

1P051

有機導体(BEDT-TTF)₃(ReO₄)₂の低温下の特異な誘電挙動

(東工芸大工¹, 分子研²) ○狩野航平¹, 売市幹大², 比江島俊浩¹

Anomalous dielectric response in the organic conductor (BEDT-TTF)₃(ReO₄)₂

(Faculty of Engineering, Tokyo Polytechnic Univ.¹,

Institute of Molecular Science²)

○Kohei Karino¹, Mikio Uruichi², Toshihiro Hiejima¹

【1. 緒言】

有機導体 BEDT-TTF ReO₄には組成と配列の異なる様々な多系が存在し、そのそれぞれに多彩な電子物性が報告されている。例えば BEDT-TTF(以降 ET と略記する)分子と一価のアニオン ReO₄の組成比が 2 : 1 の塩では、81 K でアニオンの秩序化に伴う金属-絶縁体転移を示すが、圧力を印加すると T_c = 2 K (P_c = 4 kbar)で超電導相を発現することが報告されている。一方、組成が 3 : 2 の塩では ET 分子の配列の異なる三種類の結晶系(α、β、γ)がそれぞれに多様な電子物性を示すことが知られているが、試料合成の困難さと多系の存在から電気抵抗の温度依存性以外に系統的な研究がほとんど行われていない[1]。ET-ReO₄の 3 : 2 塩を中心に低温下の電荷秩序相のダイナミズムを検証するため、本研究では 100K 近傍で金属-絶縁体転移を示すα型について 100-300 K の温度域の複素誘電率の測定を行った。

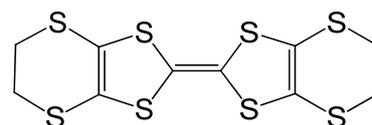


Fig.1 Molecular structure of ET

【2. 実験・測定】

電解セルの陽極側に TBAREO₄の 0.1281 g と蒸留したトリクロロエタンを 5 ml 加え、Ar 雰囲気下 60 °C に設定したオイルバスで溶解した。その後、ET を 0.0100 g とトリクロロエタンを計 10 ml 加え 60 °C で 24 時間攪拌した。その後、白金電極を付け、30 °C に設定したインキュベーター内で、定電流電解法によって目的の(ET)₃(ReO₄)₂を作成した。単一バッチの電解セルの中にはα、β、γの三種類の結晶が混在していることから、赤外反射測定から結晶系の分別を行った。

顕微赤外反射測定は Nicolet Continuum FT-IR Microscope を備えた Thermoelectron 社製 Nicolet4700 FT-IR により測定を行った。積算回数は 256 回、分解能は 4、波長範囲は 650~7000cm⁻¹とした。ラマンスペクトルの温度依存性は、分子科学研究所に所有の Renishaw Ramanscope System-1000 と顕微装置 OLYMPAS U-PMTVC を用いて後方散乱法から測定を行った。励起光源には 120μW の Kr レーザー(568.2nm)を直径 10mm に集光して試料に照射した。試料の冷却には連続フロー型ヘリウムクライオスタット (CF1104s, Oxford instruments)を用いた。誘電率測定には Agilent 社製 E4980A Precision Meter を使い、試料の冷却には 4.2K クライオスタット(JHCS-HK-4.2-006, 日本サーマルエンジニアリング (株) 社製)を用いた。

【3. 結果と考察】

α型のラマンスペクトルの温度依存性をFigure 3に示す。室温近傍ではET分子の環C=C 結合の対称伸縮振動 (a_gv₂ モード) に帰属されるシグナルが1470 cm⁻¹に観測された。a_gv₂ モ

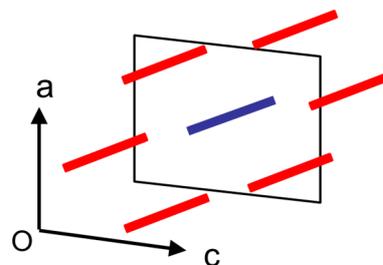


Fig. 2 Schematic structure of the α-(ET)₃(ReO₄)₂, consisting of ET cationic molecules.

