

μ SR法によるダイマーモット有機物質の磁性研究

埼玉大学大学院 理工学研究科 博士後期課程 理工学専攻 物質科学コース

12DS002

伊藤 美穂

平成 26 年度修了

s12ds002@mail.saitama-u.ac.jp

2015 年 3 月 10 日 ver

第1章 概要

一般に有機物は閉核の電子構造を採るため、有機物単体では絶縁体となる。しかし、1980年に有機物質の一種、 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ が低温高圧下で超伝導を示すことが発見され、以降多数の有機超伝導体が見出されてきた。本研究ではその中でも擬2次元系有機伝導体であるBEDT-TTF系物質に注目した。これらは超伝導相と磁性絶縁相が隣接しているという特徴があり、BEDT-TTF系物質ではスピン液体状態、モット絶縁体などに隣接している。このような隣接する絶縁相の性質は、超伝導の発現に対して重要な役割を演じているはずであり、超伝導を理解するためには、まずは絶縁相をキャラクタライズする必要があると言える。BEDT-TTF系物質は、有機分子BEDT-TTFとアニオン群Xからなる有機物質であり、伝導層と絶縁層が交互に重なった層状構造を持ち、BEDT-TTFの配列によって α 、 β 型などと表記される。

本研究の対象物質は、このような物質群の中でも κ 型の配列を持つ、 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Xである。ここで、Xは1価のアニオン群X ($X = \text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$, $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$)である。この系は、金属相と常磁性絶縁相、低温では超伝導相と反強磁性絶縁相が一次転移を介して隣接しており、特徴として、BEDT-TTF分子がダイマー構造を採ること、他の配列の物質と比べて高い超伝導転移温度を持つことなどが挙げられる。

κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ はこの κ 型有機伝導体の中で重要な位置づけにあることから、多くの磁性研究が行われてきた。しかしながら、その磁性は非常に複雑で、反強磁性転移温度付近で、一度磁場を印加し、その磁場を切って零磁場に戻して測定した残留磁化の実験結果と、高磁場を印加して測定したNMRの実験結果の T_N が異なることが報告されている。また、面内の相互作用が、1mTの典型的な双極場よりも小さいかそれくらいで、面間の交換場よりは 10^6 程小さく、2次元性が非常に強い物質だということがわかっており、スピン $S=1/2$ ハイゼンベルグモデルと見なせる系である。今回この物質に零磁場 μSR 法、ならびに磁化測定を適用した。 μSR 法は、スピン偏極したミュオンをプローブとして物性研究を行う微視的実験手段であり、局所的な磁場の大きさやゆらぎ、分布などのダイナミクスの議論が可能である。しかし、加速器実験であるため、試料が大量に必要となる。そのため、大量合成が特に困難な有機伝導体では研究例が少なく、限定的となっている。特に κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ は合成が非常に難しいとされており、本研究ではまず試料の大量合成法を確立し、次にイギリスのラザフォード・アップルトン研究所にて、 μSR 実験を行った。この二つの実験からネール点を議論すると、静磁化率の測定より、 T_N は $22.8 \pm 0.02\text{K}$ と言う結果が得られ、 μSR 実験からは、有限温度においてほぼ零磁場の状態 ($\pm 20\text{mG}$) で反強磁性秩序転移を観測することに成功した。この結果から、 κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ 絶対零度以外では磁気転移しないとされる2次元ハイゼンベルグモデルにおいて、自発的に磁気転移を起こすことが解かった。この

磁気転移は極めて小さな面間の相互作用によるものか、3次元長距離秩序が自発的に起こったためだと考えられる。

また、 $d8-\kappa-(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ ($d8\text{-}\kappa\text{-BEDT-TTF}$ の端のを重水素化したもの)は、超伝導相と反強磁性相を隔てる一次転移近傍に位置しており、反強磁性相の中にわずかに超伝導相が存在している。結晶構造は $\kappa-(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ とほぼ変わらない。しかしながら $\kappa-(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ と同じく、 T_N が磁場中と零磁場で異なる可能性があることは否めない。また、この結晶は相図上で、三重臨界点の可能性が考えられていたが、 $\kappa-(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ のガス圧の測定で四重臨界点の可能性が示唆されており、四重臨界点近傍に位置する $d8-\kappa-(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ の零磁場下における磁性状態は非常に興味深い。四重臨界点の構造、ならびに零磁場における T_N を調査すべく、静磁化率測定と μSR 法を用いた。また、磁化測定も行った。磁化測定の結果より、 $d8-\kappa-(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]$ がヒステリシスを持つことがわかった。また、零磁場 μSR の結果から T_N が零磁場下では超伝導転移温度とほぼ変わらない値であることが解かった。以上、2つの試料から結果、両結晶において μSR 法を適用し、回転シグナルの観測から、 κ 型反強磁性体では初、 μSR 研究の中では3例目、4例目の反強磁性シグナルの観測に成功した。

目次

第 1 章	概要	1
第 2 章	κ 型 BEDT-TTF 塩の物性	8
2.1	BEDT-TTF	8
2.1.1	BEDT-TTF 分子	8
2.2	κ 型 (BEDT-TTF) ₂ X 塩	9
2.3	特殊な κ 型塩	12
2.3.1	純三角格子構造を持つ κ 型塩	12
2.3.2	ホールドープ型 κ 型塩	12
2.3.3	κ 型塩のまとめ	13
第 3 章	本研究の目的	14
3.1	κ 型反強磁性体の磁性状態	14
3.1.1	κ -(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Cl の物性	14
3.1.2	d8- κ -(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br の物性	18
3.2	κ -Cl と d8- κ -Br の磁性状態のまとめ	18
3.3	目的	19
第 4 章	実験方法	21
4.1	試料の合成	21
4.1.1	κ -Cl の合成	21
4.1.2	d8- κ -Br の合成	25
4.2	d8- κ -Br の合成	26
4.2.1	合成のまとめ	27
4.3	静磁化率測定	27
4.3.1	κ -Cl の実験のセットアップ	27
4.3.2	d8- κ -Br の実験のセットアップ	28
4.4	μ SR 法	28
4.4.1	ミュオンの基本的な性質	28
4.4.2	ミュオンの生成	29
4.4.3	ミュオンの崩壊	29

4.4.4	物質中のミュオン	32
4.5	μ SR 法の原理	33
4.5.1	μ SR スペクトルの測定	33
4.5.2	ミュオンスピンの運動	34
4.5.3	横磁場ミュオンスピン回転法 (TF- μ SR)	35
4.5.4	零磁場・縦磁場ミュオンスピン緩和法 (ZF- μ SR, LF- μ SR)	36
4.5.5	緩和関数の具体的な形	36
4.5.6	ミュオンビームの種類及び性質	39
4.6	μ SR 実験	40
4.6.1	κ -Cl の実験セットアップ	40
4.6.2	d8- κ -Br の実験セットアップ	41
第 5 章	κ-Cl の結果	43
5.1	磁化測定の結果	43
5.2	μ SR の結果	45
5.3	本実験で得た κ -Cl の磁性のまとめ	50
第 6 章	d8-κ-Br の結果	51
6.1	磁化測定の結果	51
6.2	μ SR の結果	52
6.3	本実験で得た d8- κ -Br の磁性のまとめ	55
第 7 章	考察	57
7.1	κ -Cl の結果の考察	57
7.1.1	κ -Cl における磁化測定の結果の考察	57
7.1.2	κ -Cl における零磁場 μ SR 測定の結果の考察	57
7.2	d8- κ -Br の結果の考察	59
7.2.1	d8- κ -Br における磁化測定の結果の考察	59
7.2.2	d8- κ -Br における零磁場 μ SR 測定の結果の考察	59
第 8 章	結言	62
8.1	κ -Cl の結言	62
8.2	d8- κ -Br の結言	62
第 9 章	謝辞	63
	参考文献	64

目次

2.1	BEDT-TTF 分子 (水素分子は省略してある)	8
2.2	組成 2:1 の BEDT-TTF 塩の層状構造	8
2.3	κ -BEDT-TTF 塩の結晶構造	9
2.4	κ -BEDT-TTF 塩の分子配列	9
2.5	ダイマー化による 1/2 充填の模式図	10
2.6	κ 型塩の U_{dimer}/W (圧力) - 温度相図	11
2.7	$^1\text{H-NMR}$ による κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ と κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ の吸収線	12
2.8	κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ の圧力-温度相図 [4]	12
3.1	ヘリウムガス圧下での κ -Cl の圧力-温度相図	14
3.2	電気抵抗測定によって得られた κ -Cl の圧力-温度相図 [12]	14
3.3	3.7T の磁場下での $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの温度依存 [15]	15
3.4	伝導面に対して垂直に磁場をかけたときの磁化の磁場依存性 [15]	16
3.5	伝導面に対して平行に磁場をかけたときの磁化の磁場依存性 [15]	16
3.6	残留磁化の温度依存性	16
3.7	κ -Cl における誘電率の温度依存性	17
3.8	κ -Cl における熱膨張係数の温度依存性	17
3.9	中澤らによる κ -Cl の比熱測定	18
3.10	山下らによる κ -Cl の比熱測定	18
3.11	$^{13}\text{C-NMR}$ による吸収線の温度依存	19
3.12	$^{13}\text{C NMR}$ 実験における $1/T_1T$ の 30K 以下での超伝導相 () と反強磁性相 () の 温度依存	19
3.13	様々な温度を基準に急冷を施して測定した温度-交流磁化率測定	20
4.1	電解セル	22
4.2	κ -Cl の結晶	25
4.3	d8- κ -Br の結晶	27
4.4	静止系におけるパイオンの崩壊	29
4.5	ミュオンの崩壊	30
4.6	最大エネルギーの陽電子	32

4.7	すべてのエネルギーの陽電子の平均	32
4.8	装置の概念図	34
4.9	ミュオンスピンのラーモア歳差運動	34
4.10	ガウス分布する磁場中の ZF- μ SR、LF- μ SR スペクトル	38
4.11	銀ホイルで包んだ試料	40
4.12	ミニクライオスタットにセットした試料	40
4.13	銀ホイルで包んだ試料	41
4.14	銀ホイルの上からさらにカプトンで包んだ試料	41
4.15	測定に用いたクライオスタット	42
4.16	測定装置のセットアップ	42
5.1	(a) κ -Cl における磁化の 5K、20K、25K による磁場依存性。The core diamagnetism (-4.7×10^{-4} emu/mol f.u.) [18] を引いたものを用いた。 (b) 残留磁化である M_r の定義 (c) 各温度で定義した M_r の温度依存性。 T_N 近傍の直線は $M_r(T) = a_1(a_2 - T)^{a_3}$ ($21.5 \text{ K} \leq T \leq 22.75 \text{ K}$) のフィッティングで、0K 近傍の点線は $M_r(T) = a_4(1 - (T/a_5)^{a_6})$ ($2 \text{ K} \leq T \leq 15 \text{ K}$) のフィッティングである。 $a_1 \sim a_6$ はそれぞれフィッティング係数である。	43
5.2	κ -Cl の ZF- μ SR 緩和スペクトル	45
5.3	κ -Cl における λ -温度グラフ	46
5.4	κ -Cl における p_1 、 p_2 、 p_3 の温度依存性	47
5.5	ω の温度依存性	48
5.6	式 (5.9) を用いたアシンメトリー-時間依存	48
5.7	ミュオンが感じている内部磁場の温度依存性とフィッティング関数による fit	49
6.1	d8- κ -Br における磁化率の温度依存性	51
6.2	d8- κ -Br における磁化の 4.5K、5.5K、7.5K、10.0K、11.5K、16.0K による磁場依存性。The The core diamagnetism (-4.7×10^{-4} emu/mol f.u.) は引いてある。	52
6.3	4.5 K における d8- κ -Br の M/H	52
6.4	d8- κ -Br の ZF- μ SR 緩和スペクトル	53
6.5	$B_{\mu 1}$ と $B_{\mu 2}$ の関係式	54
6.6	式 (6.3) を用いたアシンメトリー-時間依存	55
6.7	d8- κ -Br における各パラメーターの温度依存性	56
7.1	κ -Cl 5.6K における回転スペクトル	61
7.2	κ -Cl の結晶構造とミュオンサイトの候補 [38, 39] (a) BEDT-TTF の六員環の中にあるミュオンサイトの候補 (b) アニソン層にある三角形 Cu^+ の中心	61

表 目 次

2.1	ダイマー構造を有する BEDT-TTF 塩のバンドパラメーター	10
3.1	κ -Cl と d8- κ -Br の磁性状態のまとめ	19
4.1	最適な合成条件	22
4.2	κ -Cl の合成条件 ...結晶 ...結晶と針状結晶 ×...針状結晶	23
4.3	κ -Cl の合成条件 ...結晶 ...結晶と針状結晶 ×...針状結晶	24
4.4	d8- κ -Br の合成条件 ...結晶 ...結晶と針状結晶 ×...針状結晶	26
4.5	ミュオンの基本的な性質	29
5.1	κ -Cl の磁性状態のまとめ	50
6.1	d8- κ -Br の磁性状態のまとめ	55
7.1	μ SR から得られた κ -Cl の結果と β' -ICl ₂ の常圧下の結果、 β' -ICl ₂ の高圧下の結果における磁性の情報とパラメーター T_N は反強磁性転移温度、 J は面内の交換相互作用 μ_{dimer} はダイマーにおけるモーメントの大きさ、 $B_{\mu 1}(0)$ と $B_{\mu 2}(0)$ は 0 K における内部磁場で ω_1 と ω_2 に対応する	58
7.2	μ SR から得られた κ -Cl の結果と d8- κ -Br の磁性の情報とパラメーター T_N は反強磁性転移温度、 J は面内の交換相互作用、 μ_{dimer} はダイマーにおけるモーメントの大きさ、 $B_{\mu 1}(0)$ と $B_{\mu 2}(0)$ は 0 K における内部磁場で ω_1 と ω_2 に対応する	61

第2章 κ 型BEDT-TTF塩の物性

2.1 BEDT-TTF

2.1.1 BEDT-TTF 分子

BEDT-TTF 分子は、有機物の中で最も高い転移温度を持つ有機超伝導体を形成する分子である。この分子はH、C、Sから成る(図2.1)で示したような分子である。ただし、末端のエチレン基が少し歪んでいるために、僅かに立体構造を持つ。BEDT-TTFは1価の陰イオン(アニオン)群Xと結合し、 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ といった2:1組成をとることが多い。これらの物質の結晶内では、ドナー分子からアニオンへ、1分子あたり0.5の割合で電子が移動し、アニオンは閉殻構造を取る。一方、ドナー分子上にはホールが生じることになる。このホールが伝導を担い、伝導性を獲得する。

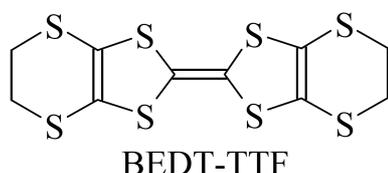


図 2.1: BEDT-TTF 分子 (水素分子は省略してある)

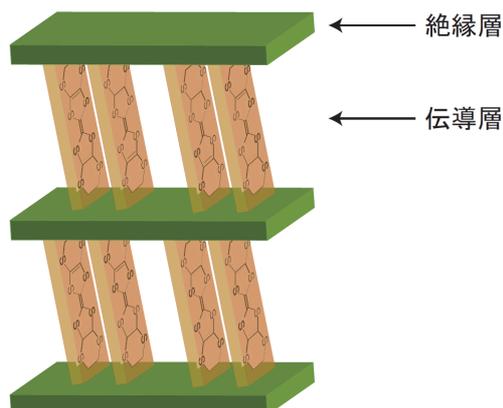


図 2.2: 組成 2:1 の BEDT-TTF 塩の層状構造

また、BEDT-TTFは結晶内で横方向(分子の短軸方向)と相互作用する傾向のあるS原子を4個持っており、仮に分子が1次的に積層したとしても、積層鎖間の相互作用が大きくなり、積層鎖方向と、それに垂直方向の両方に伝導性が生まれる。ただし分子の長軸方向には相互作用がなく、さらにアニオンはドナー分子から電子を受け取り閉殻構造となるため、この方向の相互作用は極めて小さい。このような事情から伝導性は擬2次的となる。

BEDT-TTF分子は、様々なアニオンと組み合わせるため、その分子配列も多様で、同一の組成であっても分子配列が異なることも多い。そのため、BEDT-TTF分子の配列の仕方によって α 、 β 、 θ 型などと表記される。電気伝導はBEDT-TTF分子面に垂直に伸びた π 軌道が担っているため、分子配列の違いが物性に大きく影響を与える。

この層状有機伝導体の中でも、本研究では κ 型に注目して議論を行う。

2.2 κ 型 (BEDT-TTF)₂X 塩

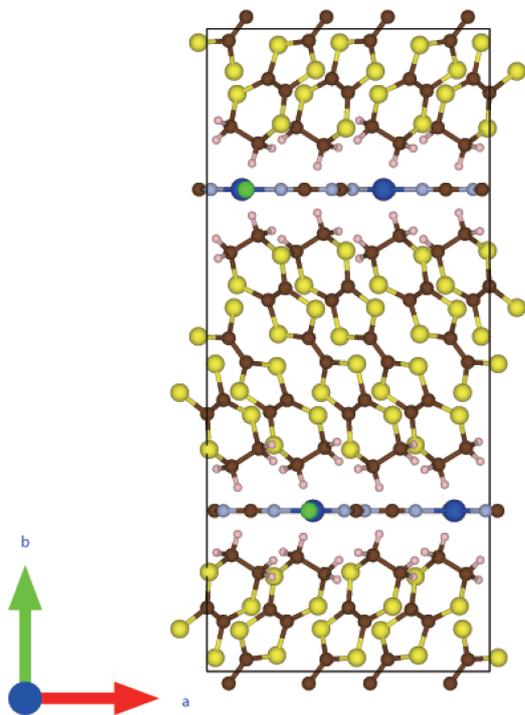


図 2.3: κ -BEDT-TTF 塩の結晶構造

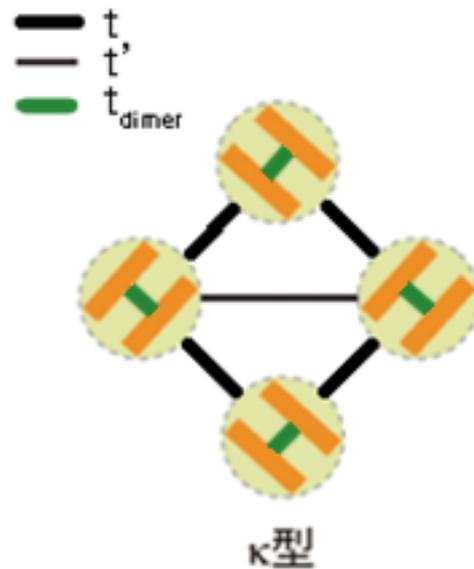


図 2.4: κ -BEDT-TTF 塩の分子配列

図 (2.3) は κ 型 BEDT-TTF 塩の結晶構造である。この塩の特徴は BEDT-TTF 分子が対を成し、互いの分子面を向い合せたダイマー（二量体）構造を取る事である。伝導層を b 軸方向から見たときの模式図を (図 2.4) に示す。ダイマーを組んだ BEDT-TTF 分子が約 90 度ずつ回転しながら互いに井桁状に配列している。この系では BEDT-TTF 分子が互いに向かい合った方向 (face-to-face) の分子軌道の重なり積分 t_{dimer} が他の方向と比べて著しく大きいため、このダイマーを 1 つの超分子と見なして、電子系を議論できる。その為、ダイマー間の移動積分 t と t' がバンドを担っていると見なせるわけである。一般に t と t' は異なる為、異方的三角格子となる。

このダイマー化は、もともと $3/4$ 充填であったバンドを、有効的に $1/2$ 充填と見なすことができる。これは、BEDT-TTF 分子 1 つあたりに 0.5 個のホールが注入されていた状態が、2 つの BEDT-TTF 分子を 1 つのユニットとして考えると、1 つのダイマーあたり 1 個のホールがキャリアとなって有効的に $1/2$ 充填と考えらえるからである。詳しく記述すると、分子層内でできたダイマーが、HOMO 軌道（最高占有分子軌道）から結合性軌道と反結合性軌道への分裂を引き起こし、エネルギーレベルの高い軌道（反結合性軌道）にホールが 1 つ入った状態を実現させる。これら 2 つの新しい軌道はダイマー間の移動積分 t により、それぞれのバンド（バンド幅: W_{bond} 、 W_{antibond} ）を形成するが、ダイマー化が十分強ければそれらに重なりがなくなり、結果として反結合性軌道からなるバンドは $1/2$ 充填となるというものである。

