

(TMTSF)₂ClO₄の低温熱容量とカウンターイオンの配置のガラス化の可能性

(TMTSF)₂ClO₄ (TMTSF = tetramethyl tetraselenafulvalene) は常圧下で超伝導になることが最初に見出された有機超伝導体です。この物質の構成ドナーである TMTSF 分子は、有名な TTF ドナーの誘導体であり、TTF の両端の水素をメチル基に置き換えてつくられた TMTTF (TMTTF = tetramethyl tetrathiafulvalene) から、さらに S を Se に置換をし軌道の重なりを大きくして、次元性の向上を目指して合成された分子であります。

(TMTSF)₂X および (TMTTF)₂X の物性は低温でバラエティに富んだ強相関効果と擬 1 次元系としての効果が絡み合った圧力-温度相図として整理されます。これまで、アニオン種の置換による化学圧力変化や、物理圧力に対する応答からその相挙動や圧力変化などは詳細に調べられています。(TMTTF)₂X では低圧側から、電荷局在 (charge localization, CL) やスピン・パイエルス (spin Peiels, SP), 反強磁性 (antiferromagnetism, AFM), スピン密度波 (spin density wave, SDW), 超伝導 (superconductivity, SC) が、加圧とともに出現します。少し高圧側に位置する (TMTSF)₂X では、常圧高温化では金属状態となりますが、約 12 K まで温度を下げると SDW 相が出現します。さらに 9 kbar 加圧下の 1.2 K において、SDW 相と隣接する形で超伝導相が現れます。(TMTSF)₂ClO₄ は状態図で最も高圧側に位置することになり、そのため唯一この塩だけが、常圧下で基底状態は超伝導となります。

この塩に特徴的な要素として、対称性の良いアニオンが秩序、無秩序の相転移をおこすことが知られています。非常にゆっくりと温度を下げていくと約 24 K でアニオン秩序化が起こった後、常圧の 1.2 K でバルクの超伝導相が現れます。一方、試料を急冷した場合では、アニオンが無秩序化し、実効的な体積が上昇し、超伝導相の体積分率が減少し、絶縁体的になります。低温熱容量の測定もされており、秩序相での超伝導ピークやその磁場依存性など発見当初から研究が進められてます。しかしながら、1 piece の単結晶、同一試料を用いてアニオンの配向秩序と極低温物性の相関を見た実験や、熱容量測定を急速冷凍条件下で実現した例がなく、熱力学的な立場から系統的な議論が十分になされていません。そこで本研究は、独自の緩和型熱量計を用いて 1 piece の単結晶について、配向秩序転移温度から超伝導転移温度まで同一試料で熱容量測定を行い、さらに 500 K min⁻¹ の超高速冷却速度に依存した低温物性について、熱力学的な観点からの解明を試みました。

Fig. 1 に $T = 24$ K に熱容量の測定結果を示します。0.17 K min⁻¹ の徐冷条件と 37 K min⁻¹ の急冷条件下では、ほぼ同様に熱容量は明瞭なピーク構造を示しまし

た. ClO_4 塩の配向秩序に基づく熱異常を観測したことになります. このピークは, 先行研究で報告されているピークとほぼ同様の構造をもっていました. 配向秩序に基づく転移エントロピーの概算値を見積もると, $\Delta S = 4.17 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり, 安定なアニオン配向が 2 種類あることから予測されるエントロピーは $R \ln 2 = 5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であるので, 今回得られた値はその 72 %程度となっています. これは, 格子の見積りが完全でなく過剰な格子熱容量の差し引きも原因の一つと考えられますが, この数値から, $T = 24 \text{ K}$ におけるピークがアニオンの二つの安定な配置に対する, 秩序・無秩序転移によるものであることが示唆されます. エントロピーの不足は, 完全に秩序化相にならずガラス的に凍結する可能性も示唆しています. Fig. 1 を詳細にみると徐冷, 急冷のデータ共に 20 K 付近に肩のような構造を捉えています. 徐冷, 急冷のデータでそれほど大きな差はあらわれていないですが, わずかながら 20 K 付近で急冷試料のデータが上側にでています. この温度域は相転移より低温になりますが, アニオンの運動が配置のまわりで熱で揺らいでいる温度でもあります. 運動の緩和時間と冷却速度の関係からこの温度付近で先にも指摘したように, 残っているエントロピーがガラス化する可能性があります.

