

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400380

研究課題名(和文) 磁場中熱伝導度による擬一次元有機超伝導体(DMET)2I3のギャップ構造の解明

研究課題名(英文) Investigation of Gap Structure of the Quasi-One-Dimensional Organic Superconductor (DMET)2I3 by Thermal Conductivity in Magnetic Field

研究代表者

吉野 治一 (Yoshino, Harukazu)

大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：60295681

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：結晶の一方向にのみ電気をよく流す擬一次元有機伝導体(DMET)2I3が、0.5 K以下で超伝導になったときの電子状態の解明を目指して研究を行った。長さ1 mmでもろい結晶の熱伝導度を測定するシステムを開発した。圧力下で熱起電力を測定し、磁気抵抗の測定結果と組み合わせて、自由電子の運動の仕方が圧力下でどのように変化するかを決定した。

研究成果の概要(英文)：This study was carried out to reveal the electronic state of the quasi-one-dimensional organic superconductor (DME)2I3, which conducts electricity only along one direction of its crystal very well, in its superconducting state below 0.5 K. We have developed a new system to measure thermal conductivity of small (~1 mm) and fragile crystal. Temperature dependence of its thermal conductivity was successfully determined. Thermoelectric power was also measured under pressure. We determined how free electrons change their motion under pressure by combining the present results and the previous magnetoresistance study.

研究分野：固体電気物性・輸送現象測定

キーワード：擬一次元伝導体 有機超伝導体 超伝導発現機構 熱伝導度 熱起電力

1. 研究開始当初の背景

超伝導状態にある金属では、電子が2個1組でクーパー対というペアを形成していることが知られている。個々の電子は、棒磁石のような磁石の性質があり、スピンと呼ばれている。多くの超伝導体では、クーパー対を作る2個の電子の磁石の向き、すなわちスピンは逆向きであることが知られている。このようなクーパー対がある場合、s波やd波の超伝導と呼ぶ。しかし、擬一次元有機超伝導体(TMTSF)₂ClO₄ (図1)では、スピンが同じ向きに揃ったp波の超伝導が実現しているという報告がなされていた。しかし、(TMTSF)₂ClO₄は、24 Kで起こす構造相転移の影響でバンド構造が複雑になっており、p波を示唆する実験結果の解釈にも影響を及ぼしている可能性が懸念された。

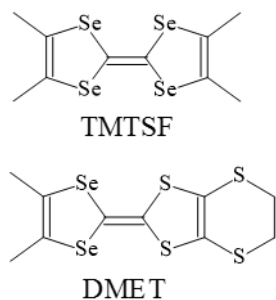


図1 擬一次元有機超伝導体を与えるドナー分子。

2. 研究の目的

最も単純な擬一次元的フェルミ面を持つ有機超伝導体(DMET)₂I₃ (超伝導転移温度 $T_c = 0.5$ K, 図1)の超伝導ギャップ構造を、熱伝導度の磁場方位依存性から決定することを目的として研究を行った。(TMTSF)₂ClO₄と同様に(DMET)₂I₃は常圧で超伝導を示すので、超伝導状態の熱伝導度が比較的容易に測定できる。さらに、構造相転移を起こさず、実験結果を理論と直接比較することが可能であるという重要な特徴を持っていることにも着目した。

3. 研究の方法

ターゲットである超伝導転移温度 0.5 K 以下の温度領域では、室温から 4.2 K までの熱伝導度測定で用いている熱電対の感度が非常に小さくなる。そこで、抵抗温度計を利用して、試料に沿った温度勾配を測定するための試料ホルダーを開発した。測定対象の単結晶試料は長さ 0.5-1.0 mm と小さい脆いため、市販の抵抗温度計 (~5 mm) では大きすぎる。そこで、KOA 製微小抵抗体を校正して、温度計として利用した。また、磁場中で試料の向きを制御するために、二軸回転機構も作成した。

