

平成 30 年 5 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17688

研究課題名(和文) 電荷秩序系分子性導体の局在した電荷がもたらす非線形・巨大電場応答のプロセス解明

研究課題名(英文) Experimental study of the nonlinear responses due to the charge inhomogeneity in molecular conductors

研究代表者

伊藤 桂介 (ITO, Keisuke)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：10733256

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：BEDT-TTF系有機伝導体を舞台として、電荷の揺らぎや秩序パターンの拮抗によって生じる不均一状態を、光学測定を通じて観測した。電荷秩序系塩においては、高輝度放射光施設SPring-8の赤外ビームライン(BL43IR)を利用した赤外顕微分光により空間分解イメージングを行ったところ、転移温度近傍で金属相と絶縁体相の相分離と思われる空間イメージを取得し、そのダイナミクスを捉えることに成功した。またダイマーモット系塩においては、フェムト秒パルスを用いたテラヘルツ発生分光を行い、ダイマー内の電荷揺らぎに起因する反転対称性の破れを検出することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Macroscopic inhomogeneity due to the strongly correlated electrons in BEDT-TTF system was investigated by optical measurements. The phase separation between metal and insulator domains and its dynamics in charge ordered salts were observed by mid-infrared microscopy with synchrotron radiation. In addition, the spatial symmetry breaking in dimer-Mott type salts was investigated by femtosecond-pulse-induced terahertz emission spectroscopy.

研究分野：有機伝導体

キーワード：有機伝導体 赤外分光

1. 研究開始当初の背景

強相関電子系物質においては、しばしば外場（電場、磁場、圧力、光）による巨大かつ非線形な応答が観測される。その中でも分子性導体は、電子系・格子系のエネルギースケールが拮抗しており、電子相関と分子・格子の変形が結びつくことで多彩な準安定状態が表れ、外場に対して敏感な応答を示すことで知られている。負性微分抵抗や交流発振、電場誘起金属状態などの多彩かつ巨大な非線形現象は、その代表的な例である。

これらの非線形現象においては、強い電子間相互作用や電子・格子相互作用といった個々の相互作用が逐次的に相関し集団性を獲得することで、結果的に巨大・非線形なバルク応答へと至ると考えられている。この過程を解き明かすことは、非線形・非平衡系の物理として、また更なる劇的な外場応答を探索するための重要な課題として認識されている。

しかし、こうした集団性や、それに由来する不均一性を実験的に明らかにすることは難しい。その理由は、全く異なるエネルギースケールの物理現象である「ミクロな電荷不均一」、「電荷の集団応答」、「分子（格子）の変形」それぞれのダイナミクスが複雑に相関した結果生じる現象であるために、どのようなプローブ手法（実験手法）を用いて観測することが適切か、今に至るまで確立していないためである。

2. 研究の目的

そこで本研究では、BEDT-TTF 系有機伝導体を対象として、非線形性がもたらす特異な物理現象を、光学応答の観点から探索することを目指した。特に、微視的な電子相関がきっかけとなって生じる巨視的な不均一性を、高輝度放射光を用いた顕微赤外分光や、フェムト秒レーザーを用いたテラヘルツ発生分光により直接可視化することを目的とし、実験を行った。

3. 研究の方法

本研究で取り扱う BEDT-TTF 系有機伝導体は、BEDT-TTF 分子からなる二次元伝導面と、アニオン分子による絶縁層が交互に積み重なった層状有機伝導体である。BEDT-TTF 分子の配列様式やアニオン分子の種類が異なる多数の物質が存在し、金属、絶縁体、超伝導などの多彩な電子物性が発現することから、電子物性と巨視的な不均一性の相関を探る上で格好の舞台となる。本研究では、以下に示す二種類の物質を主な対象とした。

高輝度赤外放射光を用いた電荷不均一（相分離）の直接検出

θ -(BEDT-TTF)₂MM'(SCN)₄[M=Rb, Cs 等、M'=Co, Zn 等]（以下 θ -MM'）は、温度低下に伴い金属・絶縁体（電荷秩序）転移が起こる、電荷秩序系と呼ばれる物質群である。近

年、二次元面内の BEDT-TTF 分子配列によっては複数の電荷秩序パターンがエネルギー的に拮抗するために、急冷下では単一の強固な秩序が成長せず、不均一状態が生じる可能性が指摘され、注目を集めている [Kagawa *et al.*, *Nature Phys.* **9**, 419 (2013)]。

