

タイトル	層間横磁気抵抗測定による層状導体のフェルミオロジ ーおよび異方的面内キャリア伝導の研究
著者	菅原, 滋晴; SUGAWARA, Shigeharu
引用	北海学園大学工学部研究報告(51): 21-34
発行日	2024-01-12

層間横磁気抵抗測定による層状導体のフェルミオロジー および異方的面内キャリア伝導の研究

菅原 滋 晴*

Study of Fermiology and Anisotropic In-Plane Carrier Conduction in Layered Conductors Using Inter-layer Transverse Magnetoresistance Measurements

Shigeharu SUGAWARA*

要 旨

磁場中の層状導体において、磁場を伝導面に平行な様々な方位に向けると、面内フェルミ面上におけるキャリアの速度と緩和時間の分布を反映して異方的な層間磁気抵抗が観測される。本稿では、この異方性の実験結果を輸送理論とバンド計算を組み合わせたシミュレーションにより再現することで、試料のフェルミ面を決定する方法について述べ、実際にこの方法を層状有機導体 κ -(BEDT-TSF)₂FeCl₄に適用した結果について述べる。また、この方法の面内キャリア伝導異方性測定への応用についても議論する。

1 研究背景

磁気抵抗 (= 外部磁場中における導体の電気抵抗の変化) の測定は、多くの有機導体や銅酸化物高温超伝導体などの2次元伝導面が弱く結合し積層してできた擬2次元層状導体 (図1) の物性を調べるための極めて有用な実験手段となってきた。例えば、磁気抵抗量子振動現象であるシュブニコフド・ハース効果の測定では、振動振幅と周期の解析からフェルミ面 (FS) の断面積、サイクロトロン有効質量、緩和時間、層間移動積分、および g 因子などの多くの情報を得ることができる¹⁾。また、FSに関して、大きさを固定した磁場の方向を様々な角度させた際に生じる角度依存磁気抵抗振動 (AMRO) を測定し、各振動周期を解析することによりFS形状を決定することができる¹⁾。さらに、擬2次元層状ディラック電子系導体として知

* 北海学園大学工学部電子情報工学科

Department of Electronics and Information Engineering, Faculty of Engineering, Hokkai-Gakuen University

られる高圧下の有機導体 α - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ においては、磁場と電流を平行にした場合の縦磁気抵抗を測定し、その磁場と温度依存性の特徴を調べることによってランダウ準位構造の情報を得ることも可能である²⁾。これらの物性情報は各物質の電子相を理解する上で欠かすことができない。

以上で取り上げた磁気抵抗測定では、一般的に磁場は2

次元伝導面に対して垂直または傾斜した方向に印加される。これは、これらの磁気抵抗現象が磁場方向に進むサイクロトロンらせん軌道を運動するFS上の電子またはホール (= キャリア) によって引き起こされているためである (図1左)。この軌道を描くキャリアの運動量は面内のあらゆる方向を向くため、これらの磁気抵抗測定から得られる物性情報は面内FS上での平均値となる。従って、AMRO測定は例外として、FS上各点でのキャリアの個別情報は得難いものとなっており、それらを得るためにはARPESなどの測定手法に頼らざるを得ない状況であった。

一方、著者らの先行研究³⁾において、2次元伝導面に平行な面内磁場中における積層方向の磁気抵抗 = 層間横磁気抵抗 (Inter-layer Transverse Magnetoresistance, ITMR) を様々な面内の方向に向けられた磁場に対して測定し、実験結果をモデル計算でシミュレートすることで、FS上各点での局所的なキャリア散乱緩和時間が得られることが明らかになった。ITMRのメカニズムはかなり複雑であり、以下のように面内磁場中の層間伝導率の一般的な表式 (1) に基づいて理解される。FSを有する層状導体が面内磁場中に置かれると、ほとんどのキャリアは磁場に垂直かつ面内方向に開いた蛇行軌道上を運動する (図1右)。この蛇行運動に見られるキャリアの振動的な振舞いはローレンツ力によって引き起こされた一種のプロッホ振動に相当し、キャリアは運動量空間において緩和時間程度の間で周期的積層方向に形成されたミニバンドを周回している。なお、極少数のキャリアは磁場に垂直な円軌道を描くが、これらの軌道上にいるキャリアの伝導率への寄与 (小閉軌道効果)¹⁾は小さいとして無視する。このようにプロッホ振動しているキャリアの寄与のみを考慮して、緩和時間近似の範囲内で半古典輸送理論のボルツマン方程式を解くと、面内磁場ベクトル $\mathbf{B}(\phi) = (B \cos \phi, B \sin \phi, 0)$ (ϕ は面内方位角, $B = |\mathbf{B}|$) に対する層間伝導率 $\sigma_{zz}(B, \phi)$ は絶対零度において

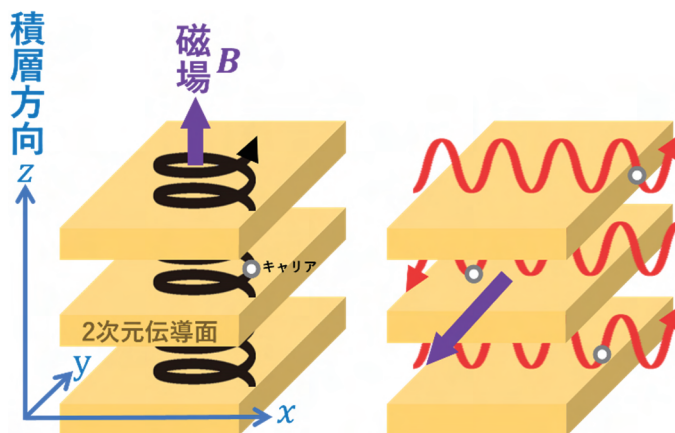


図1 層状導体中キャリアの磁場中電子軌道の古典イメージ (左: 面直磁場, 右: 面平行磁場)。

$$\sigma_{zz}(B, \phi) = \sigma_{zz}(0) \int_{\text{FS}} dk \frac{\tau(k)}{|\mathbf{v}(k)|} \frac{1}{1 + (b_z \hbar^{-1})^2 |\tau(k) \{e\mathbf{v}(k) \times \mathbf{B}(\phi)\}|^2} \bigg/ \int_{\text{FS}} dk \frac{\tau(k)}{|\mathbf{v}(k)|} \quad (1)$$

