修　士　学　位　論　文

題　名

モット絶縁相及び電荷整列絶縁相を有する
MTDT-TTP塩の圧力下における電気物性

指導教授　　　　　　菊地　耕一　教授

平成２９年　１月１０日　　提出

首都大学東京大学院

理工学研究科　　分子物質化学　専攻

学修番号　15880335

氏　名　和田智也

学位論文要旨（修士（理学））

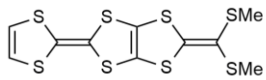
論文題名：モット絶縁相及び電荷整列絶縁相を有する MTDT-TTP 塩の
圧力下における電気物性

論文著者名　和田　智也

分子性導体は金属相や絶縁相、超伝導相と様々な電子状態を取る。絶縁相としては、1/2-filled 系では 1 つのサイト上に存在する電子同士の反発（オンサイトクーロン反発）を受けて絶縁化するダイマーモット絶縁体が、また、1/4-filled 系では隣接したサイト間でのクーロン反発（インターサイトクーロン反発）を受けて絶縁化する電荷整列絶縁体が知られており、多くの研究がなされている。

ダイマーモット絶縁体を示す物質群である κ、β 及び β'-(BEDT-TTF)$_2$X (X = I_3, Cu(NCS)$_2$, Cu[N(CN)$_2$]Br, d[4,4]-Cu[N(CN)$_2$]Br, Cu[N(CN)$_2$]Cl, ICl$_2$)、並びに電荷整列絶縁体を示す物質群 β''-(BEDT-TTF)$_4$X (X = Ni(CN)$_4$·H$_2$O, Pt(CN)$_4$·H$_2$O, Ga(ox)$_2$·PhNO$_2$)において、統一的な相図が作成されており、ダイマーモット絶縁体や電荷整列絶縁体を示す物質では圧力下で超伝導相に転移することが示唆されている。

当研究室の土田はビスメチルチオ基を有する MTDT-TTP のラジカル塩(MTDT-TTP)$_2$SbF$_6$（β-SbF$_6$ 塩）が常圧下で半導体的挙動を示し、ダイマーモット絶縁体であるを明らかにした。また、(MTDT-TTP)$_2$ClO$_4$（ClO$_4$ 塩）及び(MTDT-TTP)$_2$BF$_4$（BF$_4$ 塩）では、それぞれ常圧下で 216 K、243 K で金属-絶縁体（M-I）転移を示し、この絶縁化機構が電荷整列による電荷の凍結に起因することを明らかにした[1]。



MTDT-TTP

図 1

本研究では、常圧でダイマーモット絶縁体である β-SbF$_6$ 塩及び電荷整列絶縁体である ClO$_4$ 塩、BF$_4$ 塩の圧力下における電気物性を明らかにすることを目的とした。これらの塩におけるフェルミ面は小さく、圧力に対して敏感であり容易に変化することが見込まれ、圧力によって電気物性が大きく変化することが見込まれる。

β-SbF$_6$ 塩において静水圧下で直流四端子法によって電気伝導度の温度依存性の測定を行った。結果を表 1 に示した。β-SbF$_6$ 塩は圧力をかけることで絶縁化が抑制され、9 kbar の静水圧下で室温付近において金属的挙動を示し、金属相への転移が確認された。

表 1　静水圧下における β-SbF$_6$ 塩の伝導挙動と相転移

圧力 (kbar)	伝導挙動と相転移
3	Semiconducting
6	Semiconducting
9	M-I (104 K)
12	Semiconducting

ClO$_4$ 塩及び BF$_4$ 塩についても β-SbF$_6$ 塩と同様の測定を行った。結果を表 2 、3 に示した。ClO$_4$ 塩は 8 kbar 以下の静水圧下では M-I 転移が観測され、9 kbar では圧力印加によって絶縁化が抑えられ、絶縁相に完全に転移する温度が急激に低下した。また、9 kbar 以上の静水圧下では温度低下に伴う電気抵抗の変化が小さいために曲線がなだらかになったり、抵抗が少し上昇したりと挙動は複雑であった。BF$_4$ 塩は 10 kbar までの静水圧下では半導体的挙動を示し、12 kbar 以上の静水圧力では ClO$_4$ 塩と同様に挙動は複雑であった。これらの複雑な

挙動は、ClO_4 塩及び BF_4 塩では圧力下において金属相と絶縁相が拮抗しているためであると考えられる。また、13 kbar 以上では抵抗の極小が見られた。そして、BF_4 塩の 13 kbar においては図２のように 41 K の極低温で抵抗の極大が観測され、その後、抵抗が急激に低下した。この急激な抵抗の低下は超伝導相に転移しかけているために起きていると考えられるが、超伝導相であることを確かめるため、磁場中における測定でマイスナー効果を観測する必要である。

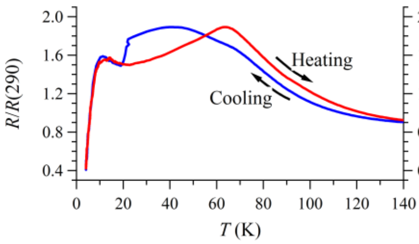


図２　BF_4 塩の 13 kbar における電気抵抗の温度依存性

表２　静水圧下における ClO_4 塩の伝導挙動と相転移

圧力 (kbar)	伝導挙動と相転移
3	M-I (255 K)
6	M-I (253~252 K)
9	極小 (36 K)
12	極小 (120 K)

表３　静水圧下における BF_4 塩の伝導挙動と相転移

圧力 (kbar)	伝導挙動と相転移
6	Semiconducting
10	Semiconducting
13	極小 (197 K)
14	極小 (144 K)

バンド構造から得られた伝導挙動の原因を解明するため、静水圧下における X 線結晶構造解析を試みたが解析できなかった。そこで、常圧下における X 線結晶構造解析により決定した結晶構造を基に各軸を等方的に縮め、バンド構造を計算した（図３、４）。β-SbF_6 塩では高圧になるにつれてバンドギャップが開いていき、より 1/2-filled 系に近づいていった。また、バンド幅は増加していった。このバンド幅の増加が 9 kbar でのモット絶縁相から金属相への転移の原因であると考えられる。ClO_4 塩及び BF_4 塩では高圧になるにつれてバンドの重なりが大きくなり、より 1/4-filled 系に近づいていった。また、バンド幅は増加していったため金属相の安定化を示唆する結果が得られた。このバンド幅の増加が ClO_4 塩での金属相の安定化による M-I 転移温度の低下、及び BF_4 塩での活性化エネルギーの低下の原因であると考えられる。しかし、β-SbF_6 塩の 12 kbar での絶縁相へ再転移、及び ClO_4 塩の 12 kbar での M-I 転移温度の上昇はこのような簡単なシミュレーションからは説明できない。そのため、より詳細な実験を行う必要がある。

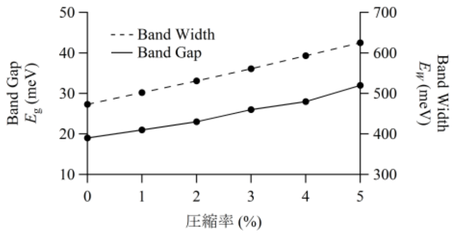


図３　β-SbF_6 塩のバンド幅とバンドギャップ

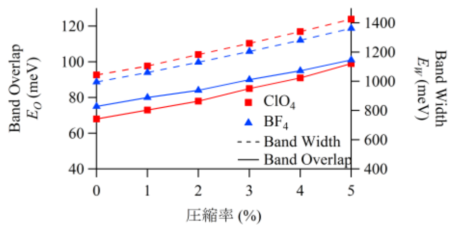


図４　ClO_4 塩及び BF_4 塩のバンド幅とバンドの重なり

[1]　土田譲，修士論文，「ビスメチルチオ基を有する非対称ドナーMTDT-TTP を用いた分子性導体の構造と物性」，平成 26 年度，首都大学東京大学院

目次

1. 序論

1.1　分子性導体

一般的な有機分子は閉殻構造を持ち、バンド絶縁体になるため、電気伝導性を持たないことが知られている。有機分子に電気伝導性を持たせるためには、化学的、電気化学的にキャリアをドープすることで、開殻構造を持つ部分的な酸化状態にする必要がある。電気伝導性を持った有機結晶を有機伝導体、または分子性導体と呼び、これらの物質においては、化学的酸化では電子を放出しやすいドナー分子が、電子を取り込みやすいアクセプター分子に電子を渡すことで、ドナーとなる有機分子にホールがドープされ、部分酸化状態が実現されている。また、電気化学的酸化では電流を流すことでドナーが電解質のアニオンに電子を渡し、ドナーがラジカルカチオンとなることで部分酸化状態となっている。このような分子性導体では金属相や絶縁相、超伝導相と様々な電子状態を取る。また、有機分子は容易に置換基を導入でき、構造に多様性を持たせることが可能であるため、これまでに数多くの有機伝導体が開発され、その物性が研究されてきた。

有機伝導体の開発にあたり、電気伝導性の指標としてオンサイトクーロン反発 U 並びに移動積分 t（Fig. 1-1）が用いられている。オンサイトクーロン反発 U は 1 つのサイト上に同じ電荷が 2 つ存在する場合に受けるエネルギー的損失であり、移動積分 t は電子の他のサイトへの移動のしやすさに相当する。有機分子においては、オンサイトクーロン反発は π 共役系の大きさに依存し、例えば、π 共役系が広がると電荷が非局在化するため、オンサイトクーロン反発 U が減少する。一方、移動積分はサイト間における重なり積分に依存するため、嵩高い置換基の存在により重なり積分が減少することで移動積分 t が減少する。また、圧力を印加することによってサイト間の距離が縮まることで重なり積分が増加し、移動積分 t が増加する。これらの指標を基に有機伝導体の分子設計がされ、開発されてきた。

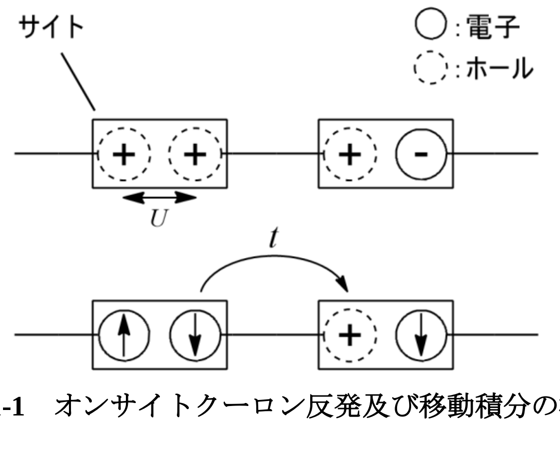


Fig. 1-1　オンサイトクーロン反発及び移動積分の様子

1.2　絶縁化機構

有機伝導体は様々な電子状態を取る。特に絶縁相では様々な絶縁相の存在が明らかになっている。絶縁化機構において電子相関が大きく関係してくる絶縁相として、モット絶縁相及び電荷整列絶縁相が挙げられる。

モット絶縁相は1つのサイト上に1つのホールが存在する1/2-filledで考える。 1つのホールが他のサイトに移る場合、非局在化によりエネルギーが下がるが、1つのサイト上に2つのホールが存在することになるため、オンサイトクーロン反発 U を受けてエネルギー的に損をしてしまう。ここで$t \ll U$ である場合、ホールの移動によるエネルギー的損失が大きくなるため、ホールが移動できず絶縁体となる。このような絶縁体が現れる相をモット絶縁相と呼ぶ。バンド理論の観点から考えると、1/2-filledであるので金属的挙動を示すと考えられるが、 オンサイトクーロン反発のような電子相関を考慮すると、Fig. 1-2 のように 1つの 1/2-filled のバンドが 2 つのバンド、すなわち下部ハバードバンドと上部ハバードバンドに分かれる。結果、下部ハバードバンドまでが電子で満たされ、2つのハバードバンド間にギャップ（モットーハバードギャップ）が生じるため絶縁体となる。

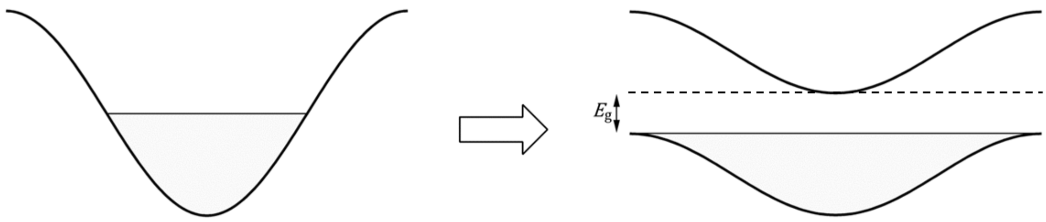


Fig. 1-2　モット絶縁化機構によるバンドの変化

さらに、二量化している分子が存在する場合を考える。二量体を1つのサイトと見なし、そのサイトから1つの電子が抜けた系を考えると、二量体を形成している分子のHOMO同士が相互作用により結合性軌道と反結合性軌道に分裂する。そして、Fig. 1-3のように結合性軌道に 2 つの電子、反結合性軌道に 1 つの電子と 1 つのホールが入り、反結合性軌道が 1/2-filledとなる。そのため、この系において$t \ll U$ である場合、前述のモット絶縁体と同様の原理から絶縁体となる。このような二量体から成るモット絶縁体をダイマーモット絶縁体と呼ぶ。

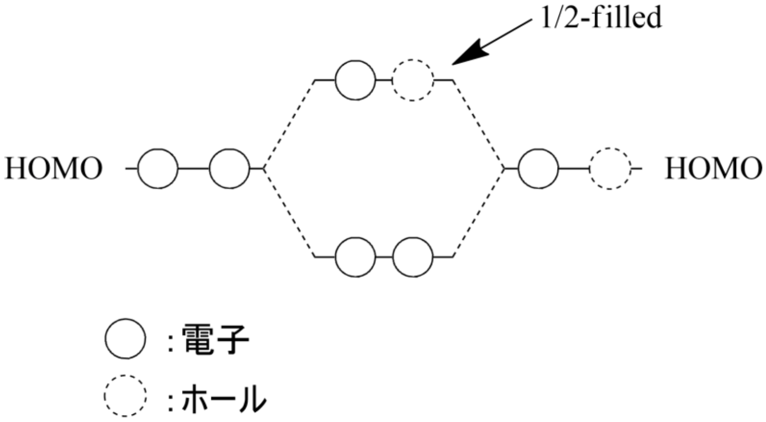


Fig. 1-3　二量体を形成する分子の HOMO の分裂の様子

電荷整列絶縁相の場合は 2 つのサイト上に 1 つのホールが存在する 1/4-filled で考える。このとき、隣接したサイトにそれぞれホール（+1 価）が存在する場合、サイト間でのクーロン反発 V（インターサイトクーロン反発）を受け、エネルギー的損失が生じる。ここで簡易な例として 1/4-filled の一次元鎖を考えると、Fig. 1-4 上図のようにインターサイトクーロン反発が生じる。このエネルギー的損失を避けるため、Fig. 1-4 下図のように電荷が並び、ホールが移動できなくなるため絶縁体となる。このような絶縁体が現れる相を電荷整列絶縁相と呼ぶ。

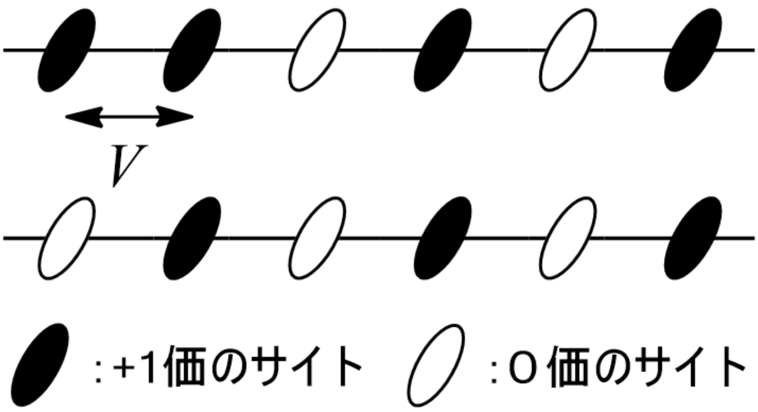


Fig. 1-4　1/4-filled な一次元鎖におけるインターサイトクーロン反発の模式図
（上図）隣接したサイトに同じ電荷が存在するためインターサイトクーロン反発を受ける
（下図）交互に並びインターサイトクーロン反発によるエネルギー的損失を避けている

1.3　超伝導相の発現

無機化合物では数多くの超伝導体が発見されている。一方で、有機伝導体においても 1980 年に$(TMTSF)_2PF_6$（超伝導転移温度T_C = 0.9 K, 1.2 kbar）[1]で超伝導が観測されて以降、数多くの研究者が探索し、数多くの超伝導体が発見された。特に 1/2-filled 系である κ、β 及び β'-$(BEDT\text{-}TTF)_2X$ (X = I_3, $Cu(NCS)_2$, $Cu[N(CN)_2]Br$, d[4,4]-$Cu[N(CN)_2]Br$, $Cu[N(CN)_2]Cl$, ICl_2)においては、観測された相が圧力（化学圧力）－温度相図（Fig. 1-5）としてまとめられている。[2]これらの塩では、二量体を形成することでダイマーモット絶縁体となっている。この図より、常圧でダイマーモット絶縁体である物質に対して圧力を印加することで絶縁化が抑制され、超伝導相に転移する可能性が示唆されている。また、1/4-filled 系である β''-$(BEDT\text{-}TTF)_4X$ (X = $Ni(CN)_4{\cdot}H_2O$, $Pt(CN)_4{\cdot}H_2O$, $Ga(ox)_2{\cdot}PhNO_2$)においても観測された相が圧力（化学圧力）－温度相図（Fig. 1-6）としてまとめられている。[3, 4]この図より、常圧で電荷整列絶縁体である物質に対して圧力を印加することで絶縁化が抑制され、超伝導相に転移する可能性が示唆されている。

以上のように、有機伝導体では圧力を印加することで超伝導相に転移することが多く、様々な有機伝導体において圧力下における電気物性の研究が盛んに行われてきた。実際、多くの有機伝導体が圧力下において超伝導相を発現しており、有機伝導体の中では非常に高いT_Cを示す Cs_3C_{60} は 8 kbar の静水圧下において 38 K の高いT_Cを示している。[5]

