

《マイレビュー》

ミュオンスピン回転緩和法による BEDT-TTF 系層状有機物質の磁性研究

埼玉大学理学部物理学科 佐藤一彦, 谷口弘三

1. 強相関電子系

固体物理学は絶縁体・半導体・金属や磁性体・超伝導体など非常に多岐にわたって存在する物質を研究対象とし、それらの背後にある共通した「物理」を理解することを目指している。通常の金属においては伝導電子は多数のイオンや他の電子とクーロン力を受けながら運動しているにもかかわらず、量子力学的な波として振る舞うためにほとんど自由に運動していると見なす近似が非常によく成立している。しかしながら近年伝導電子間のクーロン反発力がその物質の性質に決定的な役割を果たしているような物質群がいろいろと見いだされ、「強相関電子系」として新たな物理学の分野を形成するようになってきている。代表例は銅酸化物に代表される高温超伝導体が挙げられるが、これらの物質では強い電子相関（クーロン力）を受けて電子が動けなくなった状態（モット絶縁体）に何らかの方法で伝導電子またはホールを導入すると電子相関が強いまま金属化し、その強い電子相関を媒介として超伝導が出現すると考えられている。強相関電子系物質は高温超伝導、重い電子、金属絶縁体転移、価数揺動、軌道自由度の秩序など多様かつ興味深い現象が数多く見られ、固体物理学の宝庫と呼んでも過言ではあるまい。埼玉大の物理学科でも多くの研究者が強相関電子系の研究に実験・理論の両面から取り組んでいる。

強相関電子系物質のなかに有機伝導体がある。通常有機物は絶縁体が多いが、分子間の π 軌道の重なりにより伝導性を示す物質群が存在する。これらの物質では無機物に較べると重なりは弱く伝導電子のバンド幅が小さいために相対的に電子相関の影響が強まっており、強相関系に分類される。我々のグループはさきに典型的なモット絶縁体である β' -(BEDT-TTF)ICl₂に8万気圧の超高压を印可することにより、14.2Kという有機物質における世界最高温の超伝導転移を見いだしている[1]。強相関系の超伝導はいずれもなんらかの磁気相の近傍に位置すると考えられており、磁性が超伝導の出現に深く関与していると考えられている。

最近、我々のグループは素粒子の一つであるミュオンを用いたミュオンスピン回転緩和法(μ SR)という実験手法を用いて、BEDT-TTF系層状有機物質の磁性研究を開始した。有機物質は概して大きな試料が得られないために、帯磁率や核磁気共鳴(NMR)以外の磁性研究はまれであり、特に微視的な磁性に関する研究はほとんど行われていない。以下に μ SRの簡単な説明を記し、さらに(BEDT-TTF)(TCNQ)と言う物質を例に挙げて μ SR実験の結果を紹介する。

2. ミュオンスピン回転緩和法

ミュオンスピン回転・緩和法(muon spin rotation and relaxation method, μ SR と略記)は加速器により加速された陽子をベリリウムなどの標的に当て発生させたパイオンが崩壊して出来るミュオンを試料に打ち込み、その偏極度の時間変化を調べることで物質の局所的な内部磁場の大きさや揺らぎなどに関する知見を得る実験手法である。 μ SR には優れた解説書[2]があるので詳しくはそちらを参考にして頂いて、ここでは以下に多少正確さを欠くが概略を説明する。なおミュオンにはプラスの電荷を持った正ミュオン μ^+ とマイナスの電荷を持った負ミュオン μ^- があり共に μ SR で用いられるが、以下では話を μ^+ に限ることとする。

