

氏 名	佐々木 孝彦
授与学位	博士（工学）
学位授与年月日	平成4年3月27日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻
学位論文題目	Fermi surfaces and galvanomagnetic effects in BEDT-TTF based organic conductors (BEDT-TTF 系有機伝導体のフェルミ面と電流 磁気効果)
指導教官	東北大学教授 深瀬 哲郎
論文審査委員	東北大学教授 深瀬 哲郎 東北大学教授 齋藤 好民 東北大学教授 仁科雄一郎 東北大学助教授 倉本 義夫 東北大学助教授 豊田 直樹

論 文 内 容 要 旨

第1章 序 論

一般に有機物は絶縁体であると考えられていたが、電子を放出し易いドナー分子と取り込み易いアクセプター分子の間で電荷移動した錯体が高い伝導性をもつことが数多くの有機合成研究の結果わかった。1970年にドナー分子である TTF が合成されて以来、この分子から派生した TMTSF, BEDT-TTF 分子を基にした電荷移動錯体が多数合成され、1980年に $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ が最初の有機超伝導体として合成された。その後1988年には初めて10K を越える超伝導転移温度 T_c を示す $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ が合成されている。またこれらの有機伝導体は超伝導のみならず常伝導状態における物性にも興味ある振舞いがみられる。例えば、有機超伝導体 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ は100K 付近で電気抵抗の極大を示し、ホール係数は、約70K 以下で異常な増大を示す。また有機伝導体 $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{KHg(SCN)}_4$ は低温まで金属的な電気抵抗の振舞いを示すが超伝導にはならず、低温での磁気抵抗には通常金属とは異なる異常な振舞いが見られる。このように常伝導状態の振舞いは通常金属としては理解できない部分が多い。その一方で最近、強磁場低温下においてシュブニコフ-ドハース (SdH) 効果等の磁気量子振動効果が BEDT-TTF 系の有機伝導体

において観測され、フェルミ面に関する精力的な研究が行われている。このように低温では金属の象徴ともいえるフェルミ面が存在するにも関わらず常伝導領域において種々の異常が現れるなど、有機伝導体の電子状態については未解明な部分が多い。

本研究は BEDT-TTF 系有機伝導体の電子状態を明らかにするために、前述の有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ と有機伝導体 α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ の SdH 効果等の量子振動効果を詳細に測定することにより、これらのフェルミ面に関する知見（トポロジー、有効質量、緩和時間）を得、得られたフェルミ面の情報からこれらの物質に現れる興味ある輸送現象（ホール効果、静帯磁率、抵抗の異方性）、超伝導、磁氣的性質に関して説明を行うことによりその電子状態を明らかにすることを目的とする。

第 2 章 量子振動効果の理論

磁場中においてサイクロトロン運動を行う伝導電子のエネルギーは量子化され離散的なエネルギー準位（ランダウレベル）に縮退する。このためフェルミ準位における状態密度は印加した磁場の逆数に対して周期的に振動する。この振動の周波数を求めることによりフェルミ面の極値断面積を得ることができる。この振動が磁化の振動として現れたのがドハース-ファンアルフェン（dHvA）効果で、Lifshitz と Kosevich によって定式化がなされ振動振幅の温度依存性、磁場依存性からサイクロトロン有効質量、ディンゲル温度を求めることができる。また磁気抵抗の振動として現れるのが SdH 効果であり、その振動振幅の温度磁場依存性は dHvA 効果と同様である。

第 3 章 試料

BEDT-TTF₂X 型の電荷移動錯体は BEDT-TTF 分子が積み重なってできる BEDT-TTF 分子層とアニオン分子 X が交互に積み重なってできる層状構造をしている。それぞれの試料の特徴は、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ は κ 型と呼ばれる BEDT-TTF 分子の積み重なり方をし、ジグザグ鎖状のアニオン分子 Cu(NCS)₂ が BEDT-TTF 層と層状構造をなしている。また α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ は α 型の BEDT-TTF 分子の積み重なり方をし、特徴的な厚いアニオン層 KHg(SCN)₄ を有している。

