

研究紹介 6

κ -型構造を持つ BEDT-TTF 塩の低温電子状態 其の二 — κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{3.8}X₈ (X=Br, Cl)の低温熱容量—

本誌 (No.22, 研究紹介 11) で報告した, 低次元有機伝導体 κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{3.8}X₈ (X=Br, Cl)について, 引き続き詳細な極低温熱容量測定を行いました. この物質はアニオン層内にドナー分子とインコメンシュレートな関係にある Hg の一次元的格子を持ちます. また低温に向かって反強磁性揺らぎが成長するにもかかわらず, 長距離秩序 (反強磁性状態) を形成せずに, 極低温まで揺らぎが強く残っているなどの特徴があります. 今回行った測定では, これらの特徴が顕著に熱容量に現れました.

Fig. 1 は低温での測定結果を $C_p T^{-1}$ vs T^2 でプロットしたものです. 今回測定した HgCl 塩も含め, 通常の κ -型 2:1 塩が 2 K 以下で格子熱容量がデバイの T^3 則に従うのに対し, HgBr 塩は上に凸の振る舞いをしています. これは Hg の一次元的な格子に対して, Tarasov モデルを適用し説明することができます. Tarasov モデルとは高温領域で一次元的であった格子振動が, 低温に向かって三次元的な格子

振動へとクロスオーバーする際の熱容量を記述するためのモデルです. HgCl 塩でこのような振る舞いが低温で見られないことから, HgBr 塩の場合に比べ Hg 格子の独立性が低く (アニオン層の厚みが小さく), 周囲の格子との相互作用が強いため, より高温で三次元フォノンへとクロスオーバーしていることが推定されます.

Fig. 1 の挿入図から分かるように, HgBr 塩, HgCl 塩の両塩で, 約 50~55 mJ K⁻² mol⁻¹ と非常に大きな電子熱容量係数 γ が観測されました (HgBr 塩は超伝導が完全に壊れた正常状態で見積もったものです). これは通常の κ -型 2:1 塩に比べて 2~3 倍大きな値です. HgCl 塩では 1 K 以下で $C_p T^{-1}$ の緩やかな上昇 (アップターン) が観測されました. 大きな γ や低温での $C_p T^{-1}$ の発散的な増加は, スピン揺らぎの存在する系で理論的, 実験的に報告されています. この試料では強い反強磁性揺らぎにより, 低温で電子熱容量が発散的に増加した可能性があります. 有機伝導体において, スピン揺らぎによる電子熱容量係数の増加がこれほどまでに顕著に報告された例はありません.

このようなスピン揺らぎ (短距離磁気秩序) を反映した γ が, 磁場によって影響を受けるのは, 容易に想像がつきます. そこで磁場中熱容量測定を行いました. Fig. 2 と Fig. 3 は HgBr 塩, HgCl 塩の伝導面に垂直に磁場をかけたときの $C_p T^{-1}$ の変化です. 両塩でともに最低温度領域での $C_p T^{-1}$ の上昇が磁場によって顕著に変化を受けています. 低温でのこのような大きな磁場依存性を示すものとして頭に浮かぶのは, やはり核スピンのゼーマン分裂によるショットキー熱容量の影響です. しかし Hg 核やハロゲン核のショットキーを仮定しただけでは, ゼーマン分裂幅が非常に小さいため, 観測されたような大きな磁場依存性は到底再現出来ません. ここで BEDT-TTF 分子中のプロトン核の影響を考慮してみます. 通常, プロトンの核磁気緩和時間は測定に要する時間 (10³ s) にくらべ十分に長いので, 熱容量に影響を与えることはありません.

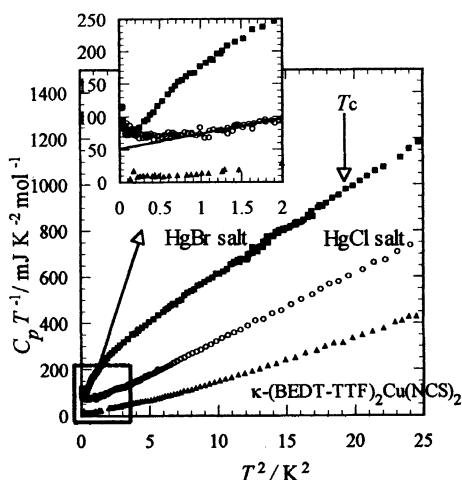


Fig. 1. $C_p T^{-1}$ vs T^2 plot of κ -(BEDT-TTF)₂Hg_{1.45}Br₄, κ -(BEDT-TTF)₂Hg_{1.38}Cl₄ and κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ below 5 K. In both salts large electronic heat capacity coefficient, γ , and upturn are observed at low temperature. Due to Hg lattice the $C_p T^{-1}$ of HgBr salt is larger than those of other salts which obey Debye T^3 law below 2 K.