ダイマーのオンサイトクーロンエネルギー U_{dimer} は、BEDT-TTF 分子 1 個のオンサイトクーロン

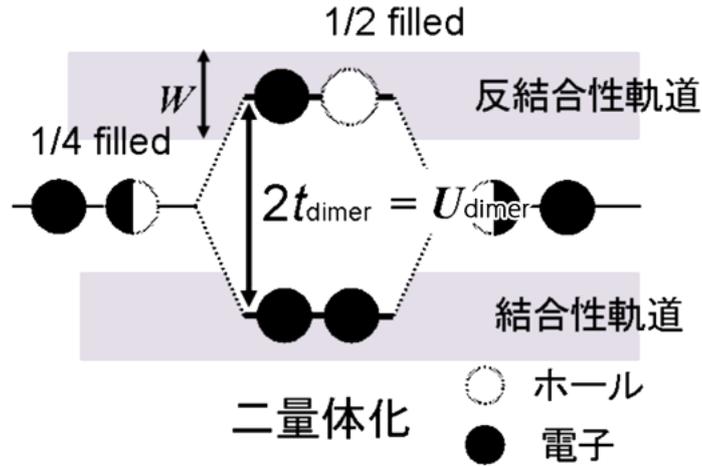


図 2.5: ダイマー化による 1/2 充填の模式図

エネルギー U_{ET} が十分に大きい時、以下のように書ける。

$$U_{\text{dimer}} = 2t_{\text{dimer}} \quad (2.1)$$

また、それぞれの準位のバンド幅は W はダイマー間の移動積分 t と t' に依存する。そのため、電子相関の効果である U_{dimer}/W は

$$U_{\text{dimer}}/W \propto 2t_{\text{dimer}}/t \quad (2.2)$$

と書くことが出来る。

以下の表 2.2 に主な κ 型の BEDT-TTF 塩のバンドパラメータをまとめておく。

BEDT-TTF 塩	物性	U_{dimer}	W_{antibond}	U/W
κ -(BEDT-TTF) ₂ Cu(NCS) ₂	超伝導体	0.46	0.57	0.81
κ -(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br	超伝導体	0.49	0.55	0.89
κ -(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Cl	絶縁体	0.51	0.56	0.91

表 2.1: ダイマー構造を有する BEDT-TTF 塩のバンドパラメーター

電子相関の効果 U_{dimer}/W を変化させることによって、 κ 型塩の相制御が可能となる。以下に κ 型塩の U_{dimer}/W (圧力) - 温度相図を示す。

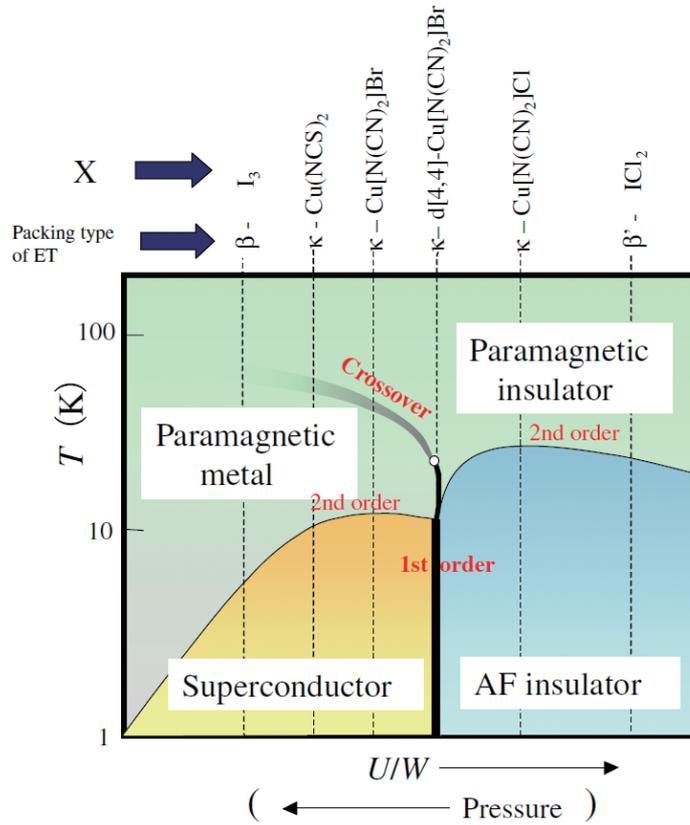


図 2.6: κ 型塩の U_{dimer}/W (圧力) -温度相図

図 (2.6) より、この系には、モット転移を介して、常磁性金属相と常磁性絶縁相、低温では反強磁性絶縁相や超伝導相などの相が存在することがわかる。この系において、電子相関の効果である U_{dimer}/W を変化させる方法として、圧力印加と、アニオン X を変える化学置換がある。まず、一つ目の圧力印加することは、連続かつ広域なバンド幅制御を行う有効な手段である。外部から物理的に圧力を加えることによって、バンド幅制御を行うことは、有機物以外においても物性研究でよく用いられる手法で、特に有機伝導体は、ファンデルワールス力によって凝集しているため、温度や圧力に対して無機固体と比べ桁ほど高い圧縮率を持つ。圧力を印可すると U_{dimer}/W の U はさほど変化しないが、バンド幅 W が大きく増加し、 U_{dimer}/W が減少すると考えられている。そのため、 U_{dimer}/W が 1 以上の物質に圧力を印可すると U_{dimer}/W が減少し、やがて U と t のバランスがある値に当てはまると、モット絶縁体-金属転移が起こる。このとき、低温では、超伝導が発生し、モット絶縁体-超伝導転移が生じる。

また、バンド幅 W_{bond} は、化学修飾によっても相制御が可能である。その理由は、ドナー分子の一部を異なる原子で置換すると、分子軌道が変わる。また、アニオンを置換すると、伝導層間の距離が変わるからである。

2.3 特殊な κ 型塩

2.3.1 純三角格子構造を持つ κ 型塩

κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ は、 $t'/t = 1.06$ という値を持つ、ほぼ純三角格子と見なせる塩である。図 (2.7) の ¹H-NMR の実験から、比較対象である κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl は低温で磁気秩序が明確に観測されているにもかかわらず、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ では 3.2mK まで吸収線に変化が現れず、極低温まで磁気秩序が観測されていない。[3] これは κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ が低温でスピン液体状態になっていることを示している。この塩の圧力-温度相図を図 (2.8) に示す。低温の絶縁相は通常の κ 型塩と異なり、スピン液体状態が形成されている相に超伝導相が隣接していることが特徴である。

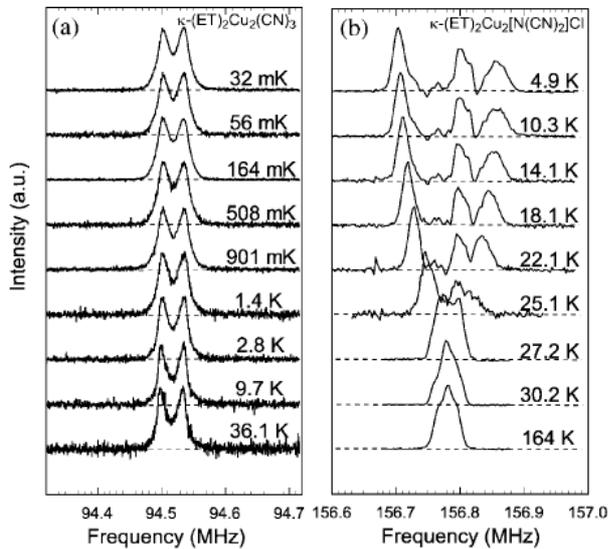


図 2.7: ¹H-NMR による κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ と κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl の吸収線

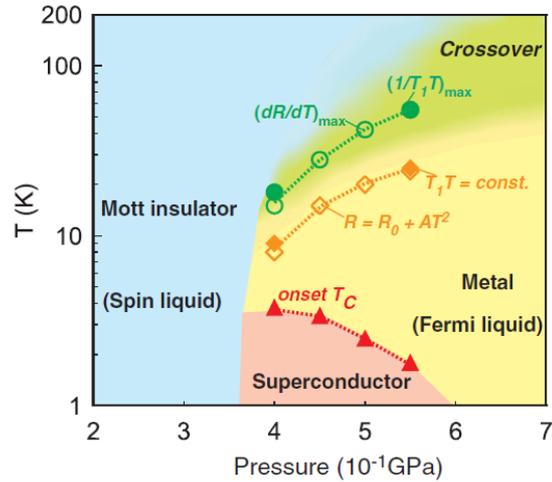


図 2.8: κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ の圧力-温度相図 [4]

スピン液体状態になる原因は、ほぼ純三角格子と見なせることから、局在した電荷のスピンフラストレーションの効果によるものと提案されている。そのため、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ は、この物質自身における研究だけでなく、他の 2 次元三角格子や 2 次元カゴメ格子の物質とも比較されている。

2.3.2 ホールドープ型 κ 型塩

κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ は BEDT-TTF 分子や Br イオンからなる格子に対して Hg イオンがアニオン層に不整合格子を持つ κ 型 BEDT-TTF 塩である。それぞれの格子定数から、Br に対する Hg の組成比は 2.89 となり、2 つの BEDT-TTF 分子に対する価数は +1.11 となる。通常の 2:1 組成の κ 型 BEDT-TTF 塩を基準にすると、 κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ 塩は約 10 % 電子が引き抜かれた状態

と考えられる。このため、この塩は1/2充填からわずかにずれた充填率を持つ塩であり、一種のホールドープ状態が実現していると考えられる。この塩のバンド計算を行うと、 $U/W=1.78$ [5] となり、1よりも大きいため、反強磁性モット絶縁体となるはずだが、実際はそうになっていない。この塩を用いて電気抵抗を測定すると、面間の電気抵抗は金属的な振る舞いを示し、4.3Kで超伝導転移する。[6] また、圧力下での実験で、 $R - R_0 \propto T^n$ を計算した場合、低圧で $n=1$ 、高圧で $n=2$ となる。通常の κ 型超伝導体は、 $n = 2$ のフェルミ流体論で期待される $R - R_0 \propto T^2$ 低圧ではその性質を示さない。同じく 4.5kbar での面内の磁場依存性をとると、37mK でも 14T の磁場を印加しても超えないパウリリミットは以下の式 (2.3) で計算できるが、この値を超えているのにも関わらず超伝導が残るという結果が得られている。

$$H_p = 1.84[\text{T/K}] \times T_C \quad (2.3)$$

2.3.3 κ 型塩のまとめ

κ 型塩は様々な電子状態を持ち、興味深い性質を持っている。

その中でも、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl と d8- κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br は、反強磁性絶縁体として存在している。次章ではこの2つの塩の物性について詳しく説明する。

第3章 本研究の目的

3.1 κ 型反強磁性体の磁性状態

以下に本研究のターゲットである κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl と d8- κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の物性を記載する。

3.1.1 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl の物性

κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl は (以下より κ -Cl と記述する) は常圧で反強磁性体として存在している。図 (3.1) はヘリウムガス圧で得られた κ -Cl の温度相図 [11] で、300 kbar 程度の低い圧力でモット転移が起きることがわかる。モット転移系の代表である V₂O₃ は 3 次元のモット転移を示す物質であり、モット転移の臨界性などが議論されている。[8],[9]。しかし、 κ 型の BEDT-TTF 塩では、2 次元モット転移と考えられる異常な臨界指数を持つことが議論されている。[10]

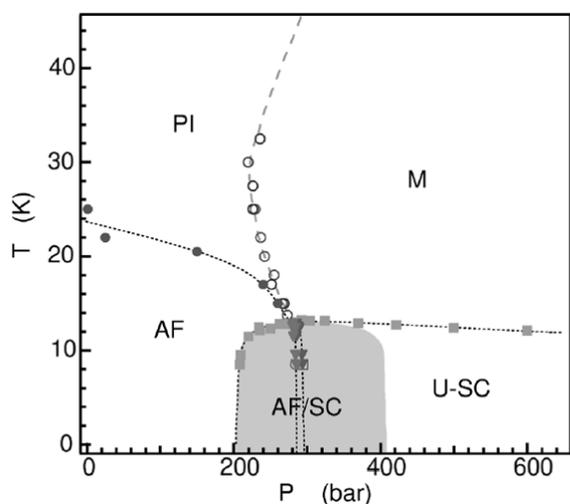


図 3.1: ヘリウムガス圧下での κ -Cl の圧力-温度相図

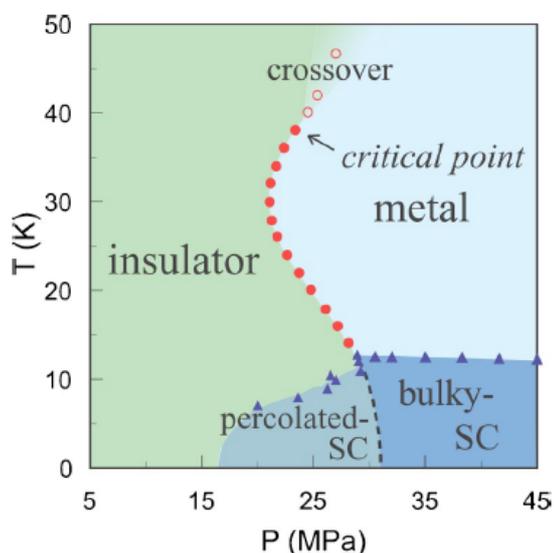


図 3.2: 電気抵抗測定によって得られた κ -Cl の圧力-温度相図 [12]

図 (3.2) より、この系のモット転移には *critical point* という臨界終点が存在し、この臨界終点より高温側では、常磁性絶縁相と金属相が連続的につながる *cross over* な領域となっていることが解かった。[12] モット転移は、対象性の変わらない純粋な電子系のため、臨界終点よりも高温側を經由

して、モット絶縁相から金属相に回り込むことが可能である。また臨界終点が存在することから、臨界指数の議論も行われている。[13]

圧力下では、アニオン X を変えた κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br や κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ が常圧で超伝導を示し、比熱 [14] から *unconventional superconductivity* を示す物質だと言われている。そのため、 κ -Cl もこの相図では低温高压相が U-SC となっており、この意味でも興味深い。

また、 κ -Cl は異方的三角格子で、常圧で反強磁性体として存在していることから、ほぼ純三角格子で低温でスピン液体状態となる κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ と議論されている。

これらの事から常圧の κ -Cl は、様々な異常物性を示す κ 型 BEDT-TTF 塩の母物質と見なせる。そのため常圧の κ -Cl の電子状態の理解は非常に重要である。しかし、 κ -Cl の詳細な物性はそう簡単ではなく、特にその磁性は非常に複雑な問題となっている。以下に κ -Cl の磁性について説明する。

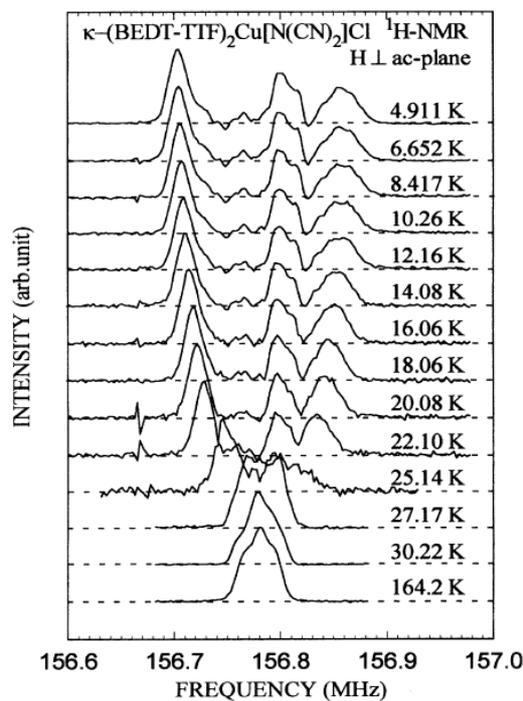


図 3.3: 3.7T の磁場下での ¹H-NMR スペクトルの温度依存 [15]

初期の頃、 κ -Cl は ¹H-NMR 測定によって $T_N \sim 27$ K の磁性体として知られていた。[15] 図 (3.3) より、¹H-NMR 吸収線の分裂が 27 K から始まっていることがわかる。また吸収線が明確なピークを持つことから commensurate な磁気秩序を持つことがわかる。

図 (3.4) 図 (3.5) で示したのは、磁場を伝導面に垂直に印加したときと、伝導面に平行に印加したときの磁化の磁場依存性を様々な温度で測定した結果である。図 (3.4) から、23 K 以下で磁化の値に飛びが見られる。これはスピフロップによるものと考えられ、磁気相が反強磁性であり、磁化容易軸が伝導面に平行であることがわかる。また、伝導面に平行な方向に磁場を印加すると、図 (3.5) より、27 K 以下でヒステリシスが観測されている。これは反強磁性的に秩序化したスピが自発的にキャントしたことにより、伝導面に平行に弱強磁性が現れたことを示している。[15],[16] このキャ

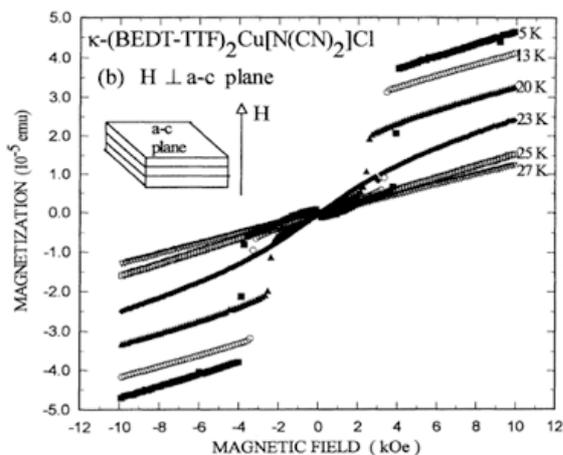


図 3.4: 伝導面に対して垂直に磁場をかけたときの磁化の磁場依存性 [15]

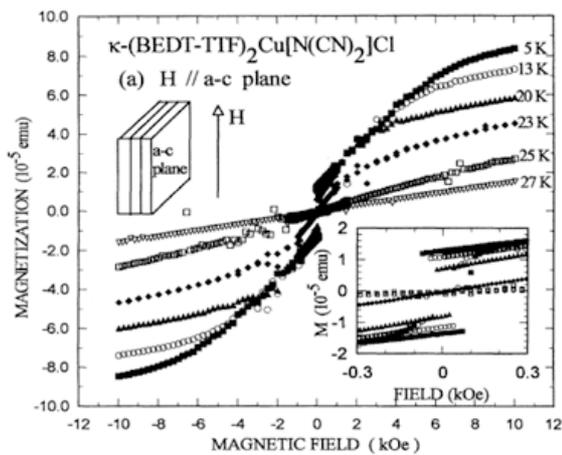


図 3.5: 伝導面に対して平行に磁場をかけたときの磁化の磁場依存性 [15]

ントはジャロシンスキー-守谷相互作用によるものだと提案されている。[17]

ここまできると、 κ -Cl は、 $^1\text{H-NMR}$ 実験より $T_N = 27\text{K}$ で commensurate な磁気秩序を持ち、 M/H より磁化容易軸が伝導面垂直で、伝導面に平行な方向にスピンのキャントし弱強磁性を示す反強磁性体であると結論付けられる。

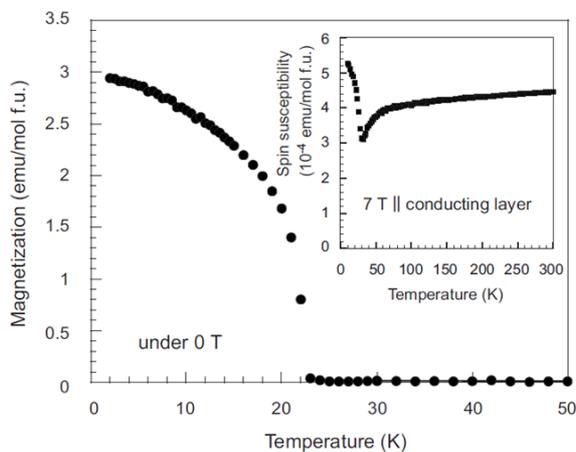


図 3.6: 残留磁化の温度依存性

2008 年に、Kagawa は κ -Cl の磁性における unconventional な性質（反強磁性転移は零磁場下で定義されること、有限磁場下では反強磁性転移がクロスオーバーに変わることなど）を明らかにした。図 (3.6) のインセットは 7 T の磁場下に置いてスピン帯磁率の温度依存を測定した結果である。弱強磁性が先行研究と一致して 27 K から現れていることがわかる。また、2 K で 0.1 T を試料に印加し、その磁場を 0T に戻してから温度を上げて残留磁化を測定した結果、 $T_N = 23\text{K}$ となった。磁場下での T_N の上昇は、磁場によって励起された常磁性相における局所スピンのモーメントが staggered 成分を持っており、磁場誘起の常磁性の存在によるものであると述べられている。そのため、本来の

T_N は残留磁化の測定の $T_N = 23$ K だと示唆された。[18]

