

氏 名 西 龍彦

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 920 号

学位授与の日付 平成 18 年 3 月 24 日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻  
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 多重極限下赤外反射分光法の開発と擬二次元有機超伝導体の電子状態

論文審査委員	主 査 教授	小杉 信博
	助教授	木村 真一
	教授	横山 利彦
	助教授	見附 孝一郎
	助教授	中村 敏和
	教授	難波 孝夫（神戸大学）

## 1. 序論

擬二次元有機超伝導体  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X (X = Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br, Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl etc.) は基底状態で超伝導と反強磁性絶縁体が隣接するモット転移の境界の極近傍に位置しており、銅酸化物高温超伝導体との類似性などから、様々な物性が盛んに研究されている強相関物質群である。本研究で対象とした X = Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br (T<sub>c</sub> = 11.6K) は、温度・圧力・磁場などの外部摂動や冷却速度を変化させることにより磁性・非磁性、金属・非金属・超伝導が入り混じった複雑な相変化を示す。赤外分光により電子状態の変化に関する知見を得、物性の起源にせまることが本研究の目的である。

$\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br (以降  $\kappa$ -Br と略す) は、以下の 4 種類の超伝導-反強磁性絶縁体転移 (SC-AFI 転移) を示す。①BEDT-TTF 分子の 8 個の水素基を重水素化、②80K 付近の急冷 (75%重水素化したもの (d[3,3]))、③磁場の印加 (50%重水素化したもの (d[2,2]))、④静水圧 (100%重水素化したもの (d[4,4])) である。これらの転移の起源については、①、②、④は構造上の変化によるものであり、一見同じように見えるが、④がバンド幅を直接制御し、①も同じくバンド幅を制御していると考えられ、②はバンド幅制御の可能性が高いがポテンシャルの乱れの可能性も否定出来ない。そして③は、他と全く違うメカニズムであると考えられる。このように多彩な SC-AFI 転移は、電子相関効果研究の格好の舞台となる。さらに、SC-AFI 転移近傍で、原因は不明であるが  $\mu\text{m}$  サイズという大きな空間的相分離の可能性が考えられていた。そのように大きな反強磁性ドメインが超伝導相の中からどのように現れ、広がっていくのか (或いはその逆の過程も) というのも非常に興味深く、その変化を追うことで電子相関に関する重要な情報が得られる可能性があった。

以上のように、 $\kappa$ -Br はちょうど相境界付近に位置し、電子状態がわかる光学スペクトルで、このドメインを直接観測できる可能性があった。しかし、低輝度な黒体放射光源を用いた従来の装置では全体の平均的な情報しか得られない為に、転移近傍の物性に関する研究は行われてこなかった。また、圧力・磁場などの外部摂動を加えた研究も、技術的困難さからほとんど行われていなかった。

以上を踏まえて、本研究では静水圧・高磁場・低温下でのモット転移近傍における電子状態の変化を調べ、相分離の直接観測と起源を特定する為に、高輝度放射光を用いた多重極限下赤外分光法を開発し、 $\kappa$ -d[n,n]-Br, (n = 0, 2, 3, 4) の光反射測定と 2 次元実空間イメージング測定を行った。

## 2. 実験手法

微小試料及び微小領域の低温・磁場・静水圧下での測定を行う為に、高輝度な赤外放射光を用いた多重極限下顕微赤外分光法を開発した。

SPring-8 に赤外ビームライン (BL43IR) が立ち上がったのを期に、顕微赤外磁気光学測定が可能な装置を建設した。この装置は、顕微鏡・超伝導マグネット・He フロー型クライオスタットを組み合わせたものであり、最低温度 3.5K、最大磁場 14T、空間分解能 11 $\mu\text{m}$  (ピンホール有) での測定が可能になった。さらに、この装置にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) を装着することが可能であり、圧力も加えられる多重極限下での反射測定が可能になった。本装置のテストとして、低温・磁場・圧力下で複雑な相変化を示す強相関 4f 電子系物質の CeSb の電子状態を調べた。P=4GPa で磁場と温度を変化させることにより、磁気相図に対応した変化が、反射率や光学伝導度

スペクトル上に擬ギャップ等の構造として観測された。これは世界初の多重極限環境下での赤外分光の例である。

他方で、 $\kappa$ -Br の圧力下での相転移に必要な 10MPa 以下の圧力下の測定を行う為に、新たにガス式圧力セルを開発し、BL43IR 及び汎用顕微赤外装置に導入した。開発したガス式圧力セルは 18MPa までの圧力を外部から連続的に制御することが出来る。圧力媒体にヘリウムガスを用いることで、DAC で心配される低温での圧力媒体の体積変化を気にすることなく測定が可能になった。

また、本研究の 2 次元イメージング測定は、FT-IR とサンプルステージを連動させてサンプル表面を走査しながらスペクトルを測定する手法であるが、試料上の最大 961 点 (31x31 点) からのスペクトルを採る必要がある。測定・解析共に非常に時間が必要であるため、LabVIEW を用いた測定・解析プログラムの開発も行った。

### 3. 測定結果と考察

試料は、東京大学鹿野田グループの宮川らにより電解法を用いて作成された  $\kappa$ -d[n,n]-Br, ( $n = 0, 2, 3, 4$ ) の単結晶を用いた。冷却速度依存性は、90K~70K までを 17K/min (急冷)、0.05K/min (徐冷) の 2 種類で冷却した。二次元イメージング測定は、約 300 $\mu$ m 四方の領域を 12 $\mu$ m ステップで走査し (ピンホール無)、得られた赤外反射スペクトルの 870  $\text{cm}^{-1}$  ~ 5000  $\text{cm}^{-1}$  までの重心、または電子状態と強くカップリングした  $\nu_3(\text{ag})$  モードの波数に注目して解析を行った。以下に各測定結果を示す。

