

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2010～2014

課題番号：22224006

研究課題名(和文)分子性導体における極限 電子物性

研究課題名(英文)Molecular Conductors as Ultimate pi-electron System

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 167,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、分子系 電子物性の可能性を、物質開発および物性開発の両面から徹底的に追求することを目指した。物質開発においては、新たなデュアル機能 電子系(単一の結晶内で、一種類の ラジカルが分子配列の違いによって二つの異なった物性を示す系)や世界初の単一成分分子性超伝導体を発見した。物性開発では、まず界面 電子の機能として、電子系で世界初めての電場誘起超伝導を実現し、さらに光で超伝導をON/OFFする光駆動型トランジスタの開発に成功した。また、多層ディラック 電子系における量子ホール効果の観測や 電子系金属におけるフェルミ端の初の観測等に成功し、電子物性の可能性を大きく拡げることができた。

研究成果の概要(英文)：The molecular electron system was thoroughly explored in both chemical and physical aspects. We successfully found 1) new dual electron systems, where one kind of molecule constitutes two kinds of layers with completely different structures and plays two contrastive roles, 2) the first single-component molecular superconductor. From the viewpoint of the interfacial electrons, the field-induced superconductivity and the light-driven device that converts the channel material from an insulator into a superconductor were developed. We also performed first observations of the quantum Hall effect in the multi-layer Dirac electron system and the Fermi edge in the electron metallic system. All these achievements have highly expanded possibilities of the molecular electron system.

研究分野：数物系科学

 キーワード：分子性固体・有機導体 電気・磁氣的機能 有機電子材料・素子 超伝導 光誘起相転移 圧力効果
 強相関電子系 臨界現象

1. 研究開始当初の背景

固体中における電子が示す機能は、現代の技術社会を支える基盤であり、さらにこれからいくつもの革新的発展が期待され必要とされている。同時に、電子物性は、物性科学の本質的問題に直結する基礎学理としてのフロンティアでもある。電子の性質は、電子が収容されている軌道 (s, π , d, f 軌道等) に大きく影響される。 π 電子系は、有機物のような分子から構成された電気伝導体 (分子性伝導体) に見られ、単純で明快なバンド構造を持ち、ウェットプロセスで高純度試料が得られ、シリコンのように多量のエネルギーを要する高温プロセスが不要、等の特徴を持ち、電子物性の基礎学理および応用の両面から国内外で活発な研究が行われている。

本研究代表者は、分子性伝導体単結晶を対象に、化学・物理学の両面から π 電子系の可能性を追求してきた。化学的手法としては超分子相互作用の導入、物理的手法としては、静水圧および1軸性ひずみ、光照射、電界効果等を用いることによって、 π 電子の機能開発、基礎学理の進展に対して大きな可能性を与える重要な π 電子系を開発してきた。

2. 研究の目的

本研究では、これまで独自に開発してきた π 電子系の研究をさらに深化・発展させ、分子性伝導体の単結晶試料を対象として、 π 電子物性の可能性を、物質開発・輸送物性・磁気物性・光物性の総合的観点から徹底的に追求する。すなわち「分子系 π 電子でどこまで可能か」を徹底的に追求することが本研究の根源的なモチーフである。この種の研究は物理学と化学との真の連携が必須であるが、これは研究代表者のグループが最も得意とする特色あるアプローチである。本研究の成果は、 π 電子系の基礎学理を確立すると同時に、将来の分子エレクトロニクスにおける物質開発・デバイス開発の方向性を明確にすると期待できる。

3. 研究の方法

研究代表者 (物質開発) を中心に、「物性測定・解析」と「物質開発・試料作製」との円滑な連携を配慮しながら、 π 電子物性を、

- 1) デュアル機能 π 電子 (単一の結晶内で、一種類の π 分子が分子配列の異なる二つの層を形成し異なる物性を示す系)
- 2) 超高圧下 π 電子 (圧力誘起金属/超伝導相)
- 3) 光誘起 π 電子 (光による自己組織化 π 電子系や強相関 π 電子系の物性制御)
- 4) 界面 π 電子 (電場誘起モット転移)
- 5) ディラック π 電子 (質量ゼロの π 電子)、等の多様な観点から探求する。