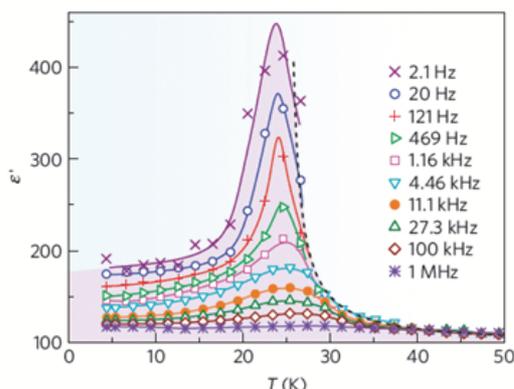


図 3.7: κ -Cl における誘電率の温度依存性

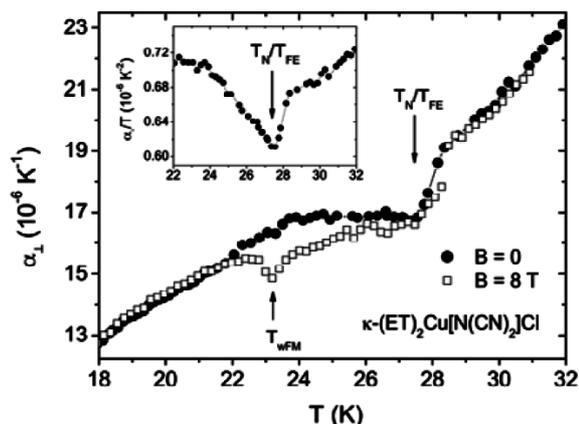


図 3.8: κ -Cl における熱膨張係数の温度依存性

近年、Lunkenheimer[19] は図 (3.7) に示した誘電率の温度依存から、強誘電的な振る舞いを見出し、この物質が multi ferroic な物質であると主張している。強誘電転移は $T_{FE} = 27$ K で、さらに図 (3.8) の熱膨張率係数の温度依存性から、強誘電秩序が 27 K で磁気転移を引き起こし $T_{FE} = T_N = 27$ K であると主張していて、さらに 23 K に弱強磁性が現れることから $T_{wFM} = 23$ K だと主張している。これらの結果から、 κ -Cl の T_N は未だ議論すべき問題となっている。

2009 年に Antal は、反強磁性共鳴法により κ -Cl の相互作用の異方性が非常に強い性質であることを明らかにした。面間相互作用が、1 mT といった典型的な双極場よりも小さいか同程度で、面内の交換相互作用より 10^6 程小さいと述べている。これは κ -Cl が $S = 1/2$ のほぼ純粋な 2 次元ハイゼンベルグ系だと示唆している。[20] この状況において、零磁場下での磁気転移は未だ解明されていない現状にある。

なぜならば、マーミー-ワグナーの定理 [21] によると、連続対象性を持つ 1 次元、2 次元の系は有限温度では長距離秩序を持たないとされている。この定理に則れば、ほぼ純 2 次元ハイゼンベルグ系と見なせる κ -Cl では長距離秩序を持たないことになるが、零磁場下においてその転移を観測した例はない。上に記載した残留磁化の測定 [18] では、低温で外部磁場を与えてから磁場を零磁場に戻し、試料の連続対象性を破っており、完全な零磁場実験とは言えない。

また、零磁場下における比熱の測定は、1996 年と 2010 年に行われているが、図 (3.9) 図 (3.10) にあるように両実験において T_N 付近で磁気転移の検出には至っていない。[22],[23]

他の磁性を直接調査する実験では、常に有限の磁場下で行われている。そのため、零磁場下での転移は未だ誰にも観測されておらず、実際に磁気転移を観測できるか否かも解明されていない。

このような状況下で、ミュオンスピン回転緩和 (μ SR) 法は、零磁場下での磁気転移の有無を調査し、問題となっていた T_N の議論を解くことが期待できる手法である。

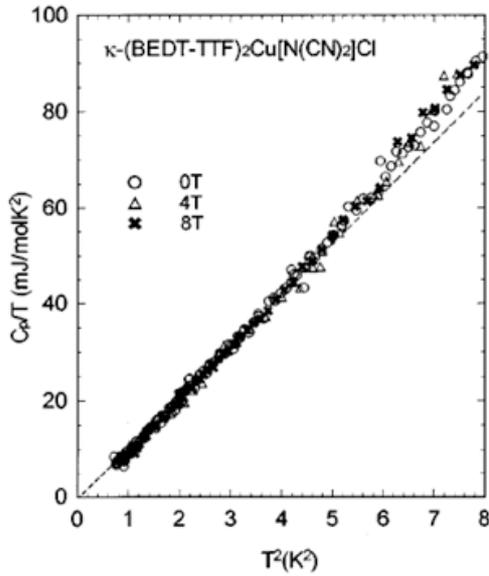


図 3.9: 中澤らによる κ -Cl の比熱測定

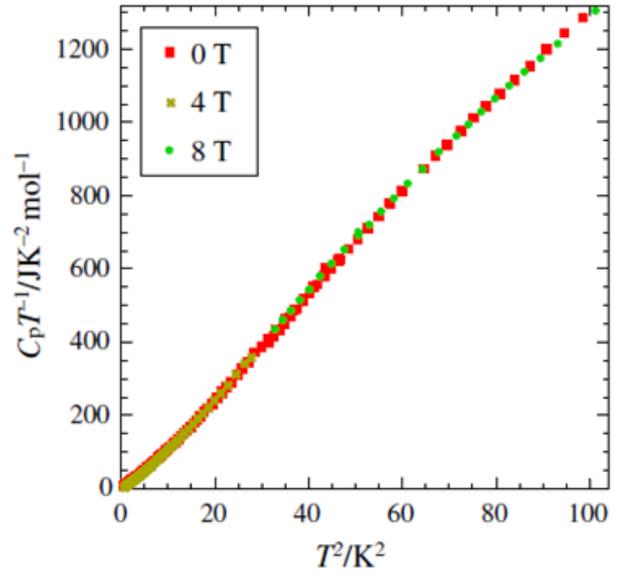


図 3.10: 山下らによる κ -Cl の比熱測定

3.1.2 d8- κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の物性

d8- κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br を以下より d8- κ -Br と記載する。

ほぼ同様の結晶構造をもつ d8- κ -Br 塩は、モット転移近傍に位置している物質である。d8- κ -Br の ¹³C NMR 実験による結果を図 3.12 に示す。30 K 以下で、超伝導相と反強磁性相が分離共存していることがわかる。これは d8- κ -Br が超伝導-反強磁性相境界近傍に位置しているからであると言える。また、¹³C-NMR の結果より、 $T_N = 15$ K と言われている。[24] 図 (3.11) に ¹³C-NMR の吸収線の温度依存と $1/(T_1T)^{-1}$ である。この実験は 8 T の強磁場下で行われた。

この物質は、常圧で転移温度 $T_c = 11.5$ K で超伝導を示す。[25],[26],[27]

さらに、この系においては、80 K 付近で、冷却速度によるエチレン基のオーダー/ディスオーダーが存在している。図 3.13 は、様々な温度を基準に急冷を施した交流磁化率温度依存性である。この図における実験条件を解説すると、まず、0.2 K/min で徐冷を行い、室温から 13 K まで温度を下げ、その後 T_q まで温度を上げ、 T_q から 13 K まで急冷を行うというものである。このときの急冷における冷却速度は 20 K/min である。80 K を境に交流磁化率に変化があることがわかる。[25]

まとめると、この結晶は、冷却速度により 80 K でエチレン基のオーダー/ディスオーダーがあり、超伝導相と反強磁性相が共存して存在している物質である。前述した κ -Cl の T_N の議論では、磁場下と零磁場下で T_N が異なっている。そのため、零磁場下での d8- κ -Br の T_N の議論については κ -Cl 同様非常に興味深い。

3.2 κ -Cl と d8- κ -Br の磁性状態のまとめ

κ -Cl と d8- κ -Br の磁性状態を表 (5.1) にまとめる。

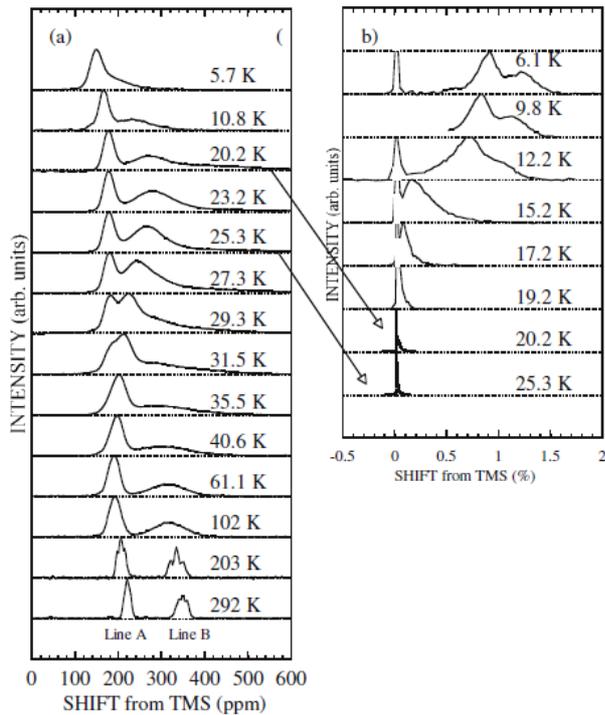


図 3.11: ^{13}C -NMR による吸収線の温度依存

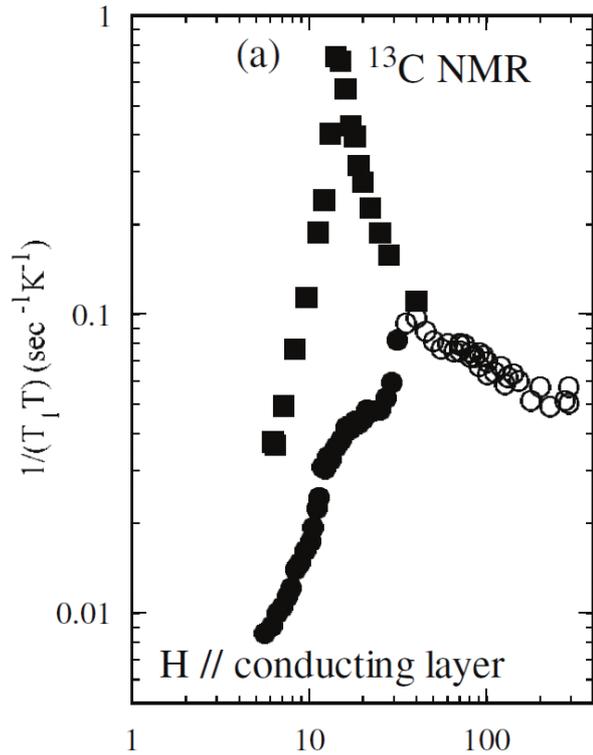


図 3.12: ^{13}C NMR 実験における $1/T_1T$ の 30K 以下での超伝導相 (●) と反強磁性相 (○) の温度依存

表 3.1: $\kappa\text{-Cl}$ と $\text{d8-}\kappa\text{-Br}$ の磁性状態のまとめ

結晶名	T_N (K) NMR(強磁場下)	T_N (K) 残留磁化測定	T_N (K) 零磁場 μSR	T_C (K)
$\kappa\text{-Cl}$	27[15]	~ 23 [18]	not defined	13.1(282bar)[11]
$\text{d8-}\kappa\text{-Br}$	15[24]	not defined	not defined	11.5[25],[26],[27]

3.3 目的

このような二つの結晶についての磁性を書きだすと、 $\kappa\text{-Cl}$ にはジャロシンスキー-守谷相互作用により弱強磁性成分を伴い、有限な磁場下では磁場誘起の常磁性が誘起される為、明確な零磁場下での T_N が定義されていない。 $\text{d8-}\kappa\text{-Br}$ も零磁場での T_N は定義されていない。

前述した零磁場比熱の測定では、 $\kappa\text{-Cl}$ 、 $\text{d8-}\kappa\text{-Br}$ 共に磁気転移の情報を得られていない。中性子回折は零磁場下で実験を行えるが、有機伝導体では中性子回折に耐えうる巨大結晶の合成が非常に難しい。

そのため、零磁場下における $\kappa\text{-Cl}$ の真の反強磁性転移温度、ならびに $\text{d8-}\kappa\text{-Br}$ の反強磁性転移温度は、外部から磁場をかけずに行う実験手法であるミュオンスピン回転緩和法 (μSR 法) による調査で観測できる可能性がある。これらの理由から、我々は零磁場下で $\kappa\text{-Cl}$ と $\text{d8-}\kappa\text{-Br}$ の μSR 実験を

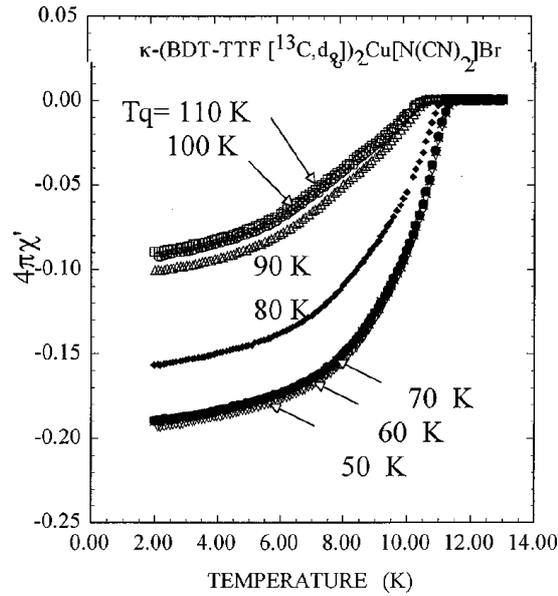


図 3.13: 様々な温度を基準に急冷を施して測定した温度-交流磁化率測定

行った。 μ SR 法については後の章で詳しく解説する。

まとめると、本研究の目的は、

κ 型 BEDT-TTF 塩 κ -Cl、d8- κ -Br において、零磁場 μ SR 法を適用し磁性を調査する事である。

具体的には、

κ -Cl において

- κ -Cl における T_N の議論を終結すること。
- ほぼ純 2 次元ハイゼンベルグ系と見なせる κ -Cl が零磁場で磁気秩序を持つか調査すること。

d8- κ -Br において

- d8- κ -Br における零磁場での T_N を調査すること。
- モット転移近傍における T_N と T_C の振る舞いを零磁場で調査すること。

である。

第4章 実験方法

本研究では、 μ SR 実験と合わせて磁化測定を行った。 μ SR 実験においては、ミュオンを試料に止める必要があるため、最低 200mg 以上の試料が必要となる。そのため、合成では、試料の大量生成ならびに良質な単結晶の析出に重点をおいて結晶合成を行った。

4.1 試料の合成

有機伝導体の結晶合成は、電気化学的酸化還元法（以下電解法と記述）拡散法などが用いられている。

電解法とは、ドナーとアニオンを有機溶媒に溶解させ、白金電極に電流を流して陽極側に結晶を析出させる方法である。電解法は、有機溶媒中で成分を電気化学的に酸化・還元させるため、非常に良質な結晶ができるが、一度の電解で得られる結晶の量は最大で数十 mg 程度しかない。結晶の大きさや質は、原料と電流値、攪拌時間などに依存する。基本的には論文の育成条件を踏襲したが、攪拌時間や電流値などの改良を加えたので、その点を含めて詳細に記述する。

4.1.1 κ -Cl の合成

κ -Cl の合成方法

1. ドナー分子 BEDT-TTF40mg、電解質 PPH₄ [N(CN)]₂ 300mg、CuCl₂ 40mg 秤量し、三角フラスコに入れる。
2. 1-1-2 Trichloroethane90ml、Ethanol10ml を加えて超音波攪拌を 5 時間程度行う。
3. 超音波攪拌機から溶液を取り出し、マグネティックスターラーを入れ、攪拌機で 1 日攪拌させる。
4. 攪拌した溶液を濾過し、電解セルに入れる。
5. 電流を 0.5 ~ 2 μ A 流し約 30 日間電解させる。

ここで電解セルは下図に示したフィルター付きのものを用いた。

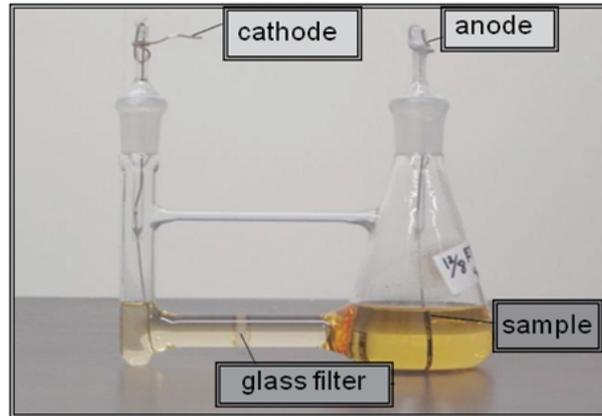
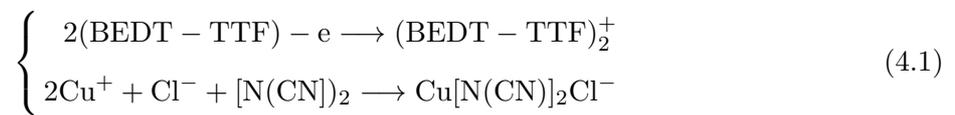


図 4.1: 電解セル

κ -Cl の反応式は以下の通りである。



この結晶を合成するにあたって行った改良は2点である。

1. 超音波攪拌の導入
2. 攪拌時間の調整

以下に改良前と改良後の違いを示す。

κ -Cl	改良前	改良後
超音波攪拌	0[Hour]	3[Hour]
攪拌時間	5[Hour]	24[Hour]

表 4.1: 最適な合成条件

さらに条件として、劣化していない CuCl_2 を用いる事（劣化したものは抹茶色、劣化していないものは白色である）、 CuCl_2 を薬匙で試料を粉末状にして置く事が望ましい。

合成期間	合成番号	BEDT-TTF	PPH ₄ [N(CN)] ₂	CuBr	結晶
2010/12/9 ~ 2011/1/6	1	40	160	60	×
	2	40	160	60	×
	3	40	160	60	×
	4	40	160	60	×
2011/1/5 ~ 1/26	5	40	161	60.3	×
	6	40	161	60.3	
	7	40	161	60.3	×
	8	40	161	60.3	×
2011/1/5 ~ 1/26	9	40	160	64.8	×
2011/1/5 ~ 2/6	10	40	160	64.8	
	11	40	160	64.8	
2011/1/24 ~ 3/5	12	40	164	65	
	13	40	164	65	
	14	40	164	65	×
	15	40	164	65	×
2011/2/7 ~ 2/25	16	40	161	60	×
	17	40	161	60	×
	18	40	161	60	
	19	40	161	60	×
	19	40	161	60	×
2011/11/3 ~ 2012/2/4	20	42	160	66.3	
	21	42	160	66.3	
2011/11/3 ~ 11/22	22	42	160	60	
2011/11/3 ~ 11/7	23	42	160	60	×
2011/11/3 ~ 11/7	24	42	160	60	×
2011/11/5 ~ 11/15	25	40	161	61	×
	26	40	161	61	×
	27	40	161	61	×
2011/11/11 ~ 12/15	28	43	160	61	
	29	43	160	61	
	30	43	160	61	

表 4.2: κ -Cl の合成条件 ...結晶 ...結晶と針状結晶 ×...針状結晶

合成期間	合成番号	BEDT-TTF	PPH ₄ [N(CN)] ₂	CuBr	結晶
2011/11/15 ~ 12/15	31	40	161	59	
	32	40	161	59	
	33	40	161	59	
	34	40	161	59	
2012/1/10 ~ 2/2	35	40	161	78	
2012/1/10 ~ 3/9	36	40	161	78	
	37	40	161	78	
2012/1/15 ~ 1/22	38	40	161	61	×
	39	40	161	61	×
2012/1/16 ~ 1/25	41	42	162	61	×
2012/1/16 ~ 2/2	42	42	162	61	×
2012/1/16 ~ 3/8	43	42	162	61	×
2012/1/20 ~ 3/9	44	40	162	62	×
	45	40	162	62	×
	46	40	162	62	×
2012/1/25 ~ 3/9	47	40	161	60	×
	48	40	161	60	×
	49	40	161	60	×
	50	40	161	60	×
	51	40	161	60	×

表 4.3: κ -Cl の合成条件 ...結晶 ...結晶と針状結晶 ×...針状結晶

合成は全部で 51 回行い、合計 97mg の結晶を得た。BEDT-TTF、PPH₄[N(CN)]₂、CuCl₂ の量が同じになっている合成がある理由は、攪拌の段階までは等倍した量で行い、電解セルに移す際に各セルごとに分配したからである。得られた結晶は四角柱で、大きさは約 1mm³ 程度である。中には針状に結晶が成長するものもあり、針状結晶の成長条件は定まっていない。

