

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 20 年度

修士論文

磁場と光をプローブとした
分子性導体 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の
非線形伝導・電場誘起準安定状態の研究

2009年1月27日提出

指導教員：森 初果 准教授 印

学籍番号：076136 新関彰一

目次

1	序	2
1.1	分子性導体と強相関電子系	2
1.2	非線形伝導	6
1.3	分子性伝導体 β -(<i>meso</i> -DMBEDT-TTF) ₂ PF ₆	8
2	実験	13
2.1	電解結晶成長	13
2.2	冷却	13
2.3	電気伝導測定	14
2.4	比熱測定	17
2.5	非線形伝導における Joule 熱効果のシミュレーション	18
2.6	放射光 X 線結晶回折	19
2.7	電場下ラマン分光	21
3	結果と考察	24
3.1	非線形伝導	24
3.2	比熱測定	29
3.3	Joule 熱効果のシミュレーション	30
3.4	X 線結晶回折	37
3.5	磁気抵抗	39
3.6	電場下ラマン散乱	40
4	まとめ	43

1 序

1.1 分子性導体と強相関電子系

1.1.1 金属と絶縁体、半導体

本論では、分子性伝導体の伝導特性を扱う。分子性伝導体について議論するに当たり、分子性伝導体の開発指針に関連する事項として、物質の伝導性に関する研究の歴史的な流れについて説明する必要がある。ここでは、電気的特性という観点でこれまでどのように物質が分類されてきたのかを概観し、金属・絶縁体と半導体の発見までについてまとめる。

まず歴史的に古くから研究者の関心を引いたのが、なぜ電気を流す物質（金属）が存在するのかという点だ。これを解釈する簡単なモデルが「自由電子モデル」である。物質を構成する原子は原子核とそれを取り巻く電子で成り立っている。電子の遍歴の範囲と運動エネルギーの関係は、井戸型ポテンシャルのモデルを用いると

$$E_n = \frac{\pi^2 n^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad (1-1)$$

と記述される。ここで、 L は井戸の幅である。これにより、遍歴性が広がる程運動エネルギーを得ることがわかり、価電子が非局在化する駆動力となる。このために生じた遍歴電子を自由電子と呼ぶ。イオンによる Coulomb ポテンシャルが物質内で均一であれば、自由電子が電場でドリフトすることで伝導に寄与することができる。[1, p229]

上のモデルで金属的伝導挙動が説明できたわけだが、実在する物質の中には金属的高伝導でないものも多い。プラスチックやセラミックス等は、その性質を利用して絶縁材料として用いられる。自由電子モデルに沿わない絶縁体と呼ばれるこれらの物質の性質を説明するには、バンド理論とそこでのフィリングの問題を考慮することで対処できる。我々が扱う固体物質の多くは周期的な構造を持った結晶の形で存在している。一方、電子のような微少なものを扱う量子力学では電子を波として扱う。進行しようとしている電子波が格子の周期性によって Bragg 反射を起こすことにより定在波が生じ、格子からの Coulomb 相互作用を受けて $E-k$ 分散図の中にエネルギーギャップが開く。これがバンド理論であり、電子の存在が許される準位が密に集合し、その幅の中での電子があたかも連続なエネルギーをとり得るように振る舞う（許容帯）。金属と絶縁体の分かれ目は、物質が持っている電子を低エネルギー側の状態から順次詰めていったときに、許容帯の途中で詰め終わるか、許容帯の上端で詰め終わるかの違いで区別できる（図 1-1）。金属的な充填率の物質に電場をかけると、フェルミ準位の電子は無限小の電場でも直上の準位を用いて電流として伝導に寄与することができる（図 1-1 (a)）。一方絶縁体的充填状態ではフェルミ準位がギャップ中にあり（図 1-1 (b)）、価電子が直上の状態を使うには大きなエネルギーを得て励起しなければならない。その励起が電場程度のエネルギースケールではほとんど引き起こされないために絶縁体として振る舞うのである。このようにして金属と絶縁体が分類できるようになった。

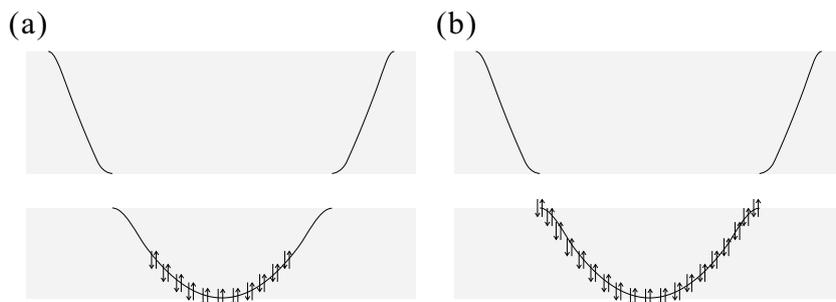


図 1-1 バンド理論でのフィリングと金属-絶縁体。影の部分が許容帯。(a) 金属のフィリング。フェルミ準位付近の電子は移動しやすい環境にある。(b) 絶縁体のフィリング。ギャップ直下まで電子に占有され、電場程度のエネルギーでは身動きできない状態になっている。

絶縁体の中でも充満帯上のギャップが小さい (~ 1 eV 程度) ものを区別して半導体と呼んでいる。半導体は、室温付近の高温では (25 meV) ある程度の電子が温度の効果としてギャップを越える確率が高くなり、比較的良好な伝導を発揮する。特に、後で述べるように、半導体はドーピングと呼ばれる手法に対して敏感な電気特性変化を与えるため、伝導性制御の容易さ、多様性の創出という観点で広く利用されている。

1.1.2 分子性伝導体

次に分子性伝導体の開発について述べる。従来、有機物質は絶縁体であるというのが通念であった。これは構成元素である炭素や酸素が指向性の強い共有結合で結ばれており、価電子を隣接原子との間に局在させることで安定な閉殻構造を作っているからである。そして「分子」という閉じた構造を形成するため、結晶として電流が流れる通り道を持っていないことも大きな要因である。

もし有機物に電気伝導性を持たせることができれば、有機物のしなやかさや軽さ、そして応答性の良さを利用したエレクトロニクス材料として、広く応用が期待される。有機物に電気伝導性を持たせる方法として、ドーピングとバス形成の手法が採られている。最も古い分子性伝導体の例は 1950 年、赤松らが作製した perylene-臭素錯体である²。perylene から臭素に電荷が移動したことで perylene の閉殻構造が失われ、電荷が流れるのに必要な未占有の状態がバンドの中に生じたために、半導体的な伝導特性を持っている。これが分子性伝導体におけるドーピングの手法であり、ここでは perylene がドナー、臭素がアクセプターとしての役割を果たしている。この研究が有機伝導体の物質設計指針を与え、現在に至るまでに様々なドナー分子やアクセプター分子が合成されてきた (図 1-2)。その中でもフルバレン骨格を持つ TTF (tetrathiafulvalene) や TSF

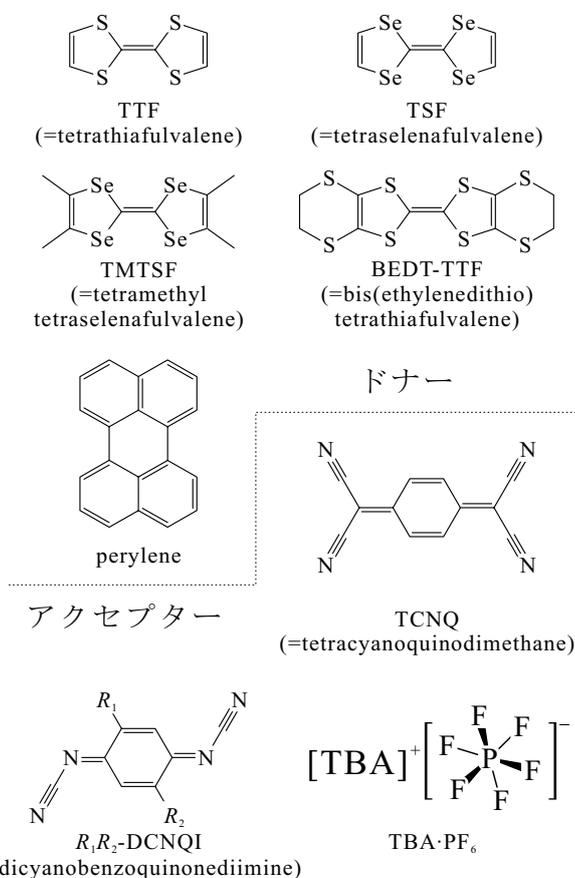


図 1-2 分子性伝導体に用いられるドナー分子、アクセプター分子や支持電解質。

(tetraselenafulvalene) を基本形としたドナー分子が伝導体の合成に広く用いられている。TTF 分子は 2 つの五員環が結合した形をしており、片方の五員環だけで 7 個の π 電子を持っている。環状 π 電子系は $4n + 2$ 個

($n = 1, 2, 3 \dots$) の電子を持つときに安定化されることが知られており、TTF 分子は 2 個の電子を放出しても安定に存在できると考えられる。このような「電子供与性」の度合いは酸化電位として詳細に研究されている。また、TTF 分子の持つ π 軌道は分子に垂直な方向に伸びているため、結晶中で TTF 分子が面を向き合せて積層することにより、積層方向でキャリアの遍歴性が大きくなると考えられる。これがドーピングと並んで重要な「伝導パスの形成」であり、分子を用いて伝導体を作る時に重要な手法である。ドナー分子 TTF とアクセプター分子 TCNQ を用いた図 1-3 のような伝導体 (TTF)(TCNQ) は初めての純有機物金属であり、60 K まで金属的な伝導特性を示す (図 1-4)³。この物質内では TTF 同士、TCNQ 同士が積層して一次元伝導パスを形成していることがわかる。

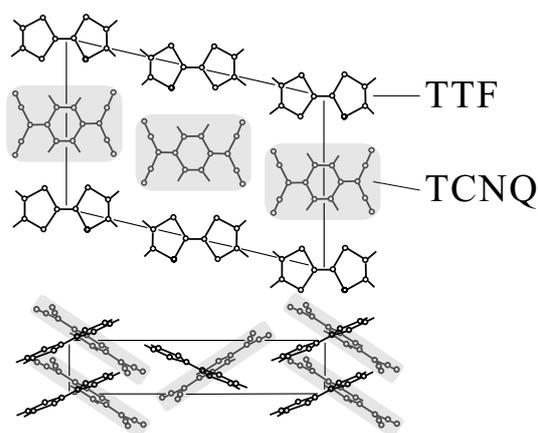


図 1-3 (TTF)(TCNQ) 結晶における分子配列。

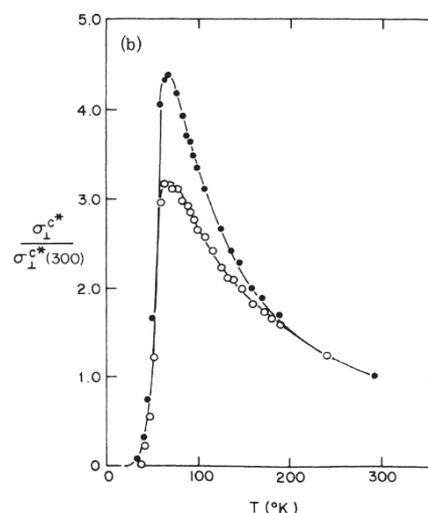


図 1-4 (TTF)(TCNQ) の電気伝導度。

TTF 誘導体の中でも特に興味深い物性を与えるのが、メチル基を導入した TMTSF (tetramethyl-TSF) や、外側に 6 員環を設けて平面性を弱めた BEDT-TTF (bisethylenedithio-TTF) である。(TMTSF)₂PF₆ は初めての分子性超伝導体であり 0.9 K, 12 kbar で超伝導転移を起こす。BEDT-TTF は 6 員環による立体障害のために一次元的な積層が妨げられ、少し傾いた積層を持った 2 次元性の強い伝導レイヤーを形成することができる。 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ は分子性超伝導体で初めて常圧の転移点が 10 K を越えた物質である。種々の積層タイプを持つ BEDT-TTF 系伝導体のドナー配列を図 1-5 に示す。

1.1.3 強相関電子系と電荷秩序

1.1.1 で述べた自由電子モデルやバンド理論では、キャリアとなる電子やホールが互いに相互作用せずに独立に運動することを仮定している (一体近似)。ところが、現実の物質内の電子は互いに Coulomb 相互作用を感じているはずで、電子が物質全体に遍歴しているときにその Coulomb エネルギー分だけ損をすることになる。そこで、遍歴するほど得をする運動エネルギーと、局在して互いに距離を置くほど得をする Coulomb エネルギーの大小関係により、キャリアの局在性が決まる。金属的充填率の物質においてもこの Coulomb 相互作用が電氣的な性質を変えてしまうことがあり、その度合いの強いものを強相関電子系という。分子性伝導体の開発指針は前節で述べたようなドーピングの概念で定性的に理解されるが、実際にできた物質のバンド幅を説明する近似としては強束縛近似が優れていることが知られている。原子軌道を重ね合わせてできた分子軌道上に電子が束縛された状態を出発点とし、分子同士の軌道の重なりによって、電気伝導のために必要な連続的なバンドとなっていく。このようなメカニズムで電気伝導をする分子性伝導体はバンド幅が小さく、強相関性が現れやすい物質群であるといえる。

強相関電子系の代表例がバンド理論で 1/2 フィリングを持つ物質を見つけることができる。もし Coulomb 相互作用がなければ、同一サイトに 2 電子が存在することが許されるから、電気伝導を行うことができる (図

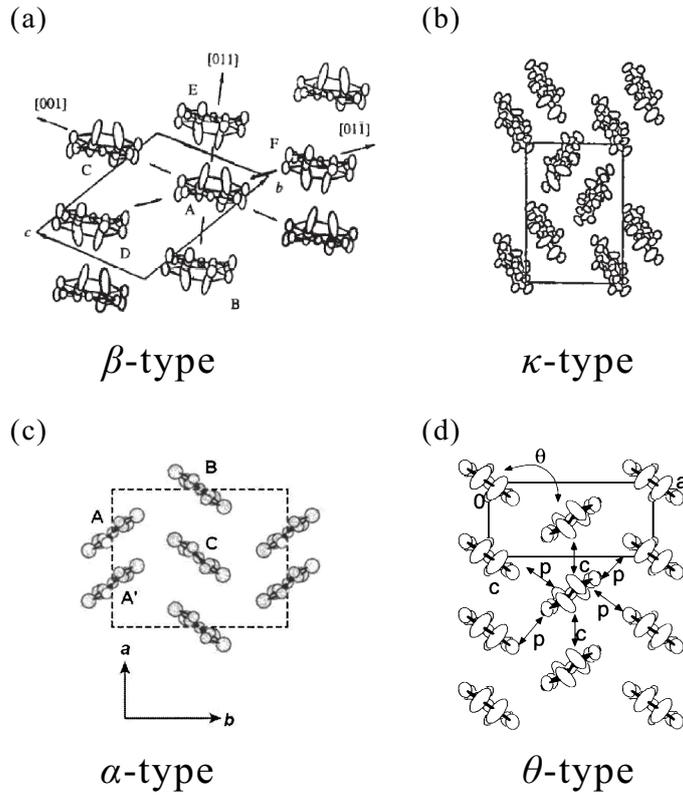


図 1-5 BEDT-TTF をドナー分子とした伝導体の種々の積層タイプ。(a) β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ (b) κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br (c) α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ (d) θ -(BEDT-TTF) $_2$ RbZn(SCN) $_4$.

1-6 (a))。ここで Coulomb 相互作用を効かせると、すでに 1 電子が存在するサイトに 2 電子目があるために Coulomb 相互作用 U だけのエネルギーを必要とする。サイト間の移動のしやすさの指標となるトランスファー積分 t よりも U が十分に大きいと、元々いる電子を乗り越えて移動することができないので絶縁体となる。そのとき実空間でのキャリアの配置としては、各サイトにアップかダウンの電子が 1 個だけ占める状態となる (図 1-6 (b))。このようになる物質を Mott 絶縁体という。Mott 絶縁体はサイトのスピンはペアを組んでおらず、しかもアップ・ダウンの自由度があるので、電気的性質のみならず磁性に関する研究が盛んに行われる。

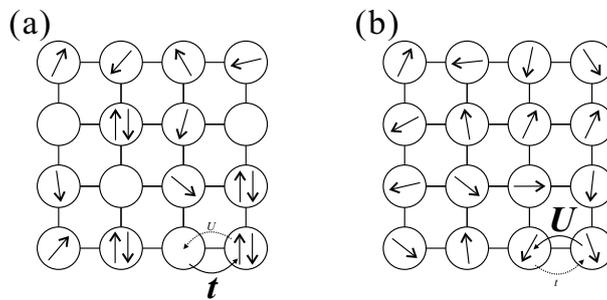


図 1-6 half-filling 伝導体で電子相関が (a) 強い系と (b) 弱い系。

1/2 フィリング以外のバンド充填を持った物質についても強相関性による電子物性の異常が見いだされる例が存在する。例えば 1/4 フィリングのバンドを持っているときは、電子が 1 個もないサイトが存在することから、たとえ U ("同一の"サイトに 2 電子が来るときの相互作用) が大きくとも Mott 絶縁体のように U のために身動きがとれない状態とはならない。そのような物質においても絶縁体になる例が存在し、その原因とし

て U よりも長距離まで働く Coulomb 相互作用⁷ V の存在が挙げられる (図 1-7)。相互作用の及ぶ距離で U と

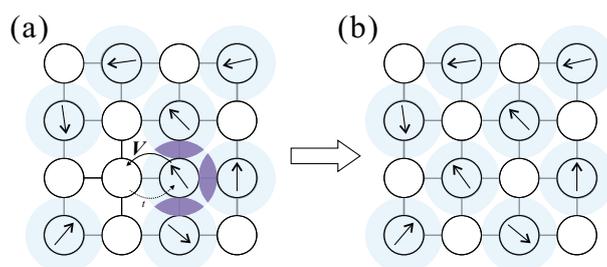


図 1-7 quarter-filling 伝導体で (a) 電子が隣接サイトから受ける相互作用 V と、(b) V を避けて局在化した状態。

V を区別し、 U を on-site Coulomb 相互作用、 V を intersite Coulomb 相互作用と呼ぶ。電荷不均化と呼ばれる現象がこのフィリングの系で観測されている。電荷不均化とはその名の通り、金属のような均一な電荷密度ではなく疎密を持った分布が生じる現象である。電荷 rich な部分と電荷 poor な部分が分かれて存在することで、poor サイトが rich サイト同士の近接を防ぐバッファとして働き、Coulomb エネルギーを避けることができる。この電荷不均化したサイトがさらに規則正しく配列することで Coulomb エネルギーを最大限回避して安定化できると予測されており、このような秩序のことを電荷秩序 (charge ordering) と呼んでいる。電荷秩序の発生を証明するには、電荷の不平等なサイトが存在することと、周期的な秩序が発生することを証明する必要がある。このときよく用いられるのがラマン散乱と X 線回折である。ラマン散乱は電荷 rich、poor の分子内の C=C 伸縮振動数の違いを分光データから解析することで、電荷不均化を確認できる。また、X 線は周期構造を検出し、結晶構造から電荷の配分を見積もるのに有力な情報を与えてくれる。例えば、電荷秩序に 2 倍周期の超格子が発達する物質として、 θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄ が挙げられる⁴。この物質では半導体-絶縁体転移点の 190 K において、X 線の超格子スポットが発達して電荷秩序の発生を確認できる。また、複数の電荷秩序パターンが競合・共存する θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ のような系でも冷却につれて X 線反射に変化が現れる。超格子と呼べるほどの明確なスポットは見えないが、長周期構造に対応する散漫散乱により、電荷秩序の発生が短距離的に起こることが確認されている⁵。また、超格子が見られない α -(BEDT-TTF)₂I₃ において温度を 135 K 以下に冷却すると、Friedel 則が破れるため対称心がなくなることがわかり⁶、ラマン分光も併せて行うことで電荷秩序の発生が確認される^{7,8}。

1.2 非線形伝導

本論で非線形伝導現象を議論するに当たり、その歴史と応用、また分子性伝導体における研究例について概要を説明する。電場・磁場・光などに対する外場応答は、その応答の速さや素子の高密度化の容易さにより様々な応用が考えられる。特にセンサーとしての役割は幅広く見いだすことができ、現在では省エネルギーや安全、情報の変換や伝送、さらには利便性のために様々なセンサーが用いられている (図 1-8)。将来的にユビキタス社会や広い意味でのバリアフリー社会を迎えるに当たり、人間や障害物の動作を感知して適切なサービスを与える上でセンサーが重要な役割を担うと予想される。センサー材料を目指した外場応答現象の研究の 1 分野として、非線形伝導についての研究も盛んに行われている。

一般に、物質に電圧をかけるとそれに比例した電流が流れる。または言い方を変えて、物質に電流が流れているとき、それに比例した電位差が発生する、ということもできる。このような直線的な I - V 特性が Ohm の法則として経験的に知られている。この Ohm の法則に反した直線的でない I - V 特性を与える現象を「非線形伝導」と呼んでいる。非線形伝導の古い例としては白熱灯のフィラメント (金属 W) が挙げられる。金属の抵抗は $d\rho/dT > 0$ という温度依存性を持つから、大電流の自己発熱によって放熱が追いつけず温度が上昇する。そのせいで抵抗が上昇し、見かけ上非線形な I - V 特性を与える。単一物質ではないが、自己発熱によらない非線形伝導を与える系も存在する。その例が P、N 半導体の接合で作られるデバイスである。ダイオードで

