

2P045

有機導体 α -(BEDT-TTF)₂MHg(SCN)₄ (M=NH₄, K, Rb, Tl)の

低温下の赤外・ラマン測定

(東工芸大院工*, 分子研**) ◦山田 栄彰*, 比江島 俊浩*, 売市 幹大**, 薬師 久弥**

【緒言】

有機導体 α -(BEDT-TTF)₂MHg(SCN)₄ (M=NH₄, K, Rb, Tl) は、同型の結晶構造を有しているにも関わらず、低温下の電子物性は一価のカチオン(M)の種類によって大きく異なっている。たとえば、常圧下の M=NH₄は、約 0.8 K で超伝導転移を示すのに対して、M=K, Rb, Tl では異常金属相と呼ばれる特異な電子物性を発現することが知られている。今回、我々は低温下の赤外反射及びラマン振動分光法から超伝導性を示す M=NH₄が 6.8K まで結晶の対称中心を保持しているのに対して、異常金属相を発現する M=K, Rb, Tl では 175 K 近傍で対称性の破れに伴う電荷秩序揺らぎの出現を見出したので報告する。

【実験】

α -(BEDT-TTF)₂MHg(SCN)₄ (M=NH₄, K, Rb, Tl) は、いずれも 2 μ A の定電流電解法を用いて、黒色のブロック状の結晶を得た。赤外反射測定は、顕微装置 Nicolet continuum を備え付けた Thermoelectron 社製 Nicolet4700 を用いて、分解能 2 cm⁻¹、積算回数 2048 で行った。偏光方向は b 軸に平行して、300 - 6.8 K 間の測定を行った。ラマン散乱測定では、Renishaw system1000 と顕微装置 OLYMPAS U-PMTVC を用いて、Kr(λ =536 nm)、レーザーパワー70 μ W、露光時間 60 秒、積算回数 30、結晶のエッジ部位の b 軸に平行に偏光して、300 - 4.3 K 間の測定を行った。

【結果と考察】

M=Rb, Tl のラマンスペクトルの温度依存性を Figure1 に示す。M=Rb 及び Tl のラマンスペクトルは、室温近傍にて BEDT-TTF(以下 ET)分子の環 C=C 結合の対称伸縮振動 ($a_g v_2$ モード) に帰属される 2 本のシグナルが 1490 cm⁻¹ (B) と 1510cm⁻¹ (A) に観測された。 $a_g v_2$ モードの振動数は ET 分子の電荷量 (ρ) と直線関係にあ

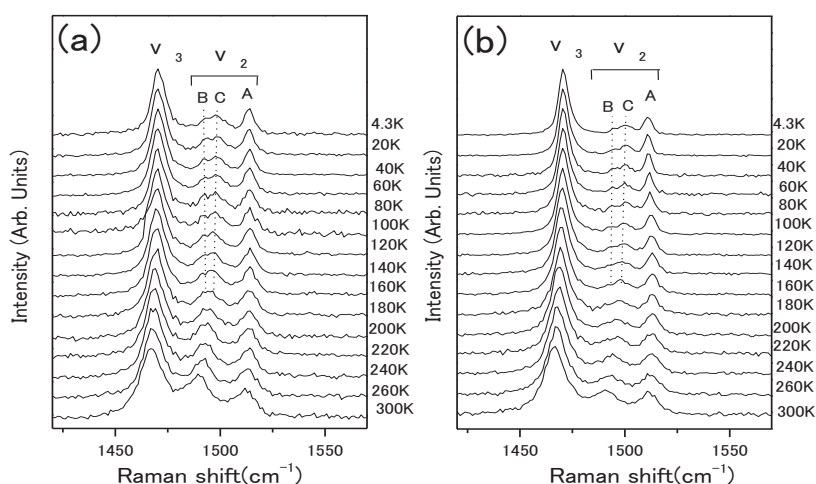


Fig. 1 Temperature dependence of Raman spectra for α -(ET)₂MHg(SCN)₄ : (a) M=Rb, (b) M=Tl.

