

平成 21 年 5 月 25 日現在

研究種目： 基盤研究（B）
 研究期間：2005～2008
 課題番号： 17340114
 研究課題名（和文） 有機導体 型 BEDT-TTF 塩における
 電荷秩序の競合と巨大非線形伝導
 研究課題名（英文） Competing charge orders and giant nonlinear conduction
 in the -type BEDT-TTF organic salt
 研究代表者
 寺崎 一郎（TERASAKI, Ichiro）
 早稲田大学・理工学術院・教授
 研究者番号：30227508

研究成果の概要：

異なる整列パターンを持つ電荷秩序（伝導電子がクーロン相互作用のために一分子おきに整列する現象）相が競合する 型 BEDT-TTF 塩において、巨大な非線形伝導を発見した。この現象は電流によって電荷秩序が抑制されるためであることが、電流通電下での X 線回折で明らかになった。この現象は本質的な非平衡現象であり、本研究で見出した非平衡電荷密度波転移の理論で半定量的に理解できることがわかった。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	6,200,000	0	6,200,000
2006年度	3,000,000	0	3,000,000
2007年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2008年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
総計	15,200,000	1,800,000	17,000,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：分子性導体，非線形伝導，電荷秩序

1. 研究開始当初の背景

電気伝導性を示す有機物は、基礎・応用の両面から精力的に研究されてきた。特に、我が国ではノーベル賞に輝いた白川先生の伝導性ポリマーの研究をはじめ、有機エレクトロニクスは長い研究の歴史がある。有機物はその「柔らかさ」ゆえに、格子定数、バンド幅、クーロン斥力などの基本パラメータが温度とともに変化し、多彩な基底状態を取ることができる物質群である。

ここで注目する有機導体は、BEDT-TTF（ビスエチレンジチオテトラチアフルバレン）分子を基本骨格とする電荷移動錯体である。こ

の分子は、アニオンの種類によって異なるパッキングを示し、それによって多彩な物性を示す。型と呼ばれる系では、BEDT-TTF 分子は三角格子状に並び、単一バンドがフェルミレベルを横切り、楕円型の単純なフェルミ面を持つ。BEDT-TTF 分子の形式価数は+0.5 であり、ホール間に生じるクーロン斥力のためにホールは 1 分子おきに整列しようとする。このような現象は電荷整列と呼ばれるが、型の場合、三角格子の幾何学形状に由来するフラストレーションのために、複数の電荷秩序が競合している。

我々は $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{CsZn}(\text{SCN})_4$ が 4K で 3

桁におよぶ巨大な非線形伝導現象を引き起こすことを見出した。この物質は、波数 $q_1=(2/3, k, 1/3)$, $q_2=(0, k, 1/2)$ で指定される 2 つの電荷秩序の短距離秩序が低温で共存し、熱力学的相転移を伴わずに電子が低温で凍結している系として知られる。そこで、我々は、この共存する電荷秩序と巨大な非線形伝導の因果関係を調べることを目的に、この系の非線形伝導現象を包括的に調べることを目的として研究を開始した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、(1)複数の電荷秩序が競合する有機導体型 BEDT-TTF 塩の異方的電気伝導率を、電場、周波数、温度、不純物濃度の関数として測定し、(2)巨大非線形伝導に関する電子相図を完成し、(3)その発現機構についての理論的理解を深めることであった。特に、パルス電圧を用いた交流非線形伝導率の測定を試み、高電場下での交流応答の精密測定に挑んだ。

また、電流にともなう電荷秩序の状態を調べるために、電場下の精密 X 線回折実験を Spring-8 の長期利用課題として、BL02B1 で展開した。

3. 研究の方法

研究組織を構成する 4 名の研究者とその研究グループはすべて首都圏に位置し、頻繁に情報交換をしながら研究をダイナミックに進展させることができた。4 名の役割分担も明解であり、森（初）、森（健）が、非線形伝導を示す新物質開発と寺崎グループへの試料提供を担当し、田崎が非線形伝導の理論的考察を進めた。寺崎は研究全体を総括しつつ、Spring-8 における X 線回折実験の推進や、電荷秩序を示す無機化合物の開発を行った。

研究の中心となる 型 BEDT-TTF 塩の研究においては

不純物効果（アニオン層における Zn と Co の混晶試料の測定）

急冷した $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{RbZn}(\text{SCN})_4$ の非線形伝導

