

## 論文の内容の要旨

# 題目 Mott criticality in the quasi-two-dimensional organic conductor, $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl: transport and NMR studies

## (邦題 擬2次元有機導体 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl におけるモット臨界性: 輸送研究とNMR研究)

指導教官 鹿野田 一司 教授

工学系研究科 物理工学専攻 賀川 史敬

### 研究要旨

モット転移は電子の運動エネルギーと相関エネルギーの競合が端的に現れる、強相関物理における基本的な問題である。モット転移近傍に現れる現象は多彩であり、モット転移を理解することは、この転移近傍で発現する現象を理解する上でも重要だと考えられている。本研究は、擬2次元有機導体 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl が対称性の破れを伴わない理想的なバンド幅制御型モット転移を示すという点に着目し、バンド幅制御型モット転移の臨界性を中心に、磁性・輸送特性の両面から、定性的・定量的に研究したものである。バンド幅を制御するには、圧力が有効な手段として知られている。有機物は無機物と比較して格子が柔らかいという特徴がある。このため低圧にしか使用できないが、精密かつ系統的に圧力、すなわちバンド幅を制御することを可能にするヘリウムを圧力媒体として用いることができる。これにより低温環境下において等温圧力掃引が可能となっていることが本研究の大きな特色である。本研究では、この圧力印加法を用いNMR測定、電気抵抗測定を行った。NMR実験ではバンド幅制御型モット転移の臨界終点周りの磁性を系統的に調べることに成功した。これは物質を問わず、バンド幅制御型モット転移の臨界現象をNMRで捉えた初めての例である。一方電気抵抗測定からは、この表題の物質におけるバンド幅制御型モット転移の臨界指数が異常な値( $\delta, \beta, \gamma$ )  $\sim (2, 1, 1)$ であることが示唆された。さらに得られた臨界指数は通常のスケーリング則を満たすことを見出し、これは表題の物質におけるモット転移が非従来型の普遍性クラスに属することを示している。

### 0. はじめに — $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl の圧力温度相図

擬2次元有機導体 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl (以下 $\kappa$ -Cl)の圧力温度相図を図1に示す。 $\kappa$ -Clは常圧下でモット絶縁体であるが、圧力印加によってモット転移を起こし(1次転移)、金属化(低温で超伝導)する。過去の輸送特性の実験から、モット転移は臨界終点( $T_c \sim 39.7$  K)を持つ1次転移であることが示されている。

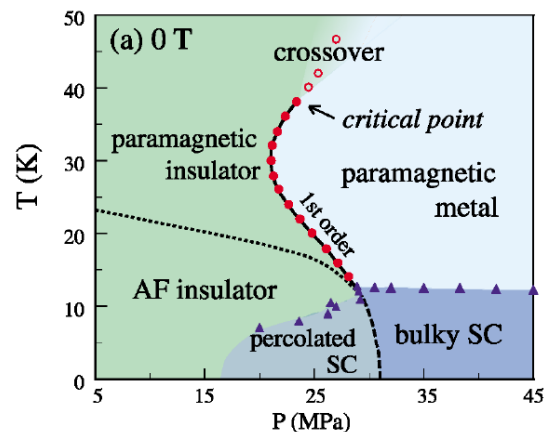


図1  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl の圧力温度相図

### 1. $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl のモット絶縁体相の磁性

#### 1.1 背景

$\kappa$ -Clは常圧下でモット絶縁体であり、 $\sim 27$  Kで弱強磁性を伴った反強磁性に転移することが過去の静磁化率・NMR測定から明らかにされているが、本来比例関係にあるべき静磁化率とナイトシフトが常磁性領域においても著しくスケールしていないなどの未解明の問題もある。モット転移及びその臨界性を磁気的な側面から観測・理解する(次章)ためには、 $\kappa$ -Clの常圧下における磁性をより深く理解することが必要と考え、常圧下の $\kappa$ -ClについてNMR

測定、静磁化率測定を行なった。

## 1.2 結果と考察

$\kappa$ -Cl は任意の軸に磁場を印加すると、結晶の対称性を反映して最大 16 本の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルが得られるが、a 軸という対称軸に平行に磁場を印加した場合スペクトルが2本のみになることが知られている。本研究では  $^{13}\text{C}$ -NMR シフトを正確に知る必要があったので、磁場 7.4 T をほぼ a 軸に平行に印加した状態で、常圧下  $^{13}\text{C}$ -NMR シフトの温度依存性を重点的に測定した。加えて 7T 環境下における静磁化率の温度依存性を鹿野田研及び理化学研究所における SQUID でそれぞれ測定し、信頼のできる 7T 下での静磁化率のデータを得た。まず静