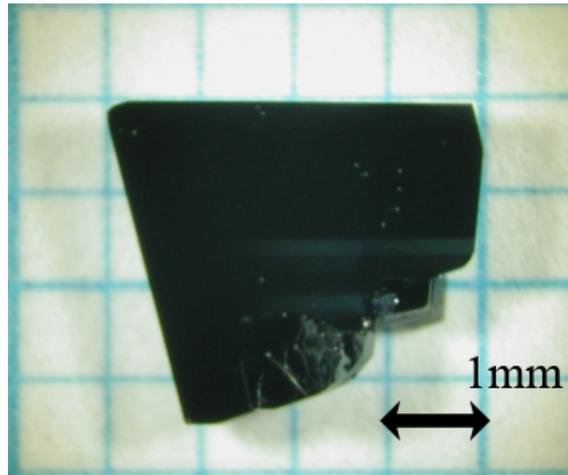


図 4.2: κ -Cl の結晶

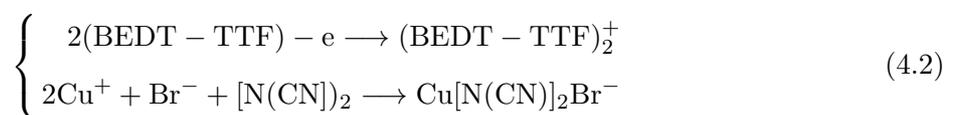
4.1.2 d8- κ -Br の合成

d8- κ -Br の合成方法

1. ドナー分子 BEDT-TTF 40 mg、電解質 PPH₄ [N(CN)]₂ 300 mg、CuBr 30 mg 秤量し、三角フラスコに入れる。
2. 1-1-2 Trichloroethane 90 ml、Ethanol 10 ml を加えて超音波攪拌を 3 時間行う。
3. 超音波攪拌機から溶液を取り出し、マグネティックスターラーを入れ、攪拌機で 1 日攪拌させる。
4. 攪拌した溶液を濾過し、電解セルに入れる。
5. 電流を 2 μ A 流し約 30 日間電解させる。

d8- κ -Br の反応式は以下の通りである。

反応式 (d 体 BEDT-TTF)



4.2 d8- κ -Br の合成

合成期間	合成番号	BEDT-TTF	PPH ₄ [N(CN)] ₂	CuBr	結晶
2009/8/31 ~ 10/30	1	40	302	40	
	2	40	302	40	
	3	40	302	40	
	4	40	302	40	
2009/8/31 ~ 10/8	5	40	300.5	40.8	
	6	40	300.5	40.8	
	7	80	601	81.6	
2009/9/1 ~ 10/8	8	40	301.5	40	
	9	40	301.5	40	
	10	80	602	80	
2009/10/30 ~ 12/10	11	42	300	42	×
	12	84	600	84	
2010/5/26 ~ 6/15	13	40	299.7	40.4	
	14	40	299.7	40.4	
2010/6/01 ~ 6/15	15	42.5	300	45	
	16	42.5	300	45	
2010/6/03 ~ 6/28	17	39.7	296.7	40.2	
	18	39.7	296.7	40.2	
2010/6/04 ~ 6/28	19	41.2	304	42	×
2010/6/05 ~ 6/28	20	39.8	298.4	40.4	
2010/6/17 ~ 6/28	21	39.8	297.1	40.1	
	22	39.8	297.1	40.1	
	23	39.8	297.1	40.1	
2010/7/13 ~ 7/20	24	83	620	84	
	25	41.2	320	42	×
	26	41.3	315	45	

表 4.4: d8- κ -Br の合成条件 ...結晶 ...結晶と針状結晶 ×...針状結晶

合成は全部で 26 回行い、合計 450 mg の結晶を得た。毎回の合成に使った物質の量と電解期間をまとめたものが表 4.4 である。BEDT-TTF、PPH₄[N(CN)]₂、CuBr の量が同じになっている合成がある理由は、攪拌の段階までは等倍した量で行い、電解セルに移す際に各セルごとに分配したからである。得られた結晶の画像を下に示す。得られた結晶は四角柱で、大きさは約 1 mm³ 程度である。中には針状に結晶が成長するものもあり、針状結晶の成長条件はまだ定まっていない。

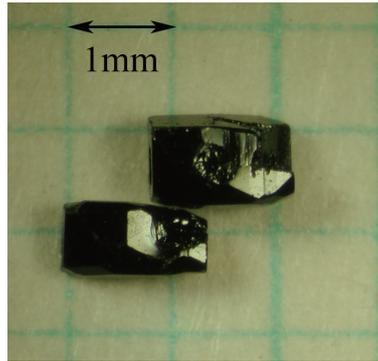


図 4.3: d8- κ -Br の結晶

4.2.1 合成のまとめ

κ -Cl ならびに d8- κ -Br、それぞれ 140、450 の結晶を合成することに成功した。

4.3 静磁化率測定

磁化測定には、Quantum Design 社の MPMS 磁化測定装置を用いた。この装置は、温度 2K から 400K まで、また磁場 70kOe までの範囲で磁場を変化させて測定することができる。MPMS 磁化測定装置は SQUID 磁束計と呼ばれる SQUID 素子を用いた引き抜き型磁束計の一種で、検出コイルの中を試料が移動し、その際の磁束変化から磁化を求める装置である。この装置は検出コイル中で試料を移動させ、その際の磁束変化から磁化を求める装置である。具体的には、磁束変化により発生した電流を、SQUID 素子を用いて電圧として出力することで測定する。このことからこの装置は SQUID と呼ばれることが多い。また、現在ある磁化測定装置の中で最も安定かつ感度良く測定することができる装置である。SQUID 素子とはジョセフソン接合を持つ超伝導リングのことである。超伝導リングが外部磁場 B を与えられたとき、それを打ち消すように超伝導電流 I_s が生じる。しかし、超伝導リングのみでは抵抗がゼロであるので電圧が発生せず、磁束の変化を検出することができない。そのため、リングに一部細い部分 (ジョセフソン接合) をつくり、その部分での超伝導状態を壊すことで、磁束のわずかな変化を電圧として検出することを可能としている。また、このリングにジョセフソン接合部分で超伝導を壊すよりも少し小さな電流 (バイアス電流) をあらかじめ流しておくことで、わずかな磁束の変化を敏感に測定することができる。

4.3.1 κ -Cl の実験のセットアップ

κ -Cl ではカプトンフィルムで作ったサンプルホルダーに試料をセットし、グリスを少量塗って固定した。測定に用いた試料の重さは 7.3 の結晶で、5 K - 25.5 K の温度領域で測定を行った。磁場は伝導面に対して平行に印加し、-1000 - 1000 Oe の範囲で測定した。

4.3.2 d8- κ -Br の実験のセットアップ

d8- κ -Br ではカプトンフィルムで作ったサンプルホルダーに試料をセットし、グリスを少量塗って固定した。測定に用いた試料の重さ 8.0 の結晶は 4.5 K 16.5 K の温度領域で測定を行った。磁場は伝導面に対して平行に印加し、-10000 10000 Oe の範囲で測定した。

4.4 μ SR 法

[29]

μ SR 法とは、ミュオンスピン回転・緩和・共鳴法 (Muon Spin Rotation, Relaxation, Resonance, μ SR) の総称で、スピン偏極したミュオンを用いて物性研究を行う手法である。1956 年に、弱い相互作用におけるパリティ非保存の発見に伴って生まれた実験方法で、パイオンの崩壊から生じるミュオンのスピンが偏極していること、ミュオンから放出される電子がミュオンスピンの方向に対して空間異方性を持つことが発見されたことによって μ SR 法を用いた研究が始まった。現在は、カナダの TRIUMF、スイスの PSI、イギリスの RAL、日本の J-PARC の 4カ所で実験が可能となっている。

4.4.1 ミュオンの基本的な性質

ミュオンは素粒子のレプトンに分類され、プラスの電荷を持つ μ^+ と、マイナスの電荷を持つ μ^- の 2種類がある。スピンは 1/2 で、フェルミ粒子である。電磁相互作用と弱い相互作用をするが、強い相互作用は感じない。これらのことから電子に酷似した特徴のある粒子であることがわかる。しかし、ミュオンの質量は電子の質量よりも 207 倍重く、陽子の 9 分の 1 程度である。さらに電子は安定な粒子で崩壊することはないが、ミュオンは不安定な粒子で、 $2.2 \times 10[\mu\text{s}]$ の寿命で、弱い相互作用により電子とニュートリノに崩壊する。ミュオンの磁気モーメントは μ_μ はミュオンのボーア磁子 $e\hbar/2m_\mu$ を単位として測り

$$\mu_\mu = g \frac{e\hbar}{2m_\mu} I = \gamma_\mu I \quad (4.3)$$

$$g = 2.0023\dots \quad (4.4)$$

と表され、ミュオンの g 因子は約 2 である。下にミュオンの性質を表にまとめて、示しておく。

	μ^+	μ^-
質量	$105.65943 \times 10^{18} [\text{MeV}/c^2]$	$105.65943 \times 10^{18} [\text{MeV}/c^2]$
電荷	$+e$	$-e$
スピン	$1/2$	$1/2$
磁気モーメント	$4.495 \times 10^2 [\text{J}/\text{T}]$	$4.495 \times 10^2 [\text{J}/\text{T}]$
磁気回転比	$135.5342[\text{MHz}/\text{T}]$	$135.5342[\text{MHz}/\text{T}]$
崩壊モード	$\mu^+ \rightarrow e^+ + \nu_e + \bar{\nu}_\mu$	$\mu^- \rightarrow e^- + \bar{\nu}_e + \nu_\mu$

表 4.5: ミュオンの基本的な性質

4.4.2 ミュオンの生成

ミュオンは通常パイオン (π^\pm) を高エネルギー加速器によって発生させ、パイオンの崩壊によって人工的に作られる。パイオン π は高エネルギー加速器からの陽子 (500 ~ 800 MeV) をベリリウム (Be) や炭素 (C) の標的に衝突させることにより得られる。 π^+ は寿命 26 ns で次のようにミュオンとニュートリノに崩壊する。本研究では μ^+ を用いたので、以後 μ^+ について記述する。

$$\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu_\mu \quad (4.5)$$

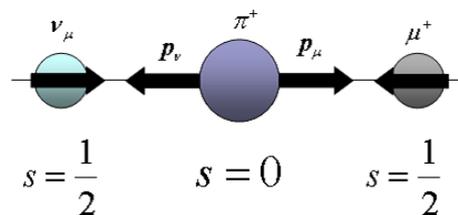


図 4.4: 静止系におけるパイオンの崩壊

パイオンの崩壊によってできたミュオンはそのスピンの偏極して得られる。ニュートリノは質量 0、スピン 1/2 の粒子であり、そのヘリシティ (粒子の運動量とスピンの内積の絶対値を規格化したもの) が +1 と決まっている。そのため、ニュートリノのスピンの向きは進行方向を向く。パイオン崩壊は 2 体崩壊であり、静止したパイオンの崩壊により生じたミュオンとニュートリノは正反対の方向に放出されるので、それらの全軌道角運動量はゼロとなる。加えて、パイオンのスピンはゼロであることから、角運動量の保存則によって、 μ^+ のスピンは進行方向と逆向きに偏極する。このことから、スピンの向きが運動量と逆の方向に、ミュオンが自然と 100 % 偏極した状態で得られる。この性質が、外部からの磁場を必要とせずに、零磁場下での実験を可能にしている大きな理由である。

4.4.3 ミュオンの崩壊

ミュオン (μ^+) は約 $2.2\mu\text{s}$ の寿命で陽電子と e^+ と 2 つのニュートリノに崩壊する。

$$\mu^+ \longrightarrow e^+ + \nu_e + \bar{\nu}_\mu \quad (4.6)$$

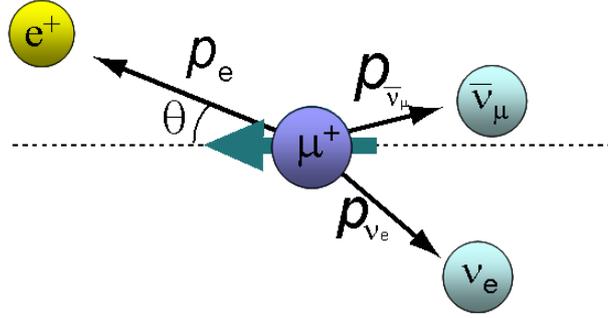


図 4.5: ミュオンの崩壊

μ -e 崩壊で放出される陽電子のエネルギーは非常に大きい。例をあげると、放出される陽電子のエネルギーが最も大きくなるのは、二つのニュートリノと陽電子が互いに逆向きに放出されるときである。運動量とエネルギーの保存則を用いて、陽電子のエネルギー E_μ 、運動量 E_e^{max} は

$$E_{max} = \frac{1}{2}m_\mu c^2 \left[1 + \left(\frac{m_e}{m_\mu} \right) \right] - m_e c^2 = 52.32 \text{ MeV} \quad (4.7)$$

$$P_{max}^e = \frac{m_\mu^2 - m_e^2}{2m_\mu} c \quad (4.8)$$

となる。

この崩壊は、弱い相互作用の理論で正確に計算することができる。ミュオンの崩壊は3体崩壊なので、陽電子の運動量はミュオンのスピン方向に対して一意的に決まる訳ではない。ミュオンスピンを I 、放出される陽電子の運動量を p_e とし、その間のなす角度を θ とする。ミュオンスピンの方向から $\theta \sim \theta + d\theta$ の角度に、エネルギー $E \sim E + dE$ の陽電子が放出される確率は

$$dW(\theta, \epsilon) d \cos \theta d\epsilon = \frac{1}{2\tau_\mu} (3 - 2\epsilon) \left(1 + \frac{2\epsilon - 1}{3 - 2\epsilon} \cos \theta \right) \epsilon^2 d \cos \theta d\epsilon \quad (4.9)$$

となる [30]。

ここで、

$$\cos \theta = \frac{I \cdot p_e}{I p_e} \quad \epsilon = \frac{E}{E_{max}}$$

放出される陽電子の角度分布 $W(\theta, \epsilon)$ は陽電子自身のエネルギー E に依存して変化することがわかる。 E_{max} は陽電子が取りうるエネルギーの最大値で、52.32 MeV である。 θ はミュオンスピンと放出される陽電子のなす角度を指す。(4.9) で、放出される陽電子の角度成分のみを考えてみると

$$D(\theta) = 1 + A(\epsilon) \cos \theta \quad A(\epsilon) = \frac{2\epsilon - 1}{3 - 2\epsilon} \quad (4.10)$$

観測される陽電子のエネルギーが最大のものだけの場合は、 $\epsilon = 1$ なので

$$D(\theta) = 1 + \cos \theta \quad (4.11)$$

となる (図 4.6)。観測される陽電子のエネルギーが幅を持っている場合はもっと複雑になる。仮にエネルギー E_c 以上の陽電子を観測するとすると、その時の空間異方性を示す係数 $\bar{A}(\epsilon_c)$ は、エネルギーが $E_c \sim E_{\max}$ の陽電子について平均を取るによって得られる。

まず、陽電子の全エネルギーは以下のように与えられる。

$$N(\epsilon) = \int_0^\infty \exp\left(-\frac{t}{\tau_\mu}\right) dt \times \int_{-1}^1 d \cos \theta dW(\theta, \epsilon) = \epsilon^2(3 - 2\epsilon) \quad (4.12)$$

$\bar{A}(\epsilon_c)$ は $N(\epsilon)$ を用いて

$$\bar{A}(\epsilon_c) = \frac{\int_{\epsilon_c}^1 N(\epsilon) A(\epsilon) d\epsilon}{\int_{\epsilon_c}^1 N(\epsilon) d\epsilon} \quad (4.13)$$

$$= \frac{\int_{\epsilon_c}^1 \epsilon^2(3 - 2\epsilon) \times \frac{2\epsilon - 1}{3 - 2\epsilon} d\epsilon}{\int_{\epsilon_c}^1 \epsilon^2(3 - 2\epsilon) d\epsilon} \quad (4.14)$$

$$= \frac{1}{3} \times \frac{1 + 2\epsilon_c^3 - 3\epsilon_c^4}{1 - 2\epsilon_c^3 + \epsilon_c^4} \quad (4.15)$$

$\epsilon_c = 0$ の時は全エネルギーの陽電子についての平均を取ることを意味しており、この場合 $\bar{A}(\epsilon_c) = \frac{1}{3}$ となる。この時、放出される陽電子の角度分布のは次のようになる (図 4.7)。

$$D(\theta) = 1 + \frac{1}{3} \cos \theta \quad (4.16)$$

実験では ϵ_c は必ず $0 \sim 1$ の値を取ることになるので、 μ^+ の場合では陽電子はミュオンスピン方向 ($\theta = 0$) への放出確率が最も高いことがわかる。

式から分かるように正ミュオンでは、放出される陽電子はそのスピンの向いている方向に多く放出される。これは μ -e 崩壊がパリティ非保存の弱い相互作用によっているからである。仮に、陽電子が最大エネルギーをとるとき、2つのニュートリノは陽電子と正反対の方向に放出される。2つのニュートリノのスピンは互いに逆向きで打ち消しあっているので、 μ^+ のスピン偏極は完全に陽電子に移行する。陽電子の速さはほとんど光速に近いので、陽電子の偏極はいつもヘリシティに一致している。つまり、陽電子の運動量の方向 (進行方向) は、 μ^+ のスピンの向きであるということになる。すなわち、スピン偏極した μ^+ から放出される陽電子はスピンの向いている方向に多くなるということの意味している。この μ -e 崩壊の空間異方性を利用して、 μ^+ スピンの物質中での運動を追うことができる。

下図に μ^+ の崩壊で放出される陽電子の角度分布を示しておく。

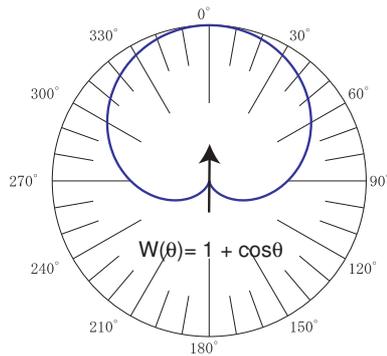


図 4.6: 最大エネルギーの陽電子

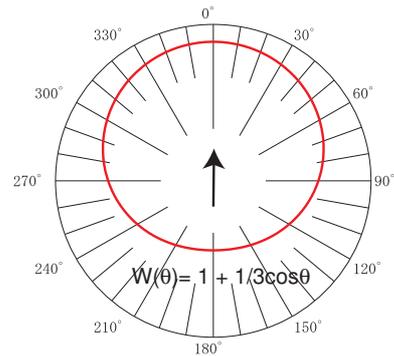


図 4.7: すべてのエネルギーの陽電子の平均

4.4.4 物質中のミュオン

μ SR 実験では、数 MeV～数十 MeV の運動エネルギーをもったミュオンが物質中に打ち込まれる。打ち込まれたミュオンは、物質中で運動エネルギーを失い最終的には格子間などの静電的に安定な位置に止まり、その場所での局所的な磁場の大きさ、分布、ダイナミクスを検出する。ここで検出される信号は帯磁率測定で得られるような巨視的な値ではなく、ミュオンが止まった位置における微視的な情報である。物質中のミュオンが止まった場所のことをミュオンサイトと呼ぶ。ミュオンが物質中に打ち込まれてからの過程を以下に述べる。

数 MeV の運動エネルギーをもって物質中に打ち込まれたミュオンは、最初物質中の原子をイオン化することにより、その運動エネルギーを失ってゆく。この過程はミュオンのエネルギーが原子のイオン化エネルギー程度の $2 \sim 3$ [KeV] に減少するまで続く。この間の時間は、約 10^{-10} 秒である。この過程は正、負のミュオンで差はないが、これより低いエネルギーになってくるとミュオンの電荷の正、負によって μ^+ と μ^- の運命は全く異なるものになる。ここでは正ミュオン (μ^+) について述べる。正ミュオンは、絶縁体や半導体中ではその運動エネルギーが $2 \sim 3$ KeV 以下になってくると、物質内の電子を捕獲することが可能になり、原子との間で電子交換の過程を繰り返してさらにエネルギーを失う。運動エネルギーが減少してゆくほど電子をまわりに捕獲した状態で存在する割合が長くなり、約 200 [eV] 程度のエネルギーになると、ほとんどの時間は μ^+ と電子との束縛状態である水素原子状のミュオニウム (Mu) で存在するようになると考えられている。さらにこのミュオニウムは、原子や電子と非弾性散乱を繰り返してエネルギーを失う。ミュオニウムのエネルギーがそのイオン化エネルギー 13.5 [eV] より小さくなると、絶縁体や半導体中では水素原子状のミュオニウム状態が安定となる。このミュオニウムは格子との衝突によりさらにエネルギーを失ってまわりと熱平衡となり、ミュオニウムすなわち水素原子として固体結晶中で安定な位置に落ち着く。このようにしてできたミュオニウムは絶縁体、半導体中、有機物質中で不対電子をもった常磁性不純物として存在したり、物質中の原子と共有結合状態をとり反磁性状態の環境に存在したりと、様々な形態をとる。金属の場合、多くの伝導電子があってミュオニウムは安定状態では存在できない。最終的には正電荷を伝導電子で遮蔽されたつまり電子雲で囲まれた状態で結晶の格子間隙位置に落ち着くと考えられる。

