

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 23 年度

修士論文

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

2012 年 1 月 24 日提出  
指導教員：森 初果 教授 印

47-106002 : 市川 敦

# 目次

1. 序論	2
1.1 はじめに	2
1.2 分子性導体の歴史	3
1.3 金属・半導体・絶縁体 ～強相関電子系～	7
1.3.1 バンド理論・バンド絶縁体	7
1.3.2 強相関電子系	8
1.4 電場応答 ～非線形伝導～	11
1.5 分子性導体 $\beta$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	14
1.6 分子性導体 $\theta$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> RbZn(SCN) <sub>4</sub>	16
1.7 研究目的	19
2. 実験方法	24
2.1 電解結晶成長	24
2.2 X線結晶構造解析	24
2.3 電気抵抗測定	25
2.4 誘電応答	27
2.5 電場応答 ～非線形伝導測定～	29
2.6 電場下 X線回折	30
2.7 顕微ラマン分光	33
3. 結果・考察	34
3.1 $\beta$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	34
3.1.1 X線結晶構造解析	34
3.1.2 電気抵抗測定	38
3.1.3 誘電応答	39
3.1.4 電場応答 ～非線形伝導測定～	40
3.1.5 電場下 X線回折	49
3.1.6 顕微ラマン分光	61
3-2 $\theta$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> RbZn(SCN) <sub>4</sub>	63
3.2.1 電場下 X線回折	63
4. まとめ・展望	73
謝辞	76

# 1. 序論

## 1.1 はじめに

近年、低分子もしくは高分子の有機物を基板上に蒸着または塗布し、加工した電子製品、すなわち有機エレクトロニクスの研究・開発が盛んに行われている。その研究・開発の鍵となるものは材料の半導体的性質であり、高移動度の有機トランジスタを開発する試みは企業と大学などの研究機関、双方によって進められている。また、光伝導性を用いた有機感光体や、電圧をかけることで発光現象を示す有機 EL などは、既に我々の生活の中に浸透して来ており、その必要性が今後も拡大していくことは一般消費者の立場から考えても容易に想像できるであろう。

では、どのような特徴を持つものが有機エレクトロニクス材料となり得るのだろうか。その答えは低分子、高分子を問わず、分子が $\pi$ 共役を持つという点である。有機物は炭素を骨格としているが、炭素上に $\pi$ 電子が存在し、その $\pi$ 電子が非局在化、すなわち遍歴することによって、物質の半導体的性質を決定している。つまり、半導体性、伝導性、さらには超伝導性などの性質は分子が集合し、それらが相互作用することによってはじめて現れるものであり、この実現には結晶構造やその電子状態の構築を明確に意図した合成化学が不可欠である<sup>[1]</sup>。そして、合成された結晶を物性と関連付けて議論し、再び合成に還元するというサイクルによって得られた知見が、今日までの有機エレクトロニクスの発展を支えてきたと言っても過言ではない。

このような事実とそれに基づく認識から、応用研究だけでなく、物性物理、物性化学などの基礎研究の重要性が見えてくる。また、20世紀初頭までは有機物は閉殻構造をとる絶縁体であったが、1954年に赤松らによって報告されたペリレン-臭素錯体<sup>[2]</sup>により、高い伝導性 ( $\sigma \sim 10^1$  S/cm) を持つ有機物、すなわち良導性有機半導体の実現し、この時から有機物は新しい機能性材料として脚光を浴びることになった。つまり、学問的興味や実用面だけでなく、新しい概念、領域を構築する意味でも分子性物質の物性研究は重要であり続けると考えられる。

その中で、今回我々が焦点を当てた研究が電荷秩序系分子性導体の電場応答である。この電場応答と電場下での固体の電子状態を明らかにするために非線形伝導および電場下 X 線回折を調べたので本論文で報告する。

## 1.2 分子性導体の歴史

前節では、分子性物質の応用から基礎にわたる様々な立場からの研究視点について紹介した。本節では分子性導体の歴史的背景について記述する。

前節でも触れたが、元来有機物は絶縁体として認識され、実際にケーブルの被覆材料や、プリント基板として活用されている。しかし、1954年のペリレン-臭素錯体の開発<sup>[2]</sup>により、有機物の伝導性が注目され、1973年には有機物で初めて約60 Kまで金属的挙動を示す電荷移動錯体 TTF-TCNQ が合成された<sup>[3,4]</sup>。TTF-TCNQ は、電子受容体である TCNQ(tetracyanoquinodimethane)と電子供与体である TTF(tetrathiafulvalene)が一次元的に分離積層型のカラムを形成している[図 1-1,2]。TTF から TCNQ へと電荷が移動することによって、各積層方向に一次元の伝導パスが生じ、電気伝導率が約 60 K まで金属的挙動を示すが、それより低温下ではパイエルズ転移を起し、絶縁化することが知られている。

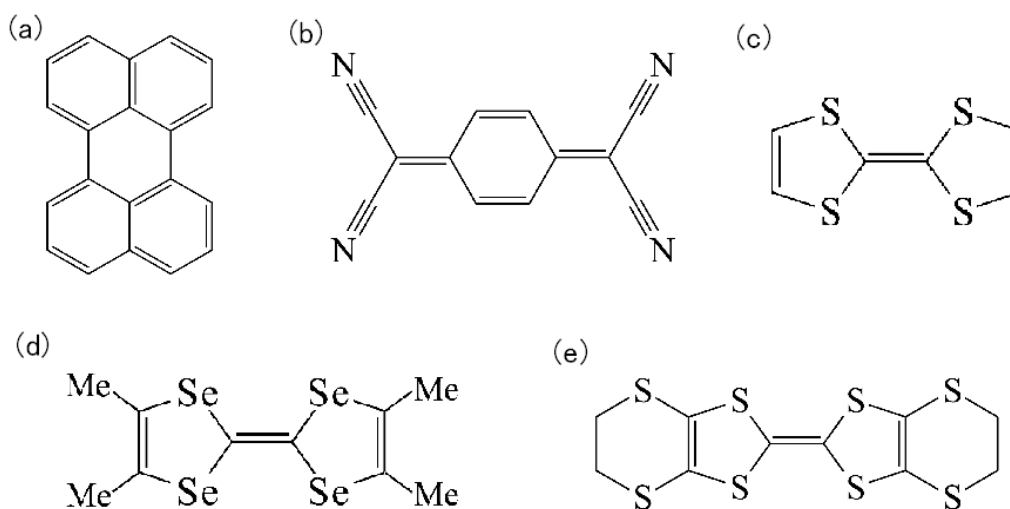


図 1-1 様々な有機分子 (a) perylene (b) TCNQ (tetracyanoquinodimethane)  
(c) TTF (tetrathiafulvalene) (d) TMTSF (tetramethyltetraselenafulvalene)  
(e) BEDT-TTF (bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

低温であっても安定な金属状態(圧力下超伝導状態)は1980年のBechgaard塩  $\text{TMTSF}_2\text{PF}_6$ [図 1-3,4]で実現した<sup>[5-7]</sup>。 $\text{PF}_6$ はP原子を中心としたF原子で構成される8面体の対称性を持つアニオンであり、 $(\text{PF}_6)^-$ となるので、TMTSF(tetramethyltetraselenafulvalene)分子は平均で+0.5価、つまり2分子に1個のホールを持つ。このときの電子状態を説明した手法が分子軌道を単位とした強束縛近似である<sup>[8]</sup>。伝導パスは分子軌道の重なりによってなされ、分子軌道が分子間で重なることで強束縛なエネルギーバンドを形成する。 $\text{TMTSF}_2\text{X}$ 塩のフェルミ面<sup>[9]</sup>を図1-5に示す。図のようにフェルミ面は $a^*$ 方向に開いているのがわかる。また、フェルミ面のうねりは比較的大きな $b^*$ 方向の移動積分による影響である。

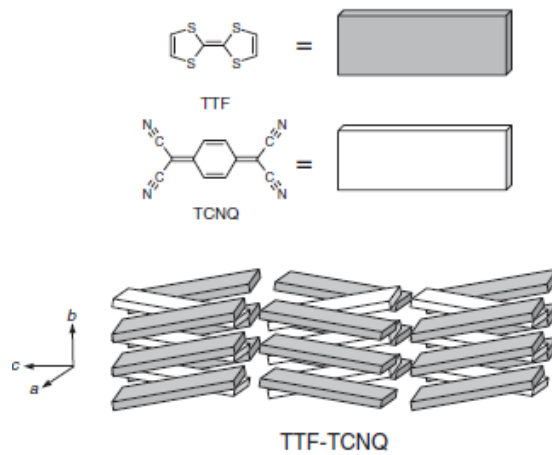


図 1-2 TTF-TCNQ の結晶構造の模式図<sup>[9]</sup>

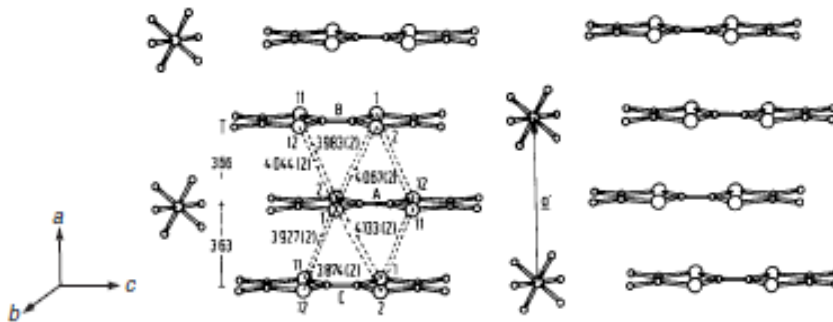


図 1-3 TMTSF<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の結晶構造(c 軸方向に長軸を持つ平面分子が TMTSF)<sup>[10]</sup>

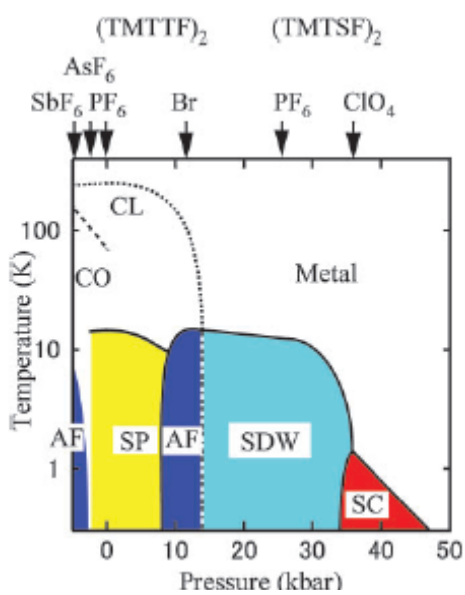


図 1-4 TMTSF 系と TMTTF 系の相図<sup>[11]</sup>

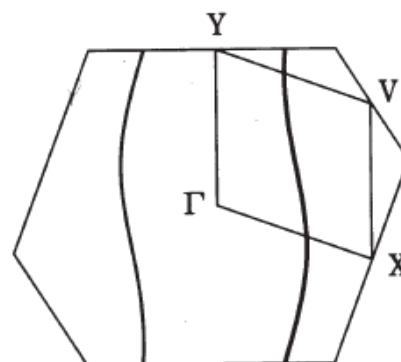


図 1-5 TMTSF<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> のフェルミ面<sup>[12]</sup>

このような分子性結晶に現れる伝導性への理解によって、その後の分子性結晶の物性研究の大きな展開が可能となった<sup>[7]</sup>。特に注目を集めた物質群が、今回我々が扱う(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X塩である。ドナー分子 BEDT-TTF[bis(ethylenedithio)-TTF]、図 1-1 (e)]は分子内のエチレン基の熱振動、位置的な乱れ (disorder) によって完全な平面構造とはならず、積層の仕方に自由度が生じ、分子式は同じでも様々な多形[図 1-6]<sup>[9]</sup>が存在することが知られている。また、カルコゲンである 8 個の S 原子の軌道が BEDT-TTF 分子面に大きな広がりを与えるために side-by-side 方向へも軌道の重なりが生じ、それにより 2 次元化しやすく、分子長軸方向の積層が多少ずれたとしてもカラム内での軌道の重なりが十分大きくなるため、優れた伝導性が期待できる分子である。図 1-7 に BEDT-TTF 系である  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> のバンド構造とフェルミ面を示す<sup>[13]</sup>。図 1-5 の TMTSF<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> のフェルミ面とは異なり、二次元的な閉軌道ができているのがわかる。ただ、実際にはトンネル効果のために伝導度はある程度の 3 次元性を持っている。

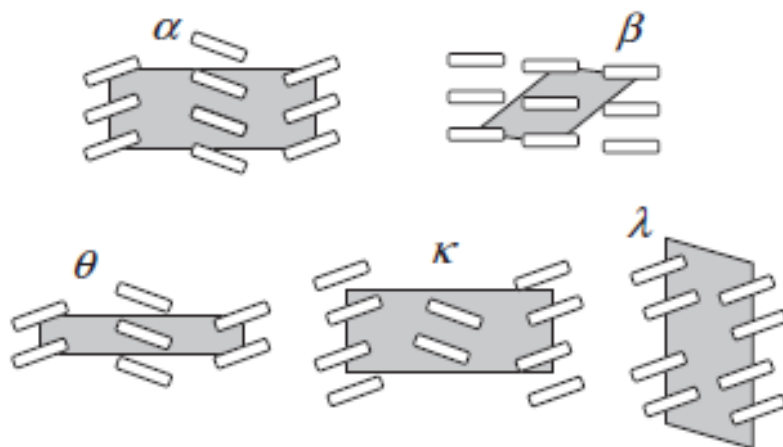


図 1-6 BEDT-TTF 分子の配列パターンの模式図<sup>[9]</sup>。  
白抜き長方形が BEDT-TTF 分子を示す。  
一般に結晶構造の区別はギリシャ文字によって表される。

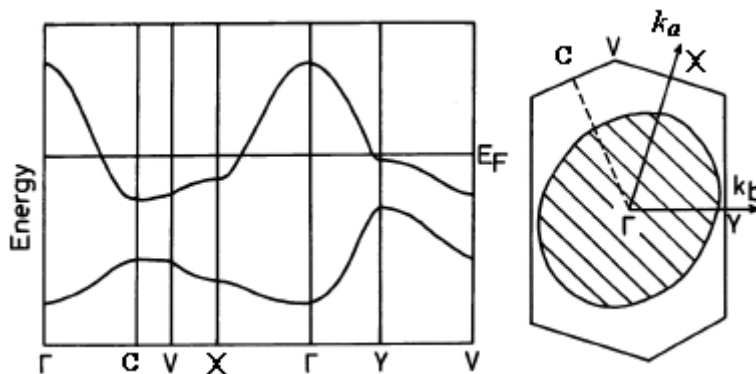


図 1-7  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> のバンド構造とフェルミ面<sup>[13]</sup>。  
なお、図中の記号は正しいものに修正してある。

さらに、BEDT-TTF 系では超伝導も観測され、この系で観測される超伝導は比較的超伝導転移温度  $T_c$  が大きいことが知られている。TMTSF 系以外で初めに超伝導が発見された物質は  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ ReO $_4$  であり<sup>[14]</sup>、この物質は  $P=4$  kbar で  $T_c=2$  K を示す。また、1984 年には図 1-7 に示した  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  において常圧下での超伝導が発見され、その後も BEDT-TTF 系では超伝導体が次々と発見されている<sup>[15]</sup>。

BEDT-TTF 系の物性は超伝導だけに止まらない。 $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  はグラフェンに次ぐ高圧下ゼロギャップ伝導体であり、多層状単結晶では世界初の快挙であった<sup>[16-21]</sup>。ゼロギャップ電子系はディラックコーンと呼ばれる円錐が向き合ったようなバンド構造を持ち、そのギャップゼロの点でエネルギー状態が特殊であることが知られている。その特殊性ゆえ、電子が質量ゼロのニュートリノのように振舞うことで、新奇の量子効果を示すと考えられており、発見から現在に至るまで精力的に研究が進められている。また、これとは異なるグループにより、BEDT-TTF 系において光誘起絶縁体-金属転移が報告<sup>[22]</sup>されており、これはモット絶縁体や電荷秩序状態などの凍結した電子を、フェムト秒パルス光照射により融解することで相転移を起こすというものである。

このような多様な物性を示す BEDT-TTF 系物質に加え、BEDT-TTF の中央の 4 個の S 原子を同じカルコゲンである Se 原子に置換した BEDT-TSF(BETS)も開発された<sup>[23]</sup>。この BETS 系では side-by-side 方向への軌道の重なりが BEDT-TTF より大きいため、より高い伝導性を示し、また数多くの有機超伝導体が発見されている<sup>[24]</sup>。さらに磁性と伝導性が競合する  $d-\pi$  系では、 $\lambda$ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$  において磁場誘起超伝導が発見されており<sup>[25]</sup>、これはゼロ磁場で絶縁体であるにもかかわらず、高磁場では超伝導が発現する現象で極めて興味深い。

このような背景の中で、新規物性を目指し、TTF や BEDT-TTF に化学修飾を施して新規ドナー分子を開発する試みは、現在も行われている。

## 1.3 金属・半導体・絶縁体 ～強相関電子系～

前節では BEDT-TTF 系での多形の存在や、観測される伝導性について簡単に紹介した。本節ではその系統性と、系で見られる特徴的な電子状態について原理的な側面から解説する。

### 1.3.1 バンド理論・バンド絶縁体

一般に絶縁体というと、バンド理論において理解されるバンド絶縁体が挙げられる。バンド理論は、パウリ原理から電子は他の電子と同じ状態をとることができないため、電子の存在が許される離散的なエネルギー準位が密に集合し、その幅で電子があたかも連続的なエネルギーを取り得るように振舞うという理論である。この中でバンド絶縁体は、価電子帯が完全に電子で占有され、伝導帯との間にエネルギーギャップが開いている状態、すなわちパウリ原理に従って、電子軌道にスピンの向きの異なる 2 個の電子が存在し、電子が局在する状態の物質をいう。バンド絶縁体ではフェルミ準位がエネルギーギャップ中に位置するので、電子励起に大きなエネルギーを要する。この状態ではたとえ電場をかけても、そのエネルギースケールでは励起をほとんど起こすことができないので物質は絶縁体として振舞う。一方、価電子帯に電子が完全に充填されていないものを金属と呼び、この状態に電場をかけると伝導帯上のフェルミ準位の電子は自由電子に励起する。そして、この自由電子が電流に寄与することで高い伝導性を示す。

また、半導体は一般的に金属と絶縁体の中間の性質を持つものとされ、エネルギーギャップが絶縁体より狭いものをいう。定量的な定義がないため、エネルギーギャップの大小で明確に絶縁体と半導体を分けることはできないが、例を示すと、シリコンのバンドギャップが約 1.17 eV、ゲルマニウムが約 0.67 eV、より大きなエネルギーギャップを持つとされるワイドギャップ半導体の窒化ガリウムでは約 3.39 eV となっているので、単純に半導体というエネルギーギャップが  $\sim 2$  eV の範囲のものを指すようである。

これまでバンド理論を元に絶縁体について解説をしてきたが、他の絶縁体の起源として、パイエルス不安定性、アンダーソン局在、モット転移、電荷秩序がある。パイエルス不安定性は 1 次元系において、電子格子相互作用を介して電子同士がペアになり、その結果波数  $Q = 2k_F$  の電荷密度波（電子密度の波と格子歪の波の混成波で、電荷密度が空間周期的に強弱を成している状態）が形成され、フェルミ面が消失する性質のことであり<sup>[26]</sup>、また、アンダーソン局在とは不純物などの乱れが大きくなると電子の波動関数が散乱され、入射波と反射波の干渉により、電子が空間的に局在し、絶縁化することをいう<sup>[7,27]</sup>。

今回我々が扱う BEDT-TTF 系物質は 2 次元系であり、この系で観測される、金属-絶縁体転移は主にモット転移を起源に持つものか、もしくは電荷秩序に起源を持つもの（半導体・半導体転移を含む）に区別される。そこで、バンド理論に基づき、それぞれの性質とそれらの相違について以下に詳しく解説する。



### 1.3.2 強相関電子系

バンド理論では一体近似、すなわち解析不可能な多体問題を避けるため、一電子に注目し、イオンからの引力や他電子によるクーロン斥力などの多体効果を平均、一体化して、一電子が感じる平均場ポテンシャルで近似する方法を採っている。この方法では確かにセルフコンシステントな計算から解を得るが、現実の物質内の電子は互いにクーロン相互作用を感じ、遍歴電子はそのクーロンエネルギー分だけ損をするはずである。つまり、電子相関を考慮することは極めて重要な要素であり、遍歴するほどエネルギー的に得であるキャリアの運動エネルギーと、局在して互いに距離を置くほどエネルギー的に得なクーロンエネルギーの競合により、キャリアの局在性、すなわち系の伝導性が決定される。バンド理論から金属と推定される系においても、電子相関が電氣的な性質を決めてしまうことがあり、このような有効クーロン相互作用が強いものを強相関電子系という。強相関電子系の例としては銅酸化物高温超伝導体、重い電子系、分子性導体の一部が挙げられる。このうち分子性導体に関していえば、その典型的なバンド幅  $W$  は 1 eV 以下であり、その値は銅酸化物より 1 桁近く小さい<sup>[28]</sup>。つまり、分子性導体は強相関性が現れやすい物質群といえる。

強相関電子系において、キャリアの運動エネルギーとクーロンエネルギーの競合を表したモデルが(1)式で表される Hubbard モデルである。

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} C_{i\sigma}^\dagger C_{j\sigma} + \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (1)$$

(1)式のハミルトニアンにおいて、 $C_{i\sigma}^\dagger$ 、 $C_{j\sigma}$ 、 $n_{i\sigma}$  は各々  $i$  サイトにおける  $\sigma$  のスピンを持つ電子の生成演算子、消滅演算子、数演算子を表し、 $t_{ij}$  は  $j$  サイトから  $i$  サイトへの移動積分 ( $W$  とは比例関係) を、 $U$  は on-site クーロン相互作用を表している。ここで各項の意味を定性的に考えると、第 1 項は  $j$  サイトから  $i$  サイトへの電子の跳び移りによるエネルギー、すなわち遍歴性を表しているといえる。一方、第 2 項は on-site に異なるスピンを持った電子が存在すると  $U$  だけエネルギー的に損をすることを示すので、これは局在性を表す項といえる。

#### モット転移・モット絶縁体

$U$  が  $t_{ij}$  に比べて大きい場合 ( $U \gg t_{ij}$ ) を考える。この場合には 1 サイトあたり、1 個の電子が存在する 1/2-filled を持つ系でさえ絶縁体となり得る。もし、クーロン相互作用  $U$  が  $t_{ij}$  に比べて十分小さければ ( $t_{ij} \gg U$ )、同一サイト上での 2 電子の存在は許され、電子は  $t_{ij}$  により電気伝導に寄与できるが、 $U \gg t_{ij}$  の場合では、既に 1 電子が存在するサイトに他の電子が来るには  $U$  だけのエネルギーが余分に必要になるため、電子はポテンシャルエネルギーを得しようと、同一サイト上の他の電子との共存を避け、各々が局在してしまう[図 1-8]。これにより系は絶縁化し、この状態にある物質をモット絶縁体という。また、金属相からモット絶縁体相に転

移すことをモット転移という。モット絶縁体はサイトのスピンはペアを組んでおらず、アップとダウンの自由度が残るので、伝導性だけでなく、磁性をも持つことが知られている。

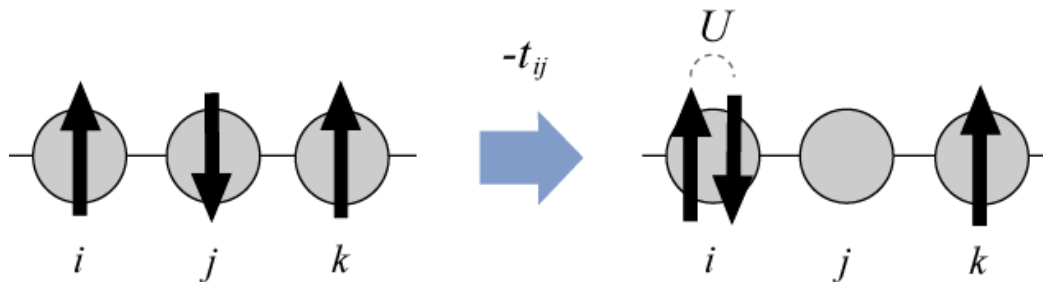


図 1-8  $t_{ij}$  と  $U$ 。  $U \gg t_{ij}$  であれば、電子は動かないほうがエネルギー的に得。

これまでの解説から、(1)式で示した Hubbard モデルのハミルトニアンは 1/2-filled の場合のみにしか系を絶縁状態にできないということになる。そして、多くの分子性導体のバンド充填は 1/4-filled である。しかし、1/4-filled と考えられる物質でもモット転移は起こる。それはサイトが 2 サイトずつペアになる時、すなわちダイマーになって基本単位とみなせる場合は、ダイマーあたり 1 電子存在することになり、1/2-filled 系と同様の扱いができるためである。この絶縁体をダイマーモット絶縁体<sup>[29]</sup>と呼び、特に  $\kappa$  相では現在でも精力的に研究が進められている<sup>[30]</sup>。

## 電荷秩序

ダイマー化の強い系では 1/4-filled と考えられる物質でもモット絶縁体を実現することを述べたが、実際にはダイマー化のない相（配列パターン）であっても絶縁化が起こり得る。これを考える際には intersite クーロン相互作用  $V$  を考慮しなければならない。そのため、(1)式を拡張した(2)式の拡張 Hubbard モデルのハミルトニアンを以後用いることにする。

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} C_{i\sigma}^\dagger C_{j\sigma} + \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{\langle ij \rangle} V_{ij} n_i n_j \quad (2)$$

ここで、 $n_i = n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}$  としている。空間配置にもよるが intersite クーロン相互作用  $V$  が大きい ( $U \gg t_{ij}$ ) と電子はサイトに局在する。これが広範囲で起こる電荷不均化という現象も観測されており、端的にいえば、電荷不均化は電荷密度が疎密を持って分布している状態である。これは電荷が rich な部分と poor な部分に分かれて存在することで、クーロンエネルギーを避けていることに由来する。この電荷不均化が規則正しく配列（整列するという）することでクーロンエネルギーを最大限回避し、安定化することが予測されており、このような現象を電荷秩序（Charge ordering、CO）、または電荷整列という。ここで、実際に 2 サイトあたり 1

電子存在する系、すなわち1サイトあたり-0.5価である系を仮定してみる。1サイトに1個電子が存在し、もう1サイトが空であれば、(2)式の第3項は  $n_i = -1$ 、 $n_j = 0$ 、すなわち  $n_i \times n_j = -1 \times 0 = 0$  となる。1サイトに電荷が-0.5、もう1サイトも-0.5 (uniform という) ならば、(2)式の第3項は  $n_i = -0.5$ 、 $n_j = 0.5$ 、すなわち  $n_i \times n_j = 0.25$  となる。また、1サイトに電荷が-0.8、もう1サイトは-0.2の状態を仮定すると  $n_i \times n_j = 0.16$  となる。つまり、電子が存在するサイトと存在しないサイトに分かれる、もしくは電荷に疎密が生じた方が uniform な状態よりエネルギー的には得ということがわかる。これを一般化して書けば、平均電荷を  $\langle n \rangle$ 、平均電荷からのずれを  $\delta$  として、

$$(\langle n \rangle - \delta)(\langle n \rangle + \delta) = \langle n \rangle^2 - \delta^2 < \langle n \rangle^2 \quad (3)$$

と表せる。この模式図を図 1-9 に示す。

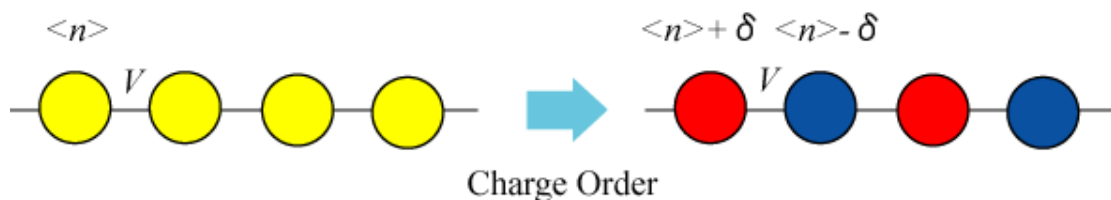


図 1-9 電荷秩序の模式図

電荷秩序の発生を証明するには、電荷がサイトに不均等に分布することと、周期的な秩序を形成することを見出す必要がある。この時、しばしば用いられる手法がラマン散乱分光と X 線回折である。ラマン散乱分光は分子内の 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、分子について電荷の rich、poor の価数を見積もることができる。また、X 線回折は得られた画像などの回折データから結晶構造を解析し、各分子の持つ電荷を結合長より見積もることで電荷の分布を決定できる。例えば、BEDT-TTF 分子では、TTF 部分の C=C、C-S 間の結合長から電荷分布を見積もることが可能である<sup>[31]</sup>。

ここまで電荷秩序、特にその電荷不均化について解説してきたが、現実の結晶では通常、 $V$  の異方性により様々な周期性のパターンを持つことが知られている<sup>[32]</sup>。この電荷分布の周期的パターンは単純に電荷秩序パターンと呼ばれるが、 $\theta$  相では複数のパターンの電荷秩序が結晶中でドメインを形成し、共存することで伝導性に関与するなど、その起源とそれが及ぼす物性は決して単純ではない。なお、 $\theta$  相における電荷秩序パターンについての詳細は後に記述する 1.6 分子性導体  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> の解説の際に示す。

## 1.4 電場応答 ～非線形伝導～

電場応答とはある系に外部から電場を印加して、その系の状態の変化を検出することを指す。その例として、材料・物性の観点からでは強誘電体の分極が挙げられ、身近なところでは液晶ディスプレイにおける液晶配向の制御も電場（電圧）による応答として扱われる。

この電場応答の研究の中で、今回我々が扱う現象は非線形伝導現象であり、特に我々は電場印加で励起状態を経て発現する固体の電子状態に興味を持っている。非線形現象とは「結果（出力）が原因（入力）となって回帰する現象」であり、たとえそれが小さな刺激であっても大きな応答が得られるところが興味深い。ゆえに、電場などの外部刺激で格子系、電子系が時間的・空間的にどのように変化するかを調べることは、機能性物質を扱う上でも大変重要である。そこで、まず非線形伝導現象の概要と分子性導体における研究例について順を追って説明する。

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もいえる。このような線形である  $I$ - $V$  特性 ( $V$ - $I$  特性) がオームの法則として実験的、経験的に知られている。また、このオームの法則をより物質・材料といった観点から記述すると  $j = \sigma E$  となり、電場を印加すると、それに比例した電流密度が生じ、その比例係数 (3次元ではテンソル) が伝導率であると解釈できる。すなわち、オームの法則は物質の伝導率、または抵抗率が、外部からもたらされた電位差や流れる電流値に依らないことを暗示している。そして、このオームの法則に従わない非線形な  $I$ - $V$  特性 ( $V$ - $I$  特性) を与える現象[図 1-10]、もしくは抵抗率がかける電圧や流れる電流に依存する現象を非線形伝導現象という。また、非線形伝導においてしばしば観測される、電流を大きくすると電圧が小さくなること (図 1-10 (b)の赤線の  $dV/dI < 0$  のような挙動) を負性微分抵抗 (Negative Differential Resistance, NDR)、または単純に負性抵抗という。そして、これとは逆の、 $I$ - $V$  特性における  $dI/dV < 0$ 、つまり物質にかかる電圧が大きくなると、流れる電流が小さくなることも負性抵抗と呼ばれている。

