

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 25 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21350080

研究課題名（和文） 一軸圧を駆使した有機超伝導体の基礎研究と高温有機超伝導体の探索

研究課題名（英文） Research on Organic Superconductors under the Uniaxial Pressure and Development of Organic Superconductors with High Transition Temperature

研究代表者

菊地 耕一（KIKUCHI KOICHI）

首都大学東京・理工学研究科・教授

研究者番号：40177796

研究成果の概要（和文）：

(BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の超伝導の転移温度と臨界圧力における一軸圧印加方向依存性を測定し、HOMO 軌道から生じる二つのバンド間の重なり  $W_0$  の大きさの変化より基底状態を 1/2 充填バンドから 1/4 充填バンドに変化すること、基底状態が 1/4 充填バンドと考えられる領域において超伝導が出現し、有効電子相関に関する全バンド幅  $W$  の変化から超伝導臨界圧力の一軸圧印加方向依存性を定性的に説明した。また、a、b、c 軸圧下の結晶構造解析を行った。

研究成果の概要（英文）：

Dependence of the  $T_c$  and  $P_c$  of the pressure-induced superconductor  $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> on the orientation of uniaxial strain has been investigated. Based on the overlap between the upper and lower bands in the energy dispersion curve, the pressure orientation is thought to change the half-filled band to the quarter-filled one. The observed variations in  $T_c$  and  $P_c$  are explained by considering the degree of application of the pressure and the degree of contribution of the effective electronic correlation at uniaxial strains within the conducting donor layer. Analyses of crystal structures have been carried out under the a-axis, b-axis, c-axis strains.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	9,400,000	2,820,000	12,220,000
2010 年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2011 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：電気・磁氣的機能、有機超伝導体

## 1. 研究開始当初の背景

有機超伝導体の特色は、酸化物超伝導体とは異なり、圧力に敏感であり、圧力下で大きく電子構造が変化する点にある。また、電子相関の強さと電子の遍歴性がほぼ拮抗しており、超伝導が絶縁相と金属相の中間領域で出現するという特色も備えている。このため、圧力印加やアニオンサイズの調整により、バ

ンド幅  $W$  を増加させ、電子相関  $U/W$  を制御させることにより有機超伝導体が開発された。我々も「安定な分子性金属を形成するドナー分子に分子間相互作用の減少を意図した化学修飾を施し、超伝導体を与えるドナー分子を構築する」という新概念から、新たな有機超伝導体の開発し、ドナー分子の化学修飾によっても、電子相関の大きさを変化させ

ることが可能であることを実証した。しかし、有機超伝導体の転移温度は 14.2K と低い。有機超伝導体における転移温度の限界はあるのかは？基礎科学の観点からも重要な課題として残されている。申請者は予備的研究で圧力誘起型超伝導体(BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>において、超伝導出現に必要な圧力が一軸圧の加圧方向により大きく依存することを見出し、超伝導探索においては加圧方向を制御した一軸圧が有効であるとの発想に至った。

## 2. 研究の目的

研究対象として BDA-TTP 圧力誘起超伝導体を中心に、伝導面内で一軸圧印加方向を変化させて、それに伴う電子構造と電子物性の変化を詳細に調べ、電子構造と超伝導発現の相関などを解明することを目的とした。さらに有機超伝導体で超伝導転移温度を向上させるための設計指針を見出し、高温有機超伝導体の探索を行うことを最終目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) BDA-TTP 圧力誘起超伝導体における超伝導転移温度と超伝導臨界圧力の一軸圧印加方向依存性を測定した。X線を用いて結晶方位を決め、印加方向が伝導面の傾きが 3°以内になるように結晶をマウントした。印加方向のみ結晶が収縮すると仮定した構造からバンドパラメータの一軸圧印加方向依存性を計算で求め、電子状態の変化と超伝導発現の関連性を解明した。

