

## 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25年 5月 7日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2012

課題番号：22654038

研究課題名（和文） 偏光赤外放射光による傾斜ディラックコーンの異方的誘電応答の解明

研究課題名（英文） Anisotropic dielectric response of tilted Dirac cone investigated by polarized infrared light using synchrotron radiation

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

研究成果の概要（和文）：バルク固体物質では唯一のディラック電子状態を有する高圧力下の有機導体 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>について偏光赤外反射スペクトル測定を行うことに成功した。高圧印加によって、ディラック状態に特徴的なエネルギー分散の小さいスペクトルへの変化を観測した。本技術開発のより低温中のダイヤモンドアンビルセル内の有機物質微小試料に対して、放射光赤外光を用いた顕微偏光反射測定を行うことが可能になった。

研究成果の概要（英文）：We have succeeded to measure the polarized infrared optical reflectance spectra of the organic conductor  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> under high pressures, which possesses Dirac electronic state. Pressure variation of the characteristic optical spectra with less energy dispersion in the Dirac state was observed. In this study, we developed the experimental method of the polarized microscope optical reflectance measurements using the synchrotron radiation light for the small organic materials in the Diamond Anvil cell (DAC).

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	900,000	0	900,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
総計	2,600,000	510,000	3,110,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：有機導体、ディラック電子、赤外分光、放射光、高圧力

## 1. 研究開始当初の背景

本有機物質は、BEDT-TTF分子をドナーとする有機伝導体として1980年代初めに合成されたものである。室温付近の電気伝導度は高くバンド構造は半金属的であるが、低温(135K)で金属-非金属転移を起こすことが知られていた。この転移は後に電荷秩序絶縁体転移であることが明らかになった。この低温絶縁体相は、高圧力下で抑制されキャリア

数と移動度の温度変化が補償し合うことにより電気抵抗が温度依存性を示さない奇妙な振る舞いを示すことが梶田、田嶋らの研究(N.Tajima *et al.* JPSJ 71, 1832 (2002))で示されていた。当時は非常に狭いギャップを有する半導体として考えられていた。しかし、その機構などの詳細は不明であった。

2006年に鈴木、小林ら(S.Katayama *et al.* JPSJ 75, 054705 (2006))は、この物質の高圧

力中のバンド構造が、フェルミ準位で線形分散を有するゼロギャップ半導体であることを初めて示した。ディラック電子状態は、グラフェンでその存在が明らかになったが、バルク物質では初めてであった。バルク物質であることにより、輸送現象以外の熱力学的な実験が可能になるなどの特徴が期待された。また、本物質のディラックコーンの形成においては、圧力印加によりそのディラック点がブリリアンゾーン上を移動する、さらにグラフェンとは異なり結晶の低い対称性によりディラックコーンが傾斜しているなどの特徴がある。このようなディラックコーンの傾きは、ニュートリノ、グラフェンとは異なり質量ゼロ準粒子が大きな速度異方性を有することを示唆している。このような特徴的な傾斜したディラック電子状態の実験的検証は、主として磁場中電気抵抗、ホール効果測定などの高圧下輸送特性測定により行われてきた。しかし、高圧力中での実験が必要となるため、輸送特性測定以外の実験は、行われていなかった。特に、最も特徴的な傾斜ディラックコーンの実在は実験的に確かめられていなかった。

## 2. 研究の目的

本研究では、有機ゼロギャップ半導体  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> において理論的に示唆され、輸送特性測定で実験が行われている特徴的な傾斜ディラックコーン状態の検出に赤外分光手法により挑戦し、低エネルギー励起状態や異方的な速度を有する質量ゼロ準粒子状態の解明を目指す。この研究を行うために、軌道放射光が有する特徴的な強い偏光特性を活用し、微小有機物質における低温高圧下赤外分光測定技術の高度化を目指した技術開発をあわせて行う。このような技術開発を進めることで、ニュートリノ、グラフェンに次ぐ初めてのバルク物質におけるディラック電子状態とその傾斜ディラックコーンに期待される特有の電子遷移や速度異方性を有する質量ゼロ準粒子の実験的検証に挑戦する。

## 3. 研究の方法

本研究では、(1) 良質単結晶試料の育成とキャラクタリゼーション、(2) 低温高圧における遠赤外-赤外分光実験、(3) 実験技術開発の3項目を行った。特に(2)の遠赤外-赤外分光実験に関しては、軌道放射光に特徴的

