

β -(meso-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の非線形伝導における電場効果・熱効果の検討東大物性研¹, 東邦大理², 物構研³○新関 彰一¹, 高橋 一志¹, 森 初果¹, 西尾 豊², 中尾 朗子³, 土岐 睦³, 澤 博³

【序】有機伝導体における非線形伝導の研究は 20 年以上の間行われてきた。最近特に、電荷秩序物質において低電圧での巨大非線形伝導や自己交流発振などの興味深い応答[1]が観測されてから、電子系の応答を見るための基礎科学的な観点だけでなく、デバイス開発の観点からも非線形伝導の研究が盛んに行われるようになってきている。

以前我々は、分子性伝導体 β -(meso-DMBEDT-TTF)₂PF₆ (図 1[2,3])において、特異な 2 段の負性抵抗を持つ巨大非線形伝導を報告した。さらに、電圧の時間分解測定を行ったところ、電圧印加から一定時間を経た後でサンプルの抵抗が急激な減少を示し、さらにその直後に中間の抵抗値を持つ状態が一時的に存在することを確認した[4]。今回、我々は測定に用いたのと同じ回路において表題物質のジュール発熱を計算し、比熱のデータから温度変化を算出して熱による非線形伝導発現の可能性を検討した。その結果、高速な巨大非線形伝導および中間抵抗状態は電場の効果であり、特に後者の「電場誘起準安定状態」は初めてこの表題物質で見出された現象であるので報告する。

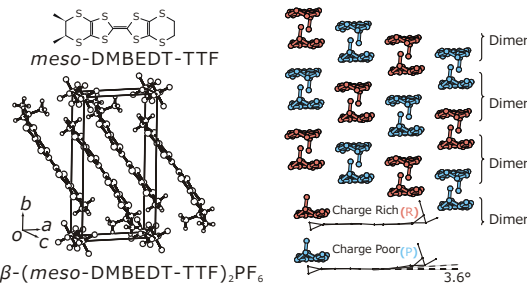


図 1: 表題物質の構造とチェッカーボード型電荷秩序

【実験】比熱測定では熱浴の温度をコントロールし、ポリスチレンを参照試料とした DTA を用いて $6\text{ K} < T < 100\text{ K}$ の温度範囲で行った。

シミュレーションに用いる回路は、時間分解電圧測定を行った図 2 のような回路である。低電流で測定された線形な抵抗を仮定し、サンプル電流 I 、電圧 V_s 、サンプル抵抗 R_s 、回路電圧 V_c 、ロード抵抗 R_L として

$$I = \frac{V_c}{R_L + R_s}, V_s = \frac{V_c R_s}{R_L + R_s}$$

を用いた。ジュール熱が外界に逃げることなく全て温度変化に費やされ、さらに、サンプルが均一に温度上昇すると仮定すると、その温度変化は熱容量 C を用いて $dT = (IV_s/C)dt$ と表される。また、試料サイズ (断面 S , 長さ L) を考慮すると

$$dT = \frac{V_c^2 \rho \frac{L}{S}}{(R_L + \rho \frac{L}{S})^2 C_{p,m} \frac{SL}{V_{\text{unit_cell}} N_A}} dt = \frac{V_{\text{unit_cell}} N_A V_c^2 \rho}{(SR_L + \rho L)^2 C_{p,m}} dt$$

と表される。ただし ρ , $V_{\text{unit_cell}}$, N_A は、抵抗率、単位胞の体積、アボガド数である。これにより温度と時間の関係を計算した。

【結果と考察】比熱 $C_{p,m}(T)$ は図 3 のようになった。この物質に特有なチェッカーボード型電荷秩序 (CCO[2]) が長距離秩序に発達する 70 K 近傍で比熱に異常が見られた。

