

有機導体  $\beta$  - (BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ における室温下電場及び磁場応答の研究

物質系専攻 学籍番号 086001 浅野 友徳

指導教員：森 初果 (准教授)

キーワード：有機導体、電荷秩序、非線形伝導、電圧振動、磁気抵抗

## 【研究背景】

近年、分子性導体の分野では、長距離クーロン相互作用が重要な役割を果たす「電荷秩序」について実験と理論両面から盛んに研究が行われている。このクーロン相互作用は電子の運動エネルギーと拮抗するため、温度低下と共に遍歴性の高い状態から、局在性の高い長距離電荷秩序状態に変化し、時には格子変形を伴いながら金属-絶縁体転移を起こす。我々はこの分子性電荷秩序物質において電場及び磁場を外場として印加することにより、特異な電子相の創出を目指して研究を進めている。これまで電場応答として、低い活性化電圧によりジュール熱を排除した本質的な非線形伝導の研究に注目しており、巨大非線形伝導及びサイリスタ効果[1]、更には電場誘起の準安定状態を観測してきた[2]。一方磁場応答として、ローレンツ力の効果だけでなく、スピン効果による正の巨大磁気抵抗も最近報告されている[3]。しかしこれらの応答は主に 4 K 付近の低温で観測されているのが現状である。外場応答に対する基礎研究や将来スイッチングデバイスやメモリデバイス等の応用の面においても、室温下で動作する系の開拓は重要であり、これらの特異な外場応答を解析する必要がある。

そこで本研究では有機導体  $\beta$  - (BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$  (図 1) を用いた[4]。本物質は図 1 a の PF $_6$ 塩で、図 1 b、1 c のような結晶構造、擬 1 次元的バンド構造を持つ。電気抵抗は図 1 d のように 297 K で電荷秩序化に伴い金属-絶縁体転移を起こし、図 1 e の示すように  $c$  軸方向に超格子が形成され[5]、図 1 f のような電荷秩序パターンを形成する。今回、この物質において常圧室温下での電場及び磁場応答を調べた。その結果、室温で非線形伝導が観測され、更に 260 K 以下において直流パルス電流を印加したところ、 $a$  軸方向において可聴領域にあたる約 1 ~ 3 kHz の電圧発振を初めて見出した。また磁場下においては  $c$  軸方向で 296 K、9 T において -7 % と比較的大きい負の磁気抵抗を観測した。

