

修士論文

偏光反射分光法による
 θ -及び κ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ の
電子構造の研究

黒田研究室

田村雅史

目次

第1章	序論	1
	文献	9
第2章	装置 及び 測定法について	11
	§.1 Ge-ポロメーターによる 低波数領域への拡張	12
	§.2 測定法について	22
	文献	26
第3章	反射スペクトルの解析と 解釈の理論について	30
	§.1 Drude-Lorentz モデルと 反射スペクトル	31
	§.2 Boltzmann-Bloch 方程式	44
	文献	53
第4章	θ -(BEDT-TTF) ₂ X の反射スペクトル	54
	§.1 序	55

	§.2 試料	61
	§.3 測定	63
	§.4 結果 及び 考察	64
	§.5 結論	83
	文献	84
第5章	κ -(BEDT-TTF) ₂ I ₃ の反射スペクトル	103
	§.1 序	104
	§.2 試料 及び 測定	109
	§.3 結果 及び 考察	112
	§.4 結論	118
	文献	119
補章 I	$\text{E-Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の反射スペクトル	130
	§.1 序	131
	§.2 実験	135
	§.3 結果 及び 考察	136
	文献	145
補章 II	Drude-Lorentz モデルと	

	反射スペクトルの特徴	154
結び		163
謝辞		165

第 1 章

序 論

本研究で行なったことを簡単にまとめるならば、①二次元的な構造をもつ、②超伝導体の電子構造についての実験的知見を、③中赤外から可視領域 ($500 \sim 25000 \text{ cm}^{-1}$) における分光学的測定 (偏光顕微反射分光法) によって得た、ということである。以下、この①～③について順に説明していく。

古くから知られているような金属、すなわち金属元素の単体や合金は、ほとんどが三次元的な電子構造をもち、物性の異方性は小さい。このことは、これらの物質において金属結合を形成している要素が、球対称な原子であることの反映である (重要な例外として、半金属であるグラファイトが挙げられる)。それでは、単純な原子ではなく、例えば有機分子からなる物質ではどうであろうか。有機物に金属的な電子物性を付与しようとする試みは、 π 共役性平面分子が分子面を重ね合わせるように積層 (スタック) し、それらの分子が部分的に酸化・還元された物質によって達成

された。TTF-TCNQ¹⁾がその典型といえる。この物質では、分子の積層方向には π 軌道の重なりによる強い相互作用が存在するが、他の方向の相互作用は弱く、電子構造は殆んど一次元的になっている。このTTF-TCNQなどによって、一次元電気伝導体という分野が盛んに研究されるようになった。そこで明らかになったことは、一次元的な物質では、電子-格子相互作用によって、ある温度以下で金属状態が不安定となり、Peierls転移²⁾と呼ばれる金属-絶縁体転移を起こすことが実験的にも確かめられたことである。平面分子の π 軌道の重なりだけで分子間に金属結合を形成するならば、積層方向に一次元的になることは避けにくい。より低温まで金属状態を維持し、さらには超伝導性をもたせようという目標のためには、積層鎖間にもある程度の相互作用をもたせて、二次元的な状態にする必要がある。

最初の有機超伝導体、(TMTSF)₂X³⁻⁶⁾で

は、セレン原子が分子の外縁に配置していて鎖間相互作用を担っている。その後見出された種々の BEDT-TTF 塩では、BEDT-TTF 分子末端のエチレン基の歪みによって分子のスタックはある程度阻害され、代わって硫黄原子どうしが接近してネットワークを形成し、二次元的な状態を可能にしている。⁷⁻⁸⁾ そのうち、 β -(BEDT-TTF)₂X ; X = I₃, AuI₂, IBr₂ では、8K に及ぶ超伝導転移温度が得られている。⁹⁻¹²⁾ このように、有機分子性の物質においては、次元性の増大ということが、金属性あるいは超伝導性を目指す上で重要な指針の一つとなっている。逆に、そうして二次元性をもたせた物質の電子物性を議論するには、定量的に異方性を調べることが不可欠である。光学的研究は、磁気的研究と並んで、異方性を定量的に調べるのに適した方法である。本研究では、単結晶試料に対して偏光を用いることにより、異方性を調べた。

さて、二次元性ととともに、本研究で取上げた物質の共通点は、超伝導性である。超伝導体の光学的研究で主に注目されているのは、遠赤外領域での超伝導ギャップの測定であり、これによれば超伝導状態に関する直接的知見が得られる。本研究では、クライオスタットの冷却限界が10数Kであること、及び遠赤外領域までは測定できないこと、の2つの理由により、超伝導ギャップの測定は行なっていない。しかしながら、超伝導が生じる舞台である常伝導金属状態を実験的に調べることは、超伝導発生機構を考える上でも有用である。なぜならば、超伝導を支配する要因である Fermi 準位での状態密度や電子-格子相互作用定数などの量を、金属状態に対する光学的測定から評価することができるからである。さらに、超伝導転移する前の金属状態が如何なる物理的描像で捉えられるか、例えば、一電子的バンドモデルが良く成立しているのか、それとも電子相関が強いのか、ということに

関しても、光学的測定から知見が得られる。以上の立場から、本研究では、測定・解析結果と超伝導性との関連に配慮した。

本研究で用いた測定方法は、偏光顕微反射分光法である。前述したように、偏光を用いることによって異方性が容易に調べられる。また、分光学的に、異方性をエネルギー軸上に展開して見ることもできる。顕微光学系を用いることにより、微細な単結晶を測定することが可能になっている。さて、固体に対する光学的測定法の主要なものとしては、透過法と反射法が挙げられる。透過法には、導電性試料に対して用いる場合、次のような難点がある：吸収が強いとき、著しく精度が落ちる、試料表面での反射の影響を補正せねばならない、さらに、透過係数を求めるには、試料の厚さを正確に測定する必要がある。これに対して反射法では、平滑な試料表面さえ得られれば容易に反射率が測定でき、特に吸収が弱いときを除いて試料の厚さも問題になら

ない。本研究では、すべて反射法を採用した。

測定波数領域は、中赤外から可視にわたっている。この領域で観測される主な遷移は、分子内振動、分子間電子遷移、及び分子内電子遷移である。本研究は固体物性の研究を目的としたので、分子内電子遷移については、特に必要な場合以外は詳しくは触れない。主に着目したのは、分子間電子遷移である。導電性固体内では一般に、分子間相互作用によって電子のエネルギー準位は抜がってバンドを形成している。この下で、電子遷移には、バンド内遷移とバンド間遷移の2種類が考えられる。バンド内遷移(狭義のプラズマ振動)は金属に特有なもので、Fermi面付近のバンド構造を反映する。これは励起エネルギーがゼロの遷移である。他方、バンド間遷移は有限の励起エネルギーをもつ。赤外領域で観測されるバンド間遷移は、結晶の対称性によって伝導バンドが分裂してできた分枝のうち、占有されたものと占有されていないものとの

間で起きるもので、バンドの分枝間の関係を反映している。一電子バンドモデルで考えられる遷移は以上であるが、電子間または電子-空孔間の相互作用による遷移が、バンド間遷移と似た形をとって観測されることもある。分子内振動は、上述のバンド間遷移と結合して現れることがあり、その場合には分子間相互作用を考える有力な手掛りとなるので、これにも着目した。

これまで述べてきた観点から、本研究では次の種類の物質を取上げた：

- ① $0-(\text{BEDT-TTF})_2 X$; $[X=(\text{I}_3)_{1-x}(\text{AuI}_2)_x, (\text{I}_3)_{1-x}(\text{I}_2\text{Br})_x ; x \ll 1]$
- ② $\kappa-(\text{BEDT-TTF})_2 X$; $[X=(\text{I}_3)_{1-x}(\text{AuI}_2)_x ; x \approx 0]$
- ③ $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$; $6 < x < 7$

①と②は、その構造から二次元的電子構造をもつと考えられ、いずれも常圧下約4Kで超伝導に転移する。但し、①の超伝導性は試料によって異なっている。BEDT-TTF塩の光学的性質に関しては、当研究室において過

去に一電子バンドモデルに基いた結果が幾つか得られている。本研究では、①や②に対してもその方法が適用できるか否かを吟味しながら測定・解析を行ない、過去の結果と斉合する結果を得た。③は最近発見された高温超伝導体である。やはり二次元的な構造をもつ。超伝導の機構や物性については、未だ議論の分れる点が多く、どんな電子状態のモデルを用いてよいのかもはっきりしていない。本研究では、これらの問題への手掛かりとなる実験事実を求めて測定を進めた。実際には、試料依存性が大きく、研究の途上にあるが、現時点でわかっていることを記載することにした。

文献

- 1) L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, and A. J. Heeger : *Solid State Commun.*, 12, 1125 (1973).
- 2) R. E. Peierls : *Quantum Theory of Solids* (Clarendon Press, Oxford, 1955)
- 3) K. Bechgaard, C. J. Jacobsen, K. Mortensen, H. J. Pedersen and N. Thorup : *Solid State Commun.*, 33, 1119 (1980)
- 4) D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, and K. Bechgaard : *J. Phys. Lett. (Paris)*, 41, 95 (1980)
- 5) K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C. S. Jacobsen, H. J. Pedersen, J. C. Scott : *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 2440 (1981)
- 6) N. Thorup, G. Rindorf, H. Soling, and K. Bechgaard : *Acta Cryst.*, B37, 1236 (1981)
- 7) G. Saito, T. Enoki, K. Toriumi and H. Inokuchi : *Solid State Commun.*, 42, 557 (1982)
- 8) T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito and H. Inokuchi : *Chem. Lett.*, 1963 (1982)

- 9) K. Murata, M. Tokumoto, H. Anzai, H. Bando, G. Saito, K. Kajimura, and T. Ishiguro, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 54, 1236 (1985); *ibid.*, 54, 2084, (1985)
- 10) V. N. Lankhin, E. E. Kostyuchenko, Yu. V. Sushko, I. F. Shchegolev, and E. B. Yagubskii, *JETP. Lett.*, 41, 81, (1985)
- 11) J. M. Williams, H. H. Wang, M. A. Beno, T. J. Emge, L. M. Sowa, P. T. Copps, F. Behroozi, L. N. Hall, K. D. Carlson and G. W. Crabtree; *Inorg. Chem.*, 23, 3839 (1984)
- 12) H. H. Wang, M. A. Beno, U. Geiser, M. Firestone, K. S. Webb, L. Nunez, G. W. Crabtree, K. D. Carlson, J. M. Williams, L. J. Azevedo, J. F. Kwak and J. E. Schirber, *Inorg. Chem.*, 24, 2465 (1985)

第 2 章

装置 及び 測定法
について

本章ではまず §.1 で、本研究で行なった装置面の仕事について述べる。次に §.2 で、本研究全般を通じて用いた測定法についてまとめる。

§.1 Ge-ボロメータによる低波数領域への拡張

当研究室では、測定波数によって次の2つの分光光度計を使い分けて用いている：

i) OLYMPUS MMSP 反射頭微分分光光度計を改良したもの：

4200~25000 cm^{-1} (近赤外~可視)

ii) JASCO MIR-300 型 赤外頭微分分光計：

4200 cm^{-1} 以下 (中赤外)

いずれも回折格子を用いた分散型分光器である。従来、ii) の分光器は、InSb 及び HgCdTe の2種類の半導体検出器と組合せて、低波数側 720 cm^{-1} までカバーしていた。ところで、次章に述べるように、金属的な物質の分光測

定では、低波数領域が重要になってくる。そこで新たに、低波数領域でも高感度を有する Ge-ボロメータ-検出器を組合せて、測定限界を低波数側へ拡張することを目指し、性能評価を行なった。

ここで、ボロメータ-の動作原理について、簡単に触れる。液体ヘリウム温度に冷却された検出素子に到達した光は、素子に吸収されてその温度を上昇させる。検出素子は固体ヘリウム温度において、電気抵抗の温度係数が大きいので、一定のバイアスを素子にかけておくことにより、入射光強度の変動（入射光はチョッパーで変調されている）が電圧変化として取出せる。

ボロメータ-本来は、Infrared Laboratories Inc. 製 HD-3 型で、信号電圧を増幅するプリアンプと高波数の光を必要に応じてカットする切換式フィルターが付属している。検出素子を冷却しておくために、真空断熱と液体窒素シールドを併用した液体ヘリウムデュワ

ーが用いられている（図1）。

液体ヘリウムの蒸発量を少なく抑えるためには、デュワーの真空度を十分高くする必要があるのである。そのため、油拡散ポンプ真空系を改造して、金属配管のみでデュワーの真空排気ができるようにした。

実際の使用手順は以下の通りである：

① ボロメーターをフレキブルホースによって真空系と接続し、ボロメーターのバルブを閉じたまま、真空系を油回転ポンプで荒引きする。約 10^{-4} Torr に到達すればよい。ボロメーターを長期間（2ヶ月以上）使用しなかったときは、そのあとでボロメーターのバルブを開き、内部を荒引きする。

② 油拡散ポンプを動作させる。冷却水など、油拡散ポンプの注意事項を守る。

③ 油拡散ポンプが働き始めたら、真空系と接続し、ボロメーター内部まで数時間排気を続ける。真空系の真空度が 2×10^{-6} Torr 程度に到達すればよい。

④ ボロメーターのバルブを閉じ、液体窒素レールドの口から液体窒素を注ぎ、これを満たす。

⑤ ヘリウムデュワーにも液体窒素を満たし、20分程度放置して、予冷する。

⑥ 液体窒素排出チューブを用いて、窒素ガスまたはヘリウムガスを加圧して、ヘリウムデュワーから液体窒素を追い出す。デュワーに液体窒素が多く残っていると失敗につながるので注意する。ボロメーターをヘリウム回収ラインに接続する。

⑦ 液体ヘリウムベッセルにトランスファーチューブをゆっくり差し込む。ベッセルの回収ライン側コックを閉じ、風船を用いてベッセル内を加圧する。すると、トランスファーチューブの先からガスが少しずつ出るはずである。これにより、トランスファーチューブが詰まっていないことを確かめる。

⑧ しばらくしてトランスファーチューブ内が冷えると、先端から冷たいガスが激しく

吹き出す。手際よくトランスファーチューブの先をボロメーターのデュワー内に差し込み、接続部の漏れを塞ぎ、ボロメーターからの回収ラインのコックを開ける。この操作は、2人以上で行なう。

⑨ ベッセルを風船で適当に加圧しながら、液体ヘリウムを汲み出す。蒸発したヘリウムガスの量が 1 m^3 弱になったところで、デュワーは満たされているはずである。

⑩ ベッセルの回収ラインのコックを静かに閉じ、ベッセル内を大気圧に戻す。トランスファーチューブを引き抜いて、片付ける。デュワー内の液体ヘリウムの液面が落ち着くのをしばらく待ってから、液面計で液面の高さを調べる。

⑪ 液面高は、充填時に約 11 cm で、4時間に 1 cm のペースで減っていく。従って、1回の汲み出しで約40時間使用可能。但し、シールド用の液体窒素の補給を忘れてはならない。こちらの方は、1晩くらいはもつ。

⑫ ボロメーターを分光器の所定位置に設置する。このとき、光路にあるモニターレンズははずす。予めセットしておいた標準鏡からの光をボロメーターに導き、最大の強度が得られるように、架台のネジを用いて、ボロメーターの位置・傾きを調整する。2000 cm^{-1} の光を用いる。プリアンプの電源は、ロックインアンプと接続する前に入れておく。プリアンプのGAINは200とする。

液体ヘリウム汲出しに使うトランスファータブは、流量の大きめのものの方が、ヘリウムのロスが少なくてすむ。

光学系(光源と回折格子の間のフィルター、回折格子、及びボロメーター付属フィルター)の波数領域による組合せは、図2のように定めた。これは、各光学部品の規格と、実際に測定したときの強度を考慮して定めたものである。回折格子4は本来400 cm^{-1} 以下で用いるものだが、500 cm^{-1} 以下で回折格子3を用

いと強度が落ちて測定困難となるため、分解能を犠牲にして $400 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ でも回折格子4を用いることにした。

低波数領域では、熱輻射型光源からの光強度は著しく低下する。従って次の諸点に注意が必要である：高次光を十分にカットすること（例えば 400 cm^{-1} で測定しているつもりでも、 800 cm^{-1} の光が無視できないほど浸入している恐れがある）、装置内の随所から室温の輻射光が出ていること（光源からの光はチョッパーで変調されているが、周囲の輻射光に上乘せされた形で検出器に入ることになる）、ボロメータの感度は波数に依存しないので、これらの点が問題になる可能性がある。本研究では、これらの問題が影響していないことを確かめた。

予備測定を行なう過程で、ボロメータ—プリンプ系のノイズレベルは、従来の InSb 検出器とほぼ同じであることが判明した。そこで、自動測定の際に用いる、ロックインア

ンプのノイズフィルターの時定数の値は、In Sb検出器のものをそのまま採用した。

測定が正常に行なわれているかどうかを確認する最も端的な方法は、既に測定例のある物質に対して測定を行ない、結果を比較することである。そこで TEA(TCNQ)₂ ; (TEA = tetraethylammonium, TCNQ = tetracyanoquinodimethan) の単結晶を用いてテスト測定を行なった。この物質は、赤外低波数部に多数の振動構造を示すので、このような目的に適している。その結果を図3(a)に、Braun¹⁾によって測定された例を図3(b)に示す。

テスト測定より、室温の測定での低波数限界は 300 cm^{-1} 程度であることがわかった。この限界は、光源の光強度の低下、光学部品による吸収、及び空気中の水分による吸収によるものである。 400 cm^{-1} 付近から信号強度が著しく低下して長時間を要するようになる。一方、 $800\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ では、従来の HgCdTe 検出器よりもはるかに強い信号が得られ、迅速

に測定できるようになった。低温仕様の測定では、クライオスタットに臭化カリウムの窓を用いているので、測定限界は 450 cm^{-1} 程度となる。

ボロメーター動作中は、信号がデュワー内の温度・圧力に敏感に影響される。従って、データサンプリング中は、回収ラインの主バルブを開ける、液面を調べる、あるいは付属フィルターを操作するといった作業を行なってはならない。また、これらの作業を行なったときは、信号が落ち着くのを待ってから測定を再開する。クライオスタット冷却用 He ポンプの回転数を変化させたときも、一時的に信号が変動するので、注意を要する。

残された問題を2つ挙げる。まず、ボロメーターの設置位置は、高波数側で用いる InSb 検出器とは異なっていて、両者を光学的に完全に等価にするのは不可能である。前述の使用手順の④によってズレを小さく押えることはできるが、 2000 cm^{-1} での検出器切換に伴っ

て、しばしばスペクトルに飛びが生ずる。現在の所、小さいズレに対しては、試料のセッティングに用いる InSb の方を基準にして、他方を定数倍することで行っている。第二に、約 620 cm^{-1} を中心にして 50 cm^{-1} 程度の領域で、低温仕様での測定時に異常な偏光依存性が現れる。原因は不明である。対策としては、次のように測定を行なう。銀鏡と試料とを共にクライオスタットのゴニオメーターヘッドに乗せ、試料の光学軸と偏光子の目盛の対応を調べる。銀鏡の反射光強度を測定する際、問題の領域では、偏光子を光学軸とそれに直交する軸の各々に合わせて測定する。その後、試料を動かさないように注意して銀鏡をはずし、測定を行なう偏光方向に応じて銀鏡の反射光強度のデータを選んで、測定を行なう。

以上のように、Ge-ボロメーターを用いた低波数領域への拡張を行なった。いわゆる遠赤外領域に到達するためには、分光器内の水分の除去や窓材の交換、光源の改良など、さ

らに根本的な装置の改造を必要とする。この拡張により、例えば補率 I に逆べる酸化物超伝導体のフォノンの観測などが初めて可能になった。

その他、装置面では本研究において、赤外顕微分光器用クライオスタットの使用方法に若干の改良を加えて、実験が円滑に行なえるようにした。

§.2 測定法について²⁾

本研究では、全ての反射率測定に交互測光法を用いた。この方法は、各波数において、試料と標準鏡からの反射光強度を交互に測定し、その比からその波数での反射率を計算するものである。従って、光源光強度、検出器感度、(赤外の場合の)空気中の水分や二酸化炭素の濃度などの時間的変動の影響をほとんど受けずに測定できる。すなわち、複光束分光器に近い信頼性をもつ。

用いた装置は、近赤外～可視 ($4200 \sim 25000 \text{ cm}^{-1}$) では OLYMPUS MMSP 反射顕微分光光度計を改良したもの、中赤外 ($500 \sim 4400 \text{ cm}^{-1}$) では JASCO MIR-300 赤外顕微分光計である。低温の測定では、前者にはクライオスタット CTI SPECTRIM を、後者には OXFORD 社製ヘリウムガスフロー型クライオスタット CF 104A を改良したものを組合せて用いた。

標準鏡には、近赤外～可視ではシリコン単結晶板、中赤外領域では表面を保護した銀鏡 (反射率, $R \approx 1$) を用いた。

室温の測定では、試料の反射率は次式で求められる：

$$R_{\text{samp}} = R_{\text{Si}} \cdot I_{\text{samp}} / I_{\text{Si}} \quad (\text{近赤外} \sim \text{可視})$$

$$R_{\text{samp}} = I_{\text{samp}} / I_{\text{Ag}} \quad (\text{中赤外})$$

ここで、 R 、 I はそれぞれ反射率、反射光強度であり、添字 samp 、 Si 、 Ag はそれぞれ試料、シリコン、銀鏡のものであることを示す。

低温では、試料はクライオスタット内にあるので、窓による光の減衰の補正が必要であ

る。まず可視～近赤外では、室温での試料の正しい反射率、 $R_{\text{samp}}(RT)$ が既知として、試料をクライオスタット内にセットし、クライオスタット外に固定したシリコン板を標準として、試料を室温に保って交互測光を行ない、次の比を記録する：

$$r = I_{\text{samp in cryostat}}(RT) / I_{\text{Si}}$$

次に試料を冷却し、同様の交互測光を行なう。低温での反射率は、

$$R_{\text{samp}}(LT) = \frac{I_{\text{samp in cryostat}}(LT) / I_{\text{Si}}}{r / R_{\text{samp}}(RT)}$$

によって計算される。中赤外では、まず、クライオスタット外に固定した標準鏡（添字 st で表す）と、クライオスタットの試料セット位置に置いた銀鏡とで交互測光を行ない、次の比を記録する：

$$r' = I_{\text{Ag in cryostat}} / I_{\text{st}}$$

次に、試料をクライオスタット内にセットし、室温で

$$R_{\text{samp}}(RT) = I_{\text{samp in cryostat}}(RT) / I_{\text{st}} / r'$$

を交互測光によって測定し、この $R_{\text{samp}}(RT)$ が室温仕様の測定値とよく一致していることを確認する。ついで試料を冷却し、交互測光によって、低温での反射率、

$$R_{\text{samp}}(LT) = I_{\text{samp in cryostat}}(LT) / I_{\text{st}} / r'$$

を求める。

以上の計算は、ロックインアンプで読みとられた光強度をパーソナルコンピュータで処理して、実時間で記録・表示される。

こうして集められたデータは、本研究で作成したスペクトル編集用プログラムを用いて、重複部分や信頼できないデータを除き、フォーマットを変換した上で、大型計算機センターに転送されて、curve-fittingや Kramers-Kronig 変換に供せられる。

文献

- 1) A. Braun, P. Brüesch, J. P. Farges, W. Hinz and D. Kuse : *Phys. stat. sol. (b)*, 62, 615 (1974)
- 2) 分光器やクライオスタットの操作法は、本研究以前に当研究室において確立されている : H. Tajima : *A Thesis for the Degree of Doctor of Science* (1985).

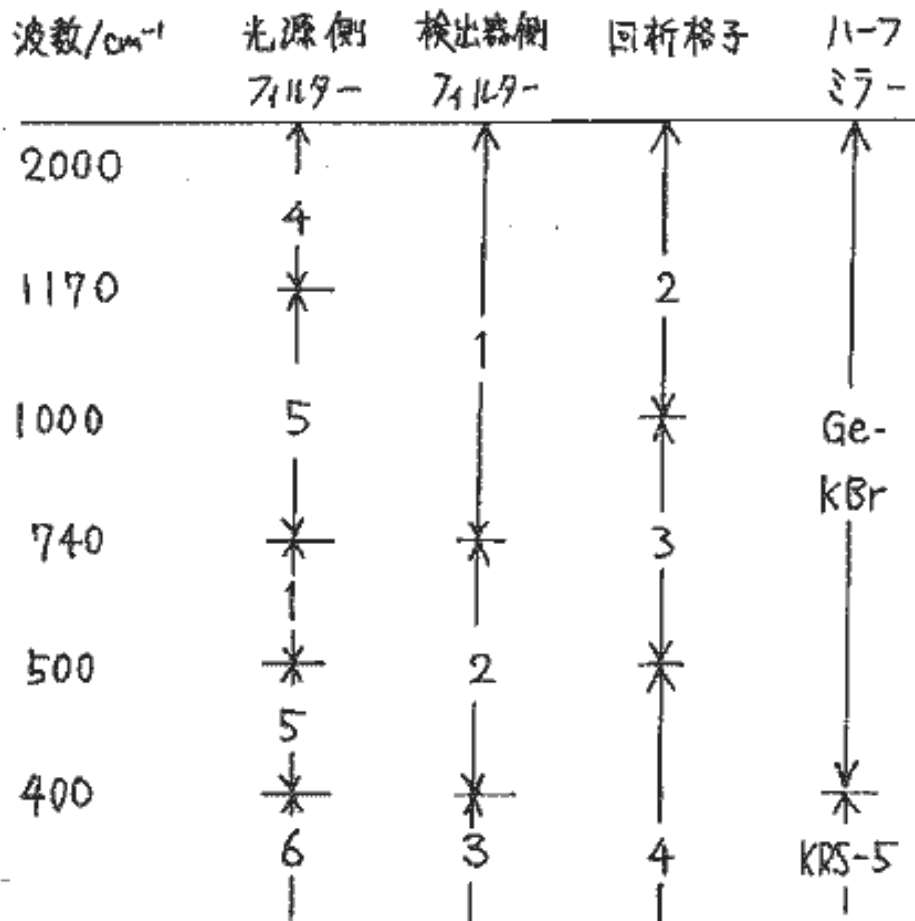
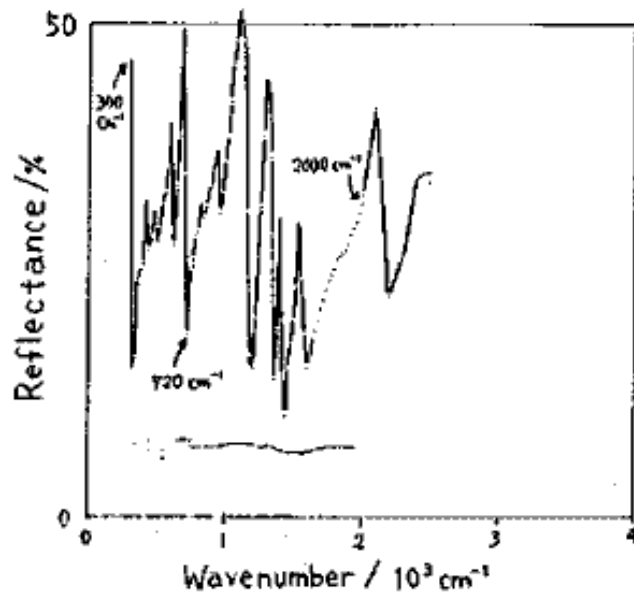


図2. Ge-ボロメータ-使用時の
光学系の設定



■ 3 (a) 2000 cm^{-1} 以下では Ge-ポロメーターを用いて測定した $\text{TEA}(\text{TCNQ})_2$ の反射スペクトル

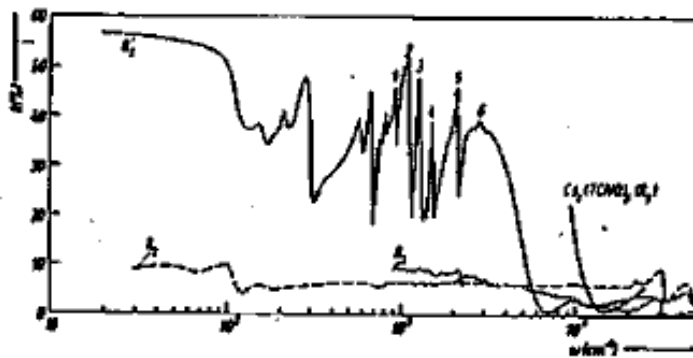


Fig. 3a. Polarized non-normal-incidence reflection spectra of $\text{TEA}(\text{TCNQ})_2$ at room temperature in the whole frequency range from the far infrared to the ultraviolet. Note the logarithmic energy scale. The configurations E_1 , E_2 , and E_3 are explained in Fig. 1. The results obtained by Vlasova and Gulevskii (18) on $\text{O}_2(\text{TCNQ})_2$ (D_2 -configuration) are also shown for comparison.

