

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26800173

研究課題名(和文) 赤外分光測定による電荷秩序系有機導体の電荷ガラス・電荷液体状態の研究

研究課題名(英文) Infrared optical study of charge glass and liquid states of charge ordered organic conductors

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、低温で電荷ガラス状態を示す二次元三角格子系有機導体において光学伝導度測定を行い、電荷ガラス状態特有の電荷揺らぎに起因した特異な集団励起が10 meV付近の低エネルギー領域に現れることを見出した。また、一次元ダイマーモット絶縁体の圧力下光学伝導度測定を高輝度放射光施設SPring-8において行い、圧力印加によりダイマー内の電荷揺らぎが増大し、この系で観測される高い転移温度をもった圧力誘起超伝導に電荷揺らぎが重要であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, we found a characteristic low-energy peak structure in the optical conductivity spectra of a quasi-2D organic compound with a triangular lattice, $\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{CsZn(SCN)}_4$, in which competition between two kinds of charge-ordering patterns leads to a glassy CO state. We also performed optical conductivity measurements under high pressure for an antiferromagnetic dimer-Mott insulator $\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{ICl}_2$ that shows superconductivity at 14.2 K under 8 GPa, which revealed that charge fluctuations inside of dimers plays an important role in the high-temperature superconductivity.

研究分野：固体物理

キーワード：電荷秩序 電荷ガラス 幾何学的フラストレーション 有機導体 光学伝導度 モット絶縁体 超伝導

1. 研究開始当初の背景

近年、電子相関に幾何学的フラストレーションという新たな要素が加わることで、系の基底状態が一意に定まらず大きな縮退をもつために、スピン液体やスピンガラスなどのより複雑でエキゾチックな電子状態が報告されるようになった。幾何学的なフラストレーションが強い系では量子液体状態の実現が期待されるが、多くの場合、系は格子や軌道などの他の自由度との結合を通じてフラストレーションを解消し秩序化する。したがって、幾何学的フラストレーションが内在する系では量子液体状態に加えてガラス状態などの新奇な電子状態がしばしば観測され、その発現機構を解明することは物性物理学において重要な研究課題である。

これまでスピン単独の自由度に対する幾何学的フラストレーションの効果は電荷自由度が凍結したモット絶縁体において精力的に研究されてきた。例えば、三角格子モット絶縁体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ などの有機導体において、実際にスピン液体状態が実現している可能性が報告されている。一方で、電荷自由度に対しても、2 サイト当たり1個の電子が存在する 1/4 充填バンド系では、隣り合うサイト間のクーロン斥力(長距離クーロン相互作用)によって引き起こされる電荷整列パターンが幾何学的フラストレーションの効果により一意に定まらず、電荷液体や電荷ガラスのような非自明な電子状態が現れる可能性が指摘されている。しかしながら、電荷自由度に対する幾何学的フラストレーションの効果を包括的に研究した例はあまり報告されていない。

2. 研究の目的

そこで本研究では、強相関有機導体に現れる電子系の秩序状態(モット転移や電荷秩序転移)が、スピンや電荷自由度を通じて、どのように融解して特異なスピン・電荷液体/ガラス状態や超伝導状態が出現するのかを、低エネルギーの電荷ダイナミクスから解明することを目的とした。特に(1)三角格子構造をもつ電荷秩序系において、物理的圧力効果を用いた格子定数の制御や、エックス線照射による格子欠陥の導入など、外部からの変調操作によって電荷秩序を融解/凍結させて、異なる電荷秩序が競合する電荷ガラス状態や非フェルミ液体的な振る舞いが期待される電荷液体、さらに電荷揺らぎによる超伝導などの多彩な電子状態の探索とその物理機構を解明することを目的とした。また、(2)圧力下で超伝導を示す一次元ダイマーモット絶縁体 β -(BEDT-TTF)₂ICl₂ に対して、圧力下で光学伝導度測定を行い、この物質で発現する高い T_c をもつ超伝導とダイマー内電荷自由度の関係を明らかにすることを研究目的とした。

