

## 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1日現在

機関番号：32717

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560011

研究課題名（和文）分子超薄膜系における圧力誘起超伝導相の探索

 研究課題名（英文）Investigation of pressure-induced superconductivity in  
molecular ultra-thin-film systems

研究代表者

三浦 康弘 (MIURA YASUHIRO)

桐蔭横浜大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：20261159

研究成果の概要（和文）：

水面上の単分子層を一層一層固体基板上に積み重ねて作製するラングミュア・ブロッジエット（LB）膜に圧力を印加し、分子超薄膜内に圧力に誘起される超伝導相を見出す目的で研究を行った。圧力の印加に伴い、膜の電気抵抗（室温）が上昇することが明らかとなった。また、膜の支持基板の硬さによって圧力効果も異なることも明らかとなった。圧力に誘起された超伝導相は見出されなかったが、圧力印加が分子超薄膜系の研究にも有効な手段であることが強く示唆された。

研究成果の概要（英文）：

In order to explore superconducting phases, hydrostatic pressure was applied to the molecular ultra-thin films fabricated by the Langmuir-Blodgett (LB) technique, which utilizes an anisotropic interface absorption phenomenon. The resistance at room temperature of an LB film based on a dithiolene complex tends to decrease with increasing pressure. Although the pressure-induced superconductivity has not yet been realized, it has been strongly suggested that the application of pressure is also an effective method in the research field of ultra-thin molecular systems.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	2,900,000	2,900,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：導電性分子薄膜、圧力効果、超伝導体

## 1. 研究開始当初の背景

バルクの分子性単結晶の系について既に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、これらの系に静水圧力を印加すると、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。しかしながら、圧力下の LB 膜の電気抵抗測定のための最初の報告は、申請者により 15 年前になされたが(1993 年: *Appl. Phys. Lett.* 誌)、その後も研究代表者のグループによる報告例があるのみで(1995 年: *Phys. Rev. B* 誌, 2002 年: *Int'l J. Nanoscience* など)、LB 膜の圧力下の物性研究は未踏の分野である。

分子性材料は、金属間化合物や酸化物などの超伝導体と比べて 1 桁ほど圧縮率が多い（柔らかい）。このため、1 GPa 程度の静水圧力によって、格子定数は数%～数十%程度小さくなる。すなわち、1 GPa 程度の静水圧力が LB 膜系の物性に与える影響は、無機・金属間化合物にとっての超高压領域に相当する。申請者は、この点に注目するとともに、さらに、『様々な“柔らかさ”の基板を用いて LB 膜を作製し、静水圧力を加えると、分子膜と基板の圧縮率の違いにより、LB 膜系に加える圧力効果の次元性の制御が可能ではないか?』という着想を得た。

基板として、例えば、高分子フィルムのような柔らかい素材を用いると、膜は、ほぼ等方的に圧縮されるが、石英板のように硬い素材を用いると、分子膜を上から基板面に押し付けるような異方的な圧縮が期待される。基板の圧縮率を変えることにより 2 次元導電性シート内の分子間距離と 2 次元シート間の距離（層間距離）を独立に制御できると考えられる。

研究代表者は、以上の着想のもと、先導的研究を始め、試料を、各種高分子フィルム、ガラス、石英、マイカ等の様々な基板に累積する条件の探索を始めた。さらに、LB 膜に圧力を印加するための Be-Cu 製圧力セルを設計し課題申請に至った。

## 2. 研究の目的

金属的な導電特性を示すラングミュア・ブロッジェット(LB)膜系は、申請者が開発した例も含めて数例に過ぎず、電気抵抗がゼロとなる、いわゆる“広域的な超伝導”は、どの LB 膜系にも見出されていない。本研究課題は、LB 膜を圧力媒体中に浸漬し、常圧～2 GPa の範囲の圧力を LB 膜系に加えて、圧力に誘起された超伝導を実現し、これにより、常圧でも広域的な超伝導を示す LB 膜系の開発指針を抽出することを目的としている。

## 3. 研究の方法

分子性材料は、金属間化合物や酸化物などの超伝導体と比べて 1 桁ほど圧縮率が多い（柔らかい）。このため、1 GPa 程度の静水圧力によって格子定数は数%～数十%程度小さくなる。すなわち、1 GPa 程度の静水圧力が LB 膜系の物性に与える影響は、無機・金属間化合物にとっての超高压領域に相当する。

代表者は、この点に注目するとともに、さらに、『様々な“柔らかさ”の基板を用いて、LB 膜を作製して静水圧力を加えると、分子膜と基板の圧縮率の違いにより LB 膜系に加える圧力効果の次元性を制御するという視点を研究手法の柱とする。

