

氏名(本籍)	小 <sup>こ</sup> 玉 <sup>だま</sup> 恒 <sup>こう</sup> 太 <sup>た</sup> (北海道)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第6034号
学位授与年月日	平成24年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	強相関2次元有機導体の電荷秩序状態における電荷輸送

主査	筑波大学教授	理学博士	宇治進也
副査	筑波大学教授	工学博士	迫田和彰
副査	筑波大学教授	理学博士	胡 暁
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	丸本一弘

## 論文の内容の要旨

有機物である分子性導体は金属、超伝導、Mott絶縁体や電荷秩序状態などの多彩な電子状態を持ち、それらに加えて電子のスピン、電荷、軌道といった内部自由度に起因した特異な現象を低温で示す。このような低温での現象は分子性導体特有の低次元性(2次元積層構造)に加えて、電子間のクーロン相互作用が重要な役割を担っている。すなわち、分子性導体は強相関電子系であり、電子の運動エネルギーと電子間クーロン相互作用の大小関係によってその物性が大きく変化する。この電子間クーロン相互作用が織りなす様々な物理現象を示す強相関電子系の1つとして、分子性導体は遷移金属酸化物や希土類金属などの無機物とともに物性物理学の研究に重要な位置を占めている。

多彩な物性を示し、多くの研究がなされている分子性導体であるが、電荷秩序状態での(1)電荷輸送特性、及び(2)磁性に依存した電荷輸送特性は解決していない問題の1つである。分子性導体は非常に純良な単結晶(欠陥や不純物が少ない等)が合成されることから、上記の興味深い現象の本質を理解する上で非常に理想的な研究対象である。

現在までに電荷秩序系での電荷輸送に関する報告はいくつかある。それらの報告による電荷秩序状態での電荷輸送モデルを大別すると以下の3つに分けられる。①電荷秩序状態が壊れる(溶融する)、②電荷密度波のスライディングのような電荷秩序の集団運動、③電子の個別励起の3つである。

本研究では、電荷秩序が保たれているような領域、つまり微小電流領域での電荷輸送測定を行い、電荷秩序状態での電荷輸送特性、及び磁性との相関の理解を目指した。本論文では、低温において電荷秩序状態を示す3種類の有機導体を対象とし研究を行った。

### (1) BEDT-TTF系有機導体の電荷秩序状態における電荷輸送特性の評価

本研究では低温で電荷秩序状態を示す擬2次元系 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>、 $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub>有機導体を対象に電気伝導、誘電率測定を行い、電荷秩序状態における電荷輸送特性の解明を目指した。電荷秩序状態において $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>、 $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub>ともに、べき乗則( $I \propto V^n$ )に従う非線形伝導特性を示した。この非線形伝導は電荷秩序状態を背景として、伝導層であるBEDT-TTF層内に2次元的な長距離クーロンポテンシャルによって束縛されている電子-ホール対が電界によって熱的に励起し、解離することによって

個々に電気伝導に寄与するというモデルで定性的に説明されることを明らかにした。また、誘電率測定において試料面内、面間で誘電率の大きな異方性を観測し、確かに電子-ホール対が2次元的な長距離クーロンポテンシャルによってBEDT-TTF層内に閉じ込められていることを実験的に明らかにした。誘電率の温度依存性は束縛された電子-ホール対がつくる分極によるモデルによって定性的に説明され、非線形伝導特性を説明したモデルと一致する。これら結果から $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>、 $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub>が異なる電荷秩序構造、結晶構造、磁気特性を持つにも関わらず、電荷秩序状態における電荷輸送特性は定性的に同じ描像で説明されることを明らかにし、電荷秩序状態における電荷輸送モデルの普遍性を提案した。

また、電荷秩序状態における電荷輸送の描像は2次元超伝導薄膜で議論されてきたvortex-antivortex励起に由来するBerezinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT) 転移と類似している。BKT転移温度近傍では、ユニバーサルジャンプと呼ばれるべき乗則 ( $I \propto V^\alpha$ ) のべき数 $\alpha$ の1から3への飛びが生じる。本研究では $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>のI-V測定の結果から解析したべき数 $\alpha$ の温度依存性において、1から3への飛びを観測し、電荷秩序系でのBKT転移の可能性を示した。