単結晶育成は電氣的酸化法で行った。原料となる試薬、溶媒は十分に精製、蒸留を行った後に用いている。得られた単結晶は平板状で金属光沢をもった結晶面をもっている。結晶方位の決定は単結晶の成長面、X線プリセッション写真、結晶表面の偏向反射スペクトル強度の異方性の測定により決定した。

第 4 章 実験技術

量子振動効果の測定には、低温強磁場の測定が必要不可欠のため強磁場超伝導材料研究センターに設置されているハイブリッドマグネットと組み合わせて使うことのできる ³He ガスハンドリングシステムを自作した。このシステムを使うことにより 0.5K、28T の条件下での実験が可能になった。電気抵抗の測定は直流 4 端子法でおこない、単結晶への端子付けは結晶表面に予め金蒸着した

うえに金線を金ペーストで接着した。磁化の測定には SQUID による静帯磁率測定および Brooks 等により考案されたファラデー法の応用による微小磁化測定法を用いた。

第 5 章 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ の実験結果

低温強磁場下の磁気抵抗の測定を行った結果、磁場を 2 次元結晶面に垂直に印加した場合、その磁気抵抗に明瞭な SdH 振動が見られる。(図 1) 低磁場域で見られる遅い振動 α はこれまで報告された結果をよく再現している。また高磁場域で見られる早い振動 β は今回初めて見いだしたものである。これらの周波数に対応するフェルミ面の断面積はそれぞれ第 1 ブリリュアンゾーンの面積の 15.5, 100% になる。また横磁気抵抗, 縦磁気抵抗の違いは認められず, BEDT-TTF 分子の水素を重水素化した試料についても振動周波数の違いは認められなかった。サイクロトロン有効質量は α 軌道に対しては自由電子質量の 3.5 倍, β 軌道に対しては 6.9 倍と得られる。またディンクル温度は α 軌道に対しては 0.47K と求められるが β 軌道に対してはその振動振幅が小さいために求められなかった。この他に 2 次元面内電気抵抗の異方性の温度変化の測定から, 50K 近傍で急に異方性が大きくなる異常を, 静帯磁率の温度変化の測定から 100K 以下での大きなスピン帯磁率の減少を見いだした。

第 6 章 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ の考察

—磁気貫通効果— 測定された SdH 振動周波数に対応する軌道をバンド計算から予測されるフェルミ面との比較を行うと小さな α 軌道は Z 点を中心とした閉じたフェルミ面であることがわかる。しかし大きな β 軌道に対応する閉じた軌道は存在しない。この軌道は Z-M ゾーン境界上で小さなエネルギーギャップで分かれた 2 つのバンドを強磁場中で磁気貫通を起こした結果生まれる磁気貫通軌道であると考えられる。またこの磁気貫通モデルに Pippard のネットワークモデルを適用し, 振動波形のシミュレーションを行いエネルギーギャップの大きさを求めた。(E_g=54±10K, E_F=740±100K)

—通常金属相での性質とフェルミ面— ここでは通常金属相でのホール効果, 静帯磁率, 抵抗の異方性の温度変化を 2 バンドモデル (閉じたフェルミ面, 開いたフェルミ面) での解釈を試みた。フェルミレベル (E_F=740K) が低いため温度の影響が大きく現れ, フェルミ分布関数は階段状にならない。このため高温ではエネルギーギャップを越えたエネルギー分布を持つようになる。ホール係数は 70K 以下で異常な増大を示すことが Murata 等によって報告されているが, これは低温では閉じたフェルミ面は小さな α 軌道であるが, 高温では熱的にエネルギーギャップが埋まるために β 軌道が有効的に閉じたフェルミ面になる。この変化がホール効果に現れると考えモデル計算を行い, 実験で得られた温度変化とよい一致を得た。同様な考察を電気抵抗の異方性, 静帯磁率の温度変化に対しても行った。

