

解 説

分子性磁性超伝導体の外部磁場に対する 精密角度分解熱測定

福岡 脩平^a, 中澤 康浩^b

^a 東京大学物性研究所極限環境物性研究部門

^b 大阪大学大学院理学研究科化学専攻

(受取日: 2014 年 6 月 18 日, 受理日: 2014 年 7 月 25 日)

Field-Angle-Resolved Thermodynamic Measurements of Molecule-Based Magnetic Superconductors

Shuhei Fukuoka^a and Yasuhiro Nakazawa^b

^a Division of Physics in Extreme Conditions, The Institute for Solid State Physics,
The University of Tokyo

^b Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University

(Received Jun. 10, 2014; Accepted Jul. 25, 2014)

Charge transfer complexes of κ -BETS₂FeX₄ (X = Br, Cl) which consist of organic donor molecules(BETS) and magnetic anions(FeX₄⁻) are fascinating systems to study the interplay between magnetism and (super)conductivity. They form segregate stacked crystal structures that BETS and FeX₄⁻ form different types of two dimensional layers separated with each other to form alternative layered structure. In these systems, π electrons in the BETS molecule layers behave as strongly correlated electron system and localized 3d electrons in FeX₄⁻ (S=5/2) molecule layers behave as low dimensional magnetic system. Due to the magnetic interaction between conducting π electrons and localized 3d electrons, which is called π -d interaction, the π electron system and the 3d electron system are coupled with each other. As a result, these compounds show various interesting conducting properties such as magnetic-field-induced superconductivity and coexistent state of long range magnetic ordering and superconductivity. In addition, it is also suggested that the influence of the π -d interaction appears in the magnetic properties in the 3d electron system. In order to discuss such novel electronic states of π -d interacting systems from the thermodynamic viewpoint, we performed field-angle-resolved heat capacity measurements. In this article, we show our recent results of thermodynamic studies of π -d interacting BETS salts.

Keywords: π -d system, molecular superconductor, BETS, heat capacity



福岡 脩平
Shuhei Fukuoka
E-mail: fukuoka@issp.u-tokyo.ac.jp



中澤 康浩
Yasuhiro Nakazawa
E-mail: nakazawa@chem.sci.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

伝導性と磁性の共存・競合の問題は、ミクロには巨大磁気抵抗¹⁾や近藤効果²⁾のような伝導電子と局在スピンの相互作用に由来した特異な伝導物性、よりマクロには内部磁場をもった状態での伝導電子系の相転移という観点から、凝縮系科学のなかでも特に重要な研究対象の一つとなっている。また、スピン制御を伴うデバイス設計やスピントロニクス観点から応用面でも興味もたれている。³⁾ 本稿で研究対象としている π -d系分子性導体は強相関電子系として振舞う π 電子と局在スピンの系としてのd電子が共存した系であり、 π 電子とd電子の間に磁気的な相互作用が働くことで、磁場誘起超伝導や金属絶縁体転移のような現象を示すことが報告されている物質群である。⁴⁻⁶⁾ また、最近熱測定によって局在スピンの磁性についてもその特異性が指摘された系である。⁷⁾ 本稿では、こうした π -d系分子性導体とよばれる物質群の中で特に注目されているBETS分子(**Fig.1**)を含む電荷移動塩について筆者が行った熱測定の結果を紹介する。また、この研究を行うために筆者らは熱量計の開発、とりわけ、微小試料での熱測定技術、精密磁場制御技術の開発も行ってきた。本稿ではこの装置開発についても紹介したい。

2. π -d系分子性導体

多くの分子性導体は、BEDT-TTF分子やM(dmit)₂分子に代表されるドナー性またはアクセプター性が高い有機分子とそのカウンターイオンから構成される電荷移動錯体である。⁸⁾ **Fig.1**に示すように結晶中では有機分子とそのカウンターイオンがそれぞれ独立した二次元層を形成し、それが交互に積層した分離積層構造を形成する。有機分子はそれ単独では閉殻構造をしているため有機分子層は絶縁体となるはずであるが、結晶中でカウンターイオンとの間で電子の授受(電荷移動)が行われ、有機分子はラジカルイオン状態となる。その結果として有機分子層のバンド構造にホールまたは電子をドーピングした形になり、伝導性を示すようになる。ここで伝導性を担うのは有機分子に存在する π 電子である。**Fig.1**の結晶構造からも分かるとおり有機分子層同士は絶縁体であるカウンターイオン層で隔てられているため π 電子系は二次元性が強い電子構造となる。また π 電子間には強いクーロン相互作用が働くため有機分子層は低次元強相関電子系として振る舞い、ドナー分子の種類、分子配列の違いなどによる構造の多様性を反映して、超伝導、電荷秩序、密度波、スピン液体といった多彩な電子物性を示す。このことから分かるとおり、ほとんどの分子性導体の物性の舞台は主に有機分子からなる π 電子系であり、

カウンターイオン層は、有機分子層の構造制御など間接的には物性に関与するものの、それ自身は絶縁体であるため電子物性を示さない。一方で、本研究で注目した π -d系分子性導体はこの π 電子に加えて、カウンターアニオンに閉殻構造のd電子をもつ FeX_4^- ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) や $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^-$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}$) 等を用いることで、絶縁層に局在スピンを導入した物質群である。この系では、 π 電子とd電子の間に磁気的な相互作用(π -d相互作用)が働き、磁性と伝導性が結合することによって特異な交差物性を示すことが期待されている。^{9,10)} またこの系は、局在スピンの磁性という実空間での相互作用を強く反映した機能と、強相関系というk空間での強い量子性との相互作用という捉え方をすることもでき、従来から超伝導等で広く研究されている分子性導体に新しい切り口を与える物質群としても興味深い系である。