(2) BDA-TTP 圧力誘起超伝導体における一軸圧下における X線結晶構造解析を行い、実際に一軸圧下ではどのように結晶が収縮するか調べた。

(3) 新たなドナーのラジカル塩を作成し、高温有機超伝導体の探索を行った。

## 4. 研究成果

圧力誘起型超伝導体(BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>において伝導面内 c 軸となす角度  $\phi = -47^\circ, -32^\circ, -1^\circ, 16^\circ, 45^\circ, 58^\circ, 80^\circ$  などの圧力印加方向 ( $\phi$  の定義は図 1 参照) の一軸圧下における電気伝導度の温度変化を測定した結果、図 2 に示されるような超伝導転移温度の圧力変化を示すことを明らかにした。この圧力変化をもとに(BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>における超伝導転移温度と超伝導臨界圧力の一軸圧圧力印加方向依存性を明らかにした(図 3, 4)。超伝導は  $-47^\circ \leq \phi \leq 80^\circ$  の範囲の一軸圧下で観測され、 $-32^\circ \leq \phi \leq 58^\circ$  の範囲では 8K を越える比較的高い超伝導転移温度を観測した。超伝導臨界圧力は圧力印加方向  $\phi$  に対して W 型の依存性を示し、a 軸と垂直な  $\phi = 16^\circ$  の方向で極大を取り、 $\phi = -32^\circ, 45^\circ$  で極小を取った。圧力誘起型超伝導体(BDA-TTP)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub>でも同様な超伝導転移温度と超伝導臨界圧力の一軸圧圧力印加方向

依存性を示すことを明らかにした。IBr<sub>2</sub> 塩では超伝導転移温度は 1K 程度減少し、超伝導臨界圧力は全体的に 1kbar ほど減少した。これはアニオンサイズが小さくなったためと考えられる。

超伝導発現と電子状態の関連を調べるために圧力印加方向に結晶が 5%収縮すると仮定した構造からバンド計算を行い、HOMO 軌道から生じる 2つのバンドの重なり  $W_o$ 、上のバンド幅  $W_u$ 、2つのバンド全体のバンド幅  $W$  の印加圧力方向依存性を求めた(図 5)。 $W_o$  の値は c 軸付近の  $\phi = 16^\circ$  で最大の値を取り、a 軸方向の  $\phi = -74^\circ, 106^\circ$  に近づくにつれ値が減少する。このことより基底状態が a 軸圧の 1/2 充填バンド的な電子状態から c 軸圧の 1/4 充填バンド的な電子状態に変化すると考えられる。また高い超伝導転移温度を示す範囲では、 $W_o$  が常圧の値(図 5 では点線で示してある)より大きな値と取ることより、(BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> では超伝導発現には 1/4 充填バンド的な電子状態が適している。1/4 充填バンドでは有効電子相関として  $U/W$  と  $V/W$  が提案されている。 $W$  の変化を見ると、a 軸方向で最大となり、 $\phi = 16^\circ$  の方向で最小となる。 $W$  が小さいと電子相関は大きくなるため、超伝導発現には大きな圧力が必要になる。 $W$  が最小となる  $\phi = 16^\circ$  の方向で臨界圧力は極大を取り、 $W$  が大きくなる方向で臨界圧力が減少する予測と  $-32^\circ \leq \phi \leq 58^\circ$  の範囲の一軸圧印加圧力方向依存性は良く一致する。一方  $\phi = -47^\circ, 80^\circ$  では基底状態が 1/2 充填バンドに近くなったため、臨界圧力が急激に増加し、超伝導転移温度も低くなったと考えると印加方向依存性を定性的に電子状態の変化から理解できる。1/2 充填バンドでは有効電子相関として  $U/W_u$  と  $V/W_u$  となるが、 $W_u$  の変化は  $W$  に比べると小さく、a 軸圧で超伝導が出現するためにはより高い圧力が必要になると考えられるが、実際に村田研との共同研究で超伝導が a 軸圧下、18kbar 以上で出現することと矛盾しないが、b 軸圧下でも超伝導が出現しており、これらの超伝導が出現する要因の解明は今後の課題に残されている。

