

氏 名	上原 友敬
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 1010 号
学位授与年月日	平成 28 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	Study of Critical Behaviour on Layered Organic Conductors (層状有機導体における臨界現象の研究)
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 准教授 小坂 昌司 委員 教授 飛田 和男

論文の内容の要旨

数十年にわたり、強相関電子系は実験、理論双方の立場から最も興味深い研究領域とみなされてきた。これは、この系が超伝導、磁気秩序、スピン液体、あるいは Mott 絶縁など種々の物性を示すゆえである。これらの様々な振る舞いは、物質中においてはそれぞれの電子とその間の相互作用が系の性質を決定するうえでもっとも重要な役割を果たしているということを示している。

有機分子を含む物質群は、その舞台のシンプルさから、このような強相関電子系の振る舞いを研究するのに大変適している。また、多くの有機分子を含む物質群は化学反応によって得られるため、その他の強相関電子系と比較して非常に不純物が少なくなり、系の乱れに対してセンシティブな物性の研究にあたり有利に働くと考えられる。

この中でも、BEDT-TTF（以下、ET）と呼ばれる分子を含む系は、当初有機物の中で高い超伝導転移温度を示す系として、後に電子相関によって多様な物性があらわれる系として注目された。中でも一価アニオンと 2 つの ET 分子からなる 2:1 組成の電荷移動錯体は、一般に擬二次元の層状構造をとり、分子層内での分子の積層パターンによって様々に分類される。この中でも κ 型積層を示す κ -(ET)₂X (X: 一価アニオン) と呼ばれる物質群は、ET 分子が二量体を組むことにより、1/2 充填のバンド構造を取ることが知られており、電子相関の効果の大きな系では、Mott 絶縁状態を取る。

本研究の目的は、この κ -(ET)₂X と呼ばれる強相関電子系において、この系が示す、超伝導 / 磁気秩序 / Mott 転移について、その臨界性を詳しく調べることにある。これら 3 つの転移は対象とする系の擬二次元性、あるいは高温超伝導体のアナログとしての側面から、非常に興味深いものである。しかしながら、相転移の基本的性質ともいえる転移の臨界性に関しては、これらのいずれの転移に関してもいまだに議論のあるところであり、さらなる実験的 / 理論的研究が必要とされる状況である。

本論文では、このような状況を踏まえて、複数の κ -(ET)₂X 系の物質において、ミュオンスピン回転 / 緩和法 (μ SR) および磁化測定の実験結果を報告し、先に述べた 3 つの転移の臨界性を議論した。また、それぞれの転移について、超伝導および Mott 転移に関する研究については磁化測定をそのプローブとして採用し、一方で磁性に関してはミクロスコピック (μ SR)、マクロスコピック (磁化) 双方の測定からその磁気

的性質を研究した。また、これらの実験では、アニオンの置換、ET 分子における重水素化、ヘリウムガスを用いた圧力印加という3つの手法を組み合わせることで電子相関の大きさを制御し、それぞれの転移にどのように電子相関が影響を及ぼすのかについても実験的研究を行った。

この研究によって、

- 1) 熱力学量によって見積もられた、擬二次元系での Mott 転移の臨界性
- 2) ゼロ磁場下での κ -(ET)₂X 系の磁気秩序の臨界性
- 3) 超伝導の前駆現象である超伝導ゆらぎの臨界性、およびその電子相関依存性が初めて明らかになった。

これらのなかで、Mott 転移の臨界性に関しては、これまで熱力学量においては報告されたことのない新しい組み合わせの臨界指数を観測した。この結果は、これまでに知られているバンド幅制御型の Mott 転移の臨界指数とは全く異なっており、これは Mott 転移の臨界終点温度が約 40K と低いことによって量子効果が有限温度においても現れていると解釈することが可能である。実際に、この実験的に得られた臨界指数は、量子効果の顕著な系での理論的予言の値に一致しており、この系における Mott 転移の特異性を反映していると考えられる。

また、超伝導ゆらぎに関しては、ゆらぎの生じる温度領域が電子相関の効果が大きくなるにしたがって急峻に成長することも明らかにした。これまでこの領域での電子相関の効果に関しては輸送係数による研究が報告されるのみであったが、既報の結果とは異なり、高温、強相関側でこのゆらぎが抑圧されることがわかった。これは、輸送係数に報告のあるゆらぎ開始温度はバルクな系の性質を反映したのではなく、表面などで引き起こされる本質的でない振る舞いを見ているものであるという可能性を強く示唆するものである。すなわち、この系における超伝導ゆらぎの振る舞いは本研究をもって初めて明らかとなったものである。

論文の審査結果の要旨

本論文は、BEDT-TTF 系有機伝導体が示す種々の相転移現象に着目し、そこでの臨界現象を調査し議論することで、バンド充填一定状態における電子相関効果が織りなす様々な特異な現象を明らかにしたものである。

有機伝導体は、有機物質が電気を流すという興味から出発し、超伝導、金属絶縁体転移、磁性など、興味深い現象があいつで発見され、それらすべてが近年の研究対象となっている。特に、 κ -型有機伝導体と呼ばれる一連の物質群は、有機伝導体の宿命の特徴であった擬1次元性ではなく、擬2次元的な電子構造をとっていることから、多くの研究者の興味を獲得した。また、この κ -型有機伝導体は、微小な圧力印加もしくは原子の置換によって電子物性を制御できることから、種々の実験により電子相図が構築されている。この電子相図には、金属相、絶縁体相、超伝導相、反強磁性相があり、相転移の立場では、Mott 転移（常磁性金属―常磁性絶縁体転移）、磁気転移、超伝導転移、超伝導―磁性体転移を内包している。これらの電子物性や相転移現象は、系が二次元であり、乱れを導入しないでバンド充填が一定の条件下でバンド幅が制御されるといったある種の理想的な環境下で生じる現象であることから、多くの研究者の注目を集めた。また、相転移近傍の臨界現象についても数は限られているが研究例があり、この系の特異性が浮き彫りになっている。しかし、これらの現象の多くが圧力下で生じることから熱力学量で議論された例がほとんどない。このような状況において、本研究では、熱力学量の一つである磁化を測定することによって、三種類の相転移近傍の臨界現象を調査したものである。

