

# 解説

## DCNQI-Cu系リエントラント金属-絶縁体転移の熱的研究

西尾 豊

(受取日：1998年8月24日，受理日：1998年10月23日)

### Thermal Study of Reentrant Metal-insulator Transition in DCNQI-Cu System

Yutaka Nishio

(Received August 24, 1998; Accepted October 23, 1998)

We have studied the thermal properties of a peculiar and mysterious reentrant metal-insulator (M-I) transition under delicate pressures on DCNQI-Cu system. The measurements of specific heat and latent heat were carried out by thermal relaxation ( $0.5 < T < 40$  K), adiabatic pulse ( $20 < T < 100$  K) and Differential Thermal Analysis (DTA) methods in the vicinity of the M-I transition controlling the effective pressure. The effective pressure dependence of Sommerfeld constant  $\gamma$  in the metallic phase, temperature dependence of entropy associated with the antiferro-magnetic (AF) ordering of  $\text{Cu}^{2+}$  in the insulator phase and latent heat absorbed or released by crossing the M-I transition give the key information on the reentrant M-I transition. From the experimental results, we estimated the free energy in both phases and confirmed that the competition between the freedom of  $\text{Cu}^{2+}$  spin system and the free electron near the Fermi energy ( $\gamma T$  term) drives the anomalous reentrant metal-insulator transitions.

#### 1. はじめに

有機伝導体はその多様性ゆえにさまざまな相転移をみせる。伝導電子が存在することにより，その固有のエネルギー（フェルミエネルギー），波長（フェルミ波数），形状（フェルミ面）を反映して，格子系および電子系（時にはスピン系も含めて）の総和のエネルギーを安定化するように電荷密度波（CDW），スピン密度波（SDW），超伝導，磁気的転移等々の相が出現する。このような相を研究する上でその結晶性の良し悪しが重要となってくるが，有機伝導体は試料作成時に特別に注意を払わなくても，結晶性が特に良い場合に観測される量子振動を伴ったフェルミ面効果が容易に観測される。

また多数の原子から構成されているため，その構造は多様で，電子系の特性もその関係で複雑怪奇なものが想像され，有機物質の研究には「勇氣（有機）がいる」などと他の分野の研究者から揶揄されることがある。しかるにこれまでの研究からこれらの物質群が非常に単純なフェルミ面をもっていることが明らかになってきた。このような素性の単純な電子系ゆえに，低次元性が関係した相転移が見え隠れし，相転移の研究に好材料を提供している。

本解説でご紹介するDCNQI-Cu系は冷やしても超伝導にはならない物質でBEDT系に比べて派手さはないが，有機伝導体で最高級の電気伝導度を有し，通常の系ではCDW等の相転移を抑制する方向に働く圧力が，逆に相転移を誘起する要因になっている。また絶縁相へ転移した後，さら

に温度を下げるると再度CDWが消え、きわめて高い伝導度をもつ金属相へかえってくるなど面白い性質をもっている。最近の研究によって、その特異なりエントラント転移の機構が明らかになったので解説を試みる。

## 2. 研究の背景

DCNQI-Cu系は有機分子であるDCNQI分子の $2p\pi$ 電子と金属原子のCuの $3d$ 電子がフェルミレベル近傍に位置し、性格の異なる電子が共存して輸送現象などを決定しており、(DMe-DCNQI) $_2$ CuをはじめとするDCNQI-Cu系の金属状態は有機伝導体としては伝導度が他と比較して格段に高い。<sup>1)</sup>これに対し加圧下では、45 Kを中心として、絶縁体状態が出現し<sup>2)</sup>(Fig.1参照)、その時の抵抗の増大は $10^7$ - $10^8$ 倍にも達する。ある圧力域では最低温度領域で再度金属状態にもどり、高温金属相の電気抵抗の値の延長上に戻ってくる。この興味深いリエントラントな金属-絶縁体転移は日本を中心とする多数の研究者により磁性、<sup>3)</sup>構造、<sup>4)</sup>輸送現象の各視点から総合的に研究されてきた。

その結果、絶縁相ではC軸方向に3倍周期の長周期構造が形成されるとともにC軸に沿ってCu<sup>2+</sup> Cu<sup>+</sup> Cu<sup>+</sup> Cu<sup>2+</sup> Cu<sup>+</sup> Cu<sup>+</sup>...のようにCuの価数の周期が長周期構造の周期に一致するなど特別な状況が形成されることなどが報告されている(Fig.2参照)。また絶縁相では3倍周期のCDWの形成とともに局在したCu<sup>2+</sup>のスピンの出現し、これらが6.8 Kで反強磁性転移をおこす。このように二相は明らかに伝導、磁性の両面で大きく異なっている。

また低温域で金属相が再度出現するリエントラント転移はまれで、しかもDCNQI-Cu系はCuの混合原子価状態の実現、CDW相とその新たに形成された周期により引き起こされるMott絶縁体、反強磁性転移等<sup>5)</sup>が絡みあって100

