

分子システム制御チーム

(チームリーダー：加藤 礼三)

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, 関和弘², 枝川祐介⁴, 佐藤慶明¹, 蒲江⁴,
竹延大志⁴, 柚木清司², 山本浩史³, 加藤礼三¹

理研・加藤分子物性¹, 理研・柚木計算物理², 分子研³, 早大・先進理工⁴

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。ある種のモット絶縁体に元素置換を行って電子や正孔といった電荷担体(キャリア)をドーピングすると高温超伝導が発現するため、モット絶縁体におけるキャリアドーピングの効果は超伝導の起源と密接に関係していると考えられており、物性物理学における主要な研究対象のひとつである。

有機分子から成る分子性導体にも超伝導相とモット絶縁相が隣接した物質群が存在し、銅酸化物高温超伝導体と多くの部分で共通した物理を持つと考えられている。しかし元素置換による試料合成が酸化物と比べ困難なため、少数のドーピング塩を除いてドーピング依存性を調べるのが難しかった。本研究では、モット絶縁相と超伝導の関係や同一のモット絶縁体におけるドーピング対称性を調べることを目的として、元素置換ではなく電気二重層トランジスタ(EDLT)の原理を用いた有機モット絶縁体に対する高密度のキャリアドーピングを試みた。

前年度、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EDLTを作製し、従来の電界効果型トランジスタと比べて少なくとも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、正孔どちらのドーピングに対しても電気抵抗が数桁以上減少し、ホール効果の測定が可能になった(図1)。ホール効果からキャリア数を見積もると、有機モット絶縁体では、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して、フェルミ面(波数空間上の等エネルギー面)が復活しているように見えることがわかった。しかし正孔ドーピング側では期待されるキャリア数の3分の1程度の正孔しか観測されず、この原因を正孔ドーピング側では擬ギャップ状態(フェルミアーク状態)が実現しているためではないか、と予想した。

本年度は、理研・柚木Gの関和弘博士と協力し、この予想を検証した。電子間相互作用を考慮したクラスター摂動論を用いて κ -Clを模した異方的三角格子ハバードモデルにおける一粒子励起スペクトルを計算すると、まずドーピングを行わない状態(図2中央)でギャップの開いたモット絶縁体が

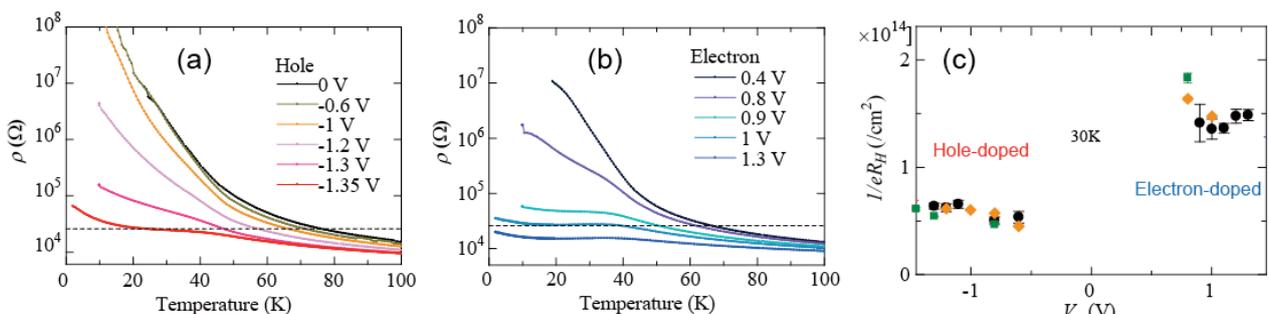


図1. 電気抵抗率とホール係数に対するドーピング効果 (a) 正孔ドーピングおよび(b)電子ドーピング下の電気抵抗率の温度依存性。ドーピングによって半導体的なふるまいが抑えられ金属に近付いていることがわかる。(c) ホール係数から見積もったキャリア数のゲート電圧依存性。

