

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 21 年度

修士論文

有機導体 β -(BEDT-TTF)₂PF₆ における
室温下電場および磁場応答の研究

2010 年 1 月 26 日提出
指導教員：森 初果 准教授 印

学籍番号 086001

氏名 浅野 友徳

目次

1	序	2
1.1	有機導体の歴史	2
1.2	強相関電子系と電荷秩序	4
1.3	外場応答	5
1.4	研究の目的	8
1.5	有機導体 β -(BEDT-TTF) ₂ PF ₆	8
2	実験方法	12
2.1	電解結晶成長	12
2.2	電気抵抗および I - V 特性測定用クライオスタット	12
2.3	電場応答；電気抵抗測定	14
2.4	磁場応答；磁気抵抗測定	15
3	結果・考察	17
3.1	電場応答	17
3.2	磁場応答	28
4	まとめ	32
	謝辞	35

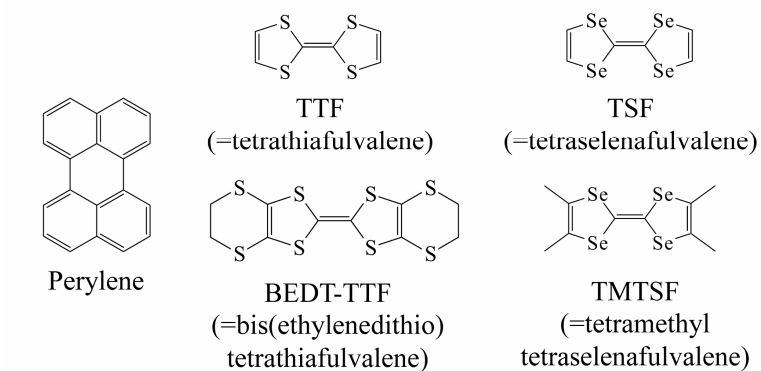
1. 序

1.1 有機導体の歴史

本題を議論する上で、有機物が絶縁体、半導体、超伝導体を含む金属へと導電性を得るまでの歴史を記述していく。本来有機物は構造的にも安定で、電子も不対電子のない閉殻構造をとるために絶縁体であった。そのため、電気・電子の分野では絶縁材や誘電体などに使われてきた。有機物が金属のように導電性をもち得れば、有機物のもつ力学的な柔軟性による応答性の良さや無数にある分子を組み合わせることによってこれまでない物質構造や電子構造をもった物質を作り出すことが期待できる。

その中で初めに報告された有機導体は、1954年に赤松らにより作られた、高い伝導性($\sim 1 \Omega \cdot \text{cm}$)を示すペリレン-臭素錯体であった[1]。この錯体は、臭素アクセプターがペリレンドナーを酸化して、生成したホールキャリアにより導電性を得る電荷移動錯体であった。これを端として、より高い伝導特性を持つ有機導体の開発が行われた。

ドナー



アクセプター

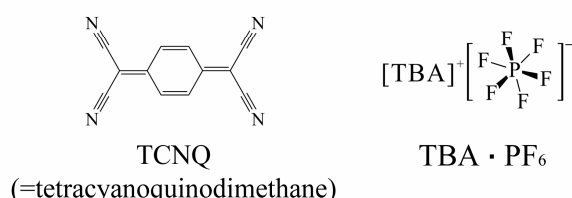


図 1-1. 分子性導体に用いられるドナーとアクセプター

その中で、酸化状態でも化学的に安定性の高い、アクセプター分子 TCNQ (tetracyanoquinodimethane) とドナー分子 TTF (tetrathiafulvalene) が開発され、1973年には有機物で初めて金属的挙動を示す TTF・TCNQ が合成された[2]。この物質は TTF と TCNQ 同士が別々に積層して、TTF から TCNQ へ $0.59e$ の電荷が移動して TTF および TCNQ の各積層方向にのみ一次元伝導パスを形成し、60 K まで金属的挙動を示す(図 1-2(a),(b))。TTF・TCNQ の素晴らしい性質と TTF の優れた電子供与性から TSF (tetraselenafulvalene) などの TTF 類似体が数多く合成された。また、TTF 分子の持つ π 軌道は分子に垂直な方向に伸びているため、結晶中積層することで、積層方向にキャリアの遍歴性を高めると考えられていたことも注目された要因であった。しかし、低次元性をもつため、低温になるとパイエルス転移により絶縁化してしまう運命にあった。

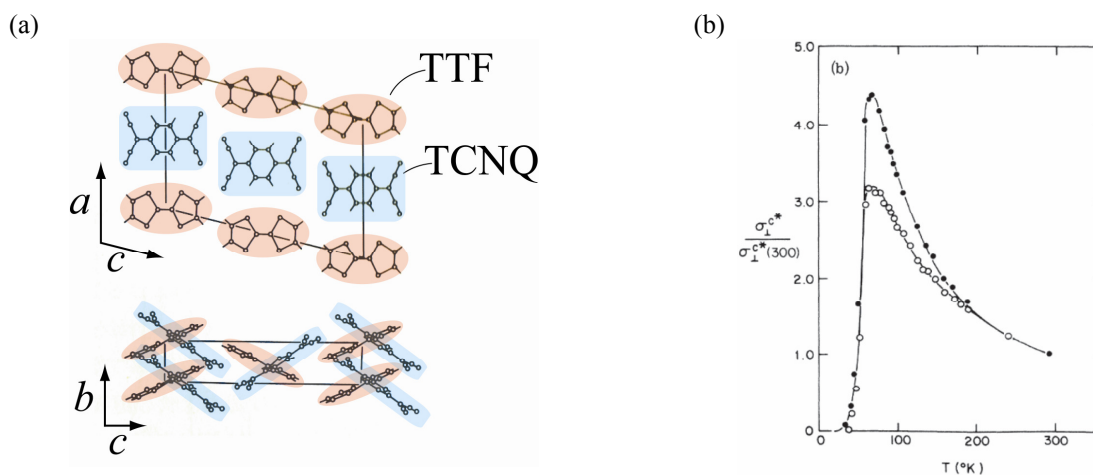


図 1-2. TTF-TCNQ の(a)結晶における分子配列と(b)電気伝導度。

次元性の向上のため様々な合成が試みられた。その中で強いドナー性を示す TTF の誘導体で特に興味深い物性を与えるのが、メチル基を導入した TMTSF(tetramethyl-TSF)や外側に 6 員環を設けて平面性を弱めた BEDT-TTF (bisethylenedithio-TTF)である。(TMTSF)₂PF₆は有機導体において初めての超伝導体で、0.9 K、12 kbar で超伝導転移を起こした。BEDT-TTF は 6 員環による立体障害のため一次元的な積層が妨げられ、少し傾いた積層を持つ 2 次元性の強い伝導層を形成することができる。 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂は分子性導体において初めて常圧で転移点が 10 K を超えた物質である。また BEDT-TTF 系導体には様々な積層タイプをもち、各積層様式で特有なバンド構造および物性を生み出している。そのドナー配列を図 1-3 に示す。

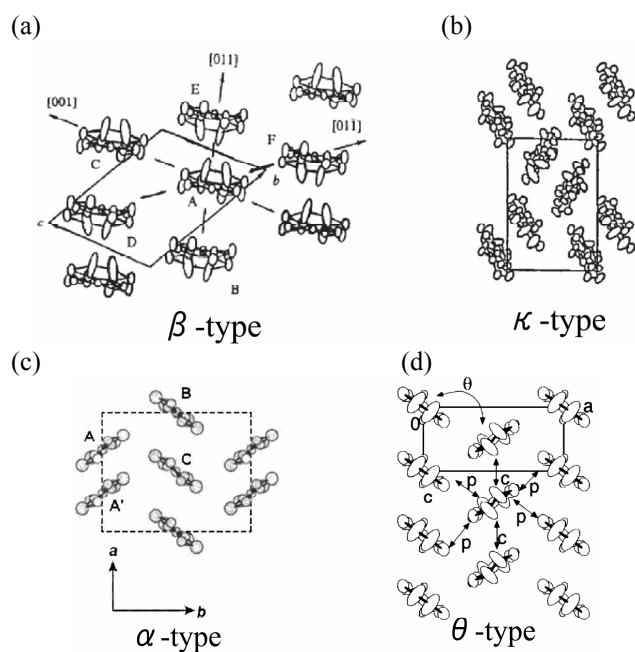


図 1-3. BEDT-TTF 分子をドナーとした伝導体の様々な積層タイプ。(a) β -(BEDT-TTF)₂I₃ (b) κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br (c) α -(BEDT-TTF)₂I₃ (d) θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄。

1.2 強相関電子系と電荷秩序

通常、単純な金属(Cu, Al)などではキャリアとなる電子の電荷が原子核の電荷により遮蔽され、電子が金属中ではあたかも孤立した自由な粒子として振舞う(一電子近似)ことが知られる。しかし現実の物質内の電子は互いにクーロン相互作用を感じており、電子が物質内を伝導(遍歴)している時にクーロンエネルギー分だけ損することになる。そこで遍歴するほど得する運動エネルギーと、局在して互いに距離を置くほど得をするクーロンエネルギーの大小関係によりキャリアの局在性が決まる。そのため金属的充填率をもつ物質でもクーロン相互作用により電気的な性質を変えてしまうことがあり、その度合いの強いものを強相関電子系という。



図 1-4. 1/2 フィリング伝導体での電子相関が(a)弱い系と(b)強い系。

有機導体の結晶において、分子同士はファン・デル・ワールス力で結合しているので分子軌道の重なりは比較的小さい。また分子起動の重なりはキャリアの運動エネルギーに相当するので、比較的小さいキャリアの運動エネルギーとクーロン相互作用は拮抗し、有機導体の多くは強相関性を示す。

強相関電子系の代表例がエネルギーバンドに電子が半分詰まった 1/2 フィリング系がある。もしクーロン相互作用がないと仮定した時、同一サイトに 2 個の電子が存在することが許されるから、電気伝導を行うことができる(図 1-4(a))。ここでクーロン相互作用を効かせると、すでに 1 つの電子が存在するサイトにもうひとつの電子が行くにはクーロン相互作用 U だけのエネルギーが必要になる。サイト間の移動のしやすさの指標となる遷移積分 t よりも U が充分大きければ、もともと存在していた電子のいるところを超えて移動できない、つまり伝導に寄与できないので絶縁体になる(図 1-4(b))。実空間においては、各サイトにアップまたはダウンの電子が 1 つずつ占有した状態になる。

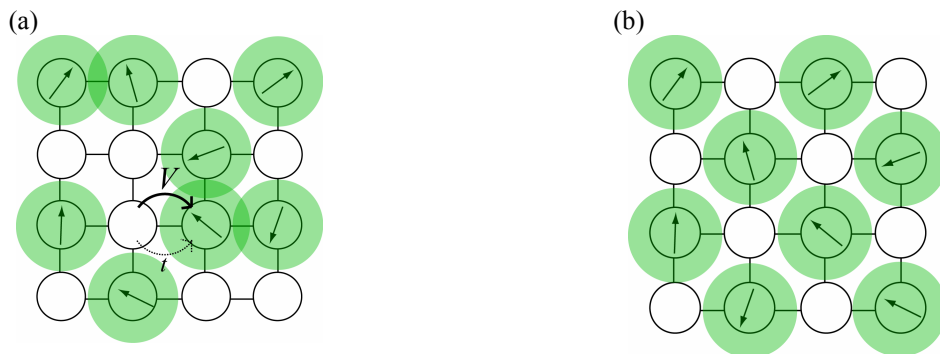


図 1-5. 1/4 フィリング伝導体で(a)電子が隣接したサイトから受ける相互作用と V と、(b) V を避けて局在化した状態。

このような物質を **Mott 絶縁体** と呼ぶ。Mott 絶縁体では電気的な性質のみにならず、各サイトの電子にはスピンの自由度が残る。そのため一般に、隣接しているスピン同士には反強磁性的な相互作用が期

待されるので、磁性に関しても盛んに研究が行われている。

1/2 フィリング系以外のバンド充填を持った系についても強相関性による特異な電子物性が見られる例がある。例えば 1/4 フィリングのバンドを持っている時には、電子が 1 つもないサイトが存在することから、たとえ U (同一のサイトに 2 つの電子が来るときの相互作用) が大きくても Mott 絶縁体のように U によって身動きが取れない状態とはならない。そのような物質においても絶縁体になる例が存在し、その原因が同一サイトでのクーロン相互作用 U よりも長距離に作用するクーロン相互作用 V があるためである(図 1-5)。このため U 、 V をそれぞれオンサイトクーロン相互作用、サイト間クーロン相互作用と呼ばれている。電荷不均化と呼ばれる現象がこのフィリング系で観測されている。電荷不均化とは、金属のような均一な電荷密度ではなく疎密をもった分布が生じる現象である。電荷が密 (rich) な部分と疎 (poor) な部分が分かれて存在することで、poor サイトが rich サイト同士の近接を防ぐ働きをして、クーロンエネルギーを避けることができる。この電荷不均化の状態が規則正しく配列することでクーロンエネルギーを最大限避けて安定化でき、この秩序だった状態を電荷秩序 (charge ordering) と呼ぶ。電荷秩序の発生を確認するには、電荷の不平等なサイトが存在し、なおかつ周期的な秩序が発生していることが必要である。この時よく用いられるのがラマン分光と X 線回折である。ラマン分光は、電荷 rich と poor を分子内の C=C 伸縮振動の違いを分光データから解析することで、電荷不均を確認できる。また X 線は周期構造を検出して、結晶構造から電荷の配分を見積もるのに有用な情報を与えてくれる。

1.3 外場応答

1.3.1 電場応答

電場応答としては、非線形伝導現象が挙げられる。ここでは非線形伝導についての説明、そして有機導体における非線形伝導の歴史とその研究例を紹介する。

まず非線形伝導について説明する。一般的に、物質に電圧をかけるとそれに比例した電流が流れる。この電圧と電流の比例関係、つまり直線的な $I-V$ 特性は Ohm の法則として知られている。この時、Ohm の法則に反するような直線的でない $I-V$ 特性のことを「非線形伝導」と呼んでいる。有機導体において初めての非線形伝導現象を観測されたのは Potember �らによる Mott 絶縁体 Cu-TCNQ の研究である。薄膜の Cu-TCNQ において電場印加による高抵抗から低抵抗のスイッチングメモリー効果が注目された[3]。

バルクの分子性物質における非線形伝導の初期のものとして、 $N-I$ 転移物質の TTF-Chloranil での非線形伝導 ($V_{th,66\text{ K}} = 10\text{ kV/cm}$ 、 $V_{th,277\text{ K}} = 3\text{ kV/cm}$) が挙げられる[4]。ここでは $N-I$ 転移点以下 $dI/dV < 0$ の負性抵抗になる非線形伝導が観測された。この非線形伝導のメカニズムとして以下のようなものが提案されている。 $N-I$ 転移に伴う二量化が起こる際、二量化形成からはずれた分子にキンクソリトン類似の電荷欠陥が発生すると、強磁場下で二量化ドメインを裂きながら伝導に寄与して、その通り道が高伝導の伝導パスになるというモデルである。また Spin-Peierls 転移を起こす K-TCNQ においても非線形伝導そして負性抵抗が観測された ($E_{th,300\text{ K}} = 1\text{ kV/cm}$ 、 $E_{th,180\text{ K}} = 8\text{ kV/cm}$) [5]。しかし、これらの物質は、高電圧印加によって発生する Joule 熱の効果により電場のみによる本質的な非線形伝導現象を追うことが困難であった。

その中で注目されたのが電荷秩序物質である。しきい電圧がこれまで観測されてきた物質よりも極

めて低く、Joule 熱を排除した本質的な非線形伝導現象を追うことが出来るためである。その例として $\theta - (\text{BEDT-TTF})_2\text{CsZn}(\text{SCN})_4$ が挙げられる[6]。この物質では 4.2 K において 157 V/cm という低いしきい電場により電気抵抗が 3 桁落ちる巨大な非線形伝導が観測された。これは低温で電荷秩序が出現して絶縁化した状態に、外部電場を印加した時の応答と考えられる。さらに、同系の $\theta - (\text{BEDT-TTF})_2\text{CsCo}(\text{SCN})_4$ においては、負性抵抗を伴う非線形の $I-V$ 特性が観測され、100 V/cm という低いしきい値で 3 桁の抵抗の落ちが観測された(図 1-6(a))。また負性抵抗領域である 6 V 付近において、定電圧印加に対して交流電流振動が起きるようなサイリスタ効果が観測された(図 1-6(b))[7]。この時、共存、競合状態にある 2 種類の電荷秩序である局在性 2 倍周期ストライプ様式と遍歴性 3 倍周期様式のうち、2 倍周期のみが電流によって消滅していく様子が放射光 X 線結晶回折で明らかになった。このような電荷秩序の消滅による非線形伝導を特に、「電荷秩序の融解」と呼んでいる。また我々の研究室の新聞により 70 K 以下でチェッカーボード型電荷秩序を形成する $\beta - (\text{meso-DMeBEDT-TTF})_2\text{PF}_6$ において負性抵抗を伴う非線形伝導だけでなく、「電場誘起の準安定状態」も観測された[8]。この状態は、ヒーティングでは見られない現象で電場誘起の電子状態である。この準安定状態をラマン分光で調べたところ、電荷秩序は融解されていたので、準安定状態で中程度の抵抗が残っていたことを考え合わせると、電子系の融解に遅れて、格子系の電荷秩序構造が残ったためだと考えている。

