

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540357

研究課題名(和文) 電荷 - スピン自由度の結合 - 非結合系におけるベリー位相物性の開拓

研究課題名(英文) Exploitation of material physics related to the Berry's phase in the charge-spin coupled or decoupled system

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：分子の2量体で構成される物質で、もし、2量体の片方の分子に電荷が偏ると、その2量体には電気双極子が発生する。有機分子性結晶において、このような分子の電荷位置の偏りによる新しい誘電性発現の可能性が示唆されている。そこで、(BEDT-TTF)₂X、(TTM-TTP)_Xで表される有機分子性結晶において、ダイマー内、分子内における電荷位置自由度のゆらぎによる誘電性の探索とその理解を目指し、それらに関連した総合的な誘電性の研究を行い、いくつかの物質で結晶内の乱れも関連した、分極領域の成長による誘電率の異常増加や低温での凍結、不均一な電気分極などを発見した。

研究成果の概要(英文)：In a material composed of molecular dimer, when electrons shift to either molecule of the dimer, dipole moments appear. In some organic molecular crystals, such a new dielectricity by the positional shift of electrons in molecules is suggested. In order to search for and understand the dielectricity induced by the fluctuations of positional degrees of freedom of the charge in the dimer and molecular, we systematically studied the dielectricity in molecular compounds, (BEDT-TTF)_X and (TTM-TTP)_X. We have found that anomalous enhancement of dielectric constant due to the growth of polar domain, freezing of the domain at low temperatures, and inhomogeneous electric polarizations in relation to randomness in the crystals.

研究分野：物性物理

キーワード：誘電体 強相関電子系 有機分子 乱れ

1. 研究開始当初の背景

近年、BEDT-TTF分子で構成されるいくつかの有機ダイマーモット絶縁体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ (以下、 κ -CN) や κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl (以下、 κ -Cl) において、低温で特異的な誘電応答を示すことが分かって来た。BEDT-TTF分子がダイマー構造をとった場合、ダイマー内の電荷位置が片方の分子に偏る可能性がある。そのダイマー内電荷位置に関する自由度があるため、特異的な誘電応答が引き起こされている可能性が示唆されていた。この電荷自由度に関連して、 κ -CNの量子スピン液体的振る舞いや κ -Clのマルチフェロイック性が議論され始めた。電荷自由度とともにスピン自由度ももつモット転移系物質では、電荷-スピン自由度の結合した特徴的な物性を示すことが期待され、またその現象を理解することで、新たな機能性物質の開拓が可能となる。

2. 研究の目的

そこで、本研究では、異常な誘電率応答を示す強相関有機分子ダイマーモット型絶縁体において、異常に関わる誘電、磁気応答の相関関係を観測し、量子位相の観点から解明することで、電荷-スピン自由度の強い結合による創発物性における量子位相の重要性を検証することを目的とした。

特に量子スピン液体 κ -CN と反強磁性絶縁体 β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ (以下、 β' -ICl₂) を比較対照の基準物質として、量子ベリー位相やスピнкаイラリティーに起因する電気、磁気感受率の異方性、非線形性、低周波ダイナミクスの異常の有無を明らかにすることとした。

3. 研究の方法

研究で使用した試料は研究室内で既に合成されていたものや外部から提供を受けた単結晶試料を用いた。DC、ACの電気抵抗率、誘電率、焦電流等の測定、さらにそれらの磁場下での測定等を行った。SQUIDによる磁化率の測定も行った。静電場下での赤外分光測定も行った。

4. 研究成果

主な成果について述べる。

(1) ダイマー型モット絶縁体 β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ での新たな誘電異常の発見

β' -ICl₂ は典型的なダイマー型モット絶縁体として知られている。0.23eV程度のギャッ

プを持ち、22Kで反強磁性へ転移する。

この物質の誘電性を測定し、80-120 K にピークを持った誘電率の異常があることが分かった。このピーク構造の特徴は、キュリーワイス的な低温での増大と、大きな周波数依存性である。ピーク位置の周波数依存性から強誘電リラクサーやスピングラス磁性体に見られるような不均一性が存在することが分かった。このガラス的な振る舞いを Vogel-Fulcher 則によって解析し、電荷の凍結温度 23K、特徴的な周波数、約 10⁸Hz 等を明らかにした。また、焦電流測定によって 63K 以下で 10nC/cm² 程度の電気分極を観測した。この大きさは電場強度によって増加し、5 kV/cm 程度では飽和しなかった。キュリーワイス則による解析を踏まえると、この分極の大きさは 10% 程度のダイマー内電荷不均化が引き起こされた双極子を持つ領域が試料内に 1% 以下程度存在することが示唆された。磁気転移温度と見積もられた電荷の凍結温度がほぼ同じであることから磁気-誘電応答の結合が示唆された。そこで、磁場下での測定を行ったが、誘電率に置いては有意な差は観測されなかった。

