

(平成 24 年度 研究実施報告)

# 国際科学技術共同研究推進事業 (戦略的国際共同研究プログラム)

研究領域「超伝導」

研究課題名「軽元素・分子系高温超伝導体への多面的アプローチ」

平成24年度実施報告書

岩佐 義宏

(所属・役職 東京大学 大学院工学系研究科・教授)

## 1. 研究実施内容

### 1-1. 研究実施の概要

#### 研究のねらい

平成 24 年度は、新規測定装置の立ち上げを行うとともに、以下のテーマの研究を進展させることを目的とした。

- ① フラーレン超伝導体の物性評価解明を進める
- ② 芳香族炭化水素超伝導体の同定を行う
- ③ 新規超伝導体の探索を行う

#### 研究の概要、研究進捗状況、研究成果

##### ① フラーレン超伝導体の物性評価解明を進める

岩佐は、ダーラム大、リバプール大との共同研究の合成したフルーレン化合物のうち、常圧で格子定数の拡張により超伝導—モット絶縁体転移を示す物質系  $\text{Cs}_{2+x}\text{Rb}_{1-x}\text{C}_{60}$  ( $0 < x < 1$ ) の超伝導比熱の系統的測定を行い、ペアリングの強さを反映する比熱の飛びの大きな増大を見出した。

青木は、アルカリ金属ドーパ  $\text{C}_{60}$  に対して SCDFT 理論を適用し、第一原理からの超伝導転移温度の予言を行った。この理論は Nb、Al など金属超伝導体や  $\text{MgB}_2$  など、従来型の超伝導と理解されている物質に対しては、精度よく超伝導転移温度を再現することができる。しかしながら、 $\text{K}_3\text{C}_{60}$ 、 $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ 、 $\text{Cs}_3\text{C}_{60}$  においては、計算された  $T_c$  は実験値の約 1/3 にとどまっており、フルーレン系がフォノンによって媒介される従来型超伝導の枠組みには収まっていないことを示した。上記の実験結果と合わせ、強相関効果が  $T_c$  の上昇に重要であると考えられる。

##### ② 芳香族炭化水素超伝導体の同定を行う

久保園は、カリウムドーパしたピセン  $\text{KxPicene}$  の電気抵抗測定において、超伝導に起因するゼロ抵抗を発見した。また、ラマン分光、 $T_c$  の圧力依存性、x 線回折の組成依存性などを系統的に調べた。一方で、液体アンモニア法の導入など、様々な合成法の改良を行い、ルビジウムをドーパしたピセンにおいて 10% 超の超伝導体積分率の試料作製に成功するなどの成果を得た。しかし、超伝導相の同定に至ることはできていない。

##### ③ 新規超伝導体の探索を行う

秋光は以下の 3 種類の特徴ある新超伝導体を発見した。

- ・ ラーベス相構造を持つ新超伝導体  $\text{KSn}_2$  ( $T_c=3.2\text{K}$ )
- ・ カイラルな結晶構造を持つ新超伝導体  $\text{Cr}_2\text{Re}_3\text{B}$  ( $T_c=5\text{K}$ )
- ・ C-C ダイマーおよび  $\text{C}_3$  トリマーという二種類の炭素ネットワーク構造を有する物質  $\text{Sc}_3\text{C}_{4+x}\text{B}_x$  ( $T_c=7\text{K}$ )

久保園は、アルカリ金属とアンモニア分子をコドーパした  $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$  を発見した。この物質の  $T_c$  は 31.2 K であり、アンモニアの入っていない  $\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$  (より  $T_c$  が 2.8 K 高い)。

加賀山は、アルミナセメント系超伝導体についてその圧力効果を測定した結果、常圧下での  $T_c$  (0.2 K) が、10 倍以上の 2.5 K まで上昇することを発見した。前年度発見した、BEDT-TTF 分子結晶の超高压下超伝導状態での結晶系の同定には至らなかった。