この比熱の結果と文献[3]で得られた $\rho(T)$ を用い、サンプルサイズを $0.2 \text{ (L)} \times 0.5 \text{ (W)} \times 0.025 \text{ (H)} \text{ mm}^3$ として様々な定電圧印加状態でシミュレーションを行った。単位胞は 60 K の値 $V_{\text{unit_cell}} = 850 \text{ \AA}^3$ を用い、 $R_L = 470 \text{ } \Omega$ とした。計算の結果、図 4 に示すように遅れ時間を持って電圧が減少する様子が確認された。しかし、3 V の高電圧印加状態で実験結果 (図 5) と比較すると、1 ms 程度の熱積算では温度上昇が 20 mK 程度にとどまり、実験のような急激な抵抗変化を得ることはできないことがわかる。尚、このシミュレーションは電極からの熱流出を無視しているため、実験における温度上昇はより小さいと考えられる。このことから、実験の高速な応答は電荷秩序の電場応答が先駆けとなって起こっていることが示唆される。また、トランジェントな中間抵抗値の状態 (図 4 矢印) が温度上昇のみで説明できないことが示され、電場の存在下で準安定状態になったことが強く示唆される。

電荷秩序系の非線形伝導の起源として、電荷秩序パターンが変化する「融解」というメカニズムが考案されている。特にこの表題物質では CCO の発達を最近接クーロン反発の効果で説明できないことから、横型あるいは縦型ストライプなど別の電荷秩序パターンがエネルギー的に隣接して存在することが予想される。そこで、異方性のある電場下で、電荷秩序パターンのエネルギー準位が入れ替わることで融解が起こり、さらに時間を経てこの新しいパターンが融解を起こすことで 2 段の抵抗変化が起こると考えられる。もう一つの可能性として、電場の効果で長距離的な電荷秩序のコヒーレント性が壊れる描像が挙げられる。中間状態を経た後、さらにデコヒーレント性が発達して、2 段の抵抗変化が説明される可能性がある。同物質の磁気抵抗の測定結果によると、CCO は昇温過程において短距離化することなく均一に融解していくことが示唆されている。そのため、強電場印加によって電荷秩序の短距離化が起こったとすれば、これも温度効果ではなく、電場効果特有の応答であると考えられる。

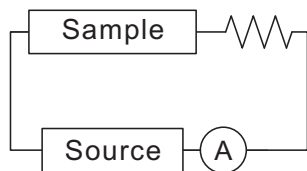


図 2: シミュレーションを行った回路

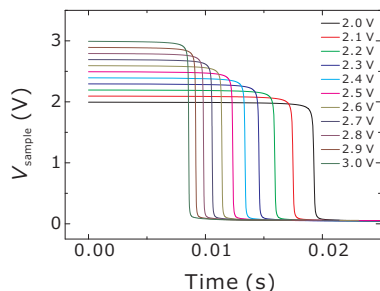


図 4: 図 1 の回路のシミュレーション結果

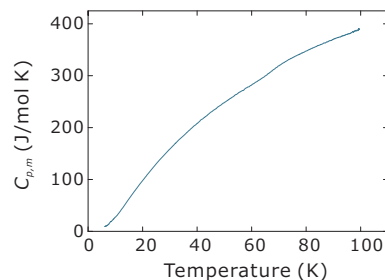


図 3: 比熱の温度依存性

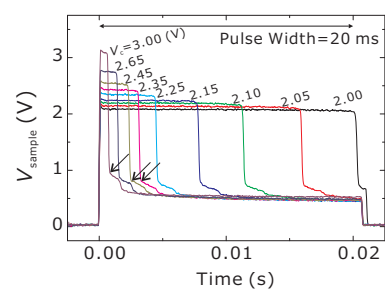


図 5: 図 1 における実験結果

参考文献

- [1] K. Inagaki *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 3364; F. Sawano *et al.*: Nature **437** (2005) 522.
- [2] S. Kimura *et al.*: J. Am. Chem. Soc. **128** (2006) 1456.
- [3] S. Kimura *et al.*: Chem. Commun. (2004) 2454.
- [4] S. Niizeki *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 073710.