

[研究]

有機系超電導材料の探索物性評価

Organic/Molecular Superconductors and Related Materials

徳 本 圓 木 下 信 盛 田 中 康 資 木 下 タツエ
M. TOKUMOTO N. KINOSHITA Y. TANAKA T. KINOSHITA

Organic superconductors composed of BEDT-TTF molecules and related non-superconducting materials were studied through the observation of magnetic quantum oscillations under high magnetic fields at low temperatures. The Fermi surface and magnetic phase diagram as well as the effect of hydrostatic and uniaxial pressure were studied through US-Japan international collaboration with Boston University and National Research Institute of Metals. Systematic study on the C_{60} based alkali-metal binary superconductors was made using new doping method utilizing the thermal decomposition of alkali-azides.

§ 1 はじめに(有機系超電導材料の探索物性評価) (平成3年度～平成6年度)

有機系の超電導材料の探索及びその機構解明を通じて高温超電導材料研究の進展に資することを目的として、下記の研究を遂行した。BEDT-TTF系有機超電導体とその関連物質については、日米科学技術協力協定にもとづくポストン大や金材研との共同研究により、極低温強磁場下における磁気的量子振動の観測に成功し、フェルミ面や低温電子状態とその圧力依存性を明らかにした。 C_{60} 系超電導体に関しては、アジ化物を用いた新しいドーピング法により、 C_{60} 系超電導体の合成条件の系統的探索と物性評価を行った。

§ 2 有機超電導体 $-(BEDT-TTF)_2X$ の同位体効果

$-(BEDT-TTF)_2Cu(SCN)_2$ ($T_c = 10.4K$)と $-(BEDT-TTF)_2Cu[N(CN)_2]Br$ ($T_c = 11.6K$)では、重水素置換体による超電導転移の同位体効果の符号が異なる。(図1) $-(BEDT-TTF)_2Cu[N(CN)_2]Br$ およびその重水素置換体の赤外スペクトルを測定し、 $-(BEDT-TTF)_2Cu(SCN)_2$ の場合と比較した結果、分子内振動のうち伝導電子と強く結合したC=C伸縮モードの周波数に両者の違いに対応する同位体シフトを観測した。(図2) $1200 \sim 1300cm^{-1}$ 付近に観測される最も顕著なピークは、分子内振動のなかでも伝導電子と強く結合している全対称C=C伸縮モードによる吸収

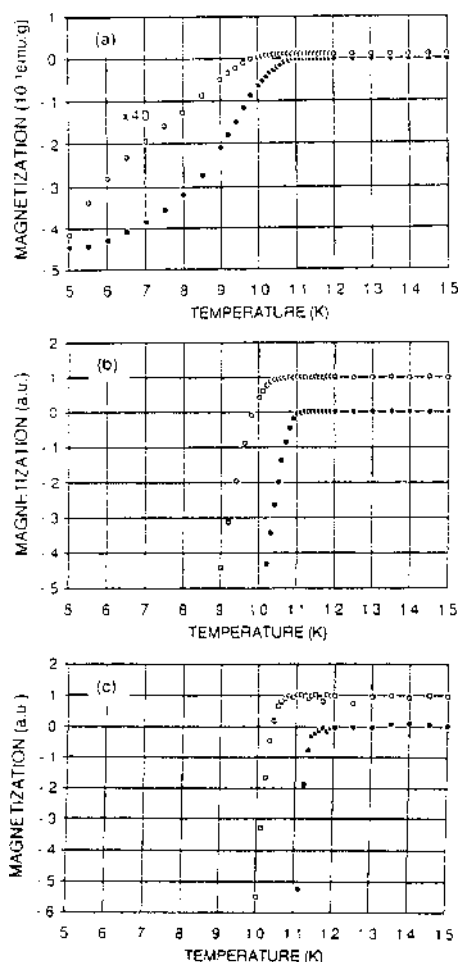


図1 $-(BEDT-TTF)_2Cu[N(CN)_2]Br$ ()とその重水素置換体 ()の超電導転移

KEY WORDS : Organic Superconductor Fullerene, C_{60} , Halogen, Alkali Metal, Doping

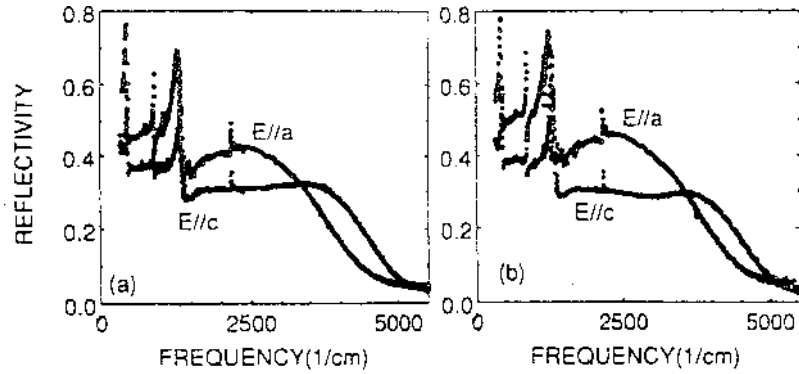


図2 $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ (b) とその重水素置換体 (a) の偏光反射スペクトル

