

令和元年6月1日現在

機関番号：13802

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K04655

研究課題名(和文)多重極限環境における分子超薄膜の電気伝導

研究課題名(英文)Electrical Conduction of Ultra-Thin Films under Multiple Extreme Environmental Conditions

研究代表者

三浦 康弘 (Miura, Yasuhiro)

浜松医科大学・医学部・教授

研究者番号：20261159

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：まず、金属ジチオレン錯体に基づく導電性LB膜の高圧力下の電気抵抗測定に適した圧力媒体の探索を行った。その結果、媒体には、オレフィン系の潤滑油、Daphne 7373 Oil (出光興産)が適していることを確認した。その後、その媒体を使用して、金属ジチオレン錯体(2C14-Au(dmit)<sub>2</sub>塩)に基づくLB膜の抵抗値を、高圧力下で広い温度範囲(0.7-290 K)で測定することに成功した。広域的超伝導を示すデータは得られなかったが、高圧力印加(<1.0 GPa)によって、室温の抵抗値が減少するだけでなく、広い温度範囲(0.7-290 K)の抵抗値が減少することを明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

かつて室温超伝導が期待できるエキシトン機構が提案され(1963)、この実現に適した有機超伝導体が注目され、1979年に初めて発見された。その後、120種類以上の有機性超伝導体が発見されたが、エキシトン機構は実現しておらず、転移温度も10 K前後である。有機超伝導体の研究は困難な結晶作りが進展を妨げている。本研究は、簡便な方法で作製できる分子薄膜に高圧力を加えて超伝導相の探索を行う。期間内に広域的超伝導は実現しなかったが、圧力を加えて抵抗値を下げることに成功した。これらの成果は、エキシトン機構の実現も含めて、従来の常識を打ち破る新しい分子系の発見に繋がる基盤技術として重要と考えられる。

研究成果の概要(英文)：First of all, we have explored the appropriate media for the measurement of resistance under high pressure. As the result, we found that an olefin lubricant, Daphne 7373 Oil (Idemitsu Kosan Co. Ltd.) is the best as the pressure media for the measurement. Then, we measured the resistance of the LB film based on a metal dithiolene complex (2C14-Au(dmit)<sub>2</sub> salt) successfully over a wider temperature range of 0.7-290 K under pressure. Although we have not found the global superconducting transition, we have found that not only the room-temperature resistance but also the resistance over the whole temperature range decrease with increasing pressure up to 1.0 GPa.

研究分野：物理学，分子エレクトロニクス

キーワード：分子超薄膜 Langmuir-Blodgett (LB) 膜 高圧力 電気抵抗 微小電極ギャップ 圧力誘起超伝導

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

バルクの分子性単結晶には、既に 120 種類以上の超伝導体が見出されている。しかしながら、それらの系の中には超伝導転移によると思われる磁性異常と抵抗減少を持つものの、かなり低い温度、例えば、20 mK 付近まで冷却してもゼロ抵抗を示さない、いわゆる“不完全な超伝導”を示すものも多い。しかしながら、これらの系に高圧力(1 GPa 程度)を印加すると、ゼロ抵抗(広域的超伝導)が実現する場合がある。 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl などは、その代表例である。ここで、興味深いのは、このような分子性結晶の構造は、比較的厚い絶縁層と電気伝導層が交互に積層しているという点で、極めて“LB 膜的”であることである。

申請者は、この点に注目し、LB 膜における超伝導相探索を目的として、金属ジチオレン錯塩に基づく導電性 LB 膜に高圧力を印加して電気抵抗測定を行い、報告してきた。しかしながら、X 線回折法、フーリエ変換赤外分光法、偏光顕微鏡法、走査型電子顕微鏡法、原子間力顕微鏡法を用いて、膜の層構造、形態、分子秩序を評価したところ、膜は、横方向の大きさが数ミクロン程度のドメインからなっており、また、室温付近の炭化水素鎖の運動性も高いことがわかってきた。

これらのことから、これまでに電気抵抗測定に用いてきた電極ギャップ(0.5 mm)では、電気抵抗には、高圧力下においても、結晶粒界や乱れにより生じるランダムなポテンシャルによる熱励起が必要な電気伝導(広い意味での活性化型の電気伝導)が反映されると考えられる。したがって、電極ギャップも、ドメインサイズと同程度、すなわち、数ミクロン程度まで小さくする必要がある。また、類似のバルクの分子性結晶における超伝導転移温度を考慮すると、LB 膜の電気抵抗の測定温度範囲も、1 K 未満の領域に拡張する必要がある。