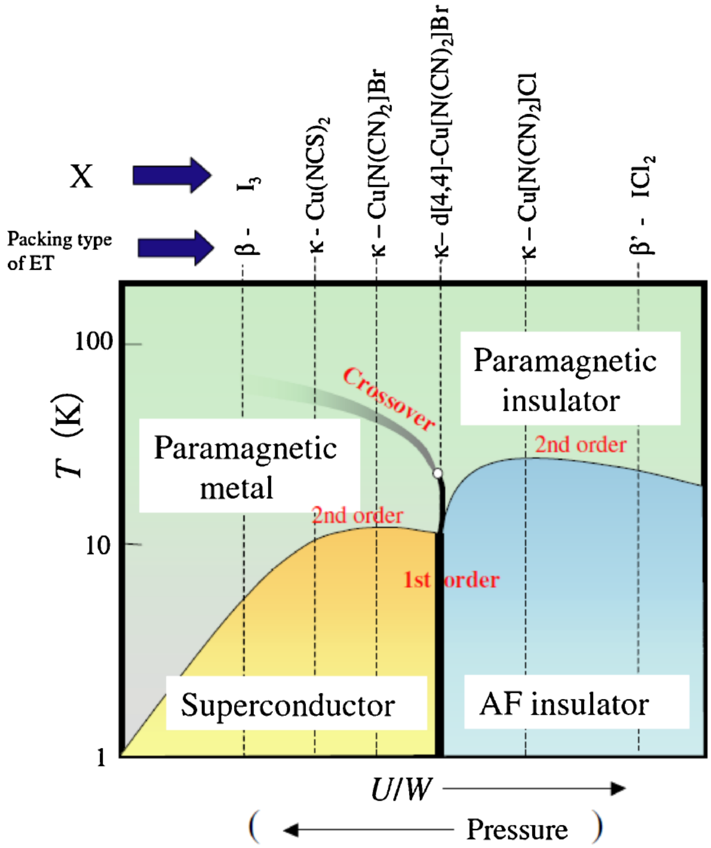


Fig. 1-5　***κ*** **及び** ***β*****、*****β'*****-(BEDT-TTF)$_2$X** の相図

U はオンサイトクーロン反発、***W*** はバンド幅[2]を表している。

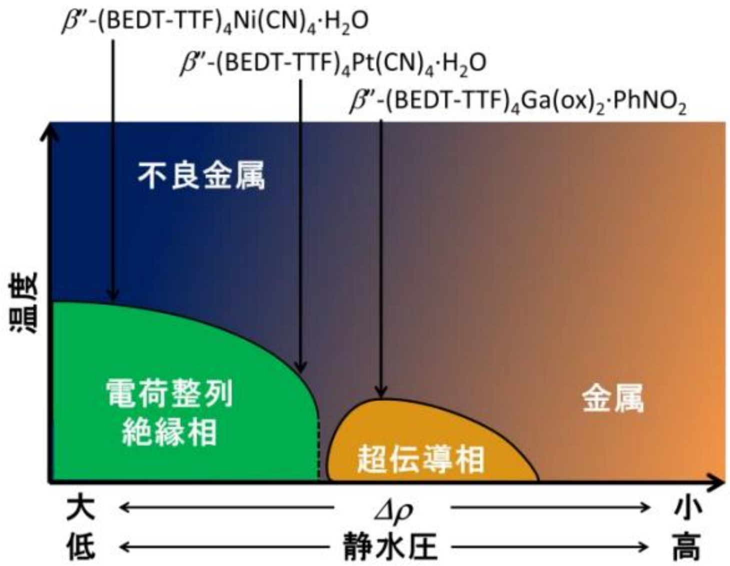


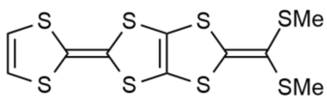
Fig. 1-6　***β*****"-(BEDT-TTF)$_4$X** の相図

Δ*ρ* は **BEDT-TTF** 分子同士の時間平均電荷量の差[3, 4]を表している。

1.4　MTDT-TTP

当研究室の土田は構造自由度の高い置換基であるビスメチルチオ基を有する MTDT-TTP（Fig. 1-7）を合成し、そのラジカル塩を合成した。β- $(MTDT\text{-}TTP)_2SbF_6$（以下、β-SbF_6 塩）は X 線構造解析により、Table 1-1 のような結晶構造をとることが明らかにされた。そして、Fig. 1-8 のような伝導挙動を示し、常圧下では絶縁体となることが明らかにされた。β-SbF_6 塩は Fig. 1-9b のような二量体を形成しており、X 線結晶構造解析により決定された結晶構造から求めたバンド構造（Fig. 1-10 左図）に注目すると、フェルミ準位が上部バンドのちょうど半分の位置を横切っているため 1/2-filled となっている。これらのことから、β-SbF_6 塩はダイマーモット絶縁体であることが明らかになっている。また、構造自由度の高いビスメチルチオ基の影響で重なり積分の種類が多く（Fig. 1-9a, Table 1-2）、フェルミ面は Fig. 1-10 右図のような波打った複雑な形状をしている。

$(MTDT\text{-}TTP)_2ClO_4$（以下、ClO_4 塩）及び $(MTDT\text{-}TTP)_2BF_4$（以下、BF_4 塩）は X 線構造解析により、Table 1-3 のような結晶構造をとることが明らかにされた。そして、Fig. 1-11 のような伝導挙動を示し、常圧下ではそれぞれ 216 K、243 K で金属－絶縁体転移（M-I 転移）を起こし、絶縁化することが明らかになっている。また、X 線結晶構造解析により決定した M-I 転移前後の ClO_4 塩及び BF_4 塩の構造に注目すると、それぞれの塩における結晶中の MTDT-TTP 分子の電荷が Fig. 1-12, 1-13 のようになっており、ClO_4 塩及び BF_4 塩は M-I 転移で電荷整列のパターンが変化する電荷整列状態となっている。これらの塩で見られる電荷整列のパターン変化を伴う相転移は他の電荷整列絶縁体では観測されていない。そして、この電荷の偏りにより電子が低温において凍結することで ClO_4 塩及び BF_4 塩は絶縁化し、電荷整列絶縁体となる。また、重なり積分は β-SbF_6 塩と同様にビスメチルチオ基の影響で種類が多く（Table 1-4）、フェルミ面は Fig. 1-15 のような複雑な形状をしている。



MTDT-TTP

Fig. 1-7　MTDT-TTP の分子構造

Table 1-1　β-SbF_6 塩の結晶学的データ [6]

組成式	晶系	空間群	a / Å	b / Å	c / Å
$C_{20}H_{16}S_{16}SbF_6$	triclinic	$P\bar{1}$	12.2752(10)	13.4819(6)	16.7902(19)
α / deg	β / deg	γ / deg	V / $Å^3$	R / %	Z
89.694(17)	85.405(18)	67.754(16)	2562.63	10.61	2

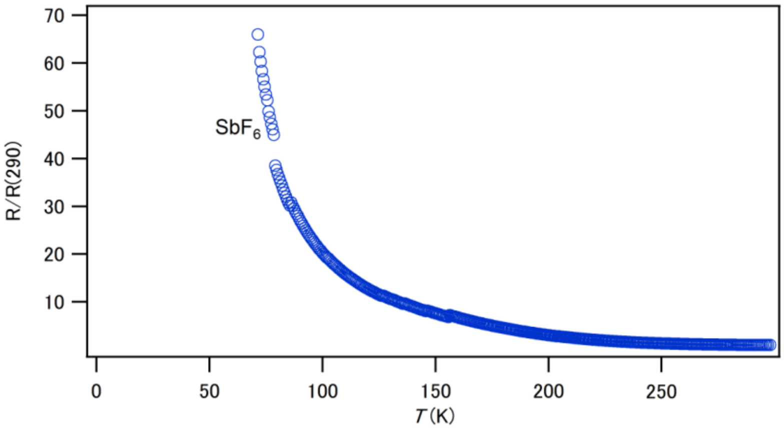


Fig. 1-8　*β*-SbF$_6$ 塩における電気抵抗の温度依存性 [6]

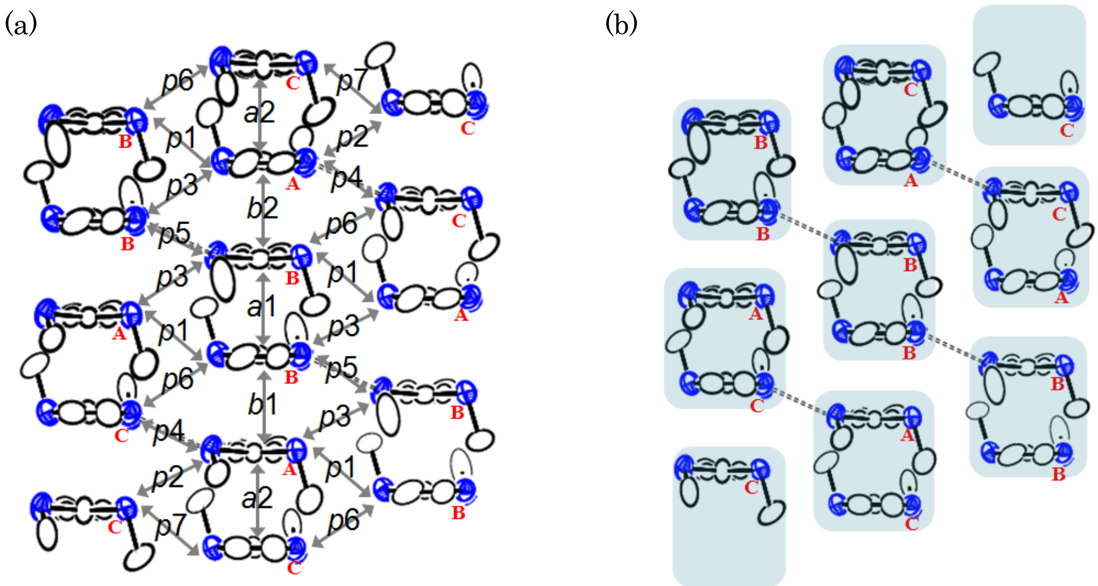


Fig. 1-9　*β*-SbF$_6$ 塩の(a)重なり積分の種類, (b)ダイマー構造 [6]

Table 1-2　*β*-SbF$_6$ 塩の重なり積分一覧 [6]

Intrastack							
Overlap type	*a*1	*a*2	*b*1	*b*2			
S / ×10^{-3}	24.43	-24.54	14.57	14.07			
Interstack							
Overlap type	*p*1	*p*2	*p*3	*p*4	*p*5	*p*6	*p*7
S / ×10^{-3}	0.067	4.666	-4.616	-1.092	0.772	4.363	0.374

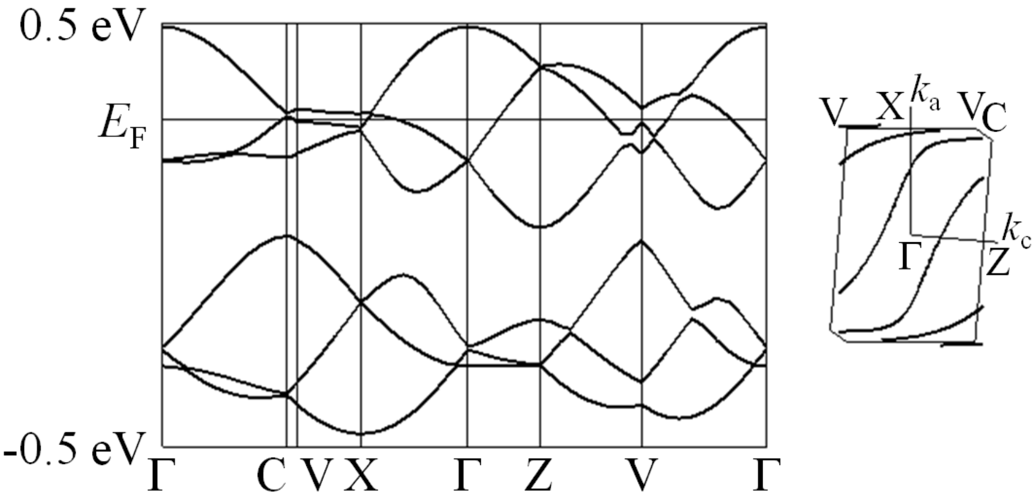


Fig. 1-10　β-SbF$_6$ 塩のバンド構造とフェルミ面 [6]

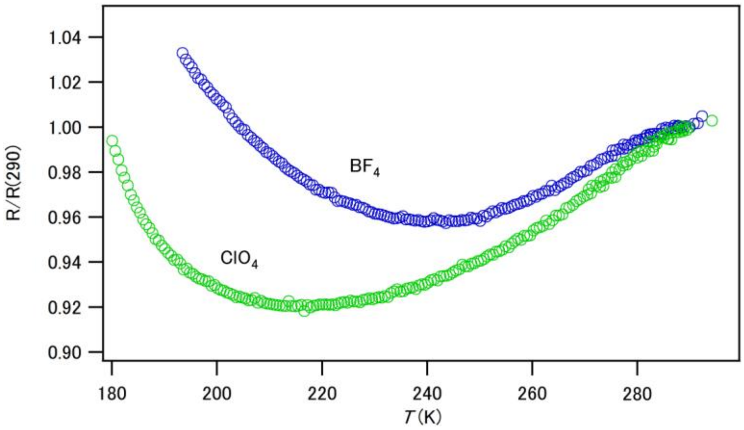


Fig. 1-11　BF$_4$ 塩及び ClO$_4$ 塩における電気抵抗の温度依存性 [6]

Table 1-3　ClO$_4$ 塩及び BF$_4$ 塩の結晶学的データ [6]

Formula	Crystal system	Space group	a / Å	b / Å	c / Å
$C_{20}H_{16}S_{16}ClO_4$	triclinic	$P\bar{1}$	13.150(8)	14.023(9)	17.991(11)
$C_{20}H_{16}S_{16}BF_4$			13.1306(15)	14.045(2)	17.999(2)
α / deg	β / deg	γ / deg	V / Å^3	R / %	Z
87.864(18)	77.810(13)	86.605(16)	3236.05	6.21	2
88.117(11)	77.621(8)	86.921(13)	3236.73	4.82	

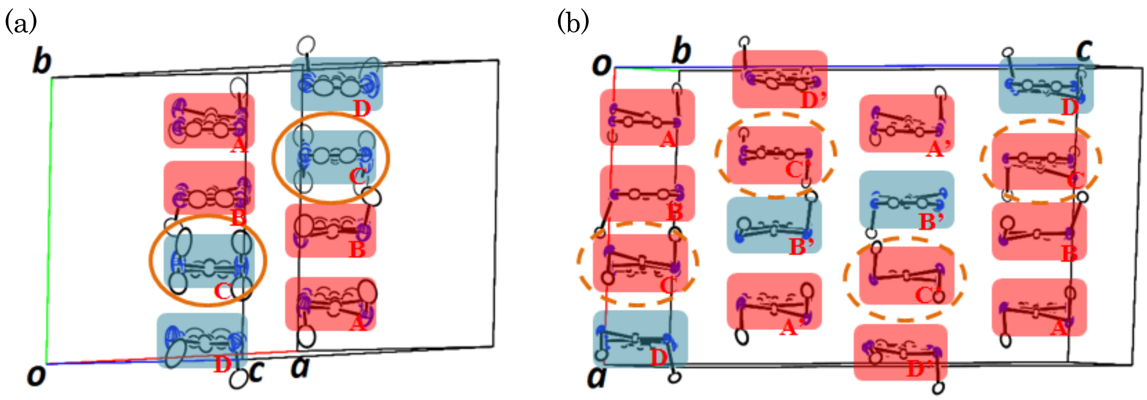


Fig. 1-12　ClO_4 塩の(a)室温および(b)低温での電荷分離の様子,
赤は Charge rich, 青は Charge poor[6]

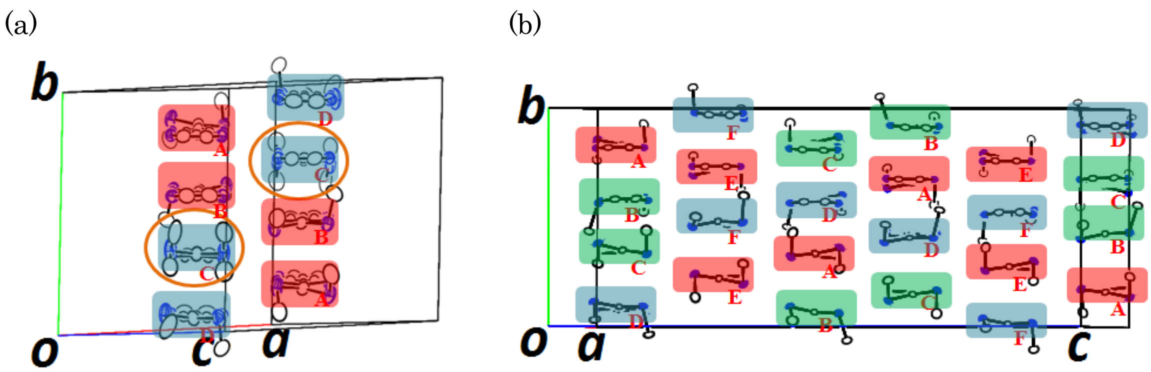


Fig. 1-13　BF_4 塩の(a)室温および(b)低温での電荷分離の様子,
赤は Charge rich, 青は Charge poor, 緑は+0.5[6]

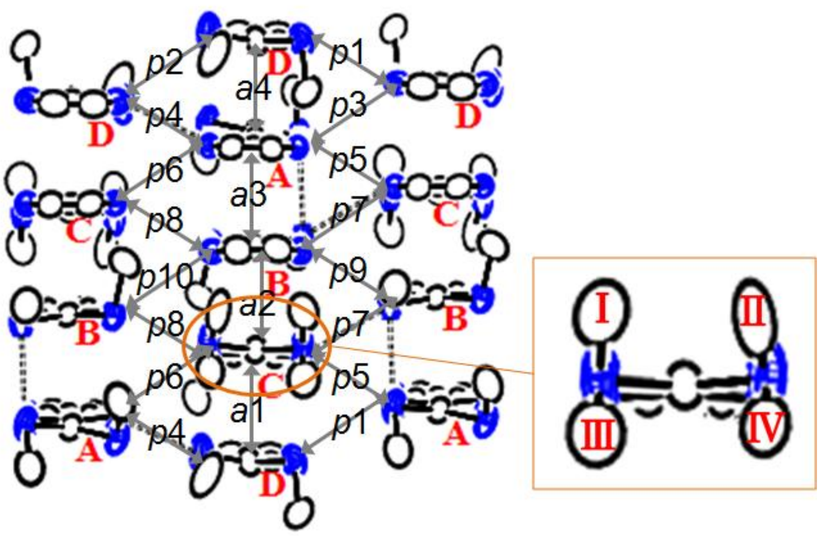


Fig. 1-14　ClO_4, BF_4 塩の重なり積分の種類, 挿入図はメチル基のディスオーダー[6]

Table 1-4　ClO_4, BF_4塩の重なり積分一覧 [6]

	Intrastack						
Anion	Overlap type	pattern	*a*1	*a*2	*a*3	*a*4	
ClO_4	S / $\times 10^{-3}$	I&IV	-21.80	18.99	-21.02	20.36	
		II&III			-20.23	20.12	
		I&II			-20.99	20.04	
		III&IV			-20.05	20.21	
BF_4	S / $\times 10^{-3}$	I&IV	-20.72	18.31	-19.57	19.06	
		II&III			-18.90	18.80	
		I&II			-19.63	18.85	
		III&IV			-18.73	18.85	
	Interstack						
Anion	Overlap type	pattern	*p*1	*p*2	*p*3	*p*4	*p*5
ClO_4	S / $\times 10^{-3}$	I&IV	-0.128	5.733	-6.505	-1.757	-0.834
		II&III					-1.354
		I&II					-1.224
		III&IV					-1.014
BF_4	S / $\times 10^{-3}$	I&IV	-0.566	5.327	-6.845	-1.605	-0.607
		II&III					-1.123
		I&II					-0.947
		III&IV					-0.856
Anion	Overlap type	pattern	*p*6	*p*7	*p*8	*p*9	*p*10
ClO_4	S / $\times 10^{-3}$	I&IV	-5.172	-5.314	-2.189	4.310	5.077
		II&III	-5.733	-5.335	-2.710		
		I&II	-6.347	-5.106	-1.954		
		III&IV	-4.599	-5.551	-2.864		
BF_4	S / $\times 10^{-3}$	I&IV	-4.930	-5.155	-2.555	4.182	4.718
		II&III	-5.951	-5.104	-2.993		
		I&II	-6.187	-4.909	-2.266		
		III&IV	-4.279	-5.333	-3.245		

