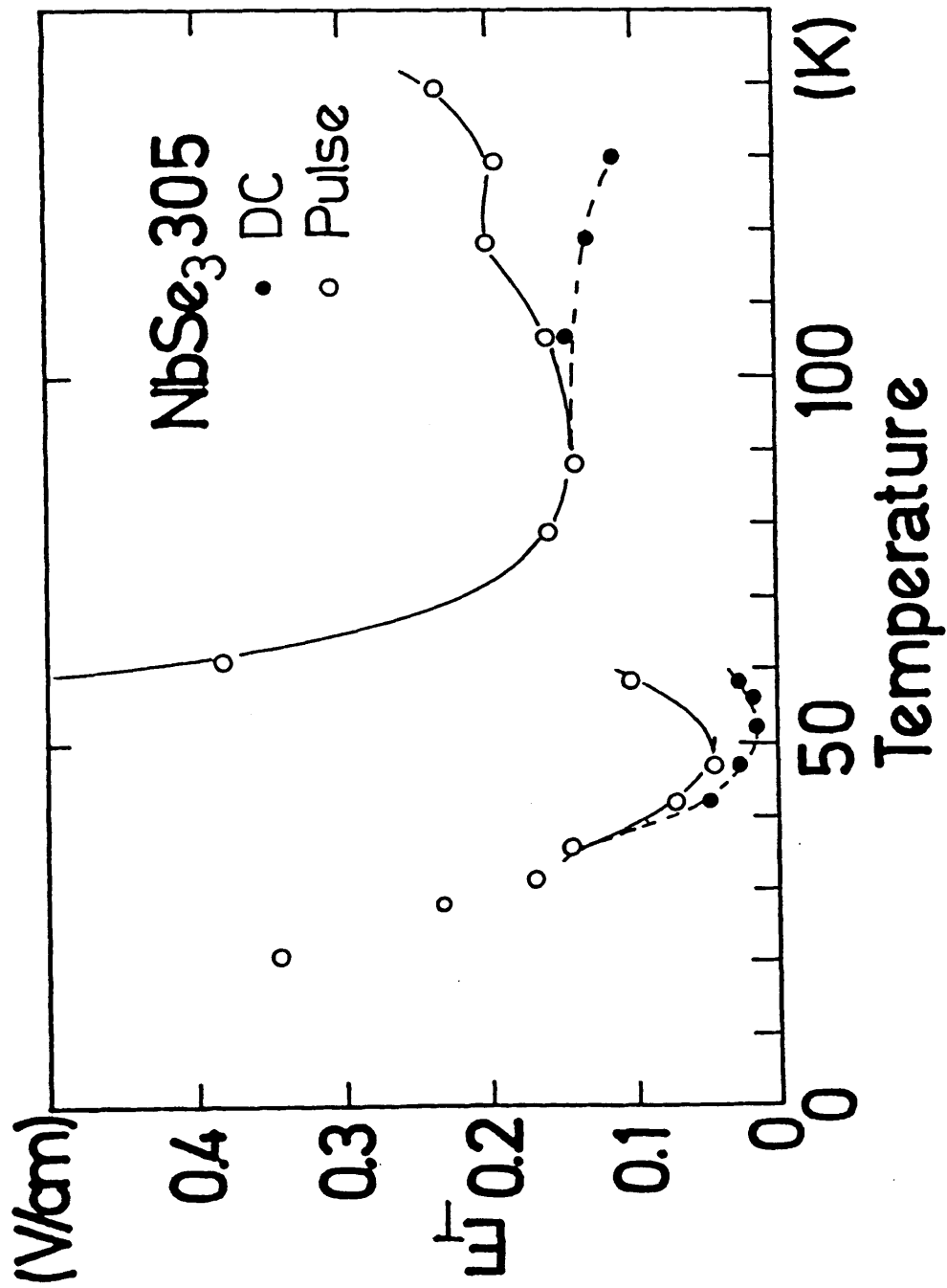
(図 III-3-2) (a) NbSe₃ の T₂ < T < T₁ における伝導度の電場依存性。



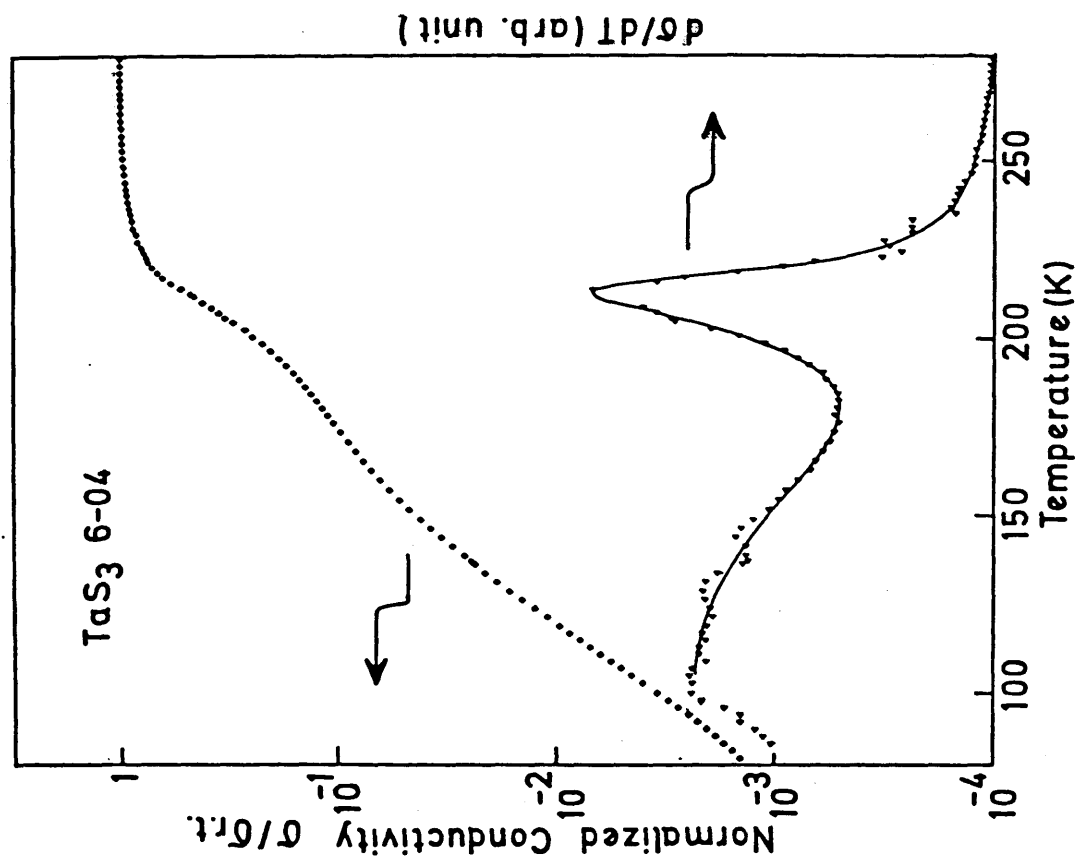
(b) NbSe₃のT<T₂における伝導度の電場依存性。



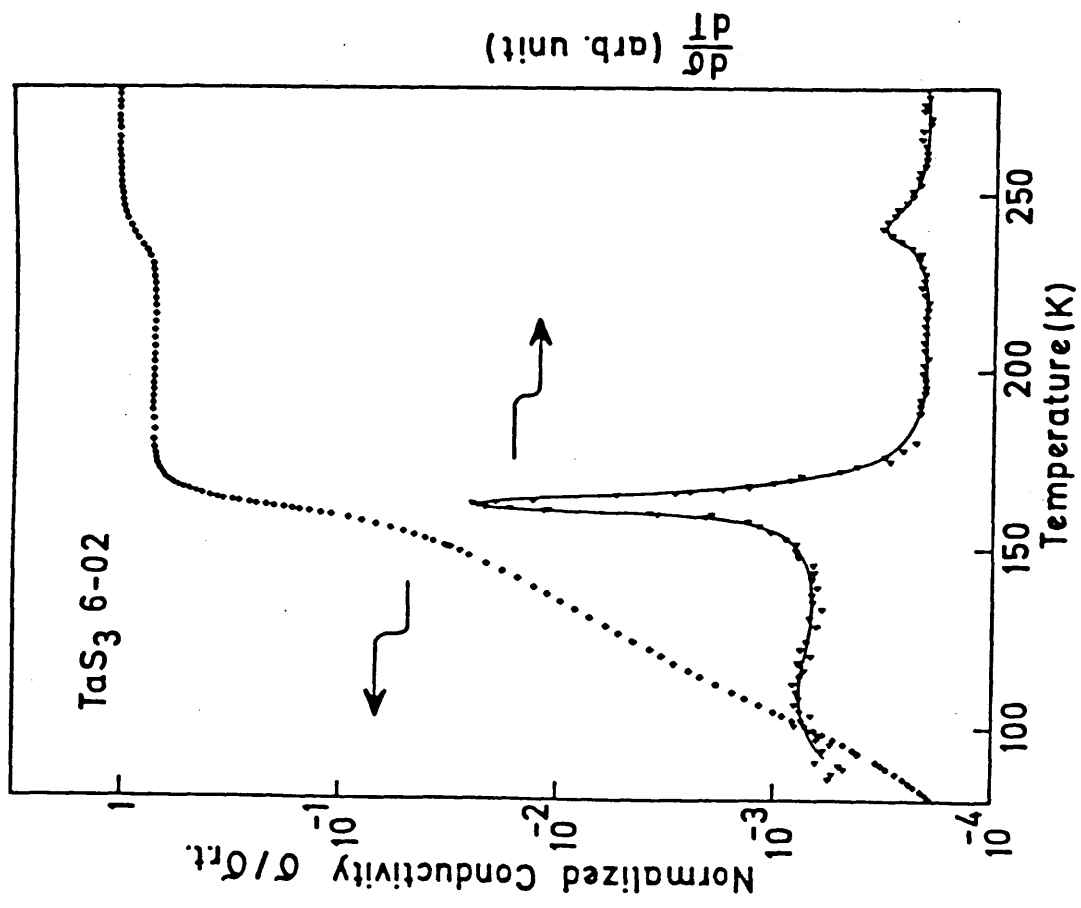




(図 III-3-4) NbSe₃のしきい電場の温度依存性。



(a) 斜方晶TaS₃



(b) 単斜晶TaS₃

(図III-3-5) TaS₃の抵抗率の温度依存性。

ではやはり抵抗率の変化は小さいが $T < T_2$ では急激に抵抗が増大する。どちらも抵抗率が温度の低下と共に増大している領域では活性化エネルギーは $o\text{-TaS}_3$ で950 K、 $m\text{-TaS}_3$ で1300 Kである。どちらの結晶系でも、より低温では見掛け上活性化エネルギーが小さくなっている様に見える。

(図Ⅲ-3-6)に伝導度の電場依存性を $o\text{-TaS}_3$ 及び $m\text{-TaS}_3$ に対して描いた図を示す。 $m\text{-TaS}_3$ ではやはり $T_2 < T < T_1$, $T < T_2$ それぞれの温度領域で非線型伝導が観測されるが、120 K以下の非線型伝導は特に鋭く伝導度の増加も激しい。これに対して、 $o\text{-TaS}_3$ は、非線型伝導は比較的緩やかである。どちらの物質に対してもEが大きい時に伝導度がやはり一定に近づく様に見えるが、どの温度に対しても伝導度が一定になる事は実際には観測されていない。

また、 TaS_3 の特徴の一つはどちらの結晶系でも、CDW転移温度以上でも伝導度が電場依存性を持つ事でこれは NbSe_3 とは対照的である。

(図Ⅲ-3-7)にしきい電場 E_T の温度依存性を示す。 $m\text{-TaS}_3$ は大まかな振舞いは NbSe_3 のそれと良く似ており T_1, T_2 各々のCDWに対して T_c 以下で E_T は減少した後低温で増加して行く。 $o\text{-TaS}_3$ では振舞いはやや複雑であるが、100 Kあたりを境にそれより低温で急激に E_T が増加する傾向は変わらない。

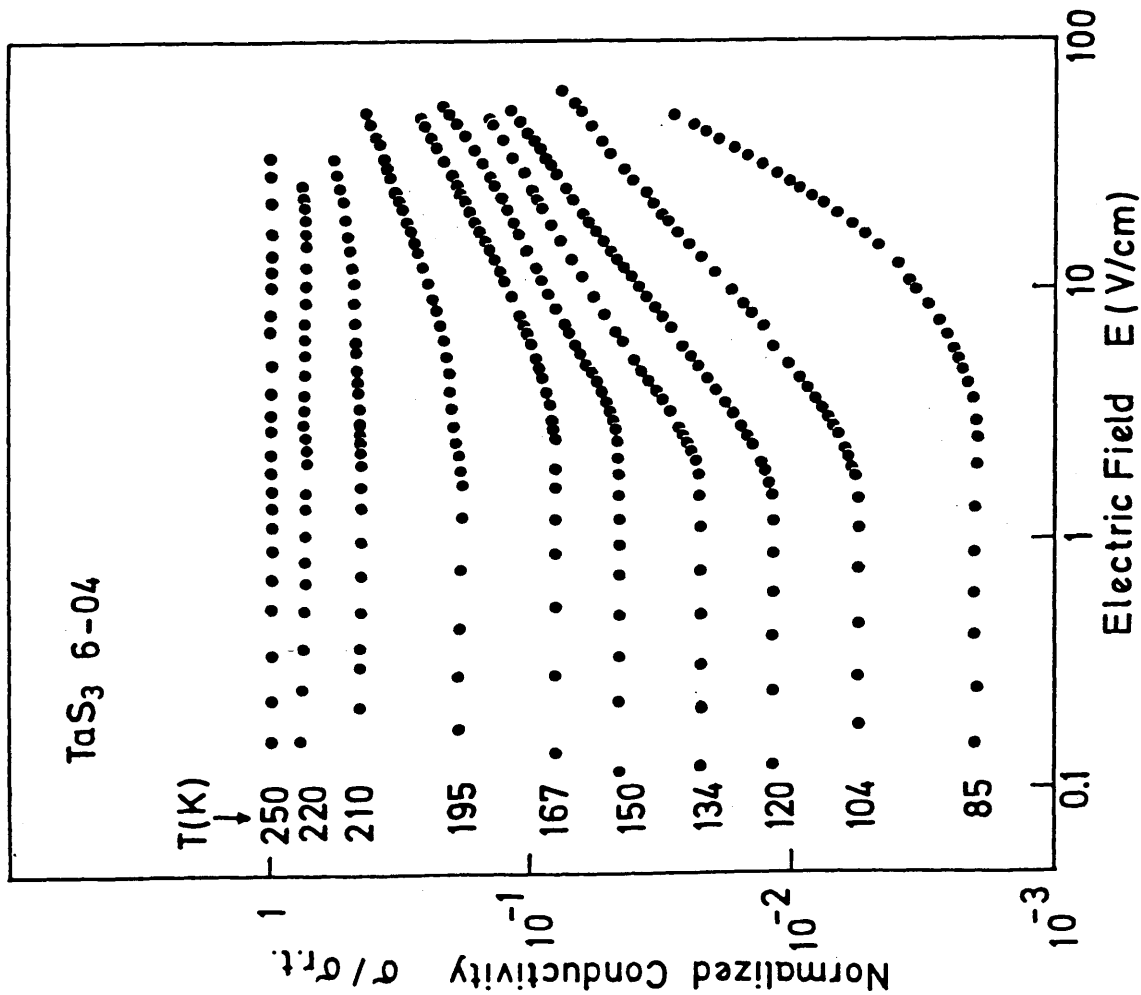
1.3 $\text{K}_0.3\text{MoO}_3$

(図Ⅲ-3-8)に線型伝導度の電場依存性を色々な温度に対して示す。全体的な振舞いは $o\text{-TaS}_3$ のそれと非常に良く似ており $T_c=180$ KのCDW転移温度以下で抵抗は急激に増大して行くが、60 K付近までは、はっきりした一つの活性化エネルギーでは表現されずあたかも Δ が温度と共に減少して行くかの様である。それ以下では、約200 Kの活性化エネルギーで表現される熱活性化型になる。

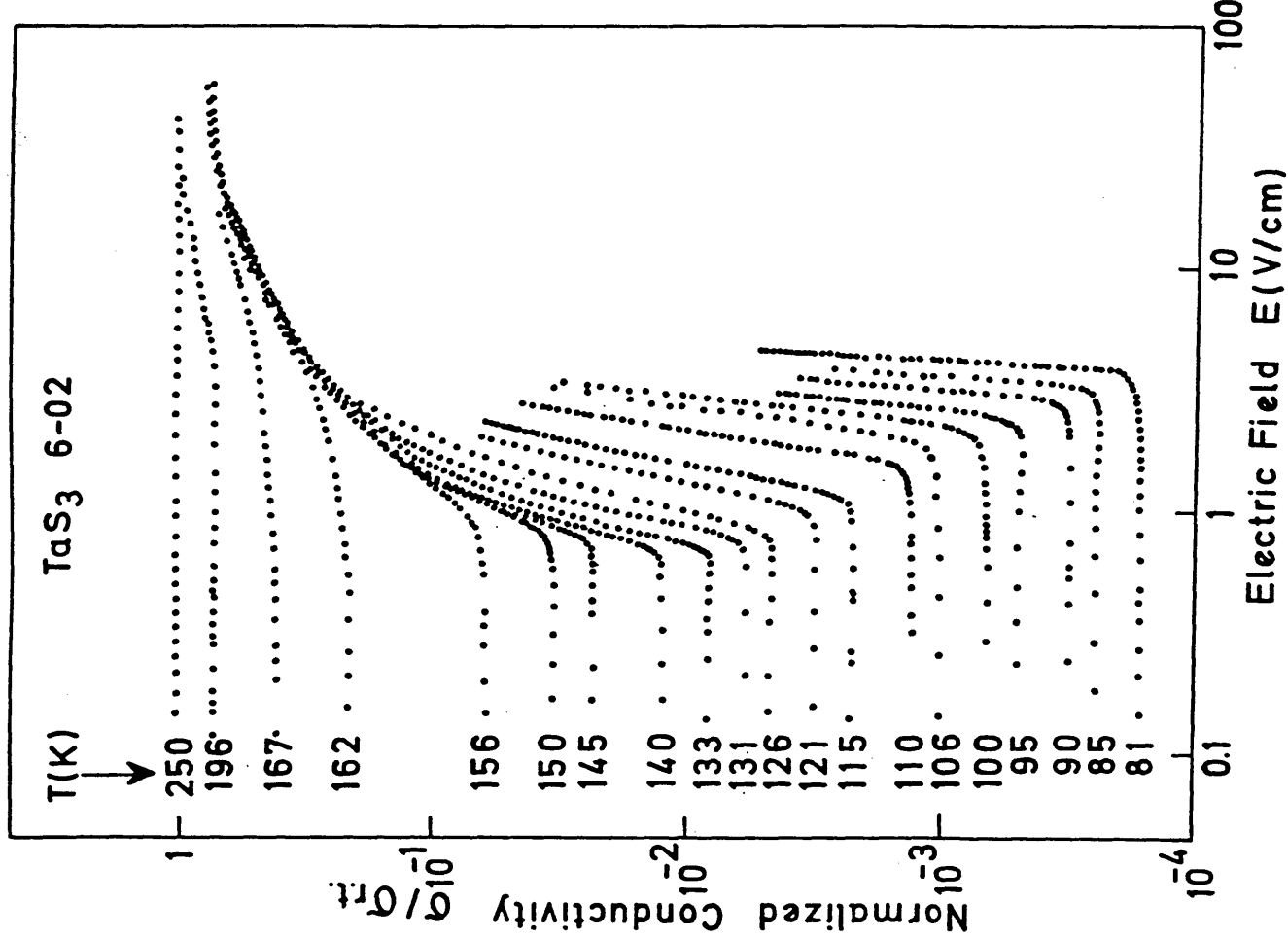
(図Ⅲ-3-9)に伝導度の電場依存性を示す。広い温度領域に渡り非線型伝導が観測されるが、実験的にジュール発熱無しに非線型伝導を観測できたのは100 K付近までであった。低温(50 K以下)では非線型伝導は次第にはっきりしなくなり、30 K付近では非線型伝導が観測されなくなっている様に見える。

それとは別に最低温(約20 K以下)では非常に高電場(~ 100 V/cm)で激しい非線型伝導が観測された。

(図Ⅲ-3-10)は、三つの温度に於ける微分抵抗測定結果である。(a)は62 Kに於けるもの

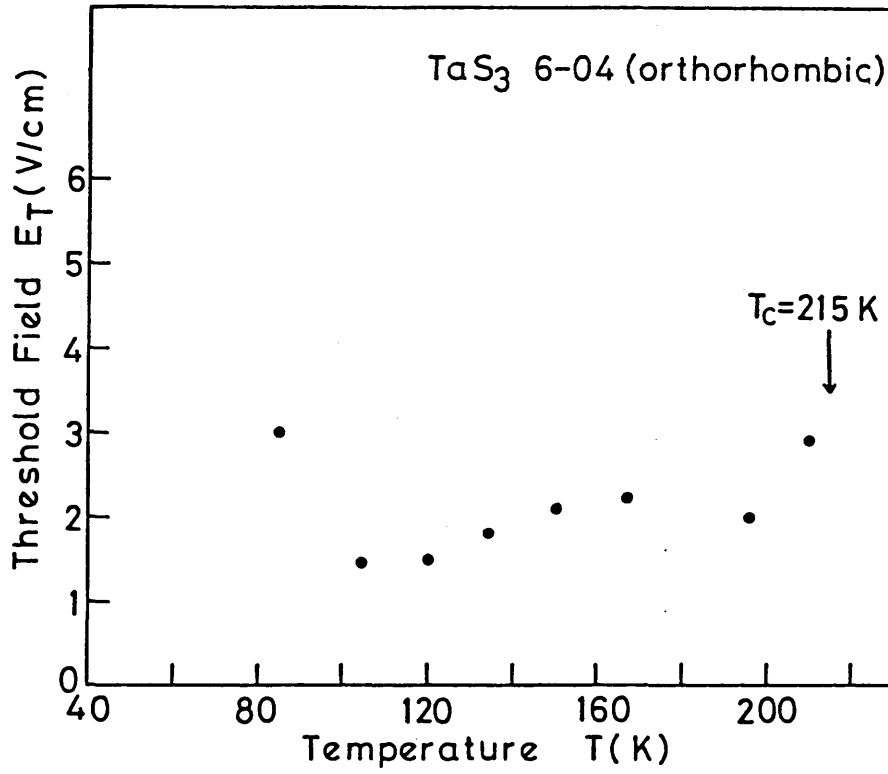


(a) 斜方晶TaS₃

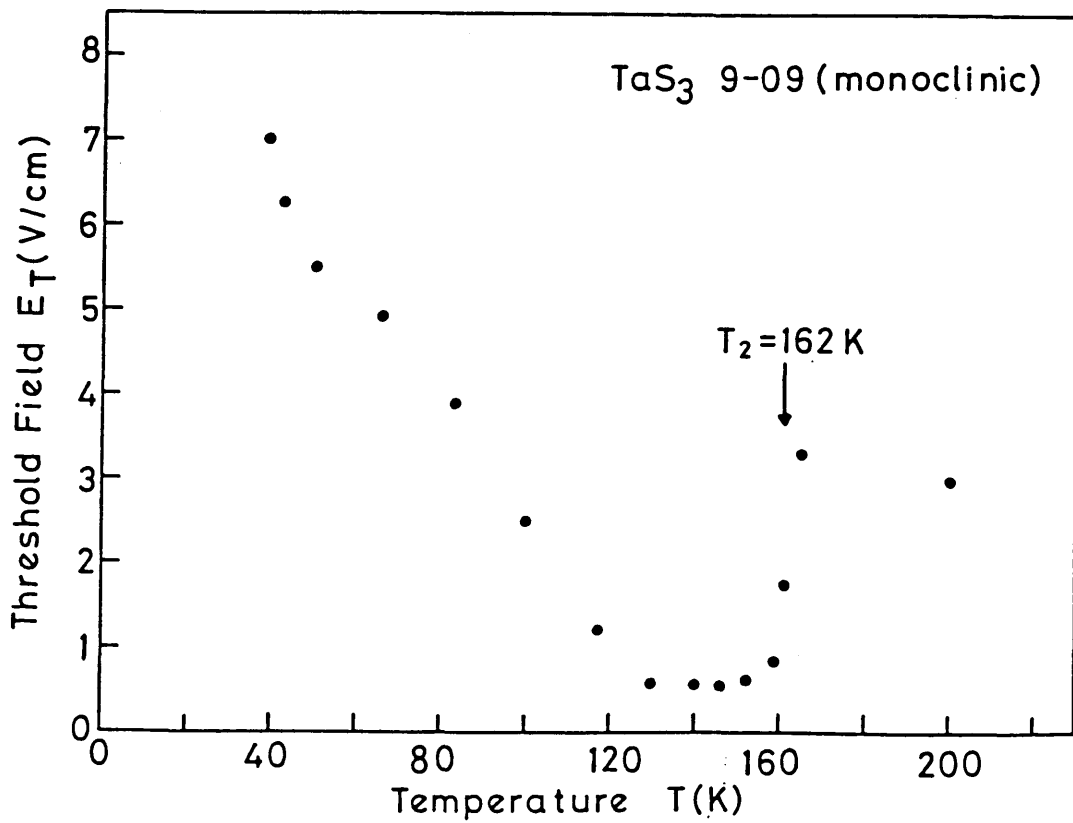


(b) 単斜晶TaS₃

(図III-3-6) TaS₃の伝導度の電場依存性。

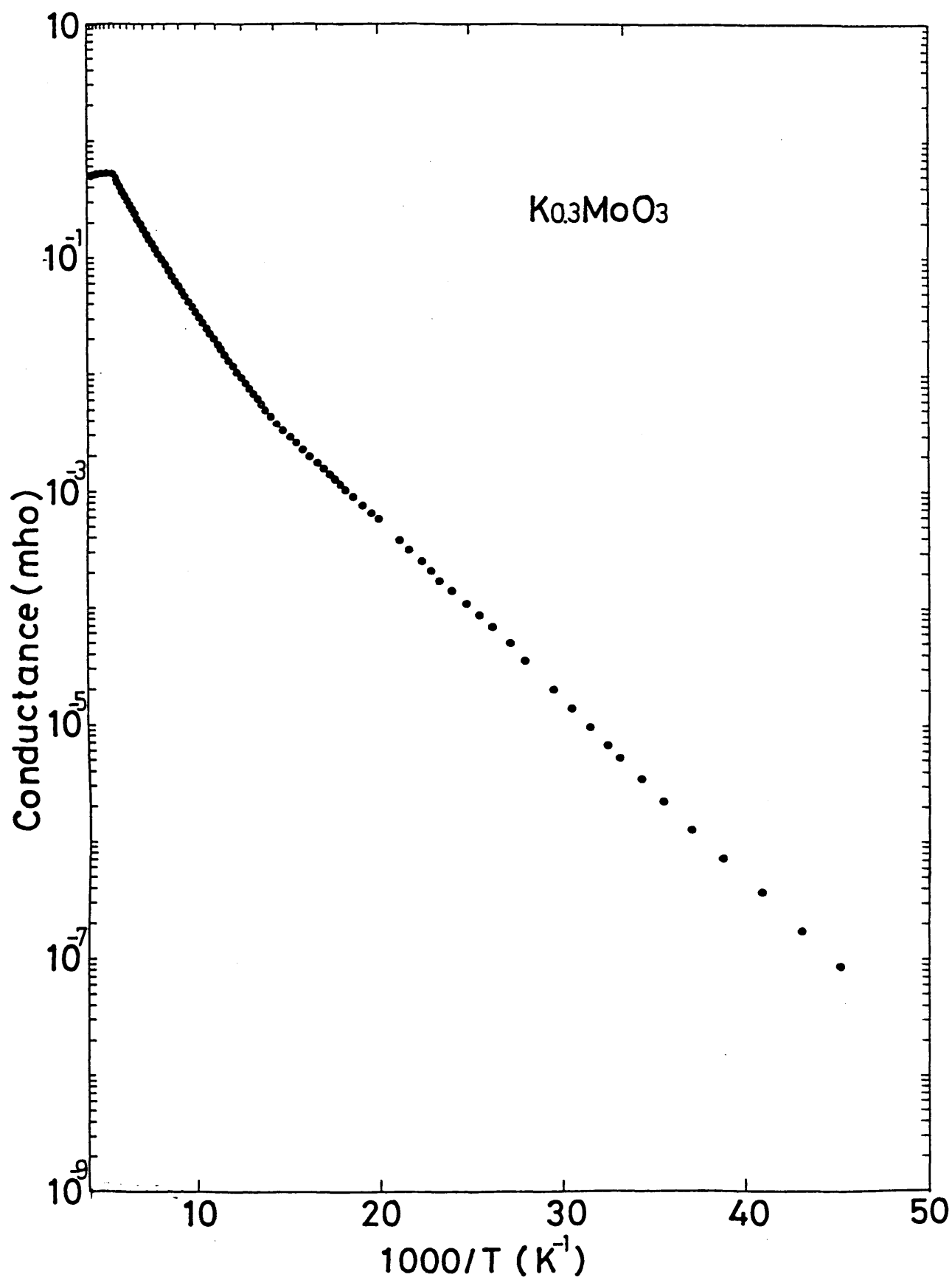


(a) 斜方晶 TaS₃

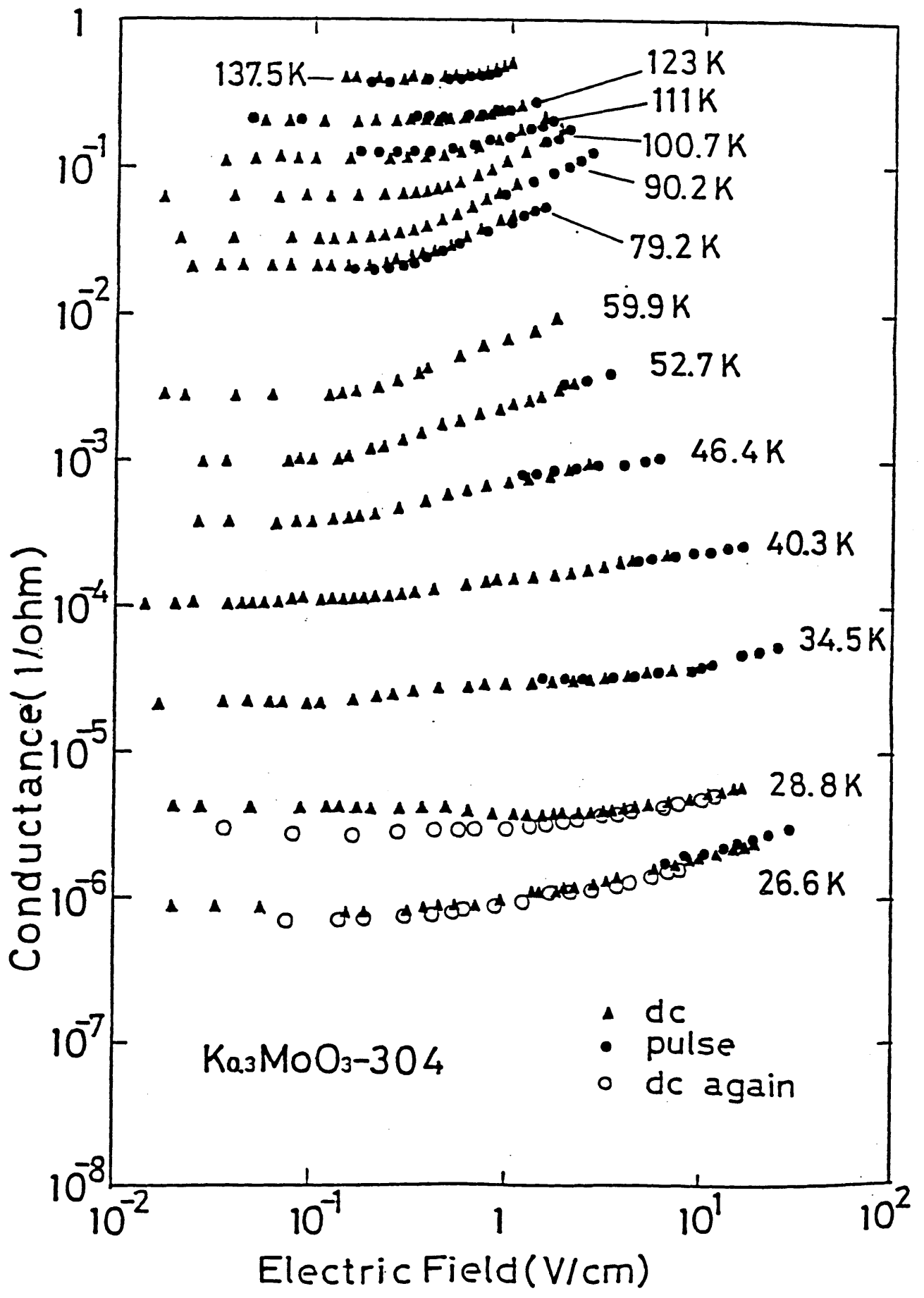


(b) 単斜晶 TaS₃

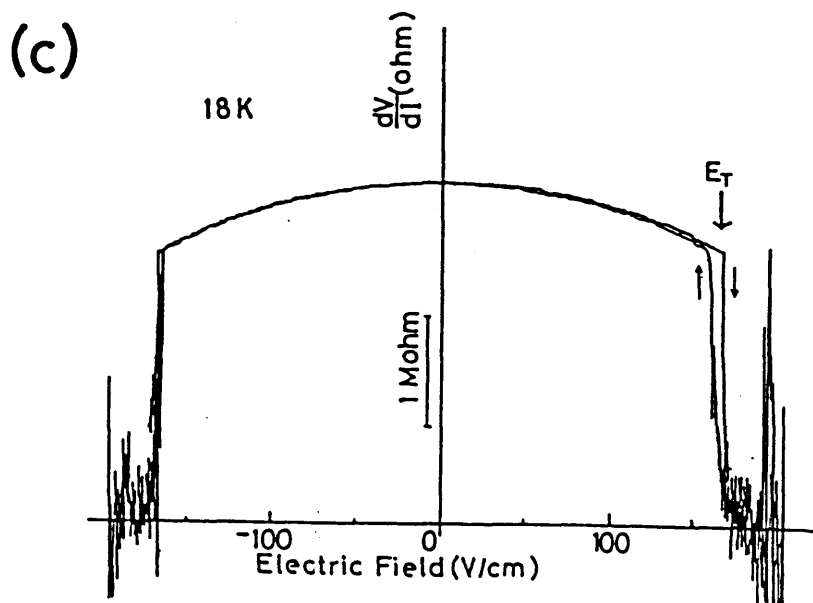
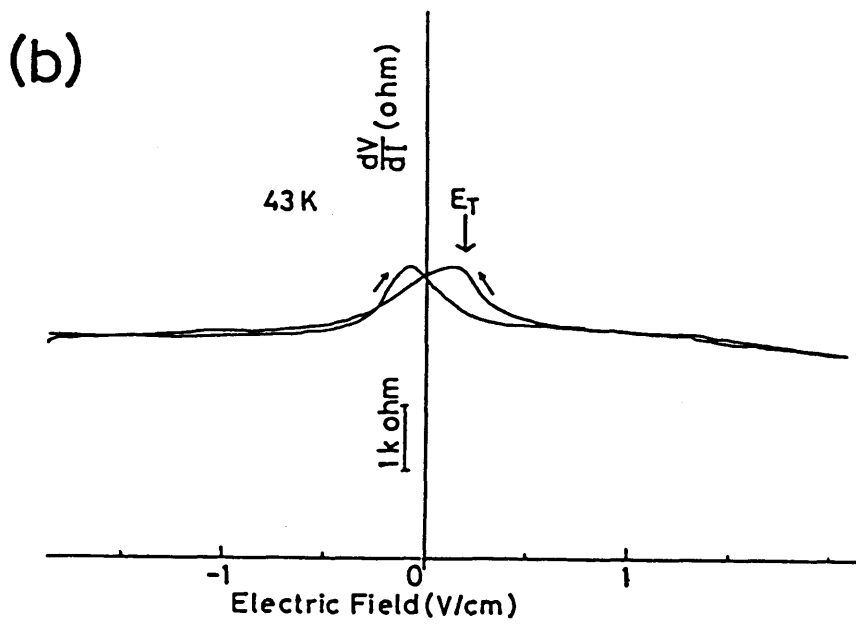
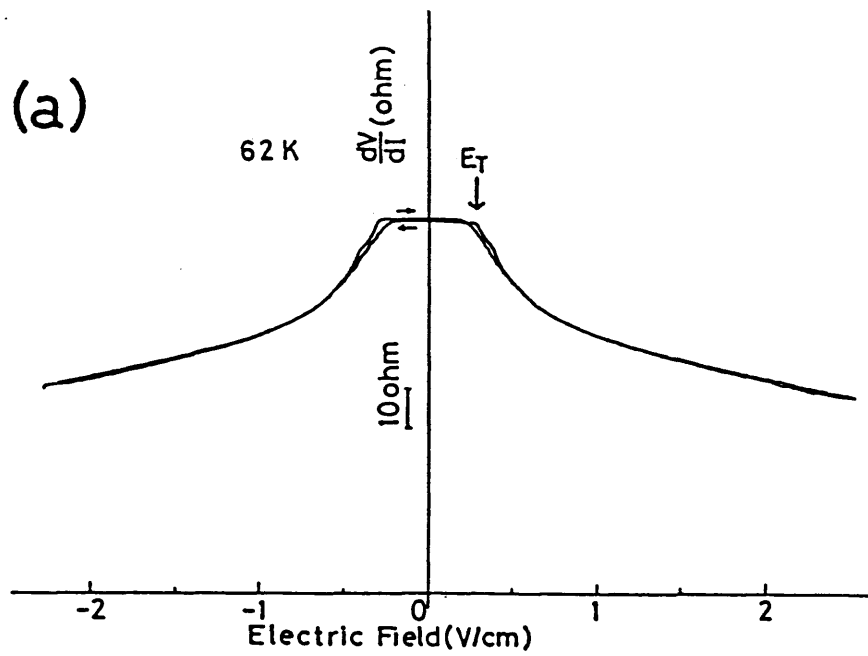
(図 III-3-7) TaS₃のしきい電場の温度依存性。



(図 III-3-8) $K_{0.3}MoO_3$ の伝導度の温度依存性。



(図 III-3-9) 色々な温度における $K_{0.3}MoO_3$ の伝導度の電場依存性。



(図 III-3-10) $K_{0.3}MoO_3$ の微分抵抗の電場依存性。(a) 62 K (b) 43 K (c) 18 K。

で、このあたりの温度領域では E_r が明確に観測される。この温度領域では、NBNも観測される(図Ⅲ-3-11)。ところが、43 K(b)では、電場走査の方向に依存して微分抵抗が履歴を持つ。この領域では後述のBBNの測定などと比較して、 E_r は電場を高電場側から下げてきた時に(dV/dI)がピークになる電場と定めた。更に温度を下げると通常の伝導度測定の結果同様、履歴曲線や伝導度の増加がはっきりしなくなり、18 Kでは線型伝導度は観測されなくなってしまう((c))。その代わり、より高電場で激しいスイッチングがおこる。この現象については、第V章で詳しく扱う。

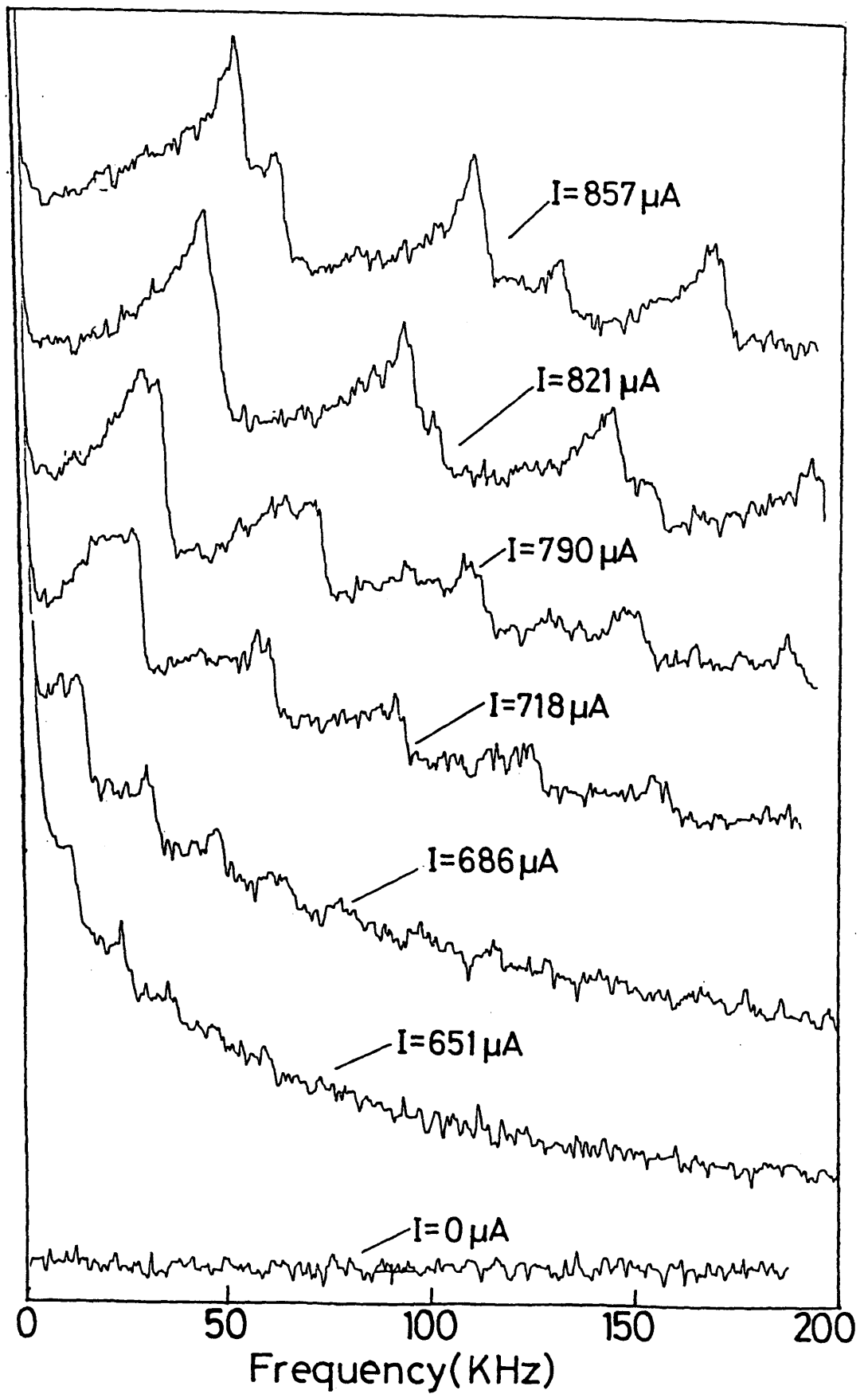
(図Ⅲ-3-12)に、 E_r の温度依存性を、三つの試料について測定した結果を示す。 E_r は40 K付近まで減少して行き、その後わずかに上昇する。又40 K以下の高電場側の領域では、 E_r がほとんど温度に依存しないスイッチングがおこっている。(図Ⅲ-3-13)に示す様に、低電場側のNLCとスイッチングは同一試料の同一温度で両方ともおこっており、従って両者は一応別の現象と見なすべきである。