本研究では π -d系物質の中でも κ -BETS₂FeX₄ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) について研究を行った(以下Br塩、Cl塩)。BETSはbis(ethylenedithio)tetraselenafulvaleneの略称である(**Fig.1**)。両塩は低温において、 π 電子系が金属性を保ったままd電子系が反強磁性転移を示し、さらに低温領域で π 電子が超伝導転移を示す(Br塩: $T_N \sim 2.4 \text{ K}$ $T_c \sim 1.5 \text{ K}$, Cl塩: $T_N \sim 0.47 \text{ K}$ $T_c \sim 0.11 \text{ K}$)という複雑な電子状態をとる。^{11,12)} そのため、低温において超伝導と磁気秩序の共存相が実現し、希土類を含む金属間化合物 RERh_4B_4 ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Sm}$), REM_6S_8 ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$) などで盛んに研究された磁性超伝導現象を示す分子性の化合物としても知られている。^{13,14)} 先にも述べたとおり、 π 電子系とd電子系は磁気的な相互作用によって結合されているため、磁気状態と超伝導の関係を研究する上で興味深い系である。特に理論による先行研究によって超伝導の秩序パラメータを空間変調させて高磁場で安定化させるヘテロな超伝導状態であるFFLO(Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov)状態の可能性なども指摘されており、転移挙動の熱的観点からの検証が求められている系である。¹⁵⁻¹⁸⁾

一方で、d電子系の磁性についても π 電子との相互作用に由来して特異な磁気的性質を示すことが熱測定によって指摘されている。 κ -BETS₂FeX₄ 塩と結晶多形の関係にある λ -BETS₂FeCl₄ 塩では、d電子系の磁気秩序形成に伴って π 電子系が金属絶縁体転移を示し、転移温度以下の磁気熱容量にブロードな熱異常を示すことが報告されている。⁷⁾ また、後述するように、筆者らの研究によって κ -BETS₂FeX₄ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) においても磁気転移温度以下で磁気熱容量に熱異常が現れることが明らかとなった。BETS塩の磁気秩序形成にはd電子間の直接的な相互作用だけでなく、 π 電子を介した相互作用が関与しており、この π 電子を介した相互作用がd電子系の磁気状態に強い影響を与えていると考えられている。本稿ではこのBETS塩のd電子系の磁気的性質、及び π 電子系の磁気秩序と共存した超伝導状態について熱的観点から研究を行った結果について紹介する。

3. 磁場方向に対する熱容量の角度分解型測定

磁性体や超伝導体进行研究する場合、熱容量の磁場依存性はスピンの異方性や超伝導のギャップの構造などを反映するため、物性を議論するうえで非常に良い情報を与える。¹⁹⁾ そのため、測定は磁場の正確な方向依存性や強度依存性を議論できる単結晶試料1ピースで行うことが望ましい。しかしながら、分子性導体は一般に大型単結晶の大量合成が難しく、特にBETS塩については100 μg 以下の試料での測定が必要となる。加えて分子性導体は無機物質と比較して、電子密度が低いいため、電子の熱容量の寄与が全

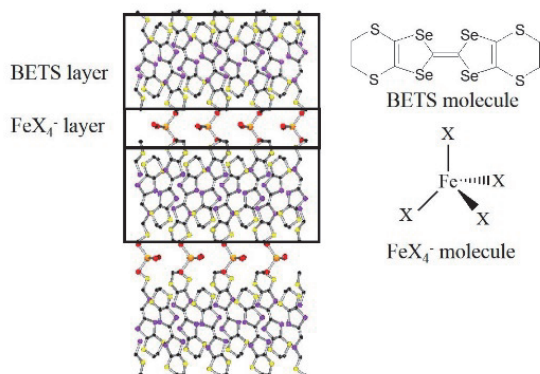


Fig.1 Crystal structure of κ -BETS₂FeX₄ salts. Donors and counterions form alternative layered structures.

体の熱容量に占める割合が小さくなり、測定は非常に困難となる。また本系の場合、検証したい現象が 1 K 以下の極低温で現れるため、希釈冷凍機での測定が必要となる。以上のことから、 π -d 系分子性導体の熱測定には適した微小試料測定の可能な極低温での測定機構が必要となる。そこで本研究では、我々のグループが作成した微小試料で測定可能な 2 種類の緩和法による熱容量測定用セルと、超伝導マグネットと組み合わせて使用可能な小型希釈冷凍機 (TS-3H100, 太陽日酸) を組み合わせて測定を行った。ここでは、本測定に用いた測定装置について紹介する。²⁰⁾

最初に本測定で用いた熱容量測定ユニットについて解説する。**Fig.2(a)**に本測定で用いた熱容量測定ユニットを示した。熱容量測定ユニットは実際に試料を装着するサンプルステージ部分と熱浴としての役割を持つセル及びホルダー部分から構成される。低温磁場下での安定した温度制御を実現するために熱浴部分は銀を用いている。熱浴部分には較正済みの Cernox 温度計とヒーターとして用いるマンガン線が取り付けられており、温度計をモニターしながらヒーターをコントロールすることで、熱浴の温度をおおよそ

