

分子システム制御チーム

(チームリーダー：加藤 礼三)

Bi-layer系分子性導体 (Me-3, 5-DIP) [Ni(dmit)₂]₂ の電子スピン共鳴およびサイクロトロン共鳴

大島勇吾¹, 崔亨波¹, 高坂洋介¹, 売市幹大², 山本浩史², 加藤礼三¹

理研・加藤分子物性研究室¹, 分子研²

局在電子と遍歴電子が相互作用する系は、巨大磁気抵抗効果や磁場誘起超伝導など、興味深い物性を示す事からこれまで多くの注目を集めてきた。特に、局在d電子と遍歴 π 電子が相互作用する λ -(BETS)₂FeCl₄ (BETS = bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene) ではFe³⁺(S=5/2)の3d電子の反強磁性秩序化に伴い π 電子は金属-絶縁体転移を起こすが、これに磁場を印加し3d電子スピンを偏極させると π 電子が金属化し、さらに磁場を加えると約17 Tで超伝導状態となる[1]。このように局在電子と遍歴電子が相互作用する系は多彩な電子状態を示す。

我々の研究室では、分子性物質の設計性や分子配列の自由度を活かした、Bi-layer系物質が多く開発されており[2-4]、その一つが図1の(Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)₂]₂ (Me=methyl, DIP=diiodopyridinium, dmit=1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate)である。この物質は Me-3,5-DIPカチオンの影響を受けて、2つの異なるNi(dmit)₂層が形成され、Layer IではNi(dmit)₂分子が強く二量体化し、Layer IIではNi(dmit)₂分子同士がまたがるような構造をとる(図1)。バンド計算から、Layer IがMott絶縁層、Layer IIが2次元的な伝導層となることが予想され、NMRや磁気抵抗・量子振動の測定からも、それらを示唆する結果が得られている [5,6]。また量子振動の測定から、Layer I(絶縁層)からの内部磁場によりLayer II(金属層)のフェルミ面が分裂しているのが観測されており、局在電子と遍歴電子の強い相互作用が示唆されている[6]。一方で、局在 π 電子からなるLayer Iの磁性は未解明のままであり、NMR測定から約2 Kで反強磁性転移もしくはスピン相関の強い揺らぎが示唆されているが[5]、熱容量測定から相転移は観測されていない。そこで、我々はミクロな電子状態の最も直接的なプローブ法である、電子スピン共鳴(ESR)とサイクロトロン共鳴(CR)に着目した。(Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)₂]₂のLayer I(絶縁層)でESRを観測し、Layer II(金属層)でCRを観測すれば、異なる物性をもつ層を区別して各々の電子状態をミクロに知ることが可能である。

(Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)₂]₂において磁場をab面内に回転させた時のESR測定から得られた、g値の面内角度依存性を図2(a)に示す。Ni(dmit)₂分子のd軌道の混成を反映して、g値は大きな異方性を示す。また、磁場の方位によってESR信号が2つに分裂している。g値の主軸は[Ni(dmit)₂]₂

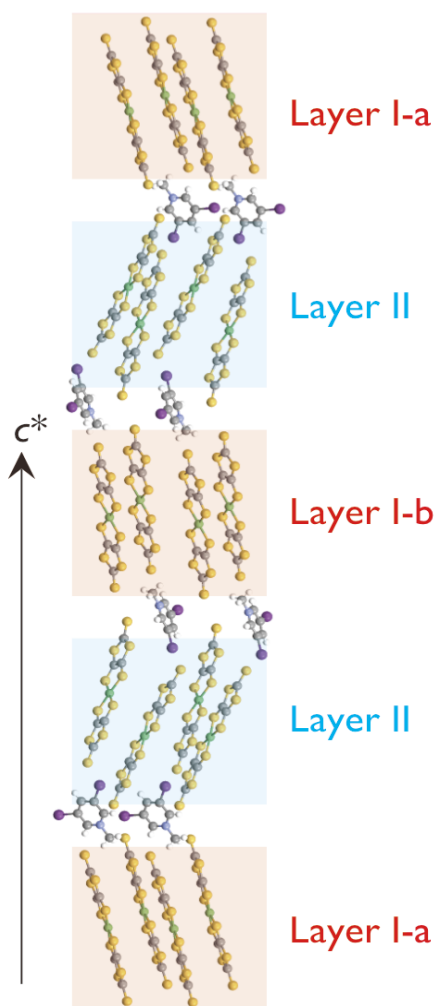


図1 (Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)₂]₂の結晶構造。Layer I-aとI-bではダイマーのスタック方向が僅かに異なる。

ダイマーのスタック方向とその垂直方向に対応しており、2つのESR信号はダイマーのスタック方向が異なるLayer I-aとI-bに各々相当する。また、2つの絶縁層のESR信号が独立して観測されていることから、Layer I-aとI-bには相互作用がない事もわかる。一方でESR線幅の角度依存性（図2(b))も興味深い。Layer I-aとI-bともに似たような振る舞いを示すが、どちらもb軸近傍で急激な線幅の先鋭化が見られ、通常の磁性体とは異なる線幅の振る舞いを示す。奇しくもB//b軸方向はトンネリングの運動量シフトによる異常な磁気抵抗が観測されており[6]、この急激な線幅の先鋭化はLayer IIの伝導 π 電子との相関によるものであると考えられる。この事と絶縁層Layer I-aとI-b間に相互作用がないのは一見矛盾しているように見えるが、自由な伝導 π 電子からなるLayer II（金属層）がLayer Iの局在スピンの相関方向への長距離秩序化を阻害していると考えれば説明がつく。実際、約1.6 Kまで反強磁性共鳴は観測されておらず、長距離秩序化は起こっていないと考えられる。この結果は磁気トルク測定の結果とコンシステントである[6]。

図3は(Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)₂]₂のCR測定の結果である。磁場はB//c*軸に印加しており、線幅の狭いESR（この磁場方向では1つの信号に見える）の他にLayer II由来で広い線幅のCRが観測されている。共鳴磁場から導出される有効質量は約 $m^*=0.94m_e$ である。この結果は量子振動の結果 $m^*=6m_e$ と大きくかけ離れており、Kohnの定理より、Layer IからLayer IIへの相互作用の寄与が非常に大きいと結論付けられる。

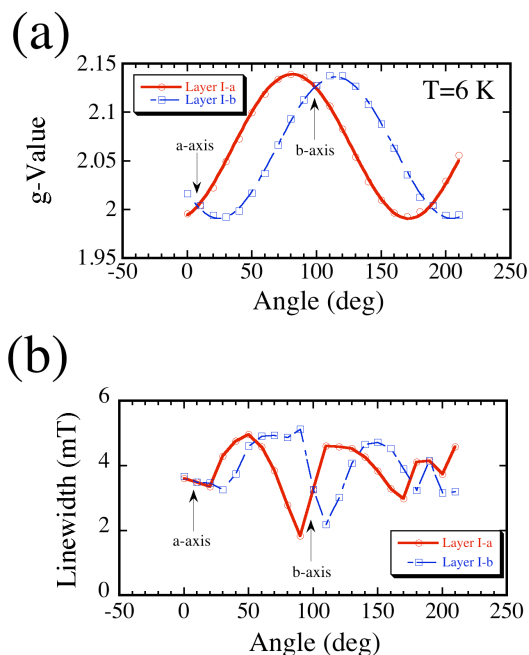


図2. ESR 信号より得られた (a) g 値と (b) 線幅の ab 面内における角度依存性。2つの ESR 信号が観測されており、各々Layer I-a と I-b に相当。

