

π 電子-プロトン相関型分子性導体 κ -H₃(Cat-EDT-ST)₂ における物理圧力下電気輸送特性

北山 元晴 (物性物理学教室)

近年、固体中でのプロトンと電子系の相関に基づく新奇な固体物性が注目されている。東京大学の森、上田らによって開発された π 電子-プロトン相関型分子性導体 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂ (= H-TTF) は、水素結合で2分子が連結された H₃(Cat-EDT-TTF)₂ ユニットが κ 型に配列した三角格子 dimer Mott 系であり、二次元 π 電子伝導層が水素結合で連結された特異な結晶構造を有する。H-TTF は異方的三角格子を有しているにも関わらず、水素結合中プロトンの量子揺らぎによって極低温まで電子系が秩序化せず量子スピン液体 (QSL)・量子常誘電 (QPE) 状態となる。一方、1 GPa 程度の静水圧力印加によって、プロトンの局在化と相関して dimer Mott 絶縁体から電荷秩序絶縁体へ転移するといった、特異な π 電子-プロトン相関型物性が観測された。最近、 π 電子系の変調を狙い H-TTF 中の TTF 骨格の一部を S/Se 置換した κ -H₃(Cat-EDT-ST)₂ (= H-ST) においても、H-TTF と同様の dimer Mott 絶縁体挙動や低温の QSL・QPE 的挙動が報告された。しかしながら、静水圧力下では H-TTF とは対照的に金属化し、低温領域の物性は一貫性を持たなかった。

そこで本研究では、H-ST の静水圧力下の低温電子相の解明、および水素結合/ π 電子系の選択的かつ系統的な変調による物性変化を調査することを目的に、静水圧力下および一軸性圧縮下の電気抵抗測定を行った。静水圧力下の測定では、H-TTF とは対照的な金属化する振る舞いが観測されるとともに、本研究においては Mott 境界付近で超伝導転移 (0.70 GPa 下で $T_c^{onset} = 2.7$ K) が観測され、絶縁化挙動は一貫して観測されなかった。一方、一軸性圧縮下の実験では、印加圧力方向に関わらず低温で絶縁化の振る舞いが観測された。この時の電子状態を考察すべく、H-ST に対して等方的圧力もしくは一軸異方的圧力下という条件で第一原理的に構造最適化を行い、得られた構造をもとに電子状態計算を起こった。その結果、等方的に圧力印加した際には水素結合中プロトンの局在化は起こらず、一軸異方的圧力下ではいずれの軸方向に対する圧力印加でもプロトンが局在化することが示唆された。上記の結果から、本系においては、静水圧性の高い圧力を印加することによって、プロトン揺らぎを保ちつつ π 電子系の遍歴性を高めることが超伝導発現に繋がったと考えられる。

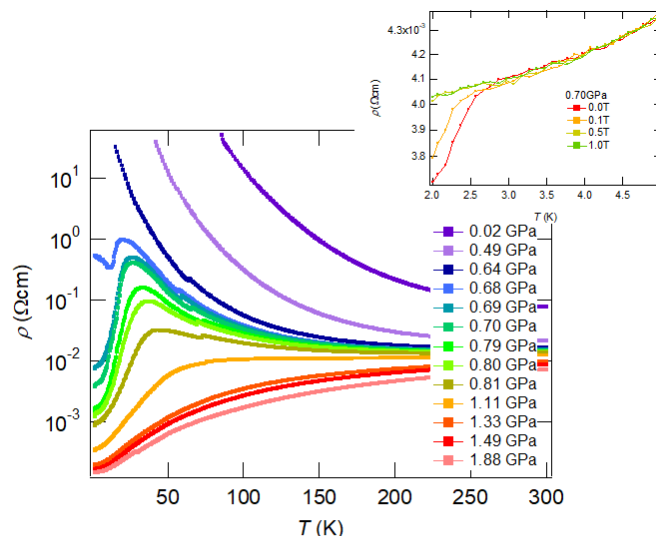


図. 静水圧力下電気抵抗率の温度依存性。挿入図は0.70 GPaにおける磁場印加時の低温電気抵抗率。

量子スピン液体候補物質 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ に対するひずみ効果と電界効果

櫻糺大仁 (物性物理学教室)

κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ (以降、 κ -CN) は、電気伝導を担う BEDT-TTF 分子のダイマーあたりホールが 1 つ存在する有機ダイマーモット絶縁体である。その他の κ 型 BEDT-TTF 塩のモット絶縁体は反強磁性を示すが、 κ -CN においてはフラストレーションによって反強磁性秩序が抑えられ、量子スピン液体状態が実現していると考えられている[1]。これまでに反強磁性を示す κ 型 BEDT-TTF 塩に対して電気二重層トランジスタによるドーピングと基板の曲げ歪みによる圧力制御を行い、ドーピング-圧力相図における超伝導相の概形を実験的に調べられてきた[2]。本研究では、反強磁性モット絶縁体との相図の類似性および違いを調べることを目的として、 κ -CN に対して同様の実験を行った。

電極をパターンニングした PET 基板の上に電解合成した厚さ 100nm 程度の κ -CN の薄片単結晶試料を貼り付け、イオン液体 EMIM-MDEGSO $_4$ を滴下することで電気二重層トランジスタを作製し、ピエゾポジショナー上にセットした。基板を押し曲げることで実効的に圧力制御することができ、同時にゲート電圧でドーピングを行うことができる。

まずハーフフィリング(ゲート電圧なし)において歪みを制御したところ、バルク試料における温度-静水圧相図と似た相図が得られ、反強磁性モット絶縁体における温度-圧力相図と確かに異なることを確認した。次にモット転移近傍でゲート電圧によるドーピングを行ったところ、高ホールドープ領域と低電子ドープ領域に超伝導相が現れた(ドーピング非対称な両極性超伝導)。超伝導転移温度は電子ドープ側、ホールドープ側ともにハーフフィリングにおける圧力下の転移温度とほとんど変わらない。これらの特徴は反強磁性モット絶縁体におけるものと似通っており、超伝導相は概ね似た形でモット絶縁相を囲んでいると推察される。

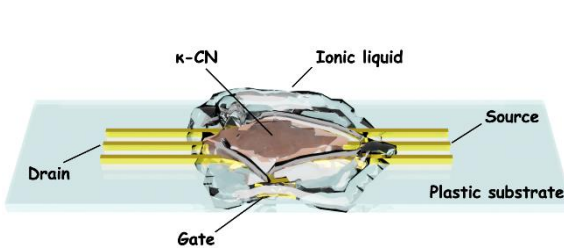


図 1: 電気二重層トランジスタ

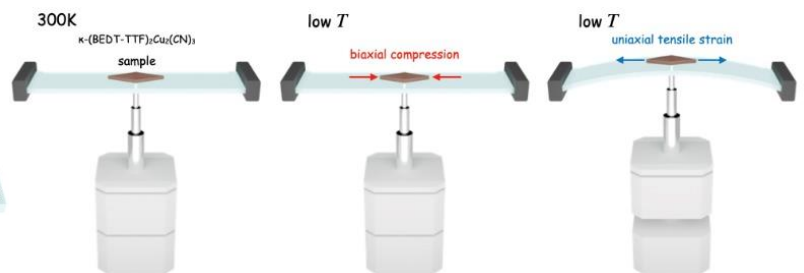


図 2: ピエゾポジショナーによる歪み効果の模式図

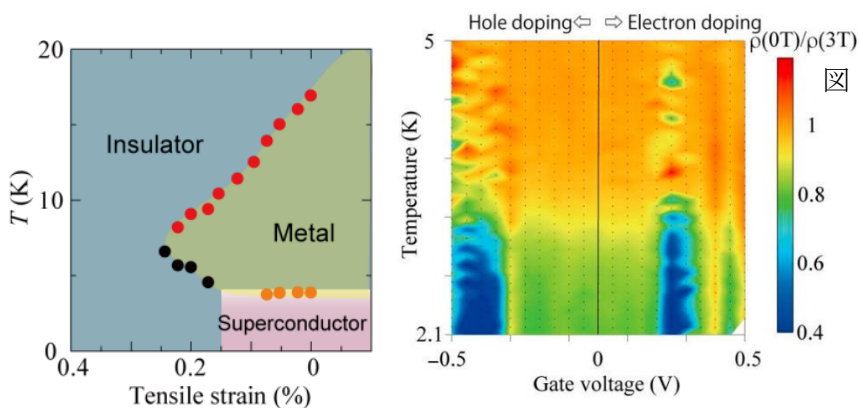


図 4: 横軸はゲート電圧、縦軸は温度、色はゼロ磁場での抵抗値を磁場中(3T)での抵抗値で割った値である。 ρ_{0T}/ρ_{3T} の値が小さい程超伝導体積割合が大きいことを示している。黒点はデータ点である。

図 3: 基板上 κ -CN の温度-歪み相図

[1] Y. Zhou et al., Rev. Mod. Phys. 89, 025003 (2017). [2] Y. Kawasugi and H. M. Yamamoto, Crystals 12, 42 (2022).