

# 有機導体の低次元電子：超伝導とクーロン相関をめぐる最近の話題<sup>1</sup>

東京大学大学院 総合文化研究科 広域科学専攻 相関基礎科学系 鹿児島 誠一<sup>2</sup>

## 概要

有機導体では、多彩な伝導性のほか強誘電性までも発見され、電子物性のほとんどすべてが登場している。有機物質の多様性を考慮すると、物質開発の進展に伴ってまだまだ未知の多彩な物性が登場することが期待される。有機導体の電子を特徴付ける要素は低次元性とクーロン相関であり、物質構造の柔らかさと多様性が、これらの要素が活躍する舞台を提供している。有機超伝導体は、今までのところ、転移温度の高さではいわゆる高温超伝導物質と比べものにならないが、新規超伝導機構を探る上ではむしろ絶好の対象と言える。また有機導体は、電荷揺らぎを媒介とする超伝導など、まったく新規な超伝導が期待される対象でもある。

## 1 有機導体とは

### 1.1 有機物質の多様性と柔らかさ

有機物質の特徴は、(1) 柔らかさ、(2) 物質設計の可能性、(3) 低次元性、(4) 電子間クーロン相関である。電子物性を探求する上で、(1) と (2) の特徴は大きい役割を果たす。

柔らかさの指標としてヤング率は、アルミニウムでは  $6.8 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$ 、鉄は  $2 \times 10^{11}$  であるが、有機物質、例えばエポキシ樹脂は  $10^{10}$ 、ナイロンやポリエチレンはその 1/3 程度、1973 年に始めて登場した金属性をもつ有機導体 TTF-TCNQ では  $1 \times 10^{10}$  である。

熱膨張率（線膨張率）を見ると、多くの無機固体では  $10^{-5} \text{ deg}^{-1}$  程度であるが、有機導体結晶では  $10^{-4}$  と、1 桁大きい。

なお熱膨張率が大きいから、物性の温度依存性の議論では定積条件の適否に注意を要する。

### 1.2 有機導体の金属伝導

伝導電子の由来 電子物性から見た場合、有機導体の構造単位は分子である。分子の電子状態は、構成原子の電子状態の重ねあわせで作られ、「分子軌道」と呼ばれる。エネルギーの高い分子軌道の電子（多くの場合  $\pi$  電子）が、ちょうど金属ナトリウムの 3s 電子と同様に伝導電子となる。バンド論的には、「分子」の存在を意識する必要はない。

<sup>1</sup>この原稿は、物性若手夏の学校サブゼミのテキストである。

<sup>2</sup>E-mail: kagosima@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

**散乱機構とデバイ温度** 分子性物質の格子には多様な光学フォノン分枝がある。特に、平板状分子の傾き振動（libration という）のエネルギーは 1meV 程度ときわめて小さい。極低温でもこれらのフォノンが存在するので、物性量がそれによる温度変化を見せることがある。物質の柔らかさを反映してデバイ温度は 100K のオーダーで、無機物質の数分の一である。

**電気抵抗の温度変化** 電気抵抗率  $\rho$  の温度依存性は、伝導電子の散乱機構を探る手がかりとなる。多くの有機導体で、 $\rho \propto T^\alpha$ ,  $\alpha \sim 2$  であり、電子-電子散乱など、フォノン散乱以外の散乱機構が示唆される。ただし、上述の定積条件には注意を要する。実際、TTF-TCNQ では各温度ごとに異なる圧力を加えて定積条件を作ると、 $\alpha \simeq 1$  となった。(J. R. Cooper, Phys. Rev. B 19 (1979) 2404)

### 1.3 バンドの形成と低次元性・密度波

有機導体のバンド幅は 0.5eV 程度で、概して狭い。これは格子定数が数 Å ~ 10 Å と大きく、また波動関数の重なりが相対的に小さいことによる。バンドモデルとしては、強束縛モデル (tight binding model) が適当である。伝導電子間のクーロン斥力に起因するクーロン相関を無視できないことが多いが、この点は後で詳しく見ていくので、とりあえずクーロンを無視する。

有機導体の電子はほぼ例外なく低次元性を持つ。構成分子が丸くなく、結晶が低い対称性（三斜，単斜）を持つことが多いからである。それはすなわち、電子の運動が異方性、換言すれば低次元性を持つことを意味する。

