

Bi₄I₄ のトポロジカル絶縁体非平衡相の創出とその検出

村瀬 秀明¹、武田 和大²

¹ 工学系研究科 物理工学専攻 鹿野田研究室

² 工学系研究科 物理工学専攻 賀川研究室

著者紹介

村瀬秀明: 専門は、有機導体を舞台とした電荷ガラスの基礎物性の研究。本研究では、測定と解析を行った。

武田和大: 専門は、ラマン分光法による非平衡量子相制御の研究。本研究では、測定のセットアップと測定、解析を行った。

要旨

過冷却は、非平衡現象の一つであり、隠れた量子相や物性の発現や新たなデバイスへの応用が期待される。本研究では、当初、Bi₄I₄ の過冷却量子相のラマン分光測定を通じ、新たな原理に基づくデバイスへ応用することを目指したが、以下に述べる研究の進捗状況により、新たに有機導体 θ -(ET)₂TiCo(SCN)₄ の研究を行った。

Bi₄I₄ は、室温付近で徐冷すると、トポロジカル絶縁体(TI)からトポロジカルに自明な絶縁体(NI)へと相転移する。一方、この相転移を急冷で妨げると、転移温度以下でも過冷却としてトポロジカル絶縁体を実現しうる。TIとNIの境界は高い電気伝導度を有するため、TI/NIDメインを実空間制御することはデバイスへと応用する上で重要である。本研究の最終目標は、TI/NIDメインを実空間制御し、これを可視化すること、及び電気抵抗でこれを検出することであるが、まず、Bi₄I₄ の急冷下と徐冷下でのトポロジカル相の変化をラマン分光法で検出することを目指した。

10² K/s の速度で急冷可能なセットアップを構築し、 β 相となることが期待される条件下で Bi₄I₄ のラマンスペクトルを観測したところ、先行研究を再現しないことが明らかとなった。これは、試料の劣化に起因すると考えられ、本自発融合研究の出発点となる Bi₄I₄ 結晶のラマンスペクトルを得ることができないこととなった。

新たな試料の入手の見通しが立たないことから、Bi₄I₄ の実験の継続を断念し、本研究でこれまでに培った急冷技術を別の系に適用する可能性を検討した結果、以下で述べる有機導体 θ -(ET)₂TiCo(SCN)₄ を取り上げることとし、この過冷却相の電子状態をラマンスペクトルの測定で検証することを融合研究の新たな目標とした。

有機導体 θ -(ET)₂MM'(SCN)₄ (MM'=TiCo, RbZn、以下 θ -TiCo、 θ -RbZn と略記)は、伝導層と絶縁層が交互に積層した擬二次元系であり、伝導層は異方的な三角格子を有し、電荷は幾何学的フラストレーションを感じる。これらの電子状態は、高温では電荷液体(CL)相、低温では電荷秩序(CO)相が最安定状態となるが、低温でも電荷ガラス(CG)相が過冷却として実現しうる。CL・CG 相

では、ガラス特有の遅い電荷ゆらぎが観測されている[4,5]。一方、CL・CG 相はこの電荷ゆらぎの時間スケールから予想されるよりも遥かに高い電気伝導性を示す。すなわち、電子系は他の有機導伝導体に迫る高い遍歴性とガラス的な運動の凍結が共存する一見矛盾した状態にあり、これら相反する性質をどのような描像で理解すればよいか大きな課題となっている。

我々は、先行研究として CL 相の θ -RbZn のラマン分光測定を行い、これを解析することで電荷密度分布を求めた。その結果、 θ -RbZn の CL 相の電荷密度は、0.5 価にピークを持ち 0 価及び 1 価まで連続的に減衰するように分布していることが明らかとなった。この結果は、 θ -RbZn の CL/CG 相が量子的なガラス状態であることを示唆する。

θ -RbZn よりフラストレーションが弱い θ -TlCo の CG 相の状態は大変興味を持たれていた。しかし、 θ -TlCo は θ -RbZn よりガラス形成能が低いため、 θ -TlCo の CG 相は今までほとんど研究できなかった。そこで、本研究は Bi₄I₄ の実験で培った急冷技術を θ -TlCo に適用して、その CG 相を実現することを試みた。その結果、 θ -TlCo の CG 相を実現することに成功し、そのラマンスペクトルを測定、電荷密度分布を解析した。これより、 θ -TlCo の CG 相の電荷密度は、0.5 価周りにブロードな成分が見られるのに加え 0.1 価と 0.9 価にピークをとるように分布することが明らかとなった。これは、 θ -RbZn より θ -TlCo の CG 相の方が古典的なガラスに近いことを意味する。以上の結果は、フラストレーションが強くなるにつれて、電荷ガラス相の描像が古典的なものから量子的なものへと変化することを示唆する。

