

研 究 報 告 書

「電子相関を利用した新原理有機デバイスの開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成21年10月～平成25年3月

研究者: 山本 浩史

1. 研究のねらい

これまでデバイス材料として用いられることの少なかった有機強相関物質を使って、新しい原理の有機デバイスを開発するということを主眼に研究を行った。有機電子デバイスは近年フレキシブルエレクトロニクスとして注目を集めているが、その動作速度や安定性についてはまだ改良の必要があり、材料および動作原理についての革新的発展が求められている。そこで、本研究ではこれまで有機デバイスの材料としてあまり検討されていない化合物型有機半導体（電荷移動錯体）に注目し、デバイス作製技術の開発と動作原理の解明を行った。特に、電荷移動錯体のなかでも強相関電子系であるモット絶縁体の諸物性はバンドフィリングに敏感で、電子間のクーロン反発のために通常の半導体や金属では起きないような現象が見られることから、研究対象を有機モット絶縁体に絞った。このような物質群では電子系の相転移が数多く知られており、これを利用することがユニークで効率の高いデバイス開発に結びつく可能性がある。そこで本研究ではそうした強相関物質ならではの特性を有機エレクトロニクスに適用し、高効率のフレキシブルデバイスを開発することをねらいとした。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究課題においては、有機系で世界初となる『相転移トランジスタ』を2種類開発することに成功した。ひとつは界面においてモット転移を起こすモット型電界効果トランジスタ（Mott-FET）、もうひとつは超伝導を誘起する超伝導 FET である。またこれに付随して、動作温度向上のための単分子膜（SAM 膜）モット FET の開発や、積極的な電子相関制御のための歪み制御手法の開発も行った。

(2) 詳細

研究テーマA「有機モット FET の動作原理の解明」

まず研究を推進する上で重要となるデバイス動作原理の解明に取り組んだ。通常の有機電界効果トランジスタ（FET）においては、ゲート電界によって誘起された電荷が分子・絶縁体界面に蓄積され、これがキャリアとなってソース・ドレイン電極間に電流が流れるようになる。ところが有機モット絶縁体の界面に同様のゲート電界をかけたときの動作様式は必ずしも自明ではない。これは図1右に示すような、モット絶縁体が置かれている特殊な状況に起因する。すなわちモット絶縁体中の電子は、ちょうど格子点密度と同じ濃度（バンドフィリング＝0.5）を有することにより、互いの間に働くクーロン斥力が最大化され、身動きのとれない状況になっている。ところが化学的ドーピングあるいは電界によるフィリング制御を行

い、バンドフィリングを 0.5 から少しでもずらしてやると、急激にクーロン斥力が遮蔽され、金属的な電子相が実現する。(モット転移)。このような状況では電界によって誘起されたキャリアだけでなく、元からバンド中に存在する高密度の電子が全て伝導に関与するようになり、電子相変化(相転移)による劇的なON/OFFのスイッチング特性が期待できる。

そこで我々が開発した有機モットFETにおいて、 κ -Br と呼ばれるモット絶縁体チャンネル中の相転移が実現しているかどうかという点を検証することとした。トランジスタ界面において相転移が起きたかどうかを検証するためには、ゲート電圧印可後に界面が金属状態になっているかどうかを調べることが有効である。そのためにはキャリア密度の値やフェルミ面存在の有無がキーポイントとなるため、これらの状況を検証するためのホール効果測定とゼーベック効果測定を行った。まず5~50Kの領域でゲート電圧を変えながらホール係数を求め、キャリア密度を見積もったところ、ゲート印加後の界面におけるキャリア密度は金属状態と同様の非常に高い密度であることが明らかとなった。これは通常のFETで見られるような単純な誘起キャリア密度の増減によるスイッチングではなく、バンド中に存在する高密度のキャリアがモット転移を起こした結果、モビリティが急激に変化してトランジスタのスイッチングが起きたことを示している。

