

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：73903

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2013

課題番号：22550134

研究課題名(和文)分子導体における電荷密度ゆらぎの研究

研究課題名(英文)Study on the charge fluctuation in molecular conductors

研究代表者

薬師 久弥 (Yakushi, Kyuya)

公益財団法人豊田理化学研究所・その他部局・フェロー

研究者番号：20011695

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：一分子あたり平均0.5+の電荷をもつ有機固体においては、分子の配列の仕方により、分子のもつ電荷が $0.5\pm$ のように平均値からだけ偏る場合がある。この偏りは静的であったり動的であったり、あるいはゆらぎとして存在する。この偏りの起源を実験的に明らかにした。また、いくつかの物質で、この偏りが新型の強誘電性を引き起こすことを明らかにした。強誘電体は電子デバイスや光学デバイスの素材として欠かすことのできない物質であるが、新型の強誘電体は従来の強誘電体と異なり、高速光応答デバイスとしての応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：In the molecular solid, in which the molecule has an electric charge of 0.5+, the molecular charge shows static or dynamic deviation like (0.5+d, 0.5-d) and this deviation sometimes exists as fluctuation depending upon the arrangement of the molecules in the solid. In this research project, we provided experimental data to support the explanation of the origin of this deviation. In several materials, we showed that this deviation or fluctuation brought about new type of ferroelectricity. The ferroelectrics are indispensable materials for producing electronic and optical devices, and this new type of ferroelectricity is expected to be applicable to an optical device with fast response.

研究分野：物理化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能性物質

キーワード：分子導体 強相関電子系 価数ゆらぎ ラマン分光 反射分光 強誘電体

1. 研究開始当初の背景

分子導体の中で、2:1 の組成を持つ電荷移動塩 ($M_2^+X^-$; M は分子、 X^- はイオン) では、金属相に隣接する電荷秩序相という絶縁相が知られている。金属相では電子は結晶全体に非局在化して遍歴性を持っているが、電荷秩序相では電子は局在化しており、結晶格子上に規則正しく配列 (秩序化) している。したがって、電子を隣の結晶格子に移動させるには励起エネルギー (電荷ギャップ) を必要とする。これらの物質では電子あるいは正孔の運動エネルギーとクーロンエネルギーの大小で、金属相と電荷秩序相が出現すると考えられている。電荷秩序の概念はそれまで説明することのできなかった金属・絶縁体相転移の機構を明らかにすることができる。

また、2006 年には、 $TMTTF_2X$ ($X=PF_6, AsF_6, SbF_6$) の電荷秩序状態において大きな誘電異常が観測され、電荷秩序相における強誘電相転移が発見された。この強誘電体はイオン分極が主役である従来の強誘電体とは異なり、電子分極が主役の「電子強誘電体」として認識されるようになった。電子の質量がイオンに比べて軽いことから、電子強誘電体では高速の光応答性が期待されている。その後、この電子強誘電体は 2:1 の組成をもつ他の電荷秩序系でも発見された。ところが、2010 年に、電荷秩序系とは異なる範疇に属する κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ (ダイマーモット絶縁体とよばれる) において誘電異常が発見された。このようにこの基盤研究 (C) が発足した年から、電荷秩序と強誘電性との関係が注目を集めていった。

2. 研究の目的

上記の 2:1 の組成を持つ電荷移動塩では実際には金属相か電荷秩序相かの二者択一ではなく、金属相においても通常の金属とは異なって電荷秩序ゆらぎが存在し、絶縁相にも電荷が秩序化されずゆらいでいる状態が存在する。この電荷秩序ゆらぎと電気伝導性あるいは誘電特性などの物性との関係を明らかにするのがこの研究の目的である。

その前に、運動エネルギーとクーロンエネルギーとの競合を直接的に示す実験がなかったので、類似の分子配列を持つ一連に物質で運動エネルギーを見積もる実験も計画した。

3. 研究の方法

電荷秩序状態は電子あるいは正孔の局在化により発現する。これは金属状態等で価であった価数が $M^{0.5+}M^{0.5+}M^0M^{1+}$ のように不均化する事に相当する。この分子の価数変化を検出する方法として分子の電荷敏感モードを測定している。BEDT-TTF においては価数が 1 変化すると電荷敏感モードは 100 cm^{-1} 以上シフトする。電荷敏感モードは赤外活性モードとラマン活性モードがあるのでその両方を顕微反射分光装置と顕微ラマン分光