4.5 μ SR 法の原理

μ SR 実験は、スピン偏極を保って試料中に止まったミュオンのスピンが物質の磁気的な相互作用によって、その後どのように運動するかを測定し、物質の磁気的性質を研究する方法である。

4.5.1 μ SR スペクトルの測定

多数のスピン偏極したミュオンを物質に打ち込み、その場所における局所磁場によって回転した後、崩壊して放出される陽電子の方向の時間依存性を見ることによりミュオンスピンの全体像を知ることができる。陽電子はスピン方向への放出確率が最も高いので、多数のミュオンを統計集団としてみた場合、陽電子の偏極度は元のミュオンスピンの偏極度に比例する。

ミュオンが試料に打ち込まれた時間を $t = 0$ とすれば、数 μ 秒後のミュオンの数は

$$N(t) = N(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_\mu}\right) \quad (4.17)$$

となり、 $t = 0$ でのスピン方向からカウンター方向への角度を θ とすると、計測される陽電子は以下のように書ける。

$$N(t, \theta) = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_\mu}\right) [1 + AP(t) \cos \theta] \quad (4.18)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} N_0 : \text{時刻 } t = 0 \text{ の時に計測される崩壊陽電子の数} \\ \tau_\mu : \text{ミュオンの寿命} \\ A : \text{崩壊陽電子の空間異方性 (アシンメトリー)} \\ P(t) : \text{時刻 } t \text{ でのミュオンスピンの偏極度} \end{array} \right.$$

$A(t)$ は実験手法や試料内の磁性状態によって変わってくる。各々の手法、磁性状態に合った関数を見つけてスペクトルにフィッティングすることで、試料内の局所的な磁性情報を得ることができる。通常カウンターは図 (4.8) のように試料の前後に置く。前側 ($\theta = 0$) での陽電子数 $N_F(t, 0)$ と後側 ($\theta = \pi$) での陽電子数 $N_B(t, \pi)$ を測定し、

$$\frac{N_F(t, 0) - N_B(t, \pi)}{N_F(t, 0) + N_B(t, \pi)} = AP(t) = A(t) \quad (4.19)$$

とすることにより、スペクトルからミュオンスピンの偏極度 $A(t)$ を抜き出すことができる。実際はカウンターの配置などが原因で、 $A = 0$ でも前後のカウンターの数える陽電子に差が出ることもあるので、補正係数 α を導入して

$$\frac{N_F(t, 0) - \alpha N_B(t, \pi)}{N_F(t, 0) + \alpha N_B(t, \pi)} = AP(t) \quad (4.20)$$

となる。

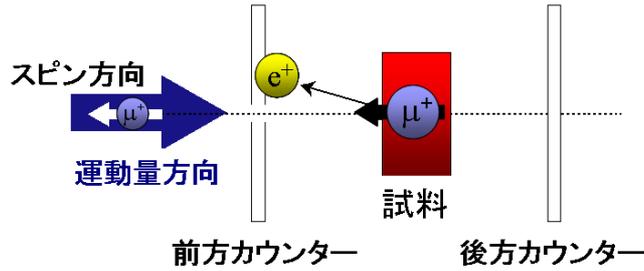


図 4.8: 装置の概念図

4.5.2 ミュオンスピンの運動

まず、1 個のミュオンが磁場中にあるとき、そのスピンのように運動するか考える。ミュオンは磁気双極子モーメント μ をもっているので、物質中にとどまるとミュオンサイトでの局所磁場 $H(r)$ のまわりをトルク $\mu \times H$ を受け、歳差運動 (ラーモア歳差運動 (Larmor precession)) する。ミュオンスピンを I とすると、スピン角運動量 J 、磁気モーメント μ は、ミュオンの磁気回転比 $\gamma_\mu = 2\pi \times 135.54$ [MHz/T] を用いて、

$$J = \hbar I \quad (4.21)$$

$$\mu = \gamma_\mu J = \gamma_\mu \hbar I \quad (4.22)$$

と表される。ミュオンスピンの角運動量の時間変化は受けるトルクに等しいので、ミュオン磁気モーメントの運動方程式は、

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H} \quad (4.23)$$

となる。両辺に γ_μ をかけると

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma_\mu \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H} \quad (4.24)$$

となる。この微分方程式を解くと、ミュオンの磁気モーメントは

$$\omega_\mu = \gamma_\mu H_0 \quad (4.25)$$

と磁場の大きさに比例した回転周波数で回転していることがわかる。

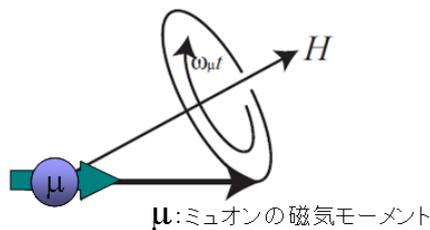


図 4.9: ミュオンスピンのラーモア歳差運動

μ SR 実験では、試料にミュオンを次々と打ち込み μ -e 崩壊で出てくる電子の時間スペクトルを測定して、ミュオンスピン偏極ベクトル $P(t)$ の時間変化を追うことで、ミュオンサイトでの磁性状態を調べることができるのである。打ち込まれたミュオンはミュオンサイトでの局所磁場を感じるが、各位置での局所磁場の大きさ、方向が異なる場合は各ミュオンのスピンはそれぞれ異なる周波数、方向で歳差運動を行う。このため、打ち込まれたとき偏極していたミュオンのスピンは徐々にバラバラになっていく。これをミュオンスピン緩和という。一方、ミュオンサイトでの局所磁場の大きさ、方向がともに同じ場合 (例えば磁気秩序状態) では、各ミュオンは同じ周波数、方向で歳差運動を行う。この場合ミュオンスピンは特定の周波数で回転している。これをミュオンスピン回転という。

4.5.3 横磁場ミュオンスピン回転法 (TF- μ SR)

横磁場ミュオンスピン回転法 (Transverse Field Muon Spin Rotation, TF- μ SR) は、試料に打ち込んだミュオンの $t = 0$ におけるスピン方向に垂直に外部磁場をかけ、強制的にミュオンスピンを歳差運動させ、それを観測する方法である。 $t = 0$ でミュオンスピンの z 方向を向いているとする。ここに外部磁場 H_x を x 方向にかけると $\omega_\mu = \gamma_\mu H_x$ の角振動数でラーモア歳差運動を行う。この時、振幅は試料内に存在する不均一な静磁場やゆらぐ磁場の影響で徐々に小さくなる。TF- μ SR 法のみでは、スピン偏極度の減衰が静的なものか動的なものかを定めることはできない。

$$|A(t)| = A(t) \equiv P(0)G_x(0) \quad (4.26)$$

となる横緩和関数 $G_x(0)$ を導入すると、TF- μ SR スペクトルは次のように書ける。

$$N(t, \phi) = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_\mu}\right) [1 + AP(0)G_x(t) \cos(\phi + \gamma_\mu H_0 t)] \quad (4.27)$$

カウンターは通常試料の前後、つまり $\theta = \pm\pi/2$ または $\theta = 0, \pi$ の位置に設置する。この二つのカウンターのカウント数の差をとることによって、試料以外からのバックグラウンドをできるだけ消し去るようにする。例えば、ミュオンスピン偏極方向に対して 0 度と 180 度にカウンターを設置し、前側 ($\theta = 0$) での陽電子数 $N_F(t, 0)$ と後側 ($\theta = \pi$) での陽電子数 $N_B(t, \pi)$ を測定すると、

$$\frac{N_F(t, 0) - \alpha N_B(t, \pi)}{N_F(t, 0) + \alpha N_B(t, \pi)} = AP(0)G_x(t) \cos \gamma_\mu H_0 t \quad (4.28)$$

となり、スペクトルからスピン回転の項を抜き出すことができる。 α は前後のカウンターの数える陽電子の差の補正係数である

TF- μ SR 実験によりミュオンの物質中でのナイトシフトや緩和時間の温度依存性を測定して物性研究を行うが、 μ SR 法はスピン偏極した粒子を用いるため、信号の大きさ $AP(0)$ は温度によらない。これが NMR 法との違いの 1 つで、NMR 法の場合は外部磁場や内部磁場によって原子核スピンを偏極させるため、低温になるほど信号が大きくなり感度が増す。対して μ SR 法では信号強度は温度変化しない。

4.5.4 零磁場・縦磁場ミュオンスピン緩和法 (ZF- μ SR, LF- μ SR)

$t = 0$ のミュオンスピンの向きが z 方向を向いているとし、 z 軸に平行な磁場を印加するのが縦磁場ミュオンスピン緩和法 (Longitudinal Field Muon Spin Relaxation, LF- μ SR) である。零磁場ミュオンスピン緩和法 (Zero Field Muon Spin Relaxation, ZF- μ SR) では磁場は印加しない。磁場を印加しないで実験できる ZF- μ SR は NMR 等に比べてこの点が特徴となっている。零磁場の場合、ミュオンスピンは物質中の局所磁場を感じ、そのスピンの向きが時間と共に最初の向きからずれてくる。物質内の局所磁場が特定の方向をもたないときは、 $t = 0$ におけるミュオンスピン偏極 $A(t)$ の方向への射影が観測量となる。最初のスピン偏極の方向を z 軸とし、

$$A_z(t) \equiv A_z(t)/A(0) \quad (4.29)$$

となる縦緩和関数 $A_z(t)$ を定義すると、ZF- μ SR スペクトルは次のようになる。

$$N(t, \theta) = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_\mu}\right) [1 + AP(0)G_z(t) \cos \theta] \quad (4.30)$$

カウンターは試料の前後、つまり 0 度と 180 度の位置に対称に置き、前側 ($\theta = 0$) での陽電子数 $N_F(t, 0)$ と後側 ($\theta = \pi$) での陽電子数 $N_B(t, \pi)$ を測定し、

$$\frac{N_F(t, 0) - \alpha N_B(t, \pi)}{N_F(t, 0) + \alpha N_B(t, \pi)} = AP(0)G_z(t) \quad (4.31)$$

とすることにより、スペクトルから緩和関数を抜き出すことができる。 α は前後のカウンターの数える陽電子の差の補正係数である。

TF- μ SR では、物質内でミュオンスピン偏極が時間と共に減少するのが、大きさや向きが分布をもつ静的内部磁場によるのか時間的に変動する内部磁場によるのか区別することができないが、ZF- μ SR の実験配置で、 $t = 0$ のミュオンスピンの偏極方向に磁場をかけることによって、ミュオンスピン緩和の原因がどちらによるのかを区別することができる。これを LF- μ SR という。物質内にある内部磁場 h^i が静的である場合、打ち込まれたミュオンスピンは、外部磁場 H_0 とのベクトル和 $H_0 + h^i$ のまわりをラーモア回転する。縦磁場が内部磁場より十分大きいと、合成磁場はほとんどミュオンスピンの方向を向くようになり、 $t = 0$ にスピン偏極は時間と共に失われずに保持される。この様子を観測して、物質内でミュオンが感じる静的内部磁場の大体の大きさを決めることができる。このことを、デカップリングという。内部磁場が時間的にゆらいでいる動的な場合には、縦磁場依存性は不均一な静磁場の場合とは異なったものになる。

4.5.5 緩和関数の具体的な形

物質内に磁場が存在すると、その時間依存性に関わらずミュオンスピンの方向は時間と共に変化し、スピン偏極が失われる。このスピン緩和を測定して物質の磁氣的性質を調べるのが μ SR 法である。 μ SR スペクトルが物質中の磁場に対して、どのような形になるのかあらかじめ理解しておく、実験データをフィッティングすることで物質の磁氣的な状態を把握することができる。

1. 等方的に分布する大きさ一定の静磁場中の場合

・ZF- μ SR

結晶中の位置が同じところでは、 $|\mathbf{H}^i| = H_{\text{local}}$ と大きさは一定だが、多結晶で結晶軸が任意の方向を向いていると、内部磁場はあらゆる方向をとる。よって内部磁場はあらゆる方向を向く。平均を取ると、

$$\begin{aligned} P_z &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta (\cos^2\theta + \sin^2\theta \cos\omega_{\text{local}}t) \\ &= \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \cos\omega_{\text{local}}t \quad (\omega_{\text{local}} = \gamma_\mu H_{\text{local}}) \end{aligned} \quad (4.32)$$

となる。ミュオンスピンは内部磁場に相当する歳差運動をする。上式より $2/3$ のミュオンが磁場を感じて回転していることが分かる。 $1/3$ のミュオンはスピンの向きによって平行な磁場を感じてスピンの向きは変わらない。

2. 内部磁場がガウス分布している場合

・ZF- μ SR

内部磁場 H^i は物質内部の場所ごとに变化しているとする。方向は等方的で磁場の大きさはガウス分布しているとする。すなわち、

$$A(H_a^i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_B} \exp\left[-\frac{(H_a^i)^2}{2\sigma_B^2}\right] \quad (a = x, y, z) \quad (4.33)$$

$$\sigma_B^2 = \overline{(H_x^i)^2} = \overline{(H_y^i)^2} = \overline{(H_z^i)^2} \quad (4.34)$$

これも内部磁場について平均をとると

$$\begin{aligned} A_z(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} dH_x \int_{-\infty}^{\infty} dH_y \int_{-\infty}^{\infty} dH_z p(H_x)p(H_y)p(H_z) \frac{\langle I_z(t) \rangle}{I} \\ &= \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_B}\right)^3 \int_0^\infty H^2 dH \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta (\cos^2\theta + \sin^2\theta \cos\gamma_\mu H t) \exp\left[-\frac{H^2}{2\sigma_B^2}\right] \end{aligned} \quad (4.35)$$

これを解くと緩和関数は、

$$A_z(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \{1 - (\gamma_\mu \sigma_B)^2 t^2\} \exp\left[-\frac{1}{2}(\gamma_\mu \sigma_B)^2 t^2\right] \equiv A_{\text{KT}}(t) \quad (4.36)$$

となる。これは、久保 - 鳥谷部関数とよばれる。 $A_{\text{KT}}(t)$ は $t = 0$ の近傍はガウス関数的に減少し、 $t = \infty$ で $1/3$ まで回復する。 $1/3$ のミュオンは平行な磁場を見ていると考えられる。

・LF- μ SR

縦磁場をかけたときは式 (1.21) で $P(H_z)$ を $P(H_z - H_0)$ として計算すると

$$P_z(t) = A_z^{\text{KT}}(t, H_0) = 1 - \frac{2\Delta^2}{\omega_0^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{2}\Delta^2 t^2\right) \cos(\gamma_\mu t)\right] + \frac{2\Delta^4}{\omega_0^3} \left[\int_0^t \exp\left(-\frac{1}{2}\Delta^2 \tau^2\right) \omega_0 t d\tau\right] \quad (4.37)$$

となる。図 (4.10) に零磁場のときの久保 - 鳥谷部関数といっしょにこの様子を示しておく。

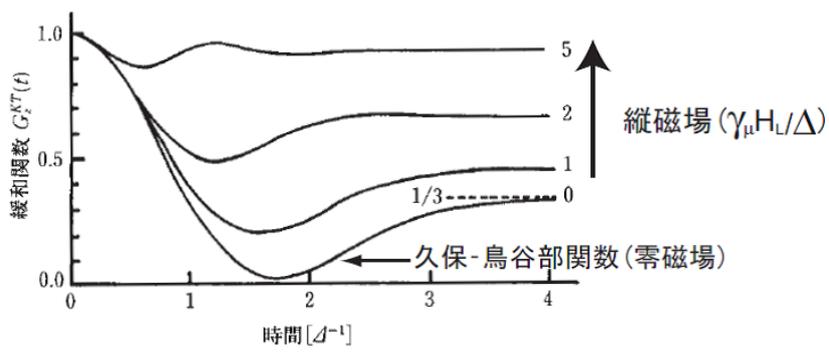


図 4.10: ガウス分布する磁場中の ZF- μ SR、LF- μ SR スペクトル

4.5.6 ミュオンビームの種類及び性質

ミュオンビームの種類

ミュオンビームの種類は陽子を加速する加速器の種類によって時間構造が異なる。

・パルスビーム

シンクロトロンによって加速されたパルス状の陽子を用いて生成されたミュオンビームであり、ミュオンの平均寿命よりも十分長い周期でミュオンを発生させる。一度ミュオンを試料に打ち込んだらミュオンの平均寿命よりずっと長いビームが来ないので、直流ビームよりもずっと長い時間まで S/N の良いスペクトルを得ることができる。長い時間に渡ってのミュオンスピン緩和などを調べるにはパルスビームが適している。

ミュオンビームの性質

ミュオンビームの性質 π^+ をどのように崩壊させてミュオンビームを得るかによって、ミュオンビームの性質が決まる。

・崩壊ミュオンビーム

ターゲット物質から飛び出したパイオンは $100 \sim 200 \text{ MeV}/c$ の運動量を持ったまま飛行中に崩壊するため、ミュオンビームの運動量に幅があるため、試料に $\sim 2 \text{ g}/\text{cm}^2$ 程度の厚みが必要となる。このように生成されるミュオンは崩壊ミュオンと呼ばれる。圧力下実験では、ミュオンが圧力容器を通過して試料に到達する必要があるため、エネルギーの高い崩壊ミュオンを用いる。

4.6 μ SR 実験

4.6.1 κ -Cl の実験セットアップ

試料は合計で 92.4 mg の多結晶を直径 14mmφ の銀ホイル 2 枚で包んだ。その上に 50mmφ の銀のホイルでサンプル内にミュオンが止まるよう調整を行い、その上からカプトンテープで 13mmφ サンプルホルダーに乗せた。サンプルは ^4H ミニクライオスタットを用いて、 $\sim 5.4\text{K}$ まで冷却し測定を行った。実験において、 $27\text{MeV}/c$ の運動量を持つ表面ミュオン (μ^+) を用いて、イギリス、ラザフォードアップルトン研究所の RIKEN-RAL、Port2 を利用し μ SR 実験を行った。ミュオンビームを絞るコリメーターのサイズは 25mmφ を用いた。地球の地磁気の影響も考慮し、実験中の磁場は $\pm 20\text{mG}$ 以下で行った。



図 4.11: 銀ホイルで包んだ試料



図 4.12: ミニクライオスタットにセットした試料

4.6.2 d8- κ -Br の実験セットアップ

合計で 418 mg の試料を直径 20m ϕ の銀ホイル 2 枚で包んだ。その上に 50m ϕ の銀のホイルでサンプル内にミュオンが止まるよう調整を行い、その上からカプトンテープでサンプルホルダーに乗せた。サンプルは ^3H クライオスタットを用いて、 $\sim 1.5\text{K}$ まで冷却し測定を行った。80K 付近での冷却速度は 0.4K/min である。実験において、27MeV/c の運動量を持つ表面ミュオン (μ^+) を用いて、イギリス、ラザフォードアップルトン研究所の RIKEN-RAL、Port2 を利用し μSR 実験を行った。ミュオンビームを絞るコリメーターのサイズは 20m ϕ を用いた。地球の地磁気の影響も考慮し、実験中の磁場は $\pm 20\text{mG}$ 以下で行った。



図 4.13: 銀ホイルで包んだ試料



図 4.14: 銀ホイルの上からさらにカプトンで包んだ試料

実験装置のセッティングは下図のようになっている。



図 4.15: 測定に用いたクライオスタット



図 4.16: 測定装置のセットアップ

第5章 κ -Clの結果

前章で述べた条件で実験を行った結果を示す。

5.1 磁化測定の結果

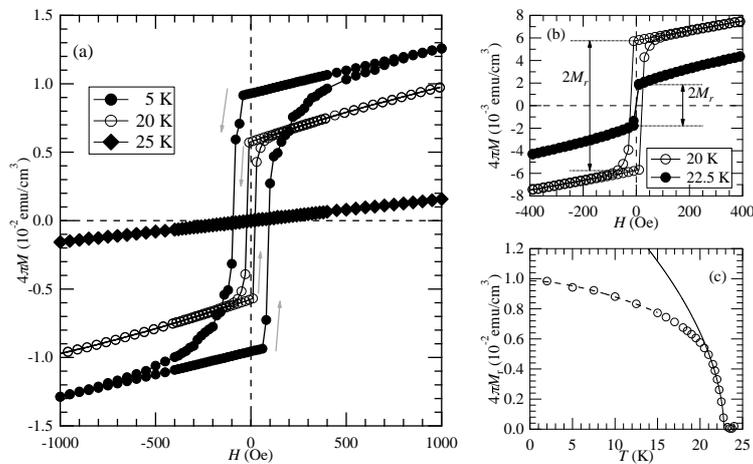


図 5.1: (a) κ -Cl における磁化の 5K、20K、25K による磁場依存性。The core diamagnetism (-4.7×10^{-4} emu/mol f.u.) [18] を引いたものを用いた。

(b) 残留磁化である M_r の定義

(c) 各温度で定義した M_r の温度依存性。 T_N 近傍の直線は $M_r(T) = a_1(a_2 - T)^{a_3}$ ($21.5 \text{ K} \leq T \leq 22.75 \text{ K}$) のフィッティングで、0K 近傍の点線は $M_r(T) = a_4(1 - (T/a_5)^{a_6})$ ($2 \text{ K} \leq T \leq 15 \text{ K}$) のフィッティングである。 $a_1 \sim a_6$ はそれぞれフィッティング係数である。

