

有機導体 α' -(BEDT-TTF) $_2$ IBr $_2$ における 電荷秩序型強誘電相転移と結晶構造変化

Structural study of charge ordered type ferroelectrics of organic conductor α' -(BEDT-TTF) $_2$ IBr $_2$

玄知奉¹, 渡邊真史², 小林賢介³, 熊井玲児⁴, 山本薫⁵, 薬師久彌⁵, 野田幸男¹

¹東北大多元・²東北大工・³CMRC/PF, KEK・⁴産総研 PRI・⁵分子研

α' -(BEDT-TTF) $_2$ IBr $_2$ [BEDT-TTF: bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene]は代表的な準二次元有機導体である。この物質は全温度領域で半導体的に振る舞うものの、室温(I相)から温度を下げていくことで、204 K以下でII相へ、160 K以下でIII相へ、さらに30 K以下でIV相へと逐次相転移すると言われている [1]。室温での空間群は $P\bar{1}$ であり単位格子中にET分子が4個存在している。今回、低温下で単結晶X線構造解析を行い、それぞれの相で何が起きているのかを明らかにした。X線回折でまず格子定数と積分強度の温度依存性を測定したところ200 K, 160 K, 30 Kで異常が見られ、特に30 Kでは格子定数に一次相転移特有のヒステリシスを観測した。このヒステリシスは帯磁率のヒステリシスとも符合しており、IV相への転移はスピンパイエルズ転移であると推測される。さらに、放射光施設PFのBL-8Aにおいて、120 K, 175 K, 220 Kで、野田研の4軸X線回折装置で15 Kで結晶構造解析を行なったところ、220 Kでは電荷分離が認められないのに対し、120 K(強誘電相)で電荷が+0.8 価と+0.2 価に分離しており、その配列は斜めストライプ型構造であることが明らかになった。175 Kと15 Kの構造解析も分子剛体モデルではあるが成功しており、この物質の構造と物性の関係が以下のように明らかになった。

逐次相転移のモデルとして、図1右に示したように、移動積分の大きな2分子をダイマーとして考えると、(1) I相は電気分極の無秩序相、(2) II相は電荷秩序化をおこし $a \times b \times 2c$ の反強誘電的フェリ強誘電相、(3) III相は電荷秩序による電気分極の秩序相(強誘電相)、(4) IV相は電荷秩序化した電子間のスピンパイエルズ転移によるシングレットスピン相であると考えられる。詳細は当日会場にて報告する。

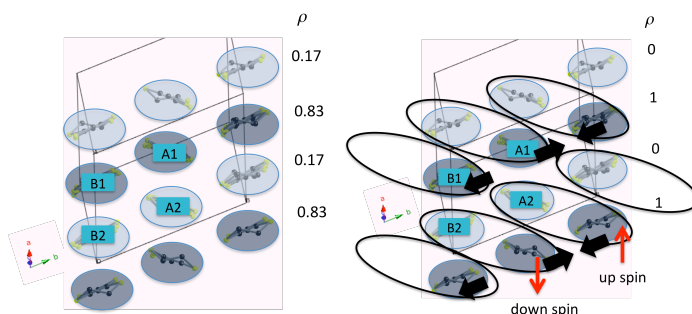


図1 強誘電相 120 K(左)での電荷秩序構造と
逐次相転移のモデル(右)

[1] Y. Yue et al., JPSJ, 78(2009), 0044701