であり、超電導に寄与している可能性が高い。

§ 3 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{MHg}(\text{SCN})_4$ における磁性と超電導の競合

$(\text{BEDT-TTF})_2\text{MHg}(\text{SCN})_4$ はアニオン層における金属イオン(M)の異なる3種類(M=K, NH_4 , Rb)の同様な有機金属があり、その中でM= NH_4 の場合だけが超電導を示すことが知られている。我々はこれらの有機金属の低温電子状態を電子スピン共鳴(ESR)で調べた結果、M=K, Rbにおいて超電導の出現を阻む磁氣的秩序相の存在を見出した。M=K, Rbの場合には10K付近において、ESRのg値とESR強度の温度依存性に異常が現われる。(図3) M=Rbの電気抵抗の温度依存性には零磁場で10K付近に小さな異常が見られ、 $H=5\text{T}$ の磁場を伝導面に垂直に印加すると低温で抵抗が増大する絶縁体的な温度依存性を示す(図4)。この振る舞いは、既に報告されているM=Kの場合によく似ている。一方、M= NH_4 の電気抵抗の温度依存性はそのような異常を示すことなく、2K付近で超電導に転移する。

§ 4 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{MHg}(\text{SCN})_4$ の低温電子状態

$(\text{BEDT-TTF})_2\text{MHg}(\text{SCN})_4$ の強磁場下極低温における磁気抵抗効果や磁氣的量子振動現象とその圧力依存性を測定し、低温電子状態に関する下記の知見を得た。

- M=Rbの塩において、シュブニコフ・ドハース効果及びドハース・ファンアルフェン効果の観測に世界で初めて成功し、フェルミ面に関する知見を得た(図5)。
- M=Rbの塩において、30T付近でM=Kの場合と同様な磁場誘起相転移を観測し、温度-磁場相図を解明した。
- M=Kの塩において、二次元伝導面に垂直な方向に磁場を加えた場合に観測される異常な巨大磁気抵抗効果が圧力により容易に消失することを見出した(図6)。

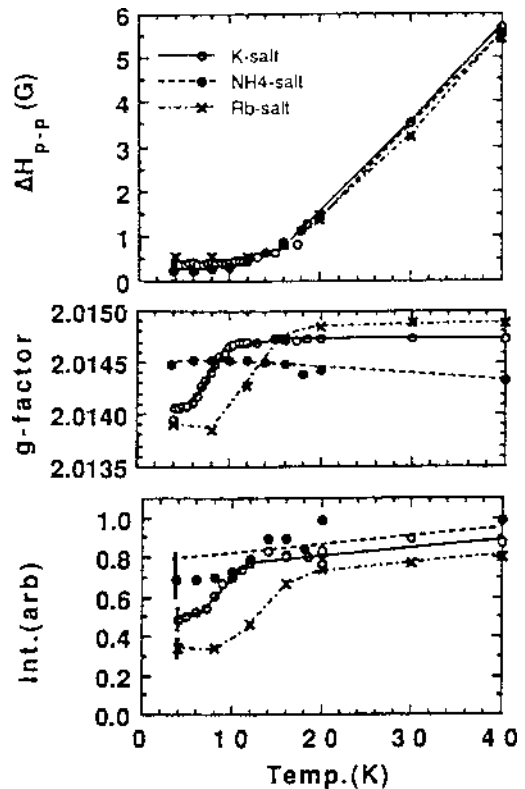


図3 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{MHg}(\text{SCN})_4$ (M = K, NH_4 , Rb) のESR線幅、g値及び強度の温度依存性。

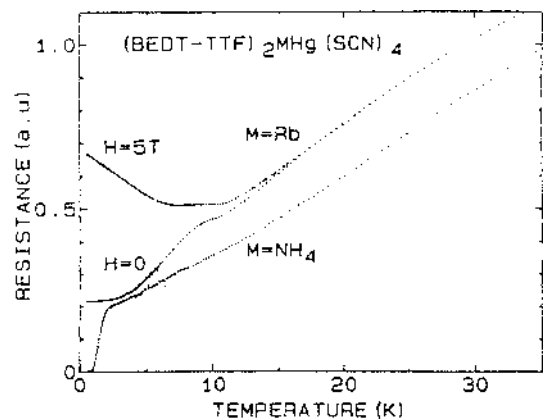


図4 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{MHg}(\text{SCN})_4$ (M = Rb, NH_4) の電気抵抗の温度依存性。

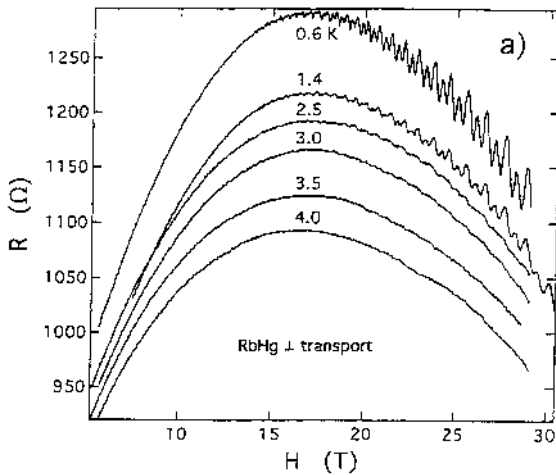


図5 (BEDT-TTF)₂RbHg(SCN)₄の強磁場磁気抵抗効果(磁場の印加方向は二次元電導面に垂直)。この物質のシュブニコフ・ドハース振動の観測に世界で初めて成功した。