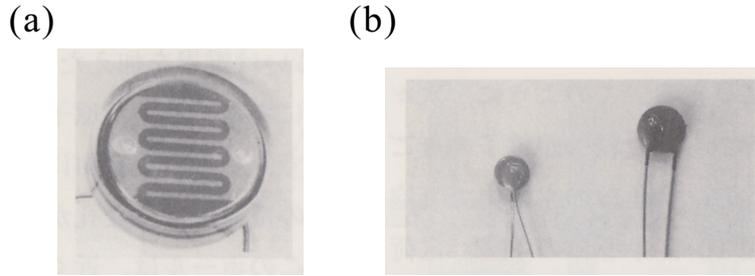


図 1-8 外場応答を用いたセンサー⁹。(a) 光が当たると伝導性が上がってスイッチが入る光センサ。カメラのフラッシュなどの照度計に用いられる。(b) 温度が上がると抵抗が下がる温度センサ。温度計などに用いられる。

は、接合でできた障壁が電場の向きと大きさによって高さを変えることで、整流性を持った非線形伝導を与える [10, p129]。このデバイスに見られる応答は電場固有の応答であるため、使用温度や運用時間にほとんど依存せずに短時間で機能を発現できるのがメリットとなっている。

しかし、このような半導体非線形伝導デバイスは複数の物質を接合した形を作る必要があるため、より作製工程の少ないデバイス作りとして単一物質非線形伝導体が必要になると考えられる。単一物質非線形伝導の研究として特に、一次元系で見られる CDW のスライディングに関して多くの研究例があり¹¹、NbSe₃ や K_{0.3}MoO₃ などの金属化合物を中心に研究されてきた。また、Van Der Waals 力で構成される分子性物質特有の柔らかさに着目し、電場によって電子系や格子系が巨大応答をする可能性も大いに期待される。分子性伝導体における初期の非線形伝導として (TTF)(TCNQ) での I - V 特性が挙げられる¹²が、この物質の非線形伝導は抵抗変化が小さく、まだスイッチとして使えるほどの性能ではなかった。はじめに分子性物質が非線形伝導素子としての可能性を見いだされたのが Potember らによる Mott 絶縁体 Cu(TCNQ) の研究である。薄膜の Cu(TCNQ) において、電場印加による低抵抗-高抵抗スイッチングとメモリー効果が注目された¹³。バルクの分子性物質における非線形伝導の初期のものとして、N-I 転移物質 TTF-Chloranil での非線形伝導 ($V_{th,66K} = 10$ kV/cm、 $V_{th,277K} = 3$ kV/cm) が挙げられる¹⁴⁻¹⁶。ここでは N-I 転移点以下で負性抵抗 ($dV/dI < 0$) を伴う非線形伝導が観測された。この非線形伝導のメカニズムとして以下のようなものが提案されている。N-I 転移に伴う二量化が起こる際、二量化形成からはずれた分子にキックソリトン類似の電荷欠陥が出現すると、強電場下で二量化ドメインを裂きながら伝導に寄与し、その通り道が高伝導の伝導パスになるというモデルである。Spin-Peierls 転移によって同様に二量化を起こす物質 K(TCNQ) においても非線形伝導に加えて負性抵抗が観測され ($V_{th,180K} = 8$ kV/cm、 $V_{th,280K} = 2$ kV/cm)¹⁷、この現象は上のソリトンモデルとつじつまの合うものだと考えられている。同物質において電場下で光学測定を行った結果、温度上昇とは異なる効果が現れていることが確かめられた¹⁸。また同形物質 Rb(TCNQ) においても非線形伝導と負性抵抗が観測され、電場下での光学測定においては、非線形伝導が起こっている間も二量化のドメインが無傷で残っており、ソリトンの通り道のみが別の状態に変化しているという上のモデルが N-I 転移系、Spin-Peierls 系を問わず、二量化する系共通に実験的に確認された¹⁹。二量化の起こらない Mott 絶縁体 (BEDT-TTF)(TCNQ) においても自己発熱では説明できない非線形伝導と負性抵抗が観測されている ($V_{th,2K} = 6$ kV/cm)²⁰。Mott 絶縁体は half-filling の伝導体が on-site Coulomb 反発により絶縁化したものであるが、電荷秩序のように長距離的な Coulomb 斥力で絶縁化した系においても非線形伝導が確認されている。その例が θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ である²¹。伝導度や誘電率がバイアス依存性を持つことがきっかけとなり、相関で絶縁化した電荷秩序が外部電場に対して応答していると予想されるようになった。さらに同形の θ -(BEDT-TTF)₂CsCo(SCN)₄ において負性抵抗を伴う非線形の I - V 特性が観測され (図 1-9 (a))、100 V/cm の低い電圧をしきい値として電気抵抗が 3 桁程度落ちることが確認された²²。また、負性抵抗が起こる 6 V 付近の、電圧に対する電流不安定性が起こる電圧値において、定電圧印加により交流電流を取り出すサイリスター様の自己交流発振を得ることに成功している (図 1-9 (b))。このとき、共存状態にある電荷秩序

のストライプパターンと 3-fold パターンの倍周期構造のうち、ストライプパターンのみが電流によって消滅していく様子が放射光 X 線結晶回折で明らかになった。このような電荷秩序の消滅による非線形伝導を特に「電荷秩序の融解」と呼んでいる。電荷秩序融解型の非線形伝導は低しきい電場のために Joule 熱効果が小さく、

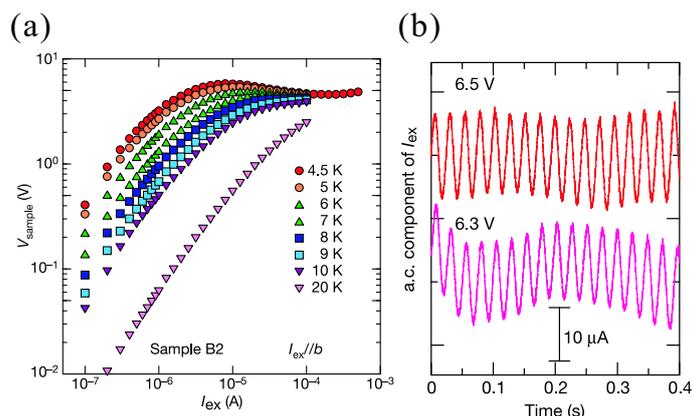


図 1-9 θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsCo(SCN) $_4$ における (a) 非線形伝導と (b) 一定電圧印加時の電流発振²²。

非線形伝導の理想的な研究舞台を提供すると予想されている。また、「発振現象」というスイッチング以外の新たな機能開拓を提案し、これを先駆けとしてこれまでに数例の発振現象が報告されている²³。現在、この電荷秩序融解を中心としたダイナミクスを明らかにし、機能制御のための知見を得る研究が精力的に行われている^{24, 25}。これまでの研究の結果、電荷秩序系において室温での非線形伝導^{26, 27}や低しきい電圧の非線形伝導²⁸なども観測されてきた。さらに局在 π 電子を導入した系などでは、遍歴電子と局在電子との相互作用を用いて、非線形伝導と磁気抵抗を融合させた機能の開拓も進んできている²⁹。

1.3 分子性伝導体 β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$

今回用いる物質 β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ に使われているドナー分子 *meso*-DMBEDT-TTF(図 1-10 (a)) は木村らによって新しく合成された新規ドナーである³⁰。ベースとなるのは BEDT-TTF 分子であり、その六員環に 2 つのメチル基がメソ位に結合した分子構造を持っている。一般に、六員環に立体障害となる基が結合していると、配座を変えることによって官能基が環に平行な方向を向くようになる(図 1-11 (a)) [31, p125]。しかし、*meso*-DMBEDT-TTF においては、*cis*-1,2-dimethylcyclohexane と同様、両方のメチル基が環に平行になるような配座は不可能で、一つのメチル基は環に垂直に立った状態となる(図 1-11 (b))。これがバネのような役割をしてドナー分子間の重なりを制御し、圧力・温度などの外場応答性のよい物質開発が期待されている。

meso-DMBEDT-TTF を原料に合成されるラジカルカチオン塩 β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ は図 1-10 (b) の写真のような状態で合成される。結晶中で、ドナー分子はメチル基が突き出していない側同士、背中合わせに二両体を形成している(図 1-10 (c), (d))。結晶を拡大すると図 1-10 (e) のような板状の形状を持っている。本論では、方向に関する議論も出てくるので、外形に対する方向の表記法を統一させておく。「結晶長軸方向」、「結晶成長方向」といった場合、結晶の最も長い方向を指す。「幅」と呼んだ場合、成長方向に垂直な長い方の辺を指す。「厚み方向」という場合、成長方向に垂直な短い方の辺を指す。さて、結晶の外形と構造との関連を簡単に説明する(図 1-12)。ドナーが積層してできる伝導レイヤーは a, c 面であり(図 1-10 (f))、結晶の成長方向は c^* 方向(積層カラム間方向)と一致している。 b^* (伝導レイヤー間方向)が結晶の幅の方向と一致しており、幅の方向に沿ってドナー層、アニオン層、ドナー層… と並んでいる。残りの a^* 軸(積層方向)は結晶の厚み方向を向いている。

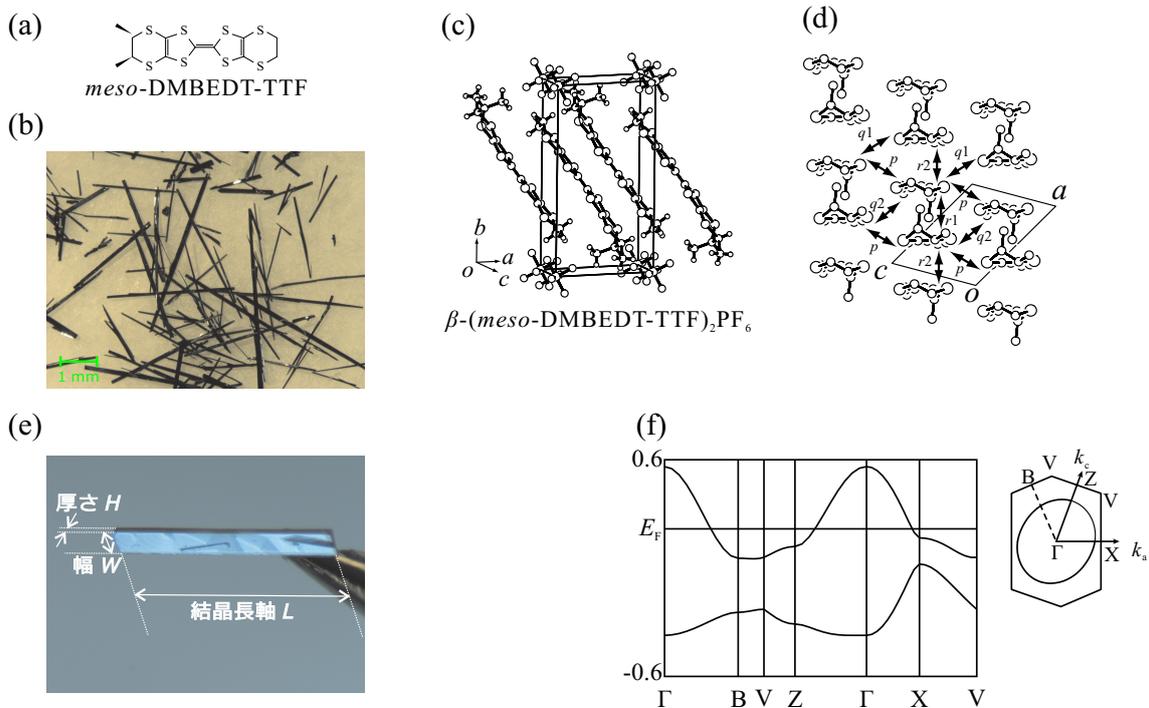


図 1-10 (a) ドナー *meso*-DMBEDT-TTF の分子構造、ラジカルカチオン塩 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の (b) 結晶の形状、(c) 結晶構造、(d) ドナー配列、(e) 結晶方向の呼び名の定義、(f) バンド構造。

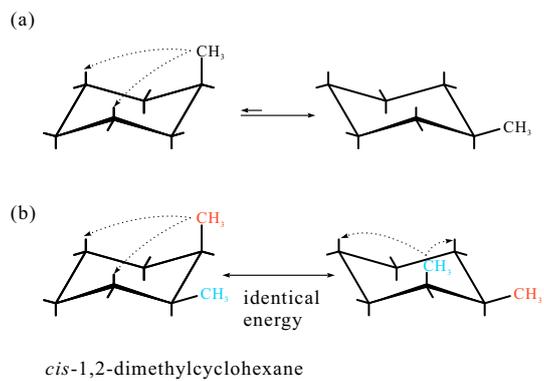


図 1-11 (a)methylcyclohexane の配座の選択性と (b)*cis*-1,2-dimethylcyclohexane の配座

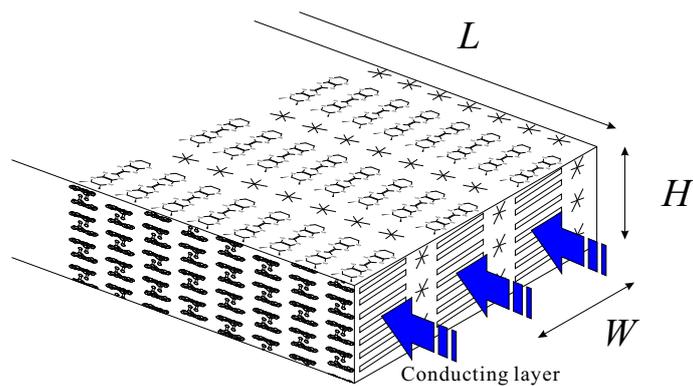


図 1-12 結晶外形と結晶軸の関係 (概観)。

この物質の c^* 方向の電気抵抗を図 1-13 に示す³⁰。室温から 100 K 付近まで金属的な温度依存性を持ち、100 K 付近にブロードな極小値を持つ。さらに 100 K から 70 K 付近までは緩やかに抵抗が上昇し、70 K で急激に絶縁体になる。この物質に 4.0 kbar の静水圧をかけると 4.3 K で超伝導転移する。

低温の放射光 X 線構造解析によると³²、20 K 以下でこの物質に特有なチェッカーボード型電荷秩序 (Checkerboard type Charge Ordering: CCO) になっていることが明らかになった。また、CCO に伴う 2 倍超格子の温度依存性を観測すると、90 K 以下から緩やかな上昇を見せ、70 K 以下に下げると急激に超格子が長距離秩序に発達していく様子が観測された (図 1-14)。

尚、1 分子独立であった *meso*-DMBEDT-TTF 分子が低温で 2 分子独立になり、2 種類の異なる形を持った分子に分かれる。Hückel の $4n + 2$ 則を満たす π 電子系は平面性が高くなることが知られており、2 つの独立な分子のうち平面性のものは電子を多く放出してホール rich になった分子である。一方、平面性からはずんだ中性に近いものはホール poor になった分子と言える。このように構造から求めた電荷分布は $+0.88:+0.45$ と見積もられている。X 線の結果から、 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ は図 1-15 のような電荷秩序とバンド構造を持つことが明らかになった。

さらに同物質のラマン分光によると³³、電荷に敏感に周波数シフトをする ν_{13} モードが電荷秩序の長距離秩序が発達する 70 K で二つのピーク $\nu_{13R} \sim 1480 \text{ cm}^{-1}$ と $\nu_{13P} \sim 1521 \text{ cm}^{-1}$ にスプリットを見せる。70 K 以下での電荷の配分は $+0.25:+0.75$ で温度依存性がなく、電荷の配分は低温まで同じような配分を維持することがわかる。この電荷配分は、前述の放射光構造解析での配分に近いものとなっている。

このように、 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ では CCO という特異な電荷秩序状態が発達し、非常に弱い圧力で電荷秩序が抑制されて超伝導転移を起こす。ラマン分光の結果と電気抵抗の温度・圧力依存性から作成された相図は図 1-16 のようになる。この特異な CCO のパターンを安定化させることは、最近接クーロン反発を考えても容易に説明することができない³⁴。CCO パターンの起源や超伝導との関連性が理論的・実験的に精力的に研究されている。

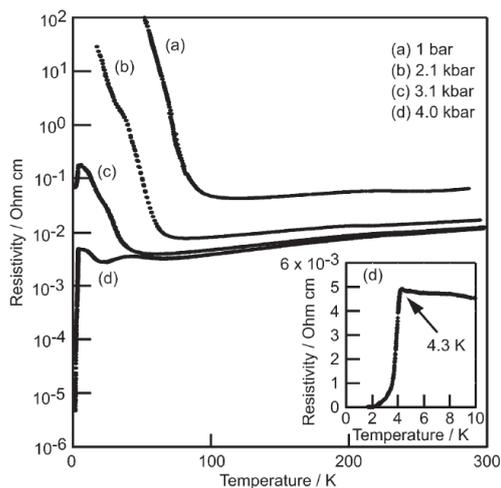


図 1-13 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の抵抗率の温度依存性。

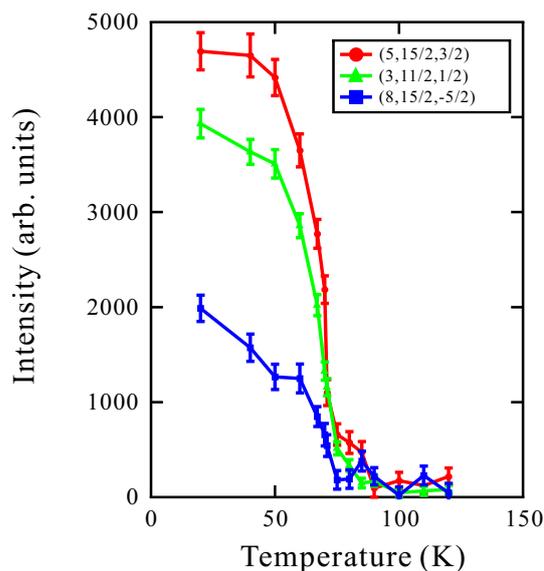


図 1-14 CCO に対応する超格子成長度合の温度依存性。

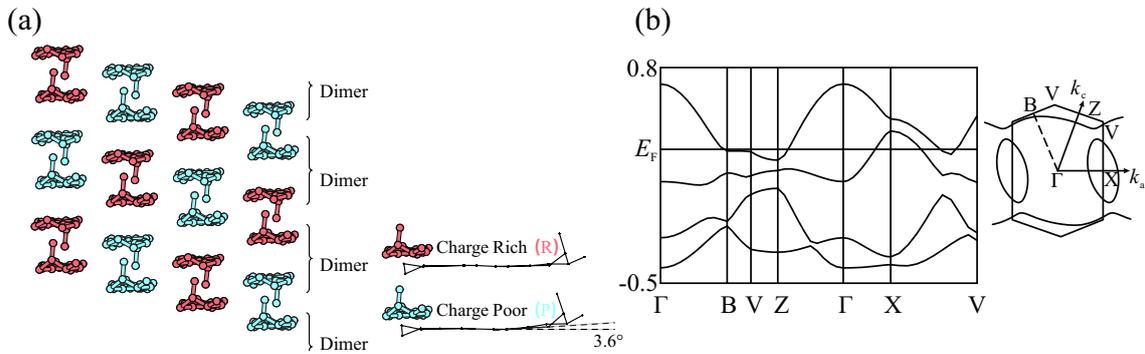


図 1-15 11.5 K での β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の (a) 電荷秩序パターン (b) バンド構造。

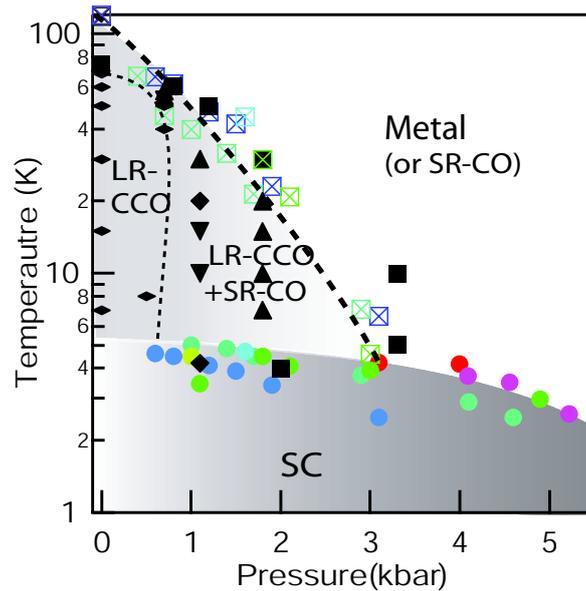


図 1-16 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の温度-圧力相図。

参考文献

- [1] Charles Kittel: 固体物理入門 第四版(1974).
- [2] H. Akamatsu, H. Inokuchi, and Y. Matsunaga: *Nature* **173** (1954) 168.
- [3] 鹿兒島誠一: 低次元導体, 裳華房(2006).
- [4] M. Watanabe, Y. Noda, Y. Nogami and H. Mori: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 116.
- [5] M. Watanabe, Y. Nogami, K. Oshima, H. Mori and S. Tanaka: *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999) 2654.
- [6] T. Kakiuchi, Y. Wakabayashi, H. Sawa, T. Takahashi, and T. Nakamura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 113702.
- [7] N. Tajima, S. Sugawara, M. Tamura, Y. Nishio and K. Kajita: *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 051010.
- [8] R. Wojciechowski, K. Yamamoto, K. Yakushi, M. Inokuchi and A. Kawamoto: *Phys. Rev. B* **67** (2003) 224105.
- [9] 高橋寛, 福田務, 栗原豊, 向坂栄夫, 扇浩治: 絵解きでわかる 電子回路, オーム社(2003).
- [10] 志村史夫: 固体電子論入門(2002).
- [11] G. Grüner: *Rev. Mod. Phys.* **60** (1988) 1129.

