

## 論文の内容の要旨

論文題目     **Studies of Electric Conduction and Phase Transition  
Mechanisms in Neutral-Ionic Transition Materials**  
(中性 - イオン性転移物質の電気伝導および相転移機構の研究)

氏 名     竹原  陵介

物質が示す性質は、電荷、スピン、格子、軌道といったその系の持つ自由度に依存し、さらにこれらの自由度の間に働く相互作用が、より多彩な物性を生み出すと期待される。本研究では電荷 - スピン - 格子が強く結びつき、さらに電子 - 電子、電子 - 格子が非常に強く相互作用した系である、中性 - イオン性転移（以下NI転移と呼ぶ）系における輸送特性の研究が中心テーマとなっている。

NI 転移の舞台は有機物質である。有機物質は強相関電子系として重要な研究対象となってきた。特にその柔らかさから圧力によって容易に分子間距離を縮め、電子のトランスファー積分、場合によっては電子間相互作用を変化させることができ、これが無機物質と異なる大きな特徴となっている。NI 転移系の物質は2種類の分子が交互に1次元的に配列した構造をとる。これら分子どうしは常温常圧ではファン・デア・ワールス力によって結びついている。しかしNI転移系の物質は温度降下、または圧力印加によって分子間電

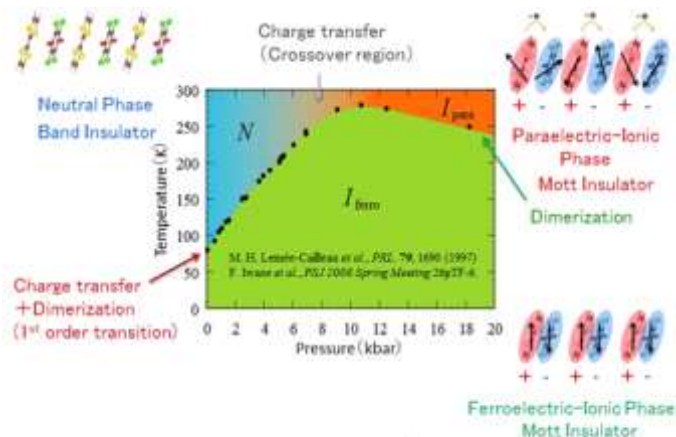


図1 TTF-CAの相図

荷移動が起こり、イオン性結晶へと転移するというものである。これはイオン性結晶になったときの長距離クーロン相互作用（マードルングエネルギー利得）に起因している。一方でイオン性になると強い電子 - 格子相互作用により分子の 2 量体化が起きることが知られている。これら電荷移動と分子 2 量体化は先行研究によって相図にまとめられている（図 1）。図 1 は NI 転移系の典型物質であり、本研究の研究対象でもある TTF-CA と呼ばれる物質の温度 - 圧力相図である。この相図では 3 つの相が存在するが、2 量体化を組んでいないイオン性相 = イオン性常誘電相 ( $I_p$ ) 相が TTF-CA の相図に現れることは最近の NQR（核四重極共鳴）実験によって明らかになったことである。またこの相図は中性 (N) 相から  $I_p$  相へのクロスオーバー（NI クロスオーバー）を初めて示した相図ともなっている。本研究ではこれら先行研究をもとに（1）輸送特性という観点から電荷、格子の自由度が相図上でいかに現れるのか、（2）新たな相図上の各相または相境界でどのような電気伝導機構が存在するのか、に着目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して実験を行った。一方これまでの NI 転移物質は全て絶縁体であることが知られており、（3）NI 転移物質初の金属化も本研究の目的となっている。NI 転移系は有機強誘電体であることが知られており、例えば強い誘電揺らぎをもった系からの新たな金属状態、超伝導状態が実現するのではないかと期待される。

