

解 説

微小試料用高感度熱量計を用いた 磁場角度回転熱容量測定による電子物性研究

今城 周作^a, 福地 宗太郎^b, 中澤 康浩^b

^a 東京大学物性研究所国際超強磁場科学研究施設

^b 大阪大学大学院理学研究科化学専攻

(受取日: 2019年4月25日, 受理日: 2019年5月28日)

Investigation of Electronic States by Angle-Resolved Magnetic Heat Capacity Measurements by Using High-Resolution Calorimeters Designed for Small Amounts of Samples

Shusaku Imajo^a, Sotaro Fukuchi^b, and Yasuhiro Nakazawa^b

^a International Megagauss Science Laboratory,
the Institute for Solid State Physics, the University of Tokyo

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

(Received Apr. 25, 2019; Accepted May 28, 2019)

To investigate electronic states under extreme conditions such as low temperatures, high magnetic fields, and high pressures, are of special importance because electronic systems are strongly affected by external perturbations since they have quantum mechanical degrees of freedom. Therefore, developments of high-resolution physical property measurements in such extreme conditions are situated in the essential position for precise discussion of physical properties. We have been engaged in developments and improvements of calorimetry technique and high-resolution calorimeters to obtain precise thermodynamic information utilized for cultivated discussions of electronic states. In this work, some relaxation calorimeters were designed for low-temperature heat capacity measurements with extremely small amounts of samples with external magnetic fields whose directions against crystal axes are precisely controlled. Employing these calorimeters, we have performed thermodynamic discussion on the low-temperature electronic and magnetic states of organic conductors. Because they have a rich variety of electronic phases originating from the molecular degrees of freedom, detection of phase transitions and low energy excitations by heat capacity can give entropic information to clarify the mechanism of the phenomena. Our high-resolution calorimeters have succeeded to provide some novel insights into the electronic states formed by π -electrons. We also introduce the process of the developments of the calorimeters and show our recent results of heat capacity measurements of some organic salts.

Keywords: heat capacity, calorimetry technique, organic conductor.

1. はじめに

電子のもつ電荷・スピン・軌道といった量子自由度は多彩な電子状態の発現を可能とし、物質の様々な機能性を作りだしている。物質・材料科学において、電子状態の議論やその応用は重要な課題とされ、エレクトロニクスを始め、様々な形で今日までの産業発展に寄与してきた。我々の目に見え、観測できる巨視的な物性は表の顔であり、その裏で電子や原子、分子レベルのマイクロな自由度が協奏的に、かつ複雑に相互作用し、一定の統計分布の下で集団化している。電子物性の基礎研究では、このマイクロな自由度や統計集団などの詳細を紐解くことが重要となる。熱力学法則

はこれらの物理に枠組みを与え、観測された事象への信頼性を保証する。また熱力学量の一つであるエントロピーは、系内全ての自由度に関する秩序の程度を示すため、マクロな物理量でありながらマイクロな情報を与える重要な物理量である。エントロピーは実験的に熱容量測定のみから定量的に得られるため、熱測定は物性研究でも確固たる地位を確立している。得られた熱力学的な情報や知見に基づき、それぞれの自由度を分光法や回折法などによって直接調べることで、より詳細に電子状態の起源や新たな側面へと迫ることができる。筆者はこれまで、高感度熱量計・測定手法の開発や極限環境（極低温・強磁場・高圧など）での熱測定基盤技術の構築を行い、同時に各種の物性測定法と相

補的に実験を行うことで様々な電子物性の議論を行ってきた。研究対象は分子性化合物を主体としており、分子自由度が引き起こす π 電子の多彩な電子状態と分子性物質特有の柔軟な格子に注目してきた。分子がもつ形状や配列という特徴から生まれる伝導性や磁性の励起構造・異方性を熱的に評価し、その起源を考察、また新奇物性の開拓を目標として研究を行なっている。本稿では特に、低温用高感度熱量計の開発と磁場角度の精密制御下での熱測定に関して、これまでの研究結果を交えて紹介したい。

2. 熱緩和法

まず高感度熱量計を開発する上で基礎となる点について、簡単に原理を追って紹介する。定義について振り返ると、熱容量 C_p は、与えた熱量 Q に対して、上昇した温度 ΔT で割った値で得られる。この Q と ΔT が正確に測定可能であるならば、熱容量の決定は容易であるが、実際にはいくつか問題点があり、①生じた温度差によって熱流が生じ、試料系外へと熱が逃げる。②外的環境から温度安定が悪いと正確な温度差の評価が困難。③温度計自体の感度によっては正確な温度自体の評価が困難、などが挙げられる。低温では①の熱緩和が無視できない場合が多く、特に試料系の熱容量が小さい場合は熱緩和時間が短いために正確な Q の見積もりは困難である。そこで我々はこの熱緩和を含めて熱の出入りを評価する「熱緩和法」を採用し、高感度熱容量測定を目標としてきた。まず、緩和型熱量計の概念図と一般的な熱緩和法における温度の時間変化を Fig.1 に示す。