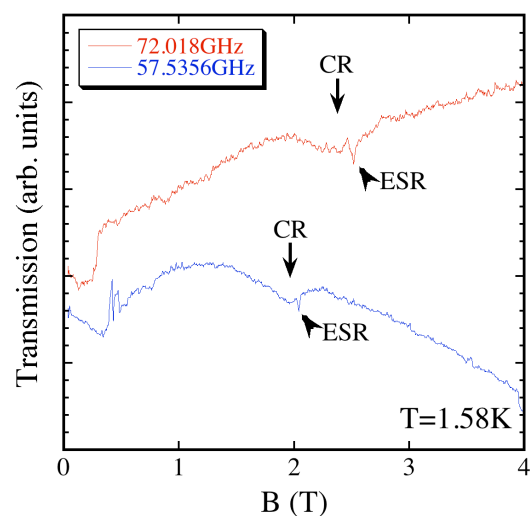


図3. B//c*におけるミリ波測定の結果。ESR と線幅がブロードなCRが観測されている。

【参考文献】

- [1] S. Uji et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 051014 (2006). [2] Y. Kosaka et al., *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 3054 (2007) [3] T. Kusamoto et al., *Inorg. Chem.* **51**, 11645 (2012). [4] T. Kusamoto et al., *Inorg. Chem.* **52**, 4759 (2013). [5] S. Fujiyama et al. *Phys. Rev. B* **77**, 060403(R) [6] K. Hazama et al. *Phys. Rev. B* **83**, 165129 (2011).

単一成分分子性超伝導体の発見

崔 亨波¹、小林 速男²、石橋 章司³、佐々 匡昭⁴、
岩瀬 文達¹、加藤 礼三¹、小林 昭子²

理研・加藤分子物性¹、日大²、産総研³、富士通⁴

2001 年に、初めての単一成分分子性金属である $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ が発見されて以来[1]、単一成分からなる分子性金属および超伝導体の探索が盛んに行われるようになった。従来の分子性伝導体は、二種類以上の成分から構成されるが、単一成分分子性導体は一種類の分子だけで構成されている特徴を持っている。しかし、伝導性の良い単結晶の作製が非常に難しく、常圧で低温まで金属性を示す単一成分分子性導体は $[\text{M}(\text{tmdt})_2]$ 系以外発見されていない。一方、伝導性の悪い単一成分分子性結晶は比較的大きな結晶を得易い。そのため、絶縁性結晶への超高压印加は、単一成分分子性金属の探索において非常に有効な手段である。私達は最近、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた四端子法により、常圧では絶縁体である単一成分分子性導体 $[\text{Ni}(\text{ptdt})_2]$ 単結晶が 19 GPa で金属になることを発見した[2]。更に、小さいリガンドを持つ単一成分分子性半導体 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 単結晶が約 16 GPa で金属状態が現れ、25.5 GPa までその金属状態が維持されることを発見した[3]。しかし、今までの研究では超伝導体の発見に至っていない。今回、常圧で絶縁体である、単一成分分子性単結晶 $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$ の高压下電気伝導度を測定した結果、単一成分分子性導体では最初の超伝導体を発見した[4]。

$[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$ 単結晶は電解酸化法で作製した。室温電気抵抗率は約 $6 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ であり、活性化エネルギー (E_a) は 0.14 eV である。直径 0.7 mm の DAC を用いて、ガスケットはステンレス鋼 SUS

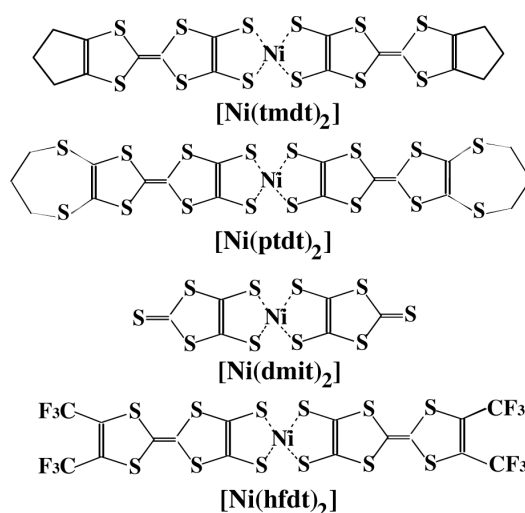


図 1. 分子構造

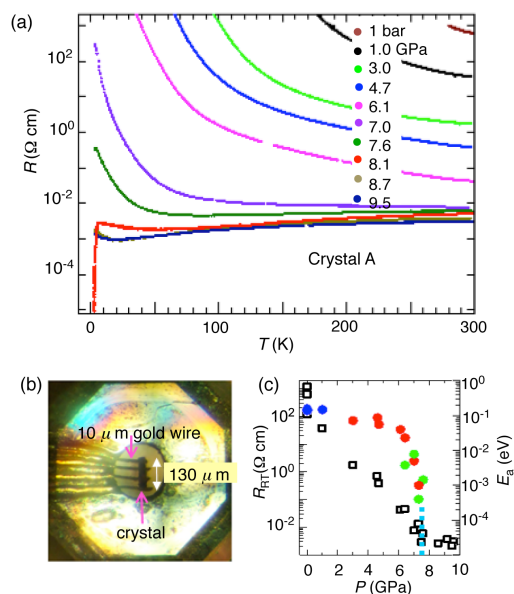


図 2 .(a)抵抗率の温度依存性 (b)サンプルの圧力下写真 (c)室温抵抗率と活性化エネルギーの圧力依存性.

