# 長期利用課題報告

電流で溶ける電子の氷: 有機サイリスタの非線形伝導と構造

早 稲 田 大 学 先 進 理 工 学 部 寺崎 一郎 岡山大学大学院 自然科学研究科 野上 由夫

1.はじめに

唐突な書き出しで恐縮だが、現代科学における重 要な未解決問題は何だろう。

ハイテク、ナノテク全盛の今日、新規問題の探索 よりは、ともすれば我々は蓄積が生かせる専門分野 の改良や向上に眼を向けがちである。しかし科学に は、まだまだ未解決の問題が数多く残っている。

2005年Scienceは、その創刊125周年にちなみ、自 然科学の125の未解決問題を掲載した<sup>[1]</sup>。宇宙は何 からできているのか、究極の統一理論はあるか、超 伝導体の転移温度はどこまで上がるのか、人間は何 歳まで生きられるのか・・・などなど。みなさんは どうお考えだろうか。各々が日々取り組んでいる専 門を離れて、このようなことに思いを馳せるのもた まにはよいだろう。

残念ながら、125の問題の中に「非平衡統計力学」 はとりあげられていない。これは、熱平衡や不可逆 変化という概念がわかりにくいことを反映してい る。加速度やエネルギーは、たとえ話を使うと子ど もにも明快に理解できる。しかし、熱機関やエント ロピー増大則は研究者を目指す者でさえ、なかなか 取っ付きにくい。実際、カルノーやボルツマンは、 学説の真価を学界に理解される事なく不遇にこの世 を去った。著者の一人は、中学生の頃、生物は『負 のエントロピー』を食べて非平衡状態を保つという 学説を読み衝撃を受けたが、その意味を理解できた とは言い難い。

Scienceの125もの未解決問題のうち、半数以上が 生物・生命に関連しており、生物が典型的な非平衡 系であることを考えたとき、指摘されなかった未解 決問題の重要性に気がつく。生物科学の根本的な理 解のためには「非平衡統計力学」の深化は避けては 通れない。熱や粒子の定常的な流れがあるマクロな 系は非平衡系の典型である。それがどのようにミク ロな量と関係づけられるかという問題は、最初にボ ルツマンによって考察され、統計力学の黎明期から その重要性はすでに認識され、議論点ともなってい た<sup>[2]</sup>

非平衡統計力学における揺動散逸定理<sup>[3]</sup>は我国 が誇るノーベル賞級の成果である。これは平衡から わずかに離れた領域の線形応答を定量的に記述でき る優れた理論であり、非平衡を特徴づける散逸量が 熱平衡状態の熱力学変数のゆらぎとフーリエ変換で 結びつけられるという美しい形式を持つ。この定理 は、記述している非平衡系が、ある平衡状態へ向か って緩和しているときに成り立つ。

しかし、緩和以外の非平衡系は未解決のまま残さ れている。自然科学は、自然の精緻な観測と分析に よる定式化とその理解により発展する。非平衡統計 力学を更に発展させるためには、本質的な非平衡現 象を詳細に観測する必要がある。しかし、非平衡系 である流体や生体の観測結果を分析し定式化するこ とは容易ではない。我々は発想を少し変え、生体系 のミニマルモデルを固体中の非平衡な電子に求め た。固体中の電子には、電流、電場という非平衡状 態を生み出しえる基礎量があり、その振る舞いを物 理学の知見に基づいて分析し定式化可能であるから である。さらには、その電気・磁気特性を利用し新 規な機能性素子を作り出すという夢も抱いているか らでもある。

#### 2. 有機サイリスタ

本稿で取り上げる有機サイリスタは、電子系が本 質的な非平衡現象を示す稀有な例である<sup>[4,5]</sup>。この 物質については数年前に、本誌で報告させていただ いた<sup>[6]</sup>。また、他誌にもいくつか解説記事を書かせ ていただいた<sup>[7,8]</sup>。本稿では、それらの記事以降に SPring-8で行われた研究を中心にその面白さを平易 に解説しよう。具体的な成果を3節で示す前に、こ こではその前提となる予備知識を簡潔に紹介する。