ることが知られている。各シグナル (B と A) から見積もった ρ は、各々+0.6 価と+0.4 価に相

当する。試料の温度を下げると、160 K で 1495 cm^{-1} 近くに新しいシグナル C が観測され始め、その強度を増大させた。シグナル C に相当する電荷量は $+0.5$ 価と見積もられた。Figure 2 に示すように α 型の ET 塩の結晶構造は、単位格子に含まれる 3 つの異なるサイトを 4 つの ET 分子が占めている。低温下のラマンスペクトルで観測された 3 本の $a_g \nu_2$ モードのシグナルはそれぞれ単位格子に含まれる異なる 3 つのサイト (A, B, C) の ET 分子に相当するものと考えられる。

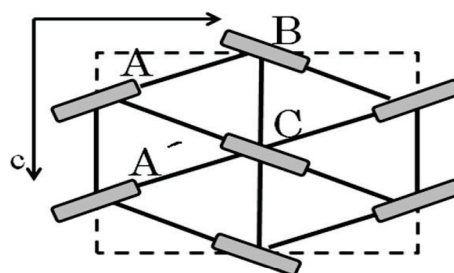


Fig. 2 Schematic structure of the α -(ET)₂MHg(SCN)₄, consisting of ET cationic molecules.

一方、M=Rb, Tl の赤外反射データの Kramers-Kronig

変換から得られた光学伝導度スペクトルの温度依存性を Figure 3 に示す。ET 分子の環 C=C 結合の逆対称伸縮振動 ($b_{1u} \nu_{27}$ モード) に帰属されるシグナルが 325K で 1455 cm^{-1} (B) と 1480 cm^{-1} (A) に観測された。試料の温度を下げていくと M=Rb と Tl は、M=K と同様に 275 K 近傍で 1463 cm^{-1} にシグナル C が出現

し、175 K でラマン測定では観測されなかった新しいシグナル A' が観測された [1]。シグナル A' の出現は明らかに単位格子に含まれる 4 つの ET 分子の電荷の不均一化が起きていることを示している。

これまで測定してきた M= NH_4 , K, Rb, Tl の赤外及びラマン測定から算出した各サイトの電荷量(ρ)を Table 1 に示す。M= NH_4 は 6.8 K まで A と A' サイトの反転対称中心が保持されているのに対して、M=K 及び

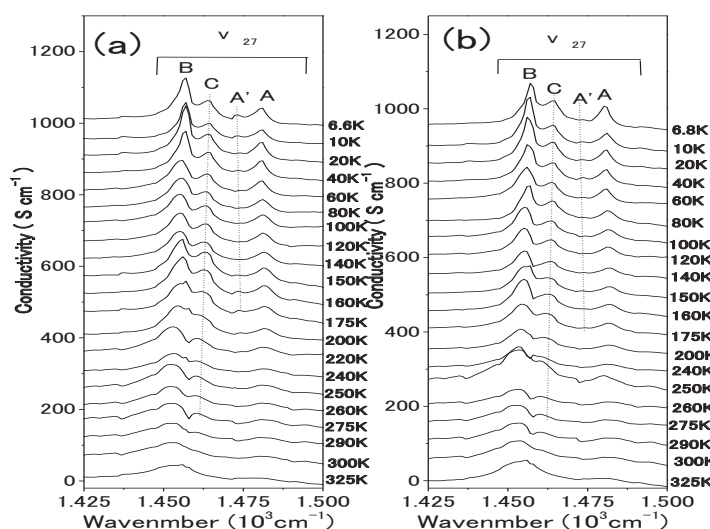


Fig. 3 Variation of conductivity spectra as a function of temperature for α -(BEDT-TTF)₂MHg(SCN)₄ : (a) M=Rb, (b) M=Tl.

Rb と Tl では A と A' サイトの電荷量に有意な差 ($\Delta\rho=0.05$) が観測された。これらの結果は、超伝導性を発現する M= NH_4 とは対照的に、M=K 及び Rb と Tl では 175 K を境に結晶学的に等価な

A と A' サイト間の反転対称中心の破れを伴った電荷秩序揺らぎが発生していることを示している。

Table 1 Molecular charge (ρ) estimated from the peak position of (a) $b_{1u} \nu_{27}$ (6.8 K) and (b) $a_g \nu_2$ modes (4.3 K) at each site in unit cell.

M	A	A'	B	C
NH_4	0.39^a (0.43^b)		0.59^a (0.62^b)	0.53^a (0.55^b)
K	0.41^a (0.46^b)	0.46^a (0.46^b)	0.57^a (0.59^b)	0.52^a (0.54^b)
Rb	0.41^a (0.44^b)	0.46^a (0.44^b)	0.58^a (0.60^b)	0.52^a (0.56^b)
Tl	0.41^a (0.46^b)	0.46^a (0.46^b)	0.57^a (0.60^b)	0.52^a (0.55^b)

[1] 比江島、山田、売市、薬師 分子科学討論会 3A14 (2008)