

有機伝導体 θ -(ET)₂RbZn(SCN)₄ における電荷クラスタガラス

佐藤拓朗¹, 賀川史敬²

¹ 東京大学大学院 工学系研究科 物理工学専攻, ² 理化学研究所 創発物性科学研究センター

Charge-cluster glass in an organic conductor, θ -(ET)₂RbZn(SCN)₄

Takuro SATO¹, Fumitaka KAGAWA²

¹Department of Applied Physics, University of Tokyo, ²RIKEN Center for Emergent Matter Science (CEMS)

Abstract

電気抵抗ノイズ測定, X線散漫散乱実験を用いて, 三角格子を有する擬2次元有機伝導体 θ -(ET)₂RbZn(SCN)₄ において, 急冷下で電荷の自由度がガラス的に凍結することを明らかにした。ガラス形成液体において議論されている, 揺らぎの減速, 動的不均一性の発達, 中距離秩序のクラスタの成長という概念に整合する挙動が電子系において観測されたことを受け, ガラス化の包括的理解に向けた新たな研究の展開が期待される。

1. はじめに

幾何学的なフラストレーションを有するスピン系は, しばしば低温においても長距離磁気秩序を示さず, 量子スピン液体 [1] に代表されるような, 秩序が量子力学的に融解した状態, もしくは, スピングラス [2] やスピンアイス [3,4] といった, 秩序を示さないままスピンの配向が古典的に凍結した状態をとる。このような幾何学的フラストレーションが, ウィグナー型電荷秩序の形成に対して働いた場合は何が起こるだろうか? この疑問が本研究の出発点となる動機である。ここでウィグナー型の電荷秩序とは, 同数の電荷 rich サイト・電荷 poor サイトが, rich-rich (または poor-poor) サイト同士が極力隣り合わないという制約の下, 格子点上に配列する現象のことを指す。この際に幾何学的フラストレーションが働いた場合, スピンフラストレーションとの類推で (Fig. 1a), 巨視的な数の電荷配列パターンがエネルギー的にほぼ縮退し, 結果として長距離電荷秩序が抑制されて非自明な電子状態が実現するかもしれない。このような電荷自由度のフラストレーションに起因する非自明な電子状態の発見を目指し, 本研究で我々は, 三角格子を有する擬2次元有機伝導体 θ -(ET)₂RbZn(SCN)₄ (以下, θ -RbZn と略記する) に着目した [5]。ここで ET は bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene 分子を表す。この物質は絶縁体のアニオン層と伝導性を持つ ET 分子層が交互に積層した構造をとっている [6]。ET 分子軌道からなる伝導バンドは正孔 1/4 充填 (電子 3/4 充填) であり, クーロン反発によって電荷 (正孔) が互いに避け合って局在した, 電荷秩序を形成する不安定性を有する [7]。一方で, Fig. 1b に示すように, 伝導面内において ET 分子は三角格子を形成しているため, 電荷配列に際して幾何学的フラストレーションが働くものと期待される [8]。このことから, 幾何学的にフラストレートした格子における電荷秩序現象を

