

有機伝導体(DIMET)₂I₃の金属-絶縁体転移

有機超伝導体の歴史も今年で20年になりました。最初に超伝導が発見されたのは(TMTSF)₂PF₆というラジカル塩でした。TMTSFなどの分子構造をFig. 1に示します。TMTSFとその類似化合物であるTMTTFのラジカル塩については第1世代の有機超伝導体とその周辺化合物として膨大な研究が行われてきました。基本的に分子が積み重なったカラム構造をとり実現される電子系は擬一次元的です。続く第2世代はETのラジカル塩で、多くの超伝導体が含まれます。TMTSF塩とは異なり多くのET塩は二次元的な電子系を持っています。つまり、フェルミ面は(波打った)筒です。TMTSFとETの半分ずつをくっつけた分子は超伝導体を与えるだろうか。こんな興味から合成されたのがDMETで、たしかに超伝導体が発見されました。面白いことにDMETの塩には、TMTSF塩のような擬一次元電子系を持つものと、ET塩のように二次元電子系を持つものの両方があります。

いよいよ本題に入りましょう。擬一次元的なDMET塩の温度-圧力相図は、擬一次元的フェルミ面やバンド幅の類似性から期待されるとおり、TMTSF塩と大変よく似ています。TMTSF塩とTMTTF塩を比較するとTMTTF塩ではバンド幅が半分程度になることが知られています。これはセレン原子が硫黄原子に置き換わることによって、分子間相互作用が小さくなるためです。同様にDMETのセ

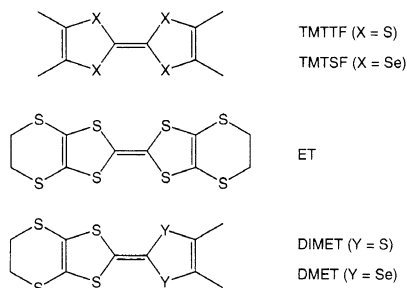


Fig. 1. Molecular structures of donors forming conducting radical salts.

レン原子を硫黄にしたDIMETの塩はやはりバンド幅が約半分になります。DMET塩がTMTSF塩と似ているのですから、DIMET塩はTMTTF塩とよく似た物性を示しそうなものです。ところが、そうではありません。

TMTTF塩は室温でこそ金属的電気伝導を示しますが、少し冷却すると抵抗が極小を経て緩やかに増加しはじめます。これは狭いバンド幅のために伝導電子が動きにくく、局在するためと考えられていて、熱力学的な意味での相転移ではありません。ところが今回取り上げた(DIMET)₂I₃ [K. Saito, et al., *Synth. Metals*, **52**, 87 (1992)]では冷却すると約40 Kまで抵抗は減少を続け、そこで急激に増加します(Fig. 2)。熱起電力も40 K以上では金属的で、その温度依存性からバンド幅を求めると対応するDMET塩の約半分、TMTTF塩類と同程度となります。また、この40 K以下ではESR信号が急激に弱くなることも知られていて、40 Kの金属-絶縁体転移は熱力学的相転移であろうと予想されます。

ac法による熱容量の測定結果をFig. 3に示します。絶対値は類似化合物の熱容量から推定したものです。数パーセント程度の不確かさが

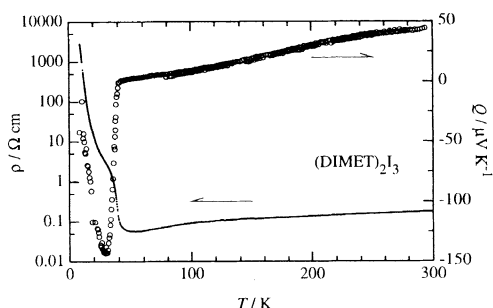


Fig. 2. Resistivity and thermopower of (DIMET)₂I₃. A distinct increase in resistivity and decrease in thermopower show the presence of a metal-insulator transition around 40 K. Above 40 K, the thermopower depends linearly on temperature, implying a good metallic nature of the compound. From the slope of the thermopower, the bandwidth is estimated as 0.44 eV, which is comparable with those of TMTTF salts.

