

令和 3 年 6 月 23 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K14668

研究課題名（和文）有機分子性導体の薄膜化による異方的圧力制御と超伝導メカニズムの探索

研究課題名（英文）Tuning of the electronic state by anisotropic pressure for thin-film of molecular superconductors

研究代表者

南館 孝亮（Minamidate, Takaaki）

東京理科大学・理学部第一部応用物理学科・助教

研究者番号：30825691

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、多彩な電子状態を示す有機伝導体に対して、薄膜化による異方的な圧力制御によって電子相関のジオメトリを二次元的に制御することで、有機伝導体にみられるスピン液体相、VBO相などの発現機構を明らかにし、付近の超伝導相のメカニズム解明を目指した。結果としてこれまで上記方法による物性制御が実現できていなかった物質において、実験条件を適切に整えることによって新たに超伝導相から絶縁相までの物性制御に成功し、圧力方向と超伝導相の発現の有無の関係を議論することができた。また、新たに薄片化による物性制御が効果的である物質を選定し、その物性を調べることで、非従来の超伝導相が現れていることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で行った分子性導体についての電子状態の制御は、非従来型超伝導相やValence-Bond-Order非磁性状態など、発現機構が明確になっていない電子状態について、電子相関のジオメトリを自在に変化させることで、発現しやすい環境を議論し、その機構を解明することを目指すものであり、その手法として薄片に対する歪み圧力印加という新しい結晶制御法を確立するものである。これらの実現によって電子相関と電子状態の関係性をより深く理解しようとする物性物理の立場において知見を深めることにつながるものであり、また、超伝導などの実用上応用可能性の高い電子状態についても、応用の範囲を広げる可能性がある。

研究成果の概要（英文）：We have tried to clarify the mechanism of various electronic state such as superconductor, spin-liquid, and valence-bond-order phase in organic conductors by controlling the geometry of electronic correlation in two-dimensional uniaxial pressure control using thin-film-shaped samples. As a result, we succeeded in controlling the electronic states from the superconducting phase to the insulating phase, and discussed the relationship between the direction of pressure and the occurrence of the superconducting phase in the materials which the above method have not worked well by adjusting the experimental conditions. In addition, we discovered the new materials which shows the unconventional superconducting state as where the above control of physical properties will be effective.

研究分野：物性物理学

キーワード：分子性導体 超伝導 モット絶縁体 異方的圧力効果

1. 研究開始当初の背景

有機伝導体における物性研究において、超伝導の起源として電子間引力をもたらす揺らぎの種類に興味もたれ、付近に存在する電子状態が調べられてきた。三角格子に近い電子構造を持つ物質では、量子スピン液体状態や Valence Bond Order 状態などの特異な電子状態が発見され、超伝導との関連性も議論されているが、そのメカニズムはよくわかっていない。一方で近年、一部の分子性伝導体について薄片結晶を作成する技術が確立され、それを貼り付けた基板の延伸を用いた圧力制御、電界誘起トランジスタ構造の作成によるキャリアドープが試みられており、いくつかの物質でバンド幅とバンドフィリングの同時制御に成功している。本研究では、分子間の相互作用ネットワークワークのジオメトリによって反強磁性相、スピン液体相、電荷秩序相、超伝導相など多彩な電子状態を発現する Cation- $[M(dmit)_2]_2$ を主な対象として、異方的な圧力制御とフィリング制御を実現することで、各相の発現機構を議論した。

2. 研究の目的

本研究では、有機伝導体の薄膜化による異方的な圧力制御によって電子相関のジオメトリを二次元的に制御することで、有機伝導体にみられるスピン液体相、VBO 相などの発現機構を明らかにし、付近の超伝導相のメカニズム解明を目指した。試料の薄片を貼り付けた基板の曲げによって一軸性の圧力印加が可能であり、電子相関の大きさを制御することができる[1,2]。本研究では、この仕組みを応用し、図2(右)のように、基板を曲げる方向を変化させることで単一試料に対して複数の方向に歪みを加えることを試みる。一軸性歪みの効果を単純な圧力効果としてバンド幅の制御に用いるのではなく、二次元面内の相関のジオメトリを動的に制御することに用いることで、三角格子状の電子相関ネットワークを持つ有機伝導体のより体系的な物性研究から超伝導の起源などへの知見を得るとともに、グラフェンなどで行われている局所歪の印加など有機伝導体における新たな物性探索に繋げることを目的とする。

