

5. 6 極限環境下の顕微赤外分光

自然科学研究機構 分子科学研究所 木村真一

1. はじめに

金属，半導体，磁性体などの機能性物質は，現在の高度産業化社会と深く関わっており，私たちの生活を便利で快適にしてきた。これらの物質の性質（物性）は，常温・常圧・零磁場（地磁気）下での元素単体または化合物そのもの持つ性質に大きく依存している。また，物性は，その物質が置かれた外部環境で大きく変化する。例えば，金属の多くは極低温で電流が永久に流れる超伝導を示し，半導体の代表であるシリコンやゲルマニウムは，超高压下で金属に転移する。このような常温・常圧とは違った物性出現の起源は，その物質の持つ電子状態の変化が大きな寄与をする。つまり，その物性が出現する外部環境下で電子状態の知見を得ることが出来れば，物性の起源を理解し，かつ，より高い機能を持った物性を作り出す指針が得られることになる。以上のような理由で，我々は，高压・高磁場・低温で劇的に変化する物性の起源となる電子状態を，赤外・テラヘルツ分光をプローブとして決定してきた。

高压・高磁場・低温の極限環境を実験室で作り出せるのは，きわめて小さな空間だけである。その空間に入れた試料の測定には，顕微鏡の使用が不可欠になる。光を微小領域に集光し検出にかかるだけの強度を得るためには，光源自体が高輝度でなければならない。中赤外より短波長の領域では，グローバールンプなどの黒体輻射光源でも通常の顕微測定では十分な強度が得られ，現在では広く一般に利用されている。しかしながら，波長限界までの空間分解能を絞った赤外分光や，遠赤外・テラヘルツと呼ばれる波長 $20 \mu\text{m}$ 以上（波数 500 cm^{-1} 以下，光子エネルギー 60 meV 以下）の領域の顕微分光では，市販の赤外顕微システムが採用している光源の輝度が極端に低いために，顕微鏡を用いた測定が難しいのが現状である。[1] そこで，我々は遠赤外・テラヘルツを含め，赤外領域全体で高い輝度を持つシンクロトロン光を光源とした赤外・テラヘルツ顕微分光システムの構築を行ってきた。

本稿では，我々が開発してきたシンクロトロン光を使った赤外磁気光学顕微分光システムの概要と，これまで行ってきた有機伝導体および強相関希土類化合物の高压・高磁場・低温の極限環境下の研究の現状について紹介する。

2. シンクロトロン光を用いた赤外磁気光学顕微分光システム

これまでに，我々は，大型放射光施設 SPring-8 赤外物性ビームライン（1999 年，BL43IR）[2]とそのエンドステーションである赤外磁気光学イメージング装置[3]，および，分子科学研究所・極端紫外光研究施設（UVSOR-II）の赤外・テラヘルツビームライン（2004 年，BL6B）[4]

の設計・建設に携わってきた。BL43IR では、極めて高輝度な光源の特徴を生かして、中～近赤外で高い空間分解能と高コントラストが得られることを目指し、BL6B では、低エネルギーリングの特徴を使い、遠赤外・テラヘルツ領域での高い輝度・強度が得られるよう工夫している。

BL43IR の赤外磁気光学イメージング装置 (図 1) は、赤外反射顕微鏡、無冷媒超伝導電磁石 (最大 14T)、試料冷却用クライオスタット (最低温度 3.8K) から成り、14T までの磁場下で顕微赤外分光を行えるところに特徴がある。SPring-8 からの高輝度なシンクロトロン光により、アパーチャーを用いない場合の中赤外領域での最高空間分解能は約 10 μm である。試料を冷却するクライオスタットは xyz (並進) + θ (面内回転) ステージに取り付けられており、x, y, z のそれぞれの方向はパルスモータでパーソナルコンピュータ (PC) から駆動できる。そのため、この xyz ステージの駆動と FTIR のスタート信号、クライオスタットの温度および超伝導マグネットの磁場駆動、およびフーリエ干渉分光計 (FTIR) へのスタート信号を 1 台の PC で行うことによって、温度および磁場を変化させながら試料表面の赤外スペクトルの空間分布の測定が可能である。また、試料位置にダイヤモンドアンビル型高压セルを取り付けることで高压・磁場・低温の多重環境下での赤外分光も可能になっている。

本稿では紙面の制限のためにふれることはできないが、UVSOR-II BL6B では、数 cm^{-1} 以上の mm サイズを持つ試料の反射・吸収分光と 50 cm^{-1} 以上の顕微分光が可能になっている。この顕微分光装置に高压セルを取り付けることで、圧力下赤外・テラヘルツ分光が主に行われている。

3. 擬二次元有機伝導体 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br の物性

擬二次元有機伝導体 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]X (X = Br, Cl) は、図 2(a) に示すような結晶構造をしており、二量体化した ET 分子 (bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene, BEDT-TTF と呼ぶこともある。図 2(b)) が伝導層を作っている。[5] この伝導層と絶縁層 Cu[N(CN)₂]X が交互に積層しており、面内は伝導しやすくなっているが、面間の伝導はない。この物質では、絶縁層を変えることで物性がコントロールできる。例えば X = Cl の場合は、10K 以下での面内の電気抵抗は絶縁体的な振る舞いを示すが、X = Br の場合は超伝導になる。[6] また、図 2(b) に示した ET 分子の両端の水素基を重水素に変えることによっても絶縁体になる。[7] また、冷却速度を変化させて ET 分子配列の乱雑さをコントロールすることでも物性が変化する。[8] このように、物質の一部を変えるというわずかな変化によって、超伝導から絶縁体への劇的な物性変化が現れることが重要である。その起源は、伝導電子が動き回ることが出来るエネルギー幅 (バンド幅, W) と、電子 2 つ 1 つの軌道に入った場合に生じるエネルギー (クーロン反発エネルギー, U) との大小関係によると考えられており、一般にモット転移と呼ばれている。 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]X は、図 3 の様な相図でよく説明できることが知られている。[9] 水素基を重水素に部分的に置換すること

