

有機伝導体 HMTSF-TCNQ の磁場誘起相の精密測定

Precise Examination of the Field-Induced Phases of HMTSF-TCNQ

村田恵三¹, 福本雄平¹, 高岡亮¹, 横川敬一¹, 吉野治一¹, W. Kang², J.S. Brooks³, D. Graf³, A. Kiswandhi³, L. Winter³, B. Shermanne³, T. Sasaki⁴, R. Kato⁵

¹ 大阪市大・理, ²Ewha 女子大, ³ 米国強磁場研究所/フロリダ州立大, ⁴ 東北大・金研, ⁵ 理研
K. Murata¹, Y. Fukumoto¹, R. Takaoka¹, K. Yokogawa¹, H. Yoshino¹, W. Kang²; J.S. Brooks³, D. Graf³, A. Kiswandhi³,
L. Winter³, B. Shermanne³, T. Sasaki⁴, R. Kato⁵

¹Osaka City University,

²Ewha Womans University

³Faculty NHFML/Florida State University

⁴Institute for Materials Research, Tohoku University

⁵Riken

1. はじめに

HMTSF-TCNQ(hexamethylenetetraselenafulvalene-tetracyanoquinodimethane)は HMTSF から TCNQ に 0.74 の電荷移動し、HMTSF 鎮では正孔擬一次元、TCNQ 鎮では電子擬一次元の有機伝導体である。この物質は常圧で 30 K 以下で CDW 観測されるが、1 GPa の圧力で CDW がほぼ抑えられる。我々はこの 1 GPa の圧力下で磁場誘起相を示すことを発表してきた[1-3]。この 1 GPa で現れる磁場誘起相が CDW 起源か、SDW 起源かという問題の他、(TMTSF)₂X 塩で見られた磁場誘起 SDW(FISDW)相との類似点や相違点について興味が持たれる。

今まで、HMTSF-TCNQ の良質な単結晶はなかなか得難かった。言い換えると、ほぼ同じ向きを向いた薄い試料の集合のような”単結晶”で、Bragg 点が不明瞭な試料しか入手できず、それがこの物質の本質であり、実験研究の限界を決めているように考えられてきた。このような試料状況では、CDW 転移の温度は明瞭であっても、磁気抵抗および角度依存磁気抵抗(AMRO; angular dependence of magnetoresistance oscillations)の実験には、相応の対称性が現れず、不満が残ったが、止むを得なかった。

しかし、最近、共著者(加藤)により、単結晶性の高い試料の製法が編み出されたことが、磁場誘起相を真の単結晶で改めて観測することに強い動機となった。

実際、この”単結晶”で初めて発見された新たな成果が沢山得られ、それらについて報告する。

今回、実験は米国強磁場研究所/フロリダ州立大で行った。東日本大震災の影響で、東北大・金研での研究遂行が不可能だったため、日米協力実験となつた。

2. 実験

今回用いた試料は事前に X 線で全品検査を行い、Bragg 点を鋭く示す試料に限った。行った主たる実験は、磁気抵抗および AMRO である。

小型高圧セルに再現性確認のため 2 個の試料を同じ向きに入れ、1.1 GPa(低温時の値)の圧力に固定した(Fig. 1)。そのような圧力セルを 2 個用意し、ふたつ目のセルでは、最初のセルと異なった向きに 2 個の試料をセットした。1 軸回転の装置を強磁場中で利用したた

め、1 軸の実験が終わった後は、室温で、圧力セルを 90 度回転させて、再び低温での磁場中、回転実験を行った。この方法で、同じ圧力セル内の 2 個の試料では再現性を確認しながら、3 方向に異方性のある低次元試料の 3 つの軸周りの AMRO を測定することができた。

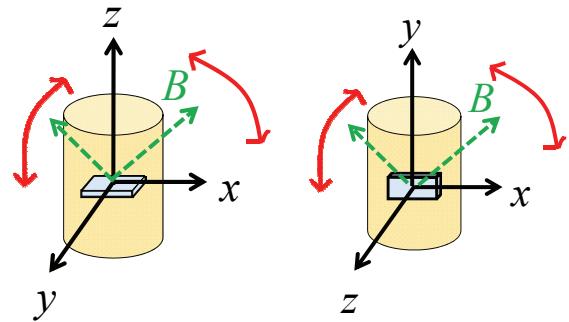


Fig. 1 Sample setting configuration in the pressure cells. Two samples with the same orientations were located in each pressure cell. Only one sample for each cell is shown for simplicity.

