

そ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、 $(T_1T)^{-1}$ 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 $(T_1T)^{-1}$ 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

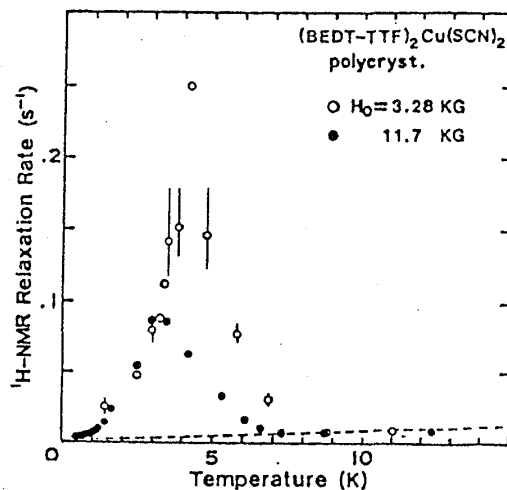
第二世代(二次元)有機超伝導体 $\kappa - (\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ において、微視的な情報を知る巧妙な手段である核磁気共鳴法(Nuclear Magnetic Resonance)を用いて測定した核磁気緩和率 T_1^{-1} の結果によると、BCS理論では説明できない新しい緩和が観測されている。本研究の目的は、この T_1^{-1} の異常がどのような緩和機構によるものであるかを解明することである。このため、磁場循環法を用いた核磁気緩和率 T_1^{-1} の測定、パルスフーリエ変換法を用いた¹H-NMR吸収線幅、および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

I 序章

超伝導状態を研究するにあたり、電気伝導、比熱、磁化などの巨視的な測定方法に対して、核磁気共鳴法は、物質の内部磁場や核の周りの電子との相互作用による緩和時間を測定することにより、その核の位置での微視的な情報を知ることができる非常に有効かつ重要な測定方法である。

BCS超伝導の核磁気緩和率 T_1^{-1} は、超伝導電子との相互作用により、超伝導転移温度 T_c 直下で二倍程度のピークをもち、低温になるに従って指数関数的に減少していくことが期待される。しかし、有機物超伝導体 $(BEDT-TTF)_2Cu(NCS)_2$ において、核磁気緩和率 T_1^{-1} は、 T_c よりも充分低温に、BCS理論の示す T_c 直下のピークに比べ、数十倍のオーダーの異常な増大が観測されている。(Fig. 1)



(Fig. 1)

II 測定原理

上の実験は一定静磁場中で行われるため、第二種超伝導体であるこれらの試料においては、超伝導が壊れ、混合状態（ボルテックス状態）になっていると考えられる。そこで超伝導が壊れていない状態で緩和させ、真の超伝導の情報を得るため、磁場循環法を用いてゼロ磁場下での緩和時間を測定した。磁場循環法は、長い間磁場をかけておきスピン系を充分偏極させておいて、磁場をゼロに落とし、時間（変数）だけこの状態で緩和させ、再び磁場をもどして測定するというものである。

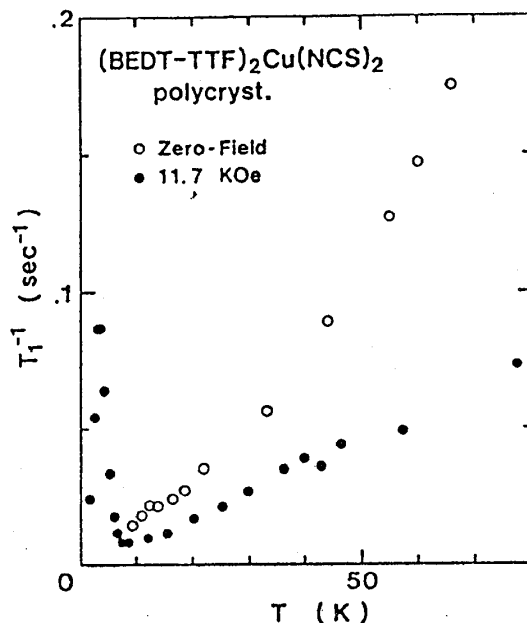
さらにこの方法を用いて外部磁場依存性をみるため、緩和させる磁場を色々な値にとり、磁場依存測定も行った。

また、これらの結果を考慮にいて、超伝導状態での異常な緩和の原因を決定づけるため、パルス法によって得られる自由誘導減衰 (FID) をフーリエ変換することで吸収線幅を得るといふ、パルスフーリエ変換法による ^1H-NMR 吸収線測定、さらにそれを積分することにより吸収強度を調べた。

