

7. ^1H および ^{13}C の核磁気緩和から見た有機導体 (BEDT-TTF) $_2\text{X}$ 系の低温電子状態

渡 辺 政

有機導体 (BEDT-TTF) $_2\text{X}$ は擬二次元的な性質を持ち、低次元電子状態を研究する上で非常に興味深い物質である。本論文では、その中でも比較的新しい二つの物質 (BEDT-TTF) $_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ および (BEDT-TTF) $_2\text{KHg}(\text{SCN})_4$ について取り上げる。

《第一章 有機超伝導体 (BEDT-TTF) $_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ の ^1H および ^{13}C -NMR による異常な核磁気緩和》

この物質は臨界温度 $T_c = 10.4\text{K}$ を持つ超伝導体であるが、この超伝導状態において磁場中 ^1H -NMR を行ったところ、図 1 のように核スピン-格子緩和率に BCS 理論では説明できない異常な増大が観測された¹⁾。これは vortex の運動に伴う緩和であると考えられ、超伝導電子との結合による緩和自体は、この異常な増大によってマスクされてしまっていると思われる。

そこで、この異常な増大の機構を探るとともに、超伝導電子との結合による緩和に対する知見を得るために、次のようないくつかの実験を行った。

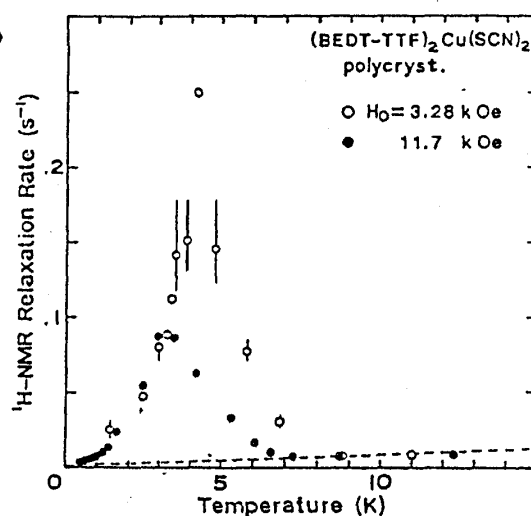


図 1

① 零磁場中の ^1H -NMR 緩和率の測定

目的：先に述べたように、有限磁場中における緩和率の異常な増大は vortex の運動に起因するものだと考えられた。それでは零磁場中の緩和率にはこのような異常は見られないのであろうか。もしそうならば、異常な増大の原因が vortex によるということの裏付けとなり、さらには、この異常な増大にマスクされた超伝導電子との結合による緩和の振舞いが観測されるかもしれない。以上のことを念頭においてこの実験を行った。

実験：零磁場中 ^1H -NMR の実験は Field-Cycling 法（磁場循環法）を用いて行った（図 2）。この実験法の原理は、まず大きな磁場中で核スピンを十分偏極させておき、その磁場を断熱的に零磁場まで下げる。緩和中はその状態に保ち、時間 τ だけ待って再び磁場を上げ、磁気共鳴により直前の磁化 $M(\tau)$ を測定する。この τ をいろいろ変えて測定することで $M(\tau)$ を得ることができる。 $M(\tau)$ は次式を満たし、

$$M(\tau) = M_0 e^{-\tau/T_1} \quad (1)$$

この式にもとづいて緩和時間 T_1 （緩和率 T_1^{-1} ）を求める。この測定は、 $2\text{K} \sim 66\text{K}$ の温度領域で、粉末試料を用いて行った。