(4) 不純物の効果(NbSe₃)

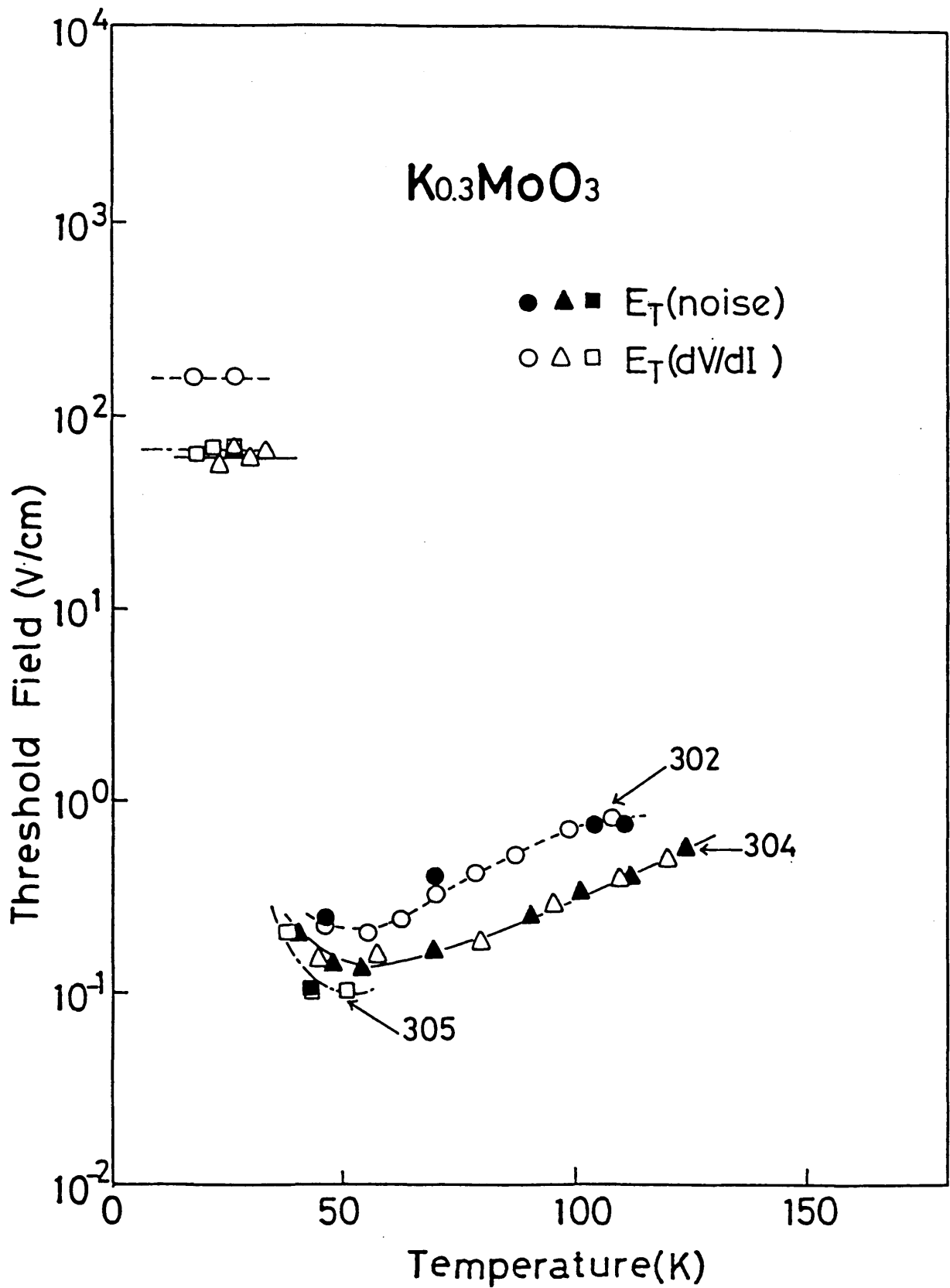
NbSe₃は抵抗率が金属的な温度変化を示すので相対的な不純物の量をRRRで表現する事が出来る。従って非線型伝導現象に対する不純物の効果を見るには最も良い対象であると言える。

不純物としてはTa, Zrを選んだ。TaはNbと同じ五価のイオンなので弱い不純物として振舞うであろう事が予想されるのに対して、Zrは四価のイオンになるので荷電不純物であり、Taの場合よりもピン止めの効果は遥かに強いと思われる。

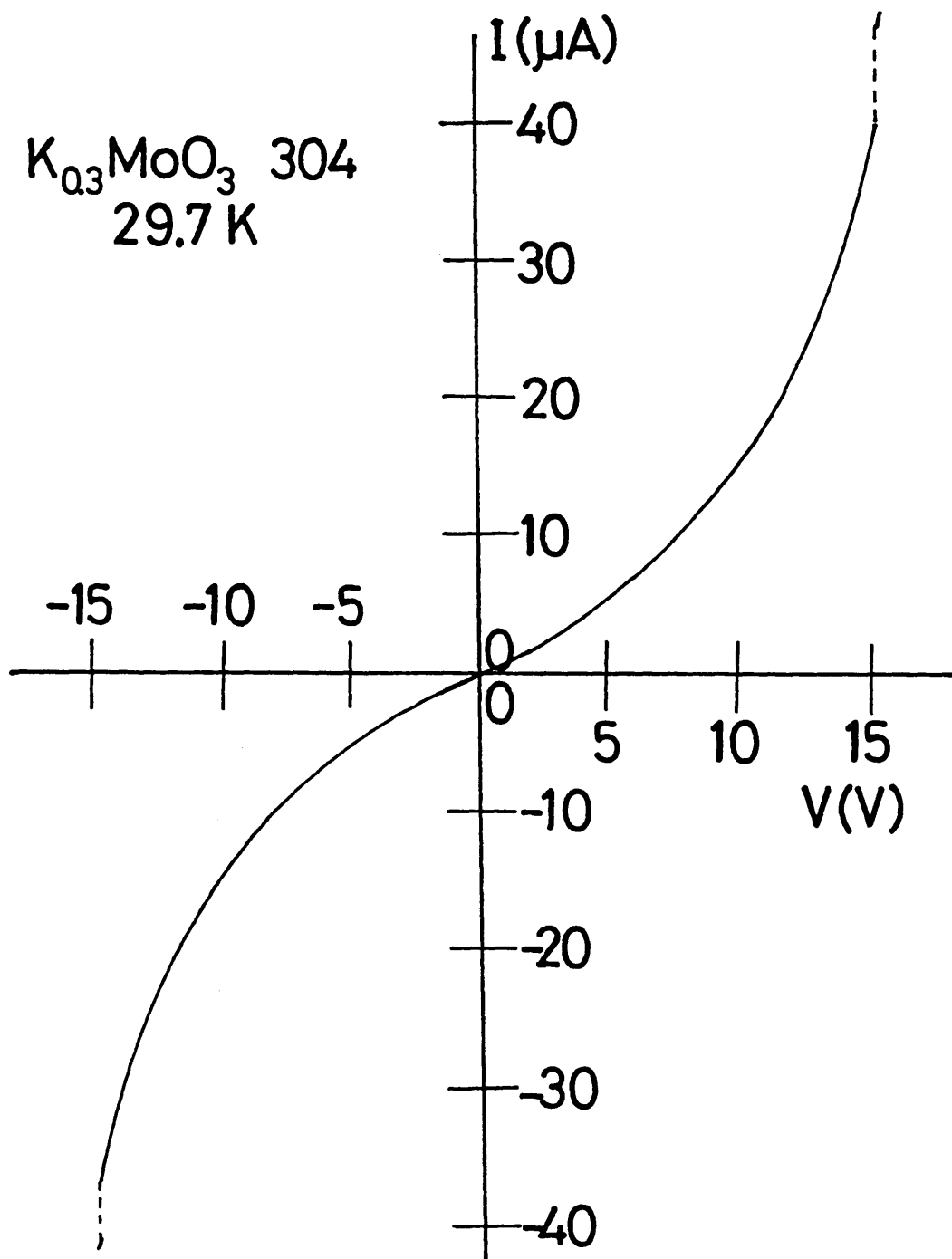
(図Ⅲ-3-14)に色々な不純物濃度に対して用意されたバッチについて各々のバッチの中から幾つかのサンプルのRRRの平均値を仕込みの不純物濃度の関数として表わした。RRRは不純物濃度が増すと確かに下がって行くので、不純物は確かに添加されている事が分かる。しかし正確な濃度が評価出来ないので余り定量的な関係を議論するのは意味が無いように思えるが、Zrの添加の方が大きな影響を与える事は分かる。又正確なバッチ分析によると不純物を意図的に添加していない試料でも180 ppmのTaを含むので、以下では、添加していない物も含めて“Taを添加した”という言葉を用いる事にする。Taを添加した試料(RRR=54)及びZrを添加した試料(RRR=65)に於ける伝導度の電場依存性を測定してみると、一見したところ伝導度の電場依存性が著しく変化した様子はない。従って、より詳細な解析、比較は§4で行う。



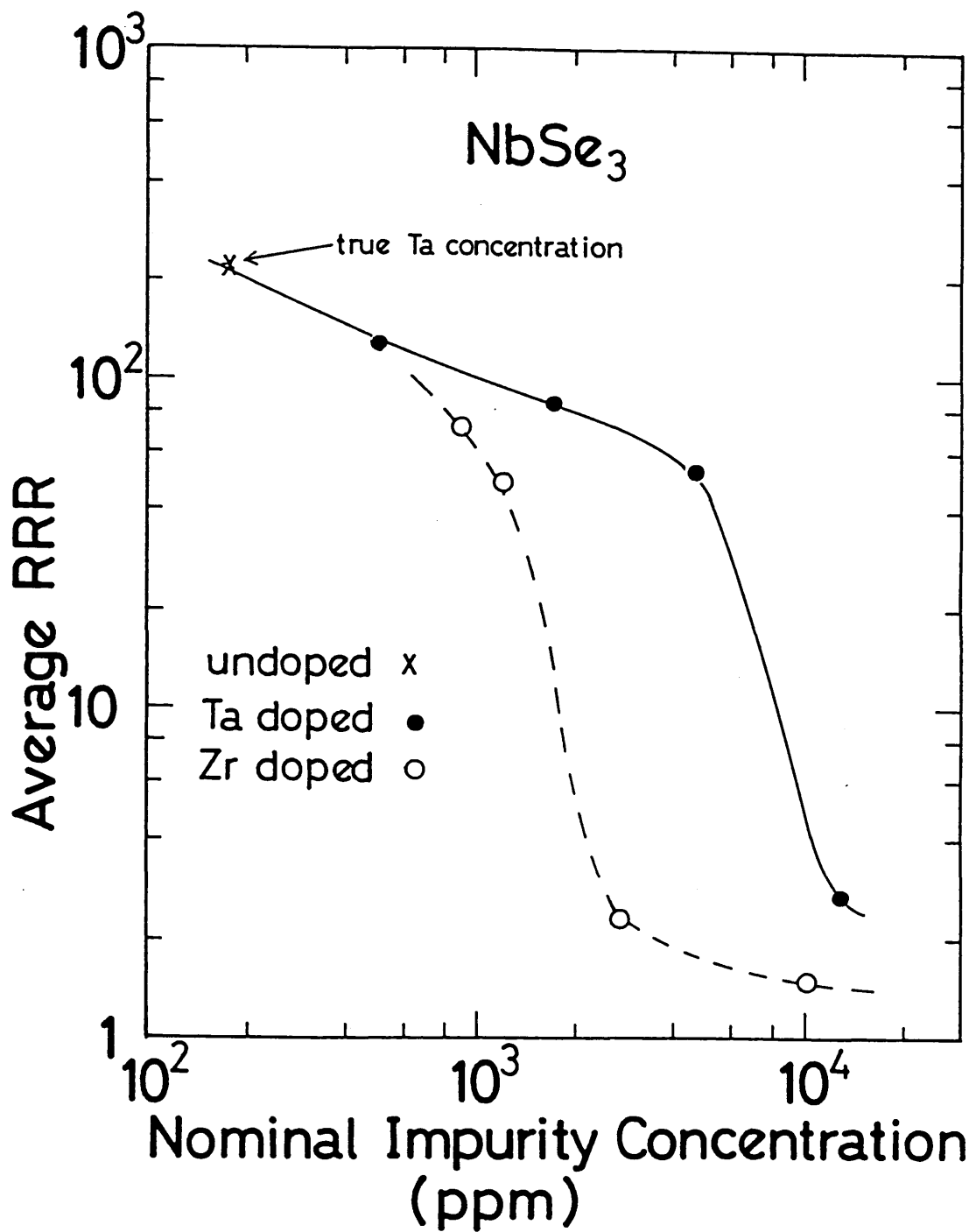
(\boxtimes III-3-11) $K_{0.3}MoO_3$ の Narrow-band noise (77 K)。



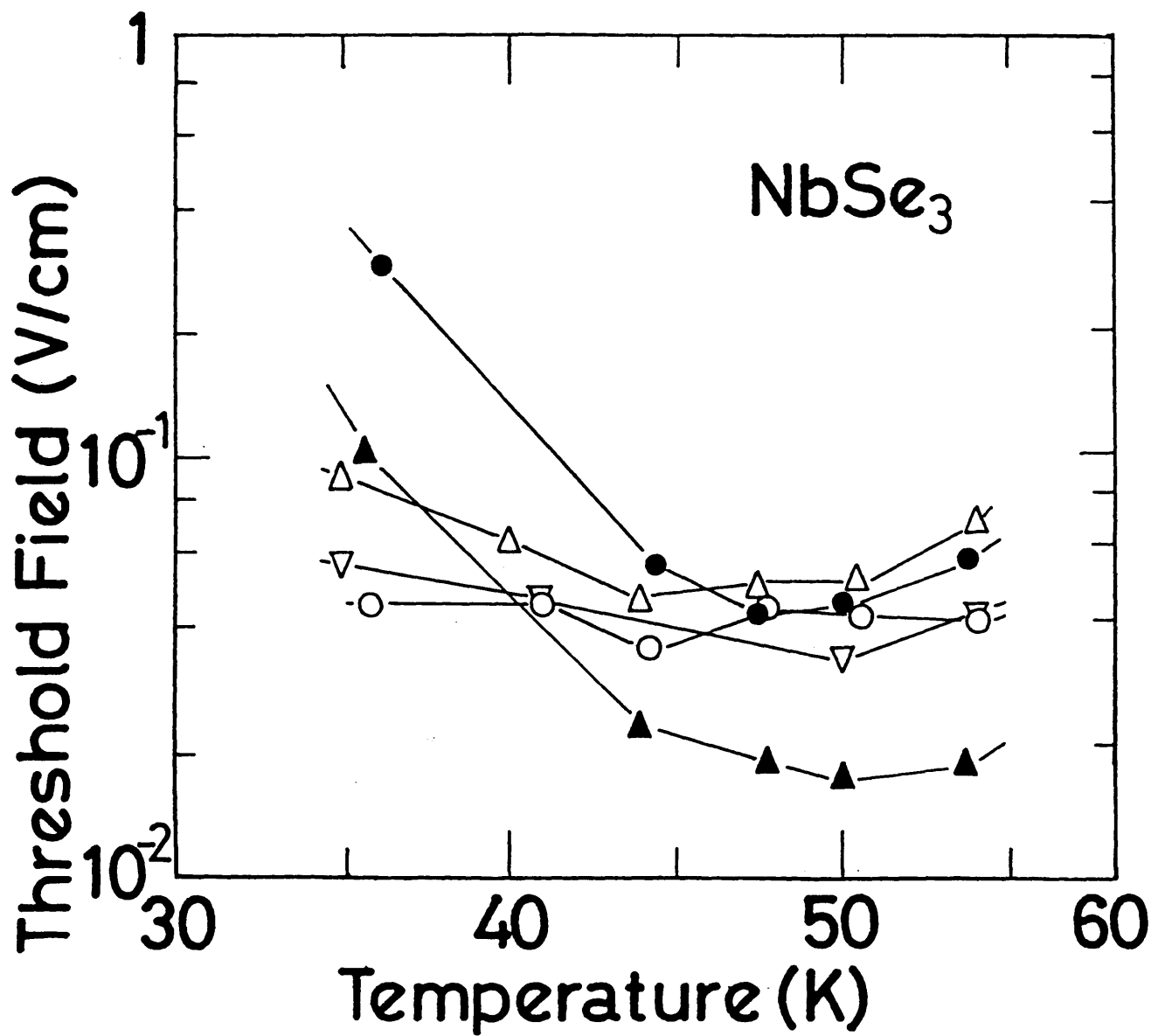
(図 III-3-12) $K_{0.3}MoO_3$ の三個の試料でのしきい電場の温度依存性。



(図 III-3-13) $K_{0.3}MoO_3$ の I-V 特性の例。二種類のしきい電圧がはっきり観測される。



(図 III-3-14) NbSe₃の仕込み不純物濃度と、得られた試料の平均のRRRの関係。



(図 III-3-15) 様々な不純物濃度の NbSe_3 のしきい電場の温度依存性。

次に(図Ⅲ-3-15)に、様々な不純物濃度のNbSe₃に対して非線型伝導のE_rの濃度依存性を示す。Taを添加した試料では50 K付近に最小値を持った後更に低温ではE_rは増加して行く。すなわち不純物を添加していない試料と傾向は変わらない。これに対して、Zrを添加した試料では、E_rの温度依存性は弱まっているのが特徴である。特に低温でのE_rの増加が抑えられている。(表Ⅲ-3-1)にTaを添加した試料とZrを添加した試料の違いをよりはっきり示す為にこれらの試料におけるE_r(35 K)/E_{rmin}を掲げたが、これによるとZrを添加した試料ではこの値が小さいのがよりはっきりと分かる。Tiの添加も試みたが、Tiはより劇的に添加の効果が見られ、実験可能な条件の範囲内で非線型伝導が観測された試料は得られなかった。

(表 III-3-1) The ratio $E_T(35\text{ K})/E_T^{\text{min}}$ for various NbSe_3 samples

pure and Ta-doped samples		Zr-doped samples	
RRR	$E_T(35\text{ K})/E_T^{\text{min}}$	RRR	$E_T(35\text{ K})/E_T^{\text{min}}$
221	5.9	70	2.0
218	8.0	67	1.7
158	5.1	65	1.4
137	9.8	51	1.5
89	8.3		
84	8.6		
54	6.9		

§ 4 解析

1) 全体の関数形について

まず始めに、§ 1で提唱されている様々な関数形に実験結果がどの程度良く合うかを見る。

1.1 古典過減衰振動子モデル

このモデルでは E_T において微分抵抗が発散しなければならないが、我々の実験ではそのような事実は観測されていない。その事だけから見てもこの過減衰振動子モデルに実験結果を細かく合わせる試みがあまり意味のない事が分かる。一応純粋な $NbSe_3$ の35 K, 44 K, 47.5 Kにおけるデータを、伝導度中のCDWによる寄与 $\Delta\sigma(E)(=\sigma(E)-\sigma_0)$ (ただし、線型伝導 σ_0 で規格化してある)を $[1-(E_T/E)^2]^{1/2}$ に対して描いて見ると、やはり直線からほど遠い結果が得られる(図Ⅲ-4-1)。この図中の直線は、後で述べる方法で実験的に定めた電場無限大での伝導度 σ_0 と原点を結ぶ直線で、実験データがこのモデルで良く表わされるとすると、この直線上に点がなければならないのである。

他の物質についても同様の結果が得られている。

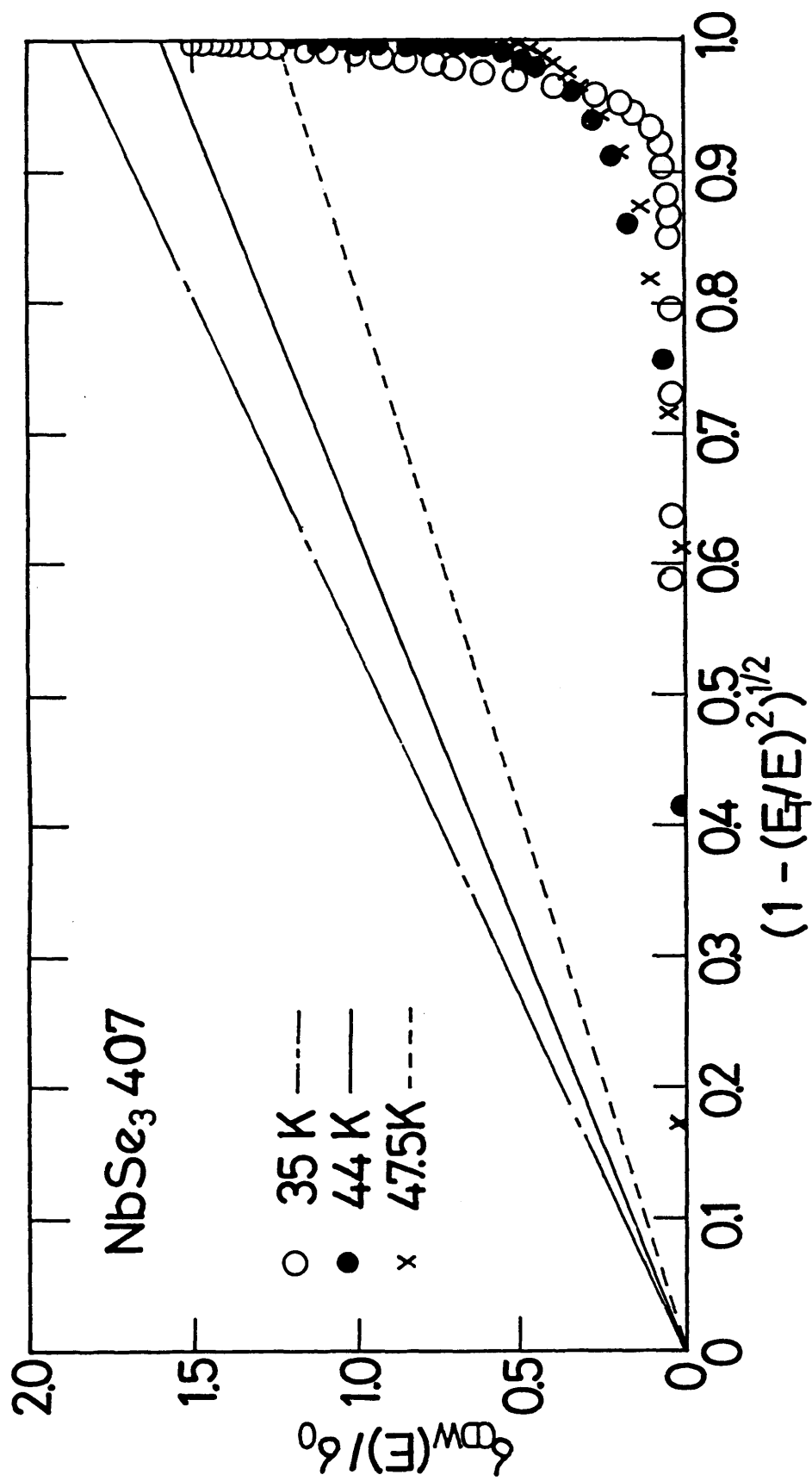
1.2 量子トンネルモデル

(図Ⅲ-4-2)にそれぞれの物質に対する、 $\log(m(E)) \equiv \log(\sigma(E)-\sigma_0)$ vs E_T/E の図を示す。まず、 $NbSe_3$ では、 T_1 -CDW, T_2 -CDW共に、温度が T_c とその0.6倍の間の領域にある時は、比較的良く直線上にデータがあるが、(図Ⅲ-4-3)に示した様に、 $\eta \equiv E_0/E_T$ の値は一定ではなく、低温になるほど大きくなる。そして、 T_c の約0.6倍以下の温度では明らかに直線からずれてくる。次に、 $o-TaS_3$ では、130 K以上では、比較的良く直線上にデータが並ぶが、130 K以下では、下に凸の曲線が得られる。 $m-TaS_3$ では、 T_1 -CDW(200 K)以外は、やはり直線からほど遠い結果が得られた。これらの結果より、トンネルモデル(Ⅲ-1-1)式も特定の物質、温度に対して良い結果を与えるだけであって、それ程一般的に成り立つものではない事が良く分かった。

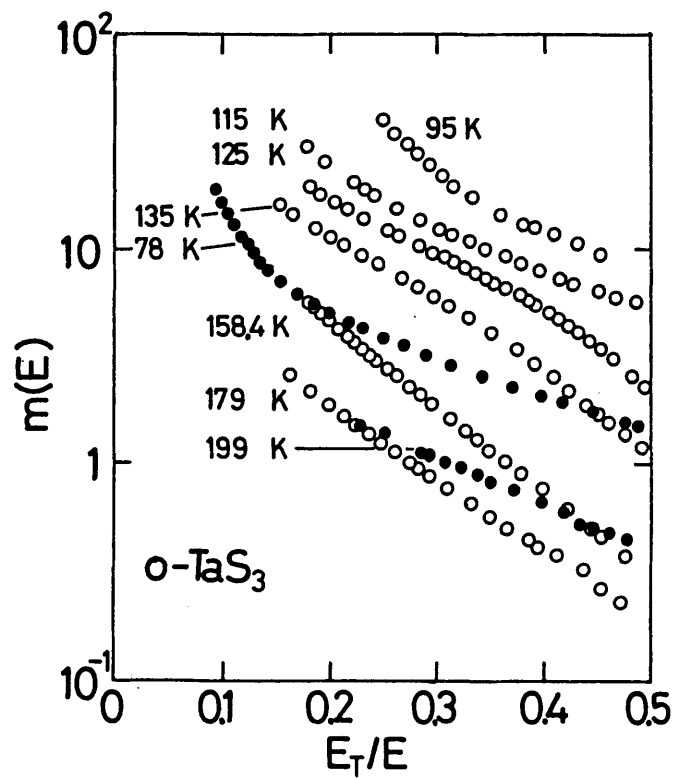
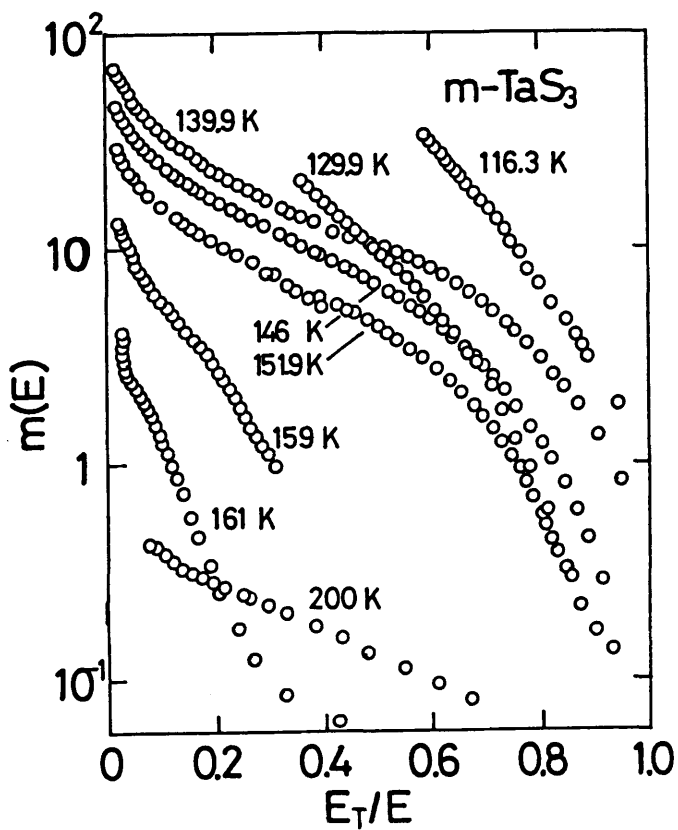
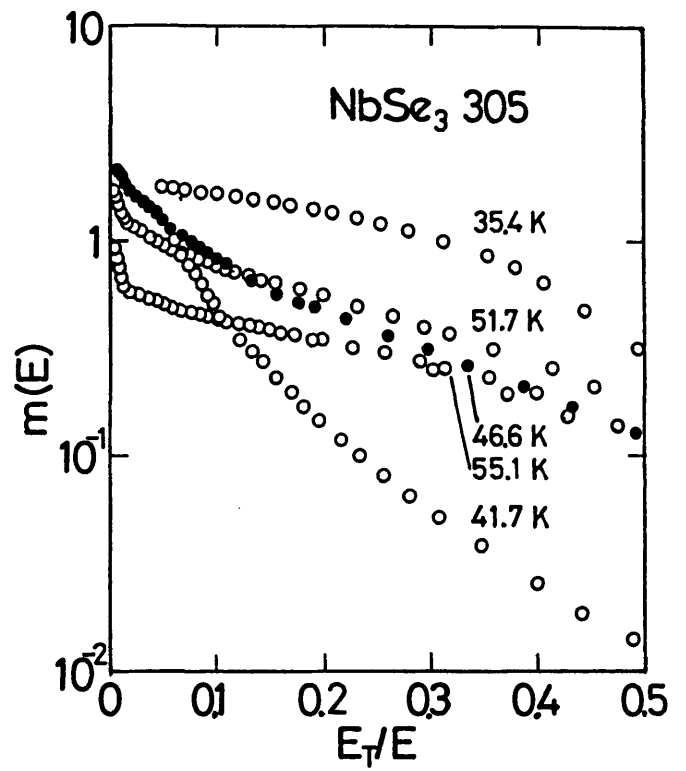
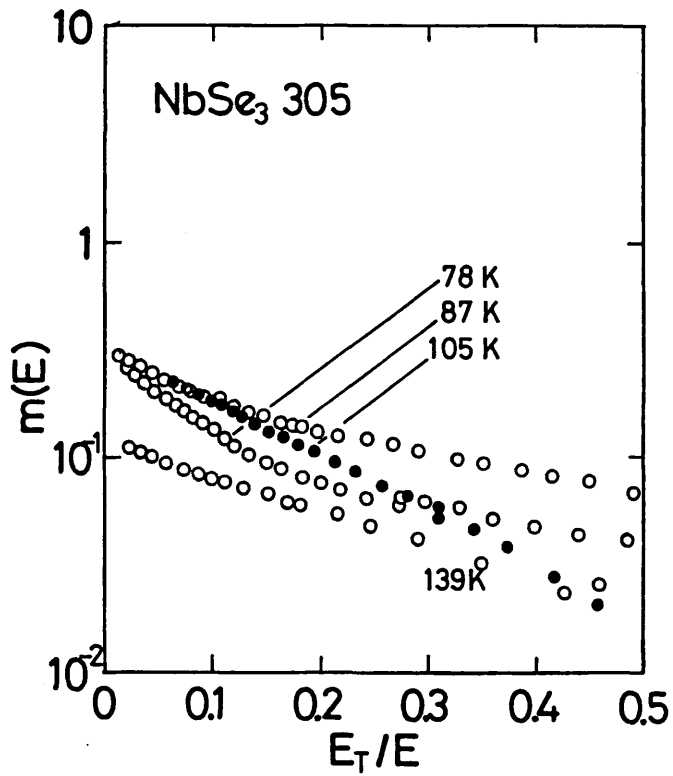
2) σ_0 の決定

2.1 $NbSe_3$

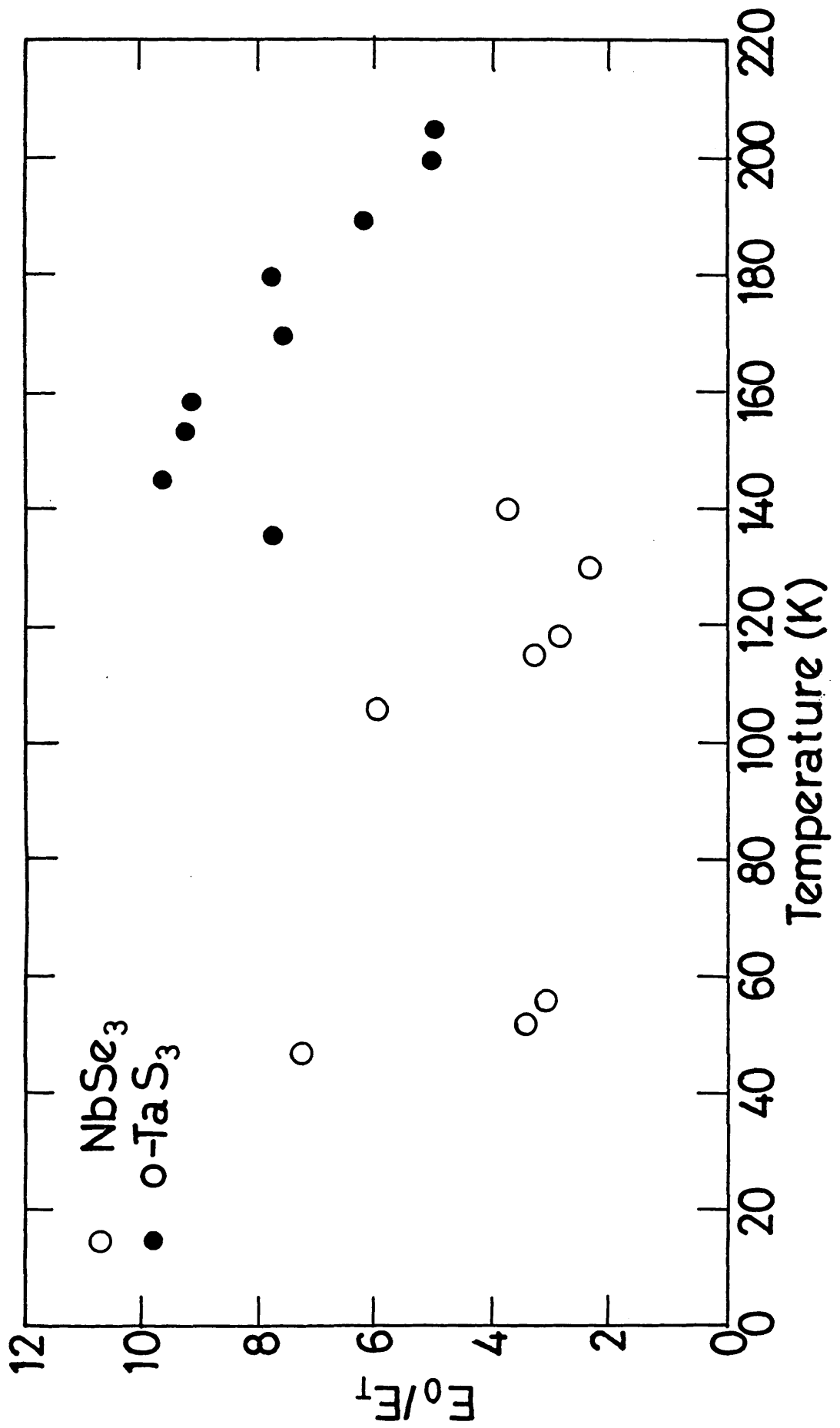
1)で最も簡単な解析的な式の検討を行なったが、伝導度の電場依存性を更に細かく議論



(図 III-4-1) NbSe₃での過減衰振動子モデルの検討。



(図 III-4-2) トンネルモデルの検討。



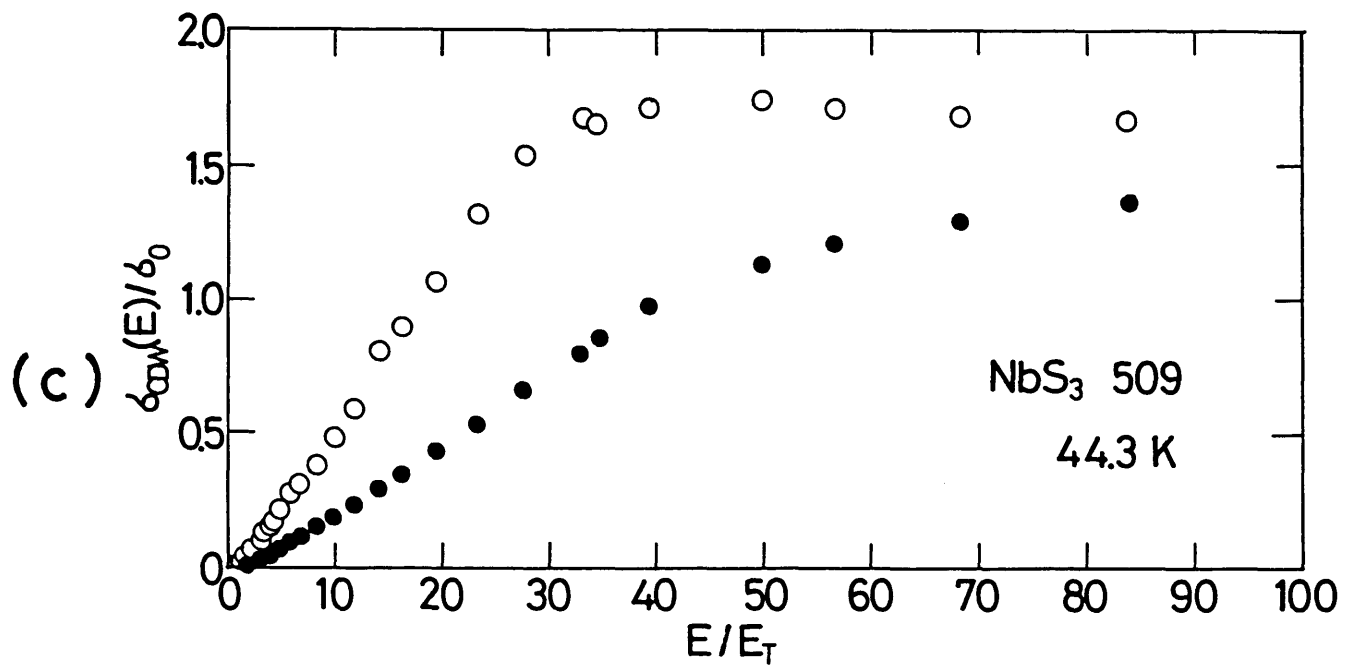
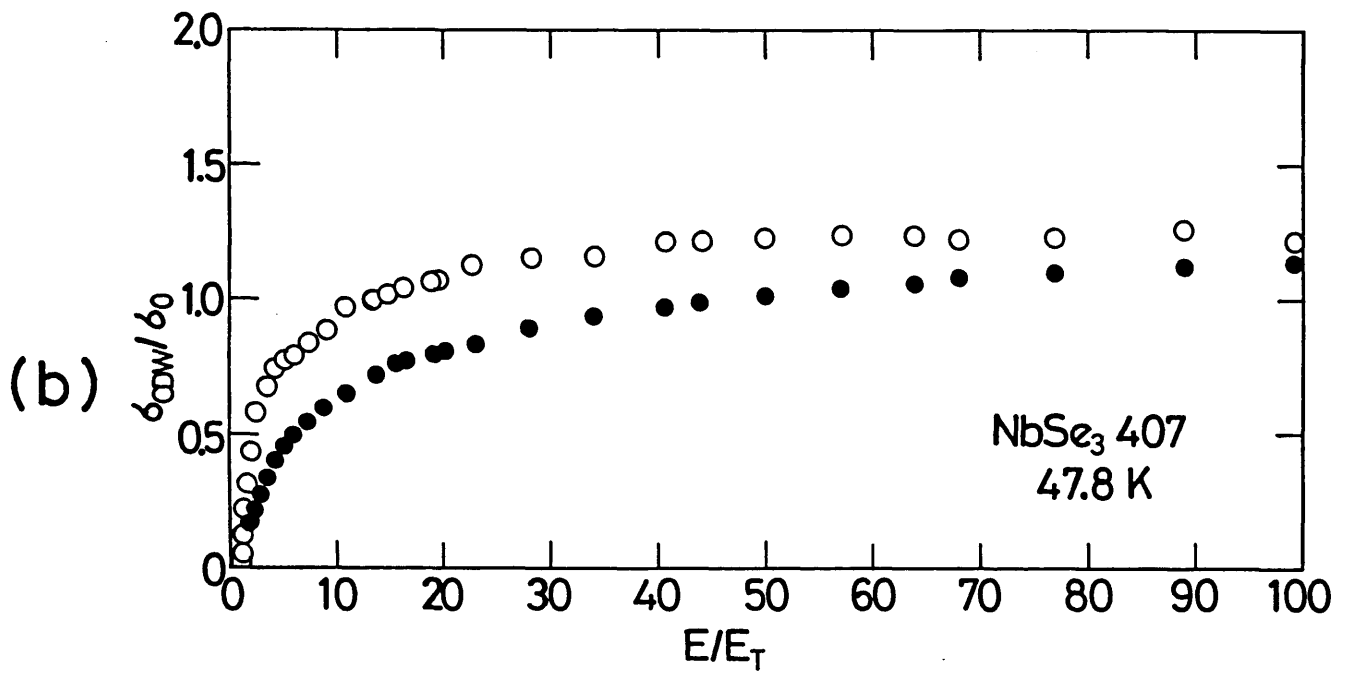
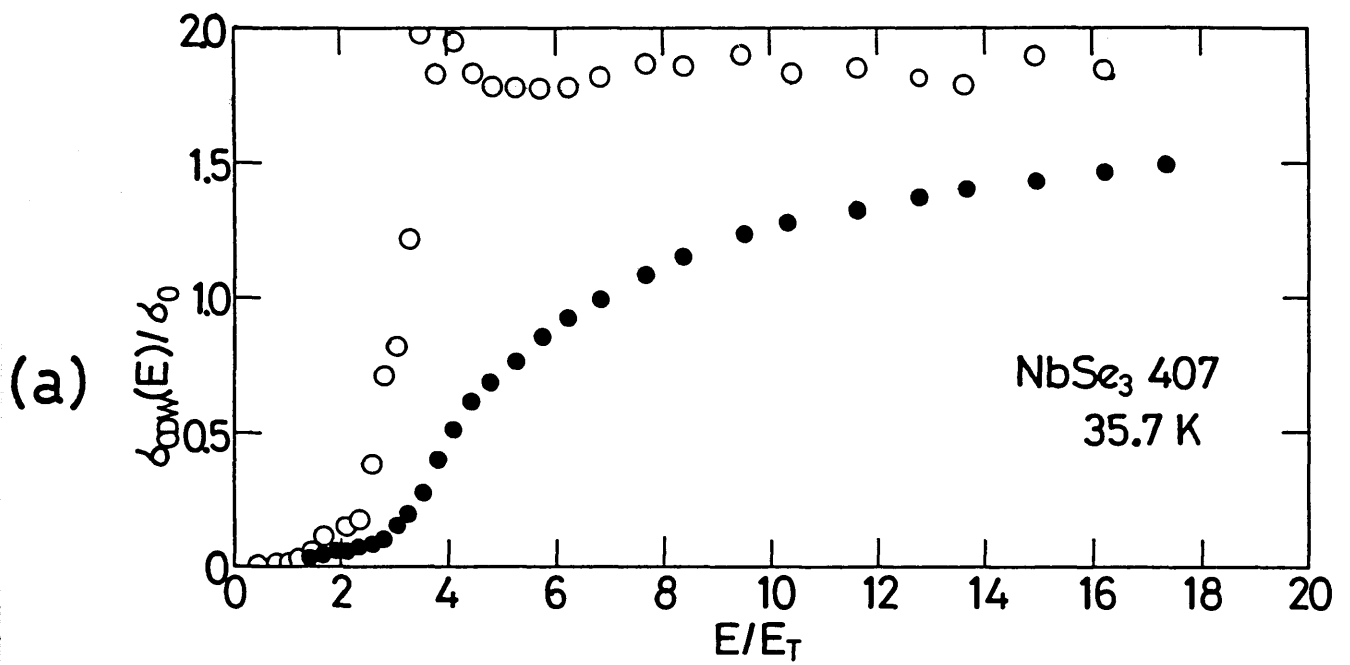
(図III-4-3) トンネルモデルより求めた $\eta = E_0/E_T$ の温度依存性。