図 (5.1) は、磁化 M の磁場 H 依存性を様々な温度で測定したものである。磁場は先行研究 [15] で得られた弱強磁性が発現する方向 (伝導面に並行) に磁場を印加している。(a) は各温度 5K、20K、25K でおこなった磁化の磁場依存性である。図 (5.1) の (a) を見ると 20K 付近でヒステリシスははっきり観測されており、25K ではほぼ直線でリバーシブルな振る舞いを示している。(b) に残留磁化 M_r を定義した。磁化の磁場依存性から正確に自発磁化の値を見積もることが困難だが、この実験においては残留磁化と自発磁化の値はほぼ同じと考えてよいと言える。なぜならば、(b) の 20K を参照にすると、リバーシブルな領域では磁化の磁場依存性が直線となっており、この直線を零磁場へ外挿するとほぼ残留磁化 M_r の値とすることができると言えるからである。また 22.5K では、小さい保持力が働いているため、残留磁化の値をほぼ自発磁化とみなしてよい。これらから M_r を各温度で決定し、プロットしたものが (c) である。転移点の近傍 ($21.5 \text{ K} \leq T \leq 22.75 \text{ K}$) では式 (5.2) を用い

て $T_N = 22.80 \pm 0.02$ K を得た。低温領域 ($2 \text{ K} \leq T \leq 15 \text{ K}$) では、式 (5.4) を用いて $M_r(0) (\equiv a_4) = 0.987 \pm 0.009 \text{ } 10^{-2} \text{ emu/cm}^3$ を決定した。これらは後の考察で議論する。

$$M_r(T) = a_1(a_2 - T)^{a_3} \quad (5.1)$$

$$T_N(\equiv a_2) = 22.80 \pm 0.02 \quad (5.2)$$

$$M_r(T) = a_4(1 - (T/a_5)^{a_6}) \quad (5.3)$$

$$M_r(0)(\equiv a_4) = 0.987 \pm 0.009 \quad (5.4)$$

臨界指数 β は式 (5.2) の a_3 で、 $\beta (\equiv a_3) = 0.54 \pm 0.03$ を得たが、 $\kappa\text{-Cl}$ の 2 次元性を考えると、この β の値は 3 次元ハイゼンベルグモデル ($\beta \sim 0.38$) よりも大きく、妥当であるとは言えない。後の考察で詳しく議論する。

今回の実験で得た $a_3 = 1.7 \pm 0.2$ は、先行研究 [18] とほぼ一致している。また、本実験では M/H から残留抵抗の値を見積もっており、より正確な T_N の値を得ていると言える。

5.2 μ SR の結果

次に μ SR で得た結果について述べる。

前後の陽電子カウンターの計数から得られた 40.0 K から 5.6 K までの温度領域の μ SR スペクトルを図 (5.2) に示す。0.5 μ s ~ 1.1 μ s は、ミュオンビームにおけるキッカーのノイズが乗っており、図ではその間を取り除いてある。

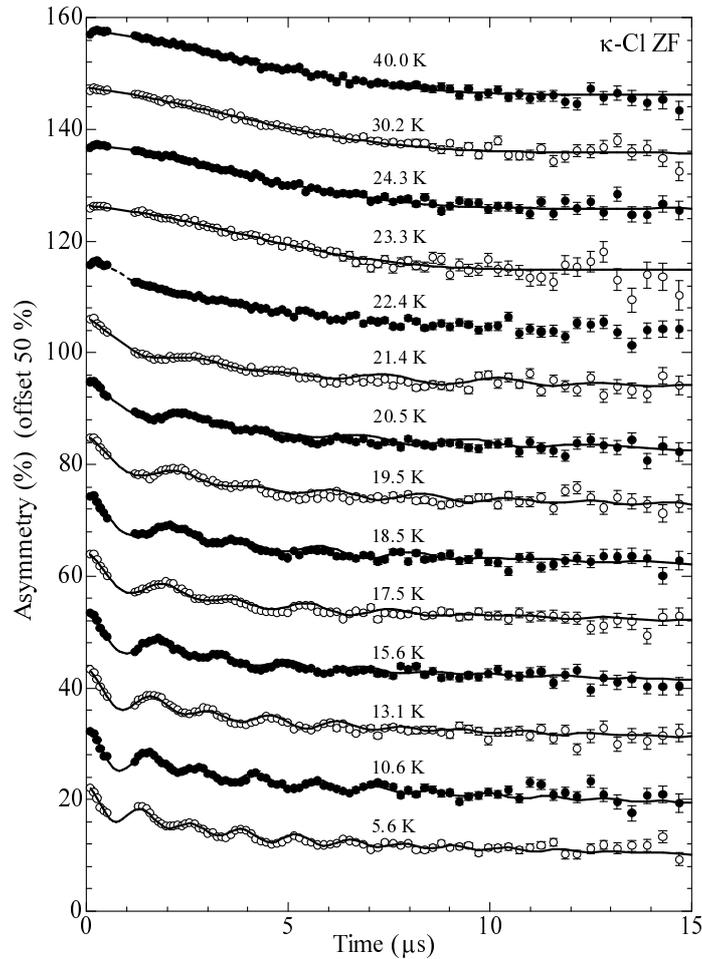


図 5.2: κ -Cl の ZF- μ SR 緩和スペクトル

図 (5.2) では、5.4 K を除いて、縦にオフセットを 50 % ずつあげてある。ミュオンスピンの歳差運動を示す回転信号は 21.4 K 以下で見られ、低温に行くにつれ、磁気秩序の成長が見られた。実線は、式 (5.5) ($T \geq 23.3$ K) と式 (5.8) ($T \leq 21.4$ K) でそれぞれフィッティングを行った。[31] 23.3 K 以上では、以下の関数でフィッティングを用いた。

$$A(t) = A_s e^{-\lambda_0 t} K(t) + A_{bg}(t) \quad (5.5)$$

$$K(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} [(1 - \Delta^2 t^2) e^{-\frac{1}{2}(\Delta^2 t^2)}] \quad (5.6)$$

$$A_{bg}(t) = A_{Ag}e^{-(\sigma_{Ag}t)^2} + A'_{bg} \quad (5.7)$$

式(5.6)は久保-鳥谷部関数と呼ばれ、ランダムかつミュオンのタイムスケールで静的な核双極磁子の作る磁場によって表される関数である。 A_s はサンプルに止まったミュオンのアシンメトリー、 $A_{bg}(t)$ の1項目はミュオンが銀に当たったアシンメトリー、2項目はクライオスタットもしくはその他に止まったミュオンのアシンメトリーである。式(5.7)の関数は銀の緩和関数で、 σ は既知の値を用いた。式(5.5)の久保-鳥谷部関数にかかる λ_0 は動的に揺らいでいる内部磁場のミュオンスピンの緩和を示す項であるが、23.3 K以上では、 T_N へ向かって臨界発散による λ_0 の増加は見られなかった。図(5.3)に λ_0 に示す。

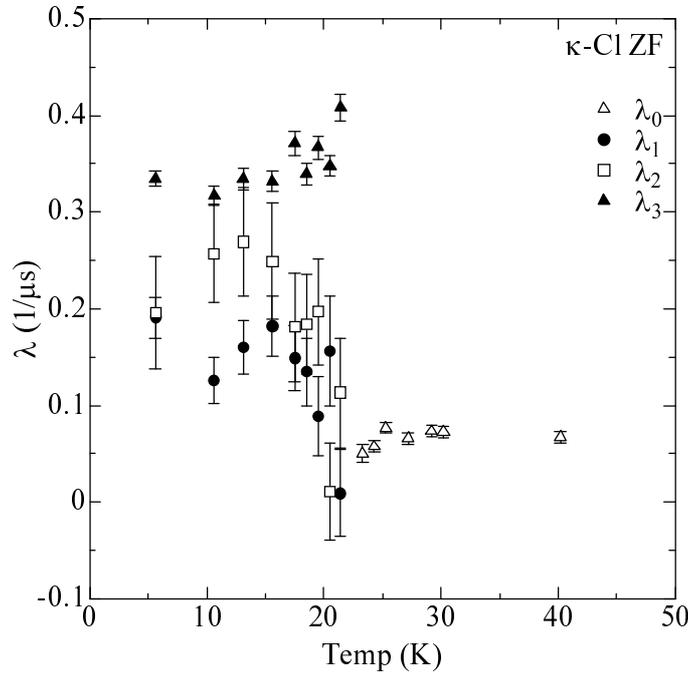


図 5.3: κ -Cl における λ -温度グラフ

21.4K 以下のスペクトルの解析には、以下の式を用いてフィッティングを行った。

$$A(t) = A_s \{ p_1 e^{-\lambda_1 t} \cos(\omega_1 t + \phi) + p_2 e^{-\lambda_2 t} \cos(\omega_2 t + \phi) + p_3 e^{-\lambda_3 t} \} + A_{bg}(t) \quad (5.8)$$

この式においては、2種類の振動成分と1種類の緩和成分を含み、 p_i 、 λ_i 、 ω_j 、 ϕ ($i = 1, 2, 3, j = 1, 2$) である。サンプルに止まっているミュオンは、 ω_1 と ω_2 ($\omega_1 > \omega_2$) の振動成分に由来する p_1 、 p_2 と、大きな緩和率を持つ λ_3 の緩和成分に由来する p_3 から成り立っている。ここで、 $p_1 + p_2 + p_3 = 1$ である。振動成分の ϕ はミュオンスピンの傾いて侵入してくることによる角度補正数である。この補正係数は 40 K での縦磁場- μ SR(20 G) で決定した。2つの異なったミュオンスピン回転は、磁気的には異なる場所に止まっていると考えられる。22.4 K に関しては、式(5.5)、式(5.8)でフィッティング

できなかったが、スペクトルから早い緩和の振る舞いが 22.4 K から観測できており、磁気秩序はこの温度から始まっていると言える。

図 (5.4) は p_1 、 p_2 、 p_3 (Amplitude) の温度依存性である。低温に行くにつれ、回転成分のアシメトリー p_1 、 p_2 が増加していることがわかる。 $p_1+p_2+p_3=1$ より、アイガイドの為に Amplitude = 1 に直線を引いてある。

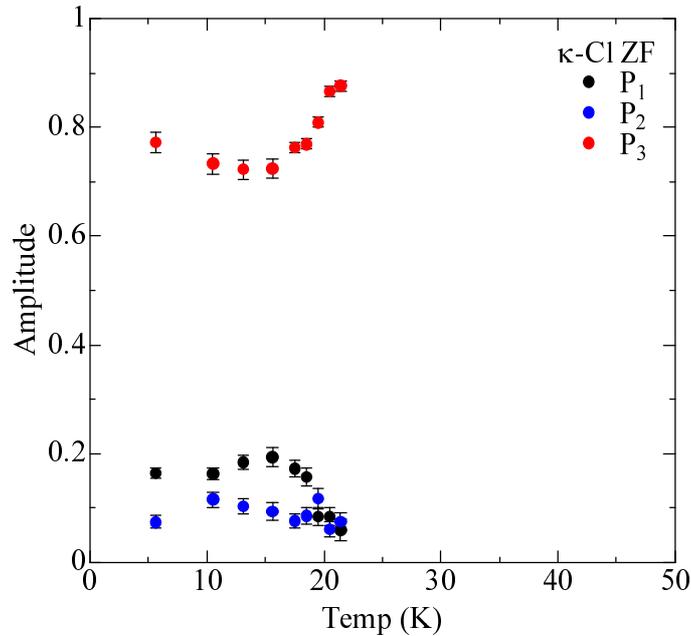


図 5.4: κ -Cl における p_1 、 p_2 、 p_3 の温度依存性

次に、 ω_1 と ω_2 の温度依存性を図 (5.5) に示す。

低温に行くにつれ、回転周波数 ω_1 と ω_2 が増加しており、図 (5.4) に見られたように回転成分のアシメトリー p_1 、 p_2 も増加したとしてよい。これは反強磁性秩序の成長と言える。

図 (5.6) の (a) より、式 5.8 に ω_1 と ω_2 が比例関係にあることがわかり、線形近似を用いて $\omega_2 = 0.734 \omega_1$ の関係式を得た。この ω_1 と ω_2 の比例関係より、解析の妥当性が証明されたと言える。そのため、式 (5.9) を導入しフィッティングパラメータを減らすことにより、解析をより正確に行えるようにした。

$$A(t) = A_s \{ p_1 e^{-\lambda_1 t} \cos(\omega_1 t + \phi) + p_2 e^{-\lambda_2 t} \cos(0.734 \omega_1 t + \phi) + p_3 e^{-\lambda_3 t} \} + A_{bg}(t) \quad (5.9)$$

解析の例として、反強磁性相 5.6 K と常磁性相 23.3 K のスペクトルを図 (5.6) (b) に示す。

得られた回転周波数 ω は、ミュオンサイト B_μ に変換ができ、 $\omega = \gamma_\mu B_\mu$ と書け、 γ_μ はミュオンの磁気回転比である。($\gamma_\mu = 2\pi \times 13.554$ kHz/G)

$$\omega = \gamma_\mu B_\mu = 2\pi f \quad (5.10)$$

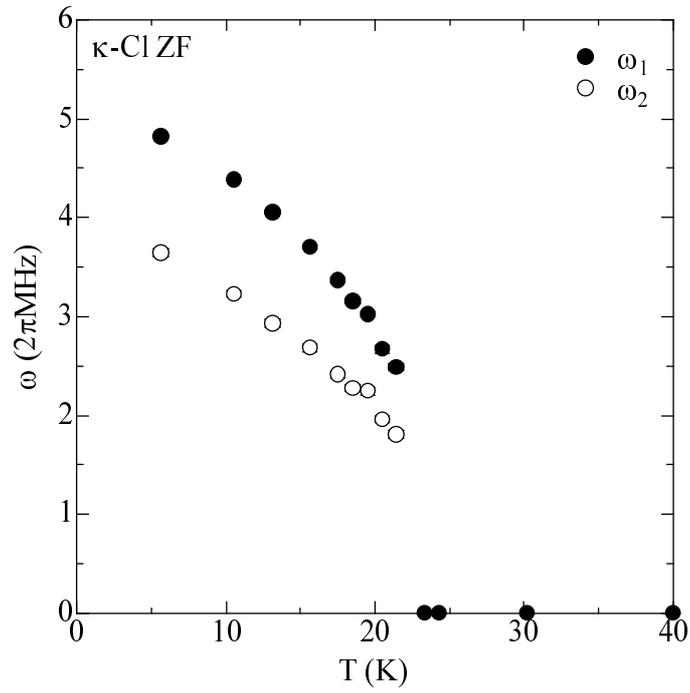


図 5.5: ω の温度依存性

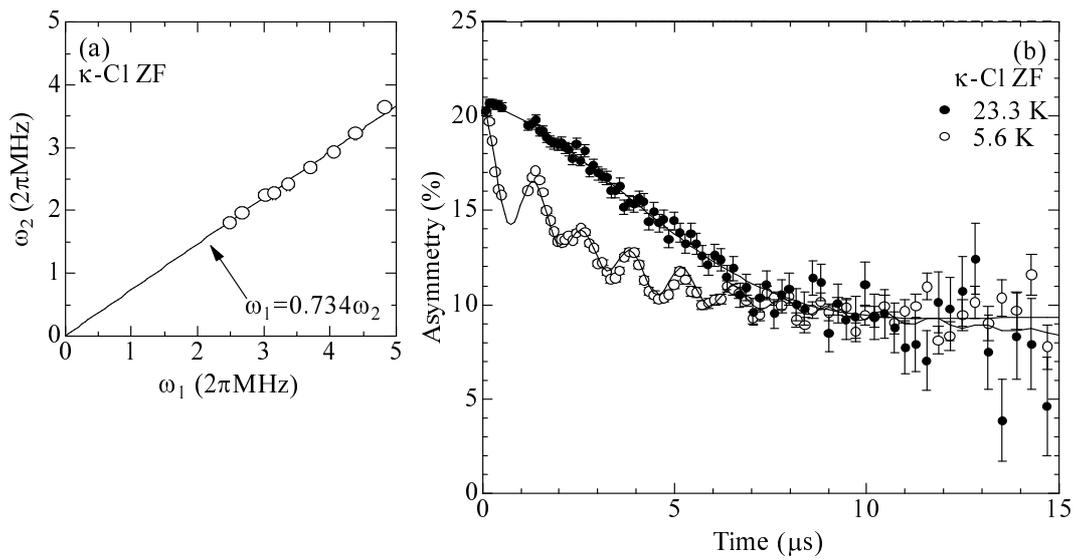


図 5.6: 式 (5.9) を用いたアシンメトリー-時間依存

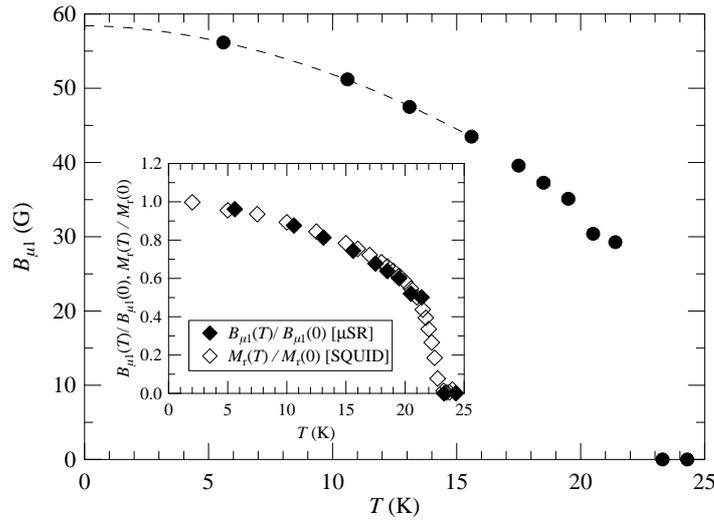


図 5.7: ミュオンが感じている内部磁場の温度依存性とフィッティング関数による fit

図 (5.7) は、 μ SR 法で得られた内部磁場 $B_{\mu 1}$ の温度依存性のグラフである。21.4 K から急激な内部磁場の成長が始まり、低温では飽和的な振る舞いを示していない。これらの特徴から温度領域での数式は、平均場のモデルではなく、臨界揺らぎのモデル ($\propto (T_N - T)^\beta$) が妥当である。しかし、転移点近傍にデータがない為、 β の値について議論はしない。一方、低温では式 (5.12) を用いて $B_{\mu 1}(0) = 58.4 \pm 0.4$ G を求めた。

$$B_{\mu 1}(T) = a_7(1 - (T/a_8)^{a_9}) \quad (5.11)$$

$$B_{\mu 1}(0) = 58.4 \pm 0.4 \quad (5.12)$$

μ SR 法の内部磁場の温度依存性から求めた $a_9 = 1.9 \pm 0.1$ は磁化測定で得られた $a_3 = 1.7 \pm 0.2$ に近い値を得た。磁化測定で得られた $M_r(T)$ と μ SR 法で得られた $B_{\mu 1}(T)$ の値をそれぞれ $M_r(0)$ と $B_{\mu 1}(0)$ で規格化したものをそれぞれ乗せたものが図 (5.7) のインセットである。図より、2つのグラフのデータからほぼ一致した振る舞いが見られ、マクロな磁性和ミクロな磁性が一致していることを示唆している。

このように κ -Cl はほぼ厳密に零磁場と見なせる (± 20 mG) 状態で、21.4 K 以下で磁気秩序が観測された。解析から内部磁場の温度依存性と転移温度がほぼ同じ値を取ることから、零磁場 μ SR によって観測された秩序相の起源が、低温で磁場を印加して誘起された秩序相と同じだと考えられる。加えて、零磁場 μ SR で観測された明確な回転信号は、面間がデカップルする 2次元な秩序ではなく、3次元的な秩序であることを示唆している。さらに、マーミー-ワグナーの定理から考えると、 $J/10^6$ 程の面間の相互作用による連続的対象性の破れからの僅かなずれが、自発的な長距離秩序を引き起こしたのだと結論付けられる。(J は面内の相互作用) 付随して、同じく我々はオーダーしたスピンのキャント方向が温度変化によって変わらないことも発見した。本研究で、 κ -(BEDT-TTF)₂X 塩の反強磁性体で零磁場 μ SR 法を用いて初めて反強磁性秩序を観測した。

5.3 本実験で得た κ -Cl の磁性のまとめ

以下に本実験で得た κ -Cl の磁性情報をまとめたものが、以下の表 (5.1) である。残留磁化測定より得られた T_N と零磁場 μ SR で得られた T_N を、先行研究である強磁場下で得られた T_N と超伝導転移温度 T_C と合わせて記載する。

表 5.1: κ -Cl の磁性状態のまとめ

結晶名	T_N (K) NMR(強磁場下)	T_N (K) 残留磁化測定	T_N (K) 零磁場 μ SR	T_C (K)
κ -Cl	27[15]	22.80 ± 0.02	$22.4 \leq T_N \leq 23.3$	13.1 (282bar)[11]