第 7 章 α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ の実験結果

電気抵抗の温度依存性に 10K 付近から始まる肩状の異常を見だし, この異常に関連した磁気抵

抗を詳細に調べた。その結果、磁気抵抗は10K以下で異常な増大を示し、またその磁場依存性にも顕著な異常が見られる。(図2) この異常な磁気抵抗が現れる特徴的な磁場、温度よりこの物質の磁場-温度相図を作成した。(図3) 静帯磁率の測定からこの相図の内側では反強磁性的磁気秩序が発生していることが示唆された。またSdH効果の実験から若干ワープした2次元円筒状のフェルミ面が存在することを明らかにした。さらに1K以下の低温においてSdH振動の波形分裂が観測され、これは反強磁性的相互作用がゼーマン分裂した準位間に働いているスピン分裂効果であると理解された。

第8章 α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄の考察

フェルミ面について、実験とバンド計算の結果を比較すると、観測されたフェルミ面はV点を中心にした閉じた円筒状フェルミ面であることがわかり、またバンド計算からkc方向に開いた平板状フェルミ面の存在が予測される。この平板状フェルミ面の磁気抵抗異常に対する影響を調べるために2次元結晶面内で電流方向を変えて磁気抵抗の測定を行った結果、電流を平板状フェルミ面の開いた方向に流したときに磁気抵抗の異常は最も顕著に現れ、直交する方向に流したときは磁気抵抗異常の大きさ、また磁気抵抗そのものも小さいことがわかり、磁気抵抗異常、ひいては得られた相図の起源に平板状フェルミ面が深く関与していることがわかった。この平板状フェルミ面はネスティングしやすいことからスピン密度波が発生していることが考えられ、これが静帯磁率の反強磁性的振舞いとして現れると考えられる。またアニオン分子中のKをNH₄に置き換えた α -(BEDT-TTF)₂NH₄Hg(SCN)₄は約1Kで超伝導になるが、これは平板状フェルミ面の形状の微妙な違いによりネスティングを起こさず磁気秩序を起こさないためと考えられる。

第9章 総括

本論文では、有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂と有機導体 α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄のフェルミ面に関する実験的研究を行い、そのフェルミ面に関する知見を得、常伝導領域での興味ある輸送現象、磁气的性質をフェルミ面の立場から考えることにより、このBEDT-TTF系の有機導体の未解明な電子状態について新たな知見を得た。

