

学位論文題名

Spin-density-wave of $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$ under pressure $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$ の圧力下におけるスピン密度波)

学位論文内容の要旨

有機導体 $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$ は 1980年 Bechgaard 等が初めて合成した $(\text{TMTSF})_2X$ (X は ClO_4 、 PF_6 などのアニオン) 塩の 1 つである。 $(\text{TMTSF})_2X$ 塩は擬一次元的な電子系を持つ。約 10K で金属 - 絶縁体転移を起こす。電気伝導度は室温付近では金属的、低温では熱活性化振舞いを示す。磁化率は金属相でパウリ常磁性を、絶縁体相で反強磁性を示す。 $(\text{TMTSF})_2X$ 塩の電子系の基底状態はスピン密度波(SDW)である。

$(\text{TMTSF})_2X$ 塩の SDW は強い圧力依存性を示す。電気伝導度などの測定から圧力は電子系の次元性を増加させることが知られている。Yamaji は異方性が非常に強いハバードモデルを用い擬一次元電子系の SDW を平均場の範囲で理論的に取り扱った。この理論は、SDW 転移温度および熱活性化エネルギーが圧力とともに減少すること、低温の SDW 秩序パラメーターは圧力に依存しないこと等の実験結果を定量的にもよく説明する。しかし、この理論から予測される秩序パラメーターが有限かつフェルミ面が存在する半金属 SDW 相の存在は未だに検証されていない。

理想的な SDW は、理想的な電荷密度波(CDW)同様、並進対称性を持つので無限小の電場の下で電流をとめない並進運動することができる。しかし現実の SDW や CDW は不純物との相互作用や格子との整合性によりピン止めされるため、並進運動には有限な電場が必要である。したがって SDW 相において電気伝導度は低電場ではオーミックであるが、あるしきい値を境に電場の増加とともに増加する。Maki 等は不純物または整合性によりピン止めされた SDW を理論的に取り扱い、ピン止め機構によりしきい電場 (E_T) の温度依存性が SDW 転移温度付近で著しく異なることを示した。この理論は不純物によるピン止めが期待される $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ 等の不整合な SDW における E_T の温度依存性を定性的によく説明する。一方、この理論の整合性ピン止めの場合に対応した E_T の温度依存性を示す信頼できる実験は未だ報告されていない。

SDW 状態で様々な測定・解析を行う際に SDW 転移温度を知ることは重要である。これまで実験的な検証がないにも関わらず、SDW 転移温度は金属 - 絶縁体転移温度

に一致するとされてきた。また、常圧下で $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ 塩を冷却する際に観測される抵抗ジャンプは SDW の並進運動に悪影響を与える。SDW の並進運動を定量的に調べるためにはこの影響を避ける必要がある。さらに、球対称でないアニオンを持つ $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ 等の金属相で起こるアニオンの秩序化は電気伝導度に弱い異常を与えるが、SDW の並進運動にも影響を与えることが明らかにされている。球対称のアニオンをもつ $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ 塩を試料として用いることが実験結果の解釈を簡略化する最良の方法である。

本研究の目的は、金属 - 絶縁体転移温度と SDW 転移温度との関係を明らかにしたうえで、SDW の並進運動の特徴を調べることである。また、SDW と CDW の並進運動の特徴の比較も行う。

試料として球対称なアニオンを持つ $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$ を使用した。圧力が電子系の次元性を増加させることを利用し、臨界圧 (約 1GPa) 近傍の金属 - 絶縁体転移温度とオーミック伝導度の熱活性化エネルギーの振舞いを調べた。また圧力下では抵抗ジャンプが生じないので SDW の並進運動、具体的には電気伝導度の電場依存性の測定を 0.1GPa 程度の低圧力下で行った。

