

解説

微小脆性結晶の熱電能測定法と 2バンド擬一次元有機伝導体の多段階金属—絶縁体転移

吉野治一, 齋藤一弥, 村田恵三, 池本 勲

(受取日 2000年1月28日, 受理日: 2000年2月15日)

Measurement of Thermopower Force of Small Fragile Crystals and Multistep Metal-Insulator Transition of 2-Band Quasi-One-Dimensional Organic Conductors

Harukazu Yoshino, Kazuya Saito, Keizo Murata, and Isao Ikemoto

(Received January 28, 2000; Accepted February 15, 2000)

The technique to measure thermopower of a small fragile crystal is presented with the method of data correction. The typical length of the sample is from 0.5 to 1.5 mm. One can determine the absolute thermopower of the sample between 4.2 and 300 K by this technique but it is easily developed for the application at higher temperatures. Phase transitions observed for $(DMET)_2ClO_4$ (DMET = dimethyl(ethylenedithio)diselenadithiafulvalene) and its analogues, which have two kinds of quasi-one-dimensional conducting donor columns, are studied by utilizing the present technique to measure the thermopower.

1. はじめに

熱電能は固体中の電気伝導と熱伝導が関係した輸送現象の一種であり、電気伝導度、ホール (Hall) 効果などと並んで導電性物質の物性を理解するための重要な情報を提供する。¹⁾ 電気伝導度はキャリア数やキャリアの移動度によって決るが、ホール効果からはキャリアの密度や種類が、熱電能からはキャリアの種類が決定されるのはその簡単な例であり、これらの物性量からその物質のバンド構造が金属的か半導体 (絶縁体) 的かを知ることもできる。さらに、熱電能の大きさはキャリア数や平均自由行程のエネルギーに対する微係数に関する情報を含むので、相転移などでキャリアの性質に変化が起きればそれが電気伝導度におけるよりもより顕著な異常となって現れやすい。このように、有用な物理量である熱電能であるが、近年注目を集めてい

る分子性物質や酸化物高温超伝導体の試料の場合は、従来から知られている金属や半導体に比べて微小な単結晶しか得られないことが多く、その測定において苦労が尽きない。

筆者らは超伝導その他の興味深い相転移や現象の発見と理解を目的として、有機伝導体の開発と物性研究に携わってきた。有機伝導体の多くは、結晶が最長で mm 程度と微小なことに加えて脆いという測定者泣かせの性質を持つため、比較的容易な電気抵抗測定にさえ特殊な技術を要するが、試料の両端の温度差を制御しなければならない熱起電力の測定はさらに困難である。有機伝導体の熱電能を測定するための定番といえる方法があるわけではなく端子付けに関して種々の方法が提案されているが、¹⁾ 筆者らは 4.2 K から室温までの幅広い温度領域に渡って最高で $1 \mu V K^{-1}$ 程度の精度で微小脆性結晶の熱電能を測定するための試料ホルダーを開発し、^{2,3)} これまでに種々の有機伝導体の研究に

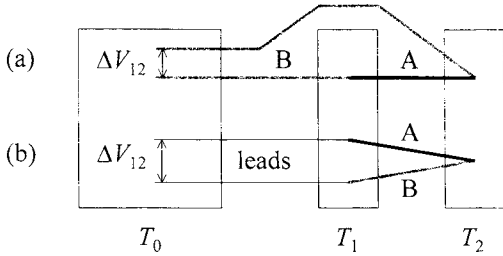


Fig.1 Two kinds of wiring methods of a thermocouple made of A and B.

応用してきた。本稿では装置と測定結果の較正について解説し、低温で複数の相転移を起こす有機伝導体の研究への応用例を紹介する。

2. 原理と装置

2.1 熱電能と熱電対

2種類の電気伝導体AおよびBをFig.1(a)のように直列に接続して接点を T_1 、 T_2 という異なる温度に保つと、ある温度 T_0 の解放端に T_1 と T_2 にのみ依存した電位差 ΔV_{12} が発生する。これを熱起電力という。温度差 $\Delta T = T_1 - T_2$ に対する ΔV_{12} の微係数を熱電能もしくは、この現象の発見者にちなんでSeebeck係数と呼び、記号S(またはQ)で表す。

熱起電力が発生する原因は、電気伝導を担うキャリアの拡散の度合いが温度に依存し、その結果として导体中の電荷分布に偏りが生じるためである。電荷分布の偏りはキャリアが電子か正孔かで向きが異なるので、大雑把には熱電能の符号は物質の電気伝導を支配するキャリアの電荷の符号と一致する。アルカリ金属や貴金属等の熱電能の典型的な値は絶対値で $1 \sim 50 \mu\text{V K}^{-1}$ (室温)の程度である。また、電子相関などがない簡単なモデルを仮定すると、金属の熱電能は温度に比例し半導体では温度に反比例する挙動が導かれる。その比例係数からフェルミ・エネルギー、バンド幅、バンドギャップ等の種々のバンド・パラメータが決定できるため、伝導体の物性を特定する目的で輸送現象の研究者はしばしば熱電能を測定する。しかし、一般には熱起電力を測定する大多数の人々の目的は温度計としての利用だろう。

熱起電力は試料とリード線が均一であれば各接点の温度にのみ依存し、試料やリード線の形状や接点間の温度分布に依らない。⁴⁾よく知られているように、 T_1 を 0°C に固定して ΔV_{12} の T_2 に対する依存性を予め測定しておけば、逆に熱起電力を測定することによって未知の T_2 を決定することが可能である。この性質を温度計測に利用したのが熱電対である。Fig.1(a)は原理的にわかりやすい結線法だが、熱起電力を決定するのはAとBの両端の温度なので、Fig.1(b)

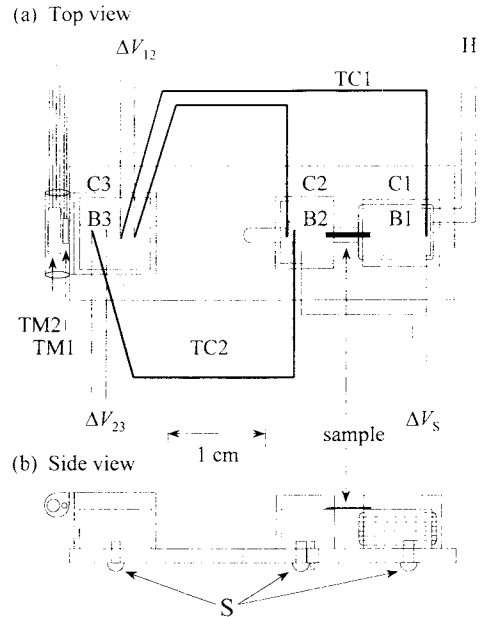


Fig.2 Sample holder to measure thermopower of a small fragile crystal. (a) Top view. (b) Side view.