研究する上で, θ -RbZn は格好のモデル物質と言えるだろう。

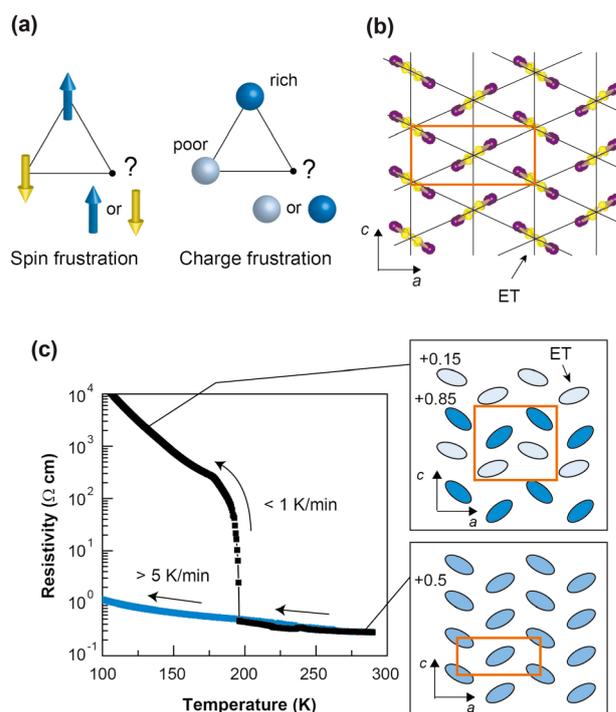


Figure 1 Charge frustration and crystal structure of θ -(ET)₂RbZn(SCN)₄. (a) An illustration of the analogy between spin frustration and charge frustration. (b) The structure of the ET layer. (c) The temperature dependence of the resistivity during cooling for different temperature-sweeping rates. The insets indicate the crystal structures of the high-temperature phase (lower inset) and the low-temperature phase (upper inset). In the upper inset, the charge-ordering pattern is also shown. To emphasize the two-fold structural modulation of the *c* axis, the upper inset is depicted in an exaggerated manner. In each panel, the unit cell is indicated by a red rectangle.

実際のところは、 θ -RbZn は 200 K で $q_0 = (0, 0, 1/2)$ の変調を伴った構造相転移を起こし、これにより電荷フラストレーションが弱まり、 q_0 と同じ周期を持った水平型電荷秩序 (Fig. 1c の上挿図) が同時に発現する [9-11]。この電荷秩序/構造相転移は電気抵抗の急激な上昇を伴う、典型的な 1 次転移である (Fig. 1c)。しかし、試料を急冷 (> 5 K/min) すると状況は一変し、200 K での 1 次転移が消失し [Fig. 1(c)], 室温における三角格子構造が平均構造として低温まで保たれる [12]。我々の関心はフラストレーションの影響下における電子状態にあるので、本研究では特に (i) 200 K より高温の電子状態 (熱力学的平衡状態として存在)、及び、(ii) 急冷条件下における 200 K より低温の電子状態 (準安定な過冷却状態として存在) に着目した。急冷過程においては、200 K 付近で抵抗値には異常が見られないことから、(i) と (ii) の電子状態の間には熱力学的な相転移はなく、両者は連続的につながっているものと考えられる。先行研究によれば、200 K より高温では (並進対称性の破れを伴った長距離秩序を示していないという意味で) 電荷は液体的であるにもかかわらず、その電子状態は既に単純な金属とは大きく様相が異っており、例えば、光学電気伝導度に明確なドルーデピークが観測されず [13], また NMR の実験からは kHz オーダーという非常に遅い電荷揺らぎの存在が示唆されている [14]。このような遅い電荷揺らぎは、電荷が古典的な凍結に向かう過程で生じてい

るものと推測されるが、電荷のガラス状態を結論づけるには、ガラス的挙動の検出に的を絞った実験を展開する必要があるだろう。そこで我々は、電荷ガラス相の発現を検証するために、揺らぎの減速とその不均化の発達、ガラス転移といった、構造ガラスにおける特徴的な挙動 [15] が電荷の自由度において観測されるか調べることにした。

2. 電気抵抗ノイズ測定による電荷揺らぎダイナミクスの検出

遅い電荷揺らぎの周波数を定量的に抽出し、そのダイナミクスが冷却と共に減速していく様子を直接観測するため、電気抵抗のノイズ測定を行った。通常の電気抵抗測定においては、一定電流を試料に流し、その際に生じる平均電圧値を記録するが、ノイズ測定においては、平均電圧値周りの揺らぎに着目し、それを周波数分解することで抵抗揺らぎのパワースペクトルを得る [16]。これにより、平均電圧値には反映されない情報を抽出することができる。本研究ではノイズ測定を、熱力学的平衡状態である、200 K より高温の“電荷液体相”に適用した。観測された典型的なパワースペクトル S_R を Fig. 2a に示す。大域的に見ると、 S_R はいわゆる $1/f$ ノイズ ($\propto 1/f^\alpha$) の周波数依存性を示していることがわかる (指数 α は一般に 0.8-1.4 程度の値をとり、 θ -RbZn においてはわずかに温度依存を示し、 $\alpha \sim 0.8-0.9$ をとる) [17]。抵抗体に限らず普遍的に観

