

加藤分子物性研究室  
**Condensed Molecular Materials Laboratory**

主任研究員 加藤 礼三 (理博)  
KATO, Reizo (Dr. Sci.)



**キーセンテンス：**

1. 新しい分子性導体の開発とその電子物性の解明
2. 分子性固体における、結晶構造と電子物性との相関を解明する
3. 物理的あるいは化学的手法によって、分子性固体の電子状態を制御する

**キーワード：**

分子性固体、分子性導体、分子素子、超分子、結晶構造、電子構造、電気・磁氣的性質、光誘起相転移、誘電特性、超伝導、強相関電子系

**研究概要**

当研究室は、純粋な有機物から遷移金属錯体まで多岐にわたる「分子」を構成成分とする、機能性物質、特に超伝導体を含む電気伝導体の開発を行っている。分子性導体は、みかけの複雑さに反して、明快で見通しの良い電子構造を持つ。その多様な物性は、低次元性、強い電子相関、格子の柔らかさなどに由来している。分子性導体では、多様な分子修飾が可能であり、分子修飾による物性の精緻な制御が可能である。我々は、分子集合体の物性を合成化学的手法で制御することによって新しい物質を創造し、分子の特性を反映した新しい機能や現象を見いだすことを目指している。

1. 三角格子を形成する分子性導体(Cation)[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の反強磁性秩序構造 (上田、藤山、崔、加藤；山本 (浩) )

分子性導体EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>は、二次元三角格子に局在するスピンの量子スピン液体 (QSL) 状態が実現すると考えられており、実験、理論的研究が盛んに行われている。EtMe<sub>3</sub>Sb塩を含む、(Cation)[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (Cationは1価の閉殻カチオン) の多くは、同形構造をとる。二量体[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>-</sup>間の移動積分が、対カチオンに応じて異なる異方性パラメータ ( $t'/t$ ;  $t, t'$ は移動積分) で特徴づけられる二次元の二等辺三角形格子スピン系を形成する。QSLは、 $t'/t$ が1に近い塩で現れ、 $t'/t$ が小さい塩では、反強磁性秩序 (AFLO) が発現する[1]。QSLに隣接するAFLOがどのような秩序構造を持つのかを明らかにすること、フラストレーションスピン系の理解のために重要である。そこで、AFLOおよびQSLを発現する各種カチオン塩の磁気異方性 (二次元面に垂直/平行方向) を、MPMSを用いて2Kまで測定することで、磁気秩序構造とフラストレーションとの相関について調べた。

QSLを発現するEtMe<sub>3</sub>Sb塩は、二次元面に垂直/平行方向の磁化率が等しく、磁気異方性を示さず、異方的な磁気秩序の発達が無いことが確認された。このことは、磁気トルクの実験とコンシステントである。AFLOを発現すると理解されているほとんどの塩 (Me<sub>4</sub>P塩~Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>As塩 ;  $0.62 \leq t'/t \leq 0.87$ ) では反強磁性秩序温度 ( $T_N$ ) 以下で、二次元面に垂直方向と平行方向の磁化率が分裂し、磁化容易軸は二次元面に垂直であると決定された。ところが、 $t'/t$ - $T$ 相図上でQSLに隣接し、最も低い $T_N$  (16 K) を与える、Me<sub>4</sub>Sb塩では、基底状態は反強磁性秩序状態にあるとされているに

もかわらず、QSLを発現するEtMe<sub>3</sub>Sb塩同様に、磁気異方性が観察されなかった。Me<sub>4</sub>Sb塩の特異性は、M-H曲線においても観察され、他のAFLO塩ではスピフロップ転移様の磁気異常が観測されるのに対して、Me<sub>4</sub>Sb塩とEtMe<sub>3</sub>Sb塩は、7Tまで磁気異常が見られなかった。近年、我々の研究室では、カチオン層を混晶化することで、 $t'/t$ を精密調整することに成功している[2]。典型的AFLOを示す、Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>As塩にEt<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Sb<sup>+</sup>を加えていくと、 $t'/t$ の変化にともなって、基底状態がAFLOからQSLへと変化することを昨年までに報告している。そこで、Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>As<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>カチオン混晶塩を用いて、Me<sub>4</sub>Sb塩の特異性が、Me<sub>4</sub>Sb塩に特有なものなのか、それとも、 $t'/t$ に依存して現れるものなのかを検討した。0 ≤ x ≤ 0.05では、磁気異方性、スピフロップ転移ともに観測され典型的AFLOとして振る舞い、0.35 ≤ xでは、QSLとして振る舞ったのに対して、それらの中間の0.15 ≤ x ≤ 0.25では、Me<sub>4</sub>Sbと同様の磁氣的振舞いが観測された。つまり、(Cation)[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>では、三角格子のフラストレーションに由来して、AFLOとQSLの境界付近に、AFLOとQSLの中間的な特異な磁気状態が実現すると結論付けられた。この磁気状態がどのような秩序状態にあるのか、または、揺らぎに支配された状態なのかは未解明である。そのミクロな磁気構造を明らかにするために、現在Me<sub>4</sub>Sb塩の<sup>13</sup>C NMR測定にとりかかったところにある。

【参考文献】

- [1] K. Kanoda and R. Kato, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, **2**, 167 (2011).  
 [2] R. Kato et al., *Phys. Status Solidi B* **249**(5), 999 (2012).

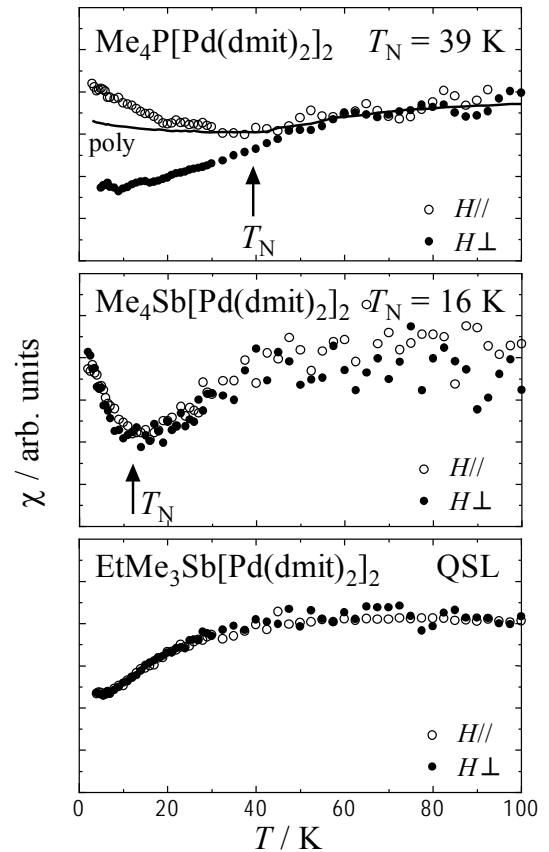
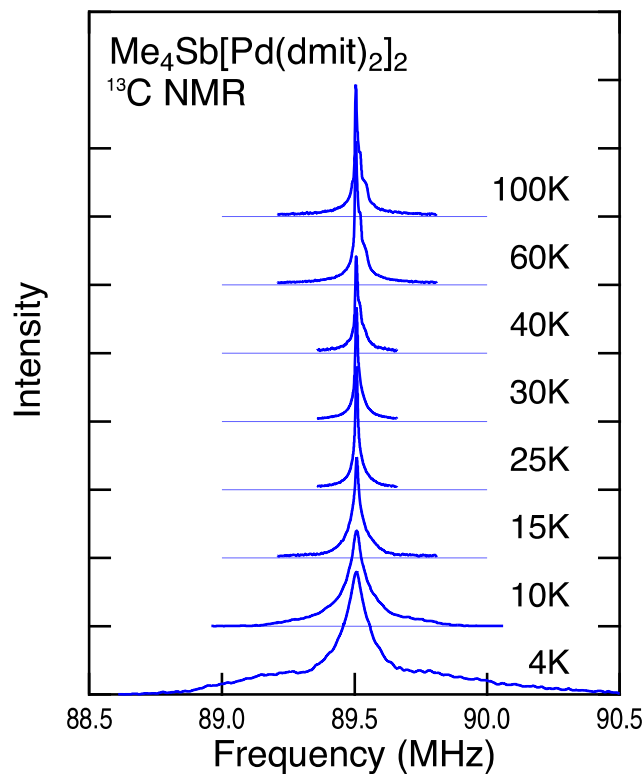


図 : Magnetic susceptibility of (Cation)[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

## 2. 反強磁性-量子スピン液体量子相転移近傍に位置する $\text{Me}_4\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の磁性 (藤山、上田、加藤)

三角格子スピン系  $\beta'$ - $\text{Pd}(\text{dmit})_2$  塩の  $t'/t$ -温度相図 ( $t, t'$  は二量体 $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]^-$  間の移動積分) 中で反強磁性秩序と量子スピン液体相との境界領域に位置すると考えられている  $\text{Me}_4\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  は磁化測定から  $T \sim 10\text{K}$  という低温で長距離秩序の存在が示唆されるものの、磁気相転移温度以下で磁気異方性が観測されない。これは高い反強磁性転移温度を示す、 $t'/t$  が小さい (三角格子の異方性が大きい) 領域に位置する試料の反強磁性秩序状態とは対照的な振る舞いであり、隣接する量子スピン液体相との関連などに興味を持たれる。

粉末試料を用いた  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルは  $10\text{K}$  以下で顕著な線幅の増大を示し、秩序モーメントの出現を示す。一方、磁気秩序温度以下のスペクトルは共線的な反強磁性秩序状態で期待される、信号強度が周波数にほとんど依存しないスペクトルとは大きく異なり、中心周波数付近に構造を持つ。これは、電子密度の大きく異なる二種以上の  $^{13}\text{C}$  サイトの存在を示す。これまで  $\beta'$ - $\text{Pd}(\text{dmit})_2$  塩においては、他の分子性導体で観測されるような電子間クーロン反発に起源を持つ電荷秩序の可能性は指摘されておらず、NMR スペクトルから示唆される不均一な電子密度分布は  $\text{Pd}(\text{dmit})_2$  分子内の自由度に起因した現象である可能性を指摘できる。



図：磁気秩序を示す  $\text{Me}_4\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル。10K 以下でスペクトル線幅の顕著な増大を示すが、中心周波数付近に鋭い構造を持つ。

### 3. $\beta'$ -X[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>における圧力下ホール効果測定 (岩瀬、上田、崔、加藤 ; 山本 (浩))

金属錯体系アニオンラジカル塩 $\beta'$ -X[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>は、カチオンXの違いにともなう結晶構造のわずかな相違により電子相関に基づく多彩な電子状態を示す。電子状態を理解するための基本的なパラメータとして、[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>-</sup>二量体を1つのユニットとみなした時の三角格子の異方性パラメータ $t'/t$  ( $t'$ ,  $t$ は二量体間の移動積分)をあげることができる。 $t'/t$ が1より十分小さい場合には、基底状態は反強磁性相、1に近い場合には電荷秩序である。これらの中間領域では、この場合スピンの秩序化が極低温まで起こらない量子スピン液体状態が観測されている。