具体的には、基板として、高分子フィルムのような柔らかい素材を用いると、膜は、ほぼ等方的に圧縮されるが、石英板のような硬い素材を用いると、分子膜を上から基板面に押し付けるような異方的な圧縮が期待される。基板の圧縮率を変えて、2 次元導電性シート内の分子間距離と 2 次元シート間の距離（層間距離）を独立に制御することを試みる。

## 4. 研究成果

平成 22 年度には、LB 膜用に設計した静水圧力下物性測定用クランプセルを作製し(FIG.1)、このセルを用いた LB 膜の加圧実験の条件の最適化に取り組むとともに、ターゲットとするジチオレン錯体、2C<sub>14</sub>-Au(dmit)<sub>2</sub> 塩(FIG.2)に基づく LB 膜の成膜条件の改良に取り組んだ。フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)、

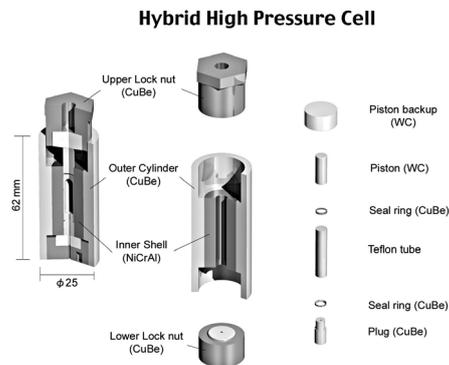


FIG. 1. LB 膜用に設計した静水圧力下物性測定用クランプセル

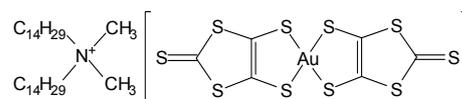


FIG. 2. 2C<sub>14</sub>-Au(dmit)<sub>2</sub> 塩

紫外可視分光法(UV-vis)、及び、原子間力顕微鏡法(AFM)を用いて膜を評価し、水面上の膜を固体基板上に良好に移行させる条件を割り出すことに成功し、二次処理(電解酸化)の条件についても改良し、室温で140 S/cmという高い電気伝導度を得ることに成功した。

平成23年度には、最適な圧力媒体を探索し、パーフルオロカーボン系の媒体、フロリナート(FC-70)(3M<sup>TM</sup>)、及び、オレフィン系の媒体、Daphne 7373(出光興産)中で電解酸化後のLB膜が安定に保持できることがわかった。また、平成22年度に行ったAFMによる膜の形態に関する評価結果より、 $2C_{14}\text{-Au(dmit)}_2$ 塩の膜は、5 $\mu\text{m}$ 程度の結晶性ドメインからなることが明らかとなっていたため、従来から用いてきた幅の広い電極ギャップ(500 $\mu\text{m}$ )による抵抗測定では、intrinsicな電気伝導特性が得られないことが懸念されたため、ドメインサイズに近い5~20ミクロンの電極ギャップを用いて抵抗測定を行った。その結果、これまでよりも広い温域(180 K ~ 290 K)に金属的な温度依存性を見出した(常圧下, FIG. 3)。

平成24年度には、これらの成果を元に、圧縮率の異なる種々の基板(ガラス、石英、シリコンウェーハ、PETフィルム)上に電極を形成し、この上に $2C_{14}\text{-Au(dmit)}_2$ 塩の膜を累積し、圧力媒体(フロリナート FC-70)に浸

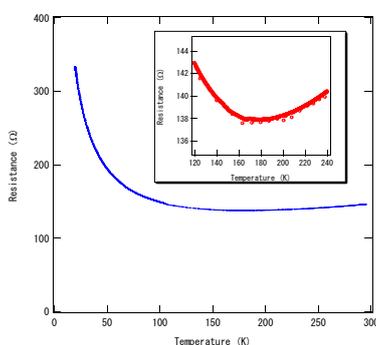


FIG. 3. 電極幅5 $\mu\text{m}$ で測定した電気抵抗の温度依存性(常圧下)