しようと思うと、 σ_{ω} が実験的に求まっている事が望ましい。又、 σ_{ω} はCDWの受ける減衰を直接表わす大変重要な量でもある。そこで、高電場極限での伝導度の電場依存性や、 E_r 近傍での伝導度の電場依存性を議論する前に、本節で σ_{ω} を求める。 σ_{ω} は、§1で行なった様な、特定のモデルに立脚して求める事も出来るが、例えば、トンネルモデルの場合だと、(Ⅲ-4-1)式が成り立たないとその操作は不可能であるし、又求まった σ_{ω} に対する信憑性も薄い。従って、 σ_{ω} は実験データから直接求まるものならそれが最も良い。しかし、(図Ⅲ-3-2(b))や(図Ⅲ-3-3(b))の結果は、殆どの場合、最も電場の高い時の伝導でも σ_{ω} に達していない事を示していた。しかし、この様な場合でも、微分コンダクタンスをとると有用である事はZhang等が示している[247]。我々もこの方法で σ_{ω} を求める事を試みた結果、かなりの場合について、 σ_{ω} が求まった。

(図Ⅲ-4-4)に、微分コンダクタンスの電場依存性の典型的な三つの形を、通常の伝導度の電場依存性と共に示す。どの場合も、伝導度は、 $100 E_r$ まで飽和していないが、微分コンダクタンスは E_r の数十倍で飽和しており、これが σ_{ω} に対応すると考えてよい。特に、NbSe₃の30 K付近では、どの試料でも、伝導度が(2-3) E_r で飽和してしまう。しかし、多くの場合は、NbSe₃の47.5 Kのデータに見られる様に、上に凸の傾きをもって、 σ_{ω} へと伝導度は近付いて行く。この温度領域では、(200-300) $\times E_r$ あたりから別の非線型伝導が現われるが、これによる σ_{ω} も評価してやると、次の(図Ⅲ-4-5)で見える様に、それらは、 T_1 -CDWによるものである事が分かる。又、Taを添加した試料でしばしば見られたのが(図Ⅲ-4-4(c))に見られる様な、微分コンダクタンスがEの一次式で表わされる電場領域がかなりある物である。

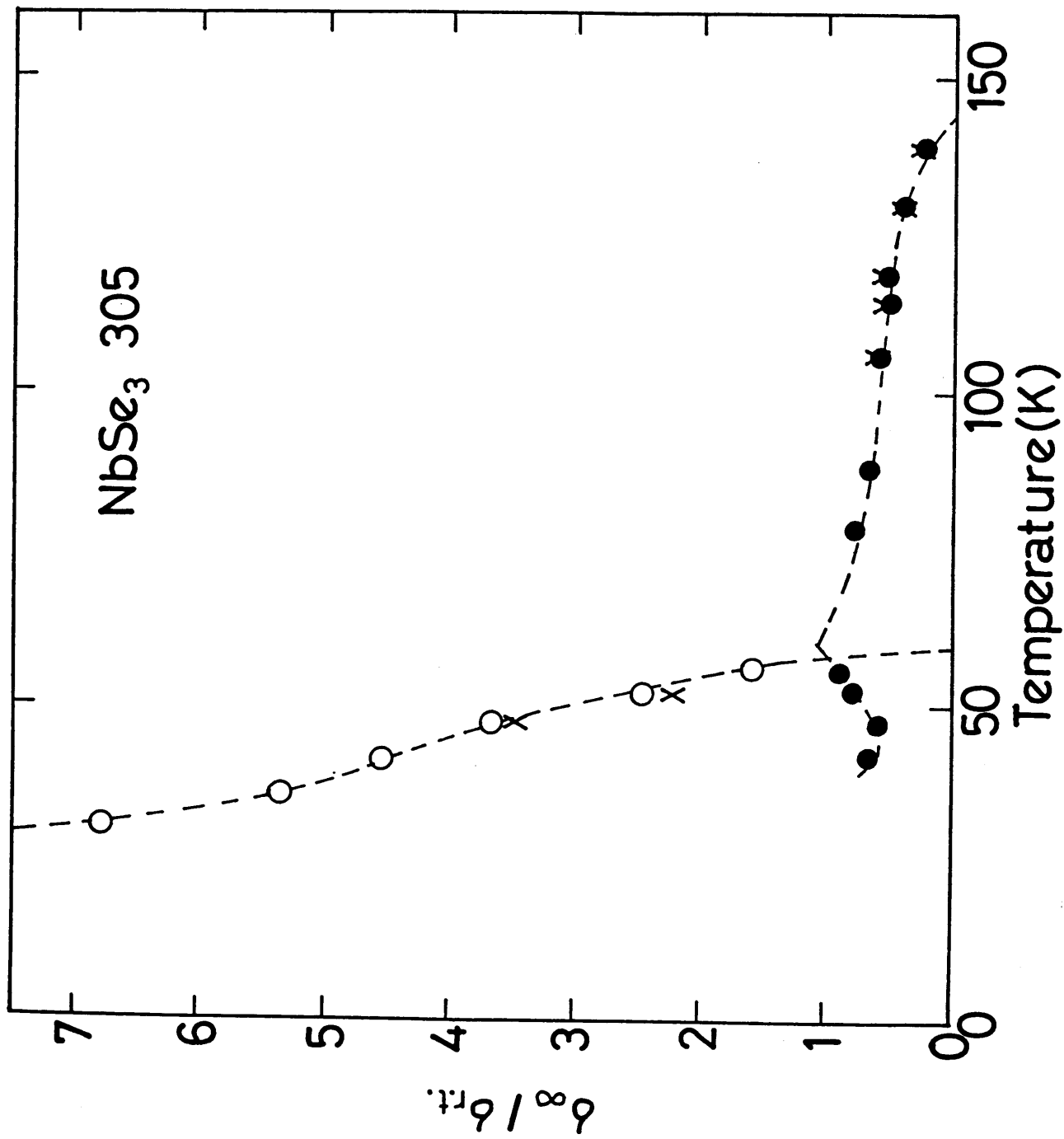
(図Ⅲ-4-5)は、これらの手続きによって求めたNbSe₃の T_1 -CDWに対する σ_{ω} の温度依存性である。 T_2 以下の温度でのデータは、すぐ上で述べた様に、 T_2 -CDWによる伝導度が飽和した後で起こる非線型伝導度の σ_{ω} の分だけを一緒に図示したものであり、それ等は、高温側のデータと良くつながるのが分かり、これによって、この非線型伝導は T_1 -CDWによるものである事がはっきりした。この図には、トンネルモデルによって求めた σ_{ω} も参考の為に示してあるが、注目すべきは、それらが、実験から直接求めた σ_{ω} と非常に良く一致する事である。従って、(Ⅲ-4-1)式も、 σ_{ω} の評価手段としては使えるという事になる。この結果は、すぐ後の σ_0 -TaS₃に対して利用する。

この図の σ_{ω} の温度依存性は、 T_c 近傍を除いては σ_0 のそれと良く似ており、この事から、



(図 III-4-4) コンダクタンス及び微分コンダクタンスの電場依存性の例。

ただし、どのデータも線型伝導度で規格化されている。



(図 III-4-5) NbSe₃における σ_{∞} の温度依存性 (●はT₁-CDW, ○はT₂-CDW)。

×は、(III-1-1)式より求めたもの。

σ_{ω} と σ_0 との間に簡単な関係が有る事が予想される。実際、(図Ⅲ-4-6)の様に、 σ_{ω}/σ_0 を温度に対して描くと、 T_1, T_2 両CDWに対して、秩序パラメーターの温度変化に極めて良く似た曲線が得られる事が分かる。

そこで次に σ_{ω}/σ_0 が一定になる低温でのその値を、様々な不純物濃度を持つ試料間で比較する為に、(図Ⅲ-4-7)に様々な試料で求めた σ_{ω}/σ_0 の低温での値を、RRRに対して示した。 σ_{ω} 、 σ_0 それぞれも σ_{rr} で規格化して同じ図に示してある。これを見ると、 σ_{ω} 、 σ_0 自身は、RRRが小さくなると、わずかに減少するが、その比の値は、RRRに殆ど依存せず、一定である。これらの結果の意味する事については、§5で議論する。

2.2 o-TaS₃

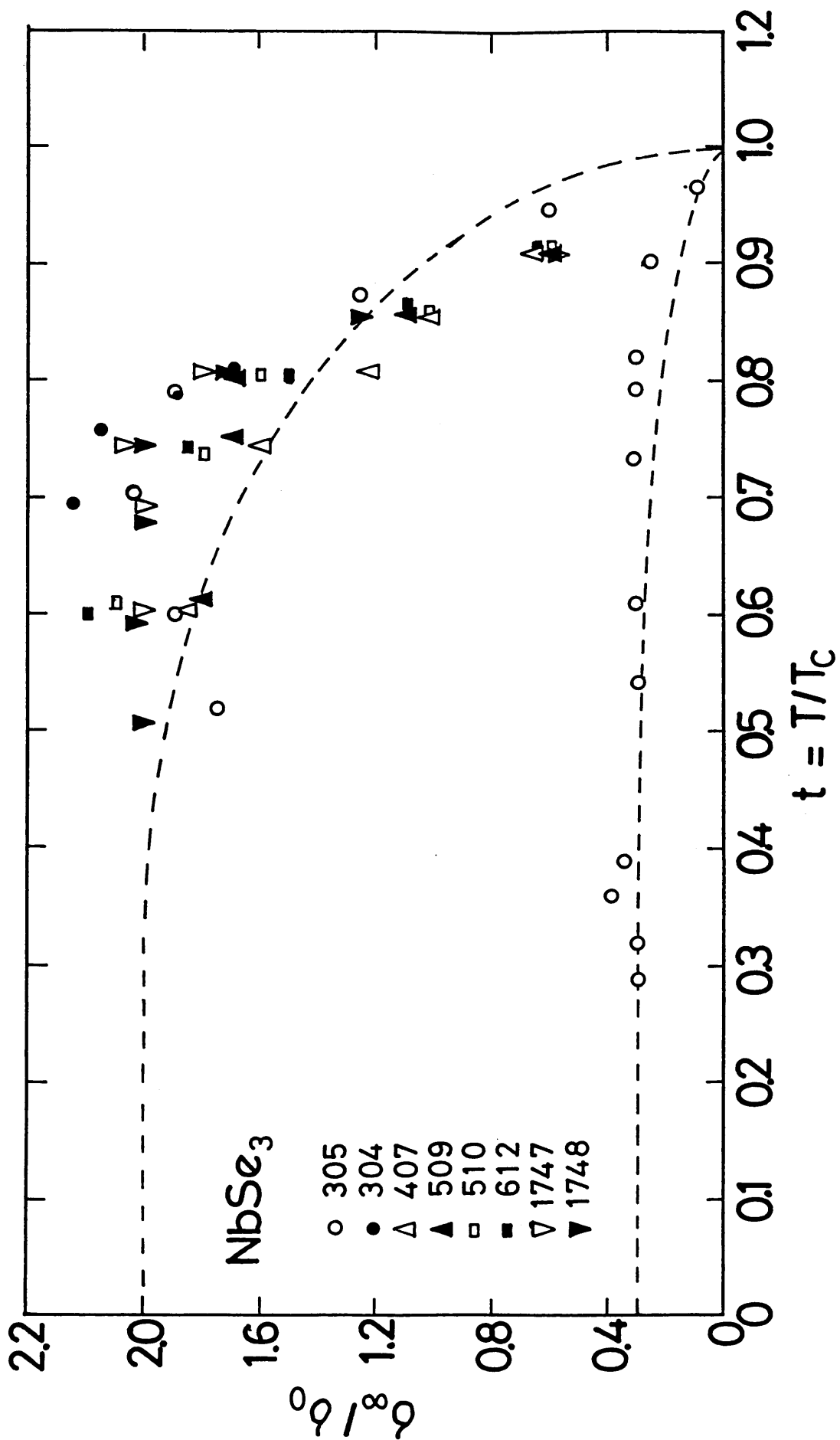
この物質に対しては、実験的に十分高電場までデータをとる事が出来ず、 σ_{ω} を直接求める事が出来なかった。しかし、この物質では、1)で見た様に(Ⅲ-1-1)式が実験結果を良く表現するので、NbSe₃で得られた教訓を生かして、この式で σ_{ω} を求める事にした。その様にして求めた σ_{ω} の温度依存性を(図Ⅲ-4-8)に示す。 σ_{ω} は、この方法で評価された範囲の温度領域では、殆ど温度に依存していない。従って、NbSe₃で行なった様に、 σ_0 との比をとると、その比の値は低温ほど増加して行く。

2.3 m-TaS₃

この物質でも、実験的に σ_{ω} が求めたのは、 T_1 -CDWに対してわずか一点と、 T_2 -CDWでの T_2 近傍の温度領域である。それを、(図Ⅲ-4-8)に共に示した。他の温度では、(Ⅲ-1-1)式も良くあてはまらないが、最低限 σ_{ω} はどの位かという粗い予想は立てられる。(図Ⅲ-4-2(d))のデータから σ_{ω} を粗く評価してみると、やはり、 σ_{ω} は評価した温度領域内ではほぼ一定であり、 σ_{ω}/σ_0 の値は、低温になるほど大きくなって行く。

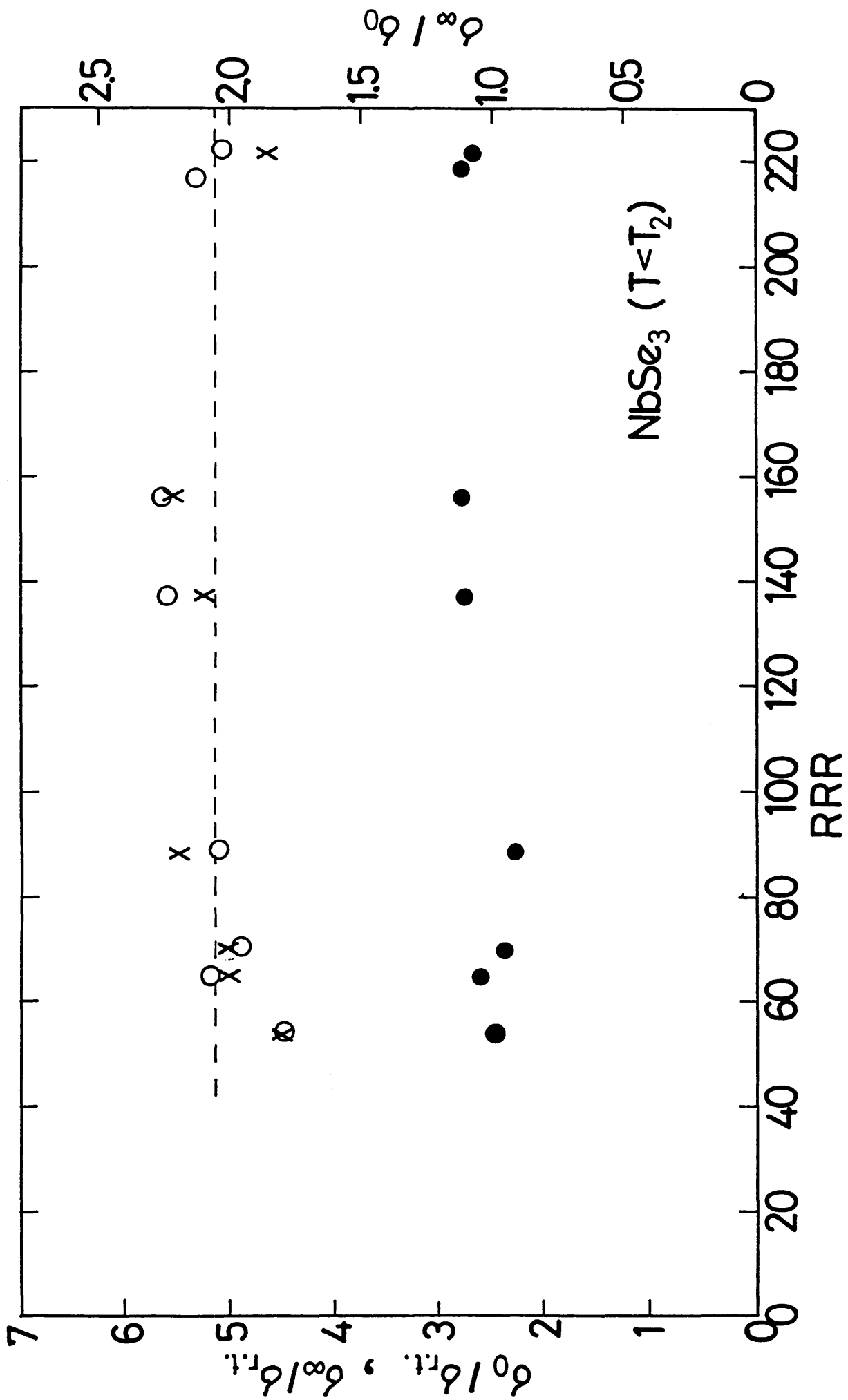
2.4 全電場領域での伝導度の電場依存性

実験的に σ_{ω} が評価出来たところで、再び、伝導度の電場依存性を依り一般的な形で示しておこう。即ち、規格化された伝導度 $\sigma_{cdw}(E)/\sigma_{\omega}$ を規格化された電場に対して描くと(実験結果は、代表としてNbSe₃のRRRの高い試料を選んだ)(図Ⅲ-4-9)の様な結果が得られ、比較の為にトンネルモデル(Ⅲ-1-1)式で $\eta \equiv \pi$ の場合と、古典剛体モデル(Ⅲ-1-2)式を共に示した。古典剛体モデルでは、すぐに伝導度が飽和してしまうのに、実験結果はその様にはなっていないのが大変良く分かる。



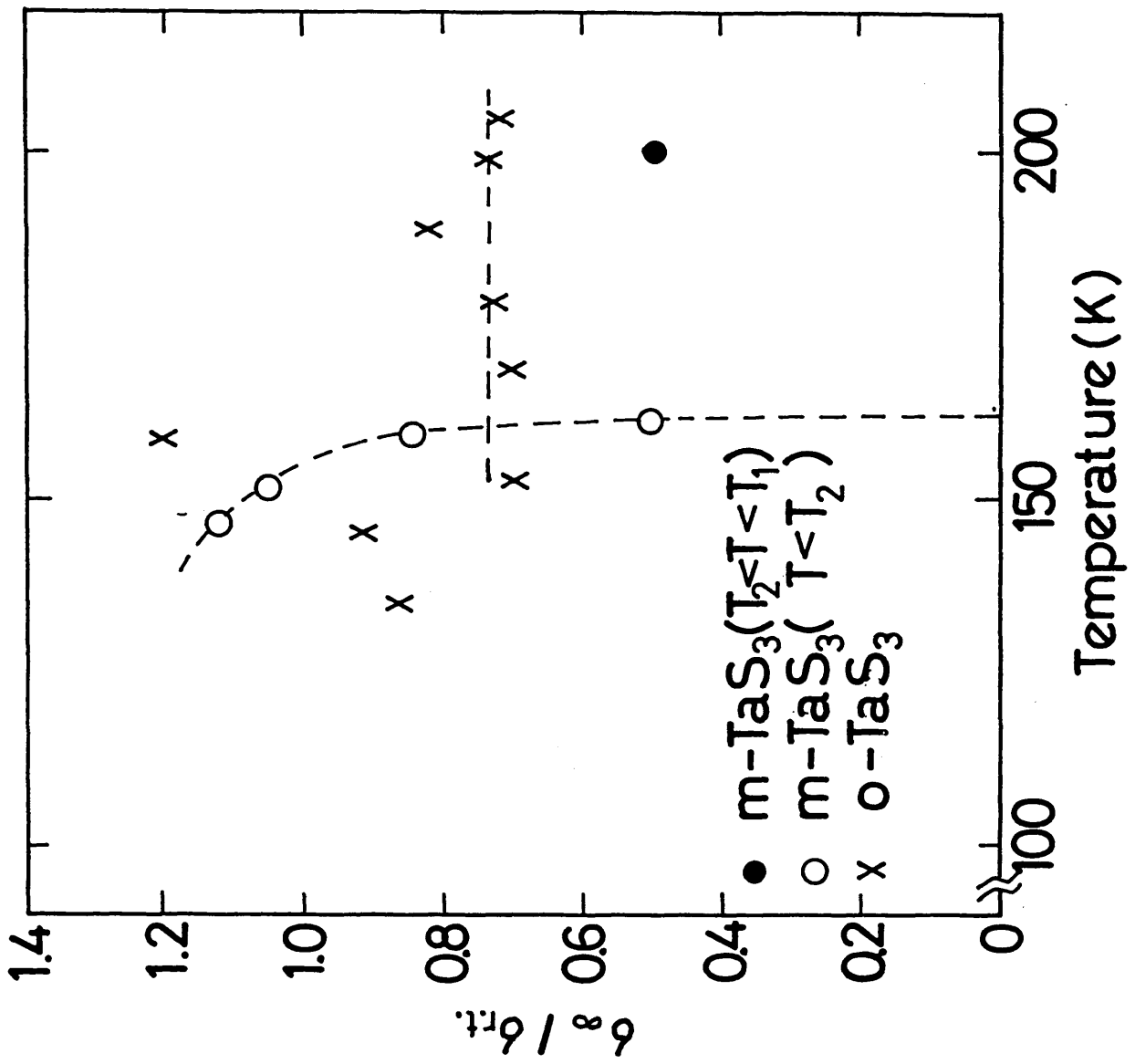
(図 III-4-6) 色々なRRRのNbSe₃における σ_1/σ_0 の温度依存性。

下側のデータは T_1 -CDWに対してのもの。

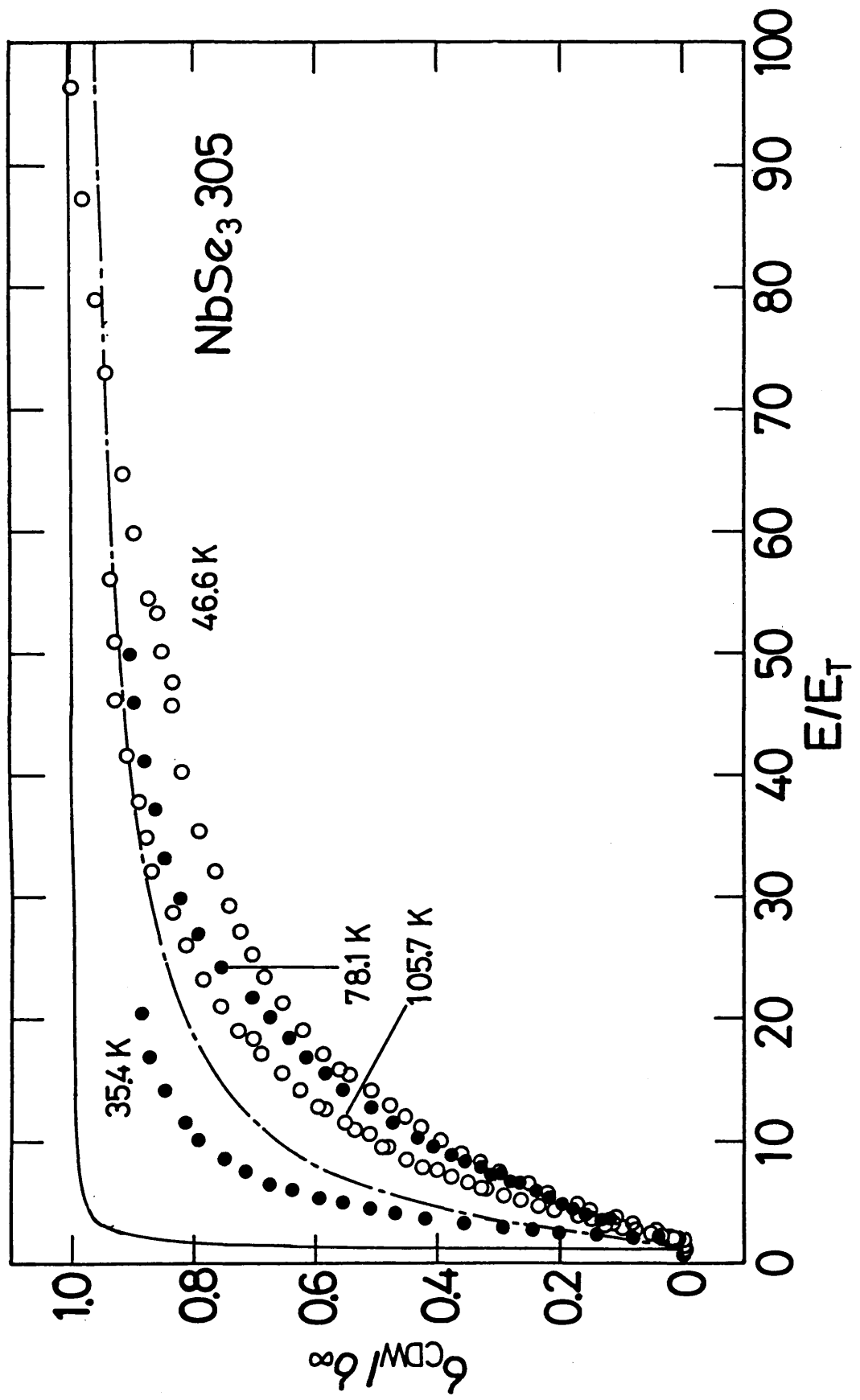


(図 III-4-7) $\sigma_\infty(T \rightarrow 0) / \sigma_0$, σ_∞ , σ_0 の RRR に対する依存性

(●) σ_∞ , (○) σ_∞ , (X) σ_∞ / σ_0



(図 III-4-8) TaS₃における σ_2 の温度依存性。



(図 III-4-9) $\sigma_{CDW}/\sigma_{\infty}$ の規格化された電場 E/E_T に対する依存性の例。

実線および一点鎖線は、それぞれ(III-1-2, III-1-1)式。

3) 高電場側の関数形について

高電場側では、§1で述べた様に、立場によって、伝導度は一定値への近づき方が異なるのであった。即ち

$$\sigma(E) = \sigma_0 - C \times E^{-\alpha} \quad (\text{III-4-1})$$

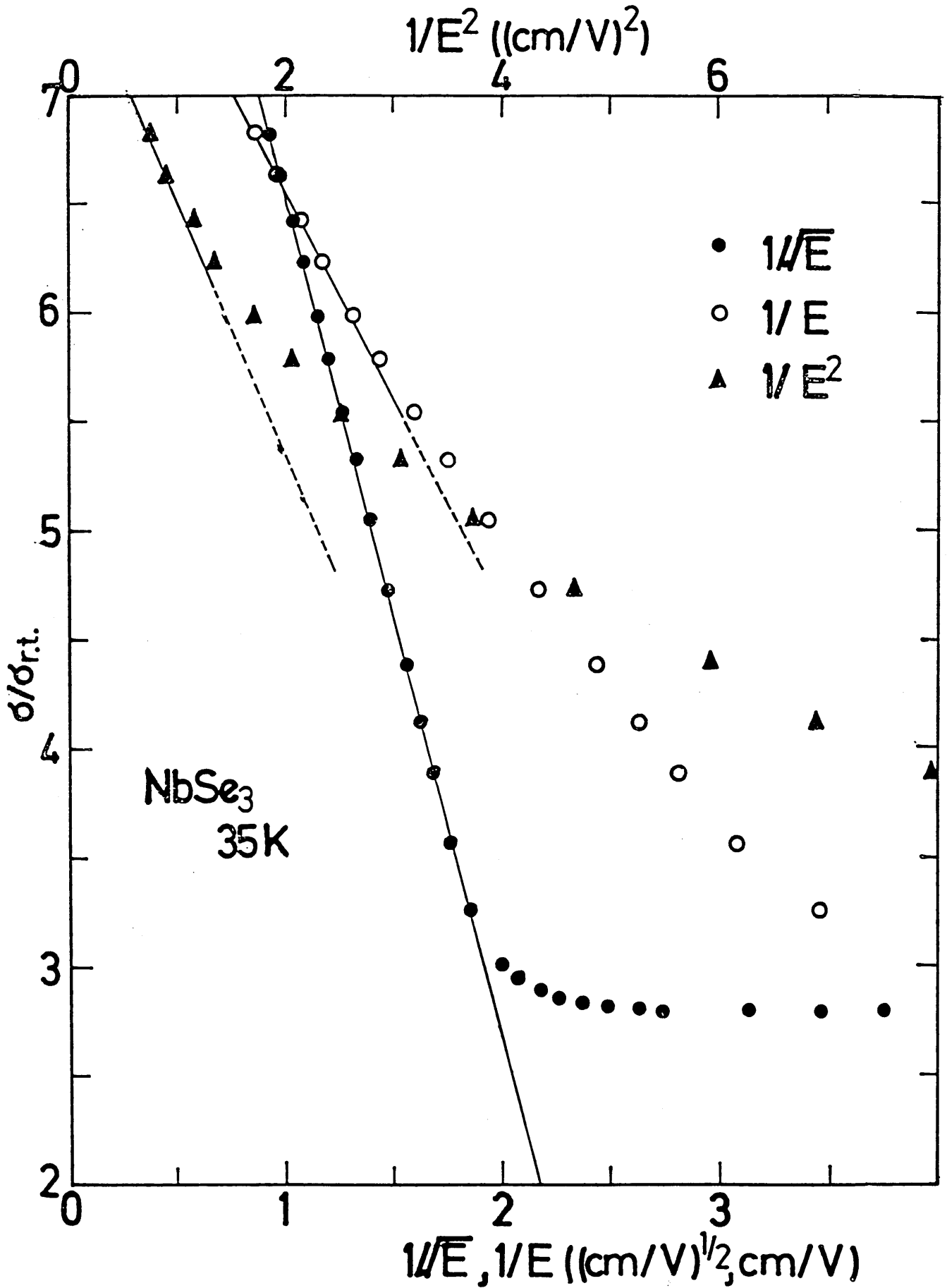
で、典型的には α が1/2, 1, 2の三通りが考えられていた。そこでNbSe₃, m-TaS₃, o-TaS₃に対して、 $1/\sqrt{E}$ vs σ , $1/E$ vs σ , $1/E^2$ vs σ の図を作成した(Ko.₃MoO₃については、ジュール発熱の為、高電場の漸近形について議論出来る程高電場側ではデータが取れなかったのので、これらの作業は行なっていない)。(図III-4-10)は、NbSe₃の35 Kのデータについて、 $1/\sqrt{E}$, $1/E$, $1/E^2$ に対する結果を比較して示した図である。 $1/E$, $1/\sqrt{E}$ に対する図では直線部分があるが、 $1/\sqrt{E}$ に対する図の方がより広い電場範囲で良く直線に乗っている。この傾向は、他の温度のデータあるいは他の物質のデータに対しても言えており、(図III-4-11)にNbSe₃, m-TaS₃のT₂以下のデータを用いて同様の図を作成したところ、どの温度のデータもかなり広い範囲に渡り直線に乗っている。(NbSe₃の55.8 K, 46.6 K, 41.6 Kで、高電場側で大きなずれが有るのは、前述の様にT₁-CDWによる非線型伝導が起こるからである。)

しかし、(図III-4-10)では、どちらの冪が正しいかまだ区別が付きにくい。又、FLRモデルによる最近の数値計算によれば、冪 α の値は、1や1/2だけでは無く、ピン止めポテンシャルの強さによって、それ以外の中間的な値をとり得る事が示されている[209]。従って、よりはっきりと、一般の α を評価しなければならない。この為には、もし(III-4-1)式を前提とするならば、

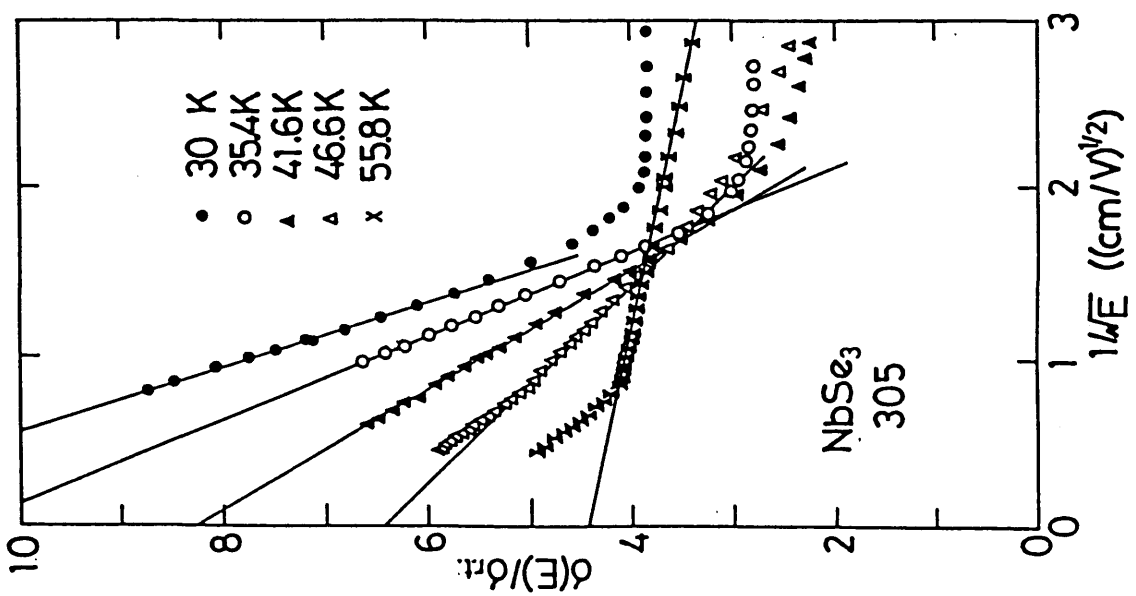
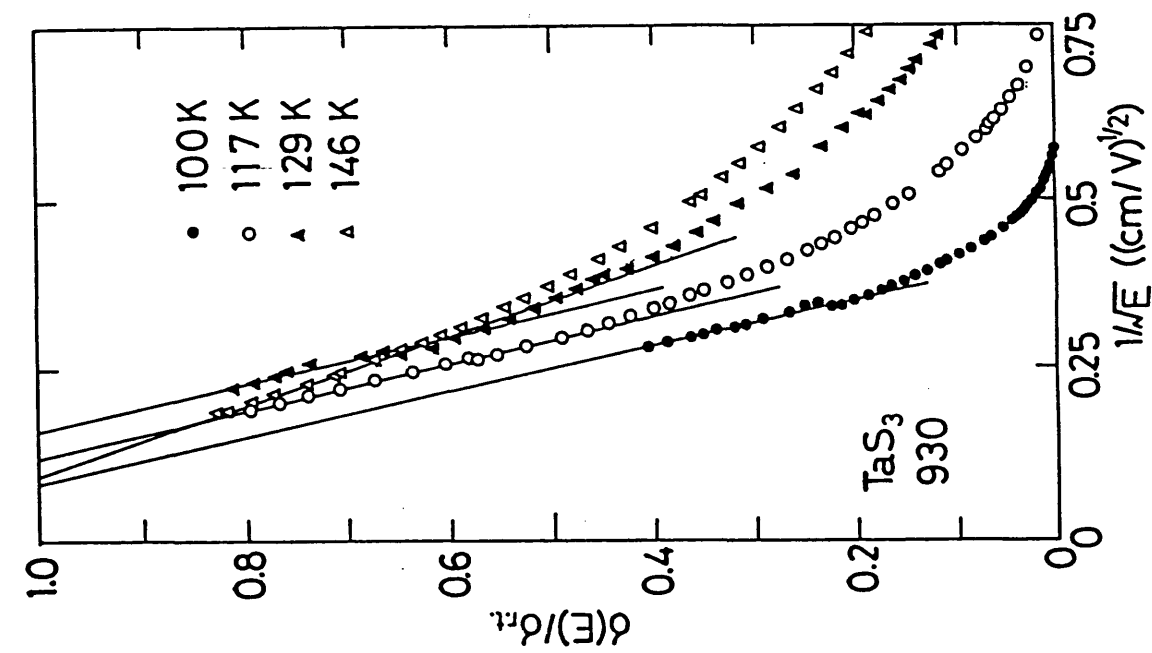
$$\log\{d\sigma(E)/dE\} \text{ vs } \log(E) \quad (\text{III-4-2})$$