### 2. 研究の目的

申請者は、既に、申請者自身の先行研究(H22~H24 年度、基盤研究(C)、分子超薄膜系における圧力誘起超伝導相の探索、課題番号:22560011)において、申請者が開発した金属ジチオレン錯塩に基づく導電性 LB 膜に高圧力を印加し、室温の電気抵抗値が圧力の増加にしたがって減少することを見出して報告している。しかしながら、電気抵抗の測定に用いた電極ギャップは 0.5 mm であった。本研究では、申請者が開発した金属ジチオレン錯塩に基づく導電性 LB 膜の電気抵抗を、1.5 GPa 程度までの高圧力、1 K 以下の極低温、さらに、数ミクロン程度の微小電極ギャップを用いて測定すること、すなわち、LB 膜の電気抵抗を、高圧力—極低温—微小領域、という多重極限環境で測定することを目的とした。

### 3. 研究の方法

Be-Cu 製のシリンダー、ピストン、サンプルホルダー等の部品の外観を FIG. 1 に示す。LB 膜試料への高圧力の印加は、ベリリウム - 銅(Be-Cu)合金製のシリンダーを用いて行った。内径 7 mm の円筒型サンプルホルダー(テフロン製)を圧力媒体で満たして LB 膜試料を浸し、Stycast 2850GT 樹脂を硬化させたフィードスルーに 0.1 mm φ のリード線(銅製)を通して、シリンダーの外部の測定系に接続した。

室温における電気抵抗の圧力依存性は、シリンダーを油圧プレスで徐々に押しながら測定した(FIG. 2)。一方、高圧力下の電気抵抗測定は次の手順で行った。(1)室温で油圧プレスを用

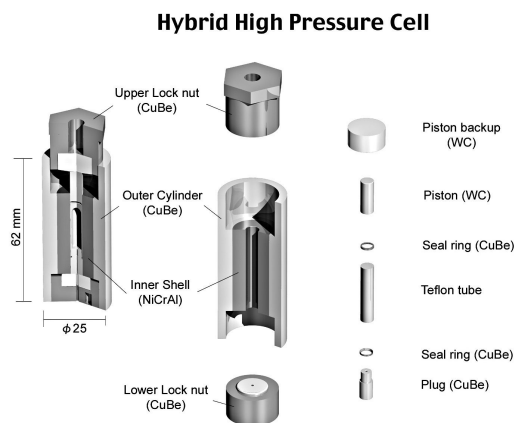


FIG. 1. LB 膜用に設計した高圧力下の電気抵抗測定用シリンダー、ピストン、サンプルホルダー等の部品の外観

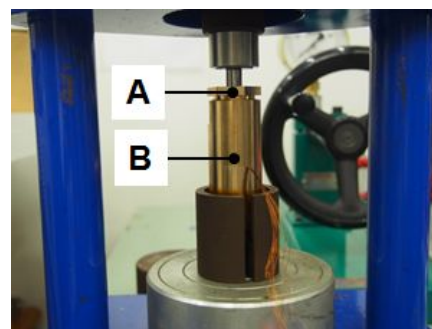


FIG. 2. 油圧プレスにセットした Be-Cu 製シリンダー本体(B)、クランプネジ(A); 室温の抵抗値の圧力依存性は、油圧プレスでピストンを徐々に押し込んで測定する。高圧力下の抵抗の温度依存性は、ピストンを押し込んだ状態でクランプネジ(A)を回してピストンを固定し、シリンダー本体をクライオスタットに固定して測定する。

いてピストンを徐々に押し、特定の圧力値でピストンを止める。(2) 加圧状態を保つため、ネジを回してピストンを固定する(クランプする)。(3) シリンダーを油圧プレスから取り外してクライオスタットにセットして冷却して測定する。この方法では、冷却とともに圧力は低下するが、低温領域の実際の圧力は、鉛の超伝導転移温度の圧力依存性を用いて較正した。

