

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25287080

研究課題名(和文) 強相関分子性導体の階層的電荷・スピン・格子ダイナミクスの研究

研究課題名(英文) Study on hierarchical charge-spin-lattice dynamics of strongly correlated electrons in molecular conductors

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、強相関電子系分子性導体に特徴的な電荷-スピン-格子自由度の複合的結合による“やわらかい強相関電子・格子系”で実現する新しい非線形電子誘電物性の創出、解明を目指した実験研究を行った。その結果、電子が配列秩序化した電荷秩序絶縁体状態(電荷固体)、融解・液体化した良電気伝導状態(電荷液体)に加えて、電子が極めて遅い時間スケールのダイナミクスを有し、不均質に凍結した新しい電子状態(電荷ガラス)を、電荷秩序絶縁体転移(電子固体-液体転移)の近傍に発見した。

研究成果の概要(英文)：In this research, we investigated the characteristic non-linear electronic properties appearing in the strongly correlated electrons coupled with soft molecular lattice system in organic conductors possessing characteristic charge-spin-lattice multiple-degrees of freedom. We found that the novel charge-glass state existed around the charge-order insulating transition (electrons solid-liquid transition) in a molecular conductor. This charge glass state is the third electronic state, in addition to the electrons solid (insulator) and electrons liquid (metal), which indicates heterogeneously quenched solidification of electrons with quite slow time-scale of the electronic dynamics.

研究分野：低温物性実験

キーワード：強相関電子系 分子性有機導体 電荷ガラス

1. 研究開始当初の背景

分子性有機導体の特徴は、電子(電荷・スピン)-分子-分子ダイマー-分子格子-秩序ドメイン-バルク結晶という階層構造性が物性発現に影響を与える点である。また、各々の階層内には、それぞれの階層を特徴づける電荷-スピン-格子(軌道)の自由度が存在している。分子性導体に現れる多彩な電子相は、ミクロな電子相関からマクロなバルク物性に至る各階層を渡った自由度の結合が複合的に絡み合っている。

BEDT-TTF 分子や TMTSF 分子からなる電荷移動錯体では、1/4 充填バンド構造のもとで、クーロン相互作用による遍歴(金属)-局在(電荷秩序)転移が生じる。一方、分子が特徴的なダイマー構造を取る場合には、2分子あたり1ホールが局在するダイマーモット絶縁体状態となる。このようにわずかな電子間相互作用や格子構造の変化により、電荷秩序絶縁体とダイマーモット絶縁体のような質的に異なる基底状態が実現し、強相関電子系物質群における典型的なバンド幅制御型モット転移系、電荷秩序系として実験・理論研究が盛んに展開されてきた。

本課題研究代表者は、このような強相関電子系有機導体における階層性に特徴づけられた特異な電荷応答の研究を進める過程で、分子配置の幾何学性と電荷の局在およびそれらの間のクーロン相互作用による拮抗状態を起源とする非自明な電荷・スピン秩序、また秩序を有しない量子的液体状態が本質的に存在する物理描像を提案してきた。このような電子起源の非秩序状態からは、豊かな磁気誘電交差物性も期待される。また、電荷・電気双極子-格子が弱く結合した遅い電荷ダイナミクスが、特異な電荷応答に関与している可能性がある。しかし、このような電子-格子結合に有力な情報を与える非弾性中性子散乱実験はほとんど皆無であった。

2. 研究の目的

本研究では強相関電子系有機導体に現れる電子系秩序(モット・電荷秩序絶縁状態)が、スピン/電荷フラストレーションにより融解した特異なスピン/電荷液体状態について、スピン・電荷系と分子/格子系が弱く結合した、遅い電荷・格子ダイナミクスの観点からの機構解明を目指す。有機導体の構造階層性と各階層を渡る電荷-スピン-格子自由度の複合的結合による“やわらかい強相関電子・格子系”の新しい非線形物性を創出する。

具体的には、BEDT-TTF 分子系有機導体のダイマーモット・電荷秩序絶縁体における電子相関とそのフラストレーションによる秩序相の量子液体化と特異なガラス的電子誘電性を直流伝導-ノイズ-低周波誘電率-非弾性中性子散乱-赤外分光の広帯域低エネルギー分光手法により実験的に解明する。特に、分子/格子と電荷が結合した遅い時間スケールの電子・格子ダイナミクスを伴った非線形