初めの実験は静水圧下での 4 端子法による TTF-CA の 1 次元方向の電気伝導度測定である。従来の研究では 2 端子測定が行われており、本研究ではさらに接触抵抗を除いた正確なデータを得るために 4 端子法で実験を行った。この測定結果から電荷移動と分子 2 量体化がいかに輸送特性に現れているかが相図上にまとめられ、特に NI クロスオーバーでの電荷揺らぎに起因した電気抵抗率の劇的な減少が報告されている。その値は約  $0.1\Omega\text{cm}$  という有機伝導体に近い抵抗率まで減少している。次にこの領域のキャリアはどのような性質を持つかを調べるために電気伝導度の異方性を調べた。その結果 NI クロスオーバーで 1 次元チェーン方向の電気伝導度の異方性が数百にも大きくなるという結果が得られ、NI クロスオーバーでのキャリアが 1 次元的な性質を持っていることがわかった。これら実験結果からこの伝導キャリアは NI 転移系で示唆されてきた NIDW であると予測され、さらにこの領域での伝導性を定量的に議論するために、マンガン線を用いて約  $0.1\text{kbar}$  おきに TTF-CA の 1 次元方向の電気伝導度温度依存性を測定し解析を行った。NI 転移系では NI 境界からの距離で種々の励起エネルギーが議論されており、例えば最低励起エネルギーである CT 遷移エネルギーは NI 境界で  $0.6\sim 0.7\text{eV}$  であることが知られている。電気伝導度でもこれらと同等の議論をするために詳細な電気伝導度測定の結果を NI 境界の向きに沿った形で伝導を取り直してみると、活性化エネルギーが得られた。その値は  $0.055\text{eV}$  であることがわかった。しかし同じ圧力領域の CT 遷移エネルギー = 1 電子励起エネルギーは  $0.6\text{eV}$  以上であり、これは 1 電子を励起するよりも低い励起エネルギーのキャリアが存在を意味している。さらに活性化エネルギーの圧力依存性をとると、NI 境界で活性エネルギーが極小値を持つこともわかり、この振る舞いや励起エネルギーの絶対値の理論との比較から、NIDW が励起され

ていることが示唆された（図2）。一方でNIクロスオーバーには分子の2量体化揺らぎも残っていることが赤外とNQRの実験から予測されており、NIDWも格子揺らぎを伴いながら伝導していることが予測される。さらに電気伝導機構としては、このNIDWは1次転移ライン上でのDWとは異なり、熱揺らぎによるNIDW励起が定常電流を生み出していると考えられる。また本研究では先行研究のNMRの $1/T_1$ の結果をIsingモデルでフィッティングを行いNI転移系はIsingモデルで解釈できることを示した。これをもとにNIDWの数を見積ると、NIクロスオーバーではその数は $\sim 10^{20}\text{cm}^{-1}$ となり、これは上記で述べた $0.1\Omega\text{cm}$ の電気抵抗率を説明できるキャリア数だと考えられる。以上の結果よりTTF-CAのNIクロスオーバー領域でのキャリアはNIDWであると結論付けた。

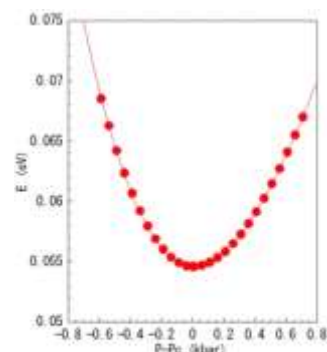


図2 活性化エネルギー  
圧力依存性

次にNIクロスオーバーで観測されたNI境界のラインが相図上でどのように振る舞うのかという問題に取り組んだ。これは電荷移動と分子2量体化がどのように区別されるかという問題であり、電荷-スピン-格子の相互作用が相図上でいかに結合、解離するかという問題でもある。この問題に取り組むために最近になってMott転移系で行われたスケーリング解析を行った。これは有限温度にある臨界点を $T=0$ にあると見なして、高温クロスオーバー領域で量子スケーリングを行うというものである。このスケーリングはNI転移系で成り立つかはまだ自明ではないが、本研究ではMott転移系以外でもこのスケーリングが成立するのではないかと考えて、NIクロスオーバーに対してこのスケーリングを行った。その結果、NI転移系でもスケーリングが成り立つことが確認できた。スケーリングのパラメーターである $z\nu$ という値は $0.5\sim 0.6$ になった。さらに2量体化相内に電荷移動ラインを外挿することで、電荷移動のラインが2量体化相に入り込むかどうかを確認した。すると電荷移動ラインが中に入り込んでいると考えることでスケーリングが成立した。このことはNIの電荷移動ラインが仮想的ではあるが2量体化相内に入り込んで来ていることを示している（図3）。

