

高分解能赤外顕微分光から見た、スピン液体および電荷揺らぎの実態

(阪大院理¹, JASRI/SPring-8², 兵庫県立大³, ロンドン大学⁴, 分子研⁵)

○山本 貴¹, 村岡 佑樹¹, 吉元 諒¹, 中澤 康浩¹,

森脇 太郎², 池本 夕佳², 坪 広樹³, 坪(佐藤) あかね³, Peter Day⁴, 薬師 久弥⁵

【序】 SPring8のBL43IRの赤外光を用いると、空間分解能と強度が両立した、顕微反射分光が可能であり、新たな知見をもたらすことが期待される。例えば、異方的な結晶成長をした有機固体における、細い面の偏光反射スペクトルを得ることができる。また、XY ステージと組み合わせることで結晶表面の空間的不均一性を調べることができる。本講演では前者・後者それぞれ適用結果を紹介する。①前半では、スピン液体的挙動を示す κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ の薄片状結晶を用いた、面間偏光の反射スペクトルを、②後半では、 β'' -型 ET 塩の絶縁体-超伝導転移近傍における、時間的・空間的不均一性を紹介する。いずれの結果でも、電荷や格子が物性に重要な役割を果たしていることを示唆する結果を得た。

【①②共通した実験内容】 SPring8 の BL43IR に設置してある顕微鏡の空間分解能は、10 μ m 程度である。波数分解能は分子内振動まで見る必要があるため 4 cm⁻¹ とした。この条件の下、積算回数は 100~500 回程度で、分子内振動を評価できる十分な S/N 比を得ることができた。試料はフロー式クライオスタットで冷却し、窓材には BaF₂ を用いた。冷却速度は 1 K/min 以下を保ち、測定温度は 5 K である。

【① κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ の面間偏光反射スペクトル】 図1にあるように、2 量体1個に対し、形式的に 1 電荷が割り当てられ、それぞれの 2 量体が正三角格子に近い構造をとるため、低温まで磁気秩序が成長しにくい(スピン液体)と考えられている。このように、2 量体を一格点とみなす考え方で磁性を説明する方法がある一方で、そもそも、この物質は 3/4 フィールドであることを忘れてはならない。従って、2 量体内の電荷自由度や、2 量体間の格子自由度によるフラストレーションを検証する必要がある。電荷を検証するには、電荷に鋭敏な C=C 伸縮モードである ν_{27} モードを観測するのが良い。このモードを測定するには、分子長軸方向(=薄片結晶の側面)に偏光を合わせる必要がある。図2に示すように、軽水素体・重水素体共に線幅は 10 cm⁻¹ より広く、低温で絶縁体-超伝導転移を示す β'' -型 ET 塩と同程度である。同様の空間分解能をもつ顕微 Raman スペクトルにて、2 番目に電

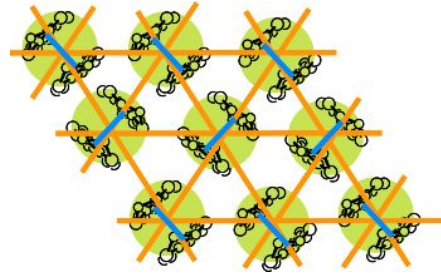


図1 κ -型 ET 塩の三角格子

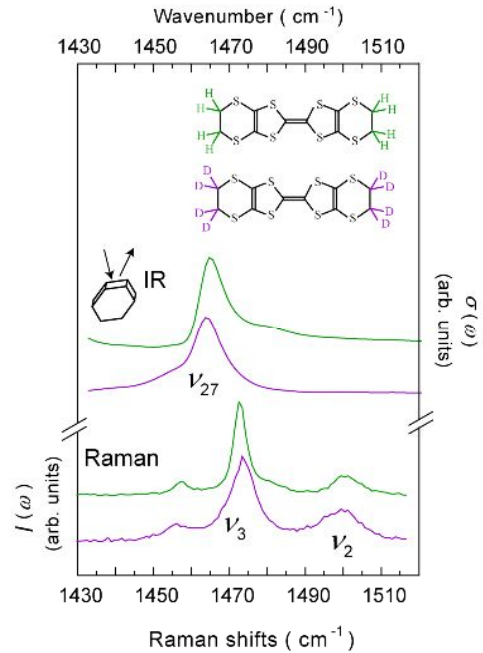


図2 スピン液体挙動を示す κ -型 ET 塩の電荷鋭敏モード

荷に鋭敏な ν_2 モードを観測したところ、同様の結果を得た。ゆえに、電荷は揺らいでいる。この結果は、磁氣的相互作用だけがスピン液体的挙動に寄与するというよりむしろ、電荷や格子の揺らぎという内部自由度まで、スピン液体的挙動にも寄与しているという、新たな描像を示唆している。