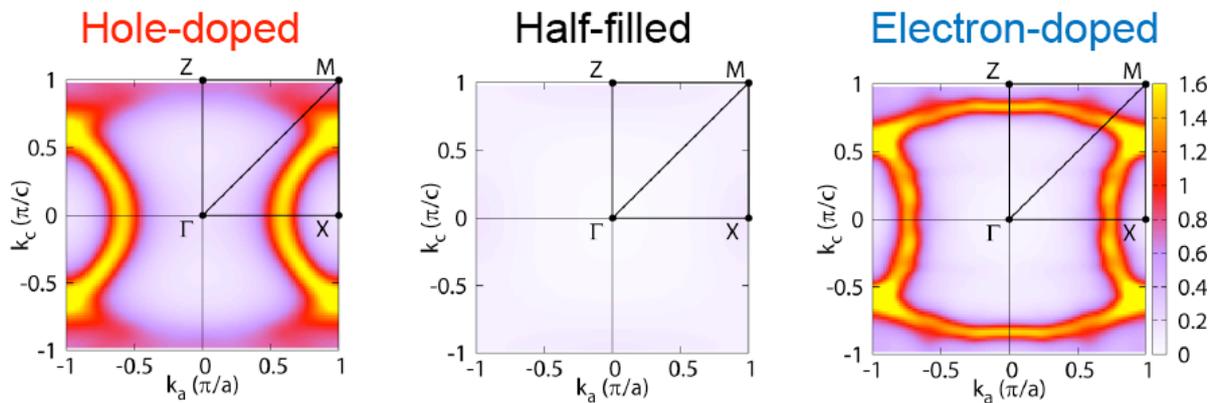


図2. クラスタ摂動論によって計算された異方的三角格子ハバードモデル($t'/t = -0.8$, $U/t = 7$, $t = 55$ meV, $T = 30$ K)のフェルミ面 (柚木 G 関和弘博士)。

再現された。次に電子ドープ状態(図2右)を計算すると、電子間反発を考慮しない場合と良く似たフェルミ面が得られた。これは、ホール効果の実験で観測されたフェルミ面の復活を良く再現している。一方で正孔ドープ状態(図2左)では、一見、フェルミ面が復活しているように見えるが、Z点付近で状態密度が抑えられており、元のフェルミ面が擬ギャップによって途切れていることがわかる。この状態でホール効果を測定すると、フェルミ面から期待されるキャリア数の3分の1程度(閉じたレンズ状の軌道に対応)の正孔が観測されると考えられる。つまり、ホール効果の実験から予想されたフェルミアーク状態を計算で再現することができた。この結果は、定性的には κ -Clのバンド構造から理解することができる。ドーピングによって電子間相互作用は減少するが、フェルミエネルギーよりも下にvan Hove特異点が存在するため、正孔をドープするとフェルミレベルがvan Hove特異点に近づいて電子相関の効果が強まり、フェルミ面の一部のスペクトル強度が抑えられる。電子ドープ側では逆にvan Hove特異点から離れるため電子相関は弱められやすく、ほとんど非相関フェルミ面と同じフェルミ面が現れる、と解釈することができる。

また、この計算結果は電子ドープ状態と比べ正孔ドープ状態(フェルミアーク状態)のほうがより異方的な電気抵抗をもつことを示唆している。これを検証するため、 κ -Cl単結晶を十字型に加工し、ゲート電圧を変化させながら同一試料で電気抵抗の異方性を測定した(図3)。その結果、計算結果から予測された通り、正孔をドーピングした時に異方性が強くなる(擬ギャップに対応した方向に電流が流れにくくなる)ことが明らかになった。

このように、電気二重層トランジスタを用いて同一の有機モット絶縁体におけるドーピング対称性を調べた結果、バンド構造に起因した非対称な効果が現れ、クラスタ摂動論の結果とよく一致することがわかった。今後、さらなるドーピングで超伝導を発現させ、今回得られたドーピング非対称性との関係を調べたい。

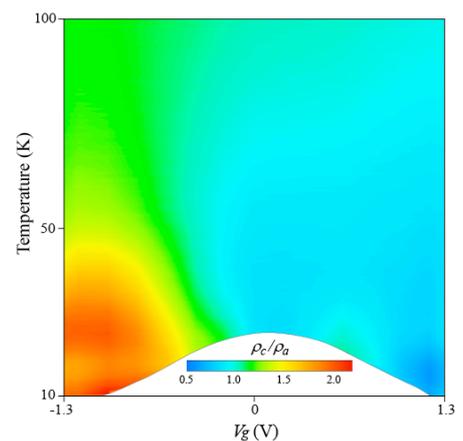


図3. c 軸方向と a 軸方向(どちらも伝導面内)の電気抵抗率の異方性。水色の領域ではほぼ等方的で、赤い領域では c 軸方向(図2で擬ギャップが開いている方向)に電気が流れにくい。

有機モットFETにおける低温キャリア輸送

佐藤慶明¹, 川相義高¹, 山本浩史^{1,2}, 加藤礼三¹

理研・加藤分子物性¹, 分子研²

電子の運動が一定方向に制限される低次元電子系では、電子間相互作用や種々の量子効果がせめぎあって複雑な物性現象が発現する。特に、低次元電子の局在／非局在性および粒子性／波動性に関係する金属絶縁体(MI)転移現象は物性物理における重要な課題の1つであり、これまでに電子密度・電子相関の強さが異なる種々の物質系についてその性質が調べられてきたが、転移点近傍での理論的取り扱いの煩雑さや実験系での乱れ制御の困難さのため、未だ包括的な描像ができていないのが実情である。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次元強相関物質である。これまでの研究で我々は、 κ -Cl薄膜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モット金属絶縁体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。