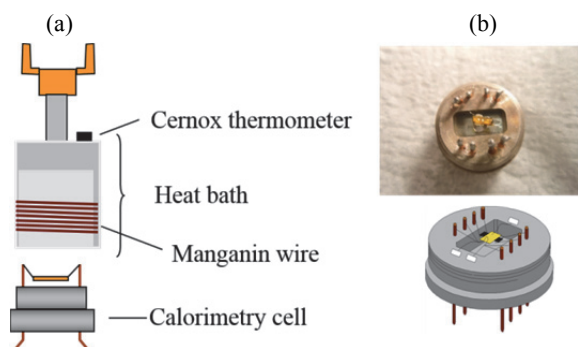


Fig.2 (a) A schematic drawing of the calorimetry system constructed in this work. (b) A photo picture and a schematic drawing of the calorimetry cell which is made of pure silver.

± 3 mK の幅に抑えることが出来るようになっている。**Fig.2(b)**に熱容量測定用セルを示す。中央部のサンプルステージ部分は温度計として用いる KOA 社製の 1 k Ω の RuOx チップとサンプルヒーターとして用いる東京測器研究所社製のストレインゲージ (EFLK-1-1000) から構成されている。特に希釈冷凍機温度、磁場下での測定が重要となるため、100 mK での抵抗が 100 k Ω 以下に収まり、かつ磁場に対して抵抗があまり変化を示さない温度計として 1 k Ω の RuOx チップを採用した。このサンプルステージは 8 本のコンスタンタン線で熱浴から吊り下げられており、コンスタンタン線は抵抗温度計とヒーターのリード線としての役割も担っている。本研究では熱容量の測定を、緩和法を用いて行っているが、緩和法による正確な熱容量測定を行うには、このリード線を通しての熱緩和の時間をおおよそ $10^1 \sim 10^2$ 秒程度にコントロールする必要がある。そのため本測定のような 1 K 以下の極低温で 100 μ g 以下の微小試料での測定を行うためにはこのリード線の熱伝導を極力小さくする必要がある。そのため本測定で用いた熱容量測定セルではリード線として直径 13 μ m のコンスタンタン線を用いている。この非常に細いリード線を用いることで、緩和の時定数は極低温においても緩和法測定に十分な時間の範囲内に収まり、正確な緩和法測定が実現されている。

さらに本研究では精密磁場制御を行うことを目的として、上記の熱容量測定セルとは他に試料ステージをステンレス線で固定した熱容量測定セルを作製して実験に用いた。前述の通り、超伝導状態を詳しく検証するためには伝導面に

厳密に平行に磁場を印加しての測定が重要となる。輸送測定の結果を参考にすると磁場印加方向の許容範囲は伝導面から $\pm 1^\circ$ 程度であることが分かっている。**Fig.2** に示した熱容量測定セルの構造からも分かるように、緩和法測定において、試料は細いリード線で熱浴から吊り下げられた状態となっている。そのため、横磁場印加可能な超伝導マグネットを用いたとしてもポンプの振動などでサンプルステージが動いてしまい、厳密に平行に磁場を印加することは難しい。特に本研究の対象である BETS 塩はアニオン層に反強磁性秩序を形成した $S=5/2$ のスピンの共存しているため、秩序化したスピンの磁場からトルクを受け、試料ステージが大きく動いてしまう。そのため、この測定条件を達成するためには試料ステージを固定する必要がある。そこで前述した熱容量測定セルとは別に試料ステージを固定した熱容量測定セルを作製した。サンプルステージの固定には、**Fig.3** に示すように低温での熱伝導率が小さく、サンプルステージを固定するのに十分な強度を持つ 2 本の直径 20 μ m ステンレス線 sus304 で支える方法を用いた。これにより、サンプルステージをセルに対して厳密に平行に固定することが出来る。



Fig.3 A photo picture and a schematic drawing of the thermal relaxation calorimetry cell of which sample stage is rigidly supported by thin stainless wires.

Fig.4 に 2 種類の熱容量測定セルの 1 K での緩和曲線の結果を示した。両セルともに、単緩和が実現していることが確認できる。特にステンレス線を用いたセルについては、コンスタンタン線とステンレス線の 2 種類のリード線を用いたため、緩和過程が 2 段になることも心配されたが、両パスの時定数がほぼ同じタイムスケールになるため緩和はパスの並列回路としての加算則に従って合成成分の単一指教関数で問題なく記述できている。また、ステンレス線を用いることによるバックグラウンド熱容量の増加や緩和時間についても、十分に測定可能な範囲内に収まっている。ここでは結果を割愛するが、磁場に対する異方性が既知の物質を用いて磁場方向の精度を評価したところ、このセルを用いることで磁場印加方向をおおよそ $\pm 1^\circ$ 以内の精度で制御できていることを確認している。

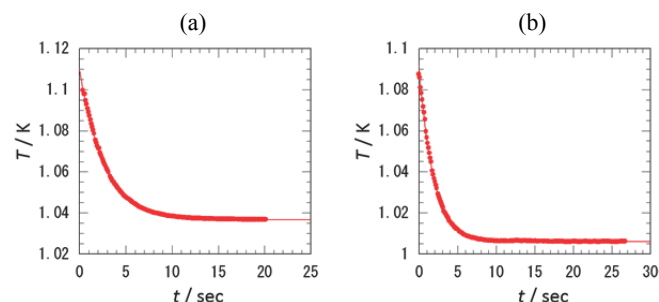


Fig.4 Thermal relaxation curves around 1 K obtained by (a) the calorimetry cell made of pure silver of which sample stage is suspended by eight thin constantan wires and (b) that of which sample stage is supported by thin stainless wires.