**低次元電子の不安定性と分極関数** 低次元電子の最大の特徴は、フェルミ面が不安定、言い換えれば金属状態が不安定で、フェルミ準位にギャップを持つ状態に相転移を起こすことである。これを考察するには図 1 にグラフを示す「分極関数」

$$\chi(Q) = \frac{1}{V} \sum_k \frac{f_{k+Q} - f_k}{E_k - E_{k+Q}} \quad (1)$$

が良い見通しを与えてくれる。ここで、 $E_k$  は波数  $k$  の電子のエネルギー、 $f_k$  はその電子のフェルミ分布関数である。

分極関数は、電子系に対する波数  $Q$  の周期的ポテンシャル  $V(Q)$  のもとで、電子系が密度応答

$$\rho(Q) = \chi(Q)V(Q) \quad (2)$$

をするときの線形応答関数である。図 1 のように、1 次元系では  $Q = 2k_F$  で応答が発散する。これは波長  $2\pi/2k_F$  のポテンシャルの下で、それと同じ波長の電子密度波が“自発的”に生じること、バンド描像で言えば、周期ポテンシャルによってフェルミ準位にギャップが現れることを意味する。

式 1 の大きさは、和の中で分母がゼロになる項に依存すると考えられる。その条件を考えると、図 2 のように、ある  $Q$  だけの平行移動に関するフェルミ面の重なり合い（「ネスティング」）が  $\chi(Q)$  を支配すると言える。

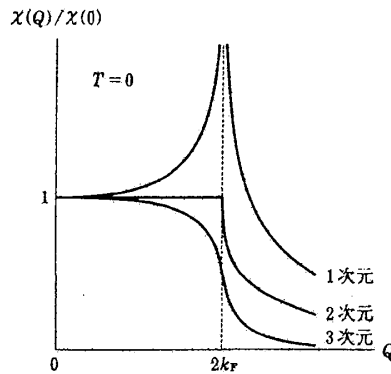


図 1: 分極関数

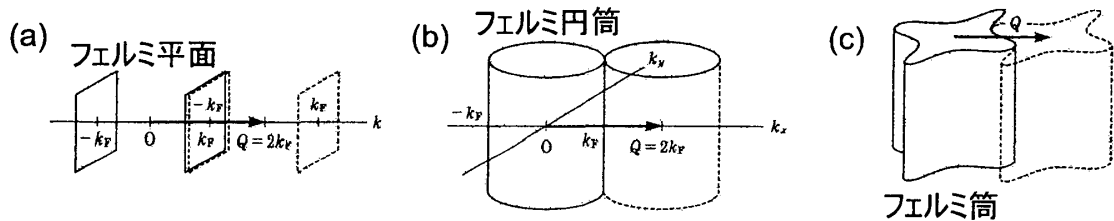


図 2: さまざまなフェルミ面のネスティング。(a) 純 1 次元フェルミ面のネスティング, (b) 純 2 次元等方的フェルミ面のネスティング, (c) 純 2 次元異方的フェルミ面のネスティング。

電子系が  $\rho(Q)$  の応答をするとき、電子格子相互作用を介して格子振動がその影響を受けるが、1 次元電子系では波数  $Q = 2k_F$  の格子振動の振動数が著しく減少する。これを「コーン (Kohn) 異常」と呼ぶ。コーン異常が発散的に起こると遂に  $Q = 2k_F$  の静的ひずみができる。これは、格子に新たな周期構造 (超格子) が生まれたことを意味し、電子系にはその周期ポテンシャルのもとで新たにブリュアン域の端にギャップが生じる。このように、波数  $2k_F$  の周期的格子ひずみが生じて電子系のフェルミ面が消失することを「パイエルス (Peierls) 不安定性」と呼ぶ。

**密度波** パイエルス不安定性が生じるとき、波数  $Q = 2k_F$  の電子密度の波と、格子ひずみの波が互いに、いわば助け合いつつ生じる。この 2 つの波の混成波を「電荷密度波 (charge-density waves, CDW)」と呼ぶ。