これまでの我々の研究で、 κ -Clにおけるフィリング制御型MI転移について以下の性質があることが明らかとなっている。(1)ドーピング時のキャリア輸送特性はFET界面の乱れ(κ -Cl結晶の表面粗さやゲート絶縁膜／結晶界面状態など)に強く依存しており、金属的伝導は分子層レベル(BEDT-TTF層厚: 1.5 nm)で平滑な表面テラスを有する結晶でのみ観測される。(2)最小金属伝導率は $\sigma_{c0} \sim e^2/h$ (e は電子の電荷、 h はプランク定数)である。特に中低温域($T = 20 - 35$ K)では明確な転移点(伝導率が $\sigma(T) = \sigma_{c0}$ の一定値をとり温度係数が0となる点)が存在する。(3)連続転移であり、転移点近傍での伝導率が量子臨界スケーリング則 $\sigma(n, T) = F(|x - x_c|/T^{1/\nu z})$ (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 V_g に相当)に従う。(4)転移点近傍において、電界効果ドーピングにより伝導率は明確に変化をするが、ホール係数から見積もられたキャリア濃度は $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ でほぼ一定のままである。すな

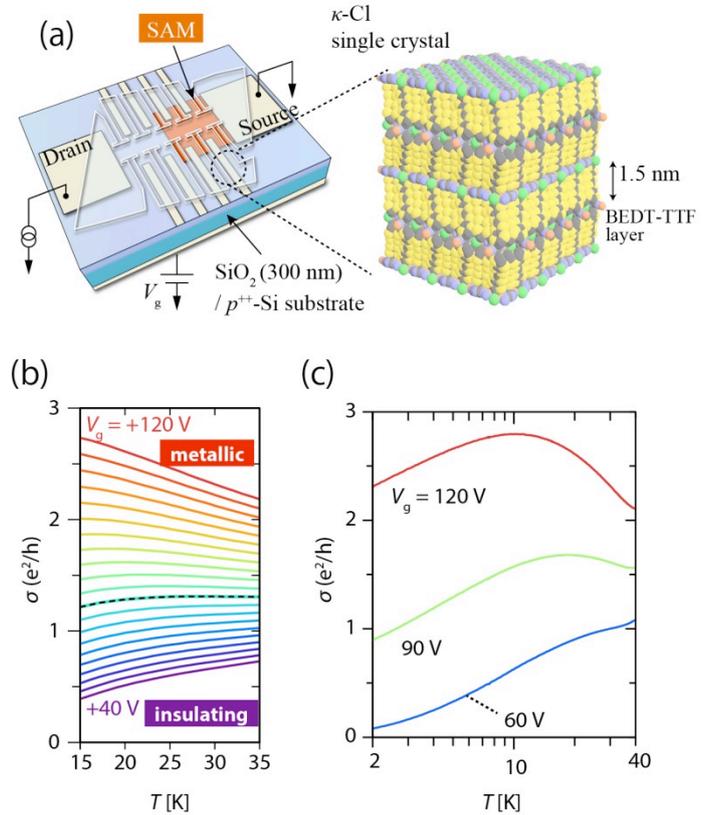


図 1. (a) κ -Cl モット FET の模式図。電子輸送測定は SAM (octyltriethoxysilane の自己組織化単分子膜) でゲート絶縁膜表面を化学修飾した上で行った。(b)中低温で観測される金属絶縁体転移。破線は転移点 $V_g = V_c$ での伝導率。(c) $T < 20$ Kにおいて $\sigma \sim e^2/h$ 近傍で見られる対数関数的温度依存性。

わち、本転移はキャリア濃度ではなく移動度の変化が転移の主たる寄与となっている。(5) $T < 20$ Kの低温域になると、 $\sigma \sim \sigma_c$ での伝導率の温度係数 $d\sigma/dT$ が負へクロスオーバー的に移行していく。 $T \lesssim 10$ Kに達すると、伝導率は $\Delta\sigma \sim (e^2/h) \log T$ の対数関数的な温度依存性に従うようになる。転移の臨界性についてはGaAsなどの半導体上2次元電子ガスで見られるMI転移と類似しているが、キャリア密度や伝導率の温度依存性の詳細は本強相関係特有の性質となっている。

