

κ -(BEDT-TTF)₂X 系のガラス転移

有機超伝導体のなかで比較的高い転移温度を示すものに κ -(BEDT-TTF)₂X と表記される一群があります。ここで取り上げる X = Cu [N(CN)₂]Y (Y = Cl, Br) 塩, Cu(NCS)₂ 塩はなかでも最高の転移温度を持つ物質です。これだけでもこれらの物質は充分魅力的ですが、特に Cu [N(CN)₂]Br 塩ではバンドパラメータの微小な変化により、結晶構造をほとんど変えずに物性が大きく変化するという現象が起きますので、物性機構解明の立場から未だ注目を集めています。Cu [N(CN)₂]Br 塩においてもっとも興味深いとされることの 1 つに、超伝導特性の冷却速度依存性があげられます。Cu [N(CN)₂]Br 塩の電気抵抗の温度依存性には 80 K 付近に小さな折れ曲がりがありますが、その温度近傍で冷却速度を変化させると、80 K 付近の折れ曲がりの形状に変化が現れるとともに超伝導転移温度や超伝導体積が変化するので、Cu [N(CN)₂]Br 塩の超伝導特性の冷却速度依存性には、以前からエチレン基の配座が関係しているといわれています。そこで我々は熱測定を行い、Cu [N(CN)₂]Br 塩および Cu [N(CN)₂]Cl 塩の 80 K 近傍にエチレン基の配座凍結に起因す

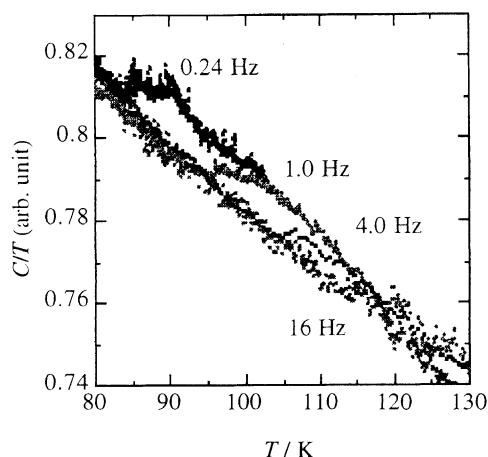


Fig. 1. Frequency dependence of heat capacity of the deuterated κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br. Step-like thermal anomalies are due to the glass transition arising from freezing of ethylene motion.

るガラス転移を見出しました。しかしながら、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu [N(CN)₂]Br の電気抵抗の温度依存性には、80 K 付近に幅の広い山が観測されるので、この山がガラス転移と関係があるのではないかと指摘も受けました。そこで、関連物質として Cu [N(CN)₂]Br 塩と同様に 80 K 付近に電気抵抗の極大を持ち、物性に冷却依存性を示さない超伝導体 Cu (NCS)₂ 塩、ならびに Cu [N(CN)₂]Y (Y = Cl, Br) 塩の重水素置換体 (以降 *d*-Br, *d*-Cl とします)、ならびに κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ について検討を行いました。

測定には光照射型 ac 熱量計を用いました。熱容量を測定した結果、*d*-Br, *d*-Cl には、水素体と同様に、問題となる 80 K 付近には異常は観測されず、100 K 付近にガラス転移を検出しました (Fig. 1)。活性化エネルギーは、*d*-Br, *d*-Cl ともに 1900 K 程度であり、この大きさからエチレン基の配座凍結に起因したガラス転移であると結論できます。また熱測定から得た活性化エネルギーは電気抵抗測定からの報告 (2300 K) とほぼ一致します。興味深いことに、このアレニウスプロットを外挿して日常生活のタイムスケール (10³ 秒) での異常温度 (ガラス転移温度) を求めたところ 77 K であり、この値は *d*-Br の電気抵抗の温度依存性に見られた異常の現れる温度と一致しました (Fig. 2)。それでは、物性に冷却依存性が見られない Cu(NCS)₂ 塩ではどうだったのでしょうか？

こちらには、ガラス転移は検出されませんでした。以上の結果は、ガラス転移は電気抵抗の 80 K 付近の幅広の山に関係しているのではなく、やはり 80 K 付近の冷却速度依存性が見られる小さな異常に関係があることを示しています。80 K 付近の冷却速度に関係するのは超伝導特性ですから、ガラス転移が超伝導特性に影響を与えていると言い換えることができます。

