

# 1C16 時間分解分光法による有機磁性超伝導体 BETS 塩の電荷担体緩和挙動の観察

○内藤俊雄、松尾早織、稲辺保、戸田泰則（愛媛大・院理工、北大・院理、北大・院工）

<序論> 我々は BETS に基づく超伝導体とその関連物質の伝導挙動 (Fig. 1) を支配する要因を明らかにし、超伝導機構の解明に資することを目的として、 $\kappa$ -、 $\lambda$ -BETS<sub>2</sub>MCl<sub>4</sub> (M = Fe, Ga) の電荷担体の緩和過程を反射型時間分解分光法で観測し、昨年の分子科学討論会 (3P051) で発表した。これらの物質の伝導挙動の違いは結晶構造の違いと局在スピンの有無とで対応がつく部分もある。しかし、磁性も含めた基底状態まで考えると、磁気秩序相、超伝導相の安定性は結晶構造や局在スピンの有無とは必ずしも対応していない。我々の時間分解分光 (8–100 K) の結果から、 $\kappa$ -型の伝導挙動に対してはフェルミレベル近傍の状態密度  $D(E_F)$  と緩和時間  $\tau$  が、 $\lambda$ -型の伝導挙動に対しては  $D(E_F)$  が支配的であると結論された。このように (8 K 以上では) カウンターイオン (MCl<sub>4</sub>) に無関係に結晶構造 ( $\kappa$ -、 $\lambda$ -) によって電荷担体の挙動が分類されたことは、図 1 に示した伝導挙動の結果と合う。しかし、(A)なぜ結晶構造によって上述のような伝導挙動に分類されるのか、また(B)なぜ局在スピンの影響 ( $\pi$ -d 相互作用) が時間分解で直接観測した電荷担体の緩和過程に現れないのかという 2つの問題が残されていた。そこで今回は磁化率測定やバンド計算も行い、時間分解分光の測定結果の解釈を検討した。

<実験> 時間分解分光 (ポンプ光 1160 nm = 1.1 eV ; プロブ光 800 nm = 1.5 eV) の結果を解釈するにはフェルミ準位から上下 1.5 eV 程度の範囲にあるバンド分散を知る必要がある。当該物質のバンド計算は過去に強結合近似によるものが多数発表されているが、すべてこれより狭いエネルギー範囲の情報だけである。またパラメーターの違いによって異なる結果が得られている。そこで今回は 5通りのパラメーターで計算し直し、結果の妥当性を次の 3つの条件で判断しようと試みた。1) バンド分散やフェルミ面の形状が既報の各種実験事実と合う、2) HOMO-LUMO ギャップが BETS 中性分子の溶液の吸収スペクトル (~ 3.83 eV) と矛盾しない、3) ポンプ光に応答するバンド内遷移が可能である。

これらの物質の磁化率に関しては、極低温の測定結果が中心に報告されていた。 $\lambda$ -型の GaCl<sub>4</sub> 塩に関しては、報告されている超伝導転移温度  $T_c$  がグループ毎に有意に異なっている。サンプル依存性などが考えられることから、測定方法もいろいろ試しながら磁化率で超伝導転移を観察した。また両 GaCl<sub>4</sub> 塩で多体効果を見積もるため、より広い温度範囲での常磁性

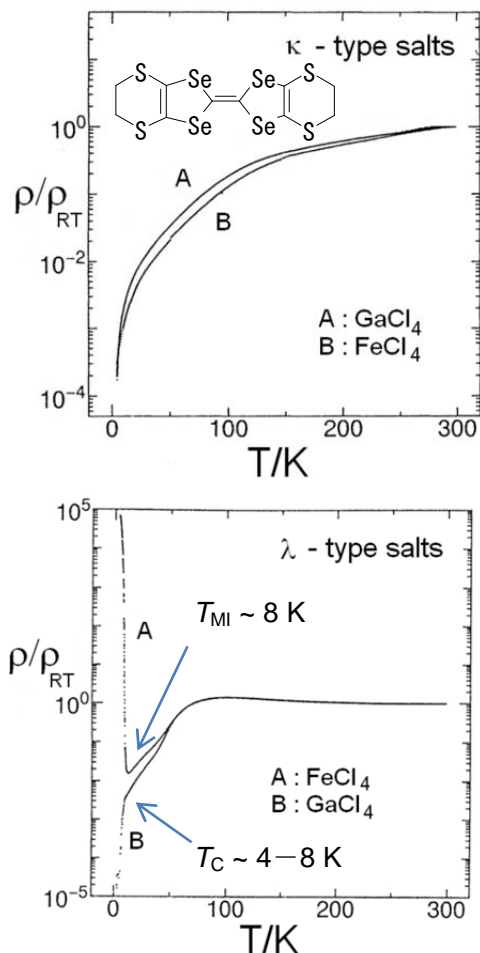


図1 BETS<sub>2</sub>MCl<sub>4</sub> の電気抵抗の温度依存性 (上)  $\kappa$ -型、(下)  $\lambda$ -型塩 (A. Kobayashi *et al*, *Chem. Lett.*, 2179 (1993) より一部修正のうえ転載)