1. Bi₄I₄ のトポロジカル絶縁体非平衡相の創出とその検出

研究背景と目的

従来の量子物性の研究は、熱平衡状態の研究が主であり、非平衡状態の研究はほとんど行われなかった。本研究は、非平衡現象の一つである過冷却に着目した。これは、高温相が転移温度以下でも準安定的に存在できる現象であり、これを利用することで、隠れた量子相・物性を発現させる可能性がある。そのため、過冷却は、非平衡量子物性においてユニークな状態の制御法を与え、非平衡量子物理学や量子物性の理解の進展、さらに新たな原理に基づくデバイスへの応用が期待される。

Bi₄I₄ は、室温付近で冷却すると TI の β 相から NI の α 相へと構造相転移を起こす[1,2]。この相転移は急冷で妨げることができ、低温でも過冷却として β 相を実現しうる。TI・NIはともに絶縁体であるが、それらのドメイン境界は高い電気伝導性を示すため、TI/NIドメインを実空間で制御することは、TI をデバイスへと応用する上で重要である。本研究の最終目標は、TI/NI ドメインを実空間制御し、これを可視化し、電気抵抗でこれを検出することであるが、まず、Bi₄I₄ の急冷下と徐冷下でのトポロジカル相の変化をラマン分光法で検出することを目指した。

実験方法

Bi_4I_4 のトポロジカル相の転移に結晶構造の転移が伴うため、ラマン分光法でこれの検出を試みた。ラマン分光には WITEC 社製のシステムを、実空間走査には attocube 社のシステムを用いた。光学系は、励起光の偏光を制御するための $\lambda/2$ 波長板(Thorlabs 社、LP03-532RE-25)と、励起光の波長をシャープにするためのバンドパスフィルター(Chroma 社、RET532/4x)、レイリー散乱を除外するためのロングパスフィルター(IRIDIAN 社、532USLPF と Semrock 社、LP03-532RE-25)、レーザー光を集光するための対物レンズ、分光のための刻線密度が 1800 l/mm の回折格子から構成される。波長が 532nm のレーザーを励起光として用いて、 Bi_4I_4 の b 軸に平行な偏光で入射し、後方散乱を集光した。積算時間は 60 秒である。

過冷却 β 相の形成には高い冷却速度が必要なため、狭い領域の温度制御が可能なセットアップを構成した(図 1)。熱伝導度の低い樹脂基板上にサファイア基板を配置することで、サファイア基板を環境から断熱した。サファイア基板には、温度計とヒーター、シリコン基板を配置し、さらにシリコン基板上に Bi_4I_4 結晶を配置した。このセットアップで、実際に 10^2 K/s の冷却速度を達成した。 Bi_4I_4 結晶の概形はおよそ $0.1 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ である。

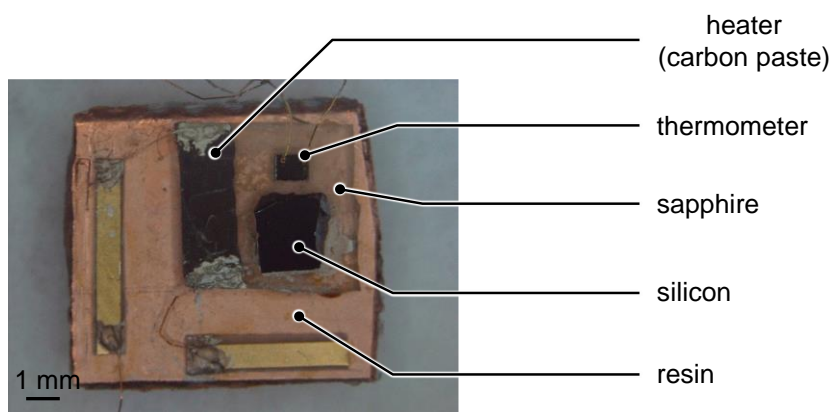


図 1 サンプル写真。樹脂基板上にサファイア基板が、その上にヒーターと温度計、試料が配置されている。左下のスケールバーは 1 mm を示す。

結果と考察

Bi_4I_4 の転移温度近傍のラマンスペクトルを測定した。図 2(a)は 315 K から徐冷したときの各温度でのラマンスペクトル、図 2(b)は徐冷下($\sim 10^{-2} \text{ K/s}$)と急冷下($\sim 10^2 \text{ K/s}$)の 30 K でのラマンスペクトルを示す。急冷は、サファイア基板上に取り付けたヒーターで試料温度を 315 K まで加熱した後、ヒーターを切ることで行った。

