

「軽元素・分子系高温超伝導への多面的アプローチ」

平成 23 年度実施報告書

研究代表者

岩佐 義宏 東京大学 大学院工学系研究科・教授

1. 研究実施の概要

研究のねらい

平成 23 年度は、本事業の初年度として、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

新規測定装置である嫌気性物質の極低温比熱測定システムについては、滞りなく完成し、いくつかの物質への適用が平成 23 年度中に開始された。これで、基礎的な合成、測定系の準備がほぼ整ったので、さっそくエンジン全開モードでの研究が開始された。

- 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を開始し、種々のフルラーレン物質における超伝導比熱の測定さらに、米国 Los Alamos 国立共同研究所との共同研究により、上部臨界磁場 H_{c2} の測定を行った。観測された異常な物性は、フルラーレン超伝導における強相関効果の発現と考えられる。

- ② 芳香族炭化水素超伝導体の同定を行う

久保園は、ストロンシウム Sr をドーブしたフェナントレンの合成を行い、15%の体積分率を有する試料の合成に成功した。岩佐は中国科学技術大学の Chen との共同研究により、バリウム Ba をドーブしたフェナントレンの超伝導比熱の測定に成功し、この物質がバルクの超伝導であることを証明した。青木は、ピセン、コロネン、フェナントレンの電子ドーブ系に関する第一原理計算を行い、本系がフルラーレンと同様、強相関的性質を有することを明らかにした。

- ③ 新規超伝導体の探索を行う

秋光は、初年度で計 6 個の新超伝導体を発見し、そのいくつかはすでに出版した。加賀山は、BEDT-TTF 分子性固体の超高压下の電気伝導測定によって、この物質の高压超伝導を発見した。現在、この超伝導相の同定を急いでいるが、超高压下の x 線回折からは、アモルファス状態での超伝導の発現を示唆する結果を得ている。

今後の見通し

フラーレンについては、EUとの共同研究により、モット転移近傍での異常物性の理解が飛躍的に進展すると期待される。芳香族炭化水素系では、平成 23 年度末に東京大学で開催した第 2 回ミーティングでの突っ込んだ議論の結果、超伝導相の同定に向けた新たな指針を得ることができた。そのため、本事業によって芳香族系超伝導相の同定が達成できる可能性が高まった。新規超伝導体の探索では、秋光を中心にすでに具体的な成果が得られつつある。今後も、全く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

グループ名	研究代表者又は 主たる共同研究者氏名	所属機関・部署・役職名	研究題目
岩佐グループ	岩佐 義宏	東京大学・大学院工学系研究科・教授	電界誘起キャリアドーピング
青木グループ	青木 秀夫	東京大学・大学院理学系研究科・教授	多体状態とそのエネルギーに関する予言的研究: 新奇超伝導状態の多体理論
秋光グループ	秋光 純	青山学院大学・理工学部・教授	共有結合性ネットワーク構造を持つ超伝導
加賀山グループ	加賀山 朋子	大阪大学・極限量子科学研究センター・准教授	超高圧下の超伝導
久保園グループ	久保園 芳博	岡山大学・大学院自然科学研究科・教授	分子性超伝導体の合成

3. 研究実施内容

(1)「岩佐」グループ

グループの研究項目である「電界誘起キャリアドーピング」、すなわち、電場制御による軽元素・分子系超伝導体の探索と、興味ある物質の物性解明を高効率に推進するために、本年度はその基盤となる装置を構築した。具体的には、物質探索用の電気化学デバイス技術と嫌気性超伝導物質の超伝導比熱測定システムである。並行して、対象となる物質の電界効果の研究も行った。

(1.1) 試料作製・物性測定系の整備

電界効果デバイス(従来型FETおよび電気二重層トランジスタ(EDLT))を ^3He 冷凍機や希釈冷凍機で測定できるシステムを構築し、物質探索を高効率で行うための準備が整った。

バルク試料の物性評価装置として、 ^4He および ^3He 冷凍機それぞれについて汎用物性測定装置で使用可能かつ嫌気性物質対応の比熱測定システムを立ち上げ(図1)、アルカリドープフラーレンや炭化水素超伝導体において超伝導比熱を観測した(結果は(1.3)で後述)。嫌気性超伝導物質の研究に極めて有用なシステムであることが実証され、且つ研究を大きく進展させると期待される。

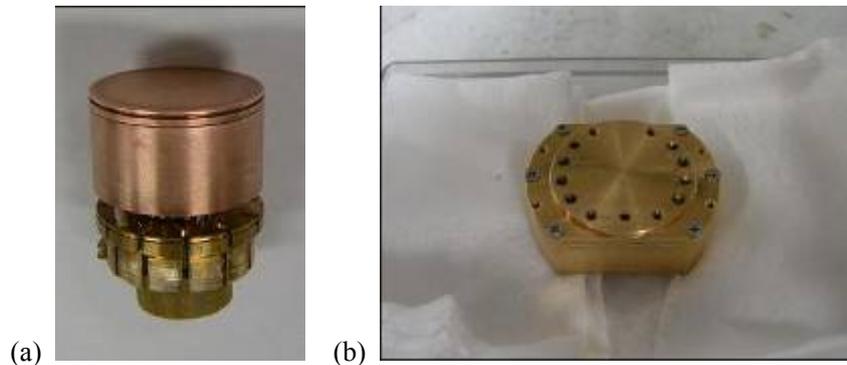


図1:(a) ^4He 冷凍機用および (b) ^3He 冷凍機用の嫌気性物質用比熱測定セル。

(1.2) 物質探索

新しい高分子材料 PBTBT の薄膜を用いた EDLT を作製し、高いトランジスタ特性が観測されたが、金属的伝導を実現するには至っておらず、更なる高品質薄膜の製造技術やデバイス作製技術の向上が望まれる。

