

## 論文内容の要旨

論文題目 Studies on carrier-injection effect in molecular conductor  
(分子性導体へのキャリアドーピング効果の研究)

氏名 山本貴

### 第1章 序

1/4 フィールドで擬一次元系の分子性導体の一部には、室温付近で比較的高い電気伝導度を示し、室温直下で金属的伝導挙動から半導体的伝導挙動へと変化する現象(抵抗極小)がしばしば観測される。この現象には、磁化率や結晶構造に大きな変化は必ずしも伴わないため、電子-格子相互作用だけでは説明しきれない。最も奇妙な現象は、金属的伝導を示す室温でさえ、反射スペクトルが、金属物質に典型的な Drude 型を示さないことである。その代わりに、中赤外領域に強い遷移が観測される(中赤外遷移)。更には、熱起電力は、物質に関係なく室温付近で約 $\pm 60 \mu\text{V/K}$ という値に飽和する。以上の現象の解釈には、電子-電子相互作用(電子相関)の導入が必要であると考えられる。そこで、以上の物性を示す物質において実現している電子相関・電子状態・伝導性とは何か、を求めることが必要となる。

強い電子相関に対する解釈として、Mott-Hubbard 絶縁体から Spin-Peierls 転移というモデルがよく知られている。ところが、金属的伝導を示すには、何らかの形でキャリアが存在している必要がある。そこで、積極的にキャリア密度を変化させることで、いかなる形態でキャリアが注入されるのかを調べる手法は有効である。但し、分子性導体では電荷移動量を制御できる例は限られている。以下の特徴から、DCNQI 系電荷移動錯体(図1)は例外的に優れたモデル化合物である。「①外場や置換基を導入する必要がない。②金属カチオン( $\text{Li}^+$ と  $\text{Cu}^{+1.33}$ )のみを置換することにより、キャリア濃度を制御できる。③結晶構造が同系。④ユニフォームな積層。⑤強い一次元性を保つ領域内

でも、細かなドーピングができる。」。この理想的なモデル化合物 $(\text{Me}_2\text{DCNQI})_2\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x$ を用いて徹底的な物性測定を行った。

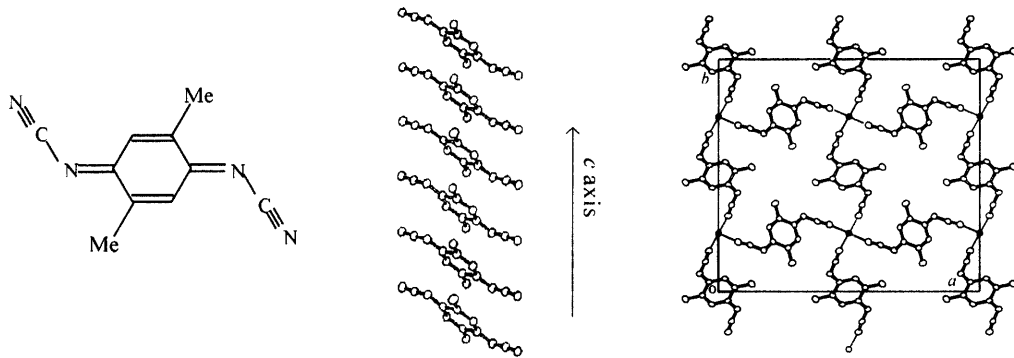


図1  $\text{Me}_2\text{DCNQI}$  分子(左)と、 $(\text{Me}_2\text{DCNQI})_2\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x$  の結晶構造。  
積層軸方向( $c$  軸,中央)と、 $ab$  面(右)。

## 第2章 単結晶作成と混晶比の算出

分子性導体の単結晶試料は一般的に電解法あるいは拡散法で作成される。筆者は、一種類の対カチオンが一方的に結晶に取り込まれることが無いように、還元剤添加による促成法も併用した。X線構造解析の結果、結晶構造は $I4_1/a$ で同系であった(図1)。同時に混晶比も算出した。混晶比は反射スペクトルの解析からも推定可能であることを見出した。