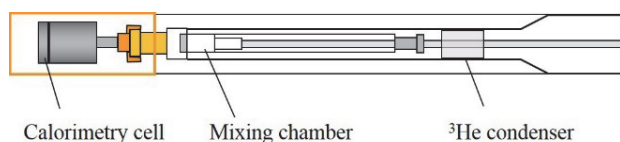


Fig.5 A schematic drawing of the handy top-loading type dilution system available in VTI. The calorimetry system is equipped on the tip of the dilution system.

次にトッローディング型の小型希釈冷凍機(TS-3H100, 太陽日酸)について説明したい。**Fig.5**に小型希釈冷凍機の概略図を示した。本冷凍機は一般的なマグネット備え付けの希釈冷凍機とは異なり、超伝導マグネットに備え付けられたVTI(variable temperature insert)に挿入して用いる。**Fig.5**から分かるとおり、本冷凍機には1 K potは存在せず、導入した ^3He - ^4He の混合ガスはVTI中の ^4He と熱交換することで液化される仕組みになっている。到達できる最低温度はおよそ60 mKで、実際の測定ではゼロ磁場下でおよそ100 mKからの熱容量測定を実現している。大型の希釈冷凍機と比べて、冷却能力は劣るが、試料をセットしてから半日程度で測定を開始することが出来るため、測定を効率よく進めることが出来る点に最大の利点がある。また、挿入するマグネットを容易に交換できるため、横磁場の印加や強磁場の印加を試料のセットアップを変更することなく冷凍機を差し替えるだけで行うことが出来るので、本研究のような磁場の細かな制御が必要となる測定では重宝する。**Fig.5**に示したように測定は希釈冷凍機の先端に上記の熱容量測定ユニットを装着して行う。以上の装置を組み合わせることでおよそ100 mKから10 Kまでの連続測定が可能となった。

4. d 電子系の反強磁性秩序の磁場強度、印加方向依存性

ここでは、 $\kappa\text{-BETS}_2\text{FeBr}_4$ 、 $\kappa\text{-BETS}_2\text{FeCl}_4$ の磁気熱容量で見られた特異な振る舞いを紹介する。最初に磁気熱容量の分離について簡単に説明する。BETS塩の低温での全熱容量はd電子系の局在スピンの自由度に由来する磁気熱容量(C_{mag})、 π 電子系の伝導電子の寄与に由来する電子熱容量(C_{el})、格子に由来する格子熱容量(C_{lat})の和として得られる。本研究では磁気転移温度より高温域では、全熱容量の振る舞いが磁気熱容量の短距離秩序に由来する AT^2 項と格子熱容量の寄与による βT^3 項の和($C_p = AT^2 + \beta T^3$)で表せるとして全熱容量をフィッティングすることで格子熱容量を見積もり、得られた格子熱容量の値を全熱容量から差し引くことで磁気熱容量を評価した。一般に分子性導体は格子が柔らかく、比較的低温域から格子熱容量の高次の項の寄与が無視できなくなるため、格子熱容量の見積もりには注意が必要である。本研究ではこのことを考慮して、デバイ温度と比較して十分に低い7 K以下の値を用いてフィッティングを行った。また、磁気熱容量と格子熱容量に比べて、 π 電子系の電子熱容量の寄与は非常に小さいため、磁気熱容量の見積もりでは、この寄与を無視している。以上の方法を用いて評価したBr塩の磁気熱容量を**Fig.6(a), (b)**に示す。磁場は二次元層に対して平行方向であるa軸方向とc軸方向に印加しており、a軸方向はd電子系のスピン容易軸に対応している。0 Tでの測定において、2.47 Kにd電子系の反強磁性転移に由来する鋭い熱異常が観測された。得られた結果を元に磁気エントロピーを求めると、およそ $14.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となりd電子系のスピン自由度($S = 5/2$)から予測される値($S = R \ln 6 = 14.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)と一致している。このことから、観測された転移はd電子系のすべて

の電子が関与するバルクの相転移であることがわかる。一方でピークの特徴は転移点の低温、高温の両サイドでほぼ対称になっており、どちらかという二次元のIsingモデルで記述できるような異方性スピンの相転移のように見える。 Fe^{3+} の高スピン系でこのような軸異方性が出てくることは通常はないため、 π 電子との相互作用が引き金になっているように思われる。本系のd電子に働く磁気相互作用には FeX_4 分子間の直接的な相互作用(J_{dd})と有機分子層の π 電子との相互作用(J_{pd})の二つが存在する。d電子間の相互作用よりも π 電子とd電子間の相互作用のほうが強い場合、結晶構造上は層状ではあるが、d電子間の相互作用は π 電子を通じた層間の方が強く働いている可能性もあり、ピークの次元性の解析は興味もたれる。この熱異常は磁場印加に伴い、低温域に移動する反強磁性転移に特徴的な振る舞いを示しており、これは先行研究で報告されている面に垂直方向に磁場を印加した場合の結果と同様である。¹¹⁾磁場によって反平行になっているスピンの間にエネルギーの利得の差ができ、結果として反強磁性への転移が抑制され転移温度が低下していくことは良く知られている振る舞いである。一方、面内a軸方向に磁場を印加した場合、熱容量は一般的な磁性体と大きく異なる振る舞いを示す。**Fig.6(a)**中矢印で示すように、本測定で新たに磁場をa軸方向に印加することで転移温度より低温域にhump様の構造が現れることが観測された。さらに**Fig.6(a), (b)**を比較すると分かるように、a軸方向に磁場を印加した場合でのみ、hump構造が現れることが分かる。ここには示していないが、面垂直磁場下での熱容量測定も行っており、hump構造が全く現れないことを確認している。これらの結果から、hump構造は磁場をa軸方向に印加した場合でのみ異方的に誘起されることが分かる。