によって、モット転移の境界付近の基底状態を詳細にコントロールできる。例えば 50%置換 (d[2,2]と記す) の場合には、モット転移境界近傍の超伝導側に位置し、急冷によってモット転移境界上に移動する。また、75%置換 (d[3,3]) の場合は、徐冷の場合は境界上であるが、急冷によって絶縁体側に移動する。このようなわずかな操作によって急激に物性が変化するため、モット転移のメカニズムやその結果生じる物性変化について詳細に調べるには最適な物質である。

モット転移を最も端的に表した電子の状態密度の図は、量子モンテカルロ法を用いた動的平均場理論で計算されており、図 4(a)に示す。[10] この図から、金属的な場合の電子状態密度はフェルミ準位に近いところに集まっているが、一方で絶縁体の場合は、フェルミ準位から離れたところに移動する。このような電子状態を持った場合には、結合状態密度に対応する光学伝導度スペクトルや反射スペクトルは金属的な場合は低エネルギー側、絶縁体的な場合は高エネルギー側にそのスペクトルの比重が移ることになる (図 4(b))。つまりスペクトルの重心が金属状態での低エネルギー側から絶縁体では高エネルギー側に移動する。この変化を使えば、金属・絶縁体転移の情報を光学スペクトルから得ることができる。

通常物性測定では、測定する空間内では均一であるという仮定をする。十分に純度が高い試料ではこの仮定は正しいが、新規に合成された試料は均一ではなく、例えば光学測定を行う領域である光のスポットサイズ内で均一であるとは限らない。ここで取り扱う有機伝導体は、わずかな圧力で物性が変化する。つまり、試料にわずかに“ひずみ”を加わると金属と絶縁体間の転移が起こるのである。試料を育成する過程で温度を変化させるため、わずかな“ひずみ”が試料内に生じており、それが原因で金属・絶縁体相分離がおこるものと考えられている。実際、顕微赤外イメージングによって金属・絶縁体相分離が観測されており、その起源が、従来考えられていた“量子ゆらぎ”ではなく試料本来の持つひずみ等のゆらぎによっていることが証明されている。

[11]

4. 圧力誘起モット転移 [12]

完全に重水素に置換した κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br (d[4,4]) は、基底状態が図 3 の反強磁性絶縁体相に位置する。この物質に圧力を加えることで W を増加させた場合には、超伝導状態へ転移することが予想される。例えば電気抵抗率の圧力依存性では、低圧では低温に向かって電気抵抗率が増加するいわゆる絶縁体的な振る舞いを示しているが、わずかに数 MPa の圧力を加えることで、低温で電気抵抗が 0 になる超伝導が現れる。[13] しかしながら、一度超伝導になったかと思えば、それより低温で絶縁体へ舞い戻り、さらに低温で再度超伝導になるなど、その途中過程は複雑である。この原因を探るべく、我々は圧力下の赤外反射分光を行った。

通常の高圧下赤外分光では、ダイヤモンドアンビル型高圧セル (DAC) が用いられる。しかし

ながら、DAC の可能な圧力範囲は 0.1GPa～数 10GPa 程度であり、その圧力の最小変化量も数 10MPa になる。この研究で必要な圧力は、最大 10MPa 程度であり、DAC は圧力が高すぎて使用できない。そこで、我々はガスボンベの圧力をそのまま試料への加圧に使うような圧力セルを開発し、本研究に用いた。

d[4,4]の圧力 0.1 MPa と 10 MPa の偏光赤外反射スペクトルの圧力依存性を図 5 に示す。この測定での空間分解能は、直径 50 μ m 程度である。つまり、その空間内を平均化したスペクトルである。電場ベクトルを a 軸方向 (E//a), c 軸方向 (E//c) に向けたどちらの偏光スペクトルでも、0.1MPa の場合は低エネルギー側にむかって急激な反射率の増加は観測されていない。このことは、0.1MPa では絶縁体であることを示している。一方で 10MPa のスペクトルの場合、3500 cm^{-1} 付近の強度が減少し、かつ、2000 cm^{-1} 以下の強度が増加した。この変化は絶縁体から金属へ変化したことに対応する。また、挿入図には、1300 cm^{-1} 付近に観測される ET 分子内の ν_3 (e_g)モードの分子振動（この分子振動は ET 分子の中心の C=C 結合内の振動モードである。図 2(b)を参照のこと。）を拡大して示しているが、このピーク構造も絶縁体から金属へ変化するにつれて左右対称な構造から高波数側に裾を引くような非対称な構造 (Fano 型) へ変化していることがわかる。この原因は金属化によってキャリアと分子振動の相互作用が現れるためである。[14] また、この分子振動による構造は、金属化によって高波数側に移動する。このようなピーク形状と波数の変化を追うことによって、絶縁体・金属転移の振る舞いが得られるものと期待できる。

例えば、 ν_3 (e_g)モードの圧力依存性を図 6(a)に示す。圧力の増加によって、ピーク位置は高波数側に移動し、かつ、非対称な形状になっている。そのクロスオーバーは約 2MPa 程度にあり、この圧力が絶縁体・金属転移の境界であることがわかる。ただし、スペクトルの変化は連続的であり、不連続な絶縁体・金属転移が期待されるモット転移とは相反する結果になっている。しかし、例えば 1.5MPa のスペクトルをよく見てみると、0.1MPa と 10MPa それぞれのスペクトルを混ぜたようになっていることがわかる。より詳しく見るために、実際に ν_3 (e_g)モードのスペクトルに対してフィッティングを行ったものを図 6(b)に、全体のスペクトルに対して行ったものを図 6(c)に示す。これらのフィッティングでは、どちらも 8:2 の割合で 0.1MPa と 10MPa それぞれのスペクトルを足し合わせているが、1.5MPa のスペクトルはよく再現できている。つまり、1.5MPa では、0.1MPa で代表される絶縁体の成分と、10MPa で代表される金属の成分が 8:2 で混じったものであることがわかった。この結果は、モット転移で予想されている一次転移と矛盾せず、金属と絶縁体の部分が直径 50 μ m よりも小さいサイズの相分離していることを示している。

では、絶縁体と金属の割合は圧力によってどのように変化するだろうか。図 6(b),(c)と同様に行われたスペクトルのフィッティングで得られた絶縁体成分の体積割合の圧力依存性を図 7(a)に示す。この図から、圧力の増加によって絶縁体成分が急激に減少し、4MPa 以上でほぼ金属になっ