K以下の低温でさまざまな面白い現象をわれわれにみせてくれる。

筆者らの研究グループでは、(DMe-DCNQI) $_2$ Cu系の加圧状態で観測されるこのようなリエントラントな金属-絶縁体転移を制御する機構を究明する目的で、系統的に比熱、潜熱の測定をはじめた。<sup>6)</sup>有機伝導体のようなさまざまなモードが混在し非常に大きな格子比熱が存在する中、自由エネルギーを議論することによって相転移を明らかにすることが可能なか？この系の特徴であるリエントラント転移の圧力依存性がどのように理解できるものなのか？これらの問題を考えるため、両相のエントロピーおよび体積の温度依存性、圧力依存性のデータを用いて、Gibbsの自由エネルギーの定量的な見積もりをおこなう。この系のリエントラント転移を理解するためには、比熱、潜熱の測定を圧力下において行わなければならないがこれは事実上不可能であり、圧力を加えたのと同様試料の内に均一な加圧状態が実現できる選択的重水素置換を施したDCNQI-Cu系を用いた。この系については後ほどお話しする。体積変化に関する情報は熱的な測定からは直接的には求められないため、他の実験とMaxwellの関係式を用いて評価を行った。測定は次の領域に分けて進められた。

- 1) 低温域金属相の ( $0.5 < T < 2$  K) 比熱測定
- 2) 絶縁相の中間温度領域の比熱 ( $2 < T < 20$  K)
- 3) 転移における示差熱の測定
- 4) 転移温度領域の比熱の測定

1) では金属状態の自由電子系のエントロピーを、2) では絶縁相で観測されるCu<sup>2+</sup>のエントロピーの温度変化を調べる。ほぼ同一圧力下にあると考えられる4)の測定と、異なる圧力下の測定となる3)の結果と比較し、エントロピーの圧力依存性を明らかにする。これらを用いて自由エネルギー

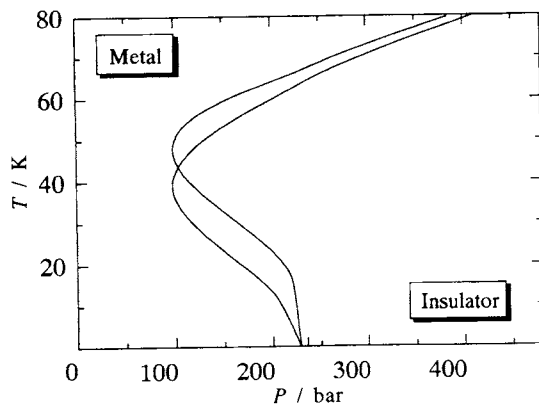


Fig.1  $P$ - $T$  phase diagram of (DMe-DCNQI) $_2$ Cu system.

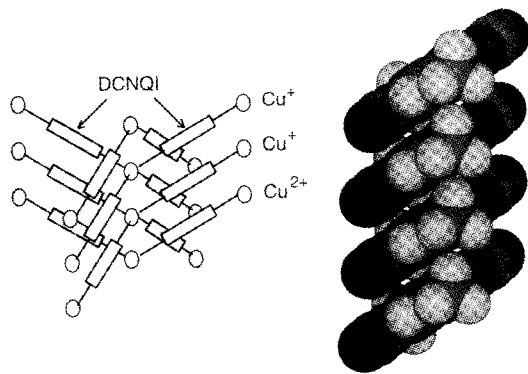


Fig.2 Schematic view of Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> arrangement (a) and space-filling view of DMe-DCNQI (b) along the stacking C axis.

ギーの温度、圧力依存性を導出し、リエントラント転移を再現すると共に転移の機構について検討する。

### 3. 測定法

リエントラント転移は非常に圧力に敏感であるため多数の結晶を用いると転移温度にバラツキがでやすく、エントロピーの見積もり等に支障がでて、この研究を遂行できない。このため、ただ1個の単結晶試料を用いて相転移の本来の姿を捕らえようとした。しかるに、単結晶試料は1 mg程度で、熱容量は小さく、特に低温におけるこの小さな電子比熱の測定が必須であるため、小さな熱容量測定に適した熱緩和法<sup>7)</sup>を、高温の転移温度近傍では相対精度の高い断熱法を組み合わせ測定をおこなった。

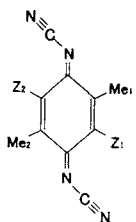
### 4. 選択的重水素置換系の相転移

この系の最大の特徴であるリエントラントな金属-絶縁体転移は圧力中で観測される現象であるため、その熱的な性質を精密に調べることは、非常に困難である。初期の段階では試料内に含まれるメチル基をそれより小さなBr等で置換し、加圧下の状態と等価な状態を作り出す化学的な手法が検討され、これを用いて加圧下の低温電子状態を調べる上で必要欠くべからざる電子比熱 ( $\gamma T$ 項)、係数  $\gamma$  (ゾーマフェルト定数) が決定された。<sup>6)</sup> しかしヘリウムガスを用いた加圧系に比べ、MeBrを添加した系の金属-絶縁体転移は緩慢で、添加により生じた圧力の不均一さにより、試料内に絶縁相と金属相が共存する可能性を否定できなかった。このためより均一な圧力の印加された系が待ち望まれていたが、重水素置換系の出現<sup>8)</sup>によりこの問題も解消されることとなった。

加藤らにより行われた選択的重水素置換は、DMe-DCNQI分子中の8つの水素原子を位置を特定しながら置換するもので、置換位置、置換数を変え有効圧力をコントロールできる点が大なる長所である。本解説では置換位置、置換数の異なる多数の試料についてお話するため