4. 研究成果

当初の目標に見合う成果として、1. 強磁性と反強磁性とが共存するデュアル機能 π 電子系の発見、2. 局在スピンのみと遍歴電子とが共

存するデュアル機能 π 電子系における電子スピン共鳴 (ESR) とサイクロトロン共鳴 (CR) の同時観測、3. 超高圧による単一成分子性超伝導体の発見と第一原理計算による高圧下電子状態の解明、4. 伝導度と透過率の同時測定による光誘起絶縁体-金属転移の観測、5. 多層ディラック電子系における量子ホール効果の観測、6. 電場誘起超伝導の実現等があげられる。基本的に当初設定した具体的目標をほぼ達成することができた。

一方、7. 光で超伝導を ON/OFF する光駆動型 π 電子トランジスタの開発、8. π 電子系金属におけるフェルミ端の観測、9. π 電子性 Valence bond 秩序系におけるモット転移の臨界指数に関しては、当初予想していなかった成果と言え、これらを含め π 電子物性の可能性を多面的に大きく拡げることができた。また、本研究グループが開発した物質・技術 (良質の薄片単結晶の作製・ハンドリングや超高圧下伝導度測定等) は、国内外の研究グループとの新しい共同研究へと発展している。

研究成果の発信として、ホームページや新聞発表といった従来の手段以外に、オープンアクセスジャーナル (*Crystals* 2012, Special Issue "Molecular Conductors",) の編集、外国人を含む他分野の研究者向けの講義シリーズ (基幹研究所チュートリアル科学道場)、さらにそのビデオ発信 (YouTube) 等にも取り組んだ。以下、詳細について述べる:

(1) デュアル機能 π 電子系の開発

エチル-4-プロモチアゾール (Et-4BrT) を対カチオンとする $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ アニオンラジカル塩を合成し、結晶学的に独立な二つのアニオン層内でのスピン間相互作用が、分子配列の違いによって、一方は反強磁性的、他方は強磁性的であることを明らかにした (図1)。これは、分子性モット (Mott) 絶縁体で、強磁性相互作用が出現し、しかも無機の強磁性モット絶縁体で良く見られる超交換相互作用ではなく、スピン分極によって強磁性を示した最初の例である。さらに、この物質が圧力下で大きな負の磁気抵抗効果 (センサやメモリ機能で重要となる) を示すことを見出した。(論文 5, 8)

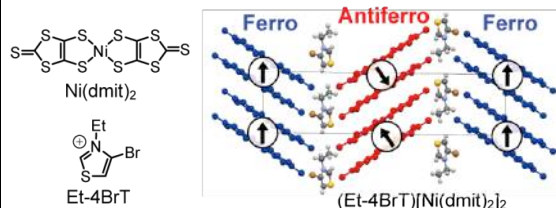


図1 強磁性層と反強磁性層とが共存するデュアル機能 π 電子系 $(\text{Et-4BrT})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$

(2) デュアル機能 π 電子系における電子スピン共鳴 (ESR) とサイクロトロン共鳴 (CR) の同時観測

局在 π スピン (モット絶縁層) と遍歴 π 電子 (金属層) とが共存するデュアル機能 π 電

子系 (Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)₂]₂ において、局在スピンを ESR で、遍歴電子を CR で同時に観測することに成功した。この系では、自由な遍歴 π 電子からなる金属層が、局在スピンの層間方向への長距離秩序化を阻害し、極低温まで反強磁性長距離秩序化が起こっていないことがわかった。さらに、CR から求めた遍歴電子の有効質量は量子振動から求めた有効質量と大きく異なり、この系が局在スピんと遍歴電子との相互作用が非常に大きい特異な π 電子系であることを明らかにした。(論文投稿中)

(3) π 電子の超高压下極限物性 (単一成分分子性超伝導体の発見)

結晶格子が柔らかい分子性導体内の π 電子が超高压下で示す極限物性は、重要かつ興味深い。ダイヤモンドアンビルセルを用いた静水圧性の良い超高压下 (< 45GPa) での四端子法伝導度の測定技術を基に、単一成分金属錯体分子結晶の金属化・超伝導化に取り組んだ。まず、分子性導体の最も基本的な構成分子である Ni(dmit)₂ 分子結晶の金属化に初めて成功するとともに、第一原理 DFT バンド計算によって高压下で 3 次元的フェルミ面が形成されることを明らかにした。次に、ジチオレン金属錯体 [Ni(hfdt)₂] の単結晶が超伝導を示すことを発見した (図 2)。転移温度は 8.1 GPa で 5.5 K)。これは世界で初めて実現された単一成分分子性超伝導体であり、これによって「分子性絶縁体に電気伝導性を付与する」という物質開発研究の一つの流れは究極目標を達成したと言える。(論文 3) 同時に、第一原理バンド計算は、この単一成分分子性導体においてディラック電子系が形成される可能性を示唆しており、新しいディラック電子系の科学が展開されつつある。

