

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2010～2014

課題番号：22244045

研究課題名(和文)多環縮合パイ電子系超伝導体の研究

研究課題名(英文)Study on aromatic hydrocarbon superconductors

研究代表者

久保園 芳博(KUBOZONO, YOSHIHIRO)

岡山大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：80221935

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,800,000円

研究成果の概要(和文)：多環縮合炭化水素分子固体に対して、アルカリ金属原子を挿入することによる超伝導相の作製と、電界効果によって電気的な特性を制御することを目指した。アルカリ金属原子の挿入のためには、通常の高圧加熱法のほか、液体アンモニア法、電気化学的手法を用いた。また、金属ドーピングならびに電界効果、電気化学金属ドーピングについては、有機芳香族系をグラフェン、グラファイト系、さらに、二次元層状無機物質にも拡張した。その結果、ピセン系で、18.5%の超伝導体積分率の超伝導試料を得ることに成功し、ゼロ電気抵抗の観測、圧力による超伝導転移温度の上昇を観測した。また、多様な金属挿入系超伝導相を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：The first discovery of superconductivity in solids of metal doped aromatic hydrocarbons was made for K-doped picene (Kxpicene). Its superconducting transition temperatures (T_c 's) were 7 and 18 K. During this project, we pursued to make new superconductors using aromatic hydrocarbons. Various techniques such as high-temperature annealing method, liquid ammonia method, and electrochemical process were used for metal doping. The superconducting phases of Kxpicene and Rbxpicene exhibiting more than 10% superconducting fraction were successfully prepared in this project. The zero-resistance was confirmed in Kxpicene. With applying pressure, the T_c of 7 K phase of Kxpicene monotonically decreased, while the T_c 's of 14 and 18 K phases increased, implying that 14 and 18 K phases are non-BCS type. Furthermore, superconductors were fabricated by doping various types of phenacene molecules with metals. The chemical composition and crystal structures of superconducting phases were investigated.

研究分野：物性ⅠⅠ

キーワード：超伝導効果 金属ドーピング フェナセン系有機分子 グラフェン グラファイト 二次元層状分子 圧力

1. 研究開始当初の背景

芳香族有機分子であるベンゼン環が多数縮合した分子系は、グラフェンの一部を切り取った構造と見なすことが可能である。その中で、フェナセンと呼ばれる分子系列は、ベンゼン環がW型に縮合した構造を有する。その分子は、深いHOMOレベルを有し、広いバンドギャップを持つために、空気中でも極めて安定である。その分子系列の中で、ベンゼン環数が5個のピセンについては、2008年に我々のグループが、薄膜電界効果トランジスタの活性層として利用することによって、 $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える極めて高い電界効果移動度が得られることを明らかにした。

このように、半導体として利用できるフェナセン系列分子にアルカリ金属原子を挿入することによって、金属化を実現することが当初の研究の目的であった。実際にピセン分子の結晶性固体にKやRbを挿入することによって、金属化と超伝導転移が出現することを発見した。得られた超伝導相は、 K_3picene の仕込み値で、超伝導転移温度(T_c)が7 Kと18 Kであった。 Rb_3picene においては、 $T_c = 7 \text{ K}$ が確認された。本研究課題は、このような研究背景のもとに企画された。

2. 研究の目的

本研究課題の当初の目的は、「(1) ピセン結晶固体への金属原子挿入を行うことによって、超伝導体積分率の高い超伝導体を作製する、(2) 超伝導の出現する化学組成の決定と結晶構造の確定、(3) ピセン以外の多様なフェナセン系分子や関連する多環縮合炭化水素系分子固体に金属挿入して多様な超伝導体を作製する、(4) 得られた超伝導体の物性を明らかにして超伝導体の発現機構に迫る、(5) 電界効果によってフェナセン系分子固体にキャリア注入して電気特性を変える」であった。研究の進展と、この領域の研究状況を考えて、「(A) 有機多環縮合炭化水素分子の拡張系と

してのグラファイト・グラフェンへの金属原子挿入あるいは電界効果による電子注入による物性制御、(B) 有機多環縮合炭化水素分子系と同じように擬二次元構造をとるカルコゲナイド系での金属原子挿入・電界効果による超伝導発現」に関しても研究の対象とした。

