

多重極限環境下における物質の電子状態の赤外
分光

神戸大学大学院自然科学研究科

木村 真一

多重極限環境下における物質の電子状態の赤外分光

1. 研究の背景と目的

物質はさまざまな環境のもとで多彩な性質をわれわれに見せてくれる。たとえば、低温で現れる超伝導や、高温高圧下での超臨界流体やダイヤモンドの生成などがその代表である。これらの性質は、われわれが生活している地球上の環境には現れないため、特殊な環境を実験室で作り出す必要がある。その一般的なものは、液体ヘリウム等を使って温度をコントロールして絶対零度近くにしたり、高圧セルとヒーターを使って地球内部の高温・高圧状態を作り出したりすることである。このような実験室で作り出された多重環境での実験は、その有効な空間が狭いために複雑な物性測定はほとんど行われておらず、最も基礎的な物性測定である電気抵抗や帯磁率といった測定がメインであった。そのため、物性の大きな変化、例えば、金属から絶縁体への転移などは電気抵抗の温度変化で明確に観測できるが、その本質である物質の電子状態の変化は測定が困難である。そのため、電子状態を直接測る方法である光学測定、特に、フェルミ準位極近傍を観測できる赤外反射分光を多重環境下で行うことが望まれていた。

そこで本研究では、環境による物質の電子状態の変化を観測するために、低温・高磁場・高圧下での多重環境下での赤外反射分光を開発することが目的である。この実験は市販の装置では不可能であり、このような多重極限での分光実験を可能にする装置が申請者独自のアイデアに基づいて SPring-8 で開発された。それは、超伝導マグネットで作成した 14T の磁場中で、室温から 3.5K までの温度に試料をおき、SPring-8 の高輝度赤外線を使って 12 μm の空間分解能で顕微赤外反射分光を行うものである¹⁾。その研究の主な目的は、これまで測定が不可能であった強磁性体の磁区などの単一ドメインを対象とした電子状態や、有機超伝導体などの微小試料の磁気光学効果を測定するものである。また、10 μm の空間分解能というのは高圧セル中の試料の大きさ (50 ~ 100 μm) より小さいため、この装置に高圧セルを取り付けることは可能である。そのことによって、本研究の目的である低温・高磁場・高圧の多重環境下での赤外反射分光が可能になる。

2. 研究方法・研究内容

本研究では、現在 SPring-8 の赤外物性ビームライン²⁾に設置されている赤外顕微磁気光学ステーションを使用した。この実験ステーションは、最大磁場 14T の超伝導マグネット、赤外反射顕微鏡及び低温クライオスタットによって構成されている。赤外顕微鏡の焦点位置と磁場中心の位置が一致しており、そこに冷却用のクライオスタットに取り付けられた試料をセットして、低温・高磁場での赤外域の磁気光学効果が測定できるようになっている。本研究では、この試料冷却用クライオスタットの試料部に、本助成金で購入した高圧発生装置(ダイヤモンド・アンビル・セル)を取り付け、多重環境を実現した。この装置を用いることによって、圧力や磁場によって物性の起源である伝導帯のバンド幅をコントロールして特徴的な物性を出現させ、そのときの電子状態を赤外反射

分光でつぶさに観測するということが可能になった。

この一連の研究は、数年間にわたるものであるが、その中で平成 13 年度に行った内容は、以下のとおりである。

1. 多重極限環境を作り出すための高圧発生装置の製作・取り付け・テスト。
2. 有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の電子状態の赤外磁気光学効果による研究。

以下に、これらの結果について示す。

3. 研究結果

3.1. 高圧発生装置の製作・取り付け・テスト

本研究経費で、高圧発生装置であるダイヤモンド・アンビル・セル (Diamond anvil cell) を製作した。この装置は、SPring-8 赤外顕微磁気光学ステーションの試料取り付け部 (クライオスタット) に取り付けられる大きさにする必要があったため、直径 28mm、高さ 20mm の円柱の形状、また低温・磁場中で使用するため、材質は Be-Cu とした。(図 1) 高圧を作り出すダイヤモンドは、大きさが直径 2mm、高圧を作るキュレット面の直径は 0.6mm であり、キュレット面の直径の 1/3 程度の領域が高圧を発生できるため、直径 0.2mm の空間で高圧を作り出すことができる。この大きさは、この実験ステーションに使用している赤外顕微鏡の焦点位置の大きさ (12 μ m) に比べてじゅうぶん大きく、セル内の圧力分布に応じた位置を特定して測定ができる。また、赤外光を効率よく試料に照射する必要があるため、IIa と呼ばれる赤外域で吸収の少ない高品質のダイヤモンドを用いている。