転移温度(298 K)より高温、及び転移温度より低温かつ急冷下では β 相となることが期待される。転移温度より高温では、ピークの一部がロングパスフィルターで低減されているものの、 83 cm^{-1} と 148 cm^{-1} にピークが存在する(図 2(a))。急冷下の 30 K のラマンスペクトルは 88 cm^{-1} と 153 cm^{-1} にピークが存在する。先行研究[3]によると、 80 cm^{-1} から 200 cm^{-1} の間の β 相のラマンスペクトルは、 96 cm^{-1} (A_g モード)と 115 cm^{-1} (B_g モード)のみにピークを持つことが明らかとなっており、 β 相となること

が期待される以上の条件下で本研究が得たラマンスペクトルは、ピーク位置の温度依存性を考慮しても先行研究と矛盾する。

転移温度より低温かつ徐冷下では α 相となることが期待される。図 2(a)中の転移温度以下のラマンスペクトルは、転移温度以上のそれとほとんど同じ形状を示す。また、徐冷下の 30 K のラマンスペクトルは、急冷下のそれとほとんど同じ形状を示す。

β 相のラマンスペクトルが先行研究を再現しないことから、本研究で用いた Bi_4I_4 結晶は、表面から少なくとも励起光の侵入長まで本来の結晶構造でないと考えられる。これは、試料の劣化に起因すると思われる。 α 相のラマンスペクトルは先行研究で測定されておらず、本研究と直接比較できないものの、転移温度付近でラマンスペクトルの変化が確認できなかったこと及び、徐冷下と急冷下の 30 K のラマンスペクトルの違いがほとんど確認できなかったことも同じ原因に起因すると考えられる。

劣化が試料表面に留まり、試料内部は劣化していない可能性があると考え、スコッチテープ法で劈開を試み、試料内部のラマンスペクトルを測定しようとした。しかし、劈開した試料を基板上に配置することができず、ラマンスペクトルを観測できなかった。

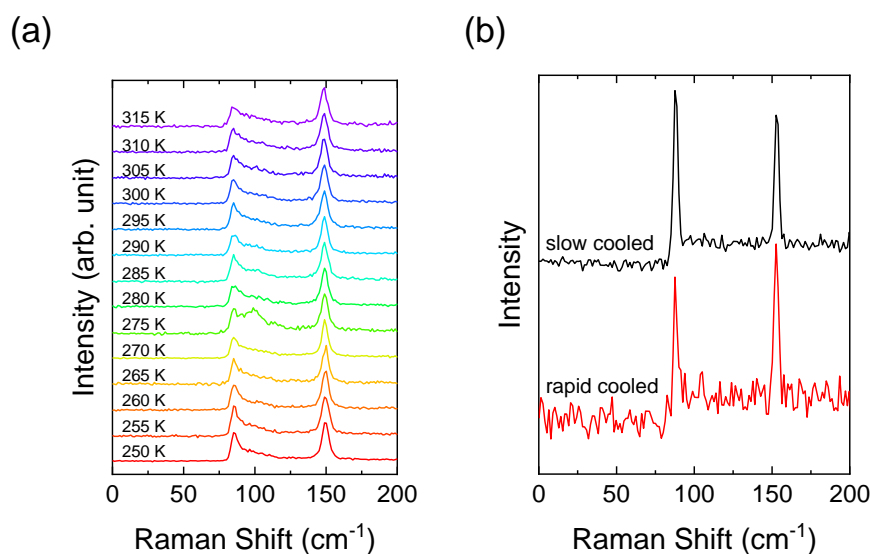


図 2 Bi_4I_4 のラマンスペクトル。(a)転移温度近傍の各温度のラマンスペクトル。本来の試料は、高温ではトポロジカル絶縁体(β)相、低温では通常の絶縁体(α)相で、その転移温度は 298 K。(b)徐冷下(黒線)と急冷下(赤線)の 30 K でのラマンスペクトル。

結論と展望

Bi_4I_4 のラマンスペクトルを観測したところ、 β 相となることが期待される条件下のラマンスペクトルは先行研究を再現しないことが明らかとなった。この結果は、本研究で用いた Bi_4I_4 結晶は、少なくとも励起光が侵入する深さまで本来の結晶構造でないことを示す。これは、試料の劣化に起因すると考えられる。