**Table 1** Selectively deuterated (DMe-DCNQI)<sub>2</sub>Cu system.

	Me <sub>1</sub>	Me <sub>2</sub>	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>
<i>d</i> <sub>0</sub> [0,0;0]	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
<i>d</i> <sub>2</sub> [1,1;0]	CH <sub>2</sub> D	CH <sub>2</sub> D	H	H
<i>d</i> <sub>2</sub> [2,0;0]	CHD <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
<i>d</i> <sub>3</sub> [1,1;1]	CH <sub>2</sub> D	CH <sub>2</sub> D	D	H
<i>d</i> <sub>3</sub> [3,0;0]	CD <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
<i>d</i> <sub>4</sub> [1,1;2]	CH <sub>2</sub> D	CH <sub>2</sub> D	D	D
<i>d</i> <sub>8</sub> [3,3;2]	CD <sub>3</sub>	CD <sub>3</sub>	D	D

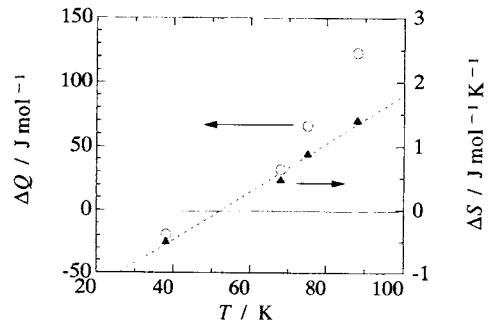


$d_n[a_1, a_2; b]$ なる指標を用いて試料を区別する。Table 1に示した様に、分子中に2つのメチル基Me<sub>1</sub>, Me<sub>2</sub>が存在する。それぞれ $a_1, a_2$ 個 ( $a_1, a_2 \leq 3$ )の重水素で置き換え、DCNQI分子上 $b$ 個 ( $b \leq 2$ )の水素を重水素で個別に置換可能でこれらを、全置換数  $n (= a_1 + a_2 + b)$ と $a_1, a_2, b$ を用いて、 $d_n[a_1, a_2; b]$ と呼ぶ。加藤は系統的に電気伝導、帯磁率を測定し、DMe-DCNQI-Cu系の転移温度より、内部圧力  $P$ を見積もった。その結果、 $P = 80(a_1 + a_2 + 0.2b)$  [bar]の換算式でほぼ内部圧力を見積もれることを明らかにしている。<sup>8)</sup>

この重水素置換系の特徴はこの系で観測される金属-絶縁体転移が、均一加圧が可能と考えられるヘリウムによる加圧下の実験以上に鋭い転移を見せることである。この系の転移を調べる過程で、メチル基中の重水素の取りうる位置の自由度によるSchottky型の比熱異常が観測された。メチル基、アンモニア基中の重水素に関する研究は、現在も活発に行われているが、DCNQI-Cu系の重水素置換が完全に選択的に重水素を置換可能となったことで、熱力学的に面白いデータとなった。この現象に関しては他の文献<sup>9)</sup>を参照されたい。まず、相転移の温度で熱的性質にどんな変化が起こるのか、みてみよう。

### 5. 潜熱とエントロピー

電気抵抗等の測定において温度の昇降による転移温度の違いが観測されることより、この相転移は1次相転移であると予想された。まずこの系の大きな特徴であるリエントラント金属-絶縁体転移の性格付けを行うため、示差熱法を用いて潜熱が観測され得るかどうか検討した。得られた潜熱の測定データをFig.3に示す。これは試料と熱浴の温度差と熱浴と試料の熱伝導を決定しているマンガニン線の熱伝導を用いて熱の出入りを積算し、潜熱を見積もったもの



**Fig.3** Transition temperature dependence of the latent heat  $\Delta Q$  and difference of the entropy  $\Delta S = S_M - S_I$ .

**Table 2** Effective pressure  $P_{\text{eff}}$ , Latent heat  $\Delta Q$ , entropy difference  $\Delta S (= S_M - S_I)$  and Sommerfeld constant  $\gamma$ .

sample	$P/\text{bar}$	$\Delta Q$	$\Delta S$	$\gamma$
		$/\text{J mol}^{-1}$	$/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-2}$
$d_0[0,0;0]$	0	0	0	25
$d_2[1,1;0]$	160	42	0.70	23
$d_2[2,0;0]$	160	—	—	25
$d_4[1,1;2]$	192	76	1.02	0-30
$d_3[3,0;0]$	240	—	—	0
$d_8[3,3;2]$	498	122	1.45	0

である。観測された潜熱 $\Delta Q$ は $d_2[1,1;0]$ から $d_4[1,1;2]$ ,  $d_8[3,3;2]$ へと増大し、転移温度における金属相と絶縁相のエントロピー差 $\Delta S (= S_M - S_I)$ に $\Delta Q = T_C (S_M - S_I)$ 式を通して対応している。**Table 2**には潜熱 $\Delta Q$ , 両相のエントロピー差 $\Delta S$ が示されている。有効圧力が高い試料ほど、言い換えると転移温度の上昇につれエントロピー差 $\Delta S$ , 潜熱 $\Delta Q$ とも上昇していることがわかる。またエントロピーは転移温度の上昇につれ直線的な増大し、低温金属相へ戻る過程で再度エントロピーの減少する。すなわち金属相と絶縁相のエントロピーが高温と低温の転移領域の間の温度で逆転することを意味する。

次に具体的に両相のエントロピーの温度変化がどのようなものであるのかみてみよう。有機伝導体は無機伝導体に比べ多数の種類の原子から構成され力学的に結合の柔らかい部分が多いため、比較的低温より、大きな格子振動による比熱が存在する。このような格子系をひっくるめて相転移の熱力学的特性を明らかにするのは、困難であり、本質を見失う原因ともなる。二つの相が

