

κ -型構造を持つ BEDT-TTF 塩の低温電子状態

BEDT-TTF (bis-(ethylenedithio) tetrathiafulvalene) 分子 (Fig. 1) を基本成分とする有機伝導体は、電気伝導に関与するドナー分子相と絶縁体になるアニオン分子相が交互に積み重なる層状構造をとる事が知られています。そのため、これらの物質では二次元的な性格を強く持った電子系が形成されています。電子状態を決める上で最も本質的なのはドナー相内での分子配列の仕方であり、そのパターンは通常ギリシャ文字を使って表わします。表題にある κ 型という構造はドナー分子が強く二量体化し、その二量体が交互に捩れた形で配列したものです (No.21 (2000) p.32-35 の解説参照)。この構造は有機伝導体の内でも最も広く研究されており、一価のアニオン分子を対にした 2:1 の塩 (κ -(BEDT-TTF)₂X 系) の中には 10 K クラスの転移温度を持つ超伝導体塩 (κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂, κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br) が存在する事が知られています。我々は熱容量測定を中心にこれらの物質系での低温電子状態、超伝導特性について系統的に調べようと考えています。

κ -(BEDT-TTF)₂Hg_{2.89}Br₈ と κ -(BEDT-TTF)₂Hg_{2.78}Cl₈ という二つの物質は、上記の κ 型の分子配列をとる事が知られています。通常の 2:1 塩などと大きく異なるのはアニオン層内の構造で、Hg 原子がドナー分子の配列とインコメンシュレートな配置を取り全体として不定比の化合物が出来ます。Hg を +2 価と考えると BEDT-TTF 分子一個あたりのホール数は、2:1 塩の 0.5 より大きくなる計算になります。実効的に 1/2 filling の充填度を持つ Cu(NCS)₂ Cu[N(CN)₂]Br 塩などにホールが導入されている状態になっていると考える事が出来ます。YBCO などの酸化物超伝導体のような Mott 絶縁体状態にキャリアを導入した場合と状況が良く似ており、非常に興味ある金属状態が形成されている可能性があります。

これまでに Hg_{2.89}Br₈ 塩の場合には常圧で約 4.3 K, Hg_{2.78}Cl₈ 塩の場合には 12 kbar の加圧

下で 1.8 K で超伝導になる事が知られていますが、詳細な測定は十分に行われていません。最近 Hg_{2.89}Br₈ 塩について BEDT-TTF 分子上の ¹³C の NMR が行われて、 κ 型の塩に特徴的な反強磁性的な揺らぎが Cu(NCS)₂ 塩や Cu[N(CN)₂]Br 塩よりもずっと強く存在し、長距離的な磁気秩序を形成することなく極低温まで残っている事が指摘されています。この温度領域での磁性状態や、電子の有効質量がどうなっているのか興味が持たれます。我々は極低温の熱容量測定装置でこの点を調べてみました。測定は、吸着型 ³He クライオスタットを用いて熱緩和法により行いました。測定に用いた結晶は Hg_{2.89}Br₈ 塩は 0.63mg, Hg_{2.78}Cl₈ 塩 0.12mg の単結晶試料です。

Fig. 1 に測定結果を C_p vs T の形で示します。熱容量は 5 K 程度の低温域でも 10 J K⁻¹ mol⁻¹ 程度と、非常に大きな値になっている事が解ります。電子熱容量係数 g を見る目的で、低温領域のデータを $C_p T^{-1}$ vs T^2 の形でプロットしたものが Fig. 2 です。この図でのモル熱容量は、2:1 塩と対比するため、BEDT-TTF 分子 2 個当りを単位ユニットとする様に計算しています。Hg_{2.89}Br₈ 塩 Hg_{2.78}Cl₈ 塩ともに、 $C_p T^{-1}$ が 3 K 以下のかかなり低い温度領域でも顕著な温度変化している事がわかります。Hg_{2.89}Br₈ 塩は 4.3 K で超伝導になる事が知られていますが、この測定の範囲内では、超伝導転移による熱異常ははっきりとは観測されていません。

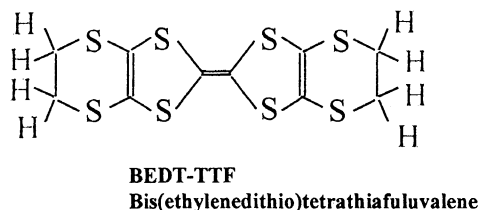


Fig. 1. The molecular structure of BEDT-TTF.

