

## 論文の内容の要旨

論文題目 **NMR study of doped and undoped organic Mott insulators with triangular lattice under hydrostatic pressure**  
(ドーピング系および非ドーピング系三角格子有機モット絶縁体の圧力下 NMR 研究)

氏名 黒崎 洋輔

### 1) 研究背景

近年、電子同士が強く相互作用する強相関電子系が基礎応用の両面から注目されている。その中で私が特に研究の中心としているテーマがモット絶縁体である。これは、系がハーフフィリング（1つのサイトにつきキャリアが1つ存在する）の状況で、電子の相互作用エネルギーが運動エネルギーより大きいときにキャリアが局在して絶縁化した強相関電子系の典型例である。

モット絶縁体は基本的には電荷の自由度に伴う状態であるが、系が特殊な配置を有すると、スピンの自由度が効いてくる。モット絶縁体が正三角格子を持っていたとすると、局在スピン間につよいスピンプラストレーションが働くことになる。このような状況でどのような基底状態が実現するかというのは、強相関電子系のホットトピックの1つである。

本研究においては、モット絶縁体から派生する **Mott Physics** に注目し、核磁気共鳴法 (NMR) を用いてミクロな磁性状態を調べることで問題にアプローチしている。具体的には  $U/t$  (オンサイトクーロンエネルギーと移動積分の比)、 $t'/t$  (対角サイトと近接サイトの移動積分の比)、ドーピングの三つのパラメータ空間で、それぞれ特徴的な配置をもつ後述する有機導体を用いた。ここでそれぞれのパラメータは、局在性の強さ、スピンプラストレーションの強さ、遍歴性の強さを表すようなものである。これらの物質群を、静水圧を印加することでバンド幅制御し ( $U/t$  を減らし)、様々な相に制御することで創発する現象を調べた。

### 2) 有機導体

近年有機導体は、強相関電子系の研究における非常に良い舞台として注目を浴びている。有機導体とは文字通り有機物からなる結晶で、柔らかい格子と単純な電子構造をもつ。そのためバンド幅制御型モット転移に対して非常に良い舞台を提供している。実際に図1のような構造をもつ  $\kappa(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$  (以下 BEDT-TTF を ET と略す) という物質群は擬2次元モット転移系の良い舞台であることが知られており、実際に様々な角度から調べられている。

私はこの物質群の中で特に、 $\kappa(\text{ET})_2[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$  と  $\kappa(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  と  $\kappa(\text{ET})_4\text{Hg}_{2.78}\text{Cl}_8$  (以下それぞれ、 $\kappa\text{-Cl}$ 、 $\kappa\text{-Cu}_2(\text{CN})_3$ 、 $\kappa\text{-Hg}_{2.78}\text{Cl}_8$  と略す) という3つの物質に注目して研

究を行った。

$\kappa$ -Cl は典型的な擬 2 次元モット絶縁体であり、約 30 MPa という低圧力で金属に相転移することが知られている。これまでモット転移は Cr をドーピングした  $V_2O_3$  [1] や Se をドーピングした  $NiS_2$  [2] などでも系統的に調べられてはいるが、いずれも不純物の影響は避けられない。その一方で  $\kappa$ -Cl は価数の違う不純物を用いることなく、静水圧性の高いヘリウムガスによってモット転移を引き起こすことができる理想的な系である。過去にもモット転移近傍、特に臨界終点近傍に関して実験が行われているが[3,4]、今回はモット転移全貌における磁性の変化を  $^{13}C$ -NMR を用いて探った。

$\kappa$ - $Cu_2(CN)_3$  は典型的なハーフフィリングモット絶縁体であるが、 $t'/t \sim 1.07$  と正三角格子に近い構造をとっており、強いスピンプラストラーションが期待される。実際に  $^1H$ -NMR の実験から 32 mK という極低温においても反強磁性長距離秩序が生じていないスピン液体が実現していることが実験的に確認されている[5]。このスピン液体からのモット転移は私の修士の研究によって明らかにされており、フェルミ液体へと 1 次転移を経て相転移する。この実験は油圧を用いて行われたが、油圧は圧力媒体の固化により低温で圧抜けがおきるために低圧測定にはむかない。そこで今回はスピン液体状態を精密に調べるべく、ヘリウムガス圧装置を用いて、低圧のスピン液体相の磁性を  $^{13}C$ -NMR を用いて探った。

また  $\kappa$ - $Hg_{2.78}Cl_8$  は例外的にホールが 20% ドーピングされた物質である。有機物は基本的に閉殻構造を好むために、キャリアドーピングを施せない。しかしこの物質ではホールを供給する Hg 鎖と受け取る BEDT-TTF が非整合になっているため、実効的にフィリングがハーフフィリングからずれるのである。またこの物質は  $U/t \sim 10.3$  と非常に局在性が強く、 $t'/t \sim 1.10$  と三角格子構造を有しているため、スピン液体にホールをドーピングしたという今までにない系が実現している可能性がある。この物質を、2 重構造型圧力セルを用いた油圧で加圧し、低圧付近の後述する量子臨界的な振る舞いの性質、そして強結合領域から弱結合領域まで変化させることでどのような物性が現れるのかを、 $^{13}C$ -NMR を用いて調べた。

[1] D. B. McWhan, A. Mentel, J. P. Remeika, W. F. Brinkman, and T. M. Rice, Phys. Rev. B **7**, 1920 (1973).