## 第3章 抵抗率の温度依存性

図2左に抵抗率の温度依存性から得た相図を示す。抵抗極小は領域 A と B に観測された。但し、 $x=0$  塩はサンプル依存性が大きく、純度の高い試薬を用いた拡散法による試料では、室温から半導体的挙動を示した。サンプル依存性は、不純物の影響によると考えられる。領域 A と B の違いは、図2右に示すように、約 60K で半導体  $S_1$  から半導体  $S_2$  への転移が観測されるか、されないかである。領域 A の半導体相  $S_1$  の活性化エネルギーはおおよそ  $\Delta/k_B=270\text{K}$  という値で小さく、ほとんど  $x$  に依存しない。一方、領域 C はヘリウム温度まで金属的挙動を示す。

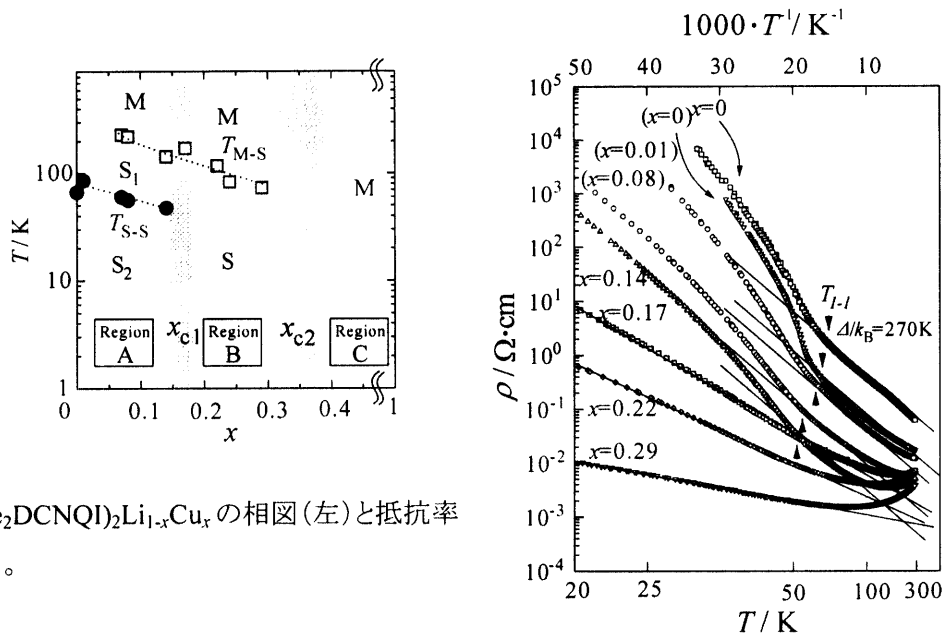


図2  $(\text{Me}_2\text{DCNQI})_2\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x$  の相図(左)と抵抗率(右)。

#### 第4章 室温の反射スペクトル

$x=1$  塩は  $p\pi-d$  系であり、三次元的金属であることが知られている。筆者が最も注目している領域は、一次元性が強い領域であるので、あらかじめ次元性を調べておかねばならない。そこで、積層軸に対して垂直偏光の反射スペクトルを測定した結果、領域 A と B では一次元性が強いことが判明した。一方領域 C では、低波数側に Drude 型の分散が観測され、三次元塩へと変化していることが判明した。

次に、積層軸に平行偏光の反射スペクトルを解析した結果、領域 A と B では単純な Drude 型ではないことが判明した。一次元系に特有の中赤外遷移は領域 A で約  $3000\text{cm}^{-1}$  の一定値を示し、B では約  $2500\text{cm}^{-1}$  の一定値を示した。ユニフォームな積層をしている物質に中赤外遷移が観測されたので、中赤外遷移は二量化ギャップが主因ではなく、電子相関による遷移である。この中赤外遷移はサイト内(クーロン)相互作用だけではなく、最近接相互作用が有効な場合に現れるという理論計算とも一致する。この場合、各サイトにおける電荷量が異なる電子状態(電荷分離状態)が期待される。一方、領域 C では Drude 成分が強くなってゆく。