今年度の研究目的は、常圧下で反強磁性を示す $\beta'$ -Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>As[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>におけるホール効果測定を行うことで電子物性の新しい側面を見いだすことであった。この物質は、約16 Kで反強磁性転移し、圧力下で超伝導転移することがわかっている。今年度のはじめにホール効果測定用のプローブを製作した。このプローブには、磁場反転を行うために回転機構を取り付けてある。回転はプローブの上部に取り付けたステッピングモーター(400ステップ)で駆動し、1/128マイクロステッピングドライバおよび歯車(歯車比1:6)により~0.001°の高い回転精度を持たせた。

単結晶試料 $\beta'$ -Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>As[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>および $\beta'$ -Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>As<sub>0.5</sub>Sb<sub>0.5</sub>[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>に対し、5または6端子法により試料回転および磁場スイープ両方の測定方法を使ってホール係数および電気抵抗の温度依存性を調べた。その結果明らかになったことを以下に示す。

1. 200 Kではホール係数 $R_H$ が正の値 ( $\sim 10^2$  (cm<sup>3</sup>C<sup>-1</sup>)) であり、ホール伝導が主体である。 $R_H$ は温度を下げるにしたがって上昇するが圧力によって上昇は抑えられていく。 $R_H$ の符号が反転するものもあったが再現はできていない。
2. 電気抵抗 $R_{xx}$ の磁場依存性は、約30 K以下で正から負へ変化する。
3.  $\beta'$ -Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>As[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>に関して、電気抵抗が急激に減少してしまう問題が起きやすい。10 個以上の試料依存性を測定する必要がある。超伝導転移は明確に確認することができる。
4. As と Sb の混晶系において、As の混晶比が増加するにしたがって超伝導の転移圧力が上昇していく傾向がある。
5. 圧力下低温 (例えば 8 kbar・20 K 近傍) で、電気抵抗の異常が必ず観測される。それ以上の圧力をかけると異常温度が上昇するとともに弱くなり、わずかな折れ曲がりだけとなる。このような振る舞いがホール係数と関連しているのではないかと推測しているが、多数の試料に対して測定し再現性を調べる必要がある。反強磁性転移に伴う磁気的な要素が輸送現象に反映しているのかどうかも興味深い点である。

このようにホール効果および電気抵抗についてこれまで知られていなかった振る舞いが明らかになってきた。今後、より信頼性の高いデータを取得する必要がある。

#### 4. 単一成分分子性超伝導体の発見 (崔、岩瀬、加藤；小林 (速)、石橋、佐々、小林 (昭))

2001年に、初めての単一成分分子性金属である[Ni(tmdt)<sub>2</sub>]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、単一成分分子性伝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伝導体は[M(tmdt)<sub>2</sub>]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伝導体[Ni(ptdt)<sub>2</sub>]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[Ni(dmit)<sub>2</sub>]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 Ni(hfdt)<sub>2</sub>の高压下電気伝導度を測定した結果、単一成分分子性伝導体では最初の超伝導体を発見した[4]。

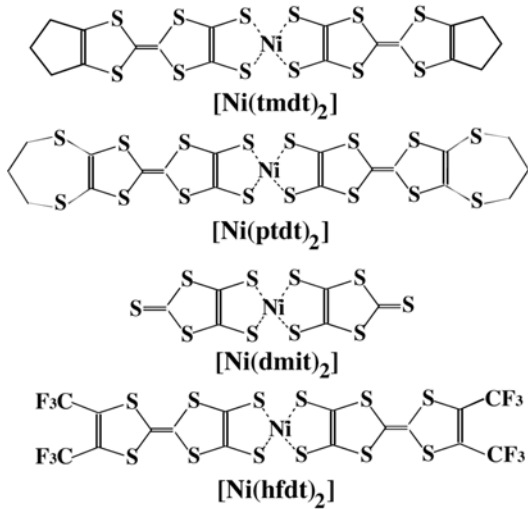


図1：分子構造

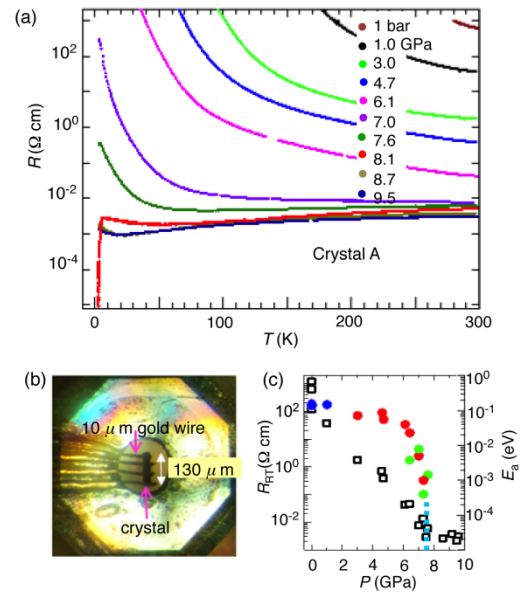


図2：(a)抵抗率の温度依存性 (b)サンプルの圧力下写真 (c)室温抵抗率と活性化エネルギーの圧力依存性

[Ni(hfdt)<sub>2</sub>]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0.7mmのDACを用いて、ガスケットはステンレス鋼 SUS 301 を使用し、圧力媒体はDaphne oil 7373を使用した。試料に10  $\mu\text{m}$ 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。圧力下での電気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小さ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。

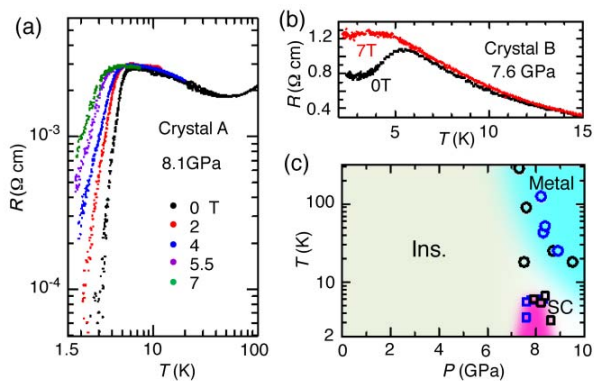


図 3 : 電気抵抗率の磁場依存性。  
(a)8.1GPa (b)7.8GPa (c)圧力-温度相図

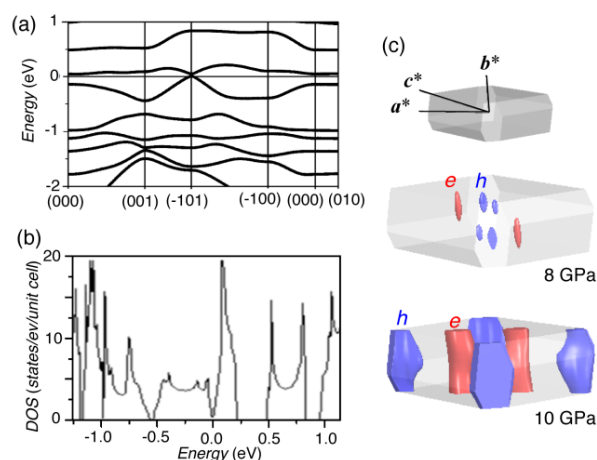


図 4 : (a) 8 GPa 下での分散曲線 (b) 8 GPa 下電子状態密度 (c) 8GPa、10 GPa でのフェルミ面

【参考文献】

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

## 5. 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、崔、加藤 ; 木野、宮崎)

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持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 $\alpha$ -(BEDT-TTF) $I_3$ ) 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  $\sim 0.6$  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 = trimethylenetetra-thia fulvalenedithiolate) 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) を持つことがわかった。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1 $\Omega$ cm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 $\alpha$ -(BEDT-TTF) $I_3$ といったディラック電子系に共通した特徴的な振る舞いである[4]。

図1に常圧におけるPd(dddt) $_2$ の結晶構造(単斜晶系; 空間群  $P2_1/c$ )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、 $\Gamma$ -Y方向に一次元的なバンド分散を持つことがわかった。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)) 加圧ととも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。(図2(b))ディラック点は、*a-c*面内と図2(c)に示すような**b\***軸上( $k_x, k_z = 0$ )に存在しており、その周りで線形なバンド分散をもち、バンドギャップはゼロとなっている。

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、Pd(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。8GPaになると、このHOMOバンドに対してオフサイトの分子のLUMO軌道など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\***方向で擬二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、常圧で一次元的であった系が擬二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。

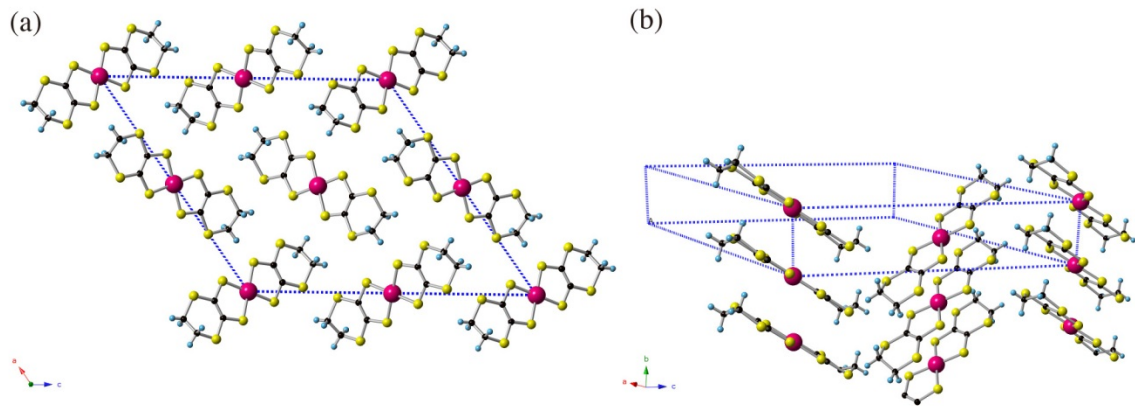


図 1 : 常圧における結晶構造。(a)  $a$ - $c$ 面、(b)  $b$ - $c$ 面

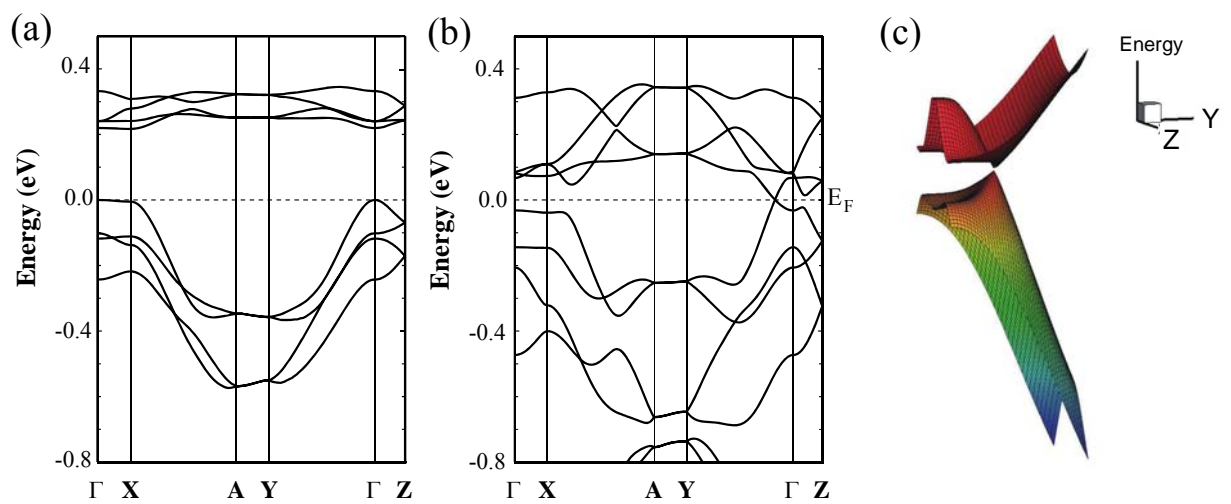


図 2 : (a) 常圧、(b) 8 GPaにおけるバンド構造、(c)三次元バンド構造

【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).