さまざまな層状カルコゲナイド化合物、 WSe_2 , MoS_2 , SnS_2 などを用いたEDLTがトランジスタとして高効率に動作し、 WSe_2 , MoS_2 においては両極性伝導が [1]、 WSe_2 , MoS_2 , SnS_2 , 3層グラフェンではキャリアのスピンの依存伝導、すなわち、スピン-軌道相互作用に由来した弱局在/弱反局在が [2]、そして MoS_2 においては電界誘起超伝導が観測された。キャリア濃度に対してドーム型の超伝導転移温度が観測され、バンド絶縁体から強相関系に至るまで普遍的な現象であることが推測される。この成果をもとに、EDLTとバルク物性の研究を併せることで、電界誘起超伝導の性質を解明する。

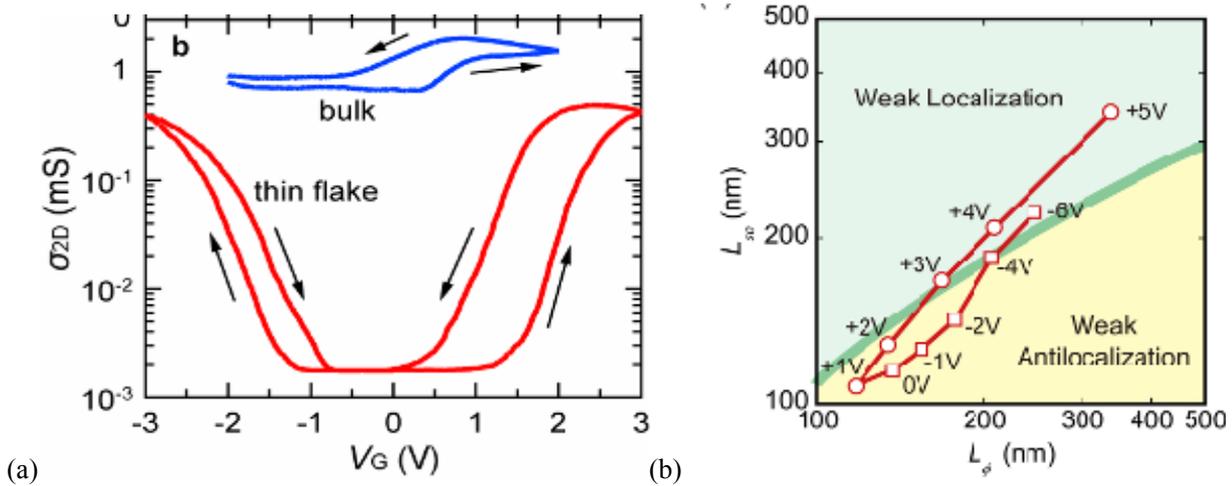


図 2:(a) MoS₂ EDLTにおける両極性伝導。(b) 3 層グラフェンにおける弱局在/反弱局在相図。

(1.3) 電子物性の解明

超伝導比熱測定システムを用いて、Na₂CsC₆₀, K₃C₆₀, Rb₃C₆₀, Cs_{3-x}Rb_xC₆₀にわたる一連のフラーレン超伝導体の超伝導比熱の観測に成功し、絶縁体近傍において特異な超伝導比熱の増大を観測した。アルカリドープフラーレンにおける特有の電子状態と密接に関連していると考えられる。この成果に基づいて、超伝導と絶縁体近傍の電子状態との相関関係を解明することができると考えられる。また、一連のフラーレン超伝導体の上部臨界磁場測定にも着手し、Cs₂RbC₆₀では高温超伝導体クラスの 80 Tにも上ることが判明した。

一方で、炭化水素超伝導体Ba_{1.5}Phenanthreneの超伝導比熱を観測し、バルク超伝導である証拠を炭化水素超伝導体において初めて得た。炭化水素超伝導体の研究を飛躍的に発展させる極めて重要な結果である。

