



# Fermi surface study of organic conductors by magnetooptical measurements

Oshima, Yugo

---

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2003-03-31

(Date of Publication)

2013-04-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲2785

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1002785>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



【 230 】

氏名・(本籍) 大島 勇吾 (大阪府)  
博士の専攻分野の名称 博士(理学)  
学位記番号 博い第206号  
学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当  
学位授与の日付 平成15年3月31日

【 学位論文題目 】

Fermi Surface Study of Organic Conductors by  
Magneto-optical Measurements  
(有機導体フェルミ面の磁気光学的研究)

審査委員

主査 教授 太田 仁  
教授 難波 孝夫  
教授 富永 圭介  
主席研究員 宇治 進也

擬2次元有機伝導体(BEDT-TTF)<sub>2</sub>XはBEDT-TTF分子(ドナー)とアニオン分子Xが各々伝導層、絶縁層を形成し交互に積層した物質である。これらの物質は同じ結晶構造を持つがアニオンが違ったり、または同じアニオンでも結晶構造が少し違うだけで、様々な物性を示す大変興味深い物質であり、そのフェルミ面等の電子状態を知ることは大変重要である。一般的にフェルミ面の情報を得る手段としてShubnikov-de Haas振動(SdH)、de Haas-van Alphen振動(dHvA)の量子振動測定や角度依存性磁気抵抗(ADMRO)の測定が挙げられるが、我々はそのもう1つの手段である磁気光学測定をこれらの物質について系統的に調べている。なかでも現在盛んに研究されている $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>KHg(SCN)<sub>4</sub>では、サイクロトロン共鳴(CR)による吸収を4つ観測し、その有効質量は量子振動から求められた値よりも小さい結果となった。この結果を説明するものとしてCRの有効質量には電子-電子相互作用の寄与がないというKohnの定理が存在するが、特にこの系でのフェルミ面は低温でネステイングを起こし、新たなフェルミ面を形成するが非常に複雑で未だに議論が続いているので、我々が観測した吸収がどのフェルミ面に対応しているか定かではない。このため我々はより簡単なフェルミ面を持った有機伝導体の磁気光学測定を行い、そのフェルミ面の有効質量を比較検討した。また近年、異方的な擬2次元のフェルミ面及び擬1次元のフェルミ面から生じる新しいタイプの磁気光学的な共鳴が予想されているなどから、このような共鳴がシンプルなフェルミ面において出現するか検証した。

#### $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>

Synthetic Metals 103 (1999) 1919-1920.

Synthetic Metals 120 (2000) 853-854.

Physica B 294-295 (2001) 431-434.

$\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>は低温まで金属的な性質を示し、RRR(Residual Resistance Ratio)は1000を超える非常に質の高い試料である。図1は57.8及び103.5GHzの周波数を用いた時のスペクトルである。この測定法ではサンプルを電磁波の電場成分とカップリングさせているので、観測される吸収はCRだと考えられる。57.8GHzでは吸収が1つ、103.5GHzでは低磁場側と高磁場側に2つの吸収が観測された。これはある程度の磁場がないと高磁場側の吸収は観測されないことを示し、低磁場側の吸収は $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>のフェルミ面のゾーン境界付近の閉軌道( $\alpha$ 軌道)、高磁場側の吸収はMagnetic Breakdown軌道( $\beta$ 軌道)からくるCRだと考えられる。CRから見積もられた $\alpha$ 軌道及び $\beta$ 軌道の有効質量は各々1.0 $m_e$ 、2.1 $m_e$ という結果となった。これはSdH振動及びdHvA振動より求められた有効質量の約半分という結果から、この系には無視できない電子-電子相互作用が存在すると考えられる。

#### (BEDT-TTF)<sub>2</sub>Br(DIA)

J. Phys. Soc. Jpn. 71 (2002) 1031-1034.

(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Br(DIA)は異方的な擬2次元フェルミ面1つのみを持ち低温まで金属的である。図2は58GHzを用いた時のスペクトルの温度変化であるが、0.7Kでは高磁場側の大きな吸収に付随して

複数のHarmonics的な吸収が観測されている。温度が上昇するにつれてこれらの吸収はブロードになり、消えてゆく。スペクトルを磁場の逆数でプロットすると各々の吸収は等幅の間隔で現れ、Harmonicsの共鳴条件は $\omega = n\omega_c$  ( $\omega$ :角周波数,  $\omega_c$ :サイクロトロン振動数,  $n$ :整数)なので、これらの吸収の間隔から導き出される有効質量は一般的な有機伝導体の有効質量に比べ4.5 $m_e$ と大きく、SdH振動から求められた値4.3 $m_e$ に非常に近い。また求められた有効質量からHarmonicsを再考すると、 $n=2$ 番目の吸収強度が最大という結果から、異方的な擬2次元のフェルミ面からくるPeriodic Orbit Resonance(POR)を観測しているものと考えられる。一般的にCRは印加磁場に対して垂直な方向である伝導面内の伝導度を観測しているが、PORの場合は伝導面間の伝導度を観測していると予想されるので、これらの吸収にKohnの定理が成立するかは定かではない。また $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>でPORを観測した例でも、他の測定方法とほぼ同じ値をとっていることから、PORから求められる有効質量には電子-電子相互作用の寄与がある可能性が考えられる。

