

研究紹介 7

二次元有機強相関電子系における金属－絶縁体転移周辺での電子熱容量係数

BEDT-TTF 分子を基本成分とする電荷移動錯体は、伝導性を持つ BEDT-TTF 層と絶縁体であるアニオン分子層が交互に積層したサンドイッチ構造を作る事が知られています。BEDT-TTF 分子間には、0.1 eV 程度の比較的大きなトランスファーがあるため、理想的な二次元伝導電子系が形成される事になります。この中で、 κ 型という構造をもつ塩は、BEDT-TTF 分子が層内で強い二量体構造を持つ事で知られています (研究紹介8, Fig. 1を参照)。Fig. 1 に示したのは、 κ -(BEDT-TTF)₂X (X = Cu [N(CN)₂] Br, Cu [N(CN)₂] Cl, Cu (NCS)₂) の電子相図です。横軸は試料にかける圧力であり、アニオン分子の微妙な大きさの相異も BEDT-TTF 分子相に微妙な圧力変化を及ぼします。加圧に伴って低温電子状態は反強磁性絶縁相、超伝導相、通常の金属相状態と変化して行きます。X = Cu [N(CN)₂] Br, Cu (NCS)₂ の物質は

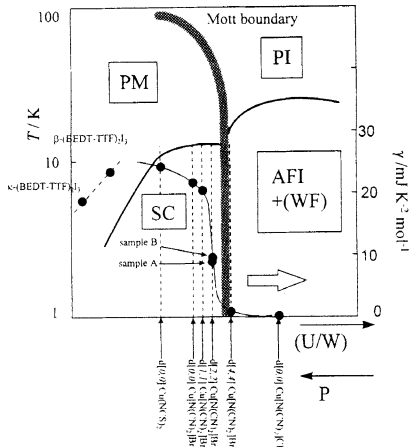


Fig. 1. Electronic phase diagram of dimerized (BEDT-TTF)₂X system. The position of each salt is denoted by the arrows with the name of anions (X) and the number of deuterons (d[n, n]) in ethylene group in BEDT-TTF molecule. The meaning of abbreviation of each phase in the figure is as follows; PM; paramagnetic metal, PI; paramagnetic insulator, AFI; antiferromagnetic insulator, WF : weak ferromagnetic phase, SC: superconductor. The filled circle denotes the variation of normal-state γ term of κ -(d[n, n]; BEDT-TTF)₂X salts with progressive deuteration.

超伝導相中にありますが、Cu [N(CN)₂] Cl は絶縁体相に入ります。

この物質では、アニオン分子 X が -1 価であるため、組成から考えると BEDT-TTF の HOMO (highest occupied molecular orbital) に、0.5 個のホールが入っている事になります。従って、この HOMO が形成する伝導バンドを考えると下から 3/4 のところまで電子が詰まる状態が出来上がります。ところが、ここで重要になってくるのはこの物質の強い二量体性です。二量化によって Fig. 2 に示した様にバンドの丁度真ん中にギャップが開く事になり、電子状態は上側のバンドの 1/2 まで電子が詰まった half filling という状況が出来ている事になります。二量体を一つの大きな分子ユニットと考えてしまえば、その分子の HOMO に一つの電子が入っている状況に相当するわけです。もしそのユニット上での電子間のクーロン反発力 (U) が強くなってくると、電子同志は互いに同じ場所に来る事を嫌う様になり、それぞれ自分のユニットを決め、反発力をつりあわせたかたちで動かなくなります。ユニットの数と全体の電子数が等しいので、各電子にはそれぞれの席があるはずで、全体として整合性良く配置の決まる絶縁体状態が安定するわけです。この状態を Mott 絶縁体状態と言い、この物質の絶縁体相はこの状態になっています。横軸の圧力変化は、クーロン反発力 (U) とバンド電子としての安定性を示すバンド幅 (W) の大小関係を変

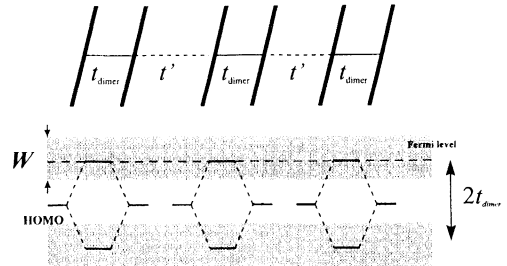


Fig. 2. A schematic illustration of the electronic states of strongly dimerized κ -(BEDT-TTF)₂X system.

