

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540364

研究課題名(和文)極性溶媒分子を絶縁層にもつ層状有機超伝導体における新奇な電子状態の探索と解明

研究課題名(英文)New electronic states of layered organic superconductors including a polar molecule in insulating layers

研究代表者

川本 正 (Kawamoto, Tadashi)

東京工業大学・理工学研究科・助教

研究者番号：60323789

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：有機超伝導体  $k_H$  (DMEDO-TSeF)<sub>2</sub>[Au(CN)<sub>4</sub>](THF) の層間相互作用が極めて小さいインコヒーレント系であり、結晶学的に異なる2種類の伝導層が異なるバンド充填率をもつことを、磁気抵抗の実験から明らかにした。これは極性溶媒分子であるTHFの配列に起因するものであると考えられる。超伝導層と電荷秩序層からなる有機超伝導体  $ka'2$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Ag(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(TCE) のフェルミ面を明らかにした。1994年に開発されて以来およそ20年もの間構造が不明であった有機超伝導体 (BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(TCE) の結晶構造を解明した。

研究成果の概要(英文)：Magnetoresistance measurements show that the organic superconductor  $k_H$  (DMEDO-TSeF)<sub>2</sub>[Au(CN)<sub>4</sub>](THF) has weak interlayer interaction, i.e., an incoherent electronic system. This is due to the arrangement of the polar molecule THF. The Fermi surface of the organic superconductor  $ka'2$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Ag(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(TCE) composed of the superconducting and the charge ordered layers has been observed. The organic superconductor (BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(TCE) has two phases, high-T<sub>c</sub> and low-T<sub>c</sub> phases. The crystal structure of the high-T<sub>c</sub> phase has been unknown since 1994. The crystal structure is clarified by the x-ray diffraction measurements.

研究分野：有機超伝導体

キーワード：有機超伝導体 2次元電子系 フェルミ面 電荷秩序

1. 研究開始当初の背景

超伝導を示す有機伝導体は有機ドナー分子からなる伝導層と無機アニオンからなる絶縁層が交互に積層した構造が多い。伝導性はドナー層が担い、アニオン層はドナーから電子を引き抜き結晶を支える役割を果たす。数は少ないがこのアニオン絶縁層に溶媒分子を含む3成分系の物質が存在する。溶媒分子を包含する物質は溶媒分子が抜けてしまうと超伝導を示さなくなることが多いため、超伝導発現に何らかの役割を担っていると考えられる。特にこの溶媒分子が極性分子である場合には、絶縁層の誘電分極がドナー層の伝導電子に影響を及ぼしている可能性がある。これまで磁性アニオンを用いた物質でアニオン絶縁層の局在d電子と伝導層のパイ電子との相互作用に関しては精力的に研究がなされてきた。しかし、極性溶媒分子を含む有機超伝導体に焦点を絞った研究はなされておらず、新奇な物理現象の発見が期待される。

2. 研究の目的

絶縁層に極性溶媒分子を包含する層状有機超伝導体を中心にして、アニオン絶縁層と伝導層の相互作用による新奇な電子状態の探索と解明を目的とする。また、1994年に開発されて以来ずっと構造が未知のままであり続けた  $T_c$  が 10 K 級の有機超伝導体 (BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(TCE) の構造解明も大きな目標としている。

3. 研究の方法

X線回折実験は実験室レベルのX線と高エネルギー加速器研究機構の放射光を利用した。超伝導転移を確認するためにX線回折で格子定数を確認した試料の磁気トルクをカンチレバーと超伝導マグネット(9 T)を用いて測定した。より強磁場下での磁気抵抗や量子振動の実験は物質・材料研究機構の強磁場施設(20 T)と米国タラハッシーの強磁場研究所(35 T)を利用した。

4. 研究成果

(1)  $\kappa_H$ -(DMEDO-TSeF)<sub>2</sub>[Au(CN)<sub>4</sub>](THF) は極性溶媒分子が強誘電的に配列した絶縁層が互いに反強誘電的にドナー層を挟んだ構造をもつ有機超伝導体である(図1(a))。この物質の強磁場下での角度依存性磁気抵抗において新しい現象を発見した(図1(b)と(c))。

