

整理番号	2019-J-117	報告者氏名	福岡 脩平
------	------------	-------	-------

研究課題名

dimer 構造を持つ分子性固体が示す新奇誘電応答現象の探索と解明

<代表研究者> 機関名：北海道大学 職名： 助教 氏名：福岡 脩平

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究計画では dimer 構造を持つ擬二次元分子性導体 (dimer 系物質) において観測される、dimer を構成する 2 分子間での電荷の濃淡が生み出す誘電現象 (電子型強誘電性) に着目する。この誘電現象は、その起源が純粋に電子系由来である点でその性質が従来とは大きく異なっている。例えば電気分極が変化する場合、格子変位を伴わず、変化するのは電荷の濃淡のみであることから、高速スイッチングが可能な高度機能材料への応用が期待されている。また濃淡を担う電子はスピン自由度を有していることから電場と磁場に対する交差応答を利用した新規デバイス開発や、電気、磁気、光学材料としての応用の可能性を秘めている。

本計画ではこの電荷の濃淡由来の誘電性の発現機構の解明と新規機能性の探索と制御を目的とし、研究対象として dimer 構造を形成するλ型の結晶構造を持つ物質群を取り上げた。

まず、λ-(BEDT-STF)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> の誘電率測定を行い、およそ 50 K 付近にリラクサー的な誘電異常を見出し、dimer 内電荷による誘電異常が現れることを示した。

さらに、磁性アニオンを有するλ-(BEDT-STF)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> と非磁性アニオンを有するλ-(BEDT-STF)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub> の誘電率の温度依存性の比較から 3d スピンと誘電応答との関係を調べた。その結果、両物質がほぼ同じ誘電異常を示すことが分かった。これは誘電異常の起源として 3dスピンの有無は関係していないことを示唆する結果である。

次にλ型物質のドナー置換効果と誘電性の関係について検証を行った。その結果、ドナー分子として BEDT-STF 分子を用いた試料では誘電異常が 50 K 付近で観測されるのに対し、BEST 分子を用いた試料では、誘電異常が 130 K という高い温度域で観測されることを見出した。

本研究で得られた 3d スピンおよびドナー置換効果と誘電応答との関係についての結果は今後の研究展開への重要な示唆を与える。特に今回発見したドナー置換効果は二量体性の強さやπ電子間の磁気相互作用の大きさなどを変化させたと考えられる。これらのうち、どのパラメータが誘電異常に寄与しているかを突き詰めれば、誘電性の発現機構の解明につながる糸口を得られると考えている。

本研究で得られた成果に関して、日本物理学会で発表を 1 件行った。また本研究中に合成した試料を用いて行った熱測定の結果を現在 1 報投稿中である。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

1. 日本物理学会 2020 年秋季大会（2020 年 9 月 11 日 オンライン開催）  
福岡 脩平, 伊藤 悠馬, 高橋 仁徳, 松永 悟明, 井原 慶彦, 河本 充司 11pG1-4  
「 $\pi$ -d 系物質 $\lambda$ -(BEDT-STF) $_2$ FeCl $_4$ の誘電特性」

誌上発表

現在論文 1 編を投稿中

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

### 【研究の背景と目的】

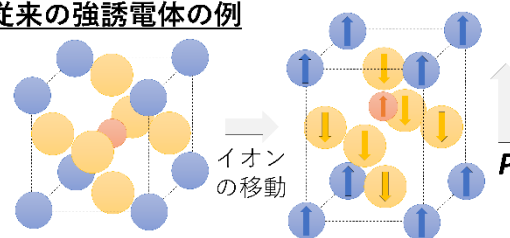
無機固体では原子を基本構成単位として結晶を形成するのにに対し、分子性固体では原子の集合体である分子を基本構成単位として結晶を形成する。それゆえに、単位胞内に複数含まれる分子間での電荷、スピンの配置の自由度といった独自の内部自由度が現れる場合がある。これらをうまく顕在化させ、新奇な電子状態や機能性を創出することは分子科学研究における重要テーマとなっている。本研究では、分子性固体における独自の内部自由度として、二量体(dimer)構造を持つ分子性導体において、dimer 内で生じる電荷の濃淡に起因する誘電性に着目した。

