

液化アルゴン冷却による(TMTTF)₂X塩の 常圧下低温顕微 SHG 観測

(分子科学研究所¹, 北大理物²・豊田理研³)

○山本 薫¹, 売市幹大¹, 河本充司², 松永悟明², 野村一成², 薬師久弥³

【序】金属伝導をしめすような高伝導の有機伝導体の一部において、電荷分布の粗密発生を伴った絶縁相転移が観測されている。これらの電荷粗密は低次元物質に特有な電荷密度波や、電子相関によるウィグナー結晶状の電荷秩序形成に由来すると考えられており、その伝導性・磁性殿関わりが注目されている

最近我々は、電荷秩序をしめす物質の中から自発電気分極する物質を発見し、その分極物性等について報告してきた [1-3]。これらの強誘電性物質は電子相転移である電荷秩序によって電気分極しているために、イオンの変位で分極する在来の強誘電体では困難であった高速応答・長寿命の電子デバイスの実現が期待できる機能性素材として興味深く、有機・無機を問わず物質探索が進められている。

本研究では、このような電子型強誘電体の物質群開拓を念頭に、誘電率の発散的な温度依存性から強誘電性の電荷秩序転移の発現が示唆されている擬一次元錯体(TMTTF)₂X塩の光学第二高調波 (SHG) 測定を行ったので報告する。

【実験】SHG の観測では信号強度の増幅のため強い励起光照射が必要となる。試料の昇温を抑えるためには高分子樹脂等への包埋処理が有効であるが、TMTTF 塩の電荷秩序相は極めて圧力敏感であるために、結晶格子への歪みが避けがたいマトリックス処理は行えない。そこで本研究では、低温まで凍結せず、且つ凍結しても高い柔軟性が期待できる液化アルゴンを熱伝導媒体とすることで、圧力・結晶歪みを抑えながらの低温 SHG 測定を試みた [4]。信号観測には Er ファイバーレーザー (100 fs, 20 MHz) を中心とする走査型レーザー顕微鏡を用い、SHG はすべて透過測定による二次元像観測により検出した。

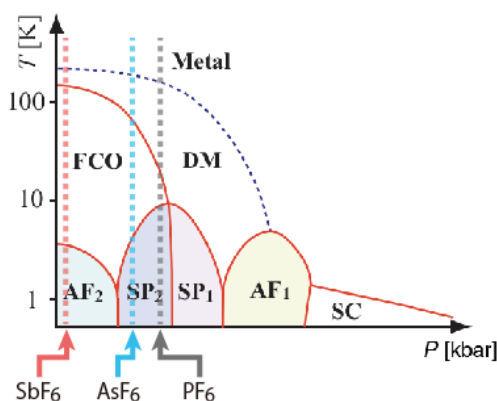


図1 (TMTTF)₂X 塩の圧力-温度相図 [FCO: 強誘電電荷秩序相, DM: ダイマーモット絶縁相, AF_n: 反強磁性相 ($n = 1, 2$), SP_n: スピン-パイエルズ相] (文献[5]より修正して転載)。破線 (赤, 青, 黒) はそれぞれ $X = \text{SbF}_6, \text{AsF}_6, \text{PF}_6$ の実行圧力。

【結果と考察】図1は関連物質の圧力-温度相図である。以下の実験では、実行的圧力の異なる3種類の8面体アニオン塩 ($X = \text{SbF}_6$, AsF_6 , PF_6) を試料として用いた。

図2は、液化アルゴン媒体中の単結晶試料の透過顕微鏡像とそのSHG像である。試料はすべて常温で反転対称性を持つが、図2(b)か

ら明らかなように低温では反転対称性の消滅を意味するSHGが活性化しており、自発分極していることが分かる。また、図2(b)では既にアルゴンが凍結しているが、SHGはバルク試料全体から発生しており、結晶への歪みの影響が抑制されていることが確認出来る。

図3は温度の関数としてプロットした3種類の試料のSHG強度をしめす。各物質共に、電荷秩序温度付近以下でSHGの活性化を示しており、この電子相転移によって自発分極していることが確認できる。さらに低温でこれらの塩は磁気相転移をしめすが、同型結晶であるにもかかわらずその基底磁性状態は異なっている(図1): AsF_6 塩および PF_6 塩は spin-Peierls 相と考えられる転移により非磁性となる一方で、 SbF_6 塩は、分子スタックの高い次元性にも関わらず反強磁性相を発現する。この反強磁性は、電荷秩序によって二次元的スピン相互作用が増強されることに帰着できると提案されており[5]、 SbF_6 塩がマルチフェロイクスの資格を満たす可能性が示唆されている。当日は、40 K以下のSHG測定の結果とラマン測定によって明らかにした電荷分離の温度依存性から、TMTTF塩における電荷秩序様式の特徴と SbF_6 塩におけるマルチフェロイクスの可能性について議論する。

【参考文献】 [1] K. Yamamoto et al., JPSJ 77 (2008) 074709; [2] APL, 96 (2010) 122901. [3] 山本薫, 固体物理, 44 (2009) 117; [4] K. Yamamoto et al., Phys. Stat. Solidi C9 (2012) 1189. [5] K. Yoshimi et al., PRL 108 (2012) 096402.

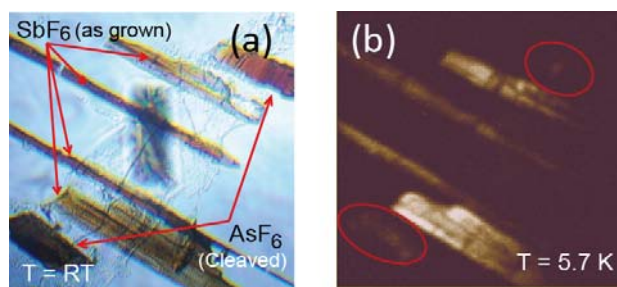


図2 (a) $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ 塩および $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ 塩の単結晶の透過顕微鏡像, および(b)そのSHG像 ($T = 5.7 \text{ K}$)。

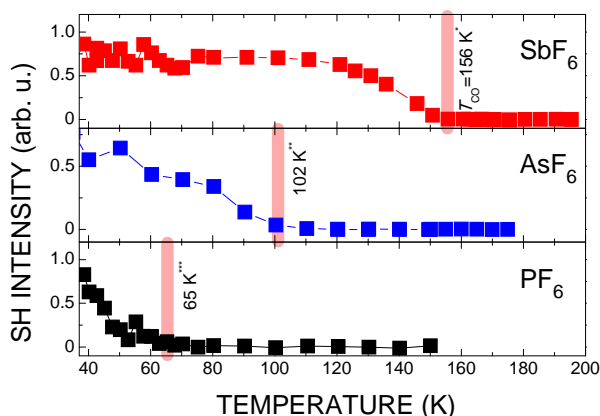


図3 SHG 信号強度の温度依存性