



Title	Peculiar Electronic and Lattice States Near the Mott Boundary in Two-Dimensional Molecular Compounds with Strong Electron Correlation
Author(s)	松村, 祐希
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/87827
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Peculiar Electronic and Lattice States Near the Mott Boundary in
Two-Dimensional Molecular Compounds with Strong Electron
Correlation

(二次元強相関分子性化合物の Mott 境界における
特異な電子・格子異常の研究)

大阪大学 理学系研究科 化学専攻

松村 祐希

目次

Chapter 1 序論.....	4
1-1 超伝導.....	5
1-2 Hubbard モデル.....	6
1-3 有機伝導体.....	9
1-4 κ -(BEDT-TTF) ₂ X 系.....	12
1-5 研究目的.....	17
1-6 参考文献.....	18
Chapter 2 実験手法.....	20
2-1 熱容量測定の基本原則.....	21
2-2 測定手法の原理.....	24
2-2-1 緩和法・ロングリラクゼーション法.....	25
2-2-2 交流法.....	28
2-3 測定セットアップ.....	30
2-3-1 緩和法・ロングリラクゼーション法.....	30
2-3-2 交流法.....	32
2-4 参考文献.....	33
Chapter 3 κ -(BEDT-TTF) ₄ Hg _{2.89} Br ₈ における圧力誘起超伝導転移の熱容量測定.....	34
3-1 κ -(BEDT-TTF) ₂ X における電子・正孔ドーピング.....	35
3-2 κ -(BEDT-TTF) ₄ Hg _{3-\delta} Br ₈	37
3-3 実験.....	40
3-4 結果.....	41
3-5 考察.....	44
3-6 総括.....	46
3-7 参考文献.....	47
Chapter 4 κ -(d[3,3]-BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br の電子状態.....	49
4-1 部分重水素化された κ -(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br の電子状態.....	50
4-2 実験.....	53
4-3 結果.....	54
4-5 考察.....	57
4-6 総括.....	60
4-7. 参考文献.....	61
Chapter 5 κ -(d[<i>n,n</i>]-BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br (<i>n</i> =2,3)の超伝導状態.....	62
5-1 超伝導転移に伴う熱容量の変化.....	63
5-2 実験.....	67

5-3 結果.....	68
5-5 考察.....	72
5-6 総括.....	76
5-7 参考文献.....	77
Chapter 6 κ -(d[n,n]-BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br (n=0,2,3,4)の格子の挙動.....	78
6-1 電子相転移に伴う格子挙動.....	79
6-2 実験.....	83
6-3 結果.....	84
6-4 考察.....	87
6-5 総括.....	92
6-6 参考文献.....	93
Chapter 7 総括.....	94
Chapter 8 謝辞.....	96

Chapter 1 序論

超伝導現象は物性物理学の分野において長らく盛んに研究されてきた現象であり、現在では液体窒素温度を超す転移温度を持つ超伝導体も報告されている。このような高 T_c 超伝導体に代表される強相関係超伝導体は、電子間の相互作用が物性に大きく影響を及ぼす系であり、よく知られている BCS 理論とは異なる超伝導発現機構をもった系である。強相関係物質の挙動は電子の運動エネルギーの指標であるバンド幅 W 、電子間の反発の指標であるオンサイトクーロン反発 U とインターサイトクーロン反発 V を用いた Hubbard モデルによってよく理解されている。強相関係超伝導体の物性を探索する上ではバンド充填率を調節する手法とバンド幅を調節する手法がある。後者の手法で物性を探索する上でよく用いられているものに分子性導体（有機伝導体）がある。有機伝導体は無機伝導体と比べて柔らかな格子を持ち、圧力などの外場に対して鋭敏な応答を示す。また格子の自由度が高く、物性の発現機構において大きな役割を果たすことが期待される系でもある。

第一章では本論文の序論として、最初に超伝導体について簡単に述べる。続いて今回の研究対象系である強相関係超伝導体がよく従うモデルである Hubbard モデルの概論について説明し、最後に実際に用いた研究対象物質である有機伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂X 系について説明し、主な先行研究について紹介する。ここで、BEDT-TTF とは有機ドナー分子であるビス(エチレンジチオ)テトラチアフルバレンの略称、X はカウンターアニオン分子を示す。また、 κ はドナー分子の配列による分類である。

1-1 超伝導

1911年に K.Onnes らによって極低温における水銀の超伝導転移が報告されて以来、超伝導現象は長らく物性物理学における重要な項目として注目され、議論されてきた。超伝導状態は低温に置ける電気抵抗の急激な低下ならびに磁力線の物質中からの排除（マイスナー効果）によって特徴づけられる状態である。この基本的な機構は BCS 理論^[1]によって説明されている。この理論において、物質中の自由電子は電子-格子相互作用を媒介として電子対（クーパー対）を形成し、整数スピンをもつ粒子として振る舞うようになり、ボース・アインシュタイン凝縮を起こすと考えられている。一般に格子振動のエネルギーは電子系のフェルミエネルギー E_F に比べて非常に小さいため、BCS 理論における超伝導転移温度 T_c や超伝導ギャップ Δ はフェルミエネルギーに比べて非常に小さい。BCS 理論における超伝導転移温度は 30~40 K が上限であると考えられている。また BCS 理論の特徴として、電子間の相互作用が極めて小さく自由電子が相互作用なく自由に飛び交っているという自由ガス理論の描像が適用されている点がある。このため BCS 理論に従う超伝導体 (BCS 超伝導体) は弱相関極限の例として扱う事が可能である。

BCS 理論が提唱したクーパー対の形成とボース・アインシュタイン凝縮は、現在発見されている全ての超伝導に適用できると考えられている。また電子-格子相互作用を駆動力とする描像は BCS 超伝導体の物理的挙動をよく説明している。しかし、1986年に Bednorz と Müller によって発見された銅酸化物超伝導体^[2] に代表される BCS 理論の予測とは異なる挙動を示す物質が多く発見され、現在では液体窒素温度をはるかに上回る超伝導体も報告されている。これらの超伝導体は非従来型超伝導と呼称され、今なお盛んに研究されている^[3]。

非従来型超伝導の中で盛んに研究されているものの中に、電子間の相互作用が無視できない系である強相関超伝導がある。強相関効果は電子同士が強いクーロン相互作用によって互いに影響を及ぼしながら運動し、新規な特性を示す集団現象を生じさせる効果の総称である。この系では従来の BCS 理論と異なり、自由電子が相互作用なく自由に飛び交っているという自由ガス理論の描像は適用されない。

強相関系の超伝導の例としては高 T_c 超伝導体^{[2][4]} や重い電子系^[5-6]、有機超伝導体などが挙げられる。本研究では有機超伝導体、特に κ -(BEDT-TTF)₂X 系についての議論を扱う。この物質は典型的な二次元の Dimer-Mott 系の物質であり、電子物性は主に Hubbard モデル (あるいは拡張 Hubbard モデル) によって説明されている。次節では Hubbard モデルについての説明を行う。

1-2 Hubbard モデル

電子間反発を無視できない物質に適用されるモデルの中に固体中の電子間相互作用過程を記述した Hubbard モデルがある^[7]。この系は銅酸化物超伝導体や有機超伝導体の理論的研究において広く適用される系である。

Mott 絶縁体の挙動は固体中の電子間相互作用過程を記述したモデルであるハバードモデルによって理解されている。オンサイトクーロン反発エネルギーに基づいた電子相関効果が働く電子系の簡略化されたハミルトニアンは次のように表される。

$$H = - \sum_{i \neq j} t_{ij} a_{is}^{\dagger} a_{js} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (1.1)$$

ここで i, j は各サイト、 s はスピンの向きを示す。 $a_{is}^{\dagger} a_{js}$ は生成・消滅演算子であり、 t_{ij} はサイト i と j 間のトランスファー積分、 U は同一サイト内にある二電子間に働くクーロン反発力（オンサイトクーロン反発）を示す。

第一項は異なるサイトにある状態間のトランスファー積分の寄与、第二項は同一サイト中にスピンの向きが異なる二電子間のクーロン反発をあらわす。第一項は電子が遍歴する事によるエネルギー的利得も表しており、その指標としてバンド幅 $W=4t$ が用いられる。第一項の寄与が第二項よりも大きい時 ($U/W < 1$)、電子は遍歴し、系は金属状態を示す。逆に、第二項の寄与が大きいとき ($U/W > 1$)、電子はサイト間の移動を行わず、系は Mott 絶縁状態を示す。

このことから、 $U > W$ が Mott 金属-絶縁体転移を起こす条件であると言える。また、オンサイトクーロン反発が支配している Mott 絶縁体状態では隣接する電子サイト間に $J_{\text{eff}} = -2t^2/U$ の磁氣的相互作用が働いている^[8]。

式(1.1)では電子間反発は一つのサイト内にある二つの電子によるもののみを考慮している。しかし実際にはクーロン反発は隣接サイトに存在する電子間にも発生する。これをインターサイトクーロン反発 V と呼び、それを取り入れたものを拡張ハバードモデルと呼ぶ。拡張ハバードモデルのハミルトニアンは次式で表される。

$$H = - \sum_{i \neq j} t_{ij} a_{is}^{\dagger} a_{js} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + V \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (2.2)$$

1/4filling のバンドを持ち、インターサイトクーロン反発が大きい物質中では、電子は一つ置きのサイトに局在化する。これを電荷秩序状態(Charge order, CO)と呼ぶ。Mott 絶縁状態ならびに電荷秩序状態の概念図を金属状態と併記して Fig.1.1 に示す。

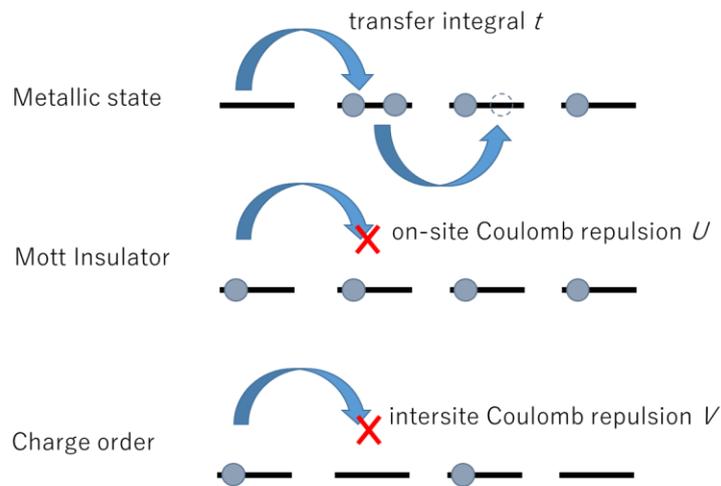


Fig.1.1 電子間反発の影響を受けた電子状態の概念図。

こういった絶縁挙動をバンド理論の枠組みで理解する中で、上部・下部 Hubbard バンドの分裂という考え方がある。Fig.1.2(a)に示すように、オンサイトクーロン反発 U が強まるにつれてバンドが分裂して禁制帯が出来るという考え方である。Hubbard バンドの描像とは別に、Brinkman と Rice は電子間反発が増加するにつれて伝導バンドの幅が狭くなり、やがてバンド幅がゼロになって絶縁化すると考えた^[9]。Fig.1.2(b)に示すように、この描像においてはフェルミ準位近傍の状態密度 $D(E_F)$ は発散挙動を示す。この二つの描像はそれぞれが強相関の異なった側面を反映していると考えられている^[10-11]。

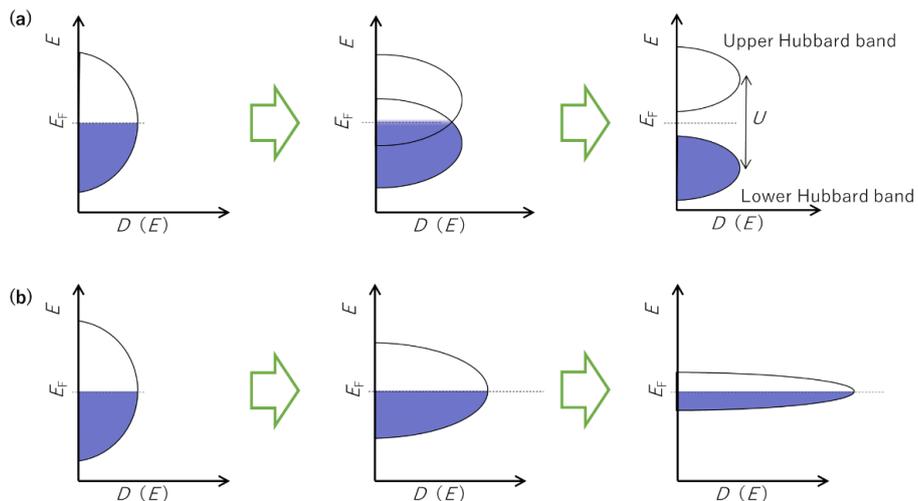


Fig.1.2 電子相関の増強に伴うバンド描像変化の概念図。(a) は Hubbard バンドの分裂、(b) は Brinkman-Rice の描像を示す。

Mott 金属-絶縁体転移の相転移線近傍では、強相関物性が劇的な形で現れている事が多く、BCS 機構とは異なった機構を持つ超伝導をはじめとするさまざまな物性が現れている。そのため、相境界近傍に位置する物質を出発物質として物質面での制御を加えるという物性探索手法の指針が存在している。具体的には、価数の異なる原子をドーピングすることで電子濃度を変化させる Band-filling 制御法や、サイト間の距離を変化させることでトランスファー積分を変化させるバンド幅制御法がある。前者の手法は主にセラミックや合金などの無機超伝導体に適用され、後者の手法はファンデルワールス力によって凝縮している分子性導体において頻繁に活用されている。強い電子相関を持つ有機伝導体の電子物性は t (あるいは W)、 U 、 V によって変化する。これらの値はドナー分子の分子軌道の重なり依存するため、分子の配列に大きな影響を受ける。そのため物理的圧力の調整のみならず分子の化学修飾によって調節することが可能であり、新規物性を探索するための強力な手段として用いられる。

1-3 有機伝導体

本研究対象物質群 κ -(BEDT-TTF)₂X 系は有機伝導体である。この節ではまず有機伝導体について述べ、次に κ -(BEDT-TTF)₂X 系全体の外観および特に注目した物質について説明する。

大半の有機分子は電子の閉殻構造に由来して絶縁性を示す。しかし、Mulliken らの提唱した分子間電荷移動理論^[12]のもと、多くの伝導性を示す電荷移動錯体が発見されてきた。中でも 1973 年に合成された TTF-TCNQ^[13] は金属としての挙動を示し、盛んに研究された。この物質は有機ドナー分子 TTF(テトラチアフルバレン)から有機アクセプター分子(テトラシアノキノジメタン)に電荷が移動した電荷移動錯体で、結晶内では分子が一次的に交互に積み重なっている構造をとる。また、低温ではパイルス転移を起こす事が知られている。

他の一次元導体として代表的なものには (TMTSF)₂PF₆^[14]が挙げられる。この物質は最初に報告された有機超伝導体であり、12 kbar の圧力下で $T_c=0.9$ K の超伝導転移を起こす。

その後、ドナー分子 BEDT-TTF(ビス(エチレンジチオ)テトラチアフルバレン)が合成された。この分子は Fig.1.3 に示すように、TTF 骨格の両端にエチレン基を導入したことで立体性を持っている。

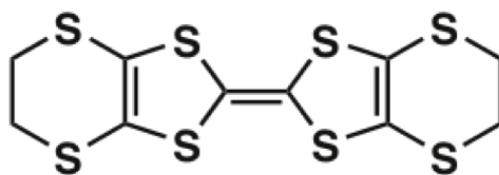


Fig.1.3 BEDT-TTF 分子。

前述したように、電荷移動錯体(BEDT-TTF)₂X はドナー分子 BEDT-TTF と 1 価のカウンターアニオン X から構成される物質であり、BEDT-TTF は 2 分子で 1 価の正電荷を担う。この系は多彩な物性を示し、今なお盛んに研究されている系である。例として、 β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ は 82 kbar の高圧下において $T_c=14$ K の超伝導転移を示す^[15]。これは現在報告されている有機超伝導体の中で最高の転移温度である。

(BEDT-TTF)₂X は Fig.1.4 に示すような分離積層型の構造を持つ。BEDT-TTF は層が重なる方向と垂直に配列して厚い層を構成し、比較的薄い絶縁相と交互に重なり合う。BEDT-TTF 分子はその立体性に起因して、向かい合った方向(face-to-face)だけでなく、隣り合った方向(side-by-side)にも軌道の重なりを持つ。このため、結晶全体では面間方向よりも面内方向に伝導性が高いという異方的な電気伝導性が見られる。

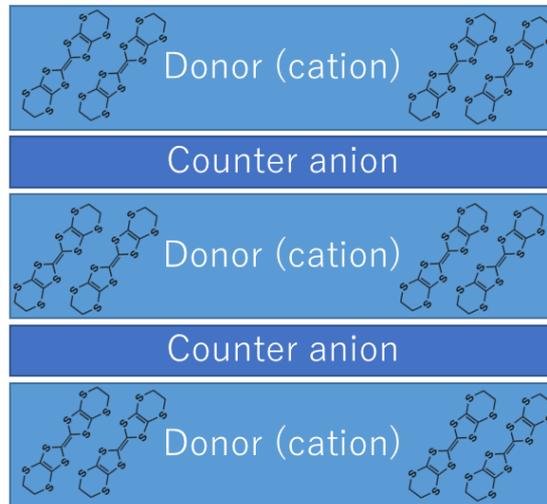


Fig.1.4 (BEDT-TTF)₂X の分離積層構造。

これらの物質群では、カウンターアニオン分子が同じであっても BEDT-TTF 分子の配列が異なることがある。また、物質が示す性質はアニオン分子よりもドナー分子の配列に強く影響される。そのため、(BEDT-TTF)₂X は伝導層内でのドナー分子の配列によって分類されている。Fig.1.5 にその区分を示す。ここで、分子を囲う円は二量体を形成している事を示す。

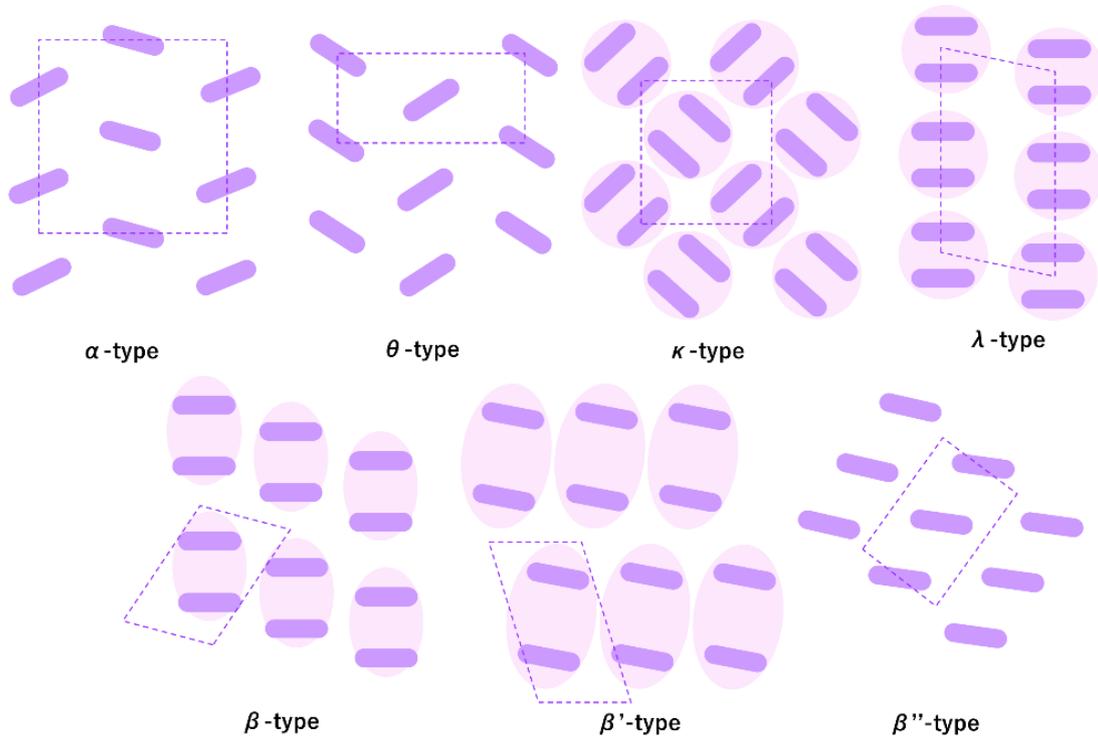


Fig.1.5 (BEDT-TTF)₂X のドナー層中の分子配列。

(BEDT-TTF)₂X系のドナー分子の配列による分類は大きく二つのグループに分けることが出来る。ドナー分子が層内で二量体を形成しないもの(θ, α, β 型)と、二量体を形成するもの($\kappa, \beta, \beta', \lambda$ 型)である。二量体を形成しない系については、BEDT-TTF分子あたり0.5個のホールがドーピングされた状態とみなせるため、バンドは1/4 fillingの状態となる。この系ではインターサイトクーロン反発(V)が有効に働くことで、電荷秩序^[16-17]や電荷密度波(CDW)^[18-19]のような電荷整列現象がよく見られる。一方二量体を形成する系では二量体一つにつき1個のホールがドーピングされていると見なすことができ(二量体近似)、バンドはhalf fillingとして記述することが出来る。このためハバードモデルのようなオンサイトクーロン反発(U)と移動積分(t)で物性を記述するモデルでの説明が多くなされる。この系はモット絶縁体になりやすく、反強磁性^[20]を示す事が多い。また、長距離スピン秩序が形成されない量子スピン液体物質の候補としての性質を示す物質も知られている^[21-22]。

有機伝導体は無機伝導体と比較すると柔らかな格子を持つため圧力などの外場に対して鋭敏な応答を示す。また格子の自由度が高く、物性の発現機構において大きな役割を果たすことが期待されており、これらの面から盛んに研究されている。

1-4 κ -(BEDT-TTF)₂X 系

本研究では主に κ -(BEDT-TTF)₂X 系、特に κ -(d[n,n]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br に注目して実験と議論を行っている。この節ではこの研究対象物質が属する κ -(BEDT-TTF)₂X 系について説明する。前述のとおり、この系では Fig.1.6 に再び示すように BEDT-TTF 分子は伝導層内で強く二量体化し、異方的な三角格子を形作っている。

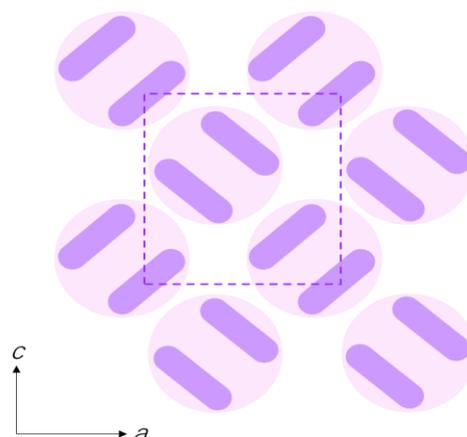


Fig. 1.6 κ -(BEDT-TTF)₂X の ac 面におけるドナー分子の配列。

この構造に起因して、系の電子状態は強い二次元性を示す。ドナー分子が二量体を作っているため、系は実効的に 1/2-filling のバンド構造を取る。電子物性は Hubbard モデルあるいは拡張 Hubbard モデルによく従う^[23-24]強相関係であり、電子状態は U/W によって支配されている。バンド幅 W は圧力と強い負の相関を持つため、系全体の電子状態は Fig.1.7 のような電子相図によって理解されている。

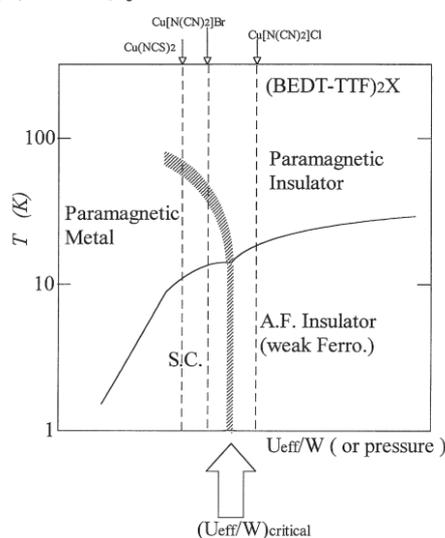


Fig.1.7 κ -(BEDT-TTF)₂X の電子相図^[25]

相図中にも示した通り、金属相と絶縁相はそれぞれ低温で性質が異なる秩序相への相転移を見せる事がある。絶縁相の局在化した電子は反強磁性の交換相互作用を持ち、 $S=1/2$ Heisenberg スピン系として振る舞う。しかし系は常に反強磁性相になるとは限らず、基底状態は三角格子の異方性(t'/t , ただし t' と t はそれぞれ二量体間のトランスファー積分)によって決定する。三角格子が等方的である場合、幾何的なフラストレーションにより長距離スピン秩序の形成は阻害され、反強磁性相ではなく量子スピン液体相が現れる。例として、Mott 絶縁体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl ($t'/t=0.68$) は $T_N=22$ K で反強磁性相への転移を示す^[26]が、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ ($t'/t=1.06$) は低温まで磁気相転移を示さず、量子スピン液体の候補物質として研究されている^[21]。

また、金属相に位置する物質は低温で超伝導転移を示す。超伝導転移温度 T_C は相転移線に近づくにつれて上昇し、10 K 程度で飽和する。代表例として、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br と κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ とはそれぞれ 11.4 K^[27]、10.4 K^[28] と比較的高い T_C を示す。 U/W に応じて転移温度が変化することは T_C の圧力依存性^[29] によっても裏付けられている。また、反強磁性絶縁相を持つ κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl も圧力印加条件下では超伝導転移を起こす事が報告されている^[30]。

このように、 κ -(BEDT-TTF)₂X 系における超伝導相には反強磁性絶縁相が隣接しており、このことからこの系での超伝導の駆動力として反強磁性スピン揺らぎが考えられている。スピン揺らぎを駆動力とする超伝導の候補としては高転移温度の銅酸化物系がある^[31]。

相図中で一次相転移線は 40 K 程度で途切れている。この終点は臨界点である。臨界温度はオンサイトクーロン反発 U やバンド幅 W のスケール(5000~ K 程度)に比べると極めて低い。この事から、臨界現象は熱ゆらぎだけでなく量子揺らぎが大きく寄与していると考えられる。系の臨界指数は $(\delta, \beta, \gamma) \approx (2, 1, 1)$ が報告されており、これは既知の系とは異なるユニバーサリティクラスに属していることを示す^[32]。この臨界状態では電気伝導性が磁氣的挙動と同一のスケールを持った臨界挙動($\delta \approx 2$)を示すことが ¹³C-NMR による $1/T_1T$ の測定によって報告されている^[33]。また、臨界点近傍では電子やスピンだけでなく格子の自由度も揺らいでいる。熱膨張率 α の臨界挙動から算出された臨界指数は $\alpha \approx 0.8 \pm 0.15$ である^[34]。この値は純粋な二次元電子系モデルとは異なっており、この差異には格子の自由度が関わっていると考えられている。このように、この系はスピン、電荷、格子の自由度が複雑に相互作用することで多彩な電子物性が生み出される興味深い系であると言える。

電子相関が増強して超伝導相から絶縁相に近づくにつれ、超伝導転移温度は上昇する。この時の電子熱容量係数 γ は Fig.1.8 に示すように興味深い挙動を見せる^[35]。ここで、図の上部に示された γ は通常状態の電子熱容量係数であり、下部に示された γ^* は超伝導状態における残留電子熱容量係数である電子熱容量係数は T_C の上昇と共に増加するが、 T_C が最大値を示す手前の κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ において最大値を示し、それ以降は急激に減少する。

