

令和 4 年 6 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02584

研究課題名(和文)有機結晶表面への光キャリア注入と光誘起二次元超伝導の創出

研究課題名(英文)Creation of light-induced two dimensional superconductivity at the surface of organic crystals

研究代表者

須田 理行 (Suda, Masayuki)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80585159

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、デバイス構造を用いないバルク結晶"表面"への光キャリア注入の実現および有機結晶表面での二次元超伝導相の創出とその評価を目的とし、フォトクロミック単分子膜を有機単結晶表面に直接自己組織化させ、照射によって高密度キャリア注入を実現する新たな手法を確立した。実際に有機結晶型BEDT-TTF塩表面への光キャリアドーピングを実現し、その光誘起超伝導相が理想的な二次元超伝導相であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、デバイス構造を用いることなく、照射によって超伝導相を誘起する手法を確立した。本技術に、集光技術を併用すれば結晶中の任意の局所部分へのキャリア注入を行い、人工的相分離状態を形成可能である。光誘起超伝導相と絶縁相のパターニングにより、ジョセフソン接合などの分子素子を照射によって作製するという新たな超伝導エレクトロニクスの展開も可能になるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：We developed a novel type of carrier-doping technique utilizing photochromic isomerization of SP derivative to induce two-dimensional (2D) superconductivity at the surface of a bulk single crystal of an organic Mott insulator $-(\text{BEDT-TTF})_2[\text{CuN}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ (-Cl). Without using a field-effect device configuration, light-induced reversible isomerization of spirocyan (SP) molecules between nonionic and zwitterionic states finely modulated the carriers which were confined to the surface layer. Consequently, ideal 2D superconductivity emerged at the surface of organic single crystal by light-irradiation.

研究分野：物性物理化学

キーワード：二次元超伝導 光誘起相転移 フォトクロミズム キャリアドーピング

1. 研究開始当初の背景

近年、既存の MOS 型電界効果トランジスタに代わる新たな技術として、イオン液体を用いた電気二重層トランジスタ(EDLT)が注目されている。EDLT においては、1 nm 程度の厚さの電気二重層がキャパシタとして働くため、物質界面で高密度のキャリアを蓄積することが可能となる。これを利用した物性科学分野でのブレイクスルーの一つが"電界誘起超伝導(フィリング制御型超伝導)転移"の実現である。無機化合物の分野においては EDLT を用いた電界誘起超伝導が様々な物質において実現されている。しかしながら、EDLT に用いられるイオン液体は一般に 200 K 付近にガラス転移点を持つため、電荷蓄積は 200 K 以上の高温領域に限られ、極低温におけるキャリア密度制御は実現されていなかった。こうした観点から、極低温において動作可能な新たな発想によるキャリア注入法が求められていた。

こうした状況を解決するため、研究代表者はこれまでの科研費(若手研究 A「光誘起電気二重層を利用した新奇超伝導トランジスタの開発」, 課題番号: 16H06058)において、フォトクロミック単分子膜を電界効果トランジスタ界面に組み込んだ光駆動型トランジスタという新概念を提案し、界面光異性化反応に伴う双極子変化を"光応答性電気二重層"として利用することで、有機強相関電子系物質である 型 BEDT-TTF 塩単結晶への光キャリア注入およびフィリング制御型超伝導転移の観測を実現している(M. Suda et al., *Science* **2015**, 347, 743)。また、界面双極子変化のベクトルをデザインし、正孔・電子の選択的光注入も実現している(M. Suda et al., *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1606833.)。本研究成果は、有機物質としては初の明確なフィリング制御型超伝導転移の観測例であると同時に EDLT において不可能であった「極低温での高キャリア密度制御」を実現した手法として注目を集め、国内外の研究グループから同原理に基づく他物質への適用例が報告されるなど、様々な波及効果を生み始めている。

しかしながら、電界効果に基づく原理によって誘起された超伝導相(金属相)の評価には大きな制約がある。電界誘起キャリアはデバイス界面の数 nm の領域に局所的に蓄積され、付随する電子系相転移もデバイス界面近傍に限定された現象となる。すなわち、チャンネル物質のバルク層と基板(EDLT ではイオン液体)の存在が電界誘起超伝導相への物理的アクセスを困難とし、評価手法は主に輸送測定に限られ、結果として電界誘起超伝導相について得られる情報は限られていた。実際に、上記システムで誘起された超伝導相の物理的特性はもとより、その次元性や空間分布も明らかになっていない。