装置を用いて測定した。

電子あるいは正孔の運動エネルギーは光学電気伝導度 $\sigma(\omega)$ を $\omega=0$ から 5000 cm^{-1} 程度まで積分することによって見積もることができる。光学電気伝導度は基盤研究 (B) (2007-2009) で製作した反射分光装置を用いて $\omega=50\text{ cm}^{-1}$ - 5000 cm^{-1} の反射率 $R(\omega)$ を測定し、クラマース・クローニヒ解析により求めた。

4. 研究成果

(1) 運動エネルギーと物質の電子状態

クーロンエネルギーは電子あるいは正孔間の距離に反比例するのに対し、運動エネルギーに関係するトランスファー積分は距離に対して指数関数的に減衰する。そのため、類似の分子配列をもつ同型の結晶ではクーロンエネルギーは同程度であると近似することができる。この研究では θ -型および α -型の物質の運動エネルギーと電子状態の関係を図 1 に示す。この図では横軸に格子定数比、縦軸に運動エネルギーが目盛ってある。従来この格子定数比はバンド幅に比例すると考えられてきたが、運動エネルギーとよい相関をもつ結果が得られた。緑色の矩形の物質は全温度領域で金属に近い状態、黄色の楕円で示す物質は全温度領域で電荷秩序状態あるいは不均化した状態をもつ。三角で示す物質は金属絶縁体転移を示す。このように、運動エネルギーが小さい物質ほど局在化を起し、運動エネルギーが大きいほど金属的になるという実験結果を得ることができた。

K. Yakushi, *Crystals* 2, 1291 (2012).

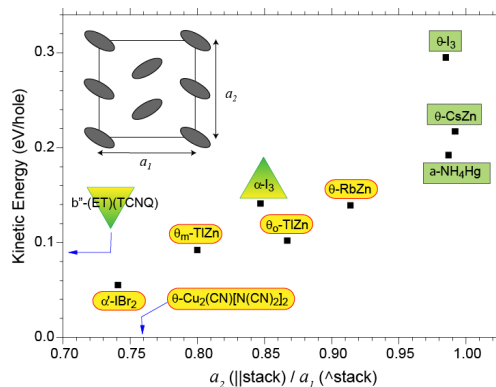


図 1 運動エネルギーと格子定数比の相関図。緑色の四角で示す物質は金属的、黄色の楕円は電荷秩序状態、三角は金属絶縁体転移を示す。運動エネルギーが大きいほど金属相が安定になることを実験的に示している。

(2) α' -(BEDT-TTF) $_2$ I Br_2 の逐次相転移

基盤研究 (B) (2007-2009) において、この物質は局在化した正孔が無秩序状態から 210 K で秩序状態へ相転移することを明らかにした。この基盤研究 (C) では重水素に置換した物質で、この相転移温度が高温側へ 3.5 K ずれるという同位体効果を見出した。このシフトは化学圧力効果とは逆であり、高温相における局在化した正孔がスモールポーラロ

ンとしてふるまっていることを示唆している。高温相 ($T > 210$ K) における正孔の無秩序な局在状態は特殊な結晶構造に由来しており、二つの電荷秩序配列が非常に近いクーロンエネルギーをもつことからくるフラストレーションの影響である。 $T < 210$ K ではフラストレーションに由来するエントロピー効果が減少するので、より安定な秩序状態へと相転移する。この物質はさらに、160 K で強誘電相へ相転移する。160 K と 210 K の間は単位格子が 2 倍になることが判明したので、おそらく反強誘電相であろう。さらに 30 K で大きな構造変化を伴う一次相転移をして、非磁性状態へと変化する。このような逐次相転移を起こす理由はまだよくわかっていないが、構造的なフラストレーションが関係している可能性がある。

A. A. Kowalska, K. Yamamoto, and K. Yakushi, *J. Phys. Conf. Ser.* **132**, 012006 (2008).
K. Yakushi, *Crystals* **2**, 1291 (2012).