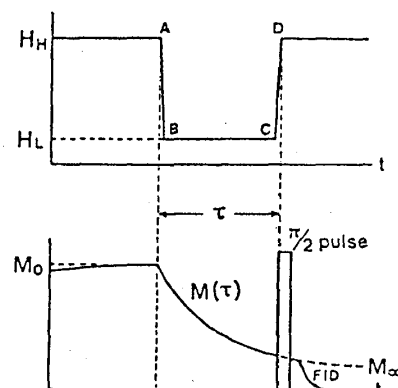


図 2

実験結果・考察： まず、 T_c 以上の緩和率の温度依存性の結果を有限磁場中の結果とあわせて図3に示す。 T_c 以上では、指数関数的な緩和を示し(1)式を満足する。10K~30Kの間では、Korringa則を満たし金属的な振舞いを示している。また30K以上では Korringa則からはずれ、緩和率の増大を見せている。これは、有限磁場中 ^1H -NMRの90K以上でもみられた¹⁾、エチレン基の熱振動によるBPP-typeの緩和の振舞いと考えられる。

さて、 T_c 以下についてであるが、この温度領域では図4のように非指数関数的な緩和を示し、 T_1 が決まらない。そのinitial slopeは非常に速い減衰を示し、有限磁場中の緩和率に比べさらに1桁以上大きい。しかし、温度依存性は磁場中の場合と同じ様に低温でピークを持つように見える。緩和の長い成分は1桁以上小さく、低温ほど長くなる。この異常な振舞いの原因として次のようなモデルを考えた。外部磁場を零に下げた直後ほとんどのvortexは試料の外縁に抜けてしまうが、vortexのピン止め効果のため、完全に抜けきるにはある程度の時間 t_c が必要であり、その間はvortexの拡散運動による局所磁場の揺らぎが、速い緩和を与えるというわけである。vortexは数が少ないほど動き易く、局所磁場の揺らぎも大きいと考えられる。よって、有限磁場中に比べて残っているvortexの数が非常に少ないことが、1桁以上大きな緩和率を与える原因と思われる。また、この t_c は温度が低くなるにつれ長くなり、そのため低温ほど緩和の速い成分の割合が多くなるとも考えられる。そしてこのようなモデルに基づけば、時間 t_c 以降が本当の意味での零磁場での緩和、すなわち、超伝導電子との結合によるものと考えられることができる。そこで、データ点は少ないが t_c 以降は一つの指数関数で表せるとしてその長い成分の T_1 を決め、緩和率の温度依存性を見ると、べき乗の振舞いをしているようにも見える。このべき乗の温度依存性は、異方的超伝導体に期待されるギャップレス状態において現れるものであり²⁾³⁾、もしこれが正しいとすれば、この物質に対する磁場侵入長の測定において見いだされているギャップレスの振舞い⁴⁾を裏付けるものとなる。

