

遍歴・局在性を有する分子性導体 $\beta''-(\text{C5ET})_2\text{ClO}_4$ の 構造と伝導性、磁性、誘電性および光応答の研究

物質系専攻 56115 河野謙太郎
指導教官 森 初果 (助教授)

キーワード: 分子性導体、誘電応答、相転移、ラマン分光、BEDT-TTF

1 緒言

有機導体 (分子性導体、導電性高分子) の構成要素は分子、高分子である。そのため構成単位のデザイン次第で多種多様の物質を合成できる。初期の分子性導体 TTF-TCNQ は平面分子の積み重なり方向のみ分子間相互作用を持つ一次元導体のため、大きな電子-格子相互作用によりパイエルス転移を生じて低温で絶縁化してしまう。

次元性を向上させるのに Se 原子を導入して分子軌道をひろげた TMTSF 塩が開発され擬一次元導体として初の超伝導体となった。この後二次元導体として BEDT-TTF(ET) 塩が開発された。この ET 塩は強相関電子系として注目された。この中で分子二量化の強い系では二量体間の π 電子相互作用と Coulomb 斥力が競合するため軟らかい有機結晶の電子相が加圧により Mott 反強磁性絶縁相から超伝導相、金属相に変化する。一方、二量化の弱い系では電子相関により金属相と電荷秩序絶縁相が競合することが明らかになっている。

当研究室でも $\theta\text{-ET}_2\text{CsCo}(\text{SCN})_4$ を開発し二種類の電荷秩序相を電場で制御することによって直流-交流変換素子 (有機サイリスタ結晶) になることが発見されている。さらに、当研究では ET に化学修飾を行って分子配列、分子間距離、二量化の強さを制御することによって電子相関を変化させた新規ドナーを開発している。

そのひとつに ET に methyl 基を2つ修飾した $\beta-(\text{meso-DMeET})_2\text{PF}_6$ では、チェッカーボード型の電荷秩序相と超伝導相が競合する系であることが分かった。今回は新たに五員環が導入された ET、C5ET の $\beta''-(\text{C5ET})_2\text{ClO}_4$ を作成し、それが遍歴性と局在性、電荷秩序の競合により多様な物性をもつこと結晶構造、伝導性、磁性、誘電性および光応答の研究で明らかにした。