擬2次元系では伝導シートに対して水平近傍の磁場下では、面間方向の抵抗がピークをもつことが知られている。これは、たわんだシリンダー状のフェルミ面によるもので、ピーク幅から面間方向の相互作用を見積もることに利用されている。つまり、ピーク幅は磁場には依存しない。しかし、本物質では強磁場になるほどピーク幅が小さくなる。解析の結果ピーク幅は面間方向の磁場の大きさとスケールされることを見出した。これは面間の相互作用が極めて小さいインコヒーレント系(面間方向に電子が移動する確率よりも面内で散乱される確率が大きい)において起こりうる、アンダーソン局在の一種として理論的に説明された。

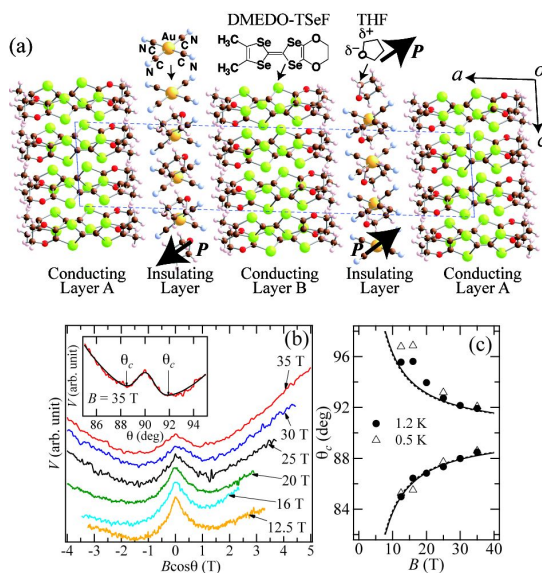


図1. (a)  $\kappa_H$ -(DMEDO-TSeF)<sub>2</sub>[Au(CN)<sub>4</sub>](THF) の結晶構造. (b) 角度依存性磁気抵抗の伝導面平行近傍の振る舞い. (c) 抵抗ピークのピーク幅の磁場依存性

この物質の量子振動の実験から、断面積の異なる2つのフェルミ面があることを明らかにした(図2(a)と(b))。インコヒーレント系であるため、これは結晶学的に異なる伝導シートのバンド充填率が異なる場合にのみ可能である(図2(c)と(d))。このようなバンド充填率の異なる伝導シートが絶縁層を挟んで積層している構造が安定なのは、絶縁層の極性溶媒分子 THF の配列によると考えられる。極性溶媒分子が陰イオンを分極させて、ドナー層から抜き取る電子の数が2通りになったと考えれば実験結果を説明できる。これは、極性溶媒分子の存在によって引き起こされた新規な電子状態である。

