

## 論文の内容の要旨

論文題目 Collapse of Charge Order in DCNQI Organic Conductors by Doping and Pressure  
(DCNQI系有機導体におけるドーピングと加圧による電荷秩序の融解)

氏名 伊藤 哲明

### 本研究の趣旨

乱れによるアンダーソン局在、電子相関による Mott 絶縁体化・電荷秩序化など、金属-絶縁体転移は固体物理の大きなトピックスである。特に電子相関による絶縁体の近傍にはエキゾチック超伝導など、興味深い様々な新規電子状態が多く現れることが知られている。

本研究は、電荷秩序絶縁体である(DI-DCNQI)<sub>2</sub>Ag を Cu ドーピングと加圧という2つの方法により金属化し、その途中で現れる電子状態を明らかにすることで、上記のトピックスの新しい知見を得ることを目標とする。

一般に有機導体においては、分子を構成している原子によって分子上に広がった分子軌道が作られ、その分子軌道の tight-binding 的な概念によりバンドが記述できる。従って、分子の複雑さは全く物理にあらわれず、シンプルなバンド構造が実現する。またこのとき、分子軌道間の重なりは比較的小さいため、相対的に電子相関が重要な役割を果たす強相関電子系が実現する。

従来、強相関電子系の研究は遷移金属酸化物を始めとした無機伝導体系で多く行われてきた。これらの系に対し有機伝導体は、格子が比較的柔らかいため、加圧により容易に広い範囲で軌道間の transfer integral を変化させることが出来るという特徴をもつ。このため、キャリアドープを得意とする酸化物等とは、異なる側面から低次元強相関係の物理にアプローチできる。さらには本研究で取り上げる DCNQI 系有機導体においては、有機分子と無機金属原子を共存させ、両者の軌道を物性に寄与させることもできる。これは、有機-無機複合伝導体という従来に無いタイプのものである。このような独自の長を持つ DCNQI 導体における金属-絶縁体転移の物理を明らかにすることで、本論文は強相関電子系の研究の一翼を担おうとするものである。

(DI-DCNQI)<sub>2</sub>Ag 系有機導体では、Ag が1価の閉殻イオンとなっており、-1/2 価となった DCNQI 分子 (dicyanoquinonediimine) が伝導を担っている。DCNQI は1次元カラムを形成しており、この物質は DCNQI-LUMO (最低非占有分子軌道) の擬1次元 1/4 フィリングバンド電子系である。しかしながら、電気抵抗率の温度依存性は室温以下で絶縁体的である。また、磁化率は局在スピンの振舞いを示す。過去の <sup>13</sup>C-NMR、X 線散乱の実験などにより、これは長距離クーロン相互作用のため DCNQI カラム内で電荷が一つおきに局在している電荷秩序を

形成しているためであるということが明らかとなっている。さらに  $^1\text{H-NMR}$  によりこの局在電子によるスピン系は 5.5K 付近で反強磁性秩序を生じることが知られている。このような電化秩序絶縁体に対し、次に述べる 2 つの方法による金属化を試みた。

#### (1)Cu ドーピング

+1 価の閉殻イオンとして振る舞う Ag と異なり、Cu の場合は DCNQI-LUMO と Cu の  $3d_{xy}$  軌道とのエネルギー差が小さいため両者の間で混成が起きる。したがって、Cu ドーピングは DCNQI の擬 1 次元電子系を 3 次元的に架橋する  $d$  オビタルの導入として働く。この  $d$  オビタルドーピングが進行していく過程で、電荷秩序による電子構造がどのように変化していくか、又、そこにどのような物理が現れているかを明らかにすることが目的である。

#### (2)加圧

有機導体は先に述べたように格子が柔らかく、加圧により大きく transfer integral を増大させることができる。非常にシンプルな電荷秩序物質である  $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$  を加圧し、電荷秩序がどのように変化していき、どのような金属状態が現れるかを明らかにすることで、近年大きな general interest をもたれている電荷秩序近傍の電子状態の物理を明らかにすることが目的である。

#### $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x$ の電子状態

$(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$  並びに  $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x$  の単結晶はいずれも電解法により作成した。得られた  $(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x$  については EPMA により組成  $x$  の値を決定した。