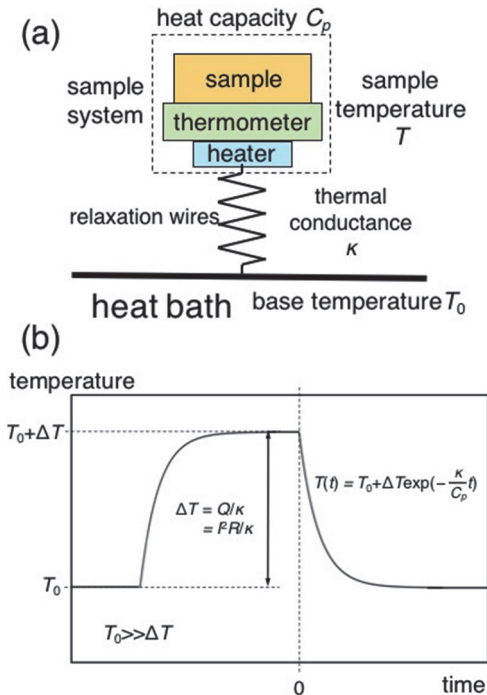


Fig.1 Schematic illustrations of (a) the set up of a relaxation calorimeter and (b) the principle of the heat capacity measurement by typical relaxation calorimetry.

熱緩和を観測するため、図のように試料系と熱浴は緩和線のみによって弱く結合されている。また、試料温度の計測用に小型のチップ温度計、熱を加えるためにさらに小さいヒーターが試料系内に組み込まれている。通常は温度計測やヒーターへの電気配線が緩和線を兼ねている。実際に測定される熱容量はこれらアデンダ (Addenda) となる部分の熱容量も含んでおり、試料のみの熱容量はアデンダのみ

のバックグラウンド測定から差し引きすることで得られる。次に測定プロファイルに注目すると、測定は三段階に分けられる。①緩和法では熱浴からの温度差が重要となるため、試料系に熱を加える前に、まず熱浴・試料系のどちらも温度安定が達成されていることを確認する。②次に、試料系に単位時間当たり P の一定加熱を行う。加熱によって試料系の温度が上昇するが、温度差が大きくなると緩和線の熱伝導度 $\kappa(T)$ に従って試料系外へと熱が流出するため、熱浴の温度 T_0 より温度差 ΔT 分だけ高い温度 $T_0+\Delta T$ で定常状態を迎える。その時点での熱収支を考えると、

$$\int_{T_0}^{T_0+\Delta T} \kappa(T') dT' = P \quad (1)$$

が成り立つ。ヒーターに抵抗体を使用する場合は Joule 加熱となるため、抵抗値 R と与える電流 I から $P=I^2R$ がわかり、 T に比べて ΔT が十分小さい場合は、熱伝導度の温度依存性が無視できるため、 $\kappa(T)=I^2R/\Delta T$ となる。③加熱を止めることで、温度差を解消するように熱緩和が始まる。ここで温度の時間変化について考えよう。ある温度 T における試料系の熱量変化は、温度変化 dT/dt を用いて $C_p(T)dT/dt$ であり、この熱量は緩和線のみ熱伝導で試料系外へと緩和するため、 $-\int_{T_0}^T \kappa(T') dT'$ と書ける。つまり、

$$C_p(T) \frac{dT}{dt} = -\int_{T_0}^T \kappa(T') dT' \quad (2)$$

が成り立つ。ここで T に比べて ΔT が十分小さい場合は、熱伝導度や熱容量の温度依存性を無視でき、

$$\frac{dT}{(T-T_0)} = -\frac{\kappa}{C_p} dt \quad (3)$$

となる。緩和開始時は温度が $T_0+\Delta T$ であるため、この微分方程式は、

$$T = T_0 + \Delta T \exp\left(-\frac{\kappa}{C_p} t\right) \quad (4)$$

という解を与える。測定で実際に得られる緩和曲線に式(4)を最小二乗法で回帰分析してやることで、 $-\kappa/C_p$ が決定できる。 κ は②の段階で得られているため、 C_p が求まる。この式が適用できない場合は、測定温度域内 $T_0 \sim T_0+\Delta T$ で C_p や κ の温度依存性が無視できない場合、つまり温度上昇を大きくしすぎた場合や相転移温度付近での測定などである。基本的に ΔT は T_0 の 1 ~ 5 % 程度にするのが一般的であるが、熱容量が急激に変化する相転移付近ではこの理由から、できるだけ小さな ΔT にする必要がある。

上述した一般的な緩和法では、紹介した三段階を経て、ある温度 T における熱容量 $C_p(T)$ のデータ点を一つ取ることができる。高精度に温度を計測するために桁数は多いがサンプリング速度の遅い Resistance bridge を使用し、緩和過程のデータ点を多くとるために緩和時間を長くすると、 $C_p(T)$ の一点を決定するために 30 分以上必要な場合も頻繁に見られる。そのため広い温度範囲で温度依存性を測定するような際には非常に長い時間が必要とされ、測定の時間効率という点ではあまり有利ではない。そこで、同じ測定機器、条件でどのように測定時間の短縮をするかを検討してみる。①の熱安定は測定時の T_0 が変化しないためにも省略することはできない。②の段階では $\kappa(T)$ を決定しているが、緩和線の熱伝導度なので試料の有無に関わらず熱量計の特性であるため、一度測定して既知の関数とすることで省略することができる。つまり、熱平衡に到達する前に加熱を終了することが可能であり、実際に市販の装置などで採用されている。③の緩和過程では熱容量の情報を得る必