これまでの先行研究において、急冷によって電荷秩序転移が抑制されることが電氣的測定から明確に示されていたが、その状態における電子状態はよくわかっていない状況にあった。そこで、微視的な電子状態を調べるため、顕微赤外分光を行った。赤外に現れる分子振動モードのなかには、BEDT-TTF 分子の価数によって振動数及び強度が変化するモードが存在する。従って、そのモードに注目することで、微視的な電子状態の変化を知ることができる。試料サイズが微小であること、また空間分解測定へと発展させることを意図して、大型放射光施設 SPring-8 における顕微分光測定を行った。

テラヘルツ発生分光法を用いた空間反転対称性破れの探索

κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃（以下 κ -CN）は、BEDT-TTF 分子がダイマーを形成することで、実効的にハーフフィリングの電子状態を有する系である。強いオンサイトクーロン斥力により、ダイマーサイトに電荷が局在し、基底状態が絶縁体となる（ダイマーモット絶縁体）ことで知られていたが、近年になり、単純なダイマーモット絶縁体の描像を越え、ダイマー内での電荷揺らぎが存在し、それが低周波の誘電異常をもたらす可能性が指摘されている [Abdel-Jawad *et al.*, *Phys. Rev. B* **82**, 125119 (2010), Lunkenheimer *et al.*, *Nature Mat.* **11**, 755 (2012)]。

しかし、ダイマー内での電荷不均化は存在するとしても非常に微量と予想され、X線構造解析やラマン分光等の測定における検出限界を超えている。従って、不均一性の存在は輸送測定から間接的に議論されるに留まっており、実験的に直接プローブする手段が強く望まれていた。そこで本研究では、フェムト秒パルスを用いたテラヘルツ発生分光を用いて、本物質における不均一性を直接捉えることを目的とした。フェムト秒パルス照射によるテラヘルツ発生は、空間反転対称性の破れに由来した二次的非線形光学過程である。本系の場合、基底状態（電荷の偏りが無い状態）では空間反転対称性を持つが、ダイマー内の電荷不均化が生じると、その破れが生じると予想される。従って、テラヘルツ発生分光により空間反転対称性の破れを検出することで、ダイマー内電荷不均化の存在を実証できると期待される。

4. 研究成果

上記それぞれの実験について、主要な結果を以下に記す。

θ -TiZn における電荷不均一の観測

図1上段に、BEDT-TTF分子の ν_{27} と呼ばれる振動モードの赤外反射スペクトルを示す。温度低下に伴い、低温相で強度を増していることがわかる。これは、金属絶縁体転移(電荷秩序転移)により、各々のBEDT-TTF分子上に電荷が局在したことを反映したものである。そこで、転移温度付近において空間的に不均一なダイナミクスが存在するかを確かめるため、このモードをプローブとして試料全面の空間マッピングを試みた。図1下段は、試料上各点における ν_{27} モードの強度をパラメータとして空間マッピングを行った結果である。高温(175 K)および低温(167 K)では強度は測定全域にわたって一様であるが、転移温度付近において明確な島状の強度分布が観測された。この結果から、本物質において電荷秩序に関連した巨視的な相分離が生じることが強く示唆された。

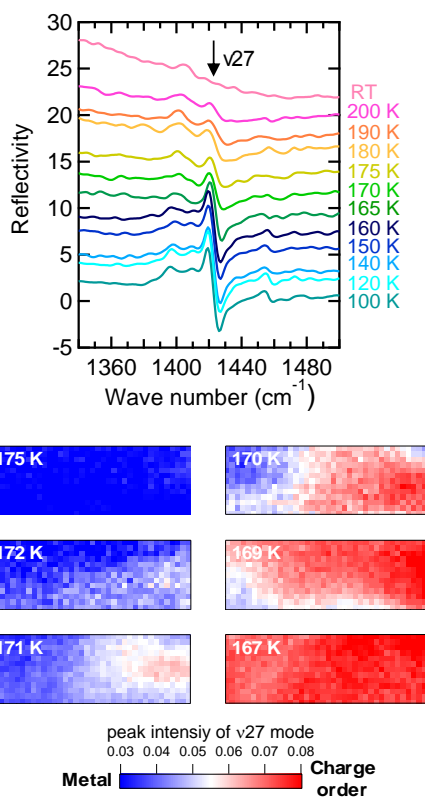


図1.(上段) θ -TlZnにおける ν_{27} 振動モード付近の反射スペクトル、(下段)ピーク強度を用いた空間マッピング。

κ -CNにおける空間反転対称性破れの観測
 図2(a)に、フェムト秒パルス(1.55 eV、25 fs)照射によって発生したテラヘルツ波の電場波形を示す。高温(>150 K)では発生は観測されないが、温度低下とともに明確なパルス波形が観測された。図2(b)は、発生したテラヘルツ波エネルギーの温度依存性である。発生は~150 K以下で観測され、低温に向け顕著に増大する。30 Kでの発生効率は無機非線形光学結晶(ZnTe)の1/2程度と高い効率を示しており、 κ -CNに空間反転対称性の破れが

