

戦略活用プログラム課題利用報告書

① 実施課題番号：2005B0866

② 実施課題名：

有機サイリスタ θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ における巨大非線形伝導機構と電荷の空間分布測定Giant nonlinear conduction and spacial charge distribution in the organic thyristor θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄

③ 実験責任者所属機関及び氏名：

早稲田大学，理工学術院，教授 寺崎一郎

④ 使用ビームライン：BL02B1

⑤ 実験結果

本実施課題の目的は，有機伝導体 θ -(BEDT-TTF)₂CsM'(SCN)₄M=(Zn,Co)の巨大非線形伝導と電荷秩序の局所構造との関係を電流通電中の精密構造測定によって明らかにすることである。

この物質は，3桁におよぶ巨大な非線形伝導を示す。図1(a)は，この物質と標準抵抗の直列回路に直流電圧を加えたときの抵抗である。6.3 V付近で2桁にも達する急激な抵抗の減少が見られる。驚くべきことに，同じ電圧で大きな交流が発生している（図1(b)(c)）これはインバータ効果（直流—交流変換）がバルクの単結晶の内部で起こっていることを示す。これは，単一物質でありながらサイリスタ素子と同じ機能を持っていることを示している。

サイリスタ素子とは，P型とN型の半導体を4個組み合わせたものである。通常抵抗ではオーム則により電流に比例して電圧が増加するのに対し，サイリスタ素子ではPN界面の影響によって，電流を増加する途中で電圧が減少する負性抵抗領域が存在する。このため，ある範囲の電圧に対しては安定な電流が複数存在し発

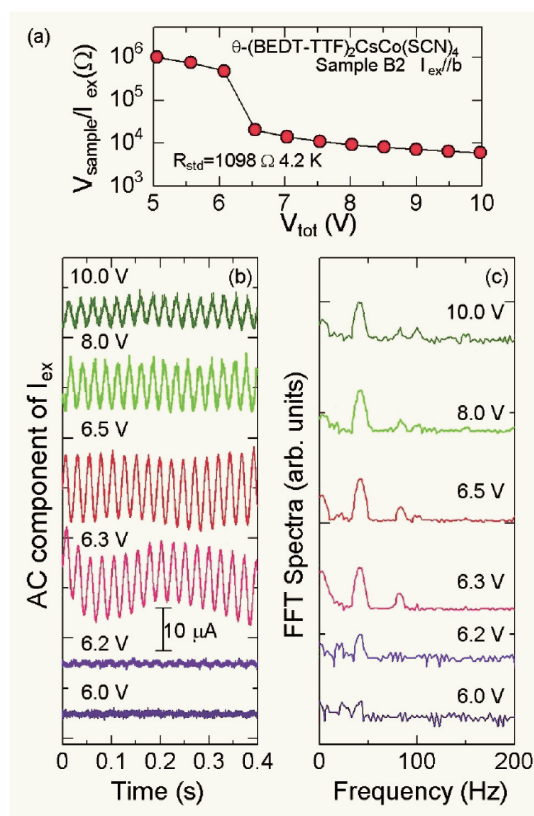


図1 非線形伝導とインバータ動作

振する。確かに、この物質は図2のようにサイリスタと同様の負性抵抗領域を持つ電流-電圧特性を示しており、まさに有機サイリスタ(organic thyristor)となっているのである。換言すれば、この物質は自然が創った電子部品であり、微細加工なしでデバイスとして動作する。この稀有な自然製電子部品に、負性抵抗が生じてインバータ動作を起こすメカニズムを明らかにすることが、本実施課題の目的である。