の図を描くのが良い。ずれの冪が α ならば、データは傾き $-\alpha-1$ の直線上に並ぶはずである。

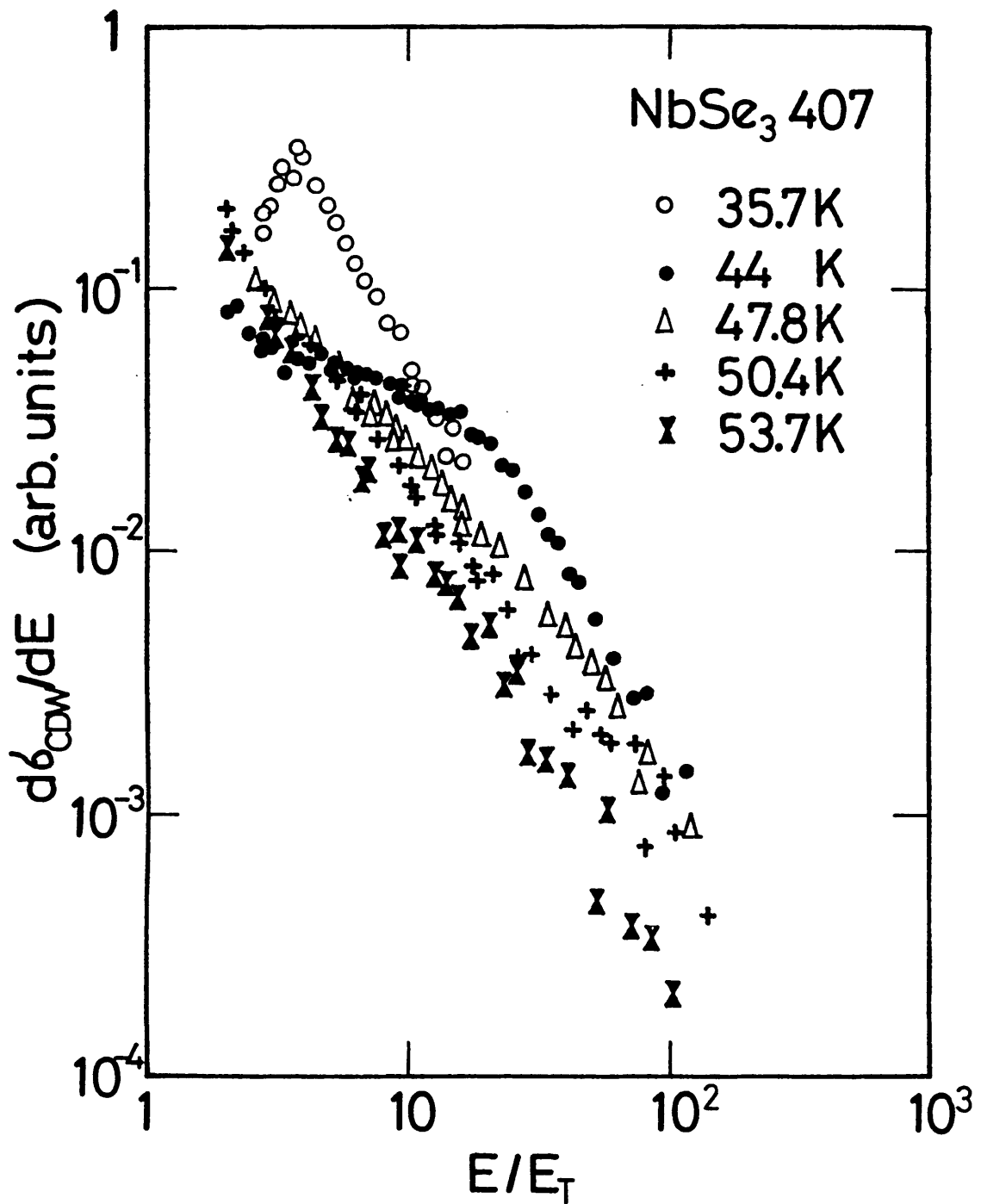
(図IV-4-12)に例としてNbSe₃(RRR=220)のT₂-CDWによる非線型伝導に対して(III-4-2)の図を描いた結果を示す。高電場では、データは、-1以下の冪則に従っている。この様な



(図 III-4-10) NbSe₃の35 Kでの $\sigma(E)$ の $(1/\sqrt{E}, 1/E, 1/E^2)$ に対する依存性。



(図 III-4-11) NbSe_3 , 単斜晶 TaS_3 での色々な温度における $\sigma(E)$ の $1/\sqrt{E}$ に対する依存性。



(図 III-4-12) NbSe₃における $\log\{d\sigma(E)/dE\}$ の規格化された電場に対する依存性。

図から、冪 α を色々な温度に対して求めた結果を(図Ⅲ-4-13)に示す。NbSe₃では、T₂-CDWの低温や、T₁-CDWで(Ⅲ-1-2)式が良くあてはまる温度領域では α はほぼ1になっているが、それ以外の場合は、大体 α は0.6程度である。 σ -TaS₃でも、T₂-CDWの低温で α の増加が見られるが、それ以外では、大体 α は0.6程度である。

次に、NbSe₃のT₂-CDWに対して、様々なRRRの試料のデータを比較したのが(図Ⅲ-4-14)である。どの試料でもT/T₂が0.7-0.8以下では α の値が大きくなり、1.0以上になるのに対して、それ以上の温度では、0.4-0.7程度の小さな値になっている。この温度領域でのRRと α の間には、明確な相関は見られなかった。これは、 α を求める時の線の引き方による α の値のばらつきの方が、系統的变化よりも大きかった為と思われる。

(図Ⅲ-4-10)では、35 Kでは伝導度は、1/Eに対してよりも1/√Eに対しての方が、より広い電場領域で直線に乗る様に見えたが、(図Ⅲ-4-12)では $\alpha=1$ であって1/2では無い事がはっきりと見て取れる。従って、伝導度の高電場における振る舞いを調べるには、(Ⅲ-4-2)式の作図が有用である事がこれではっきりした。

σ -TaS₃では、この作図を行なっても、データが右下がりの直線上に並ぶ様な部分が現われなかったので、やはり十分高電場までデータが取られていない。

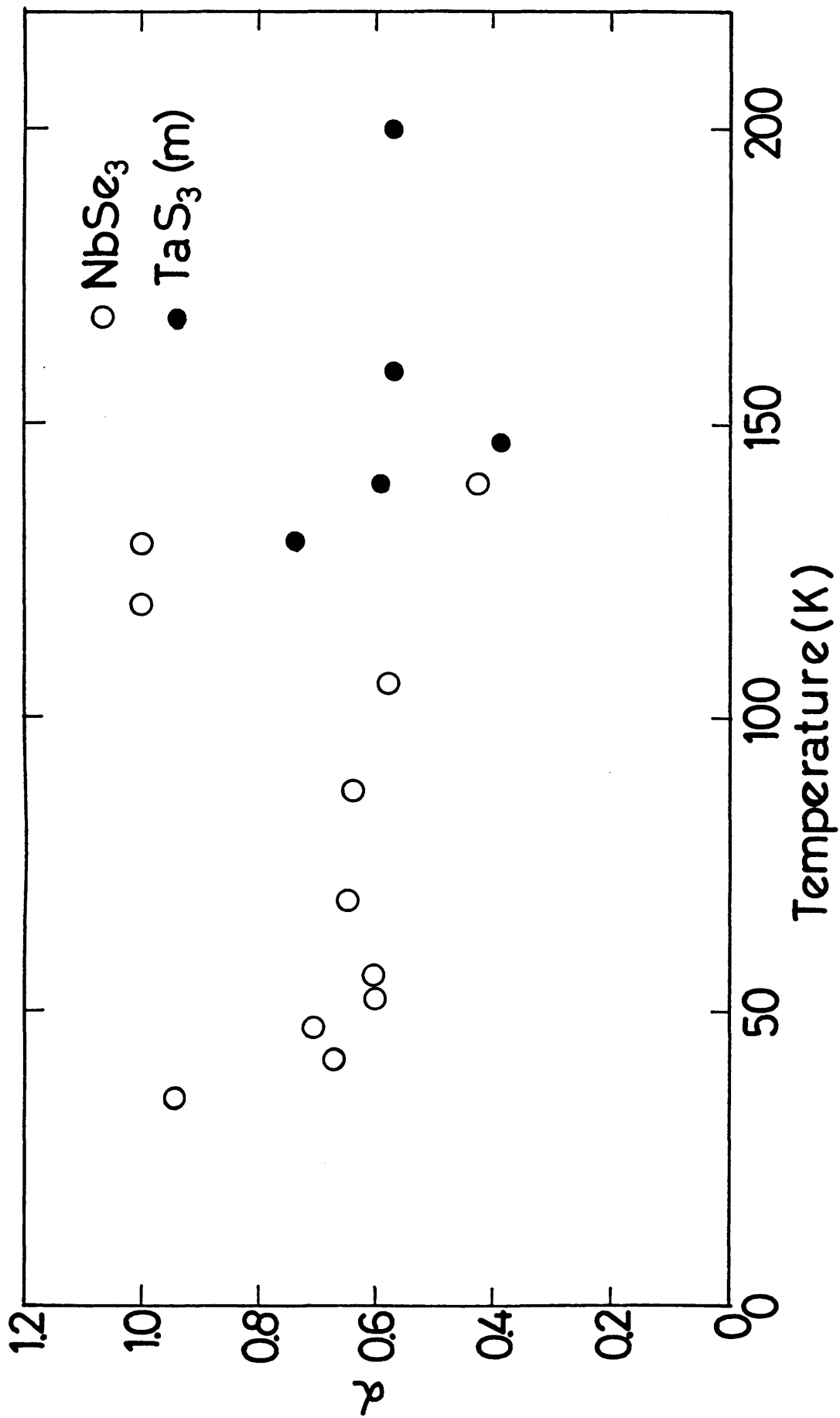
4) E_T近傍の関数形について

CDWによる電流

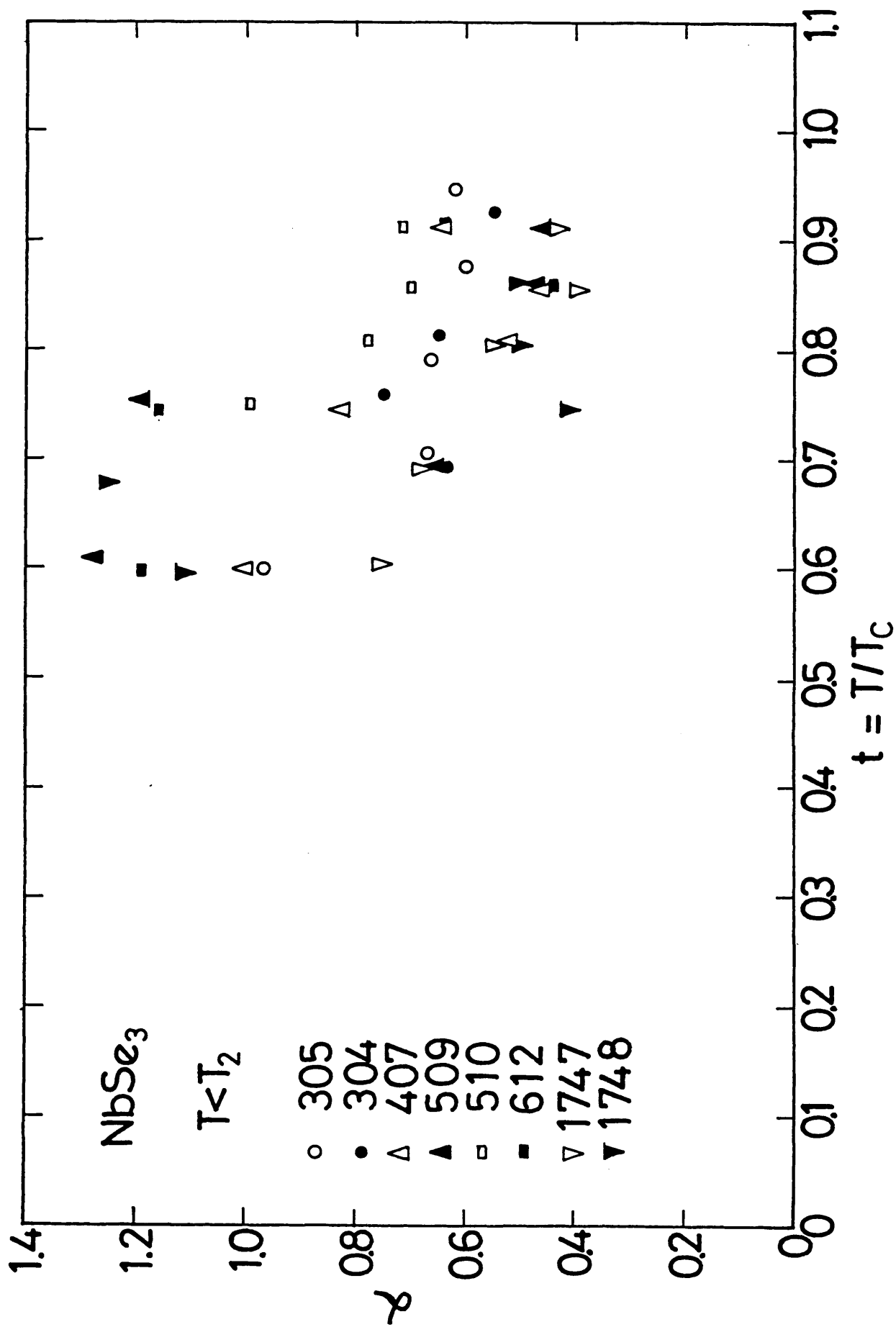
$$I_{CDW} \equiv I \times \{1 - (R/R_N)\} \quad (\text{Ⅲ-4-3})$$

がE_T近傍では(E-E_T)の冪関数としてどの様に表わされるかというのは理論との比較の上で興味ある問題である。しかし、実験的には、E_Tや σ_0 の決定の際に生ずる誤差の為や、E_T近傍では、温度によっては、直流電場とパルス電場に対して応答電流が違うといった事などにより、E_T近傍と言える様な電場領域で正確なデータをとる事は、通常の場合不可能である。しかし、伝導度の電場依存性を本節1)-3)で議論されたのと別の視点から眺める為にも

$$j_{CDW} = j_0 \times (E/E_T - 1)^r \quad (\text{Ⅲ-4-4})$$



(図 III-4-13) NbSe_3 , 単斜晶 TaS_3 における α の温度依存性。



(図 III-4-14) 色々な RRR の NbSe₃ に対して T_2 -CDW の α の温度依存性を求めた図。

の形の作図を行う事は有益である。それでも、 E_T, σ_0 の決定にはできる限りの注意が払われるべきである。 E_T は前述の様に微分抵抗を測定する事によって求めるのが最も良い。 R_N (あるいは σ_0)を決定する際に最も問題となるのは、準安定性の問題である。即ち、温度や電場の履歴に R_N が多少なりとも依存するので、目標の温度に到達したら、一応 E_T 直上程度の電圧を瞬時的に印加して、準安定性が消し去られた後の R_N の値を用いた。この様にして得られたIの $E-E_T$ に対する依存性は、 $E-E_T \geq 0.5$ で再現性の良い直線を示しており、それより小さい電場に対するデータはやはりばらつきが多くて信頼性に欠ける。(後述の様に、 $Ko.3MoO_3$ が低温で示すスイッチング状態では、 $0.01 \leq E-E_T \leq 0.1$ という範囲の測定に成功している。)

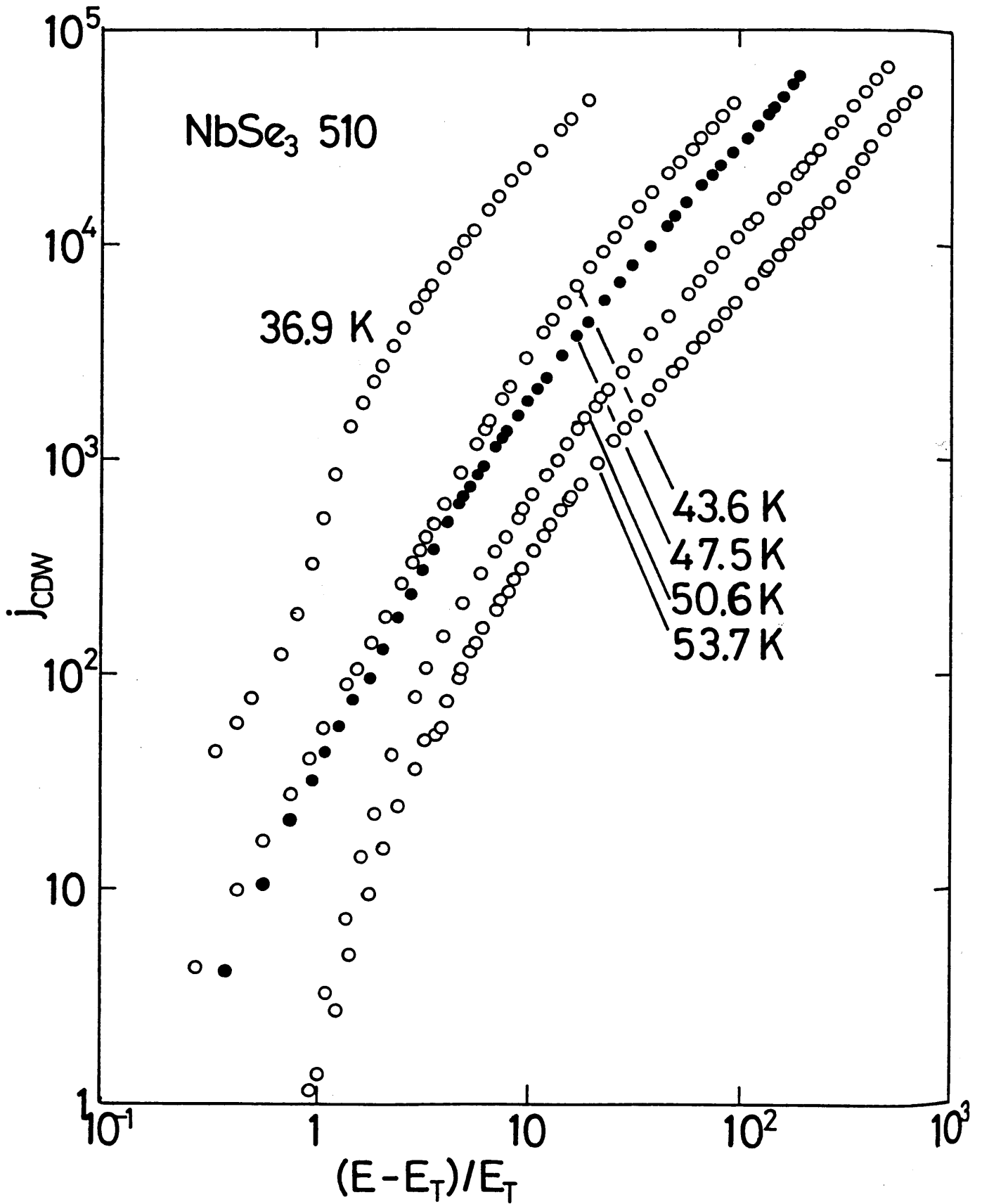
(図Ⅲ-4-15)は、(Ⅲ-4-3)式の作図を行なって得られた典型的な結果である。即ち、次の様な特徴が、殆ど全ての試料に対して得られた。データは、全電場領域にわたって一つのベキでは表現されず、① $1 < (E/E_T - 1) < 10$ 程度の電場領域では、 γ の値は2-2.5である。② $E/E_T - 1$ が100程度の電場領域では、 γ の値は1.1-1.2程度である。そこで、前者の γ を γ_L 、後者の γ を γ_H と呼ぶ事にする。

(図Ⅲ-4-16)は、 $NbSe_3, TaS_3$ について、色々な温度での γ_L, γ_H を求めて図示したものである。ただし、 $o-TaS_3$ については、高電場側のデータが取れなかった為に、 γ_L しか図示していない。まず、 γ_H の方は、 $NbSe_3, m-TaS_3$ 共に、温度によらず、1.1-1.2程度になっている。これに対して、 γ_L の方は、物質による差異は無い様に思われるが、どの物質でも、低温になるほど増加する傾向がある。

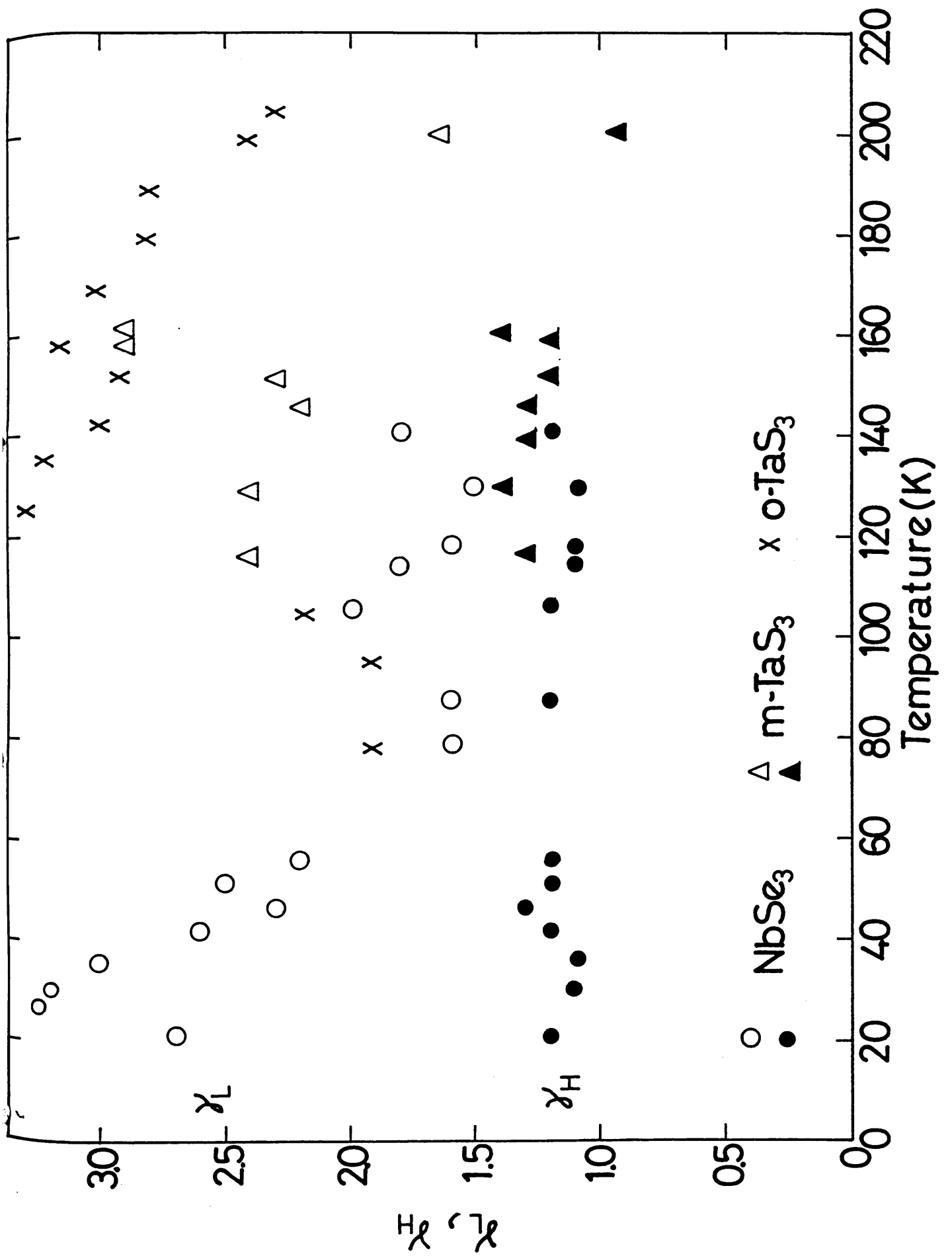
(図Ⅲ-4-17)は、 j_0 を、 $\sigma_0 \times E_T$ で規格化して、 $NbSe_3(a), m-TaS_3(b)$ の色々な温度で求めた結果である。

(図Ⅲ-4-18(a))では、様々なRRRを持つ $NbSe_3$ で γ_L, γ_H の値を比較した。 γ_H の方は、温度に殆ど依存せず、1.1-1.4程度になっているのに対して、 γ_L は、どの試料でも、 $T/T_2 > 0.8-0.7$ で急激に増加している。そして γ_L はRRRの値に対して系統的に変化している様子は無い。

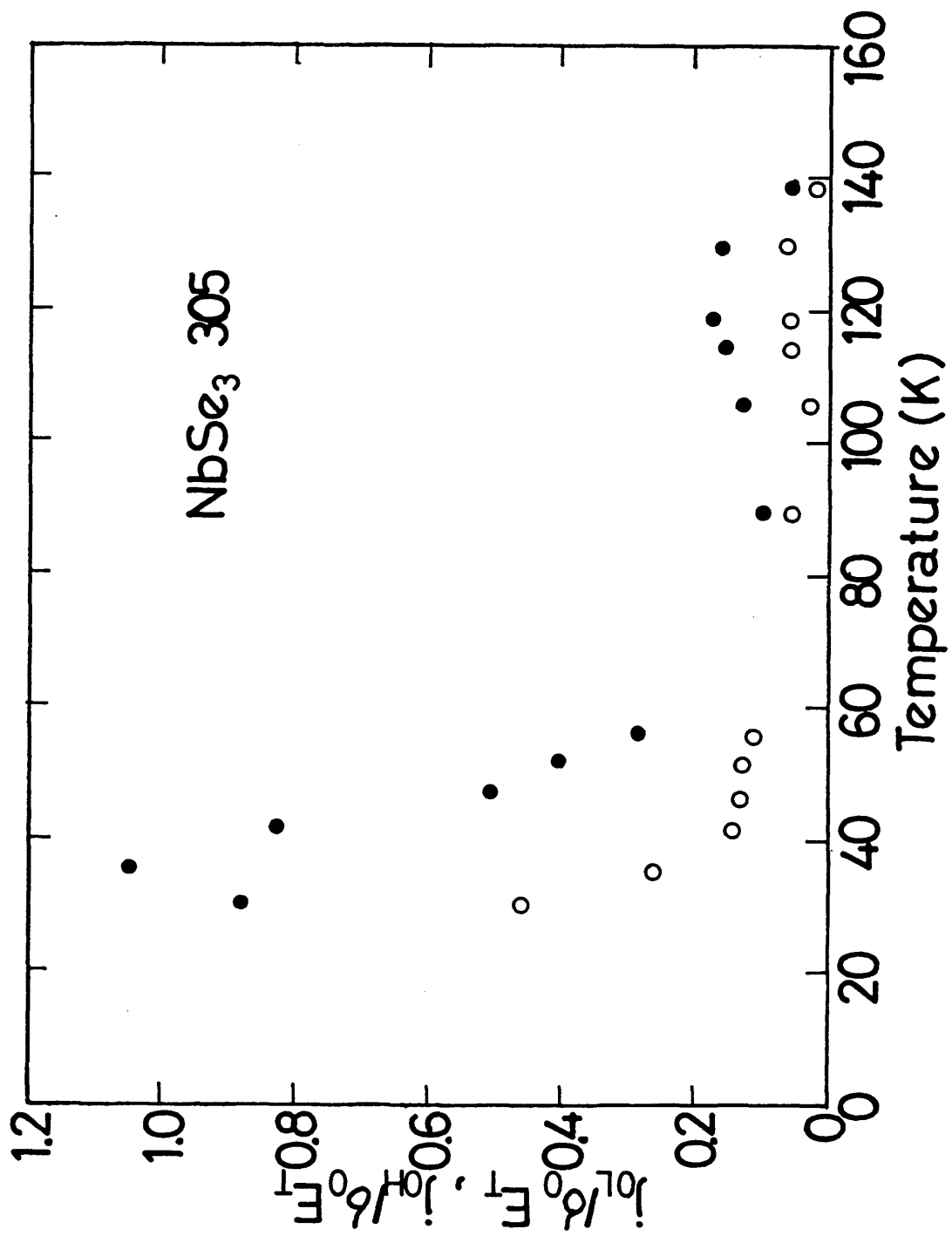
(図Ⅲ-4-18(b))には、 $j_{0H}/\sigma_0 E_T$ を異なるRRRの $NbSe_3$ に対して求めた結果を示す。 $(j_{0L}/\sigma_0 E_T)$ の方はばらつきが非常に大きいので図示しなかった。)Taを添加した試料では比の値は $0.7 \times T_2$ 程度までは一定であるが、それ以外の試料では、比の値は、低温になるほど増加



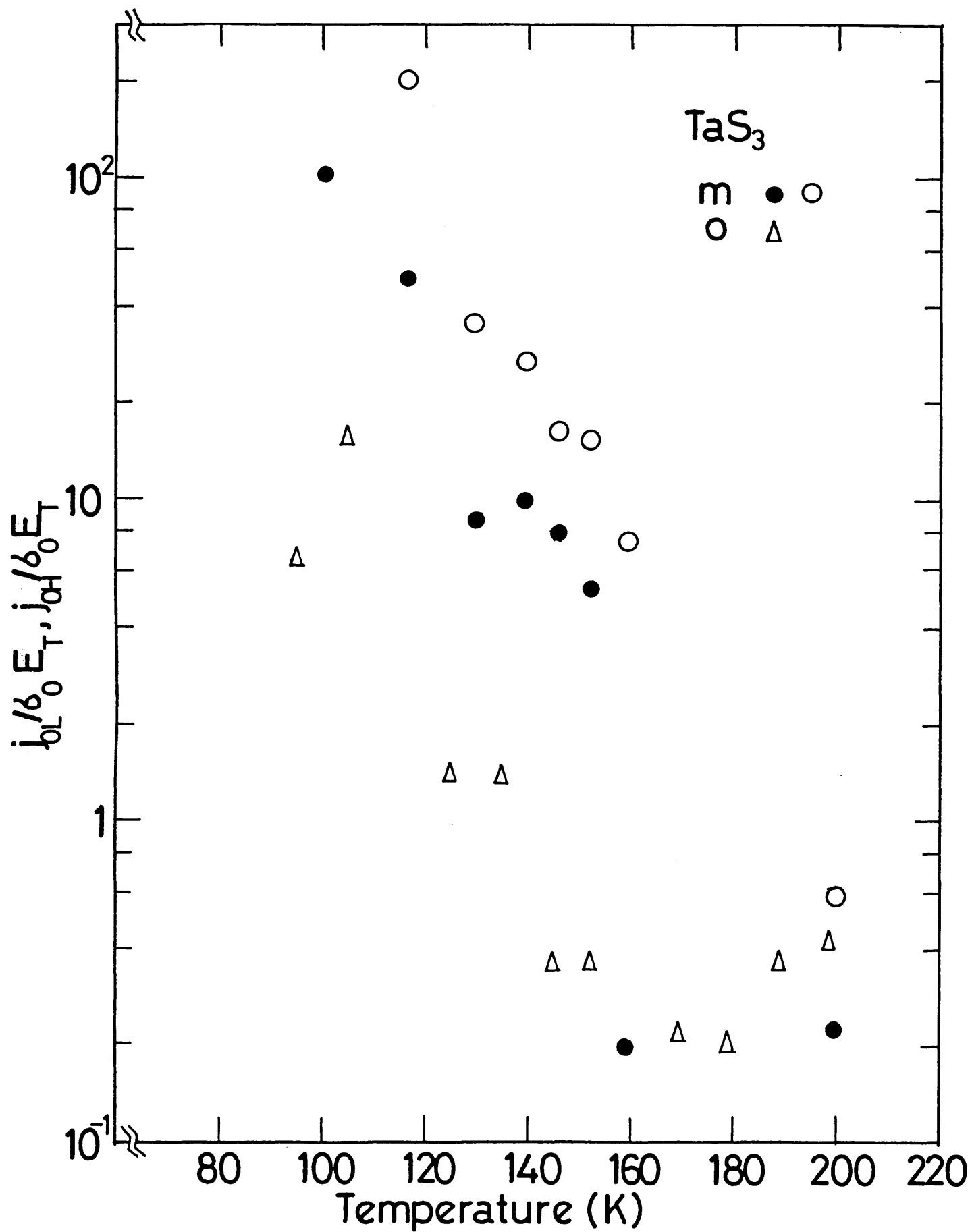
(図 III-4-15) $NbSe_3$ における J_{CDW} の $(E-E_T)/E_T$ に対する依存性の例。



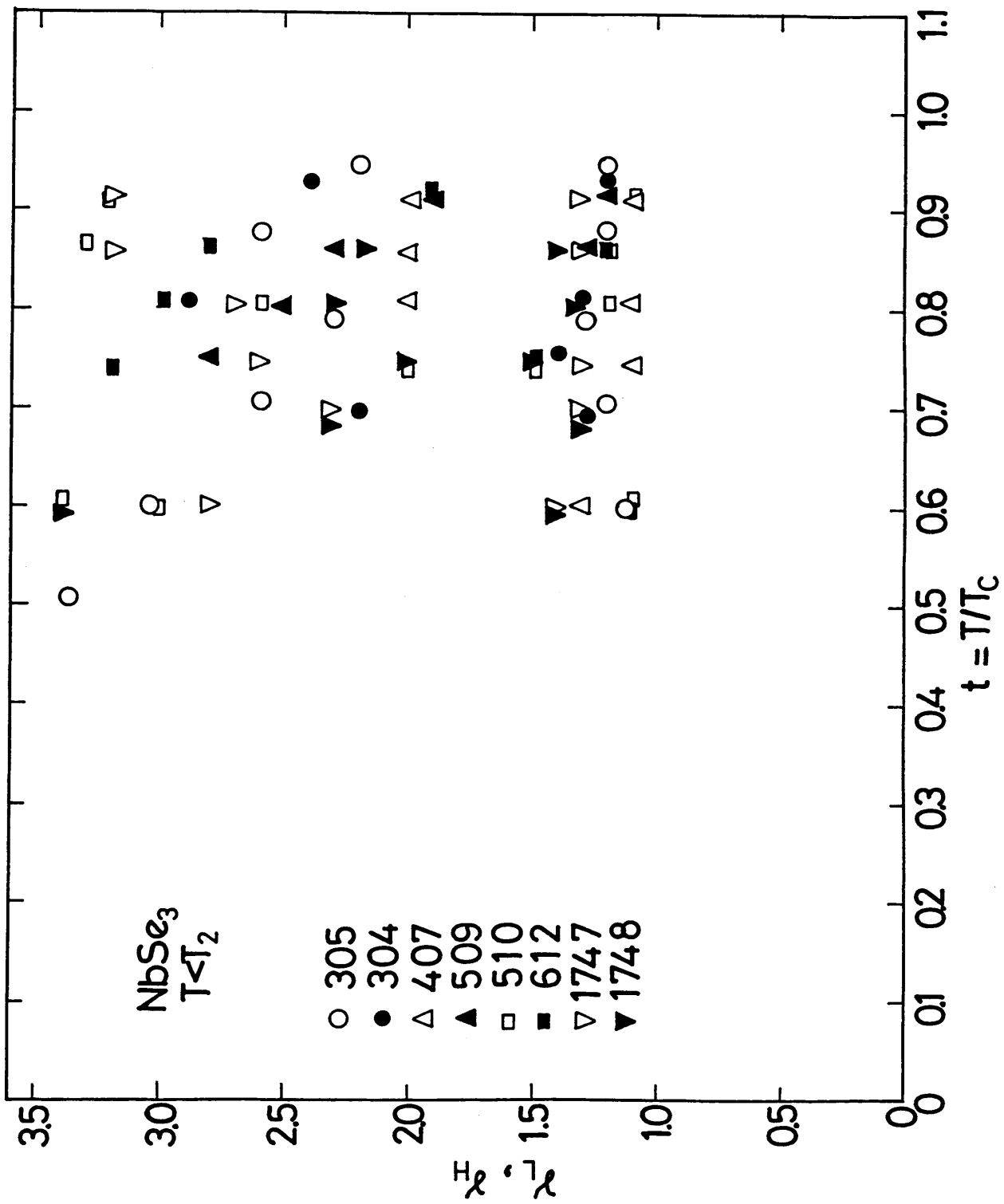
(図III-4-16) NbSe₃, TaS₃における幕γ_H, γ_Lの温度依存性。o-TaS₃はγ_Lのみ示した。



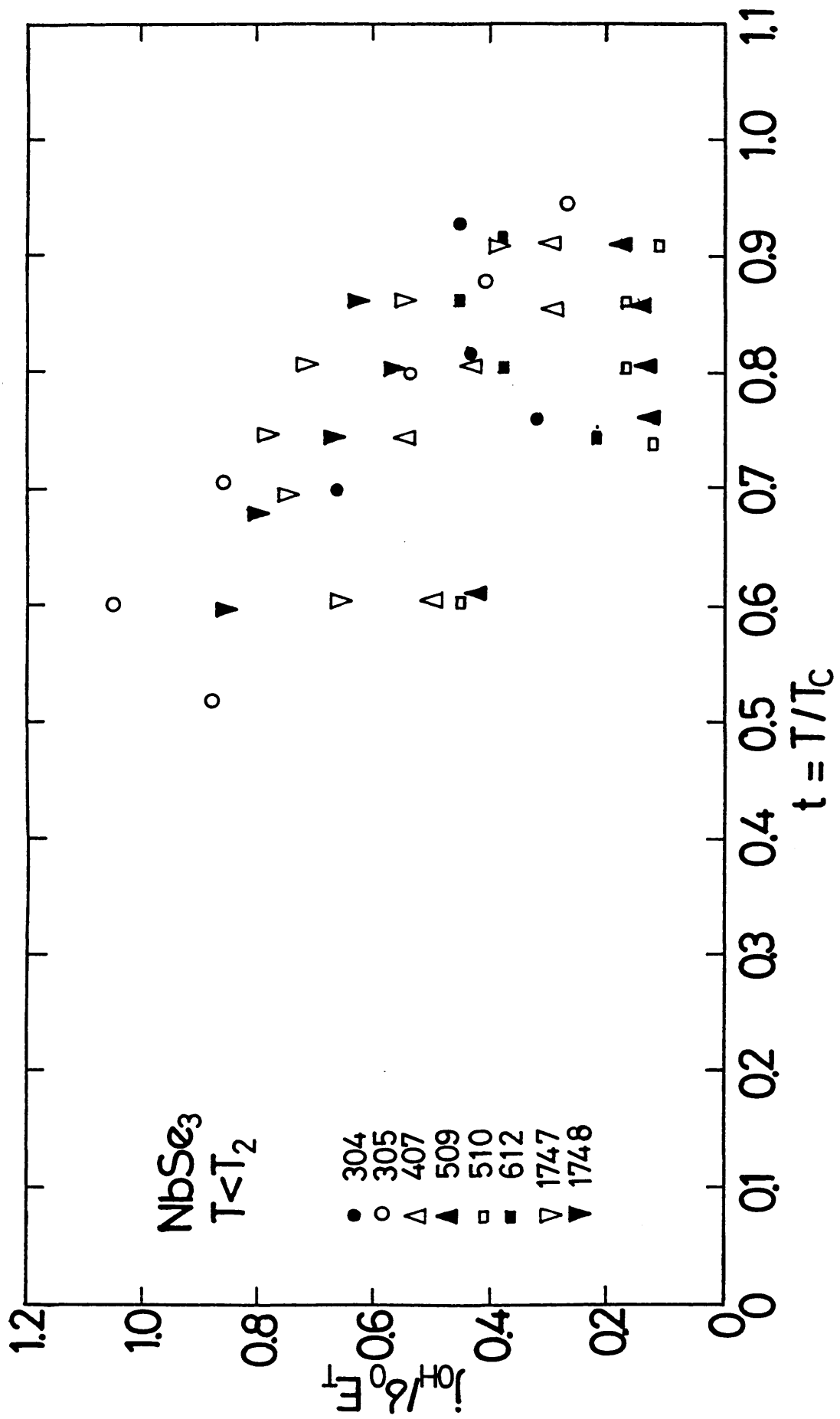
(図 III-4-17) (a) NbSe₃における j_{0H} / σ_{0Er} (●), j_{0L} / σ_{0Er} (○) の温度依存性。



(b) TaS₃における $j_{oh}/\sigma_0 E_T$ (○), $j_{oh}/\sigma_0 E_T$ (●, △) の温度依存性。



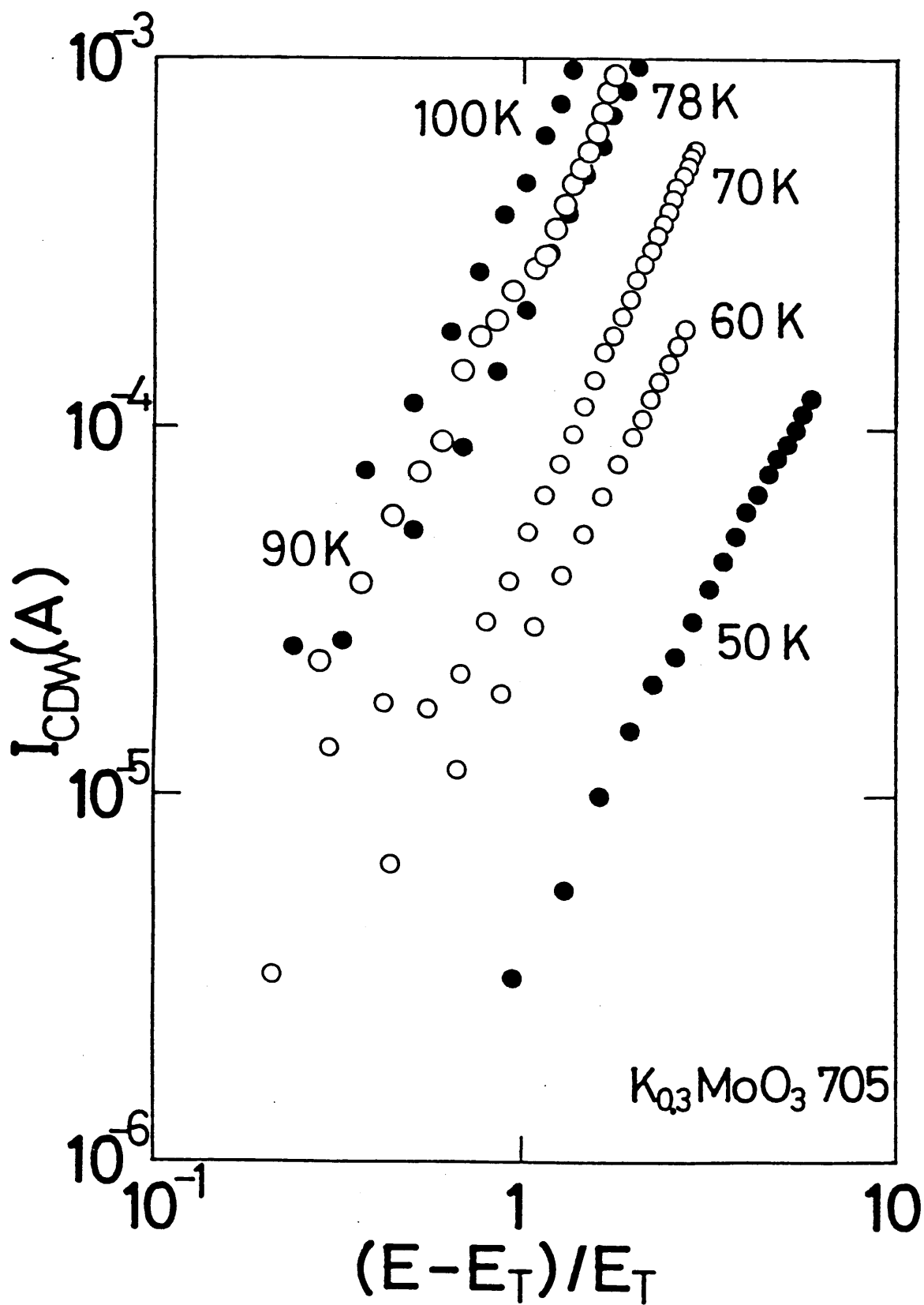
(図 III-4-18) (a) 色々な RRR の NbSe_3 に於ける γ_H , γ_L の温度依存性。



