

## BEDT-TTF系の超伝導と磁性 量子複合系における秩序化と乱れ

大阪府立大学 先端科学研究所 豊田直樹

BEDT-TTFとは (bis)ethylenedithio-tetra-thiafulvaleneの略で、2個のSを含む5員環が中央の炭素2重結合で結ばれたTTF分子を骨格にしている。図1を参照しながら、(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X錯体の構造と電子状態の概略を説明しよう。BEDT-TTFは互いに積み重なった部厚い層を形成し、これをアニオンXのつくる比較的薄い層が上下から挟んだ層状構造をとる。この系は、2枚のBEDT-TTFドナーから1個の電子がXアクセプターに移った電荷移動錯体である。比較的大きな電子親和力をもつアニオンXは、1個の電子を貰うことによりその分子軌道準位あるいはバンドを埋めた絶縁体、つまり電子の受け皿になる。いっぽう、BEDT-TTFの $\pi$ 結合性軌道であるHOMOは、向かい合った分子間 (face-to-face) のみならず隣り合った分子間 (side-by-side) とも重なるため層内で比較的等方的なバンドを形成する。1枚あたりに残る0.5個のホール（正孔）がこのバンドに穴をあけ部分的 (quarter-filled) に詰まったバンド、すなわちホールの伝導バンドをつくるのである。

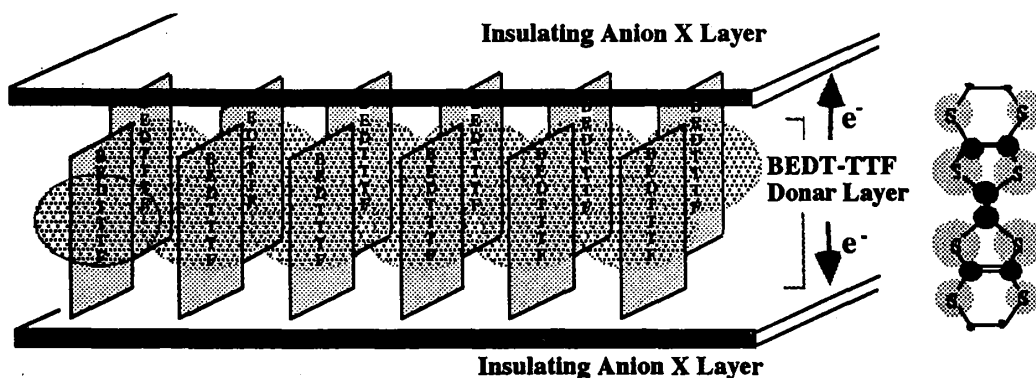


図1 (BEDT-TTF)<sub>2</sub>X系の結晶構造、電荷移動の概略

X=Cu(NCS)<sub>2</sub>塩は9.5Kの臨界温度を有する超伝導体、いっぽうX=KHg<sub>2</sub>(SCN)<sub>4</sub>塩は10K以下の温度で反強磁性的金属である。研究会ではこれらの結晶構造、電子構造、物性などをレビューした。一般的に有機合成金属の分野では、本研究会の主題である「秩序化における乱れと非線型現象」ということを強く意識した研究はあまり多くない。この報告書では「量子複合系」であるこれら準2次元有機金属で発現する、超伝導ゆらぎと渦糸状態の問題、スピン密度波の磁場効果に関して整理しておく。<sup>1</sup>

### 1. 超伝導ゆらぎと渦糸状態

ここで述べる2種類のBEDT-TTF塩のもつフェルミ面は、低温/強磁場下での量子振動効果から円筒状の2次元フェルミ面と洗濯板状の2対の準1次元的なフェルミ面から構成されていることが知られている。面間あるいは面内を運動する電子の有効質量比 $\Gamma = m_{\perp}/m_{\parallel}$ は異方性の大きさを評価する目安となる。Cu(NCS)<sub>2</sub>塩の磁気トルクの測定と有効質量近似に基づいて、 $\Gamma$ は $10^4$ - $10^5$ であると推定されている。<sup>2</sup> クーパー電子対の空間的拡がり測るコヒーレンス長は、H<sub>c2</sub>の測定から面内で $\xi_{\parallel} = 53 \text{ \AA}$ 、面間で $\xi_{\perp} = 5 \text{ \AA}$ と推定されている。<sup>3</sup>  $\xi_{\perp}$ は面間距離約15 Åの約1/3で、TTF骨格の大きさと同程度である。

