



Title	Peculiar Electronic and Lattice States Near the Mott Boundary in Two-Dimensional Molecular Compounds with Strong Electron Correlation
Author(s)	松村, 祐希
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/87827
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (松 村 祐 希)

論文題名

Peculiar Electronic and Lattice States Near the Mott Boundary in Two-Dimensional Molecular Compounds with Strong Electron Correlation
(二次元強相関分子性化合物のMott境界における特異な電子・格子異常の研究)

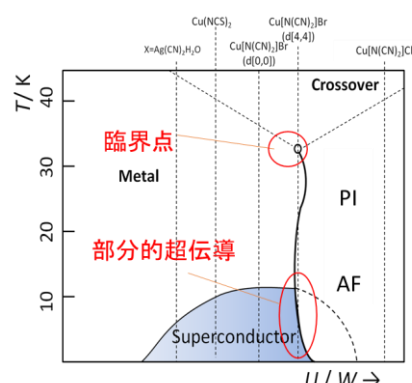
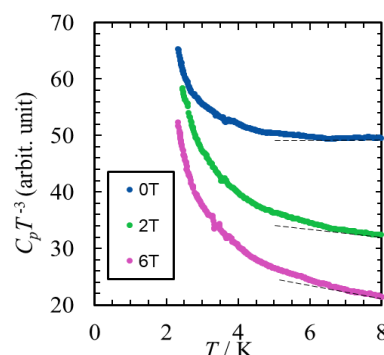
論文内容の要旨

強相関系超伝導体は電子間の相互作用が物性に大きく影響を及ぼす系であり、よく知られているBCS理論とは異なる超伝導発現機構をもった系である。強相関系物質の挙動は電子の運動エネルギーの指標であるバンド幅 W 、電子間の反発の指標であるオンサイトクーロン反発 U とインターサイトクーロン反発 V を用いたHubbardモデルによってよく理解されている。本論文では強相関超伝導体としての挙動を示す電荷移動錯体 κ -(BEDT-TTF)₂X系を用いて研究を行った。この物質は分子性超伝導体として、無機金属化合物と比べて柔らかな格子を持ち、圧力などの外場に対して鋭敏な応答を示す。また格子の自由度が高く、これが物性の発現機構においても大きな役割を果たすことが期待される系である。この系の電子相図をFig.1に示した。

本論文では κ -(BEDT-TTF)₂X系におけるMott一次相転移線の近傍に位置する超伝導体に注目して測定を行った。この領域では反強磁性相とバルク性を喪失したpercolate超伝導相の共存が報告されている。熱容量を主とした測定により、この領域での特異な挙動について調べた。

まず、 κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈の圧力下での熱容量測定について述べる。この物質は実効的に正孔ドーピングを受けた三角格子を持つ超伝導体であり、圧力印加に応じてnon-Fermi液体状態からFermi状態へと電子相の性質を変化させる事が知られている。本研究では電子相の性質が移り変わっている途中にあたる圧力領域について、Fig.2に示したように超伝導由来の熱異常が磁場印加に対して非常に強固であることを示した。これはFermi液体から発生したバルク性を持つ超伝導の強固さと、non-Fermi状態によって生まれる超伝導揺らぎの磁場に対する強固さが同時に発現したことによるものと考えている。また、この結果は試料の周期的な熱応答の位相差 $\Delta\theta$ に注目した測定手法を開発したことで得られたものである。この手法により、圧力印加を伴う探索をさらなる精度で行えるようになった事を示した。

次に部分重水素置換塩 κ -(d[n,n]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br($n=2,3$)によって実現された系統的な相境界近傍での挙動について調べた。Fig.3に示すように、相境界近傍に位置するd[3,3]体の電子熱容量係数 γ は磁場に対して超伝導の抑制に基づく回復と磁場誘起絶縁化による抑制という二つの機構が拮抗した挙動を示した。この挙動はHubbard-gapが開ききる直前において発生する小さな伝導バンド(mid-gap state)という新たな状態が発現している事を示す。また、超伝導電子対の結合強度について議論するため、d[2,2]体およびd[3,3]体について熱容量ピーク ΔC_{ele} と上部臨界磁場 H_{c2} を求め、規格化した。規格化された値はいずれも結合強度の指標となる値である。 κ -(BEDT-TTF)₂Xの $\Delta C_{\text{ele}}/\gamma T_c$ をFig.4に示す。d[3,3]体は非常に高い H_{c2}/T_c と抑制された $\Delta C_{\text{ele}}/\gamma T_c$ を示した。この一見相反する挙動は絶縁相に極めて近いバルク性を喪失した超伝導の外部磁場に対する特異な性質を示していると考えている。また、d[2,2]体は上部臨界磁場ならびに熱容量ピークの両者について、バルク超伝導d[0,0]体よりも強い電子結合を示した。これは通常バルク性を喪失した超伝導体には見られない挙動であり、この物質が量子臨界点などの影響を受けて極めて興味深い性質を持つことを示している。

