

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：学術創成研究  
 研究期間：2004～2008 年  
 課題番号：16GS0219  
 研究課題名（和文） 電子機能物質における自己組織化の解明と応用  
 研究課題名（英文） Research on Self-organization for Advanced Materials with Novel Electronic Functions  
 研究代表者  
 加藤 礼三（KATO REIZO）  
 独立行政法人理化学研究所・加藤分子物性研究室・主任研究員  
 研究者番号：80169531

研究成果の概要：従来、分子性固体、遷移金属酸化物、ナノ炭素材料（フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェン等）等の分野で個別的に展開されてきた「電子機能物質」研究を「自己組織化」の概念によって総合化・融合化し、高度な機能と新奇物性の分野横断的探索をとおりして物質の分類にとらわれない革新的・学際的な電子機能研究を行った。

## 交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2004年度	94,800,000	28,440,000	123,240,000
2005年度	103,100,000	30,930,000	134,030,000
2006年度	93,700,000	28,110,000	121,810,000
2007年度	73,100,000	21,930,000	95,030,000
2008年度	69,400,000	20,820,000	90,220,000
総計	434,100,000	1,30,230,000	564,330,000

## 研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：強相関電子系、フラストレーション、ディラックフェルミオン系、超分子、超伝導、光電子分光

## 1. 研究開始当初の背景

電子機能開拓のフロンティアは、お互いに強い相互作用をおよぼし合っている電子の集合体が見出す複雑で多様な物性へと急速に転換している。このような電子系では、電子の「自己組織化」が起こり、他の電子相との競合・共存が高度な機能と新奇物性をもたらす。さらに、「自己組織化」電子の物性発現の舞台である原子・分子配列の制御においても、自己組織化の概念が重要な役割を果たす。これらには有機物、無機物といった化学的分類によらない普遍的な現象であり統一的なアプローチが可能である、という認識に基づいて電子物性開発を開始した。

## 2. 研究の目的

日本が国際的な優位性を確保する、1)分子性導体、2)遷移金属酸化物、3)ナノ炭素材料、4)光電子分光、5)物性理論の分野の研究者が結集し、従来の枠組みにとらわれない異分野融合的な物質科学研究を強力に推進する。

## 3. 研究の方法

「機能・物性開拓」担当と「電子状態解析」担当とから構成される研究組織のもとで、以下の項目を遂行する。

1)「自己組織化」分子の設計と制御による電子機能開発、2)遷移金属酸化物における「自

己組織化」電子の直接観察と電子機能開発、3) ナノ炭素材料・有機薄片結晶を用いた伝導機能開発、4) 光電子分光による「自己組織化」電子の観察、5) 電子の「自己組織化」の理論的解析。

特に、低次元空間に閉じ込められたり、三角格子のようにフラストレーション効果で自己組織化が阻害される幾何学的条件下に置かれた時、電子が強い相関効果や量子効果と相まって示す複雑で多様な振る舞いに注目する。



#### 4. 研究成果

##### (1) スピン液体の発見

フラストレーションを有する磁性体における基底状態は、物性物理学の未解決の問題として長い間研究され続けている。特に、P. W. Andersonによって提案されたスピン液体状態が存在するか否かが重要な焦点となっていたが、分子性固体および遷移金属酸化物に由来する、次元性の異なる2つのスピン液体、 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ と $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ を発見し、この問題解決に大きな進展をもたらした(図1)。

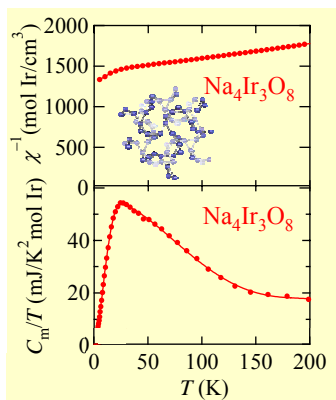


図1 スピン液体 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ の磁化率と比熱

##### (2) 2次元VB(一重項スピン対)固体と超伝導の発見

一連の、2次元三角格子構造をもつ $S=1/2$ スピン系分子性導体 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 塩の探索の結果、 $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ のモット絶縁相におい

