## **グラファイトにおける比熱の2重ピーク構造の発見**

## 物性研究所・附属国際超強磁場科学研究施設・小濱 芳允、Zhuo Yang(杨 卓)

黄身が2つある卵は二黄卵と呼ばれる。幸運の兆しだと 捉える文化もあるらしく、1つと思っていたことが2つあ ると人は嬉しいということだろう。本稿では、1 つだと思 っていたグラファイトの量子振動のピークが、比熱のみ2 つに分裂する現象について紹介する(図 1c)[1]。この比熱 の 2 重ピーク構造は CEA-Grenoble の Christophe Marcenat博士と著者らにより、2019年頃に始まったグラ ファイトの共同研究で観測された新現象である (Christophe 博士は 2024 年 3 月から外国人客員所員とし て小濱研に滞在)[2]。ピークが1つから2つに増えたもの の、我々は科学者であるので単純に喜べなかった。サンプ ルが双晶になっているのか、測定セットアップの問題か、 それとも本質的な現象なのかをさんざん議論したが、比熱 の専門家である Christophe Marcenat 博士そして著者も、 当時は2つに分裂する比熱ピークの起源を理解できずにいた。 そんな折に Christophe Marcenat 博士と小濱研の特任研究 員である Zhuo Yang 博士(現宮田研特任助教) らと共にf電



図 1:物性量とランダウ準位の磁場変化。(a)磁気熱量効果(1/T)、 (b)電気抵抗の変化量( $\Delta R_{xx}$ )、(c)電子比熱/温度(*C*el/T)、(d)電子のラ ンダウサブバンド(赤線)、ホールのランダウサブバンド(青線)の 磁場変化を示す。

子系化合物の比熱測定を行ったところ、類似の2重ピーク を発見し、同様にf電子系化合物である CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> におけ る 2 重ピーク構造の解釈[3]を思い出した。この青木らに よる CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 論文では、電子状態密度に鋭いピークを 1 つ有し、これがゼーマンエネルギーによりフェルミエネル ギーを横切ると比熱の2重ピーク構造を示すことが論じら れている。グラファイトの自由電子も磁場下では量子化さ れたサイクロトロン運動を示すため、電子状態密度はラン ダウ準位による複数の鋭いピーク構造を有する。このため 磁場下のグラファイトの状態密度は CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> と類似性が あり、サイクロトロンエネルギーでそれぞれのランダウ準 位がフェルミエネルギーを横切れば比熱の2重ピーク構造 が連続的に現れうる。この解釈で定量的に比熱の2重ピー ク構造を再現できたため Christophe Marcenat 博士と著者 の長きにわたった疑問が解決したわけだが、本稿ではこの 詳細について紹介する。

比熱は物性研究に古くから使われる物性量であるが、特に数 K 以下の低温領域では金属の遍歴電子に関わる電子比熱(*Cel*)が支配的となる。電子比熱を温度で割った量(*Cel*/*T*)は電子状態密度の定量評価に使われており[4]、以下のように表現される。

$$\frac{C_{el}}{T} = k_B^2 \int_{-\infty}^{\infty} D(E) \left( -x^2 \frac{dF(x)}{dx} \right) dx \qquad \not \exists 1$$

ここで、 $F(x) = 1/(1 + e^x)$ はフェルミディラック分布関数、T は温度、 $k_B$  はボルツマン定数、そして $x = E/k_B T$  とおく。式 1 の近似式として、電子状態密度 D(E)がエネルギー変化しないと仮定すると、非常に良く知られた以下の式が得られる。

$$\frac{C_{el}}{T} = \gamma = \frac{1}{3}\pi k_B^2 D(E_F) \qquad \exists 2$$

ここで、*D*(*E<sub>F</sub>*)はフェルミエネルギーにおける電子状態密 度を表す定数である。γはゾンマーフェルト係数と呼ばれ、 式2によるとこの値は状態密度に比例するはずである。こ

7 物性研だより第64巻第1号

の考え方はほぼ全ての金属において、電子比熱が支配的と なるヘリウム温度以下(~数 K)で正しい。なぜなら金属の バンド幅は通常数 eV のオーダーであり、ヘリウム温度に おける熱エネルギーよりも4桁高く、電子状態密度に細か な構造があろうとも比熱測定で調査できる数K程度のエネ ルギー幅ではD(E)は定数と近似できるからである。バン ド構造の詳細を決定するパラメータがエネルギースケール の大きな相互作用である限り、この近似は成り立つであろ う。しかしながら、近藤効果のような数 K 程度のエネル ギースケールにより状態密度が再構成され、超微細な構造 が出現するとこの近似は正しくない。実際、CeRu2Si2 に おいて比熱の二重ピーク構造が実験的に示され[3]、これ は状態密度のエネルギー変化を考慮しない式2では再現不 可である(詳細は省くが2重ピーク構造の温度変化が再現 できない)。このため青木らは図 2(a)のように状態密度が エネルギーに反比例しつつ、あるエネルギーEoで発散す るD(E)と式1 を用い、比熱の二重ピーク構造を説明した。 このD(E)は以下と書ける。