この装置を使って高圧を発生させるテストを行った。圧力測定には、ルビーチップの発光の圧力によるエネルギーシフトを用いた。この測定には、大学に設置しているラマン散乱装置を使用した。結果として、今のところ最大 9GPa の圧力を得ている。設計では、20GPa まで上げることを想定してダイヤモンドの大きさなどを決めている。今後は徐々に圧力を上げていき、圧力の限界(ダイヤモンドの破壊限界)を確認したい。

また、実際にクライオスタットに取り付けられることを確認し、試料位置の温度のテストを行った。その結果、到達した最低温度は 4.5K であった。この温度は、本研究で想定している低密度キャリア



図 1. 本研究経費で製作したダイヤモンドアンビル高圧セルの写真。(株)協和製作所製)

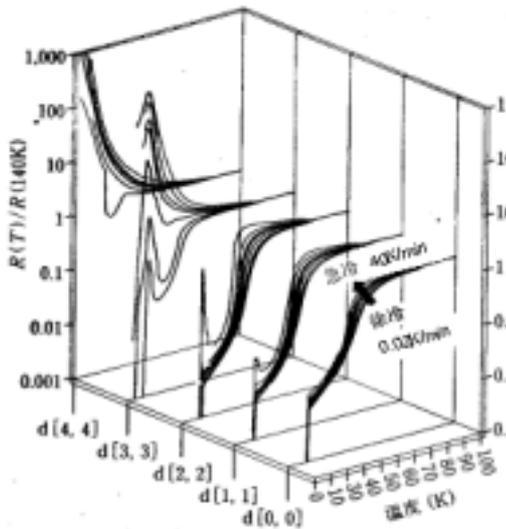


図 2. 重水素で置換した有機伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の電気抵抗の冷却温度依存性。d[0,0]は重水素置換しないもの、d[4,4]は完全に置換したものを示す³⁾。

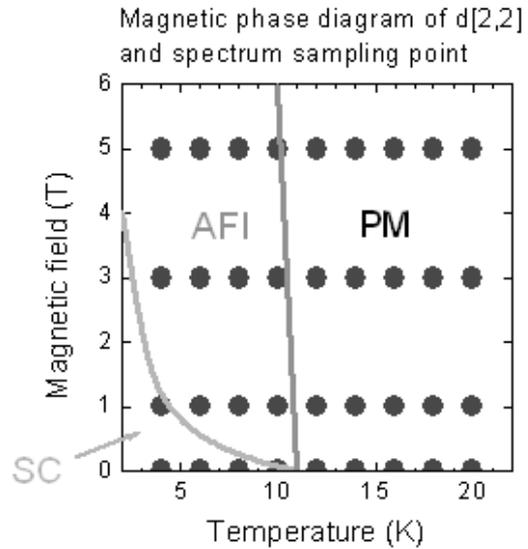


図 3. BEDT-TTF の 4 つの水素基の半分重水素で置換した d[2,2]体の磁場温度相図と本研究で測定した温度・磁場のパラメータ点。

4f 電子系や有機伝導体の磁気転移温度・超伝導転移温度に比べて低いため、測定は可能である。今後はさらに転移温度が低い物質の測定を行うために、より低温まで到達できるように、さらなる改良が必要である。

3.2. 有機伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の赤外磁気光学効果

有機伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br (以下 κ -ET₂-Br と略す) は、モット絶縁体と超伝導の臨界点である伝導体のバンド幅 W と電子相関エネルギー U が拮抗している物質である。この物質に圧力を加えるとバンド間の混成が増加し、結果として W が増加する。このときは W/U が 1 より大きくなるために、基底状態が金属または超伝導になる³⁾。

