

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月15日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21540323

研究課題名（和文） 時分割計測による有機誘電体の電荷秩序観察

研究課題名（英文） Observation of Charge Ordering in Organic Dielectric Compounds using Time Resolved Synchrotron Radiation.

研究代表者

野上 由夫（NOGAMI YOSHIO）

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：10202251

研究成果の概要（和文）：

直流を交流に変換する有機サイリスタの原因となる非線形伝導効果と電子が一定間隔で並ぶ電荷秩序との関連は、電子移動が主役となる有機誘電体の形成および消失メカニズムを研究する上で重要である。放射光回折を用いた時分割測定およびk空間同時測定により、この物質では複数の電荷秩序が空間的に競合しており、電流による電荷秩序融解および再凍結過程の時定数はかなり長く数十 msec 以上であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Organic thyristor showing giant non-linear conduction leading particular DC-AC current conversion was caused by the melting of the charge ordering by electronic current. Since, the charge ordering can produce organic dielectric materials, the realization of melting and reordering process of the charge ordering is very important to develop organic ferroelectrics. We observed variation of the two competing charge ordering and the time constant of melting and freezing for two fold charge ordering is more than several ten msec using Synchrotron Radiation under current.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物性 I・誘電体

キーワード：時分割計測 X線・粒子線 電荷秩序 強相関 有機導体 低次元導体 電荷密度波 交差物性

1. 研究開始当初の背景

誘電体での新しい潮流が始まっている。これまでの誘電体は原子の移動に起因していた原子移動か格子欠陥に捕まりやすく、動作速度や寿命の問題も包含していた。新しい潮流とは電子の移動による強相関電荷秩序型誘電体である。電荷移動による誘電体では、電

荷秩序の競合により、外場に対し極めて強い集団的な応答を示す可能性があり、実際に有機サイリスタでは巨大非線形伝導と DC-AC 変換が観測されていた。今後有機物でも電荷秩序型誘電体への発展の気運が高まっている。

2. 研究の目的

単一素材として初めてサイリスタ動作をおこなう有機誘電体では、我々が電子の氷が電流によって融解するという現象も見いだした。これは、基礎科学に還元可能な基本的な問題を包含している。すなわち、電子を流体と考えると、「流体が非流体と融点異なる」こととなる。良く知られているように、冬に池の氷が凍っても、川の水はなかなか凍らない。この問題は解決が期待されてきたが、実際にはその理解は進んでいない。この系では、電子を流体に見立てれば、まさに「流体が非流体と融点異なる」ことが観測されている稀有の例である。本研究により、相競合の実際と体積などの電流変化を観測し実験データを増やすことにより、上記の問題について新たな展開が図れる。また非線形伝導効果と電荷秩序との関連について知ることは、有機誘電体の形成および消失メカニズムを研究する上で極めて重要であるので、その詳細を明らかにする。電流に依る電荷秩序変化過程の時定数かなり長く、電荷に関する誘電性が、格子ともカップルしている可能性を示唆している。

本研究では競合する電荷秩序に着目し、X線回折実験をおこなうことにより、以下を明らかにする。

(1)電流通電下での電荷秩序融解の具体的な時定数は？、また電場効果か電流効果のいずれにより、有機誘電体の電荷秩序は融解しているのか？(2)有機誘電体で観測される、電荷秩序と格子との関連は？(3)有機サイリスタで観測される複数の電荷秩序の関連は？これらの問題は、この物質を理解し、サイリスタ動作、誘電性などを理解することはもとより、「流体の融点の物理」へ展開する上で重要な意味を持っている。

3. 研究の方法

本研究では、電流を印加し、様々な温度で電流条件を変化させながら、放射光を用いたX線回折の手法により電荷秩序および格子の変形プロセスを詳しく測定し、構造的知見を得、伝導度測定を組み合わせ、詳細な実験的な情報を得る。これにより有機サイリスタの非線形伝導および有機誘電体の理解を進める。