一方、ゼーベック効果の測定においては、ゼーベック係数の異方性に着目して実験を行った。 κ -Br は金属状態において異方的なフェルミ面を持っていることが知られており、a 軸方向にはホルルの(正のゼーベック係数)、c 軸方向には電子的(負のゼーベック係数)を与える。そこでゲート電圧を変えながらモットFETのゼーベック係数を a,c 両軸方向について測定した。まずトランジスタがOFFの状態ではゼーベック係数を測定したところ、a 軸、c 軸方向ともに正の値を示した。ところがゲート電圧を上げていくと、c 軸方向のみ符号反転が起き、金属的なフェルミ面から期待される異方性が出現した。これはホール効果の結果と同様、ゲート印加によってバンド構造がスイッチしていることを示しており、有機モットFETが強相関電子特有の性質に基づく相転移トランジスタであることを証明出来ている。このモットFETは有機系で初の相転移FETである。

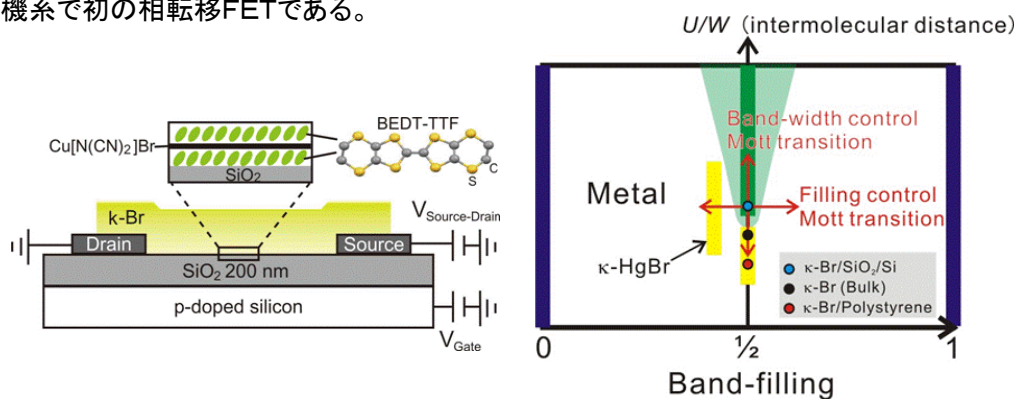


図1: 有機モットFETの断面図(左)と有機モット絶縁体の電子系相図(右)。薄膜状のモット絶縁体(κ -Br)単結晶を基板に貼り付けることによってデバイスを作製する。 κ -Brの正式な化学組成式は $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ (BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)。右図において、緑の線で描かれている部分がモット絶縁体、黄色い線で描かれている部分が超伝導体、周囲の白い部分が金属領域となっている。

研究テーマB「電場誘起超伝導トランジスタ」

図1右に示されているように、モット絶縁体の周囲には低温において超伝導相が隣接しており、十分な量のキャリア注入ができれば絶縁体-超伝導転移を用いた相転移トランジスタを創成することができると考えられる。そのためには歪み制御によって κ -Brの電子相をモット転移のごく近傍に持っていくことが重要と考えられるため、基板としてシリコンよりも熱収縮率の大きい SrTiO_3 を用いることとした。ゲート絶縁膜として Al_2O_3 を積層し、その上に κ -Brをのせてゲート電圧を印加したところ、8V以上のゲート電圧をかけたとき、 $T_C = 5\text{ K}$ で超伝導転移が起きることが明らかとなった(図3)。IV曲線の測定結果から、デバイス中ではジョセフソン接合(JJ)が形成されており、このスイッチングがゲート操作によって誘起されていると推測される。これは κ -Br中で超伝導相とモット絶縁相の分離が起きており、ゲート操作によって各相の存在比が変わることによるスイッチングが起きているためと考えられる。JJは量子コンピューティングやRapid-Single-Flux-Quantumなどの'Beyond CMOS'デバイスで使われる素子であるが、これまでゲートによる制御を行うことは困難であった。今回開発された素子はゲートによってJJのスイッチングを行うことを可能とするため、こうした超伝導回路の量子状態を用いる計算手法に活用されることが期待される。

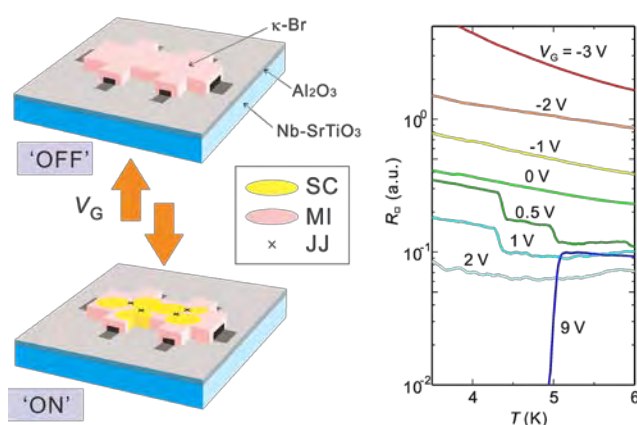


図3：各ゲート電圧における抵抗値の温度依存性(右)と、デバイスの模式図(左)。デバイスのOFF状態ではモット絶縁相(MI)が全体を覆っているが、ゲート電圧をかけると超伝導相(SC)が出現し、ジョセフソン接合(JJ)ネットワークを作ることによってON状態になる。

研究テーマC「室温動作への試み」

(1)で述べたモットFETに関する実験は低温での動作を検証したものであるが、原理的には同様のトランジスタ動作を室温でも実現出来るはずである。室温動作のためにはより高いモットギャップをもったモット絶縁体になるべく薄い膜厚でチャネル形成することが必要である。高いモットギャップを持ったチャネルを形成するために、他の有機モット物質の検討・開発、Self-Assembled-Monolayer(SAM膜)形成による単分子チャネルの活用、および機械的歪み制御によるギャップ制御などを行った。機械的歪み効果を使うと、Mott-FETの電界効果モビリティは最高で $900\text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示すことが明らかとなった。

3. 今後の展開

本課題による研究成果によって、これまで注目されることの少なかった有機電荷移動錯体

が相転移トランジスタの材料として利用可能であることが明らかとなった。まずその室温動作については、今後物質探索も含めて行っていきたい。また電荷移動錯体においては、モット転移の他にも電荷整列転移、パイエルス転移、反強磁性転移、強誘電転移など様々な転移が知られており、伝導性だけでなく磁性・誘電性・光学特性などが結合した相転移の利用が可能である。原理的にはこれらの相転移はバンドの充填率によって制御可能なはずで、今後は様々な物性が結合した電子素子の開発が考えられる。また、今回開発した超伝導トランジスタは超伝導のコヒーレンス制御に展開出来る可能性があり、ゲート電圧による制御が可能な SQUID 素子の開発についても検討したいと考えている。

4. 自己評価

有機材料を用いて新しい原理の強相関トランジスタを開発する、という当初の最重要課題は十分に達成されたと考えている。とりわけトランジスタ界面で相転移が起きていることを証明し、最初に開発したモット転移トランジスタのみならず、超伝導転移トランジスタまでも実現できた点は当初の予想以上の成果である。また、デバイス移動度の目標としていた $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という数値も、限定的な条件ながら $900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という値を出すことが出来たので、数値としては達成出来たと言うことができる。一方で動作温度の上昇については未だに改良の余地があるが、現状ではモットギャップの大きな物質の探索と分子活性層の薄膜化をさらに進めるという設計指針を得ることが出来た点が評価出来ると考えている。

5. 研究総括の見解

山本研究者は、化学合成の専門家でありながら、物性・デバイスに深い知見を有する研究者です。彼は、これまでデバイス材料として用いられることの少なかった有機強相関物質を使って、新しい原理の有機デバイスを開発するということを提案し、これまで有機デバイスの材料としてあまり検討されていない電荷移動錯体と称される有機化合物半導体のうちモット絶縁体を取り上げ、デバイス作製技術の開発と動作原理の解明を行いました。この結果、有機系で世界初となる『相転移トランジスタ』を2種類開発することに成功しました。

相転移トランジスタのひとつは、界面においてモット転移を起こすモット型電界効果トランジスタです。 κ -Br と略称される有機モット絶縁体をチャネルとしてバックゲート型FETを作製したところ、非常に立ち上がりの急峻なスイッチング特性を得ることができました。ホール効果・熱電効果の測定から、通常のFETで見られるような単純な誘起キャリア密度の増減によるスイッチングではなく、バンド中に存在する高密度のキャリアがモット転移を起こした結果、移動度が急激に変化してスイッチングが起きたことを明らかにしました。有機系でモット転移を用いたトランジスタを作製したのは世界初で、世界中から注目されています。モットギャップを大きくすれば室温動作も可能であり、今後の期待が持てます。