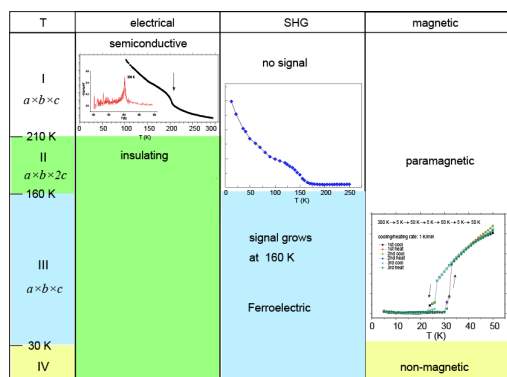


図 2 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ の逐次相転移。左から格子定数、電気抵抗、第二高調波強度、磁化率の温度依存性である。

(3) κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ のラマン分光

κ -型 BEDT-TTF 塩では BEDT-TTF 分子が強い二量体を作っていて、金属性の物質と絶縁性の物質がある。絶縁性の物質では二量体に一個の正孔が閉じ込められて(局在化して)いるために、ダイマーモット絶縁体とよばれている。二量体内の正孔はスピンの自由度をもつが、標題物質のスピンは 20 mK まで秩序化しないため、スピン液体の候補物質として注目されている。この物質は 2010 年に 60 K 以下でリラクサー強誘電体的な誘電異常が報告された。従来ダイマーモット絶縁体では二量体中の二つの分子は等価で 0.5+ の価数をもつと考えられてきたが、誘電異常の起源として、二つの分子の価数が不均化を起こすというモデルが提唱された。この物質の価数に敏感なラマン活性モードを測定した結果、明瞭な電荷秩序は観測できなかったが、60 K 以下で線幅が増大する現象を見出した。これはわずかな電荷の偏り(小さな振幅の電荷秩序ゆらぎ)を示唆する結果である。この物質は高圧下で金属化するが、電荷敏感モードの線幅も圧力とともに狭くなった。この結果は誘電異

常と線幅の増大が密接に関係していること意味している。誘電測定における分極ゆらぎのダイナミクスが分子振動に比べてはるかに遅いことを考慮に入れると、広い線幅は不均一な価数分布を示唆する。二量体内の価数の偏りは二量体に電気双極子を誘起するので、不均一な価数は不均一な電気双極子の分布を意味する。この結果はガウス分布に従う不均一な分極クラスターをもつリラクサーと共通する性質である。価数の偏り(電荷秩序ゆらぎ)によってリラクサー的な強誘電性が発現しているとする、電子分極による強誘電体(電子強誘電体)を裏付ける結果となる。このゆらぎがスピン液体的挙動とどのように関係しているかが今後の問題である。薬師久彌、豊田研究報告 No.67, 9 (2014).

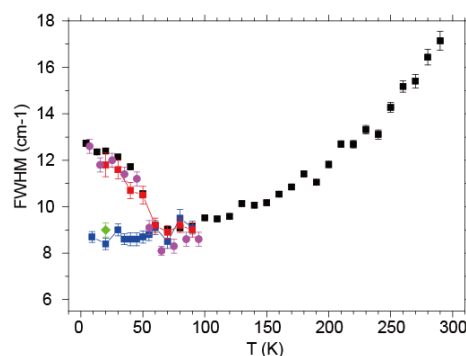


図 3 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ における電荷敏感モードの半値幅の温度依存性。

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 38 件)

