

β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ 、AsF $_6$ およびSbF $_6$ のESR

(総研大・分子研)○前田圭介、中村敏和

【序】

近年、有機導体の電荷分離状態の理解の進展により、金属-絶縁体転移の発現機構が再検討されている。(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ 、AsF $_6$ およびSbF $_6$ は室温直下で金属-絶縁体転移を起こす。その機構はこれまで $2k_F$ CDW転移により説明されていたが、Nogamiらによる超格子構造の解析により、電荷変調が非常に大きく、イオン性分子が強く二量化していることが見出された¹⁾。さらに、PF $_6$ 塩の相転移については、Dingらによるラマンスペクトル測定により、ドナー分子の電荷は $0.2+$ と $0.8+$ へ分離することが示された²⁾。これらの結果は、これまでCDWによって説明されてきた転移機構に疑問を投げかけるものである。我々はESRを用いてこれらの系の物性について詳細な測定を行い、絶縁体相の電子状態について検討している。本発表では、SQUIDによる磁化率測定の結果もあわせ低温電子状態について議論を行う。

【方法】

本研究で用いたBEDT-TTF塩の単結晶は既報に従い作成した。PF $_6$ 塩およびAsF $_6$ 塩はそれぞれ $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NPF}_6$ および $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NAsF}_6$ を用いて、1,1,2-トリクロロエタン(TCE)溶液中での電解酸化により作成した。SbF $_6$ 塩はKSbF $_6$ および18-6クラウンエーテルを用いてTCE溶液中での電解酸化により作成した。

ESR測定はBruker EPR-300Eを用いて行った。照射マイクロ波はX-バンドを用いた。キャビティは円筒型キャビティTE $_{011}$ を用いた。

【結果】

1. (BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ のESR

ESR積分強度から見積もったスピン磁化率は、293Kで相転移と思われる急激な減少を示し、その挙動はSenadeeraらのSQUID測定³⁾から見積もったスピン磁化率の挙動とほぼ一致した。290-110Kの領域ではギャップ的ではなく直線的に減少し、110K以下でほぼ消失した。

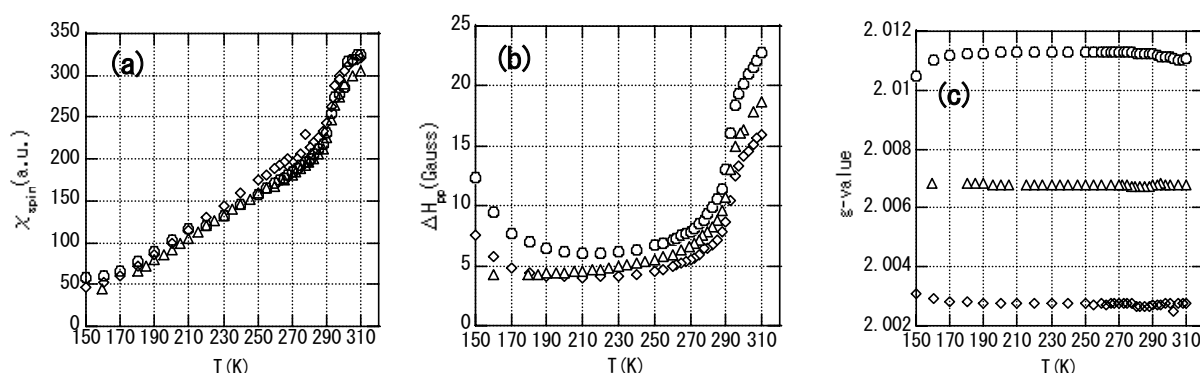


Fig. 1 (BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の a 軸(Δ)、b 軸(○)および c 軸(◇)についての ESR スペクトルの (a)積分強度; (b)線幅; (c)g 値.

ESR線幅 ΔH_{pp} は、室温以上の領域においては温度の低下とともに減少し、金属状態であることを支持している。磁化率の減少する293K近傍で ΔH_{pp} は急激に減少しており、スピン系のダイナミクスが大きく変化していることがわかる。260–180Kの領域で ΔH_{pp} がほとんど変化しないのは、電子スピンが各サイトに局在しているためと考えられる。また、 ΔH_{pp} は高温領域ではc軸方向(積層方向)成分が最小であったが、180K以下ではa軸方向(分子の短軸方向)成分が最小となり、異方性の変化が観測された。このような線幅の振る舞いは電荷分離転移ではしばしば観測されるものである。

2. (BEDT-TTF)₂AsF₆のESR

スピン磁化率は、295K付近で相転移と思われる、急激な減少が見られた。磁化率の温度依存性はPF₆塩のものとよく似ている。

線幅 ΔH_{pp} は295K付近で急激に減少し、280–160Kの領域ではほとんど変化しなかった。異方性についてはPF₆塩の場合と同様に、a軸およびc軸方向成分の間で、260Kで変化した。

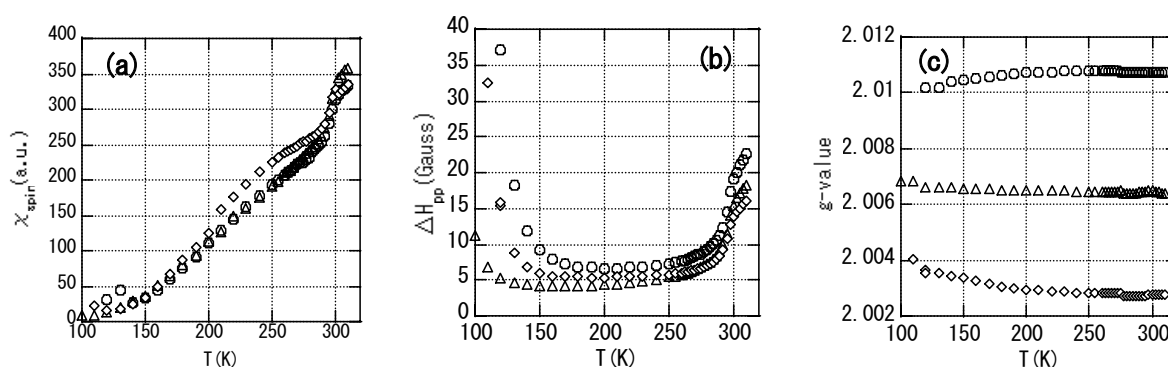


Fig. 2 (BEDT-TTF)₂AsF₆ の a 軸(△)、b 軸(○)および c 軸(◇)についての ESR スペクトルの (a)積分強度; (b)線幅; (c)g 値.

これらの室温近傍の異常は電荷分離転移を強く示唆している。しかし、 θ 型BEDT-TTF 塩や八面体アニオンを持つTMTTF系に見られる電荷分離転移と異なる点として、相転移温度以下でも磁化率が大きく変化し、線幅も緩やかな変化を見せていることが挙げられる。また、転移温度がカウンターアニオンの種類には強く依存しないこともこの系に特徴的である。以上の点から、この系の相転移は電子相関のみでなく、いくつかの要因が複合した結果である可能性がある。その物性については現在検討中であるが、さらに詳細なESRの解析により解明できるのではないかと期待している。

(BEDT-TTF)₂SbF₆のESRは現在測定中であり、そのデータもあわせて当日議論を行う。

- 1) Y. Nogami and T. Mori, J. Phys. IV, **12**, 233(2002)
- 2) Y. Ding, and H. Tajima, Syn. Met., **135**, 599(2003).
- 3) G. K. R. Senadeera, T. Kawamoto, T. Mori, J. Yamamura, and T. Enoki, J. Phys. Soc. Jpn., **67**, 4193(1998).