

# 強相関電子系有機結晶の非線形伝導とスピン依存伝導

物質・材料研究機構

山口尚秀

BEDT-TTF 分子からなる層状有機結晶(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X は、超伝導、電荷秩序、スピン液体、ゼロギャップ状態(グラフェンに類似)など多くの興味深い性質を示す。この結晶は BEDT-TTF の層と X の層が交互に積層した構造を持つ。ここで X はマイナス価の閉殻陰イオンとなり、X の層は絶縁体である。一方、BEDT-TTF の層では、隣り合う BEDT-TTF の HOMO(最高被占分子軌道)の間に 0.1 eV 程度の移動積分があり、これによってバンドが形成される。このバンドは 3/4 フィリングのため金属とならず、確かに  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> は金属(低温で超伝導)である。しかし、多くの(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X は絶縁体であり、これは電子間クーロン相互作用によるものだと考えられている。

例えば、 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl はオンサイトクーロン相互作用によるモット絶縁体だと考えられている。この結晶では、BEDT-TTF 分子が二量体を組み、実効的に 1/2 フィリングのバンドを持つ。一方、 $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MZn(SCN)<sub>4</sub> (M=Cs, Rb)の絶縁体特性は、基本的には電荷秩序(電荷不均一)の形成によるものだと考えられている。[1,2] 電荷秩序は、電荷(ホール)が1BEDT-TTF サイトおきに局在した状態で、隣接電子間クーロン相互作用まで考慮した拡張ハバードモデルによって実現が予想される。

$\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CsZn(SCN)<sub>4</sub> の非線形伝導(4.2 Kにおいて面内伝導度が2桁程度変化)が稲垣らによって最初に報告された。[3] われわれは非線形伝導の機構を調べるために、より低温における電流電圧特性を 10<sup>-13</sup> A までの低電流領域で精密に測定した。これにより次のことがわかった。低温において、電流電圧特性は広い電流範囲でべき乗則に従う。例えば、M=Cs では 0.3 K において電流は電圧の 8.4 乗に比例する。電流電圧特性は、電圧極性に対しほぼ対称的で、ヒステリシスもほとんどない。温度の上昇とともにべきが小さくなり、低電圧領域に線形の部分が現れる。M=Rb は冷却速度によって 200 K 以下の振る舞いが異なるが、急冷徐冷どちらの場合も M=Cs と似た電流電圧特性を示す。非線形伝導が見られる温度および電場は、M=Cs, M=Rb(急冷)、M=Rb(徐冷)の順に大きくなる。ただし、べき乗則電流電圧特性のべきの温度依存性は  $T/\Delta_0$  でおおむねスケールする。ここで  $\Delta_0$  は、低電圧の線形伝導領域で測定した伝導度の温度依存性から得られる熱活性化エネルギーである。(  $\Delta_0/k_B=24$  K (M=Cs), 410 K (M=Rb;急冷), 1010 K (M=Rb;徐冷) ) また、モット絶縁体  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl においても同様の非線形電流電圧特性、べきの温度依存性が見られた。これらの結果は、電荷秩序系の M=Cs,Rb およびモット絶縁体  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl の非線形伝導が同じ起源を持つことを示唆している。

われわれは、モット絶縁体あるいは電荷秩序の背景に励起された電子ホール束縛対が、電場によって解離し電流に寄与するという機構で非線形伝導を説明した(図 1)。この機構によれば、電流電圧特性は電子間クーロン相互作用の距離依存性を反映する。観測された電流電圧特性は、電子間クーロン相互作用が 2 次元的で 10 BEDT-TTF サイト以上にわたる長距離クーロン相互作用であることを示している。[4] また、M=Cs の低温極限の比誘電率が面内方向で 1000、面間方向で 10 と大きな異方性があることを観測した。これは、BEDT-TTF 面内のクーロン相互作用が 2 次元的なもの