#### (BEDT-TTF)<sub>2</sub>Br(pBIB), (BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cl(DFBIB)

to be published in Synthetic Metals

(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Br(pBIB)と(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cl(DFBIB)は初の低温まで金属的な3:1塩であり、2:1塩(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Br(DIA)と同じ様な異方的な擬2次元フェルミ面を持っていることが予想される。このため、キャリア密度の違いがCR、PORの有効質量にどのような影響をおよぼすかも大変興味深い。図3は1.4Kにおける57GHz付近の(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Br(pBIB)の吸収スペクトルである。約2Tの位置に吸収1つのみ観測された。サンプルは電場成分とカップリングさせているので、観測された吸収は唯一の擬2次元フェルミ面から生じたCRだと考えて良い。CRの吸収位置から求められた有効質量は1.0 $m_e$ である。

図4は(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cl(DFBIB)の0.5Kのスペクトルを4.2Kのもので規格化したものであり、Harmonics的な吸収がはっきりと2.5T, 4.5T, 7.5T辺りに観測された。PORの有効質量2.9 $m_e$ が導きだされ、 $n=2$ の吸収が支配的であるPORの特徴をよく表している。

以上擬2次元有機伝導体の結果より、同じ様な非常にシンプルなフェルミ面を持っているにもかかわらず、CRのみが観測される物質とPORのみが観測される物質の2通りに分かれる事が判明した。そしてこれらの物質はSkindepth(つまり伝導度)の違いにより吸収の選択が起こる事が判明し、層間方向のSkindepthが深い時はPOR、浅い時はCRが観測される事がわかった。次にCRの有効質量に関してだが、これまで他の測定結果のようにほぼ1.0 $m_e$ 付近の値になり、明らかにSdHの結果より小さい値を持つ。この結果を説明するものとしてCRの有効質量には電子-電子相互作用の寄与がないというKohnの定理が考えられる。一方PORの有効質量はSdHのものと同程度もしくは少し大きい値をとっている。このことからCRと違ってPORの有効質量には多体効果による有効質量の増大の可能性を示唆している。またDIA塩で得られた有効質量4.7 $m_e$ はDFBIB塩の2.9 $m_e$ よりはるかに大きい。これは2:1及び3:1塩のキャリア密度の違いによるものだと考えられ、やはりPORの有効質量には電子-電子相互作用の寄与があると考えられる。

(DMET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>

通常フェルミ面が閉じた軌道でないLandau準位の縮退が起こらずCRを観測することが不可能である。しかし近年、擬1次元系に特有のキャリアの運動による磁気光学的な共鳴の吸収が予想されている。我々はこの点に着目し擬1次元のシンプルなフェルミ面を持ち、かつ低温まで金属的な(DMET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の測定を行った。図5はその典型的なスペクトルの角度依存性であり、角度によって複数の吸収が観測された。また角度の変化に伴って吸収がシフトしていているのも大変興味深い。これらの吸収の角度依存性をプロットすると(図6)、吸収の位置は正弦波の曲線でフィットできる。これらの結果からこれらの吸収は擬1次元のフェルミ面から生じるq1D PORを観測したものと考えられる。フィッティングから求められるフェルミ速度は $2.7 \times 10^4$  m/s となり、この値は他の測定から求められた値とほぼ一致する。またこの測定ではめずらしい高次のHarmonicsが観測されており、この物質のフェルミ面が一般的な擬1次元系の物質のフェルミ面と異なる事を示した。

