

ダイマーモット絶縁体 β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ の磁気誘電性 Magneto-dielectricity in a Dimer-Mott Insulator β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂

井口 敏¹, 佐々木 智¹, 米山 直樹^{2,3}, 谷口 弘三⁴, 佐々木 孝彦^{1,3}

¹東北大・金研, ²山梨大・医工, ³JST-CREST, ⁴埼玉大・理

S. Iguchi¹, S. Sasaki¹, N. Yoneyama^{2,3}, H. Taniguchi⁴ and T. Sasaki^{1,3}

¹Institute for Materials Research, Tohoku University

²Interdisciplinary Graduate School of Medicine and Engineering, University of Yamanashi

³CREST, Japan Science and Technology Agency

⁴Faculty of Science, Saitama University

1. はじめに

導電性有機分子結晶の中でも、BEDT-TTF 分子が 2 量体化した 2:1 塩、(BEDT-TTF)₂X (X は陰イオン) においては、モット絶縁体としての理解が進んできた。ここで、特に重要なことは、BEDT-TTF 分子が 2 量体と見なせることである。2 量体化によって、それぞれの分子の HOMO 軌道が混成しダイマーバンドを作る。アニオンが一価の場合はダイマーバンド当たり 1 個のホールが入ることになり、電子相関効果が強い場合はダイマーモット絶縁体となることが知られている。しかし、近年、ダイマーモット絶縁体において、この単純化した描像だけでは理解が困難な、誘電現象が報告された。

κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ はダイマーモット絶縁体の一種であり、また極低温まで磁気秩序を示さない $S = 1/2$ のスピン液体候補でもある。この物質において、60 K 程度にリラクサー的な周波数依存性が大きい誘電率のピークが観測されている [1]。この誘電異常は、ダイマー内の (2 つの分子の片方に電荷が偏るといふ) 電荷自由度に起因すると理論的にも示唆されている。また、極最近ではダイマー内電荷自由度による強誘電性の発現が類似構造をとる κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂[N(CN)₂]Cl [2] において観測された。この物質では強誘電性の発現による電荷秩序が電子系の反強磁性 (正確には、キャント磁性) を引き起こしている可能性が示唆されている。

このダイマー内電荷自由度による誘電異常や強誘電性は、様々なダイマーモット絶縁体系に広く適用可能な性質であると考えられる。近年、モット絶縁体におけるスピンと電荷の自由度の結合とそれに伴う新奇な物性現象の発見は目覚ましく、より基本的な概念、描像を理解することが重要である。そのため、スピン液体やキャント磁性のような特殊事例だけでなく、典型的なダイマーモット絶縁体で詳細な実験を行うことが望まれる。そこで、我々は、典型的な反強磁性 ($T_N = 22$ K) モット絶縁体 β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ (fig. 1) において、誘電性、焦電性の振る舞いを調べることにした。

我々は、この系での無磁場下での誘電率や焦電流の測定において、低周波数での分散の大きな誘電率の異常とともに、分極を観測した [3]。このリラクサー的な誘電率の振る舞いはガラス的な分極のドメインやドメイン壁の遅いダイナミクスなどが引き起こされている可能性を示している。しかし、この系において反転対称性の消失や、電荷秩序状態などが実現しているといった報

告はないため、この分極状態は個々のダイマー内で自発的に電荷不均化が起こっているとは考えにくい。この系における小さな電気分極とともに観測されているガラス的な誘電性の原因として、ダイマー内電荷不均化状態は準安定状態であろうと考えられる。また、ガラスの振る舞いが凍結するのが反強磁性転移温度に非常に近いこと反強磁性相互作用が重要な役割を果たしていると考えられる。特に、ダイマー内のスピン自由度を持つ電子によって分極が発生しているのであれば、反強磁性相互作用と関連している可能性は十分にある。そこで磁場下での誘電率や焦電流の測定によって、電荷-スピン自由度の結合の有無について調査した。

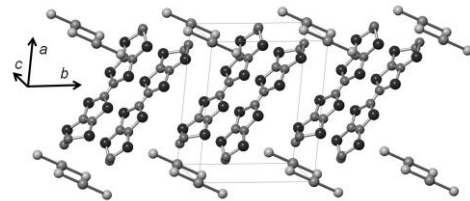


Fig. 1 Crystal structure of the dimer-Mott insulator β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂.

2. 実験

β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ は BEDT-TTF ダイマー当たり 1 個の正孔が入る典型的なモット絶縁体であり、結晶構造は三斜晶である。2 次元面内に四角格子上にダイマーが配列し、そのダイマー層が絶縁性のアニオン分子層に挟まれた構造を取っている。反強磁性転移は 22K で起こり、その際のスピンの容易軸は c 軸方向である。この物質の大きな特徴は、有機分子性結晶の中でも非常に大きな試料を得ることが出来ることである。そのため、試料の異方性や正確な物性値の測定が容易になる。特に誘電性や焦電性は試料の形状によっては測定不可能な場合もあるので、巨大試料による恩恵は多大である。1 mm×0.4 mm×2 mm 程度の試料を用いて、 a^* , b 及び c 軸方向に磁場を印加し、誘電異常が最も顕著に現れる b 軸方向に交流および直流電場を印加する状態で測定を行った。磁場は高均一 15 T マグネットを使用した。誘電性の測定には過去に実績があったものの、今回初めて焦電性の測定を試したため、詳細な条件出しや再現性のチェックは十分出来なかったが、磁場下において新たに発生する焦電流ピークを観測したと考えられる測定データを得ることが出来た。

