

同時発表：

筑波研究学園都市記者会（資料配布）

文部科学記者会（資料配布）

科学記者会（資料配布）

岡崎市政記者会（資料配布）

千葉県政記者クラブ（資料配布）



自然科学研究機構

分子科学研究所



## 原子層超伝導の磁性分子による精密制御に成功

～分子内の「隠れた自由度」が鍵～

配布日時：平成29年4月7日14時

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

国立大学法人 東京大学大学院工学系研究科

大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 分子科学研究所

国立大学法人 千葉大学

### 概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構 若手国際研究センターの吉澤俊介 ICYS 研究員および国際ナノアーキテクトニクス研究拠点の内橋隆グループリーダーらのグループと、国立大学法人東京大学大学院工学系研究科の南谷英美講師、大学共同利用機関法人自然科学研究機構分子科学研究所の横山利彦教授、国立大学法人千葉大学大学院工学研究院の坂本一之教授らからなる研究チームは、磁性をもつ有機分子をつかって原子スケールの厚さしかない超伝導体の転移温度を精密に制御することに成功し、さらにその新しいメカニズムを解明しました。

2. 近年、グラフェンを初めとする原子層物質<sup>1</sup>が盛んに研究されており、特に電気抵抗ゼロの超伝導状態になる原子層物質は、非常に高い転移温度を示すものが発見されるなど、大きな注目を集めています。このような原子層の超伝導物質は表面界面からの電荷のドーピング<sup>2</sup>によってその特性の制御が可能であるという、バルク物質にはない有利な特徴を持っています。しかし、このドーピングが起こるメカニズムを微視的なレベルで解明することはこれまで困難でした。

3. 今回、研究チームは有機分子をつかって原子層超伝導体の転移温度を精密に制御することに初めて成功しました。この有機分子は原子層超伝導体の上に極めて秩序性の高い単分子膜を形成し、理想的なヘテロ構造<sup>3</sup>をつくります。これにより、原子層物質へのドーピングのメカニズムを詳細に調べることが可能になりました。解析の結果、ここで用いた有機分子は中心の金属原子部分に磁性の起源となるスピン<sup>4</sup>を保っていることがわかりました。さらに超伝導転移温度の変化は、有機分子によってもたらされる電荷とスピンの競合によって支配されることを見いだしました。特に、分子内の「隠れた自由度」である電子軌道<sup>5</sup>の向きが、スピンを通じて決定的な働きをすることを発見しました。

4. 今後は本成果で得られた知見を利用して、超伝導転移温度の大幅な上昇など、超伝導の高特性化を目指していきます。これにより、超伝導材料の適応範囲を広げ、環境・エネルギー問題の解決と社会の持続的な発展に貢献していきます。

5. 本研究は、文部科学省世界トップレベル研究拠点プログラム (WPI)、科学研究費助成事業 基盤研究 (A)「半導体表面超構造における超伝導発現と制御」(代表者：内橋隆)、若手研究 (B)「表面合金原子層におけるラッシュバ超伝導体の探索」(代表者：吉澤俊介)、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業などの一環として行われました。

6. 本研究成果は、米国化学会発行の Nano Letters 誌に平成29年3月30日に掲載されました。

## 研究の背景

グラファイトの原子層であるグラフェンの発見以来、原子層物質は物質・材料研究において最も盛んに研究される対象の一つになりました。これは、物質を三次元的なバルク（塊）の形態から、二次元的な原子層へと極限まで薄くすることにより、隠れていた物質特有の興味深い性質があらわになるだけでなく、表面界面を介して性質を制御することができるようになるからです。特に最近、低温で電気抵抗がゼロの超伝導状態になる原子層物質の発見が相次ぎ、大きな注目を集めています。（たとえば、平成23年11月2日物質・材料研究機構プレス発表の「電気抵抗ゼロの原子一層の物質を世界で初めて実証」など。URL：<http://www.nims.go.jp/news/press/2011/11/p201111020.html>）。原子層超伝導物質についても、表面界面を介した制御は可能であり、例えば電荷ドーピングによって超伝導転移温度が大きく上昇することなどが報告されています。