3. 研究の方法

分子性伝導体 $EtMe_3P[Pd(dmit)_2]_2$ は 25 K 以下で格子変調を伴って valence-bond order (VBO) 相へ転移し、スピンギャップを持った非磁性状態となることが知られている。また、VBO 相は弱い静水圧によって抑制され、0.4 GPa 以上では超伝導相が基底状態となる[3]。VBO 相と超伝導相発現機構の関係は明らかになっておらず、 $-(ET)_2X$ における反強磁性相と超伝導相との関係との比較に興味を持たれる物質である。本研究では $EtMe_3P[Pd(dmit)_2]_2$ などの分子性結晶の薄片試料を用いて下記の方法によって異方的な圧力の印加、キャリアドープを行い、電気伝導度の測定から状態相構造の圧力、キャリアドープ依存性を明らかにし、議論する。

図1に一軸性圧力およびキャリアドープの同時制御を行うためのセットアップを示す。柔らかい PET(ポリエチレンテレフタレート)製基板に厚さ数十 nm 程度の $EtMe_3P[Pd(dmit)_2]_2$ の単結晶を貼り付け、基板中央を押してたわませると、基板の屈曲に従って表面の試料が基板長軸方向に押し縮められる。基板を押す治具はピエゾアクチュエータの先端に取り付けられ、連続的な圧力の印加が可能となっている。キャリアドープはイオン液体を用いて電気二重層トランジスタ構造を作成し、試料表面に電荷を誘起する。ゲート電圧を正に印加した際は試料表面には電子が、負に印加した際はホールが誘起される。

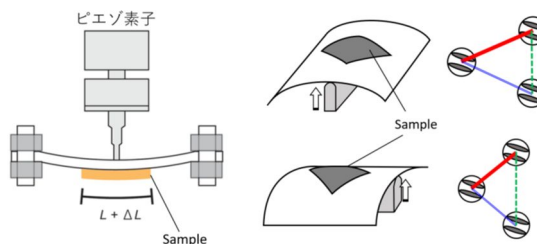


図1: 左:現在使用されている一軸性歪み印加プローブ先端の模式図。右:基板の曲げ方向によってさまざまな結晶軸方向に圧力を印加するセットアップ。

また、同一試料に対して複数の方向の一軸性圧力を印加するため図1右に示すような基板を異なる方向に屈曲させる機構を作成し、圧力の方向と生じる電子状態の関係を議論する。

研究開始時点において上記手法は $-(ET)_2X$ 系のごく一部の物質に対してしか成功しておらず、 $EtMe_3P[Pd(dmit)_2]_2$ についても明確な圧力効果、キャリアドープ効果が観測されていなかった。これは十分に基板に追従して屈曲するための試料の薄さが十分に実現できていなかったことや、試料作製環境による表面状態がキャリアドープに適した状態になっていなかったことが理由として考えられた。本研究ではまず、電極形状、基板の材質、試料の質などを調整することで $EtMe_3P[Pd(dmit)_2]_2$ などの物質に対してこれらの電子状態コントロールを適用することを試みた。

4. 研究成果

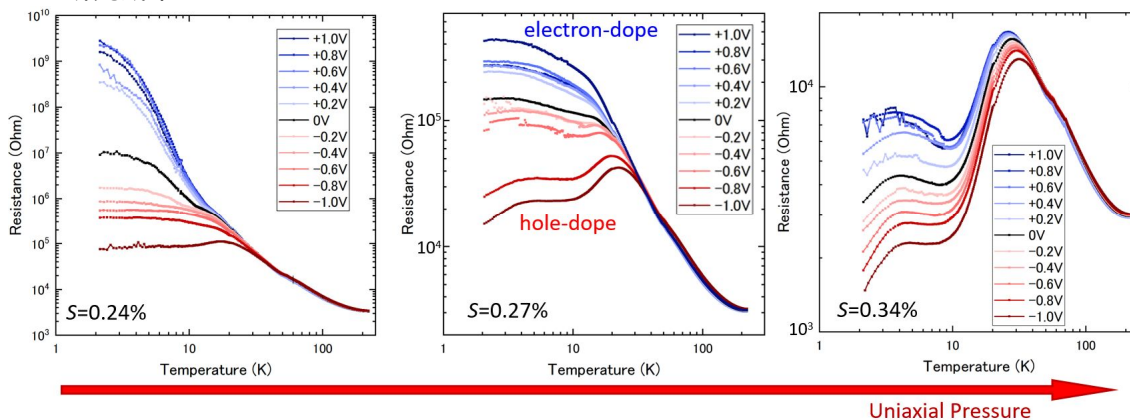


図2: $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の薄片試料に対する一軸圧印加、キャリア印加時の電気抵抗。