今後、試料を再び合成して、ラマンスペクトルが先行研究を再現することを確認し、急冷下と徐冷

下でのトポロジカル相の変化を検出することを目指す。その上で、レーザーを用いてトポロジカル相を生成・制御し、ラマンイメージングでこれを可視化すること、及び電気抵抗でこれを検出することを目指す。

2. ラマン分光による θ -(ET)₂TiCo(SCN)₄ の電荷ガラス相の電荷密度分布の解析

布の解析

新たな Bi₄I₄ 試料の入手の見通しが立たないことから、Bi₄I₄ の実験の継続を断念し、本研究でこれまでに培った急冷技術を別の系に適用する可能性を検討した結果、有機導体 θ -(ET)₂TiCo(SCN)₄ を取り上げることとし、この過冷却相の電子状態をラマンスペクトルの測定で検証することを融合研究の新たな目標とした。

研究背景と目的

有機導体 θ -(ET)₂MM'(SCN)₄ (MM'=TiCo, RbZn、以下 θ -TiCo、 θ -RbZn と略記) は、バンド 1/4-filled で異方的な三角格子を有することから、電荷は幾何学的なフラストレーションを感じる。これらの電子状態は、高温では CL 相、低温では CO 相が最安定状態となるが、低温でも CG 相が過冷却として実現する。CL・CG 相では、ガラス特有の遅い電荷ゆらぎが観測されている[4,5]。一方、CL・CG 相はこの電荷ゆらぎの時間スケールから予想されるよりも遥かに高い電気伝導性を示す。すなわち、電子系は、他の有機導伝導体に迫る高い遍歴性とガラス的な運動の凍結が共存する一見矛盾した状態にあり、これら相反する性質をどのような描像で理解すればよいか大きな課題となっている。

我々は、先行研究として ET 分子の中央の炭素サイトを¹³C に置換した θ -RbZn の価数敏感モード(ν_2)のラマン分光測定を行い、実験方法の節で述べる解析を行うことで電荷密度分布を求めた。その結果、 θ -RbZn の CL 相の電荷密度は、0.5 価にピークを持ち 0 価及び 1 価まで連続的に減衰するように分布していることが明らかとなった。通常の金属ならば 0.5 価に、古典的なガラスならば 0 価と 1 価に鋭いピークを持つことが期待される。 θ -RbZn の CL 相はそのどちらとも異なり、金属と古典ガラスに相分離している兆候はない。この結果は、 θ -RbZn の CL/CG 相がいわば量子的なガラス状態であることを示唆する。

θ -RbZn よりフラストレーションが弱い θ -TiCo の CG 相の状態は大変興味を持たれていた。しかし、 θ -TiCo は θ -RbZn よりガラス形成能が低いため、 θ -TiCo の CG 相は今までほとんど研究できなかった。本研究は、Bi₄I₄ の実験で培った急冷技術で試料を急冷し θ -TiCo の CG 相を形成すること、及びそのラマンスペクトルから電荷密度分布を解析し θ -TiCo の CG 相の電子状態を調べることを目指した。

実験方法

ラマン分光法は、有機導体の電荷状態を調べるのに強力な手法である。ラマン活性な C=C の振動モードの一つの ν_2 は価数敏感モードと呼ばれ、分子の価数に応じてピークの波数が線形にシフトすることが経験的に知られている。すなわち、

$$\nu = 1537\text{cm}^{-1} - 90\rho$$

ここで、 ν は ν_2 モードの中心波数、 ρ は分子の価数である。 ρ が分布している場合、スペクトルは

$$I(\nu) = \int A(\rho)D(\rho)L(\nu - \nu'(\rho))d\rho$$

と表せる。ここで、 A は分子の価数が ρ のときの強度、 D は価数が ρ の分子の割合であり電荷密度分布関数、 L はローレンツ関数である。本研究の目的はこの D を求めることである。上記の式を変形すると、 D はフーリエ変換 FT を用いて

$$D = \frac{1}{A} \text{FT}^{-1} \left[\frac{\text{FT}[I]}{\text{FT}[L]} \right]$$

と計算できる。 D を求めるには、さらに A が必要であるが、 A の関数形を理論的に求めるのは困難であるため、これを経験的に定めることにした。まず、 θ -RbZn の CO 相のラマンスペクトルを検討したところ、 $A(\rho)$ は線形で表せないことがわかった。そこで、電荷分布比の異なる三種類の電荷秩序物質 θ -RbZn、 θ -TlCo、 κ -(ET)₂Hg(SCN)₂Cl を用い、いくつかの A の関数形を検討したところ、

$$A(\rho) = a\rho^n + b$$

と定めると、最もよく上記の物質のラマンスペクトルを再現できることがわかった。ここで、 $a=0.036$ 、 $b=0.0022$ 、 $n=3.77$ である。

