

学位論文題名

NMR studies on dimer type BEDT-TTF salts
under pressures

(ダイマー系 BEDT-TTF 塩の圧力下 NMR)

学位論文内容の要旨

(BEDT-TTF)₂X の形の塩は、現在有機超伝導体研究の中心的役割を担っている。BEDT-TTF 分子は、多様な陰イオンと多様な結晶構造の塩を作る。その結晶の伝導性は、超伝導体から高抵抗の半導体までさまざまである。結晶内の BEDT-TTF 分子の配列に注目すると、構造タイプ別に分類され、ギリシャ文字 α -, β -, θ -, κ -などと区分されている。そして、その構造タイプと物性とが密接に関係していることが知られている。その中で我々はダイマー化が強い物質群について研究を行った。

β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ は常圧の時 22K で反強磁性転移をおこす。また常圧では電気抵抗は半導体的に振舞うが、8.2GPa の時、14.2K で超伝導転移を起こす。これは現在有機超伝導体の中で最高の T_c である。常圧の反強磁性の電子状態は Mott 絶縁体だと言われているが、この物質の圧力下超伝導発現の原因として、バンドモデルに基づくフェルミ面の次元性の変化によるモデルが提唱されている。それによると、圧力の印加により反強磁性転移温度 T_N が極大を持つ結果が示唆されているが、加圧による T_N の実験データは報告が無かった。そこで我々はこの物質の圧力下での T_N の変化を追い、反強磁性相の構造の変化と超伝導相との関連を明らかにするために NMR 測定を行った。その結果、常圧の時は Mott 絶縁体であった反強磁性相が 0.6GPa ではその構造が大きく変化することがわかった。さらに T_N は加圧により 50K と 2 倍以上上昇することが分かった。この様な振る舞いはバンドモデルによる次元性の変化によって提唱されている理論とよく似ていることから、圧力下では常圧とは異なる電子構造をしているものと思われる。

β' -(BEDT-TTF)(TCNQ) は常圧の時、330K で金属-絶縁体転移を起こし、20K で BEDT-TTF 分子が、3K で TCNQ 分子が反強磁性転移を起こすことが知られている。しかしこの物質は ICl₂ 塩と同じ β' 構造を持ち、ほぼ同じ温度で反強磁性転移するにも関わらず圧力下での超伝導転移は報告されていない。そこで我々はまず、この違いは電荷移動量が異なることによるものかどうか確かめるために赤外反射スペクトル測定を行い電荷移動量を見積もった。その結果、BEDT-TTF 分子と TCNQ 分子の間の電荷移動量は 0.5 で ICl₂ 塩と変わらないことが分かった。そこで NMR 測定を行い ICl₂ 塩との相違を探った。その結果、反強磁性状態は 1GPa 以上では消えているが、TCNQ サイトから来る交換相互作用の存在が示唆され、これがこの物質の超伝導発現を抑制していると考えられることが明らかになった。また交換相互作用の大きさ J を見積もって見たところ、約 12K となった。この負の J は外部磁場とは逆向きの交換磁場の存在を示唆しており、 λ -(BETS)₂FeCl₄ に見られるような磁場誘起超伝導体の可能性を秘めている。

κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ は常圧の時 4.3K で超伝導転移を起こす。また圧力下での電気抵抗測定から、低い圧力の時は T_c 直上で T に比例し、高い圧力では T^2 に比例するという結果が得られている。これは低圧の時は non-Fermi liquid (NFL) 状態で、さらに加圧すると Fermi liquid (FL) 状態へ変化することを示唆している。そこで我々は NMR 測定を行いこの物質の圧力下での電子状態について調べた。その結果、低い圧力で温度依存しないパウリ帯磁率が観測されたのに対し、 $1/T_1T$ は低い圧力ではギャップ的な振る舞いが観測され、 T_c 直上での極大が観測された。これは低圧の時の系は磁気揺らぎが原因の NFL 状態状態であることを示唆している。また 2GPa 以上では $1/T_1T$ は温度依存しない一定値となった。電気抵抗やスピン帯磁率と合わせて考えると、系は 2GPa 以上では FL 状態であると考えられる。よってこの物質は低圧の時は NFL 状態で加圧により FL 状態へ変化すると思われる。またこの NFL 状態は有機物において初めて確認されたものである。

学位論文審査の要旨

主 査	准教授	河 本 充 司
副 査	教 授	野 村 一 成
副 査	教 授	網 塚 浩
副 査	准教授	引 原 俊 哉

学 位 論 文 題 名

NMR studies on dimer type BEDT-TTF salts under pressures

(ダイマー系 BEDT-TTF 塩の圧力下 NMR)

近年の物性物理学の分野において、強相関電子系は、無機物、有機物を問わず重要な1つのトピックスである。この中で(BEDT-TTF)₂X という組成をもつ有機物は、その分子の配列とクーロン相互作用との関係で多彩な物性を示す物質群で強相関電子系の研究において重要な役割をめている。江頭由浩君は、BEDT-TTF 分子が二量体を組むもともと電子相関が強いとされる物質群において、特別にエンリッチした同位体試料を作成しその NMR を測定から、その超伝導発現メカニズムと電子相関との関係を明らかにした。ダイマー化が強い β' 型の 2 つの物 $\beta'-(\text{BEDT-TTF})_2\text{ICl}_2$ と $\beta'-(\text{BEDT-TTF})(\text{TCNQ})$ 及び $\kappa-(\text{BEDT-TTF})_4\text{Hg}_{2.89}\text{Br}_8$ について研究を行った。 $\beta'-(\text{BEDT-TTF})_2\text{ICl}_2$ では、次元性のクロスオーバーから予想されていた反強磁性転移温度の著しい上昇を明らかにし、超伝導の原因として次元性のクロスオーバーが重要であることを実験的に示した。 $\beta'-(\text{BEDT-TTF})(\text{TCNQ})$ では、アニオン分子 TCNQ の磁性が交換相互作用を通して BEDT-TTF 分子に影響を与えていることを、NMR シフトの解析より明らかにした。このような交換相互作用は、いままで理論的には存在可能であるといわれていたが、実験的に証明したものは今回が初めてで申請者の NMR の研究の独自性を表すものと考えられる。 $\kappa-(\text{BEDT-TTF})_4\text{Hg}_{2.89}\text{Br}_8$ は有機超伝導体で数少ないキャリアドープの系であり、NMR を用いて、この物質が、超伝導転移直上で、反強磁性揺らぎによる非フェルミ液体状態となっていることを明らかにした。超伝導転移直上で、非フェルミ液体状態を示す物質は、有機超伝導体では、初めての例であり、非常に重要な発見と評価できる。

またその過程で、3 GPa までの高圧下での測定や、角度回転機構など特徴のある装置系を整備も行った。

著者は、有機物強相関電子系の磁気揺らぎと超伝導の関係においての数多くの新知見を NMR により得たものであり、物性物理学の分野に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。