

氏名（本籍）	やま もと りく 山 本 陸（埼玉県）
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	甲第1238号
学位授与の日付	2021年3月18日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	<b>Studies on Mott-Related Phenomena in Quasi-Two-Dimensional Organic Conductors</b> (擬二次元有機導体を用いたモット転移周りの 物理現象の研究)

論文審査委員（主査）教授 伊藤 哲明  
教授 遠山 貴巳 教授 宮川 宣明  
教授 齋藤 智彦 教授 常盤 和靖  
東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 准教授 賀川 史敬

## 論文内容の要旨

モット転移はハーフフィリング系において電子間の強い相互作用によって生じる金属-絶縁体転移である。モット転移近傍で生じる多彩な物性の解明に向けて、精力的研究が行われてきた。しかしながら、モット転移そのものや、その近傍のモット転移に関連した物理現象の包括的な理解は未だになされていない。

本論文では、強相関電子系研究の主流であった無機物では踏み込むことが困難なモット転移系における物理現象を、電子相関の強さや乱れなどの各種パラメータを容易に制御できる有機導体を用いて研究を行った。

第1章では、序論として基礎的な強相関電子系の物理、モット絶縁体、モット転移の物理について述べた。さらに、強相関電子系研究に対して有機導体を用いる利点を述べた。

第2章では、擬二次元有機導体  $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の電子相関の強さを制御して行なったモット転移に隣接する圧力下超伝導の次元性の研究を記述した。

三角格子系における強相関超伝導は特異な超伝導が発現する舞台として期待されている。一般的に強相関電子系の超伝導は電子間のクーロン反発によって  $s$  波超伝導が不安定となり、 $d$  波超伝導のような異方的超伝導が実現する。異方的超伝導が三角格子系で実現するとき、結晶の対称性によってカイラル超伝導が実現する可能性がある。

正三角格子を持つ層状有機導体  $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  は常圧でモット絶縁体、圧力下で金属、超伝導が実現することが知られている。したがって強相関超伝導が実現し、三角格子を持つことからカイラル超伝導候補物質と考えられる。さらに、一般的な強相関超伝導は反強磁性長距離秩序相に隣接しているが、常圧下の  $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の低温相は量子力学的な非磁性相(バレンスバンドソリッド相)であり、圧力下超伝導はこれに隣接している。

したがって  $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の圧力下超伝導は、特異な超伝導が発現する可能性がある舞台として注目されているが、これまでこの超伝導のクーパー対の対称性、次元性ともに未解明である。

クーパー対の対称性を議論するためにも、超伝導の次元性は重要であるため、先んじて次元性の研究を行なった。本研究では  $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  試料を静水圧 5 kbar で加圧し、磁場下の AC 磁化率測定を行うことで超伝導の次元性を議論する。

層状構造を持つ超伝導体は、層間のコヒーレンス長と層間距離の関係から異方的三次元超伝導体か二次元超伝導体に分類することができる。層状構造を擬二次元導体で生じる超伝導の多くは超伝導転移温度よりも十分低温で二次元超伝導になることから、擬二次元導体で生じる超伝導は二次元超伝導であると信じられている。

$\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の圧力下超伝導における AC 磁化率の反磁性シグナルの角度依存性を測定した。磁場が層状超伝導の伝導層に平行に印加されたとき二次元超伝導体では「ジョセフソンボルテックスのロックイン」と呼ばれる現象が生じ、反磁性シグナルが急激な減少を示す。このジョセフソンボルテックスのロックインの有無から次元性を議論できる。 $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の超伝導の反磁性シグナルは磁場が伝導層に並行に印加されても超伝導転移温度よりも十分低温まで反磁性シグナルの急激な減少を示さず、ジョセフソンボルテックスのロックイン無い。よって  $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の超伝導は異方的三次元超伝導体であることが明らかになった。

次に上部臨界磁場の温度依存性を測定した。ゼロ磁場に近い弱い磁場領域の上部臨界磁場の温度依存性から GL コヒーレンス長が得られる。上部臨界磁場の温度依存性から層間のコヒーレンス長 ( $\xi_1 = 22 \pm 5 \text{ \AA}$ ) が層間距離 ( $d = 18 \text{ \AA}$ ) よりも長い、または同等であることが明らかになった。この結果は三次元性が強いことを示唆するものである。

さらに磁場下の超伝導転移温度の角度依存性を測定した。この角度依存性は磁場が伝導層に平行に印加されたとき二次元超伝導体はカスプを示すのに対し、異方的三次元超伝導体では滑らかな振る舞いを示す。 $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の超伝導転移温度の角度依存性は滑らかな振る舞いを示した。この結果も異方的三次元超伝導体を支持するものである。

また、 $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の圧力下超伝導の三次元性が強い理由は分子軌道が dmit 分子の末端分子まで広がっており、層間の移動積分が大きいためと考察した。