(b) 色々なRRRの NbSe_3 での $j_{OH}/\sigma_0 E_T$ の温度依存性。

する傾向がある様に思われる。

$K_{0.9}MoO_9$ に対する結果は、(図Ⅲ-4-19)に示されている。やはり低電場側しかデータが取れなかったが、どの温度でも $\gamma_L=1.9$ 程度になっている。



(図 III-4-19) $K_{0.3}MoO_3$ における j_{CDW} の $(E - E_T) / E_T$ に対する依存性。

§ 5 議論

1) 全電場領域に対する関数形について

解析結果から分かる様に、全電場領域を問題無く記述する簡単な解析的な式というものは存在しない。従って、理論的に予言される解析的な $\sigma(E)$ の関数形だけから非線型伝導の機構を限定する事は出来ない。Illinois大学のTucker等は σ -TaS₃に於ける伝導度の電場依存性が $500 \times E_r$ まで(III-1-1)式で良く記述出来るので、トンネルモデルが正しいと主張しているが[246]、我々の測定結果を見ても分かる様に、 σ -TaS₃の場合はたまたまこの式に良く合うのであって、それ以上のものは何もない。又、北海道大学の伊土等はNbSe₃のT₁-CDWに対して、やはり(III-1-1)式が良く合うとしているが[247]、我々の結果でもNbSe₃のT₁-CDWに対してはやはり同様の結果を得ており、この結果自体はそれ以上の積極的意味を持つものでは無いと思われる。

又、後述する様に、 E_r 付近では有限温度の効果がかなりきいている事が実験的に明らかなので、 $T = 0$ Kの計算結果に細かく合わせる事は逆に余り意味が無い様に思われる。

2) 高電場領域の伝導度の漸近形に関して

2.1 伝導度の電場依存性

前節の解析結果は、測定を行なった電場領域に対しては、高電場に漸近するべきは多くの場合、 $\alpha \approx 0.6-0.7$ である事を表わしている。即ち、ピン止めが比較的弱いとした時の、CDWの三次元的変形を考えた時の数値計算による予言と良く一致する。

高電場領域の振舞いについては、他のグループの仕事も幾つか有るので、それ等についても見てみよう。Princeton大学のZhang等は[248]、NbSe₃のT₂-CDWに対して、高電場まで微分伝導度を $500E_r$ まで測定した結果、 σ_{\parallel} の測定に成功したとしており、 σ_{\parallel} と正常電子による線型伝導度 σ_0 の間には比例関係が成り立ち、 σ の高電場極限への近づき方は $\alpha=1/2, 1, 2$ のいずれでもないが、強いて言えば、 $1/E$ であると主張した。我々の結果では、 $T < T_2$ では高電場側(1 V/cm以上)では、別種の非線型伝導が観測されている為、直接の比較は出来ないが、その部分を除けば、測定電場の範囲内では、 $\alpha \approx 0.6$ である。

いずれにしても、高電場の漸近形は、一見、場合場合によって異なった結果を示している様であるが、それは、松川等による数値計算の主張する所と良く符合している。彼等の

結果では、いわゆる弱いピン止めの場合、 $2E_T$ 程度の電場から、既に $1/\sqrt{E}$ に比例する項を伝導度は持ち、又、ピン止めが強いときは同程度の電場領域では $1/E$ に比例する項を持つ。更にピン止めの強さや、ピン止め中心の数によって、これらの中間の冪も取りうるというのである。実際、(図Ⅲ-4-13,14)を見ると、色々な冪の値が出てきている。従って、高電場極限での漸近形を求めようとした測定結果について、一言でまとめると、それ等全てが正しく、各々の試料のピン止めの状態を反映して、色々な形が出て来たものと思われる。逆に、これらの実験結果は、松川等の数値計算の妥当性を裏付けるものと言えよう。

2.2 σ_{ω} について

σ_{ω} はCDWが受ける減衰を反映する重要な量である。本研究では、微分伝導度を数値的に求める事により、実験的に σ_{ω} を幾つかの場合に求める事に成功している。そして、RRRの異なる試料での比較が可能になった。

NbSe₃については、実験したRRRの範囲内では σ_{ω} は不純物濃度に余り依存していない。そして、 σ_{ω} は σ_0 と極めて良く比例する。従って、正常電子の緩和時間 τ がCDWの緩和時間 τ_{CDW} と密接な関係を持っている事を示唆している。一方、小田等は[249]、RRRを非常に広範囲に変化させて実験を行っており、それによると、 σ_{ω} は不純物濃度に対して依存性を示している。しかし、この場合、RRRの悪い試料については、 σ_0 自体が変化している事が考えられるので、CDWによる伝導度が不純物の影響を直接受けているのかどうか断定できない。一方、Zhang等は、さき程も述べた様にCDWによる伝導度(σ_{ω} ではない)と σ_0 の比例関係を主張している。同様の比例関係は、 α -TaS₃に対してもFleming等によっても主張されている[250](但しこの場合は、伝導度が電場依存性がほとんどなくなるような高電場まで測定が出来た訳ではなく、各電場での抵抗の温度依存性を比較する事により、この結論に到達した)。 σ_{ω} と σ_0 の比例関係は、CDWの伝導度を決めている緩和時間 τ_{CDW} と正常電子の緩和時間 τ_0 が比例する為と考えるのが自然であり、従って、これらの場合については、CDWが受ける減衰力の支配的な要因は、正常電子との相互作用である事が分かる。どの様な相互作用が二つの緩和時間の間の比例関係を導くかは、第V章でとりあげる。

一方、 α -TaS₃に関する我々の結果は、トンネルモデルから σ_{ω} が求めた温度領域では、明らかに、上で述べた比例関係は成り立っていない。この結果は、Bell研の同じ温度領域でのデータとも矛盾しない。 β -TaS₃の場合も、 σ_{ω} はほとんどの場合について求まってい

ないが、測定された電場範囲のデータを見ても、明らかに、 σ_0 が小さくなっても、CDWによる伝導度はそれに比例して減少して行く様子はない。これらの場合については、他の散乱機構が支配的と考えざるを得ない。これらの問題については、第VI章で再び取り上げる。

3) E_T 近傍の伝導度の電場依存性について

E_T 近傍ではほぼどのデータも

$$\begin{aligned} J_{CDW} &= C_0 (E - E_T)^\gamma \\ &= J_0 \Phi^\gamma \end{aligned} \quad (\text{III-5-1})$$

$$\Phi = (E - E_T) / E_T \quad (\text{III-5-2})$$

と表現出来る事が分かったが、これらは、既に述べた、CDWのデピンニングを一種の動的臨界現象と見なした理論的扱いとのかかわりが興味をもたれる。しかし、どのデータも、 $0.1 \leq \Phi$ の領域で取られたもので有り、通常の臨界現象と言う時を思い浮かべると、既に、臨界発散のみられる領域を越えてしまっている様に思われる。しかしLittlewoodによると、その領域の上限を与ええる速度は、 $(Q \tau_{CDW})^{-1} (\sim 1 \text{ V/cm})$ で与えられるので[265]、 γ_L の冪で冪則に従っている領域での v_{CDW} はこの値よりはるかに小さい。すると、観測された(III-5-1)式の様な振舞いは、これらの理論と比較しうるものとなる。NbSe₃の30-40 K以下の温度領域を除けば、冪 γ_L は、約2になっており、従って、臨界指数は約2であると考えられる。この値は、これまで紹介したいかなる理論によっても説明されておらず、今後の理論の発展が望まれる。NbSe₃の低温などで、 γ_L の値がこれよりも大きくなっているのは、微分伝導度の電場依存性もこの温度領域では大きく変化している事を考えると不思議ではない。この温度領域は、臨界現象としての考え方が適用される範囲を越えているものと思われる。

一方、高電場側の冪則は、即ち、 γ_H がいずれの場合も約1.2程度である事は、伝導度の σ_0 への近づき方の冪が約0.6-0.7程度である事に対応したものと思われる。同様のベキ則

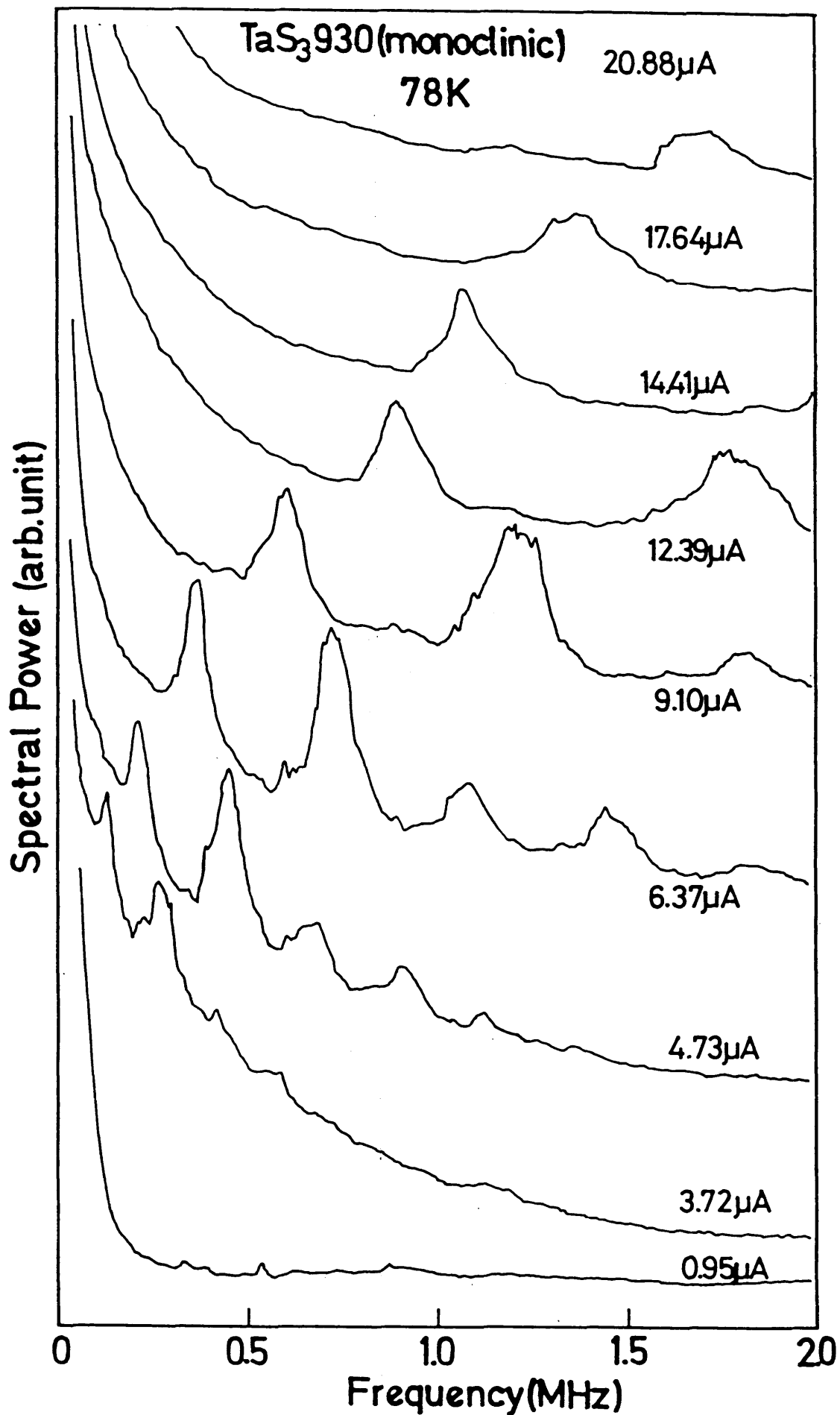
は、 $K_0.3MoO_3$ において、最近Mihalyらによっても報告されており、その指数を、理論と比べるべき臨界指数としているが[251]、今まで述べた事から分かる様に、それは正しくない。これらの冪則は、中・高電場での伝導度の振る舞いを論じた理論と比べられるべきものである。

j_{OH}, j_{OL} の振る舞いについては、これらを決定する際の誤差が大きい事もあって、温度、不純物濃度、物質などによる系統的变化はあまり得られていないが、 σ_{ω} と σ_0 の間に比例関係が得られている $NbSe_3$ の高温領域では、その事と対応して $j_{OH}/\sigma_0 E_T$ の値はほぼ一定になっている。

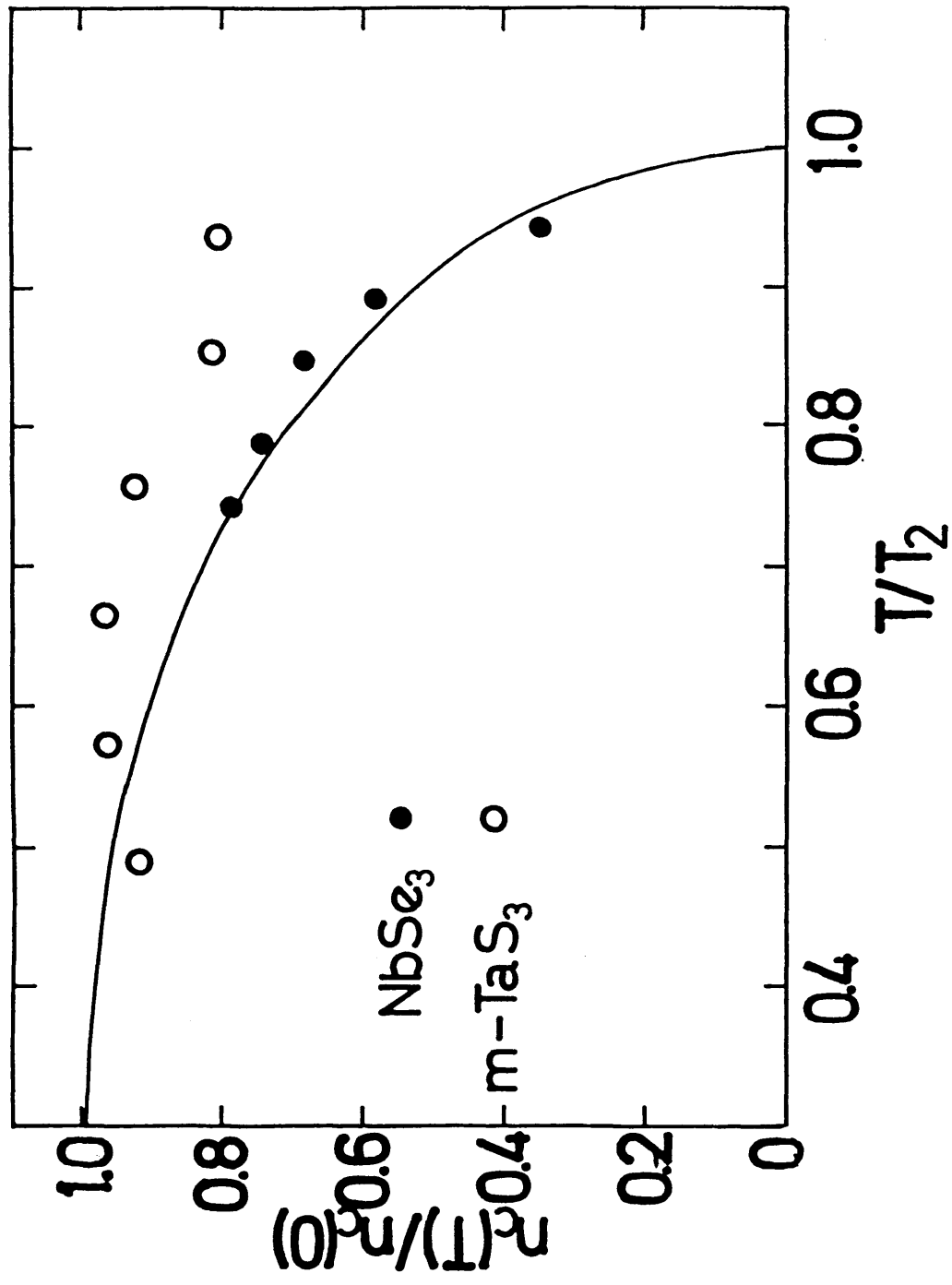
4) E_T の温度依存性について

前節の結果は、CDWのスライディングに現われるしきい電場は、転移温度からしばらくは、温度の低下と共に減少し、ある温度で最小になった後、更に温度が下がると増大して行くという振舞いが、極めて一般的なものである事を示している。初めに E_T が減少するのは、Lee-Riceの表式(III-1-20)において、秩序パラメーター $|\psi(T)|$ の温度変化によるものとしてほぼ理解出来るのは、これまで議論されてきた通りである。 $n-TaS_3$ では、 T_c 直下で E_T は急に減少した後しばらく一定である事から、 $NbSe_3$ などと比べた場合、 $|\psi(T)|$ が急なのではないかと思われる。実際、NBNを測定し、それから凝縮電子密度 n_c を幾つかの温度において求めると(図III-5-1)の様な結果が得られ、 T_c のごく近くまで、 n_c は変化していない。この結果は、 σ_{ω} の温度依存性とも定性的に一致する。これは、恐らく、 TaS_3 の強い一次元性の為に、 T_c 以上でも揺らぎが残る事によるものであろう。

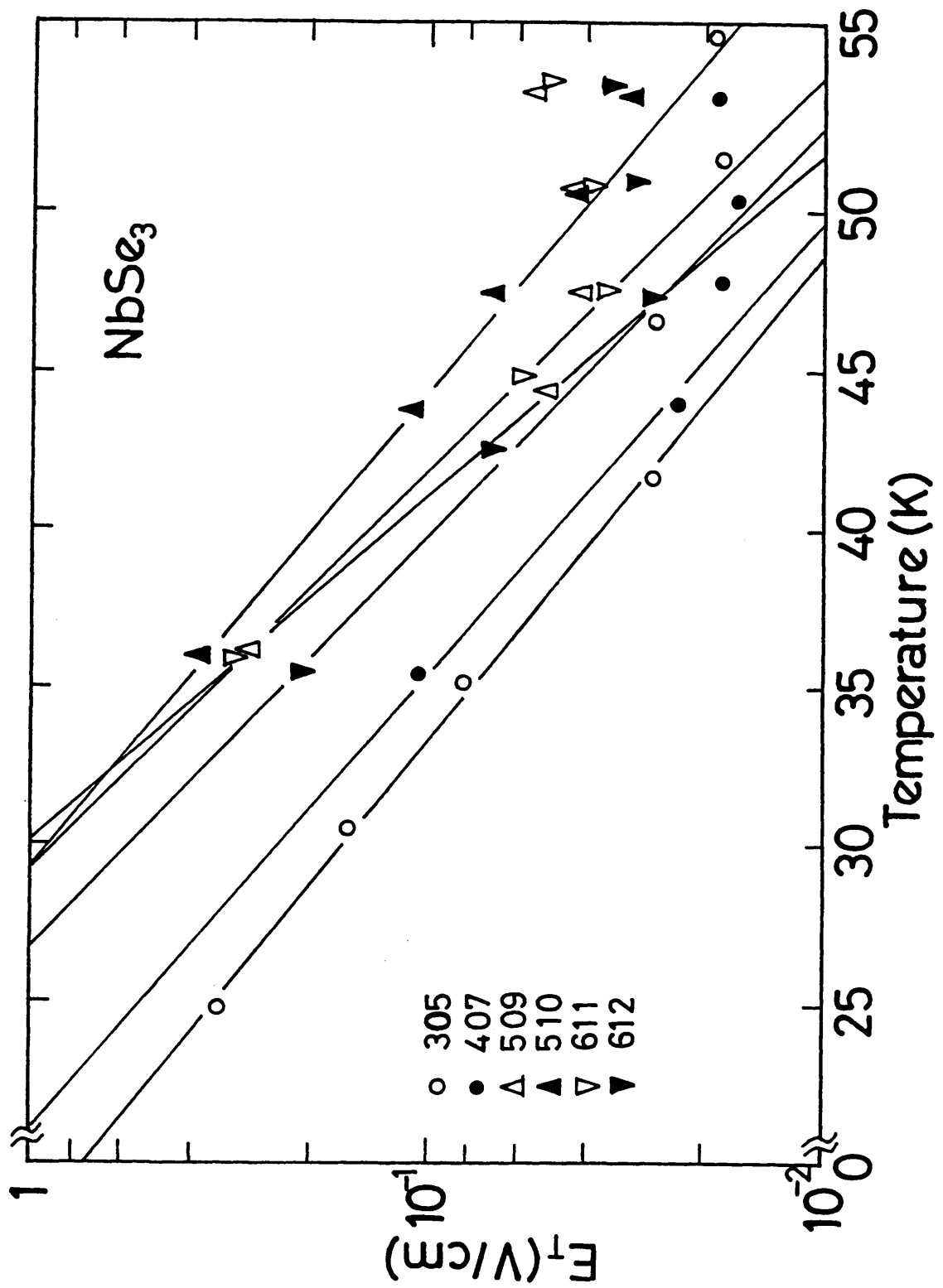
最も厄介なのが、低温で E_T が増加する事である。これは、(III-1-20,21)式で見た様に、 $T = 0$ Kに於けるいかなる理論でも説明が出来ない。即ち、単なるパラメーターの温度変化では、説明が出来ないのは明らかである。この現象を、有限温度の効果を取り入れた真木の理論[242]によって説明を試みる。(図III-5-2)は $NbSe_3$ の色々な温度における E_T を片対数で図示したものである。これらのデータの低温部を直線に乗せてパラメーター $T_0, E_T(0)$ を求め、これをRRRに対して示した図が(図III-5-3)である。 $E_T(0)$ は RRR^{-2} に比例し、 T_0 はRRRにほとんど依存していない。得られた結果は、理論の予測(III-1-22,23)式と驚くべき程良い一致を示している。これに対して、 Zr を添加した $NbSe_3$ では、低温での E_T の増大が緩やかであり、この理論から $E_T(0), T_0$ を求めると、 $T_0 \sim 20-100$ K, $E_T(0) \sim 0.1-5$ V/cmと



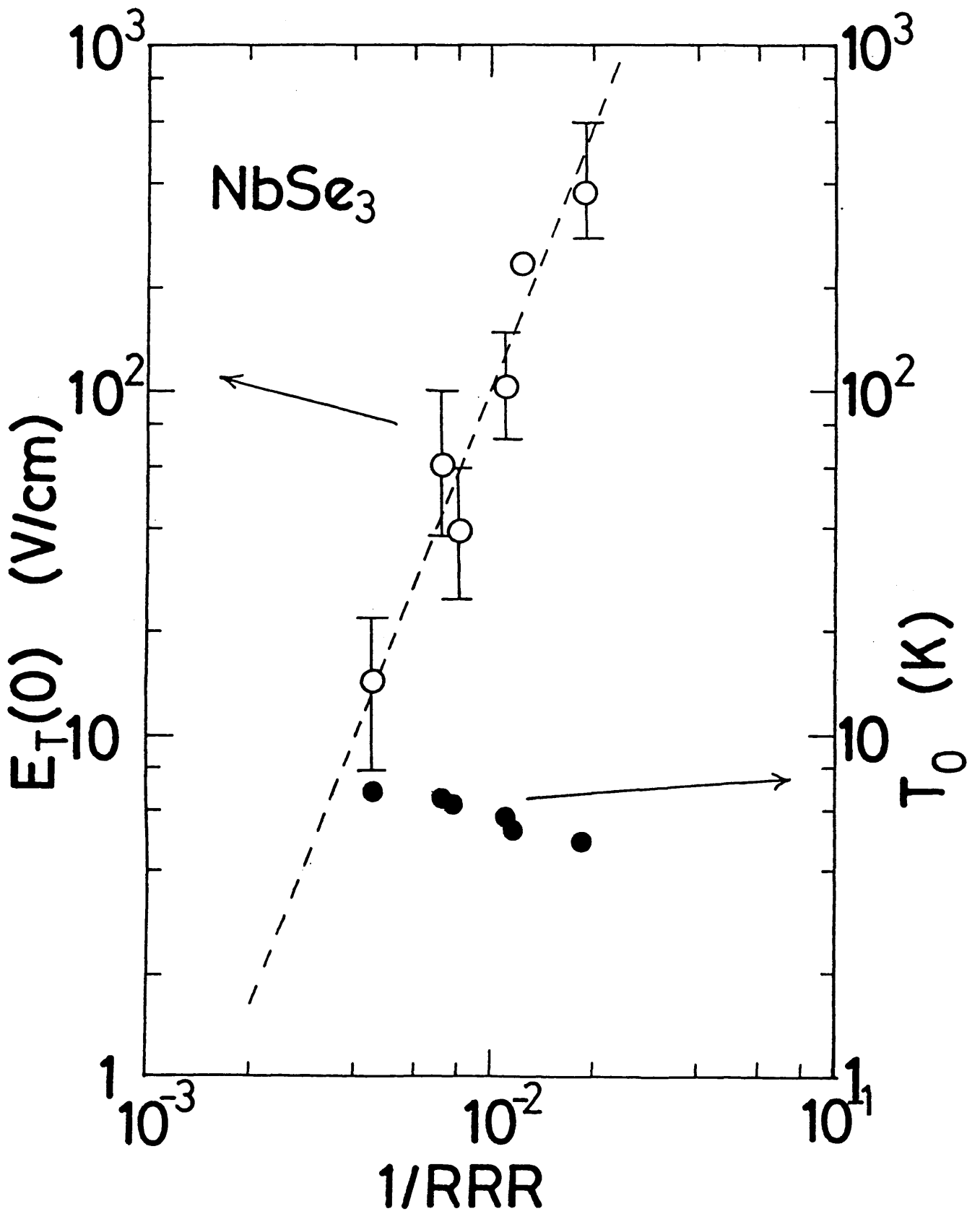
(図 III-5-1) (a) 単斜晶 TaS_3 における狭帯域雑音。



(b) $NbSe_3$, 単斜晶 TaS_3 における、雑音測定から求めた凝縮電子密度の温度依存性。ただし、電子密度は $T=0$ K の値に規格化してある。



(図III-5-2) $NbSe_3$ における E_T の温度依存性(片対数表示)。



(図 III-5-3) NbSe₃における T_0 , $E_T(T=0K)$ のRRRに対する依存性。

なる。従って、弱いピン止めに対しては、不純物位置での位相の値が不規則に振動しているという考え方が許されたのに対して、強いピン止めに対しては、ピン止め中心における位相はあくまでも固定されており、真木理論の考え方が成り立たないのではないかと思われる。

今の様に、有限温度の効果を考慮した結果は、初期のLee-Riceの予測と良く一致して居り、古典的デピンニングの考え方の妥当性を示していると思われる。

NbSe_3 の弱いピン止めの支配的なときは真木の理論が良く成り立ったのに対して、 $m\text{-TaS}_3$ では、明らかに E_T の温度依存性は、低温で温度の一次関数であり、これは、準安定状態間の飛び移りを考慮した阿部の理論[243]の予言するところ((Ⅲ-1-26)式)と一致する。 E_T の絶対値から見ても、 $m\text{-TaS}_3$ の方が NbSe_3 よりもピン止めが強いと考えて良く、従って、強いピン止めの時は、阿部が記述した様な考え方の方が適している様に思われる。恐らく、Zrを添加した試料で得られた結果も、この考え方で説明されるのだろう。今後、このモデルにおける不純物の濃度や強さに対する具体的依存性の計算が待たれる。

§ 6 第III章のまとめ

— 伝導度の測定から分かった事 —

CDWのスライディングによる非線型伝導度の電場依存性を詳細に測定した結果、ほとんど多くの結果は、CDWのデピンニング、及びその運動は古典的な扱いによる予測と良く一致し、本章で取り上げた現象の説明に関する限り、三次元FLRハミルトニアンの有用性が確認された形になった。特に、 $E_r(T)$ の温度依存性の測定によって、デピンニングの過程には、明らかに、有限温度の効果がきいている事も分かった。これに対して、巨視的量子トンネルモデルを積極的に支持する結果は、得られなかった。

これまで理解されていなかった、CDWが受ける減衰力の起源については、電場が大きい極限での伝導度 σ_{\perp} の測定より、NbSe₃で広い温度領域にわたり、 σ_{\perp} と σ_{\parallel} との比例関係が確認されたので、この場合は、正常電子との相互作用が、CDWに働く減衰力の主要な要因である事が分かった。これに対して、TaS₃の高温部では、別の散乱機構が支配的であると考えざるを得ない結果を得ている。

又、しきい電場近傍のCDWの運動を臨界現象と捉えた場合、その指数は約2である事も分かった。

これまで、多くのグループによって、非線型伝導度の測定に関して、一見まちまちの結果が得られていたが、それ等の各々について、比較議論したのは既に見たところであるが、これらは、本研究で得られた結果と相容れないものではない事を最後にもう一度強調しておく。

第IV章 広帯域雑音

§ 1 実験装置

1) 測定原理

雑音の測定は、測定対象のインピーダンスに応じて、二通りの方法が考えられる。第一に、測定対象のインピーダンス Z が比較的低い場合には、(図IV-1-1(a))の様に、 $|Z| \ll R_0$ とし、一定電流

$$I = V_0 / (R + R_0) \doteq V_0 / R_0 \quad (\text{IV-1-1})$$

を流して試料から発生する電圧の揺らぎ ΔV を測定する。逆に、測定対象のインピーダンスが非常に高く定電流条件が現実的な範囲内で実現しにくい場合は、(図IV-1-1(b))の様に、 $|Z| \gg R_0$ なる R_0 をつないで R_0 の両端で発生する電圧の揺らぎ ΔV_{R_0} を測定する。これは、一定電圧 V_0 のもとでの電流の揺らぎ

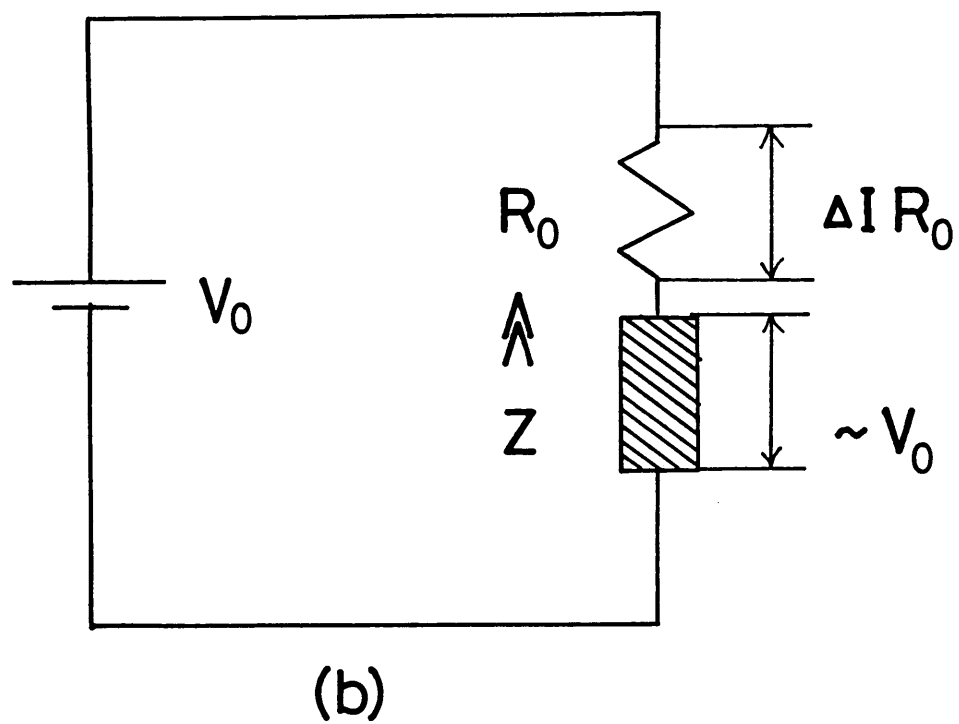
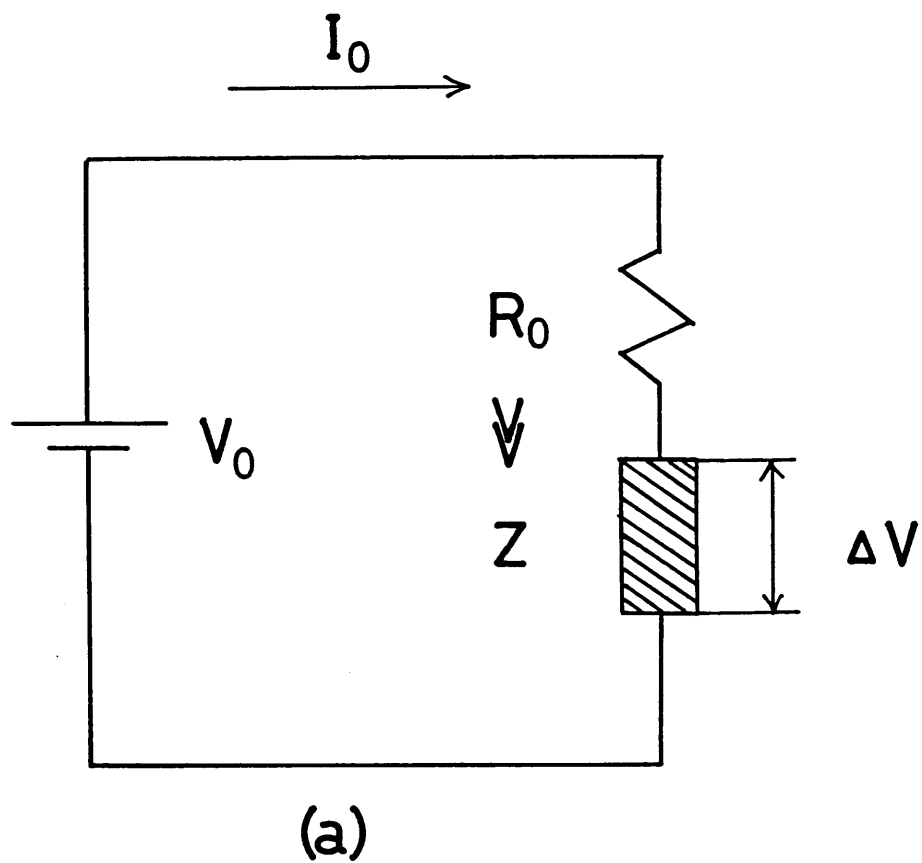
$$\Delta I \equiv \Delta V_{R_0} / R_0 \quad (\text{IV-1-2})$$

を測定している事になる。定電流条件下で測定される電圧揺らぎ ΔV と、定電圧条件下で測定される電流揺らぎ ΔI とは、

$$\Delta V = R \Delta I \quad (\text{IV-1-3})$$

の関係式で結ばれている。ここで R は、測定対象の抵抗である。従って、条件に応じて測定の容易な方法を選択することにした。(雑音源が、試料中に局在しているときは、

$$\Delta V = (dV/dI) \Delta I \quad (\text{IV-1-4})$$



(図IV-1-1) 雑音測定の場合。(a)定電流配置。(b)定電圧配置。

となる事が示されている[253]。)本研究では、多くの場合、定電流配置下で、 ΔV を測定する方法を取った。

本研究では、 10^{-3} Hz - 1 MHzまで、9桁にわたり雑音測定を行ったが、対象となる周波数範囲に応じて、三種類の測定方法を取った。

①スペクトラムアナライザーを用いる

ΔV (あるいは ΔI)を、測定系を乱さないためのインピーダンス変換並びに増幅の為に、差動入力の前置増幅器を通して、電圧制御発振器(VOC)を用いたスーパーヘテロダイン方式のスペクトラムアナライザーでCRT上にパワースペクトルの周波数依存性を直接観測する。

②ACボルトメーターを用いる

ΔV (あるいは ΔI)を、やはり前置増幅器を通した後、中心周波数 f ，帯域幅 Δf のバンドパスフィルターを通して、ACボルトメーターに入れ、 $(\Delta V)^2$ を直読する。パワースペクトル密度は、

$$P_v(f) = (\Delta V)^2 / (\Delta f) \quad (IV-1-5)$$

によって求められる。

バンドパスフィルターの中心周波数 f をずらして行く事により、周波数の関数としてパワースペクトルが得られる。

③時系列を測定する

最近では、デジタルスペクトラムアナライザー (FFTアナライザー) が出回り、この方法は、かなり普及してきている。

時間間隔 Δt で ΔV を、次々に N 回サンプリングして得られた時系列 $V_i (i=1, 2, \dots, N)$ をフーリエ変換する事により、パワースペクトルを得るものである。即ち、パワースペクトルは、(II-4-5)式の定義より、

$$P = V(\omega)^2 \quad (IV-1-6)$$

で与えられるので、 V_i の離散フーリエ変換

$$F(V_1) \equiv V(\omega)$$

(IV-1-7)

を求めて、その二乗を計算すれば、 $P(\omega)$ が得られる事になる。この際、通常のフーリエ変換では、計算回数が N^2 に比例するので、高速フーリエ変換(計算回数は、 N のオーダー)を用いる為、サンプルするデータの数 N は2の冪乗でなければならない。この方法によって得られるスペクトルの分解能および最低周波数は $(N\Delta t)^{-1}$ 、最高周波数は $(2\Delta t)^{-1}$ である。従って、 $(N/2)$ 個の点におけるスペクトルが得られる事になる。 $((\Delta t)^{-1}$ までのデータも形式的には得られるわけだが、サンプリング定理によって、 $(2\Delta t)^{-1}$ より高周波のデータは、意味を持たない[254]。)

又、やはりサンプリング定理により、時系列中には、 $(2\Delta t)^{-1}$ 以上の周波数成分の信号が含まれていると、いわゆるエイリアシング(aliasing)の為に、正しいスペクトルが得られなくなるので、予め、ローパスフィルターで除去してやらねばならない。(得られたデータにデジタル的にフィルターをかける方法も考えられるが、この方法だと、本来何もないう周波数の所に、偽の成分が出現するという危険性を含んでいる。)この方法は、主に、1 Hz以下の周波数領域のスペクトルを求めるのに用いた。

2) 測定装置

2.1 100 Hz - 1 MHz

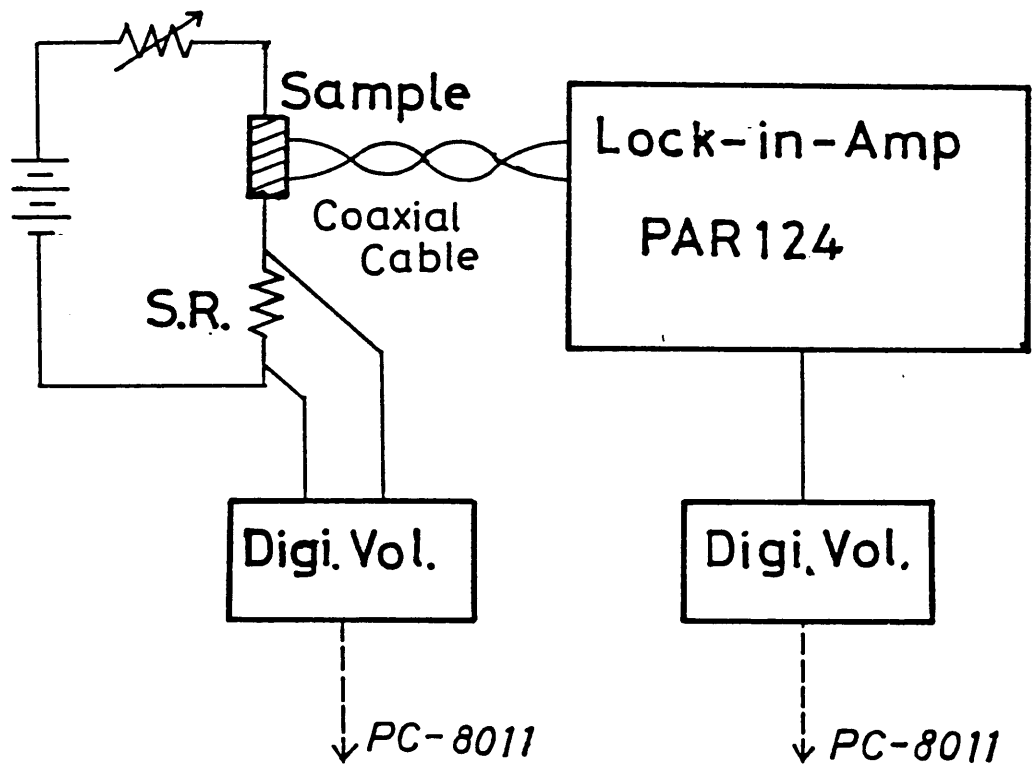
この周波数領域では、前項の方法を用いた。(図IV-1-2)にこの時の測定系のブロック図を示す。

