

## 有機超伝導体 $\kappa - (\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{X}$ ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ ) のガラス転移

$\kappa - (\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  は 2 次元的な電子構造を持っていて、常圧下で最高の超伝導転移温度 ( $T_c = 11.8 \text{ K}$ ) を持つ超伝導体です。Br を Cl に置換すると反強磁性絶縁相が基底状態となりますが、0.3 kbar 程度の圧力下では 12.8 K 以下で超伝導を示します。この転移温度は有機超伝導体としては最高のものです。高温超伝導相と反強磁性絶縁相が隣接していることなど、ある意味で酸化物高温超伝導体と類似点があるため、平行した議論を展開しようとする試みもあり、精力的に研究が行われています。

興味深いことに、 $\kappa - (\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  の伝導性や超伝導転移温度には顕著な冷却速度依存性が報告されています。たとえば、80 K 付近に伝導度の温度依存性に異常（折れ曲がり）があり、それ以下の温度での伝導度は冷却速度に依存します。また、徐冷試料では超伝導転移温度が急冷試料より 1 K 以上も高くなります。

結晶を構成する ET 分子の構造を Fig. 1 に示します。分子の両端には六員環がありますが、これは平面構造ではなく歪んでいます。歪み方にはエネルギーの等しい 2 種類があります。この二つの立体配座は孤立分子の状態では互いに等価ですが、結晶中では非等価です。室温の結晶には六員環の配座に乱れが存在すると報告されているため、先の冷却速度依存性の原因を六員環の配座についての秩序-無秩序転移とする見方もありますが、相転移が存在するという直接的な証拠は存在しません。一方、室温付近では配座間の移り変わりが NMR で観測されていますし、低温で構造解析をすると乱れが小さく（無く）なると報告されているので、この乱れは動的なものです。私たちは昨年、同様の六員環を含む有機伝導体  $(\text{DMET})_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{BF}_4, \text{ClO}_4$ ) で六員環の配座の凍結によるガラス転移を発見しました。そこで  $\kappa - (\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  における物性の冷却速度依存性が同じようなガラス転移と関係する可能性があると考え、ac カロリメータを用いてガラス転移の探索を行いました。

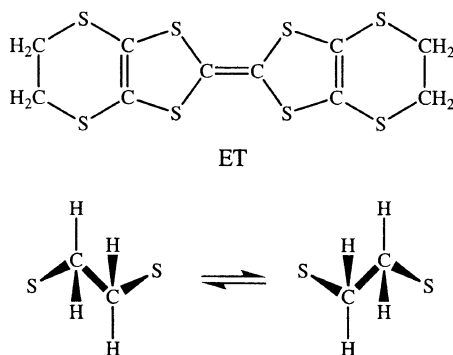


Fig. 1. Molecule of ET and two possible conformations of the terminal ethylene moiety.

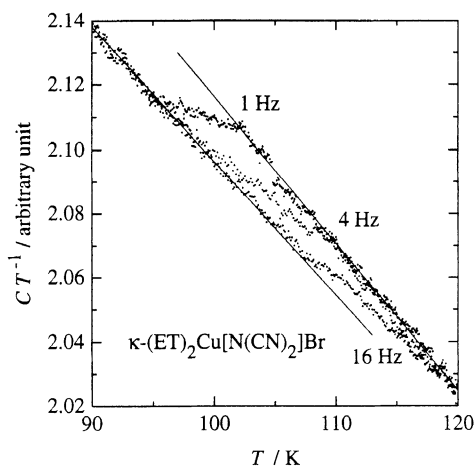


Fig. 2. Frequency dependent heat capacities of  $\kappa - (\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  around a step due to a glass transition arising from the freezing of the conformation of the ethylene moiety.