ここで電子間クーロン相互作用を取り入れると、図 3 に示すような「スピン密度波」が生じる。その機構は次のように考えられる。電子はフェルミ粒子だから、スピンの逆向きの 2 つの電子が同じ場所を占めることができる。しかし電子間クーロンがあると、それらは互いを避けあって異なる場所を占めるはずである。このことを伝導電子の波に当てはめると、上向きスピンと下向きスピンの 2 種類の電子がそれぞれ同じ波長の密度波を作り、互いに半波長だけずれるならクーロンエネルギーは最小になると考えられる。このとき、互いにポテンシャル (交換相互作用磁場、あるいはクーロンポテンシャル) を及ぼしあうと考えられるから、上述の  $\chi(Q)$  の不安定性が登場し

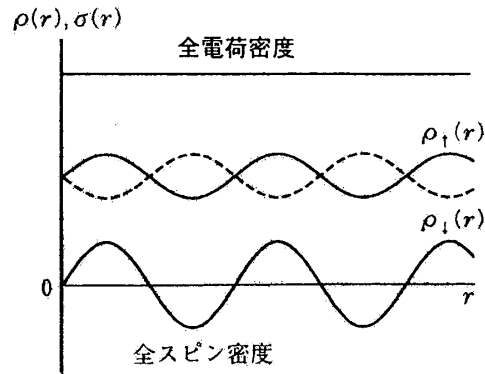


図 3: SDW。↑スピンの密度波と↓スピンの密度波の位相が同じなら CDW である。

て、密度波は  $Q = 2k_F$  の波数を持つに違いない。これがスピン密度波である。

波数  $Q$  が格子の逆格子ベクトルと簡単な整数比の関係にないとき、その CDW, SDW は不整合 (incommensurate) であるという。不整合 DW は絶対零度で完全格子のなかを抵抗なしに滑ることができる。これは超伝導とは別のゼロ抵抗機構である。DW は有限温度の現実の物質中では、あるしきい電場を越える電場のもとで本来のすべり運動をして電流を運ぶ。これらの運動は多彩な現象を生み出し、理論的にも多変数非線形の運動であるので詳しく研究されているが、未解決の問題も多い。

#### 1.4 低次元フェルミ面のトポロジーと角度依存磁気抵抗

**低次元導体の電気伝導率** 等方的 3 次元自由電子ガスモデルの電気伝導率  $\sigma$  は、緩和時間  $\tau$  を用いる簡単な扱いで  $\sigma = ne^2\tau/m$  と与えられる。ここで  $n$  は電子数密度、 $m$  は電子質量である。異方性を入れた強束縛バンドモデルでは、電流密度  $j_i = \sigma_{ij}E_j$ 、フェルミ速度  $v$  として、フェルミ面上の積分で次のように書くことができる。

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{4\pi^3} \frac{e^2\tau}{\hbar} \int \frac{v_{ki}v_{kj}}{v_k} dS_F \quad (3)$$

この計算は基本的に、フェルミ面上でのフェルミ速度の平均のような意味を持つから、図 4 の異方的 2 次元フェルミ面の例なら、 $x$  方向の伝導率が大きいくことがわかる。

**角度依存磁気抵抗** 1989 年に、それまでの物性物理で知られていなかった「角度依存磁気抵抗 (AMR または AMRO)」現象が梶田らと Kartsovnik らによってほとんど同時に発見された。(K. Kajita et al. Solid State Commun. 70 (1989) 1189) 山地, 八木, 長田らによる研究の結果, これは上述の電気伝導率の導出に磁場によるローレンツ力を取り入れれば理解できるものであることがわかった。これを応用すると, 金属電子系のフェルミ面の 3 次元形状と寸法を実験的に知ることができる。なお最近の McKenzie らの理論, 長田らの実験によれば, AMR は 3 次元フェルミ面が存在しない場合にも, あたかも存在するかのごとく生じることが明らかになっている。