III 実験と結果

※ $(BEDT-TTF)_2Cu(NCS)_2$ の核磁気緩和率 T_1^{-1} について

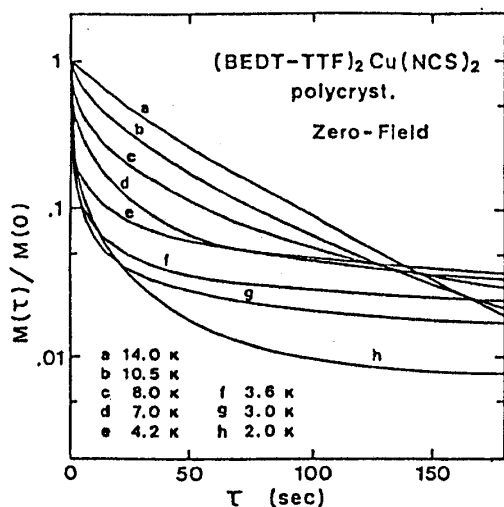
ゼロ磁場中での核磁気緩和率測定の結果によると、常伝導状態においては〈Fig. 2〉、約10~30 Kで金属状態であることを裏づける“コリンガの関係”に従い、 $T_1T = 650$ (sec·K)となる。これは高磁場中での値、 $T_1T = 1100$ (sec·K)と比較すると、電子を媒体とした核どうしの相関を示すが、1.7となるため、ほぼそれぞれの核は、独立に伝導電子と緩和すると考えられる。また、コリンガの関係が変化する外部磁場の値は、試料の内部磁場に相当し、18.0 Kにおいて、約100 Gaussと測定されているが、一般に内部磁場は、数十Gaussとなるので、磁場校正を行う必要がある。さらにエチレンの熱運動によるBPPタイプの緩和が、一定磁場11.7 kOeの時よりも低温である約30 K以上の温度で観測されている。



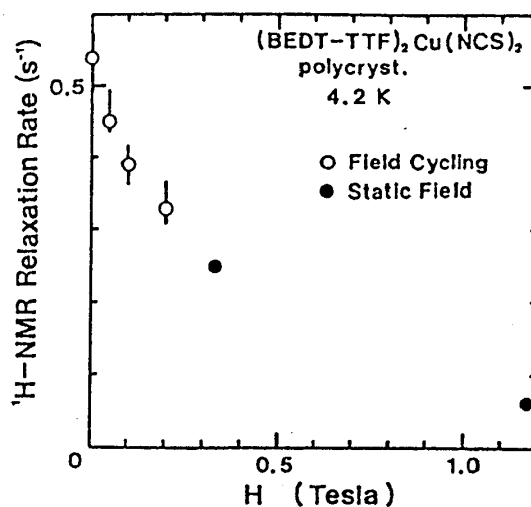
〈Fig. 2〉

一方、超伝導状態では〈Fig. 3〉、核磁化の減衰は待ち時間 τ に対し一つの指数関数では表せず、不均一な緩和を示す。とくに減衰の最初の部分は非常に急勾配であり、磁束が試料から抜けるためにおこると考えられる。緩和の不均一性は、温度が低くなるに従い大きくなる。また $\tau \rightarrow \infty$ で有限磁化が残るようにもみえる。

4.23 Kにおける磁場依存測定によると、外部磁場が小さくなるに従って、核磁化の減衰は不均一になる。 $\tau \rightarrow \infty$ で、有限磁化が残るものと仮定して緩和率を求めると、超伝導状態で観測されている緩和率の異常は、磁場が小さくなるに従い大きくなっている〈Fig. 4〉。



〈Fig. 3〉

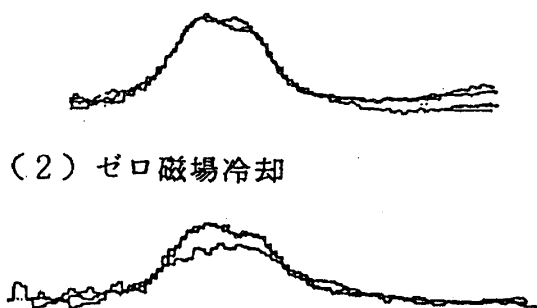


〈Fig. 4〉

※ (BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂の¹H-NMR吸収線幅、及び吸収強度

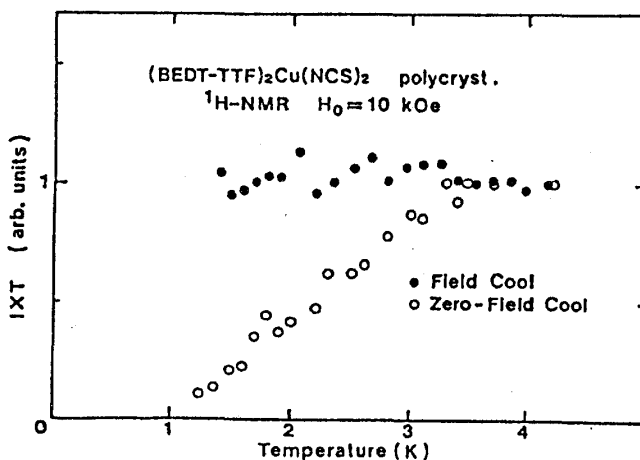
超伝導状態におけるパルスフーリエ変換法を用いた吸収線幅、吸収線強度を、(1) 磁場中冷却、(2) ゼロ磁場冷却、の二通りの条件の下で測定した。吸収線幅の図を (1) は 4.2 K, 2.6 K, 1.85 K, (2) は 4.2 K, 2.8 K, 1.9 K の温度について、それぞれ重ね (Fig. 5) に、また吸収強度の図を (Fig. 6) に示す。結果は、(1) の場合、吸収線幅、吸収強度ともほとんど変化がみられないのに対し、(2) の場合、吸収線幅は低温 (1.9 K) で明らかに増大している。吸収強度は、3.3 K という温度で著しい減少を示す。これは観測にかかる ^1H 核の数が減っている、すなわち外部磁場が充分試料に侵入していないことを示している。

