

2011 年 3 月

# 有機導体 $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> における異方的伝導性と非線形伝導の研究

物質系専攻 47-096013 大塚 悠希

指導教員：森 初果 教授

キーワード：電荷秩序、非線形伝導、有機導体、電場誘起準安定状態、電荷ガラス

## 【研究背景】

近年、有機導体の分野では長距離クーロン相互作用を起源とする電荷秩序を舞台とする物理現象が注目を集めている。分子性結晶の電荷秩序は、温度低下と共に短距離から長距離秩序に成長し、時には大きな電子-格子相互作用により格子変形を伴う。このような電荷秩序状態における電場や磁場、光等による特異な外場応答が、実験・理論の両面から盛んに議論されている。特に電場応答では、スイッチング効果が期待される巨大非線形伝導や、自己交流発振を示す「有機サイリスタ」効果[1]、また電場誘起の準安定状態など非常に興味深い現象が報告されており、有機エレクトロニクスの新しい展開としても期待されている。

そこで本研究では、 $T_{co} \sim 190$  K で電荷秩序の発現に伴い金属-絶縁体転移する  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> を用いて、電場を印加したときの応答を調べ新規の電場誘起状態を探索した。標題物質は図 1(a)のように二次元層状構造を持ち[2]、伝導層では分子が三角格子配列をしているため、クーロン相互作用による電荷のフラストレーションを有する。そのため、電子相は冷却速度に依存性を持ち、徐冷(-1 K/min)では金属-絶縁体転移温度  $T_{co} \sim 190$  K 以下で格子変形を伴うストライプ型の二倍周期長距離電荷秩序[ $q_2$  相, 図 1(b)]を形成し絶縁化するが、急冷(-10 K/min)では  $q_2$  相と  $q_1$  相[図 1(c)]と呼ばれる斜め方向の短距離電荷秩序が拮抗し、低温まで相転移せず不均一な電荷が凍結、つまり電荷がガラス状態となる[3]。このような 2 つの電荷秩序の競合を背景とした電場応答が注目され、これまでに、図 1(e)に示したような急冷時の不均一な電荷ガラス状態における非線形伝導が報告されているが、徐冷時で均一な電荷秩序である  $q_2$  相における電場応答の報告はなく、どのような電子状態を取るのか興味を持たれた。そこで本研究では徐冷時における電気特性を調べ、競合する電荷秩序状態に起因する異方的伝導性、及び準安定状態を電場制御によって見出したので報告する。

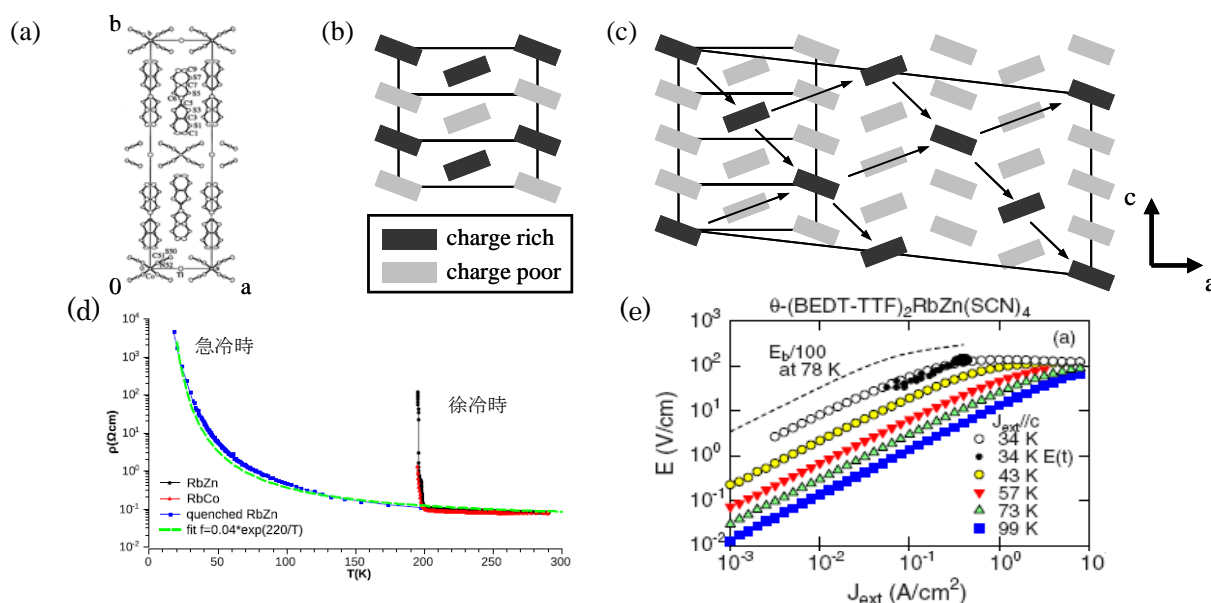


図 1 (a)  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> の結晶構造[2]、(b)  $q_2$  型(0, 0, 1/2)及び(c)  $q_1$  型(1/4, k, 1/3)電荷秩序、(d)抵抗率の温度依存性、及び(e)急冷時の非線形伝導[4]。

