

3P026 有機強磁性半導体、(エチレンジチオテトラチアフルバレノキノン 1,3ジチオールメチド)<sub>2</sub>・FeBr<sub>4</sub> 塩の誘電性質

(阪府大先端研<sup>1</sup>・東北大院理<sup>2</sup>・CREST JST<sup>3</sup>) 杉本豊成<sup>1,3</sup>, 松本拓也<sup>1</sup>, 藤原秀紀<sup>1,3</sup>, 根岸栄一<sup>2</sup>, 藪田 俊<sup>2</sup>, 豊田直樹<sup>2</sup>

【序】新しいドナー分子、エチレンジチオテトラチアフルバレノキノン 1,3ジチオールメチド (EDT-TTFVO) の FeBr<sub>4</sub> 塩、(EDT-TTFVO)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub> において、伝導は 170 K 以上では金属的であるが 170 K 以下では半導体的になること、また FeBr<sub>4</sub><sup>-</sup> イオンの Fe(III) d スピン間の相互作用は 15 K 以上で弱い反強磁性的であるが 15 K 以下では強磁性的に変化し、 $T_c = 0.7\text{--}1.4$  K で強磁性秩序化することをすでに明らかにしてきた。今回、この FeBr<sub>4</sub><sup>-</sup> 塩の誘電測定を行ったところ、6–7 K 以下  $T_c$  近傍の温度域で、このドナーカラム上に発生した局在  $\pi$  電子によるものと思われる電気双極子がデバイ型の誘電緩和を示し、その緩和時間が強磁性秩序化温度  $T_c$  に向かって発散する臨界緩和現象を見出した。

【実験と結果】(EDT-TTFVO)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub> の針状晶の形状と結晶構造との関係を図 1 に示す。針状方向は  $a$  軸に対応し、EDT-TTFVO 分子のスタッキング方向に垂直である。周波数  $f (= \omega/2\pi)$

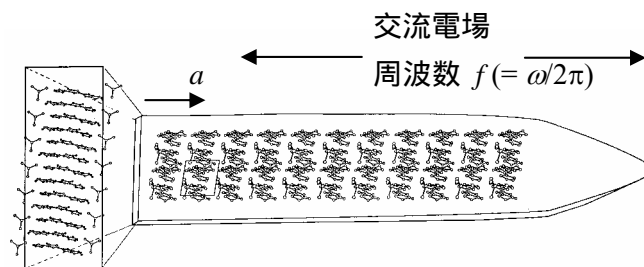


図 1 . (EDT-TTFVO)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub> の結晶形状と結晶構造の関係。  $a$  軸方向に交流電場を印加。

が 0.3 Hz から 104 kHz の範囲の交流電場を結晶の針状方向に印加し、2 つ試料についてキャパシタンスブリッジを用いた交流 3 端子法で複素誘電率を測定した。図 2 には、 $f = 563$  Hz における誘電率の実部  $\epsilon_1$  と虚部  $\epsilon_2 (= (4\pi/\omega)\sigma_1$ ;  $\sigma_1$ : 伝導率)の温度依存性の結果を示す。単位は無次元の CGS 単位系である。 $\epsilon_2$  をデバイ緩和による成分  $\epsilon_{2B}$  と高温側から温度と共に減少する成分  $\epsilon_{2A}$  (主に  $\pi$  電子による伝導に関係する成分と考えられる) とに分割した。 $\epsilon_{2A}$  は図 2 中の点

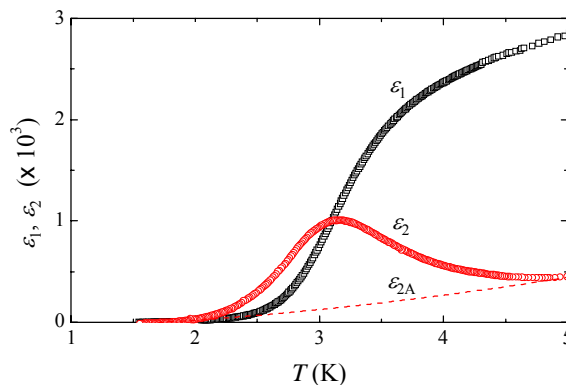


図 2  $f = 563$  Hz の交流電場を用いた、複素誘電率の実部  $\epsilon_1$  と虚部  $\epsilon_2$  の温度依存性。

線で示すように、ピークより高温側および低温側の両データを用いて多項式で近似した。 $\epsilon_{2B}$  は $\epsilon_2$  から $\epsilon_{2A}$  を差し引くことにより与えられた(図3の )。他の周波数の場合にも同様にして $\epsilon_{2B}$  を求めた。 $\epsilon_1$  もまたデバイ緩和による成分 $\epsilon_{1B}$ (図3の点線。後述する理論式により求めた)とより高温から現れるデバイ緩和以外 $\epsilon_{1A}$ の成分(図3の $\Delta$ )とに分割した。

