

平成22年6月25日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2009

課題番号：20740208

研究課題名（和文） 相関電子系絶縁体の極低温における非線形伝導とスピン依存伝導

研究課題名（英文） Nonlinear and spin-dependent transport in correlated electron insulators at ultra low temperatures

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・超伝導材料センター・主任研究員

研究者番号：70399385

研究成果の概要（和文）：

相関電子系絶縁体である分子性結晶 θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ の誘電率を極低温、広い周波数範囲で測定した。電極界面の効果を排除して、誘電率に大きな異方性があることを見出し、この系で見られる非線形伝導と統一的に説明した。さらに電荷秩序状態における電子ホール励起の動的性質について知見を得た。また、同結晶の巨大磁気抵抗の起源解明のため、電子スピン共鳴下の伝導特性を詳しく調べた。

研究成果の概要（英文）：

We have measured the dielectric constant of the molecular crystal θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄, which is a correlated electron insulator, at ultra low temperatures in a wide frequency range. Ruling out the effect of the sample-electrode interface, we found a large anisotropy in the dielectric constant, which is consistent with its nonlinear conductivity, and obtained dynamical properties of electron-hole excitations. We have also investigated the transport properties under electron-spin-resonance conditions to clarify the origin of a giant magnetoresistance of the molecular crystal.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

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：分子性固体・有機導体

1. 研究開始当初の背景

本研究ではモット絶縁体のような電子間

クーロン相互作用によって生じる絶縁体（相関電子系絶縁体）の極低温の伝導特性に着目

した。相関電子系絶縁体の例として、酸化物高温超伝導体の親物質、巨大磁気抵抗を示すマンガン酸化物、あるいは層状有機結晶が挙げられ、シリコンなどのバンド絶縁体では見られない特異な性質を示すことで注目されてきた。このような絶縁体の極低温における伝導特性は通常あまり目を向けられないが、これに注目するに至ったのは、相関電子系絶縁体である層状有機結晶 θ -(BEDT-TTF)₂MZn(SCN)₄ (M=Cs, Rb) 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。この有機結晶の絶縁体特性は、隣接サイトまでのクーロン反発に起因する電荷秩序（電荷が多いサイトと少ないサイトが交互に並ぶ）によるものだと考えられてきた。私は、この物質が低温低電流領域において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電子間距離 r の対数に比例し、10 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。(Yamaguchi et al. Phys. Rev. Lett. 96, 136602 (2006).) また、この物質が低温の非線形伝導領域において大きな正の磁気抵抗を示すことを見出した。(例えば、M=Cs, T= 0.1 K, B=17 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の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。(Yamaguchi et al. Phys. Rev. Lett. 98, 116602 (2007).)

2. 研究の目的

本研究では、これらの研究成果のさらなる発展を目指した。他の相関電子系絶縁体の電子間クーロン相互作用やスピン依存伝導についても調べ、これによって高温超伝導や有機超伝導など相関電子系絶縁体の近傍に現れる特異な状態の解明に貢献できると考えた。具体的には次の3つを目的とした。

- (1) 極低温・低電流領域における相関電子系絶縁体の電流電圧特性の測定からクーロン相互作用についての情報を得ること
- (2) 極低温・非線形伝導領域における新しいスピン依存伝導の探索
- (3) 誘電率測定による電子ホール対の動的性質の解明

3. 研究の方法

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、8 T 超伝導マグネットを備えた ³He 冷却システムを用いて行った。研究初期には、基本的にはアジレント・テクノロジー社の 4284A LCR メータを用いて 1-100 kHz の誘電率を測定した。また、Andeen-Hagerling 社の 2500A キャパシタンスブリッジ (1 kHz のみ) も併用して結果のチェックを行った。その後、FEMTO 社の高速電

流増幅器 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 33220A、および NF 社のロックインアンプ 5610B を組み合わせて、1 Hz-100 kHz までの広い周波数範囲における誘電率の測定を行った。

