

分子性導体における極限 π 電子物性 Molecular Conductors as Ultimate π -electron System

加藤 礼三 (KATO REIZO)

(独) 理化学研究所・加藤分子物性研究室・主任研究員



研究の概要

本研究は、分子性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・光物性等の総合的観点から検討し、 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。

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

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

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」を極限まで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を期待できる。

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 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)
- 2) 超高压下 π 電子 (圧力誘起金属相)
- 3) 光誘起 π 電子 (光による自己組織化 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) デイラック π 電子 (質量ゼロの π 電子)、という多様な観点から探求する。

4. これまでの成果

1) デュアル機能 π 電子系の開発
エチル-4-ブロモチアゾールを対カチオンとする Ni(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。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。

2) 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。さらに、FET 構造の改良を行い、 π 電子系で世界初めての電場誘起超伝導を実現した。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、新しい原理による革新的電子デバイス開発の基礎にもなるであろう。

3) ディラック π 電子の極限機能

多層 ディラック 電子系である 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。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 SdH 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進展に大きく貢献するものである。

4) 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) においてフェルミ端の観測に成功した。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極めて重要な研究成果である。

5. 今後の計画

申請時に困難が予想されていた点に関しては、着実に克服できており、さらに当初の目標を超える研究の進展があった。平成 25 年度以降は、基本的には当初の研究計画・方法に沿って π 電子系の物質開発・物性評価を継続していくと同時に、新たに進展した研究項目・手法 (光電子分光、第一原理電子状態計算、He ガスを用いた超精密圧力制御) も取り入れて、多様なアプローチを行う。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む) 主要原著論文

- 1) T. Kusamoto, H. M. Yamamoto, N. Tajima, Y. Oshima, S. Yamashita, and R. Kato, "Bilayer Mott System with Cation-Anion Supramolecular Interactions Based on Nickel Dithiolene Anion Radical: Coexistence of Ferro- and Antiferro-magnetic Spin Arrangements and Large Negative Magnetoresistance", *Inorg. Chem.*, in press (2013).
- 2) 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 Comm.*, **3**, 1089/1-6 (2012).
- 3) N. Tajima, R. Kato, S. Sugawara, Y. Nishio, and K. Kajita, "Interband Effects of Magnetic Field on Hall Conductivity in the Multilayered Massless Dirac Fermion System α -(BEDT-TTF)₂I₃", *Phys. Rev. B*, **85**, 033401/1-4 (2012).
- 4) 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*, **84**, 125129/1-9 (2011).
- 5) N. Tajima, M. Sato, S. Sugawara, R. Kato, Y. Nishio, and K. Kajita, "Spin and Valley Splittings in Multilayered Massless Dirac Fermion System", *Phys. Rev. B*, **82**, 121420/1-4 (2010).

受賞

- (1) 平成 23 年 日本化学会学術賞
- (2) 平成 25 年 文部科学大臣表彰科学技術賞

ホームページ等

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