存在することを示している。この空間反転対称性の破れと、外部電場によって駆動させる電荷ダイナミクスの関連を調べるため、 κ -CNの低温伝導特性を調べた。図2(c)に、いくつかの温度における電流電圧曲線を示す。高温ではオーミックな伝導特性を示すが、低温(<30 K)で負性微分抵抗の出現が観測された。こうした非線形伝導は、電荷ゆらぎを有するBEDT-TTF塩で見られるものと類似である。これらの物理現象、すなわち反転対称性の破れ、非線形伝導、誘電異常といった物理現象が類似の温度スケール(低温領域)で生じることから、 κ -CNの電子状態に対する電荷ゆらぎの重要性が強く示唆された。

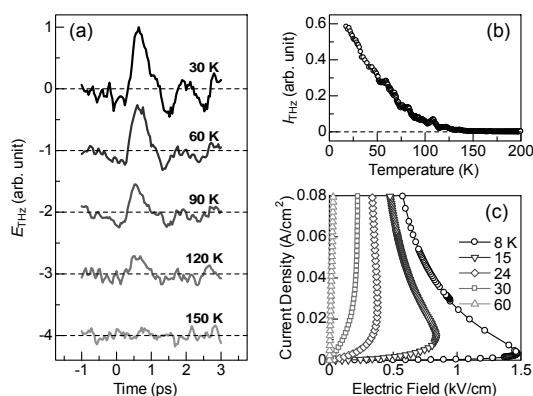


図2.(a)フェムト秒パルス照射で発生したテラヘルツ波の電場波形と(b)光強度の温度依存性。(c)抵抗測定により得られた電流電圧曲線。

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)

- [1] Y. Honma, K. Itoh (corresponding author), H. Masunaga, A. Fujiwara, T. Nishizaki, S. Iguchi, and T. Sasaki, "Mesoscopic 2D Charge Transport in Commonplace PEDOT:PSS Films", Adv. Electron. Mater. Vol. 4, pp. 1700490 (2018). 査読有
DOI:10.1002/aelm.201700490
- [2] S. Sasaki, K. Hashimoto, R. Kobayashi, K. Itoh, S. Iguchi, Y. Nishio, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, N. Yoneyama, M. Watanabe, A. Ueda, H. Mori, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami, J. Müller, and T. Sasaki, "Crystallization and vitrification of electrons in a glass-forming charge liquid", Science, Vol. 357, pp. 1381 (2017). 査読有
DOI:10.1126/science.aal3120
- [3] M. Shimosawa, K. Hashimoto, A. Ueda, Y. Suzuki, K. Sugii, S. Yamada, Y. Imai, R.