301 を使用し、圧力媒体は Daphne oil 7373 を使用した。試料に 10 μm の金線と金ペイントで配線し、電気抵抗測定は直流四端子法で行った。圧力はルビー蛍光測定装置を用いて室温で R_1 ラインのシフトを測定することにより決定した。図 2 に示したように、室温電気抵抗率は圧力印加とともに急激に減少し、7.3 GPa では約 $3 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ になる。一方、活性化エネルギーは 6 GPa までゆっくり減少するが、それ以上の圧力で急激に減少し、7.5 GPa では金属状態が現れる。7.6 GPa での電気抵抗率の温度依存性測定では、室温から 85 K まで金属状態を保ち、それ以下の温度では電気抵抗率はゆっくり上昇するが、約 5 K 付近でわずかに減少する。更に高い圧力では、転移温度が少し上昇しながら、電気抵抗率の減少が鋭くなる。8.1 GPa では転移温度が 5.5 K であり、外部磁場を印加しながら電気抵抗率の測定を行った結果を図 3 に示した。電気抵抗率の転移温度は磁場が強くなるとともに低い温度へシフトし、この転移が超伝導転移であることが証明された。この超伝導転移温度は 8.1 GPa で最大値をとり、更に高い圧力では少し低温側にシフトする。8.7 GPa では完全に消失し、それ以上の圧力では超伝導状態が確認されていない。この測定結果から得られた圧力—温度相図を図 3c に示した。圧力下での電氣的性質をよく理解するため、第一原理手法を用いた圧力下でのバンド構造計算を 6~11 GPa 領域で計算を行い、その結果を図 4 に示した。計算から得られた常圧での活性化エネルギーは 0.12 eV であり、6 GPa で 0.01 eV に減少する。8 GPa ではバンドギャップが完全に消失するとともに電子とホールのかいポケットに由来する三次元的フェルミ面が現れる。更に高い圧力を印加するとフェルミ面が大きく成長し、二次元的フェルミ面が得られ、実験結果から得られた圧力下での金属化現象を良く説明できる。

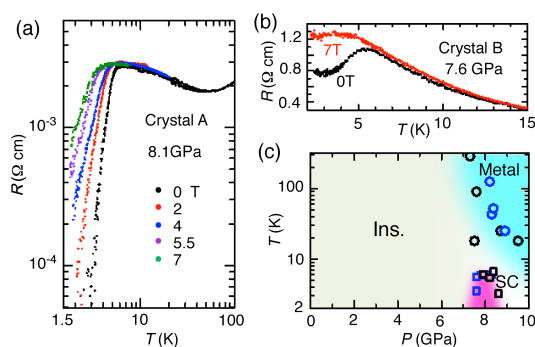


図 3. 電気抵抗率の磁場依存性(a) 8.1GPa (b) 7.8GPa (c)圧力-温度相図

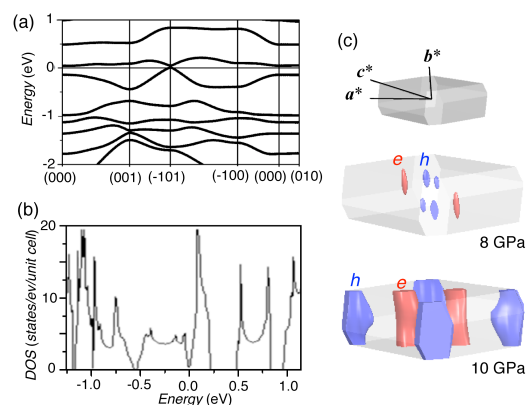


図 4. (a) 8 GPa 下での分散曲線 (b) 8 GPa 下電子状態密度 (c) 8GPa、10 GPa でのフェルミ面

【参考文献】

- [1] Tanaka, H.; Okano, Y.; Kobayashi, H.; Suzuki, W.; Kobayashi, A. *Science* **2001**, 291, 285 [2] Cui, H. B.; Brooks, J. S.; Kobayashi, A.; Kobayashi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6358 [3] Cui, H. B.; Tsumuraya, T.; Miyazaki, T.; Y. Okano, Y.; Kato, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 24, 3837 [4] Cui H. B.; Kobayashi H.; Ishibashi S.; Sasa M.; Iwase F.; Kato R.; and Kobayashi A. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 7619

高圧下における単一成分分子性結晶のディラックコーンの生成

圓谷 貴夫^{1,2}, 崔 亨波¹, 木野 日織³, 宮崎 剛², 加藤 礼三¹

¹ 理研・加藤分子物性, ² 物質・材料研究機構 理論計算科学ユニット, ³ 物質・材料研究機構 MANA

ディラックコーンとは、フェルミ準位近傍の特異点のみで接する線形なエネルギー分散をもつ特異な電子構造である。このような電子構造では、有効質量を定義できないため、高いキャリア速度を示すため、注目を集めている。これまで、グラフェン、トポロジカル絶縁体の表面状態、分子性導体（圧力下の α -(BEDT-TTF)I₃）といった物質においてディラックコーンが確認されている。

単一中性分子で構成されている分子性結晶の多くは、常圧で半導体的な性質を示す。その中でも金属ジチオレン錯体は、分子のHOMO-LUMO準位差が比較的小さく（計算値 ~ 0.6 eV）、共役が空間的に広がっている。このことにより、HOMO由来のバンドとLUMO由来のバンドの重なりによる金属化が容易に起こることが期待される。実際、Ni(tmdt)₂（tmdt = trimethylenetetraethiafulvalenedithiolate）のように分子が比較的大きい場合には、常圧においても金属状態が実現されている [1]。一方、Ni(dmit)₂（dmit = 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate）のように分子が小さく、常圧で半導体的な性質を示す単一成分系であっても、最近、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いて25 GPa 以上の圧力下まで4端子法による電気抵抗測定を行なうことが可能となり、いくつかの単一成分分子結晶において8 GPa以上で金属化[2]、または超伝導状態[3]を実現することを報告している。しかし、このような物質の圧力下の構造と電子状態を実験のみから決定することは難しく、実験結果に依存せずにそれらを決定できる第一原理計算手法は、物性とその機構を理解する上で大変有効なアプローチとなっている。

今回、多種多様な単一成分分子性結晶の静水圧下における構造と電子状態を密度汎関数理論に基づく第一原理計算手法を用いて調べた結果、Pd(dddt)₂（dddt = 5,6-dihydro-1,4-dithiin-2,3-dithiolate）が8 GPa程度の圧力下でフェルミ準位に線形なバンド分散（ディラックコーン）をもつことがわかった。また、最近測定された電気抵抗は、11.6 GPaで室温における電気抵抗は1Ωcmまで低下し、半金属的な性質を示している。12.6 GPaにおける温度依存性は、ほぼ温度に依存せず水平となる結果を得ている。これは、グラフェンや α -(BEDT-TTF)I₃といったディラック電子系に共通した特徴的なふるまいである[4]。結晶構造の最適化には、平面波基底とウルトラソフト擬ポテンシャル法による第一原理計算を実行し、圧力一定の下でストレステンソル（応力）を計算することによって、異方的な結晶格子を効率的に緩和した。得られた圧力下の結晶構造に対するバンド分散は、全電子フルポテンシャル線形補強平面波(FLAPW)法による第一原理計算手法を用いて求めた。

図1に常圧におけるPd(dddt)₂の結晶構造(単斜晶系; 空間群 $P2_1/n$)を示す。結晶格子の**b**軸方向にPd(dddt)₂分子が積層していることに対応して、 Γ -Y方向に1次元的なバンド分散をもつことがわかった。単位胞に結晶学的に独立な2種類の分子が2つずつ存在していることから、フェルミ