このように電荷秩序系分子性物質の非線形伝導は、「非線形科学」のキーワードであるリズム、準安定の現象も見られ、非線形において格好の研究舞台を与えている。このように、非線形伝導に伴って起こる「発振現象」や「電場誘起準安定状態」以外の電場印加による特異な電子相の開拓も進められている。

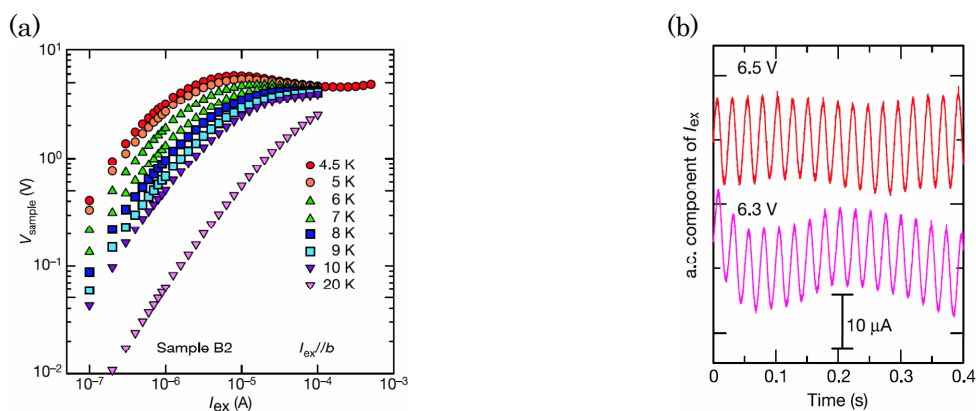


図 1-6. $\theta - (\text{BEDT-TTF})_2\text{CsCo}(\text{SCN})_4$ における (a) 非線形伝導と (b) 電圧印加時の電流発振。

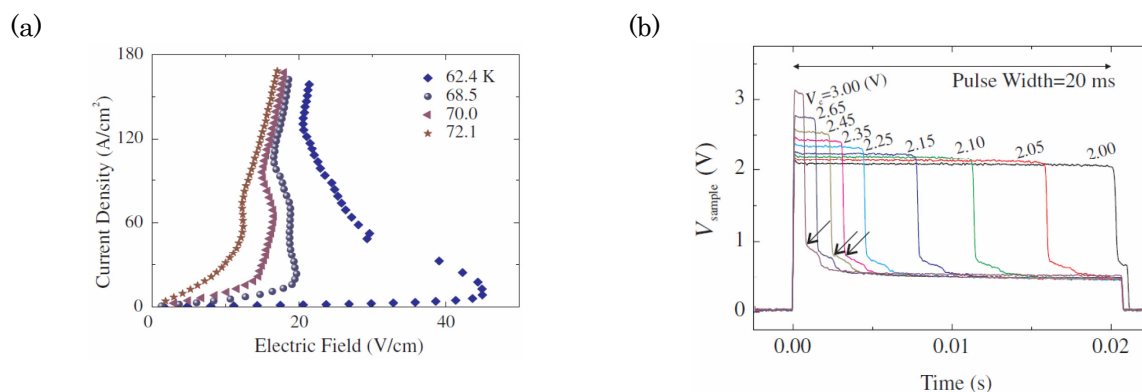


図 1-7. $\beta - (\text{meso-DMeBEDT-TTF})_2\text{PF}_6$ における (a) 非線形伝導と (b) 電場誘起準安定状態。

1.3.2 磁場応答

磁場応答としては、電荷秩序系分子性物質における正および負の磁気抵抗が挙げられる。

例えば、電荷秩序物質である θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsZn(SCN) $_4$ において、0.31 K, 17.5 T で+10,000 (%)にも及ぶ巨大な正の磁気抵抗が見出されている[9]。印加磁場の方向にもほとんど違いが見られないことから、この物質での磁気抵抗効果はローレンツ力による軌道の効果ではなく電子のスピンに起因するものであることが示唆された。またスピン由来の巨大な磁気抵抗を示しながらも Mn などの磁性元素を含まない、 π 電子の磁気効果であることも注目された。さらに $I(B, T)/I(B=0, T)$ が $\mu_B B/k_B T$ に最適化でき、 B/T のスケーリングから、この非線形が熱効果によらない本質的な非線形であるということが報告されている。この特異な正の磁気抵抗効果は、局在スピンと伝導電子のスピンが磁場によって揃い、パウリの排他原理により伝導が抑制されているため（パウリブロッケード）と考えられている。

このような正の磁気抵抗は、他にも、 $T_{co} = 70$ K において、チェッカーボード型電荷秩序が形成され、絶縁化する β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ において、2 K, 13 kbar で+35 %の正の磁気抵抗[10]、常圧 74 K で+50 %の正の磁気抵抗が観測されている。

また、常圧、相転移付近で、負の磁気抵抗を示す分子性物質も報告されている。例えば、TTF•TCNQ は、59 K でパイエルズ転移を起こし、金属―絶縁体転移とともに電荷ギャップが開く。常圧においてこの磁気抵抗を測定したところ、*a, b, c* 軸の3方向に磁場を印可したとき、すべての方向で、5 T 下、-1.4 %の負の磁気抵抗が観測された[11]。この論文では、負の磁気抵抗について、ゼーマン分裂により電荷ギャップの形成を、磁場で抑制したスピンの効果であると述べている。

最近、当研究室でも、森、中村、高橋らにより、電荷秩序物質 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ で、136.5 K, 9 T において-57 %という大きな負の磁気抵抗が報告されている[12]。これは、前述の TTF•TCNQ の 52 K, 5 T において-1.4 %という値に比べても大きい。強相関物質である α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ が大きな状態密度をもつため、弱相関物質の TTF•TCNQ に比べてゼーマン分裂効果が大きいと考えられる。

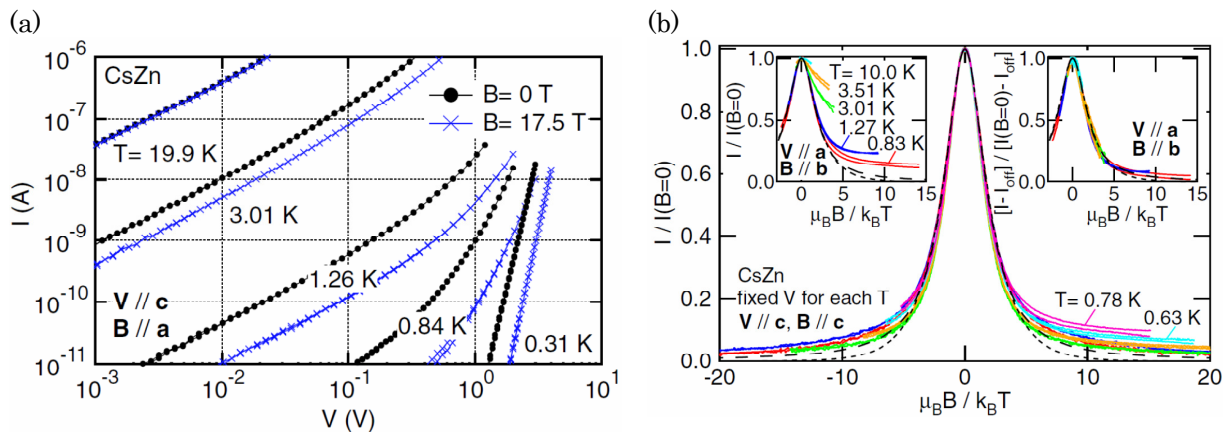


図 1-8. θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsZn(SCN) $_4$ における各温度での(a)ゼロ磁場下と 17 T 下の $I-V$ 特性と(b)電圧一定下 $I(B, T)/I(B=0)$ の $\mu_B B/k_B T$ 依存性

1.4 研究目的

分子性導体、とりわけ電荷秩序物質における電場、磁場、光による外場応答は、スイッチング効果である巨大非線形伝導、自己交流発振現象の有機サイリスタ効果、電場誘起準安定状態の出現、そして巨大な正の磁気抵抗など 1.2 で紹介した特異な現象を始めとして、精力的に実験、理論両面から研究が行われている。しかしこれらの現象は $4 \sim 70 \text{ K}$ という低温領域で観測されているのが現状である。現在、これらの得意な物性の起源は明らかにされておらず、外場下での電子状態の変化調べるために、基礎的な物性研究が必要とされている。しかしながら、柔らかい有機結晶を用いて、低温領域で、外場を印加しながらラマン分光や構造測定などの物性測定を行うことは至難な状況で、室温下で外場応答する物質が切望されている。さらに、応用面を考えても、携帯電話のディスプレイやテレビなどに実用化されている有機 EL、有機トランジスタ、太陽電池は室温で動作しており、それら以外で、次世代の有機エレクトロニクス候補を探索する際にも、室温下で動作する系の開拓は重要である。そこで今回我々は、室温 $T_{\text{co}} = 297 \text{ K}$ で電荷秩序化に伴い金属-絶縁体転移を起こす β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ を選び、単結晶を育成し、電場および磁場を印加した時の外場応答を調べ、特異な電子相を探索した。

1.5 有機導体 β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$

今回用いる物質 β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ は、BEDT-TTF(図 1-9(a))を原料として合成されるラジカルカチオン塩で、図 1-9(b)の写真のような状態で単結晶育成される。

結晶中で、ドナー分子は同じ向きの分子同士がペアになって、振れながら積層する δ 型と呼ばれる分子配列をしている(図 1-9(d),(e))。結晶を拡大すると図 1-9(c)のような板状の形状をしている。本論文では、方向に関する議論も出てくるので、外形に対する方向の表記を統一する。

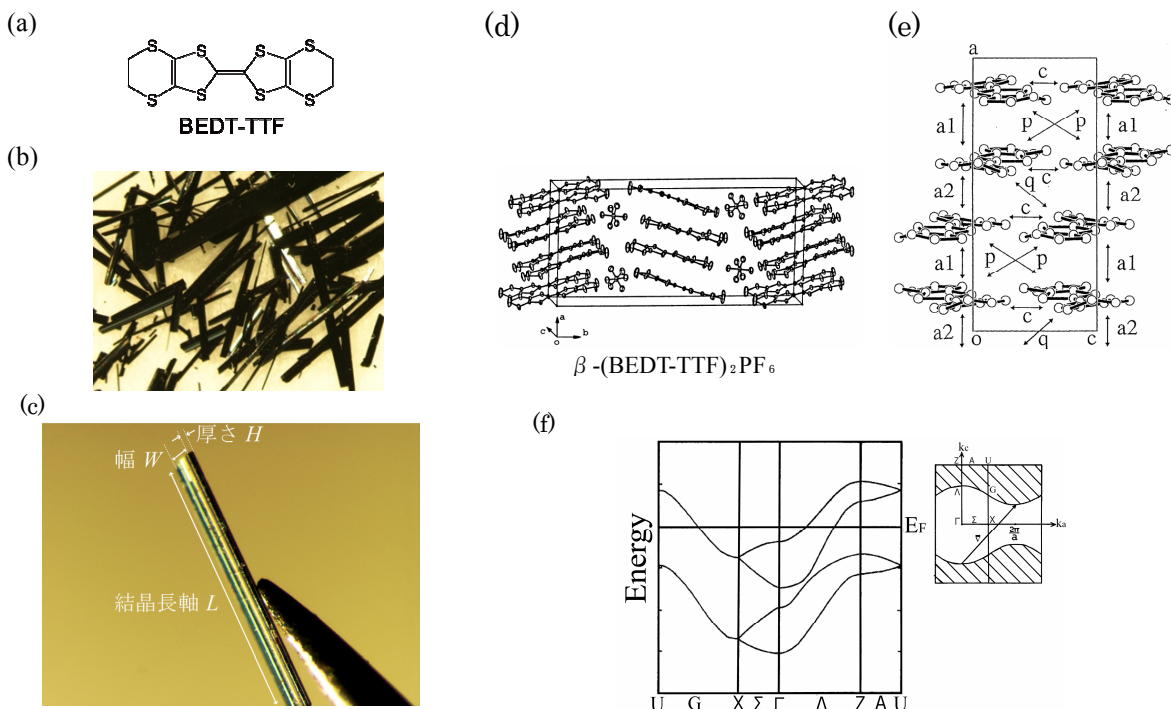


図 1-9. (a)ドナーBEDT-TTF の分子構造、ラジカルカチオン塩 β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の (b)結晶の形状、(c)結晶方向の呼び名の定義、(d)結晶構造、(e)ドナー配列、(f)バンド構造。

「結晶長軸方向」、「結晶成長方向」といった場合、結晶の最も長い c 軸(ドナー積層カラム間)方向をさす。「幅」と呼ぶ場合、成長方向の長い辺である a 軸 (ドナー積層)方向を指す。「厚さ方向」という場合は、成長方向の短い辺である b 軸(伝導レイヤー間)方向を指す(図 1-10)。ドナーが積層してできる伝導層は ac 面で、 b 軸方向に沿ってドナー層、アニオン層、ドナー層…と積み重なっている。この物質の c 方向と a 方向の電気抵抗の温度依存性を図 1-11 に示す。また、結晶構造に基づき、拡張 Hückel 法により求められたバンド構造は図 1-9(f)になり、 c 方向にバンド分散をもつ擬 1 次元物質である[13]。

297 K において金属－絶縁体転移をすることが報告されているが[14]、その絶縁化の起源は、低温 90 K の放射線 X 線構造解析により、櫛垣状(図 1-14)の長距離電荷秩序(Long range Charge Ordering: LRCO)が形成されているためであることが明らかとなっている[15]。また、LRCO に伴い c^* 方向に 2 倍の超格子が形成され、その温度依存性を観測すると金属－絶縁体転移する温度 $T_{M-I} = 297$ K 以下で超格子が立ち上がり、290 K で最も急激に超格子が形成されていく様子が分かった(図 1-12)[16]。なお、電荷秩序化により 1 分子独立であった BEDT-TTF 分子が低温で 4 分子独立になり、4 種類の異なる電荷および分子軌道を持った分子に分かれる。Hückel の $4n+2$ 則を満たす π 電子系は平面性が高くなることが知られており、4 つの独立な分子のうち平面性のものは電子を多く放出してホール rich になった分子である。一方、平面性から歪んだ中性に近いものはホール poor になった分子といえる。

このように構造から求めた電荷分布の見積もりは $+0.8: +0.6: +0.1: 0$ である[15]。X 線の結果から図 1-13 のような電荷秩序パターンを持つことが分かった。さらに同物質のラマンおよび赤外分光において、3 つの伸縮モード ν_2 、 ν_3 、 ν_{27} を用い、電荷秩序の状態が観測されている。ラマンでは 20 K で ν_2 が 1491cm^{-1} と 1547cm^{-1} に分かれ、その値よりおよそ $+0.8$ と $+0.2$ の電荷分布を求め前述の X 線構造解析の結果での配分に近いことが分かった。赤外分光では観測されたスペクトルのピークから平均場近似による計算で T_{M-I} 以上でも電荷秩序の揺らぎが存在することが分かっている[17]。

このように、室温近く $T_{M-I} = 297$ K で、電荷秩序化に伴い絶縁化する $\beta - (\text{BEDT-TTF})_2\text{PF}_6$ を選び、単結晶育成し、それを用いて、電場応答、磁気応答を調べた。

