

## 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 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22740237

研究課題名（和文） 分子性結晶の電子間相互作用およびスピン自由度に起因する新規伝導現象の解明と探索

研究課題名（英文） Clarification and exploration of novel transport phenomena caused by electron-electron interactions and spin degrees of freedom in molecular crystals

研究代表者

山口 尚秀（YAMAGUCHI TAKAHIDE）

独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導線材ユニット・主任研究員

研究者番号：70399385

研究成果の概要（和文）：

電子間クーロン相互作用に起因する絶縁体の分子性結晶の極低温における非線形伝導、誘電特性、磁気抵抗を調べ、伝導機構を明らかにした。ゼロ磁場中ではモット絶縁体と電荷秩序状態で同様の伝導特性を示すが、磁場中では伝導に寄与するキャリアのスピン状態の違いを反映して異なった磁気抵抗効果を示すことを明らかにした。マイクロ波印加下の伝導測定および微細加工によって作製した微小電極を用いた伝導測定からも知見を得た。

研究成果の概要（英文）：

We have measured the low-temperature nonlinear current-voltage characteristics, dielectric properties, and magnetoconductance of organic crystalline insulators caused by electron-electron Coulomb interaction and clarified their transport mechanism. The Mott and charge-order insulators exhibit the same transport properties at zero magnetic field, but their magnetoconductances differ due to different spin states of the carriers that contribute to the conductivity. We have also performed measurements using micro-fabricated electrodes and under microwave irradiation.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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：分子性結晶・モット絶縁体・電荷秩序・非線形伝導・巨大磁気抵抗

## 1. 研究開始当初の背景

本研究で対象とする BEDT-TTF 分子からなる層状分子性結晶は、超伝導、電荷秩序、スピン液体、ゼロギャップ状態（グラフェンに類似）など多くの興味深い物性を示す。このような層状分子性結晶では、電子間クーロン相互作用が重要な役割を担い、電子の量子ゆらぎとの競合で超伝導-絶縁体（モット絶縁

体、電荷秩序）転移を生じさせる。本研究では、転移点近傍の絶縁体分子性結晶の極低温（1 K 以下）における電気伝導および誘電特性に着目した。

このような絶縁体の極低温における伝導・誘電特性に注目したのは、これまでの研究で金属相に近接する絶縁体層状分子性結晶  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CsZn(SCN)<sub>4</sub> が極低温で非常に

興味深い伝導特性を示すことを見出したからである。われわれは、この物質が低温・低電流領域で大きな非線形伝導を示すことを見出し、その解析から電子間クーロン相互作用が、10BEDT-TTF サイト以上にもわたる長距離相互作用であることを示した。(山口他、Phys. Rev. Lett. **96**, 136602 (2006).) また、低温の非線形伝導領域において非常に大きな正の磁気抵抗を示すことを見出した。(T=0.1 K, B=10 Tにおいて10000%程度。)これが電子の軌道効果によるものではなく電子スピンに関連する効果であることを示し、パウリの原理による新しい磁気抵抗の機構を提案した。(山口他、Phys. Rev. Lett. **98**, 116602 (2007).)さらに、面内の低温極限の比誘電率が1 Hz-100 kHzで1000という大きな値をもつことを観測し、長距離電子間クーロン相互作用で緩く束縛した電子ホール対の分極として説明した。(山口他、Phys. Rev. B **81**, 235110 (2010).)

## 2. 研究の目的

本研究では、上記の研究成果のさらなる発展を目指した。転移点近傍のさまざまな絶縁体分子性結晶の電気伝導および誘電特性を極低温(1 K以下)、低電流領域( $10^{-14}$ ~ $10^{-9}$  A程度)で精密に測定することによって、電子間クーロン相互作用およびスピン自由度に起因する新しい伝導機構を解明・探索することを目的とした。具体的には次の2つを目標とした。