得られた結晶に対して 4 端子法による伝導軸方向の電気抵抗測定を行った。電気抵抗率は  $x$  の増加に伴い連続的に変化していき、 $x < 0.61$  では低温で絶縁化し、 $x > 0.61$  では 1.8K まで金属的な振舞いをすることが明らかとなった。ここで金属-絶縁体の境界は最小金属伝導度程度の値である。絶縁体相の電気抵抗率温度依存性は  $x=0-0.32$  の領域においてはギャップ型であった。ただし、このギャップの大きさはドーピング量の増加に伴い急速に減少していくことが確認された。さらにドーピングした  $x=0.40-0.52$  では電気抵抗率はギャップ型よりも弱い温度依存性をしている。詳しく解析を行うと、 $x=0.40, 0.48$  は variable range hopping 型であり、 $x=0.48$  はさらに弱い温度依存性をしている事がわかった。以上のことより、中間濃度域 ( $x=0.40-0.52$ ) のものはむしろ Anderson 局在的なものであり、 $x=0.40, 0.48$  は強局在的で、 $x=0.52$  はより弱い局在領域であると考えられる。図 1 にこれらの結果のまとめを載せる。

この結果の物理的機構は次のように考えられる。

まず  $x$  を 0 から増加させていったときのギャップ型絶縁体から、乱れによるギャップレス絶縁体相への変化であるが、前者と後者では、フェルミエネルギーにおける状態密度の有無という点で、本来異なった絶縁体相であるはずである。しかしながら、抵抗率の変化は連続的であり、変化はクロスオーバー的である。このことは次のように考えられる。

DCNQI-LUMO と混成している導入された  $d$  軌道が、ギャップ中に局在した mid-gap state を形成する。ドーピング量が少ないときは、この状態密度は小さく、伝導機構はギャップを超える活性機構に支配されるが、ドーピング量が増えると mid-gap state が大きく成長してきて、低温ではギャップを超える活性機構よりも、局在 mid-gap state 間の variable range hopping が伝導を支配するようになる。

またこの  $d$  軌道の導入に伴う mid-gap state の成長と同時に、電子相間により生じていたチャージギャップが減少している。電子相間と乱れの競合は長年にわたり研究されてきているトピックスだが、近年、電子相間により生じていたギャップは乱れの量に比例して閉じていき、同時にギャップ内に局在準位が成長することが理論的に示唆されてきている。今回の結果は、これらの理論を実験サイドから検証した初めての例とみなせるであろう。

一方、逆に  $-d$  混成金属状態から、乱れによるギャップレス絶縁体への変化は、通常のアンダーソン転移として理解されるであろう。  $-d$  混成金属に対しランダムな  $d$  軌道の抜き取りが乱れとして働き、残留抵抗が最小金属伝導度の逆数程度まで増えてくると、アンダーソン局在的な性質が見えてくるわけである。

#### (DI-DCNQI)<sub>2</sub>Ag の圧力下電子状態

クランプ式ピストンシリンダーで(DI-DCNQI)<sub>2</sub>Ag を加圧し、伝導軸方向の電気抵抗率を測定した。その結果は次のとおりである。圧力を加えていくと電気抵抗率の絶対値は減少し、室温付近では温度依存性は金属的になっていく。19.2kbar までの圧力では低温で絶縁体化するが、圧力の増加に伴い転移温度は急速に減少し、転移は鋭く顕著になっていくことが明らかとなった。又、21.3kbar 以上では 1.8K まで金属的な振る舞いが保たれた。低温まで DCNQI- 電子系が、金属的に保たれたのは、今回の結果がはじめてである。

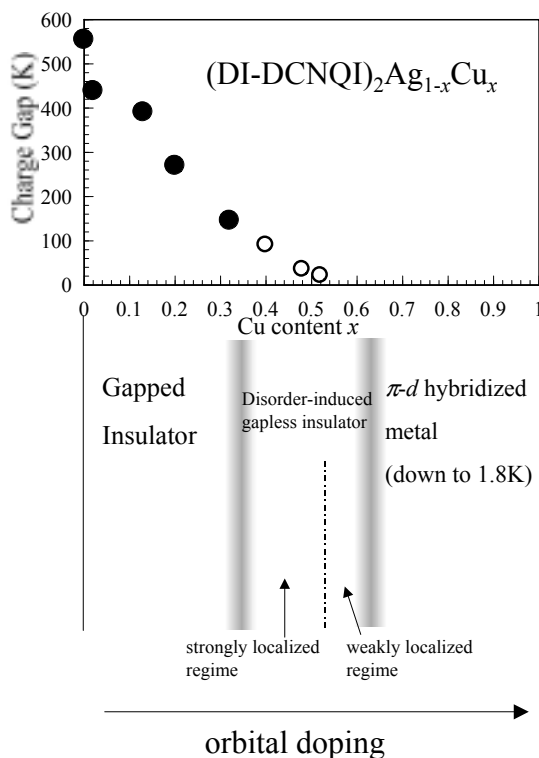


図 1 (DI-DCNQI)<sub>2</sub>Ag<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub> の電子状態相図