2. 研究の目的

上記の課題を克服するため、本研究では、デバイス構造を用いないバルク結晶"表面"への光キャリア注入の実現および有機結晶表面での二次元超伝導相の創出とその評価を目的とする。まずフォトクロミック単分子膜を有機単結晶表面に直接自己組織化させる手法を確立する(図 1)。長鎖アルキル基を有する 骨格分子は、溶液からのスピノコートという簡易な手法で固体表面に自己組織化することが知られている。本研究では、スピロピラン誘導体を設計・合成し、有機単結晶表面に直接単分子膜を自己組織化させる。この単分子膜中において光異性化を誘起し、光誘起双極子を発生させることで、内部電場による光キャリア注入を行う。

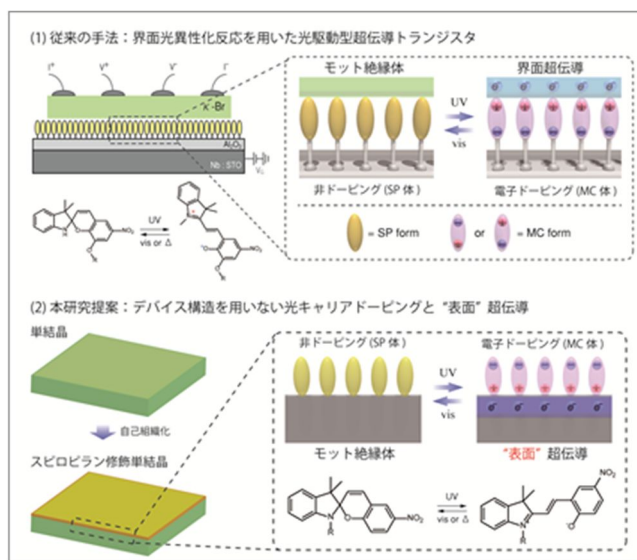


図 1. 従来の光キャリアドーピング手法と本研究提案の比較

本研究では、この結晶表面における光誘起キャリア注入システムを最適化していく一方で、同時に誘起された超伝導相(金属相)の物理的特性を詳細に評価する。赤外反射分光法(顕微分光)を用いた超伝導相の空間分布の決定や超伝導相生成過程の観測、走査プローブ顕微鏡を用いたトンネル分光法による状態密度やエネルギーギャップ・対称性の決定、強磁場下における上部臨界磁場の角度依存性やドハース・ファンアルフェン効果の測定による超伝導(金属)相の次元性の決定を研究分担者および研究協力者と協力して進める。これらの評価法の多くは、従来のデバイス界面には適用が困難な手法である。実際に、フィリング制御型超伝導転移における超伝導相の物理的評価は世界的にもほとんどなされておらず、本研究提案による"フィリング制御型表面超伝導"の実現によってこそ実現可能であるものと考えられる。

3. 研究の方法

(1) フォトクロミック分子の合成と有機結晶表面への自己組織化の観察

本研究で用いるスピロピラン誘導体の一例は図 1 に示した。アルキル部位の炭素数や修飾官能基には柔軟性を持たせ、様々な分子構造を試しながら系を最適化する。スピンコート法により製膜した単分子膜の構造は原子間力顕微鏡により観察する。

(2) 光照射によるキャリア注入および輸送測定による超伝導転移の観測

電解法により合成した $-Cl$ の単結晶上に の方法でスピロピラン単分子膜を製膜した後、4端子測定用の配線を行う。結晶表面に加え、裏面、面間方向にも配線を用意し、"表面超伝導"特性を詳細に評価する。温度及び磁場の制御には光ファイバーを導入したクライオスタットを用いる。 の結果と注入キャリアの相関性を把握するべく、電気抵抗測定とホール効果測定によるキャリア密度評価も組み合わせ、測定結果を試料作製にフィードバックさせながら、以下の測定に最適な試料を探索する。

(3) 赤外反射測定による超伝導相の空間分布評価

赤外反射率測定は、絶縁体-金属(超伝導)転移を光学伝導度として直接プローブ可能な手法であるのに加え、顕微分光法を併用することで、超伝導相の二次元空間マッピングも可能となる。本研究では、特に中～遠赤外領域のプラズマ反射(ドルーデピーク)付近を詳細に検討し、光誘起超伝導相の空間分布を詳細に評価する。また、光照射時間を区切った測定により、超伝導転移における超伝導フラクシオンの生成や成長過程を直接観測することが可能となる。

