

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 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21340106

研究課題名（和文）

電荷クラスターガラス相の創製とその機能の制御

研究課題名（英文）

Creation and control of charge cluster glass phases

研究代表者

寺崎 一郎 (TERASAKI, Ichiro)

名古屋大学・理学研究科・教授

研究者番号：30227508

研究成果の概要（和文）：

電子間の相互作用の競合によって生じる電子相のひとつに電荷秩序と呼ばれる状態がある。これは隣接サイト間の電子間斥力の異方性によって、ことなるパターンで伝導電子が整列する現象であり、しばしば競合・共存し、異なる相に属する電荷秩序ドメインがガラス状に乱れて共存し凍結することがある。本研究代表者は、これを電荷クラスターガラスと呼び、その電子相の創製と制御を試みた。その結果、(1) θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄の急冷相において、電荷クラスターガラス相を制御し、非線形伝導現象を生じさせることに成功した。(2) κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃において、異常な誘電分散を発見し、これが二量体分子内部で電荷が不均一化することによって生じる（反）強誘電相のクラスターガラスによるものであることを議論した。(3) β -(meso-DMBEDT-TTF)₂PF₆において、ダイマーマット絶縁体相と電荷秩序相のクラスターガラス状態を赤外顕微イメージングで見出した。これらの成果は、当初予測した電荷秩序同士のガラス状態という概念を超えて、強相関係における相競合状態として普遍的な特徴を有していることがわかった。

研究成果の概要（英文）：

Charge order is a kind of electronic phase that is realized in strongly correlated electron systems, which is driven by the inter-site Coulomb repulsion. Thus depending on the anisotropy of the inter-site Coulomb repulsion, conduction electrons are regularly localized with different patterns. Some of them will compete and coexist to show a glass-like pattern consisting of charge-ordered domains. The principal investigator calls this "charge cluster glass", and have tried to create and control this new electron phase. Some of the results highlights (1) a charge cluster glass is created in rapidly-cooled θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄, and the nonlinear conduction in this glass phase is controlled, (2) anomalous dielectric relaxation is discovered in κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃, which is ascribed to a cluster glass phase of different antiferroelectric domains, (3) a new type of cluster glass phase is discovered in β -(meso-DMBEDT-TTF)₂PF₆, which is composed of dimmer Mott insulator phase and charge ordered phase. Through these findings, the principal investigator has clarified that the cluster glass phases discovered in this research share generic features in common as a competing ordered state in strongly correlated electron systems.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
2010年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
2011年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
総計	13,500,000	4,050,000	17,550,000

研究分野：数物系科学

1. 研究開始当初の背景

電荷クラスターガラスは、スピン系のクラスターガラスに対応する乱れた電荷秩序状態で、電荷秩序相のナノドメイン（クラスター）が長距離秩序を失って凍結した状態を呼ぶ。このような状態は、競合する複数の電荷秩序が存在するときや、1次相転移によって生じる電荷秩序相が急冷などによって抑えられた場合に発生しえる。このような電子相は、しばしば遷移金属酸化物で観測されているが、それ自体が研究対象として認識されたことはなかった。したがって、そのダイナミクスや熱力学的特徴もスピン系に比べて理解が遅れている。

この電荷クラスターガラスは、一種のナノ複合体と見なすことができる。よく知られているようにナノ複合体は、巨大誘電応答、巨大磁気抵抗、巨大ホール効果など様々な異常物性を発現する舞台である。本研究代表者は、最近注目されている機能性材料の多くが、自然が作り出したナノ複合体とみなせることを指摘した。(寺崎, 応用物理 74 (2005) 3)。

本研究は、このような視点に立ち、強相関電子系の相競合によって駆動された電子相の共存状態を明らかにし、その巨大応答の機構を明らかにするとともにその機能の制御を試みるものである。

