

平成 21年 4月 30日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2004～2008

課題番号：16076201

研究課題名（和文） カーボンおよび多軌道系の超伝導

研究課題名（英文） Superconductivity of carbon and related-orbital systems

研究代表者

齋藤 理一郎（SAITO RIICHIRO）

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：00178518

研究成果の概要：炭素物質は超伝導になりにくいと考えられていたが、結晶端に存在する状態が超伝導になることを見出した。不純物を加えた、強く乱れた系の超伝導は、特殊な機構によることを見出した。磁氣的に不活性な層状構造の絶縁体に電子ドーピングして生じる超伝導に興味深い異常な振る舞いを見出した。分子性物質にエックス線を照射することで欠陥を生成し、キャリア数を調節することができることを見出した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2004年度	11,400,000	0	11,400,000
2005年度	11,400,000	0	11,400,000
2006年度	11,400,000	0	11,400,000
2007年度	11,400,000	0	11,400,000
2008年度	11,400,000	0	11,400,000
総計	57,000,000	0	57,000,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：

キーワード：グラフェン・エッジ状態・層状超伝導体・インターカレーション・モット転移

1. 研究開始当初の背景

超伝導機構を考察して将来に向けて新しい超伝導体を合成することは非常に興味深い試みである。これまで高温超伝導体を目指して多くの物質が開拓されているが、高温超伝導体と称される物質は、酸化物ペロブスカイト物質を除けば、多くの場合第2周期ならびに第3周期のB、CおよびSiなどの軽元素物質に多く見受けられる。B、C、Siは、 sp^2 結合性に起因して結合柔軟性に富んでいて、様々な形態の物質を形成する。その中でも、5員環構造を基本とする多面体物質と六員環

構造を基本とする層状物質は高い T_c を有する代表的な物質の1つである。前者に属するものには、 C_{60} 分子性結晶超伝導体ならびに Si_{46} 共有結合性クラスレート超伝導体がある。これらの物質の特徴は、3次元ネットワーク構造で結晶の対称性が高いことである。一方、後者に属する代表的な物質は、 MgB_2 であり、その特徴は2次性の層構造にある。ちなみに、 CuO_2 面を有する銅酸化物系超伝導体も2次元物質として解釈されている。このように次元性を含む構造は、高温超伝導の発現と極めて重要な関係がある。

2. 研究の目的

本研究の目的は、これまでの物質開発により蓄積してきた知識を基礎として、更に多種多様な3次元および2次元ネットワーク物質の開発を遂行することにより新しい高温超伝導物質を探索することである。

3. 研究の方法

(1) 齋藤は、カーボンナノチューブにおける超伝導について究明する。ナノチューブが2つの超伝導電極にはさまれた近接効果が期待できる系での実験が盛んにおこなわれるようになってきて、理論的な解析が望まれている。さらに、単一電子トランジスターでのクーロンブロッケード系では、フォノンを媒介にした共鳴トンネル電流スペクトルが観測されるなど、輸送現象での興味が尽きない。われわれは、電子格子相互作用を計算するプログラム完成して、これを応用して超伝導とスピンが共存する系での輸送現象を理論的に追及する。

(2) 福山は、電荷秩序と超伝導の隣接した系を調べる。最近多くの分子性結晶において電荷秩序 (Charge Ordering : CO) 相転移が観測されているが、そのようなCO相に接して超伝導が発現する状況がいくつか認識されている。さらに、遷移金属酸化物においてもCOと超伝導が隣接する場合が知られている。このようなCO隣接した超伝導状態の発現機構と特性を究明する。齋藤と福山は、理論的研究を行う。