Fig.1 κ -(BEDT-TTF)₂X系の電子相図Fig.2 κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈の0.3 GPa下での熱容量($C_p T^{-3}$ vs. T プロット)

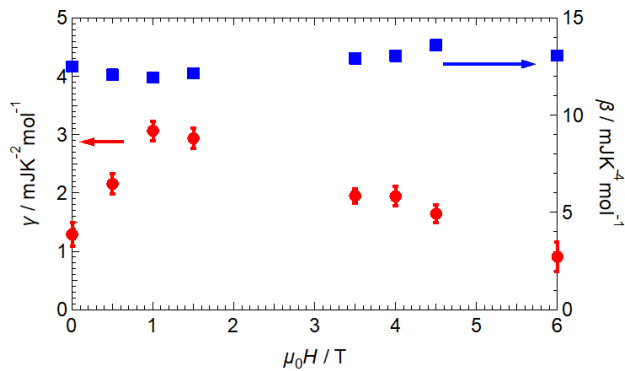


Fig.3 d[3,3]体の電子熱容量係数 γ および格子熱容量係数 β の磁場依存性

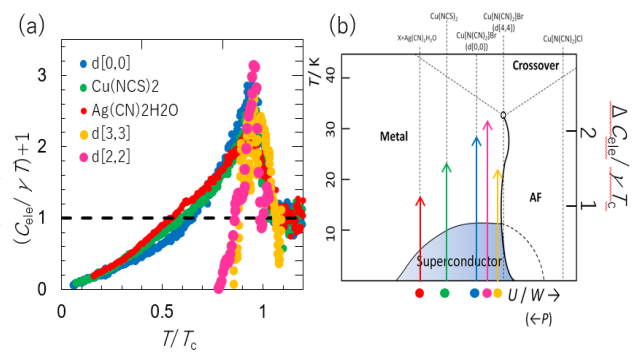


Fig.4 (a)部分重水素置換塩を含む κ -(BEDT-TTF) $_2$ Xにおける超伝導転移による熱容量ピークの規格化表示 (b)各物質の相図中での位置と $\Delta C_{\text{ele}}/\gamma T_c$

また、これらの物性の発現には格子の自由度がかかわっていることが予測される。本研究では超音波ならびに高温熱容量の測定を行い、格子のエントロピーについて議論した。超音波の音速は相転移線近傍で非常に大きく低下しており、格子の乱れを示唆している。また、相転移線近傍に位置するd[2,2]体およびd[3,3]体は母物質と比較すると高いエントロピーを示した(Fig.5)。この事は、相転移線近傍での格子のエントロピーが大きくなっている事を示唆している。非常に広い領域におけるエントロピーの上昇は均一なエントロピーを持つ二つの電子相が隣接しているという描像から単純に導かれるものではない。相転移線の左右の広い領域において二相が混合しているという状態は、他の系では見られない珍しい挙動である。このように、有限温度において量子臨界点を持つ相転移線の近傍においては小さなエントロピーの変化を持つ電子相転移がよりエネルギースケールの大きい格子挙動の変化を引き起こしていると言える。

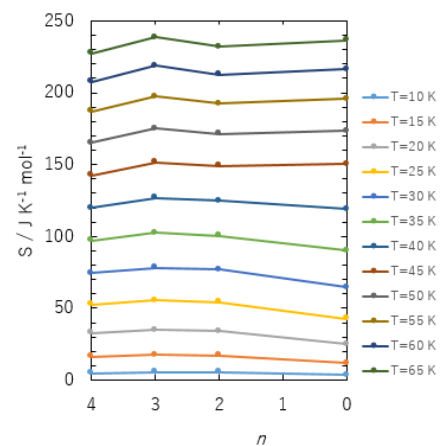


Fig.5 κ -(d[n,n]-BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br ($n=0,2,3,4$)の各温度におけるエントロピー S 。横軸に重水素置換数 n を用いた。