有機サイリスタは  $\theta$  -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CsZn(SCN)<sub>4</sub> という化学式で表される分子性導体である[9]。そ の構造は、図1(a)に示すようにBEDT-TTF(ビス エチレンジチオ・テトラチアフルバレン)分子がス タックした伝導層が、CsZn(SCN),層と交互に積層 した層状物質である。Cs、Zn、SCNはそれぞれ+1、 +2、 - 1価であり、BEDT-TTFの形式価数は+0.5と なる。すなわち2分子あたり+1個のホールが存在 し、自由キャリアとしてBEDT-TTF分子の分子軌 道を伝導して電気を運ぶ。化学式の前に書かれたギ リシャ文字θはBEDT-TTF分子のパッキングの仕方 を指定しており、 $\theta$ 型は図1(b)に示すような配置 である。BEDT-TTF分子を一つの原子に置き換え ると、θ型は箱に詰められたタバコを上から見たよ うな構造となり、物性物理学や統計力学で精力的に 研究されている「三角格子」と等価になる。

有機サイリスタの中を運動するホール同士には強 いクーロン斥力が働き、ホールは互いの距離を等間 隔に保って低温で凍結する。この「電子の氷」は、 電荷秩序とか電荷整列と呼ばれる電子相のひとつで ある<sup>[10]</sup>。有機サイリスタの場合、2分子に1個の ホールが存在するので、各格子点に白黒の碁石を交 互に置いて得られる模様が電荷秩序である。ところ が三角格子では、単位胞の中で白か黒のどちらかの 碁石が必ず1つ多くなる。これが、四角格子ならば 交互に白黒の碁石を置いた状態が安定となる。世間 の三角関係と同じく、固体の中の三角関係もきれい には解けない。その結果、様々なパターンの電荷秩 序がエネルギー的に拮抗する<sup>[11,12]</sup>。

先行研究によって、有機サイリスタでは2つの波 数q<sub>1</sub>=(2/3,0,1/3),q<sub>2</sub>=(0,0,1/2)で指定される 2種類の電荷秩序が低温で共存することがわかって いた<sup>[13]</sup>。図2(a)にそのデータを示す。20 Kにお けるX線回折パターンに明瞭な2つのピークが観測 されている。その半値幅から見積もられる秩序のサ イズは10 nm程度であり、より温度を下げても2つ のピークが一つになることも、幅が狭くなることも ない。このことは2種類の電荷秩序がナノスケール で混ざりあいながら共存していることを示唆してい る。実際、この系の帯磁率や比熱といった熱力学量 にはほとんど異常が見られず、電荷秩序の共存状態 は熱力学的な相転移を経由せずに実現した、ガラス のようなやや不安定かつ非平衡な状態である。

このq<sub>1</sub>とq<sub>2</sub>が共存した状態で電流を流すと、q<sub>2</sub>ピ ークだけが抑制される。その様子を図2(b)(c)に示 す<sup>[5]</sup>。電流は電子(ホール)の流れにほかならな いから、この結果はq<sub>2</sub>型の電子の氷が電流によって 融解したように見える。冬の寒い日に、池の水は凍



図1 有機サイリスタθ(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CsZn(SCN)<sub>4</sub>の結晶構造。(a)層状構 造、(b)BEDT-TTF層(伝導層)の中でのBEDT-TTFのパッキング配置。



図2 有機サイリスタの低温X線散漫散乱。(a)20 Kにおける散漫散乱。q<sub>1</sub>、q<sub>2</sub>で指定される2つの電荷秩序からの 散漫散乱が同時に観測されている。横軸は、a\*c\*平面(BEDT-TTF層の面内方向)で2つの散漫散乱を結ぶ方 向の逆格子位置を表す。(b)q<sub>2</sub>散漫散乱の依存性。(c)q<sub>1</sub>散漫散乱の電流依存性。(b)(c)の横軸は、b\*軸 (BEDT-TTF層の面間方向)の逆格子位置を表す。q<sub>2</sub>が面間方向にもピークを持つのに対して、q<sub>1</sub>は面間方向に ほぼフラットな強度を持つ。このことは、前者が擬3次元的な短距離秩序、後者が2次元的な短距離秩序を示 している。

