

平成 22 年 6 月 2 日現在

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2007～2009

課題番号：19350074

研究課題名 (和文) 電荷秩序系を中心とする不均一な電子状態をもつ電荷移動塩の研究

研究課題名 (英文) Study of the charge-transfer salts with inhomogeneous electronic structure focusing on a charge-order system

研究代表者

薬師 久弥 (YAKUSHI KYUYA)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・教授

研究者番号：20011695

研究成果の概要 (和文)：電荷秩序系とよばれる 2:1 の組成をもつ物質 ($M_2^+X^-$) を中心にして空間的に不均一な電子状態をとる物質の研究を行った。(1) 相転移温度近傍の広い温度領域で高温相と低温相が共存する物質を発見した。(2) 超電導相近傍の低温・高圧状態において異なる電子状態が共存している物質を発見した。(3) 電子強誘電体というこれまでと異なる原理に基づく強誘電体の分域 (ドメイン) の観測に成功した。(4) 長距離電荷秩序が崩壊した高伝導状態の局在的な性質を明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：We have investigated the inhomogeneous electronic states of charge-ordered system which consists of $M_2^+X^-$ composition. (1) We found an inhomogeneous coexistence phase of high- and low-temperature phases in a wide transition-temperature region. (2) We found an inhomogeneous coexistence phase near the superconducting phase in high-pressure and low-temperature region of electronic phase diagram. (3) Ferroelectric domains of electron ferroelectrics were observed using the interference method combined with SHG microscope. (4) We have shown that the high-conductivity state near a charge-ordered phase is not metallic but dynamically localized.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
2008年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2009年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
年度			
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野：物理化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：分子導体、電荷移動塩、電荷秩序、相転移、赤外ラマン分光、反射分光

1. 研究開始当初の背景

電荷秩序系とよばれる 2:1 の組成をもつ多くの物質 ($M_2^+X^-$; M は分子、X はイオン)

が電荷秩序状態への相転移をおこす。高伝導相は金属相と呼ばれていたが、電気抵抗が負の温度係数をもつなどその電子状態は

よく分かっていなかった。また、様々な電子相のゆらぎ（短距離秩序相関）が指摘され、X線散漫散乱などによって研究されていたが、超格子のでない物質におけるゆらぎも想像はされつつも実験で検知されていなかった。また、相転移温度近傍で高温相と低温相が共存する物質は知られていなかった。さらに、 α -(ET)₂I₃が電荷秩序相転移に伴って第2高調波を発生する事を見出していたが、自発分極をもつ領域がどの程度の大きさをもつかは分かっていなかった。また、電荷秩序相転移に伴って強誘電性を示す物質は(TMTTF)₂X系と α -(ET)₂I₃のみであり、同様な性質を示す物質を増やすことが求められていた。

2. 研究の目的

不均一な電子状態をもつ物質の分域の大きさに関する情報とゆらぎの時間スケールに関する情報を得ることを目的としている。

(1) 電荷秩序系分子導体の高伝導相が金属状態をとるのかそれとも局在電子が拡散的に伝導しているのかを明らかにする。

(2) X線回折で検出できない α -型ET塩におけるゆらぎを赤外ラマン分光法で観測し、その時間スケールを明らかにする。

(3) 相転移温度近傍で高温相と低温相が共存する物質を探索し、各相の分域の大きさ（ドメインサイズ）を計測する。

(4) α -(ET)₂I₃の強誘電相における分域分布を観測して、自発分極をもつ分域の大きさを計測する。また、電荷秩序相転移に伴ってSHGを発生する強誘電性の物質を探索する。

3. 研究の方法

(1) 申請者は電荷に敏感な分子内振動モードが分子上の電荷を検知する良い探針となる事を提唱してきた。この方法を用いて相転移温度上下の電子状態の違いを調べた。異なる電子状態をもつ電子相の空間分布は顕微ラマン分光法（空間分解能 2 μ m）を用い、低温・高圧力下で観測した。時間ゆらぎの速さは電荷に敏感な分子内振動モードの線幅を解析して求めた。

(2) 光学電気伝導度の温度依存性を解析して伝導電子の金属状態からのずれ（局在性）を検出するために、低エネルギー領域（50 cm^{-1} - 10,000 cm^{-1} ）で反射率を測定する装置を独自の設計に基づいて自作した。