一軸圧下での結晶構造解析に関しては試料室を大きくした圧力セルを用い、ベリリウムなどからの反射点の除去法や吸収補正法など確立し、2kbar まで測定に成功した。a 軸圧力および b 軸圧下では、一軸圧印加により、圧力印加方向の格子定数の収縮が最も大きかったが、c 軸印加では、格子定数 a 縮みが最も大きかった。しかし 4 kbar まで加圧すると c 軸の収縮が最も大きくなった。このことからバンド幅などの計算に用いた仮定は妥当なものであることを明らかにした。新規ドナーとしてはヨウ素を置換基に有するドナーを中心にラジカル塩の作成を行ったが、新規超伝導体を開発するに至らなかった。

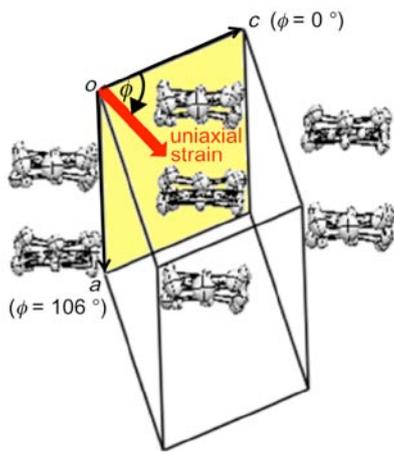


図1 (BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>におけるドナー配列と圧力印加方向  $\phi$  の定義

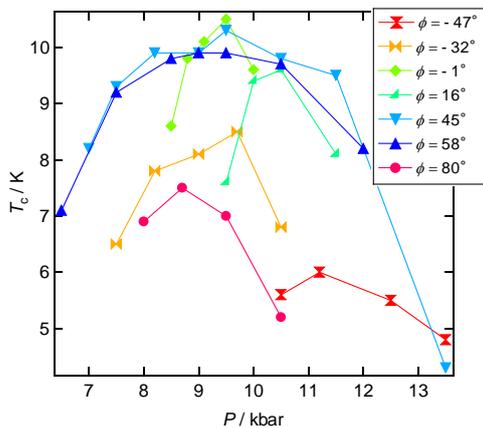


図2 一軸圧下における(BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の超伝導転移温度の圧力依存性

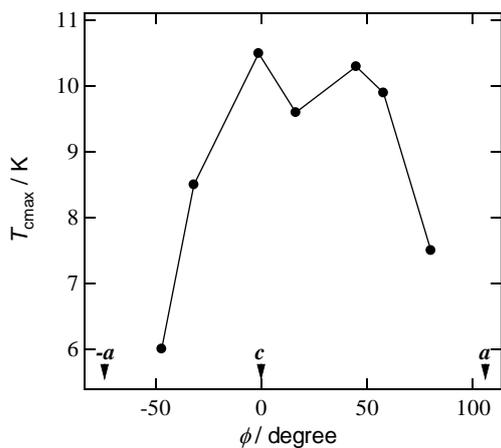


図3 (BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の超伝導転移温度の一軸圧力印加方向の依存性

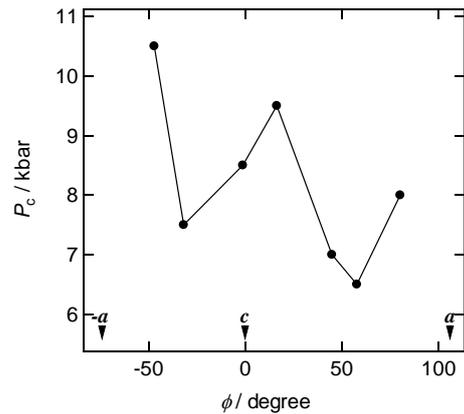


図4 (BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の超伝導臨界圧力の一軸圧力印加方向の依存性

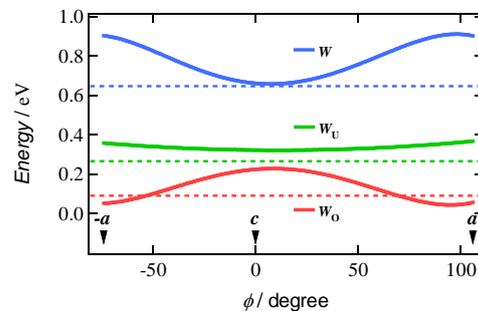


図5 (BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の超伝導臨界圧力の一軸圧力印加方向の依存性

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計7件)

