HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Pressure effect on electric and magnetic properties in λ-(D)2GaCl4 [D = ET, BETS] proved by 13C-NMR and Coupling of molecular motion and electronic state of organic molecular dimer Mott insulator β'-(ET)2ICl2 proved by 1H- and 13C-NMR [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	澤田, 賢志
Citation	北海道大学. 博士(理学) 甲第14356号
Issue Date	2021-03-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/81911
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Masashi_Sawada_abstract.pdf (論文内容の要旨)

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（理　学）　氏　名　　澤田　賢志

学 位 論 文 題 名

Pressure effect on electric and magnetic properties in λ-$(D)_2GaCl_4$ [D = ET, BETS] proved by ^{13}C-NMR
and
Coupling of molecular motion and electronic state of organic molecular dimer Mott insulator β′-$(ET)_2ICl_2$ proved by ^{1}H- and ^{13}C-NMR

（^{13}C-NMR 法による、λ-$(D)_2GaCl_4$ [D = ET, BETS]の圧力下電子物性の研究
および
^{1}H- および ^{13}C-NMR 法による、ダイマーMott 絶縁体β′-$(ET)_2ICl_2$ の電子状態と結合する分子運動に関する研究）

近年、有機伝導体における非従来型超伝導の発現メカニズムの解明が物性物理学における代表的な課題の一つとなっている。有機伝導体は電子を供給するドナー分子（有機分子）と電子を受け取るアクセプターアニオン（無機分子）からなる層状構造をなす電荷移動錯体として知られており、ドナー分子やアニオンを置換することにより容易に電子物性が変化することが知られている。超伝導を示す有機伝導体の中でもとりわけ有名なκ-$(ET)_2X$ [ET: bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene, X: monovalent anion] は、超伝導相に隣接する反強磁性絶縁相の存在が知れれており、反強磁性的な電子相関が超伝導の電子対生成に重要な寄与をすることが示唆されている。このため、超伝導相に隣接する絶縁相の磁気的な性質を調べることは、超伝導メカニズムの探求において重要な役割を担う。本研究のターゲット物質であるλ型有機伝導体のうち、λ-$(BETS)_2GaCl_4$ [BETS: bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene] (以下、BETS 塩) がおよそ 6 K で超伝導転移を示し、さらに電子比熱測定によって d 波の超伝導が示唆されている。ほかにも、Pauli 限界を超える強磁場下での超伝導(いわゆる FFLO 状態)が実験的に示唆されており、盛んな研究がなされている。しかしながらλ型の温度-圧力相図には未解明な点も多い。例えば、λ-$(ET)_2GaCl_4$(以下、ET 塩) は低温 13 K で反強磁性転移をする絶縁体として知られ、温度-圧力相図では、BETS 塩とは反対側の最も負圧側に位置するが、ET 塩と BETS 塩の中間領域に位置するλ-$(STF)_2GaCl_4$ [STF: bis(ethylenedithio)diselenadithiofulvalene] (以下、STF 塩) では極低温においても磁気秩序が観測されず ET 塩の反強磁性相と BETS 塩の SC 相が隣接しないという状況になっている。しかしながら多くの非従来型超伝導体では SC 相の付近に反強磁性的な揺らぎを持つ絶縁相が存在しているため、一見このλの相図は不可解に思われる。そこで問題となるのは、STF 塩が低温で磁気秩序を示さないのはなぜかという点と、ET 塩の反強磁性相相が圧力下ではどのように振る舞うのかという点である。STF 塩が低温で磁気秩序を示さない原因の可能性の一つとして挙げられるのは、STF 分子が持つ非対称性である。STF 分子の中央の C=C に結合する原子は左右で異なっている(硫黄原子とセレン原子)。そのため、この対称性がドナー層内に乱れの効果をもたらし、反強磁性秩序を妨げている可能性が指摘されている。そこで我々は、分子に非対称性がない ET 塩の圧力下での磁性を観測することによりこの可能性を検証することを試みた。NMR 法は局所的な電子スピンの挙動を観測するミクロスコピックな測定であり、電子スピンの関与する物性を調べるうえで強力な手法となる。特に ET 分子の中央付近の C 原子は HOMO の電子密度が最も高くなる領域にあり、伝導電子の性質を調べるうえで最適なプローブとなる。そこで我々は ET 塩の単結晶に 0.4 ~ 2.0 GPa 程度の静水圧を加えながら ^{13}C NMR の測定を行った。核スピン-格子緩和時間 (T_1) の測定の結果、0.4 GPa の圧力下での $1/T_1T$ (T: 温度)の値が 3 K でピークを持つことを発見した。こ