非線形伝導および磁気抵抗測定は、8T 超伝導マグネットを備えた ³He 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 33220 ファンクションジェネレータで電圧をかけ、ディーエルインスツルメンツ社 1211 電流増幅器を用いて微小電流を測定した。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 10¹⁴ Ω 以上) も併用して 4 端子測定も行った。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。すなわち、パルス電圧を印加するとともに電流増幅器の出力をオシロスコープでモニターし、発熱に伴う電流の増加が見られないかどうか確認した。

また電子スピン共鳴下の磁気抵抗変化の観測には、65 GHz 程度までのマイクロ波を 0.4 K までの低温に導入できる ³He クライオスタット用プローブを新たに設計・製作し、これを用いた。

4. 研究成果

(1) θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ の誘電特性の詳細な測定を行い、層状有機結晶における電荷秩序状態の理解に寄与する多くの新しい知見を得た。

観測された θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ の比誘電率は、低温極限 (0.4 K) において 1 Hz-100 kHz の範囲であまり周波数に依存せず、 ≈ 1000 という値になった。このように面内の比誘電率はかなり大きな値であるが、これは本物質が絶縁体-金属転移近傍に位置する絶縁体であることに起因すると考えられる。これまでに、Si に P をドーピングすることによる絶縁体-金属転移近傍で、誘電率が発散的に増大することが観測されている (H. F. Hess et al. Phys. Rev. B, **25**, 5578 (1982))。また、高温超伝導体母物質 La₂CuO_{4+y} においても、ドーピング (y の増加) により面内方向の誘電率が増大することが報告されている (C. Y. Chen et al. Phys. Rev. Lett. **63**, 2307 (1989))。本研究で対象とした θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ も金属相の非常に近傍にあるため、大きな面内誘電率をもつものと考えられる。

一方、面間方向の比誘電率は、低温極限、10 Hz-100 kHz において ≈ 10 という値であった。このように、低温極限において 100 程度の大きな誘電率の異方性が見られた。このような異方的な誘電特性はこれまで注目されてこなかったが、有機結晶の電荷秩序状態を考える上で重要な特徴であると考えている。

誘電率の異方性から見積もられる2次元クローン相互作用のカットオフ長は20-60 nmとなり、非線形伝導特性から見積もられる値と同程度である。また、面内誘電率の温度および周波数依存性を、束縛電子-ホール対の分極によるものだとして半定量的に説明できた。すなわち、電荷秩序を示す層状分子性結晶における非線形伝導と誘電特性を統一的に理解することができた。さらに、大きな非線形伝導が見られる電圧領域においても、誘電率はほとんど直流電圧に依存しないことがわかったが、これも上の解釈と矛盾しない。

ところで、面内方向で見られたような大きな誘電率はしばしば試料と電極の界面に非常に薄い絶縁層がある場合に観測されるということを他の研究者から指摘された。確かに例えば酸化物の巨大誘電率が電極界面に起因する見かけ上のものであることが報告されている (P. Lunkenheimer et al. Phys. Rev. B, 66, 052105 (2002))。このような見かけ上の巨大誘電率の可能性を調べるため、試料幅すなわち電極間隔の大きく異なる複数の試料で測定を行った。しかし、最低温においてはほぼ同じ誘電率の値を得た。もし、界面の効果であれば、測定されるキャパシタンスは電極間隔に依らず、そのため誘電率は電極間隔に比例するはずである。また、電極としてカーボンペーストを用いた場合と蒸着した金を用いた場合で、大きな違いは見られなかった。このため、われわれは少なくとも0.6 K程度以下の低温あるいは1-100 kHz程度の周波数においては、界面ではなく試料自体の誘電率を測定できていると考えている。ただし、1-10 Hz程度の低周波領域においては、伝導度が大きくなる高温 (1 K程度以上) において、周波数を下げるにつれて誘電率が急激に増大する現象がみられた。これは、電極と試料の界面に薄い絶縁層があるとして説明が可能であり、現在その起源について検討している。