LB 膜試料には、電解酸化後に高い電気伝導度を見出している Ditetradecyldimethylammonium-Au(dmit)<sub>2</sub> 塩(2C<sub>14</sub>-Au(dmit)<sub>2</sub> 塩, FIG. 3) の 20 層累積膜を用いた。試料は、厚さ 0.1 mm の PET フィルム製の基板に、予め四端子法による抵抗測定にもちいる金電極を形成し、その上に 2C<sub>14</sub>-Au(dmit)<sub>2</sub> 塩の LB 膜を累積したものをを用いた。試料は、濾紙にエポキシ樹脂(Stycast 1266) を含浸させて作製した試料ステージにセットし、試料に形成した金電極から試料ステージのターミナルまでの電気的接続には、直径 50 ミクロンの金線を用いた(FIG. 4)。さらに、FIG. 5 に Daphne Oil 7373 を用いて測定する際の試料のセットアップを示す。

#### 4. 研究成果

2C<sub>14</sub>-Au(dmit)<sub>2</sub> 塩の LB 膜の電解酸化後の導電性は、大気中では安定とは言えない。また、申請者の先行研究により高圧力下の導電性の安定性も圧力媒体に依存することがわかっている(H22~H24 年度, 基盤研究(C), 分子超薄膜系における圧力誘起超伝導相の探索, 課題番号: 22560011)。しかしながら、ここで、再度、LB 膜の導電性の保持に適した圧力媒体を、媒体の種類を増やして探索した。フッ化炭素系の媒体としては、フロンブリンオイル(日本ソルベイ)、フロリナート(FC-70, FC-72, 3M ジャパン)、炭化水素系の媒体としては Daphne 7373 Oil(出光興産)等をテストした。導電性の保持には、フッ化炭素系の媒体の中ではフロンブリンオイルが優れており、炭化水素系の媒体の中では Daphne 7373 が優れていることがわかった。ここで、コスト、および、低温領域での圧力保持の二点を加えて検討し、以降の実験では Daphne 7373 Oil のみを用いることとした。

室温の LB 膜の面内方向の電気抵抗の圧力依存性を FIG. 6 に示す。常圧下で 232Ω であった抵抗値が、0.8 - 1.0 GPa の加圧により、100Ω 程度に低下する。

そこで、0.80 GPa、および、1.03 GPa で圧力セルをクランプし、電気抵抗の温度依存性を測定した。FIG. 7 に面内方向のシート抵抗値(対数目盛)を絶対温度に対してプロットした。今回作製した LB 膜試料の常圧下の抵抗は、全温度域で冷却と共に上昇する半導体的な挙動を示した(a in FIG. 7)(試料パッチにより挙動が異なる。室温~150 K の温度域で弱い金属的な温度依存性を示す試料と、この試料のように、全温度域で半導体的な挙動を示すものがある)圧力に誘起された金属的な温度依存性、および、抵抗のドロップは観測されなかったが、全温度域のシート抵抗が有意に減少している。

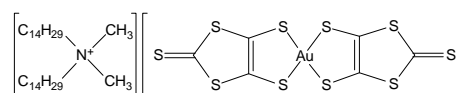


FIG. 3 2C<sub>14</sub>-Au(dmit)<sub>2</sub> 塩

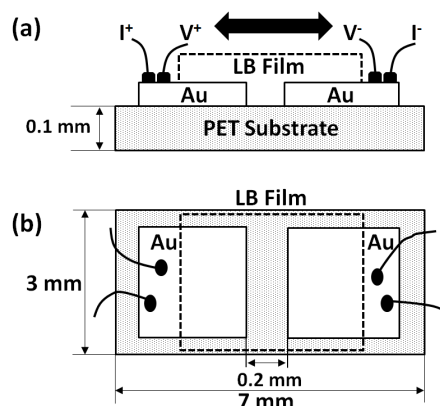


FIG. 4. 試料の模式図; (a) 断面, (b) Top View

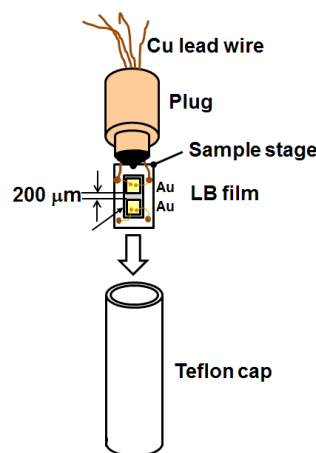


FIG. 5. 図の下方にある Teflon cap に圧力媒体を満たし、プラグに固定した試料ステージに試料を貼り付け、プラグを徐々に下方に降ろして圧力媒体に浸漬してセットした。