このような低次元系での超伝導ゆらぎの問題については、過去多くの研究がなされた。BEDT-TTF系でもいくつかの報告があるが、ゆらぎの効果をもつ

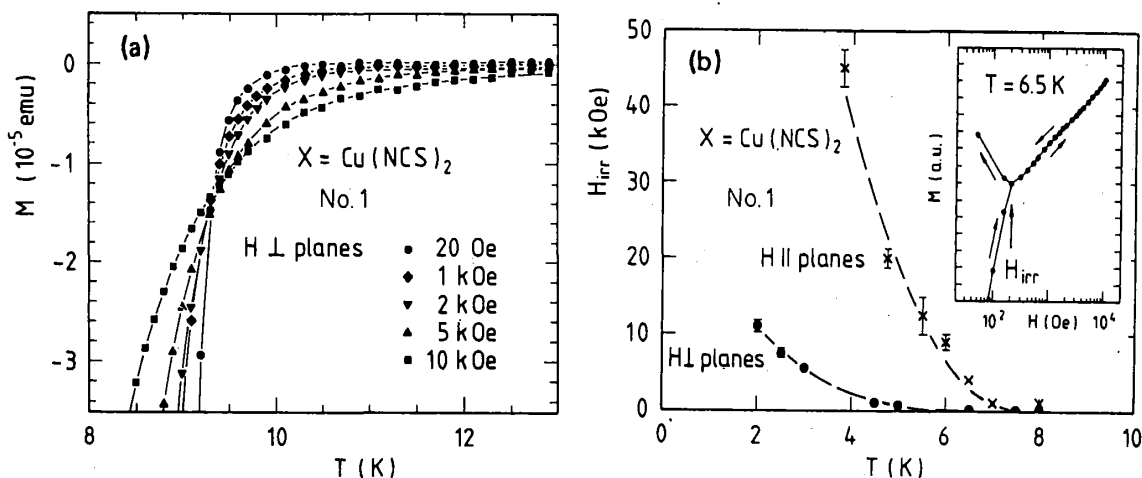


図2(a) 磁場を伝導面に垂直にかけたときの磁化の温度依存性,(b)非可逆性磁場の温度依存性

とも明瞭に示した実験を紹介しよう。<sup>3</sup> 図2(a)は、面に垂直に印加した一定磁場下での磁化の温度依存性を $T_c$ 近傍で拡大したものである。磁場の増加とともに超伝導反磁性成分が増えるという現象が $T_c$ の約2倍も高い温度域まで観測される。また10kOeまでのすべての磁化は図に示すように一点で交わっている。温度にも磁場にも依存しない”ユニバーサルな磁化”が存在するようにみえる。まったく同じ現象がBi系の高品位単結晶ですでに観測されている。<sup>4</sup> これに関して、2次元面内に閉じ込められたパンケーキ状ボルテックスの空間的ゆらぎに起源を求めるモデル等が提唱された。<sup>5</sup> 図2(b)に磁場を面に垂直、あるいは平行に印加した場合の非可逆性磁場の温度依存性を示す。その特徴は、(1)それぞれの $H_{c2}$ よりも充分低い、(2)適当なサイズの格子欠陥に敏感である、(3)異方性が大きいものほど可逆領域が広い、等々である。

このように、BEDT-TTF塩でみられるゆらぎ、非可逆性磁場の特徴的な振る舞いは、異方性の強い高温酸化物超伝導体にも同様に存在する。

## 2. スピン密度波の磁場効果

MHg(SCN)<sub>4</sub>塩 (M=K, Tl, Rb) (以下M塩と簡略) は約10Kあたりの低温で、常磁性金属から反強磁性的金属へ2次の相転移を示す。電気抵抗、静帯磁率、ホール効果等に現われる異常から、この反強磁性状態は準1次元的なフェルミ面がネストしたスピン密度波と推測され、ミュー中間子共鳴により究めて小さい内部磁場 $3 \times 10^3 \mu B$ が観測された。<sup>6</sup>

いっぽう、フェルミ面は量子振動効果、角度依存型磁気抵抗効果により詳細に調べられてきた。その全貌はまだ確立していないが、温度、磁場に依存している。図3にKHg(SCN)<sub>4</sub>塩の温度、磁場相図を示す。<sup>7</sup> 高温強磁場において、M-I, II, IIIで示した3種類の金属相、低温低磁場でAF-I, IIの反強磁性相が存在する。AF-I, AF-II相の磁気抵抗は磁場に対してそれぞれ可逆的、非可逆的であり、低温極限、約23TでAF-IIからM-IIIへの相転移がみられる。この転移を図4のホール抵抗 $\rho_{xy}$  (4.2K) の磁場依存性でみると、低磁場域で磁場に対し線形的であるが高磁場でつよい非線形性を示す。<sup>8</sup> 図の $H_A=21T$ は同じ温度での $\rho_{xx}$ から推定されたAF-II - M-III転移の臨界磁場である。強磁場域でホール係数が連続的に減少、すなわちキャリア密度が連続的に増加することを示唆している。磁場によってスピン密度波が連続的に抑制されると考えて矛盾は生じない。