電荷応答がもたらす特異な電子物性を見出すことを目的とした。

これらの目的は以下の3項目の課題として集約される。

(1) ダイマーモット絶縁体/電荷秩序絶縁体が、電気双極子ガラスとして融解するとき電荷応答に現れる特異性の解明。

(2) ダイマー格子構造のバリエーションによるフラストレーション効果の働き方の違いがスピン系と電荷系の交差相関に与える影響の解明。

(3) 電荷応答に関して、ダイマー分子や分子結晶格子と電荷/電気双極子の結合が、短/中距離秩序・相関を伴うドメイン形成を促した特異な電荷ダイナミクスの誘起やパイ電子-格子系が弱く結合した極めて遅く、また非線形を有した特徴的な電荷-格子ダイナミクスの探索。

3. 研究の方法

本研究では以下の実験研究を申請グループ内[(1)-(5)]および国内外の研究協力者との共同研究(6),(7)により行った。(1)-(7)の結果は、本研究参加者と理論研究協力者が共有・議論し実験にフィードバックした。

(1) フラストレーションを考慮した分子性ダイマーモット絶縁体の単結晶育成と周辺物質探索

(2) 低周波数誘電特性測定、焦電効果測定の高度化

(3) 遠赤外-赤外分光測定によるダイマー内電荷自由度による低エネルギー励起の観測

(4) 非弾性中性子散乱実験によるフォノン分散とスピン/電荷結合相関の観測

(5) エックス線照射による分子欠陥の系統的導入による電荷自由度の変調制御

(6) スピン液体状態、電荷液体状態と誘電応答との相関の有無の検証のためのミクロな磁氣的性質の測定

(7) 電荷自由度やガラス的電荷状態に起因する動的電子ノイズの観測

4. 研究成果

(1) 分子性ダイマーモット絶縁体の単結晶育成と周辺物質探索

スピンと電荷の自由度を有する典型的なダイマーモット絶縁体物質系である β^2 -(BEDT-TTF)₂XにおいてX=ICl₂とAuCl₂の混晶塩を合成し、その構造と磁性・誘電特性に関する実験を行った。混晶化による面間一軸圧力の影響が誘電特性には全く見られず、その電荷の自由度は伝導面内に起源があることが示唆された。また電荷秩序系の物質開拓の一貫として、末端がプロピル基のドナー分子BPDT-TTF(以下PT)を母体とした電荷移動塩の合成を行った。結晶育成溶媒の条件を検討することでいくつかの新規物質を含め、光学測定等の物性評価にも十分な良質単結晶の育成に成功した(δ^2 -(PT)₂ICl₂、

δ^{\prime} -(PT)₂AuCl₂, β -(PT)₂AuBr₂, (PT)₃(ClO₄)₂, β -(PT)Cl(H₂O)₂など). PT分子の末端プロピル基が分子平面からイス型に張り出す構造を持ちやすいため, BEDT-TTFと比較して1次元性の強い積層構造(β -型や δ -型)を取りやすいことがわかった.
[代表的成果論文(8)]

(2) 低周波数誘電特性測定, 焦電効果測定
の高度化

極めて遅い電荷ダイナミクスを計測する手法としての低周波数誘電特性および焦電効果について, 本研究において高電圧高速アンプ, 高精度電流アンプなどを導入し, 本研究開始以前よりも高電圧状態, 高抵抗状態での高精度実験が可能となった.

[代表的成果論文(1,6,11)]

(3) 遠赤外-赤外分光測定によるダイマー内電荷自由度による低エネルギー励起の観測

典型的なダイマーモット絶縁体である β^{\prime} -(BEDT-TTF)₂ICl₂は, 高い静水圧力の印加により BEDT-TTF系分子性導体では最も高い超伝導転移を有する高温超伝導体となる. この超伝導機構を議論する際の基礎となる電子状態について, 圧力下での遠赤外-赤外分光測定を行った結果, 低圧力ではダイマーモット状態による光学伝導度スペクトルが, 観測されるが, 超伝導が発現する高圧力状態では, 電荷秩序的な1/4充填バンドを基本とする電子励起が観測された. つまり, 高圧力下で発現する高温超伝導は, モット絶縁体近傍では無く電荷秩序絶縁体近傍に発現していることを明らかにした. このことは, 電荷揺らぎを媒介とする超伝導が発現していることを示唆する結果である. この発見は, 分子性有機伝導体の高温超伝導発現に電荷自由度が寄与していることを示すものである.
[代表的成果論文(4,13)]

