

## 電荷秩序系分子性導体における非線形伝導および電場下 X 線回折の研究

物質系専攻 47-106002 市川 敦

指導教員：森 初果（教授）

キーワード：分子性導体、電荷秩序、非線形伝導、電場下 X 線回折

## 【序】

近年、強相関電子系分子性導体において、分子間のクーロン斥力を起源とした「電荷秩序状態」が注目されている。電荷秩序は、分子間の長距離クーロン相互作用により温度低下に伴って短距離から長距離秩序へと成長し、物質によっては電子-格子相互作用に由来する格子変形を伴う。この電荷秩序物質における電場、磁場、光等の外場応答が、理論と実験の双方から議論されており、特に電場応答の研究では、分子性結晶への電圧印加により 3 桁程度の電気抵抗の減少を示す巨大非線形伝導や有機サイリスタ効果[1]、電場誘起準安定状態[2]など、基礎だけでなく有機エレクトロニクスへの応用に繋がる興味深い現象が報告されている。

電荷秩序系分子性導体の非線形伝導のミクロスコピックなモデルとして、励起された電子・ホール束縛対が、そのクーロンポテンシャル障壁の電場制御で解離し、キャリアとなることにより電流に寄与するという Poole-Frenkel 効果が報告されている[3]。このモデルは負性抵抗が観測されるより小さい電流領域での非線形伝導に適用できるが、強電場下での非線形伝導には明確な回答を与えていない。そこで、我々は電場による新しい電子状態の創出とともに、分子性導体におけるマクロスコピックな非線形伝導の機構解明を目的とし、2 種類の電荷秩序系分子性導体を用いて実験を行った。

今回用いた分子性結晶は  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> と  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> である。前者は室温付近  $T_{CO} = 297$  K で c 軸方向に 2 倍の超格子形成を伴う電荷秩序転移をするため[図 1(a)]、結晶を低温まで冷却する必要がなく、超格子観測で電場下の電荷秩序状態を調べることができるといった良点がある。後者は、低温で 2 種類の電荷秩序  $q_1'(1/3, k, 1/4)$  図 1(b)、 $q_2(0, 0, 1/2)$  図 1(c) が競合した系で、電気抵抗率に冷却速度依存性がある[図 1(d)]。ここでは、徐冷時における、比較的長い緩和時間を有する電場誘起準安定状態に焦点を当てた。本研究では、電荷秩序系分子性結晶は  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> と  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> の電場応答と、電場下の X 線回折測定を行い、電場印加による励起状態を調べたので報告する。

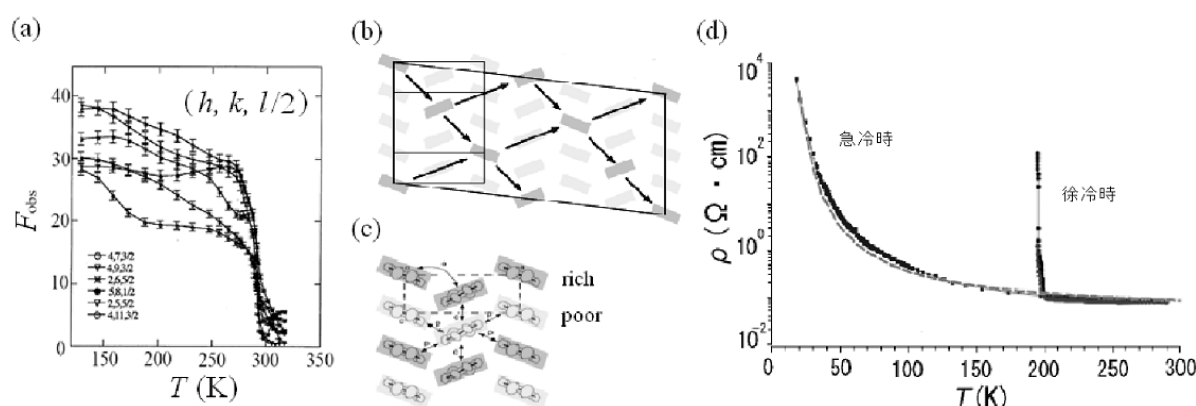


図 1  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の(a) 超格子の温度依存性。  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> の(b)  $q_1'(1/3, k, 1/4)$ 型、(c)  $q_2(0, 0, 1/2)$  型電荷秩序、(d) 徐冷時および急冷時の電気抵抗率の温度依存性。

## 【実験】

$\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の単結晶は、定電流電解法を用いて作製し、そのサンプルを用いて、電流電圧特性を電圧制御二端子法および電流制御擬似四端子法で測定した。この時、それぞれの印加パルス幅は 5 msec であ