■ (b) Brauら(1974)による $\text{TEA}(\text{TCNQ})_2$ の反射スペクトル

第 3 章

反射スペクトルの
解析と解釈の理論
について

本章では、§1で現象論的なモデルを用いて反射スペクトルに現れる様相や、スペクトルからパラメータを得るときの注意点などを考察する。ついで§2で、バンド内遷移を観測することが、伝導電子のどんな挙動を見ていることになるのかを、半古典論的に説明し、後の章で用いる式を導出する。

§1 Drude-Lorentzモデルと反射スペクトル

固体中の電子を調和振動子と見なすことにより、振動電場に対する線形応答を表す複素誘電率（誘電関数）として、Lorentz型分散式、

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_c + \frac{f_j}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\omega\Gamma_j} \quad (1)$$

を得る。ここで ϵ_c はより高いエネルギーの分散からの寄与を静的に繰り込んだもので、そんな分散がなければ $\epsilon_c = 1$ 、 f_j は振動数の2乗の次元をもつ振動子強度であり、 ω_j は振動子の固有振動数で励起エネルギーは $\hbar\omega_j$ と

なる。さらに Γ_j は現象論的減衰因子で、いわゆる緩和幅に対応する。金属の伝導電子については、励起エネルギーゼロと考えてよいので、(1)で $\omega_j \rightarrow 0$ とすると、

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_c - \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(\omega\tau + i)} \quad (2)$$

となる。ここで、 $\omega_p^2 \equiv f_j$ 、 $\tau \equiv \Gamma_j^{-1}$ と書き換えた。(2)が Drude 型分散と呼ばれるものである。 τ は緩和時間、 ω_p はプラズマ振動数であり、自由電子モデルでは、 n を電子密度、 m^* を有効質量として、

$$\omega_p^2 = 4\pi n e^2 / m^* \quad (3)$$

で与えられる。 $\varepsilon(\omega)$ の実部、虚部をそれぞれ $\varepsilon_1(\omega)$ 、 $\varepsilon_2(\omega)$ と書けば、(1)、(2)はそれぞれ、

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1(\omega) &= \varepsilon_c + f_j \frac{\omega_j^2 - \omega^2}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_j^2} \\ \varepsilon_2(\omega) &= f_j \frac{\omega \Gamma_j}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_j^2} \end{aligned} \right\} \quad \begin{array}{l} (4) \\ \text{Lorentz 型} \end{array}$$

及び、

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1(\omega) &= \varepsilon_c - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \varepsilon_2(\omega) &= \frac{\omega_p^2 \tau / \omega}{1 + \omega^2 \tau^2} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} (5) \\ \text{Drude 型} \end{array}$$

となる。

誘電関数と、他の応答関数との関係は次の通りである。すなわち、複素電気伝導度、複素屈折率、及び屈折率 1 の媒質との界面での正反射における複素振幅反射率を、それぞれ $\sigma(\omega)$ 、 $N(\omega)$ 、及び $r(\omega)$ とすると、

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi i} (\varepsilon(\omega) - 1) \quad (6)$$

$$N(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} \quad (7)$$

$$r(\omega) = \frac{N-1}{N+1} = \frac{\sqrt{\varepsilon} - 1}{\sqrt{\varepsilon} + 1} \quad (8)$$

である。さらに、 $r(\omega)$ をエネルギー反射率、 $R(\omega)$ と位相 $\theta(\omega)$ を用いて、

$$r(\omega) = \sqrt{R(\omega)} e^{i\theta(\omega)} \quad (9)$$

と書けば、

$$R(\omega) = r(\omega)^* r(\omega)$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{(\eta-1)^2 + \kappa^2}{(\eta+1)^2 + \kappa^2} \\
 &= \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + 1 - \sqrt{2(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1)}}{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + 1 + \sqrt{2(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1)}} \quad (10)
 \end{aligned}$$

となる。ここで $N(\omega)$ の実部、虚部をそれぞれ η, κ と書いた。この $R(\omega)$ が反射スペクトルとして測定される量である。

(1)~(5)で表されるモデルと電子構造の対応に触れる。まず Drude の式 (2) または (5) では、3つのパラメーター、 ε_c, ω_p と τ が現れている。 ε_c については、(1)の所で説明した。 ω_p は (3)によって m^* 及び n と結びつけられる。組成や結晶構造によって n が既知であるとする、 ω_p から m^* 、すなわちバンド有効質量がわかることになる。この Drude 式で取扱われるのは、金属に特有な励起エネルギーゼロの遷移、すなわち運動量空間内の Fermi 面の微小変位である。この遷移をバンド内遷移と呼ぶ。次節で Boltzmann 方程式によって示すように、Fermi 縮退した伝導電子系では、Fermi 面付

近のバンド構造が ω に反映され、またでは、Fermi 面近傍の電子の散乱緩和時間という意味をもつ。

一方 Lorentz の式、(i) または (f) は、励起エネルギー $\hbar\omega_j$ をもつ遷移が取扱われる。バンド間遷移では、バンド間のエネルギー差が幅をもち、さらに励起エネルギー $\hbar\omega_j$ に寄与する過程が多数存在しているため、Lorentz の式では表せない。しかし、近似的にバンド間遷移を Lorentz 式またはその重ね合せで表すことは、場合によっては可能である。その他の遷移、分子内振動や分子内電子遷移による分散も、Lorentz 式で近似することがよく行なわれる。

さて、バンド内遷移を Drude 式の項で、他の遷移を Lorentz 式の項で表せたとして、一般的な分散を書き下すと、

$$\epsilon(\omega) = \left[\epsilon_c - \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(\omega\tau + i)} \right] + \sum_j \frac{f_j}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\omega\Gamma_j} \quad (11)$$

及び、

$$\varepsilon_1(\omega) = \left[\varepsilon_c - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] + \sum_j f_j \frac{\omega_j^2 - \omega^2}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_j^2} \quad (12)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau / \omega}{1 + \omega^2 \tau^2} + \sum_j f_j \frac{\omega \Gamma_j}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_j^2} \quad (13)$$

となる。これを Drude-Lorentz モデルと呼び、本研究でしばしば用いたものである。なお、このように各遷移からの寄与を重ね合せて表せるのは、 $\varepsilon(\omega)$ 及び $\sigma(\omega)$ の特徴である。

(6)~(10)で示したように、 ε_1 と ε_2 がわかれば他の量もすべて計算できる。逆に、実測した反射率 R から ε_1 、 ε_2 などを求める方法として、Kramers-Kronig 変換がある。因果律に従う任意の線形応答関数の実部と虚部、 $\alpha_1(\omega)$ と $\alpha_2(\omega)$ の間には、

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1(\omega) &= \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \alpha_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \\ \alpha_2(\omega) &= -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha_1(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' = -\frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\omega \alpha_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \end{aligned} \right\} (13)$$

という Kramers-Kronig の関係が成り立つ。ここで記号 \mathcal{P} は、Cauchy の主値をとることを意

味する。(9)の両辺対数をとった

$$\ln r(\omega) = \frac{1}{2} \ln R(\omega) + i\theta(\omega)$$

の実部と虚部に対してこれを適用すれば、

$$\theta(\omega) = \frac{\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (14)$$

を得る。(14)を用いて求まる θ と R とから、(6)~(9)に従って必要な量は計算できる。実際には、0から ∞ までの ω について $R(\omega)$ を測定することができないので、適当な外挿を行なって(14)を使うことになる。その際、外挿の仕方の影響が問題になる。本研究では次のように対処した。まず、低波数側の外挿の仕方を適当に変えたものをいくつか用意する。また、Kramers-Kronig変換の計算は、Ahrenkiel¹⁷⁾による改良法を採用し、適当な ω における位相 $\theta(\omega)$ を1つ与えることができるので、高波数寄りのある ω における位相 θ の値の候補を何通りか用意する。これらの外挿と位相の組合せのそれぞれをKramers-Kronig変換し、結果を比較して、外挿や与えた位相の値にほと

んど影響されていない範囲を考察の対象とするのである。あるいは、実測の $R(\omega)$ が curve-fitting 法によって良く再現できている場合には、外挿部分の $R(\omega)$ の値と与える位相の値として、curve-fitting のモデル関数による計算値を採用することとできる。Kramers-Kronig 変換で得られる各種の応答関数は、それぞれの特徴を使い分けることによって、スペクトルの解析に役立てることができるといえる。

さて、Fermi 面近傍のバンド構造を正しく評価するためには、スペクトルから Drude 項の寄与を分離して取出さなければならぬ。補章 II で述べるように、Drude 項以外の遷移がプラズマ端より低波数側に存在するとき、その分離が困難なことがある。特に、これらの遷移の励起エネルギーが測定範囲よりも低い所であれば、その寄与を Drude 項と分離することは極めて困難である。従って、可能な限り低波数まで測定を行なうことが望ましい。しかし、低波数側の限界は必ず存在するわけ

で、その限界を ω_{min} とすると、光学スペクトルの研究は、 ω_{min} より小さなエネルギー構造を無視した大域的な知見を得ていることになる。この点が、磁気的な測定や直流での測定と光学的測定との相違点である。磁気物性や直流物性は、Fermi面付近のエネルギー構造のおずかな変化にも敏感に影響される。例えば、低温で現れる種々の秩序状態、CDW、SDW、あるいは超伝導などは、磁気物性や直流物性にははっきり現れる一方、光学的測定でこれらの現象を観測するためには、これらのエネルギーギャップの大きさに相当する遠赤外領域で測定しなければならない。

実際に反射スペクトルを解析し、解釈するに当たっては、こうした限界を考慮し、応答関数の特徴(補章II)をうまく用いて解析法を選択する必要がある。以下、いくつかの方法について、利点と欠点を見ていく。

① 反射率 R に対する curve-fitting 法

利点 i) Kramers-Kronig 変換が不要なので、そ

の過程で混入する誤差や外挿の影響を受けない。

- ii) 測定で得られた情報をすべて活用できる。
- iii) 反射率 R は広い波数領域で、Drude パラメーター ε_c , ω_p 及び τ の値とも良く反映している。

欠点

- i) プラズマ端以下の波数に、広幅で振動子強度の大きな遷移が存在するときは、反射スペクトルに対する Drude 項の寄与が相対的に覆い隠されるので、信頼性に欠ける結果となる。
- ii) プラズマ端以下の高反射率の領域では、Drude パラメーターは R 自体よりもむしろ $1-R$ によって決まる。仮に R の誤差率が一定値 d であるとすると、 $1-R$ の誤差率は $dR/(1-R)$ で与えられるが、これは R が大きい (1 に近い) ときには極めて大きな値となる。

iii) R については、異なる分散の重ね合せが成り立たない。従って、隣接する分散の寄与を簡単に差引いたりすることはできない。また、反射スペクトルを見ただけでは、どんな分散が存在するのかがわかりにくい。

①の欠点が目立つ場合には、Kramers-Kronig 変換によって他の応答関数を得て、解析の対象とすることになる。

② 誘電関数の虚部 ϵ_2 または伝導度の実部 σ_1 に対する curve-fitting

- 利点
- i) 異なる分散の重ね合せが可能。
 - ii) スペクトルの形から、どこにどのような分散が存在するのかがわかりやすく、吸収スペクトルとの対応もつけやすい。
 - iii) Drude 項と他の項とが分かれて現れる。
 - iv) σ_1 の場合、 $1/\sigma_1 = 4\pi(\omega^2 + 1/\tau)/\omega^2$ と変形することにより、低波数領域で

Drude 項に対して容易に fitting できる。

- 欠点
- i) ϵ_2 や σ_1 に Drude 項の特徴が現れるのは $\omega < 1/\tau$ の低波数領域であり、低波数領域のデータが不十分なときには役に立たない。
 - ii) Kramers-Kronig 変換に影響される。

③ 誘電関数の実部 ϵ_1 に対する curve-fitting

- 利点
- i) 異なる分散の重ね合せが可能。
 - ii) プラズマ端より低波数側で、Drude 項による ϵ_1 は大きな負の値をもつ。従って、この領域では他の分散の影響を受けにくい。

- 欠点
- i) Drude 項の場合、 $\omega \gg 1/\tau$ の領域で ϵ_1 は τ にほとんど依らない。従って τ の値が収束せず、fitting は失敗する。 $\omega \approx 1/\tau$ の領域まで確保せねばならない。

ii) Kramers-Kronig 変換の影響を受ける。

一般に、 ϵ_1 、 ϵ_2 や σ_1 を用いた解析では、 $\omega \leq$

1/T の低波数領域まで必要とされることはいえる。ε₁ を用いた解析の例としては、Ehrenreich と Philipp²⁾ による Cu と Ag の反射スペクトルの研究がある。有機伝導体では、β-(BEDT-TTF)₂I₃ に対して、Tajima⁵⁾ によって ε₁ による方法が用いられた。

このような curve-fitting 法の対象とするだけでなく、Kramers-Kronig 変換によって ε₂ や σ₁ を求めて描いてみることによって、元の反射スペクトルでは見分けにくい分散の存在を明瞭に示すことができるので、解析に当たってはこれらを必ず参考にすべきである。

光学スペクトルの定量的解析方法としては、他に種々の総和則を用いる方法がある。この方法は、解析結果の斉合性を検討するのに役立つ、また、エネルギー範囲 (ω の範囲) を分割して解析できるという特徴を有している。しかし、本研究では用いなかったため、これ以上は議論しない。

§.2 Boltzmann - Bloch 方程式

本節では、伝導電子の Fermi 分布を考慮に入れた Boltzmann の輸送方程式 (Boltzmann - Bloch 方程式) を近似的に解き、光学的測定から Drude パラメータを得ることが、伝導電子のどんな挙動を観測していることになるのかを明らかにし、あわせて、バンド構造の評価への応用を述べる。

・ Fermi 分布関数、

$$f(\epsilon_k, T) = \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu(T))/k_B T} + 1} \quad (1)$$

を考える。ここで T は絶対温度、 k_B は Boltzmann 定数、 k は Bloch 状態を指定する波数ベクトル、 ϵ_k はその状態のエネルギーであり、 $\mu(T)$ は化学ポテンシャルである。今、外力によって系が平衡からわずかにずれたとすると、この分布関数は時空に依存する。外力として、電場 E の下で電子に働く力 $-eE$ を考え、 t の時間による全微分をとると、

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}f &= \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{dr}{dt} \cdot \text{grad}_r f + \frac{dk}{dt} \cdot \text{grad}_k f \\ &= \frac{\partial f}{\partial t} + v_k \cdot \text{grad}_r f + \frac{1}{\hbar}(-eE) \cdot \text{grad}_k f \quad (2)\end{aligned}$$

を得る。ここで v_k は電子の速度、また運動方程式、 $dP/dt = \hbar dk/dt = -eE$ を用いた。一方 f は、電子が様々な過程で散乱されるため、平衡状態での値 f_{eq} に戻ろうとする。その緩和の仕方が、緩和時間 τ による指数関数型緩和であると仮定する、すなわち時刻 $t=t'$ に外力がなくなったとして、 $f(t)$ は

$$f(t) = f_{eq} + (f(t') - f_{eq}) e^{-(t-t')/\tau}$$

のようにふるまうとする。上式を時間で微分し、 $t=t'$ とすると、

$$df/dt = -(f(t) - f_{eq})/\tau \quad (3)$$

となる。これを(2)と等しいと置いて、

$$-\frac{f-f_{eq}}{\tau} = \frac{\partial f}{\partial t} + v_k \cdot \text{grad}_r f - \frac{e}{\hbar} E \cdot \text{grad}_k f \quad (4)$$

を得る。これが、緩和時間近似によって整形化した Boltzmann-Bloch 方程式である。 f の f_{eq} からのずれ、 $g \equiv f - f_{eq}$ を導入すると、

$$-g/\tau = \frac{\partial g}{\partial t} + v_k \cdot \text{grad}_k g - \frac{e}{\hbar} E \cdot \text{grad}_k (f_{eg} + g)$$

上式右辺第3項は、次のように変形できる：

$$\begin{aligned} \frac{e}{\hbar} E \cdot \text{grad}_k (f_{eg} + g) &= e E \cdot \left(\frac{1}{\hbar} \text{grad}_k \varepsilon_k \right) \frac{\partial}{\partial \varepsilon_k} (f_{eg} + g) \\ &= -e E \cdot v_k \left(-\frac{\partial f_{eg}}{\partial \varepsilon_k} \right) + O(E^2) \end{aligned}$$

ここで、 $v_k = \hbar^{-1} \text{grad}_k \varepsilon_k$ 、また g は E の1次以上の項であることを用いた。以下、 $O(E^2)$ の項は無視する。微分方程式は、

$$\frac{\partial}{\partial t} g + v_k \cdot \text{grad}_k g + \frac{g}{\tau} = -e E \cdot v_k \left(-\frac{\partial f_{eg}}{\partial \varepsilon_k} \right) \quad (5)$$

となる。 E として

$$E = E_0 e^{i(q \cdot r - \omega t)}$$

を考える。 g が E と同じ時空依存性をもつとして、

$$g = g_0(k) e^{i(q \cdot r - \omega t)} \quad (6)$$

と置き、これを(5)に代入すると、

$$g_0(k) = -\frac{e \tau E_0 \cdot v_k}{i + \tau(q \cdot v_k - i\omega)} \left(-\frac{\partial f_{eg}}{\partial \varepsilon_k} \right) \quad (7)$$

という解が得られる。

応答関数として、電気伝導度 $\sigma(\omega)$ を計算する。テンソル σ の定義は、電流密度 J の α 成分を J_α 、 E の β 成分を E_β として、

$$J_\alpha = \sum_\beta \sigma_{\alpha\beta} E_\beta$$

である。平衡状態では $J = 0$ なので、 g のみが電流に寄与し、

$$J_\alpha = 2 \cdot \frac{1}{8\pi^3} \iiint (-e v_k)_\alpha g d^3k \quad (8)$$

である。2 はスピンの因子。(8) に (6), (7) を代入して、

$$J_\alpha = \frac{e^2}{4\pi^3} \sum_\beta E_\beta \iiint \frac{\tau (v_k)_\alpha (v_k)_\beta}{1 + \tau(q \cdot v_k - i\omega)} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E_k}\right) d^3k$$

添字 α, β はベクトルの成分を示す。以下、テンソルは対角化されているとし、その一つの成分に注目することにして、添字 α, β を略す。すなわち、 J, E, v_k は同じ方向にあるとして、

$$\sigma(\omega) = \frac{e^2}{4\pi^3} \iiint \frac{\tau v_k^2}{1 + \tau(q \cdot v_k - i\omega)} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E_k}\right) d^3k \quad (9)$$

を得る。ところで、体積素片 d^3k に対しては、次の公式

$$d^3k = \frac{d\varepsilon}{|\text{grad}_k \varepsilon_k|} dS$$

が成り立つ。ここで dS は、等エネルギー一面 $\varepsilon = \varepsilon(k)$ 上の面積素片である。また、物質中の光速を c' と書いて、

$$\omega = 2\pi c' |q| \gg |q \cdot v_k|$$

を仮定する。さらに、十分低温で電子系が Fermi 縮退しているとする、

$$-\partial f_{\text{eg}} / \partial \varepsilon_k \approx \delta(\varepsilon_k - \mu) = \delta(\varepsilon - \varepsilon_F)$$

である。ここで ε_F は Fermi エネルギーである。以上と、 $v_k = \hbar^{-1} \text{grad}_k \varepsilon_k$ を用いて、

$$\sigma(\omega) = \frac{e^2}{4\pi^2 \hbar} \int \frac{\tau v_F^2}{1 - i\omega\tau} \cdot \frac{dS_F}{|v_F|} = \frac{e^2}{4\pi^2 \hbar} \int \frac{v_F^2}{1/\tau - i\omega} \cdot \frac{dS_F}{|v_F|} \quad (10)$$

を得る。積分は Fermi 面上全体の面積分、 v_F は Fermi 速度で、 v_F^2 はその成分である。

もし τ の長依存性が小さく、(10) の積分の中のを定数と見なせるならば、

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{4\pi(1/\tau - i\omega)} \frac{e^2}{\pi^2 \hbar} \int \frac{v_F^2}{|v_F|} dS_F \quad (11)$$

となる。ここで、Drude モデルの式

$$\begin{aligned}\sigma(\omega) &= \frac{\omega}{4\pi i} [1 - \epsilon(\omega)] \\ &= \frac{\omega}{4\pi i} (1 - \epsilon_c) + \frac{\omega_p^2}{4\pi(1/\tau - i\omega)}\end{aligned}\quad (12)$$

と比較する。 $\epsilon_c = 1$ とすると、(11)は次のようになる。

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{4\pi(1/\tau - i\omega)} \omega_p^2 \quad (13)$$

$$\omega_p^2 = \frac{e^2}{\pi^2 k} \int \frac{v_F^2}{|v_F|} dS_F \quad (14)$$

以上の議論から、 τ と ω_p の物理的意味を考察することができる。まず τ は、(3)で表されているように、ある状態に電子がとどまる平均寿命である。(11)を得るときに、その値が k に強くは依存しないことを要請した。また、Drude式(13)を用いる際には、 τ の ω 依存性も通常無視する。次に ω_p は、(14)で表されているように、 v_F を通して Fermi 面付近のバンド構造を反映している。しかし、(14)は Fermi 面全体にわたる積分で表されているので、局所

的な構造、例えば Fermi 面の不連続的の有無などについては、 ω_p から知ることはできない。すなわち、光学的測定によって得られるのは Fermi 面付近の大域的な構造である。

二、三の特別な場合を議論する、まず $\omega=0$ 、すなわち直流の場合、(13) は

$$\sigma(0) = \omega_p^2 \tau / 4\pi \quad (15)$$

となる。直流伝導度の異方性は、 ω_p の異方性と τ の異方性を合わせたものである。これに対して、光学的測定では、両者を形式的に分離することが可能である。

次に、バンドが

$$\varepsilon(k) = \hbar^2 \left[\frac{1}{2m_x^*} k_x^2 + \frac{1}{2m_y^*} k_y^2 + \frac{1}{2m_z^*} k_z^2 \right] \quad (16)$$

のように、有効質量 m^* をもつ自由電子近似で表される場合を考える。x 方向に注目して (14) の計算を行なう。Fermi 面上の面積素片 dS_F に対して、

$$dS_F = \sqrt{1 + \left(\frac{\partial k_x}{\partial k_y}\right)^2 + \left(\frac{\partial k_x}{\partial k_z}\right)^2} dk_y dk_z$$

$$\begin{aligned}
 &= \sqrt{1 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial k_y}\right)^2 / \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial k_z}\right)^2 / \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x}\right)^2} dk_y dk_z \\
 &= \frac{|v_F|}{|(v_F)_x|} dk_y dk_z
 \end{aligned}$$

が成り立つから、

$$\frac{\pi^2 \hbar}{e^2} \omega_p^2 = \iint \frac{(v_F)_x^2}{|v_F|} \cdot \frac{|v_F|}{|(v_F)_x|} dk_y dk_z = \iint |(v_F)_x| dk_y dk_z$$

$(v_F)_x = \hbar^{-1} (\partial \varepsilon / \partial k_x) = \hbar k_x / m_x^*$ を代入して、

$$\frac{\pi^2 \hbar}{e^2} \omega_p^2 = \frac{\hbar}{m_x^*} \iint |k_x| dk_y dk_z$$