3. 研究の方法

(1) 電荷ガラス状態を示す三角格子有機導体

 θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ における低エネルギー励起の観測

二次元三角格子構造をもつ 1/4 充填バンド系有機導体 θ -(BEDT-TTF)₂X は、アクセプター分子 X を変えることで BEDT-TTF 分子同士がなす角度を制御でき、系の基底状態を長距離電荷秩序絶縁相(X = RbZn(SCN)₄)から電荷ガラス絶縁相(X = CsZn(SCN)₄)、さらに金属/超伝導相(X = I₃)へと変化させることができる。したがって、三角格子系における電荷自由度の幾何学的フラストレーションを系統的に研究できる理想的な系である。これまでに水平状の長距離電荷秩序を示す X = RbZn(SCN)₄ においては、金属-電荷秩序絶縁体転移における長距離クーロン相互作用の重要性が議論され、よく理解されてきた。一方で、三角格子の幾何学的フラストレーションが強い X = CsZn(SCN)₄ では、低温で2つの異なる電荷秩序が競合し、それぞれが短距離秩序として凍結した特異な電荷ガラス状態を示す。しかしながら、その起源に関して未だ統一的な理解は得られていない。そこで本研究では、 θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ の電荷ガラス状態における電荷の不均一性やその揺らぎがもたらす低エネルギー励起を解明するために、遠赤外-赤外領域において詳細な光学伝導度測定を行った。また、X線照射により乱れを導入した試料を用意し、X線照射前後で光学応答測定を行い、電荷ガラス状態において遠赤外領域の低エネルギー励起が乱れに対してどのように振る舞うかを詳細に調べた。

(2) 圧力誘起超伝導体 β -(BEDT-TTF)₂ICl₂ における超伝導と電荷揺らぎの相関関係

β -(BEDT-TTF)₂ICl₂ は 22 K で反強磁性転移を示すダイマーモット絶縁体であるが、誘電率測定によって強い周波数依存性をもつリラクサー的な誘電応答が観測されており、ダイマー内電荷自由度の重要性が議論されている。この物質は圧力印加により、反強磁性転移温度が 50 K まで上昇し(3-4 GPa)、その後、さらに圧力を印加することで反強磁性転移が抑制され、8-9 GPa で 14.2 K の超伝導転移を示す。したがって、高圧下における実験により反強磁性状態を連続的に変化させ、ダイマーモット絶縁体における電荷ダイナミクスとスピン自由度の相関を調べることが可能である。しかしながら、これまで実験上の制約から圧力下における電荷ダイナミクスの研究報告例はほとんどない。そこで本研究では β -(BEDT-TTF)₂ICl₂ において高圧下で光学応答測定を行い、この系の電荷ダイナミクスを詳細に調べた。

圧力下における遠赤外-赤外領域の分光測定はダイヤモンド・アンビル・セル(DAC)を用いて 9 GPa まで行った。試料の反射率を測定するには標準試料として金箔をガスケットとダイヤの間に挟んでおいた。圧力の評価は試料近くに置かれたルビーの小片にレ

レーザーを当て、励起した蛍光線の波長を測定することで行った。圧力調整は光学系からDACを取り出すことなく行えるようにヘリウムガスによるガス駆動方式を用いた。光学伝導度はダイヤの屈折率を考慮に入れ、DACで測定した反射率をドルーデ関数とローレンツ関数を用いたスペクトル・フィッティングにより得た。本研究では圧力下における実験の制約上、微小試料での高精度な分光測定が要求されるため、大型放射光施設 SPring-8 においてシンクロトロン放射光(ビームライン BL43IR)を用いた高輝度な遠赤外-赤外光源を用いて行った。

4. 研究成果

(1) 電荷ガラス状態を示す三角格子有機導体 θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ における低エネルギー励起の観測

図 1(a)に θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄において電場を面内方向(a , c 軸方向)に印加したときの 4 K と 300 K における X 線照射前後の試料の反射率のエネルギー依存性を示す。 $E // a$ と $E // c$ の反射率はともに乱れの導入により抑制され、温度が減少するにつれてその変化は大きくなる。乱れの導入による低エネルギー励起の変化を定量的に考察するため、反射率を Kramers-Kronig 変換することで光学伝導度のエネルギー依存性を得た(図 1(b))。X 線照射前の光学伝導度は 3 つの特徴的なピーク構造で記述されるが(図 1(b)挿入図)、乱れの導入により 200 cm⁻¹ 以下の低エネルギー励起が急激に抑制されていることが分かる。800 cm⁻¹ と 2200 cm⁻¹ 付近のピーク構造は電荷秩序相近傍に位置する他の 1/4 充填バンド系金属でも観測されており、それぞれ BEDT-TTF 分子間のクーロン相互作用 V とオンサイトクーロン斥力 U に相当したエネルギー遷移である。一方、200 cm⁻¹ 以下に位置するピーク構造は θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ に特有なものであり、外的な乱れに対して敏感に反応することが本研究により明らかになった。このことは電荷ガラスが外的乱れによる不均一状態とは異なる“相競合による本質的不均一状態”であることを強く示唆しており、電荷ガ