(1) 複素誘電率および非線形伝導測定による電子状態・伝導機構の解明： $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CsZn(SCN)<sub>4</sub>で観測された低温極限における非常に大きな誘電率や非線形伝導が、転移点近傍の電荷秩序あるいはモット絶縁体に共通するものなのかどうか調べる。そのために、圧力下で超伝導を示すモット絶縁体 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Clや、 $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CsZn(SCN)<sub>4</sub>に比べやや転移点から離れた電荷秩序絶縁体 $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub>の複素誘電率を低温で精密に測定する。同時に非線形電流電圧特性も測定し、誘電率との統一的理解を行う。特に、これらの実験結果から電子間クーロン相互作用についての知見を得る。また、磁場中での複素誘電率(伝導度)の測定を行い、巨大磁気抵抗効果との関連を調べる。これによりスピン依存伝導の機構についてより詳細な情報を得る

(2) マイクロ波電場下の非線形伝導測定による電荷ギャップ内状態の探索： $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MZn(SCN)<sub>4</sub> (M=Cs,Rb)の非線形電流電圧曲線は低温において温度に依存しなくなる。例えば、急冷下のM=Rbでは1.5K以下で温度依存しない。これはポテンシャルの山を熱活性化過程ではなく量子トンネ

ル現象によって通り抜ける過程が支配的になるからだと考えられる。このような極低温の量子トンネル領域で、適当な周波数のマイクロ波を照射すると、束縛電子ホール対の量子状態を反映した構造が電流電圧特性に現れると予想される。260 GHz程度までの幅広い周波数範囲でこのような量子束縛状態の探索を行う。

## 3. 研究の方法

複素誘電率測定は、同軸ケーブルを導入したプローブに試料をマウントし、超伝導マグネットを備えた<sup>3</sup>He冷却システムを用いて行った。フェムト社の高速電流アンプDHPCA-100、アジレントテクノロジー社のファンクションジェネレーター33220A、およびNF社のロックインアンプ5610Bを組み合わせて複素誘電率測定を行った。

非線形伝導および磁気抵抗測定は、超伝導マグネットを備えた<sup>3</sup>He冷却システムを用いて行った。試料にアジレント・テクノロジー社の33220Aファンクションジェネレーターなどで電圧をかけ、スタンフォードリサーチ社SR570あるいはディーエルインスツルメンツ社1211電流アンプを用いて $10^{-14}$  A台までの微小電流を測定した。基本的にはこの2端子法を用いたが、2端子法では接触抵抗の影響を排除できない。抵抗が比較的低い温度領域で、ケースレー社の6514エレクトロメータ(公称入力インピーダンス $10^{14}$  Ω以上)も併用して4端子測定を行い、2端子法の結果と矛盾しないことを確かめた。また、明らかな試料の発熱がないことを確認するために、電圧パルスの方法も用いた。

260 GHzまでのマイクロ波を照射した状態での電流電圧特性および誘電率の測定は、導波管および複数の同軸ケーブルを組み込んだ<sup>3</sup>Heクライオスタット用の測定プローブをあらたに設計・製作し、これを用いて行った。

## 4. 研究成果

(1) モット絶縁体 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Clおよび電荷秩序系 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>、 $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>の低温における非線形伝導や誘電特性を詳細に調べ、電子間相互作用に起因する絶縁体分子性結晶の理解に寄与する多くの重要な知見を得た。

$\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Clの抵抗の温度依存性(常圧)は低温で熱活性化型を示し、熱活性化エネルギー $\Delta_0$ は温度に換算して $\approx 380$  Kである。その電流電圧特性は10 K以下の低温において、大きな非線形性を示し、とくに高電場ではほぼべき乗則( $I \propto V^q$ )に従うことがわかった。この電流電圧特性は電荷秩序を示す $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MZn(SCN)<sub>4</sub> (M=Cs, Rb)の電流電圧特性と良く似ている。たとえ