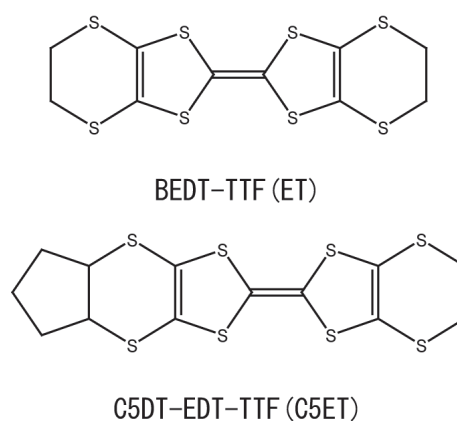


図 1: ドナー分子

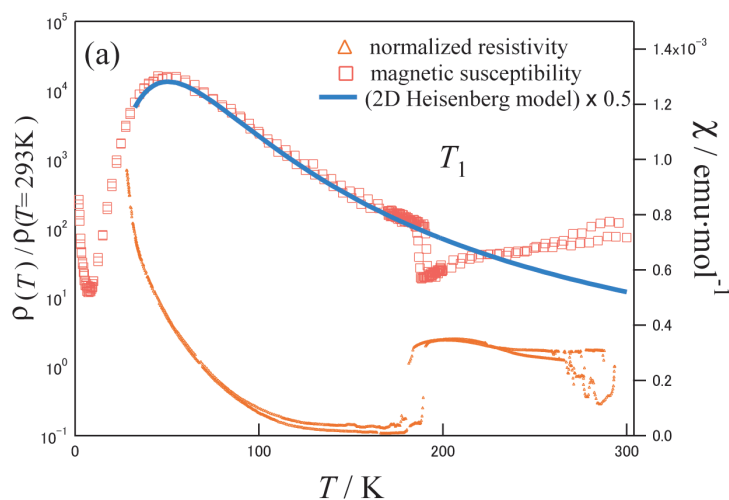


図 2: $\beta''-(\text{C5ET})_2\text{ClO}_4$ の抵抗率と磁化率

歴性と局在性、電荷秩序の競合により多様な物性をもつこと結晶構造、伝導性、磁性、誘電性および光応答の研究で明らかにした。

2 実験方法

C5ET 分子は五員環の付いた 1,3 ジオールのチオン体とケトン体をクロスカップリングすることによりシアノエチル体にし、エチレンジチオで閉環して、得られた混合物をカラムクロマトグラフィーで単離し、再結晶することにより合成した。 $\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ClO}_4$ の単結晶は THF(tetrahydrofuran) 溶媒、TBA \cdot ClO₄ を電解質に用いて定常電流 0.5 μ A、 $T=290\text{K}$ の条件三日間電解によって得た。抵抗率はカーボンペーストを電極として交流 4 端子法で測定した。誘電率は金ペースト (徳力化学研究所 8560) を電極として、インピーダンスアナライザー (Agilent4292A) を用いて周波数領域 1kHz から 10MHz まで、静磁化率は 10kOe の下、SQUID 磁束計 (Quantum Design, MPMS) で、スピン磁化率は ESR(Bruker EMX 9.3GHz) で温度コントローラー (Oxford ITC503) を用いて測定した。結晶構造は室温では 4 軸 X 線回折計 (RIGAKU AFC7R, MoK α , $\lambda = 0.071070\text{nm}$) で、 $T = 100\text{K}$ では CCD 型 X 線回折計 (Bruker SMART APEX) で回折データを収集し、Crystal Structure(RIGAKU) を用いて解析を行った。さらに室温から 150K までの格子定数の温度変化を 4 軸 X 線回折計で測定した。これらの結晶構造をもとに拡張 Hückel 法で重なり積分をもとめ強結合近似でバンド計算を行った。

ラマン測定、反射率は分子研にて行った。ラマンでは C5ET 分子の電荷に敏感な C=C 伸縮モード (BEDT-TTF での ν_2 に相当) の変化を観測した。

3 結果

電解法で得られた新規分子性導体 $\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ClO}_4$ の単結晶の静磁化率、電気抵抗率の温度依存性を図 2 に示した。この結晶は磁化率の挙動から明らかなように $T_1 = 186\text{K}$ に相転移を持つ。また電気抵抗率は同じく $T_1 = 186\text{K}$ に相転移を生じているが $T_2=230\text{K}$ でわずかなピークを持つ。そのため相転移は少なくとも 2 つあると考えられた。 $T_1 = 186\text{K}$ 以下の温度領域では磁化率は 2 次元 Heizenberg model の 0.5 倍でフィッティングできることがわかった。面間方向の抵抗率は図 2 のように不連続的に減少したが、面内方向では連続的に金属的挙動で減少することが分かっていた。そのため $T_1 = 186\text{K}$ 以下遍歴電子の挙動と 2 次元 Heizenberg model 的な局在電子の挙動が共存することが示唆された。

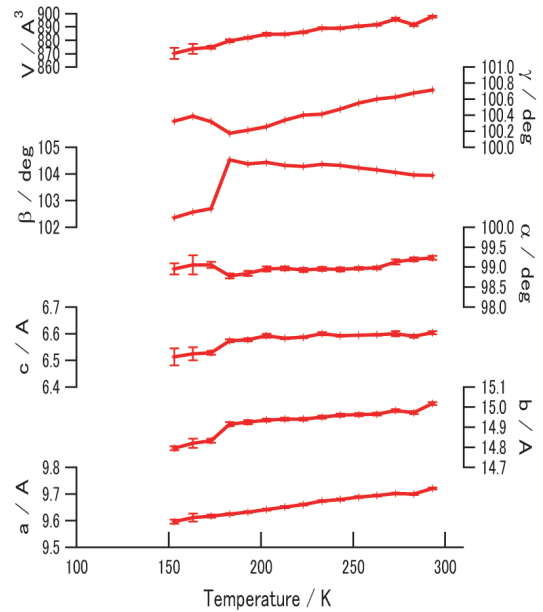


図 3: $\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ClO}_4$ の格子定数の温度依存性

これらの結晶構造をもとに拡張 Hückel 法で重なり積分をもとめ強結合近似でバンド計算を行った。

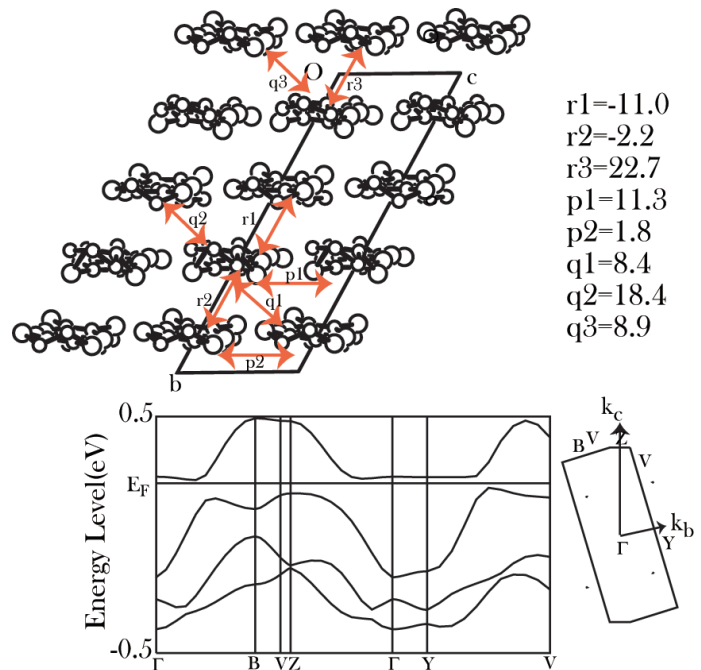


図 4: $\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ClO}_4$ の重なり積分 $\times 10^{-2}$ (eV) 相転移点以下の温度 $T = 100\text{K}$ で単位格子あたり C5ET4 つ