4. 研究成果

(1)電荷秩序融解のダイナミクスの観測

時間分解計測によって、(0, k, 1/2)型の電荷秩序散漫散乱が電流通電とともにどのように融解するかが時間の関数として計測した。

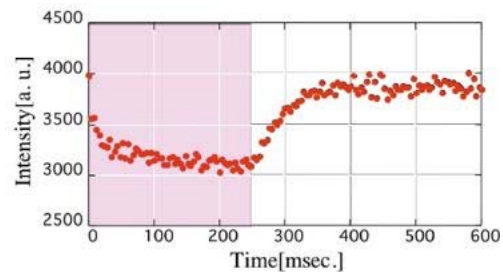


図1 電荷秩序散漫散乱の時間変化。
ハッチした箇所は電流印加部分を示す

図1にその一例を示す。温度は8 K、電流は8 mAで、250ミリ秒の電流パルス印加とともに散乱強度が減少するが、最初は早く、引き続いて遅い緩和からなっている。通電停止以後は遅い緩和のみからなっている。速い緩和は電荷秩序を担う伝導電子の応答、遅い緩和は格子系への緩和（次に述べる電歪効果）と思われる。電流停止後に秩序が回復するときは遅い緩和が支配的である。電荷秩序の融解については時間反転が破れて、融解と再凝固で緩和機構が異なっていることを意味している。いかにいえば、再凝固では格子がもとの位置に戻るときに伝導電子は秩序化していることを示唆する。

(2)巨大電歪効果の発見

電荷秩序が形成されると、電子は互いに避けあいクーロン斥力を減らそうとして分

子位置を回転させる。電荷秩序が融解すれば分子の回転ももとに戻るはずである。このような電流-格子結合が実際にこの系で観測された。ブラッグ反射の電流依存性を詳細に測定することによって、格子は電流に比例して変化することがわかった。図2にその様子を示す。

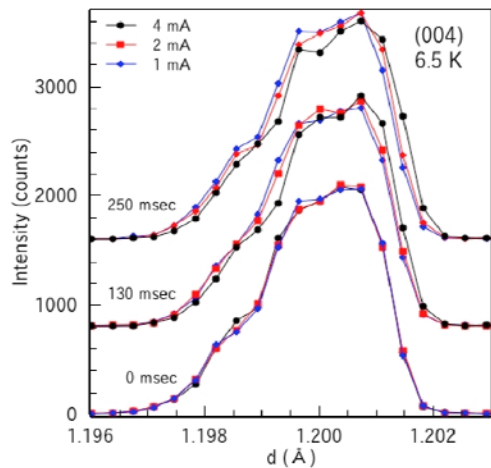


図2 (004) 反射の電流，時間依存性
格子の変形は数mA（1 V 以下の電圧）で0.01%に達し、ピエゾ定数(歪みを電圧で割った量)は実用圧電材料PZTの1000倍以上に達する。この効果は電流によって電荷秩序が融解する効果であるから、歪は電流の向きによらない。

(3)電荷秩序の空間相分離と新たな物質の発見。有機伝導体 θ -(BEDT-TTF) $_2$ RbM'(SCN) $_4$ は、 θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsM'(SCN) $_4$ と同じ結晶構造を持つが、わずかにバンド幅が小さくなり、 $T_c=190$ Kで(0, 0, 1/2)型の電荷秩序転移を示す系である。この転移は1次相転移であるため、転移温度前後を急冷することによって過冷却状態を作ることができる。しかもRb塩では、 T_c 以上で(1/3, k , 1/4)で指定される散漫散乱があるため、過冷却によって有機サイリスタと似た2つの電荷秩序の共存状態をより高い温度で作ることができる。我々はRb塩を急冷し、

徐々に温度を上昇させながら回折像をとり、競合する電荷秩序の存在比を制御した。2つの電荷秩序は140 K付近で共存するが、時間とともに(0, k , 1/2)型が成長し、(1/3, k , 1/4)型が消失する。(1/3, k , 1/4)型の消失は、共存する電荷秩序が空間的に互いに競合していることの証拠である。