ていることがわかった。

系が一次転移するにもかかわらず、このような連続的な変化をする理由はどういうものか考察する。可能性としては、以下の2つが考えられる。1つは、試料上に圧力勾配がある場合、もう1つは、試料の成分の不均一性である。これらのうち試料上の圧力勾配に関しては、この場合の圧力媒体はヘリウムガスであり、それが気化している圧力・温度での測定であるため、圧力勾配があるとは考えづらい。そこで、試料の不均一性が原因である可能性が高い。そこで、さらに空間分解能を上げて試料表面の絶縁体・金属状態を分離し、金属絶縁体ドメインの評価を試みた。具体的には、図7(a)で決定したほぼ絶縁体(0 GPa)、ほぼ金属(7 GPa)およびその中間(2 GPa)の圧力において、試料上を12 μm のステップで反射スペクトルを測定し、そのスペクトルに現れる ν_3 (e_g)モードのピーク波数を試料表面の実空間でプロットした。その結果を図7(b)に示す。この測定は空間分解能12 μm で行った。絶縁体と金属の便宜上の境界は、それぞれのピーク波数の中間である1300 cm^{-1} に設定した。まず0 MPaの場合、左側のわずかな領域は1300 cm^{-1} 以上にピークがあり、金属的であるが、その他の大部分の領域は1300 cm^{-1} 以下の絶縁体になっている。この結果は、試料そのものが不均一であることを表している。

この試料に圧力を2 MPa加えた際には、左側の金属領域が増大し、ほぼ50%が金属へ変化した。さらに7 MPaにした場合は、試料全体の金属化が観測された。これら変化は、500 μm スポットで測定した図8(a)の体積分率の結果と定性的に一致している。つまり、試料表面の金属領域が圧力によって広がっていくことが、一次転移が連続的に観測されたことに対応する。

このように、絶縁体から金属への転移は観測されたが、この金属と絶縁体の境界は連続的であり、12 μm の空間分解能でさえも金属と絶縁体の明確な境界は観測されていない。この結果は、d[4,4]の絶縁体・金属相分離ドメインの大きさは、空間分解能12 μm よりさらに小さいことを示している。相分離の明確な情報を得るためには、近接場分光などさらに空間分解能を上げる工夫が必要である。

5. 磁場誘起超伝導・絶縁体転移 [15]

モット転移境界に最も近い50%だけ重水素置換したd[2,2]は、磁場に対して異常な反応をする。[16]基底状態は超伝導であるが、ゆっくり冷却した場合には、磁場の増加によって普通の超伝導体と同じように金属へ転移するのに対し、急激に冷却した場合は、金属状態を経ずに絶縁体へ転移する。この変化は電気抵抗で調べられていたが、原因は明らかになっていなかった。そこで、電子状態の空間分布が測定できる赤外イメージングを磁場下で測定することで、磁場による超伝導・絶縁体転移の起源について情報を得た。

図8は、d[2,2]について徐冷(冷却速度-0.05 K/分)および急冷(-17 K/分)を行った後での温

度 5 K で測定した金属・絶縁体の空間分布の磁場依存性である。この金属と絶縁体の区別は、赤外反射スペクトルの重心の位置から決定し、多くの測定で決定した金属・絶縁体の境界線である $\omega_{MI} = 2350 \text{ cm}^{-1}$ より低波数側が金属（超伝導）、高波数側が絶縁体に対応する。超伝導のスペクトルは、超伝導ギャップの現れる波数領域（超伝導温度の 2 ～ 4 倍程度、d[2,2]では 30 cm^{-1} 付近に現れることが予想される。）でのみ金属状態のスペクトルとの違いが現れ、それより高い波数ではスペクトルが一致する。つまりここで測定している中赤外領域は、金属と超伝導を区別することは不可能である。そこで、臨界磁場 ($H_c \sim 4 \text{ T}$) 以下の金属状態を超伝導とみなし、それ以上では超伝導ではない金属状態と考えることにする。

図 8(a)によると、徐冷した d[2,2]は、磁場 0 T では試料全体が金属（超伝導）である。この系に磁場を加えても金属状態はほとんど変化しない。このように電子状態の空間イメージが変化しないことは、電気抵抗測定で観測されている磁場誘起の超伝導・金属転移と矛盾しない。一方で、図 8(b)に示したように、急冷の場合は状態が一変する。まず、磁場 0 T でのイメージが徐冷の場合に比べてまだらになったのは明確である。このイメージに ω_{MI} のラインを入れると、金属（超伝導）と絶縁体とが相分離していることがわかる。この図で、金属（超伝導）状態は上下でつながっており、例えばこの両端で電気抵抗を測定すれば超伝導が観測できることになる。この状態に 5 T の磁場を加えると、金属（超伝導）の経路は絶縁体で寸断される。この変化を電気抵抗率測定でみると、あたかも超伝導・絶縁体転移が現れたように見えることになる。つまり、このような超伝導の経路が磁場によって絶縁体によって寸断されることが、電気抵抗率で観測された超伝導・絶縁体転移を生み出していることがわかる。さらに 10 T までの磁場を加えると、絶縁体領域が減り、金属へ移行していることがわかった。この金属方向への変化は、他の重水素置換率の $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ で共通に観測されていること [11]であり、この系の通常の変化といえる。

それでは、このような相変化の起源は何であろうか。そのヒントとなるのは、スペクトル重心の統計分布である。図 9(a)に示すように、徐冷の場合は重心の分布幅が狭く、 ω_{MI} 以下の金属側に分布している。この幅の原因は、試料そのものの持つ不均一性によるものであると考えられる。また、この重心の分布は、磁場を加えてもほとんど変化しない。つまり、徐冷の場合は、磁場の増加によって超伝導が壊れて単純に金属に変わることを表している。一方で急冷の場合（図 9(b)）は、徐冷に比べて分布幅が約 2 倍に広がっており、その中心位置は ω_{MI} のわずかに絶縁体側にある。中心位置が徐冷に比べて絶縁体側に移動する理由は、急冷によって ET 分子の配列にランダムネスが導入され局在性が増すためである。[17] 徐冷と急冷の条件の違いを考慮すれば、幅の広がりも同様の理由によるものであると推測できる。つまり、試料の持つ不均一性と急冷によるランダムネスの 2 つの理由が合わさったことによって超伝導・絶縁体相分離が起こっているものと考えられる。この状態に磁場を加えると、5 T では幅が広がりながら絶縁体側に移動し、