(4) 非弾性中性子散乱実験によるフォノン分散とスピン/電荷結合相関の観測

κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl は反強磁性と強誘電性が $T_N = 27$ K 以下で同時に生じると報告されているマルチフェロイクス候補物質であるが, スパイラルなスピン構造が強誘電性を誘因するスピン誘起のマルチフェロイクスではないことが示唆されている. 一方, この系の強誘電性はダイマー分子内に緩く束縛された π 電子がどちらかの分子に偏ることによって生じると考えられている. 分子性有機導体では, 電荷・スピン・格子の揺らぎのエネルギースケールが同程度となり, 異なる自由度が複合的に絡み合っており, 本研究では π 電子の偏りが結晶格子に与える影響を調べるため, 中性子散乱を用いてフォノンの測定を行った. その結果, パイ電子の電子状態にエネルギーギャップが出来始める50Kより低温側で低エネルギーフォノンが過減衰状態を示し, π 電子の偏りが秩序化す

る27K以下で常減衰状態に戻る異常が観測された. また, 過減衰フォノンを示す波数ベクトルは電荷の偏りの秩序波数ベクトルに対応しており, パイ電子と格子間の強い電子格子相互作用の形成を示唆している.

有機ダイマーモット絶縁体物質 β^{\prime} -(BEDT-TTF)₂ICl₂において最近報告された電荷の不均化によって生じるグラッシーな強誘電性と $T_N = 22$ K 以下で発現する長距離反強磁性と強く結合した低エネルギーフォノンのふるまいを中性子非弾性散乱(INS)によって明らかにした. チョッパー分光器を用いたINS測定では, 広い波数ベクトル(Q)-エネルギー(E)空間を一度に観測することができるのが特徴で, これにより本研究では, 分子性導体において初めて中性子散乱によるフォノンスペクトルの全貌解明に成功した. さらに, この系で最もエネルギーの低い $E = 4.2$ meV に現れる光学フォノンモードに着目し, 散乱強度の温度変化を調べたところ, T_c や T_N といった特徴的な温度で散乱強度の振る舞いが変化することがわかった. この結果は, 4.2 meV のフォノンモードがこの系の電荷・スピンの自由度と強く結合していることを示唆するものである.

[代表的成果論文: 投稿準備中]

(5) エックス線照射による分子欠陥の系統的導入による電荷自由度の変調制御

(6) スピン液体状態と電荷液体状態, 誘電応答との相関の有無の検証のためのミクロな磁気的性質の測定

分子性導体に対して, エックス線照射を行うと, 人為的に分子欠陥を導入・制御することができる. 特に(BEDT-TTF)₂X系においてはアニオンX分子中のシアノ基(-CN)の部位に分子欠陥が入り, 電子状態を担うBEDT-TTF層には欠陥が入らないことが, 第一原理計算, 赤外分子振動実験などから明らかになった. この結果は, アニオン分子層にできたポテンシャルのランダムな空間変調をBEDT-TTF層のパイ電子が乱れとして感じるという理想的な乱れ研究の舞台となっていることを示している. このような強相関電子系に対する乱れの効果を系統的に実験研究ができることは, 遷移金属酸化物系などと比べて大きな特徴, 利点となっている. 本研究では, 反強磁性ダイマーモット絶縁体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Clに対するエックス線照射分子欠陥の導入制御により, 長距離反強磁性秩序が妨げられた結果, 乱れによる量子スピン液体状態を誘起させることに成功し, このことを微視的な磁気プローブ(NMR)で検証した.

また, 同じダイマーモット絶縁体の有限温度モット転移の臨界終点における臨界性について熱力学的(熱膨張係数)に調べた.