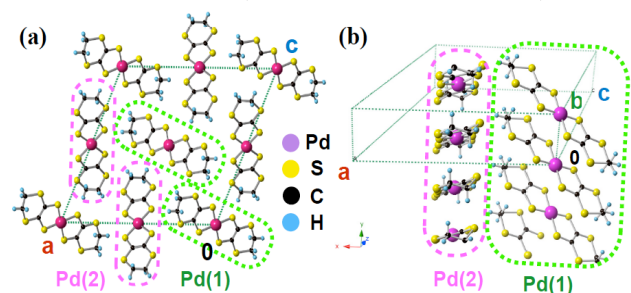


図1. Pd(dddt)₂の結晶構造 (a) a-c 面, (b) a-b

準位近傍にはHOMO由来のバンドとLUMO由来のバンドが4本ずつ現れる。(図2(a)) 加圧と共にバンド幅は広がっていき、HOMOバンドとLUMOバンドは8 GPaにおいて点で接することがわかった。ディラック点は、図3に示すような a^*+c^* 方向に近い一般的な波数ベクトル($k_y=0$)と b^* 軸上($k_x=0, k_y=\pm\pi/5, k_z=0$)の2種類が存在しており、その周りで線形なバンド分散をもつことが分かった。この圧力下でのバンドギャップはゼロとなっている。さらに 9 GPaまで加圧すると、ディラック点は消失せずに $a+c$ 方向にあるディラックコーンは運動量空間を移動し、その頂点はフェルミ準位の上に位置する、後者のコーンの頂点は、フェルミ準位の下へと位置することで、小さな電子ポケットと小さな正孔ポケットをもつ半金属的な状態となる。(図3(a)から(b))

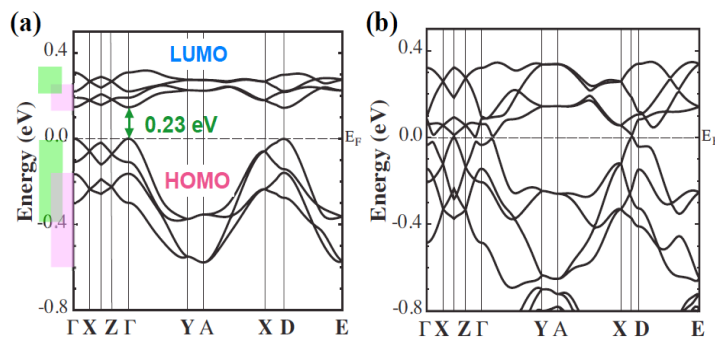


図2. (a) 常圧, (b) 8 GPa におけるバンド構造

ディラックコーンの生成機構を明らかにするために、電子状態を解析した。常圧において、価電子帯は、 $\text{Pd}(\text{dddt})_2$ 孤立分子のHOMO軌道と同様の波動関数で構成されている。8 GPaになると、このHOMOバンドに対してオフサイトの分子のLUMO軌道等と混成が強められていることがわかり、この多軌道性がディラックコーンの生成に、大きな役割を果たしていると考えられる。さらに加圧によって、系の次元性がどのように変

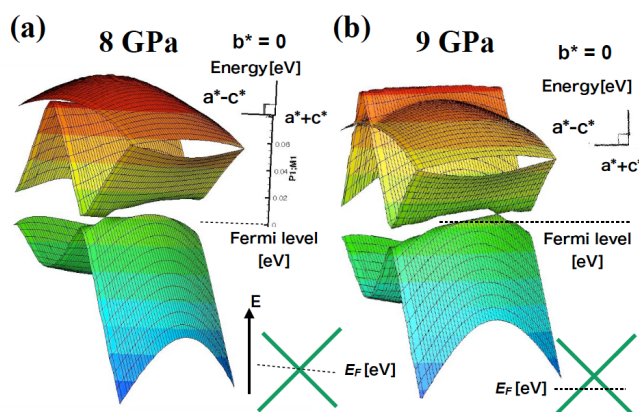


図3. 圧力下における3次元バンド構造 ($a-c$ 面内)

化したのかを理解するために、フェルミ準位の上下の低エネルギーレベルにおいて、仮想的なフェルミ面を計算した結果、 a^*+c^* と b^* 方向で擬2次元面を作っていることがわかった。これらの結果は、加圧によって分子間距離が短くなった結果、分子間の異なる軌道との混成が強まり、さらに、常圧で1次元的であった系が擬2次元的へと変化したことを示している。

第一原理計算により決定した8 GPaでの結晶構造を用いて、拡張ヒュッケル法に基づくtight-binding計算をHOMOとLUMOの重なり積分を考慮して実行した結果、概ね第一原理計算のバンド構造を再現することができた。常圧からHOMO-LUMOの重なり積分は無視できず、8 GPaにおいて、特に分子の積層方向である b 方向と $a+c$ 方向の重なり積分が顕著に増大する。また、積層方向の重なり積分が逆符号になっているために、HOMOバンドがすべて上に凸になっているのに対して、LUMOバンド (の一つ) が下に凸になっていることが、ディラックコーンの生成に重要であると考えられる。

【参考文献】

- [1] H. Tanaka, Y. Okano, H. Kobayashi, W. Suzuki, A. Kobayashi, Science, **291**, 285 (2001).
- [2] H. B. Cui, T. Tsumuraya, T. Miyazaki, Y. Okano, and R. Kato, Eur. J. Inorg. Chem, **24**, 3837 (2014).
- [3] H. B. Cui, H. Kobayashi, S. Ishibashi, M. Sasa, F. Iwase, R. Kato, and A. Kobayashi, J. Am. Chem. Soc., **136**, 7619 (2014).
- [4] N. Tajima, S. Sugawara, M. Tamura, Y. Nishio, and K. Kajita, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 051010 (2006).

電気二重層トランジスタを用いた 有機モット絶縁体に対する高密度キャリアドーピング

川相義高¹, 枝川祐介³, 佐藤慶明¹, 蒲江³, 竹延大志³, 山本浩史², 加藤礼三¹

理研・加藤分子物性¹, 分子研², 早大・先進理工³

ある固体が金属か、絶縁体かといった基本的な電子状態は、一体近似のバンド理論によって説明することができる。ところがモット絶縁体と呼ばれる物質群は、バンド理論では金属であると予測されるにもかかわらず、強い電子間反発のために絶縁体になっている。いわゆる高温超伝導体の母体物質がモット絶縁体であることから、モット絶縁相とその近傍の電子状態は、物性物理学の主要な研究対象のひとつで有り続けている。

モット絶縁体を金属や超伝導体にするには二つの方法が知られている。ひとつは高温超伝導体で行われているように、電子や正孔といった電荷担体(キャリア)をドーピングする方法で、もうひとつが圧力をかけて格子を縮め、電子を動きやすくする方法である。有機モット絶縁体ではその柔らかさを活かして、伝統的に後者の方法が用いられてきたが、最近、加藤Gによって電界効果トランジスタ(FET)の構造を用いたキャリアドーピングが可能であることが明らかになった[1]。これによって両方の手法を同じ物質に適用することが可能になり、電子間反発の強い系における物理の、ひいては超伝導現象の起源の解明につながると期待される。しかしながら、FETではゲート絶縁膜の耐電圧を超えると絶縁破壊が起るため、最大でも元のキャリア数の10%程度しかドーピングできなかった。そこで、最近新たなキャリアドーピングの手法として注目されている電気二重層トランジスタ(EDLT)の構造を有機モット絶縁体に適用し、高密度のキャリアドーピングを試みた。