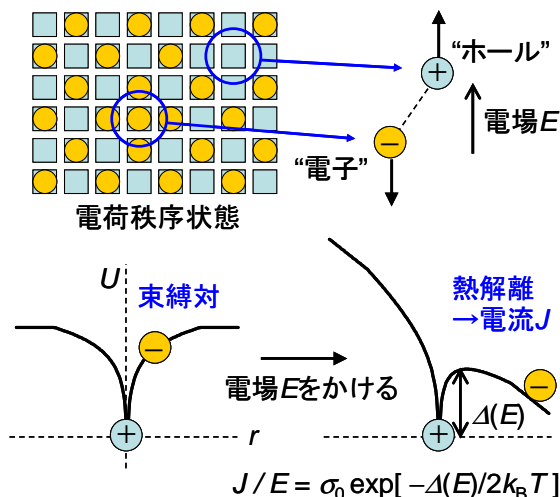


図 1 電荷秩序状態における非線形伝導

であることを示しており非線形伝導の結果と一致する。また、面内誘電率の温度依存性も、電子ホール対の分極によって定性的に説明できる。

さらに、 $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MZn(SCN)<sub>4</sub> (M=Cs, Rb)が特異かつ大きな正の磁気抵抗を示すことを見出した(図2(a))[5]。例えばM=Csでは、0.1 K、17 Tにおける磁気抵抗比は10000%程度である。電流電圧特性は非常に大きな非線形性を示すにもかかわらず、磁気抵抗は電圧に依存しない。また、伝導は2次元であるが、磁気抵抗効果は磁場の方位によらず、縦磁気抵抗と横磁気抵抗のどちらの配置においても同様に見られる。このことは、この磁気抵抗が電子の軌道効果によるものではなく、電子のスピンの関連した効果であることを示唆する。ただし、スピンに依存した伝導現象はMnなどの磁性元素を含む系において見られることが多いが、これらの有機結晶は磁性元素を含まない。また、磁気抵抗が(磁場  $B$ )/(温度  $T$ )の簡単な関数で書き表せることがわかった(図2(b))。たとえば、 $\sigma(B)/\sigma(B=0)=1/[1+(\mu_B B/2k_B T)^2]$  ( $\sigma$ :伝導度)のように書ける。

この磁気抵抗の起源についてわれわれは次のように考えている。これらの有機結晶では低温において、BEDT-TTFのHOMOを単独で占有する電子は、隣のBEDT-TTFの同様の電子とスピンシングレットを組んでいる。ただし、少数(1%程度)の局在常磁性スピンが残っており[2]、電荷秩序のドメイン境界においてスピンシングレットの組み残りとして存在しているのではないかと考えている。解離して自由になった電子が局在スピンのサイトを通るとき、両者のスピンの向きがそろっていればパウリの原理によりそのサイトに入ることはできない。高磁場ほどスピンの揃った伝導が阻害されることによって正の磁気抵抗が生じると考えている。より長距離の電荷秩序を示すドメイン境界が少ないと考えられるM=Rbで、M=Csに比べ小さな磁気抵抗が見られることもこの解釈と矛盾しない。また、磁気コンダクタンスは低温では非線形電流領域で測定しているが、上記のように  $B/T$  でスケールする。このスケールリングは、その機構によらず、電子系の温度がサンプルホルダの温度からずれていないこと、すなわち、非線形伝導がジュール発熱によるものではないことを示唆している。

本研究は、木俣基、裕香織、寺嶋太一、宇治進也、高野義彦(以上、物材機構)、鴻池貴子(物性研)、小林恵、山本浩史(以上、理研)の各氏との共同研究です。

[1] H. Mori et al. Phys. Rev. B **57**, 12023 (1998); Nad et al. Phys. Rev. B **76**, 205101 (2007); Chiba et al. Phys. Rev. B **77**, 115113 (2008), and references therein.

[2] T. Nakamura et al., J. Phys. Soc. Jpn, **69**, 504 (2000).

[3] K. Inagaki et al., J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 3364 (2004); F. Sawano et al., Nature **437**, 522 (2005).

[4] T. Yamaguchi et al. Phys. Rev. Lett. **96**, 136602 (2006).

[5] T. Yamaguchi et al. Phys. Rev. Lett. **98**, 116602 (2007).

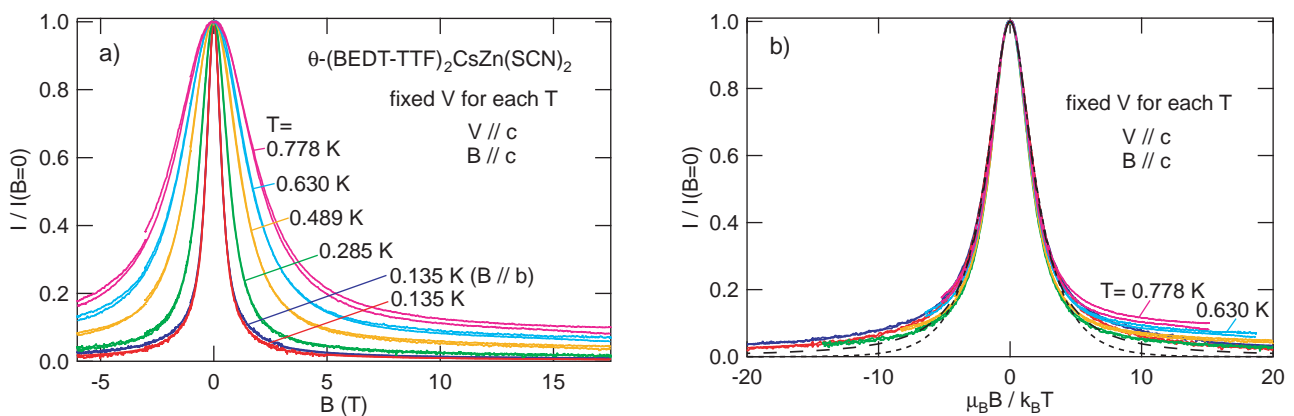


図2 (a) 一定電圧  $V$  をサンプルに印加したときの電流  $I$  の磁場依存性。電流はゼロ磁場の値で規格化している。(b) 同じデータを  $\mu_B B/k_B T$  に対してプロットしたもの。異なる温度のデータが、同一曲線にのる。点線は  $I(T,B)/I(T,B=0)=[\cosh(\mu_B B/k_B T)]^{-1/2}$  を表し、破線は  $I(T,B)/I(T,B=0)=1/[1+(\mu_B B/2k_B T)^2]$  を表す。