

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23740266

研究課題名(和文) モット絶縁相近傍における非平衡な電子状態の研究

研究課題名(英文) Non-equilibrium electronic states near the Mott insulating phases

研究代表者

岡崎 竜二 (Okazaki, Ryuji)

名古屋大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50599602

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、非線形伝導測定の最大の問題点である自己発熱効果を非接触の赤外放射温度計を用いて適切に評価し、酸化物モット絶縁体Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>における本質的な非線形伝導を見出すことに成功した。本成果は、等温環境下において、物質の電子状態が純粋に非平衡量である電流によって変化する様子を直接捉えたものであり、現在進展段階にある非平衡統計論に対して固体物理学の立場からアプローチできる新しい物理学の展開が期待できる。

研究成果の概要(英文)：We have found an intrinsic nonlinear conduction phenomenon in the oxide Mott insulator Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>. To overcome the difficulty of the Joule heating effect in the nonlinear conduction experiments, we have used a non-contact infrared thermometer. The present results show that an electronic state can be purely changed by an electrical current, which is a typical non-equilibrium variable, leading to a new route to approach the non-equilibrium statistics from the solid-state physics.

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：非線形伝導 モット絶縁体 電場効果 非平衡電子物性 分子性導体

### 1. 研究開始当初の背景

電場や電流の大きさによって物質の電気抵抗率が変化すること（非線形伝導現象）は、現代の半導体エレクトロニクスを支える基盤技術の1つである。シリコンやゲルマニウムといった従来のバンド絶縁体においては、強電場下におけるホットエレクトロン現象やツェナー破壊、衝突電離などの非線形伝導メカニズムが提唱されてきており、これらの非平衡物理現象はダイオードなどの非線形素子として応用利用もされている。

近年、上記のバンド絶縁体だけでなく、分子性導体や遷移金属酸化物などの強相関電子系物質を中心として、モット絶縁体や電荷秩序絶縁体の電場効果が精力的に研究されてきた。これらの系の特徴は、金属並のキャリアが存在しているのにも関わらず、電子間の強いクーロン斥力相互作用によって系が絶縁化している点である。これらの物質群では、数 kV/cm という比較的低い電場域において試料の電気抵抗率が数桁にわたって減少し、系が金属状態へ近づくという巨大な非線形応答がこれまでに観測されている。

モット絶縁体や電荷秩序絶縁体では、圧力や元素置換によって系は金属化し、そこでは高温超伝導や巨大磁気抵抗効果といった異常物性がしばしば観測される。このことは、強電場や電流通電によって実現する非平衡金属状態も新奇な電子物性を示す可能性があることを示唆しており、それらの物質群における非平衡電子状態の解明が重要視されている。その一方、これまでの多くの電場効果の実験では、電流通電時の自己発熱効果の評価が不十分であった。すなわち、自己発熱効果の適切な評価がなされていない実験では、大電流を流して単に試料温度が変化して見かけ上非線形応答が現れただけであるという重大な懸念が存在する。この自己発熱効果は、電流通電による本質的な非平衡効果を議論する上で最大の問題点であった。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は以下の2点である。

(1) これまでの非線形伝導実験における最大の課題であった、電流通電下の自己発熱効果を適切に評価できる測定システムを確立する。これにより、電流通電下の自己発熱による「見かけ上の非線形伝導」という問題点を実験的に排除する。

(2) 適切な自己発熱の評価のもとに、主にモット絶縁体を対象物質として、様々な輸送係数や熱力学量を電流通電下において測定を行う。これらの実験データにより、電流通電下の非平衡電子状態の解明を進めていく。

### 3. 研究の方法

電流通電による自己発熱効果を定量的に評価するためには、自己発熱した試料温度を適



図1：赤外放射温度計を利用した試料温度評価手法。サンプルの電気抵抗をいくつか異なる電流値で測定し試料温度をサンプル上の放射温度計で計測する。

切に評価する必要がある。しかしながら、従来の温度計測に用いる熱電対や抵抗型温度計では、測定対象である単結晶試料と温度計との間の有限の熱抵抗や大きな熱容量の差によって、自己発熱した試料温度を適切に評価することはほぼ不可能である。その場合には、例えば微小試料で自己発熱が起きても、温度計で計測した温度は変わらないことがほとんどである。

