

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料  
〔平成28年度研究進捗評価用〕

平成25年度採択分  
平成28年3月25日現在

分子性物質の可制御性を用いた領域横断型研究と境界領域の物性開拓

Interdisciplinary exploration of novel properties taking  
advantage of the controllability in molecular materials

課題番号：25220709

鹿野田 一司 (KANODA KAZUSHI)

東京大学・大学院工学系研究科・教授



研究の概要

誘電性、(超)伝導性、磁性、半導体のそれぞれの分野における重要課題を分子性物質の構造的な可制御性を利用して横断的に研究することにより、境界領域の物性を開拓することを目指す。これまでに強誘電体における新規な電氣的/磁氣的励起、電荷ガラスの生成とその制御法、ディラック電子系の強相関効果、量子モット臨界性/整列スピンの液化/特異な超伝導性等を見出した。

研究分野：物性物理学

キーワード：分子性物質、強相関電子系、誘電物性、ディラック電子系

1. 研究開始当初の背景

“More is different”で象徴されるように、粒子が多数集まると集団としての新たな存在が生まれる。そして、その振る舞いが極めて多様であることが、物質科学の成り立ちの根本にある。その多様な物性の間を繋ぐことができたとき、物質科学が一段と高い系統性を獲得することになるが、実験的に“異なる物性を繋ぐ”ことは容易なことではない。なぜなら、様々な物性はそれぞれに特徴的な物質の構造から生まれ、異なる構造を繋ぐことは一般的に難しいからである。近年、分子性物質が、強相関物理学をはじめとする様々な分野で興味ある物性を示し注目されているが、それらのいくつかは、類似の構造を持つ物質系から生まれていることに我々は注目した。

2. 研究の目的

本研究では、分子性物質における誘電性、(超)伝導性、磁性、半導体といった多岐に渡る領域での重要課題を取り上げ、有機物質の構造の可制御性を用いて、領域間の境界で新たな物性を開拓する。分子性物質の構造的な特徴を利用することで、既成の研究領域の間を往来する実験方法を確立し、領域間を横断して物性研究を行うことにより、境界領域に潜む未知の物性を発掘し物質科学における新たな研究の潮流を創出することを目指す。具体的には、以下の4つの課題に取り組む：(i) 電子分極強誘電体からイオン分極強誘電体へのクロスオーバーの包括的な理解と新規伝導機構の探索；(ii) 強相関電子系における電荷ガラス相の探索と新規物性の開拓；(iii) 強相関 Dirac 電子系の物理学の構築；(iv) スピン液体と超伝導体の境界領

域における新規電子相の探索。

3. 研究の方法

異なるテーマにおいて興味ある物性を示しながらも類似構造を有する一連の分子性物質に対し、物理的/化学的に圧力を印加して構造を変化させ、電子相の質的な変化を追う。

電子状態は、微視的手法と巨視的手法を併用して、複眼的に調べる。微視的な実験手法としては、スピン状態を核磁気共鳴で、電荷状態を核四重局共鳴で調べ、巨視的な手法として、磁化率、電子輸送特性及び誘電特性の測定を行う。

4. これまでの成果

(i)強誘電性と電気伝導：電荷移動型強誘電転移系においては、中性/イオン性ドメイン壁とスピンソリトンが、それぞれ、新規な電気伝導、磁性を担う素励起であることを示し、電荷-スピン-格子が強く結合した系から、局所分極を伴う新しい電氣的、磁氣的自由度が生まれることを明らかにした。また、中性イオン性転移の量子臨界点近傍では、強誘電ドメイン壁が量子揺らぎによって水素原子と同程度の軽さを持つように振る舞うことも見出した。さらに、分極性モット転移の実現を目指し、8GPaまでの超高压実験を行った結果、擬2次元イオン性モット絶縁体 $M_2P$ -TCNQF<sub>4</sub>の電気抵抗が常圧値から5桁程減少し、金属化まであと一歩と迫った。

(ii)電荷ガラス相の確立とソフトマター物理：幾何学的にフラストレートした格子上の強相関電子系が電荷ガラスになり得ることを、一

連の分子性物質に対する電気抵抗のノイズ測定及びx線散漫散乱実験で示し、ダイナミクスの凍結過程と電荷クラスタの成長が密接に関連していることを明らかにした。また、超急冷技術を適用することで、これまで電荷ガラス化することが知られていなかった物質においても電荷ガラス化を創出することに成功し、急冷とアニールをレーザーパルス制御によって行うことで、電気抵抗2ケタの変化を伴う強相関電子相変化メモリの原理実証を行なった。さらに、この原理に基づき、無機物質においても、電気パルスを用いた磁性の可逆的かつ不揮発な制御に成功した。