3. 研究の方法

研究目的を達成するために行った研究方法をそれぞれ述べる。(1)に記載した「ピセン結晶固体への金属原子挿入による超伝導体作製」に関しては、高温アニール法、液体アンモニア法、電気化学的な手法の三つの方法により超伝導体作製を試みた。それぞれの方法において、実験条件を変えて最適な超伝導体作製方法を検証した。また、圧力印加によって超伝導相を安定化させることについても検証を行った。(2)に記載した「超伝導の出現する化学組成と結晶構造の決定」については、得られた超伝導相を含む試料に関して、ラマン散乱とX線回折パターン測定を行って、化学組成と結晶構造を調べることを目指した。また、EDX法を使って試料中の不純物の存在の有無についても詳細に調べた。(3)に記載した「多様な多環縮合分子系超伝導体の作製」に関しては、ピセン以外の多様なフェナセン分子を合成し、これへの金属原子挿入による超伝導相の出現を調べた。(4)の「超伝導体の物性解明」については、超伝導の確認を、磁化率測定だけでなく、電気伝導特性から調べるとともに、ESRなどによる状態密度の評価、圧力下での超伝導特性の振る舞いなどを調べた。(5)の「電界効果によるキャリア注入による電気特性制御」のためには、ピセンをはじめとする多様なフェナセン系分子の薄膜と単結晶を使って電界効果トランジスタ構造を作製し、電気的な特性の制御を行うとともに、イオン液体や高誘電絶縁膜を使って高濃度のキャリアを注入して、電気特性の変化を調べた。研

究の進行とともに、研究の目的に追加した「(A)グラファイト・グラフェンへの金属原子挿入による物性制御」、「(B)擬二次元構造をとるカルコゲナイド系に対する金属原子挿入・電界効果による超伝導発現」に関しては、金属原子の挿入をフェナセン系の研究で用いた「高温アニール法、液体アンモニア法、電気化学法」の他に、熔融金属合成法などを使って研究を進めた。電界効果法については、イオン液体や電解質溶液を使って電気二重層(EDL)トランジスタを作製し、キャリア注入を行って電気特性の変化を詳細に調べた。

4. 研究成果

ピセンへの金属原子挿入によって、超伝導相が作製できることは、本研究課題を立案する基礎となっている。この再現性を確かめるために、金属原子の挿入実験をKとRbを中心に進めた。以下にいくつかの例を示す。

高温アニール法で作製したRb_{3.8}piceneの磁化率の温度変化から、 $T_c^{\text{onset}} = 11.5$ Kの超伝導転移が観測された。4.5 KでのM-Hカーブから、 H_{c1} が80 Oeであることがわかった。この超伝導相の超伝導体積分率は、3 Kにおいて14%である。このように、Rbをドーピングしたさいに、比較的高い超伝導体積分率の超伝導相が得られた。この超伝導相は、Rb_xpiceneのx = 3 から4付近において観測されている。K_{3.0}piceneについては、7 Kと18 K以外に新しい超伝導相を発見した。この超伝導相の磁化率の温度依存性を図1に示す。これより、 $T_c = 14$ Kの超伝導相であることがわかる。4.5 KでのM-Hカーブから H_{c1} が120 Oeであることがわかった。この相は、常圧では5% (2.5 Kでの測定) の超伝導体積分率であるが、1 GPaまで圧力を印加すると、18.5%の超伝導体積分率となった。これは超伝導相が圧力によって安定化することを意味する。このような圧力印加による超伝導相の

安定化は、7 K相においても観測された。

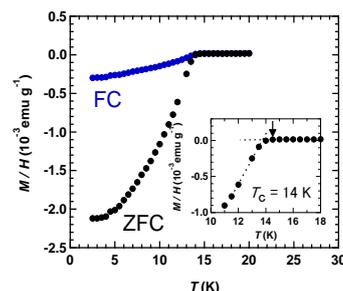


図 1. K_{3.0}picene の磁化率の温度依存性。

我々は、金属原子挿入をピセンの他に、多様なフェナセン系分子固体に対して行って、超伝導相を得ることに成功した。この研究課題の遂行によって、超伝導相の確認に成功したのは、K_xpicene (7, 14, 18 K相), Rb_xpicene (7K, 11K相)、Ca_xpicene (7 K相), (NH₃)_yLi_xpicene (11 K相), K_xcoronene (7 K, 11 K, 15 K相), (NH₃)_yK_x[6]phenacene(7 K相)ならびに K_x[7]phenacene (11 K相)などである。そのうち10%以上の超伝導相が得られたのは、K_xpicene (7, 14, 18 K相), Rb_xpicene (7K, 11K相)である。なお、化学式で、NH₃が記載されているものは、液体アンモニア法を使って作製したものである。このように、超伝導体積分率は、特定の試料では、圧力を印加することによって20%近くまで上昇させることができた。この研究課題を遂行した期間に、イタリアと米国のグループから、ピセンへの金属原子ドーピングで超伝導相が実現できるとの報告がなされた。また、中国のグループから、フェナセン系列の分子であるフェナントレンと、フェナントレン分子を2個ベンゼン環で結合した形のジベンゾペンタセン固体への金属原子挿入で超伝導特性が観測されることが報告された。フェナントレンでは超伝導体積分率が10%以上のものが多数合成されており、ジベンゾペンタセンでは5%程度である。我々のグループでもフェナントレンやジ