岩佐は、 $\text{MoS}_2$  の電界誘起超伝導を発見した。電界誘起超伝導の  $T_c$  は 10 K を超え、従来知られてい

るインターカレーションによる超伝導の  $T_c$  より高いだけでなく、遷移金属ダイカルコゲナイド系で最高の値を示した。

### 今後の見通し

フラーレンについては、ダーラム大、リバプール大のグループによる、Cs-Rb の混晶系の合成によって、常圧において超伝導—モット絶縁体転移が観測できることを明らかになった。その結果、系統的な実験が、EU-日本で精力的に行われ、超伝導—モット絶縁体転移の概略は明らかになった。付随して、EU 日本ともに、理論的な解釈も進んできた。今後は、より精密な物性測定と、Cs<sub>3</sub>C<sub>60</sub> を中心としたコインターカレーションやキャリア数制御などの周辺物質の探索とその物性解明が課題となる。

一方、芳香族炭化水素系では、ゼロ抵抗の観測、 $T_c$  の圧力依存性など、物性測定の進歩があった反面、超伝導層の同定には依然、大きな困難がある。本年度、Dresden と京都で開催された 2 回の全体ミーティングの議論を参考に、様々な合成手法の改良によって、再現性の向上、および超伝導体積分率の向上を行う。

新規超伝導体の探索では、秋光が特徴ある超伝導を次々と発見するとともに、岩佐、加賀山からも、強電界、超高圧下での  $T_c$  の増加などの成果が上がってきた。今後も、EU との協力を強化して新しいカテゴリーの物質への挑戦を継続したい。