系のバンド描像は途中までは Brinkmann-Rice の描像に従い、やがて Hubbard-gap の形成を起していると考えている。

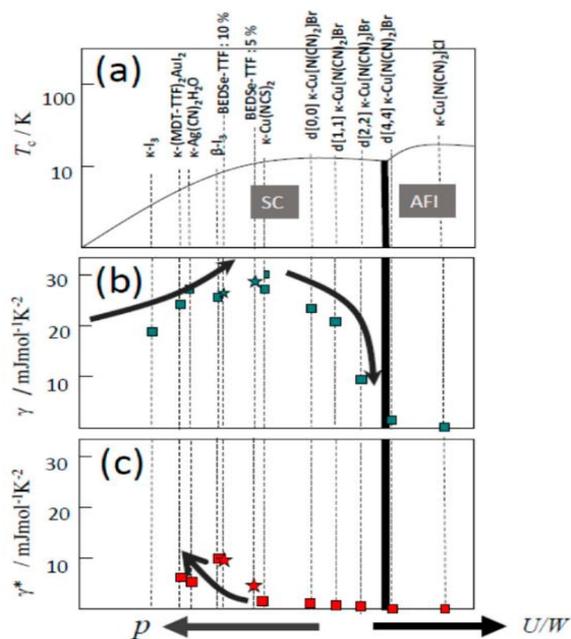


Fig.1.8 κ -(BEDT-TTF) $_2$ X 系の電子熱容量係数 γ の推移^[35]。

さらに、この γ が低下した相境界近傍では反強磁性相と超伝導相の共存が NMR 等の測定結果から報告されている^[36-37]。この時バルク性を失った超伝導が絶縁相と共存しながらどのような挙動を示しているかは興味深い問題である。

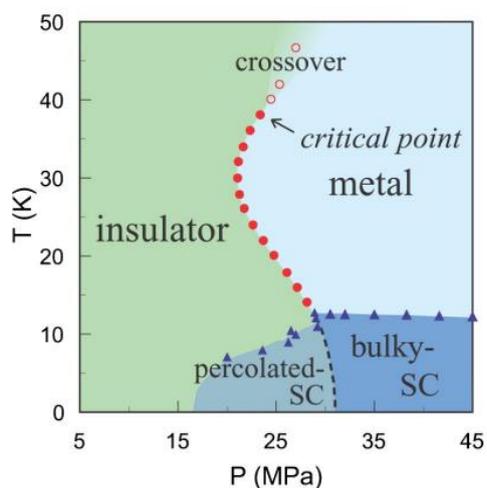


Fig.1.9 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl の p - T 相図。

Fig.1.9 に F. Kagawa らによる圧力印加を伴う電気伝導度測定によって描かれた κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl の p - T 相図を示した^[37]。相境界線は湾曲して S 字状になっている。 p - T 相図における相転移線の傾きから、クラペイロンの式

$$\left(\frac{dp}{dT}\right) = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (3.3)$$

を用いて転移エントロピーを求める事が可能である。T. Furukawa らは相境界の傾きから κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₂ ならびに κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl における転移エントロピーを求めた。計算によって求められた κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl の Mott 転移に伴うエントロピー差 $S_{AFI}-S_{metal}$ は $200 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ ($T=35 \text{ K}$) から $-400 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ 程度であり、スピンのエントロピー $R \ln 2$ に比べると 5 % 程度の非常に小さい値である^[38]。このことは $T_N=22 \text{ K}$ における熱異常の不在^[39]からも裏付けられる。ここで得られたエントロピー差は相境界線の極めて狭い範囲における変化であり、相図全体のエントロピーについて包括的に議論するためには系統的な研究が必要である。

他にも κ -(BEDT-TTF)₂X 系では Se 置換^[40-41]や X 線照射による disorder の導入^[42]、電荷のドーピングなどによって上述の相図上での振る舞いから物性をずらす事が可能である。ここでは電荷のドーピング、特に正孔の導入について述べる。

無機導体と比較すると分子性導体においてドーピングを伴う Band-filling 制御法の実現は極めて困難である。しかし、電界効果の利用^[43]や非化学量論的組成比を持つ物質を用いることで 1/2-filling から少しずれた状態についての研究をすることが可能となる。1/2-filling からずれた時、Mott 絶縁体の整合条件は外れるが、依然として電子相関は残る。Fig.1.10(a)に U/W と Band-filling を軸とした相図を示す。

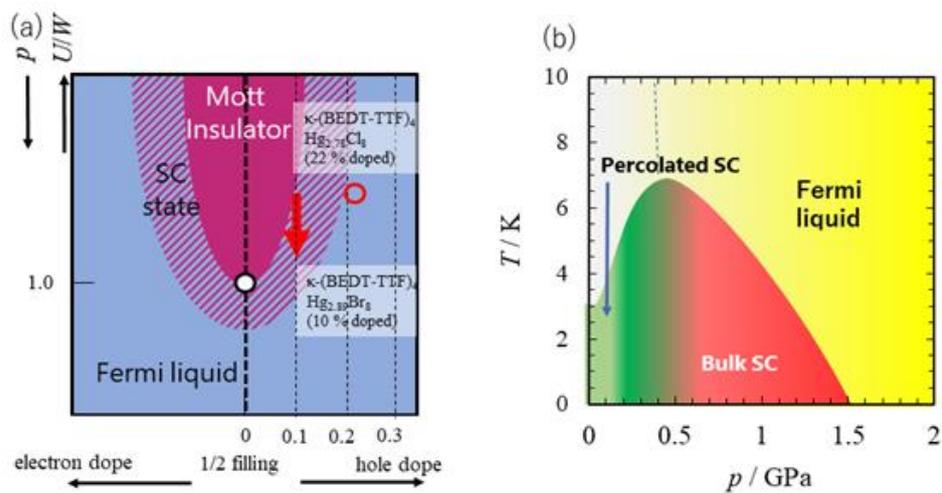


Fig.1.10 (a) κ -(BEDT-TTF)₂X の電子基底状態を示す相図。縦軸は U/W 、横軸は Band-filling。
(b) κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ の p - T 相図。

電界効果に依らないドーパされた物質としては κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ [44]や κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.78}Cl₈ [45]が知られている。これらの物質は非化学的両論的な水銀原子の組成に由来して正孔をドーパされた系として扱う事が可能である。本研究では κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ を用いた実験を行った。この物質は Fig. 1.10(b)に示すように 0.5 GPa 程度の加圧下においてはバルク性の超伝導を示すが、それ以下の圧力では均一性を持たない部分的超伝導を示す。また、三角格子に正孔を導入したことで長距離スピン秩序の形成が阻害された量子スピン液体物質の候補でもある。

最後に κ -(BEDT-TTF)₂X 系における重水素置換効果とそれを用いた先行研究について説明する。BEDT-TTF 分子はエチレン末端基に 4 個ずつの水素原子を持つ。計 8 個の水素原子を重水素に置換することで結合長やエチレン末端基の振動はより短く、かつより遅く変化する。これを受けて二量体内での軌道の重なりが向上することでオンサイトクーロン反発 U は上昇し、物質は実効的にわずかな負圧効果を得る。

κ -系有機超伝導体の中で最も高い U/W を持つ κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br は前述したようにバルク性の超伝導を示す。これに対し、全ての水素原子を重水素置換した κ -(d[4,4]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br は反強磁性絶縁体としての性質を示す。ここで d[n,n]-BEDT-TTF は n 個の水素を重水素置換した BEDT-TTF 分子を意味する。簡単のため、以降は κ -(d[n,n]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br を単に d[n,n]体と表記する。

κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br を部分的に重水素置換した塩 d[n,n]体は重水素置換数が増加するにつれて超伝導相のバルク性を喪失する事が電気伝導度測定^[46-47]や磁化率測定^[48]によって既に報告されている。電子熱容量係数 γ について、母物質 d[0,0]体が $\gamma = 22 \text{ mJ/mol K}^2$ ^[49] であるのに対し、d[1,1]体ならびに d[2,2]体ではそれぞれ $\gamma = 20 \text{ mJ/mol K}^2$, $\gamma = 10 \text{ mJ/mol K}^2$ であり^[50]、伝導相のバルク性が次第に失われている事を裏付けている。しかし、d[3,3]体については絶対値が小さいことによる測定の困難さにより γ の値は決定されていない。

1-5 研究目的

本研究では主に κ -(BEDT-TTF)₂ 系における Mott 一次相転移線の近傍に位置する超伝導体に注目して研究を行った。この領域では反強磁性相とバルク性を喪失した percolate 超伝導相の共存が報告されている。

バルク性を失って絶縁相と共存状態にある超伝導相自体は不純物の導入などによって他の系でも観測され、その多くは外部磁場によって容易に抑制される（高い H_{C2} を持たない）という性質を持つ。しかし、 κ -(BEDT-TTF)₂ 系の相境界近傍で見られる部分的超伝導は磁場に対して非常に強固であり、超伝導電子対が非常に強く結合している事を示唆している。この性質の理由については量子揺らぎによって駆動される臨界点の影響などが考えられており、相境界近傍における物性は興味深い問題点である。

分子性伝導体は格子が柔らかい事に起因して格子自由度が他の自由度と相関し、多彩な電子物性を発現させる上で大きな役割を果たすとみられる系である。このような系を理解する上では特に、全ての自由度の情報を得ることが出来る熱容量測定は重要である。しかし、 κ -(BEDT-TTF)₂ 系の相境界近傍における挙動は興味深い問題であるが、熱力学的な挙動についてはあまり研究が進んでいなかった。本研究では精度の高い熱容量測定によりバルク性を喪失した伝導相・超伝導相の熱容量寄与を検出し、議論を行った。

本論文ではバルク性を喪失した超伝導体について熱容量測定を主とした測定結果について報告する。第 3 章では長距離スピン秩序を持たない絶縁相と超伝導相が共存している κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ の圧力下で観測された超伝導転移に関する熱容量について、第 4,5,6 章では部分重水素化塩 κ -(d[n,n]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br によって実現された系統的な相境界近傍での挙動について述べる。第 4 章では主に電子状態とキャリア数についての考察、第 5 章では超伝導転移温度付近での挙動、第 6 章では格子の挙動について注目している。また、第 3 章では用いた測定について説明する。

1-6 参考文献

1. J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Physical Review* **108**, 1175 (1957)
2. J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. P, B- Condens. Matter* **64**, 189–193 (1986)
3. G. R. Stewart, *Adv. Phys.* **66**, 75 (2017)
4. A. P. Lee, N. Nagaosa, X-G. Wen, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 17-85. (2006)
5. G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **56**, 755-787 (1984)
6. A. S. Carter, F. T. Rosenbaum, P. Metcal, M. J. Honig, J. Spalek, *Phys. Rev. B.* **48**, 16841-16844 (1993)
7. J. Hubbard, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **276**, 238 (1963)
8. A. B. Harris and R. V. Lange, *Physical Review* **157**, 295 (1967)
9. W. F. Brinkman and T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **2**, 4302 (1970)
10. I. H. Inoue and I. Hase, *Phys.Rev.Lett*, **74**, 2539 (1995)
11. T. Yoshida, M. Hashimoto, T. Takizawa, A. Fujimori, M. Kubota, K. Ono and H. Eisaki, *Phys. Rev. B* **82**, 085119 (2010)
12. R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 811 (1952)
13. J. Ferraris, D. O. Cowan, V. V. Walatka and J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 948 (1973)
14. D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault and K. Bechgaard, *J. Phys. Lett. (Paris)* **41**, L95 (1980)
15. H. Taniguchi, M. Miyashita, K. Uchiyama, K. Satoh, N. Mori, H. Okamoto, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Hedo and Y. Uwatoko, *J. Phys. Soc. Jpn*, **72**, 468 (2003)
16. H. Mori, S. Tanaka and T. Mori, *Phys. Rev. B.* **57**, 12023 (1998)
17. T. Takahashi, *Synth. Met.* **133-134**, 261 (2003)
18. G. K. R. Sendeera, T. Kawamoto, T. Mori, J. Yamaura and T. Enoki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **7**, 4193 (1998)
19. R. Leversanne, J. Amiell, P. Delhaes, D. Chasseau and C. Hauw, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **120**, 405 (1995)
20. M. Tokumoto, H. Anzai, T. Ishiguro, G. Saito, H. Kobayashi, R. Kato and A. Kobayashi. *Synth. Met.* **19**, 215 (1987)
21. Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **91** 107001 (2003)
22. H. Oike, Y. Suzuki, H. Taniguchi, Y. Seki, K. Miyagawa and K. Kanoda, *Nat. Commun.* **8**, 756 (2017)
23. H. Watanabe, H. Seo, and S. Yunoki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 033703 (2017)
24. A. C. Jacko, E. P. Kenny and B. J. Powell, *Phys. Rev. B* **101**, 125110 (2020)
25. K. Kanoda, *Hyperfine Interact.* **104**, 235 (1997)
26. U. Welp, S. Fleshler, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, K. D. Carlson, H. H. Wang, U. Geiser, J. M. Williams, and V. M. Hitsman, *Phys Rev Lett.* **69**, 840 (1992)

27. H. Urayama, H. Yamoch, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto and J. Tanaka, *Chem. Lett.* **17**, 55 (1988)
28. A. M. Kini, U. Geiser, H. H. Wang, K. D. Carlson, J. M. Williams, W. K. Kwok, K. G. Vandervoort, J. E. Thompson, and D. L. Stupka, *Inorg. Chem.* **29**, 2555 (1990)
29. Y. Muraoka, S. Imajo, S. Yamashita, H. Akutsu and Y. Nakazawa, *J. Therm. Anal. Calorim.* **123**, 1891 (2016)
30. Y. V. Sushko, H. Ito, T. Ishiguro, S. Horiuchi, and G. Saito, *Solid. State. Commun.* **87**, 997 (1993)
31. T. Moriya and K. Ueda, *Adv. Phys.* **49**, 555 (2000)
32. F. Kagawa, K. Miyagawa and K. Kanoda. *Nature* **436**, 534 (2005)
33. F. Kagawa, K. Miyagawa and K. Kanoda, *Nat. Phys.* **18**, 880 (2009)
34. M. Souza, A. Brühl, Ch. Strack, B. Wolf, D. Schweitzer and M. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **99** 037003 (2007)
35. Y. Nakazawa, S. Imajo, Y. Matsumura, S. Yamashita and H. Akutsu, *Crystals* **8** 143 (2018)
36. S. Lefebvre, P. Wzietek, S. Brown, C. Bourbonnais, D. Jérôme, C. Mézière, M. Fourmigué, and P. Batail, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5420 (2000)
37. F. Kagawa, T. Itou, K. Miyagawa and K. Kanoda, *Phys. Rev. B.* **69**, 064511 (2004)
38. T. Furukawa, K. Kobashi, Y. Kurosaki, K. Miyagawa and K. Kanoda, *Nat. Commun.* **9**, 307 (2018)
39. Y. Nakazawa and K. Kanoda, *Phys. Rev. B.* **53**, 14, (1995)
40. R. Kato, H. Kobayashi and A. Kobayashi, *Synth. Met.* **41-43**, 2093 (1991)
41. H. B. Cui, S. Otsubo, Y. Okano and H. Kobayashi, *Chem. Lett.* **34**, 254 (2005)
42. T. Sasaki, H. Oizumi, Y. Honda, N. Yoneyama and N. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 104703 (2011)
43. Y. Kawasugi, K. Seki, Y. Edagawa, Y. Sato, J. Pu, T. Takenobu, S. Yunoki, H. M. Yamamoto, and R. Kato, *Nat Commun* **7**, 12356 (2016)
44. R. N. Lyubovskaya, E. A. Zhilyaeva, A. V. Zvarykina, V. N. Laukhin, R. B. Lyubovskii, and S. I. Pesotskii, *JETP Lett.* **45**, 530 (1987)
45. R. N. Lyubovskaya, E. I. Zhilyaeva, S. I. Pesotskii, R. B. Lyubovskii, L. O. Atovmyan, O. A. D'yachenko, and T. G. Takhirov, *JETP Lett.* **46**, 188 (1987)
46. A. Kawamoto, H. Taniguchi and K. Kanoda, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 10984 (1998)
47. J. Müller, B. Hartmann, T. Sasaki, *Philos. Mag.* **97**, 3477 (2017)
48. H. Taniguchi, A. Kawamoto, and K. Kanoda, *Phys. Rev. B* **59**, 8424 (1999)
49. Y. Nakazawa, H. Taniguchi, A. Kawamoto and K. Kanoda, *Phys. Rev. B.* **61**, R16295 (2000)
50. B. Andraka, C. S. Jee, J. S. Kim, G. R. Stewart, K. D. Carlson, H. H. Wang, A. V. S. Crouch, A. M. Kini and J. M. Williams, *Solid State Commun.* **79**, 57–59 (1991)

Chapter 2 実験手法

熱測定は選択則の影響を受けず、系の持つ全ての自由度に関連したエネルギーを検出する事が可能な測定法である。熱容量は系に関する総合的な情報を与える物理量であり、系についての熱力学的な議論を行う上で重要である。熱容量測定には複数の手法があり、試料の形状、量、その熱伝導特性など、対象とする物質の特徴や求める測定温度範囲を踏まえて最適の測定手法を選択する必要がある。

本研究で取り扱う有機導体はドナー分子とカウンターイオンからなる他成分系固体であり、大きな単結晶試料の合成は困難である。さらに、本研究では相境界近傍でバルク性を喪失した超伝導について着目しているため、そのシグナルは小さい。これを検出するため、自作の装置を用いた上で、特に交流法においてはより精度の高い測定を行うための改良を行った。また、本研究ではキャリア数の変化についても情報を得るべく、熱容量測定に加えてホール効果の測定を行った。

本章では、目的とする物理量とそれらの代表的な測定手法および測定原理について述べる。続いて当研究で行った測定実験の原理ならびに手法、用いたセットアップについて説明する。この手法により、本研究ではバルク性を喪失した小さな体積分率をもつ超伝導相のシグナルを検出することが可能となった。

2-1 熱容量測定の基本原理解

熱容量とは与えたエネルギーに対して物質の温度がどれほど上昇するかを示す指標であり、定積熱容量 C_V と定圧熱容量 C_p の二種類がある。本研究で測定した熱容量は全て定圧熱容量であるため、以降においては定圧熱容量を断りなく熱容量と表記する。定圧熱容量 C_p はエンタルピーと温度の変化から以下のように定義出来る。

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.1)$$

系が非膨張の仕事をしていない限り $dQ=C_p dT$ が成立するため、系の温度変化に伴うエンタルピー S の変化は次式を用いて熱容量から求める事が可能である。

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT \quad (2.2)$$

ここで、 T_f と T_i はそれぞれ終状態と初状態の温度である。

系の熱容量は全ての自由度の影響を受けるため、注目している部分に深く関わらない自由度の影響を差し引く必要がある。固体に通常存在する自由度としては格子、電子、分子内振動、スピン、格子欠陥などがあげられる。低温での熱容量は主に格子、電子、スピンの自由度によって支配される。電子由来の熱容量について議論するためには格子の熱容量を見積もる必要がある。

格子熱容量の基本的温度依存性は debye モデルを用いて計算される。これは格子振動を連続弾性体として扱い、音響モードのみを考えるモデルである。格子熱容量は

$$C_p = 9Nk_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.3)$$

で与えられる。ここで N は結晶内の原子数、 k_B は Boltzmann 定数、 T_D は debye 温度である。debye 温度 T_D はこのモデルで考える最大の振動数を持つ格子波のエネルギー量子 $\hbar\omega_D$ により $T_D = \hbar\omega_D / k_B$ で定義される量である。debye 温度は物質によって固有の値を持つ事が知られている。

式(2.3)は $T \ll T_D$ の低温において

$$C_p = \frac{12\pi^4 N k_B}{5} \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 = \beta T^3 \quad (2.4)$$

と近似することができ、格子熱容量は温度の三乗に比例する項として扱うことが出来る。

次に導体中の自由電子が熱容量にもたらす寄与を考える。電子はフェルミオンでありフェルミ分布 $f(E)$ に従う。フェルミ分布は以下のように表せる。

$$f(E) = \frac{1}{e^{\beta(E - \mu)} + 1} \quad (2.5)$$

ここで e は電荷素量、 β は逆温度 $1/k_B T$ 、 μ は電子の化学ポテンシャルである。

測定を行う温度領域では自由電子はフェルミ縮退を起こしているため、フェルミ準位からエネルギー幅 $k_B T$ 程度の領域に位置している電子のみが励起する。このとき、磁場に対してもスピンの変化先の状態が占有されているためスピン状態は変化する事が出来ず、磁場依存性はない。

電子熱容量 C_{ele} は状態密度関数 $N(E)$ を用いて

$$C_{\text{ele}} = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^\infty E N(E) f(E) dE \quad (2.6)$$

と表せる。この式についてゾンマーフェルト展開を適用することで

$$C_{\text{ele}} = \frac{\pi^2 k_B^2 N(E_F)}{3} T = \gamma T \quad (2.7)$$

が得られる。ここで得られる γ をゾンマーフェルト係数あるいは電子熱容量係数と呼ぶ。ここから常伝導体中の電子熱容量は温度に比例した依存性を持ち、電子熱容量係数 γ はフェルミ準位での状態密度に比例した値を持つと言える。なお絶縁体においては $\gamma=0$ である。

スピン自由度が熱容量に寄与していない場合、物質の熱容量は式(2.4)および(2.7)から

$$C_p = \beta T^3 + \gamma T \quad (2.4)$$

であると言える。この熱容量の温度依存性について、縦軸を C_p/T 、横軸を T^2 にとったプロ

ットを行うことで β を傾き、 γ を切片の形で取り出すことが出来る。(Fig.2.1)

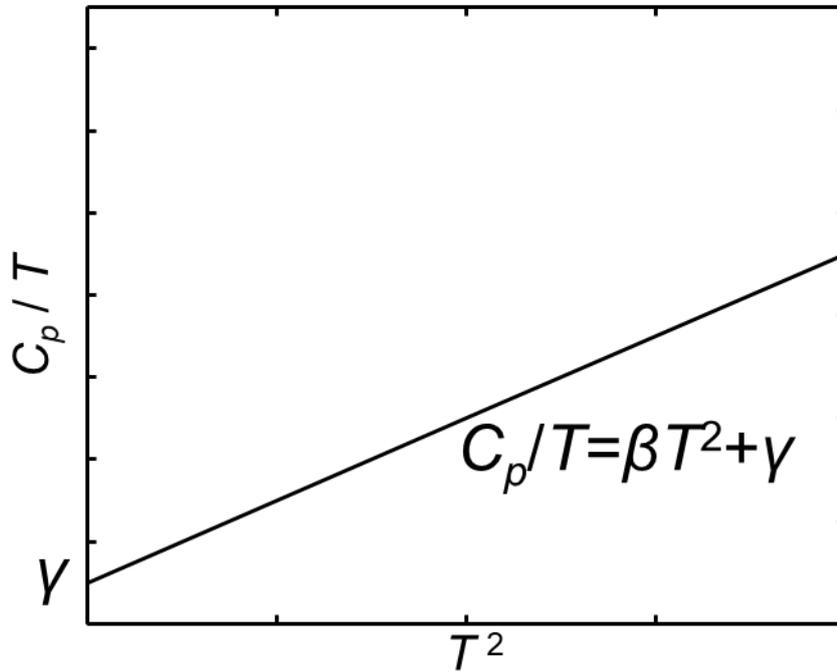


Fig.2.1 典型的伝導体の熱容量の温度依存性 (C_p/T vs. T^2)。

電気伝導性は電子の移動可能なエネルギー準位に大きく左右される。そのため、フェルミ準位における状態密度についての情報を得ることは金属のような伝導性を持つ系を研究する上で重要である。

2-2 測定手法の原理

熱容量測定には複数の手法があるが、いずれも与えた熱量に対する温度の応答を追跡する事で熱容量の値を測定するという原理は共通している。最初に、最も単純な測定原理を持ち、かつ正確な絶対値を求める事が出来る手法である断熱法について述べる。この方法は試料が熱的に孤立した断熱条件下、熱力学的平衡状態を保っている状況で、既知の熱エネルギーを加えた後の温度上昇から熱容量を求める方法である。断熱法における熱容量は次式で表される。

$$C_p = \frac{Q}{(T_f - T_i)} \quad (2.5)$$

ここで、 C_p は定圧熱容量、 Q は与えた熱量、 T_i と T_f はそれぞれ過熱仮定における初期状態と終状態の温度である。

この手法では試料が外部とエネルギー交換をすることがないという条件が必要であり、高い断熱状態を必須とする。試料からの熱の逃げは輻射、リード線を通した熱伝導、気体の対流伝導によって発生するため、試料は高真空中におかれ、試料と同じ温度のシールドで囲われることになる。しかし、加熱や温度測定を電氣的に制御する以上リード線からの熱リークは避けられないため、実際にはこれが無視できるほどの試料量が必要とされる。断熱法は1次相転移に伴って発生する潜熱の検出が可能であり、熱容量の絶対量を極めて高精度で測定できる有力な手法であるが、多くの試料量を必要とする事から有機伝導体の測定には不向きである。

本研究では主に試料の熱緩和を追跡する緩和法・ロングリラクゼーション法ならびに周期的応答を追跡する交流法を用いて測定を行った。これらの手法は断熱法と比べるとあまり高い断熱状態を要求しない手法である。これらの手法について、それぞれ次節で説明を行う。

2-2-1 緩和法・ロングリラクゼーション法

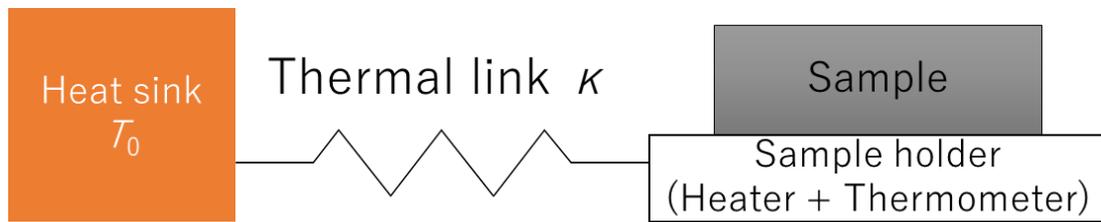


Fig.2.2 緩和法測定におけるセットアップの概念図。

緩和法^[1]は熱浴と試料の間に温度差を発生させ、試料温度の緩和を観測することで熱容量を求める手法である。測定には Fig.2.2 のように試料とヒーター、温度計が一様に低い熱伝導率 κ の導線を介して熱浴と接続された系を用いる。まず、ヒーターを介して試料に熱 Q が与えられ系が熱平衡に達したとき、試料と熱浴の温度差が $\Delta T = Q/\kappa$ に定まる。実際にこの温度差を測定することで、 $\kappa = Q/\Delta T$ が求まる。ここで ΔT は 0.1 K 程度である。 ΔT が十分に小さいため、試料の熱容量や測定系の熱伝導率は一定であると見做すことが出来る。次にヒーターからの熱の供給を停止すると、試料温度は低下して熱浴の温度に等しくなる。この時の緩和は次式で表すことが出来る。

$$\Delta T(t) = \Delta T_{(t=0)} \exp\left(\frac{-\kappa t}{C}\right) \quad (2.6)$$

ここで、ヒーターから熱の供給を停止した時間を $t=0$ としている。試料内の熱容量以外の値を既知とすることで、試料温度の緩和過程を測定することによって試料の熱容量を算出する事が可能である。この全行程の温度変化を Fig.2.3 に示す。

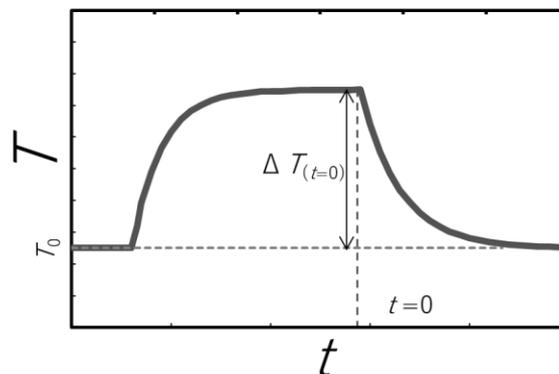


Fig.2.3 緩和法における系の温度変化。

この手法では、微小な試料であっても誤差 $\pm 1.0\%$ 以内の確度で熱容量の絶対値を求める

事が可能である。この手法は主に低温でよく採用される。一般的によく用いられる PPMS はこの手法を用いている。

この手法を用いて一時相転移に伴う潜熱を検出することは不可能である。また、段階的に温度を安定させて各点について測定を行うという形式をとる以上、連続的な値を得る事は不可能である。