4. 研究成果

(DMET)₂I₃ について熱伝導度の温度依存性測定に成功した。作成した試料ホルダーが、4.2 K - 300 K の範囲で使用できることを確認し、学

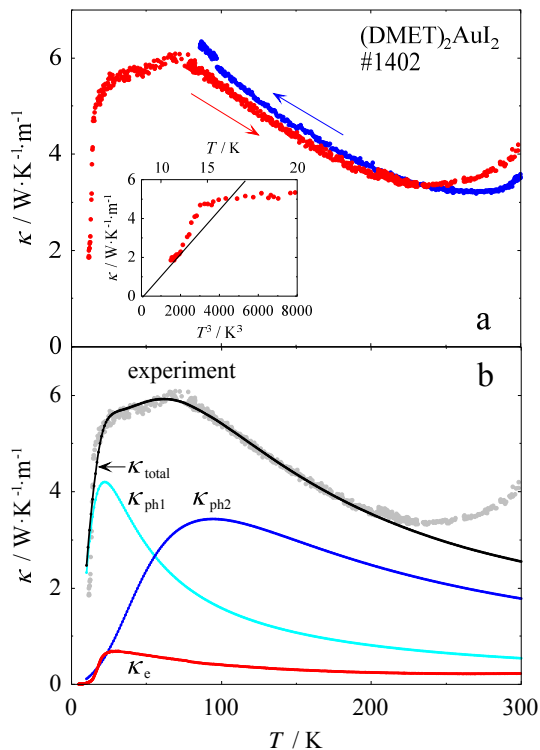


図2 (DMET)₂AuI₂の(a)熱伝導度の温度依存性の実験結果および、(b)実験結果をDMETおよびAuI₂の副格子による熱伝導と、電子熱伝導の成分に分け解釈した計算結果。

会発表を行った(学会発表)。ただし、物質自体が非常に脆く、途中の温度で熱伝導度が不規則に乱れたり、試料が割れたりすることが頻繁に起きた。試料と周囲の物質の熱収縮の度合いの差によるストレスが原因だと考えられる。

そこで、類似物質である(DMET)₂AuI₂について測定を試みたところ、低温まで乱れが少ない熱伝導度の測定が可能であることがわかった。熱伝導度の温度依存性は、ドナー分子DMETと無機陰イオンAuI₂それぞれが形成する副格子からの寄与の和として解釈することが可能であり、計算結果と合わせて欧文誌に成果を公表することができた(雑誌論文, 図2)

残念ながら(DMET)₂I₃の低温磁場中での熱伝導度測定は、所属機関の液体ヘリウム供給に問題が生じたため、大幅に遅れてしまったが、実験の準備は終了しているので、今後測定を行い早期に成果を公表する予定である。

一方、測定が中断した期間を利用して、(DMET)₂I₃の圧力下での電子状態の変化について知見を得るために、熱電能の温度依存性を圧力下で測定するという研究を行った。過去に報告した、磁気抵抗の磁場方位依存性の結果と組み合わせることで、バンド幅の絶対値と異方性の圧力依存性を初めて決定することに成功し、学会にて報告した(学会発表)。

本研究課題のために購入した、消耗品・計測器・PC等を利用することで、DMET類似系の(DMET)₂I₃の超伝導探索、型有機超伝導体の熱電性能指数決定、グラフェンなどゼロギャップ

半導体の輸送現象の計算などについても成果を上げ、それぞれ学会発表や欧文誌への発表を行い、研究資金を有効に活用することができた。

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 4 件)

H. Takatsu, J. J. Ishikawa, S. Yonezawa, H. Yoshino, T. Shishidou, T. Oguchi, K. Murata and Y. Maeno,
“Extremely Large Magnetoresistance in the Nonmagnetic Meal PdCoO₂”,
Phys. Rev. Lett. **111** (2013) 056601/1-5.
<http://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.111.056601>
査読あり

H. Aizawa, K. Kuroki, H. Yoshino, G. A. Mousdis, G. C. Papavassiliou and K. Murata,
“Molecular Dependence of the Large Seebeck Effect in τ -Type Organic Conductors”,
J. Phys. Soc. Jpn. **83** (2014) 104705/1-5.
<http://journals.jps.jp/doi/abs/10.7566/JPSJ.83.104705>
査読あり

