

## 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25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010 ~ 2012

課題番号：22540365

研究課題名（和文）

分子性導体の2量体性・フラストレーション制御による超伝導転移機構の解明

研究課題名（英文）Superconductivity mechanism of molecular conductors through control of the dimerization and frustration

研究代表者

伊東 裕 (ITO HIROSHI)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10260374

研究成果の概要（和文）：

分子が一方方向に積層した $\beta$ 型有機超伝導体の示す超伝導転移について、一軸圧縮下での転移温度 $T_c$ の実験結果と理論計算の対比から、分子の2量体性の違いによる電子相関の強弱と、三角格子フラストレーションの寄与の観点から調べた。分子の2量体性の強いBEDT-TTF塩では、分子積層方向に平行、垂直の両方向とも一軸圧縮により一度 $T_c$ が増大し極大を取ったのち低下した。この非単調な振舞いは分子の2量体化した1/2フィルドモデルにより再現され、スピン揺らぎとフラストレーションの競合により生じていることが分かった。これに対して2量体性の小さいBDA-TTP塩では、分子積層方向にのみ $T_c$ が極大を示すが、2量体化を仮定しないモデルのほうが、実験結果との一致がよいことがわかった。すなわち2量体化の程度の違いに対応していることがわかった。

研究成果の概要（英文）：

We study experimentally and theoretically the shift of the superconducting transition temperature ( $T_c$ ) under uniaxial compression in  $\beta$ -type organic superconductors possessing unidirectional molecular stacks. Contrary to the BDA-TTP salts, BEDT-TTF salts shows  $T_c$  maximum in both compressions parallel and perpendicular to the molecular stack.  $T_c$  calculations are carried out on both the dimerized and nondimerized Hubbard models. We have found that the competition between the spin frustration and the effect induced by the fluctuation causes the nonmonotonic shift of  $T_c$  and that the behavior of  $T_c$  in BEDT-TTF salts with a stronger dimerization is well reproduced by the dimer model, while that in weakly dimerized BDA-TTP salts is rather well reproduced by the nondimerized model.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：有機固体、超伝導

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：有機超伝導体、2量体化、 $\beta$ 型分子配列、スピン揺らぎ、三角格子、フラストレーション、一軸圧縮

## 1. 研究開始当初の背景

近年 $\kappa$ 型分子配列をもつBEDT-TTF塩の示す10 Kを越える超伝導転移温度 $T_c$ をもつ超伝導転移について、分子の強い2量体化によ

って 1/2 フィールドとなったモット転移近傍の三角格子ハバードモデルにおける、反強磁性スピン揺らぎ機構に基づいた理解が進みつつある。その一方で、三角格子構造をとる  $\beta$ -Pd(dmit)<sub>2</sub> 系における超伝導や電荷秩序相、また  $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> の 8GPa での高い  $T_C=14.2$  K など、 $\beta$  型分子配列も注目を集めつつある。エポキシ樹脂中に試料を埋め込み圧力セル中で一方向に圧縮する一軸圧縮法は、分子間の移動積分を選択的に変えられるためこの系に対する有力な研究手法である。特に  $\beta$  型は、分子が一方向に積層しているため、一軸圧縮による変化を議論しやすい利点がある。我々は、BEDT-TTF 塩に次ぐ高い  $T_C=7$  K をもつ  $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub> の示す超伝導について、分子積層に平行な方向の一軸圧縮で  $T_C$  が極大をとることを見出した。一軸圧による格子長の変化を仮定して揺らぎ交換 (FLEX) 近似による計算を行うと、 $T_C$  極大は 2 量体化による電子相関の増大とフラストレーション効果との競合により、反強磁性スピン揺らぎに基づく超伝導機構によって説明できることを示した。一方、同型の  $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub> では上塩に比べ 2 量体の程度が小さく、実験結果はむしろ 1 分子を単位とし、1/4 フィールドの 2 量体化を考えない計算がよく再現することを見出している。 $\beta$  型塩における 2 量体化は  $\kappa$  型に比べて弱く、1/2 フィールドの 2 量体近似で扱えるかどうかの境界にある。また NMR 等の実験からスピン揺らぎの大きさも小さいことが知られている。 $\beta$  型塩は、分子性導体の超伝導にとって、2 量体化がどこまで重要か、スピン揺らぎ機構でどこまで理解できるかどうかを調べるうえで注目すべき物質であるが、古くから知られている有機超伝導体である  $\beta$  型 BEDT-TTF 塩については、このような観点に基づいた検討はあまりなされていなかった。

