

T_M における急激な減少は、局在化にともない π スピン $S_\pi = 1/2$ が出現することを表す。この反強磁性秩序は、 π - π 間と π - d 間の反強磁性的な相互作用に起因する。

我々の興味は、伝導、磁性を担う π, d 電子が示す電荷とスピン自由度に関係したダイナミクスを研究することであり、マイクロ波帯の電磁波を用いて、複素伝導率と複素誘電率を測定してきた。その結果、極めて異常な金属状態が、 T_M 以上に出現することを明らかにした[8-10]。

2. マイクロ波による複素伝導率・複素誘電率の測定方法

マイクロ波の周波数は、10 ~ 100 GHz で、波長にして 3 cm ~ 3 mm である。伝送線路に比べて短いスケールとなるため、分布定数回路の取扱いが必要である。エネルギー的には、1 K 程度のため、低エネルギー励起状態、及び、集団励起を調べる最適のプロープといえる。

一般に物質の直流電気抵抗は、四端子法を用いて測定するが、この場合、試料に4本の電線を取り付ける必要がある。我々が採用する空洞共振器摂動法では、端子が不要で、わずか数 μg の単結晶試料一つで測定が可能である。実際の測定では、複素伝導率・誘電率の解析法がほぼ確立している円筒形空洞共振器の TE_{011} 共振モードを利用する。その電磁場分布を図2に示す。振動電場 E_{ac} と振動磁場 H_{ac} が最大をとる位置は、1/4 波長ずれており、試料配置を変えることで、 E_{ac} と H_{ac} に対する応答、つまり、電荷とスピン自由度に対する応答が区別できる。

共振が起きると、透過強度は、ローレンツ型の周波数変化を示す。試料が共振器内にある場合とない場合の共振周波数(f_s, f_0)と共振半値幅(Γ_s, Γ_0)を測定して、それぞれの差、 $\Delta f = f_s - f_0$ と $\Delta\Gamma = \Gamma_s - \Gamma_0$ を求める。 $Q (= f/\Gamma)$ 値が高い共振器ほど、測定感度が向上する。無酸素銅で製作した共振器では、 10^4 のオーダーをとる。

マイクロ波計測機器は、自作したスカラーシステムを用いた。マイクロ波パワーの周波数依存性

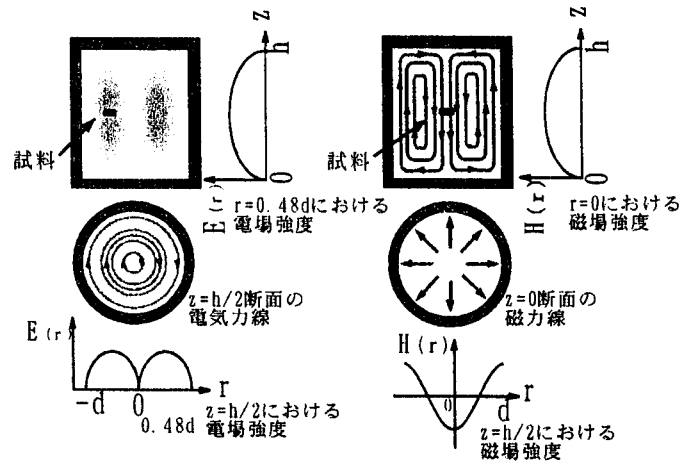


図2 TE_{011} モードにおける電磁場分布

を 0.1 Hz 分解能で検出でき、ダイナミックレンジは 90 dB、最小検出パワーは -70 dBm を達成している。

複素伝導率($\sigma(\omega) = \sigma_1 + i\sigma_2$)、及び、複素誘電率($\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2$)の解析は、表皮深さ($\delta = (2/\omega\mu\sigma_1)^{1/2}$)と試料サイズ(L)の大小関係で異なる。 $\delta > L$ のときを反分極領域、 $\delta < L$ のときを表皮深さ領域と呼ぶ。前者の場合、マイクロ波は試料中を透過する。一方、後者の場合、試料表面でほとんど反射される。詳しい解析法は、Gruner らのテキストを参照のこと[11,12]。ここでは、以下の議論で用いる反分極領域における解析について述べる。

複素周波数の変化を次式で定義し、実部を共振シフト、虚部を共振幅変化と呼ぶことにする。

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{\Delta f}{f_0} - i \frac{\Delta\Gamma}{2f_0}. \quad (1)$$

複素誘電率は、上式を用いて、

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\Delta\omega/\omega_0}{\gamma + n\Delta\omega/\omega_0}, \quad (2)$$

から計算できる。複素伝導率は、複素誘電率と以下の関係がある。

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + 4\pi \frac{i\sigma(\omega)}{\omega}. \quad (3)$$