(3) 強誘電性の発現や、強誘電分域の観測を行うために、レーザーを走査して第2高調波を観測するSHG顕微鏡を自作した。

4. 研究成果

(1) (npBifc)(TCNQ)₃は130 K付近に価数の

変化を伴う一次相転移を起こす。この相転移は60 Kにも及ぶ幅広い転移幅を持つ。この幅広い相転移は従来知られているスピントロニクス相転移やリクサーとは異なり、高温相と低温相の巨視的な分域が共存している相転移であることをX線回折と顕微ラマン分光法で明らかにした。つまり、60 Kの温度幅の間でこの高温相と低温相の体積分率が入れ替わっている。例えば、水が氷に相転移するとき両者が共存できるのは1気圧下では0 $^{\circ}$ Cのみであるから、この相転移は異常である。この物質は相転移に伴って3%もの大きな体積変化をしめす。この異常な相転移の原因はこの体積収縮に伴う結晶内歪にあるという現象論的なモデルを提唱した。一次相転移を記述するギンツブルグ-ランダウの自由エネルギー曲線に歪みをパラメータとして加える事によって、巨視的な分域が共存する不均一な状態を安定化させることができる。

(2) β -(meso-DMBEDT-TTF)₂PF₆の金属絶縁体転移は静水圧によって抑制され、超伝導転移を示すことが知られている。赤外・ラマン分光法を用いて、この物質の絶縁相に長距離秩序をもつ電荷秩序相と短距離秩序をもつ電荷均一相があることを明らかにした。高圧力下でラマン分光を行って、図1に示すような温度圧力相図を作成した結果、長距離秩序をもつ電荷秩序相は超伝導相に直接接してはいないことを明らかにした。また、高圧力下では、上記の2種類の電子相が共存する不均一な状態の温度・圧力領域が大幅に広がっていることを見出した。圧力セル内の圧力むらを精査した結果、圧力むらによるものではない。圧力によっ

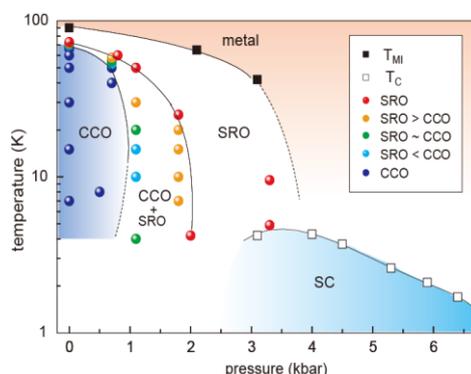


図1 温度圧力相図。CCOは長距離電荷秩序相、SROは短距離電荷秩序相、SCは超伝導相。>などの記号は体積分率の大小関係を示す。

て生じた結晶内歪により、不均一な電子状

態が安定化されたのであろうと推測している。相図上の広い領域で不均一な共存相が見つかったのはこの物質が初めてである。

(3) 非線形分光法 (SHG顕微鏡) を用いて新しい強誘電体の探索を行った。 α -(ET) $_2$ I $_3$ における強誘電相の発見に続いて、 α -(ET) $_2$ I $_2$ Br と α -(ET) $_2$ I $_2$ Br $_2$ において新たな強誘電相を見出した。特に後者の物質においては電気抵抗の急速な増大が起こる210 K よりもずっと低温の160 Kから発現する事が分かった。また、電気分極の成長も低温まで飽和せず、構造的な特徴からフェリ強誘電相の可能性がある。SHG顕微鏡と第2高調波の干渉を利用した方法を用いて、 α -(ET) $_2$ I $_3$ の対抗分極をもつ分域 (ドメイン) を可視化する事に成功した。この実験によって強誘電相分域が数100 μ m にも及ぶ大きさをもっている事を明らかにした。この強誘電体は従来のイオンが変位 (変位型) あるいは秩序化 (秩序無秩序型) する型と異なり、伝導電子が局在化する事によって電子によって作られる電子強誘電体と位置付けられる新しい強誘電体である。

(4) バンド幅の狭い α' -(ET) $_2$ I $_2$ Br $_2$ の赤外・ラマンスペクトル、遠赤外-近赤外領域の光学伝導度、電気抵抗、静磁化率の測定を行って、この物質の210 Kにおける相転移が図2に示すような電荷秩序状態から電荷無秩序状態への秩序無秩序型の相転移であることを明らかにした。

このモデルは遠赤外から赤外領域における光学伝導度の相転移に伴う変化を定性的に説明する事ができる。高温相の電子状態が、金属ではなく電荷が一分子に局在しながら拡散的に移動している局在性の強い伝導性の電子状態であることを示した有機物では最初の例であると考えられる。また、この物質に静水圧を加えると 1.4 GPa 以上の圧力で金属化し、モット絶縁体系、あるいは密度波系へと移り変わることをラマン分光法に