要があることを考えると、緩和過程初期のデータ点が重要となる。逆に、緩和過程後期のデータには T_0 の情報しか含まれていないため、長くデータサンプリングをしても意味はない。熱浴の安定を確認する意味では T_0 の決定も重要であるが、①の段階で決まった T_0 と最小自乗法で得られる T_0 が一致していれば測定に問題ないことが確認してできるため、多くの場合は ΔT の 90% 程度の緩和まで測定していれば十分である。しかし、これらの工夫である程度の測定時間の短縮となるが、劇的な効率化には至らない。

ここで熱収支の式(2)へと戻る。 dT/dt は測定で得られるため、 κ の温度依存性が既知であれば、緩和過程のあらゆる点で熱容量が算出できることがわかる。つまり、理想的には一回の緩和過程から $T_0 \sim T_0 + \Delta T$ の温度範囲全ての熱容量が決定できる。この式は C_p や κ の温度依存性も取り込んでいるので、単純に ΔT を大きくし、測定したい温度領域が緩和過程に入れば一度の緩和で熱容量の温度依存性が得られるはずである。Fig.2 に示すようなこの手法を Long relaxation method²⁾ と呼んでいる。更に、 κ の温度依存性が既知で無くとも、昇温過程と緩和過程の差は与えている単位時間当たりの熱量変化 P のみというコンセプトから、

$$C_p(T) \left(\left. \frac{dT}{dt} \right|_{up} - \left. \frac{dT}{dt} \right|_{down} \right) = P \quad (5)$$

というように熱伝導度を介さずに熱容量を算出することもでき、こちらは Dual slope 法³⁾ と呼ばれる。

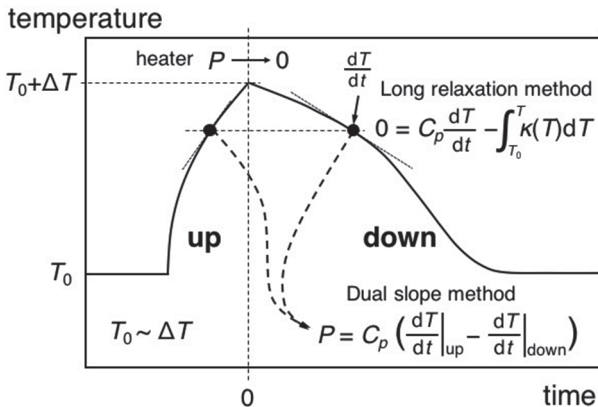


Fig.2 Temperature profile in the long relaxation method and the dual slope method and the formula to determine heat capacity for each technique.

これらの手法であれば、熱容量が大きいため緩和時間が長い高温領域でも、 ΔT が大きければ dT/dt が大きくなるため非常に短時間で測定が可能である。また、 T_0 付近でのサンプリング点は通常の緩和法より少なくできるため、単純に測定を複数回積算することで時間当たりの S/N は通常の緩和法より劇的に高くなり、効率よく高感度の熱容量測定が可能となる。もちろん、いくつか問題点は存在し、各測定点での dT/dt から熱容量を計算するためノイズに直接影響され、ガウス分布に従わないノイズが存在する場合は注意が必要である。 dT/dt が小さくなる T_0 付近では急激に精度が落ちるため、最低温での測定には不利である。他に注意したい点として、比較的大きな熱量を加えるため、熱浴の温度安定性などが挙げられるが、大きな熱浴があれば基本的に問題は生じない。また、通常の緩和法にも通じて言えることであるが、試料に特有の緩和機構や試料と温度計間の緩和が、無視できない時間スケールの場合、もう一つの緩和過程 τ_2 を取り込んだ τ_2 モデル¹⁾ を使った解析を行う必要がある。

このように、それぞれの手法で利点・欠点があるため、本研究では状況に応じて適切な測定法を選択し、組み合わせさせて熱容量測定を行ってきた。

3. 高感度熱量計の設計

上述した一般的な緩和法を用いた市販装置の比熱測定では、2K で 10 nJ K^{-1} 程度の感度が達成されている。しかし、本研究で目的とする分子性化合物は、典型的なサイズの単結晶でも電子熱容量係数は $20\text{-}30 \text{ nJ K}^{-2}$ 程度しかないため、この電子熱容量の微小な変化を正確な議論を行うためには、市販装置の数十倍の感度の熱量計を作成した。この節ではその微小試料用高感度熱量計の設計⁴⁾ について紹介する。熱緩和法に用いる熱量計は前節で紹介した原理に基づく、温度計・ヒーター・緩和線・熱浴で構成されることがわかる。実際に設計した熱量計の一つの模式図を Fig.3 に示す。

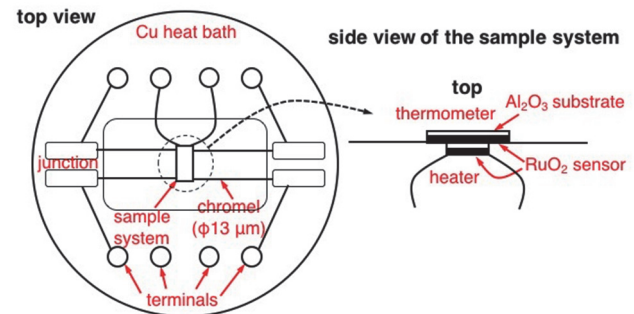


Fig.3 A schematic illustration of the top view of one of the constructed calorimeters and a side view structure of the sample stage part.