しかし、これまでは、ドーピングの結果生じる超伝導の変化に主として焦点があてられ、ドーピングの微視的なメカニズムはほとんど解明されてきませんでした。今後、原子層物質の超伝導特性のさらなる高特性化を目指すためには、このような研究が非常に重要になってきます。このためには、ドーピングが行われる現場である表面界面を原子レベルで十分に制御して作製し、さまざまな手法を活用してその電子状態などの微視的な情報を決定することが必須になります。

## 研究内容と成果

今回、研究チームは有機分子を用いて、原子層超伝導体の転移温度を精密に制御し、その微視的なメカニズムを解明することに初めて成功しました。有機分子には有機材料として多くの用途があるフタロシアニン分子を、また原子層超伝導体には、モデル物質として確立しているシリコン基板上的インジウム原子層の系を用いました（図1(a)(b)）。

まず、研究チームは、マンガン原子または銅原子を含むフタロシアニン分子が、この原子層物質の上で極めて秩序性の高い単分子膜を形成することを発見しました（図1(c)(d)）。これは、有機分子と原子層物質の間の相互作用が弱く、さらに有機分子どうしの相互作用によって分子が自ら規則正しく並ぶためです。この結果として、ドーピング物質と超伝導になる原子層物質とから構成される、乱れない理想的なヘテロ界面構造がつくれます。これは、従来のように金属原子やイオン液体をドーピングのために用いた場合には、得ることのできないものです。さらに研究チームは、この系をもちいて、有機分子が超伝導特性に与える影響を調べました。有機分子の中心に存在する金属原子がマンガンの場合には超伝導は急速に破壊されてしまいましたが、非常に興味深いことに、マンガンをも銅に置き換えただけで、超伝導転移温度は上昇に転じました。この対照的な変化にもかかわらず、有機分子膜の配列構造は、両者の間でほとんど変化していません。

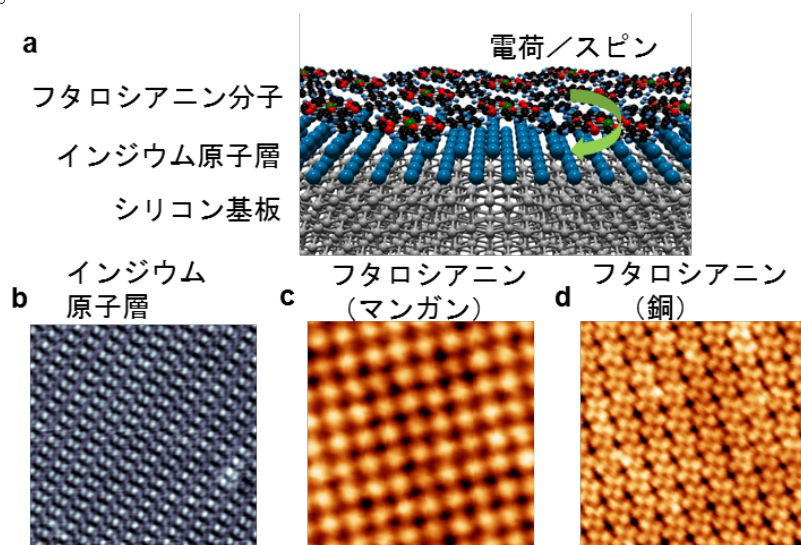


図1 (a) 本研究で作製した有機分子一超伝導原子層ヘテロ構造の模式図。(b)-(d) 試料の走査トンネル顕微鏡像。(b)インジウム原子層（超伝導層）(c) (b)の上に成長したフタロシアニン分子層（中心：マンガン原子）(d) (b)の上に成長したフタロシアニン分子層（中心：銅原子）

