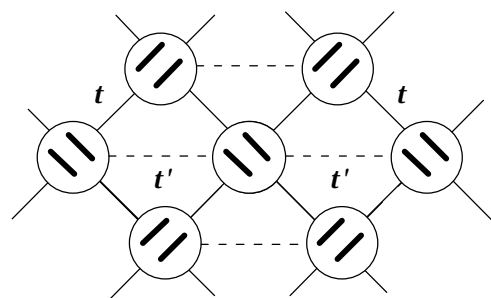


分子性 Mott 絶縁体の磁気熱容量に関する研究

(東工大院理工*, 大阪大院理**, 理研***, 東大院工****)

○山下 智史* 中澤 康浩** 清水 康弘*** 鹿野田 一司**** 小國 正晴*

【序】BEDT-TTF, TMTSF 等を初めとする電荷移動塩は、有機分子に由来する p π 電子が金属的な電気伝導を起こす電子系として、基礎・応用の2つの面で注目を集めている。中でも、BEDT-TTF 分子をドナーとする電荷移動塩は、その一部が約 10 K で超伝導転移を示すことなどから特に注目されている。また、BEDT-TTF 塩における電子軌道の重なりは2次的であるため、電気伝導やその他の相互作用も2次的な性質を持つことが多く、近年注目されている低次元系の解明に対して重要な情報が期待されている。

図1 κ -BEDT-TTFの格子

一方、一般に $\text{BEDT-TTF}_2\text{X}$ で表されるような塩は多彩な結晶構造をとり、 κ 型、 β 型、 β' 型と呼ばれる結晶構造では、分子が2つ1組となったダイマーを形成することが知られている。このダイマー系では、各ダイマーサイト当たり電子が1つ存在する **Half-Filling** と呼ばれる電子構造をとるため、同一サイト上におけるクーロン反発 U がバンド電子論におけるバンド幅 t と拮抗する場合には、**Mott** 転移と呼ばれる絶縁体転移によって電子が局在化し、局在電子スピン同士に反強磁性的な相互作用が働くことが知られている。しかし、**Mott** 絶縁体におけるスピンの特性と金属としての電子状態がどのように関連するのか明確には示されていない。またオンサイトクーロン反発で局在化したダイマー**Mott** 系が、いわゆる典型的な低次元磁性体であるとみなすことが厳密かどうか議論の余地があるかと思われる。

上述の理由により、ダイマーを形成し絶縁体状態となっている3種類の塩 β' -(BEDT-TTF)ICl₂, κ -(BEDT-TTF)₂Cu(N(CN)₂)Cl, κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ のスピンの振る舞いを調べることは、低次元 **Mott** 絶縁体におけるスピン物性の理解において重要であるといえる。

また、これら3種類の塩はいずれも圧力をかけることによって低温において超伝導を示すことが報告されているが、超伝導転移を起こす臨界圧力はそれぞれ 8.2GPa¹⁾, 0.3GPa²⁾, 0.15GPa³⁾ と異なっており、これらの事実が磁性現象とどのような関わりを示すかは非常に興味深い。

【実験】 上述のような背景から、我々は β' -(BEDT-TTF)ICl₂, κ -(BEDT-TTF)₂Cu(N(CN)₂)Cl, κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ の3種類の **Mott** 絶縁体の電子の振る舞いを調べるため低温熱容量を測定した。用いた試料はいずれも単結晶であり、微小な結晶を1個～3個方向を揃えてステージに貼り付け、³He クライオスタットに装備した極低温磁場下で使用可能なカロリメーターで実験を行った。なお、用いた試料は前記で紹介した順に全量でそれぞれ、約 0.7mg (1 piece), 約 3.9 mg (1 piece), 約 0.7 mg(3pieces)である。また、測定の温度範囲は 0.5 K～50 K までであり、0～10 Tまでの磁場印加状態において緩和法による熱容量測定を行った。

【結果と考察】 図2, 図3, 図4に β' -(BEDT-TTF)ICl₂, κ -(BEDT-TTF)₂Cu(N(CN)₂)Cl, κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ の磁場無印加状態および磁場印加状態における熱容量測定結果を示す。な