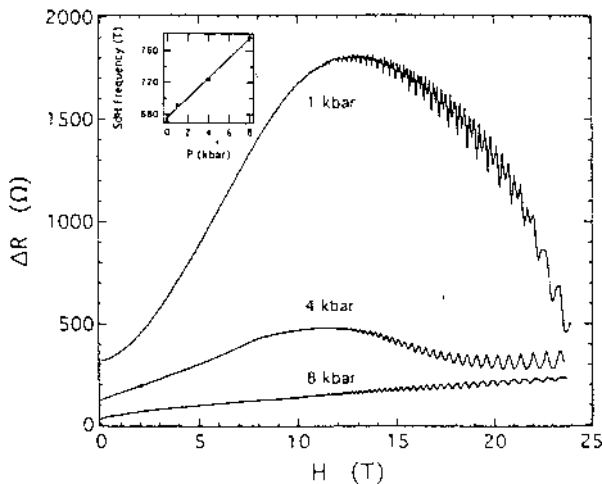


図6 (BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄の磁気抵抗効果の圧力依存性。挿入図はシュブニコフ・ドハース振動の周波数の圧力依存性。

- (d) $M=\text{NH}_4$ の塩において、圧力により超電導転移温度が急速に低下すると共に、二次元的なフェルミ面の断面積が格子定数の圧力依存性では説明出来ない程大きな増大を示すことを見出した。
- (e) 新たに $M=\text{Tl}$ の結晶成長を試み、 $M=\text{K}, \text{Rb}$ と類似な特性を示す同様な構造の結晶を育成することに成功した。 $M=\text{Tl}, \text{K}$ の有機金属において、極低温で一次元的なフェルミ面のネスティングによるフェルミ面の再構成を示唆する新しい実験結果(極めて遅い量子振動)の観測に成功した。(ボストン大, MIT, 金材研と共同研究)

§ 5 C₆₀ のハロゲン・ドーピング

C₆₀系新規超電導体の探索を目的として、臭素や沃素等のハロゲン元素によるC₆₀のドーピングを行ない、電子状態の変化をしらべた。ESRのg値の測定によりハロゲン・

ドーピングによるラジカル・カチオンの生成を確認した。この結果は一般に難しいと考えられているC₆₀とハロゲン元素との電荷移動錯体の生成が可能であることを示唆している。未ドーピングのC₆₀はスピンを持たないので、ESR信号の観測はC₆₀のドーピング過程を極めて高感度に検出することができる。臭素(Br₂)や沃素(I₂)は室温ではC₆₀と反応しないが、試料アニール温度が200℃を越えたらジカル・カチオンの生成による顕著なESR信号が観測され初めた。図7は200℃で11時間アニールしたC₆₀Br_xのESRスペクトルと線幅、g値及び吸収強度の温度依存性を示す。

ハロゲン(I₂Br)をドーピングしたC₆₀において、30K以下で磁化の顕著な増大が現われ、磁化の温度依存性は零磁場冷却と磁場中冷却で明瞭な違いを示す。さらに30K以下ではヒステリシスを伴う強磁性的な磁化曲線が観測された。またこのような強磁性的な磁気特性を示す試料の結晶構造を粉末X線回折を用いて調べた結果、体心立方構造(BCC)よりもさらにC₆₀間に隙間の大きい六方晶系(hexagonal)を持つことが明らかになった。(金材研/帝京大と共同研究) ヨウ素をドーピングする新しい方法により、60K付近で磁気的な相転移を示す試料を再現性良く作製することができた。2種類の結晶構造(fccとhexagonal)を示すX線回折パターンが得られた。(図8)磁化率の温度依存性を測定した結果、60K付近に磁気的な相転移が観測された。(図9) sample 2とsample 4は異なる(それぞれfccとhexagonal)結晶構造を示し、組成(C₆₀I_x)はx=0.25とx=1.3にそれぞれ相当する。

上記ヨウ素ドーピングC₆₀からドーパント(ヨウ素)を除去したところ、その試料が、もとの出発物質であるC₆₀とは異なり、むしろ世の中でC₆₀"ポリマー"と呼ばれている物質に共通な性質を示すことが判明した。即ち有機溶媒に溶けない、X線回折ピークがブロードになり、C₆₀間の距離が短い、高温でもとのC₆₀(モノマー)に戻る、などである。更に、このC₆₀"ポリマー"にアルカリ金属(K)をドーピングすることにより、超電導転移を観測した。最適なドーピングを施したC₆₀"ポリマー"試料では、T_cはモノマー(K₃C₆₀)の場合より若干低い、体積分率が50%を超えるバルク超電導である。

§ 6 C₆₀ のアルカリ・アルカリ土類金属ドーピング

C₆₀系超電導体における超電導の出現機構を解明するために、K, Rb, Cs等のアルカリ金属をドーピングした試料のESRを測定し、ドーパントを変えた場合の電子状態の違いを調べた。その結果K, RbだけでなくCsをドーピングしたC₆₀においても超電導が実現可能であることを見出した。