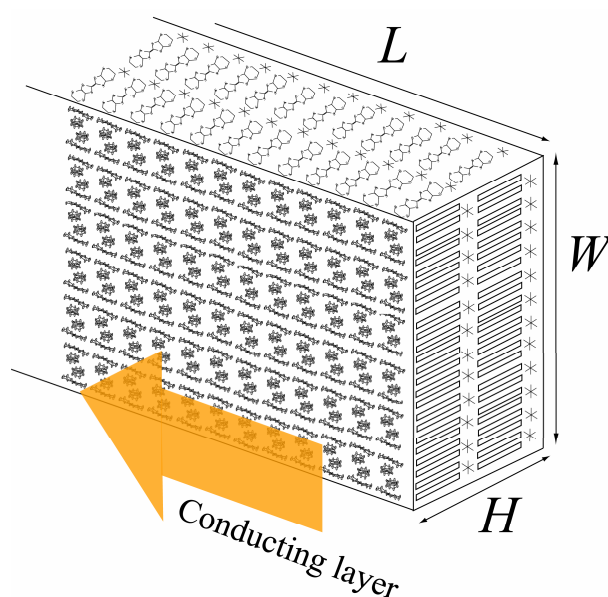


図 1-10. 結晶外形と結晶軸の関係(概観)。

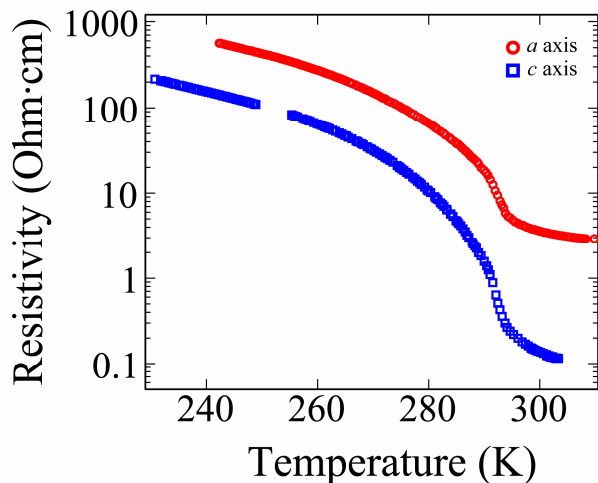


図 1-11. β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の抵抗率の温度依存性。

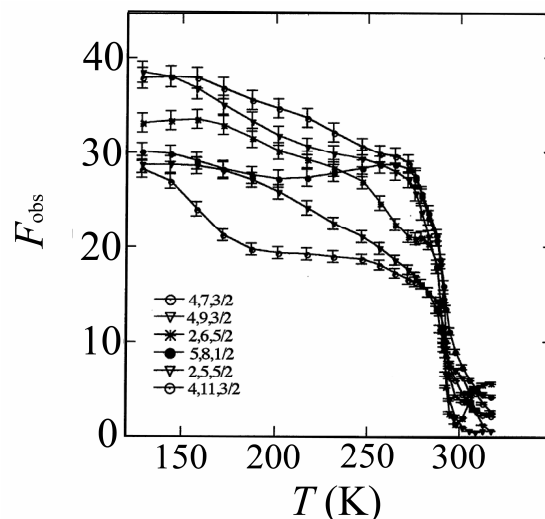


図 1-12. β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の LSCO に対する超格子の温度依存性。

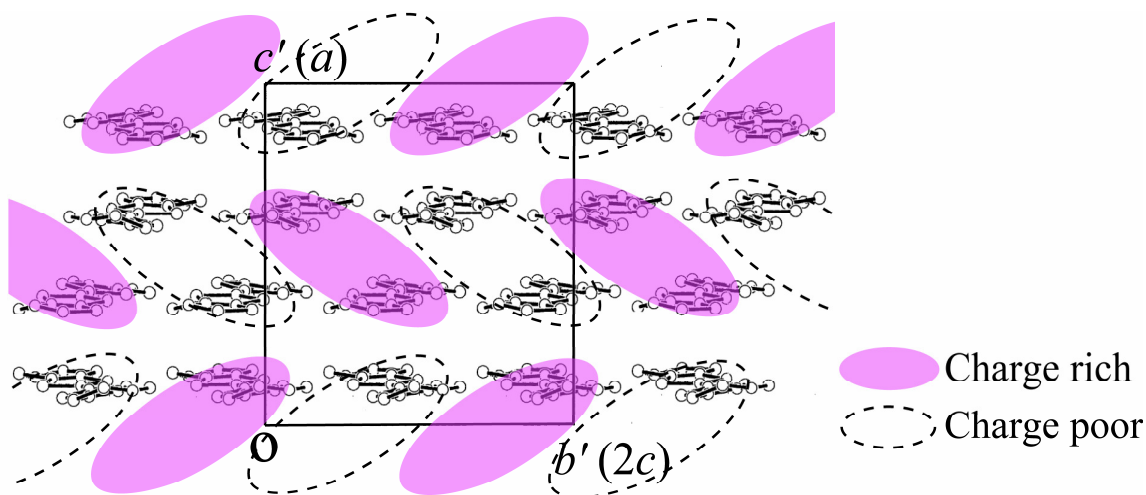


図 1-13. β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の 90 K における電荷秩序パターン。

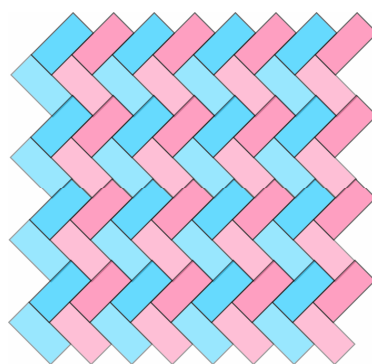


図 1-14. 櫛垣模様

参考文献

- [1] H. Akamatsu, H. Inokuchi and Y. Matsunaga: *Nature* **173** (1954) 168.
- [2] 鹿兒島誠一: 低次元導体, 裳華房(2006).
- [3] R. S. Potember, T. O. Poehler and D. O. Cowan: *Appl. Phys. Lett.* **34** (1979) 405.
- [4] (a) Y. Tokura, H. Okamoto, T. Koda, T. Mitani and G. Saito: *Phys. Rev. B* **38** (1988) 2215.
(b) Y. Iwasa, T. Koda, S. Koshihara, Y. Tokura, N. Iwasawa and G. Saito: *Phys. Rev. B* **39** (1989) 10441.
(c) Y. Iwasa, T. Koda, Y. Tokura, S. Koshihara, N. Iwasawa and G. Saito: *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 2111.
- [5] R. Kumai, Y. Okamoto and Y. Tokura: *Science* **284** (1999) 1645.
- [6] K. Inagaki, I. Terasaki, H. Mori and T. Mori: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 3364.
- [7] F. Sawano, I. Terasaki, H. Mori, T. Mori, M. Watanabe, N. Ikeda, Y. Nogami, and Y. Noda: *Nature* **437** (2005) 522.
- [8] S. Niizeki, F. Yoshikane, K. Kohno, K. Takahashi, H. Mori, Y. Bando, T. Kawamoto and T. Mori: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 073710.
- [9] T. Yamaguchi, T. Konoike, K. Enomoto, M. Nishimura, T. Terahima, S. Uji and H. M. Yamamoto: *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 116602.
- [10] N. Morinaka, K. Takahashi, R. Chiba, F. Yoshikane, S. Niizeki, M. Tanaka, K. Yakushi, M. Koeda, M. Hedo, T. Fujiwara, Y. Uwatoko, Y. Nishio, K. Kijita and H. Mori: *Phys. Rev. B* **80** (2009) 092508.
- [11] T. Tiedje, J. F. Carloan, A. J. Berlinsky and L. Weiler: *Can. J. Phys.* **53** (1975) 17.
- [12] 森 他、物理学会年次大会(2009) ; 中村 他、物理学会年次大会(2010).
- [13] T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, R. Sato and H. Kobayashi: *Solid State Commun.* **53** (1985) 627.
- [14] H. Kobayashi, T. Mori, R. Kato, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito and H. Inokuchi: *Chem. Lett.* (1983) 581.
- [15] Y. Nogami and T. Mori: *J. Phys. IV France* **12** (2002) Pr-233.
- [16] G. K. R. Senadeera, T. Kawamoto, T. Mori, J. Yamamura and T. Enoki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 4193.
- [17] Y. Ding and H. Tajima: *Phys. Rev. B* **69** (2004) 115121.

2.実験方法

2.1 電解結晶成長

β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の単結晶を、定電流電解法により、定電流を印加してドナーを酸化させ、共に溶解した支持電解質との電荷移動錯体として白金電極上で育成した。具体的には、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 入れ、陽極と陰極の両側に再結晶した支持電解質 TBA $\cdot$ PF $_6$ (Tetrabutylammonium hexafluorophosphate) 計 700 mg を 350 mg ずつ均等に入れた。このセル内を、不活性ガスである窒素雰囲気にし、溶媒である、酸で処理して蒸留した 1,1,2-TCE (trichloroethane) を 100 ml 加え、ドナー分子及び支持電解質が完全に溶解するまでスターラーで一晩攪拌し、その後白金電極を 2 cm 程浸した (図 2-1)。ドナー側が陽極になるようにリード線をセットし、定電流電源 (Yazawa) で 0.25 μ A の定電流を流し静置した。また本物質の性質上、室温 (20 $^{\circ}$ C ; 293 K) 近辺では、構造転移を伴う金属-絶縁体転移 $T_M = 297$ K により不安定な状態にあるため、転移点以上で安定状態が保てるよう、恒温槽内(30 $^{\circ}$ C ; 303 K)にて結晶成長を行った。約 4 ヶ月程度電解成長して、大きな高品質の黒色板状単結晶を得た。

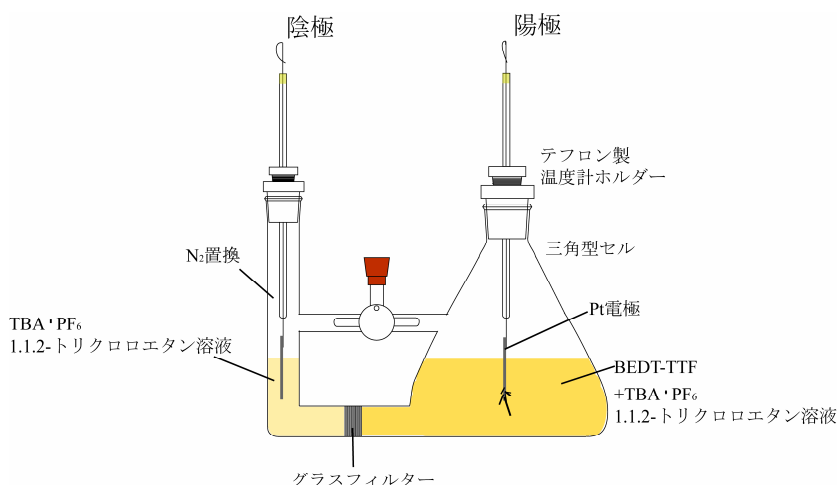


図 2-1. β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の電解結晶成長の模式図

2.2 電気抵抗および I - V 特性測定用クライオスタット

一般的に、有機導体は熱収縮率が高く又脆いため、冷却はゆっくり行う必要がある。そして測定装置に関しても一般的な熱伝導型のクライオスタットでは、試料をペースト等で固定する必要があるために破損や圧力効果等の予期せぬ問題が起こる。そのため、我々は主にガラスおよびステンレスデュワーを用い、液体窒素および液体ヘリウムの寒剤で冷却を行った。さらに温度の安定性によって 2 種類のクライオスタットで冷却したので説明する。

一つは図 2.2(a)、(b)に示す液体ヘリウムクライオスタットである。断熱真空のガラスデュワーが 2 重に配置されており、外側のデュワーに液体窒素で満たし内側のデュワー内を予冷し、その後液体ヘリウムのトランスファーを内側のデュワーに行い、常圧下では 4.2 K、減圧下では 1.3 K まで冷却して

物性測定することができる。ベッセル内、不活性ガスの圧力を調整すれば $0.5 \sim 1 \text{ K/min}$ 程度の冷却速度に抑えることも可能である。しかし本研究では、液体ヘリウムによる低温領域での測定をする必要がなく、冷却してもせいぜい 180 K 程度である。そのためこのクライオスタットでは、外側のデュワーに液体窒素を満たして冷却することで十分に測定環境を整えることができた。そして、サンプルホルダーを下端に取り付けたロッドを内側のデュワーに入れる。サンプルホルダーは銅製のシールドで覆い、冷媒の対流等による温度ムラでのサンプル破損を防ぐ。また昇温中の温度変化は非常に遅いため、物質の急激な特性の変化を詳細に測定することができるのも特徴の一つである。



図 2-2(a). 液体 He クライオスタット

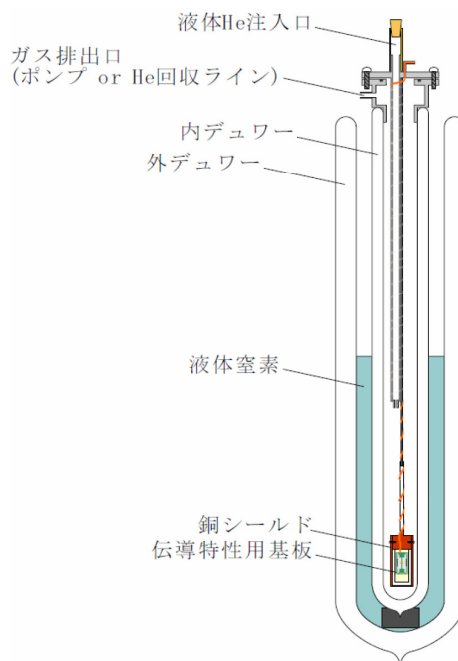


図 2-2(b). 液体 He クライオスタット模式図

もう一つは図 2.3 に示す Quantum Design 社製の PPMS で、ステンレス製のクライオスタットを用いている。内部に蓄えられた液体ヘリウムとヒータを用いて 0.1 K 以内の極めて安定した温度制御が行える。 80 K 以下は cernox 半導体抵抗、 100 K 以上は白金抵抗、 $80 \text{ K} - 100 \text{ K}$ は双方の外挿値を用いて温度を測定している。



図 2-3. PPMS 装置

2.3 電場応答；電気抵抗測定

電場応答は、電極端子の付け方としては二端子法と四端子法が、また測定法としては、電圧制御法と電流制御法がある。

二端子法は図 2.4 のように測定試料の両端に電極端子を付けて回路の電圧と電流値を読み取り抵抗に直す方法である。この方法の利点としては試料に 2 つの電極端子を作るだけで容易に測定でき、小さい試料でもあまり負荷をかけずに測定できるという、主に技術的な点である。欠点としては測定精度の悪さの点にある。回路の構成上、試料の抵抗 R_s のみならずリード線 R_L や接触抵抗 R_c といった未知数も入ってしまうので金属や超伝導状態になるような低抵抗の試料を正確に測定することができない。一方、より精度良く抵抗を測定できる方法として図 2.5(a),(b)に示す四端子法がある。電圧を測定する部分のリード線 R_2, R_3 と接触抵抗 R_c は電圧計の内部抵抗 R_v に比べ無視できて、リード線 R_1, R_4 と接触抵抗についても電圧の測定部分に関わっていないので無視することができるのでこれら影響を考慮する必要がない。また電流計の抵抗 R_A も試料に流れる電流値と電圧計の電位差の読みに影響を与えることが無いので無視ができる。以上から四端子法では試料の電圧と電流値を正確に読み取ることができる(図 2-5(b))。ただし電圧計の内部抵抗 R_v に対して R_s が無視できないほど大きくなると、電圧計にのみ電流が流れてしまい、試料の実際の抵抗よりも低い見積もりをしてしまうために注意すべきである。

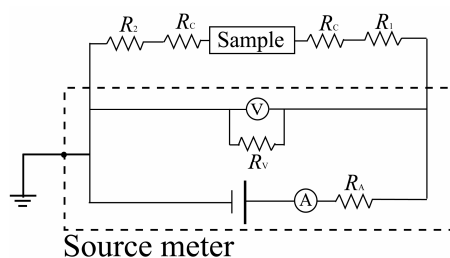
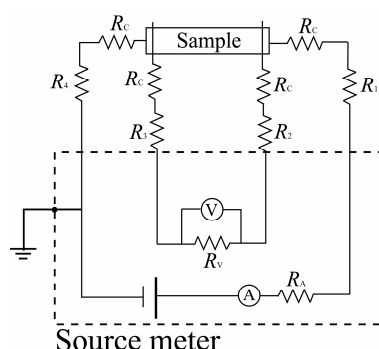


図 2-4. 二端子法回路の模式図

(a)



(b)

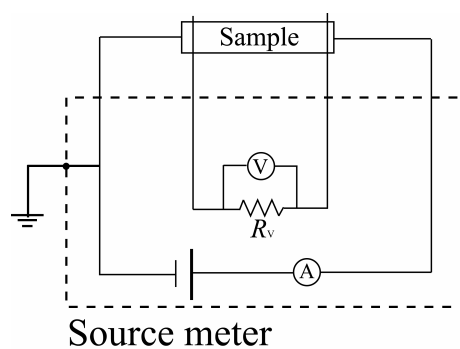


図 2-5. 四端子回路の(a)模式図と(b)簡略図

それでは実際に非線形測定する時の具体例を説明する。 $\beta - (\text{BEDT-TTF})_2\text{PF}_6$ の典型的な試料サイズは $1 (\text{L}) \times 0.25 (\text{W}) \times 0.025 (\text{H}) \text{ mm}^3$ である。試料に付けるリード線は $15 \mu\text{m}$ の金線を導電性ペーストで取り付けた。導電性ペーストは、有機導体の熱収縮率の良さを考慮して、カーボンペースト (Dotite Paint XC-12、溶媒として ethylene glycol *n*-buthyl ether acetate) を用いた。この溶媒は