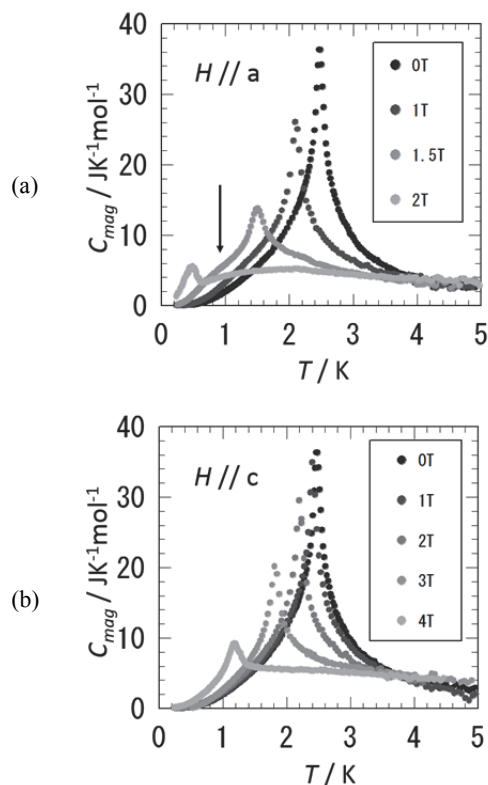


Fig.6 Temperature dependences of the magnetic heat capacity of $\kappa\text{-BETS}_2\text{FeBr}_4$ salt under magnetic field parallel to (a) the a-axis and (b) the c-axis.

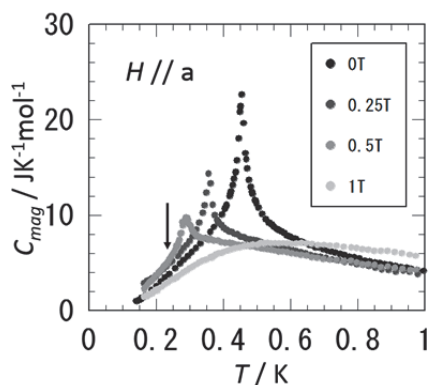


Fig.7 Temperature dependences of the magnetic heat capacity of κ -BETS₂FeCl₄ salt under magnetic field parallel to the a-axis.

同様の測定を Cl 塩にも行った結果を **Fig.7** に示す。Cl 塩は Br 塩に比べてアニオン分子のサイズが小さく、Br 塩より磁気相互作用の弱い系である。0 T において、0.47 K に反強磁性転移に由来する対称的な鋭い熱異常が観測された。これは Br 塩の結果と同様であり、転移挙動は Br 塩、Cl 塩で同じであると思われる。この結果から算出される磁気エントロピーも Br 塩と同様で、d 電子系のスピン自由度から予測される値 ($S = R \ln 6 = 14.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) と一致した結果が得られた。さらに重要な点として、Cl 塩についても転移温度以下に hump 構造が現れることが確認された。このことから、hump 構造が現れることは κ 塩共通の振る舞いであることが推察される。

両塩の結果を比較しながら、得られた結果について考察する。前述したように両塩の局在スピンの働く相互作用には、FeX₄ 分子間の直接的な相互作用 (J_{dd}) と π 電子との相互作用 ($J_{\pi d}$) の二つが存在する。これらの相互作用の大きさについてはこれまでに理論計算による報告があり、 κ 型塩の場合では、 J_{dd} のネットワークは a 軸方向に平行に一次元的であること、また π -d 相互作用は大きいものの、磁気秩序への寄与を考えると一度 π 電子を介するため、d 電子間の実効的な相互作用は J_{dd} に比べて小さいことが指摘されている。²¹⁾ これらの結果は本研究の対象物質が一次元性をもつ磁性体であることを示唆しており、本研究の磁気熱容量において磁気転移温度より高温域に、一次元的な相互作用を反映したなだらかな裾を引いていることから確認できる。そこで転移温度より高温域の磁気熱容量の振る舞いから、 J_{dd} の値をおおまかに評価し、その値で温度をスケール

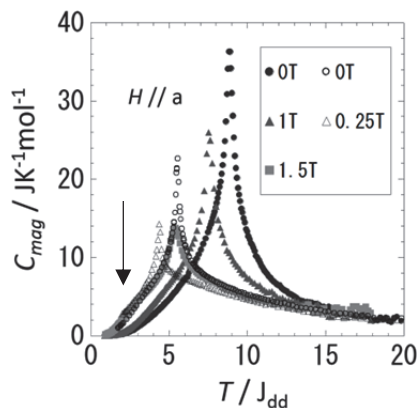


Fig.8 Temperature dependences of the magnetic heat capacity of κ -BETS₂FeBr₄ (● 0 T, △ 1 T, ■ 1.5 T) and κ -BETS₂FeCl₄ (○ 0 T, △ 0.25 T). The temperatures are scaled by $|J_{dd}|$ value of each compound.

