HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	NMR studies of insulating phase adjacent to superconducting phase in quasi-two-dimensional organic conductors [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	齊藤, 洋平
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第13127号
Issue Date	2018-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70020
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Yohei_Saito_abstract.pdf, 論文内容の要旨

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　　齊藤 洋平

学 位 論 文 題 名

NMR studies of insulating phase adjacent to superconducting phase in quasi-two-dimensional organic conductors
（擬二次元有機伝導体の超伝導隣接絶縁相の NMR による研究）

擬二次元有機伝導体 D_2X（*D*:ドナー分子、*X*:アニオン分子）は、ドナー分子からなる伝導層がアニオン分子からなる絶縁層に挟まれた層状構造を持つ。分子配置や構成分子を変える化学装飾により、様々な電子物性を示し、銅酸化物超伝導体や重い電子系と並び強相関電子系の一群である。有機伝導体の中でも、κ-$(ET)_2Cu(NCS)_2$ やλ-$(BETS)_2GaCl_4$ （ギリシャ文字は伝導層のドナー分子の配置を示すラベルである）は非従来型超伝導の *d* 波超伝導を示す。さらに、パウリリミットを超える高磁場においても、超伝導が維持され、Fulde–Ferrell–Larkin–Ovchinnikov（FFLO)超伝導が実現していることが示唆されていることから、新奇な超伝導を研究する上で格好の物質群となっている。非従来型の超伝導発現機構は、超伝導相に近接する絶縁相の性質が大きく関わっており、超伝導発現機構の解明において、その絶縁相の性質を調べることは極めて重要である。

核磁気共鳴（NMR）法は核と磁場の共鳴現象を利用して各原子核サイトごとに微視的情報を得ることができる。NMR ではスピン帯磁率や磁気揺らぎなどを検出でき、磁気・電子状態について豊富な情報を得られるため電子物性を研究する上で有力な測定手段である。さらに NMR 測定では試料の信号を混入した不純物の信号と分けて観測することができるため、本質的な情報のみ取り出すことができるという特徴もある。NMR 実験において双極子相互作用を防ぐために、ドナー分子の中心 C=C 結合の片側のみを ^{13}C 置換した試料を用いた。

本学位論文では、先ずκ塩の NMR による詳細な研究を進めるために、NMR 研究の基礎パラメータである超微細結合テンソル A_{hf} の決定を有機超伝導体κ-$(ET)_2X$ (X = $Cu[N(CN)_2]Br$（Br 塩）, $Cu(NCS)_2$（NCS 塩）において行った。A_{hf} は単結晶試料の NMR スペクトルの磁場に対する角度依存性測定により決定した。A_{hf} を用い、NCS 塩において多結晶試料により半定量的に求められていた磁気相関を評価するコリンハの増大因子の圧力依存性の精密な解析を行った。解析の結果、圧力が上昇すると共に磁気相関は減少し、超伝導が抑制される圧力で反強磁性的な磁気相関がアルカリ金属程度に弱くなることが定量的に明らかになった。このことは、磁気相関が超伝導に寄与していることを支持する。Br 塩のコリンハ因子も同様に見積もり、常圧では磁気相関は NCS 塩と同程度であることが明らかになった。さらに、Br 塩、NCS 塩、そしてβ’型有機伝導体β’-$(ET)_2ICl_2$ の A_{hf} を比較した。することにより、A_{hf} は結晶構造とダイマーの配置構造にオフサイトの寄与を考慮する必要があることが明らかになった。また、A_{hf} を用いることで任意の磁場印加方向に対して、NMR ピークの位置が計算可能なため、NMR ピークが超伝導状態から金属状態まで分布する FFLO 状態のピークアサインなどに有用であると考えられる。

κ-$(ET)_2X$ 塩の絶縁相にあたる物質として、X=$Cu_2(CN)_3$（$(CN)_3$ 塩）がある。$(CN)_3$ 塩はκ-$(ET)_2X$ の圧力-温度相図で反強磁性を示す X= $Cu[N(CN)_2]Cl$（T_N=27 K）よりも負圧側に位置することから、反強磁性転移することが期待された。実際には$(CN)_3$ 塩は 13 mK においても磁気秩序を示さず、従来の圧力-温度相図に乗らないことから、注目を集めている。磁気秩序しない原因について、ET 分子により構成される三角格子上のスピンが幾何的にフラストレーションし、様々な配置の量子力学的な重ね合わせである Resonating Valence Bond (RVB)状態が実現し、磁気秩序しないことが提案されている一方、結晶内の乱れにより磁気秩序が抑制される描像も提案されている。RVB 相に近接する超伝導は通常とは異なるエキゾチックな超伝導発現機構が予想されており、磁性と

