

BEDT-TTF系有機伝導体のガラス転移とその周波数依存 — (DMET)₂BF₄ (DMET)₂ClO₄の ac カロリメトリー

有機分子性金属である (DMET)₂BF₄ と (DMET)₂ClO₄ の結晶は同形で、物性も良く似ています。これらは、電気化学的に電子が引き抜かれて開殻分子となった DMET (dimethylenedithio) diselenadithiafulvalene, Fig. 1) という平板状有機分子のカチオンと、BF₄⁻ や ClO₄⁻ といった無機アニオンとからなる塩です。開殻分子である DMET はこれらの結晶中では 2 方向に積み重なり (Fig.1) それぞれ電子を共有し合うように相互作用しています。このためその 2 方向にのみ電気が流れやすい性質を示します。室温から温度を下げていくと抵抗は緩やかに減少する (金属的) のですが、32 K からは上昇に転じます (半導体的)。さらに低温側では磁気的な転移 (7 K, 19 K) を示します。また、DMET は平板状分子ですが右端のエチレン基は幾何学的理由によって分子平面から外れてい

ます。このエチレン基には 2 つの配座が存在し、エチレン基をもつ分子からなる有機伝導体ではしばしばエチレン基の配座の影響が物性に顔を出します。しかし有機伝導体は一般的に大量のサンプルを得るのが難しく、これらは熱容量測定を行う上での妨げになっていました。光照射型 ac 熱量計 (新しい装置の開発 1) は温度分解能がよく、また小さなサンプルでも測定できるので、有機伝導体の研究に有効です。今回は ac カロリメトリーによって (DMET)₂BF₄ および (DMET)₂ClO₄ の熱容量を測定しました。用いた結晶の大きさはそれぞれ 1.6 × 0.8 × 0.1 および 0.5 × 0.3 × 0.1 mm³ で、質量はだいたい 0.3 および 0.03 mg となります。試料は熱電対に金ペーストで固定しました。

まず磁気異常が存在する 19 K 付近の結果を Fig.2 に示します。ここではフェルミ面近傍のごく僅かな電子しか関与しない反強磁性転移 (スピン密度波, SDW) があると報告されています。熱容量の結果にはどちらの塩でも小さいが明らかな折れ曲がりが見られます。なおこの異常は繰り返し観測されます。一方それより高温側、金属から半導体になる部分 (32 K) ではなんの異常も観測されませんでした。ここでの金属から半導体への変化は、自由電子が消失するようないわゆるバンドキャップが開くような転移ではなく、温度を下げていくと格子振動が小さくなるため自由電子の間の反発が無視できなくなり各 DMET 上に自由電子が孤立していく (Mott 分裂) のような過程であると解釈されていますが、今回の結果はこの解釈を支持します。

これらの今まで観測されていた転移の他に、100–130 K に付近に新たな異常を見つけることが出来ました。2 つの塩の結果は類似していますので、BF₄ 塩についてのみ Fig.3 に示します。100–130 K 熱容量の跳びが見られます。この跳びの大きさをいろいろな物質の熱容量の大きさから見積もるとどちらの塩でもだいたい 4 J K⁻¹ mol⁻¹ になりました。さらにこの跳び

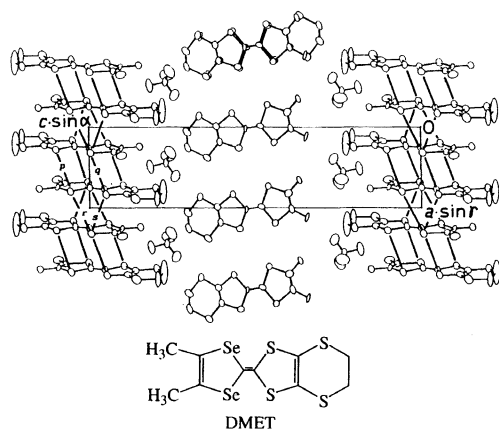


Fig.1 Crystal structure of (DMET)₂BF₄ viewed along the *b*-axis and the molecular structure of DMET. (DMET)₂ClO₄ is isostructural to (DMET)₂BF₄. There are two types of DMET columns along the *a*- and *b*-axes respectively. Each column makes an one dimensional conduction band each of which crosses at right angle.