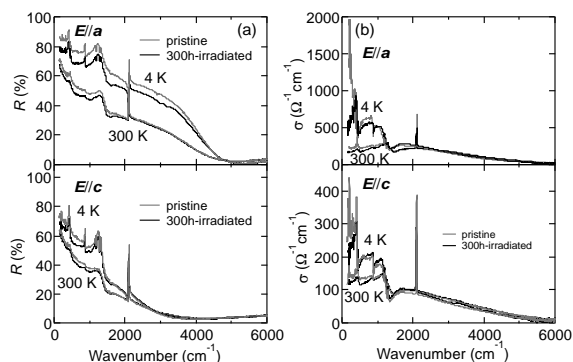


図 1: X 線照射前後での 4 K と 300 K における $E // a$ と $E // c$ に対する (a) 反射率のエネルギー依存性と (b) 光学伝導度のエネルギー依存性。挿入図: 4 K における $E // a$ での光学伝導度の解析結果。

ラス状態で観測される低エネルギー励起は電荷ガラス状態を特徴付ける低エネルギー励起であることが明らかとなった。

(2) 圧力誘起超伝導体 β -(BEDT-TTF)₂ICl₂ における超伝導と電荷揺らぎの相関関係

図 2(a)-(d)に圧力下での $E // b^*$ における β -(BEDT-TTF)₂ICl₂ の光学伝導度を示す。常圧下では、 β -(BEDT-TTF)₂ICl₂ の一次元的な電子構造を反映してダイマーの積層方向である b^* 軸方向にのみ光学伝導度が観測され、ハバードバンド(3000 cm⁻¹)とダイマーバンド遷移(4500 cm⁻¹)に対応したブロードなピーク構造が見られる。圧力下では、ハバードバンドはエネルギー位置をほとんど変えずに抑制される一方で、ダイマーバンドは増大しながら低エネルギー側にシフトする。圧力の増加によりダイマーバンドがハバードバンドより低エネルギー側にシフトする振る舞いは、電子構造が 1/2 充填バンド系から 1/4 充填バンド系へと変化したことを反映していると考えられる。拡張ハバードモデルを用いた理論計算では、ダイマー化が弱まると基底状態はダイマーモット相から電荷秩序相へと変化すると期待されており、本実験結果は圧力印加により β -(BEDT-TTF)₂ICl₂ の基底状態がダイマーモット相から電荷秩序相へと近づき、その後、超伝導相が出現することを示唆している。これは、 β -(BEDT-TTF)₂ICl₂ で発現する超伝導を考える際、ダイマー内の電荷自由度も考慮に入れる必要性を示唆しており、 β -(BEDT-TTF)₂ICl₂ では反強磁性揺らぎに加えて、電荷揺らぎも超伝導発現機構に重要であることを示唆している。

また、圧力印加に伴い、 $E // c$ においても 1000 cm⁻¹ 付近と 3000 cm⁻¹ 付近にブロードな

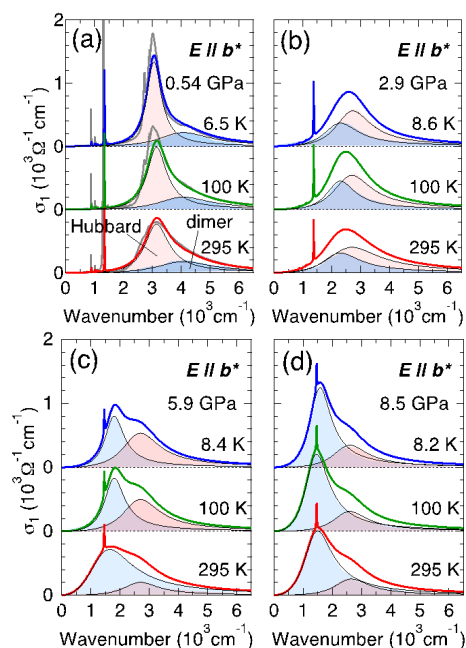


図 2: β -(BEDT-TTF)₂ICl₂ の $E // b^*$ に対する (a) 常圧 (灰色) と 0.54 GPa, (b) 2.9 GPa, (c) 5.9 GPa, (d) 8.5 GPa での光学伝導度スペクトル。

