

1. 有機導体 (MDT-TTF)₂Au(CN)₂ の低温電子状態

小林 義明

0. はじめに

有機導体 (MDT-TTF)₂Au(CN)₂ は常圧での電気抵抗の振舞 (Fig. 1) より、20 K 以上で金属的電子状態を示し、20 K 以下から抵抗が発散的に増大し、金属-絶縁体 (M-I) 転移を示すことがわかった。さらにこの M-I 転移 5 kbar 以上の圧力下で抑えられる⁽¹⁾。これはその電子状態が低次元性をもつ有機導体に現れるフェルミ面の低温不安定性による絶縁体化であると考えられている。

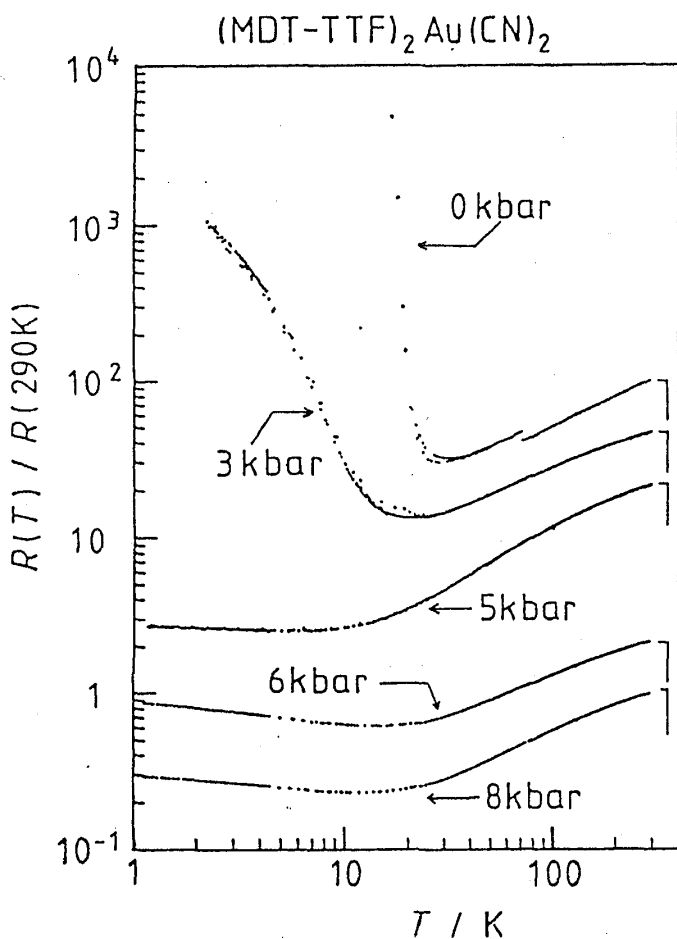


Fig. 1 常圧 & 加圧下、(MDT-TTF)₂Au(CN)₂ の C 軸方向、電気抵抗の温度変化

今回の転移はどのような機構によるものか、電子のどんな自由度の秩序化なのかを定めるべく、プロトン核磁気共鳴 (¹H-NMR) を行った。これは転移のミクロな性質を決める上で有用なプローブだからである。Fig. 2 の分子構造からわかるとおり、¹H 核は左側のメチレン基と右のビニレン基に 2 個ずつ計 4 つが存在する。NMR はこの 2 つの異なる場所から見た状態を調べている。

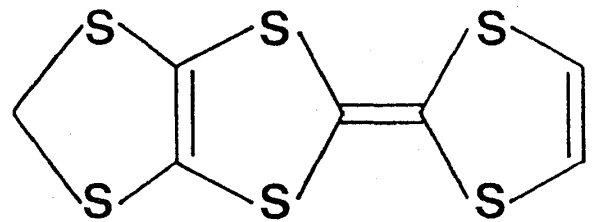


Fig. 2 MDT-TTF の分子構造

1. 常圧下の電子状態

始めに常圧下で ¹H 核スピン-格子緩和時間, T₁ の測定を行い、その温度依存性を Fig. 3 (a) に示した。25 K 以上の高温で金属状態に期待される Korringa の関係、(T₁T)⁻¹=const. に従っている。この傾き、(T₁T)⁻¹ の値は今までの有機導体に

