

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23600012

研究課題名(和文)パルス中性子およびミュオンの相補的利用による分子性導体のダイナミクス解明

研究課題名(英文) Investigation on dynamics of organic conductors by cooperative use of pulsed neutron and muon

研究代表者

河村 聖子 (Kawamura, Seiko)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 J-PARCセンター・副主任研究員

研究者番号：70360518

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、J-PARCの大強度パルス中性子施設のチョッパー分光器を用いた、分子性導体のダイナミクス研究への中性子非弾性散乱の適用を目指してきた。

分子性導体のひとつである  $\beta'$ -(BEDT-TTF) $2\text{ICl}_2$ に対して中性子非弾性散乱測定を行い、フォノンスペクトルの全体像の観測に成功した。また、低エネルギーの光学フォノンモードが電荷・スピンの自由度と強く結合したモードであることを明らかにした。さらにこの物質に対し、磁気励起の観測にも挑戦したが、分子性導体ではスピンの分子上に広く分布しているため、シグナル強度が急激に減少してしまい、観測成功には至らなかった。

研究成果の概要(英文)：In this research, we aimed to apply inelastic neutron scattering (INS) measurement to studies on dynamics in the organic conductors using a chopper spectrometer installed at J-PARC.

We succeeded observation of a full picture of the phonon spectrum in an organic conductor,  $\beta'$ -(BEDT-TTF) $2\text{ICl}_2$ , by INS for the first time. It was found there that a low-energy optical mode is strongly coupled with the charge and spin degrees of freedom. We also tried direct observation of magnetic excitation in this material. However, we have not yet succeeded its observation because the magnetic intensity rapidly decreases due to the spin widely distributed on a molecule.

研究分野：物性物理学

キーワード：分子性導体 中性子非弾性散乱

## 1. 研究開始当初の背景

分子性導体の多くは低次元構造をもつモット転移物質であり、磁性と伝導性に密接な関わりが存在すると考えられている。また、無機物にはないドナー（或いはアクセプター）分子とカウンターイオンの組み合わせという自由度から、同じ強相関係であっても酸化物や重い電子系等にはない多様性をもつ。このような多彩な物性の発現メカニズム解明の重要な鍵となるもののひとつが、ダイナミクスである。ダイナミクスの研究に極めて有効な実験手法として、中性子非弾性散乱とミュオンスピン緩和 ( $\mu$ SR) が挙げられる。しかしこれらの手法は、分子性導体の研究には十分に適用されていない。その理由は、分子性導体の多くが、試料の量産、大型単結晶育成が非常に困難なためである。

しかし最近、いくつかの物質について、1g以上の大量試料作製が可能になったことが報告されている。さらに国内では、J-PARC物質・生命科学実験施設 (MLF) において、世界最大強度のパルス中性子及びミュオン施設が稼働している。従って、MLFにおいて中性子散乱と  $\mu$ SR の分子性導体への適用が可能になれば、分子性導体の磁性、超伝導に対する実験的研究は飛躍的な進歩を遂げると考えられる。

## 2. 研究の目的

研究開始当初考えていた本研究の最終目標は、常圧或いは圧力下で超伝導を示す物質とその関連物質におけるダイナミクス（特に磁気励起）を、時間スケールの異なる中性子散乱と  $\mu$ SR を用いて調べ、超伝導への磁性の寄与を明らかにすることであった。そのためにまず、中性子非弾性散乱実験に用いるチョッパー分光器の性能を向上させ、過去に前例のない、中性子非弾性散乱による分子性物質の磁気励起の観測に挑戦することを目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究は、J-PARC MLF のパルス中性子及びミュオン実験施設において、以下のように行った。

### (1) 冷中性子ディスクチョッパー型分光器「アマテラス」の測定環境整備

「アマテラス」は、低エネルギー領域（主に 20meV 以下）に特化した非弾性散乱装置である。この装置の開発コミッショニングの一環として、研究代表者を含む装置メンバーにより、分子性導体のような微少試料の測定に耐えうるバックグラウンド対策と微小単結晶試料専用の試料セルの開発を行う。