- [12] M. J. Cohen and A. J. Heeger: *Phys. Rev. B* **16** (1977) 688.
- [13] R. S. Potember, T. O. Poehler and D. O. Cowan: *Appl. Phys. Lett.* **34** (1979) 405.
- [14] Y. Tokura, H. Okamoto, T. Koda, T. Mitani and G. Saito: *Phys. Rev. B* **38** (1988) 2215.
- [15] Y. Iwasa, T. Koda, S. Koshihara, Y. Tokura, N. Iwasawa and G. Saito: *Phys. Rev. B* **39** (1989) 10441.
- [16] Y. Iwasa, T. Koda, Y. Tokura, S. Koshihara, N. Iwasawa and G. Saito: *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 2111.
- [17] R. Kumai, Y. Okimoto and Y. Tokura: *Science* **284** (1999) 1645.
- [18] Y. Okimoto, R. Kumai, E. Saitoh, M. Izumi, S. Horiuchi and Y. Tokura: *Phys. Rev. B* **70** (2004) 115104.
- [19] N. Watanabe, Y. Iwasa and T. Koda: *Phys. Rev. B* **44** (1991) 11111.
- [20] R. Kumai and Y. Tokura: *Chem. Lett.* (1999) 765.
- [21] K. Inagaki, I. Terasaki, H. Mori and T. Mori: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 3364.
- [22] F. Sawano, I. Terasaki, H. Mori, T. Mori, M. Watanabe, N. Ikeda, Y. Nogami and Y. Noda: *Nature* **437** (2005) 522.
- [23] T. Mori, Y. Bando, T. Kawamoto, I. Terasaki, K. Takimiya and T. Otsubo: *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 037001.
- [24] T. Mori, I. Terasaki and H. Mori: *J. Mater. Chem.* **17** (2007) 4343.
- [25] T. Mori and T. Kawamoto: *Ann. Rep. Prog. Chem. Sect. C* **103** (2007) 134.
- [26] K. Okamoto, T. Tanaka, W. Fujita, K. Awaga and T. Inabe: *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 4516.
- [27] K. Okamoto, T. Tanaka, W. Fujita, K. Awaga and T. Inabe: *Phys. Rev. B* **76** (2007) 075328.
- [28] T. Mori, T. Kawamoto, I. Terasaki, T. Kakiuchi and H. Sawa: *Phys. Rev. B* **75** (2007) 235103.
- [29] M. M. Matsushita, H. Kawakami, T. Sugawara and M. Ogata: *Phys. Rev. B* **77** (2008) 195208-6.
- [30] S. Kimura, T. Maejima, H. Suzuki, R. Chiba, H. Mori, T. Kawamoto, T. Mori, H. Moriyama, Y. Nishio and K. Kajita: *Chem. Commun.* (2004) 2454.
- [31] J. McMurry 著, 伊東椒, 児玉三明, 荻野敏夫, 深澤義正, 通元夫 訳: 有機化学 第六版 (2005).
- [32] S. Kimura, H. Suzuki, T. Maejima, H. Mori, J. Yamaura, T. Kakiuchi, H. Sawa and H. Moriyama: *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 1456.
- [33] M. Tanaka, K. Yamamoto, M. Uruichi, T. Yamamoto, K. Yakushi, S. Kimura and H. Mori: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 024714.
- [34] K. Yoshimi, M. Nakamura and H. Mori: *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 024706.

2 実験

2.1 電解結晶成長

β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ は、外部電圧によるドナーの定電流電解法によって得ることができる。H型セルの陽極側にドナー分子 *meso*-DMBEDT-TTF を 5 mg 入れ、両側に支持電解質 Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBA·PF₆)65 mg を均等に分け入れた。ここにアルゴンなどの不活性ガス中でクロロベンゼン 18 ml を加えて溶かし、Pt 電極を 2 cm ほど浸した (図 2-1)。ドナーが陽極になるように定電流電源で 0.5 μ A の電流を流して静置した。結晶が電極になって枝分かれが起こらないよう、1 週間程度で電極に黒い結晶が成長してきたら結晶を取り出し、新しい電極に付け替えて再び電流を流した。

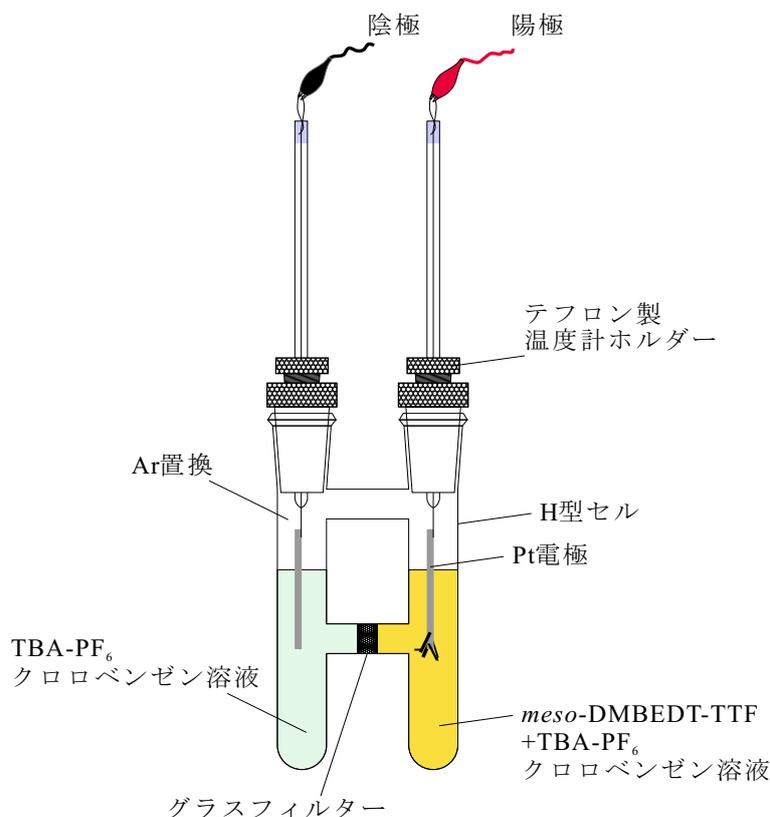


図 2-1 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の電解結晶成長の模式図。

2.2 冷却

β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ を含め分子性伝導体は一般に、熱収縮率が高く力学的にも脆いため、冷却はゆっくりと行うことが求められる。一般的な熱伝導型のクライオスタットでは、サンプルをペースト等で固定する必要があるため破損や圧力効果が心配される。そのため我々は主に He ガスでの冷却を用いた。温度安定性等に応じて 3 種類のクライオスタットでの冷却を用いたので説明する。

一つは図 2-2 に示した液体 He クライオスタットである。断熱真空のガラスデューワーを 2 重に配置し、サンプルホルダーを下端に取り付けたロッドが内デューワーに入っている。サンプルホルダーは銅製のシールドで覆い、冷媒の対流等による温度ムラでサンプルが破損するのを防ぐ。まず予冷も兼ねて外デューワーに液体窒素を満たし、内デューワー内の熱交換ガス (N₂) によって冷却する。一晩で 150 K 程度に冷えるので、その後液体 He をトランスファーする。ベッセルの圧力等を調節すれば 0.5~1 K/min 程度の速さに押さえられる。目的の温

度に達したらトランスファーを終了し、He を排気して自然に昇温しながら特性を収集する。この方法の特徴は、自然昇温による昇温スピードが非常に遅く行われるため、相転移付近での特性の変化を詳細に収集することができる点である。

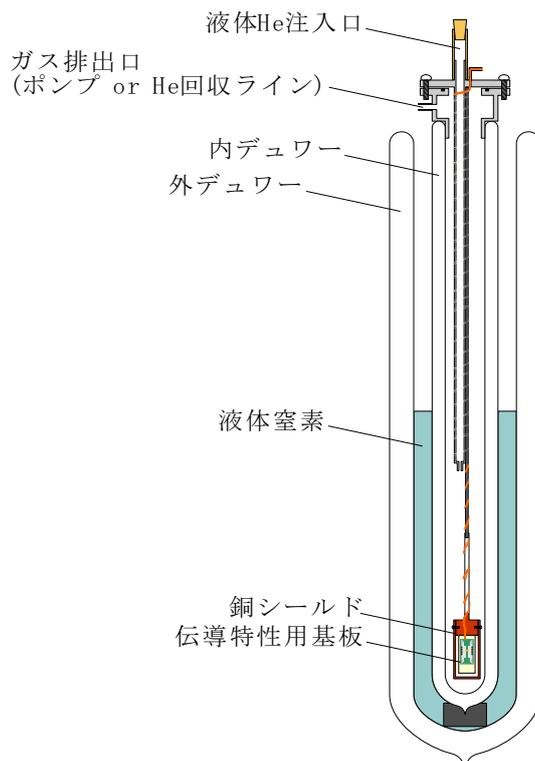


図 2-2 液体 He クライオスタット。

二つ目は図 2-3 に示した液体 He ベッセルへのサンプルロッドの挿入による冷却である (図 2-3)。He 液面からの高さによって温度勾配が生じることを利用し、ロッドをベッセルにつり下げていくことで温度を調節する。上と同様、サンプルは金属製のシールドで覆い、対流での温度ムラを防ぐ。ロッドは扶桑製作所製のものを扱い、4 サンプル分の抵抗の温度依存性を測ることができる。この冷却法の利点は、比較的早い時間で目的の温度に到達できる点と、液体 He クライオスタットでは温度制御が困難な 4~30 K についても温度制御が容易に行える点である。

三つ目は Quantum Design 社製 PPMS の温度コントローラを用いる方法である。内部に蓄えられた液体 He を用いて温度コントロールを行うので、三つのうちで最も安定した温度調節を行うことができる。PPMS で目的の温度まで抵抗の温度依存性を測りながら冷却し、コネクタを非線形伝導測定装置につなぎ変える。その後は PPMS に温度コントロールを行わせておいて自前の装置で測定を行うことができる。

2.3 電気伝導測定

微小電流での電気抵抗の測定は、温度変化時にサンプルダメージをモニターする上で最も簡便な方法である。抵抗値を求めるにはサンプルの電位差とサンプルの電流値を測定してその比をとればよい。その方法の主なものに二端子法と四端子法があるので説明する。二端子法は図 2-4 のように測定対象から 2 本の端子が出た構成になっており、回路の電位差と電流値を読み取って抵抗に直す方法である。端子 2 つで測定ができるため測定が容易に行えるのが利点である。この方法の欠点として、算出される抵抗値がサンプルに起因するものだけでなく、リード線の抵抗 R_{lead} やリード線とサンプル間の接触抵抗 R_c のような未知の値も含んでいることが挙げられる。そのため、二端子法は超伝導のようにサンプルの抵抗がゼロになる場合には R_{lead} や R_c が回路の

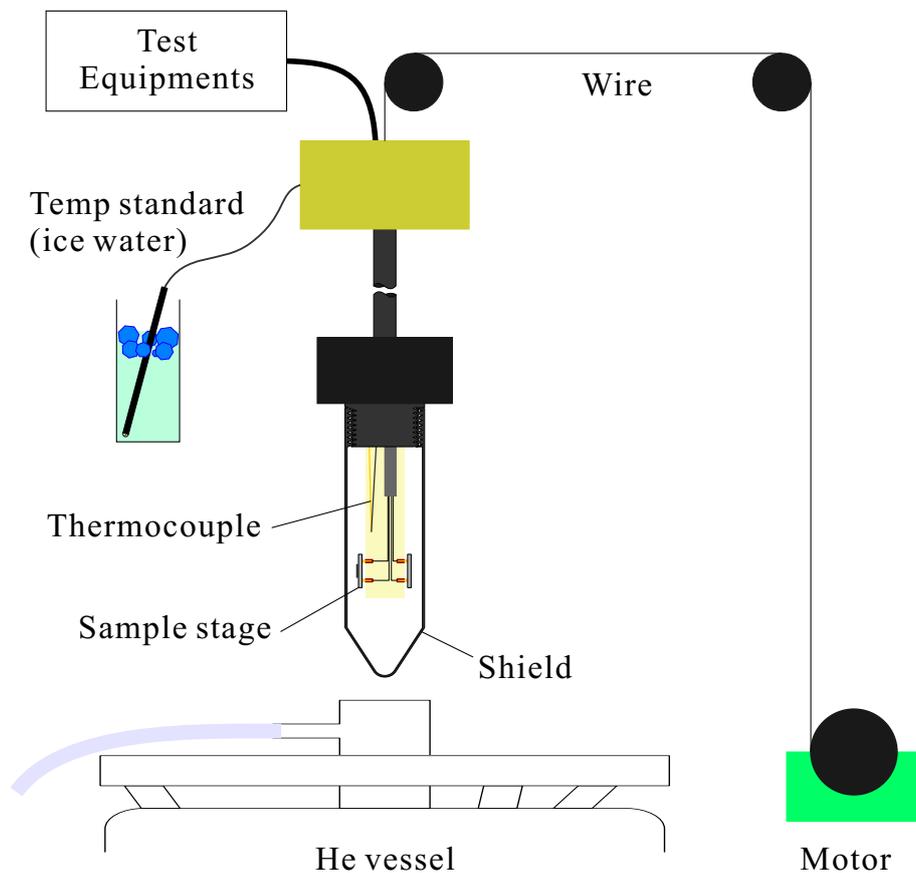


図 2-3 He ベッセルへのサンプルつり下げによる冷却。

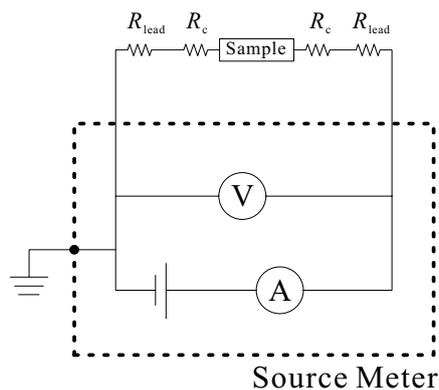


図 2-4 二端子法回路の模式図。

抵抗を支配してしまうので、精密な測定を行うことはできない。この欠点の原因として、電圧の読み取りが測定対象から離れた所で行われている点が挙げられる。そこで、リード線や接触抵抗の問題を解消する方法として用いられているのが図 2-5 の回路で示したような四端子法である。電圧読み取り部をサンプルにできるだけ近づけるか、サンプルの表面にとることが特徴である。電圧計とサンプルは並列回路であるため、抵抗無限大と見なせる電圧計を用いれば、電圧計側の回路には電流は流れない。そのため、電流計で読み取った電流値がサンプルの電流値そのものを示していると考えて良い。また、電圧計側の接触抵抗部分には電流が流れないため、電圧計からサンプルに至るまでの間は等電位であるということができ、サンプルの電位差を正確に電圧計でピックアップできる。この電位差と電流から正確な抵抗を求めることができる。もちろん、高抵抗サンプルについて四端子法を行うときには、電圧計の入力インピーダンスとの抵抗差に十分注意する必要がある。この

方法は、測定対象から 4 本の端子が出ていることから四端子法と呼ばれている。この構成であれば、超伝導に転移してサンプルの抵抗がゼロになっても、サンプルの抵抗がバックグラウンドに埋もれることなく測ることができるので、超伝導の研究によく用いられている。

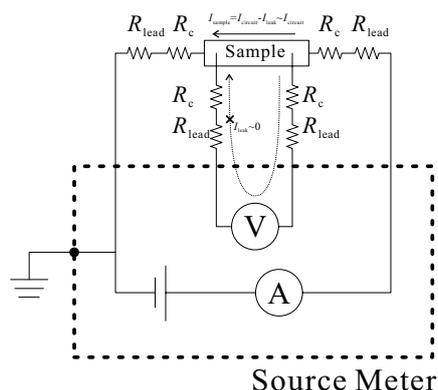


図 2-5 四端子法回路の模式図。

ここで具体的な非線形伝導測定の構成を説明する。 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の試料サイズは典型的には 0.8 (L)×0.4 (W)×0.025 (H) mm³ である。サンプルに取り付けるリード線としては 15 μmφ の金線を導電性ペーストで取り付けた。導電性ペーストとして、分子性導体の収縮率の高さを考慮してカーボンペースト (Dotite XC-12、溶媒に ethylene glycol mono-*n*-butyl ether acetate) を用いた。この溶媒は比較的乾燥しにくいので、乾燥のために 20 時間程度静置した。

非線形伝導の測定では、不均一電流が流れるのを避けるために、サンプルのエッジ全体をカバーするようにペーストを塗り広げた。非線形伝導測定には一般的には 2 つのモードがある。 I - V 特性が電流に対して 1 価の関数になる物が多いため、電流制御モードでの測定が望ましいとされている (図 2-6 (a)) が、高速応答する物質に対して完全に電流を制御する技術は現在確立されていない。そのため、本論で主に用いる測定モードは電圧制御モードである。サンプルだけの回路に対して電圧制御をしようとする、電圧に対して多価な I - V 特性のためにある電圧値で電流が制御不能になるが (図 2-6 (b))、サンプルと直列にロード抵抗を接続することによって回路全体としての I - V 特性は底上げが起り、電圧に対して 1 価の関数とすることができる (図 2-6 (c))。この回路の I - V 特性を電圧制御で測定し、そこからロード抵抗の I - V 特性を引き算することでサンプルの I - V 特性に換算することができる (図 2-6 (d))。なお、測定における大電圧、大電流による Joule 熱がサンプルを破損することがないように、2 ms~20 ms 程度のパルス電源を用いて測定を行った。電源の印加、応答の測定はソースメーター Keithley model 2611 を用いて行った。矩形パルスを与えたとき、パルスの最後の部分の I , V を観測した。

非線形伝導現象において、電源の印加からサンプル抵抗の変化までに ms オーダーの遅れがあることが知られている。そこで、電圧印加からの抵抗変化をモニターするために、サンプルの上流・下流とロード抵抗の上流・下流の電位の時間依存性をオシロスコープ Tektronix DPO4054 で観測した (図 2-7)。

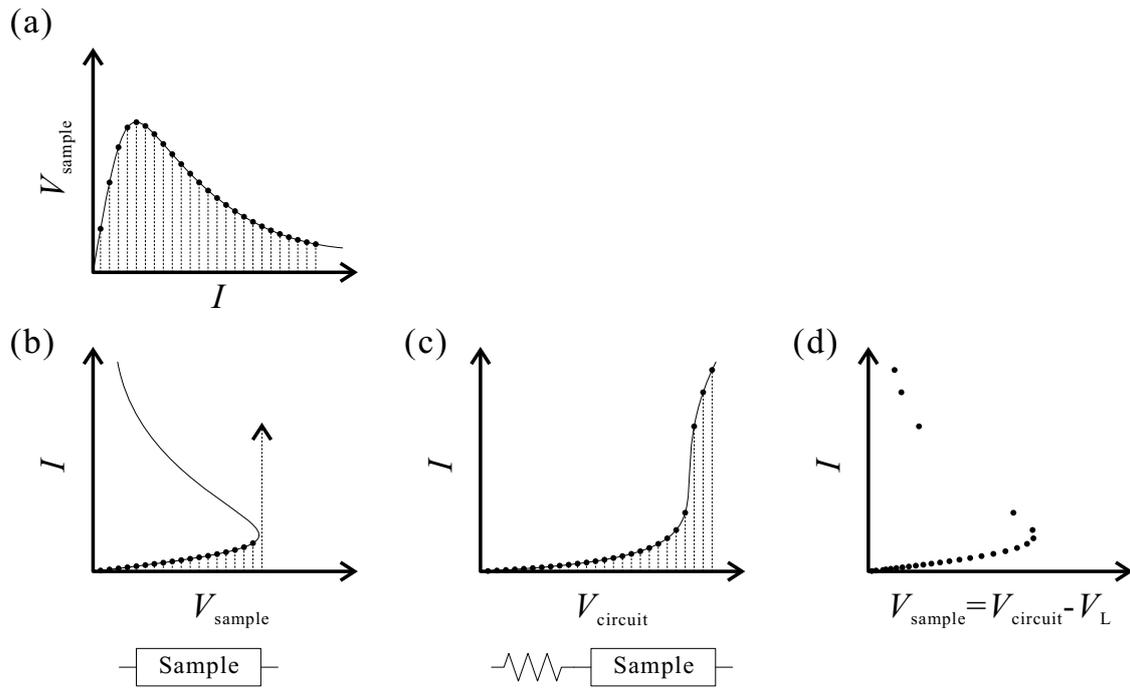


図 2-6 非線形伝導の測定モード。(a) 電流制御モードによる測定、(b) サンプルのみでの電圧制御下測定、(c) ロード抵抗 R_L を直列してできた回路の電圧制御下測定、そして (d) ロード抵抗の I - V 特性を (c) から引き算して得たサンプルの特性。