ルした結果を **Fig.8** に示す。**Fig.8** のグラフから分かるように両塩の熱容量の振る舞いがうまくスケールされていることが分かる。このことから、Br 塩、Cl 塩は相互作用の大きさの違いはあるものの、磁気的な性質は本質的には同じであることが予想される。さらに、ここで注目したいのが、スケールされるのが磁気転移温度より高温域の振る舞い、熱異常の磁場依存性だけでなく、今回の測定で初めて観測された hump 構造についてもうまくスケールされている点である。この結果は、hump 構造は d 電子間の一次元的な相互作用の特徴が転移温度以下でも現れていることを示唆していると考えられる。一般に磁気相互作用ネットワークの低次元性は転移温度以上で顕著に現れ、三次元的な磁気秩序状態では、顕著に現れることはない。しかしながら、本対象物質では転移温度以下において、特に Br 塩については、磁場によって反強磁性秩序を抑制した状態で一次元的な相互作用の特徴が現れている点で興味深い。元来、磁性アニオンの層内には低次元的な相互作用による短距離相関が働いているが、 π 電子のスピンを介したより強い層間相互作用によって秩序化を起こしてしまい、低次元の効果は反強磁性相の中の内部自由度として現れているようである。熱容量の実験などで解析される一般的な低次元磁性体の振る舞いとは大小関係が逆転した機能分化が起こっているようである。より詳細を議論するためには系の π -d 相互作用のミクロな起源を調べるのが非常に重要であると考えられる。 π 電子のみの系では Mott 絶縁体、超伝導が二次元強相関係としての特徴ある物理現象を作り出すが、 π -d 相互作用が導入された場合、 π 電子の量子揺らぎ、量子効果が磁気秩序形成にどのような効果をもたらしているかという観点からも今後の大きな課題である。

また先にも記したとおり、我々が今回測定した κ 型とは異なる結晶構造を持つ λ -BETS₂FeCl₄ 塩では、 κ 型で見られたものよりも顕著な hump 構造がゼロ磁場の状態で現れることがすでに報告されている。このことを考慮すると、この特異な熱的振る舞いは伝導電子と局在スピンの共存する π -d 系分子性導体の特徴的な振る舞いであることが予想される。 λ 塩についてはこの d 電子系の存在が π 電子系の絶縁体化に密接に関わっていると考えられており、局在スピンの伝導電子の状態を支配するものとして興味深い。現在、 λ 塩と κ 塩の両試料の振る舞いを統一的に理解できないかと考え、研究を進めている。

5. 磁性と超伝導の共存、超伝導転移温度の異方性

次に κ -BETS₂FeBr₄ 塩の π 電子系の磁気秩序と共存した超伝導状態についての研究結果について説明していく。**Fig.9** に超伝導転移温度近傍での熱容量の結果を示す。測定では熱容量として各温度での格子熱容量、d 電子系の磁気熱容量、 π 電子系の電子熱容量を足し合わせたものが計測されるが、**Fig.9** にはこのうち格子熱容量と d 電子系の磁気熱容量を差し引いたものを示している。およそ 1.5 K に超伝導転移に由来する小さな熱異常が観測された。転移温度は輸送測定の結果と一致している。熱異常のときの大きさは $50 \text{ mJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 程度であり、一般的な有機導体と同程度であった。この結果から、Br 塩について超伝導状態がバルクとして反強磁性秩序と共存していることが明らかとなった。

次にこの超伝導状態の伝導面内磁場依存性の検証を行った。ここでは **Fig.10** に 1 T と 2 T における熱容量測定の結果から得られた転移温度を温度と磁場印加方向を軸とする相図にまとめた結果のみを示した。**Fig.10** から 1 T における超伝導転移温度は伝導面内方向でほとんど異方性がないことが分かる。また、転移温度は 0 T での転移温度からほ

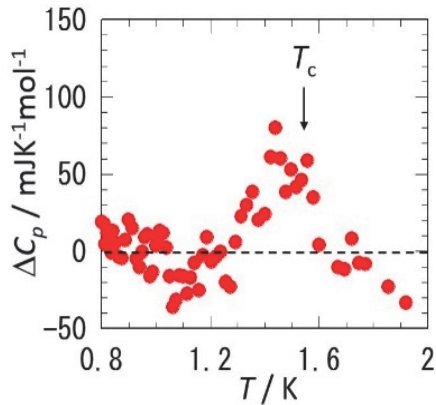


Fig.9 ΔC_p vs T curve of κ -BETS₂FeBr₄. The heat capacity jump at T_c shows bulk nature of the superconductivity.

