

## 光照射条件下における分子性導体の高精度熱容量測定

近年、有機分子のドナーやアクセプターによって構成される電荷移動錯体の中には、特定の波長の光照射によって電気伝導度が増加する物質が発見されています。中には通常状態では絶縁体としてふるまいますが、光照射によって金属的な電気抵抗の温度依存性を示す物質も報告されています。この光照射により誘起された金属相が、一般的な有機導体で実現するバルク金属状態と同じであるかどうかや、物質全体が金属状態に変化しているか等について興味をもたれています。しかし、これらの検証には低温における光照射条件下の物性測定という困難が伴っており、あまり物性は測定されていません。光照射によって得られる未知の金属相に対する有効なアプローチとして、光照射条件下での熱容量測定が考えられます。熱容量測定は、熱容量やエントロピーの絶対値を基に相転移や熱励起に関する情報を得ることができます。特に、低温の熱容量測定によって得られるフェルミ面近傍の状態密度を反映する電子熱容量係数 $\gamma$ は、金属相の本質を解明するためには重要な情報です。我々は、これまでに光照射条件下で微小試料の低温熱容量測定が可能な熱測定装置の開発を行ってきました。(2013年度 装置の整備2) 我々はこの装置を用いて、10 K以下において光照射条件下で熱容量の絶対値が測定可能であることを確認しました。しかし、電子熱容量を正確に評価するためには、格子熱容量の寄与が少ないより低温での測定が必要であり、現状の最低温度(1 K程度)より更に低温での測定が必要となります。また、試料全体が金属相に変化しない可能性を考慮すると、さらに測定精度を上げる必要があると考えました。そこで我々は、より低温での熱容量測定とさらなる測定精度の向上を目的として、装置の改良を行いました。

より低い温度での測定のためには、インサートプローブにおける室温部分からの熱流入を抑えることが重要です。そこで、光照射用に組み込んだ光ファイバーとインサートプローブの接触面を大幅に増やし、装置外部から熱浴部分への熱伝導を抑えました。これにより、本装置の最低達成温度が約0.4-0.5 Kに下がり、約0.7 Kの低温における測定が可能になりました。次に、測定精度の向上のため、配線を丁寧に精査し、温度検出におけるノイズを低減させました。これらの改良による測定精度の上昇および最低到達温度の向上を確認するために、951.3  $\mu\text{g}$  の $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ の単結晶を用いて光照射条件下での熱容量測定を行いました。本物質は、 $T_c = 9.5$  Kで超伝導転移を示し、磁場下では超伝導状態の抑制に伴い、約20  $\text{mJ K}^{-2}\text{mol}^{-1}$ ほど電子比熱が増加する物質です。測定は、0.7 Kから11 Kの温度範囲でヒーターによる加熱を用いた緩和法による熱容量測定を後述する各条件下で行いました。Fig.1に示した11 K以下における0 T下の熱容量測定結果では、9.5 K付近に生じている超伝導転移に伴う熱異常が確認できました。今回の測定では、温度計として10 K付近になると感度が低下する室温10  $\text{k}\Omega$ の $\text{RuO}_x$ チップ型抵抗温度計を使用しています。この温度計を用いて、超伝導転移が正確に検出できたことから、測定精度も向上していることが確認できました。次に、3 K以下における0 T, 2 T下および0 T・光照射条件下での熱容量の温度依存性をFig.2に示します。まず、0 T下において光照射の有無による熱容量の差は観測されず、また熱容量の絶対値も過去の測定結果と一致しました。 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ には光応答性はないことから、本装置が光照射条件下においても正確に熱容量の絶対値が測定できていることが確認できました。次に2 Tの

磁場下では、約  $22 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$  ほど熱容量が増加している様子がはっきりと観測できました。これは超伝導状態が磁場によって抑制された状態の状態密度を評価できていることを意味します。よって、本装置を用いて、光照射によって電子熱容量が増加した場合、その増加を精度・確度よく評価できる可能性は高いと考えています。