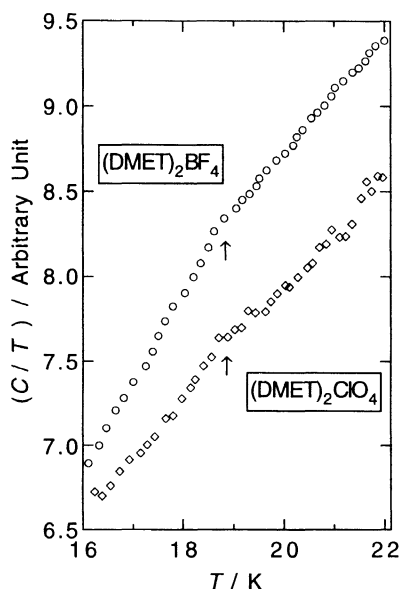


Fig.2 Heat capacities around 18 K of $(\text{DMET})_2\text{BF}_4$ and $(\text{DMET})_2\text{ClO}_4$ measured by chopped-light ac calorimetry at 1 Hz plotted in the form of C_p/T against T . The arrows show the inflection points which almost correspond to the SDW transition temperature.

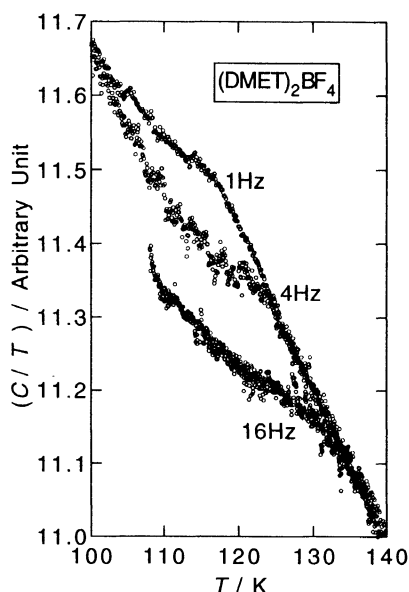


Fig.3 Heat capacities around 120 K of $(\text{DMET})_2\text{BF}_4$ plotted in the form of C_p/T against T . The step like anomaly is observed. Temperature of the anomaly increases with increasing measuring frequency. This anomaly is attributed to the glass transition due to the freezing of the motion of ethylene groups in DMET molecules.

の現れる温度は周波数に依存し、周波数が大きくなるほど高温側に移って行きます。さて室温の構造解析から、この結晶中の2種類のDMETのうち片方の分子は完全に秩序化していますが、もう片方のDMET分子のエチレン基には2つの配座が存在し、ほぼ1:2の割合で分布していることが判っています。この配座の間を熱的にボルツマン分布しているとして配座間のエネルギー差を求め2準位ショットキーとして熱容量を求めると、どちらの塩でも約 $3.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ になります。この値は観測値から見積もった熱容量の跳びの大きさとほぼ一致します。見積もった値がほぼ一致することに加え異常が周波数に依存することやピークの形などから考えて、この熱容量の跳びはDMET分子のエチレン基の配座を変えるような分子内運動が凍結したことによるガラス転移であることが判りました。実際、熱容量の跳びを示す温

度の周波数依存をアレニウス型と仮定することによって配座が変化するときに必要な活性化エネルギーを求めるそれぞれ約24および28 kJ mol^{-1} となり、エチレン基の運動と考えて無理のない大きさになります。また、充分遅い時間スケールでの測定(周波数1 mHzに相当)、つまり断熱法などで測定したときに跳びの現れる温度は87および84 Kと求められ、これが一般的に言うガラス転移温度となります。このような分子内運動の凍結によるガラス転移が観測されたのは有機伝導体では今回が初めてで、現在は有機伝導体でもっとも広く研究されていて超伝導を示す錯体も30種あまりに及びBEDT-TTFの錯体などについて測定を進めているところです。

(坪広樹 (あくつひろき))