

分子性導体 BEDT-TTF 塩の電気伝導度に対する光照射効果

(北大電子研¹、北大院理²、北大創成³) ○飯森俊文¹、内藤俊雄^{2,3}、太田信廣¹

序論

近年、結晶状態にある物質の電気伝導性、磁性などの物理的性質を、温度や圧力、磁場などに加えて、光によってコントロールすることを目指した研究が、多くのグループによって始められている。なかでも、有機結晶・分子性導体は、1) 化学構造の設計・制御の可能性および多様な物質が利用できるなどの自由度が多い、2) 準安定状態および多重縮重状態が存在する可能性がある、3) 電子-格子間相互作用や電子相関が強く、物質の構造と電子状態が密接に関連している、4) 物理現象に低次元性が顕著に現れる、といった特徴を持ち、国内の複数のグループによって、実際に、有機電荷移動錯体の光照射による中性-イオン性相転移¹や絶縁体-金属相転移^{2,3}が報告され研究の端が開かれている。

我々のグループでは、分子性導体の伝導性に対する光照射効果について、光物理化学の観点から研究しようと考えている。本研究では、比較的研究例が多い代表的な分子性導体の一つである bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (BEDT-TTF)の電荷移動錯体を用い、電気伝導度に対する光照射効果について調べた。

実験

(BEDT-TTF)₂I₃ 結晶は、THF もしくは 1,1,2-トリクロロエタンを溶媒とし、(C₄H₉)₄NI₃ を支持電解質として用いた電気分解によって合成した。今回新たに作成した電気伝導度測定装置の概略図を図 1 に示す。得られた結晶に金ペーストおよび金線(ϕ 25 μ m)を用いて電極を張り、ソースメーター(Keithley, Model 2400)とナノボルトメーター(Keithley, Model 2182)を使用して直流四端子法により試料の抵抗値を測定した。クライオスタットは自作のものを使用し、液体窒素もしくは液体ヘリウムを寒剤として用いた。温度測定は、温度校正されたシリコン温度計(Lakeshore, DT-470)と温度コントローラー(Lakeshore, Model 331S)を用いて行った。

光源として、パルス Nd:YAG レーザー(Spectra Physics, DCR-11, パルス時間幅 \sim 10 ns, 繰り返し 10 Hz)の第 2, 第 3 高調波を用い、 ϕ 400 μ m のマルチモード光ファイバーを使用して試料室に光を導入した。試料とファイバー端面の間の距離は、3-7 mm であった。

過渡光電流の測定は、デジタルオシロスコープ(Tektronix, 2440)を用いて行った。バイアス電圧の印加には DC 電源を使用し、オシロスコープの入力インピーダンスは 1 M Ω で測定を行った。

結果

文献によれば、 α -(BEDT-TTF)₂I₃ は、室温付近では金属状態であるが、 $T = 135$ K において金属-絶縁体相転移を示し、温度の低下とともに抵抗値が上昇する³。今回観測された伝導挙動は、これと一致していた。図 2 に、 $T = 5.1$ K において測定した α -(BEDT-TTF)₂I₃ の光電流測定の結果を示す。レーザー光の波長は 355 nm、照射強度は約 7×10^4 W/cm² であり、距離約 140 μ m の端子間の DC バイアス電圧を変えて測定を行った。光を照射しないときに、バイアス電圧印加によって結晶に流れる電流値は、光電流の大きさに比べて無視できるほど小さい。ま

た、レーザー光パルスの波形は、図に示した時間領域ではデルタ関数形と見なせる。観測された光電流の波形は、バイアス電圧によらずにほぼ同一であり、立ち上がり成分と、ほぼ等しい大きさの pre-exponential factor を持った減衰成分によってフィットできる。