θ -(BEDT-TTF)₂MZn(SCN)₄ (M=Cs, Rb)の非線形伝導および磁気抵抗についての詳細、および基本的な誘電特性について論文をまとめた。Phys. Rev. B誌に近日中に掲載される予定である。

(2) 集束イオンビームを使って作成したTi薄膜のマスクを用いて、 θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄の表面に1 μm程度の微小間隔の電極を作製した。これによって、これまで比べより高い電場領域における非線形電流電圧特性および磁気抵抗を測定することに成功した。現在さらに狭い電極間隔の作成に取り組んでいる。また、Te添加法 (Nagao et al. Physica C 377, 260 (2002))により絶縁体Bi₂Sr₂CuO_xの単結晶ウィスカーを合成し、低温における非線形伝導

および磁気抵抗の測定を行った。

(3) θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄で観測された磁場の方位に依存しない大きな磁気抵抗の起源を解明するために、電子スピン共鳴下での伝導特性を調べることを試みた。われわれは磁気抵抗の機構として、伝導する電子のスピンと局在スピン (どちらもBEDT-TTFの最高被占有軌道を占める) が高磁場で揃い、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。もしこの磁気抵抗の機構が正しいとすれば、伝導する電子のスピンと局在スピンの電子スピン共鳴を引き起こすことによって、電気伝導度が増大すると考えられる。このような現象の探索を行った。

電子スピン共鳴と磁気抵抗の同時測定をするために、0.4 Kの低温において65 GHz程度までのマイクロ波を照射した状態で電気伝導を測定できる³Heクライオスタット用プローブを設計・製作した。マイクロ波用にキュプロニッケルおよびNbTiの同軸ケーブルを導入した。直流の測定ラインには、高周波ノイズをカットするための高抵抗同軸ケーブルを低温部で使用した。研究初期には、フォトリソグラフィによってシリコン基板上にコプレーナー導波路を作製し、その芯線とグランドの間に試料を置き、電子スピン共鳴下での電気伝導特性の測定を行った。その後、マイクロ波による発熱をできるだけ抑えるため、マイクロ波用コネクタに極細金線を取り付けショート終端とし、その金線近傍に生じるマイクロ波磁場を使って電子スピン共鳴を生じさせるという方法に至った。

この方法により、電子スピン共鳴時に電気伝導度にシャープなピークが現れるのを観測できるようになった。周波数は30-60 GHz、磁場は1-2 T程度で測定を行った。発熱を避けるためにパルスマイクロ波およびパルス電圧を用いた測定も行った。測定結果の解析から、電子スピン共鳴時にスピン系が吸収するパワーによってピークを定量的に説明することがわかった。これらの成果は、日本物理学会2009年秋季大会において口頭発表した。

スピン系の状態変化に伴う電気伝導特性変化を観測するためには、a) 試料のさらに近傍にマイクロ波用ラインを設け、より強いマイクロ波磁場を印加すること、b) 電子スピン共鳴が生じている場所 (そこで伝導特性も測定する) をより効率的に冷却することなどが必要である。このためには、基板上に薄い有機結晶を貼り (例えばKawasugi et al. Phys. Rev. Lett. 103, 116801 (2009))、微細加工によって微小電極を作成するのが有効であると思われる。

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 5 件)

