HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | Microscopic Study of Organic Superconductors near Antiferromagnetic Insulating Phase by 13C NMR Spectroscopy [an abstract of entire text] |
| Author(s) | 小林, 拓矢 |
| Description | この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。<br>https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/ |
| Degree Grantor | 北海道大学 |
| Degree Name | 博士(理学) |
| Dissertation Number | 甲第13125号 |
| Issue Date | 2018-03-22 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/70017 |
| Type | doctoral thesis |
| File Information | Takuya_Kobayashi_summary.pdf |

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

# 学 位 論 文 の 要 約

博士の専攻分野の名称　博士（理　学）　氏　名　　小　林　拓　矢

## 学 位 論 文 題 名

Microscopic Study of Organic Superconductors near Antiferromagnetic Insulating Phase by $^{13}$C NMR Spectroscopy
（$^{13}$C NMR 法による反強磁性絶縁相に隣接した有機超伝導体の微視的な研究）

近年強相関電子系の超伝導研究において、超伝導の発現メカニズムを明らかにする上で、超伝導相とそれに隣接した電子相の関係が盛んに調べられている。有機伝導体は伝導層と絶縁層が交互に積層した擬二次元的な結晶構造を持つ。伝導層においてはドナー分子間のバンド幅とクーロン相互作用が拮抗しており、ドナー分子の配列によって様々な電子物性が現れる。例えばβ”型やα型と呼ばれる分子配列では電荷秩序近傍に超伝導が観測され、κ型配列では反強磁性秩序近傍に超伝導が現れる。このように分子配列の違いによって現れる多様な物性は強相関電子系の超伝導を調べる上で有益な情報を提供する。本研究では反強磁性絶縁相に隣接した超伝導体であるκ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$ (κ-Br)に注目した。特に(1)超伝導ゆらぎと(2)超伝導の不純物効果の観点から研究を行い、強相関電子系における超伝導の性質を調べた。反強磁性近傍の超伝導は、有機伝導体の分野においてはκ型塩しか確立されていない。そこで反強磁性近傍の超伝導体の候補として考えられるλ-$(BETS)_2GaCl_4$ (λ-Ga)に注目した。この物質の隣接相にはいくつかの異なる絶縁相の存在が報告されているが、試料サイズの問題から電子状態を観測する適切なプローブが存在せず、λ-$(BETS)_2GaCl_4$ 自体の電子状態は殆ど理解されていなかった。本研究においては、(3)初めて BETS 分子において片側 $^{13}$C 置換という方法論を確立し、λ-Ga における隣接相の影響を $^{13}$C NMR 法により調べた。さらにそれらの隣接相と超伝導の関係を議論するために、超伝導ギャップの対称性についても調査した。

(1) 超伝導ゆらぎとは超伝導転移に伴うゆらぎにより、常伝導状態で短距離的にクーパー対が生成される前駆現象である。超伝導ゆらぎ領域は強い電子相関によって増大すると考えられている。理論研究からは、超伝導ゆらぎが準粒子状態密度に影響を与えることが示唆されていたため、実験的な観測が期待されてきた。銅酸化物超伝導体において盛んに試みられてきたが、超伝導転移温度 $T_c$ 直上で現れる擬ギャップ状態が観測を困難にした。そこで $T_c$ 直上でフェルミ液体状態であるκ-Br において、ネルンスト効果測定や磁化測定により超伝導ゆらぎが見出されていることに着目した。これらの実験は、超伝導ボルテックス生成やマイスナー効果による超伝導ゆらぎの間接的な観測である。本研究では、NMR 法による核スピン格子時間 $T_1$ を測定し、準粒子状態密度に比例した $1/T_1T$ の温度変化を調べることで、超伝導ゆらぎの効果を直接的に観測したことが特徴である。低磁場における NMR 測定により、ナイトシフトは 10 K 以下で減少するのに対し、$1/T_1T$ が 14 K 以下で減少した。この結果は超伝導ゆらぎ領域において準粒子状態密度が減少することを初めて実験的に明らかにしたことを示す。反強磁性近傍の広い超伝導ゆらぎ領域は電子相関が重要であると考えられ、強相関電子系における超伝導の性質を明らかにする上で重要な証拠である。

(2) 超伝導ギャップの対称性は超伝導のメカニズムと密接に関係しており、κ-Br において多くの研究手法により調べられてきたが、完全なコンセンサスは得られていない。超伝導の不純物効果は超伝導ギャップの対称性を調べる上で有効な手法であるが、有機伝導体は電解法により結晶を育成する際に不純物が結晶から排除されてしまうため、不純物効果の研究が困難であった。そこ