θ -TlCo の単結晶は、電気化学酸化法により生成し、ET 分子中央の C 原子を ¹³C に置換したものをを用いた。典型的な結晶サイズは約 $0.5 \times 0.5 \times 0.1\text{mm}^3$ である。銅基板上にグリセで固定した結晶を光学観察用のガラス窓を備えた加熱冷却ステージ Linkam 10002L に配置した。ラマンスペクトルは、レニショーの inVia ラマンシステムを使用して後方散乱を収集した。励起光には 532 nm レーザーを用い、対物レンズ Leica N Plan L50x で集光した。散乱光は、1800 g/mm の回折格子で分光し、荷電結合素子 (CCD) で検出した。

結果と考察

θ -TlCo の熱平衡状態の代表的なラマンスペクトルを図 3 に示す。CL ($T > T_{\text{CO}}$) はブロードなラマンスペクトルを示す。これは、CL 相では電荷密度が分布していることに起因する。それに対し、CO ($T < T_{\text{CO}}$) はシャープな二本のピークをもつスペクトルを示す。これは、CO 相ではサイトが電荷リッチとプアの二種類に分かれることに起因する。

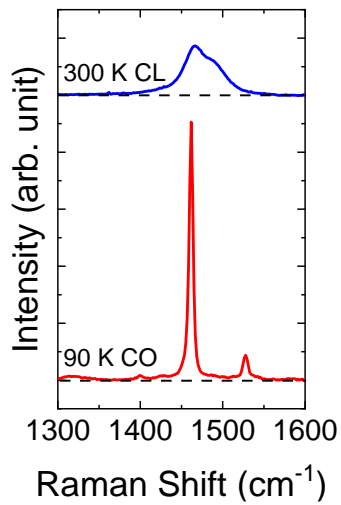


図 3 θ -TiCo の熱平衡相の ν_2 モードのラマンスペクトル。青線は 300 K (CL 相)、赤線は 90 K (CO 相) のラマンスペクトル。

CG のラマンスペクトルを得るために図 4(a)のようなセットアップを構築した。90 K まで冷却した後、ヒーター(10.9 Ω)に 0.43 A の電流を印加することで試料近傍の局所的な領域を加熱し、電流を切ることでこの領域を急冷した。図 4(b)に電流印加前・中・後のラマンスペクトルを示す。電流印加前は CO が、電流印加中は CL のラマンスペクトルが観測された。電流印加前後のスペクトルが一致することから、急冷後も CO が形成されており、CG が形成されていないのがわかる(図 4 (c))。これは、冷却速度が不足しているためと考えられる。

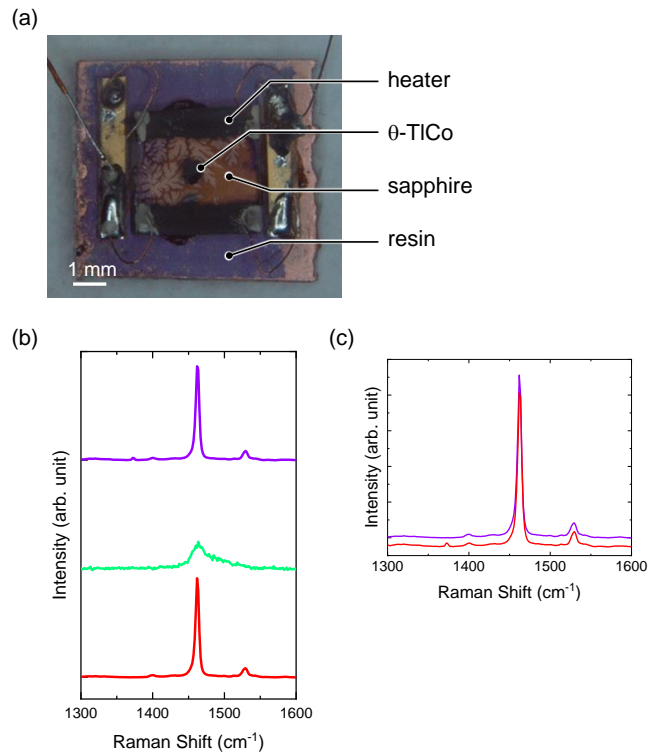


図 4 基板に取り付けたヒーターによる θ -TiCo の急冷。(a)サンプル写真。樹脂基板の上にサファイア基板が、その上にヒーターと試料が配置されている。左下の白線はスケールバーで 1 mm を示す。(b)ヒーターに電流を印加する前(上・紫色)、印加中(真ん中・緑色)、印加後(下・赤色)のラマンスペクトル。電流印加前後は CO の、印加中は CL のラマンスペクトルを示す。(c)b 中のヒーターに電流を印加する前後のラマンスペクトルの比較。両者は一致し、ともに CO のラマンスペクトルを示す。