## 6. Bi-layer系分子性導体(Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の電子スピン共鳴およびサイクロトロン共鳴 (大島、崔、加藤；高坂、売市、山本 (浩))

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 $\pi$ 電子が相互作用する $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> (BETS = bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene) ではFe<sup>3+</sup> (S=5/2)の3d電子の反強磁性秩序化に伴い $\pi$ 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 $\pi$ 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)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (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)<sub>2</sub>層が形成され、Layer IではNi(dmit)<sub>2</sub>分子が強く二量体化し、Layer IIではNi(dmit)<sub>2</sub>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が二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 $\pi$ 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)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>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、異なる物性を持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)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>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)<sub>2</sub>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)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>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 $\pi$ 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 $\pi$ 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)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>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。

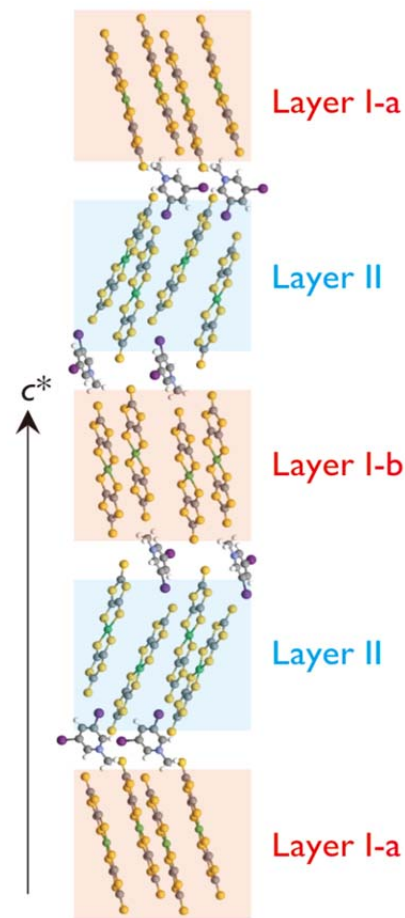


図1 : (Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の結晶構造。Layer I-a と I-b ではダイマーのスタック方向が僅かに異なる。

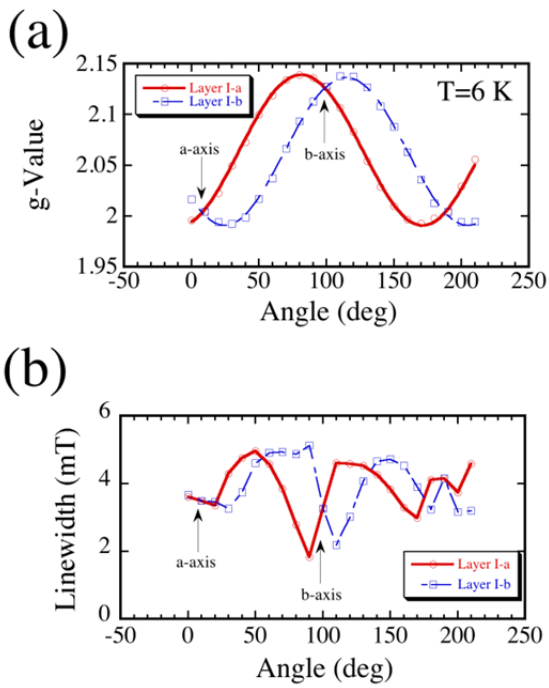


図2： ESR信号より得られた (a) g値と (b) 線幅のab面内における角度依存性。2つのESR信号が観測されており、各々Layer I-aとI-bに相当。

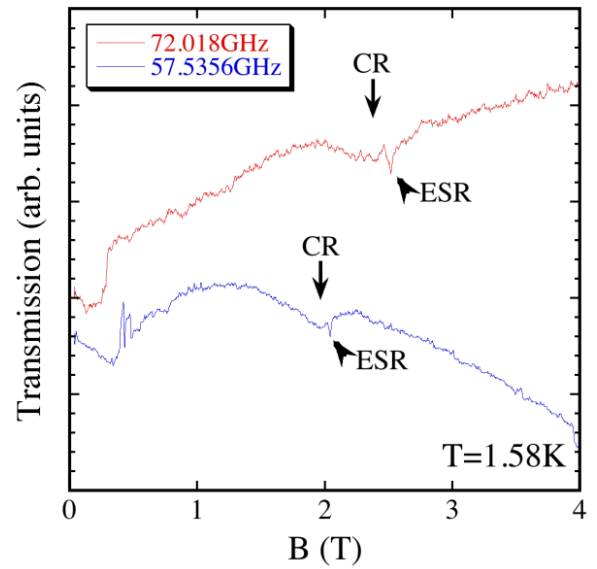


図3：  $B//c^*$ におけるミリ波測定の結果。ESRと線幅がブロードなCRが観測されている。

【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) (2008).
- [6] K. Hazama et al., *Phys. Rev. B* **83**, 165129 (2011).

## 7. 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 (川根、佐藤、加藤; 枝川、蒲江、竹延、山本 (浩))

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一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。一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、もう一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こるため、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 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl(略称: $\kappa$ -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することがわかった。これによって、電子ドーピングした試料は金属化、正孔ドーピング側でも数倍以上抵抗が減少し、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 $4Q/T$ 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時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相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、 $\kappa$ -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

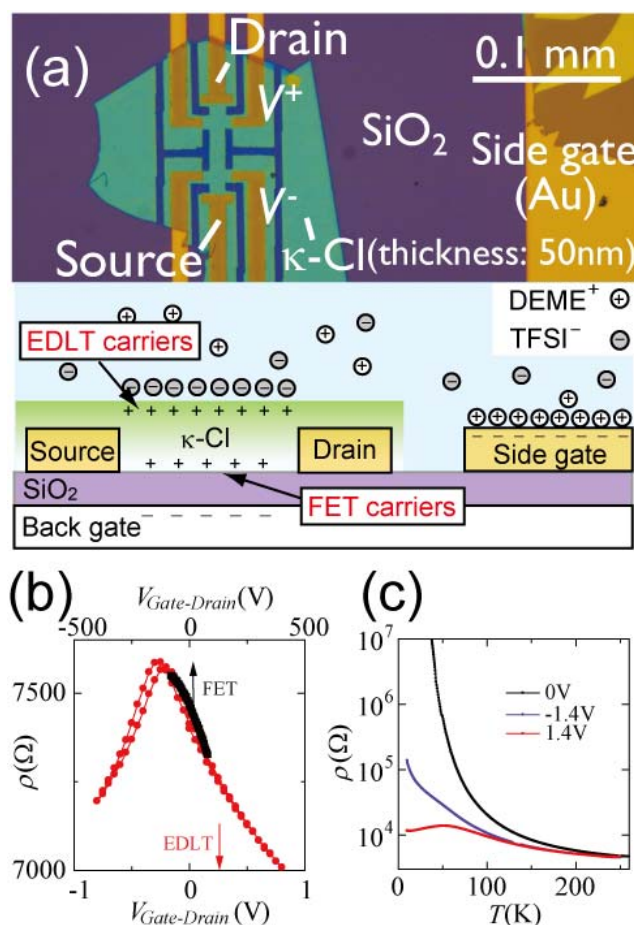


図1. (a) EDLT と FET の比較用試料の光学顕微鏡写真および断面の模式図。結晶上部に EDLT によるキャリアが、下部には FET によるキャリアがそれぞれ注入される。(b) 220K における、EDLT と FET それぞれの電界効果。(c) EDLT でドーピングした試料の電気抵抗の温度依存性。+1.4V は電子ドーピングに、-1.4V は正孔ドーピングに対応する。

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によって観測されていないと考えると、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)

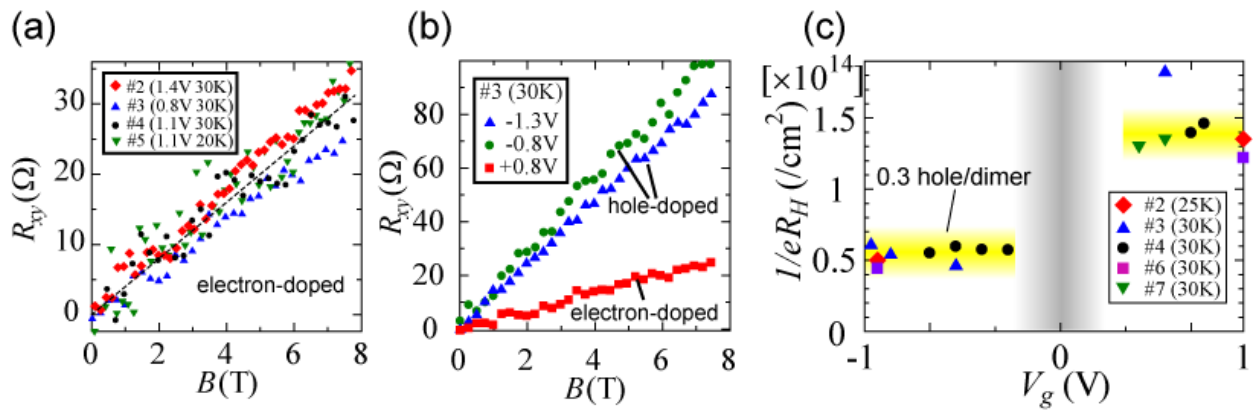


図2. EDLT でドーピングした試料におけるホール効果。(a) 複数のサンプルにおける、電子ドーピング状態のホール効果。傾きがホール係数を与える。(b) 同一サンプルにおける電子ドーピング(正のゲート電圧)と正孔ドーピング(負のゲート電圧)の比較。(c) ホール係数から見積ったキャリア数のゲート電圧依存性。

