

Title	Thermodynamic Studies of Symmetry and Anisotropy Emerged from Strong Electron Correlation in Organic Superconductors
Author(s)	今城, 周作
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/69339
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏 名 (今 城 周 作)	
論文題名	Thermodynamic Studies of Symmetry and Anisotropy Emerged from Strong Electron Correlation in Organic superconductors (有機超伝導体において強い電子相関が創発する対称性・異方性に関する熱力学的研究)
論文内容の要旨	
<p>有機伝導体では有機分子内のπ電子が伝導を担い、積層構造・分子形状・電子の相関に応じて多彩な電子物性を示す。本研究では様々な電子相の中でも超伝導状態に注目し、π電子が作る超伝導状態の対称性と異方性から、その超伝導の起源および特徴について熱力学的な観点から議論した。</p> <p>熱容量は相転移や低エネルギー励起の議論に重要な物理量であるが、有機伝導体の多くは微小結晶でしか得られず、また電子密度の低いために熱測定による電子物性の議論が困難であった。そのため本研究ではまず、微小単結晶でも熱測定が可能な高感度熱量計の作成を行った。また対称性や異方性を議論するために磁場角度を精密制御しながらの測定も可能なように設計し、微小単結晶での高感度磁場角度分解熱容量測定を可能とした。この熱量計の開発は有機超伝導体だけでなく、様々な物質・物性の正確な熱力学的議論を可能とし、熱測定基盤の発展という点においても重要である。また熱測定だけでなく電気輸送特性や磁気特性、熱電特性などの測定も行えるように整備し、これらの測定から熱的性質と相補的に超伝導状態を議論した。</p> <p>本研究では有機超伝導体の起源に関わる課題として、有機分子が二量化したdimer-Mott系と呼ばれる系、および二量化のないnon-dimerized系でみられる超伝導状態の起源について、それぞれスピン・電荷の自由度の観点から議論を行った。また、強磁場低温条件でのみ出現する新奇超伝導「FFLO状態」、キャリアドープ効果による異常な超伝導状態、純二次元電子系で期待される特異な超伝導「BKT超伝導」の特徴などについても各項で議論した。</p> <p>dimer-Mott系の超伝導状態では二次元伝導面内で四回対称性をもった<i>d</i>波超伝導状態が生じることが確認され、反強磁性スピンゆらぎによって生じる超伝導であることが明らかにされた。また、理論的に予想されていた三角格子性から生じる交換相互作用の競合が対称性を変化させることを発見し、この系の超伝導が結晶の対称性に大きく影響され、三角格子性が重要であることを明らかにした。</p> <p>non-dimerized系の一つであるβ''型構造では、積層方向の移動積分が電子状態を支配することがわかり、強い電子相関が超伝導を有利にさせる傾向がみられた。またdimer-Mott系で確認された<i>d</i>波超伝導とは異なり、フルギャップの拡張<i>s</i>波超伝導状態である可能性が示唆され、この結果が異方的三角格子上での電荷ゆらぎを媒介にした超伝導の理論的予想と一致していることから、この系の超伝導が電荷ゆらぎによって生じている可能性を示した。</p> <p>FFLO状態の研究に関しては、擬二次元超伝導体λ-(BETS)₂GaCl₃の測定結果から、強磁場低温で観測された超伝導が、通常の超伝導状態からの相転移が一次相転移である・潜熱が非常に小さい・常磁性効果に強く、軌道破壊効果に非常に弱いなどの知見を得た。これらの結果はFFLO状態に関して理論的に予想された特徴ともよく符合し、FFLO状態を熱力学的に検出した重要な結果であると考えられる。</p> <p>キャリアドープ効果についてはdimer-Mott系への効果について種々の測定から議論し、ドープされることによって生じるスピン・電荷分離が非常に強い電子相関の中でも伝導キャリアを遍歴的にさせ、その結果、有効質量の重い電子が非常に強い結合力によって超伝導を形成し、異常な超伝導状態を発現させることを発見した。</p> <p>近年合成されたβ''-(BEDT-TTF)₂[(NH₄)₂(H₂O)M(C₂O₄)₃]18-crown-6という塩では非常に大きなカウンター分子をもつために純粋な二次元電子系に近い振舞いが期待される。この塩の輸送特性から、この塩の超伝導状態はバルクの単結晶であってもトポロジカル相転移であるBKT転移によって超伝導状態が発現していることがわかった。また、次元性制御によるその他電子物性との競合なども示唆され、新しい電子物性制御の可能性を提案した。</p> <p>以上の研究から有機電荷移動錯体でみられる超伝導状態の起源や性質に関して重要な知見を得ることができ、他の電子物性との関連も含めて包括的な理解を行った。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (今 城 周 作)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	中澤 康浩