比較的乾燥しにくいので、乾燥のために 12 時間程度静置した。

非線形の測定では、不均一に電流が流れないようにバルクとしての性質を観測するために、試料の端部分全体を覆うようにペーストを塗布した。非線形伝導の測定には一般的に電流制御(図 2.6)と電圧制御(図 2.7)の 2 つのモードが知られている。 $I-V$ 特性において電流に対して 1 価の関数となるものが多いので電流制御モードでの測定が望ましい。しかし、 $I-V$ 特性での対応関係のみならずそれぞれのモードでは試料に起きている状態が異なる。電流制御では試料内の電流は一定でこの時は定常・非平衡状態での自由電子の運動を見ていることになる。それに対して電圧制御では印加している電圧が試料内では等電位にないので、上流から下流では場が連続的に変化しているため非定常・非平衡状態を観測していることに注目したい。そのため両者のモードで測定することが重要となる。ただし電圧制御モードにおいて、試料のみの回路に対して電圧制御をしようとすると電圧に対して多価な $I-V$ 特性になるため、電圧値で電流を制御することが不可能となる。そこで、試料と直列にロード抵抗を接続することで回路全体の $I-V$ 特性を 1 : 1 対応にすることができる。回路全体の $I-V$ 特性を電圧制御で測定し、そこからロード抵抗分の $I-V$ 特性を引くことにより試料のみの $I-V$ 特性を得ることができる。

測定において大電圧、大電流によるジュール熱による試料の破損を防ぐために、基本的に 5 ms~10 ms 程度のパルス電源を用いて測定を行った。電圧、電流の印加及びその応答の測定はソースメータ Keithley model 2612 を用いて行った。 $I-V$ 特性は矩形パルス印加した時の最後の部分を観測したものである。

非線形伝導現象において、電源の印加から試料の抵抗変化までに ms オーダーの遅れがあることが知られている。そこで電圧制御においては、抵抗の変化をモニターするために、試料の上流・下流とロード抵抗の上流・下流を、電流制御においては試料の上流・下流のみそれぞれの位置での電位の時間依存性をオシロスコープ Tektronix DPO4045 で観測した(図 2-6(a),(b))。

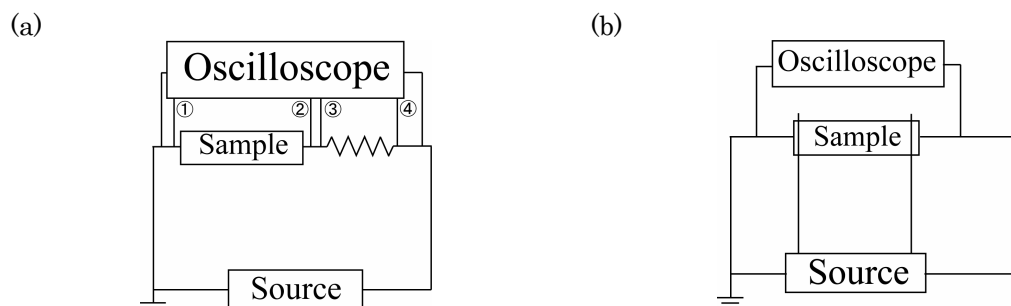
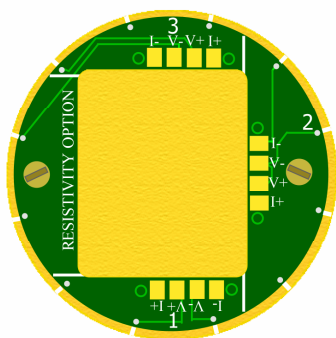


図 2-6 試料電圧の時間変化を観測するための(a)二端子法回路と(b)四端子回路

2.4 磁場応答：磁気抵抗測定

磁気抵抗の測定は、PPMS による磁場コントロール下での交流及び直流電流制御の四端子で試料の抵抗を測定した。PPMS は正確な温度制御だけでなく、磁場も 0~9 T の範囲で制御して測定することができる。測定には、AC トランスポート測定システム用のサンプルパック(図 2-7(a))と磁気抵抗の角度依存の測定が行えるローテーターパック((図 2-7(b))を用いて行った。ローテーターパックで試料の角度依存性の測定を行う時、回転中に試料が動いてローレンツ力等を検証することができなくなるため、試料の片端をローテーターパックに固定した。固定にはカーボンペーストを用いた。電流は非線形が起きない十分に線形な領域で測定するために、10 μ A の直流及び交流電流を印加して行った。

(a)



(b)

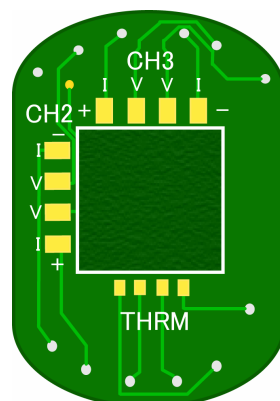


図 2-7. PPMS の(a)AC トラポートシステム用サンプルパックと(b)角度依存用のローテーターパック

3.結果及び考察

3.1 電場応答

β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ は、 $T_{co}=297$ Kにおける電荷秩序化で、抵抗が急激に立ち上がり、超格子が形成し始めることを 1.5 で述べた。そこで、電荷秩序状態での電場応答を調べるために、297 K 以下において、昇温および冷却過程で I - V 特性測定を行った。特にこの電場応答では、非定常非平衡状態および定常非平衡状態に留意して、電圧制御と電流制御の2つの駆動モードで I - V 特性測定を行った。

3.1.1 電圧制御

I - V 特性を測定した試料について、擬似四端子法で測定された抵抗の温度依存性を図 3-1 に示す。 I - V 特性は、二端子法の模式図のように、保護抵抗 $R_L=470\ \Omega$ を導入した回路を用いて、 c 軸方向に 10 ms のパルス電圧を印加して、電流を測定した。この時、温度制御は PPMS 装置で行った。電圧制御により得られた J - E 特性を図 3-2 (a)、(b)に示す。一般に、電場応答は電荷秩序の成長と深く関わっており、ちょうど長距離電荷秩序が形成し始める温度 $T_{co}=297$ K の直近である 295 K で非線形伝導を、そして超格子の成長が安定化するのは 290 - 270 K であるが、この 290 K 以下で、負性抵抗($dV/dI < 0$)を観測した。本物質の電荷秩序化は一次転移であるにもかかわらず、295Kにおいて、 J - E から微分値が変化する閾値は 22 V/cm、290 K での負性抵抗への閾電場は 80 V/cm (図 3-2(b))と低い。この値は、吉兼らが合成した、310 K で二次転移の電荷秩序化を起こす α -(*meso*-DMeBEDT-TTF) $_2$ CF $_3$ CO $_3$ の閾電場 85 V/cm (294 K)と同程度である[1]。本物質の低い閾電場は、295 - 290 K において、まだ長距離電荷秩序形成過程であるためと考えられる。また図 3-2(b)より、 J - E の微分値が変化する閾電場 E_{th} の温度依存性を図 3-3 に示した。閾電場 E_{th} を外挿すると、電荷秩序が形成し始める温度 297 K となり、温度低下とともに上昇することが明らかとなった。また、回路電圧に対する抵抗(E/J)変化は図 3-4 のようになり、270 K においては 7 V 程度の電圧印加で崖状のスイッチングを起こし、3 桁近い抵抗の減少が見出された。

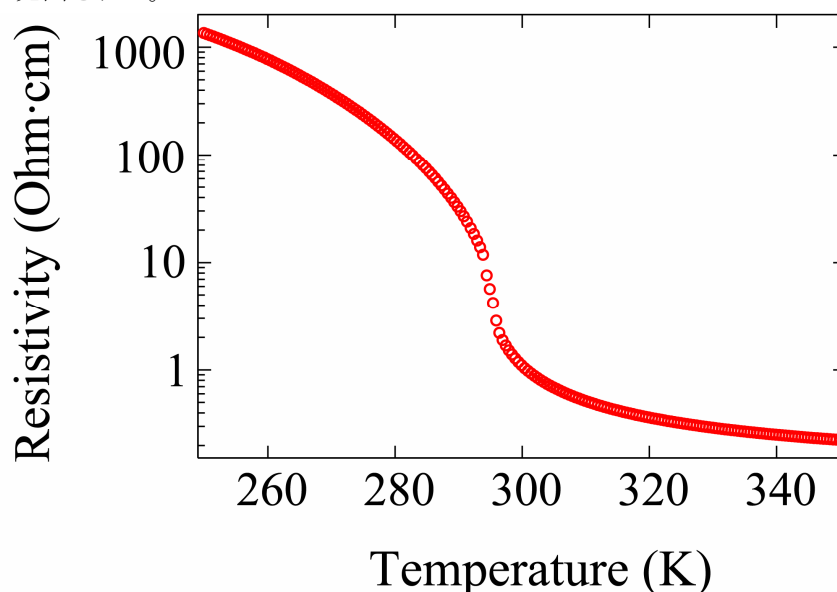


図 3-1. c 軸方向における擬似四端子法による抵抗率の温度依存性

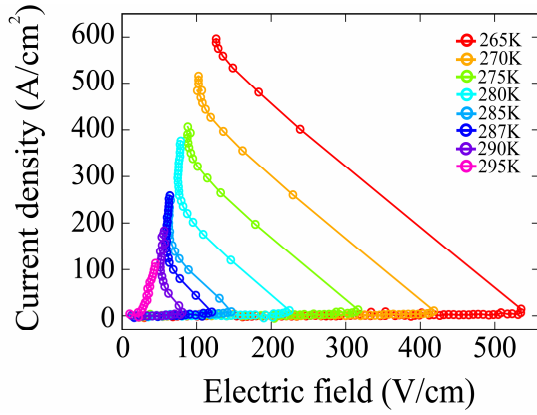


図 3-2 (a). 電圧制御における $J-E$ 特性

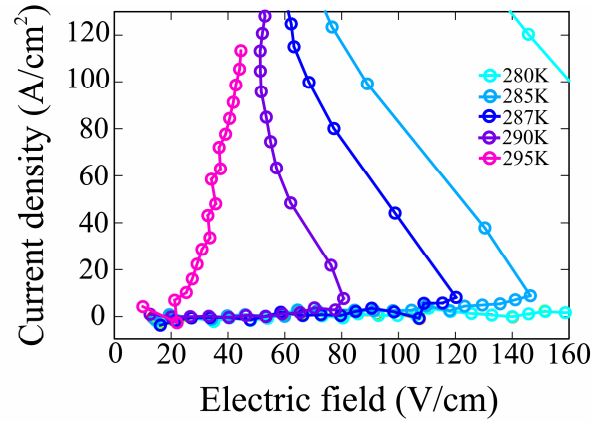


図 3-2 (b). 電圧制御における $J-E$ 特性

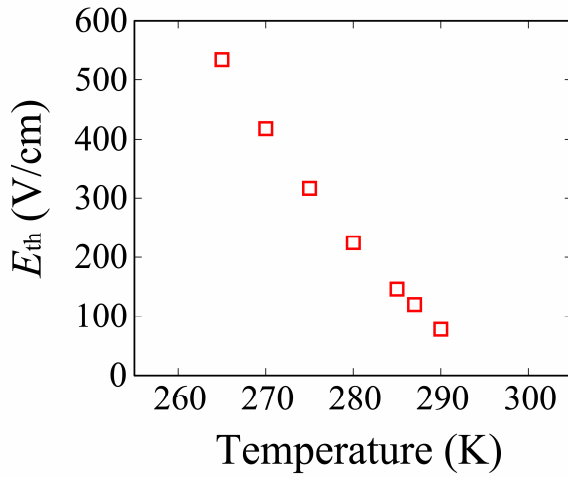


図 3-3. しきい電場 E_{th} の温度依存性

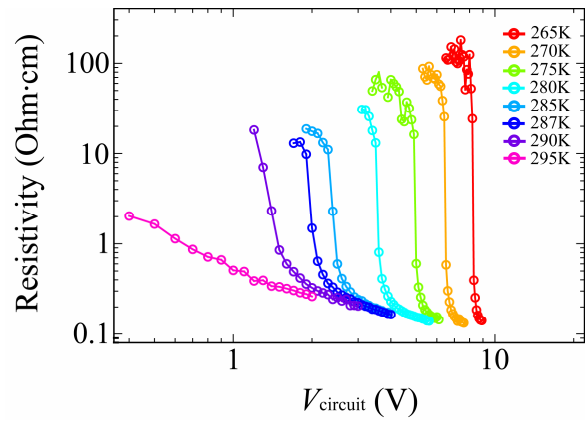


図 3-4. 試料の抵抗率(E/J)の回路電圧依存性

ここで、270 Kにおける巨大非線形伝導が Joule 熱の効果によらない本質的な非線形伝導か検証するために、電圧印加による試料の温度上昇について考える。この時、Joule 熱により試料全体の温度が均一に上昇し、伝導度が向上する場合を考える。オシロスコープによる試料の電圧の時間依存性を図 3-5 に示す。熱量 Q は試料に印加する電圧 V_{sample} 、電流 I 、印加時間 t を用いると

$$Q = V_{sample} I t \quad (1)$$

と表せる。ただし t については、高抵抗状態に印加した時間が熱による非線形伝導への影響を与えているものとする。また、BEDT-TTF 系の物質の 270 K における比熱 $C_{\rho,m}$ は

$$C_{\rho,m} = 1000 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

と見なせ[2]、電圧印加により温度上昇 ΔT は

$$\Delta T = \frac{V_{unit} N_A Q}{C_{\rho,m} l w h} = 4.26 \text{ K}$$

となった。ここで、 V_{unit} は単位胞の体積、 N_A はアボガドロ数、 l は試料の電圧間端子の長さ、 w は試料の幅、 h は試料の厚さである。それぞれの値は

$$V_{unit} = V_{cell} / 4 = 3256.4 \text{ \AA}^3, N_A = 6.02 \times 10^{23}, I = 0.897 \text{ mA}, V_{sample} = 7.36 \text{ V}, t = 5.77 \text{ ms}, \\ l = 0.0175 \text{ cm}, w = 0.005 \text{ cm}, h = 0.005 \text{ cm} \text{ になる。}$$

この温度上昇の計算から、電圧により試料の温度は 4.26K 上昇し、その時抵抗率は約 $100 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 減少する。これに対して電圧印加による抵抗率の落ちは $357 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ (270 K) $\rightarrow$ $0.2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ (350 K)と熱効果に比べ遥かに大きいことが分かる。よってサンプルに均一に電場応答がある場合 Joule 熱による温度上昇からの抵抗減少による影響はほとんど無視できると考えられる。したがってこの巨大非線形伝導は熱によらない本質的な非線形伝導であると考えられる。

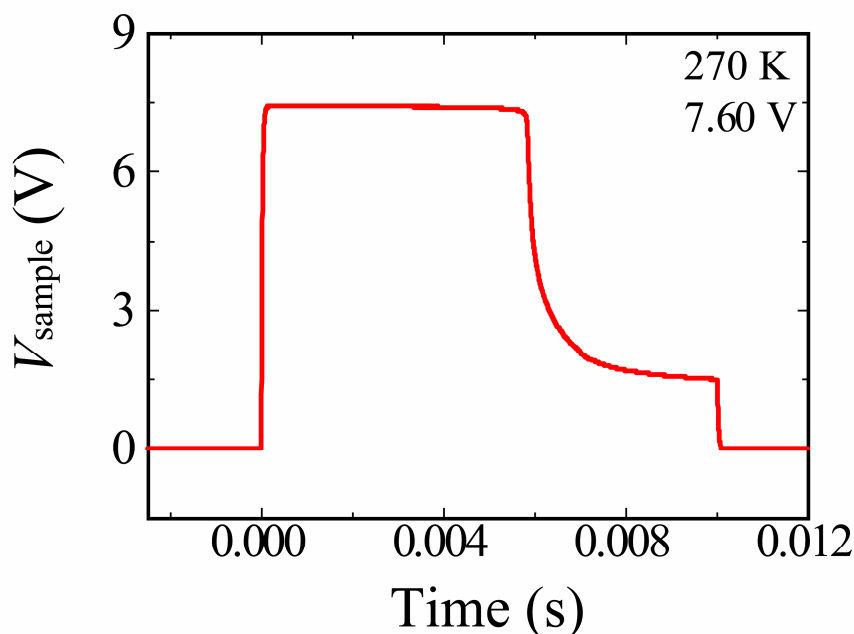


図 3-5. 270 K における試料電圧の時間依存性

3.1.2 電流制御

3.1.1 で電圧制御について記述したが、電流制御による I – V 特性の測定も、図 2-4 のように擬似四端子法(二端子法)で行った。1 s のインターバルをおいて、5 ms あるいは 50 ms の 2 種類の電流パルスを印加し、試料電圧を測定した。また端子間の電圧の時間依存性を観測するために、試料の高電位と低電位側の間にオシロスコープを取り付けて観測した。この時、試料の冷却には液体 He クライオスタットを、温度測定には半導体である Cernox 抵抗温度計を用いた。ac 伝導面、それぞれ a および c 方向における I – V 特性を測定したので、以下その結果を記述する。電流制御で測定した試料の a および c 方向の抵抗の温度依存性は図 3-6 になる。c 方向で、1 s のインターバルをおきながら 5 ms の電流パルスを印加し、電圧を測定した E – J 特性は図 3-7 のようになる。この時、 T_{∞} 以下、226.4–196.2K の領域で、負性抵抗($dI/dV < 0$)と急激な電圧のドロップが観測された。この時測定した温度領域でのしきい電流密度は 226.4 K において 3.22 A/cm^2 、196.2 K にて 3.38 A/cm^2 となり温度低下と共に上昇していることが確認された。また、オシロスコープによる試料電圧の時間依存性を図 3-8 に示す。