詳しくは割愛せざるを得ないが、究めて小さい内部磁場を伴うスピン密度波、その3次元秩序化に対する前駆減少、磁場下における非可逆的挙動、等々

多くの面白い現象がこの系で発見されている。

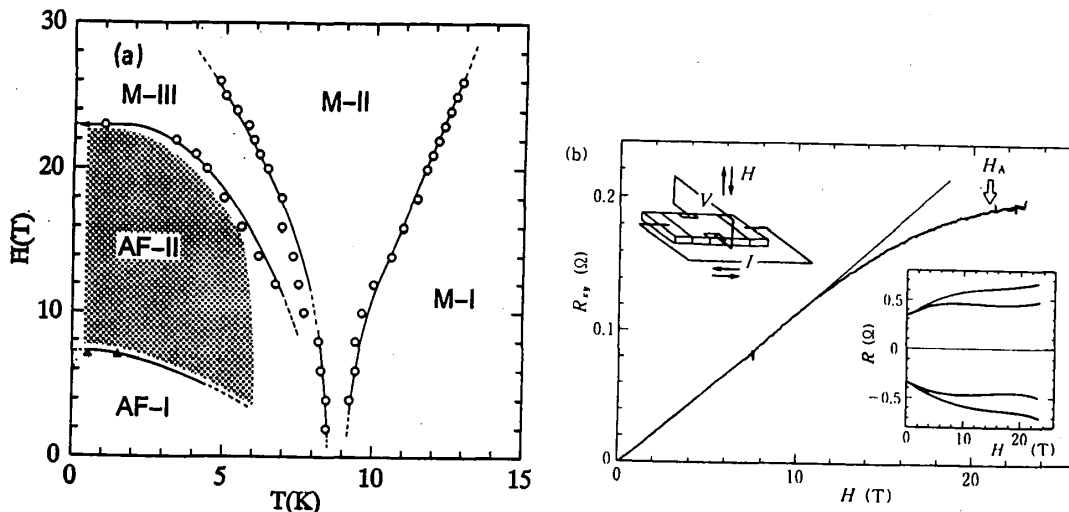


図3 (a) KHg(SCN)4塩の温度/磁場相図,(b)ホール抵抗の磁場変化

共同研究者、渡辺洋右（金研）、佐々木孝彦（金研）、佐藤秀樹（現、三菱化学）、島津知明（現、花王）、遠藤聡（大学院）、松山晃久（大学院）、川又修一、奥田喜一（大阪府大、工）、Micheal Lang（現、Darmstadt）、Francis Pratt（現、Oxford）、諸兄に感謝申し上げます。

#### 文献

1. 豊田直樹、固体物理（アグネ）VOL.30（1995）225、この冊子は「有機固体物理の新しい展開」と題する特集号で参考になる多くの解説記事がある。
2. D.E.Ferrell, C.J.Allen, R.C.Haddon, S.V.Chichester: Phys. Rev. **B42**（1990）8694  
S.Kawamata, K.Okuda, T.Sasaki, N.Toyota: Solid State Commun. **89**（1994）955
3. M.Lang, F.Steglich, N.Toyota, T.Sasaki: Phys. Rev. **B49**（1994）15227
4. K.Kadowaki: Physica **185-189C**（1991）2249, P.H.Kes, C.J. van der Beek, M.P.Maley, M.E.McHenry, D.A.Huse, M.J.V.Menken, A.A.Menovsky: Phys. Rev. Lett. **67**（1991）2383
5. L.N.Bulaevskii, M.Ledvij, V.G.Kogan: Phys. Rev. Lett. **68**（1992）3773, Z.Tesanovic, L.Xing, L.Bulaevskii, Q.Li, M.Suenaga: Phys. Rev. Lett. **69**（1992）3563
6. F.L.Pratt, T.Sasaki, N.Toyota, K.Nagamine: Phys. Rev. Lett. **74**（1995）3892
7. T. Sasaki et al. : in preparation
8. T. Sasaki, S.Endo, N.Toyota: Phys. Rev. **B48**（1993）1928