

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 15日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2011

課題番号：20340085

研究課題名（和文） 照射分子欠陥を導入した強相関系有機導体におけるキャリア数制御とモット臨界性

研究課題名（英文） Control of carrier number and Mott criticality in strongly correlated organic conductors with molecular defects by irradiation

研究代表者

佐々木 孝彦 (SASAKI TAKAHIKO)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：20241565

研究成果の概要（和文）：エックス線照射により分子欠陥を導入制御した分子ダイマーモット絶縁体において、バンド幅制御により発現する金属-モット絶縁体転移近傍における強相関電子に対する乱れの影響を明らかにした。乱れによる電子局在絶縁体化であるアンダーソン局在状態と電子相関によるモット絶縁体状態が拮抗した状態では、弱相関金属側、強相関絶縁体側の両方からモット転移点により近づくほど少ない乱れでアンダーソン局在化することを見出した。

研究成果の概要（英文）：We have explored the disorder effect on the strongly correlated electron system with a bandwidth controlled metal-Mott insulator transition in the molecular dimer-Mott insulators irradiated by X-ray for introducing molecular defects. We found that Anderson localization arose with smaller disorder in approaching to the Mott critical phase transition point from both the metal and Mott insulator sides.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2009年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011年度	2,200,000	660,000	2,860,000
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：強相関電子系、有機導体、物性実験、低温物性

1. 研究開始当初の背景

強相関電子系物質のひとつである κ 型BEDT-TTF系有機伝導体は典型的なバンド幅制御型モット絶縁体-金属転移を示す物質群として精力的な研究が行われている。このような強相関電子系に対する乱れの効果は、酸化超伝導体などにおいても母物質であるモット絶縁体に対するキャリアドーピングによる超伝導体化と密接に関係するなど強い関心もたれている。しかし、実際に実験可能な強い電子相関を有する物質群においては、

乱れの導入と他の電子状態パラメータを独立に制御することは困難であった。たとえば遷移金属酸化物においては多くの場合キャリア数がモット転移に対するパラメータであるが、このための元素部分置換や酸素欠損、過剰酸素の導入はキャリア数の変化とともに不可避免的に乱れも同時に変化させてしまう。我々のグループでは分子性導体に対してエックス線照射を行うことで結晶中に分子欠陥を導入する手法を開発していた。バンド幅制御型モット転移系有機伝導体にエック

ス線照射による乱れ導入手法を適用することでこれまで困難であったモット転移近傍における強相関電子に対する乱れの効果を実験的に研究できるようになった。

2. 研究の目的

本研究では、これまで困難であったモット転移を示す強相関電子系有機物質において乱れの導入制御を、エックス線照射による分子欠陥生成によって行う。バンド幅制御型モット絶縁体に対してこのような乱れ制御手法を確立することにより、多変数（バンド幅、キャリア数、不均一）空間でのモット転移の臨界性と秩序相（超伝導、反強磁性）の競合変化を明らかにすることができる。実験可能な変数を新たに導入することで、有機系モット絶縁体を舞台にした新超伝導体の創製を含むモット系物性開拓への新たな展開をはかることが目的である。さらに有機系物質で発現する多彩な強相関電子状態の不純物効果、たとえば、モット転移近傍での電子相分離形成の実空間変調、3角格子フラストレーション系でのスピン液体の凍結、電荷秩序の融解などの未開拓な現象を発現、操作することを目指した。

3. 研究の方法

研究対象とする強相関電子系有機伝導体として κ -(BEDT-TTF)₂X系を用いた。アニオン分子Xを変化させることで化学圧力を調節しバンド幅を変化させることができる。このことによりBEDT-TTF分子ダイマー上のオンサイトクーロン斥力相互作用に対する実効的な電子相関の強度をバンド幅制御により変化させることができる。単結晶試料の作製には電気化学的酸化法を用いた。本研究ではアニオン分子Xとして超伝導体X=Cu(NCS)₂, Cu[N(CN)₂]Br, モット絶縁体X=Cu[N(CN)₂]Clを作製使用した。