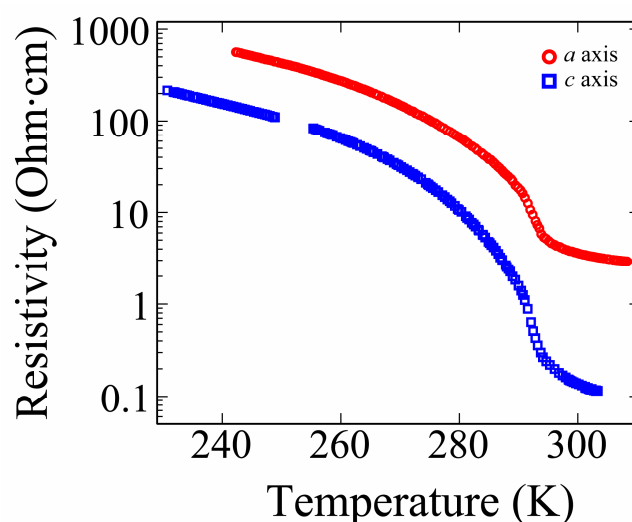


図 3-6. a 軸方向および c 軸方向における試料の擬四端子法による抵抗率の温度依存性

225.7 K のオシロスコープの様子に注目すると 1.32 A/cm^2 では試料の電圧は高電位から低電位へと緩やかに遷移し非線形伝導を示す。 1.46 A/cm^2 において I – V 特性上では激しい変化は見られないが、時間分解では印加の末端部分において電圧が急激にドロップする様子が観測された。また高電位から低電位への遷移の間にステップ上の状態が見られた。さらに電流値が増加し、負性抵抗の領域に入ると高電位から低電位への遷移も速く電流の応答性が高速になっていることが分かる。また遷移の間に見られたステップは 3.01 A/cm^2 でこぶのようになり、振動の兆候が見られたが、更に電流を印加したところ、電流への応答性は高速になっていっているが、こぶは消え振動は起こらずに 4.04 A/cm^2 のように低抵抗の状態に遷移していることが分かった。さらに低温の 211.7 K や 196.1 K のオシロスコープによる試料の電圧の時間依存を見ていても振動の前兆のような挙動はあったが、明らかな振動は確認されなかった。

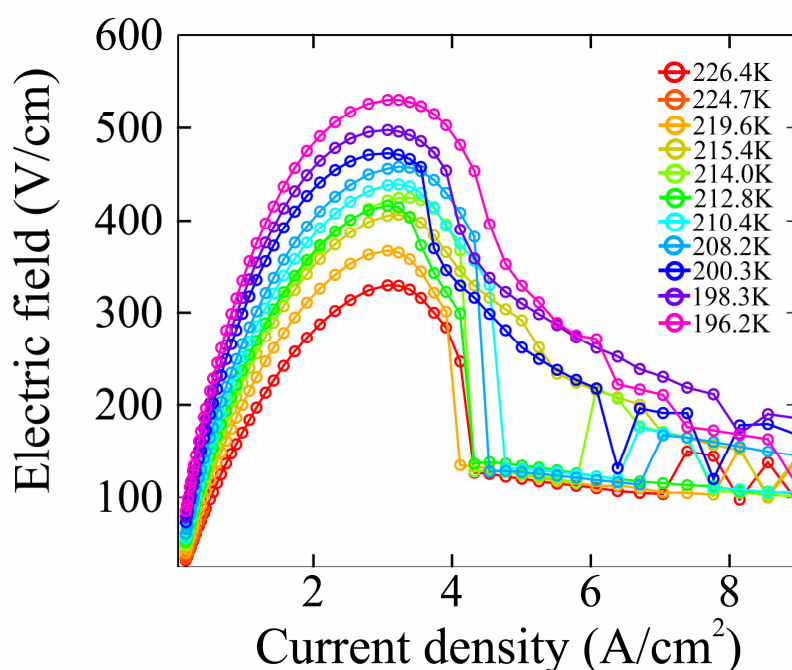


図 3-7. c 軸方向における E – J 特性

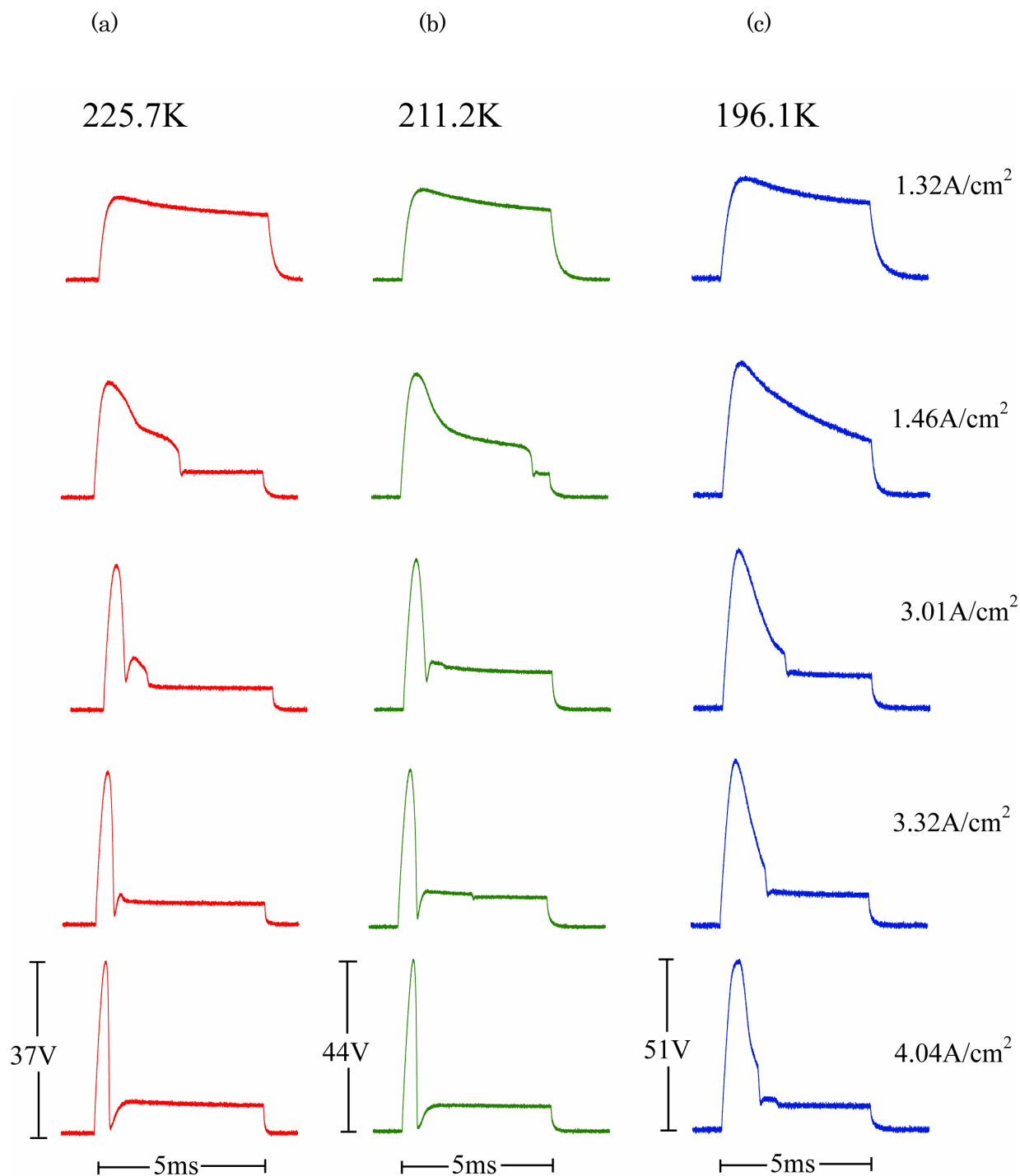


図 3-8 c 軸方向における各温度での試料電圧の時間依存性
(a)225.7 K、(b)211.2 K そして(c)196.1 K での電流密度依存性を示す。

次に a 方向の E - J 特性を図 3-9 に示す。この時の測定条件は c 方向と同じである。291.43 K において非線形伝導、273.07 K 以下では負性抵抗が観測され、262.20 K 以下から急激な電圧のドロップが確認された。この電圧ドロップにおいてオシロスコープで試料内の電圧の時間依存性を見ると、電圧発振が観測された。

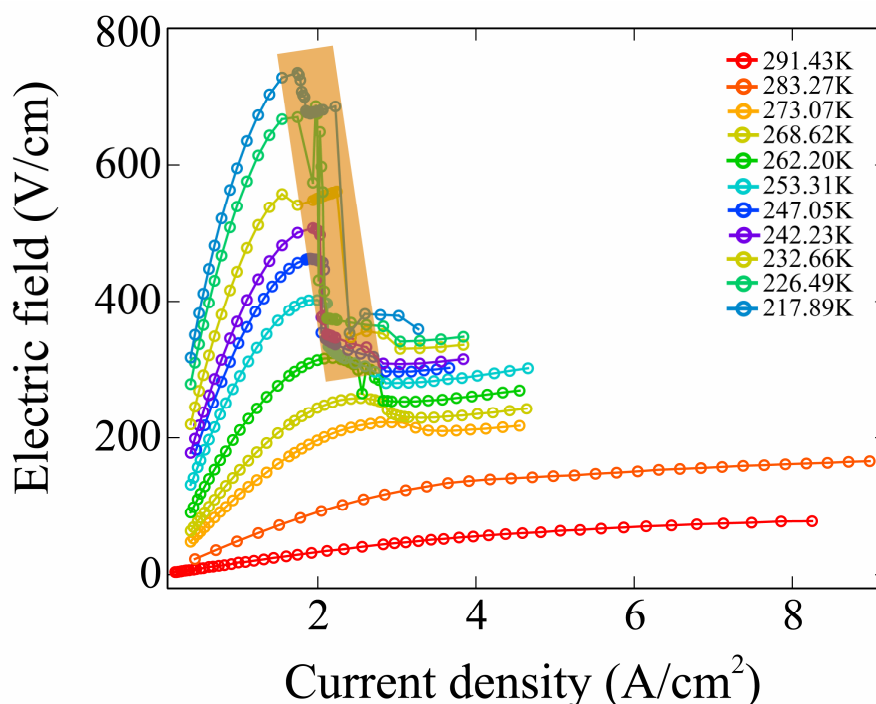


図 3-9. a 軸方向での E - J 特性

この時、より詳細にこの電圧発振の全容を捉えるために 5 ms より長いパルス、50 ms にて振動の挙動を追うことにした。しかしこの時間問題として考えられるのが、電流印加による Joule 熱の効果である。もし長時間電流が印加されれば、熱により電荷秩序を融解して電荷秩序の集団励起による本質的な発振現象を詳細に追うことができなくなる可能性がある。そのため 5 ms と 50 ms のパルス電流印加による発振現象の比較を行った。図 3-10 に 5 ms と 50 ms における基準振動数の電流依存性を示す。基準振動数はフーリエ変換により振動スペクトルを求めた。まず各電流値での振動数を比較すると 50 ms のほうが 5 ms よりも 200 ~ 500 Hz 程度高いことが分かる。この原因として考えられるのが測定時における周辺環境によるものと考えられる。たとえば、試料の結晶性の良さや接着する電極端子の付け方、試料の「機械的損失」等に影響されて振動に変化が起きる可能性があるということが報告されている[3]。しかし、この 2 つの振動数と電流値の傾きはほぼ同じなので熱による影響は無視できると考えてよい。また 50 ms パルス電流印加の方が、振動数の電流密度依存性はきれいな線形で、最適化直線からの誤差も小さく、本質的な電圧振動を追うことができる。これ以下の a 軸方向における電流制御での電圧発振に関する議論については全て 50 ms での電流パルス印加で測定したもので行う。

230 K において、50 ms の電流パルス印加で電圧ドロップがみられる領域でのオシロスコープによる電圧発振の様子を図 3-10 に示す。1.77 A/cm² では電流パルスが印加されると、試料内の電圧が下がっていることから高抵抗から低抵抗状態へ遷移が確認できた。さらに 1.79 A/cm² 印加した時、電圧が周期的に変化する電圧発振が確認された。またこの発振は 1.79 A/cm² で印加してから約 12 ms、1.81 A/cm² で約 30 ms、そして 1.86 A/cm² にて振動が長時間波及していくことが観測された。更に電流値が増加していくと振動数が増加していったが、2.15 A/cm² において急に振動が消え、2.16 A/cm² でほぼ完全に振動が消失した。この電圧発振と電流密度の関係を探るために、フーリエ変換により振動スペクトルを求めた。230 K での振動スペクトルの電流密度依存性を図 3-12 に示す。1-3 kHz の基準振動 f_1 と f_2 、 f_3 、 f_4 、 f_5 ... と基準振動に対する高調波が観測された。

基準振動 f_1 および高調波 $f_2 - f_5$ の振動数の電流密度依存性は図 3-13 のようになる。基準振動および高調波は電流が増加するにつれて振動数が線形に増加する振る舞いをしていることが分かる。

一次元導体 NbSe₃ において、電荷密度波(CDW)が運動するときの基準振動周波数(f_1)は、凝縮体 CDW が運ぶ電流密度(J_{CDW})と線形関係にある。そして (2)式のように、電流密度と振動数の比(J_{CDW}/f_1)は温度変化するが、広い振動数領域に渡って、凝縮電子数密度 n に比例していることが知られている[4]。

$$\frac{J_{CDW}}{f_1} = ne\lambda_0 \quad (2)$$

ただし、 e は電子の電荷、 λ_0 は密度波の周期である。

本物質 $\beta - (\text{BEDT-TTF})_2\text{PF}_6$ において、各温度における基準振動数 f_1 の電流密度依存性を図 3-14 に示した。すべての温度で基準振動数 f_1 と電流密度 J_{CO} が線形関係にあることが分かる。この線形関係は、低次元導体における CDW の並進運動に類似していることから、 $\beta - (\text{BEDT-TTF})_2\text{PF}_6$ の発振現象は電荷秩序の集団励起に起因していると考えられる。

$\beta - (\text{BEDT-TTF})_2\text{PF}_6$ の二次元電荷秩序様式をみると、 a 軸は電荷秩序鎖が延びている方向、 c 軸は鎖間相互作用をもつ方向である。この物質で、位相を合わせた電荷秩序鎖 N 本束の凝集体が運動する時に運ぶ電流を J_{co} 、またこの凝集体が、剛体として動く時のドリフト速度 v_d を用いると、

$$J_{co} = Nnev_d \quad (3)$$

式 (3) と表せるただし、 n および Nn は組成および実験から求めた一本鎖および凝集体の電子数密度、 λ_0 は格子 a の長さである。基準振動数は電荷秩序鎖が 1 波長動くことに対応しているとすれば、

$$f_1 = \frac{v_d}{\lambda_0} \quad (4)$$

式 (4) となり、

$$\frac{J_{co}}{f_1} = \frac{Nnev_d}{v_d/\lambda_0} = Nne\lambda_0 \quad (5)$$

の式 (5) を得る。図 3-14 の J_{CO}/f_1 、 $n = 4/V_{\text{cell}} = 4/3254.6 \text{ \AA}^{-3}$ 、そして λ_0 は格子定数 a を用いて N を求め、その結果を図 3-15 に示す。温度低下に伴い N の値は上昇している。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。直流パルス電流による電圧発振時の電荷秩序の集団励起の様子は、図 3-16 に示す。この振動現象は超格子が十分に成長し、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。