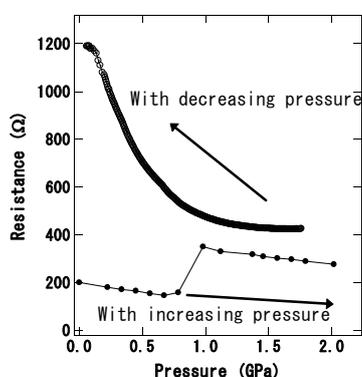


FIG. 4.  $2C_{14}\text{-Au(dmit)}_2$  LB膜の加圧時(●)、及び減圧時(○)の抵抗値(室温); 基板にガラスを使用

漬し、電気抵抗の圧力依存性を評価した。

基板の種類に関わらず、LB膜の抵抗は加圧により減少する傾向にあるが、その挙動は基板の種類によって異なった。ガラス板(LB膜との圧縮率の差:大)上のLB膜の電気抵抗は、加圧と共に徐々に減少するが、0.8-1.0 GPaの範囲で急に増加し、その後、減少に転じる。しかしながら、その後、減圧すると、抵抗は滑らかに上昇する(FIG. 4)。加圧時に非可逆な変化が起こると考えられ、ガラスとLB膜の圧縮率の差により生じたクラック等が推定される。一方、PETフィルム(LB膜との圧縮率の差:小)上に移行した膜の電気抵抗も加圧とともに減少するが、ガラス板上の膜の場合に見られるような異常な挙動は見られない。

LB膜に圧縮率が近い高分子フィルムを用いると良い結果が得られることを明らかとしたことは大きな成果であるが、圧力印加による金属的導電特性の温度域の拡張や圧力誘起超伝導転移は見出されていない。また、これまでのところ、フロリナートを圧力媒体に用いた場合の抵抗値の温度依存性しか得られていない。フロリナートは、当該LB膜の電気伝導性を安定の保持できる、という利点を持つが、冷却時の媒体の固化の際の圧力変化が小さいとは言えず、また、室温と低温の圧力降下も大きいと、LB膜のような薄く、安定性に乏しい系に適しているとは言えない面がある。現在、これらの点では有利で、より静水圧性が高いと考えられる圧力媒体、Daphne Oil 7373を用いた抵抗の温度依存性の測定が進行中である。

圧力に誘起された超伝導相の発見には至らなかったが、ラングミュア・ブロッジエット膜についても圧力印加が有効な研究手段であることを明らかにすることができた。今後、Daphne Oil 7373を用いた圧力印加により興味深い実験結果が得られる可能性も高いと考えられる。

## 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2件)

- ① Yasuhiro F. Miura, Masaaki Kitao, Haruki Matsui, Ryo Watanabe and Shin-ichi Morita, "Development of Highly Conductive Langmuir-Blodgett Films -From Metallic toward Superconducting Properties-", Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., Vol. 37 (2012) 107-110 (査読有)

<http://www.mrs-j.org/pub/tmrj/cont37-2.pdf>

(次ページに続く)

② Yasuhiro F. Miura, Michio Sugi and Kazumasa Honda, "Crystal Structure of Ditetradecyldimethylammonium-Au(dmit)<sub>2</sub> Salt", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 50 (2011) 038011-1 ~ 038011-2 (査読有)  
DOI: 10.1143/JJAP.50.038001  
URL: <http://jjap.jsap.jp/link?JJAP/50/038001/>

[学会発表] (計 26 件)

- ① Yasuhiro F. Miura, Motoaki Sano and Tsuneyoshi Sugimoto, "The Effect of Hydrothermal Treatment on Merocyanine Dye LB Films", Collaborative Conference on 3D & Materials Research (CC3DMR) 2013 (招待講演), 2013年06月24日 ~ 2013年06月28日, Ramada Plaza Jeju Hotel, Jeju, Korea
- ② 三浦 康弘, 杉本 直樹, 秋山 弘成, 長谷川 裕之, 松林 和幸, 上床 美也, 「アルキルアンモニウム-Au(dmit)<sub>2</sub>塩に基づく導電性LB膜の高圧下の電気抵抗」、第60回応用物理学会春季学術講演会、2013年03月27日 ~ 2013年03月30日、神奈川工科大学、神奈川県厚木市
- ③ Yasuhiro F. Miura, Motoaki Sano and Tsuneyoshi Sugimoto, "Structural Control of Merocyanine Dye LB Films by Hydrothermal Treatment", 10th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2012), 2012年12月13日 ~ 2012年12月13日, 淡路夢舞台国際会議場、兵庫県淡路市
- ④ Yasuhiro F. Miura, Naoki Sugimoto, Hironari Akiyama, Hiroyuki Hasegawa, Kazuyuki Matsubayashi and Yoshiya Uwatoko, "Pressure Effect on Resistance in Alkylammonium-Au(dmit)<sub>2</sub> LB Films", 10th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2012), 2012年12月13日 ~ 2012年12月13日, 淡路夢舞台国際会議場、兵庫県淡路市
- ⑤ 三浦 康弘, 杉本 直樹, 秋山 弘成, 松林 和幸, 上床 美也, 「長鎖アルキルアンモニウム-Au(dmit)<sub>2</sub>塩に基づく導電性LB膜の高圧下の電気抵抗」、第53回高圧討論会、2012年11月09日 ~ 2012年11月09日、大阪大学豊中キャンパス、大阪府豊中市