り、時間依存性をオシロスコープで観測した。また、電場印加による低抵抗状態の構造を調べるため、放射光施設で電場下時間分解 X 線回折を行い、電場印加時および電場なしの X 線回折写真を撮影し、超格子強度や格子定数の変化を調べた。なお、電場印加時は電流制御擬四端子法で電流値 0.9 mA、パルス幅 10 msec、パルス間隔 10 msec (Duty 比 50 %) である。また、入射 X 線と印加電流パルスをチョッパーで同期し、パルスの 5 msec 以降の電場誘起低抵抗状態で X 線がサンプルに照射されるように設定した。

$\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> 徐冷時の電場下 X 線回折は当研究室の Mercury II CCD システム (Rigaku) を用いた。電場印加は電圧制御二端子法で行い、パルス幅は 5 msec、負荷抵抗は 1.5 k $\Omega$  とした。冷却は窒素ガス吹付けで -0.5 K/min の速度で行い、180 K に保ちながら露光時間 32 sec で一度回折写真を 20 枚撮った後、同じ角度、露光時間で電場印加時、印加後の X 線回折写真の撮影を行った。

### 【結果・考察】

$\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の  $T_{CO} = 297$  K 以下の電圧制御電流電圧特性において、負性抵抗および巨大非線形伝導を観測した [図 2(a), (b)]。超格子がほぼ完成する 290 K 以下で負性抵抗が観測されることから、この非線形伝導は電荷秩序に由来するものと考えられる。また、電流制御での時間分解電場応答を図 2 (c) に示す。3 msec までは緩やかにサンプル電圧は減少するが、その後に急激な電圧降下を示し、低抵抗状態に遷移する。そこで、この低抵抗状態の電子状態を調べるために、電場下時間分解 X 線回折測定を行った。図 2 (d) に、電場印加なしと印加時の規格化した反射強度の  $2\theta$  依存性を示す。同じ指数の超格子反射強度 135 点について、電場印加時と印加なしを比較すると、電場印加時では強度が平均で約 24 % 減少していた。この強度の減少を温度に換算すれば、約 15 – 20 K の上昇に相当する。さらに、電場印加時の格子定数を印加なしのものと比較したところ、 $a$ : +0.27(1) %、 $b$ : +0.04(1) %、 $c$ : +0.12(1) %、 $V$ : +0.44(1) % 変化し、これを単純な温度変化によるものと仮定した場合、それぞれ  $a$ : 18.1 – 20.0 K、 $b$ : 6.7 – 10.1 K、 $c$ : 13.5 – 15.8 K、 $V$ : 15.1 – 16.4 K

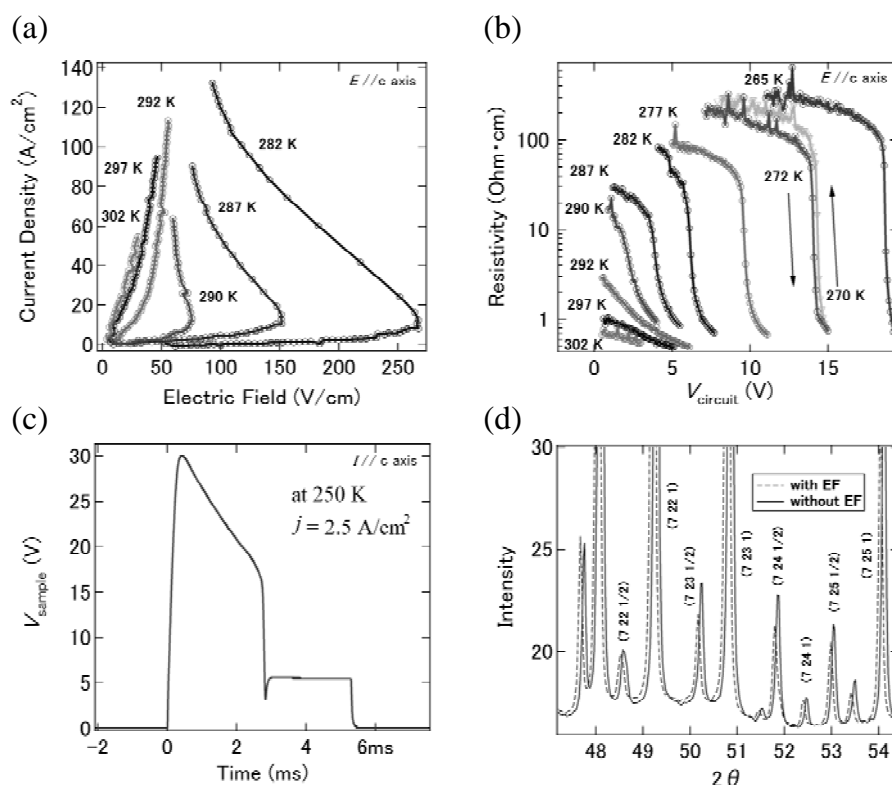


図 2  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の電圧制御による (a)  $J$ - $E$  特性、(b) 抵抗率の回路電圧依存性、電流制御による (c) サンプル電圧の時間依存性、電場なしと電場印加時電場誘起低抵抗状態