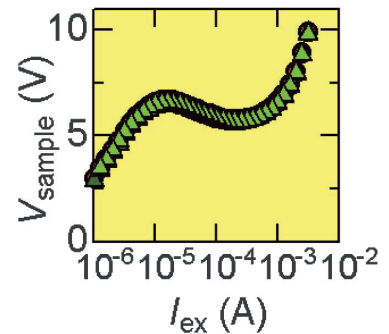


図2 負性抵抗特性

本物質では 130K 以下で、2倍と3倍周期の電荷の短距離秩序が成長し、50K 以下ではその内の2倍周期の電荷変調が優勢になることが、本研究グループの X 線測定によって明らかにされてきている。図3に低温での回折強度のプロファイルを示す。 q_2 は伝導面内での2倍周期の電荷変調に起因する回折信号である。プロファイル幅に反映されるように相関長が約 100 Åの短距離秩序である。挿入図に2倍の電荷秩序のパターンを示した。白四角は電荷を持つ BEDT-TTF 分子、黒四角は持たない BEDT-TTF 分子に対応する。 q_2 強度の増加と電気抵抗の上昇と非線形伝導とが同じ 50K 以下で観測されることから、2倍周期の電荷変調が非線形伝導、さらにはサイリスタ動作と関わっている可能性は強い。

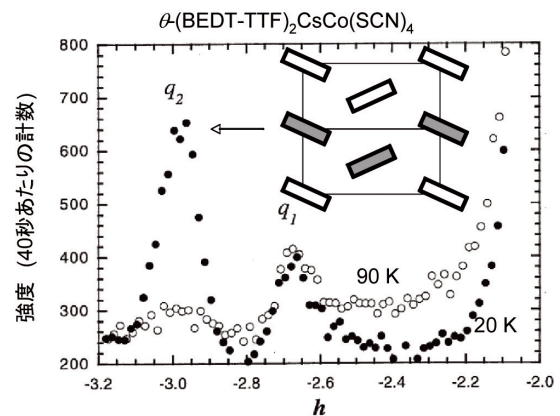


図3 2つの電荷秩序 q_1 と q_2 の共存

さらに、本物質では、2倍と3倍周期の電荷変調が図3のように「共存」している。この共存は良質の試料でも観測されるので乱れによるものではなく、本質的な不均一である可能性が高い。右図は、本質的な不均一の模式図(Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 277202)である。本物質に置き換えてみると、この図の赤が2倍周期で緑が3倍周期と対応するであろう。全体としては赤と緑が競合し、赤の相でも緑の相でもない状態である。しかしすべての場所が赤か緑で塗り分けられており、この中の電子は短距離秩序を感じている。

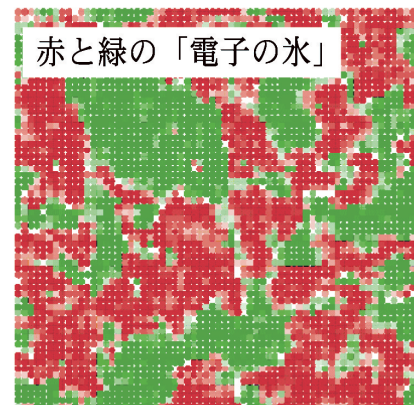


図4 本質的な不均一

本質的な不均一は、固体中の電子が熱力学的相転移を経由せずに自己組織化した状態であり、電子はナノスケールの階層性を持つ。最も重要な点は、これが外場と結合することによって、1電子描像の予想を超える巨大応答が生じることにある。本研究の対象である θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsM'(SCN) $_4$ では、外部電流と結合した不均一な電荷秩序が巨大な非線形伝導現象を引き起こしている可能性もある。

このため本課題では、巨大非線形伝導が発現する 20K 以下で、電流を流して伝導度の変化を観測しながら、2倍変調や3倍変調に起因する散漫散乱の強度変化や半値幅を観測し、非線形伝導が起こっているときの電荷の空間分布を明らかにすることを試みた。測定は7軸回折計と極低温冷凍機が備えられている BL02B1 で 12K の低温で 14.9keV の放射光を用いて行った。試料に電流を流した状態での回折信号を観測するために、図5の

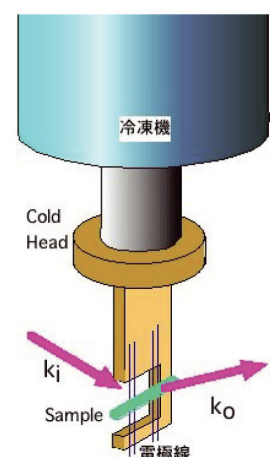


図5 クライオスタット

ようなクライオスタットを使用した。S/Nを上げるために、配線や試料ホルダーには放射光は照射されないように端子間隔を広げ、コの字型の試料ホルダーを使用している。

図6は電流を通電した状態での2倍周期(図6(a))と3倍周期(図6(b))からの散漫散乱の強度プロファイルである。図では指数 k 方向のプロファイルを表示しているが、これは伝導面間方向に対応する。 k 方向にピークを持つことから2倍周期の電荷変調は伝導面間で短距離相関を持つ。一方、3倍周期の電荷変調は伝導面間で相関を持たない。