積分範囲 (Fermi面の $k_y k_z$ 面上への射影の2倍) を考えると、この積分は Fermi 面で囲まれる体積に等しい。この体積は、電子の数密度を n とすると、 $4\pi^3 n$ であるから、結局

$$(\omega_p^2)_x = \frac{4\pi n e^2}{m_x^*} \quad (17)$$

という、よく知られた式 (前節 (3) 式) が得られる。

最後に、一般の二次元バンド、

$$\varepsilon = \varepsilon(k_x, k_y)$$

を考える。 k_x, k_y, k_z は直交座標系であるとし、 k_z 方向の逆格子ベクトルの成分を z^* と書く。今、 k_z 方向には分散がない、すなわち、 $(v_F)_z = 0$ より

$$(\omega_p^2)_z = 0$$

である。また、

$$dS_F = \frac{|v_F|}{|(v_F)_x|} dk_y dk_z = \frac{|v_F|}{|(v_F)_y|} dk_x dk_z$$

より、

$$\left. \begin{aligned} \frac{\pi^2 \hbar}{e^2} (\omega_p^2)_x &= z^* \int_{\text{F.S.}} |(v_F)_x| dk_y \\ \frac{\pi^2 \hbar}{e^2} (\omega_p^2)_y &= z^* \int_{\text{F.S.}} |(v_F)_y| dk_x. \end{aligned} \right\} (18)$$

を得る。すなわち、適当なバンドモデルが与えられ、 ε_F が知られば、(18) によって、 $(\omega_p^2)_x$ と $(\omega_p^2)_y$ とから、他に2つのパラメーターを決定できる。この結果は、次章で用いる。

文献

- 1) R. K. Ahrenkiel , *J. Opt. Soc. Am.*, 61, 1651 (1971)
- 2) H. Ehrenreich and H. R. Philipp , *Phys. Rev.*,
128, 1622 (1962)
- 3) H. Tajima , K. Yakushi , H. Kuroda and G. Saito,
Solid State Commun., 57, 911 (1986)

第 4 章

θ -(BEDT-TTF)₂X
の反射スペクトル

§.1 序

BEDT-TTF (bis(ethylene dithio)tetrathiafulvalene $C_{10}H_8S_8$)の陽イオンラジカル塩は、 β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ における超伝導の発見¹⁾以来、多くの物性研究が集中されてきた物質群である。中でも β -I $_3$ 塩の超伝導転移温度、 T_c が1.3 kbar程度の加圧によって常圧下の約1 Kから急に上昇して約7 Kとなる現象、²⁻³⁾及び同じ結晶構造の β -相で対イオンをI Br_2 、⁴⁾I $_2$ Br、⁵⁾AuI $_2$ 、⁶⁾のように長さの異なるもので置き換えた場合の物性変化が、系統的に研究された。そこで明らかになったことは、加圧によって T_c が上昇した相(high T_c 相)は常圧下でも存在していること、⁷⁻⁹⁾ β -I $_2$ Br塩は陰イオン配向の乱れのため超伝導を示さないが、 β -I Br_2 塩、 β -AuI $_2$ 塩はそれぞれ常圧下で $T_c \approx 2.8$ K、¹⁰⁾4~5 K⁶⁾の超伝導体であること、 β -I $_3$ 塩では約200 K以下で不整合格子変調が発生し、¹⁰⁻¹²⁾これが通常は常圧下でhigh T_c 相が現れな

い原因らしいこと、などである。このように、BEDT-TTF塩の物性は陰イオン側の事情やわずかな格子の歪みにも微妙に影響される。Kobayashiらは、 I_3^- と AuI_2^- を混合した系で、格子変調を制御することを試みるため、 $(n-C_4H_9)_4NI_3$ と $(n-C_4H_9)_4NAuI_2$ を95:5のモル比で含むTHF溶液中でBEDT-TTFを電解酸化して結晶成長を行なった。その結果得られた結晶に、 β -相とは異なる超伝導体、 θ -相¹³⁾及び κ -相¹⁴⁾が含まれていた。

θ -相の物性や構造の特徴について、まとめておく。

(1) 組成

θ -相はBEDT-TTFと1個の陰イオン X^- との2:1塩で、 $\theta-(BEDT-TTF)_2X$ と書ける。Xの主成分は I_3^- であって、不純物として AuI_2^- または I_2Br^- を含む。^{13,15)}不純物の割合は、電解液中よりも小さくなっており、 $\theta-(BEDT-TTF)_2(I_3)_{1-x}(X)_x$; $X = AuI_2, I_2Br, x \ll 1$ と表せる。

(2) 超伝導

$X = AuI_2$, $x < 0.02$ なる試料で、 $T_c = 3.6$ K である。¹³⁾ $X = AuI_2$, $x = 0.03$ あるいは $X = I_2Br$, $x \approx 0$ なる試料では転移が不完全となり、4K 付近で一度抵抗が急減した後に残留抵抗が見られた。¹⁵⁾ 中には全く超伝導を示さない試料もある。¹⁶⁾

(3) 結晶構造^{17, 18)}

BEDT-TTF 分子から成る伝導層と陰イオン層とが交互に積層している。伝導層内の分子配置を図 1 に示した。分子間相互作用が二次元的ネットワークを作っていることが示唆される。

陰イオンの配列を考慮に入れると、その占有の仕方には 2 つのモードが可能である。晶系は monoclinic で、実際の結晶はその双晶となっている¹⁹⁾。空間群 $P2_1/c$, $a_m = 9.928$, $b_m = 10.076$, $c_m = 34.220 \text{ \AA}$ 及び $\beta = 98.39^\circ$ 。

陰イオンの配列を平均化した構造は、

orthorhombic, 空間群 $Pnma$, $a_0 = 10.076$, $b_0 = 33.853$, $c_0 = 4.964$ Å, $z = 2$ である。

この両者の構造で、BEDT-TTF 分子側には差異は認められない。そこで、本論文では特に断わらない限り、結晶軸の取り方として、orthorhombic 平均構造のものを採用する。

伝導層は ac 面内に抜がっている。この面内で、monoclinic 構造の単位格子は、orthorhombic 構造の単位格子を、 c 軸方向に 2 倍化したものとなっている。平均構造では、 c 軸に平行な 2 本の等価なスタック鎖が存在し、鎖内の分子は互いに並進の関係にある。隣接鎖間の分子面のなす角は 79.6° である。また、分子は全て対称心上に位置する。

なお、 θ -(BEDT-TTF) $_2X$ と同型の結晶構造が、(BMDT-TTF) $_2X$; BMDT-TTF = bis(methylenedithio)tetrathiafulvalene, $X = AuI_2, AuBr_2, AsF_6$ について知られている¹⁹⁾。

(4) 電気抵抗¹⁶⁾

室温から T_c に至るまで金属的。試料依存性が極めて大きい。室温での ac 面内の抵抗率は、 $3.53 \times 10^{-3} \sim 2.80 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ (伝導度で $35 \sim 283 \text{ S cm}^{-1}$)。室温と 4.2 K との抵抗比は $38 \sim 181$ 。

(5) 磁気抵抗²⁰⁾

結晶軸と磁場の角度に依存し、かつ、磁場にほぼ比例し、飽和しない。値自体も異常に大きい。

以上のような特徴をもつ θ -(BEDT-TTF)₂X に対して、本研究で次のような観点から、光学的測定及びその結果の解析・解釈を行なった。

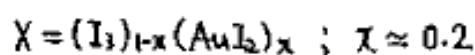
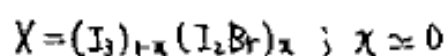
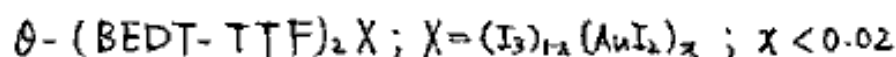
I. 光学的測定の利点、つまり異方性の定量的評価が容易なことを話かして、上記(5)に述べた二次元的分子間相互作用の存在を示し、バンドモデルの立場から二次元面内の異方性を評価し、伝導バンドや Fermi 面の構造

を定める。

II. 上記(2)や(4)に述べた直流電気物性の試料依存性が、光学的性質に与える影響を調べると。

§. 2 試料

前節 I, II の目的に用いた試料は、東邦大学理学部の小林速男教授と加藤礼三博士によって合成された、次の3個の結晶を用いた：



以下、本論文ではこれらを順に #1, #2, #3 と記すことにする、#1 は完全な超伝導を示す試料であり、#2 と #3 は超伝導が不完全な試料である。

また、文献⁴⁾とほぼ同じ条件で θ -相や κ -相の結晶成長を試みたところ、 θ -相の結晶を約 30 個得ることに成功した。 θ -相であることは、赤外反射スペクトルまたは X 線振動写真によって確かめた。この過程で次のことがわかった。

- (i) θ -相は特定唯一の電解セル(液量 15ml, グラスフィルター付)のみから析出した。

なぜこのセルから析出したのかは不明。

- (2) セル以外の条件、例えば電極の形状や原料の微妙な濃度などは余り関係ない。また電解は必ずしも不活性雰囲気下で行なう必要はなく、セルを密閉しさえすればよい。
- (3) β -相と共に α -相が析出しやすい。 α -相は主に電極表面から成長し、薄くてしばしば湾曲した不規則な形の広い結晶である。これに対し、 β -相はセルの底に沈んで成長し、厚みのあるブロック状の結晶で、広い面は長方形であった。

5.3 測定

第2章 5.2 に記した方法に従った。#1~#3 に対する測定は、全て ac 面に光を垂直入射して行なった。光学軸は a 軸及び c 軸なので、電場が a 軸または c 軸になるように偏光方向をとった。以下これを $E \parallel a$ などと表すことにする。測定を行なった波数領域は表1にまとめた。

これとは別に、結晶成長の実験で得られた厚みのある結晶（厚さ $\sim 0.3\text{mm}$ ）に対して、その bc 面に垂直に光を入射し、電場を b 軸に平行 ($E \parallel b$) にして、近赤外 \sim 可視領域、 $4400 \sim 20000\text{cm}^{-1}$ で反射スペクトルを測定した。

§.4 結果及び考察

図2に、完全な超伝導を示す試料#1の室温の反射スペクトルを示した。 $E//a$ 、 $E//c$ ともにDrude的な分散を示していて、プラズマ端が存在する。これは他のBEDT-TTF塩の場合²¹⁻²³⁾と異なる点である。このことは、図5に示した誘電関数の実部、 ϵ_1 の室温のものを参照するとは、きりする。 ϵ_1 は低波数側で明らかに負の方へ落ち込んでおり、Drude型分散の特徴を示している。他方、 β -(BEDT-TTF)₂X; X = I₃²⁴⁾, AuI₂²⁵⁾の室温における ϵ_1 は着しくDrude型からはずれている。他のBEDT-TTF塩のスペクトルがDrude型からはずれてしまうのは、ギャップを越える遷移、例えばバンド間遷移が存在しているとして説明可能であった^{21-23), 25)}。 θ -(BEDT-TTF)₂Xの場合、平均構造での対称性を考えると、バンド間遷移は禁制と考えられ、実際に点電荷近似^{21, 26)}によってバンド間遷移のスペクト

ルの計算を行な、たところ、バンド間遷移は全く現れなかった。従って、 θ -(BEDT-TTF) $_2$ XのスペクトルがDrude的となっている理由は、バンド間遷移の欠如であるとして理解できる。

$E \parallel a$, $E \parallel c$ 双方の 1100 cm^{-1} 付近に見られるコブは、伝導電子の遷移とカップルしたBEDT-TTF分子の分子内全対称振動モード (electron-molecular vibration coupling あるいは e-mv カップリング) によるものと帰属できる。その線幅と位置は、他のBEDT-TTF塩の場合と一致している。Meneghettiらが α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ に対して与えた結果²⁷⁾によれば、このモードはC=C伸縮モードであると考えられる。また、 $E \parallel c$ スペクトルの 20000 cm^{-1} 付近のピークは、I $_3^-$ イオンの分子内電子遷移に帰属できる。かけた電場の方向(c軸)とI $_3^-$ イオンの長軸方向は近い。

図2の挿入図に示したのは、 $E \parallel b$ スペクトルである。 10000 cm^{-1} 付近を中心とした分散が現れている。遷移モーメントの方向(b軸

に近い方向)はBEDT-TTF分子の長軸方向に近いので、この分散はBEDT-TTF陽イオンラジカルの分子内遷移に帰属される。この帰属はまた、BPDT-TTF (bis(propylenedithio)tetrathiafulvalene)のラジカル塩の研究²⁸⁾によっても支持される。Lorentz型モデル関数を用いたcurve-fittingによって、この遷移のエネルギーは1.22 eVと評価される。

図3, 図4と図5に、それぞれ#1の反射スペクトル, 伝導度スペクトル(σ), と誘電関数(ϵ)の温度依存性を示した。 σ と ϵ は、反射スペクトルからKramers-Kronig変換によって求めた。Drudeパラメーターを求めるためにまず、Drudeモデル(バンド内遷移のみを含む)を用いて、反射スペクトルのcurve-fittingを試みた。しかし、Drudeモデルだけでは、プラズマ端付近のスペクトルの形を十分に再現できず、実測のものより鈍い曲線しか得られなかった。これはプラズマ端の低波数側に広幅で弱い分散が存在していることと

示す。図4の(1)で、矢印で示した部分の肩がその分散である。先に述べた $e-mv$ カップリングはこの分散とカップルして現れたものと考えられるが、これを考慮に入れると、この分散の起源は次のように説明できる。平均構造においては、全ての BEDT-TTF 分子は対称心上に位置し、点電荷近似の範囲内でバンド間遷移は禁制となる。しかし、*monoclinic* の真の構造では対称性が低下し、単位格子内の2本のスタックのうち一方では分子が対称心上になく、このスタックが2倍周期化することが可能になっている。室温の構造解析ではこのようなズレは見出されていない¹⁸⁾が、陰イオンのポテンシャルの効果やごくわずかな分子の変位によって、バンド間遷移は許容になりうる。さらに、 $e-mv$ カップリングが出現するためには、分子が対称心からはずれて位置していることが必要であり²⁰⁾、これも上の考え方を支持している。 θ -(BEDT-TTF)₂X の反射スペクトルに見られた $e-mv$ カップ

リングとバンド間遷移はともに単位格子の対称性の低下(2倍周期化)によって出現したものであるとして、上記のように説明できる。e-mvカップリングはバンド間遷移による分子間電荷移動と分子内振動とが相互作用して現れるものであり、上記の議論のようにして、e-mvカップリングを用いてバンド間遷移の存在を推論することができる。この方法はまた、他のBEDT-TTF塩のスペクトルの様相ともフジフマが合っている。それらにおいて、e-mvカップリングの強度とバンド間遷移の強度とは、ほぼ並行関係にある^{20-23, 25-27})。なお、上述のようなわずかな2倍周期化は、バンド内遷移をDrudeモデルで解析してFermi面の形状を評価するとき、orthorhombic平均構造を参照することを妨げるものではない。光学的測定はバンド構造の詳細には影響されにくいので、わずかな2倍周期化の効果は、単にc方向の逆格子ベクトルを1/2倍するだけと考えてよい。

以上の考察によれば、正しい Drude パラメーターを求めるためには、赤外域に存在するバンド間遷移の寄与を除去して解析を行なわねばならない。今の場合その方法としては、i) Drude-Lorentz モデルを用いて反射スペクトルの curve-fitting を行なう、ii) Drude モデルを用いて ϵ_1 の curve-fitting を行なう、の二つが考えられる。ii) は β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ に対して適用された方法²⁹⁾だが、 θ -(BEDT-TTF) $_2$ X に対して用いると、前章 5.1 に述べたように緩和時間 τ の値の収束が悪くて成功しなかった。一方、i) の方法によれば、ほぼ満足に実験のスペクトルを再現できたので、専らこの方法によって解析を進めた。Drude 項によってバンド内遷移の寄与を、Lorentz 項によってバンド間遷移と I $_3^-$ の分子内遷移の寄与を表して用いている。図 3 の実線は、Drude-Lorentz モデルによる計算値である。

Fitting で得られた Drude パラメーターを、表 2 (a) にまとめた。これからわかるように、

低温になるに従って ω_p もとも増大している。 ω_p の変化は、格子の収縮に伴ってキャリア密度が増加することによ、て説明できる程度である。この変化は、低温で格子振動による電子の散乱が減少することによると考えられる。スペクトルの温度変化を決めているのは、主にこの方である。これは、反射スペクトルにおいてプラズマ端が鋭くなって低波数側の反射率が上昇することに、伝導度スペクトルにおいては振動子強度が低波数側に集中していくことに対応している。また、誘電関数の実部は、どの温度でも Drude 的な特徴を示している。

不完全な超伝導を示す試料、#2 と #3 の反射スペクトルの温度依存性を図6 と図7に示した。#2 の試料の表面は他の2つに比べて傷が多いので、反射率が低めになっている。これらに対しても #1 と同じように Drude-Lorentz モデルで反射スペクトルの curve-fitting を行ない、得られた結果を表2 (b), (c)

に与えた。なお、#1と#2の低温の $E//C$ の ε_c の値が大きくなっているのは、 4400 cm^{-1} 以上の領域のスペクトルを測定しなかつたために 20000 cm^{-1} 付近の I_3^- の分子内遷移の寄与が ε_c に含まれたことによる。#3ではこのようなことはない。 20000 cm^{-1} という値は、問題にしている赤外領域に比べて十分高いので、 ω_p や τ の値への影響は十分小さい。

3つの試料で、スペクトルの様相や温度依存性の傾向は似通っている。静的なバンド構造が試料によって大きく異なっているとは考えられないので、試料依存性を反映するとすれば、 τ 及びその温度変化である。そこで τ を温度に対してプロットしてみたのが図8である。データの乱れの少ない $E//C$ の方を見ると、低温部で#1の τ は減少し続けるのに対し、#2と#3の τ の変化は緩やかになっている。

以下、この差が有意なのか、あるいは、どれだけ直流伝導度の挙動を説明できるのか、

について検討する。

前章で述べたように、プラズマ端より低波数側での反射率 R については、 $1-R \approx 2\tau^{-1}/\omega_p$ である。 τ が大きいときには R が 1 に近づくので、誤差が大きくなる。今の場合、 R の値 (~ 0.8)、curve-fitting の一致の精度、及び R の精度 (~ 0.02) を総合すると、 τ^{-1} に 1 割強の誤差が含まれると推定される。従って図 8 の差異は辛うじて有意という程度のものである。このように、 τ が大きい場合には一般に、反射スペクトルから τ を精度よく決定するのは困難である。

次に、 ω_p と τ から直流伝導度を求める式、

$$\sigma(0) = \omega_p^2 \tau / 4\pi$$

を用いて Drude パラメータから計算した σ_{calc} 及び $\rho_{calc} = \sigma_{calc}^{-1}$ を表 3 にまとめた。#2 の σ_{calc} が小さめなのは、反射率が低めとなった影響であり、本質的なものではない。図 9 には、文献に与えられた抵抗率をこれらと比較して描いた。これから、 ρ_{calc} は実測の抵

抗率と必ずしも一致するとはいえず、 ρ_{calc} の温度依存性は実験のものより小さめで、高温になるほど不一致が大きくなることがわかる。

このように光学的測定は直流伝導度を忠実に反映しているとはいえず、直流伝導度の試料依存性・温度依存性は、主として、光学的性質には反映されにくい要因によって説明されるべきである。この結論は、後から得た

20数個の結晶の室温の赤外反射スペクトルも井1や井3のものとはよく一致していたことから支持される。さらに詳しい考察を、バンド構造を評価した上で、再び行なう。

さて、表1に示した ω_p の値は、Fermi面近傍のバンド構造を反映している。前章5.2の議論で示したように、 ω_p とバンド構造を結びつける式(第3章5.2 (14)式)は、伝導電子がFermi縮退していることを仮定して導出される。また、低温になるほど反射スペクトルに対するDrude項の寄与はは、きり現れている。従って、低温の解析結果を用いる方が望

ましいと考えられるので、以下では井1の16
Kの結果を用いて議論する。

図10に Kobayashiら¹⁷⁾によって計算された強
結合バンドとFermi面を示した。これによる
と、よい近似で、Fermi面からバンド上端にか
けてのバンドを放物楕円面で表せる。有効質
量 m_a^* , m_c^* を導入して、バンドを次式で近似
する：

$$\varepsilon(k_a, k_c) = -\hbar^2 k_a^2 / 2m_a^* - \hbar^2 k_c^2 / 2m_c^*$$

前章 §.2 (17) 式と同じ考え方により、 ω_p と m^*
とは

$$m_j^* = 4\pi n e^2 / (\omega_p^2)_j, \quad j = a \text{ and } c$$

によって結び付けられる。ここで n はホールの
数密度である。他方、バンド上端から測ら
れた Fermi エネルギー ε_F は、 N_h を ac 面の単位
面積中のホール数として、

$$\varepsilon_F = \pi \hbar^2 N_h / (m_a^* m_c^*)^{1/2}$$

で与えられる。 n と N_h は格子定数(室温)から
見積もられる。これらの関係式と、 $(\omega_p)_a = 1.05$
eV, $(\omega_p)_c = 0.73$ eV を用いて、 $m_a^* = 1.5 m_e$, m_c^*

$= 3.0 m_e$ 及び $E_F = 0.23 \text{ eV}$ を得た。これによ
って描いた Fermi 面の形状を、図 11 (a) に示
す。

一方、Orthorhombic 平均構造では、伝導層
内の構造は対称性が高く、最近接相互作用は
2種類だけである(図 1)。そして強結合バン
ドは次式で与えられる:

$$E(k_a, k_c) = 2t_c \cos(c k_c) \pm 4t_a \cos\left(\frac{a k_a}{2}\right) \cos\left(\frac{c k_c}{2}\right)$$

ここで transfer 積分、 t_a と t_c は図 1 に定義さ
れたものである。バンドを表すパラメーター
としては t_a , t_c の他に Fermi エネルギー E_F の
合わせて 3 つである。一方、実験からは、 N_h ,
 $(\omega_p)_a$, 及び $(\omega_p)_c$ がわかっている。従って、
数値計算によって 3 つのバンドパラメーター
が決定できる。すなわち、

$$\begin{cases} N_h = \frac{2}{4\pi^2} \int |k_a| dk_c \\ \frac{\pi^2 k_c}{e^2} (\omega_p)_a = \frac{2\pi}{b/2} \int |(v_F)_a| dk_c \\ \frac{\pi^2 k_a}{e^2} (\omega_p)_c = \frac{2\pi}{b/2} \int |(v_F)_c| dk_a \end{cases}$$

を連立して、未知数 E_F, t_a, t_c について解けばよい。第1式は、Fermi エネルギーより上にある状態の数がホール数の数に一致することを表し、第2、第3式は、第3章 §.2 (18) を今の場合に適用したものである。積分範囲は、Fermi 面上を一周するようにとる。非線形最小二乗法を用いたプログラムを作成し、#1の16Kのデータ (ω_p) を用いて得た結果は、 $t_a = 0.080 \text{ eV}$, $t_c = 0.046 \text{ eV}$, $E_F = 0.118 \text{ eV}$ である。バンド上端から測った Fermi エネルギーは、 $\varepsilon_F = 2t_c + 4t_a - E_F = 0.29 \text{ eV}$ と求められる。これらのパラメータを用いて描いた伝導バンドの構造と Fermi 面の形状を図11(b)に描いた。

図11(a), (b)の Fermi 面の形状は極めてよく一致している。一方、図10のものとは比べると異方性はやや大きくなっている。Kobayashi¹⁷⁾は重なり積分として、 $S_a = -4.2 \times 10^{-3}$, $S_c = -6.4 \times 10^{-3}$ ($S_a/S_c = 0.66$) と見積もっているが、本研究で得られた transfer 積分の比は、 $t_a/t_c =$

1.7 であり、スタック間の相互作用が大きくなっている。ここで評価したバンドパラメータは、他試料・他温度の ω_p を用いたり、格子定数を 5% 小さくしたりしても、約 1割以下の変化の範囲内におさまっている。以上で伝導バンド及び Fermi 面の構造や異方性を評価することができた。

ここで求めたバンドパラメータによって Fermi 速度、 v_F を計算することができ、上記のいずれのモデルを用いても、 $(v_F)_a = 2 \times 10^7 \text{ cm s}^{-1}$ 、 $(v_F)_c = 1.5 \times 10^7 \text{ cm s}^{-1}$ と求められた。これと緩和時間 τ を用いて、平均自由行程 $l \equiv v_F \tau$ を見積もることができ、 l について l の温度依存性を表 4 に示した。この値と分子間距離 ($\sim 5 \text{ \AA}$) を比較すると、室温付近では l が短くなって分子間距離と同程度になっている。これは、室温付近では電子の波動関数の拡がり小さく、電子間クーロン反発力を感じやすくなっていることを示唆する。この場合、低エネルギー領域の現象、例

えば直流伝導度の挙動は、バンドモデルでは考えにくくなってくるのに対し、光学的性質はその影響を受けにくい。

次に結晶の不完全性を考える。§1で述べたように、 θ -(BEDT-TTF) $_2$ Xの結晶は少量の不純物を含む上、陰イオンの配列に2種類のモードが可能で、実際の結晶はところどころでそのモードが切換わった双晶となっている。つまり、欠陥を挟んでドメインが多数存在している。当然、欠陥の存在は直流伝導度に影響される。一方、電磁波の振動の1周期の間に Fermi 面上の電子が動く長さは、およそ v_F/ω であり、反射スペクトルを測定した波数領域の大半では、平均自由行程 $l = v_F \tau \leq 50 \text{ \AA}$ よりも短い。ドメインの長さが l よりもかなり長いと仮定すると、光学的性質はドメインの存在には余り影響されないと考えられる。

以上のように考えると、直流伝導度を決める緩和時間 τ_{dc} は次のように表せる：

$$\frac{1}{T_{dc}} = \frac{1}{T_{one-electron}} + \frac{1}{T_{electron\ correlation}} + \frac{1}{T_{twinning\ defect}}$$

ここで、 $T_{one-electron}$ は通常の金属の理論で与えられる緩和時間で、一般に

$$\frac{1}{T_{one-electron}} = \frac{1}{T_{imp}} + \frac{1}{T_{phonon}}$$

と書ける。 T_{imp} は点状の不純物による散乱緩和時間で、温度に殆んど依存しない。 T_{phonon} は格子振動による散乱緩和時間で、Debye 温度より高温で温度に反比例する。 $T_{electron\ correlation}$ は室温付近での電子間クーロン反発による散乱の寄与、 $T_{twinning\ defect}$ は双晶ドメインの境界による抵抗の寄与を表す。光学的測定から求まる T_{opt} は、 $T_{one-electron}$ を主に反映していると考えられる。

その他に T_{opt} と T_{dc} の不一致を与える原因としては、Debye 温度より低温での非弾性散乱の効果^{20,31)}、分子内振動や光学フォノンの寄与³²⁾を挙げることができると考えられる。なお、 θ -(BEDT-TTF)₂X の ESR の線幅 (スピン・格子緩和