第6章 d8- κ -Brの結果

前章で述べた条件で実験を行った結果を示す。

6.1 磁化測定の結果

図(6.1)は様々な磁場でのDC磁化率とAC磁化率の温度依存性である。冷却速度は0.4 K/minで行った。まず、DC磁化率の温度依存性を見ると、12K以下で磁化率に変化の兆候が見られる。1 KOeでは磁化率の増加が特に顕著に現れている。15 KOe以上では、磁化率に急激な変化は見られない。また5 KOeのAC磁化率測定から先行研究[25],[26],[27]と同じく、超伝導転移が見れる。本研究では $T_C = 11.8$ Kである。

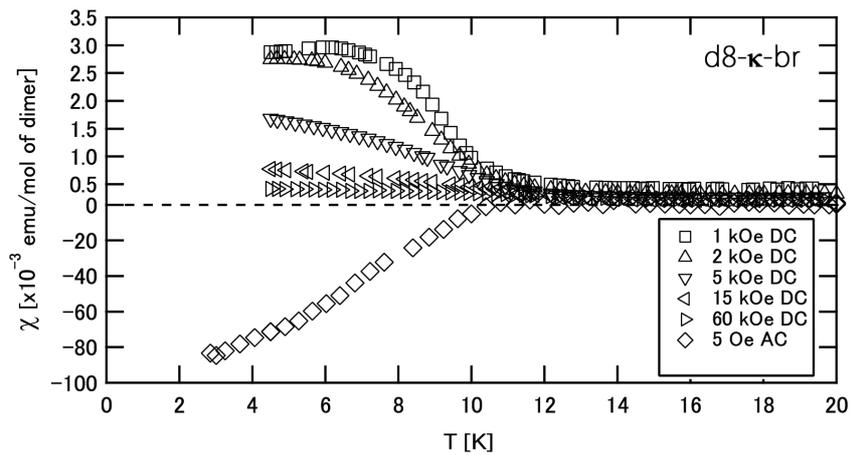


図 6.1: d8- κ -Br における磁化率の温度依存性

図(6.2)は磁化 M の磁場 H 依存性を様々な温度で測定したものである。磁場は伝導面に平行に印加している。d8- κ -Br で初めて M/H を観測した。4.5Kでの M/H を図(6.3)に示す。4.5Kでヒステリシスが明確に観測されている。ヒステリシスは κ -Clと比べると非常に小さく、保持力が強いことがわかる。この結果より、d8- κ -Br で初めてヒステリシスの観測に成功し、弱強磁性を持つことが分かった。

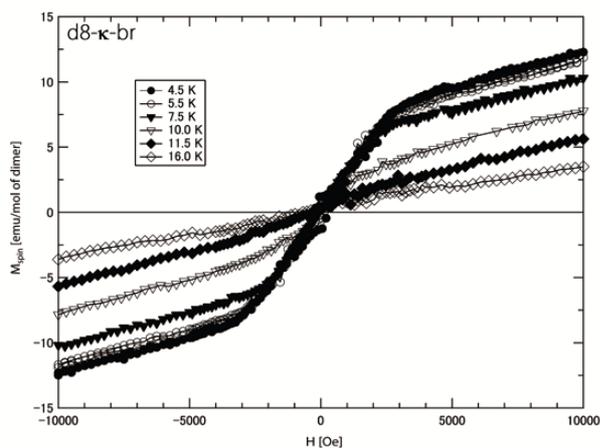


図 6.2: d8- κ -Br における磁化の 4.5K、5.5K、7.5K、10.0K、11.5K、16.0K による磁場依存性。The The core diamagnetism (-4.7×10^{-4} emu/mol f.u.) は引いてある。

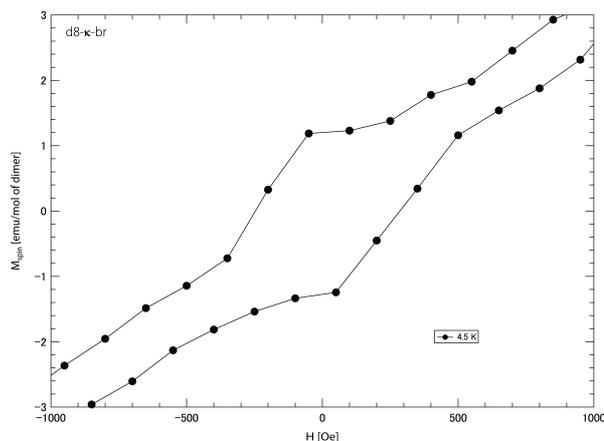


図 6.3: 4.5 K における d8- κ -Br の M/H

6.2 μ SR の結果

次に、 μ SR で得られた結果について述べる。

前後の陽電子カウンターの係数から得られた 19.8 K から 2.3 K までの温度領域の μ SR スペクトルを図 (6.4) に示す。

図 (6.4) では 2.3 K を除いて、縦にオフセットを 50 % ずつあげてある。ミュオンスピンの歳差運動を示す回転信号は 9.2 K 以下で見られ、低温に行くにつれ、磁気秩序の成長が見られた。実線は式 (6.1) ($T \geq 12.1$ K) と式 (6.2) ($T \leq 9.2$ K) でそれぞれフィッティングを行った。

$$A(t) = A_s e^{-\lambda_0 t} K(t) + A_{bg} \quad (6.1)$$

12.1K 以上で用いた式 (6.1) の $K(t)$ は前章で述べた式 (5.6) の久保-鳥谷部関数である。

$$A(t) = A_s \{ p_1 e^{-\lambda_1 t} \cos(\omega_1 t + \phi_1) + p_2 e^{-\lambda_2 t} \cos(\omega_2 t + \phi_2) + p_3 e^{-\lambda_3 t} K(t) \} + A_{bg} \quad (6.2)$$

この式においては、2 種類の振動成分と 1 種類の緩和成分を含み、 p_i 、 λ_i 、 ω_j 、 ϕ_j ($i = 1, 2, 3, j = 1, 2$) である。10.2 K に関してはこの 2 つの式でフィッティングできなかったが、スペクトルの明確な変化から T_N が 10.2 K と 12.1 K の間に T_N があると予想される。これにより、 κ -Cl と同じく、零磁場下での μ SR 実験によって磁場下で行われる T_N と零磁場下での T_N が異なることが本実験によって明らかになった。

次に、 κ -Cl と同じく、式 (5.10) を用いて d8- κ -Br における低温での振動成分を内部磁場に変換し、 $B_{\mu 1}$ と $B_{\mu 2}$ の関係を図 (6.5) にプロットした。

図 (6.5) から d8- κ -Br の $B_{\mu 1}$ と $B_{\mu 2}$ が比例関係にあることが分かった。 $B_{\mu 2} = 0.51 \pm 0.01 B_{\mu 1}$ を用いて、式 (6.3) を以下のように定義し、再度フィッティングを行ったものが図 (6.6) である。反

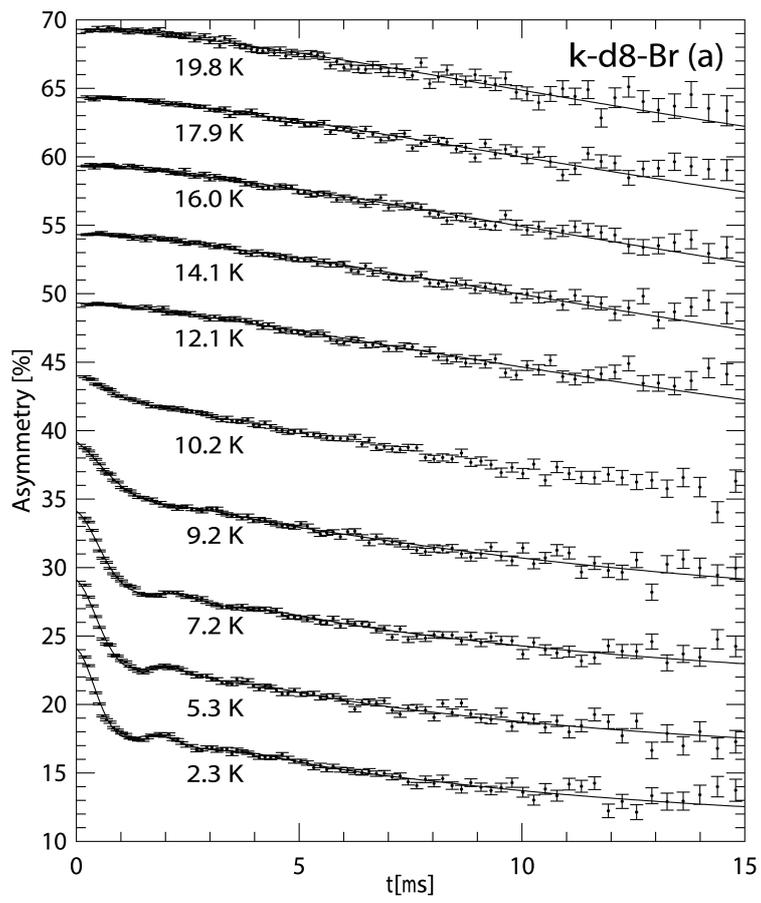


図 6.4: d8- κ -Br の ZF- μ SR 緩和スペクトル

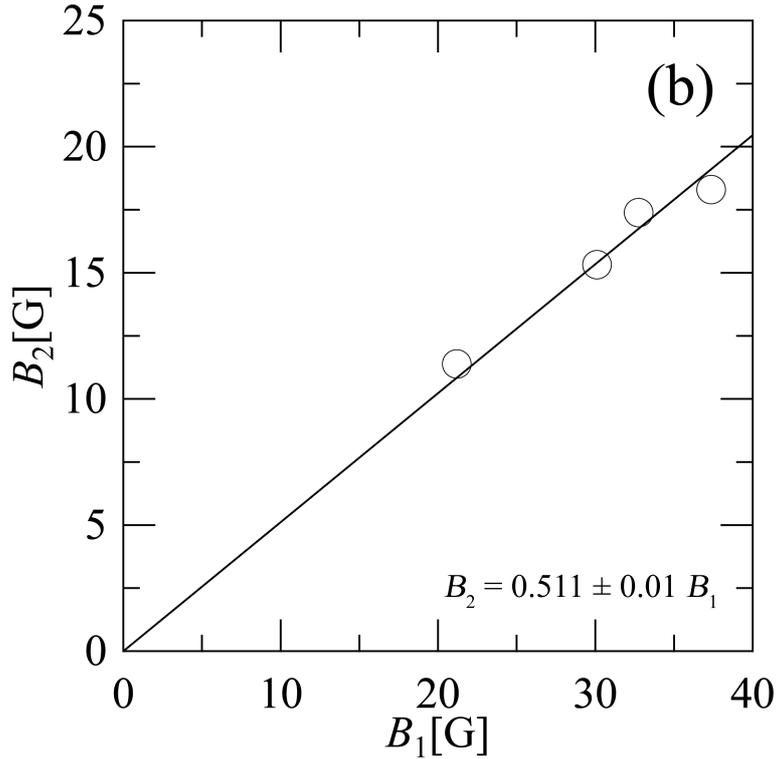


図 6.5: $B_{\mu 1}$ と $B_{\mu 2}$ の関係式

強磁性相である 2.3 K と常磁性相の 19.8 K を解析の例として示す。

$$A(t) = A_s \{ p_1 e^{-\lambda_1 t} \cos(\omega_1 t + \phi_1) + p_2 e^{-\lambda_2 t} \cos(0.51143 \omega_1 t + \phi_2) + p_3 e^{-\lambda_3 t} K(t) \} + A_{bg} \quad (6.3)$$

(a) は式 (6.3) の第一項目である ω_1 を内部磁場に変換した $B_{\mu 1}$ と λ_1 の温度依存性である。内部磁場が T_N に近づくとつれ減少していることがわかる。(b) は二項目の久保-鳥谷部関数にかかる緩和の $\lambda_0 = \lambda_3$ と久保-鳥谷部関数における Δ の温度依存性である。 T_N 以下では久保-鳥谷部の δ が非常に小さくほぼ 0 に近い値を取る。これから、 λ が大きければ、ほぼ緩和の関数となる。久保-鳥谷部関数の δ は κ -Cl と同じく T_N 近傍での急激な発散は見られていない。 κ -Cl においても低温で久保-鳥谷部関数の効果が働くはずであるが、d8- κ -Br の結果で得られたように、低温ではほぼ緩和の λ に依存するため、緩和の関数でフィッティングを行った。(c) は反強磁性成分と常磁性成分の体積分率 (Amplitude) で、 $AF = p_1 + p_2$ 、 $Para = p_3$ 、 $p_1 + p_2 + p_3 = 1$ である。反強磁性成分に注目すると T_N 近傍で体積分率が減少していることがわかる。この結果から反強磁性成分が T_N より成長し、低温では体積分率が増えるという事がわかった。

次に、内部磁場の温度依存性から T_N はスペクトルと同じく、10.2 K と 12.1 K の間にあると予想される。

図 (6.7) の (a) より、

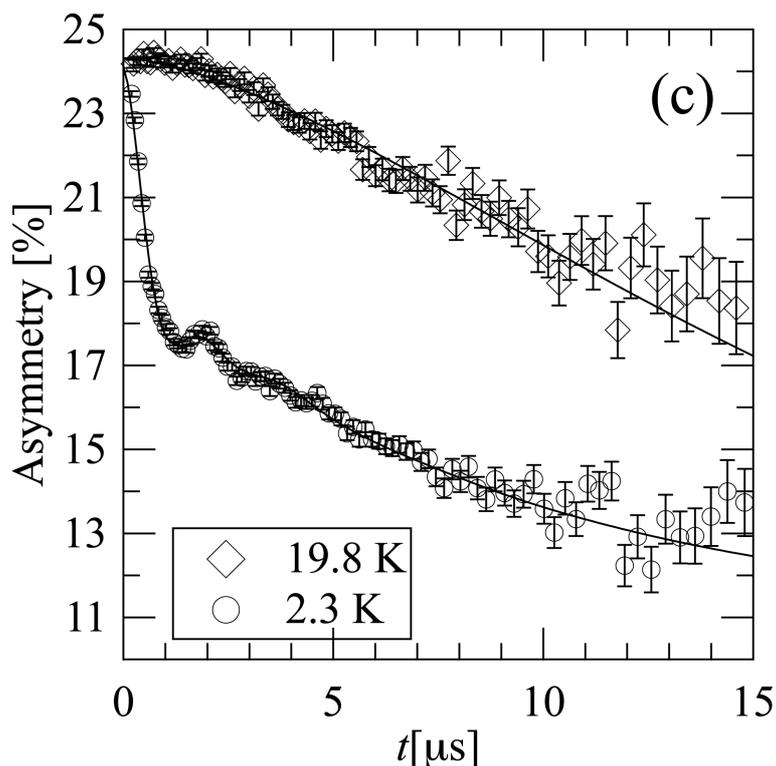


図 6.6: 式 (6.3) を用いたアシンメトリー-時間依存

$$B_{\mu 1}(T) = a_1(1 - (T/a_2)^{a_3}) \quad (6.4)$$

$$B_{\mu 1}(0) = 37.1 \pm 1.4 \quad (6.5)$$

低温での $B_{\mu 1}(0)$ は式 (6.5) を用いて 37.1 ± 1.4 を得た。

このように d8- κ -Br は ほぼ厳密に零磁場と見なせる ($\pm 20\text{mG}$) 状況で、10.2K 以下で磁気相へと転移した。

6.3 本実験で得た d8- κ -Br の磁性のまとめ

以下に本実験で得た d8- κ -Br の磁性情報をまとめたものが、以下の表 (6.1) である。残留磁化測定より得られた T_N と零磁場 μSR の T_N を、先行研究である強磁場下で得られた T_N と超伝導転移温度 T_C と合わせて記載する。

表 6.1: d8- κ -Br の磁性状態のまとめ

結晶名	T_N (K) NMR(強磁場下)	T_N (K) 残留磁化測定	T_N (K) 零磁場 μSR	T_C (K)
κ -Cl	15[24]	11.8	$10.2 \leq T_N \leq 12.1$	10.2

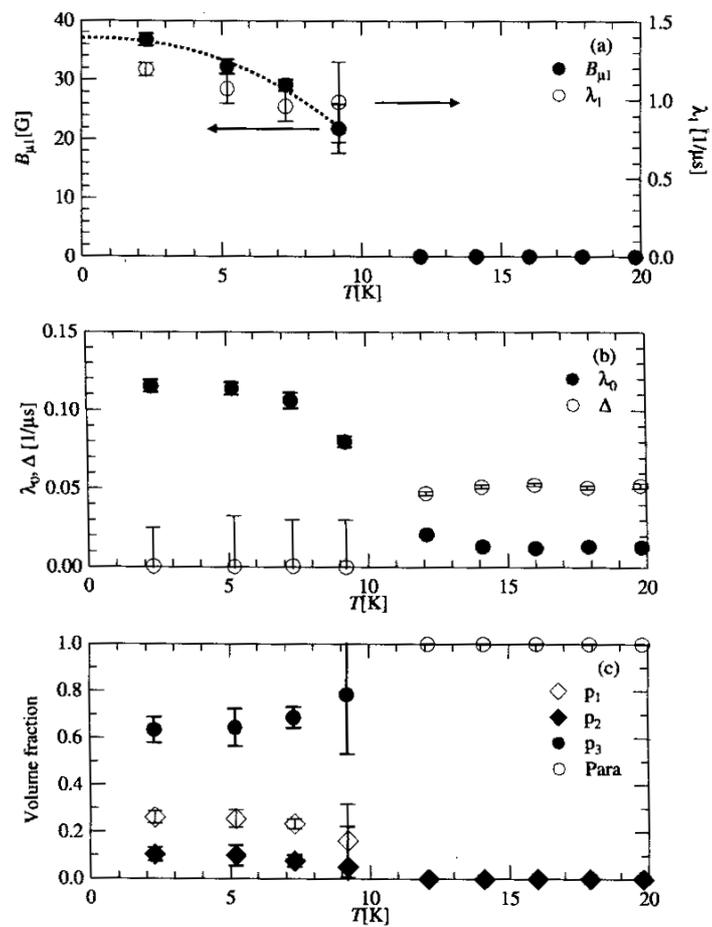


図 6.7: d8- κ -Br における各パラメーターの温度依存性

第7章 考察

7.1 κ -Cl の結果の考察

7.1.1 κ -Cl における磁化測定の結果の考察

κ -Cl における静磁化の臨界指数は $\beta (\equiv a_3) = 0.54 \pm 0.03$ であるが、この β の値は 3D ハイゼンベルグモデル ($\beta = 0.38$) よりも大きく、この系がほぼ純 2 次元系とみなせる事を考えると矛盾する。この原因の一つとして、本来、急激な転移であるものが試料の僅かな不均一性のために、ゆるやかな転移に変わっている可能性がある。もう一つの可能性としては、磁気モーメントとキャント角の両方が磁化測定に影響を与えている可能性が考えられる。つまり、転移点付近でジャロシンスキー-守谷相互作用と交換相互作用の影響により、キャント角が僅かに変化したと考えれば、自発磁化は $|m| \cos\theta$ と書けるので、磁化の温度依存性に影響があるだろう。零磁場 μ SR 実験では、磁気モーメントの絶対値をとらえているため、キャンティングの効果を考えなくてもよい。その理由は、ミュオンがミュオンサイトにおける内部磁場のモーメントの絶対値を見ている為である。そのため、零磁場 μ SR によって得られた内部磁場の温度依存性は、磁化の温度依存性と比べてより急激な転移となると考えられる。

7.1.2 κ -Cl における零磁場 μ SR 測定の結果の考察

κ -Cl は 21.4K 以下で 2 つの回転を含む項と 1 つの緩和の項で解析され、最低温 5.4K では特にその回転信号が顕著に見られる。図 (7.1) スペクトルを示す。

回転信号が 2 次元的な転移ではなく、3 次元転移であるという理由は、実験結果から結果から説明できる。もし 2 次元的な転移であれば、回転は乱れた回転信号となるはずである。しかし、この実験においてはこの回転信号が明確に観測されており、面間相互作用による 3 次元転移であると言える。本実験は、零磁場 μ SR 法を用いた初の κ -(BEDT-TTF)₂X 塩における反強磁性秩序を観測した例であるので、先行研究である他の系の反強磁性 BEDT-TTF 塩との比較を行う。

BEDT-TTF 系反強磁性体における μ SR 実験の数は非常に少なく、過去に 2 例しかない。その内の 1 つは β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ (以下 β' -ICl₂ と記載する) で [32][33]、もう 1 つが (BEDT-TTF)(TCNQ) [34] である。(BEDT-TTF)(TCNQ) は BEDT-TTF 層を起源をもつ反強磁性秩序を示す回転信号の観測は見られていない。そのため β' -ICl₂ の常圧と高圧下での実験結果を、今回行った κ -Cl の実験結果の比較対象とした。表 (7.1) にそれぞれの磁性の情報と各パラメータを示す。

