

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18894

研究課題名（和文）分子キラリティ導入によるスピン三重項超伝導体の創製

研究課題名（英文）Creation of spin-triplet superconductor utilizing molecular chirality

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） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、ファンデルワールス層状物質へのキラリオン液体の電気化学的インタカレーションという新奇な手法によって、キララな結晶構造を有する超伝導体の創製に成功するとともに、分子キラリティに由来する非相反超伝導特性を観測した。非相反超伝導の発現機構にはスピン一重項超伝導とスピン三重項の混成状態が関わっているとの理論的指摘も存在しており、分子キラリティの導入が超伝導状態におけるスピン偏極効果をもたらしている可能性が考えられる。また、本手法は、任意の電子物性を有するファンデルワールス層状物質への展開が可能であり、空間反転対称性の破れた凝縮系物質創製の“普遍的な手法”となることが期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

スピン三重項超伝導の実現を志向した空間反転対称性の破れた超伝導体の探索が盛んに行われている。しかしながら、その合成条件の難しさから、これまでに発見されたスピン三重項超伝導体の数はその真偽に議論のあるものも含め、僅か数例に限られており、その設計・合成指針も未だ確立されていない。本研究では、ファンデルワールス層状物質へのキラリオン液体の電気化学的インタカレーションという新奇な手法によって、キララな超伝導体を創製する手法を提案した。本手法は、様々なファンデルワールス層状物質への展開が可能であり、キララな超伝導体創製の“普遍的な手法”となることが期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we successfully created a chiral crystal structure in a superconductor using a novel method called electrochemical intercalation of chiral ionic liquids into van der Waals layered materials. We observed non-centrosymmetric superconducting properties arising from molecular chirality. The theoretical hypothesis suggests that the mechanism behind the manifestation of non-centrosymmetric superconductivity involves a hybrid state of spin singlet and spin triplet. It is conceivable that the introduction of molecular chirality brings about spin polarization effects in the superconducting state. Furthermore, this method enables the exploration of van der Waals layered materials with arbitrary electronic properties, making it a "universal approach" for the creation of condensed matter systems with broken spatial inversion symmetry.

研究分野：固体物性化学

キーワード：キラリティ スピン三重項超伝導 遷移金属ダイカルコゲナイド インターカレーション イオン液体

### 1. 研究開始当初の背景

空間反転対称性の破れた超伝導体である CePt3Si においてスピン一重項とスピン三重項の混成状態が発見されたことを皮切りに、スピン三重項超伝導体の実現を志向した空間反転対称性の破れた超伝導体の探索が盛んに行われている。しかしながら、空間反転対称性の破れた結晶構造を持ち、かつ超伝導転移を示すという条件の難しさから、これまでに発見されたスピン三重項超伝導体の数はその真偽に議論のあるものも含め、僅か数例に限られており、その設計・合成指針も未だ確立されていない。

一方で近年、キラル分子によるスピン選択性(Chiral-induced spin-selectivity: CISS effect)が発見され、有機スピントロニクス分野における新たな電流/スピン流変換原理として注目されつつある。このスピン選択性はクーパー対におけるスピン角運動量にも適用可能であることが示唆されつつあり、キラル分子を修飾した s 波超伝導体の表面においてキラル分子のスピン選択性と近接効果に基づくスピン三重項超伝導(カイラル p 波または奇パリティ s 波)実現の可能性が指摘されている。しかしながら、これらの近接効果に基づくスピン三重項超伝導は接合界面数ナノメートル程度の領域に限定された現象であり、適用可能な測定・観測手法が限られていることから、その詳細な物性評価は進んでいない。

### 2. 研究の目的

我々は、ファンデルワールス層状物質へのキラルイオン液体の電気化学的インタカレーションという新奇な手法によって、層状物質に対して、キャリア密度変調、次元制御と同時に空間反転対称性の破れを付与する新奇な手法を提案している(Fig. 1)。本研究では、遷移金属ダイカルコゲナイドの一種である MoTe<sub>2</sub> バルク結晶へのキラル分子インタカレーションによって、キラル超伝導体を創製することで、空間反転対称性の破れた超伝導体の新たな化学的設計指針を提示すると同時に、s 波超伝導体/キラル分子界面における近接効果をバルク物性として顕在化させ、バルクのスピン三重項超伝導体を創出することを目的とした。

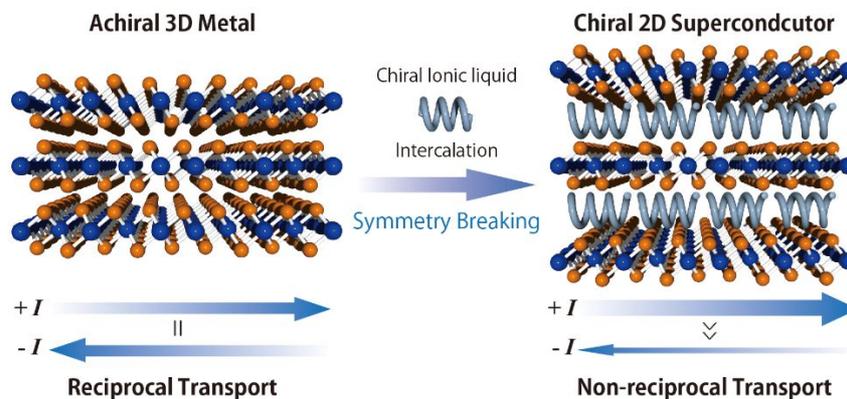


Fig. 1 Schematic illustration for the intercalation method and the non-reciprocal transport in chiral MoTe<sub>2</sub>.