磁化率が必要であった。そこで各塩の多結晶(無配向試料)と SQUID (MPMS-XL, MPMS-5S, MPMS-XL7minBXR3) を用い、DC および RSO 方式で 300–2 K において測定した。

〈結果と考察〉 バンド計算では既報のパラメーターの多くが条件 1) を満たしていたが、更に 2) と 3) も同時に満たすパラメーターは見いだせなかった。特に 2) の HOMO-LUMO ギャップは、すべての計算結果においてどれも 3.83 eV より大幅に小さかった。その理由として孤立中性の BETS と電荷移動錯体中の BETS とでは分子構造(平面性)が大きく異なるため、両者の電子状態は比較できないということが考えられる。従って現段階のバンド計算結果を基に定量的な議論を行うことはできない。しかし、定性的な議論は可能で、パラメーターに依存せず、 $\lambda$ -型の方が $\kappa$ -型よりも相対的に次元性が強いフェルミ面が得られた。

磁化率の測定結果の一部を図 2 に示す。Fe(III)を含む物質に関しては、概ね過去の報告と定量的に一致した。 $\kappa$ -および $\lambda$ -型  $\text{GaCl}_4$  塩に関しては両者ともほとんど温度に依存しない磁化率を示し、後者は 4 K で Meissner 効果を示した。磁化率でみる限り、 $\lambda$ -型  $\text{GaCl}_4$  塩の超伝導転移に試料依存性は認められなかった。

以上の結果を基に各 BETS 塩の電荷担体の挙動を考察すると、次のような仮説がたつ。 $\lambda$ - $\text{BETS}_2\text{MCl}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}$ ) ではコヒーレントフォノンが $\sim 50$  K 以下で観測され、 $\kappa$ - $\text{BETS}_2\text{MCl}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}$ ) では観測されなかったことも考慮すると、 $\lambda$ -型の方が $\kappa$ -型に比して電子-格子相互作用が強く、かつ金属相の安定性が低い ( $\therefore$  バンド計算から) と考えられる。これは $\lambda$ -型の方が $\kappa$ -型に比して金属-絶縁体転移  $T_{\text{MI}}$  や  $T_{\text{C}}$  が明確に高いことと矛盾しない。次に、残された 2 つの問題(A), (B)を考察する。 $\lambda$ -型では電荷担体の緩和時間 $\tau$  は主に電子-格子相互作用に支配されていると考えられ、この相互作用の強さは構造が変わらない限りほとんど温度に依存しないであろう。実際、観測された $\tau$  はほとんど温度に依存しなかった。一般に電気抵抗の温度特性には $\tau$  と  $D(E_{\text{F}})$  の両方が効くと考えられるが、 $\lambda$ -型の場合前者が殆ど温度に依存しなかったため、結果として後者の温度依存性が端的に反映された。一方  $\kappa$ -型の場合は、通常通り $\tau$  と  $D(E_{\text{F}})$  の両方が効く。種々の実験結果から $\tau$  の要因となりうる多体効果(電子-格子、電子-電子、 $\pi$ -d の 3 つの相互作用)はどれも小さく、どれかが支配的にはならないと考えられるため、 $\tau$  の温度依存性は上記 3 つの相互作用の温度依存性がすべて反映される。また格子の熱膨張率が大きいという特徴を反映して、 $D(E_{\text{F}})$  の温度依存性も大きい。この $\tau$ ,  $D(E_{\text{F}})$  両者の温度依存性が重なり、 $\kappa$ -型の電気抵抗の温度特性を形成していると考えられる。このように考えると(A)は説明がつく。(B)は現象のエネルギースケールと観測に用いた摂動のエネルギースケールとの大きな違いに起因すると考えている。電荷担体の緩和過程を直接観測できるレベルの時間分解能をもった測定は、分光学的手段に限られる。しかし本研究で用いた $\sim 1$  eV の光による摂動(励起)では、 $\pi$ -d 相互作用はエネルギーが小さすぎて、その有無による緩和挙動の差が観測されなかったと解釈できる。

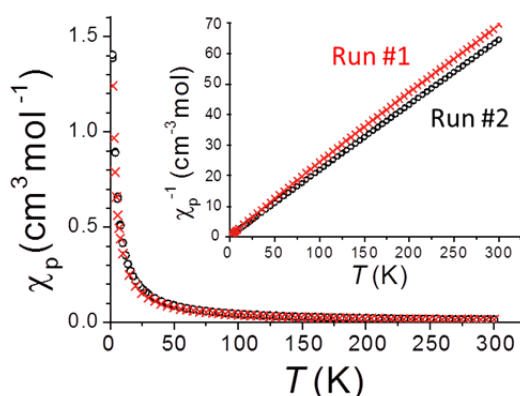


図 2  $\kappa$ - $\text{BETS}_2\text{FeCl}_4$  の磁化率

〈結論〉 時間分解分光法と磁化率測定、および強結合近似によるバンド計算を併用することにより、 $\kappa$ -、 $\lambda$ - $\text{BETS}_2\text{MCl}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}$ ) の伝導機構を考察し、各種物性測定データに矛盾しない定性的解釈ができた。