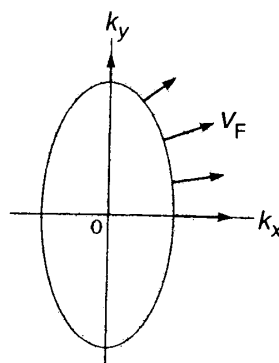


図 4: 異方的電子のフェルミ面とフェルミ速度

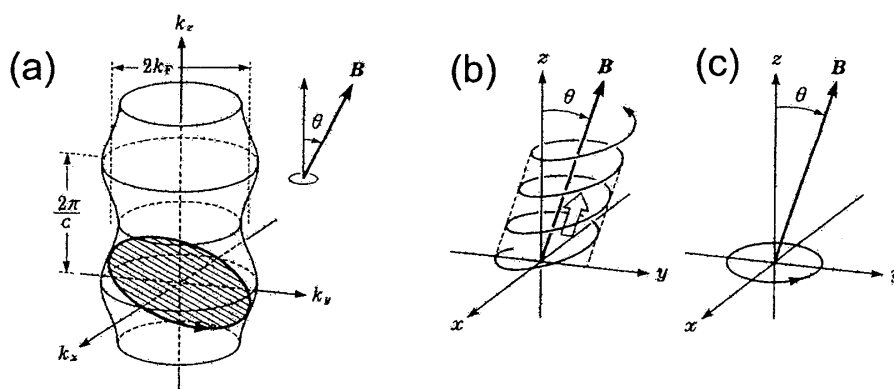


図 5: 山地・八木のモデル。(a) 波数空間における電子の軌跡, (b) 実空間における電子の軌跡, (c) 特定の磁場方位のもとで実空間における電子の軌跡。

3 次元のフェルミ面の存在の下で磁場の下での電気伝導率は次式で与えられる。

$$\sigma_{ij} = 2e^2 \sum_k \left( -\frac{df(k)}{dE} \right) v_{kj}(0) \int_{-\infty}^0 v_{kj}(t) e^{t/\tau} dt \quad (4)$$

この積分の意味するところは、波数  $k$  の状態に関して、フェルミ面の形状と磁場ベクトルの方向で決まるフェルミ面上の軌道に沿って、フェルミ速度  $v_k$  を  $\tau$  程度の時間にわたって平均することである。したがって図 5 の例のように、特定の方向の磁場の下で積分がゼロになることがあり、そのときは電気抵抗が発散する。

フェルミ面の形状次第で多種多様な AMR が見られる。擬 1 次元電子系のフェルミ面では、長田らが発見した「整合性振動」、Chaikin らの「Danner-Chaikin 振動」、吉野らの「第 3 角度効果」、花咲らの「小閉軌道効果」などが知られている。

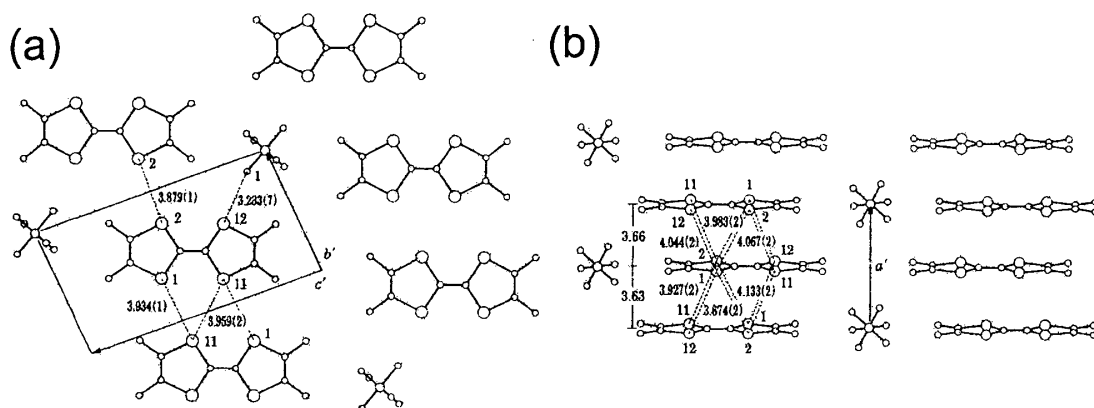


図 6:  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  の結晶構造。(a)1 次元軸に沿って見た図, (b) 分子柱を横から見た図。

## 2 有機超伝導の様相

**TMTSF 系の超伝導** 1980 年に Bechgaard, Jerome らによって, 1 次元性を持つ  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  ( $\text{X}=\text{PF}_6$ ) が 6kbar 程度の静水圧下で超伝導を示すことが発見された。