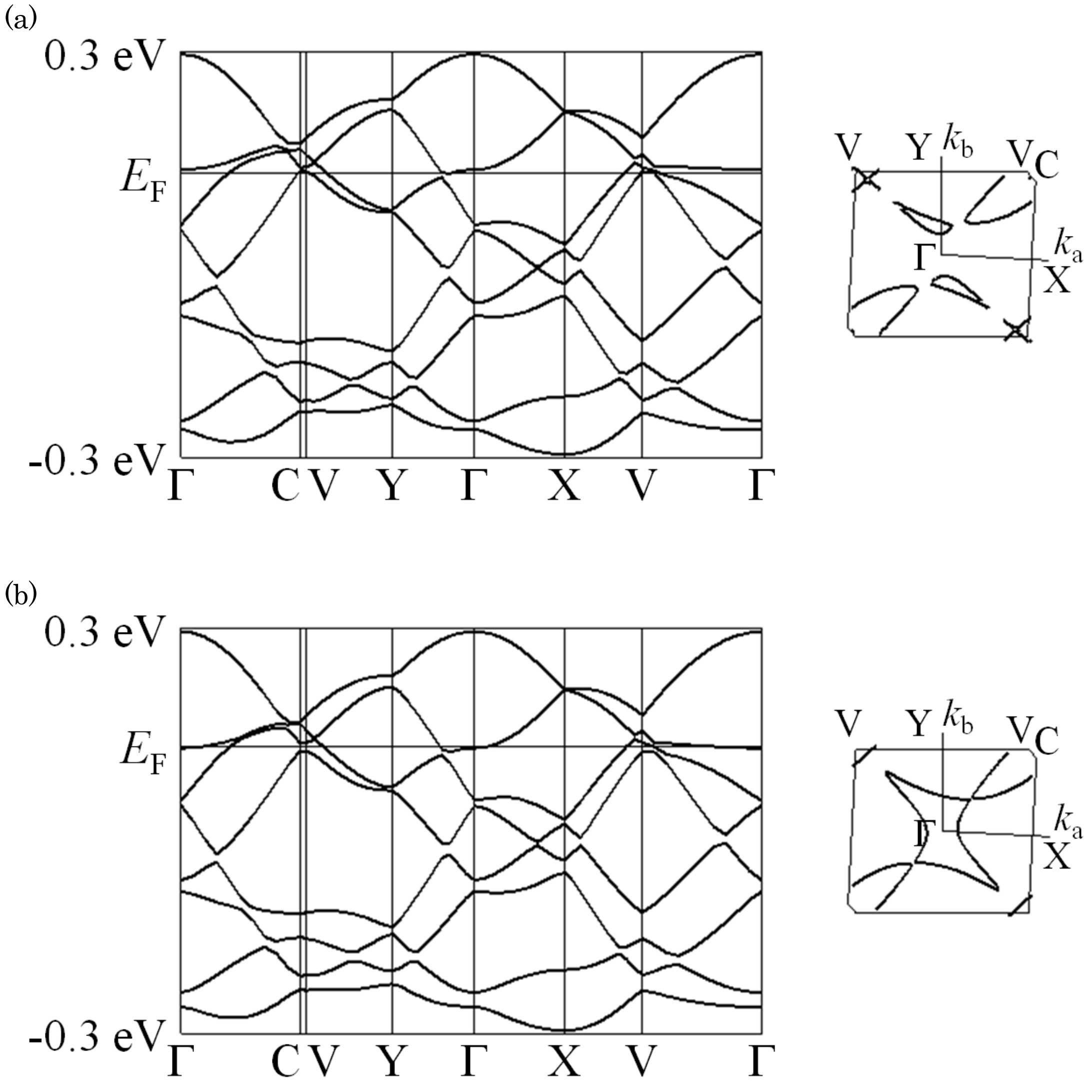


Fig. 1-15　(a) ClO_4塩, (b) BF_4塩のバンド構造とフェルミ面[6]

1.5　本研究の目的

先行研究より、合成された MTDT-TTP のラジカル塩の内、β-SbF$_6$ 塩が常圧でダイマーモット絶縁体、そして ClO$_4$ 塩及び BF$_4$ 塩が電荷整列絶縁体であることが明らかにされた。Fig. 1-5, 6 より、ダイマーモット絶縁体及び電荷整列絶縁体である物質は圧力を印加することで超伝導相が発現する可能性が示唆されている。本研究では、モット絶縁相及び電荷整列絶縁相を有する MTDT-TTP 塩について、圧力下における電気物性を明らかにすることを目的とした。圧力を印加することでサイト間の距離が減少し、重なり積分が大きくなる。これにより、移動積分 t が大きくなり、共にバンド幅 W も大きくなる。結果的に絶縁化が抑制されるため、金属相と絶縁相の間にあると考えられている超伝導相に転移し、超伝導体が発現すると考えられる。また、ClO$_4$ 塩及び BF$_4$ 塩におけるフェルミ面は小さく、圧力に対して敏感であり容易に変化することが見込まれ、圧力によって電気物性が大きく変化することが予想される。さらに、MTDT-TTP は構造自由度の高い置換基を有しており、多様な移動積分の存在によりフェルミ面が複雑な形状となった。このような複雑なフェルミ面が圧力下においてどのように変化し、電気物性に影響を与えるのか興味が持たれる。特に ClO$_4$ 塩及び BF$_4$ 塩は今までに報告された電荷整列絶縁体では見られない、電荷整列パターンの変化を伴う相転移が観測されたため、これらの塩の圧力下における電気物性がどのようになるのか興味が持たれる。

本研究を超伝導体探索の観点から見ると、TTP 骨格（Fig. 1-16）を有する有機伝導体の中で超伝導を発現したドナーは BDA-TTP（Fig. 1-17）と DTEDT（Fig. 1-18）のみであり、非常に少ない。そのため、本研究で対象物質が圧力誘起超伝導体であることが明らかになれば、TTP 系ドナーにおける有機超伝導体探索のブレイクスルーと成り得るため、非常に意義のある研究であると言える。

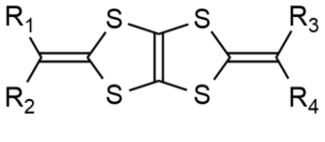


Fig. 1-16　TTP 骨格

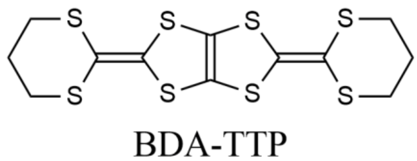


Fig. 1-17　BDA-TTP の分子構造

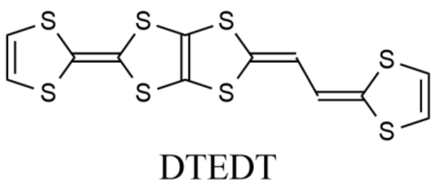


Fig. 1-18　DTEDT の分子構造

2. 圧力下における電気物性

2.1 β-SbF_6 塩

2.1.1 β-SbF_6 塩の静水圧下における電気物性

ダイマーモット絶縁体である β-SbF_6 塩について、静水圧下において直流四端子法によって電気伝導度の温度依存性を測定し、その電気物性を明らかにした。測定結果を Fig. 2-1~4 に示した。β-SbF_6 塩の電気伝導度の温度依存性は降温時と昇温時で差は見られなかったため、降温時の測定結果のみを載せてある。そして、測定結果は 290 K における電気抵抗値で規格化しており、290 K における電気抵抗値は Table 2-2 に示した。静水圧下における直流四端子法の実験の詳細は 4.1 で述べる。測定に使用した β-SbF_6 塩の結晶は 2 種類であり、結晶のサイズを Table 2-1 に示した。結晶の各辺の定義は Fig. 4-1 に示した。

Table 2-1　使用した β-SbF_6 塩の結晶のサイズ

	Length (mm)	Width (mm)	Thickness (mm)	Distance (mm)
結晶 SbF_6-A	1.20	0.35	0.02	0.35
結晶 SbF_6-B	1.00	0.14	0.01	0.15

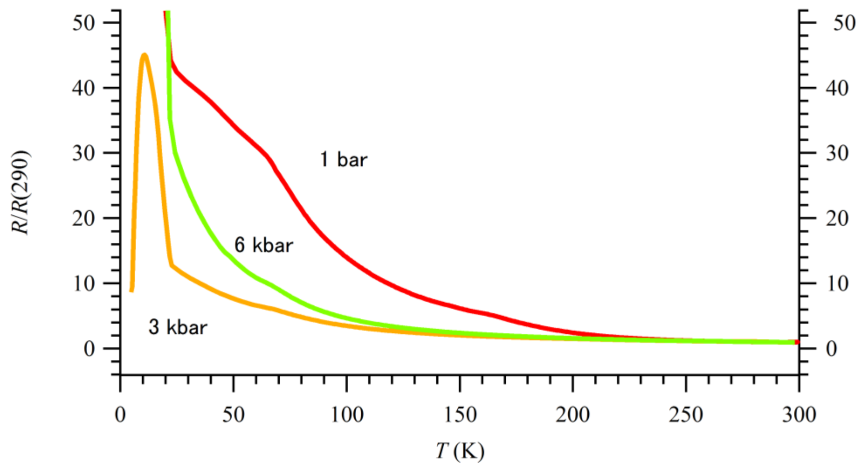


Fig. 2-1　β-SbF_6 塩（結晶 SbF_6-A）の電気抵抗の温度依存性

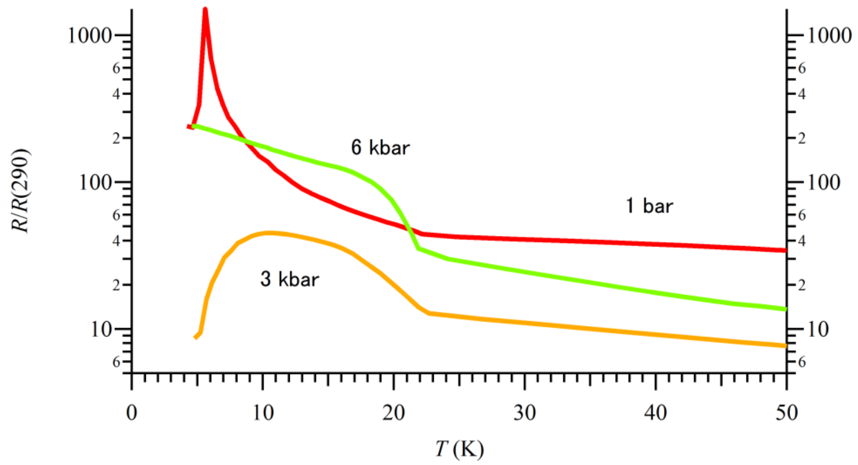


Fig. 2-2　β-SbF$_6$ 塩（結晶 SbF$_6$-A）の電気抵抗の温度依存性（対数プロット，低温部）

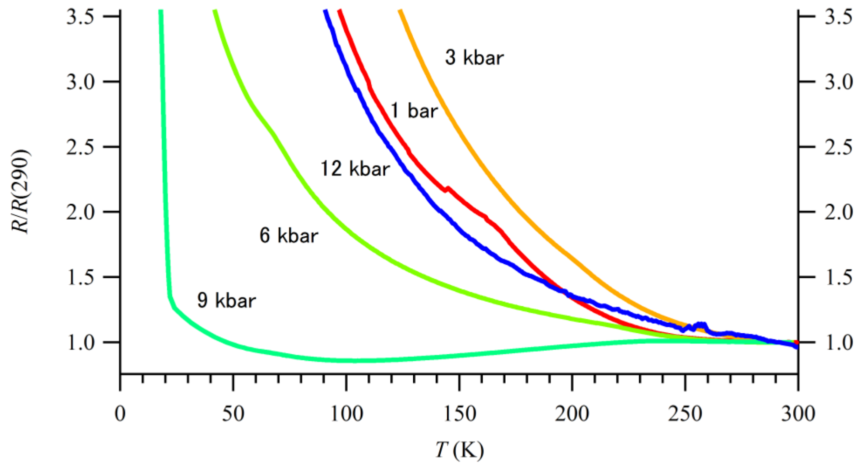


Fig. 2-3　β-SbF$_6$ 塩（結晶 SbF$_6$-B）の電気抵抗の温度依存性

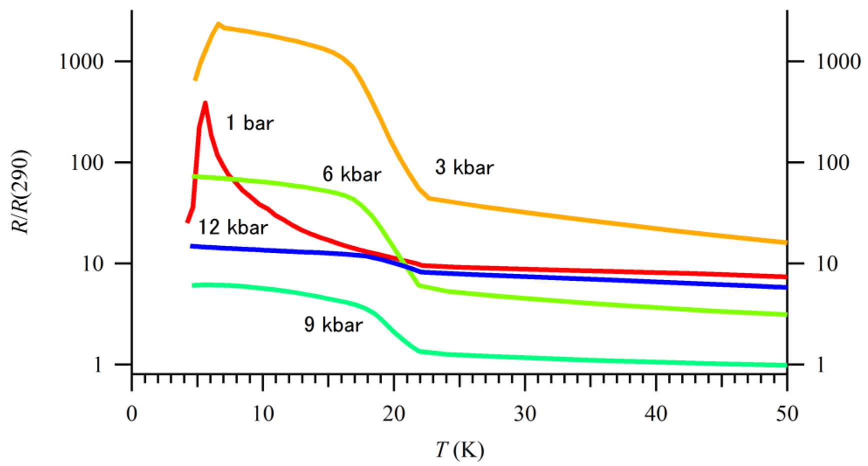


Fig. 2-4　β-SbF$_6$ 塩（結晶 SbF$_6$-B）の電気抵抗の温度依存性（対数プロット，低温部）

Table 2-2　β-SbF$_6$ 塩の各結晶の 290 K における電気抵抗値[Ω]

圧力 (kbar)	0.001	3	6	9	12
結晶 SbF_6-A	28.220	43.002	71.394	——	——
結晶 SbF_6-B	77.241	32.078	32.571	45.989	89.845

Table 2-3　β-SbF$_6$ 塩の各結晶の伝導挙動と相転移

圧力 (kbar)	結晶 SbF_6-A		結晶 SbF_6-B	
	伝導挙動	相転移	伝導挙動	相転移
0.001	半導体	極大 (6 K)	半導体	極大 (6 K)
3	半導体	極大 (11 K)	半導体	極大 (7 K)
6	半導体	——	半導体	——
9	——	——	金属－半導体	M-I (104 K)
12	——	——	半導体	——

β-SbF$_6$ 塩の各結晶の伝導挙動と相転移を Table 2-3 に示した。この結果より、9 kbar を除いた全ての静水圧下において室温付近で半導体的挙動を示すことがわかった。9 kbar では室温付近の伝導挙動が半導体的挙動から金属的挙動に変化した。これは室温常圧においてモット絶縁体である β-SbF$_6$ 塩が 9 kbar でバンドギャップがなくなり、金属相に転移したためであると考えられる。その後、12 kbar では再びギャップが開くことで、半導体的挙動を示したのだと考えられる。常圧及び 3 kbar では極低温で抵抗の極大が観測され、その後、電気抵抗が急激に低下した。この電気抵抗の急激な低下の原因は不明であるが、温度低下に伴う電気抵抗の変化が緩やかになる領域が存在するため、超伝導相への転移はしていないと考えられる。

次に、得られた電気抵抗の温度依存性の結果についてアレニウスプロットをとり、活性化エネルギーを求めた。結果を Table 2-4 に示した。

Table 2-4　β-SbF$_6$ 塩の各結晶の活性化エネルギー

圧力 (kbar)	活性化エネルギー E_a (meV)	
	結晶 SbF_6-A	結晶 SbF_6-B
0.001	17.5 (162~67 K)	11.8 (168~66 K)
3	14.5 (290~69 K)	16.7 (196~65 K)
6	17.9 (282~64 K)	7.81 (298~64 K)
9	——	1.14 (99~22 K)
12	——	14.4 (285~80 K)

この結果より、圧力が高くなったときの活性化エネルギーの変化が上下しており、ばらばらであることがわかる。活性化エネルギーはバンドのギャップに依存していることを考えると、β-SbF$_6$塩のバンドギャップは圧力によって複雑に変化していると考えられる。

2.1.2 β-SbF$_6$塩の静水圧下におけるバンド構造のシミュレーション

静水圧下におけるバンド構造から得られた伝導挙動の原因を解明するため、静水圧下における X 線結晶構造解析を試みたが解析できなかった。そこで、常圧下での X 線結晶構造解析により決定した結晶構造を基に、各軸を等方的に縮めて計算した。シミュレーションの詳細は 4.2 で述べる。5%圧縮の結果を Fig. 2-5 に示し、残りの結果は 5 章の Fig. 5-1~6 に示した。さらに、計算結果から得られたバンドギャップ及びバンド幅を Fig. 2-6 に示した。この結果より、高圧になるにつれてバンドギャップが開いくため、より 1/2-filled 系に近づいていくことがわかる。また、バンド幅は高圧になるにつれて広がっていった。そのため、重なり積分が増加し、移動積分 t も共に増加していくことがわかる。t が増加すると $t \ll U$ である状態が崩れるため、ダイマーモット絶縁体における電子がサイト間を動き回れるようになり、金属相に転移すると考えられる。この移動積分 t の増加が 9 kbar でのモット絶縁相から金属相への転移の原因であると考えられる。

しかし、β-SbF$_6$塩の 12 kbar では室温付近の伝導挙動が金属相から絶縁相へと再び転移している。この結果は、このような簡単なシミュレーションでは、バンド幅及びバンドギャップが高圧になるに従って増加していくのみであるため説明できない。そのため、静水圧下 X 線結晶構造解析により静水圧下での結晶構造を明らかにし、バンド構造を求める必要がある。

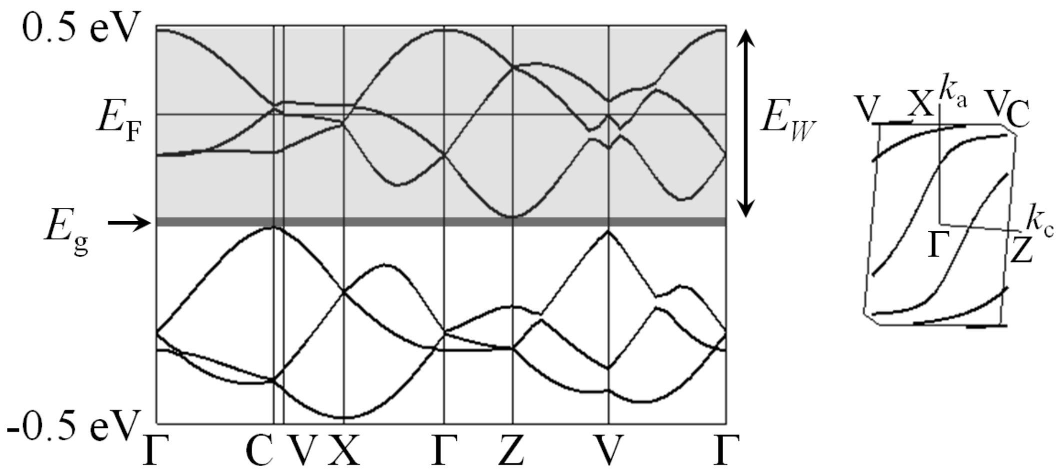


Fig. 2-5　β-SbF$_6$塩のバンド構造とフェルミ面のシミュレーション結果（5%圧縮）。E_Fはフェルミ準位、E_gはバンドギャップ、E_Wはバンド幅を表している。