エックス線照射による分子欠陥の導入は、タングステン管球(40kV, 20mA)からの白色エックス線を結晶表面に垂直方向から室温で照射することで行った。エックス線吸収係数の計算から約1mm程度はほぼ減衰なく透過することを確認している。より均一な照射欠陥の導入のために照射の途中で結晶を反転して両側からの照射を行っている。照射量は照射時間により調節した。次節以降で示す照射時間は室温で複数回照射した場合の合計の照射時間である。

照射による分子欠陥の評価は、赤外反射スペクトル測定による分子振動モードの変化を、電子系に対する散乱の評価にはドハースファンアルフェン効果測定によるディンクル温度、散乱時間の変化を測定することで行った。超伝導-金属-絶縁体転移の検証は直流4端子法による電気抵抗測定により行った。

4. 研究成果

(1) エックス線照射による分子欠陥の生成制御と評価

エックス線照射による分子欠陥の導入と制御方法の確立、および欠陥の評価を行なった。本研究費により照射欠陥生成専用の小型エックス線照射装置を導入し、複数の試料に効率よく照射実験を行えるようになった。生成した分子欠陥の評価を行なうために、照射量を制御した試料に対するESR、静磁化、赤外分子振動測定(図1)を行い、分子欠陥は主としてアニオン分子層内に0.05%程度を上限とした量が導入されていることが明らかになった。この結果は伝導電子が存在するBEDT-TTF分子層への直接的な分子欠陥乱れは生じず、アニオン分子層の分子欠陥がポテンシャル乱れとして伝導電子に働く理想的な乱れ導入になっていることを明らかにした。

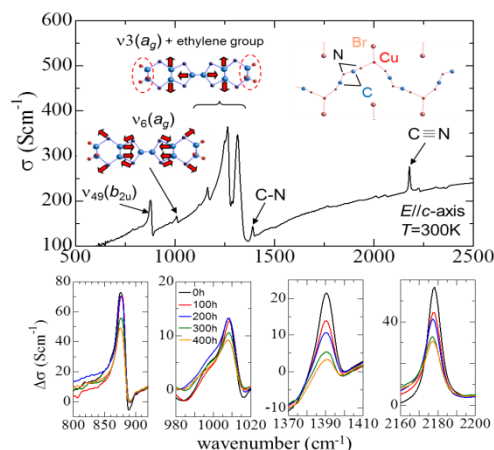


図1 赤外反射スペクトルのエックス線照射による変化。アニオン分子に起因する分子振動モードが照射により顕著に減衰している。

(2) ドハース効果測定による分子欠陥の評価

伝導電子に対する乱れの効果をドハースファンアルフェン効果によるディンクル温度、散乱時間測定により評価した(図2)。

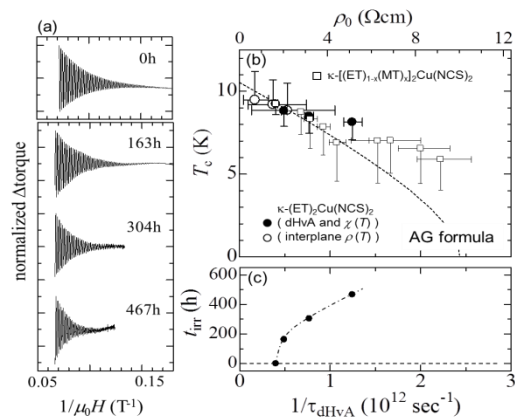


図2 ドハースファンアルフェン効果測定による散乱時間評価

比較的弱相関側に位置する $X=\text{Cu}(\text{NCS})_2$ にエックス線照射による分子欠陥を導入し、各照射時間での散乱時間を求め、超伝導転移温度の変化との比較を行った。電子散乱時間は照射量に対して単調に変化し導入した分子欠陥が伝導電子に対して有効に乱れとして働いていることを確認した。また、有効質量、フェルミ面面積などの他の電子状態パラメータは照射によりほとんど変化しないことを確認した。