- ① K. Kikuchi, T. Isono, M. Kojima, H. Yshimoto, T. Kodama, W. Fujita, K. Yokogawa, H. Yoshino, T. Kaihastu, H. Akutsu, J. Yamada, “Uniaxial Strain Orientation Dependence of Superconducting Transition ( $T_c$ ) and Critical Superconducting Pressure ( $P_c$ ) in  $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>,” *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 19590-19593(2011). 査読有 DOI : 10.1021/ja207353x
- ② P. Dhakal, H. Yoshino, J. I. Oh, K. Kikuchi, M. J. Naughton, “Upper critical field of the molecular organic superconductor (DMET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>,” *Phys. Rev. B*, **83**, 014505/1-5 (2011). 査読有 DOI : 10.1103/PhysRevB.83.014505
- ③ J. Ishikawa, T. Miyahara, Y. Hirato, H. Ishii, T. Kodama, K. Kikuchi, T. Nakamura, K. Kodama, D. Asakura, T.

- Koide, "MCD study on Ce@C<sub>82</sub> and Ce<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> in the soft-X-ray region," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **184**, 284-286 (2011). 査読有 DOI: 10.1016/j.elspec.2011.01.008
- ④ P. Dhakal, H. Yoshino, J. I. Oh, K. Kikuchi, M. J. Naughton, "Observation and simulation of all angular magnetoresistance oscillation effects in the quasi-one-dimensional organic conductor (DMET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>," *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 067201/1-4 (2010). 査読有 DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.067201
- ⑤ K. Suzuki, T. Kodama, K. Kikuchi, W. Fujita, "Crystal structure and magnetic properties of organic radical cation salt,  $\alpha$ -(benzo[1,2-d:4,5-d']bis[1,3,2]dithiazole)<sub>2</sub>-ReBr<sub>6</sub>," *Chem. Lett.*, **39**, 1096-1098 (2010). 査読有 Doi: 10.1246/cl.2010.1096
- ⑥ Y. Weng, H. Yoshino, N. Hiratani, H. Akutsu, J. Yamada, K. Kikuchi, K. Murata, "Quantum critical behavior in the organic conductor  $\kappa$ -(DHDA-TTP)<sub>2</sub>SbF *Synth. Met.*, **159**, 2394-2396 (2009). 査読有 Doi: 10.1016/j.synthmet.2009.09.006
- ⑦ W. Fujita, K. Kikuchi, "Magnetostructural correlations in a 1,3,2-dithiazolyl radical crystal, BBDTA·GaBr<sub>4</sub>: Structure and magnetic properties of its three polymorphs," *Chem. Asian J.*, **4**, 400-405 (2009). 査読有 Doi: 10.1002/asia.200800362
- [学会発表] (計 16 件)