[2] X. Yao, J. M. Honig, T. Hogan, C. Kannewurf, and J. Spalek, Phys. Rev. B **54** 17469 (1996)

[3] F. Kagawa, T. Itou, K. Miyagawa, and K. Kanoda, Phys. Rev. B **69** 064511 (2004)  
F. Kagawa, K. Miyagawa, and K. Kanoda, Nature **436** 534 (2005)

[4] S. Lefebvre, P. Wzietek, S. E. Bown, C. Bourbonnais, D. Jerome, C. Meziere, M. Fourmigue, and P. Batail, Phys. Rev. Lett. **85** 5420 (2000)

[5] Y. Shimizu et al., PRL **91** (2003) 107001

### 3) 研究内容

## $\kappa$ -Cl

$\kappa$ -Cl の低圧で現れる絶縁相に関しては、ネール温度よりも高温で現れる反強磁性の短距離秩序も低温で現れる長距離秩序も、モット転移近傍まで残存することが確認された。また金属相においては、モット転移近傍においても磁化率や緩和率の増大といった傾向は見られなかった。

## $\kappa$ -Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>

常圧でスピン液体相が実現している  $\kappa$ -Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> で、最大 190 MPa までヘリウムガスを加えて静水圧を印加し、モット転移近傍まで系を変化させた。この結果、スピン液体相がモット転移近傍に至るまで存在していることを確かめた。また常圧のスピン液体相においては 5~6 K で、NMR の緩和率がキック構造を持ち、線幅が広がるといった異常が見られている [6]。この異常がモット転移近傍に至るまで存在することを確認し、図 2 で表わされる相図を見ることによってこの異常がスピンエントロピーの減少を伴う相転移（もしくはクロスオーバー）であることがわかった。

[6] Y. Shimizu et al., PRB 70 (2006) 060510

## $\kappa$ -Hg<sub>2.78</sub>Cl<sub>8</sub>

実効的にホールドアップされたスピン液体相となっている  $\kappa$ -Hg<sub>2.78</sub>Cl<sub>8</sub> を最大 30 kbar に至る静水圧を印加し、<sup>13</sup>C-NMR 測定を行った。磁場は伝導面に対して垂直に印加しており、超伝導相は抑制されているものと考えている。

まず低圧側に注目してみる。図 3 のように常圧付近では非常に大きな反強磁性揺らぎが観測されており、系が量子臨界点近傍にいることを示唆している。また図 4 のように NMR の線幅が低温で非常に大きく増大し、不均一な電子状態が実現している。この二つの異常は 6 kbar の圧力を印加することによって、ある程度抑制される。このことから本発表では 3 つのシナリオに沿ってデータを俯瞰してみる。1 つ目が何らかの影響で系が局在化し、と同様にスピン液体相に近い状態が実現しているという立場。実際に電気抵抗のデータ [7] を見てみると、低温では電気抵抗が低温で絶縁体的な振る舞いをする。2 つ目が、量子絶縁体金属転移が存在し、その量子臨界性が効いているという立場。この立場は 1 つ目と被る部分もあるが、絶縁相がスピン液体である必要はない。3 つ目が、SCR 理論で表わされるような反強磁性量子臨界点近傍に系が位置し、加圧によって臨界点から遠ざかるという立場である。

[7] H. Taniguchi, Private Communications

次に高圧領域における磁性を見てみる。図 5 で示されるように、反強磁性揺らぎは圧力

を印加していくことによって抑制されていく。基本的な振る舞いとしては、高温ではキュリーワイス的な温度依存性を持って降温とともに反強磁性揺らぎは増大し、低温では金属相に特有な Korringa 的な振る舞い ( $T_1T$ が一定値を取る) を示す。前述の3つのシナリオでも基本的にはこれらの振る舞いは理解できるが、30 kbar 近い高圧を印加しても全温度域において Korringa 的な振る舞いが見られる単純な金属の振る舞いは見えない。また、NMR スペクトルの線幅も圧力を印加していくと徐々に増大していき、低圧とは逆の振る舞いを見せる。実際に 50 kbar 近い高圧領域においては、電気抵抗の結果から系が絶縁化することが知られている [7]。つまり高圧領域においては、圧力を印加すると、バンド幅を広げるだけでなく、何らかの局在化の性質があることになる。また、10 K 付近で緩和率のキンク構造や線幅の増大といった異常が観測された。これら高圧領域の性質を  $^{13}\text{C}$ -NMR のデータをもとに議論していく。