### 3. 研究の方法

Pt ワイヤーに固定した 1T 相の MoTe<sub>2</sub> 単結晶及び、カーボンシートをそれぞれカソード、アノードとして、キラルイオン液体に浸し、約 100 分の条件のもとで、3.7 V の電圧を数時間印加し、インタカレーション反応を進行させた。

インタカレーション反応の進行は X 線回折法によって行った。また、超伝導特性の評価は、超伝導マグネットおよびクライオスタット用い、4 端子電気抵抗測定により行った。

### 4. 研究成果

インタカレーション反応は、還元反応によって負に帯電した MoTe<sub>2</sub> 結晶とカチオン分子との間の静電相互作用によって駆動される。X 線回折測定におけるピーク位置のシフトから、MoTe<sub>2</sub> の層間距離が 6.9 Å から 11.6 Å に増加したことが示され、キラル有機カチオンが MoTe<sub>2</sub> 層間へと挿入されたキラル MoTe<sub>2</sub> の生成が確認された(Fig.2)。

キラル MoTe<sub>2</sub> の輸送特性を 4 端子電気抵抗測定によって評価した。キラル MoTe<sub>2</sub> は高温域では単結晶 MoTe<sub>2</sub> よりも高い抵抗を示したが、低温域では急激に電気抵抗が減少し、3.0 K において超伝導転移を示した(Fig.3)。

層間分子挿入による層間距離の増大により MoTe<sub>2</sub> は 2 次元超伝導の特性を示すものと考えられる。実際にキラル MoTe<sub>2</sub> では 2 次元超伝導に特有の Berezinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT)

転移を示すことが明らかとなった。以上の結果は、3次元アキラル金属である 1T-MoTe<sub>2</sub> へのキラルイオン液体インタカレーションによって、2次元キラル超伝導体が得られたことを示している。

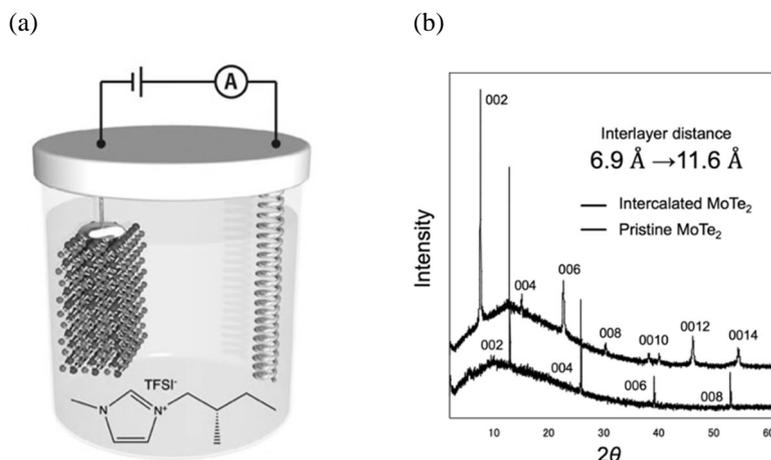


Fig.2 Schematic illustration for the electrochemical intercalation method (a) and XRD profiles for MoTe<sub>2</sub> crystals before and after the intercalation (b).

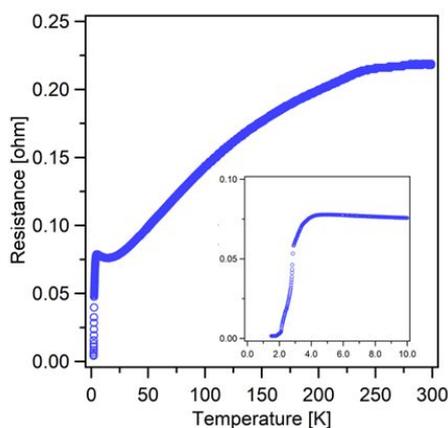


Fig. 3 Superconducting transition for the chiral MoTe<sub>2</sub>.