#### 【参考文献】

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

## 8. 有機モット FET における金属絶縁体転移の臨界挙動 (佐藤、川相、加藤 ; 須田、山本 (浩))

分子性導体 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>[Cu(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cl ( $\kappa$ -Cl)は、低温では強い電子相関によりモット (Mott) 絶縁体となる擬二次元強相関電子系である。これまでの研究で我々は、 $\kappa$ -Clやその姉妹物質である $\kappa$ -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(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-)末端またはパーフルオロアルキル基 (C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-) 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有する $\kappa$ -Cl薄膜単結晶 (図1挿入図) の合成手法を見だし、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らかとなっており、強相関系特有の性質を有していることがわかる。また、本MI転移の発現には $\kappa$ -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–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 $\sigma$ 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 $\xi$ 、相関時間 $\tau$ がそれぞれ $\xi \propto |x - x_c|^{-\nu}$ 、 $\tau \propto |x - x_c|^{-z\nu}$ に従い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 ( $\nu, z$ 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)

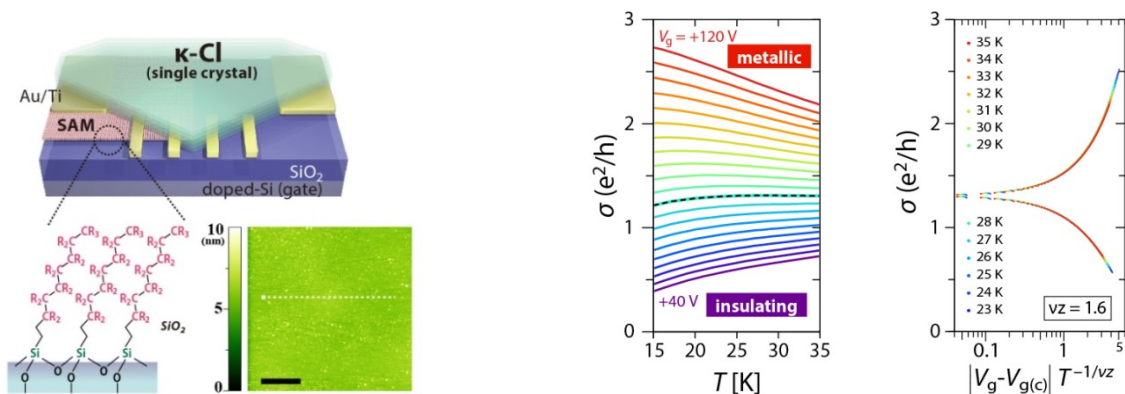


図1 : SAM 表面修飾絶縁基板を用いた有機モット FET の模式図 (R = F, H)。 (右挿入図)  $\kappa$ -Cl 単結晶表面の原子間力顕微鏡 (AFM)。スケールバー : 500 nm。

図2 : SAM 上  $\kappa$ -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リングプロット。  $e^2/h = 38.7 \mu\text{S}$ 。

-----  
**Key Sentence :**

1. Synthesize new molecular conductors and explore their electronic properties
2. Clarify the interrelation between crystal structures and electronic properties in molecular solids
3. Control electronic states of molecular solids by means of chemical and physical methods

**Key Word :**

molecular solids, molecular conductors, molecular devices, supramolecules, crystal structures, electronic structures, electrical and magnetic properties, photo-induced phase transitions, dielectric property, superconductivity, strongly correlated electron systems

**Outline**

Synthesis, characterization, and design of molecular materials, especially molecular conductors (including superconductors), have been undertaken. Molecular conductors exhibit a variety of physical properties which can be systematically understood on the basis of "simple" and "clear" electronic structures. From a chemical point of view, the most fascinating character of the molecular conductor is its "designability", that is, we can finely control solid state properties with chemical modifications of the molecule. The newly synthesized materials are characterized by the X-ray diffraction method and physical measurements (electrical conductivity...etc.). The electronic structure is investigated by the band structure calculation. All these results are devoted to the design of new molecular materials.

## 1. Magnetic order structure in a triangular lattice of molecular conductor (Cation)[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (Ueda, Fujiyama, Cui, Kato; H. Yamamoto)

It is proposed that the quantum spin liquid (QSL) is realized in localized spins on a two dimensional (2D)-triangular lattice, and many experimental and theoretical studies have been done. Almost all (Cation)[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> salts, including EtMe<sub>3</sub>Sb salt, are isostructural. In the crystal, spin-1/2 units, [Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>-</sup>, form 2D isosceles triangular structure, which is characterized by a frustration parameter  $t'/t$  ( $t$  and  $t'$  are interdimer transfer integrals). The frustration parameter can be tuned by changing counter cation. The ground state varies with  $t'/t$ ; the QSL is realized in the crystal, of which  $t'/t$  is nearly 1, and antiferromagnetic long-range order (AFLO) is realized in the system with small  $t'/t$  [1]. To reveal a magnetic structure of the AFLO neighboring the QSL in  $t'/t$ - $T$  phase diagram is important for understanding spin behavior in the frustrated spin system. We measured the magnetic anisotropy of some Pd(dmit)<sub>2</sub> salts down to 2 K by MPMS, and studied relationship between magnetic order structure and frustration. No magnetic anisotropy was observed in the EtMe<sub>3</sub>Sb salt; magnetic susceptibility parallel to the 2D lattice was same as one perpendicular to the 2D lattice (Figure 1). No anisotropic magnetic ordering was confirmed. It is consistent with the previous magnetic torque measurement. In most AFLO crystals (Me<sub>4</sub>P salt  $\sim$  Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>As salt;  $0.62 \leq t'/t \leq 0.87$ ), the magnetic susceptibility showed anisotropic behavior under magnetic fields perpendicular ( $H \perp$ ) and parallel ( $H //$ ) to the 2D lattice below Neel temperature ( $T_N$ ) (Figure 1). The direction of the magnetic easy axis is perpendicular to the 2D lattice. On the other hand, the ground state of the Me<sub>4</sub>Sb salt, which is adjacent to QSL on the  $t'/t$ - $T$  phase diagram and shows the lowest  $T_N$  (16K), exhibited no magnetic anisotropy below  $T_N$ . Another strange behavior was observed on the  $M$ - $H$  curve. A spin-flop like behavior was observed in the AFLO salts except for the Me<sub>4</sub>Sb salt. On the other hand, no magnetic anomaly was observed in the Me<sub>4</sub>Sb and EtMe<sub>3</sub>Sb salts up to 7 T. Recently, we succeeded in fine control of the frustration parameter  $t'/t$  by using mixed-cation salts, which will lead us to reveal boundary behavior around QSL [2]. It was already found that the ground state of Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>As<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> salt varied from typical AFLO to QSL by adding Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Sb<sup>+</sup> to the Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>As salt. We then investigated whether the anomalous magnetic behavior observed in the Me<sub>4</sub>Sb salt can be reproduced by tuning the frustration parameter  $t'/t$ . In the  $0 \leq x \leq 0.05$  region, typical AFLO behavior with the magnetic anisotropy and the spin-flop like behavior was observed. In the  $0.35 \leq x$  region, the QSL was realized. On the other hand, the magnetic behavior in the  $0.15 \leq x \leq 0.25$  region was the same as that of the Me<sub>4</sub>Sb salt. It was concluded that the anomalous magnetic state is specific to the boundary region between AFLO and QSL. Details of the magnetic state are not clear at present. The <sup>13</sup>C NMR measurement is in progress to reveal the microscopic view of the magnetic state of the Me<sub>4</sub>Sb salt.

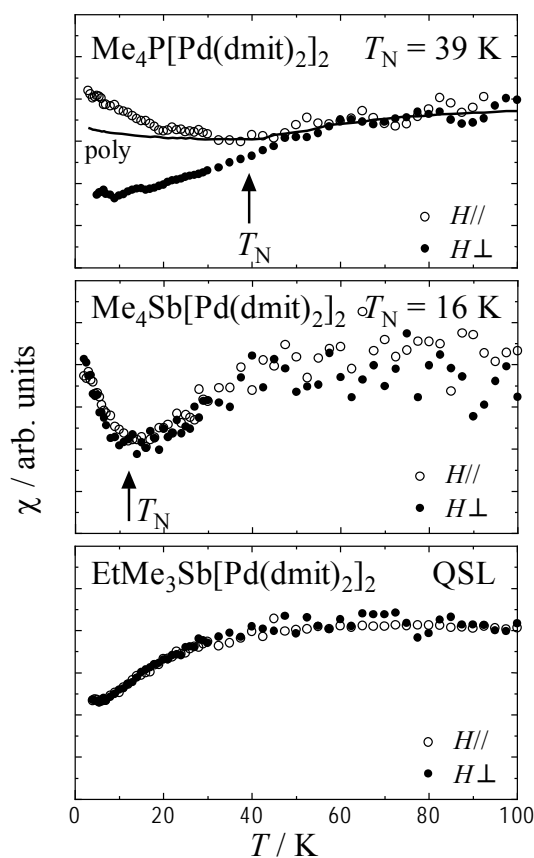


Figure 1: Magnetic susceptibility of (Cation)[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

### References

- [1] K. Kanoda and R. Kato, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, **2**, 167 (2011).
- [2] R. Kato et al., *Phys. Status Solidi* **B249**(5), 999 (2012).

## 2. Unconventional ground state near the AF-QSL quantum phase transition in Pd(dmit)<sub>2</sub> salts (Fujiyama, Ueda, Kato)

An electronic phase diagram of a triangular-lattice molecular conductor system, (Cation) [Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, is proposed as a function of  $t'/t$ , the ratio of transfer integrals between dimerized Pd(dmit)<sub>2</sub> molecules. We focused on the electronic state in the vicinity of quantum phase transition between the classical antiferromagnetism and the quantum spin liquid state. The electronic state of Me<sub>4</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> of which antiferromagnetic transition temperature is as low as  $T \sim 10$  K is considered to be located in the critical region. An anomalous absence of the magnetic anisotropy below the transition temperature was suggested by the susceptibility measurements.

The <sup>13</sup>C NMR spectra using randomly oriented crystals show a significant broadening below 10 K, showing magnetic transition. However, the spectra in the ordered state has a sharp structure at the K=0 frequency, which suggests a charge disproportionation in this material. So far no charge ordering originating from inter-site Coulomb repulsion is theoretically proposed in the series of material, which is distinct from other molecular conductors such as TMTTF or BEDT-TTF charge transfer salts. The NMR spectra point out an importance of intra-molecular electronic modulation of the (Cation) [Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> system.