[代表的成果論文(2,5,6)]

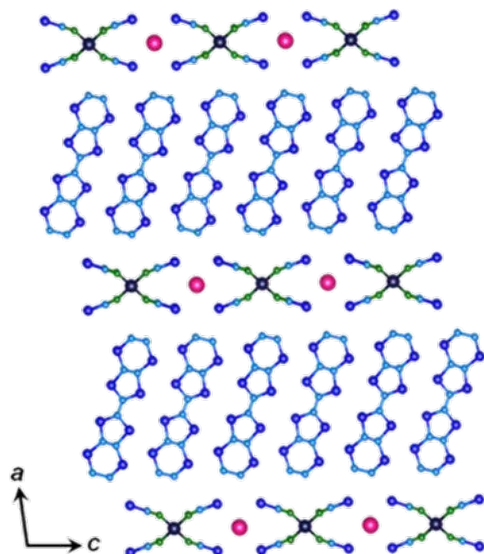


図1. 電荷秩序絶縁体転移を示す分子性導体 θ_m -(BEDT-TTF)₂TlZn(SCN)₄の結晶構造

(7) 電荷自由度やガラス的電荷状態に起因する動的電子ノイズの観測

電子同士が強く相互作用し合う強相関電子系では、クーロン相互作用により 1/4 充填バンド系において電荷秩序絶縁体と呼ばれる基底状態を示す。このとき電子は固体結晶中で格子と整合した周期的パターンをもって固化しているとみなせるため、電子の結晶化状態とみなすことができる。一方、電子が遍歴的な金属状態は電子の液体状態と見なすことができる。幾何学的フラストレーションを有する三角格子電荷秩序絶縁体では、電荷配置がランダムに凍結した電荷ガラス状態となる。本研究において新たに見出した電荷ガラス状態を有する電荷秩序絶縁体物質 θ_m -(BEDT-TTF)₂TlZn(SCN)₄ における電荷のガラス化および電荷結晶化のダイナミク

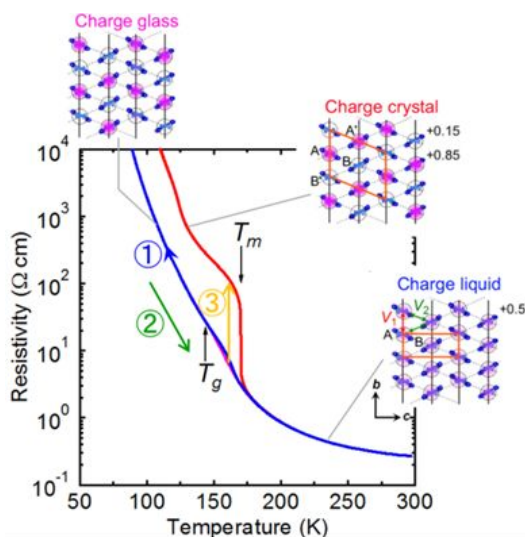


図2. 電荷秩序絶縁体転移を示す分子性導体 θ_m -(BEDT-TTF)₂TlZn(SCN)₄の急冷(青線)、徐冷条件での電気抵抗の温度変化の違い。高温低電気抵抗状態(電荷液体)から急冷で電荷ガラス、徐冷で電荷秩序(電荷固体)になる。

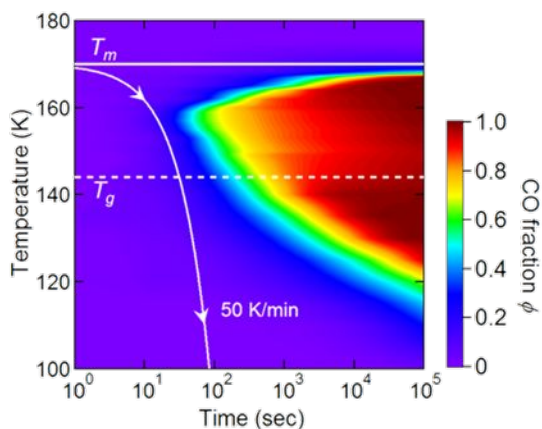


図3. θ_m -(BEDT-TTF)₂TlZn(SCN)₄の電荷結晶領域の体積分率を温度-時間相図上に示した温度-時間-変態(TTT)図

スや時間変化過程の詳細を、電気抵抗、抵抗ノイズ、赤外分光、エックス線散乱測定などを総合的に実施することで実験的に明らかにした。

抵抗ノイズ測定により電荷液体状態における電荷ゆらぎの時間スケールが電荷ガラス化に向けて不均一性を拡大させながらスローイングダウンしていく振る舞いやエックス線散乱実験での散漫散乱の観測結果より、本物質の電荷ガラス状態が一般の構造ガラスとは異なり電荷秩序配列に従った特定方向にのみ秩序を有し、他の方向には乱れている特異なガラス状態であることなど、電荷ガラスに特徴的な振る舞いの観測に成功した。

