

研究課題名

有機伝導体 β' -(BEDT-TTF) $_2$ (ICl $_2$) $_{1-x}$ (AuCl $_2$) $_x$ における磁性と誘電特性

研究代表者名

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・米山直樹

研究分担者名

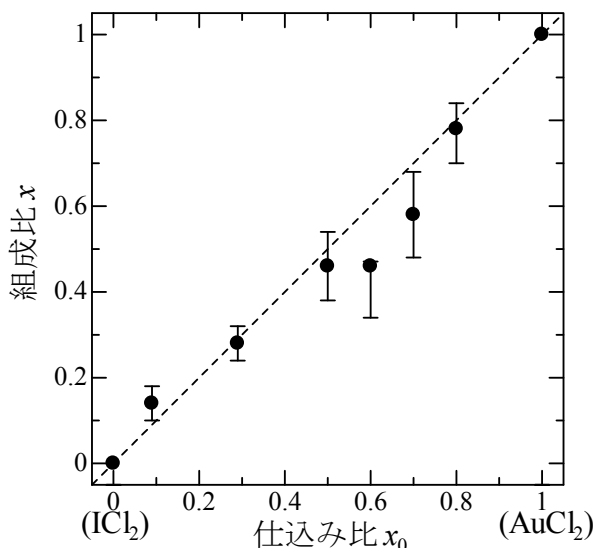
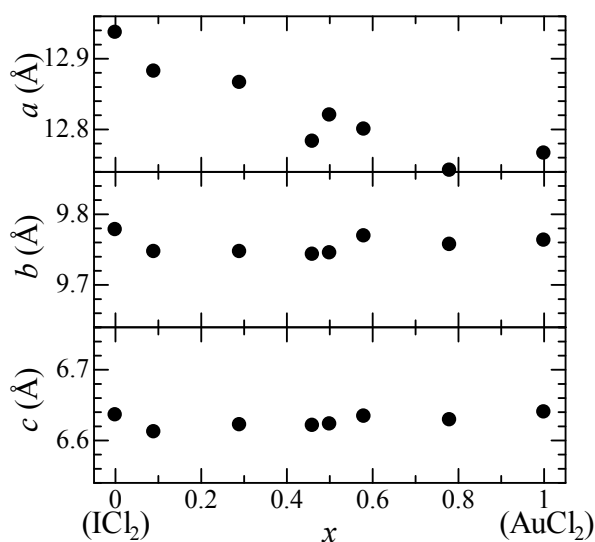
山梨大学・大学院医学工学総合教育部・黒部貴秀
東北大学・金属材料研究所・佐々木孝彦

1. はじめに

有機伝導体 β' -(BEDT-TTF) $_2$ X (X =ICl $_2$, AuCl $_2$) はドナー分子 BEDT-TTF が二量体 (ダイマー) を形成し, そのダイマーからなる伝導層とアニオン X からなる絶縁層が交互に積み重なった構造をとる. ダイマーあたり 1 つ存在するホールキャリアが強い電子相関により局在したダイマーモット絶縁体と呼ばれる電子状態にある. ダイマー上に存在する $S=1/2$ の局在スピンは $T_N = 22$ K (X =ICl $_2$ 塩), 28 K (AuCl $_2$ 塩) で反強磁性相転移を示す. 最近, ICl $_2$ 塩の誘電率において約 150 K 以下でキュリーワイス則的な比誘電率が緩和型の周波数依存性を持つことが報告された¹⁾. これはダイマーを構成する二つのドナー分子の間で電荷の揺らぎが存在し, 電気双極子モーメントが誘起していることを示唆する. このように β' -(BEDT-TTF) $_2$ X にはそのダイマー上にスピンと電荷の二つの自由度が存在し, 両者の間の相関性については有機マルチフェロイクス物質のモデルケースとしても興味深い. そこで本研究では β' -(BEDT-TTF) $_2$ X の ICl $_2$ 塩と AuCl $_2$ 塩の混晶試料を育成し, その磁化率と誘電率を調べた.