## 【実験】

結晶は定電流電解法を用いて、単結晶( $0.2 \times 0.05 \times 5 \text{ mm}^3$  程度)を育成した。具体的な方法を以下に示す。100 mL の三角型セルを用い、陽極側にドナー分子 BEDT-TTF、カウンターアニオンとして  $\text{Rb}(\text{SCN})$ 、 $\text{Zn}(\text{SCN})_2$  及び 18-crown-6 を入れた。このセル内を窒素雰囲気下とし、溶媒である 1,1,2-TCE (trichloroethane) を 100 ml 加え、原料が完全に溶解するまで攪拌し飽和状態にした。その後電極として用いる白金棒を溶媒中に浸し、定電流電源 (Yazawa) を用いて  $0.5 \mu\text{A}$  の一定電流を印加して冷暗所にて 4 週間静置することで、黒色板状の単結晶を得た。

伝導度測定と  $V$ - $I$  測定のクライオスタットとして、扶桑社の液体ヘリウムつり下げ式伝導度装置、二重ガラスデュワー、PPMS(Quantum Design 社)を用い、徐冷時は  $-1 \text{ K/min}$ 、急冷時は  $-10 \text{ K/min}$  で試料を冷却した。190 K 以下の絶縁体領域において電圧制御による二端子法( $15 \mu\text{m}$  金線、Dotite Paint XC-12)を用いて、ソースメーター(Keithley 2611)で図 2(a)のような回路で  $1199 \Omega$  の保護抵抗を挿入し、5 ms の電圧パルスを印加して  $V$ - $I$  特性を観測した。また、サンプル電圧の時間依存性を追うために、サンプルの両端にオシロスコープを接続し測定している。電場誘起準安定状態における緩和過程は、PPMS を用いサンプルに  $10 \mu\text{A}$  以下の交流電流を印加することによって抵抗を測定し、低抵抗の準安定相から高抵抗安定相に緩和していく抵抗率変化を観測した。

## 【結果・考察】

まず、徐冷しながら  $ac$  伝導面内で抵抗率の温度依存性を測定した[図 2(b)]。以前に報告されているように  $c$  軸方向は 190 K 付近で急激に一次転移するのに対し、 $a$  軸方向において  $T_{\infty}$  付近での一次転移が抑制され、図 1(d)に示した急冷時に見られるような抵抗率の温度依存性が観察された。本来この物質は、一次転移時に格子変形し  $a$  軸方向は伸び  $c$  軸方向は収縮するが、 $100 \mu\text{m}$  程度の小さい結晶の両端を伝導性のペーストで包んで電極とし  $a$  軸方向の測定を行ったことから、結晶の構造転移を抑制する一軸性負圧効果が働いたためと考えられる。このように、電極の付け方によって格子変形、延いては電子状態に影響を与えることが分かった。また、 $a$  軸低抵抗状態を明らかにするために、電圧制御による  $V$ - $I$  特性を図 2(c)に示した。この時は、しきい電場以上で負性抵抗が見られ、電圧上昇・降下に対して可逆的な  $V$ - $I$  特性が観測された。この電場応答特性は、同物質を急冷時に観測した非線形伝導の特徴と酷似しており、同様の  $q_1$  相と  $q_2$  相が競合する電子状態を取っていることが示唆される。

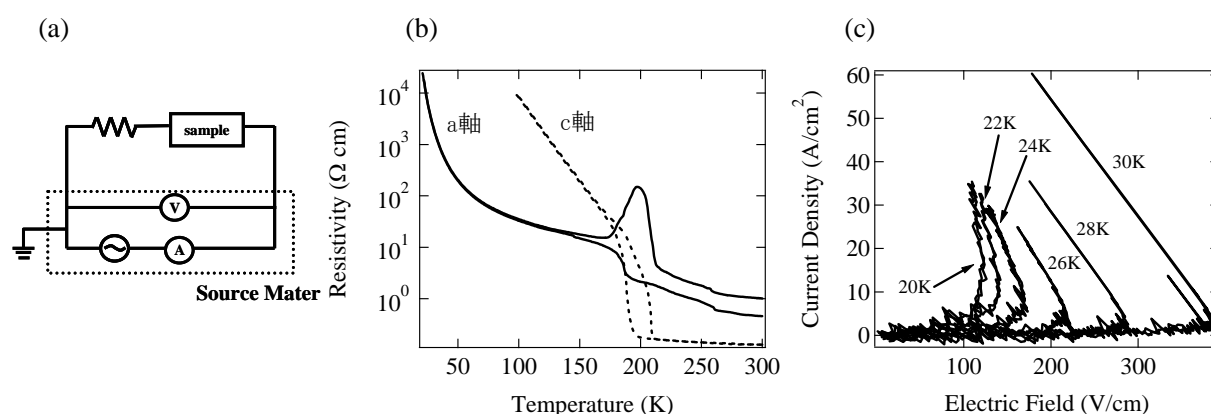


図 2 (a)二端子法の回路模式図、 $\theta$ -(BEDT-TTF) $_2$ RbZn(SCN) $_4$  の(b)  $a$  軸及び  $c$  軸方向の徐冷時の抵抗率の温度依存性、(c)  $a$  軸方向での  $V$ - $I$  特性。