ベンゾペンタセン分子への金属原子挿入で超伝導特性が観測できているが、いずれも1%程度の超伝導体積分率に留まっている。これらの超伝導相の安定化に向けた試みは、我々のグループでも継続して進めており、多様な合成法（実験条件も詳細に変化させている）に加えて、圧力を印加することによる超伝導相の安定化についても取り組んでいる。このように、研究目的(1)と(2)に関しては、いくつかの超伝導相の体積分率の上昇という点で、進展を得ることができた。これらの成果は、主要発表論文の②と⑩に詳しく示している。

研究目的の(2)に記載した「超伝導相の組成・構造同定」に関しては、超伝導を示す試料のほとんどが、仕込み値において $x = 3$ 付近であることから、当初よりA₃picene (A: alkali metal atom)が超伝導相であろうとの推測がなされていた。それを明らかにする方法として、我々はラマン分光法が使えることを示した。K_xpiceneとRb_xpiceneについて、 x の値を詳細に変えて、磁化率から超伝導相の出現を見るとともに、その試料のラマン散乱を詳細に調べた。この際に、ピセン分子の振動解析を行って、それぞれのイオンが持つ振動構造を分析して、金属原子の挿入によって与えられる1分子あたりの電荷がラマン振動スペクトルにどのような変化をもたらすかを調べた。その結果、ドーピングされていない純粋なピセン結晶において1378 cm⁻¹で観測される ν_{21} と ν_{22} 振動のピーク(重なって1本に見える)が、金属原子の挿入によるピセン分子への電子の供与によって、低振動数側にシフトすることがわかった。A_xpiceneにおいて $x = 1$ に帰属できるラマンピークが観測されないことから、A₁piceneは作製できないと結論した。また、A₂piceneにラマンから帰属できる試料においては、超伝導相が確認できなかった。一方、A₃piceneに帰属できる試料については、

超伝導相が確認できることから、超伝導相がA₃piceneそのものであるか、A₃piceneを含む試料で形成されるものと帰属した。この結果は、主要発表論文の⑩-⑫において報告した。

X線回折パターンを7 K相を含むK₃picene試料と、18 K相を含むK₃picene試料に対して測定した。その結果、前者においては、純粋なピセンに比べて、 b と c が縮小し a が拡張することがわかった。このため、7 K相ではK原子がピセン分子の作るヘリングボーン層内に挿入されていると結論した。一方、液体モノメチルアミン(CH₃NH₂)法で作製した後に試料を加熱することで得たK₃picene-18 K相では、 a 、 b と c がすべて拡張していることから、「18 K相では金属原子がピセンのヘリングボーン面間と面内の両方に挿入される」とした理論予測と一致する。しかしながら、いずれも超伝導体積分率が低い試料に対して行った実験結果であり、最終的な構造確定に向けた研究は現在も続いている。この結果は、主要発表論文の⑩に示している。

本研究課題遂行によって、K_xpiceneの超伝導試料に対して、電気抵抗測定を行うことができた。金属ドーピングしたピセン固体は極めて水や酸素に弱く、高純度の希ガスによって満たされたグローブボックスを使用して試料を測定セルにセットする必要がある。しかし、実際にはグローブボックス中においても試料の劣化が生ずる。電気抵抗を測定するために、我々は自作の電気抵抗測定用クライオスタットを作製し、グローブボックス中で試料に電極を付けた後に、一切大気にさらすことなく4端子電気抵抗測定ができるようにした。その結果、K₃picene試料について、ゼロ抵抗を観測することに成功した。二つの試料に対して測定した電気抵抗の温度依存性から、 T_c^{onset} は6.7 Kと11 Kであって、前者は7 K相を見ているものと結論できた。後者については、7 K

相なのか、別な相なのかの結論を出せなかった。いずれにせよ、この研究課題遂行期間中に電気抵抗測定が可能になったことは大きい。これは、主要発表論文の⑧で報告した。我々は、7 K相について、4.1 GPaの高圧で電気抵抗を測定し、超伝導転移が生ずることを確認した。