(3) 強相関電子状態に対する乱れの効果

アニオン分子を変えることでバンド幅の制御を行った κ -(BEDT-TTF)₂X に対してエックス線照射による分子欠陥、乱れを導入した結果、モット転移点に近い金属側に位置する $X=\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ では超伝導の抑制とともに、乱れ誘起の電子局在による絶縁体状態が現れることを発見した(図 3)。この絶縁体状態はアンダーソンの局在によるものであり、モット絶縁体とは異なることを遠赤外-赤外反射分光測定により明らかにした。また、この局在絶縁体状態に圧力を印加し、バンド幅を拡げ電子相間を弱めると再び金属状態が復活することを明らかにした。一方、モット絶縁体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl への乱れ導入はモット絶縁性を弱めることを考慮すると、乱れによる電子局在は単純に電子相間により増強されるのではなく臨界点であるモット転移点において最も増強されることを見出した。

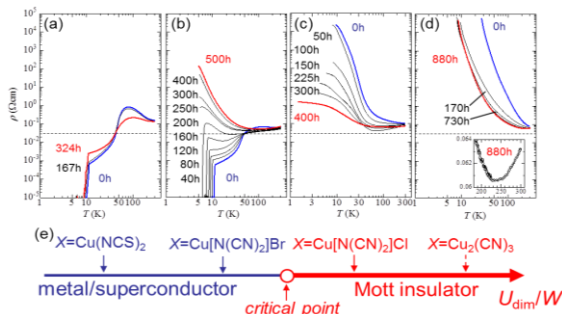


図 3 エックス線照射により分子欠陥を導入した κ -(BEDT-TTF)₂X の電気抵抗の温度変化。

このような結果を踏まえてバンド幅とキャリア数($n=1/2$)に加えて乱れの程度をパラメータに加えた電子相図を提案した(図 4)。この相図はモット転移点に接近するほど乱れによる局在絶縁体化が起こりやすいことを示している。さらにモット転移点においては有限の乱れが存在することでモット転移は生じずアンダーソン局在絶縁体化することを示している。本研究で実験的に得られた相図は、これまで種々提案されている理論計算、理論相図の比較検討に重要な役割を有するものである。

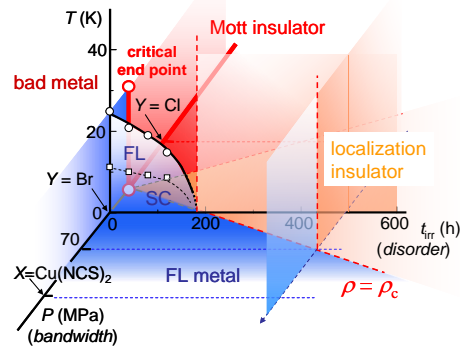


図 4 乱れの軸を含むモット-アンダーソン転移を示す電子相図

(4) ダイマー構造が有する新たな電荷自由度

本研究の過程で、 κ 型 BEDT-TTF 系有機モット絶縁体の分子ダイマー構造には、本質的な電荷自由度が存在し、電子誘電性が発現する可能性を提案した。このダイマー内電荷自由度は同時に電子(ホール)の持つ $S=1/2$ スピンによる磁氣的長距離秩序を抑制するものでもあるため三角格子ダイマーモット系有機伝導体で発見された量子スピン液体の起源の一つとして考慮すべき現象である。

以上のような研究成果により、エックス線照射による強相関電子系への乱れの導入制御と、それによる電子状態変調の研究目的を十分に達成したものである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 18 件)

① Mott-Anderson Transition in Molecular Conductors: Influence of Randomness on Strongly Correlated Electrons in the κ -(BEDT-TTF)₂X system.

T. Sasaki

Crystals 2, 374-392 (2012) 査読有

② 強相関電子系分子性導体のモット-アンダーソン転移

佐々木孝彦

日本物理学会誌 67, No.7, (2012), 査読有 (印刷中)

③ Influence of randomness on the Mott transition in κ -(BEDT-TTF)₂X.