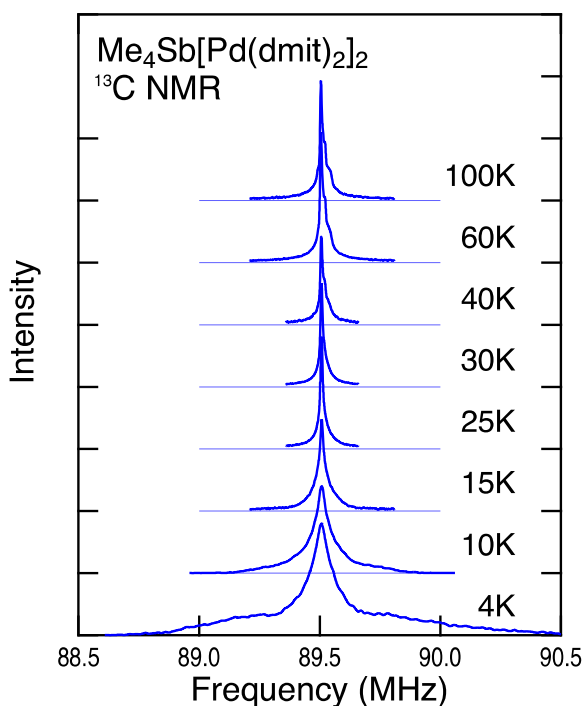


Figure: <sup>13</sup>C NMR spectra of Me<sub>4</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. A magnetic transition is shown below 10K with distinctive charge densities.



### 3. Hall effect measurements under pressure in $\beta'$ -Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>As[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (Iwase, Ueda, Cui, Kato; H. Yamamoto)

Anion radical salts  $\beta'$ -X[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (dmit = 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate, X: closed-shell monovalent cations) show various electronic states depending on the choice of X. A parameter which characterizes electronic states is an anisotropy of triangular lattice of the dimer unit [Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>-</sup>. The ground state changes from the antiferromagnetic state to the charge order state through a quantum spin liquid state with increasing the parameter,  $t'/t$ , where  $t$  and  $t'$  are the transfer integrals between dimers.

The project of this year is to find a new aspect of the electronic property by conducting Hall effect measurement in  $\beta'$ -Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>As[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. This material shows the antiferromagnetic phase transition at about 16 K at ambient pressure and shows superconductivity under the pressure. We made a new probe for the Hall effect measurement and checked the performance in the first half of the year. A stepping motor module (400 steps) for the rotation of the probe in the magnetic field is attached at the above of the probe. A 1/128 micro-step driver is used to rotate the stepping motor controlled by a PC. The probe rotates smoothly with the step less than 0.001 degree.

The Hall effect and the resistivity measurements were conducted using the single crystals of  $\beta'$ -Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>As[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> and a mixed system  $\beta'$ -Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>As<sub>0.5</sub>Sb<sub>0.5</sub>[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Five- or six-probe measurements with both methods of sample rotation and magnetic field sweeping were used.

1. Hall coefficient  $R_H$  at 200 K is positive ( $\sim 10^{-2}$  (cm<sup>3</sup>C<sup>-1</sup>)), suggesting the main contributions to the conductivity are holes.  $R_H$  increases with decreasing the temperature. The behavior, however, was suppressed with increasing the pressure. One of three samples showed an inversion of the sign of the  $R_H$  at low temperatures. However, the low temperature behavior was not reproducible.
2. The magnetic field dependence of the magnetoresistance  $R_{xx}$  changed from positive to negative below ca 30 K.
3. The sample dependence in the resistivity of  $\beta'$ -Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>As[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> was observed. More than ten samples were required to determine the intrinsic resistivity behavior. The superconductivity was clearly observed.
4. In the mixed Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>As<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> salts, the critical pressure of the superconducting transition tended to increase with increasing the As concentration.
5. Some anomalies in the resistivity were observed at low temperatures under pressure (for example 8 kbar, 20 K). The anomalies became weak with increasing pressure. This behavior may relate to the anomaly in the Hall coefficient. It is interesting if the effect of the magnetic phase transition or the quantum spin liquid state (paramagnetic) reflects on the transport measurements.

We have revealed some new transport aspects in  $\beta'$ -X[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Additional measurements to acquire reliable data are under way.

#### 4. Discovery of a single-component molecular superconductor (Cui, Iwase, Kato; H. Kobayashi, Ishibashi, Sasa, A. Kobayashi)

One of the first lessons in physics at school is that molecular materials are insulators and thus rendering a crystal of one of them electrically conducting has been of major importance. In the early seventies, the idea of partially depopulating the HOMO (highest occupied molecular orbital) or partially populating the LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) in planar  $\pi$ -conjugated molecules consisting of chalcogen heterocycles was attempted in the syntheses of charge-transfer salts. This opened the field and not only did metallic conductivity was observed to very low temperatures but superconductivity was ultimately put in evidence; first under pressure and later at ambient pressure. Such materials are not single-component anymore but contain other cations or anions and sometimes solvents (even water). Yet the idea of finding metallic conductivity and superconductivity in neutral molecules did not fade away. The breakthrough came with idea, that has developed through experience, that lengthening the planar molecules with more chalcogen heterocycles and the synthesis of  $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$  ( $\text{Ni}(\text{S}_6\text{C}_9\text{H}_6)_2$ , tmdt = trimethylenetetrafulvalenedithiolate), where on each side of the nickel is three sulfur heterocycles and the trimethylene capping the end. It was the first ambient pressure single-component molecular metal with the Fermi surface that has been characterized experimentally and theoretically.[1] Because the molecular system has soft lattice, an application of high pressure to molecular crystals is a very effective way to discover new single component molecular metals. Recently, in  $[\text{Ni}(\text{ptdt})_2]$  ( $\text{Ni}(\text{S}_8\text{C}_9\text{H}_6)_2$ , ptdt = propylenedithiotetrafulvalenedithiolate), a metallic state will be stabilized at ambient pressure. However, this was not case and a metallic state was observed only above 19 GPa. [2] We also successfully observed the metallic state for a wide temperature range above 15.9 GPa in a single-component molecule crystal of  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  ( $\text{Ni}(\text{S}_5\text{C}_3)_2$ : dmit=1,3-dithiole-2- thione-4,5-dithiolate).[3] Very recently, we have measured the high-pressure electrical resistivity of  $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$  (hfdt = bis(trifluoromethyl)tetrafulvalenedithiolate) up to  $\sim 10$  GPa using a diamond anvil cell (DAC), and found the first single-component molecular superconductor.[4]

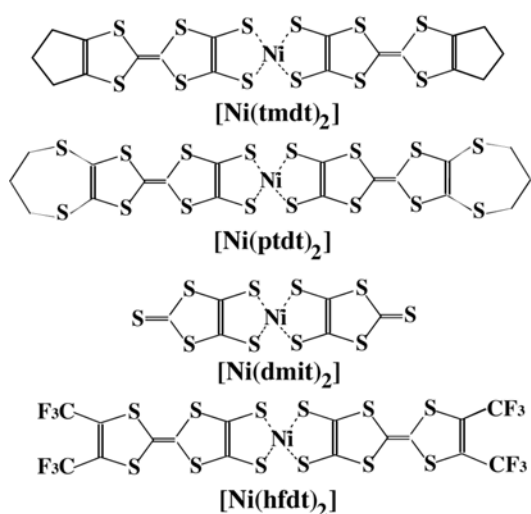


Figure 1: Molecule structures

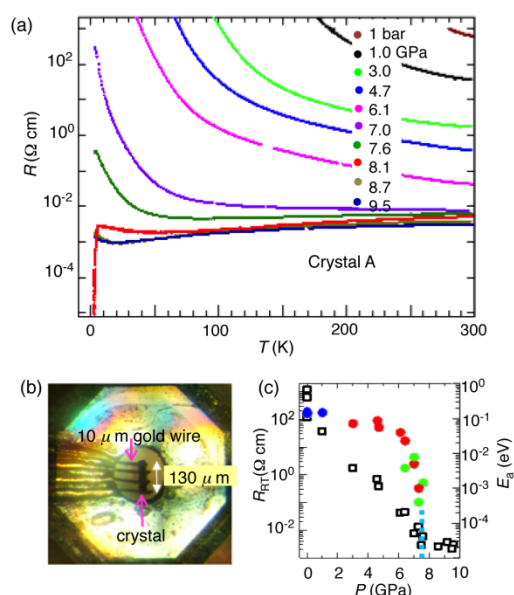


Figure 2: (a) The temperature dependences of the resistivities of  $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$ . (b) A picture of a sample in a DAC. (c) Pressure dependences of the room-temperature resistivity and the activation energies ( $E_a$ ).

Black plate crystals of  $[\text{Ni}(\text{hfdt})_2]$  were grown electrochemically, the ambient pressure, the resistivity showed semiconducting behavior with a room-temperature resistivity of  $\sim 6 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$  and an activation energy ( $E_a$ ) of 0.14 eV (Figure 2a,c). The room-temperature resistivity decreased rapidly with increasing pressure ( $P$ ) at  $P < 7$  GPa (Figure 2c), but the pressure dependence of  $E_a$  was rather sluggish at  $P < 6$  GPa. Around 7.3 GPa,  $E_a$  decreased very sharply, and the metallic state appeared above 7.5 GPa. Above 7.3 GPa, the pressure dependence

of the room-temperature resistivity became very small ( $\sim 3 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ). As shown in Figure 2a, at 7.6 GPa, the resistivity gradually decreased down to  $\sim 85 \text{ K}$ , then increased fairly rapidly with decreasing temperatures, and a very small resistivity decrease was detected around the lowest experimental temperature ( $\sim 3.3 \text{ K}$ ). A sharp resistivity drop indicating the superconducting transition was observed around 8.1 GPa. The onset temperature of the superconducting transition was  $\sim 5.5 \text{ K}$ . This resistivity behavior clearly indicates the existence of a single-component molecular superconductor. Above 8.7 GPa, a superconducting transition was not observed at least above 3.3 K. A slight resistivity increase was observed at low temperatures (8.7 and 9.5 GPa). The magnetic field dependence of the resistivity was measured up to 7 T. As shown in Figure 3a, the resistivity drop was suppressed by applying a magnetic field. Similar measurements were also made for other crystals (crystal B (Figure 3b)). A small resistivity drop at 7.6 GPa and the almost complete suppression of this resistivity drop at 7 T indicated that the lowest pressure of the superconducting region in the pressure–temperature ( $P$ – $T$ ) phase diagram was  $\sim 7.5 \text{ GPa}$ . The  $P$ – $T$  phase diagram is presented in Figure 3c. The superconducting phase appeared in the pressure range of 7.5–8.6 GPa at  $T > 3.3 \text{ K}$ .