過冷却電荷液体状態から電荷結晶状態への結晶化過程を明らかにするために電気抵抗率の温度-時間依存性測定を電荷ガラス系では初めて行い、温度(temperature) - 時間(time) - 変態(transformation)図(TTT図)の構築を行った。その結果、構造ガラスなどで見られるノーズ構造が観測され、電荷ガラス化が TTT 図中の電荷結晶化領域を避けた冷却過程で現れることを明瞭に示した。

この実験結果を基にして、本物質で期待されるエネルギーランドスケープ描像により電荷ガラス状態発現に関する考察・議論を行う事ができることを示した。

以上のように本研究における電子系の電荷のガラス状態研究が構造ガラスを含む乱れた系の時間発展・空間不均一状態研究と相補的に知見を共有できるものであることを明確に示した。

[代表的成果論文：投稿中]

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 19 件)

(1) Y. Hattori, S. Iguchi, T. Sasaki, S. Iwai, H. Taniguchi and H. Kishida.

Electric-field-induced intradimer charge disproportionation in the dimer-Mott

insulator β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂.
Phys. Rev. B **95**, 085149-1-5 (2017).
査読有
DOI: 10.1103/PhysRevB.95.085149

(2) E. Gati, M. Garst, R. S. Manna, U. Tutsch, B. Wolf, L. Bartosch, H. Schubert, T. Sasaki, J. A. Schlueter, M. Lang.
Breakdown of Hooke's law of elasticity at the Mott critical endpoint in an organic conductor.
Science Advances **2**, e1601646-1-7 (2016).
査読有
DOI: 10.1126/sciadv.1601646

(3) Y. Naitoh, Y. Kawakami, T. Ishikawa, Y. Sagae, H. Itoh, K. Yamamoto, T. Sasaki, M. Dressel, S. Ishihara, Y. Tanaka, K. Yonemitsu and S. Iwai.
Ultrafast response of plasmalike reflectivity edge in (TMTTF)₂AsF₆ driven by a 7-fs 1.5-cycle strong-light field.
Phys. Rev. B **93**, 165126-1-5 (2016).
査読有
DOI: 10.1103/PhysRevB.93.165126

(4) K. Hashimoto, R. Kobayashi, H. Okamura, H. Taniguchi, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, S. Iguchi, M. Naka, S. Ishihara and T. Sasaki.
Emergence of charge degrees of freedom under high pressure in the organic dimer-Mott insulator β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂.
Phys. Rev. B **92**, 085149-1-7, (2015).
査読有
DOI: 10.1103/PhysRevB.92.085149

(5) T. Furukawa, K. Miyagawa, T. Ito, M. Ito, H. Taniguchi, M. Saito, S. Iguchi, T. Sasaki and K. Kanoda.
Quantum Spin Liquid Emerging from Antiferromagnetic Order by Introducing Disorder.
Phys. Rev. Lett. **115**, 077001-1-5 (2015).
査読有
DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.077001

(6) S. Sasaki, S. Iguchi, N. Yoneyama and T. Sasaki.
X-ray Irradiation Effect on the Dielectric Charge Response in the Dimer-Mott Insulator κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃.
J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 074709-1-5 (2015).
査読有
DOI: 10.7566/JPSJ.84.074709

(7) B. Hartmann, D. Zielke, J. Polzin, T. Sasaki and Jens Müller.
Critical Slowing Down of the Charge Carrier Dynamics at the Mott

Metal-Insulator Transition.
Phys. Rev. Lett. **114**, 216403-1-5 (2015).
査読有
DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.216403

(8) N. Yoneyama, T. Kurobe, S. Iguchi, A. M., T. Takei, N. Kumada, and T. Sasaki.
Uniaxial Chemical Pressure and Disorder Effects on Magnetic and Dielectric Properties of β' -(BEDT-TTF)₂(ICl₂)_{1-x}(AuCl₂)_x.
J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 033709-1-4 (2015).
査読有
DOI: 10.7566/JPSJ.84.033709