のように導かれる³⁾. ここで、積層方向を z 軸とし、 $\sigma_{zz}(0)$ はゼロ磁場下での層間伝導率、 b_z 、 e 、 \hbar はそれぞれ積層方向の隣り合う 2 つの伝導面間の距離、電気素量、ディラック定数である。積分変数である k は面内 FS に沿った座標であり、被積分関数の中には各点に対応したフェルミ運動量を持つキャリアの緩和時間 $\tau(k)$ と面内フェルミ速度ベクトル $\mathbf{v}(k)$ が含まれている。なお、式 (1) の導出において、 τ の磁場依存性や面直方向のフェルミ波数 k_z への依存性を無視している。 k に対する積分範囲は全ての面内 FS 上の点であり、式 (1) は、層間伝導率が面内 FS 上各点のキャリアの総合的な寄与によって与えられることを表している。ただし、各キャリアの層間伝導への寄与は、各キャリアの持つ緩和時間とローレンツ力の大きさの積の関数 $|\tau(k) \{e\mathbf{v}(k) \times \mathbf{B}(\phi)\}|$ で決まる因子によって重み付けられている。この積の関数により、例えば、緩和時間が大きく、ローレンツ力が強く働くキャリアは重み因子が小さく、その層間伝導への寄与は小さいことがわかる。ブロッホ振動数がローレンツ力の大きさに比例するため、これらのキャリアは緩和時間の間に実空間を激しく振動し、積層方向に動きにくくなっているのである。式 (1) により、ITMR の面内磁場強度 (B) 依存性や磁場方位 (ϕ) 依存性は一般的に次のようになる。 ϕ を固定し、 B を大きくしていくと、面内磁場と面内速度の成す角が 90 deg に近く、ローレンツ力が強く働くキャリアから層間伝導に寄与しなくなっていき、層間伝導率は小さくなっていく。従って、電流が流れにくくなるので、電気抵抗である ITMR はゼロ磁場の時と比べて大きくなっていく (正の磁気抵抗効果)。また、 B を固定して ϕ を変えた場合、重み因子はゼロ磁場のときよりも必ず小さくなるので必ず正の磁気抵抗となるが、 ϕ に応じてその値は大きくなったり小さくなったりして異方的になる。

この異方的 ITMR の特徴には、速度ベクトル \mathbf{v} のみならず、緩和時間 τ の面内 FS 上での分布 (k 分布) も反映されている。従って、実験的に異方的 ITMR を測定したとして、式 (1) を用いてそれを再現するには $\mathbf{v}(k)$ と $\tau(k)$ の両方が必要である。一般的に、AMRO 等の実験とよく一致する面内バンド分散と面内 FS の計算から $\mathbf{v}(k)$ を独立に求めることができる。よって、独立に求めた $\mathbf{v}(k)$ と仮定した $\tau(k)$ を用いて式 (1) を計算し、実験的に測定された異方的 ITMR をシミュレートして実験と合うように仮定の $\tau(k)$ を調整していけば、実験を良く再現する $\tau(k)$ を求めることができる。このようにして、面内 FS 上各点でのキャリア散乱の緩和時間が、有機超伝導体 β -(BEDT-TTF)₂X (X = IBr₂, I₂Br) および有機反強磁性超伝導体 κ -(BEDT-TSF)₂FeX₄ (X = Cl, Br) についてそれぞれ明らかになった^{3), 4)}。

2 研究の動機と目的

前節で述べたように、面内FS上各点での速度ベクトル $\mathbf{v}(k)$ がわかっているならば、式 (1) を用いた計算シミュレーションからITMRの実験結果を良く再現する緩和時間 $\tau(k)$ を求めることができる。これは逆もまた然りであり、 $\tau(k)$ の情報がわかっているならば、 $\mathbf{v}(k)$ を求めることができ、さらにそのような $\mathbf{v}(k)$ を与えるバンド分散および面内FSを決定できる。 $\tau(k)$ がわかっている系として、電子相関を無視できる通常の金属が挙げられる。このような系の電気伝導では不純物散乱やフォノン散乱が支配的であり、これらの散乱において面内FS上の平均緩和時間 $\langle\tau\rangle$ と状態密度 D_F が逆比例関係

$$\frac{1}{\langle\tau\rangle} \propto D_F$$

にあるので、

$$\frac{1}{\langle\tau\rangle} = \int_{\text{FS}} dk \frac{1}{\tau(k)}$$

とおけば、大雑把に面内FS上各点でも

$$\frac{1}{\tau(k)} \propto D(k)$$

であると考えられる⁴⁾。ここで、 $D(k)$ は面内FS上各点での局所状態密度（単位面積あたり）で

$$D(k) = 2 \frac{1}{(2\pi)^2 \hbar |\mathbf{v}(k)|}$$

$$D_F = \int_{\text{FS}} dk D(k)$$

と定義される。つまり、局所状態密度が高い k 点にいるキャリアほどそれに比例して散乱レートが高く、一方、状態密度はフェルミ速度（バンドの傾斜）の大きさに反比例することから、

$$\tau(k) \propto |\mathbf{v}(k)| \quad (2)$$

の関係が成り立つ。式 (2) の関係を式 (1) に適用すると、式 (1) は単純化されてITMRの計算に必要な量は $\mathbf{v}(k)$ だけになる。すると、想定した系のモデルに対するバンド計算から求まる面内バンド分散と面内FSから $\mathbf{v}(k)$ を決め、式 (1) と (2) を用いて実験的に求められたITMRの計算シミュレーションを行えば、実験を良く再現する最適なバンド計算のパラメータを見つけることができる。そして、最適化されたバンドパラメータを用いて得たバンド分散はフェルミエネルギー近傍の状態を正しく記述しているので、このバンド分散を用いて適