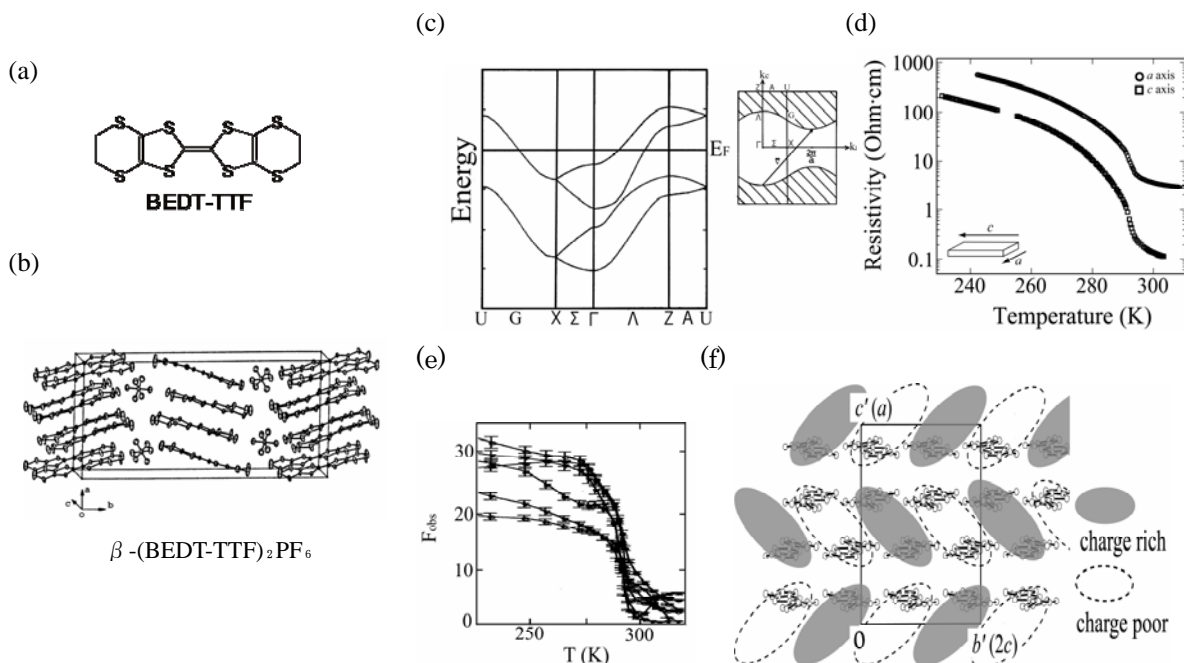


図 1 :  $\beta$  - (BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ における(a)BEDT-TTF の分子構造、(b)結晶構造、(c) バンド構造 (d) 抵抗の温度依存性、(e)超格子の温度依存性および(f)電荷秩序パターン

## 【実験】

$\beta$  - (BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$  を 291 ~ 218 K の温度範囲で図 2 a の挿入図のような回路において電流制御の擬似四端子法 (二端子法) を用いて、サンプルに 5 ms 及び 50 ms のパルス電流を印加して  $I$ - $V$  特性を測定した。更に試料の電圧変化の時間依存性を観測するため、試料の高電位と低電位側にオシロスコープを取り付け測定した。

磁気抵抗測定は、図 4 b の挿入図の回路で電流制御の四端子法で PPMS を使い、290 ~ 300 K の範囲、

0 ~ 9 T の磁場下で磁気抵抗の角度依存性と磁場依存性の測定を行った。I-V特性、磁気抵抗共にサンプルに 15  $\mu\text{m}$   $\phi$  の金線に貼り、カーボンペーストで接着した。

### 【結果・考察】

図 2 aはa軸方向の 5 ms の直流パルス電流によるI-V特性で、291 K以下で非線形伝導、273 K以下で負性抵抗( $dI/dV < 0$ )、262 K以下では急激な電圧のドロップが観測された。この電圧ドロップ領域においてオシロスコープで試料の電圧の時間依存性を観測すると、ある電流しきい値を超えた時に、試料内で発振が起こり、電流が増加するにつれて振動が長時間に波及し、さらに印加していくと急に振動が消失する現象が確認された(図 3)。フーリエ変換により振動スペクトルを求めると、図 2bのように 1 ~ 3 kHzの基準振動 $f_1$ とその高調波 $f_2 \sim f_5$ が観測され、電流の増加に伴い振動数も線形に増加する振舞いを見せた(図 2 c)。この関係は1次元導体で電流によるCDWのスライディングに起因する現象に類似しており、今回の現象も電流による電荷秩序の集団励起に起因すると考えられる。一般的に集団励起の $J_{co}/f$ は(1)式のように表される。

$$\frac{J_{co}}{f} = Nne\lambda_0 \quad (1)$$

ただし、 $J_{co}$ は振動時の電流密度、 $f$ は基準振動数、 $n$ および $nN$ はそれぞれ組成および実験から求められたキャリア濃度、 $e$ は電子の電荷そして $\lambda_0$ は格子の長さである。発振実験から求めた $N$ と温度依存性を図 2(d)に示す。温度低下に伴い $N$ の値が上昇している、つまり低温になるにつれてa方向に電荷秩序鎖が $N=2$ から5と徐々に位相をそろえて並進運動していると考えられる。この振動現象は超格子が充分成長し、長距離電荷秩序が完全に形成される温度 260 K以下で観測される。これまでNbSe<sub>3</sub>や(perylene)<sub>2</sub>[Pt(mnt)<sub>2</sub>]などの一次元導体で 50 k~ 20 MHzの高い周波数を持つ集団励起が観測されていたが、本研究の場合 260 K以下室温付近で 1 ~ 3 kHzと低い発振周波数を持ち、電流密度があるしきい値を越えると突然消失する点が特徴的である。

図 4 に磁気抵抗の角度依存性と  $J//H$  方向での磁場依存性の結果を示した。長距離電荷秩序の形成が始まる温度 296 K において最も大きな負の磁気抵抗が確認された。この負の磁気抵抗は角度依存性から磁場印加によるゼーマン効果で電荷秩序エネルギーギャップが狭まり、抵抗上昇を抑えているためと考えられる。また室温、9 T においても比較的大きな値を示すのは  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> が強相関物質であり大きな状態密度を持つためと考えられる。

