

有機モット絶縁体界面を用いた相転移トランジスタ

山本浩史^{1,2}¹理化学研究所 ☎ 351-0198 埼玉県和光市広沢2丁目1²科学技術振興機構 さきがけ ☎ 332-0012 埼玉県川口市

(2010年9月13日受理)

Phase-transition Transistor Based on an Organic Mott-insulator Interface

Hiroschi YAMAMOTO^{1,2}¹RIKEN, Wako, Saitama 351-0198²JST-PRESTO, Kawaguchi, Saitama 332-0012

(Received September 13, 2010)

This paper describes a band-filling-controlled Mott transition at an interface of an organic field effect transistor. Conductance and Hall coefficient of a thin crystal of an organic Mott-insulator laminated onto a SiO₂/Si substrate were measured under various gate electric fields at low temperature. The maximum field effect mobility of this device reached 94 cm²/Vs. The carrier density at finite positive gate voltages corresponds to that of a metallic state of this material, rather than that of a Mott-insulating state. This observation indicates the electric-field induced Mott transition in the interface.

KEYWORDS : phase transition transistor, Mott-FET, electrostatic doping, highly correlated electron

1. はじめに

シリコンを使った電界効果トランジスタ (FET) は現代のエレクトロニクスにおいて中心的な役割を果たしていることは疑いの余地がない。しかしながら近年、シリコン Metal-oxide-semiconductor (MOS)-FET に対するある種の限界が指摘されるようになってきた。その一つに加工技術の微細化に伴う素子ばらつきの問題がある。素子サイズを 20 nm 以下にすると 1 素子あたりのドーパントの数がばらつき、安定な動作ができなくなるという問題である。このような状況を背景として、従来とは異なる原理で動作するトランジスタを模索する研究開発が活発になっている。その中のひとつにモット転移トランジスタがあげられるが、これはモット絶縁体という特殊な絶縁体を用いると、電界効果で絶縁体から金属への相転移が起きるという原理を使ったものである。モット転移トランジスタはチャンネル中に存在するキャリアが多い

ためナノサイズ化に向いており次世代のエレクトロニクス材料として注目され、ITRS (The international technology roadmap for semiconductors) ロードマップにもその可能性が言及されている。しかしモット転移トランジスタはこれまで原理がわかっているだけで実現には到っていなかった¹⁾。例えば無機酸化物のモット絶縁体界面を使ったトランジスタはいくつも報告があるものの²⁾、酸素欠損の挙動が不明で、転移の有無や安定したデバイスとしての性能が確立されてない。一方筆者らは最近、低温ではあるが π 電子界面において世界初のモット転移トランジスタを実現したので³⁾、本稿ではこれについて解説したい。本来、モット転移トランジスタは無機・有機関係なく興味を持たれているデバイスであるが、たまたま我々の有機モット FET において、無機デバイスに先駆けてモット転移を観測することができた。この結果は、無機のモット転移トランジスタ開発にも今後つながるのではないかと期待している。

一方、近年通常の有機半導体界面を使ったデバイスの進展も著しい。有機のデバイスは、基本的に動作速度や

エネルギー効率でシリコンを超えようとするものではなく、コストの低減や柔軟性・大面積化などを指すものである。そうはいっても、有機 FET の動作速度にはまだまだ不満があり、より広い用途での使用につながるためにも速度の向上はデバイス開発には欠かせない要素である。我々が開発したモット転移トランジスタを有機トランジスタとして見た場合、現在のところ動作温度も低く加工性にも乏しいが、新しい原理で動く有機トランジスタとして高速度動作の可能性を秘めていることもまた確かである。特に電界効果移動度の値は有機トランジスタの中でもトップレベルにあるので、今後動作温度やデバイス品質の向上により、実用性が議論できる段階に到達するかもしれない。今回はこのようなことも念頭におきながら、議論を進めてみたい。