伝導層である BEDT-TTF の 4 種類の水素基を重水素に置換することでも同様の効果がある。すなわち、4 個の水素すべてを重水素に置換した場合はモット絶縁体になり、2 個または 3 個置換した場合は、臨界点の直上にいることが知られている。(図 2)

圧力によって連続的に基底状態を変化させて、そのときの電子状態を測定するのが本研究の目的であるが、その前の段階として、圧力と同じ効果を示している重水素置換効果による電子状態の変化について測定した。

これらの物質の大きさは直径が 0.2~0.5mm 程度と小さいために、普通に使われている磁気光学装置では測定が不可能である。そのために、このような小さな試料の磁気光学測定は、現在のところ赤外顕微磁気光学ステーションでのみ可能である。

測定は、重水素置換しない d[0,0]-, 4 つのうち 2 つ置換した d[2,2]-, および 4 つのうち 3 つを置換した d[3,3]- κ -ET₂-Br で行った。測定した温度・磁場のパラ

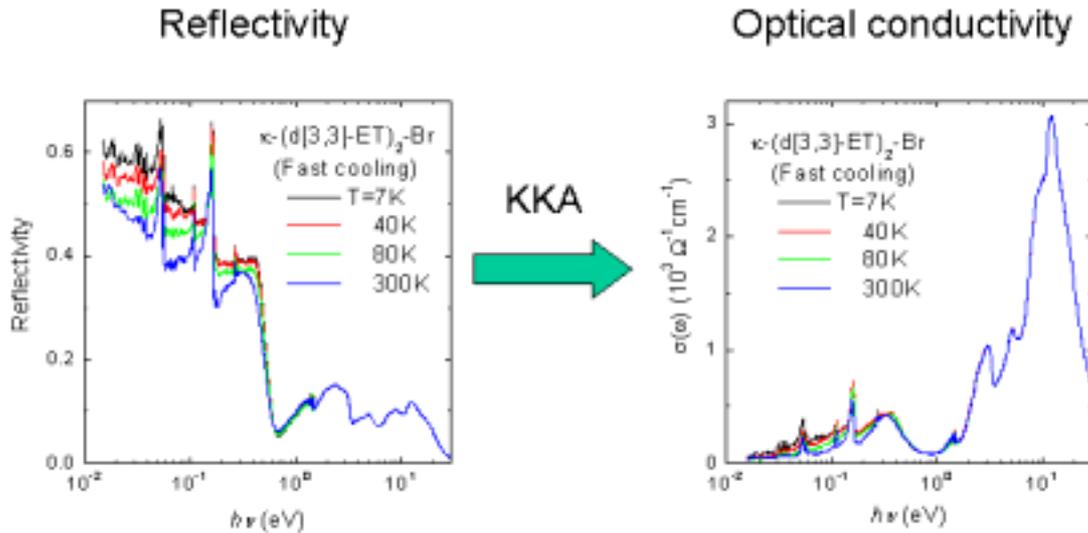


図 4. κ -(d[3,3]-ET)₂-Br の遠赤外から真空紫外領域の光反射スペクトルの温度依存性とクラマースクローニヒ解析(KKA)して得られた光学伝導度スペクトル。1eV 以上のエネルギーで光学伝導度が大きくなっているが、これは価電子帯から伝導帯への帯間遷移によるものである。図 2 で示した電気抵抗には主に 0.1eV 以下の電子状態が関係している。

メータは、図 3 でマークされた点であり、温度 4 ~ 20K、磁場 0 ~ 5T の範囲の 36 点で行った。この温度・磁場領域では、超伝導(SC) 金属(PM)転移のみばかりではなく、d[2,2]では磁場を加えた場合に反強磁性絶縁体相(AFI)が出現する。その際の電子状態の変化を磁場下での赤外反射分光で調べた。測定後、クラマースクローニヒ解析(KKA)を通して光学伝導度に変換し、解析を行った。(図 4) この際、光反射スペクトルが光のエネルギー 30eV 程度まで測定しなければならないが、通常、帯間遷移部 (1eV 以上) は温度や磁場に対してほとんど変化しないことが知られているため、300K, 0T で測定した 1eV 以上のスペクトルを他のすべての赤外スペクトルに対して適用し、クラマースクローニヒ解析をしている。