その後,  $\text{X}=\text{TaF}_6$  などさまざまなアニオンの結晶で超伝導が発見され,  $\text{X}=\text{ClO}_4$  では常圧下で超伝導が見つかった。これら TMTSF 系の超伝導の臨界温度は 1K 程度である。

TMTSF 系超伝導体の結晶構造は図 6 のようである。単位胞は平行六面体であり, その 8 個の頂点にアニオン X が位置して, 単位胞の中に TMTSF が 2 分子入る。別の見方として, 平板状の TMTSF 分子が積み重なった分子柱の間にアニオンが入った構造と見てもよい。

TMTSF 系超伝導体は特異な温度-圧力-磁場相図を持つことが明らかになった。(W. Kang et al. Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 3091.) 低圧-低磁場では電子系の 1 次元性とクーロン相互作用に起因する SDW が生じる。高圧によって次元性を高めると SDW が抑制されて超伝導が現れる。ところが強磁場を加えると, 超伝導が破れた後に SDW (磁場誘起 SDW) が現れる。これは, 磁場によって電子系の次元が実効的に下げられた結果だと理解されている。

**BEDT-TTF 系の超伝導** 1984 年に Yagubskii らによって, 2 次元性を持つ  $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$  の超伝導が発見され, これ以後, 100 種類を超える BEDT-TTF 系超伝導体が合成されたが, それらの臨界温度は 10K 程度である (現在の最高は 14K)。BEDT-TTF 系物質には多彩な多形がある。代表例の構造を図 7 と 8 に示す。

また, 図 9 のような dmit 系物質でも, 超伝導が発見されている。この系統の物質の特徴は, 特異な電子構造をもつことである。

### 2.1 異方的超伝導

有機超伝導体には, 酸化物高温超伝導体と同様の「異方的超伝導」が見られる。異方的超伝導とは, クーパー対の波動関数が球対称性を持たないことである。別の見方をすると, 2 電子の引力ポ