以上に述べました、擬2次元及び擬1次元系の有機導体の磁気光学共鳴の測定の結果と考察を本論文で取りまとめています。

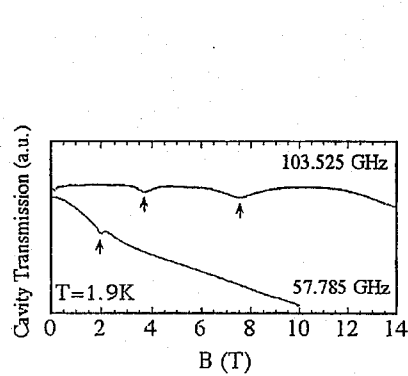


図1  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の吸収スペクトルの周波数依存性。

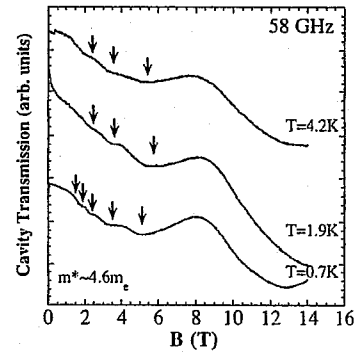


図2 (BEDT-TTF)<sub>2</sub>Br(DIA)の吸収スペクトルの温度変化。

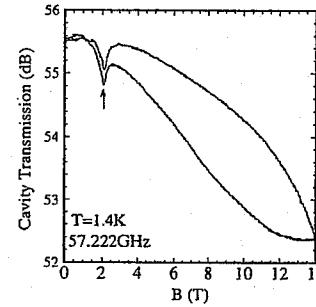


図3 (BEDT-TTF)<sub>2</sub>Br(pBIB)の吸収スペクトル。

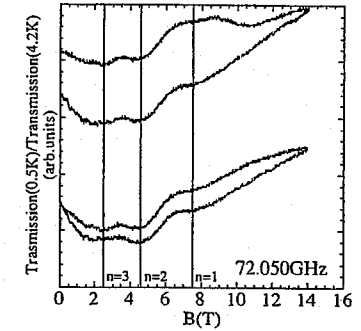


図4 (BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cl(DFBIB)の0.5Kのスペクトルを4.2Kのもので規格化したもの。

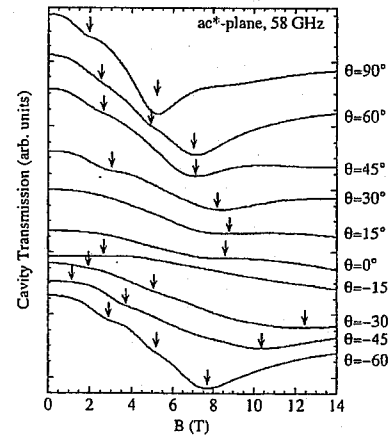


図5 (DMET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の吸収スペクトルの角度依存性。

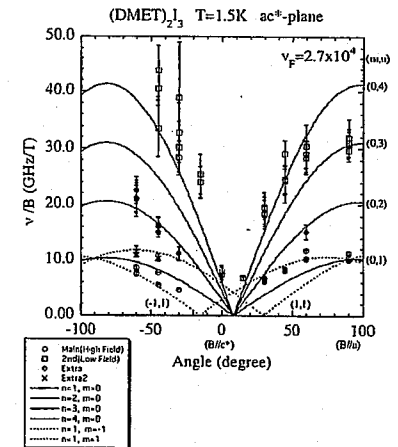


図6 (DMET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の吸収位置の角度依存性。

氏名	大島 勇吾		
論文 題目	Fermi Surface Study of Organic Conductors by Magneto-optical Measurements (有機導体フェルミ面の磁気光学的研究)		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	太田 仁
	副査	教授	難波 孝夫
	副査	教授	富永 圭介
	副査	主席研究員	宇治 進也
要 旨			
<p>本研究は、2000年にノーベル化学賞を受賞した Heeger が、1970年代に一次元有機導体 TTF-TCNQ における超伝導の可能性を指摘して以来、物理学の物性の分野でも急速に研究が盛んとなった低次元有機導体のフェルミ面を一般的な電気抵抗測定とは異なる磁気光学的な手法で調べたものである。低次元有機導体の研究は、TTF 系にはじまり、TTF を改良した TMTSF 系において圧力下超伝導が(TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>で、常圧下超伝導が(TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>で初めて観測された。さらに TMTSF を改良した BEDT-TTF 塩において現在まで多くの超伝導体およびエキゾチックな相転移が発見され、現在の研究の隆盛にいたっている。特に、金属的である BEDT-TTF 塩等を研究する場合、フェルミ面の情報をえることは非常に重要である。低次元有機導体のフェルミ面の研究には、一般的に Shubnikov-de Haas oscillation (SdH) 等に代表される量子振動測定と angle dependent magnetoresistance oscillation (ADMRO)測定が用いられている。しかし、本論文では、これらの測定とは質的に異なるまたは相補的な情報を与える磁気光学測定を実験手段として研究した成果を述べ、擬二次元有機導体 BEDT-TTF 塩と擬一次元有機導体 DMET 塩を研究対象としている。内容は以下の通りである。</p> <p>第一章では、低次元有機導体に関する簡単な説明を与えるとともに、複雑なサイクロトロン共鳴を与える <math>\alpha</math>-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>KHg(SCN)<sub>4</sub>の研究を発端に、本論文で扱うような単純なフェルミ面を持つ低次元有機導体の磁気光学測定を始めた経緯を述べ、さらに本研究の目的と位置付けが述べられている。</p> <p>第二章では有機導体を構成する分子、結晶構造およびバンド構造の一般論が説明されている。さらに本研究で中心的役割をはたす磁場下での電子準位のランダウ量子化について説明している。そして、本研究で取り上げる擬二次元有機導体 <math>\theta</math>-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>、(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Br(DIA)、(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Br(pBIB)、(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cl(DFBIB)、擬一次元有機導体(DMET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>のこれまでにわかっている基本的な物性が、結晶構造、バンド構造、電気抵抗、SdH、ADMRO を中心に述べられている。</p> <p>第三章では、まずフェルミ面を研究する上で一般的な測定法である SdH 測定を含む量子振動と ADMRO について詳細な説明をおこなっている。特に、量子振動についてはその情報を解析する上で重要な Lifshitz-Kosevich formula について、ADMRO では擬二次元と擬一次元フェルミ面との違いについて触れている。さらに、本研究でおこなう磁気光学測定で観測可能なサイクロトロン共鳴(CR)、Azbel-Kaner CR、擬二次元 periodic orbit resonance (q2D POR)、擬一次元 periodic orbit resonance (q1D POR)と、CR で観測される有効質量の大きさを議論する上で重要な Kohn の定理について説明している。そして最後に本研究で用いた具体的な磁気光学測定法として、透過測定法および millimeter-wave vector network analyzer (MVNA)を用いた cavity perturbation technique (キャビティ摂動法)を説明している。</p>			