のように他の安価な導線を結線して熱起電力を測定しても基本的には結果は変わらない。⁵⁾

我々が注目している試料の熱電能を測定する場合は、試料とリード線からなる熱電対の熱起電力を測定するのだと考えれば良い。ある熱電能未知の物質Aの熱電能を測定する場合、現実には電圧測定用のリード線Bを試料の両端につなぐ必要があるので、リード線自体も熱起電力を発生する。測定値はAとBの熱電能の差に相当し、原理的にはそれぞれの寄与に分離することが可能である。これを各物質の絶対熱電能と呼ぶ。試料Aの絶対熱電能を決定する場合は端子Bとして熱電能が既知のものを用いる必要がある。銅や鉛などの通常金属は絶対熱電能が比較的小さいので昔から熱電能測定のための参照物質として利用されており、絶対熱電能が広い温度範囲に渡って決定されている。^{6,7)}今回紹介する試料ホルダーでは、入手や加工が容易であること、熱伝導度が高く定点温度の均一性を保つのに有利なことなどの利点を持つ銅を参照物質に用いている。超伝導状態では熱電能が0なので、超伝導体を参照物質とすれば T_c 以下では試料の熱電能を直接決定することも可能である。

2.2 試料ホルダー

Fig.2に試料ホルダーの概略を示す。0.3~2 mm程度の試料(sample)を銅製のブロックB1, B2上にB1-B2間を橋かけするようにして導電性ペーストで電気的および熱的

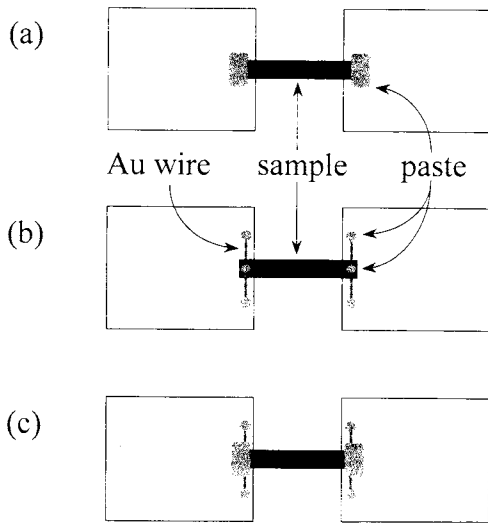


Fig.3 The ways how to mount a sample on Cu blocks. (a) Contacted with conducting paste for the direct measurement. (b) With Au wires for the indirect measurement. (c) Direct measurement after the indirect measurement.

に接触させる。試料の長さに応じてB2はスライドできるようになっているが、試料マウントの際にはネジSによって固定される。この際B2が回転しないようにネジの横のピンで向きを固定している。B1, B2から延びている銅線を介して「試料-銅熱電対」の熱起電力 (V_s) を測定する。試料の両端 (B1とB2の間) にはB1の回りに巻いたヒータHで0.1~1.5 Kの温度差をつける。この温度差を熱電対TC1で測定する。TC1の温度定点はB2である。B2の温度を決定するために、まず銅ブロックB3の温度を高温用もしくは低温用の温度計TM1, TM2で決定し、B3を温度定点として熱電対TC2によってB2-B3間の温度差を決定する。試料や熱電対の接点は3個の銅ブロックの表面にあるので熱放射の影響を防ぐために、B1-B3それぞれに銅のカバーC1, C2, C3をかぶせる。熱電対には最初はCu-constantanを用いていたが、²⁾ 室温温度以下の低温での測定に対応するために早期にAu/0.07%Fe-chromelを利用したホルダーを製作した。³⁾ さらに最近では、chromel-alumel熱電対および耐熱性の絶縁材を採用することで、約700 K以上までの測定が可能な高温用の試料ホルダーも開発し、有機伝導体ではほとんどなされていない400~500 Kまでの高温の研究に供している。^{8,9)}

2.3 試料のマウント

試料をFig.2のB1, B2にマウントする方法は2種類ある。

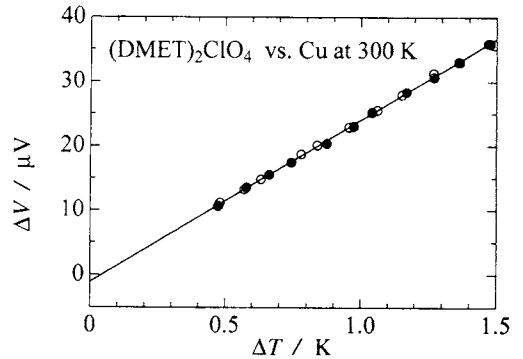


Fig.4 Dependence of thermoelectric power, ΔV on the temperature difference, ΔT with increasing (open circles) and decreasing (closed circles) ΔT typically observed for an organic conductor.

1つはFig.3(a)のように導電性ペーストで直接固定する方法である (直接測定)。この場合試料と銅ブロックの熱的接触はよいが、試料と試料ホルダーの各種材料の熱収縮の度合いが異なるので、室温から温度を下げて行くと大抵の場合260~270 K程度で試料が割れてしまう。これが有機伝導体の熱電能を測定する上での最大の困難である。試料の破壊を回避するために我々は、Fig.3(b)のように焼き鈍した金線を試料に接着し、試料と銅ブロックの電気的接触は金線を介して、熱的接触は金線の張力で試料を押しつけることによってそれぞれ実現する方法を採用している (金線測定)。金線をリード線として用いるのは有機伝導体の電気抵抗などの電気物性を測定する際の常道である。この方法によって試料を4.2 Kまで壊さずに冷却することができる。しかし、熱的接触が直接測定の場合より悪い。このため後で述べるような補正を行う必要がある。

2.4 測定装置

熱電能 S は熱起電力 V の温度微分 dV/dT であるが、現実的には試料の両端に有限の温度差 ΔT をつけたときに発生する微小熱起電力 ΔV を測定して、 $S = \Delta V / \Delta T$ として決定する。大きな試料の場合は試料に熱電対を直接接触させて ΔT を測定することも可能である。しかし、有機伝導体の試料の場合は一般的には難しいので、試料がマウントされている銅ブロックに熱電対を接触させる。このため、 ΔT を速く変化させすぎると試料と銅の接点の温度と熱電対の温度がずれてしまい、正確な熱電能が決定できない。これを回避するために我々のシステムでは ΔT を Fig.4 に示すように段階的に変化させて、銅ブロック全体の温度がほぼ均一になってから ΔV を測定している。Fig.4 の例では ΔT を 0.5 → 1.5 → 0.5 K の順で段階的に変化させてその都度 ΔV を測定し、最後に最小二乗法によって傾きを計算して熱電能を決定している。

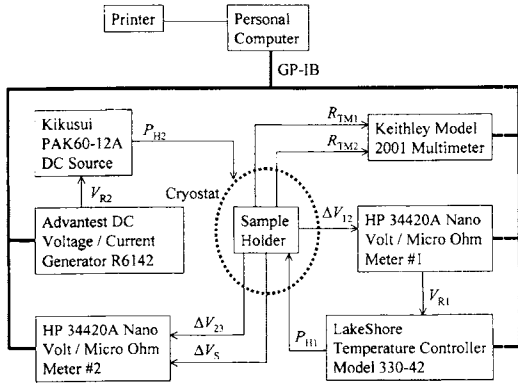


Fig.5 Block diagram of the system to measure thermopower.