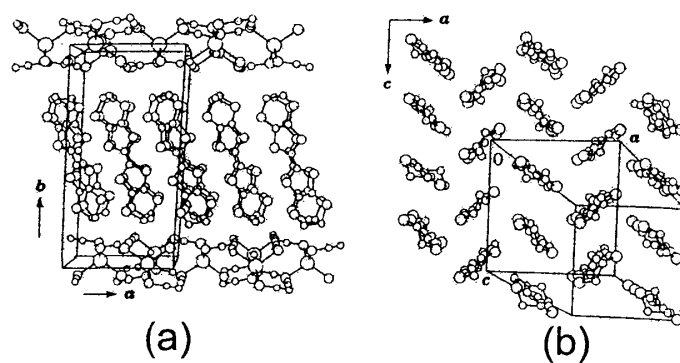


図 7:  $\alpha$  相 BEDT-TTF 系物質の結晶構造。(a) 伝導層に沿って見た図, (b)BEDT-TTF 分子の長軸に沿って見た図。

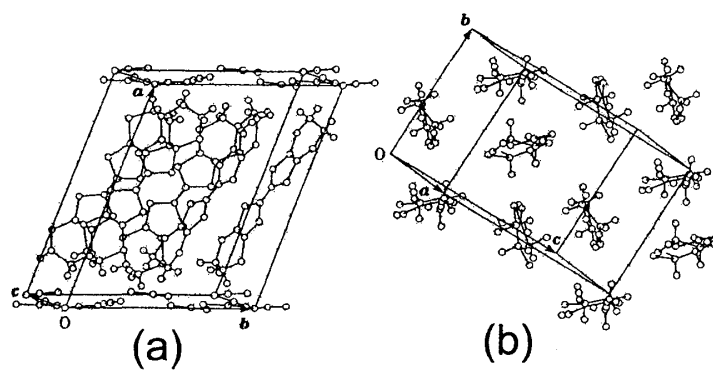


図 8:  $\kappa$  相 BEDT-TTF 系物質の結晶構造。(a) 伝導層に沿って見た図, (b)BEDT-TTF 分子の長軸に沿って見た図。

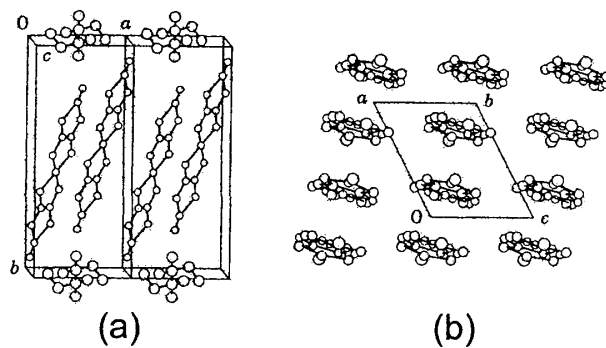


図 9: dmit 系超伝導物質の結晶構造。(a) 伝導層に沿って見た図, (b)dmit 分子の長軸に沿って見た図。

テンシャルが球対称性を持たないとも言える。超伝導ギャップが電子系のフェルミ面の場所によって異なる大きさを持ち、ギャップがゼロになる箇所もある。このような対形成が起こる原因は電子間クーロン斥力にあるとされ、クーパー対の引力機構が在来フォノンではなく、スピン揺らぎによってもたらされると理解されている。

TMTSFのような1次元系では、クーロン斥力と1次元性によってSDWが生じ、反強磁性が現れる。これはいわば非局在性が高いバンド電子の反強磁性である。2次元系のBEDT-TTF系ではクーロン斥力の役割がさらに大きいようで、後述のモット転移が生じて系は絶縁体になり、局在スピンの反強磁性が現れる。いずれの系でも適当な圧力を加えると金属性が現れ、低温で異方的超伝導が出現すると考えられる。

超伝導状態の物質に対し、STM（走査トンネル顕微鏡）を用いたトンネル分光測定を行った結果、フェルミ面上で超伝導ギャップがゼロの方向があることが発見され、この超伝導がd波対称性を持つことが示唆された。(K. Ichimura et al. Physica C 282-287 (1997) 1895, J. Supercond. 12 (1999) 519) ただし、トンネル分光の実験は必ずしも疑問の余地なく完結したというわけではない。

超伝導ギャップの有無とその方向は、磁場下の熱伝導測定によっても調べられる。実験の結果、やはりd波対称性を持つことが結論されるが、引力機構がスピン揺らぎではなく、電荷揺らぎにある可能性が指摘されている。(K. Izawa et al. Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 027002)

さらに1次元性をもつ(TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>では、超伝導状態でも磁化率が減少しないことが発見され、クーパー対がp波対称性を持つとともに、 $S = 1$ のスピンをもつ3重項状態にあることが発見された。(I. J. Lee et al. Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 017004) (原理的に同様の3重項超流動は以前から<sup>3</sup>Heで知られていたが、3重項超伝導は1998年ごろに前野らによってSr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>で発見された)。

## 2.2 磁場誘起超伝導

ほとんどの物質の超伝導は、クーパー対が $S = 0$ の1重項状態にあり、磁場で容易に破壊される。上述のp波超伝導はその例外であると考えられる。ところが強磁場のある範囲でのみ生じる超伝導が発見された。(S. Uji et al. J. Phys. Soc. Jpn. 72 (2003) 369)

この物質にはFe<sup>3+</sup>のスピンが存在するので通常の超伝導は生じにくい。しかし、それらのスピンは伝導電子とは異なる空間に存在する。そのため、強磁場で整列したスピンが作る内部磁場が、伝導電子が運動する領域では外部磁場と逆向きになり、外部磁場を打ち消すため超伝導が誘起されると考えられている。

### 3 有機物質における最近の話題

#### 3.1 電子相関と電気伝導

**電子相関** いわゆる金属伝導はバンド論で理解されるが、そこでは伝導電子間のクーロン相互作用が無視されている。ブロッホ電子の波動関数は空間に広く広がり、互いに重なり合っている。

クーロン相互作用が大きいと、電子はフェルミ統計と与えられた密度にしたがって、それぞれ異なる空間を占める。これを「電子相関」という。したがって、ブロッホ電子というよりは局在電子の描像が適当となる。電子相関の大きさは、クーロン相互作用エネルギーと運動エネルギー（バンド幅  $W$  で代表される）の比で決まると考えられる。ひとつのサイトに2電子が来るときに増加するクーロンエネルギーを「オン・サイトクーロンエネルギー」 $U$  と呼び、隣り合うサイト（あるいはさらに遠方）に2電子が来る場合のものを  $V$  で表す。