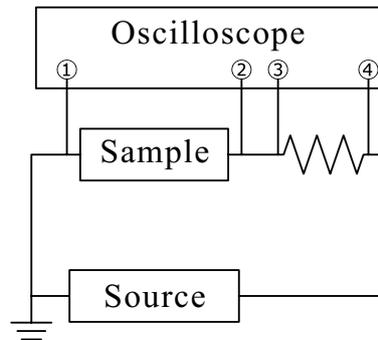


図 2-7 サンプル電圧の時間変化を観測するための回路。

2.4 比熱測定

比熱測定は東邦大学、梶田・西尾研究室において Differential Thermal Analysis 法³を用いて行った。測定装置の構成としては、銅の熱浴からサンプル温度測定用の熱電対が出た形となっている (図 2-8 (a))。0.5 mg 程度の質量の β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ 結晶と、参照試料であるポリスチレンをそれぞれの熱電対に N グリースで取り付けた。サンプル周りを断熱真空にして、熱伝導での温度コントロールのもとで測定を行う。熱浴の温度の制御モードとして、温度を高温から低温まで直線的に掃引し、その後再び高温に向けて掃引するモードを用いた (図 2-9)。掃引中の熱浴、サンプル、参照試料の温度を時間に対して記録し、 $T_b(t)$ 、 $T_s(t)$ 、 $T_r(t)$ とする。サンプルと熱浴、参照試料と熱浴の間の熱伝導度をそれぞれ κ_{bs} 、 κ_{br} とし、サンプルと参照試料の熱容量をそれぞれ C_s 、 C_r とすると (図 2-8 (b))、各時間について次のことが言える。

$$C_s \dot{T}_s = \kappa_{bs}(T_b - T_s) \quad (2-1)$$

$$C_r \dot{T}_r = \kappa_{br}(T_b - T_r) \quad (2-2)$$

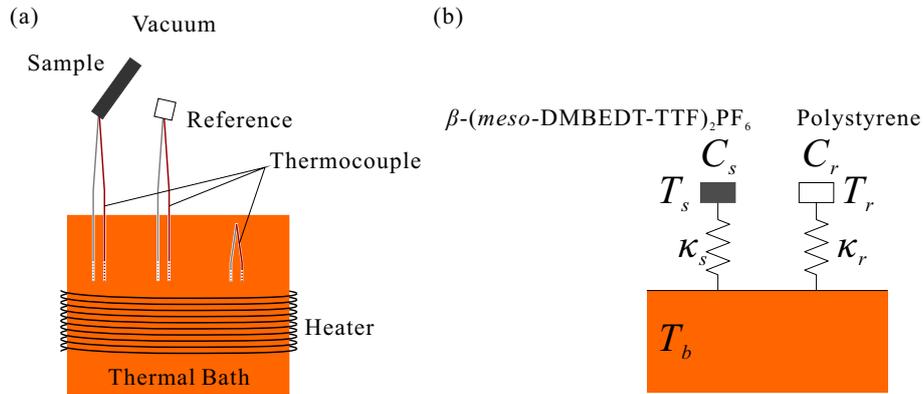


図 2-8 (a) 比熱測定構成の模式図と (b) 比熱測定時の熱回路の概念図。

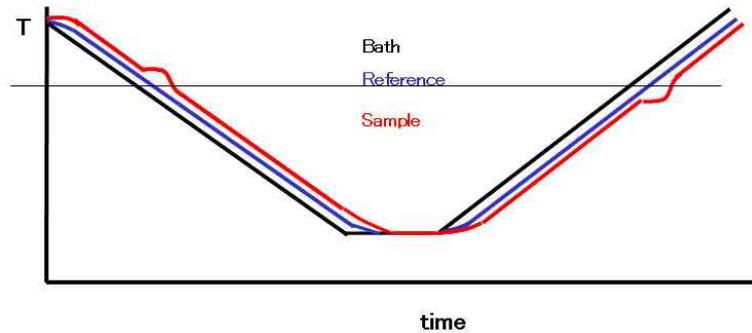


図 2-9 比熱測定の際に用いた温度掃引モード。熱浴を単調に冷却・昇温し、サンプルとレファレンスの温度を時間の関数として測定する。

測定系について校正を行っておけば κ_{bs}/κ_{br} の比は既知であり、 C_r も熱容量が知られている。そこで、式 2-1 と式 2-2 の比から

$$\frac{C_s \dot{T}_s}{C_r \dot{T}_r} = \frac{\kappa_{bs}}{\kappa_{br}} \frac{T_b - T_s}{T_b - T_r} \quad (2-3)$$

$$\therefore C_s = C_r \frac{\kappa_{bs}}{\kappa_{br}} \frac{\dot{T}_r}{\dot{T}_s} \frac{T_b - T_s}{T_b - T_r} \quad (2-4)$$

となり、試料の比熱を求めることができる。

2.5 非線形伝導における Joule 熱効果のシミュレーション

非線形伝導は大電流、大電圧を伴う現象であるため、自己発熱が先か、本質的な電子系の応答が先か、という判別を行う必要がある。本論では、サンプルの温度上昇で非線形伝導がどこまで説明できるか検討する。オシロスコープで時間分解をするときに用いた回路 (図 2-7) において Joule 熱効果を計算して、実験との比較を行った。用いた仮定は以下のようなものである:

- (1) サンプルが完全線形伝導で文献 4 のような抵抗の温度依存性 $\rho(T)$ を持つ
- (2) サンプルは均一に温度上昇するとし、不均質による部分的 heating は無いものとする
- (3) サンプルから外界への放熱は無いものとし、1 回のパルスでの発熱はすべてサンプルの温度上昇に費やされるとする

サンプルの抵抗、ロード抵抗をそれぞれ $R_{\text{sample}} = \rho \frac{L}{WH}$ 、 R_L として、回路に電圧 V_{circuit} が印加されているときのことを考える。このときサンプルの電圧と電流はそれぞれ

$$V_{\text{sample}} = \frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{sample}} + R_L} V_{\text{circuit}} \quad (2-5)$$

$$I = \frac{V_{\text{circuit}}}{R_{\text{sample}} + R_L} \quad (2-6)$$

であるので、Joule 熱 P (W) は、

$$P = I \times V_{\text{sample}} \quad (2-7)$$

$$= \frac{R_{\text{sample}} V_{\text{circuit}}^2}{(R_{\text{sample}} + R_L)^2} \quad (2-8)$$

$$= \frac{LWH\rho V_{\text{circuit}}^2}{(L\rho + WHR_L)^2} \quad (2-9)$$

一方、Joule 熱による温度上昇を考えるためには、2.4 で測定した比熱の温度依存性を用いる。単位時間の熱注入が P のときの温度変化 \dot{T} は、サンプルサイズ中のユニット数を考慮して、

$$\dot{T} = \frac{P}{C} = \frac{P}{C_{p,m} \times \frac{L \cdot W \cdot H}{V_{\text{unit}}} \cdot \frac{1}{N_A}} = \frac{PV_{\text{unit}}N_A}{LWHC_{p,m}} \quad (2-10)$$

となる。よって、Joule 熱 (2-9) による各時の温度変化率は

$$\dot{T} = \frac{\rho(T(t)) V_{\text{circuit}}^2 V_{\text{unit}} N_A}{C_{p,m}(T(t)) \{L\rho(T(t)) + WHR_L\}^2} \quad (2-11)$$

となる。ここで $\rho(T(t))$ 、 $C_{p,m}(T(t))$ としたのは、温度が時間の関数として変化するとともに、その温度の関数として比熱や抵抗率が変化するためである。

式 (2-11) を用いて計算を反復することで、温度、抵抗、そしてオシロスコープで観測されるような V_{sample} の時間変化が再現されるかどうか確かめる。計算には Fortran77 を用い、70 K のユニット体積 $V_{\text{unit}} = 850 \text{ \AA}^3$ 、単位積算時間 $\Delta t = 5.0 \times 10^{-6} \text{ s}$ 、反復回数を 4000 回として実験の 20 ms 長パルスまでシミュレーションを行った。 $C_{p,m}(T)$ は 2.4 節で測定したものを、 $\rho(T)$ は PPMS で測定したものを、 V_{unit} は温度に対してほとんど変化がないため、定数とした⁵。

2.6 放射光 X 線結晶回折

森中らの報告¹によると、 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ は電荷秩序の短距離秩序 (SR-CO) から長距離秩序 (LR-CO) に変化する境界温度をまたぐ際に大きな正の磁気抵抗を示す。さらに最低温から昇温していくときに磁気抵抗が現れないということも確認された。この特異な磁気抵抗について現在考えられている原因として、電荷秩序のドメイン構造の寄与が挙げられている²。そこでは、冷却時に多数存在するドメイン境界上のスピンの磁場によって向きをそろえ、境界付近を通過しようとするキャリアを散乱させる効果が提案されている (Pauli Blockade, 図 2-10)。森中らの結果から表題物質 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ において、冷却時は SR-CO が独立な核から成長し、低温で一体の LR-CO に融合していることが示唆される。磁気抵抗のヒステリシスは、冷却時に多数存在していた SR-CO 境界での磁気抵抗が、昇温時に電荷秩序が一枚岩のまま消滅することで発現しなくなったものとして説明できる。それらのイメージを図 2-11 にまとめる。そこで、放射光 X 線結晶回折により、電荷秩序による散漫散乱の温度変化とそのヒステリシスを追うことで、電荷秩序のドメイン構造に関する知見を得ることを試みた。この電荷秩序のドメイン構造の知見を得ることができれば、電荷秩序の相関距離と非線形伝導での応答の違いを議論することができると予想される。

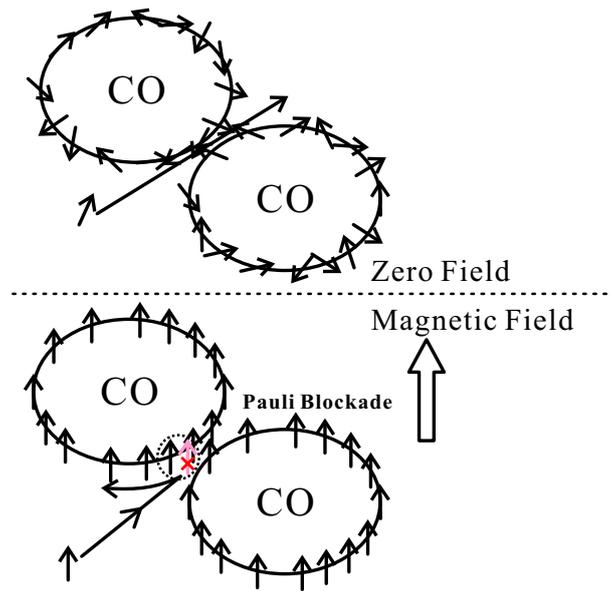


図 2-10 Pauli Blockade の概念図。磁場がないと散乱は小さいが (上段), 磁場があると電荷秩序境界のスピンの伝導電子のスピンの向きをそろえるので、Pauli の排他律で越境を妨げられる (下段)。

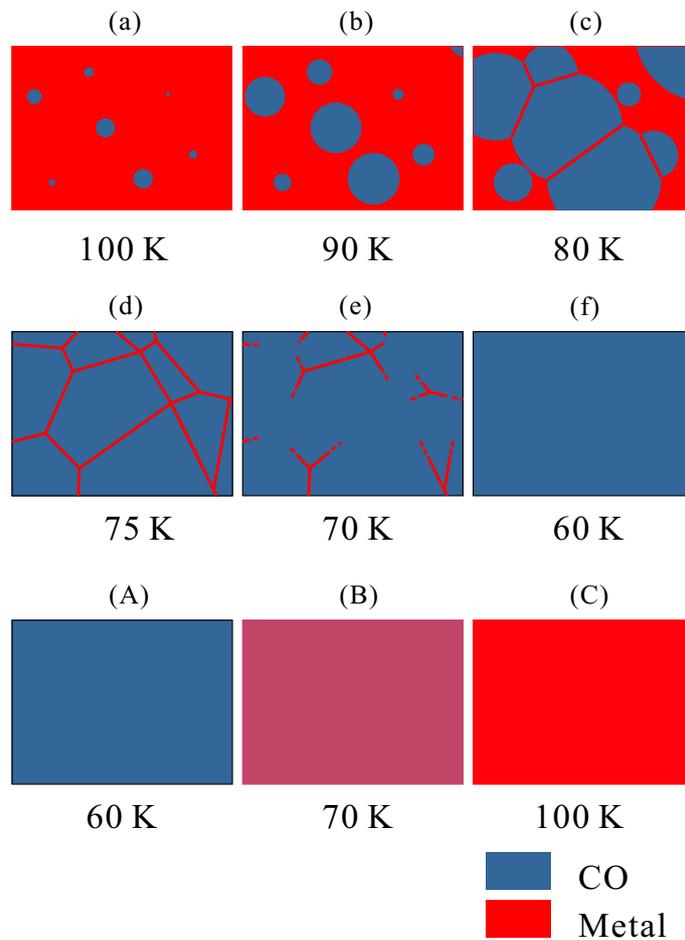


図 2-11 森中らの磁気抵抗実験から示唆される (a)~(f) 冷却時のドメイン構造のイメージ。金属母体中に電荷秩序が発生し、最後に融合する。(A)~(C)LR-CO から昇温時のイメージ。サンプル全体が均一に超格子を緩めて金属的になる。

測定は物質構造研究機構、澤研究室の KEK-BL1A で行った。X 線のエネルギーは 12 keV を用い、イメージングプレートによる振動写真で解析を行った。ヘリウム吹きつけ冷却装置を用いるときは、熱伝導を良くするために Ag ペーストを先端付近まで塗ったガラスのピンにサンプルをアラルダイト接着剤で取り付け (図 2-12)、室温でスポットの質のよいものを冷却した。熱伝導冷却装置を用いるときは、熱伝導のよいサファイアピンにあらかじめ IP 写真で選定しておいたサンプルをアラルダイト接着剤で取り付け、周囲を断熱真空にして冷凍機で冷却した。



図 2-12 X 線結晶回折用のサンプルの付け方。ガラスロッドにサンプルがアラルダイトで接着してある。

2.7 電場下ラマン分光

本研究では、電荷秩序の長距離秩序と短距離秩序に対して電場をかける実験を中心に行っている。電荷秩序が長距離秩序になっているときのラマン分光で、ドナー分子 *meso*-DMBEDT-TTF の ν_{13} モードが charge-rich と charge-poor の 2 つの波数にスプリットしていることを 1.3 節で述べた。電荷秩序融解型の非線形伝導では、電流によって電荷不均化が緩和して 0.5 価の電荷になっている可能性が考えられている。または電荷秩序の配分が変化して 0.6:0.4 のような新しい分け前になる可能性も考えられる。しかも、その融解が均一に起こっているのか、一部の領域のみの変化なのかに興味もたれており、現在でも明確な答えが出ていない。そこで、電場印加状態のラマン分光を行うことで、電荷秩序が融解した状態での電荷分布の変化、融解の不均質の程度を調べることにした。

測定は東京大学・新領域創成科学研究科・物質系専攻の岡本博研究室のラマン測定システム Renishaw Ramascope で行った。サンプル台として銅板に 0.2 mm 厚のガラス板や PET 板をカーボンペーストで接着したものを用い、その上にワニスで 10 μm 程度の厚みに塗ってサンプルを接着した。乾燥後にカーボンペーストで端子をつけ、冷凍機に固定した (図 2-13)。断熱真空中で熱伝導により冷却を行い、約 2 K/min の冷却速度でサンプルを 50 K 程度まで冷却した。冷却中の破損を検出するために、ソースメータの微小電圧を用いて電気抵抗の温度依存性も測定した。ラマン測定の励起光は 633 nm の He-Ne レーザーを 120 μW 程度のパワーで用い、レーザー半径は 90 μm としてサンプル幅の 2/3 程度の領域を観測した。結晶の幅方向に偏光した入射光を用い、検出も同じ偏光で行った。

特にサンプルの状態が時間的にどう変化しているかをラマンで観測するためには、時間窓を作って特定の時間のみサンプルに光が入るようにする必要がある。そのために、チョッパーでラマン装置への光入射を制限するようにした (図 2-14)。積算時間を十分長くとる必要があるため、電圧印加によりサンプルの状態が変化した後に電圧をオフとし、サンプルの回復を待ってすぐに次の電圧を印加する (図 2-15)。この周期的な回路電圧からチョッパーへのトリガー信号を取り出し、観測したい時間にレーザー光の入射を同期させる。今回はチョッパーの窓を通常より狭くして、全時間のうち 1/28 の間だけ周期的に光が入るような仕様にしてある。チョッパーは約 100 Hz で回転させたので、レーザーの時間窓は約 1 ms 程度となる。

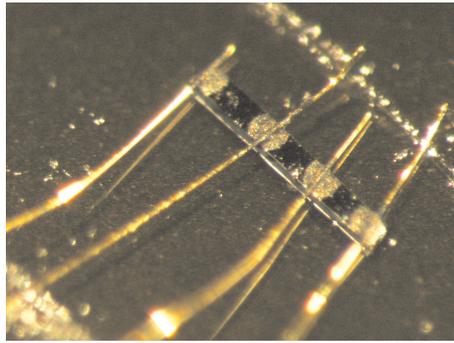


図 2-13 電場下ラマン測定用の構成。サンプルへの負荷を減らすためにワニスをサンプルの 1/3 以下の薄さに塗布してマウントし、後で測定用の端子をつけた。

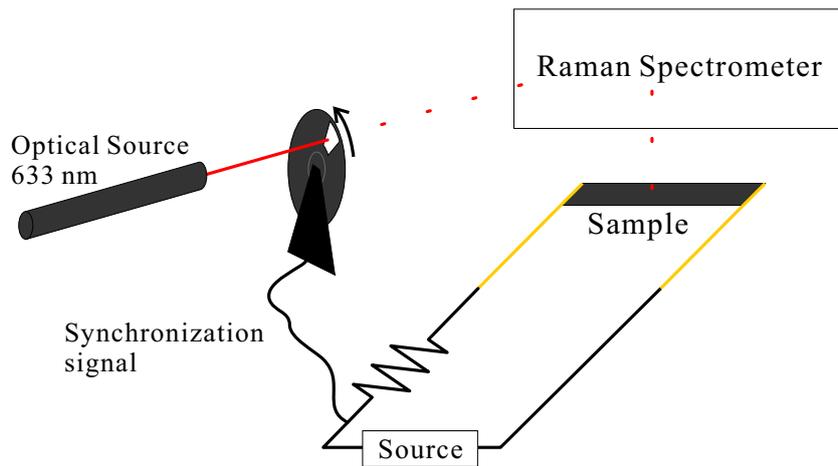


図 2-14 サンプルへの電圧印加と光チョッパーの同期。

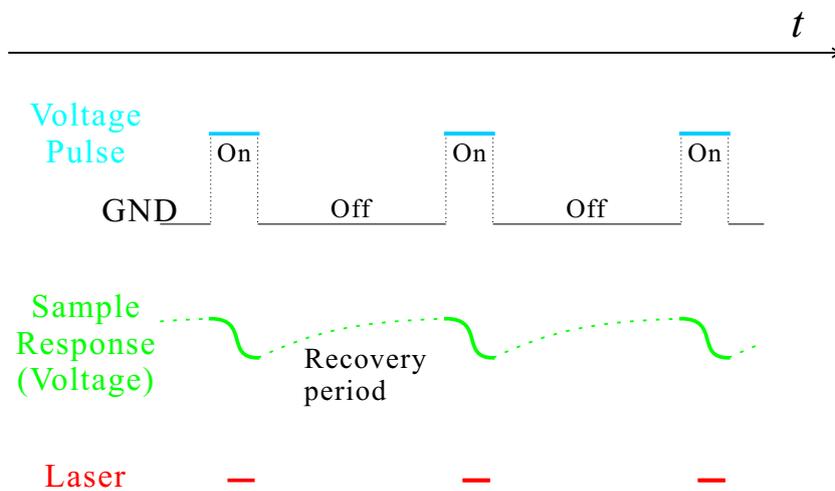


図 2-15 サンプルへの印加電圧、サンプルの状態、レーザー光入射の時間的な配置。

参考文献

- [1] 森中直紀: 東邦大学物理学専攻修士論文(2008).
- [2] T. Yamaguchi, T. Konoike, K. Enomoto, M. Nishimura, T. Terashima, S. Uji and H. M. Yamamoto: *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 116602.
- [3] A. Schilling and O. Jeandupeux: *Phys. Rev. B* **52** (1995) 9714.
- [4] S. Kimura, T. Maejima, H. Suzuki, R. Chiba, H. Mori, T. Kawamoto, T.Mori, H. Moriyama, Y. Nishio and K. Kajita: *Chem. Commun.* (2004) 2454.
- [5] H. Mori: *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 051003.