2. 研究の目的

本研究の目的は、(1) 電荷秩序相のナノドメインがガラス状に凍結する系を急冷法や化学修飾によって作りだし、(2) その空間構造を X 線回折および顕微分光法によって評価し、(3) 誘電率および交流伝導度の温度、周波数、バイアス依存性を精密に測定することによって電荷ダイナミクスを理解し、(4) 構造と機能の相関を明らかにするとともに、それを利用した新規なデバイス設計の提言を行うことである。

3. 研究の方法

無機系材料については、寺崎、小林、勝藤が作製し、有機系材料は森初果、森健彦が作製した。輸送現象の計測は主に寺崎が行い、X 線精密回折については野上が行った。赤外顕微イメージングについては Spring8 の BL43IR を共同利用することで行った。

4. 研究成果

以下におもな研究成果を示す

(1) θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄におけるクラスターガラス相の制御

この有機伝導体では 180 K 以下でストライプ型と呼ばれる電荷秩序が形成される。われ

われは、この相転移が 1 次相転移であることを利用して、急冷することにより、ストライプ秩序のガラス状態を作り出した。

この物質の特徴は転移温度以上に、ストライプ型とは別のパターンの電荷秩序を持つことであり、急冷された試料ではこれら 2 つの電荷秩序の共存・競合が観測できた。

図 1 に、2 つの電荷秩序に由来する X 線散漫散乱を示す。記号 q_1' 、 q_2 で示される 2 種類の波数を持った電荷秩序が共存しており、電流印加によってストライプ型の電荷秩序 q_2 が壊れることを確認した。この結果は、電流による q_2 の抑制がジュール熱による自己発熱効果では説明できないことを示しており、電荷クラスターガラスの電流効果が本質的な非平衡効果であることを示している。

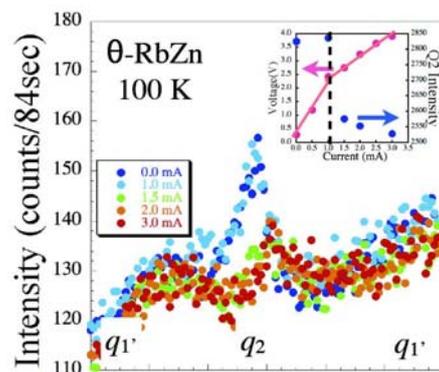


図 1 θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄の急冷相の電荷秩序の共存領域における電流効果

(2) κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃の誘電異常の発見

この物質では、電気伝導を担う BEDT-TTF 分子が二量体化し、それが 2 次元伝導面を構成している。この分子の形式価数は 1/2 価であり、二量体あたり 1 個のホールが存在する。このホールは隣の二量体のホールと相互作用し、モット絶縁体となることがわかっていった。このような電子相をダイマーモット相という。

われわれはダイマーモット相にあるこの物質の誘電率が 60 K 付近から異常に増大することを見出した。図 2 にその測定結果を示す。これは従来のモット絶縁体では期待できない誘電応答であり、二量体の中でホールがどちらかに偏ることで生じた電気双極子ガラスが現れたと考えた。すなわち、二量体を基本要素とする有機伝導体では、ダイマーモット絶縁相と電気双極子ガラス相は競合す

ることを明らかにした。これは、この系の6Kで生じる様々な異常物性を考える上で重要な発見となった。この研究を起点として、現在、この系は電子誘電性として理論・実験の両面で調べられている。

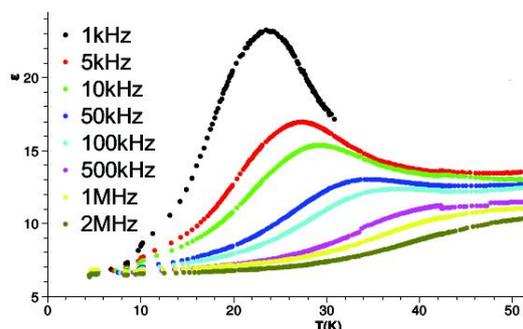


図2 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃の誘電率

(3) β -(meso-DMBEDT-TTF)₂PF₆における新しいタイプの電荷クラスターガラスの発見

この物質は(2)と同じ二量体を基本要素とする有機伝導体であり、70K以下で電荷秩序をとることが知られている。この電荷秩序はチェッカーボード型と呼ばれるもので、無機化合物では広く見られるが、有機伝導体では珍しい。しかも電荷の疎密は二量体の中で生じているので、電気双極子秩序と見ることもできる。