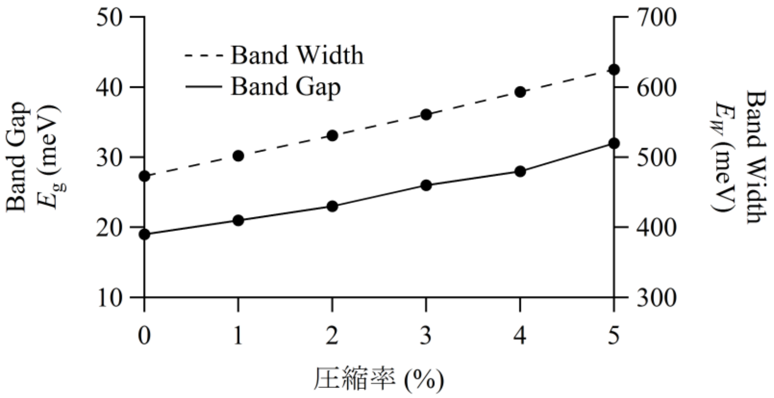


Fig. 2-6　*β*-SbF$_6$塩の等方的な圧縮によるバンド構造のシミュレーションから計算されたバンドギャップとバンド幅の変化。実線はバンドギャップ、破線はバンド幅を表している。

2.1.3 *β*-SbF$_6$塩の相図

β-SbF$_6$塩の電子状態に関して、2.1.1 の電気伝導度の測定結果を基に圧力－温度相図（Fig. 2-7）を作成した。この相図から、*β*-SbF$_6$塩は室温以下の温度領域において、常圧から 12 kbar までの静水圧下では大部分でモット絶縁相となることがわかる。また、M-I 転移を示したのは 9 kbar での一点のみであるが、6, 12 kbar において M-I 転移を示さず、測定領域において半導体的挙動を示していたことから、金属相は Fig. 2-7 のような非常に小さい領域であり、金属状態が安定しない塩であると考えられる。

バンド構造のシミュレーション結果は圧力によってバンド構造とフェルミ面の形状は大きく変化しなかった（Fig. 2-8）。電子状態は大部分がモット絶縁相が占めているが、この原因はバンド構造及びフェルミ面が圧力に対して非常に鈍感であり、圧力によってダイマーモット絶縁体状態が崩れにくいことが原因であると考えられる。

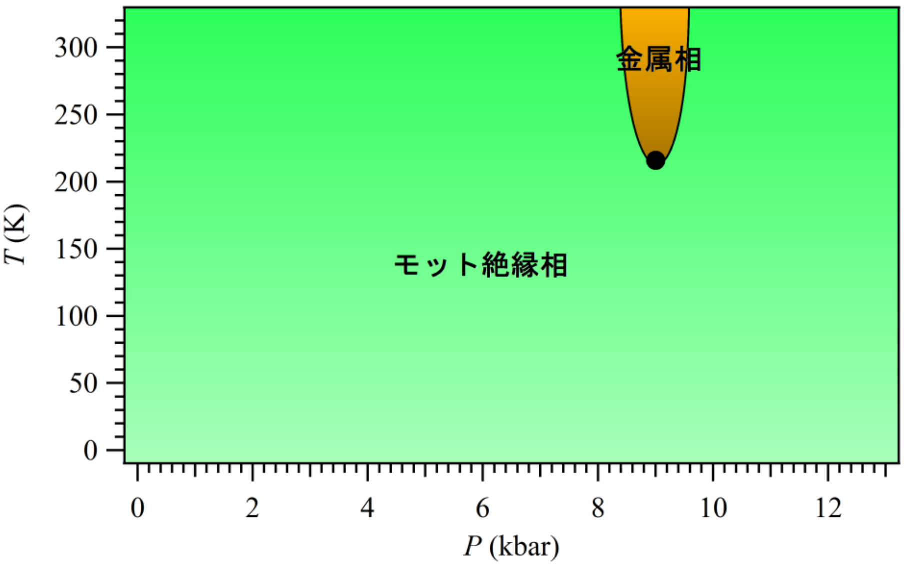


Fig. 2-7　*β*-SbF$_6$ 塩の相図。●は **M-I** 転移を表している。

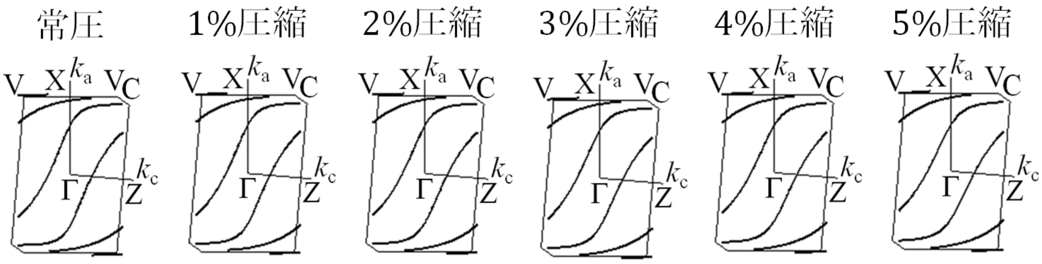


Fig. 2-8　シミュレーションによる ***β*-SbF$_6$** 塩のフェルミ面の変化の様子

2.2　ClO$_4$ 塩

2.2.1 ClO$_4$ 塩の静水圧下における電気物性

電荷整列絶縁体である ClO$_4$ 塩について、静水圧下において直流四端子法によって電気伝導度の温度依存性を測定し、その電気物性を明らかにした。測定結果を Fig. 2-9~13 に示した。ClO$_4$ 塩の電気伝導度の温度依存性は降温時と昇温時で差は見られなかったため、降温時の測定結果のみを載せてある。そして、測定結果は 290 K における電気抵抗値で規格化しており、290 K における電気抵抗値は Table 2-6 に示した。測定に使用した ClO$_4$ 塩の結晶は 2 種類であり、結晶のサイズを Table 2-5 に示した。また、用いた結晶で常圧における測定は行っていないため、常圧の電気伝導度の温度依存性は Fig. 1-11 を参照する。

Table 2-5　使用した ClO$_4$ 塩の結晶のサイズ

	Length (mm)	Width (mm)	Thickness (mm)	Distance (mm)
結晶 ClO$_4$-A	0.90	0.15	0.015	0.20
結晶 ClO$_4$-B	0.80	0.30	0.10	0.30

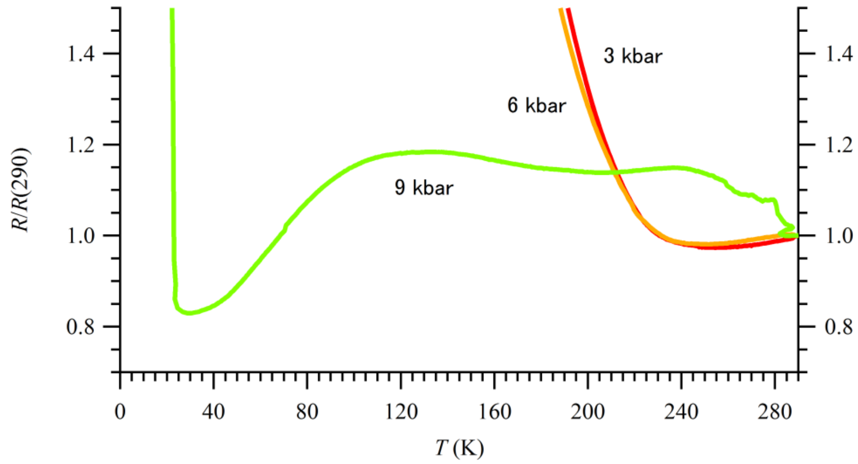


Fig. 2-9　ClO$_4$ 塩（結晶 ClO$_4$-A）の電気抵抗の温度依存性

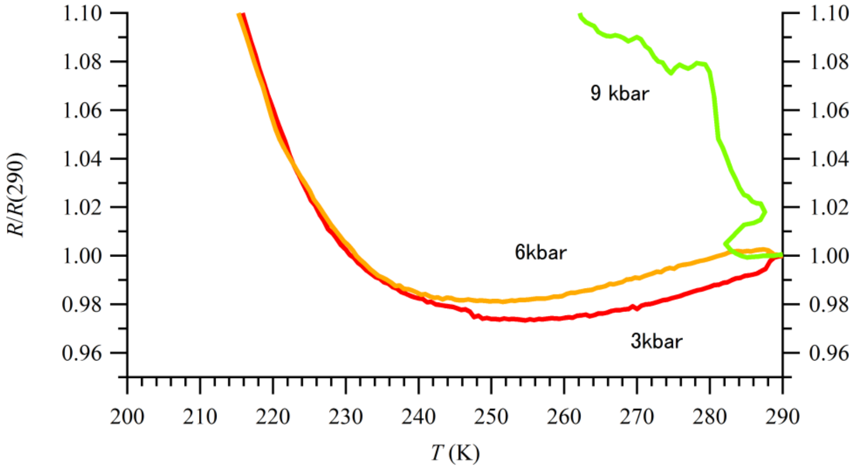


Fig. 2-10　ClO_4 塩（結晶 ClO_4-A）の電気抵抗の温度依存性（拡大図）

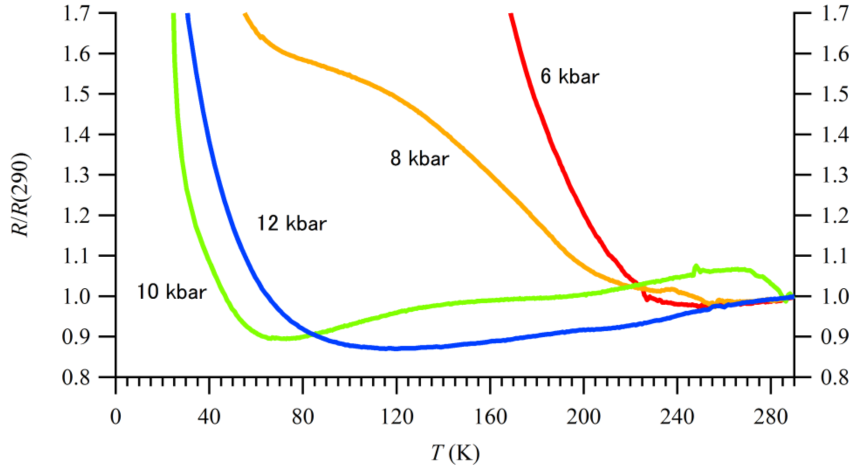


Fig. 2-11　ClO_4 塩（結晶 ClO_4-B）の電気抵抗の温度依存性

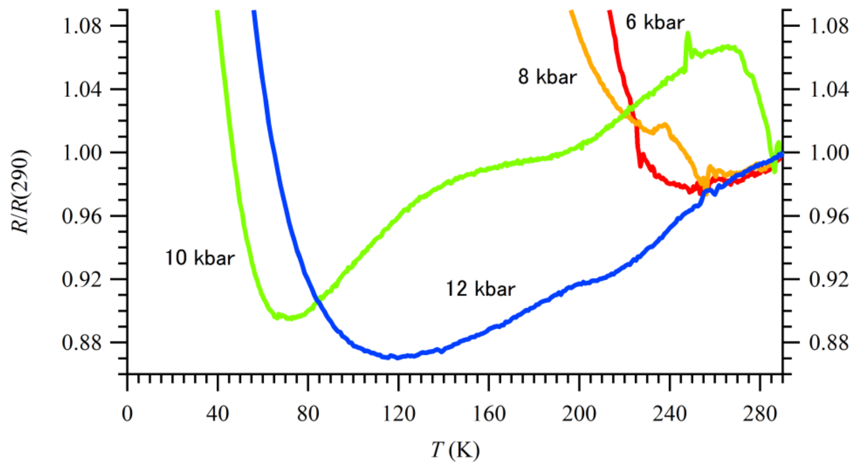


Fig. 2-12　ClO_4 塩（結晶 ClO_4-B）の電気抵抗の温度依存性（拡大図１）

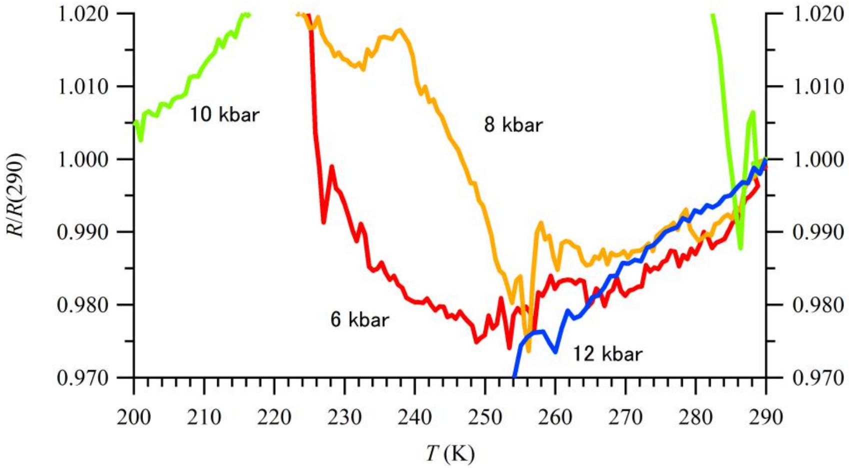


Fig. 2-13　ClO_4 塩（結晶 ClO_4-B）の電気抵抗の温度依存性（拡大図２）

Table 2-6　ClO_4 塩の各結晶の 290 K における電気抵抗値[Ω]

圧力 (kbar)	3	6	8	9	10	12
結晶 ClO_4-A	3.005	2.540	―	3.173	―	―
結晶 ClO_4-B	―	1.763	1.530	―	1.277	1.608

Table 2-7　ClO_4 塩の各結晶の伝導挙動と相転移

圧力 (kbar)	結晶 ClO_4-A		結晶 ClO_4-B	
	伝導挙動	相転移	伝導挙動	相転移
3	金属－半導体	M-I (255 K)	――	――
6	金属－半導体	M-I (252 K)	金属－半導体	M-I (253 K)
8	――	――	金属－半導体	M-I (256 K)
9	複雑な挙動	極小 (36 K)	――	――
10	――	――	複雑な挙動	極小 (76 K)
12	――	――	複雑な挙動	極小 (120 K)

ClO_4 塩の各結晶の伝導挙動と相転移を Table 2-7 に示した。この結果より、8 kbar 以下の静水圧下においては M-I 転移が起きていることがわかる。これは、室温付近において金属的挙動を示す ClO_4 塩が、低温で電荷が凍結し電荷整列絶縁体になったためだと考えられる。M-I 転移温度は 3~8 kbar では変化があまりなかった。しかし、9 kbar では絶縁相に完全に転移する温度が急激に低下した。この絶縁化の温度の低下は、圧力印加により絶縁化が抑えられ、金属相が安定化したためであると考えられるが、急激な低下の原因は不明である。また、9 kbar 以上の静水圧下においては、温度低下に伴う電気抵抗の変化が小さいために曲線がなだらかになったり、弱い絶縁化を示し電気抵抗が少し上昇したりと挙動は複雑であった。これは、金属相と絶縁相が互いに拮抗しているためであると考えられる。

続いて、得られた電気抵抗の温度依存性の結果についてアレニウスプロットをとり、活性化エネルギーを求めた。結果を Table 2-8 に示した。

Table 2-8　ClO_4 塩の各結晶の活性化エネルギー

圧力 (kbar)	活性化エネルギー E_a (meV)	
	結晶 ClO_4-A	結晶 ClO_4-B
3	58.6 (229~91 K)	——
6	49.2 (233~100 K)	31.1 (239~120 K)
8	——	13.2 (216~157 K)
9	1.73 (22~5.3 K)	——
10	——	1.83 (62~26 K)
12	——	2.30 (97~8.3 K)

この結果より、90 K 以上の領域では圧力が高くなるにつれて活性化エネルギーが低下していることがわかる。これは、絶縁体の持つバンドギャップが圧力により小さくなるためであると考えられる。90 K 以下の領域では非常に小さい活性化エネルギーを持つことがわかったが、原因は不明である。

2.2.2 ClO_4 塩の静水圧下におけるバンド構造のシミュレーション

静水圧下におけるバンド構造から得られた伝導挙動の原因を解明するため、静水圧下における X 線結晶構造解析を試みたが解析できなかった。そこで、常圧下での X 線結晶構造解析により決定した結晶構造を基に、各軸を等方的に縮めて計算した。シミュレーションの詳細は 4.2 で述べる。5%圧縮の結果を Fig. 2-14 に示し、残りの結果は 5 章の Fig. 5-7~12 に示した。さらに、計算結果から得られたバンドギャップ及びバンド幅を Fig. 2-15 に示した。この結果より、高圧になるにつれてバンドの重なりが大きくなっていくため、より 1/4-filled 系に近づいていくことがわかる。また、バンド幅は高圧になるにつれて広がっていった。このバンド幅の広がりは金属相が安定していくことを示唆している。よって、ClO_4 塩における絶縁相に完全に転移する温度の低下は、この金属相の安定化が原因であると考えられる。

しかし、10 kbar 及び 12 kbar では絶縁相に完全に転移する温度が上昇している。この結果は、このような簡単なシミュレーションではバンド幅及びバンドギャップが高圧になるに従って増加していくのみであるため説明できない。そのため、静水圧下 X 線結晶構造解析により静水圧下での結晶構造を明らかにし、バンド構造を求める必要がある。

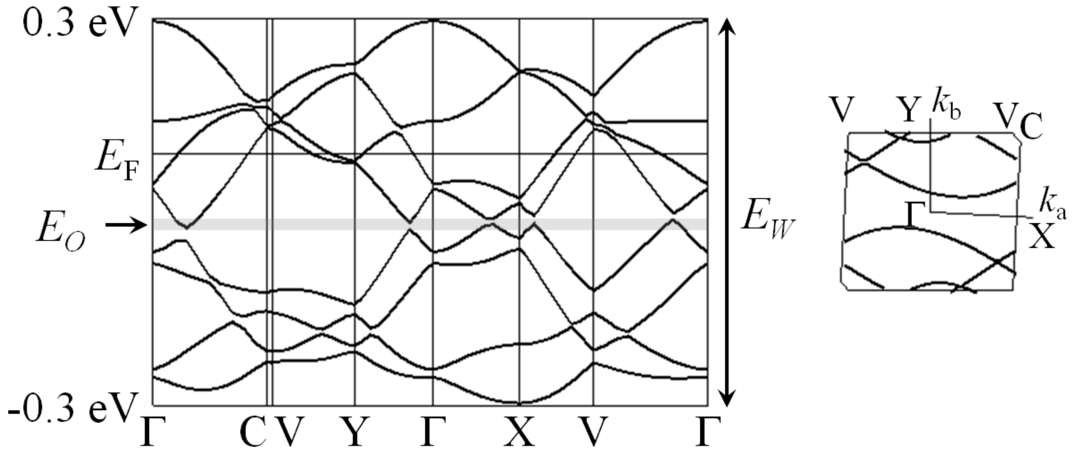


Fig. 2-14　ClO_4 塩のバンド構造とフェルミ面のシミュレーション結果（5%圧縮）
E_F はフェルミ準位、E_O はバンドの重なり、E_W はバンド幅を表している。