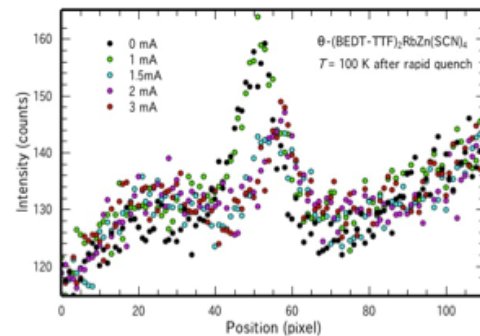


図3 θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsM'(SCN) $_4$ の急冷相における(0, k , 1/2)散漫散乱の電流依存性

図3に示すように、2つの秩序が共存した状態で電流を通電すると、(0, k , 1/2)型のピークだけが抑制された。電流によってジュール熱が供給されているにも関わらず、熱的安定相である(0, k , 1/2)型の電荷秩序が抑制されるということは、この効果が電流そのものによってもたらされる効果、すなわち本質的な非平衡現象であることを強く示している。

(4)他の外場敏感な系への展開

外場に電荷が敏感に応答する物質群、特に他の有機伝導体や希土類化合物RNiC $_2$ 等について、その電荷秩序（電荷密度波）と外場との影響を構造および伝導の両面から詳細に調べた。

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9件)

①N. Hanasaki, K. Mikami, S. Torigoe,

Y. Nogami他3名, Successive transition in

Rare-earth intermetallic compound GdNiC₂,
Journal of Physics: Conference Series, 査
読有, 320巻, 2011, 012072-4pages

②S. Torigoe, Y. Ishimoto, N. Hanasaki,
Y. Nogami他4名, X-ray Absorption Spectra
in Pyrochlore Niobates, Journal of
Physics: Conference Series, 査読有, 320
巻, 2011, 012078-4 pages

③T. Tsuneta, K. Yamamoto, N. Ikeda, Y.
Nogami他, Relaxation of Geometrical
Frustration in NbSe₃ Topological
Crystals, Phys. Rev. B, 査読有, 82巻, 2010,
14105-6 pages

④K. Murata, K. Yokogawa, K. Kobayashi, K.
Masuda, T. Sasaki, Y. Seno, N. R.
Tamilselvan, H. Yoshino, J. S. Brooks, D.
J rome, K. Bechgaard, M. Uruichi, K.
Yakushi, Y. Nogami, and R. Kato,
Field-Induced Successive Phase
Transitions in the Charge Density Wave
Organic Conductor HMTSF-TCNQ, J. Phys.
Soc. Jpn. 査読有, 79巻, 2010, 103702-4
pages

⑤I. Terasaki, S. Tasaki, A. Ajisaka, Y.
Nogami, N. Hanasaki, W. Watanabe, H. Mori
and T. Mori, Nonequilibrium charge
ordering in θ -(BEDT-TTF)₂MM'(SCN)₄(M=
Rb, Cs; M'=Zn, Co), Physica B, 査読有,
405巻, 2010, S217-S220

⑥M. Watanabe, M. Osanai, Y. Dohi, Y.
Ishikawa, Y. Noda, Y. Nogami, I. Terasaki,
H. Mori and T. Mori, Pressure effect on
the competing charge-ordering phase
transition in θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄,
Physica B, 査読有, 405巻, 2010, S229-S230

⑦Yoshio NOGAMI他11名, Charge Order
Competition Leading to Nonlinearity in
Organic Thyristor Family, J. Phys. Soc.