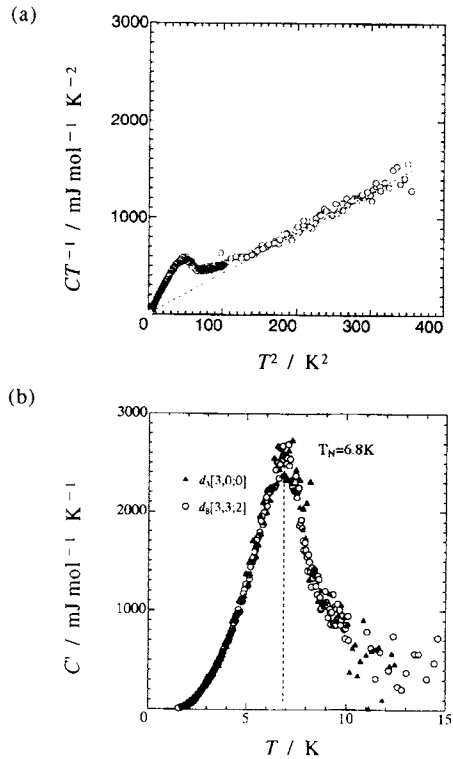
金属相 = 自由電子系 + 金属相格子系

絶縁相 =  $\text{Cu}^{2+}$  スピン系 + 絶縁相格子系

より構成されるため、両相を考える場合、絶縁相の格子系を基準にして2相を考える。すなわち絶縁相では $\text{Cu}^{2+}$  スピン系のみ、金属相では自由電子系および金属相格子系から絶縁相格子系を引いた差の部分を考える。まず、両相の格子系には大差がないとして、自由電子系とスピン系の比較をしてみよう。絶縁相では自由電子による $\gamma T$ 項の比熱およびエントロピーは存在しないが、この代わりに $\text{Cu}^{2+}$ の局在スピンによる自由度が残されている。このスピン系は6.8 Kで反強磁性転移を引き起こすことから、その比熱異常に基づいて $\text{Cu}^{2+}$ のエントロピーの温度依存性を明らかにする。

## 6. スピン系 (絶縁相)

最低温度まで絶縁相が安定な $d_8[3,3;2]$ はすべてのDMEDCNQI分子中の水素原子を重水素置換したもので、有効圧



**Fig. 4** (a)  $C/T$  vs.  $T^2$  for the sample  $d_8[3,3;2]$  in the insulator phase. (b) shows the excess specific heat  $C'$  against temperature.

力は約500 barである。この試料の比熱を**Fig. 4**に示した。比熱は、12から20 Kまでは温度の3乗則によって上昇するが、それより低温の6.8 Kで $\text{Cu}^{2+}$ のスピン反強磁性転移による2次相転移に特徴的な鋭いピークを示す。磁性からみた反強磁性の転移温度と熱的な測定からみた転移温度が一致し、比熱のこの異常部分は $\text{Cu}^{2+}$ のスピンによるものと考えられる。余剰比熱を積分した結果を**Fig. 5**に示した。2Kあたりからエントロピーの急激な上昇が観測され、20K以上では $1.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ のほぼ一定値となる。

スピン1つあたり2つの自由度があり、スピン数は $N_0/3$ であるため $2N_0/3$ だけのスピンの配置の数 $W$ が考えられる。エントロピー  $S_I = S_1 = k_B \ln W$ で $W$ と結びついており、これより $S_1 = 1.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ のエントロピーが期待でき、実験結果の $1.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と5%以内で一致する。これより明らかに (1)  $\text{Cu}^{2+}$ のスピンによる余剰エントロピーによる異常比熱が6.8 Kを中心として存在する。(2)  $\text{Cu}^{2+}$ スピンにより絶縁相のエントロピーは2~20 Kの間で急激に増大し15 K以上では一定値を示す。すなわち2~20 Kの温度範囲でスピン系は急激に無秩序化し、15 K以上では完全

にランダムとなる。

次に絶縁相のエントロピーと潜熱を用いて金属相のエントロピーの温度変化を予想し、リエントラント転移におけるエントロピーの変化を考えてみよう。

### 7. 両相のエントロピーの温度依存性

絶縁相のエントロピーの温度変化を基準にして、潜熱の測定で得られた両相のエントロピー差 $\Delta S = S_M - S_I$ を用いて、金属相のエントロピーの温度依存性を予想してみたものをFig.5に示す。絶縁相のエントロピーは15 K以上の温度では一定の値を示すのに対し、金属相のエントロピーは温度の上昇に伴って直線的に増大することがわかる。すなわち比例定数を $\gamma^*$ とすれば、ほぼ $S_M = \gamma^* T$ にしたがっている。

次にリエントラント転移においてどのような経過でエントロピーが変化していくのかをみてみよう。たとえば $d_2[1,1;0]$ を例にとると、金属相にある20 Kから40 K近傍まで温度に比例して増大した後、絶縁体に転移してエントロピーに大きな跳びを見せる。60 K付近まで温度に対して一定の値を持った後、金属相へ転移する際、エントロピーは不連続に跳び、その後直線的に単調に増大する。すなわち低温側より転移温度 $T_c$ に達したところでエントロピーは段階的に2度増大する。このように絶縁相は20 K以上で温度に依存しないエントロピーを示し、金属相のエントロピーは転移温度に対して、ほぼ比例関係にあることがわかる。この金属相のエントロピーはどこからくるのであろうか？

