

有機分子性ダイマーモット絶縁体における リラクサー的誘電応答

金属材料研究所 井口敏 (satoshi.iguchi@imr.tohoku.ac.jp)

1. はじめに

近年のスピン構造に由来する電気分極を発現する物質群 (マルチフェロイクス) の発見によって、モット転移近傍におけるスピンと電荷の自由度が結合した新しい強誘電現象についての理解が深まってきた。一方、スピン構造自体にはよらず、電子の電荷由来の強誘電体[1,2]の探索が近年始まってきた。このような強誘電体は、従来のイオンの変位に由来する強誘電体とも異なり、電子強誘電体と呼ばれている。この電子強誘電体の利点は、イオン変位やスピン構造の変化をあらわに含んでいないため、高速制御や敏感な応答が可能だと予想される。電子強誘電体の候補として挙げられている中でも、有機分子性 (ダイマー) モット絶縁体は1つの有力な物質群である。

bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene(BEDT-TTF)等の有機分子によって構成される強相関電子系物質のなかで、分子によるダイマー構造をとる物質群がある。図1はその1例である。これらはダイマーを構成する両分子間の軌道の重なりが非常に大きくダイマーを1つのサイトとして考えることができる。例えばダイマー1つ当たりには1つの電子/ホールが存在するとき、ダイマー内の電子間クーロン反発(U)がダイマー間の遷移積分(t)よりも十分に大きければ、キャリアが局在し絶縁体となる。この、分子あたりで見れば1/4 充填、ダイマーあたりでは1/2 充填の、電子相関による絶縁体はダイマーモット絶縁体と呼ばれている。そして、このダイマーを最小構成要素と考えるダイマー描像とともに拡張ハバードモデルによって、モット絶縁体としての理解が深まってきた。

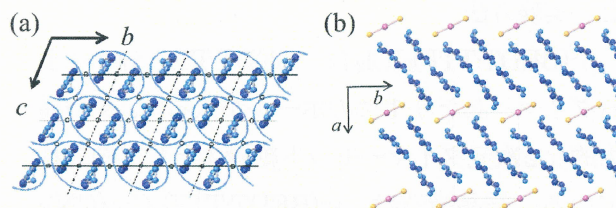


図1. β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ の結晶構造。(a)分子の長軸方向、(b)c軸方向から見た図。

しかし、近年、そのようなダイマー描像では理解できない誘電現象が、量子スピン液体の候補物質 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_8$ [3-5]において、発見された[6]。この物質はダイマー描像に立つと、ダイマーが三角格子を組むことになるので、幾何学的スピン・フラストレーションが存在し、極低温でも磁気秩序を示さない絶縁体となる。しかし、この系の誘電率は60 K程度以下では、強誘電リラクサーのように周波数依存性(500 Hz - 1 MHz)の非常に大きな、キュリー・ワイス的応答を示すことが分かった。ガラス的誘電応答が凍結する温度 T_F とキュリー温度 T_C はともに6 Kと見積もられているが、6 Kでの電気分極や強誘電転移などは観測されていない。残念なことに、平板状の試料しか得られず、ダイマーが並んだ面内方向の絶縁性が悪いため、測定が可能なのは2次元面間方向のみである。この誘電率の異常は、ダイマー内の電荷 (ここではホール) がダイマーを構成する2つの分子のどちらかに偏る自由度が残っていることで、モット絶縁体状態においても電荷が揺らいでいる、もしくは電荷秩序のように片方にとどまって強誘電状態になる可能性を示唆している。このことは理論的[7,8]にも示唆されて

おり、ダイポールダイマー状態の存在や、量子スピ液体との関連も期待され、大変興味深い現象である。しかし、そのことは同時に、ダイマー内の電荷自由度の理解を困難にしているとも言える。そこで、我々はより単純な、層状の四角格子の反強磁性体ダイマーモット絶縁体 β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ [9-14]における誘電性についての調査を行った[15]。