切な面内FSを求めることができる。この方法に合わせて式 (1) を書き直すと次のようになる。まず、式 (2) を

$$\tau(k) = \frac{\lambda(0)}{|\mathbf{v}(0)|} |\bar{\mathbf{v}}(k)| \quad (3)$$

と比例定数を考慮した形に書き換える。ここで $\bar{\mathbf{v}}(k)$ は規格化された面内フェルミ速度ベクトル

$$\bar{\mathbf{v}}(k) = \frac{\mathbf{v}(k)}{|\mathbf{v}(0)|}$$

であり、また、 $\lambda(0)$ は $k=0$ における局所的な平均自由行程

$$\lambda(0) = |\mathbf{v}(0)| \tau(0) \quad (4)$$

である。なお、 $k=0$ は面内FS上のどこでも良い。これらの量を用いると式 (1) は、 $\mathbf{v}(k)$ の絶対値によらないという便利な形で、

$$\sigma_{zz}(B, \phi) = \sigma_{zz}(0) \int_{\text{FS}} d\mathbf{k} \frac{1}{1 + \lambda(0)^2 (eb_z \hbar^{-1})^2 |\bar{\mathbf{v}}(k)|^2 |\bar{\mathbf{v}}(k) \times \mathbf{B}(\phi)|^2} \Big/ \int_{\text{FS}} d\mathbf{k} \quad (5)$$

のように表される。絶対値として計算に含まれる量は $\lambda(0)$ であるが、これはフィッティングパラメータとして計算と実験が合うように決める量となっている。つまり、このシミュレーションから面内FS以外に、キャリアの平均自由行程も同時に求めることができる。

実際に κ -(BEDT-TSF)₂FeX₄ (X = Cl, Br) の先行研究において式 (2) のような関係が見出されている⁴⁾。よって、この系は式 (5) を用いたITMRシミュレーションによる面内FS決定法を試す有用な舞台の1つであると言える。ここで、この系の面内FSについて述べる。室温の結晶構造に基づくバンド計算および低温の磁気量子振動の測定によれば、この系の面内FSは拡張ゾーン形式において図2に示すような形をしていると考えられている⁵⁾。ここで、 K_a 、 K_c はこの系の面内結晶軸 a 、 c (図3参照) に対応する面内波数であり、実線の長方形は第1ブリルアンゾーンの境界線である。一見すると、面内FSは左右のブリルアンゾーンに広がって存在する大きな楕円であり、隣り合う楕円がブリルアンゾーンの境界線上の2点で交わっているようである。しかし、実際は、2つのバンドがこれらの交点で接触したエネルギー構造になっており、FSは各点の K_a 軸に近い側と遠い側で別なバンドに属している。従って、面内FSは K_a 軸方向に開いたFSと K_c 軸方向に伸びたレンズ状の閉じたFSの2つから構成されている。低温では、おそらく結晶の反転対称が破れることで、これらの交点においてエネルギーギャップが開き、2つの面内FSは各交点において上下に分離する⁶⁾。このように、面内FSの構成や各面積についてはよくわかっているが、その形状について実験的にはほとんど明らかに

なっていない。AMRO測定から κ -(BEDT-TSF)₂FeBr₂の閉じたFSの形状がわかっている程度である⁷⁾。開いたFSの形状を調べる実験は著者の知る限りで行われていない。従って、特に κ -(BEDT-TSF)₂FeCl₄については、面内FS形状の全体像は明らかにされていない。

そこで、本研究の目的は、以上で述べたITMR測定による面内FS決定法を κ -(BEDT-TSF)₂FeCl₄に適用し、この系の面内FSを明らかにすることである。本稿では、金属状態にある κ -(BEDT-TSF)₂FeCl₄の異方的ITMRの実験結果を示し、この実験データを式(3)～(5)を用いてシミュレートすることで求められた面内FSを示し、その妥当性を検証する。また、面内FSに付随してわかるこの系の面内伝導異方性についても議論する。

3 実験方法と計算方法

平板状の κ -(BEDT-TSF)₂FeCl₄単結晶に対して次のようにITMR測定を行った。層間抵抗 R_{zz} の測定においては、試料の両面に直径25 μm の金線を2本ずつ金ペーストで取り付け、積層方向に直流電流を流して通常の直流4端子抵抗測定法を採用した。試料を液体ヘリウムクライオスタット内に設置し温度調節を行い、また超伝導電磁石から発生する磁場を試料の伝導面に平行な方向へ印加した。ステップモーターを用いた回転機構により試料を回転させることで、磁場の面内方位を変化させた。ここで、この方位変化に伴う磁場方向の伝導面からのずれは1 deg程度以下であった。 R_{zz} の面内磁場方位角(ϕ)依存性の測定では、磁場の大きさを $B = 7 \text{ T}$ に固定し、磁場方位を0.72 deg刻みで回転させ、 $0 \leq \phi \leq 90 \text{ deg}$ の範囲で測定を行った。