電流を流すとともに、2倍周期の変調構造を反映する散漫散乱強度が減少する(図(a))。これは低温で優勢であった2倍周期の電荷秩序が電流により溶けていくことを示している。いわば、これは電子の氷(電荷秩序)が電流によって溶けたことを示している。伝導特性と考え合わせると、この2倍の電荷秩序の溶解が巨大非線形伝導やサイリスタ動作の主たる原因と考えることができる。この成果は Nature 誌に An organic thyristor, 437, 522-524 として掲載され、NHK(全国版)を含め多くの報道機関によって世界に発信された。

さらに電子の氷の溶解過程を観測するため時分割計測系を作成し、測定を行っているのでその結果を報告する。図7に示すように、計測回路は基本クロックからのタイミング信号によりパルスカウンタを動作させ、これをパルス電流源のトリガーとして使用する。また測定用カウンタをパルス信号に同期して、遅延時間を加えながらオープン・クローズさせる。このことにより、パルス電流に対しての遅延時間 T_D と検出パルス幅 W_D に自由に選べる。

BL02B1において18keVの放射光を用いて回折実験を行った。試料は $0.1 \times 0.1 \times 4\text{mm}^3$ の $\theta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{CsZn(SCN)}_4$ 単結晶を用い、前述のヘリウム冷凍機を用いたクライオスタットにより9Kに冷却した。また試料に c 軸方向へ50ミリ秒のパルス電流を間隔は4秒で繰り返し流しながら測定を行った。図8に示すように、三種類の時間領域に区分して回折強度を積算した。電流開始を0とすればAは0-25 msec, Bは25-50 msec, Cは250-275 msecに計測している。時分割測定は、パルス電流による散漫散乱 q_2 強度(2倍の電荷秩序)と Bragg 反射の回折角(格子定数)の変化に注目して行った。