本研究では、適切な試料温度評価手法を用いて電流通電下の自己発熱効果の定量的評価を行った。まず、非接触の温度計測手法である赤外放射温度計を用いた測定システムを立ち上げた（図1）。放射温度計は、試料からの黒体放射を赤外域にて積算し温度に換算するため、試料温度を非接触で読み取ることができる。相補的な非接触の手法として、反射率に含まれるフォノン吸収ピークの温度依存性を利用する温度計測手法の開発も行った（図2）。これらの適切な温度評価手法のもとに、様々な輸送係数・熱力学量の評価を試みた。

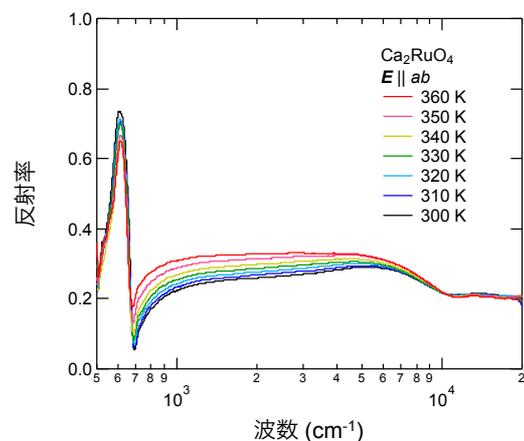


図2：反射率を利用した試料温度評価手法。700 cm<sup>-1</sup>付近の温度変化するフォノン構造を、温度の指標として利用する。

### 4. 研究成果

(1) 本研究では、ごく最近パルス計測手法に

よって非線形伝導が報告されたモット絶縁体  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  の電場効果を検証した。図 3 に、研究手法で述べた赤外放射温度計を利用して測定した、電気抵抗率の温度依存性を示す。いくつかの異なる電流値を印加して測定を行っており、電気抵抗率が等温環境であるにもかかわらず電流によって変化していることが分かった。この結果は、本物質では自己発熱効果ではなく、本質的な非線形伝導が生じていることを示唆する。特筆すべきは、非線形伝導を示す電場域が数  $\text{V}/\text{cm}$  と非常に低いことであり、従来とは異なるメカニズムで非線形伝導が生じていることが分かった。この低電場で生じる非線形伝導の起源の解明により、より低電場で作動するスイッチング素子などの開発にも繋がることを期待される。

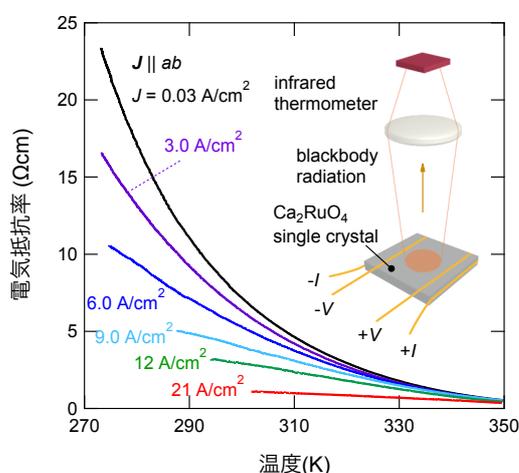


図 3 :  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  の非線形伝導現象。

(2) これまでに多くの有機導体において非線形伝導が報告されており、本研究では、 $\beta$ -(meso-DMBEDT-TTF) $_2\text{PF}_6$  の赤外反射率測定を行い、温度指標となりうる振動吸収ピークの温度依存性を調べた。本研究では、大型放射光施設 SPring-8 において局所反射率の詳細な空間依存性を評価することに成功した。さらに、分子振動ピークだけでなく電子遷移吸収ピークにも着目して空間依存性を調べたところ、本物質ではダイマーモット絶縁体と電荷秩序絶縁体という 2 つの異なる電子秩序が 1 つの純良な単結晶試料中で共存していることを発見した。この結果は、本物質の 70K で起きる相転移現象が、上記の 2 つの電子相を跨ぐ絶縁体-絶縁体転移であり、有限温度であるにもかかわらず量子相転移的な性質を有していることを示唆する。このような相転移メカニズムは、他の分子性導体においても生じている可能性があり、有機導体における多彩な相転移現象の今後の包括的な理解が期待できる。