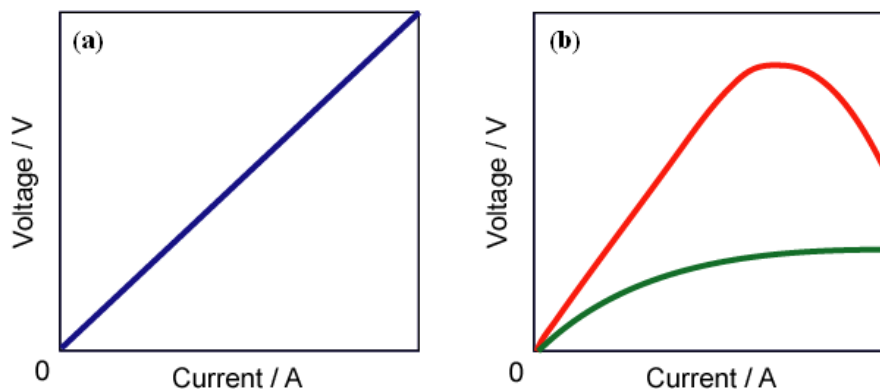


図 1-10 オームの法則に (a)従う線形伝導 と、(b)従わない非線形伝導の  $V$ - $I$  特性。

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  $dp/dT > 0$  という温度依存性を持つので、電流値を大きくすると、それに伴うジュール熱が発生し、その自己発熱によって見かけ上非線形な  $I$ - $V$  特性を与える。つまり、これは温度一定という前提が崩れてしまった結果であり、しいて言うなら熱効果による非線形伝導である。また、単一物質ではないが、熱効果ではない非線形伝導も存在する。その例がダイオードやトランジスタなどの PN 接合を用いたデバイスである。

加工の必要が無い無機の単一物質における非線形伝導は、電荷密度波のスライディングによるものが数多く研究されてきた<sup>[33]</sup>。一方で、分子性物質での非線形伝導はモット絶縁体 Cu(TCNQ)薄膜でのスイッチング現象の発見<sup>[34]</sup>により 1979 年に幕が上がる。このスイッチングを伴う非線形伝導は、高電場印加によって結晶中に一部中性種が発生し、完全電荷移動の絶縁体から、部分電荷移動の伝導体になったためと考えられている<sup>[1]</sup>。また、TCNQ の代わりに TNAP などの強いアクセプターを用いると、高電場印加を止めても低抵抗状態が持続するメモリー現象が観測されることが知られている<sup>[1,35]</sup>。

薄膜ではなくバルクでの分子性物質の非線形伝導の初期のものとしては、N-I（中性-イオン性）転移物質 TTF-CA (TTF-*p*-chloranil) の非線形伝導 ( $V_{th,77K} = 12$  kV/cm,  $V_{th,277K} = 3$  kV/cm) が挙げられる<sup>[36-38]</sup>。この物質では N-I 転移温度以下で低伝導状態から高伝導状態へのスイッチングを伴う非線形伝導が観測された。N-I 転移物質の電気伝導の起源は、ダイマー（ドナー・アクセプター対）を形成しそこねたソリトンが、ダイマーの激しい組み換えを起こしながら移動することによるものと、双極子モーメントを持った N-I ドメイン壁の移動と説明されている<sup>[39-41]</sup>。この解釈をもとに、観測される非線形伝導は電場による孤立ソリトン、ドメイン壁の雪崩的励起によって、高伝導の伝導パスが形成されたことによるもの、もしくは局所的な歪や静電気力による相互作用によって自由な運動が阻害されていた一部のソリトン、ドメイン壁が一定以上の電場によって運動可能となったためと考えられている。また、これと類似した非線形伝導として、Spin-Peierls 転移によってダイマー化を起こす分子性結晶 K(TCNQ) の非線形伝導 ( $V_{th,180K} = 8.3$  kV/cm) が発見された<sup>[42]</sup>。この物質では、顕微鏡下での高電圧印加と電圧印加時の赤外反射スペクトル、ラマンスペクトルによって、結晶中の伝導パスの形成が確認されている<sup>[43,44]</sup>。

その後はダイマー化の起こらないモット絶縁体や BEDT-TTF 系電荷秩序物質においても非線形伝導が観測された<sup>[45]</sup>。電荷秩序物質で観測された非線形伝導で最も大きな注目を集めた物質が、 $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CsCo(SCN)<sub>4</sub> のサイリスタ効果である<sup>[46]</sup>。この物質は電場により電気抵抗が 3 桁程度減少する巨大非線形伝導を示し、さらに半導体素子のサイリスタのような N 字型の  $I$ - $V$  特性と、直流電圧印加により交流電流を得ることができる直流交流変換機能を単一結晶で有している。そして、この巨大非線形の起源として実験的に示されているものが電荷秩序の融解である。Sawano らは同様に巨大非線形を示す類似物質  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CsZn(SCN)<sub>4</sub> において、電流を印加しながら、低温 X 線散乱実験を行ったところ、競合する二倍周期と三倍周期の電荷秩序パターンのうち、電流値を大きくするにつれて二倍周期の電荷秩序を表すスポット強度のみが小さくなっていることを発見した。この結果から、二倍周期の電荷秩序

の融解により結晶内で伝導パスのドメインが形成されたため、部分的な伝導性の向上が起き、非線形伝導が観測されたものと考えられている。また、 $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CsCo(SCN)<sub>4</sub> の直流交流変換（発振現象）に関しては、水晶振動子で得られる発振出力に類似した電流誘起格子歪、すなわちピエゾ効果によるものであると提案されている<sup>[47]</sup>。その後、 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> において電圧振動が観測され<sup>[48]</sup>、分子性有機結晶における発振現象は、その機構解明を含めて新しい研究課題となっている。

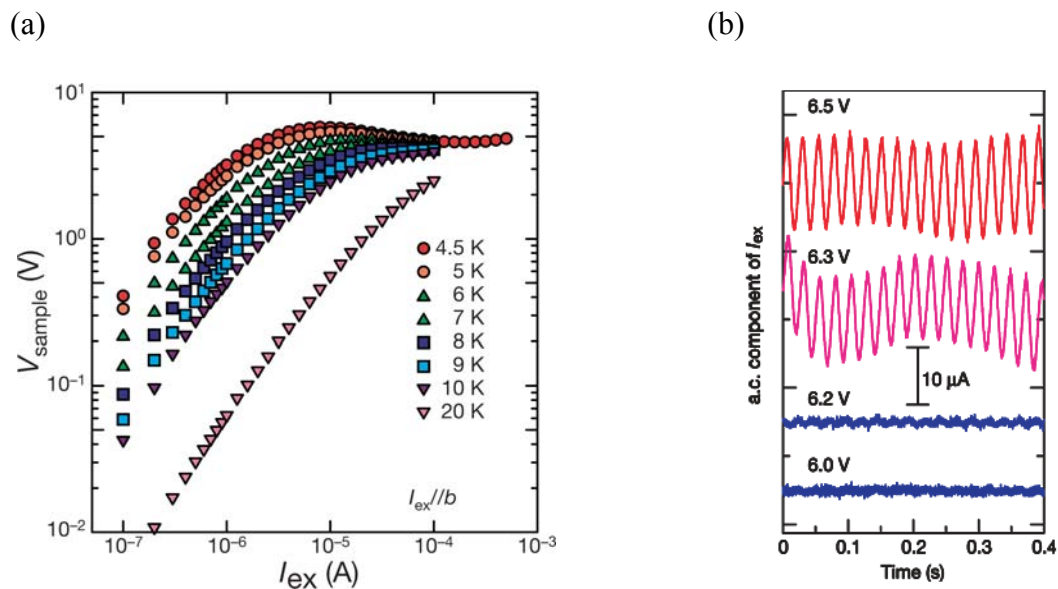


図 1-11  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CsCo(SCN)<sub>4</sub> の (a)非線形伝導  $V$ - $I$  特性 と (b)電流発振<sup>[46]</sup>

以上の電場により発現する物理現象に加え、本研究室の新関は 70 K 以下でチェッカーボードタイプの電荷秩序を形成する分子性導体  $\beta$ -(*meso*-DMeBEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> において、電場誘起準安定状態を発見した<sup>[49]</sup>。この状態は熱効果では発現されないため、本質的な電場効果によって誘起された電子状態として注目を集めている。

電荷秩序物質は低い閾電場のためにジュール熱による効果が小さく、本質的な電場効果による電子系、格子系の変化を議論できると期待されている。そして現在、電荷秩序の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続けられている。



## 1.5 分子性導体 $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$

分子性導体  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ は、BEDT-TTF[図 1-1 (e)]をドナー分子とするラジカルカチオン塩である。図 1-12 (a)に結晶構造を示す。ドナー (D) 分子 BEDT-TTF とアクセプター (A) 分子 PF $_6$ が  $a$  軸方向に各々別々に積層 (分離積層) しているのがわかる。この分子の組成は D $_2$ A 型であるため、BEDT-TTF 分子 1 個あたり平均で 0.5 個のホールを有している。結晶学的データとしては、斜方晶 ( $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) であり、空間群は室温で  $Pnna$ 、格子定数は  $a = 14.960(4)$ 、 $b = 32.643(7)$ 、 $c = 6.664(2)$  Å、 $V = 3254.6 \text{ \AA}^3$  である<sup>[50]</sup>。また、(b)、(c)に板状の単結晶の外形写真を示す。

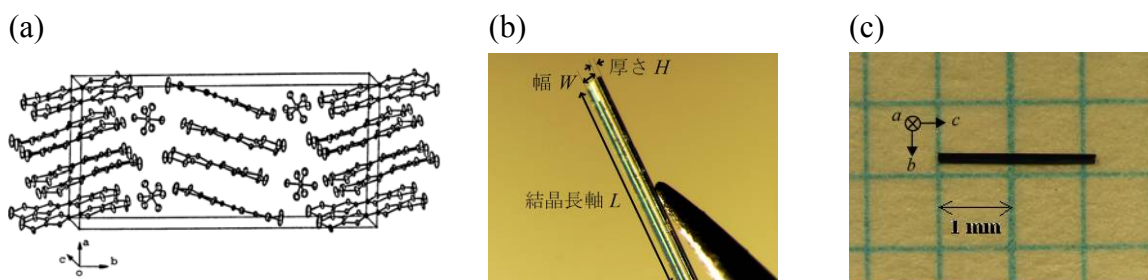


図 1-12  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の(a) 結晶構造<sup>[50]</sup>、(b),(c) 結晶の外形と方向。

はじめに結晶の外形と構造の関係を明確にしておく。結晶長軸方向  $L$  は  $c$  軸 (積層カラム間方向、side-by-side)、幅  $W$  は  $b$  軸 (伝導レイヤー間方向)、厚さ  $H$  は  $a$  軸 (ドナー積層方向) を指す。 $b$  軸方向はアニオンである PF $_6$  層 (絶縁層) を挟んでいるため、伝導面は  $ac$  面である。また、一般的に伝導面での物性を議論する場合は、伝導面を単に面内ということが多い。また、これに対して絶縁層を挟む方向は伝導面同士の間という意味で面間と呼ばれる。

拡張 Hückel 法により求めたバンド構造とフェルミ面、並びに重なり積分を図 1-13 に示す<sup>[51]</sup>。図では  $c$  軸方向にフェルミ面が開いていることから、 $c$  軸方向に大きな伝導性を持っていることがわかる。また、重なり積分は  $a1[100]$  と  $q[104]$  方向に比較的大きな値を持つため、 $a$  軸方向に zigzag の一次元鎖を形成している。以上より、この物質は擬二次元導体といえる。

実際に測定した電気抵抗率の温度依存性 (測定方法の詳細は第 2 章に譲る) を図 1-14 に、超格子の温度依存性<sup>[52]</sup>を図 1-15 に示す。文献[50]では既に抵抗率の温度依存性が測定されており、 $T = 297 \text{ K}$  で金属・絶縁体転移をすると報告されているが、図 1-14 で示されるように抵抗率の温度依存性は金属的挙動をとらない。また、低温  $90 \text{ K}$  での X 線構造解析により、長距離電荷秩序 (LRCO) を形成することが明らかになっている<sup>[53]</sup>。以上から、今後この転移を電荷秩序転移と呼ぶこととし、転移温度を  $T_{CO}$  とする。また、図 1-15 で示されているように、電荷秩序転移に伴い  $T_{CO}$  以下で  $c^*$  方向に 2 倍の超格子を形成する。

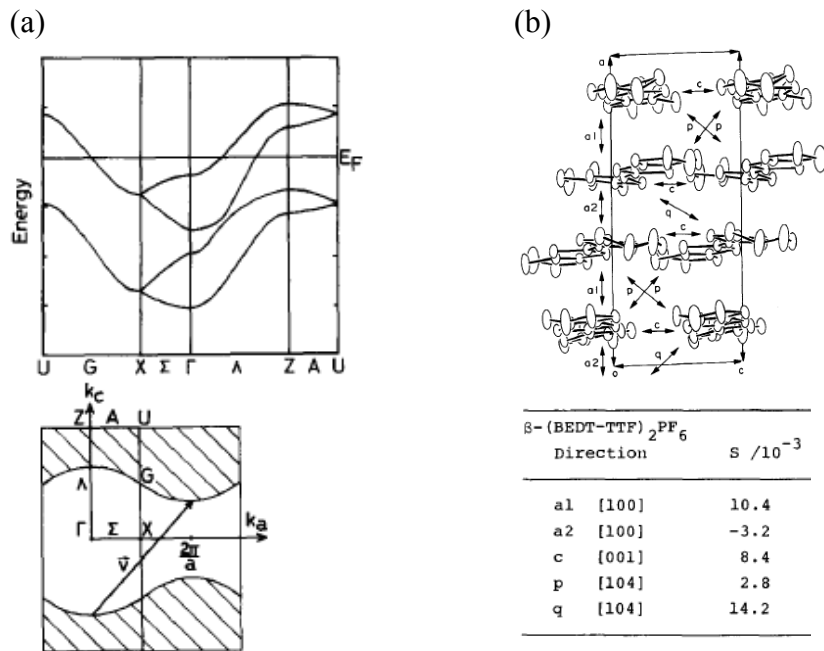


図 1-13  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の(a) バンド構造とフェルミ面、(b) 重なり積分<sup>[51]</sup>。

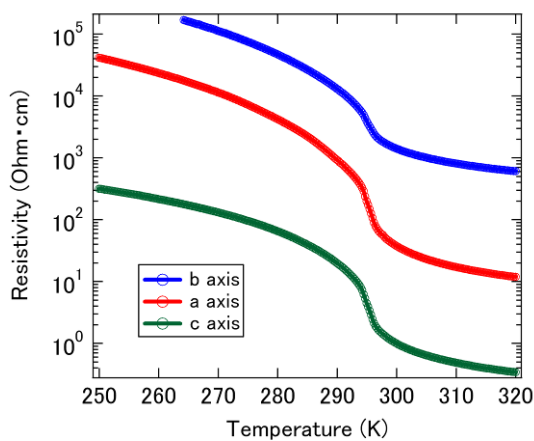


図 1-14  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の電気抵抗率の温度依存性

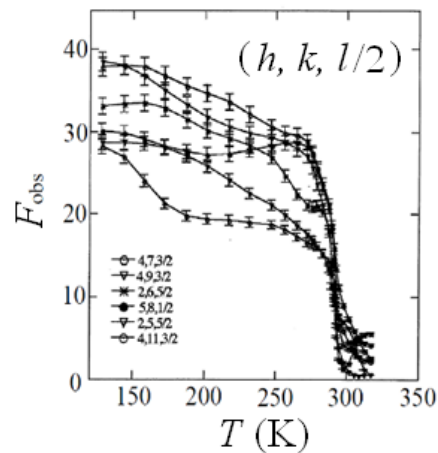


図 1-15  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の超格子の温度依存性<sup>[52]</sup>

電荷秩序化に伴い、BEDT-TTF 分子は 1 分子独立から 4 分子独立となり、空間群は  $P2_12_12$  になる。また、4 分子の電荷分布は  $+0.8 : +0.6 : +0.1 : 0$  となることが X 線構造解析から明らかになっている<sup>[53]</sup>。また、低温下でのラマン分光で  $\nu_2$  モードに起因するスペクトルが  $1491 \text{ cm}^{-1}$  と  $1547 \text{ cm}^{-1}$  に分裂することから、電荷不均化の発現が確認され、赤外分光から  $T_{CO}$  以上での電荷秩序のゆらぎの存在がわかっている<sup>[54]</sup>。

本研究室の浅野はこの物質の電場応答を調べ、 $a$  軸および  $c$  軸方向での非線形伝導と  $a$  軸方向での電流印加による電圧発振を発見した<sup>[55]</sup>。しかし、後に結晶の軸方向と外形の関係が事実と異なっていることが本研究室で確認されたため、本論文で改めて電場応答の実験とその議論を行うものとする。なお、文献<sup>[55]</sup>では幅  $W$  が  $a$  軸、厚さ  $H$  が  $b$  軸となっている。



## 1.6 分子性導体 $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub>

$\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> は  $\theta$  相の配列パターンを持つ電荷秩序物質である。はじめに  $\theta$  相における電荷秩序について簡単に解説する。

$\theta$  相は herringbone 構造という BEDT-TTF 分子が「ハ」の字型に配列した構造をしている。これにより、垂直方向の相互作用  $V_c$  と対角線方向の相互作用  $V_p$  が存在し、この2種の相互作用の関係により、 $\theta$  相が様々な電荷秩序パターン[図 1-16]をとり得ることがわかっている。以後、(2)式の拡張 Hubbard モデルのハミルトニアン<sup>[56]</sup>の第一項を無視して平均場近似を仮定した static limit を考える<sup>[56]</sup>。相互作用の大小関係によって図 1-17 (a)のような相図が描ける。 $U$  が大きいと uniform 相が安定となり、 $U$  が小さいと電荷秩序状態が安定になる。また、電荷は  $V$  の小さい方向に整列し、実際  $V_c$  よりも  $V_p$  が大きいと、vertical 相が安定となり、反対に  $V_p$  よりも  $V_c$  が大きいと horizontal 相が安定となる。 $V$  についての三角格子、すなわち  $V_p = V_c$  のときは 3CO と呼ばれる三倍周期相が安定する。この結果は  $t$  を考慮した近似においても成り立つことがわかっている<sup>[57]</sup>。さらに第2近接相互作用  $V'$  を加え、三角格子  $V_p = V_c = V$  とした相図は図 1-17 (b)のようになる。

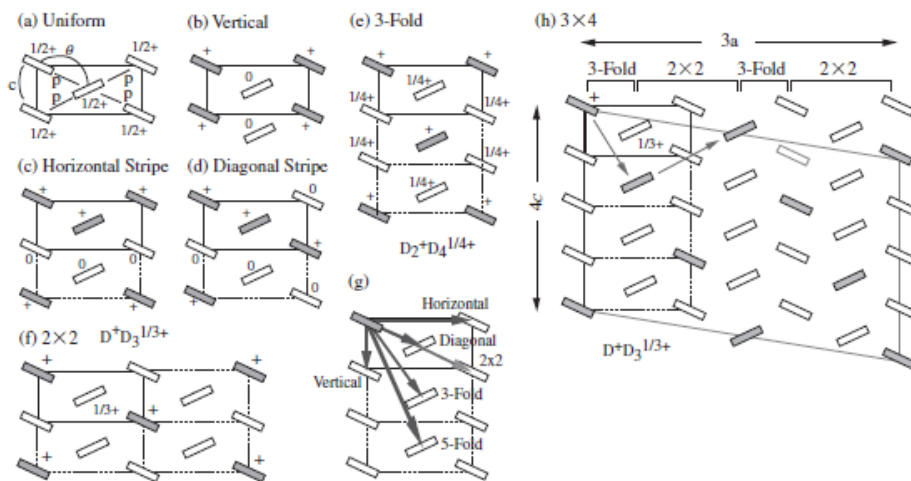


図 1-16  $\theta$  相の電荷秩序パターン。黒の矩形が rich を、白の矩形が poor を表す<sup>[56]</sup>。

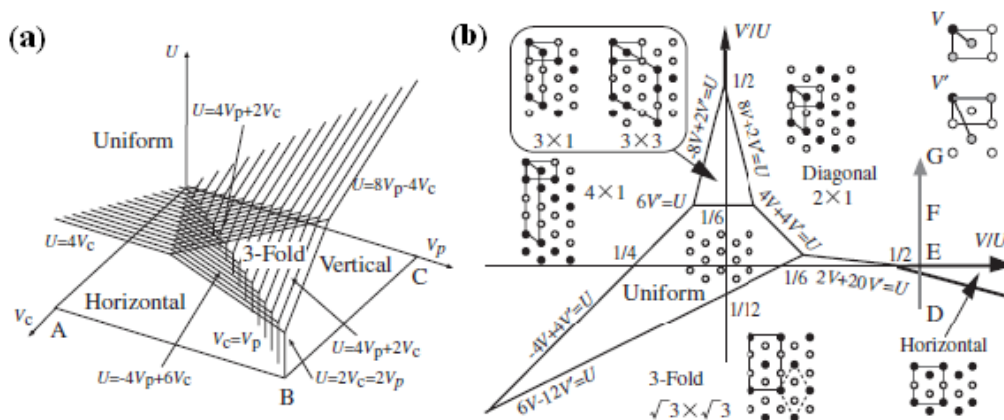


図 1-17  $\theta$  相の電荷秩序の相図 (a)  $V' = 0$ 、(b)  $V_p = V_c = V$  (三角格子) <sup>[56]</sup>

次に今回我々が用いる分子性導体  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> について解説する。この物質の結晶構造を図 1-18 に示す<sup>[58]</sup>。格子定数は 220 K で  $a = 10.21(1)$ 、 $b = 43.22(1)$ 、 $c = 4.58(1)$  Å ( $I222$ ,  $Z = 8$ )、90 K で  $a = 10.335(1)$ 、 $b = 43.250(1)$ 、 $c = 8.9183(2)$  Å ( $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$ ) となる。なお、結晶軸と外形の関係は、結晶長軸方向  $L$  は  $c$  軸、幅  $W$  は  $a$  軸、厚さ  $H$  は  $b$  軸である。この物質は一次転移温度  $T_{CO} = 190$  K で金属-絶縁体転移<sup>[49]</sup>をし、 $T_{CO}$  以下での電荷秩序パターンは horizontal 相 ( $q_2$  型) [図 1-16 (c)]であることが NMR<sup>[59]</sup>、X 線回折<sup>[60]</sup>、ラマン<sup>[61,62]</sup>などで明らかになっている。また、 $T_{CO}$  以上では  $3a \times 4c$  の超格子が観測され、三倍周期の電荷秩序相 ( $q_1'$  型) [図 1-16 (h)]の存在が確認されている。

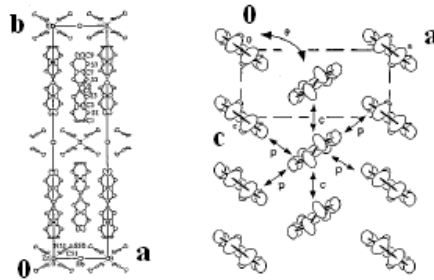


図 1-18  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> の結晶構造<sup>[58]</sup>

この物質では電気抵抗率と電子相に冷却速度依存性があることが報告されている [図 1-19]<sup>[63]</sup>。徐冷 (-1 K/min) では  $T_{CO} = 190$  K 以下で  $(0, 0, 1/2)$  の  $q_2$  型の電荷秩序を形成し絶縁化するが、急冷 (-10 K/min) では  $q_2$  型と  $(1/3, 0, 1/4)$  の  $q_1'$  型が競合し、低温まで相転移せず本質的不均一状態となる。また、 $q_2$  型の電荷秩序は電気抵抗上昇の主要因であることが知られている。

この物質の急冷時における非線形伝導は既に報告されている<sup>[64,65]</sup>。Nogami らは冷却速度-5 K/min で 100 K までサンプルを冷却し、電流を印加しながら放射光 X 線回折・散乱実験を行った。図 1-20 に示すように、電流値 1.0 mA 以上でサンプルの抵抗が減少し、それに伴い  $q_2$  型の超格子強度が急激に減少する。これは熱的に安定な  $q_2$  型の電荷秩序を電流によって抑制したことを意味している。

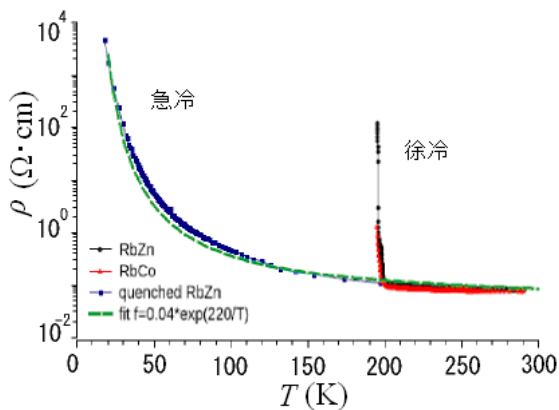


図 1-19  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> における抵抗率の温度依存性<sup>[63]</sup>

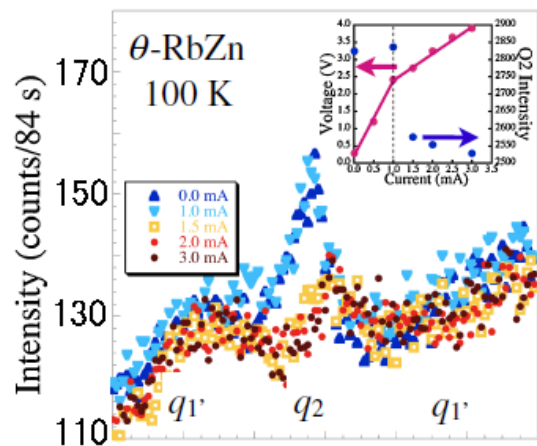


図 1-20  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> における超格子反射強度の電流依存性<sup>[65]</sup>

徐冷時における非線形伝導は本研究室の大塚によって研究され、スイッチング現象後に低抵抗状態が持続する準安定状態を観測したが<sup>[66]</sup>、この電場下での電子状態は解明されていない。そのため、本論文では電場下でのX線回折実験について議論していくこととする。なお、大塚の電場応答および抵抗測定の実験結果を図 1-21 に示す。

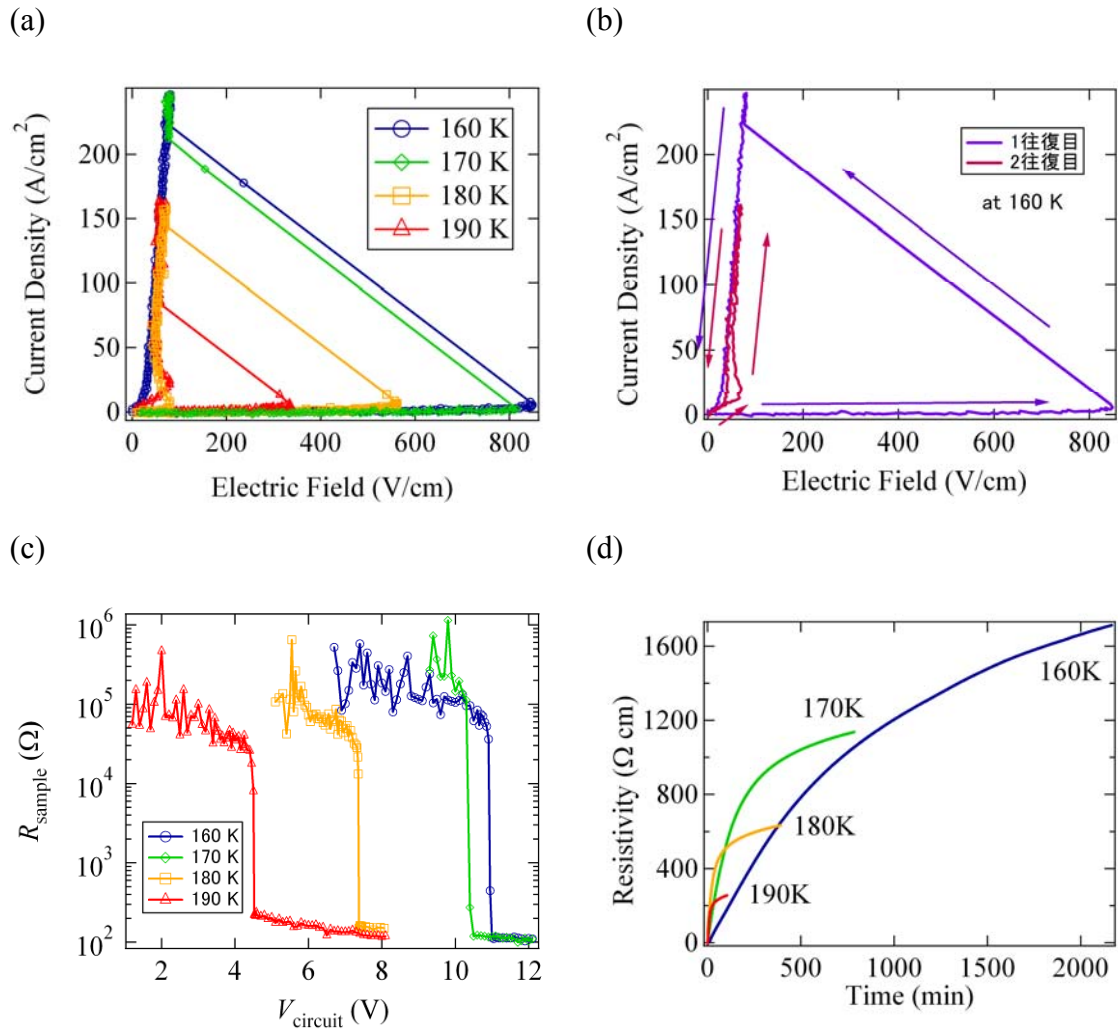


図 1-21  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub>における(a)  $c$  軸方向における徐冷時の  $j$ - $E$  特性、(b) 160 K での  $j$ - $E$  特性(c) 抵抗の回路電圧依存性、(d) 準安定状態からの時間緩和曲線<sup>[66]</sup>。

図 1-21 (d)のグラフで横軸の時間が対数プロットではないのは、電場印加後からどれくらいの時間をゼロにしているのかが明確ではなかったからである。おそらく、電場印加後から 1-10 min 後に測定を開始しており、その測定開始までの時間は各温度によって異なる。

## 1.7 研究目的

近年、分子性導体の分野では、強相関電子系における電荷秩序という物理現象が注目されている。電荷秩序は長距離クーロン相互作用、すなわち分子間のクーロン斥力を起源とし、温度低下に伴って短距離から長距離へと秩序の成長と、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生じる現象である。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<sup>[46]</sup>や、電場誘起準安定状態<sup>[49]</sup>、有機サイリスタ効果<sup>[46,47]</sup>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（ダブロン・ホロン）束縛対が、そのクーロンポテンシャルの障壁の高さが電場により変わることによって解離し、キャリアとなることにより電流に寄与するというモデル（Poole-Frenkel 効果の拡張[図 1-22]）がある<sup>[67]</sup>。このモデルにおいて、特に対数ポテンシャルで実験値との合致がよいと報告されており、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はこのモデルが適用できると考えられる。

しかし、電荷秩序系分子性導体において、負性抵抗や巨大非線形伝導といった物質の電気抵抗が急激に減少する領域での非線形伝導の起源は、

1. ジュール熱効果
  - 1-1. 結晶全体に熱が均質に発生する場合
  - 1-2. 結晶の一部に熱が発生し、結晶中の温度が不均質になる場合
2. 熱的（不可逆的）絶縁破壊
3. 2次元電荷秩序の集団輸送（集団励起）
4. 電荷秩序の融解
  - 4-1. 1本の伝導パス（フィラメント）の形成
  - 4-2. 複数の伝導パス（フィラメント）の形成
  - 4-3. 電荷秩序が大きなドメインで融解（電荷秩序相と uniform 相との共存）
  - 4-4. 電荷秩序が結晶全体で完全に融解（電荷秩序相から uniform 相へ電子系が変化）
5. 電荷秩序の緩み（電荷秩序の疎密強度（コントラスト）の減少）

など多数考えられるものの、その詳細は依然として明らかになっていない（3. 結果・考察に上記項目の詳細を記述する）。このような背景から、我々は新しい電子状態を電場によって創出することと、非線形伝導の機構解明を最終目的としている。具体的には電場印加による相制御や、文献[49]の電場誘起準安定状態の電子状態の解明が挙げられる。