**モット状態**  $U/W$  が大きい時の絶縁体状態をモット状態と呼び、何らかの条件の変化によってブロッホ電子から局在電子に状態を転じることをモット転移という。モット転移が起きやすい条件は、(1) 低次元、(2) 1（電子/サイト）の密度である。

$V/W$  が大きいときの絶縁体状態では、多数の電子が等間隔に整列すると考えられ、これを「ウィグナー結晶」と呼ぶ。

これらは  $\kappa$  相 BEDT-TTF 伝導体でよく見られ、圧力などで  $W$  を変化させて、モット状態から抜け出るときの超伝導などの電子状態に興味をもたれている。

**電荷秩序 (charge disproportionation)** 電荷密度が半端で、 $U/W$  と  $V/W$  が大きいとき、これらの大小関係によっては局在した電荷密度が、(結晶学的には等価の) サイトごとに異なることがある。これを charge disproportionation (電荷不均等配列, 電荷秩序) と呼び、以前から 3d 遷移金属化合物などでは知られている。

$\theta$  相 BEDT-TTF 伝導体で電荷秩序がよく見られるほか、 $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  でも SDW に小さい振幅の CDW が共存することが発見されており、その CDW は電荷秩序によるものとも考えられる。

#### 3.2 超高压と異方的圧縮

現在の有機導体物性の研究の興味は、超伝導のほかに、極端条件下の物性に向かっている。静水圧だけでなく、前里・近藤ら、Brooks らによって図 10 のように結晶を狙った方向にだけ圧縮する「1 軸性圧縮」の方法が開発されている。この方法による実験で、それまで謎であった電子状態間の関係が明らかになるとともに、さまざまな新規な現象が発見されている。(Maesato et al. Phys. Rev. Lett. B 64 (2001) 155104) 1 軸性圧縮の下では、常圧や静水圧では実現できない構造が生まれるから、多くの未知の現象が見つかる可能性がある。

さらに静水圧でも従来の圧力域を超えた「超高压」域での物性探索が進められている。谷口・上床らによって、モット絶縁体が遂に有機導体として最高の臨界温度 14K の超伝導を生じることが

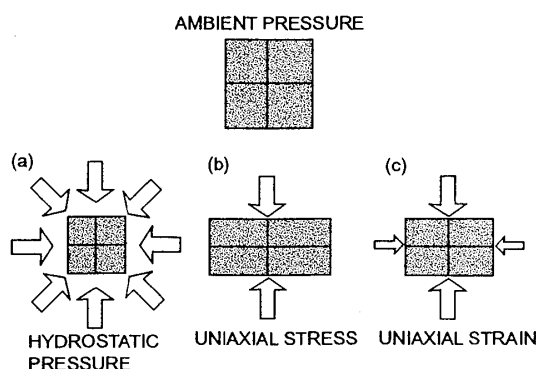


図 10: さまざまな圧縮法

発見されている。(H. Taniguchi et al. J. Phys. Soc. Jpn. 72 (2003) 468)

### 3.3 超強磁場効果

もうひとつの極端条件は超強磁場である。大道・長田らによって、極低温で100T級の強磁場の下での伝導測定技術が開発されている。このような強磁場は、「1巻きコイル」に大電流パルスを通すことによって作られる。(物性研 長田研ホームページ参照)

100T級強磁場になると、数十Å平方の面積の中に磁束量子が1本存在することになる。したがって、有機導体のように格子定数大きい物質では、単位胞を1本の磁束量子が貫く「量子極限」の状態を作ることが夢でなくなる。そのときにどのような量子現象が起こるか、期待が持たれる。

### 3.4 複合構造

物質開発では、分子やその配列の設計制御が進められているが、同時に、性質が異なる2つの物質の接合を作ることによって、新規な現象を探索することも目論まれている。接合の作り方には、マクロ、ミクロのさまざまな方法が考えられ、今後、目覚ましい成果が上がるのが期待される。

## 全般にわたる参考書

*Organic Superconductors*: Ishiguro, Yamaji, Saito (Springer, 1998)

低次元導体： 鹿児島誠一編著（裳華房，2000）