Fig.5に上記の測定を行うためのシステムのブロック図を示す。試料をマウントしたホルダーは二重の真空槽を持つクライオスタットにセットする。測定および温度制御用の装置のほとんどはpersonal computerによってGP-IB制御される。Fig.2で説明した試料の両端の温度差を測定する熱電対TC1の出力 ΔV_{12} は, nano volt meter #1 (34420A, Hewlett-Packard)で測定する。温度差を制御するためには市販の温度コントローラを流用するのが便利である。Fig.5のシステムではtemperature controller (Model 330-42, Lake Shore)にpersonal computerからあらかじめ目標とする温度差に対応する熱電対出力(の整数倍)の電位差をセットポイントとして入力しておく。Nano volt meter #1からは ΔV_{12} に比例したV(ボルト)オーダーのチャート出力 V_{R1} が得られ,これを分割抵抗を使って適当な大きさにしてtemperature controllerに入力すればtemperature controllerは V_{R1} をセットポイントに近づけるようにsample holderのB1に巻かれたヒータへの出力 P_{H1} を調節する。

B3の温度を決定するための抵抗温度計TM1, TM2の電気抵抗はmultimeter (Model 2001, Keithley)で測定する。熱電対TC2および試料-銅の熱起電力, ΔV_{23} および ΔV_S はnano volt meter #2 (34420A, Hewlett-Packard)で測定する。Cryostatの内側の真空槽の回りにはホルダー全体の温度を調節するためのヒータが巻かれている。このヒータへの出力 P_{H2} はDC source (Kikusui, PAK60-12A)から得ている。DC sourceの出力制御はpersonal computerでDC voltage generator (R6142, Advantest)をGP-IB制御して, 参照電圧 V_{R2} を適宜制御しDC sourceの外部制御用入力端子に出力させて行う。

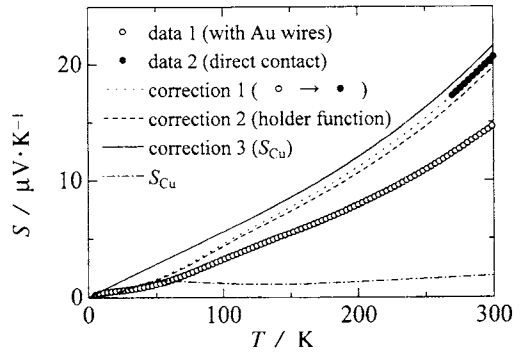


Fig.6 Raw and corrected thermopowers of a virtual material. Data 1 (open circles) are raw thermopower which are obtained by the indirect measurement by using Au wires. Data 2 (closed circles) are measured by the direct measurement around room temperature. Correction 1 (dotted curve) is carried out as the data 1 fit to the data 2. After the correction 1, a holder function is multiplied (correction 2, broken curve) and the thermopower of copper is added (correction 3, solid curve) to the data to obtain the absolute thermopower of the sample material.

3. データ整理

以下に述べる理由により, 本測定システムで測定したデータから試料の絶対熱電能を決定するためには三段階の補正が必要である。それぞれについてFig.6に示した模式的な例を使って説明する。

3.1 金線測定と直接測定の違いの補正

脆い有機伝導体試料を銅ブロックに熱的に接触させたまま低温まで冷却するために, 試料を金線の張力によって銅ブロックに押しつけて熱電能を測定することを2.3で述べた。この「金線測定」では「直接測定」に比べて試料と銅ブロックの熱的接触が良くないために, 実際に試料の両端についている温度差が熱電対TC1で測定しているB1-B2間の温度差よりも小さくなる。このような状況で熱電能の絶対値を測定すると真の値よりも小さくなってしまふ。一方, 直接測定ではこのような問題はほとんどないが, 熱収縮に起因するストレスによって試料は多くの場合約260Kで壊れてしまふ。そこで我々は次のような測定と補正を行うことにしている。

- 1) 金線測定を4.2~300 Kで行う。(data 1 in Fig.6)
- 2) 1)と同じ試料の両端をペーストで銅ブロックに固定し (Fig.3(c)), 直接測定を270~300 Kで行う。(data 2 in Fig.6)
- 3) 1), 2)のそれぞれのデータから285 Kでの参照値,

S (金線), S (直接)

を最小二乗法によって決定し, これらの比 $r_1 = S$ (直接) / S (金線) を計算する。

4) 金線測定値を r 倍して直接測定相当のデータとする。
(correction 1 in Fig.6)

3.2 装置関数の補正

純金属や合金など熱電能既知の線材を短く切って直接測定を行うことによって, 装置に依存した文献値からのわずかなずれ (1~5%) を見積もることができる。このずれの原因として, 各銅ブロック内の温度の不均一性や, 試料ホルダーが置かれている雰囲気中の熱交換ガスや試料自体の熱伝導による試料両端間の温度差の減少などによって熱電対が測定する温度差と試料と銅ブロックの接点間の温度差が一致しないことがあげられる。我々はこれらを定誤差として処理している。定誤差の見積とそれを用いた試料の熱電能の補正は次のように行う。

1) constantan 線 (0.1φ) を 1~2 mm に切って直接測定を行う。

2) Cu-constantan 熱電対の既存のテーブル (熱起電力対温度) から熱電能の温度依存性を計算し, 各温度で直接測定の結果との比, $r_2(T) = S$ (測定値) / S (テーブル) を計算する。

3) $r_2(T)$ を 3.1 の補正で得た直接測定相当のデータに乘ずる。(correction 2 in Fig.6)

$r_2(T)$ は当然ながら温度に依存するが, 300 K 以下では 1 にごく近い一定値となることを確認している。また, やむを得ず試料ホルダーの配線を修理するなどした後は, 当然 $r_2(T)$ を決定し直すわけだが, その際に試料の熱電能の測定値が修理の前後で一致することも確認している。一方, 300 K 以上の測定では $r_2(T)$ は 0.97~1.04 の範囲で緩やかに温度に依存するので, 温度ごとに異なる因子の補正を行う必要がある。

3.3 参照電極の熱電能

超伝導体など熱電能 0 の特殊な材料を用いるのでなければ, 一般に試料の熱起電力の測定値は試料の熱起電力と電極材料の熱起電力との差, S (測定) = S (試料) - S (電極) である。したがって, 試料の真の熱電能 (絶対熱電能) を知るために S (電極) が既知の物質を用いて, 測定値にこれを加える。(correction 3 in Fig.6)

