氏 名（本 籍 地）	杉井かおり（ 東京 ）
学 位 の 種 類	博 士（工学）
学 位 記 番 号	博 甲 第 6840 号
学位授与年月日	平成26年 3月25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	

Interlayer Charge Transport in Quasi-Two-Dimensional Organic Conductors
（擬2次元有機導体における層間電荷輸送）

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） 神田晶申

論 文 の 要 旨

有機導体は、金属、超伝導、電荷秩序、モット絶縁相などの多様な電子状態をとることから注目されてきた。多くの有機導体は有機伝導層とアニオン絶縁層が交互に積層しているため強い2次元性を示す。強い電子相関の2次元電子状態への影響を解明する上で、遷移金属酸化物や希土類金属錯体だけでなく有機導体も重要な物質群である。2 次元性物質において層間の電荷伝導は、磁性イオンや非磁性不純物、格子欠陥によって散乱を受ける。いままで多くの層間伝導の研究が行われてきたが、散乱機構にはいまだ不明な点が多い。有機導体は純良な単結晶を得やすく、アニオン絶縁層の種類やサイズを変えることが可能であり層間伝導の研究に適している。本論文では、磁性 *d* スピンをアニオン層にもつ κ-(BDH-TTP)$_2$FeX$_4$ (X = Br, Cl) と、大きな非磁性アニオン層をもつα-(BEDT-TTF)$_2$NH$_4$Hg(SCN)$_4$ の 2 種類の有機導体の層間伝導について詳細な研究を行った。

ドナー有機分子由来のπ電子とアニオン分子由来の *d* 電子が相互作用するπ-*d* 系物質では、興味深い物性現象が伝導や磁性にみられてきた。しかし超伝導や金属状態を低温まで示す物質はまだ少ない。強いπ-*d* 相互作用が金属伝導にどのような影響を及ぼすかを調べるために、金属伝導を示す新規のπ-*d* 系物質κ-(BDH-TTP)$_2$FeBr$_4$ (FeBr$_4$ 塩)の磁化率、ESR、磁気トルク、磁気抵抗測定を行った。また、同形錯体κ-(BDH-TTP)$_2$FeCl$_4$ (FeCl$_4$ 塩)と物性を比較した。

両塩は 30 mK まで単純な金属伝導を示す。FeBr$_4$ 塩の *d* スピンに由来する磁性は室温から Curie-Weiss 則に従い、4 K 程度で反強磁性転移を起こす。*a* 軸方向の磁場とともに 1.5 T で磁化が大きく立ち上がるスピンフロップ転移を示す。磁化曲線は *b*,*c* 軸(磁化困難軸)方向に磁場を印加すると 3 T でわずかに増加し 5 T 以上で飽和する。この弱磁化転移は *d* スピンが *a* 軸からわずかに傾いた磁気構造をもつためと考えられる。ジャロシンスキー-守谷相互作用と配位子場効果、そして複数のπ-*d* 相互作用によるスピンフラストレーションが、傾いた反強磁性磁気構造の原因であると考えられる。30 mK での磁気抵抗

は a 軸方向の磁場によりわずかに増加した後 2 T で急激に減少し、より高磁場では増加する。磁場を b,c 軸方向へ印加した場合、5 Tまでなだらかに減少する。2 T の急激な減少は、d スピンの作る磁気ポテンシャルがスピンフロップによって減少し伝導πスピン散乱を受けにくくなったためと理解できる。2 T以下では反強磁性 d スピンのゆらぎによって磁気抵抗の増加が見られた。これらの挙動は強いπ-d 相互作用の存在を示唆している。2 T 以上の増加は 2 次元伝導体にみられる通常の磁気抵抗挙動である。ESR 線幅は高温から反強磁性転移に向けて増大する。スピンの 2 次元性が強いこと、また、スピンキャンティングによって短距離秩序がより発達しやすいことが原因と考えられる。

一方、$FeBr_4$ 塩のハロゲンを置換した $FeCl_4$ 塩は 2 K 以上で Curie-Weiss 則に従うが、磁気転移を示さない。しかしより低い温度では 0.15 T で磁気トルクが鋭い磁場変化を示す。詳細な磁気トルクの測定から、$FeCl_4$ 塩は 0.4 K 程度で反強磁性転移することが明らかとなった。ESR から求めた g 値と磁化率は異方的な温度変化を示す。これは配位子場による異方性が交換相互作用よりも大きいためである。磁気抵抗は極低温においてメタ磁性転移磁場で急激に減少する。よって $FeCl_4$ 塩においてもπ-d 相互作用があることが明らかとなり、$FeCl_4$ 塩では $FeBr_4$ 塩よりも d-d 相互作用、π-d 相互作用ともに小さいことがわかった。また、磁気抵抗の減少量の違いがπ-d 相互作用の大きさを反映していると考えられる。