$$D(E) = \frac{A}{1 + \sqrt{|E - E_0|/\Gamma}} \qquad \overrightarrow{x} 3$$

ここでAは状態密度ピークの高さ、Γはピークの半値幅を 表すパラメータである。近藤効果によりエネルギーに反比 例する形で状態密度が発散することについては、三宅らに より理論的に説明されている[5]。近藤効果以外のメカニ ズムでも、測定温度スケールと同程度(0.1K~数K)の微細 構造がバンド構造に誘起されれば、類似の2重ピーク構造 が得られるはずであり、磁場下におけるランダウ量子化さ れた量子準位はそのような微細構造の良い起源となるはず である。三宅らの理論によると近藤効果により電子状態密 度はエネルギーについて対称な図 2(a)の形となるが、ラン ダウ準位におけるフェルミ面の状態密度は図 2(b)に見られ るように"非対称"なエネルギーに反比例する1次元系伝導 体の状態密度である。これはランダウ準位の状態密度は式 3 の $|E - E_0|$ が $E - E_0$ となることを示している。この結果 CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>では図 2(a)の状態密度を反映し図 2(c)のような 左右対称な比熱の二重ピーク構造を示すが、ランダウ準位 の非対称な状態密度が反映されるグラファイトでは図2(d) に示すように左右非対称な比熱を示すべきである。実際に 7~8Tの磁場で、2 つのランダウサブバンドが図 1(d)のよ うにフェルミエネルギーを横切ると考え、それぞれのラン ダウサブバンドに図2(b)の状態密度を仮定すると、式1は 図3に示す比熱の磁場依存性をほぼ完全に再現した。



図 2:状態密度の微細構造と対応する比熱異常 (a) CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>で仮 定された状態密度[3]、(b)ランダウ準位で期待される状態密度、 (c) CeRuSi<sub>2</sub>の状態密度で期待される比熱(赤)と磁気熱量効果(青)、 (d)ランダウ準位の状態密度で期待される比熱と磁気熱量効果。



図 3: グラファイトの比熱の実験結果と式 1 と式 3 を使った理論 フィット。2 つのランダウサブバンドが図 1(d)のようにフェルミ エネルギーを横切ると考えると、比熱の 2 つのダブルピーク構造 が再現できた。

本研究は、電子状態密度に非常に幅が狭い微細構造があり、 外場によりこのピーク構造がフェルミエネルギーを横切れ ば、比熱の外場依存性は2重ピーク構造となることを示し ている。式1の積分に含まれるx<sup>2</sup>項がこの2重ピーク構造 の起源であり、同様のx<sup>2</sup>項を有する熱伝導度も同様な振る 舞いを示すと予想される。一方でx<sup>2</sup>項を持たない磁気熱量 効果や電気抵抗は2重ピーク構造を取らず、図1および図 2(c,d)に示すように1重ピークとなる。しかしながら、比 熱の2重ピーク構造が量子振動現象に現れるのは稀である 事に注意したい。他の比熱の量子振動で見られるように [6,7]、ランダウ量子数が大きいと比熱の2重ピーク構造が 近い磁場に現れ、ピーク構造が干渉した量子振動が観測さ れる。つまり比熱のピーク数は変わらないが量子振動の位 相シフトが観測される。他にも不純物が多く、状態密度の 微細構造が不明瞭ではない場合も比熱の2重ピーク構造は 観測されない。しかしながら比熱の2重ピーク構造および その起源となるシャープな電子状態密度は、近藤格子系で 一般に存在しうるようで、我々も UCoGe 等で2重ピーク 構造を観測している[1]。このため図 2(a)のようにシャー プな電子状態密度を保持する場合に、どのような Cel/T が 現れるかを考えるのは興味深い。例えば Eo がフェルミエ ネルギーに厳密に等しい場合(この状況は2重ピーク構造 の中心における磁場で成り立つ)、Cel/Tの温度変化は非フ ェルミ液体の系で見られるような対数発散を示すことが判 っている[1]。このような複雑な比熱の振る舞いが、状態 密度に特徴的な形状を仮定するだけで出現するのは驚きで あった。低温比熱の複雑な振る舞いを説明した論文として、 本研究は磁場で誘起されるフェルミオンの諸現象(量子振 動、量子臨界現象やリフシッツ転移)のより精密な理解に 貢献していくと考えられる。

## 参考文献

- Z. Yang, B. Fauqué, T. Nomura, T. Shitaokoshi, S. Kim, D. Chowdhury, Z. Pribulová, J. Kačmarčík, A. Pourret, G. Knebel, D. Aoki, T. Klein, D. K. Maude, C. Marcenat, and Y. Kohama, *Nat. Commun.* 14, 7006 (2023). Editor's Highlighted.
- [2] C. Marcenat, T. Klein, D. LeBoeuf, A. Jaoui, G. Seyfarth, J. Kacmarcik, Y. Kohama, H. Aubin, K. Behnia and B. Fauque, *Phys. Rev. Lett.* **126**, 106801 (2021). Editors'Suggestion.
- [3] Y. Aoki, T. Matsuda, H. Sugawara, H. Sato, H. Ohkuni, R. Settai, E. Yamamoto, Y. Haga, A. Andreev, V. Sechovsky, L. Havela, H. Ikeda, and K. Miyake, J. Magn. Magn. Mater. 177, 271 (1998).
- [4] C. Kittel & P. McEuen, Introduction to Solid State Physics Vol. 8 (Wiley, 1996).
- [5] K. Miyake and H. Ikeda, J. Phys. Soc. Jpn. 75, 033704 (2006)
- [6] S. C. Riggs, O. Vafek, J. B. Kemper, J. B. Bett, A. Migliori, F. F. Balakirev, W. N. Hardy, R. Liang, D. A. Bonn and G. S. Boebinger, *Nat. Phys.* 7, 332 (2011).
- [7] V. A. Bondarenko, S. Uji, T. Terashima, C. Terakura,
  S. Tanaka, S. Maki, J. Yamada, S. Nakatsuji, *Synth. Met.* 120, 1039, (2001).

\_\_\_\_\_

9 物性研だより第64巻第1号