

分子性化合物単結晶の圧力下熱容量

(阪大院理) 所のぞみ, 窪田統, 山下智史, 山本貴, 中澤康浩

【研究目的・背景】

金属錯体、分子性導体、分子性磁性体など分子性化合物は柔らかい結晶格子の中で、様々な状態変化がおこるため物性研究の魅力ある舞台である。柔らかい結晶格子は圧力印加の影響を受けやすく、圧力印加によって引き起こされる分子間の相互作用の増加により、圧力誘起超伝導や圧力誘起磁気転移などが度々出現する。各種の電子相をキャラクタライズし、物性現象の機構を解明していくためには熱力学的な情報が必須になるが、高圧力下での熱容量測定は、圧力媒体や圧力セルの存在により断熱条件の保持が困難であり実現が難しい。我々は、100 μg 程度の微小結晶でも、磁場、圧力などの外的環境を変化させた状態での熱力学的な性質の評価を行いたいと考え、分子性化合物単結晶による交流法を用いた測定開発を試みた。その測定方法とこれまでの状況を報告する。

【実験方法・装置】

測定は、Be-Cu の高圧力セルを用いた交流型の熱容量測定を低温で高感度に行えるようなセットアップを考案して進めた。試料の加熱、温度変化の検出には酸化ルテニウムのチップを用いた。このチップは厚膜構造であるため圧力印加しても破壊されず、再現性のある圧力特性を示す。出来るだけ微小サイズ (0.6 mm \times 0.4 mm \times 0.2 mm 程度) のチップを選び試料両端に接続し、一方から周期加熱、他方で四端子計測した抵抗成分の周期的変動を位相検波する方法を用いた (文献 1, 2 参照)。この方法を用いれば、100 μg の分子性化合物の単結晶の熱力学的な挙動を捉えることができる。圧力媒体としては、ダイヤモンド粉末、ダフニオイルなどを用いたが、最終的には静水圧性の高いダフニオイルで十分な測定精度を達成することができた。Figs. 1, 2 に、測定に用いた装置の概念図と測定系のセットアップを示した。周波数と加熱する電流の評価など条件をつめることにより試料に応じた最適条件の探索を進めた。この測定システムを用いると現状では、最低到達温度は 0.9 K であり、試料にもよるが 1.5 GPa までの加



Fig.1 加圧下熱容量測定システム概念

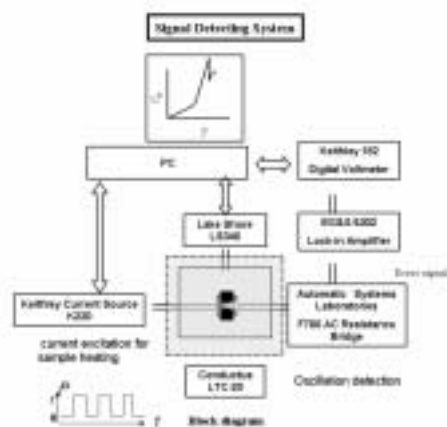


Fig.2 交流法による検出システム

定システムを用いると現状では、最低到達温度は 0.9 K であり、試料にもよるが 1.5 GPa までの加

圧下での測定が可能である。

【結果と考察】

図に示したのは、6.35 mg の金属インジウムの熱容量の測定結果である。φ 1 mm、厚み 0.2 mm 程度のディスク状に成形し、温度計、ヒーターに挟んだかたちで圧力セルにセットアップを行って冷却し、測定した結果である。周波数依存性を詳細に調べたところ約 25 から 35 Hz で適正な周波数条件を満たすことがわかった。超伝導転移は約 3.35 K 程度に見出すことができ、圧力の印加とともに系統的に減少していくことを見出した。 T_c の圧力依存性は文献値として知られている値に近いものであり圧力下での測定が成立していることがわかる。

次いで、金属インジウムとほぼ同程度の体積である有機超伝導体の単結晶試料(1 mm×1 mm×0.3 mm 程度)の測定を行った。強い二量体構造を示す κ 型の電荷移動塩である κ -(BEDT-TTF)₂Ag(CN)₂H₂O と κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ を中心に測定を行った。前者は 5 K で、後者は 9.6 K で超伝導転移を示す二次元強相関超伝導体である。この種の二量体型の超伝導体では、圧力印加は金属バンドの安定性をもたらし、超伝導は抑制されることが知られている。 κ -(BEDT-TTF)₂Ag(CN)₂H₂O では、常圧下緩和法で得られた熱異常を検出することができ、磁場の印加とともにピークが減衰した。また 0.4 GPa での圧力でこの熱異常は消失した。一方、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ では大きな格子熱容量にかくれ超伝導転移を観測するのは困難であるが、0.3 GPa の加圧下で 2.2 K 程度にその兆候を見出すことができた。同様の測定を比較的シャープな熱異常を示す分子性の磁性体などを適用すると、ピークの構造、温度とともに常圧下での緩和法の熱測定データをほぼ再現することができ、大きな相転移ピークを示すものに対しては十分に対応可能である。

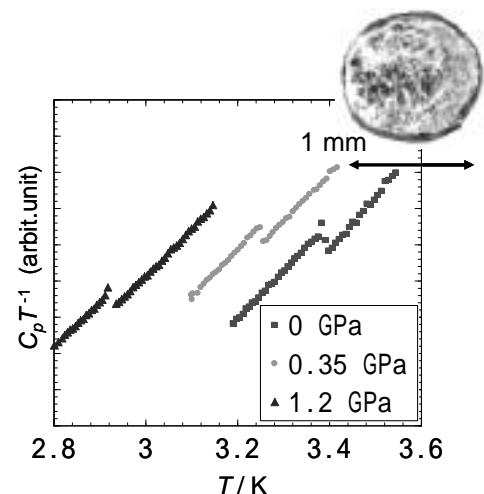


Fig.3 金属インジウムの超伝導転移

【結論】

単結晶を用いた分子性化合物の熱的な性質を評価するためには、交流法は有効である。特に微小センサーチップを用いることにより検出感度は上昇し、超伝導転移のような熱異常もある程度観測できる可能性がある。より条件を吟味し、測定装置の改良を施すことで分子性化合物の熱力学的な研究を展開する必要がある。また、絶対精度を伴う測定を行うための熱容量の較正方法についても検討する必要がある。

【参考文献】

1. A. Eichler and W. Gey, *Rev. Sci. Instrum.* 50, 1445(1979).
2. O. Kubota and Y. Nakazawa, *Rev. Sci. Instrum.* 79, 053901(2008).