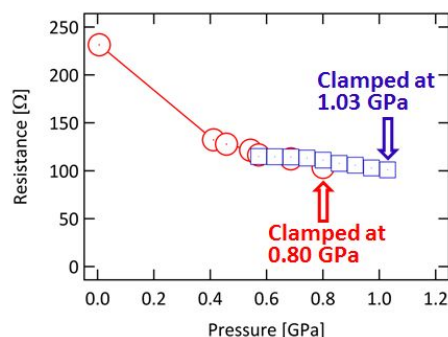


FIG. 6 室温(298 K)における電気抵抗の圧力依存性

FIG. 7 の図中に引いた横軸に平行な実線、および、点線は、それぞれ、シート抵抗値 25.5 kΩ、および、6.4 kΩ に相当する。これらは、乱れを含む固体内に超伝導相が存在する場合、理論から予測される、広域的な超伝導が実現する閾値である。実線で示した閾値は、 $R_{\square} < h/e^2 = 25.5 \text{ k}\Omega$  ( $h$  はプランク定数、 $e$  は素電荷) であり、不均一な固体内で、超伝導とアンダーソン局在が競合した場合、この閾値以下とならないと、広域的な超伝導は実現しないことが指摘されている (Maekawa and Fukuyama, 1981)。一方、点線で示した閾値は、 $R_{\square} < h/4e^2 = 6.4 \text{ k}\Omega$  ( $h$  はプランク定数、 $e$  は素電荷) であり、超伝導性ドメインが薄い絶縁層によってリンクされている場合に、広域的な超伝導が実現するための閾値である (Fisher, 1987)。後者は、乱れを含む 2 次元薄膜をジョセフソン素子のネットワークと見做すモデルとも言える (Ikegami and Sugi, 1990)。既に、申請者は、当該 LB 膜において、3.9 K 付近に超伝導転移の存在を示唆する磁性異常を見出して報告しているが、低温度域のシート抵抗値は、何れの閾値も上回っている。研究期間内に測定した抵抗の温度依存性の挙動の中に、広域的超伝導を示す抵抗のドロップも見出すことができなかったが、FIG. 7 に示すように、シート抵抗値を下げることに成功している。より欠陥の少ない試料の作製、より高い圧力の印加、等により、広域的な超伝導の実現の可能性があると考える。

さらに、当初の研究計画においては、抵抗測定を、従来用いていた 0.5 mm から 2 ミクロン程度に狭め、測定温度域を 1K 以下に拡張する予定であった。温度域は 0.7 K まで拡張して測定を行う事ができたが、電極ギャップについては、論文発表は、電極ギャップを 0.2 mm に狭めた場合の結果しか成しえておらず、現在 20 ミクロンの電極ギャップを用いる実験に進んだ段階である。これは、4 端子法に用いる電極そのものを、試料の 2 次処理 (電解酸化) にも用いるため、電極のサイズ・形状の変更により、試料作製の最適な条件が変わり、作製条件の最適化に時間がかかったためである。現在、既に、集束イオンビーム 2 ミクロン程度の電極ギャップを形成した基板を作成しており、今後、この基板を用いて LB 膜の高圧力下の抵抗測定を行う予定である。

## 5 . 主な発表論文等

[ 雑誌論文 ] ( 計 3 件 )

- (1) Y. F. Miura, H. Hasegawa, K. Torizuka and Y. Uwatoko, "Effect of High Pressure on Resistance in Au(dmit)<sub>2</sub> LB Films", *Journal of Physics: Conference Series* **924**(1) (2017) 012007-1-012007-6 (査読有). ( doi :10.1088/1742-6596/924/1/012007 )
- (2) Y. F. Miura, "Substitution of spreading solvent by a less hazardous one for the fabrication of the Au(dmit)<sub>2</sub> Langmuir-Blodgett film", *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**(3) 038005-1-038005-3 (2016) (査読有). ( https://doi.org/10.7567/JJAP.55.038005 )
- (3) Y. F. Miura, H. Matsui, Inoue Kyoko, Hoshino Jun-ichi, Ikegami Keiichi, "Structure and properties of the highly conductive Langmuir-Blodgett films based on ditetradecyldimethylammonium-Au(dmit)<sub>2</sub> salt", *Synthetic Metals*, **207** (2015) 54-64 (査読有). ( DOI: 10.1016/j.synthmet.2015.05.019 )

[ 学会発表 ] ( 計 25 件 )

- (1) Toshihiko Tanaka, Tetsuya Aoyama, Yasuhiro F. Miura, Kazunori Miyamoto, Makoto Takahashi, Masanobu Uchiyama, Eiji Osawa, "Anisotropic Precipitates of Elementary Diamond Nanoparticles from their Aqueous Solutions", *13th New Diamond and Nano Carbons Conference*, Chinese Taipei (2019)