緩和法を応用して必要な時間を短くし、また連続的な熱容量の測定を可能とした手法がロングリラクゼーション法と呼ばれる手法である。次にこの手法について述べる。

ロングリラクゼーション法は緩和法と同一のセットアップを用い、緩和法によって求めたサンプルホルダーの熱伝導率を用いて熱容量を求める手法である。試料に熱を与えてからヒーターを切り、熱緩和を追跡するという手法は緩和法と同じであるが、温度幅を大きく取ることによって 1 回の緩和について何点もの熱容量を測定するという事が異なる。この手法では系が熱平衡に到達する事を待つ必要はない。この手法においては「緩和過程において熱伝導・熱容量は一定である」という仮定が成り立たない。そのため熱浴と試料の間の熱伝導の温度依存性 $\kappa(T)$ を緩和法によって予め得ておく必要がある。ロングリラクゼーション法における温度の時間依存性を Fig2.4 に示す。ここで T_0 は熱浴の温度である。

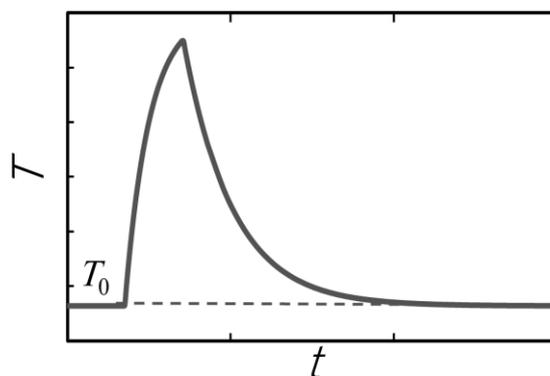


Fig.2.3 ロングリラクゼーション法における系の温度変化。

試料と熱浴の間に一定以上の温度差が出来た後にヒーターからの熱供給を停止すると、試料温度は次式に従って緩和する。

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{1}{C_p} \int_{T_0}^T \kappa(T) dT \quad (2.7)$$

ここで各点について dT/dt を計測し、事前に得て置いた $\kappa(T)$ を用いる事で熱容量 C_p を連

続的に求める事が可能である。

ロングリラクゼーション法は緩和法測定によって得られた断続的な熱容量の間を埋め、更には細かな変化を見つけ出す事が出来る測定であると言える。ロングリラクゼーション法は連続的な熱容量の値を精度よく求める事が出来るが、事前の準備として緩和法による測定を必要とする。また、各点ごとの dT/dt を測定するという事により測定ノイズの影響を多く受ける。このため、精確な測定を行うためには多くの熱緩和を繰り返す必要がある。

2-2-2 交流法

交流法熱容量測定は、試料に周期的な熱を加え、それに対する周期的な応答から熱容量を求める手法である。この手法は、試料とヒーター・温度計の熱接触が十分に良い場合、他の手法と比べるとあまり高い断熱条件を必要としない。そのため、圧力印加条件など断熱条件の達成が難しい状況での熱容量測定時によく採用される手法である。また、この方法では交流加熱による多数回の平均化が可能であり、高い精度と高い温度分解能を備えた測定が可能である。そのため臨界現象や高次相転移において、相転移点近傍における熱容量の変化を測定することが出来る。したがって、微小な熱異常を伴う相転移やクロスオーバー減少を検出することに優れた手法であると言える。しかし、試料内の熱伝導が悪い場合、試料のどれほどが熱的応答に寄与しているのか見積もる事が難しく、またホルダー測定も不可能である。そのため交流法で熱容量の絶対値を測定することは極めて困難である。また、交流法による潜熱の検知は不可能である。加熱開始より十分な時間がたった場合における試料の温度変化を Fig2.4 に示す。

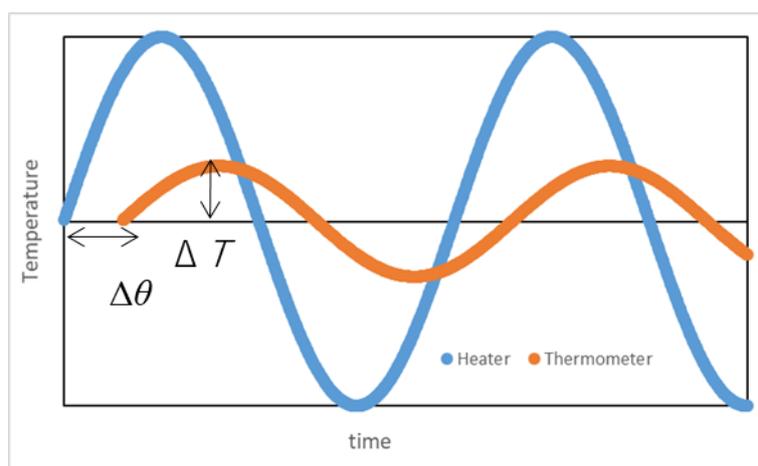


Fig.2.4 交流法におけるヒーターと試料の温度変化。

このときの熱容量は以下の式を用いて求める事が出来る。ここで Q は与えた熱量、 f は周波数、 ΔT は得られた温度振幅である。

$$C_p = \frac{Q}{2\pi f \Delta T} \quad (2.8)$$

実際に得られる温度振幅 ΔT は周波数 f に依存する。試料外熱緩和 τ_{ext} に対し周波数 f が小さすぎる場合 ($2\pi f \ll \tau_{\text{ext}}^{-1}$)、試料に与えた熱の多くが系の外部に流出する。結果として得られる情報は試料外部に大きく影響され、試料熱容量の寄与は相対的に小さくなる。このた

め試料熱容量を吟味する上で $2\pi f \ll \tau_{\text{ext}}^{-1}$ となる f は不適である。

一方で、試料内熱緩和に対して周波数が大きすぎる場合 ($2\pi f \gg \tau_{\text{int}}^{-1}$)、試料温度がヒーターのもたらす熱振動に追いつけなくなるため試料全体の熱応答を捉える事は不可能となる。このように有意なシグナルを得るためには適切な周波数として $\tau_{\text{int}} \ll (2\pi f)^{-1} \ll \tau_{\text{ext}}$ を満たす f を選ぶことが必要となる。

測定に必要な周波数を決定するためには通常 $f\Delta T$ vs. f のプロットを用いる。^[2] f が 0 から大きくなるにつれ、 $f\Delta T$ は上昇する。この時 ΔT そのものは減少しているが、検出される ΔT における試料の寄与が占める割合は上昇している。やがて試料内の寄与が十分に大きくなると、 $f\Delta T$ は飽和して一定の値を取るプラトー領域に到達する。さらに f が上昇すると、やがてヒーターの振動に試料が追いつけなくなり、検出される $f\Delta T$ は減衰して 0 へと至る。通常、温度が上昇するにつれてプラトー領域は狭くなり低周波側へとシフトする。温度の上昇に伴って熱容量が増加し、素早い熱振動に追従する事が難しくなるためである。

測定に最も適した周波数（最適周波数）は温度に依存するため、より高い精度で広い温度域の熱容量測定を行うためには各温度で適した周波数を得る必要がある。しかし、 $f\Delta T$ vs. f のプロットで見られるプラトー領域は曖昧であり、特に低温において最適周波数を一意に求めるのは困難である。

ここで、周期的運動におけるもう一つの応答、位相差 $\Delta\theta$ について述べる。 $\Delta\theta$ は試料に与えた熱振動と温度計によって検出された熱振動との間に生まれる位相差である。この値も周波数依存性を持ち、周波数が 0 から増加するにつれ、0 から単調に減少する。この値は特に試料内熱緩和 τ_{int} に強く関連する値で、 $2\pi f$ が τ_{int}^{-1} に近づいた時、 $\Delta\theta = -\pi/2$ となる。^[3]

2-3 測定セットアップ

2-3-1 緩和法・ロングリラクゼーション法

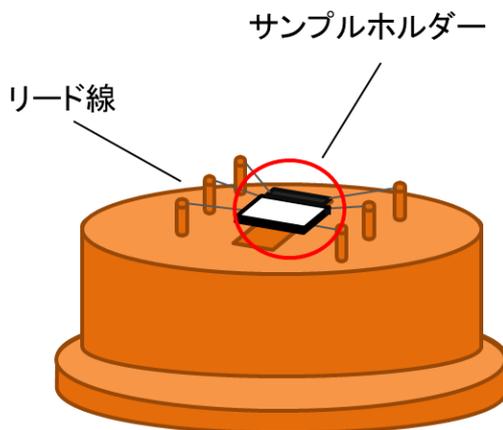


Fig.2.5 熱容量測定用のセルの構造。

Fig.2.5 に実際に用いた低温熱容量測定用のセルを示す。サンプルホルダーは温度計とヒーターによって構成されている。温度計とヒーターはいずれも酸化アルミニウムを土台とした酸化ルテニウム(RuOx)チップで、室温における電気抵抗はそれぞれ 10 k Ω と 1 k Ω である。これらは Stycast 1266J によって接着されている。RuOx の電気抵抗の温度依存性 $R(T)$ は個体によって異なるため、校正された温度計 cernox1070 によって温度校正を行っている。サンプルホルダーは $\phi 10 \mu\text{m}$ の Pt-W 線によって無酸素銅ブロックに熱的および電氣的に接続されている。この銅ブロックは十分に大きいため温度一定の熱浴と見做せる。熱浴の温度は cernox 温度計によって計測され、ブロック周辺に巻きつけられたマンガン線ヒーターとして制御下に置かれる。また、試料は Apiezon N グリースによってサンプルホルダーに固定されている。

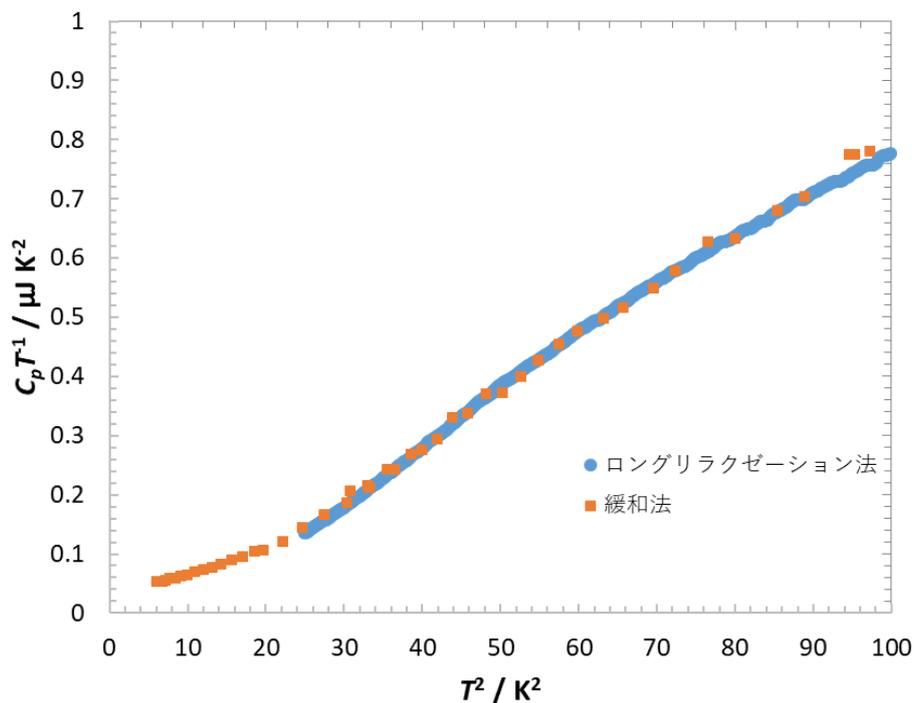


Fig.2.6 ロングリラクゼーション法ならびに緩和法による熱容量測定結果の比較。

Fig.2.6 に実際のホルダー測定の結果を C_p/T vs. T^2 プロットで示した。オレンジ色でロングリラクゼーション法によって得られたデータ、青色で緩和法のデータを示している。ここで、ロングリラクゼーション法では測定温度域の両端において 4 % 程度の誤差が生じることに注意が必要である。実際の測定では一度の測定領域の上下 20 % 程度を切り捨てることで両端に発生する系統誤差の影響を低下させている。

測定した温度域においてホルダーの熱容量は $10 \mu\text{J K}^{-2}$ 以下であり、これは本測定に用いた 1 mg 程度の有機導体の熱容量を計る上では十分に小さい量である。また、低温では緩和法測定で十分な量のデータを素早く得る事が可能であるため、ロングリラクゼーション法による測定は行っていない。

2-3-2 交流法

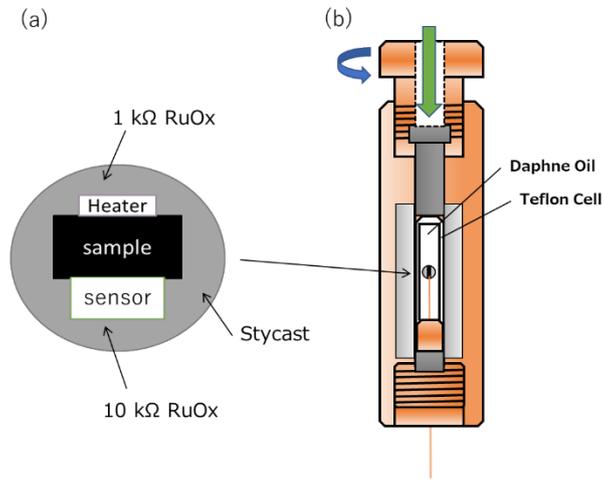


Fig.2.7 (a) サンプルホルダーの構造。 (b) 圧力下熱容量測定用のセルの構造。

Fig.2.7(a)にサンプルホルダーの構造、Fig.2.7(b)に実際に用いた圧力下熱容量測定用のセルの構造を示す。緩和法・ロングリラクゼーション法と同様に、温度計とヒーターはそれぞれ常温で 10 kΩ と 1 kΩ の RuOx チップを用いている。今回は加圧条件に測定系が耐えられるようにするため、試料とヒーター・温度計はワニスによって接着された上で Stycast 2850FT に覆われる形で保護された。また、加圧には NiCrAl 加圧セルを用いてクランプ加圧を行った。

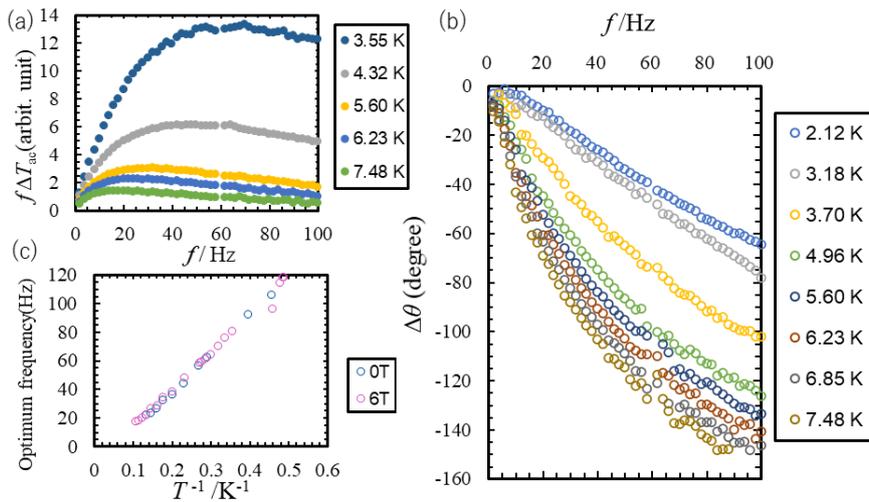


Fig.2.8 κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ の熱容量測定において得られたデータ。 (a) $f\Delta T$ の周波数依存性。 (b) 位相差 $\Delta\theta$ の周波数依存性。 (c) 最適周波数の温度依存性。

Fig.2.8(a)に実際に行った測定条件における $f\Delta T$ vs. f のプロット、(b)に $\Delta\theta$ vs. f のプロットを示す。これらはそれぞれ等温状態で周波数のみを変化させて測定している。 $\Delta\theta$ vs. f のプロットにおいて、同じ周波数に注目すると温度が上昇するにつれ $\Delta\theta$ の絶対値が増加している事が判る。これは系の熱容量が増加するにつれ τ_{int} が上昇しているためである。

本測定では $\Delta\theta = -2/\pi$ となる周波数を最適周波数としている。最適周波数の温度依存性を Fig.2.8(c)に示した。最適周波数は T^{-1} に対しておよそ線形であり、磁場依存性は示していない。本測定ではこの周波数を用いて測定を行っている。この結果について第3章で議論を行う。

2-4 参考文献

1. M. Sorai, "Comprehensive Handbook of Calorimetry and Thermal Analysis," West Sussex, United Kingdom, 68-74, (2004)
2. T. Nomoto, T. Maruyama, S. Yamashita, H. Akutsu and Y. Nakazawa, *Mod. Phys. Lett. B*, **34**, 2040062 (2020)
3. Y. Kohama, C. Marcenat, T. Klein and M. Jaime, *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 104902 (2010)

Chapter 3 κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ における圧力誘起超伝導転移の熱容量測定

有機伝導体 κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ は正孔をドーピングされていると見做す事の出来る dimer-Mott 系超伝導体である。物質中の局在スピンは反強磁性相互作用を持つが、系の三角格子による幾何的フラストレーションによって長距離スピン秩序の形成は阻害されている。このためこの物質は量子スピン液体候補物質としても知られている。この物質は高圧(0.5 GPa 程度)では Fermi 液体相からバルク性超伝導相への相転移を示すが、常圧および低圧(~0.3 GPa 程度)では non-Fermi 液体相から percolated 超伝導相への転移を示す。

本研究では弱圧下での電子相転移による小さな熱異常を検出するため、最適周波数を追跡して高い温度分解能・精度を実現した交流法熱容量測定を行った。結果として non-Fermi 液体から Fermi 液体へのクロスオーバー領域にあたる 0.3 GPa 下での測定を行い、部分的な超伝導転移に由来するとみられる小さな熱異常を検出することに成功した。この熱異常は幅広い hump 構造を取り、6 T 以下の磁場下においても大幅な抑制および低温への移動を示さなかった。この結果は反強磁性相と共存状態にない部分超伝導の外部磁場に対する強固さを示唆している。この強固さは常圧状態における高い H_{c2} (20 T~)によっても裏付けられている。本節では 0.3 GPa での κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ の熱容量測定結果を示し、主にその磁場応答について議論する。

3-1 κ -(BEDT-TTF)₂X における電子・正孔ドーピング

前述したように、Mott 金属-絶縁体転移の相境界近傍における物性の探索には大きく二種類の方法がある。正孔や電子を導入してキャリア数を変化させる Band-filling 制御法と、バンド幅を変化させて U/W を調節するバンド幅制御法である。Mott 境界近傍で発現する物性で最も盛んに研究されているものの一つは非常に高い転移温度を持つ銅酸化物超伝導体である。この物質群は反強磁性 Mott 絶縁体である母物質にドーピングによってキャリアを導入することで超伝導を発現させることが知られており [1-2]、Band-filling 制御法によって探索されてきた物質群の典型例であると言える。銅酸化物超伝導体においては、強い反強磁性スピンゆらぎを媒介として超伝導が発現すると考えられている。この描像が他の Mott 境界近傍における超伝導体においても成立するかは興味深い問題である。

κ -(BEDT-TTF)₂X 系は高 T_C 銅酸化物系と類似点を持つ系であり、比較検討に適した系である [3]。これらの系はいずれも単純な擬二次元の電子構造を持ち、Fig.3.1 に示すように反強磁性相と超伝導相が隣接した電子相図を持つ。

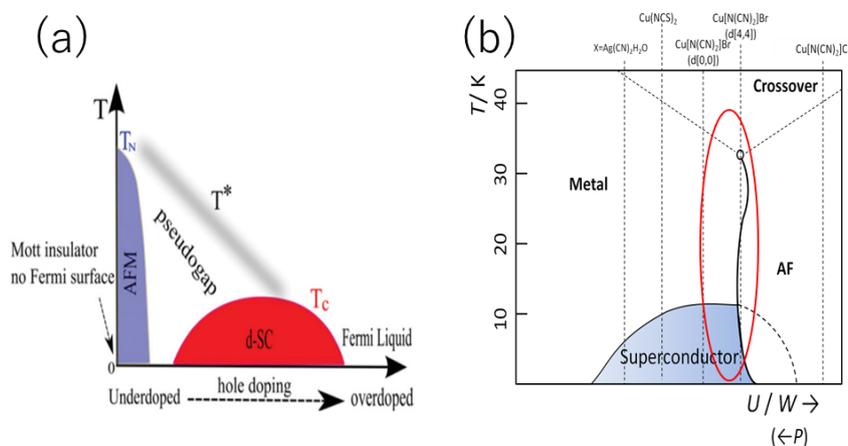


Fig.3.1 (a)高 T_C 銅酸化物系 [4]、(b) κ -(BEDT-TTF)₂X 系の電子相図

しかし、これらの間には相違点もある。まず、 κ -(BEDT-TTF)₂X 系における超伝導は反強磁性相だけでなく長距離スピン秩序を持たない量子スピン液体相の近傍でも発現する [5-7]。さらに、銅酸化物の超伝導相はキャリアドーピングによって 1/2-filling からずれた所に発現するのに対し、 κ -(BEDT-TTF)₂X 系における超伝導は U/W の制御によって実効的 1/2-filling 状態で発現する。つまり、銅酸化物は主に Band-filling 制御法で探索されるのに対して有機伝導体の物性探索においては主にバンド幅制御法が採用されている。これは化学修飾によって分子間距離を制御しやすい事、逆に合金やセラミックなどの無機伝導体と比較すると価数の異なる原子を導入してのキャリア数変化が難しい事が理由として挙げられる。しかし、有機

伝導体に関する研究は 1/2-filling および 3/4-filling の状態以外についても行われている。

平均場理論を用いた理論計算において、 κ -(BEDT-TTF)₂X 系は電子・正孔ドーピングの非対称性を示す事が予測されている^[8]。キャリアドーピングによって 1/2-filling からずれた電子状態を持つ時、高温では共通して金属状態が有利になるが、温度が低下した基底状態においては非対称性が現れる。電子をドーピングされた領域においては反強磁性相が抑制され、非磁性の電荷秩序状態が有利となる事が予測される。これに対して、正孔をドーピングされた領域では反強磁性秩序が強くなると考えられている。また、特に正孔をドーピングされた物質中での電子は non-Fermi 液体として振る舞い、高 T_C の銅酸化物系に類似した挙動を示す事が予測されている。

実際の実験においては κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl への電界効果を用いた実効的なドーピングが電子・正孔の両方向において達成され、予測を再現している^[9-10]。また、 κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{3- δ} Y₈ (Y=Cl, Br) は水銀原子の非化学量論的な組成によって 1/2-filling からずれた電子状態を持つ、正孔をドーピングされたと見做せる物質である。しかし、この物質は等方的な三角格子を持つ事に由来して反強磁性の長距離秩序を持たない量子スピン液体候補物質である。本研究ではこの κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ に注目して熱容量測定を行った。次節ではこの物質について述べる。

3-2 κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{3- δ} Br₈

有機伝導体は複数の自由度が相関性を持って物性発現に関わる系である。 π 電子のスピンの自由度はしばしば格子と相関し、強相関系の側面を反映した電子物性の発現を引き起こす。低温で反強磁性秩序相を持つ κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl^[11]や κ -(d-[4,4]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br、10 K程度の T_c を持つ κ -(d[0,0]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br^[12]や κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂^[13]がBEDT-TTF二量体の異方的な三角格子の配列に起因して典型的なMott転移を示すのに対し、等方的な三角格子の配列を持つ κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃^[14]や κ -(BEDT-TTF)₂Ag₂(CN)₃^[15]はFig.3.2に示すような幾何的フラストレーションに起因して長距離スピン秩序を持たない量子スピン液体相としての挙動を示すと考えられている。

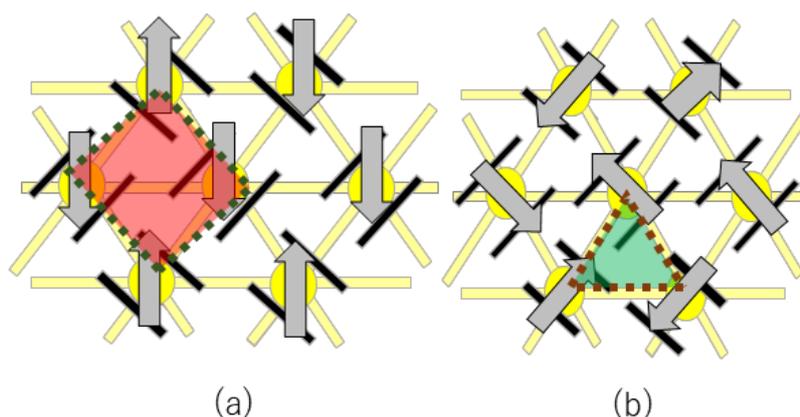


Fig.3.2 (a)四角格子(a)三角格子における反強磁性相互作用を持つスピンの構造。(b)に示された三角格子の上では幾何的なフラストレーションが発生し、反強磁性長距離秩序は阻害される。

電荷移動錯体において、ドナー分子とカウンターアニオンの不整合的な積層は π 電子層の平均価数を変化させる。 κ -(BEDT-TTF)₂Xにおいて、カウンターアニオンに非化学量論的な組成を導入することでこれを実現する事が可能である。具体的には κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.78}Cl₈は22%、 κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈は10%のドーピングを実効的に実現した物質として知られている^[16-17]。

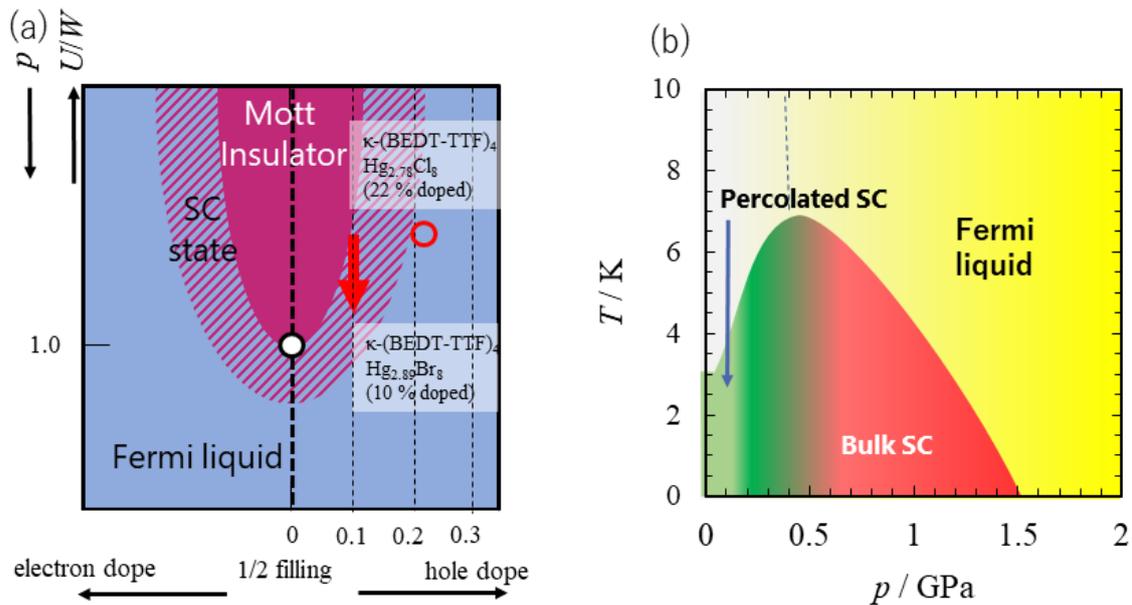


Fig.3.3 (a) κ -(BEDT-TTF)₂X 系における band-filling と U/W を両軸にとった概念的な電子相図。(b) κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ の圧力相図。

κ -(BEDT-TTF)₂X 系における物性の band-filling 依存性の概念的な相図を Fig.3.3(a) に示す。1/2-filling 状態への正孔の導入は加圧と同様、Mott 絶縁相から超伝導状態への移行をもたらす。結果として κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ は他の κ -系超伝導物質より高い U/W における超伝導転移を引き起こす。この物質は量子スピン液体に正孔を導入した超伝導体であると考えられ^[18]、その超伝導転移温度は常圧においては 4.3 K である。この物質の特徴として、電気抵抗率の non-Fermi 液体的挙動や非常に高い上部臨界磁場 H_{C2} が挙げられる。H. Taniguchi らはこの物質の超伝導転移温度が圧力印加によって増加する事を報告した。本物質の圧力応答を Fig.3.3(b) に示す。超伝導は加圧によって体積分率と超伝導転移温度を上昇させる。0.5 GPa 程度で頂点 $T_c=6.5$ K に到達し、超伝導は percolated 状態からバルク状態へ移行する。さらに加圧すると超伝導転移温度は低下して、最終的に $p=1.5$ GPa 程度で超伝導転移は抑制される。また、超伝導転移温度よりも高い温度領域においても物質の電子物性は変化する。常圧でこの物質は non-Fermi 液体として振る舞うが、加圧によってこの性質は薄れ、高圧では Fermi 液体としての挙動を示す。