ば、 $d\ln(I)/d\ln(V)$ を  $T/\Delta_0$  に対してプロットすると、同一曲線に乗る。このため両者の電流電圧特性は同様の機構によって生じていると考えられる。われわれは、電荷秩序状態あるいはモット絶縁体において、束縛した電子-ホール (ダブロン-ホロン) 対が熱的に励起され、これらの束縛対が印加電場を強くするとともに解離し伝導に寄与すると考えている。この機構では電流の電場依存性は、電子-ホール間のクーロン相互作用の距離依存性によって決まる。電流電圧特性より 30 nm 程度の距離まで働く 2 次元的な長距離クーロン相互作用が示唆された。

また、 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl の面内比誘電率は低温極限、1-100 kHz において $\approx 100$ であった。誘電率は温度を上げるとともに増大し、例えば 1 kHz では 25 K において $\approx 800$ となる。より高周波では誘電率の上昇は抑えられる。このような面内誘電率の振る舞いも、温度領域は異なるものの、 $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CsZn(SCN)<sub>4</sub> と似ている。 $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CsZn(SCN)<sub>4</sub> の場合と同様に、面内誘電率の温度および周波数依存性を、束縛ダブロン-ホロン対の分極によるものとして半定量的に説明できた。温度領域の違いは、電子-ホール (ダブロン-ホロン) 対の束縛エネルギーの違いに起因する。また、最低温において面内方向の誘電率は $\approx 10$  であり、誘電率は異方性を持つ。これは 2 次元的なクーロン相互作用が電子-ホール間に働いていることを意味し、非線形伝導の解釈と矛盾しない。このように、モット絶縁体  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl においても、電荷秩序系の $\theta$ -型と同様に非線形伝導特性と誘電特性を統一的に理解することができた。

以上のようにゼロ磁場の電荷輸送特性は $\kappa$ 型と $\theta$ 型の絶縁体 BEDT-TTF 結晶でよく似ていることがわかった。しかし、磁場下では異なった振る舞いが見られた。これまでの研究で $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MZn(SCN)<sub>4</sub> (M=Cs, Rb)では低温で大きな磁気抵抗効果が見られた。とくに M=Cs では、温度 0.3 K、磁場 17.5 T においておよそ 6000 % もの大きな磁気抵抗比 (電流は面内方向) が見られた。この磁気抵抗効果は磁場の方向にほとんど依存せず電子スピンの関連した効果だと考えられる。これに対し、 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl では、0.3 K、17.5 T において 14—37 % の小さな磁気抵抗比しか見られなかった。この値は、同程度の熱活性化エネルギーをもつ急冷した M=Rb の 0.3 K、17.5 T における磁気抵抗比 $\approx 230$  % に比べてもかなり小さい。われわれは $\theta$ -型分子性結晶の磁気抵抗の機構として、伝導する電子のスピンの局在スピンの (どちらも BEDT-TTF の最高被占有軌道を占める) が高磁場中で揃い、パウリの原理によって伝導が抑制されるのではないかと考えている。 $\theta$ -型の (スピン

シングレットを伴った) 電荷秩序状態における電子、ホール励起がスピン 1/2 を運ぶのに対し、モット絶縁体におけるダブロン、ホロン励起はスピンを持たない。このような伝導に寄与する電子、ホール励起のスピン状態の違いが $\theta$ -型と $\kappa$ -型の磁気抵抗効果の違いをもたらしていると考えられる。これらの $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl の非線形伝導、誘電特性、磁気抵抗特性の結果を Phys. Rev. B 誌 (84, 035129 (2011)) で発表した。

また、電荷秩序系分子性結晶  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>、 $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub> の非線形伝導、誘電特性、磁気抵抗効果についても詳細に調べた。これらの分子性結晶の電荷輸送特性も $\theta$ -、 $\kappa$ -型の場合と同様に理解することができた。低温における温度に依存しない非線形伝導特性は、電子-ホール対の量子トンネル効果による解離として説明できた。これらの $\alpha$ -型分子性結晶の研究は J. Phys. Soc. Jpn. 誌 (81, 044703 (2012)) で報告した。