そこで上記 MI 転移のさらなる理解

を目指し、転移点近傍における低温での電子輸送特性について詳細な測定を行った。図 2 に、 $T = 2$ Kでの伝導面垂直磁場に対する磁気抵抗(MR)を示す。 $T < 5$ Kでは全ドープ量領域にわたりキャリア輸送特性は絶縁体的となるが(図 1b)、MRは伝導率によって符号の反転を伴う顕著な変化を示すことがわかる。高ドープ領域($\sigma \gg e^2/h$)では $MR < 0$ となるが、磁場角度依存性から $MR(\theta) \propto B \cos \theta$ (θ : 伝導面垂直方向に対する磁場角度) 型の特性を示すことが確かめられており、輸送特性は(電子相関の弱い)2次元弱局在モデルにより再現良く説明できる。また、弱局在領域での非弾性散乱長 L_ϕ (キャリアの寿命を反映する)は T のべき乗で表される温度依存性を示し、ドープ量の増大にしたがってべき指数が増大する傾向があることが明らかとなった。一方、低ドープ領域($\sigma \ll 0.1 e^2/h$)では、10%以上の大きな正のMRが発現するとともに、伝導率に顕著な非線形性が現れる。このとき、伝導率のフィリング依存性も強く、Mott-Hubbard 絶縁体の性質を強く有していることから、スピンに依存したキャリア輸送ギャップの存在が示唆される。中間である $\sigma \sim [0.1 - 1] e^2/h$ の領域(中低温での臨界領域に対応)は、MRの絶対値が小さく、弱局在/モット絶縁体間の遷移領域に対応しているものと考えられ、試料の乱れのスケールに応じて複数の相が共存している可能性がある。このように低温での電子輸送特性は複雑であるが、中低温で観測されるMI転移と同程度の伝導率・ドープ密度の周辺で顕著な変化を示しており(図 3)、両温度領域での振る舞いは互いに密接に関係していることを示唆する。

(BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

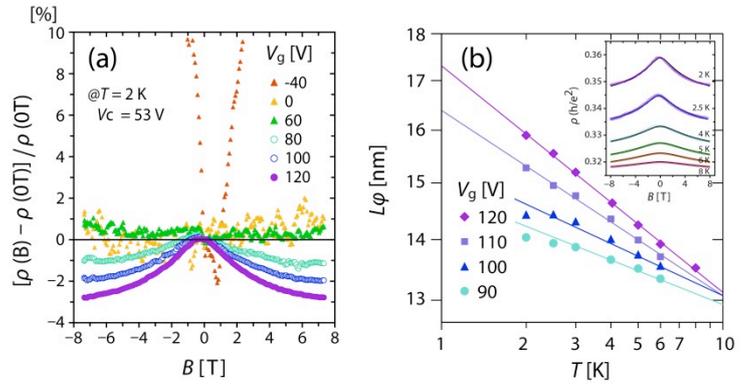


図 2. (a) 中低温で MI 転移を示す κ -Cl FET (転移点: $V_g = V_c = 53$ V)における低温磁気抵抗。 $V_g = 120, 100, 80, 60, 0, -40$ V に対し、 $\sigma(B = 0) = 2.8, 2.0, 1.4, 0.8, 0.05, 7 \times 10^{-6} e^2/h$ である。(b) 高ドープ領域における 2 次元弱局在。