- ① 中村惟允・兒玉 健・菊地耕一・藤田 渉 「1,3,2-Dithiazole 基を有する金属ジチオレン錯体の構造と性質」 日本化学会第 92 回春季年会 (2012. 3. 26) 慶應大日吉キャンパス
- ② 藤田 渉・森 和亮・菊地耕一 「加水分解による層状遷移金属水酸化物の単結晶作成」 日本化学会第 92 回春季年会 (2012. 3. 26) 慶應大日吉キャンパス
- ③ 磯 大介, 吉本治男, 藤田 渉, 兒玉健, 菊地耕一 「ヨウ化TTPドナーを用いたラジカル塩の構造と物性」 第 5 回分子科学討論会 (2011. 9. 21) 札幌コンベンションセンター
- ④ 中村惟允, 兒玉 健, 菊地耕一, 藤田 渉 「新しいジチオレン配位子 1,3,2-Dithiazole-4-thione-5-thiolate を用いた金属錯体の合成と性質」 第 5 回分子科学討論会 (2011. 9. 21) 札幌コンベンションセンター
- ⑤ 笹森幸太, 兒玉 健, 藤田 渉, 菊地耕一, 井上克也 「分子性磁性体 [Cr(CN)<sub>6</sub>][Mn((R)-pnH)(H<sub>2</sub>O)](H<sub>2</sub>O) の圧力下における構造変化」 第 5 回分子科学討論会 (2011. 9. 21) 札幌コンベンションセンター
- ⑥ W. Fujita and K. Kikuchi, 「2D Quadratic Lattice Magnets Composed of Organic Radical Salts, BBDTA·X」 International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, (2010.7.6) 京都国際会議場
- ⑦ K. Kikuchi, K. Takahashi, K. Sasamori, W. Fujita, T. Kodama, H. Akutsu, J. Yamada, 「Crystal Structure of Superconductor  $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> under Pressure」 International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, (2010. 7. 6) 京都国際会議場
- ⑧ 磯 大介・大崎邦彦・小島正幸・笹森幸太・菊地耕一・藤田 渉・兒玉 健・山田順一, 「新規ヨウ化ドナーの錯体の構造と物性」 日本化学会第 90 回春季年会 (2010. 3. 26) 近大本部キャンパス
- ⑨ 鈴木健一・兒玉 健・菊地耕一・藤田 渉, 「有機ラジカルカチオンと遷移金属アニオンとからなる新規フェリ磁性体」 日本化学会第 90 回春季年会 (2010. 3. 26) 近大本部キャンパス
- ⑩ 藤田 渉・菊地耕一, 「新しいジチオレン配位子 1,3,2-Dithiazole-4-thione-5-thiolate の性質」 日本化学会第 90 回春季年会 (2010. 3. 26) 近大本部キャンパス
- ⑪ 鈴木健一・兒玉 健・菊地耕一・藤田 渉, 「有機分子フェリ磁性体 BBDTA<sub>2</sub>·ReBr<sub>6</sub> の結晶構造と磁気的性質」 日本物理学会第 65 年次大会 (2010. 3. 20) 岡山大津島キャンパス
- ⑫ 竹内一博, 坪広 樹, 中辻慎一, 山田順一, 菊地耕一, 「ビス(メチルチオ)基を有するドナーを用いた分子性導体の構造と物性」 第 3 回分子科学討論会 (2009. 9. 22) 名古屋大東山キャンパス
- ⑬ 市川 俊, 下野智史, 坪 広樹, 中辻慎一, 山田順一, 菊地耕一, 「立体化学の違いによる分子性導体の電子相関制御」 第 3 回分子科学討論会 (2009. 9. 23) 名古屋大東山キャンパス
- ⑭ 小野雅史, 小島正幸, 藤田 渉, 兒玉 健, 菊地耕一, 山田順一, 「(BDA-TTP)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の一軸圧下での非線形伝導」 第 3 回分子科学討

論会(2009.9.23) 名古屋大東山キャンパス

- ⑮ 藤田 渉, 笹森幸太, 菊地耕一, 高橋 正,  
「有機磁性分子が作る二次元正方格子磁性体の基底状態」日本物理学会秋季年会  
(2009.9.27) 熊本大黒髪キャンパス
- ⑯ 清水文比古, 菊地耕一, 畑慶 明, 徳本  
圓、「多環芳香族炭化水素ピセンの超伝導」  
日本物理学会秋季年会(2009.9.28) 熊本  
大黒髪キャンパス

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

菊地 耕一 (KIKUCHI KOICHI)  
首都大学東京・理工学研究科・教授  
研究者番号：40177796

### (3) 連携研究者

山田 順一 (YAMADA JUN-ICHI)  
兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・  
准教授  
研究者番号：90191311