**(iii) 強相関ディラック電子:** 分子性物質における質量ゼロのディラック電子に対する電子相関効果を実験と理論計算を併用することで、長距離および短距離クーロン相互作用の効果を区別して明らかにした。すなわち、分子サイト選択  $^{13}\text{C}$  NMR 測定を行い、その結果を Weyl 方程式に基づく長距離クーロン相互作用の繰り込み計算で解析することにより、フェルミ速度がディラック点近傍で対数発散的に繰り込みを受けること、および、実験結果をハバードモデルで解析することにより、フェリ磁性的にスピンの分極が短距離クーロン相互作用によって誘起されていることが分かった。また、 $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  におけるディラック電子が電荷秩序相から生まれるのに対し、 $\theta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  では、ディラック電子が金属相から加圧による分子配列の変化によって出現することを明らかにした。

**(iv) スピン液体から超伝導へ:** 強相関電子系が示す最も基本的な現象であるモット転移が量子臨界性を持つことを、電気伝導度の詳細な測定とそのスケール解析によって明らかにした。格子のフラストレーションが弱い異方的三角格子は、モット絶縁体側で古典的な反強磁性体となることが知られているが、この物質にX線照射によって乱れを導入すると、量子スピン液体へと変わること、および、近年新たに合成された分子性物質  $\kappa$ -H $_3$ (Cat-EDT-TTF) $_2$  が量子スピン液体であることをNMR実験で示した。また、異方的三角格子系の超伝導がモット転移の近傍で超伝導の揺らぎが増強され、磁場中で超伝導秩序変数が空間変化する FFLO 状態を捕らえることに成功、観測される一方、等方的な三角格子の圧力下超伝導状態 ( $T_c \sim 5\text{K}$ ) の NMR に内部構造を伴うトリプレット超伝導の兆候を見出した

## 5. 今後の計画

電荷移動型強誘電体については、“中性/イオン性ドメイン壁の励起”と“スピンソリトン励起”の動的性質を明らかにし、この系の電子型強誘電転移からイオン型強誘電転移にいたる包括的な理解を目指す。

電荷ガラスについては、今後は超急冷技術を基軸に、電荷ガラス状態をより多くの物質系において見出し、また、より高速・より巨大な応答の創出を新たな目標に掲げ、これを目指す。

強相関ディラック電子系については、短距離クーロン相互作用が電荷秩序転移に近づくにつれて伝導性と磁性に大きく影響し、質量生成機構を与えることが示唆されたが、その微視的機構として、ヴァレー対称性の破れとエキシトニック絶縁体化の可能性を検証する。

スピン液体と超伝導に関しては、三角格子磁性体が加圧下でトリプレット超伝導を示す可能性を見出したことを受けて、この点のさらなる検証とトポロジカル構造を含む内部自由度の解明を目指す。また、モット転移近傍で新たに見出した電子 Griffiths 相の可能性をさらに追求すべく、モット転移系に乱れを系統的に導入する研究を開始する。

## 6. これまでの発表論文等(受賞等も含む)

- (1) T.Sato, \*F.Kagawa, K.Kobayashi, A.Ueda, H.Mori, K.Miyagawa, K.Kanoda, R.Kumai, Y.Murakami and Y.Tokura, “Systematic Variations in the Charge-Glass-Forming Ability of Geometrically Frustrated  $\theta$ -(BEDT-TTF) $_2$ X organic conductors”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 083602 (2014). “Editors’ Choice”.
  - (2) T.Furukawa, K.Miyagawa, H.Taniguchi, R.Kato and \*K.Kanoda, “Quantum criticality of Mott transition in organic materials”, *Nature Phys.* **11**, 221 (2015).
  - (3) H.Oike, K.Miyagawa, H.Taniguchi and \*K.Kanoda, “Pressure-Induced Mott Transition in an Organic Superconductor with a Finite Doping Level”, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 067002 (2015).
  - (4) T.Furukawa, K.Miyagawa, T.Itou, M.Ito, H.Taniguchi, M.Saito, S.Iguchi, T.Sasaki, and \*K.Kanoda, “Quantum Spin Liquid Emerging from Antiferromagnetic Order by Introducing Disorder”, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 077001 (2015).
  - (5) H.Oike, A.Kikkawa, N.Kanazawa, Y.Taguchi, M.Kawasaki, Y.Tokura, \*F.Kagawa, “Interplay between topological and thermodynamic stability in a metastable magnetic skyrmion lattice”, *Nat. Phys.* **12**, 62-66 (2016).
  - (6) F.Kagawa, N.Minami, S.Horiuchi, Y.Tokura, “Athermal domain-wall creep near a ferroelectric quantum critical point”, *Nat. Commun.* **7**, 10675-1-6 (2016).
  - (7) 受賞: 賀川史敬、2014年、科学技術分野の文部科学大臣表彰若手科学者賞
  - (8) 受賞: 賀川史敬、2015年、第10回凝縮系科学賞
- ホームページ等:  
[http://park2014.itc.u-tokyo.ac.jp/kanoda\\_lab/kiban\\_S](http://park2014.itc.u-tokyo.ac.jp/kanoda_lab/kiban_S)