

2P058

チェッカーボード型電荷秩序をもつ β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ における 特異な電場誘起準安定状態の解明

東大物性研¹、東大新領域²、東邦大理³

新関彰一¹、浅野友憲¹、高橋 一志¹、○森 初果¹、松崎 弘幸²、岡本 博²、西尾 豊³

【序】近年、分子性電荷秩序物質の外場応答として、非線形伝導が注目を集めている。これまで、巨大非線形伝導[1]、自己発振（サイリスタ効果）[2]、電場誘起準安定状態[3]が観測されているが、このような新しい電子機能の可能性を示すばかりでなく、負性抵抗を与える閾値が小さいことから、ジュール熱発生が抑えられ、非平衡科学の舞台となりえることが指摘されている。

我々はこれまで、分子性電荷秩序物質 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ を開発し[4]、70 K でチェッカーボード型長距離電荷秩序化により絶縁化すること[図 1(a)]、その温度以下で2段の負性抵抗がみられ、時間分解測定により、2段目が電場誘起の準安定状態であること[3]を明らかにしてきた。本研究では、この準安定状態を解明するために、電場印加前後のラマン分光測定を行ったので報告する。

【実験】分子性電荷秩序物質 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の単結晶を、電解法により約5日間かけて育成した。25K における電場誘起準安定状態のラマン分光測定は Renishaw Ramascope Raman spectra System-1000 を用いて後方散乱法を用いて行なった。励起光は He-Ne レーザー (632.8nm) で、ビームは 90 μ m ϕ 、つまりサンプル幅の約 2/3 の領域に集光した。レーザーによる発熱の効果を調べるために、25K の電荷秩序状態において 7, 13, 20, 23, 40 および 80[W でのラマン分光測定を行ったところ、40[W までは、 $\nu_{13R} = 1481\text{cm}^{-1}$ [電荷リッチ D^{0.75+} (D = *meso*-DMBEDT-TTF)] と $\nu_{13P} = 1521\text{cm}^{-1}$ (電荷ペア D^{0.25+}) の電荷分離が、80[W では発熱により、電荷秩序が融解し $\nu_{13P} = 1521\text{cm}^{-1}$ (D^{0.5+}) が観測されたので、40[W 以下のレーザー強度で調べた。入射光の電場は b*偏光で、ラマン光は(100) 面で得た。チョッパーを通した入射光は電場誘起準安定状態と同期していることをオッシロスコープで確認した。1.5msec、8.5msec の電場オン、オフ変調を 10 時間行い、ラマン強度を積算した。

【結果と考察】図 1(b)に、電場誘起準安定状態 V_{sample} および、チョッパーを通した同期レーザー光を、それぞれ青線および紫線平坦部分のオッシロスコープ波形として示した。電場を印加しない状態で、300 K および 120 K でのラマン分光測定を行ったところ、 $\nu_{13} = 1499\text{cm}^{-1}$ (D^{0.5+}) の均一電荷を、25 K で調べたところ、 $\nu_{13R} = 1481\text{cm}^{-1}$ (D^{0.75+})、 $\nu_{13P} = 1521\text{cm}^{-1}$ (D^{0.25+}) の電荷分離状態を示した。さらに、25 K において $V_{\text{circuit}} = 4\text{V}$ を印加し、チョッパーを用いて準安定状態に同期した状態でラマン分光測定を行ったところ、電荷秩序状態が消え、 $\nu_{13} = 1499\text{cm}^{-1}$ (D^{0.5+}) が再び現れた[図 1(c)]。注目すべきことは、中程度の抵抗(100 < R < 1000 ohm)をもつこの電場誘起準安定状態が、ほぼ電極間を占める広い領域で、D^{0.5+} と電荷分離 (D^{0.25+}、D^{0.75+}) の混合状態ではなく、均一な D^{0.5+} の電荷状態を与えることである。

図 2 には、電場を印加した時の、電子系、格子系の状態を模式的に表している。25K において

電場を印加する前は、(a)のように、超格子形成を伴うチェッカーボード型電荷秩序が構築されていて、(b)電場印加約 $100 \mu s$ 後、電荷秩序は緩むが超格子は残る状態、(c)電子系の電荷秩序揺らぎが超格子の緩和を誘起する準安定状態、(d)電場印加から十分な時間がたち、電子および格子状態が高温状態と区別できない状態である。