見込まれます。40 K 付近に明瞭な熱異常が認められます。転移温度における熱容量の跳びの大きさは、バンド幅と単純な平均場理論から期待される値よりは大きいものの、格子ゆがみを伴うパイエルズ転移の場合ほどその不一致は大きくありません。また、過剰熱容量の積分を基に見積もった電子系のエントロピーはバンド幅から見積もられる値より小さいものとなります。もしこの金属-絶縁体転移がパイエルズ転移だとすると、格子エントロピーの寄与があるのもっと大きな値になると考えられます。したがって、熱容量の跳び、見かけの過剰エントロピーはいずれも、(DIMET)₂I₃の金属-絶縁体転移がパイエルズ転移では無いことを示唆しているといえます。事実、低温 X 線回折実験を行ったところ格子の歪みは検出できませんでした。このような擬一次元的電子系では金属-絶縁体転移の機構として電荷密度波の発生(パイエルズ転移)とスピン密度波(SDW)の発生(SDW 転移)が考えられますが、前者が否定されたとなると後者が有力になります。事実、ESR の線幅は SDW 転移に特徴的な挙動をしています。したがって、(DIMET)₂I₃の金属-絶縁体転移は SDW 転移であると考えられます。

TMTSF, TMTTF 塩に関する膨大な研究の中で、これらについて統一相図(D. Jérôme, *Science*, **252**, 1509 (1991))が提案されています。横軸を圧力、縦軸を温度にとった相図で、物質ごとに実効的に異なる圧力を感じていると考えれば、超伝導相, SDW 相などを含む挙動が統一的に記述できるというものです。(DIMET)₂I₃はこの相図に適合するでしょうか。答は否です。40 K などという高い転移温度は

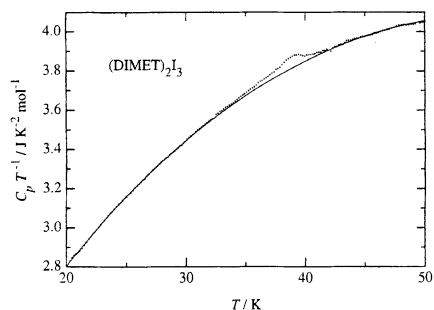


Fig. 3. Heat capacities of (DIMET)₂I₃ measured by chopped-light ac calorimetry on a single crystal (ca. 20 μg in mass) at 1 Hz. The absolute scale of C_p is estimated from those of related compounds. The shape and magnitude of the anomaly due to the metal-insulator transition are compatible with an SDW mechanism.

どこにも現れそうにないのです。しかし、こうした取扱が TMTSF と TMTTF では可能(あるいは妥当)で、DMET と DIMET では妥当でない理由もなさそうです。擬一次元電子系の理解は思ったほど進んでいないというべきなのかも知れません。

この研究は東京都立大学池本グループとの共同研究です。また、X 線回折実験は分子科学研究所で行いました。お世話になった小林速男先生に感謝いたします。

(齋藤一弥)

発表

K. Saito, A. Sato, K. Kikuchi, H. Nishikawa, I. Ikemoto and M. Sorai, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **69**, 3602 (2000).

Metal-Insulator Transition Due to SDW Formation in a Quasi-One-Dimensional Organic Conductor (DIMET)₂I₃ at 40 K

Heat capacity of a quasi-one-dimensional (Q1D) organic conductor (DIMET)₂I₃ has been measured by chopped-light ac calorimetry below room temperature. An anomaly due to a metal-insulator transition has been clearly detected around 40 K. This proves that the M-I transition in (DIMET)₂I₃ is not a crossover between metal and insulator due to carrier localization but a phase transition in thermodynamics. The magnitude of the anomaly is analyzed through comparison with other Q1D conductors in the TMTSF and TMTTF families. A possible SDW mechanism is suggested. The high transition temperature puts (DIMET)₂I₃ outside the Jérôme phase diagram, which has been widely accepted for the TMTSF and TMTTF families.

(by K. Saito)