β' -ICl₂ は低次元反強磁性体として知られているが [35]、 κ -Cl の交換相互作用の異方性は β' -ICl₂ よりもはるかに大きい。Antal が反強磁性共鳴により推測した J_{\perp}/J の値もその強い異方性を示唆して

表 7.1: μ SR から得られた κ -Cl の結果と β' -ICl₂ の常圧下の結果、 β' -ICl₂ の高圧下の結果における磁性の情報とパラメーター

T_N は反強磁性転移温度、 J は面内の交換相互作用 μ_{dimer} はダイマーにおけるモーメントの大きさ、 $B_{\mu 1}(0)$ と $B_{\mu 2}(0)$ は 0 K における内部磁場で ω_1 と ω_2 に対応する

Material	T_N (K)	J/k_B (K)	$\mu_{\text{dimer}}(\mu_B)$	$B_{\mu 1}(0)$ (G)	$B_{\mu 2}(0)$ (G)
κ -Cl	22.80 ± 0.02	~ 500 [Ref. [17]]	~ 0.5 [Ref. [17]]	58.4 ± 0.4	42.9 ± 0.3
β' -ICl ₂	~ 22 [Ref. [35]]	~ 60 [Ref. [35]]	~ 1.0 [Ref. [37]]	14 [Ref. [32]]	0
β' -ICl ₂ at ~ 1 GPa	~ 35 [Ref. [37]]	-	~ 0.5 [Ref. [37]]	74 [Ref. [33]]	0

いる。過去の先行研究にある J の値を使うと、 $k_B T_N/J$ はそれぞれおよそ 0.4 と 0.05 となる [35, 17]。モンテカルロシミュレーションによる $S = 1/2$ の 2 次元ハイゼンベルグモデルは以下のような関係式で表される。[36]

$$k_B T_N/J = 4\pi \times 0.183 / (2.43 - \ln(J_{\perp}/J)) \quad (0.001 \leq J_{\perp}/J \leq 1) \quad (7.1)$$

式 (7.1) の適用範囲は $0.001 \leq J_{\perp}/J$ であるので、最低値である 0.001 を代入すると、 $k_B T_N/J = 0.24$ を得る。しかし、 κ -Cl が持つ $J_{\perp}/J \sim 10^{-6}$ はこの関係式の適用範囲外ではあるが、 $k_B T_N/J$ の値が 0.05 と同じくらい小さく減少するであろうと予測できる。従って、 J/k_B と比べて κ -Cl の T_N が非常に低くなることも、 J_{\perp}/J が非常に小さい値を持っていることから定性的に理解が可能となる。これは極僅かな面間の相互作用が長距離秩序を引き起こしたという主張にもつながると言える。

次に、NMR から測定されたダイマーあたりのモーメントの大きさから内部磁場の比較を行う。これは表 (7.1) の 4 列目、5 列目に記載してある。 κ -Cl における $B_{\mu 1}$ と μ_{dimer} の比は、常圧下での β' -ICl₂ の比とは大きく異なっており、 β' -ICl₂ の圧力下での実験との比と比較するのが妥当であると言える。常圧下での β' -ICl₂ の比は、この結晶が単純な反強磁性の構造を持つことで内部磁場がキャンセルしたとしか考えられない。しかし、圧力下での β' -ICl₂ は圧力誘起された新たな磁性相において、内部磁場がキャンセルしなくなった可能性がある [33]。 κ -Cl では、この塩の持つ磁気構造が非常に複雑なこと、もしくはキャンティングの影響から、常圧下の β' -ICl₂ で起きたような単純な内部磁場のキャンセルは起きないと考えられる。この意味で、 κ -Cl と圧力下の β' -ICl₂ の 2 つの塩がミュオンサイトとモーメントの間で似たような距離を持つならば、観測された κ -Cl の内部磁場の値は記載されているモーメントの値と一致するだろう。

最後に κ -Cl のミュオンサイトの議論を行う。ミュオンサイトは、実験から求めた内部磁場の値と、計算から求めた内部磁場の値を比較することでミュオンがどこに止まっているかを推測する。計算で用いたミュオンサイトは、簡単な磁気構造を持つ 1 つのダイマーの寄与を考えて計算を行った。スピンのキャンティングしている角度が非常に小さいため、局在磁場のモーメントは層に対して垂直に立つと仮定し、 $0.5\mu_B$ をダイマーに分配した。この時、原子は HOMO 係数の二乗に依存する大きさのモー

メントを持つポイントダイポールと考えている。まずミュオンが μ^+ な事から、アニオン層に止まる可能性を考えた。アニオン層に存在する静電ポテンシャルが一番大きい Cu^+ から離れた場所で、 Cu^+ の三角形の中心を候補 E とした。この場所は、ちょうどダイマーの直上にある。また BEDT-TTF 分子層もミュオンサイトの候補となりえると言える。プラスの電荷をもつ HOMO が TTF 骨格の中央にあることから、図 (7.2) の (a) にある六員環の中心 A、B、C、D がミュオンサイトの候補とした。[40] 図 (7.2) にミュオンサイトの候補 A、B、C、D、E の場所を示す。

A、B、C、D、E での 1 つのダイマーから求められた内部磁場の大きさは、それぞれ 58、68、58、74、18 G である。候補 E に関しては上下にダイマーが存在しており、面間を反強磁性とを仮定して 2 つのダイマーの寄与も考慮すると 17 G となった。表 (7.1.2) に実験から求めた内部磁場と計算から求めた内部磁場をまとめる。

$B_{\mu 1}(0)$ (G)	$B_{\mu 2}(0)$ (G)	A (G)	B (G)	C (G)	D (G)	E (G)
58.4	42.9	58	68	58	74	18(17)

これより、実験から求めた 58.4 G と 42.9 G を考えると、アニオン層の Cu^+ の三角形の中心にある候補 E は、上下のダイマーの寄与を考えても元の 18G より少し小さい内部磁場 17 G となり、実験値よりも小さいため、BEDT-TTF 分子における六員環の中心がより有力なミュオンサイトの候補と言える。今回行ったミュオンサイトの計算を常圧下の β' - ICl_2 に同じ方法を適用すると、今回計算された場所とおそらく一致しないだろうと言え、この 2 つの塩に置いてはミュオンサイトが異なっていると考えられる。なぜならば常圧下の β' - ICl_2 において、もし BEDT-TTF 分子内にミュオンが止まっているとするのであれば、 $1\mu_B$ を分配した際に内部磁場の大きさがより大きくなるからである。

7.2 d8- κ -Br の結果の考察

7.2.1 d8- κ -Br における磁化測定の結果の考察

d8- κ -Br において磁化測定より、 κ -Cl と同じくヒステリシスがあることが分かった。また、4.5K の結果から、d8- κ -Br にも弱強磁性が存在することが今回初めて解かった。 M/H は κ -Cl と比べて、 ± 10000 G という高磁場が必要となっている。伝導面に平行な方向から 90 度傾けて M/H を測定した際に、d8- κ -Br は異方性がないという結果が得られた。異方性がない理由として、 ± 10000 G が必要なことからキャント角の方向が乱れている可能性があると言える。今後、d8- κ -Br と κ -Cl の角度を変えた M/H の測定を行い、異方性の議論を課題としたい。

7.2.2 d8- κ -Br における零磁場 μ SR 測定の結果の考察

また、零磁場 μ SR 測定においては、高磁場下で得られた $T_N = 15$ K よりも低い T_N が得られた。これより、 κ -Cl と同じく、零磁場の T_N と高磁場下の T_N が異なるという結果となった。磁化測定から、d8- κ -Br にも弱強磁性を持つことがわかっており、 κ -Cl と同じく磁場によって誘起される相がある可能性が考えられる。

μ SR のスペクトルの変化から、d8- κ -Br は 10.2 K と 12.2 K の間で反強磁性秩序転移をしていると考えられる。

次に得られた磁性の情報とパラメータを用いて d8- κ -Br と κ -Cl におけるミュオンサイトの検討を行う。表 (7.2) にそれぞれの磁性の情報と各パラメータを乗せる。

d8- κ -Br と κ -Cl のミュオンサイトが同じ場所に止まっており、スピンの構造が同じであるとする、d8- κ -Br の μ_B は 0.25 で、内部磁場 $B_{\mu 1}(0)$ は ~ 40 (G) であり、予想される内部磁場よりも大きい。ダイマーあたりのモーメントの大きさの比を考えると、d8- κ -Br の内部磁場が κ -Cl と比べて小さくなっているため、ダイマーあたりのモーメントが減少すれば、内部磁場が小さくなることは理解できる。この原因として、まず、スピンのキャント角が異なっているなどの、スピン構造が違う可能性が考えられる。しかし、 $B_{\mu 1}(0)$ と $B_{\mu 2}(0)$ の比は d8- κ -Br と κ -Cl で違っており、スピンの構造が違うだけでは説明ができない。ここから考えられる可能性としては、ダイマー内の電荷の分布が d8- κ -Br ではより大きくなっていることがあげられる。そのため、将来的に d8- κ -Br における誘電率の測定から、電荷分布を見積もる必要があると言える。

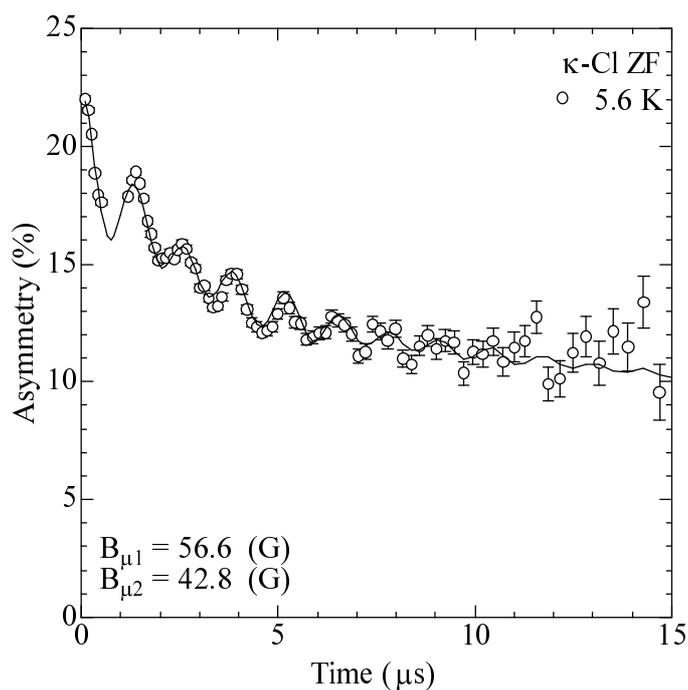


図 7.1: κ -Cl 5.6K における回転スペクトル

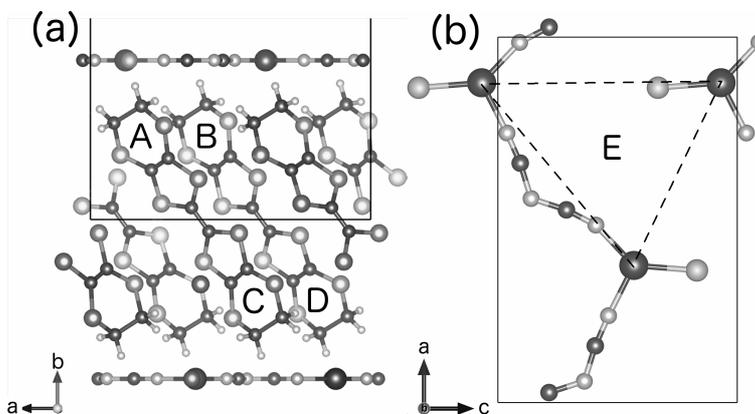


図 7.2: κ -Cl の結晶構造とミュオンサイトの候補 [38, 39] (a) BEDT-TTF の六員環の中にあるミュオンサイトの候補 (b) アニオン層にある三角形 Cu^+ の中心

表 7.2: μ SR から得られた κ -Cl の結果と d8- κ -Br の磁性的情報とパラメーター

T_N は反強磁性転移温度、 J は面内の交換相互作用、 μ_{dimer} はダイマーにおけるモーメントの大きさ、 $B_{\mu 1}(0)$ と $B_{\mu 2}(0)$ は 0 K における内部磁場で ω_1 と ω_2 に対応する

Material	T_N (K)	J/k_B (K)	$\mu_{\text{dimer}}(\mu_B)$	$B_{\mu 1}(0)$ (G)	$B_{\mu 2}(0)$ (G)
κ -Cl	22.80 ± 0.02	~ 500 [Ref. [17]]	~ 0.5 [Ref. [17]]	58.4 ± 0.4	42.9 ± 0.3
d8- κ -Br	11.8	N/A	~ 0.25 [Ref. [24]]	$\sim 37.1 \pm 1.4$	18.9 ± 0.9

第8章 結言

8.1 κ -Cl の結言

今回、本研究において、今まで非常に難しいとされていた κ -Cl の大量合成法の確立を行い、最大で 7.3mg の巨大結晶の合成に成功した。合成で得られた κ -Cl の結晶に零磁場 μ SR と磁化測定を行った。磁化測定から $T_N = 22.80 \pm 0.02$ K を決定した。

μ SR では、 κ -Cl がほぼ純 2 次元ハイゼンベルグ系でありながら、 ± 20 mG 以下の厳密に零磁場と言って良い環境で、21.4K 以下で磁気秩序が観測された。21.4K 以下の μ SR スペクトルは明確な 2 つの回転成分と 1 つ緩和で表すことができ、BEDT-TTF 系の反強磁性絶縁体で 3 例目の反強磁性シグナルの観測に成功した。

ミュオンサイトにおける内部磁場の温度依存性は残留磁化の温度依存性と同様の振る舞いを示し、ミュオンサイトにおける内部磁場を実験的、理論的に求めた。ハイゼンベルグモデルとみなせる κ -Cl が、連続対称性を破る可能性がある磁場を印加しない状態で、自発的に磁気転移することを見出した。明確な回転信号の観測からこの系は 2 次元転移ではなく、3 次元転移だと言う結果が得られた。

8.2 d8- κ -Br の結言

磁化測定から、d8- κ -Br における M/H を初めて測定し、またヒステリシスの観測から弱強磁性を伴う事を発見した。

d8- κ -Br の μ SR 実験では、 ± 20 mG 以下の厳密に零磁場と言って良い環境で 9.2 K 以下において磁気秩序が観測された。これにより、d8- κ -Br の T_N が零磁場下と磁場下で異なることを発見した。9.2 K 以下の μ SR スペクトルは明確な 2 つの回転成分と 1 つ緩和で表すことができ、BEDT-TTF 系の反強磁性絶縁体で 4 例目の反強磁性シグナルの観測に成功した。

第9章 謝辞

本研究において、谷口弘三准教授には6年間という長い期間ご指導をいただきました。私が博士課程を志したきっかけは、物性物理学の面白さだけでなく、谷口准教授の新しい研究テーマのアイデアや研究への姿勢に感銘を受けたからです。合成から発表まで自身の手で全て行えるという点に魅力を感じ、当研究室を選び、 μ SR法を用いたダイマーモット有機物質の磁性研究を行ってきました。研究のみならず、日頃の細かいところまで指導頂き、優しく、時には厳しく見守ってくださった谷口弘三准教授のおかげで研究生活を続けることができました。本当に有難うございました。

研究では、理化学研究所RALの石井康之さん(現・芝浦工業大学准教授)、渡邊功雄さんにはイギリスでの実験や μ SRのデータ解析について大変お世話になりました。佐藤一彦教授には、研究の心構えやデータ解析の正確性など、理系の研究者としての考え方を教えていただきました。研究室の後輩達には、イギリスでの実験、研究室でのデータ解析、結晶合成など手伝って頂きました。彼ら彼女らのサポートなしで本研究は行えませんでした。本当に有難うございました。また、就職した同級生や同じ博士課程の友人と共に切磋琢磨することで、最後まで研究を頑張る事が出来ました。

最後に、自身のしたい事を自由にしたいと、暖かく見守ってくれ、支えてくれた両親に心より感謝します。佐藤・谷口研究室のこれからのご発展・ご活躍を心よりお祈り申し上げます。

参考文献

- [1] H. Taniguchi, K. Kanoda, A. Kawamoto. Phys. Rev. B **67**, 014510 (2003).
- [2] 谷口弘三, 有機若手夏の学校 (2007).
- [3] Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, G. Saito, Phys. Rev. Lett. **91**, 107001 (2003).
- [4] Y. Kurosaki, Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, and G. Saito: Phys. Rev. Lett. **95** 177001 (2005).
- [5] Y. Shimizu, Private Communication.
- [6] R. B. Lyubovskii J. Phys. I France **6** (1996).
- [7] Taniguchi, T Okuhata, T Nagai, K Satoh, N. Mori, Y Shimizu, M Hedo and Y Uwatoko, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 113709 (2007).
- [8] D. B. McWhan, A Menth, J. P. Remeika, W. F. Brinkman, and T. M. Rice, Phys. Rev. B **7**, 1920 (1973).
- [9] D. B. McWhan, J. P. Remeika, Phys. Rev. B **2**, 3734 (1970).
- [10] 鹿野田一司. 固体物理 **30**, 240 (1995).
- [11] S. Lefebvre, Phys. Rev. Lett. 5420 **85**, (2000).
- [12] F. Kagawa, T. Itou, K. Miyagawa, and K. Kanoda, Phys. Rev. B **69**, 064511 (2004).
- [13] F. Kagawa, K. Miyagawa, and K. Kanoda, Nature **436**, 534 (2005).
- [14] Y. Nakazawa and K. Kanoda, Phys. Rev. B **55**, 8672 (1997).
- [15] K. Miyagawa, A. Kawamoto, Y. Nakazawa, and K. Kanoda, Phys. Rev. Lett. **75**, 1174 (1995).
- [16] U. Welp, S. Fleshier, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, K. D. Carlson, H. H. Wang, U. Geiser, J. M. Williams, and V. M. Hitsman, Phys. Rev. Lett. **69**, 840 (1992).
- [17] D. F. Smith, S. M. De Soto, C. P. Slichter, J. A. Schlueter, A. M. Kini, and R. G. Daugherty, Phys. Rev. B **68**, 024512 (2003).

- [18] F. Kagawa, Y. Kurosaki, K. Miyagawa, and K. Kanoda, Phys. Rev. B **78**, 184402 (2008).
- [19] P. Lunkenheimer, J. Müller, S. Krohns, F. Schrettle, A. Loidl, B. Hartmann, R. Rommel, M. de Souza, C. Hotta, J. A. Schlueter, M. Lang, Nature Mat. **11**, (2012)
- [20] A. Antal, T. Feher, A. Janossy, E. Tatrai-Szekeres, and F. Fulop, Phys. Rev. Lett. **102**, 86404 (2009).
- [21] N. D. Mermin and H. Wagner, Phys. Rev. Lett. **17**, 1133 (1966).
- [22] Y. Nakazawa and K. Kanoda, Phys Rev B **53**, 8875 (1996).
- [23] S. Yamashita and Y. Nakazawa, J. Therm. Anal. Calorim. **99**, 153 (2010).
- [24] K. Miyagawa, A. Kawamoto, and K. Kanoda. Phys. Rev. Lett. **89**, 017003 (2002).
- [25] A. Kawamoto, K. Miyagawa and K. Kanoda. Phys. Rev. B **55**, 14140 (1997).
- [26] H. Taniguchi, A. Kawamoto, and K. Kanoda, Phys. Rev. B **59**, 8424 (1999).
- [27] M. Tokumoto, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 903 **488**, (1998).
- [28] 伊藤美穂, 卒業論文 (2010).
- [29] 小林俊一, 「シリーズ物性測定新展開 物性測定の進歩」 丸善 (1997).
- [30] H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, G. Saito, M. Tokumoto, H. Anzai, and T. Ishiguro. Chem. Lett., **89**, (1986).
- [31] F. L. Pratt, Physica B **289-290**, 710 (2000).
- [32] K. Satoh, H. Taniguchi, A. Kawamoto, and W. Higemoto, Physica B **374-375**, 99 (2006).
- [33] K. Satoh, K. Sato, T. Yoshida, H. Taniguchi, T. Goko, T. U. Ito, K. Ohishi, W. Higemoto, Physica B **404**, 600 (2009).
- [34] K. Satoh, H. Fujita, R. Sato, H. Taniguchi, W. Higemoto, Physica B **374-375**, 102 (2006).
- [35] N. Yoneyama, A. Miyazaki, T. Enoki, and G. Saito, Synth. Met. 2029 **86**, (1997).
- [36] C. Yasuda, S. Todo, K. Hukushima, F. Alet, M. Keller, M. Troyer, and H. Takayama, Phys. Rev. Lett. **94**, 217201 (2005).
- [37] Y. Eto and A. Kawamoto, Phys. Rev. B **81**, 020512(R) (2010).
- [38] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272 (2011).

- [39] U. Geiser, A. J. Schults, H. H. Wang, D. M. Watkins, D. L. Stupka, and J. M. Williams, *Physica C* **174**, 475 (1991).
- [40] F. L. Pratt, T. Sasaki, T. Toyota, and K. Nagamine, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3892 (1995).