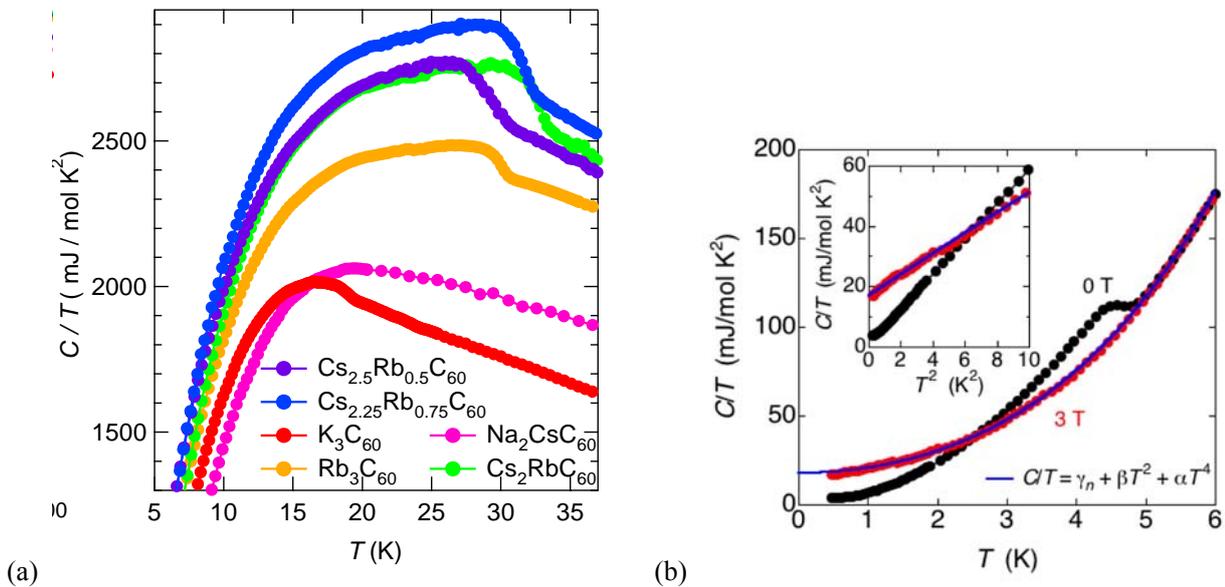


図 3:(a) アルカリドープフラーレン、および (b) Ba_{1.5}Phenanthreneの超伝導比熱。

(2)「青木」グループ

先ず、本グループの目的は、プロジェクトに対して理論的な貢献を行い、実験の WP に対して理論的なフィードバックも行う。最重要点としては、軽元素および分子性超伝導物質に対して、先ず、それらの結晶構造、電子構造の第一原理計算を行う。これは、軽元素超伝導機構の解明の出発点になるものである。本年度は、具体的に以下のような成果を得た：

(2.1) 分子性超伝導物質の結晶構造、電子構造の第一原理計算による解析

カリウムがドーピングされた芳香族ピセン K_x picene については、超伝導 ($T_c=7-20K$) が久保園らにより報告されている。しかし、実験的には超伝導の体積率が低いこともあり、超伝導相の実験的な構造解析が今のところ難しい。このため、本理論グループは、ドーピング・レベルを $x=1, 2, 3, 4$ という風に網羅して、これらの系に対して第一原理計算を行った[1]。計算では、結晶の構造最適化および電子状態を求めた。これから、(i) 化学的に期待される通り、 $x=2, 4$ に対しては絶縁体であり、 $x=1, 3$ に対しては金属である。(ii) それぞれの x の値に対して、安定構造は複数存在する場合がある。(iii) 特に、超伝導が発現すると報告されているピセン分子あたり K 原子 3 個のドーピング ($x=3$) では、格子定数と原子位置の最適化により、分子層内に 2 個と層間に 1 個が入る構造 (K_2K_1 picene) がひとつ (図の下半) と、層内に 3 個が入る構造 (K_3 picene) が 2 通り見つかり (図の上半)、近接したエネルギーをもつ。対応するフェルミ面 (図の各パネルの下段) は、構造に敏感であるが、いずれの場合も、異なる次元性をもつ複数のフェルミ面から成る。

また、それぞれのドーピング・レベルに対して、第一原理電子状態計算から求めた最局在ワニエ軌道を用いて、有効な強束縛モデルを構築した (downfolding 法)。これにより、主要なホッピングの経路とその強さが分かり、上記のフェルミ面の異方性も理解される。また、構造最適化で得られた原子座標は、Prassides グループにも送付し、実験との整合性を調べることを依頼した。

次に、やはり久保園らにより超伝導が発見された、 K をドーピングしたコロネンに対して同様な第一原理電子状態計算とモデル化を行った[2]。これにより、ピセンと異なる点として、(i) LUMO (最低非占有分子軌道) は縮退している、(ii) フェルミ面は、やはり異なる次元性をもつ複数のフェルミ面から成るが、分子形状の差を反映して、ピセンの場合より異方性が強い、ということが示された。

以上を基に、これらの分子性超伝導体の超伝導転移機構を解明するために、電子間相互作用の効果を取り入れるための計算に着手した。また、芳香族性 (aromaticity) とは何か、という考察から出発して、超伝導の期待される分子種の考察にも着手した。