2. 実験方法

β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂は、BEDT-TTF分子によるダイマーあたり1つのホールが入った、やや異方的な2次元ダイマーモット絶縁体として知られている。結晶構造は、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃とは対照的に、四角格子的であり、斜方晶P-1で現される[9]。反転中心はダイマーの中心に存在し、強誘電体という報告はない。NMR[10]やバンド計算[9]などによって、ダイマー描像が成り立つということが支持されており、典型的な、22 Kで反強磁性[11]を示す、ハーフ・フィリングのダイマーモット絶縁体であると認識されている。また、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃と比較すると、22 Kの高い磁気転移温度はスピン・フラストレーションがほとんど無い、典型的なモット絶縁体状態であることを意味している。図1に示しているように、単位格子に1つのBEDT-TTFダイマーが存在し、このダイマーは**b**軸方向へ一列に並んでおり、その列は**c**方向へ2次元平面に並んでいる。このダイマー層は**a***方向に積層し、ICl₂のアニオン層によって良く分離されている。バンド計算や光学伝導度[12,13]、磁化、輸送特性の測定によって、面内にやや異方的な2次元系として理解されている。

2. 実験方法

本研究で扱った β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂は通常の電気化学的手法によって合成された。結晶育成法の改良によって、有機結晶の中では比較的大きな0.7*0.8*3 mm (各**a***, **b**, **c**方向)ものサイズの結晶を得られる。誘電率の測定にはLCRメータを、焦電流測定にはエレクトロメータをそれぞれ使

用した。

3. 誘電率の異常

図2に β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂における(a) $E||a^*$ と(b) $E||b$ での誘電率の温度変化を示す。**a***軸は2次元層に垂直な方向であり、**b**軸はダイマー鎖の方向である。それぞれの方向において、80-150 Kに周波数依存性が非常に大きいピーク構造が観測されたのが分かる。周波数が低下するとピーク構造がよりはっきりと大きくなる。このような周波数依存性は、ランダムネスやフラストレーションの結果として現れるスピングラスや強誘電リクサー等のガラス的な状態によく見られ、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃で観測された誘電率と酷似している。誘電率のピークの大きさは例えば500 Hzでは10程度であり、この大きさも κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃と同等である。この β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂において、2次元面に垂直な方向だけでなくダイマーの配列方向にも大きな誘電率のピーク構造が現れたことは、この応答が同一の起源によるものであることを示しており、面間方向でのみ誘電率の測定が可能だった κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃でも同様に面内方向での大きな誘電率異常が期待される。

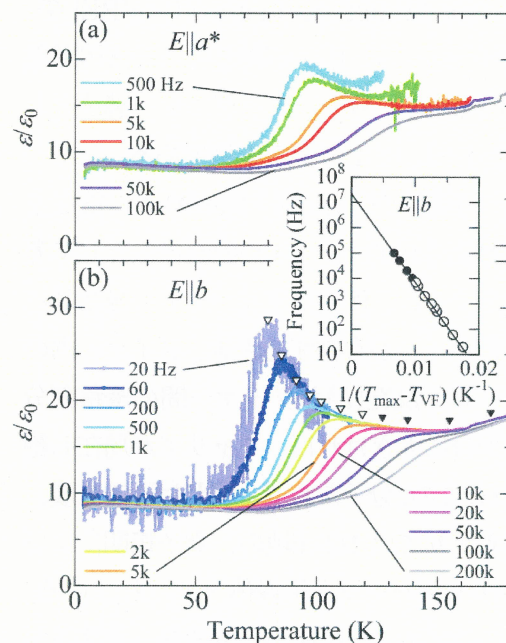


図2. β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂の(a) $E||a^*$ 、(b) $E||b$ 方向における誘電率の温度、周波数依存性。

誘電率を逆数にとってキュリー・ワイスプロットを試みたものが、図3(a)である。これを見ると誘電率は定数項の入ったキュリー・ワイス則

$$\varepsilon/\varepsilon_0 = \frac{C}{T-T_C} + \varepsilon_{\text{const.}}/\varepsilon_0$$