氏名	大島 勇吾		
論文 題目	Fermi Surface Study of Organic Conductors by Magneto-optical Measurements (有機導体フェルミ面の磁気光学的研究)		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	太田 仁
	副査	教授	難波 孝夫
	副査	教授	富永 圭介
	副査	主席研究員	宇治 進也
要 旨			
<p>第四章から本論文提出者の磁気光学測定および解析が述べられている。この章では、まず擬二次元有機導体の測定が取り上げられている。<math>\theta</math>-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>は、閉軌道 <math>\alpha</math> とブレークダウン軌道 <math>\beta</math> をもつが、観測された2つの吸収のカップリング依存性及び角度依存性から、それぞれの軌道 <math>\alpha</math>、<math>\beta</math> からくる CR であることが示されている。また有効質量は、1.0m<sub>0</sub> と 2.1m<sub>0</sub> と求められ、これは SdH 測定から求められた有効質量 1.8m<sub>0</sub> および 3.5m<sub>0</sub> より小さく、この系で Kohn の定理が成り立つことが明らかとなった。一方、(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Br(DIA)は他の測定からただひとつの閉軌道を持つことがわかっているが、ひとつの CR が観測されるだろうという予想に反して最高7次までの高調波が観測された。この高調波は、2番目の高調波が支配的であることから POR を観測したものと考えられるが、擬二次元有機導体で7次までの POR が観測されたのは、この測定が初めてである。さらに(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Br(pBIB)と(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cl(DFBIB)の測定からそれぞれ CR と POR が観測されたことが示されている。以上の測定結果から本論文提出者は、CR と POR が観測される条件に対して初めて詳細な検討をおこない、この条件は面間電気伝導度の違いで決まるという重要な結論に到達している。さらに、観測された共鳴の解析から有効質量および緩和時間に関する解析をおこなった。その結果、CR から得られる有効質量は量子振動から得られるそれより小さく緩和時間はそれより長く、POR から得られる有効質量と緩和時間は量子振動から得られるそれらと同等であるという系統的な研究としては世界で初めての重要な結論に到達している。また本論文提出者は CR と量子振動の有効質量の比較からこれらの系における電子-電子相互作用の寄与も見積もっている。</p> <p>第五章は、擬一次元有機導体(DMET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の測定結果とその解析がおこなわれている。測定では高調波を含む複数の吸収が観測され、これら観測された吸収の角度依存性の解析結果から、観測された吸収は q1D POR であることが示された。またその詳細な解析からこの系における特徴的なフェルミ面の情報がえられるとともに、フェルミ速度が 2.7x10<sup>4</sup> m/s と求められた。特に、この測定が擬一次元有機導体の詳細なフェルミ面の形状及びフェルミ速度を直接的に求めることができる唯一の方法であるという結論は、重要な帰結である。</p> <p>第六章では、有機導体の磁気光学測定に関して全体的な結論を述べ、今後の課題が示されている。</p> <p>以上のように、本研究は、磁気光学測定により低次元有機導体について、そのフェルミ面を研究したものであり擬一次元および擬二次元有機導体のフェルミ面について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって、学位申請者の大島勇吾は、博士(理学)の学位を得る資格があると認める。</p>			