の温度上昇に換算される。このように、電場印加により、 $a > c > b$  と異方的に格子の伸びがあること、電場印加時の超格子、および Bragg 反射に半値幅の変化は観られないことと、超格子反射強度の約 24 % の減少から、電場効果によって電荷秩序の緩み、すなわち電荷秩序の疎密強度の減少が起こったと考えられる。なぜなら、電場印加に伴う熱が均一に結晶の温度を上昇させるならば、格子定数が異方的な変化を示すことはなく、熱が結晶の温度を不均一に上昇させるならば、Bragg 反射が増大もしくは分裂を起こすと考えられるからである。

一方、低温で 2 種類の電荷秩序が競合する  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> において、徐冷後、電荷秩序絶縁相 (180 K) において電場を印加したところ、図 3 に示すように、閾電場 950 V/cm で巨大非線形伝導 (スイッチング現象) が観測された。その後、電圧を降下しても高抵抗に戻らず、ほぼ線形な電流電圧特性を示す低抵抗準安定状態に遷移した。そこで、この準安定状態を調べるために電場下 X 線回折を行ったところ、電場印加時は絶縁化の起因となる  $q_2$  型超格子反射の積分強度が平均で約 45 % 減少しており、反対に競合する  $q_1$  型超格子反射の強度は大きくなる傾向にあった。また、電場印加後 Bragg 反射の分裂が観られ、さらに緩和後は 1 つに戻ったので、サンプルの絶縁破壊はなく、 $q_2$  型電荷秩序が約半分融解した状態にあると考えられる。

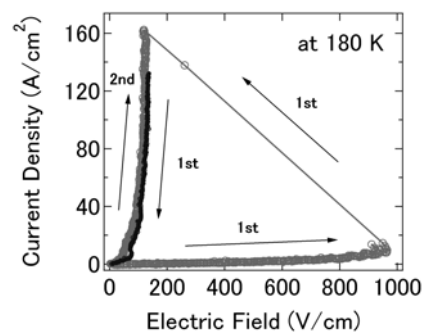


図 3  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> の  $J$ - $E$  特性

#### 【まとめ】

電荷秩序系分子性導体  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> と  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> について、電場下 X 線回折を行い、電場印加による励起状態を調べた。前者では、電荷秩序由来の超格子がほぼ完成する 290 K 以下で、負性抵抗および巨大非線形伝導を観測した。入射 X 線と印加電流パルスとをチョッパーで同期し、電場誘起低抵抗状態の X 線測定をしたところ、異方的に格子の変化があること、電場印加時の超格子、および Bragg 反射に半値幅の変化は観られないことと、超格子反射強度の平均約 24 % の減少から、電場効果によって電荷秩序の緩み、すなわち電荷秩序の疎密強度の減少が起こったと考えられる。また、後者は低温で 2 種類の電荷秩序が競合する系で、電場誘起の準安定低抵抗状態が観測され、X 線回折測定により、サンプルの絶縁破壊はなく、絶縁化の起因となる電荷秩序が約半分融解した状態であることがわかった。

#### 【参考文献】

- [1] F. Sawano, I. Terasaki, H. Mori, T. Mori, M. Watanabe, N. Ikeda, Y. Nogami, and Y. Noda, *Nature* **437** (2005), 522.
- [2] S. Niizeki, F. Yoshikane, K. Kohno, K. Takahashi, H. Mori, Y. Bando, T. Kawamoto and T. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008), 073710.
- [3] T. Yamaguchi, T. Konoike, K. Enomoto, M. Nishimura, T. Terashima, S. Uji and H. M. Yamamoto, *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006), 136602.

#### 【論文・学会発表】

1. S. J. Krivickas, A. Ichikawa, K. Takahashi, H. Tajima, J. D. Wallis and H. Mori, *Synth. Met.* **161** (2011), 1563.
2. 日本物理学会第 66 回年次大会「 $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の非線形伝導」(口頭発表)。
3. 第 5 回分子科学討論会「電荷秩序系有機導体の電場応答」(ポスター発表)。