

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月5日現在

機関番号：63903

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H06058

研究課題名(和文)光誘起電気二重層を利用した新奇超伝導トランジスタの開発

研究課題名(英文) Development of Novel Photo-tunable Superconducting Field-effect Transistor utilizing a Photo-active Electric-double-layer

研究代表者

須田 理行 (SUDA, MASAYUKI)

分子科学研究所・協奏分子システム研究センター・助教

研究者番号：80585159

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、フォトクロミック単分子膜の光異性化反応に伴う表面双極子変化を"光応答性電気二重層"として利用する新たな概念を提示し、強相関電子系物質への光キャリア注入を利用した"光駆動型"超伝導トランジスタを開発することを目的とした。極低温下における光照射により可逆的光誘起超伝導転移が可能であることが示された。光照射およびボトムゲート電圧操作の同時スキャンにより、紫外光照射に伴いp型、n型キャリアがそれぞれ負および正の光誘起双極子により誘起されていることが確かめられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、イオン液体を用いた電気二重層トランジスタ(EDLT)によるフィリング制御型超伝導転移が注目されている。しかしながら、イオン液体は200 K付近にガラス転移点を持つため、極低温におけるキャリア密度制御は実現されていなかった。本研究では、フォトクロミック単分子膜を電界効果トランジスタ界面に組み込んだ光駆動型トランジスタという新概念を提案し、有機強相関電子系物質への光キャリア注入およびフィリング制御型超伝導転移の観測を実現した。本研究成果は、EDLTにおいて不可能であった極低温での高キャリア密度制御を実現し、将来的な超伝導デバイスへの応用の可能性を見出した。

研究成果の概要(英文)：In this work, a photo-active superconducting device by laminating a thin-single crystal of  $\text{-Br}$  on the substrate covered with a self-assembled monolayer of spiropyran-derivatives have been fabricated. As a result, reversible light-induced electron- or hole-doping into  $\text{-type}$  BEDT-TTF salts and accompanying superconducting transition have been realized by UV and visible light irradiation. We demonstrated that the polarity and the density of photo-induced mobile carriers can be systematically controlled by designing the dipole moment variation of photo-active monolayers. The present results will provide new possibilities for novel photo-electronics, in which both the magnitude and the direction of photo-induced built-in potential can be designed as we like by interface molecular engineering.

研究分野：機能物性科学、分子性デバイス科学

キーワード：モット絶縁体 超伝導 電界効果トランジスタ 相転移 光キャリア注入 フォトクロミズム 自己組織化単分子膜

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、既存の MOS 型電界効果トランジスタに代わる新たな技術として、イオン液体や電解質を用いた電気二重層トランジスタが注目されている。この電気二重層トランジスタにおいては、1 nm 程度の厚さの電気二重層がキャパシタとして働くため、物質界面で高密度のキャリアを蓄積することが可能となる。この高密度キャリア注入により期待されるのが"超伝導トランジスタ"の実現である。既に無機化合物の分野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様々な物質において実現されている。しかしながら、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ち、電荷蓄積は高温領域に限られてしまうため、極低温における連続的な電荷注入および電界誘起超伝導は実現されていない。こうした観点から、極低温において連続的に動作可能な新たな発想による電気二重層が求められていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、フォトクロミック単分子膜の光異性化反応に伴う表面双極子変化を"光応答性電気二重層"として利用する新たな概念を提示し、強相関電子系物質への光キャリア注入を利用した"光駆動型"超伝導トランジスタを開発する。また、分子設計・合成によってフォトクロミック分子の光誘起双極子をデザインし、光注入キャリアの極性(n 型・p 型)や密度を自由に制御可能な光応答性電気二重層トランジスタの基盤技術の確立を目的とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) フォトクロミック分子の分子設計・合成