ここで、充填係数($\gamma = \gamma_0 V_s/V_d$)は、試料配置に依存する定数 γ_0 と、試料と共振器の体積比による。実際の値は、 $10^{-5} \sim 10^{-7}$ であり、試料を共振器内に導入しても断熱変化を満たす。また、 n は反分極係数で、試料形状に依存する。

3. 結果と考察

16.3 GHz で測定した共振シフトと共振幅変化を図3に示す[8-10]。図3(a)の $E_{ac} // c$ 配置において、共振幅変化は 100 K 付近に極大をとる。これは、図1(c)に見られる直流電気抵抗の極大に対応する。しかし、直流電気抵抗と明らかに異なる振る舞いが、 $T_M < T < 50$ K の温度域に観測される。図1(c)にあるように T_M 直上まで、金属的に直流電気抵抗は減少するが、それに反して、共振幅変化はほぼ飽和する。試料依存性も多少あり、浅い極小を示すものもある。いずれにしろ、この温度域で、マイクロ波の損失が異常に増大していることは明らかである。共振シフトは、温度の低下とともに徐々に増加し、50 K 以下でほぼ飽和する。金属シフト(γ/n)に近い値をとるため、伝導性は保持されている。したがって、 T_M 以上では、反分極領域の金属側の取扱いが適用できる。

図3(a)の挿入図に示すように、 T_M の直下で、共振シフトは階段状に変化し、また、共振幅変化にはピークが生じる。これは、反分極領域の金属側から絶縁体側へのクロスオーバーによる。

図3(b)は面間方向の伝導率に対応した応答で

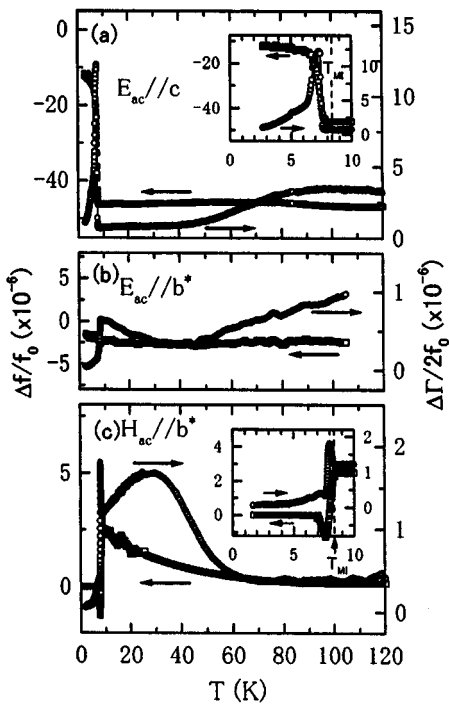


図3 共振幅変化と共振シフトの温度変化

ある。全体として 10^6 の極めて小さい変化であり、あまり顕著な変化はみられない。図3(c)は、磁場配置の結果で、 $a-c$ 面内伝導率と関係する。30 K 付近にみられる共振幅変化の極大は、反分極領域の金属側から表皮深さ領域へのクロスオーバーを表す。また、その逆の過程が T_M における鋭いピークとなって現れている。

図4(a),(b)には、それぞれ(2),(3)式を用いて計算した複素誘電率・伝導率の実部の温度変化を示す。 c 軸方向の誘電率 ϵ_1^c は、100 K 以上の高温で金属状態に期待される負の値をとるが、70 K 付近で正の値になり、 T_M 直上では 3500 (± 1000) に達する。一方、70 K 以上で伝導率 σ_1^c は、直流伝導率 σ_{dc}^c によく一致するが、低温になるに従い相違が顕著になる。 T_M 直上では約 2 桁、 σ_1^c がレジスティブになる。誘電率が增大して、伝導率が減少することは、クラマース・クロニッヒの関係を満足し、因果律を破らない。直流では、普通の金属にみえるが、マイクロ波でみる限り、誘電性と伝導性に異常な応答が現れており、異常金属状態にあ