## 2. 研究の目的

本研究では、 $\beta$  型分子配列をもつ有機超伝導体について、分子積層に対して平行、垂直方向の一軸圧縮下での輸送特性測定を行い、 $T_C$  の一軸圧依存性を調べる。2 量体を単位とする 1/2 フィールド、あるいは 1 分子を単位とする 1/4 フィールドのハバードモデルに基づいた超伝導における  $T_C$  の一軸圧依存性を計算し、実験との対比を行う。超伝導転移機構、超伝導の対称性を調べるとともに、各塩における 2 量体化、フラストレーション効果の競合を調べ、高い  $T_C$  をもつための 2 量体化の必要性について明らかにする。さらに隣接サイト間クーロン斥力を入れた拡張ハバードモデルによる計算を行い、電荷揺らぎに基づく超伝導機構の可能性について調べる。また上記の実験、理論計算から得られたポイントについて、計算モデルの妥当性を検証し実験とのよ

り詳細な対比を行うため、結晶構造解析による移動積分の値の精密化を行い、分子変形などの分子内自由度と超伝導転移機構との関係を調べる。さらに、より高い  $T_C$  を持つあるいは、新しい機構に基づいた超伝導体の提案を行うと共に、電界効果など外場による超伝導性の制御など新しい物性の可能性を探索する。

## 3. 研究の方法

$\beta$  型分子配列をとる、 $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X (X=I<sub>3</sub>, IB<sub>2</sub>) について、以下の実験的、理論的研究を進める。

### (1) 新鮮な試料合成と結晶方位の決定

当該物質は、ハロゲンの脱離などにより、長期間の保存によって性質が変化する可能性がある。このため、京都大学の矢持グループとの協力の下、測定に適した新鮮な試料結晶の育成を進める。育成した単結晶について、ESR の  $g$  値の角度変化により結晶軸方向を特定する。

### (2) 低温電気抵抗測定

現有の圧力セルを用い、エポキシ樹脂に埋め込むことにより得られた一軸圧縮下での低温電気抵抗測定により、分子積層に平行な方向と垂直な方向への  $T_C$  の一軸圧依存性を測定する。 $T_C$  の低い試料の精密測定のため、現在のガラスデューワーに比べヘリウム消費量を抑えた減圧型クライオスタットを製作し、ヘリウム圧をモニターしながら精密温度スイープを行う。

### (3) FLEX 近似による $T_C$ の理論計算

一軸圧による格子長の変化を仮定して移動積分の変化を計算する。この移動積分を用いて、2 量体を単位とする 1/2 フィールド、1 分子を単位とする 1/4 フィールドのハバードモデルでのスピン揺らぎ機構における  $T_C$  の計算を行い、実験結果と比較する。また出現する超伝導ギャップの対称性、ノードの位置について調べる。さらに、隣接サイト間クーロン積分の効果についても検討し、電荷揺らぎの介在する超伝導機構の可能性について、実験結果と比較検討し研究を進める。

### (4) 結晶構造解析による移動積分値の検討

低温での結晶構造解析を行い、計算に用いる移動積分の値の精密化を行い、分子変形などの分子内自由度と超伝導転移機構との関係を調べる。

以上の研究から、2 量体化やフラストレーションが超伝導の  $T_C$  に対してどのように関わっているかを明らかにする。さらにスピン揺らぎ機構と電荷揺らぎ機構との競合を明らかにして、 $\beta$  型塩における超伝導転移機構を解明する。

## 4. 研究成果

$\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の高  $T_C$  相 ( $T_C=8$  K) におけ

る  $T_C$  の一軸圧縮効果を調べたところ、BDA-TTP 塩と異なり、分子積層に平行、垂直の両方向とも最初  $T_C$  が上昇し約 4 kbar で極大を取ったのち低下する非単調な振る舞いを見出した。

この実験効果について、BDA-TTP 塩を含めた 3 物質間で理論的な解析を進めた。2 量体化した 1/2 フィールドモデルと、2 量体を仮定しない 2 バンドの 1/4 フィールドモデルの両方で、Eliashberg 方程式を解くことにより、 $T_C$  の一軸圧依存性を計算した。この計算では反強磁性スピン揺らぎに基づいた、フェルミ面上にノードをもつ d 波超伝導が得られる。フェルミ面は量子振動測定による結果と一致しており、また d 波対称性は STM や比熱測定などの他の知見と一致している。