今回は、2種類の電荷秩序系分子性導体を用いて巨大非線形伝導の機構解明を試みた。用

いた物質は  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> と  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> であり、前者は電気抵抗の上昇に寄与する 1 種類の電荷秩序パターンを持つ系であり、後者は高温では 1 種類の電荷秩序パターンを持つものの、低温では電気抵抗の上昇に寄与するものと寄与しないものの 2 種類の電荷秩序パターンが競合する系である。

前者をサンプルとして選択した理由は、室温で電荷秩序転移をするため測定が比較的容易な点とその電荷秩序転移に伴って超格子が形成される点、そして温度低下による電気抵抗の上昇が比較的緩やかなため、巨大非線形伝導観測時の熱の効果を議論しやすいという 3 つの利点があるからである。もし、温度低下による電気抵抗の上昇が急激な場合、転移温度に近い点で測定すると極端に電気抵抗値が高くなるため高電圧を要し、また転移温度に近い点で測定すると少量の熱の発生でも巨大非線形伝導が観測されうる。また、後者は電気抵抗の上昇に寄与する  $q_2$  型の電荷秩序が支配的な系（徐冷時）での電場印加による相制御を狙うとともに、準安定状態からの緩和が比較的長く、この状態での本質的な電子状態を調べることが可能であるという点から選択した。

本論文では  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> と  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> において観測された巨大非線形伝導の結果を示し、主に放射光施設を利用した電場下での X 線回折実験から、電場印加で発現する低抵抗状態の固体の電子状態について考察する。このような、放射光を用いて分子性導体の電場による励起状態を詳細に調べる試みは新しく、大変意義のある研究であると考えられる。

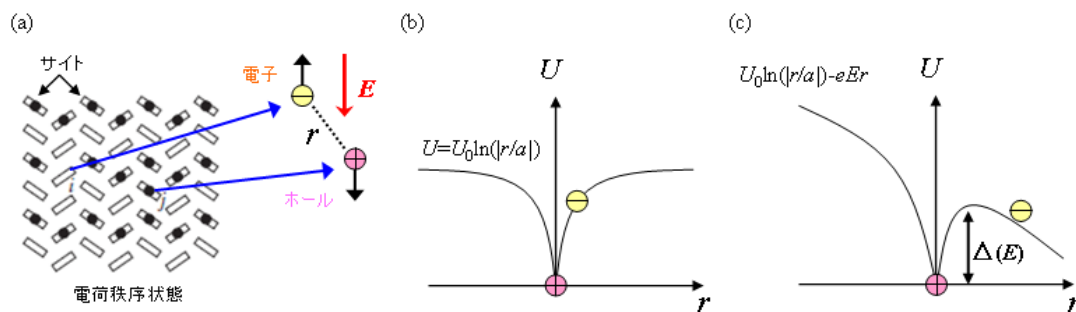


図 1-22 Poole-Frenkel 効果の拡張モデル<sup>[67]</sup>。(a) 電場による電子・ホール束縛対の解離、(b) 電場なし ( $E = 0$ ) の対数ポテンシャル、(c) 電場印加時の対数ポテンシャル。

## 参考文献

- [1] 斎藤軍治, 有機導電体の化学, 丸善 (2003).
- [2] H. Akamatu, H. Inokuchi and Y. Matsunaga, *Nature*, **173** (1954), 168.
- [3] F. Wudl, G. M. Smith and E. J. Hufnagel, *J. Chem. Chem. D, Chem. Comm.* **21**(1970), 1453.
- [4] John. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka and J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973), 948.
- [5] K. Bechgaard, C.S. Jacobsen, K. Mortensen, H.J. Pedersen and N. Thorup,  
*Solid State Commun.* **33** (1980) 1119.
- [6] D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault and K. Bechgaard, *J. Physique Lett.* **41** (1980), 95.
- [7] 福山秀敏, 日本物理学会誌 **63** (2008), 12.
- [8] T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito and H. Inokuchi,  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57** (1984), 627.
- [9] K. Murata, S. Kagoshima, S. Yasuzuka, H. Yoshino and R. Kondo,  
*J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006), 051015.
- [10] N. Thorup, G. Rindorf, H. Soling and K. Bechgaard, *Acta. Cryst. B* **37** (1981), 1236.
- [11] H. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006), 051003.
- [12] P. M. Grant, *J. Phys. Paris* **44** (1983) C3-847.
- [13] T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito and H. Inokuchi  
*Chem. Lett.* **1984** (1984), 957.
- [14] S. S. P. Parkin, E. M. Engler, R. R. Schumaker, R. Lagier, V. Y. Lee, J. C. Scott and  
R. L. Greene, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 270.
- [15] E. B. Yagubskii, I. F. Shchegolev, V. N. Laukhin, P. A. Kononovich,  
M. V. Karatsovnik, A. V. Zvarykina and L. I. Buravov., *JETP Lett.* **39** (1984), 12.
- [16] A. Kobayashi, A. Katayama, K. Noguchi and Y. Suzumura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004), 3135.
- [17] H. Kino and T. Miyazaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006), 034704.
- [18] N. Tajima, S. Sugawara, M. Tamura, Y Nishio and K. Kajita,  
*J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006), 051010
- [19] S. Katayama, A. Kobayashi and Y. Suzumura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006), 054705.
- [20] N. Tajima, S. Sugawara, M. Tamura, R. Kato, Y Nishio and K. Kajita, *EPL* **80** (2007), 47002.
- [21] N. Tajima, S. Sugawara, R. Kato, Y Nishio and K. Kajita, *Phys Rev. Lett.* **102** (2009), 176403.
- [22] S. Iwai, K. Yamamoto, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, H. Nakaya, Y. Kawakami, K. Yakushi,  
H. Okamoto, H. Mori and Y. Nishio, *Phys Rev. Lett.* **98** (2007), 097402.
- [23] R. Kato, A. Kobayashi, A. Miyamoto and H. Kobayashi, *Chem. Lett.* (1991), 1045.
- [24] H. Kobayashi, H. Cui and A. Kobayashi, *Chem. Rev.* **104** (2004), 5265.
- [25] S. Uji, H. Shinagawa, T. Terashima, T. Yakabe, Y. Terai, M. Tokumoto, A. Kobayashi, H. Tanaka  
and H. Kobayashi, *Nature* **410** (2001), 908.
- [26] 鹿児島誠一, 低次元導体(改訂改題), 裳華房 (2000).

- [27] 長岡洋介, 日本物理学会誌 **40-7** (1985), 489.
- [28] 鹿野田一司, 日本物理学会誌 **54-2** (1999), 107.
- [29] 妹尾仁嗣, 鹿野田一司, 福山秀敏, 日本物理学会誌 **58-11** (2003), 801.
- [30] K. Kanoda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006), 051007.
- [31] P. Guionneau, C. J. Kepert, G. Bravic, D. Chasseau, M. R. Truter, M. Kurmoo, P. Day, *Synth. Met.* **86** (1997), 1973.
- [32] H. Seo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69** (2000), 805.
- [33] G. Grüner, *Rev. Mod. Phys.* **60** (1988), 1129.
- [34] R. S. Potember, T. O. Poehler and D. O. Cowan, *Appl. Phys. Lett.* **34** (1979), 405.
- [35] R. S. Potember, T. O. Poehler, A. Rappa, D. O. Cowan and A. N. Bloch, *J. Am. Chem. Soc.* **102-10** (1980), 3659.
- [36] Y. Tokura, H. Okamoto, T. Koda, T. Mitani and G. Saito, *Phys. Rev. B* **38** (1988), 2215.
- [37] Y. Iwasa, T. Koda, S. Koshihara, Y. Tokura, N. Iwasawa and G. Saito, *Phys. Rev. B* **39** (1989), 10441.
- [38] Y. Iwasa, T. Koda, Y. Tokura, S. Koshihara, N. Iwasawa and G. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989), 2111.
- [39] T. Mitani, G. Saito, Y. Tokura and T. Koda, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984), 842.
- [40] N. Nagaosa, *Solid State Commun.* **57** (1986), 179.
- [41] Y. Tokura, S. Koshihara, Y. Iwasa, H. Okamoto, T. Komatsu, T. Koda, N. Iwasawa and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989), 2405.
- [42] R. Kumai, Y. Okimoto and Y. Tokura, *Science* **284** (1999), 1645.
- [43] Y. Okimoto, R. Kumai, E. Saitoh, M. Izumi, S. Horiuchi and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **70** (2004), 115104.
- [44] H. Kishida, T. Ito, A. Ito and A. Nakamura, *Appl. Phys. Express* **4** (2011), 031601.
- [45] R. Kumai and Y. Tokura, *Chem. Lett.* (1999), 765.
- [46] F. Sawano, I. Terasaki, H. Mori, T. Mori, M. Watanabe, N. Ikeda, Y. Nogami, and Y. Noda, *Nature* **437** (2005), 522.
- [47] T. Sumo, I. Terasaki, H. Mori and T. Mori, *Materials* **3** (2010), 2027.
- [48] K. Tamura, T. Ozawa, Y. Bando, T. Kawamoto and T. Mori, *J. Appl. Phys.* **107** (2010), 103716.
- [49] S. Niizeki, F. Yoshikane, K. Kohno, K. Takahashi, H. Mori, Y. Bando, T. Kawamoto and T. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008), 073710.
- [50] H. Kobayashi, T. Mori, R. Kato, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito and H. Inokuchi, *Chem. Lett.* (1998), 581.
- [51] T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, R. Kato and H. Kobayashi, *Solid State Commun.* **53** (1985), 627.
- [52] G. K. R. Senadeera, T. Kawamoto, T. Mori, J. Yamaura and T. Enoki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998), 4193.
- [53] Y. Nogami and T. Mori, *J. Phys. IV France* **12** (2002), 233.
- [54] Y. Ding and H. Tajima, *Phys. Rev. B* **69** (2004), 115121.

- [55] 浅野友徳, 東京大学大学院新領域創成科学研究科修士論文 (2010).
- [56] T. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** (2003), 1469.
- [57] M. Kaneko and M. Ogata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006), 14710.
- [58] H. Mori, S. Tanaka and T. Mori, *Phys. Rev. B* **57** (1998), 12023.
- [59] R. Chiba, H. M. Yamamoto, K. Hiraki, T. Nakamura and T. Takahashi, *Synth. Met.* **120** (2001), 919.
- [60] M. Watanabe, Y. Noda, Y. Nogami and H. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004), 116.
- [61] K. Yamamoto, K. Yakushi, K. Miyagawa, K. Kanoda and A. Kawamoto, *Phys. Rev. B* **65** (2002), 085110.
- [62] K. Suzuki, K. Yamamoto and K. Yakushi, *Phys. Rev. B* **69** (2004), 085114.
- [63] M. Abdel-Jawad, I. Terasaki, H. Mori and T. Mori, *Phys. Rev. B* **80** (2009), 085104.
- [64] T. S. Inada, I. Terasaki, H. Mori and T. Mori, *Phys. Rev. B* **79** (2009), 165102.
- [65] Y. Nogami, N. Hanasaki, M. Watanabe, K. Yamamoto, T. Ito, N. Ikeda, H. Ohsumi, H. Toyokawa, Y. Noda, I. Terasaki, H. Mori and T. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010), 044606.
- [66] 大塚悠希, 東京大学大学院新領域創成科学研究科修士論文 (2011).
- [67] T. Yamaguchi, T. Konoike, K. Enomoto, M. Nishimura, T. Terashima, S. Uji and H. M. Yamamoto, *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006), 136602.



## 2. 実験方法

この章では実験装置および実験方法を記す。

### 2.1 電解結晶成長

$\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の単結晶は定電流電解法によって得ることができる[図 2-1]。100 mL の三角型セルの陽極側にドナー分子 BEDT-TTF (東京化成) を 70 mg、陽極と陰極に支持電解質 TBA・PF<sub>6</sub> (Tetrabutylammonium hexafluorophosphate) を 350 mg ずつ、計 700 mg 入れた。セル内を不活性ガスであるアルゴンガス雰囲気にし、溶媒として 1.1.2-TCE(trichloroethane) を 100 mL 加え、スターラーで攪拌し、Pt 電極を 2 cm ほど浸した。その後、槽温度 303 K に保った恒温槽内にセルを設置し、定電流電源 (YAZAWA) を用いて 0.25  $\mu$ A の定電流を流し続けた状態で静置した。2 週間後、析出した黒色板状単結晶を取り出した。また、本物質には多形の存在が確認されているため<sup>[1]</sup>、X線回折により格子定数を調べ、 $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> であることを確認した。

また、 $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> は本研究室の吉兼により合成されたものを使用した。

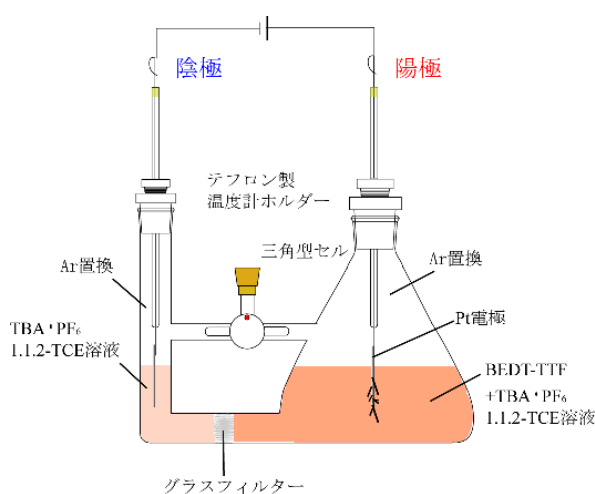


図 2-1 電解結晶成長の模式図

### 2.2 X線結晶構造解析

X線による低温下結晶構造解析データ収集は Mo-K $\alpha$ 、 $\lambda = 0.71069$  Å、18 kW の線源を用いて Mercury II CCD システム (Rigaku) および、Crystal Clear ver. 1.4.0 (Rigaku) を使用した。また、冷却方法は窒素ガス吹付けである。結晶構造は結晶構造解析プログラムの Crystal Structure ver. 3.8.2 (Rigaku) を用いて直接法により求め、最小二乗法により精密化した。軸と外形の関係は四軸型 X線回折計 AFC7R (Rigaku) と測定ソフトウェア WINAFC (Rigaku) を用いて調べた。

## 2.3 電気抵抗測定

電気抵抗を測定する際は、測定方法として二端子法と四端子法がある。抵抗を求める際は測定で得られたサンプルの電位差と流れる電流値の比をとればよいが、サンプルの電位差を得る方法によって計算される電気抵抗の値は異なる。端的に言えば、サンプルそのものの電位差を測定する方法が四端子法で、サンプルそのものを含めた電圧降下の原因となるサンプル周辺の電位差を測定する方法が二端子法である[図 2-2]。はじめに二端子法から解説する。

二端子法は測定対象から 2 本の端子が出ており、回路の電位差と電流値を読み取って抵抗を計算する方法である。端子 2 本で測定できるため、結晶への端子付けが容易に行える他、リード線の数が少ないので GM 冷凍機などの金属の伝熱を利用する低温測定において有利な点や、小さい結晶でも測定できるという利点がある。また、欠点としては、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、リード線の抵抗値  $R_{Lead}$  やサンプルとの接触抵抗  $R_C$  のような未知の値も含んでしまい、金属や超伝導といった高伝導の物質本来の電気抵抗を正確に測定できないことが挙げられる。

一方、四端子法は電流測定端子と電位測定端子を分割している。並列回路では抵抗の高い電路より低い電路のほうが大きい電流が流れるため、サンプルの抵抗  $R_{Sample}$  より十分大きな内部抵抗  $R_V$  を持つ電圧計 ( $R_V \gg R_{Sample}$ ) を並列に接続すれば、リード線の抵抗  $R_{Lead}$  やサンプルとの接触抵抗  $R_C$  を無視できる上に、電圧計側の電路にはほとんど電流は流れない。そのため電流計で読み取った電流値がサンプルに流れた電流値そのものと考えてよい。四端子法はこの原理を利用したもので、金属や超伝導物質などの低抵抗のサンプルの測定に適している。欠点としては、高抵抗のサンプルの測定には上記の理由から不向きであるといえる。

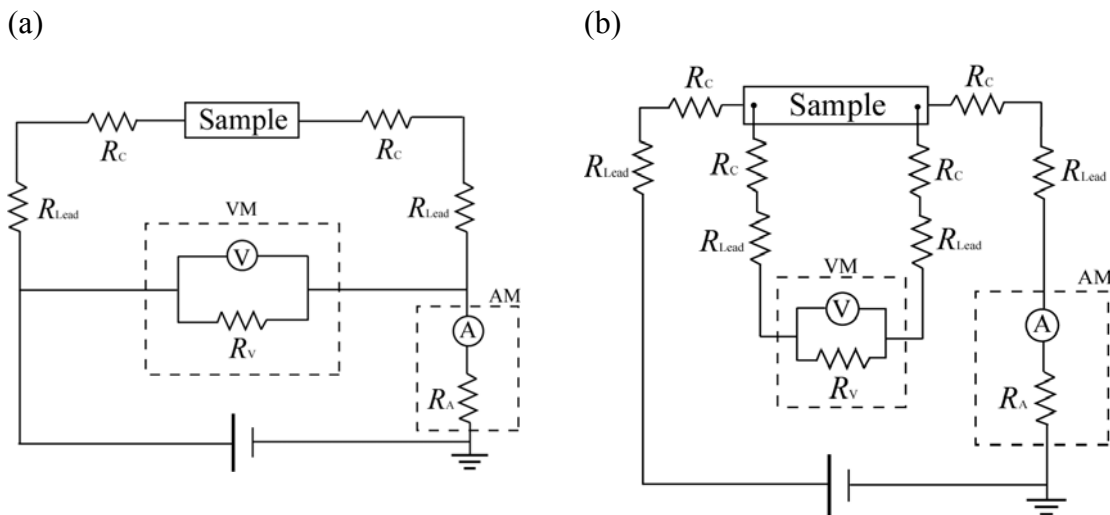


図 2-2 (a) 二端子回路、(b) 四端子回路

次にサンプルへの端子の取り付け方について解説する。 $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$  の典型的なサンプルサイズは対応する格子定数  $a$ ,  $b$ ,  $c$  の順に  $0.005(H) \times 0.01(W) \times 0.03(L)$  mm $^3$  であり、

$\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> は  $0.02(W) \times 0.005(H) \times 0.03(L)$  mm<sup>3</sup> である。このサイズの結晶に二端子あるいは四端子取り付け。端子は何れの実験でも  $\phi 15$   $\mu$ m の金線（田中電子工業）を選択し、導電性ペーストでサンプルと金線を接着した。ここで、 $L$  もしくは  $W$  方向の抵抗値を測定する際は、結晶中の電流密度の場所依存性を抑えるために、サンプルのエッジをカバーするように導電性ペーストを接着した。また、 $H$  方向の測定の際は、両面の大部分にペーストを塗り広げた。なお、利用できる導電性ペーストはカーボンペースト (Dotite XC-12, JEOL 日本電子) と銀ペースト (D-500, 藤倉化成) があるが、収縮率を考慮し、単純な電気伝導測定においてはカーボンペーストを用いた。以下の銀ペーストを用いた実験についての記述では、その際にその旨を示すこととする。また、どちらの導電性ペーストにおいても ethylene glycol mono-n-butyl ether acetate（東京化成）を溶媒として使用した。

最後に低温装置について解説する。一般に、分子性導体は熱収縮率が高く脆いため、冷却の際には徐冷が求められる。また、サンプルの温度ムラを防ぐ工夫や、温度計の位置にも注意を払わなければならない。今回、低温下電気抵抗測定の際は、交流四端子伝導度計 HECS 994C 型（扶桑製作所）と PPMS (Physical Properties Measurement System, Quantum Design) を用いた。それぞれについて以下にその詳細を記述する。

### 交流四端子伝導度計 HECS 994C 型（扶桑製作所）

この装置の冷却は He 液面からの温度勾配を利用している。He ベッセル中に温度計（熱電対あるいは cernox 抵抗温度計）を取り付けたサンプルロッドを下降させることで温度を制御する[図 2-3]。また、温度ムラを防ぐため、サンプルと温度計は金属製のシールドで覆ってある。この装置での測定は四端子法が可能で、同時に 4 サンプルまで測定することができる。可能な交流電流の周波数域は 3.375 - 27 Hz である。

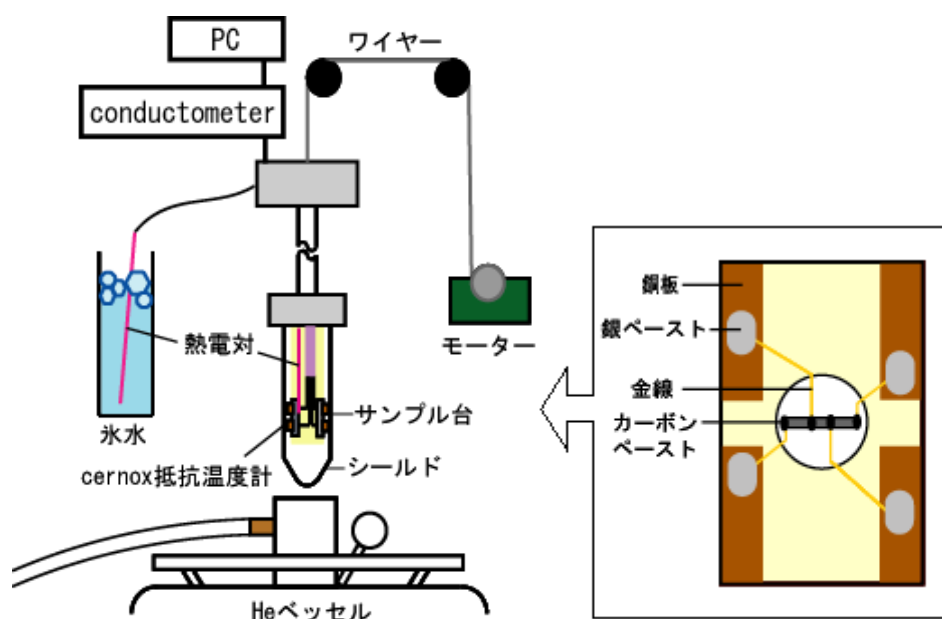


図 2-3 交流四端子伝導度測定装置、およびサンプル基板の模式図

## PPMS (Physical Properties Measurement System, Quantum Design)

PPMS では冷媒として液体 He を使用し、標準仕様で温度範囲 1.9 – 400 K の温度制御が可能である。また、内部の超伝導マグネットを利用して 9 T まで磁場を印加できる。

### 2.4 誘電応答

誘電率は二端子キャパシタンス法で測定した。図 2-4 のように銀ペーストを電極として金線をサンプル両面に固定し、インピーダンスアナライザー (Agilent Technologies 4294A) により等価並列キャパシタンス  $C_p$  と損失係数  $D$  の測定を行った。測定は銀ペーストで覆われた部分の極板面積 ( $L \times W$ ) と極板間距離  $H$  を用いて複素誘電率の実部  $\epsilon'$  と虚部  $\epsilon''$  を算出した。また、周波数は 1 kHz ~ 1 MHz を用いた。

$$\epsilon' = \frac{H \times C_p}{(L \times W) \times \epsilon_0}$$

$$\epsilon'' = \epsilon' \times D \quad (4)$$

$$\epsilon_0 = \text{真空の誘電率} (= 8.854 \times 10^{-12} [\text{F/m}])$$

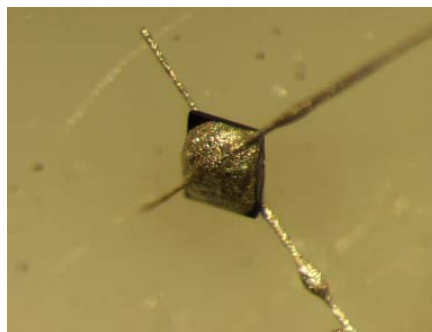


図 2-4 端子付け方法

また、冷却は図 2-5 に示す液体 He クライオスタットを用いた。断熱真空のガラスデュワーを二重に配置し、cernox 抵抗温度計付サンプルホルダーを下端に取り付けたロッドを内デュワーに挿入する。サンプルホルダーは銅製のシールドで覆い、温度ムラを防止している。測定手順としては、

1. 内デュワー内をロータリーポンプで真空引きするか、窒素ガス置換する。
2. 予冷も兼ねて外デュワーに液体窒素を満たす。
3. 1で真空引きした場合、窒素ガス置換する。
4. He ガスを内デュワー内にフローする。
5. 液体 He を内デュワー内に少量トランスファーする。
6. 内デュワー内をロータリーポンプで真空引きする。

である。これにより極低温での測定が可能となる。この低温装置の特長は冷却速度、および自然昇温速度が遅いため、物性の変化を詳細に収集することができる点にある。今回は過程 1 において水の影響を抑えるために真空引きを採用している。

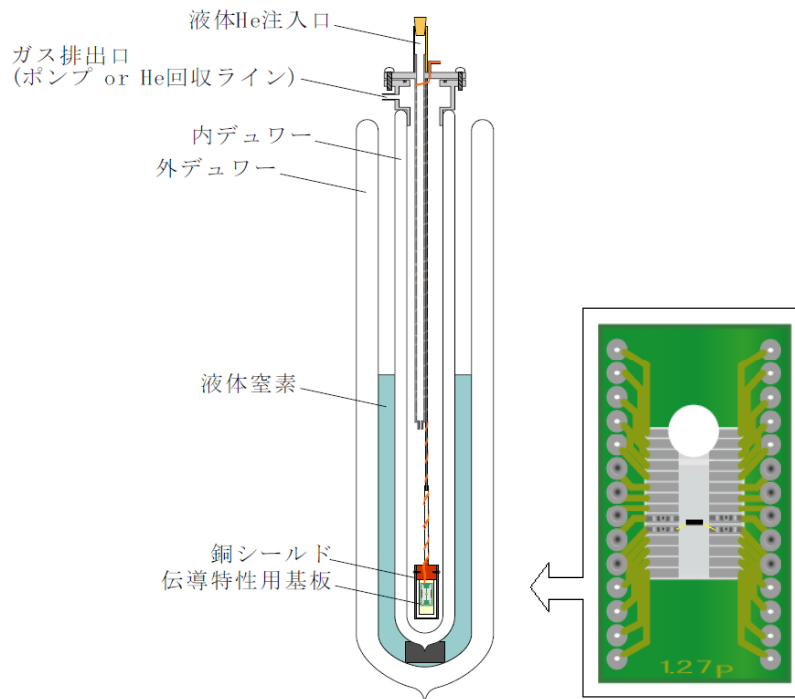


図 2-5 液体 He クライオスタットと基板

## 2.5 電場応答 ～非線形伝導測定～

非線形伝導の測定には電圧制御と電流制御の2つのモードがある。以後、電圧制御の電流と電圧の関係を表したものを  $I$ - $V$  特性、電流制御のそれを  $V$ - $I$  特性とする。2つのモードのうち、電圧制御は非定常・非平衡状態を観測するが、電流制御は定常・非平衡状態を観測する。また、一般に電圧が電流に対して1価の関数になるものが多いため、電流制御が望ましいとされているが、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確立されていないため、両モードで測定する必要がある。

電圧制御においては、サンプルだけの回路に対して  $I$ - $V$  特性を測定しようとする、サンプル電圧  $V_{\text{Sample}}$  に対して多価な  $I$ - $V$  特性のために、電圧印加による電流の制御が不可能となる。そこで、サンプルと直列にある大きさの負荷抵抗を接続することで、回路全体の  $I$ - $V$  特性は底上げされ、回路電圧  $V_{\text{Circuit}}$  に対して1価の関数とすることができる。この回路全体の  $I$ - $V$  特性を電圧制御で測定して記録した後、負荷抵抗分の  $I$ - $V$  特性を引くことでサンプル電圧  $V_{\text{Sample}}$  を横軸とした  $I$ - $V$  特性に換算できる[図 2-6]。

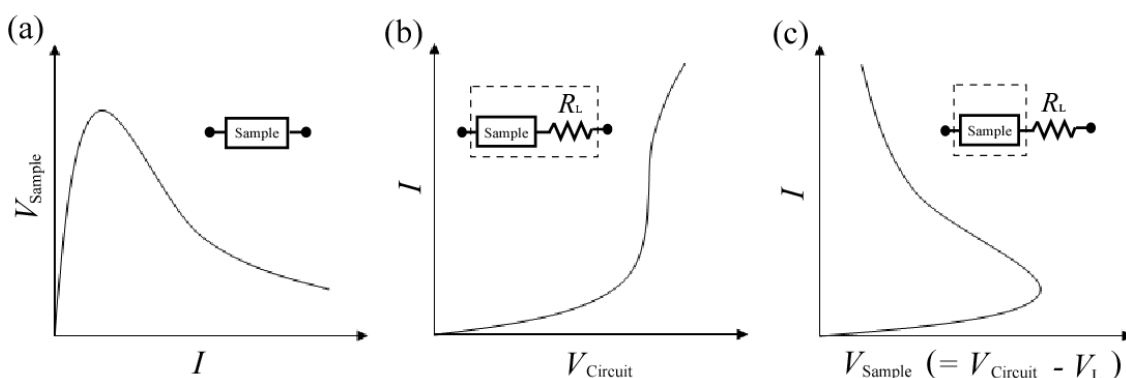


図 2-6 (a) 電流制御  $V_{\text{Sample}}$ - $I$  曲線、(b) 電圧制御  $I$ - $V_{\text{Circuit}}$  曲線、(c) 電圧制御  $I$ - $V_{\text{Sample}}$  曲線

実験の測定回路を図 2-7 に示す。電圧制御では二端子法、電流制御では擬似四端子法を用いている。ソースメーターは Keithley model 2611 と Keithley model 2612 を使い、測定の際に印加する電圧、電流によるジュール熱がサンプルを破損することのないように、比較的短い単一矩形パルスを一定間隔で印加した。具体的には、パルス幅 (on-time) を 5 - 10 msec 程度に、パルス間隔 (off-time) を 1 ~ 3 sec に設定した。これは完全な周期関数ではないが、Duty 比 (全時間における on-time の比) にすれば ~ 1 % 程度である。また、非線形伝導現象において、電圧印加からサンプル電圧の変化までに msec オーダーの遅れがあることが知られているので、デジタルオシロスコープ (Tektronix DPO4054) を使い、電位の時間変化をモニターした。なお、サンプル電圧は図 2-8 のようにパルスの終点付近を読み取っている。

なお、後に詳細を述べるが、 $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$  における電場下 X 線回折実験では Duty 比 50 % の連続パルスを用いている。

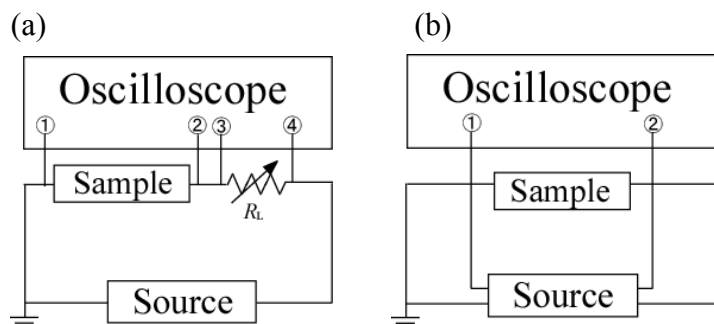


図 2-7 (a) 電圧制御用回路、(b) 電流制御用回路

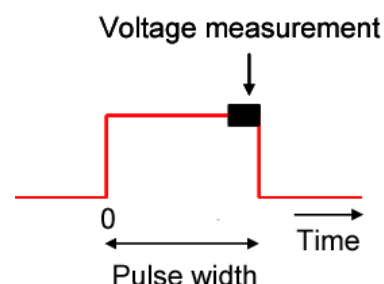


図 2-8 印加する単一矩形パルス

低温装置は 2.4 誘電応答の実験の際と同様の液体 He クライオスタットを用いた[図 2-5]。基本的な測定手順は前述の通りであるが、 $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ は  $T_{CO}$  が室温付近であり、このサンプルでの非線形伝導実験では 200 K 付近まで冷却できれば十分である。従って過程 2 まで行った。また、サンプル周りの影響が大きく現れる誘電応答の測定とは異なり、非線形伝導実験では内デュワー内を真空引きするか窒素ガス置換するかで温度下降速度を制御できる (0.2 – 0.8 K/min)。