時間に対応する)の挙動にも、光学的測定と同様に、直流伝導度との不一致が見出されている³³⁾。

T_{opt} が *Two-electron* を主に反映していると仮定すれば、Debye 温度より高温での T_{opt} の温度変化から、無次元の電子-格子相互作用定数を次式によって定めることができる³⁴⁾。

$$\lambda = (\hbar/2\pi k_B) (\Delta T^{-1}/\Delta T)$$

β -(BEDT-TTF)₂I₃ に対しては、比熱の測定から Debye 温度、 $\theta_D = 52$ K と求められる³⁵⁾。
 θ -(BEDT-TTF)₂X に対してもその値は余り変わらないと仮定し、図 8 に示した T^{-1} の T に対する傾き (75~200 K の範囲) から λ を見積ると、//a に対して $\lambda = 0.45$, //c に対して $\lambda = 0.55$ を得る。これらの値は弱結合 BCS 超伝導体としてはやや大きすぎるものであるが、Yamaji が β -(BEDT-TTF)₂I₃ について示した³⁶⁾ ように、分子内振動の寄与を含んでいるとも考えられる。

一方、 θ -(BEDT-TTF)₂X に対しては

上部臨界磁場 H_{c2} の測定から、 ac 面内の Ginzburg-Landau コヒーレンス長として、 $\xi = 380 \text{ \AA}$ が与えられている¹⁴⁾。この物質の超伝導が clean なものであると仮定すると、BCS gap, 2Δ , は

$$\Delta = 0.74 \hbar v_F / \pi \xi$$

によって与えられる。 $(v_F)_a = 2 \times 10^7 \text{ cm s}^{-1}$ を用いると $\Delta/k_B = 9 \text{ K}$, $(v_F)_c = 1.5 \times 10^7 \text{ cm s}^{-1}$ からは $\Delta/k_B = 7 \text{ K}$ と計算される。 Δ と T_c の関係式

$$\Delta = 1.76 k_B T_c$$

を用いて、実測の $T_c = 3.6 \text{ K}$ から計算される Δ は、 $\Delta/k_B = 6.3 \text{ K}$ である。

この系における超伝導の試料依存性に関しては、§.1 で β -(BEDT-TTF)₂X について述べたように、BEDT-TTF 塩の超伝導が陰イオンの配向や格子歪みに強く影響されることを考慮すると、不純物陰イオンや双晶欠陥の効果を考えるべきである。直流伝導度について見たように、光学的測定からこのような現象の影響を調べるのは困難である。もし

ろ高圧下の電気伝導度の測定や低温での構造研究によれば、何らかの知見が得られるかも知れない。

3.5 結論

θ -(BEDT-TTF)₂X の光学的性質は、バンドモデルに基づいて理解することができ、スペクトルの解析によって、伝導バンドの構造や Fermi 面の形状・異方性が評価された。直流伝導度との不一致など、試料依存性にかかわる問題は、光学的性質が伝導電子系の一電子的挙動を主に反映するのに対し、直流物性はそれ以外の要因にも強く影響されていることを示唆している。また、室温付近での平均自由行程が極めて短かく評価されることは、有機分子性伝導体の室温付近での物理的状況の複雑さを示すものと考えられる。

文献

- 1) E. B. Yagubskii, I. F. Shchegolev, V. N. Laukhin, P. A. Kononovich, M. V. Kartsovnik, A. V. Zvarykina and L. I. Burakov, *JETP Lett.*, 39, 12 (1984)
- 2) V. N. Laukhin, E. E. Kostyuchenko, Yu. V. Sushko, I. F. Shchegolev, E. B. Yagubskii: *JETP Lett.*, 41, 81 (1985)
- 3) K. Murata, M. Tokumoto, H. Anzai, H. Bando, G. Saito, K. Kajimura and T. Ishiguro: *J. Phys. Soc. Jpn*, 54, 1236 (1985); *ibid*, 54, 2084 (1985)
- 4) J. M. Williams, H. H. Wang, M. A. Beno, T. J. Emge, L. M. Sowa, P. T. Capps, F. Behroozi, L. N. Hall, K. D. Carlson and G. W. Crabtree: *Inorg. Chem.*, 23, 3839 (1984)
- 5) T. J. Emge, H. H. Wang, M. A. Beno, P. C. W. Leung, M. A. Firestone, H. C. Jenkins, J. D. Cook, K. D. Carlson, J. M. Williams, E. L. Venturini, L. J. Azevedo, and J. E. Schirber, *Inorg. Chem.*, 24, 1736 (1985)
- 6) H. H. Wang, M. A. Beno, U. Geiser, M. Firestone, K. S. Webb, L. Nunez, G. W. Crabtree, K. D. Carlson, J. M. Williams, L. J. Azevedo, J. F. Kwak and J. E. Schirber, *Inorg. Chem.*, 24, 2465 (1985); K. D. Carlson, G. W. Crabtree, L. Nunez,

- H. H. Wang, M. A. Beno, U. Geiser, M. A. Firestone,
K. S. Webb and J. M. Williams; *Solid State Commun.*, 57,
89 (1986).
- 7) M. Tokumoto, K. Murata, H. Bando, H. Anzai, G. Saito,
K. Kajimura and T. Ishiguro; *Solid State Commun.*, 54,
1031 (1985).
- 8) F. Creuzet, G. Creuzet, D. Jerome, D. Schweitzer, and
H. J. Keller; *J. Physique Lett.*, 46, L-1079 (1985).
- 9) J. E. Schirber, L. J. Azevedo, J. F. Kwak, E. L. Venturini,
M. A. Beno, H. H. Wang, and J. M. Williams; *Solid State
Commun.*, 59, 525 (1986).
- 10) T. J. Emge, P. C. W. Leung, M. A. Beno, A. J. Schultz,
H. H. Wang, L. M. Sowa, and J. M. Williams; *Phys. Rev. B*
30, 6780 (1984).
- 11) P. C. W. Leung, T. J. Emge, M. A. Beno, H. H. Wang, and
J. M. Williams; *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 7644 (1984).
- 12) P. C. W. Leung, T. J. Emge, M. A. Beno, H. H. Wang, J. M.
Williams, V. Petricek, and P. Coppens; *J. Am. Chem. Soc.*,
107, 16184 (1985).
- 13) H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, Y. Nishio, K. Kajita

- and W. Sasaki, *Chem. Lett.*, 1986, 789
- 14) R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, S. Moriyama, Y. Nishio, K. Kajita, and W. Sasaki, *Chem. Lett.*, 1987, 507
- 15) R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, Y. Nishio, K. Kajita, and W. Sasaki, *Chem. Lett.*, 1986, 957
- 16) K. Kajita, Y. Nishio, S. Moriyama, R. Kato, A. Kobayashi, H. Kobayashi, and W. Sasaki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, to be published.
- 17) H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, Y. Nishio, K. Kajita, and W. Sasaki, *Chem. Lett.*, 1986, 833
- 18) A. Kobayashi, R. Kato, H. Kobayashi, S. Moriyama, Y. Nishio, K. Kajita, and W. Sasaki, *Chem. Lett.*, 1986, 2017
- 19) R. Kato, H. Kobayashi, and A. Kobayashi, *Chem. Lett.*, 1987, 567
- 20) K. Kajita, Y. Nishio, S. Moriyama, R. Kato, A. Kobayashi, H. Kobayashi and W. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, Supplement 26-3 (1987)
- 21) H. Tajima, K. Yakushi, H. Kuroda and G. Saito, *Solid State Commun.*, 56, 159 (1985)
- 22) H. Tajima, K. Yakushi, H. Kuroda and G. Saito, *Solid*

- State Commun., 56, 251 (1985)
- 23) K. Yakushi, H. Kanbara, H. Tajima, H. Kuroda, G. Saito and T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60, 4251 (1987)
- 24) C. S. Jacobson, J. M. Williams, and H. H. Wang, *Solid State Commun.*, 59, 937 (1985)
- 25) C. S. Jacobsen, D. B. Tanner, J. M. Williams, U. Geiser, and H. H. Wang, *Phys. Rev. B* 35, 9605 (1987)
- 26) H. Tajima, A. Thesis for the Degree of Doctor of Science
- 27) M. Meneghetti, R. Bozio, C. Pecile, *J. Physique*, 47, 1377 (1986)
- 28) K. Yakushi, H. Tajima, T. Ida, M. Tamura, H. Hayashi, H. Kuroda, A. Kobayashi, H. Kobayashi and R. Kato, *Synthetic Metals*, in press.
- 29) H. Tajima, H. Kanbara, K. Yakushi, H. Kuroda and G. Saito, *Solid State Commun.*, 57, 911 (1986)
- 30) T. Holstein, *Phys. Rev.*, 96, 535 (1954)
- 31) P. B. Allen, *Phys. Rev. B* 3, 305 (1971)
- 32) D. J. Howarth and E. H. Sondheimer, *Proc. Roy. Soc. London*, A219, 53 (1953)
- 33) T. Sugano et al., unpublished results.

- 34) J. J. Hopfield, *Comments Solid State Phys.*, 2, 48 (1970)
- 35) G. R. Stewart, J. O'Rourke, G. W. Crabtree, K. D. Carlson, H. H. Wang, and J. M. Williams, *Phys. Rev. B* 33, 2046 (1986).; この論文では単位格子内の原子が全て独立に寄与するとして, $\theta_D = 197\text{K}$ を、低温の比熱測定から得た。しかし Debye モデルで扱えるのは音響フォノンであり、分子を剛体と見なして計算すべきである (分子内振動は一種の光学フォノン)。その修正を施すと $\theta_D = 52\text{K}$ となる。
- 36) K. Yamaji, *Solid State Commun.*, 61, 413 (1987)

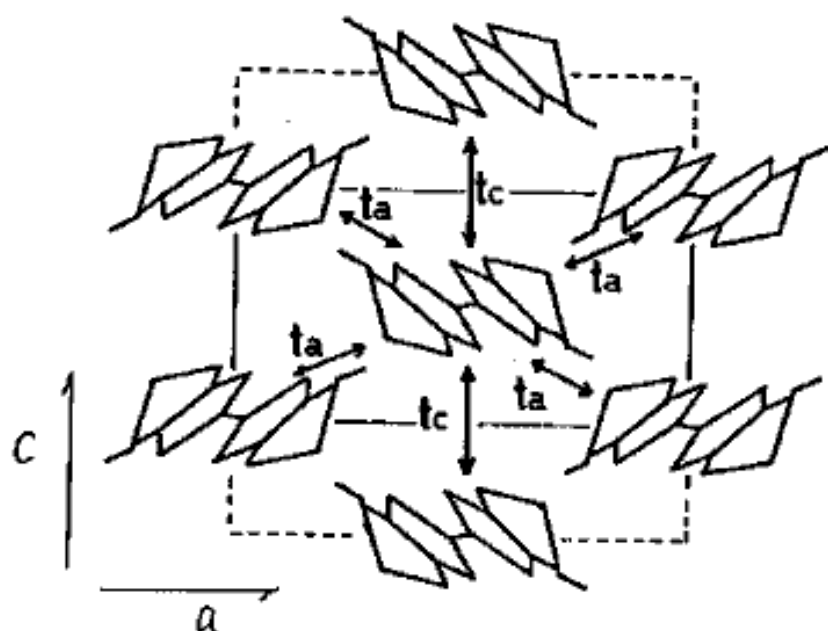


図1. θ -(BEDT-TTF) $_2$ X の分子配置
 軸のとり方は orthorhombic 平均構造による。
 実線で示したのが平均構造の単位格子、
 破線で示したのが monoclinic 構造の単位
 格子である。

表.1 測定した波数領域

試料	偏光	温度	波数領域 (cm ⁻¹)
#1	//a	室温	720 ~ 25000
	//a	低温	750 ~ 25000
	//c	室温	720 ~ 25000
	//c	低温	750 ~ 4400
#2	//a	室温	720 ~ 25000
	//a	低温	750 ~ 25000
	//c	室温	720 ~ 25000
	//c	低温	750 ~ 4400
#3	//a	室温	400 ~ 25000
	//a	低温	500 ~ 25000
	//c	室温	400 ~ 25000
	//c	低温	500 ~ 25000
	//b	室温	4400 ~ 20000

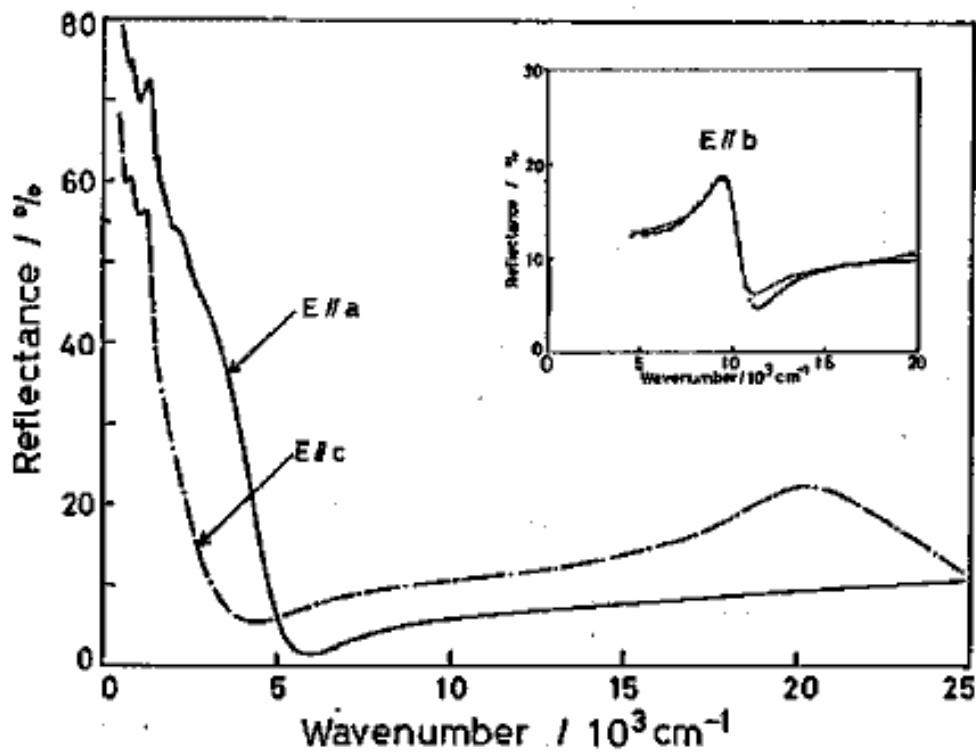


図2: θ -(BEDT-TTF)₂(I₃)_{1-x}(AuI₃)_x の
 反射スペクトル (室温)

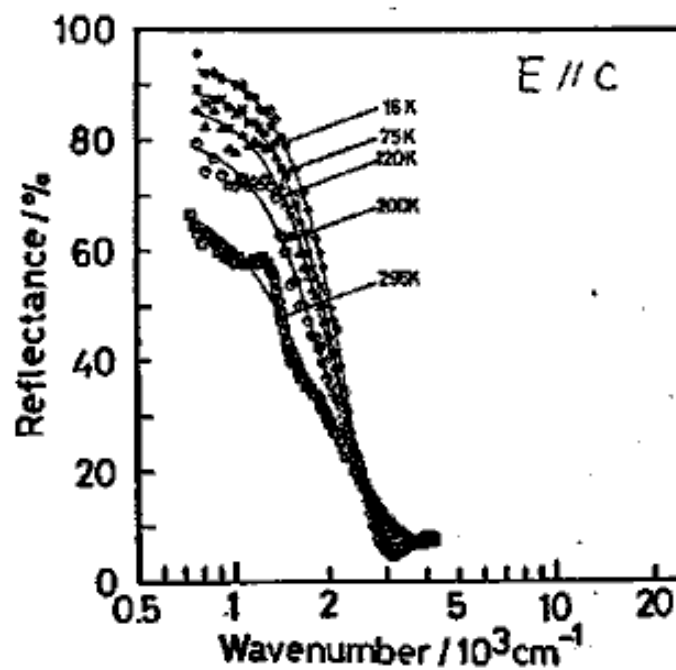
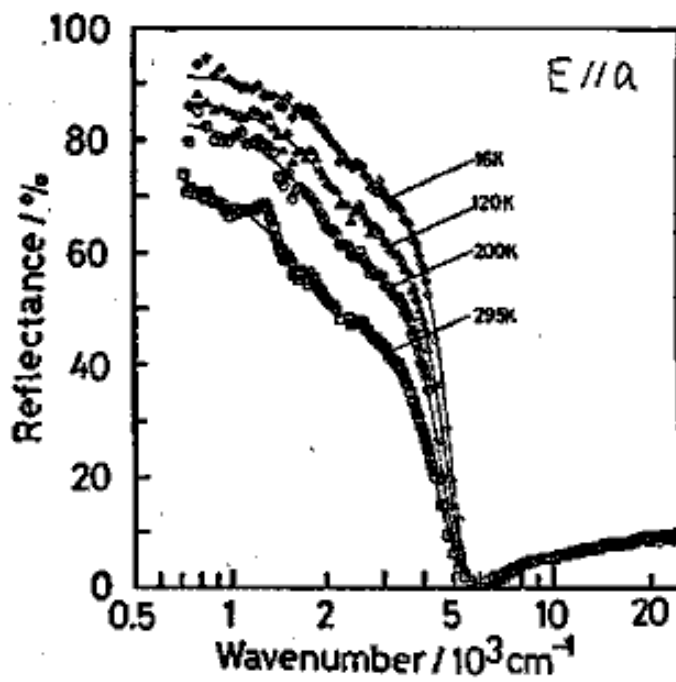
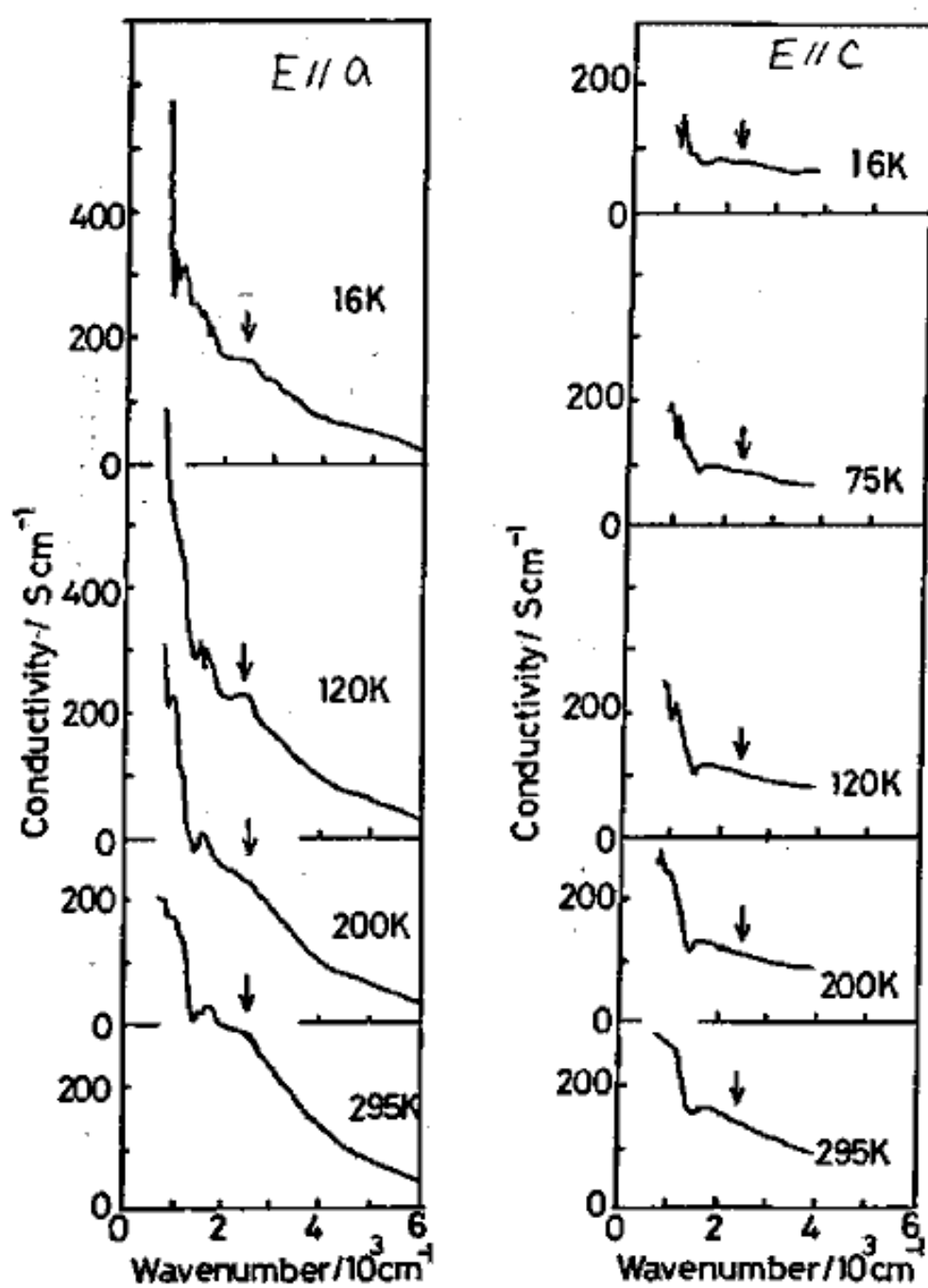


図3. $\theta \cdot (\text{BEDT-TTF})_2(\text{I}_3)_{1-x}(\text{AuI}_2)_x$ ($x < 0.02$) の反射スペクトルの温度依存性



■ 4. θ -(BEDT-TTF)₂(I₃)_{1-x}(AuI₂)_x ($x < 0.02$)
の伝導度スペクトル

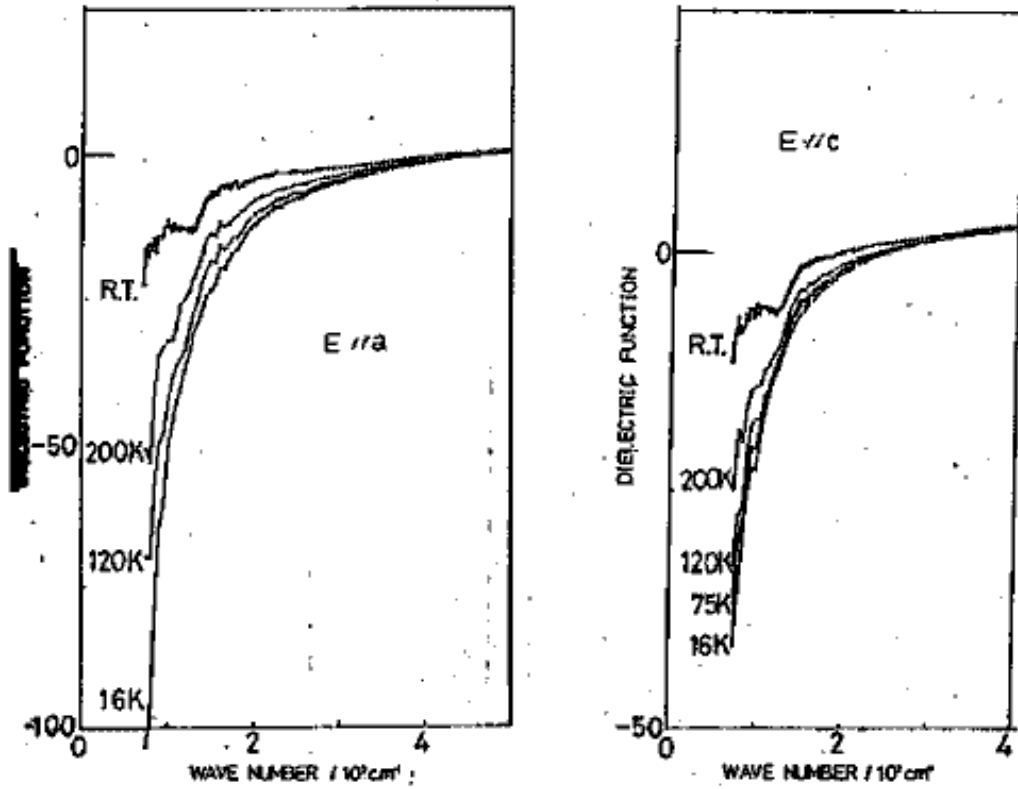


図5. θ - $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{I}_3)_{1-x}(\text{AuI}_2)_x$, $x < 0.02$
の誘電関数の実部

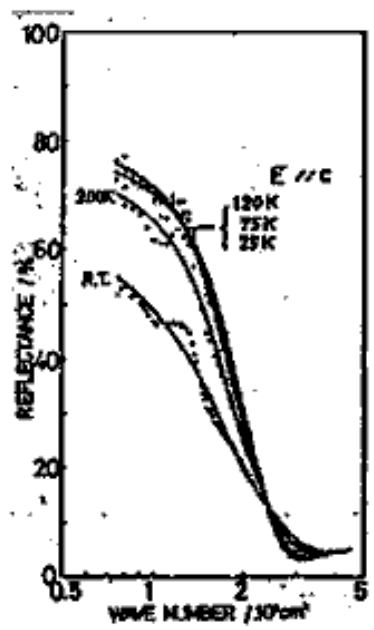
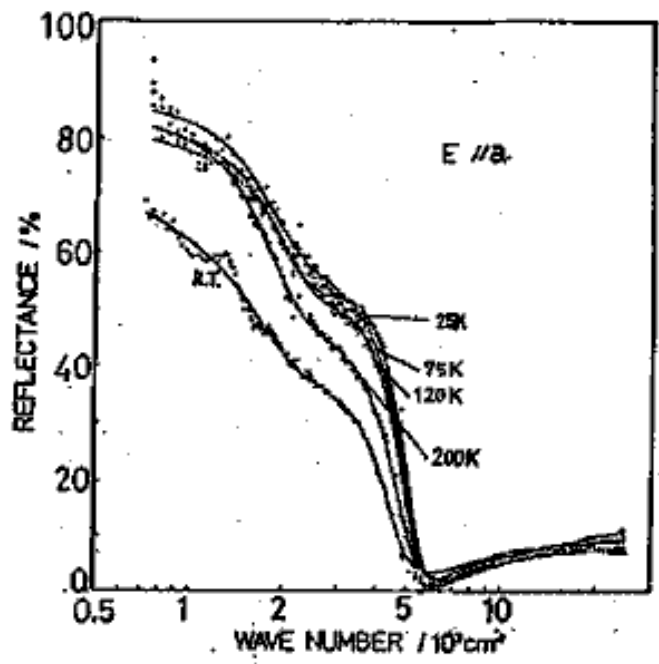