発振現象の報告例として、これまでに電荷秩序物質である $\theta - (\text{BEDT-TTF})_2\text{CsCo}(\text{SCN})_4$ では 4.2 K において 40 Hz という低い周波数が観測されている。この発振は、局在性の 2 倍周期と遍歴性の 3 倍周期という 2 種類の電荷秩序が共存、競合した系において、S 型のサイリスタ的な非線形伝導が見えた結果と解釈されている[5]。一方、一次元導体において、NbSe₃ は 47.6 K で 0.1 – 2 MHz [6]、(TMTSF)₂PF₆ は 4.2 K で 15 – 240 kHz [7] および (perylene)₂[Pt(mnt)₂] は 4.2 K で 40 – 150 kHz [8] などで、密度波の集団励起が観測されている。本研究の電荷秩序の集団励起の場合、260 K の室温付近以下で、1 – 3 kHz という可聴領域(20 Hz – 20 KHz)内で特徴的な周波数をもち、また電流密度がある閾値を越えると突然消失する特徴的な電圧発振を今回初めて観測した。

この時電圧発振が突然消失する 2.15 A/cm^2 での試料内の電圧の時間依存性から、発振前の印加電圧では 9.7 V 、抵抗率に換算すると $361 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ であるが、発振消失時の電圧は 4.1 V 、 $153 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ と 270 K における抵抗率にあたるということが明らかとなった。このことから、電圧発振の消失は、電流印加により「電荷秩序の融解」がおきて、空間的には電荷の粗密の強度が小さくなり、時間的には電荷揺らぎが大きくなったためと考えられ、今後、電場下の X 線測定で、超格子の変化を調べる予定である。

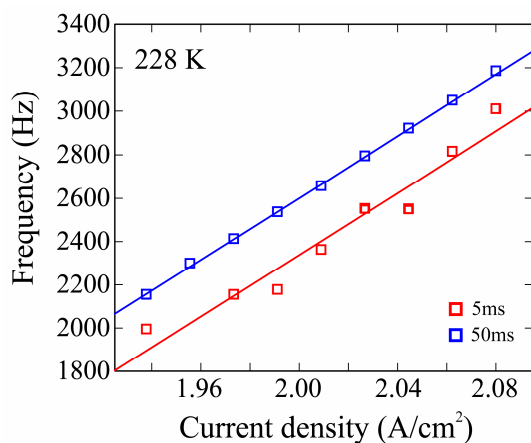


図 3-10. 228 K における 5 ms と 50 ms における基準振動数の電流密度依存性の比較
実線は最適化関数である。

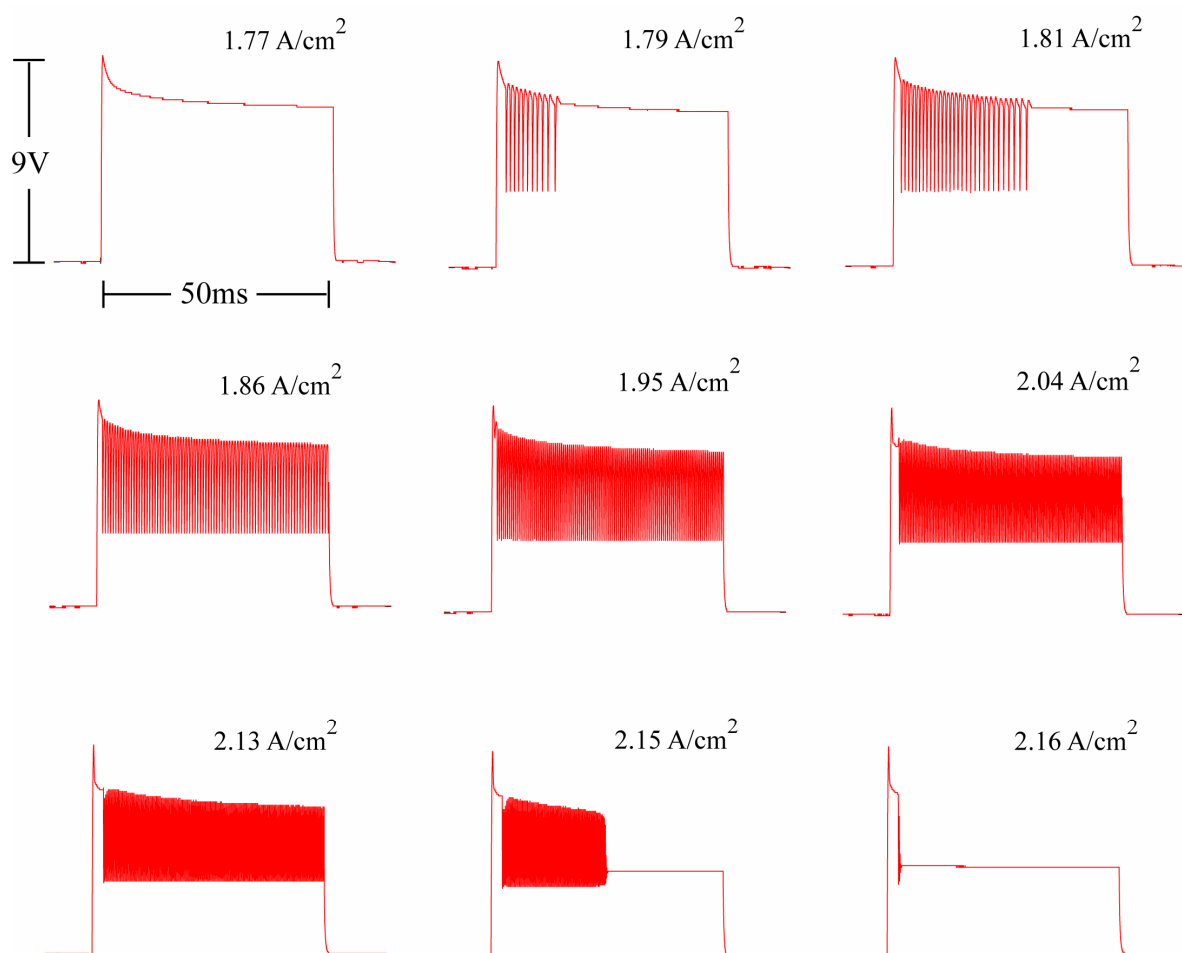


図 3-11. 230 K における電流印加時の電圧振動の様子

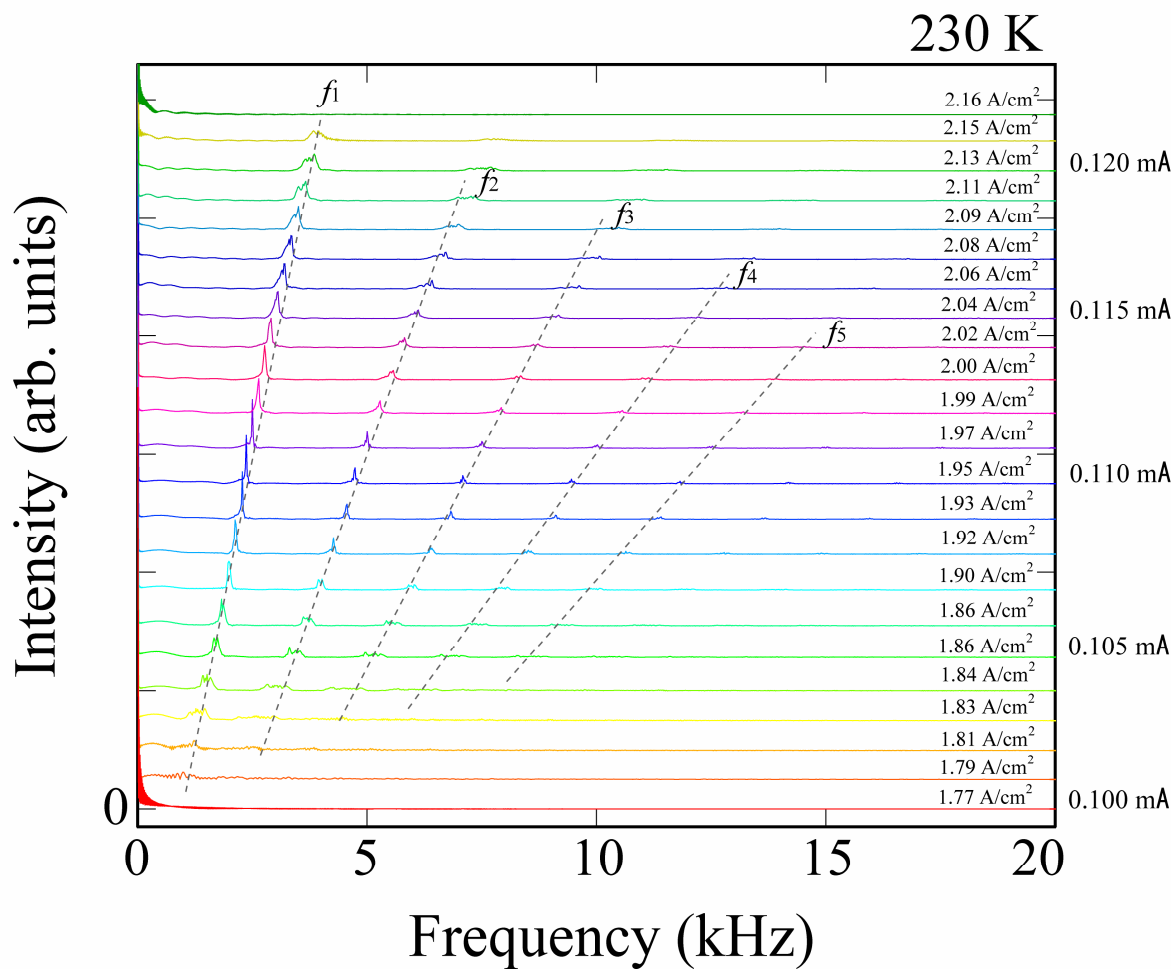


図 3-12. 230 K における各電流密度での振動スペクトルの周波数依存性

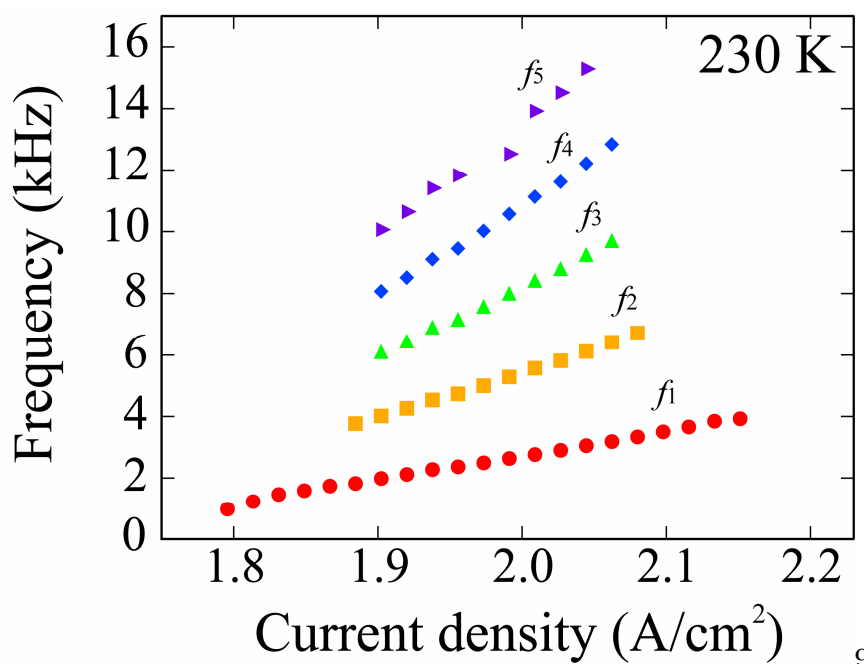


図 3-13. 230 K における基準振動 f_1 および高調波 $f_2 - f_5$ の周波数の電流密度依存性

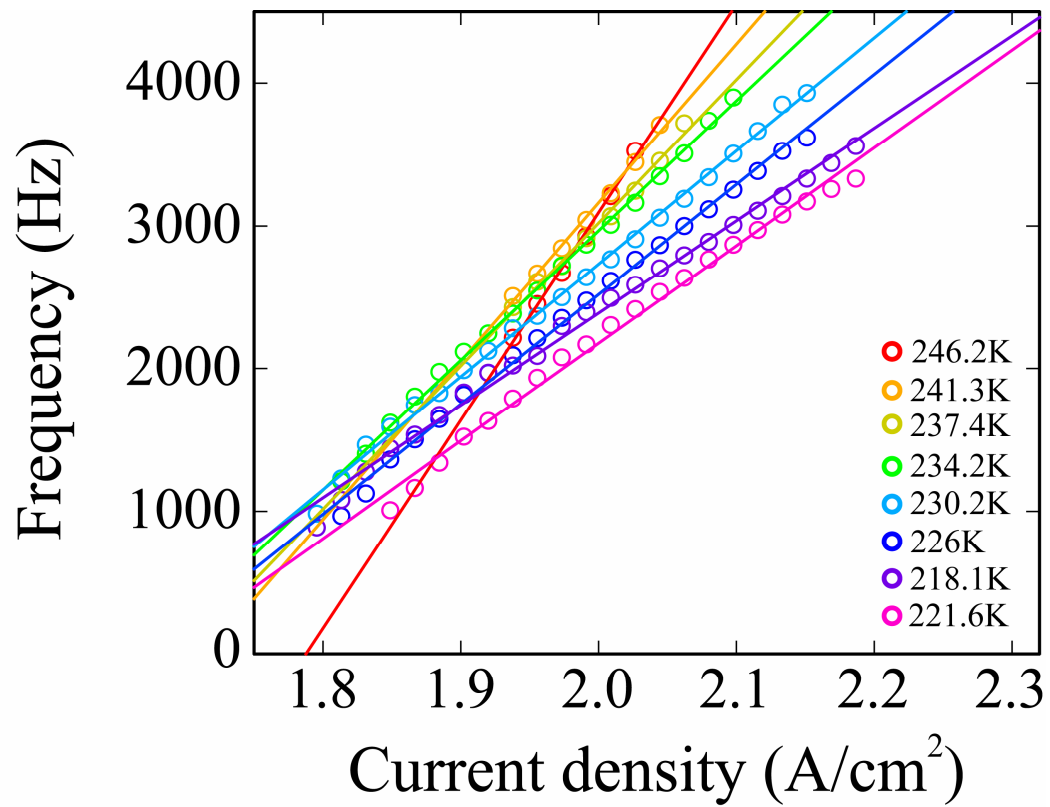


図 3-14. 各温度における基準振動周波数 f_1 の電流密度依存性

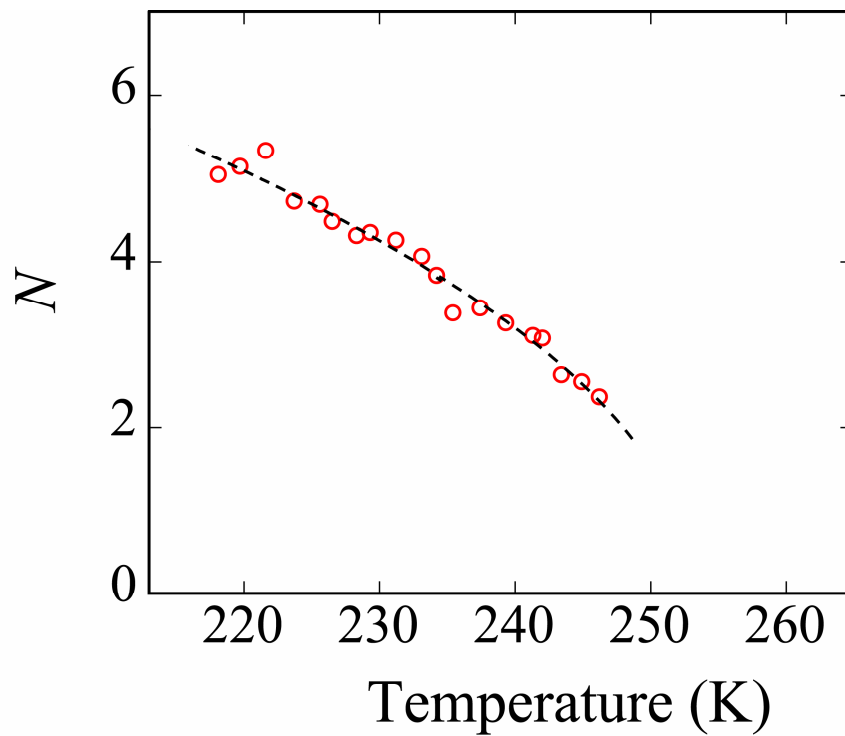
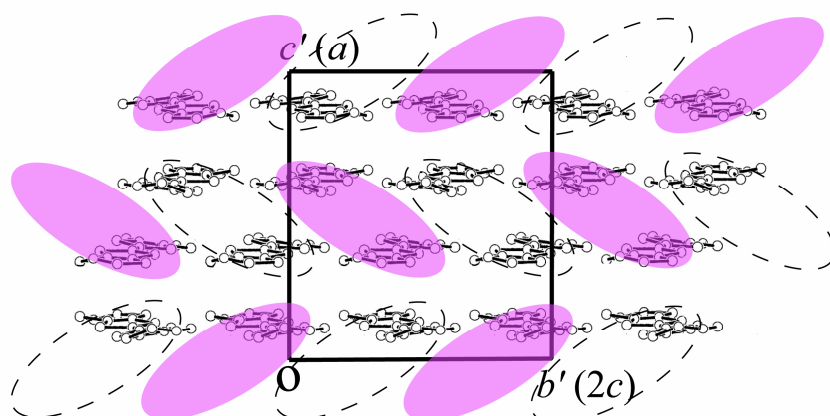
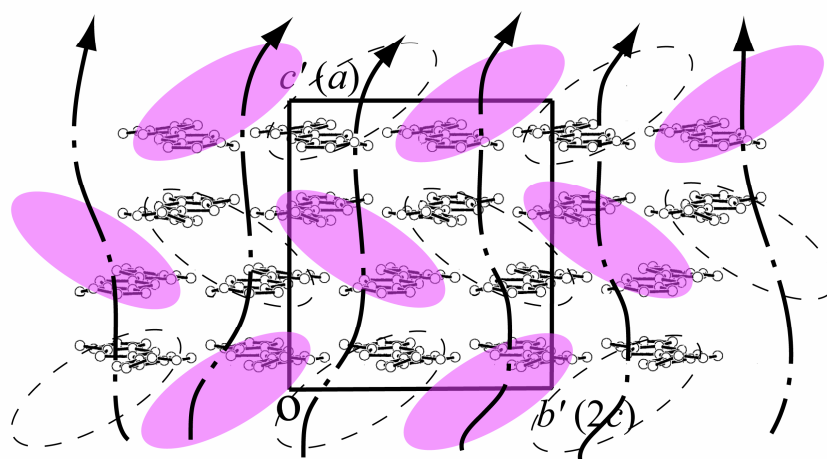