有機モット絶縁体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl (略称: κ -Cl)の薄片状の単結晶を用いてFETとEDLTを作製し、それぞれの電界効果を比較すると(図1)、EDLTではFETの少なくとも4倍以上のキャリアをドーピングできることがわかった。これによって、電子ドーピングした試料は金属化、正孔

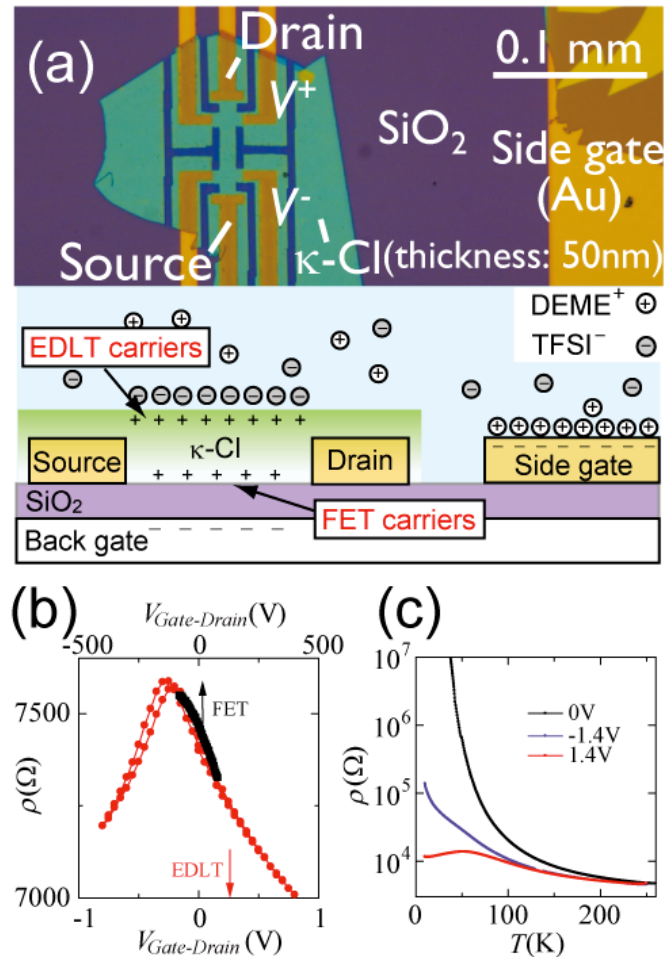


図1. (a) EDLT と FET の比較用試料の光学顕微鏡写真および断面の模式図。結晶上部に EDLT によるキャリアが、下部には FET によるキャリアがそれぞれ注入される。(b) 220K における、EDLT と FET それぞれの電界効果。(c) EDLT でドーピングした試料の電気抵抗の温度依存性。+1.4V は電子ドーピングに、-1.4V は正孔ドーピングに対応する。

ドーピング側でも数桁以上抵抗が減少し、同一試料の電子ドーピングした状態、正孔ドーピングした状態でそれぞれホール効果を測定することが可能になった。

ホール係数から見積もったキャリア数は、一般的なトランジスタではゲート電圧に比例して増加する。ところがこの試料では、図2(a)に示すように、キャリア数はサンプルやゲート電圧によらず、ほぼ一定の値を示す。この値は電子ドーピング状態で約 $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ であり、電子間反発がなければ動けるはずのキャリアの80~90%程度がキャリアドーピングによって動けるようになったことを示唆している。言い換えれば、電子間反発によって固体化していた電子がキャリアドーピングによって融解するというモット絶縁体に特有の著しい特徴をとらえている。

この特徴は、正孔をドーピングしたときも同様に観測されると期待される。実際に正孔ドーピング状態でもサンプルやゲート電圧によらずホール係数はほぼ一定の値を示した。しかし、驚いたことにその値は電子ドーピング側と比べ3倍程度も大きく、電子状態がモット絶縁層を挟んで明確に異なることがわかった(図2(b),(c))。この大きなホール係数(少ないキャリア数)の原因は明らかでないが、 κ -BEDT-TTF塩で理論的に予言されている擬ギャップ状態[2]を仮定すると矛盾なく説明される。つまり、電子ドーピング側は反強磁性的なスピン相関が弱く、フェルミ液体状態に近い。一方で正孔ドーピング側は反強磁性的なスピン相関が生き残り、擬ギャップ状態に対応していると考えられる。このような磁性に関する電子-正孔非対称性は理論的にも予測されており[3]、異方的な格子を持つモット絶縁体に対するキャリアドーピングの本質をとらえている可能性を示唆している。高温超伝導の舞台である銅酸化物モット絶縁体では、酸素サイトへの電荷移動、軌道自由度、ドーパントによる乱れなど複雑な要因のためか見られなかった現象であり、シンプルな電子状態を持つモデル物質としての有機モット絶縁体の優位性を示す結果である。

(BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

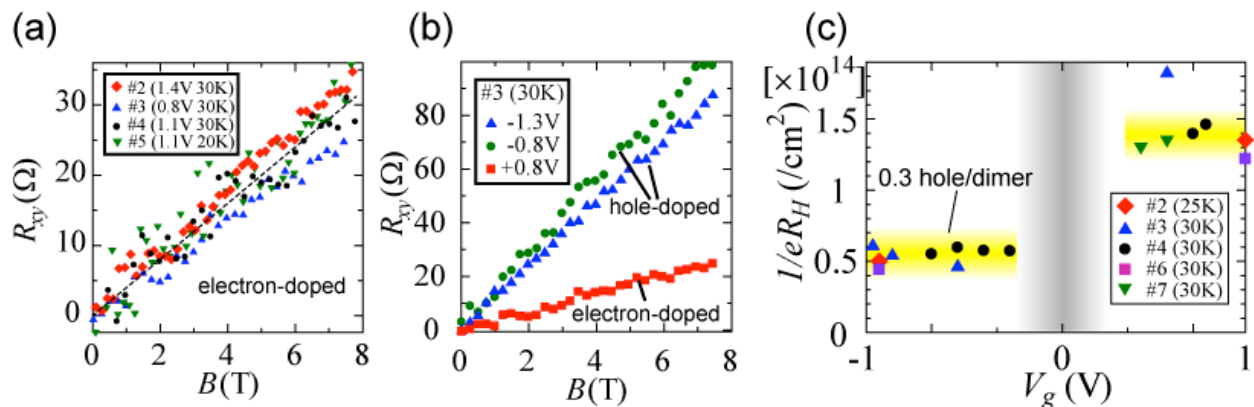


図2. EDLTでドーピングした試料におけるホール効果。(a) 複数のサンプルにおける、電子ドーピング状態のホール効果。傾きがホール係数を与える。(b) 同一サンプルにおける電子ドーピング(正のゲート電圧)と正孔ドーピング(負のゲート電圧)の比較。(c) ホール係数から見積もったキャリア数のゲート電圧依存性。

【参考文献】

- [1] Kawasugi, Y.; Yamamoto, H. M.; Hosoda, M.; Tajima, N.; Fukunaga, T.; Tsukagoshi, K.; Kato, R. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 243508. [2] Kang, J.; Yu, S.; Xiang, T.; Li, J. *Phys. Rev. B* **2011**, 84, 064520. [3] Kyung, B. *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 033102.