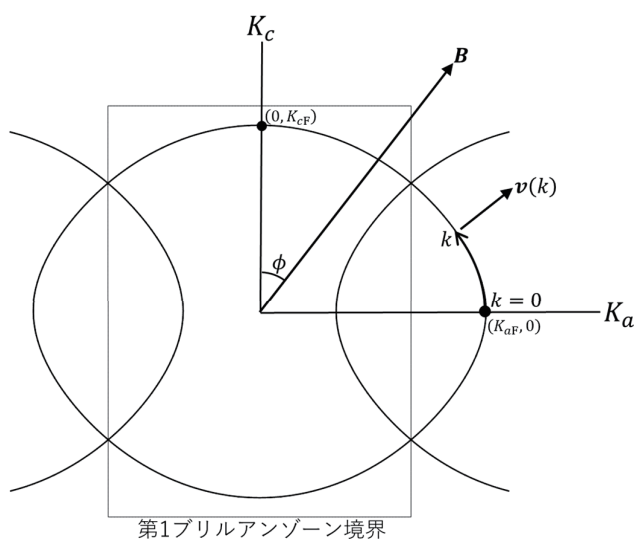


図2 室温の結晶構造に基づく強束縛近似バンド計算による有機導体 κ -(BEDT-TSF)₂FeX₄ (X = Cl, Br)の面内FS。

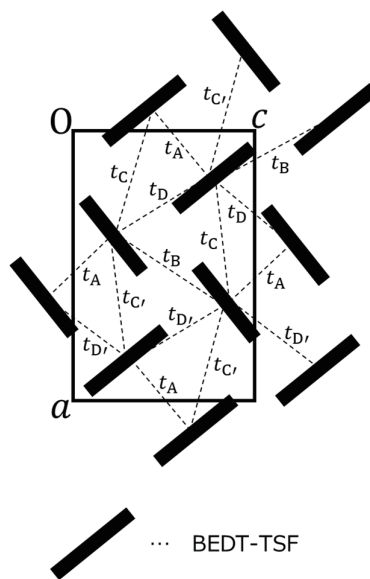


図3 強束縛近似バンド計算に用いた有機導体 κ -(BEDT-TSF)₂FeX₄ (X = Cl, Br)の結晶構造モデル。

ここで、 ϕ は図2に示すように K_c 軸 (c 軸) から測定した。 R_{zz} の面内磁場強度 (B) 依存性の測定では、いくつかの固定された ϕ ($0 \leq \phi \leq 90$ deg) に対して、磁場の大きさを $B=0 \sim 7$ Tまで連続的に変化させながら測定を行った。これらのITMR測定は $T=7$ Kで行われた。この温度は、試料が示す反強磁性転移温度 ($T_N=0.5$ K) や超伝導転移温度 ($T_c=0.1$ K)⁸⁾よりも1桁以上高く、実験結果から判断して、これらの秩序に由来した電子間相互作用の影響を無視できる温度であり、また本研究の手法を適用するのに十分な大きさ磁気抵抗が観測される温度であった。

上記の実験で測定された各種ITMRをシミュレートする式(5)の計算では、面内フェルミ速度ベクトル $\mathbf{v}(k)$ が必要である。本研究では、以下のように強束縛近似のバンド計算に基づいて $\mathbf{v}(k)$ を求めた。バンド計算では、図3に示す κ -型有機導体の一般的な2次元面内結晶モデル⁵⁾を考え、BEDT-TSF分子間の6つのトランスファー積分 $t_A, t_B, t_C, t'_C, t_D, t'_D$ を想定した。ここで、 $t_C \neq t'_C, t_D \neq t'_D$ とすることにより、この系の低温での反転対称性の破れが再現され、第1ブリルアンゾーン境界線上でのFSの分離 (あるいは2バンド間のエネルギーギャップ) が生じる。ただし、式(5)の計算において、 $\mathbf{v}(k)$ の絶対値は必要ないため、 $t_A = -1$ とし、その他は相対値を用いた。これらのパラメータを決めて、2次元面内バンド分散 $E(K_a, K_c)$ を計算し、 $\mathbf{v}(k)$ を群速度の計算式

$$\mathbf{v}(k) = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial E}{\partial K_a}, \frac{\partial E}{\partial K_c} \right) \Big|_{E=E_F}$$

より得た。 E_F はフェルミエネルギーで、本研究では計算されたバンドを電子が低エネルギー側から3/4満たす際の最大エネルギーとして求めた。図1のような長軸を K_{cF} 、短軸を K_{aF} とする楕円型面内FSを想定し、FSに沿う座標 k の原点 $k=0$ をFSと K_a 軸の交点とし、得られた $\mathbf{v}(k)$ を用いて式(3)の積分を実行した。ここで、積層方向の格子定数を b として、計算に必要なパラメータ $b_z = b/2 = 17.860 \text{ \AA}$ とした⁵⁾。計算結果の電気伝導率を、実験結果の電気抵抗と比較するために、 $R_{zz}(0)$ をゼロ磁場下電気抵抗として、

$$\frac{R_{zz}(B, \phi)}{R_{zz}(0)} = \left\{ \frac{\sigma_{zz}(B, \phi)}{\sigma_{zz}(0)} \right\}^{-1}$$

の関係をを用いた。層状導体では、電気伝導率の積層方向に関する非対角成分 (図1のように面内を xy 、積層方向を z として σ_{xz} や σ_{yz}) は対角成分 (σ_{zz}) に比べて無視することができるので、このような逆比例関係が成立する。以上のようにして計算されるITMRが実験結果を再現するようにトランスファー積分とフィッティングパラメータ $\lambda(0)$ を最適化し、最適なバンド分散 $E(K_a, K_c) = E_F$ より適切な面内FSを求めた。以上の各種計算にはWolfram Research社のMathematica 12を用いた。