図 3-15. 電荷秩序凝縮体と 1 本鎖の電子数密度比 N の温度依存性

$$N = 0$$



$$N = 2$$



$$N = 5$$

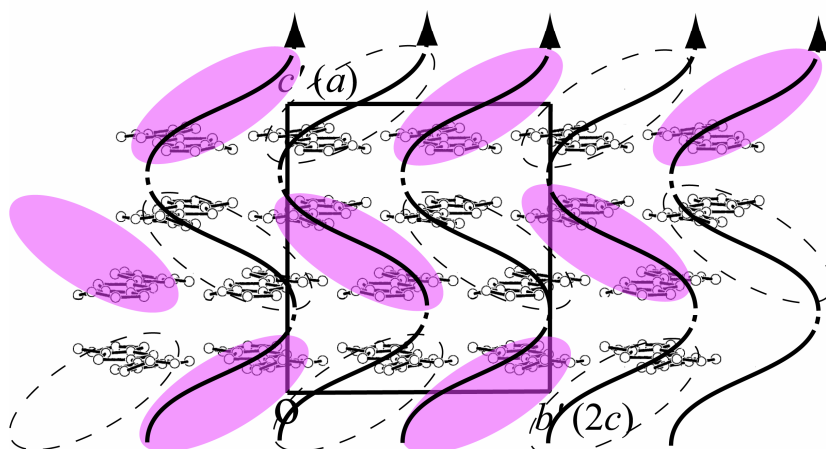


図 3-16. 発振時における電荷秩序の集団励起のイメージ

3.2 磁場応答

第 1 章で述べたように、最近、電荷秩序状態の外場応答として、磁場応答の実験および理論研究が盛んに行われている。常圧磁場下の測定では、まず、2 種類の電荷秩序が共存、競合する電荷秩序系分子性物質の θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsZn(SCN) $_4$ において、0.31 K, 17.5 T で 10,000 (%) にも及ぶ巨大な正の磁気抵抗が見出され、電荷秩序ガラス状態におけるパウリブロッケードというスピンの効果で説明されている [8]。その後、常圧、 $T_{co} = 70$ K で長距離チェッカーボード型電荷秩序を形成する β -(*meso*-BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ において、74 K で +50 % の大きな正の磁気抵抗が観測された。最近、 $T_{co} = 135$ K で長距離ストライプ型電荷秩序を形成する α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ で、相転移付近 136 K で、-57 % の大きな負の磁気抵抗も観測されている。このように、正と負の磁気抵抗発現の起源の解明、および室温での大きな磁気抵抗の出現を目指して、磁気抵抗の研究を行っている。

本研究では、室温における磁気抵抗の出現の可能性を調べるために、 $T_{co} = 297$ K で長距離電荷秩序化をする β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ を選んで、測定を行った。磁気抵抗測定は PPMS の角度依存用のローテーターパックを用いて除冷しながら 0 T と 9 T の 2 種類の磁場下で磁気抵抗の角度依存性を測定した。磁気抵抗測定に使用した試料について、四端子法による抵抗の温度依存性を図 3-17 に示す。

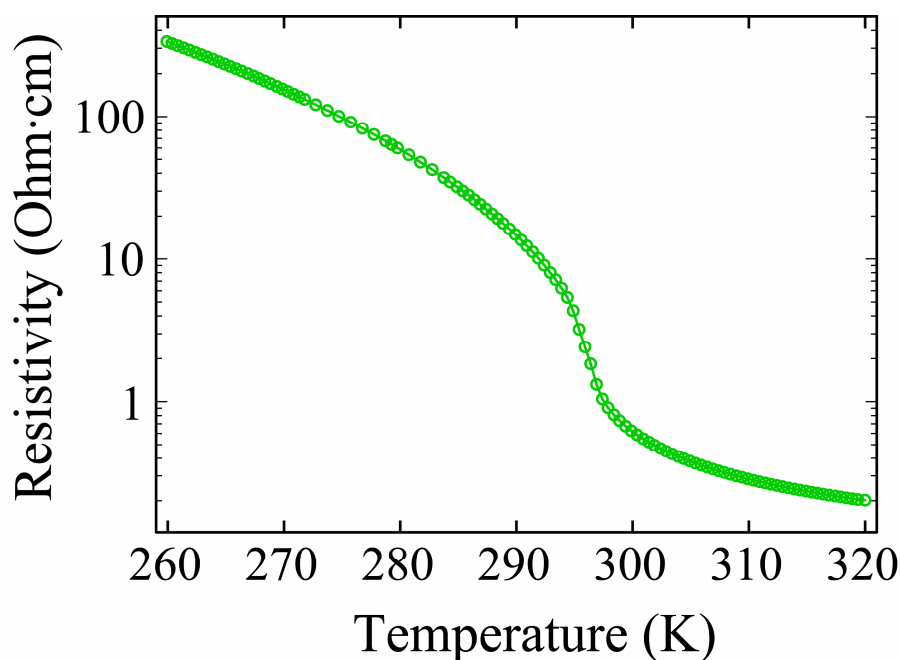


図 3-17. 抵抗率の温度依存性

図 3-18 に、試料に印加される磁場の方向と、各温度における磁気抵抗の角度依存性を示す。磁気抵抗が最小なのは、 $J \parallel B$ の $\theta = 90^\circ$ 、 270° で、ローレンツ力の効果が無視できる方向で、最大は、 $J \perp B$ の $\theta = 0^\circ$ 、 180° の方向で、ローレンツ力の効果が大きい方向である。そして、各温度で、最大と最小の磁気抵抗は 1 ~ 2 % ほど大きさが異なり、全温度で同じ角度依存性をもつ。磁気抵抗をより明確に測定するために、サンプルパックを $\theta = 0^\circ$ と 90° に固定して各温度での磁場依存性を測定した (図 3-19; $\theta = 0^\circ$ および図 3-20; $\theta = 90^\circ$)。

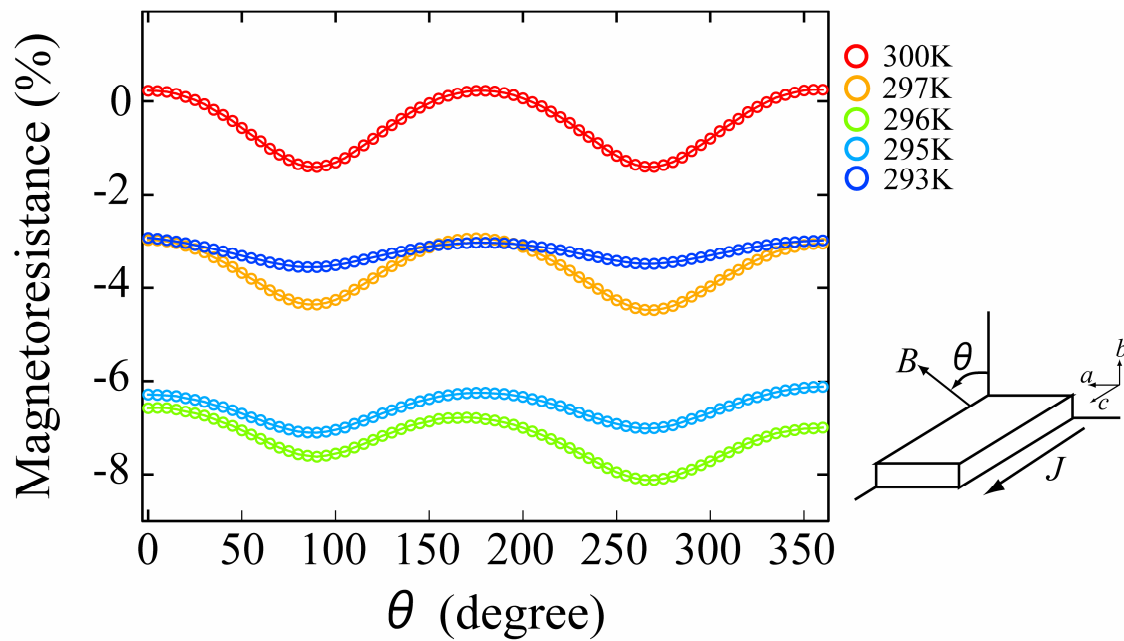


図 3-18. 各温度での磁気抵抗の角度依存性

両方の角度とも、296 K で一番大きな磁気抵抗が観測され、9 T、 $\theta = 90^\circ$ において -7% の磁気抵抗が確認された。また、昇磁場、降磁場でのヒステリシスは、温度安定の良い固定回転パックでの測定では見られないことから、測定中の温度揺らぎだと考えている。さらに、 $\theta = 0^\circ$ と 90° の磁場依存性から、ローレンツ力の影響は $1\text{--}2\%$ 程度ということが分かった。

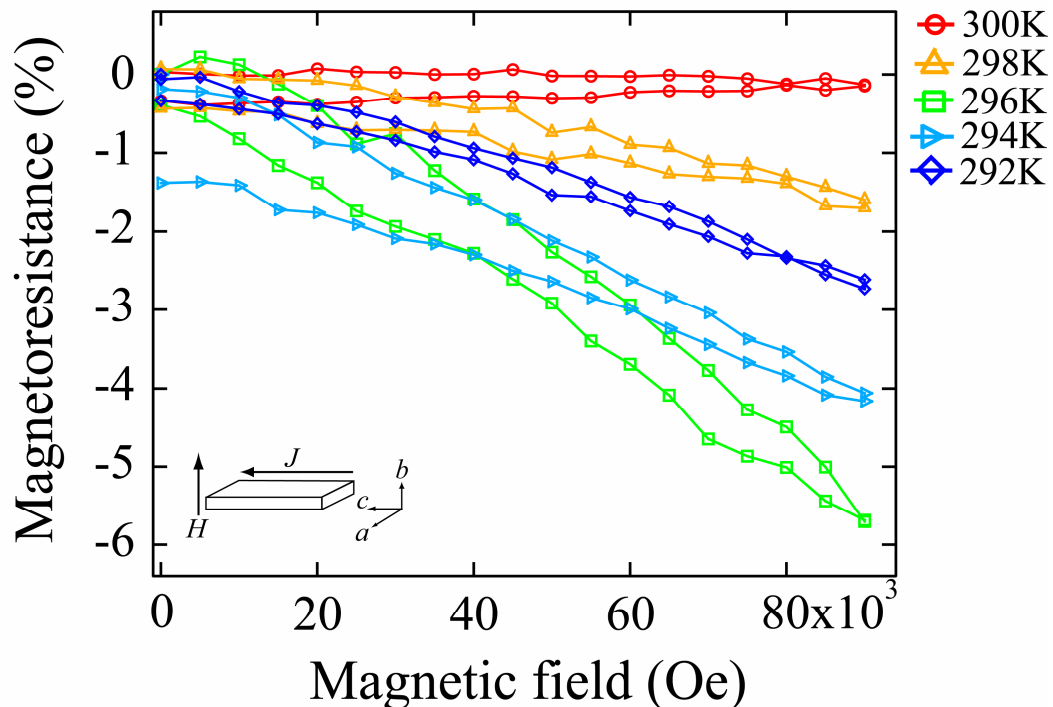


図 3-19. $\theta = 0^\circ$ ($J \perp B$)での磁気抵抗の磁場依存性

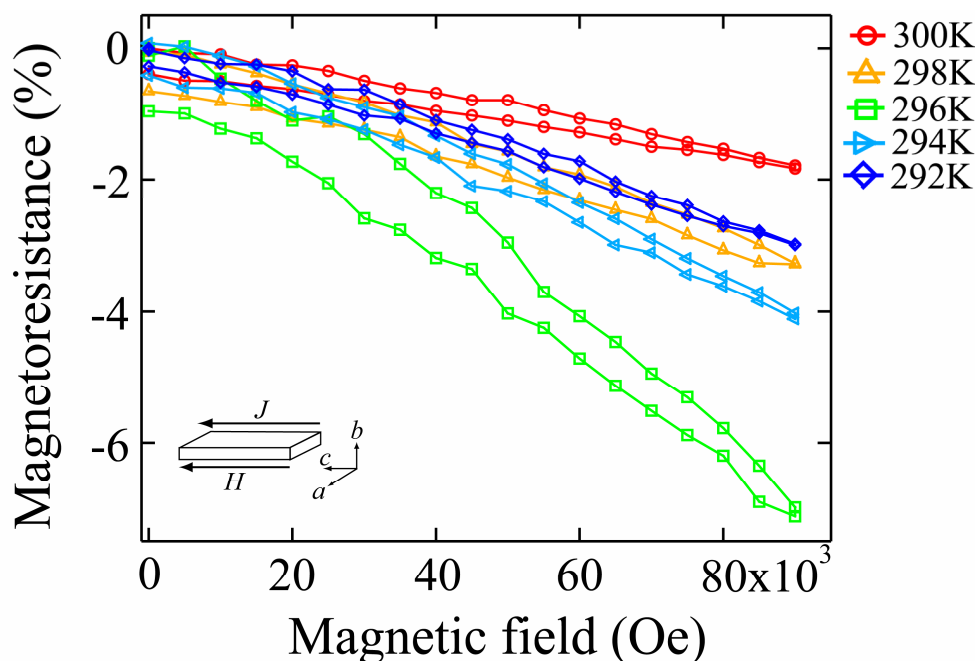


図 3-20. $\theta = 90^\circ$ ($J \parallel B$)での磁気抵抗の磁場依存性

1 章で述べたように、これまで θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsZn(SCN) $_4$ や β -(*meso*-DMeBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ などの電荷秩序系分子性導体において正の磁気抵抗が確認され、それらは伝導電子が電荷秩序のドメイン周辺の磁場で揃った局在スピンの影響により散乱されるパウリ・ブロッケード効果により説明されてきた。しかし今回のこの負の磁気抵抗はこの効果によって説明ができない。負の磁気抵抗は分子性導体において例が少なく、パイエルズ転移によって絶縁化する一次元分子性物質の TTF・TCNQ (tetrathiafulvalene・tetracyanoquinodimethane) や電荷秩序物質では α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ が主なものとして挙げられる。特に α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ は同じ電荷秩序物質で 136.5 K、9 T において -57 % という巨大な負の磁気抵抗が我々の研究室の森、中村、高橋らにより報告されている[9]。これは、TTF-TCNQ の 52 K、5 T において -1.4 % [10] という値に比べても大きい。磁気抵抗磁気抵抗が負になる起源については、ゼーマン分裂によるスピンの効果により、バンドギャップが開くのを抑制し、抵抗の上昇を抑えているためと考えられる。 β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ も長距離電荷秩序化に伴う絶縁体転移時のバンドギャップの開きを抑制して室温、9 T 印加下の条件では比較的大きな負の磁気抵抗を観測されていると考えられる。また、強相関物質の α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ が、弱相関物質の TTF・TCNQ に比べて、大きな負の磁気抵抗を有することから、強相関ならではの大きな状態密度の効果が考えられる。