(3) 岩佐は、フラーレン化合物系では、バンド幅制御によって超伝導-反強磁性絶縁体が生じるが、転移点近傍で超伝導の対称性がd波になるという理論的予想があり、この検出を試みる。層状化合物Li-HfNClにおいては、音響プラズモンが超伝導を媒介しているとの理論が存在する。特に低電子濃度領域においてこの機構は有効であるとされているので、低ドーピング領域の試料を作製し、詳細に検討する。申請備品装置を使った高压合成も含めた物質合成・新超伝導体探索と、X線構造解析、抵抗率測定、光スペクトル測定などを中心に、国内外の研究者と共同でNMRなども行い、これらの物質の電荷、スピンドイナミクスを明らかにする。

(4) 佐々木は、定常強磁場(~30T)、極低温(~50mK)、高压(~20GPa)、分子レベル局所(~nm)の複合極限環境下での、低次元BEDT-TTF系有機伝導体における磁場中ランダウ量子化と量子ゆらぎが影響する超伝

導を中心とした量子臨界相転移現象の解明、相転移の探索を行う。特に定常強磁場環境を意識した実験研究を行う。このために小型ダイヤモンドアンビルセルを使用した定常強磁場(30T)中、超高压(20GPa)測定環境を構築し、圧力誘起超伝導体、圧力有機金属状態の探索と高压下磁気量子振動効果の測定による電子状態の解明を行う。また分子性伝導体有する特徴的分子配向秩序とその乱れが関係するドメイン形成、相分離状態と超伝導発現との相関を解明するために、実験室光源(申請設備備品費)および高輝度SPring-8放射光源を使用した局所的な顕微赤外反射スペクトル、ラマン分光測定をおこない、電荷挙動と強く結合(EMVカップリング)したBEDT-TTF分子の中心炭素2重結合の伸縮振動モードの変化を通して電荷ダイナミクスおよびその空間分布を明らかにする。岩佐と佐々木は実験的手法で行う。

4. 研究成果

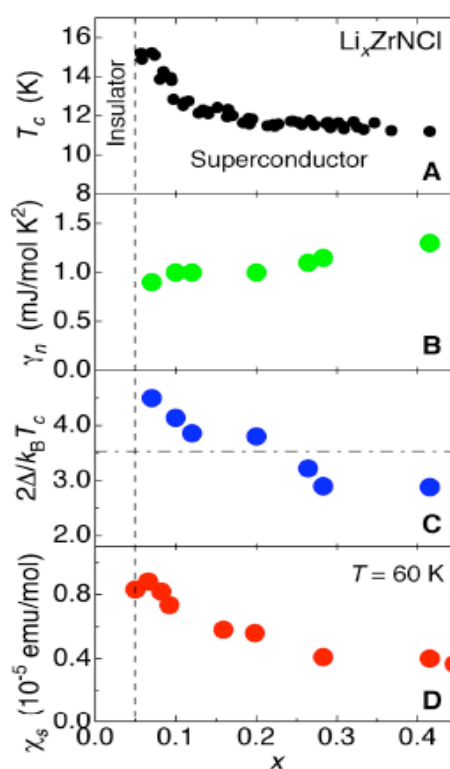
(1) 齋藤は、炭素物質の超伝導を計算するために、グラフェンやナノチューブなど炭素系物質一般において、電子格子相互作用を計算するプログラムを開発した。また超伝導転移温度をエリアシュベルグ方程式を用いて数値的に解くプログラムもこの特定研究のプロジェクトとして開発した。その結果、炭素物質の超伝導は、光学フォノンが超伝導に主に寄与することがわかったが、電子格子相互作用は、グラフェンの電子状態のAB対称性(グラフェンの単位胞にAとBという2つの原子があって、互いに等価であるという対象性)を反映して、電子の波動関数の干渉効果によって小さくなってしまふことがわかった。これが、炭素物質の超伝導転移温度が高くない理由であると結論付けることができる。対称性の破れがあれば、超伝導温度は高くなることを期待できる。我々はグラフェンやナノチューブのジグザグ端と呼ばれる結晶端の構造では、エッジ状態という電子状態が超伝導に寄与することを見出し、転移温度を計算した。このエッジ状態は、フェルミエネルギー付近に大きな状態密度をつくり、さらにジグザグ端ではAB対称性が壊れるため、電子格子相互作用が抑制されないことを見出した。これによって超伝導転移温度が10K以上になりえることを計算によって見出した。本特定領域のプロジェクトの間にも炭素系の物質として、いくつかの超伝導体の実験の論文が発表されていて、これらの理論的な研究は、今後重要性を増すものと思われる。また、開発した電子格子相互作用プログラムを用いて、金属ナノチューブにおけるフォノンのソフト化(コーン異常)の理論も