S は基板の曲率から見積もられた試料の格子変調率。

図2に本研究で得られた、 $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の一軸性圧力およびゲート電圧を変化させた際の電気抵抗の温度依存性を示す。バルク試料に対する圧力効果と同様に、一軸圧効果によって低温に金属相が誘起され、10 K以下の領域にはVBO相の発現とみられるリエントラント絶縁相が、また4 K以下には電気抵抗のドロップが観測された。電気抵抗のドロップは磁場の印加によって消失し、超伝導相が発現したものと考えられる。さらに、ゲート電圧の印加によって電子ドーブからホールドーブまでを制御した際に、圧力効果と類似した絶縁相から超伝導相までの変化を観測することができた。電子ドーブとホールドーブの影響には明らかな非対称性があり、電子ドーブ領域では低温で電気抵抗が上昇している。Mott絶縁体への注入されたキャリアは電気伝導性を担い、単純には電気抵抗の減少が予想されるが結果はそれに反し、この非対称性と電子ドーブ時の抵抗上昇のメカニズムの解明は今後の課題である。今まで薄片試料に対する異方的圧力の印加効果、キャリアドーブの効果が観測できていなかった $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ について、本研究によって明確な相状態の変化を観測し、超伝導相からVBO絶縁相までキャリアのドーブと一軸性圧力で制御できることが明らかになった。また、図3に示すような正方形の軟基板を用いた二方向への一軸性圧力の印加を試みた。本研究期間内に行った測定では低温の電気抵抗、超伝導相の有無についての試料依存性があり、明確に系統だった圧力方向依存性をとらえることはできていないが、少なくとも圧力の方向が超伝導の発現に寄与している可能性がある。今後は圧力方向と相構造の関係をより定量的に明らかにし、 $-(\text{ET})_2\text{X}$ との比較を可能にすることで超伝導の発現に寄与する電子相関のジオメトリ解明を目指していく。

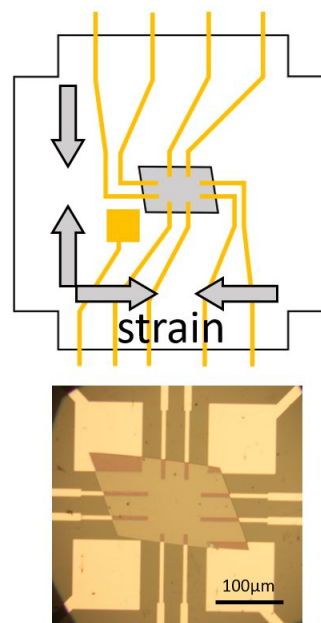


図3: 単一試料に対する複数方向の圧力印加用基板の模式図と基板上に貼り付けられた薄片試料の顕微鏡写真。

また、研究の過程で新たな対象物質として、結晶内に二つの異なる電子層を持つバイレイヤ型分子性導体である $(\text{ETTM-STF})_2\text{BF}_4$ を選定し、電気抵抗、静磁化率、ESR、NMRを通じて物性を明らかにした。結果、当該物質は静水圧下で超伝導相を示し、常圧下で上記 $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ のように、非磁性状態が超伝導相の近傍に実現していることがわかった。これは非従来の超伝導相が発現している可能性を示唆する。多くの場合で非磁性相の発現に結晶格子の歪みが伴うことが知られ、 $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ と同様に歪みの制御によって非磁性相と超伝導相の機構を議論できると考えられる。以上のように今後の研究の更なる発展として、バイレイヤ型分子性超伝導体を用いて、物性の機構探索を行うことへの道筋を立てた。

上記成果について、国内学会で口頭発表を行ったほか、国際会議「13th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2019)」にてポスター発表を行った。

- [1] Y. Kawasaki et al., Nat. Commun., 7, 12356 (2016).
- [2] M. Suda et al., Adv. Mater. 26, 3490 (2014).
- [3] R. Kato, Chem. Rev., 104, 5319 (2004).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Takaaki Minamitate, Yoshitaka Kawasaki, Hiroshi Yamamoto, Reizo Kato
2. 発表標題 Strain and Electric Field Effects on a Valence Bond Order State in an Organic Mott Insulator EtMe3P[Pd(dmit)2]2
3. 学会等名 13th International symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------