ば変わっていない。この結果は伝導面に平行に磁場を印加したことで超伝導の対破壊を促す orbital effect が抑制されたためであると考えられ、低次元超伝導体の面平行磁場に対する一般的な振る舞いである。しかし、2 T の磁場を印加した結果を見ると 1 T での結果と大きく異なる磁場依存性が見られた。**Fig.10** から分かるように超伝導転移温度が磁場を c 軸方向にかけた場合は 1 T での結果と同様にほぼ 0 T から変化しないのに対し、磁場印加方向が少しでも c 軸方向から外れると急激に減少することが分かった。以上の結果から c 軸方向の磁場依存性が顕著に他の方向と異なることが分かる。そこで特に c 軸方向について高磁場まで超伝導転移温度の振る舞いの検証を行った。その結果を **Fig.11** に示す。**Fig.11** から分かるように超伝導転移温度はおよそ 2 T まで変化を見せず、2 T を超えたあたりから急激に減少する振る舞いを見せ、測定した温度範囲内で 2.6 T まで観測された。ここで 2 T 以上の結果において熱容量が低温に向かって増加していく振る舞いが見られているが、これは d 電子系の磁気熱容量の見積り誤差によるものであり、本質的なものではないと考えている。

以上の結果について、d 電子系の磁気状態との関連性を考えながら考察してみる。まず、最初に c 軸方向磁場印加下での振る舞いについて考察する。超伝導は一般的に磁場を印加すると不安定化されるが、その原因として、伝導面を貫く磁束の周りを流れる超伝導電流の発生によるエネルギーロスに由来するもの (orbital effect) とクーパー対の singlet 状態の不安定化によるもの (Pauli effect) の二種類が考えられる。本研究では伝導面に平行に磁場を印加しているた

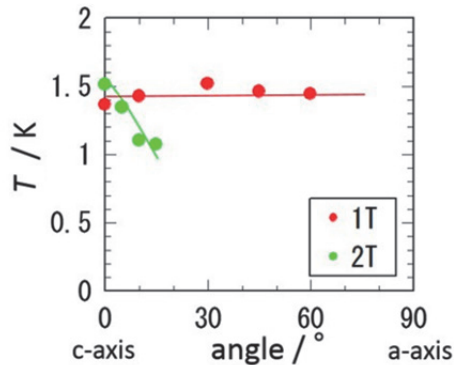


Fig.10 Angular dependences of the superconductive transition temperature at 1 T and 2 T. Magnetic field is applied just parallel to the ac plane.

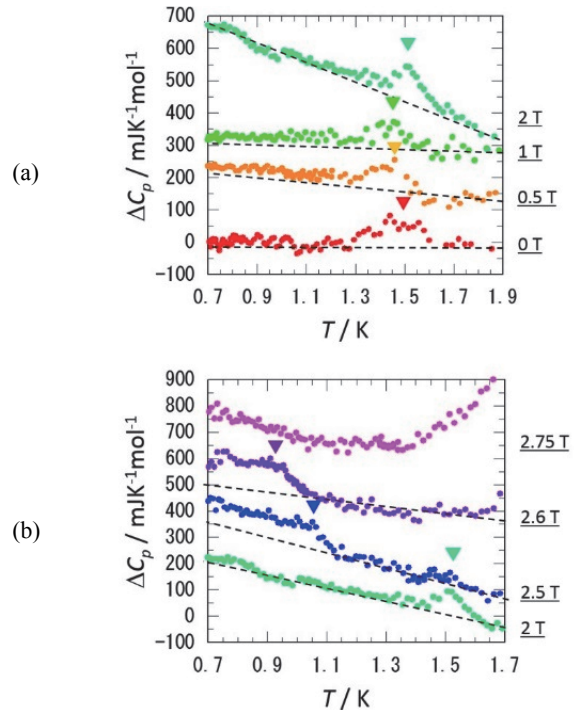


Fig.11 ΔC_p vs T curves of κ -BETS₂FeBr₄ salt under magnetic field (a) at 0 T, 0.5 T, 1 T and 2 T and (b) at 2 T, 2.5 T, 2.6 T and 2.75 T.

め、orbital effect による対破壊は抑えられていると考えられ、超伝導状態の不安定化は主に Pauli effect によるものであると考えられる。一般に Pauli effect によって決定される超伝導の臨界磁場は $H_p = 1.84T_c$ とあらわされる。ここで T_c は 0 T での超伝導転移温度である。測定結果から $T_c = 1.5$ K を代入すると $H_p = 2.76$ T となり、およそ超伝導転移温度が抑制される磁場の大きさに一致する。このことから c 軸方向磁場印加による超伝導状態の不安定化は Pauli 効果による影響が強いことが推察される。

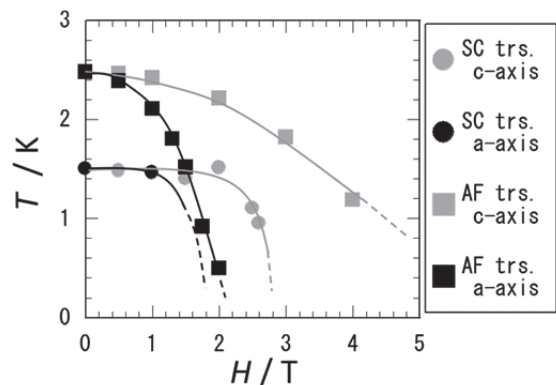


Fig.12 H - T phase diagram of κ -BETS₂FeBr₄ determined by heat capacity measurements. The anisotropy of the superconductive transition is drastic around the region where the 3d electron system is influenced by magnetic fields.