(4) 強磁場下輸送測定による超伝導相の次元性評価

超伝導の次元性の評価には、東北大・金研の強磁場施設を利用し、上部臨界磁場(H_{c2})の角度依存性測定を行う。 H_{c2} を磁場方位に対してプロットした際、超伝導が二次元性を有するならば Tinkham model によりフィッティング可能な急峻なピーク構造を与えるのに対し、3次元超伝導では Ginzburg-Landau model によるなだらかなピーク構造を与える。これにより光誘起超伝導相の明確な次元性評価が可能である。

4. 研究成果

本研究で作製した、スピロピラン誘導体 (SP)を表面コートした $-Cl$ 単結晶は極低温においてモット絶縁体であったが、紫外光照射により抵抗値は劇的に減少して金属的となり、最終的に転移温度約 10 K の超伝導体へと転移した。続く可視光の照射により超伝導は消失し、完全ではないものの、紫外光/可視光の照射による可逆的光誘起超伝導転移を実現した(図 2)。また、この光誘起超伝導転移は、磁化測定によるシールドリングフラクシオンの観測によっても確かめられている。

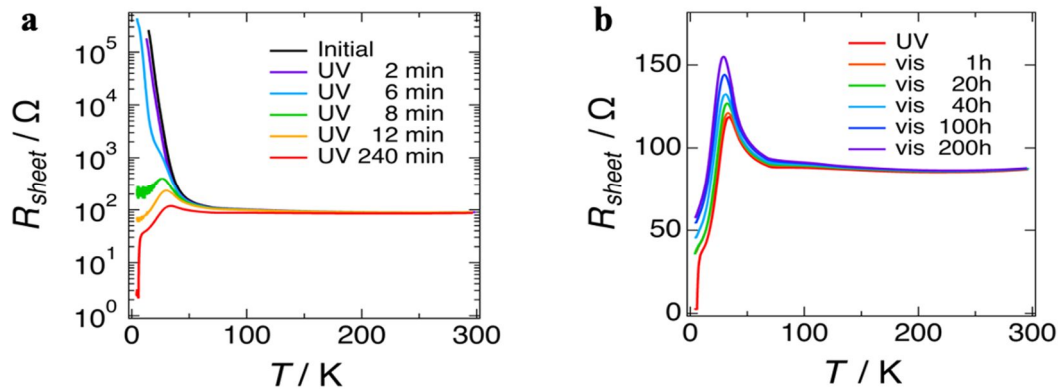


図 2. SP- $-Cl$ における紫外光照射による超伝導転移(a)と可視光照射による超伝導の消失(b)

結晶面内方向における輸送測定によって光照射による超伝導転移が観測された一方で、結晶面外方向への輸送測定では光照射による抵抗変化は観測されなかった。この結果は、光誘起された超伝導相が結晶表面に存在し、かつ結晶の厚みに対して無視できるほど薄い二次元性を有していることを示唆している。

そこで、面内および面外方向に磁場を印加しながら、転移温度付近の輸送測定を行い、光誘起超伝導相の次元性評価を行った(図 3 a,b)。面外方向に対する 9 T の磁場の印加によって超伝導相がほぼ破壊されたのに対し、面内方向への磁場の印加では、9 T まで超伝導相の破壊はほぼみられず、高い二次元性が示唆された。更に超伝導相の二次元性を調べるため、理想的な二次元超伝導相で観測される Berezinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT) 転移の可能性を調査した。BKT 転移においては、超伝導転移近傍における電気抵抗の温度依存性は Halperin-Nelson の式によって表すことができる。実際に光誘起超伝導相における転移過程の温度依存性は Halperin-Nelson

の式によってフィッティングすることが可能であり(図 3c)、ここから得られた BKT 転移温度は 9.0 K と見積もられた。また、これが BKT 転移であることは電流 - 電圧($I - V$)特性 $V \sim I$ の冪指数 が 1 から 3 への飛びを示していることから明らかである(図 3d)。ここから得られた BKT 転移温度は 9.0 K と見積もられ(図 3e)、Halperin-Nelson の式による結果と非常に良い一致を示した。