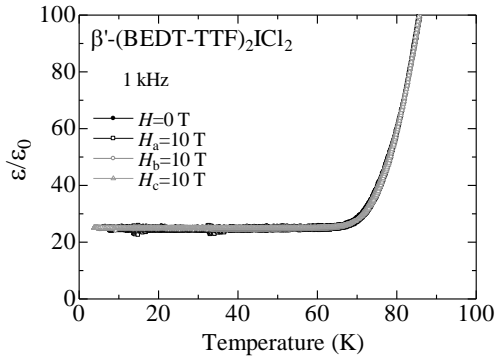


Fig. 2 Temperature dependence of dielectric constant ($E \parallel b$) at 0 and 10 T. Magnetic fields are applied parallel to a^* , b , c axis.

3. 結果

磁場下での誘電率の温度依存性の測定結果を fig. 2 に示す。磁場は a^* , b , c 軸に平行に 10T 印加した。Fig. 2 を見ると分かるようにどの方向の磁場下でも、誘電率はほとんど変化していないことが分かる。誘電率の磁場依存性が観測されないという結果は他のダイマーモット絶縁体系である κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ [1] や κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl [2]と同様である。ただし、後の2つに関しては2次元伝導面に垂直に磁場を印加した場合のみが報告されている。また、本実験では $T = 8, 20, 30, 70$ Kでの誘電率の磁場依存性も測定したが、同様に顕著な変化は見られなかった。反強磁性転移温度の 22 K 以下においては、 $H \parallel c$ の方向では 1.1 T 以下でスピントロップが観測されることが知られているが、スピントロップ磁場においても誘電率には変化がなかった。

一方、磁場下での焦電流の測定には変化が見られた。Fig. 3 に無磁場下と 10 T の磁場下での焦電流の測定結果から得られた分極の温度依存性を示す。本実験において焦電流の測定時には 20 K 以下の低温部分において大きなバックグラウンドの定電流ノイズが発生していたため、正確な値は測定不可能であった。この点に関してはプローブのグラウンド、信号ラインなどの配線等の改善が必要であると考えられる。しかし、20 K 以上の比較的高温部分では、過去に別の測定系で得られた無磁場下での測定結果と同様の分極の消失を示すピーク構造が現れたため、fig. 3 では 20 K 程度以上の結果を示している。図を見ると、磁場下では 30 K 程度の温度領域で分極の部分的な消失が観測されている。これと同様の部分的な分極の消失は $H \parallel b$ でも観測されているが、 $H \parallel a^*$ では顕著には観測されなかった。今後、再確認の実験が必要ではあるが、2次元面内磁場によって分極状態を一部不安定にしている可能性がある。

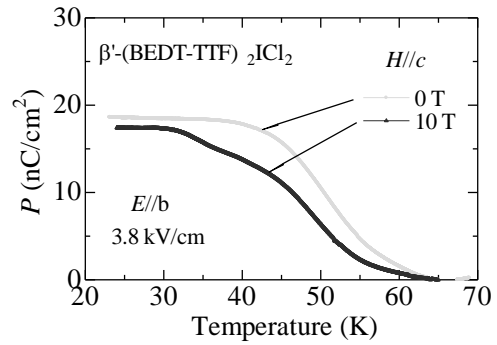


Fig. 3 Temperature dependence of polarization obtained by a pyrocurrent method at 0 T and 10 T. The poling electric field is 3.5 kV/cm.

4. 議論

今回の実験において、誘電率には顕著な異常が確認されなかったが、焦電流には観測された。このことは、分極を生じていない状態において交流電場応答に関しては磁場による影響がないが、分極状態においては磁場に応答するということになる。つまり、分極状態が電場の印加によって始めて生じているということをサポートしており、過去にこの系では強誘電性や反転対称性の消失などが報告されていないこととも矛盾しない。また、我々はこの電場誘起分極状態が反強磁性相互作用に関連しているのではないかと提案をしているが、これについても大きな矛盾点はないと考えられる。つまり、30 K 程度の反強磁性転移近傍で、短距離のスピントロップが働いている状況において、磁場によって反強磁性スピントロップが僅かに弱くなってしまうと考えられる。そのために分極状態が不安定化し、一部が消失すると考えられる。詳細については今後、確認していく必要がある。

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) $_2$ ICl $_2$ の誘電、焦電性の磁場による影響を調査した。誘電率は磁場によっては変化しなかったが、面内磁場下においては焦電流に影響が現れた。このことは電場によって誘起された準安定なダイマー内電荷不均化状態が反強磁性相関と関連している可能性を示唆している。また、今後、詳細な確認の必要がある。

参考文献

- [1] M. Abdel-Jawad, T. Sasaki et al., Phys. Rev. B **82**, 125119 (2010).
- [2] P. Lunkenheimer, et al., nat. mat. **11**, 755 (2012).
- [3] S. Iguchi, et al., Phys. Rev. B **87**, 075107 (2013).