Jpn. 査読有, 79巻, 2010, 44606-5 pages

⑧Ryusuke Kondo, Momoka Higa, Seiichi
Kagoshima, Noriaki Hanasaki and Yoshio
Nogami and Hiroyuki Nishikawa, Phys.
Rev. B, 査読有, 81巻, 2010, 24519-10 pages

⑨Fumiaki Sawano, Tomohiro Suko, Taichi S.
Inada, Shuichi Tasaki, Ichiro Terasaki,
Hatsumi Mori, Takehiko Mori, Yoshio Nogami,
Naoshi Ikeda, Masashi Watanabe, and Yukio
Noda, J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 2009, 78
巻, 2009, 24714-5 pages

[学会発表] (計14件)

①野上由夫他4名, θ -(BEDT-TTF)₂CsZn
(SCN)₄の一軸圧縮下の変調波数と物性, 日本
物理学会, 2012年3月26日 関西学院大学

②松本昇紘, 山本伸樹, 野上由夫他2名,
NdNiC₂単結晶による電荷密度波の観測と磁気
抵抗, 日本物理学会, 2012年3月26日 関西学
院大学

③前田浩之, 山本伸樹, 野上由夫他2名,
DyNiC₂およびCeNiC₂単結晶による電荷密度波
の観測と磁気抵抗, 日本物理学会, 2012年3
月26日 関西学院大学

④下村晋, 野上由夫他6名 RNiC₂ (R = Tb,
Gd)の放射光X線回折, 日本物理学会, 2012
年3月25日, 関西学院大学

⑤三上和幸, 横田研太郎, 野上由夫他5名,
希土類化合物 GdNiC₂ の磁場中相図と変調構
造 II, 日本物理学会, 2011年9月22日, 富
山大学

⑥下村晋, 野上由夫他6名, X線回折・散漫
散乱による GdNiC₂ の逐次転移の観測, 日本
物理学会, 2011年9月22日, 富山大学

⑦Y. Zhang, Morigensudu, N. Hanasaki and
Y. Nogami, Development of highly
sensitive X-ray camera under Magnetic
field and its application to the

low-dimensional quantum-spin system
CuGe_{1-x}Si_xO₃, The 11th Asia Pacific Physics
Conference, 2010.11.14-18, Shanghai,
China

⑧三上和幸, 花咲徳亮, 横田研太郎, 野上由夫他3名, 希土類化合物GdNiC₂の磁場中相図, 日本物理学会, 2010.11.14-18, 大阪府立大学

⑨鳥越秀平, 奈良晋太郎, 花咲徳亮, 野上由夫他3名, パイロクロア型Nb酸化物におけるX線吸収スペクトルと強誘電性, 日本物理学会, 2010.11.14-18, 大阪府立大学

⑩野上由夫他8名, θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄の超急冷後の低温電荷秩序構造と非線形伝導
日本物理学会, 2010.3.20, 岡山大学

⑪小椋美鈴, 花咲徳亮, 野上由夫他3名, β'' -(BEDT-TTF)(TCNQ)の低温超格子構造,
日本物理学会, 2009.9.25, 熊本大学

⑫M. Ogura, N. Hanasaki, Y. Nogami他3人,
Low Temperature Super-lattice Structure
in β'' -(BEDT-TTF)(TCNQ), The 8th
International Symposium on Crystalline
Organic Metals, Superconductors and
Ferromagnets(ISCOM 2009), 2009.9.13,
Niseko, Japan

⑬M. Watanabe, M. Osanai, Y. Dohi, Y. Noda,
Y. Nogami他3人, Pressure Effect on the
Competing Charge Ordered States in θ -
-(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄, The 8th
International Symposium on Crystalline
Organic Metals, Superconductors and
Ferromagnets(ISCOM 2009), 2009.9.14,
Niseko, Japan

⑭Yoshio Nogami, Competition of Two
Charge Ordering Domains in θ -
-(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄, The 8th
International Symposium on Crystalline
Organic Metals, Superconductors and

Ferromagnets(ISCOM 2009), 2009.9.14,
Niseko, Japan

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
なし

〔その他〕
なし

ホームページ等

http://www.physics.okayama-u.ac.jp/nogami_homepage/n/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野上 由夫 (NOGAMI YOSHIO)
岡山大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号: 10202251

(2) 研究分担者

池田 直 (IKEDA NAOSHI)
岡山大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号: 00222894

(3) 連携研究者

なし