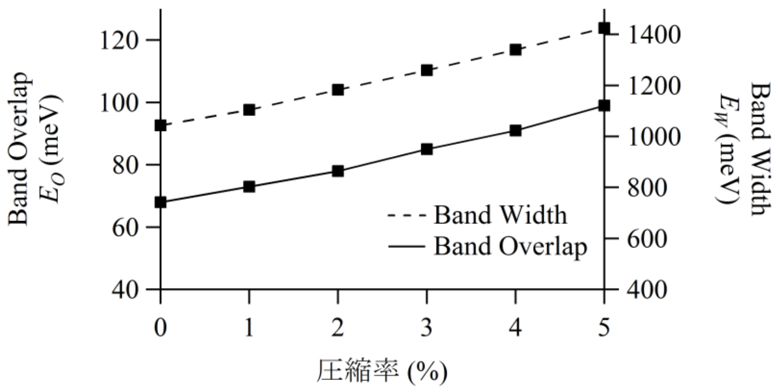


Fig. 2-15　ClO_4 塩の等方的な圧縮によるバンド構造のシミュレーションから計算されたバンドギャップとバンドの重なりの変化。実線はバンド幅、破線はバンド幅を表している。

2.2.3 ClO_4 塩の相図

ClO_4 塩の電子状態に関して、2.2.1 の電気伝導度の測定結果を基に圧力－温度相図（Fig. 2-16）を作成した。この相図から、8 kbar までの静水圧下においては、室温付近においては電子状態が揺らいでいる電荷整列を有する金属相が現れ、低温では M-I 転移を起こして電荷整列絶縁相に転移することがわかる。また、8 kbar を上回る静水圧下においては室温付近で金属相と絶縁相が拮抗した状態となり、低温で電気抵抗の極小を示した後に完全に絶縁化した絶縁相に転移した。そして、絶縁相への転移温度に注目すると、8 kbar を境にして急激に低下しているため、8 kbar までの電荷整列絶縁相と 9 kbar 以上の静水圧下における絶縁相は繋がっていないと考えられる。

バンド構造のシミュレーション結果は、圧力によってバンド構造とフェルミ面の形状は β-SbF_6 塩とは異なり大きく変化したため（Fig. 2-17）、圧力に対して敏感な塩であると考えられる。そのため、圧力印加によって様々な電子状態が現れたのだと考えられる。

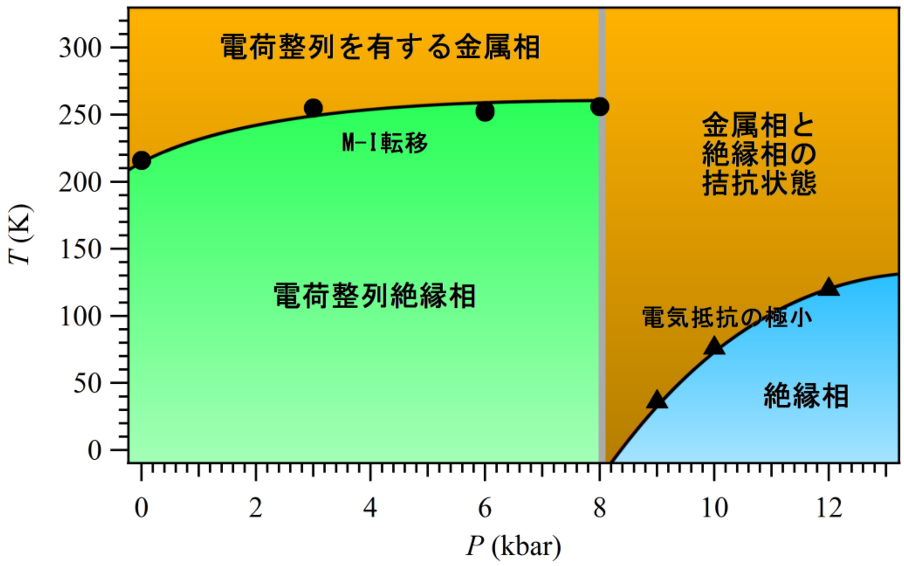


Fig. 2-16　ClO_4 塩の相図。●は M-I 転移、▲は電気抵抗の極小を表している。

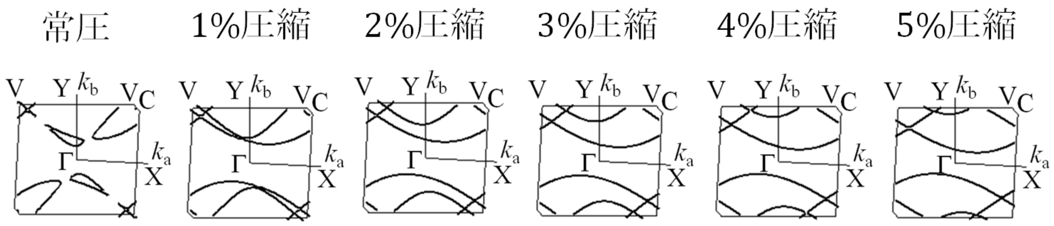


Fig. 2-17　シミュレーションによる ClO_4 塩のフェルミ面の変化の様子

2.3 BF_4塩

2.3.1 BF_4塩の静水圧下における電気物性

電荷整列絶縁体である BF_4 塩について、静水圧下において直流四端子法により電気伝導度の温度依存性を測定し、その電気物性を明らかにした。測定結果を Fig. 2-18~25 に示した。BF_4 塩の電気伝導度の温度依存性は降温時と昇温時で差は見られなかったため、降温時の測定結果のみを載せてある。Fig. 25 に関しては、降温時と昇温時で差がないことを示すため、あえて降温時と昇温時の測定結果を乗せた。そして、測定結果は 290 K における電気抵抗値で規格化しており、290 K における電気抵抗値は Table 2-6 に示した。測定に使用した BF_4 塩の結晶は 4 種類であり、結晶のサイズを Table 2-9 に示した。また、用いた結晶で常圧における測定は行っていないため、常圧の電気伝導度の温度依存性は Fig. 1-11 を参照する。

Table 2-9　使用した BF_4 塩の結晶のサイズ

	Length (mm)	Width (mm)	Thickness (mm)	Distance (mm)
結晶 BF_4-A	0.90	0.20	0.05	0.18
結晶 BF_4-B	1.00	0.16	0.03	0.26
結晶 BF_4-C	0.75	0.12	0.08	0.20
結晶 BF_4-D	0.82	0.15	0.04	0.26

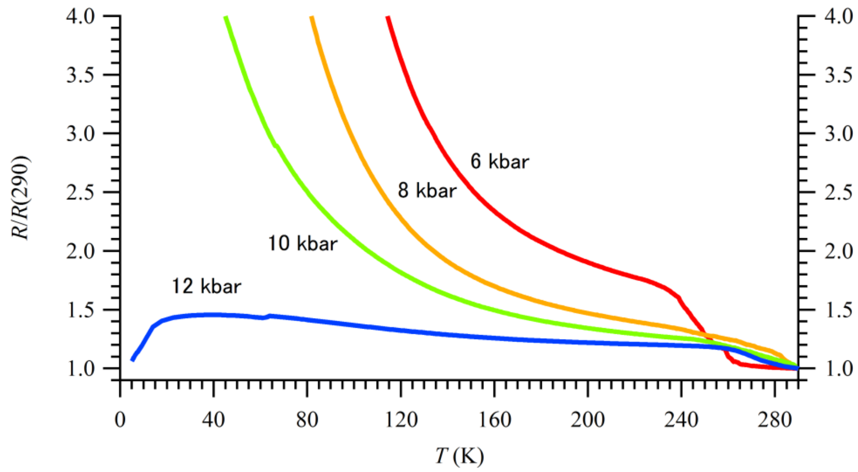


Fig. 2-18　BF_4 塩（結晶 BF_4-A）の電気抵抗の温度依存性

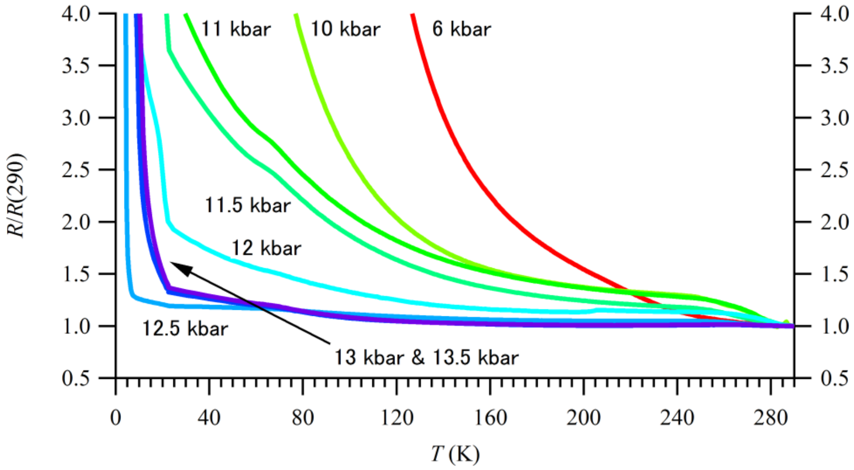


Fig. 2-19　BF_4 塩（結晶 BF_4-B）の電気抵抗の温度依存性

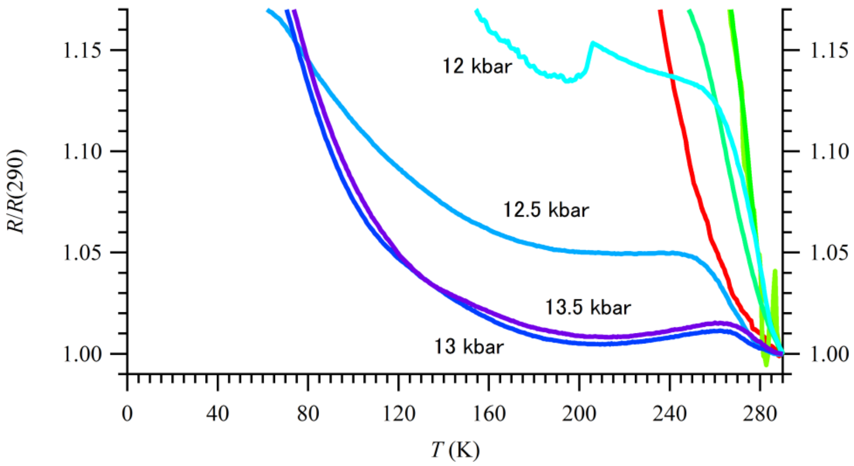


Fig. 2-20　BF_4 塩（結晶 BF_4-B）の電気抵抗の温度依存性（拡大図）

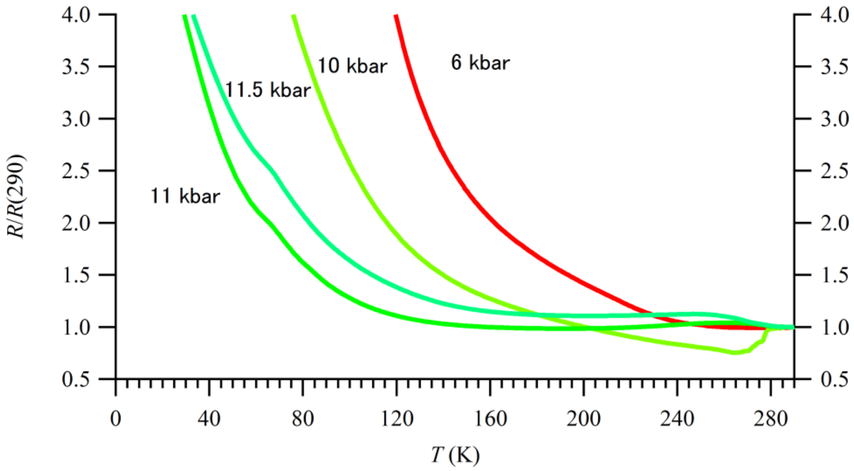


Fig. 2-21　BF_4 塩（結晶 BF_4-C）の電気抵抗の温度依存性

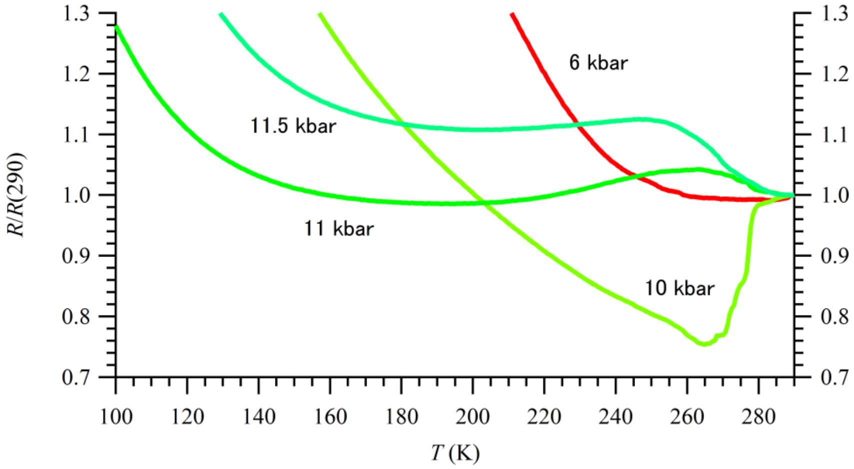


Fig. 2-22　**BF_4塩（結晶 BF_4-C）の電気抵抗の温度依存性（拡大図）**

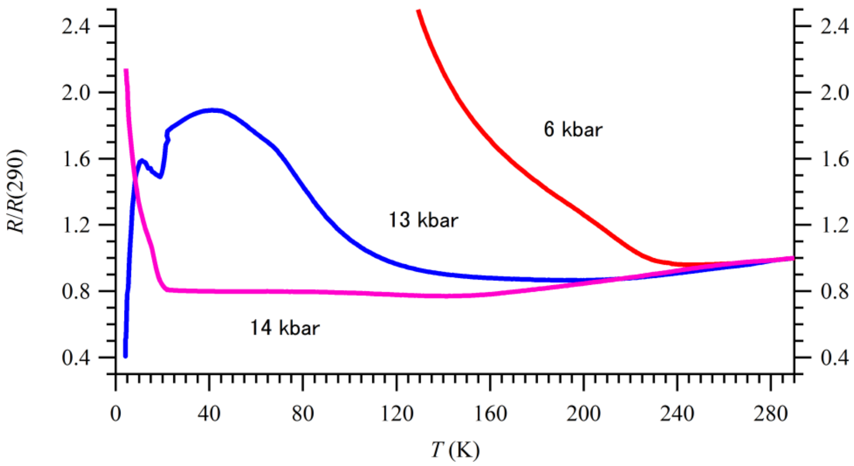


Fig. 2-23　**BF_4塩（結晶 BF_4-D）の電気抵抗の温度依存性**

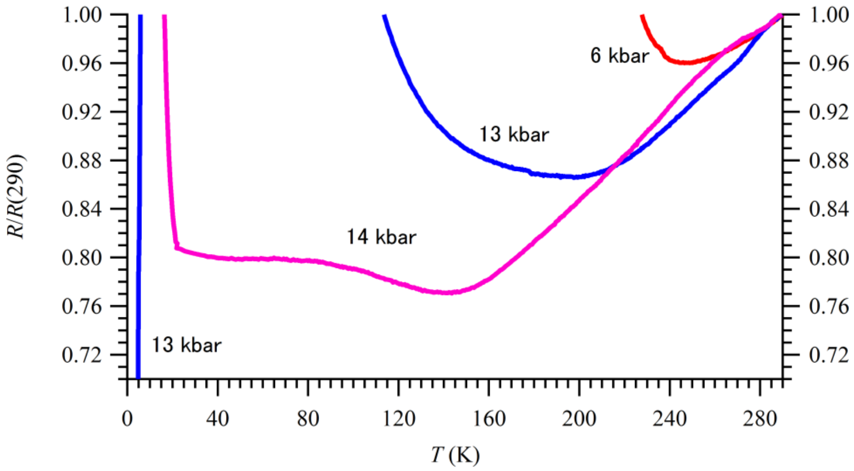


Fig. 2-24　**BF_4塩（結晶 BF_4-D）の電気抵抗の温度依存性（拡大図）**

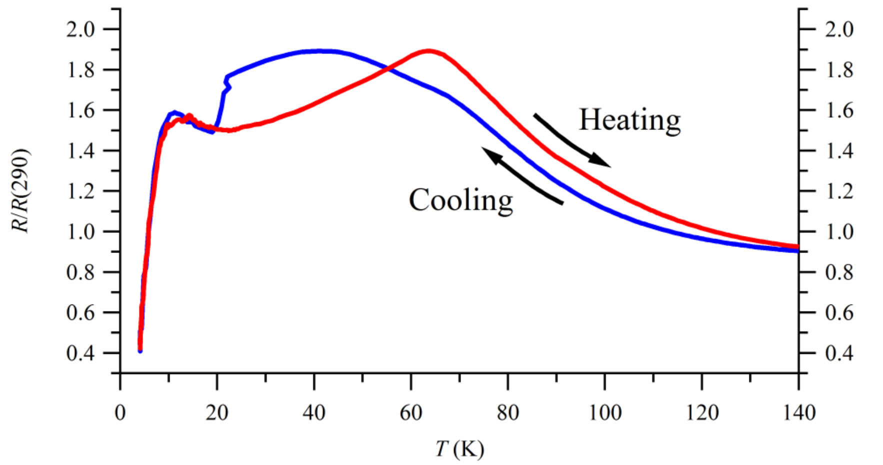


Fig. 2-25　BF_4 塩（結晶 BF_4-D）の 13 kbar における電気抵抗の温度依存性

Table 2-10　BF_4 塩の各結晶の 290 K における電気抵抗値[Ω]

圧力 (kbar)	6	8	10	11	11.5	12	12.5	13
結晶 BF_4-A	3.559	7.725	12.090	——	——	15.831	——	——
結晶 BF_4-B	3.781	——	5.878	14.031	15.367	15.911	17.780	17.798
結晶 BF_4-C	3.197	——	3.247	2.932	7.229	7.566	——	——
結晶 BF_4-D	3.136	——	——	——	——	——	——	2.659

圧力 (kbar)	13.5	14
結晶 BF_4-A	——	——
結晶 BF_4-B	17.772	——
結晶 BF_4-C	——	——
結晶 BF_4-D	——	2.982

Table 2-11　BF_4塩の各結晶の伝導挙動と相転移

圧力 (kbar)	結晶 BF_4-A		結晶 BF_4-B	
	伝導挙動	相転移	伝導挙動	相転移
6	半導体	——	半導体	——
8	半導体	——	——	——
10	半導体	——	半導体	——
11	——	——	半導体	——
11.5	——	——	半導体	——
12	複雑な挙動	極大 (37 K)	複雑な挙動	極小 (220 K)
12.5	——	——	複雑な挙動	極小 (210 K)
13	——	——	複雑な挙動	極小 (213 K)
13.5	——	——	複雑な挙動	——
14	——	——	——	——

圧力 [kbar]	結晶 BF_4-C		結晶 BF_4-D	
	伝導挙動	相転移	伝導挙動	相転移
6	半導体	——	金属—半導体	M-I (248 K)
8	——	——	——	——
10	半導体	——	——	——
11	複雑な挙動	極小 (194 K)	——	——
11.5	複雑な挙動	極小 (202 K)	——	——
12	——	——	——	——
12.5	——	——	——	——
13	——	——	複雑な挙動	極小 (197 K) 極大 (41 K)
13.5	複雑な挙動	——	——	
14	——	——	複雑な挙動	極小 (144 K)