強誘電体はメモリーやアクチュエーターなどの電子情報材料に利用される現代社会に必要不可欠な機能性材料である。従来の強誘電体では、物質内のイオンの変位や、永久双極子を持つ分子の整列が誘電分極の起源を担っている。一方で近年、図 1 に示すように dimer 構造を持つ擬二次元分子性導体(dimer 系物質)において、dimer を構成する 2 分子間での電荷の濃淡が生み出す誘電現象（電子型強誘電性）が発見された。この電荷の濃淡は 2 分子で 1 サイトとする dimer 系物質特有の構造が生み出した独自の内部自由度といえる。この誘電現象は、その起源が格子変位を伴う構造変化ではなく純粋に電子系由来である点で従来物質とは性質が大きく異なり、例えば、高速スイッチングが可能な高機能材料への応用が期待できる。また濃淡を担う電子はスピン自由度を有しており、同一電子が誘電性と磁性の両方を担う。それ故に、スピン自由度と電荷自由度は強く結合しており、電場と磁場に対する新奇な交差応答、それを利用したデバイス応用の可能性が期待できる[1]。

しかしながら、dimer 内電荷自由度による誘電性は、その新規性と応用可能性が指摘される一方で、その性質についての理解は進んでいない。これまで dimer 系物質の電子状態は、一つの dimer 構造に一つの電荷が強相関効果により均一に局在する描像 (dimer Mott 絶縁体状態)で理解されてきた。ほとんどの dimer 系物質では反転対称操作で結ばれる 2 分子が dimer を形成しており、対称性の観点からは濃淡は生じえない。この生じるはずのない電荷の濃淡がなぜ生じるのかという作動原理や誘電応答の大きさ、分極反転のタイムスケールを決めるパラメータは何かという現象の根底をなす問題についても未解明な部分があり、dimer 内電荷自由度に起因する新規物性の開拓、機能性材料として制御的に展開するにはその解明が急務である。

dimer 内電荷自由度の研究を行う上で申請者はλ型と呼ばれる分子配列を持つ物質に着目して研究を行ってきた。図 2 の概念図に示す通り、λ型塩は従来物質にはない結晶学的に非等価な 2 分子が dimer を形成するという結晶構造の特徴を持っており、潜在的に dimer 内に電荷の濃淡を有している可能性がある。また、λ型塩は、 $\lambda\text{-}(D)_2X$  ( $D = \text{BETS}, \text{BEDT-STF}, \text{BEDT-TTF}, \text{BEST}, X = \text{GaCl}_4, \text{FeCl}_4$  等) で表され、

#### 従来の強誘電体の例



#### 電荷の濃淡による誘電性の例

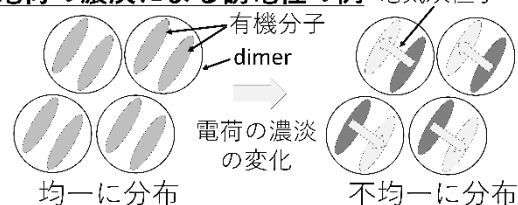


図 1 従来の誘電体と dimer 系物質での誘電性の発現機構の概念図。

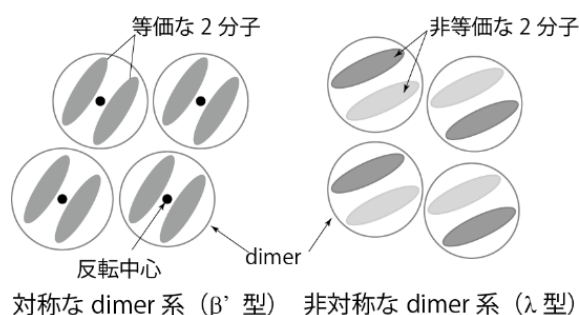


図 2 対称な dimer 系と非対称な dimer 系の概念図。非対称な dimer 系の場合、dimer 内での電荷の濃淡を潜在的に有している可能性がある。

dimer を形成するドナー分子(D)にはいくつかの種類が存在する (図 3)。一方でアニオン分子 (X) として非磁性である  $\text{GaCl}_4$  イオンを用いるほか、 $\text{FeCl}_4$  イオンを用いることで、局在  $3d$  スピンを導入することが可能である。先行研究から $\lambda$ 型塩では、局在  $3d$  スピンと dimer 上の $\pi$ 電子が磁氣的に強く結合していることが示されており、 $3d$ スピンの磁性と dimer 上の電子の誘電性との交差物性が期待される物質でもある。本計画は $\lambda$ 型を研究対象として、電荷の濃淡由来の誘電性の発現機構の解明と新規機能性の探索と制御を目的とした。