(2) 多軌道分子系 (TTM-TTP)_X における分子内電荷自由度による誘電異常の観測

(TTM-TTP)_X (X=I3, AuI2) は TTM-TTP ドナー分子上の電子相関効果によってモット絶縁体転移 (X=I3)、電荷秩序絶縁体転移 (X=AuI2) を起こすことが知られている。TTM-TTP 分子は分子内に 2 つのセグメントがあり、その 2 つの軌道の重ね合わせで分子軌道が表される。X=AuI2 の電荷秩序状態では 1 分子内のセグメント間で電荷密度に差が生じている。そのため、TTM-TTP 分子は、BEDT-TTF 系のダイマー型モット絶縁体とは異なり、分子内で電荷位置の自由度が存在することになる。

この系の誘電応答を詳細に調べることで、TTM-TTP 分子内の電荷自由度による特徴的な誘電応答の増大と、低温での凍結の様子を観測した。結晶内での TTM-TTP 分子の配列は 1 次元性であり、1 次元鎖に垂直に、分子の長軸、短軸方向での誘電率測定を行い分子長軸方向にのみ大きな異常が現れることが分かった。この異方性から TTM-TTP 分子のセグメント間の電荷移動による誘電率の増大によって異常が引き起こされていると考えられる。より低温では、誘電率の減少が見られ、低温での電荷ゆらぎが消失していくことが示唆された。この電荷ゆらぎは体積 1% 程度の領域で起こっていると見積もられ、電荷秩序が不整合な位置やスピニングレットを取れなかった部分などが影響していると考えられる。

(3) X線照射した κ -CN における乱れの効果

いくつかのダイマー型モット絶縁体系での誘電異常の探索から、結晶内での電子系の乱れが誘電異常に大きく関わっていることが示唆されてきた。そのため、最も詳細な実験が行われている k-CN において、乱れを系統的に導入しながら、誘電異常の変化を観測した。

k-CN 系では X 線照射によってアニオン層の CN 結合に異常が発生し、BEDT-TTF 電子系にランダムポテンシャルを生じることが知られている。この効果を利用し、乱れを系統的に制御しながら誘電率の測定を行った。

X 線の照射時間の増加に伴い誘電率の温度変化におけるピーク温度、強度が低下し、双極子を持つ領域が小さく、また凍結しにくくなっていく様子が観測された。200h 程度照射すると別のピーク構造が現れ始めた。照射時間の増加にともない、このピークの強度は単調に強くなるが、ピークを持つ温度は変わらない。そのため BEDT-TTF 電子系の応答ではなく、乱されたアニオン層からの直接的な応答だと考えられる。逆に、初めのピーク構造は BEDT-TTF 電子系からの応答であることと矛盾せず、双極子を持つドメインが乱れの影響で分断されていくと推測される。

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 7 件)

Uniaxial chemical pressure and disorder effects on magnetic and dielectric properties of

β' -(BEDT-TTF) $_2$ (ICl $_2$) $_{1-x}$ (AuCl $_2$) $_x$,

Naoki Yoneyama, Takahide Kurobe, Satoshi Iguchi, Akira Miura, Takahiro Takei, Nobuhiro

Kumada, and Takahiko Sasaki

J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 033709-1-4 (2015).
10.7566/JPSJ.84.033709, 査読有

Dielectric Response of Multiorbital Molecular Compounds (TTM-TTP) $_X$ ($X = \text{AuI}_2$ and I_3)

Satoru Sasaki, Satoshi Iguchi, Tadashi Kawamoto, Takehiko Mori, and Takahiko Sasaki

J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 094709-1-5 (2014).
10.7566/JPSJ.83.094709, 査読有

Collective excitation of a short-range charge ordering in

β' -(BEDT-TTF) $_2$ CsZn(SCN) $_4$

K. Hashimoto, S. C. Zhan, R. Kobayashi, S. Iguchi, N. Yoneyama, T. Moriwaki, Y. Ikemoto, and T. Sasaki

Phys. Rev. B **89**, 085107-1-5 (2014).
10.1103/PhysRevB.89.085107, 査読有

Interface-dependent magnetotransport properties for thin Pt films on ferrimagnetic $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$,

Y. Shiomi, T. Ohtani, S. Iguchi, T. Sasaki, Z. Qiu, H. Nakayama, K. Uchida, and E. Saitoh,

Appl. Phys. Lett. **104**, 242406 (2014).
10.1063/1.4883898, 査読有

Relaxor ferroelectricity induced by electron correlations in a molecular dimer Mott insulator,

S. Iguchi, S. Sasaki, N. Yoneyama, H. Taniguchi, T. Nishizaki, and T. Sasaki

Phys. Rev. B **87**, 075107-1-5 (2013).