3 結果と考察

3.1 非線形伝導

2.5 節の熱効果の計算で用いるために測定した抵抗の温度依存性 $\rho(T)$ は図 3-1 のようになった。90 K 程度に抵抗の極小値をもって抵抗が上がっていき、70 K で急激な立ち上がりを見せる。

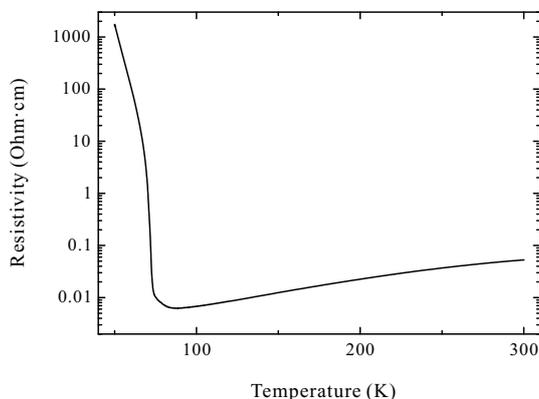


図 3-1 抵抗率の温度依存性。

抵抗の変化率が最大になる温度を越え、超格子が完成に近づく 60 K 程度の温度から昇温過程で I - V 特性を測定した。まず β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ がどのような I - V 特性を持つか、特に $dV/dI < 0$ や $dI/dV < 0$ のような負性抵抗が見られるかどうか確認するために、電圧制御と電流制御の 2 つの駆動モードで I - V 特性測定を行った結果を述べる。p17 図 2-6 (c) のように保護抵抗 $R_L = 1$ k Ω を用いて 2 ms のパルスで測定した I - V 特性は図 3-2 のようになった。これまで TTF-Chloranil や θ -(BEDT-TTF)₂CsCo(SCN)₄ で見られてきたものと同じように $dV/dI < 0$ の負性抵抗が観測された。電圧に対する抵抗の変化は図 3-3 のようになった。4 V 程度の電圧印加で崖状のスイッチングを起こし、3 桁近い抵抗変化を見せた。

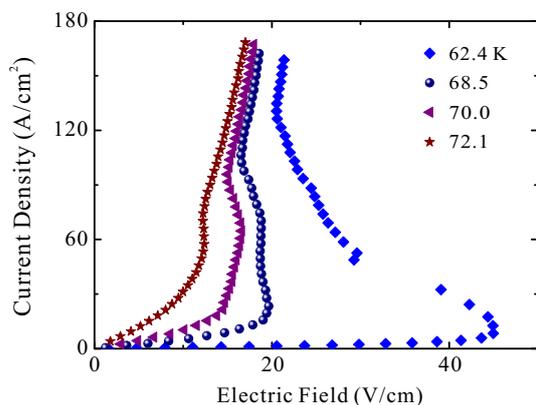


図 3-2 電圧制御 2 端子法で測定した I - V 特性。

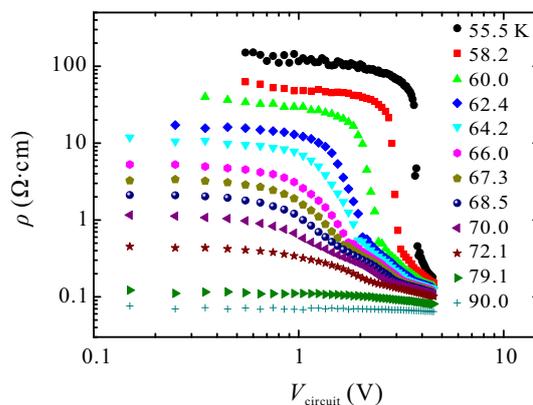


図 3-3 サンプル抵抗の電圧依存性。

本物質の非線形伝導は、N-I 転移物質で見られた非線形伝導^{1,2}よりも 1,2 桁程度しきい電場が低い。また発現温度に関して述べると、電荷秩序系でこれまで液体 He 温度で主に観測されていた³⁻⁵のに対し、本物質では 70 K 程度の高温での発現となり、より常温に近い穏やかな環境での非線形伝導が達成された。これは電荷秩序形成温度が高いことに加え、CCO を含めた複数の秩序パターンが競合しうる系であること、70 K 付近の相転移二次転移に近い一次転移であることが原因と考えられる。実際、Horizontal 電荷秩序のみが圧倒的に安定になる θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄ において、徐冷によって形成される長距離電荷秩序に対して電場をかけて

も、顕著な負性抵抗は観測されていない。

2 ms の電流パルスを用いて 4 端子法で測定した I - V 特性は図 3-4 のようになった。負性抵抗は 70 K を上回ると消失し、長距離電荷秩序に電場をかけたときのみ負性抵抗を発現することがわかる。電流に対するサンプルの抵抗 ($R = V/I$) は図 3-5 のようになり、電流によって抵抗が 4 桁近く減少し、巨大非線形伝導と呼べる大きな抵抗変化だと言える。

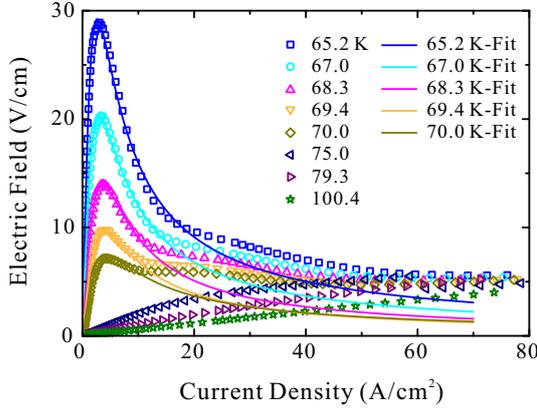


図 3-4 電圧制御 2 端子法で測定した I - V 特性。

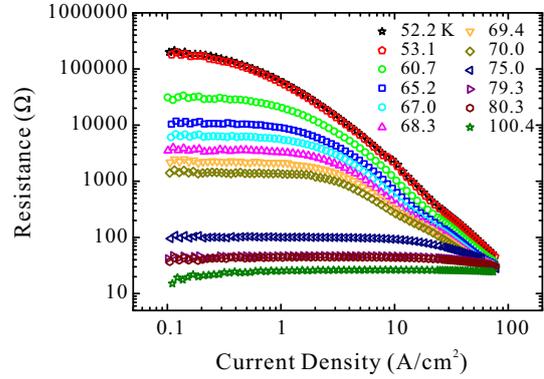


図 3-5 サンプル抵抗の電流依存性。

掃引モードによらず図 3-2,3-4 の I - V 特性に共通に見られる本物質の特徴として、低電流域での負性抵抗に加えて高電流域で一旦正の抵抗が現れ、再び負性抵抗が起こってサンプル電圧が下がる点が挙げられる。この一律でない電圧減少と中間抵抗値状態は、Arrhenius 型の伝導度温度依存性に加えて、電流のべき乗で伝導度が上昇するような以下の式⁶によるフィッティングと比較することで明確に確かめられる。

$$\sigma(J, T) = \sigma_1 \exp\left(-\frac{\Delta}{T}\right) + \sigma_2 J^n. \quad (3-1)$$

ここで、しきい電流 J_T ($\left.\frac{dE}{dJ}\right|_{J=J_T} = 0$) を導入して、

$$\sigma(J, T) = \frac{J}{E} = \sigma_0 \left[1 + \frac{1}{n-1} \left(\frac{J}{J_T}\right)^n\right] \quad (3-2)$$

となる。ここで $\sigma_0 = \sigma_1 \exp\left(-\frac{\Delta}{T}\right)$ である。分子性導体の非線形伝導では、 $\log \sigma$ - $\log J$ プロットにおいて高電流域が一定の傾きの直線に収束することからしばしばこの式が用いられる。フィッティングの結果を図 3-4 に実線で示す。実験値が明らかにフィッティング関数より高抵抗側に逸脱して一致しない。また、図 3-5 の高電流領域が直線的でなく何度も曲がっていることから、このフィッティング関数が適当でなかったことがわかる。1 つの絶縁状態が崩壊する様子をよく記述する式 3-2 でフィットされないことから、本物質は高電流域で中間抵抗値を持つ準安定状態を形成し、それがさらに高電流で崩壊していることが示唆される。

図 3-2~3-5 は電圧印加開始から 2 ms 後の状況のみを測定したものであった。しかし、電圧印加の瞬間にその特性に到達するわけではなく、遅れ時間を経てこの状態に達することが多くの物質で観測されている^{7,8}。本物質についても図 2-7 のような回路を用い、サンプルとロード抵抗の電圧配分の時間変化を観測した。20 ms のパルス電圧を印加したときのサンプル部の電位差 $V_{\text{sample}} = \textcircled{2} - \textcircled{1}$ を図 3-6 に示す。電圧印加から数 ms の遅れ時間において V_{sample} が急激に減少しており、低抵抗状態に変化する様子が見られた。遅れ時間は印加電圧が大きいほど短くなり、高抵抗状態が電圧によって消えやすくなることがわかる。本物質の特徴として、急激な抵抗変化のあと、最終的な高伝導状態に変化するまでに一時的な中間抵抗状態を持つ点が挙げられる(図 3-6 矢印)。抵抗の温度依存性(図 3-1)には金属-絶縁体転移以外に特別な異常がないことから、単なる自己発熱の描像ではこの中間抵抗状態が説明できず、電場または電流誘起の準安定状態であることが考えられる。

この時間分解の結果を 2 ms の時間で切って考えれば、図 3-2 や図 3-4 の I - V 特性で見られたような特異な抵抗減少とつじつまの合う結果であると考えられる。

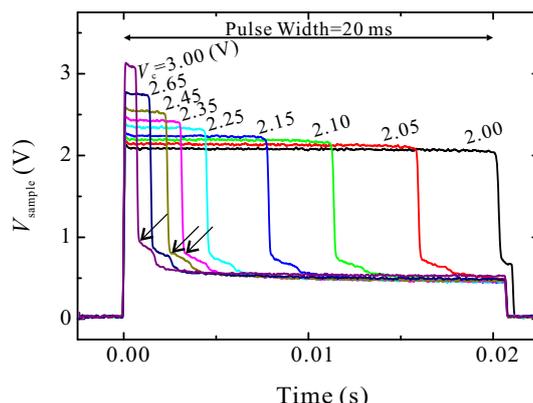


図 3-6 一定 V_{circuit} 印加時のサンプル電圧 V_{sample} の時間変化。

これまで述べた実験結果について、再現性についての事項を述べておく。破損なく冷却されたサンプル数と特異な I - V 特性や準安定状態を示したサンプル数を数え上げた。電流制御四端子法で I - V 特性を測定した 2 サンプルについて、フィッティング関数に合わない中間抵抗状態が発現したのは 2 サンプルであった。さらにロード抵抗を直列しての電圧制御測定を行った 17 サンプルのうち、オシロスコープで準安定状態を観測できたものは 15 サンプルであった。これより、上の特性はどれもサンプル依存性なく得られるものであることがわかる。さらに毎回のパルスでプロファイルがランダムに大きく変化するようなことはないので、物質の欠陥に関連する応答でもないといえる。

電場による応答速度の変化は他の単一物質非線形伝導体にも共通に見られており、印加電圧 V_{circuit} と応答速度 τ^{-1} との関係は経験的に

$$\tau^{-1} = C(V_{\text{circuit}} - V_{\text{th}})^{\alpha} \quad (3-3)$$

のようなべき乗の関係で表される²。ここでしきい電圧 V_{th} は崖状の抵抗減少が起こる最小の印加電圧であり、 V_{circuit} の $\tau \rightarrow \infty$ ($\tau^{-1} \rightarrow 0$) の極限に対応する。そこで、本論では β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ について 3 種類の特徴的な時定数 τ_1 、 τ_2 、 τ'_2 を導入してそれらの電場依存性を議論する。図 3-7 に示すように、電圧印加から抵抗が崖状に減少するまでに要する時間を τ_1 、電圧印加から準安定状態が消滅するまでに要する時間を τ_2 、そして準安定状態が生成してから消滅するまでの寿命に相当する時間を τ'_2 と定義する。それぞれの逆数と印加電圧の関係は図 3-8~3-10 のようになった。すべての図において、印加電圧が大きいと応答速度が大きくなることがわかる。これらを式 3-3 でフィッティングして得られるパラメータ α 、 V_{th} はそれぞれ図 3-11、3-12 のようになった。またフィッティング結果は図 3-8~3-10 それぞれに実線で示してある。まず初めに注目されることは、 τ_1^{-1} の電圧依存性である。文献 2 の N-I 転移物質 (TTeC₁TTF)(TCNQ) での非線形伝導においては係数 α はほぼ 1.2 であり、電圧に対してほぼ直線的に応答速度 τ^{-1} が上がるということになる。一方本物質では、図 3-8 に見られるように下に凸の曲率を持ち、電圧上昇と共に急速に応答速度を上げていく。図 3-11 で係数 α は 3 にも達し、これは本物質の長距離電荷秩序が電場応答性に優れていることを表す。次に τ_2^{-1} 、 τ'_2^{-1} について述べる。 τ_2^{-1} は印加電圧に対して直線的に増加し、 α 値は 1.3 程度になった。 τ_2 は高抵抗状態の寿命 τ_1 と準安定状態の寿命 τ'_2 を合わせたものなので、変化が完了して定常状態になるまでの時間に相当する。よって、準安定状態を持たない (TTeC₁TTF)(TCNQ) においても、準安定状態を持つ β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ においても、総合時間で見ると同じ電場応答性であることが共通点として見いだせたと考えられる。総合時間のうち準安定状態が占める時間を考察するために、準安定状態の寿命 $\tau'_2 = \tau_2 - \tau_1$ で同じプロットをしたものが図 3-10 である。測定精度の問題もあるので詳細な検討はできないが、 τ_1 や τ_2 とは異なりすべての温度でグラフが重なっていることがわかる。この結果から、準安定状態が形

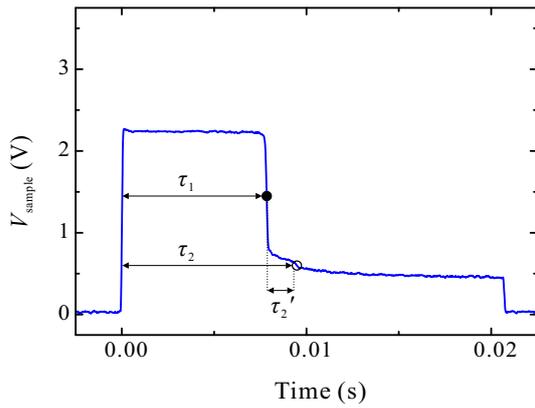


図 3-7 応答時間 τ の本論での定義。

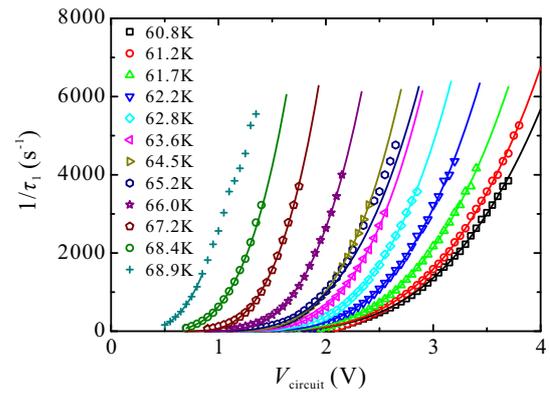


図 3-8 電圧印加から抵抗減少までの速度 τ_1^{-1} の印加電圧依存性。

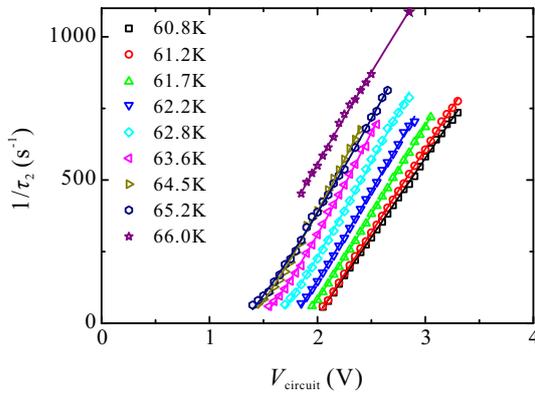


図 3-9 電圧印加から準安定状態が消滅するまでの速度 τ_2^{-1} の印加電圧依存性。

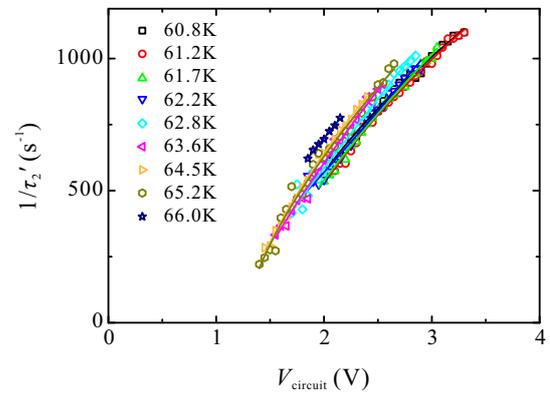


図 3-10 準安定状態生成から消滅までの速度 $\tau_2'^{-1}$ の印加電圧依存性。

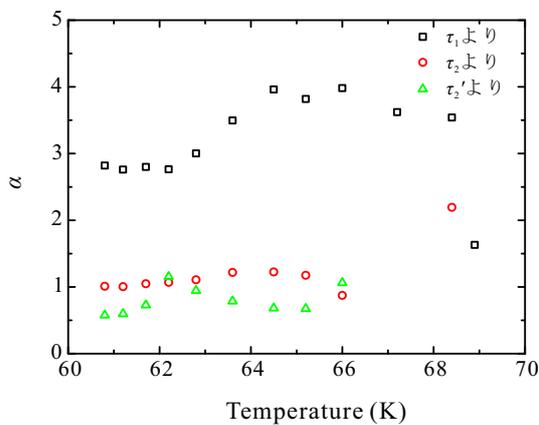


図 3-11 べき乗の指数 α の温度依存性。

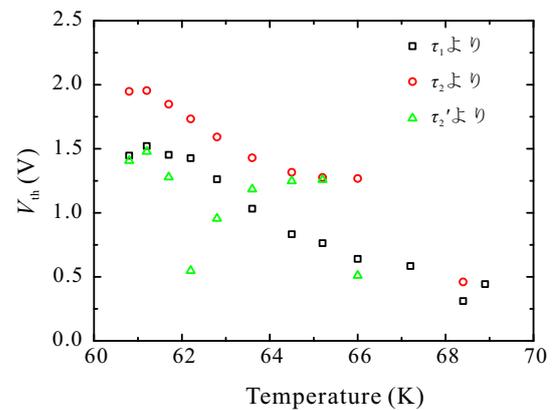


図 3-12 しきい電圧 V_{th} の温度依存性。

成されている瞬間の電子温度は外界温度によらずに同じであることが示唆される。準安定状態の形成が転移点近傍の狭い温度領域に限られるのだとすれば、初期の低温状態から温度が上がって特定温度になったときに電場の効果で準安定状態を形成して抵抗を下げ、その後の振る舞いは外界温度によらないことが理解できる。 τ_2^{-1} の α は 0.5 程度の小さな値になっており、電場に対する応答性が低いことを意味している。この小さい α については、準安定状態の伝導度の高さや、準安定状態の不均質性による電圧のムラ等を反映している可能性が考えられるが、詳細に迫るには他に準安定状態を持つ物質や不均質性のわかっている物質での研究が必要になると考えられる。次に、非線形伝導が現れるしきい電圧について述べる (図 3-12)。 τ_2^{-1} から求めたしきい電圧はばらつきが大きいので傾向をとらえることはできないが、 τ_1^{-1} や τ_2^{-1} から求めたしきい電圧は転移点に近づくにつれて明らかに小さくなっていく。長距離電荷秩序 LR-CO の融解に相当するしきい電圧 $V_{th,LR-CO}$ は約 70 K で消滅する。準安定状態のしきい電圧 $V_{th,metastable}$ は全領域で $V_{th,LR-CO}$ より上に来ていることから、70 K より高温まで残ると考えられる。

最後に、本節で確認された電場誘起準安定状態について、現段階で考えられる描像を述べる。

1. 電荷秩序のパターン変化

電場を印加していない状態がチェッカーボード型電荷秩序という、本物質に特異な電荷秩序であることを考慮すると、電場によって電荷秩序の模様が縦・横・斜め等の縞模様 (図 3-13) に変化する描像が可能と考えられる。電荷秩序のそれぞれの模様にはそれぞれの自由エネルギーが計算され、それらが電場依存性を持ち得ることが推測されている⁹。これらの上下関係がある電場の値で反転することで、電場をかけた瞬間に電荷秩序のパターンが変わることが可能となる。このパターン変化によって抵抗が変わる可能性が考えられる。ただし、電荷秩序が別の模様の電荷秩序になったときにどの程度に抵抗が変わるか、実験的に確かめられてはいない。

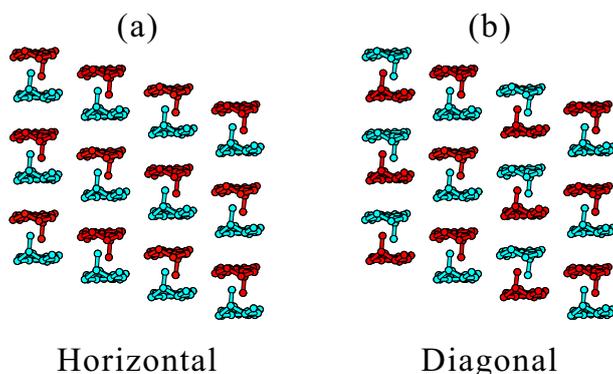


図 3-13 (a)Horizontal や (b)Diagonal の電荷秩序パターンが現れたとした時のドナー上の電荷配置

この他の描像として、不均質な電流が生じる様子が挙げられている。これは、サンプル全体が大電場に抗して高抵抗を保つよりも、一部を犠牲にして高抵抗・低抵抗のムラを作った方が系全体として安定になれるという考え方である。その描像もいくつかの可能性が分類され、