有機モットFETにおける金属絶縁体転移の臨界挙動

佐藤慶明¹, 川嶋義高¹, 須田理行^{1,2}, 山本浩史^{1,2}, 加藤礼三¹

理研・加藤分子物性¹, 分子研²

分子性導体 κ -(BEDT-TTF)₂[Cu(CN)₂]Cl (κ -Cl) は、低温では強い電子相関によりモット(Mott)絶縁体となる擬2次元強相関電子系である。これまでの研究で我々は、 κ -Clやその姉妹物質である κ -Brの薄片単結晶を用いた電界効果トランジスタ (モットFET)を作製し、電界効果を利用したキャリア注入を行うことで、分子性導体では従来困難だった電荷ドーピングによるフィリング制御型Mott相転移の実現に成功しており、その詳細について調べている。本手法は不純物の混入を伴わず、かつ精密にドーピング量を調節できるため、電子相関・乱れの効果が協同的に発現するとされる転移点近傍の物性を知る上で大変有用である。

FETでは原理上、その電子物性が基板／分子性導体チャネル界面の性質に鋭敏な影響を受けやすい。

そこで我々は、アルキル基(C₈H₁₇-)末端またはパーフルオロアルキル基(C₆F₁₃C₂H₅-)末端を有する自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayer; SAM)を利用した基板界面制御を行うとともに、分子層厚(1.5 nm)のレベルで平滑な表面を有する κ -Cl薄膜単結晶 (図1挿入図) の合成手法を見出し、モットFETデバイス特性の性能 (移動度、on/offスイッチング比) を向上させることに成功した。とりわけ20–40 Kの中低温領域に着目すると、ゲート電圧 V_g の印加により金属–絶縁体(MI)転移が引き起こされることが明らかとなった (図2左)。転移点の電気伝導率は $\sigma \sim e^2/h$ 程度であるが (e :電荷素量、 h :プランク定数)、これはGaAsなど高移動度低次元半導体系で見られるものと一致し、Mott–Ioffe–Regel限界を満たすものである。一方、ホール効果の測定から、本転移はキャリア密度一定 ($\sim 10^{14} \text{cm}^{-2}$) のもとで起こることが明

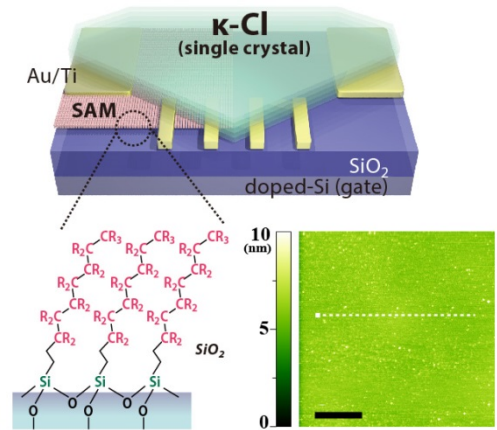


図 1. SAM 表面修飾絶縁基板を用いた有機モット FET の模式図 ($R = F, H$)。 (右挿入図) κ -Cl 単結晶表面の原子間力顕微鏡(AFM)像。スケールバー: 500 nm

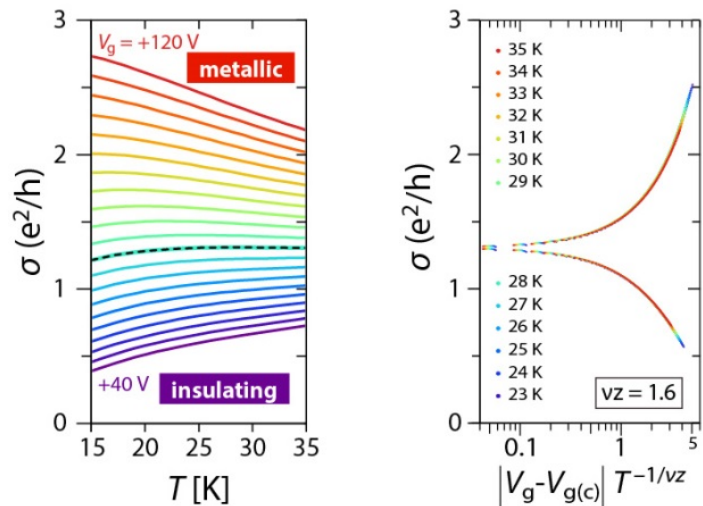


図 2. SAM 上 κ -Cl チャネルで観測された電界効果ドーピング誘起の MI 転移。(左) 電気伝導度の温度変化におけるゲート電圧依存性。破線は MI 転移境界線を示す。(右) 電気伝導度のスケールリングプロット。 $e^2/h = 38.7 \mu\text{S}$ 。

らかとなっており、強相関係特有の性質を有していることが分かる。また、本MI転移の発現には κ -Cl/基板の界面状態が強く影響することから、電子相関・構造乱れの双方が寄与するモットーアンダーソン(Anderson)転移の性質があることが示唆される。

図2右は、MI転移点近傍において様々な V_g, T における伝導度 σ に対し臨界スケーリングを行った結果を示したものである。量子相転移に関するスケーリング仮説によれば、MI転移近傍で相関長 ξ 、相関時間 τ がそれぞれ $\xi \propto |x - x_c|^{-\nu}$ 、 $\tau \propto |x - x_c|^{-z\nu}$ にしたがって発散する性質のため、臨界領域における伝導度は $\sigma(T, x) = \sigma_c \mathcal{F}(|x - x_c| T^{-1/\nu z})$ という単一の関数で表すことができる (ν, z は転移のユニバーサリティークラスに依存する臨界指数、 x はパラメーターでありここではゲート電圧に対応する)。実際、 $\nu z = 1.6$ を仮定すると、20–30 K で観測された全ての伝導度が転移点を挟んで金属側・絶縁体側に対応する2つの曲線上に乗り、本MI転移はスケーリング則に従っていることがわかる。さらに10 K以下の低温領域では、明確なMI転移が観測されなくなり、全ゲート電圧に対して $\Delta\sigma \sim (e^2/h) \log T$ に従うような絶縁体的な電子輸送特性に移行する。しかしながら磁場に対する応答に着目すると、転移点を境に磁気抵抗の反転を伴うような大きな変化が依然として見られる。干渉効果が重要になる低温では、電子間反発による局在効果に加え弱局在効果に寄与も効いてくるものと考えられ、これらが電荷ドーピング量に応じて競合した結果と解釈できる。

(BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

放射光in situ構造可視化によるイオン伝導発現機構の解明

笠井秀隆^{1,2}, 加藤健一^{1,2}, 高田昌樹¹

理研・高田構造科学研究室¹, JST CREST²

クリーンで高効率な発電装置である燃料電池は、家庭用燃料電池や燃料電池自動車として市場投入され始めており、今後の発展が期待されている。特にアルカリ形燃料電池は、貴金属触媒が不要であり、多様な燃料を使用できるという優れた特徴がある。しかし、従来の電解液を用いたアルカリ形燃料電池においては、燃料中の炭化水素や空気中のCO₂とOH⁻が反応し、炭酸塩を生成して劣化する問題がある。この問題の解決策として、固体電解質の利用が試みられている。しかし、その電解質材料である固体のOH⁻伝導体は、プロトン伝導体に比べてキャリアが大きいことや耐アルカリ性が必要なことなどから、開発が難しく報告例が少ない。その新規OH⁻伝導体の開発に指針を与えるために、OH⁻伝導と構造の相関を明らかにすることは重要である。

Ruddlesden-Popper (RP)型層状酸化物A_{n+1}B_nO_{3n+1} (A: アルカリ金属, アルカリ土類金属, 希土類元素。B: 遷移金属や類似元素)は、酸素欠陥が存在すると、大気中の水と反応して層間にOH⁻がインターカレーションすることが知られている[1]。最近、n = 3のRP型であるLaSr₃Fe₃O₁₀において水素還元処理と水蒸気処理によってインターカレーションしたOH⁻をアルカリ形電解質のキャリアとして活用する試みが行われている [2]。この化学処理したLaSr₃Fe₃O₁₀が高いOH⁻伝導度を示したのは、その構造がOH⁻伝導に適切な伝導経路を与えたからだと考えられる。これまで、RP型酸化物におけるOH⁻のインターカレーションに関して精密に構造制御する研究は行われてこなかったが、構造制御により他のRP型酸化物もLaSr₃Fe₃O₁₀と同様に高いOH⁻伝導性を発現する可能性がある。本研究の目的は、LaSr₃Fe₃O₁₀において発現したOH⁻伝導と構造の関係を明らかにすることである。

精密に構造制御するため、粉末試料を充填したガラスキャピラリー内にガスを流しながら湿度と温度を制御することのできるセルを構築した (図 1)。それを、SPring-8 の理研物質科学ビームラインBL44B2 の Debye-Scherrer カメラに組み込み、化学処理中の放射光粉末回折実験を行った。また、構造と OH⁻伝導との関係を明らかにするため、放射光粉末回折と AC インピーダンス測定を交互に行った。得られた in situ 回折データの Rietveld 解析と最大エントロピー法 (MEM) による電子密度解析[3]を行い、OH⁻は層間に最も近い酸素 (O3 とする) の直下にインターカレーションすることがわかった。電子伝導体 LaSr₃Fe₃O_{9.34(8)}は還元処理で FeO₆ 八面体の面内に酸素欠陥が形成し (LaSr₃Fe₃O_{8.5(2)})、水蒸気処理中に O3 の一部が面内に移ることで欠損が生じ、その近傍に OH⁻がアニオン不足を補うためにインターカレーションした LaSr₃Fe₃O_{8.3(2)}(OH)_{1.91(3)}·2.00(5)H₂O になったと考えられる (図 2a)。他の RP 型酸化物において O3 が完全に欠損して OH⁻がインターカレーションする構造が報告されており [1]、LaSr₃Fe₃O₁₀において O3 と OH⁻の両方が存在することが高いイオン伝導度に寄与している可能性がある。

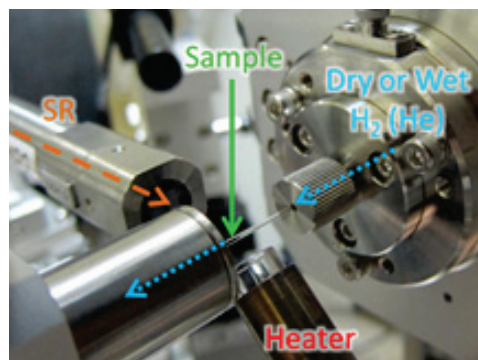


図 1: ガスフロー下湿度制御キャピラリーセル

その OH⁻伝導経路を明らかにするため、MEM によって得られた電子密度分布を用いて静電ポテン

シャルのイメージングを行った。図 2b に RT と 55 °C の OH⁻伝導体の 002 面の静電ポテンシャルを示す。OH⁻伝導体は、相対湿度 95%において RT よりも 55 °C の方が 2 桁高いイオン伝導度を示した。これらの静電ポテンシャルを比較すると、イオン伝導度が高くなるにつれて、Fe の周りの静電ポテンシャルが増加している。これは Fe の周りの電子が増加していることを示唆しており、Fe の周りの酸素欠陥を介して OH⁻が拡散していると考えられる。この拡散経路において、O3 サイトはインターカレーションサイトと Fe の周りの酸素欠陥とのパスをつなぐ役割を担っていると推測される。よって、RP 型酸化物において高い OH⁻伝導性の発現には、O3 と OH⁻が両方存在することが必要であると結論付けた。

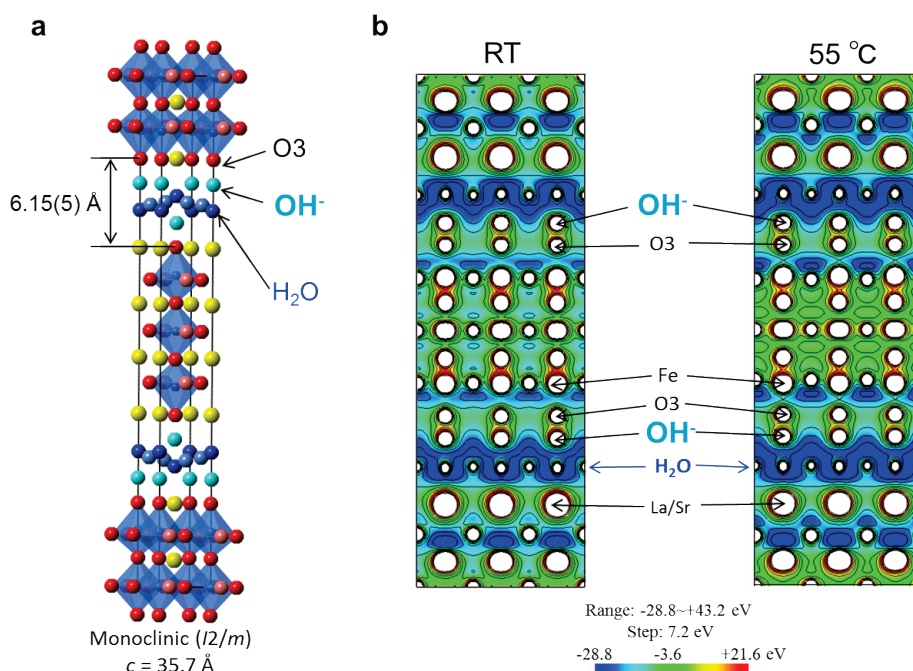


図 2: OH⁻伝導相の構造(a)と静電ポテンシャル(b)

【参考文献】

- [1] D. Pelloquin et al., *Chem. Mater.* **17**, 773 (2005).
- [2] T. Takeguchi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 11125 (2013).
- [3] H. Tanaka et al., *J. Appl. Cryst.* **35**, 282 (2002).