2. 研究経過

育成した β' -(BEDT-TTF) $_2$ (ICl $_2$) $_{1-x}$ (AuCl $_2$) $_x$ について EDX による組成分析, 単結晶 X 線回折での構造解析を行った. 磁化率測定は金研佐々木研究室所有の SQUID 磁束計を用いて c 軸 (磁化容易軸) 方向に 0.5T, 5T の磁場を印加して, 誘電率測定は a^* 軸方向に 500 Hz–1 MHz の交流電場を印加して行った.

Fig. 1 結晶中のICl $_2$ とAuCl $_2$ の組成比Fig. 2 格子定数の x 依存性

3. 研究成果

AuCl_2^- の仕込み比 x_0 (モル比)に対する EDX から得られた分析組成比 x を Fig. 1 に, 単結晶 X 線回折で得られた格子定数の x 依存性を Fig. 2 に示す. Fig. 1 から x_0 にほぼ比例した組成を持つことがわかる. 格子定数の b, c 軸には有意な変化が見られないのに対し, a 軸で x の増加に伴う単調な減少が見られており, AuCl_2^- の置換によって面内の積層構造は一定のまま面間方向に一軸圧縮されていることが示唆される. Fig. 3(a) に磁化率測定から求めた T_N の x 依存性, Fig. 3(b) に 500 Hz での誘電率のピーク温度 T_{\max} の x 依存性を示す. T_N は $x = 0.5$ 付近まで一定で $x = 1$ に向けて増加する. 一方で混晶試料の T_{\max} は低温側に抑制され, $x \sim 0.5$ で最小値を取る. T_N と T_{\max} の x 依存性は, x の増加に伴う面間方向への実効的な化学圧力の効果と $x \sim 0.5$ 付近で最大となるアニオン置換に起因した乱れの効果で定性的に理解できる. 面間方向の一軸圧縮に相当する化学圧力によって T_N は $x = 0$ から $x = 1$ に向けて直線的に増大すると予想されるが, アニオンの乱れが長距離秩序を抑制するため x に対して T_N は下凸の振る舞いを持つと考えられる. 一方で T_{\max} は伝導面内の誘電特性を反映して, アニオンの乱れの影響が顕著に現れている. このように磁化率と誘電率の両方に混晶化による影響が強く見られ, $x = 0.5$ 以上において T_N が連続的に変化したとき, 誘電率も系統的に変化することが分かった.

4. まとめ

$\beta'-(\text{BEDT-TTF})_2(\text{ICl}_2)_{1-x}(\text{AuCl}_2)_x$ の混晶結晶の育成を行い, その磁化率, 誘電率の測定を行った. 磁化率, 誘電率ともにアニオンの乱れによる影響が顕著であり, 今後は焦電測定により強誘電転移を調べることでスピンと電荷の自由度に関する相関性の検証を行う.

参考文献

1) S. Iguchi et al., Phys. Rev. B, 87, 075107 (2013).

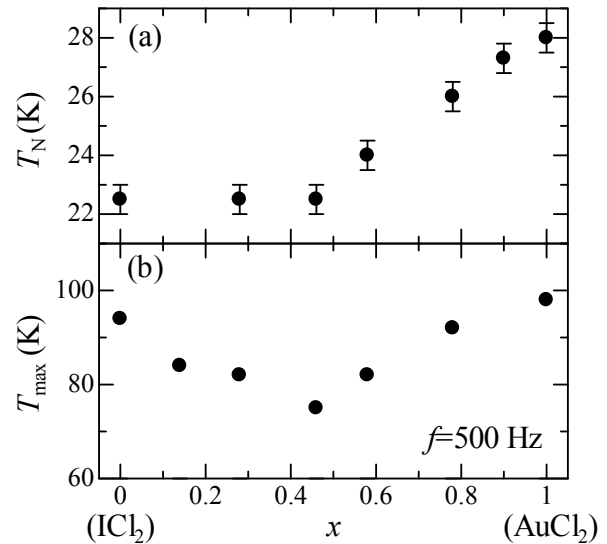


Fig. 3 (a) T_N , (b) $T_{\max}(500\text{Hz})$ の x 依存性