H. Yoshino and K. Murata,
“Bipolar-Diffusion Effect on Electronic Thermal Conductivity of Two-Dimensional Zero-Gap Systems”,
J. Phys. Soc. Jpn. **84** (2015) 024601/1-9.
<http://journals.jps.jp/doi/abs/10.7566/JPSJ.84.024601>
査読あり

Y. Iwasaki, H. Yoshino, N. Kuroda, K. Kikuchi and K. Murata,
“Thermal Conductivity of Molecular Crystal with Various Types of Chemical Bonding: Quasi-One-Dimensional Organic Superconductor (DMET)₂AuI₂”,
J. Phys. Soc. Jpn. **84** (2015) 054601/1-6.
<http://journals.jps.jp/doi/abs/10.7566/JPSJ.84.054601>
査読あり

(学会発表) (計 7 件)

黒田菜月, 吉野治一, G. C. Papavassiliou, G. C. Anyfantis, 村田恵三,
“新規 τ 型有機伝導体 τ -(EDOVDT-TTF)₂(AuI₂)_{1+y} と τ -(P-MEDT-TTF)₂(AuBr₂)_{1+y} の無次元性能指数 ZT ”,
日本物理学会 2013 年秋季大会, 27aDJ-13,
徳島大(徳島県徳島市), 2013/9/25-28.

岩崎義己, 吉野治一, 菊地耕一, 村田恵三,
“擬一次元有機超伝導体(DMET)₂X (X=I₃,

AuI₂)の熱伝導度”,
日本物理学会 2013 年秋季大会, 27pDJ-1, 徳島大(徳島県徳島市), 2013/9/25-28.

野浪大輝, 吉野治一, 菊地耕一, 村田恵三,
“擬一次元有機超伝導体(DMET)₂I₃ の熱電能の圧力依存性”,
日本物理学会 2013 年秋季大会, 27pDJ-2, 徳島大(徳島県徳島市), 2013/9/25-28.

栗田賢治, 岩崎義己, 吉野治一, 菊地耕一, 村田恵三,
“熱処理した擬 1 次元有機伝導体(DIMET)₂I₃ の超伝導探索”,
第 7 回物性科学領域横断研究会(領域合同研究会), P1-26, 東大(東京都文京区), 2013/12/1-2.

H. Yoshino and K. Murata,
“Bipolar-Diffusion Effect and Lorentz Ratio of 2D Two-Band Systems with Zero Band Gap”,
The 6th International Conference on Recent Progress in Graphene Research (RPGR2014), PK-10, Taipei (Taiwan) 2014/9/21-25.

H. Yoshino, K. Murata, D. Graf, J. S. Brooks, G. A. Mousdis and G. C. Papavassiliou,
“Transport Properties of Novel Q2D Organic Conductor τ -(EDT-S,S-DMEDT-TTF)₂(AuI₂)_{1+y} (y < 1)”,
5th Topical Meeting on Spins in Organic Semiconductors (SPINOS 2014), PA-09 (兵庫県姫路市) 2014/10/13-17.

吉野治一, 野浪大輝, 菊地耕一,
“輸送現象測定による擬一次元有機超伝導体(DMET)₂I₃ のバンド幅と異方性の圧力依存性決定”,
日本物理学会第 71 回年次大会(2016 年), 22aBE-5, 東北学院大(宮城県仙台市), 2016/3/19-22.

{その他}

ホームページ等

<http://e.sci.osaka-cu.ac.jp/yoshino/study/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉野 治一 (YOSHINO, Harukazu)
大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号: 60295681

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

村田 恵三 (MURATA, Keizo)
大阪市立大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号: 90291591

菊地 耕一 (KIKUCHI, Koichi)
首都大学東京・理工学研究科・教授
研究者番号: 40177796

(4)研究協力者

岩崎 義己 (IWASAKI, Yoshiki)

栗田 賢治 (KURITA, Kenji)

黒田 菜月 (KURODA, Natsuki)

野浪 大輝 (NONAMI, Daiki)