

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 16 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23340104

研究課題名(和文)ピセン超伝導体の超伝導機構の解明

研究課題名(英文) Investigation of superconducting mechanism for picene superconductor

研究代表者

神戸 高志 (Kambe, Takashi)

岡山大学・自然科学研究科・准教授

研究者番号：00277386

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円、(間接経費) 4,380,000円

研究成果の概要(和文)：アルカリ金属をドーピングしたピセン超伝導体の物性研究を中心に進めた。2つの超伝導相において、(1)c軸方向の格子定数が異なること、(2)転移温度の圧力変化が異なることを見いだした。超伝導に最適な組成比はK3piceneであることがわかった。また、超伝導試料の電気抵抗測定から超伝導転移とゼロ抵抗の観測に成功し、バルクの超伝導体であることを示した。分子内電子格子相互作用の計算では、この系の超伝導が分子由来のフォノン機構で説明可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：We studied physical properties on Alkali-metal doped picene superconductor. For the K-doped picene superconductors with the different superconducting transition temperatures (T_c s), we observed the different lattice parameters along the c-axis, and the different pressure effects on the T_c . The electric resistivity experiments showed the superconducting transition and the zero-resistivity below T_c , which indicated the bulk superconductivity. The calculation of the intra-molecular electron-phonon interaction indicated that the superconductivity for the picene should be explained by the framework of the phonon mediated mechanism.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：芳香族炭化水素 ピセン 超伝導

1. 研究開始当初の背景

(1) 芳香族炭化水素超伝導の発見

我々は芳香族多環縮合炭化水素分子ピセンへアルカリ金属原子を注入し、キャリア量を制御することで超伝導転移が出現することを見いだした。これは、芳香族炭化水素系での初の超伝導体の発見である。ピセン超伝導体の転移温度は、有機超伝導物質の中で最も高く、カリウム (K) 原子の場合、 $T_c = 18$ K の超伝導転移が観測された。

(2) ピセン超伝導体の電子構造

ピセン結晶は、分子がヘリングボーン型スタッキングして形成された層が積層した2次元構造である。第一原理計算から、3次元的なポケット状と1次元的な平板状のフェルミ面を有するマルチバンド系であることが示唆された。すなわち、ピセン超伝導体の電子構造は、層状かつ多バンド構造という特徴をもつことが示唆された。

(3) ピセン超伝導の機構

フラーレン超伝導体のように分子内振動を媒介とした超伝導であれば、大きな分子内振動・電子間相互作用が、より高い T_c を生み出す。ピセン分子は、従来の分子性超伝導体と比較して分子を構成する原子数が少なく、大きな電子・格子相互作用定数をもち得る点で超伝導に有利であると考えられた。

このような背景のもと、ピセン超伝導体について世界中で研究が開始された。

2. 研究の目的

本課題では、ピセン超伝導体に対象を絞り、超伝導発現機構を明らかにするために、この系の結晶構造、電子状態、基本物性を明確にすることを目的とした。具体的には、

(1) ピセン超伝導体の結晶構造の特定

(2) ピセン超伝導体の電子状態の評価

(3) ピセン超伝導体の基本物性と2つの超伝導相の起源である。

3. 研究の方法

(1) 研究体制

ピセン超伝導体に対象を絞り、その超伝導の発現機構を解明する目的で、研究代表者のグループと研究分担者のグループが協力して研究を進める。ピセン超伝導相における結晶構造の特定を代表者と分担者で協力して行う。キャリアドーブしたピセン新電子相や超伝導相の基本物性および圧力効果については、代表者のグループが中心となる。ピセン超伝導体の電気抵抗や比熱、磁化率などの基本物性、各種圧力印加実験(圧力下磁化測定、圧力下電気抵抗測定、圧力下ラマン分光)は、研究代表者および分担者の所属する機関で遂行する。連携研究者とは光電子分光の共同研究を行い、ドーピングによるフェルミ面付近の状態変化や超伝導ギャップの直接観測を行う。

