

分子性導体 $\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ClO}_4$ の誘電応答とその緩和時間

東大物性研 ○ 河野謙太郎、森初果、山浦淳一、田島裕之
分子研 売市幹大、薬師久弥

早稲田大学先進理工学部応用物理学科 稲田太一、寺崎一郎

[緒言]

BEDT-TTF 系の分子性導体は約 120 種類知られており、そのうち 50 種類において超伝導相が発見された。当研究室では分子性導体のドナー分子の BEDT-TTF(ET) に立体障害を導入した新規ドナー分子の合成および新規分子性導体の評価を行なっている。立体障害の導入により層状に配列するドナー分子間の重なり積分、および二量化の度合いを制御して新規物性の発現を狙っている。立体障害として導入されるのは主に Methyl 基や C5 環、C6 環である。二量化の度合いは一般的に C5ET 塩 > DMeET 塩 > C6ET 塩の順になり DMeET 系分子性導体では、Methyl 基の 2 種類の配置により適度な二量化を実現していることが分かった。そしてこの適度な二量化により高圧条件下で超伝導転移が *meso*-(DMeET)₂PF₆ において発見された。我々は最近、表題物質 $\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ClO}_4$ において、伝導性を持ちながら、誘電応答をもつことを見出し、電流を流す部分と誘電応答を示す局在電荷秩序部分が物質内で共存すること、さらに両者の分布のパターンが低温への温度変化と共に本質的に不均一な状態から、ストライプ型の分布へ変化することを見出したので報告する。

[実験]

$\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ClO}_4$ の単結晶は、THF を溶媒として、0.25 μA の定電流で 5 日間電解し作製した。構造、物性評価は、金ペーストを電極とした 4 端子の交流抵抗率測定、SQUID での磁化率測定 (1T 印加)、4 軸およびイメージングプレートでの X 線回折 (室温、および 100K)、ラマン分光測定、誘電応答で行なった。

[結果、考察]

$\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ClO}_4$ は測定を行なった全温度領域で伝導性を持ちながら誘電分散を有する。これは電気を流す伝導部分と、誘電応答する局在部分が共存することを示唆する。この両者の分布は、図 1 に示すように、特徴的な温度 $T_2 \cong 235\text{K}$ 、 $T_1 = 188\text{K}$ で変化する。四軸回折計による格子定数の温度変化により $\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ClO}_4$ は $T_1 = 188\text{K}$ で構造転移をすることが明らかになった。このとき磁化率と抵抗率大きな異常が見られることが発見された。図 1 の (a) に示したように抵抗率は一桁程度減少するが、磁化率は急増する。そして T_1 以下の温度領域では Heisenberg モデル的な挙動が観測された。また、X 線構造解析により a 軸方向に 2 倍周期構造が発現し、分子間相互作用の強いペアと弱いペアが生じ、それらがストライプ状に並んでいることが分かった。

さらにラマン分光により、室温からこの転移点 T_1 で結晶中のドナーの電荷の状態が明らかになった。室温から T_1 までは $\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ClO}_4$ のドナー分子の電荷は平均が+0.3価と+0.7価で不均化した状態を示唆するブロードなピークが得られた。

T_1 以下の温度領域では電荷の不均一かが低下し+0.3価と+0.7価のピークがシャープになるが、それに加え+0.5価のドナー分子が存在することが明らかになった。

このドナー分子の電荷の変化を追跡するため絶縁性の強い c 軸方向の誘電応答を測定した。その結果、誘電率の実部 ϵ_1 が $T_2 \cong 235\text{K}$ でピークを持つことが分かった。

そのため転移点 $T_1 = 188\text{K}$ のほかに構造転移を伴わない転移が $T_2 \cong 235\text{K}$ に存在することが示唆された。一方、転移点 $T_1 = 188\text{K}$ では抵抗率に

対応する誘電率の虚部 ϵ_2 では変化があったが、 ϵ_1 には変化が観測されなかった。この塩の誘電応答の緩和過程を、Havriliak-Negami の式 (1) により ϵ_1 の緩和過程を $T_2 \cong 235\text{K}$ まで最適化できた。このため、 $T < T_2$ では単一緩和過程では説明出来ないことがわかった。そして ϵ_1 のピークにより T_2 における電荷の再配列が示唆された。

さらに、誘電応答の異方性を調べるため、誘電率測定条件 $\tan \delta = \epsilon_2/\epsilon_1 \sim 1$ を満たす 1MHz 以上の周波数領域で誘電応答を結晶の伝導面内 (a 軸方向) で測定を行なった。その結果、誘電率の温度依存性において c 軸で測定した結果と大きな差は現れなかった。この a 軸方向と c 軸方向で測定された ϵ_2 より抵抗率の温度依存性に異方性がないことが明らかになった。

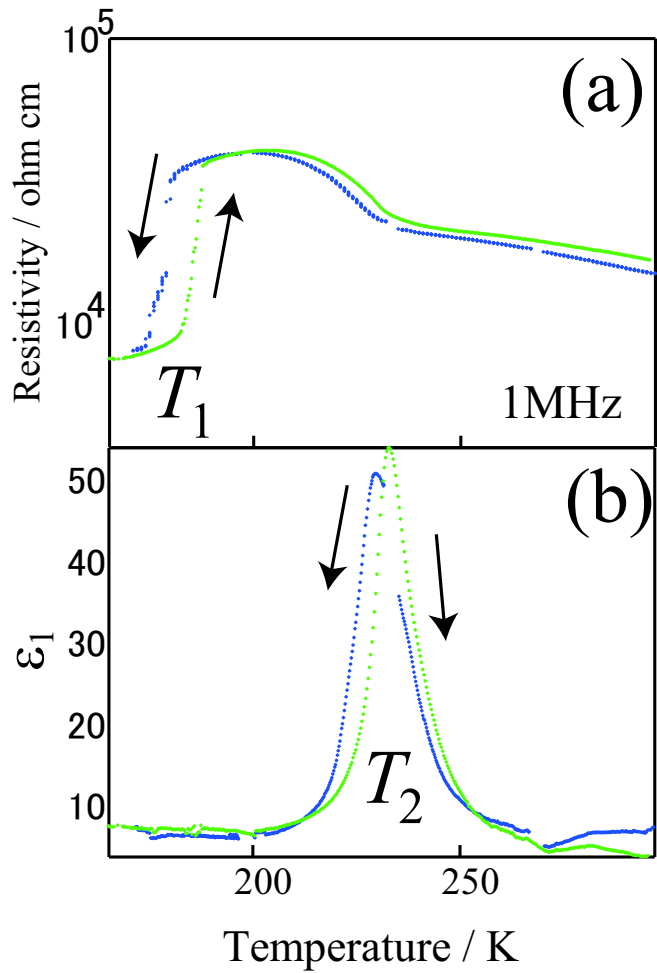


図 1: (a):電気抵抗の温度依存性 (b):誘電率の実部

$$\epsilon_1 = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_{\text{st}} - \epsilon_\infty) \cos \theta}{[1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos(\frac{\alpha\pi}{2}) + (\omega\tau)^{2\alpha}]^{\frac{\beta}{2}}} \quad (1)$$