れは、3 K での反強磁性転移を示しており、常圧で 13 K であったネール温度がわずかな圧力で急激に抑制されることを示している。更に高い圧力下 (1.0, 2.0 GPa) では 3 K までピークが見られず反強磁性転移は確認できなかった。したがって、λ型の相図においては ET 塩の反強磁性相は高圧側まで存在しているわけではなく、STF 塩の圧力領域ではすでに抑制されていることが示された。つまり、STF 塩で当初指摘されていたドナーの非対称性が磁性に与える効果は少なく、STF 塩が磁気秩序を示さない原因および、ET 塩の反強磁性相が急激に抑制される原因について今後の研究によって明らかにする必要があることが分かった。

以上の研究によってλ型相図では反強磁性相と超伝導相が隣接しないことが明らかとなったが、近年の研究により BETS 塩の超伝導相に隣接するスピン密度波(SDW: spin density wave)の秩序状態の存在が明らかとなった。BETS 塩の常圧の NMR 測定においても、10 K 以下の低温で磁気揺らぎの存在が確認されており、それは SDW 揺らぎによるものと考えられている。更に、SDW 揺らぎが BETS 塩の超伝導の発現メカニズムに重要な寄与をする可能性が指摘されているが、それらの間の具体的な相関関係は明らかとなっていない。BETS 塩では圧力を加えることにより超伝導転移温度が単調に減少していくが、SDW 揺らぎの圧力下の振る舞いは明らかとなっていない。我々はそれを明らかにするため、BETS 塩において 0.3, 0.6, 1.1 GPa の静水圧下で ^{13}C NMR の測定を行った。

核スピン-格子緩和時間 (T_1) の測定の結果、0.3 GPa の圧力下での $1/T_1T$ の値が 20 K 以下で増大しスピン揺らぎの存在を確認した。特に、0.3 GPa での $1/T_1T$ の低温での増大は常圧のそれに比べ 2 倍以上と大きく、スピン揺らぎが圧力下で増強されていることが示された。更に圧力を加えると、0.6 GPa　においても低温でのスピン揺らぎの存在が確認されたが、その値は常圧と同程度にまで抑えられていた。1.1 GPa の圧力下では、$1/T_1T$ の値がほとんど一定値となりスピン揺らぎはほとんど消失していることが分かった。これらの結果により、SDW 揺らぎの強さがそのまま超伝導転移温度に相関しているわけではないということが明らかになった。これは、SDW 相近傍の超伝導相を持つことで有名な擬一次元有機伝導体$(TMTSF)_2PF_6$ の NMR 測定の結果とは異なっている。一方、NMR スペクトルのシフトから求めたフェルミ面の状態密度は 1.1GPa の圧力下で常圧の 60%程度まで減少することが分かった。そのため、BETS 塩における超伝導転移温度の減少は、フェルミ面の状態密度の減少が主な要因となっている可能性がある。更に我々は、電子相関の強さの指標となる Korringa 因子の計算を行った。その結果、常圧及び 0.3 GPa では Korringa 因子の値は 1 に近く、電子相関の弱い電子状態を示しているが、圧力下では Korringa 因子の値が 2 近くまでに上昇し電子相関が強くなっていることを示唆する結果となった。しかしながら、SDW 揺らぎは圧力下ではほとんど消失してしまっているため、別の反強磁性揺らぎの存在を考える必要がある。この現象を説明する一つの可能性としてフェルミ面の変形による効果が挙げられる。BETS 塩のフェルミ面は擬一次元的なフェルミ面と 2 次元的なフェルミ面が同時に存在しており、常圧ではそれらが分離しているが、0.6 GPa 以上の圧力下でそれらのフェルミ面が混合し電子相関の強さに変化をもたらし、新たな反強磁性揺らぎを誘起したと考えることができる。この現象はシングルバンドのフェルミ面を持つ TMTSF 系やκ型有機伝導体では考えにくく、λ型特有の現象と思われる。この可能性の検証には圧力下でのフェルミ面の形状のさらなる研究が必要である。

結論として、今回の我々の NMR 測定によって BETS 塩の SDW 揺らぎの圧力下での振る舞いが明らかになった。超伝導転移温度との定量的な相関は認められないものの、SDW 揺らぎが消失する圧力下でほとんど同時に超伝導相が消失していることから、SDW 揺らぎは超伝導の発現に必須の要素である可能性が高いと思われる。更に圧力下では SDW 揺らぎの消失に代わり新たな反強磁性相関の発達が示唆され、フェルミ面の形状が変形することによるλ型特有の現象と考えることができる。これらは、これまで研究されてきた有機伝導体には見られなかった現象であり、本研究をもとに、有機伝導体における超伝導の発現機構と磁気揺らぎとの関係についてより詳細な議論が今後の実験、理論両面からのアプローチによって明らかにされていくものと思われる。