比べ数十倍大きく、結晶中の分子の ^1H と伝導電子との超微細結合がかなり強いことがわかる。一方、25K以下では緩和率 T_1^{-1} がこの関係からずれ始め、大きく増大し、7Kでピークを持つ。この低温での振舞いは電気抵抗から得たM-I転移が磁気的であることを示唆している。次にNMR吸収線を測定した。Fig. 3 (b)に示したとおり18K以上で吸収線は一定の構造のまま変化はなく、その広がりを示す線幅が3.6 Gを保つ、18以下から線幅が広がり始め最低温度では7.0 Gとなった。M-I転移以下で不均一な内部磁場が出現し、低温で徐々に大きくなることを示している。これらの振舞いはともに反強磁性的SDW転移の場合に典型的なもので、この低温電子状態がSDW状態であることが結論付けられた。但し、この物質が2次元電子状態を持つことが他の実験から示唆されており、従来は擬1次元系でしか見つかっていないSDWとまったく同じものと考えてよいのかが問題である。

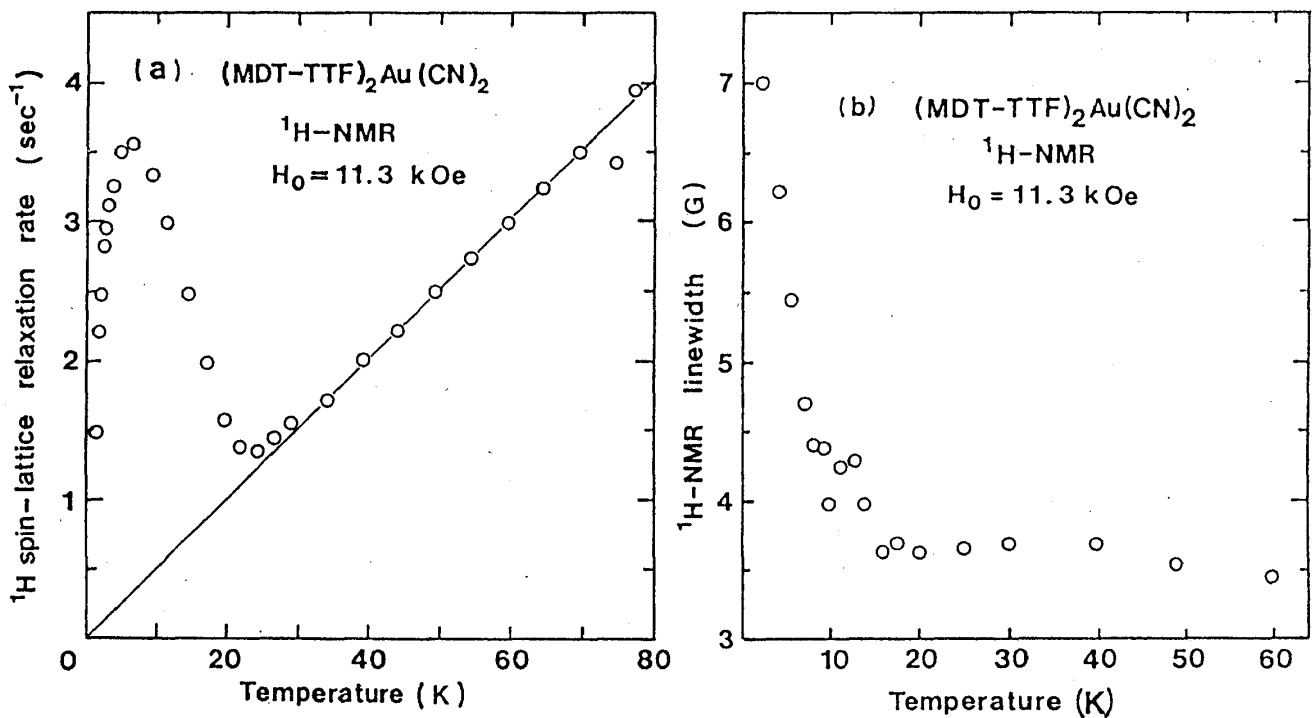


Fig. 3 (a) ^1H スピン格子緩和率の温度依存性。実線は30K以上を結んだもの、点線は比較として典型的有機導体 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ でのKorringaの関係を示す。