より速く冷却するためには、より狭い領域で加熱と冷却を起こす必要がある。そこで、試料に直接電流パルスを印加して急冷することを試みた(図 5(a))。試料にかかる電圧を制御するために、試料と直列にロード抵抗(30 k Ω)を配置した(図 5(b))。試料を 130 K まで冷却した後、40 V の電圧を 1 秒間印加した。電流印加後に 90 K へ冷却した後の画像と各点のラマンスペクトル(図 5(c))及び、その後転移温度より高温まで加熱までした後再び 90 K へ徐冷した後の画像(図 5(d))を示す。これらの画像は、各点で測定したラマンスペクトルの 1460 cm^{-1} から 1463 cm^{-1} の範囲の積分値を実空間でマップすることにより得た。電流印加直後の画像は、強度が強い領域(赤色)と弱い領域(黄緑色)の二種類に明確に分かれている。前者では、CO のラマンスペクトルが観測される。後者では、CO と異なるラマンスペクトルが観測され、空間依存性はない(図 5(e))。このスペクトルは、CO のラマンスペクトルで見られた二つのピークとほぼ同じ波数にピークを持ち、その二つ波数の間にブロードな成分を持つという特徴がある。この領域は、急冷したことで形成され、転移温度より升温した後再び冷却すると消えることため、この領域では CG が形成されていると考えられる。