(2) 260 GHz までの広い周波数範囲におけるマイクロ波照射下での $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CsZn(SCN)<sub>4</sub> の非線形伝導特性および誘電特性を詳しく調べた。導波管および同軸ケーブルを備えた <sup>3</sup>He クライオスタット用プローブを新たに設計・製作した。90-140 GHz のマイクロ波はマイクロ波掃印発生器の出力を逡倍器によって逡倍することによって発生させた。180-260 GHz のマイクロ波は後進波管を用いて発生させた。試料、電極の付け方、周波数を変え、非線形伝導を詳しく調べた。しかし今までのところ電子ホール対の量子状態遷移を反映した電流電圧特性は観測できなかった。電流電圧特性を測定するときの電場の一様性の向上、マイクロ波照射による温度上昇の抑制などを工夫することにより今後も研究を進展させたい。

(3) 強電場効果やスピン依存伝導現象をさらに調べるため、分子性結晶上へのサブミクロンスケールの微小電極形成を行った。通常の電子線リソグラフィーの方法では、レジストや電子線が分子性結晶を劣化させる可能性があるため、集束イオンビーム加工によって作製したメタルマスクを使って、微小電極形成を行った。電極間隔の異なる (0.5-16  $\mu$ m) 複数の $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CsZn(SCN)<sub>4</sub> の測定を行い、非線形伝導の生じる電圧が系統的に変化するのを観測した。伝導性ペーストで作製した電極をもつバルク試料の測定結果とも矛盾なくつながった。これは微小電極によって接触抵抗ではなく試料の伝導特性を測定できていることを意味し、これまでに比べより強電場領域で非線形電流電圧特性および磁気抵抗特性を測定できるようになった。

上記のようにバルクの

$\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CsZn(SCN)<sub>4</sub> では磁場の方位に依らない大きな磁気抵抗が観測される。微小電極を用いて測定すると、電極間隔を狭くすることによって磁気抵抗効果が大きく減少することがわかった。この結果は、磁気抵抗が電荷秩序のドメイン境界に存在する局在スピンの起因するという機構と矛盾しない。これらの成果は、日本物理学会 2011 年秋季大会において口頭発表した。

#### 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 7 件)

① Charge Transport in Charge-Ordered States of Two-Dimensional Organic Conductors,  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> and  $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub>

Kota Kodama, Motoi Kimata, Yamaguchi Takahide, Nobuyuki Kurita, Atsushi Harada, Hidetaka Satsukawa, Taichi Terashima, Shinya Uji, Kaoru Yamamoto, and Kyuya Yakushi

Journal of the Physical Society of Japan **81**, 044703-1~7 (2012) 査読有

② Two-dimensional superconductivity in the layered organic superconductor  $\kappa_H$ -(DMEDO-TSeF)<sub>2</sub>[Au(CN)<sub>4</sub>](THF) with thick dielectric insulating layers

Tadashi Kawamoto, Takehiko Mori, Yamaguchi Takahide, Taichi Terashima, Shinya Uji, Takashi Shirahata, Tatsuro Imakubo

Physical Review B **85**, 014504-1~6 (2012) 査読有

③ Highly nonlinear current-voltage characteristics of the organic Mott insulator  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl

Yamaguchi Takahide, Motoi Kimata, Kouta Kodama, Taichi Terashima, Shinya Uji, Megumi Kobayashi, and Hiroshi M. Yamamoto

Physical Review B, **84**, 035129-1~7 (2011) 査読有

④ Fermi surface and interlayer transport in the two-dimensional magnetic organic conductor (Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

K. Hazama, S. Uji, Yamaguchi Takahide, M. Kimata, H. Satsukawa, A. Harada, T. Terashima, Y. Kosaka, H. M. Yamamoto and R Kato

Physical Review B, **83** 165129-1~9 (2011) 査読有

⑤ Fermi surface and in-plane anisotropy of the layered organic superconductor  $\kappa_L$ -(DMEDO-TSeF)<sub>2</sub>[Au(CN)<sub>4</sub>](THF) with

domain structures

Tadashi Kawamoto, Takehiko Mori, Yamaguchi Takahide, Shinya Uji, David Graf, James S. Brooks, Takashi Shirahata, Megumi Kibune, Hiroko Yoshino, and Tatsuro Imakubo