るが、川の水は凍らない。水道管の凍結を防ぐため に少しだけ蛇口をゆるめておくという、北国では必 須の知恵はこの経験に由来する。図2の結果は、水 と同じことを電子が見せたのではなかろうか。そし てそれは、電子が示す本質的な非平衡現象ではなか ろうか。

電流によるq2型の電荷秩序の抑制は、電気伝導にも 大きな影響を及ぼす。やはり先行研究で、q2型の電荷 秩序が系の金属 - 絶縁体転移と関連していることが わかっており、q2とともに抵抗率は急上昇する<sup>[9]</sup>。 したがって、電流を印加することでq2の成長が抑え られるならば、この物質の抵抗率は電流とともに急 激に低下する非線形伝導を示すはずである。実際、 そのような巨大な非線形伝導が実験で観測できる。 図3に有機サイリスタの抵抗V<sub>sample</sub>/I<sub>ex</sub>および電圧 V<sub>sample</sub>の電流依存性を示す。この電圧 - 電流特性



図3 有機サイリスタの4.2 Kにおける非線形伝導。抵 抗と電圧降下の電流依存性。

がサイリスタ素子のそれと同じ形なので、我々はこの物質を有機サイリスタと呼んだ。

3. SPring-8が明らかにした新現象

さて、既に述べたように、有機サイリスタの研究 は、「流れる電子がどのようにして電子の氷を溶か すのか」を明らかにすることに集約される。我々は SPring-8の長期利用課題「共存する電荷秩序が作る 機能と構造」として、BL02B1の7軸回折計を武器 にこの問題に挑んだ。BL02B1は、単結晶のX線回 折実験を行うステーションである。X線振動写真を 撮影する大型湾曲IPカメラと7軸回折計が設置され ている。ここでは、単結晶構造解析と並び、単結晶 試料の逆格子空間内の超格子構造の解析や、あるい は高エネルギーX線を用いた回折実験による材料評 価などが行われている。SPring-8の中にある回折計 としては汎用性の高い測定装置群である。

図4にその測定セットアップの一例を示す。試料 マウントの周辺については文献[6]を参照いただ きたい。SPring-8は大変な高輝度光源である。この ため、計測効率が悪いと有機物の放射線ダメージは 深刻になる。これを回避するために検出器には PILATUS(pixel apparatus for the Swiss Light Source)<sup>14]</sup>と呼ばれる2次元デテクタを実装し、 複数のブラッグ反射を含む領域を同時計測してい る。また電流の効果を見るために、ミリ秒オーダー の時間分解測定を行い、q<sub>1</sub>、q<sub>2</sub>、ブラッグ反射の強 度を時間、電流、温度の関数として精密に計測した。 本研究で使用したBL02B1の7軸回折計は、逆格子 空間の測定精度は格子定数のppmオーダーの変化を とらえられる分解能を持ち、ブラッグ反射の10000



図4 SPring-8のBL02B1にセットアップされた実験装 置の一例。

分の1にも満たない散漫散乱を検出できる高いSN 比を持つ。この特徴は、本研究の実験で存分に活か された。

まず我々が取りかかったことは図2、3の結果が単 なるジュール熱では決して説明できないことを明ら かにすることだった。「試料の抵抗を測定する時に、 決して大きな電流を流してはいけない。」我々は厳 しくそう教えられてきた。大きな電流を通電すれば ジュール熱による自己発熱が生じ、望まない温度上 昇が試料に生じる。当然、電荷秩序は温度が上がっ ても消失するので、自己発熱が深刻な場合は電流の 効果は単に試料の温度を上げただけのことで新発見 でも何でもない。有機サイリスタは4 K付近の低温 領域で動作するので、わずかな熱量で簡単に試料温 度は上昇し得る。我々は注意深く自己発熱の効果を 見積り、複数の方法で温度上昇の上限を調べた。そ の詳細は多分に専門的なので本稿では省略するが、 自己発熱の影響は、電流そのものによる効果よりも ずっとずっと小さいことがわかった。興味ある読者 は文献[15,16,17]を参照されたい。