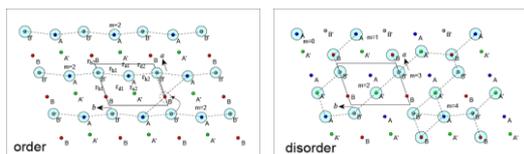


図 2 秩序無秩序転移モデル。青の丸印が正孔が局在している場所を表す。右の無秩序相では正孔は乱雑にホッピングしており、この図はスナップショット図である。

より明らかにした。

(5) バンド幅の比較的狭い α -(ET) $_2$ I $_3$ の電荷鋭敏振動バンドはバンド幅が広く安定な金属相を持つ α -(ET) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$ の電荷鋭敏バンドに比べて線幅が2倍以上広い。このことから、 α -(ET) $_2$ I $_3$ の電荷が熱ゆらぎによって平均の電荷の周りを動的に揺らいていると結論した。ラマン活性な電荷鋭敏バンドの振動数がガウス過程でゆらいているというモデルをもちいてゆらぎの速さを1-22 cm^{-1} と推定することができた。また、遠赤外領域までの光学電気伝導を測定し、この物質の金属相がゼロエネルギーピーク (ドルーデピーク) をもたない、つまり、図3の様に過減衰状態にあることを明らかにした。この状態は、熱ゆらぎによって電子が強く散乱されているという状況と一致する現象である。 α -(ET) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$ の線幅は狭いとはいえ、他の電荷に敏感ではないエチレン基の変角振動バンドに比べると幅広い。このことは、安定な金属相をもつ α -(ET) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$ もゆらぎの影響を受けていることを示している。電荷秩序ゆらぎについては従来X線回折を用いて議論されてきた。 α 型のET塩は電荷秩序状態で超格子を作らないためにゆらぎの情報を得るのにX線回折法を使用することができないために、ゆらぎについては理論的な示唆はあるものも実験的には捉えられていない状況であった。この研究では分子のもつ電荷に応じて共鳴周波数を大きくシフトする電荷鋭敏バンドを用いてゆらぎに関する実験的な証拠を得ることができたところに意義がある。

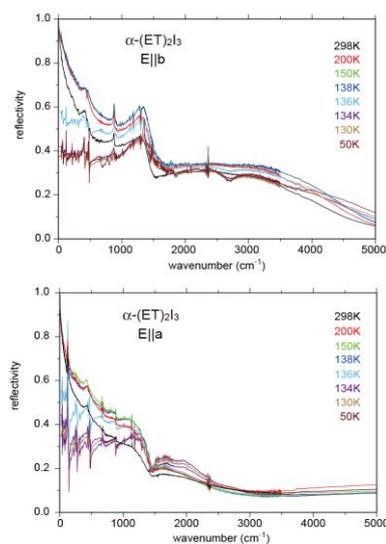


図 3 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の偏光反射スペクトル。金属相でも金属特有のプラズマ端が見えない。

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) 全て査読有

[雑誌論文] (計 32 件)

