

有機伝導体 Li p-terphenyl の作製 Crystal growth of an organic conductor Li p-terphenyl

○島野航¹, 曾根希萌², 石渡聖矢², 下村大河², 武田康平², 渡辺忠孝³, 高野良紀³, 高瀬浩一³
*W. Shimano¹, K. Sone², S. Ishiwata², T. Shimomura², K. Takeda², T. Watanabe³, Y. Takano³, K. Takase³

Abstract: In this March, a new organic superconductor K_x -p-terphenyl with $T_c = 123$ K has been reported. Li doped p-terphenyl is also expected to show superconductivity. In this study, we have tried making a new superconductor Li-p-terphenyl.

・はじめに

2017 年 3 月 20 日に Wang らの報告によって p-terphenyl に K を 1: 3 の mol 比でドーピングすることで 123 K の条件下において超伝導的振る舞いを示す報告がされた [1]. 報告された資料では磁化測定による試料の評価がなされていたが, X 線回折測定による構造評価, 電気抵抗測定による超伝導的な転移も確認されていない. また, その後の報告もされておらず懐疑的であった. **Figure 1, Figure 2** に p-terphenyl, 及び K p-terphenyl の磁化率の温度依存性を示す [1].

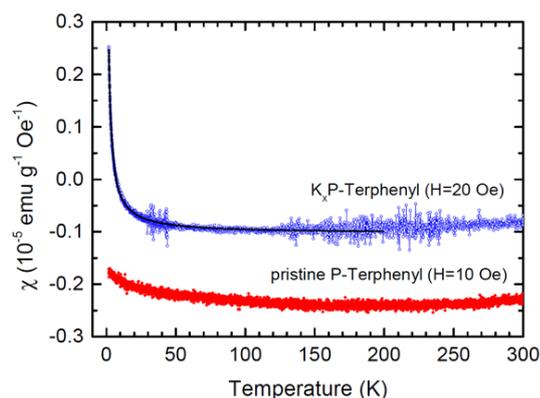


Figure 1. Temperature dependence of the dc magnetic susceptibility for pristine p-terphenyl and non-superconducting potassium-doped p-terphenyl

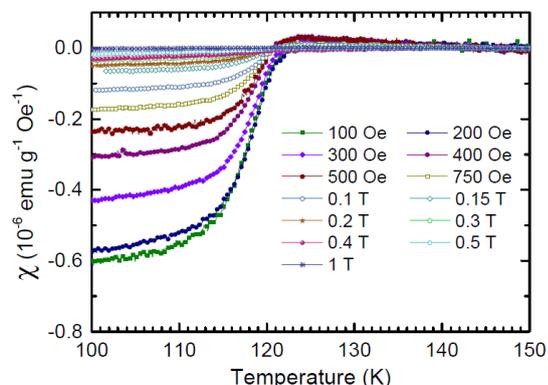


Figure 2. Temperature dependence of the dc magnetic susceptibility for potassium-doped p-terphenyl.

p-terphenyl は反磁性を示し, K_x p-terphenyl は常磁性を示す (**Figure 1**). 一方で同様に K をドーピングした p-terphenyl において超伝導的振る舞いを示した例も報告されている (**Figure 2**).

その報告が事実であれば新たな高温超電導物質が発見されることになり大変興味深い.

本研究では, カリウムと同じ 1 価の Li をドーピングした p-terphenyl でも超伝導が発現すると期待されるので, この試料の合成条件を探索することを目的とする.

作製する試料に使われている p-terphenyl はパラ配位に C-C 単結合で結合した 3 つのフェニル環を有する C と H からなる単斜晶系の有機化合物である. 類似した構造に o-terphenyl, m-terphenyl が存在する (**Figure 3**).

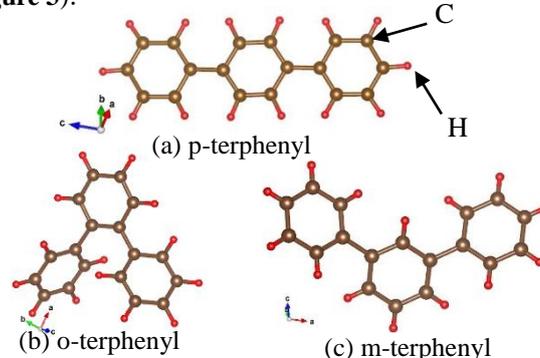


Figure 3. Crystal structure of Terphenyl

・実験方法

原材料には純度 99.0% の p-terphenyl 及び純度 99.2% の Li を用いた. p-terphenyl と Li は Ar 雰囲気中で計量を行った. その後, 試料の漏れをなくするために, 溶接した Ta 管に入れ, 石英管内に真空封入した. 焼成条件が不明の為, 色々な条件での焼成を試みた.