次に我々は、電流によるqっピークの抑制が本質的 な非平衡現象であることをはっきりと示すために、 周辺物質であるθ-(BEDT-TTF),RbZn(SCN),に 注目した。この物質は、190 Kでq2型の電荷秩序転 移を示し絶縁体となる<sup>[9,10]</sup>。この転移が1次転移 であることを利用し、転移温度付近を急冷すれば、 過冷却状態を作ることができる。この状態は、様々 な点で有機サイリスタで実現しているq<sub>1</sub>、q<sub>2</sub>の共存 状態と類似しており、比較により知見を深める事が できる。図5にその様子を示す<sup>[18]</sup>。2種類の電荷秩 序q1'=(1/3,0,1/4)とq2が同時に観測されている。 この共存状態においては、自己発熱は安定相である q<sub>2</sub>の成長を促進させ、電子の流れはq<sub>2</sub>を抑制する方 向に働く。有機サイリスタの場合には、両者がとも にqっを抑制する方向に働いたのと対照的であること に注意してほしい。実際の測定では、明らかにq<sub>2</sub>ピ -クは電流で抑制されている。これはジュール熱に よるq<sub>2</sub>相の成長に打ち勝って、電子の流れがq<sub>2</sub>相を 壊していることを示している。我々が予想したよう に、この現象は本質的な非平衡現象であると思って よさそうだ。

3番めの成果は、電流によって結晶の体積を変化 させたことである。これは通常の圧電材料が電圧に よって駆動されることと対照的である。もちろんそ のしくみも全く異なっており、次のようなものであ



図5 周辺物質θ(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub>の急冷相 の100 KにおけるX線散漫散乱。q<sub>1</sub>'、q<sub>2</sub>で指定され る 2 つの散漫散乱が観測され、電流とともにq<sub>2</sub>散乱 が減少している。挿入図に、電圧降下とq<sub>2</sub>散乱強度 の電流依存性を示す。

る。ホールが電荷秩序を形成して凍結すると、さら にクーロン斥力を下げようとしてわずかに回転す る。したがって、電流によってq<sub>2</sub>が抑制されるなら ば、分子の回転もまた抑えられる。

我々はブラッグ反射が電流によってどのように変 化するかを精密に測定した。図6にa軸長、c軸長の電 流による変化を示す。 両方の軸ともに電流量とほぼ 線形に変化していることがわかる。この結果は、有 機サイリスタの体積が電流で変わることを示してい る。体積は代表的な熱力学量であり、それが電流と いう非平衡量の関数で書けるということは、電流を 変数とする「自由エネルギー」のような量の存在を 我々に予感させる。ちなみに、電流による軸長の変 化は巨大である。たとえば、4 mAの電流の印加に対 して電圧降下は0.5 V程度であるが、このときのc軸 長の変化0.1 pmは、1 V/cmあたりの歪み L/Lが 100ppmであることを示す。この値は典型的な逆圧 電効果の数千から数万倍の大きさである。典型的な 圧電材料であるPZTの圧電定数は10<sup>-10</sup> m/Vのオー ダーであるから、1 V/cmで L/Lは0.01ppmしか変 化しない[19]。このような大きな値がなぜ得られた のかといえば、電流で電子相そのものを制御したか らである。圧電材料では、外部電場の方向に相対的 に強誘電ドメインの割合が伸長することで歪みが生

じる。電場は、強誘電相そのものを作り出している わけでは決してない。

4番めの成果は、q2ピークやブラッグ反射の時間 変化の計測である。図7に観測結果の一例を示す。 q2ピークもブラッグ反射も電流の印加直後から変化 している。この図の場合、ブラッグ反射は、いま計 測している領域から逃げてゆく方向に動いたため強 度が減ったように観測されている。その時間依存性 には、印加直後10 msまでの急速な変化とそれに続



