

光応答性電気二重層を利用した
 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br における光誘起超伝導転移

(分子研*, 理研**) ○須田理行',**・加藤礼三**,**・山本浩史',**

Photo-induced superconductivity in κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br
 utilizing a photo-active electric-double-layer

(Institute for Molecular Science*, RIKEN**) ○Masayuki Suda',**, Reizo Kato**,
 Hiroshi M. Yamamoto',**

【序】 分子性導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br (κ -Br)は強相関電子系に属し、低温で超伝導相とモット絶縁相の境界付近に位置する。これまでに、我々は電界効果トランジスタ(FET)構造を用いた κ -Br へのキャリア注入により、有機系物質としては初の電界誘起超伝導を見出している[1]。一方で、無機化合物においては電気二重層トランジスタを用いた電界誘起超伝導が実現されているが、電気二重層トランジスタに用いられるイオン液体は一般に 200 K 付近にガラス転移点を持つため、極低温における連続的な電荷注入および電子系相転移は実現されていない。本研究では、イオン液体に代わる分子性キャパシタとして有機単分子膜を持つ表面双極子に着目し、フォトクロミック分子であるスピロピラン誘導体単分子膜と κ -Br 単結晶の接合界面を作製することで、スピロピラン誘導体のフォトクロミズムに伴う表面双極子変化を利用した κ -Br への光キャリア注入を実現した。また、これに伴う絶縁体から超伝導体への光誘起電子系相転移を極低温において連続的に観測することに成功したので報告する。

【実験】 Atomic Layer Deposition 法により Al₂O₃(または HfO₂)絶縁膜をコーティングした Nb:SrTiO₃ 基板を、3-aminopropyltrimethoxysilane で処理することにより、表面にアミノ基を導入した。続いて、カルボジイミドの共存下、基板をカルボキシル末端を有するスピロピラン誘導体(図 1a)溶液に浸漬することで、アミド結合を介したスピロピラン単分子膜を製膜した。この基板上に、電気分解により成長させた κ -Br 薄片単結晶(厚さ:~600 nm)を液相中で貼り付けることでデバイスを作製した(図 1b)。得られたデバイスの評価は 4 端子抵抗測定、SQUID による磁化測定などにより行い、紫外光および可視光の照射は、クライオスタット中に光ファイバーを導入することにより極低温下(5 K)にて行った。

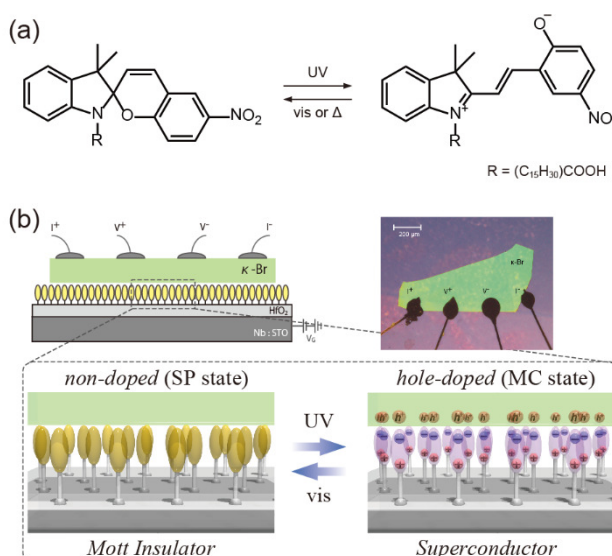


図 1 スピロピラン誘導体の光異性化反応 (a) とデバイス構造の模式図 (b)

【結果・考察】 通常、バルクのκ-Brは低温で超伝導体であるが、本デバイス上のκ-Brは5 Kまで絶縁体的振る舞いを示した。これは基板と結晶との熱収縮率の差により、冷却過程で基板から結晶に実効的な圧力(負圧)が与えられたためであると考えられる。5 Kにおける紫外光照射により、デバイスの抵抗値は急激に減少し最終的に $T_c = 7.3$ Kの超伝導体へと転移した(図 2a)。続く可視光照射によりデバイスはほぼ初期状態(絶縁体)へと回復し、絶縁体/超伝導体間の可逆的光スイッチが可能であることが示された。さらに、SQUIDによる零磁場冷却(ZFC)および磁場冷却(FC)磁化測定より、紫外光および可視光照射による超伝導シールドリングフラクシオンの可逆的な増減が観測され、スピロピラン単分子膜のフォトクロミズムに伴い、超伝導フラクシオンが発現・消失していることが裏付けられた(図 2b)。また、光ゲートおよび外部電源によるボトムゲート電圧の同時スキャンにより得られた電子相図(図 3)から、光照射に伴うκ-Brへのホールキャリア注入が相転移の起源であることが明らかとなった。