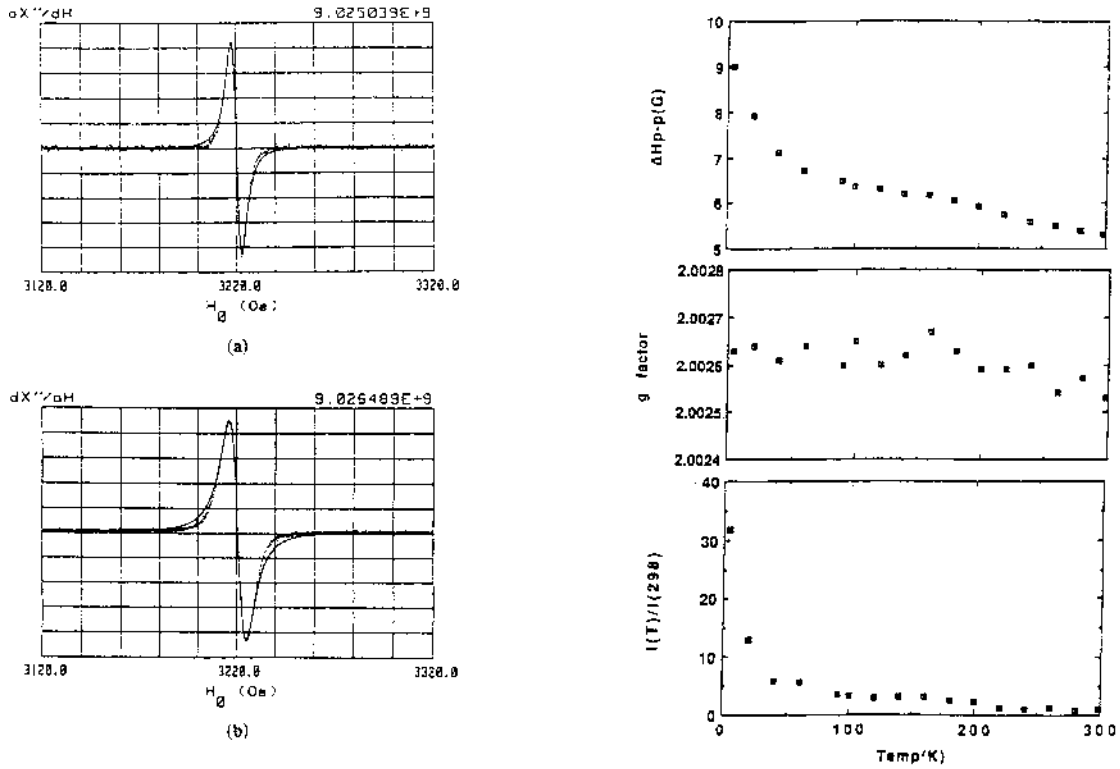


図7 C₆₀Br_xの室温 (a) と5K (b) におけるESRスペクトル (実線はローレンツ型微吸収曲線) と線幅, g値及び吸収強度の温度依存性。

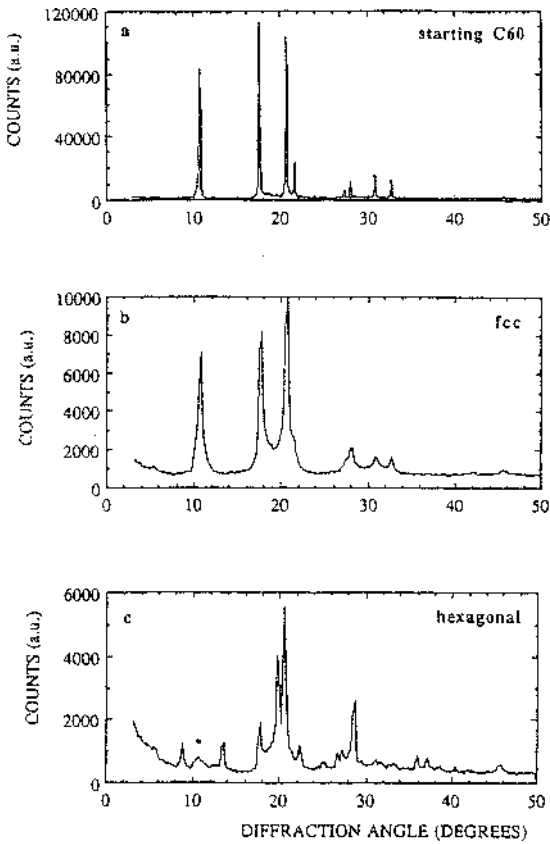


図8 ヨウ素ドーピングによる粉末X線回折パターンの変化。(a) C₆₀ (b) fcc C₆₀I_x (c) hexagonal C₆₀I_x

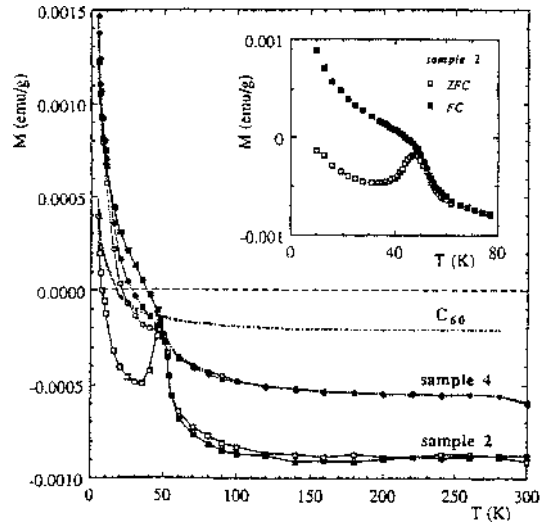


図9 ヨウ素をドーピングしたC₆₀の磁化率の温度依存性。(/ : sample 2, fcc C₆₀I_x (x=0.25); / : sample 4, hexagonal C₆₀I_x (x=1.3))