磁化率と  $^{13}\text{C}$ -NMR シフトを見比べてみると(図2)、常磁性領域 ( $T > T_N \sim 27$  K)、特に 30-50K において、静磁化率は温度とともに減少しているにもかかわらず、 $^{13}\text{C}$ -NMR シフトからは局所スピン磁化率の増大(高周波側へシフトすることに対応)が示唆され、矛盾する振る舞いとなっていたが、これらは反強磁性相互作用・Zeeman 相互作用・Dzyaloshinsky-Moriya (DM) 相互作用の3つの相互作用を考慮すると矛盾なく説明できることがわかった。すなわち DM 相互作用を持つ Heisenberg スピン系は磁場によって、non-collinear なスピン状態が誘起されることが実験結果及び考察から示せた。NMR 測定においては反強磁性転移時に(他のグループの NMR 測定も含めて)常に同一のスピン構造が誘起されており、「秩序相には縮退した相があり、相転移時に縮退した相のうちの1つが自発的に選ばれる」という自発的対称性の破れの概念の矛盾するようと思われる結果が得られた。しかし、この現象も磁場によって non-collinear なスピン対称性が誘起され、縮退が解けると考えれば自然に説明できることがわかった。これらの実験結果・考察から、 $\kappa$ -Cl のモット絶縁相において、高周波側にシフトするのは反強磁性揺らぎの発達によるものと結論づけた。このことから常磁性領域においても静磁化率とナイトシフトは必ずしも対応する振る舞いを示す必要はないことがわかった。

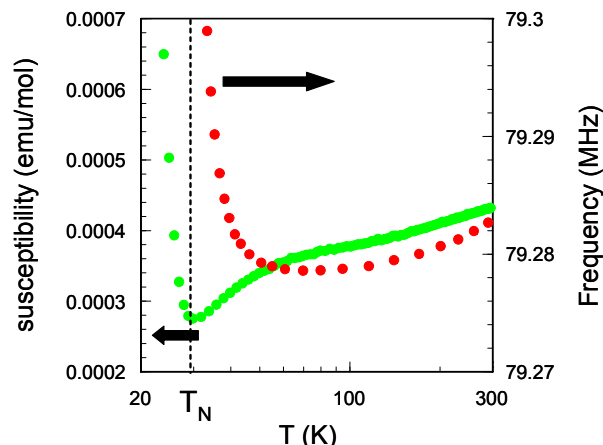


図2  $\kappa$ -Cl の磁化率(左軸)と  $^{13}\text{C}$ -NMR 共鳴周波数(右軸)の温度依存性

## 2. $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Cl の常圧下及びモット臨界点近傍の磁性

### 2.1 背景

$\kappa$ -(ET) $_2$  塩については過去多くの NMR 研究があるが、パラメータの精密制御が困難であったため、モット転移に伴い、NMR シフトや  $1/T_1$  がどのように変化するかは明らかになっていなかった。さらにモット臨界点近傍における NMR 実験は物質を問わず、今まで測定例がなかった。そこでモット転移及びその臨界性を磁性の側面から系統的に観測・理解することを目標とし、ヘリウムガス圧下で NMR 測定を行った。

### 2.2 結果と考察

臨界温度よりも低温域( $T = 31.6$  K)における NMR スペクトル、 $1/T_1$  などの圧力依存性を図3に示す。モット転移近傍で金属相(M)と絶縁相(I)の相分離が観測されており、モット転移が1次転移であることを示している。これは過去の輸送特性の実験とも矛盾しない。また臨界点においては  $1/T_1$  が実験精度の範囲内で磁気転移時の critical

slowing down に見られるようなピークを作らないことが確認された。臨界終点は連続転移点であるため、電荷の揺らぎの critical slowing down が期待されるが、NMR の結果は、スピン揺らぎは顕著な critical slowing down を起こしていないことが示された。また、この結果は Brinkman-Rice 描像に代表されるような、フェルミエネルギーにおける状態密度の発散が臨界終点で起きていないことを示している。これは臨界終点が有限温度にあるため、臨界終点におけるモット転移(連続転移)は、フェルミ流体からの絶縁体への連続転移ではなく、非フェルミ流体から絶縁体へ連続転移であることに由来していると考えている。

