

## 【助成 39-25】

### 「冷却速度を変えるだけで超伝導体にも絶縁体にもなる物質—何が超伝導に必要なのか、実験からの機構解明」

代表研究者 愛媛大学大学院理工学研究科 教授 内藤 俊雄

#### 〔研究の概要〕

30年ほど前にアメリカのグループが発表した $\kappa$ - $\text{ET}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{I}$  という有機超伝導体がある。ところがこの物質は有機物の中では最高の転移温度(約 10 K)を示すという報告と、絶縁体であり超伝導体ではないという報告が混在し、その真偽や原因も含め、長い間謎のまま放置されていた。本申請者はこのような特質はどちらもこの物質の本質であり、何らかの違いによって電気特性が全く変わってしまっているのだろうと推測した。仮にそうだとすると、その違いを明らかにすれば高い温度で超伝導になるための重要な条件が分かると考え、上記の物質の単結晶を合成し、その構造と電気特性を単結晶ごとに測定して、相違点を詳細に比較した。その結果、電気伝導を担っている ET 分子の末端の構造にごくわずかな違いが見つかり、それをもとに一見互いに矛盾する色々な電気特性データを説明できた。つまり、超伝導になるための重要な構造上の条件が見つかった。

#### 〔研究経過および成果〕

現代社会は、地球規模でエネルギーと環境という難しい問題に直面している。その解決に科学技術、特に材料科学の果たすべき役割は大きな比重を占めている。中でも特に期待の大きい物質群に、「超伝導体」と呼ばれる材料がある。超伝導体は、ある温度(転移温度)以下に冷やすと、エネルギー(電力)のロスや発熱をせず、電気を運べるようになる。その他にも、超伝導体が実用化されれば、様々な夢のハイテク技術が実現する。しかし現状では、超伝導体の数はごく限られている。更に、その物質も我々が普段生活している温度では超伝導を示さず、マイナス 270°C = 3 ケルビン(3 K)付近まで冷やす必要がある物質も珍しくない。従って超伝導体を実用化するためには、何よりも高い転移温度を持つ新しい物質を開発することが急務である。しかしそのための方向性は分かっておらず、試行錯誤や勘に頼った物質開発が過去

100 年間に渡り行われてきた。この 100 年間で最高記録の転移温度は室温(300 ケルビン)の約半分(150 ケルビン付近)まで来たが、このままのペースでは室温に到達するのにもう 100 年かかる計算になる。本研究プロジェクトではそうした状況を打開すべく、どういった特徴を持つ物質が高い温度で超伝導になるのかを明らかにすることを目的とした。その為を選んだ試料(研究対象)は、同一の物質でありながら、結晶ごとに違う電気特性を示し、測定の方法によっても超伝導体になったり、絶縁体になったりするという不思議な物質 $\kappa$ - $\text{ET}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{I}$  である。これは30年ほど前にアメリカの研究グループによって”有機高温超伝導体”の一つとして報告され、大変注目された。しかしその後の世界各国での追試により報告通りの超伝導を示さず、単に報告に誤りがあるか、再現性のない研究成果だと思われ、長い間放置されてきた。本申請者はこの違い(電気特性の多面性)はこの物質の本質

であり、この原因や機構を明らかにすれば、”高温超伝導体”を得るための重要な知見が得られると考え、本申請の研究提案に至った。

実際の研究は、試料( $\kappa$ -ET<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]I の単結晶)の合成、X線構造解析と電気抵抗測定を繰り返し、得られた結果(結晶構造と電気特性)を詳細に比較した。その結果、それまで電気伝導には一切関与していないと思われていた ET 分子末端のアルキル基と呼ばれる部分の構造が、超伝導になる場合とならない場合とで異なることが分かった(図 1)。この部分は小さなエネルギーで柔軟にその構造を変えるため、単結晶を合成する際の条件の違いや、電気特性を測定する際の冷却速度など微妙な条件の違いによっても当該部分の構造が変化することがあり得る。その為、各研究グループでこれらの条件を完全に統一することができず、実験結果が異なると解釈される。

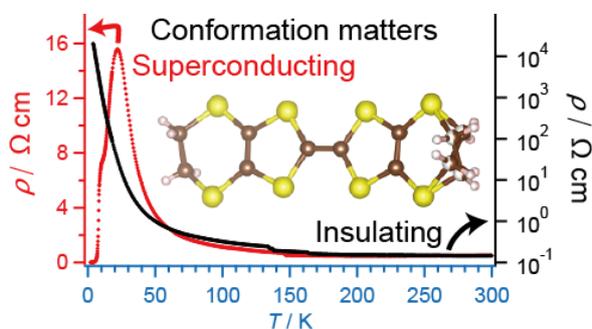


図 1. 物質を構成する分子の電気の通り道ではない部分の形状の違い(挿入図の分子の右端に 2通りの形状を重ねて示す)で、超伝導体(電気を世の中で最も良く流す物質; 図中の赤いグラフ)にも絶縁体(電気を殆ど流さない物質; 図中の黒いグラフ)にもなり得る物質(発表論文1から引用)。グラフの左端(10 K 付近)で赤い方だけが突然電気抵抗がゼロに向かって落ちている(超伝導転移)。一方、黒い方は同じぐらいの温度で  $10^4 \Omega \text{ cm}$  程度の非常に高い電気抵

抗を示し、その差は 5 桁(10 万倍)以上である。

今回見出された事実は、単に物質の部分構造が超伝導の出現に意外な大きな影響を及ぼしていたということに留まらない。これまでに提唱されていた有機超伝導体の一般的相図では考慮されていなかった要素が、実際には根本的に重要であることを示した。更に他にも重要な意義がある。分子の振動など一般に格子振動と呼ばれる現象が、有機物を始めとする各種超伝導体に共通して、超伝導を引き起こす原動力となっていることがこれまでの多くの研究の蓄積から示されている。一方、今回の ET 分子末端の構造の変化も、元はと言えばこの部分の分子振動に起因している。だとすれば、物質内で電気の通り道に含まれていようがまいが、分子の一部分の振動を制御することによって、超伝導を引き起こせる可能性を示した。例えば当該の分子振動と同じ振動数を持つ光(赤外線など)を当てて共鳴を起こし、目的の振動を強制的に活発にすれば、温度に関係なく超伝導が起こるのであるだろうか? もしこうしたことが可能になれば、室温で超伝導を実現できる見込みは充分出てくる。本研究の成果を受けて、次なる研究課題として是非追及してみたいテーマである。

[発表論文]

1. "Organic charge transfer complex at the boundary between superconductors and insulators: critical role of a marginal part of conduction pathways." T. Naito, H. Takeda, Y. Matsuzawa, M. Kurihara, A. Yamada, Y. Nakamura and T. Yamamoto. *Mater. Adv.* **3**, 1506-1511(2022). DOI: 10.1039/D1MA00933H. 【注目論文として、裏表紙に挿絵としても掲載】