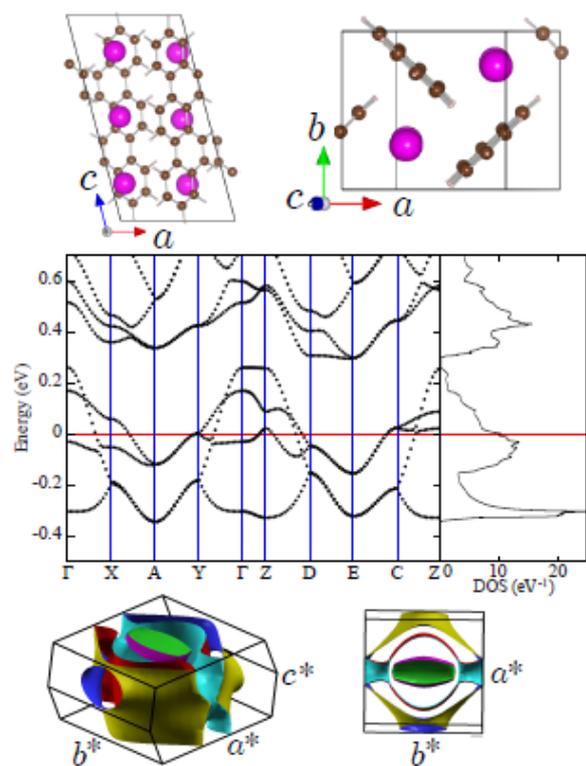
(2.2) 有機固体における加圧効果の理論

無機超伝導体 (高温超伝導の銅酸化物) の圧力効果の研究をヒントに、分子性固体において、加圧の効果を明らかにする研究にも着手した。

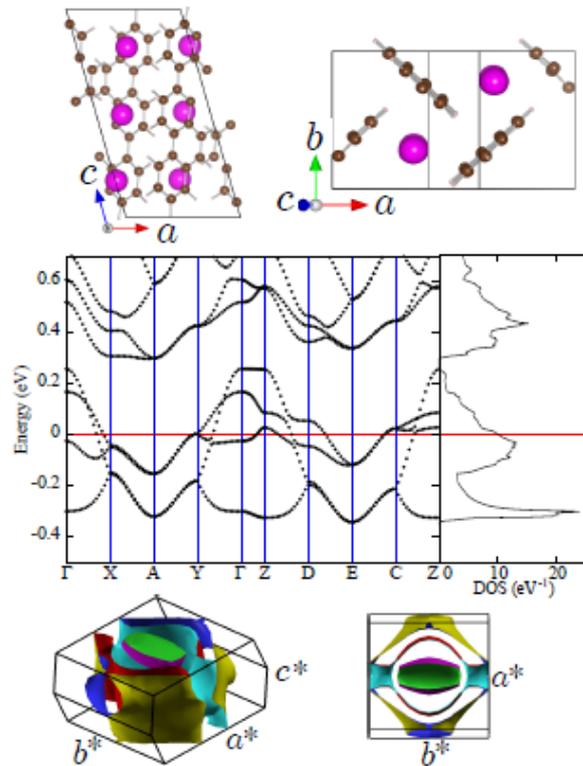
(2.3) 有機固体における非平衡現象

関連電子系における非平衡現象として、強い AC 外場をかけると電子に反転分布が生じ、実効的に電子間相互作用を斥力から引力に転換できる、という青木らの提案 (一般論) を、フラーレン固体などの有機系に適用する可能性を検討した。

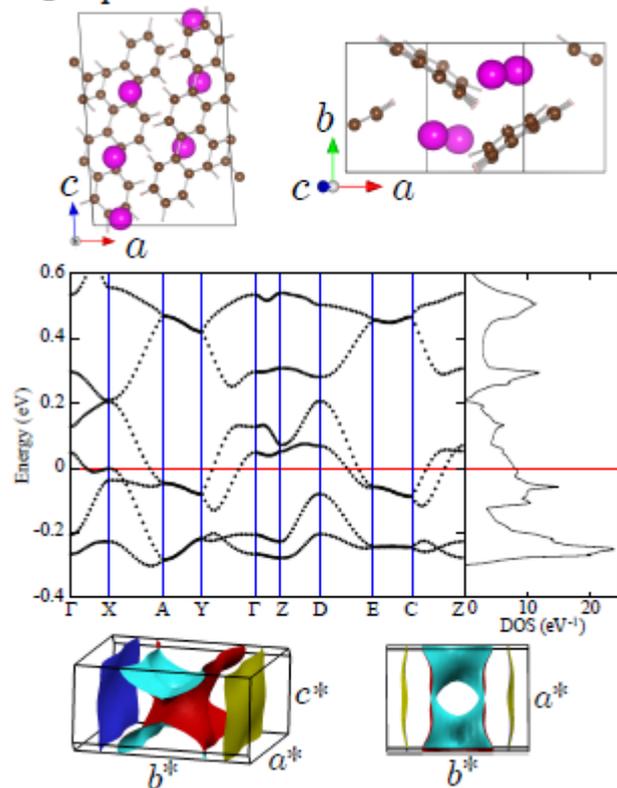
K₃picene (A)



K₃picene (B)



K₂K₁picene



(3)「秋光」グループ

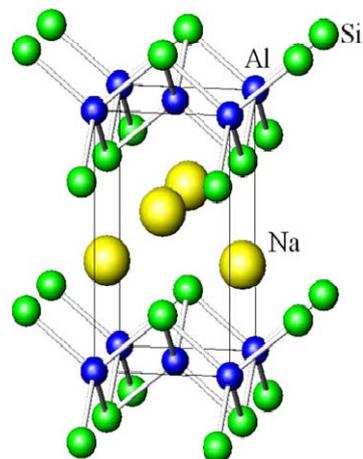
平成 23 年度に関して以下のことを行った。

(3.1) 超伝導物質の合成

①対称中心を持たない新超伝導物質探索

[I] 我々はこれまでに、対称中心を持たないBドーピングSiCやnon-stoichiometricなAlN_xを作製することによって、ワイドバンドギャップ半導体の超伝導化に成功している。これらの半導体へのキャリア注入量の制御を行い、より高いT_cを持つ超伝導体の発見を目指した。具体的にはMgB₂およびダイヤモンドのキャリア注入制御を行うため岩佐研究室と共同して電解効果トランジスタ技術を導入して研究を行っている。現在の所、T_cは上昇していないので引き続き実験を継続する。

[II] 我々はAnti-PbFCl-タイプの新しい超伝導体として、NaAlSi (T_c = 7K), KAlSi (T_c = 4.2K), KAlGe (T_c = 5K)を発見した。これらの結晶構造を第 1 図に示す。

