

論文の内容の要旨

論文題目： NMR Study of Metal-Insulator Transitions in Quasi-Two-Dimensional Organic Systems
(擬2次元有機伝導体における金属 - 絶縁体転移の NMR 研究)

氏名： 宮川 和也

それまで典型的な絶縁体と考えられてきた有機物質で金属的な挙動を示す物質が発見されたこと、それに加え超伝導となる物質の出現は科学者にあらたな問題「なぜ有機物が金属となるのか？」を提示した。その後、この問題に対して量子振動効果による Fermi 面の観測などから、有機伝導体では物性を論ずる際、原子軌道の代わりに分子上に広がった分子軌道の重なりを考えることにより通常の金属と同様に取り扱えることが分かった。バンド計算の結果は実験と良い一致を見せ、金属と絶縁体の違いをバンドという観点で説明できること、さらに TMTSF 系(TMTSF: TetraMethylTetraSeleniumFulvalene)が起こす金属 - 絶縁体転移は Fermi 面のネステイングによって解釈されると考えられていたことから有機伝導体の物性はバンド理論を用いて理解されると考えられてきた。しかし、バンド計算からでは金属状態が期待されているのに対して半導体的な挙動を示すもの、ネステイングを起こすような Fermi 面ではないにもかかわらず金属 - 絶縁体転移を示すものが発見され「有機物はなぜ絶縁体になるのか？」という新たな疑問が生じることとなった。本論文ではこのような金属 - 絶縁体転移を示す有機伝導体の中で代表的な BEDT-TTF (BEDT-TTF: bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene) 系塩に焦点を絞り、核磁気共鳴(NMR)を用いて研究した。以下に研究対象となった物質の物性について概略を述べる。

BEDT-TTF 分子は図 1 に示すように平板状の分子である。BEDT-TTF 系塩の多くは $(\text{BEDT-TTF})_2X$ という構造をとる。X は BEDT-TTF 二分子から電子を一個受け取って -1 価のアニオンとなり非磁性絶縁相を形成する。このとき BEDT-TTF 分子は +0.5 価となるので BEDT-TTF 分子が形成するバンドは 1/4-filling となっ



図 1 BEDT-TTF 分子(右)。左図は NMR 測定のため元素置換を施した BEDT-TTF 分子

て金属的な伝導層を形成する。この伝導層はBEDT-TTF分子の分子軌道を反映して2次元的な伝導シートとなっている。このシートを絶縁層 X^1 が挟み込む結晶構造をとるため多くのBEDT-TTF塩の電子状態は擬2次元系を舞台とする。実際、今回取り上げた物質も含め多くのBEDT-TTF塩におけるバンド計算の結果は2次元系に期待される円筒形のFermi面を基本としたものとなっている。BEDT-TTF塩ではアニオン X との組み合わせのほかにBEDT-TTF分子の配列の仕方に自由度があり、仮に同じ組成式であっても配列の仕方によって物性が異なり超伝導や絶縁体、密度波、磁性などが出現する。分子配列とアニオン X がもたらす多様な電子状態との関連に関心が集まっている。以下では本論文で取り上げた二つの異なる分子配列の塩に話を限定する。

κ -(BEDT-TTF) $_2X$: 分子配列は図2(a)に示すようにBEDT-TTFが二量体をくみ、それが井桁のような構造をとっている。アニオン X がCu[N(CN) $_2$]BrやCu(NCS) $_2$ の時には有機超伝導体のなかでも数少ない転移温度が10 Kを越える超伝導体となる(転移温度は前者が12 K、後者は10 K程度)。これに対して $X = \text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ と同じ結晶構造(空間群は $Pnma$)をとる $X = \text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ 塩では電気抵抗は半導体的な温度依存性を示し、27 Kで反強磁性が観測される。この $X = \text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ 塩に圧力を加えることにより電気抵抗の半導体的挙動は押さえられついには13 Kで超伝導となる(およそ0.3 kbar)。アニオンの種類や加圧によって引き起こされる金属-絶縁体転移の起源については本研究が行われる前には、それ以前に発見、研究されていたTMTCF系($C = S$ もしくは Se)からの推測として、Fermi面のネスティングによる密度波(SDW:Spin Density Wave)の形成、もしくは乱れの効果によるアンダーソン局在ではないかと考えられてきた。