フラストレーション、超伝導の関係から、絶縁相の性質は興味が持たれるところである。本学位論文では、幾何学的効果が実際に効いているか検証を行うために ET 分子を STF 分子で部分置換することにより、三角格子を人工的に歪ませた系を作り、未置換物質と実験結果の比較を抵抗、磁化率、NMR 測定によりマクロ、ミクロの両面から行った。STF 置換率は約 5%であり、STF 分子の最近接移動積分を考えると、三角格子全体の 20%を歪ませる。また、フラストレーション系を研究するにあたり、不純物サイト自身の情報を得ることは重要であることを踏まえ、NMR 活性である ^{13}C 置換を ET だけでなく、STF にも施した。

抵抗測定により、不純物置換により伝導性が上がることが明らかになった。また、共同研究者により光学測定においても、置換によりスペクトルウェイトが低周波側にシフトすることが報告されており、電子状態の変化を確認することができた。NMR スペクトル測定により、低温に向けての線幅の増大が A_{hf} に比例していることが明らかになり、スピン密度が不均一になっていることが明らかになった。置換試料の線幅も A_{hf} に比例しているが、未置換試料より広く不純物置換により不均一性が増大していることが明らかになった。$1/T_1T$ は未置換、置換試料両方同様の振る舞いを示した。さらに不純物サイトの $1/T_1T$ をバルクサイトと不純物サイトとの局所磁化率の比でスケールすることにより、両サイトの $1/T_1T$ が定量的に一致することが明らかになった。局所磁化率の解析により、STF の局所磁化率 1 つのサイトに 1 スピンというモット絶縁体の描像が崩れていることが明らかになっている。したがって、乱れの中心である不純物サイトの振る舞いバルクサイトと一致するということは、幾何学的な効果よりも、乱れの効果が重要であるということが明らかになった。

λ型有機超伝導体λ-$(BETS)_2GaCl_4$ の絶縁相に位置する物質として、λ-D_2GaCl_4（D=ET, STF）がある。この系は圧力下の抵抗測定により、ET 塩から STF 塩、そして超伝導を示す BETS 塩へ繋がることから、バンド幅制御による圧力-温度相図として系統的に理解できると考えられている。絶縁相の磁気的性質として、ET 塩では電子スピン共鳴(ESR)法により低温で、磁気的な相転移が示唆されているが、詳細は明らかになっていない。他方、STF 塩では磁化率測定により 2 K まで磁気秩序が生じていないと報告されている。このようにλ-D_2GaCl_4 の絶縁相の磁気的な性質は未解明であり、詳細な研究が求められる。しかしながら、λ 型塩（特に ET 塩）はこれまで 0.01mg 未満の小さな単結晶しか出来ず、NMR 実験を行うことが不可能であった。本研究では従来のサンプル重量の 10 倍以上の単結晶の合成に成功し、NMR(ET、STF 塩)、磁化率測定（ET 塩）を行った。ET 塩の磁化率は四角格子の 2 次元反強磁性ハイゼンベルグモデルでフィットすることができ、J/k_B=98 K の反強磁性相関が働いていると見積もられる。NMR 測定では、13 K で NMR スペクトルの分裂、$1/T_1$ の発散的ピークが観測され、基底状態は反強磁性であることが明らかになった。反強磁性相では NMR スペクトルが不連続に分離することから、磁気構造は整合反強磁性であることが明らかになった。整合反強磁性は以下のように理解することができる。λ型塩は 2 つのドナー分子がダイマーを組み、その 2 分子当たり 1 個ホールがあることから half-filling の系と見なすことができる。したがって、整合反強磁性はダイマーモット絶縁体の描像から理解される。STF 塩においても、低温では ET 塩と同様に $1/T_1$ が増大するが 1.63 K においても、磁気秩序は生じない。磁気秩序しない原因については、STF 分子が非対称なために生じる分子の位置乱れが電子を不均一に局在させ、長距離秩序を抑制していると考えられる。磁気秩序は生じないが、温度を下げるにつれ $1/T_1T$ は増加しており、反強磁性スピン揺らぎが発達していることが明らかになった。したがって、反強磁性スピンゆらぎがλ型有機超伝導体の超伝導発現機構に関係していることが示唆される。