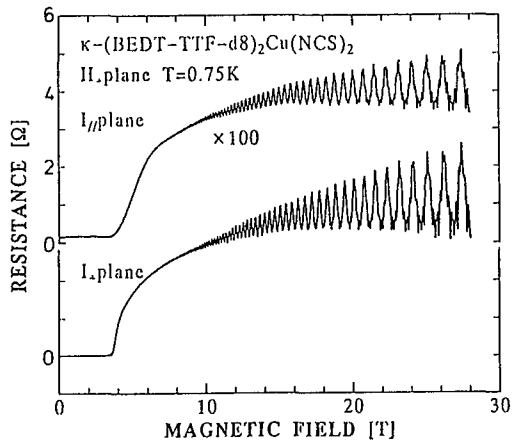


図1 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ の磁気抵抗と SdH 振動

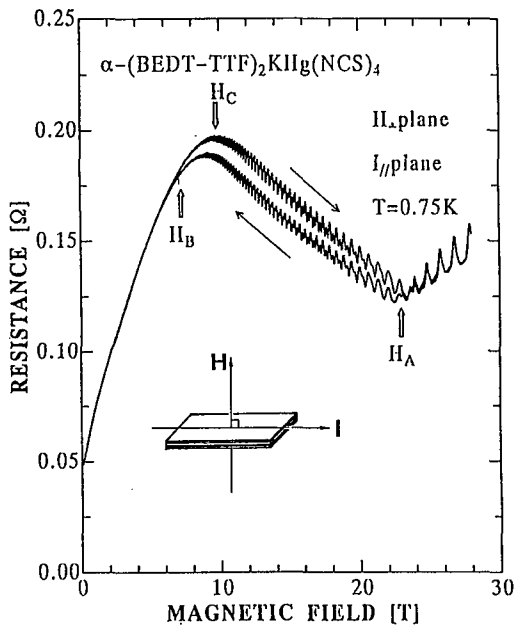


図2 α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ の磁気抵抗

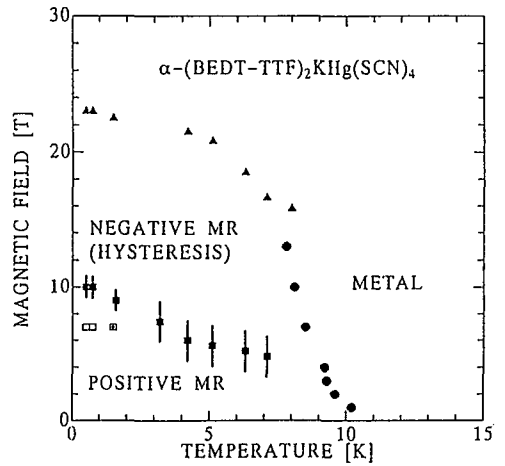


図3 α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ の磁場温度相図

審査結果の要旨

有機伝導体は分子設計が可能なることから、種々の電子材料としての応用に向けて今後の進展が期待できる物質群である。しかし、その物性に関する研究は少なく、分子設計の指針を得るためにも、種々の特異な性質とその機構を明らかにすることは重要である。本論文は、量子振動効果、電流磁気効果を主な実験手段として、有機伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ および α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ のフェルミ面に関する知見を得、新たに観測された特異な伝導現象や磁性の発現機構を論じたもので、全編9章より成る。

第1章は序論である。

第2章では、研究の重要な手段である量子振動効果の理論について述べている。

第3章では、電子平均自由行程の長い、良質な κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ および α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ 単結晶の育成法を述べている。

第4章では、量子振動効果の測定に必要な低温 (0.5K) 強磁場 (28T) での実験装置の構成と量子振動効果の測定法について述べている。

第5章は、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ についての実験結果である。低磁場領域の振動数599Tのシェブニコフ・ドハース振動に加え、20T以上の高磁場で新たに3890Tの振動を見だし、有効質量 $m^* = 6.9m_0$ 、第1ブリリュアンゾーン面積に相当するフェルミ面断面積 $3.71 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ が求められている。

第6章では、前章の実験結果を解析し、高磁場域で見いだされた振動は、ブリリュアンゾーン境界上の微小ギャップ $E_g/k_B = 54\text{K}$ によって隔てられた2つのフェルミ面間の磁気貫通効果によること、および、この2つのフェルミ面モデルにより、低温におけるホール係数、電気抵抗、スピン帯磁率の温度変化が説明できること、さらに有効質量と超伝導転移温度との間に正の相関が存在することなど重要な知見が得られている。

第7章は、 α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ についての実験結果である。10K以下の温度で、電気抵抗、磁気抵抗、帯磁率に異常な振舞いが観測され、温度と磁場に対する電氣的磁氣的相関が求められた。また、シェブニコフ・ドハース振動の解析からフェルミ面の形状、有効質量、ディンクル温度など重要な物理量が求められている。

第8章では、前章の実験結果と電子帯構造の計算結果を検討し、10K以下の異常は、平板状フェルミ面のネスティングによるスピン密度波の出現に起因することを提案し、さらに、この物質の非超伝導をフェルミオロジーの面から推論している。

第9章は総括である。

以上要するに本論文は、BEDT-TTF系有機伝導体の量子振動効果、電流磁気効果の実験を行い、フェルミ面と伝導現象に関する多くの新しい知見を得るとともに、この知見をもとに特異な電気伝導と磁性の機構に関する新しい提案を行ったもので、応用物理学の発展に寄与するところが少ない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。