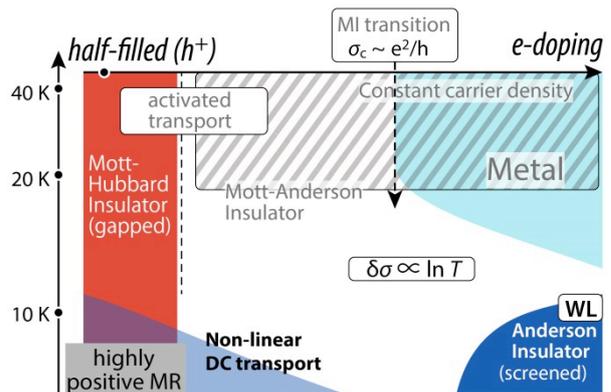


図 3. κ -Cl FET におけるフィリング制御型モット転移におけるキャリア輸送の温度・ドープ量依存性

ダイヤモンドアンビルを用いた良質な静水圧下での電気抵抗測定

崔 亨波¹、Alimamy F. BANGURA²、加藤 礼三¹

理研・加藤分子物性¹、Max Planck Institute²

Bridgman (1946 年にノーベル賞を受賞) が超高压力下での電気輸送特性の測定技術を開発して以来、超高压下での物性研究が活発になった。当時は主に無機物試料の輸送特性研究が行われ、圧力の静水圧性はあまり顧慮されなかった。しかし近年、結晶格子が柔らかい分子性導体や、圧力印加方向に物性が影響されやすい物質が数多く出現し、静水圧下での測定の需要が高まっている。今まで、数多くの研究者達の努力により、静水圧下物性測定に応じた様々な形状を持つ圧力セルと圧力測定技術が開発されてきた。CAC (Cubic Anvil Cell) 圧力発生装置は、圧力セルを六方向から同時に圧力を加えるため、静水圧性が高い装置として知られているが、高価でセル外径が大きく、低温物性測定時の冷却コストと磁場印加時に要求されるマグネットのボア径が大きい欠点がある。更に高压下で測定を遂行する場合にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) 圧力発生装置 (図 1) が適しているが、特別な圧力媒体を使用しないと静水圧を発生できないと考えられていた。そこで我々は、DAC 圧力発生装置による四端子測定技術の改良を行い、有機分子性結晶測定でも良質な静水圧下での測定を可能にし、圧力誘起超伝導を発見するに至った[1]。今回は、改良した DAC を用いた圧力下測定技術を紹介し、この技術を用いた分子性導体 β' -ET₂ICl₂ (ET = Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene) の高压下電気抵抗測定 (四端子法) で得られた結果を、従来の DAC および CAC 圧力発生装置を用いた測定結果と比較して技術改良後の圧力下電気抵抗測定における静水圧性の向上について報告する [2]。

分子性導体 β' -ET₂ICl₂ は常圧でモット絶縁体であり、22 K で反強磁性転移を示す[3]。CAC を用いた静水圧性の高い圧力下での四端子測定では、6.5 GPa で金属状態が出現し、8 GPa で 14.2 K において超伝導転移を示す[4]。この報告の以前に、安達らは DAC を用いた四端子法測定を 10.4 GPa まで行っている[5]。しかし、低压領域では CAC を用いた測定結果とよく似た振る舞いを示すものの、全圧力領域において超伝導転移は確認されなかった。一方、狩野らは turn-buckle 型 DAC を用いて同じ試料の四端子測定を行い、8.3 GPa で超伝導転移 ($T_c=12.4$ K) を確認した[6]。この結果から、turn-buckle 型 DAC 測定では低温領域における静水圧性が向上したと考えられる。我々は直径 0.7 mm の DAC を使用し、圧力媒体は Daphne oil 7373 を使用した。図 2a のように試料をカミソリで必要な大きさに整形して使用した。整形中、試料の飛散を防止するため、スライドガラスの上に試料に影響を与えない溶媒の薄い膜を作製し試料をその上に固定した。10 μ m より細かい金線が必要な場合、図 2b, 2c のように、径 10 μ m の金線を加圧して約 20 μ m に延ばしてからカミソリで四本にカットし、先端を 5 μ m より細くした。図 2 は実際測定に用いた試料の四

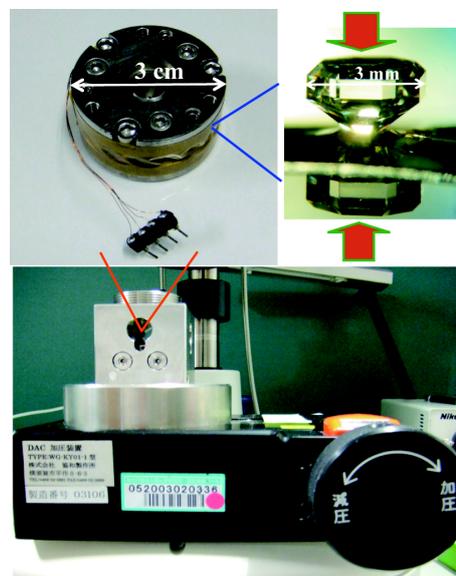


図 1.ダイヤモンドアンビルセル (DAC) と加圧装置

端子配線手順を示した写真である。あらかじめ $0.12 \times 0.02 \times 0.01 \text{ mm}^3$ の大きさにカットした単結晶をスライドガラスに配置する。その後、試料の近くに予めシンナーで少し薄めた金ペイント一滴を置く (図 2d)。この措置は、(金線に付ける金ペーストの量が少ないため) 試料へ持って行く途中でペーストが乾燥する問題の解決にもなる。四端子配線が完了した試料は、絶縁膜を作製したガスケットの溝に移して、試料がガスケットの穴の中心に配置できるように、アルミナとアラルダイトの混合物 (1:1) で四本の金線をそれぞれ四つの溝に固定する (図 2e)。従来の測定と一番大きく異なる点は、配線した試料の周りにアルミナとアラルダイトの混合物で厚さ約 $10 \mu\text{m}$ の保護膜 (図 2f) を作製したことである。この試料は、常圧では半導体的な温度依存性を示し、活性化エネルギー (E_a) は 103 meV であった。室温抵抗率と E_a は共に圧力印加に伴い減少し、 8.4 GPa では金属領域が現れ、 150 K 付近まで金属状態を保った。更に圧力を高くすると 10.1 GPa で 13.8 K において電気抵抗の急激な減少が観測された。この振舞いは磁場印加とともに抑制され、 7 T の磁場下では液体ヘリウム温度で消失したことから超伝導転移であることが確認された。以上の結果から、DAC を用いた四端子法測定でも、改良を施すことで CAC を用いた測定結果を再現できるほどの良質な圧力下電気抵抗測定を実現できることが判明した。今回の実験では、1) 配線した試料に施した保護膜の効果により、高压領域において試料へのダメージが軽減したこと、2) 小さい試料、より細かい金線を選択することによって、加圧の過程で配線した試料がアンビルと接触することなく圧力媒体の中央に位置し、試料に均等に圧力が加わったこと、が成功の要因であると考えている。

