

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8日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008-2011

課題番号：20340087

研究課題名（和文） 有機導体 β 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

森 初果 (MORI HATSUMI)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：00334342

研究成果の概要（和文）：チェッカーボード型電荷秩序相とダイマーモットー相が低温絶縁相で共存するなど特異な電子状態を持つ有機導体 β 型DMeET塩において、電場応答を調べたところ、大きな非線形伝導と電場誘起の準安定状態を観測した。非線形伝導を調べたところ、電子系の応答であるため、電場の3乗に比例する速い外場応答であること、またパルス電場をラマン分光と同期した測定により、電場誘起準安定状態は、電荷秩序が緩んだ状態ながら、中程度の抵抗を保つ準安定状態であることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：The response of electric field has been investigated for the molecular conductor β -(*meso*-DMeET)₂PF₆, which is in the peculiar electronic state of both checkerboard-type charge ordering and dimer-Mott at low temperatures. The titled crystal shows the large nonlinear conduction and the electric-field induced metastable state. This response is quick in proportional to (electric field)³. The measurement of raman spectroscopy synchronized to the pulsed electric field suggests the melting of the charge ordering in the metastable state with the intermediate resistivity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2009年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2010年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2011年度	3,200,000	960,000	4,160,000
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

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、電場応答、非線形伝導、準安定状態

1. 研究開始当初の背景

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。[J.Phys.Soc.Jpn. **75**(2006), H. Seo et al., Chem. Rev.,**104**, 4887-5782(2004).]

我々も、物質の電子相関パラメータ U (オンサイトクーロン斥力)、 V (オフサイトクーロン斥力)、 W (バンド幅) を制御して特異な電子状態を創出するために、有機超伝導体のうち40%を占めるET塩に様々な官能基を付加して、分子間距離、二量化の程度をコントロールし、系統的な物質開発を行った。その中で、 β -(*meso*-DMeET)₂PF₆ は、70K で金

属一絶縁体転移をする。低温相での構造を調べたところ、チェッカーボード型電荷秩序であることを、高エネルギーシンクロトロン放射光を用いたX線回折実験で明らかにした。この電荷秩序パターンは、クーロン相互作用だけでは説明がつかず、特異な電子状態を反映していると考えられる。実際に、光学スペクトルを調べたところ、中程度のドナー分子の二量化を反映して、室温からダイマーモットピークが出現し、温度低下と共に成長して、70K以下で、電荷秩序に由来するピークとモットーダイマーピークの共存が確認された。この錯体に圧力を印加したところ、絶縁化が抑制され、4 kbar 下、4.3K で超伝導転移が観測されている。このように、表題物質は、チェッカーボード型電荷秩序相とダイマーモット相が圧力という外場で、金属相（超伝導相）と競合する系である。

さらに、この系に電場を印加したところ、非線形伝導および電場誘起の準安定状態が観測された。本研究では、この準安定状態など、基底状態と全く異なる特異な電場励起状態を解明することを目指している。

2. 研究の目的

表題物質は、構成分子が中程度の二量化配列を持つため、ダイマーモット相と電荷秩序相が共存する特異な系である。この系に電場を印加したところ、準安定状態が出現した。基底状態とは全く異なる励起状態中の秩序を明らかにすることを目標としている。具体的な目的は、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 β -(*meso*-DMeET)₂PF₆ 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し、
- (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、
- (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など、電場誘起の励起状態を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 電解結晶成長

β -(*meso*-DMeET)₂PF₆ は、外部電圧によるドナーの定電流電解法によって得ることができる。H型セルの陽極側にドナー分子 *meso*-DMeET を 5 mg 入れ、両側に支持電解質 Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBA⁺PF₆⁻) 65 mg を均等に分け入れた。ここにアルゴンなどの不活性ガス中でクロロベンゼン 18 ml を加えて溶かし、Pt 電極を 2 cm ほど浸した。ドナーが陽極になるように定電流電源で 0.5 μ A の電流を流して静置した。ポイントは、電解により溶

媒の対流が起こらないよう、溶媒量を調整し、電極の配置に注意することである。結晶が電極になって枝分かれが起こらないよう、1週間程度で電極に黒い結晶が成長してきたら結晶を取り出し、新しい電極に付け替えて再び電流を流した。