## 2. 研究実施体制

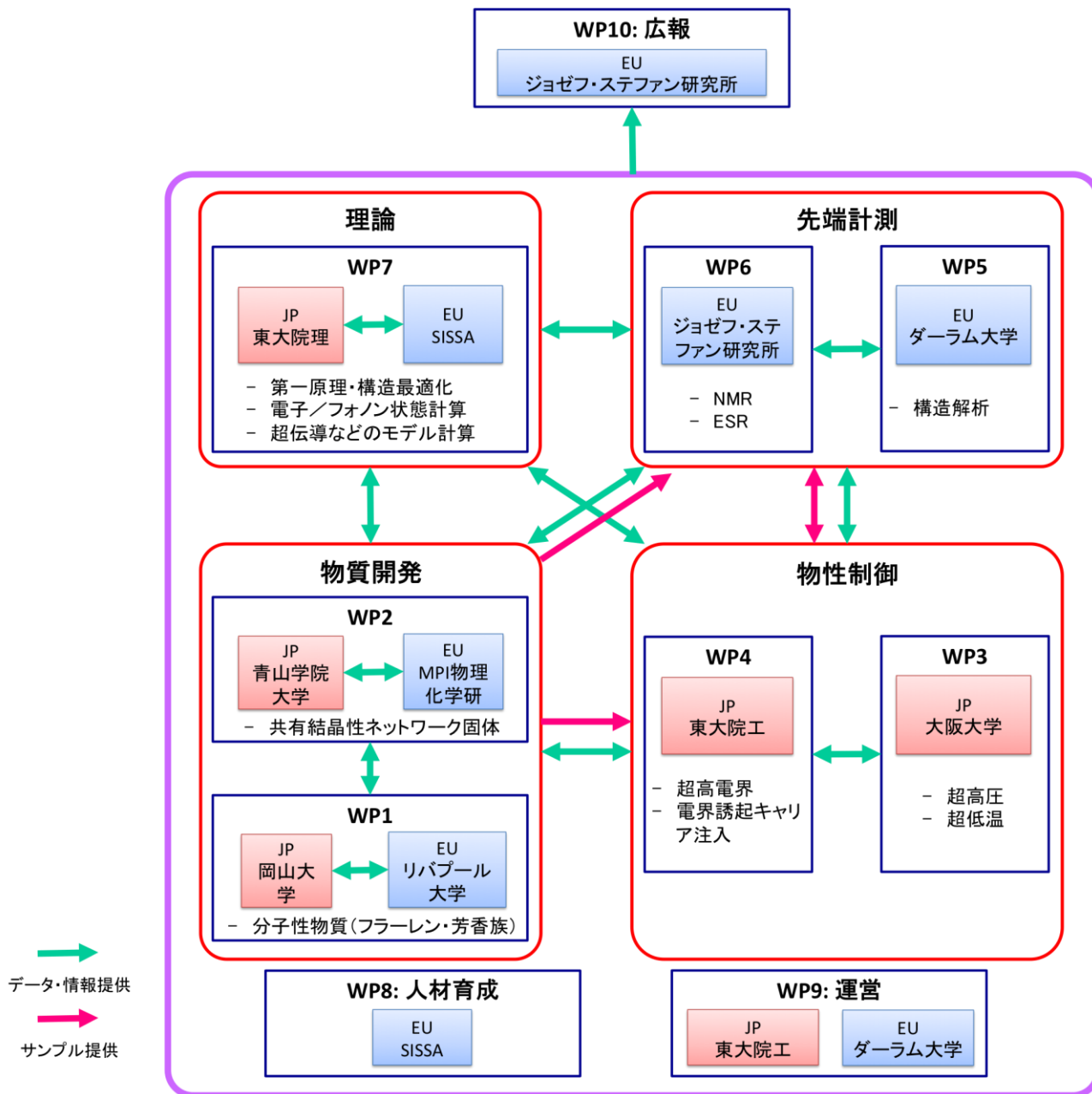
## 2-1. 日本側の研究実施体制

研究代表者/ 主な共同研究者	氏名	所属	所属部署	役職
研究代表者	岩佐 義宏	東京大学	工学系研究科	教授
主な共同研究者	青木 秀夫	東京大学	理学系研究科	教授
主な共同研究者	秋光 純	青山学院大学	理工学部	教授
主な共同研究者	加賀山 朋子	大阪大学	極限量子科学研究センター	准教授
主な共同研究者	久保園芳博	岡山大学	自然科学研究科	教授

## 2-2. 相手側の研究実施体制

研究代表者/ 主な共同研究者	氏名	所属	所属部署	役職
研究代表者	コスマス プラシ ーデス	ダーラム大学	化学専攻	教授
主な共同研究者	マチュー ロゼイ ンスキー	リバプール大学	化学専攻	教授
主な共同研究者	デニス アーチョ ン	ジョゼフ・ステファン研究所	凝縮系物理分野	教授
主な共同研究者	エリオ トサッティ	SISSA		教授
主な共同研究者	クラウディア フェ ルシャー	マックスプランク研究所	物理化学研究所	教授

2-3. 両国の研究実施体制



### 3. 原著論文発表

#### 3-1. 原著論文発表

##### ① 発行済論文数

	うち、相手側チームとの共著 (※)
国内誌 0 件	( 0 件)
国際誌 19 件	( 0 件)
計 19 件	( 0 件)

※本共同研究の相手側チーム研究者との共著に限る

- A-1 Yuichi Kasahara, Yuki Takeuchi, and Yoshihiro Iwasa, “Bulk superconductivity and fully gapped superconducting state in Ba-doped phenanthrene”, *Physical Review B*, vol. 85, No.21, 214520, 2012 (DOI:10.1103/PhysRevB.85.214520)
- A-2 J. Pu, Y. Yomogida, K. K. Liu, L. J. Li, Y. Iwasa, T. Takenobu, “Highly Flexible MoS<sub>2</sub> Thin-Film Transistors with Ion Gel Dielectrics”, *Nano Letters* vol. 12, No. 8, pp.4013-4017, 2012 (DOI:10.1021/nl301335q)
- A-3 Y. Yomogida, J. Pu, H. Shimotani, S. Ono, S. Hotta, Y. Iwasa, T. Takenobu, “Ambipolar Organic Single-Crystal Transistors Based on Ion Gels”, *Advanced Materials*, vol. 24, No. 32, pp.4392-4397, 2012 (DOI:10.1002/adma.201200655)
- \*A-4 J. T. Ye, Y. J. Zhang, R. Akashi, M. S. Bahramy, R. Arita, and Y. Iwasa, “Superconducting Done in a Gate Tuned Band Insulator”, *Science*, vol. 338, pp.1193-1196, 2012, (DOI:10.1126/science.1228006)

層状カルコゲナイド MoS<sub>2</sub> のナノフレークを用いたダブルゲート構造をもつ EDLT を作製し、電界誘起超伝導を観測するとともに、ダブルゲートによって精密にキャリア濃度を制御することにより、バンド絶縁体であってもエキゾチック超伝導体のようにドーム型の超伝導相図を示すことを明らかにした。