2. モット絶縁体と FET

2.1 モット絶縁体

バンド理論において金属と絶縁体を区別するには、伝導バンドが「部分的に満たされている」のか「空になっている」のかを調べればよい。ところが NiO などの一部の物質は、伝導バンドが半充填 (1/2-filled) であるにもかかわらず絶縁体となる。このような絶縁状態を説明するため Mott は電子間のクーロン反発を考慮した議論を行い、伝導バンドが 1/2-filled という特殊な状況の時には電子相関 (クーロン反発) による絶縁状態が出現することを導出した⁴⁾。彼の議論によると、仮想的な 1/2-filled の格子を考えてその格子を伸び縮みさせた場合、電子相関と運動エネルギーの競合が起きて、ある格子間隔において突然金属が絶縁体に転移するはずである。この時に出現する絶縁体をモット絶縁体と呼び、その絶縁状態はいわゆる Hubbard ハミルトニアンを解くことによって記述できることがわかっている⁵⁾。

モット絶縁体という概念は、このように物性の基礎的理解を深めるために出てきたものであるが、この概念が一躍再脚光を浴びたのは銅酸化物高温超伝導体が発見された時である⁶⁾。高温超伝導体はモット絶縁体であるペロブスカイト型銅酸化物に化学的ドーピングを行い、バンド充填率を 1/2 から少しずらしてやったところに見出された。様々な物性測定から、このドーピングされたモット絶縁体の性質は、これまでの金属が持っていたものと比べると異質で、電子相関の影響が高温超伝導の発現に強く関わっていることが明らかとなっている。

銅酸化物ではドーピングが化学的に行われていたが、同様のバンド充填率制御は薄膜界面に電界効果をかけることによって可能になるはずである。実際に 1992 年には、J. Mannhart および J. G. Bednorz ら IBM Zurich の

グループによって、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の薄膜を使った電界効果測定が行われている⁷⁾。この実験ではたしかにゲート電圧により抵抗値が変化するものの、ゲートの漏れ電流も大きく再現性にとぼしい結果であった。その後、(化学ドーピングをした) モット絶縁体への電界印加による超伝導発現はいくつかのグループが継続して試みているが、今のところかなり曖昧な結果しか得られていない⁸⁾ (バンド絶縁体を使った電界誘起超伝導は最近実現されたが、本稿とは直接関係ないのでここでは割愛する)。

このような電界誘起超伝導の研究に触発されてか、いっぽうでモット絶縁体を使った通常の FET デバイスを作るとどうなるだろうか、という研究も 1990 年代後半から行われるようになった。例えば IBM の Watson 研究所からは D. M. Newns らのアイデアと簡単な実験が報告され⁹⁾、モット FET の可能性として高いスイッチング性能とナノサイズ素子へのスケールアップ能力が議論されている。彼らの論文では素材として無機酸化物の他に有機伝導体 (TTF) (TCNQ) もあげられ、モット FET 材料としての有機物のポテンシャルが既に述べられている (実は (TTF) (TCNQ) はモット絶縁体ではないのだが、これは Newns らの誤解によるものであろう) (TTF = tetrathiafulvalene, TCNQ = tetracyanoquinodimethane)。

これと時期を近くして、千葉大の工藤らは TMTSF と TCNQ を共蒸着したデバイス¹⁰⁾ や (BEDT-TTF) (TCNQ) をキャストしてできた FET¹¹⁾ を報告し、有機の相転移トランジスタを探索している。また産総研の長谷川らは (BEDT-TTF) (F2-TCNQ) の単結晶表面にパリレンと呼ばれるポリマー絶縁膜を蒸着し、電界効果測定を行っている¹²⁾。これらの物質はモット絶縁体ではあるものの、有機物の柔らかさ・もろさ故に界面を平坦で清浄に保つことが難しく、デバイス動作としては移動度が低く ON/OFF 比も小さいものであった。このようにモット転移トランジスタは様々なグループにより研究されていたが、バンドフィリングを制御することによるモット転移がデバイス界面で観測されたことはこれまでなかった。

(TMTSF = tetramethyltetraselenafulvalene, BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

2.2 有機モット絶縁体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]