図6 格子定数の電流依存性。測定温度は10 K。



図7 q。散漫散乱およびブラッグ反射の電流印加にとも

く200 msまでの緩慢な変化が見て取れる。直感的には、前者が電荷秩序の融解、後者が分子の回転の解消に対応しているように見える。一方、電流を切ったときの回復過程に注目すると、その緩和は遅い緩和しかないように見える。少し専門的になるがボルツマン方程式に基づく電気伝導理論では、電場を加えた時の緩和と切ったときの緩和は同じ緩和時間を持つ。これは、波数pからqへの散乱とqからpへの散乱が時間反転の対称性を持つという仮定(微視的可逆性の仮定)に基づく<sup>[2]</sup>。逆に言えば図7の結果は、この現象ではその仮定が破れていることを示唆しており、本質的な非平衡性の一側面を表していると言える。

## 4. メカニズムの解明

前節でみたとおり我々は、電流によるq<sub>2</sub>ピークの 抑制が本質的な非平衡効果であって、電流が良い制 御変数であることを実験的に明らかにした。鯵坂ら は、昨年この現象をよく説明する非平衡相転移の理 論を提案した<sup>[20]</sup>。理論の詳細な解説には高度な場 の理論を必要とし、本稿の範囲を越える。ここでは その結果だけをかいつまんで紹介しよう。

いま、左右2つの熱浴にはさまれた電気伝導体を 考える。電流を左から右に流すということは、左の 熱浴からホールを右の熱浴から電子を注入すること に対応する。正味の電荷の増分はゼロだが流れがあ るという状態である。鯵坂らは、伝導体として電荷 秩序相(正確には電荷密度波相またはパイエルス転 移相)を考え、過剰に注入された電子とホールによ ってどのように電荷秩序ギャップが変化するかを、 ギャップが満たす運動方程式の解として調べた。

計算の結果を定性的に述べると以下のようにな る。ギャップの大きさは、ギャップ以下のエネルギ ーに凝縮した基底状態電子と、ギャップの上に熱励 起された電子・ホール(準粒子)の相互作用で決ま る。転移温度近くではギャップがほとんどゼロです べての電子は準粒子として存在する。一方、絶対零 度近くでは、ギャップは成長しほぼ一定値をとり、 準粒子はほとんどいない。もしも低温において過剰 に準粒子が注入されたなら、ギャップの上の準粒子 にとっては、あたかも温度が高くなったように感じ るだろう。そこで、ギャップは準粒子の過剰な数と バランスするように小さくなる。過剰に注入される 準粒子の数は電流に比例するから、電流とともにギ ャップは小さくなるはずである。



図8 非平衡相転移の理論との比較。電荷秩序のエネル ギーギャップを電流の関数として示す。実線は理論 曲線、●は非線形抵抗から求めたギャップ、▲は q<sub>2</sub>ピークの積分強度の平方根に対応する。

図8に理論計算と実験結果の比較を示す<sup>[21]</sup>。紙面 の都合でここでその詳細は述べないが、抵抗率の温 度依存性から見積もることができる活性化エネルギ ーを電流を変えながら測定すると、図の●印で示 したデータを得ることができる。またq<sub>2</sub>ピークの積 分強度の平方根を▲印を同時にプロットした。2 つのデータは比較的よい一致を示している。理論は 何らかの相転移を仮定しているから転移温度を持っ ているが、実験には明確な転移温度がない(2つの 電荷秩序の共存状態によって熱力学的相転移はな い)ので、これをパラメータとしてデータをフィッ トした。実験と理論との整合性はよい。

以上の結果から、「流れる電子がどのように電子 の氷を溶かすのか」の答えは次のようになろう。こ の電子の氷においては、秩序の強度(直感的には氷 の大きさやできかた)は準粒子との相互作用で決ま る。水の結晶の場合は体積分率がX線の散乱強度に 比例しているのに対して、電荷秩序の場合は秩序の 強度の自乗と体積分率の積に比例する。電流は準粒 子を過剰に生成する効果として秩序の強度を低下さ せることによってq2の散乱強度を抑制する。

#### 5.まとめにかえて

本稿では、有機サイリスタで見られる非平衡状態の物理を平易に解説した。電荷秩序という電子相が、

どのように電流によって抑制されるかをSPring-8で の精密測定、非線形伝導、非平衡統計理論から調べ た。そしてこの系が、非平衡相転移の例としてよく 記述できることを見出した。非平衡統計力学の進歩 には、典型物質が不可欠である。ちょうど平衡状態 の熱・統計力学が理想気体を典型物質として完成し たように。有機サイリスタがそのような物質、ある いはそのような物質に行き着くきっかけとなる物質 となればと信じ、研究を進めたい。