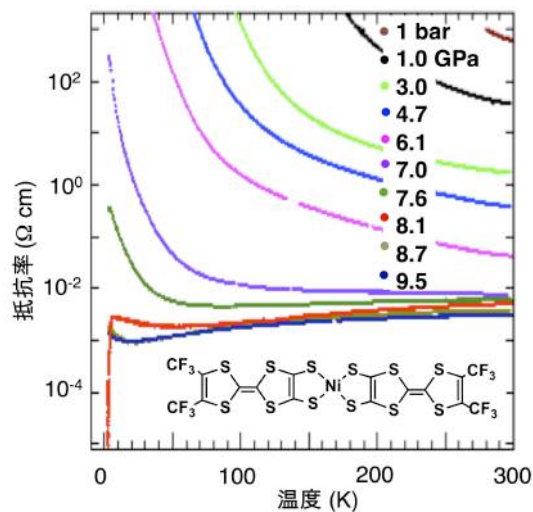


図 2 [Ni(hfdt)₂] の超伝導転移

(4) 光誘起 π 電子

自己組織化 π 電子系の物性 (特に伝導性) を光によって制御するという観点から、電荷秩序絶縁体状態にある分子性導体 BEDT-TTF 塩の薄片単結晶を用いて、励起光照射時の伝

導度と透過率をナノ秒からマイクロ秒領域で同時に測定し、光誘起絶縁体-金属転移における伝導度変化と系全体の電子状態変化に関する情報を得ることができた。その結果、類似した構造であっても、電荷秩序相転移に伴う格子変形の度合いによって、光応答が大きく異なり、光励起状態の安定性に格子が大きく関わっていることが明らかとなった。(論文 7)

(5) ディラック π 電子の極限機能

多層ディラック π 電子系である分子性導体 α -(BEDT-TTF)₂I₃ へ接触帯電法というユニークな手法でキャリアを注入し、ディラック電子系に特有の量子磁気抵抗振動と量子ホール効果を観測することに初めて成功した (図 3)。つまり、ディラック電子系の特徴である、ベリー位相 π を含むシュブニコフドハース振動と充填率 $\nu = \pm 4(n+1/2)$ に半整数の因子が存在する量子ホール効果をそれぞれ観測した。この成果は、多層系量子ホール効果の物理の理解に大きく貢献するものである。(論文 6)

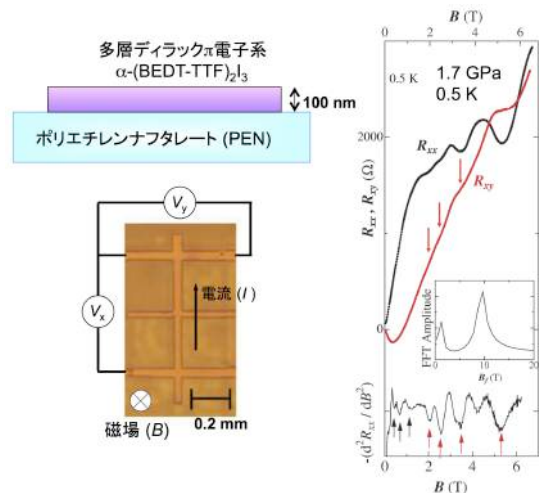


図 3 α -(BEDT-TTF)₂I₃ のシュブニコフドハース振動と量子ホール効果

(6) 強相関 π 電子 FET の極限性能

有機モット絶縁体の薄片単結晶を用いて、電界効果トランジスタ (FET) を作成し、世界で初めてフィリング制御型モット転移の観測に成功した。(論文 10) さらに、FET 構造の改良を行い、 π 電子系では世界初の電場誘起超伝導を実現した。(論文 4) これは、銅酸化物超伝導体も有機 π 電子超伝導も同じ制御パラメーター (バンドフィリング) を使って、強相関電子系としての普遍的な議論が出来ることになったという点で画期的である。また、この有機 FET は多結晶シリコン並みの電界効果移動度を持つ。このような相転移を利用したトランジスタは、高いスイッチング性能を持つことが期待できるため、今回の成果は、新しい原理による電子デバイス開発の基礎になる。