展開し、電気化学ドーピングしたナノチューブの Raman 分光の結果を再現することに成功した。これらは、計算結果の定量性を示している。今後の展開としては、結晶端を作成する制御と超伝導特性の実験を進めることによって理論の検証が進むことと考えられる。

(2) 福山は不純物がドーピングされた半導体、とりわけホウ素(B)がドーピングされたダイヤモンド、における超伝導について理論的に考察した。これは「強く乱れた系における超伝導」、の典型例であり、伝統的な「アンダーソン局在と超伝導」というテーマの具体例である。解析の結果、乱れのために明確なフェルミ面が定義できないような状況においてさえも 10K 程度の臨界温度を持つ超伝導の出現の背後には極めて強い引力が働いていること、及びその原因が共有結合に関与した格子振動モードに伴う電子格子相互作用であること等が明らかにされ、その結果、もし乱れの度合いを低減できるのであれば臨界温度の極めて高い超伝導状態が期待されることが明らかになった。更にこのように引力・乱れともに強い状況下での超伝導転移は通常の BCS 転移ではなく、クーパー対の振幅が十分成長している状況下での位相の秩序化に起因するために物理量の温度依存性にさまざまな特徴が期待できることが指摘された。

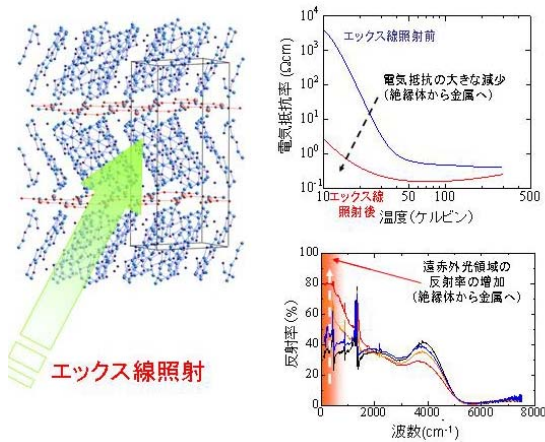
(3) 岩佐は、Li 濃度を系統的に制御した Li_xZrNCl 試料を作製し、その電子相図を確定した。超伝導体側から電子数を減少させると、 T_c はほとんど変化しないが $x=0.12$ 以下で急激に上昇し、 $x=0.06$ 付近で最大値 15.2K をとり、 $x=0.05$ で突然超伝導が消失することを見出した(図 A)。この結果は、 x が 0.05 以下の領域が結晶内の乱れによるアンダーソン絶縁体であると考えると異常な振る舞いである。一方、低ドーピングの絶縁体が電荷密度波またはスピン密度波の長距離秩序相であると考え、自然に理解することができる。しかしながら、現在までのところ、そのような長距離秩序を示唆する実験結果は得られていない。このような T_c の x 依存性に対し、電子格子相互作用の x 依存性をラマン散乱実験から見積もったところ、むしろ x の減少とともに弱くなることが明らかになり、この系の超伝導がフォノンのみを媒介とする通常の超伝導であるとは考えにくいことを示した。また、窒素の同位体効果が通常の超伝導体に比べてはるかに小さいことも明らかにし、このことも上記の事実と一致している。さらに、一連のキャリア濃度を変化させた試料に対して低温における電子比熱の測定を行い、キャリア数の減少に伴い、フェルミ準位での状態密度はほとんど変化しないことを確認し(図 B)、むしろ電子間のペアリング相互作用