常圧状態において、この物質は non-Fermi 液体としての挙動に起因して特異な性質を示す。この物質では非常に大きい電子熱容量係数 $\gamma=50$ mJ K⁻² mol⁻¹ が報告されている。また、この項は物質が超伝導状態を示し、通常 γ が抑制される 0 T においても非常に大きく、20 mJ K⁻² mol⁻¹ を上回る値が報告されている。これらの特異な性質が超伝導相にどのような影響を与えるかは興味深い問題である。

これまでに多様な超伝導体の熱容量測定が外圧条件・化学圧力条件を含めて行われている。しかし、スピン液体状態でのドーピングによって格子熱容量の寄与が大きくなる事、 C_p ピーク形状が大きく広がる事によって電子寄与が不明瞭になる事によってこのドーブタイプの熱力学的特性は今まで明らかではなかった。本研究では最適周波数を追跡した高精度の熱容量測定を行うことで 0.3 GPa の圧力下での熱容量異常の検出に初めて成功した。

3-3 実験

H型電解セルで電解合成された κ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.89}$ Br $_8$ の単結晶を用いて熱容量測定を行った。超伝導転移による熱異常をとらえるため、2 ~ 10 K の温度域において 7 T 以下の垂直磁場印加を伴って交流法熱容量測定を行った。測定にはクランプ圧によって圧力を制御する圧力印加セルを用いて行っている。

加圧過程において試料が破損したため、測定は二回にわたり行われた。1 度目の測定では 3.314 mg の単結晶、2 度目の測定では 2.046 mg の単結晶を用いて測定を行っている。

また、当初は測定周波数を固定した状態での熱容量測定を行った。しかし加圧による超伝導転移温度の上昇に伴って結晶および周辺部位の格子熱容量の熱容量寄与が大きくなり、電子熱容量の変化を追跡する事が不可能になったため測定周波数を変化させるように測定手法を改良し、加圧状態での熱容量測定を行った。交流法熱容量測定の原理および手法の改良点については前章で述べた通りである。

3-4 結果

Fig.3.4 に常圧状態における 1.4 ~ 3.2 K の温度領域での熱容量の温度依存を示す。0 T から 7 T までの垂直磁場を印加した状態で測定を行っており、プロットは C_p/T vs. T^2 を用いている。この測定には圧力を印可していないが、セットアップは加圧時と同様にクランプセルを用い、交流法測定を行っている。そのため得られた熱容量は RuOx チップや stycast の寄与を含み、任意単位での表記となっている。

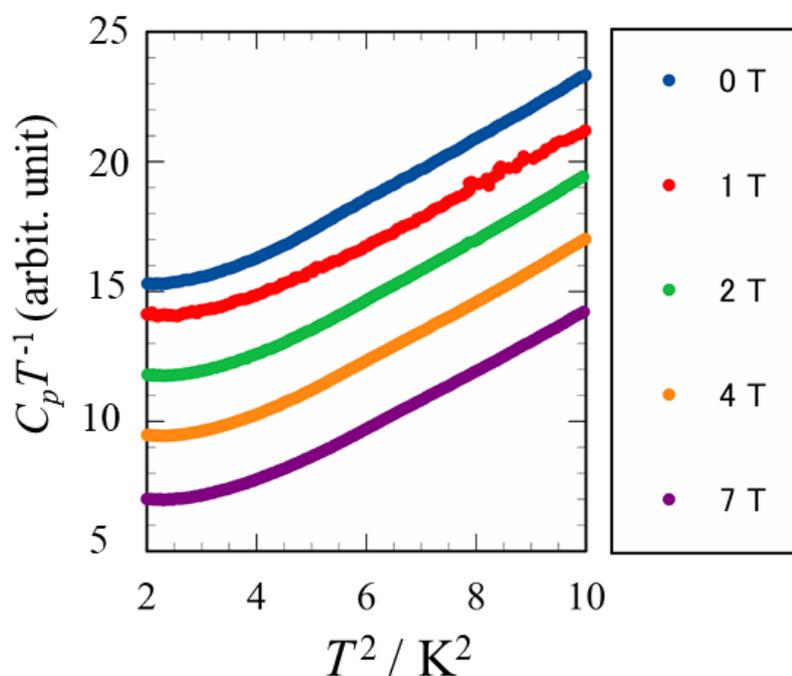


Fig.3.4 常圧状態における κ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.89}$ Br $_8$ の熱容量。

0 T における熱容量に注目すると、2.5 K 付近に広がった hump 構造がみられている。この熱異常は 2 T および 4 T においても見る事が出来るが、7 T においてはほぼ抑制されている。これらの熱異常をより判別しやすくするため、7 T のデータを差し引いたものを Fig.3.5 に示す。この熱異常は既に報告されている熱異常と類似している^[19-20]。常圧におけるこの物質の H_{C2} は 20 T を越える非常に大きなものだが^[21]、この熱異常は 2 T で抑制される。この領域では超伝導の体積分率が低く、そのため低い磁場においても超伝導が熱容量で検出できなくなるほどに抑制されたと考えている。

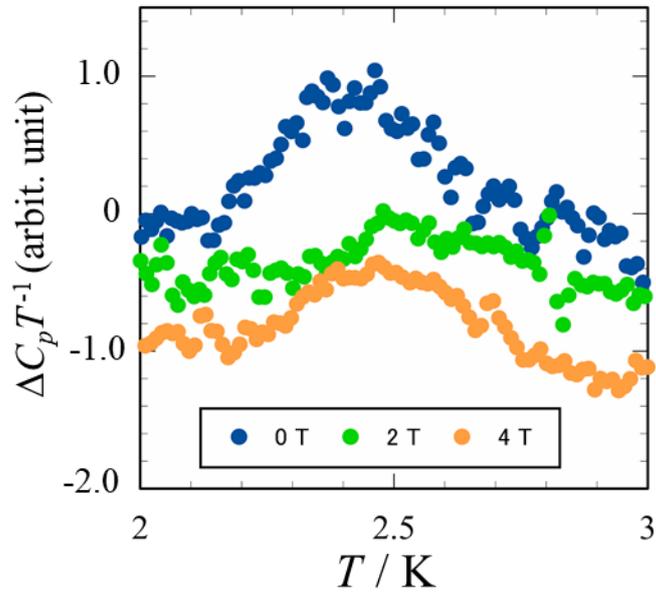


Fig.3.5 常圧状態における κ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.89}$ Br $_8$ の超伝導転移に基づく熱容量ピーク。

続いて加圧した状態での熱容量測定を行った。加圧状態では U/W は低下して超伝導転移温度と体積分率が上昇する。この時、電子の遍歴性が上昇して Mott 絶縁体領域におけるスピン液体の性質は抑制される。結果として T_c 以上の温度領域においては non-Fermi 液体から Fermi 液体へのクロスオーバーが起きていると考えている。

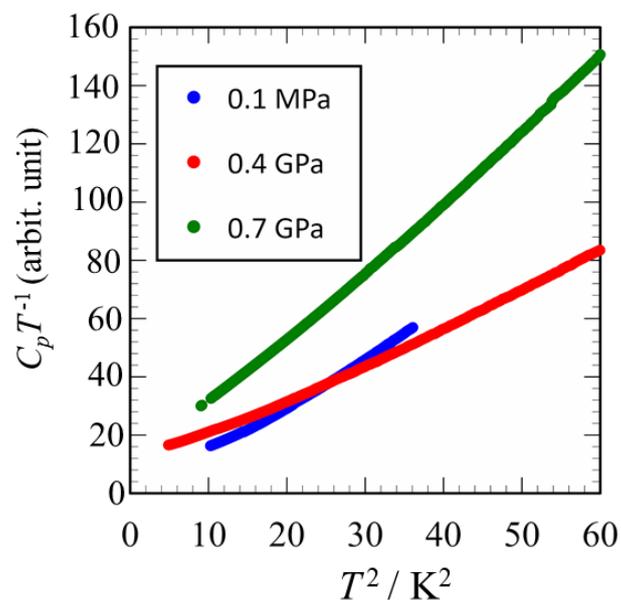


Fig.3.6 加圧状態における κ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.89}$ Br $_8$ の熱容量。

Fig.3.6 に 0.4 GPa ならびに 0.7 GPa、またほぼ常圧状態として 0.1 MPa の測定結果を示す。ここでは $C_p T^1$ vs. T^2 でのプロットを行っている。この実験結果は常圧状態と同様、加圧に伴い注目する温度が上昇した結果バックグラウンドの寄与が大きくなり、熱異常を検出することが不可能であった。そのため、2章で述べたように最適周波数を求め、15 Hz~100 Hz の範囲で周波数を変化させながら 0.3 GPa における測定を行った。結果を Fig.3.7 に示す。ピークの視認性のため、 C_p / T^3 vs. T のプロットを行っている。

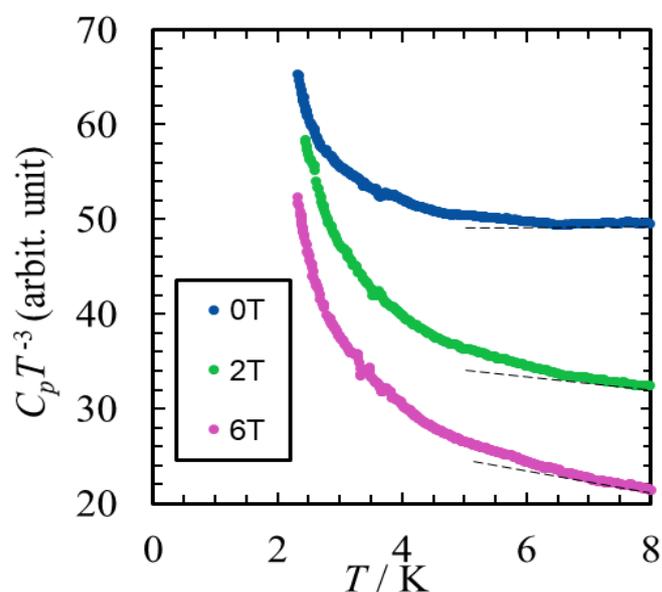


Fig.3.7 加圧状態における κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ の熱容量。

超伝導転移に由来する小さな熱異常を $T_c=6$ K 付近に見ることが出来る。この熱異常は 6 T の垂直磁場では抑制されず、低温状態への移行もまた観測されなかった。

3-5 考察

常圧状態において得られた超伝導転移ピーク構造(Fig.3.5)は他の κ -(BEDT-TTF)₂X^[22]と比較してブロードである。これは常圧における κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ の超伝導相の体積分率が低い事、また non-Fermi 液体である事に起因すると考えられる。また、体積分率の低さに由来して超伝導ピークは磁場印加を受けて速やかに抑制されている。

これに対し、0.3 GPa における熱異常は 6 T の垂直磁場下でも依然として存在している。0.3 GPa という圧力状態は non-Fermi 液体/部分的超伝導相から Fermi 液体/bulk 超伝導相へのクロスオーバー領域にあると考えられ、non-Fermi 液体としての挙動と bulk 性を持った超伝導の性質を併せ持つと考えている。その結果、小さくブロードだが外部磁場に対して強固な超伝導相が生まれたと考えている。Imajo らによる磁場印加電気伝導度測定により、 κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ は常圧において極めて高い H_{C2} を持ち、さらに Fig.3.8 に示すように超伝導揺らぎ(Fluctuating superconductivity, FSC)の広い領域を持つ。磁場に対する応答についてはこのような広い超伝導揺らぎの領域が影響している事も考えられる。

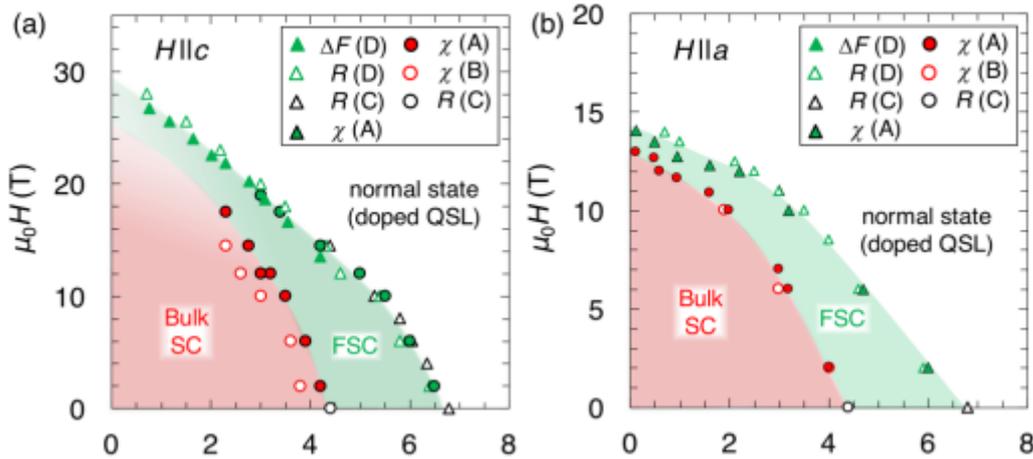


Fig.3.8 (a)面内(b)面間磁場に対する κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ の H - T 電子相図。[21]ここで、縦軸を $\mu_0 H/T$ 、横軸を T/K でプロットしている。

量子スピン液体状態に正孔を導入したとみなせる物質は極めて稀であり、その物性についても未解明の点が多い。この物質が示す non-Fermi 液体的挙動は電子・スピンの局在状態と遍歴状態の合間に生まれる特異的な物性であると考えられる。non-Fermi 液体相に位置する圧力領域において、この物質の超伝導は非常に高い H_{C2} と低いバルク性を併せ持つ。この時超伝導相は磁場印加によって破壊された後も超伝導揺らぎを示す領域としてその性質を残している。しかしバルク性の低さに起因して、磁場印加状態でこの物質は超伝導転移に基

づく熱容量の異常性を示す事はない。一方で、Fermi 液体相に位置する圧力領域において、超伝導相のバルク性は向上する。

本研究で測定が行われた 0.3 GPa という圧力条件において、 κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ は non-Fermi 液体相から Fermi 液体相へと性質を変える中間領域に位置している。この時、超伝導相もまた、この両相に基づいた超伝導相の中間に位置しており、性質を併せ持っていると考えている。このため、non-Fermi 液体相の低温における磁気に対する強固さや、磁場に起因する超伝導揺らぎ領域といった性質を持ったままバルク性を向上させ、熱容量において検出可能な熱容量アノマリーを示したと考えている。

常圧状態において、この物質では非常に大きい電子熱容量係数 γ を示す。また、 H_{C2} の値は T_C に対して極めて高く、 $H_{C2}/T_C \sim 6$ T/K という値を示している[21]。後述する κ -(d[3,3]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br において $H_{C2}/T_C = 3.15$ T/K が得られているが、これがドーブされない κ -(BEDT-TTF)₂X における最大値である事を考えると、6 T/K という値がドーブによって得られた極めて高い値である事が言える。

このように、常圧状態における超伝導相が non-Fermi 液体相でどのような挙動を見せるかは興味深い問題である。しかし、この状態における超伝導はバルク性が低いため、磁気応答を熱容量の観点から議論する事は極めて困難であった。0.3 GPa という領域での測定を行うことで、磁場に対する強固さを残したまま超伝導のバルク性および超伝導転移温度を上昇させ、その熱的挙動を追跡することを可能とした。得られた熱容量アノマリーは 6 T の外部磁場に対してピークを与える温度を変化させなかった。多くの有機超伝導体は磁場印加に対し、速やかな熱容量ピークの減衰や低温への移動を示す事を考えると、この挙動は non-Fermi 液体相の性質の影響を受けた特異な挙動であると言える。

このような特異な性質をもたらす要因として、実効的な正孔ドーブと等方的な三角格子という二つの要素が考えられる。 κ -(BEDT-TTF)₂X に分類され、等方的な三角格子を持つ物質として κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ が知られている。この物質は常圧状態ではスピン液体としての性質を示し、1.4 kbar の加圧条件下では Fermi 液体としての性質を示す。Fermi 液体状態での κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ は $T_C = 3-4$ K で超伝導転移を示す。本節で用いられた測定手法の確率により、加圧状態でのこの物質の熱的挙動を調べることで、実効的な正孔ドーブとそれが及ぼす non-Fermi 液体相としての挙動の影響についてさらに多角的な議論を行うことが出来るようになると考えている。

3-6 総括

κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ について圧力印加状態で交流法熱容量測定を行った。最適周波数を追跡する手法を用いる事で、圧力媒体の熱容量への寄与などを加味した上での非常に小さな熱異常を検出することが可能となった。0.3GPa の圧力印加状態で、6 T の磁場下においても超伝導転移に由来する熱異常は 6 K 付近で検出された。ここで見られた超伝導転移の磁場応答はこの物質で報告されている常圧状態での特異な超伝導の性質と一致した傾向を見せ、加圧によってバルク性が向上した後も特異性を保っている事を示している。本研究では物質が non-Fermi 液体相から Fermi 液体相へと性質を変化させる中間領域での超伝導の性質を一部明らかにしたと言える。

本実験で用いた検出技術は、格子熱容量の寄与が比較的大きく、低温領域でも熱容量が劇的に変化するような分子性化合物に対して利用可能なものである。この手法を用いることで、加圧条件下での特にブロードなピークを与える超伝導についてより詳細な情報を得ることが出来るようになったと考えている。

3-7 参考文献

1. J. G. Bednorz and K. A. Muller, *Z. Phys. B*, **64**, 189 (1986)
2. M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998)
3. R. H. McKenzie, *Science*. **278**, 820 (1997)
4. G. R. Stewart, *Adv. Phys.* **66**, 75 (2017)
5. A. Ardvan, S. Brown, S. Kagoshima, K. Kanoda, K. Kuroki, H. Mori, M. Ogata, S. Uji and J. Wosnitzer, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 011004 (2012)
6. F. Kagawa, K. Miyagawa and K. Kanoda, *Nature* **436**, 534 (2005)
7. Y. Kurosaki, Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 177001 (2005)
8. H. Watanabe, H. Seo and S. Yunoki, *Nat. Commun.*, **10**, 3167 (2019)
9. Y. Kawasugi, K. Seki, Y. Edagawa, Y. Sato, J. Pu, T. Takenobu, S. Yunoki, H. M. Yamamoto and R. Kato, *Nat. Commun.* **7**, 12356 (2016)
10. Y. Sato, Y. Kawasugi, M. Suda, H. M. Yamamoto and R. Kato. *Nano Lett.* **17**, 708 (2017)
11. U. Welp, S. Fleshler, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, K. D. Carlson, H. H. Wang, U. Geiser, J. M. Williams, and V. M. Hitsman. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 840 (1992)
12. A. M. Kini, U. Geiser, H. H. Wang, K. D. Carlson, J. M. Williams, W. K. Kwok, K. G. Vandervoort, J. E. Thompson, D. L. Stupka, D. Jung and M. -H. Whangbo, *Inorg. Chem.* **29**, 2555 (1990)
13. H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, S. Sato, A. Kawamoto, J. Tanaka, T. Mori, Y. Maruyama and H. Inokuchi, *Chem. Lett.* **17**, 463-466 (1988)
14. Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 107001 (2003)
15. Y. Shimizu, T. Hiramatsu, M. Maesato, A. Otsuka, H. Yamochi, A. Ono, M. Itoh, M. Yoshida, M. Takigawa, Y. Yoshida, G. Saito. *Phys. Rev. Lett.* **117**, 107203/1-6 (2016).
16. R. N. Lyubovskaya, E. A. Zhilyaeva, A. V. Zvarykina, V. N. Laukhin, R. B. Lyubovskii, and S. I. Pesotskii, *JETP Lett.* **45**, 530 (1987)
17. R. N. Lyubovskaya, E. I. Zhilyaeva, S. I. Pesotskii, R. B. Lyubovskii, L. O. Atovmyan, O. A. D'yachenko, and T. G. Takhirov, *JETP Lett.* **46**, 188 (1987)
18. H. Oike, K. Miyagawa, H. Taniguchi and K. Kanoda, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 067002 (2015)
19. A. Naito, Y. Nakazawa, K. Saito, H. Taniguchi, K. Kanoda, M. Sorai, *Phys. Rev. B* **71**, 054514 (2005).
20. S. Yamashita, A. Naito, Y. Nakazawa, K. Saito, H. Taniguchi, K. Kanoda and M. Oguni, *J. Therm. Anal. Calorim.* **81**, 591 (2005)
21. S. Imajo, S. Sugiura, H. Akutsu, Y. Kohama, T. Isono, T. Terashima, K. Kindo, S. Uji and

Y. Nakazawa, *Phys. Rev. Research* **3**, 033026 (2021)

22. S. Imajo, S. Yamashita, H. Akutsu, and Y. Nakazawa, *Int. J. Mod. Phys. B* **30**, 1642014(2016)

Chapter 4 κ -(d[3,3]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の電子状態

有機超伝導体 κ -(d[3,3]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br は部分重水素化によって化学圧力を制御した物質であり、現在報告されている κ -(BEDT-TTF)₂X 系超伝導の中では最も絶縁相に近い事で知られている物質である。物質の超伝導相はバルク性を喪失しており、反強磁性絶縁相と共存状態にあると考えられている。さらに、この超伝導は磁場に対して絶縁化を引き起こす事が報告されている。

本研究では κ -(d[3,3]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の低温における熱容量測定を行い、電子熱容量係数 γ の磁場依存性について追跡した。さらに、キャリア数 n について情報を得る為にホール効果測定を行った。得られた電子熱容量係数 γ は磁場の上昇に対し、低磁場(~3 T)では超伝導の抑制に由来する上昇を示し、さらに高磁場では(3 T~)絶縁化を反映した減少という応答を示した。この応答について、本節ではキャリア数 n ならびに上部臨界磁場 H_{C2} とあわせて議論を行う。

4-1 部分重水素化された κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の電子状態

前述したように、 κ -(BEDT-TTF)₂X 系における相境界近傍での挙動ならびにその臨界点が物性におよぼす影響については盛んに研究されている問題である。相境界近傍ではスピン・電荷・格子といったさまざまな自由度が挙動を変化させている。この領域の特性について議論する上で、全ての自由度の影響を受ける熱力学量は重要な役割を持つ。

熱容量が相境界付近でどのように変化しているかを調べるためには、熱力学的パラメータの系統的な変化を調べる必要がある。相境界近傍における熱容量の絶対値について議論するためには加圧装置に抛らない U/W の制御が重要である。本研究では BEDT-TTF 分子の部分的重水素化を用いて相境界線近傍にアプローチを行った。Fig.4.1 に相境界近傍に注目した相図^[1]を示す。この相図は低温で反強磁性絶縁相を持つ物質である κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl についての p - T 相図である。本研究で用いる κ -d[n,n]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br は相図中で加圧された状態と相応の電子物性を示すと考えている。

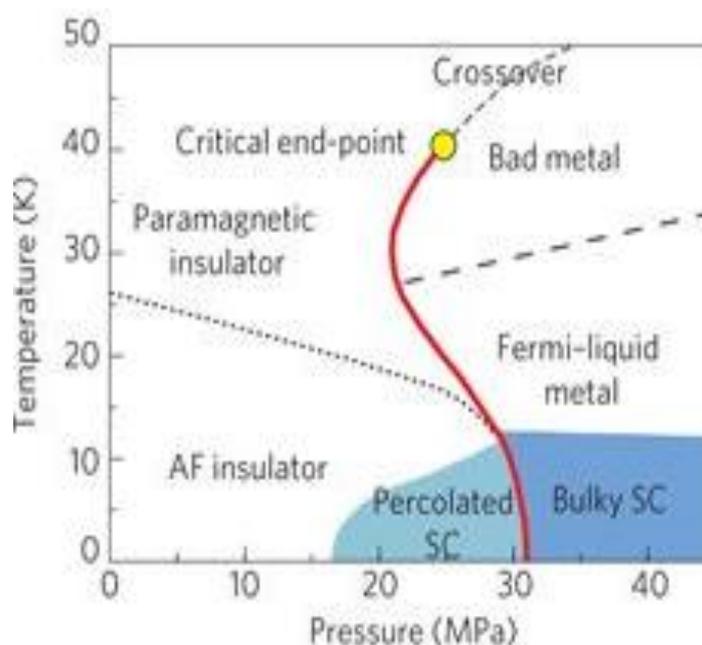


Fig.4.1 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl についての p - T 電子相図^[1]。

本章では特に κ -(d[3,3]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br について注目し、電子物性について議論する。この物質は κ -(BEDT-TTF)₂X 系における超伝導体の中で最も相転移線および Mott 絶縁相に近い領域に位置する物質である。この物質の金属相および超伝導相はバルク性をほぼ喪失しており^[2]、これらの伝導層は反強磁性相と共存状態にあると考えられる。この状態での自由電子および超伝導電子対がどのような挙動を示すかは興味深い問題である。自由

電子の挙動について調べる上で指標となる熱力学量が電子熱容量係数 γ である。前述したようにこの値はフェルミ準位近傍での電子状態密度 $D(E_F)$ と電子の有効質量 m^* に密接に関連する値である。また、超伝導ギャップが完全に開いている時、電子状態密度は $D(E_F)=0$ となり $\gamma=0$ となる。このため、 γ の外部磁場依存性は超伝導の磁気応答を議論する上で有力な指標となる。

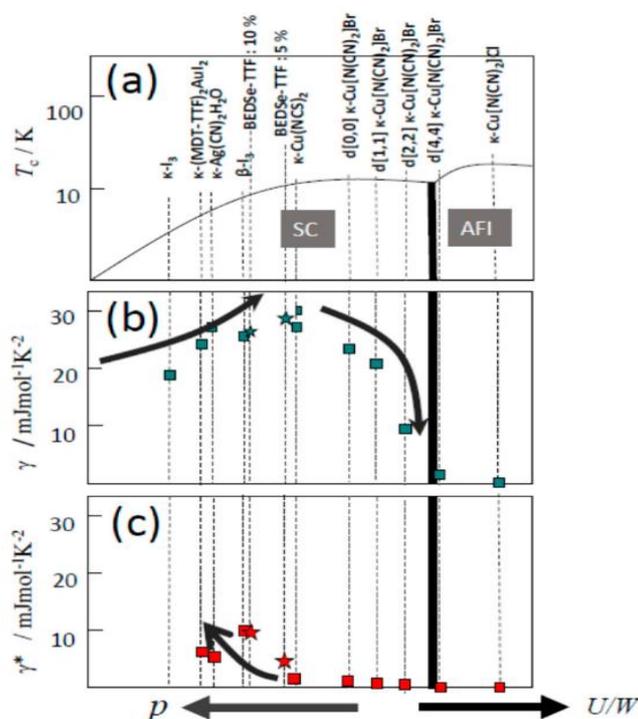


Fig.4.2 κ -(BEDT-TTF) $_2$ X 系の電子熱容量係数 γ の推移^[3]。

κ -(BEDT-TTF) $_2$ X 系における γ の系統的変化^[3]を Fig.4.2 に再び示す。図の上部には磁場によって超伝導を抑制して得た電子熱容量 γ を、下部には 0 K までの外挿によって得られた残留電子熱容量 γ^* を示している。 U/W が増加して相境界線に近づくにつれ、電子熱容量 γ は一度上昇してから減少し、絶縁化に伴って 0 へと至る。この挙動は金属相から Mott へと移り変わる様子を描写した二つの描像を反映していると考えている。上昇の過程は Brinkmann-Rice の描像、減少の過程では Hubbard-gap の描像である。 Fig.4.3 に二つの描像の模式図を再掲する。 Brinkmann と Rice は系が絶縁化するにつれ、電子の有効質量 m^* ならびに $D(E_F)$ が発散すると提唱した。一方で Hubbard-gap の描像はバンドの分裂に従って $D(E_F)$ が単調減少するという描像である。

