

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23550149

研究課題名(和文)ヘテロダイマー導入による電子型有機強誘電体の磁性と誘電性の相関解明

研究課題名(英文)Magnetic and dielectric properties of organic charge transfer salts with hetro-dimer structures

研究代表者

米山 直樹 (YONEYAMA, Naoki)

山梨大学・総合研究部・准教授

研究者番号：80312643

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：量子スピン液体的な磁気的性質と電子型の強誘電特性を合わせ持つ特異な有機伝導体において、結晶を構成する分子の一部を類似構造分子で1-10%程度置換することで、その電子状態が大きく変わることを明らかにした。小さい分子による低濃度(約1%)置換では、スピン自由度のピン止めにより量子液体状態が壊れ、電荷の自由度には乱れの効果が強く現れる。一方で大きい分子での置換は、化学圧力による実効的な圧縮効果または電子相関の度合いの減少により、常圧下約5 Kで超伝導状態が発現することを見出した。

研究成果の概要(英文)：We studied an organic charge transfer salt with the magnetic quantum spin liquid-like nature and electronic-ferroelectric property. The partly substitution of the donor molecule with analogues by approximately 1-10% results in the following remarkable variation of the electronic states. The 1% substitution with small molecules makes the spin liquid ground state unstable, while the dielectric properties are mainly governed by disorder. On the other hand, by the substitution with large molecules, the system becomes a superconducting state at low temperatures because of chemical pressure or weakened electron correlation.

研究分野：物性化学

キーワード：量子スピン液体 電子型強誘電体 部分分子置換

1. 研究開始当初の背景

強誘電体はキュリー温度以下で自発的な誘電分極を生ずる物質で、工業的には不揮発メモリーや赤外線センサー等の用途で広く応用されている。従来の強誘電体で電気分極をもたらす機構は変位型と秩序-無秩序型の二種類のものが知られていたが、これら二種類の機構と異なるメカニズムによる第三の強誘電体として、“電子型強誘電体”の存在が注目される。層状遷移金属酸化物 LuFe_2O_4 で見られる強誘電特性がその一例で、二価と三価の鉄イオンの電荷秩序が重要な役割を担うと考えられている。電荷移動塩 $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ において、この新しい電子型強誘電特性が発現している可能性が、実験的および理論的に示された (BEDT-TTF : ピスエチレンジチオテトラチアフルバレン、以降 ET, 図 1)。本物質はドナー分子 ET のダイマーを単位ユニットとした $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -型と呼ばれる二次元積層構造を有し[図 2(a)],ダイマー当たり 1 個のキャリアが局在した、いわゆるダイマーモット絶縁体[図 2(b)]と考えられてきた。ほぼ正三角形に近い交換相互作用パスにより、大きな幾何学的フラストレーションが期待され、実際、静磁化率や NMR の実験では長距離秩序の兆候が 30 mK の低温でも観測されず、基底状態は量子スピン液体状態を示唆している(引用文献)。その誘電率は約 25 K に周波数依存する極大構造を示し、典型的なリラクサー型特性を持つ(引用文献)。この挙動は単純なダイマーモット絶縁体の描像では説明ができず、ダイマー内のドナー価数に関する自由度を再考する必要性が生じてきた[図 2(c)]。

2. 研究の目的

上記したように、 $-(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ は三角格子フラストレーションによる量子スピン液体相を磁氣的基底状態に持ち、一方でリラクサー型の誘電特性を持つ。すなわちドナー分