また、 $\theta$ -(BEDT-TTF) $_2$ RbZn(SCN) $_4$  に関しては低温装置として 2.3 電気抵抗測定で解説した交流四端子伝導度計 HECS 994C 型を用い、追試を行った。

## 2.6 電場下 X 線回折 (XRD)

電場下での X 線回折は以下の 2 種類の実験設備で行った。 $\theta$ -(BEDT-TTF) $_2$ RbZn(SCN) $_4$  は当研究室の Mercury II CCD システム (Rigaku) を、 $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$  は放射光施設 (KEK-Photon Factory BL-8A) を用いた。

### Mercury II CCD システム (Rigaku)

$\theta$ -(BEDT-TTF) $_2$ RbZn(SCN) $_4$  の電場下 X 線回折はこの装置を使用し、また、これは 2.2 X 線結晶構造解析で解説したものである。この装置は固定  $45^\circ$   $\chi$  ゴニオメータを装備しているため、 $\chi$  は  $45^\circ$  に固定されている。なお、 $2\theta$  は  $5 \sim 110^\circ$ 、 $\phi$  は  $-20 \sim 300^\circ$ 、 $\omega$  は  $2\theta \pm 90^\circ$  稼動可能である。また、コリメータは最も小さい  $\phi$  0.3 mm のものを使用した。これには 2 つの意味がある。1 つは電場応答時に測定する際に、結晶のサイズをできる限り小さくし、端子 (金線) 間を狭めてサンプル抵抗を可能な限り小さくする必要があるためである。もう 1 つは、端子や導電性ペーストが照射された X 線にかからないようにするため、すなわちバックグラウンドを抑えるためである。実際のサンプルのマウント方法を図 2-9 に示す。



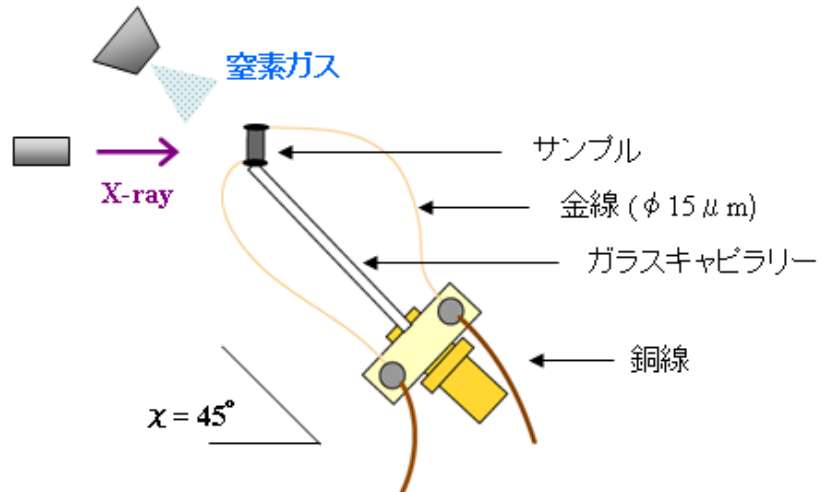


図 2-9 サンプルのマウント方法

冷却方法は窒素ガス吹付けである。 $\theta$ -(BEDT-TTF) $_2$ RbZn(SCN) $_4$ は徐冷時  $T_{CO} = 190$  K 以下で  $q_2$  型の電荷秩序に由来する超格子を形成する。これを  $q_2$  スポットというが、この  $q_2$  スポットは第 1 章で述べたように  $c^*$  方向に現れる。このスポットを X 線写真中でより鮮明に観測するため、 $c$  軸方向が入射 X 線と垂直になるようにサンプルをガラスキャピラリーに対して  $45^\circ$  の角度になるようにマウントしている。導電性ペーストはカーボンペーストを用い、金線とサンプルを接着してから、ガラスキャピラリー上に同じカーボンペーストを接着剤としてマウントするが、この時に接着面積は最小に止めている。なぜなら、カーボンペーストに含まれているポリマーの熱収縮によりサンプルに負圧効果が生じ、結晶の構造転移が妨げられることを防ぐためである<sup>[2]</sup>。また、金線はキャピラリー根元付近に接着したユニバーサル基板をターミナルとして、銀ペーストで銅線と接着している。これにより、銅線の重みによる結晶のずれを防ぐことができる。なお、サンプルのサイズはバックグラウンドを抑えるため、 $c$  軸方向が  $250 \mu\text{m}$  程度の結晶を使用している。本研究室の大塚はサンプルを  $100 \mu\text{m}$  程度にしなれば非線形伝導は起こらないと文献[2]中で報告しているが、厳密に言えば端子間  $250 \mu\text{m}$  でも非線形伝導は観測され得る。しかし、端子間を広げれば広げるほど抵抗が高まって高電圧が必要となり、サンプルが破損するリスクが高まることは事実である。

電場印加は電圧制御で行い、パルス幅は  $5 \text{ msec}$ 、負荷抵抗は  $1.5 \text{ k}\Omega$  とした。冷却は  $-0.5 \text{ K/min}$  の速度で行い、 $180 \text{ K}$  で露光時間  $32 \text{ sec}$  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、印加後の回折写真の撮影を行った。

## 放射光施設 (KEK - Photon Factory BL-8A)

$\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ は放射光施設 (KEK-Photon Factory BL-8A) を利用した。X 線のエネルギーは  $12.4 \text{ keV}$  ( $1 \text{ \AA}$ ) 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。なお、測定およびデータ処理は Rigaku Rapid AUTO (Rigaku) を使用している。また、冷却方法は He



ガス吹付けである。基本的なマウント方法は Mercury II CCD システム (Rigaku) のときと同じであるが、放射光施設では  $\chi$  は  $45^\circ$  に固定されていないので、ガラスキャピラリーと  $c$  軸が平行になるようにマウントした[図 2-10 (c)]。このとき平行になりすぎると、 $b^*$ 方向の反射が広く観測されないので、結晶を少し傾けている。また、露光時間は $\sim 5$ 分程度とした。

3. 結果・考察にて詳細を記述するが、結晶への電流印加によって非線形伝導が観測され、サンプル電圧が時間に依って変化し、ある時間経過すると一定電圧に収束することがわかっている。パルス幅とパルス間隔を含めたすべての時間が露光時間に等しければ、電場印加の無い状態と印加している状態、または高抵抗と低抵抗の混合状態を観測することになる。そこでサンプル電圧が低電圧に収束した状態、すなわち低抵抗状態のみの電子状態を議論するために、チョッパーを用いて入射 X 線を印加電流と同期し、サンプルへの X 線照射を制限するようにした[図 2-10 (a)、(b)、(d)]。こうすることで低抵抗状態のみの X 線写真を撮影することができる。なお、印加電流の Duty 比は 50 %、入射 X 線は 25 %となっている。また、これにより露光時間は約 1/4 になるが、電場印加有無それぞれの条件を揃えるために電場印加なしの場合でもチョッパーを入れた。

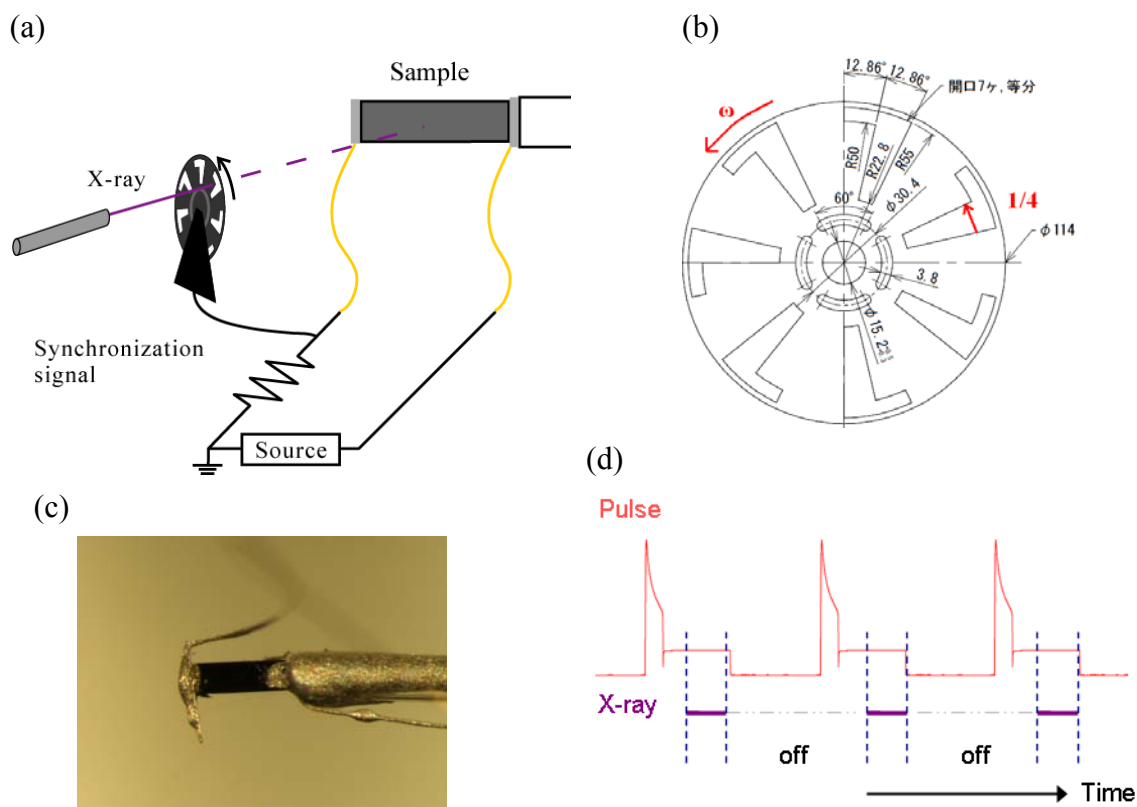


図 2-10 (a) チョッパー模式図、(b) チョッパーリール  
(c) サンプルのマウント方法、(d) 電流パルスと X 線の同期

## 2.7 顕微ラマン分光

顕微ラマン分光は電場印加時のラマンスペクトルを観測する準備段階として行った。測定は物性研究所光学測定室の顕微ラマン分光システム RENISHAW RAMASCOPE[図 2-11]、ソフトウェアとして WiRE 2.0 (RENISHAW) を使用した。文献[3]では He-Ne レーザーを用いているが、今回は装置の都合上 Ar<sup>+</sup>レーザー (514 nm) (昭和オプトロニクス) を用いた。また、冷却は顕微用 He クライオスタット (OXFORD) [図 2-11]を用いた。これは He を冷媒とし、金属の熱伝導を利用してコールドヘッド部分にマウントしたサンプルを冷却するものである。このため、サンプルはコールドヘッドと直接接触させるか、あるいは熱伝導の良い物質との間で間接的に接触させることが望ましい。今回は、電場下顕微ラマン分光実験を見据え、コールドヘッド部分にサンプル台として銅板を接触させ、その上に電気絶縁性の高い厚さ 0.2 mm の PET 板をカーボンペーストで接着し、その上に端子である金線の付いたサンプルをグリースで固定した。なお、温度制御部分はコールドヘッドとコールドエンドに挟まれており、この部分とコールドヘッドには温度勾配が生じるため、予め Pt 抵抗温度計を用いて温度校正を行っている。



図 2-11 顕微ラマン分光システムと顕微用 He クライオスタット

### 参考文献

- [1] X. Bu, I. Cisarova, P. Coppens, B. Lederle and M. J. Naughton, *Acta Cryst. C* **48** (1992), 516.
- [2] 大塚悠希 東京大学大学院新領域創成科学研究科修士論文 (2011).
- [3] Y. Ding and H. Tajima, *Phys. Rev. B* **69** (2004), 115121.

### 3. 結果・考察

#### 3.1 $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>

##### 3.1.1 X線結晶構造解析

電解結晶成長により作製した結晶が  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> であるかを確認し、結晶軸と外形の関係性を明らかにするために、AFC-7R / Mercury II CCD システム (Rigaku) および、WinAFC / Crystal Clear ver. 1.4.0 (Rigaku) を用いて X 線回折を行い、格子定数を決定した。

また、低温での結晶構造解析を行い、結晶学的に独立な 4 個の BEDT-TTF 分子の電荷の分布を図 3-1 と(5)、(6)式<sup>[1]</sup>より求めた。なお、結晶学的データを表 3-1 に記載しておく。外形と結晶軸の関係は 1.5 分子性導体  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> で述べた通りで、幅  $W$  が  $b$  軸、厚さ  $H$  が  $a$  軸である。

表 3-1  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の結晶学的データ

Crystal data	293 K	128 K
Formula	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> F <sub>6</sub> P <sub>1</sub> S <sub>16</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> F <sub>6</sub> P <sub>1</sub> S <sub>16</sub>
Formula weight	914.27	914.27
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	<i>Fmna</i>	<i>F21212</i>
$a / \text{\AA}$	14.999(3)	14.6642(18)
$b / \text{\AA}$	32.718(6)	32.523(4)
$c / \text{\AA}$	6.6755(12)	13.2256(16)
$\alpha / \text{deg}$	90.000	90.000
$\beta / \text{deg}$	90.000	90.000
$\gamma / \text{deg}$	90.000	90.000
$V / \text{\AA}^3$	3276.0(11)	6307.6(13)
<i>Z</i> value	4	8
$R [I > 2\sigma(I)]$	0.0527	0.0420
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0523	0.0415
$R_w [I > 2\sigma(I)]$	0.1152	0.0915
GOF	0.832	0.640

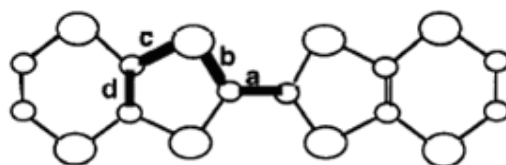


図 3-1 BEDT-TTF 分子の結合<sup>[1]</sup>

$$\delta = (b + c) - (a + d) \quad (5)$$

$$Q = 6.347 - 7.463 \times \delta \quad (6)$$

図 3-2 のように 293 K では結晶学的に独立な分子は 1 個で電荷の分布は+0.5、つまり時間・空間平均としては均一な uniform 相であるが、 $T_{CO}$  以下低温 128 K では 4 分子独立となり、それぞれの電荷分布は、

$$\rho_1 : \rho_2 : \rho_3 : \rho_4 = 0.38 : 0.92 : 0.04 : 0.66 \quad (7)$$

となる。つまり、図 3-2 中の分子①、③が poor に、②、④が rich になる。従って、電荷秩序パターンは図 3-3 (b)、(c) のようになる。分子間の相互作用を見積もるため、拡張 Hückel 法で分子軌道を求め、重なり積分  $S$  から移動積分  $t$  を計算した。その結果を表 3-2 に示す。なお、 $t$  と  $S$  には  $t = ES$ 、 $E = -10.0$  eV という関係が知られている<sup>[2]</sup>。

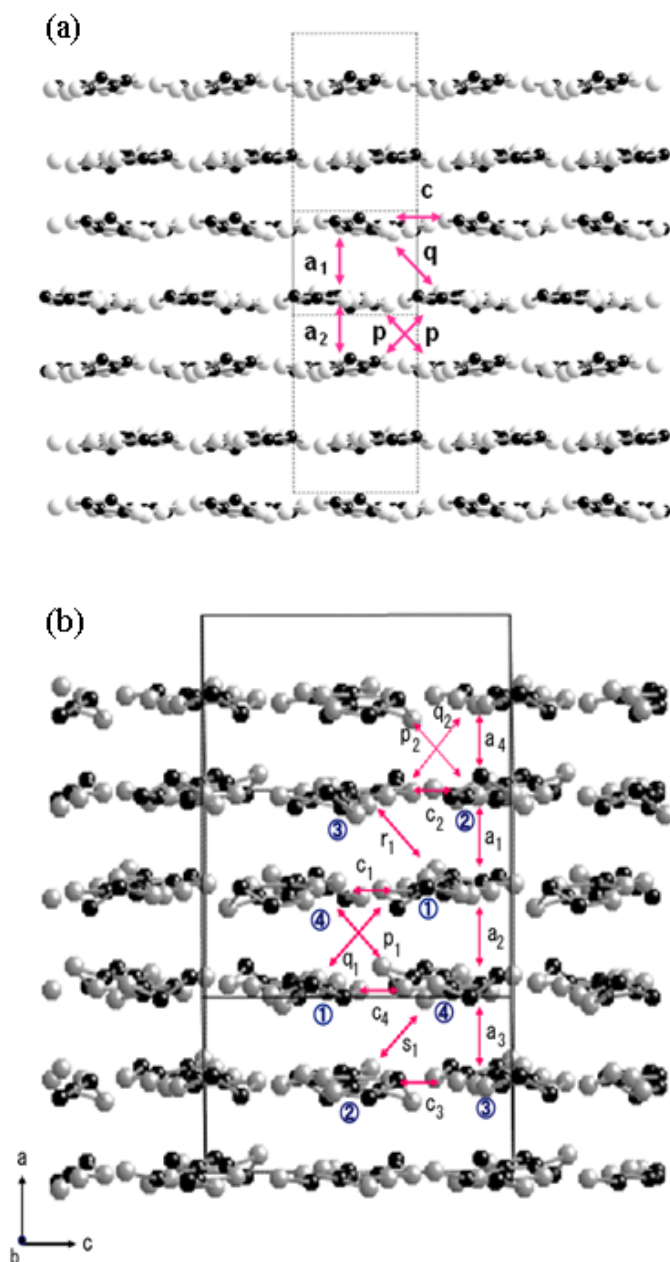


図 3-2  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の分子配列[(a) 293 K、(b) 128 K]と相互作用の名称。

表 3-2  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の移動積分  $t$

293 K		128 K	
相互作用	$t / 10^{-2}$ eV	相互作用	$t / 10^{-2}$ eV
a <sub>1</sub>	-10.2	a <sub>1</sub>	5.2
a <sub>2</sub>	3.7	a <sub>2</sub>	10.1
c	-8.4	a <sub>3</sub>	4.1
p	-2.6	a <sub>4</sub>	10.4
q	-14.1	c <sub>1</sub>	6.4
		c <sub>2</sub>	7.3
		c <sub>3</sub>	8.5
		c <sub>4</sub>	10.4
		p <sub>1</sub>	-2.8
		p <sub>2</sub>	-2.9
		q <sub>1</sub>	-2.5
		q <sub>2</sub>	-2.5
		r <sub>1</sub>	18.6
		s <sub>1</sub>	10.8

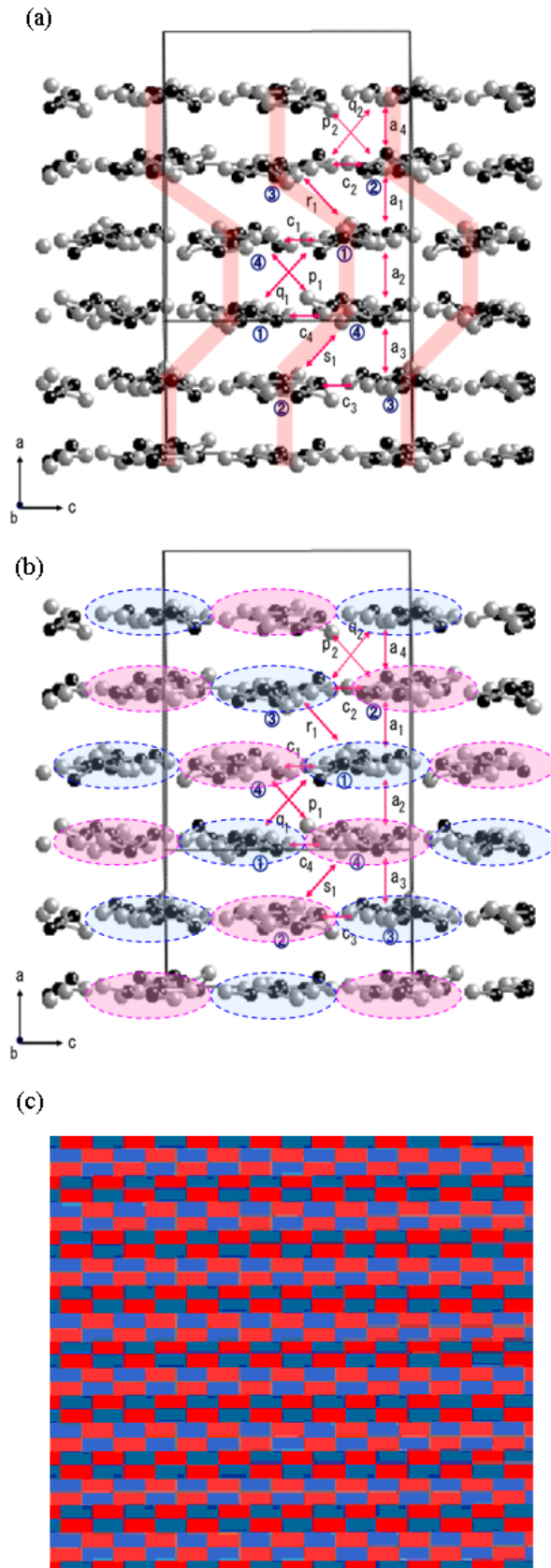


図 3-3  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$  の(a) zigzag の伝導パス、(b) 電荷秩序パターン (赤円が rich、青円が poor)、(c) 電荷秩序パターンの模式図 (赤が rich、青が poor)。

表 3-2 の室温での結果は図 1-13 の重なり積分とほぼ一致しており、 $a_2$ 、 $q$  が比較的大きい。また、低温 128 K では  $a_2$ 、 $a_4$ 、 $c_4$ 、 $r_1$ 、 $s_1$  が比較的大きい。以上の結果から伝導パスの主鎖が zigzag の鎖を形成しているのがわかる[図 3-3 (a)]。この結果は文献[3]と一致している。

### 3.1.2 電気抵抗測定

電気抵抗測定は、交流四端子伝導度計 HECS 994C 型（扶桑製作所）と PPMS（Physical Properties Measurement System, Quantum Design）を使用した。

まず、PPMS を使用してサンプルの異方的伝導性を測定した。その結果を図 3-4 に示す。ここで、 $a$  軸方向、 $b$  軸方向は擬似四端子法で、 $c$  軸方向は四端子法で同時に測定している。なお、測定の際はジュール熱効果を抑えるため、 $10 \mu\text{A}$ 、 $95 \text{ mV}$  を上限値としている。また、交流四端子伝導度計 HECS 994C 型を使用し、擬似四端子法で  $c$  軸方向の電気抵抗を測定した結果を図 3-5 に示す。ここで、電気抵抗率はサンプルのサイズ（四端子法の場合の端子間距離は、電圧端子のペースト間距離）と電気抵抗から計算して求めた。

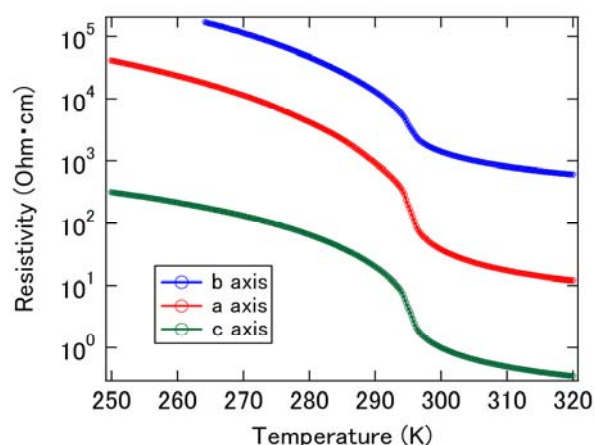


図 3-4  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$  の電気抵抗率の温度依存性

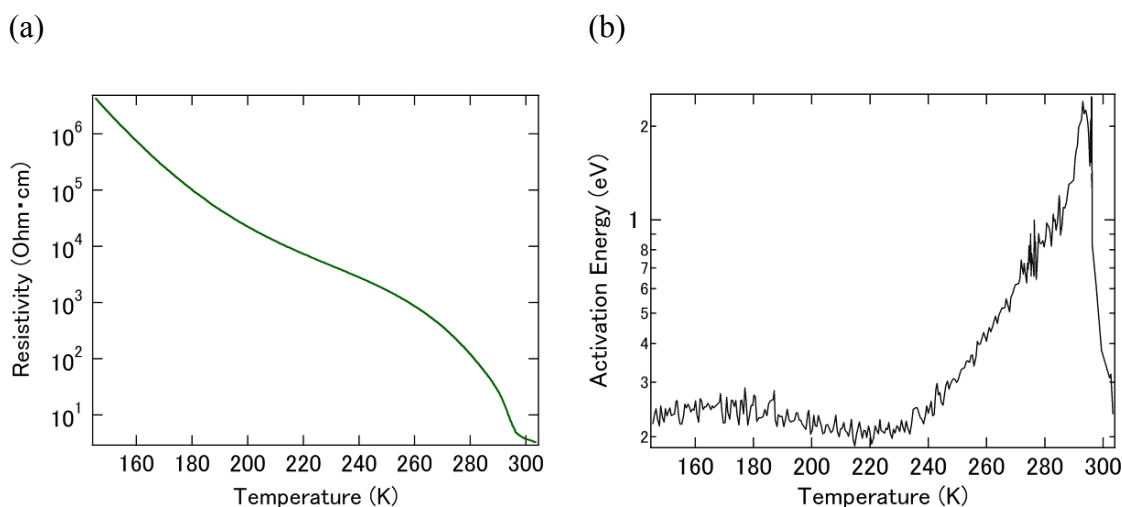


図 3-5  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$  の(a)  $c$  軸方向の電気抵抗率温度依存性、(b) 活性化エネルギーの温度依存性。

図 3-4 から、電気抵抗率は絶対値こそ異なるものの、その温度依存性に異方性はなく、3 方向とも電荷秩序転移温度  $T_{CO}$  で急激な電気抵抗率の上昇を観測した。ここで、 $b$  軸方向の電気抵抗率が 264 K までしか記載していないのは、計測機器の測定限界に達したからである。

図 3-5 (a)から、290 K 付近および 200K から 260 K の間で電気抵抗率が変曲しているのがわかる。そこで(8)式のアレニウスの式から活性化エネルギー $E_a (= E_g/2)$  を求めたところ[図 3-5 (b)],  $E_a$  が 293 K で最大値、220 K ~ 230 K で極小値を持つことがわかった。前者 293 K は長距離電荷秩序が成長し始める  $T_{CO}$  で、後者は図 1-15<sup>[4]</sup>における 220 K ~ 230 K での超格子反射の温度依存性の異常と温度領域が一致する。

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (8)$$

ここで、 $\sigma$  は電気抵抗率  $\rho$  の逆数、 $E_g$  はエネルギーギャップ、 $k_B$  はボルツマン定数、 $\sigma_0$  は定数である。

### 3.1.3 誘電応答

3.1.2 電気抵抗測定で 220 K ~ 230 K で  $E_a$  が極小値を持つことを示し、この結果が、図 1-15<sup>[4]</sup>における 220 K ~ 230 K での超格子反射の温度依存性の異常と、温度領域が一致することを述べた。そこで、温度低下による電荷秩序の形成を調べるとともに、この異常の起源を解明する 1 つの手段として誘電率の測定を行った。なお、通常、分子性導体における誘電率の測定は、高抵抗である面間方向（絶縁層を挟む方向）を電極間  $H$  とするのが一般的であるが、 $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> は結晶厚さ方向  $H$  が BEDT-TTF 分子の積層方向 ( $a$  軸) になるので、伝導性の良い  $T_{CO}$  以上の温度領域かつ接触抵抗の存在する二端子法では正確に誘電率の実部  $\epsilon'$  を求めることはできない。なぜなら、電気抵抗が小さいと合成インピーダンス  $Z$  の偏角  $\theta$  を正確に測定できないからである。そのため、 $T_{CO}$  以下で誘電損失  $D (= \tan \delta)$  が 1 に近い信頼性の高い温度領域および周波数領域での比誘電率の実部  $\epsilon'$  および虚部  $\epsilon''$  を図 3-6 (a)、(b)に示す。

この誘電率の実部は電荷のゆらぎに相当するため、電荷秩序の形成と対応させて考えることができる。電荷秩序が形成されて電荷のゆらぎが小さくなれば、外部から電場が作用しても双極子はもはや配向できないからである。図 3-6 (a)から、130 K 付近で実部  $\epsilon'$  は一定値に収束するので、この 130 K 付近の温度領域で電荷秩序が完全に成長すると考えられる。また、成長過程において、誘電率の実部  $\epsilon'$  は温度低下に伴い 2 段階で減少することがわかる。そして、その 2 段階のちょうど中間に 220 K ~ 230 K が位置している。図 1-15<sup>[4]</sup>における 220 K ~ 230 K での超格子反射の温度依存性の異常とこの結果から、この温度領域で格子系だけでなく電子系にも異常が生じることがわかった。今後は、X 線回折実験により超格子反射強度の温度依存性を詳細に調べる予定である。



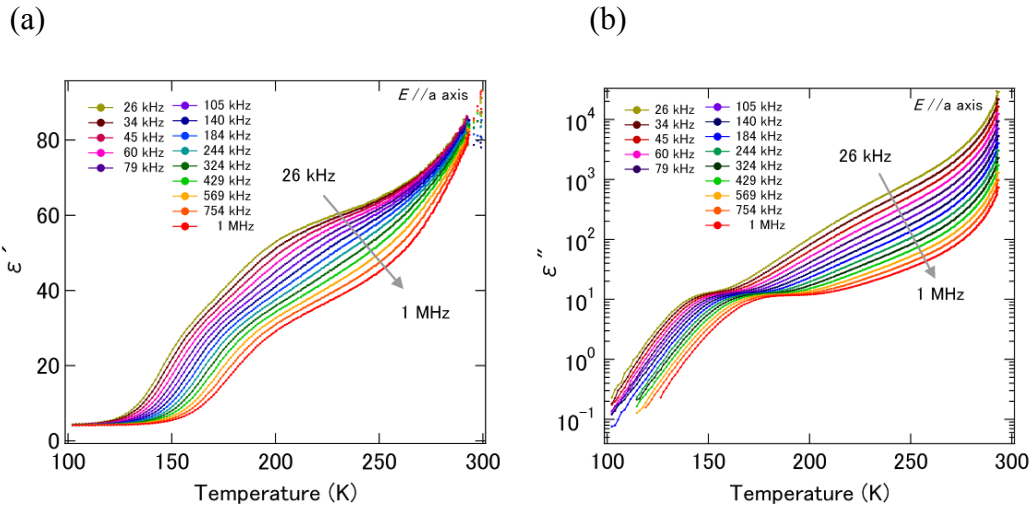


図 3-6  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の  $a$  軸方向の比誘電率の(a) 実部、(b) 虚部。

### 3.1.4 電場応答 ～非線形伝導測定～

この節では観測された非線形伝導の結果と考察を示す。1.7でも述べたように、非線形伝導測定における熱効果の影響は少なからず存在する。そこで、 $T_{Co}$  前後の温度領域だけでなく比較的低温でも  $I$ - $V$  特性、または  $V$ - $I$  特性を測定する必要がある。

#### $c$ 軸方向の非線形伝導

はじめに、 $c$  軸方向の電圧制御  $j$ - $E$  特性[図 3-7]、および電流制御  $E$ - $j$  特性[図 3-8]を示し、その結果から観測された非線形伝導の考察を行う。なお、パルス幅は 5 msec、電圧制御で用いた負荷抵抗値  $R_L$  は 470  $\Omega$  で、接触抵抗は  $\sim 30 \Omega$  である。図 3-7 (a)、(b)、(c)、(d)に示すように  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> で非線形伝導を観測した。 $T_{Co}$  以上である 302 K であっても完全にオームの法則には従わず、弱い非線形伝導を示す。これは図 3-4 から、302 K 付近でも半導体的挙動を示すため、この温度領域でも短距離電荷秩序があると考えられる。しかし、この時の弱い非線形伝導が、後に記すジュール熱効果である可能性は否定できない。また、転移温度以下  $T_{Co} \sim 292$  K 付近までで電場印加による電気抵抗率の減少、すなわち非線形伝導が確認でき、 $T_{Co}$  以下の 290 K で負性抵抗 ( $dj/dE < 0$ ) が観測された。さらに 282 K 以下では抵抗率が 2 桁以上減少する巨大非線形伝導 (スイッチング現象) が観測された。