このように、電場誘起準安定状態を解明するために、チョッパーで準安定状態を切り出して、ラマン分光測定を行ったところ、ほぼ電極間の広い領域で、電荷秩序は融解していることが明らかとなった。この準安定状態が、中程度の抵抗であることを考えると、電子系は融解しているにもかかわらず、格子系に電荷秩序の超格子変調が残っていると考えられるが、今後、準安定状態での電場下X線超格子の応答を観測し、格子の情報を得る予定である。

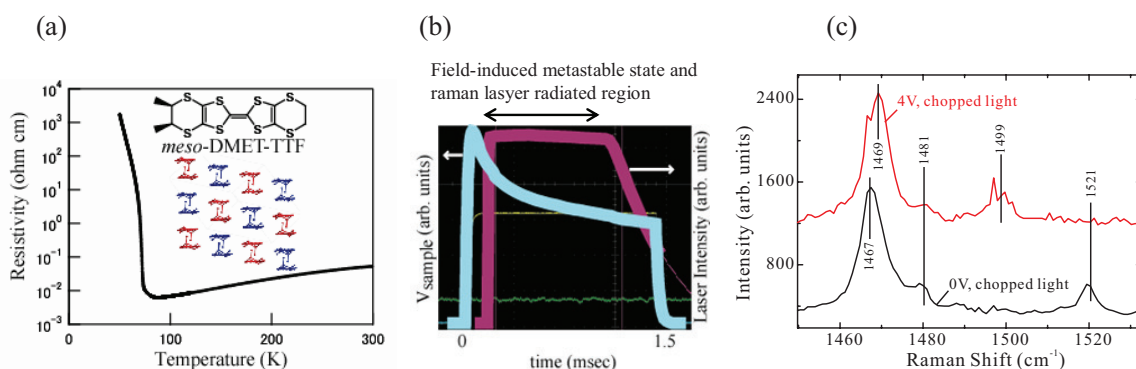


図1 β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の (a) 電気抵抗の温度依存性とチェッカーボード型電荷秩序、(b) サンプル電圧 (青線) と同期したレーザー (紫線の水平部分) のオシロスコープ波形、および(c) 25Kにおける 0 V (黒線) および 4 V (赤線) 電場印加下でのラマン分光強度。

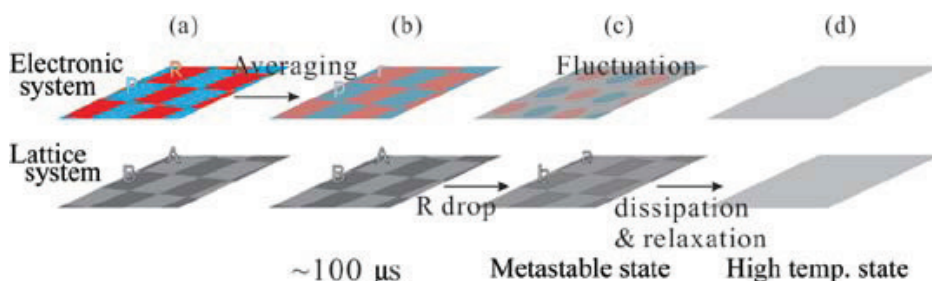


図2 β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ における電場印加(EF)前後の電子および格子系の状態。(a) EF前の、超格子(SL)形成を伴うチェッカーボード型電荷秩序(CCO)が構築されていて、(b) EF約 $100 \mu s$ 後、CCOは緩むがSLは残る状態、(c) 電子系のCCO揺らぎがSLの緩和を誘起する準安定状態、(d) EFから十分な時間がたって、電子および格子状態が高温状態と区別できない状態。

- [1] K. Inagaki et al., J. Phys. Soc. Jpn., 73, 3364-3369(2004).
- [2] F. Sawano et al., Nature, 437, 522-524(2005).
- [3] S. Niizeki et al., J. Phys. Soc. Jpn. 77, 073710(2008); 新関彰一ら、第2回分子科学討論会(福岡)、4P007.
- [4] S. Kimura et al., Chem. Commun., 2454-2455(2004); S. Kimura et al., J. Am. Chem. Soc., 128, 1456-1457(2006); H. Mori, J. Phys. Soc. Jpn., 75, 051003(2006).