でよく現されることが分かる。ここで、 ε_0 , C , T_C はそれぞれ、真空の誘電率、キュリー定数、キュリー温度である。図3(a)の直線は5 kHz以下のデータを用いて得られた最良フィッティングの結果であり、定数項は13.8であった。傾きから、電気双極子の大きさは0.13ed程度(e は電子の素電荷、 d はダイマーを構成するBEDT-TTF分子間距離 ~ 3.6 Å)と見積もられ、 T_C は67 Kとなった。この系で得られたキュリー温度は κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ に比べると10倍程度高く、 U/t の違いを表していると考えられる。

次に周波数依存性について見てみる。

κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ では T_C と経験則であるVogel-Fulcher則(下記)から見積もられる電荷凍結温度 T_{VF} は同じ6 Kを示しているが、 β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ では明らかに異なることが分かった。図2の挿入図で示しているとおおり、 β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ の誘電率の周波数依存性も経験的なVogel-Fulcher則

$$f = f_0 \exp\left(\frac{-E_{VF}}{T_{\text{max}} - T_{VF}}\right)$$

によって良く再現できた。ここで、 $E_{VF} = 804$ K、 $f_0 = 2.17 \times 10^7$ Hz、 T_{VF} は23 Kと見積もられた。ここで注目したいのは、電荷の凍結温度 T_{VF} とキュリー温度 T_C は類似した意味を持つと考えられるが、この系で得られた両者は大きく異なっていることである。そこで実際にどちらの温度が何を意味するのかを見るために、焦電流の測定によって強誘電分極の観測を試みた。

4. 電気分極

図3は β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ における、焦電流測定によって得られた分極($E||b$)、磁化率の温度

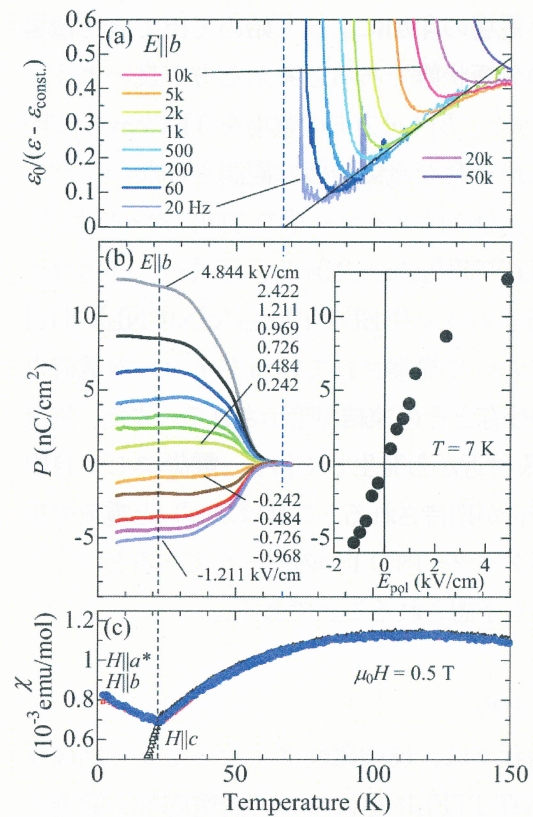


図3. β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ における(a)誘電率のキュリー・ワイスプロット、(b)焦電流測定によって得られた電気分極と7Kでの分極値、(c)帯磁率。

変化を示している。小さいが十分観測可能な電気分極が $T_{FE} = 62$ Kで得られた。この温度は T_{VF} よりも T_C に近い。電気分極は、分極電場の反転によって符号が変化している。また、少なくとも2 kV/cm程度までは、分極電場 E_{pol} に比例して大きくなり、5 kV/cm程度でも飽和しているようには見えない。もし、キュリー定数から求めた0.13edの電気双極子が全て揃ったとすると2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度の分極が発生すると考えられる。そのため、4.8 kV/cmの電場で13 nC/cm 2 という大きさは小さいと言える。これらの結果は、大きな周波数依存性など、ガラス的な性質を反映しているとも考えられる。しかし、このような小さくてガラス的な分極であっても、もし自発的に10%程度の電荷がダイマー内で偏ったのであれば、これまでに行われてきた低温でのNMR等の測定において見過ごされることは考えにくい。分極、もしくは電荷不均一化の報告が無いのは、単純に分極の大きさが小さいということだけでは無く、恐ら