CsをドーピングしたC₆₀は従来超電導にならないと考えられていたが、我々はマイクロ波の低磁場吸収信号の測定とSQUIDによる磁化測定により部分的ではあるがT_c = 28Kの超電導状態の出現を確認した(図10)。Cs_xC₆₀の反磁性磁化率は28K以下で観測されるが、その大きさから見積った超電導体積分率は他のアルカリ金属をドーピングした試料と比較してほぼ一桁小さい。図11はCs_xC₆₀の室温及び低温におけるESRスペクトルを示す。ハロゲンをドーピングした

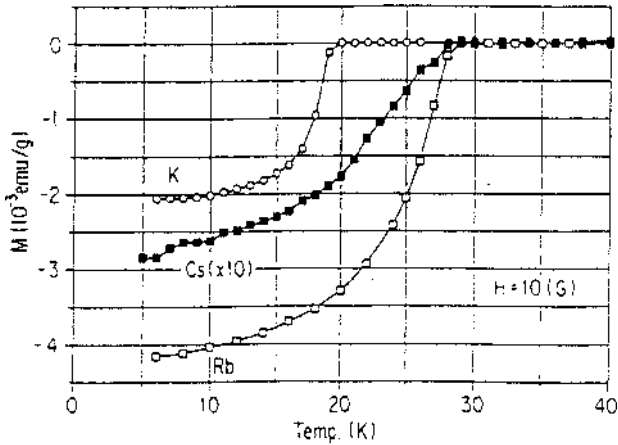


図10 Csをドーブした試料(C₆₀)の超電導転移(K, Rbの場合との比較)

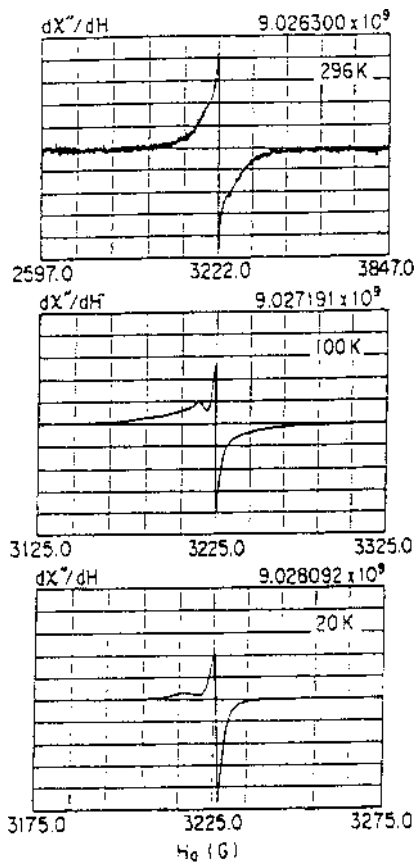


図11 Csをドーブした試料(C₆₀)の室温と低温におけるESRスペクトル

場合と異なり明らかに2つ以上の線幅とg値の異なるESR吸収信号が観測された。

6.1 アルカリドーブC₆₀の2つの金属スピン状態

アルカリ金属をドーブしたC₆₀の金属相(A₃C₆₀)のESR信号の解析に基づき、A₃C₆₀の金属相に超電導を示すものと示さないものの2種類の電子状態が存在する可能性がある。アルカリ金属をドーブしたC₆₀のESR吸収スペクトル