な偏光特性を駆使した低温高圧偏光赤外分光実験を微小でやわらかい有機物質に対して行う必要がある。このため(3)に示す高輝度放射光実験施設 SPring-8 の赤外物性ビームラインでの測定技術開発が重要であり(2)、(3)を同時並行して行った。(1)、(2)、(3)を行うために、それぞれ試料合成評価、高圧・光学測定、放射光利用においてもっとも精通した実験研究者と緊密に連携して研究を実施した。

### (1) 単結晶試料合成と評価

ダイヤモンドアンビルセル内で使用できる試料スペースは非常に限られているため、光学測定に適した表面をもち、かつサイズが適当である単結晶試料を電解酸化法で合成した中から選別して用いた。結晶試料の後加工は困難なために as-grown の状態で条件に適するものは数が少ない。この選別した微小単結晶試料について、常圧において偏光顕微測定をあらかじめ行い、赤外反射スペクトルの温度依存性の基礎データを取得し、これまでに報告のあったスペクトルを再現することを確認した。また、結晶外形に対する光学軸を決定した。

### (2) 放射光施設での遠赤外-赤外光学測定

高輝度放射光施設 SPring-8 の赤外物性ビームライン BL43IR において、ダイヤモンドアンビルセル中で高圧印加を行った  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> に対して、遠赤外-赤外スペクトルの低温測定を行った。図1に示すような円形電子リングから放射される電磁波中の赤外光は、輝度が高いだけでなく、直線性、指向性が高いため、微小試料の赤外分光に適している。

特にダイヤモンドアンビルセル中の試料サイズは 0.1 mm ほどに制限されるため、通常の実験室光源を使用した顕微赤外反射分光測定は非常に困難である。放射光赤外光のビーム径は専用顕微ステーションにおいて約 15 $\mu$ m でありダイヤモンドアンビルセル中試料に対しても十分に使用できる。

放射光赤外光は、特に遠赤外領域において偏光度が高いため、あらかじめ試料の測定電場方向を、入射光自体の偏光方向に合わせておく必要がある。逆にこの強い偏光特性を利用して本研究では、傾斜ディラックコーンによる異方性情報の効率的な検出を試みている。

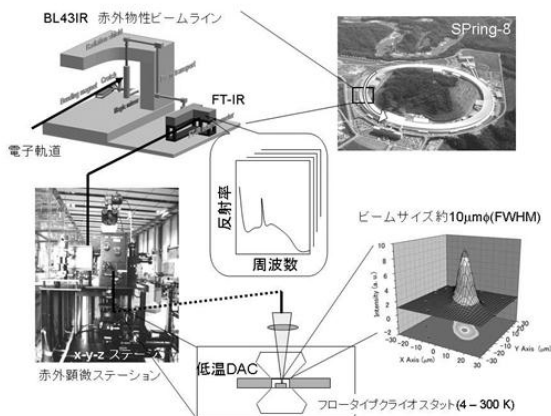


図1 SPring-8赤外物性ビームラインと顕微ステーション、ダイヤモンドアンビルセルの実験装置模式図

(3)やわらかい有機物質のダイヤモンドアンビルセル中での高圧光学測定技術開発

ダイヤモンドアンビルセル中での赤外反射測定は、無機化合物に対しては行われているが、有機物質に対してはこれまで、前例がほとんどない。このため、やわらかい有機物質に対して適切な圧力媒体の選定やアンビル面への試料のセッティング方法、圧力印加、温度変化の順序などを種々試しながら再現性が得られる実験条件・方法の確立に努めた。図2にセッティングしたダイヤモンドアンビルセル内部の写真を示す。直径約0.3 mmのガスケット穴(厚さ0.1mm)内部に試料と圧力モニター用のルビー微結晶を圧力媒体とともに封入してある。試料の測定面は、干渉を避けるためにダイヤモンドアンビル面に平行になるように張り付けている。参照用の金はガスケットとアンビルの間に挟まれている。反射率は、試料表面と参照用金箔からのスペクトルを割り算することで求めている。