(b) NMR吸収線の線幅の温度依存性

さらに金属相中のNMR吸収線を詳しくみてみると、2つの線の重ね合わせであり、幅の広い方がメチレン基に、狭い方がビニレン基に対応する。各サイトでの2つの ^1H 核双極子相互作用している2スピン系の吸収線を計算し、吸収線のずれを2.0Gとすると観測した吸収線を再現できた(Fig. 4)。このずれは、金属相での核

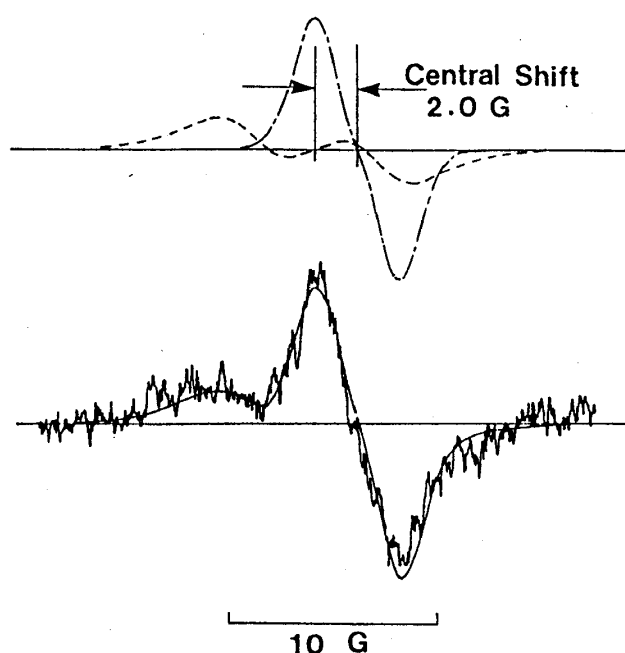


Fig. 4 ^1H -NMR吸収線の微分形。実線は2つの対称的な線から成る吸収線の数値計算を示す。

2. 加圧下の電子状態

次にFig. 1の5 kbar以上を見るとこのSDW状態が抑えられ、低温1.2Kまで金属状態が続くことがわかる。強い電子相関による反強磁性基底状態は加圧によりどの様に変わっていくのかをみていくため、SDWが抑えられる臨界圧に近い3 kbar、十分に抑えきられる5 kbarの圧力下で ^1H -NMRを行った。 ^1H 核でのスピン格子緩和率 T_1^{-1} の温度依存性(Fig. 4)より3 kbarでは35K以上、5 kbarでは15K以上まで、Korringaの関係に従っており、金属状態を示している。そのときの $(T_1 T)^{-1}$ (グラフの傾き)は加圧するほど小さくなり、Fermi面の状態密度に換算すると2.5%/kbarの減少となる。一方、そ

スピンの共鳴磁場が伝導電子のパウリ常磁性のため低磁場側にずれるというKnight Shiftの大きさが2つのサイトで違うためと考えられる。ビニレン基でのKnight Shiftはその超微細結合 $a=1.26\text{G}$ ⁽²⁾とスピン帯磁率 $\chi_s=6.42 \times 10^{-4}$ (emu/mole)から見積ると $\delta H/H=4.8 \times 10^{-5}$ となる。 $H=11.3\text{kG}$ なので $\delta H=0.54\text{G}$ と計算される。よって、幅の広いメチレン基側のKnight Shiftは $2.0+0.54\text{G}$ と見積れる。大きさは知られていないがメチレン基の ^1H と伝導電子との超微細結合がビニレン基に比べかなり大きいことになる。