(7) 光で超伝導を ON/OFF する光駆動型 π 電

子トランジスタの開発

イオン液体を用いた電気二重層トランジスタは、わずかな電圧で高電界を発生できるので省電力化等の点から注目されている。しかし、イオン液体は一般に 200 K 付近で固化するため、極低温における連続的な電荷注入は不可能である。本研究では、イオン液体に代わる分子キャパシタとして、スピロピラン単分子膜の光異性化に伴う表面双極子変化に注目し、極低温における π 電子系モット絶縁体への光キャリアドーピングを実現した。これを用いて、紫外光で超伝導を ON、可視光で超伝導を OFF に出来る光スイッチングが可能であることを示した (図 4)。(論文 1) これは、将来の光駆動型相転移デバイスの開発につながる基盤技術である。

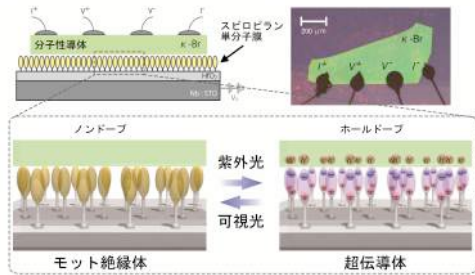


図 4 光駆動型 π 電子トランジスタ

(8) π 電子系金属におけるフェルミ端の観測

超分子相互作用を分子性導体へ導入する試みの中で開発した分子性金属 (BEDT-TTF)₃Br(pBIB)において、「金属」の特徴であるフェルミ端の観測に成功した (図 5)。通常の金属においてフェルミ端が存在するのは常識であるが、これまで分子性導体においてフェルミ端が観測された例はなく、強い電子相関によってフェルミ端が消失しているのではないかと考えられていたが、そうではなく分子性金属も従来の金属と同様に考えて良いことが明らかとなった。これは単純なことではあるが、従来の金属において多大な蓄積がなされてきた電子状態研究の方法論が分子性導体に対しても有効であるということの世界で初めて証明した基礎的かつ重要な研究成果である。(論文 9)

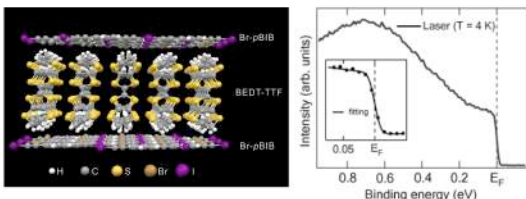


図 5 (BEDT-TTF)₃Br(pBIB)の結晶構造とフェルミ端

(9) π 電子性 Valence bond 秩序系におけるモット転移の臨界性

1 次相転移の相図において両相の平衡線の終端である臨界点では、臨界ゆらぎが大きくなり物理的性質を支配する。一般に、この

ような臨界現象には、3つのパラメータによって分類される普遍性 (Universality) があると考えられている。モット転移の普遍性クラスは未解決の重要な問題である。そこで、モット絶縁体である分子性導体 EtMe₃P [Pd(dmit)₂]₂ について、温度一定で He ガス圧を超精密に掃引して電気伝導度とゼーベック係数の圧力依存性を測定した (図 6: 英国 Rutherford- Appleton 研究所 (RAL) 内の理研 RAL ミュオン施設のガス加圧式輸送現象測定装置を用いた)。ゼーベック係数は、明瞭なモット転移を示し、臨界圧を正確に求めることができた。電気伝導度とゼーベック係数のスケーリングによって求めた臨界指数は、イジング (Ising) 普遍性クラスに対応することを明らかにした。これは、電気伝導度のみを指標にした従来の結果と明らかに異なり、モット転移の本質を理解する上で重要な結果である。(論文 2)

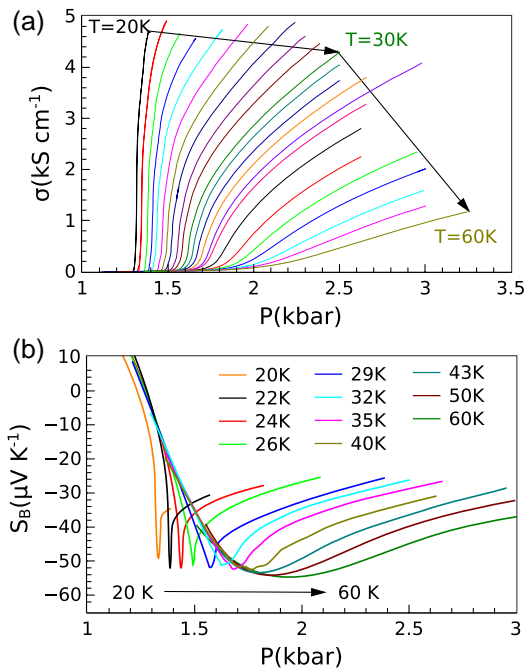


図 6 EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂ の (a) 電気伝導度と (b) ゼーベック係数の圧力依存性