試料に打ち込まれた正ミュオンは結晶中の例えば陽イオンの中間位置などに静止し $2.2\mu\text{s}$ の半減期で陽電子と2つのニュートリノに崩壊するがその際、①打ち込まれたときのミュオンのスピンは原理的には 100%運動量の逆方向に偏極している②陽電子の放出確率はスピン方向が高く $W(\theta) = 1 + A\cos\theta$ と表せるとう2つの大きな特徴がある。ここで θ はミュオンスピンと陽電子の放出方向をなす角であり、 A は陽電子のエネルギーに依存した 0.3 程度の数である。 μ SR 実験の概念図を図1に示す。左方から飛来した青矢印で示すミュオンが試料に静止し、崩壊して発生した陽電子数を試料の前後に置いた2つのカウンターで測定する。陽電子のカウント数の時間変化はミュオンが打ち込まれた時間を $t = 0$ として次式で表せる。

$$N(t, \theta) = N_0 \exp(-t/\tau_\mu) (1 + AP(t)\cos\theta) \quad (1)$$

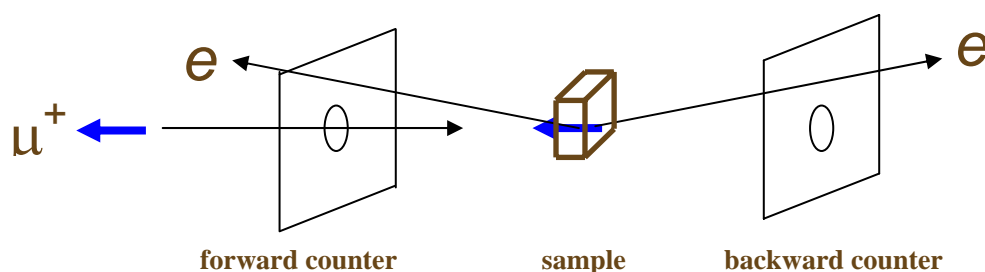


図1 μ SR 実験の概念図。試料に静止したミュオンが崩壊して発生する陽電子の数を前後に配置したカウンターを用いて測定する。

ここで $P(t)$ は偏極度と呼ばれ $t = 0$ で 100%偏極していたミュオンスピンの試料の内部磁場によって時間と共に変化していく様子を表す。 $P(t)$ を得るためには図1のように $\theta = 0$ と π にカウンターを配置し、

$$2AP(t) = \frac{N_F(t, \theta = 0) - N_B(t, \theta = \pi)}{N_F + N_B} \quad (2)$$

により求めればよい。(2)式は放出される陽電子数の異方性を表し、以下に示す μ SR スペクトルはおおむね(2)式の時間変化を表している。これを解析することによりミュオン静止位

置における内部磁場に関する情報を知ることができるが、典型的なパターンを図2に示す。まず、内部磁場がまったく無い場合（こんなことはあり得ないが）は(a)のように偏極度は全く時間変化しない。次にミュオンスピンと直角方向に一様な内部磁場がある場合はミュオンはその磁場の周りにラーモア歳差運動をするため、(b)のように回転信号が得られる。ミュオンの磁気回転比は $2\pi \times 13.55 [\text{kHz/G}]$ であるので、回転周波数から内部磁場の大きさを知ることができる。また、一様でない内部磁場が存在する場合は、いろいろなパターンがあり得るが、いずれにせよ時間と共にスピン偏極は徐々に失われていく。(c)は指数関数的に偏極度が減少するパターンを示すが、ランダムな内部磁場がローレンツ分布している場合にはこのようなパターンを示すことが知られている。ランダムな内部磁場がガウス分布している場合にはガウス関数的に偏極度は減少する。また、ビーム方向に平行方向に内部磁場より充分大きい外部磁場を加えると、もし内部磁場が静的である場合には合成磁場はほとんどミュオンスピン方向を向き偏極度は時間変化しなくなる。この現象を観察できるか否かにより、内部磁場が静的か動的かを区別することができる。このように偏極度の時間変化を解析することにより内部磁場に関する情報を得、磁氣的性質を研究する手法が μSR 法である。