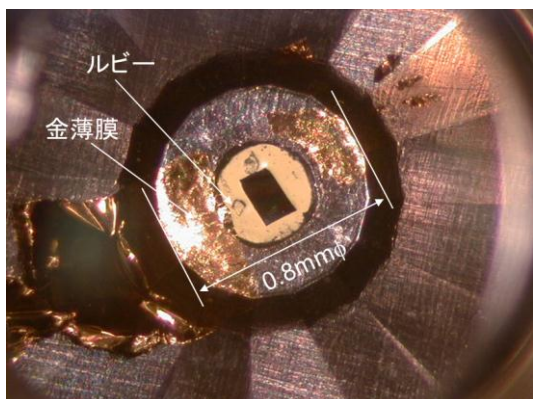


図2 ダイヤモンドアンビルセル内にセットした有機物質単結晶試料と圧力測定用のルビー。ガスケットとアンビルの間に参照用の金箔が挟まっている。

#### 4. 研究成果

本研究で得られた成果は、(1)やわらかい有機物質に対してダイヤモンド圧力セル中での高圧力下での光学スペクトル測定の確立と(2)有機導体 $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の高圧力ディラック電子状態における赤外光学スペクトル測定の2点である。(1)に関しては前項目の3. 研究方法の中に記しているの、研究成果としては(2)のスペクトル測定結果とその解釈・議論について以下に記す。

図3に、常圧(0 GPa, 上図)と3 GPa(下図)の赤外光学反射率( $E_{//b}$ -axis)を示す。常圧においては転移温度を挟んでスペクトル形状が大きく変化する。絶縁体化を反映して、約 $1000\text{cm}^{-1}$ 以下で反射率が大きく減少し、約 $1500\text{cm}^{-1}$ – $4000\text{cm}^{-1}$ のスペクトルウェイトが高エネルギー領域に移動する。圧力を印加し絶縁体化を抑制するとスペクトル形状に顕著な温度変化が現れなくなる。図3で示す3 GPaの圧力中では、ほぼ低温まで電荷秩序絶縁体状態が抑制され、ゼロギャップディラックコーン状態になっている。このとき $1000\text{cm}^{-1}$ 以下の反射率が増加し、プラズマエッジと考えられるエネルギーが約 $5000\text{cm}^{-1}$ から $6500\text{cm}^{-1}$ に増加している。これらは、低温でも金属的な振舞いが圧力印加により現れることに対応している。 $1500\text{cm}^{-1}$ 付近には、BEDT-TTF分子の中心炭素伸縮振動モード( $\nu_3$ )が強く表れるようになる。このモードは赤外不活性であるが、電荷との結合(emv結合)により赤外に現れると考えられる。圧力の印加によりこの振動モードが増強する原因は現在のところ不明である。

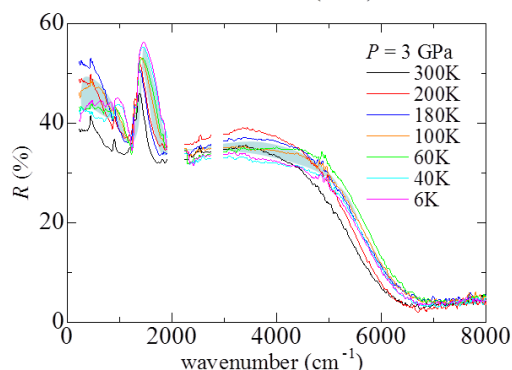
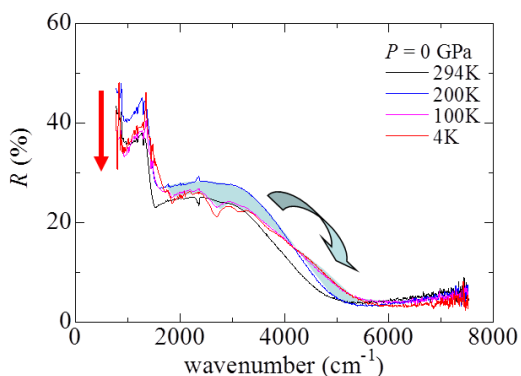


図 3 常圧(上図)、3GPa(下図)における  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の赤外反射スペクトル ( $E_{//b}$ -axis)