(2) 研究計画

平成23年度はKドーブピセン超伝導体を中心に進める。低温液相合成法から2つの超伝導相の作り分けを行う。放射光施設を使用した結晶構造測定、X線吸収微細構造測定を行い、2つの超伝導相の結晶構造を確定する。これによって異なる T_c が構造的な要因かどうか明らかにする。ラマン散乱や電子スピン共鳴等によってキャリア数と電子物性の相関を明らかにし、超伝導に最適なキャリア数を明らかにする。これを基にして電子状態計算から得られたバンド構造からフェルミ面の形状を確定する。2種類の超伝導相において、超伝導/常伝導状態における電気抵抗、比熱、磁化率などの基本物性を比較検討し、2つの超伝導相の基本物性の違いを明らかにするとともに、超伝導がBCS機構によるものかどうか明らかにする。電子格子相互作用の大きさを見積もることは、分子由来のフォノン機構であるかどうかを明らかにするために重要である。超伝導相におけるラマン散乱実験を行い、電子格子相互作用の寄与を明らかにする。

平成24年度以降はカリウム以外のアルカリ金属原子およびアルカリ土類金属原子ドーブピセン超伝導相の結晶構造および電子状態の評価、基本物性と圧力効果、へ発展させる。また、カリウムドーブピセン超伝導体の2つの超伝導相における物性評価を継続する。2つの超伝導相への圧力印加実験を行う。超伝導相では、超伝導転移の圧力相図を決定するとともに、結晶構造や電子構造への圧力効果などの多角的な評価を行う。これら2種類の超伝導相への圧力効果について、結晶構造との関連を議論する。

4. 研究成果

アルカリ金属をドーブしたピセン超伝導体の物性研究を中心に進めた。

(1) 低温液相合成法の開発

高温での固相合成法では複数の結晶相が混在し、単相化が困難であることが明らかになった。超伝導相の単相化を目指して、Kドーブピセンの精密相制御を進めた。低温合成法では、相制御が可能であり単相試料を得ることに成功した。

(2) ピセン超伝導体の結晶構造の特定

2つの超伝導相において、c軸方向の格子定数が異なることを明らかにした。c軸が拡張する相と縮小する相であり、拡張する相は理論的に予想される $K1K2$ 構造(1つのKがピセン層間、2つがピセン層内)と一致し、c軸が縮小する相は $K3$ 構造(3つのKがピセン層内)と一致した(表1)。

また、Rbをドーブしたピセン試料を用いてX線吸収微細構造測定を行ったところ、Rb原子がベンゼンリングから非常に接近した位置に存在することを示す結果を得た。この結果は、ピセン層内へアルカリ金属がドーブされる構造であることと一致する(図1)。

Table 1. Experimentally obtained lattice parameters for picene and K-doped picene.

	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β (°)	<i>V</i> (Å ³)
picene ^{a)}	8.472(2)	6.170(2)	13.538(7)	90.81(4)	708
K:picene ^{b)}	8.707(7)	5.912(4)	12.97(1)	92.77(5)	667
(CH ₃ NH ₂) ₂ K:picene ^{c)}	8.927(5)	6.151(1)	14.476(4)	94.16(3)	793
K:picene ^{d)}	8.571(5)	6.270(2)	14.001(3)	91.68(3)	752

表1 ピセン超伝導体の格子定数

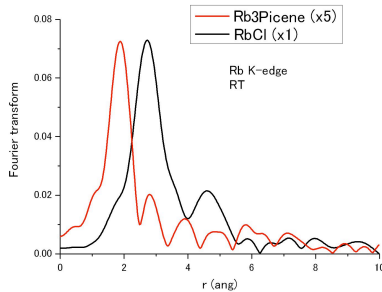


図1 RbClとRb3piceneの動径分布関数の比較

(3) ピセン超伝導体の電子状態の評価
ラマン散乱実験からキャリア数と分子内振動モードのシフトの相関を調べた。ドーピングされるアルカリ金属の量の増加とともに、ピセン分子のラマン活性モード (A_1) がほぼ線形に低波数側へシフトすることが明らかになり、この関係は理論計算の結果 (*Physical Review Letters* へ報告) とよく一致した。これは分子の反結合性軌道へ電子が入ることによって、分子の結合定数が小さくなるからである。この関係を用いて超伝導体のキャリア数を評価したところ、超伝導に最適な組成比は **K3picene** であることがわかった。