### (2) アマテラスにおける分子性導体 $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> の磁気秩序及び磁気励起の観測

中性子散乱による分子性導体の磁気励起

の観測は、いまだに報告例がない。最近、試料の量産が可能になったダイマーモット絶縁体  $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> を、谷口准教授（連携研究者）らのグループにより作製し、中性子散乱測定を行う。この物質は、通常の分子性導体で作製される量（数 mg 程度）よりはるかに大量の試料を作製でき、 $T_N = 22K$  以下で反強磁性秩序を示すことが知られている。したがって磁気励起（非弾性散乱）よりも強度の強い磁気ブラッグ回折シグナル（弾性散乱）を観測することにより試料の量や磁気励起シグナル強度を見積もる材料になりうる。

研究開始当時は、(1)(2)の結果を踏まえて、中性子非弾性散乱及び  $\mu$ SR を用いた関連する分子性導体の磁性研究を展開する予定であった。しかしその後、上述の物質  $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> において、 $T_c = 62 K$  以下で電場誘起の部分的な電荷不均化状態が実現することが報告されたことを受け、以下の研究を行った。

### (3) $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> のフォノン、電荷、スピンのダイナミクス研究

この系のような分子性導体では、しばしば電荷・スピン・格子ダイナミクスにおいて交差相関が期待される。そこで、アマテラスを用いた中性子非弾性散乱測定により、電荷・スピンの自由度と結合したフォノンモードの観測を試みる。

## 4. 研究成果

### (1) アマテラスの測定環境整備

チョッパー分光器ではしばしば、クライオスタット等の試料環境機器が深刻なバックグラウンド源となる。これらを大幅に低減するため、装置グループでは、ラジアルコリメーターの開発を行ってきた。これは、中性子吸収材を塗布した多数のブレードが試料位置に対して放射状に垂直に設置されたもので、試料以外の物質からの散乱中性子をカットすることができる。試料サイズに応じたデザインの検討、中性子吸収材の選定等を行った後、製作、コミッショニングを行い、最終年度に実践投入された。

中性子非弾性散乱測定は、一般に、数グラムの比較的大量な試料を必要とする。一方、分子性導体の単結晶は、1個が数ミリグラムという微小なものが多い。しかし  $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> の場合、谷口准教授（連携研究者）らが 50mg クラスの大型単結晶の作製に成功したことを報告しており、多数の単結晶の軸の向きを揃えてマウントすることができる。そこで、図1のように、複数のアルミの板をセットできる専用試料ホルダーを製作した。これを、通常のアルミ製試料缶に入れずにクライオスタットに直接吊り下げ、熱伝導だけで冷却することにより、試料缶からのバックグラウンド軽減を図った。

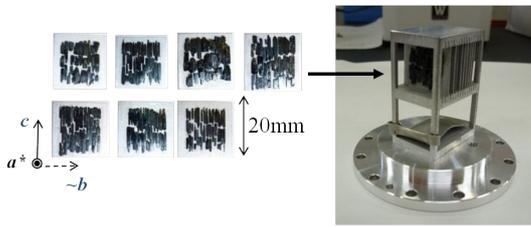


図1:  $\beta'$ -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$  をセットした微小単結晶用試料セル。

(2)  $\beta'$ -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$  の磁気秩序及び磁気励起の観測

(1)で製作した試料セルに、約 1.5g (約 230 個) の  $\beta'$ -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$  単結晶試料をセットし、アマテラスにおいて中性子非弾性散乱測定を行った。反強磁性秩序相 ( $T = 7\text{K}$ ) と常磁性相 ( $T = 49\text{K}$ ) において、白色ビームを用いて 1 次の磁気ブラッグの観測を試みたところ、反強磁性相において  $Q = (0.5, 0.5, 0)$  とその等価な点で磁気ブラッグピークが観測された。しかしながら磁気形状因子の急激な減衰により、(1.5 0.5 0) 等の 2 次のブラッグピークは、統計誤差範囲内で観測することはできない。この結果は、過去に東北大野田らによって行われた 4 軸回折計を用いた中性子回折実験の結果とも一致する。

