

有機導体(BEDT-TTF)₃(ReO₄)₂の異常な誘電率の温度依存性

(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

【要旨】

有機導体 β -(BEDT-TTF)₃(ReO₄)₂の複素誘電率の温度依存性を測定したところ、交流伝導度は周波数によらず、温度の低下に伴って連続的な減少を示した。 β -(BEDT-TTF)₃(ReO₄)₂のバンド構造において、フェルミ準位が Γ 点のバンド分散の底に位置したエネルギーギャップを有する半導体であるという計算結果と良い一致を示した。一方、誘電率は、150 K 近傍に極大を示すリラクサー強誘電体的な振る舞いを示すことが明らかとなった。また結晶(試料)を変えて複素誘電率を測定したところ、高周波数領域では220 Kに単一の誘電率極大を示したのに対して、低周波数領域では誘電率の極大が130 Kと220 Kに観測された。 β -(BEDT-TTF)₃(ReO₄)₂は、低温下においてサイズの異なる2つのドメインが出現していることを示唆している。

【緒言】

有機ドナー分子の Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (BEDT-TTF : 以降、ET と略す)と一価アニオン ReO₄ からなる有機導体には組成と配列の異なる多系が存在し、そのそれぞれに多彩な電子物性を示すことが報告されている [1]。例えば ET 分子と ReO₄ の組成比が 2:1 の塩は、常圧下では 81 K でアニオンの秩序化に伴う金属-絶縁体転移を示すものの、圧力を印加すると T_c=2 K (P_c=4kbar)で超伝導相を発現することで注目を集めた [2]。一方、組成が 3:2 の塩では、ET 分子の配列の異なる 3 種類の結晶系(α , β , γ)が存在する。 α -塩は 78 K で電荷の不均一化(いわゆる電荷秩序相)の出現に伴う金属-絶縁体転移を示すことから広範囲な研究が進められてきた[3]。一方、 β -塩は、ET 分子が一次的に積層した構造(スタック構造)を形成しているために、分子スタック間の相互作用(硫黄(S)-硫黄(S)のトランスファー積分)が小さく、室温から絶縁体的な電気抵抗の温度依存性を示すことが報告された。また γ -塩は、 β -塩に比べてより二次元性の高いヘリンボーン様の分子配列を示しており、再隣接 ET 分子間の S-S のトランスファー積分の増大に伴って抵抗の温度依存性は 10K まで金属的な振る舞いを示すことが知られている。しかしながら、有機導体の研究のトレンドもあって、 α -(ET)₃(ReO₄)₂のような相転移を誘発しない β -塩や γ -塩の電子物性は、試料合成の困難さと多系の存在も相まって電気抵抗の温度依存性以外の系統的な研究はほとんど行われていない。 β -(ET)₃(ReO₄)₂は室温下で既に絶縁体であることから、単位格子に含まれるサイトの異なる 2 つの ET 分子は室温下で既に電荷の分離が生じていることが予想される。もしそうであるならば、複素誘電率の温度依存性を測定することで電荷秩序相の動的なダイナミズムを検証すること

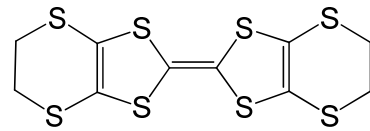


Fig.1 Molecular structure of BEDT-TTF

が可能となるかもしれない。本研究ではヘリウム循環式クライオスタットを用いた 30 K-300 K の温度域の β -(ET)₃(ReO₄)₂ の複素誘電率の測定を行った。

【実験】

β -(ET)₃(ReO₄)₂ (以降、 β -塩と略記する) は、既報の定電流電解法によって合成した。 β -塩は室温下で既に絶縁体であることから、低波数域の赤外反射率が著しく小さい。そこで顕微赤外反射測定から同一ロット内の三種類の結晶を一つ一つ顕微赤外反射スペクトルを測定し、 β -塩を選び出した。本研究では、伝導面に垂直方向 (c 軸方向) に電極を配置し、LCR メーター (Agilent E4980A) を使って誘電率(ϵ)と交流電導度(σ_{ac})の温度依存性を $10^3 \sim 10^6$ Hz の周波数で測定した。電極には室温硬化型の銀ペーストを用いた。誘電率の評価は平行平板コンデンサーを仮定して算出した。試料の冷却にはヘリウム循環式クライオスタット (日本サーマルエンジニアリング株式会社製 JHCS-HK-4.2-006) を用い

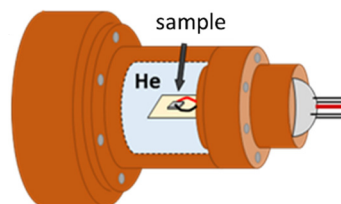


Fig. 2 Schematics of He-filled sample cell using closed cycle cryocoolers.