- Kobayashi, K. Itoh, S. Iguchi, M. Naka, S. Ishihara, H. Mori, T. Sasaki, and M. Yamashita, "Quantum-disordered state of magnetic and electric dipoles in an organic Mott system", Nat. Commun., Vol. 8, pp. 1821 (2017). 査読有
DOI:10.1038/s41467-017-01849-x
- [4] 伊藤桂介, 「導電性高分子 PEDOT/PSS 膜におけるメソスコピック二次元伝導」, C & I commun : colloid & interface communication : newsletter from DCSC, Vol. 42, pp. 24 (2017). 査読無
- [5] H. Itoh, K. Itoh, K. Goto, J. Ichimura, Y. Naito, K. Yamamoto, K. Yakushi, H. Kishida, and S. Iwai, "Ultrafast Optical Modulation of Efficiently-Generated Terahertz-Wave in Charge Ordered Organic Ferroelectrics", Springer Proceedings in Physics, Vol. 162, 616 (2015). 査読有
DOI:10.1364/UP.2014.09.Wed.P3.41
- [6] Y. Sagae, K. Yamada, T. Ishikawa, K. Itoh, H. Itoh, T. Sasaki, T. Nagata, J. Kano, T. Kambe, S. Ishihara, N. Ikeda, and S. Iwai, "10 fs Dynamics of Photoinduced Magnetic Transition in Double-Layered Charge Ordering in LuFe_2O_4 Under Interlayer Excitation", Springer Proceedings in Physics, Vol. 162, 252 (2015). 査読有
DOI:10.1364/UP.2014.08.Tue.P2.41
- 〔学会発表〕(計 25 件)
- [1] 川上洋平, 天野辰哉, 米山雄登, 赤嶺勇人, 伊藤弘毅, 川口玄太, 山本浩史, 岸田英夫, 伊藤桂介, 佐々木孝彦, 石原純夫, 田中康寛, 米満賢治, 岩井伸一郎, 「6 fs 単一サイクル光強電場による有機超伝導体の非線形電荷振動」, 日本物理学会第 73 回年次大会, 東京理科大学, 2018 年 3 月 25 日
- [2] 伊藤桂介, 増永啓康, 井口敏, 佐々木孝彦, 「導電性高分子 PEDOT:PSS における高度結晶化の時分割観測」, 日本物理学会第 73 回年次大会, 東京理科大学, 2018 年 3 月 23 日
- [3] K. Itoh, Y. Honma, H. Masunaga, A. Fujiwara, T. Nishizaki, S. Iguchi, and T. Sasaki, "Mesoscopic 2D Weak Localization in PEDOT/PSS Thick Films", 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2017), Miyagi, Japan, 2017/09/24
- [4] Y. Kawakami, T. Kato, Y. Yoneyama, T. Amano, H. Itoh, K. Itoh, T. Sasaki, Y. Nakamura, H. Kishida, L. Cario, E. Janod, B. Corraze, M. Lorenc, and S. Iwai, "Ultrafast orbital excitation by 6 fs pulse in V_2O_3 ", 6th International Conferences on Photoinduced Phase Transitions (PIPT6), Sendai, Japan, 2017/06/05
- [5] 米山雄登, 天野辰哉, 川上洋平, 伊藤弘毅, 米山直樹, 伊藤桂介, 佐々木孝彦, 米満賢治, 石原純夫, 岩井伸一郎, 「6 fs 単一サイクル赤外光によって生成される κ 型 ET 塩のドレスト電子状態」, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 岩手大学, 2017 年 3 月 22 日
- [6] 佐々木孝彦, 小林亮太, 大藏聖, 唐金裕也, 橋本顕一郎, 伊藤桂介, 井口敏, 森脇太郎, 池本夕佳, 「BEDT-TTF 系電荷秩序絶縁体へのエックス線照射効果」, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 岩手大学, 2017 年 3 月 22 日
- [7] 伊藤桂介, 本間優太, 井口敏, 佐々木孝彦, 「導電性高分子 PEDOT/PSS における電気伝導の階層性」, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 岩手大学, 2017 年 3 月 21 日
- [8] 佐々木智, 橋本顕一郎, 小林亮太, 伊藤桂介, 井口敏, 上田顕, 森初果, 小林賢介, 熊井玲児, 村上洋一, 佐々木孝彦, 「電荷ガラス形成物質 θ_m -(BEDT-TTF) $_2$ TlZn(SCN) $_4$ における幾何学的フラストレーションがもたらすエネルギーランドスケープ」, 日本物理学会第 72 回年次大会, 大阪大学, 2017 年 3 月 18 日
- [9] 川上洋平, 加藤隆寛, 米山雄登, 天野辰哉, 伊藤弘毅, 伊藤桂介, 佐々木孝彦, 中村優斗, 岸田英夫, Laurent Cario, Etienne Janod, Maciej Lorenc, Herve Cailleau, Eric Collet, 岩井伸一郎, 「反強磁性モット絶縁体 V_2O_3 の赤外 6 fs 分光」, 日本物理学会第 72 回年次大会, 大阪大学, 2017 年 3 月 18 日
- [10] 伊藤桂介, 本間優太, 浅野奈月, 増永啓康, 藤原明比古, 佐々木孝彦, 「導電性高分子 PEDOT/PSS の膜面直構造と光学応答」, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 金沢大学, 2016 年 9 月 14 日
- [11] 本間優太, 加藤悦久, 伊藤桂介, 西寄照和, 増永啓康, 藤原明比古, 佐々木孝彦, 「高次構造制御を行った導電性高分子 PEDOT/PSS の低温電気伝導特性」, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 金沢大学, 2016 年 9 月 14 日
- [12] 加藤隆寛, 内藤陽太, 米山雄登, 伊藤弘毅, 川上洋平, 伊藤桂介, 佐々木孝彦, Laurent Cario, Etienne Janod, Maciej Lorenc, Herve Cailleau, Eric Collet, 岩井伸一郎, 「 V_2O_3 の金属相における赤外 6 fs 分光 II」, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 金沢大学, 2016 年 9 月 14 日
- [13] 伊藤桂介, 橋本顕一郎, 小林亮太, 上田

