

## 自己評価報告書

平成 23 年 4 月 19 日現在

機関番号：12601  
 研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：平成20年～平成23年  
 課題番号：20340087  
 研究課題名（和文） 有機導体 $\beta$ 型DMeET塩における非線形伝導と隠れた準安定状態の機構解明  
 研究課題名（英文） Research of the nonlinear conduction and hidden metastable state of organic conductor beta-type DMeET salt  
 研究代表者 研究代表者  
 森 初果（MORI HATSUMI）  
 東京大学・物性研究所・教授  
 研究者番号：00334342

研究分野：数物系分野  
 科研費の分科・細目：物理学・物性 II  
 キーワード：分子性物質、分子の自由度、外場応答

## 1. 研究計画の概要

近年、分子性強相関電子系（電子間のクーロン斥力が強く、1電子近似が成り立たない系）においても、クーロン斥力を回避すべく、電荷の疎密が空間的に規則正しく並んだ「電荷秩序状態」が理論的にも実験的にも精力的に研究されている。

本研究では、電荷秩序状態に外場を与えた時の新電子機能として、電場印加時の非線形伝導と隠れた準安定状態の機構解明を行うことを目的としている。具体的には以下である。

- (1) チェッカーボード型電荷秩序状態を有する有機導体 $\beta$ -(*meso*-DMeET)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> および周辺物質の電気伝導率を、電場、温度、時間、周波数を関数として測定する。
- (2) 表題物質において隠れた準安定状態をもつ特異的な非線形伝導に関する電子相図を完成させる。
- (3) 電場下でのX線散漫散乱などの実験や理論的考察で、非線形伝導における負性抵抗および電場下の準安定状態について理解を深める。
- (4) 特に、電場印加と圧力印加での電荷秩序融解を、実験で比較検討し、電荷、スピン、格子に加え、第4の物性パラメータである分子の自由度の明確化に挑む。

## 2. 研究の進捗状況

研究計画に基づき、電荷秩序系有機伝導体の単結晶育成、結晶構造、伝導度、磁性などでのキャラクタリゼーション、詳細な電場応答を行った。具体的には以下である。

## (1) 良質な単結晶の育成

電解セルの形状選択と洗浄、ドナー分子、電解質の濃度、溶媒の種類と精製、白金電極の形状、電流値の最適化を行うことにより、

90%以上の確率で良質な単結晶を得ることに成功した。

## (2) 結晶構造、伝導度、磁性などのキャラクタリゼーション

良質な単結晶の室温、常圧におけるX線構造解析を行い、通常同様 $\beta$ 型のドナー配列をしていることを確認後、30Kまで冷却して構造を測定したところ、チェッカーボード型と異なり、ダイアゴナル型の電荷秩序を示すことを新たに見出した。その結晶の常圧における電気抵抗率の温度依存性は従来と変わらないが、磁化率は異なり、70Kで急減し半分になることを明らかにした。今後、サンプル依存性、冷却速度依存性、あるいは別の原因により低温で異なる電荷秩序パターンを取るのか明らかにする予定である。

## (3) 電場応答及び電場下のラマン分光

電場印加により70K以下において2段階の抵抗減少が、オシロスコープでもはっきりと捕らえられ、印加した電圧がすべてジュール熱になると仮定した計算からは、この準安定状態は見出されないの、電場誘起の特異な現象であることを明らかにした。さらに、チョッパーで準安定状態を切り出した電場下のラマン分光をおこなったところ、電極間の90ミクロン直径にわたる範囲で、チェッカーボード型長距離電荷秩序ラマンスペクトル（分子の電荷：+0.25価と+0.75価）が消え、電荷秩序が融解し、金属あるいは短距離電荷秩序を示すスペクトル（+0.5価）が観測された。電場誘起準安定状態では、いまだ1000オーム近くの中程度の抵抗が保たれていることを考慮すると、この準安定状態がフィラメント状伝導パスできているのではなく、均一な電場誘起ならでの電子状態であると考えられる。そこでは、電子系のチェッカーボード型長距離電荷秩序は融解して、電

荷秩序揺らぎ状態になっている一方、格子系の融解は遅れた状態であることを示唆した。

### 3. 現在までの達成度

おおむね順調に進展している。

荷秩序形物質 $\beta$ -(*meso*-DMeET)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の単結晶育成、キャラクターゼーション、電場応答が予定通り行われている。

### 4. 今後の研究の推進方策

良質の結晶について、キャラクターゼーションを進めると共に、電場下でのラマン分光測定に加えX線測定を行い、電場誘起準安定状態の電子状態を明らかにする。

### 5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計 31 件)

- ① S. Ichikawa, K. Takahashi, H. Mori, M. Matsuda, and H. Tajima “Metallic Behavior Achieved by a Supramolecular Copper Complex with a Coordination of Oxidized Pyrazino-Fused Donors and Mixed Halide Anions as Ligands, [Cu(D)Cl<sub>0.2</sub>Br<sub>1.3</sub>(pyra-TTF)<sup>0.5+</sup>]", J. Mater. Chem., 20 (45), 10130 – 10134 (2010). (査読有)
- ② S. Niizeki, T. Asano, K. Takahashi, H. Mori, H. Matsuzaki, H. Okamoto, and Y. Nishio, “Peculiar Electric-Field-Induced Metastable State of Charge-Ordered Molecular Conductor  $\beta$ -(*meso*-DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>”, Physica B, 405, S37-S40 (2010). (査読有)
- ③ “Charge Order Competition Leading to Nonlinearity in Organic Thyristor Family”, 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, 044606(1-6) (2010). (査読有)
- ④ 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. Kajita, and H. Mori, “Superconductivity Competitive with Checkerboard-type Charge Ordering in Organic Conductor *beta*-(*meso*-DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>”, Phys. Rev. B, 80, 092508(1-4), (2009). (査読有)
- ⑤ 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  $\beta$ -(*meso*-DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>-PF<sub>6</sub>”, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 073710(1-4) (2008). (査読有)

[学会発表] (計 177 件)

- ① 森初果, “外場応答する機能性有機結晶の開拓—超伝導から歌う有機物質まで—、日本化学会春季年会有機結晶部会、神奈川県、2011年3月26-29日。
- ② 大塚悠希, 高橋一志, 森初果, “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”、分子科学討論会、大阪大学、2010年9月14-17日。
- ③ H. Mori, “Electric and Magnetic Field Responses of Charge ordered Molecular Materials”, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM2010), July 4-9, 2010, Kyoto International Conference Center (Kyoto).
- ④ 新関彰一, 浅野友憲, 高橋一志, 森初果, 松崎弘幸, 岡本博, 西尾豊, “チェッカーボード型荷秩序をもつ $\beta$ -(*meso*-DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>における特異な電場誘起準安定状態の解明”、分子科学討論会、2009年9月22日、名古屋大学
- ⑤ S. NIIZEKI, T. ASANO, K. TAKAHASHI, H. MORI, H. MATSUZAKI, H. OKAMOTO, T. KAWAMOTO, T. MORI, and Y. NISHIO, “Peculiar Electric-Field-Induced Metastable State of Charge-Ordered Molecular Conductor *beta*-(*meso*-DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>”, The 8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2009), Sep. 13, 2009, Niseko (Hokkaido).

[図書] (計 2 件)

- ① H. Mori, “Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices”, CRC Press, Taylor and Francis Group, pp263-287 (2008).
- ② 森初果, “超伝導ハンドブック “, 2.1.3 分子性結晶—荷秩序系, p39-44、朝倉書店、2009年。

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]