θ -(BEDT-TTF) $_2\text{RbZn}(\text{SCN})_4$: θ -型の分子配列を図2(b)に示した。前述との κ -型配列との大きな違いは分子間に二量体構造が無いことである。それ故、2次元伝導バンドは1/4-fillingとなっており金属状態が予想されるにもかかわらずこの物質はおよそ195 Kで金属-絶縁体転移を起こす。静磁化率は転移温度付近では異常は見られず、30 Kあたりから急激に減少し始めることから低温ではスピン1重項状態になっていると考えられている。

目的: 電子には電荷とスピンの自由度が存在している。したがって金属-絶縁体転移に限らず物性を調べていく上でこの二つの自由度についての情報を得ることが重要となる。有機導体では電荷からの実験に比べスピンすなわち磁性からのアプローチが少なかった。これには、大型の単結晶の育成が難しいため測定は多結晶となることが多く磁気的な異方性の測定が難しいことや測定手段が限られてしまうことに由来している。NMRにおいてもBEDT-TTF分子には電子密度の非常に小さい水素(^1H)サイトしかNMR信号観測可能なサイトが存在しておらず、そのサイトでの測定量は分子運動や超伝導状態での磁束の運動にマスクされてしまいこれらの現象について重要な知見を与えたが、伝導キャリアについては十分な情報が得られていなかった。そこで本論文では電子密度の大きなサイトにNMR可能な同位元素, ^{13}C ,を置換することによってNMR測定を行い磁性の面から上記2物質系の金属-絶縁体転移の情報を引き出し転移の起源を明らかにすることを目的とした。

実験手法: 元素置換を行う核種は伝導キャリア密度が大きいとされるBEDT-TTF分子の中心側の炭素、もしくは硫黄サイトとなるがNMR信号の観測のしやすさ、分子合成のしやすさから中心の炭素サイトを ^{12}C から ^{13}C に置換した(元素置換したBEDT-TTFを図1に示す)。試料は電解法を用い作成し、NMR実験は自作もしくは市販されている装置を用いて行った。

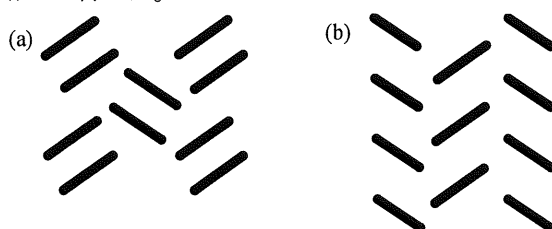


図2 BEDT-TTF塩の分子配列 (a) κ -型、(b) θ -型

結果と議論： κ -(BEDT-TTF)₂X 塩

粉末試料を用いて¹³C NMR 測定を行った結果、絶縁体である $X = \text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ 塩の $1/(T_1T)$ に 27 K 付近に発散的なピークが観測された。この発散的なピークは磁気秩序形成に伴うものである。粉末試料の実験では試料が静磁場に対してランダムな方向を向いているため磁気秩序相の磁気構造は平均化されてしまう。そこで、単結晶を用いて¹H および¹³C NMR 測定を行った結果、 $0.45\mu_B$ という大きさの局在スピンの存在が BEDT-TTF 二量体上にある最も単純な反強磁性の構造であることが判明した。このような磁気構造をとることから $X = \text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ 塩の絶縁化の機構として Fermi 面のネステイングやアンダーソン局在といったものではなく、強い電子相関によって電子が局在するモット転移と考えるのが妥当である。モット転移を起こすには系が 1/2-filling のバンドとなっている必要があるが前述したとおり系のバンドは 1/4-filling が期待されている。これに対して強い二量体化によって系が実効的に 1/2-filling とみなせるという "dimer モデル" が提案されており、実験事実は反強磁性のスピンの二量体を一単位としていることからこのモデルと矛盾していない。したがって、 $X = \text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ はモット絶縁体であると結論付けられる。