10 T になるとほぼ同じ幅で金属側に移動する。この中心波数および分布幅の磁場依存性は、置換率を変えた $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ では観測されておらず $d[2,2]$ のみに現れる現象である。つまり、モット転移境界の極近傍にある急冷された $d[2,2]$ は、試料の不均一性と急冷によるランダムネス、そしてモット転移が複雑に絡み合っこのような超伝導・絶縁体転移という特徴的な物性を作っているものと考えられる。

6. 多重局限下赤外分光 [18]

極限環境下の赤外顕微分光の究極は、低温・高圧・高磁場を同時に加えた多重極限下の分光であろう。強相関伝導系は、圧力や磁場などの外部摂動に敏感に反応して物性が大きく変化する。そこで、複数の外部パラメータを興味のある物性が現れるように設定して、その物性の起源である電子状態を光学的に直接観測しようという試みがなされている。

我々は、SPring-8 BL43IR 磁気光学ステーション (図 1) の試料位置にダイヤモンドアンビルセルをセットし、多重極限下の赤外分光を実現した。この装置を用いて、NaCl 型結晶構造を持つ強相関希土類化合物 CeSb について測定した。この物質は、高圧下の 40 K 付近で電気抵抗率が発散 (絶縁体化) し、磁場や温度で急激に減少 (金属化) する。その原因を多重局限下赤外分光で調べた。その結果、図 10(a),(b) の光反射スペクトルの圧力依存性に示すように、0.2 eV と 0.4 eV の反射率の差の変化から、30 K 以下の“反強磁性-1A”相から温度 35 ~ 55 K の“反強磁性-1”相への一次転移と 55 K 以上の常磁性相への二次転移があるのがわかる。これら 2 種類の反強磁性は、それぞれスピンの配列が違ったものである。これらの相内でのスペクトルのうち、“反強磁性-1”相では光反射スペクトルの低エネルギー側が 1 に漸近しておらず、擬ギャップが表れていることを観測した。また、温度を上げたり磁場を加えたりすることで、別な磁性秩序相に異動し、この擬ギャップは消えることがわかった (図 10(c))。つまり、“反強磁性-1”相の特殊な磁気モーメントの配列が電荷の擬ギャップを作っている、つまり電荷とスピンの結合が起こっていることが示された。この結果は、これまで謎であった高圧領域での電気抵抗の発散の起源を特定した重要な結果である。

7. まとめ

以上で示したように、高輝度な赤外シンクロトロン光を使用した顕微分光は、市販の赤外顕微分光システムに比べて光を絞ることができるために、これまで夢の世界だった極限条件下の分光研究が推進できるようになった。本稿では、擬二次元有機伝導体の高圧下赤外分光およびイメージング、赤外磁気光学イメージング、および、強相関希土類化合物の低温・高圧・高磁場下赤外分光の例を示したが、この実験手法は、同じように極限条件下で興味深い物性が観測されている

他の物質への応用が期待できる。電子状態は、他のいくつかの実験手法、例えば光電子分光やトンネル分光などでも可能だが、低温・高圧・高磁場すべてにおいて情報が得られる赤外分光は、極限条件下の電子状態研究では独壇場であろう。

一方で、伝導に関わる電子状態は、遠赤外・テラヘルツ領域に現れる。この電子状態を多重極限下で調べるには、遠赤外・テラヘルツ領域への拡張は必要不可欠である。そのために、我々は、テラヘルツ領域に高い性能を持つ UVSOR-II BL6B に高圧下テラヘルツ分光装置を設置した。さらに、多重極限下テラヘルツ分光装置の設置を計画中である。

テラヘルツ領域では、さらに強い光が利用できる得られる可能性がある。通常のシンクロトロン光は、加速器中の電子バンチが波長より十分長いために、位相のそろっていない光であるが、電子バンチを波長より短くする場合、またはバンチ内に波長より短い構造を作った場合に、発生する光の位相がそろい、コヒーレントなシンクロトロン光 (CSR) が生まれる。

CSR の実用化は、各国がしのぎを削って取り組んでおり、今後数年で利用研究がはじまる可能性がある。特に、米国や日本で開発が進められているエネルギー回収型ライナック (ERL) では、現在のシンクロトロン光に比べて、平均強度で $10^4 \sim 10^6$ 倍強い光が得られることが予想されている。この光を使うことで、回折限界を遙かに超える空間分解幅を有するテラヘルツ近接場分光が実用になると考えられる。そうすれば、多重極限下テラヘルツ顕微イメージングも視野に入ってくる。このようなシンクロトロン光を用いた分光研究は日進月歩であり、今後の発展に期待したい。

謝辞

本稿をまとめるにあたり、試料を提供していただいた東京大学鹿野田研究室の皆様、および実験の遂行にご協力いただいた共同研究者に感謝いたします。SPring-8 BL43IR のビームラインスタッフ、UVSOR スタッフには、数多くのご協力をいただき感謝します。本研究の一部は、科学研究費補助金（課題番号：14702011, 18340110）および光科学研究振興財団の援助を受け、SPring-8 利用課題（課題番号：2003A0076, 2004A0231, 2004B0545, 2005B0043, 2006A1129）で実施されたものです。

[1] 木村真一, 池本夕佳, 放射光 **18**, 290 (2005).

[2] H. Kimura, T. Moriwaki, N. Takahashi, H. Aoyagi, T. Matsushita, Y. Ishizawa, M. Masaki, S. Ohishi, H. Okuma, T. Nanba, M. Sakurai, S. Kimura, H. Okamura, N. Nakagawa, T.