4 実験・計算結果と議論

$T = 7 \text{ K}$ における $\kappa - (\text{BEDT-TSF})_2\text{FeCl}_4$ のITMRの実験結果を図4と5に示す。図4の白抜丸は、ゼロ磁場の時の値で規格化した層間抵抗の面内磁場方位依存性である。ここで、 $\phi = 0, 90 \text{ deg}$ は図2の K_c, K_a 軸方向にそれぞれ対応している。磁場の角度を $\phi = 0$ から 90 deg に回転すると層間抵抗が2倍近く変化することが見て取れる。このITMRの異方性を抵抗比 $R_{zz}(90 \text{ deg})/R_{zz}(0 \text{ deg})$ で定量的に評価すると、 $T = 7 \text{ K}$ において1.8である。この値は低温 $T = 1.5 \text{ K}$ で行われた先行研究⁹⁾で報告されている値1.9と比較して5%程度微減したものであり、ほぼ一致していると見なせる。これは、高温 $T = 7 \text{ K}$ においても、散乱や温度の影響でぼやけていない明瞭なFSが存在していることを示す。その他、図中の下向き矢印が示す位置にかすかなこぶ構造が存在する。この構造を強調するために、実験データを ϕ に対し2階微分してマイナスを乗じたものが図4の黒実線である。この曲線より、こぶ構造は $\phi = 30 \text{ deg}$ 付近から生じ、 43 deg で極大を示し、 55 deg 付近以降で見えなくなっていることがわかる。同様の構造は、低温 $T = 1.5 \text{ K}$ の先行研究でも観測されており、原点から見たこれらの方位が第1ブリルアンゾーン境界上のFSが分離している領域を示していることから、エネルギーギャップとの関係が示唆されている⁹⁾。また後述する通り、こぶ構造は計算により再現される。よって、こぶ構造はこれらの方位の磁場に対して異常なキャリア散乱が起きた結果として生じているわけではない。図5の白抜丸は、 $\phi = 0, 30, 60, 90 \text{ deg}$ の各方位に面内磁場を固定したときの層間抵抗の磁場強度依存性である。ただし、ゼロ磁場の時の値で規格化した層間抵抗の2乗が磁場の大きさの2乗に対してプロットされている。どの方位に対しても、実験データはほぼ直線になっていることが見て取れる。 ϕ を大きくした際の直線の傾きの変化は図4の異方性に対応したものである。データの直線からのずれは、小閉軌道効果や磁場が面内からわずかに傾いていることに起因するものと考えられる。この線形依存性は楕円のような異方的面内FSを持つ層状導体のITMRに共通した特徴である^{9),10)}。

図4と5の実験結果には電子相関やスピン散乱の効果は観測されていないことから、試料は通常のキャリア散乱が支配的な通常の金属状態にあると考えられる。また、有限温度によるFSのぼやけの影響も実験結果にほとんど見られない。よって、層間伝導率の式(5)を用いて、実験結果を計算で再現するための前提条件は満たされている。まず、式(5)の層間伝導率を用いて、この系のITMRの異方性の実験結果 $R_{zz}(90 \text{ deg}) > R_{zz}(0 \text{ deg})$ を定性的に説明できることを示そう。式(5)の被積分関数は面内FS上各点にいるキャリアからの層間伝導への局所的な寄与を表す。磁場方位 ϕ が変わると、この局所層間伝導率は分母第2項の因子 $|\bar{v}(k)|^2 |\bar{v}(k) \times \mathbf{B}(\phi)|^2$ に従って変化する。ここで $\bar{v}(k)$ の磁場に直交した成分を \bar{v}_\perp とすると、この因子は $|\bar{v}(k)|^2 |\bar{v}_\perp(k, \phi)|^2$ に比例する。よって、ITMRの異方性は面内フェルミ速度の分布を反映

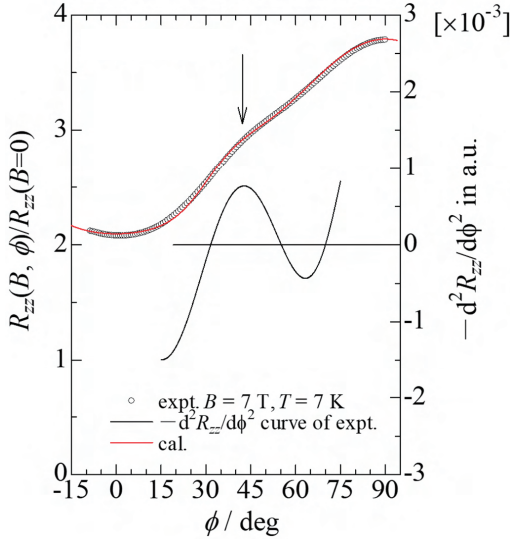


図4 κ -(BEDT-TSF)₂FeCl₄のITMRの面内磁場方位依存性. 白抜丸: 実験結果, 黒実線: 実験結果のマイナス2階微分, 赤実線: 計算結果, 下向き矢印: こぶ構造の位置をそれぞれ表す.

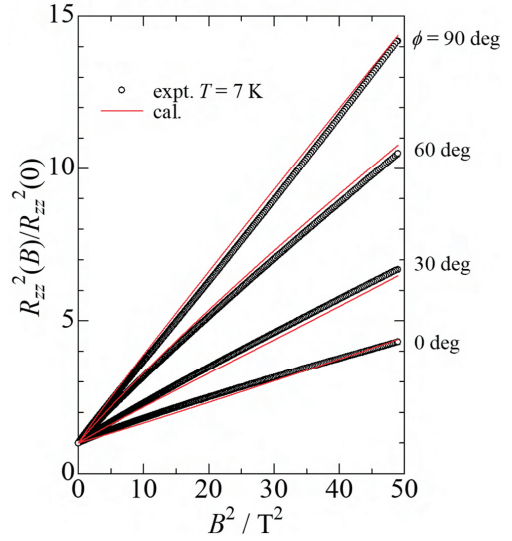


図5 κ -(BEDT-TSF)₂FeCl₄の各面内磁場方位に対するITMRの磁場強度依存性. 白抜丸: 実験結果, 赤線: 計算結果をそれぞれ表す.