以上の結果は、光誘起超伝導相が結晶表面のみに存在し、かつ理想的な二次元性を有していることを示している。

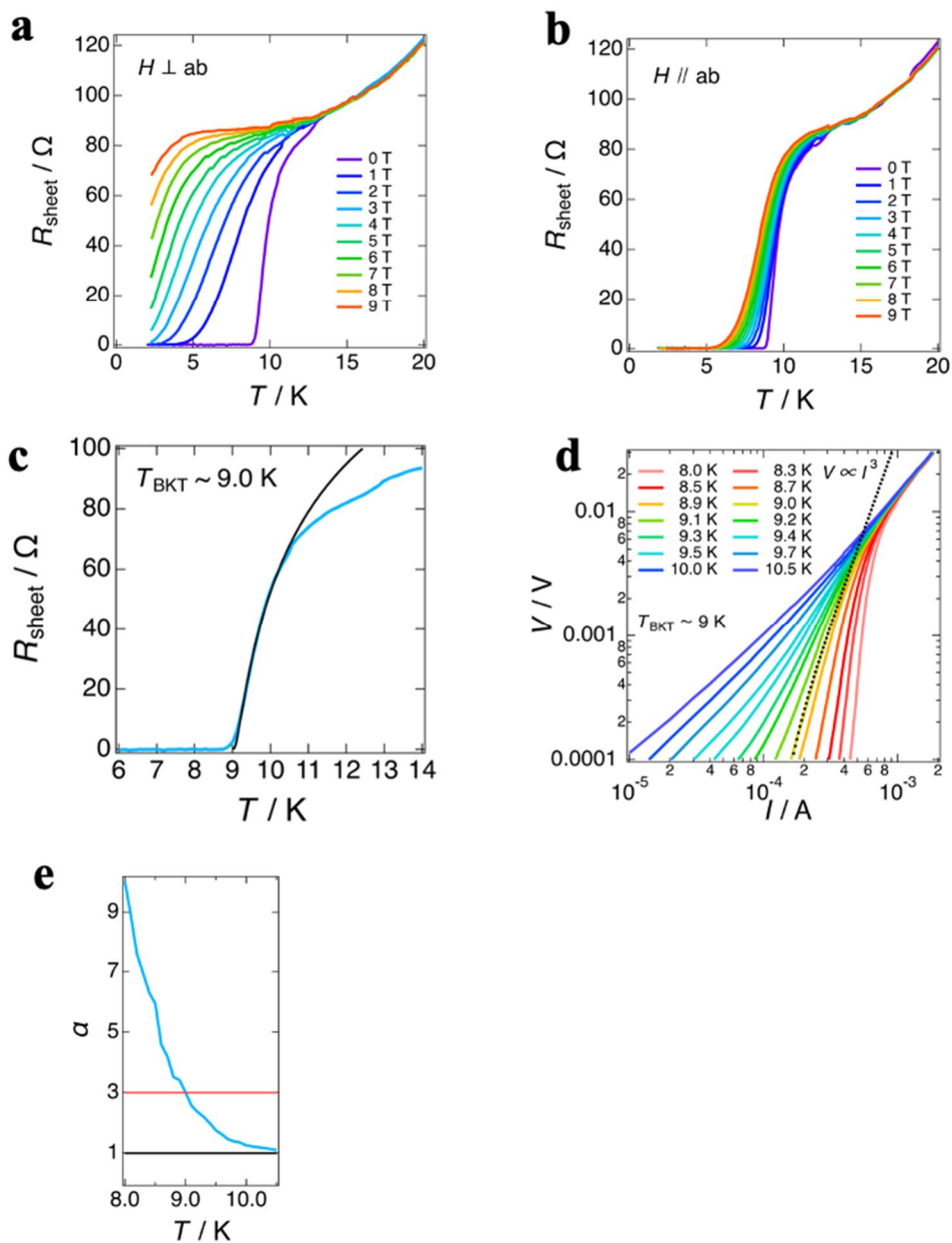


図 3. 輸送測定による光誘起超伝導相の次元性評価

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yamakawa H., Miyamoto T., Morimoto T., Takamura N., Liang S., Yoshimochi H., Terashige T., Kida N., Suda M., Yamamoto H. M., Mori H., Miyagawa K., Kanoda K., Okamoto H.	4. 巻 12
2. 論文標題 Terahertz-field-induced polar charge order in electronic-type dielectrics	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 953
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-021-20925-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Nagaoka Yasutaka, Suda Masayuki, Yoon Insun, Chen Na, Yang Hanjun, Liu Yuzi, Anzures Brendan A., Parman Stephen W., Wang Zhongwu, Gr?nwald Michael, Yamamoto Hiroshi M., Chen Ou	4. 巻 7
2. 論文標題 Bulk Grain-Boundary Materials from Nanocrystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem	6. 最初と最後の頁 509 ~ 525
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.chempr.2020.12.026	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Unozawa Yoshinari, Kawasugi Yoshitaka, Suda Masayuki, Yamamoto Hiroshi M., Kato Reizo, Nishio Yutaka, Kajita Koji, Morinari Takao, Tajima Naoya	4. 巻 89
2. 論文標題 Quantum Phase Transition in Organic Massless Dirac Fermion System -(BEDT-TTF)2I3 under Pressure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 123702 ~ 123702
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/jpsj.89.123702	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Pachariyangkun Anna, Suda Masayuki, Hadsadee Sarinya, Jungsuttiwong Siriporn, Nalaoh Phattananawee, Pattanasattayavong Pichaya, Sudyoadsuk Taweesak, Yamamoto Hiroshi M., Promarak Vinich	4. 巻 8
2. 論文標題 Effect of thiophene/furan substitution on organic field effect transistor properties of arylthiadiazole based organic semiconductors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 17297 ~ 17306
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d0tc04982d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Inui Akito, Aoki Ryuya, Nishiue Yuki, Shiota Kohei, Kousaka Yusuke, Shishido Hiroaki, Hirobe Daichi, Suda Masayuki, Ohe Jun-ichiro, Kishine Jun-ichiro, Yamamoto Hiroshi M., Togawa Yoshihiko	4. 巻 124
2. 論文標題 Chirality-Induced Spin-Polarized State of a Chiral Crystal CrNb3S6	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 166602
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.124.166602	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akito Inui, Ryuya Aoki, Yuki Nishiue, Kohei Shiota, Yusuke Kousaka, Hiroaki Shishido, Daichi Hirobe, Masayuki Suda, Jun-ichiro Ohe, Jun-ichiro Kishine, Hiroshi M. Yamamoto, Yoshihiko Togawa	4. 巻 124
2. 論文標題 Chirality-Induced Spin-Polarized State of a Chiral Crystal CrNb3S6	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 166602