- ① Direct observation of ferroelectric domains created by Wigner crystallization of electrons in α -[bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene] $_2$ I $_3$, K. Yamamoto, A. Kowalska, and K. Yakushi, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 122901 (2010).
- ② Terahertz responses of high-temperature metallic phase and photoinduced metallic state in ferroelectric charge-ordered organic salt, H. Nakaya, K. Itho, Y. Takahashi, H. Itoh, S. Iwai, S. Saito, K. Yamamoto, and K. Yakushi, *Phys. Rev. B*, **81**, 15511 (2010).
- ③ Evidence for an exchange interaction between donor and acceptor layers in β' -(BEDT-TTF)(TCNQ), Y. Eto, A. Kawamoto, N. Matsunaga, K. Kumagai, K. Yamamoto, and K. Yakushi, *Phys. Rev. B*, **80**, 174506 (5) (2009).
- ④ Flexibility of paramagnetic (d^1) organometallic dithiolene complex [Cp $_2$ Mo(dmit)] $^{+}$ studied by Raman spectroscopy, Roman Świetlik, Andrzej Łapiński, Marc Fourmigué, and Kyuya Yakushi, *J. Raman Spectrosc.* **40**, 2092-2098 (2009).
- ⑤ Superconductivity competitive with checkerboard-type charge ordering in organic conductor β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$, N. Morinaka, K. Takabayashi, R. Chiba, F. Yoshikane, S. Niizeki, M. Tanaka, K. Yakushi, M. Koeda, M. Hedo, T. Fujiwara, Y. Uwatoko, Y. Nishio, K. Kajita, and H. Mori, *Phys. Rev. B*, **80**, 092508 (4) (2009).
- ⑥ Charge order-disorder phase transition in α' -(BEDT-TTF) $_2$ I Br_2 , Y. Yue, C. Nakano, K. Yamamoto, M. Uruichi, R. Wojciechowski, M. Inokuchi, and K. Yakushi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 044701 (10) (2009).
- ⑦ Room Temperature First-Order Phase Transition in a Molecular Conductor (MeEDO-TTF) $_2$ PF $_6$, Xiangfeng Shao,^P Yoshiaki Nakano,^P Masafumi Sakata,^P Hideki Yamochi,^P Yukihiro Yoshida,^P Mitsuhiko Maesato,^P Mikio Uruichi,^P Kyuya Yakushi,^P Tsuyoshi Murata,^P Akihiro Otsuka,^P Gunzi Saito,^P Shin-ya Koshihara, Koichiro Tanaka, *Chem. Mater.*, **20**, 7551-7562 (2008).
- ⑧ Infrared and Raman spectroscopic study of BDA-TTP [1,5-bis(1,3-dithian-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene] and its charge-transfer salts, M. Uruichi, C. Nakano, M. Tanaka, K. Yakushi, T. Kaihatsu, and J. Yamada, *Solid State Commun.* **47**, 484-489 (2008).
- ⑨ Charge-ordering phase transition in α' -(BEDT-TTF) $_2$ I Br_2 , Y. Yue, C. Nakano, K. Yamamoto, M. Uruichi, K. Yakushi, and A. Kawamoto, *J. Phys.: Conf. Ser.* **132**, 012007 (7) (2008).
- ⑩ Strong optical nonlinearity and its ultrafast response associated with electron ferroelectricity in an organic conductor, K. Yamamoto, S. Iwata, S. Boyko, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, C. Okabe, N. Nishi, and K. Yakushi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 074709 (6) (2008).
- ⑪ Inhomogeneous site-charges at the boundary between the insulating, superconducting, and metallic phases of β'' -type ET molecular charge-transfer salts, (ET=bisethylene-dithiatetrathiafulvalene), T. Yamamoto, H. M. Yamamoto, R. Kato, M. Uruichi, K. Yakushi, H. Akutsu, A. Sato-Akutsu, A. Kawamoto, S. S. Turner, and P. Day, *Phys. Rev. B*, **77**, 205120 (14) (2008).
- ⑫ Hydrostatic pressure effect on photoinduced insulator-to-metal transition in layered organic salt α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$, S. Iwai, K. Yamamoto, F. Hiramatsu, H. Nakaya, Y. Kawakami, and K. Yakushi, *Phys. Rev. B*, **77**, 125131 (5) (2008).
- ⑬ Charge-ordering phase transition in β -(DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ neighboring on a superconducting state, M. Tanaka, K. Yamamoto, M. Uruichi, T. Yamamoto, K. Yakushi, S. Kimura, and H. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 024714 (8) (2008).
- ⑭ Two-phase coexistence in the monovalent-to-divalent phase transition in dineopentylbiferrocene-fluorotetracyanoquinodimethane, (npBifc-(F $_1$ TCNQ) $_3$), charge-transfer salt, M. Uruichi, Y. Yue, K. Yakushi, and T. Mochida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 124707 (2007).
- ⑮ Charge ordered state and frustration of the site-charges in (ET) $_3$ Te $_2$ I $_6$ and (BETS) $_2$ Te $_2$ I $_6$, T. Yamamoto, J. Eda, A. Nakao, R. Kato, and K. Yakushi, *Phys. Rev. B*, **75**, 205132 (17) (2007).
- ⑯ Photoinduced melting of stripe-type charge order and metallic-domain formation in layered BEDT-TTF based salt, S. Iwai, K.

Yamamoto, A. Kashiwazaki, H. Nakaya, K. Yakushi, H. Okamoto, and H. Mori, and Y. Nishio, Phys. Rev. Lett., 98, 09740 (4) (2007).