Kxpliceneの7 K相については、圧力を印加することによって、 T_c が連続的に低下することがわかった。一方、18 Kに対しては T_c が上昇することが見いだされた。前者については、BCS理論に従って理解することができるが、後者については理解できない。このように、18 K相がBCS理論に従わないエキゾチックな超伝導体であることが示唆された。この結果は、主要報告論文の⑩と⑪において記載したが、18 K相の $T_c - p$ プロット(p : 印加圧力)のプロット数が少なかったため、さらにチェックする必要がある。これを確認するために、新しく作製できた14 K相の T_c の高圧特性を調べ、 T_c の圧力による上昇をはっきりと確認した ($dT_c/dp = 4.8(2) \text{ K GPa}^{-1}$)。これによって、7 K相以外の超伝導相での T_c の正の圧力依存性が確認された。このように、金属ドープピセンの超伝導相は興味深い物理的な特性を示す。これは、現在投稿準備中である。

目的の(5)、追加研究課題の(A)ならびに(B)に記載した事項について、実験手法ごとに簡単に成果をまとめる。電界効果による物性制御に関する研究は、有機多環縮合炭化水素系分子、グラフェンならびに二次元カルコゲナイド系を対象に研究を進め、それぞれで高性能なトランジスタ特性を実現した。また、高濃度キャリア注入による物性変化については、イオン液体を使った電気二重層トランジスタを作製して、トランジスタ特性のほかに、低温での電気抵抗率の変化を詳細に調べた(主要報告論文 ⑥と⑦)。現段階で、有機分子

系、グラフェン系では超伝導特性を観測できていないが、金属カルコゲナイド系への電子注入で超伝導特性を観測した。現在、有機・グラフェン系を中心に超伝導転移の観測を目指して研究を進めている。電気化学に関しては、C₆₀系ならびにFeとMoのカルコゲナイド系で超伝導を観測した。

金属原子の挿入はグラファイトと二次元層状物質系に対して行って超伝導体を得ることに成功した。グラファイトについては、Caをグラファイト面間に挿入することによって、 $T_c = 11.5 \text{ K}$ の比較的高い超伝導体を作製できることがわかっている。我々は、グラファイトを多環縮合炭化水素の拡張系と捉えて、新規な超伝導相を作製することにした。その結果、CaとKの二元金属原子を挿入して超伝導体を作製することに成功し、その構造がKC₈構造であることを示した(論文作成中)。また、光電子ホログラフィーから表面の構造がバルク構造と異なっていることを明らかにした。さらに、FeSe_{1-z}Te_z固体に金属原子を挿入して多様な超伝導体を作製することに成功した(主要報告論文 ④と⑤)。その T_c がFeSe_{1-z}Te_z面間隔と関係していることを化学圧力効果と物理圧力効果をもとに示した。なお、圧力によって $T_c = 49 \text{ K}$ の高温超伝導相が出現することを示した(主要報告論文 ①)。この値は、FeSe_{1-z}Te_z系のバルク超伝導相としては、世界最高である。これら結果は、いずれも世界的な注目を受けており、引用回数についても着実に増加している。今後、有機多環縮合炭化水素系について、超伝導体積分率を増加させる方法を明らかにして、この系への注目をさらに増加させなければならない。グラファイトとカルコゲナイドでは、より高い T_c の超伝導相を作ることが重要である。

5. 主な発表論文等
[雑誌論文](計 42 件)

① M. Izumi, L. Zheng, Y. Sakai, H. Goto, M. Sakata, Y. Nakamoto, H. L. T. Nguyen, T. Kagayama, K. Shimizu, S. Araki, T. C. Kobayashi, T. Kambe, D. Gu, J. Guo, J. Liu, Y. Li, L. Sun, K. Prassides, Y. Kubozono, Emergence of Double-Dome Superconductivity in Ammoniated Metal-Doped FeSe, *Sci. Rep.* 5, 9477 (2015). (DOI: 10.1038/srep09477)

② Y. Kubozono (他 12 名), Superconductivity in aromatic hydrocarbons, *Physica C (Special issue)* 514, 199-205 (2015). (10.1016/j.physc.2015.02.015)

③ Y. Nagasaki, J.H. Lee, Y. Kubozono, T. Kambe, Dynamics of Carrier Injection in Picene Thin Film Field-Effect Transistor with an Ionic Liquid Sheet and Ionic Liquid Gel, *Org. Electron.* 15, 3070-3075, (2014). (DOI: 10.1016/j.orgel.2014.08.043)