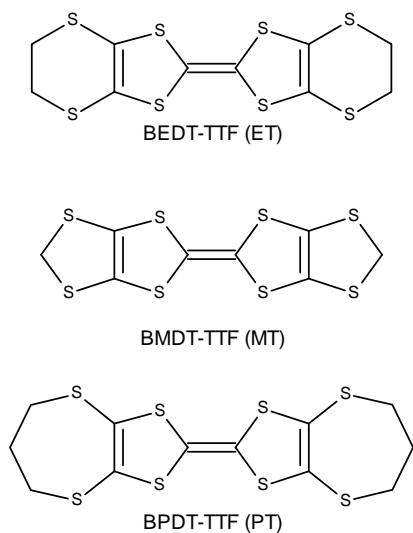


図 1: ドナー分子構造

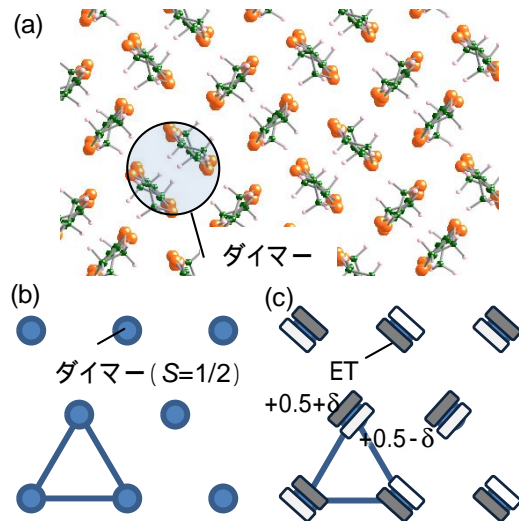


図 2: 型構造の模式図

子ダイマー内にスピン自由度と電荷自由度を有し、広義のマルチフェロイックな電子型強誘電体として振る舞う。本研究の目的の一つは、その磁性と誘電性の相関関係を明らかにすることであるが、そのための基本的な戦略が“不均一性”の導入である。その具体的な方法として部分分子置換による“ヘテロダイマー”導入を行う。空間反転対称性の破れたヘテロダイマーは、ダイマー内分極のピン止め要素としての機能が期待される。このような物質展開のもとで磁化率や誘電率などの測定を通じて、マルチフェロイック的新物性の発現や新物質相の開拓をめざす。

3. 研究の方法

本研究では $-(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ のドナー分子部分置換により、以下の 3 種類のヘテロダイマーを導入する: ET よりも小さい分子 MT, 大きい分子 PT, および重水素置換した dET. ヘテロダイマー導入によるスピン/電荷の自由度のピン止め以外に、化学圧力と乱れの効果もその物性に大きな影響を与えると予想される。そこで比較対象として、同じくダイマーモット絶縁体の一つである $-(\text{ET})_2\text{Cl}_2$ を取り上げる。本物質は $-(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ と異なり低温では反強磁性長距離秩序を形成することが知られている。また、 AuCl_2 アニオンによる同形構造物質が存在し、ドナー置換とアニオン置換を試みる。結晶育成は通常の電気化学的酸化還元法により行なった。育成した結晶の構造解析には単結晶 X 線構造解析装置(山梨大クリスタル科学研究センター)、元素分析には EDX (FE-SEM, 山梨大機器分析センター)を用いた。誘電率測定は二端子法によるキャパシタンス測定によって行なった。静磁化率は SQUID 磁束計(東北大金研)、スピン磁化率は JEOL 製 X-band ESR (分子研)によって測定した。PT 置換塩の電気抵抗測定は PPMS (山梨大クリスタル科学研究センター)を用いた。

4. 研究成果

(1) MT 置換した $-(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$

MT 分子を 10%まで添加育成して得られる試料は未置換塩と比較してほぼ同等程度の品質の結晶が得られる。結晶外形からは MT 分子がどの程度結晶中に取り込まれているか判別出来ない。X 線構造解析による格子定数のうちで系統的に有意な変化が見られるのは a 角であり、MT 添加量の増加につれ a 角は単調に増加する。ET よりも小さな MT 分子が取り込まれることで伝導面間軸 (a 軸) がより広角側に傾斜していると考えられる。面内での電気伝導性は MT 添加量によらず全温度領域で絶縁体的な特性を持つ。誘電率の温度依存性に見られる極大構造は MT 添加量の増加につれて低温側にシフトする傾向が見られた (図 3)。この挙動は長時間の X 線照射の場合とよく類似しており、MT 分子置換による乱れの効果が支配的であると考えられる。静磁化率の測定を行なったところ、1%添加塩において静磁化率は約 5 K 以下で急減し、絶対零度でゼロに向かう挙動が見られた。しかしながら SQUID 磁束計ではバックグラウンドの補正等、データの絶対値の評価において難しい状況であった。そこで同一の結晶試料について ESR 実験を行なった。得られたスピン磁化率は静磁化率とよく対応し、約 3 K 以下で常磁性スピンの信号が消失することが明らかになった。これは 1%添加塩では 3K 以下でスピン-重項的基底状態の形成を示唆する。このことから、ヘテロダイマー導入により量子スピン液体状態が壊れた状態が発現することが判明した。