- ⑥ 三浦 康弘, 佐野 元昭, 杉本 恒美, 「水熱処理を用いたメロシアニン色素LB膜のJ-会合体形成制御」、第53回高圧討論会、2012年11月09日 ~ 2012年11月09日、大阪大学豊中キャンパス、大阪府豊中市
- ⑦ 三浦 康弘, 佐野 元昭, 杉本 恒美, 「メロシアニン色素LB膜における光学特性の改質(VIII) - 超構造生成を伴うJ-会合体の再編 -」、2012年 秋季第73回応用物理学会学術講演会、2012年09月11日 ~ 2012年09月14日、愛媛大学、愛媛県松山市
- ⑧ Yasuhiro F. Miura, Motoaki Sano and Tsuneyoshi Sugimoto, "Tuning of Optical Properties of Merocyanine-Dye Containing LB Films by Hydrothermal Treatment", 14th International Conference on Organized Molecular Films (ICOMF14-LB14), 2012年07月10日 ~ 2012年07月13日, Paris Descartes University, Paris, France
- ⑨ Yasuhiro F. Miura, Motoaki Sano and Tsuneyoshi Sugimoto, "Structural Control of Dye LB Films by Hydrothermal Treatment", Collaborative Conference on Materials Research 2012 (招待講演), 2012年06月26日, Seoul Palace Hotel, Seoul, Korea
- ⑩ 三浦 康弘, 佐野 元昭, 杉本 恒美, 「水熱処理によるメロシアニン含有LB膜の光学特性の改質 - 超構造生成を伴うJ-会合体の再編 -」、日本化学会第92春季年会(2012)、2012年3月25日、慶應義塾大学 日吉キャンパス・矢上キャンパス、神奈川県横浜市
- ⑪ 三浦 康弘, 杉本 直樹, 秋山 弘成, 長谷川 裕之, 「長鎖アルキルアンモニウム-Au(dmit)<sub>2</sub> LB膜の構造と電気的性質(VII)」、第59回応用物理学関係連合講演会、2012年3月15日、早稲田大学早稲田キャンパス、東京都新宿区
- ⑫ 三浦 康弘, 盛田 伸一, 杉 道夫, "Highly Conductive Langmuir-Blodgett Films -From Metallic toward Superconducting Properties-", 第21回日本MRS学術シンポジウム「エコイノベーションを切り拓く先進材料研究III」(Key Note Lecture)、2011年12月21日、横浜市開港記念会館、神奈川県横浜市

(次ページに続く)