2. 長距離秩序の中にソリトン状の電荷の欠陥が生じ、長距離秩序を裂くように電流が流れる

1.2 節で述べたように、非線形伝導の 1 つの機構として、二量化ひずみからはずれた部分にソリトン状の欠陥が生じるようなものが提案されている¹⁰。ここでは、伝導パスの太さ・幅は分子サイズ程度であり、秩序のドメインはほとんど無傷に保たれる。遠くから見ると秩序が壊れていない状態と区別ができないことから、ラマン分光においてスポットサイズによらず電場なしの状態と同じスペクトルが得られれば、この描像が支持されることになる。

3. 物質内に 1 本の伝導パス (フィラメント) が芯のように形成

伝導パスが一本でも入りさえすれば、並列に存在している絶縁体部分は特性に影響しなくなるので、低抵

抗体として振る舞う。本物質が電流によって抵抗が3桁減少するには、10%程度の断面をもつフィラメントが通っていることが必要である。

4. 物質内に複数本の伝導パスがランダムに枝分かれしながら形成

大河の流れがいくつもの支流を持って枝分かれするように、サンプルに位置選択性がない限りは、パスが蛇行して形成され、そこに中州のように電荷秩序のドメインが取り残されることが考えられる。電極がある程度の面積をもつてつけられているので、サンプルの幅方向での位置選択性は小さく、このような複数パスの形成の可能性は十分にある。

5. 複数本のフィラメントが秩序だった配列で形成

蛇行したフィラメントは、格子ひずみをより大きな領域で緩和する必要があり、より大きなエネルギーを要すると考えられる。特に単結晶性の良いサンプル程、格子ひずみの緩和についても容易軸が存在するはずなので、フィラメントは真っ直ぐになるほど系として都合が良いことが推測される。また、そのような場合、1本のパス周辺は超格子ひずみが緩和して安定化してしまうので、パス同士が近接することなく、整列が起こる可能性が高くなると思われる。

3~5の描像は、スポット幅を狭めたラマン分光の上下、左右の位置依存性を観測することで確かめられると考えられる。K(TCNQ)において電流印加時に可視光の縞模様が観測された報告^{11,12}から、非線形伝導が均質か不均質かという点と、不均質である場合にはどのような形のパスが通っているのか興味を持たれている。本物質についても、非線形伝導がどのようなスケールでの変化によるものなのか、この後の実験結果を通して明らかにしていく。

3.2 比熱測定

3.1節の電場応答測定によって中間抵抗の状態が観測され、これは電荷秩序物質の非線形伝導の応答プロセスを理解する上で重要なヒントとなる中間状態であると考えられる。本論ではその状態を詳細に研究するが、まずこの中間抵抗状態が電場固有のものかどうかをJoule熱のシミュレーションから検討するために、比熱測定を行った。比熱測定の結果は図3-14の赤線ようになった。 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆は単位胞あたり52個の原子、6個のメチル基、3つの分子間振動(*meso*-DMBEDT-TTF 2つとPF₆の各間)がある。また、メチル基が振動するのに伴う分子の変形運動が6つ存在する。これらのDebye温度をパラメータとしてフィッティングし、この結果を解析できる。Debyeモデルによる比熱は以下の式で表される:¹³

$$C = 9N_A k_B \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_{x=0}^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (3-4)$$

解析の結果フィッティングされたものは図3-14の青線ようになる。このとき、分子間振動のDebye温度を60 K、原子のDebye温度を1140 K、メチル基の運動のDebye温度を120 K、メチル基に伴う振動のDebye温度を240 Kとした。さらに電子比熱が加わるが、電子比熱係数 γ は0.02程度なので、低温でのみ現れる。 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆の伝導度の温度依存性は θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄と似たような急激な絶縁体転移を示すが、 θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄のような比熱の発散(図3-15)は見られなかった。しかし、70 Kで比熱が傾きを増して減少している点が電荷秩序形成を反映していると考えられる。

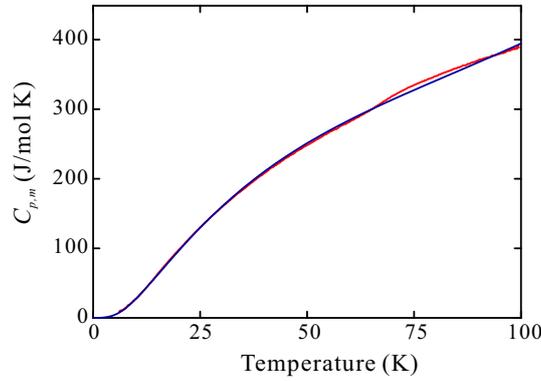


図 3-14 比熱の解析結果。赤線が実験値で、青が Debye の式でフィッティングしたもの。

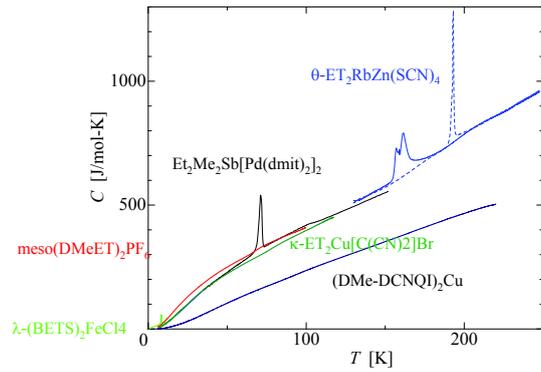


図 3-15 種々の有機伝導体における比熱の温度依存性。¹⁴

3.3 Joule 熱効果のシミュレーション

図 3-1 と図 3-14 の実験値を用いてシミュレーションしたものを実験結果と並べると図 3-16 のようになった。共に印加電圧 2 V から 3 V まで描いてあるが、2 V のプロファイルは崖の位置が合っており、3 V のプロファイルは実験の方がシミュレーションよりも 1 桁早く抵抗が落ちていることがわかった。これより、 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の高速応答は均一な自己発熱では説明できず、電場に対する本質的な応答が引き金となっている可能性が示唆される。また、実験で見られた準安定状態はシミュレーションでは説明することができず、大電場によって現れた電場誘起の準安定状態であることが確かめられた。上のシミュレーションは、サンプルでの発熱がサンプル内に蓄えられるという仮定で行っている。しかし実際の測定系では、測定用の金線や He ガスを通してサンプルから外界への熱流出があるため、自己発熱による非線形伝導はより起こりにくくなる。そこで、上のシミュレーションに金線からの熱伝導の項も加えたときに、どの程度挙動が変わるのかを調べる。もし金線の放熱で熱誘起の非線形伝導が全く見られなくなるのだとすれば、本物質の非線形伝導が電場固有の応答として起こっていることの証明になる。単位時間当たり単位面積を通過する熱量を J とおくと、 J は温度勾配と物質の熱伝導度 λ を用いて

$$J = -\lambda \nabla T \quad (3-5)$$

$$= \lambda \frac{T_{\text{sample}} - T_{\text{environment}}}{L} \quad (3-6)$$

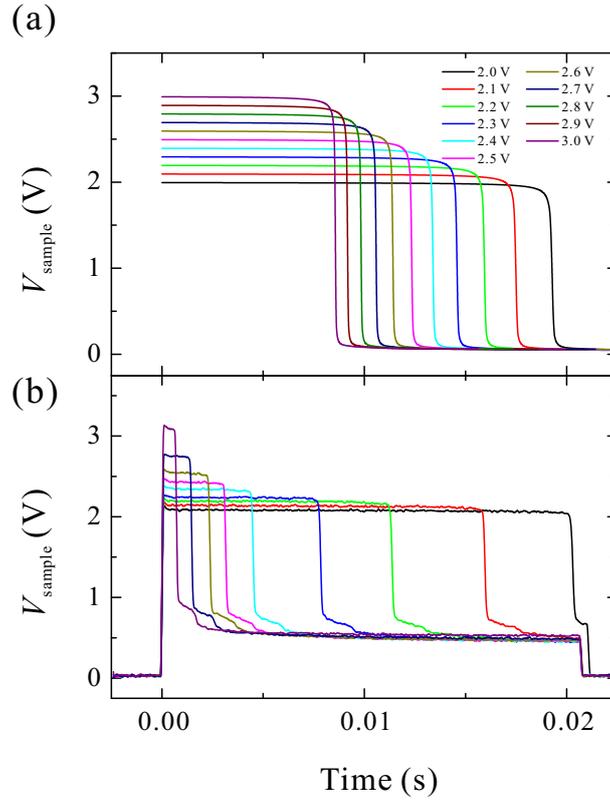


図 3-16 (a) シミュレーションした熱誘起非線形伝導の $V_{\text{sample}}(t)$ と、(b) 実験データの $V_{\text{sample}}(t)$ との比較。

と表される。ここで、 L はサンプルと外界の距離であり、金線の長さ 1 cm 程度と考える。よって、金線一本を単位時間当りに通過する熱流出 \dot{Q}_{Au} は

$$\dot{Q}_{\text{Au}} = \frac{\pi r^2 \lambda_{\text{Au}}}{L} (T_{\text{sample}} - T_{\text{environment}}) \quad (3-7)$$

$$= 3.5 \times 10^{-6} (T_{\text{sample}} - T_{\text{environment}}) \text{ (W)} \quad (3-8)$$

ここで、 $r = 7.5 \times 10^{-4}$ (cm) は金線の半径、 $\lambda_{\text{Au}} \sim 5$ ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) は金の熱伝導率である¹⁵。サンプルから金線が数本はみ出していることを考慮して係数を 1×10^{-5} 程度に設定しておくこと、式 2-10 に熱流出を含めた式は以下ようになる。

$$\dot{T} = \frac{P - \dot{Q}_{\text{Au}}}{C} \quad (3-9)$$

$$= \frac{\frac{LWH\rho V_{\text{circuit}}^2}{(L\rho + WHR_L)^2} - 1 \times 10^{-5} (T_{\text{sample}} - T_{\text{environment}})}{C_{p,m} \times \frac{L \cdot W \cdot H}{V_{\text{unit}}} \cdot \frac{1}{N_A}} \quad (3-10)$$

この式を用いたシミュレーションの結果は図 3-17 のようになった。金線の熱流出によって 3 割程度 τ が伸びることがわかったが、依然として急激な抵抗変化は熱的にも誘起させることができ、熱による非線形伝導を排除できる放熱能ではない。もし仮想的に熱流出を大きくして係数を 1×10^{-4} にすると図 3-18 のようになり、かなりの大電圧をかけても 10 ms 以上時間を要することがわかる。さらに 10^{-3} 程度の係数になるまで熱伝導の良い状態を作れば、巨大非線形伝導もなくなり、発熱と放熱のバランスによって抵抗が落ちなくなってくる。今後、このような放熱能を確保した上での I - V 特性測定が課題になると考えられる。

以上の結果をふまえ、実験的な高速応答と巨大非線形伝導、さらには準安定状態を説明するためのモデルを考察する。まず、熱流出のある実験環境においてもこれほどの高速応答がある点について、電荷秩序で不均化

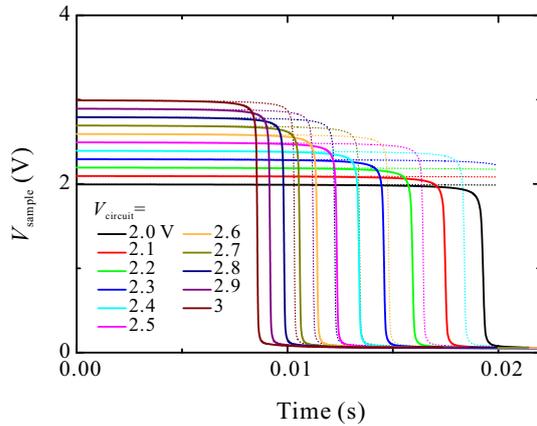


図 3-17 金線の放熱がない場合 (実線) とある場合 (破線)。

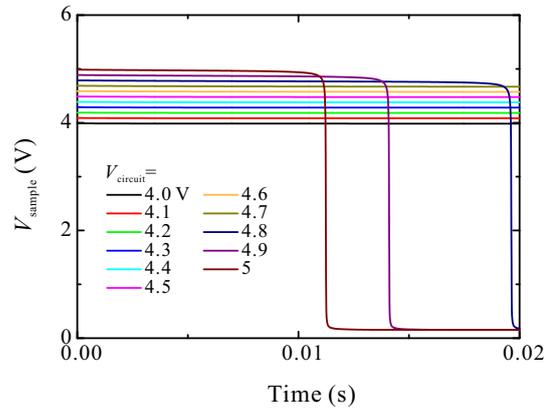


図 3-18 仮想的に熱伝導の良い状態にしたときの熱効果のシミュレーション。

した上澄みの電荷が電場で運び去られるというモデルで説明できる。3.2 節でも述べたように、分子性伝導体の電子比熱は $0.02T$ 程度であり、格子の比熱に対して 2 桁程度比熱が小さい。そこで、かけられた電場は格子と電子を均一に温めるのではなく、電子のみを集中的に温めてホットエレクトロンとして掃き出すことができる¹⁶。これが線形伝導で予想されるよりも大きな電流を生み、電子が格子にエネルギーを渡すようになるにつれて Joule 熱として格子の発熱を引き起こす。そして格子が転移点程度の温度に達すると、抵抗が急激に下がって金属的な伝導になろうとする。その途中で超格子の緩む過程を経ることになるが、電流の効果で準安定状態を形成する。

この描像を支持するために、短時間領域まで I - V 特性を測る必要がある。図 3-19 のようにロード抵抗を入れた四端子法により、サンプルの電圧 $V_{\text{sample}} = \textcircled{2} - \textcircled{1}$ と電流 $I = V_L / R_L = (\textcircled{4} - \textcircled{3}) / R_L$ をオシロスコープで時間分解して同時測定した。測定の結果は図 3-20 のようになり、 V_{sample} が減少し、それと同時に電流が増大した。これらを縦切りにして各時間の I - V 特性を描くと図 3-21 のようになり、 $100 \mu\text{s}$ 程度の短時間領域ですでに非線形伝導を示すことから、これが電場効果による電子的な応答を反映していると考えられる。短時間領域の Joule 熱を計算すると、 $111 \mu\text{s}$ の I - V 特性において Joule 熱は最大で $0.00126 \text{ A} \times 1.891 \text{ V} = 2.38 \text{ mW}$ であるから、サンプルが均一に温度上昇するときの上昇温度は最大でも

$$\Delta T = \frac{Pt}{C} \quad (3-11)$$

$$= \frac{2.38 \text{ (mW)} \times 111 \text{ (\mu s)}}{300 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times \frac{0.2 \times 0.2 \times 0.025 \times 10^{-9} \text{ (m}^{-3})}{850 \times 10^{-30} \text{ (m}^{-3})} \cdot \frac{1}{N_A}} \quad (3-12)$$

$$= 0.45 \text{ (K)} \quad (3-13)$$

となる。一方、同じ時間の I - V 特性において、抵抗値は 3000Ω から 1500Ω に減少しており、これは 66.7 K から 67.9 K に約 1 K 温度上昇したときの抵抗変化に相当する。よって、この時間領域では Joule 熱効果によらない非線形伝導が起こっている可能性がある。時間が十分に経過すると、格子の変調も緩和 (熱的または電子が掃き出されたことによる電磁気学的な効果による) され、 $211 \mu\text{s}$ で負性抵抗が見えてくる。このような短時間部分の非線形伝導は図 3-22 のように同じ伝導レイヤー内の別方向 (a^* 方向、結晶厚さ方向) で測定したときにも見られ、 49.7 K 、 $66 \mu\text{s}$ の時間で非線形伝導となった (図 3-23)。 $66 \mu\text{s}$ での抵抗変化は 32000Ω から 12000Ω となり、これは 50.9 K から 55.0 K までの 4 K の抵抗変化に相当する。しかし、Joule 熱は 3.0 mW であり、これだけでは 0.064 K 程度の温度変化しか起こすことができず、結晶長軸方向と同様に非熱効果が短時間領域で現れているといえる。さらに伝導レイヤー間での振る舞いを調べるために図 3-24 のように結晶幅方向に端子付けを行ったときの I - V 特性は図 3-25 のようになった。数 ms 程度の時間が経過すると負性抵抗を伴う非線形伝導が見られた。 $300 \mu\text{s}$ の短時間領域においても非線形性が見られたので、上と同様に熱効果

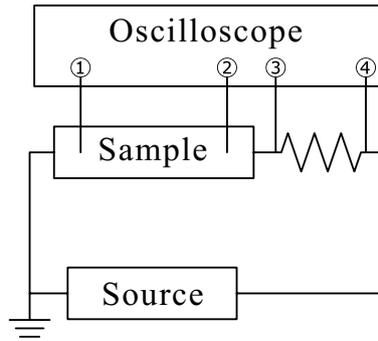


図 3-19 電圧制御下での時間分解 I - V 特性を測定するための四端子回路。

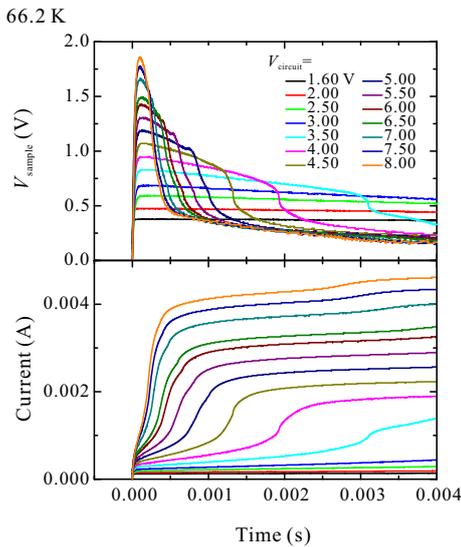


図 3-20 電圧制御、時間分解により同時測定されたサンプル電圧と電流 (c^* 方向)。

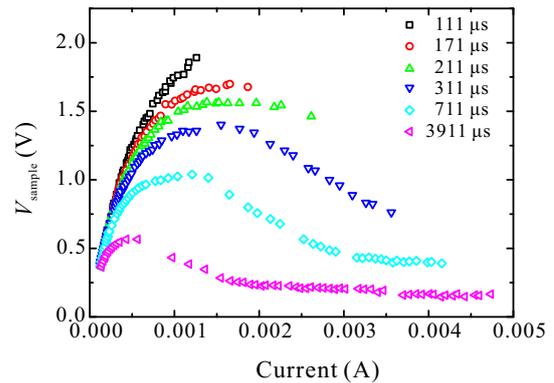


図 3-21 電圧制御四端子法で時間分解測定された c^* 方向の I - V 特性。図 3-20 をいくつかの時間で縦切りにして、対応する色の V_{sample} 、 I をプロットしたもの。

を見積もった。Joule 熱は $0.677 \text{ mA} \times 10.799 \text{ V} = 7.3 \text{ mW}$ であり、 $0.2 \times 0.15 \times 0.025 \text{ mm}^3$ のサンプルは 0.49 K 程度上昇させることができる。観測された抵抗変化は $800000 \text{ } \Omega$ から $200000 \text{ } \Omega$ までの変化、つまり 56 K から 63 K までの 7 K の変化に相当し、やはり大きな非線形性を得た。このようにすべての方向が同程度の電圧で非線形性を見せる点が、密度波物質における非線形伝導と異なっている。CDW の非線形伝導は、格子上に剛体としてピン止めされたキャリアが電場によってその形を保ったまま滑っていくというスライディングモデルで解釈されている。スライディングは CDW が発生する波数方向、つまり一次元伝導体の鎖方向にのみ可能であると考えられており、もし電荷秩序の二次元剛体電荷がスライディングを起こすのだとすると、レイヤー間での非線形性を説明できなくなる。そこで、剛体モデルとは異なり、電荷秩序が崩壊する描像やソリトン状のキャリア生成を考える必要がある。

格子の応答は数 ms 領域で起こる巨大応答に当てはめるとして、まずはそれ以前の $100 \text{ } \mu\text{s}$ 程度の短時間領域での非線形性について考える。ここでは、より応答が早い電子系の応答、特に協調的ではない孤立した電子が生成して掃き出される描像が考えられる。この初期の電子掃き出しに関する具体的な描像としては、Coulomb ポテンシャルの障壁が電場で壁の高さを変え、逃げ出せる電子の数が増えることで電流が増えるというモデルが提案されている (図 3-26)。もともと接合型半導体の界面での電場応答に関して作られたものだが¹⁷、山口らによってサイト間の Coulomb ポテンシャルに関して拡張され、特に対数ポテンシャルで実験値との合致が良