まとめると、 $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の圧力下超伝導は超伝導転移温度よりも十分低温まで異方的三次元超伝導体である。この結果は層状構造を擬二次元電子系で生じる超伝導でも、層間の移動積分の大きさによって超伝導の次元性が変わる事を示唆するものである。

第3章では、擬二次元有機導体  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$  ( $\kappa\text{Cl}$ )の乱れと電子相関の強さを制御して行なったモット転移に対する乱れの効果の研究の記述をした。

物理を含む科学全般は対象物の長さスケール/エネルギースケールによって分類される。固体物理学は数 Å (単位格子の大きさ)の長さスケール、数 eV のエネルギースケールの物理である。近年、強相関電子系で自己組織化した電子、それに伴った遅いゆらぎが観測されている。これは新たな長さスケール/エネルギースケールの物理の存在を示唆しており、この発現機構の解明が望まれていた。これまで、この発現機構に金属-絶縁体転移と乱れの協奏効果に関係すると指摘されていたが、強相関電子系研究の主流である無機物に対して系統的な乱れを導入することは難しく、実験的な研究はほとんど無い。

本研究ではこの問題にアプローチするため、擬二次元有機導体で反強磁性モット絶縁体である κCl を用いた。κCl はモット転移近傍に位置し、わずかな圧力印加によって電子相関を調整することができる。さらに近年、X 線照射によって系統的に乱れを導入できることが知られている。したがって、電子相関と乱れを独立に制御でき、κCl はモット転移と乱れの協奏効果を研究できる理想的な舞台である。

遅いゆらぎを観測する手法として <sup>13</sup>C 置換した ET 分子の <sup>13</sup>C 核の核磁気共鳴を用いた。核磁気共鳴はスペクトルから物質内部の静磁場の分布、スピン格子緩和率から MHz オーダーのゆらぎの大きさ、スピンスピン緩和率から kHz オーダーのゆらぎの大きさを得ることができる強力な測定手法である。

電子相関と乱れの協奏効果を調べるため

- (1) 常圧下 X 線未照射 κCl (モット転移近傍かつ乱れなし)
- (2) 常圧下 500 時間 X 線照射された κCl (モット転移近傍かつ乱れあり)
- (3) 5kbar 下 500 時間 X 線照射された κCl (モット転移遠方かつ乱れあり)

の 3 つの条件下で核磁気共鳴測定を行った。

その結果 κCl は 500 時間照射によって反強磁性長距離秩序が消失し、それに 5 kbar 印加すると金属になることがスペクトル、スピン格子緩和率の両方から明らかにし、先行研究を再現する事を確認した。さらに、スピンスピン緩和率の温度依存性を測定した。常圧下 X 線未照射 κCl と 5kbar 下 500 時間 X 線照射された κCl ではスピンスピン緩和率の増大はなかったが、常圧下 500 時間 X 線照射された κCl でのみ低温でスピンスピン緩和率の増大を観測した。低温で MHz オーダーのゆらぎが減少するのに対して、kHz オーダーの遅いゆらぎが急激に増大する事は、常圧下 500 時間 X 線照射された κCl における非常に遅いゆらぎの発現を意味する。

遅いゆらぎの原因として、モット転移と乱れの協奏効果による電子の遅いゆらぎの他に、ET 分子の末端エチレン基の分子運動、ドメインウォールの運動が考えられる。ET 分子の末端エチレン基の分子運動は <sup>1</sup>H 核のスピン格子緩和率と <sup>13</sup>C 核のスピンスピン緩和率から、ドメインウォールの有無は <sup>13</sup>C-NMR スペクトルから議論できる。その結果、ET 分子の末端エチレン基の分子運動は高温で凍結しており、ドメインウォールは無い事を明らかにした。この結果から、常圧下 500 時間 X 線照射された κCl で観測された遅いゆらぎはモット転移近傍で乱れを有するときの電子によると結論付けた。

モット転移近傍で乱れを有するときに電子の遅いゆらぎが発現することから、この電子の遅いゆらぎの発現機構として「電子グリフィス相」を提案した。グリフィス相は磁性体分野

で古くから知られており、強磁性イジングスピン系に乱れを導入すると温度磁場相図中の一次転移線が消失し、スピンの遅いゆらぎを有するグリフィス相が発現する。温度圧力相図中のモット転移は強磁性イジングスピン系と同様に有限温度に臨界終点を有する一次相転移であり、同じユニバーサリティクラスに属することから、グリフィス相は磁性体だけでなく電子系にも適用できると考えた。

さらに、「電子グリフィス相」は乱れた近藤系でも提案されている。本論文ではモット転移系と近藤系に共通の背景があることを指摘し、「電子グリフィス相」はより広い概念であることを提案した。