- ① Charge Transport in Charge-Ordered Layered Crystals θ -(BEDT-TTF)₂MZn(SCN)₄ (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, Phys. Rev. B (受理), 査読有
- ② Interplay between magnetism and conductivity in the one-dimensional organic conductor TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ M. Kimata, Yamaguchi Takahide, A. Harada, H. Satsukawa, K. Hazama, T. Terashima, and S. Uji, T. Naito and T. Inabe, Phys. Rev. B **80**, 085110-1~5 (2009), 査読有
- ③ Non-linear current-voltage characteristics in α -(BEDT-TTF)₂I₃ K. Kodama, M. Kimata, Yamaguchi Takahide, T. Terashima, H. Satsukawa, A. Harada, K. Hazama, S. Uji, K. Yamamoto, K. Yakushi, Physica B (受理), 査読有
- ④ Electronic state of magnetic organic conductor (Me-3,5-DIP) [Ni(dmit)₂]₂ K. Hazama, Yamaguchi Takahide, M. Kimata, T. Terashima, S. Uji, Y. Kosaka, H. M. Yamamoto and R Kato J. Phys. Conf. Series **150**, 022025-1~4 (2009), 査読有
- ⑤ Large Magneto-conductivity Effect in Fe-Phthalocyanine Conductor at Low Temperatures M. Kimata, T. Yamaguchi, K. Hazama, T. Terashima, S. Uji, T. Naito, and T. Inabe J. Phys. Conf. Series **150**, 022040-1~4 (2009), 査読有

[学会発表] (計 9 件)

- ① □ 強相関電子系有機絶縁体における非線形伝導と巨大磁気抵抗の研究 山口尚秀

日本物理学会 第 65 回年次大会、
岡山大学、2010 年 3 月 20-23 日

- ② 電荷秩序を示す層状分子性結晶の誘電特性 山口尚秀、小玉恒太、木俣基、寺嶋太一、宇治進也、高野義彦、山本浩史
特定領域研究「配列ナノ空間を利用した新物質科学 ユビキタス元素戦略」第 5 回領域会議、東京大学、2010 年 1 月 7-9 日
- ③ θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ の電子スピン共鳴下電気伝導 山口尚秀、木俣基、宇治進也、久保結丸、津田俊輔、高野義彦、上田真也、石井聡、山本浩史
新学術領域「分子自由度が拓く新物質科学」第 3 回領域会議、仙台、2010 年 1 月 5-7 日
- ④ θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ の低周波誘電率 山口尚秀、木俣基、小玉恒太、裕香織、寺嶋太一、宇治進也、高野義彦、山本浩史
有機固体若手の会・冬の学校 2009、松山、2009 年 12 月 18、19 日
- ⑤ 強相関電子系有機結晶の非線形伝導とスピン依存伝導 山口尚秀
第 34 回化合物新磁性材料研究会、早稲田大学、2009 年 12 月 16 日
- ⑥ 巨大磁気抵抗を示す θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ の電子スピン共鳴下電気伝導 山口尚秀、木俣基、宇治進也、久保結丸、高野義彦、上田真也、石井聡、山本浩史
日本物理学会 2009 年秋季大会、熊本大学、2009 年 9 月 25 日-28 日 (25pYC-8)
- ⑦ Large positive magnetoresistance of insulating layered organic crystals Yamaguchi Takahide, M. Kimata, K. Hazama, K. Noda, T. Terashima, S. Uji, T. Konoike, H. M. Yamamoto
25th International Conference on Low Temperature Physics (LT25), RAI Convention center, Amsterdam, Holland, August 6-13, 2008.
- ⑧ Nonlinear charge transport and large positive magnetoresistance in θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ (M=Cs, Rb)

Yamaguchi Takahide, M. Kimata, K. Hazama, K. Noda, T. Terashima, S. Uji, T. Konoike, H. M. Yamamoto
ISMC2008 (International Symposium on Molecular Conductors 2008), Institute for Molecular Science, Okazaki, July 23-25, 2008

- ⑨ 非線形伝導を示す BEDT-TTF 系有機絶縁体の誘電特性と磁気抵抗
山口尚秀
ISSP ワークショップ「分子性導体の電荷揺らぎと非線形伝導」、物性研究所、2008年5月21日

[その他]

ホームページ:

<http://www.nims.go.jp/NFM/member/yamaguchi/index.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、超伝導材料センター、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