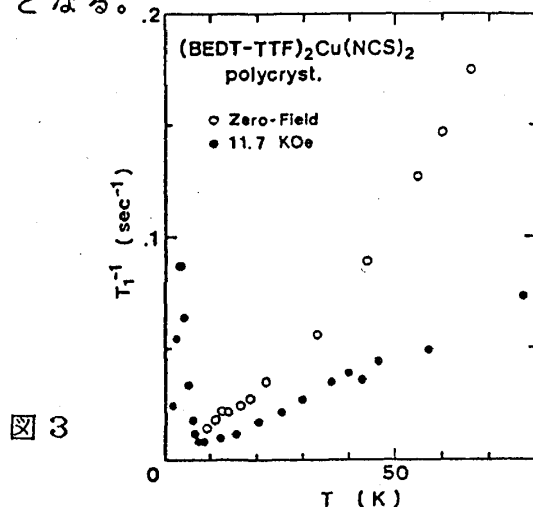


図3

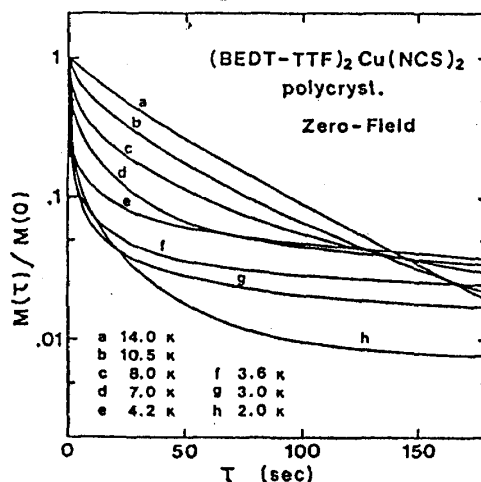


図4

② 有限磁場中の ^{13}C -NMR緩和率の測定

目的： ①ではBEDT-TTF分子の両端に位置する ^1H に対するNMRであったが、それより内側に位置し、伝導電子との超微細結合が強いと期待される核を用いることによって、vortexの運動による大きな緩和に隠された超伝導電子との結合による緩和の振舞いを見いだすことがこの実験の目的である。

実験： 今回は図5に示すように ^1H のすぐ内側の ^{12}C を ^{13}C に置き換えた粉末試料を用いて4.81 Tesla中 ^{13}C -NMRを行った。測定は、定磁場を用いた一般的なパルスNMR法により、1.2K~20.3Kの温度領域で行った。

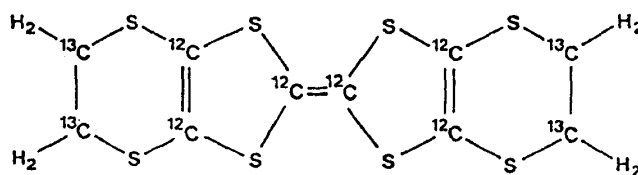


図5

実験結果・考察：緩和曲線は、全温度領域において指数関数的な振舞いを示す。しかし、緩和時間 T_1 は数100秒から1000秒と非常に長くなっている。これは、超微細結合が思ったほど大きくはないということに他ならない。緩和率の温度依存性を図6に示す。8K以上ではKorringa則を満たしているが、それ以下ではわずかながら増大を見せている。これは有限磁場中 ^1H -NMRで見られたものと同じ、vortexの運動に起因した振舞いと思われる。

そこで有限磁場中 ^1H -NMRの結果と比較するために次のようなことを行った。

まず T_c 以上ではKorringa則を満たしているが、それは次式で表される。

$$T_1 \left(\frac{\Delta H}{H} \right)^2 = \frac{\hbar}{4\pi kT} \frac{\gamma_e^2}{\gamma_n^2} \quad (2)$$

ここで、 $\Delta H/H$ はKnightシフト、 γ_e 、 γ_n はそれぞれ電子と核の磁気回転比を表す。すると T_1^{-1}/γ_n^2 は、Knightシフトのみに依存し、さらに、Knightシフトは超微細結合の大きさに比例することから、この T_1^{-1}/γ_n^2 をみることによって、異なる核の位置での超微細結合の大きさの比較ができる。 ^1H および ^{13}C -NMRにおける T_1^{-1}/γ_n^2 を図7に示す。これより、 ^{13}C の位置での超微細結合の大きさは、 ^1H の位置の2.92倍であると思積ることができる。

さて T_c 以下であるが、 ^{13}C の位置での超微細結合の大きさが小さいことからこの増大はvortexの運動によるものと考えられる。この運動による ^{13}C の位置での内部磁場の時間的変動の振幅を h_0 、相関時間を τ とすれば、いわゆるBPP-typeの緩和と考えられ、次式で表すことができる。

$$T_1^{-1} = \frac{2}{3} \gamma_n^2 \frac{h_0^2 \tau}{1 + \omega_0^2 \tau^2} \quad (3)$$

よって、これも緩和率を γ_n^2 で割ることによって、磁場の揺らぎのみによって決まる量となり、異なる核の間での比較が可能となる。そこで図7を見ると、増大のピークより上では磁場の減少とともに増大が著しくなるのに対し、ピークより下の温度では、磁場によらず、二つの ^1H の結果同様一つの universal な曲線にのっているのがわかる。これはピークを与える温度を境にして、vortex状態が質的に変化していることを物語っている。