われわれはこの系の赤外反射分光を行い、この系の転移温度以上の電子相がダイマーモット相であること、そして70Kの相転移がダイマーモット相と電気双極子秩序の間の相転移であることを見出した。

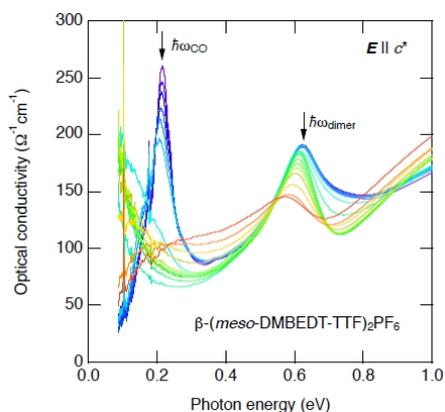


図3 β -(meso-DMBEDT-TTF)₂PF₆の光学伝導度スペクトル

図3に赤外反射スペクトルから求められた光学伝導度スペクトルの様子を示す。0.6eV付近に見られる幅広いピークが温度とともに増大しており、この系がダイマーモット絶縁体であることを示唆している。一方、転移温度以下では0.2 eV付近に電荷秩序転移に伴う吸収が急激に立ち上がり、同時に0.6eVの吸収の成長が止まっている。これは転移温度以上と以下の2つの電子相が競合していることを示唆している。

さらに、赤外顕微イメージングを行うことで、この2つの相が低温まで共存することを見出した。これは従来の1次転移でも2次転移でもない振る舞いであり、その微視的機構の解明が必要である。

(4) そのほか

結果として、研究がまとまったのは有機系の物質の研究が中心であったが、無機系ではBi₂Sr₂CoO₆単結晶において、磁場によって敏感に変化する非線形伝導現象を見出した。また、軌道秩序型のモット転移を示すCa₂RuO₄の赤外顕微イメージングを行い、この系のモット絶縁相が表面で壊れやすいことを見出した。

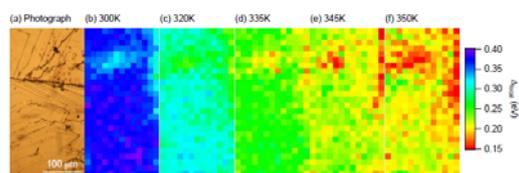


図4 Ca₂RuO₄の電荷ギャップの空間分布

図4に赤外顕微イメージングから求められたCa₂RuO₄の電荷ギャップ(モットギャップ)を示す。ギャップは温度の低下とともに成長するが、試料のクラックの部分ではギャップは小さいことがわかる。直感的には、乱れは伝導電子を局在させるはずなので、電荷ギャップは試料表面で大きいことが予想されるが、観測結果はその逆であり、この系の電荷ギャップが乱れに弱いことを示している。