図 1-15<sup>[4]</sup>に示したように超格子は 300 K - 290 K で急激に成長し、290 K 以下ではほぼ安定する傾向がある。そのため  $T_{Co} \sim 292$  K までの非線形伝導は短距離電荷秩序の形成に関係するものと考えられる。すなわち、ここでの非線形伝導は電荷秩序の小さなドメインが複数個結晶中に存在している状態での現象といえる。一方、290 K 以下では超格子の成長がほぼ完成するため、電荷分布は長距離電荷秩序となる。ここで初めて閾電場以上の印加で負性抵抗が観測され、結晶に電流が急激に流れるようになる。以上の結果および考察から非線形伝導が電荷

秩序に密接に関わっていると示唆される。

ここまでは、回路電圧値を上昇させて観測した非線形伝導であるが、図 3-7 (a)、(c)の 270 K において矢印で示すように、回路電圧値を下降させても非線形伝導が観測される。また、図 3-7 (e)に示すように、 $T_{CO}$  以下は温度低下に伴い電荷秩序の疎密強度が上昇し、 $T_{CO}$  付近よりも電荷秩序が成長しているため、より大きな閾電場を要するものの抵抗率の減少は大きくなると考えられる。

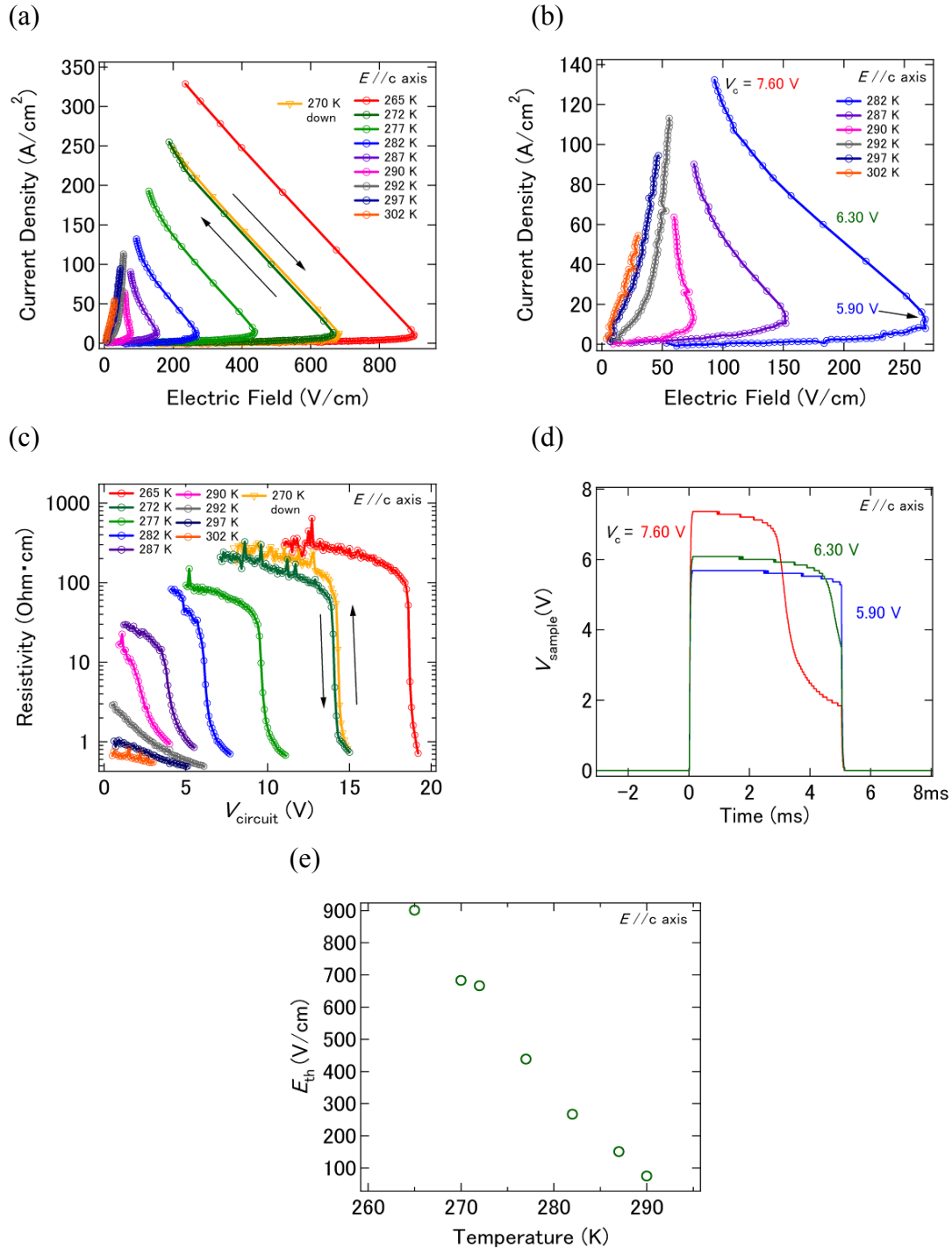


図 3-7  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$  における  $c$  軸方向の(a) 電圧制御  $j$ - $E$  特性、(b) 図(a)の高温領域、(c) 電気抵抗率の回路電圧依存性、(d) 282 K でのサンプル電圧の時間依存性、(e) 閾電場  $E_{th}$  の温度依存性。

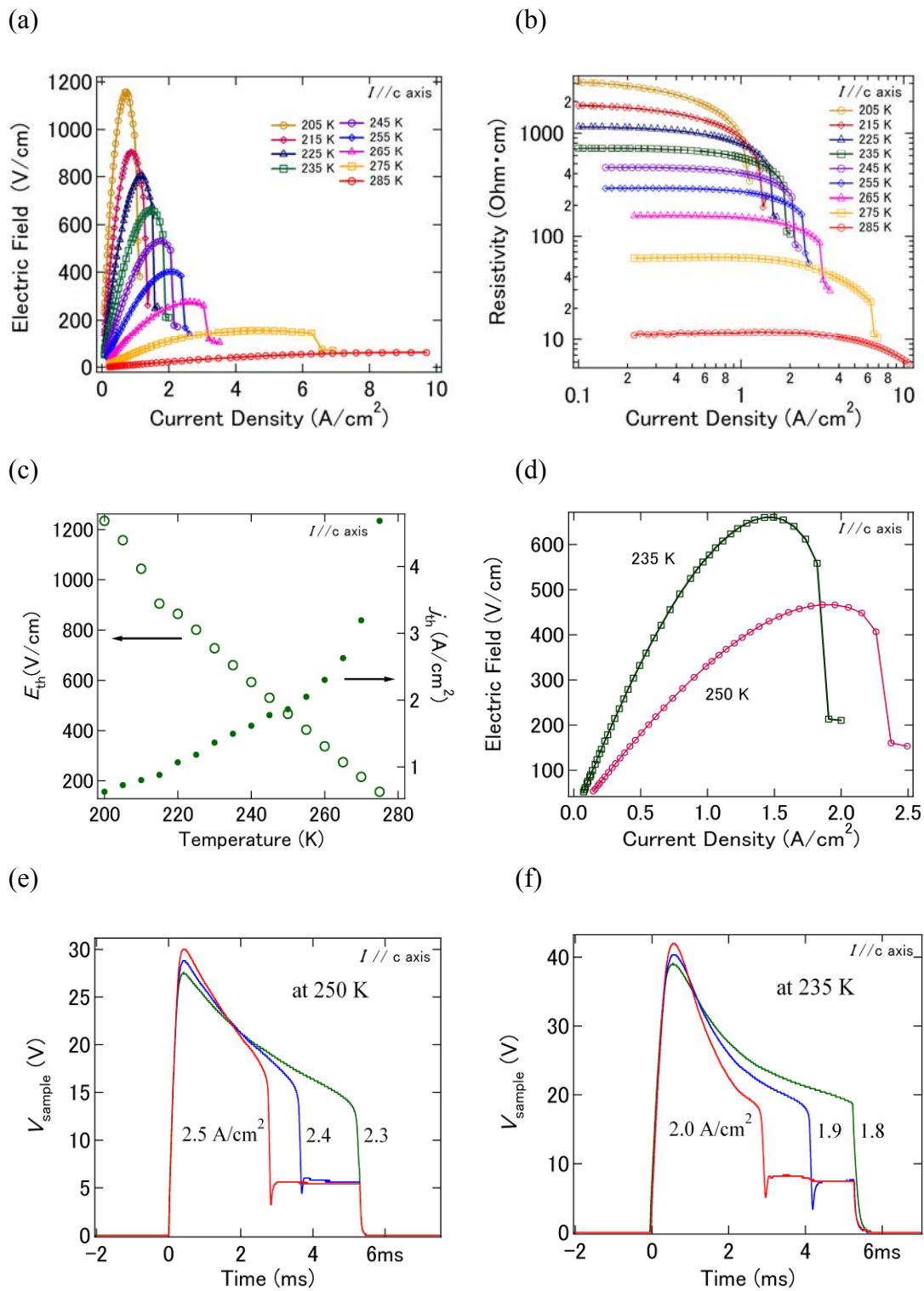


図 3-8  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>における  $c$  軸方向の(a) 電流制御  $E$ - $J$  特性、  
 (b) 電気抵抗率の電流密度依存性、(c) 閾電流密度  $j_{th}$  の温度依存性、  
 (d) 235 K と 250 K での電流制御  $E$ - $j$  特性、(e) サンプル電圧の時間依存性 (250 K)、  
 (f) サンプル電圧の時間依存性 (235 K)。

次に図 3-8 (a)、(b)、(d)に示した電流制御  $E$ - $j$  特性について述べる。電流制御でも負性抵抗 ( $dE/dj < 0$ ) を伴う非線形伝導および抵抗の減少が観測された。また、図 3-8 (c)から温度低下により、閾電場  $E_{th}$  が上昇し、反対に閾電流密度  $j_{th}$  が減少しているのがわかる。この温度低下による  $E_{th}$  の上昇は、温度低下によりキャリアの運動エネルギーが抑制され、クーロン反発の寄与が大きくなっていることに由来する。そして、250 K、および 235 K でスイッチング発現時のサンプル電圧の時間依存性を図 3-8 (e)、(f)に示す。それぞれのグラフで  $2.5 \text{ A/cm}^2$ 、および  $2.0 \text{ A/cm}^2$  では 3 msec まではサンプル電圧は減少し、その後は一定値に収束している。

以上が  $c$  軸方向で観測された非線形伝導の結果で、これらの結果と考察から非線形伝導が電荷秩序の形成に関係するものと示唆される。そこで、この非線形伝導の起源を明らかにするために、まず現在電荷秩序系分子性結晶で考えられる負性抵抗や巨大非線形伝導の起源について以下に列挙する。なお、以下の起源 3、4、5 は電場効果によるものと仮定して記述している。

## 【起源】

### 1. ジュール熱効果

物質の電気抵抗の温度依存性が半導体（絶縁体）的挙動をとる場合、電場印加によって発生するジュール熱により、結晶中の温度が上昇することで電気抵抗が減少する。この時の結晶は温度  $T$  の熱浴と非平衡なので、熱浴と接触させている温度計の温度と異なる。温度のモニターは結晶ではなく温度計によるものなので、見かけ上の非線形伝導が観測される。なお、ジュール熱効果の影響は以下の 2 つの場合に分別できる。

1-1. 結晶全体に熱が均質に発生する場合

1-2. 結晶の一部に熱が発生し、結晶中の温度が不均質になる場合

### 2. 熱的（不可逆的）絶縁破壊

高抵抗の結晶に電場印加すると、その電場が抵抗値の変化に加え、結晶自体の損傷、あるいは機械的な破壊を誘発することがある。これらの現象は電場印加での熱の発生による結晶の炭化、酸化などに由来する。つまり、熱的絶縁破壊とは結晶の分子構造が変化してしまうことや、有機物特有のもろさゆえの割れを指すもので不可逆的な変化である。なお、これは衝突電離によりキャリアが増大する電子雪崩（電子的な絶縁破壊）とは異なる。

### 3. 2次元電荷秩序の集団輸送（集団励起）

第 1 章でも触れたが、 $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  において電流印加による電圧発振が観測されている<sup>[5]</sup>。そして、この起源として考えられているのが 2次元電荷秩序の集団輸送である。これは 1次元電荷密度波（CDW）のスライディング現象に類似しており、非線形伝導、電

圧発振を伴う。この現象の描像は、電荷秩序パターンに従う電荷分布を保ったまま、ドメインを形成して電荷が集団的に伝導層内を移動していくというものである。なお、移動距離には限界があり、 $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  では 100  $\mu\text{m}$  程度の狭い電極間距離でのみ、電圧発振が観測されている。

#### 4. 電荷秩序の融解

##### 4-1. 1本の伝導パス（フィラメント）の形成

結晶中に低抵抗の伝導パス（フィラメント）が1本入れば、結晶内部で低抵抗体と高抵抗体の並列接続状態と見なせる。つまり、残り的高抵抗部分は伝導性にほぼ関与しなくなるので、見かけ上低抵抗体のように振舞う。この伝導パスは電荷秩序状態ではないため、部分的な電荷秩序の融解と表現できる。

##### 4-2. 複数の伝導パス（フィラメント）の形成

これは4-1の拡張的な描像であり、伝導パス（フィラメント）が複数本ランダムに枝分かれするか、もしくは秩序を持って配列すれば、見かけ上、結晶は低抵抗体のように振舞うことになる。また、これに伴って、パスとパスの間は電荷秩序のドメインが高密度で分布することになる。

##### 4-3. 電荷秩序が大きなドメインで融解（電荷秩序相と uniform 相との共存）

一般に電荷秩序の融解といえば、電荷秩序が結晶全体、あるいは大きなドメインで融解することを指す。電荷秩序が大きなドメインで融解すれば、電荷秩序相と uniform 相との共存となる。当然、4-1と同様の理由で結晶は低抵抗となる。

##### 4-4. 電荷秩序が結晶全体で完全に融解（電荷秩序相から uniform 相へ電子系が変化）

電場印加によって結晶全体で電荷秩序が完全に融解すれば、時間・空間平均としてドナー分子は+0.5価となり、結晶は低抵抗体として振舞う。

#### 5. 電荷秩序の緩み（電荷秩序の疎密強度（コントラスト）の減少）

低温での BEDT-TTF 分子の電荷の分布比を(7)式で示したが、電荷秩序の緩みはこの電荷の疎密の差が小さくなる、つまり、図 1-9 の  $\delta$  が小さくなることを指す。また、結晶全体で電荷分布が uniform 相に向かうともいえる。なお、完全な uniform 相 ( $\delta = 0$ ) へ変化すれば 4-4 と同一である。

以上の起源が考えられ、以後はこれらの起源に従って考察を行う。K(TCNQ)において、電流印加時、結晶表面に可視光のストライプ状の伝導パスが観測された報告<sup>[6,7]</sup>から、分子性結晶における非線形伝導時の電子状態が均質か、不均質かという点に非常に興味を持たれている。結晶全体に均質に電場が印加されているかが明確ではないので、実験によって均質、不

均質の境界を厳密に決定することは困難であるが、上記の4-4,5は均質といってよいだろう。なお、電子状態が不均質な場合、サンプルサイズから求めた電気抵抗率の絶対値の意味はあまりないが、均質な可能性は否定できないので電気抵抗率を表記する。また、【起源】のイメージを図3-9に示しておく。

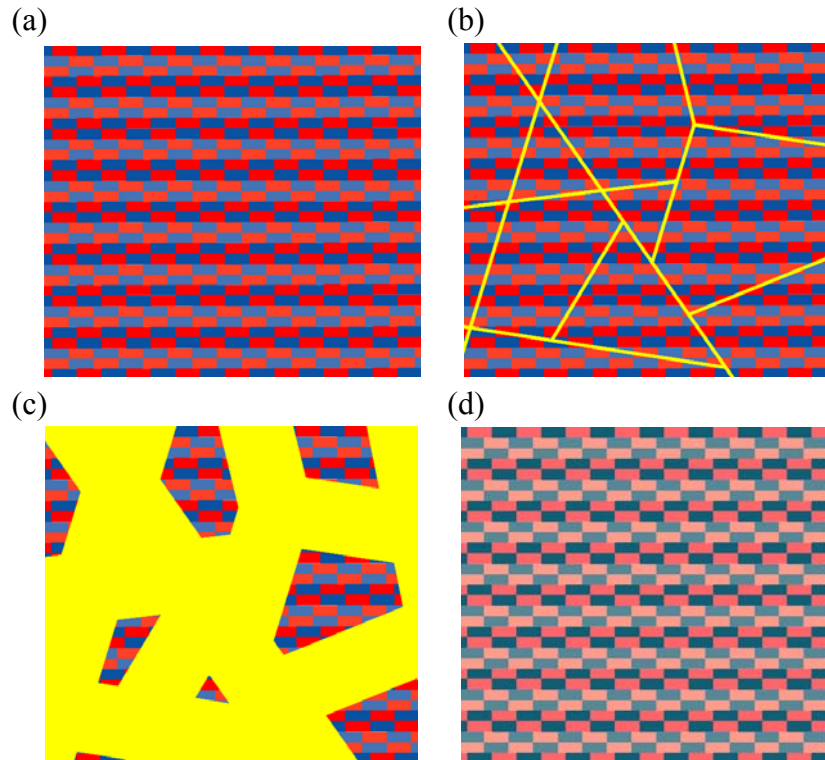


図3-9 (a) 電荷秩序状態。非線形伝導の起源である (b) 複数の伝導パス（フィラメント）の形成、(c) 電荷秩序が大きなドメインで融解（電荷秩序相と uniform 相との共存）、(d) 電荷秩序の緩み（各サイトの持つ電荷が+0.5（黄色）に向かう）。

### 非線形伝導の異方性

巨大非線形伝導の起源を考える上で非線形伝導の異方性（ $a$  軸、 $b$  軸方向）を測定する必要がある。なぜなら、起源3.「2次元電荷秩序の集団輸送（集団励起）」は伝導面内のみで発生する可能性のある現象なので、各方向の巨大非線形伝導の観測の有無でこれを肯定、もしくは否定できるからである。

図3-10 (a)、(b)、(c)に  $a$  軸方向の電場応答の結果を、(d)、(e)、(f)に  $b$  軸方向の電場応答の結果を示す。なお、電圧制御での負荷抵抗  $R_L$  は  $150 \Omega$  であり、印加条件は  $c$  軸と同じでパルス幅は  $5 \text{ msec}$  である。また、図3-11に各方向の閾電場  $E_{th}$  および閾電流密度  $j_{th}$  の温度依存性をまとめて示す。

図3-10で示されるように  $a$  軸方向および  $b$  軸方向での電圧制御  $j$ - $E$  特性では電気抵抗率が



2桁以上減少する巨大非線形伝導が観測された。また、電流制御でも閾電流密度の絶対値は異なるものの、負性抵抗を持つ非線形伝導が観測された。ここで、絶対値が異なるのはサンプルサイズの測定、電極端子の付け方などの影響が大きいと考えられる。

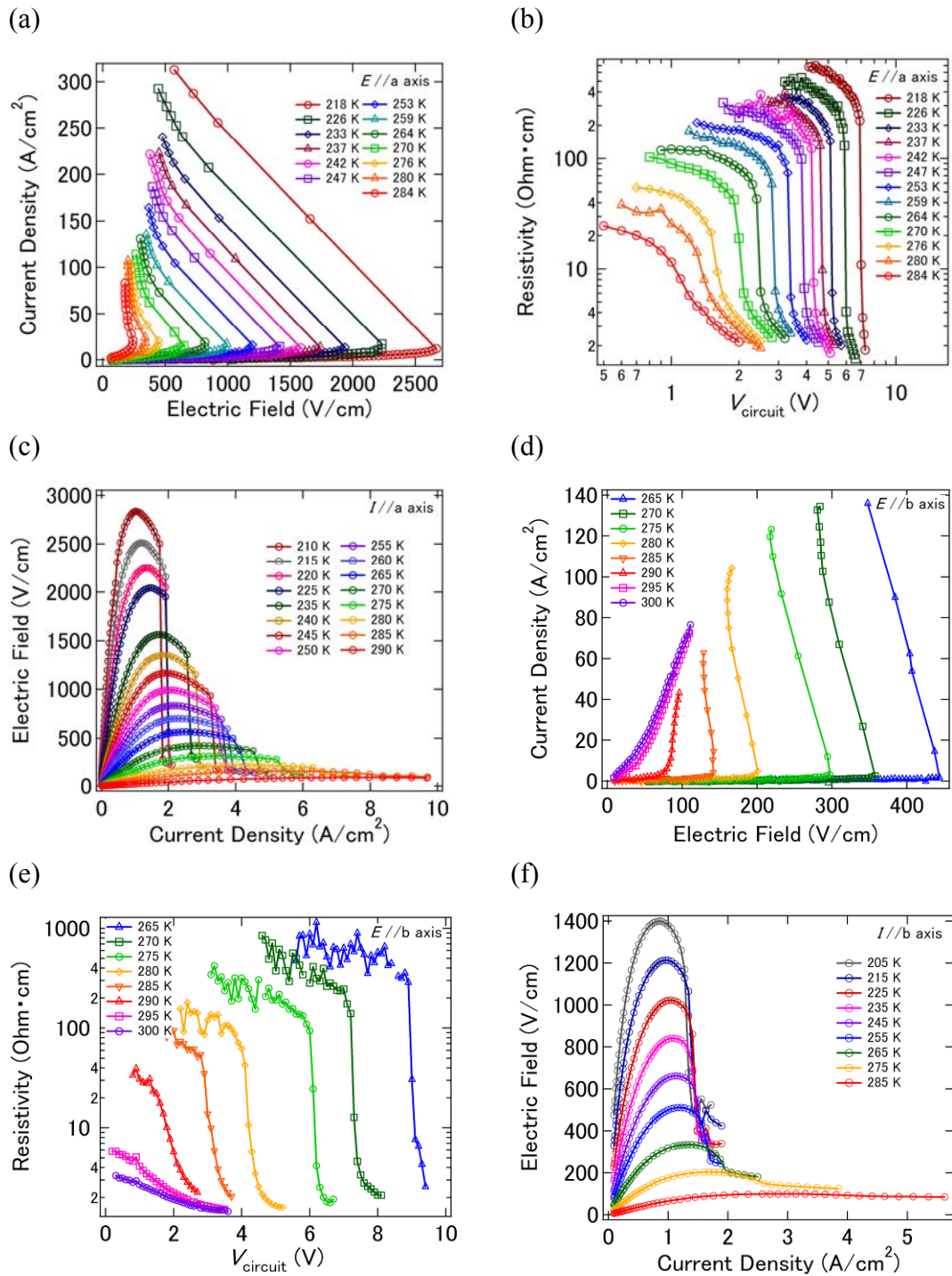


図 3-10  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>における(a)  $a$  軸方向の  $j$ - $E$  特性、(b)  $a$  軸方向の電気抵抗率の回路電圧依存性、(c)  $a$  軸方向の  $E$ - $j$  特性、(d)  $b$  軸方向の  $j$ - $E$  特性、(e)  $b$  軸方向の電気抵抗率の回路電圧依存性、(f)  $b$  軸方向の  $E$ - $j$  特性。

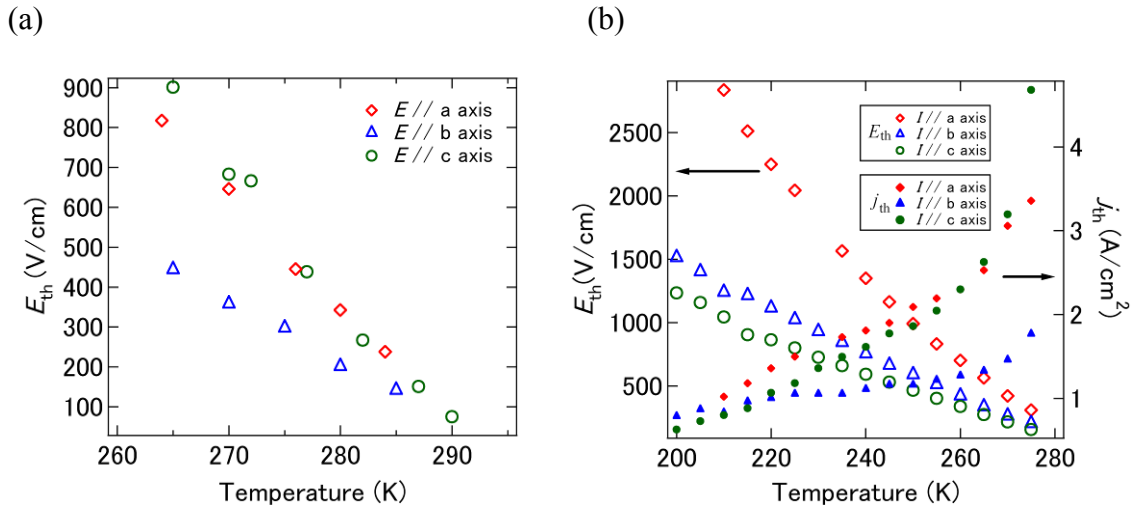


図 3-11  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の各方向の(a) 電圧制御、閾電場  $E_{th}$  の温度依存性、(b) 電流制御、閾電場  $E_{th}$  と閾電流密度  $j_{th}$  の温度依存性。

電圧制御および電流制御での閾電場  $E_{th}$  は各方向ともに図 3-11 より温度に比例して小さくなるが、反対に電流制御での閾電流密度  $j_{th}$  は 270 K まで温度に比例して大きくなる。そして、各方向の閾電場  $E_{th}$  は高温でその絶対値が一致し、反対に閾電流密度  $j_{th}$  は低温でその絶対値が一致する傾向がある。換言すると異方性が失われるとも表現できる。また、 $b$  軸方向の閾電流密度  $j_{th}$  は他の 2 方向と比較して温度変化に敏感ではない。この理由は明確でないが、少なくとも  $b$  軸の高温側の閾電流密度  $j_{th}$  が他の方向と比較して小さいのは、 $b$  軸の電気抵抗率が高温でも高いために電流が流れにくく、そのため閾電場  $E_{th}$  を越えるような大きさの電場が低電流密度の印加であっても結晶にかかることから説明できる。

### 【起源】に関する考察 1

ここまでは結果を中心に述べたが、以後、前述の【起源】に従い、巨大非線形伝導の起源に関する考察を進める。

図 3-7 (a)、(c) の 270 K において矢印で示すように、回路電圧値を下降させても非線形伝導が観測される。このリバーシブルスイッチング現象から、起源 2. 「熱的 (不可逆的) 絶縁破壊」中の機械的な破壊はないと断言できる。実際、測定後の結晶を顕微鏡で観察しても割れは観測されなかった。

次に、図 3-8 (f) 235 K のグラフと以下に示す(9)、(10)式からジュール熱効果を議論する。

$$Q = V_{\text{sample}} I t \quad (9)$$



$$\Delta T = \frac{V_{\text{unit}} N_A Q}{C_{p,m} (235\text{K}) LWH} \quad (10)$$

ジュール熱により結晶全体の温度が均一に上昇する場合を考える。熱量  $Q$  は(9)式のようにサンプル電圧  $V_{\text{sample}}$ 、印加電流  $I$ 、印加時間  $t$  の積で表される。従って、図 3-8 (f) の約 3 msec までの積分値と印加電流  $I$  の積が低抵抗状態に遷移するまでに発生した熱量  $Q$  となる。

この熱量  $Q$  を(10)式に代入して、上昇温度  $\Delta T$  を求める。ここで、 $N_A$  はアボガドロ数、 $V_{\text{unit}}$  はユニットセルの体積を  $Z$  値で割った値、すなわち、BEDT-TTF 分子 2 個と  $\text{PF}_6$  分子 1 個の一集団（分子式  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{P}_1\text{S}_{16}$  分）が占める体積、 $C_{p,m}(235\text{K})$  は BEDT-TTF 系結晶の 235 K におけるモル比熱<sup>[8]</sup>、 $L$  は試料の電極端子の長さ、 $W$  は試料の幅、 $H$  は試料の厚さである。それぞれの値は、 $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ 、 $V_{\text{unit}} = 3254.6 / 4 \text{ \AA}^3$ 、 $I = 0.3 \text{ mA}$ 、 $Q = 2.4 \times 10^{-5} \text{ J}$ 、 $C_{p,m} = 900 \text{ J/K mol}$ 、 $L = 375 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $W = 50 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $H = 75 \text{ }\mu\text{m}$  である。これらの値から上昇温度  $\Delta T$  は、

$$\Delta T = 3.72 \text{ K}$$

と計算される。もし、この  $\Delta T$  だけ結晶の温度が上昇すれば、図 3-5 (a) のように電気抵抗率は約  $200 \text{ }\Omega\text{cm}$  減少するはずである（印加電流値  $I = 10 \text{ }\mu\text{A}$  時）。しかし、実際には図 3-8 (b) に示されるように、235 K において  $607 \text{ }\Omega\text{cm}$  減少している。また、このサンプルの印加電流値  $I = 0.3 \text{ mA}$  時での 235 K と 240 K の電気抵抗率を比較しても  $12.5 \text{ }\Omega\text{cm}$  の減少でしかない。すなわち、電場印加による抵抗の減少とジュール熱による抵抗の減少では、電場印加によるものの方が大きいといえる。従って、起源 1-1. 「結晶全体に均質に熱が発生する場合」を考えた時、非線形伝導における熱効果は支配的ではないと示唆される。しかし、これだけでは起源 1. 「ジュール熱効果」完全に否定することは困難である。なぜなら、実際に結晶に均一に熱が発生するとは限らず、起源 1-2. 「結晶の一部に熱が発生し、結晶中の温度が不均質になる場合」では、電場印加で形成された伝導パス（フィラメント）部分のみの熱の発生が考えられるからである。

また、図 3-10 の非線形伝導の異方性のグラフから観られるように、 $b$  軸方向で巨大非線形伝導が観測されたため、巨大非線形伝導の主要因が起源 3. 「2 次元電荷秩序の集団輸送（集団励起）」であることはないであろう。仮に、この現象が発生していたとしても部分的で、しかも負性抵抗が現れ始めるような、巨大なスイッチング現象が観測されるよりも小さい印加電流あるいは印加電圧領域でのみの発現であると考えられる。実際、発振現象が観測される領域も負性抵抗が観測され始める閾電流密度から巨大なスイッチングが起こる領域のみであるし<sup>[9]</sup>、追試を行っても同様の結果であった。また  $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$  でも同様の領域のみで発振現象が観測されている<sup>[5]</sup>。以上から、起源 3. 2 次元電荷秩序の集団輸送（集団励起）は発振があっても限定的で、巨大非線形伝導の主要因ではない。

### 3.1.5 電場下 X 線回折

電場応答の結果のみでは電場印加時の電子状態を考察することはできない。そこで、同一サンプルで電場印加時および電場印加なしの 2 条件で X 線回折写真を撮影する必要がある。

#### 電場下 X 線回折 (X 線チョッパーなし)

第 2 章ではチョッパーを用いて時間分解する手法を解説したが、予備実験として、まず時間分解のない状態、すなわち高抵抗-低抵抗混合状態の X 線写真と解析結果を示す。