任意の光誘起双極子をデザインするため、MOPAC 等を用いた双極子の計算によりある程度の分子構造を予測しながら、合成を行った。実際の単分子膜中における光誘起双極子のベクトルは分子計算のみでは完全な予測が難しいため、以下に記す評価・測定結果をフィードバックさせながら試料合成を継続的に行い、最終的にそれぞれ正および負の光誘起双極子変化を示すスピロピラン誘導体(N-SP, P-SP)を合成した。

#### (2) 液相プロセスによる単分子膜の製膜

金属酸化物ゲート絶縁膜を 3-aminopropyltrimethoxysilane によって処理することでアミノ基表面を作製した後、カルボキシル基を持つスピロピラン誘導体を、カルボジイミドの共存下、アミド結合を用いて結合・固定化した。単分子膜の構造・密度は紫外・可視吸収スペクトル、X 線反射率測定、原子間力顕微鏡などを用いて詳細に評価を行った。

#### (3) 有機結晶の貼り付けによる接合界面の作製とデバイス電極の配線

電気分解により成長させた  $\kappa$  型 BEDT-TTF 塩( $\kappa$ -Br)薄片単結晶(厚さ:~500 nm)をアルコール中で単分子膜を製膜した基板上に誘導し、溶液から引き揚げ後、乾燥することで基板に物理吸着させた。4 端子伝導度測定用の配線は、結晶上からトップコンタクト法により行った。

(4) 電界効果と光照射を組み合わせたキャリア注入下での電気計測: デバイス測定における温度及び磁場の制御には物理特性測定装置(PPMS: カンタムデザイン社)を用い、4 端子法により伝導度測定を行った。光照射及びゲート電圧を適宜印加しながらキャリアドーピングによる抵抗値の変化を測定した。

### 4. 研究成果

本研究で作製した、スピロピラン誘導体単分子膜 (P-SP-SAM、N-SP-SAM) を導入した  $\kappa$ -Br 単結晶トランジスタを図 1 に示す。本デバイス上の  $\kappa$ -Br は上述した歪み効果により極低温において超伝導相近傍のモット絶縁体であったが、紫外光照射により抵抗値は劇的に減少して金属的となり、最終的に転移温度 7.3 K の超伝導体へと転移した。続く可視光の照射によりデバイスはほぼ初期状態(絶縁体)へと回復し、紫外光/可視光の照射による可逆的光誘起超伝導転移を実現した。また、この光誘起超伝導転移は、磁化測定によるシーリングフラクションの観測によっても確かめられている。この光誘起超伝導転移の起源を明らかにするため、光照射およびボトムゲート電圧を併用した同時スキャンを行った。外部ゲート電圧のスキャンにおいてデバイスは p 型の電界効果を示したが、紫外光の照射と共に次第にカラープロットの正電圧方向へのシフトが観測

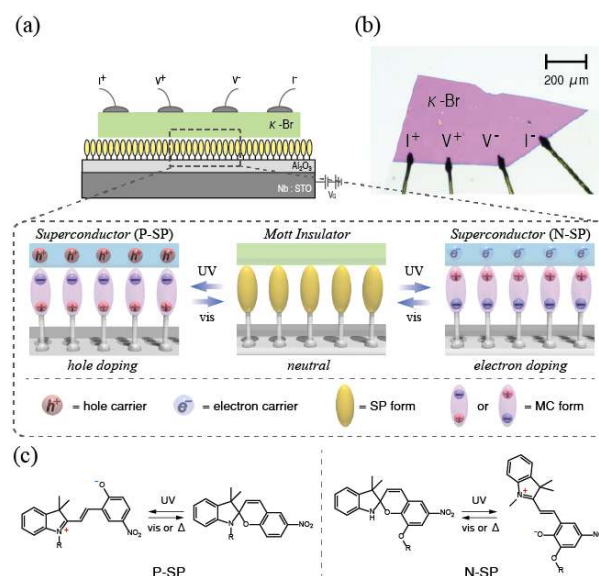


図 1 (a)デバイス構造の模式図と(b)  $\kappa$ -Br 結晶の顕微鏡写真。(c) 本デバイスで用いた 2 種スピロピラン誘導体 (P-SP, N-SP)の分子構造とフォトクロミック反応。