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7件) すべて査読有

1. M. Abdel-Jawad, I. Terasaki, H. Mori and T. Mori, "Anomalous temperature dependence of the thermopower in the

- organic compound θ -(BEDT-TTF)₂RbM(SCN)₄ (M=Zn, Co),” Phys. Rev. B 80 (2009) 085104 (5 pages)
DOI: 10.1103/PhysRevB.80.085104
2. T. Suko, I. Terasaki, H. Mori and T. Mori, “A mechanism of dc-ac conversion in the organic thyristor,” Materials **3** (2010) 2027-2036
doi:10.3390/ma3032027
 3. Y. Nogami, N. Hanasaki, M. Watanabe, K. Yamamoto, T. Ito, N. Ikeda, H. Ohsumi, H. Toyokawa, Y. Noda, I. Terasaki, H. Mori and T. Mori, “Charge order competition leading to nonlinearity in organic thyristor family,” J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 044606 (5 pages)
DOI: 10.1143/JPSJ.79.044606
 4. M. Abdel-Jawad, I. Terasaki, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, Y. Uesu, and C. Hotta, « Anomalous dielectric response in the dimer Mott insulator κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃”, Phys Rev. B 82 (2010) 125119 (5 pages)
DOI: 10.1103/PhysRevB.82.125119
 5. I. Terasaki, S. Tasaki, S. Ajisaka, Y. Nogami, N. Hanasaki, M. Watanabe, H. Mori, and T. Mori, “Nonequilibrium Charge Ordering in θ -(BEDT-TTF)₂MM'(SCN)₄ (M=Rb, Cs; M'=Co, Zn)”, Physica B 405 (2010) S217-S220
DOI:10.1016/j.physb.2009.11.073
 6. S. Ajisaka, S. Tasaki, and I. Terasaki, “Polaron formation as a genuine nonequilibrium phenomenon,” Phys. Rev. B 83 (2011) 212301 (4 pages)
DOI: 10.1103/PhysRevB.83.212301
 7. R. Okazaki, Y. Nishina, Y. Yasui, S. Shibasaki, and I. Terasaki, Optical study of the electronic structure and correlation effects in K0.49RhO2,” Phys. Rev. B 84 (2011) 075110 (4 pages)
DOI: 10.1103/PhysRevB.84.075110

[学会発表] (計 6 件)

1. I. Terasaki, S. Tasaki, S. Ajisaka, Y. Nogami, N. Hanasaki, M. Watanabe, H. Mori, and T. Mori, “Nonequilibrium Charge Ordering in θ -(BEDT-TTF)₂MM'(SCN)₄ (M=Rb, Cs; M'=Co, Zn)”, The 8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2009), Niseko, 12-17 September 2009 (招待講演)

2. 寺崎一郎, “量子電気双極子 - dimer Mott 絶縁体が示す誘電異常”, 分子研究会「新規な誘電体最前線 電子と強誘電性」 2009年10月30, 31日 (招待講演)
3. I. Terasaki, T. Suko, H. Mori, T. Mori, M. Watanabe and Y. Nogami, A mechanism of inverter effect in the organic thyristor ISSP-MDF Workshop, Kashiwa, 1-3 July 2010 (招待講演)
4. 寺崎一郎, “有機導体の電荷秩序と電流効果”, 日本物理学会 大阪府立大学 2010年9月23日 (シンポジウム講演)
5. R. Okazaki, Y. Nishina, Y. Yasui, I. Terasaki, F. Nakamura, Y. Kimura, M. Sakaki and T. Suzuki, “Current-induced Mott transition in Ca₂RuO₄”, Strongly Correlated Electron Conference (SCES) 2011, Cambridge, 29th August - 3rd September 2011
6. R. Okazaki, Y. Nishina, Y. Yasui, I. Terasaki, F. Nakamura, Y. Kimura, M. Sakaki, T. Suzuki, “Nonlinear conduction phenomena in the Mott insulator Ca₂RuO₄”, American Physical Society March Meeting 2012, Boston, 27 February-2 March 2012

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

<http://vlab-nu.jp/> で情報公開

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺崎 一郎 (TERASAKI ICHIRO)
名古屋大学・理学研究科・教授
研究者番号：30227508

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

小林 航 (KOBAYASHI WATARU)
筑波大学・助教
研究者番号：70434313

勝藤拓郎 (KATSUFUJI TAKURO)
早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号：00272386

森 初果 (MORI HATSUMI)
東京大学・物性研究所・教授
研究者番号：00334342

森 健彦 (MORI TAKEHIKO)
東京工業大学・理工学研究科・教授
研究者番号：60174372

野上由夫 (NOGAMI YOSHIO)
岡山大学・自然科学研究科・教授
研究者番号：10202251