キラル分子導入による空間反転対称性の破れが超伝導状態における電子状態に及ぼす影響を調べるために、このバルクキラル超伝導体において非相反超伝導測定を行った。金属材料研究所の超伝導マグネットとサンプル 2 軸回転プローブを用いて、外部磁場を層状構造の面内に印加し、交流電流を用いた  $R^2$  測定により、非相反超伝導状態の検出を行なった。試料が常伝導状態である  $T = 4.0$  K では非相反性は検出されないのに対し、試料が超伝導状態にある  $T = 1.5$  K においては  $R^2$  の磁場に対する反対称シグナルが観測され、非相超伝導が確認された (Fig. 3)。これは分子キラルティーがこの物質系における超伝導状態での電子物性に影響を及ぼすことを明確に示す結果である。

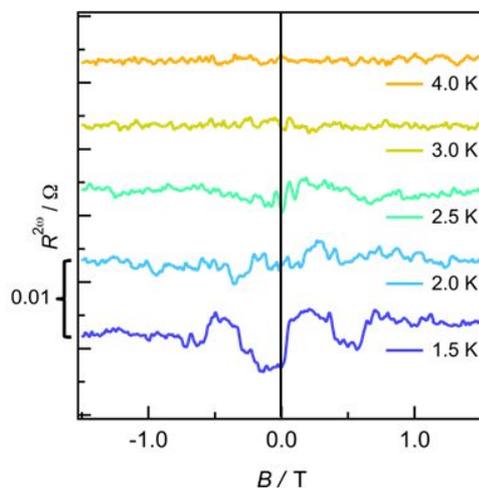


Fig. 4 Non-reciprocal superconductivity for the chiral MoTe<sub>2</sub>.

#### 4. まとめ

本研究では、ファンデルワールス層状物質へのキラルイオン液体の電気化学的インタカレーションという新奇な手法によって、キラルな結晶構造を有する超伝導体の創製に成功するとともに、分子キラリティに由来する非相反超伝導特性を観測した。非相反超伝導の発現機構にはスピナー重項超伝導とスピン三重項の混成状態が関わっているとの理論的指摘も存在しており、分子キラリティの導入が超伝導状態におけるスピン偏極効果をもたらしている可能性が考えられる。また、本手法は、任意の電子物性(磁性、伝導性、超伝導性、発光特性、触媒能)を有するファンデルワールス層状物質への展開が可能であり、空間反転対称性の破れた凝縮系物質創製の“ 普遍的な手法 ” となることが期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Bian Zhiyun, Kato Kenichi, Ogoshi Tomoki, Cui Zhou, Sa Baisheng, Tsutsui Yusuke, Seki Shu, Suda Masayuki	4. 巻 -
2. 論文標題 Hybrid Chiral MoS <sub>2</sub> Layers for Spin Polarized Charge Transport and Spin Dependent Electrocatalytic Applications	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Science	6. 最初と最後の頁 2201063
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/advs.202201063	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
1. 著者名 Kamiya Koshi, Kayama Kazuto, Nobuoka Masaki, Sakaguchi Shugo, Sakurai Tsuneaki, Kawata Minori, Tsutsui Yusuke, Suda Masayuki, Idesaki Akira, Koshikawa Hiroshi, Sugimoto Masaki, Lakshmi G. B. V. S., Avasthi D. K., Seki Shu	4. 巻 12
2. 論文標題 Ubiquitous organic molecule-based free-standing nanowires with ultra-high aspect ratios	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 4025
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-021-24335-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 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 須田理行、山本浩史	4. 巻 16
2. 論文標題 キラル分子モーターによるスピン偏極電流の生成と外場制御	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 まぐね	6. 最初と最後の頁 71-75
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 須田理行
2. 発表標題 分子キラリティを利用した新奇スピン偏極材料の創製
3. 学会等名 日本化学会第 102春季年会 「高密度共役物質の未来～新しい電子共役から生み出される機能～」 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 須田理行
2. 発表標題 True Chiralityとキラリティ誘起スピン選択性
3. 学会等名 RIKEN Seminar (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 須田理行
2. 発表標題 Novel Hybrid Chiral Materials for Spin-polarized Charge Transport and Spin-dependent Electrocatalytic Applications
3. 学会等名 CEMS Topical Meeting Online: Interplay between Chirality and Magnetism (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 須田理行
2. 発表標題 高密度共役キラル分子集積体における 高効率電流-スピン流変換
3. 学会等名 学術変革領域(A) 高密度共役の科学 第2回公開シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 須田理行
2. 発表標題 キラリティ誘起スピン選択性を利用した新奇スピン偏極材料の創出
3. 学会等名 第80回スピントロニクス専門研究会「化学を使ったスピン材料と物性」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 須田理行
2. 発表標題 キラリティ誘起スピン選択性を利用した新奇スピン偏極材料の創出と電気化学応用
3. 学会等名 日本学術振興会181委員会第37回研究会「先端電子材料」(招待講演)
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/スピン流変換機能の創出
3. 学会等名 第8回慶應有機化学若手シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 スピン偏極電流を生成する導電性構造体、それを用いた電極及び方法	発明者 須田理行、山本浩史	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-083466	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

電流中の“スピン”の制御により水電解の効率化を実現  
<https://www.jst.go.jp/pr/announce/20220502/index.html>

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