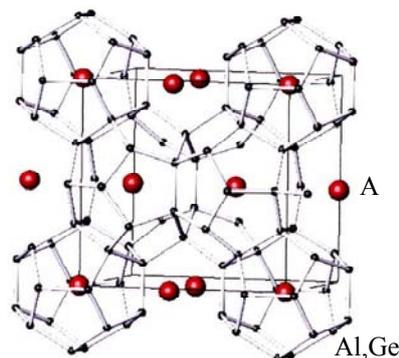


第 1 図: Anti-PbFCl-タイプ結晶構造

②クラスター構造を有する新超伝導物質探索

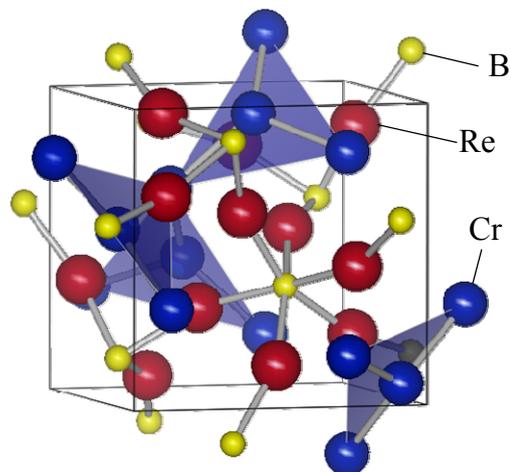
[I] clathrate型構造を対象とし、これまでに報告例のないMサイトへのアルカリ金属、アルカリ土類金属置換の実現や元素置換(キャリア注入)によるホウ素クラスター間の相互作用制御による超伝導化を目指した。我々はこのようなclathrate型構造の代表例としてA₈(Al,Ge)₄₆ (A=Rb T_c = 4.2K, A=Cs T_c = 6.5K)という新超伝導体を発見した。その構造を第 2 図に示す。

[II] これまでに、クラスター構造を有するβ-Mn型構造に着目した新物質開発において、Cr₂Re₃BというT_c ~ 5.3Kの新規超伝導相(第 3 図)を発見しており、その評価を進めるとともにより広範囲な新物質開発を行う。



第 2 図: A₈(Al,Ge)₄₆結晶構造

[III] 我々は種々のAlB₂タイプ(MgB₂もこれに属する)の超伝導体を発見しているが、さらに範囲を広げてAM(TM,Si)₂ (AM=Sr,Ba,TM=3*d*遷移金属)型の超伝導体を合成することに成功した[1,2]。その一覧表を示す(表1)。



第3図: Cr₂Re₃B結晶構造

表1: AM(TM,Si)₂ (AM=Sr,Ba,TM=3*d*遷移金属)型の超伝導体

	AM			TM		
	Ni	Ni	Pt	Cu	Ag	Au
Ca	CaNi ₂ Si ₂ 1.5	CaPt ₂ Si ₂ 1.5	CaPt ₂ Si ₂ -	CaCu ₂ Si ₂ 2.9	CaAg ₂ Si ₂ 0.5	CaAu ₂ Si ₂ -
Sr	Sr(Ni,Si) ₂ 2.8	SrPt ₂ Si ₂ 2.5	SrPt ₂ Si ₂ 3.1	SrCu ₂ Si ₂ 3.4	SrAg ₂ Si ₂ 3.5	SrAu ₂ Si ₂ 3.2
Ba	Ba(Ni,Si) ₂ unc-SC	BaPt ₂ Si ₂ 2.8	BaPt ₂ Si ₂ 2.6	BaCu ₂ Si ₂ 3.1	BaAg ₂ Si ₂ 3.2	Ba(Au,Si) ₂ 3.3

③ その他として

我々はより広い観点から新しいタイプの超伝導体の探索を行っている。その途中経過を以下に示す。近年、層状イリジウム酸化物において、スピン・軌道相互作用による合成全角運動量 $J_{\text{eff}} = 1/2$ のモット絶縁体状態(SOモット絶縁体)が注目を集めている。最近我々は、高圧合成法により、このシリーズにおける新物質Ba₂IrO₄の合成に成功した。Ba₂IrO₄は、K₂NiF₄型構造(空間群:I4/mmm, $a = 4.030(1) \text{ \AA}$ $c = 13.333(4) \text{ \AA}$)をとり、歪みのないIrO₂正方格子を有している。このため、他のスピン軌道相互作用に起因したモット絶縁体のように、Dzyaloshinsky-Moriya相互作用による弱強磁性を示さないことから、この新しいモット絶縁体における磁気基底状態の研究に適していると考えられる。

各種磁気測定より、240K以下で μSR 回転スペクトルを示すこと、同時に自発磁化を示さないことから、反強磁性長距離秩序を持つことが分かった。また、磁化率に明確なカスプが存在せず、高温(400K以上)から低温まで緩やかに減少するスピン成分が存在すること、 μSR の内部磁場から見積もられたイリジウムの磁気モーメントが、予想の1/3程度(0.34 $\mu\text{B}/\text{Ir}$)まで減少していることから、Ba₂IrO₄は、量子スピンゆらぎの影響が強く表れた擬2次元反強磁性体であることが判明した[3]。Ba₂IrO₄のこのような特徴は、スピン $S = 1/2$ 反強磁性モット絶縁体として知られている銅酸化物超伝導体の親物質、La₂CuO₄に見られる諸性質と酷似しており、今後、この系における新しい超伝導の発見が期待される。