て、一重項スピン対(VB)が格子上に自己組織化してVB固体を形成することによってフラストレーションを解消する現象を発見した。さらに、この状態に圧力を加えると超伝導を示すことを明らかにした。高温超伝導体を含め、反強磁性絶縁相に隣接する従来の超伝導体に対し、VB固体相に隣接する超伝導体は、世界で初めての例であり、超伝導メカニズムの観点からも、その学術的インパクトは極めて大きい。

##### (3) ゼロギャップ伝導体結晶と光誘起巨大電流応答の発見

2次元層状構造をもつ分子性導体  $-\text{ET}_2\text{I}_3$  は、135 Kで電子が自己組織化する電荷秩序状態を示す。この電荷秩序を圧力によって抑えると、グラフェンと同様に、運動量空間で伝導帯と価電子帯とが点で接しているゼロギャップ伝導体になることを実験的に証明した。結晶の状態でゼロギャップ伝導体となる物質は、これが最初である。また、電荷秩序状態にレーザーパルス光を照射すると、自己組織化した電子が融解して7桁以上の抵抗変化を伴う巨大電流応答をもつ新たな金属状態が出現し、電場を印加している限り永続的に保持される現象を有機物質では世界で初めて観測した(図2)。その学術的、産業的インパクトは極めて大きい。

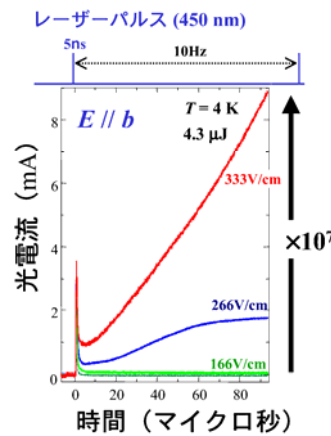


図2  $-\text{ET}_2\text{I}_3$ の光誘起絶縁体 - 金属転移

##### (4) 超分子ナノワイヤーの開発に成功

伝導性の有機分子と絶縁性有機分子とが自己組織的に集合して結晶化するという性質を活用して、結晶性2芯ナノワイヤー、および被覆の絶縁性を向上させたナノワイヤーの開発に成功した。これは、ワイヤー間の短絡を防ぎ、またワイヤーの規則配列を可能にするものであり、3次元分子記憶媒体の配線等への道を開くと期待できる。

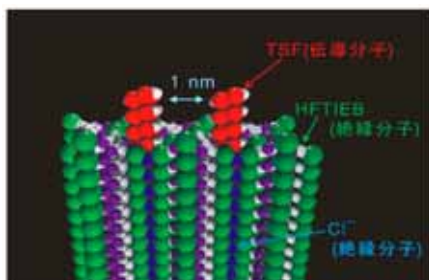


図3 絶縁被覆超分子ナノワイヤー

(5) 最高の電界効果移動度を持つ有機モットFETの開発に成功

強相関電子系に属する分子性導体の単結晶薄膜を、アルコール中でシリコン基板に載せて引き上げるという手法で、電界効果トランジスタ(FET)を作製し、これまで知られていた有機モットFETの電界効果移動度の最高値  $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  をはるかにしのぐ、 $94 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を記録した。この値は、一般的なシリコンFETの10分の1程度の値にまで迫ったことになり、学術的、産業的インパクトは極めて大きい。



図4 有機モットFET

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計10件)

Y. Kawasugi, H. M. Yamamoto, M. Hosoda, N. Tajima, T. Fukunaga, K. Tsukagoshi, and R. Kato, "Strain-induced superconductor/insulator transition and field effect in a thin single crystal of molecular conductor", *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 243508/1-3 (2008). [査読有]

T. Hikiyama, L. Kecke, T. Momoi, and A. Furusaki, "Vector chiral and multipolar orders in the spin-1/2 frustrated ferromagnetic chain in magnetic field", *Phys. Rev. B* **78**, 144404/1-19 (2008). [査読有]