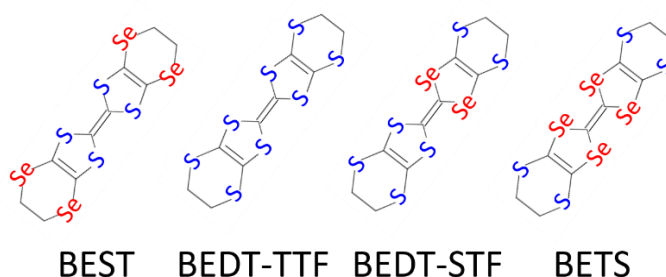


図 3 ドナー分子の構造

### 【研究の経過】

本計画は研究課題を遂行するための測定用プローブや NMR 装置の作製から行うものであった。しかし新型コロナウイルスの流行による活動制限のため、予定していた機械工作の依頼が行えず、NMR による研究は期間中にプローブの作製に必要なセミリジッドケーブル等の材料の購入と分光器等の準備までしか行うことができなかった。NMR による研究は継続課題として今後取り組む予定である。研究期間中は、まず $\lambda$ -(BEDT-STF) $_2$ FeCl $_4$ の合成、 $3d$ スピンと誘電性との関係を議論するために $3d$ スピン数の制御を目的とした混晶塩 $\lambda$ -(BEDT-STF) $_2$ Fe $_x$ Ga $_{1-x}$ Cl $_4$ の合成を行い、測定に十分な量の合成に成功した。誘電測定に先立って、混晶塩試料の基礎物性を明らかにするために行った熱測定の結果をまとめた論文を現在 1 報投稿中である。次に既存のプローブを誘電率が測定可能となるように整備し、 $\lambda$ -(BEDT-STF) $_2$ FeCl $_4$ の誘電性の研究に取り組み、誘電異常の観測に成功した。さらに研究期間中に、共同研究者のグループがドナー置換体である $\lambda$ -(BEST) $_2$ GaCl $_4$ 、 $\lambda$ -(BEST) $_2$ FeCl $_4$ の合成に成功したため、従来計画していたアニオン置換効果に加えてドナー置換効果についてまで研究を発展させた。

### 【研究結果と考察】

#### $\lambda$ -(BEDT-STF) $_2$ FeCl $_4$ の誘電異常

図 4 に $\lambda$ -(BEDT-STF) $_2$ FeCl $_4$ の誘電率の温度依存性の測定結果を示した。電場は針状結晶の長軸方向に印加している。およそ 50 K 付近でブロードな誘電異常が観測された。顕著な周波数依存性を示す典型的なリラクサー的挙動であり、これまでに $\beta'$ -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ や $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ などで観測されている誘電異常と同様に dimer 内電荷自由度に起因するものと考えられる[2,3]。誘電率の周波数依存性は経験的な Vogel-Fulcher 則でよく表現できることも確認できた。

同型の結晶での先行研究として $\lambda$ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ の誘電率測定が行われており、70 K で誘電異常が観測されていた[4]。しかし、

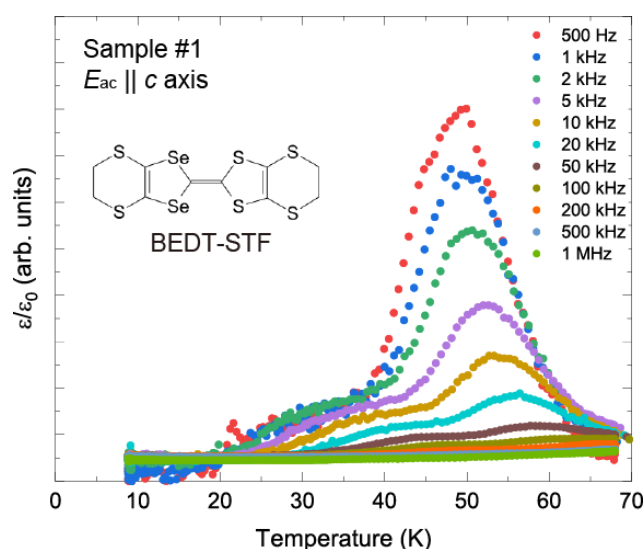


図 4  $\lambda$ -(BEDT-STF) $_2$ FeCl $_4$  の誘電率の温度依存性の結果。

$\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>は誘電異常が観測された温度領域では金属的であり、誘電特性の議論には不向きという問題があった。本研究では同型の結晶構造で非常に絶縁性の高い $\lambda$ -(BEDT-STF)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>において誘電異常を観測できた点に意義があり、 $\lambda$ 型の誘電性の今後の展開につながるものと考えている。