また本物質では非線形伝導に加えて電流振動現象も発見した。この異常輸送現象と 2 相共存状態との関連性も今後の課題であり、

本成果は、2 相共存状態を電流振動という物質の機能として応用利用できる可能性がであることを示唆している。

(3) これまでに非線形伝導現象は、バンド絶縁体のほかに分子性導体や遷移金属酸化物において数多く報告されているが、希土類化合物における報告例は少ない。f 電子を含む希土類・アクチノイド化合物では、その局在性に起因した大きな電子相関効果により、強相関酸化物と同様に異常な電場効果が期待できる。本研究では、希土類ナローギャップ半導体 SmS における、一定電圧下で生じる電流振動現象を発見した (図 4)。さらに外部キャパシタ等を変化させた詳細な実験により、この振動現象がシンプルな充電放電モデルで説明できることも分かった。この放電メカニズムについては、電離衝突や本物質が有する圧力誘起金属相への不安定性などのいくつかの可能性が考えられ、今後の電場効果の研究の展望が期待できる。

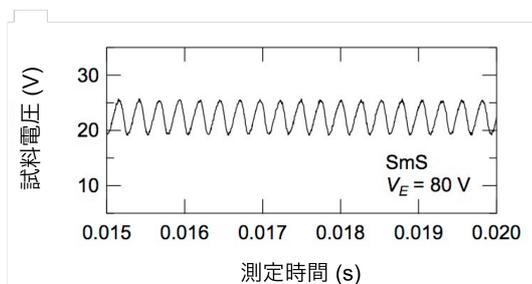


図 4 : SmS の自発電気振動現象。

(4) 本研究は名古屋大学に着任後スタートさせた研究であり、非接触で温度計測を行うための赤外反射率測定装置の立ち上げを行った。その過程で、熱電物質  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  の等価数置換系にあたる  $\text{K}_x\text{RhO}_2$  の反射分光測定を行い、本物質の電子状態が 3d と 4d の軌道の違いによって理解できることが分かった。本研究で測定した光学伝導度を再現するようなバンド計算の結果も、本成果の論文発表後に報告されている。また、その計算に拠れば本物質に水分子をインターカレーションすることで熱電変換に関する性能指数が大きく上昇することが提案されており、本成果は新しい熱電物質の評価・開発にも繋がることを期待できる。

(5) 電流通電下の非平衡電子物性を詳細に調べるべく、電流通電下のゼーベック係数・格子定数測定 of 立ち上げを行った。

ゼーベック係数に関しては、電流と温度差の 2 つの制御パラメータを異なる周期で印加するという 2 成分交流法によって導出することに成功した。得られた結果に関しては、温度変化とは逆の振る舞いであり、自明な非熱効果であることも分かった。

電流通電下の格子定数測定は KEK Photon

Factoryにて測定を進め、試料の電気抵抗率が一定であるにもかかわらず格子体積が変化するという、明瞭な非平衡効果を見出すことに成功した。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 15 件)

(1) H. Takahashi, R. Okazaki, H. Taniguchi, I. Terasaki, M. Saito, K. Imura, K. Deguchi, N. K. Sato, H. S. Suzuki, “Electrical oscillation in SmS induced by constant external voltage”, *Phys. Rev. B* **89**, 195103 (2014). 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevB.89.195103

(2) R. Okazaki, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, T. Shikama, K. Takahashi, H. Mori, H. Nakaya, T. Sasaki, Y. Yasui, I. Terasaki “Optical conductivity measurement of a dimer Mott-insulator to charge-order phase transition in a two-dimensional quarter-filled organic salt compound”, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 217801 (2013). 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.217801

(3) R. Okazaki, Y. Nishina, Y. Yasui, F. Nakamura, T. Suzuki, I. Terasaki, “Current-induced gap suppression in the Mott insulator  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ ”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 103702 (2013). 査読有

