

軟X線光電子分光による低次元有機導体の研究

伊藤 孝寛^a, 春名 貴雄^b, 竹内 智之^c, 辛 埴^{a,b}, 藤原 秀紀^d, 小林 速男^d
^a 理化学研究所・播磨研究所, ^b 東京大学物性研究所・理学研究科,
^c 東京理科大学・理学研究科, ^d 分子科学研究所

背景

有機導体系は新たな機能性材料として最近注目されている。これは、この系における分子の持つ「機能」(電気的、磁気的な特性)が、「機能」の異なる分子集団の組み合わせを変化させることにより、多様に変化するためである。即ち、有機導体系における分子間相互作用の影響を受けたフェルミ準位近傍の電子状態を実験的に調べる事は、この系における機能の起源を明らかにすること、引いては、高温超伝導体、半導体に変わる新たな「機能性分子導体」の開発に直接つながることが期待される。

これまで、有機導体系の電子状態は電気抵抗、比熱、磁化率、中性子散乱などの基本的物性測定により調べられてきた¹⁾。最近になって、STM (Scanning Tunneling Microscopy) 等による詳細な表面電子構造の研究の試みがいくつか報告されているが、直接的な電子状態の研究については理論が一步先んじている状態にある。そのため、最新の第一原理計算と直接対応がつくような精度の良い実験を行う必要性が認識されている。軟X線領域 (0.22- 2 keV) の光源を用いた光電子分光法は、金属中のバルクの電子状態を直接観測するための強力な実験手段として最近注目を集めている²⁾。しかしながら、有機導体系における軟X線光電子分光測定は試料の大きさが極めて小さい (~100×100×10 μ m³)、光に対するラディエーション・ダメージが大きい、試料温度の制御が困難である等の理由から研究が遅れている状況にある。

本研究では、低次元有機導体におけるフェルミ準位近傍の電子状態の直接観測を目的として、

磁性と超伝導の共存に代表される異常物性を示す擬二次元有機導体 κ -(BETS)₂FeBr₄とその磁性分子置換系である κ -(BETS)₂Fe_{0.5}Ga_{0.5}Br₄及び κ -(BETS)₂FeCl₄について軟X線光電子分光を行った。

実験

実験はBL25SUにおいて励起エネルギー $h\nu = 800$ eV を用いて行った。測定は良い金属相である $T = 30$ K において行い、測定時のエネルギー分解能は150 meV に設定した。光電子分光測定に必要な清浄試料表面は、 5×10^{-8} Pa の超高真空下で $1 \times 0.7 \times 0.3$ mm³ 大の単結晶試料を (001) 面について劈開する事により得た。

結果、および、考察

図1に κ -(BETS)₂FeX (X = FeBr₄, Fe_{0.5}Ga_{0.5}Br₄, FeCl₄) の軟X線光電子スペクトルを示す。X = FeBr₄ と X = Fe_{0.5}Ga_{0.5}Br₄ の比較から、Fe→Ga置換系において減少する4.5 eV 及び6.5 eV 付近の構造はFe 3d電子に起因する構造であることが分かる。また、X = FeBr₄ と X = FeCl₄ の比較から、Br→Cl置換系において減少する2 - 4 eV 付近の構造はBr sp