- Takahashi, K. Fukui, K. Shinoda, Y. Kondo, T. Sata, M. Okuno, M. Matsunami, R. Koyanagi, and Y. Yoshimatsu, *Nucl. Instrum. Meth. A* **467-468**, 441 (2001).
- [3] S. Kimura, T. Nanba, T. Sada, M. Okuno, M. Matsunami, K. Shinoda, H. Kimura, T. Moriwaki, M. Yamagata, Y. Kondo, Y. Yoshimatsu, T. Takahashi, K. Fukui, T. Kawamoto, and T. Ishikawa, *Nucl. Instrum. Meth. A* **467-468**, 893 (2001).
- [4] S. Kimura, E. Nakamura, T. Nishi, Y. Sakurai, K. Hayashi, J. Yamazaki, and M. Katoh, *Infrared Phys. Tech.* **49**, 147 (2006).
- [5] 齊藤軍治, 有機伝導体の化学 半導体, 金属, 超伝導体, シリーズ有機化学の探検 (丸善, 2005).
- [6] T. Oshiguro, K. Yamaji, and G. Saito, *Organic Superconductors*, Second Ed. (Springer, 1998).
- [7] A. Kawamoto, H. Taniguchi, and K. Kanoda, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 10984 (1998).
- [8] H. Taniguchi, A. Kawamoto, K. Kanoda, *Phys. Rev. B* **59**, 8424 (1999).
- [9] K. Kanoda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 051107 (2006).
- [10] X.Y. Zhang, M.J. Rozenberg, and G. Kotliar, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1666 (1993).
- [11] T. Nishi, S. Kimura, T. Takahashi, T. Ito, H.J. Im, Y.S. Kwon, K. Miyagawa, H. Taniguchi, A. Kawamoto, and K. Kanoda, *Solid State Commun.* **134**, 189 (2005).
- [12] S. Kimura, T. Nishi, T. Takahashi, T. Mizuno, K. Miyagawa, H. Taniguchi, A. Kawamoto, and K. Kanoda, *J. Magn. Magn. Mater* **310**, 1102 (2007).
- [13] H. Ito, T. Ishiguro, T. Kondo, and G. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 290 (2000).
- [14] T. Sasaki, I. Ito, N. Yoneyama, N. Kobayashi, N. Hanasaki, H. Tajima, T. Ito, and Y. Iwasa, *Phys. Rev. B* **69**, 064508 (2004).
- [15] T. Nishi, S. Kimura, T. Takahashi, H.J. Im, Y.S. Kwon, T. Ito, K. Miyagawa, H. Taniguchi, A. Kawamoto, and K. Kanoda, *Phys. Rev. B* **75**, 014525 (2007).
- [16] H. Taniguchi, K. Kanoda, and A. Kawamoto, *Phys. Rev. B* **67**, 014510 (2003).
- [17] U. Geiser, A.J. Schultz, H.H. Wang, D.M. Watkins, D.L. Stupka, J.M. Williams, J.E. Schirber, D.L. Overmyer, D. Jung, J.J. Novoa, and M.-H. Whangboo, *Physica C* **174**, 475 (1991).
- [18] T. Nishi, S. Kimura, T. Takahashi, Y. Mori, Y.S. Kwon, H.J. Im, and H. Kitazawa, *Phys. Rev. B* **71**, 220401(R) (2005).

Figure captions

- 図 1. BL43IR の赤外磁気光学イメージング装置の概略図 (左) と写真 (右)。
- 図 2. 擬二次元有機伝導体 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]X (X= Br, Cl) の結晶構造 (a), および ET 分子の構造 (b)。
- 図 3. 擬二次元有機伝導体 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]X (X= Br, Cl) の相図。
- 図 4. 動的平均場理論で計算されたクーロン反発エネルギー (U) を関数としたモット転移の電子状態密度[10](a)と完全に金属状態にある水素置換体 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br (d[0,0]) と、完全に絶縁体状態にある重水素置換体 (d[4,4]) の赤外反射スペクトル (b)。このスペクトルで 1300 cm⁻¹ 付近のピークは分子振動 ($\nu_3(a_g)$ モード) による。 $\langle\omega\rangle$ は 4000 cm⁻¹ 以下のそれぞれのスペクトルの重心を表す。
- 図 5. 完全重水素置換体 (d[4,4]) の温度 5 K での偏光赤外反射スペクトルの圧力依存性。
- 図 6. 完全重水素置換体 (d[4,4]) の温度 5 K での $\nu_3(a_g)$ モードの c 方向に偏光した赤外反射スペクトルの圧力依存性 (a) と、圧力 1.5 MPa の $\nu_3(a_g)$ モード (b) およびスペクトル全体 (c) を 0 MPa と 10 MPa のそれぞれのスペクトルの線形結合 [$R(\omega, 1.5 \text{ MPa}) = 0.8 \times R(\omega, 0 \text{ MPa}) + 0.2 \times R(\omega, 10 \text{ MPa})$] でフィッティングしたもの。
- 図 7. 図 7(b), (c) のようにフィッティングした結果得られた絶縁体成分の体積割合の圧力依存性 (a) と、温度 5 K に設定し、圧力を 0 MPa, 2 MPa, 7 MPa にした場合の試料表面での $\nu_3(a_g)$ モードのピーク波数の実空間イメージング (b)。金属 (M) と絶縁体 (I) の境界 ($\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$) は、0 MPa と 10 MPa のそれぞれのピーク波数の中間値と設定した。
- 図 8. 50% 重水素置換した κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br (d[2,2]) の徐冷の場合 (a) と急冷の場合 (b) の温度 5 K でのスペクトル重心の空間分布の磁場依存性。ここで、金属 (M) と絶縁体 (I) の境界 ($\langle\omega_M\rangle = 2350 \text{ cm}^{-1}$) は、様々な置換体の κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br のスペクトルから決定した。ここで、超伝導 (SC) は、金属状態 (M) とは区別できない。
- 図 9. 図 9 の $\langle\omega\rangle$ の統計分布の磁場依存性。
- 図 10. 強相関希土類化合物 CeSb の圧力 4 GPa での光反射スペクトルの温度依存性 (a) と光エネルギー 0.2 eV と 0.4 eV のそれぞれの反射率の差 (b)。 (a) では、参考のために 10 K と 70 K のスペクトルをそれぞれ点線と一転鎖線で示した。4 GPa において、温度に加えて磁場も変えることによって得られた磁場・温度相図 (c)。この磁場・温度相図に圧力 0 GPa での磁場・温度相図と磁場 0 T での圧力・温度相図も比較のために示した。