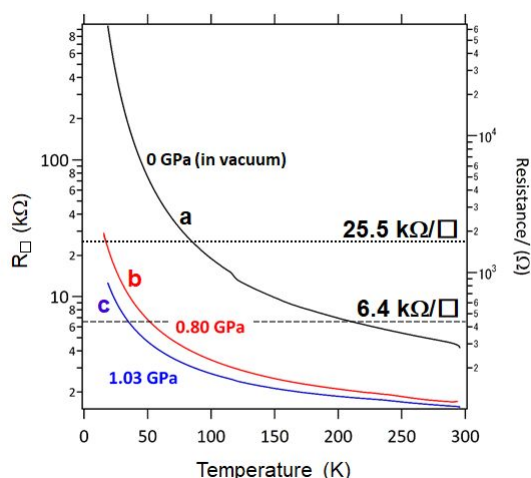


FIG. 7 シート抵抗( $R_{\square}$ )を全体温度( $T$ )に対してプロットした。(a) 0 GPa (真空中), (b) 0.80 GPa (298 K でクランプ), (c) 1.03 GPa (298 K でクランプ)

- (2) 三浦 康弘, 赤城 嘉也, 塩谷 暢貴, 下赤 卓史, 長谷川 健, 「pMAIRS 法によるジテトラデシルジデシルアンモニウム-Au(dmit)<sub>2</sub> 塩 に基づく高導電性 LB 膜の評価」, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 東京都 (2019)
- (3) Toshihiko Tanaka, Yasuhiro F. Miura, Tetsuya Aoyama, Kazunori Miyamoto, Masanobu Uchiyama, Eiji Osawa, “Self-Assembly of Nanodiamonds from their Colloidal Solutions”, *The 56th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium*, Tokyo (2019)
- (4) 三浦 康弘, 赤城 嘉也, 「ジチオレン錯体に基づく高導電性ラングミュア・プロジェクト膜の構造と電気伝導」, 誘電・絶縁材料研究会, 愛知県 (2019) **招待講演**
- (5) Toshihiko Tanaka, Yasuhiro F. Miura, Tetsuya Aoyama, Kazunori Miyamoto, Masanobu Uchiyama, Eiji Osawa, “Nanosheets Precipitated from Nanodiamond Solutions through a Langmuir Monolayer of Arachidic Acid”, *European Materials Research Society 2018 Fall Meeting*, Warsaw, Poland (2018)
- (6) 三浦康弘, 赤城嘉也, 田中利彦, 佐藤匠, 青山哲也, 宮本和範, 内山真伸, 内山真伸, 大澤映二, 「気水界面で作製する爆轟法ナノダイヤモンド薄膜組織体に関する研究(II)」, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 愛知県名古屋市 (2018)
- (7) Yasuhiro F. Miura, “Development of Highly Conductive Langmuir-Blodgett Films - From Metallic Phase toward Superconductivity”, *17th International Conference on Organized Molecular Films (LB21)*, New York, U.S.A. (2018) **招待講演**
- (8) 三浦康弘, 赤城嘉也, 「ジチオレン錯体に基づく高導電性ラングミュア・プロジェクト (LB)膜の作製と評価」, 第 42 回有機電子移動化学討論会, 静岡県浜松市 (2018)
- (9) 三浦 康弘, 田中 利彦, 佐藤 匠, 青山 哲也, 宮本和範, 内山 真伸, 大澤 映二, 「気水界面で作製する爆轟法ナノダイヤモンド薄膜に関する研究」, 第 5 回 IPU・みなとみらいシンポジウム, 神奈川県横浜市 (2018)
- (10) Toshihiko Tanaka, Masayoshi Fukaya, Amanda S. Barnard, Tetsuya Aoyama, Yasuhiro F. Miura, Eiji Osawa, “EPDND Core Ions Observed through their LDI Mass Spectra” *2018 Material Research Society Spring Meeting & Exhibit*, Tuscon, Arizona, U.S.A. (2018)
- (11) Takumi Sato, Toshihiko Tanaka, Yasuhiro F. Miura, Tetsuya Aoyama, Eiji Osawa, “Applicability of DLS to Diluted Nanodiamond Colloidal Solutions”, *The 54th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium*, Tokyo (2018)
- (12) Toshihiko Tanaka, Yasuhiro F. Miura, Tetsuya Aoyama, Makoto Takahashi, Takumi Sato, Eiji Osawa, “Self-Assembly of Detonation Nanodiamonds from their Colloidal Solutions”, *The 54th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium*, Tokyo (2018)
- (13) 三浦康弘, 田中利彦, 佐藤匠, 青山哲也, 内山真伸, 大澤映二, 「気水界面で作製する爆轟法ナノダイヤモンド薄膜組織体に関する研究」, 第 23 回浜松医科学シンポジウム, 静岡県浜松市 (2018)
- (14) 三浦康弘, 田中利彦, 佐藤匠, 青山哲也, 内山真伸, 内山真伸, 大澤映二, 「気水界面で作製する爆轟法ナノダイヤモンド薄膜組織体に関する研究」, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 東京都 (2018)
- (15) 三浦康弘, 田中利彦, 佐藤匠, 青山哲也, 大澤映二, 「気水面で作製する爆轟法ナノダイヤモンド薄膜組織体に関する研究」, 2017 年材料技術研究協会討論会, 東京都 (2017)
- (16) 三浦康弘, 田中利彦, 佐藤匠, 青山哲也, 大澤映二, 「水面で作製する爆轟法ナノダイヤモンド薄膜組織体に関する研究」, 第 17 回琉球物性研究会, 沖縄県 (2017)
- (17) Yasuhiro F. Miura, Toshihiko Tanaka, Takumi Sato, Tetsuya Aoyama, Eiji Ōsawa, “Formation of Ultra-thin Sheets of Detonation Nanodiamond Utilizing a Langmuir monolayers of Fatty Acids”, *The 17th International Discussion and Conference on Nano Interface Controlled Electronic Devices*, Niigata, Japan (2017)