1. ダイマーモット絶縁体
 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(NCS)₃ のラマン分光
薬師久彌、豊田研究報告 No.67, 9-19 (2014) . 査読無
2. Efficient terahertz-wave generation and its ultrafast optical modulation in charge ordered organic ferroelectrics, Hirotake Itoh, Keisuke Itoh, Kazuki Goto, Kaoru Yamamoto, Kyuya Yakushi, and Shinichiro Iwai, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 173302 (2014); DOI: 10.1063/1.4871735 査読有
3. Kosterlitz-Thouless-type transition in a charge ordered state of the layered organic conductor α -(BEDT-TTF)₂I₃, S. Uji, K. Kodama, K. Sugii, Y. Takahide, T. Terashima, N. Kurita, S. Tsuchiya, M. Kohno, M. Kimata, K. Yamamoto, and K. Yakushi, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 196602 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.196602 査読有
4. Infrared and Raman studies of charge ordering in organic conductors, BEDT-TTF salts with quarter-filled band,

- K. Yakushi, *Crystals* **2**, 1291-1346 (2012). DOI: 10.3390/cryst2031291 査読有
- Charge transport in charge-ordered states of two-dimensional organic conductors, α -(BEDT-TTF)₂I₃ and α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂, K. Kodama, M. Kimata, Y. Takahide, N. Kurita, A. Harada, H. Satsukawa, T. Terashima, S. Uji, K. Yamamoto, and K. Yakushi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 044703 (7 pages) (2012). DOI: 10.1143/JPSJ.81.044703 査読有
 - Charge-order driven proton arrangement in a hydrogen-bonded charge-transfer complex based on a pyridyl-substituted TTF derivative, S. C. Lee, A. Ueda, H. Kamo, K. Takahashi, M. Uruichi, K. Yamamoto, K. Yakushi, A. Nakao, R. Kumai, K. Kobayashi, H. Nakao, Y. Murakami, and H. Mori, *Chem. Commun.* **48**, 8673-8675 (2012). DOI: 10.1039/C2CC34296K 査読有
 - Intradimer charge disproportionation in *Triclinic*-EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂ (dmit: 1,3-Dithiole-2-thione-4,5-dithiolate), T. Yamamoto, Y. Nakazawa, M. Tamura, A. Nakao, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, A. Fukaya, R. Kato, and K. Yakushi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 123709 (4) (2011). DOI: 10.1143/JPSJ.80.123709 査読有
 - Vibrational spectra of [Pd(dmit)₂] dimer [dmit=1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate] Methodology for examining charge, intermolecular interaction and orbital , T. Yamamoto, M. Tamura, T. Fukunaga, A. Fukaya, R. Kato, and K. Yakushi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 074717 (16) (2011). DOI: 10.1143/JPSJ.80.074717 査読有