構造が見られ、高圧下における光学伝導度スペクトルは β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ と非常によく似ており、電子構造の次元性が一次元から二次元へとクロスオーバーすることで超伝導が出現することが分かった。

以上をまとめると、本研究では、低温で電荷ガラス状態を示す二次元三角格子系有機導体において光学伝導度測定を行い、電荷ガラス状態特有の電荷揺らぎに起因した特異な集団励起が 10 meV 付近の低エネルギー領域に現れることを見出した。また、一次元ダイマーモット絶縁体の圧力下光学伝導度測定を高輝度放射光施設 SPring-8 において行い、圧力印加によりダイマー内の電荷揺らぎが増大し、この系で観測される高い転移温度をもった圧力誘起超伝導に電荷揺らぎが重要であることを明らかにした。

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 3 件)

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) $_2$ ICl $_2$, Phys. Rev. B, **92**, 085149 (2015) (査読有)
DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.92.085149>

Y. Mizukami, M. Konczykowski, Y. Kawamoto, S. Kurata, S. Kasahara, K. Hashimoto, V. Mishra, A. Kreisel, Y. Wang, P. J. Hirschfeld, Y. Matsuda, and T. Shibauchi, Disorder-induced topological change of the superconducting gap structure in iron pnictides, Nature Communications **5**, 5657 (2014) (査読有)
DOI: [10.1038/ncomms6657](https://doi.org/10.1038/ncomms6657)

K. Hashimoto, S. C. Zhan, R. Kobayashi, S. Iguchi, N. Yoneyama, T. Moriwaki, Y. Ikemoto, and T. Sasaki, Optical Response of a Glassy Electronic State in θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsZn(SCN) $_4$, JPS Conf. Proc. **3**, 013018 (2014) (査読有)
DOI: <http://dx.doi.org/10.7566/JPSCFP.3.013018>

[学会発表](計 21 件)

橋本顕一郎、小林亮太、上田顕、森初果、佐々木孝彦

κ -H $_3$ (Cat-EDT-TTF) $_2$ におけるプロトンダイナミクスがもたらす誘電応答に対する量子揺らぎ効果

日本物理学会 2016 年年次大会、2016 年 3 月 19-22 日、東北学院大学(宮城県仙台市)

橋本顕一郎、伊藤桂介、井口敏、小林亮太、上田顕、森初果、佐々木孝彦
 κ -H $_3$ (Cat-EDT-TTF) $_2$ における水素結合がもたらす強誘電性 I : 誘電率と分極履歴
日本物理学会 2015 年秋季大会、2015 年 9 月 16-19 日、関西大学(大阪府吹田市)

K. Hashimoto, R. Kobayashi, H. Okamura, H. Taniguchi, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, S. Iguchi, M. Naka, S. Ishihara, T. Sasaki, “Charge degrees of freedom under high pressure in an organic dimer-Mott insulator β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ ”, 11th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets, September 6-11, 2015, Monarch Hotel, Bad Gögging (Germany)

橋本顕一郎、小林亮太、井口敏、岡村英一、谷口弘三、森脇太郎、池本夕佳、中惇、石原純夫、佐々木孝彦
光学伝導度スペクトルからみたダイマーモット絶縁体 β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ の圧力下超伝導に対する磁気・電荷揺らぎの効果
日本物理学会 2015 年年次大会、2015 年 3 月 21-24 日、早稲田大学(東京都新宿区)

橋本顕一郎、小林亮太、上田顕、森初果、佐々木孝彦
高圧下におけるダイマーモット絶縁体 β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ の光学伝導度スペクトル
日本放射光学会、2015 年 1 月 10-12 日、立命館大学(滋賀県草津市)

橋本顕一郎、小林亮太、井口敏、黒部貴秀、米山直樹、三浦章、武井貴弘、熊田信弘、渡邊真史、野田幸男、熊井玲児、谷口弘三、佐々木孝彦
準一次元強相関有機導体 a , a' -(BPDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ の絶縁体状態の研究 I
日本物理学会 2014 年秋季大会、2014 年 9 月 7-10 日、中部大学(愛知県春日井市)

K. Hashimoto, “Optical study of a dimer-Mott insulator β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ under high pressure”, Gordon Research Conferences, August 3-8, 2014, Bates College, Maine (USA)

[図書](計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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