(2) 冷却、伝導度測定

β -(*meso*-DMeET)₂PF₆ を含め分子性伝導体は一般に、熱収縮率が強く力学的にも脆いため、冷却はゆっくりと行うことが求められる。一般的な熱伝導型のクライオスタットでは、サンプルをペースト等で固定する必要があるため破損や圧力効果が心配される。そのため我々は主にサンプルを固定せず He ガスでの冷却を用いた。温度安定性等に応じて 3 種類のクライオスタット（断熱真空のガラス 2 重 He,N₂ デュワー、ヘリウムタンク、Quantum Design 社製 PPMS）での冷却を用いた。

β -(*meso*-DMeET)₂PF₆ の試料サイズは典型的には 0.8 (L)x0.4 (W)x0.025 (H) mm³ である。電気抵抗率を測定するため、サンプルに取り付けるリード線としては 15 μ m の金線を導電性カーボンペーストで、サンプルのエッジ全体をカバーするように取り付けした。非線形伝導測定には一般的には 2 つのモードがある。*I-V* 特性が電流に対して 1 価の関数になる結晶が多いため、電流制御モードで、通常測定する。しかし、高速応答する結晶に対して完全に電流を制御する技術は現在確立されていない。そのため、電圧制御モードも用いる。その際、サンプルと直列にロード抵抗を接続し、ロード抵抗の *I-V* 特性を引き算することでサンプルの *I-V* 特性に換算電圧して、1 価の関数とすることができる。なお、測定における大電圧、大電流による Joule 熱がサンプルを破損することがないように、2 ms – 20 ms 程度のパルス電源を用いて測定を行った。電源の印加、応答の測定はソースメーター Keithley model 2611 を用いて行った。矩形パルスを与えたとき、パルスの最後の部分の *I, V* を観測した。

非線形伝導現象において、電源の印加からサンプル抵抗の変化までに ms オーダーの遅れがあることが知られている。そこで、電圧印加からの抵抗変化をモニターするために、サンプルの上流・下流とロード抵抗の上流・下流の電位の時間依存をオシロスコープ Tektronix DPO4054 で観測した。

(3) 比熱測定

比熱測定は東邦大学、梶田・西尾研究室において Differential Thermal Analysis 法 3 を用いて行った。測定装置の構成としては、銅の熱浴からサンプル温度測定用の熱電対が出た形となっている。0.5 mg 程度の質量の β -(*meso*-DMeET)₂PF₆ は結晶と、参照試料であるポリスチレンをそれぞれの熱電対に N

グリースで取り付けた。サンプル周りを断熱真空にして、熱伝導での温度コントロールのもとで測定を行う。

(4)非線形伝導における Joule 熱効果のシミュレーション

非線形伝導は大電流、大電圧を伴う現象であるため、自己発熱が先か、本質的な電子系の応答が先か、という判別を行う必要がある。本課題では、サンプルの温度上昇で非線形伝導がどこまで説明できるか検討する。オシロスコープで時間分解をするときに用いた回路において Joule 熱効果を計算して、実験との比較を行った。用いた仮定は以下のようものである：

① サンプルが完全線形伝導で抵抗の温度依存性 $\propto(T)$ を持つ。

② サンプルは均一に温度上昇するとし、不均質による部分的 heating は無いものとする。

③ サンプルから外界への放熱は無いものとし、1 回のパルスでの発熱はすべてサンプルの温度上昇に費やされるとする。

(5) 電場下ラマン分光

本研究では、電荷秩序の長距離秩序と短距離秩序に対して電場をかける実験を中心に行っている。電荷秩序が長距離秩序になっているときのラマン分光で、ドナー分子 meso-DMe-TTF の ν_{13} モードが電荷リッチと電荷プアの 2 つの波数にスプリットしていることが先行研究から明らかとなっている。電荷秩序融解型の非線形伝導では、電流によって電荷不均化が緩和して 0.5 価の電荷になっている可能性が考えられている。または電荷秩序の配分が変化して 0.6:0.4 のような新しい電荷分離になる可能性も考えられる。しかも、その融解が均一に起こっているのか、一部の領域のみの変化なのかに興味ももたれており、現在でも明確な答えが出てい

ない。そこで、電場印加状態のラマン分光を行うことで、電荷秩序が融解した状態での電荷分布の変化、融解の不均質の程度を調べた。測定は東京大学・新領域創成科学研究科・物質系専攻の岡本博研究室のラマン測定システム Renishaw Ramascope で行った。サンプル台として銅板に 0.2 mm 厚のガラス板や PET 板をカーボンペーストで接着したものを用い、その上にワニスで 10 μm 程度の厚みに塗ってサンプルを接着した。乾燥後にカーボンペーストで端子をつけ、冷凍機に固定した。断熱真空中で熱伝導により冷却を行い、約 2 K/min の冷却速度でサンプルを 50 K 程度まで冷却した。冷却中の破損を検出するために、ソースメータの微小電圧を用いて電気抵抗の温度依存性も測定した。ラマン測定の励起光は 633 nm の He-Ne レーザーを 120 μW 程度のパワーで用い、レーザー半径は 90 μm としてサンプル幅の 2/3 程度の領