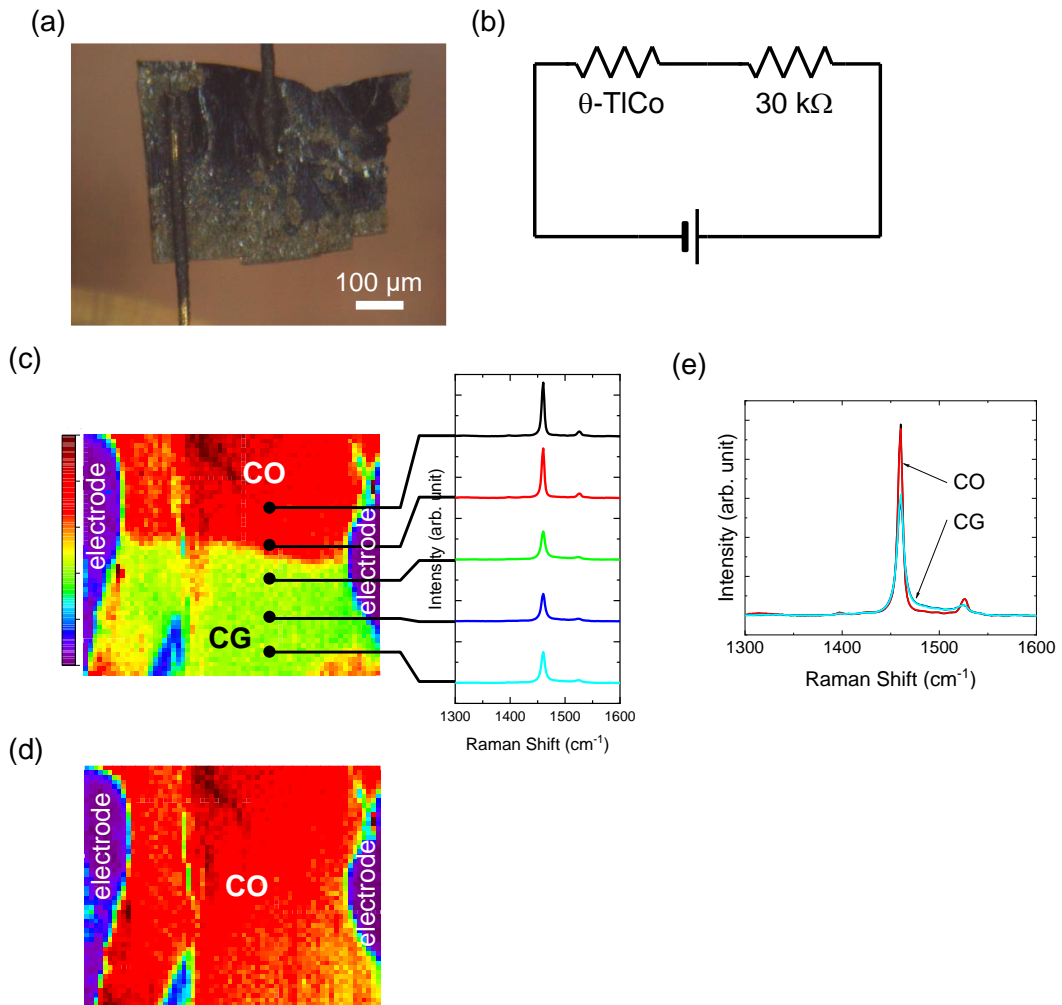


図 5 試料に直接電流を印加することによる θ -TiCo の急冷。(a)サンプル写真。右下の白線はスケールバーで $100 \mu\text{m}$ を示す。(b)回路図。試料にかかる電圧を抑制するためのロード抵抗 ($30 \text{ k}\Omega$) が試料と直列に配置されている。(c)パルス電流印加後の画像と各点のラマンスペクトル。(d)電流印加後に転移温度より昇温した後、再び 90 K へ徐冷した後の画像。c と d 画像のマッピング方法は本文を参照。(e)c 中のスペクトルの比較。CO 領域中の二つのラマンスペクトル及び CG 領域中の三つのラマンスペクトルはそれぞれよく一致している。

ただし、ここで得た CG のラマンスペクトルは CO のそれと似た特徴があるため、この領域に CO が混じっている可能性がある。仮に CO が混じっている場合、異なる方法で急冷すると異なる比率で CO が混じることが期待されるため、ここで得た CG のラマンスペクトルを再現しないはずである。そこで、試料表面にレーザーを短時間照射して瞬時に加熱と冷却を起こすことで急冷を試み、このラマンスペクトルに CO が混じっているか否かを調べた。

90 K に冷却した後、試料表面から焦点を $50 \mu\text{m}$ 遠ざけ 2.3 W のレーザーを 0.5 秒間照射した。図 6(b), (c) に照射直後及びその後転移温度より高温まで昇温した後再び 90 K へ徐冷した後の画像を示す。これらの画像は図 5 と同じ方法で得た。図 6(b) は、強度が強い領域(赤色)の中に、強

度が弱い円形の領域(黄色)がある。後者は、レーザーを照射した領域である。昇温後再び冷却すると後者は消滅する(図 6(c))ことから、後者では CG が形成されていると考えられる。また、この領域のラマンスペクトルと電流パルスで得たそれは図 6(d)のように一致することから、これらは CO が混じっていない純粋な CG のラマンスペクトルであると考えられる。