我々の試料ホルダーではこの参照電極として銅を用いている。銅の熱電能は室温でも約 $3 \mu\text{V K}^{-1}$ と小さい上 (S_{Cu} in Fig.6), 熱伝導度が比較的高いので試料を乗せるブロックの材料として見た場合もブロックの温度を均一に保ちやすいという利点がある。以上の各補正の様子を Fig.6 にまとめて示した。

再現性を含む測定の詳細を示す例として (DMET)₂I₃

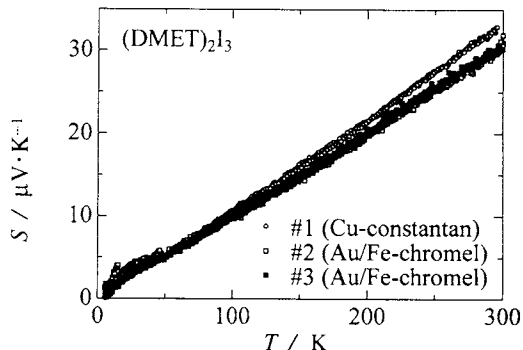


Fig.7 Thermopower of (DMET)₂I₃ measured by sample holders with Cu-constantan thermocouple (#1, open circles) and with Au/0.07%Fe-chromel ones (#2, open squares and #3, closed squares).

という有機伝導体 (後述) の 3 個の試料についての測定結果を Fig.7 にまとめた。#1 から #3 までの試料の大きさはそれぞれ $1.20 \times 0.05 \times 0.05$ (#1), $1.50 \times 0.23 \times 0.01$ (#2), $0.88 \times 0.15 \times 0.02 \text{ mm}^3$ (#3) である。測定は試料の一番長い方向に沿って行った。#1 については熱電対に Cu-constantan を採用した試料ホルダーによって液体窒素温度以上で測定した。#2 と #3 については Au/0.07%Fe-chromel の試料ホルダーを用いて 4.2 K まで測定を行った。#2 と #3 の結果はほとんど一致している一方で, #1 とは 300 K で約 $3 \mu\text{V K}^{-1}$ の差がある。これは主に装置関数の補正に関係した誤差の程度を表していると考えられるが, 低温になるほどこの誤差は小さくなる。100~200 K での再現性は非常によいが, 50 K 以下では #2 と #3 で数 $\mu\text{V K}^{-1}$ の差がみられる。この原因の詳細は不明だが, 銅ブロックの熱容量が小さい低温ではこれらの距離が近いために温度および温度差の制御が難しくなることが関係していると思われる。このようにまだ改良の余地はあるものの, 上記のような微小な試料についての測定であるにも関わらず, 数 $\mu\text{V K}^{-1}$ のオーダーの確度で再現性が保たれていることがお分かりいただけたものと思う。

4. 有機伝導体試料への適用: (DMET)₂ClO₄

我々は DMET (dimethyl(ethylenedithio)diselenadithiafulvalene) および DIMET (dimethyl(ethylenedithio)tetrathiafulvalene) という Se や S 原子を含むヘテロ共役系を持つ有機ドナー分子の無機アニオン塩の物性に主な興味を持って研究を行ってきた。これらの結晶では平面状の DMET 分子が相互作用して伝導バンドを作り, 部分的に電荷をアニオンに移すことで金属的な状態が実現している。中には 0.5~2 K で超伝導転移を起こすものもある。有機物

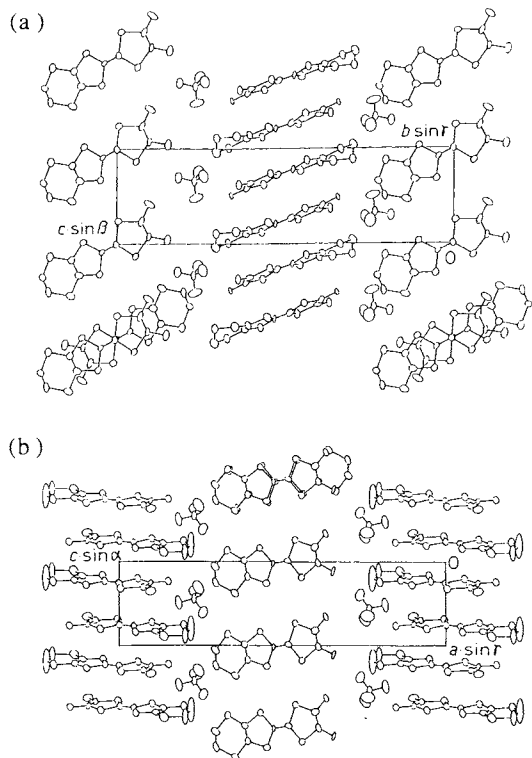


Fig.8 Crystal structure of (DMET)₂BF₄ viewed along the (a) *a*- and (b) *b*-axes, respectively.

が超伝導を示すこと自体も興味深いことだが、平面状の分子が異方的に相互作用して形成する擬一次元あるいは擬二次元的バンドに起因する多彩な相転移や物理現象が見つかっており、その方面の研究も非常に盛んである。

ここで紹介する (DMET)₂ClO₄などは室温以下では金属的だが約30 Kで金属から半導体(絶縁体)に転移してしまう(M-I転移)。M-I転移をする有機伝導体はありふれているが、これらの物質が特別なのは低温の半導体相内でさらに複数の相転移を起こすことである。我々はこれらの相転移を圧力下や磁場下での電気抵抗測定、偏光反射スペクトルやラマン・スペクトルなどの光物性および熱容量の測定によって研究してきた。相転移温度やバンド・パラメータの決定その他に関して熱電能測定が果たした役割も大きく、その点を他の物性測定と関連させながら解説したい。

(DMET)₂BF₄¹⁰⁾ (DMET)₂ClO₄¹¹⁾ および (DMET)₂BF₄¹²⁾ は互いによく似た三斜晶系の結晶構造を持つ。例として (DMET)₂BF₄の結晶構造を Fig.8 に示す。特徴はドナーが積み重なってできた一次元的伝導カラムを2種類持っている点である。これらのカラムはそれぞれ*a*軸および*b*軸に沿って成長している。多くの有機伝導体はカラムを1種類し

かもたない「シングル・カラム塩」である。前出の(DMET)₂I₃はその一例であり、Fig.8(b)に見られる(DMET)₂BF₄の*b*軸カラムによく似たカラムを持つ。これらの塩ではカラム内の強い分子間相互作用によって伝導バンドが形成され、カラムが成長している一次元軸に沿って顕著な伝導性を示す。ただし、カラム間にもカラム内の1/10程度の相互作用があるので電子系は純粋な一次元的性質を示さない。このような物質を擬一次元伝導体と呼ぶ。シングル・カラムの塩の中には擬一次元的のために低温まで金属的な性質を保たず数Kから100 Kの間で絶縁体への相転移を起すものもある。このような性質をパイエルズ不安定性と呼ぶ。