パルス測定による誘電率の測定

時間分解測定による電場下の X 線回折を行った。

4. 研究成果

主な成果を以下に列挙する

(1) 直流 交流変換効果の発見

我々は、 $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{CsCo}(\text{SCN})_4$ が直流電圧を印加すると 40Hz の電流発振をすることを発見した。図 1 にその実験結果を示す。直流電圧が 6.2 V ではほとんど発生していない交流振動が、6.3V では急速に発生していることがわかる。これはバルクの単結晶が半導

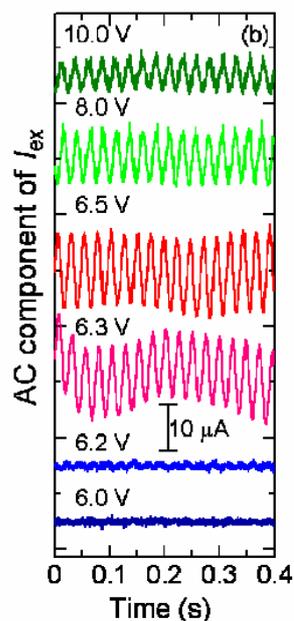


図 1 型有機塩における直流交流変換効果。直流電圧が 6.3 V になると急に 40Hz の発振が起こっている。

体によるインバータ素子と同じような、直流交流変換効果を示すこと意味する。

さらに、この現象が、外部抵抗や外部キャパシタンスに無関係に生じることを明らかにした。得られた実験結果を解析すると、この振動現象が単純な熱現象では理解できないことがわかった。

(2) 電流による構造変化

電流通電下の回折実験によって、電流が q_2 型の電荷秩序を抑制すること(図 2)、それによって格子が変形することがわかった。

電荷秩序が電流によって抑制される効果は、粒子の流れによって粒子の固体が融解する現象と捉えることができる。この現象は、非平衡相転移を定量的に研究する出発点を与えている。電荷秩序ギャップの抑制は、電気抵抗測定からも調べることができ(図 3(a))、その電流依存性は X 線回折と定量的に良く一致した(図 3(c))。

この現象における不純物効果も非線形抵

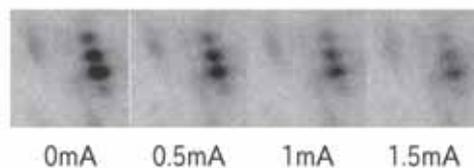


図 2 電流通電下の X 線回折。電流とともに電荷秩序が消失する

抗率から調べることができた。まだ予備的な結果であるが、不純物は電荷秩序を壊す方向に働いているように見える(図3(b))。これは遷移金属酸化物に見られる不純物効果と同じ傾向である。

(3) 非線形誘電応答

パルス電圧に重畳させた交流による誘電率の測定に成功した。しかしながらその結果は直流バイアス下における交流測定とほとんど同じであった。測定装置の仕様上、測定パルスは1 msec以下にすることが難しく、このパルス幅では、試料の自己発熱を完全に排除することができないことが熱解析によってわかった。そのため開発したパルスによる誘電応答の測定技術は、自己発熱を抑えるという目的には無力であることがわかった。

直流バイアスによる交流応答は、系に余分な自由キャリアを供給するように振舞っていることがわかった。これは直流電流によって抑制された電荷秩序に参加していた電子が解放されたと考えると理解できる。

(4) 非線形伝導を示す新物質の発見

寺崎は、 BaIrO_3 においてサイリスタと同じ電流-電圧特性を示すことを見出した。我々は、この物質はモット絶縁体と電荷移動絶縁体の間で競合が生じていると考えており、そのために型有機導体と類似の非線形伝導が実現したものと考えている。

森(健)は、 $(\text{TSM-TTP})(\text{I}_3)_{5/3}$ 、 $(\text{EDT-TSF})_2\text{GaCl}_4$ 、 $(\text{DCNQI})_2\text{Cu}$ など様々な有機導体が非線形伝導を示すこと、またいくつかの系が、直流-交流変換を示し電流発振を起こすことを明らかにした。

森(初)は、チェッカーボード型の電荷秩序を示す有機導体 β -(meso-DMBEDT-TTF) $_2\text{PF}_6$ において非線形伝導や電流に伴う非平衡状態を見出した。