(4) ピセン超伝導体の基本物性と2つの超伝導相の起源

2つの超伝導相において圧力下磁化測定

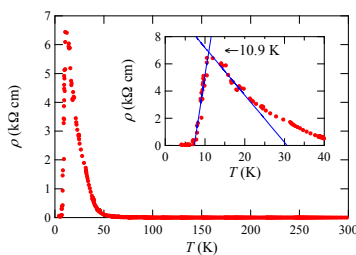


図2 K3.5piceneの電気抵抗

を行い、転移温度の圧力変化が異なることを見いだした。圧力下磁化測定の結果は *Physical Review B* 誌に発表し、editors' suggestion に選出された。また、超伝導試料の電気抵抗測定から超伝導転移とゼロ抵抗の観測に成功し、バルクの超伝導体であることを示した (図2)。この結果は *Physical Review B* 誌に発表し、editors' suggestion に選出された。連携研究者の横谷は、基板にグラファイトを用いてピセン薄膜を作製し、これにKをドーピングした試料において光電子分光

測定を行った。その結果、金属的なフェルミ端の観測に成功し、分子配列が基板の種類に敏感でありかつ電子状態が異なることが明らかになった。長崎科学技術大学との共同研究で分子内電子格子相互作用の計算を行い、芳香族炭化水素分子が非常に大きな電子格子相互作用を持つことがわかった。ピセン超伝導体では、状態密度の大きさではなく、大きな電子格子相互作用が重要であることが示唆された。また、大阪大学との共同研究でKとピセンを混合した試料で圧力下での電気抵抗測定を行った。その結果、超伝導転移と圧力変化を観測し、圧力下磁化測定の結果と一致した。現在、論文として報告を準備している。

(5) 今後の課題、展望

芳香族炭化水素へ金属原子をドーピングすることで超伝導が出現するが、この超伝導については未解明な点が残されている。¹H NMR から、ドーピングした結晶中でピセン分子骨格は維持されている。2つの超伝導相において、*c* 軸方向の格子定数が異なることを明らかにしたが、分子や原子位置を完全に決定するには至らなかった。ただし、放射光を用いた構造解析では、K原子がピセン層内へ挿入したモデルで成功しており、今後、より詳細な超伝導相の結晶構造を解析する必要がある。

アルカリ金属やアルカリ土類金属をドーピングしたピセンでは、電気抵抗測定によってゼロ抵抗が観測され、ピセン超伝導体がバルクの超伝導であると結論した。ただし、磁化測定では未だ15%程度の超伝導フラクションに留まっている。この超伝導フラクションを高めるためには、グレインサイズを大きくする必要があると考えている。

芳香族有機分子は1次元、2次元的に分子を拡張することが可能であり、ベンゼンリングを基本として様々な分子を形成することが可能である。今後は、ピセン分子の物性研究から新たな芳香族炭化水素系を対象とした幅広い研究へ展開できると期待される。

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 17 件)

(1) Y. Suzuki, S. Shibusaki, Y. Kubozono, T. Kambe

Antiferromagnetic resonance in the Mott insulator fcc-Cs₃C₆₀

Journal of Physics: Condensed Matter, 25, 366001 (2013)

10.1088/0953-8984/25/36/366001

査読有

(2) 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).

10.1103/PhysRevB.87.060505

査読有

(3) H.Okazaki, T. Jabuchi, T. Wakita, T. Kato, Y. Muraoka, T. Yokoya

Evidence for metallic states in potassium-intercalated picene film on graphite
Phys. Rev. B, 88, 245414 (2013).