Br

κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br (以下 κ -Br) は二次元の有機伝導体で、BEDT-TTF^{+0.5} の作る伝導層と Cu[N(CN)₂]Br⁻ の作るアニオン層が交互に積層した結晶構造をとる (Fig. 1)。伝導層において BEDT-TTF は強く二量化しているため HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) バンドは二つに分裂し、上のバンドが 1/2-

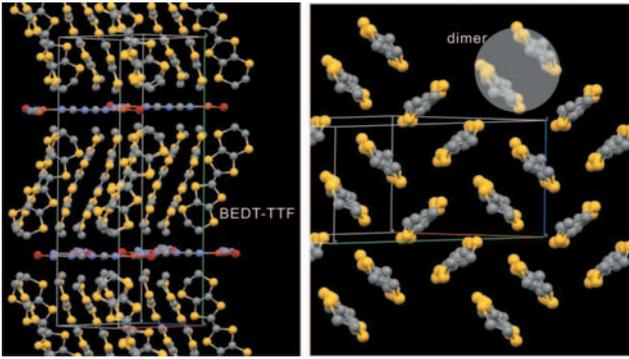


Fig. 1. (color online). Crystal structure of κ -(BEDT-TTF)₂Cu [N(CN)₂]Br. The left panel shows alternating stacking of cationic and anionic layers, while the right panel shows the molecular arrangement inside the cationic layer.

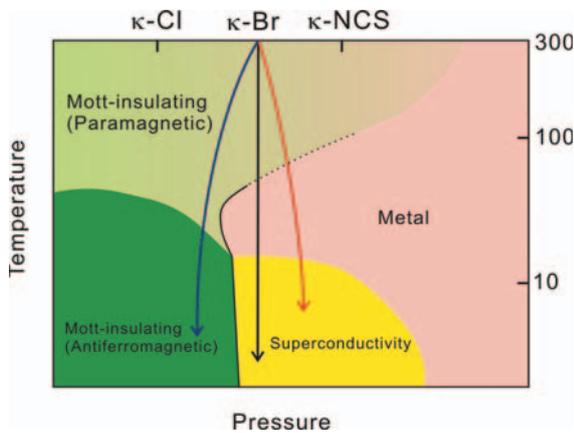


Fig. 2. (color online). Pressure-temperature phase diagram for κ -type BEDT-TTF salts.

filled になっているためキャリア間のクーロン反発が強く働きモット絶縁体となる。その相図は Fig. 2 のようになっており、モット絶縁相と超伝導相が隣接している。 κ -Br は室温でモット絶縁状態にあるが、冷却すると徐々に格子が縮んで HOMO バンドの幅が大きくなり、金属相へクロスオーバーしていく。さらに冷却すると、約 12 K で超伝導転移する¹³⁾。

金属状態におけるフェルミ面を強結合近似によるバンド計算で見ると、Fig. 3 に示すように第一ブリルアンゾーンの 100% に相当する断面積を持つ二次元の丸いフェルミ面を持っていることがわかる。このフェルミ面はブリルアンゾーンの境界をまたぐため、一部が折り返されると同時に縮退が解け、 α 軌道と呼ばれる小さなポケットを作り出す。 α 軌道と β 軌道 (元の大きなフェルミ面) はともに量子振動などで確認されており、バンド計算の結果を裏付けている¹⁴⁾。

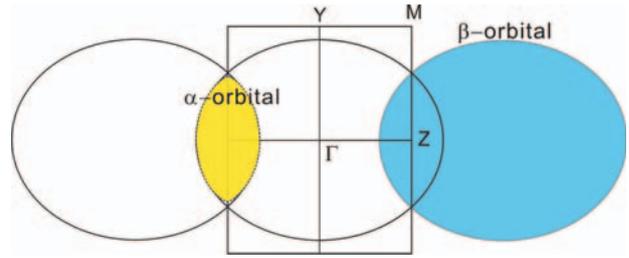


Fig. 3. (color online). Fermi surface for κ -(BEDT-TTF)₂Cu [N(CN)₂]Br.