このように多くの有機導体・無機化合物で非線形伝導を発見し、有機導体研究コミュニティに「有機導体の非線形伝導」という研究テーマを(再)提案することができた。このテーマ自体は、これまでもK-TCNQをはじめ、有機導体の研究の中で古くから研究されてきたテーマであったが、それらに比べてはるかに低い電場で生じるなど、単純な絶縁破壊では理解できない現象を伴っている点で、新しい価値を提案している。

(5) 非線形伝導の理論的理解

田崎らは、非平衡統計理論を用いて、電荷密度波(CDW)の1次元モデルの電気伝導現象を解析し、CDWの非平衡相転移を理論的に調べた。その結果、有限温度では、電流を制御パラメータに取ることによって、CDW秩序が安定解として存在することを見出した。その

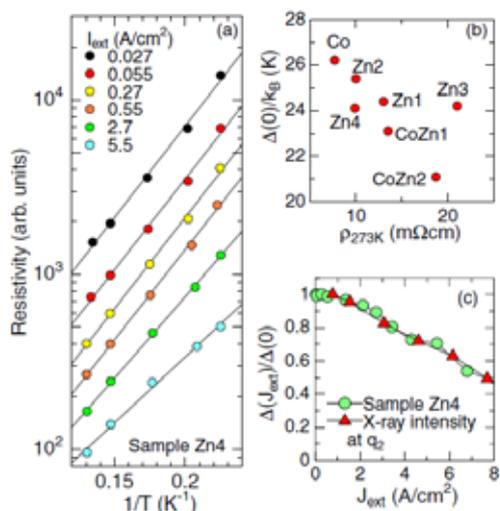


図3 (a)非線形抵抗率 (b)電荷秩序ギャップの不純物効果 (c)X線回折と電気抵抗からも求められたギャップの電流依存性

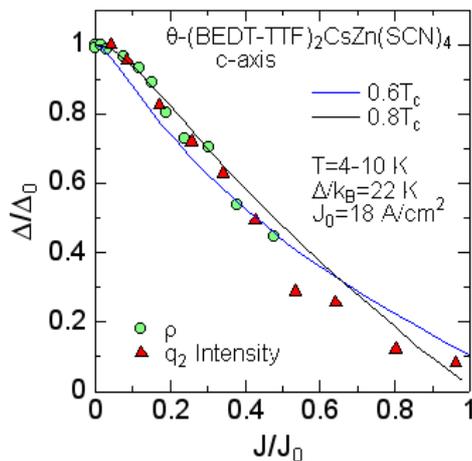


図4 非平衡 CDW 転移の理論と実験の比較

一方、電圧を制御パラメータとすると、解はある温度・電圧領域で不安定となる。この結果は、非平衡超伝導の研究で知られていた μ^* モデルと半定量的に一致する。彼らはスピンレスフェルミオンによる1/2占有状態を調べており、これは実効的に1/4占有の電荷秩序状態と同じなので、型の有機導体の実験結果に適用可能と思われる。

我々はその結果を基にして、実験結果のフィッティングを行い、この理論が実験をおおざっぱに再現することを確かめた(図4)。

森らは、電子系と格子系の有効温度が異なるという仮定の下に、非線形伝導の現象論を展開し、多くの有機導体の非線形伝導を再現することに成功した。このアプローチは、非平衡超伝導の T^* モデルに対応しており、超伝導と電荷秩序の疲弊構想転移にある種の共