【② β'' -型 ET 塩の超伝導近傍における電荷由来の時間的・空間的不均一性】 電荷整列状態(CO)の物質に化学的・物理的圧力を加えると超伝導を示すという現象が、幾つかの結晶系で観測されるようになった。ところが、超伝導相のごく近傍で、電荷や格子がどのような様相を呈しているのか、よく分かっていなかった。これまでに我々は、超伝導物質が複数存在する β'' -型 ET 塩に着目し、その電荷や格子の役割を分光学的な手法にて調べてきた(図3)。その結果、超伝導相近傍では、電荷整列でもなく、また、金属のように非局在でもなく、遅く電荷が揺らぐ状態(時間的不均一性)であることを示した。この結果は、電荷整列と電荷揺らぎは本来異なる相であることを示唆しており、相境界にある物質を用いれば、空間的な不均一性(相分離)の出現が予測できる。そこで、時間的・空間的不均一性を同時観測することで、両者の不均一性が超伝導近傍で果たす役割を検証する研究を始めた。用いた試料は、A) β'' -(ET)₄Pt(CN)₄·H₂O(常圧では半導体的、弱圧下で超伝導)、B) β'' -(ET)₄[Ga(C₂O₄)₃](H₃O)PhNO₂(常圧下で、絶縁体-超伝導転移を示す)、C) β'' -(ET)₄[Ga(C₂O₄)₃](H₃O)Pyridine(低温まで金属)であり、互いに伝導性が異なる物質間での違いを調べた。XY ステージを動かすことで、同一結晶の 10 μ m 毎のスペクトルを測定した。測定結果の一部を図 4 に示す。もっとも顕著な空間不均一性が観測されたのは A) であり、B) ではわずかな空間不均一性が、C) では空間不均一性がほとんど観測されなかった。電子遷移に注目すると、C) が金属に特有な Drude 型に最も近く、A) では中赤外領域にギャップがあるものが観測された。B) と A) の一部の領域では、Drude 型ではなく、中赤外ギャップが低波数側にシフトした形状を示した。面白いことに、e-mv モードまで、それぞれの電子遷移に対応した変化が観測された。電荷の局在性に関する相分離現象(空間不均一性)は、超伝導から少し離れた A) で顕著であった。一方、超伝導体である B) では、電荷の揺らぐ状態(時間的不均一性)が、本質的に存在し得ることが示唆される。

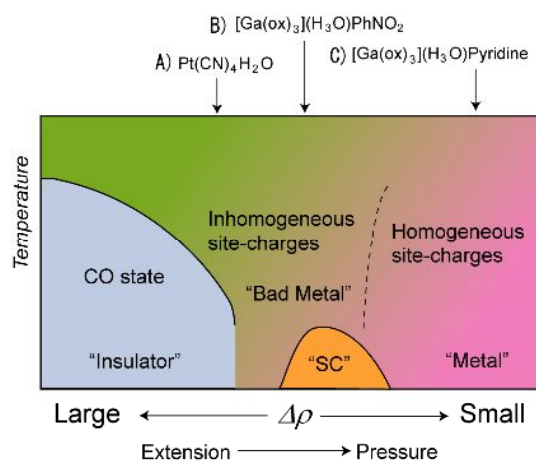


図 3 β'' -型 ET 塩の大まかな相図

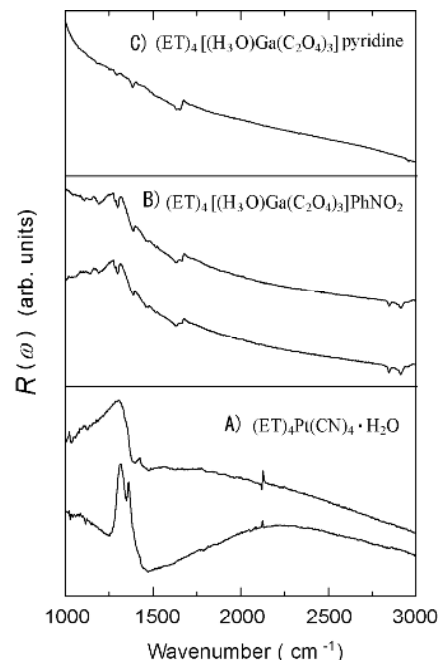


図 4 A)~C)それぞれの試料の同一結晶内にて得られた代表的な反射スペクトル