したものとなる. 例えば, ある方位の面内磁場に対して, 面内FS上で $|\bar{v}_\perp|$ が全体的に大きい分布になれば, 各点の局所層間伝導率は小さく, その総和である層間伝導率も小さくなり, 逆数で与えられるITMRは大きくなる. 解析計算のために異方的な有効質量を持つ電子のバンド分散を仮定すると, 面内FSは楕円型

$$\frac{K_a^2}{K_{aF}^2} + \frac{K_c^2}{K_{cF}^2} = 1$$

になり, フェルミ速度の大きさがフェルミ半径に反比例することを考慮して,

$$|\bar{v}(k)|^2 |\bar{v}_\perp(k, 90 \text{ deg})|^2 \leq \left(\frac{2E_F}{\hbar K_{cF} |\mathbf{v}(0)|} \right)^4$$

$$|\bar{v}(k)|^2 |\bar{v}_\perp(k, 0 \text{ deg})|^2 \leq \left(\frac{2E_F}{\hbar K_{aF} |\mathbf{v}(0)|} \right)^4$$

という関係を導くことができる. B が十分大きいとして, これらの最大値のみを用いて式(5)を評価すると,

$$R_{zz}(90 \text{ deg}) = \sigma_{zz}^{-1}(90 \text{ deg}) \sim C \left(\frac{1}{K_{cF}} \right)^4$$

$$R_{zz}(0 \text{ deg}) = \sigma_{zz}^{-1}(0 \text{ deg}) \sim C \left(\frac{1}{K_{aF}} \right)^4$$

$$C = \lambda(0)^2 (e b_z \hbar^{-1} B)^2 \left(\frac{2E_F}{\hbar |v(0)|} \right)^4$$

となり, $1/K_{cF} > 1/K_{aF}$ より確かに $R_{zz}(90 \text{ deg}) > R_{zz}(0 \text{ deg})$ の関係が得られる. このようにして, この系への式 (5) の適用性は示された. ただし, 図 2 の面内 FS の K_{aF} , K_{cF} を用いて異方性の値を見積もると, $R_{zz}(90 \text{ deg})/R_{zz}(0 \text{ deg}) = (K_{aF}/K_{cF})^4 = 2.1$ であり, 実験値 1.8 には一致しない. これは適切ではないバンド分散を想定したからであり, 次に示すように適切なバンド分散を計算に用いれば実験結果をほぼ再現できる.

実験結果を再現するように最適化したトランスファー積分とフィッティングパラメータの値を表 1 に示す. 図 4 と

表 1 最適化された計算パラメータ値

$t_B/ t_A $	$t_C/ t_A $	$t_{C'}/ t_A $	$t_D/ t_A $	$t_{D'}/ t_A $	λ [nm]
-0.4027	0.1582	0.2357	-0.1200	-0.1452	63.2

$t_A = -1$

5 の赤実線はこれらのパラメータを用いて計算した ITMR である. どちらの図においても, 計算結果は, こぶ構造も含めて実験結果を定性的かつ定量的に非常に良く再現している. 完全に一致させられないのは, おそらく計算に小閉軌道効果を取り入れていないためである.

表 1 の最適化されたトランスファー積分を用いた計算から得られるバンド分散を用いて ITMR の実験結果を良く再現することができたので, このバンド分散は少なくともフェルミエネルギー近傍の状態を良く表し, 適切な面内 FS を与えると考えられる. このバンド分散から求められた $T = 7 \text{ K}$ における面内 FS を図 6 (青実線) に示す. 図中の黒破線は室温での面内 FS (図 2) である. 室温の場合と比べて, 面内 FS は第一ブリルアンゾーン境界線上で明確に分離し, K_a 軸方向に開いた FS と K_c 軸方向に伸びたレンズ状の閉じた FS に分かれていることが見て取れる. これは第 2 節で述べた通り, 計算において反転対称性が破れた構造を想定しており, 第一ブリルアンゾーン境界線上の 2 バンド接触点にエネルギーギャップが開くためである. レンズ状 FS の面積は磁場換算で 864 T と求められる. その他の形状の温度変化として, わずかではあるが, $T = 7 \text{ K}$ の FS の方が K_a 軸方向に大きく, K_c 軸方向に小さくなっている. これは熱収縮による格子定数の異方的な温度変化に由来するものと思われる. 他の実験で得られた FS との比較

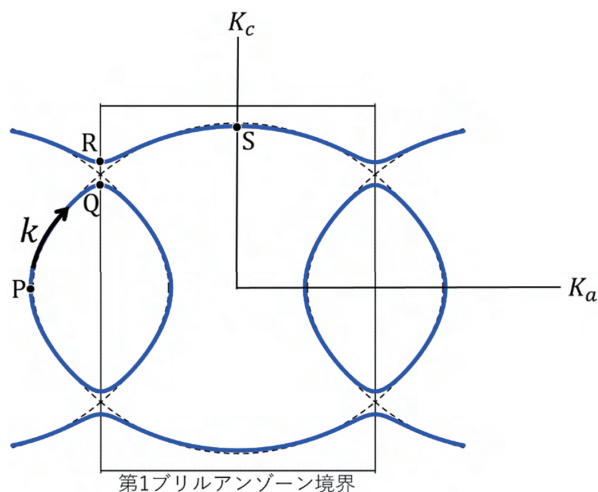


図 6 ITMR によって求められた $T = 7 \text{ K}$ における有機導体 κ -(BEDT-TSF)₂FeCl₄ の面内 FS (青実線). 黒破線は室温における FS (図 2).