測定条件は X 線 12.4 keV、露光時間 5 min、振動角  $5^\circ$ 、コリメータ  $\phi = 0.3$  mm、チョッパーなし、サンプルサイズは  $L = 325$   $\mu\text{m}$ 、 $W = 200$   $\mu\text{m}$ 、 $H = 125$   $\mu\text{m}$ 、電場印加時は  $c$  軸方向に電場を印加し、パルス幅 50 msec、パルス間隔 50 msec (Duty 比 50 %)、印加電流 0.55 mA ( $2.2$  A/cm<sup>2</sup>) とした。なお、この印加電流密度  $2.2$  A/cm<sup>2</sup> は図 3-8 (d) の 235 K のグラフに対応しており、電場が大きくドロップした点に等しい。また、以後は電流印加を電場印加と表記する。

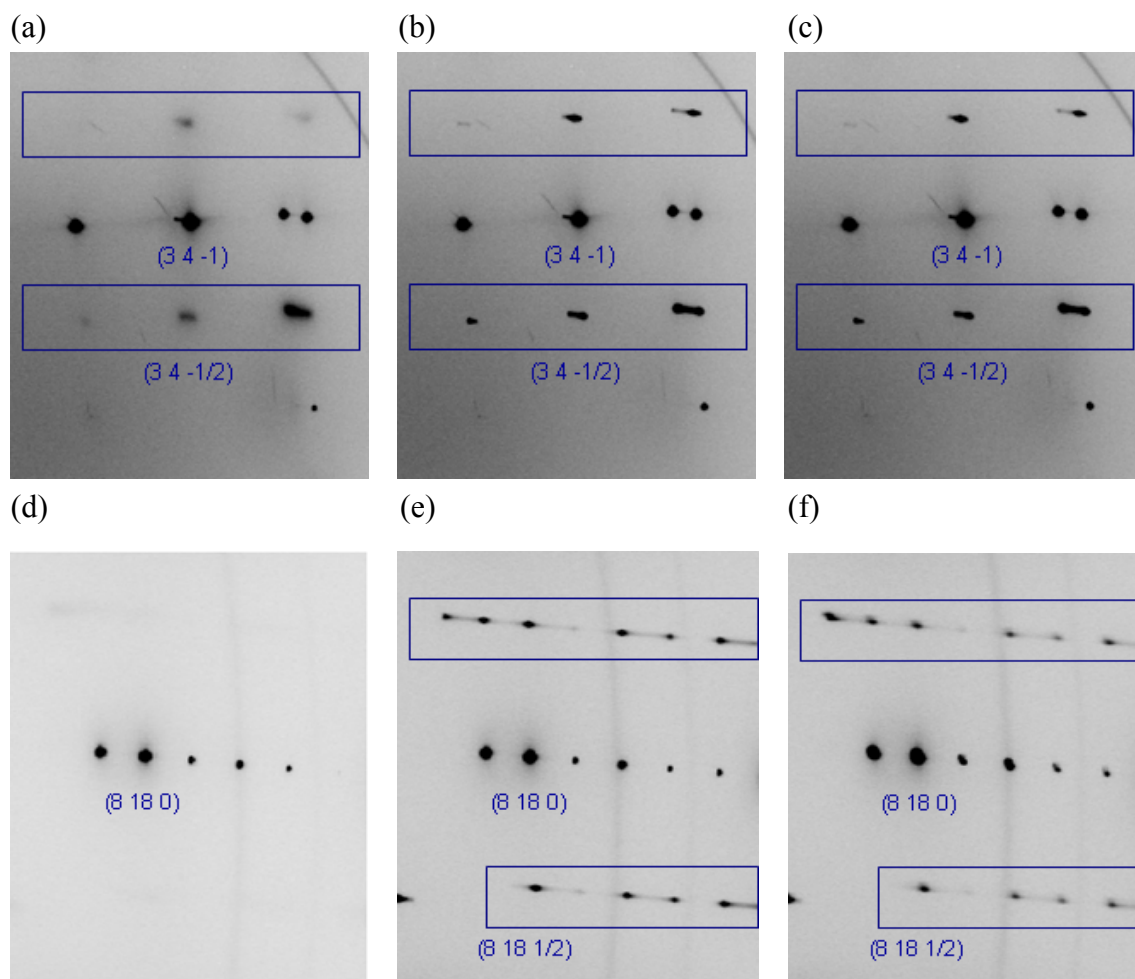


図 3-12  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の X 線回折写真。(a) 295 K 電場なし低角側、(b) 235 K 電場なし低角側、(c) 235K 電場あり(0.55 mA) 低角側、(d) 295 K 電場なし高角側、(e) 235 K 電場なし高角側、(f) 235K 電場あり(0.55 mA) 高角側。青枠に囲まれたスポットは超格子反射である。

図 3-12 は実際に撮影した X 線回折写真である。(a)、(d)は 295 K ( $\sim T_{CO}$ ) での X 線回折写真で、(a)低角側では超格子反射の存在が確認できるが、(d)高角側ではまだはっきりと成長が見られない。一方、(b)、(e)は 235 K で撮影したもので、超格子反射がはっきりと確認できる。この温度 235 K を保ち、Duty 比 50 % のパルス電流を印加しながら撮影した写真が(c)、(f)である。(c)低角側では超格子反射強度の減少はわずかに見えるが、(f)高角側では超格子反射強度の減少が確認できる。また、(e)、(f)を比較して、Bragg、および超格子のスポットが  $2\theta$  等高線上に伸びているように見える。電場印加後の X 線回折写真ではスポットは戻ったので、これは結晶の劣化によるものではない。このスポットを実際に解析すると 2 つに割れており、これは電場印加による格子歪が生じ、同じ格子を持つ違うドメインが形成されたためと考えられる。

これらの写真と得られた回折データをもとに、電場なしと電場印加時で超格子反射強度の減少率を計算した。なお、データ処理は Rigaku Rapid AUTO (Rigaku) で行い、積分強度は単純求和法で算出し、吸収補正をしている。ここでの吸収因子は、等価反射の違いを吸収効果として仮定して、最小二乗法により決定したフーリエ係数から求めた。さらに超格子反射強度の見積もり方法として、以下を採用した。

- ① パーシャルな反射 (部分反射) は除外する。
- ② 積分強度  $I$  は  $2\sigma$  以上のものを使用する。
- ③ 電場なしと電場印加時で同じ指数の積分強度の比を取る。
- ④ ①~③を満たす超格子のスポットを 258 点調べ、それらの平均を取る。
- ⑤ 装置の都合上、コリメータ以降の入射 X 線強度  $I_0$  が各写真で多少異なるので、この  $I_0$  の比を掛けることで反射強度を補正する。

このとき、パーシャルな反射とは、隣とのフレームにわたって出現した反射のことである。例えば、ある振動角で写真を撮影した時、その振動角の最小値と最大値で観測される反射には完全に回折球を横切れないものが含まれるため、実際の解析ではこれらの反射を除外した。また、超格子反射強度のみが変化していることを確認するため、Bragg スポットにおいても同様の手法で強度変化を見積もった。なお、Bragg スポットの場合は④において 232 点調べ、それらの平均を取った。

結果として、電場印加時は電場なしと比較して、超格子反射強度が約 62 % になっていることがわかった。換言すると、電場印加で超格子反射強度が約 38 % 減少したことになる。また、このときの Bragg 反射強度は約 94 % に変化、すなわち約 6 % 減少しており、超格子反射強度の変化と比較してもこの値は小さいといえる。以上の実験から、電場印加によって超格子反射強度が減少することが確認された。

## 電場下時間分解 X 線回折 (X 線チョッパーあり)

次に第 2 章で解説したチョッパーを用いて時間分解する手法を用いて測定を行った結果および考察を示す。

サンプルはチョッパーなしの実験で用いたものと異なる。サンプルサイズは  $L = 300 \mu\text{m}$ 、 $W = 150 \mu\text{m}$ 、 $H = 75 \mu\text{m}$  である。まず、サンプルをガラスキャピラリーにマウントし、He ガス吹き付けで 250 K に冷却した際の  $E$ - $j$  特性および電気抵抗率の電流密度依存性、同サンプルを用いて液体 He クライオスタットで冷却した際の  $E$ - $j$  特性、電気抵抗率の電流密度依存性およびサンプル電圧の時間依存性、そして同サンプルの電気抵抗率の温度依存性を図 3-13 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f) にそれぞれ示す。なお、(a)、(b)、(c)、(d)、(e) は温度 250 K、パルス幅 10 msec の輸送特性であり、(f) 電気抵抗率の温度依存性は交流四端子伝導度計 HECS 994C 型を用いて測定し、後の考察のために縦軸をリニアプロットにしている。なお、測定の際に生じる接触抵抗は  $\sim 30 \Omega$  である。

図 3-13 (a)、(c) または (b)、(d) からわかるように同じサンプル、温度であっても冷却方法によってその  $E$ - $j$  特性、電気抵抗率の電流密度依存性が多少異なる。これは吹き付けという冷却方法が不安定であることに由来する。吹き付け装置側の温度コントローラで温度制御し、250 K を保っていても、サンプル付近の温度のゆらぎは必ず存在する。また、サンプルのガスが直に接する側とその逆側でも温度差は生じると思われる。このような事情から、スイッチング後のサンプルの電気抵抗がどちらの冷却方法でもあまり変わらない電流領域で電場下 X 線回折を行った。実際の印加電流値は 0.90 mA ( $8.0 \text{ A/cm}^2$ ) である。

図 3-13 (e) のグラフと、(9)、(10) 式を用いてジュール熱効果を議論する。なお、単に非線形伝導を議論する際に用いる熱量  $Q$  の値は低抵抗状態に遷移するまでの時間 (図 3-13 (e) でいえば 1 msec まで) を考えれば良いが、ジュール熱が X 線回折データに与える影響を議論する場合には、パルスの始点から終点までの熱量の最大値  $Q_{\text{all}}$  から  $\Delta T_{\text{all}}$  を求める必要がある。ここで、計算に用いるそれぞれの値を記すと、 $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ 、 $V_{\text{unit}} = 3238.1 / 4 \text{ \AA}^3$ 、 $I = 0.90 \text{ mA}$ 、 $Q = 2.8 \times 10^{-5} \text{ J}$ 、 $Q_{\text{all}} = 7.9 \times 10^{-5} \text{ J}$ 、 $C_{p,m}(250 \text{ K}) = 950 \text{ J/K mol}$ 、 $L = 300 \mu\text{m}$ 、 $W = 150 \mu\text{m}$ 、 $H = 75 \mu\text{m}$  である。計算結果は、

$$\begin{aligned}\Delta T &= 4.24 \text{ K} \\ \Delta T_{\text{all}} &= 12.0 \text{ K}\end{aligned}$$

となる。この結果を用いて図 3-11 の (d) と (f) を比較する。(d) 電気抵抗率の電流密度依存性では電気抵抗率が  $1290 \Omega \text{ cm}$  ( $10 \mu\text{A}$ 、約  $0.1 \text{ A/cm}^2$ ) から  $40 \Omega \text{ cm}$  ( $0.90 \text{ mA}$ 、 $8.0 \text{ A/cm}^2$ ) に変わっている (減少量  $1250 \Omega \text{ cm}$ 、減少率約 97%) が、この 250 K での電場印加による電気抵抗率の減少率を (f) 電気抵抗率の温度依存性に対応させると 250 K から約 38 K 温度が上昇していなければならない計算になる。しかし、ジュール熱効果の計算では  $\Delta T = 4.24 \text{ K}$  なので、結晶に均一に熱が発生する場合は、この非線形伝導は熱によらないものと考えられる。

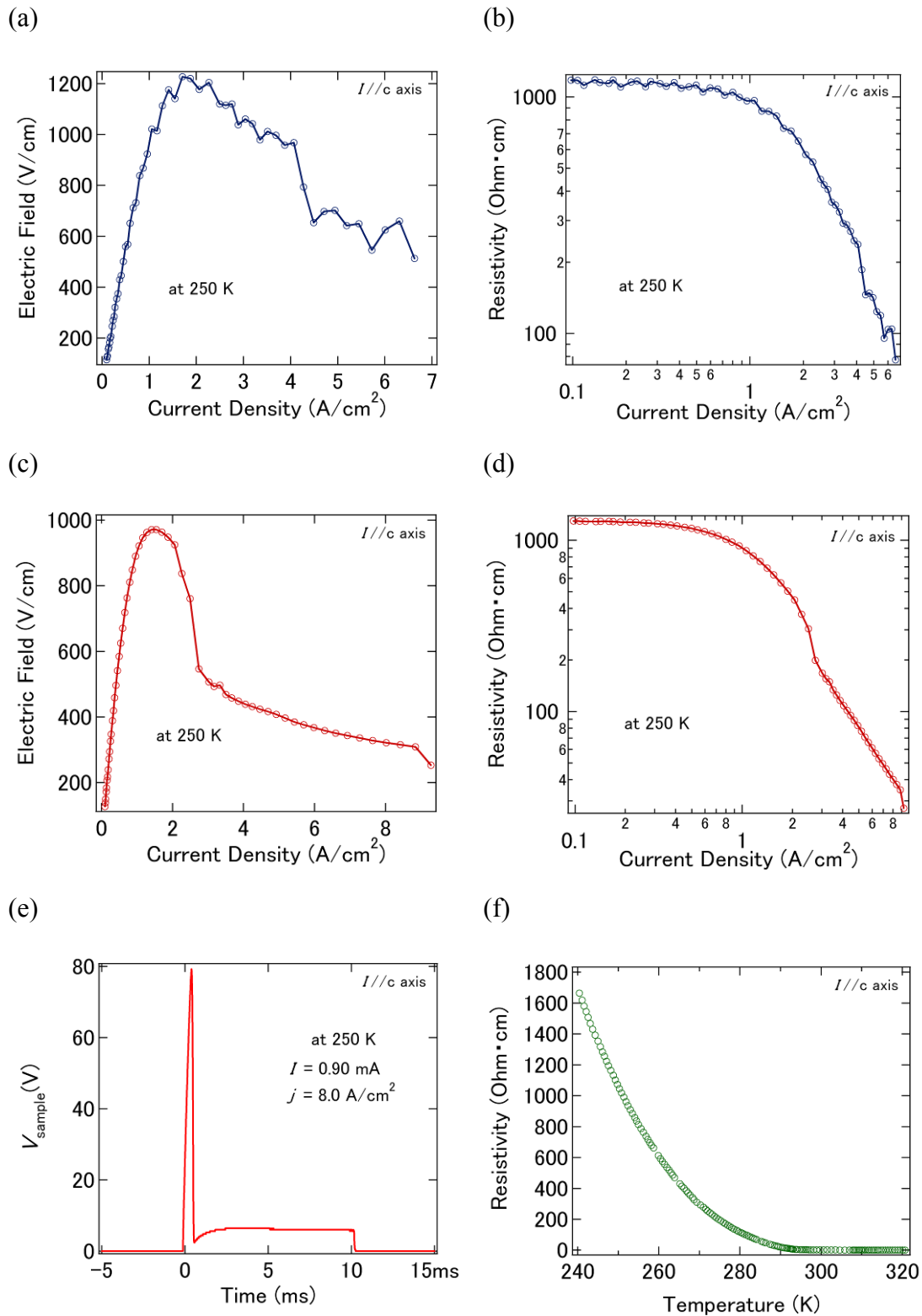


図 3-13  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の電場下 X 線回折で使したサンプルの輸送特性。ガラスキャピラリー上、He ガス吹き付けで冷却した際の (a)  $E$ - $j$  特性、(b) 電気抵抗率の電流密度依存性。同サンプルを用いて液体 He クライオスタットで冷却した際の (c)  $E$ - $j$  特性、(d) 電気抵抗率の電流密度依存性、(e) サンプル電圧の時間依存性 (ここまで温度 250 K、パルス幅 10 msec)。同サンプルの (f) 電気抵抗率の温度依存性。

次にこのサンプルを用いて得られた時間分解 X 線回折写真、およびその解析データを示す。測定条件は X 線 12.4 keV、露光時間 6 min（時間分解のため実際には 90 sec）、振動角 3°、コリメータ  $\phi = 0.3$  mm、チョッパーあり、電場印加時は *c* 軸方向に電場を印加し、パルス幅 10 msec、パルス間隔 10 msec（Duty 比 50 %）、印加電流 0.90 mA（8.0 A/cm<sup>2</sup>）とした。なお、off time（パルス間隔時間）の間に低抵抗状態から高抵抗状態に戻ることは確認している。

図 3-14 に時間分解 X 線回折写真を示す。(a)は 295 K での写真で、このときのみ上記の条件を変更し、露光時間 1 min、振動角 5°、チョッパーなしとしている。(a)の 295 K では超格子反射は観測されていないが、(b)の 250 K ではそのスポットがはっきりと確認できる。また、(c)の電場印加時では(b)よりも超格子反射強度が減少しており、超格子および Bragg スポットのブロード、および半値幅の変化は観られない。

これらの写真と得られた回折データをもとに、電場なしと電場印加時で超格子反射強度の減少率を計算した。超格子反射強度の見積もり方は前述の①~⑤と同じ方法であるが、④においては、135 点の超格子反射のスポットと 130 点の Bragg スポットを使用した。また、コリメータ以降の入射 X 線強度  $I_0$  の比は  $I_0(\text{with EF}) / I_0(\text{without EF}) = 1.0454$  である。結果として、電場印加時は超格子反射強度が電場なしの場合の約 76 %であった。換言すると、電場印加で超格子反射強度が約 24 %減少したことになる。この超格子反射強度の約 24 %の減少を、温度上昇での超格子反射強度の減少と対応させると、図 1-15<sup>[4]</sup>から電場印加時は 265 – 270 K の温度領域の超格子反射強度と値が非常に近くなる。すなわち、超格子反射強度の約 24 %の減少は  $\Delta T = 15 \sim 20$  K の温度上昇に相当する。また、このときの Bragg 反射強度は約 95 %に変化、すなわち約 5 %減少しており、超格子反射強度の変化と比較してもこの値は小さい。

ところで、時間分解なしの場合と比較して超格子反射強度の減少率が小さい理由は、サンプル依存性、端子の付け方依存性の他に、印加電流値の違いと測定温度が異なることが挙げられる。図 3-8 (b)と図 3-13 (d)を見ればわかるように、印加電流値を大きくすれば単調に電気抵抗が小さくなるので、印加電流値によって超格子反射強度が変化することは想像に難くない。また、測定温度がより低ければ、図 1-15<sup>[4]</sup>のように超格子反射強度は大きくなるから、温度が異なり、印加電流値が異なるものの同じ電気抵抗を示す場合には、より低温の方が超格子反射強度の減少率は大きくなる。なお、パルス幅が長い分ジュール熱効果が大きいということは考えにくい。なぜなら、パルス間隔（off time）が長く、しかも時間分解していない混合状態を観測しているからである。本研究ではあくまで予備測定として時間分解なしの場合の電場下 X 線回折実験を行ったので、ここでこの問題の結論は出せない。今後、超格子反射強度の印加電流依存性を調べる場合にはこの点をより詳細に議論する必要があるだろう。

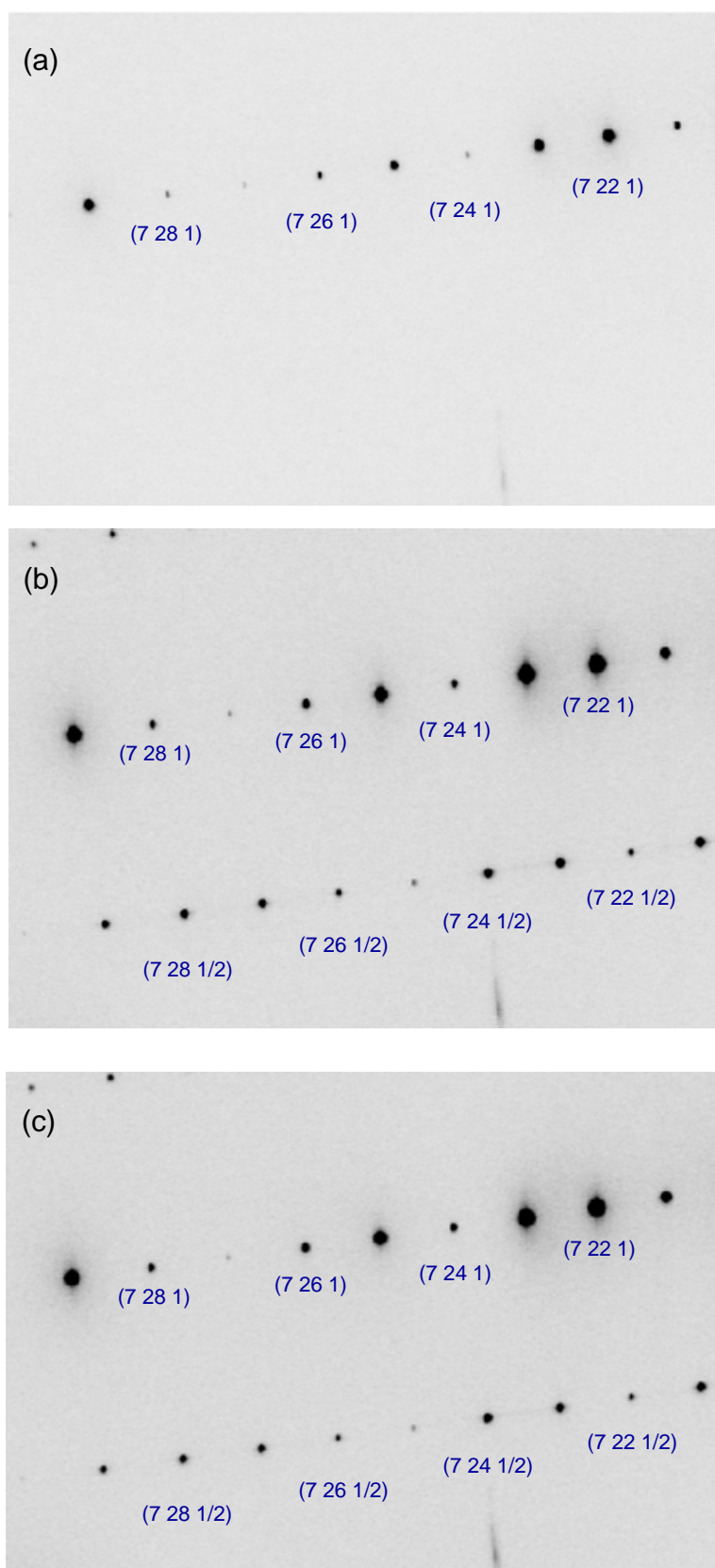


図 3-14  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> のチョッパーを用いた時間分解 X 線回折写真。  
 (a) 295 K、(b) 250 K (電場なし)、(c) 250 K (電場あり、0.90 mA (8.0 A/cm<sup>2</sup>))。

ここで、図 3-14 (b)、(c)に対応する反射スペクトルを図 3-15 に示す。なお、図中の反射強度は規格化されている。この規格化は、同心円（扇型）状に積算したデータがゴニオメータ（四軸型 X 線回折計）で測定したデータに比べ高角側の強度が大きくなるという理由から行った。

図 3-15 で示されるように、電場なしと電場印加時では同じ指数でも  $2\theta$  の値が異なることがわかる。そこで、電場応答測定温度 250 K と約 280 K の格子定数を表 3-3 に、250 K における電場なしと電場印加時それぞれについて格子定数を求めた結果を表 3-4 にそれぞれ示す。また、格子定数の温度依存性<sup>[4]</sup>を図 3-16 に示す。

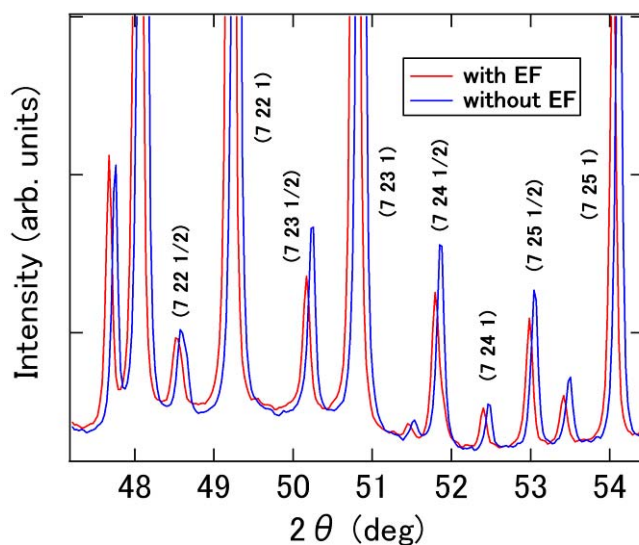


図 3-15  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>における反射スペクトル

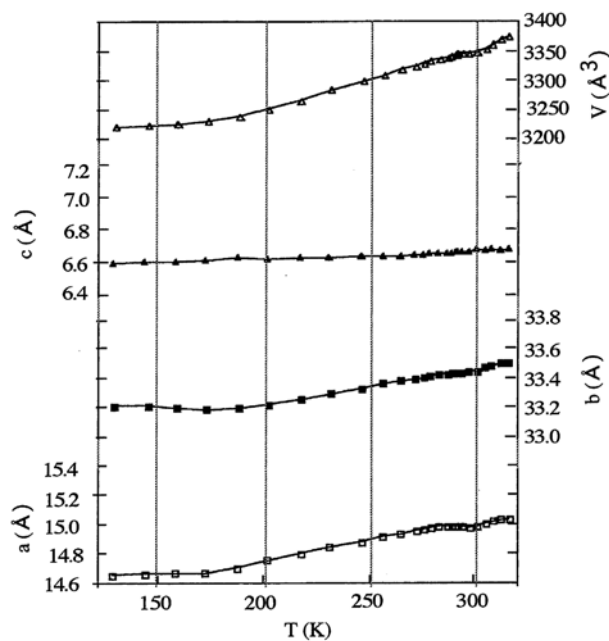


図 3-16  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>における格子定数の温度依存性<sup>[4]</sup>



表 3-3  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>における 250 K および 280 K の格子定数とその変化率

格子定数	250 K	280 K	変化率 (%)
<i>a</i>	14.924(1)	14.988(23)	+ 0.43 ± 0.02
<i>b</i>	32.618(1)	32.670(34)	+ 0.16 ± 0.01
<i>c</i>	6.652(3)	6.668(71)	+ 0.24 ± 0.01
<i>V</i>	3238.1(2)	3265.0(7)	+ 0.83 ± 0.02

表 3-4  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の 250 K における電場なし  
および電場印加時の格子定数とその変化率

格子定数	電場なし	電場あり	変化率 (%)	$\Delta T$ (K)
<i>a</i>	14.924(1)	14.965(1)	+ 0.27 ± 0.01	18.1 – 20.0
<i>b</i>	32.618(1)	32.632(2)	+ 0.04 ± 0.01	6.7 – 10.1
<i>c</i>	6.652(3)	6.660(4)	+ 0.12 ± 0.01	13.5 – 15.8
<i>V</i>	3238.1(2)	3252.2(4)	+ 0.44 ± 0.01	15.1 – 16.4

ここで、変化率は表 3-3、表 3-4 において各々  $(280 \text{ K} - 250 \text{ K}) / (250 \text{ K})$ 、(電場あり - 電場なし) / (電場なし)、の 100 倍を表し、 $\Delta T$  は電場印加による格子定数の変化を温度上昇に対応させたものである。

表 3-3 に示されるように電場印加によって各格子定数は増加する。電場印加時の格子定数の変化率は *a*、*c*、*b* の順番に大きく、この傾向は図 3-16 と一致する。また、図 3-16 の 250 K - 280 K 間は各格子定数が温度変化に対して線形に増加しているのがわかる。この傾向から電場印加による格子定数の変化を温度上昇に対応させることができる。今回は各測定点の標準偏差が既にわかっているので、 $\chi^2$  を最小にするように  $f(x) = a_1 + a_2 x$  を定める方法、いわゆる重み付き最小二乗法を用いた。電場印加時の格子定数がこの直線  $f(T)$  と交わるときの温度領域と 250 K の差が表 3-4 の  $\Delta T$  である。なお、 $\Delta T$  の範囲は最小値と最大値を示した。まず、体積 *V* の  $\Delta T$  を図 3-16 のグラフと表 3-4 の変化率から求めると、 $\Delta T \sim 15 \text{ K}$  と見積もることができる。これは表 3-4 の  $\Delta T$  とほぼ一致している。表 3-4 の  $\Delta T$  は格子定数の変化が熱効果によるものだとすると、各格子定数でほぼ同じ値をとるはずである。*c* 軸においては不確かさを考慮すれば体積変化と一致するが、*a* 軸、*b* 軸の  $\Delta T$  は一致せず、*a* 軸は高温領域に、*b* 軸は低温領域に各々一致する。すなわち、*c* 軸方向への電場印加では *a* 軸の変化は単純な熱効果よりも大きく、*b* 軸の変化は単純な熱効果よりも小さいことになる。また、格子定数が電場印加前後で変化していないことも確認されている。

## 【起源】に関する考察 2

ここまでの非線形伝導および電場下 X 線回折の結果を以下にまとめる。なお、非線形伝導のデータで種類が同じものは電場下 X 線回折の際に用いた結果を記載している。

### 【結果】

- A. 結晶  $c$  軸方向で電圧制御、電流制御で巨大非線形伝導を観測した (250 K)。
- B. 観測される非線形伝導は電圧上昇および下降においてリバーシブルである。
- C. 巨大非線形伝導は  $a$ 、 $b$ 、 $c$  いずれの軸方向でも観測された。
- D. 結晶中に熱が均質に発生した場合、計算から低抵抗状態に遷移するまでに発生するジュール熱による上昇温度の最大値は 4.24 K で、1 パルス分では 12.0 K と求められる。
- E. 250 K での電場印加により電気抵抗率は 1250  $\Omega\text{cm}$  減少し、これを温度依存性と対応させると上昇温度  $\Delta T = 38\text{ K}$  に相当する。
- F. 電場印加により超格子反射強度が平均で約 24 %減少し、これは  $\Delta T = 15\text{--}20\text{ K}$  に相当する。また、これは電気抵抗率 700–900  $\Omega\text{cm}$  の減少に相当する。
- G. Bragg スポット、および超格子反射のスポットには電場印加によるブロード、分裂、半値幅の変化は観られない。
- H. 電場印加時のスポットは、電場なしの時の同じ指数のスポットと比較して  $2\theta$  の値が小さい。
- I. 電場印加により格子定数は増加し、体積  $V$  で見積もると、この増加は  $\Delta T \sim 15\text{ K}$  の温度上昇に相当するが、各格子定数で対応する温度  $\Delta T$  が異なり、 $a$  軸の変化は単純な熱効果よりも大きく ( $\Delta T = 18.1\text{--}20.0\text{ K}$ )、 $b$  軸の変化はそれより小さい ( $\Delta T = 6.7\text{--}10.1\text{ K}$ )。
- J. 電場印加前後で X 線回折写真、および格子定数に大きな変化はない。

これらの結果をもとに、まずは巨大非線形伝導の【起源】を 1 つずつ考察していく。また、前述したが、起源 3、4、5 は電場効果によるものと仮定している。なお、A についてはすべての起源に合致するので省略する。

### 【起源】

#### 1. ジュール熱効果

##### 1-1. 結晶全体に熱が均質に発生する場合

B、C、G、H、J はそれぞれ単独でこの起源を肯定する。しかし、D、E、F より計算で求められる温度の上昇と、電気抵抗率の減少値、超格子反射強度の減少率の温度に換算した値がそれぞれ一致しない。また、この場合、I を説明できない。仮に熱が均質に発生していたとしても必ず他の効果が格子定数の異方的増加に寄与しているは

ずである。

1-2. 結晶の一部に熱が発生し、結晶中の温度が不均質になる場合

この起源は以下の 4-1、4-2 に付随すると考えられるので考察は 4-1、4-2 に譲る。

2. 熱的（不可逆的）絶縁破壊

B より結晶の割れはないと断言できる。また、G、J より結晶が損傷していることは考えられないため、電場印加で熱的な絶縁破壊は起きていない。従って、この起源は当てはまらない。