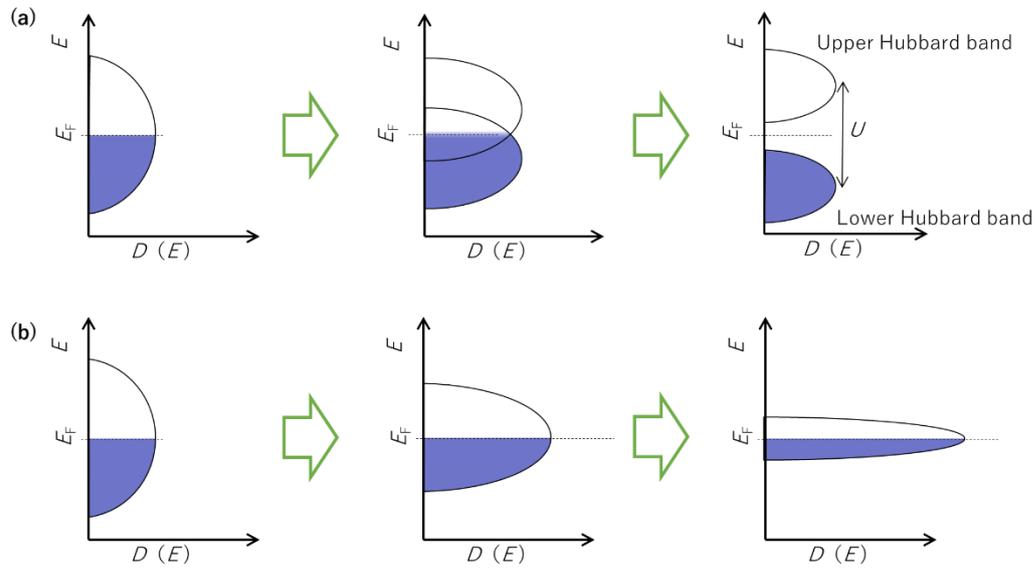


Fig.4.3 電子相関の増強に伴うバンド描像変化の概念図。(a) は Hubbard バンドの分裂、(b) は Brinkman-Rice の描像を示す。

$d[3,3]$ 体は相図中で絶縁化の手前に位置しており、絶縁相近辺の κ -(BEDT-TTF) $_2$ X 系における γ が Hubbard-gap の描像に従うのなら、 γ は非常に低い値を示すと考えられている。この絶縁化に極めて近い超伝導体がどのような挙動を示すかは興味深い。しかしこの領域の極めて小さな電子熱容量を決定するためには高い精度が要求されるため、これまで測定は行われてこなかった。

また、超伝導相における相境界近傍では、磁場に誘起された絶縁化(Superconductor-insulator-metal transition, SIMT)が報告されている^[4-5]。 $d[2,2]$ 体や $d[3,3]$ 体においては磁場を印加された超伝導体が超伝導を抑制されて金属状態になるだけでなく、絶縁体への一次的相転移を示すというものである。しかし、この挙動は熱力学量においては観測されていない。

本研究では絶縁体に極めて近い領域に位置する $d[3,3]$ 体について低温での熱容量測定を行い、電子熱容量の磁気応答を観測した。また、キャリア数の挙動について追跡を行うためホール効果の測定を行った。本節ではそれらの結果について述べ、バルク性を喪失した伝導相の電子状態について議論する。

4-2 実験

3.137 mg の κ -(d[3,3]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br を用いて緩和法による熱容量測定を行った。緩和法の詳細については前章で述べたとおりである。この測定は 0 T~6 T の伝導面に対して垂直な磁場を印加した上で 0.7~3 K の温度範囲で行った。2 K 以下の低温で測定を行うため、3 He ポットを用いた 3 He の気化熱を利用した冷却を行った。また電子熱容量係数 γ および格子熱容量係数 β を求める為の線形フィットを行う上では、低温での Schottky 比熱の寄与を取り除くため 1 K 以下のデータを除外した。

また、 κ -(d[3,3]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br を用いてホール効果の測定を行った。この測定は 6 T 以下の面間方向磁場を固定した上で温度を掃引して行っている。また、長周期ノイズの影響を除去するため、500 μ A の電流を反転させたうえで差し引きを行った値である $V_H=(V_H(I=500 \mu A)-V_H(I=-500 \mu A))/2$ を測定に用いた。

測定に用いた結晶およびそのセットアップを fig.4.4 に示す。背後の方眼紙の目盛りは 1 mm を示している。結晶への端子付けは半径 20 μ m の金線をカーボンペーストで接続している。またこの結晶の厚みは 0.21 mm であった。



Fig.4.4 ホール効果のために端子（金線）を接続された d[3,3]体。

4-3 結果

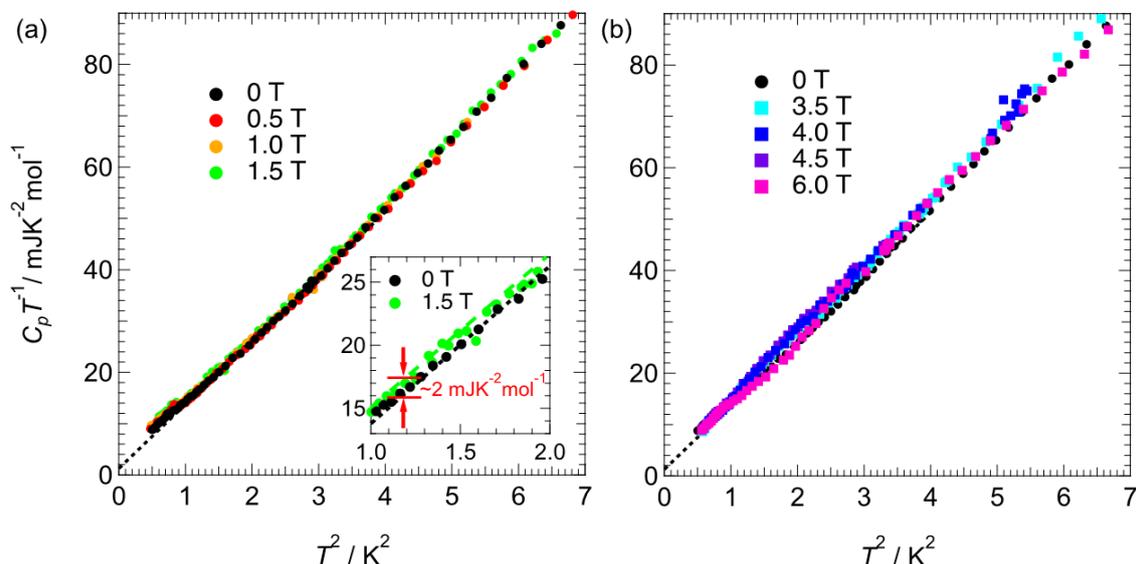


Fig.4.5 低温(0.7~2.4 K)での磁場印加状態における κ -(d[3,3]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の熱容量(C_p/T vs. T)。 (a)は0~1.5 T、(b)は3.5~6 T。また、(a)の inset は0 Tと1.5 Tに着目し、低温部分を拡大したプロットである。

Fig.4.5(a)(b)に低温(0.7~2.4 K)での磁場印加状態における熱容量測定結果を示す。プロットは C_p/T vs. T^2 であり、視認性の為に0~1.5 Tの測定結果を(a)に、3.5~6 Tの測定結果を(b)にそれぞれ分割して示している。

このデータについて、電子熱容量係数 γ および格子熱容量係数 β を $C_p T^{-1} = \gamma + \beta T^2$ にフィットして求めた。結果を Tab.4.1 に示す。0 Tにおいては $\gamma = 1.3 \pm 0.2 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ が得られた。通常、超伝導体の γ は0 Tで最低値を示し、磁場印加による超伝導の抑制に応じて回復する。磁場印加によって破壊された超伝導電子対は自由電子として振る舞い、電子熱容量係数 γ としての寄与を熱容量にもたらすようになるからである。1 T以下の領域では d[3,3]体はこの挙動を示しており、金属状態の電子の増加を反映して1.0 Tで $3.1 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ という最大値に到達する。しかし、fig.4.5(b)に示したように $H > 3.5 \text{ T}$ の領域において γ は磁場の上昇につれて減少する。この傾向は超伝導の抑制を反映する低磁場領域とは大きく異なっている。6 Tでは $\gamma = 0.9 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ までの減少を示しており、この状態での電子状態密度は大きく抑制されている事を示している。

Table.4.1 κ -(d[3,3]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の電子熱容量係数 γ および格子熱容量係数 β 。

$\mu_0 H / \text{T}$	$\beta / \text{mJ K}^{-4} \text{mol}^{-1}$	$\gamma / \text{mJ K}^{-2} \text{mol}^{-1}$
0	12.5	1.3
0.5	12.0	2.2
1	12.0	3.1
1.5	12.2	2.9
3.5	12.9	2.0
4	13.1	2.0
4.5	13.6	1.6
6	13.1	0.9

Fig.4.6 に電子熱容量係数 γ と格子熱容量係数 β の磁場依存性を示す。

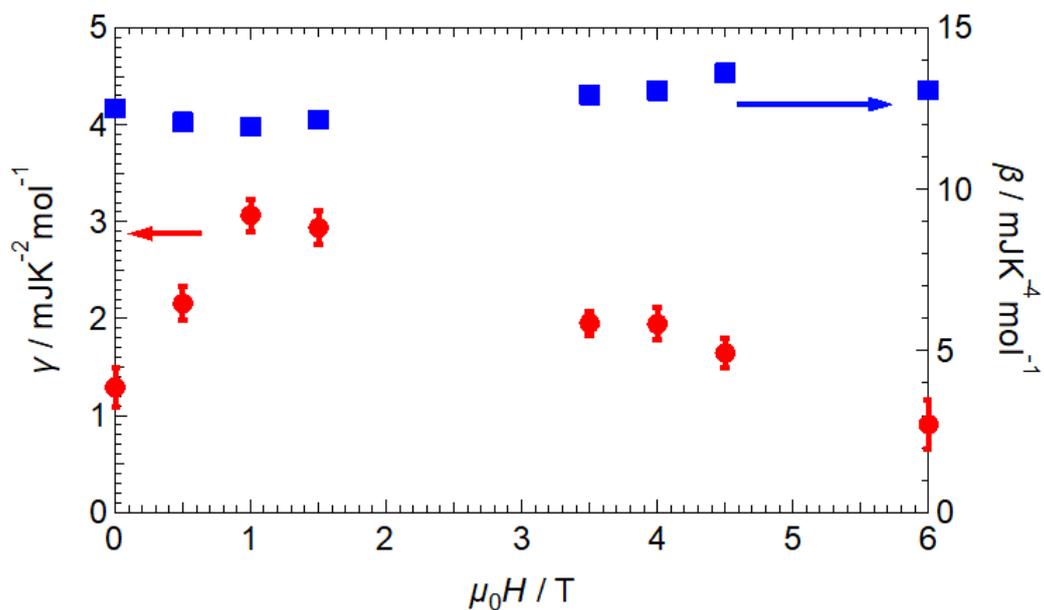


Fig.4.6 κ -(d[3,3]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br における電子熱容量係数 γ および格子熱容量係数 β の磁場依存性。

β の値は測定した磁場領域において $12.8 \pm 0.8 \text{ mJ K}^{-4} \text{ mol}^{-1}$ の範囲にあり、 γ に比べると磁場に対してほぼ変化していない。このため、この熱容量の磁気依存性はほぼ電子熱容量によるものであると言える。また、この β は $d[0,0]$ 体とおよそ一致している^[6]。また、 γ が最大値を示す 1 T の状態では最も超伝導が抑制され、物質は最も通常の伝導状態に近い状態であると考えられる。この $d[3,3]$ 体の通常状態における電子熱容量係数の値として、 $\gamma = 3.1 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ を得た。 $d[0,0]$ 体、 $d[1,1]$ 体、 $d[2,2]$ 体の電子熱容量係数 γ はそれぞれ $22 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ 、 $20 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ 、 $10 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ であり^[6-7]、重水素置換数が増加するにつれて系統的に γ は低下していると言える。

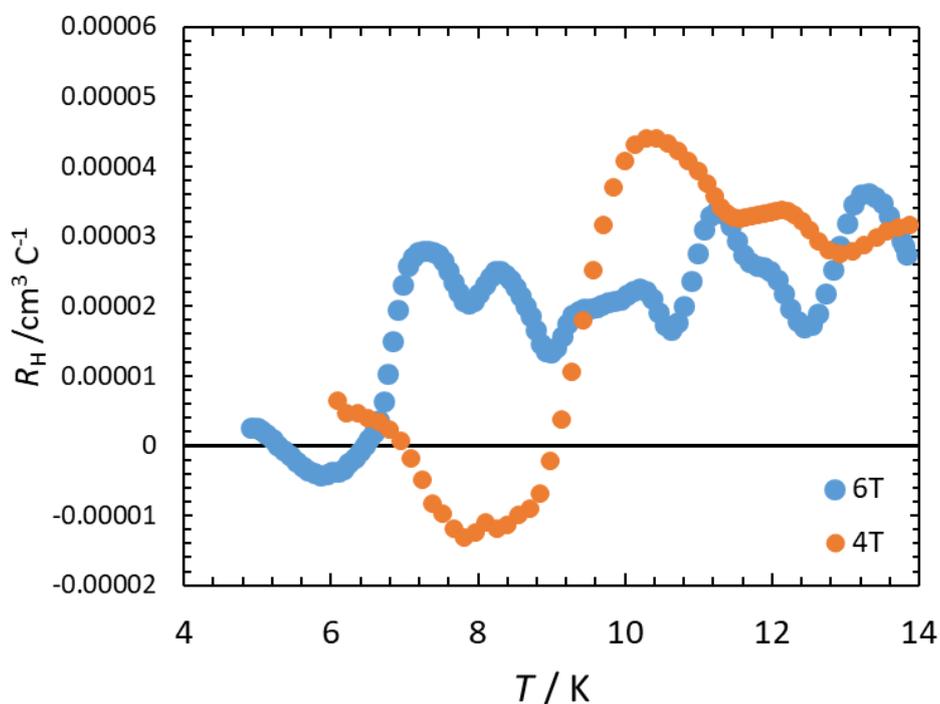


Fig.4.7 κ -($d[3,3]$ -BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br におけるホール係数の温度依存性。

最後に、ホール係数 R_H の温度依存性を Fig.4.7 に示した。低磁場においては有意なシグナルを得る事が出来なかったため、4 T および 6 T での測定結果のみをここに示している。ノイズに対し信号が極めて小さいため絶対値について議論する事は困難であるが、この傾向は印加磁場の増加による超伝導転移温度の減少を捉えている。また、物質が通常の金属状態にあると考えられる 13 K 付近におけるホール係数に注目すると、4 T では $R_H = 3 \pm 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1}$ 、6 T では $R_H = 2.4 \pm 0.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1}$ が得られた。これらの値は $d[0,0]$ 体における $R_H = 1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1}$ ^[8] と比較すると低く、重水素置換による伝導電子の低下を表している。さらに、磁場印加によるホール係数の低下は磁場印加による絶縁化を裏付けていると考えている。

4-5 考察

κ -(d[3,3]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の電子熱容量係数 γ は磁場印加に対して大きな 2 つの変化を見せる。低磁場 (~1 T) における γ の回復は軌道効果に依る超伝導電子対の破壊、高磁場 (1 T ~) における γ の抑制は磁場による Mott 金属-絶縁体の境界線のシフト^[4]にそれぞれ対応していると考えている。

最初に低磁場における γ の回復について考える。バルク超伝導を示す d[0,0]体において、 $\gamma(H) \propto H^{0.5}$ が成立する事が知られている。これは超伝導がノードを持っている事を示す。また、d[0,0]体の電子熱容量は d 波超伝導に典型的な角度依存性を持つ^[9-10]。d[3,3]体の γ は絶対値が小さいため厳密なフィットをする事は困難であるが、 γ の磁気依存性は母物質同様の d 波超伝導の描像と齟齬を示さない。

次に高磁場における磁気応答について述べる。磁場の増加に応じて γ が減少している事から、自由電子の状態密度 $D(E_F)$ は減少していると考えられる。この時、自由電子が再び超伝導電子対を形成するとは考えにくく、自由電子が局在化して物質が絶縁体へと近づいていると考えられる。磁場によって誘起される超伝導-絶縁体転移は電気伝導測定や赤外分光によっても報告されており^[4-5]、本実験では伝導相への絶縁相の浸透を熱力学量の観測によって裏付けたと考えている。また、第 5 章で後述する上部臨界磁場 H_{c2} の測定から、絶縁化が起きている状態においても超伝導相は存在し続けている事がわかっている。この時想定される描像を Fig.4.8 に示す。

磁場印加を行わないとき、この物質は相境界相近傍で反強磁性相と超伝導相が共存した状態にあると考えられる。ここから、磁場印加によって超伝導電子対は通常の自由電子となり、電子熱容量係数は回復する。しかし、1 T を超えてさらに磁場印加を行うと、超伝導電子対が自由電子へと戻る以上に、自由電子が局在化して物質は絶縁化する。このため電子熱容量係数は減少する。さらに磁場を印加した時、(35 T ~) 超伝導相は完全に抑制され、物質は完全に絶縁化すると考えられる。

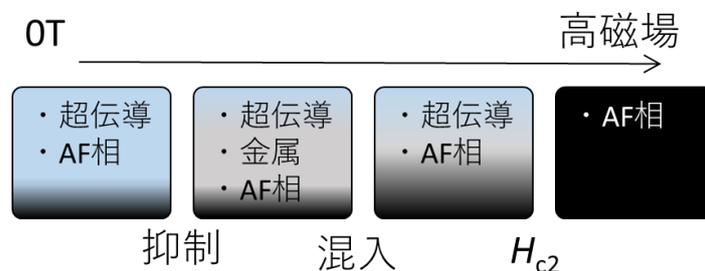


Fig.4.8 実験結果から予測される外部磁場の増加に伴う d[3,3]体の性質の変化。

このような挙動は、d[3,3]体における伝導相の不安定さを反映していると考えられる。続いて、母物質を始めとする他の物質と比較した d[3,3]体の電子状態について述べる。

今回測定した d[3,3]体は絶縁化が進み、超伝導相の体積分率は極めて低くなっている事が想定される物質である。本測定により、d[3,3]体の通常状態における電子熱容量係数として、 $\gamma=3.1 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ が得られた。

d[0,0]体において $\gamma=22 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ 、d[1,1]体・d[2,2]体がそれぞれ $\gamma=20 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\gamma=10 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ であることから、重水素置換数の増加につれて電子熱容量係数は系統的に減少していると言える。重水素置換数が増加して相境界線に近づくにつれて減少する電子熱容量係数 γ の系統的な変化はこの描像を裏付けている。

この系統的な γ の減少は U/W 比の増加による Hubbard-gap 的描像と結び付けて理解されている^[11-12]。しかし、この領域の電子対はただ数を減らすだけではなく、絶縁化などの特異な挙動を示しながら一つのバンド構造を形成して存在していると考えている。Fig.4.9 に示すように解釈することが出来る。

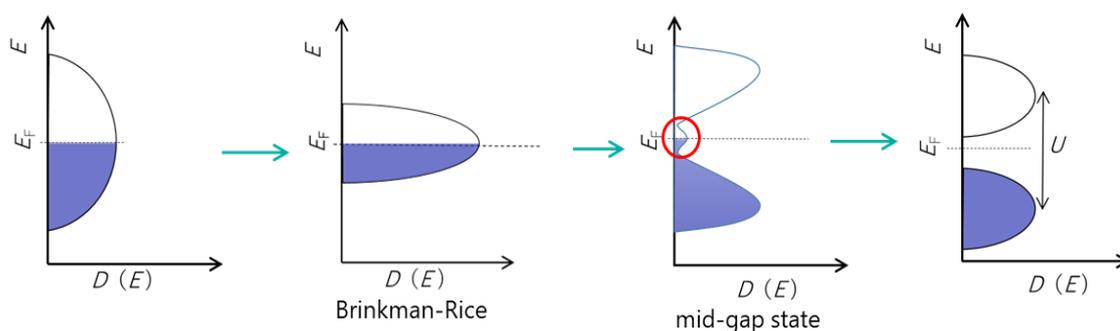


Fig.4.9 U/W の増加に伴うバンド描像の想定される変化を模式的に示した図。

d[3,3]体における超伝導相の成分は、開いたギャップの中間部分に位置する Mid-gap の状態の電子によって生じるバンド描像に由来する特徴と Mott-Hubbard 的特徴が共存した状況で形成されていると見る事が出来る。Mid-gap の状態は Kotliar らによって動的平均場の理論から導かれた描像と解釈する事が出来る^[14]。この状態の伝導バンドは非常に小さく、そのため磁気に対して不安定さを示して絶縁化する。磁気秩序を有する絶縁状態と超伝導状態のバランスがこの物質の低温における奇妙な磁気応答を導いていると考えている。

$\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ 、 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Ag}(\text{CN})_2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ などのバルク性超伝導体は相図中でフェルミ液体領域に位置すると考えられ、Brinkman-Rice の描像に基づく電子熱容量係数の増強^[13]が報告されている。物質が絶縁化する直前において Fermi 準位近傍に伝導バンドが保持すると主張した Brinkman-Rice の描像に基づく領域から Hubbard-gap の描像へのクロスオーバーは 2次元 Dimer-Mott 系の特異な性質であると考えられる。

また、ホール効果の測定結果について、同セットアップで測定した d[0,0]体での測定結果と比較を行った。ホール係数 R_H はキャリア数 n に比例する値であり、この値を比較することでキャリア数に関する直接の議論を行うことが出来る。

これらの比較には全て通常状態とみられる $T=13\text{ K}$ 付近の値を用いた。結果を Table.4.2 に示す。また、比較のために電子熱容量係数についても比較を行っている。

Table.4.2 κ -(d[3,3]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br におけるホール係数の相対的な変化。

$\mu_0 H / \text{T}$	$\gamma(\text{d}[3,3]) / \gamma(\text{d}[0,0])$	$R_H(\text{d}[3,3]) / R_H(\text{d}[0,0])$
4	0.086	0.2 ± 0.06
6	0.041	0.15 ± 0.03

両磁気において、d[3,3]体は d[0,0]体に比較して小さいホール係数 R_H を示した。しかし、この比は $\gamma(\text{d}[3,3]) / \gamma(\text{d}[0,0])$ と比較すると強い減衰を示さず、この領域における電子の有効質量 m^* は低下の傾向にある事を示唆している。この結果は有効質量の発散を予測する Brinkman-Rice の理論には反する。

ただし、この領域においては多くの電子が磁気によって局在化している事には留意する必要がある。4 T から 6 T へと磁場を増加させた時、電子熱容量係数は $\gamma=1.6 \pm 0.2 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ から $\gamma=0.9 \pm 0.4 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ へとおよそ半減している。これに対してキャリア数 n の減少はおよそ 25 %程度であり、絶縁化に伴って有効質量がさらに低下している事が考えられる。この場合、絶縁化が起きることなく電子熱容量係数の最大値 $\gamma=3.1 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ が得られた 1 T にはより大きなホール係数を示す事が予測されるが、低磁場では有意な信号を検出する事が不可能であった。実際に観測される信号は磁気に比例するためである。しかし信号の検出が不可能であった事から、Brinkman-Rice の提唱に置いて指摘されたようにこの領域における有効質量の増加が仮にあったとしても最大でバルク超伝導体の 1.5 倍程度であると言える。このため、絶縁化が進んだ領域においては発散的な挙動は示されないと考えている。

4-6 総括

部分重水素塩 κ -(d[3,3]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br について低温(0.7 ~ 3 K)で熱容量測定を行い、電子熱容量係数 γ ならびに格子熱容量係数 β を求め、その磁場依存性(0 ~ 6 T)について議論した。また高磁場である 4 T、6 T についてはホール効果の測定を行った。この物質は $H=1$ T の条件下で最大値 $\gamma=3.1$ mJ K⁻² mol⁻¹ を示した。 κ -(d[n,n]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br は重水素置換数 n の増加に対して系統的な γ の減少を示し、これは伝導相の体積分率の低下を反映している。また、 γ は伝導面に垂直な磁場の増加に対して大きく変化し、低磁場では超伝導の抑制に由来した増加を、高磁場では磁場誘起絶縁化を反映した減少を見せた。高磁場における絶縁化は既に報告されたものと一致している。

この挙動について、絶縁相に最も近い超伝導体である d[3,3]体は伝導バンドが分裂して gap が開きつつある間隙部分に小さな伝導バンドが生じているという Mid-gap 状態を示していると考えることが出来る。この伝導バンドは磁場に対して安定ではなく、故に物質は磁場誘起絶縁化という挙動を示すと考えている。

また、高磁場に置いて観測されたホール係数 R_H は γ と同様の減少の傾向を見せた。高磁場における有効質量 m^* は増幅の兆候を示さず、Brinkman-Rice の指摘する有効質量の発散的な挙動は起きていない事を示した。

4-7. 参考文献

1. F. Kagawa, K. Miyagawa and K. Kanoda, *Nat. Phys.* **5**, 880–884 (2009)
2. H. Taniguchi, A. Kawamoto and K. Kanoda, *Phys. Rev. B*, **59**, 8424-8427 (1999)
3. Y. Nakazawa, S. Imajo, Y. Matsumura, S. Yamashita and H. Akutsu, *Crystals*. **8** 143 (2018)
4. H. Taniguchi, K. Kanoda, and A. Kawamoto, *Phys. Rev. B* **67**, 014510 (2003)
5. T. Nishi, S. Kimura, T. Takahashi, H. Im, Y. Kwon, T. Ito, K. Miyagawa, H. Taniguchi, A. Kawamoto and K. Kanoda, *Phys. Rev. B*, **75**, 014525 (2007)
6. B. Andraka, C. S. Jee, J. S. Kim, G. R. Stewart, K. D. Carlson, H. H. Wang, A. V. S. Crouch, A. M. Kini, J. M. Williams, *Solid State Commun.* **79**, 57 (1991)
7. Y. Nakazawa, H. Taniguchi, A. Kawamoto and K. Kanoda, *Phys. Rev. B*, **61**, R16295 (2000)
8. K. Katayama, T. Nagai, H. Taniguchi, K. Satoh, N. Tajima, and R. Kato, *J. Low Temp. Phys.* **142**, 515 (2006).
9. S. Imajo, S. Yamashita, H. Akutsu and Y. Nakazawa, *Int J Mod Phys B*. **30**, 1642014 (2016)
10. S. Imajo, K. Kindo, Y. Nakazawa, *Phys. Rev. B* **103**, L060508 1-5 (2021)
11. M-S. Nam, C. Mézière, P. Batail, L. Zorina, S. Simonov and A. Ardavan, *Sci. Rep.* **3**, 3390 1-6 (2013)
12. J. B. Powell and H. McKenzie, *J. Phys. Condens. Matt.* **18**, R827-R866 (2006)
13. B. D. McWhan, P. J. Remeika, M. T. Rice, F. M. Brinkman, P. J. Maita and A. Menth, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 941 (1971)
14. G. Kotliar, E. Lange, and M. J. Rozenberg. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5180 (2000)

Chapter 5 κ -(d[n,n]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br (n=2,3)の超伝導状態

超伝導転移は対称性の変化を伴う相転移であり、熱容量には超伝導転移温度 T_c 付近でのピーク構造という形で影響を及ぼす。ピーク強度 ΔC_{ele} はその物質の超伝導の性質を議論する上で重要な値である。

本研究では κ -(d[n,n]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br (n=2,3) について、6 T 以下の面間磁場印加を伴って T_c 付近での熱容量測定を行った。磁場印加によって超伝導を抑制された状態の熱容量を差し引く事で ΔC_{ele} を求めたところ、d[2,2]体における超伝導電子対はバルク性の超伝導体である d[0,0]体よりも強い結合強度を持つ事が示された。一方 d[3,3]体の結合強度は d[0,0]体と異なっており、バルク性の低下に伴う新たな挙動を示した。

さらに、d[n,n]体 (n=2,3) の上部臨界磁場 H_{c2} について測定を行った。これらの部分重水素置換塩は超伝導相の低い体積分率にも関わらず、極めて高い H_{c2} を示した。この結果は熱容量測定結果と共に超伝導電子対の磁場に対する強固な結合を裏付けている。

5-1 超伝導転移に伴う熱容量の変化

超伝導は典型的な二次相転移現象の一つである。伝導相から超伝導相へと移行する際に電子の位相が揃い、自由度がなくなることによってゲージ対称性が破れる。秩序相へと転移するにあたって、この自由度の変化に伴い電子の熱容量は T_c 付近でピーク構造を形成する。