$\kappa - (\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  についての ac カロリメトリーの結果を Fig. 2 に示します。80 K 付近には何の異常も観測されませんでした。100 K 付近に熱容量の跳びが観測されました。測定周波数が大きくなるにつれて跳びは高温側に移動しており、ガラス転移によるものと考えられます。跳びの温度を周波数に対してプロッ

トすると Fig. 3 が得られます。これから見積もられるエネルギー障壁は  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  となります。この値は六員環の配座転換運動について NMR (P. Wzietek et al., *J. Phys. I France*, 6, 2011 (1996)) によって決定された  $22 \text{ kJ mol}^{-1}$  とよく一致していますし、運動の相関時間自体もよく一致しています。これらのことは、観測されたガラス転移が配座の凍結によるものであることを示しています。同様のガラス転移は  $\kappa - (\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$  や ET を重水素置換した塩でも観測されました。

興味深いことに Fig. 3 のアレニウスプロットをより低周波数にまで外挿すると、通常の観測時間でのガラス転移温度は約 80 K と見積もられます。この温度はまさに物性異常の温度です。したがって、 $\kappa - (\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  の伝導性や超伝導転移温度の冷却速度依存性は、六員環の配座平衡の凍結によるガラス転移によると考えるのが妥当と考えられます。ガラス転移は時間スケールに依存した現象なので、冷却速度が大きければ大きいほど高温の状態が凍結されることになり、冷却速度が違えば異なる状態が表現していることになります。したがって冷却速度によって電気伝導度や超伝導転移温度が異なることも（その微視的機構は別にして）何ら不思議ではありません。

ところで、昨年の DMET 塩や  $\kappa - (\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$  で観測されたガラス転移では伝導物性に顕著な影響は見られませんでした。 $\kappa - (\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  における伝導度や超伝導転移温度の冷却速度依存性とは対照的です。この違いは、超伝導相と反強磁性絶縁相の境界近傍という相図上における  $\kappa - (\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]$

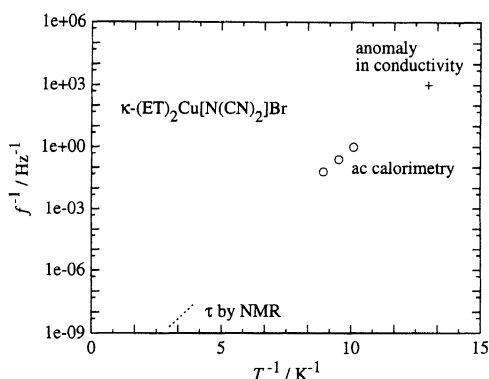


Fig. 3. Arrhenius plot showing a rate of ethylene motion in  $\kappa - (\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  determined by the present ac calorimetry and  $^1\text{H}$ -NMR (P. Wzietek et al., *J. Phys. I France*, 6, 2011 (1996)). The temperature below which the conducting properties including the superconducting transition temperature depend on the thermal history of the sample is indicated by the plus sign.

Br の微妙な位置に関係しているのだと思われます。

(齋藤一弥)

## 発表

K. Saito, H. Akutsu & M. Sorai, *Solid State Commun.*, **111**, 471 (1999).

齋藤一弥, 坏広樹, 徂徠道夫, 日本物理学会第 54 回年会 (東広島), 29aXB8 (1999).

坏広樹, 齋藤一弥, 徂徠道夫, 日本物理学会第 54 回年会 (東広島), 29aXB9 (1999).

佐藤あかね, 齋藤一弥, 徂徠道夫, 第 35 回熱測定討論会 (東京), 2C1100 (1999).

## Glass Transition in Organic High- $T_c$ Superconductors

### $\kappa - (\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{X}$ ( $\text{X} = \text{Br} \ \& \ \text{Cl}$ )

Glass transitions due to the freezing of intramolecular motion are reported for the organic high- $T_c$  superconductors  $\kappa - (\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Br} \ \& \ \text{Cl}$ ) on the basis of heat capacity spectroscopy utilizing chopped-light ac calorimetry on single crystals around 10 Hz. The glass transition temperature of the Br salt corresponding to the daily time scale ( $\approx 10^3 \text{ s}$ ) was estimated as ca. 80 K, which well corresponds to the temperature below which the physical properties including the superconducting transition temperature depend on the thermal history (e.g., cooling rate or annealing). The history dependence of the conducting properties including the superconducting transition temperature  $T_c$  is reasonably resolved by taking into account the glass transition. (by K. Saito)