エントロピー $S$ と比熱 $C$ は $C = T(dS/dT)$ の関係式で結ばれているため、この $\gamma^* T$ のエントロピーは比熱にまったく同じ $\gamma^* T$ の寄与をもたらす。このような温度に比例する比熱として自由電子によるものがある。金属相においては自由電子が存在し、フェルミレベル近傍の電子は温度に比例した自由度が許される。このため温度に比例する比熱、エントロピーが金属相では出現する。そしてその比例定数はフェルミエネルギーの近傍の電子密度に比例する。これをゾンマーフェルト定数、一般的に $\gamma$ 値と呼ぶ。本研究の金属相で観測された結果はこの温度依存性と一致する。次に $\gamma T$ 項を直接的に決定できる最低温度領域の結果を見てみよう。

### 8. 比 熱

#### 8.1 低温電子比熱

(DMe-DCNQI)<sub>2</sub>Cuの低温比熱は $0.5 < T < 5$  Kの温度範囲で通常の金属で観測される $\gamma T + \beta T^3$ の温度依存性を示す。ここで $\gamma$ はゾンマーフェルト定数でフェルミレベルでの状態密度 $N(E_F)$ に比例し、この大小が電子系のエントロピーの上昇および自由エネルギーの下降の度合いを左右する。

これに対し $\beta$ は格子の比熱の大きさを表す。Table 2に示したように金属相の $\gamma$ 値は有効圧力によらずほぼ一定の値( $\sim 25$  mJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-2</sup>)をしめす。転移領域に非常に近い金属試料(たとえば $d_4[1,1;2]$ )では20 K以下のきわめて低温で金属-絶縁体転移が起こり、試料中に絶縁相の島状領域がのこるため、 $\gamma$ 値が定まらず、 $\gamma$ の値に試料依存性が観測される。しかしこのような試料でも15 Kで保持すると絶縁体領域が消滅し、金属領域が復活してくるため $\gamma$ の値が回復する。この回復した値は他の金属領域と同様な $\gamma = 25$  mJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-2</sup>程度の値をとる。これに対し、絶縁相の試料 $d_3[3,0;0]$ 、 $d_8[3,3;2]$ では $\gamma$ 値の消滅がみられた。この $\gamma$ 値の消滅はCDW相の誕生によりフェルミレベルに電子の存在しない領域(ギャップ)ができていていることを示している。

すなわち格子比熱の影響のなくなる極低温領域で見積もった金属相の $\gamma$ 値は25 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-2</sup>であり、圧力の大きさによらず一定の値を持っている。この $\gamma$ 値は、Fig.5の直線の傾きから見積もられたエントロピー差の温度係数 $\gamma^* = 40$  mJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-2</sup>に近いが少々小さい。

前述したように金属相の比熱と絶縁相の比熱の差は低温の電子比熱 $\gamma T$ とは少々異なり $\gamma^* T$ であると予想される。これを確かめるためには、同一試料で金属、絶縁両相の温度変化を比べ、本当にこれに対応したエントロピー差が観測されるものなのか明らかにできれば良い。これは通常、原理的に不可能なことである。しかし筆者らの研究グループは、DCNQI試料において低温域の幅広い温度範囲で温度上昇時には金属相、下降時には絶縁相が同じ温度で実現していることに注目した。すなわちヒステリシスの観測される

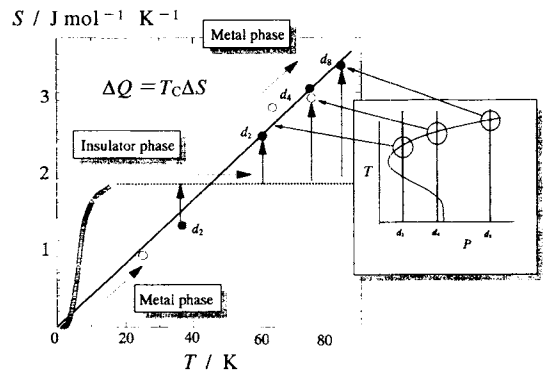


Fig.5 Temperature dependent of entropy in the metal and insulator phases. In the insulator phase, entropy ( $S_I$ ) is obtained from antiferromagnetic specific heat components. Since  $S_M = S_I + \Delta S$ ;  $\Delta S = S_M - S_I$ , entropy in metal phase  $S_M$  can be estimated from  $\Delta S$  obtained by the latent heat  $\Delta Q (= T_c \Delta S)$  (●) and  $\Delta V (\circ) (= \Delta S (\partial T / \partial P))$ .<sup>10)</sup>

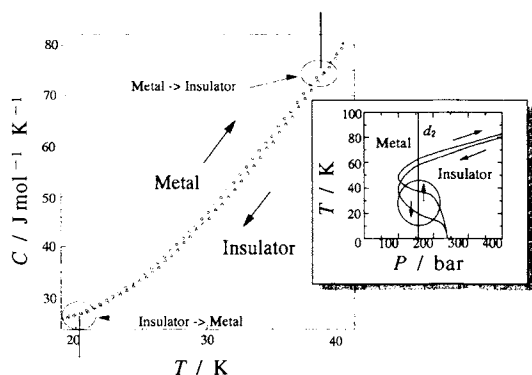


Fig. 6 Specific heat of selectively deuterated samples -  $d_2[1,1;0]$  at the lower M-I transition region in the heating and cooling cycles.