BCS 理論を拡張した α -Model において、このピーク強度ならびにピークの構造は電子熱容量係数 γ 、超伝導転移温度 T_c 、超伝導ギャップ Δ を大きく反映する事が知られている。これを受けて、電子熱容量の比熱の飛び ΔC_{el} を電子熱容量係数 γ と超伝導転移温度 T_c で規格化することが出来る。規格化された値 $\Delta C_{el}/\gamma T_c$ は超伝導電子対の結合強度について考察する上で重要な指標となる。

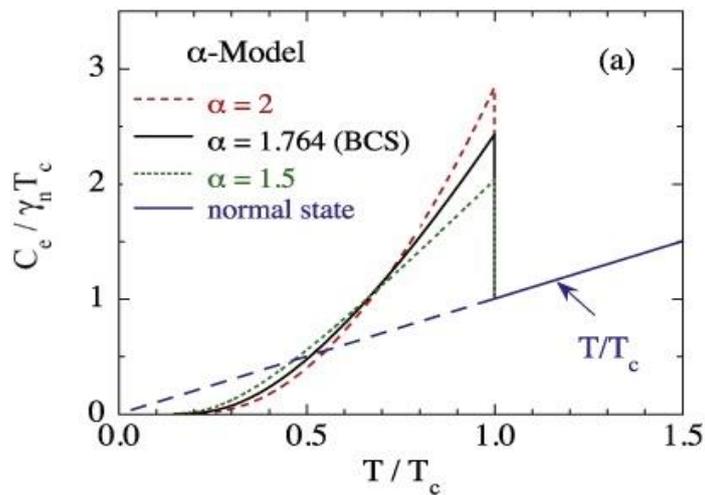


Fig.5.1 超伝導転移温度近辺での電子熱容量の温度依存性^[1]。

Fig5.1 は電子熱容量係数 γ と超伝導転移温度 T_c で規格化した値の温度依存性の図^[1] である。ここで、横軸についても温度 T を T_c で規格化している。実線のプロットは BCS 理論から予測される比熱の飛びの大きさである。BCS 理論の上では $\alpha \equiv \Delta(T=0)/k_B T_c = 1.764$ が物質に関わらず成立し、規格化された電子熱容量の跳びは常に $\Delta C_{el}/\gamma T_c = 1.426$ を満たす。この値は電子相関が極めて弱いという近似を用いて導かれた値であり、実際にはこれを満たさない物質も多い。 $\Delta C_{el}/\gamma T_c$ は物質によって異なり、この値は電子の相関の強さや超伝導ギャップの異方性を反映しているとされる。

κ -(BEDT-TTF)₂X 系において、相転移線への接近・超伝導転移温度の上昇に伴うピーク強度の増幅およびピーク形状の変化が報告されている。一例として、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ の圧力下での熱容量測定結果^[2]を Fig.5.2 に示す。加圧を伴っているため熱容量の絶対値を用いた議論は不可能だが、加圧によって U/W が減少し、相転移線から離れて T_c が低下する

につれ、超伝導転移によるピークは小さくなり、ブロード化している事がわかる。ここで、横軸は温度 T を T_c で規格化したものである。

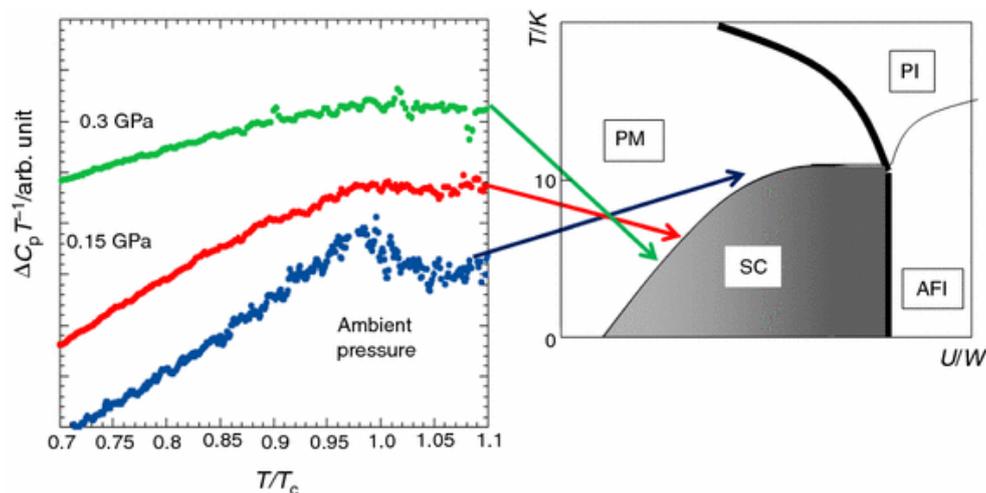


Fig.5.2 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ の圧力下における熱容量の温度依存性^[2]。

複数の κ -(BEDT-TTF)₂X 群物質についての熱容量測定が行われ、ピーク強度の絶対値に関する議論が行われている。この物質群に関するピーク形状と強度の系統的变化をまとめたもの^[3]を Fig.5.3 に示す。異なる物質を用いた上でも κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ に見られる傾向は一致しており、ピーク強度の変化が見られている。

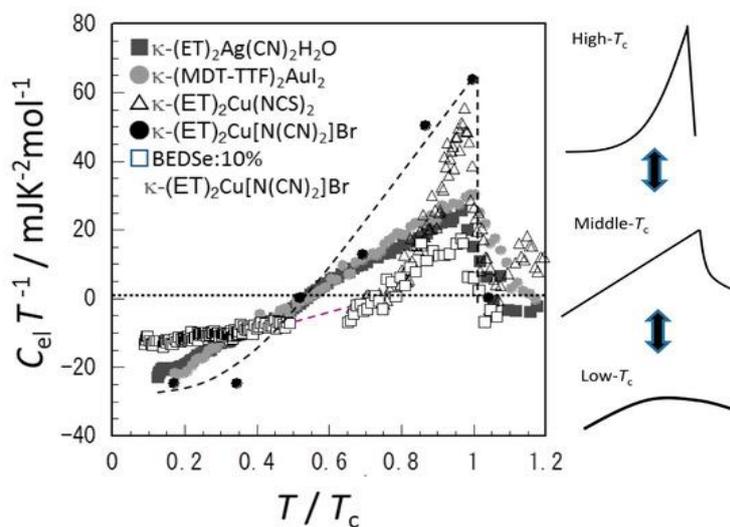


Fig.5.3 超伝導転移温度近辺における κ -(BEDT-TTF)₂X 塩の電子熱容量の温度依存性。

この図中に示されたいくつかの物質について、 T_c と電子熱容量係数 γ で規格化してプロットしたものを Fig.5.4 に示す。

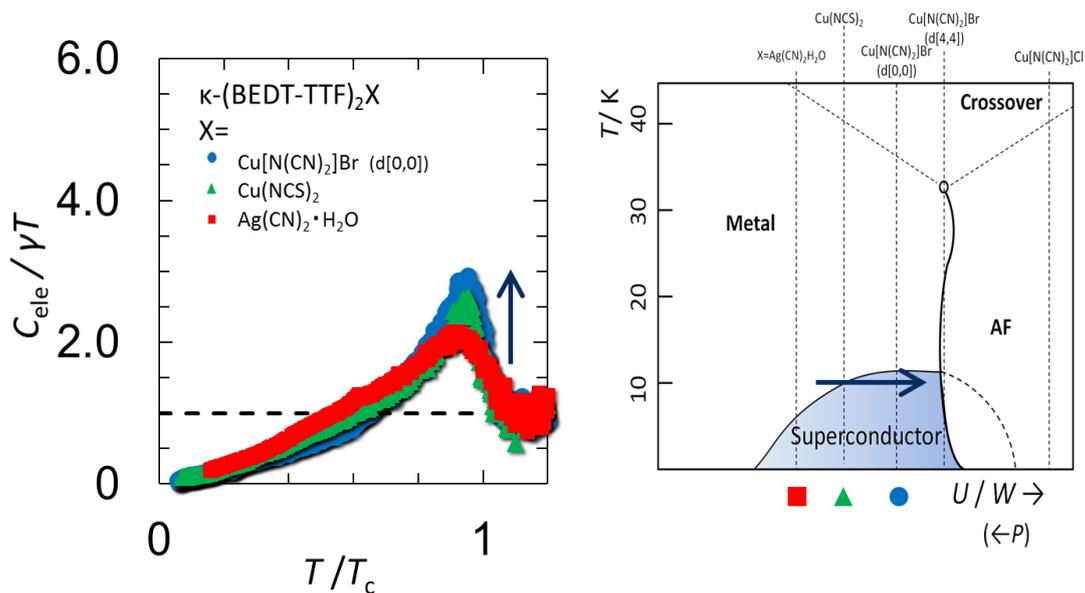


Fig.5.4 超伝導転移温度近辺における κ -(BEDT-TTF)₂X 塩の電子熱容量が与える熱異常と各塩の相図中での位置付け。

横軸は規格化した温度 T/T_c 、縦軸は $(\Delta C_{\text{ele}}/\gamma T)+1$ である。ここでは T_c 以上での電子熱容量と、ピーク形成後の電子熱容量が 0 に収束することを示すため縦軸に +1 を与えている。また、右に κ -(BEDT-TTF)₂X 系の相図を示した。相図の下部に各塩のマーカーを示している。超伝導転移温度が上昇している領域において、ピーク強度の増幅は単に電子熱容量係数や超伝導転移温度が上昇したことだけに由来するのではなく、電子相関の強さが上昇していることも示しているという事が明らかになる。

これまでの熱容量の研究では相境界線への接近と T_c の上昇が同時に起きる領域について測定と議論がなされてきた。部分重水素置換塩 κ -(d[n,n]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br は母物質よりも高い U/W と飽和した T_c を併せ持つ物質である。この物質の超伝導転移によるピークは伝導相のバルク性の喪失により小さいものとなるためあまり議論されて来なかった。この領域における超伝導電子対がどのような挙動を示すのかはこの物質群における超伝導の性質と発現機構を考える上で興味深い問題である。

超伝導電子の結合について議論する上で、上部臨界磁場 H_{c2} もまた重要な値である。磁場印加による超伝導電子対の破壊について議論する上で、2 種類の重要な効果がある。軌道効果^[4]と、パウリ常磁性効果^[5]である。多くの(BEDT-TTF)₂X 系超伝導において、その擬二次元的電子構造から軌道効果は強い異方性を持つ。これに対してパウリ常磁性効果は比較的等方的に働く事が知られている。伝導面に対して平行に磁場を印加した場合、軌道効果の寄与

は極めて小さく、 H_{C2} はパウリ常磁性効果によって支配される。このため、面並行の上部臨界磁場 $H_{C2\parallel}$ を求めることでパウリ常磁性効果について論ずることが出来る。パウリ常磁性効果は Zeeman 分裂と関連した値であり、超伝導ギャップ Δ について議論する上で重要である。弱結合極限とも言える BCS 超伝導では、

$$\frac{H_{C2}}{T_c} = \frac{\Delta(T=0)}{\sqrt{2}\mu_B} = 1.84 \text{ K T}^{-1} \quad (5.1)$$

が理論上導かれる^[6-7]。強結合を示す超伝導では Δ はより高い値を示し、 H_{C2}/T_c もまたより高い値を示す。 H_{C2}/T_c は $\Delta C_{\text{ele}}/\gamma T_c$ と共に超伝導電子対の結合強度について考察する上で重要な指標となる値である。

本研究では相図中で絶縁相に近い領域に位置した物質である d[2,2]体ならびに d[3,3]体について、 T_c 付近での熱容量測定を行った。また、磁気を伴う電気伝導度測定を行い、上部臨界磁場について測定を行った。この物質群は重水素置換をされない母物質とほぼ等しい T_c を持つが、バルク性を喪失しており、より低い電子熱容量係数 γ を持つ事が知られている物質である。本節ではこれらの測定結果について述べ、伝導相における自由電子が数を減らしながらどのように結合しているのかについて論じる。

5-2 実験

連続的に熱容量の温度依存性を追跡するため、緩和法ならびにロングリラクゼーション法を用いて κ -(d[n,n]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br ($n=2,3$) の熱容量測定を行った。これらの測定方法については2章で述べたとおりである。d[2,2]体については0.4905 mg の、d[3,3]体については1.4826 mg の単結晶を測定に用いている。d[3,3]体については特に熱容量の変化が小さい事が予測されたため、試料の中で最も大きな結晶を測定に用いている。

これらの測定は徐冷(0.1 K/min)した上で伝導面に対して垂直な磁場(0~6 T)を印加して行った。超伝導を抑制した通常状態の熱容量を差し引くため、6 T 下で得られたデータをフィッティングしたものを通常状態として扱っている。

超伝導転移を完全に抑制するためにはより高い磁場が必要である事が予測されるが、6 T においても超伝導転移の大半は抑制できると考えた事、またそれ以上の磁場印加によって温度測定における誤差が大きくなってしまいう事から 6 T の磁場を用いて超伝導を抑制している。

さらに、d[2,2]体および d[3,3]体について磁気掃引下における電気伝導測定を行い、上部臨界磁場 H_{C2} について調べた。電気伝導度については冷却速度依存性がある事が予測されるため、0.1 K/min から 100 K/min まで冷却速度を変化させた上で測定を行っている。

5-3 結果

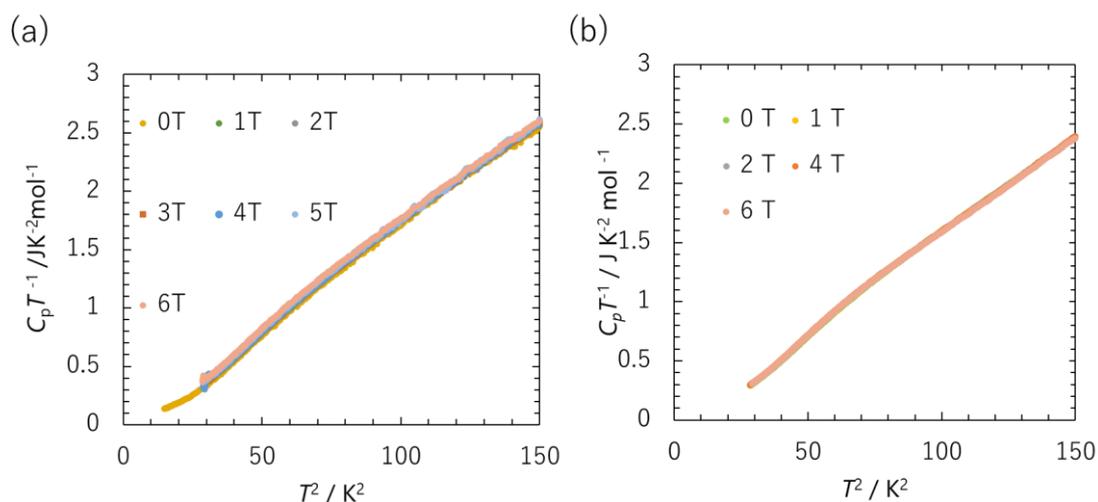


Fig.5.5 (a) κ -(d[2,2]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br (b) κ -(d[3,3]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の定圧熱容量の温度依存。 C_p/T vs. T^2 によるプロット。

最初に、Fig.5.5(a)(b)に全温度域における κ -(d[n,n]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br ($n=2,3$)の熱容量測定結果を示す。(a)は d[2,2]体、(b)は d[3,3]体の熱容量であり、いずれも C_p/T vs. T^2 でプロットしている。これらの挙動はいずれも Debye 則によく従う。ただし、Long-Relaxation 法を用いた測定を行っているため測定温度域の両端では 2 %程度の誤差が生じている事には留意が必要である。d[2,2]体においては超伝導の抑制に伴う γ の回復がこのプロットにおいても見られるが、d[3,3]体における γ の変化は極めて小さいためこのプロットでは磁場に対して変化を見て取る事は不可能である。

続いて、d[0,0]体、d[2,2]体、d[3,3]体の 0 T における測定結果をまとめて C_p/T^3 vs. T プロットで表示したものを Fig.5.6 に示す。データの差し引きを行う以前の状態においても、d[0,0]体ならびに d[2,2]体については超伝導転移に伴う小さなピークの現れを見ることが出来る。さらに、この温度域では部分重水素置換塩の熱容量が母物質に比べて全体的に高い事がわかる。この格子熱容量の挙動については第 6 章で述べる。

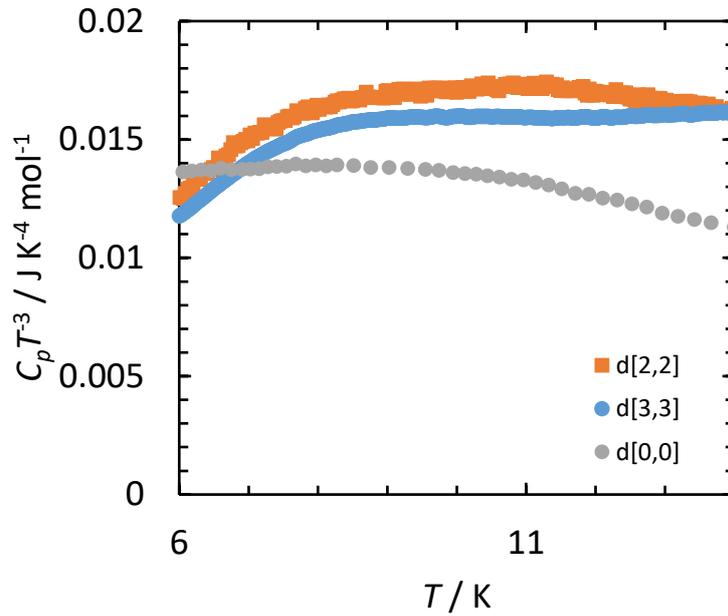


Fig.5.6 κ -(d[n,n]-BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br ($n=0,2,3$)の $H=0$ Tにおける定圧熱容量の温度依存性。 C_p/T^3 vs. T^2 によるプロット。

これらの塩が示す $T_c=10$ K 付近での超伝導転移に伴う熱容量のピークは、バックグラウンドである格子の熱容量の寄与が大きいため、差し引きを行わずにピークの位置や大きさを決定することは困難である。そのため超伝導転移の寄与を求めるために6Tのデータを用いて差し引きを行った。

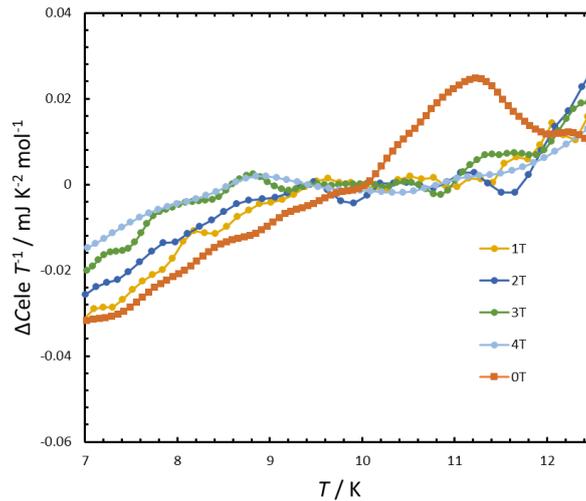


Fig.5.7 d[2,2]体における $\Delta C_{\text{ele}}=C_p(H,T)-C_p(0\text{ T},T)$ の温度依存性。 C_{ele}/T vs. T によるプロット。

まず、d[2,2]体のデータについて、 $\Delta C_{\text{ele}}/T$ vs. T プロットを行ったものを Fig.5.7 に示した。0 T においては明確な超伝導転移によるピークを確認することが出来る。 $\Delta C_{\text{ele}}/T_e(0 \text{ T}-6 \text{ T})$ の最大値は $21 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ であり、この時の ΔC_{ele} は $231 \text{ mJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。磁場印加によってピークは急速に抑制され、低温での熱容量は γ の回復を反映して上昇する。磁気印加状態でのピーク強度の議論は困難であるが、超伝導ピークの位置は磁場の印加に応じて低温に移行している。

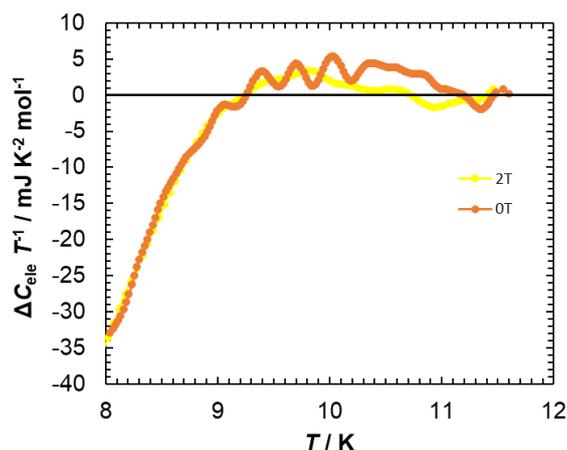


Fig.5.8 d[3,3]体における $\Delta C_{\text{ele}} = C_p(H, T) - C_p(0 \text{ T}, T)$ の温度依存性。

続いて、d[3,3]体のデータについて、 $\Delta C_{\text{ele}}/T$ vs. T プロットを行ったものを Fig.5.8 に示した。 ΔC_{ele} の絶対値が極めて小さいためノイズの影響を大きく受けているが、 $\Delta C_{\text{ele}}/T$ の最大値はおよそ $5 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ 程度と見積もる事が可能である。また、磁気によりこのピーク構造は低温へとシフトし、よりブロードになっている。2 T 以上の磁場を印加した状態では、電子熱容量に有意な差はみられなかった。

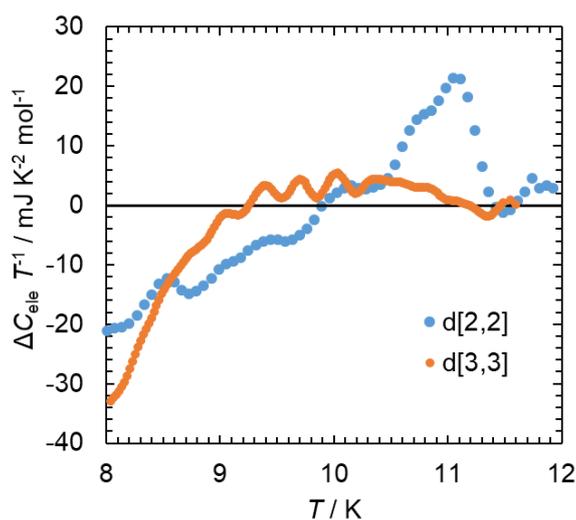


Fig.5.9 d[2,2]体および d[3,3]体における ΔC_{ele} の温度依存性。 C_{ele}/T vs. T によるプロット。

d[2,2]体および d[3,3]体について比較するため、両者の 0 T における $\Delta C_{\text{ele}}/T$ vs. T プロットを Fig.5.9 に示した。d[2,2]体に比べると、より絶縁相に近く低い電子熱容量係数を持つ d[3,3]体においてはピークが小さくブロードになっている。

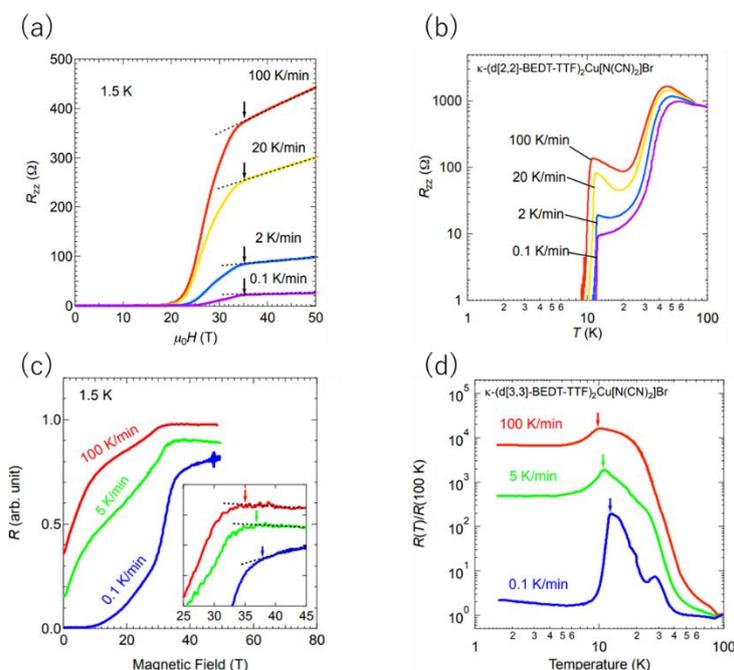


Fig.5.10 d[2,2]体および d[3,3]体における電気伝導度測定結果。等温 ($T=1.5$ K)での磁気依存性ならびに磁場を印加していない状態での温度依存性をそれぞれ表示している。

最後に磁気抵抗の測定結果について述べる。Fig.5.10(a)(b)に d[2,2]体の、(c)(d)に d[3,3]体の電気伝導度測定結果を示した。(a)(c)は等温での磁気依存性(R vs. H)、(b)(d)は等磁場での温度依存性(R vs. T)をそれぞれに示している。ここで d[3,3]体の測定結果は相対的なものであるが、 T_c ならびに上部臨界磁場 H_{c2} について議論する上では充分であると考えている。d[3,3]体の H_{c2} は明確な冷却速度依存性を示すのに対し、d[2,2]体はほぼ冷却速度依存性を示さなかった。

5-5 考察

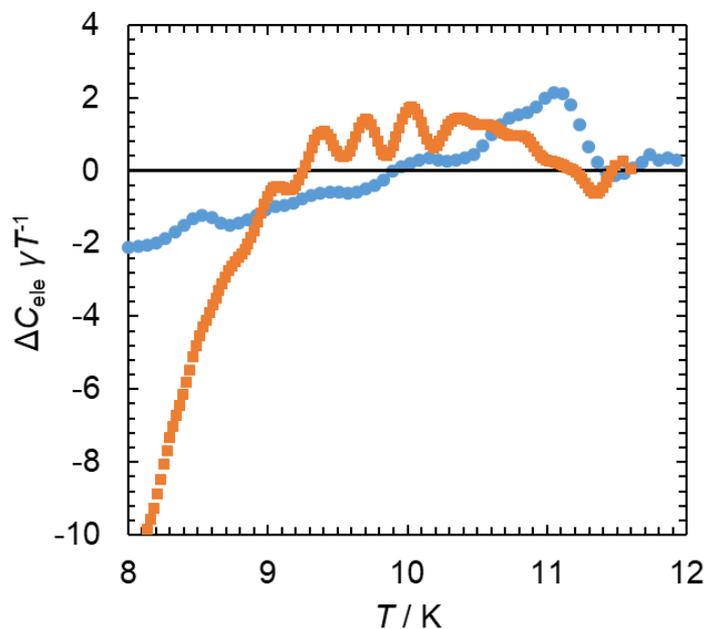


Fig.5.11 κ -(d[n,n]-BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br ($n=2,3$)の超伝導転移による熱容量のピークの規格化表示。

κ -(d[n,n]-BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br ($n=2,3$)について、超伝導転移付近での熱容量のピークを電子熱容量係数 γ で規格化したものを Fig.5.11 に示す。用いたプロットは $\Delta C_{\text{ele}}/\gamma T$ vs. T である。規格化されたピーク強度は $\Delta C_{\text{ele}}/\gamma T_C$ は d[2,2]体が 2.12、d[3,3]体で 1.2 ± 0.3 である。重水素化されない塩 d[0,0]体においては $\Delta C_{\text{ele}}/\gamma T_C = 1.93$ が得られている。重水素置換数の増加は超伝導電子対の結合強度を一時的に増加させ、その後低下させている。d[3,3]体においては低温で著しい低下が見られるが、これは規格化に用いられた γ が小さいため測定域の両端に現れる測定誤差が相対的に大きく表示されたものである。