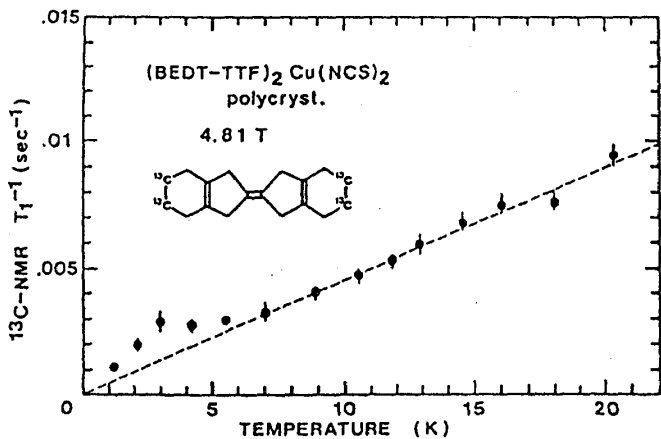


図6

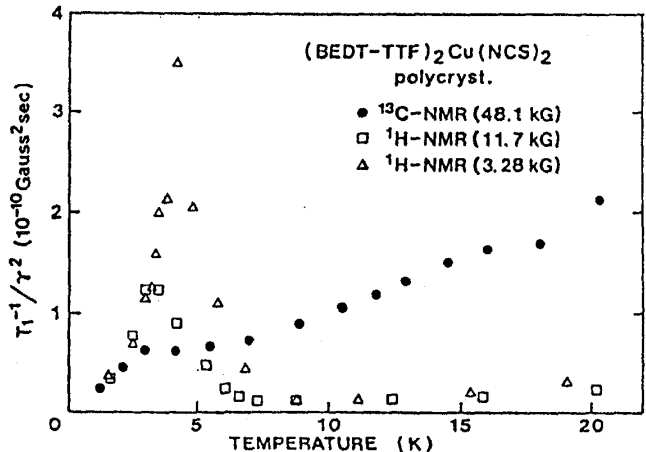


図7

《第二章 有機導体 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{KHg}(\text{SCN})_4$ の ^1H -NMRによる低温電子状態》

この物質は $\text{Cu}(\text{NCS})_2$ 塩とは異なり超伝導とはならず、低温まで金属的な伝導を示す物質である⁵⁾。しかし最近になって、いくつかの異常な振舞いが報告されている。例えば、図8に示すように零磁場中において8K以下で抵抗が減少する傾向があるのに対し、磁場中ではきわめて大きな磁気抵抗を示す⁶⁾。また帯磁率においては、図9に示すように面内に磁化容易軸を持つ反強磁性的秩序に典型的な振舞いを示す⁷⁾。これらの結果に対して、伝導電子の秩序化、すなわち、SDWが起こっているとの主張もある。