AMRO の測定には、最大 31 T の磁場のなかで試料(高圧セル)を回転させた。実験温度は 0.3 K に限つた。また、試料とセットになっている同じ圧力セルで最大 45 T までの磁気抵抗の実験を行つた。これらは 0.3 K~4.2 K まで測定した。電気抵抗はすべて、面に垂直、即ち R_{zz} の測定に限つた。低温での圧力の校正は、Sn の超伝導の転移温度で行つた。

軸の a, b, c の名称付けが文献により異なるので、混乱を避けるため、この報告では軸名を 1 次元方向を x 軸、第 2、第 3 の方向を y, z 軸とした。

AMRO の実験は(TMTSF)₂X で詳しく行われており、3 軸の周りの回転についてそれぞれ x, y, z 軸まわりについて、Osada-Lebed、Danner-Kang-Chaikin、第 3 角度効果とニックネームがついており、それぞれの効果の理由が知られている。HMTSF-TCNQ の Fermi 面

は、元来電子2枚シート、正孔の2枚シートで出来ており、(TMTSF)₂Xのように正孔2枚シートだけの系とは異なるが、これらの回転方法を実験指針とした。

3. 結果と議論

今回、良質単結晶での実験となつたため、回転に対する対称性などにみられるデータの質が格段に向上した。Fig. 2はx軸周り(Osada-Lebed振動相当)の回転の結果を示す。磁場誘起相にはいると抵抗が急激に増大するため、その角度および磁場の境界が明瞭に観測でき、その境界線を示した。低抵抗領域は2枚シートのフェルミ面を反映しているものと思われる。

Fig. 3はy軸周り(Danner-Kang-Chaikin振動相当)の回転の結果を示す。このAMROによっても、高抵抗状態の磁場誘起相との境界は明瞭である。

Fig. 4はz軸周り(第3角度効果相当)の回転の結果を示す。この場合も、高抵抗状態の磁場誘起相との境界は明瞭である。

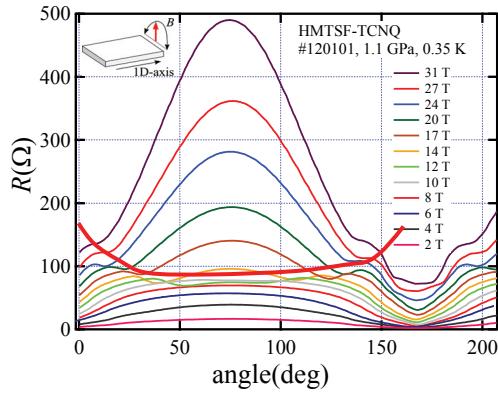


Fig. 2 Angular dependence of magneto-resistance oscillations (AMRO) of R_{zz} at 0.35 K at 1.1 GPa. Rotation is around the x -axis(Osada-Lebed configuration). Sample # is 1201. Above the thick line, the field induced-state is shown.

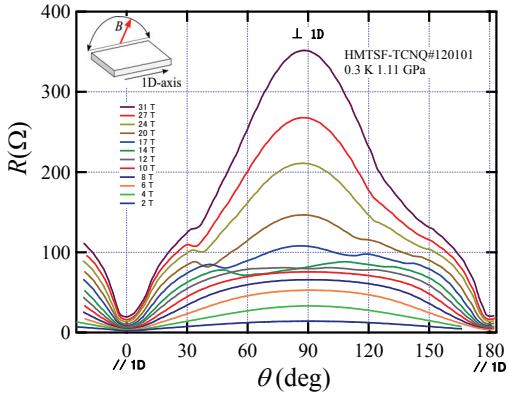


Fig. 3 AMRO of R_{zz} around the y -axis at 0.35 K at 1.1 GPa(Danner-Kang-Chaikin configuration). Sample # is 1201. Above the thick line, the field induced-state is shown.

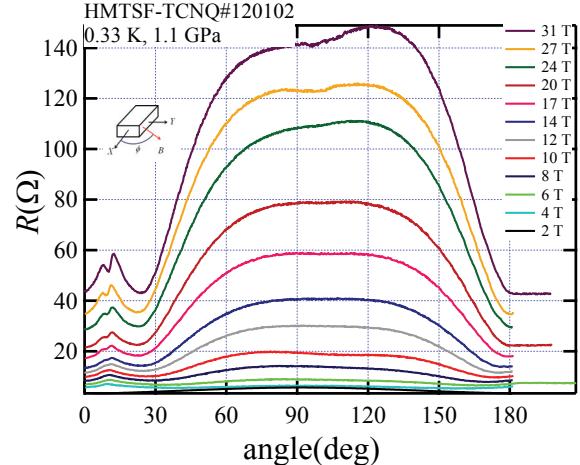


Fig. 4 AMRO of R_{zz} around the z -axis at 0.35 K at 1.1 GPa. Sample # is 1201. No clear high resistance state is seen.