$\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  については、2 量体モデルを用いたとき、分子積層方向、垂直方向の 2 方向とも、低圧領域で  $T_C$  が上昇する実験結果を支持する計算結果が得られた。一方、BDA-TTP 塩では、 $X=SbF_6$  については両モデルとも低圧領域での実験結果を再現したが、 $X=AsF_6$  については、2 量体化を仮定しないモデルのほうが、実験結果との一致がよいことがわかった。すなわち、2 量体化の程度の強い  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  では、2 量体モデルのほうが実験との一致がよく、2 量体化の程度の弱い  $\beta$ -(BDA-TTP) $_2$ AsF $_6$  では、2 量体を解いた 2 バンドの 1/4 フィールドモデルのほうが実験を再現し、2 量体化の程度の違いに対応していることがわかった。さらに、 $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  について、実験状況に適した低温高圧下の構造データを用い、適度なオフサイトクーロン相互作用を入れた拡張ハバード計算を行うと、実験結果との一致度が向上することを見出した。

次に、 $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  の高  $T_C$  相が常圧で出現している  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ IBr $_2$  ( $T_C=2.7$  K) について一軸圧縮効果の実験を行った。その結果、 $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  と同様に分子積層に平行、垂直の 2 方向とも低圧領域で  $T_C$  が上昇し、約 4 kbar で極大を取ったのち低下する非単調な振る舞いを見出した。分子積層に垂直な圧縮のほうが大きい  $T_C$  の上昇を示した。

この結果は、実験状況に適した低温下 (100K) の結晶構造データに基づく移動積分を用いることにより、2 量体性を考慮した 1/2 フィールド下での反強磁性スピン揺らぎによる d 波超伝導の  $T_C$  の計算結果により再現された。2 量体を解いた 1/4 フィールドモデルでは再現されないことから、 $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ IBr $_2$  は  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  と同様に分子の 2 量体性が大きく、 $\beta$  型 BEDT-TTF 塩の超伝導には 2 量体性により強まった電子相関による反強磁性揺らぎが重要であることがわかった。さらに分子積層に垂直方向の圧縮でも  $T_C$  が上昇したことから、三角格子フラストレーシヨ

ンの解放が  $T_C$  の上昇をもたらす寄与が明らかになった。また両物質で共通する  $T_C$  の圧力変化が見られたことは、 $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  で常圧下に存在する超格子構造は  $T_C$  の圧力変化に影響を及ぼさないことを示唆している。また、スピン揺らぎ超伝導を抑制しない範囲内でオフサイトクーロン相互作用を入れた拡張ハバード計算を行うと、実験との一致度がより向上することを見出した。

以上の研究に平行して、電荷秩序相をとる擬一次元  $\delta$  型分子配列を持った新規 ET 塩について、一軸性圧縮下での金属絶縁体転移の解明と超伝導相の探索をすすめ、また擬一次元構造をもつ超伝導体における超伝導の対称性について理論モデルによる考察を進めた。また、圧力による電子状態制御に加えて、イオン液体ゲートトランジスタを用いた電界効果によるフィリング制御を試みた。

## 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 7 件)

① K. Shigeta, S. Onari, and Y. Tanaka, “Superconducting Pairing Symmetry on the Extended Hubbard Model in the Presence of the Rashba-Type Spin-Orbit Coupling”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 82, 014702\_1-9 (2013).

DOI: 10.7566/JPSJ.82.014702. 査読有

② L. Pilia, E. Sessini, F. Artizzu, M. Yamashita, A. Serpe, K. Kubo, H. Ito, H. Tanaka, S. Kuroda, J. Yamada, P. Deplano, C. J. Gomez-Garcia, and M. L. Mercuri, “New BDH-TTP/[M<sup>III</sup>(C<sub>5</sub>O<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> (M = Fe, Ga) Isostructural Molecular Metals”, *Inorg. Chem.*, 52, 423-430 (2013).

DOI: 10.1021/ic302234j. 査読有

③ K. Shigeta, S. Onari, and Y. Tanaka, “Symmetry of superconducting pairing state in a staggered field”, *Phys. Rev. B*, 85, 224509\_1-13 (2012).

DOI: 10.1103/PhysRevB.85.224509. 査読有

④ Y. Ando, H. Ito, S. Watanabe, and S. Kuroda, “Variable-Range Hopping Conduction in Ion-Gel-Gated Electrochemical Transistors of Regioregular Poly(3-hexylthiophene)”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 81, 114721\_1-4 (2012).