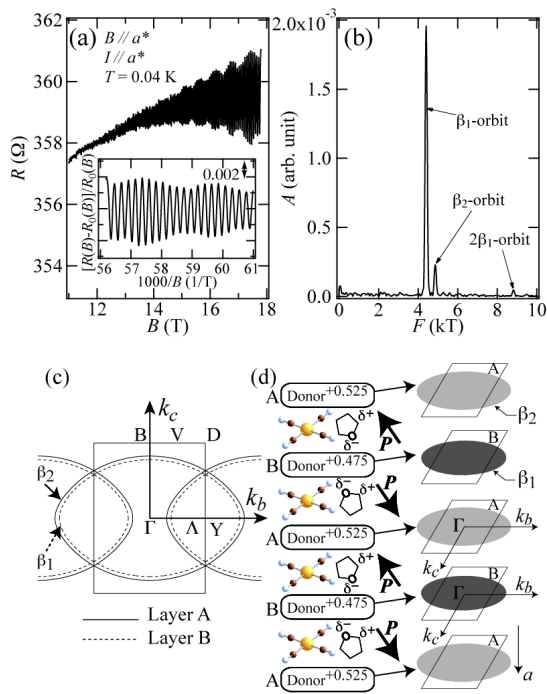


図2 (a)量子振動と(b)フーリエ変換スペクトル・(c)実験から決めたフェルミ面と(d)実空間との対応

(2) (BEDT-TTF)<sub>2</sub>Ag(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(TCE)には3種類の超伝導体が存在する。その中で最も T<sub>c</sub> の高い κα'<sub>2</sub> 型には超伝導層(κ層)と電荷秩序層(α'層)の2種類のドナー層がある(図3(a))。結晶学的に独立な分子が複数あるためドナーとアニオンの組成比から一義的にバンド充填率が決まらない。κ層の量子振動が観測されてフェルミ面の断面積が決まれば、バンド充填率は確定する。

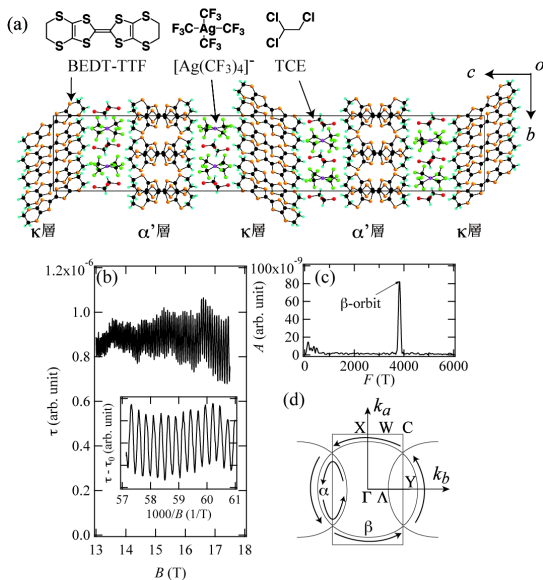


図3 (a) κα'<sub>2</sub>-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Ag(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(TCE)の結晶構造・(b)量子振動と(c)フーリエ変換スペクトル・(d)κ層のフェルミ面・

この物質の量子振動が明瞭に観測された(図3(b))。高速フーリエ変換により(図3(c))、κ層のフェルミ面の断面積が第一ブリルアンゾーンの面積と等しいことから、バンド充填率は他のκ型超伝導体と同じで実効的に1/2であることが明らかになった(図3(d))。このことからα'層のバンド充填率は3/4と決まり、電荷秩序状態であることと矛盾しない。3種類の多形における T<sub>c</sub> の違いの起源は明らかではないが、有効質量が大きいことから、電子相関の強さが関係していると考えられる。

(3) 集光型 X 線回折装置を用いることで、(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(TCE)の高 T<sub>c</sub> 相の構造を明らかにする事に成功した。Ag(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 塩の κα'<sub>1</sub> 型と同型構造であり、電荷秩序層と超伝導層が極性溶媒分子を包含したアニオン層を挟んで交互に積層している(図4)。X 線振動写真でκα'<sub>1</sub> 型と区別できた試料の磁気トルクを測定することで、高 T<sub>c</sub> 相であることを確認した。電気抵抗の温度依存性から転移温度は9.4 Kと見積もられた。磁気抵抗の温度依存性から伝導シート垂直方向のコヒーレンス長は伝導シートの厚さに比べて十分に短く、本物質が2次元超伝導体であることを明らかにした。

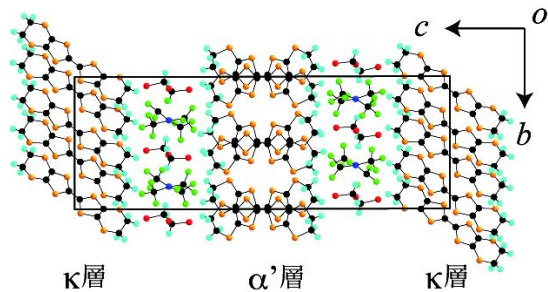


図4 (BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(TCE)の高 T<sub>c</sub> 相の結晶構造