- A-5 K. Sawabe, M. Imakawa, M. Nakano, T. Yamao, S. Hotta, Y. Iwasa, T. Takenobu, “Current-Confinement Structure and Extremely High Current Density in Organic Light-Emitting Transistors”, *Advanced Materials* vol., 24, No. 46, pp.6141-6146, 2012, (DOI:10.1002/adma.201202252)
- A-6 Y. Kasahara, Y. Oshima, J. Falson, Y. Kozuka, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, and Y. Iwasa, “Correlation-Enhanced Effective Mass of Two-Dimensional Electrons in Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O/ZnO Heterostructures”, *Physical Review Letters*, vol. 109, No. 24, 246401, 2012 (DOI:10.1103/PhysRevLett.109.246401)
- B-1 Takashi Kambe, Xuexia He, Yosuke Takahashi, Yusuke Yamanari, Kazuya Teranishi, Hiroki Mitamura, Seizi Shibasaki, Keitaro Tomita, Ritsuko Eguchi, Hidenori Goto, Yasuhiro

- Takabayashi, Takashi Kato, Akihiko Fujiwara, Toshikaze Kariyado, Hideo Aoki and Yoshihiro Kubozono, “Synthesis and physical properties of metal-doped picene solids”, *Phys. Rev. B*, vol. 86, No. 21, 214507, 2012 [Editors' Suggestion] (DOI: 10.1103/PhysRevB.86.214507)
- B-2 Qian Xin, Steffen Duhm, Fabio Bussolotti, Kouki Akaike, Yoshihiro Kubozono, Hideo Aoki, Taichi Kosugi, Satoshi Kera and Nobuo Ueno, “Accessing the surface Brillouin zone and the band structure of picene single crystals”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, No.22, 226401, 2012 (DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.226401)
- B-3 Hideo Aoki, “A perspective of superconductivity as multiband phenomena: Cuprate, iron and aromatic systems”, *J. Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 25, No. 5, pp.1243-1247, 2012 (DOI: 10.1007/s10948-012-1564-7)
- C-1 Tomiyasu K, Yokobori T, Kousaka Y, Bewley R. I., Guidi T, Watanabe T, Akimitsu J and Yamada K, “Emergence of Highly Degenerate Excited States in the Frustrated Magnet  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, pp.077205/1-5, 2013 (DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.077205)
- \*C-2 Kawashima K, Inoue K, Ishikawa T, Fukuma M, Yoshikawa M and Akimitsu J, “Superconductivity in  $\text{Ba}(\text{TM},\text{Si})_2$  (TM = Pd, Pt, Cu, Ag and Au) with the  $\text{AlB}_2$ -type structure”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 81, pp.114717/1-5, 2012 (DOI: 10.1143/JPSJ.81.114717)
- 我々は種々の  $\text{AlB}_2$  タイプ ( $\text{MgB}_2$  もこれに属する) の超伝導体を発見しているが、イオン半径の異なる 3 元素を用いることにより従来の 2 元素を用いた物質合成では作成できない  $\text{AlB}_2$  型構造の安定化に成功し、 $\text{Ba}(\text{TM},\text{Si})_2$  (TM = Pd, Pt, Cu, Ag and Au) といった 5 つの代表的な超伝導体を発見した。
- C-3 Fukuma M, Kawashima K, and Akimitsu J, “Superconducting state in  $(\text{W},\text{Ta})_5\text{SiB}_2$ ”, *Physics Procedia*, vol. 27, pp.48-51, 2012 (DOI: 10.1016/j.phpro.2012.03.407)
- C-4 Inoue K, Kawashima K, Ishikawa T, Fukuma M, Okumura T and Akimitsu J, “Superconductivity in  $\text{BaCu}_x\text{Si}_{2-x}$  ( $0.2 \leq x \leq 0.6$ ) with  $\text{AlB}_2$ -type structure”, *Physics Procedia*, vol. 27, pp.52-55, 2012 (DOI: 10.1016/j.phpro.2012.03.408)
- E-1 Eri Uesugi, Hidenori Goto, Ritsuko Eguchi, Akihiko Fujiwara, and Yoshihiro Kubozono, “Electric double-layer capacitance between an ionic liquid and few-layer graphene”, *Sci. Rep.* vol. 3, 1595, 2013 (DOI: 10.1038/srep01595)
- E-2 R. Eguchi, M. Senda, E. Uesugi, H. Goto, T. Kambe, T. Noji, Y. Koike, A. Fujiwara, and Y. Kubozono, “Electric-Double-Layer Transistors with Thin Crystals of  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  ( $x = 0.9$  and  $1.0$ )”, *Applied Physics Letters*, vol. 102, No. 10, 103506, 2013 (DOI: 10.1063/1.4795626)
- E-3 Hidenori Goto, Eri Uesugi, Ritsuko Eguchi, Akihiko Fujiwara, and Yoshihiro Kubozono, “Edge-Dependent Transport Properties in Graphene”, *Nano Lett.*, vol. 13, No. 3, pp.1126-1130, 2013 (DOI: 10.1021/nl3044844)