た。試料室は内部をヘリウムガスで充填し、ヘリウムの対流を通して試料の熱をクライオスタットの低熱源に伝えることで試料全体の温度を均一に低下させた (図 2 参照)。試料室内の温度は、T 型熱電対もしくは白金測温抵抗体を用いて計測した。試料室内部の温度精度は、122 K で常誘電体から強誘電体相へ相転移するリン酸二水素カリウム (KDP) を用いて行った。その結果、He 封入型試料セルで測定した KDP の転移温度は 122 K を示し、文献値の転移温度と非常に良い一致を示した。クライオスタットの温度制御は、白金測温抵抗体の温度精度とほぼ同等の ± 0.3 K が可能である [4]。

【結果と考察】

図 3 に示すように、 β -(ET)₃(ReO₄)₂ はサイトの異なる 2 種類の ET 分子が単位格子内に 6 分子含まれた一次元スタック構造を形成している。再隣接分子間のトランスファー積分をもとにバンド構造を計算すると、 Γ 点のバンド分散の底にフェルミ準位が位置しており、エネルギーギャップを有する半導体であることが予想される。図 4 及び 5 に異なる結晶で測定した β -塩の誘電率(ϵ/ϵ_0)と交流電導度(σ_{AC})の温度依存性を示す。図 4 を

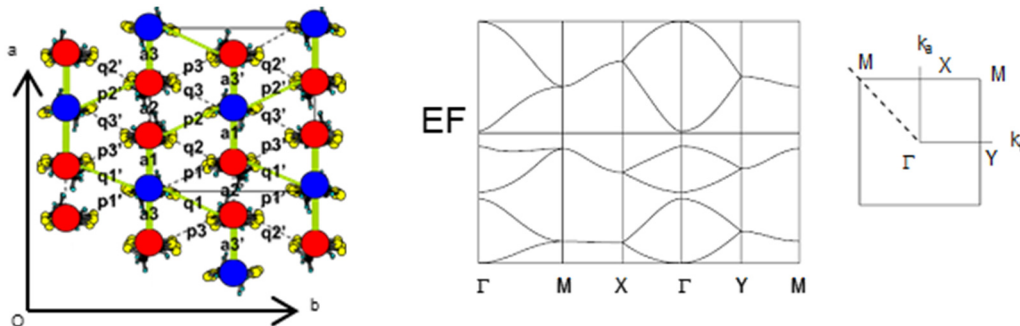


Fig.3 Schematics of crystal structure and band structure of β -(ET)₃(ReO₄)₂

見ると、 β -塩の交流抵抗 (σ_{ac}) は印加電圧や周波数によらず温度の低下に伴って連続的な減少を示しており、先のバンド構造の予想や直流抵抗の温度依存性と良い相関にあることを示している。一方、 β -塩の誘電率 (ϵ/ϵ_0) は、250 K までは周波数によらずほぼ単調な減少を示すものの、250 K 以下で急激に ϵ/ϵ_0 の周波数依存性が拡大した。さらに温度を下げると、測定周波数 f に依存した特定の温度 (T_{max}) で誘電率の極大を示した後、 ϵ/ϵ_0 の

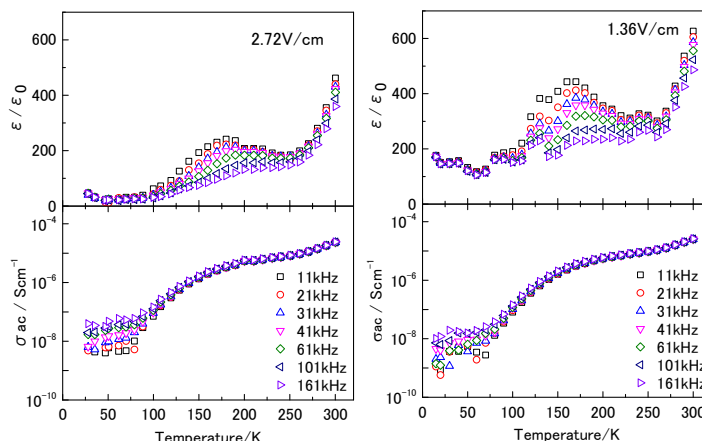


Fig. 4 Variation of dielectric constant (ϵ/ϵ_0) and alternative resistivity (σ_{ac}) of a single crystal of β -(ET)₃(ReO_4)₂ at various frequencies as a function of temperature.