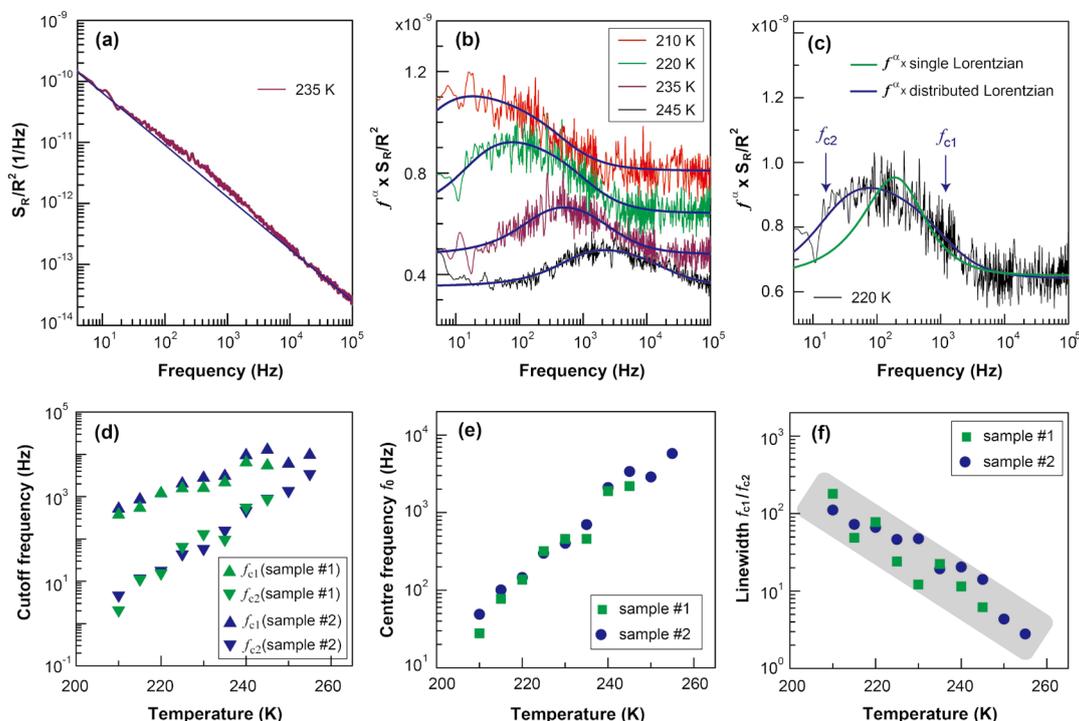


Figure 2 Resistance fluctuations in the charge-liquid phase. (a) A typical resistance power spectrum density S_R normalized by the resistance squared R^2 . S_R/R^2 is found to be independent of an applied current as long as the current is low enough, indicating that the detected fluctuations reflect the nature of the equilibrium state. (b) Power spectra densities for various temperatures with $f^\alpha \times S_R/R^2$ representations. The solid curves are fits to the distributed Lorentzian model (see Supplementary Information in ref. [5]). (c) A comparison of the S_R/R^2 characterizations using different schemes. The notations f_{c1} and f_{c2} represent the high- and low-frequency cutoffs, respectively, in the distributed Lorentzian model. (d) Temperature profiles of the fitting parameters f_{c2} and f_{c1} . (e) Slowing of the centre frequency and (f) concomitant growth of the dynamic heterogeneity (f). The shaded area in (f) is intended as a guide for the eyes.

測される $1/f^\alpha$ ノイズの起源は未だ解明されておらず、また、本研究の範囲を大きく超えるのでここでは議論しないが、代わりに我々が着目したのは、ある周波数領域で $1/f^\alpha$ から外れる hump 構造である (Fig. 2a 中、青線参照)。これは、特徴的な周波数を持った揺らぎに起因するスペクトルが $1/f^\alpha$ ノイズに重畳していることを示唆している。 $1/f^\alpha$ 以外の寄与をより明確にするために、 S_R に周波数 (正確には周波数の α 乗) を掛けたものを、周波数に対してプロットしたのが Fig. 2b である。この表示法を用いることで、 $1/f^\alpha$ の寄与は一定値のオフセットに変換され、特徴的な揺らぎの寄与がそこからのピーク構造として、より明確に図示される。

このピーク構造をより定量的に解析するために、以下に示す、 $1/f^\alpha$ とローレンチアンを足し合わせ f^α を掛けたものでフィッティングを試みた [18]。

$$f^\alpha \times S_R(f) = \frac{A f^\alpha \tau_c}{1 + (2\pi f \tau_c)^2} + const.$$