### (2) $\pi$ -d系有機導体 (EDT-TTFVO)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub> における電荷輸送特性と磁性の相関

本研究では $\pi$ -d系有機導体 (EDT-TTFVO)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub>を対象に電気伝導、磁気抵抗、磁気トルク測定を行い、電荷輸送特性と磁性の相関の解明を目指した。(EDT-TTFVO)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub>は170 K以下で金属的な振る舞いから半導体的な振る舞いとなり、絶縁体へと転移する。この金属-絶縁体転移は電荷秩序によるものであると考えられている。この絶縁層を示す低温においてI-V特性はべき乗則 ( $I \propto V^\alpha$ ) に従う非線形伝導特性を示し、(1)で示した電荷秩序状態での電荷輸送モデルで同様に説明される。低温で磁気抵抗は特徴的な振る舞い、1.0 T付近で極大、7.6 Tで極小を示しその後は単調な増加を示した。1.0 T以下での磁気抵抗の起源は、3dスピン由来と考えられるスピントリップによって $\pi$ スピンの感じる3dスピンのポテンシャルが変化することが起源だと考えられる。1.0 T以上での磁気抵抗は極小を持つ7.6 Tを中心に対称的な振る舞いを見せる。この磁気抵抗は角度依存性を示さないことから軌道効果ではなく、Zeeman効果の寄与によると考えられる。さらに、磁気トルクは7.6 T付近になんら異常を示さないことから、1.0 T以上で観察された対称的な振る舞いを見せる磁気抵抗の起源は磁気的な相転移が起源ではない。磁場中でのI-V特性は対数プロットにおいて同じ関数の振る舞いを見せた。このことは磁場を印加することによってキャリアの数が変化しているのではなく、キャリアの易動度や伝導経路が変化し電気抵抗が変化していることを示唆する。これらの結果から、対称性を示す磁気抵抗は、3dスピンがつくる内部磁場7.6 Tを感じている局在 $\pi$ スピンの向きによって、伝導電子がパウリの排他律を受け伝導経路が制限されることが起源であると結論し、電荷輸送と磁性が密接に関係していることを明らかにした。

## 審査の結果の要旨

小玉氏は、2次元強相関有機導体に注目し、基底状態で電子間のクーロン相互作用により引き起こされる電荷秩序状態における電荷輸送メカニズムを系統的に調べた。

擬2次元系 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>、 $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub>有機導体では電気伝導、誘電率測定を系統的に行い、それらの系での電荷秩序状態において、べき乗則 ( $I \propto V^\alpha$ ) に従う非線形伝導特性を発見した。この非線形伝導が電荷秩序状態を背景として、伝導層であるBEDT-TTF層内に2次元的な長距離クーロンポテンシャルによって束縛されている電子-ホール対が電界によって熱的に励起し、解離することによって個々に電気伝導に寄与するというモデルで定性的に説明できることを明らかにした。さらに、この電荷輸送の描像が、Berezinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT) 転移と類似していることを実験的に初めて明らかにした。これらの実験事実は、強相関2次元電荷秩序状態での電荷輸送現象の統一的理解につながる重要な発見である。

また、大きな局在モーメントを内在する、 $\pi$ -d系有機導体 (EDT-TTFVO)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub>を対象にその電荷秩序状態での電気伝導、磁気抵抗、磁気トルク測定を系統的に行った。この系についても、電荷輸送が長距離クーロンポテンシャルによって束縛されている電子-ホール対が電界によって熱的に励起し、解離することによって個々に電気伝導に寄与するというモデルで説明できることを明らかにした。さらに、低温磁場中で電気抵抗が7.6 Tでブロードな極小を示しその後は単調な増加を示すことを発見した。データ解析から、この磁気抵抗の起源が、3d スピンがつくる内部磁場7.6 Tを感じている局在 $\pi$ スピンの向きによって、伝導電子がパウリの排他律を受け伝導経路が制限されることを突き止めた。磁性有機導体での電荷秩序状態において、電荷輸送の新しい磁場効果を発見・解明したことは、この研究分野において一つの大きな進歩を促したものである。

平成24年2月15日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。