一般の有機伝導体の場合、この図に示した様な極低温領域になれば格子熱容量は Debye 近似の T^3 則に従う事が知られているので、ここで見出された温度変化は主として電子系からくるものではないかと思われます。同時にプロットした κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ 塩のデータと

比較すると低温域での差は際立って見えます。二次元的な強い磁気揺らぎによって通常の Fermi 流体とは異なる特殊な電子状態が形成されていると考えられ、1 K 以下のより詳細な実験と磁場下での測定を計画しています。

(中澤康浩, 内藤朗人)

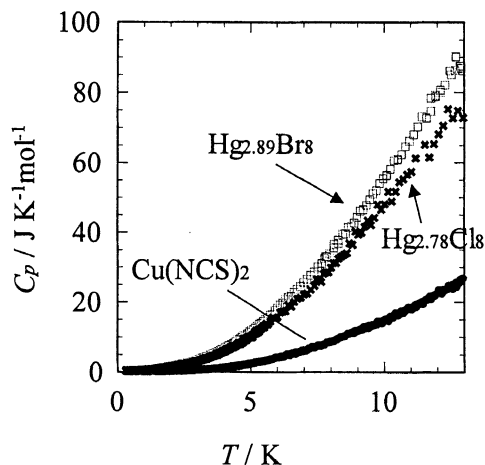


Fig. 2. Temperature dependence of heat capacity of κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ and κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.78}Cl₈ salts obtained by the thermal relaxation technique. The data of κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ salt is also shown for comparison.

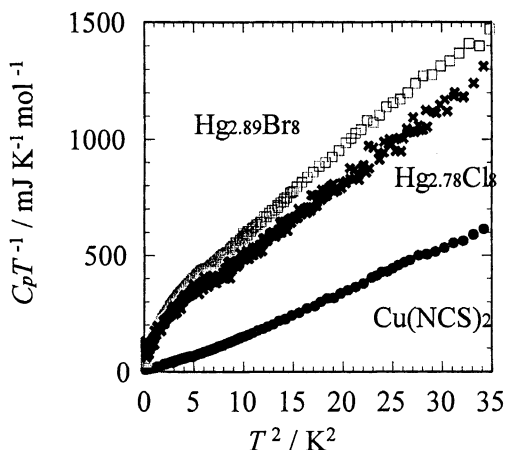


Fig. 3. $C_p T^{-1}$ vs T^2 plot of κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈, κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.78}Cl₈ and κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ salts below about 5.9 K. It is notable that the $C_p T^{-1}$ of the former two salts show strong temperature dependence even below 3 K, where the Debye T^3 law should be held.

Low-temperature heat capacity measurements of κ -type BEDT-TTF salts

We performed a heat capacity measurement of κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ and κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.78}Cl₈ salts which have a similar molecular arrangement with the famous 10 K class superconductors of (BEDT-TTF)₂X (X=Cu(NCS)₂, Cu[N(CN)₂]Br). Due to the non-stoichiometric composition of Hg in the anion layers, the electron filling of these salts varies from the 1/2 filled state. We found that the electronic heat capacity shows strong temperature dependence even below 3 K, which is in fine contrast with 2:1 salt of κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂. A peculiar electronic state in relevant to the strong antiferromagnetic fluctuations observed by ¹³C-NMR experiments is suggested through the present thermodynamic discussion.

(by Y. Nakazawa & A. Naito)