DAC は CAC 装置に比べ値段が安く、キュレット面の小さいアンビルを選択することにより CAC では到達できない高压を発生できる。さらに、小型セルの設計が可能であり、実験コストを節約し、磁場中の回転も容易にできる優れた特性をもっている。このような特性と試料への配線を更に工夫していけば、DAC は圧力に敏感な分子性固体の多重極限環境下物性測定において欠かせない強力な装置になることが期待できる。

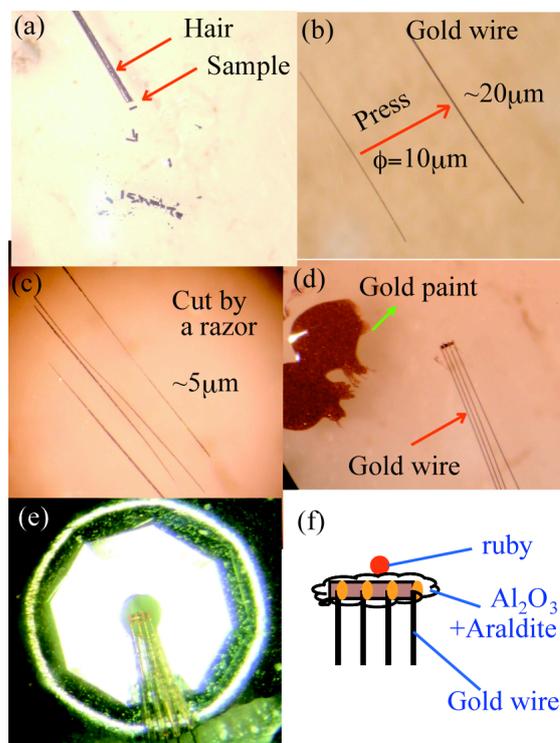


図 2. 試料と配線 (a) 試料の整形 (b), (c) $5 \mu\text{m}$ 金線の準備 (d) 試料への配線 (e) ガスケットへの設置 (f) 保護膜の作製

【参考文献】

- [1] H. Cui, H. Kobayashi, S. Ishibashi, M. Sasa, F. Iwase, R. Kato, A. Kobayashi: J. Am. Chem. Soc., 136, 7619 (2014). [2] H. Cui, A. F. Bangura, and R. Kato, The Review of High Pressure Science and Technology, 25, 292 (2015). [3] M. Tokumoto, H. Anzai, T. Ishiguro, G. Saito, H. Kobayashi, R. Kato and A. Kobayashi: Synth. Met. 19, 215 (1987). [4] H. Taniguchi, M. Miyashita, K. Uchiyama, K. Satoh, N. Mori, H. Okamoto, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Hedo, Y. Uwatoko: J. Phys. Soc. Jpn., 72, 468 (2003). [5] T. Adachi, E. Ojima, B. Zh. Narymbetov, H. Kobayashi, T. Miyazaki, M. Tokumoto: Chem. Lett. 406 (2000). [6] 狩野みか, 辺土正人, 上床美也, 宮下将, 谷口弘三, 高圧力の科学と技術, 15, 333 (2005).