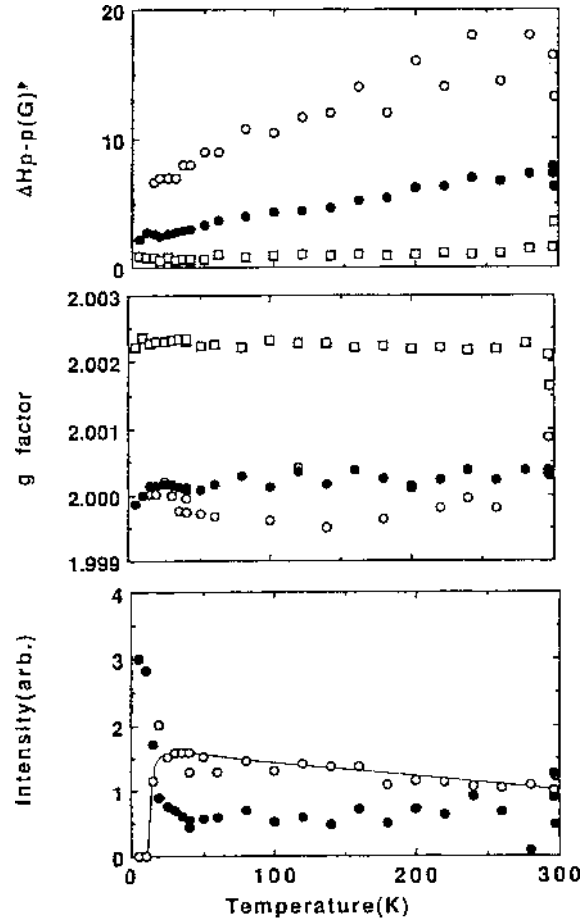


図12 KをドーブしたC₆₀のESR吸収線の3本の成分の線幅, g値および吸収強度の温度依存性

は、ローレンツ型の線形を仮定したシミュレーション計算に基づき、3本のESR吸収線の成分から成りたっている。図12はKをドーブしたC₆₀のESR吸収線の線幅, g値および吸収強度の温度依存性を示す。図中 ΔH_{p-p} はESR吸収線を3本の吸収成分に分離した各成分に対応する。最も線幅の小さい ΔH_{p-p} はg値も自由電子に近く欠陥あるいは不純物に由来する信号であると考えられる。比較的線幅の広い ΔH_{p-p} とはg値も温度によらずほぼ2.000付近で、線幅は温度が低くなるにつれて狭くなり、吸収強度(スピン帯磁率)は超電導転移温度(T_c=20K)以上で殆ど温度によらない金属的なふるまいを示す。20K以下の吸収強度は ΔH_{p-p} が温度降下とともに減少し消滅するのに対し、 ΔH_{p-p} の吸収強度は20K以下で急激な増加を示し、両者は全く異なる。RbをドーブしたC₆₀や2種類のアルカリ金属をドーブしたC₆₀(Cs_{3-x}K_xC₆₀とCs_{3-x}Rb_xC₆₀)のESRでも同様な振る舞いが観測された。

これらの結果はアルカリ金属をドーブしたC₆₀(A₃C₆₀)の金属相に超電導を示すものと示さないものの2種類の電子状態の存在を示唆しており興味深い。

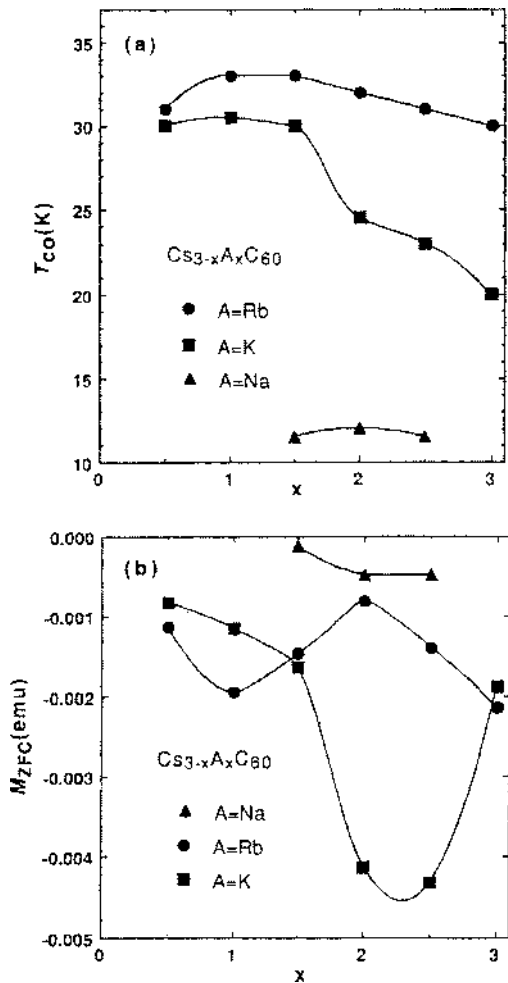


図13 $Cs_{3-x}A_xC_{60}$ (A=Rb, K, Na) の (a) 超電導転移開始温度 (T_c) と (b) 零磁場冷却条件における反磁性磁化率 (M_{zFC}) の組成依存性

6.2 C_{60} の新しいドーピング法 アルカリ金属合金二元系への適用

アルカリ金属(A)のアジ化物(AN_3)の熱分解反応 ($2AN_3 \rightarrow 2A + 3N_2$) を利用した, C_{60} の新しいドーピング法をアルカリ金属の二元合金に適用し, Cs-Rb, Cs-K, Cs-Na系の C_{60} 化合物を作製した。

$Cs_{3-x}A_xC_{60}$ (A=Rb, K, Na) の三つの場合について, 図13に超電導転移開始温度(T_c)と零磁場冷却条件における反磁性磁化率 (M_{zFC}) の組成(x)依存性を示す。図から超電導特性の組成依存性は組み合わせたアルカリ金属のイオン半径の差に大きく依存し, 三つの場合にそれぞれ全く異なる振る舞いを示すことが分かった。即ちイオン半径の差が小さいCs-Rb系では T_c はxとともに連続的に変化し, Rb-K系と同様に均一な固溶体を形成していることを示唆している。それに対し, 比較的イオン半径の差が大きいCs-K系では $x=1, 2, 3$ に相当する3種類の相($Cs_2K_1C_{60}$, $Cs_1K_2C_{60}$, K_3C_{60})が安定となり, 中間の組成では2相が相分離して共存していることを示すような振る舞いが観測された。さら