μSR 法の特徴をいくつかまとめておく。

- ① ミュオンビームのスピンは原理的には100%偏極しているので、零磁場での実験が可能である。
- ② 得られる信号は試料に静止したミュオンが崩壊して発生する陽電子の数に比例するので、信号強度は試料の体積に比例する。これは測定感度が温度・磁場依存しないことや不純物相の影響を受けにくいことを意味する。
- ③ 微弱な内部磁場（例えば0.1G程度）の変化も感知しうる。
- ④ 測定時間領域が 10^{-5} 秒から 10^{-9} 秒という独特な領域にあり、磁気揺らぎの測定に極めて有用である。

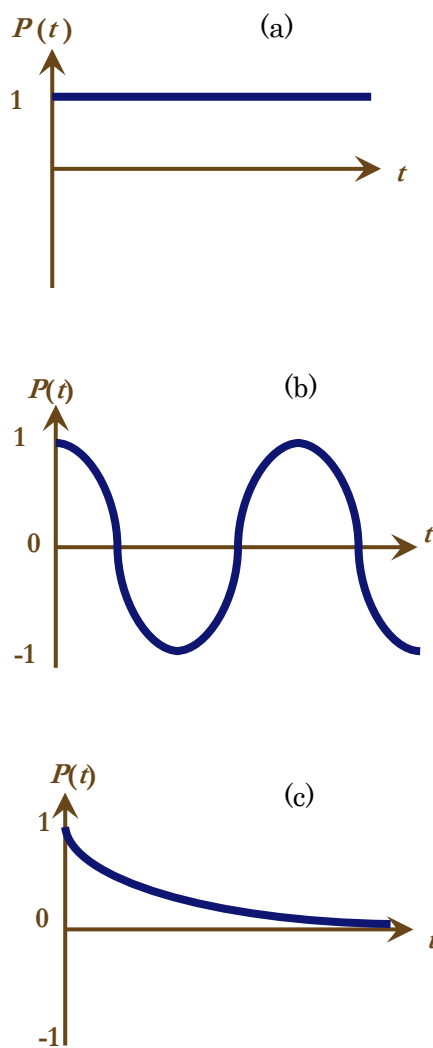


図2 典型的な μSR スペクトルのパターン

重い電子系物質の第1号であるCeAl₃[3]や酸素欠損したYBa₂Cu₃O_x[4]において反強磁性秩序を初めて検出したのも、異方的な超伝導体と考えられるSr₂RuO₄[5]やPrOs₄Sb₁₂[6]において超伝導転移に伴い1G程度の自発的な内部磁場の発生を測定したのも零磁場 μ SRである。特に後者の場合では μ SRが現状では唯一可能な測定手法であり、これらの例は μ SRが極めて高感度な測定手段であり他の実験では得られない情報を提供できることを示している。

3. (BEDT-TTF)(TCNQ)における μ SR 実験

(BEDT-TTF)(TCNQ)はBEDT-TTF分子が2次的に配列した面とTCNQ分子が1次的に配列した鎖からなる結晶構造を有する。その模式図を図3に示す。BEDT-TTF及びTCNQ分子は共に2分子が「組」を作った配置を取っており、この「組」は二量体(dimer)と呼ばれている。ドナーであるBEDT-TTFからアクセプターであるTCNQへ電子が移動するが、その量はdimerあたり1電子であると見積もられている。単純なバンド計算から(BEDT-TTF)(TCNQ)は2次的なフェルミ面と1次的なフェルミ面を有する金属であると予想されるが、本物質は330Kにおいて電気抵抗の鋭い極小を示し、低温では絶縁体的振る舞いを示す[6]。この絶縁相は強いクーロン反発力に起因するモット絶縁相であると考えられている。