Table 2-12　BF_4塩の各結晶の活性化エネルギー

圧力 (kbar)	活性化エネルギー E_a (meV)		
	結晶 BF_4-A	結晶 BF_4-B	結晶 BF_4-C
6	17.7 (240~71 K)	34.5 (290~49 K)	29.5 (290~52 K)
8	11.7 (280~59 K)	——	——
10	7.15 (256~66 K)	11.4 (290~62 K)	16.6 (269~91 K)
11	——	6.84 (270~66 K)	7.31 (150~69 K)
11.5	——	6.58 (270~66 K)	7.87 (191~70 K)
12	2.07 (247~99 K)	2.87 (188~70 K)	——
12.5	——	1.01 (200~67 K)	——
13	——	1.05 (23~11 K)	——
13.5	——	1.05 (23~12 K)	——
14	——	——	——

圧力 (kbar)	E_a (meV)
	結晶 BF_4-D
6	26.9 (248~66 K)
8	——
10	——
11	——
11.5	——
12	——
12.5	——
13	8.09 (128~74 K)
13.5	——
14	0.823 (142~100 K) 0.335 (13~4 K)

BF_4塩の各結晶の伝導挙動と相転移を Table 2-11 に示した。常圧下において室温付近で金属的挙動を示したBF_4塩に 6 kbar の静水圧を加えると、結晶 BF_4-D 以外において半導体的挙動を示した。その後、10 kbar までは室温付近で半導体的挙動を示した。また、11, 11.5 kbar では結晶 BF_4-A 及び結晶 BF_4-B において室温で半導体的挙動を示し、結晶 BF_4-C では室温で金属的挙動を示した。また、結晶 BF_4-C では温度低下で電気抵抗の極小を示した後に完全に絶縁化した。12 kbar 以上の静水圧下においては電気抵抗の極小が観測され、温度低下に伴う電気抵抗の変化が小さいために曲線がなだらかになり、挙動は複雑であった。これは、ClO_4 塩と同様に金属相と絶縁相が互いに拮抗している状況であるためであると考えられる。

Fig. 2-18, 25 より、結晶 BF_4-A の 12 kbar 及び結晶 BF_4-D の 13 kbar において電気抵抗の極大が観測され、その後、電気抵抗が急激に低下した。この電気抵抗の急激な低下は、超伝導相に転移しかけているために起きていると考えられる。しかしながら、磁場中における測定を行っておらず、超伝導相への転移であると断定できない。そのため、今後の実験で、より低温までの電気伝導度測定を行い、磁場中における測定でマイスナー効果を観測する必要がある。

BF_4 塩では以上のような伝導挙動が見られたが、6, 11, 11.5 kabr における M-I 転移及び 12 kbar における電気抵抗の極大はサンプルによって観測にばらつきが存在するため、これらの挙動に関してはサンプル依存性があると考えられる。

続いて、得られた電気抵抗の温度依存性の結果についてアレニウスプロットをとり、活性化エネルギーを求めた。結果を Table 2-12 に示した。この結果より、結晶 BF_4-B の 12.5 kbar 及び結晶 BF_4-D の 14 kbar を除く 60 K 以上の領域では圧力が高くなるにつれて活性化エネルギーが低下していることがわかる。これは、ClO_4 塩と同様に絶縁体の持つバンドギャップが圧力により小さくなるためであると考えられる。60 K 以下の領域及びでは非常に小さい活性化エネルギーを持つことがわかったが、原因は不明である。

2.3.2 BF_4 塩の静水圧下におけるバンド構造のシミュレーション

静水圧下におけるバンド構造から得られた伝導挙動の原因を解明するため、静水圧下における X 線結晶構造解析を試みたが解析できなかった。そこで、常圧下での X 線結晶構造解析により決定した結晶構造を基に、各軸を等方的に縮めて計算した。シミュレーションの詳細は 4.2 で述べる。5%圧縮の結果を Fig. 2-26 に示し、残りの結果は 5 章の Fig. 5-13~18 に示した。さらに、計算結果から得られたバンドギャップ及びバンド幅を Fig. 2-27 に示した。この結果より、高圧になるにつれてバンドの重なりが大きなっていくため、より 1/4-filled 系に近づいていくことがわかる。また、バンド幅は高圧になるにつれて広がっていった。このバンドの重なりとバンド幅の増加が Table 2-12 のような圧力印加による活性エネルギーの低下の原因となっていると考えられる。また、バンドの幅の増加は金属相の安定化を示唆しており、11 kbar において絶縁相に完全に転移する温度の低下を引き起こしたのだと考えられる。

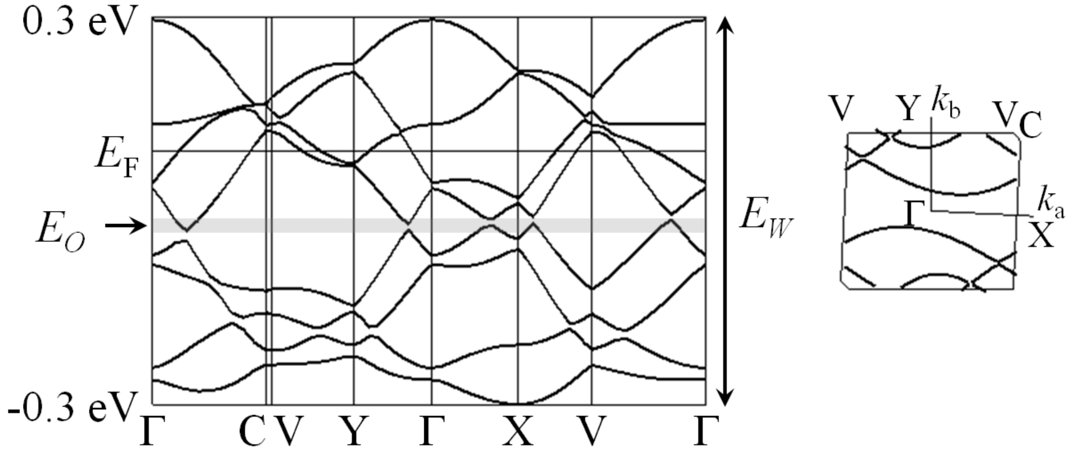


Fig. 2-26　BF_4塩のバンド構造とフェルミ面のシミュレーション結果（5%圧縮）
E_F はフェルミ準位、E_O はバンドの重なり、E_W はバンド幅を表している。

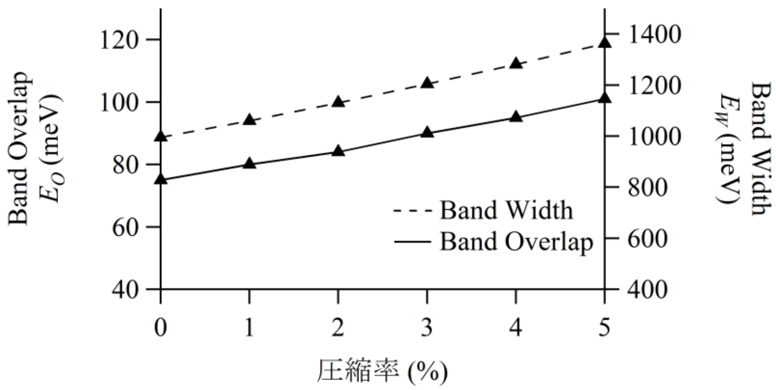


Fig. 2-27　BF_4塩の等方的な圧縮によるバンド構造のシミュレーションから計算された バンドギャップとバンド幅の変化。実線はバンド幅、破線はバンド幅を表している。

2.3.3 BF_4塩の相図

BF_4塩の電子状態に関して、BF_4塩では伝導挙動のサンプル依存性が見られたが、相はサンプルであまり変化しないと考えられるため、2.3.1 の電気伝導度の測定結果を基に圧力－温度相図（Fig. 2-28）を作成した。この相図から、11 kbar までの静水圧下においては、室温付近においては電子状態が揺らいでいる電荷整列を有する金属相が現れていることがわかる。特に 6~10 kbar においては、試料によって金属的挙動を示したり半導体的挙動を示したりと挙動が安定しないため、金属相と電荷整列絶縁相の境界があいまいになっていると考えられる（電荷整列を伴う金属相と電荷整列絶縁相の 6~11 kbar における境界の点線）。また、11 kbar 以上の静水圧下においては室温付近で金属相と絶縁相が拮抗した状態となり、

低温で電気抵抗の極小を示した後に完全に絶縁化した絶縁相が現れた。11 kbar までの静水圧下における M-I 転移温度と 11 kbar 以上の静水圧下における電気抵抗の極小を示した温度は繋がっているように見えるが、BF_4 塩と ClO_4 塩の結晶構造は非常に似ており、BF_4 塩の相図と ClO_4 塩の相図の様子が大よそ同じになるであろうことを考えると、両者は互いに繋がっていないと考えられる。また、金属相と絶縁相の拮抗状態が現れる静水圧における絶縁相が、ClO_4 塩と比較して大きくなっているが、この絶縁相の巨大化の原因は不明である。さらに、12~13 kbar においては電気抵抗の極大を示した後に電気抵抗が急激に低下したため、超伝導相だと思われる領域が現れた。相図全体の様子は ClO_4 塩と非常に似ているが、金属相と絶縁相が拮抗した状態において現れる電気抵抗の極小の温度は ClO_4 塩と比較して非常に高い。この原因は不明であるが、この違いが超伝導相だと思われる領域が現れた原因なのではないかと考えられる。

バンド構造のシミュレーション結果は、圧力によってバンド構造とフェルミ面の形状は ClO_4 塩と同様に大きく変化したため（Fig. 2-29）、圧力に対して敏感な塩であると考えられる。そのため、圧力印加によって様々な電子状態が現れたのだと考えられる。

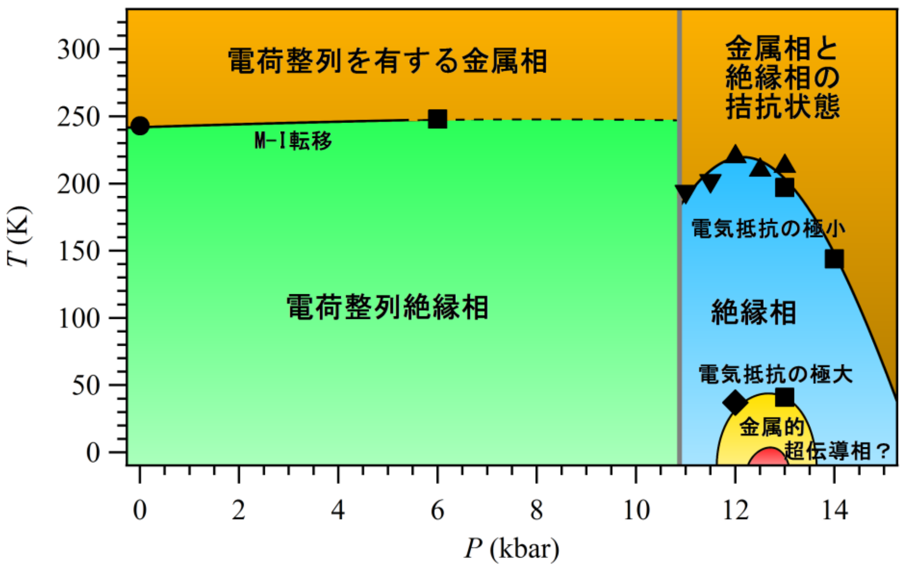


Fig. 2-28　BF_4塩の相図。◆は BF_4-A、▲は BF_4-B、▼は BF_4-C、■は BF_4-D、●は土田による測定[6]を表している。

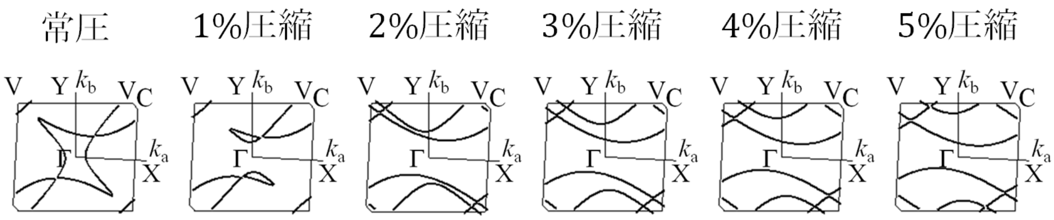


Fig. 2-29　シミュレーションによる BF_4 塩のフェルミ面の変化の様子

3. まとめ

【β-SbF_6 塩】

常圧から 12 kbar までの静水圧下における電気伝導度測定において、9 kbar 以外の静水圧下では半導体的挙動を示した。9 kbar では室温付近で金属的挙動を示し、104 K で M-I 転移を起こし絶縁化した。相図的には測定領域の大部分においてモット絶縁相を示し、金属相が現れる領域は非常に小さかった。

金属相への相転移は、静水圧下でのバンド構造をシミュレーションした結果より、高圧になるにつれてバンド幅が増加していくことから、移動積分 t が増加し $t \ll U$ である状態が崩れたことによりダイマーモット絶縁体から金属へ転移したと考えられる。しかし、12 kbar における絶縁相への再転移や、圧力により単調に低下せず複雑な変化を示した活性化エネルギーに関しては、各軸を等方的に縮めて計算するという簡単なシミュレーションでは説明できない。よって、実際には静水圧によって軸が等方的に縮まっていないと考えられ、静水圧下での伝導挙動の起源を明らかにするためには静水圧下における結晶構造を明らかにする必要がある。

【ClO_4 塩】

常圧から 8 kbar までの静水圧下における電気伝導度測定において、室温付近では電荷整列を伴った電子状態の揺らいだ金属相が観測され、温度低下に伴い M-I 転移を起こし電荷整列絶縁相に転移した。8 kbar を上回る静水圧下においては、室温付近では金属相と絶縁相が拮抗した複雑な伝導挙動が観測された。その後、温度低下で M-I 転移を起こし、完全に絶縁化した。この結果より、ClO_4 塩は圧力印加により金属相が安定し、また、金属相と電荷整列絶縁相が互いに拮抗した状態となる塩であることが明らかになった。

静水圧下でのバンド構造のシミュレーションより、圧力印加によって、より 1/4-filled 系に近づき、金属相が安定化していくことを示唆する結果が得られた。この金属相の安定化が 9 kbar における絶縁相に完全に転移する温度の低下の原因であると考えられる。しかし、10, 12 kbar における M-I 転移温度の上昇は今回のシミュレーションでは説明できない。よって、実際には静水圧によって軸が等方的に縮まっていないと考えられ、静水圧下での伝導挙動の起源を明らかにするためには静水圧下における結晶構造を明らかにする必要がある。

【BF_4 塩】

常圧から 11 kbar までの静水圧下における電気伝導度測定において、室温付近では電荷整列を伴った電子状態の揺らいだ金属相が観測され、温度低下に伴い M-I 転移を起こし電荷整列絶縁相に転移した。11 kbar 以上の静水圧下においては、室温付近では金属相と絶縁相が拮抗した複雑な伝導挙動が観測された。その後、温度低下で電気抵抗の極小を示し、完

全に絶縁化した。この結果より、BF_4 塩は ClO_4 塩と同様に圧力印加により、金属相が安定し、また、金属相と絶縁相が互いに拮抗した状態となる塩であることが明らかになった。さらに、12~13 kbar においては電気抵抗の極大を示した後に電気抵抗が急激に低下し、超伝導相への転移だと思われる挙動が観測された。

静水圧下でのバンド構造のシミュレーションより、圧力印加によって、バンドの重なりとバンド幅が増加する結果が得られた。このバンドの重なりとバンド幅の増加が圧力印加による活性エネルギーの低下の原因となっていると考えられる。また、バンド幅の増加により金属相が安定化していくため、11 kbar において絶縁相に完全に転移する温度の低下を引き起こしたのだと考えられる。

以上の結果より、β-SbF_6 塩及び ClO_4 塩は、今回の実験での圧力範囲においては超伝導相へ転移することはなかった。しかし、BF_4 塩では 12, 13 kbar において超伝導相への転移と思わしき伝導挙動が観測された。今回の実験からは超伝導相への転移が起こっているとは断定できないため、今後、より低温までの電気伝導度測定を行い、磁場中における測定でマイスナー効果を観測する必要がある。また、ClO_4 塩及び BF_4 塩で得られた相図は、同じ電荷整列絶縁体が現れる物質群 β''-(BEDT-TTF)$_4$X (X = $Ni(CN)_4 \cdot H_2O$, $Pt(CN)_4 \cdot H_2O$, $Ga(ox)_2 \cdot PhNO_2$)で得られた相図と全く異なっていた。これは、MTDT-TTP に導入された構造自由度の高いビスメチル置換基が織りなす複雑なフェルミ面が原因であると考えられる。そのため、MTDT-TTP のラジカル塩の圧力下における電気物性や複雑なフェルミ面の圧力下における変化を詳細に明らかにするため、今後、他の MTDT-TTP のラジカル塩の圧力下における電気物性を明らかにする必要がある。

4. 実験項

4.1　静水圧下における電気伝導度測定

静水圧下における直流四端子法による電気伝導度測定を行うために、試料に対して Fig. 4-1 のように金線（$\phi = 10\ [\mu m]$）を炭素ペーストによって 4 本接着した。その後、圧力媒体から結晶を保護するために塗料（(タミヤ）X-20 : X-22 = 1 : 1）を塗り、乾燥後、圧力媒体であるダフニーオイル（Daphne3737）で満たしたテフロンセル中に封入した。その後、CuBe 製のクランプ型圧力セル（Fig. 4-2, 4-3）に入れ、圧力を印加した。

圧力印加後、伝導度測定用の装置に固定し、室温から約 4 K まで電気伝導度を測定した。温度はLakeshore 325型温度コントローラーによって制御し､温度変化率は1.0 K/min とした。直流電流は Advantest R6144 プログラマブル直流電圧／電流発生器によって発生させ、$+100\ \mu$A, $-100\ \mu$A を 1 ステップとして合計 3 ステップ発生させた。この電流発生時に電圧を Hewlett Packard 3457A マルチメーターによって測定し、試料の電気抵抗を算出した。