図 4 に、3GPa での反射率をクラマース・クロネック変換により求めた光学伝導度を示す。中赤外領域では約 200 S/cm 程度のエネルギーまた測定温度に寄らないスペクトルが現れる。ディラック状態では 2次元量子化伝導度に対応するエネルギーに寄らないスペクトルが期待され、グラフェンで観測されている。本物質の 2次元面間距離を考慮したバルク伝導度の大きさは約 230S/cm が予想され、測定結果に近い値である。一方で、ゼロギャップ状態では、10cm<sup>-1</sup> 程度までこの量子化伝導度が保たれることが期待されるが、500cm<sup>-1</sup> 以下で急激に減少し絶縁体的になっている。絶縁体的な様子は低温で顕著になり、圧力下でも金属性が保たれていないことを示している。図 5 に 250cm<sup>-1</sup> における電気伝導度の逆数(1/σ)の温度依存性を示す。40K 以上ではほぼ温度に依存しない一定値を示すが、40K 以下で急激に増加する。このような振舞いは直流電気抵抗でも見られており (Tajima *et al.*, EPL **80**, 47002 (2007)) なんらかの乱れに起因する局在による絶縁体化が生じている可能性がある。最近の理論研究により傾斜したディラックコーンによる異方的な伝度スペクトルはゼロギャップ点に対する化学ポテンシャルの大きさによって現れるエネルギーが変わるが、本物質で予想される化学ポテンシャルの大きさ(約 1meV)の時は約 100cm<sup>-1</sup> 以下にその異方性が現れる可能性が示された。現在のところ、この低エネルギー領域までの実験は行えていない。これは放射光からの遠赤外光の強度が 100cm<sup>-1</sup> 以下で急激に減少することとダイヤモンドアンビルセル利用による試料サイズの制限が大きいためである。本物質系におけるディラック電子状態の分光研究を進展させるためには、新たな光源の利用や大きな試料に対応できる光学用圧力印加方法の開発など技術的課題を解決する必要がある。

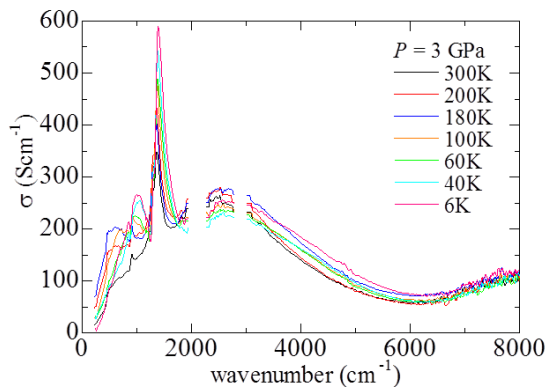


図 4 圧力(3GPa)中での  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の光学伝導度スペクトル

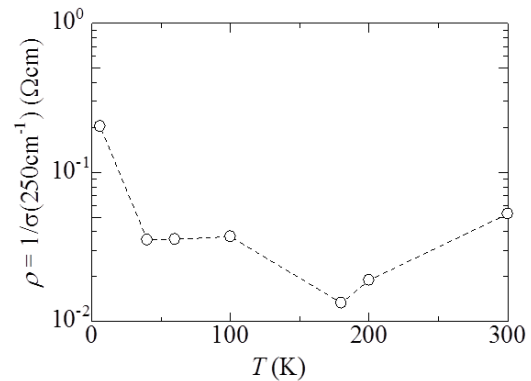


図 5 250cm<sup>-1</sup> における光学伝導度の逆数(1/σ)の温度依存性

## 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)

[学会発表] (計 2 件)

① 佐々木孝彦, 菅原洋紀, 小林典男, 岡村英二, 米山直樹, 池本夕佳, 森脇太郎  
 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の高圧力中赤外反射スペクトル、日本物理学会 2012 年秋季大会、2012 年 9 月 19 日、横浜国立大学

② 佐々木孝彦, 菅原洋紀, 小林典男, 岡村英二, 米山直樹, 池本夕佳, 森脇太郎  
 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の高圧下赤外反射測定、日本物理学会第 66 回年次大会、2011 年 3 月 25 日、新潟大学

[その他]

ホームページ等

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

## 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

なし

### (3) 連携研究者

岡村 英一 (OKAMURA HIDEKAZU)  
 神戸大学・理学研究科・准教授  
 研究者番号：00273756

池本 夕佳 (IKEMOTO YUKA)  
 (財)高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・副主幹研究員  
 研究者番号：70344398