④ Y. Sakai, L. Zheng, M. Izumi, K. Teranishi, R. Eguchi, H. Goto, T. Onji, S. Araki, T. C. Kobayashi, Y. Kubozono, Superconducting Phases in $(\text{NH}_3)_y\text{M}_x\text{FeSe}_{1-z}\text{Te}_z$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ and Ca), *Phys. Rev. B* 89, 144509 (2014). (DOI: 10.1103/PhysRevB.89.144509)

⑤ L. Zheng, M. Izumi, Y. Sakai, R. Eguchi, H. Goto, Y. Takabayashi, T. Kambe, T. Onji, S. Araki, T. C. Kobayashi, J. Kim, A. Fujiwara, Y. Kubozono, Superconductivity in $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$, *Phys. Rev. B* 88, 094521 (2013). (DOI:10.1103/PhysRevB.88.094521)

⑥ H. Goto, E. Uesugi, R. Eguchi, Y. Kubozono, Parity Effects in Few-Layer Graphene, *Nano Lett.* 13, 5153-5158 (2013). (DOI:10.1021/nl402404z)

⑦ E. Uesugi, H. Goto, R. Eguchi, A. Fujiwara, Y. Kubozono, Electric Double-Layer Capacitance between an Ionic Liquid and Few-Layer Graphene, *Sci. Rep.* 3, 1595 (2013). (DOI: 10.1038/srep01595)

⑧ K. Teranishi, X. He, Y. Sakai, M. Izumi, H. Goto, R. Eguchi, Y. Takabayashi, T. Kambe, Y. Kubozono, Observation of Zero Resistivity in K-Doped Picene, *Phys. Rev. B* 87, 060505(R) (2013). HIGHLIGHTED ARTICLE (DOI: 10.1103/PhysRevB.87.060505)

⑨ Q. Xin, S. Duhm, F. Bussolotti, K. Akaike, Y. Kubozono, H. Aoki, T. Kosugi, S. Kera, N. Ueno, Accessing Surface Brillouin Zone and Band Structure of Picene Single Crystals, *Phys. Rev. Lett.* 108, 226401 (2012). (DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.226401)

⑩ T. Kambe, X. He, Y. Takahashi, Y. Yamanari, K. Teranishi, H. Mitamura, S. Shibasaki, K. Tomita, R. Eguchi, H. Goto, Y. Takabayashi, T. Kato, A. Fujiwara, T. Kariyado, H. Aoki, Y. Kubozono, Synthesis and Physical Properties of Metal-Doped Picene Solids, *Phys. Rev. B* 86,

214507 (2012). HIGHLIGHTED ARTICLE (DOI: 10.1103/PhysRevB.86.214507)

⑪ Y. Kubozono, (他 15 名), Metal-Intercalated Aromatic Hydrocarbons: a New Class of Carbon-Based Superconductors, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (Perspective article) 13, 16476-16493 (2011). (DOI: 10.1039/c1cp20961b)

⑫ T. Kato, T. Kambe, Y. Kubozono, Strong Intermolecular Electron-Phonon Coupling in the Negatively Charged Aromatic Superconductor Picene, *Phys. Rev. Lett.* 107, 077001 (2011). (DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.077001)

[学会発表(招待講演のみ)] (計 41件)

① Y. Kubozono, Superconductivity in metal doped hydrocarbon / graphite and transistor application of hydrocarbons, International Conference on Science and technology of Synthetic Metals (ICSM2014), Turku, Finland, 30 June – 5 July 2014.

② Y. Kubozono, Organic hydrocarbon superconductors, GORDON RESEARCH CONFERENCE (Superconductivity), Les Diablerets, Switzerland, 12 - 17 May 2013.

[図書] (計 2 件)

① 久保園芳博 他, N T S, 超伝導現象と高温超伝導体, pp108-pp131, (2013).

[産業財産権]
該当なし

[その他]

山陽放送ラジオでの研究に関する内容の報告。日経産業新聞、Nature ダイジェスト、Nikkei ナノテクでの報道。

ホームページ:

<http://interfa.rlss.okayama-u.ac.jp/publication.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久保園 芳博 (KUBOZONO YOSHIHIRO)
岡山大学・大学院自然科学研究科・教授
80221935

(2) 連携研究者

神戸 高志 (KAMBE TAKASHI)
岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授
00277386

岩佐 義宏 (IWASA YOSHIHIRO)
東京大学・大学院工学系研究科・教授
20184864

岡本 秀毅 (OKAMOTO HIDEKI)
岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授
30204043