

氏名	伊藤 美穂
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記号番号	博理工甲第 974 号
学位授与年月日	平成 27 年 3 月 24 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	μ SR 法によるダイマーモット有機物質の磁性研究
論文審査委員	委員長 准教授 谷口 弘三 委員 教授 佐藤 一彦 委員 教授 飛田 和男 委員 准教授 小坂 昌史

論文の内容の要旨

一般に有機物は閉核の電子構造を採るため、有機物単体では絶縁体となる。しかし、1980 年に有機物質の一種、 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ が低温高圧下で超伝導を示すことが発見され、以降多数の有機超伝導体が見出されてきた。本研究ではその中でも擬二次元超伝導体である BEDT-TTF 系物質に注目した。これらは超伝導相と絶縁相が隣接しているという特徴がある。BEDT-TTF 系物質ではスピン液体状態、反強磁性絶縁体状態などに隣接している。このような隣接する絶縁相の性質は、超伝導の発現に対して重要な役割を演じているはずであり、超伝導を理解するためには、まずは絶縁相をキャラクタライズする必要があると言える。BEDT-TTF 系物質は、有機分子 BEDT-TTF とアニオン群 X からなる有機物質であり、伝導層と絶縁層が交互に重なった層状構造を持ち、BEDT-TTF の配列によって α 型、 β 型などと表記される。

本研究の対象物質は、このような物質群の中でも κ 型配列を持つ、 κ -(BEDT-TTF) $_2$ X である。ここで、X は、1 価のアニオン群 X ($X=\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$, $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$) である。この系は、金属相と常磁性絶縁相、超伝導相と反強磁性絶縁相が一次転移を介して隣接しており、特徴として、BEDT-TTF がダイマー（二量体）構造を採ること、他の配列の物質と比べて高い超伝導転移温度を持つことなどが挙げられる。

κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ はこの κ 型有機伝導体の中でも非常に多くの磁性研究が行われてきた。しかしながら、その磁性は非常に複雑で、反強磁性転移温度付近でジャロシンスキー – 守谷相互作用によりキュアントフェロの成分を伴い、残留磁化の測定の結果と、高磁場をかけて実験して得られたネール点が異なることが報告されている。また、真の零磁場におけるネール点は未だ観測されていない。さらに、面内の交換相互作用が、1mT の典型的な双極子相互作用よりも小さいくらいで、二次元性が非常に強い物質だということがわかっている。すなわち、この系はスピン $S=1/2$ 2 次元ハイゼンベルグモデルと見なすことができる。今回この物質に零磁場 μ SR 法、ならびに磁化測定を適用した。 μ SR 法は、スピン偏極したミュオンをプローブとして物性研究を行う微視的実験手段であり、局所的な磁場の大きさやゆらぎ、分布などのダイナミクスの議論が可能である。しかし、加速器実験であるため、試料が大量に必要となる。そのため、大量合成が特に困難な有機伝導体では研究例が少なく、限定的となっている。特に κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ は合成

が非常に難しいとされており、本研究ではまず試料の大量合成法を確立し、次にイギリスのラザフォード・アップルトン研究所にて、 μ SR 実験を行った。

この二つの実験からネール点を議論すると、残留磁化の測定より、ネール点は $22.80 \pm 0.02\text{K}$ という結果が得られ、 μ SR 実験からは、有限温度においてほぼ零磁場の状態 ($\pm 20\text{mG}$) で反強磁性秩序転移を観測することに成功した。この結果から、 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl が絶対零度以外では磁気転移しない 2 次元ハイゼンベルグモデルにおいて、自発的に磁気転移を発現することが解かった。この磁気転移は極めて小さな面間の相互作用によるものであると考えられる。また明確な回転シグナルの観測から、この磁気秩序は、3 次元的な長距離秩序であることがわかった。

また、d8- κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br (d8- κ -BEDT-TTF を重水素化したもの) は、超伝導相と反強磁性相を隔てる一次転移近傍に位置しており、反強磁性相の中にわずかに超伝導相が競合して存在している。結晶構造は κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl とほぼ変わらないが、それが持つような磁場中での磁気転移は起きない。しかしながら先の実験と同じく、ネール点が磁場中と零磁場で異なる可能性があることは否めない。また、この結晶は相図上で、三重臨界点の可能性が考えられていたが、 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl のガス圧の測定で四重臨界点の可能性が示唆されており、四重臨界点近傍に位置する d8- κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br の零磁場下における磁性状態は非常に興味深い。四重臨界点の構造、ならびに零磁場におけるネール点を調査すべく、磁化測定と μ SR 法を用いた。