相図にもあるようにこの物質系は物理的・化学的圧力により「バンド幅制御による」モット転移を起こすことが知られており¹⁵⁾、モット絶縁体の成り立ちを考えれば「バンドフィリング制御による」モット転移も十分可能であるはずである。このような考えのもと、平坦・清浄な界面を作製し電界効果をかけることによって、 κ -Br に対する静電キャリアドーピングの研究を行った。

3. 有機モット FET の動作

3.1 デバイス作製法

前述のようにモット FET 作製のためには有機単結晶と絶縁膜とのできるだけ清浄な界面が必要である。中性の分子を用いてトランジスタを作る場合は蒸着やスピコートなどの手法が用いられることが多いが、 κ -Br はイオン性の結晶であるためこれらの手法がなじまない。また、 κ -Br の電子構造は分子の配列に非常に敏感であるため、単結晶でのデバイス化が必要である。これらの事情を鑑みて、ルブレン単結晶などで使われている張り付け法を採用することとした¹⁶⁾。 κ -Br は電気分解で作製するため、薄い単結晶ができるように特別なガラスセルを製作し、これを用いてサンプルを作った。しかし薄い κ -Br の結晶はたいへん割れやすく、空気中に出すと自重で割れてしまうようなものであった。そこで結晶を液中で操作するように手順を変更した。この際、電解溶液中には高濃度のイオンが存在するので、目的の薄膜単結晶を顕微鏡下で選んでピペットで吸い取り、これをアルコール中に移してから SiO₂/Si 基板に載せることとした。髪の毛の先を使って液中で単結晶を基板上に誘導した後、アルコールから取り出して液を蒸発させると、結晶は自然に張り付いて取れなくなる。恐らくこれはファンデルワールス力や基板表面水酸基 (シラノール Si-OH あるいはシラノキシド Si-O⁻) と BEDT-TTF カチオンとの間に働く静電引力などの相互作用によると思われる。デバイスにするためには電極を接続する必要があるが、これは金を基板上にあらかじめ蒸着しておくことで

可能となる。なお、結晶の表面が BEDT-TTF の層になっているのか、アニオン層になっているのか、あるいはその混合になっているのかという疑問はデバイス動作を考える際に重要なパラメーターとなるが、まだ実験的にその区別をつける方法は見つかっていない。

3.2 基板からの圧力効果

このようにして作製した κ -Br のデバイスを低温に冷却して電気測定を行った。有機モット絶縁体 κ -Br は、前述したように低温で超伝導となる物質であるが、これは温度低下とともに格子が収縮し、分子間トランスファー積分が大きくなることによって金属相に転移するためである。今回用いた基板はシリコンでできているため、その収縮率は非常に小さく、したがって基板に張り付けられた κ -Br はモット絶縁状態を保ったまま低温まで冷却することができる。実際に基板上的 κ -Br を冷却したときの抵抗変化を Fig. 4 に示すが、黒い点がバルク結晶の抵抗変化であるのに比べて青い点はシリコン基板上の抵抗変化を表している。 κ -Br の熱収縮率が約 60 ppm/K、シリコンの熱収縮率が約 2 ppm/K であることを考えると、相図上では Fig. 2 の黒線と青線をたどってバルク結晶と基板上結晶がそれぞれ冷却されていくことが納得できるかと思う。また、熱収縮率が 80 ppm/K ほどのポリスチレン基板に張り付けた κ -Br の挙動は Fig. 4 赤線のようになった。こうした基板からの擬似的圧力効果は κ -Br だけでなく、他の有機伝導体でも確認しており¹⁷⁾、有機導体の電子相を制御する上で重要な効果である。なお、有機結晶の熱収縮率は一般的に異方性があるので、等方的に収縮するシリコンに載せた場合の圧力効果は「結晶が縮みやすい方向に」より大きく、「結晶が縮みにくい方向に」小さくなる。また、結晶の厚み方向を考えると、基板に張り付いている下の面は圧力効果が大き