#### 第5章 静磁化率の温度依存性

まず領域 A における、抵抗極小の温度前後では、目立った変化は観測されず、パウリ常磁性的挙動を示した。次に、磁化率の温度依存性をキュリー成分  $C_{local}$  とそれ以外の成分  $\chi_i$  に分解した。各々の  $x$  依存性を図3に示す。まず后者の成分に関して述べる。領域 A において半導体  $S_1$  - 半導体  $S_2$  転移が観測される約 60K 付近から、 $\chi_i$  は減少しゼロになる。この結果は、 $2k_F$  歪みが生じたため、スピン一重項に陥ることを示唆している。一方、領域 B では低温で減少するものの、ヘリウム温度まで有限値を保つ。この結果は、磁気的なギャップは存在しないことを意味する。

次に  $C_{local}$  に関して述べる。拡散法にて作成した  $x=0$  塩の  $C_{local}$  は、化学的還元法で作成した  $x=0$

塩の  $C_{local}$  よりも小さい。これは不純物や欠陥の影響であると考えられる。 $x \neq 0$  の領域 A と領域 B における  $C_{local}$  は増大を示した。 $C_{local}$  の増大は、強制的に追加された電荷によって、局在スピンの発生したことに対応する。

最後に領域 C では低温までパウリ常磁性的挙動を示した。

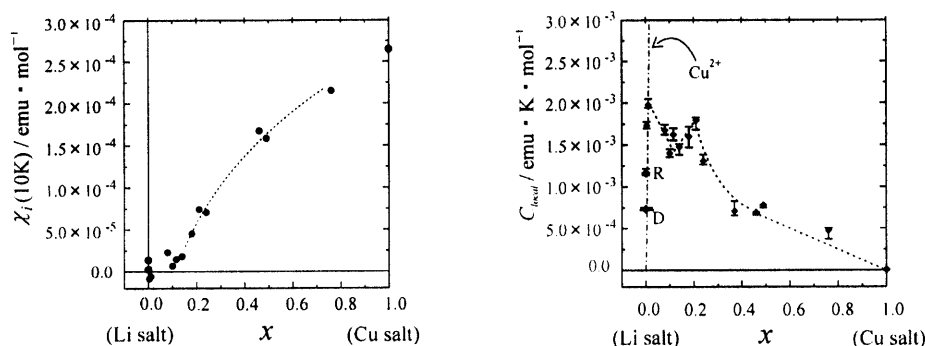


図3 (左)10Kでの磁化率 $\chi_T(10K)$ 。(右)キュリー成分 $C_{local}$ 。図中のDとRは拡散法と化学的還元法による $x=0$ 塩に対応する。

## 第6章 ラマンスペクトル

電荷分離状態であるかどうかを実際に観測するため、ラマンスペクトルを測定した。環外 C=N 伸縮 ( $\nu_{8R}$ ) を主成分とする分子内振動の波数が、電荷量の変化に非常に鋭敏であることを利用した。過去の  $\nu_{8R}$  を用いた価数評価は、周辺に他のモードが混在するため、帰属に問題が残されていた。本研究では  $x$  を細かく変化させることにより、 $\nu_{8R}$  を追跡することができた。図4に 200K での結果を示す。

考えられるスペクトルの挙動は以下のように分類される。「①中途半端な価数に対応する一本のピークが観測される場合。②結晶構造あるいは格子歪みにより因子群分裂が観測される場合。③各分子の環境が異なるために複数のピークが観測される場合。」等である。領域 C は②に分類される。領域 B では①が主であり、 $x$  の増加に伴い③から②への性格を併せ持つ。領域 A では③に分類され、二つのピーク  $\nu_{8RL}$  と  $\nu_{8RH}$  が存在する。一種のカチオンしか無い  $x=0$  塩でも二つのピークが観測されるので、③の原因は電荷分離状態による。 $\nu_{8R}$  の温度依存性を測定したところ、領域 A と B 共に室温から分裂しており、室温から低温までほとんど変化しない。よって、電荷分離状態は室温でも保たれている。

$\nu_{8RH}$  と  $\nu_{8RL}$  の相対強度を比較した結果、後者は  $x$  の増加に伴い増大し、前者は約  $x \sim 0.3$  付近でほとんど観測されなくなった。この現象は領域 A・B 中で、 $x$  が増加するに従って、電荷量の少ない分子が減少していることを示唆している。