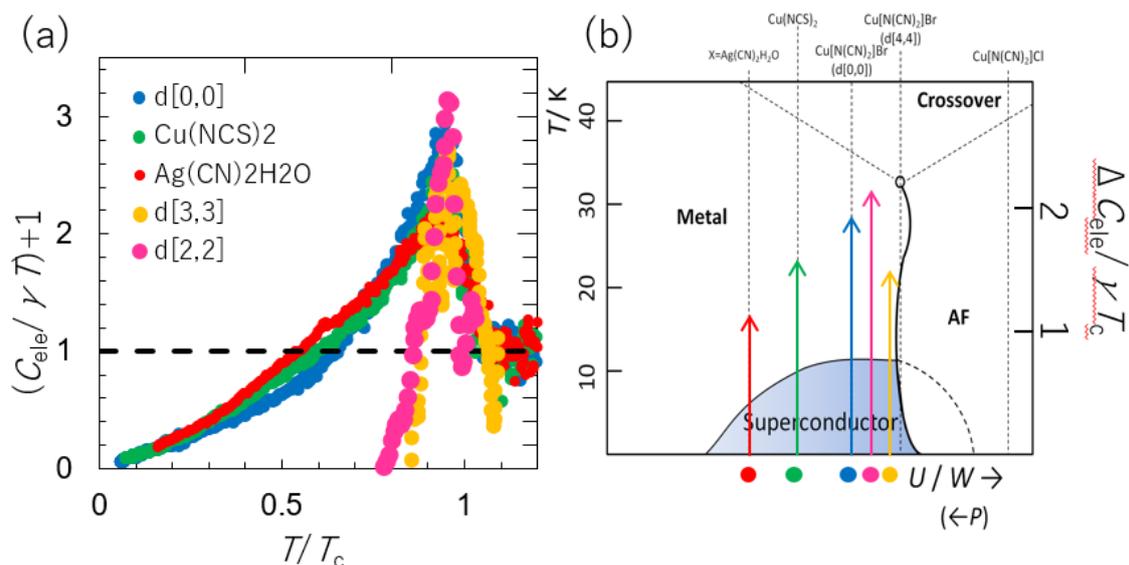


Fig.5.12 (a)部分重水素置換塩ならびに κ -(BEDT-TTF)₂X における超伝導転移による熱容量ピークの規格化表示。(b)各物質の相図中での位置と $\Delta C_{\text{ele}}/\gamma T_c$ 。

続いて、Fig.5.12(a)に他の κ -(BEDT-TTF)₂X 塩のデータとあわせたプロットを表示する。ここで、横軸として規格化された温度 T/T_c を用いている。さらに、Fig.5.12(b)に相図上での物質の位置と $\Delta C_{\text{ele}}/\gamma T_c$ を示した。超伝導相では U/W が上昇するにつれ、結合強度は増強する。しかし、バルク性を喪失した d[3,3]体において結合強度は減衰して κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ ($T_c=9.2$ K)と同程度に留まる。最大値を迎える位置は異なっているが、この増強と減衰の挙動は γ にも見られる挙動である。ここで、d[3,3]体の規格化には第4章で導いた $\gamma=3.1$ mJ K⁻² mol⁻¹ ($H=1$ T) を用いている。この値は超伝導の抑制と磁場誘起絶縁化という2つの機構が発現した上での値であり、実際の通常状態より小さい可能性がある。ただし、実際に規格化で用いるべき電子熱容量係数がさらに大きかった場合であっても、規格化されたピーク強度はさらに小さいものとなるため、d[3,3]体においては電子間結合強度が減衰するという傾向は否定されない。

続いて、電気伝導度測定について議論する。測定された電気伝導度は冷却速度に大きく依存するため、まず BEDT-TTF 塩における冷却速度の変化が物性にもたらす影響について述べる。

結晶中の BEDT-TTF 分子の末端エチレン基の振動モードは 70~80 K のガラス転移点で凍結する。この温度域を通過する際の冷却速度は低温物性に影響を与え、急冷によって disorder を導入することが出来る^[8]。電気伝導度などの輸送に関する物理量は特にこの冷却速度の影響を受けやすい事が知られる。また、エチレン末端基のランダムさはドナー分子のパッキングに影響を与え、実効的な U/W を減少させる^[9]。

急冷効果は相境界近傍に位置する部分重水素置換塩において顕著である。特に κ -(d[3,3]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br について、急冷された試料における超伝導体積分率は大きく低下する事が磁化率測定によって明らかにされている^[10]。

超伝導転移温度 T_C は冷却速度の上昇に伴いわずかに減少する。この現象は d[0,0]体においても報告されている事象である^[11]。一方で、d[2,2]体と d[3,3]体の上部臨界磁場 H_{C2} は異なる応答を示す。d[3,3]体では元のバルク性が低いため、disorder の効果が強く表れていると考えている。

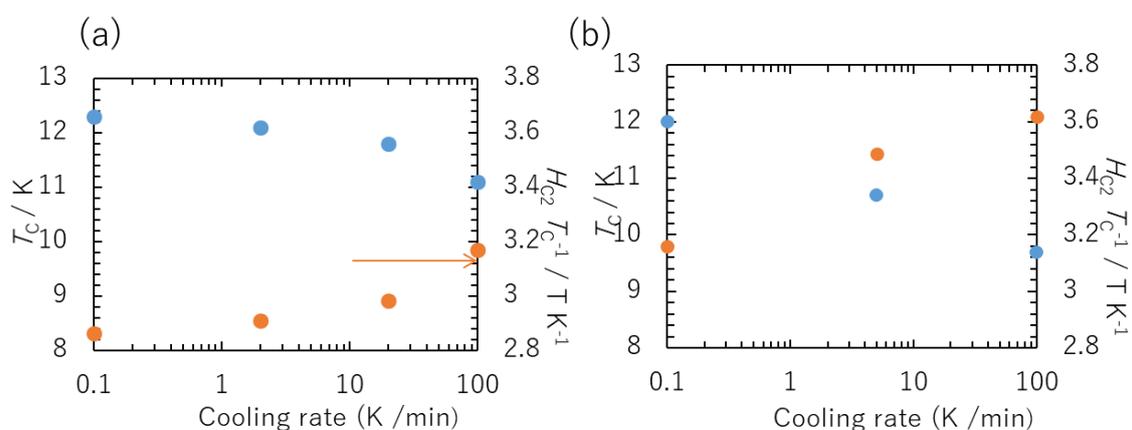


Fig.5.13 (a)d[2,2]体(b)d[3,3]体における T_C と H_{C2}/T_C の冷却速度依存性。

Fig.5.13 に冷却速度の変化に対する T_C および H_{C2}/T_C の変化を示した。 H_{C2} の減少よりも T_C の低下のほうが大きいため、冷却速度が上昇するにつれ H_{C2}/T_C は上昇する。この効果については2つの機構が考えられる。1つは急冷による負圧効果により物質の電子状態が絶縁相へと接近し、その過程で電子相関が増加しているというものである。この考え方は κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ よりも κ -(d[0,0]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br、そして d[0,0]体よりも d[2,2]体の方がより高い $\Delta C_{el}/\gamma T_C$ を示すことから裏付けられる。

もう1つの機構は disorder の寄与によるものである。一般的に、不純物の導入などによる秩序性の低下は T_C 、 H_{C2} 、超伝導ギャップ Δ や体積分率の低下を招く。実際に重水素置換塩においても、冷却速度の上昇に伴い T_C と H_{C2} は低下する。しかし H_{C2} の低下は T_C と比較して小さいため、相対的に H_{C2}/T_C が上昇する。このような挙動は CeCoIn₅ の薄膜化においても報告されている^[12]。 κ -(BEDT-TTF)₂X 塩は分離積層型の構造に由来した擬二次元性の電子構造を持つ物質である。急冷による disorder の導入により三次元性の秩序の結合が阻害される事で T_C の減少が H_{C2} より大きく生じているという描像も考えられる。この挙動は超伝導の低次元性がもたらす電子物性の特性とみることもできる。

$\Delta C_{\text{ele}} / \gamma T_C$ ならびに H_{C2} / T_C はいずれも超伝導電子対の結合強度を示す指標となる値である。しかし、部分重水素置換塩においてこの挙動は逆となり、前者では $d[2,2]$ 体 $>d[3,3]$ 体、後者については $d[2,2]$ 体 $<d[3,3]$ 体となる。この挙動については $d[3,3]$ 体における超伝導相の体積分率の低さが大きな要因となっていると考えている。

熱容量は物質の全ての自由度の影響を受ける物理量であり、超伝導相と絶縁相の両方の寄与を観測することが出来る値である。よって、非常に体積分率が低下した状態の超伝導相の影響は極めて小さいものとなる。一方で、電気伝導度測定では非常に体積分率の低い超伝導相であっても、経路としての接続があれば検出する事が可能である。

この2つの測定結果を踏まえると以下のような挙動を想定する事が出来る。磁場印加を受けない状態において、 $d[3,3]$ 体の超伝導電子対の多くは強い電子結合を持たないと考えられる。このため熱容量において大きい ΔC_{ele} は検出されない。対して電気伝導度測定では、熱容量測定では検出できない程に非常に細い経路が繋がった状態の超伝導相が、特に磁気下においては絶縁相と共存しながら存続しており、 T_C に対して非常に高い H_{C2} をもたらしたと考えている。

一方で $d[2,2]$ 体は電子熱容量係数が低下しているにも関わらず、熱容量測定、電気伝導度測定の両者において非常に強い電子間結合を示した。これについては量子臨界点の影響や局在化した電子の反強磁性相揺らぎによる影響などの理由が考えられ、相境界における興味深い物性の発現を観測出来たと考えている。

5-6 総括

本研究では κ -(d[n,n]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br (n=2,3) について、 T_c 付近での熱容量測定ならびに磁場印加を伴う電気伝導度測定を行った。これらの結果から超伝導電子対結合強度の指標となる $\Delta C_{\text{ele}}/\gamma T_c$ ならびに H_{c2}/T_c を求めた。d[2,2]体における超伝導電子対はバルク性の超伝導体である d[0,0]体よりも強い結合強度を示した。一方、d[3,3]体では非常に高い H_{c2}/T_c と抑制された $\Delta C_{\text{ele}}/\gamma T_c$ を示した。重水素置換数の増加に応じた挙動の変化は相境界近傍での特異な電子物性を反映していると考えられる。

5-7 参考文献

1. D. C. Johnston, *Supercond. Sci. Technol.* **26**, 115011 (2013)
2. Y. Muraoka, S. Imajo, S. Yamashita, H. Akutsu, Y. Nakazawa, *J. Therm. Anal. Calorim.* **123**, 1891–1897 (2016)
3. Y. Nakazawa, S. Imajo, Y. Matsumura, S. Yamashita and H. Akutsu, *Crystals.* **8**, 143 (2018)
4. A. A. Abrikosov, *Fundamentals of Theory of Metals* (Elsevier Science, Amsterdam, 1988)
5. A. M. Clogston, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 266 (1962)
6. B. S. Chandrasekhar, *Appl. Phys. Lett.* **1**, 7 (1962)
7. A. M. Clogston, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 266 (1962)
8. J. Müller, M. Lang, F. Steglich, J. A. Schlueter, A. M. Kini and T. Sasaki, *Phys. Rev. B*, **5**, 144521 (2002)
9. J. Müller, B. Hartmann, T. Sasaki, *Philos. Mag.* **97**, 3477 (2017)
10. H. Taniguchi, A. Kawamoto, and K. Kanoda, *Phys. Rev. B* **59**, 8424 (1999)
11. O. J. Taylor, A. Carrington and J. A. Schlueter. *Phys. Rev. B* **77**, 060503(R) (2008)
12. Y. Mizukami, H. Shiishido, T. Shibauchi, M. Shimozawa, S. Yasumoto, D. Watanabe, M. Yamashita, H. Ikeda, T. Terashima, H. Kontani and Y. Matsuda. *Nat. Phys.* **7**, 849 (2011)

Chapter 6 κ -(d[n,n]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br (n=0,2,3,4)の格子の挙動

κ -(BEDT-TTF)₂X は分子性導体であるため、無機金属間化合物と比較すると柔らかい格子を持つ。この系は格子が柔らかい事に起因して格子自由度が他の自由度と関連し、多彩な電子物性を発現させる上で大きな役割を果たすとみられる。Mott-Hubbard 系のような二次元強相関物質の中では、フォノンの特定のモードを介した電子-格子相互作用の兆候はみられないが、Mott 境界の臨界性に関係した異常な格子の変化も報告されている。その起源について知ることは重要である。このような系を理解する上では特に、全ての自由度の情報を得ることが出来る熱容量測定は重要である。

本研究では超音波ならびに高温熱容量の測定を行い、格子のエントロピーについて議論した。超音波の音速は相転移線近傍で非常に大きく低下しており、格子の乱れを示唆している。また、相転移線近傍に位置する d[2,2]体および d[3,3]体は母物質と比較すると高い熱容量を示した。この事は、相転移線近傍での格子のエントロピーが大きくなっている事を示唆している。

6-1 電子相転移に伴う格子挙動

κ -(BEDT-TTF)₂X は分子性導体であるため、合金やセラミックなどの無機金属間化合物と比較すると柔らかい格子を持つ。ここで、柔らかい格子を持つということは、格子振動による励起が低エネルギーでも大きい事を意味する。このような系では格子自由度が他の自由度と相関し、多彩な電子物性を発現させる上で大きな役割を果たすとみられる。具体的なフォノンの寄与としては、電子-フォノン相互作用や熱膨張などの体積変化による電子系への圧力高価として現れる。一般には低エネルギーの電子状態は格子の影響を受けにくい、分子性化合物の場合にはパイエルス転移やスピンパイエルス転移など特異なフォノンモードが電子系とカップルすることで大きなソフト化を起こすことが知られている。

以下に、 κ -(BEDT-TTF)₂X 系において既に報告されている格子の挙動^[1]の一例を紹介する。

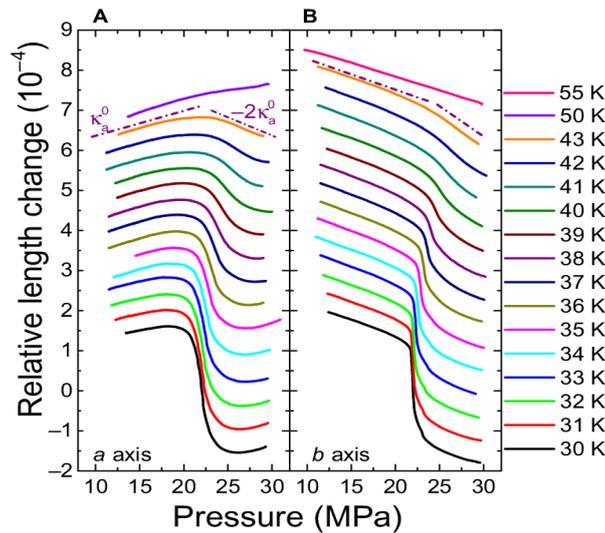


Fig.6.1 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl の相対長変化^[2]。

Fig.6.1 に κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl の加圧に伴う相対長変化^[2]を示す。特に $T < 36.5$ K の低温において、相対長は劇的に変化する。この変化点の温度依存性は Mott 一次相転移線の位置を反映しており、Fig.6.2 に示す p - T 相図のように理解されている。ここで、図中の臨界点の位置は $(T_c, p_c) = (36.5 \pm 0.5 \text{ K}, 23.4 \pm 0.2 \text{ MPa})$ 図中で赤い四角によって示されている箇所が各温度において dL/dp が最小値をとる圧力の箇所である。この位置は一時相転移線が途切れる臨界点より高温では、相転移線の延長線に位置する Widom Line との一致を示す。また、相図上の青い四角は各圧力下における熱膨張率 $\alpha = L^{-1}(dL/dT)$ が最大値をとる温度を示している。熱膨張率は一時相転移線の存在する $T < 36.5$ K では dL/dp と同様の挙動を示す。しかし、 $T > 36.5$ K では dL/dp とは異なり、超臨界領域の下端である Crossover line とよく一致したふるまいを示す。

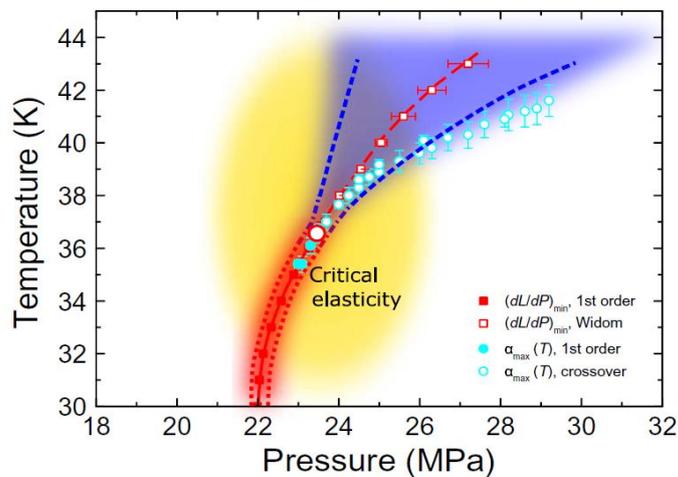


Fig.6.2 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl の格子挙動に着目した p - T 相図^[2]。

このような電子相の変化に伴う格子の変化は κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl だけではなく、完全に重水素化された塩 κ -(d[4,4]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br においても臨界点付近での熱膨張のピーク構造が報告されている^[3]。

格子の挙動を追跡する上では、超音波による音速の測定も重要な手段である。Fig.6.3 にヘリウムガスによる圧力制御下での超音波(32 MHz)の音速相対変化 $\Delta V/V$ の温度依存性^[4]を示す。

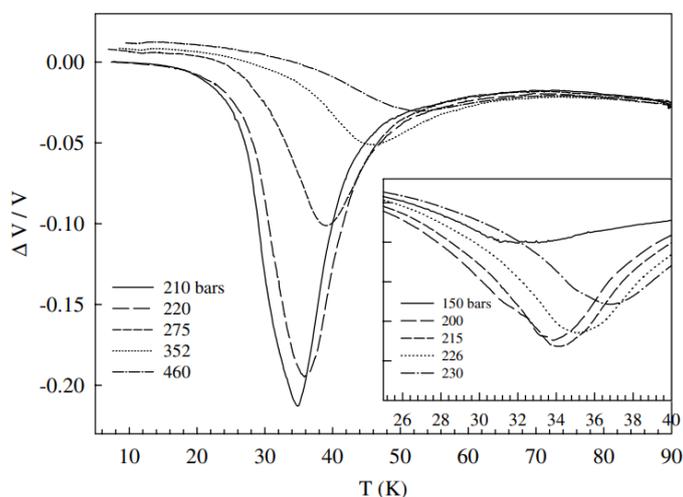


Fig.6.3 加圧状態での κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl の音速相対変化 $\Delta V/V$ ^[4]。

加圧下の κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl は 30~50 K の温度領域で大きな落ち込みを見せる。音速の低下は格子に乱れが生じ、ソフトニングが起きている事を示す。この落ち込みは 21 MPa (210 bar) で最大値 (< -20%) を示し、さらなる圧力の上昇によって抑制される。また、ピークを示す温度は圧力の上昇につれて上昇している。21 MPa より定圧では、音速が最低値を示す温度はさらに低温へと移動する。しかし、21 MPa から圧力が遠ざかるにつれ、低下の度合いは抑制される。

最も大きい dip 構造が検出された位置は $(T, p) = (34 \text{ K}, 21 \text{ MPa})$ であり、これは相対長変化の測定などで報告された臨界点の近くに位置する。この事から、音速の顕著な落ち込みは臨界点付近での格子のソフトニングを反映したものと考えている。

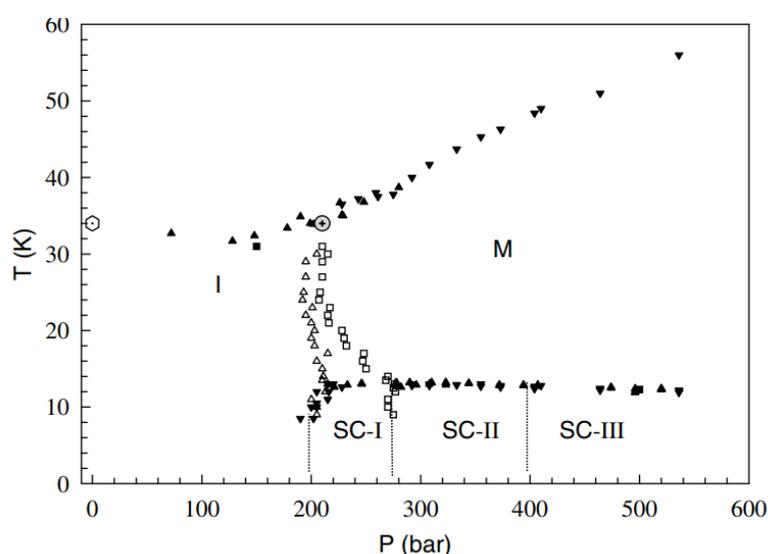


Fig.6.4 音速測定によって描かれた κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl の p - T 相図^[4]。

Fig.6.4 に定圧条件および定温条件で検出された音速のアノマリーを p - T 相図に纏めたものを示した。Fig.6.3 に示した 30~50 K の格子以上は上部の Crossover line に位置している。また、超音波測定は超伝導転移ならびに Mott 一次相転移を検出することが可能である。ここで、超伝導転移は定圧条件による温度掃引、Mott 一次相転移は定温条件による圧力掃引によって検出されたものである。

最後に、相図上のエントロピーに関する議論について述べる。Fig.6.5 に電気伝導度測定によって描かれた κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl の p - T 相図^[5]を再掲する。図中に示されたように相転移線は湾曲している。この曲率について、第 1 章で述べたようにクラペイロンの式を用いて解析することが可能である。Fig.6.6 に相転移線の曲線から求められたエントロピー変化の温度依存性^[6]を示した。ここで、相転移に伴うエントロピー変化は最も大きく見積もった状態で $400 \text{ mJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 程度である。

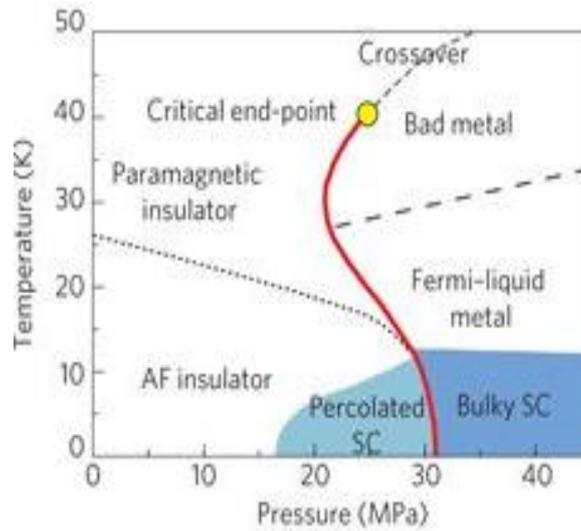


Fig.6.5 電気伝導度測定によって描かれた κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl の p - T 相図^[5]。

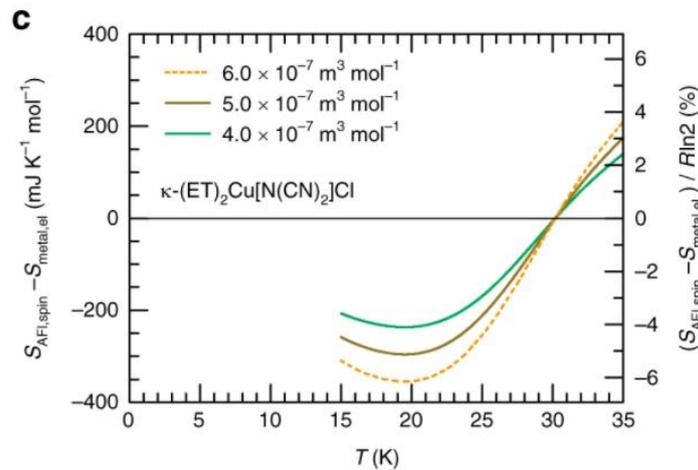


Fig.6.6 Fig.6.5 に示された相図中の相転移線から得られたエントロピー変化^[6]。

ここで検出されたエントロピー変化は電子相の変化によるものであり、相境界線に極めて近い領域での変化のみを捉えたものである。このため、相転移線近傍での格子の乱れや量子臨界点の影響が相図上で広く影響を及ぼしていたとしても、これを捉えることは不可能である。

電子物性の発現には格子の自由度が重要な役割を果たしていると考えられており、特に有機伝導体における格子の挙動は興味深い問題である。本節では部分重水素置換塩の超音波および熱容量測定を行い、相境界線近傍での格子の挙動について追跡した。

6-2 実験

格子結晶の挙動を観測するため、超音波測定ならびに広い温度領域における熱容量測定を行った。結晶中の音速測定は、 κ -(d[n,n] BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br ($n=2,3$)のブロック型結晶の単結晶試料に対して行った。測定には周波数 30.5 MHz の縦波超音波によって測定された。超音波の発生および検出は結晶の側面に取り付けられた LiNbO₃ 圧電振動子 (厚さ 100 μm) により行った。実験の詳細は Ref.7 に記載されているものと同様である。

また、 κ -(d[n,n]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br ($n=2,3,4$)における熱容量を緩和法によって測定した。d[2,2]体、d[3,3]体、d[4,4]体の測定にはそれぞれ 1.2318 mg、2.7831 mg、1.3127 mg の結晶を用いた。ここで、これまでに説明したセットアップでの熱容量測定に加え、高温での厳密な熱容量測定を行うために高温用のセルを用いた緩和法測定を行った。この高温用セルでは 2-100 K の温度域を厳密に温度校正した cernox チップを用いている。

6-3 結果

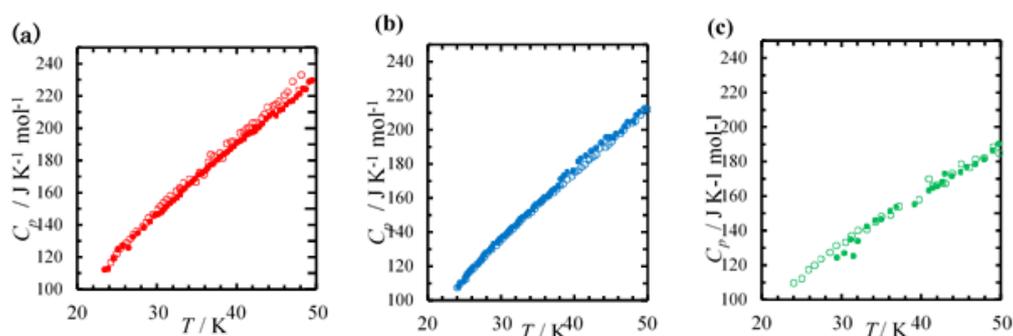


Fig.6.7 κ -(d[n,n]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br (n=2,3,4)の 20-30K での熱容量^[8]。

Fig.6.7 に部分重水素化した塩 κ -(d[n,n]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br (n=2,3,4)の 20-30K での熱容量の測定結果^[8] を示す。それぞれの試料に対して急冷・徐冷条件における熱容量も同時にプロットしている。重水素化が進んだ d[3,3]体・d[4,4]体の塩において、急冷、徐冷の間で大きな変化は見られていない。この結果は部分重水素体の熱容量の全体の傾向を捉えた定性的なものである。この測定に用いた温度計は、低温領域の温度計である RuOx を高温までキャリブレーションして用いているものであり、絶対値・相対値の感度は十分ではない。しかし、部分重水素置換塩の特徴的な性質である、混晶化によって 20-40K 付近の熱容量の上昇が大きくなり、ガラス様の熱容量の振る舞いが存在する傾向を定性的に捉えたデータであると言える。

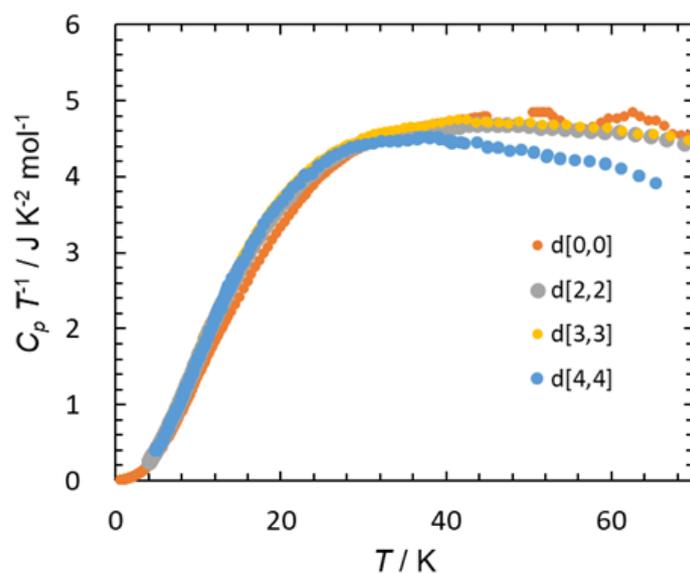


Fig.6.8 κ -(d[n,n]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br (n=0,2,3,4)の 70 K 以下での熱容量。