10.1103/PhysRevB.87.075107, 査読有

Emergence of topological Hall effect from fanlike spin structure as modified by Dzyaloshinsky-Moriya interaction in MnP,

Y. Shiomi, S. Iguchi, and Y. Tokura

Phys. Rev. B **86**, 180404-1-4 (2012).

10.1103/PhysRevB.86.180404, 査読有

Topological Hall effect in pyrochlore lattice with varying density of spin chirality,

K. Ueda, S. Iguchi, T. Suzuki, S. Ishiwata, Y. Taguchi, and Y. Tokura

Phys. Rev. Lett. **108**, 156601-1-5 (2012).

10.1103/PhysRevLett.108.156601, 査読有

[学会発表](計 10 件)

ダイマーモット絶縁体 β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ の不均一な誘電分極

井口敏、米山直樹、谷口弘三、佐々木孝彦
日本物理学会 第 70 回年次大会、早稲田大学
早稲田キャンパス、2015 年 3 月 24 日

ダイマーモット絶縁体の誘電性

井口敏、佐々木智、細川貴庸、米山直樹、橋本顕一郎、佐々木孝彦

電子誘電体の新展開 ―光と分極がおりなす新物質相―、東北大学金属材料研究所、講堂、2013 年 12 月 3 日

Relaxor-like dielectricity in dimer-Mott insulator β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$

S. Iguchi, S. Sasaki, T. Hosokawa, N. Yoneyama, H. Taniguchi, T. Sasaki,

ISCOM2013, Montreal, Canada, 2013.7.16

(7.14- 7.19)

強磁性金属から反強磁性絶縁体へ

井口敏

金属材料研究所 第 125 回講演会

2013 年 5 月 23 日

東北大学金属材料研究所、講堂

ダイマーモット絶縁体 β' - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{ICl}_2$ の誘電特性
井口敏、佐々木智、細川貴庸、谷口弘三、米山直樹、佐々木孝彦
日本物理学会第 68 回年次大会、広島大学、2013 年 3 月 29 日

Relaxor Ferroelectricity in a Dimer Mott Insulator β' - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{ICl}_2$
S. Iguchi, T. Hosokawa, S. Sasaki, N. Yoneyama, H. Taniguchi, K. Hashimoto, T. Nishizaki, T. Sasaki,
International Symposium on Materials Science Opened by Molecular Degrees of Freedom (MDF2012), Phenix Seagaia Resort, Miyazaki, Japan, Dec. 3, 2012 (12/1-12/4)

Dielectric Properties of Dimer-Mott Insulator β' - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{ICl}_2$
S. Iguchi, S. Sasaki, T. Hosokawa, N. Yoneyama, H. Taniguchi, T. Nishizaki, T. Sasaki,
CMRC 研究会、茨城県つくば市、エポカルつくば、Nov. 19, 2012 (11/19-11/20)

分子性ダイマーモット絶縁体 β' - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{ICl}_2$ における強誘電リラクサー様の誘電特性
井口敏、佐々木智、谷口弘三、米山直樹、西寄照和、佐々木孝彦
日本物理学会 2012 年秋期大会、横浜国立大学、2012 年 9 月 20 日

Dielectric anomaly in dimer-Mott insulator β' - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{ICl}_2$ with square lattice,
S. Iguchi, S. Sasaki, H. Taniguchi, N. Yoneyama, and T. Sasaki
The 19th International Conference on Magnetism, ICM2012, BEXCO, Busan, Korea, Jul. 12, 2012 (7/8-7/13).

ダイマーモット絶縁体における強誘電リラクサー様の誘電応答
井口敏、佐々木智、米山直樹、谷口弘三、佐々木孝彦
金研講演会 2012 春、東北大学金属材料研究所、2012 年 5 月 23 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：

種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔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
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

(2) 研究分担者 ()
研究者番号：

(3) 連携研究者 ()
研究者番号：