偏光変調ディフракトメトリーによる選択的構造計測

大隅寛幸, 高田昌樹

理研・高田構造科学研究室

本研究は、価電子により散乱されたX線を選択的に計測することにより、物質機能に関わる構造情報を抽出・可視化することを目的としている。X線の異常分散効果は、内殻電子の外殻状態への共鳴励起とそれに続く脱励起とに関係しており、元素選択性・電子殻選択性に優れるだけでなく、励起状態に関する情報をも含むことから恰好のプロブとなり得る。ところが、共鳴条件を満たさない電子もX線を散乱するため、入射X線のエネルギーをどのように調整しようとも、価電子の寄与だけを計測することはできない。しかし、構造因子の振幅スペクトルを測定すれば、非共鳴成分を見積もって差し引くことで、価電子からの寄与を抽出することが可能になる。

我々は、スペクトル測定せずに価電子の寄与を計測することを目指して、異常分散効果の異方性を放射光の偏光特性を活用して測定する、新しい計測技術の開発を進めている。異常分散効果の異方性は、散乱振幅テンソルの非対角項に有限の振幅を与え、対角項との間に干渉を生じさせる。このとき、右円偏光と左円偏光を切り替えると干渉項の符号が反転するので、円偏光の変調周波数に同期した回折強度変化をロックイン検出することにより、異常分散効果の高感度な検出を実現することができる。X線の偏光状態は、ダイヤモンド移相子[1]によって制御している。

この測定技術をパイロクロア酸化物 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ で最近発見されたall-in/all-out型磁気構造[2]の計測に適用した。 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の結晶構造は立方晶で空間群 $Fd\bar{3}m$ に属し(図1a)、磁気構造はスピンの全て内側を向いたOs四面体と全て外側を向いたOs四面体とで構成されたall-in/all-out型になっている(図1b)。この磁気構造は時間反転対称性を破っており、特異な物性を発現すると予想され[3]、OsをIrに置き換えた $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ (R : rare earth)にも大きな関心が寄せられている。ところが、Ir原子は中性子を吸収するので、中性子散乱実験が困難なため、放射光X線を用いて磁気構造の検証が進められている。その際に、all-in/all-out型磁気構造が結晶格子と同じ周期を持つために、磁気散乱と電荷散乱が重畳することが問題になっていた。新しい測定手法は、磁気散乱の選択的計測を可能にして、この問題を解決することに成功した。

一例として、新しい手法で測定した $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の444反射強度の左右円偏光反転比

$$R = \frac{I_{RHC} - I_{LHC}}{I_{RHC} + I_{LHC}}$$

の温度変化の様子を図2に示す。ここで、

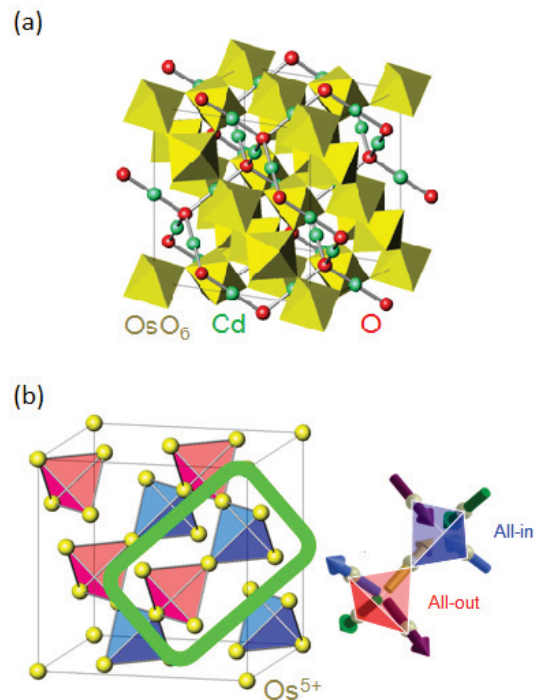


図 1: $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ の結晶構造(a)と磁気構造(b)

I_{RHC}, I_{LHC} はそれぞれ右円偏光と左円偏光を用いて測定した444反射の回折強度である。反転比は100K付近から有限の値を持ち始め、低温に向かって成長しており、秩序変数様の振る舞いから、磁気相転移したことが理解される。反転比が $R = 0.0001$ とは、構造因子テンソルの非対角項成分が対角項成分の1/10000程度であることを意味する。

現在我々は、物質中のスピン密度マッピングの実現を目指して、測定システムのさらなる高感度化に向けた研究開発を進めている。また、それと平行して、サブミクロン分解能の走査型X線顕微鏡への展開を進めており、分域構造のイメージングやオペランド測定等においても、価電子の寄与を選択的に計測することによって、物質機能に関わる分子システム構造を抽出・可視化することを目指す。

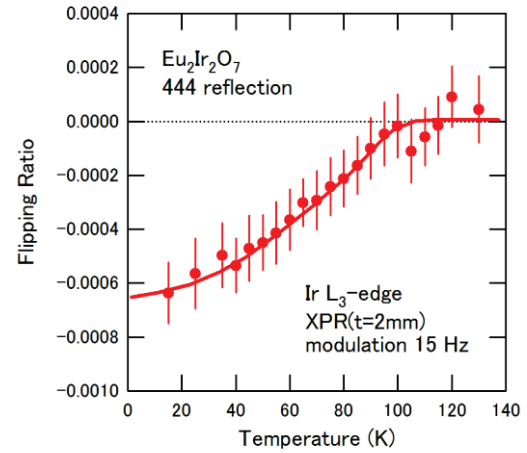


図 2: $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の 444 反射強度の左右円偏光反転比の温度変化

【参考文献】

- [1] K. Hirano, K. Izumi, T. Ishikawa, S. Annaka, S. Kikuta : Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L407 (1991). [2] J. Yamaura, K. Ohgushi, H. Ohsumi, T. Hasegawa, I. Yamauchi, K. Sugimoto, S. Takeshita, A. Tokuda, M. Takata, M. Udagawa, M. Takigawa, H. Harima, T. Arima, and Z. Hiroi : Phys. Rev. Lett. **108**, 247205 (2012). [3] T. Arima : J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 013705 (2013).