ここで A は係数、 $2\pi\tau_c$ は揺らぎが持つ特徴的な周波数の逆数である。しかし、実験で観測されたピークの線幅は広く、単一のローレンチアンを用いた枠組みでは再現できないことが分かった (Fig. 2c 中、緑線)。これは揺らぎの特徴的な周波数がある分布を持っていることを示している。そこで、ある周波数領域 $f_{c2} < f < f_{c1}$ でのみ有限の値を持ち、 $D(f) \propto f$ で与えられる状態密度を上記のローレンチアンに導入したところ (詳細は文献 5 の Supplementary Information を参照されたい)、実験で得られたスペクトルをよく再現することが分かった (Fig. 2c 中、青線)。ここで導入したカットオフ周波数 f_{c1} , f_{c2} を用いることで (Fig. 2d)、このモデルの範囲で、揺らぎの中心周波数 $f_0 = (f_{c1} f_{c2})^{1/2}$ 、及び線幅 $f_{c1} f_{c2}$ の評価が可能になる。それぞれの温度依存性を Fig. 2e, Fig. 2f に示す。ここで注目すべき特徴は 2 つあり、1 つ目は、低温に向かうにつれ、中心周波数 f_0 が減少する点である。特に、構造相転移が起きる 200 K 付近では、遅い揺らぎ成分は 10 Hz 以下にまで達することは注目に値する。2 つ目は、線幅の増大であり、これは冷却と共にダイナミクスがより不均一になることを示している。このような“動的不均一性”の発達を伴った遅い揺らぎの成長は、過冷却液体におけるガラス化過程を特徴づける代表的な現象として知られており [19]、 θ -RbZn においてガラス的な電荷ダイナミクスが成長していることを窺わせる。

3. X線散漫散乱による電荷秩序クラスタの観測

分子動力学シミュレーションを用いた過冷却液体の研究の中には、不均一かつ遅いダイナミクスの発達と中距離的な秩序 (クラスタ) の発達との関連を示唆しているものがある [20-22] (ただし、この描像が広く受け入れられている状況でもない)。このような主張があることをふまえ、 θ -RbZn において電荷の中距離的なクラスタが発達しているか調べるため、KEK の放射光施設フォトンファクトリー (PF) の BL-8A にて、X線散漫散乱の実験を行った。得ら

れた振動写真の一例を Fig. 3(a) に示す。先行研究によって、ブラッグ点近くに $q_d \sim (\pm 1/3, k, \pm 1/4)$ の散漫散乱が現れることが報告されている [11,12]、今回の実験においても同様に q_d の散漫散乱が観測された。ここで k は、 b 軸方向 (ET 層間方向) に相関を持たないことを表している。以上の結果は、過冷却液体における中距離クラスタ形成の文脈で捉えるならば、 3×4 倍の長周期構造を持った、2 次元的な電荷秩序クラスタが電荷液体相において形成されていることを意味する。この電荷クラスタは、徐冷時の構造相転移温度以下で発現する水平型電荷秩序 (1×2 倍周期) と異なる対称性を持っていることから、1 次転移近傍において見られる相分離現象に因るものではないことを強調しておく。

本実験ではさらに、電荷秩序クラスタが低温に向かってどのように発達するのかを詳細に調べた。散漫散乱のラインプロファイルを Fig. 3(b) に示す。冷却と共に、強度と相関長 ξ の発達する様子が見てとれる。特に ξ は低温に向かって非臨界的に発達し、210 K で ~ 140 Å にまで成長する [Fig. 3(c)]。この値は、実空間上の三角格子 25 個分に相当