スピロピランは通常中性の閉環体として存在するが、紫外光励起により巨大な双極子を持つ双性イオン開環体へと異性化する。本デバイスでは、単分子膜上の光誘起双極子が分子性ナノキャパシタとして働くことで、κ-Br表面におけるキャリア注入効果を生み出したものと考えられる。この時、光照射に伴う内部電界変化は 4.3 MV/cm程度と見積られ、注入キャリア数は 10^{13} cm⁻²オーダーに達する。これらの値は、固体ゲートを用いた静電キャリア注入と比較しても大きな値であり、新奇相転移デバイスとしての有効性が示されたものと考えられる。

[1] H.M. Yamamoto et al., *Nature Comm.* **4**, 2379-2385 (2013).

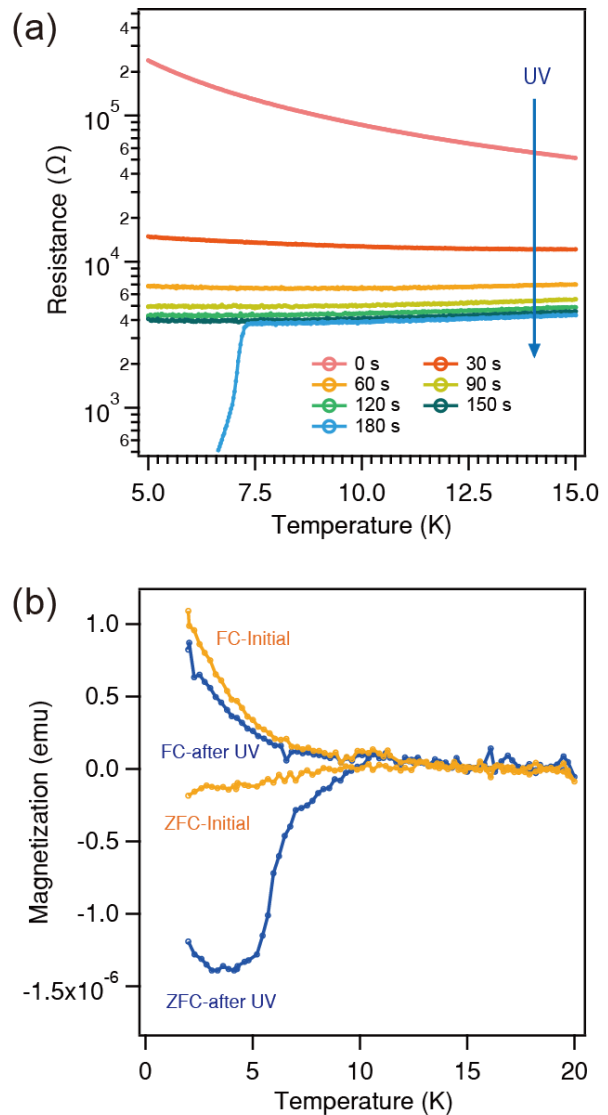


図 2 紫外・可視光の照射による抵抗値の温度依存性 (a) と ZFC-FC 磁化曲線 (b) の変化

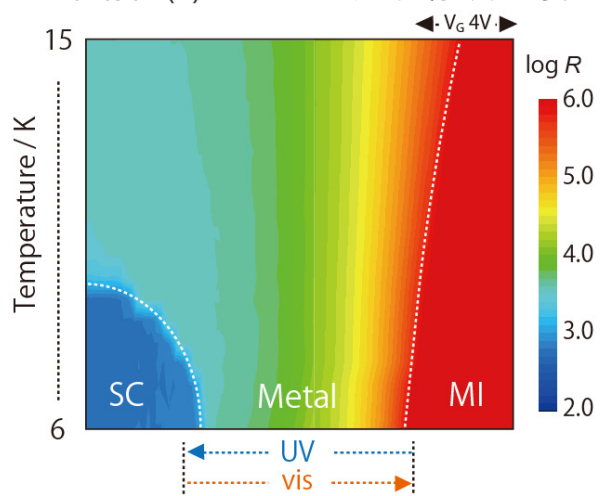


図 3 光ゲートおよびボトムゲート電圧の同時スキャンにより得られたκ-Brの電子相図