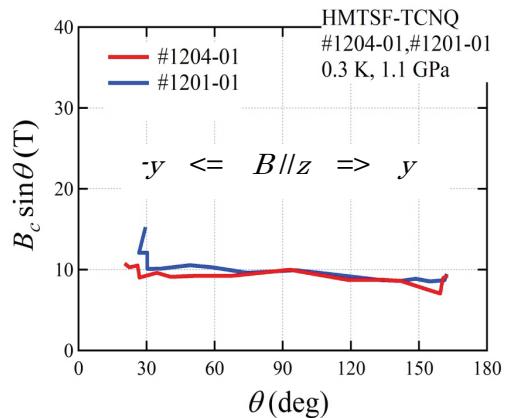


Fig. 5 Field component, B_z of the threshold field of the field-induces state corresponding to the Fig. 2 (Osada-Lebed configuration). Two lines are for two samples.

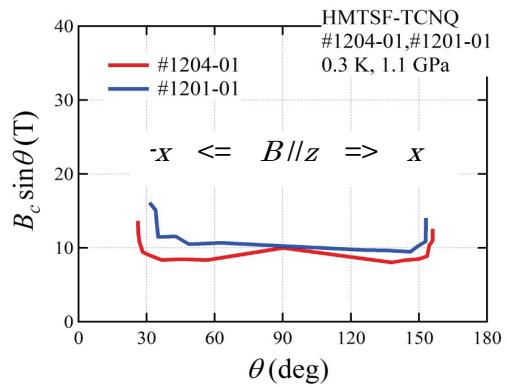


Fig. 6 Field component, B_z of the threshold field of the field-induces state corresponding to the Fig. 3 (Danner-Kang-Chaikin configuration). Two lines are for two samples.

Fig. 5 および Fig. 6 は、それぞれ Fig. 2 および Fig. 3 で磁場誘起相に入る磁場の z 成分を角度に対してプロットしたものである。これらの二つの図を見ると、磁場誘起相の一つの敷居磁場の z 成分が 10 T であることは明瞭である。しかし、両図とも両端で、 z 成分では簡単に説明のつかない敷居磁場が存在することも示唆している。

Fig. 7 は、Fig. 2 に対応するいくつかの磁場での R_{zz} の磁気抵抗である。磁場掃引でもどのような磁場で磁場誘起相に入るか明瞭である。掃引上下でヒステリシスを伴うので、転移磁場領域を誤差棒を用いてプロットすると、Fig. 8 のようになる。

Fig. 9 は Fig. 8 を磁場の z 成分に書き直したものである。この図は Fig. 5 と比べられる。これを見ると z 軸附近では概ね 10 T 付近に敷居磁場があることを示しており、Fig. 5 および Fig. 6 の結果を裏付けている。更に、このように Fig. 9 のような整理をすると、Fig. 8 で 20-30

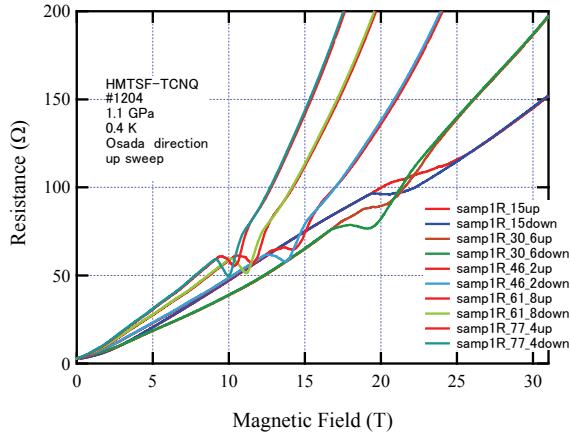


Fig. 7 Magnetoresistance of R_{zz} with various magnetic field orientations in the z - y plane at 0.35 K and 1.1 GPa.

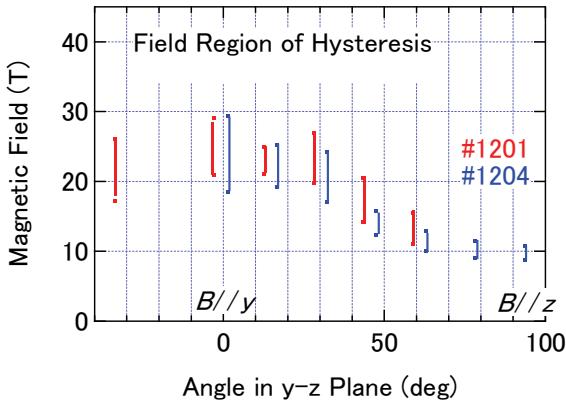


Fig. 8 Threshold fields picked up from Fig. 7 but from two samples. It is noted that no transition was observed with angle -18.2 deg.