零磁場 μ SR の結果からネール点が超伝導転移温度とほぼ変わらない値であることが解かった。残留磁化の結果についても追って報告する。

以上、2 つの試料から結果、両結晶において μ SR 法を適用し、回転シグナルの観測から、 κ 型反強磁性体では初、 μ SR 研究の中では 3 つ目、4 つ目の反強磁性シグナルの観測に成功した。

論文の審査結果の要旨

本論文は、層状有機磁性体の磁性を磁化測定とミュオンスピン緩和法 (μ SR) 測定によって議論したものである。一つ目の対象物質は、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]₂Cl (κ -Cl) である。この物質は、常圧下では反強磁性絶縁体であるが、加圧下では、有機物質の中でも二番目に高い転移温度を持つ超伝導特性を示す。この超伝導は、古典的なメカニズムではない非従来型の超伝導発現機構を持つと考えられている。また、加圧下的高温側では、モット転移が出現する。臨界圧が数百 bar と低いことから、ヘリウムガス圧を用いた理想的な静水圧実験がなされており、モット転移の臨界終点の存在の確認と、そこでの臨界指数の決定がなされている。また、この物質は異方的三角格子と見なせる系であるが、関連物質に純三角格子と見なせる系があり、その系の研究が近年注目されているが、ここでは頻繁に κ -Cl の物性と比較される。このように、 κ -Cl は、様々な異常物性を示す κ -型 BEDT-TTF 塩の母物質と見なせ、それゆえ、物性の理解が極めて重要である。

しかしながら、これまでの多くの研究にもかかわらず、基本的な物性ですらコントラバーシャルである。第一に、磁気転移温度がいくらなのかいまだ収束していない。あるグループの主張は、磁気転移は 23K であり、磁場を印加すると磁場誘起の常磁性が 23K 直上に出現し、そのため磁場中では転移温度が 27K のように見えるというものである。また、もう一方のグループの主張は、反強磁性転移が 27K であり、弱強磁性の転移が 23K であるというものである。この問題を解決するためには、ゼロ磁場で、反強磁性転移の転移温度を決定しなければならない。ゼロ磁場比熱測定では、磁気転移が全く観測されないという事実とともに、これを可能とする手法は、 μ SR しかない結論づけられる。

一方、この物質は、反強磁性共鳴の実験により、交換相互作用の異方性が面内と面間で 10^6 倍異なるという結果が得られている。これは、この物質は、2D ハイゼンベルグモデルに限りなく近い系と見なせることを意味する。このような状況下では、ゼロ磁場下で磁気転移を起こすのかどうかということ自体が疑問となる。

以上のような背景から、申請者は、 κ -Cl の磁性を磁化測定と μ SR により議論した。磁化測定から、弱強磁性の転移温度がこれまでの報告と同じ約 23K であることを確認した。次に、ゼロ磁場下 μ SR 測定により、低温で明確な磁気秩序を観測した。これにより、この物質では、面内相互作用の 10^6 倍である面間相互作用が、三次元秩序化をもたらしていることを明らかにした。さらに、 μ SR で決定した内部磁場と、磁化測定で測定した残留磁化の温度依存性がみごとに一致することを見出した。これにより、この物質の反強磁性転移温度と弱強磁性の転移温度はともに 23K であることを見出した。さらに得られた内部磁場の情報をもとに、ミュオンサイトの議論を行った。 μ SR 実験の弱点は、ミュオンが止まっている場所がわからないという点である。有機物質のような複雑な結晶構造を持つ系では、なおさらミュオンサイトの推測は困難である。しかし、今回、内部磁場という実験結果が得られたことから、候補となるサイトを選定し、そこでの内部磁場を計算により求め、もっとも可能性のあるミュオンサイトを割り出した。これまで、DFT などの理論計算でミュオンサイトが議論されてきたが、今回のように実験結果からミュオンサイトを議論したのは、有機伝導体の系では初めてである。

また、二番目の対象物質として、 $d8$ - κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]₂Br($d8$ - κ -Br) をとりあげ、この物質の磁性を磁化測定と μ SR により議論した。得られた結果は、 κ -Cl と比較して議論されたが、この系でも、磁場印加により磁気転移温度が上昇するよう見えることが初めて分かった。このことにより、磁場誘起常磁性は、この系での普遍的な現象であることがわかった。また、得られた結果は、どれも κ -Cl と類似したものであっ

たが、d8- κ -Br ではスピンの乱れの効果が顕著であるという結果が得られた。この系がモット転移近傍に位置しており、金属相が混じるという事実、あるいは、スピン相関の発達による短距離秩序のよるものと考えられる。

以上、本研究は、有機導体分野および磁性分野において、多くの顕著な寄与を含んでいる。審査の結果、十分に博士論文に値するという結論とした。