図.6
 θ -(BEDT-TTF)₂(I₃)_{1-x}(I₂Br)_x
の反射スペクトル

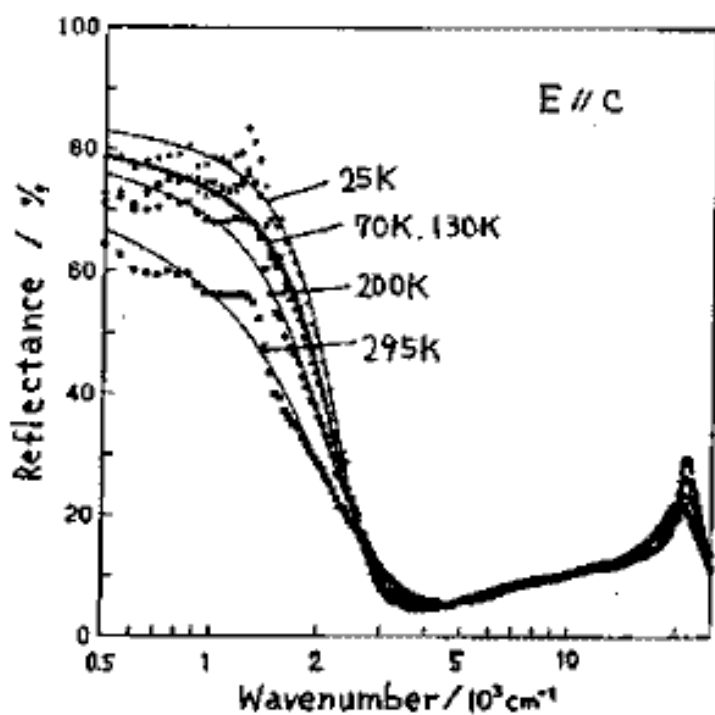
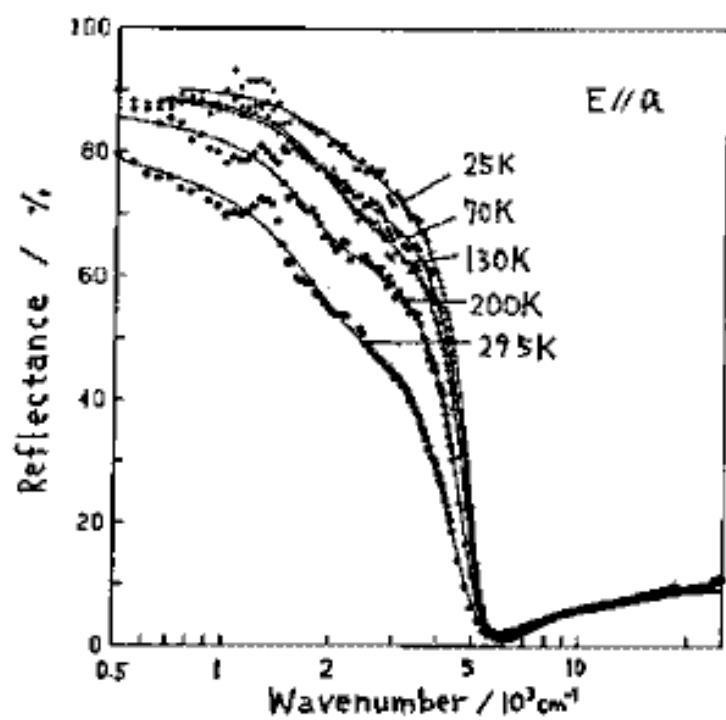
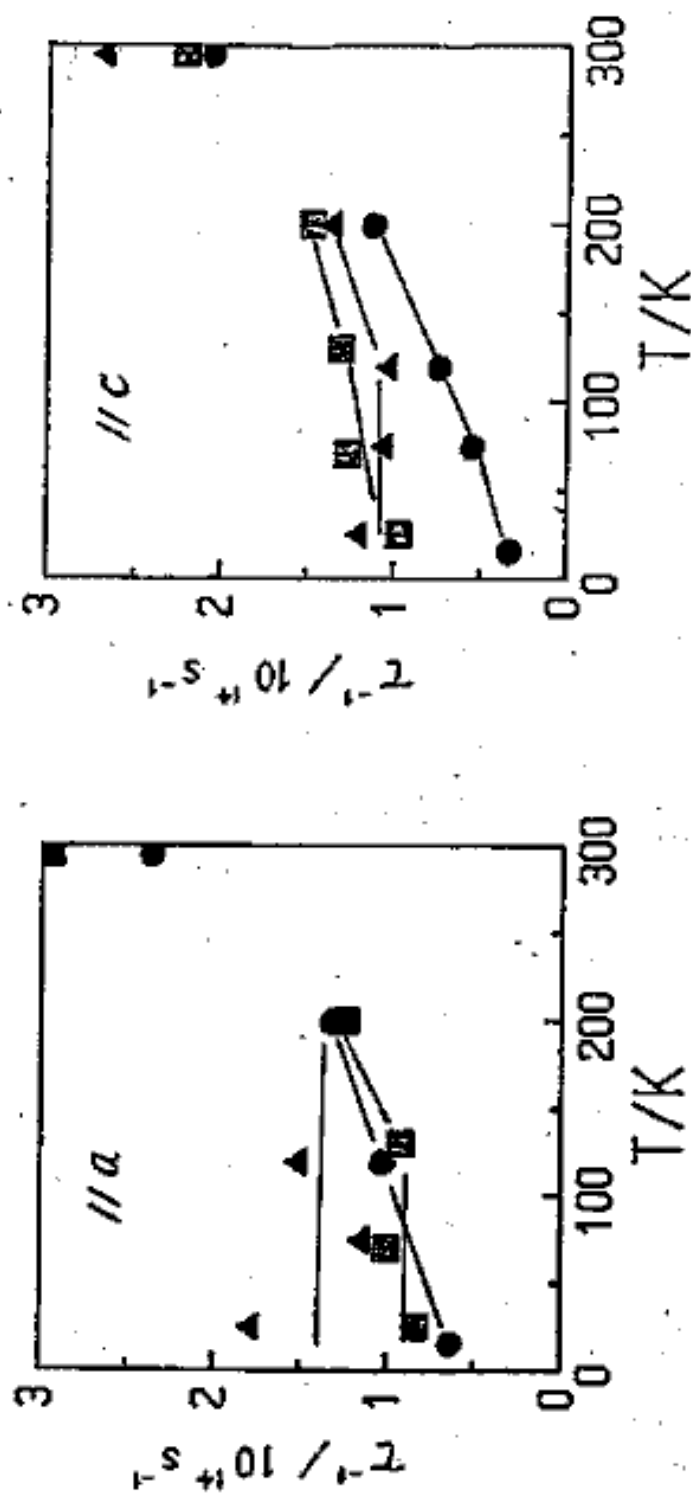


図 7. θ -(BEDT-TTF) $_2$ (I $_3$) $_{0.8}$ (AuI $_2$) $_{0.2}$ の反射スペクトル

表 2. θ -(BEDT-TTF)₂X の Drude パラメータ

	T/K	E//a			E//c		
		ϵ_c	ω_p/eV	τ/eV	ϵ_c	ω_p/eV	τ/eV
(a) #1	295	3.55	0.92	0.16	2.52	0.62	0.12
	200	3.49	0.97	0.087	5.69	0.71	0.074
	120	3.62	1.04	0.068	5.76	0.71	0.049
	75	—	—	—	5.79	0.72	0.036
	16	3.42	1.05	0.042	5.90	0.73	0.022
(b) #2	295	3.57	0.84	0.19	2.33	0.57	0.18
	200	3.50	0.86	0.080	3.99	0.57	0.089
	120	3.61	0.97	0.099	3.95	0.56	0.068
	75	3.32	0.94	0.075	3.97	0.57	0.069
	25	3.20	0.98	0.12	3.97	0.58	0.078
#3	295	3.70	0.98	0.19	2.30	0.62	0.15
	200	3.56	0.97	0.082	2.51	0.64	0.097
	130	3.63	1.04	0.061	2.67	0.66	0.086
	70	3.65	1.07	0.066	2.68	0.65	0.081
	25	3.56	1.10	0.055	2.66	0.66	0.064

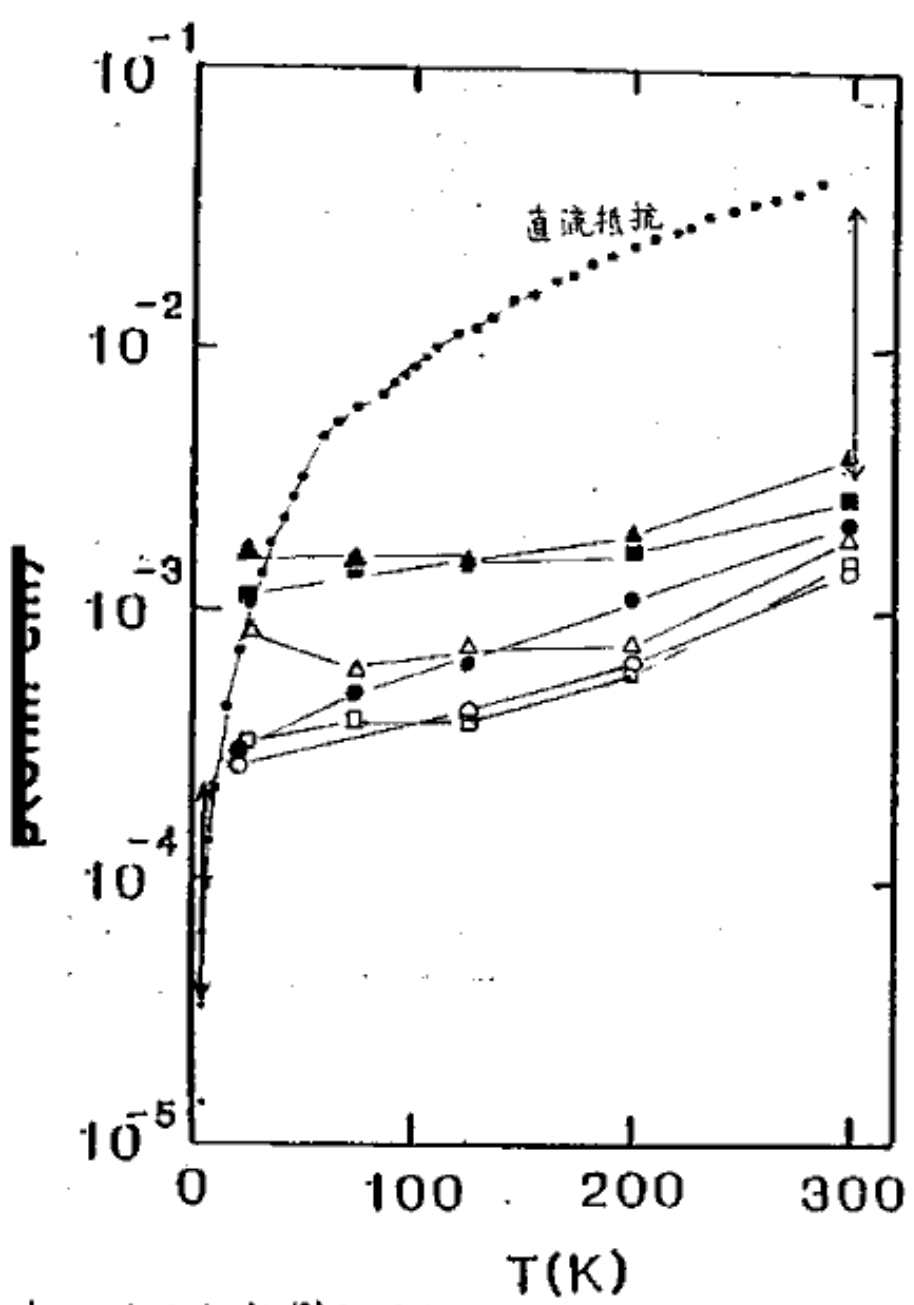
緩和時間 τ の温度依存性



- ... $\theta-(\text{BEDT-TTF})_2(\text{I}_3)_{1-x}(\text{AuI}_2)_x$ $x < 0.02$ 超伝導 ... #1
- ... $\theta-(\text{BEDT-TTF})_2(\text{I}_3)_{0.8}(\text{AuI}_2)_{0.2}$ 不完全超伝導 ... #3
- ▲ ... $\theta-(\text{BEDT-TTF})_2(\text{I}_3)_{1-x}(\text{I}_2\text{Br})_x$ $x \approx 0$ 不完全超伝導 ... #2

表13: 光学的伝導度 σ_{opt} とその逆数 ρ_{opt}

	T/K	E // a		E // c	
		$\sigma_{opt}/S_{cm^{-2}}$ ($\rho_{opt}/\Omega cm$)		$\sigma_{opt}/S_{cm^{-2}}$ ($\rho_{opt}/\Omega cm$)	
#1	295	700 (1.4×10^{-3})		400 (2.3×10^{-3})	
	200	1400 (6.9×10^{-4})		900 (1.1×10^{-3})	
	120	2100 (4.7×10^{-4})		1400 (7.1×10^{-4})	
	75	—	—	1900 (5.2×10^{-4})	
	16	3600 (2.8×10^{-4})		3300 (3.0×10^{-4})	
#2	295	500 (2.0×10^{-3})		200 (4.0×10^{-3})	
	200	1200 (8.0×10^{-4})		500 (2.1×10^{-3})	
	120	1300 (7.8×10^{-4})		600 (1.6×10^{-3})	
	75	1600 (6.5×10^{-4})		600 (1.6×10^{-3})	
	25	1100 (9.1×10^{-4})		600 (1.7×10^{-3})	
#3	295	700 (1.5×10^{-3})		400 (2.9×10^{-3})	
	200	1500 (6.5×10^{-4})		600 (1.8×10^{-3})	
	130	2400 (4.2×10^{-4})		700 (1.5×10^{-3})	
	70	2300 (4.3×10^{-4})		700 (1.4×10^{-3})	
	25	3000 (3.4×10^{-4})		900 (1.1×10^{-3})	



1.9 直流抵抗¹³⁾と光学的伝導度の逆数との比較

矢印は、試料依存性の範囲¹⁴⁾を示す。

塗りつぶしたものはE//C, 中抜きのもはE//aの光学的伝導度の逆数であり、円は#1, 三角は#2, 四角は#3である。

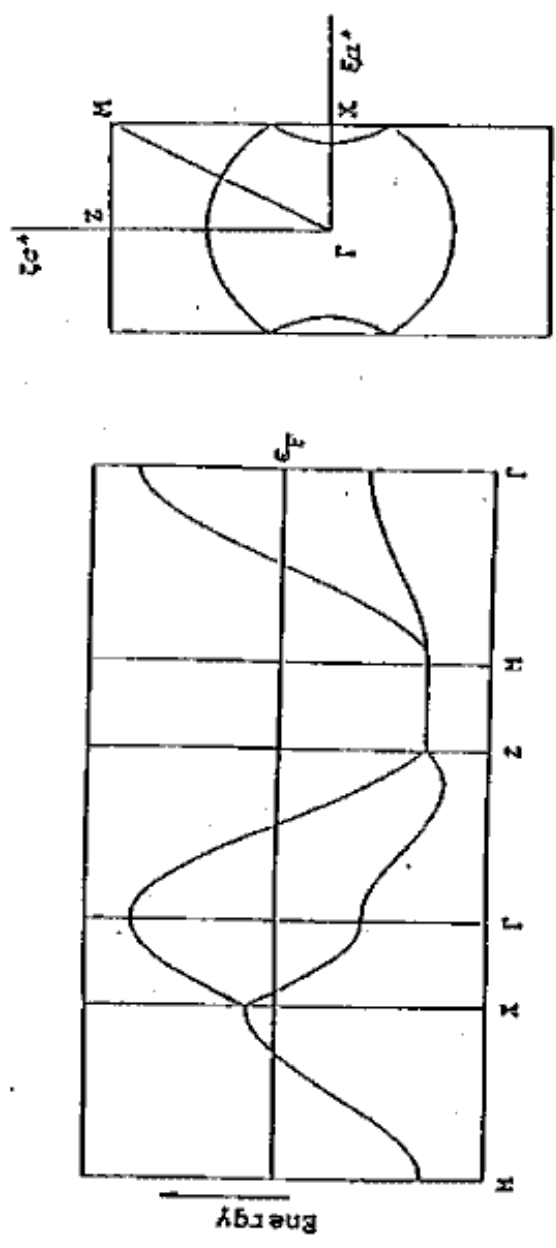
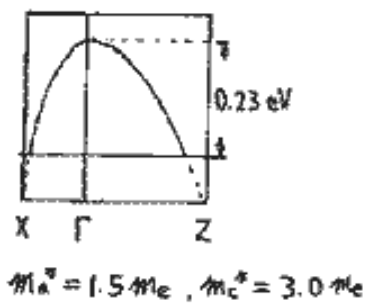
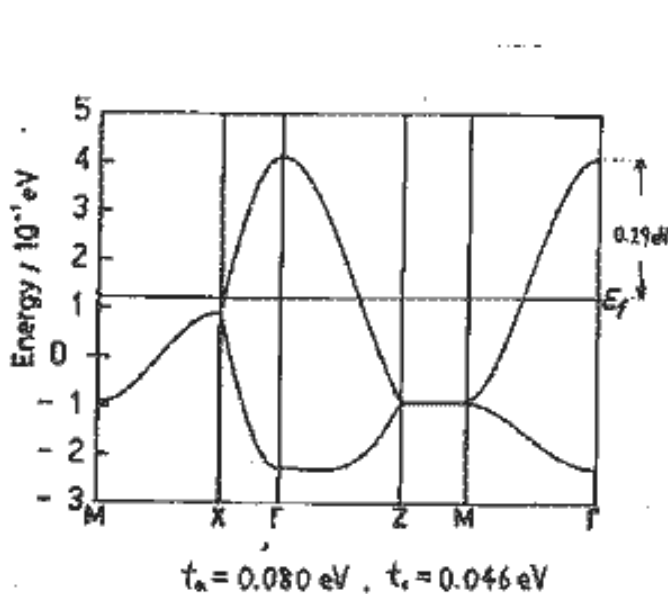
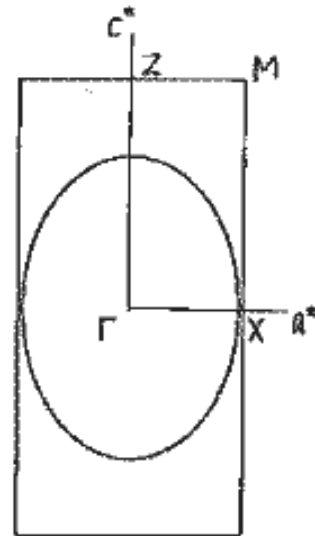


図10. Kobayashi δ^m による θ -(BEDT-TTF) $_2$ X のバンド計算
 (強結合近似)の結果.
 バンド構造(左)と Fermi面(右)

図 11 θ -(BEDT-TTF) $_2$ (I $_3$) $_{1-x}$ (AuI $_3$) $_x$, $x < 0.02$
 の 16K の反射スペクトルから定めた
 伝導バンド及び Fermi 面(右)



(a) 有効質量近似の場合



(b) 強結合近似の場合

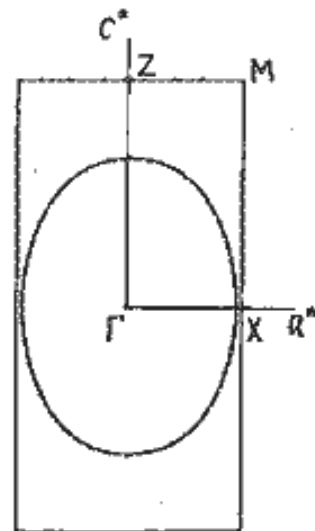


表.4.

$\theta - (\text{BEDT-TTF})_2 (\text{I}_3)_{1-x} (\text{AuI}_2)_x$; $x < 0.02$
 の平均自由行程 l の温度変化.

	$l_a / \text{\AA}$	$l_c / \text{\AA}$
295 K	7	6
200 K	15	13
120 K	21	20
75 K	—	27
16 K	35	47

第 5 章

$K-(BEDT-TTF)_2I_3$
の反射スペクトル

§.1 序

κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の発見¹⁾までの動向については前章で既に述べた。その後、有機分子性超伝導体としては、DMET²⁾, Ni(dmit) $_2$ ³⁾の2つの系が新たに開発された。BEDT-TTFラジカル塩としては、(BEDT-TTF) $_3$ Cl $_2$ ·2H $_2$ O^{4,5)}が16 kbarの圧力下2Kで超伝導転移することが報告された他、有機超伝導の正の記録を更新する(BEDT-TTF) $_2$ Cu(SCN) $_2$ ⁶⁾(常圧下で $T_c = 10.4$ K)が現れた。この2つは、陰イオンが水素結合または配位結合で結ばれた polymeric なものである点で従来のものと異なっている。後者、Cu(SCN) $_2$ 塩の伝導層内のBEDT-TTF分子の配列は、 κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ のそれと酷似している。

ここで、 κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ 及び関連する物質の結晶構造を、必要な範囲で簡単に、比較・考察する。図1にそれらの構造を描いた。 β -構造では、分子は全て平行にスタック

していて、スタック内で隣接分子は対称心で関係づけられている。スタック内の分子間のHOMOの重なりは交互に大小の値をとり¹⁾、従って近似的に二量体をつくっていると見る事ができる。このため、二量体化軸方向の反射スペクトルには、dimerization gapを越えるバンド間遷移とe-mvカップリングが強く現れている²⁾ (図5)。 θ -構造は、金属-絶縁体転移を起こす半金属である α -構造³⁾の対称性が高くなったものと見なすことができる。スタック内の分子は並進の関係にあり、隣接スタック間の分子面は 79.6° の角度をなしている。結晶構造解析では二量体化は認められず、従ってこの構造は、実方的二次元最密充填として理解できる。 κ -構造は⁴⁾、 β -構造に見られる二量体化と θ -構造に見られた最密充填との複合として理解できる。すなわち、対称心で結びついた2分子から成るユニットが、 θ -構造の分子サイトに当たる位置に配列して、二量体の最密充填構造を作っている。従って、 κ -

構造における分子間相互作用は、二量体内相互作用（主に dimerization gap をつくるのに寄与する）と二量体間相互作用（主にバンドの分散をつくるのに寄与する）とに分けて考えられる。光学的性質の見地からは、前者は β -構造の場合と同様に、バンド間遷移と e-mv カップリングの原因となり、後者は主にバンド内遷移に寄与することが予想される。 θ -構造からの類推によつて、二量体間相互作用は二次元等方的であると考えられる。平行でない隣接分子間の分子面のなす角度は 87° 、とほとんど直交しており、 θ -構造以上の等方性も期待できる。なお、 κ -構造に見られる最密充填二量体構造は、前述の $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{SCN})_2$ 以外に、 $(\text{BMDT-TTF})_2\text{Au}(\text{CN})_2$ ¹¹⁾ (BMDT-TTF = $\text{C}_8\text{H}_4\text{S}_8$; bis(methylenedithio)tetrathiafulvalene) にも見出されている。

κ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ の物性についてまとめておく；

(1) 組成

θ -相と同様に、 I_3^- と微量の AuI_2^- などを
含む溶液から電解によって得られるが、
不純物量は検出限界以下であった¹⁾。

(2) 結晶学的データ¹⁾

晶系 monoclinic, 空間群 $P2_1/c$, $a=16.387$,
 $b=8.466$, $c=12.832 \text{ \AA}$, $\beta=108.56^\circ$, $V=$
 1687.6 \AA^3 , $Z=2$

(3) 超伝導

常圧下 $T_c=3.6 \text{ K}$ ¹⁾。 θ -相のような著しい
試料依存や不完全超伝導は見出されてい
ない¹⁾。

(4) 電気抵抗¹⁾

室温から T_c まで金属的。伝導層内 (bc
面内) の抵抗率は、室温で $6.65 \times 10^{-2} \sim$
 $2.32 \times 10^{-2} \text{ } \Omega \text{ cm}$ (伝導度で $43 \sim 150 \text{ S cm}^{-1}$),
 4.2 K で $2.04 \times 10^{-4} \sim 4.05 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \text{ cm}$ (同、 $2470 \sim$
 4900 S cm^{-1})。

(5) 磁気抵抗¹⁾

θ -相と同様の異常を示す。

本研究では、この κ -(BEDT-TTF)₂I₃ に対して、

I. 反射スペクトルに現れるバンド内遷移を解析して、伝導バンド・Fermi面の異方性を評価すること。

II. β -相や θ -相との構造の関係に対応づけて、 κ -相の光学的性質を考察する。
という2つの目的で研究を行なった。

§.2 試料及び測定

測定に用いた単結晶は、東邦大学理学部の小林速男教授と加藤礼三博士によって合成されたものを用いた。本研究でも α -相の結晶成長を試みたが、1個も得ることができなかった。

測定は第2章§.2に記した方法に従い、単結晶のbc面に光を垂直入射し、電場方向をb軸またはc軸に平行に行なった。測定を行なった波数領域は $500\sim 25000\text{ cm}^{-1}$ である。

試料の表面に多数の凹凸があったので、反射率の絶対値を得るためには補正を行なう必要があった。次のような方法で、その補正を施した：

- i) 近赤外～可視 ($4200\sim 25000\text{ cm}^{-1}$) , 室温
40倍の対物レンズを用いれば、凹凸を避けて測定できたので、補正の必要はなかった。
- ii) 近赤外～可視 ($4200\sim 25000\text{ cm}^{-1}$) , 低温

焦点距離の制約上、5倍の対物レンズしか使えない。各波数において、次式に相当する補正を行なった。

$$\left(\begin{array}{l} \text{正しい} \\ \text{反射率} \end{array} \right) = \frac{\left(\begin{array}{l} \text{室温で40倍のレンズを用いて} \\ \text{測定した反射率} \end{array} \right)}{\left(\begin{array}{l} \text{室温で5倍のレンズを用いて} \\ \text{測定した反射率} \end{array} \right)} \times \left(\begin{array}{l} \text{低温で5倍の} \\ \text{レンズを用いて} \\ \text{測定した反射率} \end{array} \right)$$

iii) 中赤外 (500~4400 cm⁻¹)