DOI: 10.7566/JPSJ.82.103702

(4) P. S. Mondal, R. Okazaki, H. Taniguchi, I. Terasaki, “Photo-Seebeck effect in tetragonal  $\text{PbO}$  single crystals”, *J. Appl. Phys.* **114**, 173710 (2013). 査読有

DOI: 10.1063/1.4829460

(5) H. Takahashi, R. Okazaki, I. Terasaki, Y. Yasui, “Origin of the energy gap in the narrow-gap semiconductor  $\text{FeSb}_2$  revealed by high-pressure magnetotransport measurements”, *Phys. Rev. B* **88**, 165205 (2013). 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevB.88.165205

(6) 寺崎一郎, 岡崎童二, “新しくて面白い 4d/5d 酸化物”, *セラミックス* **48** (2013). 査読無

(7) 岡崎童二, 寺崎一郎, “酸化亜鉛におけるフォトゼーベック効果”, *化学工業* **64**, 419 (2013). 査読無

(8) R. Okazaki, A. Horikawa, Y. Yasui, I. Terasaki, “Photo-Seebeck Effect in  $\text{ZnO}$ ”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 114722 (2012). 査読有

DOI: 10.1143/JPSJ.81.114722

(9) R. Okazaki, Y. Nishina, Y. Yasui, S. Shibusaki, I. Terasaki, “Optical Study of the Electronic Structure and Correlation Effects in  $\text{K}_{0.49}\text{RhO}_2$ ”, *Phys. Rev. B* **84**, 075110 (2011). 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevB.84.075110

(10) H. Takahashi, R. Okazaki, Y. Yasui, and I. Terasaki, “Low-Temperature Magnetotransport of the Narrow-Gap Semiconductor  $\text{FeSb}_2$ ”, *Phys. Rev. B* **84**, 205215 (2011). 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevB.84.205215

[学会発表] (計 29 件)

(1) 岡崎童二ほか, “モット絶縁体  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  における電流通電による格子伸縮”, 日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島、2013 年 9 月 28 日

(2) 岡崎童二ほか, “モット絶縁体  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  の非線形ゼーベック効果” 日本物理学会第 68 回年次大会、広島、2013 年 3 月 26 日

(3) 岡崎童二, “モット絶縁体  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  における非線形輸送現象” IGER セミナー「強相関電子系の非線形伝導」, 名古屋, 2013 年 3 月 14 日

(4) 岡崎童二, “希土類化合物における金属絶縁体転移の電場制御”, 新学術領域研究「重い電子系の形成と秩序化」第 4 回研究会、東京、2013 年 1 月 14 日

(5) R. Okazaki et al., “Voltage Oscillation in the Charge-Order Insulator  $\beta$ -(meso-DMBEDT-TTF) $_2\text{PF}_6$ ”, 31st International Conference on the Physics of Semiconductors, Zurich, 29 July - 3 August 2012.

(6) R. Okazaki et al., “Nonlinear conduction phenomena in the Mott insulator  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ ”, APS March Meeting, Boston, 27 February-2 March 2012.

(7) 岡崎童二ほか, “モット絶縁体  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  の非線形伝導”, 第 5 回物性科学領域横断研究会、P2-6、東北大学、2011 年 11 月 20 日

(8) R. Okazaki et al., “Current-induced Mott transition in  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ ”, Strongly Correlated Electron Conference (SCES) 2011, Cambridge, August 29 - September 3 2011.

(9) 岡崎童二ほか, “モット絶縁体  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  における非線形伝導現象”, 新学術領域研究「重い電子系の形成と秩序化」第 3 回研究会、23c4、東京大学物性研究所、2011 年 6 月 23 日-25 日

(10) R. Okazaki et al., “Current-induced Mott transition in  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ ”, International Discussion Meeting on Thermoelectrics and Related Functional Materials, Helsinki, Finland, June 14-17 2011.

[図書] (計 1 件)

(1) R. Okazaki, “Hidden Order and Exotic Superconductivity in the Heavy-Fermion Compound  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ ” Springer Theses (2013).

[その他]

(1) ホームページ

<http://vlab-nu.jp/index.html>

(2) アウトリーチ活動

科学三昧 in あいち 2012 にてポスター発表  
(2012年12月)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡崎 竜二 (OKAZAKI, Ryuji)

名古屋大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：50599602