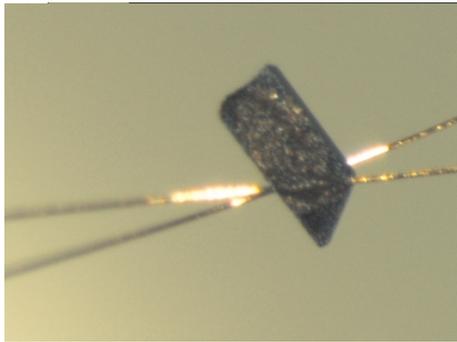


図 3-22 a^* 方向での電場応答を測定するために、結晶厚さ方向に端子をつけた様子。

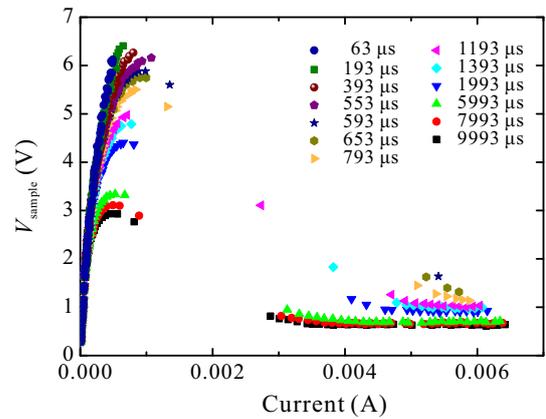


図 3-23 結晶厚み方向 (a^* 方向) での時間分解 I - V 特性 (49.7 K)。

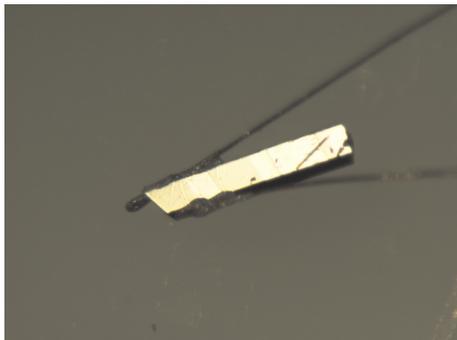


図 3-24 伝導レイヤー間方向 (b^*) の非線形伝導を測定するために結晶幅方向に端子付けをした様子。

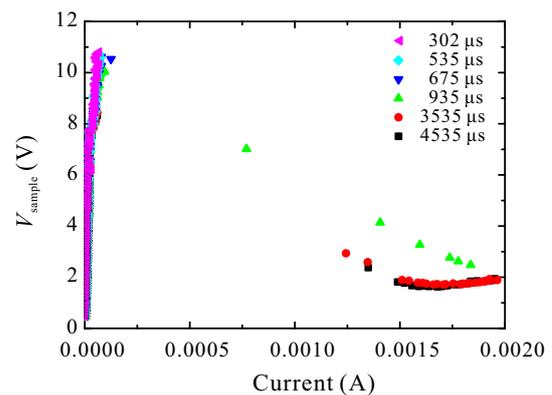


図 3-25 伝導レイヤー間方向 (b^* 方向) での時間分解 I - V 特性 (56 K)。

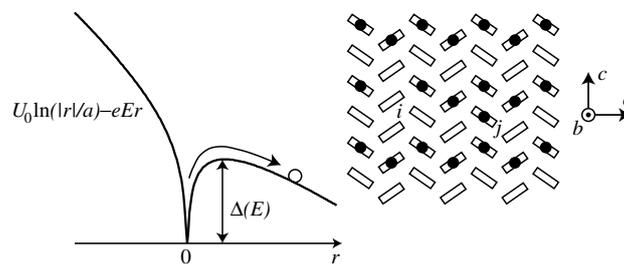


図 3-26 山口が提案する、対数ポテンシャル中にトラップされた電荷の Poole-Frenkel 効果による非線形伝導¹⁸。

いことが報告されている¹⁸。

この描像の妥当性を検討するために、各方向のポテンシャル障壁の高さの程度を考える。図 3-27 と図 3-28 に、それぞれ結晶厚さ方向 (a^*) と結晶幅方向 (b^*) の抵抗値温度依存性を示す。図 3-1、3-27、3-28 から 60 K 以下での c^* 、 a^* 、 b^* 方向の電気伝導の活性化エネルギーを求めるとそれぞれ 852 K、889 K、971 K となった。それぞれの方向の時間分解 I - V 特性測定の結果から、短時間領域で線形性から逸れ始める電圧はそれぞれ約 1 V (50 V/cm)、2 V (800 V/cm)、7 V (450 V/cm) なので、結晶成長が進みやすい方向では低しい電場となる傾向が見て取れる。分子性伝導体はレイヤー間方向の電気伝導度が小さいことが多いが、本物質におい

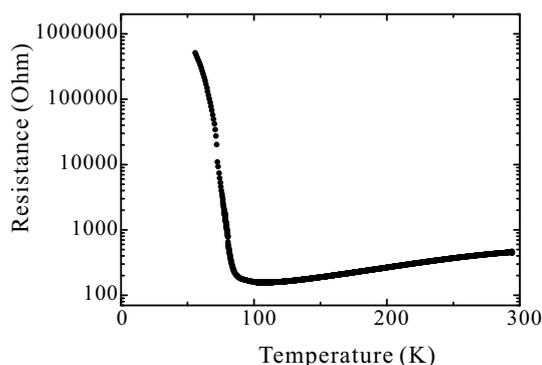


図 3-27 結晶厚さ方向 (a^* 方向) の抵抗値温度依存性。

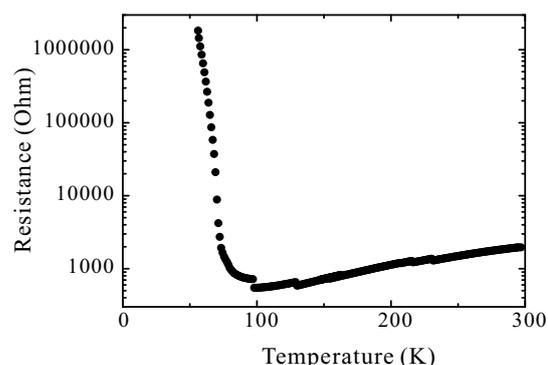


図 3-28 結晶幅方向 (b^* 方向) の抵抗値温度依存性。

ては、レイヤー間方向であっても他の方向と同じオーダーの低いしきい電場で非線形性が現れたのが特徴的である。この要因として、レイヤー間の距離の短さ、ドナー分子のレイヤー外への傾斜の効果が考えられる。代表的な非線形伝導体である θ -(BEDT-TTF) $_2$ MM' (SCN) $_4$ (M = Rb, Cs, M' = Co, Zn) は大きなアニオンのために絶縁層が厚く、レイヤー間方向の周期は約 43 \AA である。 β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ のレイヤー間距離は 15 \AA であり、レイヤー間の距離が小さい。ドナー配列の観点からも、図 1-10 (c) でも見られるように、ドナー分子の法線がレイヤー外にも少なからず成分を持っており、レイヤー間での電子移動の確率が高くなると考えられる。また、この物質において CCO が観測されるための条件としても、レイヤー間での Coulomb 相互作用が重要な寄与をしていると考えられ、レイヤー間相互作用の大きさを裏付けているように思える。特にこの物質の形状の特徴として、伝導レイヤー (ac 面) と結晶の最も広い面が一致しておらず、レイヤー間の方向にも長く成長していること (図 1-12) が挙げられ、相互作用があらゆる方向に存在していることが示唆される。*meso*-DMBEDT-TTF のラジカルカチオン塩の中でも、 a^* 、 b^* 、 c^* 方向の相互作用の大小関係はアニオンの種類で多様に変化するもので、これらの系統的な研究を用いて非線形伝導のミクロ機構の解明が進められると考えている。より詳細にこの描像を研究するために、種々の物質の活性化エネルギーの方向依存性と非線形伝導を測定して比較する必要があると思われる。

次に、上の電子掃き出し以降の現象について考察する。まずは、歴史的によく議論されている不均質描像から考える。初期状態は上の Poole-Frenkel モデルを用い、逃げ出したキャリアとその跡地はホール、電子として電場によって解離し、掃き出されていくとする。不均質描像の鍵となるのが、掃き出された電子やホールの道筋が LR-CO を切り裂くように超格子歪みを緩和させて伝導パスを形成するという考えである。パス周辺のある程度の距離まで歪み緩和が伝搬すると、その領域は力学的に安定化する。パスが周辺部を含めて安定化することで、それ以上の枝分かれや融合が起こりにくくなり、一瞬だけ電流が制御された準安定状態を形成することができるのだと考えられる。これは電荷秩序パターンの競合を必要とせず、格子歪みが長距離秩序的に起こる系であれば広く当てはまるモデルだと考えられる。

歪み緩和が伝搬する距離について予想される値として、パスの径の 3 倍程度が妥当と考えられる。理由の一つが抵抗の減少の割合であり、 10^4 \Omega 程度の抵抗と 10^2 \Omega 程度の抵抗の状態が並列回路で存在しているとき、断面積比で低抵抗状態が 10 % 程度占めていれば準安定状態の数百 \Omega の抵抗を再現することができる。径の比でいうと 3 倍程度になるので、パスが自分の径の 3 倍程度の領域に他のパスを寄せ付けないような状態になっていれば、準安定状態ができると考えられる。二つ目の理由として、 V_{circuit} を印加してから V_{sample} が急激に落ちるまでの時間を実験とシミュレーションで一致させるために、実効的な体積を 1/10 程度にすればよいことがわかったためである (図 3-29)。この妥当性はラマンの測定を通じて議論する。

次に、より均質に状態が変化するイメージについても触れておく。磁気抵抗までの結果では、高密度 SR-CO 以外の状態を区別することはできず、均一描像の可能性もまだ残されている。上の電子掃き出し描像による電子-格子時間差応答も議論に加えると、準安定状態のもう一つの可能性として、電子掃き出し後の格子歪み緩和

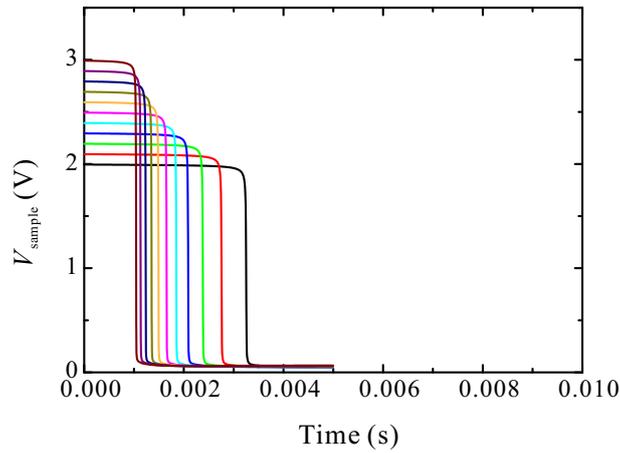


図 3-29 実効体積 (実効熱容量) を 1/10 にしたときの計算結果。熱流出の係数は金線程度の値 1×10^{-5} を用いた。

過程が協調的に起こっている状態を提案することができる。もともと、先に不均化したキャリアとの相互作用で格子の変化が起こるわけなので、電子掃き出しが起こると、格子系についても歪みを保つ力を失うはずである。その途中で、格子の変化 (分子の形の均質化) の途中で運動の速度が遅延して一見止まったように見れば、準安定状態として観測されるのだろうと考えられる。この描像は図 3-30 のようにまとめられる。

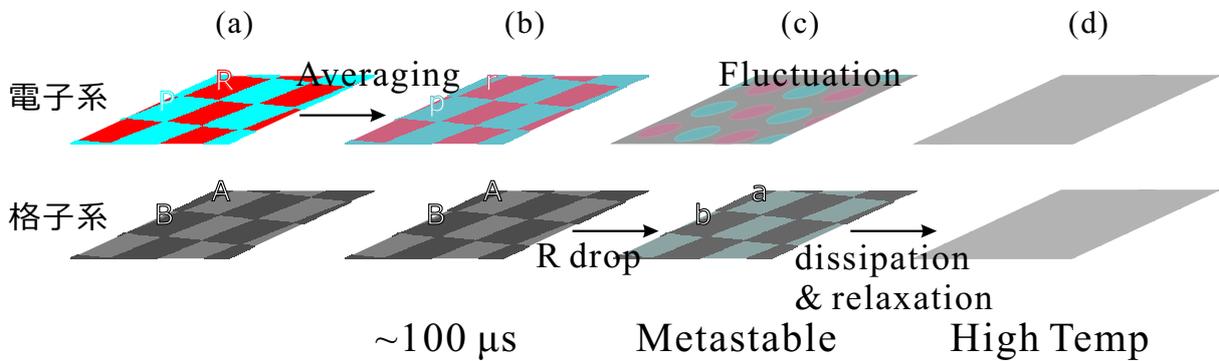


図 3-30 電子系-格子系の時間差の電場応答による均質的变化のイメージ。(a) 電場印加前の、CCO により電荷に不均化が起こって超格子が生じた状態。(b) 電場印加により図 3-26 のメカニズムで電子系が早く応答して均質化する過程。(c) 不均化電子によって保持されていた超格子ひずみが、(b) の電子均一化に伴ってある歪み状態まで緩和して準安定となり、早い揺らぎの状態にある電子系からエネルギーを得ようとしている。(d) 十分に時間がたつと、格子も電子も高温状態と区別できない状態となる。

3.4 X線結晶回折

3.1、3.3節で電場誘起準安定状態と確かめられた状態について、別の電荷秩序パターン出現の可能性を述べた。そこで、構造の観点から β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ において複数の電荷秩序が競合しているかどうか調べる必要がある。圧力下の構造解析や電場下の構造解析のような高度な実験を行うための準備やノウハウの蓄積もかねて、放射光 X 線回折による電荷秩序形成のヒステリシスに関する研究を報告し、そこで新たに発見された Horizontal 電荷秩序を報告する。2008 年 6 月 3 日の 4 日間のビームタイムでは He 吹きつけ冷却装置を用いて行い、5 個のサンプル (4 つのロットからえらんだもの) を冷却して電荷秩序に伴う超格子反射や散漫散乱を観測した。室温での格子定数はすべて文献通りであることを確認してから冷却しているため、他形である可能性はないと考えられる。測定の結果、文献 19 で観測されたようなチェッカーボード型電荷秩序 (CCO) に対応する格子 $2c \times (-b+c) \times a$ として観測されたものは 1 サンプルのみで (図 3-31)、他の 4 サンプルは Horizontal 電荷秩序 (HCO) に対応する $(c+a) \times (c-b) \times (c-a)$ でよく説明された (図 3-32)。CCO



図 3-31 CCO が観測されたサンプルの IP 写真。室温、Horizontal の格子の取り方では合わないスポットが、CCO の格子の取り方で合致する。

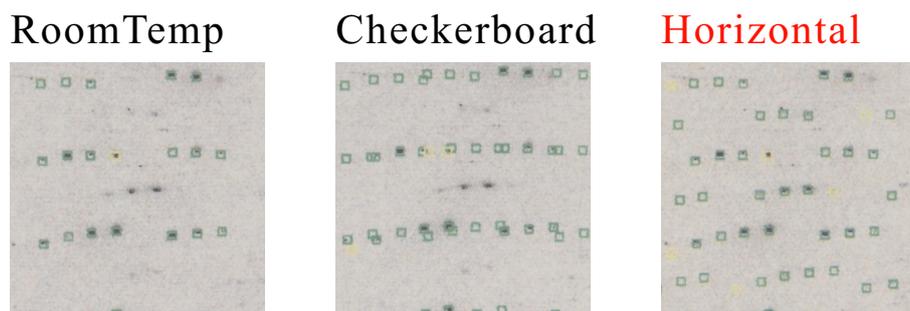


図 3-32 HCO が観測されたサンプルの IP 写真。CCO で合わないスポットが Horizontal の格子で合致する。

と HCO が同じ物質で観測されたということは、2 つの秩序が競合状態にあり、サンプルの付け方や微妙な圧力差で状態が変化したことが考えられる。He 吹きつけ法で冷却した HCO のサンプルについて、室温から存在するスポットと散漫散乱の強度比をプロットしたものは図 3-33 のようになった。冷却時には反射強度が弱いまま維持されて 50 K 程度から上昇する。昇温時は同じ温度であっても冷却時より反射強度が強く、一枚岩に融合した LR-HCO が均一に消滅したことを裏付けるものと考えられる。しかし、吹きつけ冷却装置はヘリウム残量と流量によってサンプルの温度が変動してしまい、10 K 刻み程度の測定が限界であることがわかった。さらにサンプルに霜が付着して IP に写ってしまったり、氷がサンプルと一緒に落ちてしまう問題が深刻であった。より詳細な温度依存性の研究や、パルスと同期させた長時間測定のための温度コントロールにおいては、冷凍機での冷却と冷却速度が設定可能な温度コントローラが必要であることがこの実験よりわかった。2008 年 11 月 4 日の 4 日間のビームタイムでは冷凍機による冷却で、断熱真空中での測定を行えた。破損せず

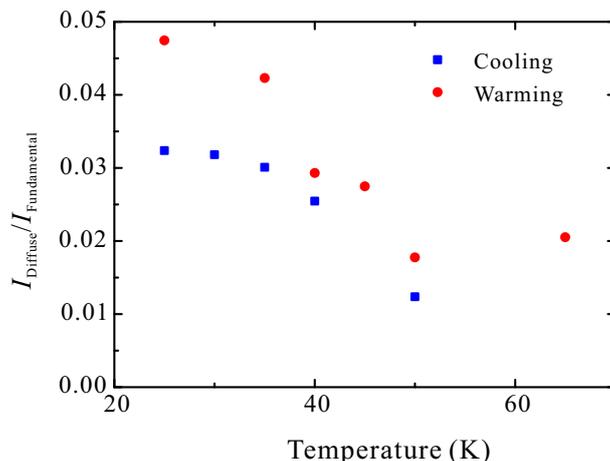


図 3-33 Horizontal 電荷秩序の形成ヒステリシス。縦軸は室温から存在する特定の格子点に対する散漫散乱の強度比である。

測定が行えた 1 個のサンプルは HCO のパターンであり、しかも LR-CO の超格子”スポット”ではなく、10 K まで冷却しても SR-CO と思われる散漫散乱のみであった。ヒステリシスは確かに存在したがあまり顕著なものではなかった。これを上の描像 (SR-CO として成長して LR-CO に発達し、そのまま一枚岩として消滅) と比較して考察すると、この測定では SR-CO から LR-CO への発達が起らず、せいぜい大きなドメインの SR-CO までにしかなかったと考えられる。これは、森中らによる β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の圧力効果の研究からわかるように、サンプルに正の圧力がかかっていることに相当する結果と思われる。尚、木村らがはじめに CCO を観測したのはこれと同じ熱伝導による冷却であったので、CCO の再現性は総計で 2/7 となる。今回用いたサファイヤピンは先端がはんだごての小手先のように円錐形をしている (図 3-34)。平板状のサンプルを支えるために接着剤の厚みに疎密ができることは避けられず、接着剤やグリースの収縮率の差によって圧力が生じたと考えられる。これを避けるには、サファイヤロッドを角棒状にし、平坦な部分にワニス等を薄く塗ってサンプルを乗せる手法が有効であろうと思われるが、現在それを試す機会が得られていないので、いずれ実験ができ次第の報告となる。

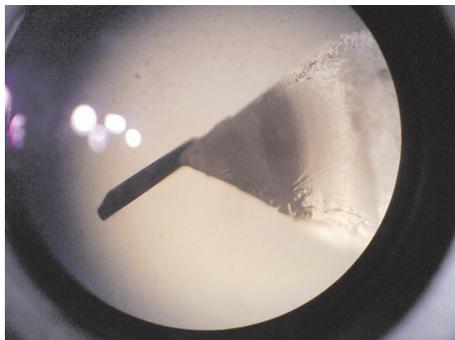


図 3-34 熱伝導冷却におけるサンプルとサファイヤピンの構成。

3.5 磁気抵抗

非線形伝導が起きているときのドメインの融解状態を調べるために、磁場下での非線形伝導を測定した。まず、LR-CO が形成される 74 K 付近で磁場掃引による磁気抵抗測定を行ったところ、図 3-35 のように、10 % 程度の大きな磁気抵抗を観測した。この付近の温度で電荷秩序ドメインは互いに密着して、大きな磁場応答を持つと思われるドメイン境界が豊富に存在していると推測される。

非線形伝導測定は準安定状態がよく見られる 60 K 付近で行い、ゼロ磁場と 5 T の 2 種類の磁場下で図 3-6 の測定のようにオシロスコープでモニターを行った。その結果は図 3-36 のようになった。磁場によって τ_1 が長くなったのは、もともとの磁気抵抗の効果で抵抗が大きくなっているためである。準安定状態の磁気抵抗については、抵抗に換算して 3 % 程度、磁場によって抵抗が大きくなった。もし LR-CO がクラッシュされて高密度 SR-CO になったもの (図 3-38) が本物質の電場誘起準安定状態なのだとすれば、2.6 節で述べた Pauli Blockade による数十 % の磁気抵抗のために電圧値が何割か大きなものになるはずである (図 3-37)。3 % の磁気抵抗は β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ において広い温度領域で見られるので、本実験の結果から、準安定状態は LR-CO のクラッシュでできた高密度 SR-CO とは異なる状態であることが分かった。準安定状態の描像として、一様に別の電子状態に変化した状態や、ドメイン境界が融け広がって太い伝導パスが形成された状態 (図 3-39) が挙げられる。