ードの振動数はET分子の電荷量 (ρ) と直線関係にあることが知られている。 $a_g v_2$ モードから見積もった ρ は、約0.8と見積もられた。試料の温度を下げると、250K で1484 cm^{-1} 近傍に新しいシグナル が観測され始め、徐々にそのピーク強度を増大させた。さらに温度を下げると、50 Kで $a_g v_2$ モードのシグナルが1470 cm^{-1} と1532 cm^{-1} に大きく分裂して観測された。 α -型の結晶構造は、本来単位格子内に異なる2つのサイトを有している (Fig.2)。50 K以下のラマンスペクトルで観測された2本の $a_g v_2$ モードの出現は、単位格子に含まれる異なる2つのサイトの電荷に不均一化 ($\rho=0.3$ と0.8) が生じていることを示している。

Figure 4 に α -型の抵抗率の温度・周波数依存性を示す。 α -型の抵抗率は周波数にあまり依存することなく、温度の低下に伴って一度抵抗値の減少を示した後、250K近傍から単調に増加する傾向が観測された。この結果は、ラマンスペクトルにみられた $a_g v_2$ モードの分裂を開始する温度と良い相関を示しているが、直流抵抗の温度依存性が 100K 近傍で金属・絶縁体転移を示した結果とは矛盾する結果となっている。

α -型の誘電率の温度・周波数依存性を Figure 5 に示す。 α -型の誘電率(ϵ')は、1.45 MHz 以下の周波数域では 253K の温度域で一度誘電率の極大を迎えた後、温度の低下に伴って連続的な減少を示している。それに対して高周波数域では 253 K で一度極小を迎えた後に一度誘電率の上昇を示し、約 200 K で非常にブロードな極大を示して減少する結果が得られた。今回の実験では、200K 以下の温度域で周波数の違いによる誘電率の大きな差は観測されなかった。発表当日は、赤外反射スペクトルの温度依存性に併せて α -型の誘電率の電場依存性についても報告する。

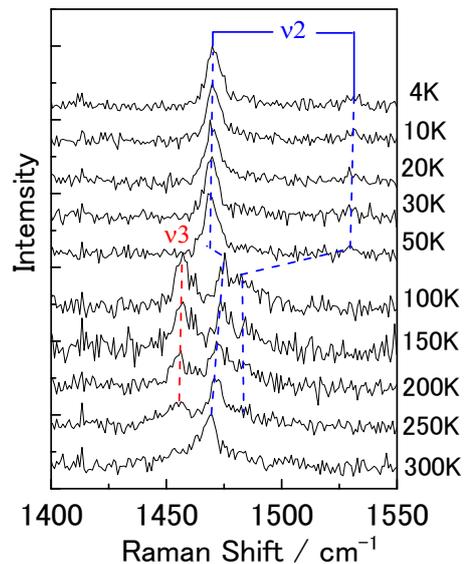


Fig. 3 Temperature dependence of Raman spectra for α -(ET) $_3$ (ReO $_4$) $_2$.

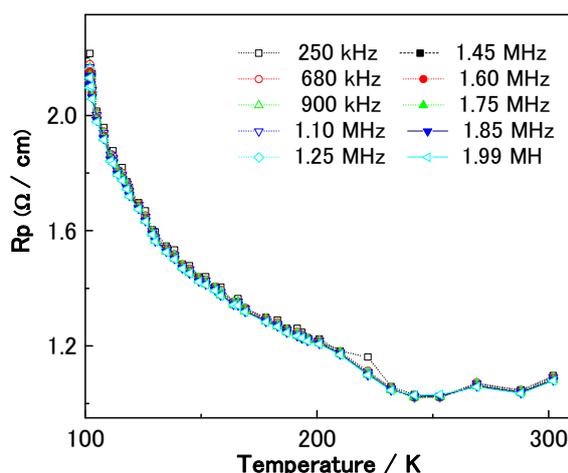


Fig. 4 Temperature dependence of ac resistivity of α -(ET) $_3$ (ReO $_4$) $_2$.

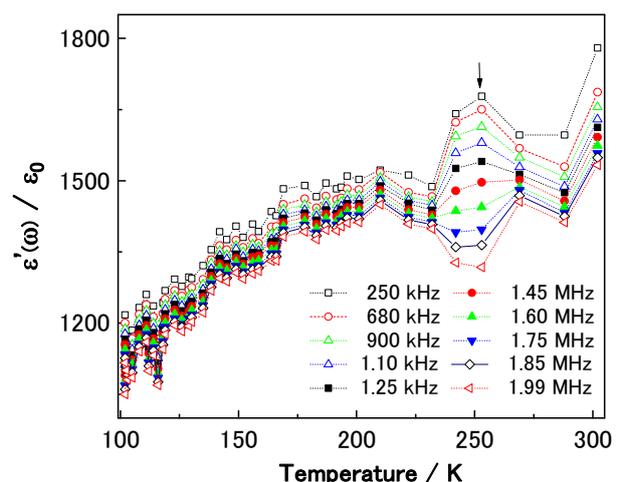


Fig. 5 Temperature dependence of dielectric constant [$\epsilon'(\omega)/\epsilon_0$] of α -(ET) $_3$ (ReO $_4$) $_2$.

【参考文献】

[1] S. S. P. Parkin et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1985**, 119, 375-385