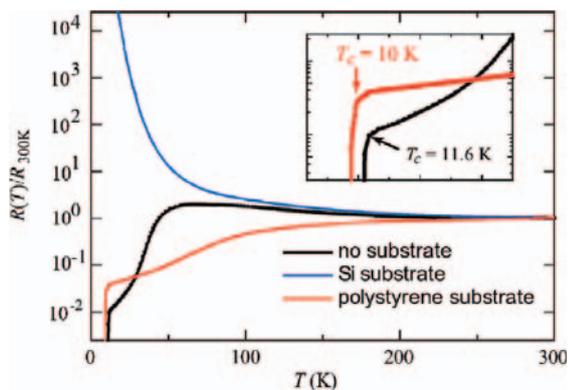


Fig. 4. (color online). Temperature dependence of resistivity for κ -(BEDT-TTF)₂ Cu [N(CN)₂] Br on various substrates.

く、逆に何も支持するものがない上の面は圧力効果が小さい。したがって実験結果の質を上げるにはなるべく薄い結晶を張り付けて、サンプル厚み方向の均質度を上げる必要がある。我々のこれまでの経験では、幅が 0.5 mm、厚みが 120 nm ほどの結晶が得られている。

3.3 トランジスタ動作と電界誘起モット転移

このようにモット絶縁状態を保ちながら冷却した κ -Br の FET に対して電界効果測定を行うと、n 型デバイスとして動作することが明らかとなった。デバイスの伝達特性 (Fig. 5) を見るとゲート電圧が上がるに従ってグラフの傾きが急になり、4.5 K での 4 端子測定によるみかけの電界効果移動度は最も良いサンプルで 94 cm²/Vs に達した。また ON/OFF 比も 10⁷ 以上の値が得られている。低温ながらこのような高い移動度が観測された原因として、静電キャリアドープによる π 電子界面のモット転移が考えられる。もしこれが正しいとすると、モット絶縁体は n 型ドープでも p 型ドープでも伝導度が上がるというアンビポーラー動作をするはずであるため、いくつかのサンプルで負のゲート電圧による伝導度変化をまず調べた。その結果デバイスの閾ゲート電圧はサンプルごとに異なること、そして比較的高い閾電圧を持つサンプルに関しては、p 型領域でもトランジスタ動

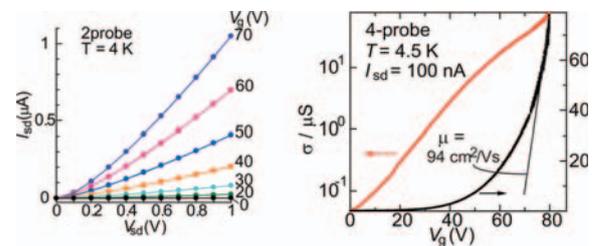


Fig. 5. (color online). IV characteristics for 2-probe measurement (left) and transfer curve for 4-probe measurement (right). The vertical axis on the right side is the conductivity in linear scale.

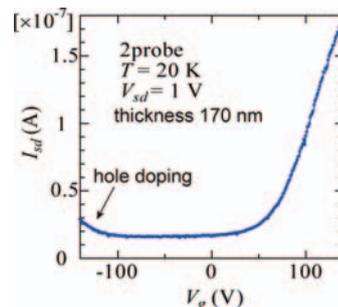


Fig. 6. (color online). Transfer curve for an ambipolar sample.

作することが明らかとなった (Fig. 6)。したがって、このトランジスタは基本的にアンビポーラー動作をするが、閾電圧が低いサンプルが多いために n 型動作が主に観測されることになっているということがわかる。なお、閾電圧を決めているものは何かという疑問がここで出てくるが、詳しいことはわかっていない。ただ、 κ -Br が交互積層型のイオン性結晶であることから、表面がアニオンで終端されている部分とカチオンで終端されている部分があることは容易に想像される。この場合、その割合によって結晶の中性条件は微妙にずれるので、これが閾値を変えるであろう。こうした界面の電荷バランスがおそらくデバイスの特性を決めていると思われる。