図 1 (a)デバイス構造の模式図と(b)  $\kappa$ -Br 結晶の顕微鏡写真。(c) 本デバイスで用いた 2 種スピロピラン誘導体 (P-SP, N-SP)の分子構造とフォトクロミック反応。

された (図 2)。これは、紫外光照射により負の内部電界が発生し、 $\kappa$ -Br 結晶の界面に「ホール」キャリアが注入されていることを意味する。

更に、界面双極子の方向を逆方向にデザインしたスピロピラン誘導体 (N-SP) を用いた同様の実験では、カラープロットの府電圧方向へのシフトが観測され、光誘起「電子」注入および付随する n 型超伝導転移の観測にも成功した。すなわち、光誘起キャリアの密度や極性を分子設計によって任意に光制御することも可能となった。

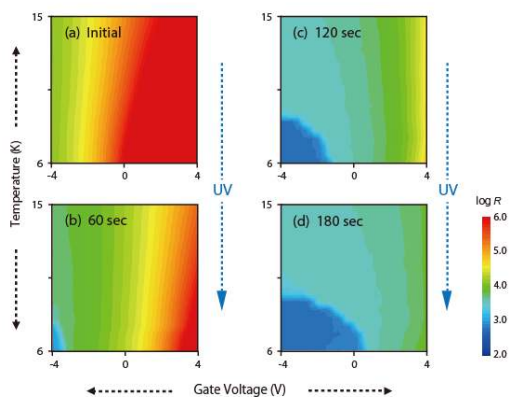


図 2 (a)初期状態、(b) 紫外光照射 60 秒後、(c) 120 秒後、(d) 180 秒後における電気抵抗の温度、ゲート電圧に対するカラープロット。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

1. M. Suda, Y Thathong, V. Promarak, H. Kojima, M. Nakamura, T. Shiraogawa, M. Ehara, H. M. Yamamoto, "Light-driven Molecular Switch for Reconfigurable Spin Filters", *Nat. Commun. in press*.
2. G. Kawaguchi, A. A. Bardin, M. Suda, M. Uruichi, H. M. Yamamoto, "An Ambipolar Superconducting Field-Effect Transistor Operating above Liquid Helium Temperature", *Adv. Mater.* **31**, 1805715 (2019). (DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201805715>)
3. H. Oike, M. Suda, M. Kamitani, A. Ueda, H. Mori, Y. Tokura, H. M. Yamamoto and F. Kagawa, "Size Effects on Supercooling Phenomena in Strongly Correlated Electron Systems: IrTe<sub>2</sub> and  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub>", *Phys. Rev. B*, **97**(8), 085102 (2018). (DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.085102>)
4. E. Tisserond, J. N. Fuchs, M. O. Goerbig, P. Auban-Senzier, C. Meziere, P. Batail, Y. Kawasugi, M. Suda, H. M. Yamamoto, R. Kato, N. Tajima and M. Monteverde, "Aperiodic quantum oscillations of particle-hole asymmetric Dirac cones", *Europhys. Lett.* **119**(6), 67001 (2017). (DOI: <https://doi.org/10.1209/0295-5075/119/67001>)
5. H. Yamakawa, T. Miyamoto, T. Morimoto, T. Tanishige, H. Yada, N. Kida, M. Suda, H. M. Yamamoto, R. Kato, K. Miyagawa, K. Kanoda and H. Okamoto, "Mott Transition by an Impulsive dielectric Breakdown", *Nat. Mater.*, **16**, 1100-1105 (2017). (DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat4967>)
6. F. Yang, M. Suda and H. M. Yamamoto, "Fabrication and Operation of Monolayer Mott FET at Room Temperature", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90**(11), 1259-1266 (2017). (DOI: <https://doi.org/10.1246/bcsj.20170233>)
7. M. Suda, N. Takashina, S. Namuangruk, N. Kungwan, H. Sakurai and H. M. Yamamoto, "N-type Superconductivity in an organic Mott insulator induced by light-driven electron-doping", *Adv. Mater.*, **29**, 1606833 (2017). (DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201606833>)
8. Y. Sato, Y. Kawasugi, M. Suda, H. M. Yamamoto and R. Kato, "Critical behavior in doping-driven metal-insulator transition on single-crystalline organic Mott FET", *Nano Lett.*, **17**(2), 708-714 (2017). (DOI: [10.1021/acs.nanolett.6b03817](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03817))