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.124.166602	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hiroshi Ito, Yusuke Edagawa, Jiang Pu, Hiroki Akutsu, Masayuki Suda, Hiroshi M Yamamoto, Yoshitaka Kawasaki, Rie Haruki, Reiji Kumai, Taishi Takenobu	4. 巻 13
2. 論文標題 Electrolyte Gating Induced Metal Like Conduction in Nonstoichiometric Organic Crystalline Semiconductors under Simultaneous Bandwidth Control	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physica Status Solidi Rapid Research Letters	6. 最初と最後の頁 1900162
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssr.201900162	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suda Masayuki, Thathong Yuranan, Promarak Vinich, Kojima Hirota, Nakamura Masakazu, Shiraogawa Takafumi, Ehara Masahiro, Yamamoto Hiroshi M.	4. 巻 10
2. 論文標題 Light-driven molecular switch for reconfigurable spin filters	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 2455
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-019-10423-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Masayuki Suda
2. 発表標題 Charge-to-Spin Current Conversion by Chiral Molecules
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会・アジア国際シンポジウム（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 須田理行
2. 発表標題 分子キラリティによる電流/スピンの変換機能の創出
3. 学会等名 第943回分子研コロキウム（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 須田理行
2. 発表標題 キラリティ制御によるスピン偏極電流の生成と制御
3. 学会等名 「物質階層原理研究」と「ヘテロ界面研究」合同春合宿
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 須田理行
2. 発表標題 分子キラリティ制御に基づくスピン偏極電流の生成と外場制御
3. 学会等名 早稲田高等研究所 Top Runners' Lecture Collection 「物質の構造と対称性がもたらす電磁交差応答の最前線マルチフェロイクスとスピントロニクス」（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masayuki Suda
2. 発表標題 Photo-control of Solid-state Electronic Properties by Interface Molecular Engineering
3. 学会等名 RIKEN Symposium on Advanced Molecular Materials and their Applications (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masayuki Suda, Hiroshi M. Yamamoto
2. 発表標題 Light-driven Molecular Switch for Reconfigurable Spin Filters
3. 学会等名 Chiral-induced Spin Selectivity and Its Related Phenomena (The 80th Okazaki Conference) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 須田理行
2. 発表標題 分子キラリティ制御によるスピン偏極電流の生成と制御
3. 学会等名 有機固体若手の会2019冬の学校
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Suda Masayuki, Thathong Yuranan, Promarak Vinich, Kojima Hiroataka, Nakamura Masakazu, Shiraogawa Takafumi, Ehara Masahiro, Yamamoto Hiroshi M.
2. 発表標題 Light-driven Molecular Switch for Reconfigurable Spin Filters
3. 学会等名 13th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 須田理行
2. 発表標題 機能性有機単分子膜を利用した固体物性の外場制御
3. 学会等名 第10回 分子アキテクトニクス研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masayuki Suda
2. 発表標題 Generation and Manipulation of Spin-polarized Current by Chiral Molecules
3. 学会等名 CSJ Asian International Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	橋本 顕一郎 (Hashimoto Kenichiro) (00634982)	東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授 (12601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------