スペクトルを測定し終えた試料の表面に金をスパッター蒸着して、その金蒸着面を反射率1の標準とみなした。つまり、各波数において、

$$\left(\begin{array}{l} \text{正しい} \\ \text{反射率} \end{array} \right) = \frac{\left(\begin{array}{l} \text{反射率の生の測定値} \end{array} \right)}{\left(\begin{array}{l} \text{金蒸着面の反射率} \end{array} \right)}$$

と考えて補正を行なった。

以上の過程で、測定中のスポットの位置の保持には、特に注意を払った。また、i)とiii)あるいはii)とiii)の間の一致(領域4200~4400 cm⁻¹における)は、誤差の範囲内であった。

しかし通常の測定に比べて余分な計算が加わるので、反射スペクトルの誤差がやや大きくなっていることはやむを得ない。

§.3 結果及び考察

補正の結果得られた反射スペクトルを、図3(室温)と図4(15K)に示した。

室温のスペクトルは全般に異方性が小さく、特に赤外部の分散の形状は、 $E \parallel b$ 、 $E \parallel c$ とも似ている。 $E \parallel c$ の 24000 cm^{-1} 付近のピークは陰イオン(I_3^-)の分子内遷移と考えられる。 $E \parallel b$ 、 $E \parallel c$ とも、紫外部にある分散の裾が可視部にかけて抜が、ている。 $E \parallel c$ の 10000 cm^{-1} 付近の分散は、BEDT-TTFラジカルの分子内遷移に帰属される。 bc 面内の結晶構造(図2)からわかるように、BEDT-TTF分子の長軸は c 軸方向に偏っており、また、 θ -(BEDT-TTF) $_2X$ の $E \parallel b$ スペクトルにもこの分散が現れていることによる

以下、赤外部の分散に注目する。室温のスペクトルの特徴は、 5000 cm^{-1} 付近の反射率の立ち上がり、 2000 cm^{-1} 周辺の平坦部、 1200 cm^{-1} 付近の $e-mv$ カップリングである。この様相は、

やはり二量体構造をもつ β -(BEDT-TTF)₂I₃ のもの⁹⁾と類似している(図5)。すなわち、赤外部のスペクトルは室温では、二量体構造に由来するバンド間遷移及びこれとカップルして現れる e-mv カップリングが支配的であり、Drude 的な形から大きくはずれてしまっている、と考えられる。このことは、反射スペクトルを Kramers-Kronig 変換して得た誘電関数の実部 (ϵ_1) 及び伝導度スペクトル (σ_1) の室温のものにもはっきり現れている。Drude 項による ϵ_1 は、低波数部で大きく負に落ち込むはずだが、 α -(BEDT-TTF)₂I₃ の室温の ϵ_1 はほとんど落ち込んでいない。また、 σ_1 にはバンド間遷移と e-mv カップリングに対応する山が現れている。

このような考察を裏付けるために、Kobayashi らの計算した分子間の HOMO の重なり積分の値¹⁰⁾に基づいて、点電荷近似⁹⁾によるバンド間遷移の伝導度スペクトルの計算を行なった。その結果を図8に示した。確かに赤外部にバ

バンド間遷移が現れることがわかる。

低温(15K)では、約 3000 cm^{-1} 以下で反射率が急な立ち上がりを見せ、スペクトルはDrude的な形に近づいた。反射率がほぼ飽和する。 1000 cm^{-1} 以下では、ほとんど等方的となっている。これらは、低温で緩和時間が増大したことによって、反射率に対するバンド内遷移の寄与が増大したことによるものである。低温でのスペクトルの形も、 β -(BEDT-TTF)₂I₃のそれ¹⁴⁾と類似している(図5)。誘電関数の実部 ϵ_1 は、Drudeの式から期待されるふるまいに近づいている(図6)。但し、伝導度スペクトル $\sigma_1(\omega)$ (図7)が示すように、バンド間遷移とe-mvカップリングに対応する分散は、15Kでも存在している。

得られたスペクトルからFermi面の形状を評価するためには、Drude項(バンド内遷移)を取り出してDrudeパラメータを得る必要がある。上述したように、室温のスペクトルへのDrude項の寄与は小さいと考えられるの

で、この目的には適していない。そこで、15 Kのスペクトルを用いて解析を進めることにした。BEDT-TTFラジカルの分子内遷移、バンド間遷移、及び e-mv カップリングを Lorentz 項で表した Drude-Lorentz モデルを用いて 15 K の反射スペクトルに対して curve-fitting を行なったところ、実験のスペクトルを良く再現できたので、この方法によって、Drude パラメータを得た。その結果を表 1 にまとめた。

図 9 に、Kobayashi らによって計算された κ -(BEDT-TTF)₂I₃ のバンド構造と Fermi 面¹⁰⁾を示した。それによると、Fermi 面からバンド上端にかけてのバンド構造は、近似的に異方的放物楕円面で表せる。すなわち、バンド構造を次式で近似する；

$$E(k_b, k_c) = -k^2 k_b^2 / 2m_b^* - k^2 k_c^2 / 2m_c^*$$

また、 n をホールの数密度、 N_A を bc 面内の単位面積あたりのホール数として、

$$m_j^* = 4\pi n e^2 / (\omega_p^2)_j \quad , \quad j = b \text{ and } c$$

及び

$$\varepsilon_F = \pi k^2 N_h / (m_b^* m_c^*)^{1/2}$$

が成り立つ。ここで ε_F は、バンド上端から測った Fermi エネルギーである。室温の格子定数から計算した $n = 1.185 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $N_h = 1.84 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ と、表 1 に示した $(\omega_p)_b$, $(\omega_p)_c$ の値を用いて、上の関係式から、 $m_b^* = 3.0 m_e$, $m_c^* = 2.2 m_e$ 及び $\varepsilon_F = 0.17 \text{ eV}$ と計算される。図 9 の Fermi 面と比較するために、軸を c 軸から c^* 軸に変換する必要がある。そのためには、

$$k_c = k_c^* \sin \beta$$

という関係を用いればよい。上述のパラメータに基づき、この変換を行なって描いた Fermi 面を図 10 に示した。これは図 9 のものとよく一致している。また、 θ -(BEDT-TTF)₂X のものよりも、さらに二次元等方的となっている。

Fermi 面付近のバンド構造が、このモデルでよく近似されていると、Fermi 速度 v_F は、

$(v_F)_b = 1.4 \times 10^7 \text{ cm s}^{-1}$, $(v_F)_c = 1.6 \times 10^7 \text{ cm s}^{-1}$
 と求められる。平均自由行程、 $\lambda \equiv v_F \tau$ は、
 18 \AA ($\parallel b$), 16 \AA ($\parallel c$) となる。さらに、
 $K-(\text{BEDT-TTF})_2 \text{I}_3$ に対しては、上部臨
 界磁場 H_{c2} の測定から、 bc 面内の Ginzburg-
 Landau コヒーレンス長として $\xi = 359 \text{ \AA}$ ¹³⁾ が
 与えられている。この物質の超伝導が clean
 なものであると仮定して、次式

$$\Delta = 0.74 \hbar v_F / \pi \xi$$

によって BCS ギャップ、 2Δ を評価できる。
 $(v_F)_b$ から $\Delta/k_B = 7 \text{ K}$, $(v_F)_c$ から $\Delta/k_B =$
 8 K と計算される。一方、実測の $T_c = 3.6 \text{ K}$
 から、次式

$$\Delta = 1.76 k_B T_c$$

を用いて計算すると、 $\Delta/k_B = 6.3 \text{ K}$ である。

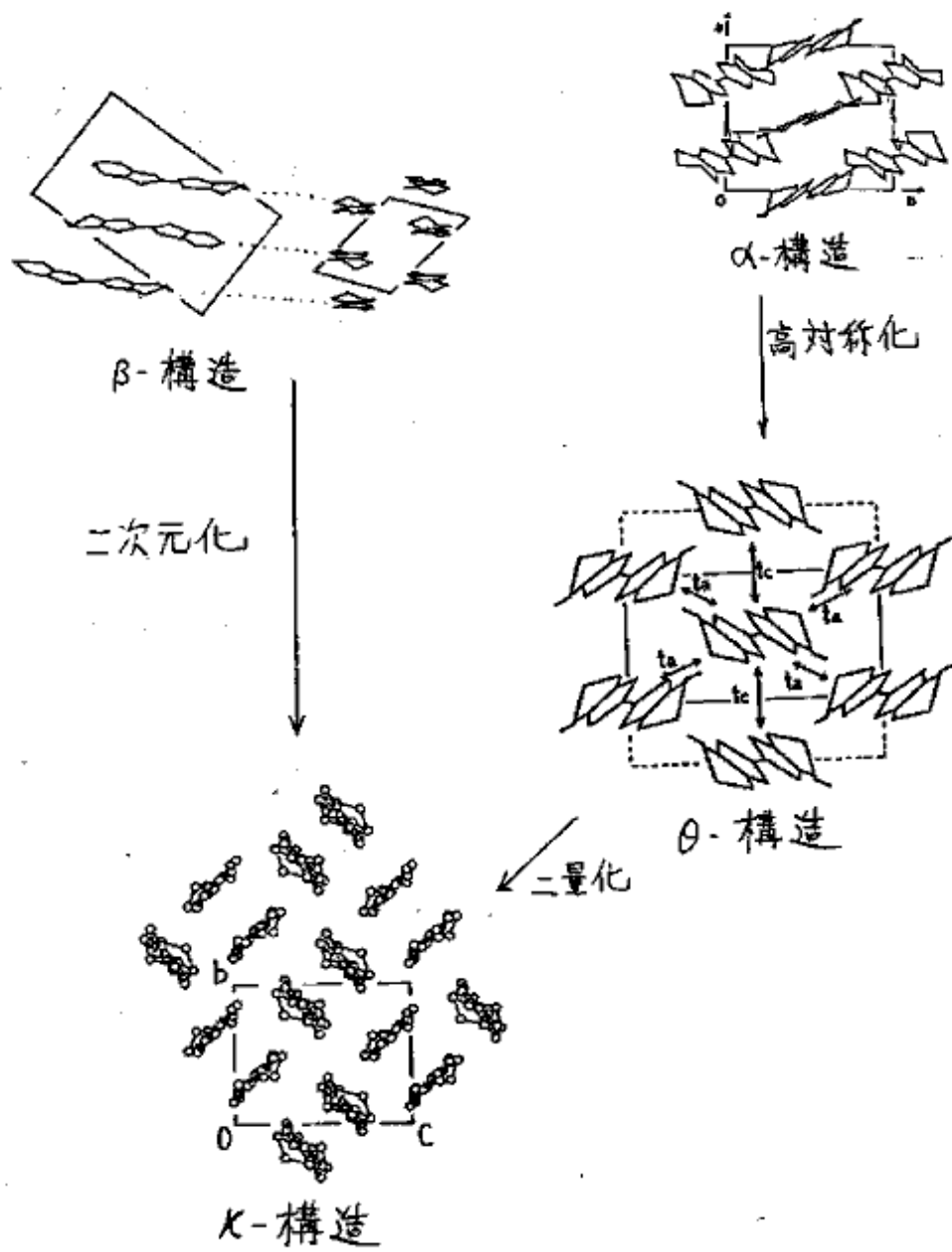
§.4 結論

κ -(BEDT-TTF)₂I₃の電子構造は、二量体の性格をもつ点で β -(BEDT-TTF)₂I₃に、等方的である点で θ -(BEDT-TTF)₂Xに對比させることができ、両者の性格を併せ持つものであることが、光学的測定とバンドモデルに基づくその解釈によって明らかになった。バンド内遷移の解析から、その Fermi面は、二次元的で異方性が小さいことがわかった。 θ -(BEDT-TTF)₂X以上に等方的である理由としては、分子面のなす角度がほぼ90°であること、及び、二量体から形成されていること、が考えられる。

文献

- 1) R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, S. Moriyama, Y. Nishio, K. Kajita, and W. Sasaki, *Chem. Lett.*, 1987, 507.
- 2) K. Kikuchi, M. Kikuchi, T. Namiki, K. Saito, I. Ikenoto, K. Murata, T. Ishiguro, and K. Kobayashi, *Chem. Lett.*, 1987, 931
- 3) A. Kobayashi, H. Kim, Y. Sasaki, R. Kato, H. Kobayashi, S. Moriyama, Y. Nishio, K. Kajita, and W. Sasaki, *Chem. Lett.*, 1987, 1819
- 4) T. Mori and H. Inokuchi, *Chem. Lett.*, 1987, 1657.
- 5) T. Mori and H. Inokuchi, *Solid State Commun.*, 69, 335 (1987)
- 6) H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozama, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto, and J. Tanaka., *Chem. Lett.*, 1988, 55
- 7) T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito, and H. Inokuchi, *Chem. Lett.*, 1984, 957
- 8) H. Tajima, K. Yakushi, H. Kuroda and G. Saito, *Solid State Commun.*, 58, 159 (1985)

- 9) K. Bender, K. Dietz, H. Endres, H.W. Helberg, I. Hennig, H.J. Kellar, H.W. Schafer and D. Schweitzer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 107, 45 (1984)
- 10) A. Kobayashi, R. Kato, H. Kobayashi, S. Moriyama, K. Kajita, and W. Sasaki, *Chem. Lett.*, 1987, 459.
- 11) P.J. Nigrey, B. Morosin, J.F. Kwak, E.L. Venturini, R. J. Baughman, *Synth. Met.*, 16, 1 (1986)
- 12) K. Kajita, Y. Nishio, S. Moriyama, R. Kato, A. Kobayashi, H. Kobayashi, and W. Sasaki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, to be published
- 13) K. Kajita, Y. Nishio, S. Moriyama, R. Kato, A. Kobayashi, H. Kobayashi and W. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, Supplement. 26-3 (1987)
- 14) H. Tajima, H. Kambara, K. Yakushi, H. Kuroda, and G. Saito, *Solid State Commun.*, 57, 911 (1986)



1. κ -(BEDT-TTF)₂I₃ 及び関連する物質の構造

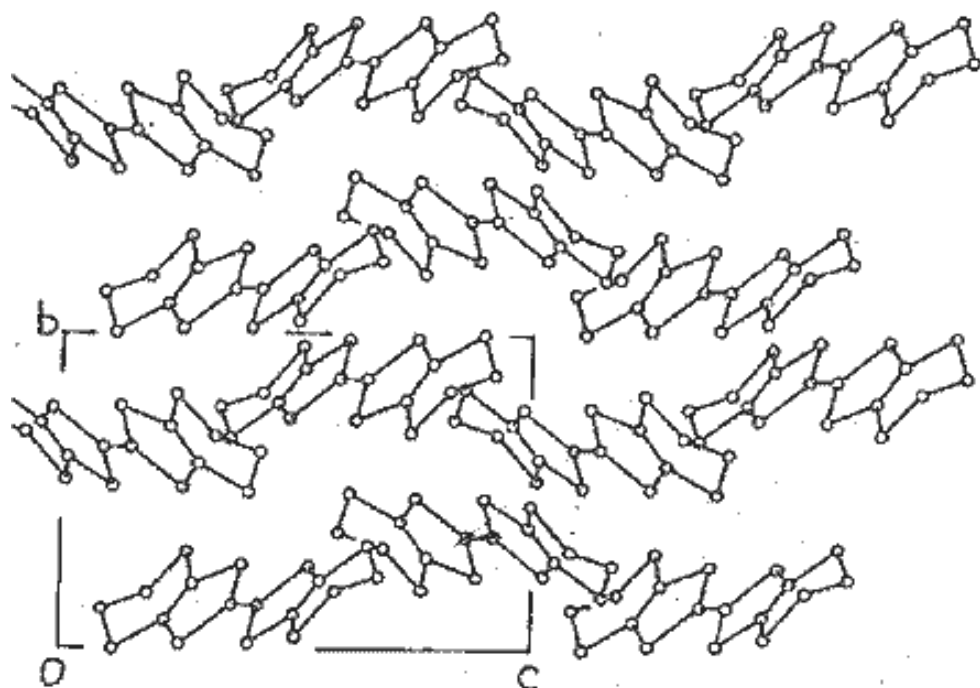


図. 2. κ -(BEDT-TTF)₂I₃ の結晶構造
(a^* 軸投影図)

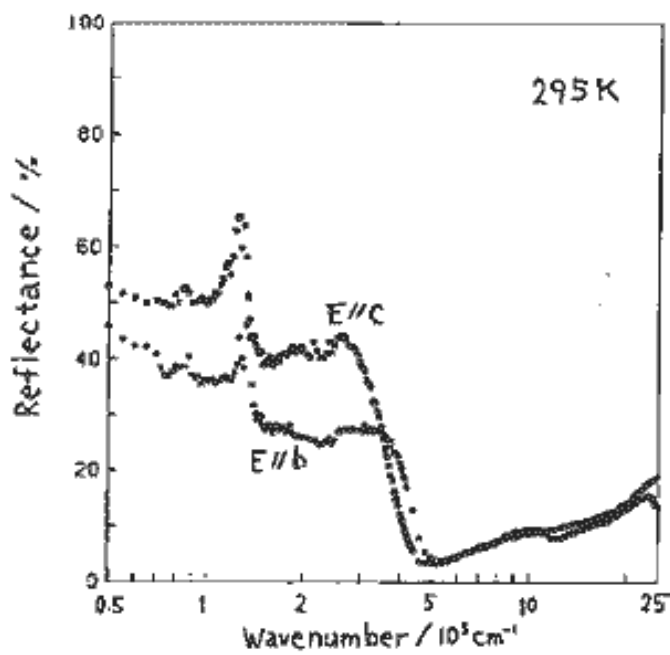


図3. κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の反射スペクトル (室温)

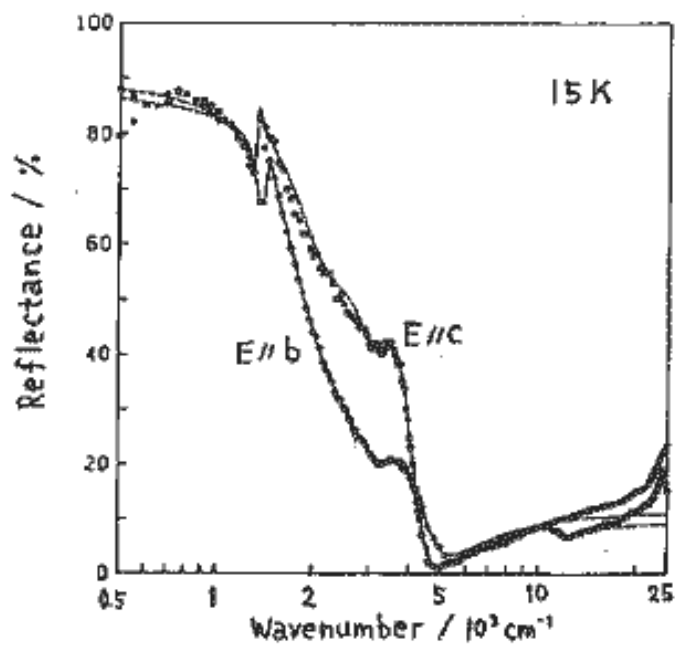


図4. κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の反射スペクトル (15K)

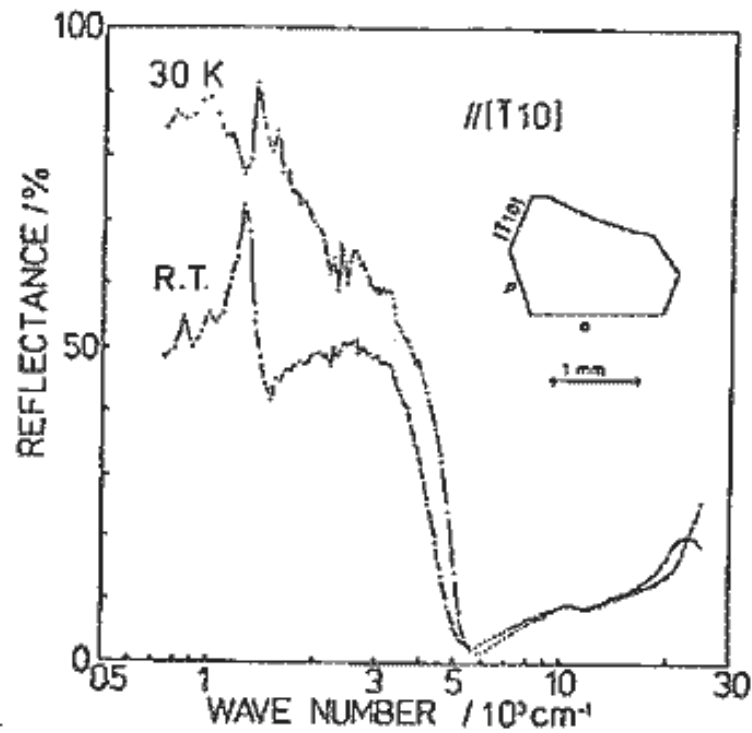


Fig.1 The $//[110]$ reflectance spectra of β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ measured at 30K and room temperature. The inset shows the habit of the crystal which was used in this experiment.

図.5

β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の $E // [\bar{1}10]$ 反射スペクトルの
温度変化 (ref.14 より)

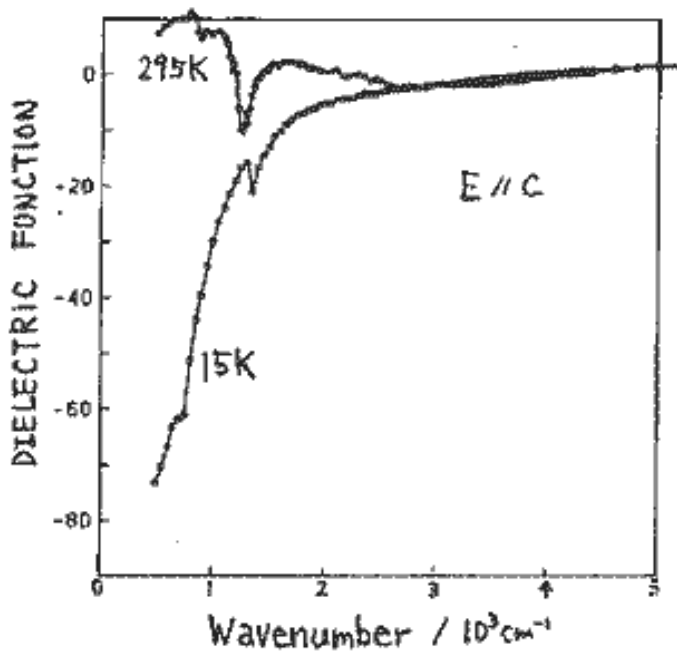
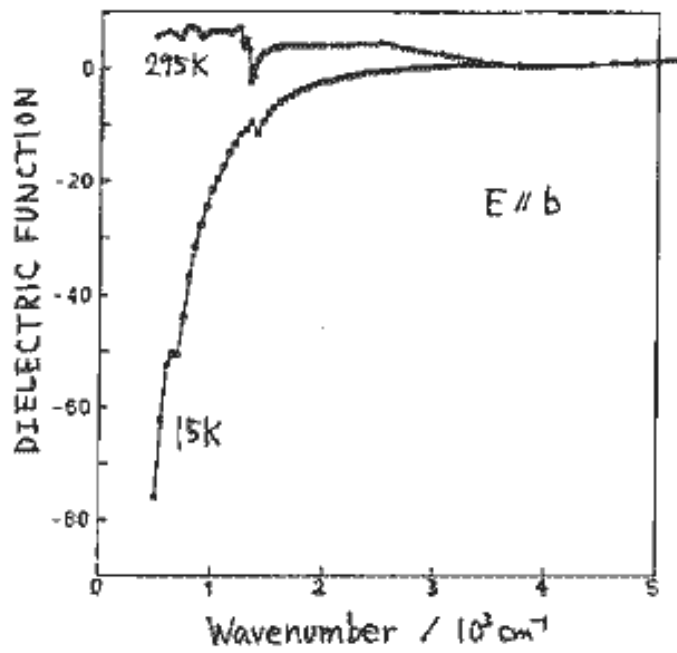


図6. κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の誘電関数

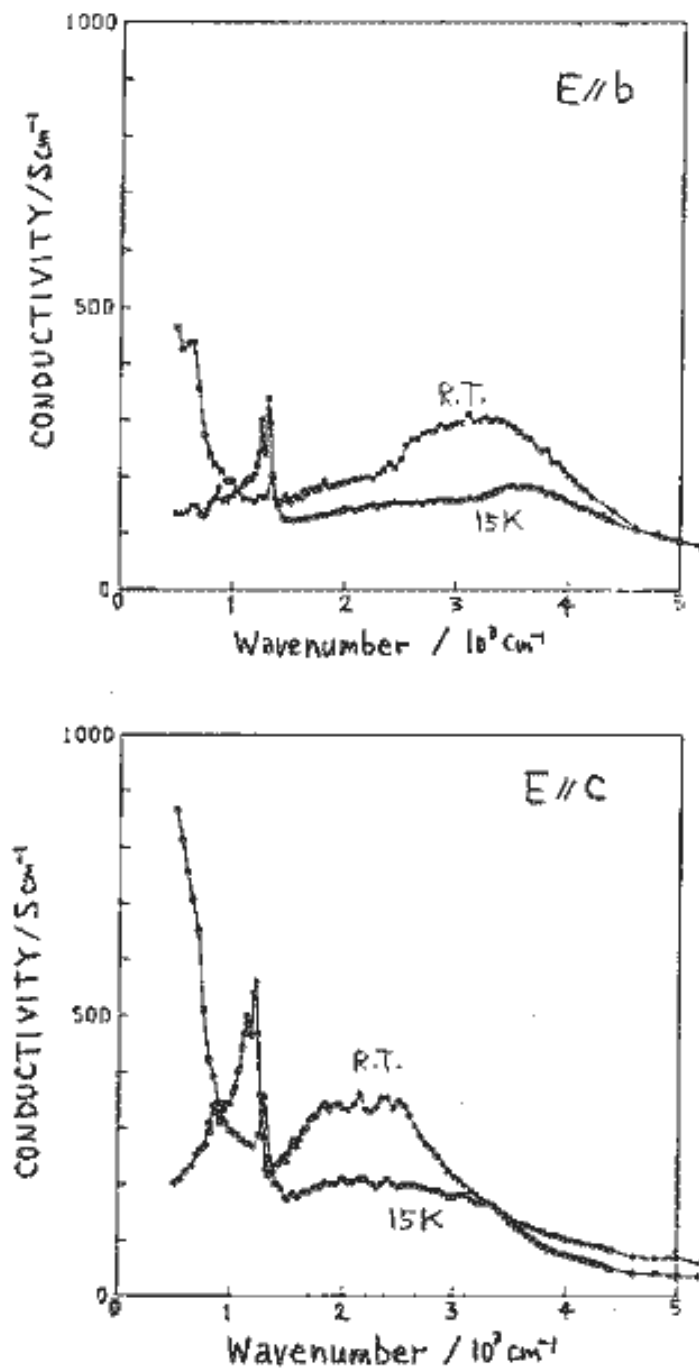
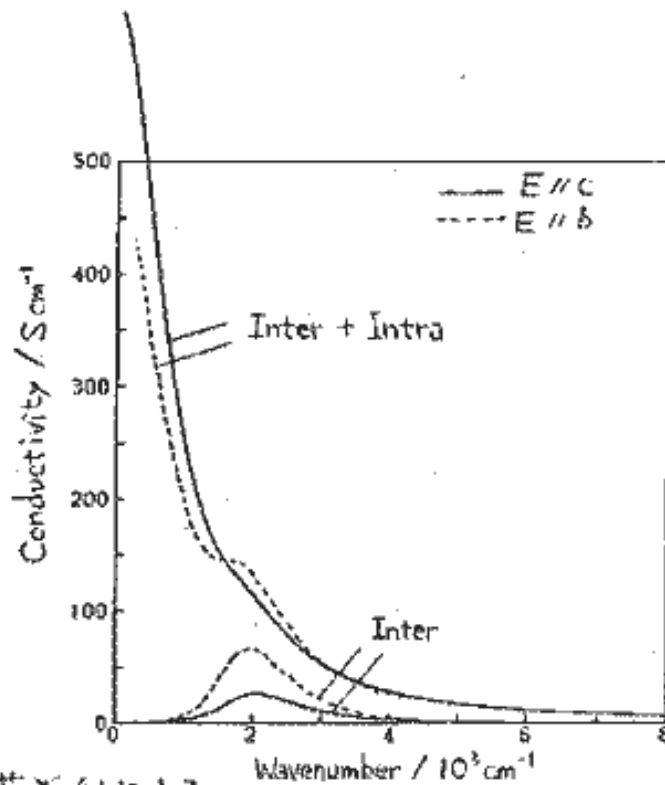


図7. $x \cdot (\text{BEDT-TTF})_2 \text{I}_3$ の伝導度スペクトル



8 点電荷近似による
 $K-(BEDT-TTF)_2I_3$ の
 伝導度スペクトルの計算結果

↑ Kobayashi et al. (ref. 10) による
 パラメータを使用.