第一原理計算による水素結合系分子性導体における電荷秩序相の研究

圓谷 貴夫¹, 妹尾 仁嗣², 宮崎 剛³, 加藤 礼三⁴

物材機構・国際若手研究センター(ICYS)¹, 理研・古崎物性理論², 物材機構³, 理研・加藤分子物性⁴

最近発見された水素結合を含む分子性導体 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂ は、常圧ではダイマーあたり $S=1/2$ をもつダイマー型Mott絶縁体と考えられ、低温まで磁気秩序を起こさず量子スピン液体状態を示す[1]。この物質は、他の多くの分子性導体とは対照的に、伝導層間に孤立した絶縁層が存在せず、2つのCat-EDT-TTF分子ユニット間で1つの水素(H)を共有する特異な構造を有する。(図1) X線構造解析により得られた構造において、分子間で共有された水素は近接の2つの酸素(O)間の中央に位置し、O-H結合長は1.23 Åと、典型的なO-H結合長 (~1 Å) よりも長いことが報告されている[2]。しかし、観測された水素位置は熱的な揺らぎや量子効果による平均的なものを観測している可能性があるため、固体中での水素の安定位置とその局在性を理論的に調べた。

本研究では、 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂ における水素の振る舞いと電子状態の関連を明らかにするために、密度汎関数法に基づく第一原理計算手法を用いて共有された水素の存在状態が電子状態どのように反映されるのかを調べた[3]。水素を変位させた状態から構造最適化を行った結果、Hが片方のユニットに局在化した安定構造を見出した。安定構造におけるO-H結合長は1.13と1.31 Åと非等価となっている。さらに、水素の局在性を調べるために、得られた安定構造を用いて、共有された水素のみをz軸上で一次的に動かすことによりポテンシャル曲線を得た(図1)。得られたポテンシャルは、極小点近傍で浅くなっていることがわかる。また、2つの酸素の距離が2.43 Åと短いため、2つのポテンシャルが作るバリアは低くなっている。このような状況では、水素の波動関数は片方の酸素に近い位置で局在化することは難しく、空間的に広がっていると考えられる。実験により観測された水素位置は、量子効果により非局在化した状態を観測している可能性が高い。

図2(a)に安定構造(極小点)に対して計算されたバンド構造を示す。フェルミ準位にかかる2本のバンドは分離している(Z点)。図2(b)の実線(ピンク)は水素が付いているH(Cat-EDT-TTF)分子の局所状態密度を、破線(緑)は水素から遠い位置にある分子の局所状態密度を示している。フェルミ準位にかかっているバンドに着目すると、占有状態(0 ~ -0.1 eV)では、前者が後者よりも比較的高い状態密度を示しているのに対し、非占有状態(0 ~ +0.2 eV)ではその傾向が逆転している。

これは、水素の局在化した場合に、異なる分子間で電荷の不均一化(電荷秩序)が起きることを示している。さらに、水素位置を2つの酸素間で変化させ、各位置での電子構造を求めた結果、水素位置と分子上の π 電子の局在性が大きく連動していることが分かった。

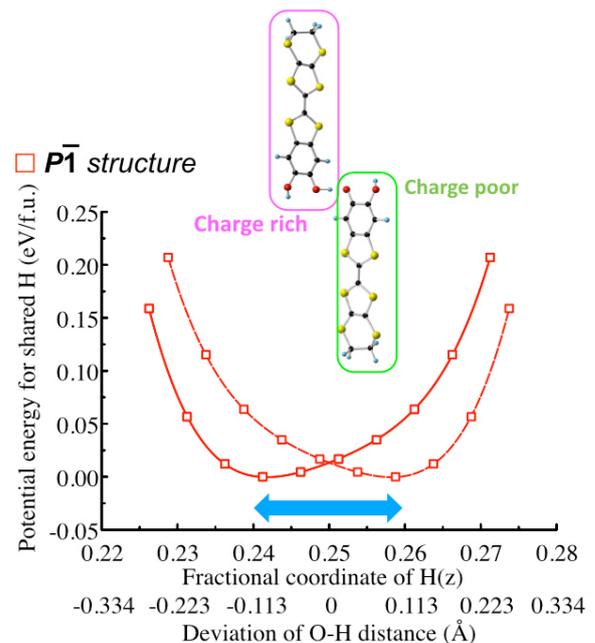


図1. 分子間で共有された水素のポテンシャル曲線

最近、分子間で共有された水素を重水素(D)置換すると、低温でDの局在化と同時に電荷秩序が生じ、強い格子変形を伴い、非磁性状態へ転移することが実験から報告されている[4, 5]。これは、重水素置換により水素の量子効果が抑制されたことにより、(重)水素秩序相が出現したと理解できる。本研究では、観測されている低温重水素秩序相に対して、内部座標の最適化を行い、電子構造を求めた結果[図2(c)-(d)]、得られた局所状態密度は、図2(b)に示す第一原理計算で予測した水素秩序相と比較して、電荷不均一の程度が大きいことがわかる。さらに、異なる2つの構造間の安定性を調べたところ、我々が予測した水素秩序相の構造はこの低温重水素秩序相の構造よりも安定であることが分かった。