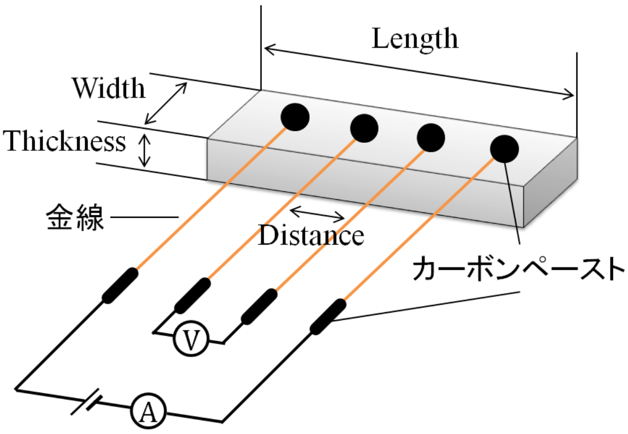


Fig. 4-1　四端子法の模式図

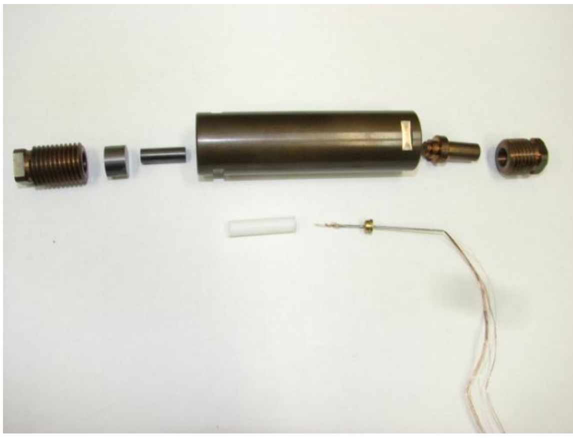


Fig. 4-2　CuBe 製クランプ型圧力セル

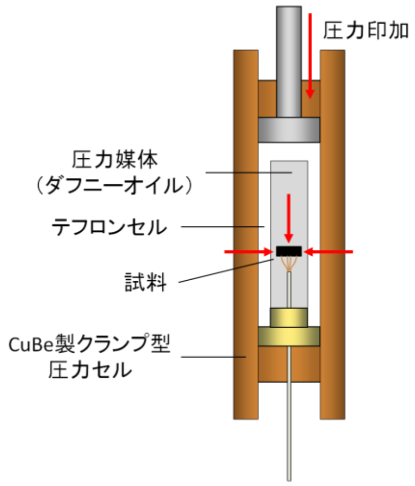


Fig. 4-3　CuBe 製クランプ型圧力セルの模式図

4.2　静水圧下におけるバンド構造のシミュレーション

常圧下において X 線結晶構造解析により決定した結晶構造から得られる原子座標を用いて静水圧下におけるバンド構造を求めた。このとき、結晶の各軸のパラメータを等方的に縮めることで、静水圧下での状況の再現を試みた。各軸のパラメータの圧縮率は、本研究で研究対象にしているドナーとはことなるが、β-(BDA-TTP)$_2$FeCl$_4$ の静水圧下における格子定数（Fig. 4-3）が 16 kbar において最高で約 5%圧縮されていたため、シミュレーションでは 0~5%の範囲で計算を行った。また、用いる HOMO の分子軌道の係数は、圧力下では単一分子内における分子を構成する原子同士の位置関係はさほど変わらないと考えられるため、常圧下において得られた結晶構造から求めた係数を用いた。この係数を用いて結晶の各軸のパラメータを圧縮させ、結晶中におけるドナー間の重なり積分を求めた。計算された重なり積分を用いて、tight-binding 法によりバンド構造及びフェルミ面を求めた。

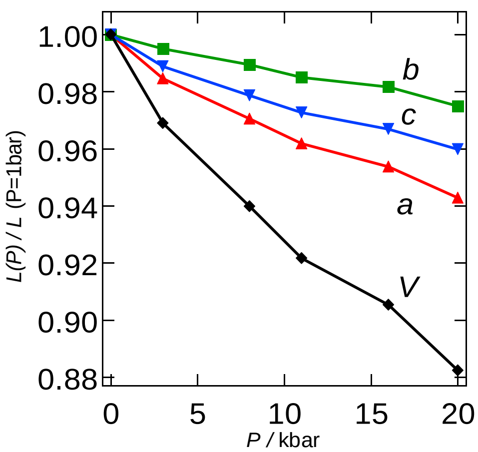


Fig. 4-3　β-(BDA-TTP)$_2$FeCl$_4$ の静水圧下における格子定数の変化

a, b, c は格子定数、*V* は結晶の体積を示す。[7]