①電源

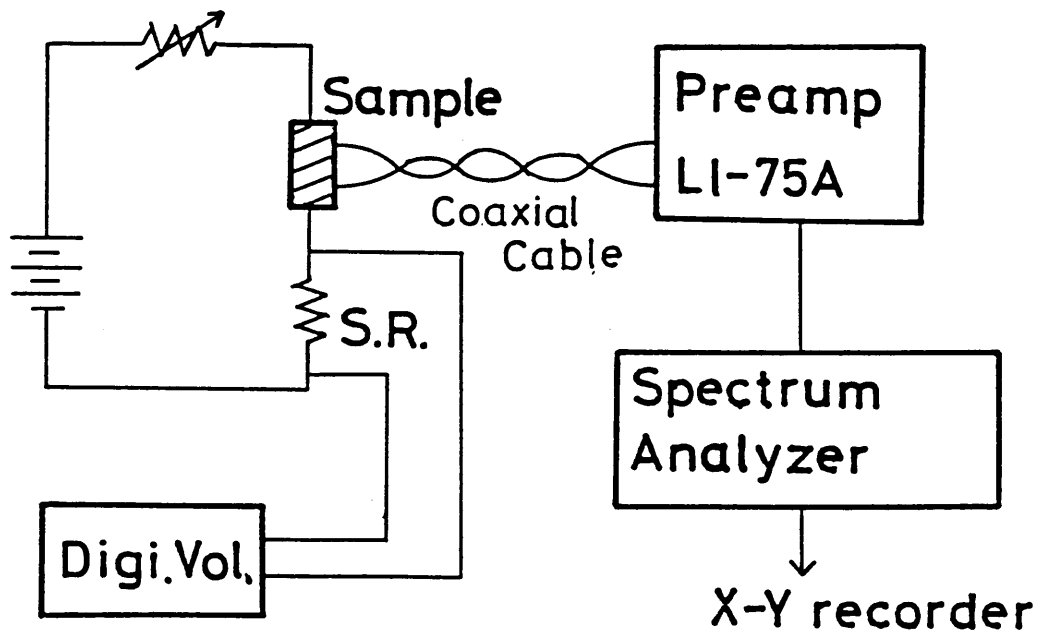
余計な雑音の影響を排除するために、能動回路は避け、電池と抵抗の組み合わせを用いた。

②差動入力前置増幅器

前置増幅器は、雑音測定において、命とも言うべき最も重要なものである。前置増幅器は測定の感度を決定するものであり、又、前節で述べた様に、入力インピーダンスが高い事も極めて重要な条件である。従って、いかなる前置増幅器を使用するかで測定の善し悪しが決定されてしまうと言っても過言ではない。



(図IV-1-2) 雑音測定系ブロック図(2 Hz-110 kHz)。



(図IV-1-3) 雑音測定系ブロック図(100 Hz-1 MHz)。

本研究では、入力インピーダンス100 M Ω ，帯域1 MHz，入力換算雑音10 nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$ ，利得100の、NF回路設計ブロック製、LI-75Aを用いた。

③スペクトラムアナライザー

タケダ理研(現アドバンテスト)製TR4110を用いた。本機の最高周波数は150 MHzであるので、より広い帯域の前置増幅器があれば、測定可能な周波数範囲が広がる。

④ X-Yレコーダー

スペクトラムアナライザーで得られた $\omega - P(\omega)$ のデータを記録に残すものであり、本研究では、理化電機製の汎用型を用いた。

2.2 2 Hz - 110 kHz

この周波数領域では前項②の方法を用いた。ブロック図は、(図IV-1-3)に示す通りである。

①電源

2.1に同じ。

②ロックイン増幅器

前節の記述中の前置増幅器とバンドパスフィルター及びACボルトメーターがすべて一つに纏まっているものとして、ロックイン増幅器PAR124Aを用いた。今の場合、ロックイン増幅器は、位相検波の為に用いるのではなく、ACボルトメーターとして用いた。

前置増幅器(PAR116)は、帯域0.2 Hz - 110 kHz，入力換算雑音20 nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$ 、入力インピーダンス100 M Ω である。

バンドパスフィルターは、Q値一定で、中心周波数 f を選択する様になっているので、帯域幅 Δf は、

$$\Delta f = f/Q \quad (\text{IV-1-8})$$

から求められる。

②DVM

ロックイン増幅器の出力はDC電圧として出力されるので、それをDVMで読み、コンピューターに送る。

③コンピューター

データの読み込み並びに解析処理に用いる。

2.3 10^{-3} Hz - 1 Hz

この領域では前項③の方法を用いた。ブロック図は、(図IV-1-4)である。

①電源

2.1, 2.2の領域では電池と抵抗の組み合わせを用いたが、この領域ではそれは使えない。低周波のパワースペクトルを時系列サンプリングによって取るためには、それだけ長い時間サンプリングを行わなければならない、その間に電池の電圧が時間変化してしまうからである。例えば、 10^{-4} Hzまでのパワースペクトルを一組得る為には、約20分間データを取り、更に、S/N比向上の為、それらを例えば4組とると、約一時間二十分サンプリングを行う。この間電池の電圧を一定にすることはほぼ不可能である。従って、この領域では、電源として、タケダ理研製プログラマブル電源TR6142を用いた。電池及びTR6142の起電力の時間変化を、実際に測定した図を(図IV-1-5)に示す。

②ブリッジ回路

2.1及び2.2の周波数領域では、DC成分を遮断するには、前置増幅器をAC結合モード(遮断周波数約0.2 Hz)を用いればよかったのが、今の場合それはできないので、ブリッジを用いてDC成分を除去した。

③前置増幅器

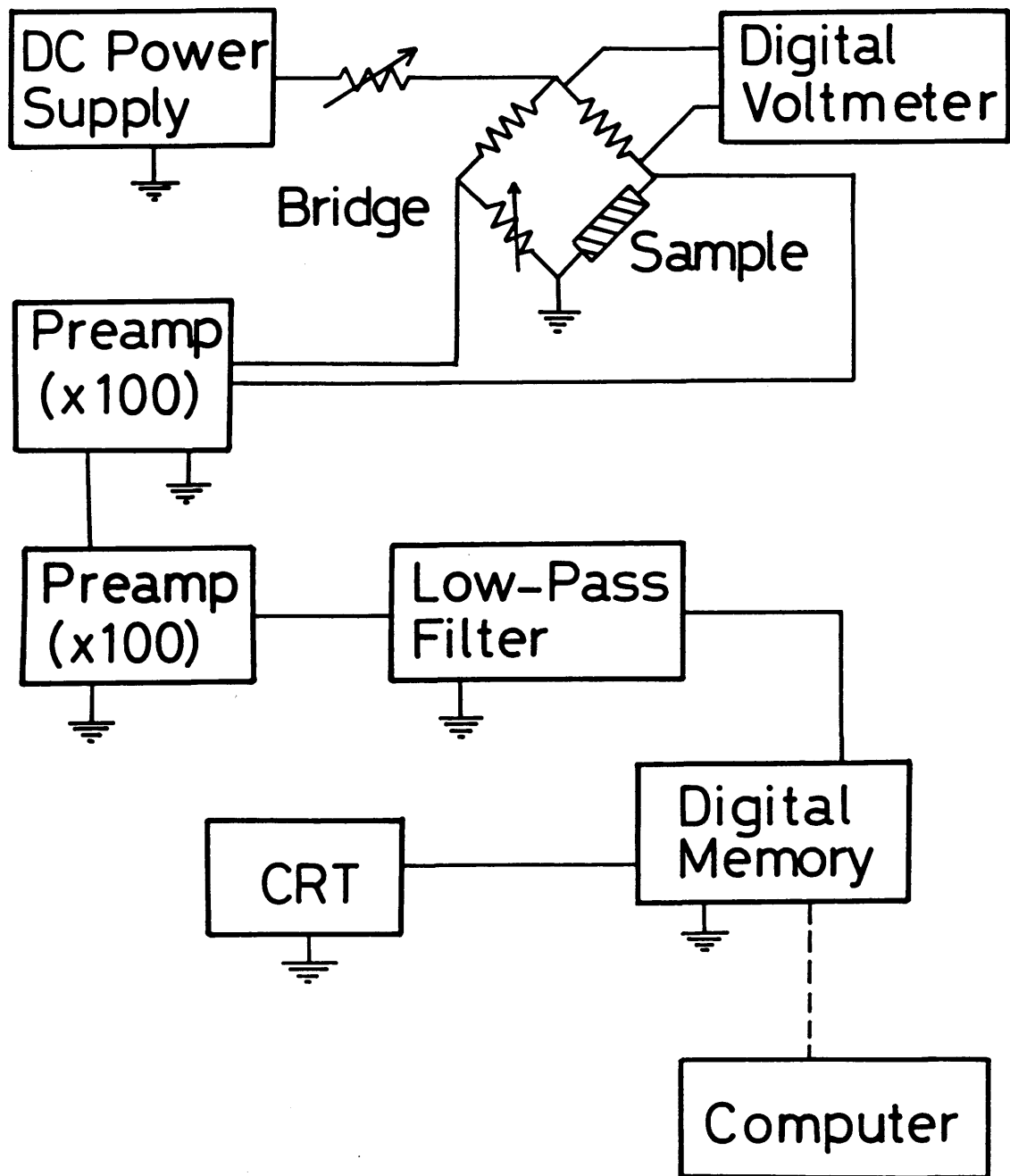
2.1で用いた、NF-LI75Aを、DC結合で用いたが、波形記録用のメモリーS121の入力最高感度が1 mVであるので、これ1台では不十分であり、さらに次段に、NF-BX30(利得100、帯域DC-150 MHz)を接続した。

④ローパスフィルター

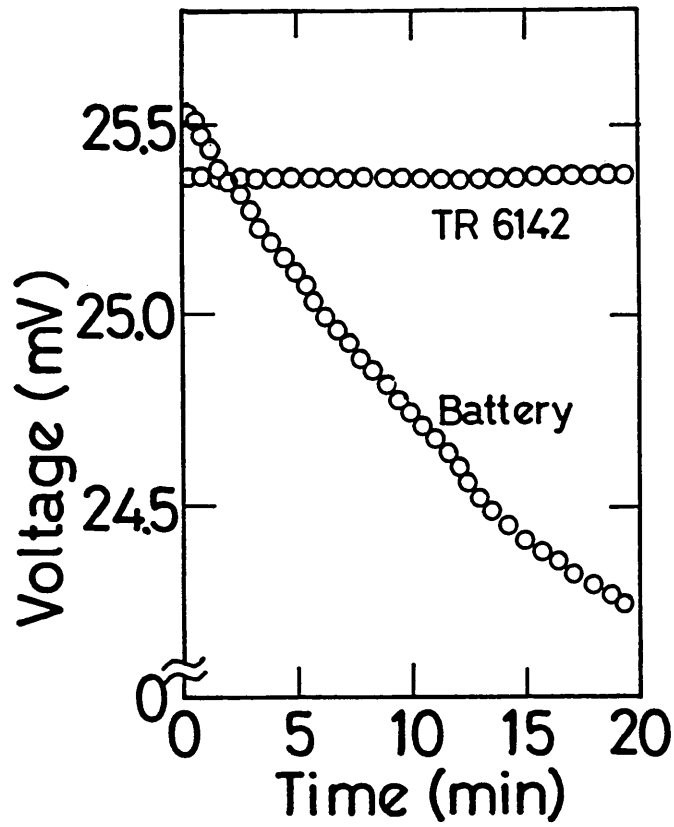
前項で述べた様に、時系列信号には、 $(1/2 \Delta t)$ 以上の周波数の信号が含まれていると、正しいスペクトルを与えないので、色々な遮断周波数のRCフィルターで $(1/2 \Delta t)$ 以上の信号を除去する様にした。フィルターの特性は、(図IV-1-6)に示した。どれも、目標とする遮断周波数を持つローパスフィルターの特性を示している。

⑤波形記憶装置

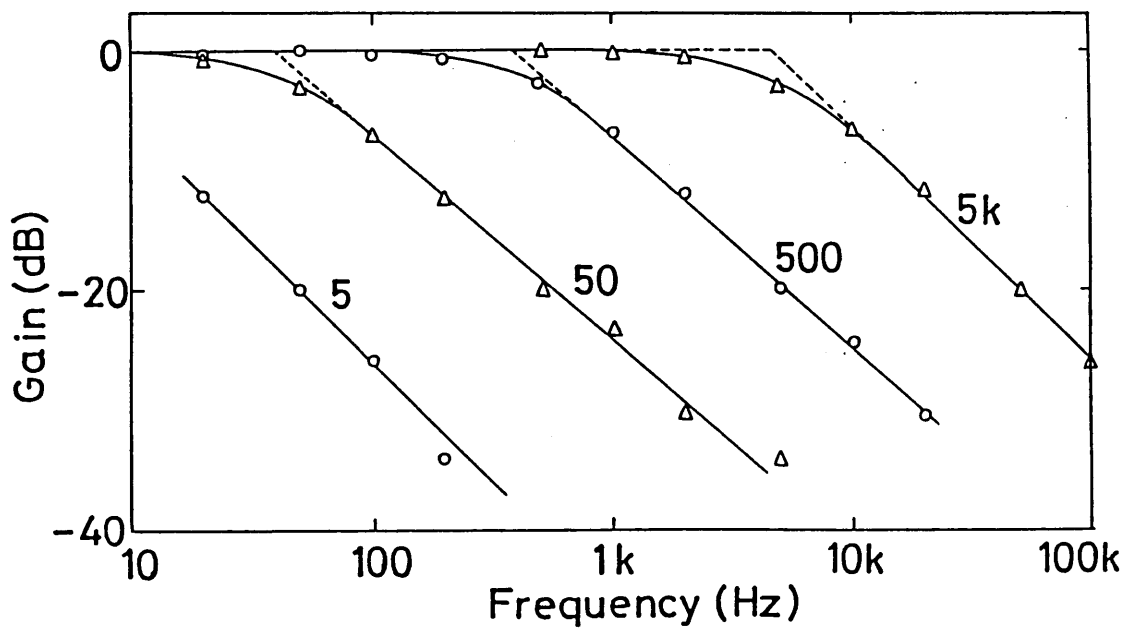
オートニクスS121を用いた。分解能10ビット(最大入力感度 $0.1V/2^{10} \approx 100 \mu V$)、最大容量4 kwordsでサンプリング速度は、50 nsecから1 secまで自由に変化させる事ができる。入力インピーダンスは1 M Ω , 50 Ω の二通が設定可能であるが、今は、1 M Ω の方を用いた。



(図IV-1-4) 雑音測定系ブロック図(10^{-3} Hz-1 Hz)。



(図IV-1-5) TR6142, 電池の起電力の時間変化。



(図IV-1-6) 受動フィルターの周波数特性。図中の数字は遮断周波数。

⑥コンピューター

データ処理(含FFT)の為に、NEC PC9801を用いた。FFTのソフトウェアは、サイエンス社製の製品を改良して使用した。

§ 2 実験結果

1) NbSe₃

まず、意図的に不純物を添加していない試料における結果を先に示す。

1.1 $T_2 < T < T_1$

(図IV-2-1)にBBNをいくつかの温度で、周波数を固定して、電流の関数として示した図を示す。どの温度においてもBBNは、非線型伝導の E_T に対応した I_T から急激に発生し、その後、電流を増してゆくと単調に増加してゆく。

次に、電流をパラメーターとして周波数スペクトルを測定すると、(図IV-2-2)の様に、どの電流値でもスペクトルは、 $1/f^\alpha$ の依存性を示すことが分かる。ここで α は、1.0である。すなわち、いわゆる $1/f$ スペクトルが得られる。電流を固定して、二つの温度でスペクトルを測定したのが(図IV-2-3)である。これらの図だけからも分かる様に、 $1/f^\alpha$ スペクトルは、温度、電場(電流)などの、非常に広いパラメーター範囲に渡って共通に観測される。

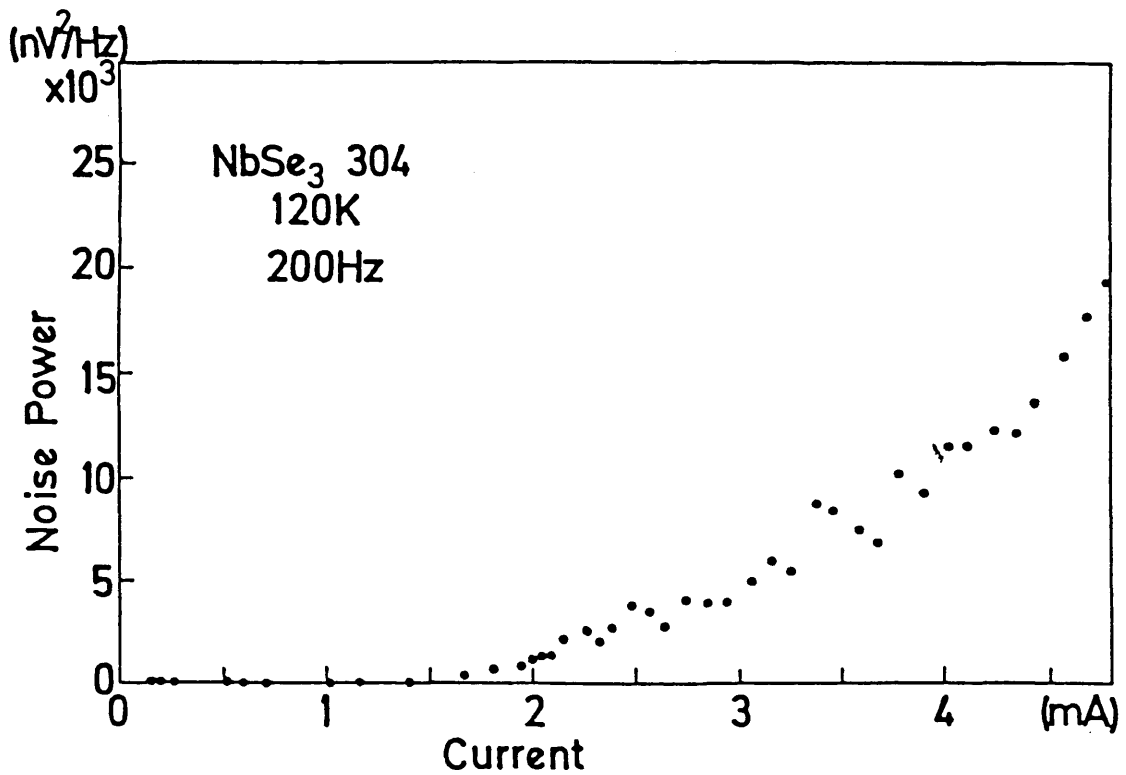
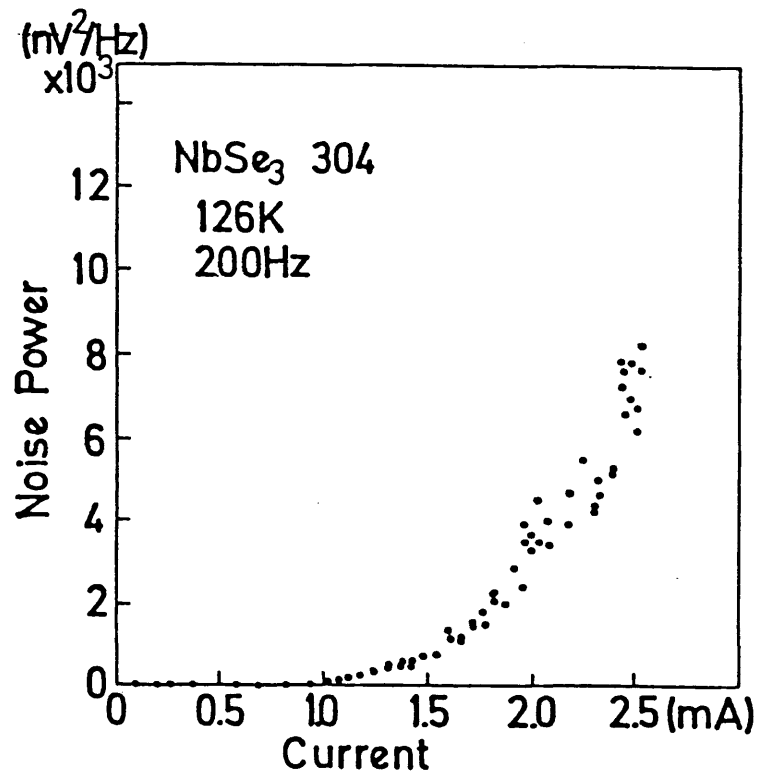
1.2 $T < T_2$

(図IV-2-4)に、いくつかの温度におけるBBNの電流依存性を示す。35 Kに於ける電流依存性は、 $T_2 < T < T_1$ の電流依存性と同様、単調増加であるが、44 K以上では $T_2 < T < T_1$ の時と異なり、電流依存性に I_T 直上で極大が現われる。極大が現われる温度でも、周波数を高くして行くと、電流依存性が変化してきて、単調増加に近くなる。

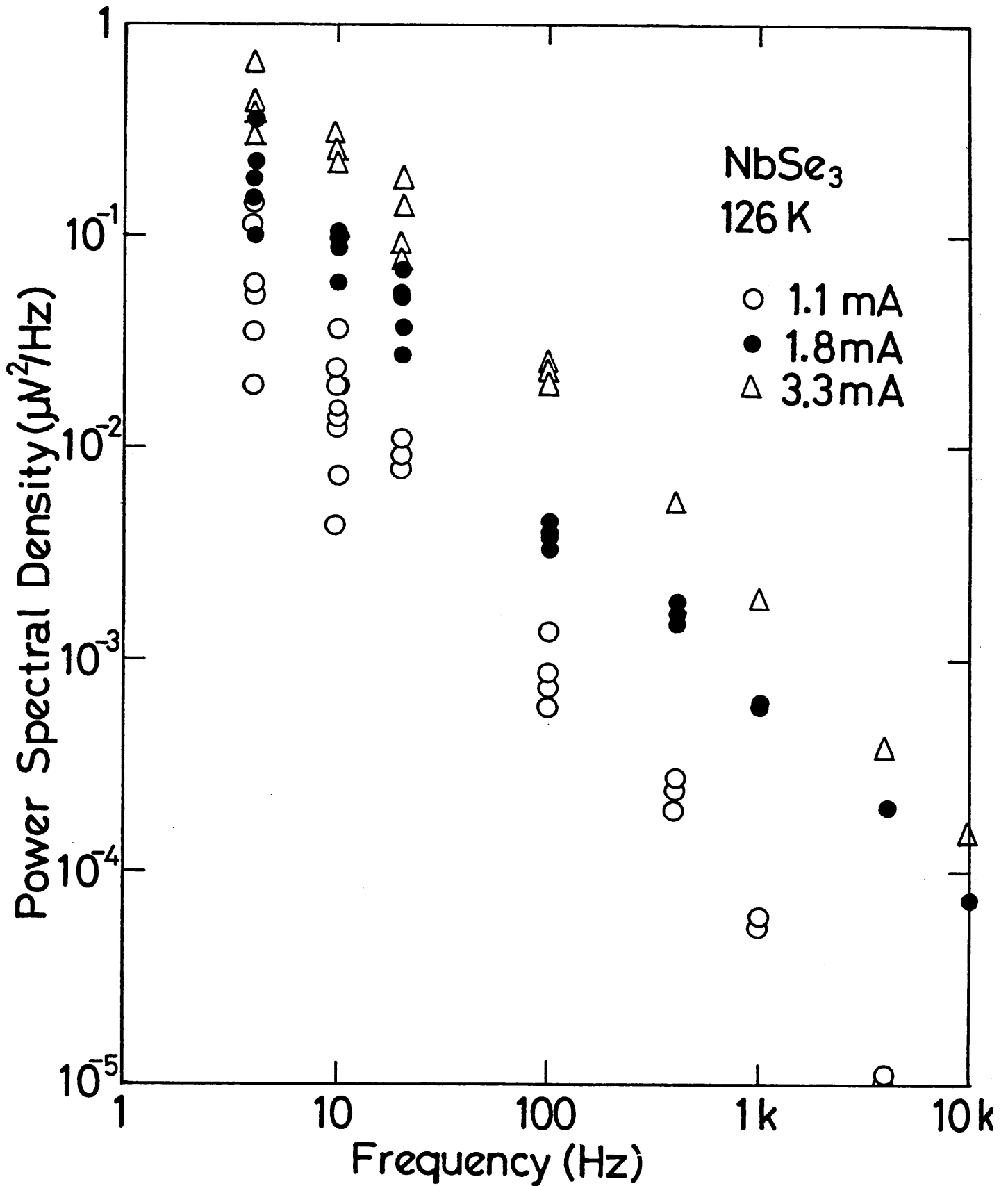
電流依存性に極大値が現われる温度でBBNが試料の大きさにどの様に依存するかを調べる為に、同一試料の電極間隔 L を変化させて、BBNの大きさを L の関数として示したのが(図IV-2-5)である。雑音パワースペクトル密度が L に比例している事が分かる。この結果は、BBNがバルク効果である事を意味している。

今度は、電流値を固定して各温度での周波数スペクトルを比較したものが(図IV-2-6)である。(電流値は、雑音の電流依存性があるところで極大を持つ時は、その極大値に対応する電流値に、そうで無い時は、 $E \doteq 1.1 E_T$ に相当する電流値に電流を固定した。これは、雑音の電流依存性に極大が現われる温度での極大を与える電流値がほぼ $1.1 E_T$ に相当するからである。どの温度でも $f^{-\alpha}$ スペクトルが観測される。

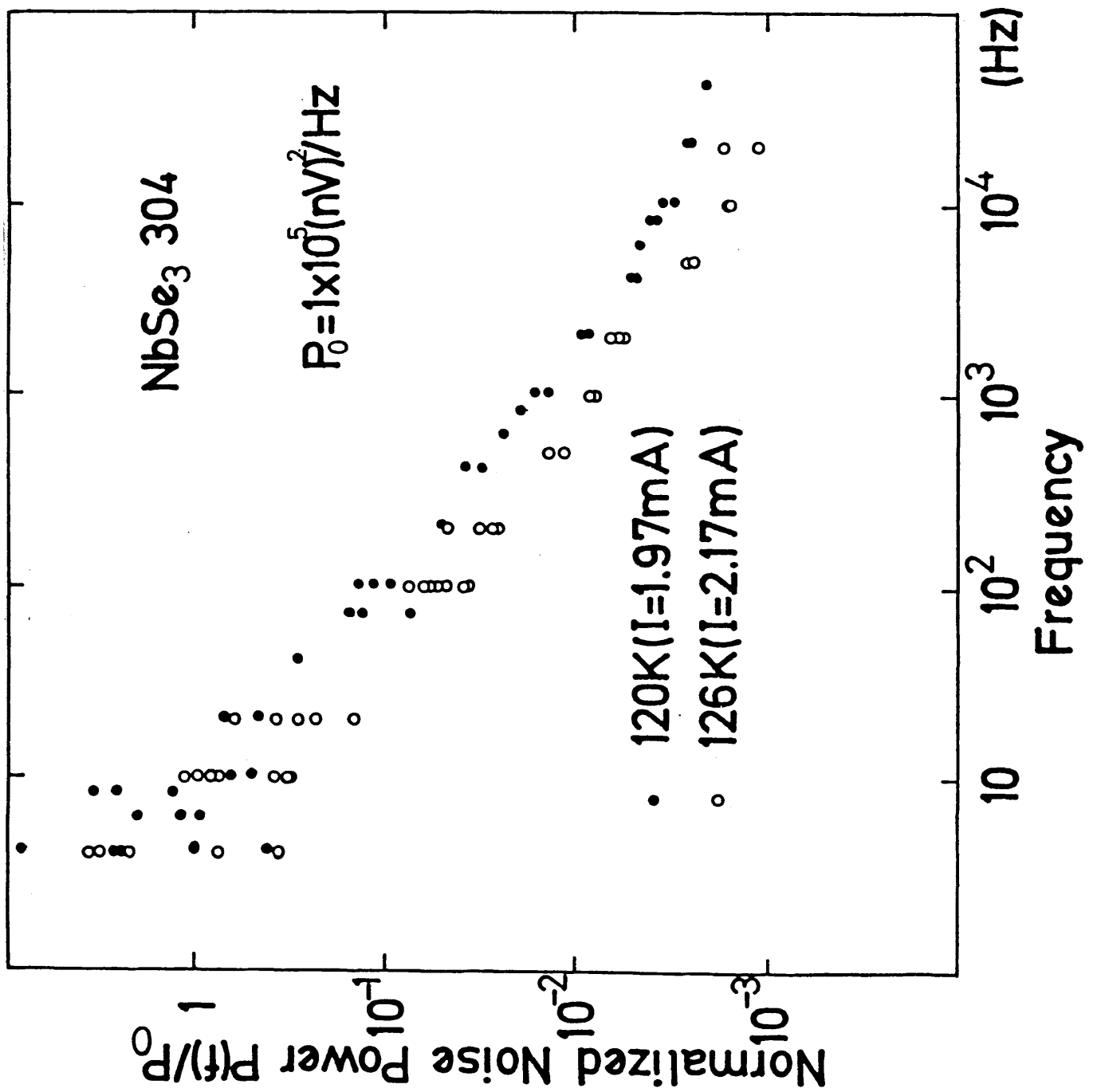
これらの結果を短くまとめると次の様になる。



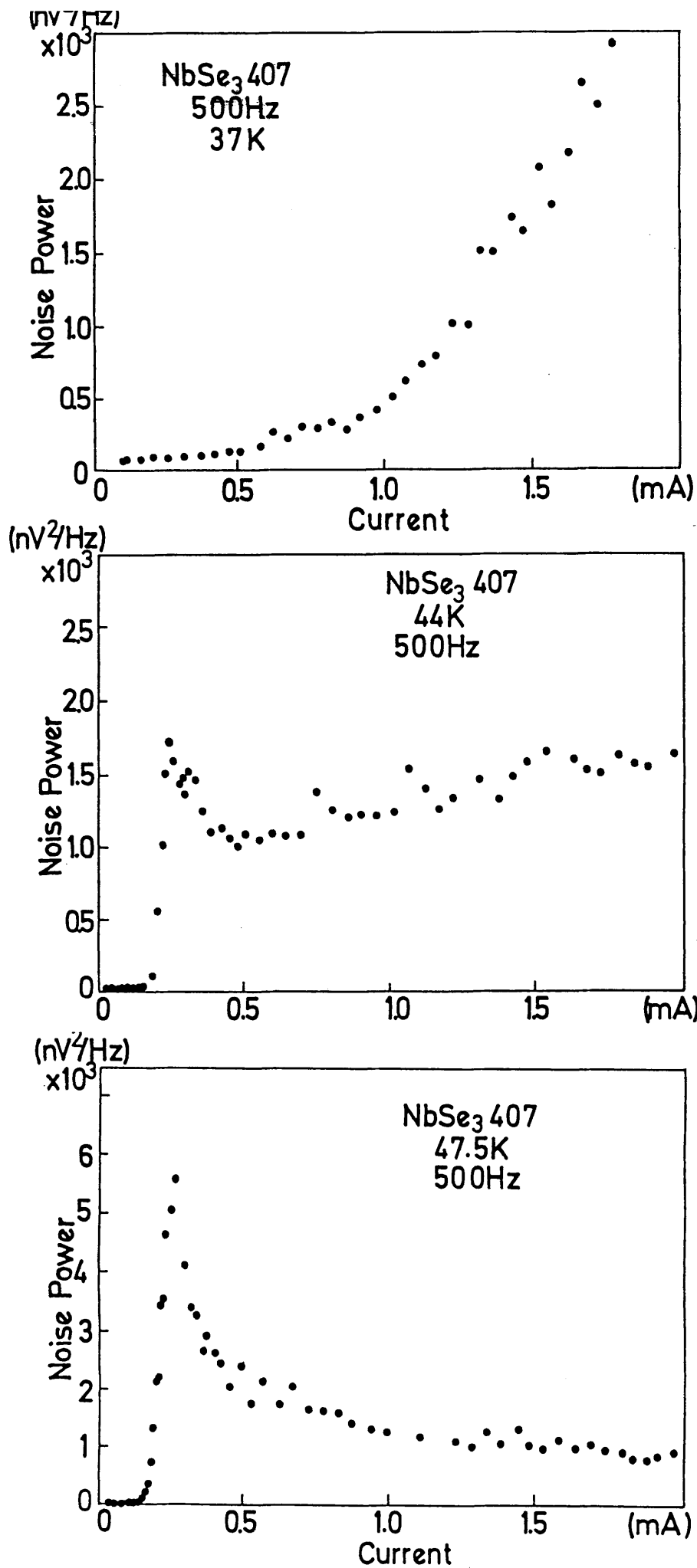
(図 IV-2-1) NbSe₃におけるBBNの電流依存性($T_2 < T < T_1$)。



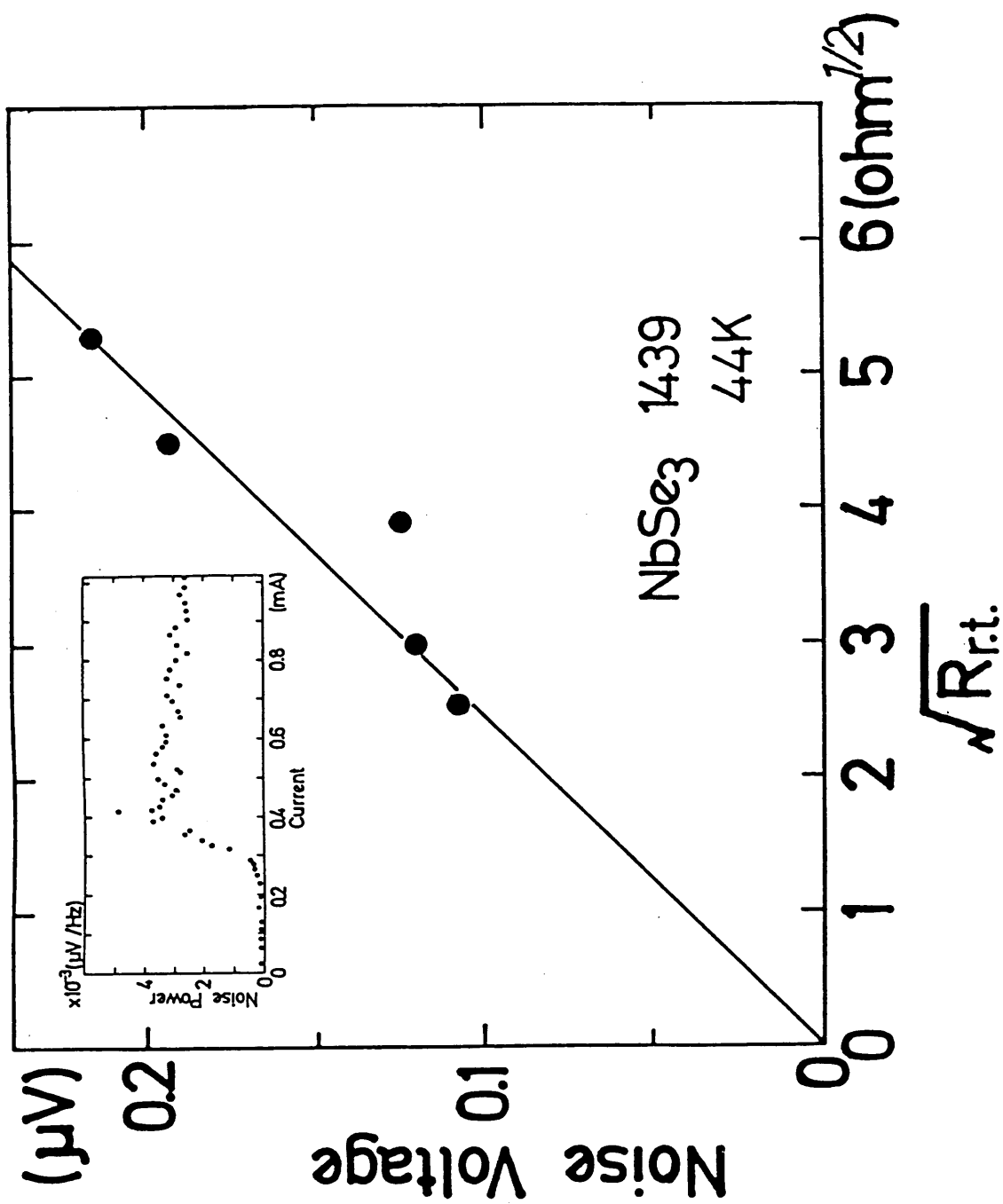
(図IV-2-2) NbSe₃における色々な電流値でのBBNのパワースペクトル密度(126 K)。



(図IV-2-3) NbSe₃における2つの温度でのBBNのパワースペクトル密度。

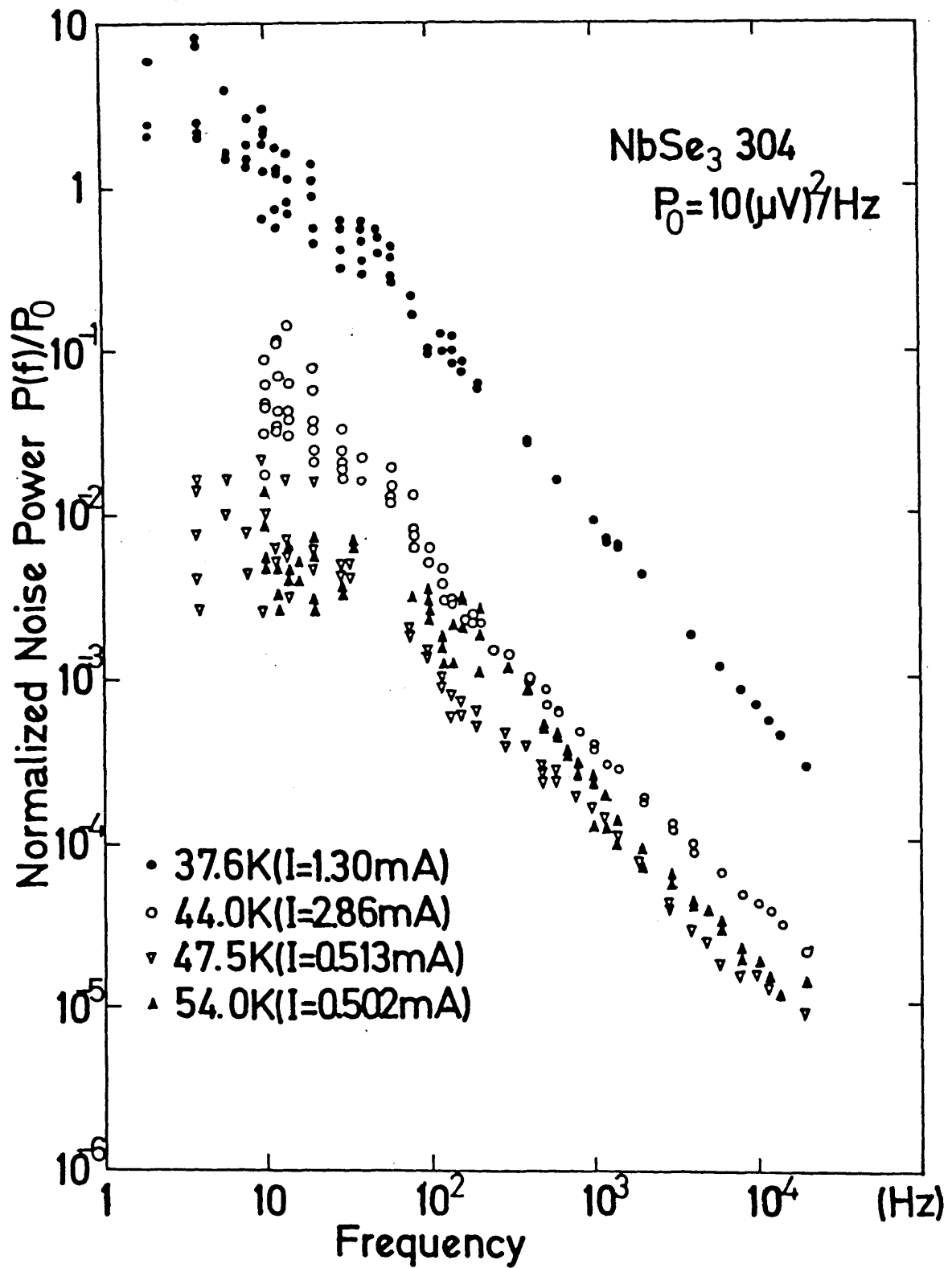


(図IV-2-4) NbSe_3 におけるBBNの電流依存性($T < T_2$)。



(図IV-2-5) NbSe₃におけるBBNの長さ(室温での抵抗値で表現)に対する依存性。

挿入図は、47.5 Kにおける雑音の電流依存性の例。



(図IV-2-6) NbSe₃における色々な温度でのBBNのパワースペクトル密度(T<T₂)。電流の値は、雑音が極大になるときの電流値に固定されている。

- ①電流依存性は、極めて複雑であり、特に、 $T < T_2$ のある温度領域には、途中で極大が現われる。
- ②周波数依存性は、温度、電流値に余り関係なく、極めて広いパラメーター範囲で $f^{-\alpha}$ ($\alpha \sim 0.8-1.0$)で表わされる。
- ③雑音はバルク効果である。

2) 単斜晶 TaS₃

この物質は、我々が初めて非線型伝導を観測した物質である。非線型伝導度の観測が、直流法のみで可能なのが、 $T < T_2 = 160 \text{ K}$ 以下であるので、雑音測定もこの温度領域に限られる。