通常は試料を載せるステージが必要であるが、我々の熱量計では温度計についているアルミナ基板をステージとして使用している。試料の熱容量を算出するには、試料を載せた時に測定した全体の熱容量から、試料以外のバックグラウンド(アデンダ)のみの熱容量を差し引く必要がある。つまり、アデンダの熱容量はできるだけ小さな方がよく、熱容量の小さな素材で小型の熱量計を作成する必要がある。アデンダの大部分は温度計とヒーターで構成されるため、これらについて考える。感度の良い温度計としてセルノックス (Cernox)⁵⁾ や酸化ルテニウム (RuO_2) 薄膜チップ抵抗器が代表的である。セルノックスの bare chip ではサファイア基板上に抵抗体がプリントされており、Debye 温度が高いサファイアは低温で熱容量が小さく、感度も高いため温度計として非常に良いが、高価で種類が少なく、薬品や温度への耐久性が比較的低いため、取り扱いに注意が必要である。一方、酸化ルテニウムチップはサイズ・抵抗値や温度依存性の異なる種類が多岐に渡り、非常に安価である。市販品のほとんどのチップは、アルミナの多結晶焼結体を基板にし、 RuO_2 微粒子とパイレックスガラスの混合ペーストを焼結し、酸化ルテニウムセンサー部位の保護膜とメッキによる多重電極をつけた構造をとる。セルノックスに比べて電極内の金属や不純物が多く、柔らかい多結晶アルミナ基板により熱容量は大きい。そこで、センサーとなる酸化ルテニウム部位を残してアルミナ基板をできる限り削り、アデンダ熱容量を減らした。サファイアやルチルなどの基板上に RuO_2 混合ペーストを焼結し、銀ペーストなどで電極を作ることでチップ抵抗器自体を自作することも可能である。他の利点として、磁場中での使用を考えた場合、セルノックスは複雑な磁気抵抗⁶⁾ をもつことから温度較正に細心の注意が必要であるが、酸化ルテニウムチップの場合は単調で小さな磁気抵抗⁷⁾ しか示さないため、磁場中も比

較的信頼して使用することができる。

一方、ヒーターは抵抗体であれば基本的にどんなものでも使用可能であるが、抵抗が低すぎる場合は緩和線の抵抗の加熱と区別がつかなくなるため、配線抵抗が十分無視できる程度の抵抗体を使用する。温度依存性が大きいヒーターは加熱過程で抵抗変化をするため一定加熱はできないが、測定中にヒーターの抵抗も同時測定し、 P の時間変化も取り入れるだけで測定には問題ない。熱容量のできるだけ小さな抵抗体を使えばよく、本研究では超微小 $1\text{ k}\Omega$ 酸化ルテニウムチップを使用した。

次に緩和線について考える。サンプリング速度を変えない限り、緩和時間が長い方が測定精度は上がる。緩和時間の時定数 τ は C_p/k で与えられるため、大きな熱容量+低い熱伝導度の熱量計にすればよいが、大きな熱容量はバックグラウンドの増大につながるため、基本的に熱伝導度を低くする方を選択する。我々が様々な細線の低温熱伝導度で試した結果、コンスタンタン、SUS304、クロメル、白金合金 (PtW, PtRh, Ptlr など) などの細線が低い熱伝導度をもつことがわかった。また、ステージの振動・試料のトルクによる角度変化を抑えるため、強度が高い素材であることも加味すると、クロメルと PtW が熱量計に適していることがわかったため、本研究ではクロメル ($\phi 13\ \mu\text{m}$) を熱量計の配線に用いている。

最後に熱浴であるが、温度均一性と安定性のために試料系に対して大容量の無酸素銅ブロック ($\phi 16\sim 20\ \text{mm}$) で構成されている。100 mK を下回る極低温では、銅のもつスピンの低温で大きな熱容量と長い緩和時間をもつため、冷却と熱浴の安定に非常に時間がかかる。従って、このような温度領域では、高価ではあるが純銀製の熱浴を使う場合がある。

4. 磁場角度分解測定用プローブの設計

測定を行う上で熱量計が心臓部となるのは当然であるが、温度安定や低温到達などの測定環境を決定するのは測定プローブの設計である。特に極限環境下での測定ではプローブ設計が重要となり、本節では極低温 $\sim 500\ \text{mK}$ の断熱空間で磁場角度を精密制御した条件での測定を目標とした。

Fig.4 に作成したプローブの一つの写真を示す。磁場に対する角度変化には Attocube systems 社のピエゾ回転ステージ ANR51 (チタン製)⁸⁾ を使用した。使用したクライオスタットの径の問題から試料空間は $\phi 22\ \text{mm}$ に制限されており、この素子の回転板が $\phi 20\ \text{mm}$ なので、回転ステージは精確にプローブの軸中心に配置されている。また、磁場方向は Fig.4 のようにプローブに対して平行に印加され、回転ステージは紙面内で回転する。回転ステージ上は熱量計以外に、磁場角度を検出するためのホール素子を置いている。ピエゾ素子の駆動には比較的高電圧を印加するため、制御用配線の抵抗は低くなく、問題なく運用するためには回路の直流抵抗が $10\ \Omega$ 以下となるのが好ましい。しかし、熱測定用プローブの設計ではマンガンなどの合金による高抵抗配線を使用することが多い。その理由は、低抵抗配線は高い熱伝導をもつため、高温部からの熱流入も大きくなるので、最低温度まで到達できないからである。更に、熱測定を行う場合は試料スペースを真空断熱条件にしなければならず、配線や配管などの熱伝導によって試料空間を冷却しており、ある程度の熱伝導度が必要な部位もある。つまり、各部位に適当な熱伝導度をもった配線を使い、低抵抗である必要がある。そのため、マンガンやリン青銅などの高い抵抗率をもつ合金素材は使わず、純粋な銅線を使用した。Fig.4 の黒点線で囲まれた領域に真鍮製の断熱カンで被せ、ウッド合金を用いて黒点線枠

