

研究紹介 5

有機超伝導体微小結晶の外部磁場制御下での精密熱容量測定

昨年、一昨年の本レポートで、 κ -(BEDT-TTF)₄Hg₃₋₆X₈ (X = Br, Cl) の低温熱容量測定により、特異な電子物性や格子振動について紹介してきました。この物質は Hg の一次元的格子が BEDT-TTF 分子やハロゲン原子からなる格子と不整合な関係にあり、それにより half-filling (強相関 Mott 絶縁体) 状態へホールがドーピングされている状態だと考えられています。 κ -(BEDT-TTF)₄Hg₃₋₆Br₈ について、電気抵抗や磁化率の測定がなされており、超伝導転移が約 4.2 K で起こることが報告されています。今回我々はこの物質の超伝導転移に関係した熱容量異常の検出を試みました。

よく知られているように超伝導状態では抵抗がゼロとなり、またマイスナー効果による完全反磁性が現れるなど劇的な物性変化を示します。そのため抵抗値測定や磁化率測定などの手法は、超伝導転移を観測するには非常に有効となります。では超伝導転移に伴い熱容量はどのように変化するのでしょうか。超伝導の熱力学的な安定性は、転移に伴い超伝導状態と励起状態の間にギャップが開くことに起因します。この超伝導ギャップの形成が、転移温度において熱容量に有限の跳びを与えることになります。

しかしその跳びの大きさは大変小さく、 $\Delta C/\gamma T_c$ (熱容量の跳びと転移温度、電子熱容量係数の比) が 10^0 のオーダーであることが知られています (BCS 理論では 1.43 と計算されています)。また有機超伝導体では、低次元電子系特有の超伝導揺らぎが存在するため跳びがブロード化する上に、得られる単結晶が大きくても数 mg であることなどから測定は困難を極めます。しかしながら超伝導転移に伴う熱容量異常の観測を行うことで、超伝導の性質を直接反映するギャップの構造や相関係を理解する上で重要な熱力学的な転移温度を精度よく決めることができます。

私達は微小試料に対して、熱容量の正確な絶対値を測定するために、緩和法を利用した熱量計を自作しました。超伝導状態と磁場下での正

常金属状態の熱容量を比較することで、超伝導転移に伴うわずかな熱容量異常をエントロピーの温度依存性として明確に検出することができます。これを可能にするために、熱量計を 8 T までの均一磁場印加が可能な超伝導マグネットに組み込みました。試料用の温度計は、それぞれの磁場において精密な磁場中校正を行いました。

Fig. 1 に、磁場中測定を含めた結果を C/T 対 T^2 プロットで示しました。1 K 付近で傾きが変わるのは、昨年報告したように Hg の一次元的な格子振動が、低温で三次元的なものへとクロスオーバーするためと考えられます。0 T において、超伝導転移に伴う熱容量異常が 2~3 K 付近に観測されました。熱容量異常を明確にするため、6 T で超伝導が完全に破壊され正常金属状態にあるとし (臨界磁場 $H_{c2} = 5$ T と報告されている)、それを 0 T のデータから差し引いたものを挿入図に示しました。図中の実線は、超伝導揺らぎなどによりブロードになったピークに対しエントロピー保存を考慮して描いた、理想的なシャープピークを表しています。この実線から転移温度が約 3 K である

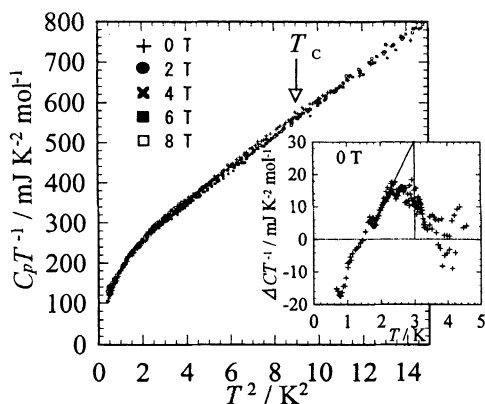


Fig. 1. Low temperature heat capacity of κ -(BEDT-TTF)₄Hg₃₋₆Br₈ under magnetic fields. The inset shows difference of $C_p T^{-1}$ between the superconductive state and the normal metallic state.

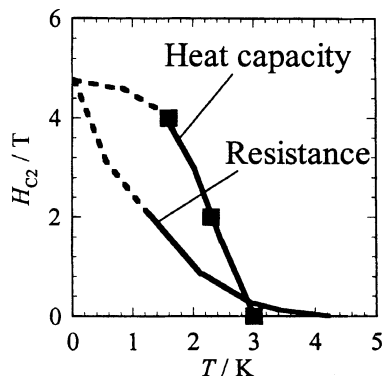


Fig. 2. H - T phase diagram obtained by the previous work and this work

ことが分かります。Fig. 2 に、磁場中測定の結果から得られた臨界磁場と転移温度の関係を、抵抗値測定から得られた結果 (R. N. Lyubovskaya, *JETP Lett.*, **46**, 189 (1987)) とともに示しました。それぞれの測定から決められた超伝導と正常金属の境界線は、 T_c 付近で非常に顕著な差が見られました。Table 1 に転移温度の降温速度依存性を示しました。降温速度の上昇に伴い、系統的に転移温度が下がっています。温度の低下に伴い、Hg 格子が軸方向にシフトすることが報告されていますが、これが原因でドナー層の電子状態も変化するためと思われる。

Table 1. Cooling rate dependences of the superconductive transition temperature. The superconductivity is suppressed in the case of rapid cooling.

Sample No.	Mass / mg	T_c / K	$\Delta C/T_c$ / mJ K ⁻² mol ⁻¹	Cooling Rate / K min ⁻¹
1	0.37	3	30	0.2
2	0.45	2.4	40	0.4
3	0.60	2	26	0.8

さて昨年、一昨年において報告したように、 κ -(BEDT-TTF)₄Hg₃₋₈Br₈ では金属状態で非常に大きな電子熱容量係数が観測されました。しかし今回観測した超伝導の跳びは、そこから期待されるほど大きなものではありませんでした。また昨年報告した磁場中での特異な電子熱容量の振る舞いなどまだ解明すべき課題が数多く残っています。今後、より一層精密な測定をさらに低温、高磁場または圧力下などで行えるよう装置を改良し、電子状態の理解を深めていきたいと考えています。

(内藤朗人, 中澤康浩)

発表

内藤朗人, 中澤康浩, 小國正晴, 谷口弘三, 鹿野田一司, 齋藤一弥, 徂徠道夫, 日本物理学会 2003 年秋季大会 (岡山), 21aXE-11.

High-Resolution Heat Capacity Measurements of Tiny Single Crystal of Organic Superconductor under External Magnetic Fields

We have investigated electronic properties of organic conductor κ -(BEDT-TTF)₄Hg₃₋₈X₈ (X = Br, Cl), which are known to show superconductivity due to the hole-doping to the half-filled state. In resistivity, the superconductive transition was reported to occur at 4.2 K, for x=Br salt however present heat capacity measurements, which is strong method for determining thermodynamic transition temperature suggests that the bulk T_c is about 3 K. We tried to construct a new apparatus to perform heat capacity measurements at ³He temperatures and under magnetic fields. The resistance thermometer, RuO₂ were carefully calibrated under magnetic fields. We have detected a broad thermal anomaly associated with the superconductive transition. Through the heat capacity measurements under magnetic fields, we have constructed a H - T phase diagram of this material.

(by A. Naito & Y. Nakazawa)