本論文ではMott 金属-絶縁体相転移線近傍に位置する κ -(BEDT-TTF) $_2$ Xについて研究し、特に有限温度における量子臨界点の近傍に位置する物質がどのような挙動を示すかについて調べた。相転移線近傍に位置する超伝導体のバンド構造は外部磁場に対して特異な反応を示し、また、超伝導体の結合強度は増強と減衰という二つの機構が拮抗した挙動を見せた。また、これらの電子相のふるまいは、相転移線近傍で格子が大きく挙動を変化させている領域の中で起きている事を示した。これらの挙動は相転移線近傍の伝導相ならびに超伝導相がただバルク性を喪失するだけではなく、量子揺らぎの影響などを受けながら極めて興味深い挙動をとることを示している。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (松 村 祐 希)			
論文審査担当者	(職)		氏 名
	主 査	教授	中澤 康浩
	副 査	教授	中野 元裕
	副 査	教授	上田 貴洋

論文審査の結果の要旨

有機ドナー分子とその対アニオンからなる分離積層型電荷移動塩の超伝導体の中で κ 型という構造をもつ 2:1 の組成をもつ物質群は、ドナー分子が強く二量体化した構造を有する層状物質であり、分子の最高遷移軌道に起源をもつ π 電子が様々な強相関効果と関係した電子物性を示す。強く二量化することによって電子が実効的に半充填のバンド構造をつくるため Mott-Hubbard 型の二次元の強相関系物性の発現の舞台となる。Mott 転移を挟み、反強磁性絶縁相と高い T_c をもつ超伝導相が隣接する。この転移は、1 次転移として知られているが、100meV 程度の比較的低いクーロン反発力 U とバンド幅 W の競合として起こるため有限温度に Mott 臨界点をもち、相境界近傍では超臨界状態の様になり、両相のミクロなレベルでの混在が生じる可能性がある。松村祐希氏は、この相境界近傍において、相の混在により生じる特異な電子状態とフォノン構造の中にある新奇性に注目し、Mott 境界近傍にある強相関系塩の物性研究を温度、磁場、圧力を制御した条件下で包括的にを行い、二次元強相関系におけるスピン、電荷、格子の問題を明らかにした。独自に開発した微小単結晶測定手法、高圧下熱容量測定手法や、超音波音速測定、磁気抵抗測定ともあわせて物性を多角的に検討し、新しい知見を生み出した。

論文の概要は以下のようにになっている。まず、第 1 章で本研究の意義を述べた後、分子性電荷移動塩の電子状態の基本的な説明とダイマー Mott 系での特徴と超伝導形成の機構とその熱力学的な特徴について説明している。第 2 章では、研究で用いた各種の測定手法、特に、微小試料熱容量測定、高圧下熱容量の開発につて述べており、第 3 章では開発した測定法を用いて行った κ 型塩の高圧下熱容量測定の解析についてまとめている。また、第 4 章から第 6 章では、有機ドナー分子に対して化学的に部分重水素置換によって生じる熱力学的な性質にあらわれる圧力効果を定量的に議論した結果をまとめている。第 4 章は低温熱容量による電子熱容量係数の化学圧力依存性から電子熱容量係数の超伝導相内での変化と磁場誘起絶縁相の発現を見出した。化学圧力変化により Brinkmann-Rice 的な Fermi 流体から相境界に近づき Hubbard ギャップが開く描像へのクロスオーバーの中でおこる特徴を議論した。第 5 章では超伝導転移のピークの大きさの評価を行い、境界に近くなり超伝導の体積分率がかなり落ちた中でも超伝導対形成の相互作用は強く残っていることを指摘している。第 6 章では相境界周辺での格子熱容量、超音波の音速測定について初めて議論し、部分置換の様な僅かな構造変化でも、境界付近で対形成機構や格子エントロピーが大きく増大することを見出した。このような大きな格子熱容量は、相境界線をクラペイロンの解析式で評価した値よりも遥かに大きく、格子エントロピーの増幅が境界領域をピークにブロードに広がっていることを見出した。この結果は、有限温度に Mott 臨界点をもち本系で初めて見出された現象であり、量子相のミクロな混在により格子のガラス化が生じていることを示唆している。第 7 章では、全体をまとめる議論を行っている。

松村氏の、微小単結晶を用いて行った絶対精度の高い熱容量の測定と各種熱力学的パラメーターの物理圧力、化学圧力依存性の評価は、Mott 臨界状態における相挙動において量子自由度とミクロな相共存がミクロなレベルでの不均一性を誘引していることを意味しており、今後の分子性化合物の理論、実験研究に有益な情報を与えるものと思われる。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。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。