これらの結果に加えて、NMR でモット転移の臨界性がどのように観測されるかも明らかになった。臨界終点に低温側から近づくと、金属相と絶縁相のシフトの違いが減少し消失するという臨界性が、高温側から近づくと、クロスオーバー線上における  $1/T_1$  のシフトの圧力に対する変化率が增大するという臨界性が観測された。すなわち、モット転移及びその臨界性を NMR 特性から初めて観測し、後述する輸送特性に対応する振る舞いが見出されることがわかった。

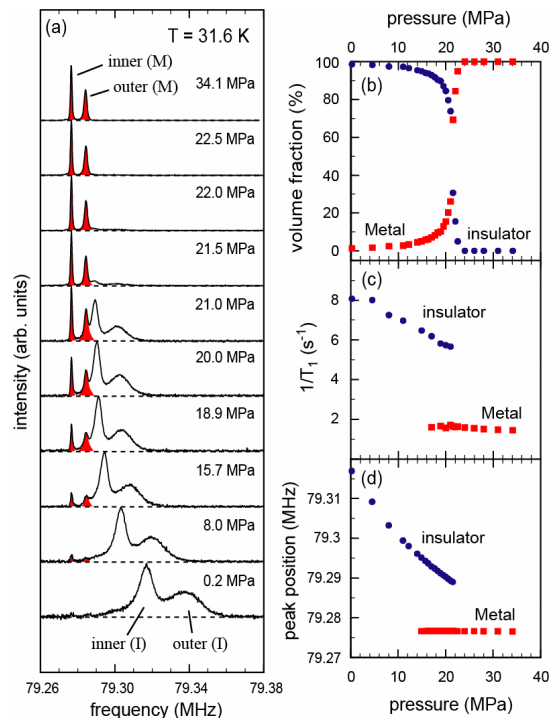


図3 T = 31.6 K ( $< T_C$ )における(a)NMR スペクトル, (b)体積分率, (c) $1/T_1$ , (d)NMR シフトの圧力依存性

### 3. $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl のモット臨界点の輸送臨界指数

#### 3.1 背景

モット転移の臨界現象は半世紀近くにも渡る研究テーマであるが、その定量的側面については精密なパラメータ制御の困難さゆえに未解明の問題であった。近年の理論研究の進展により、モット転移は液体気体転移と同じ臨界指数を持つことが指摘され(2000年)、実際遷移金属酸化物( $V_{1-x}Cr_x$ )<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3次元系)におけるモット転移の臨界指数は液体気体転移と同じものをもつことが実験から示された(2003年)。しかし、モット転移の臨界指数をスケーリング仮説に基づきながら導出・検証した実験はこれ1例のみであり、さらに言えば擬2次元系におけるモット転移の臨界指数については未だ手付かずであった。擬2次元系におけるモット転移は高温超伝導などの興味深い物性の舞台でもあるため、その臨界指数を明らかにすることは物性物理学において重要な課題であると思われる。そこで我々は  $\kappa$ -Cl におけるモット臨界点近傍で詳細な電気伝導度測定を行い、伝導度の特異性から擬2次元系におけるモット転移の臨界指数を評価することを目標とした。

#### 3.2 結果と考察

電気抵抗測定からは、臨界点において抵抗の跳びの消失、抵抗の圧力微分の発散、といった臨界現象が観測された。これらの臨界現象は、電気抵抗の特異性は現象論的にキャリア数の特異性に由来すると仮定すると、臨界点でキャリア数の揺らぎが発散することを示している。キャリア数の揺らぎの発散は、バンド絶縁体-金属転移には見られない現象であり、モット転移に特徴的な臨界性と考えられる。

臨界性を特徴づける臨界指数を伝導度測定から求めると、 $(\delta, \beta, \gamma) \sim (2, 1, 1)$  という値が得られた。これらの値は臨界指数が満たすべきスケール法則  $\delta = 1 + \gamma/\beta$  を満たしている、②圧力と温度の関数である伝導度  $G(P, T)$