この $T_1 = 186\text{K}$ の相転移を X 線回折によって結晶レベルで観測を行った。まず図 3 の格子定数の温度依存性を測定した結果、 $T_1 \approx 180\text{K}$ でとびがあり構造相転移が示唆された。そこで $T=100\text{K}$ で結晶構造解析を行い室温と比べたところ、分子の積層方向で b 軸に二倍周期が観測され空間群も室温の $P1$ から $P\bar{1}$ に変化し、単位格子中の分子が 2 つから 4 つになることが分かった。この結果を元に $T = 100\text{K}$ と室温で分子の重なり積分を計算して結晶中の分子間の相互作用の変化を

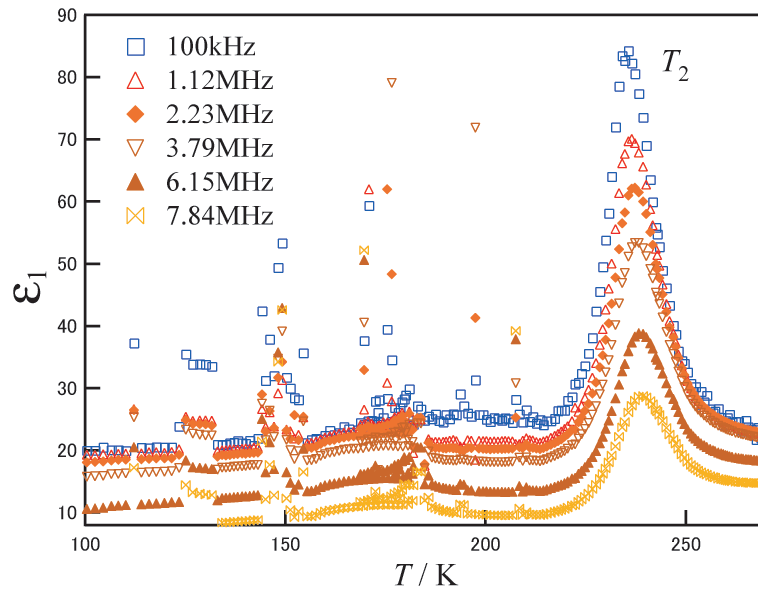


図 5: $\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ClO}_4$ の誘電率 ϵ_1 の温度依存性

比較した。図 4 に示したようにこの四つの C5ET は重なり積分の違いにより二組の pair に分けることが出来ることが分かった。片方 (r_3) が他方 (r_1) の二倍で pair 間の相互作用 (r_2) がこれら二つよりかなり小さい。そのため単位格子に二組の異なる pair が存在することが明らかとなった。ラマン分光のよると室温から $T = 190\text{K}$ までは 1465cm^{-1} の $\nu_2(+0.7)+\nu_3$ のブロードなピークのみだったが構造相転後は 1465cm^{-1} の $\nu_2(+0.7)+\nu_3$ のほかに $\nu_3=1465\text{cm}^{-1}$ と $\nu_2(+0.5)$ が観測された。構造相転移のおこる $T \approx 190 \sim 180\text{K}$ の間で電荷秩序化を起こし電荷分離 ($\nu_2(+0.7)$ を観測) を起こしている pair と電荷分離せず $+0.5$ のままの pair が存在することが分かった。重なり積分の計算の結果から考えると相互作用の強い pair が $+0.5 \times 2$ で局在性を持ち他方が遍歴性を担い相転移後の $T \sim 130\text{K}$ まで遍歴性が観測されるものだと考えられる。図 5 に示すしたように、誘電率は T_1 では変化せず一定である。また、常に正の値を持っているため局在性が電気抵抗率の低い領域でも存在することが確認できた。この誘電率は最終的に周波数に依存するが $T \sim 50\text{K}$ で減少に転じる。

4 結論

分子性導体 $\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ClO}_4$ は誘電率が正の値を持つ。金属の場合誘電率が負になるためこの系は遍歴性ばかりでなく局在性を持っていることが示唆された。磁化率の挙動は $T = 188\text{K}$ 以下では 2 次元 Heisenberg model 的局在電子の描像を与える。一方、結晶面内の電気抵抗率は $T = 188\text{K}$ 近傍で緩やかに減少して遍歴電子の描像を示していた。X 線構造解析の結果単位格子中に $T = 188\text{K}$ 以下では C5ET が四分子あり 2 つの異なるペア (局在 pair と非局在 pair) を形成していることがわかった。そのため磁化率の挙動は従来の 2 次元 Heisenberg model ではなくその半分のモデルになると考えられ、この不一致は遍歴電子と局在電子の共存により説明できた。以上により、分子性導体 $\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ClO}_4$ は遍歴電子と局在電子の共存する系であることが明らかになった。