(1) 磁場中冷却



(2) ゼロ磁場冷却

(Fig. 5)



(Fig. 6)

※ (BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br の核磁気緩和率 T_1^{-1} について

一定磁場中での核磁気緩和率に測定結果は、常伝導状態ではコリンガの関係に従い、(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ に比べて小さい値をとる。超伝導状態では、(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ と同様に T_c よりも充分低温に、緩和率の異常な増大が観測された。

IV 解析及び考察

(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ において、 T_c よりも充分低温に観測された核磁気緩和率 T_1^{-1} の異常な増大と同様な振る舞いが、現在、有機物では最高の超伝導転移温度をもつ (BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br についても観測された。この結果より超伝導状態において、これまでの理論では説明できない共通の新しい機構による緩和が存在すると考えられる。

核磁気共鳴の測定は磁場を用いるため、第二種超伝導体中にはボルテックス (磁束量子) が存在していることを考慮しなければならない。ボルテックスに注目すると、パルスフーリエ変換法による吸収線幅、吸収強度の測定において、3.3 K より低温におけるゼロ磁場冷却での吸収強度の減少は、ボルテックスがピン止めされて外部磁場が試料

内部に侵入できないことを示しており、そのため試料中の磁場が不均一になり、吸収線幅が増大したと考えられる。一方磁場中冷却では、とくに変化はなく、ボルテックスは一様に試料を貫いている。温度が3.3 K以上になると、ゼロ磁場冷却における吸収強度は回復しており、ボルテックスが動けるようになったことを示しており、明らかに3.3 Kでボルテックスの状態に変化がおこったと考えられる。これは、核磁気緩和率 T_1^{-1} のピークが現れる3.2 Kとよく一致している。

そこでボルテックスメルティングというモデルを考えるが、これは超伝導が二次元性をもつと、超伝導フィルムに垂直に侵入したボルテックスは、超伝導転移温度よりも充分低温の、ある温度でメルティングを起こすというものであり、理論的に示されている。 $(BEDT-TTF)_2Cu(NCS)_2$ における理論計算値は、 $T_M = 2.7$ Kであり、核磁気緩和率 T_1^{-1} (ボルテックスの動特性的局面) での外部磁場11.7 kOeにおけるピークの温度、3.2 Kと、外部磁場10 kOeにおけるパルスフーリエ変換法による吸収線幅、及び吸収強度 (ボルテックスの静特性的局面) の減少温度、3.3 Kとよく一致している。核磁気緩和率 T_1^{-1} 測定で観測された緩和の異常の増大は、ボルテックスダイナミックスによるものであると考え、非常にリーズナブルである。

3. 有機超伝導体 $\beta - (BEDT-TTF)_2I_3$ におけるアニール効果 — 1H -NMR 吸収線の解析 —

鈴木久美

(1) 実験の背景

$\beta - (BEDT-TTF)_2I_3$ は、圧力に依存した2つの超伝導相 (常圧で $T_c = 1.5$ KのLow- T_c State、0.5 Kbar以上の加圧下で $T_c = 7.5$ KのHigh- T_c State) をもつことが知られている。図1に、この物質の超伝導転移温度 T_c の圧力依存性を示す¹⁾。常圧Low- T_c stateに圧力を加えると、 $P \sim 0.5$ Kbarで T_c は不連続に7.5 Kまで上昇していることがわかる。さらに、加圧下High- T_c stateでの測定を行った後、圧力を解放し常圧にもどして測定したところ、試料の一部にHigh- T_c stateが残っていることが確認された。それを図1の●で示す。●は、加圧下の T_c とつながりそう

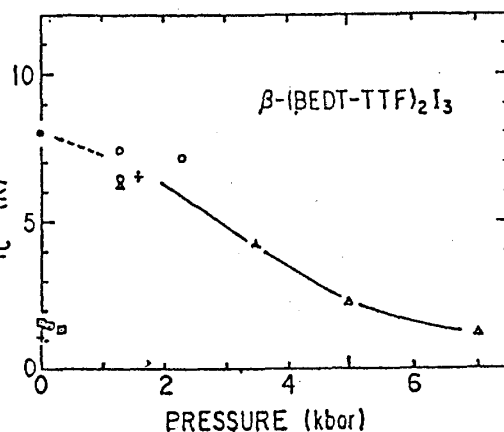


図1 T_c の圧力依存性

にみえることから、高い T_c はより低圧側で実現されることが期待される。また、この