これまでは絶縁相中で電荷自由度が復活する領域での伝導機構を調べてきたが、さらに高圧のイオン性相で格子の自由度がいかに伝導機構に寄与するかについても研究を行った。まず、高圧下での電気抵抗測定、およびその異方性の測定から分子2量体化相では1粒子励起が主として電気伝導を担っていることがわかった。一方格子揺らぎが残っている相では1粒子励起よりも低い励起エネルギーが観測され、この系で示唆されているスピンソリトンや格子揺らぎに伴った準粒子伝導を予想している。

これまでTTF-CAの電荷移動、そしてその2量体化との関係を調べてきたが、最後に取り組んだのは、NI転移物質は金属に成りうるのかという問題である。これ

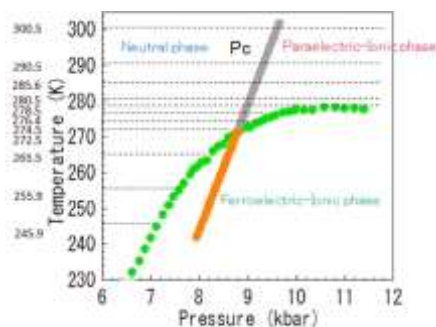


図3 電荷移動ラインの  
振る舞い

までNI転移系の物質は金属になった例はない。そこで本研究では3種のアプローチでNI転移系初の金属化を目指した。まずキュービクアンビルを用いたTTF-CAの超高压下までの電気抵抗率測定を行った。約80kbaraまで加圧し電気抵抗率を測定したがその結果は絶縁体のままであった。これは交互積層型の1次元系では必ずこれらHOMO-LUMO軌道のエネルギー差に対応したギャップを持つというバンド構造に起因すると考えられる。一方でこの実験結果では $I_p$ 相が80kbarまで非常にロバストな相であることがわかった。そこで1次元方向ではなくそれに垂直方向に1軸圧をかけることを考えた。垂直方向には同種分子が並んでおり、その加圧極限はTTF-TCNQといった分離積層型の構造であり、金属になると考えられたからである。そこでTTF-CAに1軸圧をかけたところ1次元チェーンに垂直方向に劇的な抵抗率の減少が観測された。抵抗率の温度依存性を測定ところ系は絶縁体のままであったが、1軸加圧により系の異方性を大きく変化させられることを示した。また低温では静水圧下に比べ電気抵抗率の活性化エネルギーが大きく下がることも示し、分離積層型へ近づけることは金属化へ有効であることが予想された。そこでさらに、交互積層型と分離積層型の中間の構造を持つ $M_2P$ -TCNQF<sub>4</sub>という物質を用意し、加圧下でのこの物質の同種分子方向への電気抵抗率を行った。その結果常圧から80kbarまでで常圧から約5桁もの抵抗率の減少が得られた。電気抵抗率の温度依存性を測定したところ、絶縁体のままであったが、80kbarでは抵抗率は活性化型ではなくなっており、金属に近い状態まで近づいたと考えられる。

以上より本研究は、NI転移系における電荷と格子の自由度の存在を輸送特性により明らかにし、例えば絶縁体における電荷自由度の復活がNIDW励起を生み出すといった、系の自由度が生み出す低エネルギー伝導機構を明らかにした。また本来絶縁体であるNI転移物質を金属化するという試みで結晶の異方性、次元性を利用するという方法を提唱し、この手法で金属状態近傍まで近づけることが可能であることを示した。これらの結果は、NI転移系において電荷、格子の自由度の存在が、低エネルギー励起状態から外圧によっては金属状態近傍まで制御し得ることを示し、強相関電子系の特に誘電体物性の理解に新たな知見を与えたと考えられる。