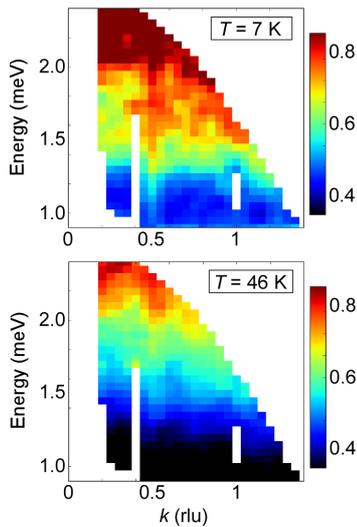


図2:  $h = 0.5$  及び  $l = 0$  のまわりで観測された非弾性散乱スペクトル。

図2は入射エネルギー  $E_i = 7.7$  meV の中性子を用いて測定した、 $k$  方向についての非弾性散乱スペクトル  $S(Q, E)$  である。 $h, l$  方向については  $h = 0.5 \pm 0.2$  と  $l = 0 \pm 0.2$  の範囲のみを切り出しており、Bose 因子は補正されている。 $T = 7\text{K}$  ( $> T_N$ ) において、 $k = 0.5$  のまわりで分散をもつようなシグナルが観測されている。これが長距離秩序にとまなう(0.5 0.5 0)の周りのスピン波動励起によるものかどうかを明らかにするには、まず等価なブラッグ点

で同様の励起が観測されていることと、2 次のブラッグ点においては強度が弱くなっていることを確認する必要がある。本研究期間内には震災や施設のトラブル等で継続実験が実施できなかったが、引き続き検証を行っていく予定である。

また、次項で述べるフォノンの観測において、光学フォノンの最も低いエネルギーは  $E = 4$  meV 付近にあることがわかっている。これはちょうど磁気励起のエネルギー領域とも重なるため、磁気励起スペクトルを詳細に理解するためには、フォノンとスピンのシグナルの分離が不可欠となる。その場合は今後、偏極中性子を用いた実験を視野に入れる必要がある。

(3)  $\beta'$ -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$  のフォノン、電荷、スピンのダイナミクス研究

一般に分子性導体は、無機物と比べて格子が柔らかく、そのため電荷・スピン・格子のエネルギースケールが拮抗し、これらの交差相関が期待される。 $\beta'$ -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$  も、最近、その候補として注目を集めている。

$\beta'$ -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$  は、BEDT-TTF ダイマー層と非磁性アニオン ICl $_2$  層が交互に積層した 2 次元構造をもち、BEDT-TTF ダイマー上にホール 1 個 ( $S = 1/2$ ) が局在した、ダイマーモット絶縁体である。この系の  $b$  軸 (BEDT-TTF ダイマーの分子の重なり方向) に電場を印加すると、 $T_c = 62\text{K}$  以下でダイマー内の電荷の不均化が生じ、誘電率の温度依存性が周波数に依存したピーク構造をもつという、リラクサーに見られる振る舞いを示すことが報告された[1]。本研究では、広範囲の  $Q$ - $E$  空間を観測できるチョッパー分光器の利点を生かし、中性子非弾性散乱によるこの系のフォノンの観測を行い、電荷・スピンの自由度との関連を明らかにした。

実験はすべて、チョッパー分光器アマテラスを用いて行い、 $E_i = 42, 15, 7.7$  meV という異なる入射エネルギーを同時に用いる「マルチ  $E_i$  測定」を行った。 $T = 70\text{K}$  において、それぞれの  $E_i$  で得られたスペクトルを図3に示す。矢印で示すように、 $E = 36$  meV 付近まで複数の光学フォノンモードが観測された。

過去に報告された  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$  の非弾性散乱測定では 2~4 meV で観測された光学モードが電荷と結合していることから[2]、この系でも同様に低エネルギーのモードが電荷やスピンと結合している可能性が