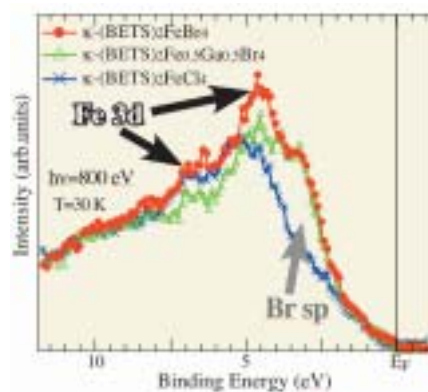


図1 κ -(BETS)₂X (X = FeBr₄, Fe_{0.5}Ga_{0.5}Br₄, FeCl₄) の軟X線光電子スペクトル

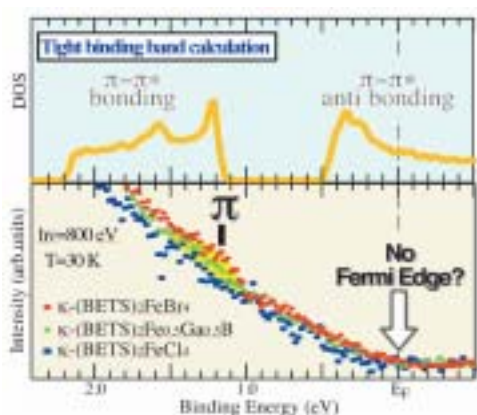


図2 κ -(BETS)₂X (X = FeBr₄, Fe_{0.5}Ga_{0.5}Br₄, FeCl₄) のフェルミ準位近傍における高分解能軟X線光電子スペクトル (下図) とバンド計算⁴⁾ (上図) の比較図

バンドに帰結される。一方、フェルミ準位近傍 (図2下図) の光電子スペクトルにおいては、物質間の大きな違いは観測されない事が明らかになった。このことはフェルミ準位 (E_F) - 2 eVにおける電子状態が基本的にドナー-BETS分子における π 軌道により形成されていることを示唆する。しかしながら、X = FeBr₄とX = FeCl₄の詳細な比較の結果、X = FeBr₄においては1.1eV付近に非常にブロードながら明確なピーク構造が観測されるのに対して、X = FeCl₄においては対応する構造は観測されない事が明らかになった。X = FeBr₄に対するバンド計算^{3,4)} (図2上図) との比較から、1.1eV付近の構造はドナー-BETS分子間の結合状態に起因する構造であると考えられる。このことは、電気抵抗において π 電子間の相互作用を反映する異常が、X = FeBr₄からX = FeCl₄へと減少する事と矛盾しないと考えられる⁵⁾。一方、バンド計算ではフェルミ準位を切るBETS分子間の反結合バンドが予測されているのに対して、実験においてはすべての化合物において明確な金属的フェルミ端は観測されていない。本測定で用いた $h\nu = 800\text{eV}$ における光電子脱出深さ ($d \sim 15\text{\AA}$) は格子定数 ($c = 8.5\text{\AA}$) に比べて十分大きい事から、光電子スペクトルにおいてフェルミ端が観測されない事は、試料表面に

おける不均一性等の外的要因ではなく、キャリア数が計算に比べて非常に少なくなっている等の本質的原因によると考えられる。

今後の課題

今回、高分解能軟X線光電子分光を用いて、擬二次元有機超伝導体 κ -(BETS)₂FeBr₄系におけるFe 3d電子は高結合エネルギー側で局在し、伝導は主にドナー-BETS分子の π 軌道とその間の相互作用により担われる事を始めて明らかにすることに成功した。しかしながら、金属的なフェルミ端が明確に観測されない等も問題点もあり、今後、低次元有機超伝導体における磁性・伝導の機構を明らかにするためには、電子バンド構造及びフェルミ面を直接観測することのできる、角度分解光電子分光による研究が必要不可欠であると考えられる。更に、この系のフェルミ準位近傍における電子状態の系統的な変化を調べることで、低次元有機超伝導体における「機能」を担う、電子状態における分子間相互作用の果たす役割を明らかにできることが期待される。

参考文献

- 1) 例えば、T. Ishiguro *et al.*, *Organic Superconductors* Edited by P. Fulde (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1998).
- 2) A. Sekiyama *et al.*, *Nature* **403** (2000) 396.
- 3) T. Otsuka *et al.*, *J. Solid State Chem.* **159** (2001) 407; E. Fujiwara *et al.*, *Adv. Mater.* **14** (2002) 1376.
- 4) H. Fujiwara 私信.
- 5) A. Kobayashi *et al.*, *Chem. Lett.* (1993) 2179.

発表論文

- [1] 伊藤孝寛他、第16回日本放射光学会年回 (ポスター発表).
- [2] 伊藤孝寛他、日本物理学会第58回年次大会 (口頭発表).