本研究成果は有機超伝導の分野だけではなく、広く超伝導物質の研究分野において重要であると考えられる。本成果により、国際会議 Gordon Research Conferences で招待講演を行い、日本物理学会誌から執筆依頼を受けた。今後の発展として、極性絶縁層と伝導電子の相互作用による新奇な超伝導発現機構の発見が期待される。

### 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 8 件)

S. Sasaki, S. Iguchi, T. Kawamoto, T. Mori, and T. Sasaki "Dielectric response

of multiorbital molecular compounds (TTM-TTP) $X$  ( $X = AuI_2$  and  $I_3$ )”, J. Phys. Soc. Jpn., **83**, 094709-1 - 094709-5 (2014) DOI: <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.83.094709> 査読あり.

H. Higashino, T. Kadoya, S. Kumeta, K. Kurata, T. Kawamoto, and T. Mori “An organic metal derived from a selenium analogue of benzothenobenzothiophene”, Eur. J. Inorg. Chem., 3895 - 3898 (2014) DOI: 10.1002/ejic.201402221 査読あり.

T. Kawamoto, T. Mori, D. Graf, J. S. Brooks, T. Shirahata, and T. Imakubo, “Marginal coherent interlayer electron motion in the layered organic superconductor with domain walls,  $\kappa_L$ -(DMEDO-TSeF) $_2$ [Au(CN) $_4$ ](THF)”, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 015002-1 - 015002-2 (2014) DOI: <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.83.015002> 査読あり.

T. Kadoya, M. Ashizawa, T. Higashino, T. Kawamoto, S. Kumeta, H. Matsumoto, and T. Mori, “A highly conducting organic metal derived from an organic-transistor material: benzothenobenzothiophene”, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 17818 - 17822 (2013) DOI: 10.1039/C3CP52881B 査読あり.

F. Itose, T. Kawamoto, and T. Mori, “Collective response to alternating current in the organic conductor  $\alpha$ -(bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene) $_2I_3$ ”, J. Appl. Phys. **113**, 213702-1 - 213702-5 (2013) DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4808345> 査読あり.

T. Kawamoto, M. Ashizawa, and T. Mori, “New strongly correlated one-dimensional organic semiconductor (ChTM-TTP) $_2$ Ag(CN) $_2$ ”, Bull. Chem. Soc. Jpn. **86**, 526 - 528 (2013) DOI: <http://doi.org/10.1246/bcsj.20120292> 査読あり.

T. Kawamoto, T. Mori, T. Terashima, S. Uji, and J. A. Schlueter, “Fermi surface of the dual-layered organic superconductor  $\kappa\alpha'_2$ -(BEDT-TTF) $_2$ Ag(CF $_3$ ) $_4$ (TCE) with acentric charge-ordered layers”, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 024704-1 - 024704-4 (2013) DOI: <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.024704> 査読あり.

T. Kawamoto, T. Mori, D. Graf, J. S. Brooks, Y. Takahide, S. Uji, T. Shirahata, and T. Imakubo, “Interlayer charge disproportionation in the layered organic superconductor  $\kappa_H$ -(DMEDO-TSeF) $_2$ [Au(CN) $_4$ ](THF) with polar dielectric insulating layers”, Phys. Rev. Lett. **109**, 147005-1 - 147005-8 (2012) DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.147005> 査読あり.

[学会発表](計 14 件)

川本正、森健彦、寺嶋太一、宇治進也、John A. Schlueter 「有機超伝導体  $\kappa_L$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(CF $_3$ ) $_4$ (TCE)の超伝導特性」日本物理学会第 70 回年次大会、2015 年 3 月 21-24 日、早稲田大(東京都・新宿区).

川本正、森健彦、寺嶋太一、宇治進也、John A. Schlueter “Physical properties of the dual-layered molecular superconductor” Asian Academic Seminar and School 2015、2015 年 3 月 6-10 日、Kolkata(インド).