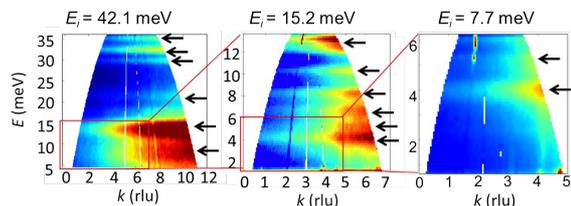


図3:  $T = 70\text{K}$  における  $k$  方向のフォノンスペクトル。

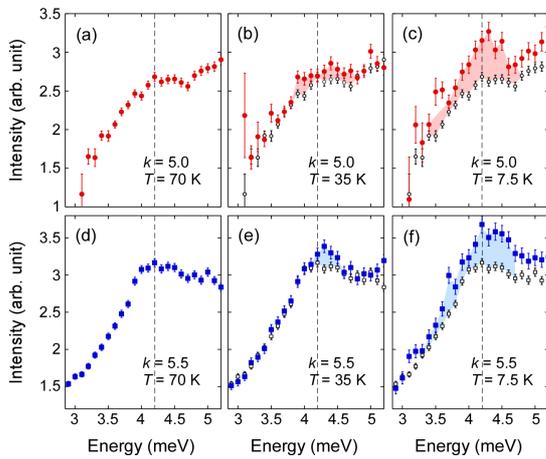


図4:  $k = 5.0$  における、(a) 70K, (b) 35K, (c) 7.5K での  $E$  カットと、 $k = 5.5$  における、(d) 70K, (e) 35K, (f) 7.5K での  $E$  カット。  $T = 35\text{K}$  と  $7.5\text{K}$  のプロットについては、70K のデータで重ねて示す。

あると考え、最もエネルギーの低い  $E = 4.2$  meV の光学フォノンモードに着目した。  $T = 70, 35, 7.5$  K において、 $k$  方向のスペクトルのエネルギー ( $E$ ) カットをプロットしたものを図4に示す。ゾーン中心 ( $k = 5.0$ )、ゾーン境界 ( $k = 5.5$ ) とともに、7.5K で低エネルギー領域の強度の増大が見られる。4.2meV モードを含む低エネルギー領域の散乱強度の温度依存性をさらに詳しく調べるため、4.0 ~ 4.4meV の範囲を積分したものを4.2meV モードの強度として図5(a)(b)に示す。ゾーン中心、ゾーン境界ともに、高温から  $T_c = 62$  K 直上まで強度が増加したあと一定値を示し、さらに  $T_N = 22\text{K}$  以下で急激に増加する。これは、さらに高エネルギーにあったモードが長距離反強磁性秩序の発現によって安定化し、高エネルギー側の強度が減少する代わりに  $E = 0$  meV 付近の強度がすべての  $Q$  領域で増加したためではないかと考えている。さらに

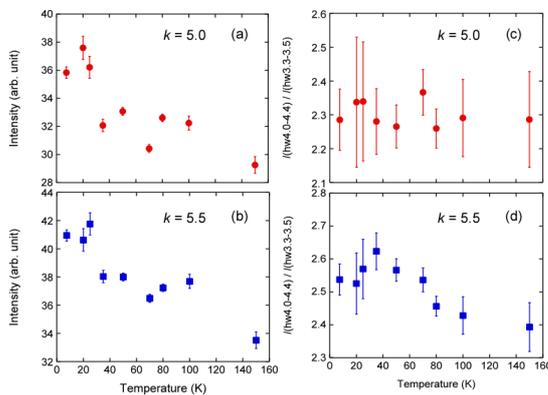


図5:  $k = 5.0$  及び  $k = 5.5$  における4.2meV モードの強度の温度依存性 (a)(b) と、オフピーク強度で規格化した強度の温度依存性 (c)(d)。

4.2meV の光学モードの強度の温度変化だけを抽出するため、主に音響モードが含まれる3.3 ~ 3.5meV の範囲を「オフピーク強度」とし、4.2meV モードの積分強度をオフピーク強度で規格化したものの温度依存性を図5(c)(d)に示す。すると、ゾーン中心とゾーン境界の間に明瞭な違いが見られた。ゾーン中心では規格化された強度は温度依存性をほとんど示さない一方、ゾーン境界では、 $T_c = 62$  K 付近から温度の低下に伴い強度が増加し、 $T_N = 22\text{K}$  以下で再び減少する。 $T_c$  以下での強誘電的な振る舞いは電場下でしか起こらないが、零電場下でもガラス的な電荷の不均化が起こっており、それによって4.2meV モードのエンハンスメントが観測されたのではないかと考えられる。また、 $T_N = 22\text{K}$  以下では長距離秩序の発現にともない、このモードが安定化してさらに低エネルギー側に強度が降りたと考えれば、 $T_N$  以下での規格化強度の減少も説明できるかも知れない。これらの温度変化はゾーン境界でのみ観測されていることから、2倍周期を持った振動モードであることがわかる。規格化された強度の温度変化が  $T_c, T_N$  という特徴的な温度で起こっていることと2倍周期の振動モードであることを考慮すると、本研究から、4.2meV の光学モードは反強磁性的なスピン相関或いはそれと結合した電荷の自由度と、強く結合しているモードであることが示唆される。