の全データのスケール関数へのプロットがほぼ理想的に  $T > T_c$ ,  $T < T_c$  の2本の曲線に帰着する。①、②の実験事実より、スケーリング仮説を満たす、信頼のおける臨界指数が得られたと結論できる。しかし驚くべきことに、これらの指数の値はよく知られている臨界指数の値とはかけ離れている。すなわち擬2次元におけるモット転移が非従来型の普遍性を持つ相転移である可能性を強く示唆している。

## 4. スケール変数の mixing があるときの臨界指数の評価

### 4.1 背景

前章で  $\kappa$ -Cl のモット転移の臨界指数を求めるとき、温度と圧力がスケーリング変数として見なせるという仮定に基づいて解析を行い、異常な臨界指数が導かれた。しかし、バンド幅制御型モット転移において温度と圧力はスケーリング変数には厳密には対応せず(スケーリング変数の mixing)、従って前章で用いた解析方法はある種の近似的なものである。これに関して、数人の研究者から「異常な臨界指数が得られたのは、解析に用いた近似が正しくないためである」との指摘を受けた。そこで我々は解析の際に用いた近似が誤った臨界指数を導くかどうか、スケーリング仮説に基づく解析的な手法、及び実験データを用いて様々な手法で臨界指数を導出し、これを検討した。この臨界指数を導出する際の解析手法の問題は、モット転移のみに留まらず、対称性の破れを伴わない相転移全てに関わってくる、広範なものである。

### 4.2 結果と考察

スケーリング仮説に基づいた解析的な手法により、臨界点近傍では解析手法によらず正しい臨界指数が得られることを証明した。実際我々が実験から得たデータを用いて様々な手法で臨界指数を導出して見たところ、ほぼ同様の臨界指数  $\delta \sim 2$  が得られ、よく知られた臨界指数が得られるようなことはなかった(図4)。このように、スケーリング仮説に基づいた解析的な手法、及び実験データを用いた様々な解析により、異常な臨界指数 ( $\delta, \beta, \gamma \sim (2, 1, 1)$ ) が解析の際に用いた近似によって誤って得られたものではなく、 $\kappa$ -Cl のモット転移における輸送臨界性を正しく反映しているものであることが示された。

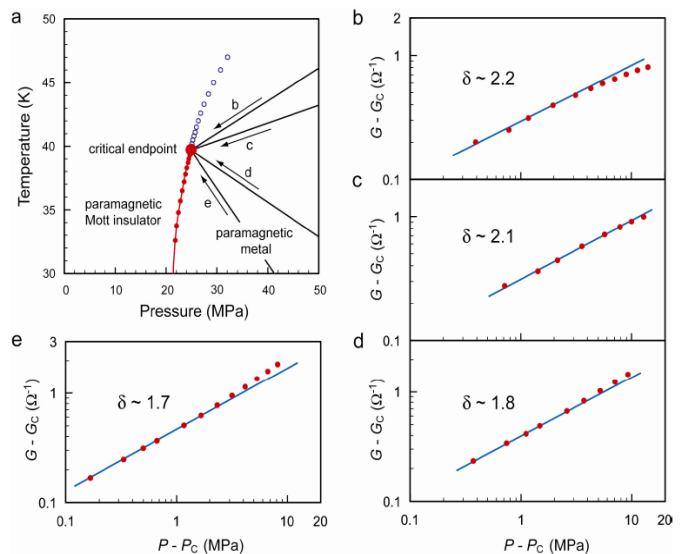


図4 様々な解析方法による臨界指数  $\delta$  の導出

## 5. 結論

バンド幅制御型モット転移の臨界性を擬2次元有機導体  $\kappa$ -Cl を用いて、NMR から磁気特性を、電気伝導度から伝導特性を調べた。この際有機物であることのメリットを利用し、この研究を行う上で最も理想的な手段である、任意の温度で圧力を増減可能なヘリウムガス圧方式を用いた。

その結果、今まで疑問点としてあった、静磁化率と NMR シフトの不一致の問題を解決し、またモット転移及びその臨界性の磁気特性を NMR で観測することに成功した。

さらに臨界点近傍における詳細な電気伝導度測定から、モット転移が特異な臨界指数で特徴づけられることを見出した。

これらにより擬2次元モット転移近傍の臨界性の磁気特性・伝導特性を明らかにした。