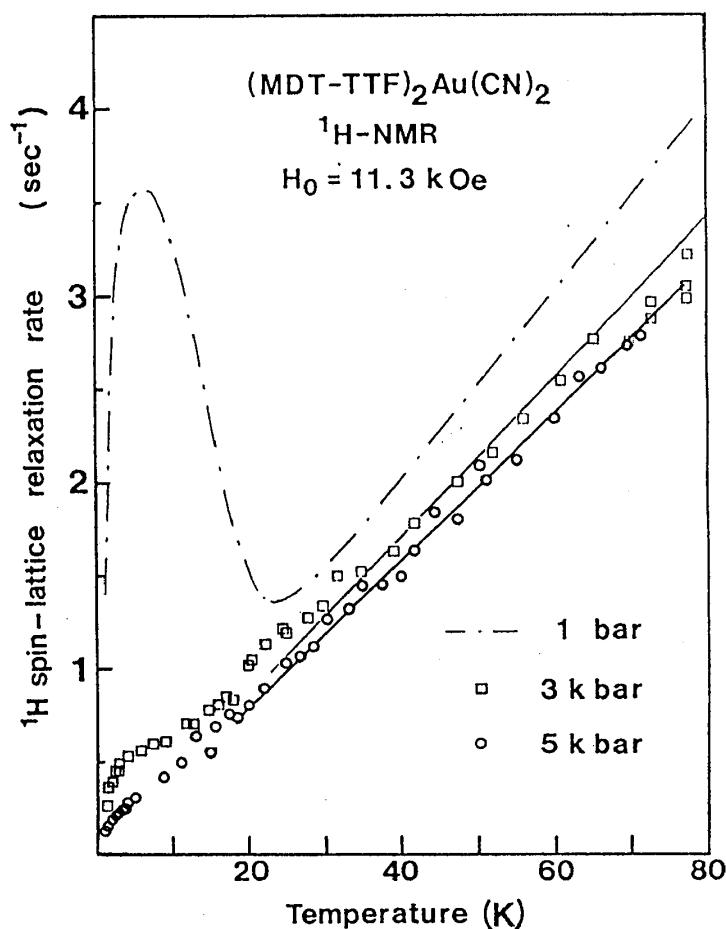


Fig. 5 加圧下での ^1H スピン格子緩和率の温度依存性。一点鎖線は常圧の振舞を、実線は加圧下のKorringaの関係をそれぞれ示す。

れぞれの温度以下からSDWの秩序化は見られないものの、この関係からわずかにずれはじめ、 $(T_1/T)^{-1}$ の値が低温になるにつれ増えていく。さらに低温では、再び $(T_1/T)^{-1}$ が一定の値に近づいていく。 T_1^{-1} が低温で再び減少しているからこのずれは磁性不純物によるものとは考えられない。加圧下でも残っているSDWのゆらぎの寄与と考えるのは自然である。3 kbarの方がKorringaからのずれは大きく、その温度変化は複雑になっている。最初のずれの後再びKorringa的振舞をみせるが15 K以下で再び大きなずれを示し5 K以下でもう1度温度に比例して緩和率 T_1^{-1} が減少するように見える。この振舞が本質的なものであれば、電子系の2次元性を反映したものである可能性が考えられる。また、金属相中のスピンのゆらぎはこの物質の持つ強い電子相関の現れであるのだから、同じ系でSDWにならず超伝導転移を示す(MDT-TTF)₂AuI₂にフォノン以外の超伝導の機構の可能性が考えられる。ますますMDT-TTFの系が興味深いものになったと言える。

(Ref. 1) S.S.C., Vol. 75, No. 7 (583) 1990

(Ref. 2) Chem. Commun. (1435) 1970

2. 有機物超伝導体 $\kappa - (\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cu}(\text{NCS})_2$, $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$) における VORTEX 状態

坂尾 勝利

第二世代(二次元)有機超伝導体 $\kappa - (\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ において、微視的な情報を知る巧妙な手段である核磁気共鳴法(Nuclear Magnetic Resonance)を用いて測定した核磁気緩和率 T_1^{-1} の結果によると、BCS理論では説明できない新しい緩和が観測されている。本研究の目的は、この T_1^{-1} の異常がどのような緩和機構によるものであるかを解明することである。このため、磁場循環法を用いた核磁気緩和率 T_1^{-1} の測定、パルスフーリエ変換法を用いた¹H-NMR吸収線幅、および強度の測定、を行った。

また最近、J. M. Williamsらにより発見された現在最高の超伝導転移温度 $T_c = 12.5 \text{ K}$ をもつ、同じ第二世代の有機物超伝導体 $\kappa - (\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ についての核磁気緩和率 T_1^{-1} を測定し、 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ と比較した結果を示す。