次に超伝導転移温度の異方性について考察する。**Fig.12** に超伝導転移温度の磁場依存性と d 電子系の反強磁性転移温度をプロットした相図を示した。この相図から分かるように、d 電子系の異方性が小さい低磁場領域では T_c もほとんど異方性を示さず、d 電子系の異方性が顕著に現れる 1.5

T 以上でそれに対応して T_c も異方性が顕著になっていることがわかる。この結果は、超伝導の安定性は d 電子の磁気状態の影響を強く受けており、特に強磁場領域では d 電子系の磁気秩序がほぼ超伝導の安定性を支配していることを示しているように思われる。このことは κ 型の BETS 塩の超伝導状態について π -d 相互作用の効果が顕在化していることを示した結果とも言える。さらに全測定にわたって超伝導転移温度と磁気転移温度が逆転した状態は観測されておらず、d 電子系の磁気秩序化と超伝導の安定性の関係を考える上で興味深い結果である。

6. まとめ

本稿では π -d 系分子性導体 κ -BETS₂FeX₄ (X = Br, Cl) の d 電子系の磁気秩序及び π 電子系の磁気秩序と共存した超伝導状態について熱的観点から検証を行った結果を紹介した。この研究により κ -BETS₂FeX₄ (X = Br, Cl) 塩が d 電子系の単純な磁気構造の低次元性だけで説明できない磁気熱容量の振る舞いを示し、一方で超伝導状態については、d 電子系の磁気状態が π 電子系の超伝導状態の安定性を支配していることを示唆する結果が得られた。以上の結果は遍歴電子と局在スピンの磁気的相互作用で結合することによって現れたものと考えられ、 π -d 系ならではの極めて特異な振る舞いであるといえる。 π -d 系分子性導体の物性としては、本稿で取り上げた現象以外にも λ 塩で現れる金属絶縁体転移のメカニズムや、磁場誘起超伝導相の熱的性質、FFLO 状態の可能性の検証といった重要な課題が残されており、今後の研究の進展が期待される。

謝 辞

本研究で用いた試料は日本大学文理学部的小林昭子教授、小林速男教授、大阪府立大学大学院理学研究科の藤原秀紀博士、東北大学学際科学国際高等研究センターの高橋かず子教授、白旗崇博士（現愛媛大学）から提供していただきました。また、研究を行うにあたり、大阪大学大学院理学研究科山下智史博士、山本貴博士（現愛媛大学）に大変お世話になりました。ここに厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Phys. Rev. B* **39**, 4828 (1989).
- 2) J. Kondo, *Prog. Theor. Phys.* **32**, 37-49 (1964).
- 3) S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Nolnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, *Science* **294**, 1488-1495 (2001).
- 4) S. Uji, H. Shinagawa, T. Terashima, T. Yakabe, Y. Terai, M. Tokumoto, A. Kobayashi, H. Tanaka, and H. Kobayashi, *Nature* **410**, 908 (2001).
- 5) T. Konoike, S. Uji, T. Terashima, M. Nishimura, S. Yasuzuka, K. Enomoto, H. Fujiwara, B. Zhang, and H. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **70**, 094514 (2004).
- 6) L. Brossard, R. Clerac, C. Coulon, M. Tokumoto, T. Ziman, D. K. Petrov, V. N. Laukhin, M. J. Naughton, A. Audouard, F. Goze, A. Kobayashi, H. Kobayashi, and P. Cassoux, *Eur. Phys. J. B* **1**, 439-452 (1998).
- 7) H. Akiba, S. Nakano, Y. Nishio, K. Kajita, B. Zhou, A. Kobayashi, and H. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 033601 (2009).
- 8) H. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 051003 (2006).
- 9) T. Enoki and A. Miyazaki, *Chem. Rev.* **104**, 5449-5477 (2004).
- 10) E. Coronado and P. Day, *Chem. Rev.* **104**, 5419-5448 (2004).
- 11) H. Fujiwara, E. Fujiwara, Y. Nakazawa, B. Z. Narymbetov, K. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, M. Tokumoto, and P. Cassoux, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 306 (2001).
- 12) T. Otsuka, A. Kobayashi, Y. Miyamoto, J. Kiuchi, S. Nakamura, N. Wada, E. Fujiwara, H. Fujiwara, and H. Kobayashi, *J. Solid State Chem.* **159**, 407-412 (2001).
- 13) B. T. Matthias, E. Corenzwit, J. M. Vandenberg, and H. E. Barz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **74**, 1334-1335 (1977).
- 14) R. Chevrel, M. Sergent, and J. Prigent, *J. Solid State Chem.*, **3**, 515-519 (1971).
- 15) P. Fulde and R. A. Ferrell, *Phys. Rev.* **135**, A550 (1964).
- 16) A. I. Larkin and Y. N. Ovchinnikov, *Sov. Phys. JETEP* **20**, 762 (1965).
- 17) H. Shimahara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1644-1647 (2002).
- 18) S. Uji, K. Kodama, K. Sugii, T. Terashima, Y. Takahide, N. Kurita, S. Tsuchiya, M. Kimata, A. Kobayashi, B. Zhou and H. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **85**, 174530 (2012).
- 19) L. Malone, O. J. Taylor, J. A. Schlueter, and A. Carrington, *Phys. Rev. B* **82**, 014522 (2010).
- 20) S. Fukuoka, Y. Horie, S. Yamashita, and Y. Nakazawa, *J. Therm. Anal. Calorim.* **113** 1303 (2013).
- 21) T. Mori and M. Katsuhara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** 826 (2002).