試料は、原料や溶媒の精製を行い不純物を取り除いた上で、電気化学的方法で作製された。圧力はマイクロポンペで発生させた。直流・パルス電流を用いて電気伝導度を四端子法で測定した。各端子の接触抵抗を小さくするために金を蒸着し、特に電流密度が一様となるように工夫した。試料に応力をかけないためにリード線として直径 10 ミクロンの焼鈍した金線を用い銀または金ペーストで試料にとりつけた。ヘリウム 3 を用いたクライオスタットを作製し、約 0.6K まで測定を行った。

主な実験結果は以下の通りである。

- ① 過去の報告では不明瞭になるとされる 0.8GPa 以上の高圧領域でも明確な金属 - 絶縁体転移温度を得た。これは使用した一連の試料が良質であり圧力が均一であることを示す。金属 - 絶縁体転移温度と 2K 以下の伝導度から決めた熱活性化エネルギーの臨界圧付近での振舞いから、金属 - 絶縁体転移温度は SDW 転移温度ではなくフェルミ面の消失する温度に一致することを明らかにした。これは Yamaji の平均場理論で予測されている半金属 SDW 相の存在を検証した初めての実験である。
- ② 低圧力下の 3K 以上のしきい電場の温度依存性およびその絶対零度への外挿値は Maki 等の理論における整合性ピン止めの場合に一致する。これは SDW 波長が格子と整合である可能性を示す初めての例である。
- ③ オーミック伝導度に異常がないにも関わらず、3K でしきい電場と非線形伝導度は不連続な温度依存性を示す。これは SDW 相内での相転移を示唆する。

$(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ では NMR T_1 、比熱、誘電率などに 3K 付近で異常が観測される。結晶構造がほとんど同じである $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$ でも同様な現象が観測されることが予想される。これら異常に共通の原因が SDW の並進運動に直接影響することを初めて明らかにした。

- ④ Mihaly 等は $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ には 1.5K 以下でしきい電場が存在しないと結論した。また電流の電圧依存性が温度の低下とともに変化することから、彼等は低温領域での非線形伝導は高温領域の伝導とは異なり新たな伝導が温度の低下とともに優勢になると主張した。しかし本研究で約 0.6K でも明確なしきい電場を観測した。Mihaly 等の主張する低温での新たな伝導は存在しないことが結論された。
- ⑤ 低温・高電場で伝導度は電場とともに指数関数的に増加する。この電場依存性は Bardeen が理論的に主張した量子トンネル伝導による電場依存性に類似している。しかし Mihaly 等の主張するように Zener 型トンネル伝導の可能性も完全には否定できない。どちらが低温・高電場領域における SDW の並進運動を本質的に表しているのかを知るにはさらに高電場領域での測定が必要であることを明らかにした。
- ⑥ 3K 以下の低電場領域で誘電的な応答電圧を観測した。温度の低下とともにこの現象は顕著になる。しきい電場や非線形伝導度の異常との関連が考えられる。
- ⑦ 3K 以下、しきい電場以上で過渡的な電圧振動を SDW で初めて観測した。その振動数は非線形電流に比例する。2K 以下で観測された狭帯域雑音同様、その比例係数は温度に依存しない。振動電圧の振幅は時間とともに指数関数的に減少する。ある種の CDW 系で観測される”記憶効果”はこの系には存在しない。
- ⑧ SDW の並進運動に試料のサイズの効果があること、金属 - 絶縁体転移温度や熱活性化エネルギーなどの熱力学的量にはサイズの影響はないことを明らかにした。
- 本研究で SDW と CDW の並進運動との間に顕著な相違点はないことが明らかになった。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 三 本 木 孝
副 査 教 授 野 村 一 成
副 査 助 教 授 川 端 和 重

学 位 論 文 題 名

Spin-density-wave of $(\text{TMTSF})_2 \text{AsF}_6$ under pressure

$(\text{TMTSF})_2 \text{AsF}_6$ の圧力下におけるスピンドensity波)