頭, 森初果, 井口 敏, 佐々木孝彦, 「 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂におけるプロトン揺らぎをもたらす π 電子サーモクロミズム II」, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 金沢大学, 2016 年 9 月 13 日

[14] 本間優太, 浅野奈月, 加藤悦久, 伊藤桂介, 内田翔悟, 西寄照和, 増永啓康, 藤原明比古, 佐々木孝彦, 「導電性高分子 PEDOT/PSS 配向膜の低温電子輸送特性」, 日本物理学会第 71 回年次大会, 東北学院大学, 2016 年 3 月 21 日

[15] 加藤悦久, 本間優太, 浅野奈月, 伊藤桂介, 佐々木孝彦, 「導電性高分子 PEDOT/PSS の高伝導化に伴う低温電子状態変化」, 日本物理学会第 71 回年次大会, 東北学院大学, 2016 年 3 月 21 日

[16] 佐々木智, 橋本顕一郎, 井口敏, 小林亮太, 伊藤桂介, 黒子めぐみ, 大嶋一樹, 田嶋尚也, 西尾豊, 森脇太郎, 池本夕佳, 上田顕, 森初果, 小林賢介, 熊井玲児, 村上洋一, 佐々木孝彦, 「電荷秩序系有機導体 θ_m -(BEDT-TTF)₂TlZn(SCN)₄ における電荷自由度の液体 固体転移」, 日本物理学会第 71 回年次大会, 東北学院大学, 2016 年 3 月 19 日

[17] 加藤隆寛, 内藤陽太, 伊藤弘毅, 川上洋平, 伊藤桂介, 佐々木孝彦, 岩井伸一郎, Laurent Cario, Etienne Janod, Maciej Lorenc, Herve Cailleau, Eric Collet, 「V₂O₃ の金属相における赤外 6 fs 分光」, 日本物理学会第 71 回年次大会, 東北学院大学, 2016 年 3 月 19 日

[18] 伊藤桂介, 橋本顕一郎, 小林亮太, 黒子めぐみ, 上田顕, 森初果, 井口敏, 佐々木孝彦, 「 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂ におけるプロトン揺らぎをもたらす π 電子サーモクロミズム」, 日本物理学会第 71 回年次大会, 東北学院大学, 2016 年 3 月 19 日

[19] Y. Honma, N. Asano, Y. Kato, K. Itoh, M.A. Guziak, T. Nishizaki, H. Masunaga, A. Fujiwara, and T. Sasaki, "Electrical conduction properties in oriented films of conductive polymer PEDOT/PSS", The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), Hawaii, USA, 2015/12/15

[20] K. Itoh, Y. Honma, N. Asano, and T. Sasaki, "Out-of-plane structural and optical properties of solvent-treated PEDOT/PSS films", International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), Hawaii, USA, 2015/12/15

[21] K. Itoh, H. Itoh, N. Yoneyama, T. Sasaki, and S. Iwai, "Observation of spatial symmetry

breaking in κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ by terahertz emission spectroscopy", The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), Hawaii, USA, 2015/12/15

[22] 佐々木智, 井口敏, 橋本顕一郎, 伊藤桂介, 小林亮太, 大嶋一樹, 田嶋尚也, 西尾豊, 森脇太郎, 池本夕佳, 佐々木孝彦, 「 θ_m -(BEDT-TTF)₂TlZn(SCN)₄ における不均一な電荷秩序状態」, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 関西大学, 2015 年 9 月 18 日

[23] 伊藤桂介, 橋本顕一郎, 井口敏, 小林亮太, 上田顕, 森初果, 佐々木孝彦, 「 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂ における水素結合がもたらす強誘電性 II: 分光測定」, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 関西大学, 2015 年 9 月 18 日

[24] 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 -H₃(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, 関西大学, 2015 年 9 月 18 日

[25] K. Itoh, H. Itoh, N. Yoneyama, T. Sasaki, and S. Iwai, "Spatial Symmetry Breaking in κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ Investigated by Terahertz Emission Spectroscopy", 11th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2015), Bad Gögging, Germany, 2015/09/06

〔図書〕(計 0 件)

〔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/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 桂介 (ITOH, Keisuke)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号: 10733256

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

佐々木 孝彦 (SASAKI, Takahiko)

井口 敏 (IGUCHI, Satoshi)
橋本 顕一郎 (HASHIMOTO, Kenichiro)
岩井 伸一郎 (IWAI, Shinichiro)
伊藤 弘毅 (ITOH, Hirotake)