通性があることを示唆している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 33 件)すべて査読有

- (1) F. Sawano, T. Suko, T. S. Inada, S. Tasaki, I. Terasaki, H. Mori, T. Mori, Y. Nogami, N. Ikeda, M. Watanabe and Y. Noda, "Current-Density Dependence of the Charge-Ordering Gap in the Organic Salt θ -(BEDT-TTF)₂CsM(SCN)₄ (M=Zn, Co, and Co_{0.7}Zn_{0.3})", J. Phys. Soc. Jpn., 78 (2009) 024714-1 024714-5.
- (2) T. S. Inada, I. Terasaki, H. Mori, and T. Mori, "Giant nonlinear conduction from inhomogeneous charge orders in rapidly cooled θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄", Phys Rev B 79 (2009) 165102-1 165102-6.
- (3) T. Mori, T. Ozawa, Y. Bando, T. Kawamoto, S. Niizeki, H. Mori and I. Terasaki, "Nonlinear dynamics of conduction electrons in organic conductors", Phys. Rev. B 79 (2009) 115108-1 115108-8.
- (4) S. Ajisaka, H. Nishimura, S. Tasaki and I. Terasaki, "Nonequilibrium Peierls transition", Prog Theor. Phys. 121 (2009) 印刷中.
- (5) M. Watanabe, K. Yamamoto, T. Ito, Y. Nakashima, M. Tanabe, N. Hanasaki, N. Ikeda, Y. Nogami, H. Ohsumi, H. Toyokawa, Y. Noda, I. Terasaki, F. Sawano, T. Suko, H. Mori, and T. Mori, "Non-thermal evidence for current-induced melting of charge order in θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄", J. Phys. Soc. Jpn., 77, (2008) 065004-1 065004-2.
- (6) T. Ito, M. Watanabe, K. Yamamoto, N. Ikeda, Y. Nogami, Y. Noda, H. Mori, T. Mori, and I. Terasaki, "Temperature and electric-current dependence of charge-ordered domains in θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄", Europhys Lett., 84 (2008) 26002-1 26002-5.
- (7) S. Niizeki, F. Yoshikane, K. Kohno, K. Takahashi, H. Mori, Y. Bando, T. Kawamoto, and T. Mori, "Dielectric response and electric-field-induced metastable state in an organic conductor β -(meso-DMBEDT-TTF)₂PF₆", J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 073710-1 073710-4.
- (8) T. Kawamoto, Y. Bando, T. Mori, T. Konoike, Y. Takahide, T. Terashima, S. Uji, K. Takimiya and T. Otsubo, "Antiferromagnetic ordering of the incommensurate organic superconductor (MDT-TS)(AuI₂)_{0.441} with a high spin-flop field", Phys. Rev. B77 (2008) 224506-1 224506-5
- (9) T. Mori, Y. Bando, T. Kawamoto, I. Terasaki, K. Takimiya, and T. Otsubo, "Giant nonlinear conductivity and spontaneous current oscillation in an incommensurate organic conductor", Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 037001-1 037001-4.
- (10) M. Tanaka, K. Yamamoto, M. Uruichi, T. Yamamoto, K. Yakushi, S. Kimura, and H. Mori, "Infrared and Raman study of the charge-ordered state in the vicinity of the superconducting state in the organic conductor β -(meso-DMBEDT-TTF)₂PF₆", J. Phys. Soc. Jpn., 77 (2008) 024714-1 024714-8
- (11) T. Mori, T. Kawamoto, I. Terasaki, T. Kakiuchi, and H. Sawa, "Nonlinear conductivity with an extremely small threshold electric field in the organic conductor (TSM-TTP)(I₃)_{5/3}", Phys. Rev. B 75 (2007) 235103-1 235103-5
- (12) T. Mori, I. Terasaki and H. Mori New aspects of nonlinear conductivity in organic charge-transfer salts", J. Mater. Chem., 17 (2007) 4343-4347.
- (13) Y. Nagao, I. Terasaki and T. Nakano, "Dielectric constant and ac conductivity in the layered cobalt oxide Bi₂Sr₂CoO_{6+d}", Phys. Rev. B 76 (2007) 144203-1 144203-5.
- (14) K. Yoshimi, M. Nakamura, and H. Mori, "Superconductivity in the vicinity of charge ordered state in organic conductor β -(meso-DMBEDT-TTF)₂PF₆", J. Phys. Soc. Jpn., 76 (2007) 024706-1 024706-8.
- (15) S. Iwai, K. Yamamoto, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, H. Nakaya, Y. Kawakami, K. Yakushi, H. Okamoto, H. Mori, and Y. Nishio, "Photoinduced melting of a stripe-type charge order and metallic domain formation in a layered BEDT-TTF-based organic salt", Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 097402-1 097402-4
- (16) I. Terasaki, "Intrinsic Inhomogeneity in strongly correlated systems: a possible playground for the cosmology in the lab", J. Phys.: Conf. Ser. 31