H. M. Yamamoto, Y. Kosaka, R. Maeda, J. Yamaura, A. Nakao, T. Nakamura, and R. Kato, "Supramolecular Insulating Networks Sheathing Conducting Nanowires Based on

Organic Radical Cations", *ACS Nano.*, **2**, 143-155 (2008). [査読有]

T. Yamamoto, H. M. Yamamoto, R. Kato, M. Uruichi, K. Yakushi, H. Akutsu, A. Sato-Akutsu, A. Kawamoto, S. S. Turner, and P. Day, "Inhomogeneous site charges at the boundary between the insulating, superconducting, and metallic phases of  $\beta$ -type bis-ethylenedithio-tetrathiafulvalene molecular charge-transfer salts", *Phys. Rev. B*, **77**, 205120/1-14 (2008). [査読有]

N. Tajima, S. Sugawara, M. Tamura, R. Kato, Y. Nishio and K. Kajita, "Transport properties of massless Dirac fermions in an organic conductor  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> under pressure", *Europhys. Lett.*, **80**, 47002/1-5 (2007). [査読有]

Y. Shimizu, H. Akimoto, H. Tsujii, A. Tajima, and R. Kato, "Mott Transition in a Valence-Bond Solid Insulator with a Triangular Lattice", *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 256403/1-4 (2007). [査読有]

T. Kiss, T. Yokoya, A. Chainani, S. Shin, T. Hanaguri, M. Nohara, H. Takagi, "Charge-order-maximized momentum-dependent superconductivity", *Nature Physics*, **3**, 720-725, (2007). [査読有]

Y. Okamoto, M. Nohara, H. Aruga Katori, and H. Takagi, "Spin-liquid state in the S=1/2 hyperkagome antiferromagnet Na<sub>4</sub>Ir<sub>3</sub>O<sub>8</sub>", *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 137207/1-4 (2007). [査読有]

N. Tajima, J.-I. Fujisawa, N. Naka, T. Ishihara, R. Kato, Y. Nishio, and K. Kajita, "Photo-induced Insulator-Metal Transition in an Organic Conductor  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **74**, 511-514 (2005). [査読有]

T. Ito, A. Chainani, T. Haruna, K. Kanai, T. Yokoya, S. Shin, and R. Kato, "Temperature-Dependent Luttinger Surfaces", *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 246402/1-4 (2005). [査読有]

[学会発表](計8件)

R. Kato, "Quantum spin liquid in the spin-1/2 triangular antiferromagnet EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>", The March Meeting of The American Physical Society, 16-20 March, 2009, Pittsburgh, USA.

H. Takagi, "Spin liquid state in the S=1/2 hyper-kagome antiferromagnet Na<sub>4</sub>Ir<sub>3</sub>O<sub>8</sub>", The March Meeting of The American Physical Society, 16-20 March, 2009, Pittsburgh, USA.

R. Kato, "Electronic structures of metallic and superconducting metal dithiolenes complexes", 236th ACS National

Meeting & Exposition, 17-21 August, 2008, Philadelphia, USA.

S. Shin, "Sub-meV-resolution photo-emission spectroscopy on solids using VUV laser", 72. Annual Meeting of the DPG and DPG Spring Meeting of the Condensed Matter Division (Berlin 08), 25-29 February 2008, Berlin, Germany.

A. Furusaki, "Boundary multifractality and conformal invariance at 2D metal-insulator transition", MPA Satellite Workshop on Delocalization Transitions and Multifractality, November 2008, Tregynon, UK

T. Momoi, "Nematic and multipolar orders in spin-1/2 frustrated magnets", International Symposium on Topological Aspects of Solid State Physics, June 2008, Kyoto, Japan.

K. Tsukagoshi, "Gate control of conduction of thin graphite film", The International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (IWEPM), 10-17 March, 2007, Kirchberg, Tirol, Austria.

Y. Motome, "Orbital and Magnetic Physics in Vanadium Spinel", KITP Program: Moments and Multiplets in Mott Materials, 25 September, 2007, KITP Santa Barbara, USA.