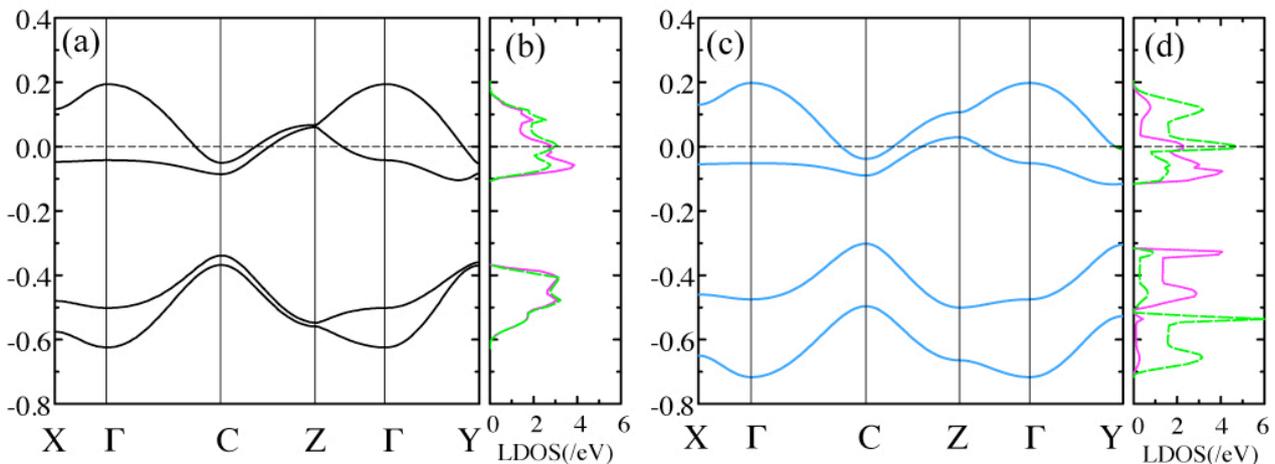


図 2. 本研究で予測した水素秩序相の(a)バンド構造と(b)局所状態密度(LDOS). 観測された低温重水素構造の(c)バンド構造と(d) LDOS. ピンクの線は水素付き分子の LDOS、緑線は水素なし分子の LDOS.

分子間で共有された水素は左右どちらの酸素方向に寄る自由度を持っており、ユニットセルに2つのダイマーが存在することを仮定した場合、秩序パターンは2通り考えられる。1つは上記で示した低温重水素秩序相で観測されているような共有水素が付いている（または付いていない）分子同士が二量体を組んだ場合で [図3(a)]、系は空間反転対称性を有する(P-1構造)。我々が予測した水素秩序相においても、この秩序パターンを仮定している。一方、水素が互いに逆方向に秩序化した場合、水素が付いている分子と付いてない分子とが二量体を組むパターン[図3(b)]が実現し、系は空間反転対称性を破り、強誘電体へ転移する可能性がある。本研究では異なるパターンを持つ2つの構造に対して、原子座標の最適化を行い、2つの構造間の安定性を調べた結果、エネルギー的に拮抗しているという結論を得た。

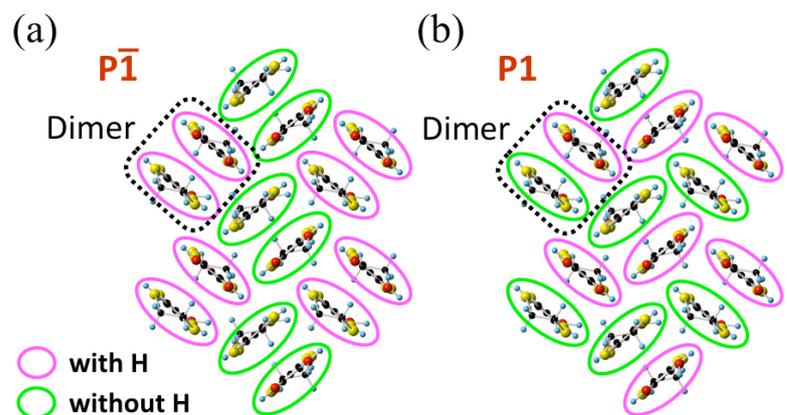


図 3. (a) P-1 構造(反強誘電相)と(b) P1 構造(強誘電相).

【参考文献】

- [1] T. Isono *et al*, Phys. Rev. Lett. **112** 177201(2014). [2] T. Isono *et al*, Nat. Commun. **4**, 1344 (2013).
 [3] T. Tsumuraya, H. Seo, R. Kato and T. Miyazaki, Phys. Rev. B **92**, 035102 (2015).
 [4] A. Ueda *et al*, J. Am. Chem. Soc. **136**, 12184 (2014). A. Ueda *et al*, Chem. Eur. J., **21**, 15020 (2015).