5. 付録

5.1　β-SbF_6塩の静水圧下におけるバンド構造のシミュレーション結果

常圧下におけるバンド構造はシミュレーション結果ではないが、参考として載せた。

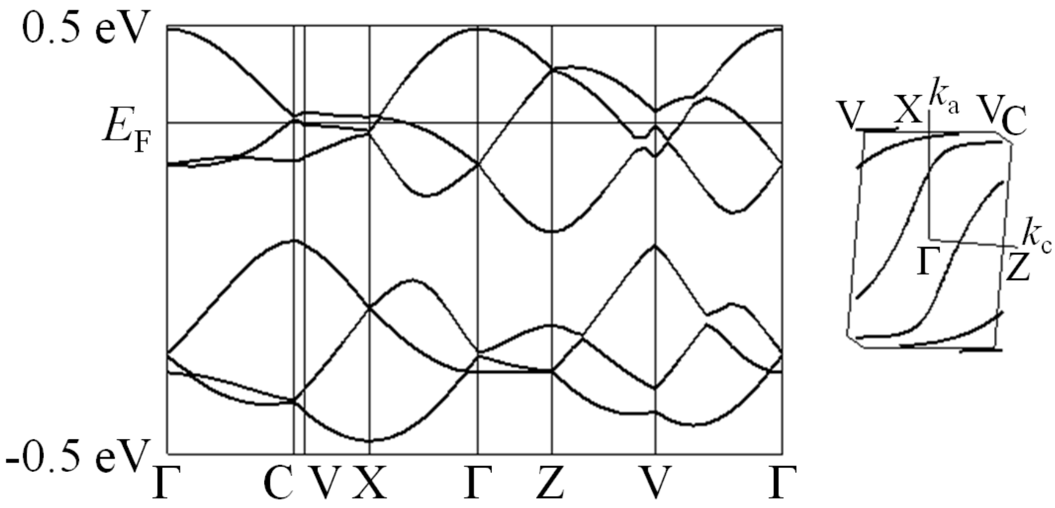


Fig. 5-1　常圧下における **β-SbF_6** 塩のバンド構造とフェルミ面

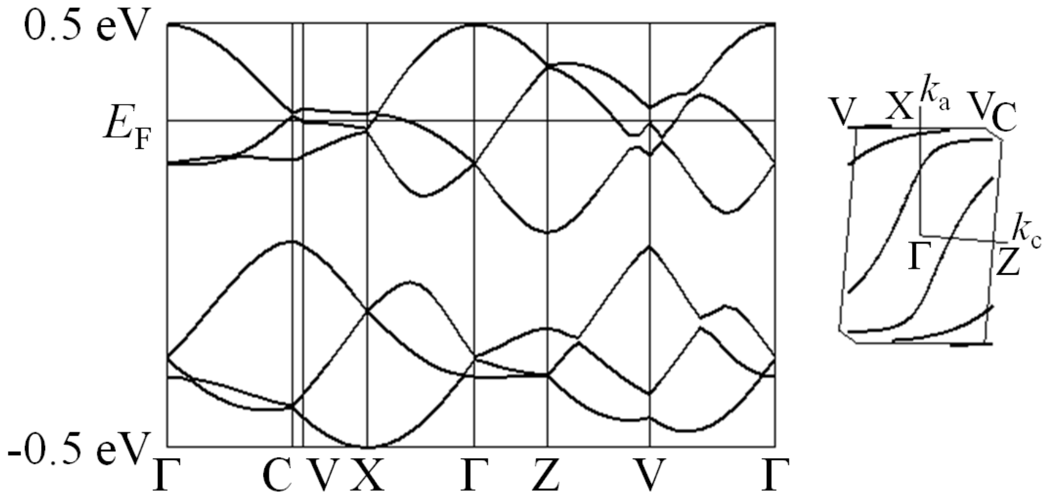


Fig. 5-2　**β-SbF_6** 塩のバンド構造とフェルミ面のシミュレーション結果（**1%**圧縮）

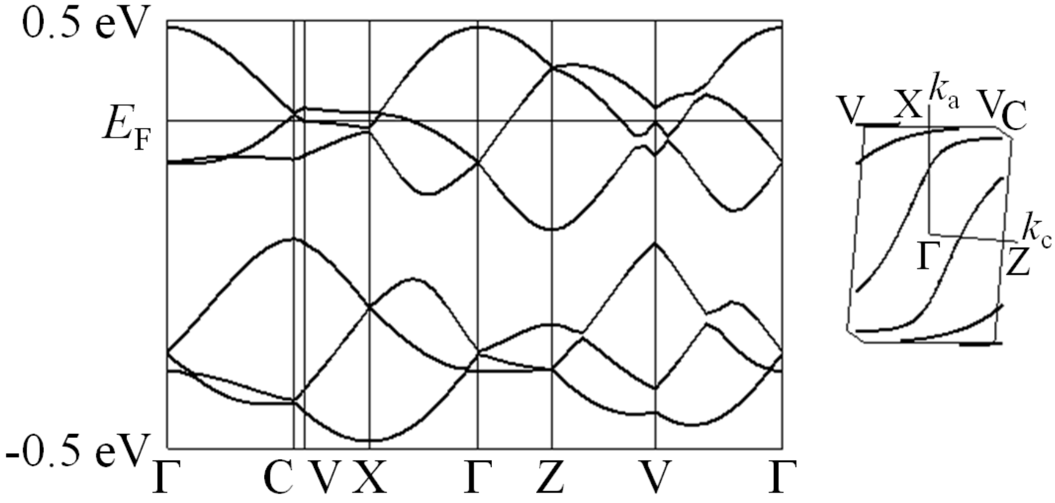


Fig. 5-3　***β*-SbF$_6$**塩のバンド構造とフェルミ面のシミュレーション結果（**2%**圧縮）

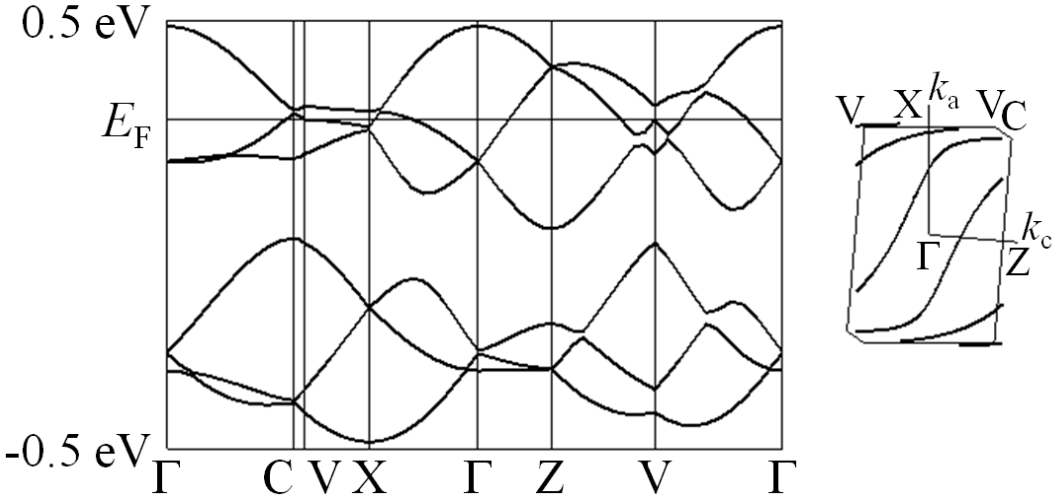


Fig. 5-4　***β*-SbF$_6$**塩のバンド構造とフェルミ面のシミュレーション結果（**3%**圧縮）

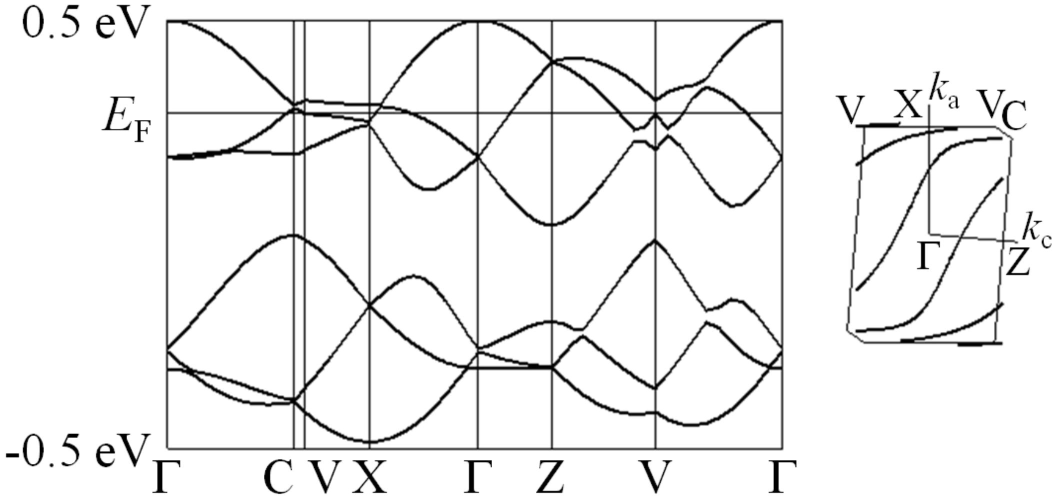


Fig. 5-5　β-SbF$_6$ 塩のバンド構造とフェルミ面のシミュレーション結果（**4%**圧縮）

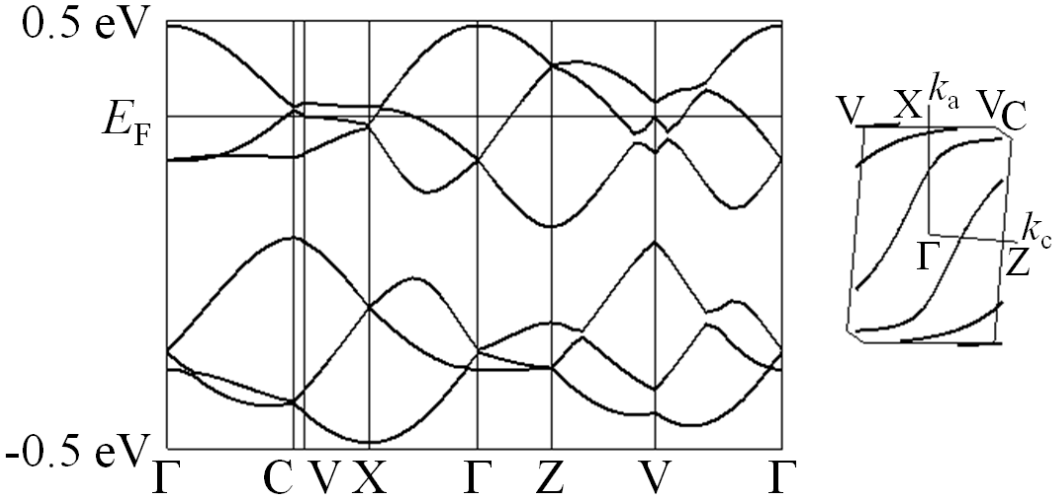


Fig. 5-6　β-SbF$_6$ 塩のバンド構造とフェルミ面のシミュレーション結果（**5%**圧縮）

5.2　ClO_4 塩の静水圧下におけるバンド構造のシミュレーション結果

常圧下におけるバンド構造はシミュレーション結果ではないが、参考として載せた。

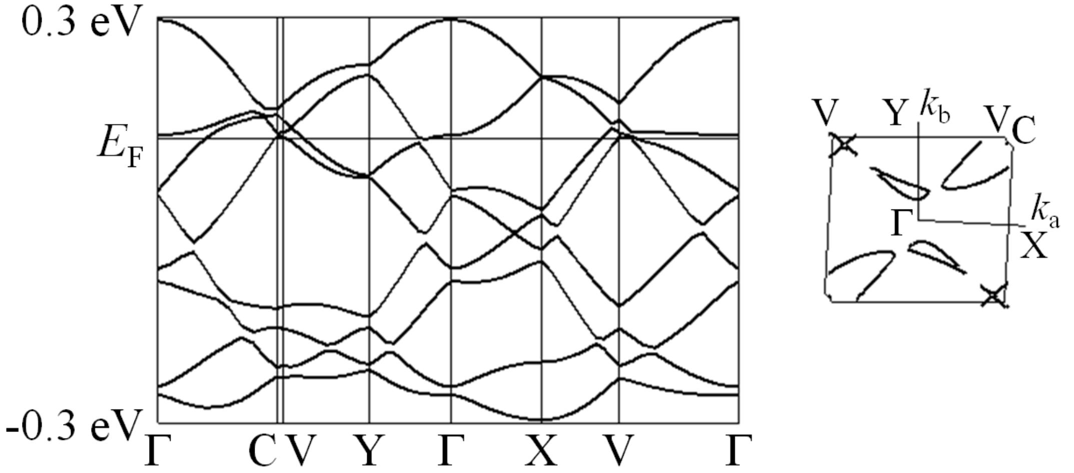


Fig. 5-7　常圧下における **ClO_4** 塩のバンド構造とフェルミ面

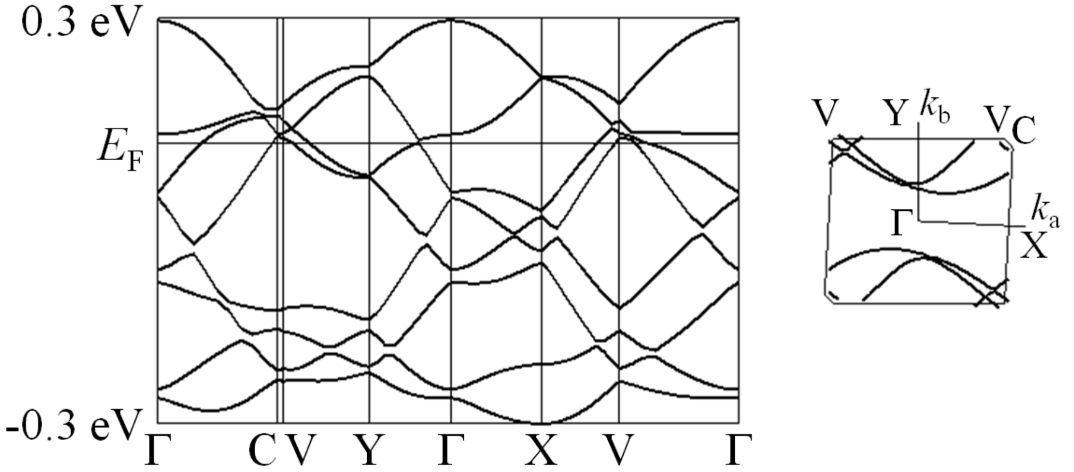


Fig. 5-8　**ClO_4** 塩のバンド構造とフェルミ面のシミュレーション結果（**1%**圧縮）

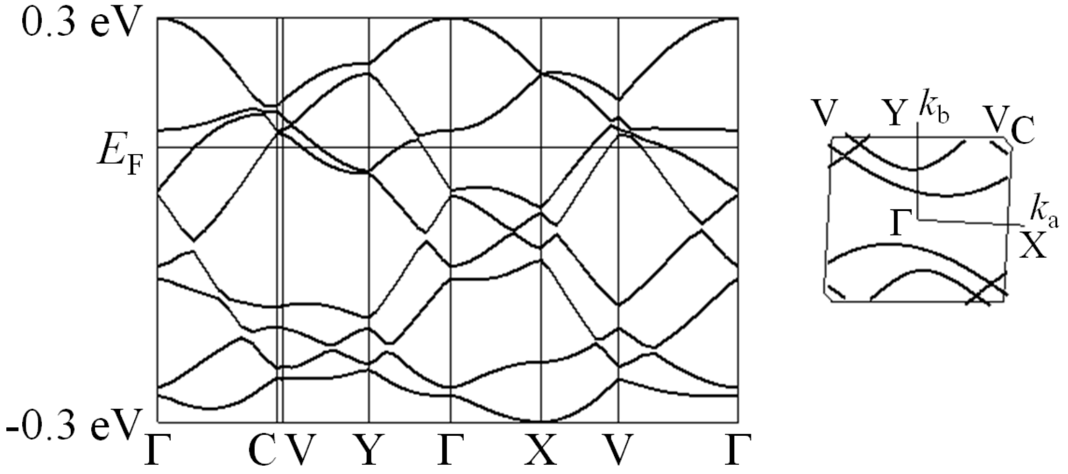


Fig. 5-9　ClO_4塩のバンド構造とフェルミ面のシミュレーション結果（2%圧縮）

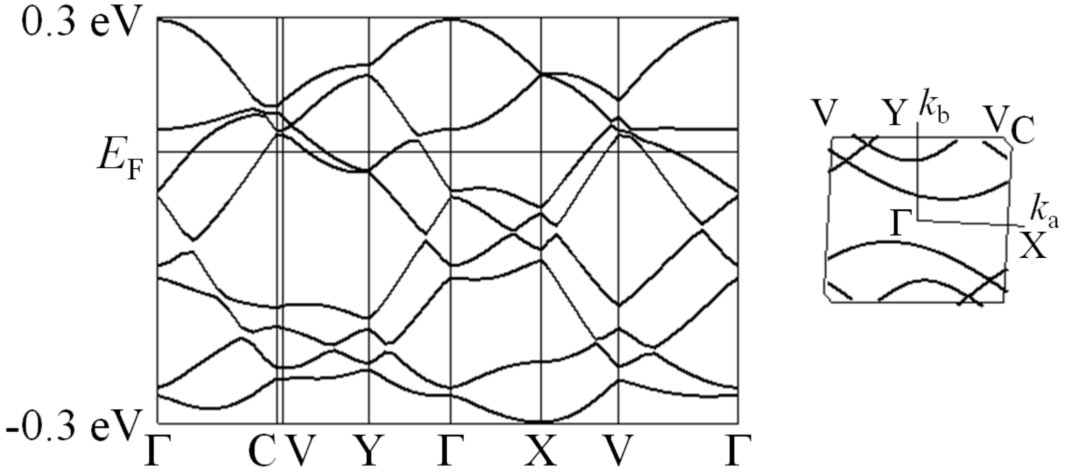


Fig. 5-10　ClO_4塩のバンド構造とフェルミ面のシミュレーション結果（3%圧縮）

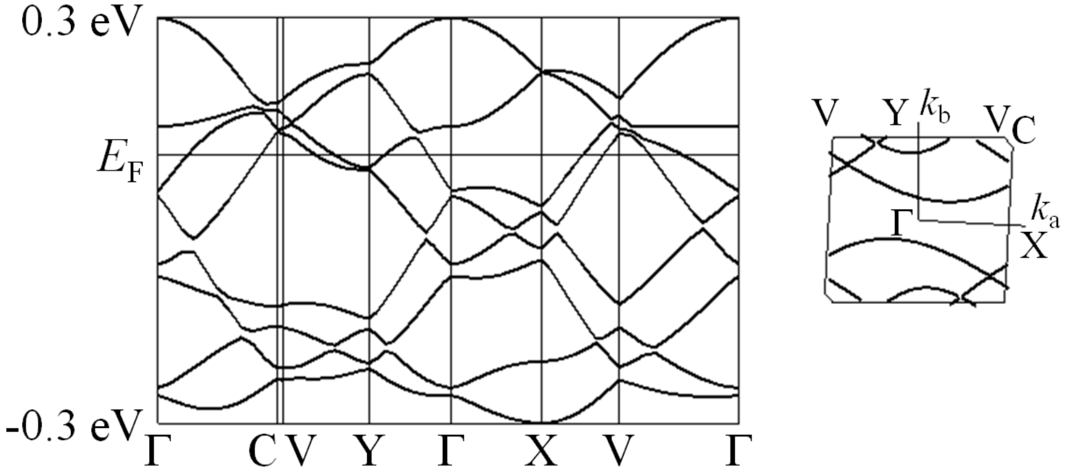


Fig. 5-11　ClO_4塩のバンド構造とフェルミ面のシミュレーション結果（4%圧縮）

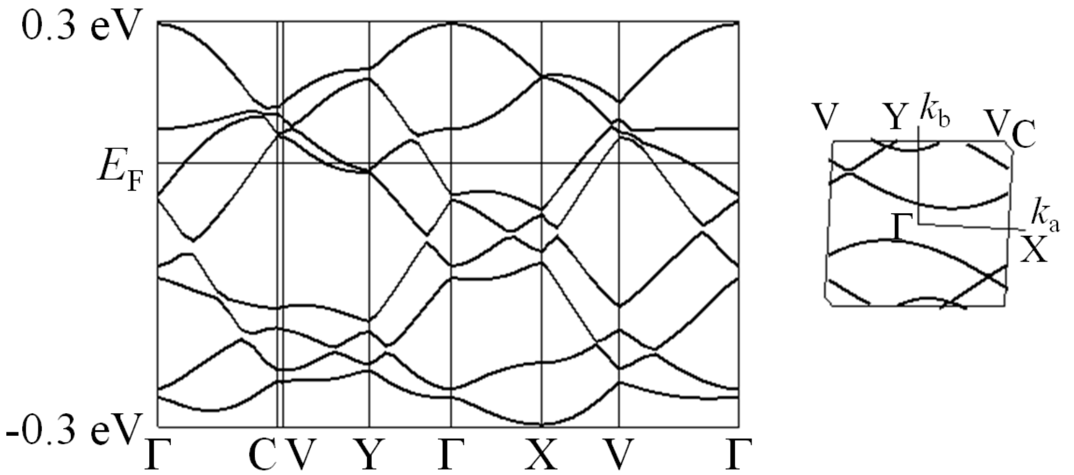


Fig. 5-12　ClO_4塩のバンド構造とフェルミ面のシミュレーション結果（5%圧縮）

5.3　BF$_4$塩の静水圧下におけるバンド構造のシミュレーション結果

常圧下におけるバンド構造はシミュレーション結果ではないが、参考として載せた。

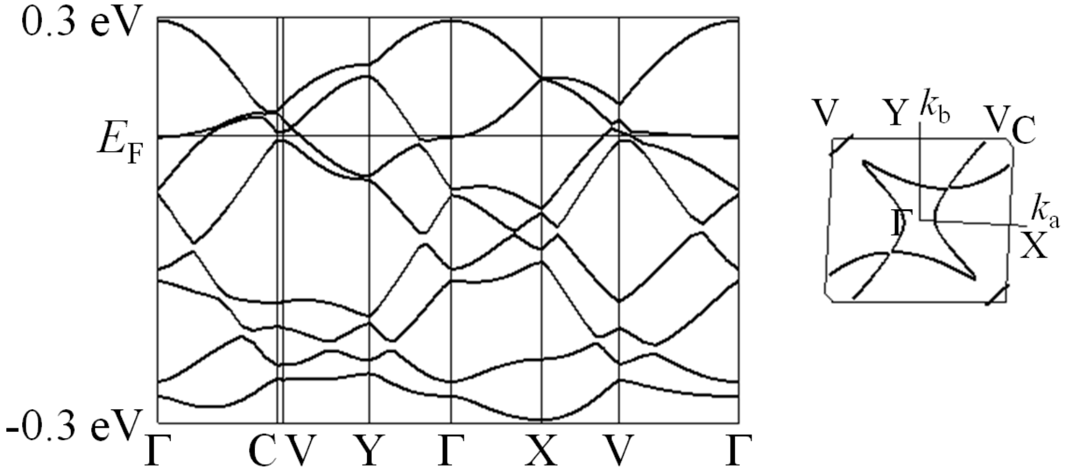


Fig. 5-13　常圧下における BF$_4$ 塩のバンド構造とフェルミ面

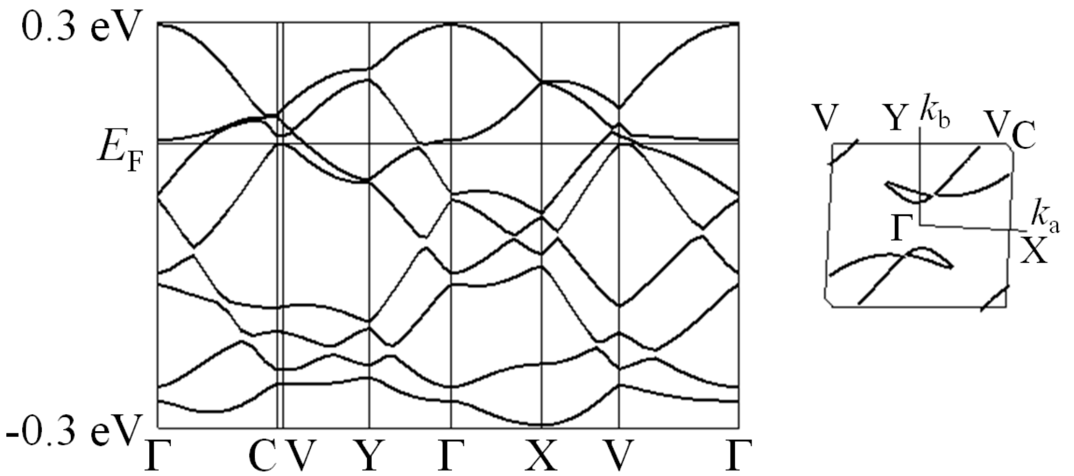


Fig. 5-14　BF$_4$ 塩のバンド構造とフェルミ面のシミュレーション結果（1%圧縮）

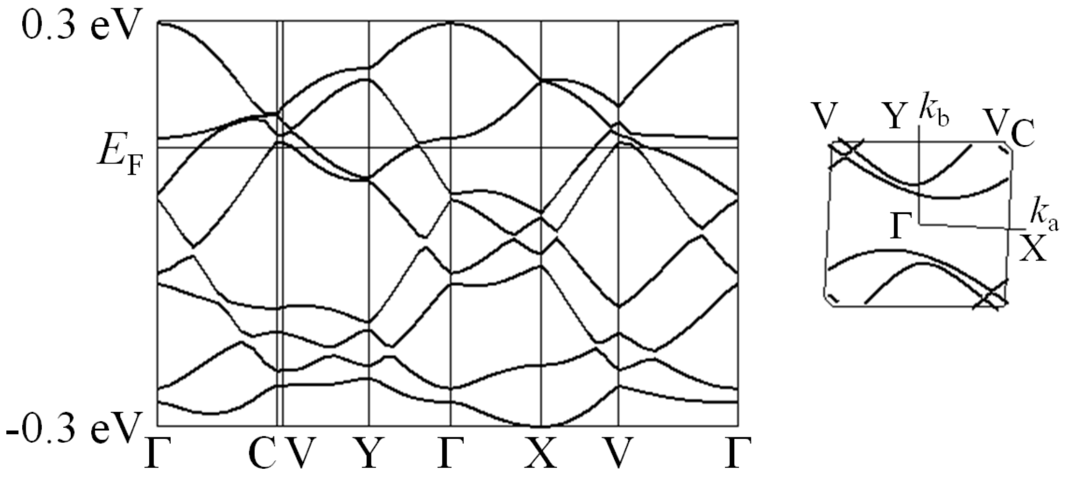


Fig. 5-15　BF_4塩のバンド構造とフェルミ面のシミュレーション結果（2%圧縮）

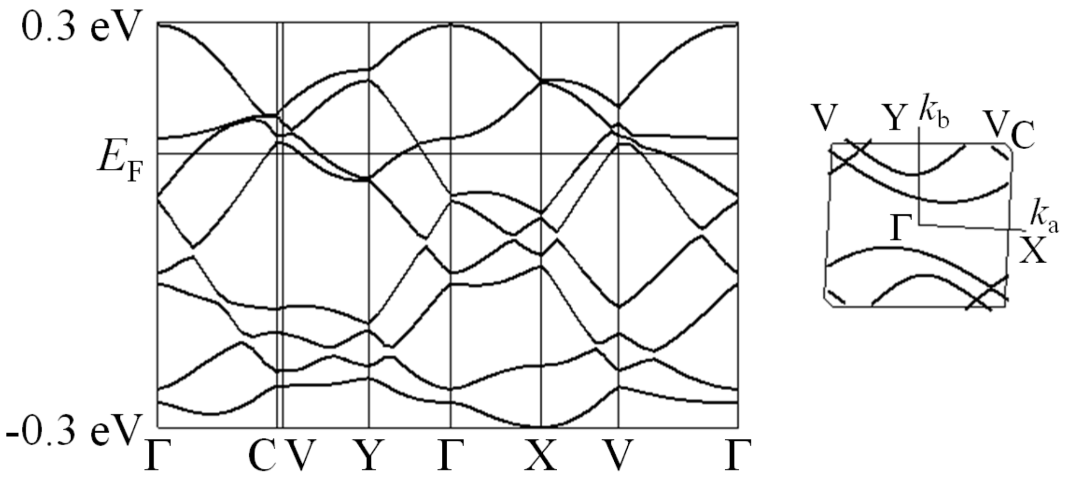


Fig. 5-16　BF_4塩のバンド構造とフェルミ面のシミュレーション結果（3%圧縮）

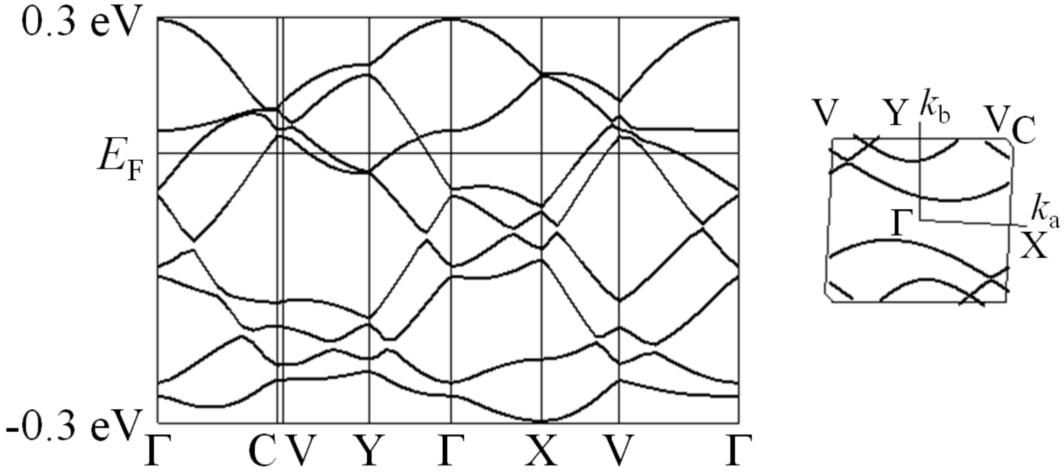


Fig. 5-17　BF_4塩のバンド構造とフェルミ面のシミュレーション結果（4%圧縮）

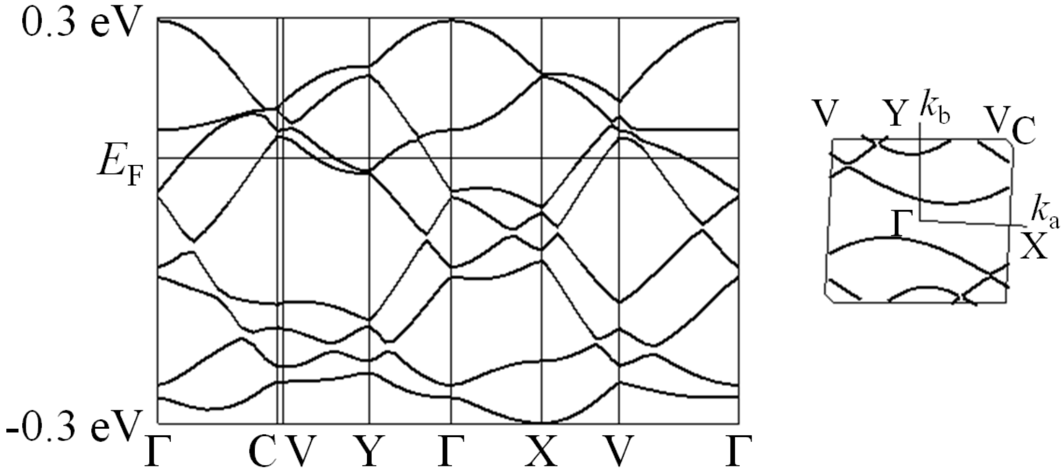


Fig. 5-18　BF_4塩のバンド構造とフェルミ面のシミュレーション結果（5%圧縮）

6. 参考文献

[1] D. Jerome *et al.*, *Phys. Lett. (Paris)*, **41**, L95(1980)

[2] A. Ardavan *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **81**, 011004(2012)

[3] 村岡佑樹, 山本貴, 中澤康浩, 森脇太郎, 池本夕佳, 圷広樹, 圷（佐藤）あかね, S. S. Turner, P. Day, 分子科学討論会 2011 札幌, 1C15 予稿

[4] T. Yamamoto, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **77**, 205120(2008)

[5] Alexey Y. *et al.*, *Nat. Mater.*, **7**, 367(2008)

[6] 土田譲, 平成 27 年度, 修士論文「ビスメチルチオ基を有する非対称ドナーMTDT-TTP を用いた分子性導体の構造と物性」

[7] 高橋和之, 平成 23 年度, 修士論文「分子性導体の一軸圧下 X 線結晶構造解析」

謝辞

はじめに、本研究を進めるに当たり、自分の考えを尊重し、実験を行うことができる素晴らしい環境を提供して下さった菊地耕一教授に深く感謝申し上げます。菊地先生には研究に対する心構えを始め、論理的な文章の構成や結果の解釈の仕方などを学ばさせて頂きました。また、紹介して頂く日本酒はいづれも知らない美味しいものであり、日本酒に対する造詣が深くなりました。

また、CV 測定や NMR 測定などの測定、解析手法を指導して下さった兒玉健准教授に深く感謝申し上げます。兒玉先生には研究や文献紹介で鋭い指摘を頂いたお陰で結果の考察といった面で非常に勉強になりました。

そして、3 年間の研究活動を支えていただいた物性物理化学研究室の学生の皆様に感謝申し上げます。磯さんには合成のコツや研究内容の基礎事項など幅広い範囲でアドバイスを頂きました。薄井さんには電気伝導度測定や圧力印加法など測定方面で非常にお世話になりました。そして、アドさんには X 線構造解析など解析方面でお世話になりました。土田さんには本研究で用いた MTDT-TTP 塩を合成して頂き非常に感謝しています。恐らくこれがなかったらここまで順調に研究が進まなかっただろうと思います。尾形さんには CV 測定でお世話になりました。そして、いつも元気に良く歌っていたため、研究で気が参っていたときも気を持ち直すことができました。同期の長澤君は同じ合成系のテーマで解析も行っていたので良く議論させて頂きました。立花君には圧力下における直流四端子法や X 線構造解析など測定系でお世話になりました。忙しい中、測定法の手ほどきをして頂き感謝しています。中鳥さんはテーマが違いましたが、良く話相手になって頂きました。また、研究生活面でも間違いを良く指摘して正して頂き感謝しています。三谷君には内容に関する校閲面で非常にお世話になりました。お陰様で論文や発表が非常に整ったものに仕上げることができました。翟君、清水さん、石橋君は主に発表面でしか先輩らしいことができませんでしたが、社会人になってもこの研究室で学んだことを是非生かして下さい。そして、中村さん、高田さん、小林君、西本君、平山君はこれからも研究室でお世話になると思いますので一緒に頑張っていきましょう。

最後に、今までの 6 年間の学生生活を支えてくれた家族に感謝いたします。

和田　智也