上端の接合部でプローブと断熱カンを接合し、上部のラインから真空引きすることで試料空間を真空断熱とする。配線はそのラインを通して室温のプローブ上部のハーメチックシールコネクタへと繋がっており、熱流入は大きい。そこで、配線を接合部付近に配置した熱アンカー (thermal anchor) に巻き付けて GE ワニスで熱的に均一にすることで、配線の温度を周囲の液体 He 温度の $1.8\ \text{K}$ に落とした。熱アンカーが $1.8\ \text{K}$ であるため、約 $400\ \text{mK}$ まで冷える ^3He pot への熱流入を防ぐために、この間は $\phi 20\ \mu\text{m}$ の極細銅線を使用している。一方、試料ステージをできるだけ冷やすために、 ^3He pot より下部へは銀ホイルも追加して熱伝導度をよくしており、試料ステージは約 $500\ \text{mK}$ まで到達する。

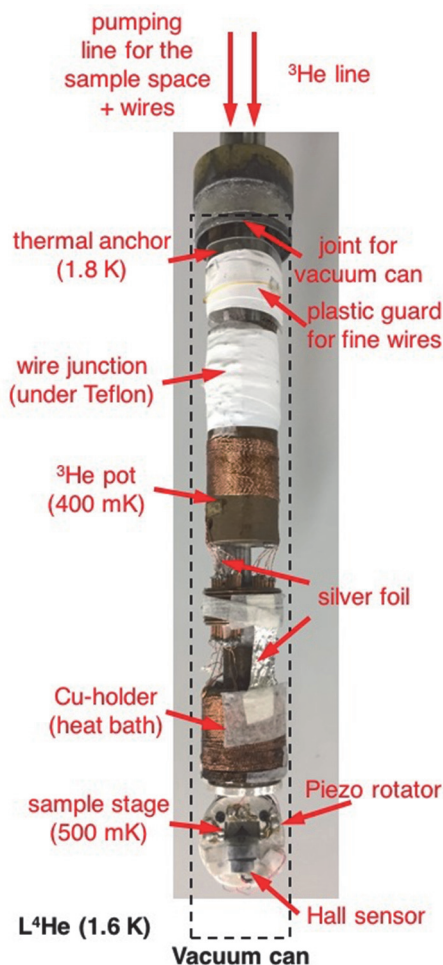


Fig.4 A photo picture of the constructed probe.

実際にこの設計でプローブを作成したところ、ピエゾ回転素子用の配線抵抗は約 $5\ \Omega$ で、試料は $500\ \text{mK}$ 以下まで冷却することに成功し、試料方向も磁場に対してよい 0.1° 以下の精度で 240° 以上の回転が可能となった。実際の測定では試料を回転後に角度をホール素子で読み取り、熱浴の温度が安定してから熱容量測定を行っている。

5. 分子性導体への応用

ここまで測定装置について触れてきたが、実際にこれらの装置を使って得られた実験結果を紹介する。測定対象は分子性化合物の中で電子材料、強相関エレクトロニクスの材料として注目される電荷移動錯体と言われる物質群である。これらの分子性化合物の特徴は、分子構造の多様な設計が可能であり、また、分子の配列や電荷移動相互作用等

に起因した強い電子相関・低次元性によって伝導性・磁性・誘電性などの電子物性が多岐に渡ることにある。また、分子のサイズや形状が特徴的であるため、分子欠陥や不純物の混入は極めて少なく、非常に純良な単結晶が得られることから、量子物性を議論するのに適した研究対象である。ここでは分子性化合物の電子状態に関しては詳しく述べないため、参考文献としてレビュー論文^{9,10)}を挙げたい。

さて、分子性化合物は興味深い量子物性を多く示す一方で、測定には問題点が多い。例えば、得られる単結晶は $10^1\text{--}10^3\ \mu\text{g}$ 程度と非常に小さく、また電子密度が低いために、熱力学量全般の測定が困難な傾向がある。更に、外場に敏感で冷却速度や熱接触用グリースの固化圧なども検討する必要がある。そのため、これまでは熱測定の報告は多くなく、熱的性質が不明な分子性化合物はたくさん存在する。今回我々によって行われた装置開発とそれによる測定は、これまで詳細が不明であった分子性導体の基本的な熱力学的性質を解き明かす重要な役割を果たしていると考えている。

例として Fig.5 に $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ と呼ばれる分子性超伝導体の低温熱容量の温度依存性¹¹⁾を示した (BEDT-TTF は bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene という有機分子の略称)。この物質は 0 T で約 11.3 K で超伝導転移を示し、伝導面に垂直に 7 T 程度の磁場を印加すると超伝導が完全に抑制されることが知られている。

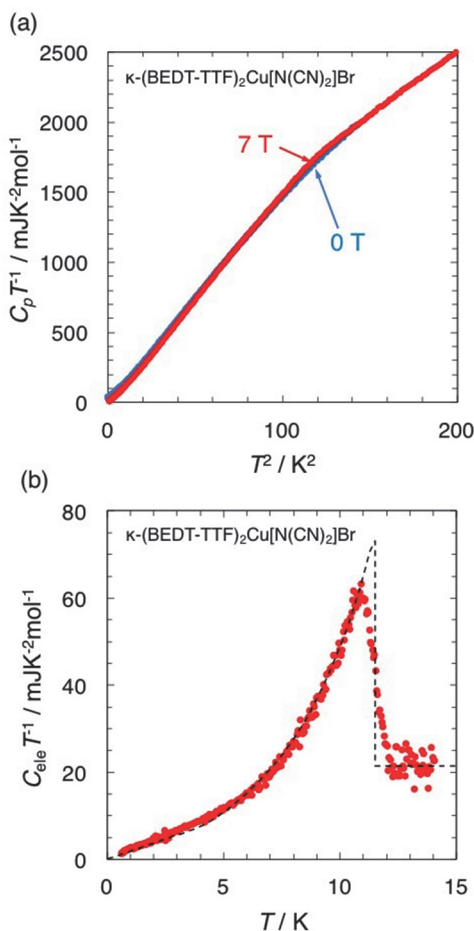


Fig.5 (a) Temperature dependences of the heat capacity at 0 T (red) and 7 T (blue) of $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$. (b) The electronic heat capacity of the superconducting state of $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ plotted as $C_{\text{ele}}T^{-1}$ vs. T . The dashed line denotes the mean-field transition behavior of the simple estimation based on the d -wave symmetry superconductivity model.

通常の教科書で解説される超伝導転移は、平均場的なシャープな熱異常であるが、一見 Fig.5(a) の 0 T のデータではそのような熱異常が観測されていないように見える。しかし、磁場によって超伝導を完全に抑制した常伝導状態から格子熱容量を見積もり、0 T の電子熱容量を算出すると Fig.5(b) のように超伝導転移による熱異常が明らかになる。この転移の熱異常が見え難い理由は、前述の低い電子密度による小さな電子熱容量と大きな格子熱容量が原因であり、転移による熱異常は全体の 1% 程度しか無い場合もある。格子熱容量が大きい原因は、分子間力は比較的弱い結合エネルギーをもつため分子の積層構造は低エネルギーでも多くの振動が誘起されるような柔らかい結晶となり、Debye 温度が低くなる。従って、低温でも格子熱容量が大きくなるため相対的に電子熱容量の寄与が小さく見えている。更に、分子形状に起因した低エネルギーの運動モード (例えば平面分子の秤動運動など) が存在するため、低温で光学フォノンによる Einstein モードも格子熱容量に含まれる¹²⁾ のも一因である。また、この Einstein モードの存在により、通常物質で議論される格子熱容量の T^3 依存性は 2-3 K 以下の低温でしか成り立たないことが知られている。つまり、臨界磁場以上の常伝導状態で極低温までの測定を精密に行わなければ、超伝導状態における電子熱容量の議論は不可能であり、これが分子性超伝導の熱的議論が進まなかった要因である。

次に分子性超伝導体の磁場角度分解熱容量について紹介するが、その前に超伝導が示す磁場への角度依存性について簡単に説明する。分子性超伝導体の多くは層状構造をもつため、二次元的な性質をもつ。つまり、二次元面に磁場を垂直か水平に印加するかで意味合いが異なり、それに応じた異方性が生じる。面垂直の場合は超伝導層を磁束が貫くことができるため、超伝導は強く抑制される一方、面水平磁場では磁束を超伝導層ではなく絶縁層に通すことができるので磁場に対して強固である。磁束の侵入による超伝導抑制はローレンツ力 (軌道効果) に起因し、臨界磁場に異方性を与える。そのため、この異方性は電子の有効質量の異方性を反映しており、二次元性の指標となる。Fig.6 に二次元分子性超伝導体 $\lambda\text{-(BETS)}_2\text{GaCl}_4$ (BETS は bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene の略) の面垂直から面水平方向への磁場角度依存性を示した。

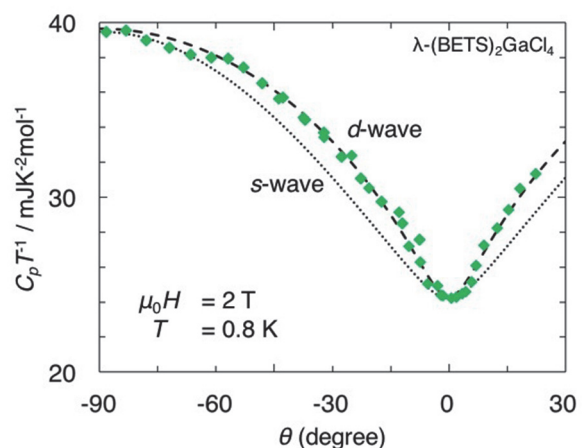


Fig.6 Polar magnetic field angular dependence of the heat capacity of $\lambda\text{-(BETS)}_2\text{GaCl}_4$ at 0.8 K and 2 T. The applied field is rotated from perpendicular (-90 deg) to parallel (0 deg) direction to the two-dimensional conducting layers. The dotted and dashed lines represent curves calculated by the effective mass model including quasi-particle excitations of s -wave and d -wave gap functions, respectively.

この角度依存性は破線で示されたように、有効質量の異方性と d 波対称性の準粒子励起構造を取り込んだモデルによってよく再現できる。この d 波対称性という表現については後述する。得られた異方性から、面内方向の有効質量が面内方向の有効質量に対して約 100 倍という高い二次元性をもつことがわかった。つまり、このモデルによって再現されることから、この超伝導が擬二次元の d 波超伝導であることがわかった。

次に二次元伝導面内での磁場角度依存性について紹介するが、その前に超伝導の起源について簡単に触れる。超伝導は電子が何らかの引力によって電子対を形成し、巨視的に凝縮することで生じる。単体金属などは、格子振動が引力の起源とすることが BCS 理論によって明らかにされているが、有機超伝導体を含む多くの超伝導体でその詳細な起源は不明なままである。起源となる引力が異方性をもつ場合は、その超伝導もその異方性をもつため、超伝導エネルギーギャップの異方性を決定すれば引力の起源に迫ることができる。しかし、超伝導はゲージ対称性の破れによりゼロ抵抗や Meissner 効果などの巨視的な量子現象を示すために準粒子のミクロな特性が隠され、電気抵抗や磁化などの簡便な実験での異方性決定は容易ではないとされる。一方、熱容量は低エネルギー励起に敏感で、熱力学的に超伝導相の準粒子励起を記述することができるため、超伝導ギャップの異方性として検出することが可能である。前述の λ -(BETS)₂GaCl₄ の超伝導発現機構は反強磁性スピン揺らぎが有力な候補^{13,14}として考えられており、その異方性は反強磁性スピン揺らぎによる四回対称性（電子軌道の d 軌道の形状に因んで d 波対称性と呼ぶ）をもつと期待される。Fig.6 から既に d 波対称性をもっていることは明らかになっているが、 d_{xy} や $d_{x^2-y^2}$ などの運動量空間上での位相までは決定されておらず、どのように反強磁性スピン揺らぎが超伝導に影響を与えているかの詳細は不明であった。そこで、Fig.7(a)に λ -(BETS)₂GaCl₄ の面内磁場中における低温熱容量の角度依存性¹⁵を示す。

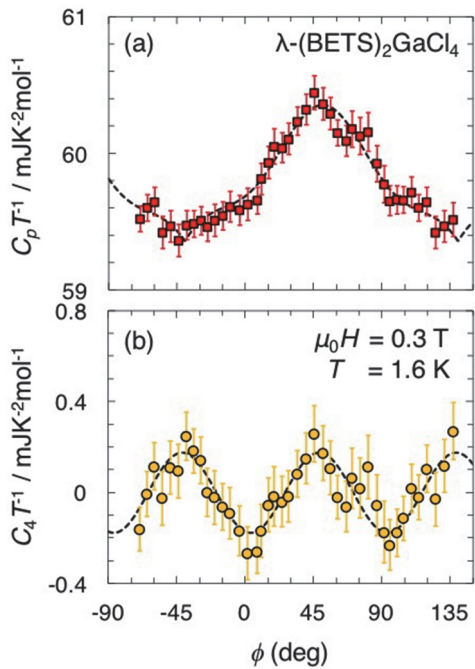


Fig.7 (a) Azimuthal field angular dependence of heat capacity of λ -(BETS)₂GaCl₄ at 0.3 T and 1.6 K. (b) The fourfold component of the electronic heat capacity obtained by subtracting the constant and the twofold components from the total heat capacity.

まず、二回対称性（180 度周期）が存在することがわかる。銅酸化物高温超伝導体のように正方格子であれば、運動量空間で (π, π) 方向の反強磁性ベクトルを媒介にした $d_{x^2-y^2}$ 波対称性が安定になるが、この塩も含めて分子性导体は結晶の対称性が低いため、特定方向のみの反強磁性スピン揺らぎだけでなく、複数方向の揺らぎが重要となる可能性がある。その際は複数の超伝導ギャップが混ざることによって二回回対称性をもつと予想されており¹³、今回の結果に現れた二回対称性はこのことが原因と考えられる。この角度依存性をよく見ると、単純な二回対称性ではなく非対称であるため、他の対称性が存在することがわかる。そこで、定数と二回対称成分を差し引いた結果が Fig.7(b)の四回対称成分である。この四回対称成分の振幅の温度・磁場依存性から運動量空間で超伝導ギャップがゼロとなる方向（ノード）がわかり、この四回対称性が $d_{x^2-y^2}$ と分類されることがわかった。これらの結果は理論研究¹³でよく説明でき、この系では低い対称性をもつ格子上で反強磁性スピン揺らぎが超伝導を形成していることが明らかとなった。

磁場に対して異方的な電子物性の例として超伝導を紹介したが、当然、磁気状態の異方性についてもこの熱量計で議論可能である。そこで有機超伝導体 κ -(BETS)₂FeBr₄ の角度分解熱容量の結果¹⁶を Fig.8 に紹介する。

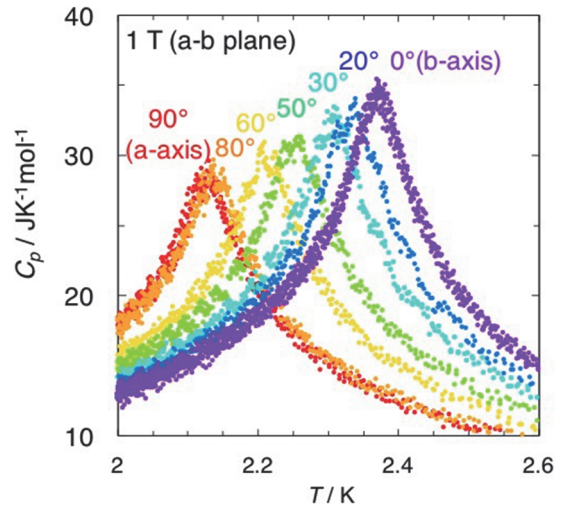


Fig.8 Heat capacities of κ -(BETS)₂FeBr₄ as a function of temperature obtained in various magnetic field angles tilted from the b -axis.