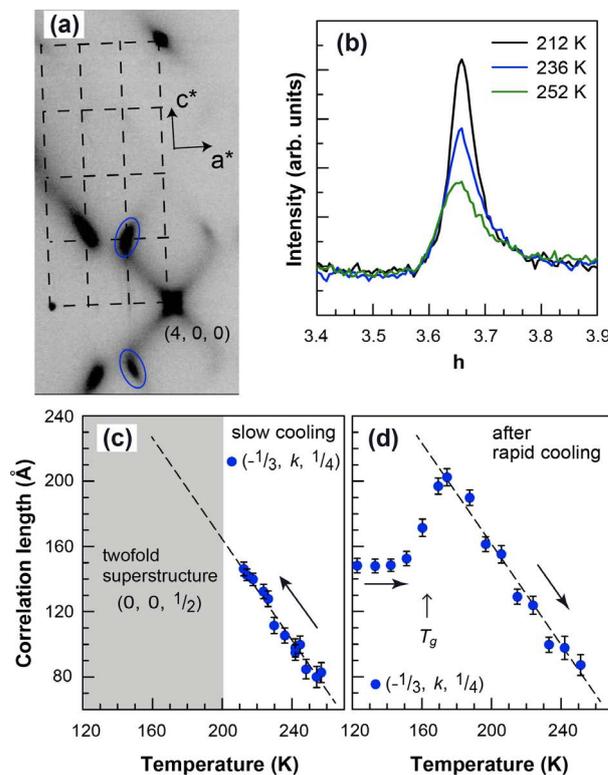


Figure 3 Spatial correlation of the charge clusters investigated using X-rays. (a) Oscillation photograph of the a^*-c^* plane at 225 K. Diffuse rods characterized by $q_d \sim (\pm 1/3, k, \pm 1/4)$ are observed near the Bragg reflections (some are indicated by red ellipsoids in the image). (b) Line profile of $q \sim (1/3, k, 1/4)$ along the $-2a^*+c^*$ direction. The slight asymmetry in the line shape is due to the background asymmetry, which is temperature independent and irrelevant to the temperature-dependent diffuse scattering. (c,d) Temperature dependence of the charge-cluster correlation length ξ during slow cooling (c) and during heating after rapid cooling to 120 K (d). The value of ξ is estimated along the $-2a^*+c^*$ direction on the $(1/3, k, 1/4)$ diffuse rod. The broken lines in (c,d) are drawn as guides for the eyes. The error bars represent the numerical ambiguity of the fitting.

する長さであり、中距離的という表現が相応しいかもしれない。また、Fig. 3c, Fig. 2eの結果を比較すると、電荷揺らぎの減速と電荷秩序クラスタの発達は相関しているように見受けられる。液体-ガラス転移に関して多くの理論が提唱されている中で[15,23]、以上の観測結果は、局所的に対称性の破れた結晶的なクラスタが不均一かつ遅いダイナミクスの起源であるという考え方[20-22]と整合していると言える。

4. ガラス転移の観測

ここまでに紹介したノイズ測定・X線散漫散乱実験の結果は、電荷秩序/構造相転移温度(200 K)より高温の電荷液体相におけるもので、系が電荷ガラス相への“転移”(正確には熱力学的な相転移ではなく、あくまでも動的なものである)に向かっていくことを強く示唆しているものの、ガラス転移そのものを捉えたものではない。電荷ガラス転移は、急冷によって200 Kにおける構造相転移を回避し、フラストレーションが保たれた過冷却準安定状態において起こるものと推測される。そこで、まず~90 K/minで120 Kまで急冷し、系が過冷却準安定状態に落ち着いた後、緩やかに昇温しながら相関長 ξ を測定した。結果をFig. 3dに示す。120~150 Kの温度域では、相関長 ξ の値は140~150 Åで一定値を示しており、この値は、Fig. 3cから予測される過冷却電荷液体相における値より明らかに小さい。このような、長距離秩序を伴わないまま電子状態が準安定状態に凍結する振る舞いは、ガラスの特徴が良く顕れていることから、系は電荷クラスタガラス状態にあると我々は結論づけた。さらに温度を上げていくと、160-170 Kで相関長は急激に増大し、その後は徐冷過程(Fig. 3c)と同様の温度依存性を示した。相関長の急激な増大は、電荷の凍結状態が融解して準安定過冷却状態の電荷液体相に戻り、電荷クラスタが(擬)熱力学平衡状態におけるサイズに落ち着いたと考えたと説明がつく。したがって、160-170 K付近における相関長の異常は、電荷自由度におけるガラス転移を反映したものと解釈され、これを以て、ガラスを特徴づける基本的な量である“転移”温度の検出に成功したと考えている。

5. おわりに

不均一な電子状態は、巨大磁気抵抗マンガン酸化物系、銅酸化物高温超伝導体など、これまでドープメントを含む強相関電子系においてしばしば観測されてきた[24]。これらの系ではランダムに分布したドープメントが、不均一な電子状態の発現に際して重要な役割を果たしていることが報告されている[25,26]。これに対し、本研究で用いた有機導体は、顕わにはドープメントを含まず、一般にクリーンな系と考えられている。また、構造相転移によって幾何学的フラストレーションを解消した場合には電荷ガラス相に到達できないことから、幾何学的フラストレーションが電荷ガラス形成に密接に関連していると考えられるが、この仮説の立証には、フラストレーションの制御など、より系統