次に、徐冷した  $c$  軸方向で  $T_{co}$  以下である 190 ~ 160 K の絶縁相において電圧制御で  $V$ - $I$  特性を観測した。図 3 (a) のように、160 K で 820 V/cm のしきい値で負性抵抗を伴った巨大な非線形伝導を確認し、電場降下時はすぐに高抵抗には戻らず、低抵抗のままほぼ線形な  $V$ - $I$  特性を示し、ヒステリシスを描いた。この時の回路電圧に対するサンプル抵抗の変化の様子を図 3(b)に示した。160 K でしきい電圧を超える電圧を印加すると、2桁近く抵抗が減少する巨大非線形伝導を観測した。また、170 - 190 K でも同様に  $V$ - $I$  ヒステリシスを示し、電圧印加でほぼ同じ低抵抗率となるので、同様な電子状態となることが示唆される。巨大非線形伝導を観察した後、低抵抗状態から高抵抗に緩和していく抵抗率の時間依存性を図 3 (c)破線 に示した。160 K の電場誘起準安定状態は、一日半かけてゆっくり緩和することが分かった。この時の緩和曲線は、KWW 関数 (Kohlrausch-Williams-Watts)[5]で表した場合、 $\beta=1$  のデバイ型では最適化されず、典型的なガラス状態である  $\beta \sim 0.5$  に近い振る舞いを示す[図 3 (c)実線]。これは、電場印加により、 $q_2$  相と  $q_1$  相が競合する電荷不均一状態となり、その緩和過程であると考えられる。このように、標題結晶においてこれまで冷却速度の制御によってのみ電子状態を変えることができたが、今回電場印加によって準安定な電子状態へ制御することに成功した。

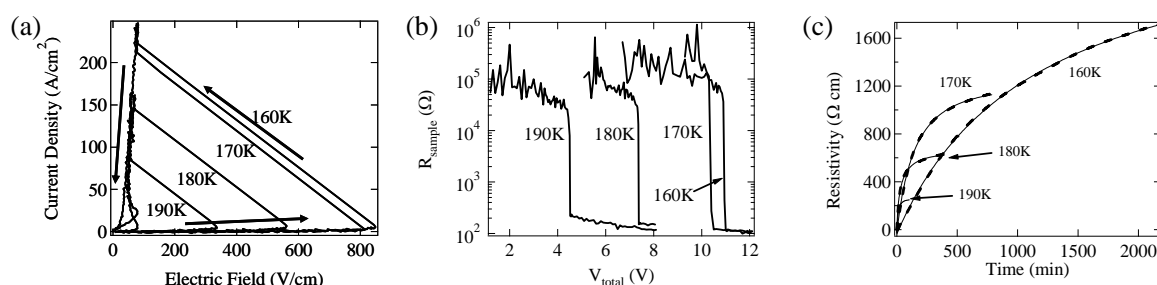


図 3  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> の(a)徐冷時  $c$  軸方向の電圧制御による  $V$ - $I$  特性、(b)サンプル抵抗の回路電圧依存性、(c) 電場誘起準安定状態からの緩和過程。

#### 【まとめ及び今後の展望】

電荷秩序系分子性導体  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> の電場応答による新電子状態創出を目指し、徐冷で  $ac$  面内の抵抗の温度依存性を調べたところ、 $a$  軸と  $c$  軸方向で異方性が見られた。 $a$  軸方向では一軸性負圧効果で不均一な電荷ガラス準安定状態を創出したことが  $V$ - $I$  特性から示された。また、徐冷時における高抵抗相の  $V$ - $I$  特性測定を行ったところ、巨大非線形伝導及び電場誘起準安定状態の観測に成功した。また、この準安定状態の緩和過程を調べたところ、2 種の電荷秩序が競合した電荷不均一状態からの緩和であることが示唆された。

今後は、電場印加前後の電子状態を検討するために、 $T_{co} \sim 190$  K 以下において電場を印加しながら電荷秩序融解による X 線超格子反射の変化を観測する必要があると考えている。

#### 【参考文献】

- [1] F. Sawano *et al.*, Nature **437**, 552 (2005).
- [2] H. Mori *et al.*, Phys. Rev. B **57**, 12023 (1998).
- [3] M. Abdel-Jawad *et al.*, Phys. Rev. B **80**, 085104 (2009).
- [4] Taichi S. Inada *et al.*, Phys. Rev. B, **79**, 165102 (2009).
- [5] G. Williams *et al.*, Trans. Faraday Soc.**66**, 80(1970).

#### 【学会発表】

1. 日本物理学会第 66 回年次大会「有機伝導体  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> の電場応答」
2. ISSP-MDF Joint International Workshop, Spin-related phenomena in organic materials “Nonlinear Conduction for  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub>”
3. 第 4 回分子科学討論会「電荷秩序系分子性導体  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> の電場応答」