2 次元性の強い層状物質において層間インコヒーレント伝導は層間トランスファー積分 t と散乱時間 τ の大きさによって決まると言われている。$t \gg \hbar/\tau$ の場合、層間伝導はコヒーレントであるといい、通常のボルツマン輸送方程式で記述され、磁気抵抗の角度変化は正常な形をとる。$t \ll \hbar/\tau$ の場合、散乱によって層間伝導するため、面内のエネルギーは保存しない。これはインコヒーレントな層間伝導と呼ばれ、磁気抵抗角度変化は通常とは異なる反転した形になる。t やτの大きさを変化させるとインコヒーレント-コヒーレントクロスオーバーが起こる場合があるが、クロスオーバーがどのように起こるか系統的な変化はわかっていない。また、クロスオーバーに対して磁場がどのような働きをするかは不明である。

有機超伝導体α-$(BEDT\text{-}TTF)_2NH_4Hg(SCN)_4$ の層間インコヒーレント伝導について調べるために、様々な純度の単結晶について層間磁気抵抗の角度依存性を調べた。試料純度は、量子振動測定によってディングル温度($T_D \propto \hbar/\tau$)を求めることで定量的に評価した。

9 つの試料のうち 6 つで十分大きい量子振動を観測し、T_D を求めることができた。T_D の小さい(τの長い)試料では面内方向付近の限られた磁場角度範囲で磁気抵抗の反転がみられた。このインコヒーレント伝導は、強い面内磁場により電子の運動が層内に閉じ込められるコンファインメント効果によって説明できる。T_D がより大きくなると、インコヒーレント伝導になる磁場角度範囲が徐々に広がり、面内磁場がゼロであっても磁気抵抗の反転がみられた。クロスオーバーのおきる面内磁場 $H_{//}^{CO}$ を求め T_D の関数としてプロットすると、$H_{//}^{CO}$ は低い T_D では一定となり、T_D が 1.2 K より大きくなると $H_{//}^{CO}$ が減少する。

通常のバンドコヒーレント伝導と不純物サイトを介したインコヒーレント伝導の 2 つを足し合わせた層間伝導を仮定する。バンド伝導チャンネルは通常の磁気抵抗を示し、不純物伝導チャンネルの磁気抵抗は面間磁場の大きさにスケールされた振る舞い(磁気抵抗の反転)を示す。T_D が小さいとき伝導はバンド伝導に支配され、面内磁場が大きいときのみコンファインメント効果によってインコヒーレント伝導が起きる。T_D が大きくなるにしたがって不純物伝導が増加し支配的になるため、$H_{//}^{CO}$ が減少する。これらのクロスオーバー現象は不純物サイトによる層間伝導によって定性的に説明できることが明らかとなった。

〔批評〕

本博士論文では、層状構造を持つ BEDT-TTF 系有機伝導体に注目し、層間電荷輸送に関する研究成果を報告している。層間伝導における磁気散乱効果やコヒーレント-インコヒーレントクロスオーバー現象において顕著な成果を上げている。大きな磁性を含み層状構造を持つπ-d 系有機導体 κ–$(BDH\text{-}TTP)_2FeX_4$ (X = Br, Cl)では、磁性と伝導性の解明に多くの興味が待たれてきたが、層間伝導メカニズムは未解決の問題であった。杉井かおり氏は、本物質の純良単結晶の合成、評価、物性測定（ESR, 磁気抵抗、磁気トルク、磁化）を精力的にこなし、層間伝導における磁気散乱効果を解明した。これらの成果は第著者論文として J. Phys. Soc. Jpn.に3編発表している。一方、層状構造体での層間伝導のインコヒーレント伝導の解釈には大きな論争があった。杉井かおり氏は、不純物濃度の異なる数多くの有機超伝導体α– $(BEDT\text{-}TTF)_2NH_4Hg(SCN)_4$ の単結晶の層間伝導を系統的に測定し、多くのデータを蓄積した。そのデータの解析から、層間伝導におけるコヒーレント-インコヒーレントクロスオーバー現象と試料の不純物濃度との関連を初めて明確に見出し、その物理的な解釈を与えた。以上の成果は、博士論文として高く評価できる内容である。

〔最終試験結果〕

平成 26 年　2 月　18 日、数理物質科学研究科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。

〔結論〕

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。