Physical Review B **83**, 012505-1~4 (2011) 査読有

⑥ Charge Transport in Charge-Ordered Layered Crystals  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MZn(SCN)<sub>4</sub> (M=Cs, Rb): Effects of Long-Range Coulomb Interaction and Pauli Exclusion Principle

Yamaguchi Takahide, Motoi Kimata, Kaori Hazama, Taichi Terashima, Shinya Uji, Takako Konoike, and Hiroshi M. Yamamoto

Physical Review B **81**, 235110-1~18 (2010) 査読有

⑦ Non-linear current-voltage characteristics in  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>

K. Kodama, M. Kimata, Yamaguchi Takahide, T. Terashima, H. Satsukawa, A. Harada, K. Hazama, S. Uji, K. Yamamoto, K. Yakushi

Physica B **405**, S176-S178 (2010) 査読有

[学会発表] (計 8 件)

① Charge dynamics in Mott-insulating and charge-ordered organic crystals: a possibility of Kosterlitz-Thouless metal-insulator transition

Yamaguchi Takahide, Tohru Watanabe, Yoshihiko Takano, Kouta Kodama Shinya Uji, Hiroshi M. Yamamoto

American Physical Society March meeting, Boston Convention Center (Boston, USA), Feb. 27-Mar. 2, 2012 (D8-11; Feb.27).

②  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl のモット絶縁相における電荷輸送

山口尚秀

有機固体若手の会 冬の学校、定山溪、2011年12月16,17日(16日, P28)

③ Charge transport of insulating organic crystals measured with sub-micron electrodes

Yamaguchi Takahide, Tohru Watanabe, Yoshihiko Takano, Kouta Kodama, Shinya Uji, and Hiroshi M. Yamamoto

International Conference of New Science Created by Materials with Nano Spaces, Tohoku University, Sendai, November 23-26, 2011 (PB22; Nov 25).

④ BEDT-TTF 系分子性結晶の微小領域伝導

山口尚秀、渡邊徹、高野義彦、小玉恒太、宇治進也、山本浩史

日本物理学会 2011 年秋季大会、富山大学

(富山)、2011年9月21-24日 (21aTR-4)

⑤微小電極による分子性結晶の伝導測定

山口尚秀

有機固体若手の会 冬の学校、上諏訪、2010年12月10、11日(10日、P28)

⑥メタルマスクによる分子性結晶上へのサブミクロン電極の作製

山口尚秀、渡邊徹、高野義彦、小玉恒太、宇治進也、山本浩史

日本物理学会 2010年秋季大会、大阪府立大学(大阪)、2010年9月23-26日 (26aRB-8)

⑦Dielectric anisotropy of the organic crystals  
 $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CsZn(SCN)<sub>4</sub> and  
 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl

Yamaguchi Takahide, K. Kodama, M. Kimata, T. Terashima, S. Uji, Y. Takano, M. Kobayashi and H.M. Yamamoto

ICSM2010 (International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals), Kyoto, July 4-9, 2010 (8A-17).

⑧Spin Related Magnetotransport in Insulating BEDT-TTF Crystals

Yamaguchi Takahide, Kouta Kodama, Motoi Kimata, Taichi Terashima, Shinya Uji, Tohru Watanabe, Yoshihiko Takano, Megumi Kobayashi, Hiroshi M. Yamamoto

ISSP - MDF Joint International Workshop Spin-related Phenomena in Organic Materials, ISSP, Kashiwa, July 1-3, 2010 (P8).

[その他]

ホームページ等

[http://samurai.nims.go.jp/YAMAGUCHI\\_Takahide-j.html](http://samurai.nims.go.jp/YAMAGUCHI_Takahide-j.html)

[http://www.nims.go.jp/NFM/member/yamaguchi/index\\_j.html](http://www.nims.go.jp/NFM/member/yamaguchi/index_j.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口 尚秀 (YAMAGUCHI TAKAHIDE)

独立行政法人物質・材料研究機構、超伝導線材ユニット、主任研究員

研究者番号：70399385

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし