

相境界近傍に位置する κ 型有機超伝導体の 転異温度付近における熱力学的挙動

¹阪大院理, ²東大物性研

○松村 祐希¹, 今城 周作², 山下 智史¹, 坪 広樹¹, 中澤 康浩¹

Thermodynamic study of the κ -type organic superconductors around T_c in the Mott boundary region

○Matsumura Yuki¹, Shusaku Imajo², Satoshi Yamashita¹,
Hiroki Akutsu¹, Nakazawa Yasuhiro¹

¹Department of Chemistry, Osaka University, Japan

²Institute for Solid State Physics, the University of Tokyo, Japan

【Abstract】 The ground state of κ -(BEDT-TTF)₂X is known to change its electronic state from Mott insulating state to superconductive phase in accordance with the change the ratio of on-site Coulomb repulsion U and band width W , which is tunable by pressure. In the κ -type salts, previous works have revealed a first-order metal-insulator transition line between Mott insulating phase and superconductive phase. The unconventional feature of superconductive phase is revealed by magnetic fields dependence of the heat capacity. Previous work reported that the superconducting transition near the boundary shows large $\Delta C_p/T$ jump. This result suggests a very strong coupling in pair formation. To get information about mechanism of superconducting in strongly correlated electron system, we measured the heat capacity of partially deuterated κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)]₂Br around the T_c . Precise tuning near the boundary has revealed further enhancement of coupling strength detected as kind of divergence of $C_p/\gamma T_c$. It suggests electron correlation is essential for the pair formation in the dimer-Mott system.

【序】 有機伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂X 系は強く二量体化した BEDT-TTF 分子が構成する有機伝導層とカウンターアニオン X が構成する絶縁層とが分離積層した物質群である。系の電子状態は実効的に半充填バンドとみなす事が出来る。しかし系の電子状態は金属状態には定まらず、オンサイトクーロン反発 U とバンド幅 W の比 U/W によって支配されている。 U が大きい場合は電子が局在した Mott 絶縁性を示し、 W が大きい場合は電子が遍歴した金属状態を示す。また相図中の低温領域では、超伝導相と反強磁性相が隣り合って存在している事が知られている。バンド幅 W は重なり積分 t と関係しているため、圧力に強い依存性を持つ事が知られている。これらの電子状態は Fig.1 のように U/W 、あるいは圧力 P を横軸にとった相図によって理解されている。[1]

これまでの研究から、反強磁性相の近くに位置する超伝導体の転移温度付近における熱容量の挙動は電子対が BCS 理論で示されるよりもはるかに強い結合で支配されていることが示唆されている。[2]さらに相境界に近づくにつれ、電子相関がどのように変化するかは興味を持たれる。相転移線に極めて近い領域の熱力学的情報からエン

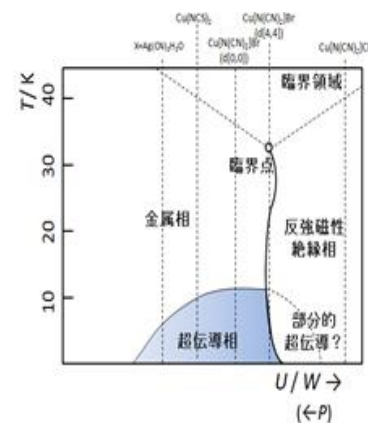


Fig. 1. Phase diagram of κ -(BEDT-TTF)₂X

トロピーの挙動について精査することは Dimer-Mott 系での超伝導転移機構について議論する上でも重要である。しかし、熱容量の絶対値を求める上で物理圧力の制御は極めて困難であり、相境界近傍での精密な議論を行う上では化学圧力の制御が必須である。

本研究では相境界近傍での超伝導転移について、部分重水素置換体を用いて精密な圧力の制御を行った。これによって相境界へ段階的にアプローチを行い、熱力学的観点からの系統的な議論をする。

【実験】 BEDT-TTF 分子の末端エチレン基が持つ 8 個の水素原子を重水素置換することで負の化学圧力が発生する事が知られている[3]。本研究では Mott 絶縁相に非常に近い領域に位置する超伝導体である κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br を部分重水素化した物質 κ -(d[n,n]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br (n=2,3,4) を用いて、ロングリラクゼーション法による超伝導転異温度付近の熱容量の測定を行った。超伝導転移の熱容量寄与を求めるために磁場印加($\mu_0 H \geq 6$ T)および冷却速度の制御による超伝導転移の抑制を行い、差し引きを行っている。また比較のため、データはそれぞれ電子熱容量寄与 γ と超伝導転移温度 T_c で規格化している。

【結果・考察】

κ -型塩のいくつかの物質について、正常状態における電子状態密度に比例する電子熱容量係数 γ_N によって電子熱容量を規格化したものを Fig.2 に示した。電子熱容量の温度依存性は H_{c2} 以上の磁場中熱容量を $\mu_0 H = 0$ T のデータから差し引くことで導いた。 γ_N については強磁場中での低温熱容量を $C_p T^1$ vs T^2 でプロットすることで決定した。

κ -(d[2,2]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の転移温度付近の熱容量を求めた結果、極めて強く鋭い電子熱容量のピークが観測された。この結果は相境界近傍において極めて強い電子相関が存在する事を裏付けている。

またこの実験結果は磁場による超伝導の抑制ではなく、冷却速度が実効圧力に与える影響[4]によって超伝導を抑制して得られたものである。極めて相転移線に近い領域ではドナーやカウンターアニオンの変更だけではなく冷却速度の制御もまた有効な圧力制御の手段となることが示唆される。

一方、d[3,3]体については d[2,2]体より境界付近に位置しているが、超伝導体積分率の低下を伴うため熱容量ピークのブロード化が生じている可能性がある。現在実験を行いその詳細を解析中である。解析結果は当日に発表する。

【参考文献】

- [1] K. Kanoda, *Hyperfine Interact.* **104**, 235 (1997)
- [2] Y. Nakazawa, *et al.*, *Crystals*, **8(4)**, 143 (2018)
- [3] Atushi Kawamoto, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **120**/ 10984-10985 (1998)
- [4] J. Müller, B. Hartmann and T. Sasaki, *Philos. Mag.* **97**, 3477 (2017)

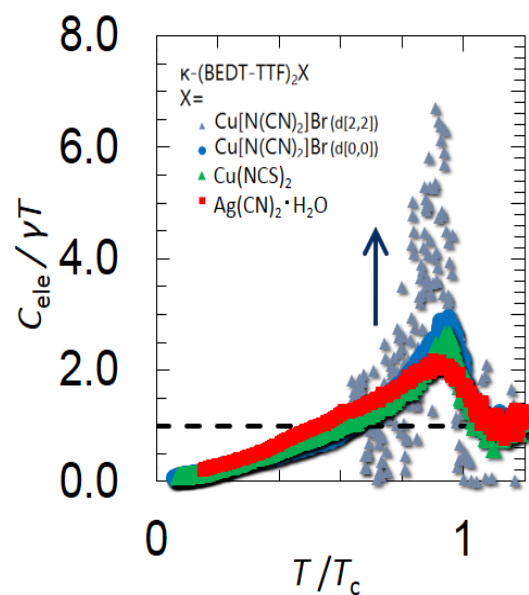


Fig. 2. Peak shape of electronic heat capacity of several κ -type compounds around superconductive transition