10.1103/PhysRevB.88.245414

査読有

(4) 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).

10.1103/PhysRevB.86.214507

査読有

(5) N. Kawai, R. Eguchi, H. Goto, K. Akaike, Y. Kaji, T. Kambe, A. Fujiwara, Y. Kubozono

Characteristics of Single Crystal Field-Effect Transistors with a New Type of Aromatic Hydrocarbon, Picene

Journal of Physical Chemistry, C 116, 14, 7983(2012)

10.1021/jp300052p

査読有

(6) T. Kato, T. Kambe, Y. Kubozono

Strong Intramolecular Electron-Phonon Coupling in the Negatively Charged Aromatic Superconductor Picene

Phys. Rev. Lett., 107, 077001 (2011)

10.1103/PhysRevLett.107.077001

査読有

(7) Y. Kubozono, H. Mitamura, X. Lee, X. He, Y. Yamanari, Y. Takahashi, Y. Suzuki, Y. Kaji, R. Eguchi, K. Akaike, T. Kambe, H. Okamoto, A. Fujiwara, T. Kato, T. Kosugi and H. Aoki

Metal-intercalated aromatic hydrocarbons: a new class of carbon-based superconductors

Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 16476-16493 (2011)

10.1039/C1CP20961B

査読有

(8) 久保園芳博、加地由美子、小川景子、菅原保幸、江口律子、赤池幸紀、神戸高志、藤原明比古

有機分子性固体における電界効果キャリア注入と物性制御

表面科学, Vol. 32, No. 1, p27-p32, 2011年

10.1380/jsssj.32.27

査読無

[学会発表] (計 70 件)

(1) T. Kambe (invited)

Dynamics of carrier injection in picene thin film FET with ionic liquid sheet and ionic liquid gel probed by electron spin resonance

International Workshop on Interface Science for Novel Physical Properties and Electronics, December 9 – 11, 2013, Okayama, Japan

(2) T. Kambe (invited)

Experiments on aromatic hydrocarbon superconductor

Workshop on Superconductivity and Magnetism associated with Geometry and Dimensionality from Organics to Inorganics

May 16 – 17, 2013, Sendai, Japan

(3) T. Kambe (invited)

Physical and Chemical properties in metal intercalated hydrocarbon superconductors

2012 Materials Research Society, Spring Meeting April 9 – 13, 2012, San Francisco, USA

(4) Y. Kubozono and T. Kambe (invited)

11th Strongly Correlated Electron Systems

August 29 – September 3, 2011, Cambridge, UK

Discovery of hydrocarbon superconductors and their physical properties

(5) Y. Kubozono and T. Kambe (invited)

Structures and physical properties of new type of organic superconductors, Axicene, Axcoronene and Axphenanthrene

26th International conference on low temperature physics

August 10 – 17, 2011, Beijing, China

(6) T. Kambe

Superconductivity in metal intercalated hydrocarbons

16th International Symposium on Intercalation Compounds, May 22-27, 2011, Sec-Ustupky, Pardubice, Czech Republic

[図書] (計 3 件)

(1) 久保園芳博、神戸高志、近藤隆佑

超伝導現象と高温超伝導

エヌ・ティー・エス、第1編第6節「有機超伝導体」、2013年、19ページ

(2) 久保園芳博、神戸高志、岡本秀毅、藤原明比古

芳香族有機分子による超電導体の開発

ファインケミカル (CMC 出版)、Vol. 40, No. 2, 2011年、9ページ

[その他]

ホームページ等

http://www.physics.okayama-u.ac.jp/nogami_ho

mepage/k/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

神戸 高志 (KAMBE TAKASHI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号：00277386

(2) 研究分担者

久保園 芳博 (KUBOZONO YOSHIHIRO)

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：80221935

(3) 連携研究者

横谷 尚睦 (YOKOYA TAKAYOSHI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：90311646