まとめると、本研究によって電子の遅いゆらぎの発現機構がモット転移と乱れの協奏効果であることを明らかにし、この電子の遅いゆらぎを有する電子状態は「電子グリフィス相」で説明できることを提案した。さらに、電子グリフィス相は乱れを有する強相関電子系一般で生じる現象であること提案した。

第4章では本論文の総括をした。

## 論文審査の結果の要旨

モット転移は、電子間の強い相互作用によって生じる金属-絶縁体転移で、その近傍で生じる多彩な物理現象について無機物質を中心に精力的な研究が行われてきた。しかしながら、モット転移そのもの、あるいはその近傍で実現する超伝導などには未だ解明されていない問題が多い。そのような背景の下、本論文では、各種パラメータを容易に制御できる擬2次元有機導体を用いて、モット転移に関連した物理現象の研究を行い、その研究成果を報告している。本論文は、英文で全4章から構成されている。

第1章では序論として本研究の研究背景である強相関電子系の基礎的な理解が説明され、さらに強相関電子系研究に対して有機導体を用いる利点が説明されている。

第2章では、モット転移周りの未解明物理現象の一つである超伝導状態について取り上げ、二次元層状結晶構造を持つ有機物質  $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の圧力下超伝導特性について報告している。層状有機導体  $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  は常圧でモット絶縁体であり、圧力下でモット転移を経て超伝導が実現することが知られている。したがってこの超伝導は強相関超伝導の枠組みで理解されるべきであるが、銅酸化物等の他の層状超伝導体との類似性・相違性は全く未解明であった。申請者は、単結晶試料に対し静水圧 5 kbar の圧力をかけ、低温超伝導状態に対し、静磁場を印加した状態で ac 磁化率測定を行うことで超伝導の次元性を明らかにした。まず、圧力下超伝導の ac 磁化率の反磁性シグナルの静磁場印加角度依存性を調べ、この系の超伝導の反磁性シグナルは静磁場が伝導層に対して平行に印加されても明確な落ちを示さず、ボルテックスロックイン状態が存在しないこ

とを見出した。次に申請者は弱い磁場下の上部臨界磁場の温度依存性を測定し、そこから GL コヒーレンス長を見積もった。結果、層間のコヒーレンス長は、層間距離と同程度かあるいはそれよりも長く、三次元性が強いことを示唆する結果を得た。さらに磁場下の超伝導転移温度の角度依存性を測定し、この系の超伝導転移温度が異方的三次元超伝導体の特徴的なふるまいを示すことを見出した。以上の結果を総合し、 $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  は、二次元層状結晶構造を持つが、二次元超伝導体として分類される銅酸化物などとは対照的に、異方的三次元超伝導体であることを結論付けることに成功した。

第 3 章では乱れが導入されたときにモット転移がどのようなものとなるかの研究が展開されている。この目的のために、有機モット絶縁体  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$  に X 線照射による乱れを導入し、そのときのモット境界の特異性を NMR 測定から解明している。この系は電子相関と乱れを独立に調整できることができ、電子相関と乱れの協奏効果を研究する理想的な舞台となる、というのが申請者の着眼点である。電子相関と乱れの協奏効果を調べるため、申請者は、乱れが導入された状態と導入されていない状態、並びに、常圧モット境界直上と加圧によりモット境界から大きく離れた状態、の複数の実験条件で  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定を行った。その結果、i)乱れを有し、かつ ii)モット境界に位置する場合のみ、低温で kHz オーダーの遅いゆらぎを表す  $^{13}\text{C}$ -NMR スピン-スピン緩和率が急激に増大することを見出した。これに対して、他の条件では kHz オーダーのゆらぎの増大はなかった。申請者はさらに補助的に  $^1\text{H}$ -NMR 測定を行い、 $^{13}\text{C}$ -NMR で観測された遅いダイナミクスは、格子自由度に起因するものではなく、電子自由度に起因するものであることを結論付けることに成功した。モット転移近傍で乱れを有するときに電子系の遅いゆらぎが発現することから、申請者はこの遅いゆらぎの発現機構として「電子グリフィス機構」を提示している。グリフィス機構は磁性体分野で古くから知られており、イジングスピン系に乱れを導入すると一次転移線が消失し、遅いゆらぎを有するグリフィス相が発現するという概念であるが、この概念が磁性体のみならず電子系にも適用できることを示し、さらに乱れを有する系のモット転移がこのような機構で理解できることを初めて見出した意義は大きい。

第 4 章では、これらの成果を総括し、本論文のまとめが述べられている。

以上のように、本論文は、有機物系の高い可制御性を用いることで、モット転移そのもの、ないしその近傍で実現する超伝導について、無機系では議論されることの無かった新現象の開拓、そしてその背景機構の説明、ならびに新物理概念の提案を行っている。以上の点で本論文は基礎物理学的な見地から高く評価されるべきであり、本論文は博士(理学)の学位論文として十分に価値あるものと認められる。