でκ-Br において、ET 分子とほぼ同じ分子構造を持つ STF 分子を混ぜることによる系統的な $T_c$ の制御法に着目した。これは不純物効果の研究モデルとしての候補であるが、有機伝導体においては不純物効果と同時に化学圧力効果も考慮する必要がある。そのため本研究では $T_c$ が減少する機構を解明することを目的とした。$T_1$ 測定の結果、STF 分子のドープ量を増やしていくことで、最低温で $1/T_1T$ が増大した。この結果はクーパー対が不純物散乱により破壊され、準粒子として低エネルギー領域に存在することを示している。つまり STF 分子は不純物効果をもたらす。この結果は、今後 ET 塩において不純物効果を研究するために STF 分子が有効であることを示す。同時に不純物によって残留状態密度が生じたことはκ-Br がギャップにノードを持つ異方的超伝導体であることを示唆する強い証拠である。

(3) λ-Ga は FFLO 超伝導や *d* 波超伝導相など非従来型の超伝導として興味が持たれている。BETS 分子を ET 分子に置換することで反強磁性相が現れ、一方で $GaCl_4$ 中の Cl の一部を Br に置換すると非磁性絶縁相が誘起されることが報告されている。これらの絶縁相がλ-Ga に与える影響は興味深いが、$T_c$ 以上の常磁性状態については理解が進んでいない。NMR 法による $T_1$ 測定は隣接した電子相に由来した磁気ゆらぎを敏感に検知することができるため、隣接相の影響を調べる上で有効な手法である。BETS 分子中の $^{77}$Se や $^{1}$H 核で NMR 測定が行われているが、低感度や電子系との結合が弱いなどの問題があるため、本質的な理解には至っていない。そこで本研究では BETS 分子の中心の炭素原子の片側を $^{13}$C 置換した。$^{13}$C 核はπ電子との結合が強く、共鳴線幅が狭い高感度な核種であるため、電子系の情報を精密に観測することができる。$^{13}$C NMR 法により $T_1$ を測定した結果、55 K 以上において $1/T_1T$ がキュリーワイス的な温度依存性を示した。これはλ-$(ET)_2GaCl_4$ の反強磁性転移に由来した反強磁性ゆらぎであると解釈できる。55 K 以下では、遍歴性が発達するとともに反強磁性ゆらぎが抑制され、フェルミ液体状態が実現していることを観測した。さらに興味深い結果として、10 K 以下で再び $1/T_1T$ が増大する振る舞いを観測した。低温では遍歴性が発達していることを考慮すると、この磁気揺らぎはフェルミ面のネスティングに由来したものと考えられる。フェルミ面のネスティングはスピン密度波転移などを伴うことが期待され、これは電気抵抗において金属絶縁体転移をもたらす。実際混晶系λ-$(BETS)_2GaBr_xCl_{4-x}$ の超伝導相と非磁性絶縁相の境界において、金属絶縁体転移が観測されており、これが低温の磁気ゆらぎの起源と考えられる。常磁性状態における NMR 測定の結果、λ-Ga は 2 種類の異なる磁気ゆらぎを持つことを明らかにした。これらの絶縁相が超伝導相に与える影響は興味深い。そこで超伝導状態において NMR 測定を行い、超伝導ギャップの対称性を調べた。その結果、ナイトシフトは $T_c$ 以下で 0 K に向かって減少し、$1/T_1$ はべき乗で減少する振る舞いを観測した。この結果は 2 次元の *d* 波モデルで説明できる。さらに超伝導転移直上では、$T_c$ に向かって $1/T_1T$ の増大が観測されており、低温で磁気ゆらぎを伴って超伝導が実現していると考えられる。55 K 以上の反強磁性ゆらぎが低温で抑制されていることを考慮すると、低温の磁気揺らぎが超伝導のメカニズムに関係していることが考えられる。

以上をまとめると、強い電子相関を持つκ-Br において初めて超伝導ゆらぎ領域で準粒子状態密度が減少することを観測した。そして不純物効果の研究により STF 分子ドープは不純物効果をもたらし、同時にκ-Br が異方的超伝導であることを示唆する結果を得た。さらに異なる分子配列を持つλ-Ga の常磁性状態を調べ、λ-$(ET)_2GaCl_4$ の反強磁性相に由来した局在的な磁気ゆらぎとフェルミ面のネスティングに由来した遍歴的な磁気ゆらぎが存在することを明らかにした。そしてその超伝導ギャップの対称性は *d* 波であり、低温の磁気ゆらぎが超伝導メカニズムに関与していることを示唆する結果を得た。これらの事実は、反強磁性近傍の超伝導メカニズムを解明する上で重要な証拠である。