これに対して超伝導となる 2 塩の結果はおおよそ 60 K 付近まで $1/(T_1T)$ は $X = \text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ 塩と絶対値も含め同じ温度依存性すなわち反強磁性揺らぎの成長が観測された。この温度以下になると $1/(T_1T)$ は急速に減少し始める。しかし電気抵抗で金属的挙動が観測されている低温においてもその絶対値は観測されたシフトから電子相関の無い金属状態で期待される $1/(T_1T)$ の値 (Korringa 値) よりも 10 倍程度大きく、超伝導となる塩においても強い電子相関の効果が存在していることが分かった。これらの結果、および既に報告されている実験事実を考え合わせ図 3 に示すような相図を提案した。電子相関をあらわすオンサイトクーロン (U) とバンド幅 (W) の比 U/W がこの物質群の金属と絶縁体を分けておりそこがモット転移点に対応している。

超伝導相についても単結晶を用いて NMR 実験を行った。通常、磁場下での超伝導体における NMR 緩和率には準粒子の寄与に加え磁束の運動による寄与が含まれる。特に擬 2 次元系ではこの磁束の運動による寄与が無視できない。ただし試料の超伝導層が静磁場と平行になったときには Josephson 磁束という状態が実現されこのときには緩和率 ($1/T_1$) への寄与が非常に小さいか無いものと考えられている。そこで静磁場と

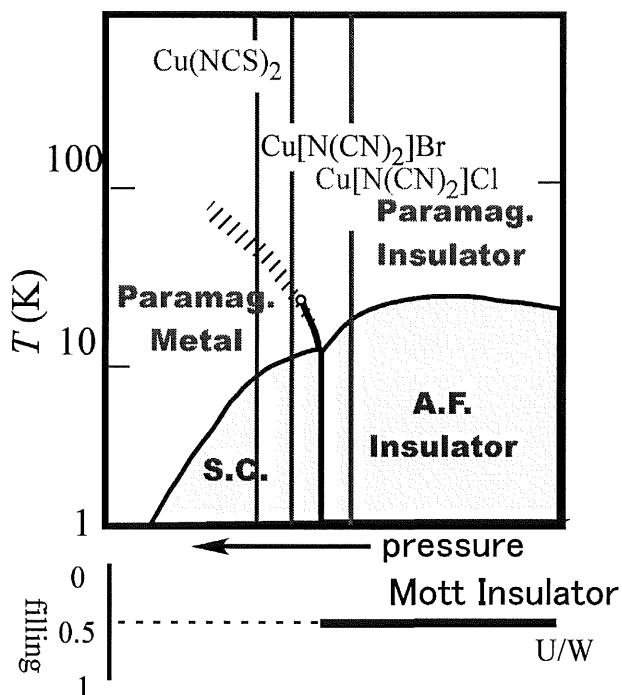


図 3 κ -型塩における相図 図中で立てに走るラインは左から $\text{Cu}(\text{NCS})_2$ 、 $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ 、 $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ の順に対応している。Paramag. Metal は常磁性金属相、Paramag. Insulator は常磁性絶縁体相、S.C. は超伝導相、そして、A.F. Insulator は反強磁性絶縁体相を表している。

平行になるように試料を配置し、 $X = \text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ 塩では¹H NMR 測定を利用し平行条件からのわずかなずれによる磁束の運動の寄与を差し引いた。 $X = \text{Cu}(\text{NCS})_2$ 塩では¹H NMR 測定の静磁場に対する角度依存性の実験を行い試料を静磁場と平行になるようにして¹³C NMR 実験を行った。その結果、 $1/T_1$ において両塩ともに転移温度直下には Hebel-Slichter ピークは観測されず低温では T^3 の温度依存性が観測された。この結果は超伝導の対称性が s 波ではなく d 波であることを強く示唆している(非常に異方的な s 波の可能性は排除できないことを付記する)。

我々は BEDT-TTF 分子の水素原子を重水素で置換した分子を用いることによって κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br 塩(以下 $d[4,4]$ -Cu[N(CN)₂]Br と表記) がモット転移直上に位置することを見出した。この塩の単結晶を用い静磁場を a 軸方向(伝導面平行)にかけて¹³C NMR を行ったところ超伝導相からの NMR 信号と反強磁性相からの NMR 信号が観測された。磁化率測定においても反強磁性相と超伝導相の混在を確認した。これはモット転移が超伝導相と反強磁性相を分けているためこの間は 1 次転移の関係にあり、この物質がまさに