[学会発表] (計 84 件)

- ① α -(BEDT-TTF)₂I₃における電荷秩序ゆらぎと光学電気伝導度、薬師久弥、Yue Yue、山本薫、売市幹大、比江島俊浩、河本充司、日本物理学会第65回年次大会、21pGT6、岡山大学津島キャンパス、2010年3月21日
- ② Charge fluctuation of the superconducting molecular crystals, T. Yamamoto, Y. Nakazawa, R. Kato, K. Yakushi, H. Akutsu, A.-S. Akutsu, H. Yamamoto, S. S. Turner, P. Day, The 8th international symposium on crystalline organic metals, superconductors, and Ferromagnets (ISCOM2009), Niseko, Hokkaido, September 12-17, 2009.
- ③ Improper Ferroelectric transition in α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ studied by nonlinear optical microscope, K. Yamamoto, A. Kowalska, C. Nakano, K. Yakushi, The 8th international symposium on crystalline organic metals, superconductors, and Ferromagnets (ISCOM2009), Niseko, Hokkaido, September 12-17, 2009.
- ④ Charge order-disorder phase transition in α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂, Y. Yue, C. Nakano, K. Yamamoto, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Inokuchi, R. Wojciechowski, A. Kawamoto, The 8th international symposium on crystalline organic metals, superconductors, and Ferromagnets (ISCOM2009), Niseko, Hokkaido, September 12-17, 2009.
- ⑤ Infrared and Raman Studies of α -(BEDT-TTF)₂MHg(SCN)₄ with M=K and NH₄ at low temperature –the charge ordering fluctuation with breaking the inversion symmetry, T. Hiejima, S. Yamada, M. Uruichi, K. Yakushi, The 8th international symposium on crystalline organic metals, superconductors, and Ferromagnets (ISCOM2009), Niseko, Hokkaido, September 12-17, 2009.
- ⑥ 静水圧下における α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂のSHG分布、山本薫、薬師久弥、日本物理学会秋季大会、25aYC-9、熊本大学、2009年9月25日
- ⑦ Charge order and its fluctuation in α -type BEDT-TTF charge-transfer salts, Y. Yue, C. Nakano, K. Yamamoto, M. Uruichi, K. Yakushi, T. Hiejima, and A. Kawamoto, 第三回分子科学討論会、2P049、名古屋大学東山キャンパス、2009年9月22日
- ⑧ 光学SHGによる α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂の強誘電体転移の観測、山本薫、Aneta Kowalska、薬師久弥、第三回分子科学討論会、3C10、名古屋大学東山キャンパス、2009年9月23日
- ⑨ Order-disorder phase transition of α' -(ET)₂IBr₂, Y. Yue, C. Nakano, K. Yamamoto, M. Uruichi, K. Yakushi, A. Kawamoto, 日本物理学会第64年次大会、30pYF-6、立教大学、2009年3月30日
- ⑩ α' -(ET)₂IBr₂ の高圧下の電子状態、薬師久弥、楽悦、中野千賀子、山本薫、売市幹大、R. ヴォイチェコフスキー、井口 眞、河本充司、日本物理学会第64年次大会、30pYF-7、立教大学、2009年3月30日
- ⑪ Charge-ordering phase transition in α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ studied by infrared, Raman, and far-infrared spectroscopy, Y. Yue, C. Nakano, K. Yamamoto, M. Uruichi, K. Yakushi, A. Kawamoto, 第63回日本物理学会、22aTC-13、岩手大学、2008年9月22日
- ⑫ Infrared and Raman studies of α -type BEDT-TTF salts, K. Yakushi, ISMC2008, Okazaki, July, 23-25 (2008).
- ⑬ SHG干渉顕微鏡による α -(BEDT-TTF)₂I₃の強誘電ドメイン観測、山本薫、Kowalska Aneta、中野千賀子、薬師久弥、日本物理学会第63回年次大会、24aWA6、2008年3月24日
- ⑭ Raman studies of pressure-temperature phase diagram of β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ involving charge-ordering and superconducting phases, Masayuki Tanaka, Kaoru Yamamoto, Kyuya Yakushi, Shinya Kimura, Hatsumi Mori, P133, Peniscola, Spain, 24-29, September, 2007.
- ⑮ Coexistence of macroscopic two phases in the transition temperature width of 100-160 K in (npBifc)(TCNQ)₃, Mikio Uruichi, Kyuya Yakushi, and Tomoyuki Mochida, P146, Peniscola, Spain, 24-29, September, 2007.
- ⑯ Optical observation of ferroelectric domains in α -(BEDT-TTF)₂I₃ by a two-beam interference microscope, Kaoru Yamamoto, Aneta Kowalska, and Kyuya Yakushi, P148, Peniscola, Spain, 24-29, September, 2007.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

薬師 久弥 (YAKUSHI KYUYA)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・
教授

研究者番号：20011695

(2) 研究分担者

山本 薫 (YAMAMOTO KAORU)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・
助教

研究者番号：90321063

(H20：連携研究者)

売市幹大 (URUICHI MIKIO)

分子科学研究所・技術課・技術職員

研究者番号：70390680

(H20：連携研究者)