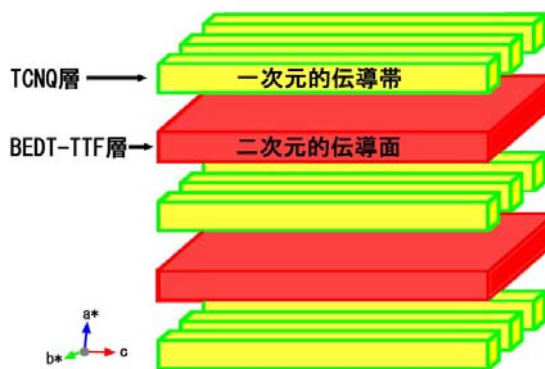


図3 (BEDT-TTF)(TCNQ)の模式図

さて、(BEDT-TTF)(TCNQ)においてBEDT-TTF dimerとTCNQ dimerはともにスピン1/2を持つと考えられるが、低温で以下に説明するように面白い磁氣的振る舞いを示す[7]。帯磁率は高温でCurie-Weiss的振る舞いを示し、3Kにピークを示す。ESRによるg値の測定から帯磁率に対する寄与はほとんどがTCNQ dimerによると見積もられているため、3Kの転移はTCNQ dimerの反強磁性秩序と考えられている。他方、ESRの線幅は20K付近に極小を示している。BEDT-TTF分子の炭素のみを¹³Cに置き換えて作成された試料における¹³C-NMR実験[8]でスピン格子緩和時間T₁の温度依存性にやはり20Kに鋭いピークがあることと併せ、20Kにおける転移はBEDT-TTF dimerの反強磁性秩序と考えられている。このように20KでBEDT-TTFが、また3KでTCNQが独立に反強磁性秩序を示すのである。これまでの報告からは(BEDT-TTF)(TCNQ)の磁氣的性質に関する詳細な内容は全く不明である。そこで我々は μ SRにより本物質の微視的な磁性研究を試みた次第である。

実験は高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所ミュオン科学研究施設(KEK-MSL)で行った。 μ SR実験が可能な研究施設は現在のところ世界に4カ所しか存在せず、国内ではKEK-MSLが唯一の施設である。有機物質は通常得られる結晶は1mg程度以下であるが、(BEDT-TTF)(TCNQ)は幸いなことに大量合成が可能であり、本実験ではトー

タルで 0.6g の試料を用いた。得られた μ SR スペクトルの例を図 4 に示す。常磁性相である 20K 以上ではスペクトルはゆっくりとした緩和を示し、ほとんど温度変化は見られなかった。緑の実線は μ SR のデータ解析では頻りに用いられるガウス型の静的久保・鳥谷部関数 $G_{KT}(t)$ を用いたフィッティング結果であり、この場合は ^1H 原子核などの核スピンによる核双極子内部磁場によってミュオンスピンの偏極度が時間と共に減少していく様子を表している。BEDT-TTF 層の磁気転移温度 20K (以下 T_{N1} と略記) 以下では緩和の様子は大差ないが緩和時間が少し短くなっていることがわかる。この様子を久保・鳥谷部関数 $G_{KT}(t)$ と指数関数の単純なかけ算した緩和関数

$$G(t) = \exp(-\lambda(T)t) \cdot G_{KT}(t) \quad (3)$$

を仮定し、フィットした結果を図 4 中に赤線で示す。BEDT-TTF 層の反強磁性転移に伴い発生した内部磁場の影響により $\exp(-\lambda(T)t)$ という別の緩和機構が生じたと考えるわけである。単純化のためにすべての温度変化を緩和率 $\lambda(T)$ に押し込めて 3K 以上のデータを (3) 式でフィットし、得られた $\lambda(T)$ の温度依存性を図 5 に示す。20K 以下で $\lambda(T)$ が上昇し、磁気転移に伴い核双極子磁場とは別の内部磁場が発生していることを示す。ミュオンの磁気回転比 γ_μ を用いて発生した内部磁場の大きさは $\lambda(T)/\gamma_\mu$ の程度であるので、その大きさは 0.5G 程度と非常に小さいものであると見積もれる。実際 20K における以上は $^1\text{H-NMR}$ では全く見えておらず [9], μ SR の高い磁場検出能力の程がわかる。