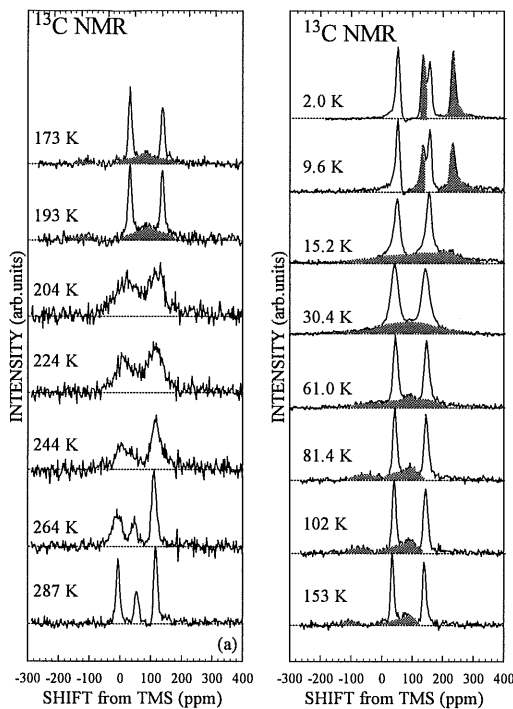


図4 θ -(BEDT-TTF)₂RnZn(SCN)₄ の¹³C NMR スペクトル。金属-絶縁体転移温度は195 Kである。転移温度以下のスペクトルでハッチングをほどこした部分は電荷密度が大きいサイトからのもので $1/T_1$ は小さいサイトの40倍になる。

その直上に位置しているために混在が起こっていると考えられる。絶縁相からの信号解析から絶縁相は単純な反強磁性のスピンの構造をとっておりモーメントの大きさは $0.3\mu_B$ であることが分かった。超伝導相での $1/(T_1T)$ の温度依存性には従来、酸化物超伝導体のアンダードープ域でしか観測されていなかった $1/(T_1T)$ が T_c より上の温度から減少するという擬ギャップ的な振る舞いが観測された。この振る舞いの起源を探るため磁場を伝導面垂直方向にかけ、低磁場と超伝導が壊れるような強磁場下での¹³C NMR測定を試みた。その結果、擬ギャップ的な振る舞いには静磁場の方向依存性および強度依存性が観測された。前者からこの振る舞いには電子の軌道運動が関与しており、後者からはその軌道が磁場依存性を持っているということがわかる。そのようなものとして超伝導ゆらぎというものが考えられる。強磁場下の実験において金属相から絶縁相への1次転移も観測された。

θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄ 塩

この塩の絶縁化に κ -型の議論をそのまま当てはめることはできない。なぜなら θ -型では分子の強い二量体化はおこっておらずバンドは1/4-fillingのままであるのでモット転移は起こらないはずだからである。単結晶を用い¹³C NMR測定を行った。スペクトルの温度依存性を図4に示す。室温のスペクトルはBEDT-TTF分子が1サイトというモデルで説明が可能でこれはX線の実験結果と矛盾していない。温度の低下によってスペクトルは徐々に広がり、絶縁体転移温度以下で幅の広いスペクトルと狭いスペクトルの2成分にわかれ、シフトの大きさも大きく異なっている。緩和率 $1/T_1$ も二つのスペクトル間では大きく異なり幅広のスペクトルの $1/T_1$ が狭いものの $1/T_1$ に比べて40倍程度大きなものとなった。このような大きな違いは電荷分布に粗密が生じていること、すなわち電荷秩序を表しておりこの系の絶縁化には長距離クーロン力(V)が重要な役割を果たしていることを意味する。 $1/T_1$ およびシフトから見積もった電荷の濃淡の比は1:6である。この物質は前述のとおり低温ではスピン一重項となると考えられている。NMRの結果もこれを支持するが、希釈冷凍機温度までの測定によって低温での $1/T_1$ はキャップ的に減少するのではなく温度のべき乗で減少していることを見出した。これは分子配列が三角格子を組んでいるため電荷の配列にフラストレーションが生じているために系に乱れが生じていることの現れであると考えられる。転移よりも上の温度ではこのようなフラストレーションが凍結していないためにスペクトルがブロードになっていると考えられる。

結論：擬2次元系BEDT-TTF系の異なる二つの分子配列をもつ金属-絶縁体転移をNMRを用いて調べた。 κ -型はオンサイトクーロン(U)の効果によるモット転移、 θ -型は長距離クーロン力(V)による電荷秩序の形成が絶縁化の機構であることが分かった。