(9) T. Ishikawa, Y. Sagae, Y. Naitoh, Y. Kawakami, H. Itoh, K. Yamamoto, K. Yakushi, H. Kishida, T. Sasaki, S. Ishihara, Y. Tanaka, K. Yonemitsu and S. Iwai.
Optical freezing of charge motion in an organic conductor.
Nature Commun. **5**, 5528-1-6 (2014).
査読有
DOI: 10.1038/ncomms6528

(10) B. Hartmann, J. Mueller and T. Sasaki.
Mott metal-insulator transition induced by utilizing a glasslike structural ordering in low-dimensional molecular conductors.
Phys. Rev. B **90**, 195150-1-6 (2014).
査読有
DOI: 10.1103/PhysRevB.90.195150

(11) S. Sasaki, S. Iguchi, T. Kawamoto, T. Mori and T. Sasaki.
Dielectric Response of Multiorbital Molecular Compounds (TTM-TTP)_X (X = AuI₂ and I₃).
J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 094709-1-5 (2014).
査読有
DOI: 10.7566/JPSJ.83.094709

(12) Y. Nakamura, N. Yoneyama, T. Sasaki, T. Tohyama, A. Nakamura, and H. Kishida
Magnetic Raman Scattering Study of Spin Frustrated Systems, κ -(BEDT-TTF)₂X.
J. Phys. Soc. Jpn., **83**, 074708-1-5 (2014).
査読有
DOI: 10.7566/JPSJ.83.074708

(13) K. Hashimoto, S. C. Zhan, R. Kobayashi, S. Iguchi, N. Yoneyama, T. Moriwaki, Y. Ikemoto and T. Sasaki.
Collective excitation of a short-range charge ordering in θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄.
Phys. Rev. B, **89**, 085107-1-5 (2014).
査読有
DOI: 10.1103/PhysRevB.89.085107

〔学会発表〕(計 32 件)

(1) 佐々木孝彦, 分子性物質に発現する本質的不均一電子状態が生み出す物性, 東京大学物性研短期研究会「パイ電子系物性科学の最前線」, 2016年08月09日~2016年08月10日, 東京大学物性研究所(千葉県・柏市)

(2) T. Sasaki, Disorder effect on the correlated electrons in the molecular conductors irradiated by X-ray, 11th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets, 2015年09月06日~2015年09月11日, Bad Gogging (Germany)

(3) T. Sasaki, Inelastic neutron scattering studies on low-energy molecular lattice dynamics in organic conductors, 2nd International Symposium on Science at J-PARC, 2014年07月12日~2014年07月15日, つくば国際会議場(茨城県・つくば市)

(4) T. Sasaki, Mott-Anderson transition in strongly correlated π -electron systems, 2nd International Symposium of the SFB/TR49 on "Novel states in correlated matter-from model systems to real materials", 2014年04月08日~2014年04月10日, KTC Konigstein am Frankfurt (Germany).

(5) T. Sasaki, Mott-Anderson transition in the κ -(BEDT-TTF)₂X system, 10th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets, 2013年07月14日~2013年07月19日, Montreal (Canada).

〔図書〕(計 1 件)

佐々木孝彦, (株)朝倉書店, 分子性物質の物理 - 物性物理の新潮流 - (共著) 第2章 電子相関と金属 絶縁体転移 pp.21-50.

(2015)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

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

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

橋本 顕一郎 (HASHIMOTO, Kenichiro)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号: 00634982

松浦 直人 (NATSUURA, Naoto)

一般財団法人総合科学研究機構(総合科学研究センター(総合科学研究室)及び東海事業・東海事業センター・副主任研究員

研究者番号: 30376652

井口 敏 (IGUCHI, Satoshi)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号: 50431789

河村 聖子 (KAWAMURA, Seiko)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・J-PARC センター・任期付研究員

研究者番号: 70360518

米山 直樹 (YONEYAMA, Naoki)

山梨大学・総合研究部・准教授

研究者番号: 80312643

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

谷口 弘三 (TANIGUCHI, Hiromi)

石原 純夫 (ISHIHARA, Sumio)

Michael Lang (LANG, Michael)

Jens Müller (MÜLLER, Jens)