- E-4 Kazuya Teranishi, Xuexia He, Yusuke Sakai, Masanari Izumi, Hidenori Goto, Ritsuko Eguchi, Yasuhiro Takabayashi, Takashi Kambe, and Yoshihiro Kubozono, “Observation of zero resistivity in K-doped picene”, Phys. Rev. B, vol. 87, No. 6, 060505(R), 2013 [HIGHLIGHTED ARTICLE] (DOI: 10.1103/PhysRevB.87.060505)
- E-5 Yasuyuki Sugawara, Keiko Ogawa, Hidenori Goto, Shuhei Oikawa, Kouki Akaike, Noriko Komura, Ritsuko Eguchi, Yumiko Kaji, Shin Gohda, and Yoshihiro Kubozono, “O<sub>2</sub>-exposure and light-irradiation properties of picene thin film field-effect transistor: a new way toward O<sub>2</sub> gas sensor”, Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 171-172, pp.544-549, 2012 (DOI: 10.1016/j.snb.2012.05.030)
- E-6 Stefano Gottardi, Tullio Toccoli, Salvatore Iannotta, Paolo Bettotti, Antonio Cassinese, Mario Barra, Laura Ricciotti, and Yoshihiro Kubozono, “Optimizing Picene Molecular Assembling by Supersonic Molecular, Beam Deposition”, J. Phys. Chem. C, vol. 116, No. 46, pp.24503-24511, 2012 (DOI: 10.1021/jp304561s)
- E-7 Noriko Komura, Hidenori Goto, Xuexia He, Hiroki Mitamura, Ritsuko Eguchi, Yumiko Kaji, Hideki Okamoto, Yasuyuki Sugawara, Shin Gohda, Kaori Sato, and Yoshihiro Kubozono, “Characteristics of [6]phenacene thin film field-effect transistor”, Appl. Phys. Lett., vol. 101, No. 8, 083301, 2012 (DOI: 10.1063/1.4747201)

② 未発行論文数

	うち、相手側チームとの共著 (※)
国内誌 0 件	( 0 件)
国際誌 5 件	( 0 件)
計 5 件	( 0 件)

※本共同研究の相手国チーム研究者との共著に限る

- CC-1 Miyazaki S, Kawashima K, Ipponjima T, Fukuma M, Hyakumura D, Yoshikawa M, and Akimitsu J, “Superconductivity in KSn<sub>2</sub> with a MgZn<sub>2</sub>-type structure”, J. Korean. Phys. Soc., accepted
- CC-2 Kawashima K, Takeda H, Tozawa H, and Akimitsu J, “Thermo-electronic properties of the copper-oxide Cu<sub>6</sub>O<sub>8</sub>YCl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>”, J. Korean. Phys. Soc., accepted)
- CC-3 Motoharu I, Emura S, Nishio M, Matsushita Y, Ibuka S, Eguchi N, Ishikawa E, Yamada Y, Muranaka T and Akimitsu J, “Superconductivity in 122 antimonide SrPt<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>”, Supercond. Sci. Technol., accepted
- DD-1 S. Tanaka, T. Kato, A. Miyake, T. Kagayama, K. Shimizu, S. W. Kim, S. Matsuishi, and H. Hosono, “Strong Enhancement of Superconductivity in Inorganic Electride 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:e<sup>-</sup> under High Pressure”, to be published in Journal of Physical Society of Korea (2013).



EE-1 Xuexia He, Ritsuko Eguchi, Hidenori Goto, Eri Uesugi, Shino Hamao, Yasuhiro Takabayashi, Yoshihiro Kubozono, “Fabrication of single crystal field-effect transistors with phenacene-type molecules and their excellent transistor characteristics”, *Organic Electronics*, in press.

以上