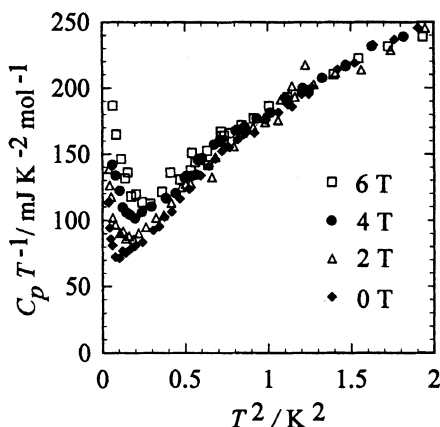


Fig. 2. $C_p T^{-1}$ of κ -(BEDT-TTF) $_2$ Hg $_{1.45}$ Br $_4$ under magnetic fields perpendicular to conducting plane. Under 8 T, superconductivity is completely destroyed, and γ is estimated as 50 mJ K $^{-2}$ mol $^{-1}$. The magnetic fields enhance the γ and upturn at the lowest temperature.

せん。しかしスピン揺らぎが極低温まで強く残っているHgCl塩では、プロトンの核磁気緩和時間が（プロトンNMRの結果などから推定すると）測定に要する時間にくらべ桁ほど短く、ショットキー熱容量として現れる可能性があります（HgBr塩はHgCl塩に比べ二桁程度長いので影響はほとんどありません）。プロトン核のショットキー熱容量が測定に完全に現れるとして、それぞれの磁場で計算を行いました。大きな磁場依存性はほぼ再現されるものの、観測されたアップターンを完全には再現できません（6, 8 T中では計算値と測定値が交わります）。これらのことからHgBr塩、HgCl塩で観測された磁場中でのアップターンは、ショットキー熱容量以外の寄与も含まれると考えられます。私達は強い反強磁性揺らぎ、またはそれを反映した特異な電子状態が磁場による影響を顕著に

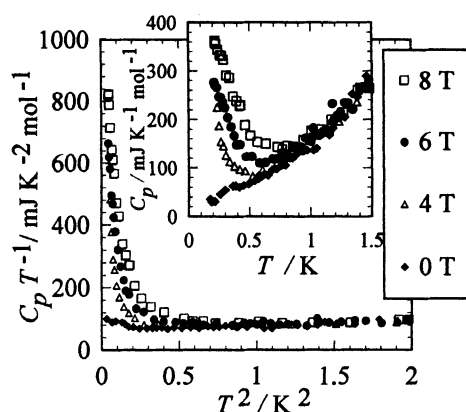


Fig. 3. $C_p T^{-1}$ of κ -(BEDT-TTF) $_2$ Hg $_{1.38}$ Cl $_4$ under magnetic fields perpendicular to conducting plane. The enhancement of upturn at the lowest temperature is much larger than that of HgBr salt. This seems to be caused by strong antiferromagnetic spin fluctuations and proton nuclear Schottky contribution.

受け、状態変化を起こし、電子熱容量の増加として現れたものと考えています。今後は磁場を伝導面に平行にかけるなどして、電子熱容量の変化を解析していく予定です。

（内藤朗人、中澤康浩）

発表

内藤朗人、中澤康浩、齋藤一弥、谷口弘三、鹿野田一司、徂徠道夫

- 日本物理学会第 57 回年次大会（滋賀）26p XM14 (2002).
- The 23rd International Conference on Low Temperature Physics（広島）23BP87 (*Physica C*, in press).
- 日本物理学会 2002 年秋季大会（愛知）8pSD8 (2002)
- 第 38 回熱測定討論会（石川）P10

Low Temperature Electronic State of κ -type BEDT-TTF Salts II

- Low-Temperature Heat Capacity of κ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{3-x}$ X $_x$ (X = Br, Cl) -

Low-temperature heat capacity measurements of single crystals of κ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{3-x}$ X $_x$ (X = Br, Cl), which are known as a strongly correlated electron system of organics were performed. We observed an interesting behavior of κ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{3-x}$ Br $_x$ in lattice heat capacity associated with the chain structure of mercury atoms in the anion layers. The electronic heat capacity coefficient, γ of both salts were found to be about 2-3 times larger than those of well known 10 K class superconductors. We also report a strong fields dependence of $C_p T^{-1}$ which seems to be caused by strong antiferromagnetic spin fluctuations and proton nuclear Schottky contribution.

(by A. Naito & Y. Nakazawa)