

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 竹原 陵介

本論文は、中性 - イオン性 (NI) 転移物質の電荷輸送機構および金属化に関する実験的研究を報告している。具体的には、電気伝導度の測定により、温度 - 圧力相図の各相における電荷輸送機構の解明と、NI 転移物質の金属化を目指して行なわれた実験的研究が記されている。

第 1 章では、NI 転移が、強い電子 - 電子および電子 - 格子相互作用によって起こる現象であることが解説され、これまでの研究の流れが紹介されている。特に、長距離クーロン相互作用 (マーデルングエネルギー利得) による電荷移動と、電子 - 格子相互作用による分子 2 量体化の関連について、近年の NQR (核四重極共鳴) 実験が新たな温度 - 圧力相図を与えたことが述べられている。これをもとに申請者は、本研究において、新たな相図上の各相または相境界における電気伝導機構を明らかにし、絶縁体における電荷、格子の自由度が生み出す新たな物性探索を目的とすることが述べられている。また、これまでの NI 転移物質は全て絶縁体であることが述べられ、NI 転移物質において強い誘電揺らぎを持つ新たな金属状態の探索を行うことも本研究の目的であると述べられている。

第 2 章では、本研究における実験方法の詳細、すなわち、試料、電気抵抗測定系、および静水圧、一軸圧、キュービックアンビル加圧を含めた圧力印加方法の概要が説明されている。

第 3 章では、NI 転移系の典型物質である TTF-CA について、温度、圧力変化のもとで測定された電気抵抗の結果が報告されている。初めに、電気抵抗の結果から、電荷移動と分子 2 量体化が如何に輸送特性に現れているかが相図上にまとめられ、特に加圧下での電荷揺らぎに起因した電気抵抗の劇的な減少が報告されている。次に、電気抵抗の異方性の測定により、この抵抗率の減少が 1 次元的な伝導機構によるものであることが示されている。申請者はこの伝導キャリアが NI 転移系に特徴的な NI ドメインウォール (NIDW) と呼ばれる励起であると考え、より定量的な議論をするために電荷移動が顕著な温度圧力領域で詳細な電気抵抗測定を行った。その結果、電荷移動領域では 1 粒子電荷励起よりも 1 桁ほど小さな電荷輸送の活性化エネルギーが導き出され、理論との比較検討により、この低エネルギー励起が NIDW による伝導機構を支持し、1 次転移境界の DW とは異なった熱揺らぎによる NIDW 励起が定常電流を生み出していることが論じられている。さらに、電気伝導の温度-圧力変化の系統性を議論する試みとして、同じく電荷自由度の現象であるモット転移に適用された量子スケーリング則が、高温の NI クロスオーバー領域に適用され、電気抵抗率がよくスケールされることが報告され、さらに、電荷移動のクロスオーバー境界線が対称性の破れを伴う分子 2 量体化相内に仮想的に入り込んでいることが示唆されている。

第 4 章では、はじめに TTF-CA の高圧下イオン性相での電気抵抗およびその異方性の測

定結果が述べられ、それに基づいて、格子 2 量体化と電荷輸送機構との関係が議論されている。分子 2 量体化相では明確なギャップを持つ準粒子励起が主として電気伝導を担っているのに対し、2 量体が秩序化していない高温相での電気伝導は、見かけ上軸方向に依存する低い励起エネルギーが観測されるなど、通常の準粒子励起として理解することが困難であると述べられ、この系で示唆されているスピンソリトンや 2 量体の強い揺らぎのもとでの準粒子伝導が考えられると論じられている。この章では、さらに NI 転移物質の金属化を目的とした 3 種類の実験結果が述べられている。まず、TTF-CA のバンド幅増大による金属化を目指して行われた 80kbar までのキュービックアンビル加圧下での電気抵抗測定結果が示され、金属化には至らなかったものの高温の 2 量体化を伴わないイオン性相では抵抗率がほぼ圧力に依存しないという他の有機系では見られない異常な振る舞いが観測されたことが記されている。次に 1 軸加圧による交互積層型から分離積層型への結晶構造変化によって金属化を目指した実験が述べられている。1 軸加圧によって電気伝導の異方性が大きく逆転するという結果と、静水圧下に比して活性化エネルギーの大きな減少が見出されている。最後に、交互積層型と分離積層型の間に位置すると考えられる NI 転移物質  $M_2P\text{-TCNQF}_4$  の静水圧下での電気抵抗測定が行われ、80kbar までの加圧では金属化には至らなかったが、活性化エネルギーが大きく減少したことが報告されている。

第 5 章は本論文をまとめている。

以上を総合すると、本研究は、NI 転移系の電荷輸送特性を広い温度、圧力範囲で詳細に調べることにより、電荷と格子の自由度が絡んで起こる異なる電子相において異なる電荷輸送機構が存在することを示した。特に、電荷移動と格子 2 量体化の分離が、電荷自由度を開放し NIDW 励起を生み出すことを明らかにした。また、本来絶縁体である NI 転移物質を金属化するためには、結晶の異方性、次元性の制御が有効であり、金属化には至らなかったが金属状態近傍まで近づけることができた。これらの結果は、電荷と格子が強く結合する系における電荷輸送機構の多様性を実証していると共に、系を金属状態近傍まで制御し得ることを示している。誘電体の物性研究に新たな知見を加えた本研究は、物性物理学および理工学の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。