擬一次元電子系に特有な基底状態は電荷密度波とスピンドensity波である。いずれも有限の電場下で非線形伝導を示す。最近約10年間にわたり、後者を対象とした研究が数多く行われ、特に両者の本質的な違いがあるかどうかに興味の中心となっている。長沢氏の学位論文は有機錯体 $(\text{TMTSF})_2 \text{AsF}_6$ におけるスピンドensity波状態の温度・圧力相図と非線形伝導を中心とするダイナミクスに関するものである。その目的は、金属-絶縁体転移温度とスピンドensity波転移温度との相異を明らかにし、スピンドensity波の並進運動の特徴を明らかにすることである。

長沢氏は試料として球対称なアニオンを持つ $(\text{TMTSF})_2 \text{AsF}_6$ を使用した。良質の単結晶を精製された原料や溶媒を用いて電気化学的方法で作製した。圧力が電子系の次元性を増加させることを利用し、臨界圧(約1GPa)近傍の金属-絶縁体転移温度とオーミック伝導度の熱活性化エネルギーの振舞いを調べた。クランプタイプのマイクロポンプを用いて1GPaまでの圧力を低温で発生させた。圧力下では抵抗ジャンプが生じないので0.1GPa程度の低圧力で電気伝導度を測定した。接触抵抗を小さく、また、電流密度が一様となるように工夫し、直流・パルス電流を用いて高電場伝導度を四端子法で0.6Kまで測定した。

長沢氏の主な実験結果は以下の通りである。

① 伝導度の線形項の測定から、金属-絶縁体転移温度を求めた。スピンドensity波の消失する臨界圧力に近い領域でも明確に転移温度を決定した。2K以下での伝導度から熱活性化エネルギーを決定した。両者の臨界圧付近での振舞いから、金属-絶縁体転移温度はスピンドensity波転移温度ではなく、それよりも低温であることを明らかにした。山地の理論で予測されている半金属スピンドensity波相の存在を初めて明らかにした。

- ② 1気圧に近い低圧力の下、全温度領域で非線形伝導が開始する臨界電場を測定した。3K以上のしきい電場の温度依存性およびその絶対零度への外挿値は真木理論の中で整合性ピン止めの場合に一致することを明らかにした。スピン密度波波長が母格子と整合する可能性を初めて見いだした。
- ③ 低圧力、3Kで臨界電場と非線形伝導度が不連続な温度依存性を示すことを見いだした。また、オーミック伝導度に異常がないことを確認した。これはスピン密度波相内での相転移を示唆するものである。類似の物質 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ では比熱などに3K付近で異常が観測されている。 $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$ の同様な相転移がスピン密度波の並進運動に直接影響することを初めて明らかにした。
- ④ $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ には1.5K以下で臨界電場が存在せず、また電流の電圧依存性が温度の低下とともに変化的なことから、新伝導機構が低温で優勢になるとの主張があった。しかし長沢氏は約0.6 Kでも明確な臨界電場を観測し、新伝導機構の可能性を否定した。伝導度の電場依存性は指数関数的であり、量子トンネル伝導による電場依存性に類似しているがツェナー型トンネル伝導の可能性も残されている。
- ⑤ 非線形伝導の臨界電場には試料のサイズの効果があり、一方、金属-絶縁体転移温度や熱活性化エネルギーなど熱力学的物理量にはサイズの影響はないことを明らかにした。
- ⑥ 3K以下の低電場領域で誘電的な応答電圧を観測した。温度の低下とともにこの現象は顕著になる。しきい電場や非線形伝導度の異常との関連の可能性を指摘した。
- ⑦ 非線形領域において過渡的電圧振動をスピン密度波では初めて観測した。定電流下で観測された電圧振動と同様に振動数が非線形電流に比例し、その比例係数は温度に依存しないことを明らかにした。

以上の成果は、いずれも擬一次元電子系におけるスピン密度波の安定性と動的な性質について新しい知見を得たもので高く評価されるものである。

1月23日に学位論文にかかる公開発表会と最終試験がおこなわれ、審査員一同は一致して上記の成果が博士（理学）の学位に値するものと認めた。