



研究代表者	東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授	
	竹谷 純一 (たけや じゅんいち)	研究者番号:20371289
研究課題情報	課題番号: 22H04959	研究期間: 2022年度~2026年度
	キーワード: 有機半導体、量子エレクトロニクス、二次元電子ガス、有機単結晶半導体	

なぜこの研究を行おうと思ったのか (研究の背景・目的)

●研究の全体像

有機半導体分子の自己組織化周期構造において、「ソフトでクリーン」な二次元電子ガスを構築し、高速で大規模の情報演算に必要な量子エレクトロニクスのベースとなる金属絶縁体転移をはじめて実現した。本研究では、歪印加 (圧力制御) 及び酸化還元状態 (化学ポテンシャル制御) によって、もとの構造を維持したまま、二次元電子系の電子状態をしなやかに変える。具体的には、①二次元的に自在に歪を加える高分子基板に、②パイ共役分子ユニットに電子を閉じ込める「量子井戸分子」の1~2分子層の二次元有機半導体結晶と、③その上に、イオン性ゲル層に電気二重層を形成して、キャリア量制御する複合材料を対象とする。本複合材料について、電子相関効果を解明し、超伝導などの新規電子相を実現するとともに、大面積ソフト量子エレクトロニクスの学術基盤を築く。

●有機半導体の「柔らかさ」と歪による電子状態チューニング

シリコンに代表される無機半導体では、原子どうしが強い共有結合で結びついて、電子の伝導経路をあらかじめ構成しているのに対して、有機半導体中の分子を結びつけているのは、結合力が1桁小さいファンデルワールス力であり、電子の伝導は、隣り合った分子の外側に広がった軌道のわずかな重なりに依存している。従って、有機半導体のデバイスは、力学的な柔らかさを特徴とし、さらには、印刷など簡便な低エネルギープロセスで半導体結合を作るコストメリットにも結び付くことから、来るべきIoT社会で大量に必要とされる低コストの、プラスチックフィルム上センサデバイスなどへの展開が注目されている。無機半導体と比べて10倍柔らかいことにより、応力に対する特異な電子物性の変化を引き起こす応答現象について、これまでに、電気伝導変化の源となる分子配置の変化が、応力と一対一対応する単結晶有機半導体を用いた圧力効果や歪効果の研究を展開し [Phys. Rev. Lett. 110, 096603 (2013), Phys. Rev. B 84, 245308 (2012)], 巨大な圧力応答や歪効果を見出した。即ち、有機半導体の「柔らかい」格子構造は、電子系とも強く結合しており、電子格子相互作用によって、わずか3%の格子変形に対して、70%もの移動度の上昇を引き起こす巨大歪効果を見出した [Nature Commun. 7, 11156 (2016)]。また、厚さが10 nm程度の数分子層の有機半導体単結晶極薄膜を、自然な静電気力によって高分子基板に物理吸着しただけでも、プラスチック基板を内側に曲げて、一軸方向に応力を加えた際に、基板との境界面ですべることなく、結晶構造を保ったまま、結晶膜全体に加えた歪と同じだけ格子定数が変化していることがわかった。最近では、プラスチック基板に対して、二軸方向に自由に歪を加える手法も開発しているため、二次元構造を大幅に変調できる結晶格子のチューナビリティを最大限に活かして、二次元歪を入力として、電子状態を制御することが可能となった。

●歪印加高分子基板/量子井戸分子の二次元結晶/イオンゲルの電気二重層の複合材料

アルキルジナフトベンゾジチオフェン(Cn-DNBDT)などアルキル鎖を有するパイ共役分子において、分子どうしの結合は弱いものの、極めて優れた周期性を有する結晶薄膜を、容易に二次元大面積に成長させるブレークスルーが実現し、「ソフトでクリーンな電子系」において、分子間に広がったコヒーレントな非局在電子状態を形成することを明らかにした。実際に、分子を等間隔に配置した二次元単結晶のトランジスタの移動度は、10 cm²/Vsを超え、さらには最近ではイオンゲルの電気二重層を用いて、分子あたり1/4程度の高密度のキャリア注入を実現したところ、構造を保持したまま、極低温で金属絶縁体転移することも見出している。この結果は、ルブレンなどの従来型有機半導体結晶では、結晶表面の不安定性により、金属状態が実現できなかったことと対照的であった。Cn-DNBDTは、最高占有準位(HOMO)と最低非占有準位(LUMO)の間のギャップが大きいアルキル鎖を通して、よりHOMO-LUMOギャップが小さいパイ共役分子ユニット(DNBDT)に、p型キャリア(ホール)を導入できる「量子井戸分子」の特徴を有する。そのため、二次元結晶化の結果、ユニット間の結合ポイントが導入スケールで平坦な界面を構成することによって、量子井戸にクリーンな電子系を閉じ込めた二次元系を実現したことが、金属化に成功した要因であるといえる。