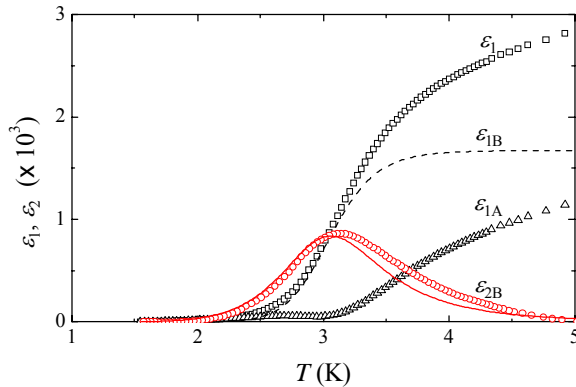


図3.  $f = 563$  Hz の交流電場における、 $\epsilon_1$  ( $\epsilon_{1A}$ ,  $\epsilon_{1B}$ )と $\epsilon_{2B}$ の温度依存性。

次に、 $\epsilon_{2B}$ の温度依存性から緩和時間の温度依存性を求めた。交流電場の周期( $1/\omega$ )と緩和時間 $\tau$ が等しいとき( $\tau = 1/\omega$ )、デバイ緩和の誘電率の虚部、つまり誘電損失が最大となる。 $\epsilon_{2B}$ がピークをとる温度に対して、そのときの角周波数の逆数から求めた $\tau$ をプロットした結果(□と○はそれぞれ試料1と2)を図4に示す。 $\tau$ の温度依存性は誘電的臨界緩和(critical slowing down)的な振る舞いを示し、 $\tau = \tau_0 [T_0 / (T - T_0)]^n$  ( $T_0$ : 臨界温度;  $n$ : 臨界指数;  $\tau_0$ : 比例定数)(式1)を用いて実験データとbest fittingする $T_0$ ,  $n$ ,  $\tau_0$ を決定した。試料1:  $T_0 = 0.79$  K,  $n = 6.6$ ,  $\tau_0 = 0.92$  sec; 試料2:  $T_0 = 0.72$  K,  $n = 6.5$ ,  $\tau_0 = 0.63$  sec。緩和時間は強磁性転移温度の0.7 - 0.8 Kに向かって、 $n \sim 6$ の極めて大きな臨界指数で急激に増大する。式1をデバイ緩和の式、 $\epsilon_{1B}(\omega, T) - \epsilon(\infty) = \Delta\epsilon / (1 + \omega^2 \tau^2)$ および $\epsilon_{2B}(\omega, T) = \Delta\epsilon [\omega\tau / (1 + \omega^2 \tau^2)]$ (ただし、 $\Delta\epsilon = \epsilon(0) - \epsilon(\infty)$ )にそれぞれ代入して、 $\epsilon_{1B}$ および $\epsilon_{2B}$ の理論曲線を求めた。その結果を図3の点線と実線で示す。

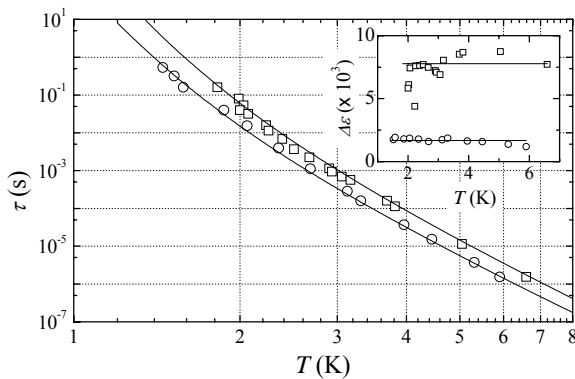


図4. 8 K以下の試料1(□)および試料2(○)の緩和時間( $\tau$ )の温度依存性( $\Delta\epsilon = \epsilon(0) - \epsilon(\infty)$ )。

以上のような現象が同型の非磁性GaBr<sub>4</sub>塩では認められないことより、このFeBr<sub>4</sub>塩の短距離的磁気秩序の形成過程において出現しているものと結論される。さらに、 $a$ 軸方向に直流バイアス電場を印加した時の複素誘電率の測定を行ったところ、極めて小さい直流バイアス電場で誘電率が消失し、それに呼応して伝導率が急激に回復することが見出された。これは、小さな直流バイアス電場により局在化していた $\pi$ 電子が再びドナーカラム上を動き出す可能性を示唆する。