エントロピーの定量的議論を行うため、高温用に温度較正した cernox 温度計を用いて $d[n,n]$ 体($n=0,2,3,4$)の熱容量測定を行った。結果を Fig.6.8 に示した。40 K 以下の温度領域において、重水素置換塩では母物質より高い熱容量を示す。しかし、それより高温では $d[0,0]$ 体、 $d[2,2]$ 体ならびに $d[3,3]$ 体の熱容量はほぼ同じ挙動を示す。

さらに、比較のために $d[0,0]$ 体における室温までの熱容量の挙動を C_p/T vs. T のプロットを用いて Fig.6.9 に示す。高温での熱容量測定は断熱法によって測定されたものである。 C_p/T は室温付近まで温度上昇とともに上昇する。音響フォノンに加え、光学フォノンと分子振動の寄与が高温領域では大きくなるためである。

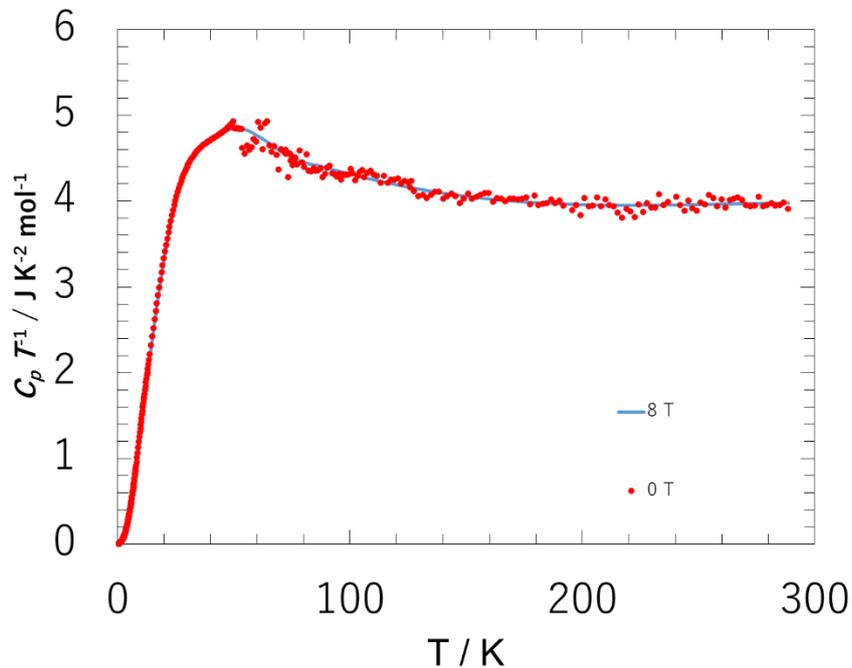


Fig.6.9 κ -($d[0,0]$ -BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br の高温での熱容量の温度依存性。

最後に、5 K から 100 K までの超音波測定の結果 Fig.6.10 に示す。縦軸は縦波音速の相対変化 $\Delta V_L/V_L$ である。 $\Delta V_L/V_L$ は特異なディップ構造を示した。音速の落ち込みは 20 K から 50 K の温度領域で著しく格子が乱れている事を示している。極小値を示す温度は $d[3,3]$ 体で 20 K min^{-1} で 34 K、 0.5 K min^{-1} で 38 K、 $d[2,2]$ 体においては 20 K min^{-1} で 41 K、 0.5 K min^{-1} で 43 K であることがわかった。ここで、音速の減少が起こる温度領域は、格子熱容量の上昇が現れる領域とほぼ一致している。

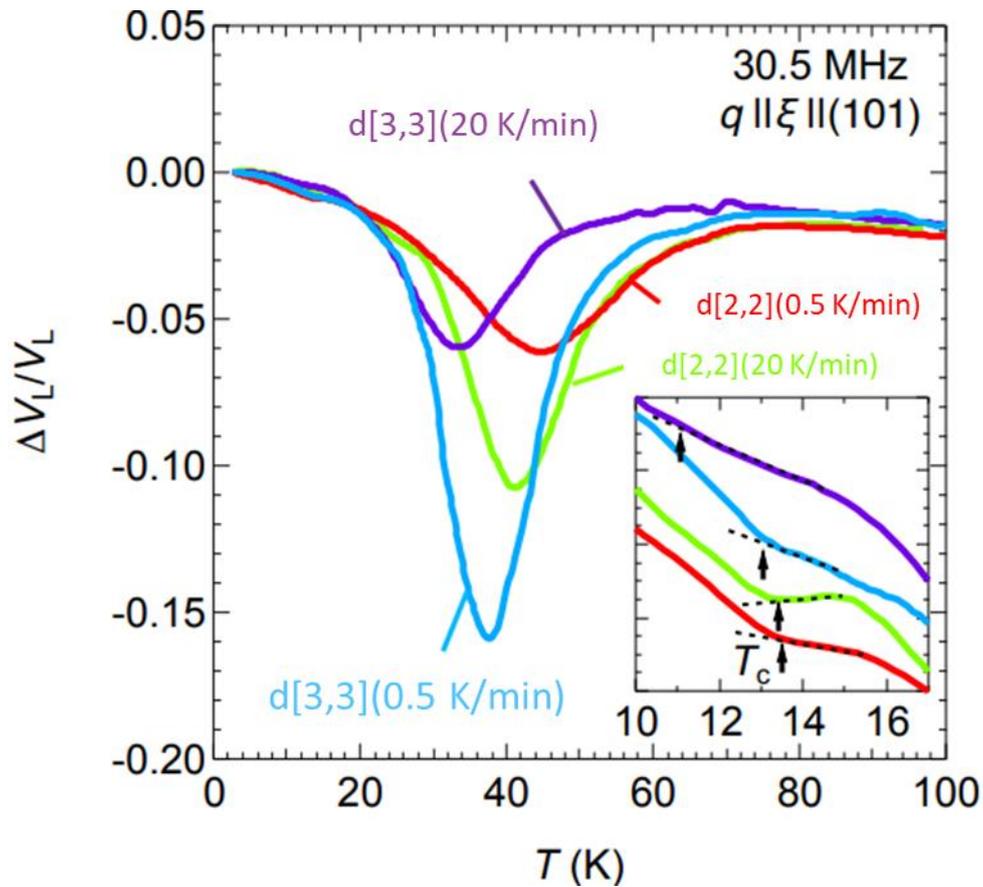


Fig.6.10 κ -(d[n,n]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br (n=2,3)の音速の相対変化。

Fig.6.9のInsetはd[3,3]体およびd[2,2]体の超伝導転移温度付近での音速の異常を示す。音速は、超伝導揺らぎも含めて、超伝導を敏感に検出することが出来る物理量である。超伝導の揺らぎは格子を柔らかくするため、音速の変化はバルク超伝導の T_c より高い温度で起こる傾向がある。ディップの発生と11-13 K付近の局所的な極小値は、それぞれ超伝導揺らぎの出現と超伝導転移に対応している。30-50 Kにおける音速の低下の最小値は $\Delta V_L/V_L = -0.16$ は κ -(d[0,0]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Brにおける $\Delta V_L/V_L = .6 \times 10^{-2}$ ^[9]や κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂での $\Delta V_L/V_L = -0.02$ ^[10]に比較して優位に大きい。

6-4 考察

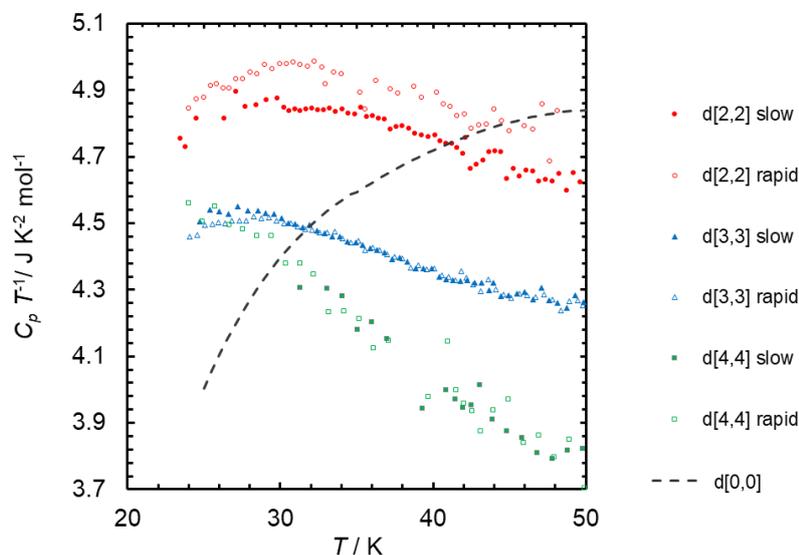


Fig.6.10 κ -($d[n,n]$ -BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br ($n=0,2,3,4$)の 20-30K での熱容量をまとめたもの。図中の $d[0,0]$ 体の熱容量として Ref.11 のデータを破線で示している。

温度依存性の詳細をみるために、Fig.6.10 に各試料の $C_p T^{-1}$ vs. T のプロットを示した。既に測定されていたバルク超伝導体の母物質 $d[0,0]$ 体の結果を破線で示している。すべての試料において、相転移と思われる変化は観測されていないが、 $C_p T^{-1}$ vs. T の広い温度範囲をみた場合の振る舞いには大きな変化があることがわかる。重水素のない $d[0,0]$ 試料では $C_p T^{-1}$ は温度とともにゆるやかに単調増大するが、部分重水素置換塩 $d[2,2]$ 体ならびに $d[3,3]$ 体では hump 構造があらわれる。この hump 構造は重水素置換数の増加に伴い幅が狭くなり、 $d[4,4]$ 体ではこの温度域において hump 構造を示さなくなる。この変化は小さいものであるが、この格子熱容量の振る舞いが Mott 境界近傍にある格子自由度の変化を反映しているように考えられる。

さらに、格子熱容量の冷却速度依存性について考える。この温度における熱容量は、ほぼ格子熱容量によって支配されており、電子系の寄与は小さいものである。エチレン末端基の乱れの効果は局所的であり、電気伝導などで電子の流れの平均自由行程を短くするかたちに寄与していると考えられる。しかし、 $d[2,2]$ 体では急冷した試料の熱容量が系統的に大きな値を示している。水素が多い試料ではアニオンとドナー層にたって配列している BEDT-TTF 分子のエチレン基の間に水素結合が存在する。そのため水素が多い方の試料の方がエチレン基の配座の乱れの凍結の影響が大きく、ドナー・アニオンの配列の整合性を乱しているためではないかと考えることが出来る。このような格子熱容量の変化は分子の配列の乱れによるフォノンのソフト化として配向ガラス等で知られている現象である。

続いて、高温での熱容量測定結果について述べる。まず、 $d[0,0]$ 体の全体の温度依存性から、 κ 型 BEDT-TTF 塩のフォノン構造は、低温領域で音響フォノンによるデバイ的な温度依存性を示すことが明らかになった。また、100K 以上では、複数の光学フォノンモードと分子振動により、さらに増大することがわかった。この特徴は、典型的な分子性結晶の場合と同様である。また、約 80 K 付近でエチレン末端基のガラス転移に基づく熱容量の異常が発生する事が AC 熱容量の測定から知られている^[12]が、その熱異常のエントロピーは $R \ln 2$ 程度であり、このプロットで優位に異常として観測できる大きさではない

重水素置換した物質においても、同様のエチレン末端基のガラス化による熱異常は生じているが、温度域およびそのエネルギースケールから、有意差の原因とはなりえない。しかしながら、 $d[n,n]$ 体の格子熱容量は 40 K 以下の Mott 境界が存在するところで大きな違いをしめす。この格子熱容量は、境界付近である $d[3,3]$, $d[2,2]$ で大きくなっていることから境界を挟むようにフォノンの熱容量が増大していることを示唆する。

臨界点を越えた高温領域では、 $d[2,2]$ 体および $d[3,3]$ 体の熱容量は $d[0,0]$ 体のものと一致する。境界領域でのフォノンの異常な増大は境界付近特有の問題と考えられる。Mott 境界近傍での熱容量の上昇が広い圧力領域に広がっている事は熱膨張率の圧力依存性の測定からも示唆されており^[11]、この結果はそれを裏付けていると考えている。

重水素置換による U/W の変化が格子熱容量およびエントロピーに与える寄与を定量的に求めるため、多項式フィッティングを行い、 C_p/T を温度積分して $d[n,n]$ 体($n=0,2,3,4$)のエントロピー変化を求めた。ここで、低温での熱容量については Debye モデルを用いたフィッティングを行い、補外を行っている。計算結果を Fig.6.11 に示す。ここで、 p - T 相図との対応をとるため重水素置換数 n が減少する方向を正にとった横軸を用いてプロットを行っている。

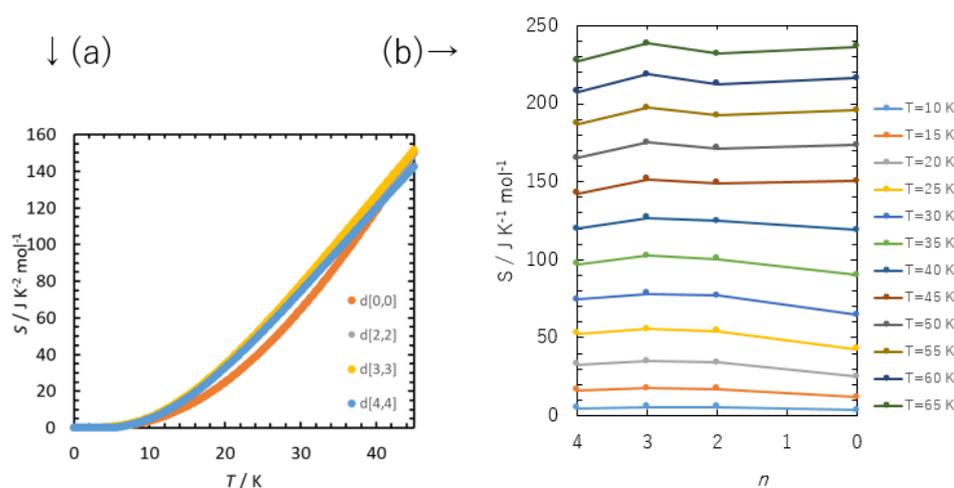


Fig.6.11 (a) κ -($d[n,n]$ -BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br ($n=0,2,3,4$)におけるエントロピーの温度依存性。(b)各温度におけるエントロピーを表示したもの。横軸に重水素置換数 n を用いた。

40 K 以下の領域では、d[2,2]体ならびに d[3,3]体では他の塩に比較して高いエントロピーを示す。この差は温度域によって $10\text{-}30 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ のオーダーであり、同一アニオンを用いているにも関わらずこの大きさの格子エントロピーを与えることは極めて特徴的なフォノン構造の変化であるということが出来る。境界を挟んだ両相間のエントロピーは相図の曲率および体積変化より $\sim 400 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ のオーダーになると考えられている。この事から、本研究によって検出されたエントロピーの差は電子のみではなく、広い実効圧力領域における格子の大きな変化を検出したものであると考えている。

40 K 以降では d[0,0]体のエントロピーが相対的に上昇し、この物質群にエントロピーの差はみられなくなる。この挙動は相図中での相転移線の消失とそれより高温に広がる超臨界領域の存在と結び付けて考察することが可能である。

また、逆に d[4,4]体の熱容量は 10 K 付近では他塩と比較して大きな差を示さないが、温度が上昇するにつれてエントロピーの差は大きくなる。

最後に音速について述べる。Fig.6.12 に音速相対変化 $\Delta V/V$ の最低値、それが得られた温度をプロットしたものを示す。この挙動は先に示した加圧下の $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ と一致した傾向を持ち、徐冷条件における d[3,3]体が最も臨界点に近い U/W を持つと考えられる。ここで、部分重水素置換塩における dip の中心温度は $\kappa\text{-Cl}$ 塩に比べると高い。 $\kappa\text{-Cl}$ 塩において最も大きな dip の中心温度は 34 K であったが、その温度に dip を持つ急冷された d[3,3]体の dip は大きく抑制されている。部分重水素塩における臨界点は $\kappa\text{-Cl}$ に比べるとわずかに高い事が示唆されるように見える。

X 線照射による $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ への disorder の導入は臨界点の低下をもたらす事が報告されている^[13]。部分重水素置換塩は臨界点の低下を示さないため、この挙動において部分重水素置換による disorder の影響は小さいものであり、これらの格子挙動の変化は U/W の本質的な変化に由来するものと考えられる。

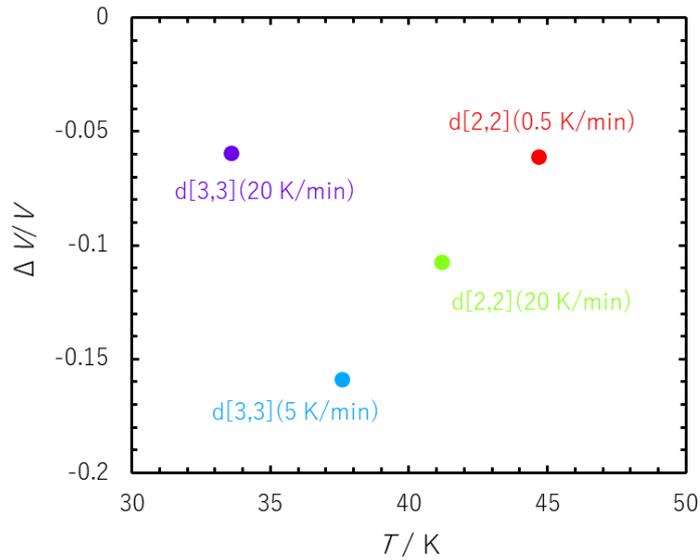


Fig.6.12 κ -(d[n,n]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br (n=0,2,3,4)の音速の最低値の温度分布

1節で述べたように、音速の低下する温度域は p-T 相図上で Crossover Line に相当する。ここから、大まかな目安として d[2,2]体および d[3,3]体で得られた dip の温度を Ref.13 における相図中の Crossover Line にあわせてプロットを行った。結果を Fig.6.13 に示す。前述したように、急冷によってドナー分子のエチレン末端基はランダムに凍結する。結果として乱れが生じて結晶の体積は大きくなり、急冷は実効的な負圧効果をもたらす。この事が相図中の位置に反映されていると考えている。

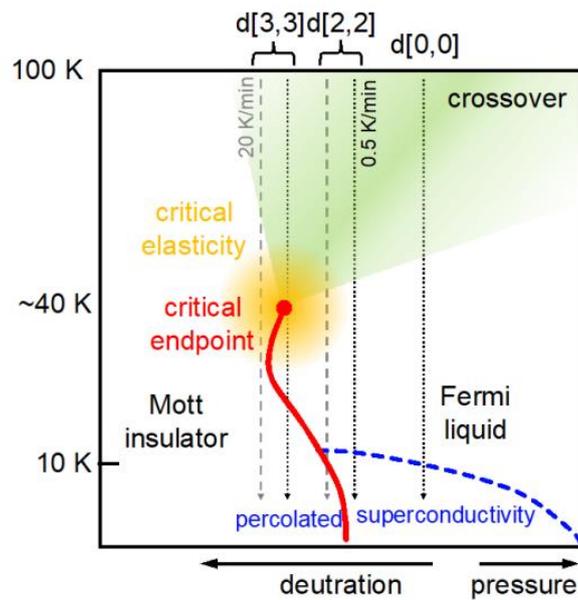


Fig.6.13 各冷却速度での d[2,2]体・d[3,3]体の相図中での位置づけ

相図中での位置、また音速の落ち込みの程度からも、d[3,3]体は最も臨界点および相転移線の近傍に位置すると考えられる。熱容量測定の結果は、特に d[3,3]体の熱容量ならびにエントロピーが 40 K 以下の領域について最も高い値を持つことを示した。格子エントロピーは相転移線ならびに量子臨界点の影響を受けて上昇していると考えられることも可能である。

音速の落ち込みならびに熱容量の挙動は同じ起源に由来すると考えられる。推測の域を出ないが、この領域での超音波圧縮波のソフト化反応は、音響フォノンのコヒーレンスが電子相のミクロな融合によって乱され、ミクロなレベルで一種のガラス状態を与えていることを示唆している。

相境界付近の格子のソフトニングは、熱膨張測定で報告された境界付近の異常な弾性とも一致すると思われる^[1]。また、低温での Mott 一次相転移線の横断は音速の異常を与える可能性がある。現時点では $\Delta V/V$ に劇的な不連続性は見られないが、徐冷した d[3,3]体に見られる 25 K 付近の小さなキックは 1 次の Mott 転移に起因する可能性がある。

本研究で見られた音速の落ち込みは臨界点近傍で最も顕著に見られるものであり、量子臨界点の影響を大きく受けたものであると考えられる。また、エントロピーによって検出された格子のソフト化は電子状態の影響を受け、体積の異なる二相が混在した結果であると考えられる。電子相のエントロピーの変化($10^3 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol order}$)は相転移近傍におけるブロードな格子エントロピーの変化($10 \text{ J K}^{-2} \text{ mol order}$)の上で起きていると考えられる。

非常に広い領域におけるエントロピーの上昇は均一なエントロピーを持つ二つの電子相が隣接しているという描像から単純に導かれるものではない。相転移線の左右の広い領域において二相が混合しているという状態は、他の系では見られない珍しい挙動である。

このように、有限温度において量子臨界点を持つ相転移線の近傍においては小さなエントロピーの変化を持つ電子相転移がよりエネルギースケールの大きい格子挙動の変化を引き起こしていると言える。

6-5 総括

本研究では超音波ならびに高温熱容量の測定を行い、格子のエントロピーについて議論した。超音波の音速は相転移線近傍で非常に大きく低下しており、格子の乱れを示唆している。また、相転移線近傍に位置する $d[2,2]$ 体および $d[3,3]$ 体は母物質に比較すると高い熱容量を示した。この事は、量子臨界点ならびに相転移線近傍での格子のエントロピーが大きくなっている事を示す。これは金属・絶縁相をそれぞれ反映した格子の状態が幅広い領域で混合しており、短距離秩序の混在したガラス状態となっている事を反映していると考えている。相転移線の左右の広い領域において二相が混合しているという状態は、他の系では見られない珍しい挙動であり、本研究では広い温度領域での熱容量測定によってこれを見出した。

6-6 参考文献

1. M. Souza and L. Bartosch, *J. Phys. Condens. Matter*, **27**, 053203, (2015)
2. E. Gati, M. Garst, R. S. Manna, U. Tutsch, B. Wolf, L. Bartosch, H. Schubert, T. Sasaki, J. A. Schlueter and M. Lang, *Sci. Adv.* **2**, e1601646 (2016)
3. A. V. Dolbina, M. V. Khlistuck, V. B. Eselson, V. G. Gavrilko, N. A. Vinnikov, R. M. Basnukaeva, V. A. Konstantinov and Y. Nakazawa, *Low Temp. Phys.* **43**, 1387 (2017)
4. A. Naito, Y. Nakazawa, S. Saito, H. Taniguchi, K. Kanoda and M. Sorai, *Phys. Rev. B.* **71**, 054514 (2005)
5. F. Kagawa, T. Itou, K. Miyagawa and K. Kanoda, *Phys. Rev. B.* **69**, 064511 (2004)
6. T. Furukawa, K. Kobashi, Y. Kurosaki, K. Miyagawa and K. Kanoda, *Nat. Commun.* **9**, 307 (2018)
7. S. Imajo, H. Akutsu, R. Kurihara, T. Yajima, Y. Kohama, M. Tokunaga, K. Kindo and Y. Nakazawa, *Phys. Rev. Lett.* **125**, 177002, (2020)
8. Y. Matsumura, S. Imajo, S. Yamashita, H. Akutsu and Y. Nakazawa *Int. J. Mod. Phys. B.* **32**(2018) 1840024
9. D. Fournier, M. Poirier and K. D. Truong, *Phys. Rev. B.* **76**, 054509 (2007)
10. T. Simizu, N. Yoshimoto, M. Nakamura and M. Yoshizawa, *Phys. B.* **281**, 896, (2000)
11. Y. Nakazawa and K. Kanoda. *Phys. Rev. B.* **53** R8875-R8878 (1996)
12. H. Akutsu, K. Saito and M. Sori, *Phys. Rev. B.* **61**, 4346-4352, (2000)
13. E. Gati, U. Tutsch, A. Naji, M. Garst, S. Köhler, H. Schubert, T. Sasaki and M. Lang, *Crystals.* **8**, 38 (2018)

Chapter 7 総括

本研究では κ -(BEDT-TTF)₂ 系における Mott 一次相転移線の近傍に位置する超伝導体に注目して測定を行った。この領域では反強磁性相とバルク性を喪失した percolate 超伝導相の共存が報告されている。熱容量を主とした測定により、この領域での特異な挙動についての情報を得た。

まず、正孔ドーブを受けた三角格子を持ち、長距離スピン秩序を持たない物質 κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ について探索を行い、non-Fermi 液体状態から Fermi 状態へのクロスオーバーが起きている領域の超伝導由来の熱以上が磁場印加に対して非常に強固であることを示した。これは Fermi 液体から発生したバルク性を持つ超伝導の強固さと、non-Fermi 状態によって生まれる超伝導揺らぎの磁場に対する強固さが同時に発現したことによるものと考えている。また、この結果は試料の周期的な熱応答の位相差 $\Delta\theta$ に注目した測定手法を開発したことで得られたものである。この手法により、圧力印加を伴う探索をさらなる精度で行えるようになった事を示したと考えている。

続いて、部分重水素置換塩 κ -(d[n,n]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br(n=2,3) によって実現された系統的な相境界近傍での挙動について述べる。相境界近傍に位置する d[3,3]体の電子熱容量係数 γ は磁場に対して超伝導の抑制に基づく回復と磁場誘起絶縁化による抑制という二つの機構が拮抗した挙動を示した。この挙動は Hubbard-gap が開ききる直前において発生する小さな伝導バンド (mid-gap state) という新たな状態が発現している事を示唆している。さらに、この物質の超伝導は非常に高い上部臨界磁場 H_{C2} と抑制された熱容量ピーク ΔC_{cle} を示した。この一見相反する挙動は絶縁相に極めて近いバルク性を喪失した超伝導の外部磁場に対する特異な性質を示していると考えている。また、d[2,2]体は上部臨界磁場ならびに熱容量ピークの両者について、バルク超伝導 d[0,0]体よりも強い電子結合を示した。これは通常のバルク性を喪失した超伝導体には見られない挙動であり、この物質が量子臨界点などの影響を受けて極めて興味深い性質を持つことを示している。

また、これらの物性の発現には格子の自由度がかかわっていることが予測される。本研究では超音波ならびに高温熱容量の測定を行い、格子のエントロピーについて議論した。超音波の音速は相転移線近傍で非常に大きく低下しており、格子の乱れを示唆している。また、相転移線近傍に位置する d[2,2]体および d[3,3]体は母物質に比較すると高い熱容量を示した。この事は、相転移線近傍での格子のエントロピーが大きくなっている事を示唆している。

本論文では Mott 金属-絶縁体相転移線近傍に位置する κ -(BEDT-TTF)₂X について研究し、特に有限温度における量子臨界点の近傍に位置する物質がどのような挙動を示すかについて調べた。相転移線近傍に位置する超伝導体のバンド構造は外部磁場に対して特異な反応を示し、また、超伝導体の結合強度は増強と減衰という二つの機構が拮抗した挙動を見せた。また、これらの電子相のふるまいは、相転移線近傍で格子が大きく挙動を変化させている領域の中で起きている事を示した。これらの挙動は相転移線近傍の伝導相ならびに超伝導相がただバルク性を喪失するだけでなく、量子揺らぎの影響などを受けながら極めて興味深い挙動をとることを示している。

Chapter 8 謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方々にご指導・ご協力を賜りました。研究室配属からの6年間にわたり、多くのご指導をいただいた中澤康浩先生に心から感謝申し上げます。また、坏広樹先生・山下智史先生には研究面以外の面においても様々な助言をいただきましたことを深く感謝申し上げます。

また、博士論文を執筆するにあたり、副査となっていた中野元裕先生、上田貴洋先生には辛抱強く指導していただきました。本研究で測定した物質を合成していただいた河本充司先生（北海道大学）・谷口弘三先生（埼玉大学）にも心から感謝申し上げます

さらに、音速測定をはじめとするさまざまな方面において助力および助言をいただいた今城周作博士をはじめとする全ての先輩方、そして研究環境をともに作っていただいた同期と全ての後輩たち、研究生活を支えてくれた両親をはじめとする家族、また友人たちに心から感謝申し上げます。