川本正、森健彦、寺嶋太一、宇治進也、John A. Schlueter 「有機超伝導体 (BEDT-TTF) $_2$ Cu(CF $_3$ ) $_4$ (TCE)における高  $T_c$  相の構造と超伝導特性」第 8 回分子科学討論会、2014 年 9 月 21-24 日、広島大(広島県・東広島市).

川本正、森健彦、寺嶋太一、宇治進也、John A. Schlueter 「有機超伝導体  $\kappa_L$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(CF $_3$ ) $_4$ (TCE)のフェルミ面」日本物理学会 2014 年秋季大会、2014 年 9 月 7-10 日、中部大(愛知県・春日井市).

倉田浩平、川本正、森健彦 「BEDT-TTF と TaF $_6$  から成る 1:1 塩および 2:1 塩の構造と物性」日本物理学会 2014 年秋季大会、2014 年 9 月 7-10 日、中部大(愛知県・春日井市).

川本正 “Structural and electronic properties of layered molecular superconductors” Gordon Research Conferences, Conductivity & Magnetism in Molecular Materials、2014 年 8 月 3-8 日、Lewiston(米国).

川本正、森健彦、John A. Schlueter 「有機超伝導体  $\kappa\alpha'_1$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(CF $_3$ ) $_4$ 」(TCE)の超伝導特性」日本物理学会第 69 回年次大会、2014 年 3 月 27-30 日、東海大(神奈川県・平塚市).

川本正 “Dual-layered molecular superconductors of

(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Ag(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(TCE) ” International School and Symposium on Molecular Materials, 2013年11月4-8日、東工大(東京都・目黒区).

川本正、森健彦、John A. Schlueter 「有機超伝導体 (BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(TCE) における高 T<sub>c</sub>相の構造」日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 25-28 日、徳島大(徳島県・徳島市).

川本正、森健彦、宇治進也、John A. Schlueter “Electronic states of the dual-layered organic superconductor (BEDT-TTF)<sub>2</sub>Ag(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(TCE) ” The 10th International Symposium on Crystalline Organic Metals Superconductors and Magnets (ISCOM 2013)、2013 年 7 月 14-19 日、Montreal(カナダ).

川本正、森健彦、宇治進也、白旗崇、今久保達郎 「有機超伝導体 κ<sub>H</sub>-(DMEDO-TSeF)<sub>2</sub>[Au(CN)<sub>4</sub>](THF) の角度依存性磁気抵抗」日本物理学会第 68 回年次大会、2013 年 3 月 26-29 日、広島大(広島県・東広島市).

川本正、森健彦、宇治進也、John A. Schlueter “Transport and magnetic torque studies of the dual-layered organic superconductor κα<sub>1</sub>-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Ag(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(TCE) ” International Symposium Material Science Opened by Molecular Degree of Freedom (MDF 2012)、2012 年 12 月 1-4 日、宮崎シーガイア(宮崎県・宮崎市).

川本正、森健彦、宇治進也、John A. Schlueter 「有機超伝導体 κα<sub>1</sub>-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Ag(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(TCE) の磁気トルク」日本物理学会 2012 年秋季大会、2012 年 9 月 18-21 日、横浜国大(神奈川県・横浜市).

川本正、森健彦、中尾朗子、村上洋一、宇治進也、John A. Schlueter “Third polymorph of the (BEDT-TTF)<sub>2</sub>Ag(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(TCE) organic superconductor with charge ordered layers” International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2012)、2012 年 7 月 8-13 日、Atlanta(米国).

〔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  
研究成果のデータベース

[http://t2r2.star.titech.ac.jp/cgi-bin/researcherpublicationlist.cgi?q\\_researcher\\_content\\_number=CTT100380472&q\\_year\\_from=2013&q\\_year\\_to=2013&tab\\_yf=2015](http://t2r2.star.titech.ac.jp/cgi-bin/researcherpublicationlist.cgi?q_researcher_content_number=CTT100380472&q_year_from=2013&q_year_to=2013&tab_yf=2015)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川本 正 (KAWAMOTO TADASHI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教  
研究者番号：60323789

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし