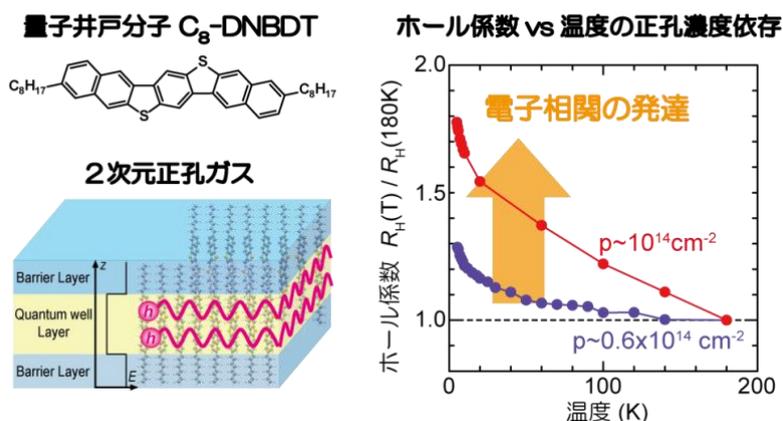


東京大学
筑波大学
東京科学大学
科学技術振興機構 (JST)

有機半導体における電子相関の発達を初めて観測 ——電子相関発現のメカニズム解明と量子エレクトロニクス発展に貢献——

発表のポイント

- ◆有機半導体に高密度に電荷を注入していくと、絶縁体から金属に転移し、さらに電子相関効果が発達していく様子を初めて観測しました。
- ◆これまで電子相関の影響は導体(銅酸化物や有機導体など)を中心に調べられてきましたが、今回、有機半導体でも電荷注入によって電子相関効果が発現することを見い出しました。
- ◆現代物理学の中心的課題であり続ける電子相関発現のメカニズム解明に大きく貢献し、量子エレクトロニクス応用にも役立つことが期待されます。



有機半導体への高密度正孔ドーピングで電子相関の発達を初観測

概要

東京大学大学院新領域創成科学研究科の竹谷純一教授、筑波大学数理物質系の石井宏幸教授、東京科学大学物質理工学院の岡本敏宏教授らの共同研究グループは、有機半導体に電荷キャリアを高密度に注入していくと、金属転移後、さらに電子相関効果(注1)が発達していく様子を世界で初めて明らかにしました。

電子相関効果の理解は、現代物性物理学の中心課題の一つです。これまで電子相関効果は、分子1個あたり電荷キャリアが1個存在する有機導体などを中心に調べられてきました。本研究では元々電荷キャリアを持たない単結晶有機半導体に、今までにない高密度な電荷キャリア(4分子あたり1個の電荷キャリア)を注入(ドーピング)することに成功しました。そして金属転移後、電子相関効果が発達していく様子を世界で初めて観測しました。本成果は今後、電子相関発現のメカニズム解明に大きく貢献し、量子エレクトロニクスや高温超伝導への応用にも役立つことが期待されます。

発表内容

【研究背景】

多粒子系の電子間相互作用に由来する電子相関効果の理解は、現在でも物性物理学の中心課題の一つであり続けています。特に2次元電子系における強い電子相関を理解することは、モット絶縁体相、電荷秩序相、高温超伝導相などのさまざまなエキゾチックな電子相（注2）の理解や制御、探索につながるために極めて重要です。これまでの先行研究では、これらの相を量子力学に基づいて体系的に理解するために、主に有機導体や銅酸化物などに代表されるバンドのほぼ半分に電荷が詰まった系（ハーフフィリング系、注3）で集中的に研究されてきました。電荷キャリアと電子相関の両方が存在しないバンド絶縁相（注4）から強相関電子相を発現させようとするアプローチは、弱いトーマス・フェルミ遮蔽（注5）と狭いバンド幅を持つ理想的な物質がこれまで存在しなかったために困難でした。

【研究内容】

これまで本研究グループは、厚さが数分子層の有機半導体単結晶薄膜を印刷プロセスによって大面積に作製する手法/技術を開発してきました。本手法で得られた有機半導体 C_8 -DNBDT 薄膜の表面にはわずかな欠陥もなく分子層数までも精密に制御されているので（図1a）、2次元電子系の物性研究に最適な物質です。実際に C_8 -DNBDT で電気2重層トランジスタを作製して正孔をドーピングすることで絶縁体-金属転移の実証にも成功してきました（図1b および関連情報参照）。

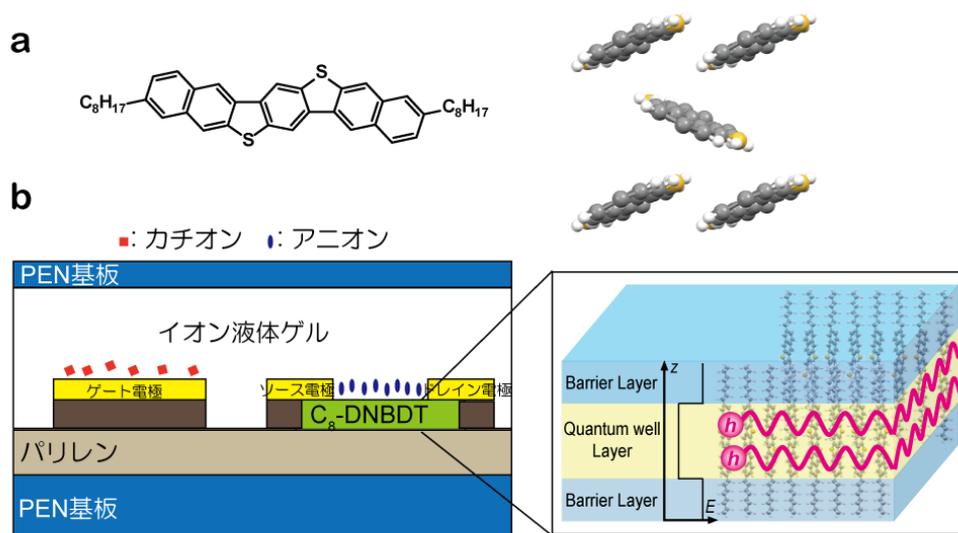


図1：有機半導体 C_8 -DNBDT の構造と電気2重層トランジスタの概略図

a C_8 -DNBDT の化学構造式（左）と単分子層における分子パッキング構造（右、見やすさのためにアルキル鎖は無しにした）。単分子層内では、向きの異なる C_8 -DNBDT 分子（この図では右上がりりと左上がりり）が互い違いに並ぶという、精密に制御されたヘリンボーン構造をとっている。**b** 半導体へ高密度かつ連続的な正孔ドーピングを可能にしたイオン液体ゲルを用いた電気2重層トランジスタ構造の概略図。図右は C_8 -DNBDT 単分子層を表し、水色の層（アルキル鎖部分）は、エネルギー障壁となって正孔が漏れないように働いている。正孔はクリーム色の層（DNBDT 部分）に閉じ込められており、量子井戸構造となっている。ピンク色の h はドーピングされた正孔が2次元正孔ガスを形成していることを表している。

一般にバンド幅 (図 2b 参照) に比べて、クーロン斥力が大きいほど、電子相関効果の発現に有利になります。また、遮蔽効果が弱いほど、離れた正孔間にも大きなクーロン斥力が働くことになるので、正孔数密度がハーフフィリング系に比べて低くても電子相関効果が発現しやすくなると期待されます。C₈-DNBDT をはじめとする有機半導体は、銅酸化物などに比べて、狭いバンド幅と弱いトーマス・フェルミ遮蔽を有するので、電子相関を観測するための理想的な物質であると考えられます。そこで本研究では、電子相関効果の発現を観測するために有機半導体 C₈-DNBDT に更なる高密度正孔ドーピングを行い、そのホール効果 (注 6) を測定しました。通常、正孔に注入された半導体や金属においてホール係数 R_H の値は正孔数密度 p と電気素量 e の間に $(eR_H)^{-1} = p$ の関係があり、温度変化しません。ところが正孔数密度が前例のない高密度 10^{14} cm^{-2} に近づくにつれて R_H の温度変化が低温ほど顕著になっていく様子を観測しました (図 2a)。理論解析の結果、有機半導体の弱い遮蔽効果に由来する長距離の正孔間クーロン斥力が電荷秩序相を誘起するために、ホール係数に温度変化を生じさせる可能性があることを見出しました。すなわち、正孔ドーピングによって有機半導体中の 2 次元正孔ガスに強い電子相関が発達していく様子を世界で初めて観測しました。有機半導体 C₈-DNBDT 薄膜はアルキル鎖 (C₈) 部分がエネルギー障壁となって DNBDT 部分に 2 次元正孔ガスが存在する量子井戸構造と見なせます。アルキル鎖が外部ドーパント (図 1b のアニオン) 層の無秩序ポテンシャルから 2 次元正孔ガスを守り、高正孔密度でもクリーンな電子系を維持できます (図 1b)。驚くべきことに $p \sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の場合でも正孔はバンドの 1/8 程度 (4 分子あたり正孔 1 個程度) しか詰まっていなくても関わらず (図 2b)、強い電子相関効果が現れることが分かりました。電子相関が引き起こす電荷秩序や高温超伝導のようなエキゾチックな電子相は主にハーフフィリング近傍で発現するというこれまでの常識を覆す可能性のある研究成果です。

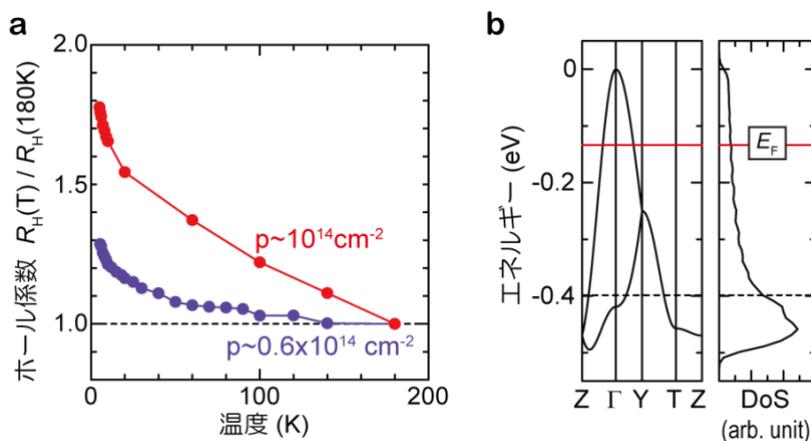


図 2: 正孔ドーピングによって電気伝導特性に発達した電子相関効果と、バンドフィリングの図

a いくつかの正孔数密度 p における実測されたホール係数 R_H の温度変化。b C₈-DNBDT の価電子バンド (左) と状態密度 (右) の計算結果。結晶中の正孔キャリアは量子力学の法則によって、ある決まったエネルギー (縦軸) と運動量 (横軸) の組み合わせ状態しかとれない。価電子バンドはこの関係を表したものである。そして状態密度は、正孔がある決まったエネルギー (縦軸) をとった時に取りうる運動量状態の総数 (横軸) を図示したものである。正孔数密度 $p \sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の場合のフェルミエネルギー E_F の位置を赤横線で示す。正孔は価電子バンドの頂上から E_F まで詰まっていて全体の約 1/8 に相当する。比較のためハーフフィリングの場合の E_F の位置を破線で示す。

【意義・展望】

本成果は今後、強い電子相関発現のメカニズム解明に大きく貢献し、新しい量子エレクトロニクス
の材料開発の指針にもなることが期待されます。

○関連情報：

プレスリリース「世界初、有機半導体で「絶縁体－金属転移」を実証 ―わずか1分子の厚さに電荷を閉じ込めた有機二次元ホールガスを実現―」（2021/09/07）

<https://www.k.u-tokyo.ac.jp/information/category/press/8649.html>

発表者・研究者等情報

東京大学 大学院新領域創成科学研究科

竹谷 純一 教授

古川 友貴 博士課程

高柳 英明 特任教授

筑波大学 数理物質系

石井 宏幸 教授

小林 伸彦 教授

東京科学大学 物質理工学院

岡本 敏宏 教授

論文情報

雑誌名：Nature Communications

題名：Evolution of electronic correlation in highly doped organic two-dimensional hole gas

著者名：Naotaka Kasuya, Tomoki Furukawa, Hiroyuki Ishii*, Nobuhiko Kobayashi, Kenji Hirose, Hideaki Takayanagi, Toshihiro Okamoto, Shun Watanabe, Jun Takeya*

DOI：10.1038/s41467-025-58215-5

URL：<https://doi.org/10.1038/s41467-025-58215-5>

研究助成

本研究は、JST CREST「電子閉じ込め分子の二次元結晶と汎用量子デバイスの開発（課題番号：JPMJCR2103）」、科研費「有機半導体二次元電子ガスの電子相制御と量子エレクトロニクス（課題番号：22H04959）」、「階層的準粒子の先端計測による可知化と分子材料研究の変革（課題番号：23H05461）」、「材料・理論・物性研究の融合による有機半導体の学理開拓（課題番号：24H00472）」の支援により実施されました。

用語解説

(注 1) 電子相関効果：

電子間にはクーロン斥力が働きます。物質内に多数の電荷キャリア（動ける電荷）がある場合、電荷はクーロン斥力を感じながら集団的に振る舞い、通常の金属とは異なる電子状態や伝導現象（注 2 も参照）が発現します。このような場合、一般に強い電子相関効果があると言います。

(注 2) モット絶縁体相、電荷秩序相、高温超伝導相などのさまざまなエキゾチックな電子相：物質内では荷電キャリアは分子間を自由に飛び移って移動しようとし、しかし電荷密度が増えて移動しようとする先にも電荷がいる場合、クーロン斥力を感じて移動できなくなります。これがモット絶縁体相と言われる状態です。その他にも斥力をなるべく感じないように電荷密度の空間分布に濃淡が生じる電荷秩序相ができる場合もあります。また圧力印加や低温下では電気抵抗がゼロになる高温超伝導相が発現することが有機導体などで報告され、その発現機構の解明は現代物理学の重要課題の一つとなっています。

(注 3) ハーフフィリング系：

本研究においては、電荷キャリアとして正孔を用いています。正孔は、負の電荷を持つ電子と違って正の電荷を持った粒子です。そして電荷キャリアは、有機導体や有機半導体を構成する分子の最高占有分子軌道に入ります。この軌道には最大で 2 個の正孔（上向きスピンを持った正孔と下向きスピンを持った正孔）を詰めることができます。ハーフフィリング系とはこの軌道に 1 個の正孔だけを詰めた状況のことを言います。

(注 4) バンド絶縁相：

物質中に電荷キャリアが一つもない状況です。電荷を運ぶ粒子がないので絶縁体となります。電荷キャリアは存在するが、クーロン斥力によって動けないために絶縁体となるモット絶縁相とは全く原因が異なります。

(注 5) トーマス・フェルミ遮蔽：

クーロン斥力ポテンシャルは距離に反比例するので遠距離まで届きます。しかし物質内に電荷キャリアが多数ある場合、斥力が届く距離は短くなります。ある一つの電荷に注目すると、そのクーロン斥力によってまわりに他の電荷は近づけず、注目した電荷付近の電荷密度は減ることになります。系の電気的中性が保たれていれば、注目した電荷のまわりは実効的に逆符号の電荷を帯びることになります。その結果、注目した電荷のクーロン斥力は弱められ、距離の反比例よりも早く弱くなります。この効果を遮蔽と言います。

(注 6) ホール効果：

物質に電流を流している時に磁場を印加すると、電荷キャリアが磁場によるローレンツ力を受けます。その結果、電流と磁場に直交する方向に起電力が生じます。通常の金属や半導体の場合、ホール効果測定から得られるホール係数 R_H は電荷キャリアの密度 p と $p=1/(eR_H)$ の関係があります。そのためホール効果測定は電荷キャリアの密度を知るために利用されます。

問合せ先

(研究内容については発表者にお問合せください)

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)

Tel : 04-7136-3787 E-mail : takeya-sec@edu.k.u-tokyo.ac.jp

筑波大学数理物質系物質工学域

教授 石井 宏幸 (いしい ひろゆき)

Tel : 029-853-7364 E-mail : ishii.hiroyuki.ge@u.tsukuba.ac.jp

東京科学大学物質理工学院

教授 岡本 敏宏 (おかもと としひろ)

Tel : 045-924-5437 E-mail : tokamoto@mct.isct.ac.jp

東京大学大学院新領域創成科学研究科 広報室

Tel : 04-7136-5450 E-mail : press@k.u-tokyo.ac.jp

筑波大学広報局

Tel : 029-853-2040 E-mail : kohositu@un.tsukuba.ac.jp

東京科学大学 総務企画部 広報課

申し込みフォーム : <https://forms.office.com/r/F3shqsN7zY>

E-mail : media@adm.isct.ac.jp

Tel : 03-5734-2975 Fax : 03-5734-3661

科学技術振興機構 広報課

Tel : 03-5214-8404 E-mail : jstkoho@jst.go.jp

(JST 事業に関する問合せ)

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

安藤 裕輔 (あんど う ゆうすけ)

Tel : 03-3512-3531 E-mail : crest@jst.go.jp