さて、(DI-DCNQI)<sub>2</sub>Ag の圧力下の絶縁相が常圧のものと比較してどのように変化しているか、また現れてきた金属相の性質がどのようなものか、を明らかにするために <sup>13</sup>C-NMR 測定を 10kbar, 15kbar 下で行った。さらに比較のため、以前の報告よりも詳細な常圧の測定も行った。まず常圧については、以前の報告にあった通り、220K 付近からスペクトルが 2 本に分裂し始めることが確認された。低温ではナイトシフトの重心比は 0.75 : 0.25 程度になり、これが電荷の濃度比に対応していると考えられる。それよりも高温ではスペクトルは一本であるが、線幅は圧力下の金属状態のものに比べ広く、強い電荷秩序の揺らぎがあると考えられる。

圧力をかけていくと、室温付近の金属相側のスペクトルは一本の鋭いピークになり、電荷秩序の揺らぎが常圧に比べ抑制されていることがわかる。低温絶縁体相においては、スペクトルの分裂は明確ではなくなるが、緩和過程の詳しい解析を行うと、10kbar で約 80K から、15kbar で約 40K からスペクトルのコンポーネントの分裂が現れ始めることがわかる。これらスペクトルの分裂は常圧のものと同定性的に同じものであると結論できるが、ナイトシフトの重心比は常圧に比べてかなり小さくなっている。(10kbar で 0.6:0.4) したがって、圧力下の低温絶縁体相は、常圧と同定性的には同じ電荷秩序相であるが、その電荷の濃度不均一比は常圧に比べて小さくなっていることが明らかとなった。又、10kbar, 15kbar における高温金属相におけるナイトシフト、 $(T_1T)^{-1}/K^2$  をみってみると、ナイトシフトは低圧(10kbar)のほうが大きくなることを見出された。このことは加圧により金属相状態密度が減少していることを示している。又、シフトは低温に向かって増大するが、 $(T_1T)^{-1}/K^2$  は温度によらない一定値を取り、その値は自由電子の約 4 倍となっている。このことは、この金属相において反強磁性的な揺らぎがあることを示唆している。以上の結果を図 2 にまとめる。

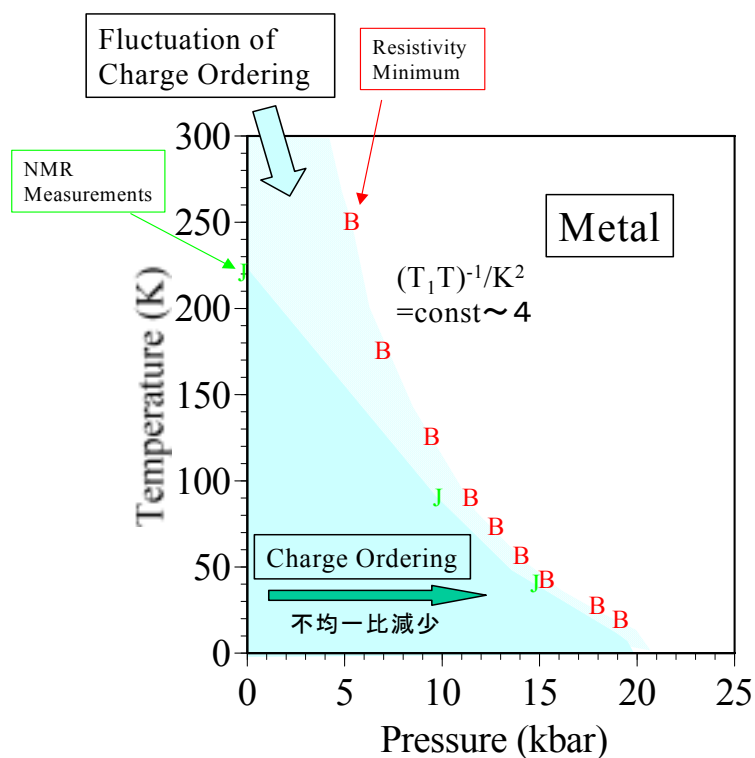


図 2 (DI-DCNQI)<sub>2</sub>Ag の圧力下電子状態相図