とはいえこれで、すべてが明らかになったという わけではない。有機サイリスタにおける2つの電荷 秩序の共存状態、電荷秩序のナノサイズドメインが ガラス状に凍結した状態がどのようにこの非平衡現 象に関係しているのかはまだ明らかになっていな い。X線回折は系の規則構造のよいプローブである が、実空間の不均一情報には別のプローブが必要と なる。我々は、長期利用課題の成果を基にして、 BL43IRの赤外顕微分光装置を用いた電荷秩序の不 均一構造の直接測定を始めた。結果がまとまるまで にはまだ時間がかかるが、本物質の不均一構造と非 平衡性の関係を明らかにしたいと思っている。

#### 謝辞

本研究は、渡邊真史、山本健一郎、伊藤崇芳、花咲 徳亮、池田直、杉本邦久、水牧仁一朗、豊川秀訓、大 隅寛幸、野田幸男、森初果、森健彦、稲垣宏一、澤野 文章、須子友博、稲田太一、鯵坂繁、田崎秀一各氏と の共同研究である。赤外顕微分光については、森脇 太郎、池本夕佳、佐々木孝彦、大西祐也、高田昌樹各 氏との共同研究である。本研究は科学研究補助費 (17340114、16076213、21540323)、21世紀COEプロ グラムの支援を受けた。

# 参考文献

- [1] Science **309** (2005) 78-102.
- [2] ボルツマン方程式については、たとえば、山下 次郎、長谷川彰訳、J. M. ザイマン著「固体物 性論の基礎」(丸善、1976) 第7章.
- [3] R. Kubo: J. Phys. Soc. Jpn. 12 (1957) 570-586.
- [4] K. Inagaki, I. Terasaki, H. Mori and T. Mori : J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 3364-3369.
- [5] F. Sawano et al.: Nature 437 (2005) 522-524.
- [6] 寺崎一郎、池田直: SPring-8利用者情報 11 (2006) 17-21.
- [7] 寺崎一郎: 固体物理 40 (2005) 899-906.

- [8] 森初果、寺崎一郎、森健彦:化学 **61**、2 (2006) 12-16.
- [9] H. Mori, S. Tanaka, T. Mori : Phys. Rev. B 57 (1998) 12023-12029.
- [10] 妹尾仁嗣、鹿野田一司、福山秀敏:日本物理学 会誌 58 (2003) 801-808.
- [11] 森健彦:日本物理学会誌 61 (2006) 516-520.
- [12] 渡部洋、小形正男: 固体物理 42 (2007) 185-191.
- [13] M. Watanabe, Y. Nogami, K. Ohshima, H. Mori and S. Tanaka: J. Phys. Soc. Jpn. 68 (1999) 2654-2663.
- [14] http://detector.spring8.or.jp/pixel/
- [15] M. Watanabe et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 065004.
- [16] T. Ito et al.: Europhys Lett. **84** (2008) 26002.
- [17] F. Sawano et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) 024714.
- [18] Y. Nogami et al.: J. Phys. Soc. Jpn. (in press).
- [19] 国立天文台編:理科年表(丸善).
- [20] S. Ajisaka, H. Nishimura, S. Tasaki and I. Terasaki : Prog. Theor. Phys. **121** (2009) 1289-1319.
- [21] I. Terasaki et al., Physica B (in press).

## <u>寺崎 一郎 TERASAKI Ichiro</u> 早稲田大学 先進理工学部 〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1 TEL:03-5286-3854 FAX:03-5286-3854

e-mail : terra@waseda.jp

## <u>野上 由夫 NOGAMI Yoshio</u>

岡山大学大学院 自然科学研究科 〒700-8530 岡山市北区津島中3-1-1 TEL: 086-251-7770 FAX: 086-251-7830 e-mail: nogami@psun.phys.okayama-u.ac.jp

9 SPring-8 Information / Vol.15 No.1 FEBRUARY 2010