にイオン半径の差が大きいCs-Na系においては $x=2$ の単一相($Cs_1Na_2C_{60}$)しか安定に存在しえないことを示唆している結果を得た。 $Cs_{3-x}Rb_xC_{60}$ では $x=1.5 \sim 3.0$ の範囲で T_c は組成に比例して変化し, T_c と格子定数の間の一般則に乗るが, それより Cs_3C_{60} に近い組成では直線からはずれて低い値を示し始める。このことは $Cs_2Rb_1C_{60}$ や Cs_3C_{60} では何らかの原因で T_c が本来の値(それぞれ34Kと36K)から押し下げられていることを示唆しており, 興味深い。

従来のアルカリ金属を直接ドーピングする方法では超電導体積分率の高い試料を得るには一週間以上の長時間のアニールが必要とされていたが, アジ化物を用いる新しい方法では熱分解後アニールなしで高い超電導体積分率を示す試料を作製することが可能になった。とくに CsK_2C_{60} の組成の場合, アニールなしで90%近い超電導体積分率を示す高品質試料の作製に成功した。

6.3 C_{60} の新しいドーピング法 - アルカリ-アルカリ土類混合系への適用 -

アジ化物(窒素化合物)の熱分解を利用するドーピング法をアルカリ金属以外のドーパント(アルカリ土類金属元素及びそれらの混合物)に適用した。アルカリ金属(A)と C_{60} の化合物としては, 3:1の組成(A_3C_{60})が C_{60} の最低空軌道(LUMO)から成る伝導帯が半分詰まった金属状態に相当し超電導を示すことが知られている。アルカリ土類金属は+2価の電子状態をとり, アルカリ土類と C_{60} が6:1の化合物が超電導を示すことが報告されている。この場合 C_{60} の分子軌道だけを考えるとバンドが全部詰まった絶縁体が予想されるが, アルカリ土類金属のd軌道の混成により金属状態が可能になると考えられている。またアルカリ金属(+1価)とアルカリ土類(+2価)を混合することにより, C_{60} の価数, 従って伝導帯の充填率(キャリアー濃度)制御の可能性も期待できる。アルカリ土類としては, Ca, Sr, Baを試み, Caについてはこの方法では超電導を示す試料を作製するに至らなかったが, SrとBaについては Sr_xC_{60} ($x=6$)と Ba_xC_{60} ($x=6$)に相当する試料を作製し, それぞれ $T_c=4K$ と $7.5K$ で超電導転移を確認した。またSrとBaを1:1の割合で混合した試料($Ba_xSr_yC_{60}$ ($x=3, y=3$))の T_c はBaのみの場合と殆ど変わらなかった。

アルカリ金属とアルカリ土類の混合ドーパント系に関しては, $K_xBa_yC_{60}$ ($x=2.7, y=0.3$)と $Ba_xCs_yC_{60}$ ($x=2, y=1$)に相当する試料でそれぞれ $T_c=19K$ と $21K$ の超電導転移を観測した。前者($K_{2.7}Ba_{0.3}C_{60}$)は K_3C_{60} のキャリアー濃度を約1割増加させることに相当し, わずかながらそれに伴う T_c の低下が認められた。後者($Ba_2Cs_1C_{60}$)は $7K$ と $21K$ 付近に超電導転移らしい磁化の温度依存性が観測された。前者($7K$)は Ba_6C_{60} によるものかも知れないが, 後者($21K$)は

Cs_3C_{60} の T_c とは異なるので新しい組成の超電導体の可能性を示唆するものと考えられる。

以上見てきたように、 C_{60} 系超電導体に関しては、まずハロゲンによる電荷移動反応を観測し、ついでハロゲンドープ C_{60} が強磁性的特性を示すことを見いだした。また、 $Cs-C_{60}$ が $T_c \sim 30K$ の超電導を示すことを見いだした。さらに、アルカリドープ C_{60} のにおいて2種類の金属相の存在を示唆する興味深い結果を得た。 C_{60} 系およびBEDT-TTF系超電導体における同位体効果に関して、分子内振動の同位体置換効果を理論的に検討し明らかにした。BEDT-TTF系超電導体やその関連物質に関しては、 $(BEDT-TTF)_2MHg(SCN)_4$ ($M=K, Rb, NH_4, TI$) における磁性と超電導の競合関係を明らかにした。また、磁気的量子振動や角度依存磁気抵抗振動の観測に成功し、フェルミ面など低温電子状態とその圧力依存性に関する多くの新しい知見を得、世界的に高い評価を受けている。

(1999. 2.15 受付)