お、図2, 図3の挿入図は NMR や磁化率測定などで報告されている反強磁性転移点付近の拡大図であり、図4の挿入図は 10 K 以下の拡大図である。まず、 β' -(BEDT-TTF)ICl₂ の熱容量測定の結果、磁化率測定によって 22 K 付近に存在が報告されている反強磁性転移⁴⁾を明示するような熱異常は図2の挿入図に示す如く観測されず、かつ、5 K~45 K の範囲においても相転移を明示する熱異常および熱容量の磁場依存性はない。 κ -(BEDT-TTF)₂Cu-(N(CN)₂)Cl の熱容量測定の結果においても、NMR および磁化率測定で 27 K 付近に存在が報告されている反強磁性転移⁵⁾を示す熱異常は図3の挿入図に示すように観測されず、5 K~40 K の範囲においても相転移を明示する熱異常および熱容量の磁場依存性はなかった。 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ の熱容量測定の結果においても、0.5 K~50 K の範囲に相転移を明示する熱異常は観測されなかったが、5 K 付近に非常にブロードな熱異常が観測された。このブロードな熱異常は伝導面に垂直, 平行方向からかけた 10 T までの磁場印加に対してほとんど依存性を示さず、NMR 測定において示唆されている⁶⁾RVB状態と呼ばれる物質の三角格子性に由来した特殊な短距離的な相関を持つ量子状態との関連が期待される。いずれのケースも絶縁体でありながら、ダイマー間のトランスファーの存在により量子揺らぎの大きな状態が生じ、磁気転移点でのエントロピーを非常に抑制されるか、あるいは非常にブロードな温度依存性をもっていることが考えられ、金属中などに通常の低次元磁性体と大きく異なる性格をもっている可能性がある。

【参考文献】

- 1)H. Taniguchi et. al. JPSJ Vol.72 No.3,(2003)468-471.2)J. M. Williams et. al. Inorg. Chem. 29,3272-3274(1990).3)U. Geiser et. al. Inorg Chem. 30,2586-2588(1991).4)N. Yoneyama et. al. Synthetic Metals 86(1997)2029-2030.5)K. Miyagawa et. al. Phys. Rev. Lett. 75,1174(1995).6)Y. Shimizu et. al. Phy. Rev. Lett. 91,10,107001(2003).

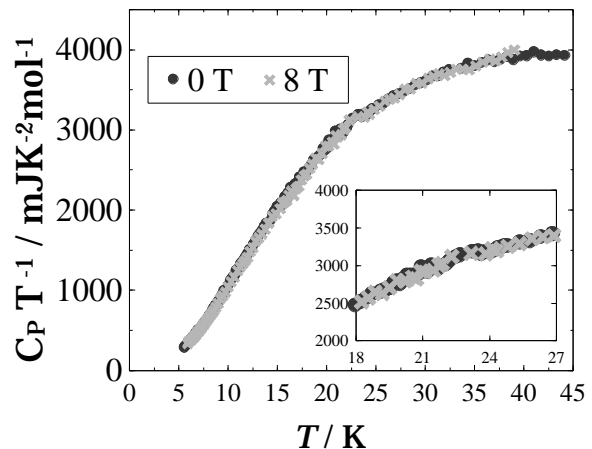


図2 β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ の熱容量

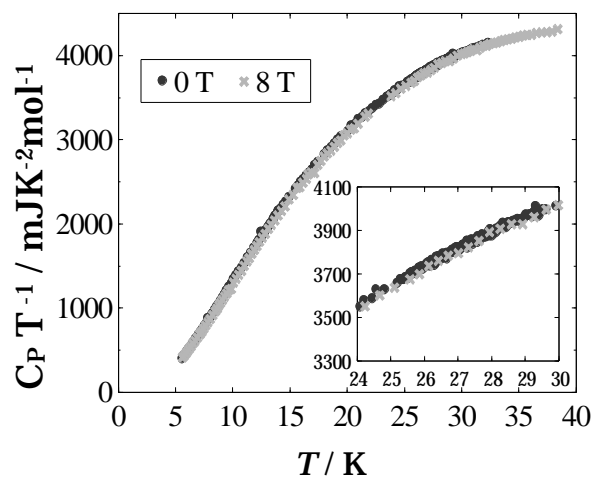


図3 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(N(CN)₂)Cl の熱容量

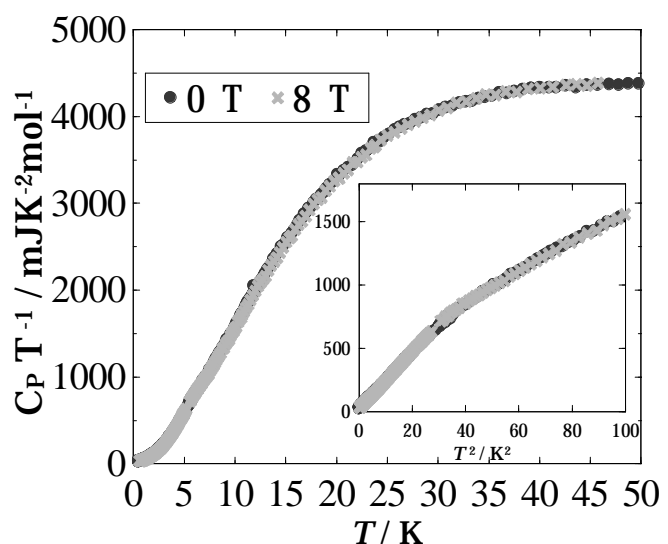


図4 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ の熱容量