- (2006) 51-54.
- (17)寺崎一郎, “有機物で直流交流変換検査技術”, 11(5) (2006) 7-11
- (18)T. Nakano and I. Terasaki, “Giant nonlinear conduction and thyristor-like negative derivative resistance in BaIrO₃ single crystals”, Phys. Rev. B 73 (2006) 195106-1 195106-5
- (19)H. Mori, “Materials viewpoint of organic superconductors”, J. Phys. Soc. Jpn., 75 (2006) 051003-1 051003-15.
- (20)H. Endo, T. Kawamoto, T. Mori, I. Terasaki, T. Kakiuchi, H. Sawa, M. Kodani, K. Takimiya, and T. Otsubo, “Current-induced metallic state in an organic (EDT-TSF)₂GaCl₄ conductor”, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 9006-9007.
- (21)T. Kawamoto, T. Mori, K. Enomoto, T. Konoike, T. Terashima, S. Uji, A. Takamori, K. Takimiya and T. Otsubo, “Fermi surface of the organic superconductor (MDT-ST)(I₃)_{0.417} reconstructed by incommensurate potential”, Phys. Rev. B 73 (2006) 024503-1 024503-5.
- (22)R. Kondo, M. Higa, S. Kagoshima, H. Hoshino, T. Mori, and H. Mori, “Electrical and structural properties of q-type BEDT-TTF organic conductors under uniaxial strain”, J. Phys. Soc. Jpn. 75 (2006) 044716-1 044716-7
- (23)J. Takahashi, and S. Tasaki, “Nonequilibrium steady states and Fano-Kondo resonances in an AB ring with a quantum dot”, J. Phys. Soc. Jpn. 75 (2006) 094712-1 094712-12.
- (24)S. Tasaki and J. Takahashi, “Nonequilibrium steady states and MacLennan-Zubarev ensembles in a quantum junction system”, Prog. Theor. Phys. Suppl., 165 (2006) 55-57.
- (25)J. Takahashi and S. Tasaki, “Nonequilibrium current fluctuation in an AB ring with a quantum dot”, Physica E34, (2006) 651-654.
- (26)森初果, 寺崎一郎, 森健彦, “有機エレクトロニクス of the new expansion - organic silicene of the discovery and its principle”, 化学, 60 (2) (2006) 12-16.
- (27)S. Kimura, et al., “Checkerboard-type charge-ordered state of a pressure-induced superconductor, β-(meso-DMBEDT-TTF)₂PF₆”, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 1456-1457.
- (28)T. Kawamoto, Y. Bando, T. Mori, K. Takimiya, and T. Otsubo, “Superconductivity competing with the

- incommensurate antiferromagnetic insulating state in the organic conductor (MDT-TS)(AuI₂)_{0.441}”, Phys. Rev. B71 (2005) 052501-1 052501-4.
- (29)E. Negishi, T. Kuwabara, S. Komiyama, M. Watanabe, Y. Noda, T. Mori, H. Matsui, and N. Toyota “Dielectric ordering and colossal magneto-dielectricity in the antiferromagnetic insulating state of λ-(BEDT-TSF)₂FeCl₄”, Phys. Rev. B 71 (2005) 012416-1 012416-4.
- (30)J. Takahashi, and S. Tasaki, “Nonlinear transport and current fluctuation in an AB ring with a quantum dot”, J. Phys. Soc. Jpn. 74, Supplement (2005) 261-264.
- (31)W. Kobayashi and I. Terasaki, “CaCu₃Ti₄O₁₂/CaTiO₃ composite dielectrics: A Ba/Pb-free ceramics with high dielectric constants”, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 032902-1 032902-3
- (32)F. Sawano, I. Terasaki, H. Mori, T. Mori, M. Watanabe, N. Ikeda, Y. Nogmi and Y. Noda, “An organic thyristor”, Nature 437 (2005) 522-524
- (33)寺崎一郎, “有機サイリスタ: 有機導体型BEDT-TTF塩の巨大非線形伝導”, 固体物理, 40 (2005) 899-906.

〔産業財産権〕 計1件

出願番号: 特願 2008 - 001653
出願日: 2008年1月10日
出願人: 岡山大学, 早稲田大学
発明者: 池田直ほか3名
発明名称: 電歪素子及び電気歪生成方法

6. 研究組織

(1)研究代表者

寺崎 一郎 (TERASAKI ICHIRO)
早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号: 30227508

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

田崎 秀一 (TASAKI SHUICHI)
早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号: 10260150

森 初果 (MORI HATSUMI)
東京大学・物性研究所・准教授
研究者番号: 00334342

森 健彦 (MORI TAKEHIKO)
東京工業大学・大学院理工学研究所・教授
研究者番号: 60174372