域を観測した。結晶の幅方向に偏光した入射光を用い、検出も同じ偏光で行った。特にサンプルの状態が時間的にどう変化しているかをラマンで観測するためには、時間窓を作って特定の時間にのみサンプルに光が入るようにする必要がある。そのために、チョッパーでラマン装置への光入射を制限するようにした。積算時間を十分長くとる必要があるため、電圧印加によりサンプルの状態が変化した後電圧をオフとし、サンプルの回復を待ってすぐに次の電圧を印加する。この周期的な回路電圧からチョッパーへのトリガー信号を取り出し、観測したい時間にレーザー光の入射を同期させる。今回はチョッパーの窓を通常より狭くして、全時間のうち 1/28 の間だけ周期的に光が入るような仕様にしてある。チョッパーは約 100 Hz で回転させたので、レーザーの時間窓は約 1 ms 程度となる。

4. 研究成果

本研究では、分子性伝導体 β -(meso-DMeET)₂PF₆ における非線形伝導とその隠れた準安定状態の解明についての研究を行った。時間分解 V_{sample} の測定により、電圧印加から数 ms 後に一時的な中間抵抗状態を伴った巨大電圧減少を観測し、特異な 2 段階の負性抵抗とつじつまの合う結果を得た。この抵抗減少の応答速度 τ^i は、電圧の 3 乗に従って急激に速まるものであることが明らかとなり、N-I 転移物質等で見られた非線形伝導よりも応答性の良いものであることがわかった。今回観測した中間抵抗状態は本物質で初めて発見されたものであり、非線形伝導のプロセスを理解する上で重要な中間状態である可能性がある。この中間抵抗が電場誘起のものであることを確認し、その時の状態を調べるために行った計算・実験を報告した。

まず、この中間抵抗状態が電場誘起に特異なものかどうかを確かめるために、測定された比熱と抵抗の温度依存性を用いて Joule 熱のシミュレーションを行った。その結果、実験で観測された中間抵抗状態は Joule 熱による均一な温度上昇では説明ができず、電場または電流の存在によって引き起こされる電場誘起準安定状態を形成していることが明らかとなった。また、実験のような高速応答を説明することはできず、先駆現象として抵抗を下げる応答が先に存在し、それが上の計算よりも大きな電流を生むことで、高抵抗状態の寿命を短くしたものと推測される。実験的にも、時間分解された V_{sample} と $I = \nabla L = \nabla R$ の測定により、100 μs の時間領域でも非線形な $I-V$ 特性を持っていることが明らかになった。その時間領域では Joule 熱による温度変化が最大でも 0.5 K しか見込まれ

ないにもかかわらず、どの方向においても抵抗が 1 K - 5 K 相当の変化を示した。短時間領域での描像として、強電場によるキャリア間 Coulomb ポテンシャルの低下を駆動力とした電子の掃き出しが考えられる。キャリア掃き出し発現電圧の異方性の小ささより、本物質の伝導レイヤー間での相互作用の大きさが示唆される。これは本物質に特異的なパターンであるチェッカーボード電荷秩序の形成と大きく関係のある相互作用だと考えられ、電荷秩序形成のメカニズム解明にもつながる興味深い物性である。

低抵抗状態の占有率を確かめるために電場下でのラマン測定を行った。準安定状態にプローブ光の窓を同期させてラマン散乱を測定した結果、高抵抗状態が持つ電荷秩序状態のピークはほとんど消滅し、70 K 以上のプロファイルに似た 1499 cm^{-1} のピークが強く現れた。これより、準安定状態のサンプル中には高抵抗状態はほとんど残っておらず、低抵抗状態が大半を占めた状態、または新しい中間抵抗状態を持ちつつ電荷が 0.5 価に均一化した状態であると考えられる。0.5 価で中間抵抗を持つ状態として、上澄みのキャリアが掃き出されて格子のみが歪んだまま取り残された状態が可能と思われる。軽くて早い電子系が先に応答できるため、長距離的に歪みが起こって安定化した格子に関しては、緩和するまでの遅れがあるはずである。この長距離秩序的な格子の緩和に大きなエネルギーを要するために、準安定状態を保って電子からエネルギーを受け取る必要があるのではないかと考えられる。この描像を支持するために、ラマン測定用レーザー光の代わりに X 線を同期させることによって、格子の情報を得る研究が求められる。