得られた結果の 1 つとして、d[2,2]体の超伝導(SC)、反強磁性絶縁体(AFI)、常磁性金属(PM)の各相の典型的な光学伝導度スペクトルを図 5 に示す。この図で、すべての相で 0.35eV にピークが観測されているが、SC 相と AFI 相はほとんど同じ強度であるのに対して、PM 相ではピークがつぶれている。この PM 相のスペクトルは d[0,0]体や d[3,3]体とも一致しているため、 κ -ET₂-Br の PM 相の電子状態は重水素置換によらず変化しないことがわかる。そうすると d[2,2]体の SC 相と AFI 相が特異な電子状態を持つということになる。その原因は明確ではないが、モット転移の臨界点の直上に位置しているために、電子状態の不安定性があらわれているものと思われる。この点については、今後も研究を進めていく方針である。その際に、d[3,3]体や d[4,4]体に圧力を加えて d[2,2]体と同様の結果が得られるかどうか調べることによって、重水素置換効果と圧力によるバンド幅の変化が同じ効果かどうかという結論が得られるものと考えて

いる⁴⁾。

平成13年度中には、実際に高圧セルを取り付けて、低温・高磁場・高圧の多重極限下での分光研究を実施することができなかったが、すでにその直前の所までは来ている。平成14年中には最初のスペクトルが取れることが期待できる。

4. 研究がもたらす効果および波及効果

本研究は、これまで基礎物性測定に限られていた多重極限条件下での物性測定を、電子状態個別の励起が観測できる光学測定に拡張した最初の例である。この研究は、極限条件下で現れる興味深い物性の起源を電子状態の立場から理解するということで、これまでほとんど行われてこなかった研究であり、今後の発展が期待できる。また

最近では、電子状態が測定できる他の実験手法、たとえば、電子ラマン散乱や内殻吸収などでも多重極限条件下での測定が行われはじめており、本研究の赤外分光と組み合わせることでより詳細な情報が得られることが期待できる。

本研究を遂行するに当たり、神戸大学院生の岩田、西の両君には、昼夜問わず根気強く実験を手伝っていただいた。ここで感謝したい。

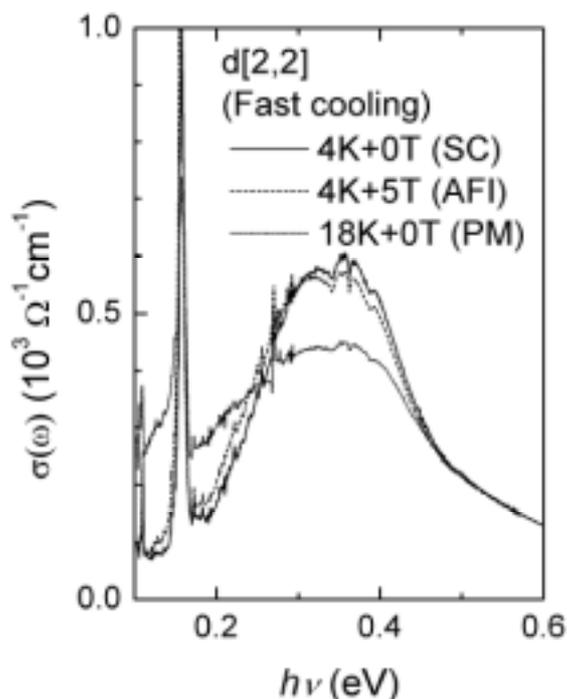


図5. d[2,2]-κ-ET₂-Brの超伝導(SC),反響磁性絶縁体(AFI),常磁性金属(PM)各相の典型的な光学伝導度スペクトル。

5. 参考文献

- 1) S. Kimura *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. A **467-468** (2001) 893.
- 2) H. Kimura *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. A **467-468** (2001) 441.
- 3) 鹿野田一司, 固体物理 36 (2001) 733.
- 4) 木村真一 他, 日本物理学会第57回年次大会講演概要集, p. 794.