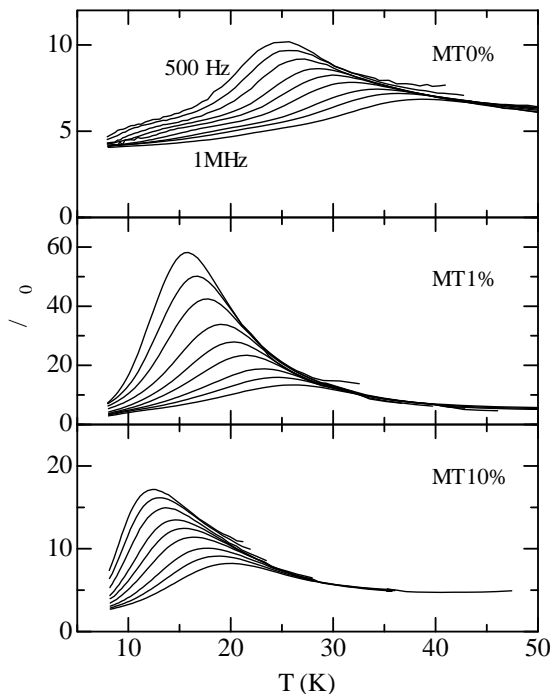


図 3: MT 置換した $-(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ の誘電率の温度依存性

(2) PT 置換した $-(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$

PT を添加育成した結晶の準備は MT と比べやや難しい傾向がある。特に PT 添加に伴う結晶の品質低下が著しく、結晶外形や結晶面の目視観察によってもその様子は見て取れる。この点は X 線構造解析で観測される反射点の減少にも反映され、その影響で 10%までの PT 添加塩はすべて β 型構造を保持してはいるものの、格子定数に系統的な変化を見出すことは難しい。これは MT と異なり PT には末端に大きなプロピル基があるため、結晶中での歪みが相当大きいことに起因すると思われる。PT の導入で起こるこのような品質劣化から、系統的な物性評価は難しいと予想されたが、これに反し低温で金属相が発現することが明らかになった。室温付近で絶縁体的な電気抵抗率の温度依存性は低温でピークを示し、金属的振る舞いにクロスオーバーする。 $-(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ では陰イオン中に +2 価の Cu 原子が ppm オーダーで混入するだけで抵抗の温度依存性が金属的になり、常圧で超伝導が発現することが知られている (β' 相)。Cu^{II} の成分の有無を調べるため、低温 ESR 実験を行なった所、PT 添加塩において Cu^{II} の混入の可能性は排除された。抵抗に現れるピーク温度の PT 添加量依存性が未置換塩の圧力依存性と類似した線形性を有し、抵抗の温度依存性は β' 相と大きく異なることを考えあわせると、異種ドナー分子の部分置換によって低温の金属相が発現したものと結論付けられ、PT 分子による化学圧力の増加またはクーロン力の弱相関化が生じていると予想される。不純物添加によって超伝導相が発現する例はクリーンな有機伝導体では珍しく、今後の研究展開が望まれる。

(3) 重水素体部分置換した $-(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$

MT や PT といった異種分子による置換と異なり、ET の重水素体 (dET) での部分置換による混晶置換は任意の割合で可能である。本研究では dET を 25%, 50%, 75%, 100%置換した試料を育成し、誘電率について MT 置換塩の乱れの効果と比較検討した。最も乱れの大きな重水素体 50%置換が MT2%添加と同程度の寄与とわかった。

(4) β' - $(\text{ET})_2\text{ICl}_2$ における分子置換

$-(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ の比較対象物質として、同じくダイマーモット絶縁体の β' - $(\text{ET})_2\text{ICl}_2$ があり、こちらは低温で磁気的な反強磁性転移を示すことが特徴的である。 β' 塩でも MT, PT の添加育成を試みたが、塩の場合と異なり添加量が 1%を超えると単結晶が育成せず、品質の悪い多結晶体が成長する。1%未満の添加量では高品質な結晶が得られるものの、X 線構造解析、磁化率、誘電率の実験から判断して、少なくとも異種分子置換が物性に影響を与えるだけの量は結晶中に取り込まれない。