↓ パラメータとして $t_{b1} = -0.16$, $t_{b2} = -0.03$,
 $t_p = -0.035$, $t_f = 0.015$ (eV) を使用

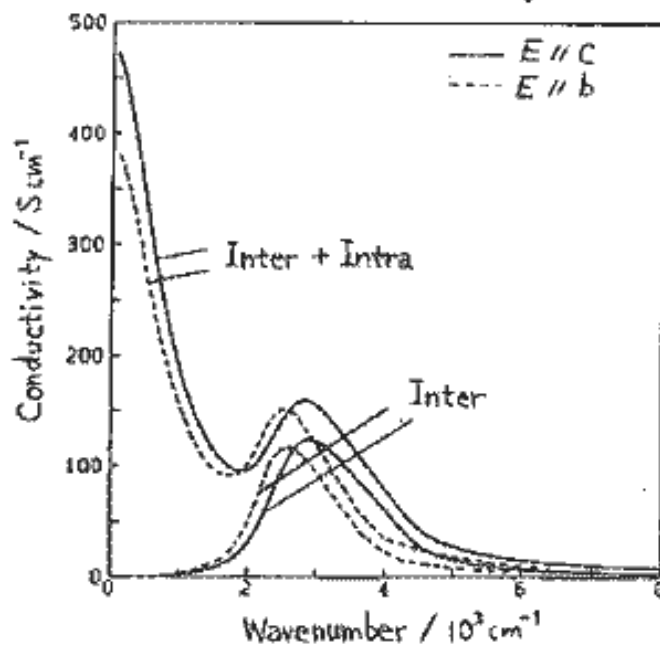


表.1

κ -(BEDT-TTF)₂I₃ の
Drude パラメータ - (15K)

	ϵ_c	ω_p/eV	m^*/m_e	τ^-/eV	$\sigma_{\text{opt}}/\text{S cm}^{-1}$
E//b	4.05	0.74	3.0	0.05	1450
E//c	3.6	0.84	2.2	0.065	1550

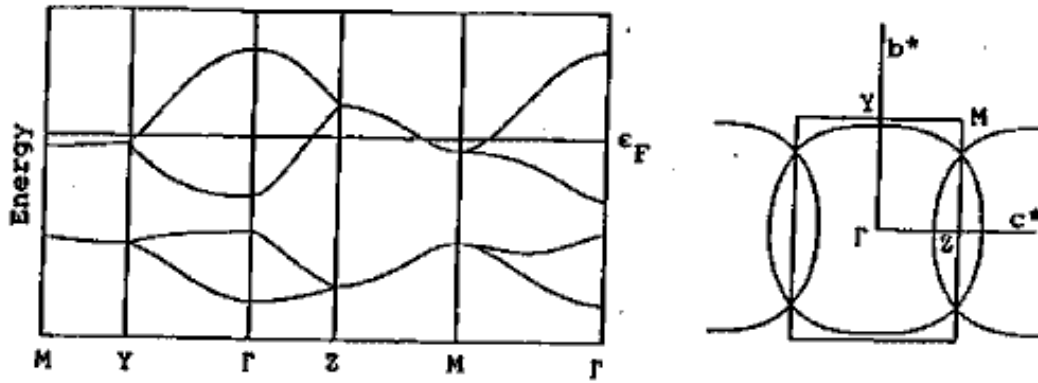
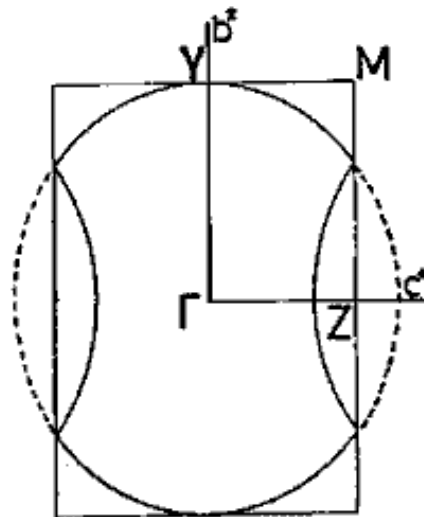


Fig. 5. Tight-binding band and Fermi surface of κ -(ET)₂I₃.

図9. Kobayashiら¹⁰⁾による、 κ -(BEDT-TTF)₂I₃の
バンド計算の結果。バンド構造(左)と Fermi面(右)

図10.

有効質量近似によって、
15 Kの反射スペクトルから
見積った、 κ -(BEDT-TTF)₂I₃
の Fermi面



補章 I

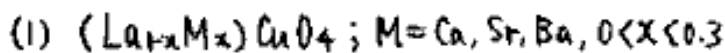
$\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の

反射スペクトル

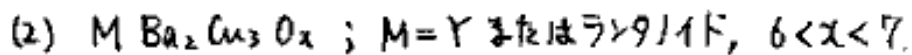
§.1 序

Bednorz と Müller による Ba-La-Cu-O 系の超伝導の発見¹⁾ 以来の一連の銅酸化物高温超伝導体の登場、特に Wu ら²⁾ による 90K 級超伝導体 Y-Ba-Cu-O 酸化物の合成は、物性科学全般に大きな影響を及ぼした。非常に多数の実験手段や理論的アプローチがこれらの系に対して投入され、現在に至るまで盛んに研究されている。その結果、多くの興味深い知見が蓄積されてきたが、中には互いに矛盾するものもあり、高温超伝導の機構を解明するには至っていない。

構造化学的研究により、これらの酸化物はペロブスカイト類縁構造をもち、次の2つに大別されることがわかった：



K_2NiF_4 型構造³⁾



酸素欠損三層ペロブスカイト⁴⁻⁶⁾

(1)は正方格子点上に配置したCuとOが結びつけた平面二次元ネットワークを有し、不純物Mや酸素欠損の濃度が超伝導を左右すると考えられている。転移温度 T_c は30K前後である。これに対して(2)は、 $\kappa \approx 7$ のとき、CuとOのつくる交互一次元鎖が2つのCu-O平面二次元ネットワークに夾まれた構造を有し(図1)、このとき90K程度の T_c を与える。 κ が減少してもに近づくとき、鎖状部分の酸素欠損が増加し、これが超伝導を支配すると考えられている。

本研究では、後者(2)で $M = \text{Er}$ とした場合の単結晶試料⁷⁾に対して、中赤外～可視領域で光学的測定を行ない、伝導電子の状態や超伝導に関係した励起の有無についての知見を得ることを目的とした。これは遠赤外分光のように超伝導状態の情報を直接得るものではない。しかし、前章までに見てきたように、赤外～可視領域の光学的性質には、超伝導の舞台となるFermi面付近の伝導電子の状態が反

映されるので、光学的測定はそれを探る手段として適当である。伝導電子の状態がどのようなものであるかによって、可能な超伝導機構も変わってくる。また、もし超伝導が励起子などと関係しているならば、それらの光吸収が赤外～可視領域に観測される可能性もある。

酸化物高温超伝導体を有機分子性伝導体と比較するならば、似ている点として、電子構造の低次元性（一次元ないし二次元）、強い電子相関などが挙げられる。本研究では、こうした観点から、酸化物系と有機分子性物質と比較することも念頭においた。低次元性、言いかえると異方性に関しては、単結晶を用いることによつて、異方的物質である $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の物性の定量的評価、特に電子遷移に対する二次元的平面部分と一次元的鎖状部分の寄与を区別して見ることを目指した。しかし、この点については、註⁷⁾に記した事情により、一例を除いて今のところ、 ab 面内

ての平均的性質を得るにとどま、ている。

§.2 実験

試料は、新技術開発事業団黒田固体表面プロジェクトの田島裕之博士が、フラックス法によって作成したものを用いた。ErBa₂Cu₃O_x (6<x<7) であることは、X線振動写真によって確認した。

測定法は、第2章 §.2 の記述に従った。試料によっては、小さすぎて 4200 cm⁻¹ 以下の測定ができないものもあった。

反射スペクトルの測定は、ab面に対して行なった。

§.3 結果 及び 考察

測定を行なった単結晶のうちいくつかについては、スペクトルによって著しい不均一性が見出された。つまり、試料によって測定結果が異なるだけでなく、光を当てるところによってスペクトルが異なることがある。

この物質は、約 $400 \sim 950^\circ\text{C}$ の温度範囲で空气中で安定な酸素量に変化し、高温側での $x \approx 6$ から低温側での $x \approx 7$ の値をとることが知られている¹⁾。そして超伝導転移温度、 T_c は、 $6.8 < x < 7$ では約 90K で、 $6.5 \leq x < 6.8$ で 60K 程度、 $x \leq 6.5$ では 30K 程度または超伝導性を失うとされている^{1), 15)}。均一な超伝導体を得るためには、 $950 \sim 400^\circ\text{C}$ の範囲で、降温時に時間をかけて十分に酸素を吸収させる必要がある。焼結体の場合は、微粒子の間の空隙を通じて、試料内部全体に酸素を行き渡らせることが、比較的容易であろう。これに対し、単結晶にはそのような空隙は少ないので、試

料内部に酸素が十分に吸収されないまま冷えてしまった部分も残ると考えられる。スペクトルで見出された不均一性はこの反映であり、単結晶で均一な試料は得にくいことを示す。均一な単結晶試料を得るためには、高温酸素中でアニールする方法が報告されている¹⁶⁾、しかし本研究では、アニールに成功した試料は入手できなかった。

単結晶試料に見られるこの不均一性が、試料の評価、あるいは光学的測定結果と他の測定結果との対応付けを難しくした。光学的測定でスペクトルに反映されるのは、光が当たっている場所の表面近くの性質であるのに対し、抵抗測定や磁化率測定には試料全体の性質が反映されるからである。しかし、不均一性の原因が酸素量 x の違いであることはほぼ間違いないところであるので、本研究ではその範囲で可能な議論を進めた。

以下、多数の測定結果の中から典型的なものを取り上げて見ていく。図2に、酸素量が

異なっていると考えられる2つの試料の反射スペクトルの温度依存性を示した。600 cm^{-1} 付近の分散は、Cu-Oの振動によるフォノンに帰属される。分解能が不十分なので、フォノンの分散の詳細ははっきりしないが、その強度が2つの試料で明らかに異なっていることがわかる。約2000 cm^{-1} 以下の温度変化を示している部分は、そのスペクトル形と温度変化の様子から、Fermi面付近の伝導電子による分散と考えられる。2000~4000 cm^{-1} では反射率は平坦で、温度変化もほとんど見出されない。4000~9000 cm^{-1} の範囲には、低波数に向かっ
ての反射率の立ち上がりが見られており、一見プラズマ端のようにも見える。しかしこの分散はほとんど温度依存性を示さず、従って、Drudeの式で表される伝導電子のプラズマ振動とは別のものである。試料依存性や試料の不均一性を最も反映しているのは、この近赤外の分散である。12000 cm^{-1} 付近にはどの試料にも共通してピークが現れ、これより高波

数側にも小さな分散が見られる。これは、局所的な電子遷移とも考えられるが、励起子吸収の系列であるかも知れない。

図3と図4に、図2のスペクトルを Kramers-Kronig 変換して得た伝導度スペクトル (σ_1) と誘電関数の実部 (ϵ_1) をそれぞれ示した。 σ_1 には近赤外 ($4000 \sim 9000 \text{ cm}^{-1}$) の分散の違いが反映されている。一方では約 5000 cm^{-1} にピークを与え、他方ではブロードになっただけでなくなりしなくなっている。 ϵ_1 には、低波数部の伝導電子による分散が、低温で Drude 的な形に近づくことが示されている。

このように、試料依存性と温度依存性を検討することによって、伝導電子による分散 ($\leq 2000 \text{ cm}^{-1}$) と、酸素量に依存する近赤外の分散 ($4000 \sim 9000 \text{ cm}^{-1}$) とが区別され、ということが明らかになった。伝導電子の分散は、明瞭なプラズマ端と低波数部での反射率の平坦部を欠いたものであり、このデータを図2の図1が示す伝導度スペクトルと比較して

く受けているように思われる。しかし、これだけの結果から、直ちにこの物質のプラズマ振動数 ω_p の値を評価するのは難しい。スペクトルの形が単純な Drude 型ではないこともその原因の一つであるが、 ω_p はキャリア濃度に依存した量なので、酸素量や均一性がきちんと評価された試料を用いた測定を行なってからでないと、定量的な議論はできない。

超伝導転移温度と近赤外の分散との対応を示す例を挙げる。図5に、近赤外の分散が弱い試料の例、図6に、交流4端子法で測定したこの試料の抵抗の温度変化を示した。T_cは30±15Kと読みとれ、この試料の酸素欠損が多いことが示唆される。図7には、近赤外の分散が非常に強い試料の例、図8にはこの試料の抵抗の温度変化を示した。抵抗は88Kで急に0に落ちており、この試料は酸素欠損が少ないことを示している。図7のスペクトルは鋭く立ち上がっており、伝導電子のプラズマ振動が ω_p の領域に存在している可能性を示している。

ある。これを確かめるには、低温での測定が有効であろう。また、図7の分散では、本研究で唯一、 ab 面内の異方性が見出された(図9)。

以上の結果、及び文献の報告を総合して、現時点でいえることと問題点を整理しておく。

i) 本研究で見出された分散は次の4つのタイプに分けられる：① 600 cm^{-1} 近傍のフォノン；② 約 2000 cm^{-1} 以下の Drude 的な伝導電子の分散；③ $4000\sim 9000\text{ cm}^{-1}$ の近赤外の分散；④ 12000 cm^{-1} 、及びそれより高波数の電子遷移。

ii) 温度依存性の測定の結果、②の Drude 的な分散は、金属に期待される挙動を示すことがわかった。一方、③の近赤外の分散は、温度にほとんど依存しない点で、②と区別される。

iii) 近赤外の分散③は著しい試料依存性、すなわち酸素欠損量依存性を示す。図5～図8に示した結果から、酸素欠損が少ないほどこの分散は強くなることが示唆される。同様の

検討が、Kamarás ら¹⁷⁾によって多結晶試料を用いてなされており、一致する結論が得られている。

iv) 図2の2つの試料の結果を比較すると、近赤外の分散③が強いほど、フォノンの分散①が弱くなることがわかる。フォノンの分散の酸素欠損量依存性は、粉末試料を用いて、Kamarás ら¹⁷⁾及び Sugai¹⁸⁾によって調べられている。それによると、酸素欠損量が小さいほど、フォノンの分散①は弱くなる。このことは、iii)の結論を支持する。

v) 赤外領域に、Drude型以外の電子遷移はないとする報告^{19,20)}がある。1つは配向性薄膜を用いた測定¹⁹⁾、他方は単結晶を用いた測定である。しかし、温度依存性や Kramers-Kronig 変換は検討されておらず、その結果を直ちに Drude型だけで説明できるとするには、疑問の余地がある。なぜなら、プラズマ端近傍に別の遷移があっても、一見 Drude 的な反射スペクトルが得られることは、十分に考えら

れるからである。

vi) Orensteinら²¹⁾は多結晶体の反射スペクトルを、次式

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \omega_p^2 \left[\frac{f_g}{\omega_g^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_g} - \frac{1-f_g}{\omega(\omega + i\gamma_0)} \right]$$

で解析して、 $\omega_p = 3.0 \text{ eV}$, $\omega_g = 0.65 \text{ eV}$, $f_g = 0.08$ を得た。上式でわかるように、この ω_p とはバンド内遷移とバンド間遷移を区別しない場合のプラズマ振動数であり、 ω_g 程度のギャップを無視した大まかなバンド構造に対応する。超伝導、直流伝導度、及びHall効果など、Fermi面近傍で決まる物理現象と対応させるときは、Drude項自体の ω_p 、すなわち、

$$(\omega_p)_{\text{Drude}} = \sqrt{(1-f_g)\omega_p^2} = 2.9 \text{ eV}$$

を用いるべきである。彼らの結果は、Kamarásら¹⁷⁾のものと、定量的には一致していない。

vii) Kamarásら¹⁷⁾、及びOrensteinら²¹⁾は、近赤外の分散③の起源を、伝導電子間の近距離クーロン相互作用によって生じているギャップを越えるCharge transfer遷移、または励起子吸

収、としている。しかし、この立場では、この分散がほとんど温度依存性を示さないことを説明するのは難しい。

viii) 構造上、酸素欠損量に最も影響されるのは、一次元的な Cu-O 鎖の部分である、とされている。従って、近赤外の分散③は、この鎖状部分で起きていると考えるのが自然である。その場合、この分散が温度依存性を示さないことは、Fermi 面近傍の伝導電子が専ら二次元的 Cu-O 面上を運動している、と考えればよい。

ix) 近赤外の分散③が超伝導発現に関与しているか否かは、今のところわからない。両者がともに酸素欠損量に支配されていることがいえるだけである。

文献

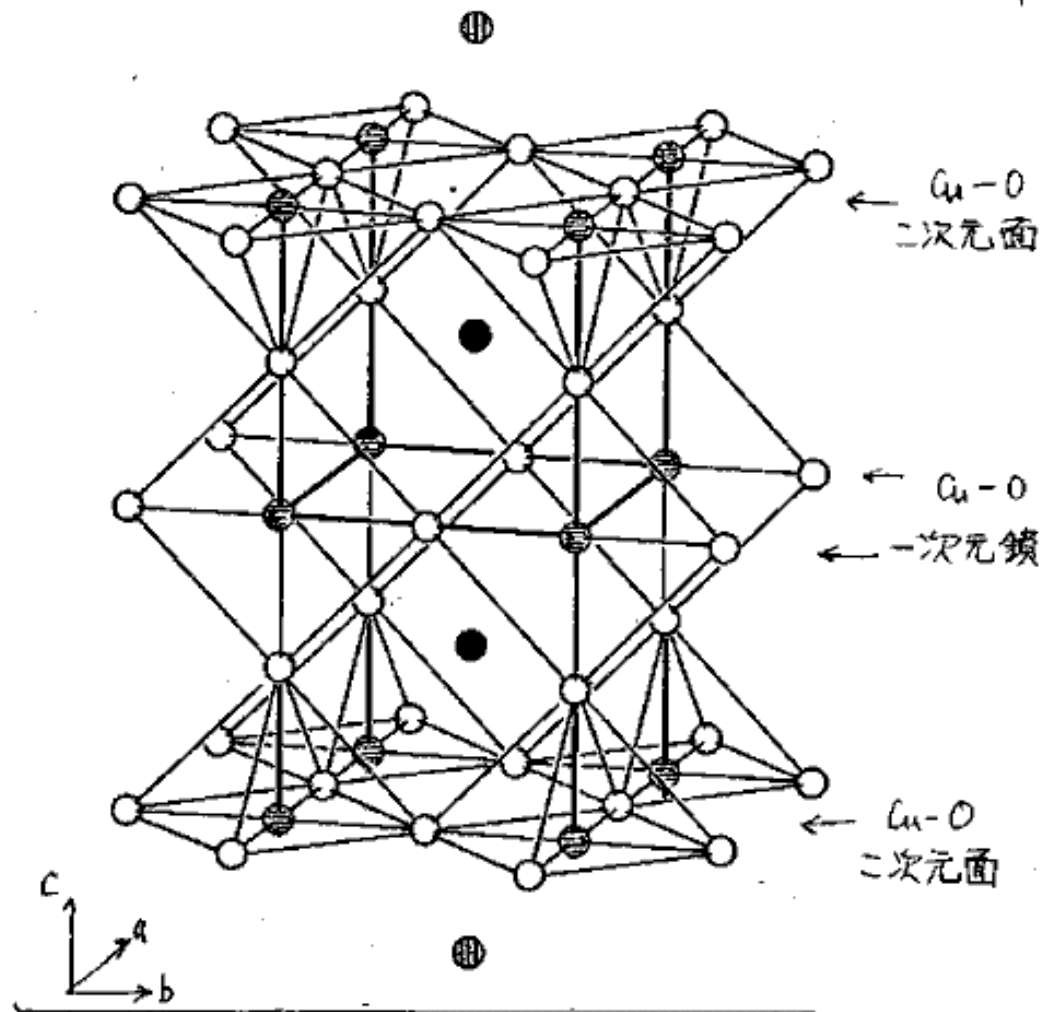
- 1) J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys.*, B 69, 189 (1986)
- 2) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Tong, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. O. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, 58, 908, (1987)
- 3) H. Takagi, S. Uchida, K. Kitazawa, and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L123 (1987)
- 4) T. Siegrist, S. Sunshine, D. W. Murphy, R. J. Cava, and S. W. Zahurak, *Phys. Rev. B* 35, 7137 (1987)
- 5) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, A. Ono and F. P. Okamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L611 (1987)
- 6) F. Izumi, H. Asano, and T. Ishigaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L617 (1987)
- 7) 理想的な結晶構造は図1に示した通りである。それによると、 $6.5 < a < 7$ で orthorhombic であるが、格子定数 a と b は非常に近い。そのため、実際に得られる結晶は、 c 軸はそろっていて、 a 軸と b 軸の向きが数10nm 程度の領域をわたり、 a と b が交代している双晶で

あるのが通例である⁸⁻¹¹⁾。双晶欠陥の構造にも何通りかあることがわかっていて⁸⁻¹²⁾。従って、巨視的な測定手段では、*ab*面内の異方位を調べるのは困難である。

- 8) Y. Syono, M. Kikuchi, K. Oh-ishi, K. Hiraga, H. Arai, Y. Matsui, N. Kobayashi, T. Sasaoka and Y. Muto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L498 (1987)
- 9) C.H. Chen, D.J. Werder, S.H. Liou, J.R. Kwo, and M. Hong, *Phys. Rev. B* 35, 8767 (1987)
- 10) M. Hervieu, B. Domenges, C. Michel, G. Heger, J. Provost, and B. Raveau, *Phys. Rev. B* 36, 3920 (1987)
- 11) C. S. Pande, A.K. Singh, L. Toth, D.U. Gubser and S. Wolf., *Phys. Rev. B* 36, 5669 (1987)
- 12) A.G. Khachatryan and J.W. Morris, Jr., *Phys. Rev. Lett.*, 59, 2776 (1987)
- 13) K. Kishio, J. Shimoyama, T. Hasegawa, K. Kitazawa, and K. Fueki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L1228 (1987)
- 14) R.J. Cava, B. Batlogg, C.H. Chen, E.A. Rietman, S.M. Zahurak and D. Werder. *Phys. Rev. B* 36,

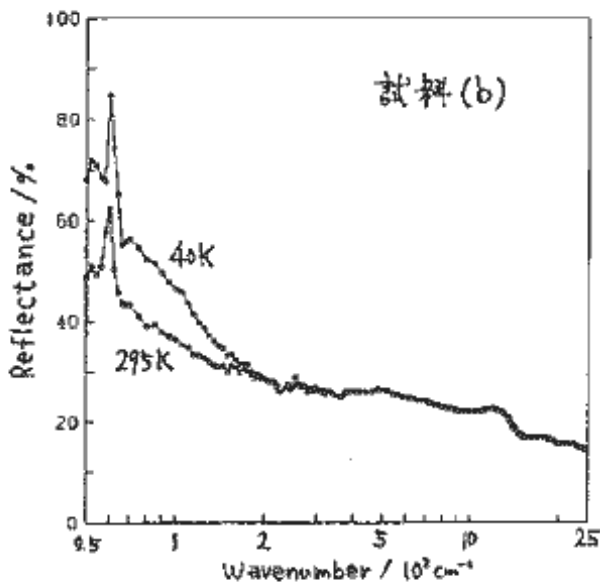
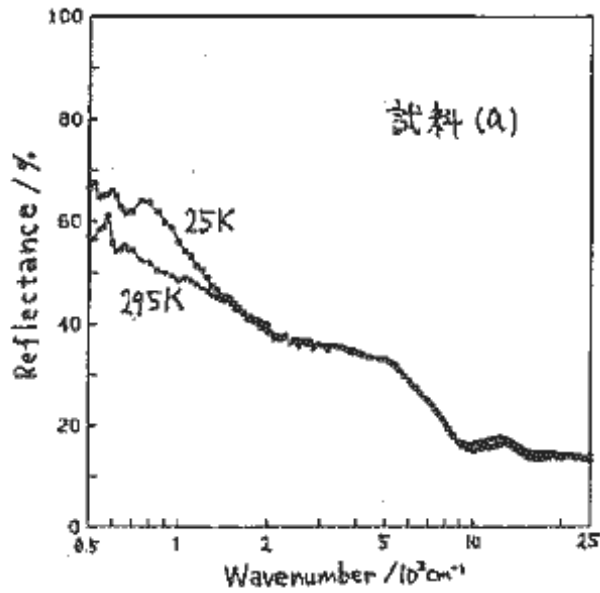
5719 (1987)