周波数依存性が減少し、100 K 以下では周波数によらず、ほぼ一定の値を示した。これらの結果は明らかにリラクサー強誘電体的な特性を示している。興味深いことに印加電圧を小さくすると、 T_{max} における ϵ/ϵ_0 の値が上昇するとともに、 ϵ/ϵ_0 の周波数依存性が大きくなる傾向が観測された。これまでも ET 分子と一価アニオンが 2:1 の有機導体ではリラクサー強誘電体的な誘電率の温度依存性が報告されてきたが [5]、3:2 塩では今回初めてリラクサー強誘電体的な特性が観測されたことになる。

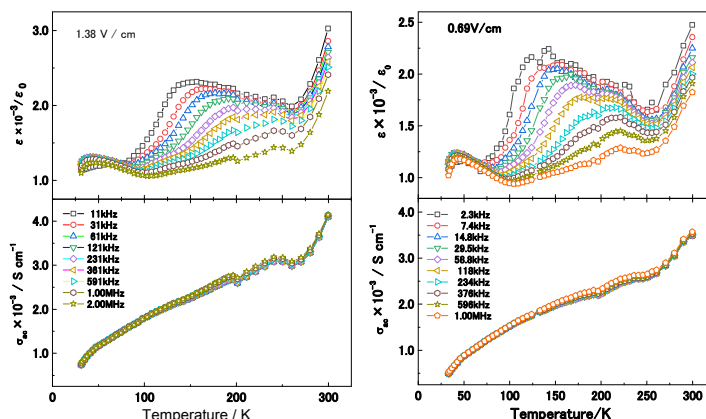


Fig.5 Variation of dielectric constant (ϵ/ϵ_0) and alternative resistivity (σ_{ac}) of β -(ET)₃(ReO_4)₂ at various frequencies as a function of temperature.

試料を変えて測定した β -塩の複素誘電率の温度依存性を図5に示す。 σ_{ac} は結晶を変えても、周波数によらず、温度の低下に伴って単調な減少を示している。一方、 ϵ/ϵ_0 の温度依存性は、高周波数領域 ($f \geq 234$ kHz) では図4と同様に 225 K 近傍で単一の極大 (T'_{max}) を示した後、徐々に周波数依存性が減少し、100 K 以下ではほぼ同一の値に収斂する傾向が観測される。それに対して、低周波数領域 ($f < 234$ kHz) では、225 K 近傍に T'_{max} を迎えた後、低温側でさらに周波数依存性が拡大し、新たな誘電率の極大 (T''_{max}) が 130 K 近傍に観測された。低温側の T''_{max} は、周波数の低下に伴って低温側にシフトするとともに、 ϵ/ϵ_0 の上昇が観測された。これまでもリラクサー強誘電体に関する広範囲な研究が行われてきたが、誘電率の極大が二重に観測された例はおそらく今回が初めてであろう。我々はこれらの実験結果を十分に説明することができないが、

誘電率の周波数依存性を考えると、サイズの異なる2つのドメインが存在していることを示唆しているものと思われる。今後、双極子ガラスで利用される Vogel-Fulcher の理論に基づく解析を進める予定である。

【参考文献】

- [1] S.S.P. Parkin E.M. Engler, V.Y. Lee and R.R. Schumakers, *Mol. Cryst. Liq. Crysl.*, 119, 375-385 (1985).
- [2] S. S. P. Parkin, E. M. Engler, R. R. Schumaker, R. Lagier, V. Y. Lee, J. C. Scott, and R. L. Greene, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 270 (1983).
- [3] T. Yamamoto, M. Uruichi, K. Yakushi, J. Yamaura and H. Tajima, *Phys. Rev. B* **70**, 125102 (2004).
- [4] 狩野航平、2017年度修士論文（東京工芸大学）
- [5] M. Abdel-Jawad, I. Terasaki, T. Sasaki, and N. Yoneyama, *Phys. Rev. B* **82**, 125119 (2010).