得られた試料の構造評価には, CuK α 線 ($\lambda = 1.5418$ Å) による粉末 X 線回折法を用いた. 大気中の反応を防ぐため, Ar ガスで満たされた密閉容器に試料を入れ測定を行なう.

・実験結果

実際に行った焼成条件を **Table 1** に示す。

Table 1. Growth condition

Sample	temperature [°C]	Time [h]
#1	170	24
#2	260	24
#3	260	24
#4	260	24
#5	260	168
#6	300	24
#7	350	24
#8	400	24
#9	450	24
#10	500	24

Sample 毎における実験方法の推移と焼成の結果を以下に示す。

Sample 1 においては Li と p-terphenyl が石英管に封入したままの状態に残っており、試料が反応していなかった。

Sample 2 の条件で石英管に試料を直接封入し、焼成した際に Li と石英管が反応し割れてしまったため、Sample 3 以降は Ta 管の中に試料を入れて測定を行った。

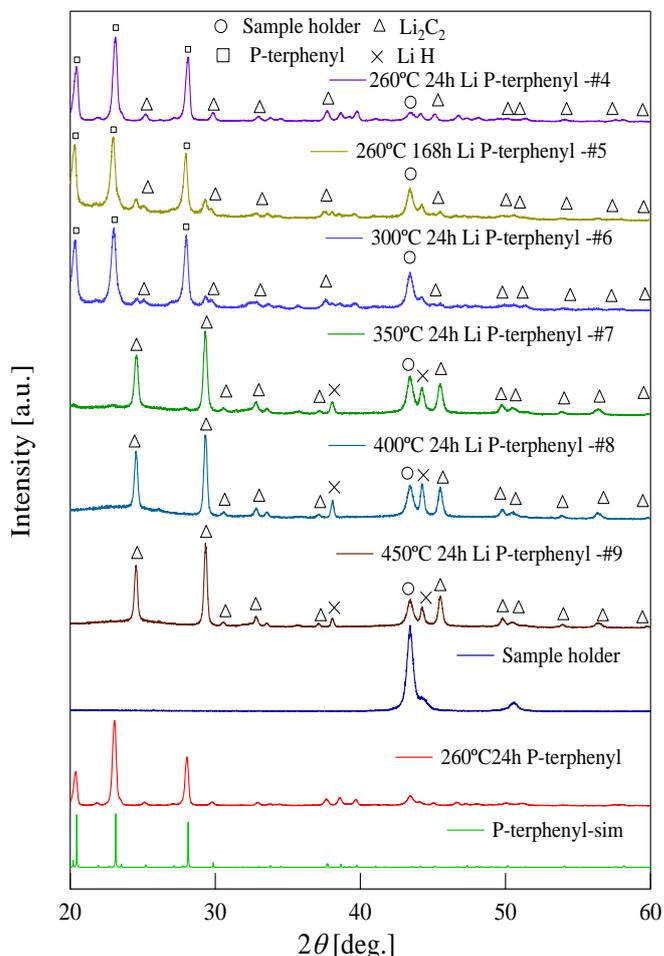
Sample 3 の条件で Ta 管の中に試料を入れて焼成を行った結果、液化した p-terphenyl が Ta 管から漏れ出していたため、Sample 4 以降は Ta 管を溶接して試料作成を行った。

Sample 4, Sample 5, Sample 6 においては試料の色が茶色になっていたが、参考にした文献では試料の色が黒く変化すると明記されていた。そのため Sample 5 は焼成時間、Sample 6 では焼成温度を増加させて焼成を行った結果、試料が黒色となった。

Sample 10 においては焼成中に Li と Ta 管が反応し、Ta 管が割れた。さらに漏れた Li と石英管が反応し、石英管が割れてしまったため試料作製が行えなかった。

次に、マイスナー効果が現れているか確かめるため、Sample 5, Sample 8 を Ar 雰囲気中で液体窒素で冷やし、試料がネオジウム磁石の上に浮遊するかどうかを調べ、超伝導が生じているかを評価した。しかし、どちらの試料も浮遊は観測されず、超伝導特性は示さなかった。

粉末 X 線回折においては Sample 4 から Sample 9 までの結果を **Figure 4** に示す。

**Figure 4.** Powder XRD patterns of Li p-terphenyl and p-terphenyl

Sample 4, 5, 6 では p-terphenyl のピークが強く見られた他、微小ながら Li_2C_2 のピークがみられた。

Sample 7, 8, 9 では p-terphenyl の結晶構造が壊れたため、p-terphenyl のピークが見られなくなったが、 Li_2C_2 のピークが大きく見られ LiH のピークが現れた。

今後は試料の X 線回折を行い結晶構造を測定するとともに磁化を測定し、Li p-terphenyl の焼成条件を確立する。

・参考文献

[1] Wang, Ren-Shu, *et al.* "Superconductivity above 120 kelvin in a chain link molecule." *arXiv preprint arXiv:1703.06641* (2017).