一方、上記の2種類のカラムを持つ「ダブル・カラム塩」では、互いにはば直交した向きに成長したカラムそれぞれが伝導を担うため、結晶としては擬二次元的な伝導性を示す。室温の電気伝導度は例えば (DMET)₂ClO₄の場合*a*軸および*b*軸に沿った方向では約30 S cm⁻¹なのに対して、それらに直交した*c**方向では5 × 10⁻² S cm⁻¹と異方性が大きい。¹³⁾ (DMET)₂BF₄と(DMET)₂ClO₄の物性は、常圧ではほとんど区別がつかないほどよく似ている。以下、主に (DMET)₂ClO₄について述べるが、特に断らない限り (DMET)₂BF₄についても同様である。

(DMET)₂ClO₄の常圧における電気抵抗率の温度依存性を Fig.9(a)に示す。¹³⁾ 3種のデータはそれぞれ*a*軸(○)、*b*軸(●)および*c**軸(□)に沿った方向に測定した結果である。*a*軸および*b*軸カラムに沿って測定した電気抵抗率は、室温以下で金属的であり約40 Kで緩やかに極小を取った後に急激な上昇に転じており、この温度付近で電子状態が高温側の金属から低温側の半導体に変化したことを示している。これに対してカラムに垂直方向では約70 Kと140 Kの間でのみ金属的な振る舞いを示す。このことはカラム間の相互作用が極めて弱く、電子系が一次元的であることを示している。Fig.9(a)でもグラフが約30 Kと約20 Kで急激に立ち上がっているのが見て取れるが、Fig.9(b)に示すようにこのデータをアレニウス・プロットしてから数値微分 d(log ρ_{c*})/d(1/T)を計算すると電気抵抗の異常がより明確になる。¹³⁾ 矢印aとbで示した約30 Kおよび20 Kの鋭いピークは電気抵抗の急激な増大に対応しており、相転移温度にはば等しいと考えられる。この物質の相転移は複雑で、半導体相ではさらに低温の7 Kには肩のような異常(c)がある他、金属相にも110 Kと70 Kにそれぞれ矢印dとeで示すような異常がある。

低温の相転移およびバンド・パラメータに関する知見を得るために熱電能を測定した。Fig.10(a)に*a*軸(○)、*b*軸(●)および*c**軸(□)に沿った方向の熱電能を示す。^{13,14)} いずれの方向に測定しても室温での熱電能の符号は正である。組成式からわかるように、ドナーであるDMET分子

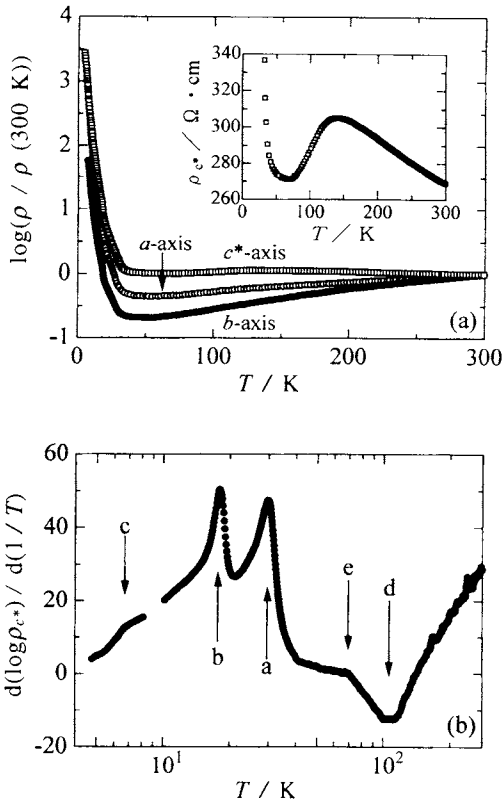


Fig.9 (a) Resistivity of $(\text{DMET})_2\text{ClO}_4$ normalized at 300 K. Open circles, closed circles and open squares represent the data measured along the a -, b - and c^* -axes, respectively. The inset shows the resistivity along the c^* -axis in an enlarged scale. (b) Derivative of the Arrhenius plot of the resistivity along the c^* -axis of $(\text{DMET})_2\text{ClO}_4$, $d(\log \rho_{c^*})/d(1/T)$. Arrows show the anomalies discussed in the text.

と-1価の ClO_4^- との比は2:1である。このことはドナーが平均として+1/2価になっていることを示している。ドナーから構成された擬一次元バンドは分子1個当たり2個に相当する割合で電子を収容できるので、この物質は概ねバンドの3/4が電子で満たされた金属的な状態になっていると考えられる。バンドを満す電子が多い場合、逆にわずかの(今の場合は1/4に相当する)正孔がバンドを満しているとも考えることもできる。すなわち化学量論的に予想されるキャリアの電荷の符号と熱電能の符号は整合している。

熱電能の温度依存性であるが、電気抵抗率の場合と同様、カラムに沿った方向では室温以下で温度に比例した金属的な挙動が観測された。バンド幅が狭く電子相関の影響が比較的強い有機伝導体では、電気抵抗率が金属的であっても

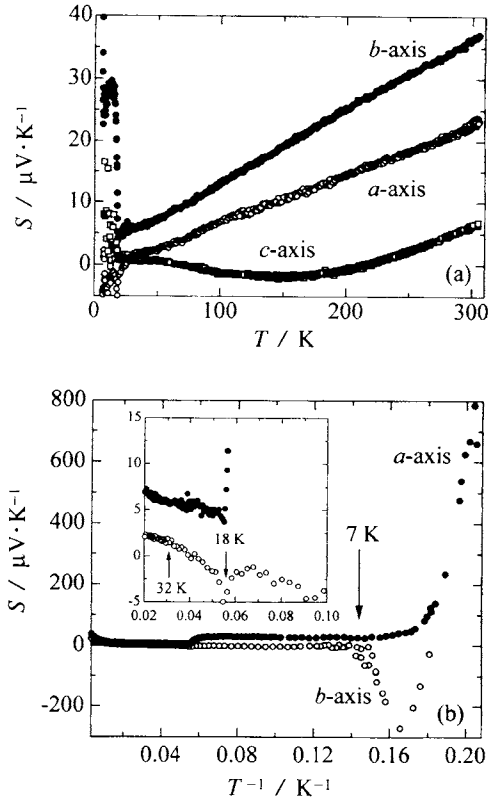


Fig.10 (a) Thermopower of $(\text{DMET})_2\text{ClO}_4$ measured along the a - (open circles), b - (closed circles) and c -axes (open squares), respectively. (b) The same data in (a) plotted against the inverse of temperature.