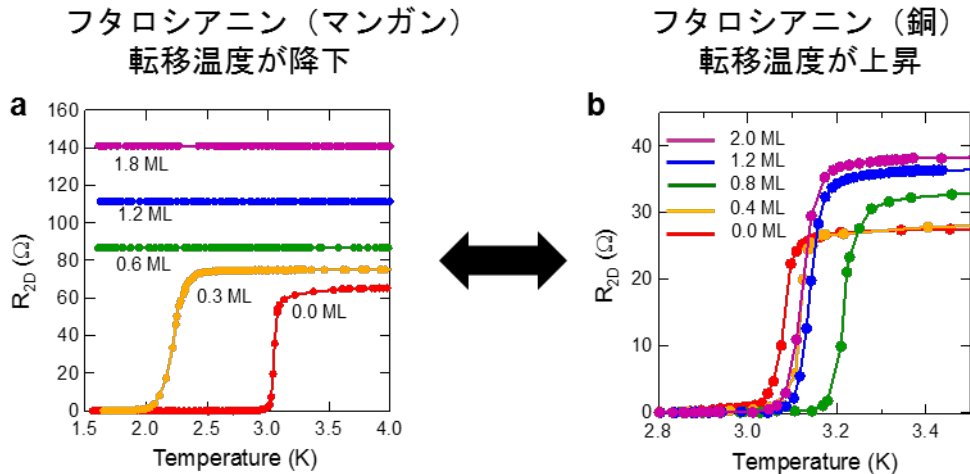


図2 フタロシアニン分子層の成長が、インジウム原子層の超伝導転移に及ぼす影響 (a)マンガン原子を含むフタロシアニンの場合。超伝導転移温度は降下する。(b)銅原子を含むフタロシアニンの場合。超伝導転移温度は上昇する。

この原因を明らかにするために、研究チームは、放射光による磁気測定や光電子分光および理論計算を駆使して、有機分子とインジウム原子層の微視的な電子状態を調べました。その結果、まず、有機分子は中心の金属原子の位置に、磁性の起源となるスピンをもっていることがわかりました。さらに、電荷のドーピングによってもたらされる転移温度の上昇の効果と、分子内に存在するスピンの転移温度を降下させる効果が競合していて、この二つのバランスによって転移温度が変化する方向が決まることがわかりました。さらに、後者のスピンの効果に対しては、スピンの存在する電子軌道の向きが決定的な働きをすることを見いだしました。

この電子軌道の向きは通常のドーピングでは重要な働きをしない、いわば「隠れた自由度」でした。しかし、ここでは極めて平坦性の高い急峻な界面が存在し、配列した分子の向きがそれによって決まるために、電子軌道の向きも一意的に決定されます。この結果、マンガンのように電子軌道が界面に対して垂直方向を向いている場合には、超伝導層との相互作用が強くなり、スピンの超伝導を押さえる働きが強く現れます。一方、銅のように電子軌道が界面に対して平行な場合には、スピンの存在するにもかかわらず、ほとんど相互作用がなく、超伝導は破壊されません。このように、これまでのドーピングではほとんど考慮されていなかった電子軌道という自由度が、超伝導に大きな影響を与えることが明らかになりました。

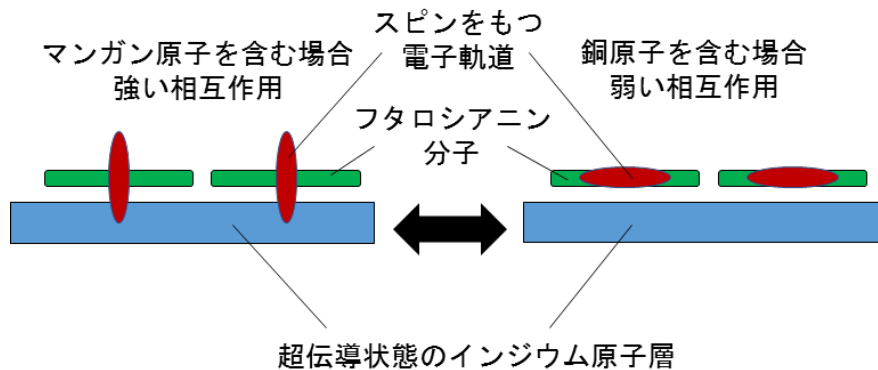


図3 分子内のスピンをもつ電子軌道が超伝導に与える影響を示す模式図。左のマンガン原子を含む場合は、電子軌道が縦に伸びるためスピンは超伝導と強い相互作用をもつ。一方、右の銅原子を含む場合は、電子軌道が横に伸びるため、スピンは超伝導と弱い相互作用しかもたない。