この塩では、カウンター分子中の Fe³⁺イオンがもつ 3d 電子の 5/2 スピンがゼロ磁場下約 2.4 K で反強磁性秩序を示すことが知られている。BETS 分子がもつ π 電子と相互作用し、磁場誘起超伝導¹⁷などの興味深い現象が見られるため、その磁気状態にも関心がもたれている。FeBr₄⁻アニオンは a 軸に沿って一次元鎖状に配列し、鎖間の相互作用は小さいため、一次元反強磁性と考えられる。そのため、長距離秩序による熱異常は小さく、高温まで広がったブロードな磁気エントロピーの温度依存性が期待される。しかし、実際には BETS 分子の π 電子との交換相互作用により間接的に三次元性が存在し、Fig.8 のような転移温度でシャープな熱異常が観測される。 a 軸に平行な磁場で反強磁性転移温度 T_N は強く抑制されているため、3d 電子スピンの磁化容易軸は a 軸方向であるということがわかる。更に、エントロピーの温度・磁場依存性や磁場下の超伝導転移温度 T_c 異方性から、磁場誘起超伝導の発現に重要となる π -d 相互作用の詳細な評価なども可能となった。

このように、新しい磁場角度分解熱量計の開発によって、

低エネルギー励起の異方性や転移挙動の異方性を高精度に検出可能となり、これまで困難であった分子性導体の電子・磁気状態の励起構造やエントロピーなどの議論が行うことができるようになった。

6. まとめ

本記事では高感度熱容量測定・磁場角度分解熱容量測定の手法・装置開発を中心に、それらの熱量計を用いて実際に得られた結果を紹介した。今回の装置開発によって、分子性化合物 10^{1-2} μg 程度の電子熱容量を議論可能な高感度熱量計の作成と ^3He 温度 (~ 500 mK) で磁場角度を精確に制御した熱測定を実現させた。これによって、分子性超伝導の形成機構や磁気状態の異方性などを詳らかにすることが可能となった。今後はこれらの研究に加え、従来の測定装置では角度制御・測定感度的にも熱力学的な実証が困難であった Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov (FFLO) 状態などの異方性の精密な議論が肝となる物性も含めて、今までアクセスできなかった物理を探求し、分子性化合物だけでなく物性物理全体へと新しい情報を提供していきたい。

謝 辞

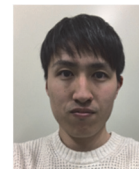
本研究で用いた試料の一部は北海道大学大学院理学研究院の河本充司教授から提供して頂きました。また、装置開発を行うにあたり、北海道大学大学院理学研究院の福岡脩平博士に助言を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) R. Bachmann, F. J. Di Salvo, T. H. Geballe, R. L. Greene, R. E. Howard, C. N. King, H. C. Kirsch, K. N. Lee, R. E. Schwall, H.-U. Thomas, and R. B. Zubeck, *Rev. Sci. Instrum.* **43**, 205 (1972).
- 2) Y. Wang, T. Plackowski, and A. Junod, *Physica C* **355**, 179-193 (2001).
- 3) S. Riegel and G. Weber, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **19**, 790 (1986).
- 4) S. Imajo, S. Fukuoka, S. Yamashita, and Y. Nakazawa, *J. Therm. Anal. Calorim.* **123**, 1871 (2016).
- 5) <https://www.toyo.co.jp/material/products/detail/id=648>.
- 6) B. L. Brandt and D. W. Liu, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 104 (1999).
- 7) M. Watanabe, M. Morishita, and Y. Ootuka, *Cryogenics* **41**, 143-148 (2001).
- 8) http://www.attocube.com/Specs_Sheets/Pos/ANR51.pdf.
- 9) H. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 051003 (2006).
- 10) K. Kanoda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 051007 (2006).
- 11) S. Imajo, Y. Nakazawa, and K. Kindo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 123704 (2018).
- 12) J. Wosnitzer, X. Liu, D. Schweitzer, and H. J. Keller, *Phys. Rev. B* **50**, 12747 (1994).
- 13) H. Aizawa, T. Koretsune, K. Kuroki, and H. Seo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 093701 (2018).
- 14) T. Kobayashi and A. Kawamoto, *Phys. Rev. B* **96**, 125115 (2017).
- 15) S. Imajo, S. Yamashita, H. Akutsu, H. Kumagai, T. Kobayashi, A. Kawamoto, and Y. Nakazawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 023702 (2019).
- 16) S. Fukuoka, S. Fukuchi, H. Akutsu, A. Kawamoto, and Y. Nakazawa, *Crystals* **9**, 66 (2019).
- 17) 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).



今城 周作
Shusaku Imajo
E-mail: imajo@issp.u-tokyo.ac.jp



福地 宗太郎
Sotaro Fukuchi
E-mail: fukuchis17@chem.sci.osaka-u.ac.jp



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