バンド構造が金属的ではないと考えられる場合がしばしばあるが、このように熱電能が金属的であることや赤外領域で反射スペクトルがドルーデ的な分散を示すことから¹⁵⁾、少なくとも室温付近ではこの塩は正常な金属状態にあると考えられる。一方 c^* 軸方向の熱電能は非金属的な挙動を示し電気抵抗率の温度依存性と矛盾がない。

+1/2価というDMETの形式電荷は単に2:1の組成を考慮しただけの単純な見積りである。シングル・カラムの塩の場合はこれで良いが、 $(\text{DMET})_2\text{ClO}_4$ 等のダブル・カラムの塩では a 軸カラムを構成するDMETと b 軸カラムのそれとは結晶学的に非等価である。このことは、これらの分子が異なる酸化状態にあること、すなわち各カラムのキャリア数が本質的には異なることを意味する。一般に分子の内部振動の振動数は酸化状態に依存するが、実際にDMET分子の中心C=C結合のラマン・シフトが2種類のカラムで異なることがわかっている。¹⁶⁾ 擬一次元金属に対して強結合近

似に基づくバンド分散を仮定して、温度に比例した熱電能の傾きやプラズマ振動数からバンド幅を見積もるということがしばしば行われるが、¹⁷⁾ 見積にはキャリア数を必要とするので、シングル・カラムの塩ならともかくダブル・カラムの塩についてはこれらの方法の適用は難しい。しかし、我々は (DMET)₂BF₄ について、熱電能および偏光反射スペクトルの測定結果の両方を利用することで、バンド幅とキャリア密度を *a* 軸および *b* 軸カラムについてそれぞれ見積もれることを示した。¹⁶⁾ 得られた値は *a* 軸と *b* 軸のバンドそれぞれについて、バンド幅が 0.18 および 0.24 eV、キャリア密度が 0.58 および 0.42 正孔/分子であった。後者の値はラマン・シフトから独立に決定した値とよく一致している。¹⁶⁾ いずれにせよ両方のカラムの主要なキャリアは正孔であるということには変りはないが、ここで述べたことは後述する M-I 転移の解釈に若干の関連がある。

約 30 K 以上の金属領域では熱電能に顕著な異常はないように見られるが、電気抵抗率の数値微分に異常がある 70 K と 110 K ではよく見ると熱電能の傾きがごくわずかだが変化している。これとほとんど一致する温度領域では AC 法による熱容量の測定で BEDT-TTF 系有機伝導体では初めてエチレン基の配向の凍結によるガラス転移現象が見いだされている。¹⁸⁾ 結晶構造には *a* 軸カラムを構成する DMET 分子のエチレンジチオ基の炭素原子が、炭素原子の熱振動が室温で大きく、2 種類の配座に乱れている様子が見取れる。熱異常の大きさから定量的な見積を行っても、C(10) 原子の配向の乱れが凍結してガラス状態になると考えるのがもっともらしい。¹⁸⁾

低温の M-I 転移と半導体相での熱電能の挙動を見るために、温度の逆数に対してプロットした図を Fig. 10(b) に示す。¹⁴⁾ *c** 軸方向の結果は大きな電気抵抗のためにバラついているので省略する。図を見てすぐに気づくのは M-I 転移が起きる 32 K には顕著な異常が見られないことである。あれだけ急激な電気抵抗率の増大が観測されるにもかかわらず、いずれの方向についても熱電能は傾きを若干変化させているだけに見える。一方 18 K では階段状もしくはディップ状の鋭い変化が観測された。(DMET)₂BF₄¹⁹⁾ と (DMET)₂ClO₄²⁰⁾ については鹿野田らによって ESR の測定がなされている。ESR の線幅およびスピン帯磁率は 300 K でそれぞれ 160 G および 2.2×10^{-4} emu mol⁻¹ である。典型金属の場合は温度に依らないパウリ常磁性が期待されるが、これらの物質では帯磁率は温度の低下と共に緩やかに減少し、50 K では約 1.3×10^{-4} emu mol⁻¹ になる。線幅も金属領域ではほぼ温度に比例して緩やかに減少する。M-I 転移が起きる 30 × 40 K には特に異常は観測されていないが、約 20 K で急激な線幅の増大とスピン帯磁率の減少が起きる。AC 法による熱容量測定でも相転移に伴う熱異常は 20 K 近傍のみで観測さ

れている。¹⁸⁾

相転移の機構を探る上では 2 種類のカラムのうちどちらが転移に関与しているかを決定することが重要である。電気抵抗の値が磁場によって変化することを磁気抵抗効果というが、電流を両カラムに垂直な *c** 軸方向に流しこの軸に垂直な伝導面内で磁場を回転させると磁気抵抗には結晶の周期性和対応した磁場方位依存性が観測される。この際電流と磁場は常に垂直なので磁気抵抗の角度依存性には電子状態の異方性の情報が直接反映されると考えられる。このような測定を (DMET)₂ClO₄ について行った結果、M-I 転移には主に *b* 軸カラムが関与しているという結果を得た。¹³⁾ なお、(DMET)₂ClO₄ の磁気抵抗の角度依存性を解析するために、シングル・カラム塩について同様の測定を行ったところ、(DMET)₂I₃ などの低温まで金属的な塩において、現在では「第三角度効果」と呼ばれるようになった低次元伝導体に特有な磁気抵抗効果を初めて見いだしたのは思いがけない幸運であった。²¹⁾ 第三角度効果については擬一次元金属のバンド幅の異方性を見積る有効な手段として認知されつつあることを述べるに留めて詳細は文献に譲る。^{22,23)}

M-I 転移点では電気抵抗率のみが大きく変化し、他の物性には特に異常がないというのは非常に不思議なことに思える。熱容量に関しては有機伝導体のキャリア数が固体の構成原子数に比べて少なく、特に今の場合は 2 種類のカラムのうち *b* 軸カラムだけが転移に関与していることを考えれば理解できなくもないが、ESR に大きな異常が観測されないのはなぜだろうか？ 既に述べたようにダブル・カラム塩の構造は希である。同じ DMET をドナーとした有機伝導体でも、(DMET)₂I₃ 等の直線型アニオンの塩や (DMET)₂PF₆ はより一般的なシングル・カラムの構造を持つ。ただし構造は類似していても、(DMET)₂FF₆ は室温以下で電気抵抗が半導体/絶縁体的であるのに対して、(DMET)₂I₃ は金属的でさらに 0.47 K で超伝導転移を起こし電氣的には大きく性質が異なる。ところが驚くことにスピン帯磁率や ESR 線幅の温度依存性は両者はよく似ており、これらの物性量からその物質の電気抵抗が金属的か半導体的かを区別することはできない。いずれの塩も (DMET)₂ClO₄ と同じ組成比 2 : 1 の塩であるから、単純に考えると 1/4 が正孔で満たされたバンドを持つ金属になりそうであるが (DMET)₂PF₆ はそうではない。この物質では隣接する DMET 分子がカラム内で強く二量化しているために伝導バンドが 2 つに分裂し、有効的に 1/2 がキャリアで満たされたバンドとエネルギー的に低い満たされたバンドになったためにモット絶縁体になっていると考えられている。モット絶縁体では伝導キャリアの電荷は局在しているがスピンは低温で反強磁性的に秩序化するまで自由度を保つとされている。半導体である (DMET)₂PF₆ が金属的な (DMET)₂I₃ とよく似た磁性を示す