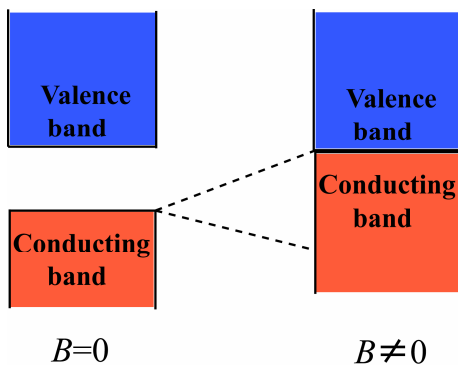


図 3-21. ゼーマン効果

参考文献

- [1] 吉兼芙美子: 東京大学化学専攻修士論文(2008).
- [2] Y. Nishio: *Private communications*.
- [3] (a) N. P. Ong, G. Verma and K. Maki: *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 663.
(b) N. P. Ong, C. B. Kalem and J. C. Eckert: *Phys. Rev B* **30** (1984) 2902.
(c) N. P. Ong and K. Maki: *Phys. Rev. B* **52** (1985) 6582.
- [4] J. Bardeen, E. Ben-Jacob, A. Zettl and G. Grüner: *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 493.
- [5] F. Sawano, I. Terasaki, H. Mori, M. Watanabe, N. Ikeda, Y. Nogami and Y. Noda: *Nature* **522** (2005) 437.
- [6] R. M. Fleming and C. C. Grimes: *Phys. Rev. Lett.* **42** (1979) 1423.
- [7] E. Bathel, G. Kriza, G. Quirion, P. Wzietek, D. Jérôme, J. B. Christensen, M. Jørgensen and K. Bechgaard: *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 2825.
- [8] E. B. Lopes, M. J. Matos, R. T. Heriques and M. Almeida: *Phys. Rev. B* **52** (1995) 2237.
- [9] T. Yamaguchi, T. Konoike, K. Enomoto, M. Nishimura, T. Terahima, S. Uji and H. M. Yamamoto: *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 116602.
- [10] 森 他、物理学会年次大会(2009) ; 中村 他、物理学会年次大会(2010).

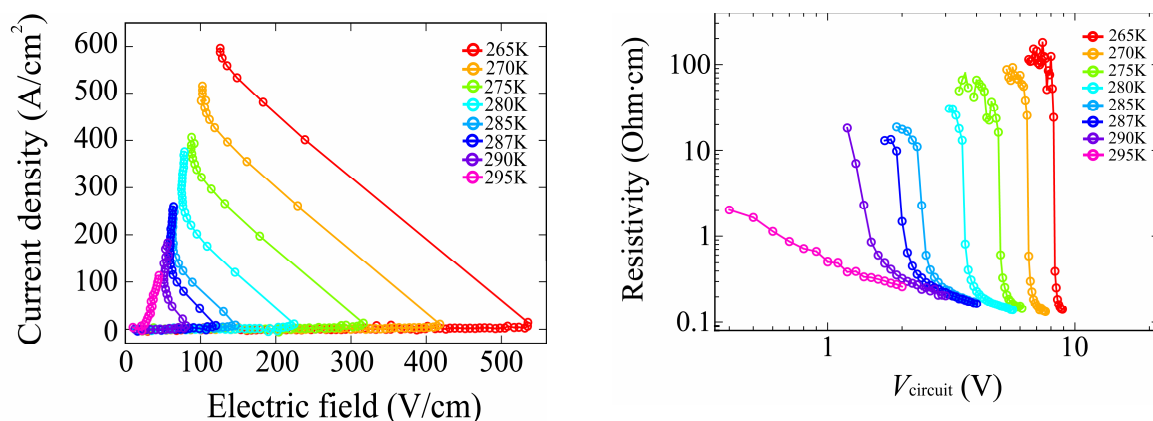
4. まとめ

近年、電子間のクーロン相互作用が重要な役割を果たす強相関物質の中で、「電荷秩序分子性物質」の、磁場、電場による外場応答が、実験および理論の両面で精力的に研究されている。電子の遍歴性と、クーロン相互作用による局在性が拮抗している中、電場を印加したとき、これまで巨大非線形伝導、自己発振（サイリスタ効果）、電場誘起の準安定状態を見出し、また、磁場を印加したときは、巨大な正の磁気抵抗が観測されている。しかしこれらの応答は主に 4～70 K の低温で観測されているのが現状で、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ーデバイス等の応用への展開を考えても、室温下で動作する系の開拓は必須である。そこで本研究では、室温 $T_{co} = 297$ K で電荷秩序化に伴い金属－絶縁体転移を起こす β -(BEDT-TTF)₂PF₆ を選び、単結晶を育成し、電場および磁場を印加した時の外場応答を調べた。

電場応答では、非定常非平衡状態および定常非平衡状態に留意して、電圧制御と電流制御の 2 つの駆動モードで I - V 特性測定を行ったところ以下のことが明らかとなった。

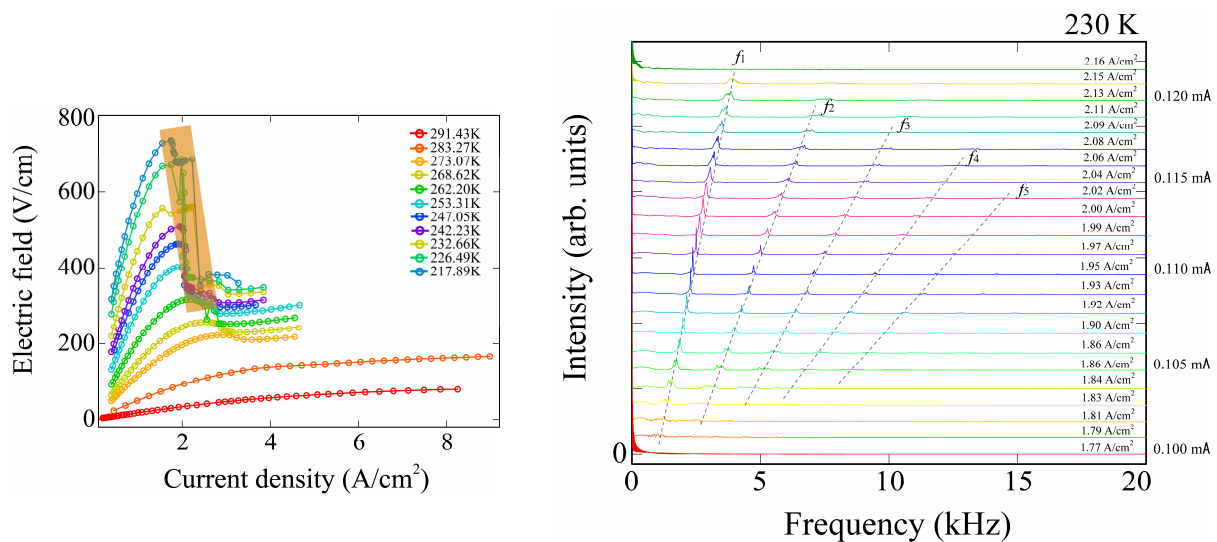
- ・結晶長軸の c 軸方向に電圧制御で印加したところ、転移温度直近の 295 K 以下で非線形伝導、290 K 以下で負性抵抗そして 270 K、7 V 印加で 3 桁の抵抗降下を伴う巨大非線形伝導を観測することができた。

- ・270 K における巨大非線形伝導が起きた時の Joule 熱による効果を検証したところ、若干の温度上昇が見られたが、ほぼ無視できる量であり、この現象は熱によらず、電圧印加によって引き起こされる本質的な非線形伝導であることが分かった。



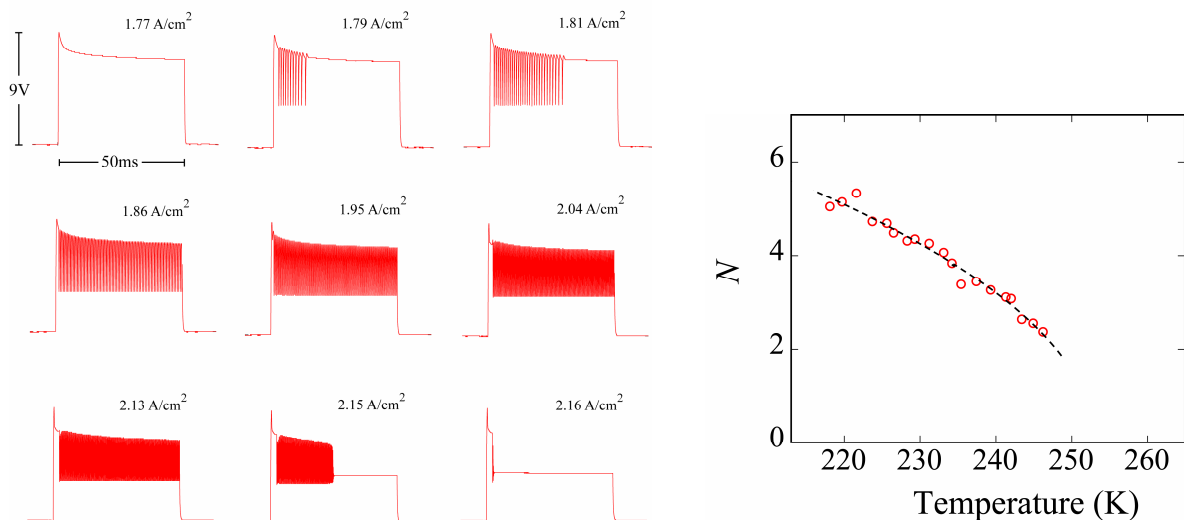
- ・伝導面内 a 軸方向に電流制御で印加したところ、291 K において非線形伝導、273 K において負性抵抗、そして 262 K 以下では急激な電圧降下を伴う負性抵抗を観測した。

- ・この電圧降下領域においてオシロスコープにより試料電圧の時間依存性を観測したところ、可聴領域にあたる 1 - 3 KHz の電圧発振が本研究で初めて観測され、この発振は、電流密度があるしきい値を超えると突然消失した。



・この電圧発振をフーリエ変換して振動スペクトルを求めると、基準振動およびその高調波が観測され、振動数は電流密度に対して線形であることが分かった。この関係は一次元導体における電荷密度波(CDW)の並進運動に類似していることから、本物質での発振現象は電荷秩序の集団励起に起因していると考えられる。

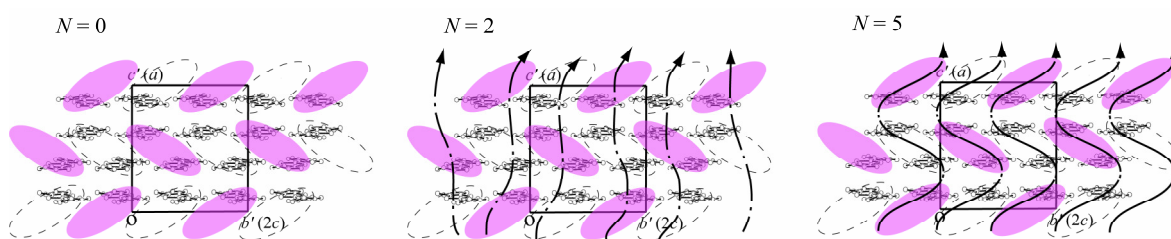
230 K



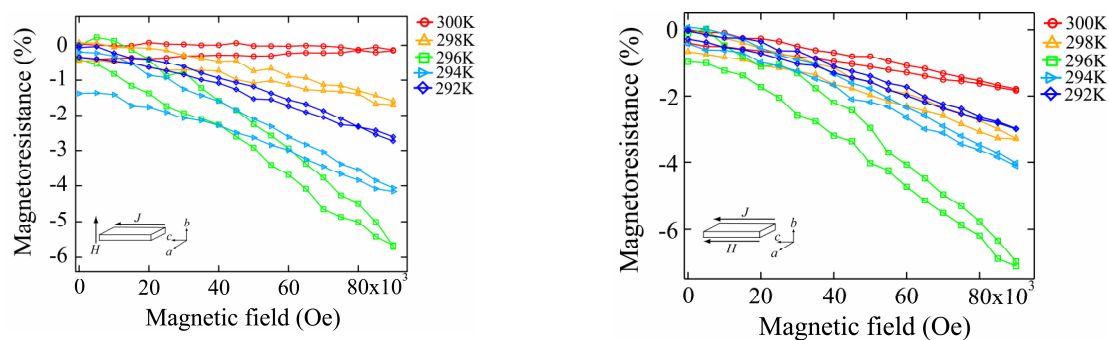
・電荷秩序凝縮体が運ぶ凝縮電子数密度を $J_{co}/\hbar = Nne\lambda_0$ から調べたところ、温度降下に伴い、 $Nn = 2n$ から $5n$ へと増加していることが明らかとなった。

・本電荷秩序物質 β -(BEDT-TTF)₂PF₆ は、擬2次元的な電子状態をもつため、電荷秩序凝縮鎖間に相互作用があり、位相をそろえた電荷秩序鎖($N=2$ から 5)が集団運動していると考えられる。

・高電流密度領域での電圧発振の消失は電流印加により不完全な長距離電荷秩序の状態になる「電荷秩序の融解」が考えられる。



磁場応答においては、結晶長軸の c 軸方向に電流を印加して、磁気抵抗の角度依存性と磁場依存性を調べた。その結果、長距離電荷秩序形成温度近傍である 296 K で、9 T において -7% と、室温では比較的大きい負の磁気抵抗を観測した。この磁気抵抗は、角度にほとんど依存しないことから、ローレンツ力による軌道の効果ではなく、ゼーマン分裂によるスピンの効果であると考えられる。



このように、本研究では、分子性電荷秩序物質 β -(BEDT-TTF)₂PF₆ において、室温での特異な外場応答の創出を目指したところ、電場応答では、260 K 以下、可聴領域にあたる約 1 ~ 3 kHz の電圧発振を初めて見出し、磁場応答では、296 K、9 T において -7% と、室温では比較的大きい負の磁気抵抗を観測することに成功した。今後、電荷秩序の集団励起の解明するために電圧発振時のラマン分光、X 線構造解析等の実験を行う必要がある。

謝辞

大学院での 2 年間の研究と生活は私にとっては大変有意義なものとなりました。それもこれまで支え続けてくださった多くの方々がいたからこそです。

大学院に入り、初めての実際に「もの」を扱っての実験、更に元々化学寄りで何らかの物性を研究したいと思ったときに、その扉を開いて下さり、その後実験全般や研究の議論等充実した研究環境を与えて頂いた森初果准教授には感謝してもし尽くせないほどです。また、結晶の合成から PPMS や X 線回折装置の装置を用いた物性測定を教授してもらい、そして相手の視点に立った分かりやすい文章作成、プレゼンテーションの指導をしてくださった高橋一志助教にはとても感謝しております。研究室のメンバーの方にはいつも大変お世話になりました。今年オーストラリアからきた Sara Krivickas 氏は、私にとって縁がほとんどなかった化学の奥深さを教えてもらい感動し、また帰省の際に持ってくる海外の魅力的なお土産には毎回楽しみにさせてもらいました。同期で、苦しい時には元気をもらって助けてもらい励ましてくれた佐藤哲也氏、いつも研究室を盛り上げ、また良き話し相手になってくれた大塚悠希氏、中々忙しくてあまり接する機会がなかったけれど楽しい会話を提供してくれた李相哲氏、ちょっとした世話話や息抜きの卓球に付き合ってくれた中村俊幸氏、皆さんに感謝しています。また私に非線形伝導測定の何たるかを教えてくださり卒業後も助言を下さった OB の新関彰一氏、気分が落ち込んでいた時に多くの元気を下さった OB の大知弘典氏、実験に必要な作業を丁寧に指導して頂き、またユーモアあふれる会話で元気付けてくれた OB の市川俊氏、熱心な研究姿勢で毎回研究意欲を掻き立ててくれた OB の森英一氏、合成に関わる全般を丁寧に指導していただいた OB の吉兼芙美子氏、伝導測定のでほどもきをしてくださった OB の森中直紀氏、研究のみならず常に楽しい話題を提供してくださった OB の河野謙太郎氏にはお世話になりとても感謝しています。

また、私の生活を支えてくれた両親、祖父母、親戚には本当に感謝の言葉が足りないくらいお世話になりました。本当に 2 年間ありがとうございました。