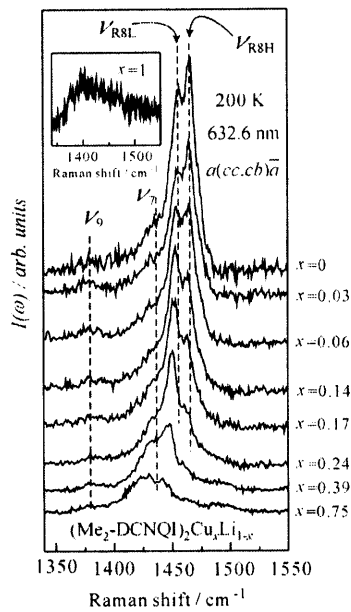


図4 200K でのラマンスペクトル。

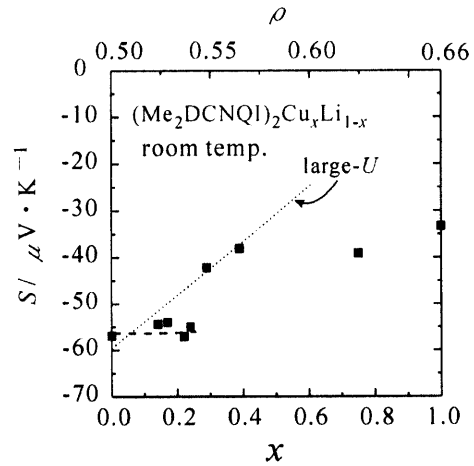


図5 室温における熱起電力  $S$   $x$  依存性。

## 第7章 熱起電力の温度依存性

熱起電力の温度依存性を測定した結果、各領域にほぼ対応する挙動が観測された。領域 A と BC での違いは、低温で発散するか、ゼロに向かうかの違いである。この違いはギャップの有無を意味し、低温における磁化率と一致した結果である。一方、室温付近では、領域 AB と C 間に違いを見出した。前者は室温に向かって約  $S = -60 \mu\text{V/K}$  に飽和する。後者は室温での  $|S|$  が減少する挙動を示した。図5に室温での  $S$  を示す。

ところで、擬一次元系・1/4 フィルド塩の熱起電力  $S$  は、室温付近で飽和し、その絶対値は約  $60 \mu\text{V/K}$  をしばしば示す。これは物質に依存しない共通した挙動である。本来、熱起電力  $S$  は高温極限で、キャリアの配置の自由度と、スピンの自由度から求められる。サイト内クーロン相互作用が大きく、1/4 フィルドの場合には約  $-60 \mu\text{V/K}$  を得る (large- $U$  モデル)。しかしながら、キャリア濃度を変化させることで、キャリアの配置の自由度を考察した例は限られている。図5から判断すると、領域 AB 内の  $x \neq 0$  において、large- $U$  モデルは適用できない。  $S$  が変化しないということは、キャリアの配置の自由度は極端に制限されていることを意味する。その結果、  $S$  はスピンの自由度だけでほぼ決定される。この場合、高温極限では、電荷量に依存せず、  $S = -60 \mu\text{V/K}$  が得られる。

## 第8章 結論

一次元性の強い領域 A の電子相関・電子状態・伝導性に関して次のように考えれば、各測定結果を説明できる。

サイト内クーロン相互作用だけではなく最近接相互作用も有効に働いているために、電荷分離状態が生じている。電荷量の多い分子と少ない分子が整列している場合、本質的には  $4k_F$  の半導体でなければならない(例: R P R P R P... (R=charge rich, P=charge poor))。拡散法にて作成した  $x=0$  塩は最もこれに近い。この整列は、不純物・欠陥あるいは電荷を強制的に追加することにより、分断されドメインが形成される(例: R P R R P R P R P...等)。半導体相  $S_1$  だけでなく、金属的伝導を示す室温付近でもドメイン構造は保たれている。このドメイン構造を分断しているドメイン壁が動くことにより、電流が輸送される。低温の半導体相  $S_2$  では、ドメイン中の格子が歪み、基本的に  $2k_F + 4k_F$  である(例: R P R P R P R P...R...等)。低温でもドメイン壁が残るために局在スピが生じる。

領域 B では更に追加された電荷により、電荷の整列が破壊されつつある領域である。各分子の電荷量は均一になりつつあるが、まだ不均一性が残っている状態である。金属から半導体への変化は Anderson 局在である可能性が示唆される。

領域 C は低温に至るまで三次元的金属である。一粒子的な伝導が主となる。