3. 2次元電荷秩序の集団輸送（集団励起）

C の  $b$  軸方向への電場印加時の巨大非線形伝導の観測は、この起源が巨大非線形伝導の主要因であることを否定する。なぜなら、2次元電荷秩序の集団輸送は  $b$  軸（面間）方向では発現しないからである。また、F の超格子反射強度の減少はこの起源を否定する。しかし、今回の印加電流値ではこの現象はないと考えられるが、印加する電流値によっては、2次元電荷秩序の集団輸送が部分的、限定的に発現している可能性はある。

4. 電荷秩序の融解

4-1. 1本の伝導パス（フィラメント）の形成

Eはこの起源を否定しないが、その場合、伝導パスにいくらかの断面積が必要になる。そのため、1本の伝導パス（フィラメント）が形成されると起源 1-2 の結晶の一部に熱が発生し、結晶中の温度が不均質になる状態になると考えられる。よって G の結果は考えにくい。伝導パスが小さい場合はこの限りではないが、反対に E の上昇温度  $\Delta T = 38 \text{ K}$  に相当するような低抵抗が実現できるのかは不明である。また、これだけでは F、I を説明することは不可能である。

4-2. 複数の伝導パス（フィラメント）の形成

これも 4-1 と同様に結晶中の温度が不均質になる可能性がある。また、同様に E はこの起源を否定しないが、その場合、やはり伝導パスにいくらかの断面積が必要になるであろう。よって G の結果は考えにくく、F、I を説明することもできない。考えにくいですが、仮に結晶の温度がほぼ均質に上昇していたとしても、やはり I は説明不可能である。

4-3. 電荷秩序が大きなドメインで融解（電荷秩序相と uniform 相との共存）

B、C、E、F はこの起源を肯定し、F の超格子反射強度の平均約 24% の減少という結果から、D の熱の計算結果の約 4 倍が最大の温度上昇と考えられる上に、仮定のもととなった F の相当する上昇温度  $\Delta T = 15 - 20 \text{ K}$  とも矛盾しない。しかし、G がこの結果を否定する。電荷秩序相と uniform 相が共存すれば、Bragg スポットがブロード

もしくは分裂するからである。

#### 4-4. 電荷秩序が結晶全体で完全に融解（電荷秩序相から uniform 相へ電子系が変化）

G、Hはこの起源を肯定できるが、E、Fという結果がこれを完全に否定する。特にFの超格子反射強度の約24%の減少は明らかに小さいといえる。

#### 5. 電荷秩序の緩み（電荷秩序の疎密強度（コントラスト）の減少）

B、C、F、G、Hはこの起源を肯定し、Fはこの起源を否定しない。熱効果で電荷秩序の緩みを起こした場合、Iの結果は矛盾するが、電場効果が電荷秩序の緩みを起こし、それに伴って格子を引きずるのであれば、Iのb軸方向の変化が最も小さいという結果は理にかなっている。また、Fの超格子反射強度の平均約24%の減少（電気抵抗率700–900  $\Omega$  cmの減少に相当）のみで、Eのような電気抵抗率の1250  $\Omega$  cm減少、つまり上昇温度 $\Delta T=38$  Kに相当する巨大非線形伝導が観測されたことはEとFだけでは説明できないが、Iの結果から、電場応答特有の電荷秩序の緩みが起き、特異な電子状態になったとも考えられるため、上記の結果のみでこの起源を否定することはできない。

以上から確実にいえることは、Iの格子定数の異方的増加は電場効果によるものであるということである。なぜなら、熱が均質な場合であっても不均質な場合であっても格子定数の異方的増加は観られないからである。そして、このIとFの超格子反射強度の約24%の減少、さらには電子系の方が格子系よりも応答が速いことから、起源5。「電荷秩序の緩み（電荷秩序の疎密強度（コントラスト）の減少）」は電場効果によるものと考えられる。ただ、均質な熱効果が格子定数の変化にバックグラウンドとして紛れ込んでいる可能性はあり得る。また、電場効果で電荷秩序の緩みが発生すれば、理論的にも電気抵抗率は減少するはずで、非線形伝導が観測されることと矛盾しない。しかし、前述したようにEのような上昇温度 $\Delta T=38$  Kに相当する電気抵抗率の1250  $\Omega$  cmの減少（巨大非線形伝導）が現れるかは不明であるし、電場効果で電荷秩序が緩んだ後、熱効果によってさらに緩み、それが電気抵抗率の減少に寄与している可能性も否定できない。

以上の起源以外で考えられることがあるとすれば、各起源の複合型である。起源5。「電荷秩序の緩み（電荷秩序の疎密強度（コントラスト）の減少）」は確実なので、この状態にさらに起源4-1もしくは4-2が発生している可能性は十分にあり得る。しかし、この新しい起源にも問題があり、それは熱が不均質ならばGに矛盾するという点である。この点は形成された伝導パス（フィラメント）の大きさがX線に効いてくるかによる。

今回の巨大非線形伝導の起源は2つに絞られたままであるが、電場効果によって図3-17(a)、(c)から(b)、(d)のような電荷秩序の緩みが生じ、格子定数の異方的増加が起こることは間違い

ない。また、この電荷秩序の緩みが発生すれば電気抵抗率は必ず減少するはずで、結果として電場効果が非線形伝導現象を導くことは事実であろう。

結論として、1種類の電荷秩序パターンを有する電荷秩序系分子性導体  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> において、電場効果によって電荷秩序の緩みが起こり、系が励起状態に遷移するということが本研究により明らかになった。

今後、電場下時間分解 X 線回折、および結晶構造解析を行い、独立な 4 個の BEDT-TTF 分子の持つ電荷の比率や、分子間の移動積分の変化を調べると同時に、格子定数の温度依存性や、超格子反射強度の温度依存性を同じサンプルを用いて調べることで電場印加による励起状態をより定量的に議論する予定である。

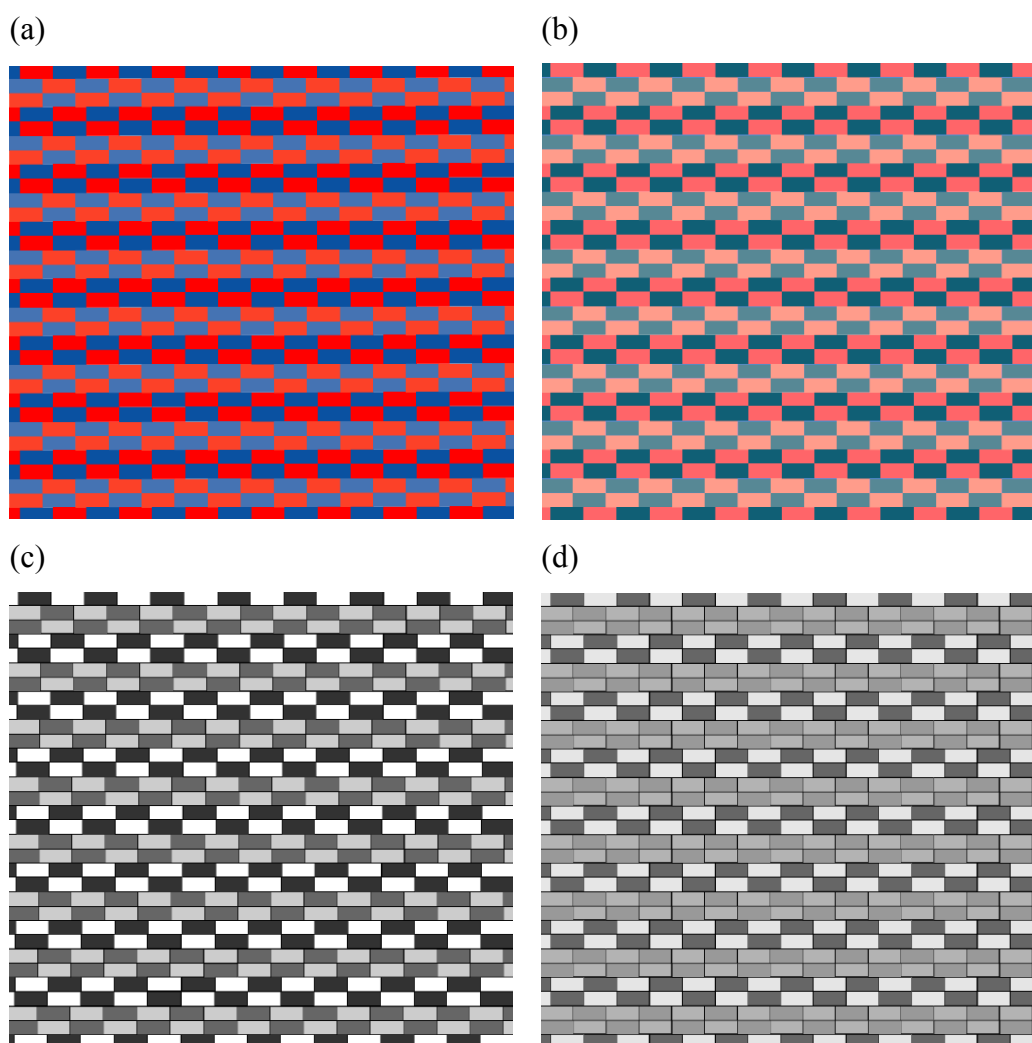


図 3-17 電荷秩序の緩みの模式図。(a)、(c) 電荷秩序状態、(b)、(d) 電荷秩序が緩んだ状態（各サイトの電荷が+0.5（黄色）に近づいている）。なお、(c)、(d)はモノクロ表示（黒が rich を、白が poor を表す）。

### 3.1.6 顕微ラマン分光

顕微ラマン分光は電場印加時のラマンスペクトルを観測するための予備実験として行った。まず、これまでに報告されているデータ<sup>[3]</sup>を図 3-18、図 3-19、図 3-20 に示す。なお、文献中の励起光は He-Ne レーザーであるが、本実験では Ar<sup>+</sup> レーザーを使用している。

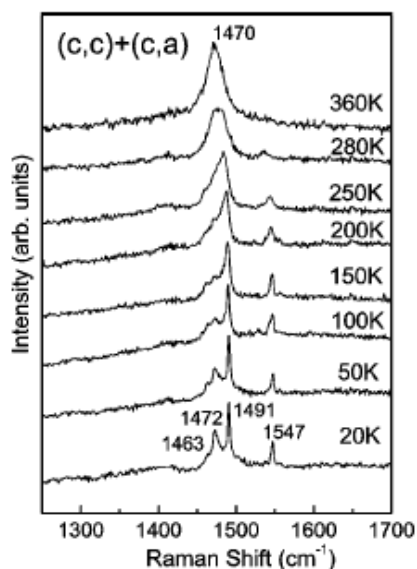


図 3-18  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> におけるラマンスペクトルの温度依存性<sup>[3]</sup>

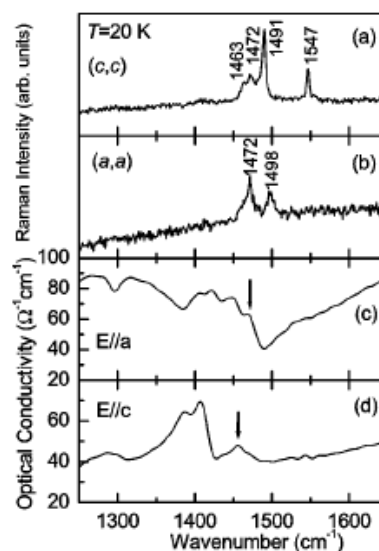


図 3-19  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> における 20 K での(a) (c,c)偏光、(b) (a,a)偏光。なお、(c)、(d)は光伝導度のグラフである<sup>[3]</sup>。

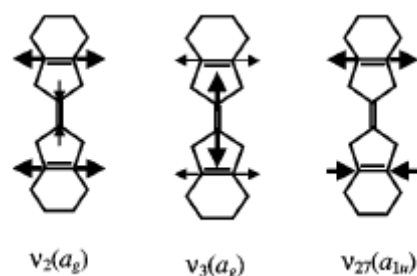


図 3-20 BEDT-TTF 分子の C=C 伸縮モード<sup>[3]</sup>。

$\nu_{27}$  モードは 5 員環の C=C が反位相で伸縮している。

文献<sup>[3]</sup>ではラマンスペクトルに BEDT-TTF 分子の電荷密度に敏感であり、電荷不均化の程度を表す  $\nu_2$  モード (中性 BEDT-TTF 分子で  $1552 \text{ cm}^{-1}$ ) は観測されていない。しかし、同様に BEDT-TTF 分子の電荷密度に敏感である  $\nu_3$  モード (中性 BEDT-TTF 分子で  $1494 \text{ cm}^{-1}$ ) は観測されている。図 3-19 (b) の  $1498 \text{ cm}^{-1}$  のピークが  $\nu_3$  モードである。

今回はこの  $\nu_3$  モードを観測し、その温度依存性を調べた。その結果を図 3-21 に示す。

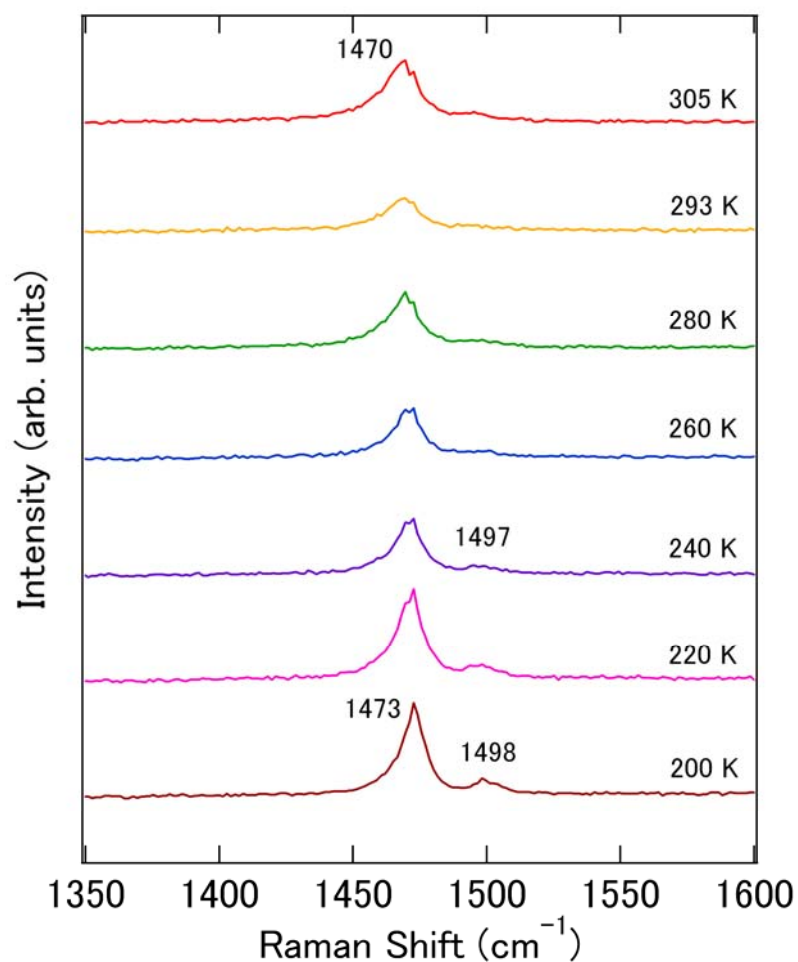


図 3-21  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>におけるラマンスペクトルの温度依存性

図 3-21 に示されているように、280 K から  $\nu_3$  モードが観測されている。温度低下により、そのピークは徐々に成長を始め、240 K では  $1497 \text{ cm}^{-1}$  にはっきりとピークを持っていることが確認できる。中性 BEDT-TTF 分子の  $\nu_3$  モードは  $1494 \text{ cm}^{-1}$  なので、これは中性に近い poor な電荷分布を反映しているものと考えられる。

今後、電場印加時における  $\nu_3$  モードのスペクトルの変化と、その場所依存性を測定し、熱の効果と絡めながら、電荷の空間分布について考察する予定である。

## 3.2 $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub>

### 3.2.1 電場下 X 線回折

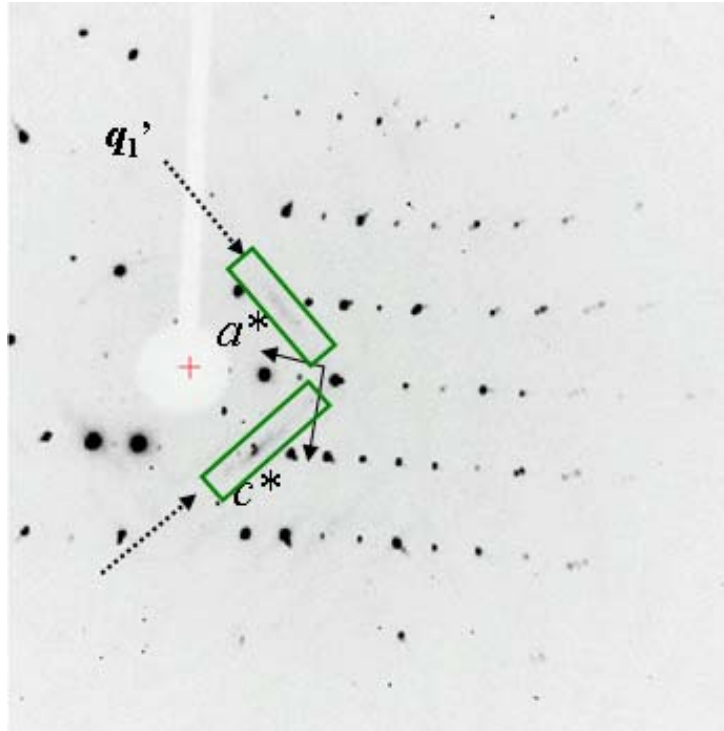
$\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> は高温では 1 種類の電荷秩序パターンを持つものの、低温では電気抵抗の上昇に寄与するものと、寄与しないものの 2 種類の電荷秩序パターンが競合する系である。この物質は急冷時の電場下 X 線回折については報告がなされている<sup>[11,12]</sup>が、徐冷時の電場下 X 線回折は報告されていない。今回、徐冷時の電場下 X 線回折で  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> とは異なる興味深い現象を観測したので報告する。なお、図 1-21<sup>[13]</sup>に本研究室の大塚が測定した非線形伝導のデータを記載しているので、この節では電場下 X 線回折とそこで用いたサンプルの  $j$ - $E$  特性、および電気抵抗率の温度依存性などについて示す。なお、1.6 でも述べたように  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> はその電気抵抗および  $q_2$  型の超格子反射強度が冷却速度に依存する。また、電場応答でスイッチング現象後に低抵抗状態が持続するものの、緩和までの時間は十分とはいえない[図 1-21 (d)]<sup>[13]</sup>ので、実験は正確かつ素早く行われなければならない。そこで、実験条件を示しながら手順に沿って結果および考察を示していくものとする。

まず、2.5 で解説したように金線の付いたサンプルをガラスキャピラリー先端にマウントする。サンプルのサイズは  $L=250\ \mu\text{m}$  ( $c$  軸)、 $W=125\ \mu\text{m}$  ( $a$  軸)、 $H=75\ \mu\text{m}$  ( $b$  軸) である。この状態で、まず室温 293 K での回折写真を撮影した。測定条件は管電圧 50 mV、管電流 300 mA、振動角 0.5°、撮影写真数 20 枚 (0.5°毎)、露光時間 32 sec / 枚である。その後 180 K まで -0.5 K/min で冷却し、同様の条件で測定を行った。撮影した写真を 1 枚目から 10 枚目までの 10 枚分重ねたものを図 3-23 に示す。また、このサンプルの電気抵抗率の温度依存性も図 3-24 に示しておく。なお、この電気抵抗率の温度依存性は X 線回折全測定終了後に一度室温に戻してから、再度窒素ガス吹付けで冷却し測定したものである。この時の温度モニターは吹付け装置側で行い、後に校正を行っている。

図 3-23 に示されるように、(a) 293 K では  $q_1'$  型のスポット ( $q_1'$  スポット) がロッド状に広がっているが、(b) 180 K ではその強度が小さくなっている。その代わりに (b) 180 K では (a) 293 K で観られなかった  $q_2$  スポットがはっきりと観測されている。これは温度変化により電荷秩序パターンが変化したからである。なお、写真中央左の白い円と長方形はビームストッパーの影である。また、今後添付する X 線写真中のスポットの名称や矢印は省略する。



(a)



(b)

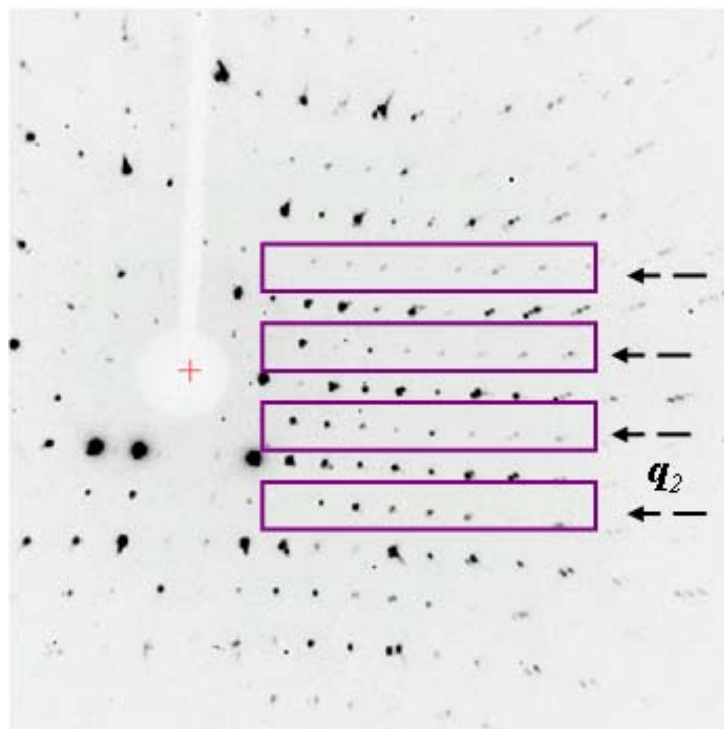


図 3-23  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub>において、撮影した X 線回折写真を 10 枚重ねたもの。(a) 293 K、(b) 180K。緑枠で囲まれたロッド状のスポットが  $q_1$ '型の電荷秩序パターンに相当するスポットで、紫枠内のスポットが  $q_2$ 型の電荷秩序パターンに相当するスポットである。

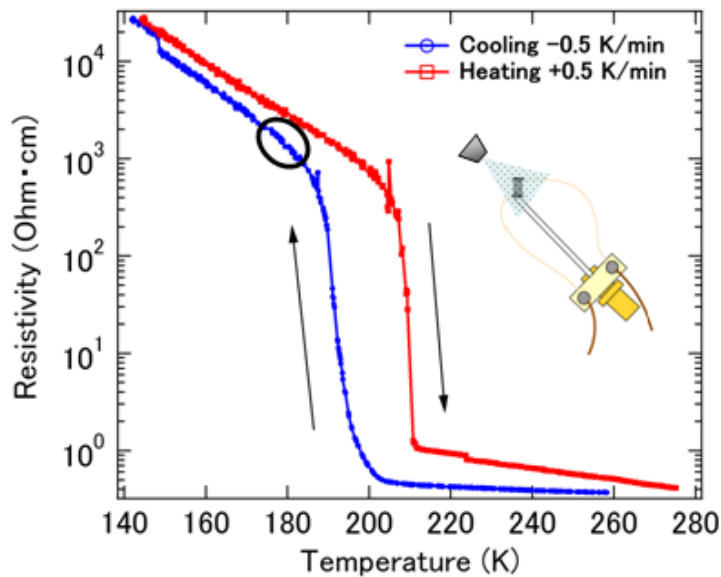


図 3-24  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> の  $c$  軸方向電気抵抗率の温度依存性。冷却方法は窒素ガス吹付け。図中の楕円はこれに囲まれた付近の電気抵抗率で X 線写真を撮影し、電場応答の実験を行ったことを意味する。

図 3-24 の電気抵抗率の温度依存性は、今回の電場下 X 線回折実験で用いた冷却速度と同じ  $-0.5 \text{ K/min}$  である。グラフ中の  $180 \text{ K}$  付近の楕円は、この電気抵抗率付近で X 線写真を撮影し、電場応答の実験を行ったことを意味する。なぜなら、電気抵抗率は冷却速度に依存し、徐冷とされる  $-0.5 \text{ K/min}$  であっても完全には電気抵抗が上昇しきっていない ( $q_2$  型の超格子が成長しきっていない) からである。そのため、温度  $180 \text{ K}$  一定という条件下の X 線写真撮影中であっても電気抵抗は上昇し続ける。もし、冷却速度を遅くすれば、電気抵抗が極端に上昇し、電場応答時に高電圧を要してしまい、サンプルが破損する可能性が高まる。そのため我々は、サンプルサイズ  $L$  が金線とペーストを無視できるくらい十分に大きく、 $q_2$  型の超格子がある程度の強度を持ち、なおかつ電場応答時にサンプルが破損することのない温度と冷却速度、そして電気抵抗値の値を見出し、それを今回の測定条件としている。なお、昇温時は  $+0.5 \text{ K/min}$  のものを記載しているが、電気抵抗率が急激に減少する温度  $210 \text{ K}$  は  $+10 \text{ K/min}$  で測定しても変わらない。

図 3-23 (b) の撮影終了後、 $180 \text{ K}$  に保ったままで素早く電場応答の実験を電圧制御で行った。その  $j$ - $E$  特性、およびサンプル電圧の時間依存性を図 3-25 に示す。なお、パルス幅は  $5 \text{ msec}$ 、パルス間隔は  $1 \text{ sec}$  で、負荷抵抗は  $1.5 \text{ k}\Omega$  を用いた。また、この測定中も一定電流印加 (例えば  $10 \text{ }\mu\text{A}$ ) でのサンプルの電気抵抗は上昇し続けており、 $q_2$  型の超格子反射強度も大きくなっている。

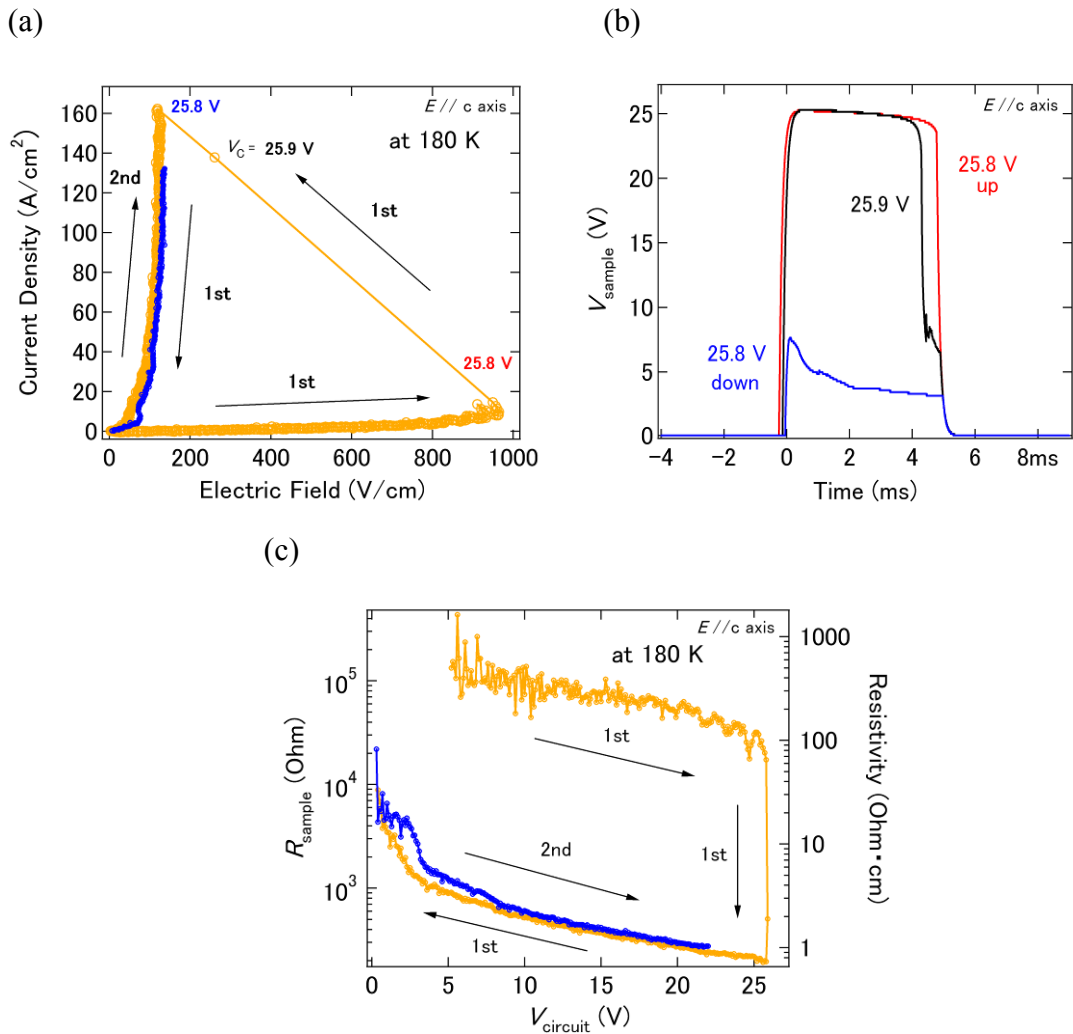
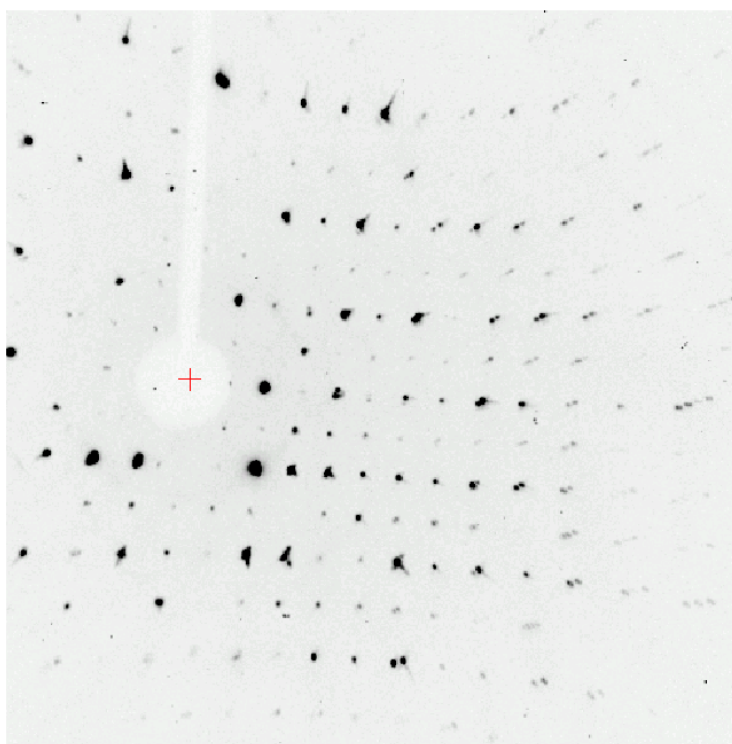


図 3-25  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> の(a) $j$ - $E$  特性、(b) サンプル電圧の時間依存性、(c)電気抵抗、および抵抗率の回路電圧依存性。図中の数字は回路電圧  $V_c$  の値である。

図 3-25 (a)、(b)、(c)に示されるように、 $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> で巨大非線形伝導を観測した。回路電圧  $V_c = 25.9$  V でスイッチング現象を示したため、回路電圧を減少させると、図 1-21 (b)<sup>[13]</sup>と同様に低抵抗状態、すなわち準安定状態に遷移する。その後、図 3-25 (a)の青いグラフのように再び回路電圧  $V_c$  を上昇させても低抵抗状態は持続する。低抵抗状態を維持するため、パルス幅 5 msec、パルス間隔 3 sec で図の青いグラフをなぞるようにパルス電場印加を続けながら撮影した X 線回折写真を、電場印加前の写真と合わせて図 3-26 に示す。なお、電場印加前の写真は図 3-23 (a)と同一である。また、電場印加を止めた直後の写真と、印加後から約 17 時間後 (約 1000 min 後)、つまり十分に準安定状態から緩和した後の写真を図 3-27 に示す。さらに、その緩和過程も図 3-28 に示す。ここで、図 3-28 の横軸の時間のゼロは電場印加後、約 10 sec 後を表す。また、電場の有無以外の測定条件はすべて同じである。電場印加前の写真も、電気抵抗をモニターするために図 3-28 を測定する際と同じ大きさの電流を流している。