さて、TCNQ 層も反強磁性秩序を示す 3K (以下 T_{N2} と略記) 以下では図 4 に示すようにスペクトルの様子が激変し、ミュオンスピンの回転信号が見られる。図 4 中の青線は次式によるフィッティングを示す。

$$2AP(t) = A_1 \exp(-\sqrt{\lambda_1 t}) \cos(2\pi f t + \alpha) + A_2 \exp(-\lambda_2 t) \quad (4)$$

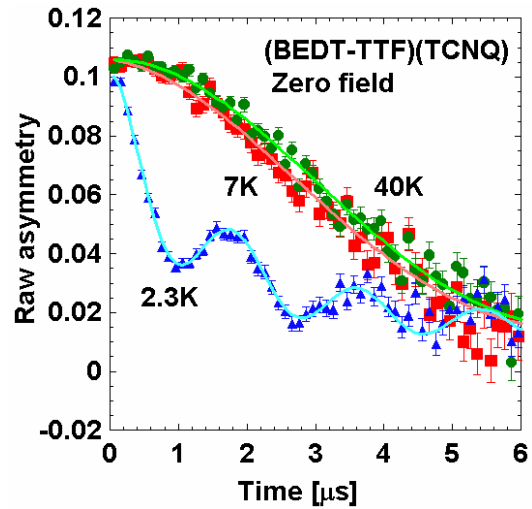


図 4 (BEDT-TTF)(TCNQ) の μ SR スペクトル。

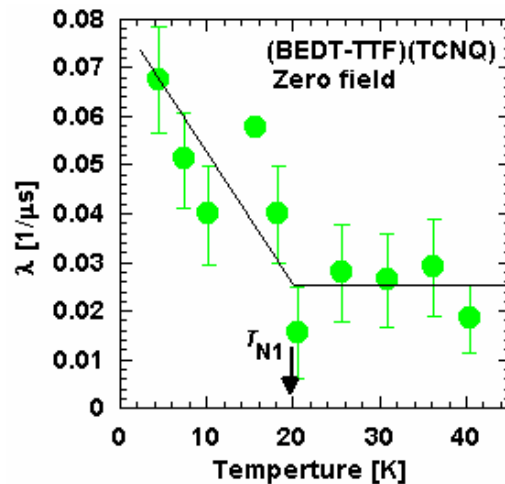


図 5 緩和率 $\lambda(T)$ の温度依存性。20K 以下で内部磁場が発生していることを示す。

(4)式中の回転周波数 f の温度依存性を図6に示す。 f は内部磁場の大きさに比例し、2.3Kにおける内部磁場は41Gと見積もられる。3K以上の内部磁場 ~ 0.5 Gに較べて、TCNQ層の反強磁性秩序に伴い静的で一様な内部磁場がミュオン位置に発生したことがわかる。スペクトルが2つの成分からなるということは試料中に静止したミュオンが感じる磁場が2種類存在することを示す。そしてその信号の大きさ A_1 と A_2 （アシンメトリーと呼ばれる）の大きさの比は2種類の磁場位置に存在するミュオンの数の比を意味することになる。ひとつの可能性として、ミュオンの静止位置が2種類存在し異なった磁場を感じているという考え方がありうる。しかしながら図7に示すようにアシンメトリーの温度変化を測定すると明確な温度依存性が見られる。ミュオンの静止位置の割合がこのような低温で温度変化することは考えにくいので、2つの成分の起源は上述の考え方では説明できない。我々はこの原因を3K以下では2つの磁気ドメインが存在するためではないかと考えている。図7の A_1 と A_2 の温度変化はドメインの体積分率が変化したことにより説明可能である。現在のところ2つの磁気ドメインを示唆する実験結果は他の実験では得られておらず、それぞれどのような磁気相であるかということは現時点では全く不明である。本研究を受けて再度NMRなどの実験が試みられることを今後期待したい。