20 ~ 40 Kの広い温度範囲で金属、絶縁体両相の比熱を比較することが可能となる。この低温部転移では潜熱の影響の入らない熱緩和法を用いて、また高温部の金属-絶縁体転移では、低温の転移に比べより大きな格子比熱が存在するため測定が難しいので、より精度の期待できる断熱法を用いた。断熱法では、昇温過程で一次の相転移温度で吸熱による見かけ上の比熱の上昇が観測されるが、温度下降時の比熱には、潜熱の影響が入らない純然たる比熱を測定できる。まず低温の転移を潜熱の影響なく測定するため緩和法の測定の結果を見てみよう。

## 8.2 転移温度領域の比熱

### 8.2.1 低温転移

ここでお話するのはFig. 6の挿入図の中の丸で囲った領域である。温度の昇降により20 ~ 40Kの広い領域に渡って金属、絶縁両相が同じ温度で存在している。比熱は40 Kから単調に減少し、25 K以下では重水素の位置の自由度による異常比熱の影響を受け減少が穏かになる (Fig. 6参照)。詳しく見ると20 ~ 40Kの温度範囲で温度上昇時、下降の比熱に微妙な大きさの違いが観測される。温度上昇時には比熱は20 Kから上昇し、37 Kまで単調に増加を示す。37 Kあたりで少し落ち込んだ後、再度増加する。これに対し、温度下降時には40 ~ 20Kの間で温度の低下に伴って単調に比熱が減少し、20 Kで比熱が上昇して、昇温過程の比熱のデータと一致することがわかる。すなわち20 ~ 40Kの温度範囲で比熱に大きなヒステリシスが観測されたことになる。このヒステリシスはFig. 6に示した低温の領域の絶縁体-金属転移に対応するものである。

温度上昇時には40 K付近で金属から絶縁体に転移し、温度下降時には20 Kあたりで絶縁体から金属状態へと転移することになる。20 K以下と40 K以上の温度範囲では昇温、

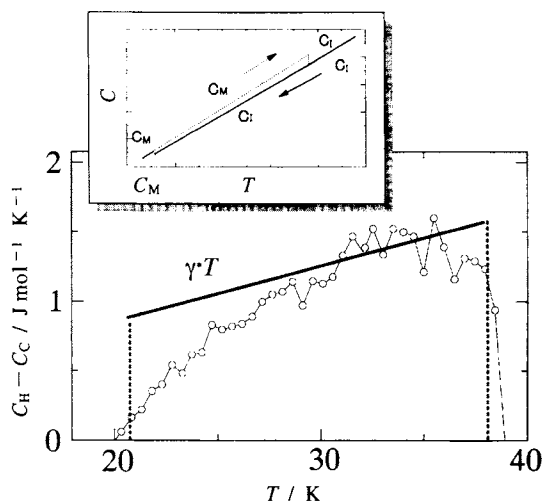


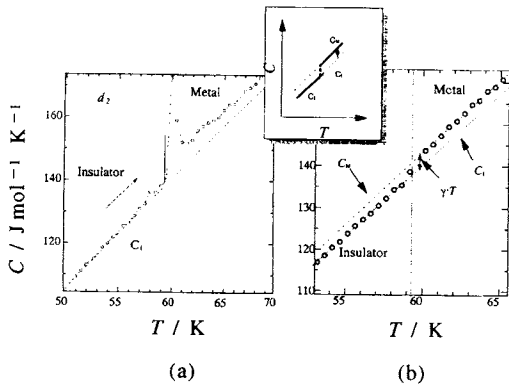
Fig. 7 Specific heat difference  $\Delta C$  of  $d_2[1,1;0]$  at the lower temperature M-I transition in the cooling and heating cycles.

降温の両過程ともそれぞれ金属または絶縁体の同じ相となる。このため、この温度範囲では両過程の比熱の差は同じ相の比熱の差し引きとなる。これに対し20 K < T < 40 Kの温度範囲では比熱の差は金属相と絶縁相の比熱の差となる。したがってこの温度範囲では金属相と、絶縁相との比熱の直接的な比較が可能となる。このため昇温過程と降温過程の比熱の差をとってFig. 7に示した。20 < T < 40 Kの温度範囲で両過程の比熱は大きく異なり、25 < T < 37 Kの温度範囲ではほぼ $\gamma^* T$ の温度依存性を示している。すなわち、比熱のそれも同一試料を用いた実験より両相の比熱の差は $\gamma^* T$ であることが確認された。

### 8.2.2 高温転移

高温部では比熱が格子の寄与により大きくなり、両相の比熱の差が観測が困難となる。そこで、両相の比熱を精度良く比較するため、断熱法を用いた。この結果をFig. 8に示す。Fig. 8 (a)は温度上昇時の測定、(b)は温度下降時測定である。

Fig. 8 (a)では、転移温度60 ~ 70 Kで比熱に異常なピークが観測される。ピークは転移温度を低温より高温側に横切るときに出現する。これは相転移が1次であるときに観測される特徴であり、潜熱による影響である。温度上昇時には熱浴が安定した後に、試料部の温度上昇時に転移が起こり、吸熱のために見かけ上余分な比熱が観測されるのに対し、温度下降時の測定では熱浴の温度を下げ、指定の温度に安定させた後、上昇時の測定と同様、試料に熱を与えて測定する。後者の測定では熱浴の温度の安定時に転移温