のはこのような理由だとすると、 $(DMET)_2ClO_4$ のM-I転移も $(DMET)_2I_3$ 類の金属相から $(DMET)_2PF_6$ のようなモット絶縁相への転移だと考えられないだろうか？ a 軸カラムが金属的な状態に留まっていると考えると電気抵抗の増大がやや大きい（あるいはそれに対応する微分のピークが鋭い）とも考えられるが、Fig.9(b)の結果は c^* 軸に沿って測った結果を微分したものであり、 a 軸および b 軸方向に沿って測定した結果では b 軸方向の方が a 軸方向よりも、M-I転移点近傍での電気抵抗の微分のピークが鋭いことも確認されている。²⁴⁾ 以上が $(DMET)_2ClO_4$ および $(DMET)_2BF_4$ のM-I転移点でESRや熱容量に顕著な異常が見られないことを説明できる現時点で唯一の解釈である。ただし、先に述べた見積りが正しいとするとバンド幅は b 軸カラムの方が a 軸カラムより広いので、 a 軸カラムでなく b 軸カラムでモット転移が起きるとは少し考えにくい。また、基本的にはモット転移は $1/2$ （のような $1/$ （整数））が満たされたバンドで起きやすいとされているので、キャリア数が $1/2$ からずれているこれらの塩でモット転移が起きるかどうかは定かではない。この点はさらに理論的な検討を必要とする問題であろう。

さて、半導体相の18 Kでは何が起きているのだろうか？ 約20 Kでは既に述べたようにESR線幅の急激な増大とそれに伴うスピン帯磁率の鋭い減少が観測されていることから、鹿野田らは反強磁性的な相転移が起きていると結論している。¹⁹⁾ これは磁気抵抗の角度依存性の変化の測定から得られた、2種類のカラムが共に相転移に関与していることを示唆する結果とも矛盾がない。¹³⁾ 擬一次元有機伝導体で観測される反強磁性転移という、パイエルス不安定性に由来するスピン密度波(SDW)転移が真つ先にあげられる。実際、他のシングル・カラムのDMET塩でも $(DMET)_2Au(CN)_2$ や $(DMET)_2AuI_2$ がそれぞれ24 Kおよび16 KでSDW転移を起こすことがわかっている。³¹⁾ $(DMET)_2BF_4$ および $(DMET)_2ClO_4$ について熱容量の異常がやはり20 K付近で観測されており、その大きさの概算値 $0.04 J K^{-1} mol^{-1}$ はSDW転移を起こす他の系での熱異常と同程度である。¹⁸⁾ したがって、この温度での相転移はSDW転移かそうでなくともそれに極めて近い種類の反強磁性的な転移であると考えられる。

32 Kのモット転移的なM-I転移は加圧によって抑えられるが、 $(DMET)_2ClO_4$ の18 KのSDW転移の転移温度が10 kbarまでは圧力に対してほとんど変化しないことが電気抵抗測定によって見出された。²⁴⁾ Fig.11にこれらの物質の相図を示す。 $(DMET)_2Au(CN)_2$ やその類似物質では、SDW転移点は圧力によって低下して4 kbar程度の静水圧によって抑えられ、超伝導転移を起こすことが知られている。²⁵⁾ SDW転移点が圧力に鈍感なことはダブル・カラムの塩の最も特徴的な点だと考えられる。さすがに10 kbar以上ではこ

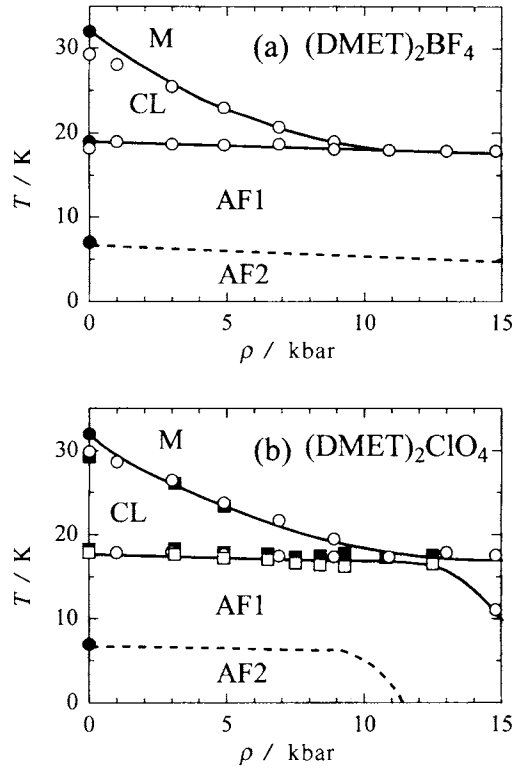


Fig. 11 Temperature pressure phase diagrams of (a) $(DMET)_2BF_4$ and (b) $(DMET)_2ClO_4$. The temperatures of the anomalies were determined from the electrical resistivity along the c^* -axis (open circles), thermopower along the a - and b -axes (closed circles) and the resistivity along the a - and b -axes (open and closed squares), respectively. Solid and broken curves are guides for the eyes to show the phase boundaries, M (metallic), CL (charge localized), AF (antiferromagnetic) 1 and 2 phases, respectively.

のSDW転移も抑えられるのだが、 $(DMET)_2BF_4$ の場合は常圧19 KであったSDW転移点なんと15 kbarでも18 Kと常圧からほとんど変化せず非常に興味深い。また、低温の相転移や、常圧におけるガラス転移現象との関連は不明だが $(DMET)_2ClO_4$ の電気抵抗は10 kbar以上では金属相で顕著なヒステリシスを示すようになる。このように高圧力下ではこれら2種類の塩は異なった振る舞いを示すようになる。

さて、最後の7 Kでの転移であるが、これに関しては現在までのところ輸送現象の測定結果しか頼れる情報がない。電気抵抗の微分には常圧では試料や測定方法に依存するが、

ピークもしくは肩のような異常が観測される。^{13,14,24)} 磁気抵抗の異方性はこの温度を境に主軸の非常に大きな変化が観測され、電子状態に大きな変化が起きていることを示唆している。熱電能は大きな電気抵抗の影響で精度が悪くなるが大きな変化が観測される (Fig.10)。圧力によってこの転移は抑えられることがわかっているが、転移の機構については未解明である。なお7 K という転移温度は熱電能の異常が見られる温度から決定したものである。我々の経験からいって相転移に伴う電気抵抗の値の変化は大きくても連続的なので、むしろ熱電能の方が転移温度でより鋭い変化を示し、異常の発見や転移温度の決定に向いてるようである。