#### 〔産業財産権〕

出願状況 (計 5 件)

名称: Organic thin film transistor, and method for surface modification of gate insulating layer in organic thin film transistor

発明者: Kazuhito Tsukagoshi, Takayoshi Kanbara, Kunji Shigeto, Yoshinobu Aoyagi,

権利者: R I K E N

種類: 特許

出願年月日: 2006 年 8 月 25 日

国内外の別: 国外

名称: 有機薄膜トランジスタおよび有機薄膜トランジスタにおけるゲート絶縁層の表面改質方法

発明者: 重藤訓志、八木巖、塚越一仁、青柳克信

権利者: 独立行政法人理化学研究所

種類: 特許

出願年月日: 平成 2005 年 8 月 31 日

国内外の別: 国内

名称: 電子素子および電子素子の製造方法

発明者: 宮崎久生、塚越一仁、小高隼介、青柳克信

権利者: 独立行政法人理化学研究所

種類: 特許

出願年月日: 2007 年 10 月 11 日

国内外の別: 国内

名称: 有機トランジスタの製造方法および有機トランジスタ

発明者: 三成剛生、加納正隆、塚越一仁

権利者: 独立行政法人理化学研究所, 大日本印刷株式会社

種類: 特許

出願年月日: 2008 年 2 月 29 日

国内外の別: 国内

名称: グラフェン又は超薄膜グラファイトの厚さ検出方法および厚さ検出システム

発明者: 宮崎久生、塚越一仁

権利者: 独立行政法人産業技術総合研究所

種類: 特許

出願年月日: 2008 年 8 月 14 日

国内外の別: 国内

#### 取得状況 (計 3 件)

名称: 荷電粒子ビーム装置および荷電粒子ビーム装置を用いた狭ギャップ形成方法

発明者: 藤井利昭、阿部正男、重藤訓志、川村稔、アレクパー・ユー・カスモフ、塚越一仁、青柳克信

権利者: 独立行政法人理化学研究所, エスアイ・ナノテクノロジー

種類: 特許

番号: 2 0 0 6 - 5 9 7 0 1

公開年月日: 2006 年 3 月 2 日

国内外の別: 国内

名称: トップコンタクト型電界効果トランジスタの製造方法およびトップコンタクト型電界効果トランジスタ

発明者: 八木巖、重藤訓志、塚越一仁、青柳克信

権利者: 独立行政法人理化学研究所

種類: 特許

番号: 2 0 0 6 - 2 1 6 7 1 8

公開年月日: 2006 年 8 月 17 日

国内外の別: 国内

名称: 薄膜トランジスタおよびその製造方法

発明者: 塚越一仁、菅原孝宜、重藤訓志、青柳克信

権利者: 独立行政法人理化学研究所

種類: 特許

番号: 2 0 0 7 - 6 7 0 2 4

公開年月日: 2007 年 3 月 15 日

国内外の別: 国内

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

加藤 礼三 (KATO REIZO)

独立行政法人理化学研究所・加藤分子物性

研究室・主任研究員  
研究者番号：80169531

(2)研究分担者

古崎 昭 (FURUSAKI AKIRA)  
独立行政法人理化学研究所・古崎物性理論  
研究室・主任研究員  
研究者番号：10238678

辛 埴 (SHIN SHIK)  
独立行政法人理化学研究所・励起秩序研究  
チーム・チームリーダー  
研究者番号：00162785

高木 英典 (TAKAGI HIDENORI)  
独立行政法人理化学研究所・高木磁性研究  
室・主任研究員  
研究者番号：40187935

(3)連携研究者

塚越 一仁 (TSUKAGOSHI KAZUHITO)  
独立行政法人産業技術総合研究所・ナノテ  
クノロジー研究部門・主任研究員  
研究者番号：50322665

桃井 勉 (MOMOI TSUTOMU)  
独立行政法人理化学研究所・古崎物性理論  
研究室・専任研究員  
研究者番号：80292499

求 幸年 (MOTOME YUKITOSHI)  
東京大学・大学院工学系研究科・准教授  
研究者番号：40323274