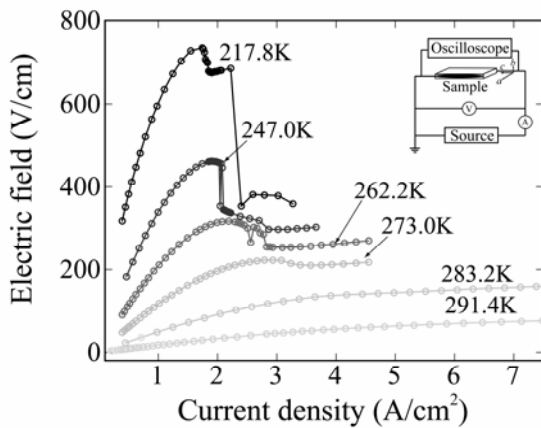


図 2(a). a 軸方向の電流制御による I-V 特性

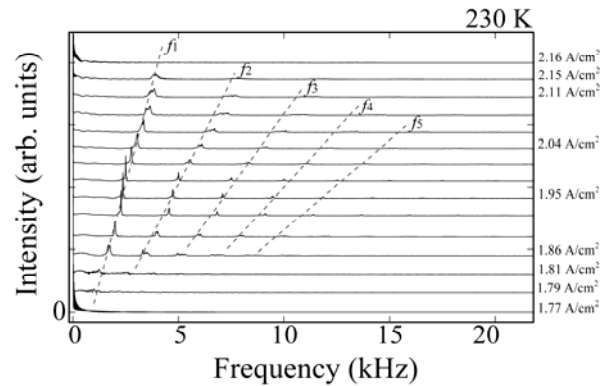


図 2(b). フーリエ変換した振動スペクトルの電流依存性

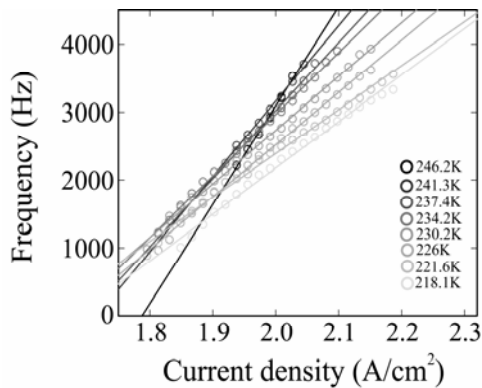


図 2(c). 各温度における基準振動数 $f_1$ の電流密度依存性

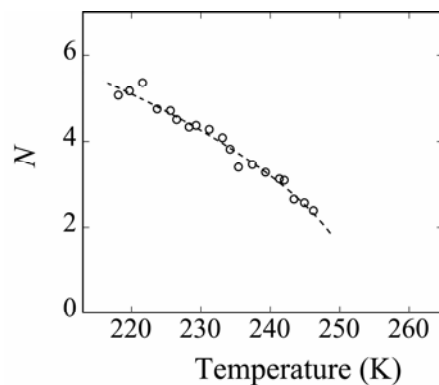


図 2(d). 式(1)から得た  $N$  の温度依存性

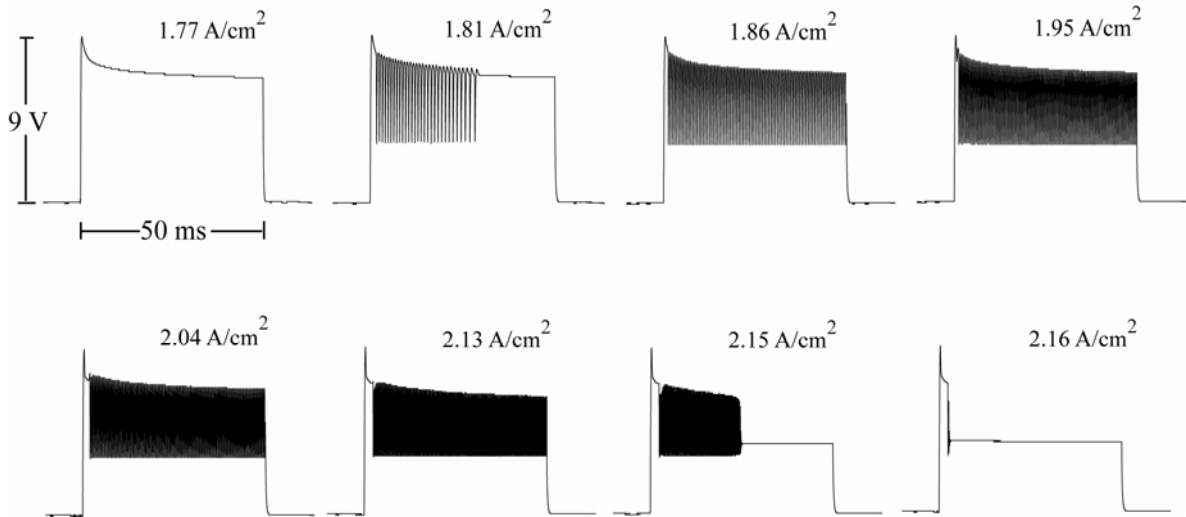


図 3. 230 K における電流印加時の電圧振動の様子

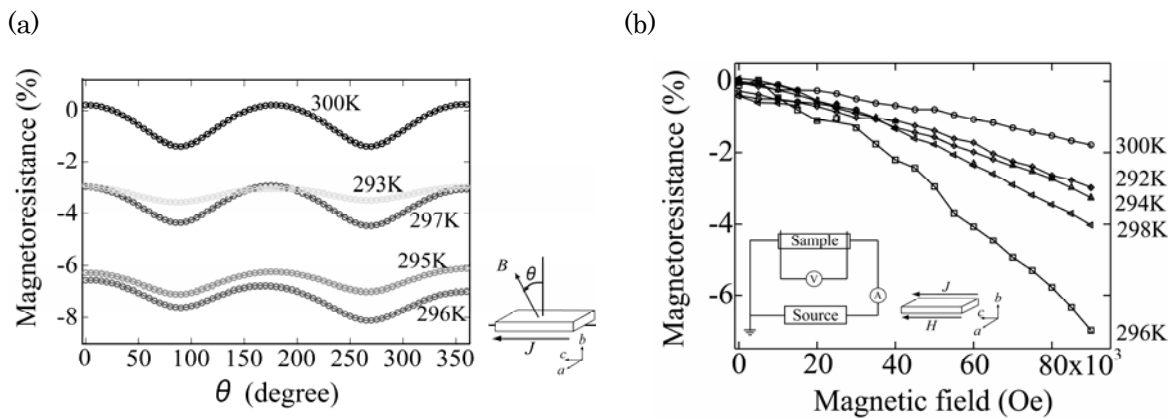


図 4.  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> における (a) 各温度での 9 T における角度依存性、(b)  $\theta = 90^\circ$  ( $J \parallel H$ ) での磁気抵抗の場依存性

### 【まとめ及び今後の展望】

本研究では、電子間のクーロン相互作用が重要な役割を果たす電荷秩序分子性物質  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> において、電場および磁場を印加した時の外場応答を調べた。電場応答としては、長距離電荷秩序が完全に形成される 260 K 以下で直流パルス電流印加により 1 ~ 3 kHz という特徴的な周波数をもつ電圧発振、つまり電荷秩序の集団励起を観測した。また、磁場応答においては、長距離電荷秩序形成温度近傍である 296 K、9 T で -7 % の負の磁気抵抗を見出した。磁気抵抗の角度依存性からローレンツ力による効果ではなくスピンのゼーマン効果によるものと考えられる。

今後、電荷秩序の集団励起現象の解明するため電圧発振時にラマン、X 線構造解析等の実験を行うことが必要であると考えられる。

### 【参考文献】

- [1] F. Sawano *et al.* *Nature*, **437**, 522 (2005).
- [2] S. Niizeki *et al.* *J.Phys.Soc. Jpn.*, **77**, 073170 (2008).
- [3] T. Yamaguchi *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 136602 (2006).
- [4] H. Kobayashi *et al.* *Chem. Lett.*, **581** (1983); Y. Nogami *et al.* *J. Phys. IV France*, **12**, Pr9-233 (2002); Y. Ding *et al.* *Phys Rev. B*, **69**, 115121 (2004).
- [5] G. K. Rohan. Senadeera *et al.*, *J.Phys.Soc. Jpn.*, **67**, 4193 (1998).

### 【論文・学会発表】

1. 浅野 他, 日本物理学会第 64 回年次大会 2009 年 3 月.
2. T. Asano *et al.*, ISCOM 2009 in Hokkaido (poster presentation).
3. S. Niizeki, T. Asano *et al.*, *Physica B*, in press.
4. 浅野 他, 日本物理学会第 65 回年次大会 2010 年 3 月.