二次元有機半導体極薄結晶膜が、基板にしっかりと貼りついて、構造を維持するロバストさは、高密度のキャリアドーピングによって、半導体から金属状態や超伝導状態に電子状態を制御するためにも、極めて望ましい。有機電荷移動錯体のバルク結晶では、低次元の電子系において、電子状態に応じて安定となる格子状態をとりやすいパイエルス型の相転移による絶縁化が障害となって、超伝導相などの量子エレクトロニクスに好適な電子相転移が実現しない例が多かったことと比べ、基板との結合によって、構造安定化効果が期待できることは、キャリア密度のチューナビリティが極めて高いという本構造の優位性に直結する。本研究は、歪印加用高分子基板/量子井戸分子の二次元極薄結晶/イオンゲルの電気二重層の複合系を構築し、有機電荷移動錯体の超伝導化合物と同様のキャリア密度、すなわち現状の2倍程度のキャリアを導入するとともに、二軸歪を効果的に導入する手法により、超伝導状態への相転移を実現することを計画する。さらに、非局在状態特有の安定な酸化状態を利用したデバイスとして、高速スイッチデバイスとして有用な、共鳴トンネルデバイスを室温で実現する。

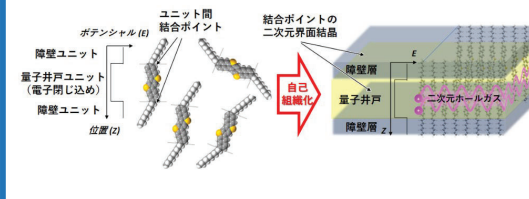


図1 二次元ホールガス

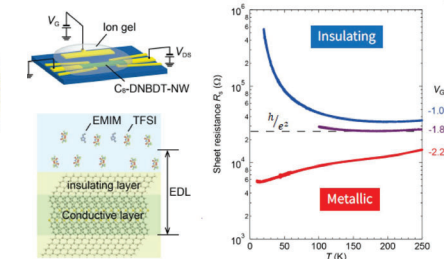


図2 極低温での金属絶縁体転移

この研究によって何をどこまで明らかにしようとしているのか

本研究では量子井戸分子単結晶有機半導体・高分子複合材料をベースとして、以下の研究項目に取り組む。1)電子状態のチューニングに必要な電子密度や歪による分子配列変調に対する巨大な応答性がどの程度まで可能なかを明らかにする。2)その結果期待される超伝導電子相への電子相転移や共鳴トンネルデバイスなどの電子デバイスへも研究を展開する。

複合物質構築: 電子閉じ込め分子の二次元結晶化によって、新規量子井戸分子の設計と合成を進めるとともに、二軸歪を高分子基板に加え、歪量を精密に計測する手法を確立する。

極低温電子相制御: 分子間距離を二次元的に制御した、新たな構造を自在に実現することによって、バンド幅を変調して、新たな電子相を実現する。

電子相転移機構解明: 電子相転移を定量的に理解し、電子相転移を予測する手法につなげて、より高い転移温度や常圧下での超伝導相を実現する物質探索を実施する。

共鳴トンネルダイオード: 低温で原理を実証したうえで、室温動作に向けた分子設計を進める。金などのホール注入電極のフェルミ準位に対して適切なエネルギー差のあるHOMO準位を考慮して設計する。

パターンニング技術: 量子ビットを磁束量子で形成して、量子情報の読み書きを行うデバイスを実現するため、構成要素となる超伝導細線パターンと磁束量子を出し入れするJosephson接合の形成手法を開発する。

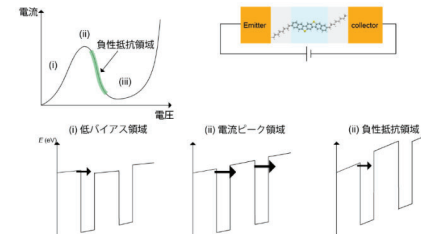


図3 共鳴トンネルダイオード

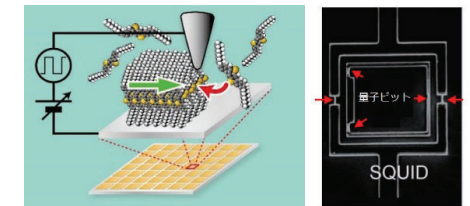


図4 パターンニング技術