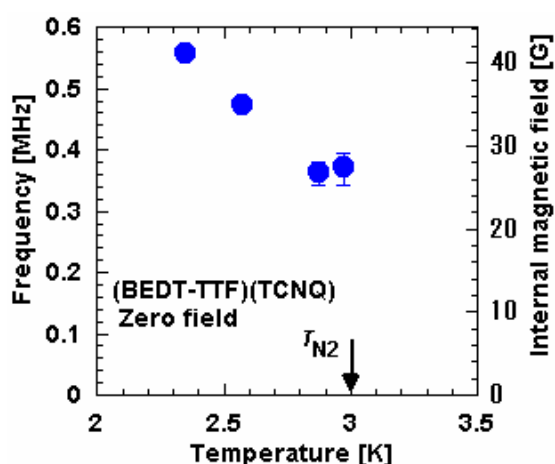


図6 回転周波数の温度変化。3K以下では静的で一様な内部磁場が生じている。

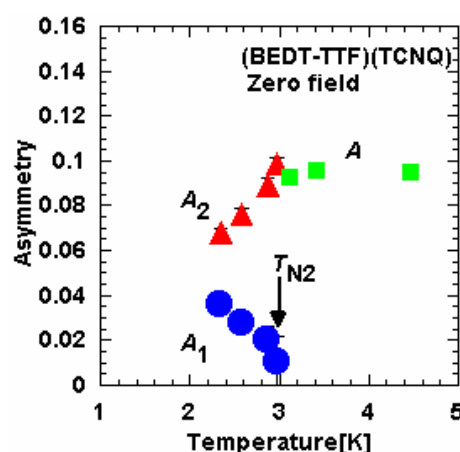


図7 アシンメトリーの温度変化。比較のため、3K以上の値も示している。磁気ドメインの体積分率の温度変化を示唆する。

4. おわりに

以上(BEDT-TTF)(TCNQ)を例に挙げて μ SR法の実験例を紹介した。 μ SRは加速器実験であるため、いろいろな意味での実験の制約は多い。また、多量の試料を必要とするためにこれまで有機物質についての研究例は余り多くは存在しない。しかしながら有機物質はスピン密度が小さいためここで紹介したようにたとえ磁気秩序を起こしても生じる内部磁

場は数 10G 程度と小さいため、磁場に敏感な実験手法である μ SR の活躍の場は多いであろう。また特に磁性研究の上で極めて強力な手段である中性子散乱実験は μ SR より多量の試料を必要とすることに加えて、単位胞体積が大きいこと、中性子の吸収源である陽子を多量に含んでいることなどにより有機物質ではほとんど行われていないことも相対的に μ SR の重要性を高めている。今後より μ SR による研究が活発になることを期待したい。

我々が本実験でお世話になった高エネルギー加速器研究機構ミュオン科学施設のビームラインは 2006 年 3 月を持ってシャットダウンする。現在、KEK と日本原子力研究開発機構が合同で東海村に新しい加速器を建設中で 2008 年から新施設の稼働が予定されている (J-PARC)。新施設完成の暁には KEK より 2 桁近い強度のミュオンビームが得られる予定であり、ミュオンを用いた研究がより発展していくことであろう。

本研究は日本原子力研究開発機構先端基礎センターの髭本亘博士、本学理工学研究科藤田日出海さん、佐藤亮介君との共同研究である。

Reference

- [1] H. Taniguchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 72(2003)468.
- [2] 小林俊一編 「物性測定の進歩 I -NMR, μ SR, STM-」 2 章 μ SR, 西田信彦
- [3] S. Barth *et al.*, Phys. Rev. Lett. 59(1987)2991.
- [4] N. Nishida *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987)L1856.
- [5] G. M. Luke *et al.*, Nature 394(1998)558.
- [6] Y. Aoki *et al.* Phys. Rev. Lett. 91(2003)067003.
- [7] Y. Iwasa, *et al.*, Phys. Rev. B49(1994)3580.
- [8] A. Kawamoto *et al.*, Synth. Met. 85(1997)1601.
- [9] K. Ishida *et al.*, Synth. Met. 70(1995)881.