To understand the origin of pressure dependence of the conductivity, we performed first-principle electronic-structure calculations as a function of pressure. Starting from the experimental structure at ambient pressure and 200 K, the lattice parameters and atomic positions are computationally optimized applying a hydrostatic pressure of 6–11 GPa. We used our computational code QMAS (Quantum MATERIALS Simulator) based on the projector augmented-wave method with the generalized gradient approximation (GGA) to describe exchange–correlation energy. The calculated band gap at ambient pressure ( $\sim 0.12 \text{ eV}$ ) is significantly smaller than the value expected from the activation energy ( $E_a$ ) of the resistivity. This is general tendency of the GGA (and the local density approximation also). At 6 GPa, the band gap is calculated to be 0.01 eV, and at 8 GPa, the band gap disappears and the system becomes a semimetal with Fermi surfaces consisting of small hole and electron pockets as shown in Figure 4. This pressure variation of the band gap is consistent with the variation of the activation energy shown in Figure 2c. The sizes of Fermi surfaces grow with pressure. At 10 GPa, there are quasi-2D hole and electron Fermi surfaces as shown in Figure 4c.

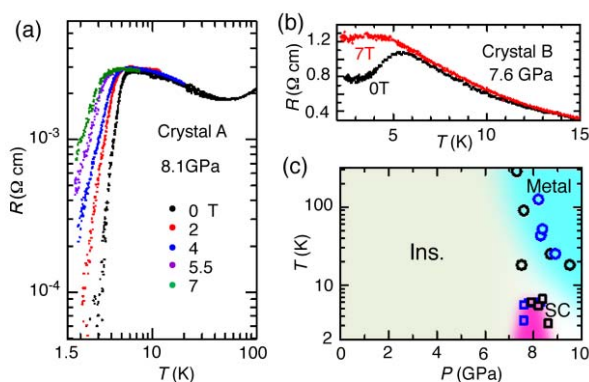


Figure 3: (a) The resistivity behavior under magnetic field. (b) Another example of the magnetic field dependence of resistivity (c)  $P$ - $T$  phase diagram.

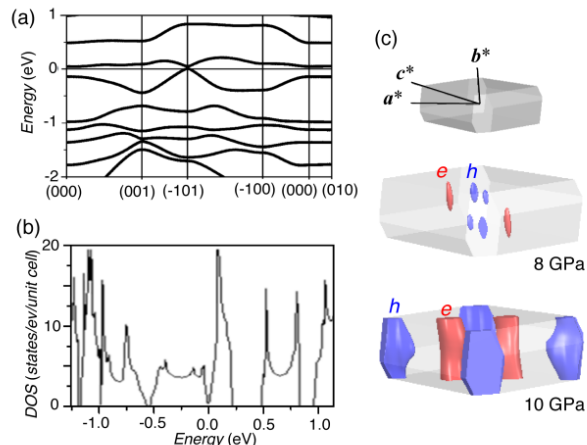


Figure 4: (a) Electronic band energy dispersion at 8 GPa. (b) Electronic density of states at 8 GPa. (c) Electron and hole Fermi surfaces at 8 and 10 GPa

## References

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

## 5. Dirac cone formation in a single-component molecular crystal under high pressure (Tsumuraya, Cui, Kato; Kino, Miyazaki)

Dirac cone is an unusual electronic state showing linear dispersion relations with a crossing point near the Fermi level. The existence of Dirac points near the Fermi level is responsible for many important properties of the materials such as high electron mobility and conductivity that originated from the fact that effective electron mass is zero. The notable examples are graphene, the surface state of topological insulators, and molecular conductors ( $\alpha$ -(BEDT-TTF) $I_3$  under pressure of 1.5 GPa).

Most single-component molecular crystals show insulating or semiconducting properties at ambient pressure. Among them, a family of metal (*M*) dithiolene complexes has attracted much attention ever since a metallic state was realized in Ni(tmdt) $_2$  at ambient pressure [1]. The metallic state originates from the relatively small energy difference between the HOMO and LUMO of the constituent molecule (calculated as  $\sim 0.6$  eV) and  $\pi$ -conjugation extended over the ligands. Even if the systems are insulating at ambient pressure, by application of pressure, such single-component compounds possibly turn into metallic or superconducting states [2]. We recently examined resistivity measurements for various single-component systems up to 25 GPa using diamond anvil cell, and some of them turn into metallic or superconducting state under the pressure above 8 GPa. However, only from experiments, it is difficult to determine the structural and electronic properties under high-pressure. First-principles density functional theory (DFT) calculation method can determine such properties of materials independently of experimental results, and is useful to understand the mechanisms under such high-pressure condition.

In this study, we performed structural optimizations for various single-component molecular crystals under pressure, and found that anisotropic linear (Dirac cone) dispersions near the Fermi level in Pd(dddt) $_2$  (dddt = 5,6-dihydro-1, 4-dithiin-2, 3-dithiolate) at 8 GPa. Recent electrical resistivity measured at 12.6 GPa indicates temperature independent behavior as is observed in the massless Dirac fermion system,  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $I_3$  [3]. Figure 1 shows the crystal structure of Pd(dddt) $_2$  at ambient pressure which has monoclinic lattice with the space group of  $P2_1/c$ . As plotted in Fig. 2 (a), the calculated band structure shows insulating with a finite band gap of 2.1 eV.

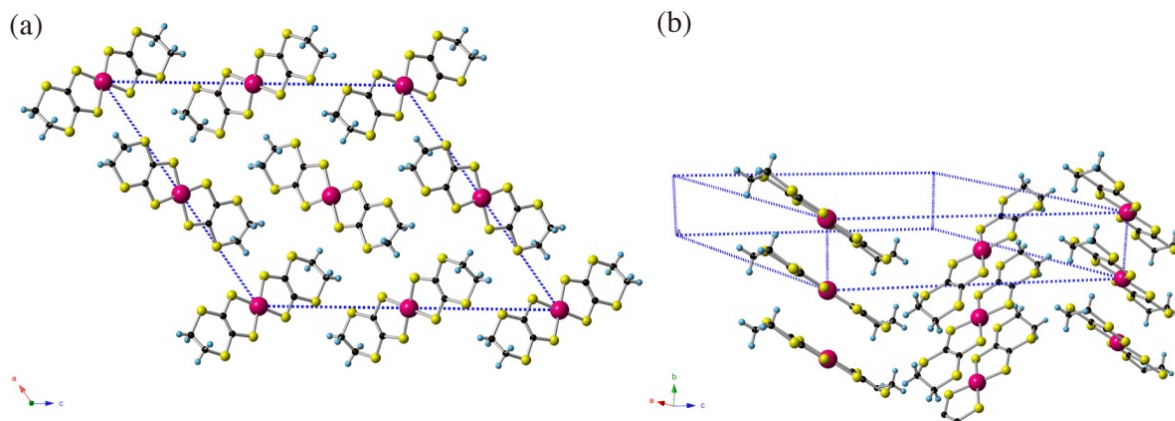


Figure 1: Crystal structure of Pd(dddt) $_2$  at ambient pressure (a) a-c plane (b) b-c plane.

The valence bands are mainly composed of the same character of wavefunctions as the highest occupied molecular orbital (HOMO) of the isolated Pd(dddt) $_2$  molecule, and the conduction bands are mainly from that as the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). Each energy region shows four bands owing to four molecules in the unit cell. There are two crystallographically independent molecules. The bands along the  $\Gamma$ -Y direction are well dispersive compared to other directions that corresponds to the fact that Pd(dddt) $_2$  molecules are stacking along the *b*-axis. By applying pressure, the bandwidth increases, and the HOMO and LUMO bands contact only at discrete (Dirac) points at 8 GPa, and disperse linearly in all directions around these critical points (Figure 2 (b) and (c)). We found two types of cones that the contact points of the tilted Dirac cone emerge along *b* axis as shown in Figure 2 (b) and six points in *ac* plane. At higher pressure of 9 GPa, the contact point of the former

Dirac cones shifts to below the Fermi level where small electron pockets are realized. On the other hand, the contact point of other cones shifts to above the Fermi level, and small hole pockets are formed.

To understand microscopic mechanism of the Dirac cone formation, we analyze the electronic structure under pressure. As we mentioned above, the top of valence bands are mostly composed of the HOMO of Pd(dddt)<sub>2</sub> molecule at ambient pressure, the LUMO of neighboring molecule is hybridized to the valence band under the high pressure. The intermolecular hybridization between the frontier molecular orbitals increases due to the reduced intermolecular distances. The multi-orbital nature enhanced by the pressure effect has important role for the Dirac cone formation. Furthermore, we found that the pressure effect changes the dimensionality of the electronic structure; Two-dimensional hypothetical Fermi surfaces were obtained at -0.08/+0.05 eV from the Fermi level. Note that intermolecular overlaps along *b* and *c* directions form the 2D band structure.

We also performed extended Hückel + tight-binding calculations by taking into account the HOMO-LUMO overlaps. The calculated tight-binding band structure is generally in agreement with the DFT bands. The HOMO-LUMO overlap integral is not negligible even at ambient pressure, and the value of the overlap integrals along *b* and *c* axis significantly increase under the pressure of 8 GPa. The fact that one of the two LUMO bands is convex downward due to the sign of overlap integral is important to realize the band crossing near the Fermi level.

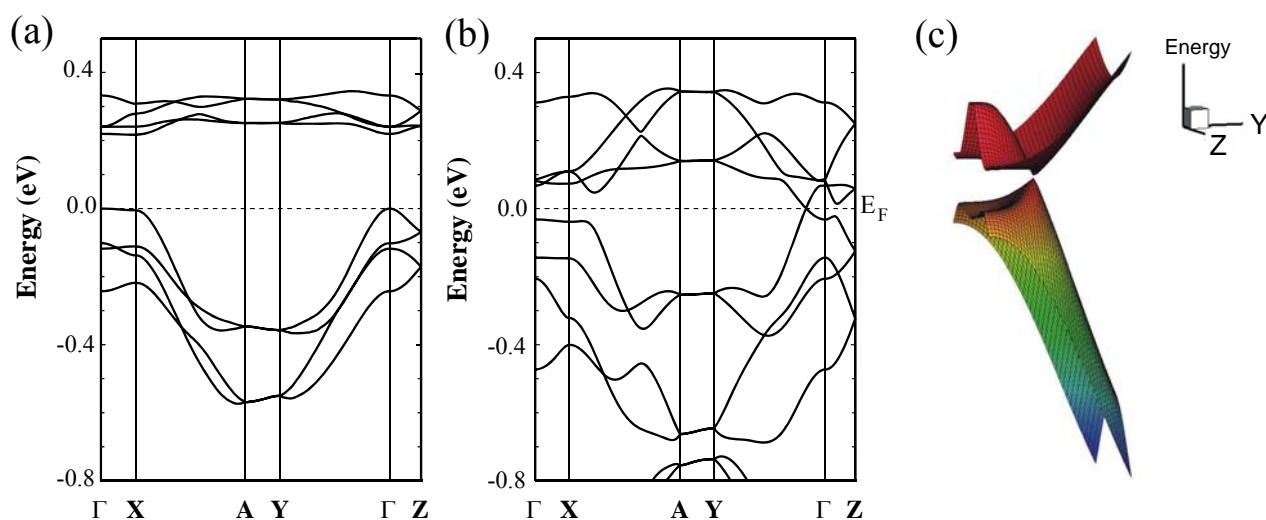


Figure 2: Band structure of Pd(dddt)<sub>2</sub>. (a) Ambient pressure (b) 8 GPa, and (c) three dimensional band structure along  $\Gamma$ -Y line.