について述べると、まず、開いたFSはこの実験において初めて明らかになったので、残念ながら比較する実験が存在しない。一方、レンズ状FSについては、さらに低温で実行された磁気量子振動の実験によれば、磁場換算で872Tの面積を持つこと¹¹⁾がわかっており、本研究の結果と良く一致している。磁気秩序や温度のバンド分散への影響はほとんどないと思われるのでこの比較は有意義なものであり、この一致は本研究で得られたFSの妥当性を示している。

その他のFSの妥当性を評価する情報として、第1ブリルアンゾーン境界線上でのエネルギーギャップ ΔE があり、本研究で得られたバンド分散から $\Delta E/E_F=0.068$ と見積もられる。このギャップは、強磁場下ブレイクダウン現象に際して、フェルミエネルギー付近の2バンド間遷移確率を決定する量で、例えば、磁気量子振動の実験から測定することができる。しかしながら、この系のギャップを見積もる実験研究は存在しない。ただし、簡単に比較して良いものではないが、参考値として類似系である有機超伝導体 $\kappa-(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ のギャップは $\Delta E/E_F=0.074$ であることがわかっている¹²⁾。

最後に、以上のITMR法で得られたバンド分散とフィッティングパラメータ $\lambda(0)$ を用いて、この系の面内キャリア伝導異方性を明らかにする。まず、式(2)より、バンド分散から計算されるフェルミ速度 $v(k)$ を用いると、緩和時間 $\tau(k)$ は

$$\frac{\tau(k)}{\tau(0)} = \frac{|v(k)|}{|v(0)|}$$

のように規格化された形で求められる。

そのようにして得られた $T=7\text{K}$ における緩和時間の面内FS上での分布を図7に示す。図の黒線が規格化された緩和時間で、面内FS(図6)の点Pを $k=0$ として、レンズ状FS上のPからQ、開いたFS上のRからSまでの各点での値が示されている。緩和時間はPからSに向かって増加傾向にあるが、途中QとR付近で急に減少することが見て取れる。増加傾向については、ギャップを無視してFSを1つの大きな楕円と考えれば明らかである。すなわち、フェルミ速度の大きさはフェルミ半径に反比例するので、フェルミ半径の大きいP付近で小さく、フェルミ半径の小さいS付近で大きい。それに応じて、緩和時間はP付近で短く、S付近で長いということである。フェルミ速度分布を詳しく見るため

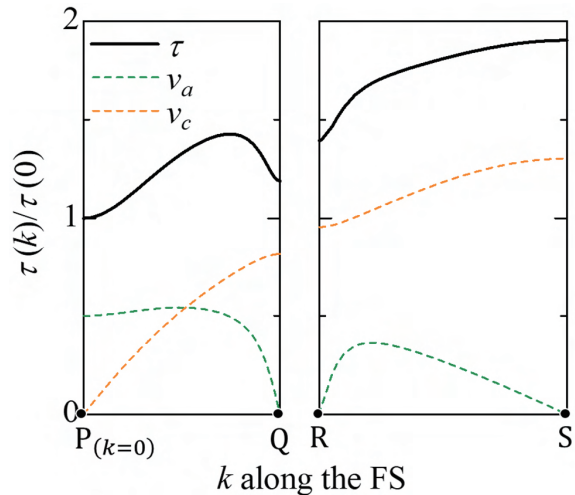


図7 $T=7\text{K}$ での面内FS(図6)上各点における緩和時間。黒実線は点Pでの値で規格化された緩和時間。暗緑色、橙色破線はそれぞれ各点でのフェルミ速度 v_a , v_c 軸成分の大きさ。

図7 $T=7\text{K}$ での面内FS(図6)上各点における緩和時間。黒実線は点Pでの値で規格化された緩和時間。暗緑色、橙色破線はそれぞれ各点でのフェルミ速度 v_a , v_c 軸成分の大きさ。

に各点でのフェルミ速度の a , c 軸成分の大きさ v_a , v_c もそれぞれ暗緑色, 橙色の破線で示されている. ただし, 各成分の値は $|v(0)|$ で規格化されている. Q と R 付近に注目すると, ギャップの存在により Q と R で $v_c=0$ となりフェルミ速度の大きさが極小となるため, この付近で緩和時間が急に減少していることがわかる. この相対値として得られた緩和時間を用いて, 以下のように各軸方向の平均自由行程の絶対値を得ることができる. まず, 各軸方向の面内 FS 上各点での局所平均自由行程 $l_i(k)$ は, 式 (4) より

$$l_i(k) = v_i(k) \tau(k) = \lambda(0) \frac{v_i(k)}{|v(0)|} \frac{\tau(k)}{\tau(0)} \quad (i = a, c)$$

となる. 表 1 に示す $\lambda(0) = 63.2 \text{ nm}$ と 図 7 の各値を用いて, この式を計算した結果を 図 8 に示す. 青い実線と赤い実線はそれぞれ l_a , l_c に対応している. これらの局所的値には各点でのフェルミ速度の大きさの大小がわかる程度の意味しかないが, その面内 FS 上での平均値

$$\langle l_i \rangle = \int_{\text{FS}} dk l_i(k) / \int_{\text{FS}} dk$$

から面内キャリア伝導の異方性について知ることができる. 実際に計算すると, $\langle l_a \rangle = 59.6 \text{ nm}$, $\langle l_c \rangle = 135 \text{ nm}$ となる. 異方性は $\langle l_c \rangle / \langle l_a \rangle = 2.27$ であり, c 軸の方が a 軸に比べてより動きやすいことがわかる. この異方性は単純にフェルミ速度の大きさが K_c 軸に近い S 付近で大きく, K_a 軸に近い P 付近で小さいということから FS 形状からも定性的に理解できることである. しかし, 他の実験で同様の異方性の定量値を得ることは極めて困難である. 例えば, 電気抵抗測定から面