が増大していることを明らかにした。このとき、磁化率の測定からは、スピン磁化率も増大しており(図 D)、超伝導を媒介する揺らぎがスピン揺らぎである可能性を見出した。このことは、電通大の黒木による理論とも一致する結果である。また、 x の変化に伴い、超伝導ギャップの異方性が大きく変化し、これは μSR の結果(図 C、物構研の門野らとの共同研究)と一致し、異方的なギャップの存在を示唆するものである。また、これまで単相試料の合成が極めて困難であるとされてきた類似物質 Li_xHfNCl の合成に初めて成功し、キャリア数を変化させたときの相図を確定した。さらに、有機分子を層間にコインターカレーションさせると T_c が約 30% 程度増大することを見出した。



(4) 佐々木は、BEDT-TTF 系有機導体のモット転移近傍における臨界相転移現象を解明するために、この電荷移動錯体系における人為的なキャリアドーピングの方法を開発した。エックス線の照射により局所的に分子欠陥を生成するとドナー、アクセプター分子間の電荷移動を局所的に変調することができる(左図)。その結果 BEDT-TTF ドナー層のホール数を 1/2 充填からずらすことができ実効的なキャリアドーピングがおこなわれることを見出した。実際に、エックス線を照射したモット絶縁体 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ において、電気抵抗率の大幅な減少と遠赤外スペクトルにドルーデ的な状態が現れることを観

測し(右図)、実効的なキャリアドーブ効果が生じることを確かめた。この成果は朝日新聞などにも取り上げられた。また、エックス線照射の方法を工夫することで絶縁体に伝導配線や伝導ドットを形成することが可能である。



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 22 件)

- ① T. Sasaki, N. Yoneyama, Y. Nakamura, N. Kobayashi, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, H. Kimura, Optical probe of carrier doping by x-ray irradiation in the organic dimer Mott insulator κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl, Phys. Rev. Lett. 101, 206403-1-4 (2008). 査読有
- ② T. Sasaki, N. Yoneyama and N. Kobayashi. Mott transition and superconductivity in the strongly correlated organic superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br. Phys. Rev. B 77 054505-1-5 (2008). 査読有
- ③ T. Takano, A. Kitora, Y. Taguchi, and Y. Iwasa, "Modulation-doped-semiconductor-like behavior manifested in magnetotransport measurements of Li_xZrNCl layered superconductors", Phys. Rev. B, Vol. 77, 104508-1-6, (2008). 査読有
- ④ T. Takano, T. Kishiume, Y. Taguchi, and Y. Iwasa, "Interlayer-spacing dependence of T_c in Li_xM_yHfNCl (M:molecule) superconductors", Phys. Rev. Lett., Vol. 100, 247005-1-4, (2008). 査読有
- ⑤ Z. K. Tang, J. P. Zhai, Y. Y. Tong, X. J. Hu, R. Saito, C. T. Chan, P. Sheng: Resonant Raman scattering of the smallest single-walled carbon nanotubes, Phys. Rev. Lett. 101, 047402-1-4 (2008). 査読有
- ⑥ M. Ogata and H. Fukuyama, The t-j model as a mechanism of oxide high-T_c Superconductivity, Rep. Prog. Phys. 71, 036501-1-45(2008). 査読有
- ⑦ T. Shirakawa, S. Horiuchi, Y. Ohta and H. Fukuyama, A CPA Calculation of superconductivity in boron-doped diamond, J. Phys. Soc. Jpn, 76, 014711-1-9. (2007). 査読有
- ⑧ Y. Taguchi, T. Kawabata, T. Takano, A. Kitora, K. Kato, M. Takata, and Y. Iwasa, "Isotope effect in Li_xZrNCl superconductors", Phys. Rev. B, 76, 064508-1-4 (2007). 査読有
- ⑨ A. Kitora, Y. Taguchi, and Y. Iwasa, "Probing electron-phonon interaction in Li_xZrNCl superconductors by Raman scattering", J. Phys. Soc. Jpn, Vol.76, 023706-1-5 (2007). 査読有
- ⑩ T. Sasaki, H. Oizumi, N. Yoneyama, N. Kobayashi, N. Toyota, X-ray Irradiation induced carrier doping effects in organic dimer-Mott insulators, J. Phys. Soc. Jpn., 76. 123701-1-4 (2007). 査読有
- ⑪ H. Fukuyama, Anomalous Orbital Magnetism and Hall Effect of Massless Fermions in Two Dimension, J. Phys. Soc. Jpn. 76, 043711-1-3 (2007) 査読有
- ⑫ R. Saito, J. Jiang, A. Grüneis, K. Sato, Y. Oyama, Ge. G. Samsonidze, S. G. Chou, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Can, cado, C. Fantini, A. Jorio, M. A. Pimenta: Trigonal anisotropy in Graphite and Carbon nanotubes, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 455, 287-294 (2006). 査読有
- ⑬ H. Fukuyama, Physics of Molecular Conductors, Journal of the physical society of Japan, 75, 051001-1-7 (2006). 査読有
- ⑭ H. Fukuyama, Inter-band effects of magnetic field on orbital susceptibility and Hall conductivity - case of bismuth, Ann. Phys.(Leipzig) 15, 7-8, p.520-525, (2006). 査読有
- ⑮ T. Sasaki, N. Yoneyama, A. Suzuki, I. Ito, N. Kobayashi, Y. Ikemoto, H. Kimura, N. Hanasaki, T. Tajima, Electrical Inhomogeneity at the Mott Transition in the Band Width Controlled κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br, Journal of Low Temperature Physics, 142, 377-382 (2006). 査読有
- ⑯ H. Fukuyama, High temperature superconductivity by transforming bonds into bands, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 19, 201-202 (2006)