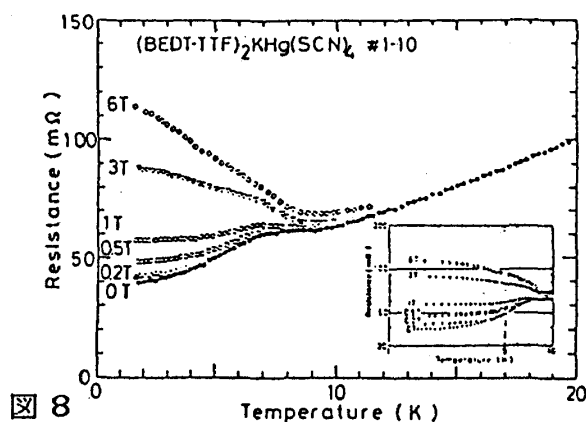


図 8

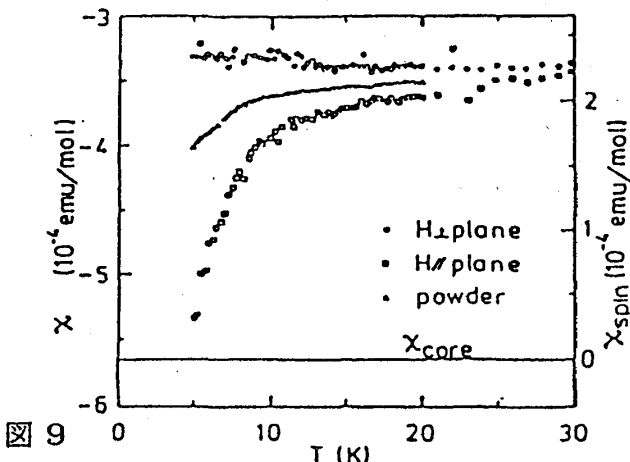


図 9

目的： 先に示したように、絶縁的な振舞い、反強磁性的な振舞いが観測されているからには、NMR 緩和率にも何らかの異常な振舞いが見られるはずである。もし本当に SDW のような磁気的な秩序化が起こっているのだとすれば、緩和率に顕著な増大が観測されるはずである。そこで、これらの異常な振舞いに対して、微視的な証拠を得るべく ^1H -NMR 緩和率の測定を行った。

実験： 粉末試料を用いて、外部磁場 1.13 Tesla 中 ^1H -NMR を行った。測定した温度領域は 1.5 K ~ 65 K までであり、特に磁気抵抗などで異常がみられる 10 K 前後を重点的に行った。

実験結果・考察： 全ての温度領域において、ほぼ指数関数的な緩和の振舞いを示す。緩和時間 T_1 は非常に長く、低温で 2000 秒以上にもなる。緩和率の温度依存性を図 10 に示す。これを見ると、高温側では Korringa 則を満たしているが、25 K 以下では、わずかながらこれから外れていくのがわかる。このような温度依存性は β -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ ⁸⁾、あるいは、加圧下の (MDT-TTF) $_2\text{Au}(\text{CN})_2$ 等にも見られており、電子相関による反強磁性的スピンの揺らぎの寄与として解釈することもできる。しかし、SDW のような 3 次元的磁気秩序がある場合に期待される緩和率の顕著な増大は観測されなかった。これより、少なくとも 1 T の磁場中では、磁気的な秩序が起こっているとは考えにくいといえる。あるいは、磁気的な秩序が起こっているとしても磁気モーメントはきわめて小さいといえる。

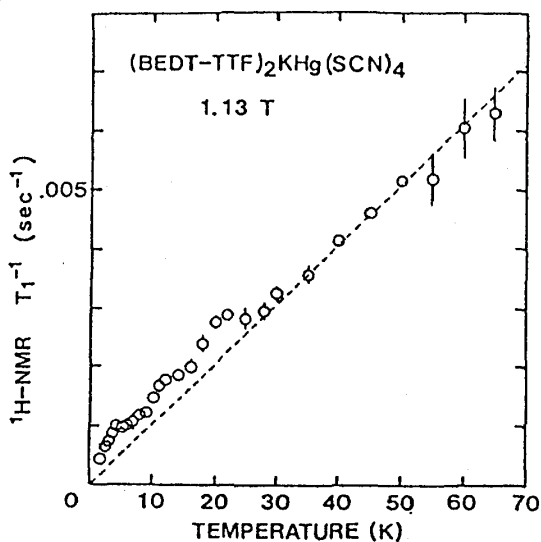


図 10

・参考文献

- 1) T. Takahashi et al., Synthetic Metals, 27 (1988) A319-A324
- 2) Y. Hasegawa and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn., 56 (1987) 2619.
- 3) M. Takigawa et al., J. Phys. Soc. Jpn., 56 (1987) 873.
- 4) K. Kanoda et al., Physica C, 162-162 (1989) 405.
- 5) M. Oshima et al., Chem. Lett., 1989, 1159
- 6) T. Sasaki et al., Solid State Commun., 75 (1990) 93
- 7) T. Sasaki et al., proceedings of the International Conf. on Science and Technology of Synthetic Metals, ICSM'90
- 8) F. Creuzet et al., Europhys. Lett., 1(9), 467 (1986)