	副 査	教授	中野 元裕
	副 査	教授	谷口 正輝
論文審査の結果の要旨			
<p>有機ドナー、アクセプター分子とその対イオンからなる分離積層型電荷移動塩の超伝導体は、分子の軌道に起源をもつπ電子がつくる二次元強相関系物性の発現の舞台として幅広く研究されている。これらの物質系では、有機分子の配列の相違によって、二次元性の強い多様な Fermi 面が形成され、さらに電子相関の強さやフラストレーション等によって超伝導対の特徴も様々に変化することが指摘されている。今城周作氏は、そのような分子性の超伝導体の電子対の対称性を反映したエネルギーギャップ構造の特徴を捉えるためには、多体電子系の低エネルギー励起を調べる有効な手法である熱容量測定が必要であると考え、本研究を進めた。同氏は、ノードをもつ超伝導体に対して二次面に対して垂直、平行方向に磁場を印加し二次元性の強さを評価するとともに、面内に水平方向に磁場を印加した状態での角度分解熱容量測定によるギャップの異方性の有無とノードの位置を検証するために、数十μg オーダーの極微単結晶を使った磁場角度分解熱容量測定技術の開発を行い、これまで議論のわかれていた分子性の超伝導体のギャップ構造に関する系統系情報を得ることに成功した。さらに、熱測定を通して、分子性超伝導体の低次元性に特有の新たな特徴を見出した。</p> <p>論文の概要は以下のようになっている。序論で本研究の意義を述べた後、第1章では超伝導現象、分子性電荷移動塩の電子状態の基本的な説明をおこなっている。その後、第2章では、本研究で新たに作成した極微単結晶に対する磁場下熱容量測定技術の開発、磁場角度分解熱測定技術の開発についての詳細を報告している。続く第3章では、第2章で述べた手法を用いて、様々な構造をもつ分子性電荷移動塩について行った多数の実験結果を報告し、第4章でデータの解析、モデル化、物性に関する詳細を議論している。その議論を通して明らかになったことは、以下の4点である。まず、第一に、二量体の強いκ-型、λ-型の構造をもつ dimer-Mott 系と呼ばれる塩で、面内に磁場を印加した角度分解熱測定によって、4回対称性をもつノードが存在し、d 波の電子対が形成されていることを明らかにした。振動の位相と振動成分の温度依存性を解析することで、κ-型塩では d_{xy}, $d_{x^2-y^2}$ の対称性がエネルギー的に近いところにあり、二量体内の相互作用の大きさによって変化する微妙な安定性の上で生じていることを明らかにした。κ-λ-型などの塩では二量体間の相互作用にフラストレーションの要素が入ることで s 波的な成分も生じることも熱容量から示した。第二に、二量体性の少ないβ'型の構造をもつ超伝導体では、角度分解熱測定によって、むしろギャップの形成が全方位に生じる可能性を提示した。さらに第三点として、λ-型の塩では二次元面に強い磁場を印加することで FFLO 状態が出現し秩序パラメーターが空間的に振動した特殊な超伝導状態になっていることを熱容量から明らかにした。第四点として、厚いアニオン相をもつ超伝導体の熱容量、輸送現象測定から二次元の Berezinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT) 的な超伝導が生じていることを示した。いずれも分子性超伝導体の研究にインパクトを与える成果であると判断できる。論文の第5章では、研究を通して明らかになったことと今後の展望をまとめている。</p> <p>今城氏の極微単結晶を用いて行った詳細な熱容量測定によって、これまで、各論的に論じられてきた分子性超伝導体の熱力学的な特徴を系統的に論じることができるようになり、理論研究、他測定による研究に対しても有効な知見を与えることになった。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博士論文としてふさわしいレベルであると判断できる。</p> <p>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。</p>			