[学会発表] 招待講演のみ (計 10 件)

1. 須田理行, 「分子キラリティ制御に基づくスピン偏極電流の生成と外場制御」, 早稲田大学高等研究所・Top Runner's Lecture Collection of Science -物質の構造と対称性がもたらす電磁交差応答の最前線: マルチフェロイクスとスピントロニクス- (2019 年)
2. 須田理行, 「界面光異性化分子を用いた電子物性の光制御」, 日本物理学会第 74 回年次大会・シンポジウム「有機分子と表面の出会いがもたらす多体相関物性」 (2019 年)
3. Masayuki Suda and Hiroshi M. Yamamoto, "Superconducting FETs based on Organic Strongly Correlated Materials", Gordon Research Conference: Conductivity and Magnetism in Molecular Materials, (2018)
4. Masayuki Suda, "Field-, Strain- and Light-induced Superconductivity in Quasi-Two-Dimensional Molecular Conductors", Keio International Symposium on 2D Materials 2018, (2018)
5. Masayuki Suda and Hiroshi M. Yamamoto, "Field-, Strain-, and Light-induced Superconductivity in Organic Strongly-correlated Electron Systems", 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets, (2017)
6. 須田理行, 「強相関電子系分子性導体を用いた新奇相転移型デバイスの開発」, 第 11 回分子科学討論会 (2017 年)
7. 須田理行, 「有機-無機界面双極子の光制御法の確立と光制御型分子デバイスの開発」, 日本化学会第 97 春季年会 (2017 年)
8. Masayuki Suda, "Light-induced superconductivity in an organic mott insulator induced by

- light-driven carrier doping", 7th Annual Congress on Materials Research and Technology, (2017)
9. Masayuki Suda, "Photo-gated Organic Superconducting Transistor utilizing a Photo-active Electric-double-layer", 6th Annual World Congress of Nano Science and Technology-2016 (2016)
  10. Masayuki Suda, "Photo-controllable Organic Superconducting Transistor", International Symposium on Pure and Applied Chemistry 2016 (2016)

[図書] (計 6 件)

1. 山本 浩史, 須田 理行, "光で制御する超伝導 ～光応答性電気二重層トランジスタ～", 日本物理学会誌, **73**(3), 143-147 (2018).
2. H. M. Yamamoto, M. Suda and Y. Kawasugi, "Organic Phase-transition Transistor with Strongly-correlated Electrons", *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 03EA02 (2018).
3. M. Suda and H. M. Yamamoto, "Field-, Strain- and Light-induced Superconductivity in Organic Strongly Correlated Electron Systems", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 1321-1331 (2018).
4. M. Suda, "A New Photo-Control Method for Organic-Inorganic Interface Dipoles and Its Application to Photo-Controllable Molecular Devices", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **91**(1), 19-28 (2018).
5. M. Suda, "Development of Novel Phase Transition Devices Utilizing Strongly Correlated Molecular Conductors", *Molecular Science*, **11**(1), A0082 (2017).
6. 川相 義高, 関 和弘, 須田 理行, 山本 浩史, "分子性 2 次元モット絶縁体におけるフィリ  
ング制御の新展開", 「固体物理」, **51**(6), 801-814 (2016).

[その他]

ホームページ等

<http://yamamoto-tokyo.jp/ims/index>

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。