(4)「加賀山」グループ

研究目的

一般的に単成分の分子性結晶は、価電子帯は完全に電子が充満し、伝導帯は完全に空となるため、半導体、又は絶縁体である。 π 電子を持つ芳香族化合物の圧力下での電気抵抗測定が行われ、pentacene で圧力誘起金属化[1]、分子外縁に重原子を持つ *p*-iodanil で圧力誘起超伝導が報告されている[2]。常圧でも Ni などの遷移金属を含む金属錯体において金属的導電性の報告がされた[3]。これら単成分の分子性結晶で高い導電性を示す物質は、金属錯体などの重元素を含む分子がほとんどであり、その数は少ない。比較的軽元素のみで構成され、重元素や遷移金属を含まない純有機物を対象として、超高压力の印可による超伝導の発現を探索した。

研究実施の方法

本年度は研究項目 4.1 の「軽元素単一分子結晶」について超高压下の超伝導探索に着手した。比較的軽元素のみで構成されている二成分(ドナーとアクセプター)が配列した電荷移動型有機分子導電体の代表的な構成分子である TTF と BEDT-TTF について、超高压力下での電気抵抗測定を行った。

実験方法

圧力発生装置には Diamond anvil cell を用い、粉末試料の 4 端子電気抵抗測定を行った。圧力媒体は用いていないが、試料が非常に柔らかいため、低压領域では静水圧性が保たれていると予想される。圧力は Diamond Raman 法[4]で決定した。

実験結果と考察

Fig. 1 に TTF と BEDT-TTF および TTF 誘導体ではないが芳香族炭化水素である coronene の室温での電気抵抗の圧力依存性を示す。coronene が圧力を加えても電気抵抗はほぼ一定であるのに対して、TTF は最初減少した後、上昇に転じ、再び減少するという振る舞いを示し、BEDT-TTF は単調に減少するというそれぞれ異なった挙動を示した。また BEDT-TTF においては、常圧と 190 GPa の電気抵抗を比べると 8 桁も小さくなっていることがわかる。概算すると、160 GPa 以上の圧力領域では、圧力誘起超伝導が報告されている *p*-iodanil の金属相における電気抵抗率よりも小さい値となっている。BEDT-TTF の電気抵抗の温度依存性は、180 GPa までの圧力範囲では半導体的であるが、活性化エネルギーを見積もると、バンドギャップが縮まり、金属化に近づいていることがわかる。また、190 GPa、2.5 K 以下において、超伝導転移と思われる電気抵抗の急激な減少を観測した。

超高压力下での分子性保持の可能性を検討するために、圧力下での X 線回折実験、回収試料の Raman 散乱測定、赤外吸収測定を行った。10 GPa まで BEDT-TTF は常圧と同じ結晶構造を保ち体積換算で 3 割弱縮みそれ以上の圧力下

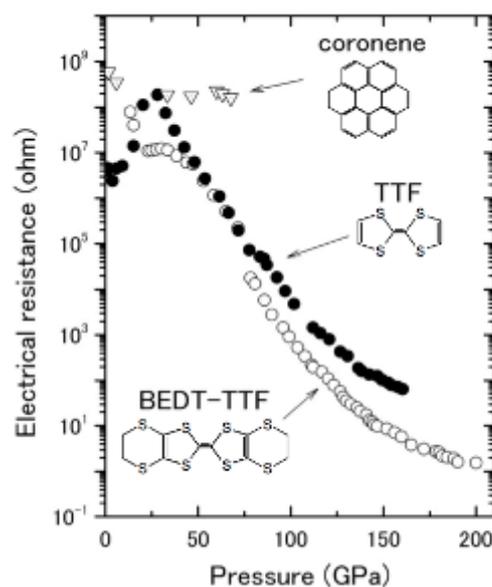


Fig. 1. Pressure dependence of resistance at room temperature in BEDT-TTF, TTF, and coronene.

で非晶質化することがわかった。超伝導が観測された圧力まで加圧し回収した試料は非晶質であり、BEDT-TTF 分子とは異なる状態と思われる状態であったが詳細はまだ不明である。

また、次年度以降に計画している研究項目 4.2 の「キャリアドープ系分子結晶」について圧力効果測定に供する物質系の選定のために他グループ、特に青山学院大グループ、岡山大グループと情報交換を行った。4.3 の「高圧力下の分子結晶の構造解析」についてはより発展した研究手段を構築する準備のために同様な研究手段をもつダーラム大グループと情報交換を行った。

参考文献

- [1] R. B. Aust et al., J. Chem. Phys. 41, 1856 (1964).
- [2] T. Yokota et al., Czech. J. Phys. 46, 817 (1996).
- [3] H. Tanaka et al., Science 291, 285 (2001).
- [4] Y. Akahama et al., J. Appl. Phys. 100, 3748 (2004).

(5)「久保園」グループ

(5.1) ピセン超伝導体の高純度試料作製・物性評価

(5.2) 多様な炭化水素超伝導体の合成と T_c 上昇への試み

(5.1)と(5.2)として記載した研究テーマについては、同時に研究を行ったので、両者をまとめて研究実施内容を記載する。(5.1)については、ピセンの超伝導体積分率の上昇と超伝導相の確定を行うこと、低温と高圧での構造を明らかにするために、SPring-8とESRFを使ってX線回折実験を23年度中に行うという研究目標に基づいて研究を行った。また、(5.2)については、これまでに発見したコロネンやペリレンなどのピセン以外への超伝導研究を進めること、中国の研究グループが発見したフェナントレンの超伝導転移について研究を進め、この性質を明らかにするとともに、さらに多様な超伝導体を見つけだすことを目的として研究を実施した。