T 付近に見られる高い磁場でのヒステリシス転移は、Fig. 9 のような整理をすると、極めてゼロに近い値から 8 T くらいまで、存在するように見える。この理由は、もう少し解析を進める必要があるが、ミクロに見て正確に B_z 成分を表現しておらず、磁力線が異方的な伝導層の隙間を曲がりながら入り、局所的な B_z は異なる可能性がある。Fig. 8 の説明に既述したように、-18.2 度に限り、Fig. 7 のような履歴を伴った kink が現れなかつた。この理由は、解析の精度を高めていくと解明されるものと思う。推察ではあるが、磁場が面に完全に平行になると転移が起こらない可能性がある。

Fig. 10 は磁場をほぼ y 軸に平行に印加した場合の磁気抵抗である。25-35 T 付近で転移が見られるのは Fig. 8 および Fig. 9 で議論したように磁場の僅かな z 成分を作るために強磁場を要したことが推察される。

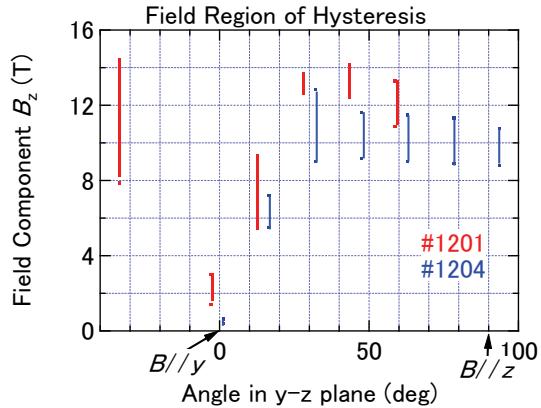


Fig. 9 Field component, B_z of the threshold field of the field-induces state corresponding to the Fig. 8 (Danner-Kang-Chaikin configuration). Two series are for two samples.

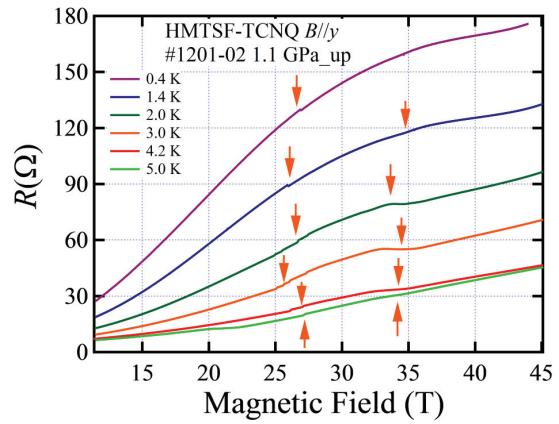


Fig. 10 Magnetoresistance of R_{zz} in $B \sim // y$ up to 45 T at 0.4 – 4.2 K. Transitions region with hysteresis are shown by the pair of arrows for each curve.

Fig. 11 は磁場をほぼ z 軸に印加した時の R_{zz} の磁気抵抗で磁場誘起相は少なくとも 4 K 以下では温度変化しないことを示している。一方、特に転移温度以下の磁気抵抗の振る舞いは Fig. 12 および Fig. 13 に示すように正の磁気抵抗(0.2 T 以下)、負の磁気抵抗(温度によるが高温では 10 T まで)の領域が見られる。但し、Fig. 12 で見られるように、0.4 K の磁気抵抗は全磁場域で、正の磁気抵抗を示した。更に同図から分かるように、温度により、激しく正、負の磁気抵抗を変遷しながらも、磁場誘起相が不变なことは、両者の機構の関連が薄い可能性がある。

予備的な実験によると $//x$, $B//z$ で測定した Hall 電圧で磁場に比例する磁場領域は 0.2 T 以下だけである。それ以後、量子 Hall 効果的に Hall 電圧が plateau を示すように見える。しかし詳細な研究が必要である。

Fig. 2 から Fig. 9 に至る一連のデータは、10 T で起こる磁場誘起相は軌道起源(orbital origin)であることを明瞭に示している。更にこの相転移は明瞭なヒステリシスを伴うことから、一次の相転移である。