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 45 件)

- ① M. Suda, R. Kato, and H. M. Yamamoto, Light-Induced Superconductivity Using a Photoactive Electric Double Layer, Science, 査読有, Vol. 347, 743-746, 2015 DOI : 10.1126/science.1256783
- ② M. Abdel-Jawad, R. Kato, I. Watanabe, N. Tajima, and Y. Ishii, Universality Class of the Mott Transition, Phys. Rev. Lett., 査読有, Vol. 114, 106401/1-5, 2015 DOI : 10.1103/PhysRevLett.114.106401

- ③ H. B. Cui, H. Kobayashi, S. Ishibashi, M. Sasa, F. Iwase, R. Kato, and A. Kobayashi, A Single-Component Molecular Superconductor, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、Vol. 136、7619-7622、2014
DOI : 10.1021/ja503690m
- ④ H. M. Yamamoto, M. Nakano, M. Suda, Y. Iwasa, M. Kawasaki, and R. Kato, A Strained Organic Field-Effect Transistor with a Gate-Tunable Superconducting Channel, *Nature Commun.*, 査読有、Vol. 4、2379/1-7、2013
DOI : 10.1038/ncomms3379
- ⑤ T. Kusamoto, H. M. Yamamoto, and R. Kato, Utilization of σ -Holes on Sulfur and Halogen Atoms for Supramolecular Cation \cdots Anion Interactions in Bilayer Ni(dmit)₂ Anion Radical Salts, *Cryst. Growth Des.*, 査読有、Vol. 13、4533-4541、2013
DOI : 10.1021/cg401028u
- ⑥ N. Tajima, T. Yamauchi, T. Yamaguchi, M. Suda, Y. Kawasugi, H. M. Yamamoto, R. Kato, Y. Nishio, and K. Kajita, Quantum Hall Effect in Multilayered Massless Dirac Fermion Systems with Tilted Cones, *Phys. Rev. B*, 査読有、Vol. 88、075315/1-6 (2013).
DOI : 10.1103/PhysRevB.88.075315
- ⑦ N. Takubo, N. Tajima, H. M. Yamamoto, H.-B. Cui, and R. Kato, Lattice Distortion Stabilizes the Photoinduced Metallic Phase in the Charge-Ordered Organic Salts (BEDT-TTF)₃X₂ (X=ReO₄, ClO₄), *Phys. Rev. Lett.*, 査読有、Vol. 110、227401/1-5、2013
DOI : 10.1103/PhysRevLett.110.227401
- ⑧ T. Kusamoto, H. M. Yamamoto, N. Tajima, Y. Oshima, S. Yamashita, and R. Kato, Bilayer Mott System with Cation \cdots Anion Supramolecular Interactions Based on a Nickel Dithiolene Anion Radical: Coexistence of Ferro- and Antiferromagnetic Anion Layers and Large Negative Magnetoresistance, *Inorg. Chem.*, Vol. 52、査読有、4759-4761、2013
DOI : 10.1021/ic400285a
- ⑨ T. Kiss, A. Chainani, H. M. Yamamoto, T. Miyazaki, T. Akimoto, T. Shimojima, K. Ishizaka, S. Watanabe, C.-T. Chen, A. Fukaya, R. Kato, and S. Shin, Quasiparticles and Fermi Liquid Behaviour in an Organic Metal, *Nature Communications*, 査読有、Vol. 3、1089/1-6、2012 (Nature Com. 注目論文)
DOI : 10.1038/ncomms2079
- ⑩ Y. Kawasugi, H. M. Yamamoto, N. Tajima, T. Fukunaga, K. Tsukagoshi, and R. Kato, Electric-Field-Induced Mott Transition in an Organic Molecular Crystal, *Phys. Rev. B*, 査読有、Vol. 84、125129/1-9、2011 (PRB Editors' Suggestions)
DOI : 10.1103/PhysRevB.84.125129
- [学会発表] (計 252 件)
- ① 崔亨波, Transport Measurements for Single Component Molecular Conductors Under High Pressure by Using DAC, Gordon Research Conference "Conductivity & Magnetism in Molecular Materials", 2014 年 8 月 7 日、Lewiston (USA)
- ② 加藤礼三, Diversity of Electronic Phases in a Molecular Dimer-Mott System with a Triangular Lattice, The International Conference on Strongly Correlated Electron System (SCES2013), 2013 年 8 月 9 日、東京大学 (東京都文京区)
- ③ 加藤礼三, A Variety of Ordered States around the Spin Liquid in the Pd(dmit)₂ System, Tokyo Workshop on Spin/Charge Liquids near Ordering, 2012 年 11 月 29 日、東京大学 (東京都文京区)
- ④ 加藤礼三, What Tunes Band Parameters in Strongly Correlated Systems with Geometrical Frustration, International School & Symposium on Molecular Materials & Devices (ISSMMD2012), 2012 年 9 月 26 日、Durham (UK)
- ⑤ 加藤礼三, Fine Tuning of Band Parameters in Strongly Correlated Systems with Geometrical Frustration based on Dimer Structure, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2012 (ICSM2012), 2012 年 7 月 12 日、Atlanta (USA)
- ⑥ 加藤礼三, 金属-ジチオレン錯体を用いたパイ電子物性開発 (受賞講演)、日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 28 日、慶應義塾大学 (神奈川県横浜市)
- ⑦ 加藤礼三, 強相関係有機伝導体の量子物性、Workshop: CROSSROAD of Users and J-PARC 第 1 回「J-PARC における強相関係や機能材料研究の将来」、2011 年 10 月 18 日、J-PARC センター (茨城県那珂郡東