第一に、ピセン系超伝導体の開発については、従来の K_3 picene, Rb_3 piceneならびに $Ca_{1.5}$ piceneの超伝導に加えて、SrならびにBaをピセンにドーピングした場合に超伝導転移を確認した。得られた超伝導転移については、 $Sr_{1.5}$ piceneに対して $T_c = 5$ K、 $Ba_{1.5}$ piceneに対して $T_c = 9$ Kであった。これらの超伝導フラクションは未だ1%以下と低いのが、作製された試料のほとんどは、磁化率がPauli的挙動から上記の T_c において急激に減少し超伝導転移を示した。得られた試料のうち $Ba_{1.5}$ piceneについては、SPring-8において粉末X線回折実験を行ったが、未だ構造を決定できる段階にまでは至っていない。ピセン系の超伝導に関しては、この6か月間、超伝導フラクションを上昇させる試みを図ってきた。従来、ピセンとアルカリ金属のアニーリングは、 250°C 以下の比較的低い温度（この温度では未だピセンは固体状態である）で行ってきた。一方、 300°C 以上にアニール温度を上昇させるとピセンは液体になって、アルカリ金属がピセン液体に溶け出す形で溶解していく。これによって、アルカリ金属とピセンの混合が進むものと考え、超伝導フラクションの上昇を試みたが、今のところ固体での反応と比べて有意な差を確認することはできていない。さらに、後述するアルカリ土類金属原子がドーピングされたフェナントレンの超伝導体を作る際に効率的と確認された「金属とペレットを形成させて反応を進める方法」をアルカリ金属とピセンにも適用したが、今のところアルカリ金属ドーピングピセンの超伝導フラクションを有意に上昇させることはできなかった。アルカリ土類金属原子をピセンにドーピングする場合には、ペレットを形成させる方法を使用しており、SrやBaをドーピングした場合に超伝導転移が観測されるが、ペレットを使わず直接反応させる方法との比較は行っていない。

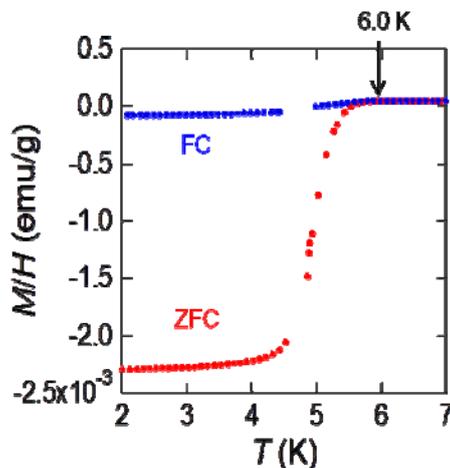


図1. $Sr_{1.5}$ phenanthreneの磁化率の温度依存性

最近、中国のXianhui Chenのグループはフェナントレン（ピセンと同じW型の分子構造でベンゼンリング数が2個少ない）にアルカリ金属原子あるいはアルカリ土類金属原子をドーピングすることによって超伝導転移が見られることを発見した。図1は、Sr原子をフェナントレン結晶にドーピングした $Sr_{1.5}$ phenanthreneの磁化率の温度依存性である。このデータは、Chenらによって作製された試料を使って本グループが磁化率を測定したものである。 $T_c = 6$ Kの超伝導体が形成されていることがわかる。この試料を使って計画通り、ヨーロッパ大型放射高施設ESRFのID09において高圧X線回折を、ID31において温度可変X線回折を測定した。ID31で得られたX線回

折パターンへのLeBailフィットによって求めた格子定数から、フェナントレンに比べてSr原子がフェナントレンにドーピングされると a 軸の拡張が見られており、Sr原子はピセンと同じように ab 面内に挿入されていることが示唆された。格子定数の温度変化からは、 a および b の温度の低下に伴う減少、 c のわずかな拡張、体積 V の減少が観測された。得られた結果は、LeBailフィットによって決定されたものであるため、今後詳細な検討が必要であるが、Sr原子の挿入位置等に関する示唆が得られており興味深い。また、磁化 M の印加磁場 H への依存性から、 $H_{c1} = 700$ Oe, $H_{c2} = 6000$ Oeと決定した。この試料は、XPSから明確にSrを含む試料であることが確認されている。また、X線回折測定後も超伝導フラクシオンは保持されており、アルゴンガス雰囲気下で超伝導が安定に存在できることを示唆している。なお、フェナントレン超伝導体は、「めのう乳ばち」で強くこすると、超伝導フラクシオンが低下するようである(試料自身も黒から白に変化する)。我々は、24年度においては、確実にピセン超伝導体とフェナントレン超伝導体を始めとする有機芳香族超伝導体の超伝導フラクシオンを増加させて、超伝導の物理的側面を詳細に調べることを目的としている。このため、通常の固相アニーリング合成の他に、アンモニアを使った低温合成のような多様な方法を試す予定である。なお、23年度は、有機芳香族系での電界効果によるキャリア蓄積と超伝導転移に向けたトランジスタ作製研究や、有機芳香族そのものの性質を調べる研究も進めてきた [1]。とくに、イオン液体を使った高濃度キャリア蓄積に関する研究を行い、高濃度キャリア蓄積による超伝導に向けての研究を積み重ねてきた [1]。