#### References

- [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).

## 6. Electron spin resonance and cyclotron resonance of the bi-layer molecular conductor (Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (Oshima, Cui, Kato; Kosaka, Uruichi, H. Yamamoto)

Interactions between conducting electrons and itinerant electrons have been a great interest among scientists since such interactions lead to a variety of exotic physical phenomena including giant magnetoresistance and field-induced superconductivity. For instance,  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> (BETS = bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene) is one of the molecular conductors where not-negligible interactions between conducting  $\pi$ -electrons and localized 3d electrons exist. [1] The conducting  $\pi$  electrons become insulating due to the antiferromagnetic long-range order of the 3d electrons (Fe<sup>3+</sup>, S=5/2), and then, the metallic state recovers when the localized spins are completely polarized with a strong magnetic field. If more magnetic field is applied, the metallic state becomes superconducting above 17 T [1]. Therefore, interaction between localized and itinerant electrons leads to an intriguing physical phenomena.

For the past few years, bi-layer type molecular conductors, which fully utilize the design flexibility of molecular complexes and the molecular degree of freedom, have been synthesized [2-4]. One of such kind of bi-layer molecular conductors is (Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (Me=methyl, DIP = diiodopyridinium, dmit = 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate) [2]. As shown in Figure 1, due to the molecular arrangement of Me-3,5-DIP cations, the Ni(dmit)<sub>2</sub> layers take two different kinds of layer structure. The Ni(dmit)<sub>2</sub> molecules are strongly dimerized in Layer I, and Ni(dmit)<sub>2</sub> molecules take a spanning overlap structure in Layer II. It is predicted from the band calculation that Layer I is a Mott insulator and Layer II is metallic with a two-dimensional (2D) Fermi surface. Quantum oscillations and NMR measurements results are consistent with this prediction [5,6]. Moreover, the results of the quantum oscillations suggest that the 2D Fermi surface of Layer II (conducting  $\pi$  electrons) is split due to the internal field from Layer I (localized  $\pi$  electrons) [6]. This suggests a non-negligible interaction between the itinerant and localized  $\pi$  electrons exists. On the other hand, the magnetism of this material, especially Layer I, is still under debate. NMR predicts an antiferromagnetic long range order of the localized electrons or a strong fluctuation of the spin correlations around 2 K, however, no long range order has been observed from the specific heat measurements [6]. This is why we have focused on the electron spin resonance (ESR) and cyclotron resonance (CR) measurements, which are the most direct and microscopic methods to probe the localized and itinerant electrons. It is possible to know the electronic states of both layers, which have different physical properties, by observing individually the ESR in Layer I and the CR in Layer II.

Figure 2 is the ESR results where the magnetic field is rotated within the *ab*-plane. As shown in Fig. 2(a), a large *g*-anisotropy is observed which is due to the mixing of the *d*-orbit in the Ni(dmit)<sub>2</sub> molecule. The principal axes of the *g*-factors are related to the stacking direction and its perpendicular direction of Ni(dmit)<sub>2</sub> dimers. Therefore, the origins of the two ESR signals belong to Layer I-a and I-b where the stacking direction is slightly different for each layer. Moreover, the observation of two ESR signals suggests that there is no interaction between Layer I-a and I-b. On the other hand, the ESR linewidth also shows an interesting feature (Fig. 2(b)). The angular dependences of linewidth for Layer I-a and I-b are both similar accompanied with an unconventional linewidth narrowing around the *b*-axis. These anomalies nearby the *b*-axis might be related to the peculiar magnetoresistance due to the momentum shift of the tunneling conduction.

Figure 3 is the transmission spectra of (Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> using millimeter-waves. The magnetic field is applied along the *c*\*-axis. Thanks to the high frequency, a single ESR line, which is expected for this field orientation, is observed along with a broad absorption that can be attributed to the CR arising from Layer II. The

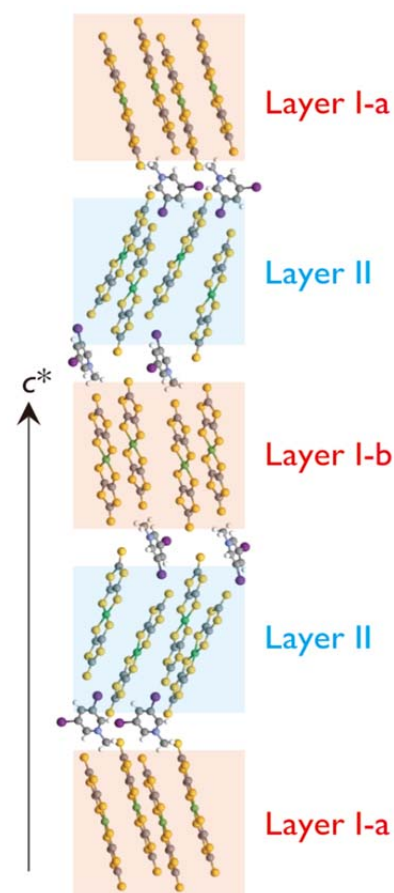


Figure 1: Crystal structure of (Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. The stacking direction of Ni(dmit)<sub>2</sub> dimers slightly differ in Layer I-a and I-b.

effective mass deduced from the resonance field of CR is  $m^*=0.94m_e$  where it is far different than the mass obtained from quantum oscillations. From the Kohn's theorem, such difference can be attributed to the strong correlation between Layer I and II.

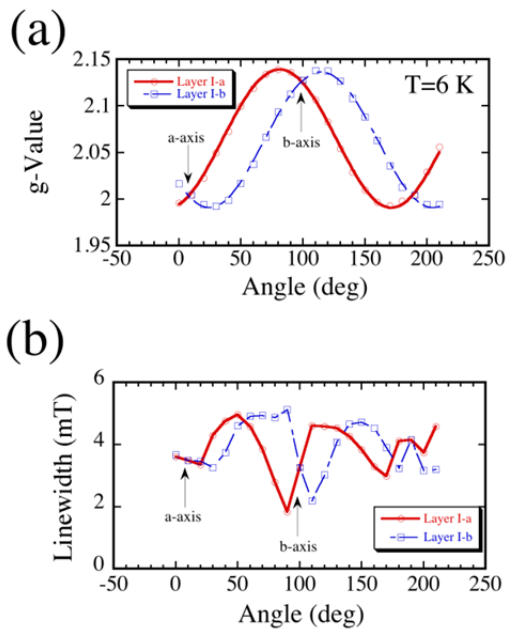


Figure 2: Angular dependence of (a) g-value and (b) linewidth in the ab-plane.

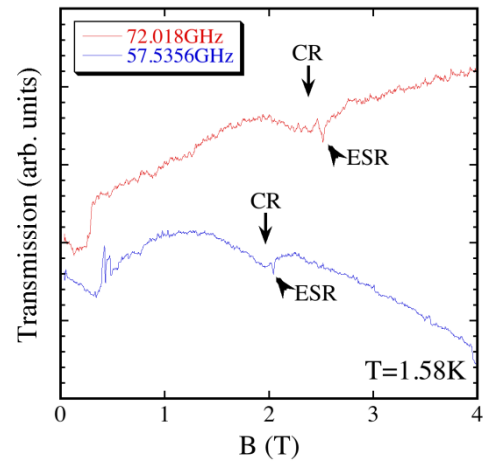


Figure 3: Millimeter-wave measurements for B//c\*.

#### References

- [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) (2008).
- [6] K. Hazama et al., *Phys. Rev. B* **83**, 165129 (2011).

## 7. High-density carrier doping into an organic Mott insulator using electric-double-layer transistor (Kawasugi, Sato, Kato; Edagawa, Pu, Takenobu, H. Yamamoto)

The band theory, which ignores the electron-electron interactions in solids, can predict whether a material is a metal or an insulator. However, a Mott insulator is insulating because of the strong electron-electron interaction although it should be a metal according to the band theory. Since the discovery of high-temperature superconductivity, which emerges in the proximity of the Mott insulating phase, the Mott insulators have been one of the central issues in the condensed matter physics.

There are two paths from a Mott insulator to a metal or a superconductor. One is to dope charge carriers such as electrons and holes, and the other is to compress the crystal to enhance the band width. To study the Mott transition in organic Mott insulators, the latter method had been usually used because it was suitable to soft materials. Recently, Condensed Molecular Materials Lab succeeded in carrier doping into organic Mott insulators by using the principle of the field-effect transistor (FET) [1]. This method enables parameter control of organic Mott insulators in much wider region of the parameter space and is expected to result in understanding the origin of the superconductivity. However, the doping concentration in the FET was limited up to approximately 10% owing to the withstanding voltage of the gate insulator. In this study, we applied the structure of the electric-double-layer transistor (EDLT), which has attracted much attention as a novel method of high-density carrier doping, to an organic Mott insulator  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl (abbreviated to  $\kappa$ -Cl).

To observe the carrier tunability of the EDLT, we compared the field effect of the EDLT (DEME-TFSI gate) and FET (SiO<sub>2</sub> gate) in the same  $\kappa$ -Cl crystal at 220 K. As shown in Figure 1, the EDLT could induce charge carriers at least four times as much as that of the FET. The electron-doped state became metallic and the hole-doped state also became conducting although it remained an insulator. As a result,

we achieved the measurement of the Hall effect both on the electron- and hole-doped state in the same  $\kappa$ -Cl crystal. In a conventional transistor, the carrier density estimated from the Hall coefficient is proportional to the gate voltage. However, on the electron-doped state of this Mott insulator, the carrier density was almost constant against the gate voltage (Figure 2(a)). The Hall coefficient was approximately  $4\Omega/T$  corresponding to 80~90% of the intrinsic carriers, which should be mobile if the electron-electron interaction was absent. In other words, the gate voltage dependence of the Hall coefficient elucidated that the solidified charge carriers in  $\kappa$ -Cl were melted and became mobile by carrier doping. This is a unique feature of a Mott insulator.