化させている事に相当し、 U が大きい時は絶縁体、 W が大きい時は金属となり超伝導が起ります。両者の大きさが1:1程度のところで金属-絶縁体転移が起こり、この転移を Mott 転移と呼びます。また、 U の効果が W と比較して無視出来なくなっている今の様な電子系を強相関電子系と呼びます。二次元的な強相関電子系でのこうした Mott 転移の問題は、実は酸化物の高温超伝導やここで対象にしている有機超伝導物質の超伝導対の形成機構と関係しており、この転移近傍の諸性質を理解して行く事は基礎物理の非常に重要な課題になっています。

私たちは、BEDT-TTF 分子の両端にあるエチレン基を部分的に重水素に置換する事で、微妙な化学圧力変化を作り出し、境界領域の電子状態を微調整させながら金属・絶縁体転移近傍での熱力学的な物性変化を見てみました。Fig. 3 に示したのはすべて水素の BEDT-TTF 分子 ($d[0, 0]$)と半分重水素にした分子($d[2, 2]$)で作った κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br 塩の $C_p T^{-1}$ vs T^2 のプロットです。超伝導を磁場によって徐々に壊して変化を見て行き、 H_{c2} に相当する 10 T で完全に金属状態にして伝導電子の電子熱容量係数 γ を決めました。その結果を Fig. 1 の相図上にプロットしてみました。驚くべき事に、超伝導相内の相境界からかなり遠いところから、 γ は系統的に減少している事がわかります。Mott 転移が起る境界領域に金属相サイドから近づいて行った場合に、その金属相が通常のバンド描像が成り立つ Fermi 流体の性質を持っていれば、状態密度が発散的に増大して行く事が理論的に知られています。電子熱容量係数 γ は電子状態密度に比例するはずの量なので、同様に発散していくはずですが、

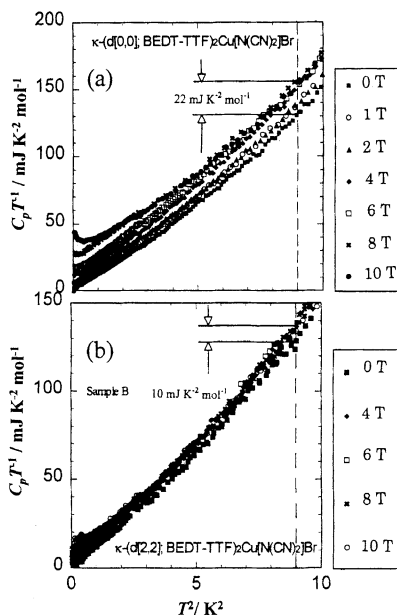


Fig. 3. $C_p T^{-1}$ vs T^2 curves of partially deuterated κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br salt under magnetic fields up to 10 T.

ここで観測された結果は完全に逆になっています。この金属-絶縁体転移 (Mott 転移) 近傍の金属相では、Fermi 流体的な描像がすでに成り立たなくなっており、その代わり性質の異なった不思議な金属相が形成され、その中で高い転移温度を持つ超伝導が起っている事が強く示唆されます。

(中澤康浩)

発表

中澤康浩, 関充朗, 齋藤一弥, 鹿野田一司, 徂徠道夫, 第 36 回熱測定討論会 (東大阪市) 1C0920(2000).

Electronic Heat Capacity Coefficient around the Metal-Insulator Transition in Two-Dimensional Electron System of κ -(BEDT-TTF)₂X

The electronic heat capacity of partially deuterated organic conductors, κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br, which are situated around the critical boundary of a metal-insulator transition in two-dimension, are studied. It was found that when the system has access to the metal-insulator boundary with the progressive deuteration of BEDT-TTF molecules, the normal-state γ term decreases monotonously. The enhancement of electron mass predicted by the Brinkmann-Rice theory was not found in this system. This result is marked as a basis for the future study of electronic features related to the nature of superconductivity and also on the universality and variation of a possible Mott transition in two-dimensional systems.

(by Y. Nakazawa)