さらに、先行研究の $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>の誘電性の議論では、アニオン分子上の3d電子とdimer上の $\pi$ 電子との磁気的な相互作用が誘電性の発現に寄与していることが提案されていた。この議論を進めるために、磁性アニオンを有する $\lambda$ -(BEDT-STF)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>と非磁性アニオンを有する $\lambda$ -(BEDT-STF)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>の誘電率の温度依存性の比較を行った。 $\lambda$ -(BEDT-STF)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>は結晶構造、ユニットセルの体積が $\lambda$ -(BEDT-STF)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>とほぼ同じであり、3dスピンの有無のみが違う試料である。 $\lambda$ -(BEDT-STF)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>については共同研究者のグループにおいて誘電測定が行われ、測定される温度域、大きさはともに $\lambda$ -(BEDT-STF)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>と同程度であることが確認された。これらの結果は、両試料の誘電異常が同一メカニズムであること、誘電異常の起源としては3dスピンの有無は関係していないことを示唆する結果である。誘電異常を示す $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub>や $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>ではドナー層内での磁気相互作用や分子運動などがリラクサー強誘電性発現の起源であることを示す研究結果が報告されており、 $\lambda$ 型の誘電性についても同様のメカニズムであることが考えられる。この $\lambda$ 型のリラクサー強誘電性の起源については、今後のNMR測定から議論していきたいと考えている。

また、 $\lambda$ -(BEDT-STF)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>については16 Kで反強磁性への転移を示すが、現段階では磁気転移温度付近での誘電異常は観測されていない。計画していた誘電率測定用プローブが完成し次第、誘電率の磁場依存性や低温での分極の発現の有無を確認するための焦電流測定を行い、磁性と誘電性の相関について調べる予定である。

#### $\lambda$ 型塩の誘電異常へのドナー置換効果

次に $\lambda$ 型物質のドナー置換効果と誘電性の関係について検証を行った。先行研究からドナー分子に含まれるSeとSの数および位置を変えることによって化学圧力効果が得られることが分かっており、BETS→BEDT-STF→BEDT-TTF→BESTの順番で温度圧力相図上の負圧領域に変化していくことが分かっている。共同研究者である埼玉大学谷口弘三准教授、小林拓矢助教らによって合成された $\lambda$ -(BEST)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>について誘電率測定を行ったところ、リラクサー的な誘電異常が130 Kという高い温度域で観測されることが分かった。以上の結果は誘電異常が $\lambda$ 型物質の本質的な性質であること、さらに誘電異常と化学圧力効果には相関があることを示している。

#### 【まとめと今後の展望】

本研究により、 $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub>や $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>に続いて、 $\lambda$ 型塩も誘電異常を示すことが確認できた。また、ドナー置換効果が誘電異常の観測される温度域に大きな影響を与えることを発見したことは今後の研究展開に重要な示唆を与える。ドナー置換は化学圧力効果として二量体性の強さや $\pi$ 電子間の磁気相互作用の大きさなどを変化させる。これらのうち、どのパラメータが誘電異常の観測される温度域を決定しているかを明らかに出来れば、誘電性の発現機構の解明につながると期待される。この点については本研究期間内に行うことが出来なかったNMR測定による微視的観点からの検証から明らかにしていきたいと考えている。

#### 【参考文献】

- [1] Y. Hattori et al., Phys. Rev. B **95**, 085149 (2017).
- [2] M. Abdel-Jawad et al., Phys. Rev. B **82**, 125119 (2010).
- [3] S. Iguchi et al., Phys. Rev. B **87**, 075107 (2013).
- [4] H. Matsui et al., Phys. Rev. B **68**, 155105 (2003).