- 15) H. Shimada, S. Miyama, H. Tajima, A. Maeda, T. Satake, M. Kobayashi, and H. Kuroda, to be published
- 16) L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, T. Siegrist, R. B. van Dover, L. W. Rupp, B. Batlogg, R. J. Cava, and D. W. Murphy, *Nature* 328, 601 (1987)
- 17) K. Kamarás, C. D. Porter, M. G. Doss, S. L. Herr, D. B. Tanner, D. A. Bonn, J. E. Greedan, A. H. O'Reilly, C. V. Stager and T. Timusk, *Phys. Rev. Lett.*, 59, 919 (1987)
- 18) S. Sugai, *Phys. Rev. B* 36, 7133 (1987)
- 19) I. Bozovic, D. Kirillov, A. Kapitulnik, K. Char, M. R. Hahn, M. R. Beasley, T. H. Geballe, Y. H. Kim and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, 59, 2219 (1987)
- 20) Z. Schlesinger, R. T. Collins, D. L. Kaiser and F. Holtzberg, *Phys. Rev. Lett.*, 59, 1958 (1987)
- 21) J. Orenstein, G. A. Thomas, D. H. Rapkine, C. G. Bethea, B. F. Levine, R. J. Cave, E. A. Rietman and D. W. Johnson, Jr., *Phys. Rev. B* 36, 729 (1987)



$\textcircled{\text{M}}$: M (Y または ランタノイド), \bullet : Ba,
 $\textcircled{\text{Cu}}$: Cu, \circ : O

図1. $MBa_2Cu_3O_x$ ($x=7$)
 の構造



2. $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の反射スペクトルの温度依存性
 上の図と下の図とは、試料が異なる。

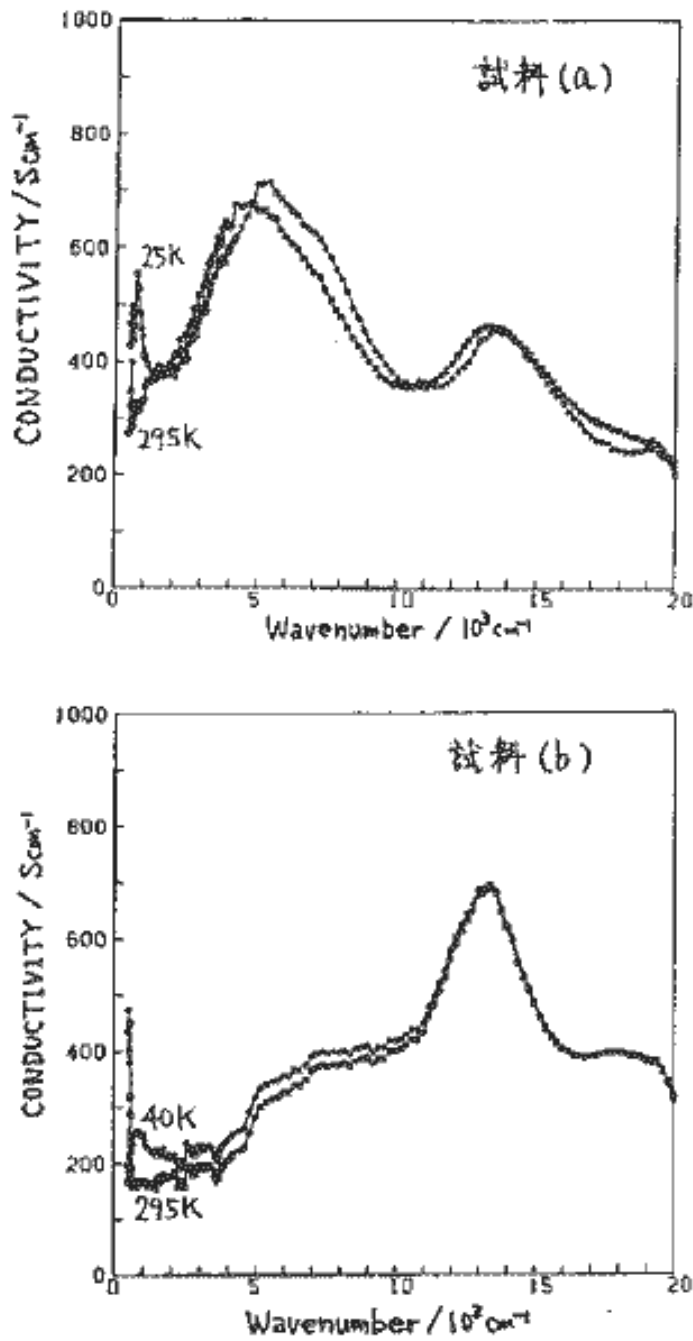


図3. 図2の反射スペクトルから Kramers-Kronig 変換により得た伝導度スペクトル

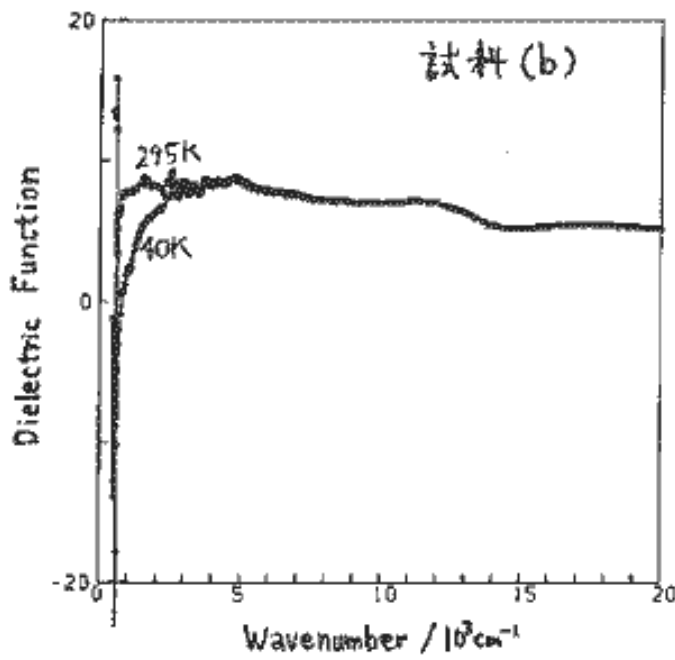
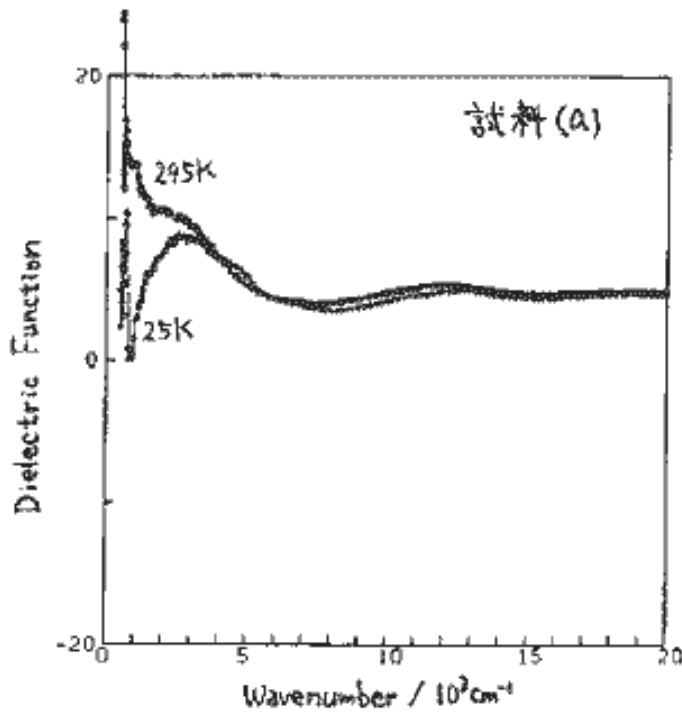


図4. 図2の反射スペクトルから Kramers-Kronig変換
 によって得た誘電関数の実部

図5.
近赤外の分散(矢印)
が小さい例

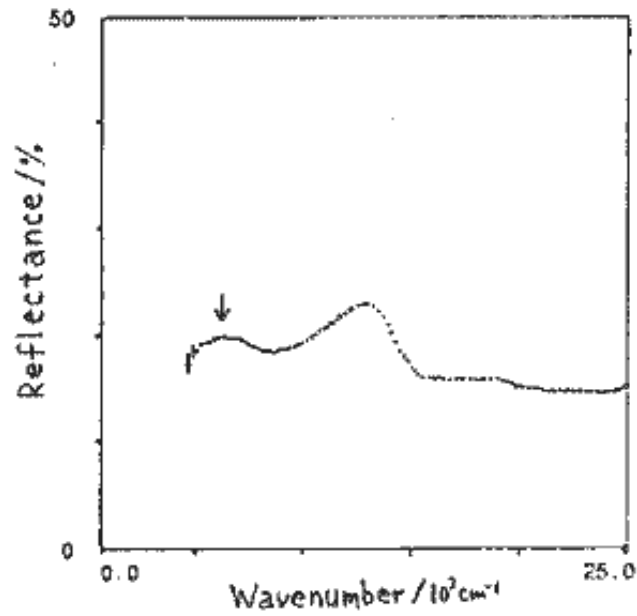


図6.

図5の試料の抵抗の
温度依存性.

印加電流 $1 \sim 100 \mu\text{A}$ では
約 15 K でゼロ抵抗となるが、
 1 mA を印加すると、臨界電流
を超えて、転移は抑制されている。
 50 K 以上では、室温まで単調
に抵抗が増大した。

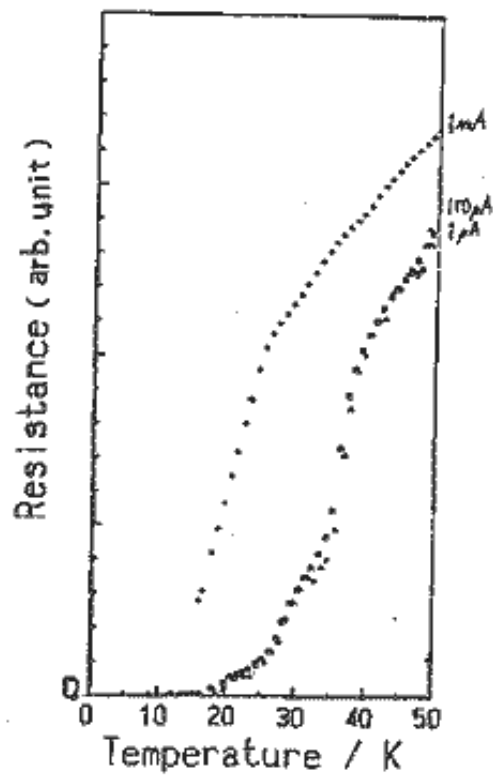


図7.
近赤外に
強い分散
が現れた
例

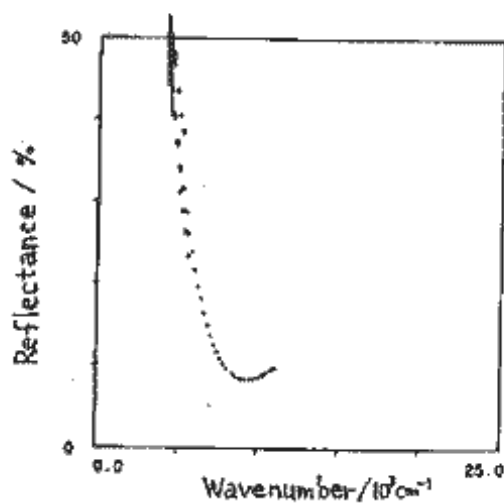


図8.
図7の試料の
超伝導転移
(田島氏によ
る測定)

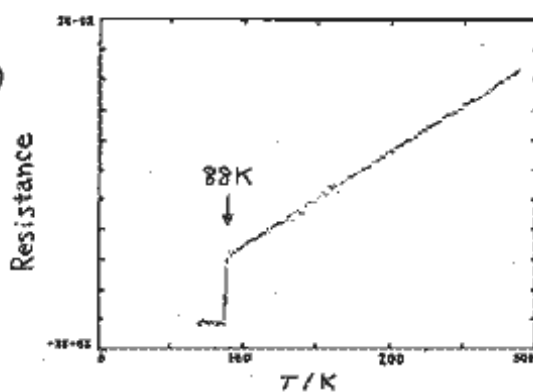
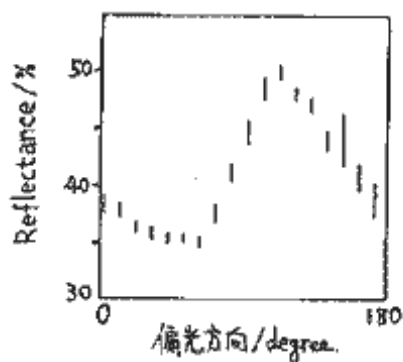


図9.
図7で、
波数を
 $4.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
に固定し、
偏光方向を
変えて反射率
を測定した。



補章 II

Drude - Lorentz モデル
と反射スペクトル
の様相

Drude - Lorentz モデルの下で、各応答関数がどのようにふるまうかを知っておくことは、解析を進める上で有益である。まず、各応答関数の間の関係を、もう一度整理すると、

$$\sigma_1 = \operatorname{Re}(\sigma) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2$$

$$n = \operatorname{Re}(N) = \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_1}{2}}$$

$$k = \operatorname{Im}(N) = \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 - \varepsilon_1}{2}}$$

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} = \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + 1} - \sqrt{2(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1)}}{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + 1} + \sqrt{2(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1)}}$$

である。

① Drude モデルで、 $1/\tau \ll \omega_p$ の場合

i) $\omega \ll 1/\tau$ のとき、

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_c - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \simeq \varepsilon_c - \omega_p^2 \tau^2 < 0$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\omega_p^2 \tau / \omega}{1 + \omega^2 \tau^2} \simeq \omega_p^2 \tau / \omega \gg 1$$

であり、 $\varepsilon_2 \gg |\varepsilon_1| \gg 1$ が成り立つ。そして、

$$\sigma_1 = \omega \varepsilon_2 / 4\pi = \omega_p^2 \tau / 4\pi = \sigma_1(0)$$

$$n \simeq k \simeq \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{2}} = \omega_p \sqrt{\frac{\tau}{2\omega}} \gg 1$$

反射率は、次の Hagen-Rubens の式で与えられる：

$$R = \frac{\epsilon_2 + 1 - \sqrt{2\epsilon_2}}{\epsilon_2 + 1 + \sqrt{2\epsilon_2}} = 1 - \frac{2\sqrt{2\epsilon_2}}{\epsilon_2 + \sqrt{2\epsilon_2} + 1} \approx 1 - \sqrt{\frac{8}{\epsilon_2}}$$

$$\approx 1 - \frac{2}{\omega_p} \sqrt{\frac{2\omega}{\tau}}$$

これは 1 に近く、強い反射を示す。

ii) $\omega \approx 1/\tau$ のとき

$$\epsilon_1 \approx \epsilon_c - \omega_p^2 \tau^2 / 2 < 0$$

$$\epsilon_2 \approx \omega_p^2 \tau / 2\omega \gg 1$$

$$|\epsilon_1|/\epsilon_2 \approx \frac{\omega_p^2 \tau^2 / 2}{\omega_p^2 \tau / 2\omega} = \omega\tau \approx 1$$

$$\sigma_1 \approx \omega_p^2 \tau / 8\pi = \frac{1}{2} \sigma_1(0)$$

$$\eta \approx \sqrt{(\sqrt{2}+1)\epsilon_2/2} \gg 1$$

$$\eta > \kappa = \sqrt{(\sqrt{2}-1)\epsilon_2/2} \gg 1$$

iii) $1/\tau \ll \omega \ll \omega_p$ のとき

$$\epsilon_1 \approx \epsilon_c - \omega_p^2/\omega^2 < 0$$

$$\epsilon_2 \approx \omega_p^2/\tau\omega^2$$

$$|\epsilon_1|/\epsilon_2 \approx \omega\tau \gg 1$$

$$|\epsilon_1| \gg 1$$

$$\sigma_1 \approx \omega_p^2 / 4\pi\tau\omega^2$$

$$\kappa \approx \sqrt{|\epsilon_1|} \approx \sqrt{\omega_p^2/\omega^2 - \epsilon_c} \approx \omega_p/\omega \gg 1$$

$$\eta \approx \sqrt{\epsilon_2^2/4|\epsilon_1|} \approx \omega_p/2\tau\omega^2 \ll \kappa$$

$$R = 1 - \frac{4\eta}{(\eta+1)^2 + \kappa^2} \approx 1 - \frac{4\eta}{\kappa^2} \approx 1 - 4\sqrt{\frac{\epsilon_2^2}{|\epsilon_1|^3}}$$

$$\approx 1 - \frac{2}{\omega_p\tau}$$

$\omega_p\tau \gg 1$ だから、この領域でも反射率は高く、かつほぼ一定である。

iv) $\omega \approx \omega_p$ のとき、

$$\epsilon_1 \approx \epsilon_c - \omega_p^2/\omega^2$$

$$\epsilon_2 \approx \omega_p^2/\tau\omega^2 \ll 1$$

ϵ_1 は、

$$\omega = \Omega_p \equiv \omega_p/\sqrt{\epsilon_c}$$

で符号を変える。この点で、 $0 = \epsilon_1 \ll \epsilon_2 \ll 1$

だから、

$$\eta = \kappa = \sqrt{\epsilon_2/2} \ll 1$$

$$R \approx 1 - \sqrt{8\epsilon_2 + \epsilon_2} = 1 - \sqrt{\frac{8}{\omega_p\tau\epsilon_c} + \frac{1}{\omega_p\tau\epsilon_c}}$$

v) $\omega \gg \omega_p$ のとき

$$\epsilon_1 \approx \epsilon_c > 0$$

$$\varepsilon_2 \approx \omega_p^2 / \tau \omega^3 \ll 1$$

$$\varepsilon_2 \ll \varepsilon_1$$

$$n \approx \sqrt{\varepsilon_c} \geq 1$$

$$k \approx \omega_p^2 / 2\tau \omega^2 \sqrt{\varepsilon_c} \ll 1$$

$$R \approx \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} = \frac{(\sqrt{\varepsilon_c}-1)^2}{(\sqrt{\varepsilon_c}+1)^2} = \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\varepsilon_c}+1}\right)^2$$

② Drude モデルで $1/\tau \approx \omega_p$ のとき

特に、 $1/\tau > \Omega_p = \omega_p / \sqrt{\varepsilon_c}$ ならば、 ε_1 は負にならない。以下、 $1/\tau = \Omega_p$ のときを考える。

i) $\omega \ll 1/\tau$ のとき、① i) と同様で、Hagen-Rubens の式が成り立ち、反射率は高い。

ii) $\omega = 1/\tau = \Omega_p$ のとき、

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \frac{1}{2} \varepsilon_c \approx 1$$

$$n = \sqrt{(\sqrt{2}+1)\varepsilon_c/2} \approx 1$$

$$k = \sqrt{(\sqrt{2}-1)\varepsilon_c/2} < n$$

$$R = \frac{\varepsilon_c - \sqrt{2(\sqrt{2}-1)\varepsilon_c} + \sqrt{2}}{\varepsilon_c + \sqrt{2(\sqrt{2}-1)\varepsilon_c} + \sqrt{2}}$$

この反射率は、あまり高くない。

iii) $\omega \gg 1/\tau$ のとき、① v) と同様である。

①と②を比較すると、①では ω が Ω_p より少し大きい所で R が急に变化する立ち上がり（いわゆるプラズマ端）が現れ、その低波数側に反射率が高くほぼ一定の領域が存在するのに対し、②では $\omega \lesssim 1/\tau$ の領域で低波数側に勻かって R が単調に立ち上がり、プラズマ端は不明瞭になる。これは ε_1 が負の大きな値をとるかとりないかの差から来ている。素励起の用語を使えば、②の場合にはプラズモンがその固有振動を行なう時間よりも短い時間で減衰してしまうので、プラズマ端が湧き出す、ということになる。②のようになる条件は、 ω_p が小さい、 τ が小さい、または ε_1 が大きいことである。

以上の考察より、Drudeモデルの場合、 $\omega \ll 1/\tau$ では ε_2 が大きいことにより、 $1/\tau \ll \omega \ll \omega_p$ では、 $\varepsilon_1 < 0$ かつ $|\varepsilon_1| \gg \varepsilon_2$ であることにより、 $\omega \approx \Omega_p$ では $\varepsilon_1 = 0$ となることにより、反射率 R の挙動が決まっていることがわかる。また、②と①は $\omega \lesssim 1/\tau$ の低波数領域で特徴を示す

のに対し、 ϵ_1 と R は $\omega \lesssim \Omega_p$ の全体にわたって特徴を示し、さらに ϵ_1 は $\omega \gg 1/\tau$ ではほとんど ω に依存しないこともわかる。

次に、Drude項以外にLorentz項が共存する場合を考える。

③ Drude-Lorentzモデル

Lorentz項の線幅 Γ_j が、 $\Gamma_j \ll \omega_j$ であるとする。

i) $\omega_j \gg \omega_p$ のとき

問題にしている領域 $\omega \lesssim \omega_p$ では、誘電率数へのLorentz項の寄与の実部と虚部、 ϵ_1^r と ϵ_2^r は、

$$\epsilon_1^r \approx f_j / \omega_j^2 = \text{const.}$$

$$\epsilon_2^r \approx f_j \omega \Gamma_j / \omega_j^4 \ll 1$$

となる。 ϵ_1^r は ϵ_0 にくり込まれて、プラズマ端の位置を低波数側にシフトさせる。 ϵ_2^r の寄与は無視できる。

ii) $\omega_j \ll 1/\tau$ のとき

$1/\tau \approx \Gamma_j$ とすると、第3章§.1の(1)から(2)が導かれた過程からわかるように、 $\omega \geq 1/\tau$

の全領域で、Lorentz項自体がDrude項と極めてよく似た挙動を示し、全体として、 $\sqrt{\omega_p^2 + f_j}$ をプラズマ振動数とするDrude型に見える。Lorentz項の特徴が現れるのは、 $\omega \approx \omega_j$ の低波数領域だけである。

iii) $1/\tau \ll \omega_j \leq \Omega_p$ のとき

第3章 §.1 の(4)を ω で微分してわかるように、Lorentz項の実部 ε_1' は $\omega = \sqrt{\omega_j(\omega_j + \Gamma_j)}$ で極小値を、 $\omega = \sqrt{\omega_j(\omega_j - \Gamma_j)}$ で極大値をとる。また虚部 ε_2' は、 $\omega = \omega_j$ で極大となる。この領域で高い反射率を与える条件である。

$\varepsilon_1 < 0$ かつ $|\varepsilon_1| \gg \varepsilon_2$ がLorentz項によって影響され、 $\omega_j - \Gamma_j \lesssim \omega \lesssim \omega_j + \Gamma_j$ の範囲で反射スペクトルに変化が生ずる。 $\omega_j < \Omega_p < \omega_j + \Gamma_j$ のときは、 Ω_p 付近で ε_1 が負の方へシフトし、プラズマ端は見かけ上鋭くなって高波数側にシフトする一方、低波数側で反射率の上昇が小さくなって、肩やピークをつくる。 $\omega_j - \Gamma_j < \Omega_p < \omega_j$ のときは逆に、プラズマ端が低波数側にシフトして鈍くなる。いずれ

の場合も、 Γ_j が極めて小さくなければ、プラズマ端付近の反射スペクトルの様子は、Drude項のみの場合と似ている。

③の考察でわかることは、プラズマ端付近よりも低波数側に Drude項以外の遷移が存在するときに、反射スペクトルから Drude項の寄与を正確に取出すのが困難になることがある、ということである。従って、解析を進める上では、Kramers-Kronig変換の結果を参考にしたり、温度依存性を検討したりして、隠れた分散や重なり合った分散の存在する可能性を考慮することが必要である。

結 び

修士の研究を締めくくるにあたって、本研究では手が回らないままに終ってしま、たことを挙げておきたい。

①、及び κ -(BEDT-TTF) $_2$ X の電子構造の決定という目的は果たされた。本研究では、結果として、すべて反射スペクトルの curve-fitting によってパラメーターを決定したが、curve-fitting 以外の解析方法、例えば和則を用いる方法は、今後試みてみるべきである。また、Kramers-Kronig 変換の方法にもなお改善の余地があると考えられる。

酸化物超伝導体 $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ については、良質の試料を得ることと試料の質の評価方法の工夫は当然として、もっとデータを蓄積する必要があろう。また、超伝導体以外で、構造化学的に関係が深いいくつかの銅複合酸化物についても、測定を行なうべきであると考えている。

謝 辞

本研究を行なう機会を与えて下さり、常に的確に御指導して下さいました黒田晴雄教授に深く感謝致します。

研究の方針から具体的な実験法に至るまであらゆる相談に乗って下さり、暖かく見守っていただいた薬師久弥助教授に深く感謝致します。研究面で様々な助言をして下さいました小杉信博博士に深く感謝致します。

貴重な試料を提供して下さいました上、結晶成長法についてていねいな助言をして下さいました東邦大学理学部の小林速男教授、加藤礼三博士、並びに佐佐木研究室の小林昭子博士に心から感謝致します。

貴重な試料を提供して下さい、測定や解析に際して有意義な議論をして下さいました新技術開発専業団の田島裕之博士に心から感謝致します。

実験機材を快く貸して下さいました薬学部の荒

田研究室の方々、寒剤の供給でお世話になりました低温センターの方々に、深く感謝致します。

低温や合成の実験の際に御指導下さった鶴川彰人氏、光学的測定などについて色々な助言を下さった井田隆氏、基本的な測定技術を手ほどきして下さった神原浩久氏をはじめとして、黒田研究室の皆様には大変お世話になりました。ここに厚くお礼を申し上げます。

最後になりましたが、常にお世話になりました化学教室の皆様には深く感謝し、本論文の結びと致します。