

光学 SHG による α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ の強誘電転移の観測

(分子科学研究所) ○山本 薫, Aneta Kowalska, 薬師久弥

伝導性電荷移動錯体は複数の電子相の拮抗により様々な興味深い物理現象を発現する。我々は、金属的な塩 α -(BEDT-TTF)₂I₃ が、135 K 以下で巨視的に電気分極することをはじめて確認し[1,2], その分極機構と関連する機能性に注目している。この金属絶縁体転移の実態は伝導電子の秩序-無秩序相転移(電荷秩序)であることから、強誘電的な分極は反転非対称な電子の集団変位によって引き起こされていると考えられる[3,4]。本研究では、これと同等、あるいは類似の電子型機構によって分極する新たな強誘電体の発見を期待し上記錯体と類似したトリハライドアニオン含みながらドナー配列が異なる α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ 塩の光学第二

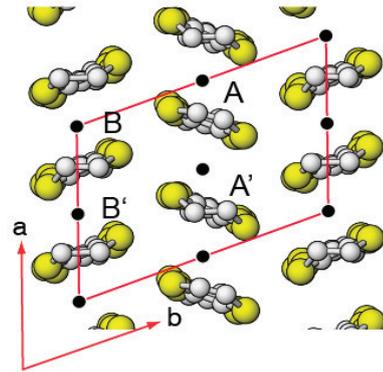


図1 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ 結晶におけるドナー分子の二次元配列。(黒点：対称中心)

高調波発生(SHG)観測を行った。その結果、期待通り自発分極の発現を確認すると同時に、以下に述べるように、この塩は α -(BEDT-TTF)₂I₃ 塩の場合とは異なるいくつかの分極特性を示すことが明らかになりつつある。

図1は α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ 塩におけるドナー層の模式図である。 α -(BEDT-TTF)₂I₃ 塩と同様に、ドナー分子はヘリングボーン型の配列を形成し、三斜晶系の単位格子には4つのBEDT-TTF分子が含まれ、常温では対称中心が存在している。 α -(BEDT-TTF)₂I₃ 塩では4分子のうち2分子が対称心上に位置し、残りの2分子が結晶学的に等価な関係にあり二量体と見なせる対構造を形成している。一方、 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ 塩ではすべてのドナー分子が一般位置に存在し、等価分子の組A, A'およびB, B'がそれぞれ二量体構造を形成している。

この物質は、 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ よりバンド幅が狭く、室温から半導体として振る舞う。電気抵抗の温度依存性は、約200 Kで電荷秩序と考えられる傾きの変化を示し、低温に向かって増大する[3,4]。一方、磁化率はこの伝導異常にほぼ無頓着に上昇し、約60 K付近を極大とした後、非磁性の基底状態を示唆する減少を示すことが報告されている。結晶構造解析によれば、超格子形成等の顕著な変化は観測されず、低温まで上記の構造が保持されるとされている。

図2は、この塩に観測されたSHG信号強度の温度依存性を示す。図から明らかなように160 K以下の温度で有意なSHG信号の発生が確認され、この塩が巨視的な自発分極を発現することが明確に示された。信号の発生温度が電気抵抗に異常が観測される200 Kより

も約 40 K 低温に位置することが注目されるが、今回併せて行った比熱測定により、約 200 K だけでなく 160 K にも熱異常が観測されたことから、この温度にも相転移が存在していることが確認された。このことは、抵抗異常が観測される 200 K で巨視分極をもたない電荷秩序相が安定化された後、160 K 以下で強誘電的電荷秩序相へと逐次転移していることを示唆している。

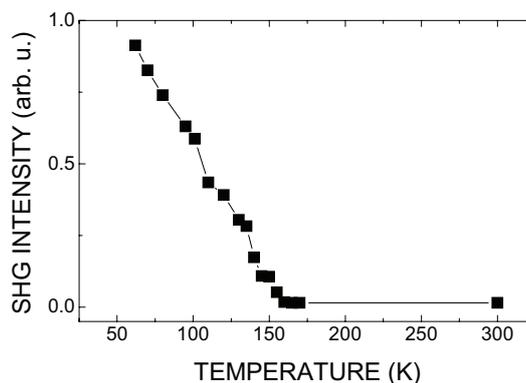


図2 SHG 信号強度の温度依存性

図3は、SHG 測定に用いた薄膜状試料の透過顕微鏡像と、試料温度 20 K における SHG 信号の空間分布である。励起光による蓄熱を防ぐため、試料はアクリルの樹脂に包埋した後ファイア板に密着させて冷却しているが、顕微鏡像にみられるように、樹脂は、低温でファイア板との間の熱膨張の差により亀裂しており、SHG はこの亀裂付近のみから信号が発生している。SHG のこの空間分布は、分極相が無分極の相と近いエネルギーで拮抗しており、樹脂の亀裂によって生じる不均一な圧力・ひずみ等のわずかな摂動によって優勢な相が入れ替わることを示唆している。上記の逐次転移の存在との関連も予想されることから、この応力依存性の理解は重要な課題と考えられる。

また、図2で示した SHG 信号強度の温度依存性は温度低下にほぼ比例した増大を示しており、 α -(BEDT-TTF)₂I₃ 塩で観測された点移転近傍での臨界挙動や低温での飽和傾向は観測されていない。このことは、 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ では分極の大きさと転移の秩序の度合いが1対1の関係にないことを暗示しており、SHG を発生させている電荷秩序が単純な強誘電性転移ではない可能性を示唆している。

講演では、 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ 塩が示すこれらの分極特性について、電荷秩序相における電荷の配列と、背景にある分子配列の関係に注目し、 α -(BEDT-TTF)₂I₃ 塩の場合と比較しながら議論する。

【参考文献】

- [1] 山本 薫, 固体物理 44(2009)117;
- [2] K. Yamamoto, et al. JPSJ 77 (2008) 074709; [3] 池田 直, 日本物理学会誌 64(2009)535; [4] 石原純夫, 那須穰治, 日本物理学会誌 64(2009)540; [5] M. Tokumoto et al., Synth. Met. 19(1987)215; [6] Y, Yue, et al., JPSJ, 78(2009)044701

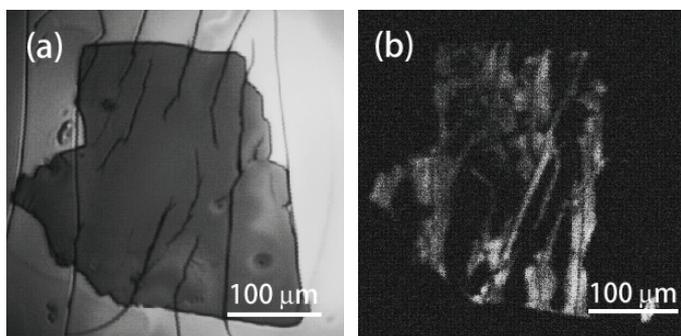


図3 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ の薄膜状結晶の(a)透過顕微鏡像, および(b)SHG 像 (T=20 K)