ガラス転移に関する熱異常はたいへん小さいので、測定手法によっては、ガラス転移を検出できない可能性があります。これらの塩のガラ

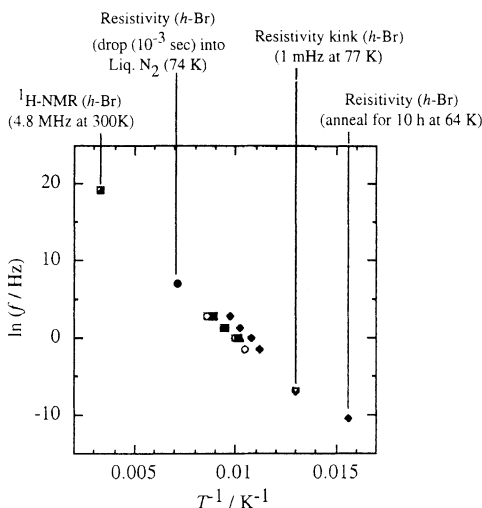


Fig. 2. Arrhenius plot showing a rate of ethylene motion in κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Y (Y = Cl and Br) determined by the present work, NMR and electrical resistivity. *h-Br* means κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br.

ス状態では、正しい位置にいる状態と誤った位置にいる状態がせいぜい 99 : 1 程度の状態にありますから、X線構造解析では占有率の決定は困難であると思われます。また、熱測定では比較的検出されやすいとはいえ、熱異常が地の熱容量に対して極端に小さい場合も、装置の検出限界ため検出できない可能性があります。こうした事情を踏まえて、今回、物質によってエチレン基のガラス転移が検出されたものとそうでないものがあった理由を考えてみましょう。エチレン基は、NMR などの測定により室温付近で運動していることがわかっており、たとえば活性化エネルギーなどのエネルギー量に応じた温度でいつかは運動が停まり（凍結）します。エチレン基の運動は二準位ショットキーモデル

にあてはめることができますから、二準位ショットキー熱容量の大きな状態で凍結すれば、熱測定装置では容易に検出できます。しかし、凍結した状態において、誤った状態にあるものが 1 パーセント以下あるいは 10 パーセント以上となる場合では熱異常が小さくなり、検出しにくくなってしまいます。つまり、Cu(NCS)₂塩でガラス転移が観測されなかったのは、エチレン基の配座交換運動がガラス転移を起こすだけの環境が整っていなかった、ということと思われます。Cu[N(CN)₂]Y (Y = Cl, Br) 塩ではエチレン基の配座交換運動がガラス転移を起こすだけの環境が整っているのですが、Cu(NCS)₂塩の場合はそうではないということです。もちろん、分子運動は電子の運動に対して比較にならないほど遅いので、互いに影響を及ぼすことはほとんどありません。しかし、Cu[N(CN)₂]Br 塩のように、小さな圧力によって電子物性が大きく変化する系では、分子運動が電子物性に影響を与えることもあるのです。

(佐藤あかね, 齋藤一弥)

発表

H. Akutsu, K. Saito and M. Sorai, Phys. Rev. B, 61(6), 4346(2000). 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).

齋藤一弥, 佐藤あかね, 徂徠道夫, 日本物理学会春の分科会 (大阪), 24pR-8(2000).

佐藤あかね, 齋藤一弥, 徂徠道夫, 日本物理学会春の分科会 (大阪), 24pR-9 (2000).

A. Sato, H. Akutsu, K. Saito and M. Sorai, ICSM2000 (Austria), ThuC141 (2000).

Glass Transition in κ -(BEDT-TTF)₂X Systems

Heat capacities of κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ and deuterated κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Y (Y = Cl, Br) were measured by chopped-light ac calorimetry around 1 Hz. While glass transitions due to freezing of the ethylene motion were detected around 100 K (at 80 K in daily scale) in deuterated κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Y (Y = Cl, Br), no glass transition was observed in κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂. These results suggest that the environment around the ethylene moieties is different between κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ and κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Y (Y = Cl, Br).

(A. Sato & K. Saito)