## 今後の展開

今後は、本成果で得られた知見を活用して、超伝導の高特性化を目指していきます。有機分子は高効率のドーピング源として働くことがわかったため、これを用いると高い超伝導転移温度をもつ原子層物質の開発が可能になります。原子層の超伝導体は一般に構造の乱れによって転移温度が下がりやすいという弱点がありますが、今回用いた有機分子は界面構造を乱さないため、この点でも有利です。また今回作製した有機分子—原子層超伝導体のヘテロ構造では、有機分子にスピンを担わせることが可能であることもわかりました。このような二次元構造では、印加磁場によって超伝導を誘起させることができることが、理論的に知られており、磁場の方向によっては極めて高い臨界磁場<sup>6</sup>をもつ超伝導体をつくることも可能になります。これらは、超伝導の実用化にむけた重要な課題を解決することにつながります。さらに、有機分子の特徴である設計の自由度を活かして、電子軌道の自由度を利用することで外界から超伝導を制御するなど、デバイスへの応用も期待できます。このように、機能性材料・デバイスとしての超伝導物質の適応範囲を広げることによって、環境・エネルギー問題の解決と社会の持続的な発展に貢献してきます。

## 掲載論文

題目：Controlled Modification of Superconductivity in Epitaxial Atomic Layer-Organic Molecule

著者：Shunsuke Yoshizawa, Emi Minamitani, Saranyan Vijayaraghavan, Puneet Mishra, Yasumasa Takagi, Toshihiko Yokoyama, Hiroaki Oba, Jun Nitta, Kazuyuki Sakamoto, Satoshi Watanabe, Tomonobu Nakayama, and Takashi Uchihashi

雑誌：Nano Letters（米国化学会発行）

DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b05010

掲載日時：平成29年3月30日

## 用語解説

### (1) 原子層物質

三次元的な結晶構造をもつ通常バルク物質に対して、原子の大きさにして1〜数個分の厚さしかもたない二次元的な結晶構造をもつ物質のことを指す。バルクのグラファイトから取り出した原子層から成るグラフェンが代表的だが、その他にもさまざまな物質系が報告されている。

### (2) ドーピング

超伝導体や半導体などに不純物などを導入することで電流を担う電荷の量を増大させ、その物性を変化させること。バルク物質では通常、母体とは異なる不純物を埋め込むことで行うが、ここでは原子層物質の特徴を活かして、表面界面に配列した有機分子層からドーピングを行っている。これにより、不純物による結晶の乱れとそれによる特性の劣化を回避することができる。

### (3) ヘテロ構造

異なる種類の結晶が界面を介して接合された構造のことを指す。半導体デバイスや太陽電池素子などに使われ、高品質のヘテロ構造を作製することは、現在の半導体産業にとってきわめて重要な技術となっている。

### (4) スピン

電荷とならんで電子がもつ重要な特性であり、物質の磁性の起源となるもの。一つ一つのスピンは磁気モーメントをもっているため、磁石の最小単位と考えることができ、それらの向きが揃うことで巨視的なスケールで磁性が発現する。

### (5) 電子軌道

原子内では電子が原子核の周りを回っており、その回転運動の状態を電子軌道（または単に軌道）という

言葉で識別する。電子軌道にはs軌道、p軌道、d軌道などがあり、量子力学によると異なる軌道に存在する電子はその空間分布が大きく異なっている。s軌道以外の軌道は方向性が強く、電子が存在する空間的な分布は軌道の向きによって支配される。

#### (6) 臨界磁場

超伝導は大きな磁場を印加すると破壊され、通常の常伝導状態に戻る。超伝導状態から常伝導状態に遷移させるために必要な磁場の大きさを臨界磁場という。超伝導に大きな電流を流すと、磁場を発生して自らを破壊し常伝導状態になってしまうため、超伝導の臨界磁場を大きくすることは、超伝導マグネットなどの応用において重要である。

#### 本件に関するお問い合わせ先

(研究一般の内容に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 表面量子相物質グループ  
グループリーダー 内橋 隆 (うちはし たかし)

(理論計算に関すること)

国立大学法人 東京大学大学院工学系研究科 マテリアル工学専攻  
講師 南谷 英美 (みなみたに えみ)

(放射光施設およびナノテクノロジープラットフォーム事業に関すること)

大学共同利用機関法人 自然科学研究機構分子科学研究所 物質分子科学研究領域 電子構造研究部門  
教授 横山 利彦 (よこやま としひこ)

(光電子分光測定に関すること)

国立大学法人 千葉大学大学院工学研究院  
教授 坂本 一之 (さかもと かずゆき)

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室  
〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

国立大学法人 東京大学 工学部・大学院工学系研究科 広報室

大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 分子科学研究所 広報

国立大学法人 千葉大学 工学系事務センター  
総務室  
坂本 翔吾