第一の研究対象は Mott 転移における臨界性である。賀川らは、電気抵抗測定からこの Mott 転移の臨界指数がこれまでに知られていない特異なものであるとして報告している。臨界指数は、ユニット（電子や分子）の違いによらず、系の次元性やユニットの次元性（例えば、スピンではハイゼンベルグカイジングなのかということ）などにのみ依存する普遍的な値をとることが知られている。このような普遍的な指数に新規な値を得られたということは、相転移現象に関する理論の再構築が迫られるような重要な問題である。しかし、賀川らの実験は電気抵抗測定であり、電気抵抗測定が系の秩序パラメーターと直接的な関係があるのかという問題については議論が残っている。そこで、本研究では、磁化測定で Mott 転移を研究し、臨界指数の決定することにした。これに先立ち、磁化をヘリウムガスの圧力下で測定できる装置の開発を行った。実は、このような装置は世界的にみてもあまり例がない。この開発は、他の研究者が中心となって進められたが、本人もこの開発に加わり重要な役割を果たした。実際、ここで得られた結果は、この装置の first data であった。まず、モット転移にそって圧力変化をさせながら磁化を測定することにより、一次転移による磁化のとびが観測された。モット転移を磁化で観測したという例はこれまでにないものである。されにこの磁化のとびを Mott 転移の臨界終点に向かって測定していき、臨界終点での臨界指数の一つである β を決定した。この β はほぼ1であり、賀川らの実験と整合するものであった。近年、賀川らの研究を受けて、Mott 転移の新たな理論が提案されている。そこでは、バンド幅のエネルースケールが Mott 転移の臨界終点のエネルースケールよりもはるかに大きいことから、臨界終点での量子効果が無視できず、量子効果を取り入れた新たな臨界指数が提案されている。本実験結果は、この理論予測と合致するものであった。

第二の研究対象は、超伝導転移温度直上で観測されるこの系の超伝導ゆらぎである。近年、ネルンスト効果の実験により、この κ -型有機超伝導体では、転移温度の二倍高い温度から超伝導ゆらぎが生じ、系を Mott 転移近傍に制御すると、このゆらぎの温度域は拡大し、転移温度の5倍の温度から生じているという報告がなされている。このように異常に高い温度から生じる超伝導ゆらぎは、古典的な超伝導体で生じる波

動関数の振幅ゆらぎのモデルでは到底説明できないため、位相のゆらぎのモデルが提唱されている。しかし、位相のゆらぎのモデルには異論もあり議論が拮抗している。そこで、この現象の有無を多角的に調査するために、磁化測定を行った。磁化測定の結果、ある種の物質において超伝導ゆらぎが転移温度の約二倍高い温度から観測され、ネルンスト効果の実験結果を再現した。しかし、電子相関効果を圧力印加や原子置換で制御しながら超伝導ゆらぎを調査したところ、ネルンスト効果で見られた Mott 転移近傍での発散的超伝導ゆらぎの発達は観測されなかった。むしろ、超伝導ゆらぎは、電子相関を強めていった際、あるところから転移温度の二倍程度まで突然発達し、その後 Mott 転移に向かって一定となる振る舞いが観測された。この事実は、ネルンスト効果で見られた発散的振る舞いはバルクの性質ではないこと、超伝導ゆらぎの発達には次元交差が関与している可能性があることが示唆された。

最後の研究対象は、磁気転移である。この系の磁気転移については多くの研究例があるものの、この磁気転移の特殊性からこの相転移の本質を明らかにすることは困難であった。これは、この磁気転移がゼロ磁場下でのみ発生し、磁場下ではクロスオーバーになるからである。すなわち、この磁気転移の本質をとらえるためには、ゼロ磁場下でマイクロなプローブで調査しなければならない。現状、この系においてこれが可能であるのはミュウオンスピン回転法のみである。そこで本研究では、 κ -型有機磁性体の二つの試料を用意し、ミュウオンスピン回転法の実験を行った。二つの試料のうち一つについては、磁気転移の臨界指数 β が決定され三次元ハイゼンベルグモデルで予測される値とほぼ一致した。このことは、このような二次元的な物質においても磁気転移は三次元性が重要な役割をしていることを意味している。また、この研究を通して、ゼロ磁場下においての本質的な磁気転移温度とミュウオンが感じる内部磁場が決定された。ミュウオンサイトに関しては、二種類の手法を用いて数値計算し実験結果と比較することによって議論した。結果として、ミュウオンサイトの一つは BEDT-TTF 分子の六員環の中心である可能性が濃厚となった。このことにより、内部磁場が局在スピンのモーメントと比例することが明らかになった。以上のことから、ゼロ磁場磁気転移温度と内部磁場の関係を調べたところ、きれいな正の相関があることが判明した。すなわち、この系の磁気転移温度がモーメントの大きさに依存していることを意味する。この系の磁気転移温度は、電子相関を弱めていったときに減少することわかってきたが、この現象は交換相互作用の立場では理解できない不思議な現象であった。本研究により、この不思議な現象の起源を明らかにすることに成功した。