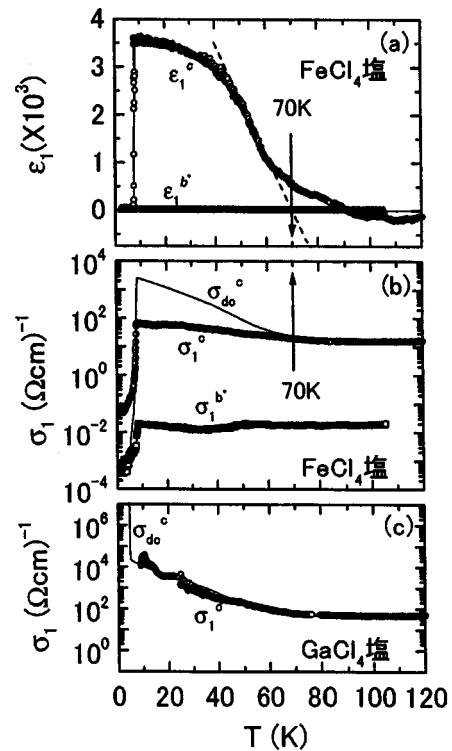


図4 複素誘電率(a)、複素伝導率(b)の温度変化、GaCl₄塩の伝導率(c)。

ることが分かる。GaCl₄塩では、図 4(c)にあるように、超伝導転移より高温で、 σ_{1c} は直流の結果とほぼ一致し、普通の金属状態にある。

大きな誘電率は、 T_M において急激に減少し、より低温では、約 45 をとる。一方、 σ_{1c} は約 3 桁減少するが、 σ_{ac} に比較して 2~3 桁大きい。この振る舞いは、(TMTSF)₂PF₆ 等の SDW、或いは、CDW 状態におけるマイクロ波応答と類似し、電荷自由度に関連した集団励起と考えられる[2]。

b*方向の誘電率は、測定した全温度域で 10° のオーダーをもち、 T_M 以上における σ_{1b} の温度変化は小さく、 σ_{1c} に比較して約 3 桁小さい値をもつ。ここで得た面内と面間抵抗の異方性は、多くの BEDT-TTF 錯体と同程度である。しかし、b*方向では、c 方向で見られた顕著な誘電異常は現れず、誘電性、伝導性ともに極めて異方的である。

電気抵抗、帯磁率は、図 1(c)にあるように、70 K 付近で何ら異常を生じない。しかし、比熱[13]、¹H-NMR[14]には異常が観測されている。まず、比熱は、約 70 K で極めて大きなトビが現れる。これは、構造の異常を示唆している。¹H-NMR のスペクトルは、70 K より高温ではメインピークが 1 本観測される。しかし、70 K 以下では、サイドピークが両側に 1 本ずつ出現し、温度の低下とともに成長する。最近、(TMTTF)₂PF₆ などで問題とされる電荷不均衡化を起こした状態の NMR のスペクトルでもサイドピークの出現が起きている[15]。FeCl₄ 塩におけるサイドピークの起源は明らかではないが、 ϵ_{1c} の異常な増大と考え合わせると、電荷自由度に関係しそうである。

異常金属状態では何が起きているのか、これに対する答えを現在探っているが、一つの可能性として、巨大な誘電率を担う部分と伝導性を担う部分が分かれ、ドメイン、或いは、ストライプ構造の出現が挙げられる。異常金属状態は、伝導性、磁性のみならず、誘電性も複雑に絡んだ極めて新規な状態と考えられる。また、低温で起きる MI 転移の前駆現象と考えられるのではないだろうか。

4. まとめ

マイクロ波測定を通じて、 $T_M < T < 70$ K の温度域で巨大な誘電率をもち、かつ、伝導性にも異常が生じる異常金属状態が出現することを見出した。今後、高周波の観点からは、数 GHz 以下の周波数分散を測定する。積極的な共同研究も含め、異常金属状態の解明を行っていきたい。

謝辞

本研究を行うに当たり、特定領域研究(B)「分子スピン制御による新機能伝導体・磁性体の構築」(No.09440141)、基盤研究(C)(No.13640345)、奨励研究(A)(No.11740182)、原研黎明研究、そして、学際研究センター・プログラム研究「新しい金属の創造」の支援を受けた。

参考文献

- [1] T. Ishiguro, et al., *Organic Superconductors*, (Springer, Berlin, 1997).
- [2] G. Gruner: *Density Waves in Solids*, (Addison-Wesley, Reading, 1994).
- [3] R.R. Schumaker, et al., IBM Research Report (1983).
- [4] R. Kato, et al., *Synth. Met.* **41-43** (1991) 2093.
- [5] 小林速男, 小林昭子, 徳本圓, 日本物理学会誌 **56** (2001) 162.
- [6] H. Kobayashi, et al., *Chem. Soc. Rev.* **29** (2000) 325.
- [7] H. Uozaki: 博士学位論文, 東北大学, 2001 年.
- [8] H. Matsui, et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** (2001) 2501, **71** (2002) 668.
- [9] 豊田直樹, 松井広志, 日本物理学会誌, 印刷中.
- [10] 土屋秀昭: 修士学位論文, 東北大学, 2002 年.
- [11] G. Gruner: *Millimeter and Submillimeter Wave Spectroscopy of Solids* (Springer, Berlin, 1998).
- [12] O. Klein, et al., *Int. J. Infrared Millimeter Waves* **14** (1993) 2423.
- [13] E. Negishi, et al., *Synth. Met.* (2002), in press.
- [14] S. Endo, et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** (2002) 732.
- [15] D. S. Chow, et al., *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 1698.