図 1

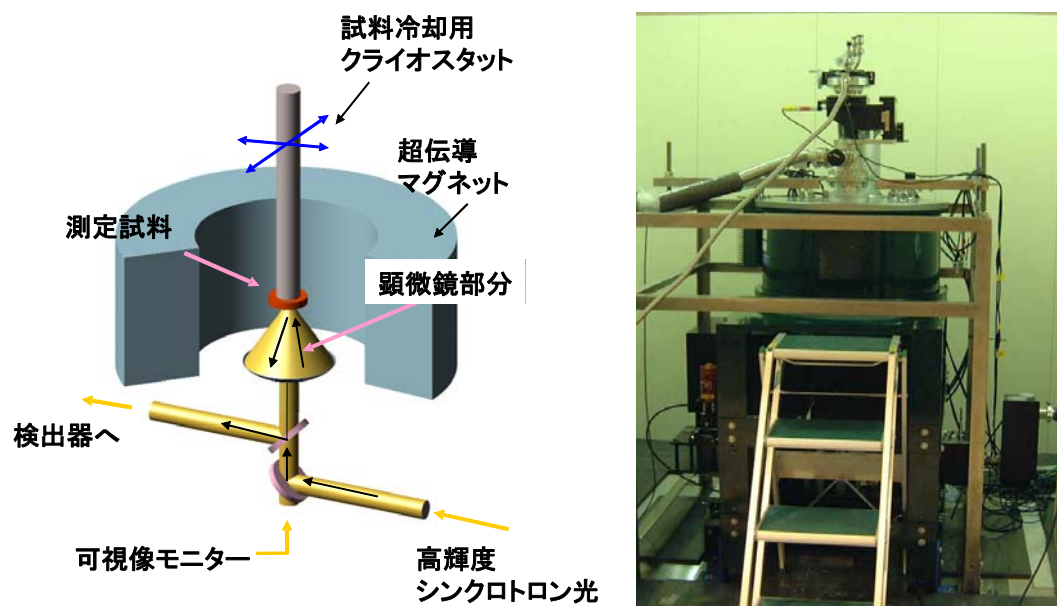


図 2

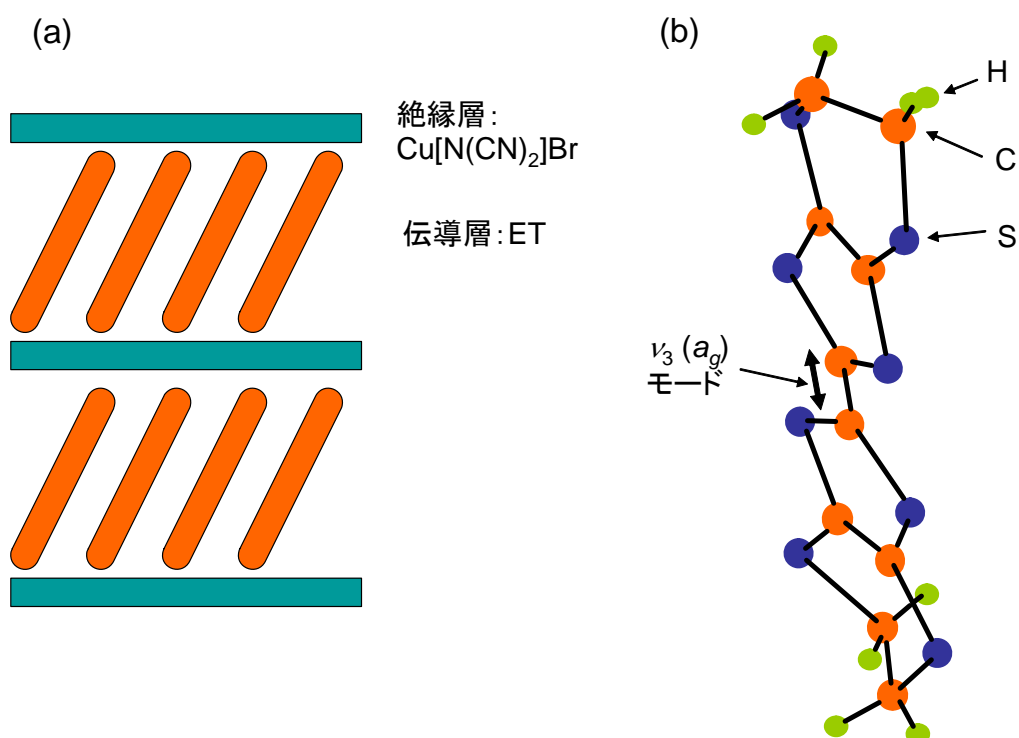


図 3

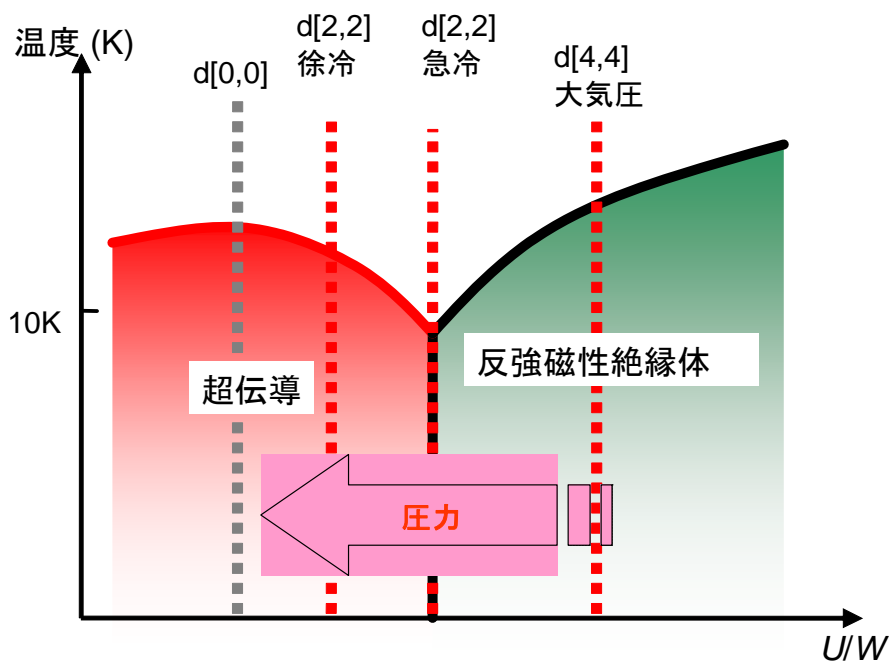