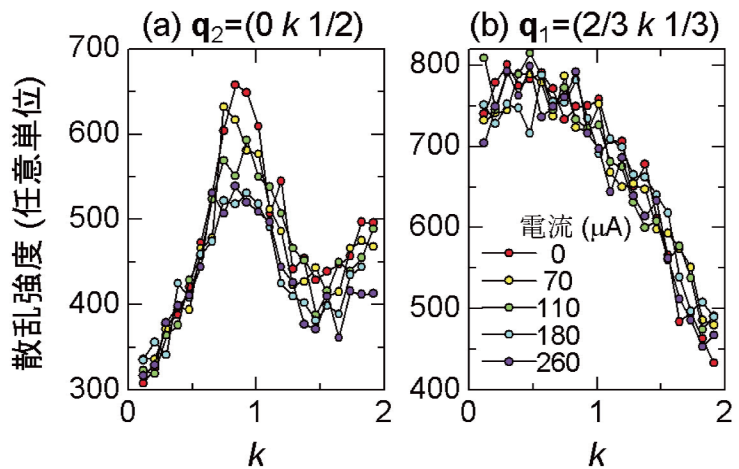


図6 直流電流下での q_2 散漫散乱強度の抑制

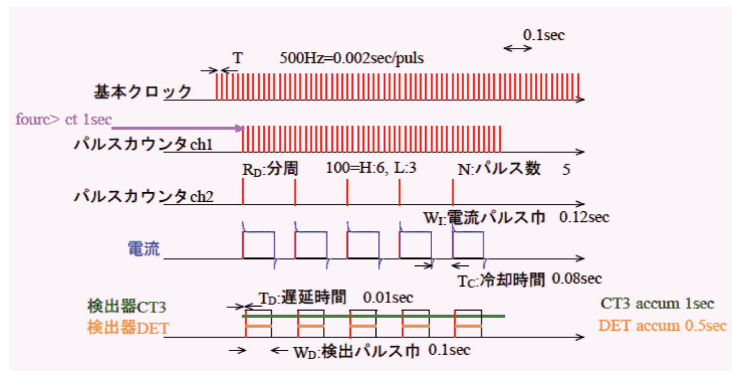


図7 時分割計測の概念図

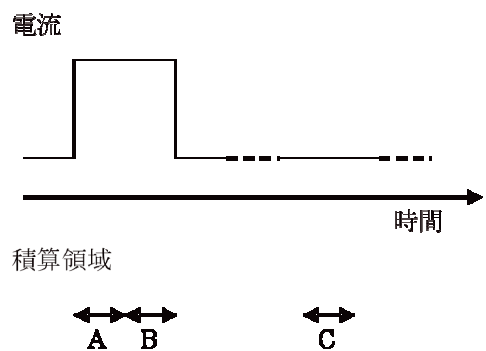


図8 測定シーケンス

図9に q_2 の散漫散乱強度のパルス電流量による変化を示す。パルス電流を用いた今回の実験でも、電流量の増加による散漫散乱強度の減少が見られた。従って散漫散乱強度の減少、言い換えれば電子の氷の融解は、電流によるジュール熱効果ではなく、電流そのものの効果であると考えられる。また、電流パルス前半部(A)と後半部(B)では、この強度変化に差異が認められ、電子の氷の融解には数十ミリ秒の時間を要することがわかる。

図10には8mAのパルス電流を流してのA、B、C領域での(0 2 8)反射、(16 0 0)反射の回折角の変化を示した。(0 2 8)反射ではパルス電流による低角側へのシフト、つまり格子定数の伸張が見られた。驚くべきことにこの効果はパルス電流を流すのを止めたCにおいてさらに進行している。しかし(16 0 0)反射においてはこのような変化は見られず、パルス電流による格子の伸張はきわめて異方的であることがわかる。

上記の本実施課題で得られた実験結果によって、負性抵抗の原因は電流による2倍周期の電荷秩序の融解であることが確定したと考えている。しかし、この物質では予想外の巨大な格子伸張が生じており、これがサイリスタ素子の自励発振に影響を及ぼしている可能性がある。

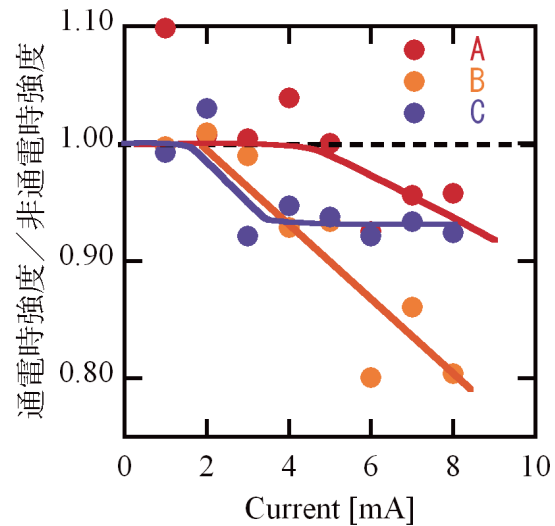


図9 q_2 散漫散乱強度の経時変化

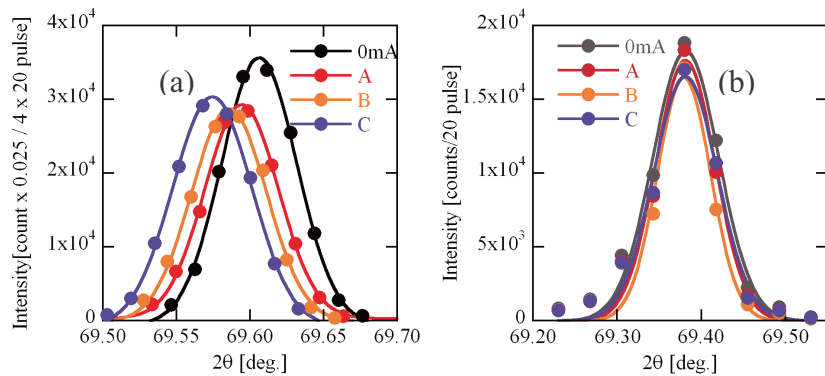


図10 パルス電流による回折角の変化

(a) (0 2 8)反射 (b) (16 0 0)反射