The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Thermodynamic Study of Magnetic and Superconductive Transitions in π-d Interacting Magnetic Molecular Conductors
Author(s)	福岡, 脩平
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/34027
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式3

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　福岡　脩平　）	
論文題名	Thermodynamic Study of Magnetic and Superconductive Transitions in π-d Interacting Magnetic Molecular Conductors (π-d相互作用を持つ磁性分子導体の磁気転移及び超伝導転移の熱的研究)

論文内容の要旨

本研究の対象物質であるκ-(BETS)$_2$FeX$_4$(X=Cl, Br)及びλ-(BETS)$_2$FeCl$_4$（以下BETS塩）は有機分子であるBETS分子(bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene))と無機アニオンであるFeX$_4^-$(S = 5/2)分子が別々に2次元構造を形成し、それらが交互に積層した結晶構造を形成する。そのためこの系は、BETS層のπ電子とFeX$_4^-$上に局在したd電子が共存した電子系(π-d系)となる。π電子とd電子との間には磁気相互作用(π-d相互作用)が働くため、BETS塩は伝導性と磁性が結合した特異な電子状態を示し、それに由来した多彩な物性を示す。本研究はこのBETS塩の磁気秩序状態及び超伝導状態について熱力学的な観点からその性質を解明することを目的としている。

熱測定はπ-d系のような強相関電子系を研究する上で重要な手段である。しかし、数十μg級単結晶しか得られないこと、精密外場制御下熱測定が困難であることなどの制約から、BETS塩については熱的観点からの研究が行われていなかった。そこで本研究ではBETS塩の熱測定を実現できる装置開発、改良から取り掛かった。新しい測定ユニットを作製しその性能テストを行い、その結果、数十μg試料による約70 mKからの熱容量の絶対値測定、精密磁場制御下での測定を可能とした。本研究で開発した熱測定システムは分子導体に限らず、広く固体試料への応用が可能であり、熱測定の技術開発として意義のあるものである。

上記の熱測定装置を用いてκ-(BETS)$_2$FeX$_4$(X=Cl, Br)の特異な磁気秩序状態、磁気秩序と超伝導の競合の問題に関して単結晶試料を用いた測定から議論を行い、以下のことを明らかとした。まずκ塩の磁気秩序状態について、d電子系の磁気容易軸に平行に磁場を印加すると、磁気転移温度以下の磁気秩序相内で磁気熱容量にhumpのような熱異常が現れることを見出した。さらにこの熱異常が、κ塩に共通して現れることを示し、その発現にはd電子系の局在スピン間の相互作用の効果が重要であることを示した。このような熱的振る舞いは一般の分子磁性体では見られないものであり，π-d系の磁性に新たな知見を与えたものである。また、κ-(BETS)$_2$FeBr$_4$塩の精密磁場制御下での熱測定を行い、初めて超伝導転移に由来した熱異常を検出することに成功し、磁気秩序と超伝導状態がバルクとして共存していることを示した。さらに、超伝導転移温度の伝導面内磁場の印加方向依存性を検証し、d電子系の容易軸垂直方向に磁場を印加した場合でのみ、比較的強い磁場まで超伝導状態が実現することも一連の熱測定から明らかにした。この結果は、本物質のπ電子系の超伝導状態は層状に存在し、π電子に内部磁場を与えているd電子系の磁気状態と強い相関があることを示すものであり、超伝導と磁気秩序の関係を議論するうえで重要な結果であると考えられる。

次に、λ-(BETS)$_2$FeCl$_4$について熱測定を行い、金属絶縁体転移温度以下において、熱容量に異常が現れることを示した。この結果は輸送測定等の他の実験結果とも対応しており、λ-(BETS)$_2$FeCl$_4$の磁気秩序状態、絶縁化機構を理解する上で重要な情報である。

以上の結果を元にλ型、κ型両塩の示す物性の関連性ついて議論を行い、BETS塩の物性を包括的に理解できる可能性を示した。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　福岡　脩平　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教授	中 澤 康 浩
	副 査	教授	谷 口　正 輝
	副 査	教授	中 野 元 裕

論文審査の結果の要旨

有機電荷移動塩の中で伝導性を示す物質群は、有機ドナー、アクセプター分子とその対アニオンが分離積層型に配列した層状構造をもち、二次元のπ電子系を構成する。二次元面内でのドナー分子の配列によって、超伝導、反強磁性、密度波形成など様々な物性を示す。この中でπ電子層の間に存在するアニオン内に開殻 d 電子をもつ$(BETS)_2FeX_4$(X=Cl, Br)は、二次元π電子の強相関効果と Fe^{3+}の局在スピンによる磁性相互作用をあわせもつ系であり、磁場誘起超伝導や磁性と超伝導の共存などが広く議論されている。福岡脩平氏は、その中の代表的な物質であるκ-$(BETS)_2FeCl_4$, κ-$(BETS)_2FeBr_4$, λ-$(BETS)_2FeCl_4$を対象に、その 50-100 μg 単結晶を用いた磁場方向を精密に制御した角度分解型の熱測定技術を新たに開発し、π-d 相互作用によって起こる磁性、超伝導に関連した熱的性質を、印加する外部磁場の大きさや方向異方性を含めて議論した。

序論である第１章では、本研究の意義を述べた後、第２章では、新たに開発した磁場方位を厳密に制御する熱測定セルの開発の詳細とその性能評価に関する報告をおこなっている。続く第３章では、κ-$(BETS)_2FeBr_4$, κ-$(BETS)_2FeCl_4$ 塩の面内磁場の方向依存性を詳細にしらべ、磁場を容易軸に平行方向に印加するとπ-d 相互作用によって形成された三次元秩序が抑制されそのかわり hump 構造が誘起され低次元揺らぎを反映した熱容量の温度依存性が出現することを見出し、その原因について説明を与えている。第４章では、より低温領域に着目し、磁気秩序形成が行った中での超伝導転移の熱異常の検出を行った。d 電子による磁気エントロピーが大きく熱容量の絶対値に寄与している中でのπ電子による超伝導転移の異常を初めて観測し、それが他の強相関超伝導物質と近い振る舞いをしていることを見出した。同時に、磁場の方向を制御し、d 電子の三次元秩序が大きく抑制される方向で超伝導転移も抑制されていくことがわかった。面内の磁場印加方向によって超伝導転移温度が大きく変化する有機超伝導体は他に殆ど例がない。第 5 章では、κ-$(BETS)_2X$ 系で議論した枠組みをλ–$(BETS)_2FeCl_4$にも拡張し、両構造でのπ-d 相互作用の相違とその熱的性質について議論しており、第６章でまとめている。

福岡氏の一連の仕事によって、開殻 d 電子系を含む分子性伝導体の磁性と伝導性、超伝導性は相互の間に存在する比較的強い磁気相互作用で支配されており、磁場の大きさとその方向を検討することによって、発現形態を制御できることが分かった。論文は、わかり易い英文で書かれており、内容と全体の構成も高いレベルであると判断できる。

これらのことから、本学位論文は、博士（理学）の学位論文として十分に価値のあるものと認める