 - Vibronic activation of molecular vibrational overtones in the infrared spectra of charge-ordered organic conductors, K. Yamamoto, A. A. Kowalska, Y. Yue, and K. Yakushi, *Phys. Rev. B* **84**, 064306 (13) (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.84.064306 査読有
 - Early-stage dynamics of light-matter interaction leading to the insulator-to-metal transition in a charge ordered organic crystal, K. Kawakami, T. Fukatsu, Y. Sakurai, H. Unno, H. Itoh, S. Iwai, T. Sasaki, K. Yamamoto, K. Yakushi, and K. Yonemitsu, *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 246402 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.246402 査読有
 - Non-uniform site charge distribution and fluctuation of charge order in the metallic state of α -(BEDT-TTF)₂I₃, Y. Yue, K. Yamamoto, M. Uruichi, C. Nakano, K. Yakushi, S. Yamada, T. Hiejima, and A. Kawamoto, *Phys. Rev. B*, **82** 075134 (8) (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.075134 査読有
 - Reexamination of ¹³C-NMR in (TMTTF)₂AsF₆: Comparison with infrared spectroscopy, S. Hirose, A. Kawamoto, N. Matsunaga, K. Nomura, K. Yamamoto, and K. Yakushi, *Phys. Rev. B*, **81**, 205107 (6) (2010). DOI:10.1103/PhysRevB.81.205107 査読有
 - Tuning of multi-instabilities in organic alloy, [(EDO-TTF)_{1-x}(MeEDO-TTF)_x]₂PF₆, T. Murata, X. Shao, Y. Nakano, H. Yamochi, M. Uruichi, K. Yakushi, G. Saito, and K. Tanaka, *Chem. Mater.* **22**, 3121-3132 (2010). DOI:10.1021/cm100051b 査読有
 - Direct observation of ferroelectric domains created by Wigner crystallization of electrons in α -[bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene]₂I₃, K. Yamamoto, A. Kowalska, and K. Yakushi, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 122901 (3) (2010). DOI: 10.1063/1.3327810 査読有
 - Terahertz responses of high-temperature metallic phase and photoinduced metallic state in ferroelectric charge-ordered organic salt, H. Nakaya, K. Itho, Y. Takahashi, H. Itoh, S. Iwai, S. Saito, K. Yamamoto, and K. Yakushi, *Phys. Rev. B*, **81**, 155111 (6) (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.81.155111 査読有
- [学会発表](計 57 件)
- 電子誘電体 α -(ET)₂I₃における光誘起相転移のテラヘルツ分光、後藤和紀、伊藤桂介、伊藤弘毅、山本薫、薬師久弥、岸田英夫、岩井伸一郎、日本物理学会第69回年次大会、東海大学、2014年3月27日
 - 二量体化したユニットをもつ分子性導体における動的電荷不均一性の研究、山本貴、大西功二、松下幸一郎、中澤康浩、加藤礼三、池本夕佳、森脇太郎、薬師久弥、日本物理学会2013年秋季大会、徳島大学、2013年9月25日
 - κ -BEDT-TTF塩のラマン分光、薬師久弥、オルガ・ドロズドバ、清水康弘、齋藤軍治、河本充司、山本 貴
 - 日本物理学会第68年次大会、広島大学、2013年3月29日
 - 逐次相転移を示す電荷秩序絶縁体 α' -(ET)₂IBr₂における光誘起相転移 III、伊藤弘毅、伊藤桂介、岩井伸一郎、山本 薫、薬師久弥、日本物理学会第68回年次大会、広島大学、2013年3月26日
 - κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃のラマンスペクトル、薬師久弥、オルガ・ドロズドバ、清水康弘、齋藤軍治、河本充司、