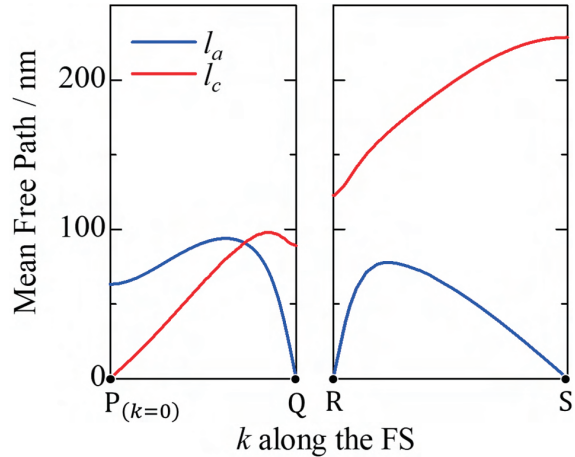


図 8 $T = 7 \text{ K}$ での面内 FS (図 6) 上各点における a , c 軸方向の局所平均自由行程 l_a (青実線), l_c (赤実線).

内伝導異方性を得ようとしても, 試料を流れる電流方向を制御することは不可能に近いため正確な値を得ることはできない. この異方性の結果は唯一光学伝導率の結果と比較できるかもしれないが, その場合は全波長に対する光学応答が必要となり, これもまた困難である. このようにして, ITMR 法は通常の金属相にある層状導体の面内 FS だけでなく面内キャリア伝導異方性を調べる有力な研究手段にもなり得ることがわかる.

5 まとめ

層状導体において, 2次元伝導面に平行な磁場を印加した際に生じる積層方向の層間磁気抵

抗 (ITMR) は、面内 FS 上各点の面内フェルミ速度と緩和時間のそれぞれの分布によって決まる。伝導面内で磁場の方向が変化するとキャリアに働くローレンツ力が変化し、速度分布の面の層間伝導への寄与が変わるので異方的な ITMR が観測される。通常の金属のような緩和時間分布が明らかな系において、実験で測定される異方的 ITMR を再現するような速度分布が求められれば、その速度分布を与えるような面内バンド分散はフェルミエネルギー付近の状態を正しく記述しており、適切な面内フェルミ面を与えると考えられる。本研究では、このような ITMR 測定とそのバンド計算を用いた ITMR シミュレーションを金属相にある有機導体 κ - (BEDT-TSF) $_2$ FeCl $_4$ に適用し、試料の面内 FS の決定を試みた。その結果、他の実験結果とほぼ同様の特徴を持つ妥当な FS が得られ、この系の面内 FS の全体像、開いた FS とレンズ状の閉じた FS のそれぞれの形状が実験的に明らかになった。特に、開いた FS 形状を明らかにしたのは本研究が初めてである。このようにして、この ITMR 法は、通常の金属状態にある系に限られるが、AMRO 測定と同等かそれ以上に有力なフェルミ面研究手段であることが示された。また、この系の面内キャリア伝導の異方性も得られたが、これは他の実験による検証が必要である。その他、今後の研究課題として、ITMR 異方性に見られるかすかなこぶ構造が未解明のままである。この構造は計算で再現されることから、速度分布の層間伝導への寄与が磁場の方位変化に伴いどのように変わっていくのかを詳細に調べるのが解明の糸口になるだろう。

謝 辞

本研究遂行にあたり、著者が大学院博士後期課程時代の古い未発表の実験データを掘り返すこととなった。当時、このような実験をする機会を与えて下さった梶田晃示先生（東邦大学）と、試料を提供していただいた小林速男先生（分子科学研究所）に感謝いたします。

参考文献

- 1) 例えば, M. V. Kartsovnik : Chem. Rev. **104** (2004) 5737.
- 2) S. Sugawara, M. Tamura, N. Tajima, R. Kato, M. Sato, Y. Nishio and Koji Kajita : J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 113704.
- 3) S. Sugawara and M. Tamura : Sci. Technol. Adv. Mater. **14** (2013) 045004.
- 4) S. Sugawara and M. Tamura : J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 095003.
- 5) H. Kobayashi, H. Tomita, T. Naito, A. Kobayashi, F. Sasaki, T. Watanabe and P. Cassoux : J. Am. Chem. Soc. **118** (1996) 368.
- 6) L. Balicas, J. S. Brooks, K. Storr, D. Graf, S. Uji, H. Shinagawa, E. Ojima, H. Fujiwara, H. Kobayashi, A. Kobayashi and M. Tokumoto : Solid State Commun. **116** (2000) 557.
- 7) T. Konoike, H. Fujiwara, B. Zhang, H. Kobayashi, N. Nishimura, S. Yasuzuka, K. Enomoto and S. Uji : Physica C **412-414** (2004) 107.
- 8) T. Otsuka, A. Kobayashi, Y. Miyamoto, J. Kiuchi, S. Nakamura, N. Wada, E. Fujiwara, H. Fujiwara and H. Kobayashi : J. Solid State Chem. **159** (2001) 407.

- 9) S. Sugawara, T. Ueno, N. Tajima, Y. Nishio and K. Kajita : J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 114706.
- 10) R. Jindo, S. Sugawara, N. Tajima, H. M. Yamamoto, R. Kato, Y. Nishio and K. Kajita : J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 013705.
- 11) N. Harrison, C. H. Mielke, D. G. Rickel, L. K. Montgomery, C. Gerst and J. D. Thompson : Phy. Rev. B **57** (1998) 8751.
- 12) J. Caulfield, W. Lubczynski, F. L. Pratt, J. Singleton, D. Y. K. Ko, W. Hayes, M. Kurmoo and P. Day : J. Phys. Condens. Matter **6** (1994) 2911.