発表論文・特許リスト

- 1) N. Kinoshita, Y. Tanaka, M. Tokumoto and S. Matsumiya: ESR Study of Halogen-Doped C_{60} , *J. Phys. Soc. Jpn.*, 60, 4032 (1991).
- 2) N. Kinoshita, M. Tokumoto, Y. Tanaka and S. Matsumiya: Superconductivity and Electron Spin Resonance in Cs-Doped C_{60} , *Solid State Commun.*, 83, 883 (1992).
- 3) N. Kinoshita, Y. Tanaka, M. Tokumoto and S. Matsumiya: Relation between the Superconductivity and Electron Spin Resonance in Doped C_{60} , *Int. J. Mod. Phys.* 6, 4025 (1992).
- 4) M. Tokumoto, Y. Tanaka, N. Kinoshita, T. Kinoshita and H. Ihara: Characterization of Superconducting Alkali and Alkaline-Earth Fullerenes Prepared by Thermal Decomposition of Azides, *J. Phys. Chem. Solids*, 54, 1667. (1993).
- 5) N. Kinoshita, Y. Tanaka, T. Kinoshita and M. Tokumoto: ESR Study on Doped C_{60} , *Solid State Commun.*, 89, 219 (1994).
- 6) N. Kinoshita, Y. Tanaka, T. Kinoshita, S. Ishibashi, M. Tokumoto and H. Ihara: Metallic spin states of alkali-metal-doped C_{60} , *Physica C*, 235-240, 765 (1994)
- 7) Y. Tanaka, M. Tokumoto and Y. Sugawara: Isotope Effect on Intramolecular Vibration of C_{60} , *Fullerene Science and Technology*, 3, 179 (1995).
- 8) M. Tokumoto, N. Kinoshita, Y. Tanaka, S. Ishibashi, H. Ihara, H. Sekine, H. Maeda: Structure and Magnetic Properties of Halogen-doped C_{60} , *Synthetic Metals* 70, 1387 (1995).
- 9) L.S. Grigoryan and M. Tokumoto: New Iodine Containing Polymers of C_{60} : Synthesis, Characterization and Magnetic Properties, *Solid State Commun.* 96, 523 (1995).
- 10) M. Tokumoto, N. Kinoshita, Y. Tanaka and H. Anzai: Isotope Effect in the Organic Superconductor $(BEDT-TTF)_2Cu[N(CN)_2]Br$, *J. Phys. Soc. Jpn.* 60, 1426 (1991).
- 11) N. Kinoshita, M. Tokumoto and H. Anzai: Electron Spin Resonance and Electric Resistance Anomaly of $(BEDT-TTF)_2RbHg(SCN)_4$, *J. Phys. Soc. Jpn.* 60, 2131 (1991).
- 12) Y. Tanaka, N. Kinoshita, M. Tokumoto and H. Anzai: Isotope Effect in the Organic Superconductor $(BEDT-TTF)_2Cu[N(CN)_2]Br$, *Physica C* 185-189, 2663 (1991).
- 13) N. Kinoshita, M. Tokumoto, Y. Tanaka and H. Anzai: Competition between Superconductivity and Magnetic Ground State in $(BEDT-TTF)_2MHg(SCN)_4$, *Physica C* 185-189, 2677 (1991).
- 14) J.S. Brooks, C.C. Agosta, S.J. Klepper, M. Tokumoto, N. Kinoshita, H. Anzai, S. Uji, H. Aoki, A.S. Perel, G.J. Athas and D.A. Howe: Novel Interplay of Fermi-Surface Behavior and Magnetism in a Low-Dimensional Organic Conductor, *Phys. Rev. Letters*, 69, 156 (1992).
- 15) M. Tokumoto, A.G. Swanson, J.S. Brooks, C.C. Agosta, S.T. Hannahs, N. Kinoshita, H. Anzai, M. Tamura, H. Tajima, H. Kuroda, A. Ugawa and K. Yakushi: Magnetic Quantum Oscillation in Low-Dimensional Organic Conductors $(BEDT-TTF)_2X$, *Physica B* 184, 508 (1993).
- 16) C.E. Campos, J.G.A. Dubois, J.W. Gerritsen, T.T. Tibbitts, J.S. Brooks, H. van Kempen, M. Tokumoto, N. Kinoshita and Y. Tanaka: Anion or Cation Molecular Layers: Two Distinct Surfaces in Scanning Tunneling Microscopy Images from the Organic Salt $(ET)_2KHg(SCN)_4$, *Phys. Rev. Letters*, 71, 1720 (1993)
- 17) J.G.A. Dubois, J.W. Gerritsen, H. van Kempen, G.E. Campos, T.T. Tibbitts, J.S. Brooks, M. Tokumoto, N. Kinoshita and Y. Tanaka: Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy Study of the Organic Salt $(ET)_2KHg(SCN)_4$, *J. Vac. Sci. Technol.* B12, 1988 (1994).
- 18) S. Uji, H. Aoki, M. Tokumoto, T. Kinoshita, N.

Kinoshita, Y. Tanaka and H. Anzai: Fermi-Surface Nesting in the Organic Conductor $(\text{BEDT-TTF})_2\text{TIHg}(\text{SCN})_4$, *Phys. Rev. B* 49, 732 (1994).

- 19) G.J. Athas, J.S. Brooks, S. Valfells, S.J. Klepper, M. Tokumoto, N. Kinoshita, T. Kinoshita and Y. Tanaka: Evidence for density-wave domain structure in a mixed-band low-dimensional organic conductor, *Phys. Rev. B* 50, 17713 (1994).
- 20) X. Chen, J.S. Brooks, S.J. Klepper, S. Valfells, G.J. Athas, M. Tokumoto, N. Kinoshita, Y. Tanaka, H. Anzai: Pressure effects on the low temperature state of the $a\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{MHg}(\text{SCN})_4$ organic conductor family, *Synthetic Metals* 70, 837 (1995).