(5)陰イオン混晶 $\text{-(ET)}_2(\text{ICl}_2)_{1-x}(\text{AuCl}_2)_x$
 塩ではドナー置換でなく陰イオンの置換を行うことで、乱れと化学圧力効に関する情報を得ることに成功した。陰イオン置換した $\text{-(ET)}_2(\text{ICl}_2)_{1-x}(\text{AuCl}_2)_x$ は置換量 x によらず良質な結晶が得られ、EDX による定量分析で x を決定した。X線構造解析により x の増加に伴い面間方向に一軸の化学圧力が印加していると考えられ、このとき面内構造はほぼ不変である。磁化率から求めたネール温度は $x=0$ から $x=0.5$ まで一定値のままで $x=0.5$ から $x=1$ に向かって単調増加を示す。 x の増加につれて面内構造が一定のまま面間方向が縮むことから、ネール温度は面間の交換相互作用の増加によって単調増加したと考えられる。実験結果はこの予想よりも更に下凸型の x 依存性を示しており、これはアニオン混晶化に起因する乱れの影響と考えられる。一方で、誘電率は $x=0$ と $x=1$ とでほぼ同等な実験結果が得られ、両者の塩が同じ面内構造を有することから、この誘電特性が面内のダイマー内電荷揺動に起因することを強く示唆するものである。混晶塩において誘電率のピーク構造は $x=0.5$ で極小温度を取り、その減少量はネール温度から見積もられた乱れの効果で定量的に説明できることがわかった。

<引用文献>

Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, Phys. Rev. Lett., **91** (2003) 107001.

M. A-Jawad, I. Terasaki, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, Y. Uesu, C. Hotta, Phys. Rev. B, **82** (2010) 125119.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計4件)

S. Sasaki, S. Iguchi, N. Yoneyama, and T. Sasaki, "X-ray irradiation effect on the dielectric charge-response in dimer Mott insulator $\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ ", J. Phys. Soc. Japan, 査読有, vol. 84, 2015, in press.

N. Yoneyama, T. Kurobe, S. Iguchi, A. Miura, T. Takei, N. Kumada, and T. Sasaki, "Uniaxial Chemical Pressure and Disorder Effects on Magnetic and Dielectric Properties of $\text{-(BEDT-TTF)}_2(\text{ICl}_2)_{1-x}(\text{AuCl}_2)_x$ ", J. Phys. Soc. Japan, 査読有, vol. 84, 2015, 033709. DOI:10.7566/JPSJ.84.033709

Y. Nakamura, N. Yoneyama, T. Sasaki, T. Tohyama, A. Nakamura, and H. Kishida, "Magnetic Raman Scattering Study of Spin Frustrated Systems, $\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{X}$ ", J. Phys. Soc. Japan, 査読有, vol. 83, 2014,

074708.

DOI:10.7566/JPSJ.83.074708

S. Iguchi, S. Sasaki, N. Yoneyama, H. Taniguchi, T. Nishizaki, and T. Sasaki, "Relaxor ferroelectricity induced by electron correlations in a molecular dimer Mott insulator", Phys. Rev. B, 査読有, vol. 87, 2013, 075107.

DOI:10.1103/PhysRevB.87.075107

[学会発表](計3件)

米山直樹, 濱田幸司, 河野令, 佐々木孝彦, 長尾雅則, 田中功, 三浦章, 武井貴弘, 熊田伸弘, "部分分子置換した $\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ における金属相の発現", 日本物理学会第69回年次大会, 2014年3月30日, 東海大学湘南キャンパス(神奈川県平塚市)

米山直樹, 濱田幸司, 井口敏, 佐々木孝彦, "部分分子置換 $\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ における磁化率と誘電率", 日本物理学会2012年秋季大会, 2012年9月, 横浜国立大学(神奈川県横浜市)

濱田幸司, 米山直樹, 井口敏, 佐々木孝彦, "BMDT-TTF で部分置換した $\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ の誘電特性", 第6回分子科学討論会, 2012年9月, 東京大学(東京都文京区)

[その他]

ホームページ等

<http://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~nyoneyama/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

米山 直樹 (YONEYAMA, Naoki)

山梨大学・大学院総合研究部・准教授

研究者番号: 80312643

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

佐々木 孝彦 (SASAKI, Takahiko)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号: 20241565

(4)研究協力者

濱田 幸司 (HAMADA, Koji)

河野 令 (KOHNO, Rei)

谷戸 雄弥 (YATO, Yuya)

井口 敏 (IGUCHI, Satoshi)

中村 敏和 (NAKAMURA, Toshikazu)

三浦 章 (MIURA, Akira)

長尾 雅則 (NAGAO, Masanori)

武井 貴弘 (TAKEI, Takahiro)
熊田 伸弘 (KUMADA, Nobuhiro)
田中 功 (TANAKA, Isao)