(図IV-2-7)に各温度に於ける低周波での雑音の電流依存性を示す。どの温度でも E_T に対応する $I_T = R_0 E_T$ で鋭く雑音が出始め、その直上で極大を持った後、ほぼ一定値をとる。次に、雑音が極大になる電流値で周波数依存性を見たのが(図IV-2-8)である。どの温度でもスペクトルは $f^{-\alpha}$ 型であるが、 α の値は、温度が高くなるに連れて、 $1.4-0.8$ と減少して行く。いずれにしても、いわゆる” $1/f$ 雑音”と言われている範疇である事には変わらない。各温度において、異なる電流値で周波数スペクトルを測定してみるとどの電流値でも $1/f$ スペクトルが観測された。

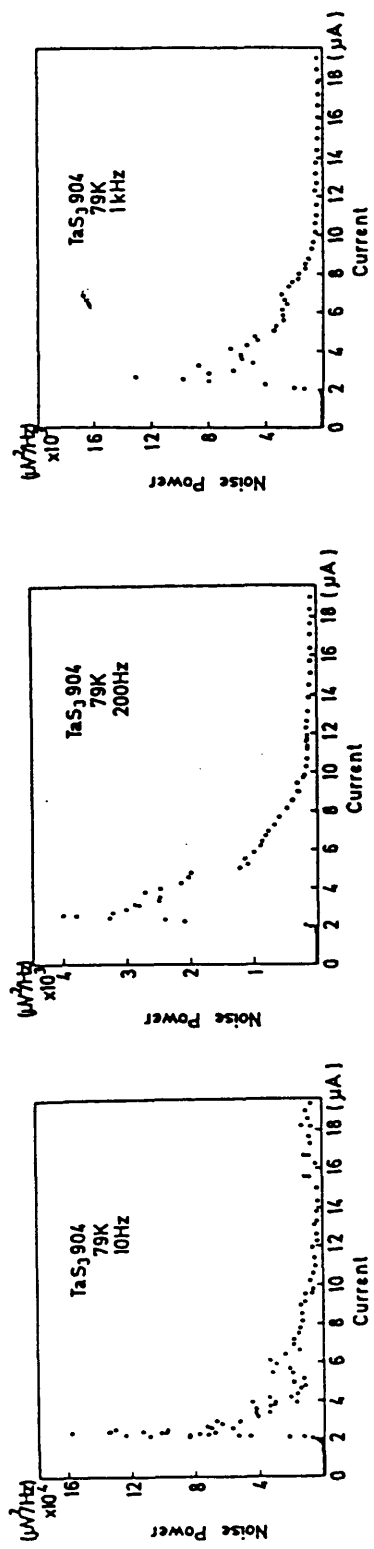
以上をまとめると、

- ①雑音の電流依存性は、どの温度でも、 I_T 直上で極大を持ち、これは、NbSe₃において $45 \text{ K} < T < 54 \text{ K}$ で観測された振舞いと類似している。
- ②雑音の周波数スペクトルは、やはり広いパラメーター範囲で $1/f$ スペクトルであるが、 $f^{-\alpha}$ と記した時の α の値に若干の変化が見られた。

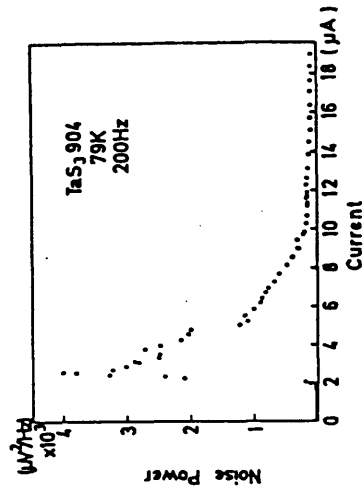
3) 斜方晶 TaS₃

電流依存性を測定すると、場合によっては、 E_T 直上で極大を持ち、またある場合には、電流の増加と共に単調に増加して行く。また時には、この両者が混合された振舞いを示す(図IV-2-9)。

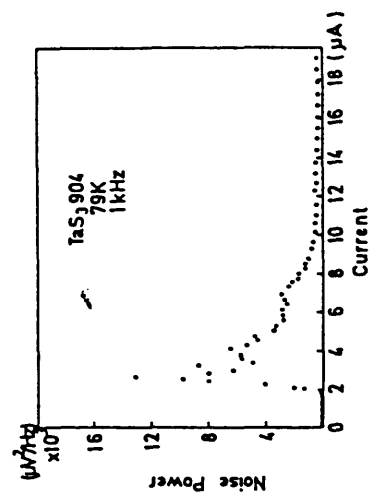
しかし、周波数スペクトルの方は、NbSe₃, TaS₃同様、パラメーターに余り依存せず、 $f^{-\alpha}$ ($\alpha \sim 1$)で表わされる((図IV-2-10))。高温では、所々に構造が見られるが、これらのほ



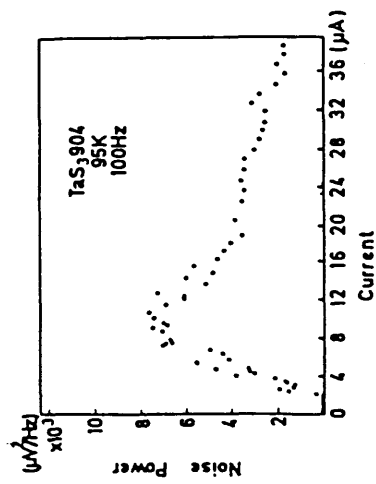
(a)



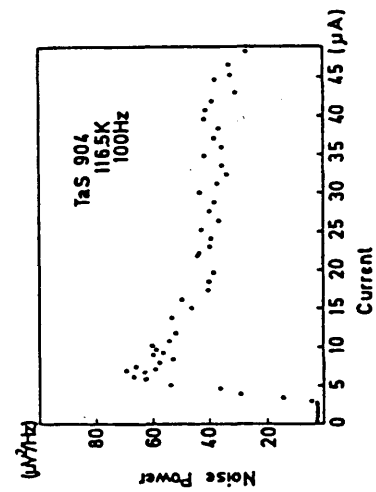
(b)



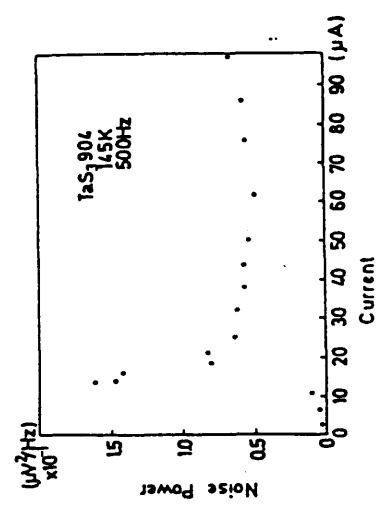
(c)



(d)

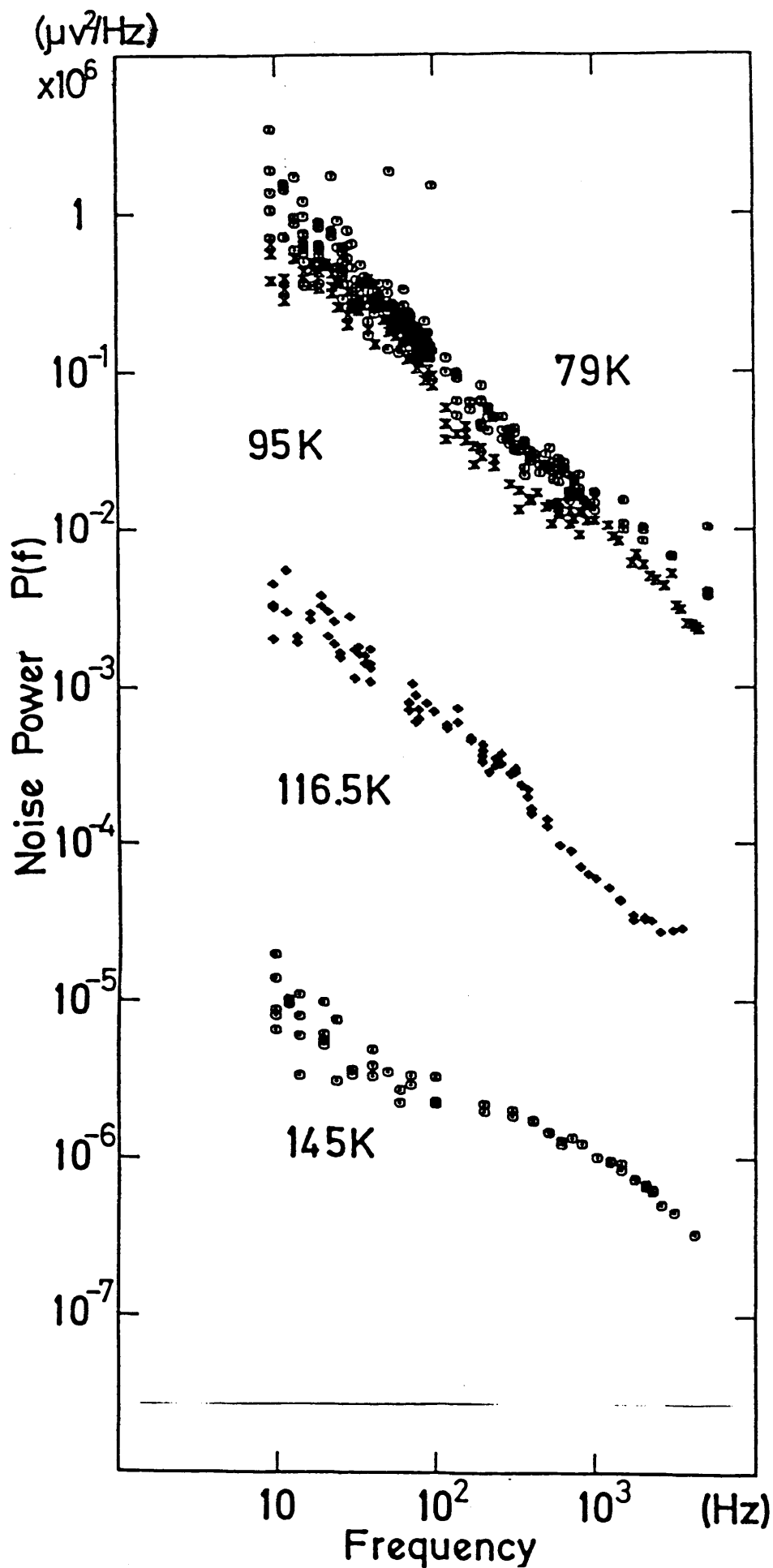


(e)

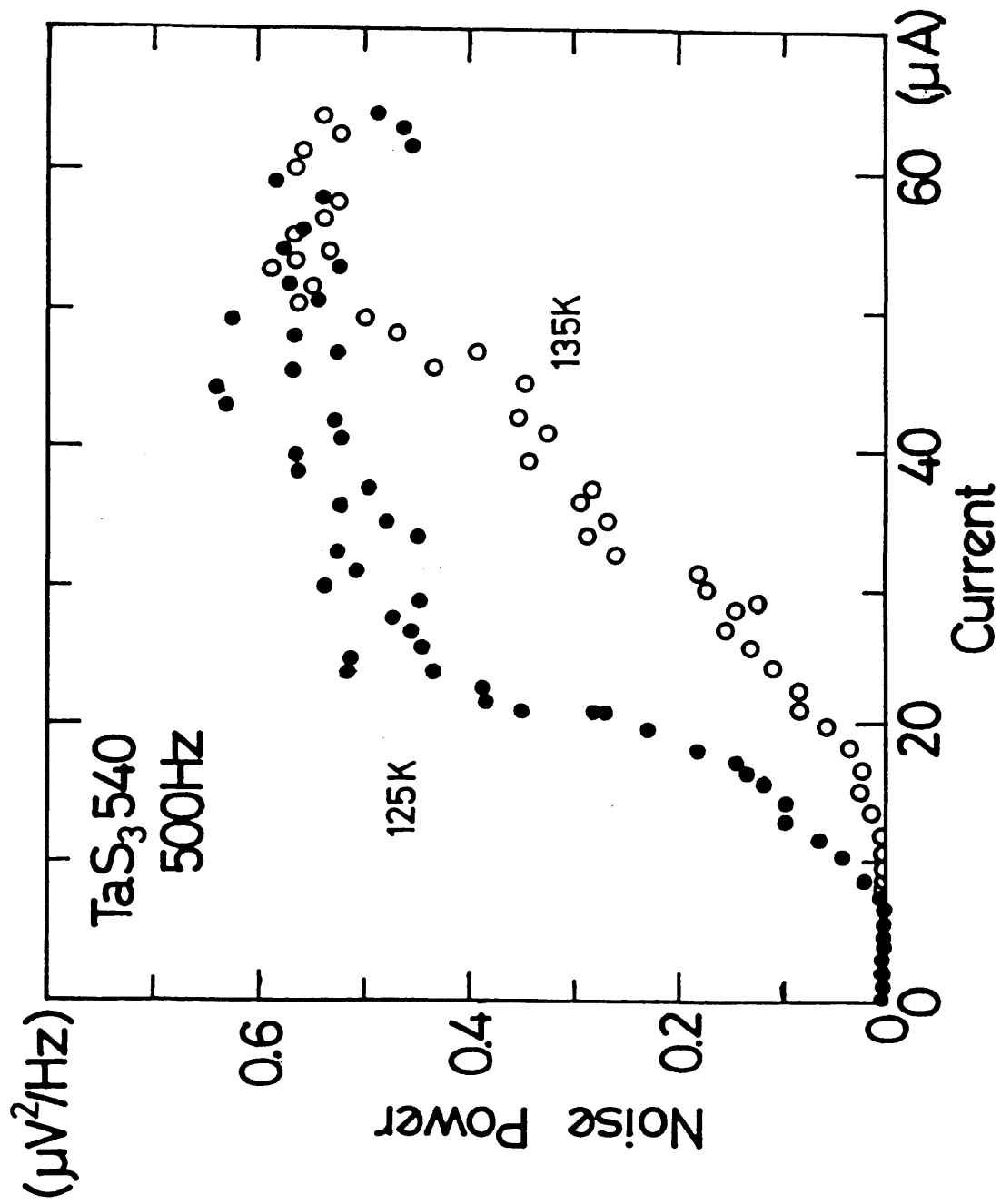


(f)

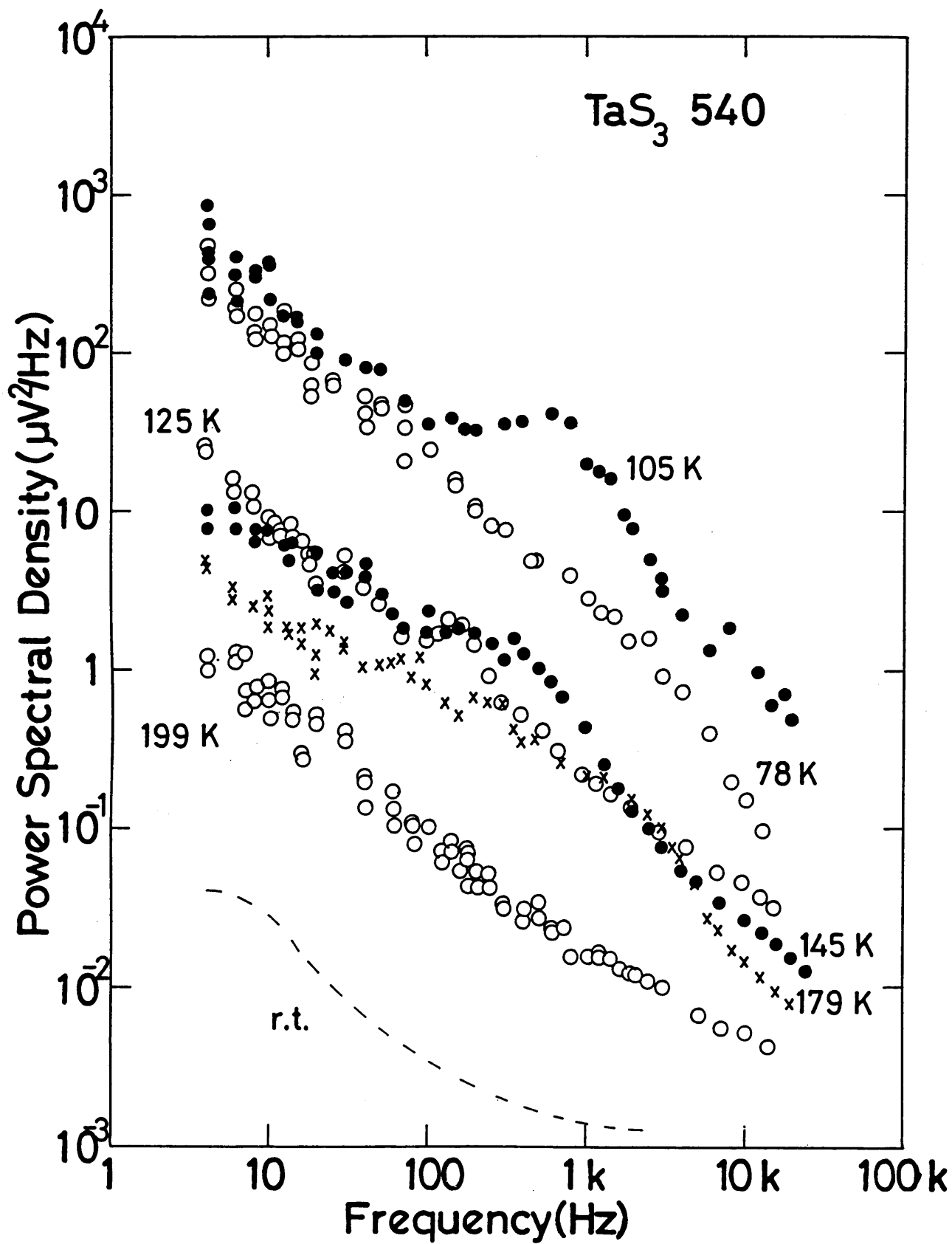
(図IV-2-7) 単斜晶TaS₃におけるBBNの電流依存性。



図IV-2-8) 単斜晶TaS₃における色々な温度でのBBNのパワースペクトル密度。
電流の値は、BBNが極大になるときの電流値に固定されている。



(図IV-2-9) 斜方晶 TaS_3 におけるBBNの電流依存性。



(図IV-2-10) 斜方晶TaS₃におけるBBNのパワースペクトル密度。

とんどは、NBNからの寄与である。

4) 不純物を添加した試料における実験 (NbSe₃)

雑音の発生機構を採る為にも、第Ⅲ章で述べた、Ta及びZrを添加したNbSe₃において同様の測定を行なった。測定は、直流法のみでしきい電場に到達可能な $T < T_2$ で行なった。

4.1 Taを添加した試料

(図IV-2-11)に、幾つかの温度に於ける、Taを添加した試料(RRR = 59)における雑音の電流依存性を示す。1)で述べた振舞いとほぼ同様のものが観測されているのが分かる。(図IV-2-12)に、各温度での周波数スペクトルを示す。電流値の選択基準は1)の場合と同じである。どの温度でも $f^{-\alpha}$ スペクトルが観測され、どの温度でも $\alpha \sim 0.8$ である。

様々なRRRを持つTaを添加した試料における α の値をRRRの関数として示したのが(図IV-2-13)である。一見して、 α の値は、RRRにそれほど依存しない事が分かるが、もう少しよく見るとRRR \sim 130-140程度で α の値は最も大きくなり(~ 1)、RRRがこれよりも良くなったり悪くなると α は0.8程度になる事が分かる。

4.2 Zrを添加した試料における測定結果

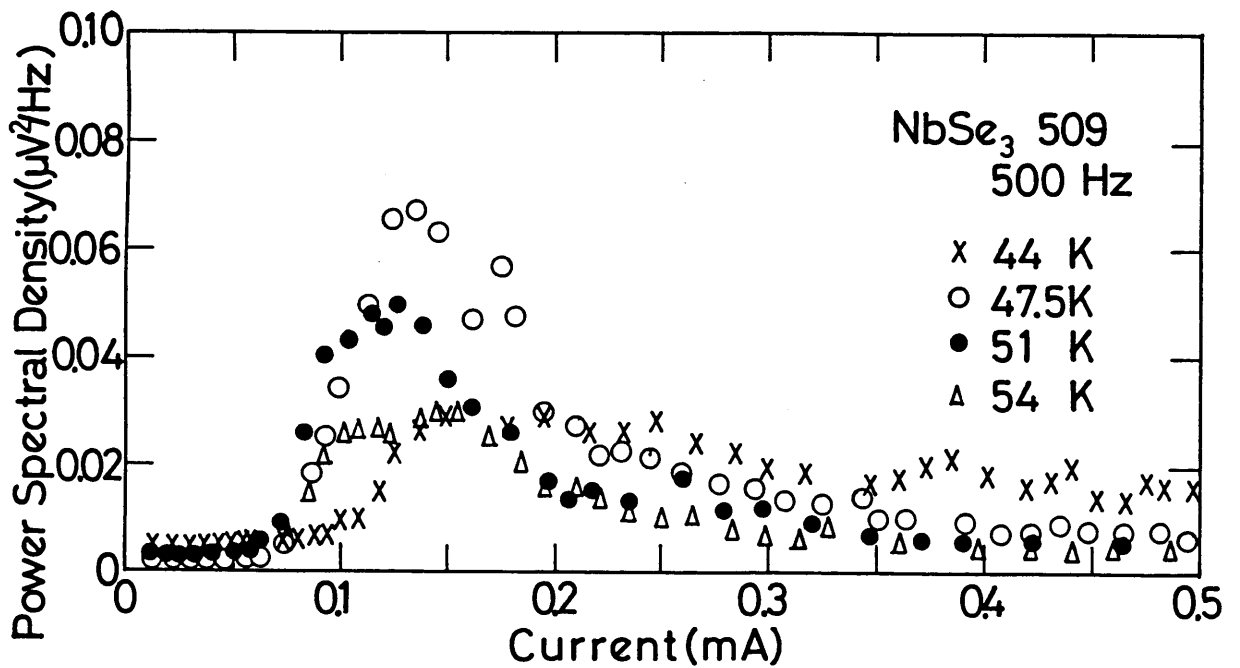
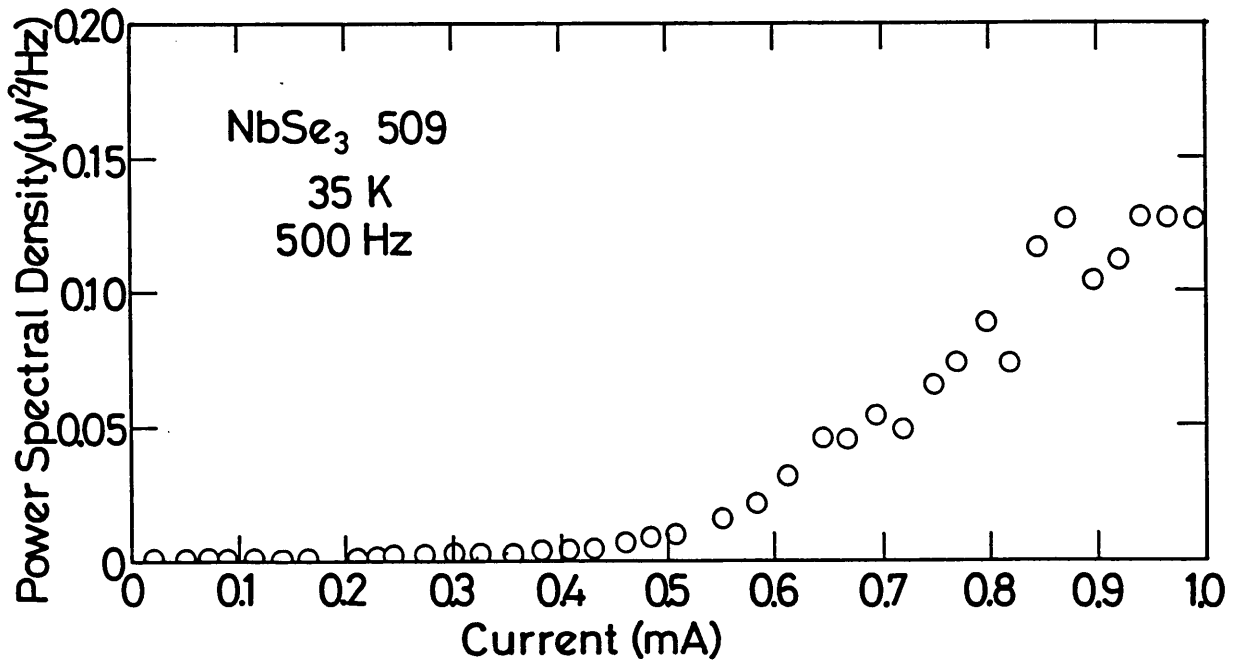
(図IV-2-14)に、 $T < T_2$ 以下の四つの温度に於けるZrを添加した試料(RRR = 60)における雑音の電流依存性を示す。Zrを添加した試料についても、Taを添加した試料と同様の振舞いが観測されているのが分かる。次に、各温度での周波数スペクトルを示す((図IV-2-15))。この図から分かる様に、スペクトルはやはり $f^{-\alpha}$ 型であるが、どの温度でも α の値がかなり小さく(0.6程度)なっている事が注目に値する。

(図IV-2-13)に、Zrを添加した試料に於ける47.5 Kでの α の値をRRRの関数として示した。これを見ると、Taを添加した試料で同程度のRRRを持つ試料よりも、Zrを添加した試料の方がやはり α は小さくなっているのが良く分かる。

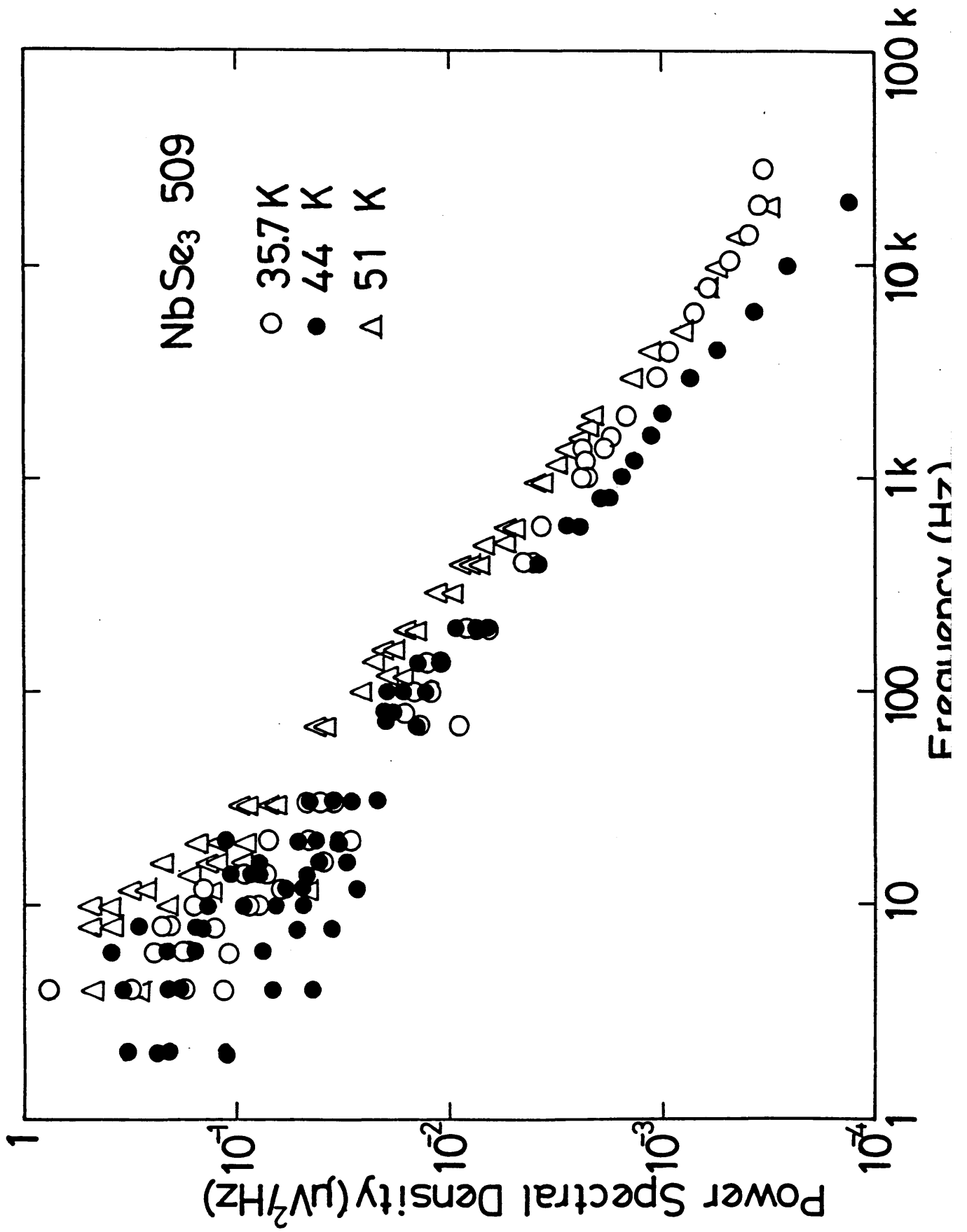
また、低周波側では、周波数に依存しない部分がスペクトルに表われている。 $f^{-\alpha}$ スペクトルと周波数によらない部分のクロスオーバー(crossover)周波数を色々な試料について図示したのが(図IV-2-16)であるが、Zrを添加した試料では、やはり、 f_c が大きくなっている。冪 α の方も、温度が上がると大きくなって行く傾向がある(図IV-2-17)。

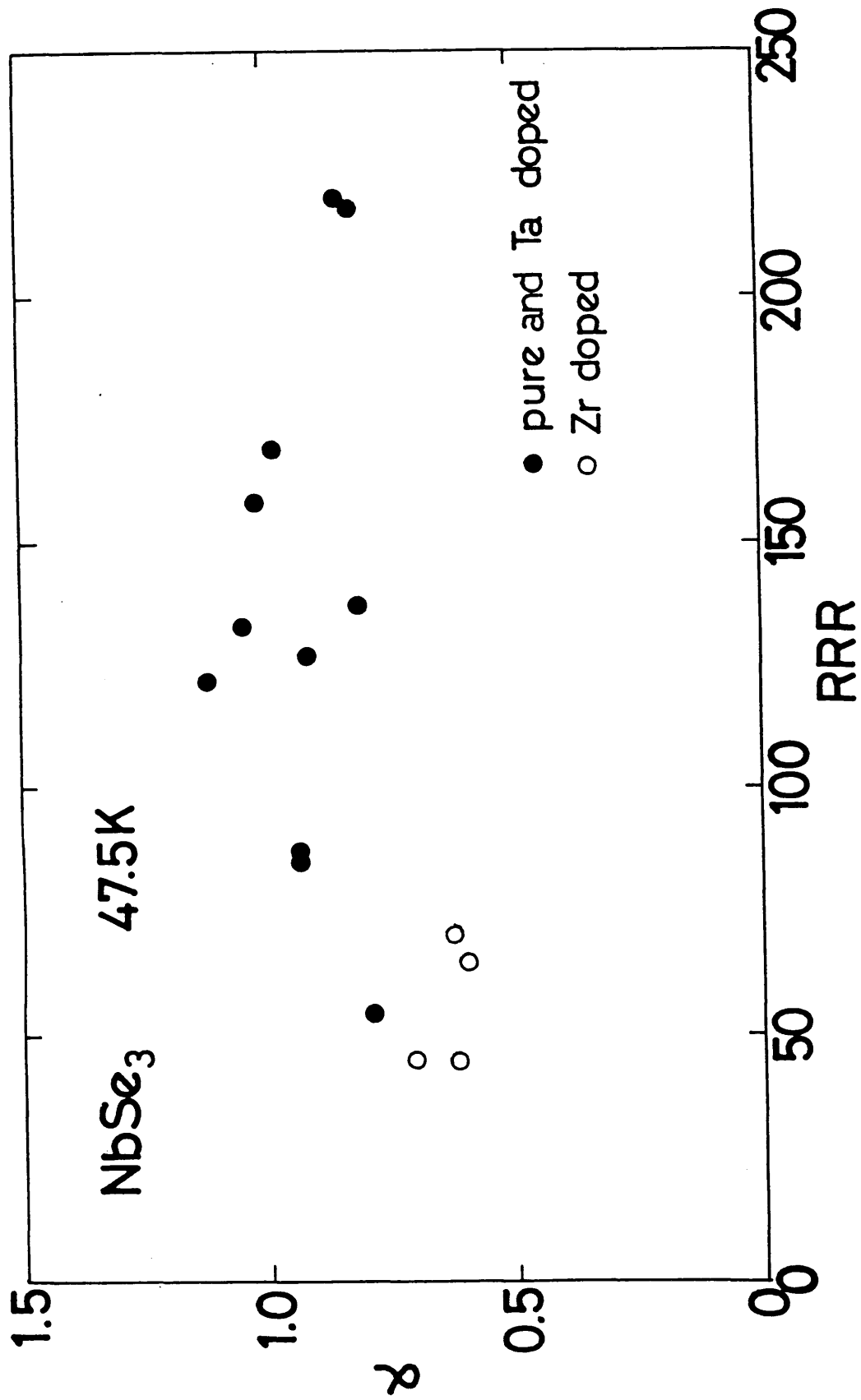
以上、不純物の効果をまとめると、次の様になる。

①雑音の電流依存性は、Taを添加した試料でもZrを添加した試料でも、それほど変わりな

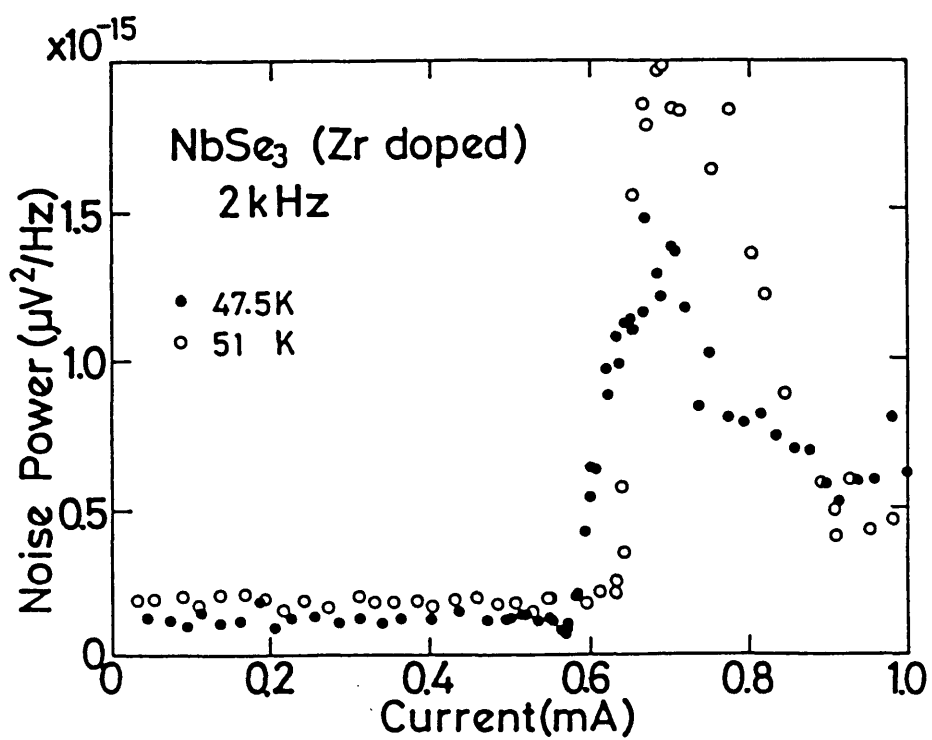
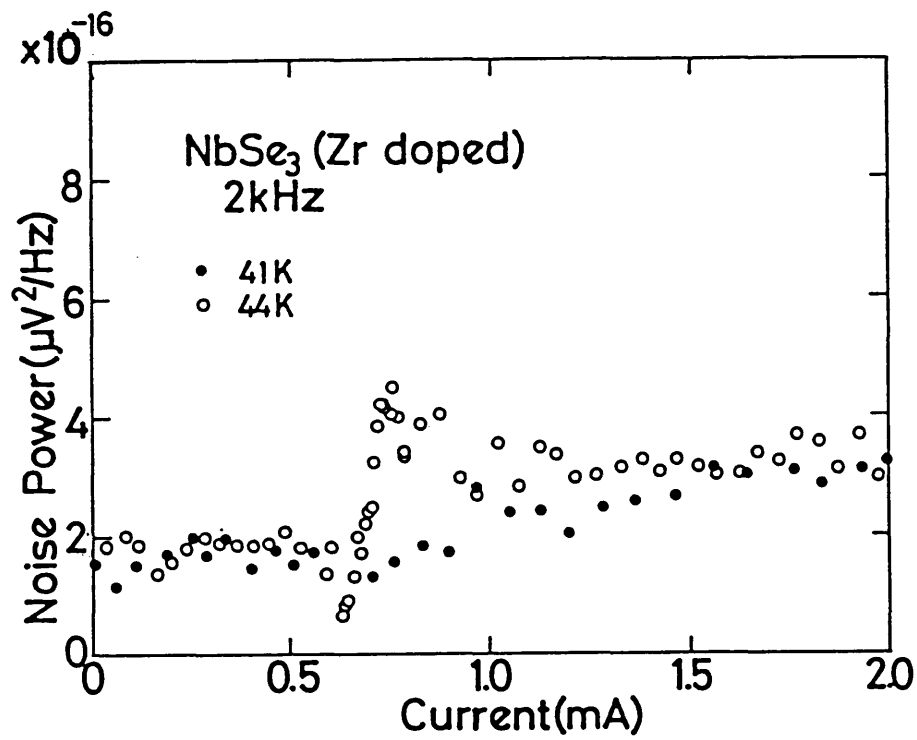