DOI: 10.1143/JPSJ.81.114721. 査読有

⑤ K. Shigeta, Y. Tanaka, K. Kuroki, S. Onari, and H. Aizawa, “Competition of pairing symmetries and a mechanism for Berezinskii pairing in quasi-one-dimensional systems”, *Phys. Rev. B*, 83, 140509(R) 1-4 (2011).

DOI: 10.1103/PhysRevB.83.140509. 査読有

⑥T. Suzuki, S. Onari, H. Ito, and Y. Tanaka, "Theory of the  $\beta$ -type organic superconductivity under uniaxial compression", J. Phys. Soc. Jpn., 80, 094704 1-8 (2011).

DOI: 10.1143/JPSJ.80.094704. 査読有

⑦H. Ito, T. Ishihara, M. Niwa, T. Suzuki, S. Onari, Y. Tanaka, J. Yamada, H. Yamochi, and G. Saito, "Superconductivity of  $\beta$ -Type Salts under Uniaxial Compression", Physica B, 405, S262-S264 (2010).

DOI: 10.1016/j.physb.2009.12.073. 査読有

[学会発表] (計 10 件)

①井口聖悟, 安藤良洋, 伊東裕, 黒田新一, 平松孝章, 吉田幸大, 齋藤軍治, 「イオンゲルトランジスタによる BEDT-TTF 錯体単結晶へのキャリア注入」, 日本物理学会第 68 回年次大会, 2013 年 3 月 26~29 日, 広島大学 (東広島市)

②伊東裕, 安藤良洋, 渡辺峻一郎, 黒田新一, 「高移動度導電性高分子 PBTTF イオンゲルトランジスタの可変領域ホッピング伝導」, 日本物理学会第 68 回年次大会, 2013 年 3 月 26~29 日, 広島大学 (東広島市)

③H. Ito, Y. Ando, S. Watanabe, H. Tanaka, and S. Kuroda, "Variable-Range Hopping Transport in Ion Gel-Gated Electrochemical Transistors of Regioregular Conjugated Polymers" IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), 2012 年 9 月 23~28 日, 横浜国際会議場 (横浜市)

④浅井貴行, 伊東裕, 田中久暁, 黒田新一, 鈴木丈夫, 大成誠一郎, 田仲由喜夫, 平松孝章, 齋藤軍治, 矢持秀起, 「有機超伝導体  $\beta$ -(ET)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub> の一軸性圧縮効果」, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月 18~21 日, 横浜国立大学 (横浜市)

⑤ H. Ito, Y. Ando, S. Watanabe, S. Kuroda, "Variable-range hopping conduction behavior in ion gel-gated thin-film transistors of regioregular poly(3-hexylthiophene)", International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2012), 2012 年 7 月 08~13 日, Atlanta, USA

⑥H. Ito, "Pressure and field-effect control of (super)conducting properties of organic crystals and polymers", International workshop on Multifunctional Molecular Materials Based on Triangular Lattice, 2012 年 2 月 17 日, 京都大学

(京都市)

⑦伊東裕, 丹羽政文, 田中久暁, 黒田新一, 本杉友佳里, 鈴木丈夫, 大成誠一郎, 田仲由喜夫, 平松孝章, 矢持秀起, 齋藤軍治, 「 $\beta$ 型有機超伝導体の一軸性圧縮効果 - 圧縮方向依存性 - 」, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 21~24 日, 富山大学 (富山市)

⑧本杉由香里, 鈴木丈夫, 大成誠一郎, 丹羽政文, 伊東裕, 田仲由喜夫, 「拡張ハバードモデルにおける  $\beta$ 型有機超伝導体の一軸性圧縮効果」, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010 年 9 月 23~26 日, 大阪府立大学 (堺市)

⑨M. Niwa, H. Ito, T. Suzuki, Y. Motosugi, S. Onari, Y. Tanaka, T. Hiramatsu, H. Yamochi, and G. Saito, "Uniaxial Compression effect on the Superconductivity of  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>", International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2010), 2010 年 7 月 4~9 日, 京都国際会議場 (京都市)

⑩Y. Motosugi, T. Suzuki, S. Onari, M. Niwa, T. Ishihara, H. Ito, and Y. Tanaka, "Uniaxial Pressure Effect on Organic Superconductors in the Extended Hubbard Model" International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2010), 2010 年 7 月 4~9 日, 京都国際会議場 (京都市)

[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

<http://www.nuap.nagoya-u.ac.jp/~kurodalab/ito.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

伊東 裕 (HIROSHI ITO)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 10260374

### (2) 研究分担者

大成誠一郎 (SEIICHIRO ONARI)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 80402535

### (3) 連携研究者 なし