図 4

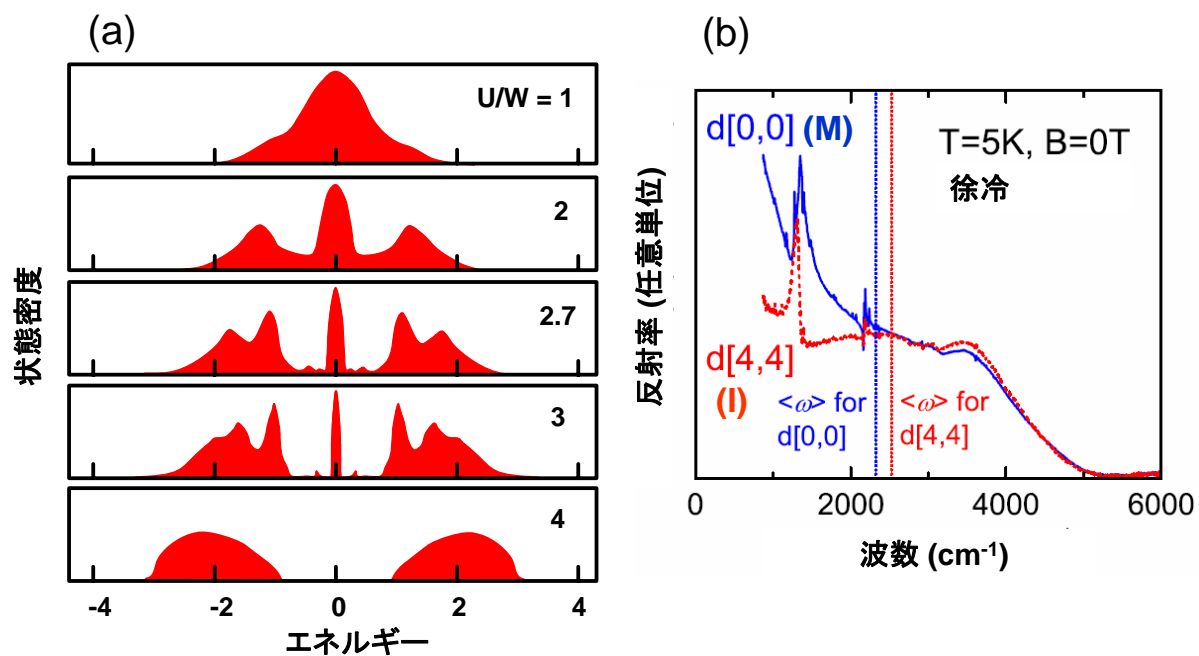


図 5

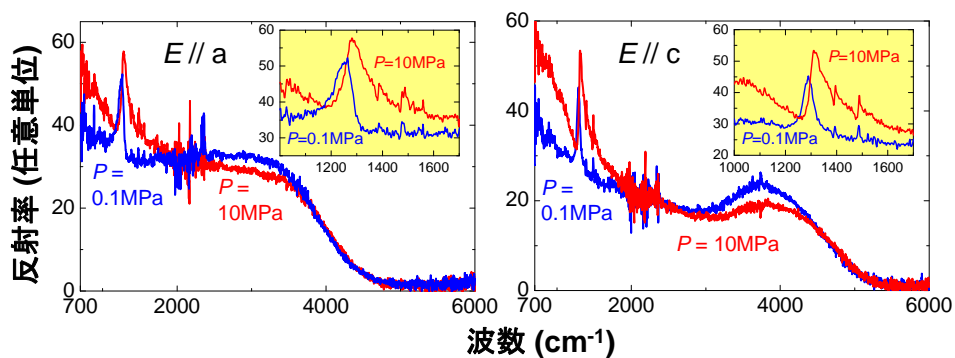


図 6

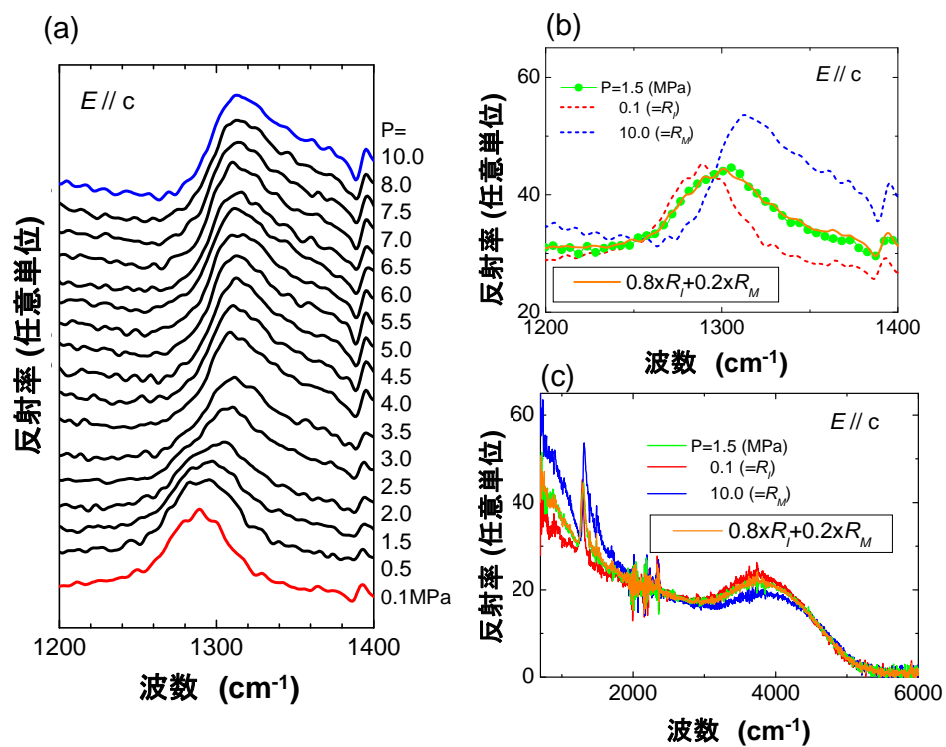


図 7