#### ①重水素化率・②冷却速度依存性

すべての物質で、 $T=50\text{K}$ ,  $B=0\text{T}$ ,  $P=0\text{MPa}$  では冷却速度、重水素置換量に関わらず均質な絶縁体 (PI 相に対応) であることが観測された。一方で、4K では重水素化率によって相変化が見られた。 $d[0,0]$  は急冷・徐冷とも均一な金属 (SC 相に対応)、 $d[4,4]$  は急冷・徐冷とも均質な絶縁体 (AFI 相に対応) が観測された。部分的に重水素化した試料では、 $d[2,2]$  では徐冷で均質な金属であることが観測されたが、急冷で金属と絶縁体の空間分布 (相分離) が観測された。 $d[3,3]$  は、急冷・徐冷とも、金属・絶縁体の相分離が観測された。

以上の結果は、電気抵抗や磁化率で見られた相転移の傾向と一致している。均質な  $T=50\text{K}$  を基準とすると、各測定点で重心の変化量はほぼ同じであった。また、この相分離の空間分布には再現性が観測された。このことは、結晶中の微小な歪みが、相の空間分布に影響していることを示している。また、分離した相のドメインサイズは、得られた統計結果に幅があることから顕微鏡の空間分解能 (約 20 $\mu$ m、ピンホール無) よりずっと小さいということは無く、モデル計算から  $\mu\text{m}$  程度であると考えられる。

#### ③磁場依存性

$d[2,2]$  の試料では、 $B = 5\text{T}$  の磁場印加により超伝導 $\rightarrow$ 絶縁体転移が観測された。これは電気抵抗の測定結果と対応する。ところが  $B = 10\text{T}$  まで磁場を上げると逆に絶縁体から金属への転移が観測された。これは電気抵抗など、これまでの巨視的な測定では報告されていない結果である。高磁場により再びモット転移境界を超えた可能性がある。

#### ④圧力依存性

$d[4,4]$  を 0.7K/min で冷却すると、温度 5K では AFI 相にあることが知られている。この物質に圧力をかけることによって超伝導状態へ転移するが、その過程の電子状態の変化を調べた。圧力印加によって、絶縁相から超伝導相への転移と相の分布が明確に観測された。

## 論文の審査結果の要旨

擬二次元有機超伝導体  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br は、モット転移と呼ばれる金属・絶縁体転移の境界近傍に位置し、物性科学の基礎的問題解決のために強相関電子系の典型例として盛んに研究されている。その伝導に関する物性の起源となっている電子状態を観測する一般的な手法として、赤外反射分光がある。赤外反射分光は、静水圧や磁場などの外部摂動を加えられる利点を持つ。また、光のエネルギーが低いため、試料が傷つきやすい有機系に特に適した方法でもある。

近年、擬二次元有機系のモット転移近傍で原因・サイズ共に不明な空間的相分離の可能性が報告され、その確認には高い空間分解能を持つ顕微鏡を組み合わせた二次元イメージング測定が必要となった。しかし、従来の二次元イメージング測定では静水圧や磁場などの外部摂動を加えてのモット転移に伴う電子状態の変化の観測は行われていなかった。西龍彦君は  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br のモット転移に伴う電子状態の変化と相分離の直接観測を行うために、SPring-8 の赤外物性ビームライン BL43IR に顕微赤外磁気光学が可能な装置を導入し、様々な外部摂動による電子状態の変化を観測できる多重極限下赤外反射分光法を開発した。博士論文では、その開発した装置と、極限環境下赤外反射分光と赤外反射二次元イメージングによる測定で新たに得た重要な結果について論じている。

博士論文は4章から構成されている。第1章では、物質の基本的な概念が電子状態密度の観点から記述され、物質の伝導に関するデータとこれまでの類似実験について概観している。第2章では、多重極限下赤外分光法の必要性、装置の構成と性能、多重極限下での測定例、ガス式圧力セルの構造と性能、二次元イメージング等の解析法が記されている。第3章では、開発した方法論によって、①部分的に重水素置換した系の急冷の場合に実際に相分離を観測することができ、相分離に結晶のもつ歪が影響していることを解明した、②50%重水素置換体の急冷で磁場による超伝導 - 絶縁体 - 金属転移を発見した、③完全重水素置換体の圧力下で相分離と圧力誘起の相転移を観測したことが報告されている。第4章では、まとめと今後の研究の方向が提案されている。また、付録としてプログラミング言語 LabVIEW による測定装置プログラムが記されている。

本研究の特色は、①静水圧・磁場等の外部摂動の下でもその相転移に伴う電子状態の空間分布の可視化を可能にする方法論を開発したこと、②擬二次元有機系のモット転移近傍において初めて微小領域の電子状態の観測に成功し、これまで可能性が示唆されていた大きな相分離を実際に観測したこと、③その相分離が結晶の持つ不均一性によるものであることを示したこと、④電気抵抗測定や他の測定では報告されていなかった磁場下での「超伝導 - 絶縁体 - 金属転移」を発見したことである。

以上のように本論文は新規の方法論の開発とそれを用いた新規の分光研究を行い、他では得られない情報を得ることに成功しており独創的である。よって、本論文は博士論文に値するものであると審査委員全員が結論した。