4. 結論

結晶性のよい HMTSF-TCNQ の試料が得られたため、圧力で CDW が抑えられる圧力 1 GPa の圧力下で 3 つの軸の方向に磁場を回転し、AMRO などを通じ、磁場誘起相転移が起こる条件を求めることができた。即ち、磁場の z 成分が 10 T のときに起こるため、軌道起源(orbital origin)であることが明瞭に示された。また、この相転移は一次の相転移である。これらの磁場の向き、相転移の次数などの点は(TMTSF)₂X の磁場誘起 SDW に似ている。

磁場をほぼ y 軸方向に印加したとき、25 T を超えるような磁場で転移が見られるのは層間にに入った磁場が歪んで z 成分を生じて引き起こしている可能性がある。

0.2 T 前後の低磁場($B//z$)で、磁気抵抗の正、負状態が温度により著しく変わる。この原因是不明であるが、0.2 T 以下でのみ、Hall 電圧が磁場に比例することと関連していると思われる。

AMRO の解析はまだこれからである。この磁場誘起相が CDW、SDW なのか、あるいはそれ以外なのか、今後の研究にまたれる。

5. 謝辞

本成果を NHFML であげるために、日本側においては科研費の他、東北大・金研から、参加学生は、日本学術振興会 組織的な若手研究者等海外派遣プログラム支援を頂いた。

参考文献

- [1] K. Murata, *et al.*, J. Phys.: Conf. Series **215**, 012064 (2010).
- [2] K. Murata, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 103702-1-4 (2010).
- [3] K. Murata, *et al.*, Physica B-Cond. Matt., **407**, 1927 (2012).

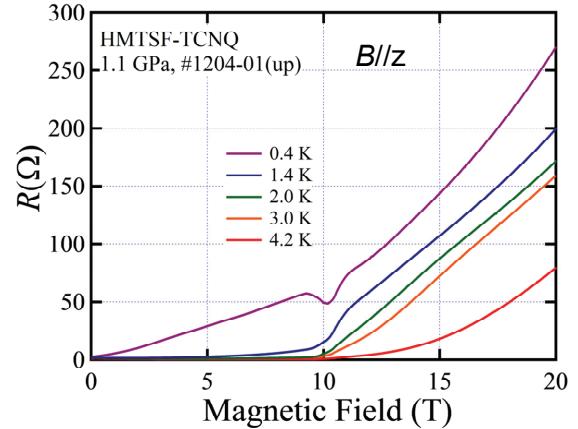


Fig. 11 Magnetoresistance of R_{zz} in $B \sim // z$ at 0.4 – 4.2 K. The field of FI transition is unchanged at these temperatures.

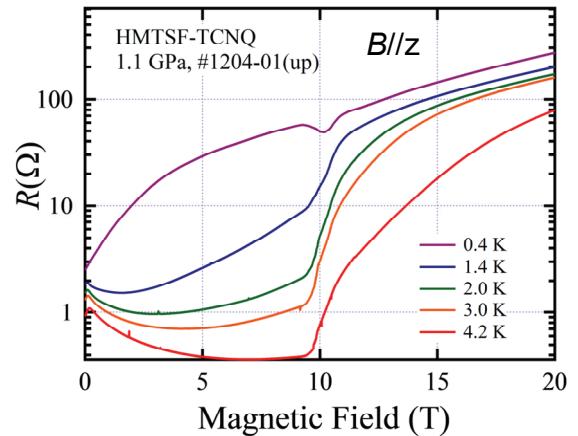


Fig. 12 The same data as Fig. 11, but is shown in a log-scale. Negative magnetoresistance is more pronounced at higher temperatures.

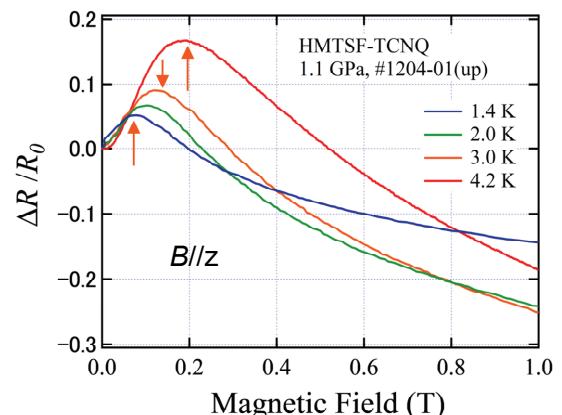


Fig. 13 Low field part of the same data of Figs. 11 and 12 but without those of 0.4 K, where positive magnetoresistance dominates all through. Positive magnetoresistance below 0.2 T and then negative magnetoresistance is observed.