- 山本 貴、日本物理学会秋季大会、横浜国立大学、2012年9月20日
7. κ 型ET塩における電荷不均一性の起源、山本貴、松下幸一郎、中澤康浩、薬師久彌、日本物理学会秋季大会、横浜国立大学、2012-9.20
 8. 逐次転移を示す電荷秩序絶縁体 α' -(ET)₂IBr₂における光誘起相転移II、伊藤弘毅、伊藤桂介、岩井伸一郎、斎藤伸吾、山本 薫、薬師久彌、日本物理学会秋季大会、横浜国立大学、2012年9月18日
 9. [Pd(dmit)₂]₂塩における特異な分子軌道効果、山本 貴、中澤康浩、田村雅史、薬師久彌、加藤礼三、日本化学会第92年会(慶應義塾大学日吉キャンパス)、2012年3月28日
 10. α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂塩の電子強誘電性と逐次相転移、山本 薫、渡辺真史、玄知奉、山下淳史、野田幸男、小林賢介、熊井玲児、A. A. Kowalska、売市幹大、薬師久彌、日本化学会第92年会(慶應義塾大学日吉キャンパス)、2012年3月28日
 11. 放射光による有機伝導体 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂の逐次相手二の研究II、山下淳史、玄知奉、渡辺真史、小林賢介、熊井玲児、山本 薫、薬師久彌、野田幸男、日本物理学会第67年次大会(関西学院大学)、2012年3月26日
 12. 逐次相転移を示す電荷秩序絶縁体 α' -(ET)₂IBr₂における光誘起相転移、安生皓平、伊藤桂介、伊藤弘毅、岩井伸一郎、斎藤伸吾、山本 薫、薬師久彌、日本物理学会第67年次大会(関西学院大学)、2012年3月24日
 13. 電子強誘電体とラマン分光、薬師久彌、Inside Raman, Tokyo Seminar 2012, Tokyo, 2012年11月19日
 14. Raman study of κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃, K. Yakushi, O. Drozdova, Y. Shimizu, G. Saito, A. Kawamoto, T. Yamamoto, International Symposium on Material Science Opened by Molecular Degrees of Freedom, MDF2012, Miyazaki, 2012.12.3
 15. Successive ferroelectric transitions in α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ studied by second-harmonic generation under hydrostatic pressures, K. Yamamoto, A. A. Kowalska, M. Uruichi, K. Yakushi, C. Hyon, M. Watanabe, Y. Noda, R. Kondo, ISCOM2011 (9th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors, and Ferromagnetics) Gniezno, Poland, 2011.9.27
 16. Possibility of Berezinskii-Kosterlitz-Thouless transition in charge ordered system α -(BEDT-TTF)₂I₃, K. Kodama, Y. Takahide, N. Kurita, S. Tsuchiya, T. Terashima, S. Uji, K. Yamamoto, K. Yakushi, SCOM2011 (9th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors, and Ferromagnetics) Gniezno, Poland, 2011.9.27
 17. A rich variety in ground states of [Pd(dmit)₂]₂ salts, and methodology for analyzing intra-dimer interactions, inter-dimer interaction and MO levels, T. Yamamoto, Y. Nakazawa, M. Tamura, K. Yakushi, R. Kato, ISCOM2011 (9th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors, and Ferromagnetics) Gniezno, Poland, 2011.9.26
 18. κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Iの赤外・ラマンスペクトル、松下孝一郎、山本貴、中澤康浩、売市幹大、薬師久彌、第5回分子科学討論会(札幌コンベンションセンター)、2011年9月22日
 19. 電荷秩序系 α -(BEDT-TTF)₂I₃におけるBerezinskii-Kosterlitz-Thouless転移の可能性、小玉恒太、山口尚秀、栗田伸之、土屋聡、寺島太一、宇治進也、山本 薫、薬師久彌、日本物理学会2011年秋季大会(富山大学)、2011年9月21日
 20. 放射光による有機伝導体 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂の逐次相転移の研究、山下淳史、玄知奉、渡辺真史、小林賢介、熊井玲児、山本 薫、薬師久彌、野田幸男、日本物理学会2011年秋季大会(富山大学)、2011年9月21日
 21. 逐次相転移を示す電荷秩序絶縁体 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂のテラヘルツ分光、安生皓平、伊藤桂介、中屋秀貴、伊藤弘毅、岩井伸一郎、斎藤伸吾、山本 薫、薬師久彌、日本物理学会2011年秋季大会(富山大学)、2011年9月21日
 22. 2011年9月21日
 23. 振動分光的手法による[Pd(dmit)₂]₂塩の分析法、山本 貴、中澤康浩、田村雅史、加藤礼三、薬師久彌、第5回分子科学討論会(札幌コンベンションセンター)、2011年9月20日
 24. Charge order and electron ferroelectricity in charge-transfer salt, α -(BEDT-TTF)₂I₃, K. Yakushi, International Workshop on Organic / Hybrid Materials and Devices for Photonics and Energy, Wuhan University, China, 2011.10.19
 25. β'' -(DODHT)₂PF₆の電荷秩序と超伝導、近藤隆祐、鹿児島誠一、山本 薫、薬師久彌、西川浩之、日本物理学会秋季大会、大阪府立大学、2010年9月23日
 26. α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂の常誘電-強誘電転移に対する圧力効果、山本 薫、薬師久彌、日本物理学会秋季大会、大阪府立大学、2010年9月26日

27. α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂における電荷秩序相転移の同位体効果, 楽悦、売市幹大、山本 薫、薬師久弥、河本充司、日本物理学会秋季大会、大阪府立大学、2010年9月26日
28. Charge-ordering phase transition in α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂, Y. Yue, K. Yamamoto, M. Uruichi, Kyuya Yakushi, A. Kawamoto, ISSP-MDF2010, Kashiwa, 2010.7.1
29. Isotope effect for the phase transitions of α' -ET₂IBr₂, Y. Yue, M. Uruichi, K. Yamamoto, K. Yakushi, A. Kawamoto, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2010), Kyoto, 2010.6.6

〔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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

薬師 久彌 (YAKUSHI KYUYA)
公益財団法人・豊田理化学研究所・
フェロー
研究者番号：20011695

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：