しかし、今回の測定に用いた  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu(NCS)}_2$  の  $1 \text{ mg}$  級の結晶は、有機電荷移動錯体の結晶サイズとしてはかなり大きい部類に属します。上述した光誘起の金属相を示す物質の典型的な結晶サイズは  $100 \text{ }\mu\text{g}$  以下であるため、さらなる精度の上昇が必要となります。現在は、室温抵抗  $10 \text{ k}\Omega$  の  $\text{RuO}_x$  型抵抗温度計を試料ステージに用い、小型の室温  $1 \text{ k}\Omega$  の  $\text{RuO}_x$  抵抗をヒーターとして用いることにより、今までのひずみゲージを用いた熱量計よりも、さらに小型化した熱量計の開発を行っていますが、配線用のはんだ部分の電子熱容量が大きいことや、熱容量の低減化による緩和時間の短時間化などの問題があります。このため、低温部の熱容量の削減と配線の見直しによる測定に十分な緩和時間の確保や配線方法の検討をすることで、より高い精度の測定を目指しています。今後は測定精度を改善した装置を用いて、光照射による物質の電子熱容量係数  $\gamma$  の変化を捉えるための測定を行う予定です。

(片岡詩織, 中澤康浩)

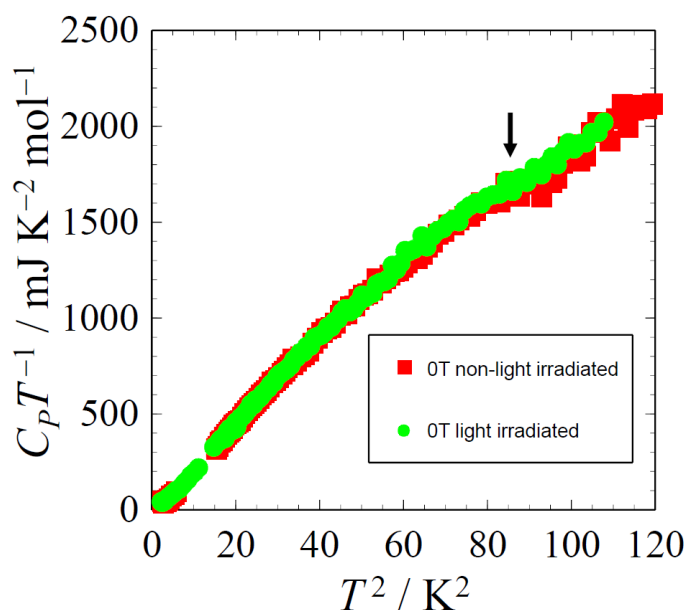


Fig. 1. The temperature dependence of the heat capacity in  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ . The thermal anomaly with superconducting transition was observed at  $9.5 \text{ K}$ .

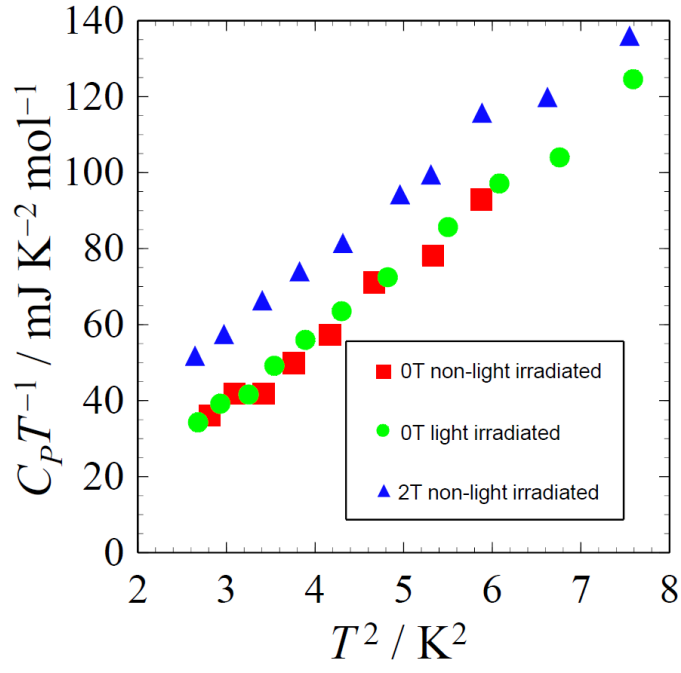


Fig. 2. The temperature dependence of the heat capacity in  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> below 3 K. The same behavior was observed in both non-light irradiated condition and light irradiated condition. The enhancement of the electronic heat capacity by magnetic field was also observed.