もうひとつは電界で超伝導を誘起する超伝導 FET です。基板と薄膜の熱膨張係数の違いを利用した歪み制御によって κ -Br の電子相をモット転移のごく近傍に誘導し、8V 以上のゲート電圧をかけたとき、 $T_C = 5 \text{ K}$ で超伝導転移が起きることを明らかにしました。 κ -Br 中で超伝導相とモット絶縁相の分離が起きていてジョセフソン接合になっており、ゲート操作によって各相の存在比が変わることによるスイッチングが起きていると考えられます。今後、ゲート電圧による制御が可能な SQUID 素子の開発も視野に入っており、発展が期待されます。

このように、有機物で世界初となる相転移トランジスタが開発された点、高く評価できます。
 なお、できれば、原理特許となるような知的所有権を確立されることを期待します。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Y. Kawasaki, H. M. Yamamoto, N. Tajima, T. Fukunaga, K. Tsukagoshi, and R. Kato, "Electric-Field-Induced Mott Transition in an Organic Molecular Crystal", *Phys. Rev. B*, **84**, 125129/1–125129/9 (2011).
2. Y. Kawasaki, H. M. Yamamoto, N. Tajima, T. Fukunaga, K. Tsukagoshi, and R. Kato, "Field-Induced Carrier Delocalization in the Strain-Induced Mott Insulating State of an Organic Superconductor", *Phys. Rev. Lett.*, **103**(11), 116801/1–116801/4 (2009).
3. H. M. Yamamoto, M. Hosoda, Y. Kawasaki, K. Tsukagoshi, and R. Kato, "Field Effect on Organic Charge-Ordered/Mott Insulators", *Physica B:Condensed Matter*, **404**(3–4), 413–415 (2009).
4. T. Kiss, A. Chainani, H. M. Yamamoto, T. Miyazaki, T. Akimoto, T. Shimojima, K. Ishizaka, S. Watanabe, C.-T. Chen, A. Fukaya, R. Kato, and S. Shin, "Quasiparticles and Fermi Liquid Behaviour in an Organic Metal", *Nature Communications*, **3**, 1089/1–1089/6 (2012).
5. T. Kusamoto, H. M. Yamamoto, N. Tajima, Y. Oshima, S. Yamashita, and R. Kato, "Bilayer Mott System Based on $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ (dmit = 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate) Anion Radicals: Two Isostructural Salts Exhibit Contrasting Magnetic Behavior", *Inorg. Chem.*, **51**(21), 11645–11654 (2012).

(2) 特許出願

該当無し。

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

1. 山本浩史、川相義高、「静電キャリアドーピングによる電界誘起モット転移」*固体物理*, **46**, 75–85 (2011).
2. 山本浩史、「有機モット絶縁体界面を用いた相転移トランジスタ」*表面科学*, **32**, 33–38 (2011)
3. 山本浩史、「分子性導体のデバイス化と有機モット FET の開発」*Molecular Science*, **4**, A0032/1–A0032/9 (2010).
4. H. M. Yamamoto, "Field-induced superconductivity at an organic transistor interface", *IWAMSN2012*, Ha Long, Vietnam (Nov. 2012) (Invited)
5. H. M. Yamamoto, "Electrostatic doping into an organic superconductor" *M2S*, Washington D.C., U.S.A. (Aug. 2012) (Invited)
6. H. M. Yamamoto, "Field-induced Mott-transition in an organic FET interface", *Workshop on Dirac Electron Systems 2011*, Tsukuba, Japan (Jan., 2011) (Invited)
7. H. M. Yamamoto, "Field Effect Transistor Based on an Organic Mott-Insulator", *ICSM2010*,

Kyoto, Japan (July, 2010) (Invited)
8. H. M. Yamamoto, "Mott-Transition in Organic FET device", OFET2010, Diablerets, Switzerland (May, 2010) (Invited)