**Fig.8** Specific heat at the higher temperature M-I transition in the heating (a) and cooling (b) cycles.

度を通り過ぎ、発熱が起こった後に測定するため、原理的に潜熱の影響のない、比熱の温度変化そのものを測定することになる。

**Fig.8** (b) に示した温度下降時の測定では、絶縁相から金属相へ転移するところで明らかに比熱の下降がみられる。定量的に見積るため金属相の比熱から  $\gamma^*T$  項だけ引いたものを同時に示すと、これらのデータはほぼ絶縁体領域のデータに重なる。このため、高温領域においても両相の比熱の差  $\Delta C$  は  $\Delta C = \gamma^*T$  で表されることが明らかとなった。以上の結果は、先の  $\gamma^*$  の見積りもりの妥当性を示しており、金属相のエントロピーが有効圧力に対して、変化がないことを意味する。また、体積の温度変化とエントロピーの圧力変化に関する Maxwell の関係を用いた計算からも、エントロピーの圧力変化が無視できる程度であることが確認された。

ここで観測した  $\gamma^*$  は格子の影響の無くなる極低温で見積もった  $\gamma$  とは少し異なる。すなわち金属相のエントロピーは 5 K までは  $\gamma T$  に 20 K 以上では  $\gamma^*T$  に近い振る舞いを示している。これは自由電子の自由度の大きさを表すゾーマフェルト定数が  $\gamma$  から  $\gamma^*$  へ温度の上昇に伴って増大したとも考えられるが、帯磁率の実験より否定された。残る候補として格子系の関与が挙げられる。すなわちこの差  $(\gamma^* - \gamma)T$  の比熱の寄与は今まで無視してきた絶縁相と金属相の格子比熱の差から生まれる可能性がある。なぜなら 25 K 以上の比熱測定ではデバイ型の温度変化ではなく、ほぼ温度に比例する比熱が見られており、<sup>11)</sup> 格子系のわずかな変化で  $\gamma T$  から  $\gamma^*T$  へ増大する可能性を示唆している。このような自由電子系と格子系の自由度と  $\text{Cu}^{2+}$  のスピンの自由エネルギーを見積もって転移を熱力学的に考察してみよう。

### 9. リエントラント金属-絶縁体転移の起源

自由エネルギー  $G (= U - TS + PV)$  を用いてこの系の相転移を考えよう。相転移の起こる 20 ~ 100 K の範囲では、金属相のエントロピー、比熱および絶縁相のエントロピーの圧力依存性は無視できることを考慮して、絶縁、金属両相の自由エネルギー差  $\Delta G = G_M - G_I$  は絶縁相の温度に依存しない一定のエントロピー  $S_0$ 、金属相の温度に比例するエントロピー  $\gamma^*T$  を用いて、予想することができる。

$$U_M = \frac{1}{2}\gamma^*T^2, \quad S_M = \gamma^*T, \quad S_I = S_0$$

であるから、自由エネルギー  $G$  の差は

$$\Delta G = G_M - G_I = -\frac{1}{2}\gamma^*T^2 + S_0T + P\Delta V - G_0$$

となる。 $G_0$  は温度、圧力に依存しない  $P = 0$  [bar],  $T = 0$  [K] における両相のエネルギー差であり、 $\Delta V = VM - VI$  は金属相と絶縁相の体積変化量である。澤らによれば、リエントラントが観測される  $d_2[1, 1, 0]$  において  $\Delta V \cong 4 \text{ \AA}^3$  だけの体積が変化する。<sup>10)</sup> これを用いると圧力に関する項の係数は  $P\Delta V \cong 0.24 [\text{J mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}] \times P$  [bar] となる。また相転移に伴う体積変化は定量的には一次相転移における  $dP/dT = \Delta S/\Delta V$  (Clausius-Clapeyron の式) でエントロピー差  $\Delta S$  と結びついており、転移温度の圧力依存性  $dP/dT$  を用いて見積もった  $\Delta S$  を **Fig.5** に示した。これらは潜熱測定から見積もられた値とほぼ一致している。 $\Delta G(T_c) = 0$  より転移温度  $T_c$  は

$$T_c = (S_0 \pm \sqrt{S_0^2 + 2\gamma^*(P\Delta V - G_0)}) / \gamma^*$$

と決定され、75 bar 以上でリエントラント転移が始まることより  $G_0 = 62 \text{ J mol}^{-1}$  が決定される。これらを用いて 75 bar 以上の圧力領域で  $S_0/\gamma^* = 48 \text{ K}$  を中心として対称的に転移温度  $T_c$  が求まる。これは、この系で特徴的なりエントラント転移と全温度領域が金属であったものが加圧下で 45 K あたりを中心として絶縁相が出現することを定量的に説明する。これらの値を用いて、両相の相図の境界線を計算すると、相境界線は **Fig.9** のようになる。**Fig.1** と比較すると、温度の低下に伴って低温金属相が現れるリエントラント領域の出現、この系に特有の圧力依存性等を極めてよく再現している。

以上、DCNQI-Cu の金属-絶縁体転移をみてきた。電荷密度波 (CDW) あり、Mott 転移、反強磁性転移、Cu の混合原子価、重水素による比熱異常等々、多数のキーワードがそろっているが、舞台裏では、格子に助けられた金属自由電子と Cu の 3d 電子のスピンの綱引きでこの系の大方の転移がまわっているようで、その単純な背景に驚かされている。

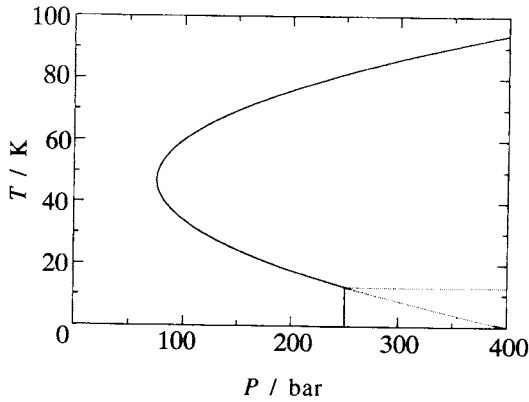


Fig.9  $P$ - $T$  phase diagram in the  $(\text{DMe-DCNQI})_2\text{Cu}$  reproduced by the entropy of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\gamma^*T$ .