海村)

- ⑧ 加藤礼三、Chemical and Physical Control of Electronic States in Molecular Assemblies、One day workshop on physical chemistry of nano-structured materials、2011年3月7日、名古屋大学(愛知県名古屋市)
- ⑨ 山本浩史、Field-Induced Mott-Transition in an Organic FET Interface、Graphene Workshop in Tsukuba 2011、2011年1月18日、物質・材料研究機構(茨城県つくば市)
- ⑩ 山本浩史、分子性導体のデバイス化と有機モット FET の開発(分子科学会奨励賞(2009)受賞講演)、第4回分子科学討論会 2010 大阪、2010年9月16日、大阪大学(大阪府豊中市)

[その他]

新聞報道(計5件)

- ① 2013年8月30日、日経産業新聞9頁、「電子の重さゼロ、演算速度を100倍高速化」
- ② 2013年8月27日、日経新聞14頁、「超伝導トランジスタ、有機材料使い開発」
- ③ 2013年8月27日、日経産業新聞10頁、「超伝導トランジスタ開発、有機材で実用的に」
- ④ 2013年8月27日、中日新聞、「超伝導の状態で電流オン・オフ」
- ⑤ 2012年10月12日、科学新聞、「有機導体の高い金属性、その原因を突き止める」

受賞

- ① 2014年アメリカ物理学会フェロー 加藤礼三
- ② 2014年電子スピンサイエンス学会奨励賞 大島勇吾
- ③ 2013年文部科学大臣表彰科学技術賞 加藤礼三
- ④ 2011年日本化学会学術賞 加藤礼三

一般研究者向けの講義動画(YouTube)

“Conducting π electrons in molecular solids”

<http://youtu.be/8sABhy03Bkk>

ホームページ

<http://www.riken.jp/lab-www/molecule/index.html>

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

田嶋 尚也 (TAJIMA, Naoya)

東邦大学・理学部・准教授

研究者番号：40316930

山本 浩史 (YAMAMOTO, Hiroshi)

大学共同利用機関法人自然科学研究機構・分子科学研究所・教授

研究者番号：30306534

(3) 連携研究者

大島 勇吾 (OSHIMA, Yugo)

独立行政法人理化学研究所・加藤分子物性研究室・専任研究員

研究者番号：10375107

田久保 直子(平成22年4月～平成25年2月) (TAKUBO, Naoko)

独立行政法人理化学研究所・加藤分子物性研究室・協力研究員

研究者番号：60447315

崔 亨波 (CUI, Hengbo)

独立行政法人理化学研究所・加藤分子物性研究室・研究員

研究者番号：10425415

辛 埴 (SHIN, Shik)

東京大学物性研究所・極限コヒーレント光科学研究センター辛研究室・教授

研究者番号：00162785

宮崎 剛 (MIYAZAKI, Tsuyoshi)

独立行政法人物質・材料研究機構・先端の共通技術部門理論計算科学ユニット量子物性シミュレーショングループ・主幹研究員

研究者番号：50354147