(a)



(b)

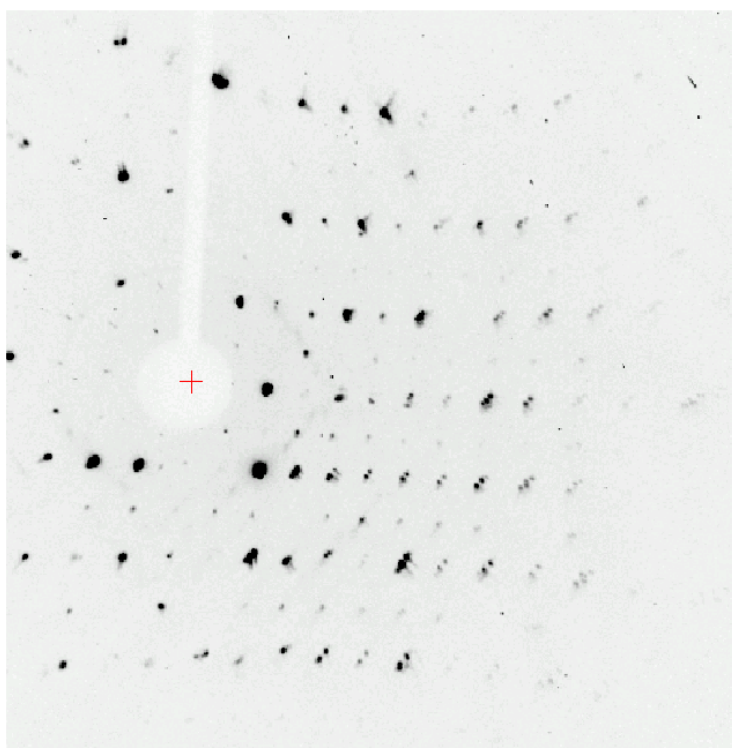
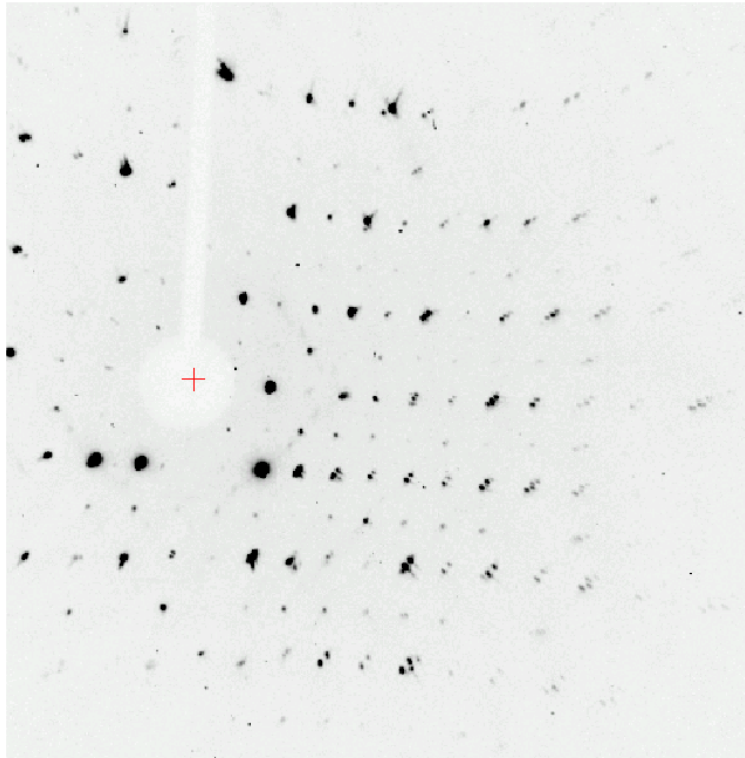


図 3-26  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> の 180 K における X 線回折写真。(a) 電場印加前、(b) パルス電場印加時。電場印加前の  $q_2$  スポットの強度は電場印加時よりも大きい。反対に電場印加前の  $q_1$  スポットの強度は電場印加時よりも小さい。また、電場印加時の Bragg スポットは 2 つに分裂し、その方向は  $2\theta$  等高線上ではない。

(a)



(b)

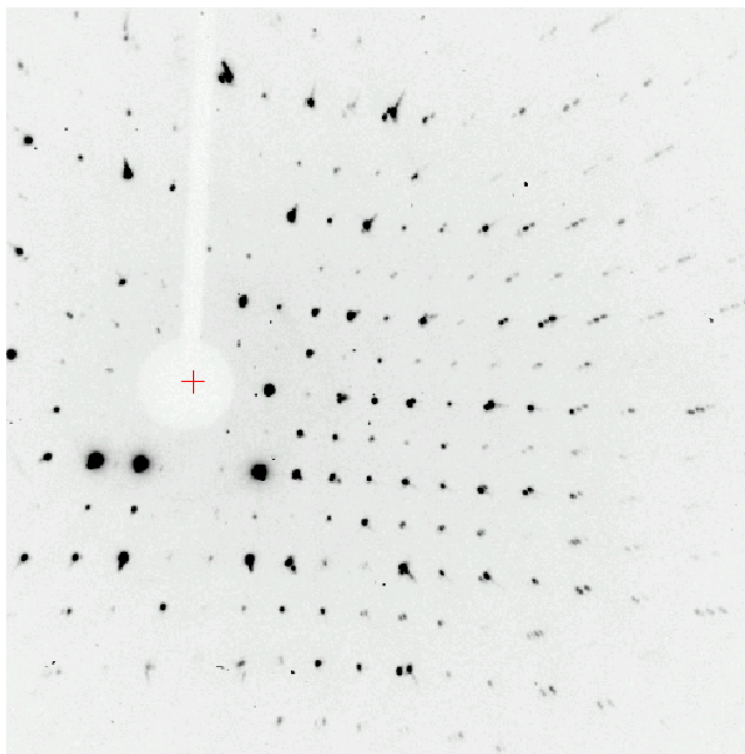


図 3-27  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> の 180 K での X 線回折写真。(a) 電場印加を止めた直後、(b) 電場印加後約 17 時間後。電場を止めた直後は図 3-26 (b)と同様の傾向が観られる。



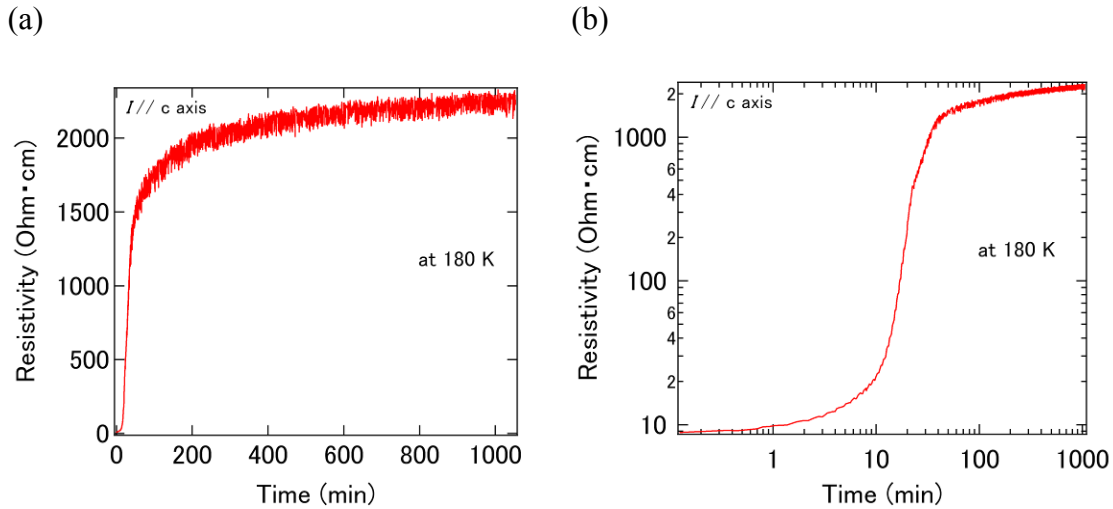


図 3-28  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> の準安定状態からの緩和曲線、(a) リニアプロット、(b) ダブルログプロット。横軸の時間のゼロは電場印加後、約 10 sec 後。

図 3-26 (a)、(b)、図 3-27 (a)からわかるように、図 3-26 (b)パルス電流印加時、および図 3-27 (a) 電場印加を止めた直後は、電場印加前と比較して明らかに  $q_2$  スポットの強度が減少している。また、これとは対照的に  $q_1$  スポットは電場印加前よりもその強度を増している。これは、文献[12]の急冷時の電場下 X 線回折の結果と一致しない[図 1-20<sup>[12]</sup>]。また、類似物質  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CsZn(SCN)<sub>4</sub> で観測された、 $q_2$  スポットの強度が減少し、 $q_1$  スポットの強度は変わらないという結果とも異なる<sup>[14]</sup>。この  $q_2$  スポットの積分強度を X 線回折写真中から 10 点選び、見積もったところ、電場印加前と比較して平均で約 49 %強度が減少していた。この時、Bragg スポットも平均で約 9 %減少していたため、これを考慮すると、電場印加により、 $q_2$  スポットの積分強度は平均で約 45 %減少したことになる。ここで、X 線測定 (の準備) にかかる時間や、電場応答実験中のスイッチング現象が観られる前までに  $q_2$  スポット強度は多少なりとも上昇しているはずなので、実際はそれ以上の減少率を示すものと考えられる。

図 3-26 (a)、(b)、図 3-27 (a)を注意深く見ると、図 3-26 (b) パルス電場印加時、および図 3-27 (a) 電場印加を止めた直後は Bragg スポットが 2 つに分裂している。一方、 $q_2$  スポットは分裂しておらず、また分裂した Bragg スポットは  $2\theta$  等高線上ではないので、電場によって結晶自体が振動した、あるいは電場印加で格子歪が生じ、同じ格子を持つ異なる  $q_2$  ドメインが形成されたのではない。また、図 3-27 (a) 電場印加を止めた直後でも観測されていることからこれは認められる。そして、図 3-27 (b) 電場印加後約 17 時間後の写真ではその Bragg スポットの分裂がなくなり、1 個のスポットに戻っていることから、サンプルの破損は考えられない。ここで、図 3-29<sup>[13,15]</sup>の昇温時の格子定数の変化を示した青い破線を見ると、230 K 付近で急速に一次転移することがわかる。すなわち、電場印加によって一部の  $q_2$  ドメインが融解され、 $q_1$  ドメイン、あるいはこれと uniform 相の混合相が代わりに出現し、この 2 種以上のドメインが共存している状態であると考えられる[図 3-30]。また、この分裂した Bragg スポットの積分強度をそれぞれ調べると、およそ 6 対 4 の割合で分裂しており、この 4 という数字は

$q_2$  スポットの積分強度の減少率約 45%と近い。なお、高角側でスポットが重なっているところは写真を 10 枚重ねたために生じたもので、実際に図 3-23 (a)も含めて何れの写真でも観測されている。

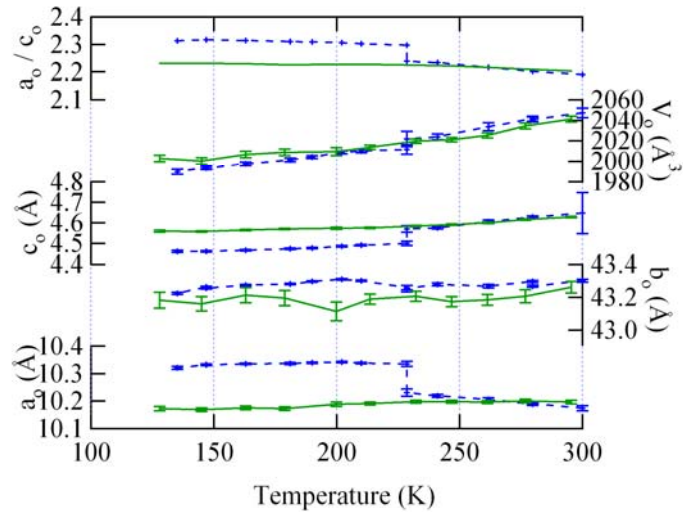


図 3-29  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> における格子定数の温度依存性<sup>[13,15]</sup>。  
青い破線は昇温時、緑の実線はペーストによる負圧効果で転移が抑制されたもの。

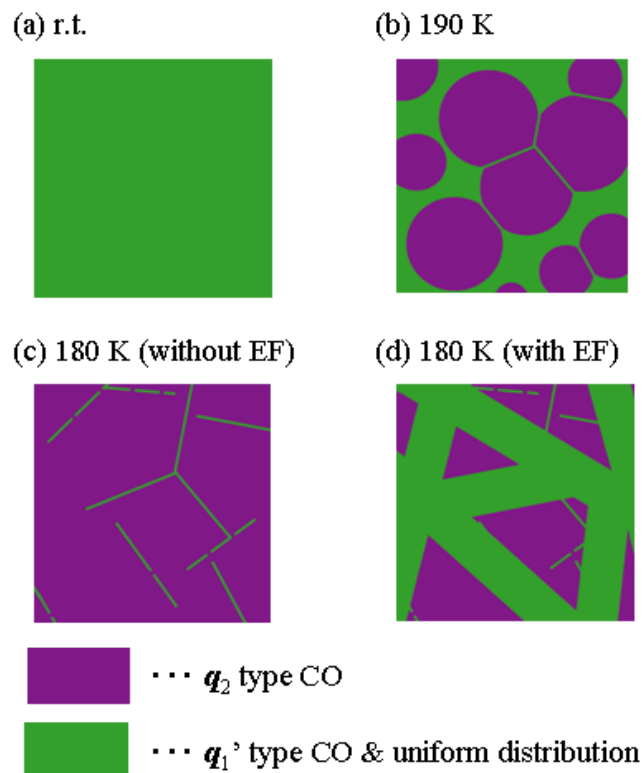


図 3-30 相分布の模式図、(a) 室温、(b) 190 K、(c) 180 K 電場なし、  
(d) 180 K 電場あり。各温度は図 3-22 の電気抵抗率の温度依存性に準ずる。

電場印加により、電気抵抗上昇の原因であった  $q_2$  型の電荷秩序が融解したことで、巨大非線形伝導が観測されたことは上記の結果から間違いない。しかし、実際のところ、この効果が本質的な電場効果であるのか、もしくは電場印加に伴って発生したジュール熱によって結晶の一部分のみが 230 K[図 3-29]を越え、その後 180 K に急冷されたものなのかはわからない。ただ、単に外界の温度を変化させて結晶を徐冷、あるいは急冷させても Bragg スポットは分裂しない。すなわち、外界からの温度操作だけでは、2 種類の電荷秩序パターンの共存はつくり出せても、異なる格子を持つ 2 種の電荷秩序のドメインが共存する状態はつくり出せない。

結論として、低温で 2 種類の電荷秩序パターンが競合する  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> において、電場印加による準安定低抵抗状態が観測され、それが電気抵抗上昇の起因となる  $q_2$  型の電荷秩序が約半分融解した状態であることがわかった。また、この相状態を電子系、格子系共に電場で制御できることを発見した。

なお、冷却速度 -0.5 K/min で 180 K に徐冷し、+10 K/min で 230 K に急激に昇温させて電気抵抗の減少を確認した後、-10 K/min で 180 K に急冷した時の X 線回折写真を図 3-31 に示しておく。

今後、放射光施設を用いて、超格子反射強度や、分裂した Bragg スポットから求められる格子定数の変化を調べ、より定量的な議論を行う予定である。

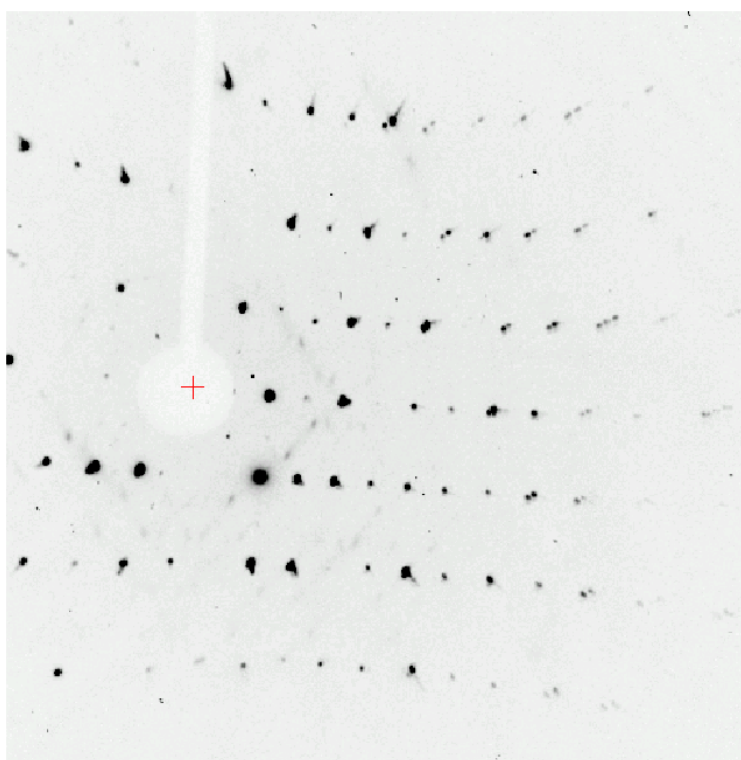


図 3-31  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> において、冷却速度 -0.5 K/min で 180 K に徐冷し、+10 K/min で 230 K に急激に昇温させた後、-10 K/min で 180 K に急冷した時の X 線回折写真。昇温時 230 K での電気抵抗の減少は確認している。



## 参考文献

- [1] P. Guionneau, C. J. Kepert, G. Bravic, D. Chasseau, M. R. Truter, M. Kurmoo, P. Day, *Synth. Met.* **86** (1997), 1973.
- [2] T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito and H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57** (1984), 627.
- [3] Y. Ding and H. Tajima, *Phys. Rev. B* **69** (2004), 115121.
- [4] G. K. R. Senadeera, T. Kawamoto, T. Mori, J. Yamaura and T. Enoki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998), 4193.
- [5] K. Tamura, T. Ozawa, Y. Bando, T. Kawamoto and T. Mori, *J. Appl. Phys.* **107** (2010), 103716.
- [6] R. Kumai, Y. Okimoto and Y. Tokura, *Science* **284** (1999), 1645.
- [7] Y. Okimoto, R. Kumai, E. Saitoh, M. Izumi, S. Horiuchi and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **70** (2004), 115104.
- [8] Y. Nishio, *Private communications*.
- [9] 浅野友徳, 東京大学大学院新領域創成科学研究科修士論文 (2010).
- [11] T. S. Inada, I. Terasaki, H. Mori and T. Mori, *Phys. Rev. B* **79** (2009), 165102.
- [12] Y. Nogami, N. Hanasaki, M. Watanabe, K. Yamamoto, T. Ito, N. Ikeda, H. Ohsumi, H. Toyokawa, Y. Noda, I. Terasaki, H. Mori and T. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010), 044606.
- [13] 大塚悠希, 東京大学大学院新領域創成科学研究科修士論文 (2011).
- [14] F. Sawano, I. Terasaki, H. Mori, T. Mori, M. Watanabe, N. Ikeda, Y. Nogami, and Y. Noda, *Nature* **437** (2005), 522.
- [15] H. Mori, S. Tanaka, T. Mori, A. Kobayashi and H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71** (1998), 797.

## 4. まとめ・展望

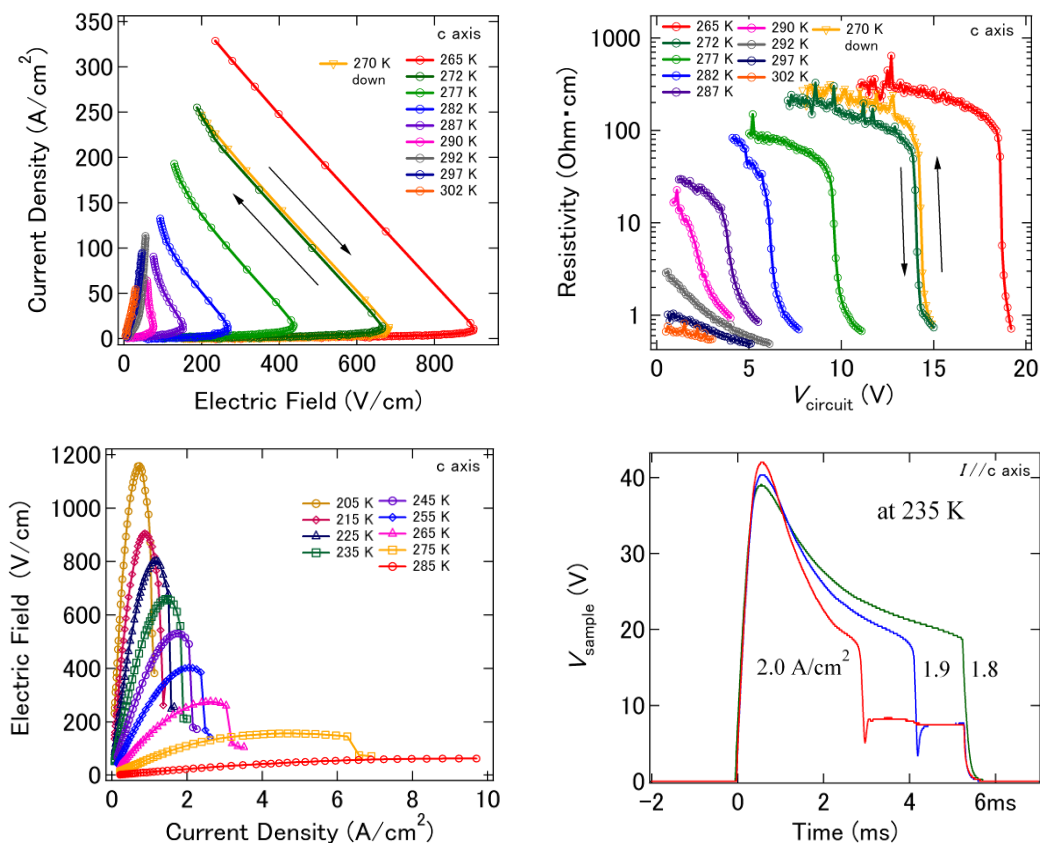
近年、分子性導体の分野では電荷秩序物質が注目されており、この電場、磁場、光等の外場応答が、理論と実験の双方から議論されている。特に電場応答では、巨大非線形伝導や、電場誘起準安定状態、有機サイリスタ効果などの興味深い現象が報告されている。

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（ダブロン・ホロン）束縛対が解離し、キャリアとなることにより電流に寄与するというモデル（Poole-Frenkel 効果）が提案され、これは実験との合致も良いが、負性抵抗や巨大非線形伝導といった物質の電気抵抗が急激に減少する領域での非線形伝導の起源は明らかになっていない。

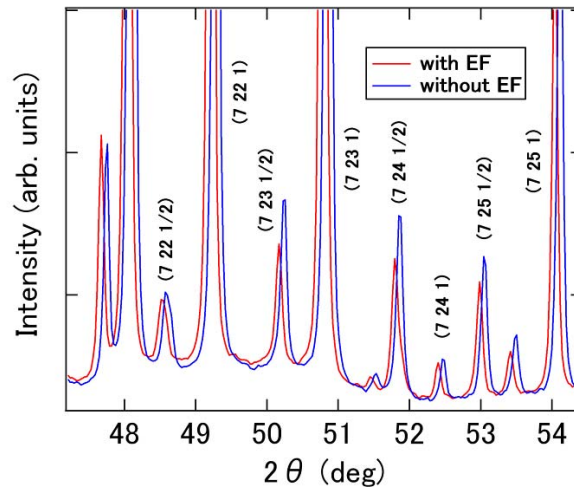
このような背景から、今回 2 種類の電荷秩序系分子性導体を用いて巨大非線形伝導の機構解明を試みた。

### 1. $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> (1 種類の電荷秩序パターンを持つ系)

$\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> において室温付近  $T_{CO} \sim 290$  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。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の形成に由来するものと考えられる。また、電流制御でのサンプル電圧の時間依存性を調べたところ、電流印加から 3 msec 後に急激な電圧降下を示し、低抵抗状態に遷移することが観測された。



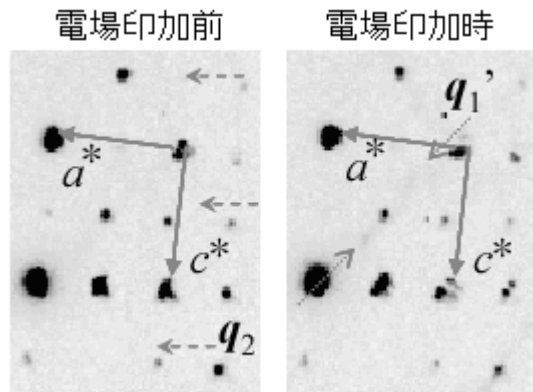
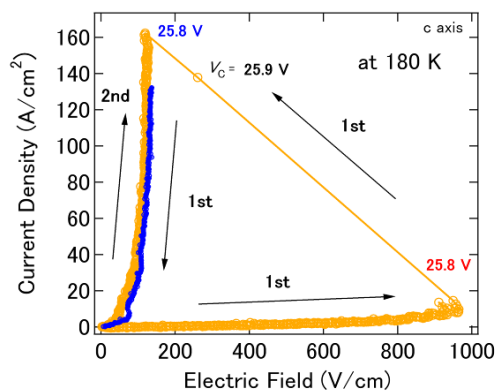
そこで、この低抵抗状態の電子状態を調べるために、X線チョッパーを用いて電場下時間分解X線回折を行った。低抵抗状態のみの回折強度の積算を行ったところ、電場印加時には超格子反射強度が減少することが明らかになった。この超格子反射強度は、同じ指数の積分強度を135点比較して、平均で約24%の減少と計算され、強度の減少を例えば温度に換算すると、約15–20 Kの上昇に相当する。また、同じ指数の $2\theta$ の値が電場印加の有無によって異なることから、それぞれの格子定数を調べた。その結果、電場印加時は印加なしと比較して各格子定数が $a: +0.27 \pm 0.01\%$ 、 $b: +0.04 \pm 0.01\%$ 、 $c: +0.12 \pm 0.01\%$ 、 $V: +0.44 \pm 0.01\%$ 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の温度上昇に相当する。これに加え、電場印加時の超格子、およびBraggスポットに半値幅の変化は観られないことと、前述の約24%の超格子反射強度の減少から、電場効果によって、熱効果による温度上昇とは異なる電荷秩序の緩み、すなわち電荷秩序の疎密強度の減少が異方的に起こったと考えられる。なぜなら、電場印加に伴う熱が均質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質に上昇させるならば、Braggスポットがブロードもしくは分裂を起こすからである。



## 2. $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> (低温で2種類の電荷秩序パターン $q_2$ 、 $q_1'$ が競合した系)

$\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> 徐冷時でも巨大非線形伝導が観測された。印加電圧を0.1 V毎に上昇させていくと閾電場950 V/cmでスイッチング現象を示した後、印加電圧を小さく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、この準安定状態での電子状態を調べるために電場下X線回折を行った。その結果、電場印加時、および印加後は $q_2$ 型の電荷秩序に起因する超格子反射( $q_2$ スポット)の積分強度が平均で約45%減少しており、反対に $q_1'$ 型のスポット強度は大きくなる傾向にあった。また、Braggスポットの分裂が観られ、この分裂は $q_2$ スポットでは観られない上に、分裂方向が $2\theta$ 等高線上ではなく、しかも準安定状態緩和後は1つのスポットに戻ったので、結晶の破損や電場印加

で格子歪が生じ、同じ格子を持つ異なる  $q_2$  ドメインが形成されたわけではない。すなわち、この準安定状態は、電場印加によって約半分  $q_2$  ドメインが融解され、 $q_1'$  ドメイン、あるいはこれと uniform 相の混合相が代わりに出現し、この 2 種以上のドメインが共存している状態であると考えられる。



### 【結論】

1 種類の電荷秩序パターンを持つ系  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> と、低温で 2 種類の電荷秩序パターンが競合する系  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> の巨大非線形伝導時の電子状態を明らかにするために、電場下 X 線回折を行ったところ、それぞれ異なる機構を持つことが明らかとなった。

$\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> に関しては、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、そして超格子反射強度の平均約 24 % の減少を観測した。これらの結果から、熱効果だけでは説明できない電場効果による電荷秩序の緩みが、結晶の電気抵抗の減少に寄与していると考えられる。一方、 $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> では、電気抵抗上昇の起因となる  $q_2$  型の電荷秩序が電場印加により約半分融解することで巨大非線形伝導が発生し、準安定低抵抗状態が誘起されたと考えられる。

今後は  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> において、放射光施設を用いて電場下時間分解 X 線回折、および結晶構造解析を行い、独立な 4 個の BEDT-TTF 分子の持つ電荷の比率や、分子間の移動積分の変化を調べると同時に、格子定数の温度依存性や、超格子反射強度の温度依存性を同じサンプルを用いて調べることで電場印加による励起状態をより定量的に議論する予定である。また、 $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> でも放射光施設を用いて、超格子反射強度や分裂した Bragg スポットから求められる格子定数の変化を調べ、より定量的な議論を行う予定である。

電場下の励起状態を詳細に調べるための、このような放射光を用いた時間分解 X 線構造解析実験は新しく、本研究で電場誘起特有の電子状態を解明する道筋を与えることができた。

## 謝辞

大学院、物性研究所での研究は非常に興味深いものであり、また研究者としての考え方や研究への取り組み方を学ぶという点においても、非常に価値のある2年間でした。

所属する森研究室の森初果教授には、研究に関する相談や議論だけでなく、今後の進路についての助言を頂くなど非常に親身になって接していただきました。感謝いたします。

高エネルギー加速器研究機構 PF での電場下 X 線回折に関しましては、装置の使用方法や解析方法を教えていただいた総合科学研究機構副主任研究員の中尾朗子先生、物質構造科学研究所の村上洋一教授、熊井玲児教授、中尾裕則准教授、小林賢介博士に感謝いたします。また、顕微ラマン分光装置の使用方法を教えていただいた物性研究所の田島裕之准教授にもお世話になりました。御礼申し上げます。

森研究室の助教として、研究の取り組み方や、聴衆の立場を考えたプレゼンテーションの指導をしてくださった現神戸大学大学院理学研究科の高橋一志准教授には大変感謝しております。また、高橋准教授には神戸大学に移られてからも、お世話になりました。

研究室のメンバーの方々にも大変お世話になりました。2012年1月から助教として着任された上田顕博士には短い間でしたがお世話になりました。特任研究員の Krivickas Sara 博士にはオーストラリアの美味しいお土産をいただきました。研究室にしながら文化の違いを感じることができ、大変新鮮でした。また、同特任研究員の磯野貴之博士には聴衆を納得させるプレゼンテーション方法を一緒に考えていただきました。D1 の李相哲氏には誕生日を祝っていただき、とても感謝しています。また、OB の大塚悠希氏には  $I$ - $V$  特性の測定方法を教えていただきました。同期の四竈格久氏とは大学4年時からの付き合いで、切磋琢磨しながら研究を進めることができました。また、加茂博道氏には化学のことを丁寧に教えていただき、物性においても議論して下さいました。同期のお二方は私を成長させてくれたといっても過言ではありません。本当にありがとうございました。OB の当時 B4 であった松島司氏は一緒にご飯を食べに行ってくれました。また、M1 の下川達也氏、橋本千歩氏、B4 で来年度物性研究所田島研究室に配属される野崎大輔氏にも感謝しています。研究期間1、2年と短いものです。悔いのないように各々頑張ってください。

最後に私の生活を支えてくれた両親、祖父母、兄弟、親戚の方々に感謝申し上げます。