(5.3) グラファイト系超伝導体の合成と転移温度上昇への試み

グラファイトならびにグラフェンシート数層からなるグラフェンへのアルカリ金属・アルカリ土類金属原子のドーピングを通じた超伝導体開発を行う。23年度中に1層から10層程度のグラフェンの電気伝導、ホール抵抗、ESR測定を行えるように周辺装置の整備を進めるということを目指して研究を遂行した。この計画に先立って、アルカリ金属やアルカリ土類金属ドーピングとは異なる電界効果によって高濃度のキャリアを注入可能であるかを調べた。グラフェンの層数を1から10層まで変化させて、伝導特性からキャパシタンスを評価した。得られた結果を解析すると、量子キャパシタンスが1層から4層付近まではトータルのキャパシタンス(実験的に得られるキャパシタンス)を支配し、それより層数が増加すると幾何キャパシタンスが支配的になってきて、キャパシタンスが低下することがわかった。量子キャパシタンスは、グラフェンの状態密度に比例するので、層数が少ない領域では小さい値となる。すなわち、実験的には4層が最大のキャパシタンスとなる。2Vのゲート電圧を印加したときに、最大で0.003個/Cの電子あるいは正孔を蓄積できることがわかった。この値は、超伝導を引き起こせるキャリア濃度(M点までのキャリア蓄積が必要と理論的に予測されている)に比べると二桁小さく、電界効果で超伝導を実現することは困難であることが立証された。これより、当初の予定通りアルカリ金属やアルカリ土類金属の直接ドーピングによるキャリア蓄積を行うことが必要であることがわかった。また、グラフェンのエッジ状態を輸送特性から直接見ることも成功しており、グラフェンを舞台にした超伝導を始めとする新しい物理の研究展開にめどが立ってきた。24年度は、いよいよ超伝導転移に向けてのキャリア制御を本格化させる予定である。これらの研究は論文投稿準備中である。なお、 C_{60} を使った磁性材料に関する研究も行った。

4. 原著論文発表

(1)「岩佐」グループ

- * 1. Y. J. Zhang, J. T. Ye, Y. Matsuhashi, Y. Iwasa

“Ambipolar MoS₂ thin flake transistors”

Nano Lett. **12**, 1136-1140 (2012).

MoS₂を用いた電気二重層トランジスタにおいて、バルクではn型半導体であるが、超薄膜化することで両極性伝導が得られた。固体ゲートの10倍以上の高いキャリア蓄積が実現し、電界誘起の金属-絶縁体転移が観測された。今後の相制御やデバイス応用に発展すると期待される。

2. Z. Y. Chen, H. T. Yuan, Y. F. Zhang, K. Nomura, T. Gao, H. Shimotani, Z. F. Liu, Y. Iwasa

“Tunable Spin-Orbit Interaction in Trilayer Graphene Exemplified in Electric-Double-Layer Transistors”

Nano Lett., accepted.

3. H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa, Y. Tokura

“Emergent phenomena at oxide interfaces”

Nature Mater., **11**, 103-113 (2012) (DOI: 10.1038/NMAT3223).

(2)「青木」グループ

1. H. Sakakibara, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita and H. Aoki

“Origin of the material dependence of T_c in the single-layered cuprates”

Phys. Rev. B **85**, 064501 (2012).

2. Naoto Tsuji, Takashi Oka, Hideo Aoki and Philipp Werner

“Repulsion-to-attraction transition in correlated electron systems triggered by a mono-cycle pulse”

Phys. Rev. B, to be published (arXiv:1110.2925).

(3)「秋光」グループ

1. K. Inoue, K. Kawashima, T. Ishikawa, M. Fukuma, T. Okumura, T. Muranaka, J. Akimitsu

“Superconductivity in BaCu_xSi_{2-x} (0.2≤x≤0.6) with AlB₂-type structure”

Physics Proceedings, to be published.

2. M. Fukuma, K. Kawashima, J. Akimitsu, Superconducting-state in boro-silicides TM₅SiB₂ (TM = Mo, W),

Physics Proceedings, to be published

- * 3. Y. Togawa, T. Koyama, K. Takayanagi, S. Mori, Y. Kousaka, J. Akimitsu, S. Nishihara, K. Inoue, A. S. Ovchinnikov, J. Kishine

“Chiral Magnetic Soliton Lattice on a Chiral Helimagnet”

Phys. Rev. Lett. **108** (2012) 107202, in press.

カイラル結晶と呼ばれる結晶グループに属する磁性体“カイラル磁性結晶”において、“カイラル磁気秩序”と呼ばれる周期的な磁気構造が存在することをローレンツ顕微鏡法および小角電子線回折を用いることにより実証し、この磁気構造が磁場中で変化する様子を直接観察することに世界で初めて成功した。

(4)「加賀山」グループ

該当なし

(5)「久保園」グループ

- * 1. Nobuyuki Kawai, Ritsuko Eguchi, Hidenori Goto, Kouki Akaike, Yumiko Kaji, Takashi Kambe, Akihiko Fujiwara, and Yoshihiro Kubozono

“Characteristics of single crystal field-effect transistors with a new type of aromatic hydrocarbon, picene”

J. Phys. Chem. C. 2012, 116 (14), pp 7983–7988

本論文は、ピセン超伝導を電界効果キャリアドーピングで実現するために必要な「グレインバウンダリー」や「欠陥」の少ない単結晶を使った初めてのトランジスタ動作の報告である。トランジスタ構造での高濃度キャリアドーピングに向けた予備的な実験についても報告している。

5. 受賞等

第3回低温センター研究交流会(東京大学) ベスト・ポスター・アワード, 張奕勁, 3.5 (2012)

以上