This feature should also be observed on the hole-doped state. The carrier density under hole doping was actually constant against the gate voltage. However, the value was about three times larger than that on the electron-doped side (Figure 2(b)), indicating that the electronic states were distinctly different between the electron- and hole-doped states (Figure 2(c)). Although the exact reason for the small carrier density on the hole-doped side is unclear, it is consistently explained by assuming the pseudogap state which has been predicted in  $\kappa$ -BEDT-TTF salts [2]. Namely, one possible scenario is that the antiferromagnetic spin correlation was suppressed and the

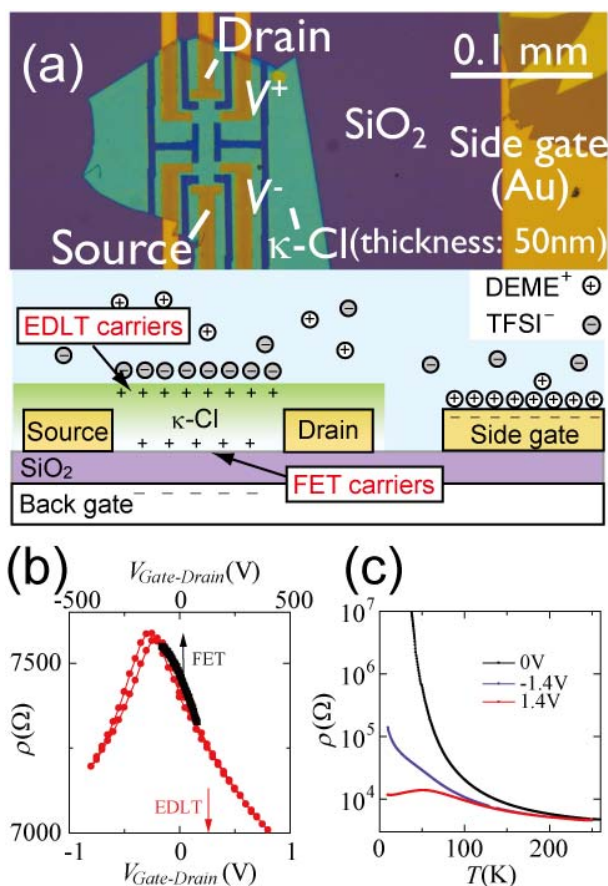


Figure 1: (a) Optical top view and schematic side view of the device used for the comparison of the EDLT and FET. The EDLT (FET) carriers are induced at the top (bottom) surface of the  $\kappa$ -Cl crystal. (b) Field effect on the dc resistance for the EDLT and FET at 220 K. (c) Temperature dependence of the resistance in the EDLT sample. +1.4V corresponds to electron doping and -1.4V corresponds to hole doping, respectively.



Fermi surface recovered on the electron-doped side, while the antiferromagnetic spin correlation survived and the pseudogap state appeared on the hole-doped side. Such an asymmetry of the magnetism has been theoretically predicted so far [3]. In oxide Mott insulators where high-temperature superconductivity emerges, such Hall measurements have not been observed probably because of the complex electronic states. These results represent the essence of the doping asymmetry in a Mott insulator and show the advantage of an organic system as a model material for studying strongly correlated electrons.  
(BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

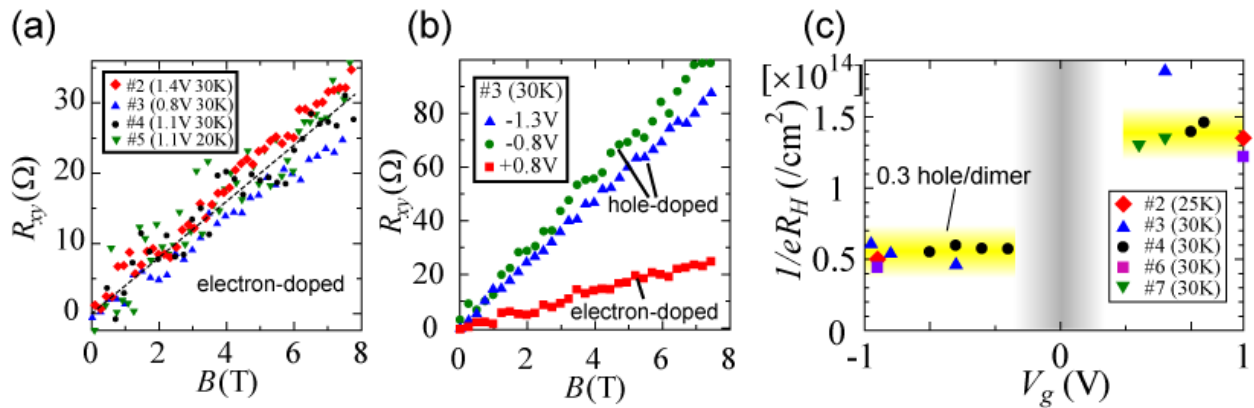


Figure 2: Hall effect in the EDLT samples. (a) Hall effect under electron doping in multiple samples. The slope provides the Hall coefficient. (b) Hall effect under electron doping and hole doping in the same sample. (c) Gate voltage dependence of the carrier density estimated from the Hall coefficient.

#### References

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

## 8. Criticality at the metal–insulator transition on organic Mott FET (Sato, Kawasugi, Kato; Suda, H. Yamamoto)

$\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>[Cu(CN)<sub>2</sub>]Cl ( $\kappa$ -Cl) is one of the strongly correlated molecular conductors classified into quasi-two-dimensional Mott insulator, whose electronic feature is governed by strong Coulomb repulsion between carriers at low temperature. Due to the fact that charge injection on Mott insulator can delocalize carriers, we have successfully realized filling-induced Mott transition by manufacturing field-effect transistors (FETs) channeled with single crystal of organic Mott insulators such as  $\kappa$ -Cl and its sister compound  $\kappa$ -Br. Since the electrostatic doping on FETs enables us to finely tune the doping density without introducing any impurities, it is an ideal method to investigate the nature of Mott transition.

In principle, the electronic feature of FET channels should be sensitively affected by properties of the interface between the substrate and molecular-conductor channel. To obtain *good* interface, we adapt chemically functionalized substrate with self-assembled monolayers (SAMs) terminated by hydrophobic functional group (alkyl C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> or perfluoroalkyl C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> groups). In addition, we successfully obtained  $\kappa$ -Cl single crystals with very flat surface whose roughness is under the conduction layer of BEDT-TTF molecules (1.5 nm; Figure 1 inset). As a result, within the range of 20–40 K, the metal–insulator transition (MIT) was induced by high gate voltage  $V_g$  (left panel of Figure 2). The conductivity at the transition point is within the Mott–Ioffe–Regel limit:  $\sigma \sim e^2/h$  ( $e$ : unit charge,  $h$ : Planck constant), which is a common feature in the MIT of semiconductors with high carrier mobility (e.g. GaAs). In contrast, the Hall effect measurements showed that the observed MIT occurs *without* change of carrier density ( $\sim 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>), which is seemingly unique to the MIT on strongly correlated materials. The emergence of MIT significantly depends on the condition of  $\kappa$ -Cl/substrate interface, indicating that it is governed by both of disorder and electron correlation (Mott–Anderson transition).

The right panel of Figure 2 depicts a scaling plot of conductivity  $\sigma$  for various  $V_g$ ,  $T$ . According to theory of quantum phase transition, conductivity is given in scaling law in the critical region:  $\sigma(T, x) = \sigma_c \mathcal{F}(|x - x_c|T^{-1/\nu z})$  due to divergence of correlation length  $\xi$  and correlation time  $\tau$  as  $\xi \propto |x - x_c|^{-\nu}$  and  $\tau \propto |x - x_c|^{-z\nu}$  ( $\nu$ ,  $z$ : the critical exponents depending on the universality class of transition,  $x$ : parameter corresponding to  $V_g$ ) at the transition. In fact, assuming  $\nu z = 1.6$ , all the conductivity points ( $T = 20 - 35$  K) excellently collapse to two curves corresponding to metallic and insulating sides, which tells us that the observed MIT surely satisfies the scaling law. On the other hand, in the lower temperature region ( $T < 10$  K), the apparent MIT became absent and logarithmic temperature dependence of transport was uniformly observed as  $\Delta\sigma \sim (e^2/h) \log T$  for the whole range of measured  $V_g$  window. The response to magnetic field, however, alters around the transition point with the inversion of the sign of magnetoresistance. This implies that quantum interference effect as well as electron correlation play important roles at low temperature, and compete with each other depending on the amount of carrier doping. The above result is the first example which provides a detailed feature of the filling-induced Mott–Anderson metal-insulator transition.

(BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

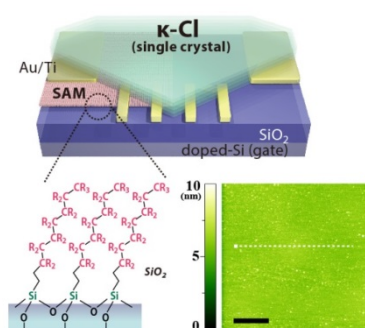


Figure 1: Schematic of organic Mott FET with dielectric substrate functionalized with SAM (R = F, H). (Right inset) AFM topography of the surface of thin  $\kappa$ -Cl single crystal. scale bar: 500 nm

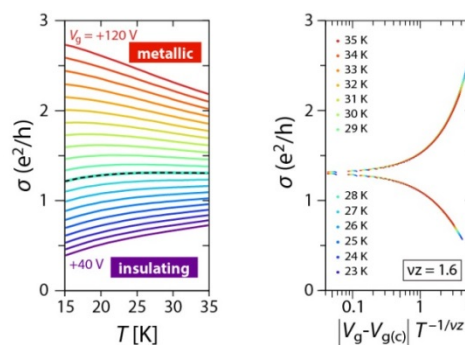


Figure 2: Metal-Insulator transition on  $\kappa$ -Cl/SAM channel induced by electrostatic doping. (Left) Gate-voltage-dependent conductivity as a function of temperature. Separatrix between metallic and insulating state is denoted by broken line. (Right) Scaling plot for conductivity.  $e^2/h = 38.7 \mu\text{S}$

***Principal Investigator***

加藤 礼三 Reizo Kato

***Research Staff***

藤山 茂樹 Shigeki Fujiyama  
大島 勇吾 Yugo Oshima  
崔 亨波 Cui Hengbo  
川相 義高 Yoshitaka Kawasugi  
岩瀬 文達 Fumitatsu Iwase  
上田 康平 Kouhei Ueda  
圓谷 貴夫 Takao Tsumuraya  
佐藤 慶明 Yoshiaki Sato

***Students***

服部 陽平 Yohei Hattori  
時 琳 Lin Shi  
田主 陽 Akira Tanushi

***Assistant***

倉片 由紀子 Yukiko Kurakata

***Visiting Members***

山本 浩史 Hiroshi Yamamoto  
田嶋 尚也 Naoya Tajima  
谷口 弘三 Hiromi Taniguchi  
山本 貴 Takashi Yamamoto  
久保 和也 Kazuya Kubo  
須田 理行 Masayuki Suda  
野村 光城 Mitsushiro Nomura  
草本 哲郎 Tetsuro Kusamoto