的な実験が待たれるところである。本稿を通じて、一人でも多くの方に電荷のガラス状態に興味を持って頂ければ、筆者らにとって望外の喜びである。

6. 謝辞

本稿で紹介した研究は、東大の宮川和也博士、鹿野田一司教授、理研の十倉好紀教授、KEKの小林賢介博士、熊井玲児教授、村上洋一教授との共同研究によるものです。実験結果につきまして、東大生産研の田中教授、理研の妹尾博士を初めとする、多くの方々に議論して頂きました。この場を借りて感謝申し上げます。また、最先端研究開発支援プログラム(FIRST)「強相関量子科学」事業からの支援に感謝致します。PFでの実験は、共同利用課題(No. 2012G115)のもとで行いました。

引用文献

- [1] L. Balents, *Nature* **464**, 199 (2010).
- [2] A. P. Binder and K. Young, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 801 (1986).
- [3] A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddharthan, and B. S. Shastry, *Nature* **399**, 333 (1999).
- [4] S. T. Bramwell and M. J. P. Gingras, *Science* **294**, 1495 (2001).
- [5] F. Kagawa, T. Sato, K. Miyagawa, K. Kanoda, Y. Tokura, K. Kobayashi, R. Kumai, and Y. Murakami, *Nature Phys.* **9**, 419 (2013).
- [6] H. Mori, S. Tanaka, and T. Mori, *Phys. Rev. B* **57**, 12023 (1998).
- [7] H. Seo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 805 (2000).
- [8] J. Merino, H. Seo, and M. Ogata, *Phys. Rev. B* **71**, 125111 (2005).
- [9] K. Miyagawa, A. Kawamoto, and K. Kanoda, *Phys. Rev. B* **62**, 7679 (2000).
- [10] K. Yamamoto, K. Yakushi, K. Miyagawa, K. Kanoda, and A. Kawamoto, *Phys. Rev. B* **65**, 085110 (2002).
- [11] M. Watanabe, Y. Noda, Y. Nogami, and H. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 116 (2004).
- [12] M. Watanabe, Y. Noda, Y. Nogami, and H. Mori, *Synth. Met.* **135-136**, 665 (2003).
- [13] H. Tajima, S. Kyoden, H. Mori, and S. Tanaka, *Phys. Rev. B* **62**, 9378 (2000).
- [14] R. Chiba, K. Hiraki, T. Takahashi, H. M. Yamamoto, and T. Nakamura, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 216405 (2004).
- [15] P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, *Nature* **410**, 259 (2001).
- [16] J. Müller, *Chem. Phys. Chem.* **12**, 1222 (2011).
- [17] P. Dutta, and P. M. Horn, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 497 (1981).
- [18] S. Machlup, *J. Appl. Phys.* **25**, 341 (1954).
- [19] M. D. Ediger, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51**, 99 (2000).
- [20] J. P. Doye, D. J. Wales, F. H. M. Zetterling, and M. Dzugasov, *J. Chem. Phys.* **118**, 2792 (2003).

- [21] A. Widmer-Cooper, P. Harrowell, and H. Fynewever, Phys. Rev. Lett. **93**, 135701 (2004).
- [22] H. Shintani and H. Tanaka, Nat. Phys. **2**, 200 (2006).
- [23] G. Adam and J. H. Gibbs, J. Chem. Phys. **43**, 139 (1965).
- [24] E. Dagotto, Science **309**, 257 (2005).
- [25] D. Akahoshi, M. Uchida, Y. Tomioka, T. Arima, Y. Matsui, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **90**, 177203 (2003).
- [26] I. Zeljkovic, Z. Xu, J. When, G. Gu, R. S. Markiewicz, and J. E. Hoffman, Science **337**, 320 (2012).

(原稿受付日：2013年12月25日)

著者紹介

佐藤拓朗 Takuro SATO



東京大学大学院工学系研究科 物理工
学専攻 修士課程

〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1

e-mail: 5582937584@mail.ecc.u-tokyo.
ac.jp

最近の研究：有機伝導体 θ -(ET)₂X 塩の
物性。

賀川史敬 Fumitaka KAGAWA



理化学研究所 創発物性科学研究セン
ター (CEMS) ユニットリーダー

〒351-0198 埼玉県和光市広沢2-1

Tel: 048-467-9600

e-mail: fumitaka.kagawa@riken.jp

略歴：2006年 東京大学大学院工学系研
究科博士課程修了，ERATO 研究員，東
京大学大学院工学系研究科特任講師，講師を経て，2013
年理化学研究所 創発物性科学研究センター (CEMS) ユニ
ットリーダー，現在に至る。博士 (工学)。

最近の研究：強相関電子系の電子物性，有機強誘電体にお
ける強誘電ドメイン構造。