次に我々はデバイスのホール係数を測定し、界面キャリア密度の変化を観測した。20 K におけるキャリア密度のゲート依存性を Fig. 7 に示すが、これを見ると 30 V 程度のゲート電圧をかけた時に急激なキャリア数の増加が起きていることがわかる。驚くべきことにここで誘起されたキャリアはゲート電界によって界面に注入された電荷と比べると符号も逆であるし、密度も 10 倍以上ある。すなわち、正のゲートをかけて 10^{13} cm^{-2} 程度の「電子」を注入すると 10^{14} cm^{-2} 以上の「ホール」が界面に出現することになる。また、 $V_g = 30 \text{ V}$ 以上ではキャリア数が一定でほとんど変化がない。これは、通常の半導体ではありえないことであるが、モット絶縁体に静電キャリアドープをすることによりバンドの充填率を 0.5 からずらした結果、デバイス界面が金属化したものと考えるとつじつまが合う。ちなみにトランジスタの活性層の厚みをちょうど BEDT-TTF 一層分と考えれば、観測されたキャリア数は第一ブリルアンゾーンの 100% に相当する量になる。これは、金属化した界面にフェル

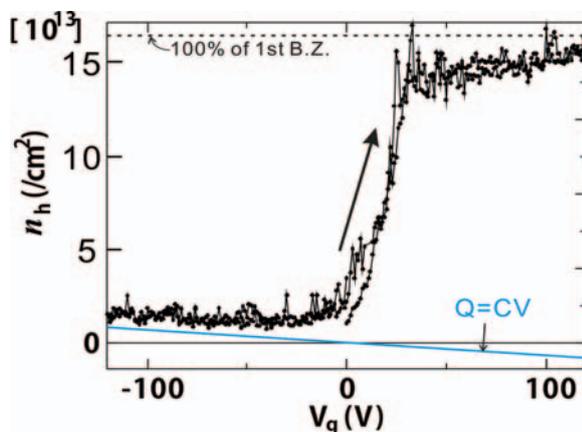


Fig. 7. (color online). Gate voltage dependence of the carrier density obtained by the Hall effect measurement.

ミ面が復活したことを強く示唆しており、このことからゲート電界によるモット転移が起きたと解釈できる。

とは言うものの、まだ抵抗の温度依存性は 120 V のゲート電圧をかけた状態でも 0.3 meV 程度の活性化エネルギーを示しており、冷却とともに抵抗は上昇していく。これはフェルミレベルに状態密度が存在するものの、界面にあるディスオーダーのためにアンダーソン絶縁体となっていることが原因ではないかと考えられる。電界効果によるキャリアドープ量は 0.04 程度と小さいため、比較的強い電子相関が電子の局在を助けているのであろう。

また、界面伝導率 σ の温度依存性を解析すると、ゲート電圧によって変化する活性化エネルギー W を使って近似的に $\sigma = \sigma_0 \exp(-W/k_B T)$ という式で表現できることがわかっており、ホール効果測定の結果 (界面キャリア密度 n は一定) や $\sigma = ne\mu$ という基本的な式と合わせると今回のデバイスではキャリア移動度 μ が熱励起されていることがわかる。これはホッピング伝導の特徴であり、モット転移後の状態がアンダーソン絶縁体であることを支持している。

4. ま と め

以上見てきたように、有機界面における電界誘起の相転移現象を用いると高い性能を有するトランジスタを作製することが可能であることがわかった。現在のところ本デバイスは低温でのみ動作するが、これは κ -Br のモットギャップが小さいためである。有機・無機を問わず、よりエネルギーギャップの大きなモット絶縁体を使えば室温動作も可能ではないかと期待される。また、より高濃度のキャリア注入ができれば界面での電場誘起超伝導 (超伝導トランジスタ) が実現するであろうことは、相図を考えると容易に想像される。モット絶縁体を使ったトランジスタの開発はまだ始まったばかりであるが、その基礎学理 (特にモット転移の臨界指数決定など) と応用研究に今後も注目して頂きたい。

謝 辞

ここに掲載したデータは全て共同研究者の川相義高氏によるものである。また本研究は、田嶋尚也・塚越一仁・加藤礼三各氏との共同研究である。本研究は科学技術振興機構 (CREST, PRESTO) と日本学術振興会 (科研費 No. 16GS0219, 18028027 および 20681014) の資金サポートの元で行った。

文 献

- 1) H. Takagi and Y. Hwang : Science **327**, 1601 (2010).