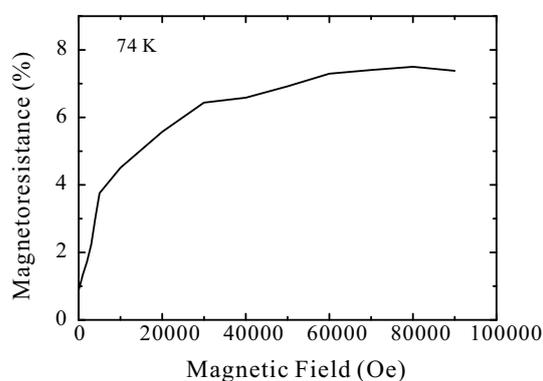


図 3-35 74 K における磁場掃引での磁気抵抗測定。

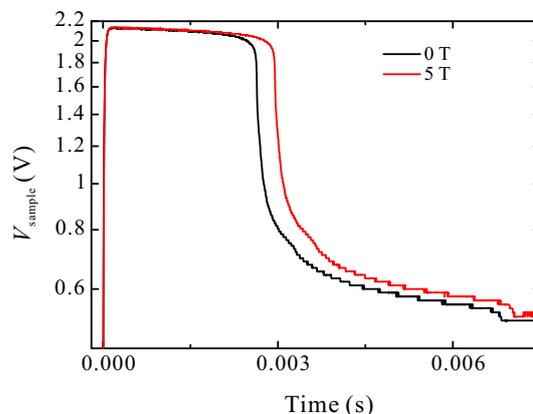


図 3-36 磁場下の非線形伝導。準安定状態の磁気抵抗を観測した。

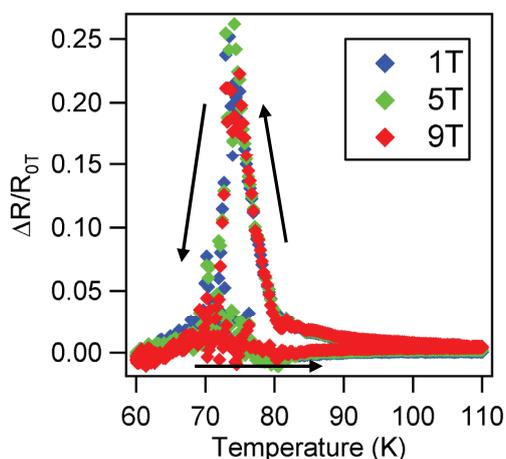


図 3-37 森中らによる β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の磁気抵抗の温度依存性。²⁰

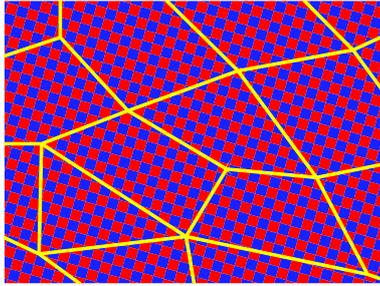


図 3-38 クラッシュされた LR-CO のイメージ。高伝導状態のパス (黄色線) がほとんど通っておらず、ドメイン境界が豊富にあるため磁気抵抗が期待される。

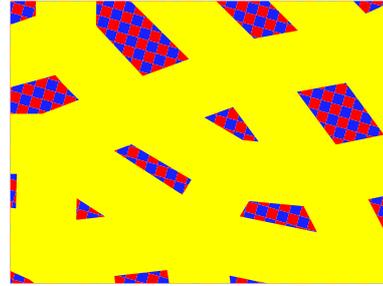


図 3-39 ドメイン境界が融け広がった状態のイメージ。サンプル体積のほとんどが高伝導状態 (黄色領域) に変化しており、電流はそこを縫って動くので、磁気抵抗はおきにくい。

3.6 電場下ラマン散乱

電場誘起準安定状態での電荷の配分を調べるため、電場下ラマン散乱の測定を行った。本論では文献 21 とは異なる周波数の励起光を用いたので、正しく電荷秩序に伴うスプリットが見られるかどうかを確認するために、ラマン散乱の温度依存性について追試を行った。その結果は図 3-40 のようになった。電荷秩序の起こるときに大きなスプリットを見せない $\nu_{15} = 1467 \text{ cm}^{-1}$ は、室温から 100 K 程度間での間は冷却につれて高波数シフトをするが、さらに冷却を行うと少しずつ低波数にシフトすることが見て取れる。電荷に敏感な 1500 cm^{-1} 近辺のバンドは 70 K よりも低温まで冷却して電荷秩序化することで、文献通り $\nu_{13R} = 1480 \text{ cm}^{-1}$ と $\nu_{13P} = 1521 \text{ cm}^{-1}$ に分裂した²¹。

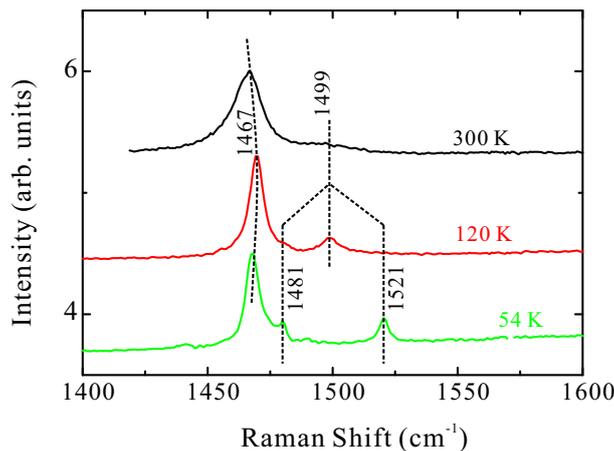


図 3-40 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ のラマン散乱の温度依存性。

さて、このような電荷秩序状態に電場をかけて電場誘起準安定状態と思われる状態を誘起し、そこでラマン散乱の測定した。サンプルへの電圧は典型的には 2 ms の印加時間と 8 ms の休止時間とし、休止時間を多めにとってサンプルの状態ができるだけ回復するようにした。まずはこのような周期電圧を印加しながら全時間のスペクトルをとった (図 3-41)。全時間領域をデータとして積算したことから、電場を印加した瞬間の高抵抗状態、電場によって融解して抵抗が下がりきった金属的な状態、さらには電場をオフにしたあとの回復中の状態と、様々な段階にあるサンプルの情報をすべて取り込んでしまっており、解析が困難である。ただし、電荷秩序に相当する 1481 cm^{-1} と 1520 cm^{-1} が抑えられて 1499 cm^{-1} が現れていることから、金属的な状態に向かって変化したことは確かである。

時間的にトラップされた状態に対して時間を絞ってラマン実験を行えば、上のような融解段階がすべて混ざ

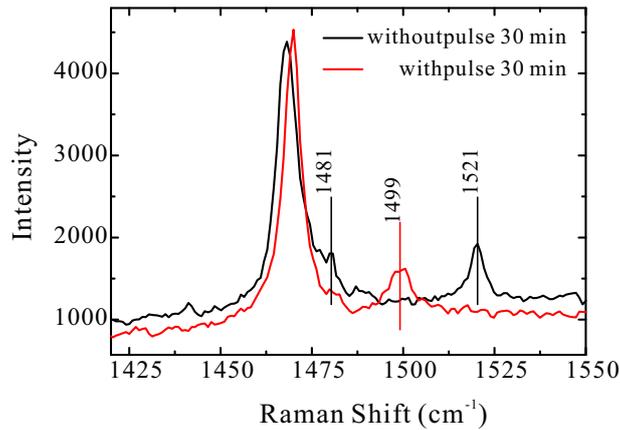


図 3-41 周期電圧印加のもと、全時間領域で積算を行ったデータを電場なしのデータと比較したもの。

り込んでくるようなことがなくなるはずである。そこで、2.7 節の図 2-14 のように電源と光を同期させ、準安定状態にのみ絞って研究を行った。その結果は図 3-42 である。電場なしの黒線から、電場をかけることによって 1481 cm^{-1} と 1520 cm^{-1} が抑えられて 1499 cm^{-1} が現れていることから、この準安定状態でサンプル断面の大きな割合が高伝導状態に変化していることがわかる。これより、準安定状態はかなり均一に近い状態になっていることが明らかとなった。以上の結果を総括して考えられる描像として、太いパスのパーコレーション描像 (図 3-39) か電子-格子時間差のある均一緩和 (図 3-30) が可能性の高い候補であると考えられる。抵抗が比較的高いことを考慮すると、後者の描像に主眼をおいて構造に関する研究を行うことが今後の課題になると思われる。

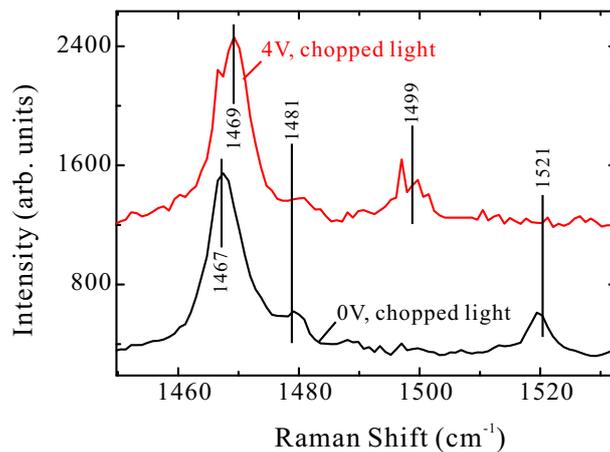


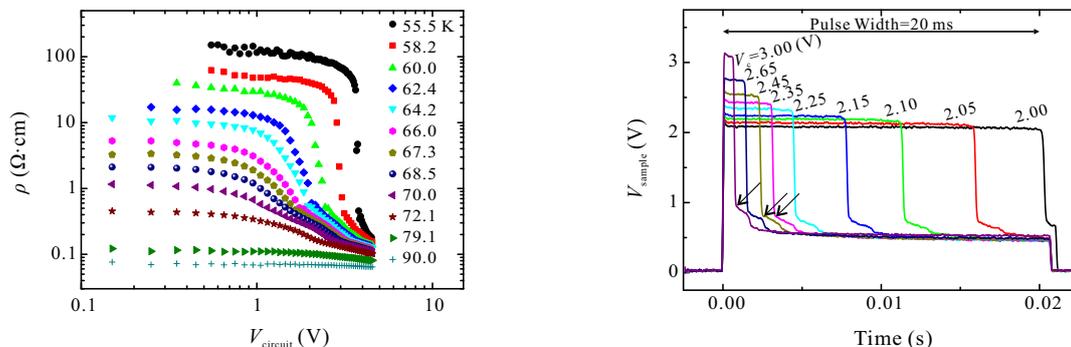
図 3-42 電場誘起準安定状態に時間窓を設けて測定したラマン散乱。

参考文献

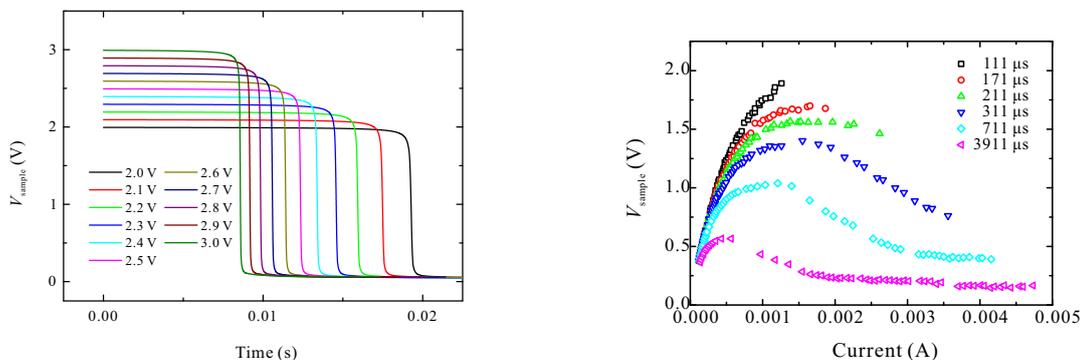
- [1] Y. Tokura, H. Okamoto, T. Koda, T. Mitani, and G. Saito: *Phys. Rev. B* **38** (1988) 2215.
- [2] Y. Iwasa, T. Koda, Y. Tokura, S. Koshihara, N. Iwasawa, and G. Saito: *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 2111.
- [3] K. Inagaki, I. Terasaki, H. Mori, and T. Mori: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 3364.
- [4] F. Sawano, I. Terasaki, H. Mori, T. Mori, M. Watanabe, N. Ikeda, Y. Nogami, and Y. Noda: *Nature* **437** (2005) 522.
- [5] T. Mori, T. Kawamoto, I. Terasaki, T. Kakiuchi, and H. Sawa: *Phys. Rev. B* **75** (2007) 235103.
- [6] N. Toyota, Y. Abe, H. Matsui, E. Negishi, Y. Ishizaki, H. Tsuchiya, H. Uozaki, and S. Endo: *Phys. Rev. B* **66** (2002) 033201.
- [7] R. Kumai and Y. Tokura: *Chem. Lett.* (1999) 765.
- [8] S. Yamanouchi, Y. Taguchi, and Y. Tokura: *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 5555.
- [9] T. Mori: *日本物理学会誌* **61** (2006) 516.
- [10] N. Watanabe, Y. Iwasa, and T. Koda: *Physical Review B* **44** (1991) 11111.
- [11] Y. Okimoto, R. Kumai, E. Saitoh, M. Izumi, S. Horiuchi, and Y. Tokura: *Phys. Rev. B* **70** (2004) 115104.
- [12] R. Kumai, Y. Okimoto, and Y. Tokura: *Science* **284** (1999) 1645.
- [13] Charles Kittel: *固体物理入門 第四版* (1974).
- [14] Y. Nishio: *private communications*.
- [15] 小林俊一, 大塚洋一: *低温技術 第二版* (1987).
- [16] T. Mori, Y. Bando, T. Kawamoto, I. Terasaki, K. Takimiya, and T. Otsubo: *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 037001.
- [17] J. G. Simmons: *J. Phys. D* **4** (2971) 613.
- [18] T. Yamaguchi, K. Takako, E. Kengo, N. Mitsuka, T. Taichi, U. Shinya, and M. Y. Hiroshi: *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 136602.
- [19] S. Kimura, H. Suzuki, T. Maejima, H. Mori, J. Yamaura, T. Kakiuchi, H. Sawa and H. Moriyama: *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 1456.
- [20] 森中直紀: *東邦大学物理学専攻修士論文* (2008).
- [21] M. Tanaka, K. Yamamoto, M. Uruichi, T. Yamamoto, K. Yakushi, S. Kimura and H. Mori: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 024714.

4 まとめ

本論では、分子性伝導体 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ における非線形伝導の研究とその周辺の物性研究を中心的に行った。時間分解 V_{sample} の測定により、電圧印加から数 ms 後に一時的な中間抵抗状態を伴った巨大電圧減少を観測し、特異な 2 段階の負性抵抗とつじつまの合う結果を得た。この抵抗減少の応答速度 τ_1^{-1} は、電圧の 3 乗に従って急激に速まるものであることが明らかとなり、N-I 転移物質等で見られた非線形伝導よりも応答性の良いものであることがわかった。今回観測した中間抵抗状態は本物質で初めて発見されたものであり、非線形伝導のプロセスを理解する上で重要な中間状態である可能性がある。この中間抵抗が電場誘起のものであることを確認し、その時の状態を調べるために行った計算・実験を報告した。



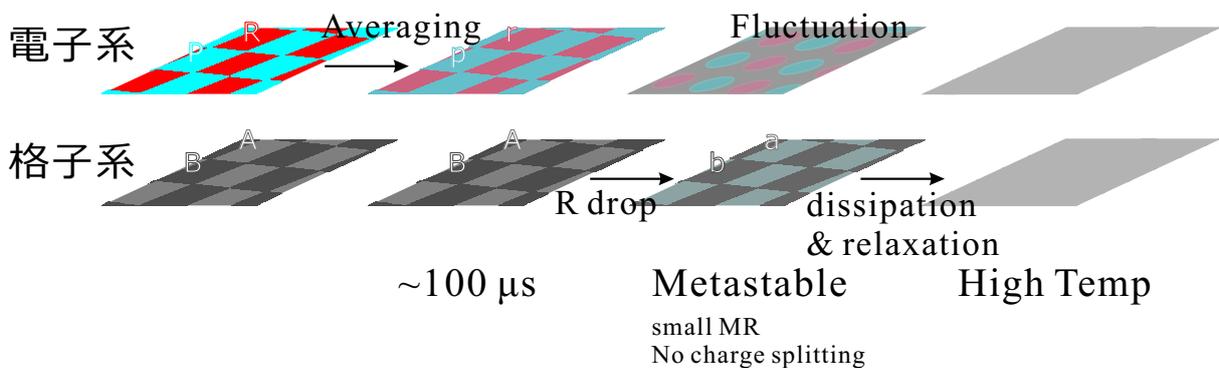
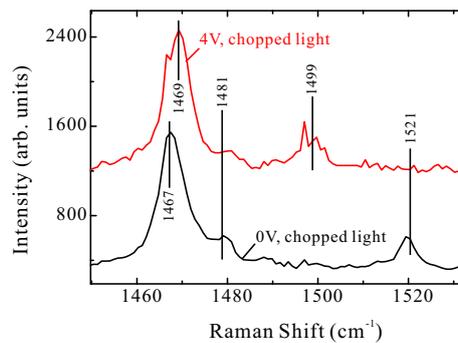
まず、この中間抵抗状態が電場誘起に特有なものかどうかを確かめるために、測定された比熱と抵抗の温度依存性を用いて Joule 熱のシミュレーションを行った。その結果、実験で観測された中間抵抗状態は Joule 熱による均一な温度上昇では説明ができず、電場または電流の存在によって引き起こされる電場誘起準安定状態を形成していることが明らかとなった。また、実験のような高速応答を説明することはできず、先駆現象として抵抗を下げる応答が先に存在し、それが上の計算よりも大きな電流を生むことで、高抵抗状態の寿命を短くしたものと推測される。実験的にも、時間分解された V_{sample} と $I = V_L/R_L$ の測定により、100 μs の時間領域でも非線形な I - V 特性を持っていることが明らかになった。その時間領域では Joule 熱による温度変化が最大でも 0.5 K しか見込まれないにもかかわらず、どの方向においても抵抗が 1 K~5 K 相当の変化を示した。短時間領域での描像として、強電場によるキャリア間 Coulomb ポテンシャルの低下を駆動力とした電子の掃き出しが考えられる。キャリア掃き出し発現電圧の異方性の小ささより、本物質の伝導レイヤー間での相互作用の大きさが示唆される。これは本物質に特異的なパターンであるチェッカーボード電荷秩序の形成と大きく関係のある相互作用だと考えられ、電荷秩序形成のメカニズム解明にもつながる興味深い物性である。



非線形伝導測定で発見された準安定状態を解明するために、磁場下での非線形伝導を測定した。その結果、準安定状態における磁気抵抗は約 3 % であり、高密度短距離電荷秩序にクラッシュされた描像から予想される数十 % の磁気抵抗と比べて小さい値となった。これより、準安定状態において、電荷秩序ドメイン境界の少

ない状態、つまり低抵抗状態がサンプル体積の大きな割合を占有した状態になることが示唆される。

低抵抗状態の占有率を確かめるために電場下でのラマン測定を行った。準安定状態にプローブ光の窓を同期させてラマン散乱を測定した結果、高抵抗状態を持つ電荷秩序状態のピークはほとんど消滅し、70 K 以上のプロファイルに似た 1499 cm^{-1} のピークが強く現れた。これより、準安定状態のサンプル中には高抵抗状態はほとんど残っておらず、低抵抗状態が大半を占めた状態、または新しい中間抵抗状態を持ちつつ電荷が 0.5 価に均一化した状態であると考えられる。0.5 価で中間抵抗を持つ状態として、上澄みのキャリアが掃き出されて格子のみが歪んだまま取り残された状態が可能と思われる。軽くて早い電子系が先に応答できるため、長距離的に歪みが起こって安定化した格子に関しては、緩和するまでの遅れがあるはずである。この長距離秩序的な格子の緩和に大きなエネルギーを要するために、準安定状態を保持して電子からエネルギーを受け取る必要があるのではないかと考えられる。この描像を支持するために、ラマン測定用レーザー光の代わりに X 線を同期させることによって、格子の情報を得る研究が求められる。



謝辞

研究全般に当たり、高価な装置を買い与えていただき、また自由な環境で研究を進めさせて下さった森初果准教授に厚くお礼申し上げます。私の研究意欲が大いに高められ、多角的に物質と向き合うチャンスを得られたのは森先生との有意義な議論と幅広い人脈のおかげです。X線回折実験をさせていただいた物質構造科学研究所の澤博教授、土岐睦氏、中尾朗子氏、比熱測定をさせていただいた西尾豊教授、ラマン分光の実験装置を使わせていただいた岡本博教授と松崎弘幸氏、PPMSで磁気抵抗を測定させていただいた吉澤英樹教授と西正和氏のご厚意に大変感謝いたします。実験については、合成から物性測定まで丁寧にご指導いただいた高橋一志助教、X線回折装置や伝導測定装置の使い方を教えていただいた市川俊氏、誘電率測定について端子付けからデータの解釈までご指導いただいた河野謙太郎氏、卒業後も私の研究にアドバイスを頂いたOBの森中直紀氏、サンプルを提供していただいたOBの吉兼芙美子各氏、楽しい話題で研究室を活気づけてくださった大知弘典氏、ラマン測定で夜遅くまで実験の手伝いをしてくれた浅野友徳氏、よく一緒にご飯を食べにいった佐藤哲也氏、受験勉強で忙しい中非線形の実験を手伝ってくれた森英一氏に心から感謝致します。