図3に、 β -(BEDT-TTF)₂I₃の比抵抗値を温度に対してプロットした結果を示す。まず、レーザー光 (355 nm) を照射しながら、 $T \sim 8.5 \text{ K} \rightarrow 1.3 \text{ K} \rightarrow \sim 6 \text{ K}$ の温度変化を行った。そのときの結果を青線ですす。次に、同じ結晶をそのまま用いて、光を照射せずに $T \sim 10 \text{ K} \rightarrow 1.3 \text{ K} \rightarrow \sim 9 \text{ K}$ の温度変化を行った。その結果を赤線ですす。 β -(BEDT-TTF)₂I₃は、 $T_c \sim 7.5 \text{ K}$ と $T_c \sim 1.5 \text{ K}$ において超伝導転移を示すことが知られており、それらの転移に対応した抵抗値の減少が見られる。光照射を行いながら温度を低下したときのプロットにおいて、 $T \sim 5 \text{ K}$ 付近に抵抗値の不連続なジャンプが見られるが、恐らく結晶が劣化したためであると推測される。ただし、その後の測定において不連続な挙動は見られず、全体として光照射していないときのプロットをほぼなぞっていると思われるので、目立った劣化はこれ以上おきていないと考えられる。光照射しながら $T = 1.3 \text{ K} \rightarrow \sim 6 \text{ K}$ の温度変化を行ったときには、抵抗値の細かい振れが観測されているが、その後光照射をせずに測定したときにはそのような挙動は見られていない。したがって、電気伝導度に対して何らかの光照射効果があらわれているものと考えられる。講演においては、波長依存性なども含めて発表する予定である。

¹ E. Collet, et al, *Science* **300**, 612 (2003).

² M. Chollet, et al, *Science* **307**, 86 (2005).

³ N. Tajima, et al, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 511 (2005).

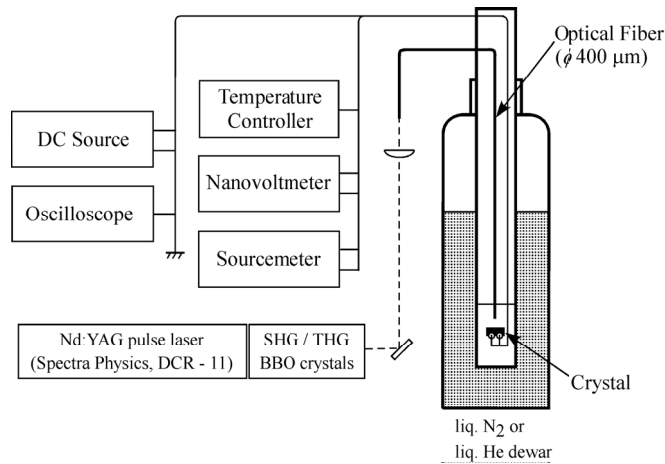


図1 電気伝導度測定システムの概略図。

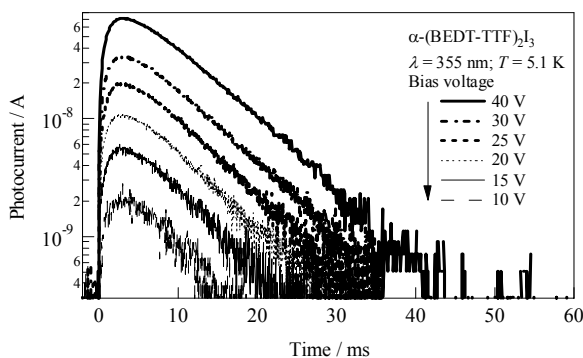


図2 α -(BEDT-TTF)₂I₃の光電流とバイアス電圧依存性。

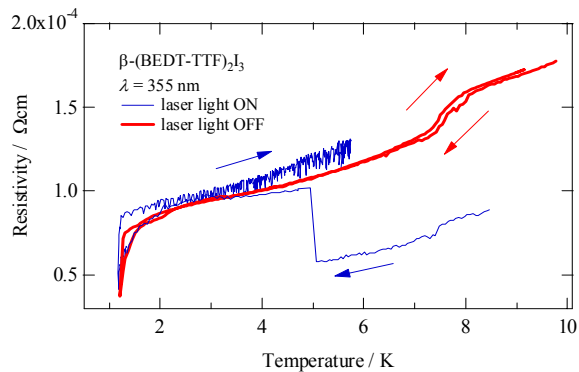


図3 β -(BEDT-TTF)₂I₃の比抵抗値vs温度のプロットとその光照射効果。