- 2) C.H. Ahn, A. Bhattacharya, M.D. Ventra, J.N. Eckstein, C.D. Frisbie, M.E. Gershenson, A.M. Goldman, I.H. Inoue, J. Mannhart, A.J. Millis, A.F. Morpurgo, D. Natelson and J.-M. Triscone : *Rev. Mod. Phys.* **78**, 1185 (2006).
- 3) (a) Y. Kawasaki, H.M. Yamamoto, M. Hosoda, N. Tajima, T. Fukunaga, K. Tsukagoshi and R. Kato : *Appl. Phys. Lett.* **92**, 243508/1 (2008); (b) Y. Kawasaki, H.M. Yamamoto, N. Tajima, T. Fukunaga, K. Tsukagoshi and R. Kato : *Phys. Rev. Lett.* **103**, 116801/1 (2009).
- 4) N.F. Mott : *Phil. Mag.* **6**, 287 (1961).
- 5) J. Hubbard : *Proc. R. Soc. Lond. A* **227**, 237 (1964).
- 6) J.G. Bednorz and K.A. Muller : *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- 7) J. Mannhart, D.G. Schlom, J.G. Bednorz and K.A. Mueller : *Physica C*, **185-189**, 1745 (1991).
- 8) C.H. Ahn, S. Gariglio, P. Paruch, T. Tybell, L. Antognazza and J. -M. Triscone : *Science* **284**, 1152 (1999).
- 9) (a) C. Zhou, D.M. Newns, J.A. Misewich and P.C. Pattnaik : *Appl. Phys. Lett.* **70**, 598 (1997); (b) D.M. Newns, a) J.A. Misewich, C.C. Tsuei, A Gupta, B.A. Scott and A. Schrott : *Appl. Phys. Lett.* **73**, 780 (1998).
- 10) T. Sumitomo, Y. Shiratori, M. Iizuka, S. Kuniyoshi, K. Kudo and K. Tanaka : *Synth. Metals* **86**, 2259 (1997).
- 11) M. Sakai, H. Sakuma, Y. Ito, A. Saito, M. Nakamura and K. Kudo : *Phys. Rev. B* **76**, 045111 (2007).
- 12) T. Hasegawa, K. Mattenberger, J. Takeya and B. Batlogg : *Phys. Rev. B* **69**, 245115 (2004).
- 13) A.M. Kini, U. Geiser, H.H. Wang, K.D. Carlson, J.M. Williams, W.K. Kwok, K.G. Vandervoort, J.E. Thompson and D.L. Stupka : *Inorg. Chem.* **29**, 2555 (1990).
- 14) H. Weiss, M.V. Kartsovnik, W. Biberacher, E. Steep, E. Balthes, A.G.M. Jansen, K. Andres and N.D. Kushch : *Phys. Rev. B* **59**, 12370 (1999).
- 15) F. Kagawa, K. Miyagawa and K. Kanoda : *Nature* **436**, 534 (2005).
- 16) V.C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R.L. Willett, T. Someya, M.E. Gershenson and J.A. Rogers : *Science* **303**, 1644 (2004).
- 17) (a) H.M. Yamamoto, H. Ito, K. Shigeto, I. Yagi, K. Tsukagoshi and R. Kato : *J. Low Temp. Phys.* **142**, 215 (2006); (b) H.M. Yamamoto, Y. Kawasaki, H. Ito, T. Fukunaga, T. Suzuki, K. Tsukagoshi and R. Kato : *Solid State Sci.* **10**, 1757 (2008).