査読有

- ⑰ Y. Taguchi, A. Kitora, and Y. Iwasa, "Increase in T_c upon reduction of doping in Li_xZrNCl superconductors", *Phys. Rev. Lett.*, 97, 107001-1-4 (2006). 査読有
- ⑱ R. Saito, K. Sato, Y. Oyama, J. Jiang, Ge. G. Samsonidze, G. Dresslhaus, M. S. Dresselhaus: Cutting lines near the Fermi energy of single wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. B* 72, 153413-1-4 (2005). 査読有
- ⑲ U. J. Kim, X. M. Liu, C. A. Furtado, G. Chen, R. Saito, J. Jiang, M. S. Dresselhaus, P. C. Eklund: Infrared-active Vibrational Modes of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 95, 157402-1-4 (2005). 査読有
- ⑳ A. G. Souza Filho, N. Kobayashi, J. Jiang, A. Gruneis, R. Saito, S. B. Cronin, J. Mendes Filho, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus Strain-induced quantum interference effects on the resonant Raman cross section of carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 95, 217403-1-4 (2005). 査読有
- ㉑ T. Sasaki, N. Yoneyama, A. Suzuki, N. Kobayashi, Y. Ikemoto and H. Kimura, Real space imaging of the metal-insulator phase separation in the band width controlled organic Mott system $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$, *J. Phys. Soc. Jpn.* 74, 2351-2360 (2005). 査読有
- ㉒ M. Hisakabe, and Y. Iwasa, "Specific heat measurement of the layered nitride superconductor Li_xZrNCl ", *Phys. Rev. Lett.*, 94, 217002-1-4 (2005). 査読有

[学会発表] (計 9 件)