#### <引用参考文献>

- [1] S. Iguchi et al., Phys. Rev. B 87 (2013) 075107.  
 [2] L. Pintschovius et al., Europhys. Lett. 37 (1997) 627.

#### 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6件)

M. Nakamura, Y. Kawakita, W. Kambara, K. Aoyama, R. Kajimoto, K. Nakajima, S. Ohira-Kawamura, K. Ikeuchi, T. Kikuchi, Y. Inamura, K. Iida, K. Kamazawa and M. Ishikado, "Oscillating radial collimators for the chopper spectrometers at MLF in J-PARC", JPS Conf. Proc., 査読有、accepted.

S. Ohira-Kawamura, K. Nakajima, Y. Inamura, Y. Tsujimoto, A. Kitada, F. Takeiri, H. Kageyama, Y. Ajiro, M. Nishi and K. Kakurai, "ToF inelastic neutron scattering studies on quantum spin systems (CuCl)LaB<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ( $B = \text{Nb, Ta}$ )", J. Phys.: Conf. Ser., 査読有、Vol. 320 (2011) 012037-(1-5)

K. Nakajima, S. Ohira-Kawamura, T. Kikuchi, M. Nakamura, R. Kajimoto, Y. Inamura 他20名, "AMATERAS: A cold-neutron disk chopper

spectrometer”, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有、Vol. 80 (2011) SB028-(1-6)

〔学会発表〕(計6件)

S. Ohira-Kawamura, M. Matsuura, S. Iguchi, T. Sasaki, H. Taniguchi, A. Kubota, K. Satoh, Y. Inamura, T. Kikuchi and K. Nakajima, “Phonon modes in a molecular dimer-Mott insulator studied by inelastic neutron scattering”, 2nd International Symposium of J-PARC (J-PARC2014), Jul. 13-15, 2014, Tsukuba (Japan)

河村聖子、松浦直人、井口敏、佐々木孝彦、谷口弘三、窪田愛子、佐藤一彦、稲村泰弘、菊地龍弥、川北至信、中島健次、「有機ダイマーモット絶縁体  $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> におけるフォノン異常」、日本中性子科学会、2013年12月12~13日、ちば県民プラザ(千葉県柏市)

河村聖子、松浦直人、井口敏、佐々木孝彦、谷口弘三、窪田愛子、佐藤一彦、稲村泰弘、菊地龍弥、川北至信、中島健次、「中性子非弾性散乱によるダイマーモット絶縁体  $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> のフォノン異常の観測」、日本物理学会2013年秋季大会、2013年9月25~28日、徳島大学三島キャンパス(徳島県徳島市)

S. Ohira-Kawamura, M. Matsuura, S. Iguchi, T. Sasaki, H. Taniguchi, A. Kubota, K. Satoh, Y. Inamura, T. Kikuchi, Y. Kawakita and K. Nakajima, “Inelastic neutron scattering study on phonon spectra in dimer-Mott insulator  $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub>”, The 10th International Symposium on Crystalline Organic Metals Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2013), Jul. 14-19, 2013, Montreal (Canada)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

河村 聖子 (KAWAMURA, Seiko)

独立法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 J-PARC センター・副主任研究員

研究者番号：70360518

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

加藤 礼三 (KATO, Reizo)

独立行政法人理化学研究所・加藤分子物性研究室・主任研究員

研究者番号：80169531

谷口 弘三 (TANIGUCHI, Hiromi)

埼玉大学・理工学研究科・准教授  
研究者番号：50323374

佐藤 一彦 (SATO, Kazuhiko)

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号：60225927