超伝導転移については, 今回の実験では, 0.17 K min^{-1} の徐冷速度で, Fig. 2 に示すようにゼロ磁場下でピークとして観測されました. しかし, わずか, 0.1 T の磁場印加と冷却速度を 15 K min^{-1} の冷却速度で抑制されており, この超伝導状態が非常に繊細であることがわかります. 15 K min^{-1} 程度の冷却速度ではアニオンに乱れはそれ程大きくないものの凍結した無秩序配置のアニオンが僅かな体積変化を生み出し低温物性を変化させていることが推測されます. (Fig. 2. 参照) 冷却速度が速くなると, それに応じて, 超伝導が消失し, 電子熱容量係数の値が小さくなる傾向があります. 急冷によりフェルミ面近傍の電子状態密度が小さくなっていることを意味しており, 今回の実験ではじめて行った, 500 K min^{-1} の冷却速度の熱容量測定では, 6 T までの磁場を印加しても電子熱容量係数の値は全く変化せずほぼ $0 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ のままであり, 完全にギャップのあいたバルクの絶縁体となっていることが分かりました. 冷却速度が速くなると β の値は大きくなっており, ClO_4 の乱れが低エネルギーでの格子振動に影響を与えていることも示唆されます.

(森下知志, 中澤康浩)

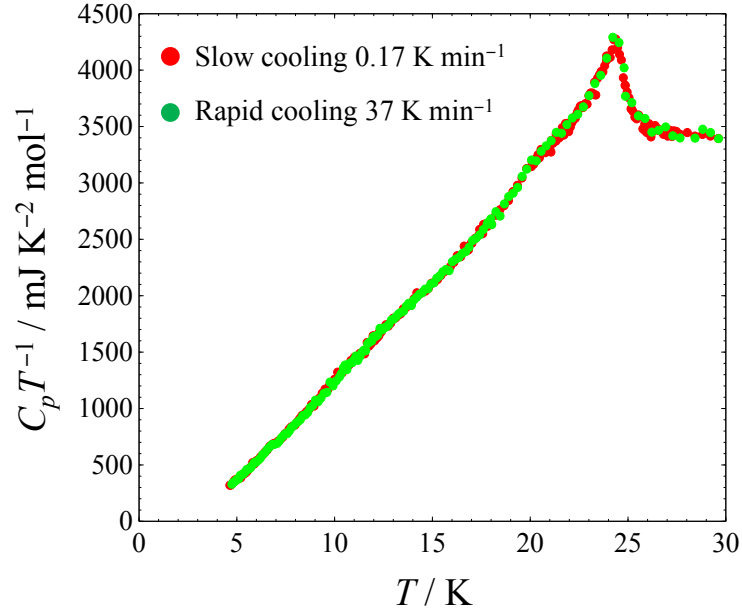


Fig. 1. $C_p T^{-1}$ vs T plot of $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ with cooling rates of 0.17 K min^{-1} and 37 K min^{-1} . The existence of clear peak structure accompanied by the entropy in the order of $R \ln 2$ demonstrates that the order-disorder transition of ClO_4 occurs at this temperature. The shoulder structure was also observed in both cooling rates.

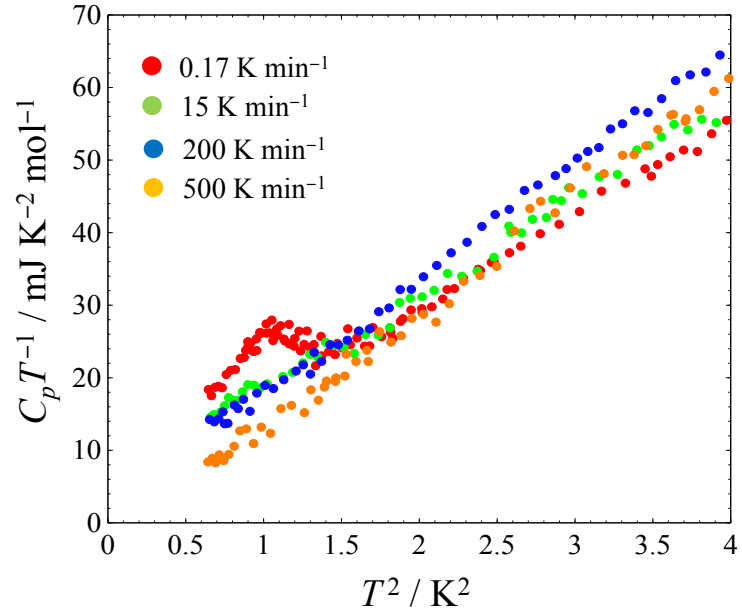


Fig. 2. Low temperature heat capacity around the superconducting transition of $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ with varying cooling rates. The realization of bulk insulating behavior with distinct gap was confirmed from $\gamma = 0 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$.