5. まとめ

微小で脆い有機伝導体試料の熱電能を測定するシステムの解説と相転移の研究への適用例を紹介した。熱電能は物性解明の見地からは電気抵抗と補完的な役割を持つため、種々の測定法が考案されているがこれから熱電能を測定してみたいという方々や、他の測定法による測定を行っている方々の参考になれば幸いである。

本文中ではほとんど述べなかったが (DIMET)₂BF₄でも (DMET)₂BF₄や (DMET)₂ClO₄と同様に複数の相転移が低温で観測されている。^{24,26)} ただしその様子は若干異なっており機構についても不明の点が多いので、詳細は参考文献14, 24等をご覧いただきたい。

文 献

- 1) 田島裕之, 「丸善 実験物理学講座11 輸送現象測定」, 丸善, 4章3節 (1999).
- 2) K. Saito, H. Kamio, Y. Honda, K. Kikuchi, K. Kobayashi, and I. Ikemoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 4093 (1989).
- 3) K. Saito, H. Yoshino, K. Kikuchi, K. Kobayashi, and I. Ikemoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 1001 (1993).
- 4) 異方的な物質では温度差をつける方向にも依存する。
- 5) キャリア数の多い金属とは異なり, AやBが半導体で電極によるキャリアの補償に敏感な場合などの特殊なケースでは電極の影響を受けると考えられる。
- 6) W. B. Pearson, *Sov. Phys. Solid State* **3**, 1024 (1961).
- 7) R. B. Roberts, *Phylos. Mag. B* **43**, 1125 (1981).
- 8) 吉野治一, 藪木智子, 村田恵三, 齋藤一弥, 西川浩之, 菊地耕一, 池本 勲, 花尻 武, 中辻慎一, 安西弘行, 山田順一, 日本物理学会第54回年会, 28pXB-6 (1999).
- 9) 吉野治一, 藪木智子, 村田恵三, 齋藤一弥, 西川浩之, 菊地耕一, 池本 勲, 花尻 武, 中辻慎一, 安西弘行, 山田順一, 分子構造総合討論会, 3A11 (1999).
- 10) Y. Ishikawa, K. Saito, K. Kikuchi, K. Kobayashi,

- and I. Ikemoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64**, 212 (1991).
- 11) T. G. Takhirov, O. N. Karasochka, O. A. D'Ychenko, L. O. Atovmyan, M. L. Petrov, I. K. Pultsova, and R. N. Lyubovskaya, *Zh. Strukt. Khim.* **30**, 114 (1989).
- 12) H. Saitoh, K. Saito, H. Itoh, T. Mochiduki, K. Kikuchi, and I. Ikemoto, *Acta. Crystallogr., Sect. C* **51**, 1656 (1995).
- 13) H. Yoshino, K. Saito, K. Kikuchi, H. Nishikawa, K. Kobayashi, and I. Ikemoto, *Synth. Metals* **82**, 83 (1996).
- 14) H. Yoshino, K. Saito, K. Kikuchi, I. Ikemoto, and K. Kobayashi, *Synth. Metals* **72**, 141 (1995).
- 15) K. Kikuchi, K. Neriishi, K. Miyazaki, K. Saito, I. Ikemoto, and K. Kobayashi, *Synth. Metals* **41-43**, 2275 (1991).
- 16) K. Saito, H. Yoshino, K. Neriishi, K. Kikuchi, I. Ikemoto, and K. Kobayashi, *Synth. Metals.* **55-57**, 1756 (1993).
- 17) P. M. Chaikin, R. L. Greene, S. Estemad, and E. M. Engler, *Phys. Rev. B* **13**, 1627 (1976).
- 18) H. Akutsu, K. Saito, Y. Yamamura, K. Kikuchi, H. Nishikawa, I. Ikemoto, and M. Sorai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 1968 (1999).
- 19) K. Kanoda, T. Takahashi, K. Kikuchi, K. Saito, I. Ikemoto, and K. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **39**, 3996 (1989).
- 20) K. Kanoda et al., Private communications.
- 21) H. Yoshino, K. Saito, K. Kikuchi, H. Nishikawa, K. Kobayashi, and I. Ikemoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 2307 (1995).
- 22) H. Yoshino, K. Saito, H. Nishikawa, K. Kikuchi, K. Kobayashi, and I. Ikemoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 2410 (1997).
- 23) H. Yoshino and K. Murata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 3027 (1999).
- 24) H. Yoshino, K. Saito, T. Sato, H. Nishikawa, K. Kikuchi, K. Kobayashi, and I. Ikemoto, *Synth. Metals* **96**, 19 (1998).
- 25) Y. Honda, K. Murata, K. Kikuchi, K. Saito, I. Ikemoto, and K. Kobayashi, *Solid State Commun.* **71**, 1087 (1989).
- 26) 齋藤一弥, 坪 広樹, 菊地耕一, 西川浩之, 池本 勲, 徂徠道夫, 日本物理学会1999年秋の分科会, 25pE-14 (1999).

要 旨

微小で脆い結晶の熱電能を測定するための実験技術をデータ補正の方法も含めて解説した。試料の典型的な長さは0.5～1.5 mmである。この方法によって試料の絶対熱電能を4.2-300 Kにおいて比較的容易に決定することができる。また、同様の方法はより高温への応用も可能である。有機ドナー分子から成る擬一次元的伝導パスを2種類持つ有機伝導体、 $(DMET)_2ClO_4$ ($DMET = \text{dimethyl(ethylenedithio)diselenadithiafulvalene}$)とその類似体の相転移の研究における本熱電能測定法の適用例を紹介した。



吉野治一 Harukazu Yoshino
大阪市立大学大学院理学研究科 講師,
Graduate School of Science, Osaka City
Univ., TEL. 06-6605-3070, FAX. 06-
6605-3070, e-mail: yoshino@sci.osaka-
cu.ac.jp
研究テーマ: 低次元伝導体の相転移と輸
送現象
趣味: 読書, 音楽鑑賞, パソコン



齋藤一弥 Kazuya Saito
大阪大学大学院理学研究科分子熱力学研
究センター 助教授, Research Center for
Molecular Thermodynamics, Graduate School
of Science, Osaka Univ., TEL. 06-6850-5525,
FAX. 06-6850-5526, e-mail: kazuya@
chem.sci.osaka-u.ac.jp
研究テーマ: 有機固体の物性
趣味: 音楽



村田恵三 Keizo Murata
大阪市立大学大学院理学研究科 教授,
Graduate School of Science, Osaka City
Univ., TEL. 06-6605-2509, FAX. 06-
6690-2710, e-mail: muratak@sci.osaka-
cu.ac.jp
研究テーマ: 超伝導および強相関電子系
趣味: テニス, 登山, スキー



池本 勲 Isao Ikemoto
東京都立大学大学院理学研究科 教授,
Graduate School of Science, Tokyo
Metropolitan Univ., TEL. 0426-77-2535,
FAX. 0426-77-2535, e-mail: ikemoto
@comp.metro-u.ac.jp
研究テーマ: 有機超伝導体の開発と物性
趣味: テニス