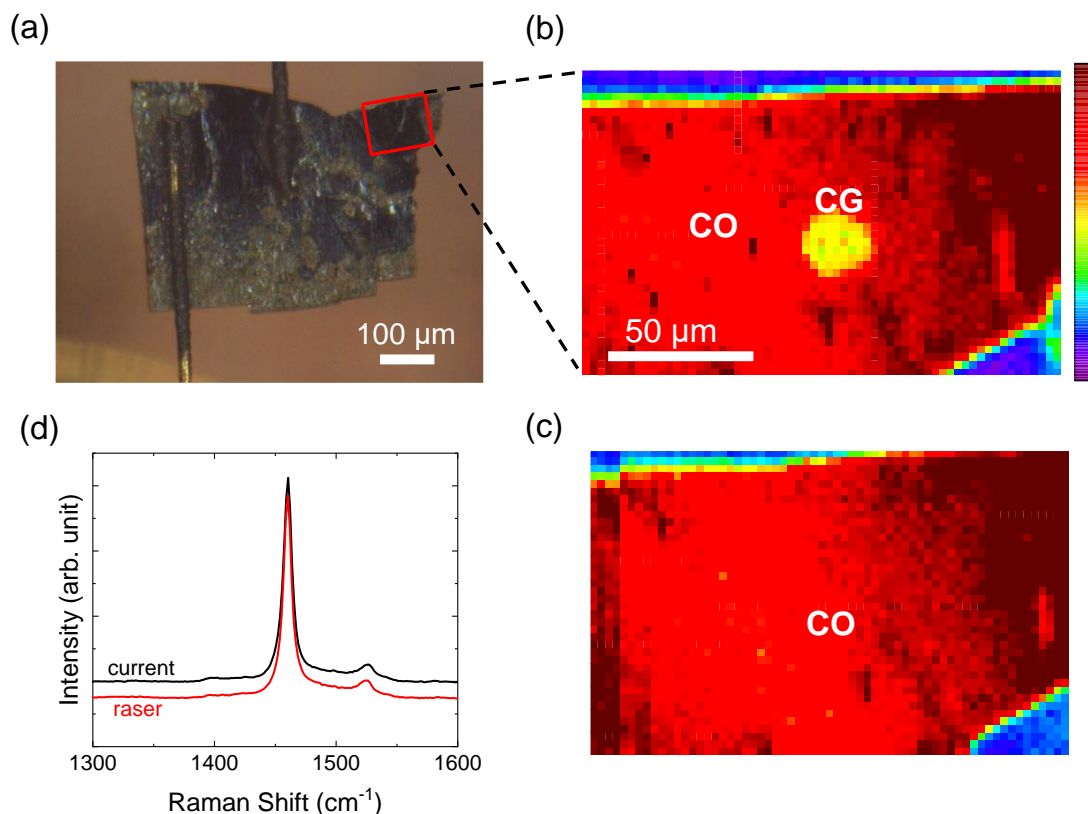


図 6 レーザーによる θ -TiCo の急冷。(a)サンプル写真。右下の白線はスケールバーで $100 \mu\text{m}$ を示す。赤色の四角形の線は、b と c で画像を取得した領域を示す。(b)レーザー照射後の画像。左下の白線はスケールバーで $50 \mu\text{m}$ を示す。(c)試料を転移温度より高温まで昇温後、再び 90 K へ徐冷した後の画像。b と c 画像のマッピング方法は本文を参照。(d)電流パルスとレーザーで得られた CG のラマンスペクトルの比較。両者はよく一致する。

CO と CG のラマンスペクトルから電荷密度分布を計算した(図 7)。CO では、サイトが電荷リッチとプアに分かれることから、それに対応した二つのピークが現れる。CG では、 0.5 価まわりのブロードな成分に加え、CO のような電荷リッチとプアに対応したピークが現れる。これより、 θ -TiCo の CG 相は、サイトが電荷リッチとプアに分かれた状態に近く、電荷が粒子的であることがわかる。CG は CO でみられるような長距離秩序がないことを踏まえると、 θ -TiCo の CG 相は、電荷が粒子的でかつ無秩序な状態であるとみなすことができる。これは古典的なガラスに近い。

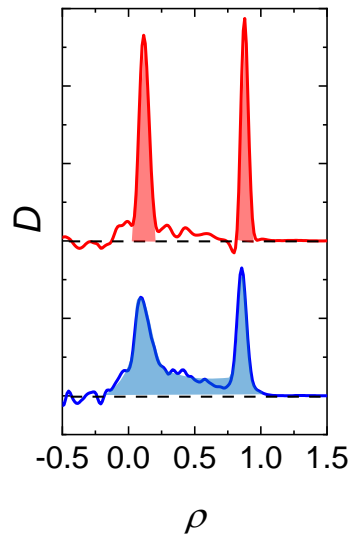


図 7 CO と CG の電荷密度分布。赤線は CO、青線は CG の電荷密度分布を示す。

結論

θ -TlCo は、既知の θ -(ET)₂X の中で特にフラストレーションが小さく、ガラス形成能が低い。本研究では、電流パルスとレーザーの二つの方法で θ -TlCo の CG 相を形成することに成功し、 ν_2 モードのラマンスペクトルを測定、これを解析することで電荷密度分布を得た。その結果、 θ -TlCo の CG 相は古典的なガラスに近いことが明らかとなった。この結果は、フラストレーションの増大により、CG 相の描像が古典的なものから量子的なものへと変化することを示唆する。

謝辞

本研究でご支援とご協力を頂いた、指導教員の鹿野田教授・賀川准教授、大池助教、副指導教員の長谷川教授に感謝いたします。サンプル提供者の東工大の笹川准教授に感謝いたします。本研究の機会を頂いた MERIT に感謝いたします。

文献

- [1] G. Autes, *et al.*, *Nat. Mater.* **15**, 154 (2016).
- [2] R. Noguchi, *et al.*, *Nature* **566**, 158 (2019).
- [3] X. Wang, *et al.*, *Phys. Rev. B* **98**, 174112 (2018).
- [4] F. Kagawa, *et al.*, *Nat. Phys.* **9**, 2642 (2013).
- [5] T. Sato, *et al.*, *Phys. Rev. B* **89**, 121102(R) (2014).