今回、放射光を用いた、電場誘起低抵抗の X 線構造解析の研究を β - ET_2PF_6 で行った。この結晶は、室温付近で電荷秩序形成に由来した半導体-半導体転移をし、超格子が形成される。その結果、温度効果に加えて、電場誘起の構造変化を観測した。今回、電場と X 線を同期した測定に成功したので、今後、本課題物質の準安定状態の構造を明らかにする予定である。

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 42 件)

- ① "Ground State and Pressure-induced Superconductivity of Checkerboard-type Charge-ordered Molecular Conductor β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ X (X = PF $_6$ and AsF $_6$)", T. Shikama, T. Shimokawa, S. Lee, T. Isono, A. Ueda, K. Takahashi, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, K. Kobayashi, Y. Murakami, M. Kimata, H. Tajima, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, Y. Nishio, K. Kajita, and H. Mori, Crystals, in press (査読あり) <http://www.mdpi.com/journal/crystals>.
 - ② "Recent Topics of Organic Superconductors", A. Ardavan, S. Brown, S. Kagoshima, K. Kanoda, K. Kuroki, H. Mori, M. Ogata, S. Uji and J. Wosnizia, J. Phys. Soc. Jpn. 81 (2012) 011004 (27 pages) (査読あり) DOI:10.1143/JPSJ.81.011004.
 - ③ "Peculiar Electric-Field-Induced Metastable State of Charge-Ordered Molecular Conductor β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ ", S. Niizeki, T. Asano, K. Takahashi, H. Mori, H. Matsuzaki, H. Okamoto, and Y. Nishio, Physica B, 405, S37-S40 (2010) (査読あり) DOI:10.1016/j.physb.2009.11.098.
 - ④ "Superconductivity Competitive with Checkerboard-type Charge Ordering in Organic Conductor *beta*-(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ ", 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, Phys. Rev. B, 80, 092508(1-4) (2009) (査読あり) DOI:10.1103/PhysRevB.80.092508.
 - ⑤ "Dielectric Response and Electric-Field-Induced Metastable State in an Organic Conductor β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ ", S. Niizeki, F. Yoshikane, K. Kohno, K. Takahashi, H. Mori, Y. Bando, T. Kawamoto, and T. Mori, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 073710(1-4) (2008) (査読あり) DOI:10.1016/j.physb.2009.11.098.
- [学会発表] (計 116 件)
- ① "圧力誘起超伝導体 β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の構造及び伝導性、磁性"、四竈格久、高橋一志、森初果、熊井玲児、中尾朗子、中尾祐則、小林賢介、村上洋一、木俣基、田島裕之、松林和幸、上床美也、下川達也、分子科学討論会、札幌コンベンションセンター、2011 年 9 月 20-23 日。
 - ② " β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の非線形伝導"、市川敦、浅野友徳、高橋一志、森初果、森健彦、日本物理学会第 66 回年次大会、新潟大学、2011 年 3 月 25-28 日。
 - ③ "電荷秩序物質 β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ における外場応答と構造との相関"、高橋一志、CMRC 研究会「分子性結晶と構造物性研究」、KEK-PF、4 月 22-23 日。
 - ④ "Electric and Magnetic Field Responses of

Charge-ordered Molecular Materials”, H. Mori, T. Asano, T. Nakamura, K. Takahashi, Y. Nishio, K. Kajita, T. Mori, K. Yamamoto, and K. Yakushi, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, July 4-9, 2010, Kyoto International Conference Center (Kyoto).

- ⑤ “ β -(BEDT-TTF)₂PF₆ における非線形伝導と磁気抵抗”、浅野友徳、高橋一志、森 初果、森 健彦、日本物理学会第 65 回年次大会、2010 年 3 月 20 日、岡山大学。

[図書] (計 2 件)

- ① “Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices”, Chap. 9 Introduction of Organic Superconducting Materials, H. Mori, p263-285, CRC Press, Taylor and Francis Group, NY, 2008.
- ② “超伝導ハンドブック “, 2.1.3 分子性結晶—電荷秩序系、森 初果 p39-44、朝倉書店、2009 年.

[その他]

<http://hmori.issp.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

高橋 一志 (TAKAHASHI KAZUYUKI)
東京大学・物性研究所・助教
研究者番号：60342953

森 健彦 (MORI TAKEHIKO)
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：60174372
(H20 連携研究者→H21 研究分担者)

(3) 連携研究者

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