く強い電場の印加によって始めて出てきた電場誘起の分極状態であると考えた方が良いでしょう。また、 $E \parallel a^*$ 方向の電場を 3 kV/cm まで印加したが有意な電気分極は観測されなかったことから、分極はダイマー鎖の方向に沿っており、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ や、極最近、強誘電性が報告された κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl [16] などにおいて提案されているダイマー内電荷自由度の残存とその凍結が暗示される。また、焦電流は T_N 付近から発生しており、電荷-スピン自由度の結合が期待される。これはスピンと電荷の担い手がダイマー内の1つのホールであるということからも予想されることである。

5. まとめ

今回我々は、反強磁性ダイマーモット絶縁体 β -(BEDT-TTF)₂ICl₂ について誘電応答を調査した。その結果、スピン液体候補物質の κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ と同じく、誘電率の温度変化には、リラクサー様の周波数依存性の大きな、キュリー・ワイス則に従うピーク構造が観測された。誘電率の異常は面内でも観測され、さらに焦電流の測定によって、面内ダイマー鎖方向への電気分極を観測した。この分極は小さくガラス的である。また、焦電流は磁気転移温度以上で発生していることから、スピン-電荷の自由度の結合を示唆する。この結果は、ダイマーモット絶縁体状態の詳細な理解、新しい電子強誘電体、電場誘起の新現象、等の開拓などに貢献するものと考えられる。

謝辞

この研究は佐々木智 (金属材料研究所)、米山直樹 (山梨大院医工)、谷口弘三 (埼玉大院理)、西崙照和 (金属材料研究所)、佐々木孝彦 (金属材料研究所)、各氏との共同研究である。

参考文献

[1] J. van den Brink, and D. Khomskii, J. Phys.: Condens. Matter **20** (2008) 434217.

- [2] S. Ishihara, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 011010.
- [3] Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, Phys. Rev. Lett. **91** (2003) 107001.
- [4] S. Yamashita, Y. Nakazawa, M. Oguni, Y. Oshima, H. Nojiri, Y. Shimizu, K. Miyagawa, and K. Kanoda, Nature Phys. **4** (2008) 459.
- [5] M. Yamashita, N. Nakata, Y. Kasahara, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, S. Fujimoto, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, Nature Phys. **5** (2008) 44.
- [6] M. Abdel-Jawad, I. Terasaki, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, Y. Uesu, and C. Hotta, Phys. Rev. B **82** (2010) 125119.
- [7] M. Naka, and S. Ishihara, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 063707.
- [8] C. Hotta, Phys. Rev. B **82** (2010) 241104(R).
- [9] H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, G. Saito, M. Tokumoto, H. Anzai, and T. Ishiguro, Chem. Lett. **15** (1986) 89.
- [10] K. Miyagawa, K. Kanoda, and A. Kawamoto, Chem. Rev. **104** (2004) 5635.
- [11] N. Yoneyama, A. Miyazaki, T. Enoki, and G. Saito, Bull. Chem. Soc. Jpn. **72** (1999) 639.
- [12] H. Kuroda *et al.*, Synth. Met. **27** (1988) A491.
- [13] H. Taniguchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 468.
- [14] H. Taniguchi, R. Sato, K. Satoh, A. Kawamoto, H. Okamoto, T. Kobayashi, and K. Mizuno, J. Low Temp. Phys. **142** (2006) 437.
- [15] S. Iguchi, S. Sasaki, N. Yoneyama, H. Taniguchi, T. Nishizaki, and T. Sasaki, arXiv:1208.0633 (2012).
- [16] P. Lunkenheimer *et al.*, Nature Mater. **11** (2012) 755.