- ⑬ 三浦 康弘、杉本 直樹、秋山 弘成、長谷川 裕之、「Metal(dmit)<sub>2</sub> 塩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11回琉球物性研究会、2011年11月12日、琉球大学 理学部、沖縄県中頭郡
- ⑭ Yasuhiro F. Miura, "Highly conductive thin films based on alkylammonium-Au(dmit)<sub>2</sub> salt", fabricated by Langmuir-Blodgett technique, Friedrich Schiller University Jena, Institute of Solid State Physics, Seminar (招待講演), 2011年9月12日, Friedrich Schiller University Jena, Jena, Germany
- ⑮ Yasuhiro F. Miura, Naoki Sugimoto, Hironari Akiyama, Michio Sugi and Hiroyuki Hasegawa, Highly Conductive Langmuir-Blodgett Films based on Dialkyldimethylammonium-Au(dmit)<sub>2</sub> Salt, European Conference on Molecular Electronics (ECME) 2011, 2011年9月7日, Auditorio Axa., Barcelona, Spain
- ⑯ Yasuhiro F. Miura, Naoki Sugimoto, Hironari Akiyama, Kyoko Inoue, Jun-ichi Hoshino, Hiroyuki Hasegawa and Michio Sugi, " Highly conductive thin films based on alkylammonium-Au(dmit)<sub>2</sub> salt fabricated by Langmuir-Blodgett technique, 2011 Collaborative Conference on 3D and Materials Research, 2011年6月30日, Ramada Plaza Hotel, Jeju, Korea
- ⑰ 三浦 康弘、杉本 直樹、秋山 弘成、杉 道夫、長谷川 裕之、「長鎖アルキルアンモニウム-Au(dmit)<sub>2</sub> LB膜の構造と電気的性質(VI)」、2011年春季応用物理学関係連合講演会、2011年3月9日、講演会中止(講演予稿集発行により発表成立扱い)
- ⑱ 秋山 弘成、杉本 直樹、辻 由香、井上 杏子、星野 純一、三浦 康弘、杉 道夫、「ジアルキルジメチルアンモニウム-Au(dmit)<sub>2</sub> 塩に基づくLB膜のアニーリング効果」、第20回日本MRS学術シンポジウム「エコイノベーションを切り拓く先進材料研究II」: Session H「分子性薄膜の作製・評価・応用」、2010年12月21日、横浜情報文化センター、神奈川県、横浜市
- ⑲ 杉本 直樹、秋山 弘成、井上 杏子、星野 純一、三浦 康弘、長谷川 裕之、「交流および直流電解酸化法を用いたラングミュア・プロジェクト膜中の導電性パターンの形成」、第20回日本MRS学術シンポジウム「エコイノベーションを切り拓く先進材料研究II」: Session H「分子性薄膜の作製・評価・応用」、2010年12月21日、横浜情報文化センター、神奈川県、横浜市
- ⑳ Y. F. Miura, N. Sugimoto, H. Akiyama, K. Inoue, J. Hoshino, M. Sugi and H. Hasegawa, Fabrication of Highly Conductive LB Films based on Alkylammonium-Au(dmit)<sub>2</sub> Salt, The 9th International Conference on Nano-molecular Electronics (ICNME2010), 2010年12月15日, 神戸国際会議場, 兵庫県, 神戸市
- ㉑ H. Akiyama, N. Sugimoto, K. Inoue, J. Hoshino and Y. F. Miura, " Structural Characterization of Highly Conductive Langmuir-Blodgett Films based on Dialkyldimethylammonium-Au(dmit)<sub>2</sub> Salt", Toin International Symposium on Biomedical Engineering 2010 (Toin BME 2010), 2010年11月6日, 桐蔭横浜大学, 神奈川県, 横浜市
- ㉒ N. Sugimoto, H. Akiyama, J. Hoshino, K. Inoue and Y. F. Miura, "Metallic Electrical Conductivity in Langmuir-Blodgett Films based on Alkylammonium-Au(dmit)<sub>2</sub> salt", Toin International Symposium on Biomedical Engineering 2010 (Toin BME 2010), 2010年11月6日, 桐蔭横浜大学, 神奈川県, 横浜市
- ㉓ Y. F. Miura, Structural Control of Langmuir-Blodgett Films based on Dye Molecules, "Toin International Symposium on Biomedical Engineering 2010 (Toin BME 2010)", 2010年11月6日, 桐蔭横浜大学, 神奈川県, 横浜市
- ㉔ 三浦 康弘、杉本 直樹、秋山 弘成、星野 純一、井上 杏子、杉 道夫、「熱処理を用いるアルキルアンモニウム-Au(dmit)<sub>2</sub> LB膜の構造制御(II)」、第71回 応用物理学会学術講演会、2010年9月17日、長崎大学、長崎県、長崎市

(次ページに続く)

- ㉔ Y. F. Miura, K. Inoue, J. Hoshino, H. Akiyama, N. Sugimoto, H. Hasegawa and M. Sugi, "Fabrication of Highly Conductive Patterns in Alkylammonium-Au(dmit)<sub>2</sub> LB Films", 13th International Conference on Organized Molecular Films (LB13), 2010年7月21日, Laval大学医学部, Quebec City, Canada
- ㉕ Y. F. Miura, K. Inoue, J. Hoshino, M. Sugi, K. Matsubayashi and Yoshiya Uwatoko, "Structure and Electrical Properties of Highly Conductive Au(dmit)<sub>2</sub> Langmuir-Blodgett Films", International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2010), 2010年7月4日, 京都国際センター, 京都府

[図書] (計 1 件)

- ① Yasuhiro F. Miura and Keiichi Ikegami, World Scientific Publishing Co. Pte., "J-Aggregates Volume 2", 2012, 528 Pages [Chapter 14, pp. 443-514 (72 pages)]

[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

Official Webpage Yasuhiro F. Miura, Ph. D.

<http://www.cc.toin.ac.jp/sc/miura/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

三浦 康弘 (MIURA YASUHIRO)

桐蔭横浜大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：20261159

### (2) 研究分担者

—

### (3) 連携研究者

池上 敬一 (IKEGAMI KEIICHI)

(独) 産業技術総合研究所 ナノシステム

研究部門 副研究部門長

研究者番号：50356416