T. Sasaki, K. Sano, H. Sugawara, N. Yoneyama and N. Kobayashi.

Phys. Status Solidi B 249, 947-952 (2012) 査読有

④ Suppression of Superconductivity by Nonmagnetic Disorder in Organic Superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂.

T. Sasaki, H. Oizumi, Y. Honda, N. Yoneyama and N. Kobayashi

J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 104703-1-10 (2011) 査読有

⑤ Anomalous dielectric response in the dimer Mott insulator κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃.

M. Abdel-Jawad, I. Terasaki, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, Y. Uesu and C. Hotta.

Phys. Rev. B **82**, 125119-1-5 (2010). 査読有

⑥ Magnetic Properties of X-ray Irradiated Organic Mott Insulator κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl.

N. Yoneyama, K. Furukawa, T. Nakamura, T. Sasaki, and N. Kobayashi.

J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 063706-1-4 (2010). 査読有

⑦ Electron Localization near the Mott Transition in the Organic Superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br.

K. Sano, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi.

Phys. Rev. Lett. **104**, 217003-1-4 (2010). 査読有

⑧ Thermal-transport measurements in a quantum spin-liquid state of the frustrated triangular magnet κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃.

M. Yamashita, N. Nakata, Y. Kasahara, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, S. Fujimoto, T. Shibauchi and Y. Matsuda.

Nature Physics **5**, 44-47 (2009). 査読有

⑨ Optical probe of carrier doping by x-ray irradiation in the organic dimer Mott insulator κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl.

T. Sasaki, N. Yoneyama, Y. Nakamura, N. Kobayashi, Y. Ikemoto, T. Moriwaki and H. Kimura.

Phys. Rev. Lett. **101**, 206403-1-4 (2008). 査読有

[学会発表] (計 24 件)

① 佐々木孝彦, 「分子ダイマーに内在する電荷自由度と誘電応答」, 日本物理学会第 67 回年次大会シンポジウム「有機電荷移動錯体の特異な電荷応答と相転移」2012 年 3 月 25 日(関西学院大学).

② 佐々木孝彦, 「電子誘電体の特異な誘電性と電子状態-実験から-」, KEK 物構研 CMRC 研究会「遍歴系における幾何学的電子相関」, 2012 年 1 月 11 日 (つくば国際会議場).

③ T. Sasaki, “Influence of Randomness on Mott Transition in Organic Molecular Conductors” (invited lecture)

9th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM 2011), 2011.9.26, Gniezno, Poland,

④ 佐々木孝彦, 「分子性ダイマーモット絶縁体に現れる誘電異常」, 日本物理学会 2010 年秋季大会 招待講演シンポジウム「やわらかい電荷秩序の得

意な誘電性・伝導性と外場制御」 2010 年 9 月 23 日 (大阪府立大学).

⑤ T. Sasaki, "Enhancement of localization effect near Mott transition in κ -(BEDT-TTF)₂X" (selected oral contribution).

International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, 2010.7.5, Kyoto International Conference Center.

⑥ T. Sasaki, “Disorder effects on the Mott transition in organic conductors.” (invited lecture) International Symposium on “Novel states in correlated condensed matter- from model systems to real materials-”, 2010.3.3, “Harnack-Haus, Berlin, Germany.

⑦ T. Sasaki, “Metal-Insulator Transition induced by Disorders in Organic Superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br.” (selected oral contribution)

The 8th International symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM 2009), 2009.9.16, Niseko, Hokkaido, Japan.

[図書] (計 2 件)

① T. Sasaki, Transworld Research Network Inc., Molecular Electronic and Related Materials -Control and Probe with Light- (Ed. T. Naito), 2010, pp 99-116.

② 佐々木孝彦, (株) 講談社, 金属材料の最前線 ブルーボックス(B1643) (東北大学金属材料研究所編著), 2009, 316-345 ページ.

[その他]

ホームページ等

<http://cond-phys.imr.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐々木 孝彦 (SASAKI TAKAHIKO)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号: 20241565

(2) 研究分担者

米山 直樹 (YONEYAMA NAOKI)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・

助教

研究者番号: 80312643