ここで紹介した研究は田村雅史講師，梶田見示教授をはじめとする東邦大学グループと加藤礼三助教授（物性研），澤博助教授（千葉大），小林速男教授（分子研）の諸氏の共同研究である。

## 文 献

- 1) S. Hünig, A. Aumüller, P. Erk, H. Meixner, J. U. von Schütz, H. J. Gross, U. Langohr, H. P. Werner, H. C. Wolf, C. Burschka, G. Klebe, K. Peters and H. G. von Schnering, *Synth. Met.* **27**, B181 (1988).
- 2) S. Tomić, D. Jérôme, A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig and J. von Schütz, *J. Phys. C, Solid State Phys.* **21**, L203 (1988); S. Tomić, D. Jérôme, A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig, and J. U. von Schütz, *Synth. Met.* **27**, B281 (1988).
- 3) H. P. Werner, J. U. von Schütz, H. C. Wolf, R. Kremer, M. Gehrke, A. Aumüller, P. Erk and S. Hünig, *Solid State Commun.* **65**, 809 (1988); T. Mori, H. Inokuchi, A. Kobayashi, R. Kato and H. Kobayashi, *Phys. Rev. B, Condens. Matter* **38**, 5913 (1988); H. Kobayashi, A. Miyamoto, R. Kato, F. Sakai, A. Kobayashi, Y. Yamakita, Y. Furukawa, M. Tasumi and T. Watanabe, *Phys. Rev. B, Condens. Matter* **47**, 3500 (1993); H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, Y. Nishio, K. Kajita and W. Sasaki, *J. Phys. Chem. Solids* **51**, 533 (1990).
- 4) A. Kobayashi, T. Mori, H. Inokuchi, R. Kato and H. Kobayashi, *Synth. Met.* **27**, B275 (1988); H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, T. Mori and H.

Inokuchi, *Solid State Commun.* **65**, 1351 (1988).

- 5) M. Tamura, H. Sawa, Y. Kashimura, S. Aonuma, R. Kato, M. Kinoshita, H. Kobayashi, *Synth. Met.* **70**, 1081 (1995); M. Tamura, H. Sawa, Y. Kashimura, S. Aonuma, R. Kato and M. Kinoshita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 425 (1994).
- 6) Y. Nishio, K. Kajita, W. Sasaki, R. Kato, A. Kobayashi and H. Kobayashi, *Solid State Commun.* **81**, 473 (1992); Y. Nishio, K. Kajita, R. Kato, A. Kobayashi, H. Kobayashi and W. Sasaki, *Physica B* **173**, 300 (1991).
- 7) R. Bachmann, F. J. DiSalvo, T. H. Geballe, R. Green, R. E. Howard, C. N. King, H. C. Kirsch, K. N. Lee, R. E. Schwall, H. U. Thomas and R. B. Zubeck, *Rev. Sci. Instrum.* **43**, 205 (1972).
- 8) S. Aonuma, H. Sawa and R. Kato, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.* **2**, 1541 (1995).
- 9) Y. Nishio, N. Someya, T. Tega, H. Kobayashi, K. Kajita, S. Aonuma, H. Sawa and R. Kato, *Synth. Met.* **71**, 1947 (1995).
- 10) H. Sawa, M. Tamura, S. Aonuma, R. Kato, M. Kinoshita and H. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 2224 (1993); R. Kato, H. Sawa, S. Aonuma, M. Tamura, M. Kinoshita and H. Kobayashi, *Solid State Commun.* **85**, 831 (1993).
- 11) N. Someya, Y. Nishio, H. Kobayashi, K. Kajita, S. Aonuma, H. Sawa and R. Kato, *Synth. Met.* **86**, 2077 (1997).

## 要 旨

DCNQI-Cu系のリエントラントな金属-絶縁体転移に興味をもち、特に低温比熱、転移近傍の比熱の跳びおよび潜熱が転移を理解する上で重要な情報を与えると考え、その転移の熱的な特性研究をおこなってきた。測定は極低温から低温転移領域（40K）までは熱緩和法、低温転移領域から高温転移領域（100 K）までは断熱法、転移領域では示差熱測定（DTA）を用いた。金属状態のゾナーフェルト定数  $\gamma$  の圧力依存性、絶縁相における  $\text{Cu}^{2+}$  の反強磁性転移の比熱の温度依存性、リエントラント転移の転移における潜熱の測定は転移の機構を理解する上で最も重要な情報を与えてくれる。これらの結果を踏まえて、両相の自由エネルギーを見積もった結果、（絶縁相の） $\text{Cu}^{2+}$  のスピン系の自由度と（金属相の）フォノンに助けられた自由電子の自由度の競合でリエントラントな転移が生まれることが明らかになった。