- ① Y. Kasahara, T. Kishiume, T. Takano, Y. Taguchi, and Y. Iwasa, "Evolution of specific heat via electron doping in the layered nitride Li_xZrNCl superconductor", 25th International Conference on Low Temperature Physics (LT25), August 8, 2008, Amsterdam, Netherland
- ② T. Sasaki, Optical probe of carrier doping effect by X-ray irradiation in organic dimer-Mott insulator, International Symposium on Molecular Conductors ISMC2008, 2008 年 7 月 23 日, Okazaki, Aichi, Japan.
- ③ Riichiro Saito, Chirality dependent phonon softening of metallic single wall

carbon nanotubes, 9th Int'l Conferene on the Science and Application of Nanotubes (NT08). 2008 年 07 月 03 日, Montpellier, France.

- ④ Y. Taguchi and Y. Iwasa, "Controlling physical parameters of layer-structured nitride-halide superconductors" (Invited talk), American Physical Society 2008 March Meeting, March 11, 2008, New Orleans, USA.
- ⑤ Y. Taguchi and Y. Iwasa, "Synthesis and physical properties of nitride-chloride superconductors with layer structure" (Invited talk), Materials Research Society 2007 Fall Meeting, November 27, 2007, Boston, USA.
- ⑥ T. Sasaki, Infrared Imaging in the Strongly Correlated Molecular Conductors, 4th International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Base Sources (WIRMS2007), 2007 年 9 月 28 日, Awaji, Hyogo, Japan.
- ⑦ H. Fukuyama, Strongly Correlated Electrons in Molecular Solids, 7th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagne, 2007 年 9 月 28 日, Penisola, Spain.
- ⑧ R. Saito, Exciton-phonon interaction and Raman intensity of carbon nanotubes, 2nd Workshop on Nanotube Optics & Nanospectroscopy, Wonton, 2007 年 06 月 05 日, Ottawa, Canada.
- ⑨ Riichiro Saito, Chirality and energy dependence of first and second order resonance Raman intensity, Seventh International Conference on the Science and Application of Nanotubes, Organizing Committee NT06, 2006 年 06 月 20 日, Nagano, Japan.

[図書] (計 8 件)

- ① 齋藤理一郎 朝倉書店 基礎固体物性 pp. 1-174 (2009).
- ② 田口康二郎、高野琢、岩佐義宏、"層状窒化物におけるキャリアドーピングと超伝導" 固体物理 Vol. 43, No. 10, 599-615 (2008).
- ③ 竹延大志、岩佐義弘 シーエムシー出版 環状・筒状超分子新素材の応用技術〔高田十志和編〕 pp216-229 (2006).
- ④ 岩佐義弘 フジ・テクノシステム ナノマテリアル工学大系 第 2 巻 ナノ金属 pp849-854 (2006).

- ⑤岩佐義弘 シーエムシー出版 有機分子を内包したナノチューブ p. 13 (2006).
- ⑥佐々木孝彦 (共著) (株) エヌティーエス, 進化する有機半導体 (担当 第2章1節 有機半導体の金属絶縁体転移) p. 505 (2006)
- ⑦岩佐義弘 シーエムシー出版 有機トランジスタ材料の評価と応用 189p (2005).
- ⑧齋藤理一郎 朝倉書店 物理学大辞典 p789-795 (2005).

[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

齋藤 : <http://flex.phys.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤 理一郎 (SAITO RIICHIRO)
東北大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号 : 00178518

(2) 研究分担者

福山 秀敏 (FKUYAMA HIDETOSHI)
東北大学・金属材料研究所・教授
(2004. 4 -2006. 3)
東京理科大学・理学部・教授
(2006. 4. -2008. 3)
研究者番号 : 10004441

岩佐 義宏 (IWASA YOSHIHIRO)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号 : 20184864

佐々木 孝彦 (SASAKI TAKAHIKO)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号 : 20241565

(3) 連携研究者

福山 秀敏 (FKUYAMA HIDETOSHI)
東京理科大学・理学部・教授
(2006. 4. -2008. 3)
研究者番号 : 10004441