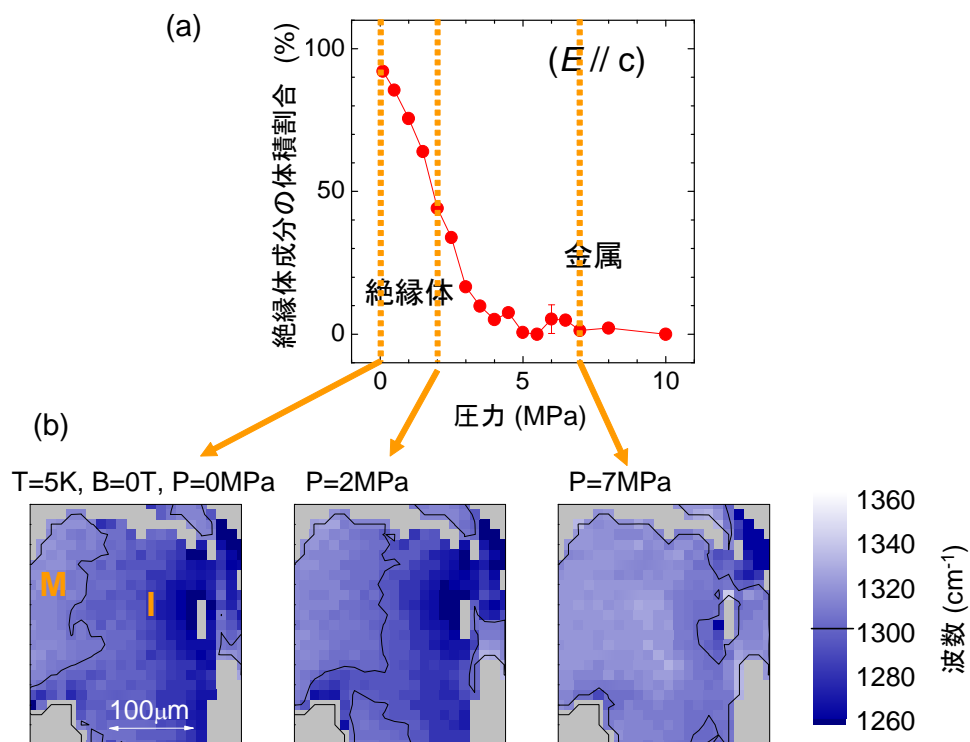


図 8

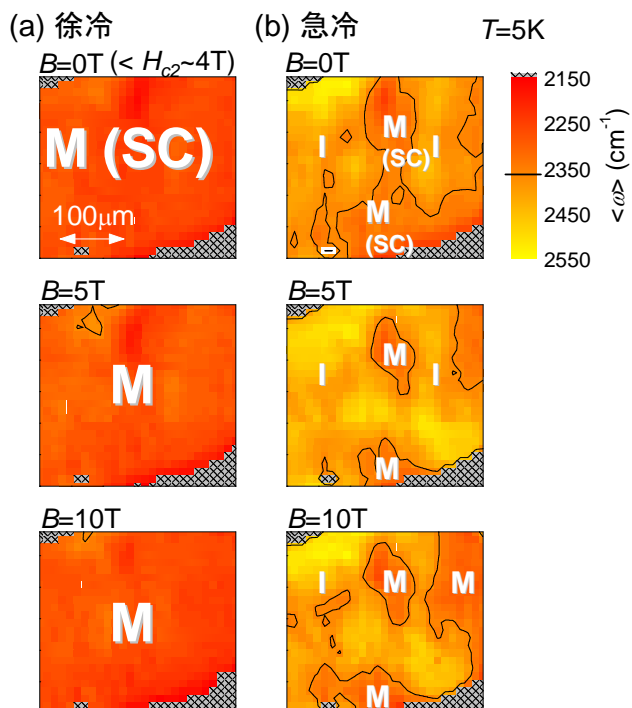


図 9

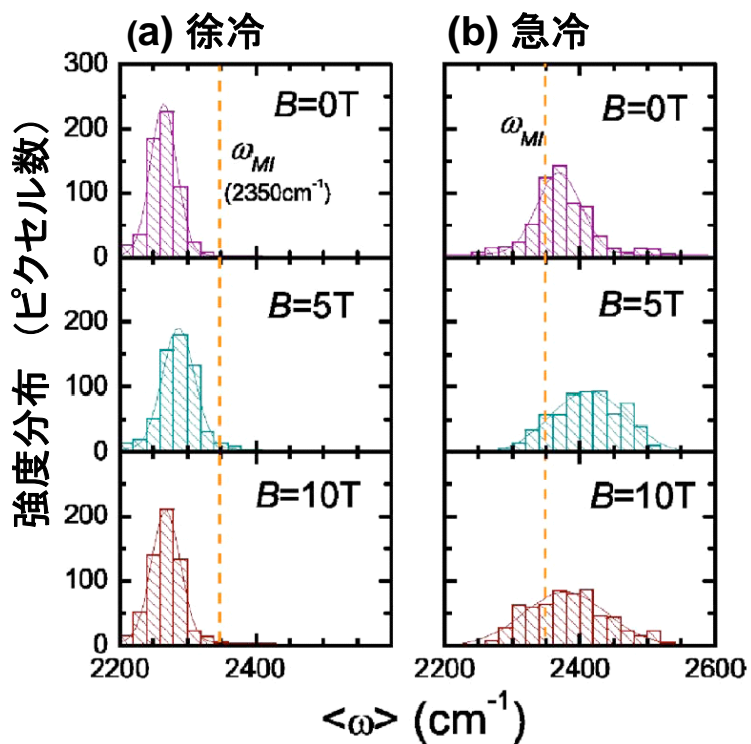


図 10