- (18) Toshihiko Tanaka, Yasuhiro F. Miura, Takumi Sato, Eiji Osawa, “Anisotropic Precipitates from Detonation Nanodiamond Solutions through a Langmuir Monolayer of Fatty Acids”, *The 53rd Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium*, Uji, Kyoto, Japan (2017)
- (19) 三浦康弘, 秋山弘成, 杉本直樹, 城石英伸, 高橋三男, 「アルキルアンモニウム-Au(dmit)<sub>2</sub> 塩の LB 膜における球晶の生成」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川県横浜市 (2017)
- (20) 三浦康弘, 長谷川裕之, 鳥塚潔, 上床美也, 「ラングミュア・プロジェクト膜の高圧力下の電気抵抗測定」, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 新潟県新潟市 (2016)
- (21) 三浦康弘, 「オープニング—ナノ界面現象と評価技術の現状と課題—」, 公募シンポジウム, ナノ界面現象と評価技術の現状と課題, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 新潟県新潟市 (2016)
- (22) Yasuhiro F. Miura, Hiroyuki Hasegawa, Kiyoshi Torizuka, Yoshiya Uwatoko, “Effects of Pressure on Resistance in Au(dmit)<sub>2</sub> LB Films”, *The 16th International Conference on Organised Molecular Films (ICOMF16)(LB20)*, Helsinki, Finland (2016)
- (23) 三浦康弘, 松井春樹, 井上杏子, 星野純一, 池上敬一, 「赤外分光法によるアルキルアンモニウム-Au(dmit)<sub>2</sub> LB 膜に関する研究」, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 愛知県名古屋市 (2015)
- (24) Y. F. Miura, H. Matsui, K. Inoue, J. Hoshino, K. Ikegami, “Infrared Spectroscopic Studies on Highly Conductive LB Films based on Alkylammonium-Au(dmit)<sub>2</sub> salt”, *13th European Conference on Molecular Electronics (ECME2015)*, University of Strasbourg, Strasbourg, France (2015)
- (25) Y. F. Miura, H. Matsui, K. Inoue, J. Hoshino, K. Ikegami, “Conductive Langmuir-Blodgett Films - From Metallic toward Superconducting Properties - ”, *International Conference on Molecular Electronics & Devices (IC-ME&D)*, Seoul National University, Seoul, South Korea (2015)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

-

○取得状況 (計 0 件)

-

〔その他〕

ホームページ等

<https://www.hama-med.ac.jp/about-us/disclosure-info/educator/07485354.html>

## 6 . 研究組織

(1)研究分担者

-

(2)連携研究者

研究協力者氏名：池上敬一

ローマ字氏名：Keiichi Ikegami

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。