(図IV-2-11) Taを添加したNbSe₃におけるBBNの電流依存性。

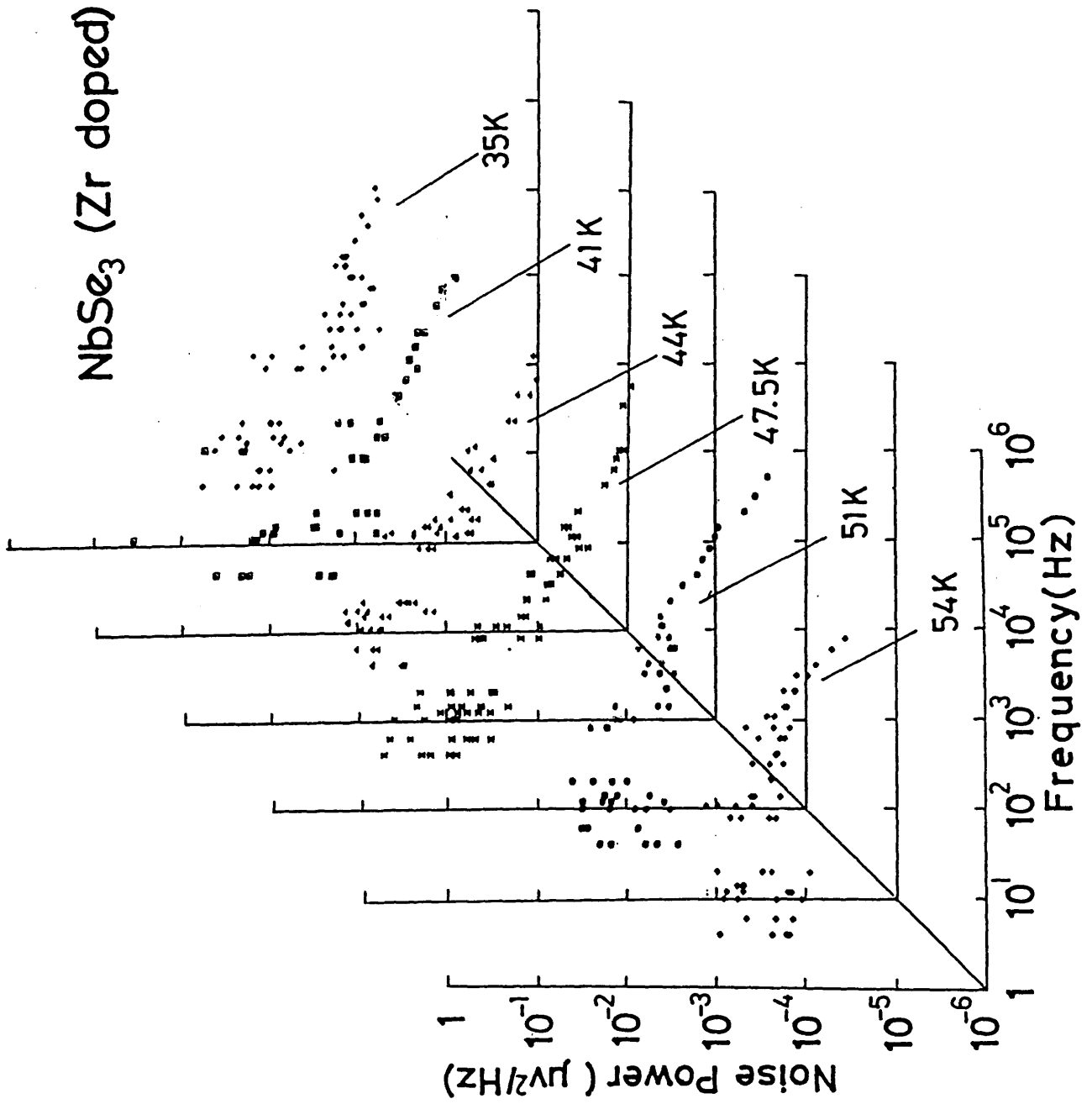




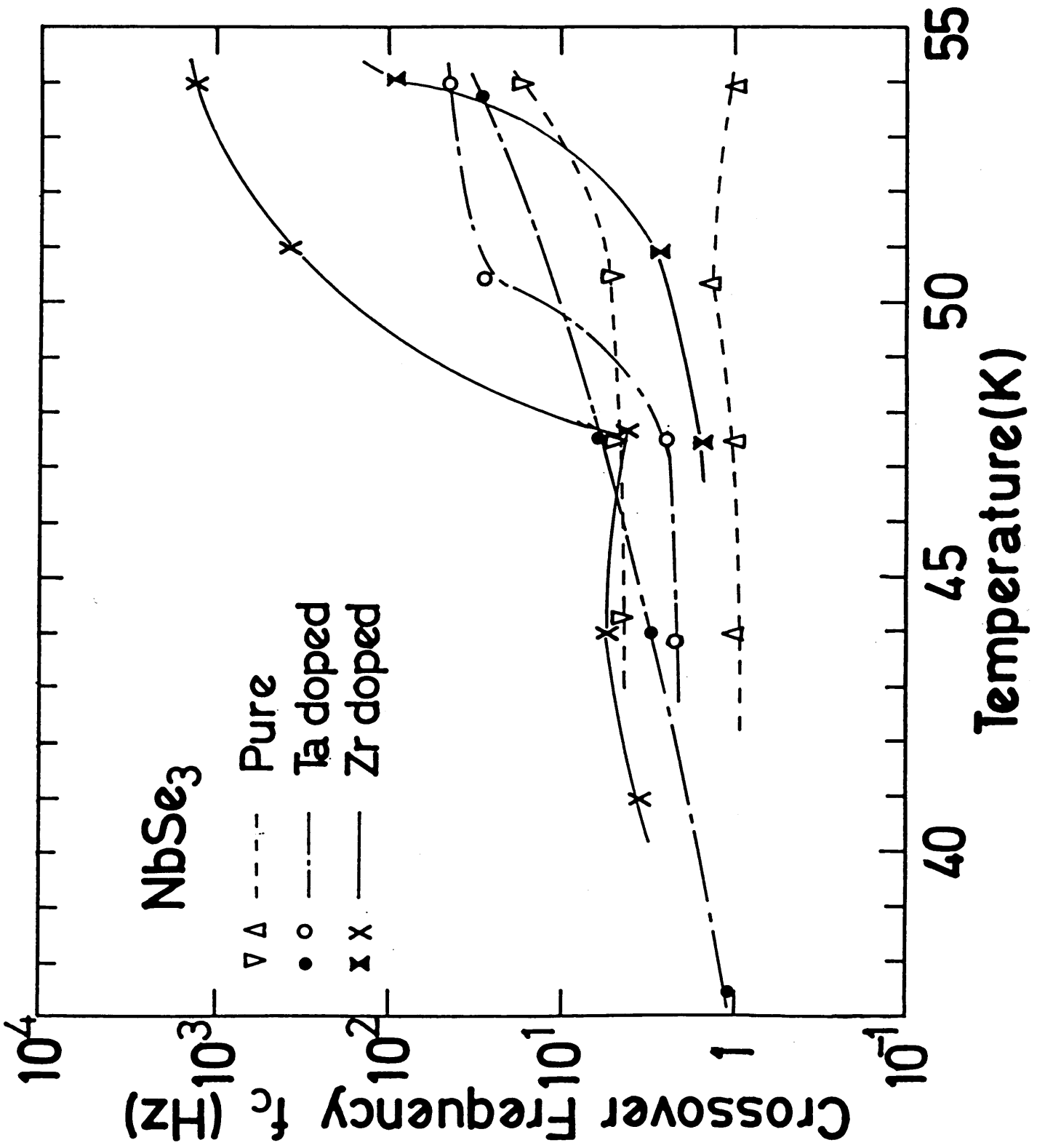
(図IV-2-13) 異 α のRRRに対する依存性。

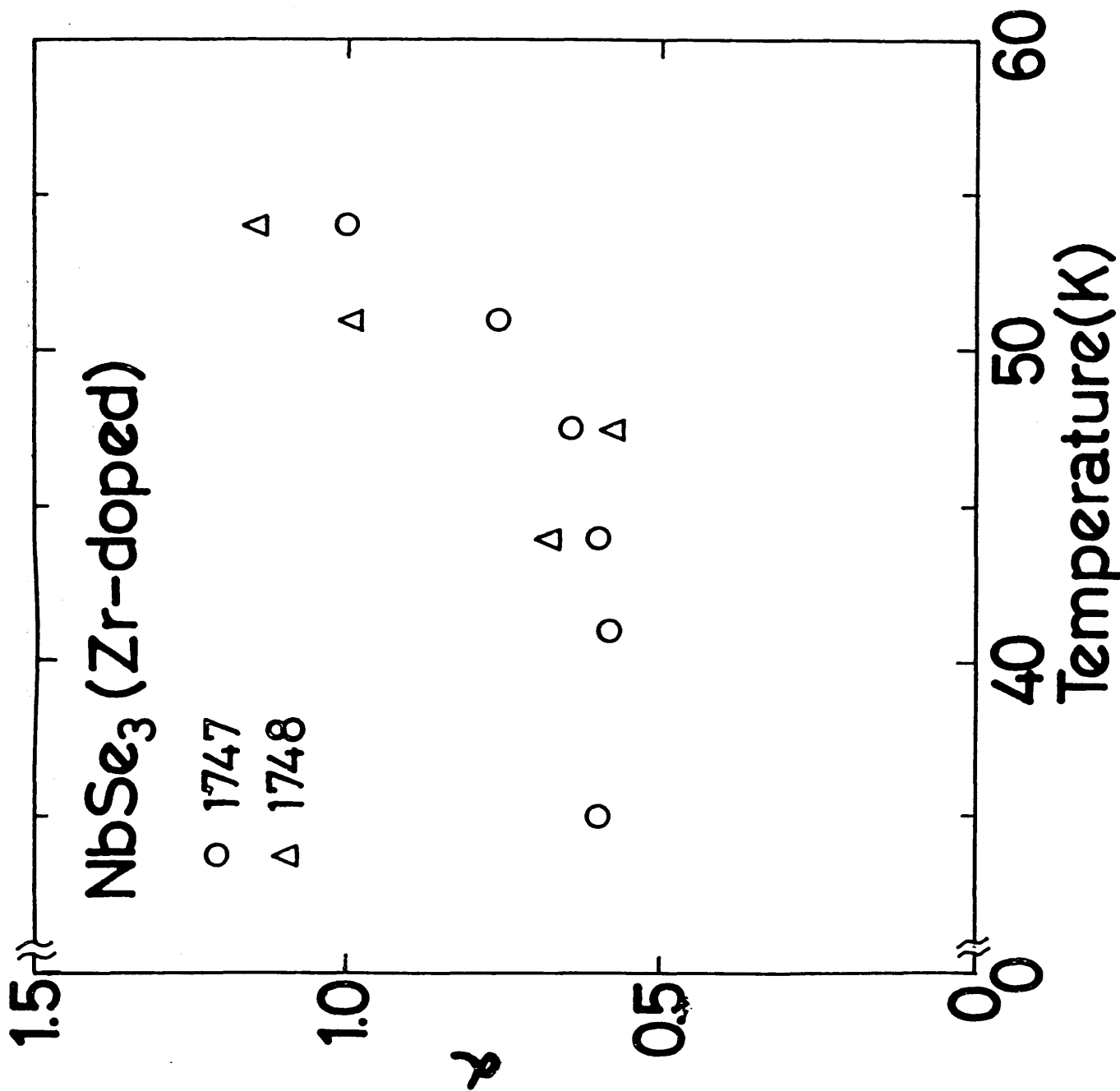


(図 IV-2-14) Zrを添加した試料におけるBBNの電流依存性。



(図IV-2-15) Zrを添加した試料におけるBBNのパワースペクトル密度。





(図IV-2-17) Zrを添加した2個のNbSe₃のBBNの幕 α の温度依存性。

く、やはり55 K - 45 Kでは、電流依存性に、 E_T 直上に極大が現われる。45 K以下では、雑音の電流依存性は、電流の増加に対して、単調増加である。

②周波数スペクトルについては、どの試料でも $f^{-\alpha}$ で表わされるスペクトルを持つが、不純物の添加によって α の値に幾つかの差異が現われた。まず、Taを添加した試料では、 α は、RRRにそれほど大きく依存しないが、弱いRRR依存性を持ち、RRR \sim 140付近で最も大きく(1.0程度)、これよりRRRが小さくても大きくても $\alpha\sim 0.8$ 程度になる。Zrを添加すると α の値は劇的に変化し、 α が0.6程度になる。 α は、温度が高いほど1に近づく様である。

③低周波では、スペクトルに周波数に依存しない部分が現われるが、その遮断周波数 f_c を色々な試料で比較してみると、温度が高い程、そして、ピン止めが強い程、 f_c は大きくなる。

5) $K_{0.3}MoO_3$

これまでの実験は、全て、遷移金属トリカルコゲナイド MX_3 におけるものであったので、結晶構造の全く異なる $K_{0.3}MoO_3$ に於ける測定結果がどの様なものかに興味を持たれる。

5.1 雑音の電流依存性

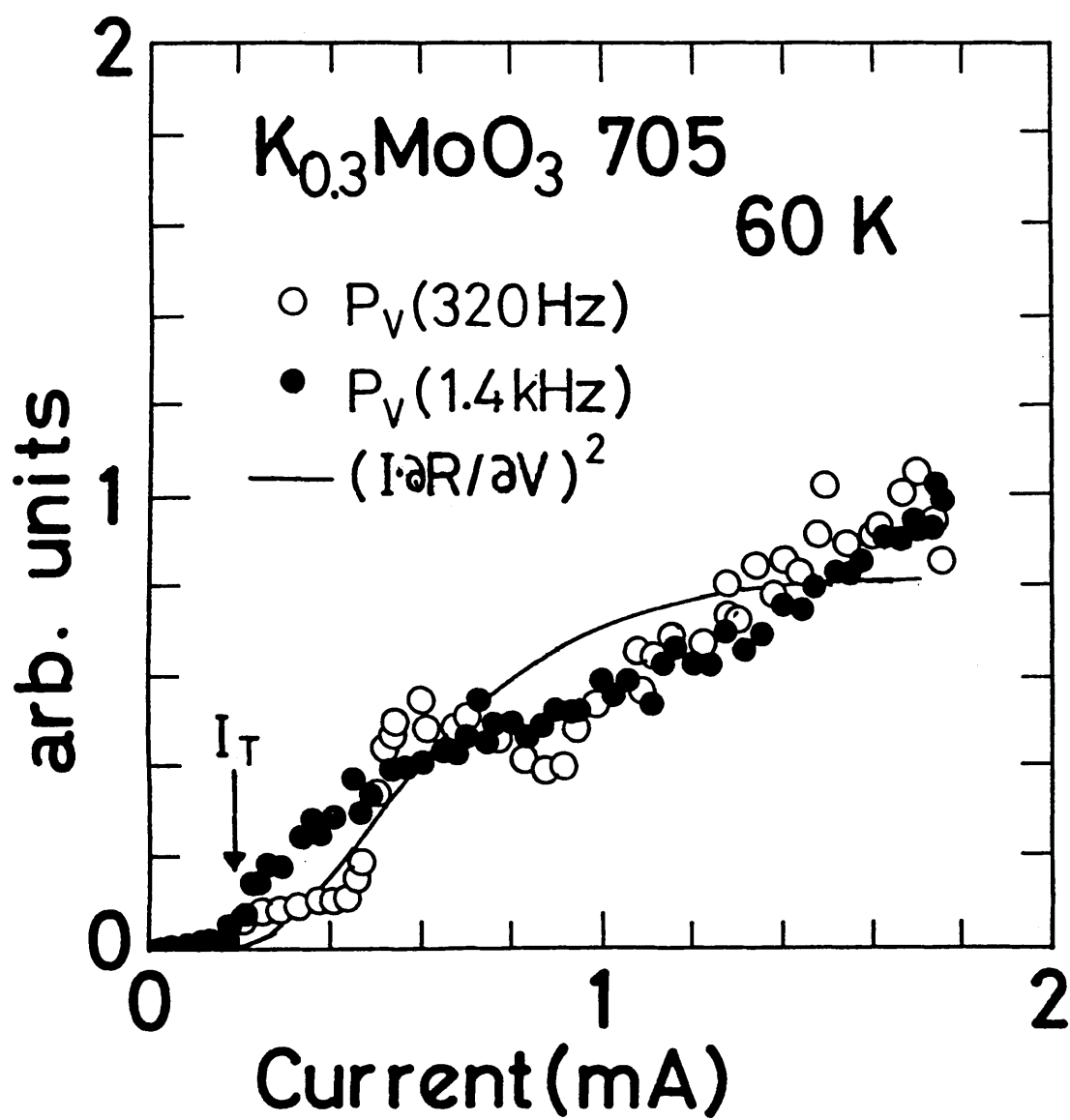
(図IV-2-18)に、ACボルトメーター法で測定したBBNの電流依存性の例を示す。図中に、 I_T を矢印で一緒に示してある。320 Hzに於ける雑音パワースペクトル密度は0.6 μ A付近で極大を持つが、1.4 kHzに於けるそれは、その様な極大を同じ電流値においては持たない。従って、この極大は、 MX_3 の場合と異なり、NBNからの寄与と思われる。従って、 $K_{0.3}MoO_3$ に於ける、雑音の電流依存性は、 $NbSe_3$ の $T_2 < T < T_1$ で見られた様に、電流の増加と共に単調に増加して行くものである。

5.2 雑音の周波数依存性

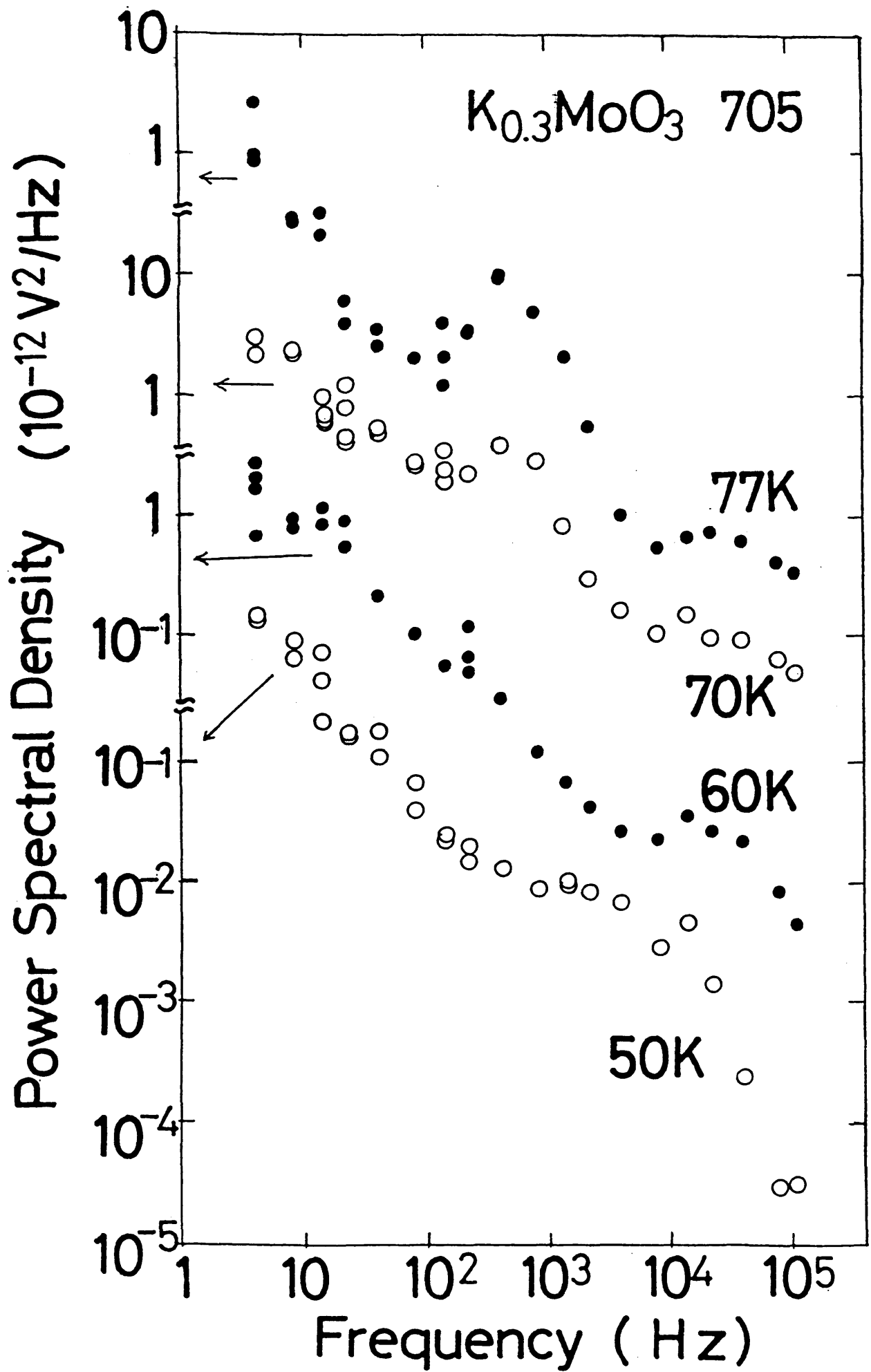
①acボルトメーター法によるパワースペクトル密度

(図IV-2-19)に低温に於ける2 Hzと110 kHzの間のパワースペクトル密度を示す。電流値は、雑音の電流依存性に極大が現われない為に、 $(2-3) \times E_T$ に対応する電流値に選んだ。

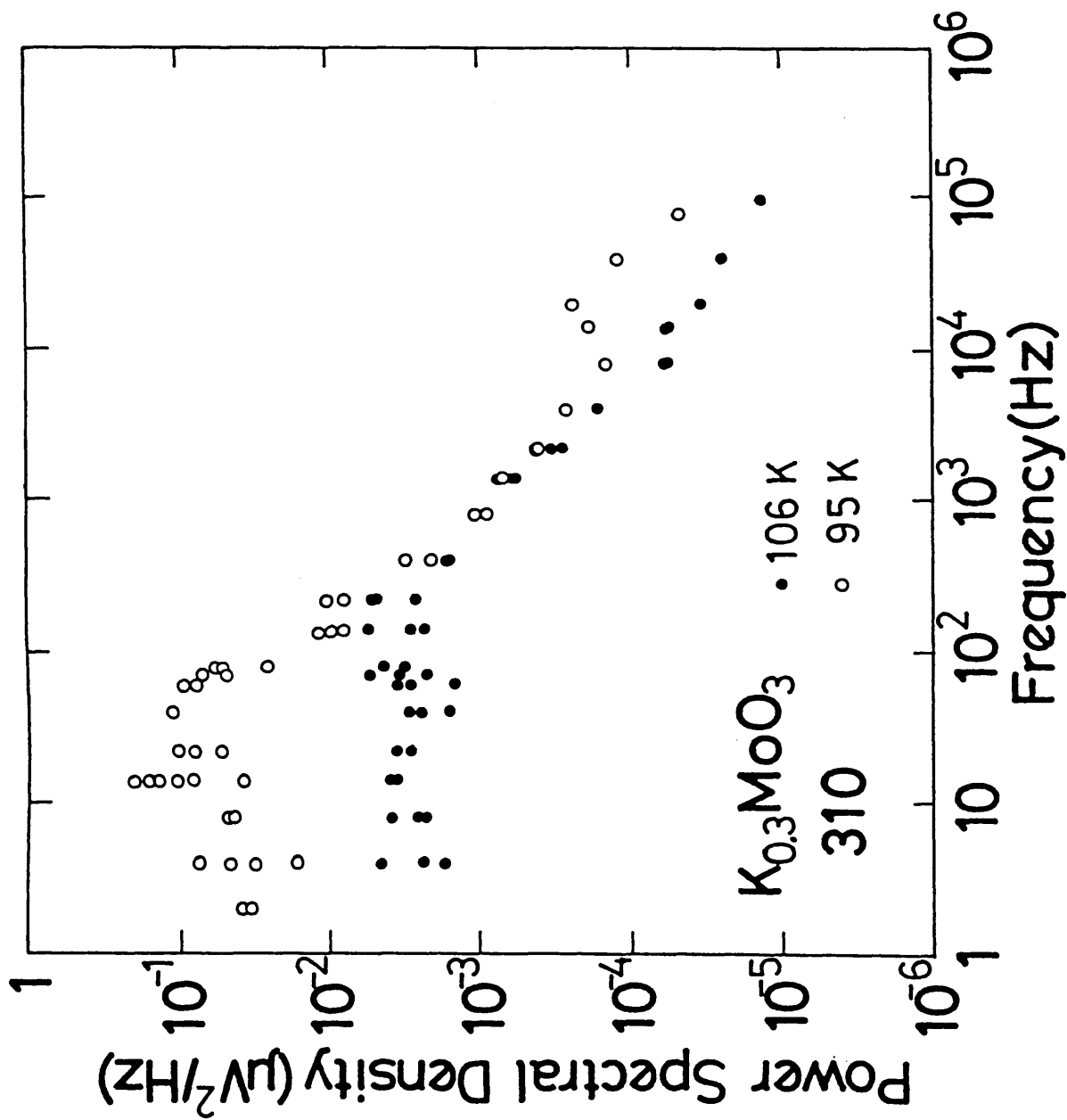
一見して、 $NbSe_3$ や TaS_3 に於けるものと異なり、各温度におけるスペクトル密度が幾つかピークをもっているのが分かる。これらのピークは、異なる電流値で測定しても、同じ



(図IV-2-18) acボルトメーター法で測定した $K_{0.3}MoO_3$ のBBNの電流依存性。



(図IV-2-19) acボルトメーター法で測定した $K_{0.3}MoO_3$ のBBNのパワースペクトル密度。



(図IV-2-20) より高温での $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ のBBNのパワースペクトル密度。

周波数に現われるので、NBNでは無い。

より高温では、(図IV-2-20)に示す様に、これらの大きなピークは、100 Hz付近に見られる様な肩になる。この周波数より上では、 $1/f$ スペクトルが観測される。周波数に依存しない部分から $1/f$ スペクトルへの移り変わりを与える周波数を f_c とすると、その温度変化は、(図IV-2-21)に示した様に、熱活性化型

$$f_c = f_{c0} \times \exp(-\Delta/k_B T) \quad (IV-2-1)$$

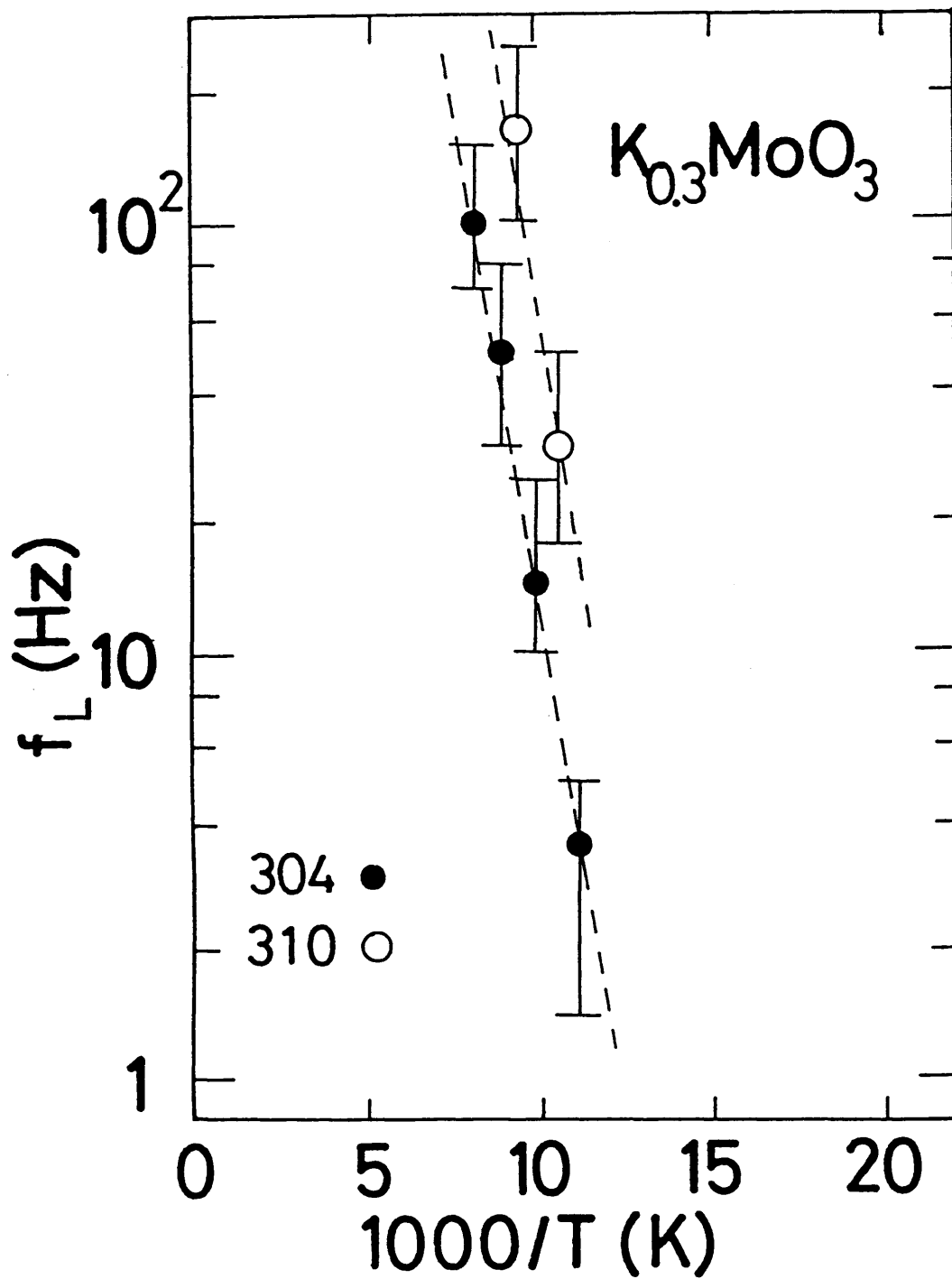
で表わされ、 $\Delta/k_B = 1080$ K, $f_{c0} = 6 \times 10^5$ Hzである。

(図IV-2-20)の95 Kのデータの20 kHz付近に見られるピークは、NBNの寄与である。

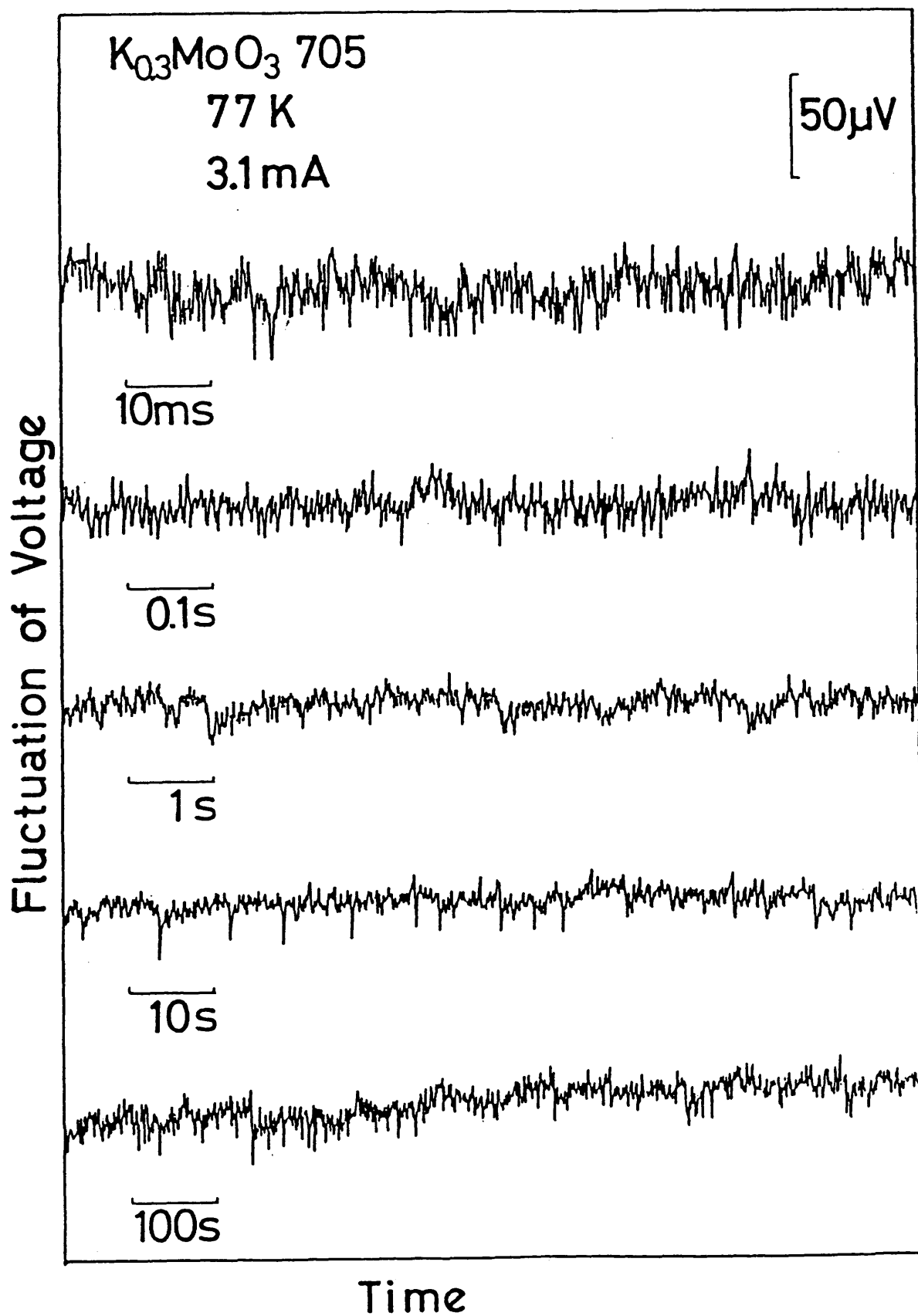
②時系列サンプリング法によって測定されたパワースペクトル密度

(図IV-2-22)は、様々なサンプリング間隔でサンプルした電圧揺らぎの時系列データの例である。一番下にあるデータ(最も長時間サンプルしたデータ)には、かなりのドリフトがある事が分かる。これは、この物質ではいわゆる準安定性が顕著で、CDWがスライドしている状態でも、抵抗値が長時間にわたり変化して行く為に、次第にブリッジの平衡が崩れて行く為である。このデータをそのままフーリエ変換すると、ドリフトによる鋸波をフーリエ変換した事になり、 $1/f^2$ スペクトルが得られてしまう。しかし、我々が実際に興味をもっているのは、揺らぎの部分であるので、そのパワースペクトル密度を求める為には、この時系列からドリフトによる寄与を引き去ってからフーリエ変換を行なった。この様にして得られたパワースペクトル密度と、他の方法で求めたパワースペクトル密度を一緒に示したのが(図IV-2-23)である。全体的には、 $1/f$ スペクトルが有り、それに、既に述べた、幾つかのピークが乗っかっている様に見える。この測定結果は、77 Kで、試料を液体窒素に直接浸して行なったものである。ほかの温度でも同様の測定を試みたが、温度の揺らぎを長時間に渡って押える事が困難であった為、パワースペクトル密度に、それに起因する構造が現われてしまい、正しい測定に成功しなかった。

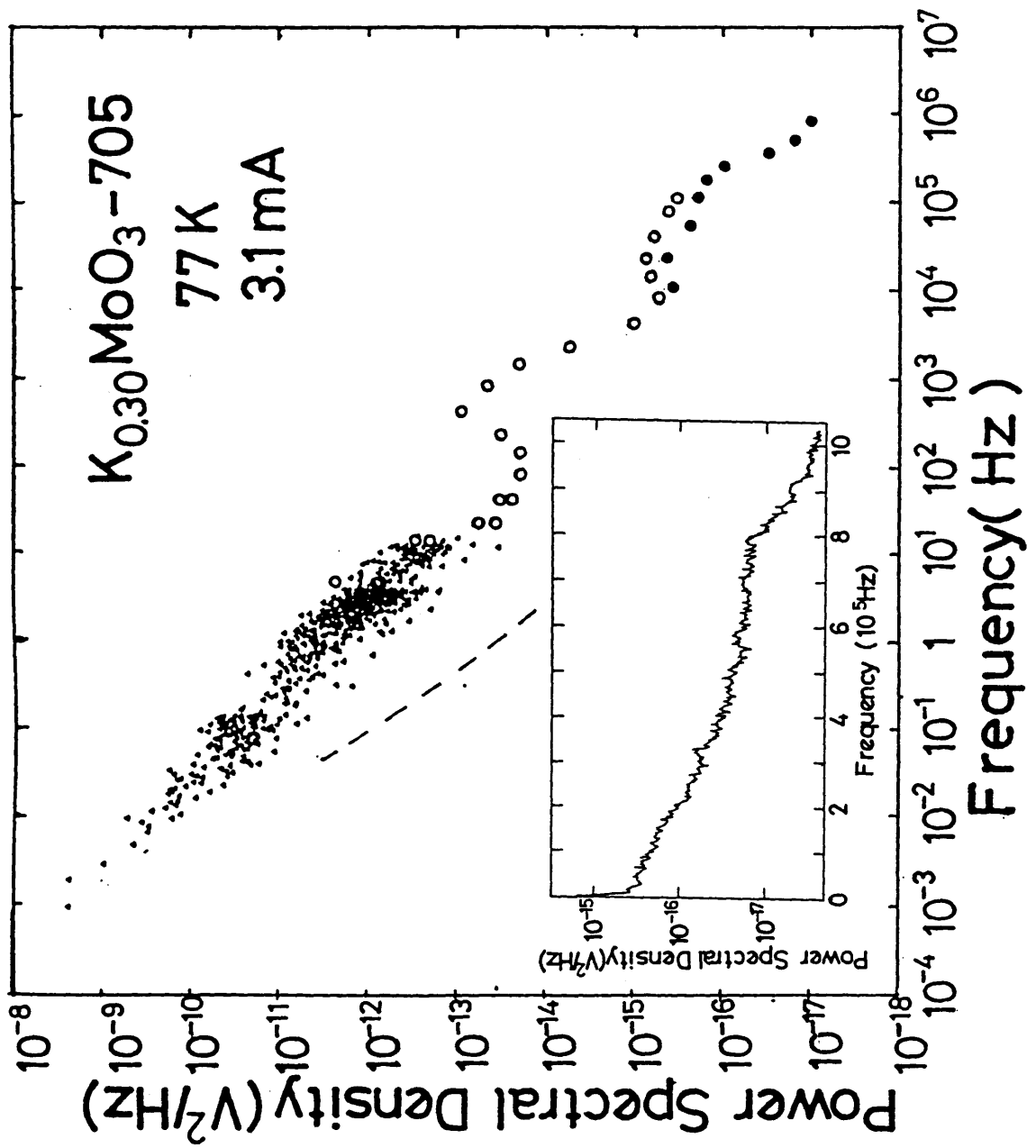
幾つかの異なる試料において同じ測定を行なった結果、(図IV-2-23)とほぼ同様の結果を得た。しかし、 $1/f$ スペクトルに重なっているピークの数や、その位置は、試料間で異なっていた。いずれにしても、 $1/f$ スペクトルは、 $NbSe_3$ 、 TaS_3 と同様、CDWのスライディングに極めて一般的な現象であるものと思われ、一方、それに乗っかっている様な幾つか



(図IV-2-21) f_c の $1/T$ に対する片対数図。

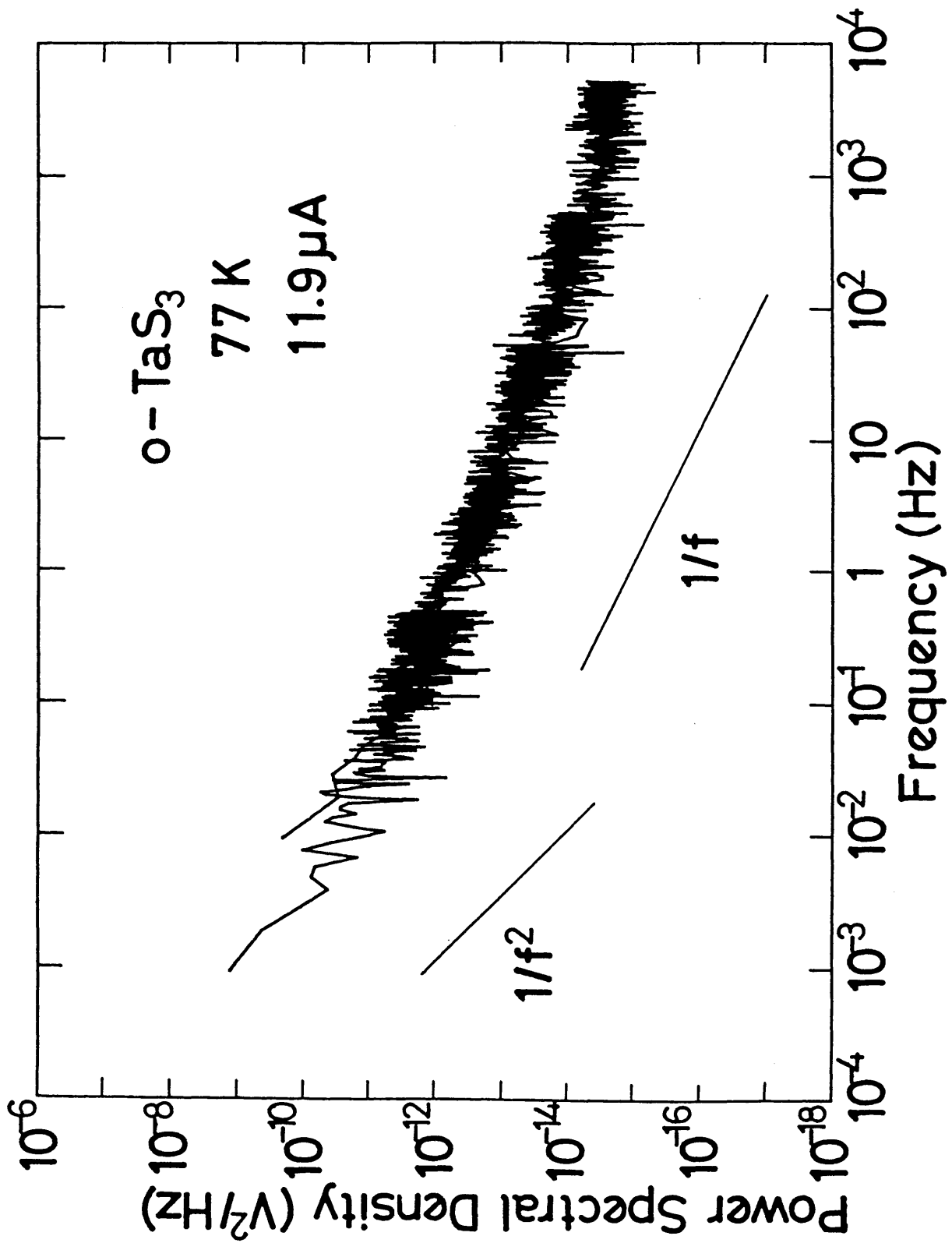


(図 IV-2-22) 時間領域で見た $K_{0.3}MoO_3$ のBBN。



(図IV-2-23) 10^{-3} Hz - 1 MHzにおける $K_{0.30}MoO_3$ のBBNのパワースペクトル密度(77 K)。

挿入図は、スペクトラムアナライザーによる雑音測定結果



(図IV-2-24) 斜方晶 TaS_3 における時間領域サンプリング法によって求めた

BBNのパワースペクトル密度。

のピーク構造は、 $K_0.3MoO_3$ に特有の現象であるものと思われる。例えば、 TaS_3 において77 Kで時系列サンプリング法でパワースペクトル密度を測定してみると、(図IV-2-24)の様に、滑らかな $1/f^\alpha$ 型のスペクトル以外には、何の構造も観測されない事が分かる。これは、acボルトメーター方による結果(図IV-2-10)と一致している。

6) まとめ

次節で測定結果の解析と議論をする前に、実験結果の全体的なまとめをしたい。

一口に言って、CDWがスライドしている状態で発生している雑音は、余り細かいパラメーターに依存しない様である。まず、雑音の電流依存性には、大きく別けて、二つの場合がある事が分かった。一つは、電流の増加と共に単調に増加して行く場合、もう一つは、しきい電場直上で極大値を持つ場合である。特に後者は、特徴的な現象である。雑音の電流依存性がこの様に複雑だと、例えば、異なる温度でのデータを比較する場合、第I章§1で述べた様な簡単な公式が適用出来ないので、どんな量が比較して意味のある量かをまず探し出さねばならない。CDWのスライディング状態で発生している雑音を定量的に取り扱う時は、常にこの事を問題にしなければならない。

次に、周波数スペクトルは、どの場合にも $f^{-\alpha}$ 型で表現される。 α の値は、極めて広いパラメーターに対して0.8-1.0で有り、それは、電流値や温度などにほとんど依存しないのが大きな特徴である。従って、 $f^{-\alpha}$ スペクトルは、CDWのスライディングに於ける、極めて普遍的な現象の一つである事は間違いない。次に、もう少し細かく見ると、強い不純物をドーブすると α は小さくなり、一方、 $m-TaS_3$ の低温では、 α は大きい。又、 $K_0.3MoO_3$ では、更に付加的な構造が重なっている。

これらのまとめを念頭に置き、次節で、スライディングCDWの発生するBBNをどう取り扱うか、幾つかの解析を展開する。