

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 9 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17714

研究課題名(和文)電気二重層トランジスタを用いた有機強相関電子系の電子物性制御

研究課題名(英文)Electric-double-layer doping into organic correlated electron systems

研究代表者

川楯 義高 (Kawasugi, Yoshitaka)

国立研究開発法人理化学研究所・加藤分子物性研究室・研究員

研究者番号：40590964

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：電荷密度は強相関電子系の電子物性を決める重要なパラメータのひとつであり、これを変えることによって、例えば金属絶縁体転移のような劇的な性質の変化を引き起こすことができる。本研究では電気二重層トランジスタの原理を利用して有機強相関電子系の電荷密度を可逆的に変化させ、それに伴う電子物性の変化を調べた。その結果、同一のモット絶縁体(電子間の反発によって絶縁体となっている物質)に電子と正孔をそれぞれ可逆的に注入(ドーピング)することに成功し、モット絶縁体にはバンド構造に起因した本質的なドーピング非対称性が存在することが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Charge carrier density is one of the most fundamental parameters that determines the electronic properties of strongly correlated electron systems. The properties can be drastically changed by varying this parameter, such as the case of metal-insulator transitions. In this study, the carrier density of organic correlated electron systems is electrostatically modified by means of electric double layer transistor. By virtue of the high tunability of organic molecular material, both electron and hole carriers are successfully injected into the same sample of an organic Mott insulator (materials that are insulating because of electron-electron interaction). The results indicate that a two-dimensional Mott insulator with next nearest neighbor hopping shows intrinsic doping asymmetry originating from the band structure.

研究分野：物性物理学

キーワード：分子性導体 キャリアドーピング モット絶縁体

### 1. 研究開始当初の背景

電界効果型トランジスタ(FET)の構造を利用すると、原理的には、あらゆる物質の電荷密度(キャリア数)を静電場によって制御することができる。この静電キャリアドーピングは、元素置換/欠損によるドーピングと異なり不純物を入れる必要が無く、同一試料で細かいキャリア数制御を行うことができる。このため、高温超伝導体に代表されるように、わずかなキャリアドーピングによって劇的に電子状態が変化する強相関電子系に対して、そのメカニズムを調べる上で非常に強力な実験手法であると考えられる。しかし、シリコンを用いたFETの発明から半世紀以上経った現在でも、あらゆる物質に対して静電キャリアドーピングを行うことは容易ではない。キャリアが表面原子(分子)数層という非常に狭い空間にのみドーピングされるため、原子(分子)レベルで清浄な表面が必要であること、ゲート絶縁膜が絶縁破壊するためドーピングできるキャリア数に限界があること、などが原因である。

有機強相関電子系は、酸化物と比べ、格子欠陥が少ない単結晶を得やすく、格子定数が大きいことから、小さいゲート電圧で、より大きなバンドフィリングを制御できる。このため静電キャリアドーピングによる物性研究の対象として魅力的であり、研究開始当初、研究代表者を含めたいくつかの研究グループによって有機強相関電子系を用いたFETの研究が行われていた。

同じ頃、電気二重層トランジスタ(Electric double layer transistor, EDLT)が物性物理分野において大変注目されていた。EDLTでは液体ゲート中のイオンが作る電気二重層を用いることにより、従来のFETと比べて一桁以上多いキャリアをドーピングすることが可能になり、様々な物質で超伝導を含めた電界誘起現象が観測されるようになった。これを有機強相関電子系に適用すればさらに大きな電界効果が期待されるが、化学反応による劣化などの実験的困難のためか、ほとんど報告されていなかった。

### 2. 研究の目的

本研究では、予想される実験的困難を解決し、有機強相関電子系に対するEDLTドーピングの手法を確立することを目的とした。対象物質には有機強相関電子系のうち、有機モット絶縁体とよばれる電子間の反発によって絶縁体となっている物質を用い、同一試料における両極性の電界誘起超伝導(正孔ドーピング、電子ドーピングどちらでも発現する超伝導)や、量子スピン液体候補物質における電界誘起相転移など、無機化合物でみられていない電界誘起現象の発現を目指した。

### 3. 研究の方法

有機強相関電子系の薄片状単結晶を貼り付ける手法でFET試料を作製し、最後に液体

ゲートとしてイオン液体を試料上に滴下することでEDLT試料を作製した。電気分解法で厚さ数十~数百ナノメートルの薄い結晶を合成し、少量の溶液ごとピペットで吸い出しアルコール液中に分散させる。同時にソース、ドレイン、ゲートの電極をパターンニングした基板をこの液中に導入し、液体から出す前に結晶を基板上に載せる。その状態で慎重に基板を取り出すと、アルコールが蒸発するにつれて基板に貼り付き、FET試料ができる。その後、液体ゲートとしてイオン液体やイオンゲルを有機結晶およびゲート電極を覆うように滴下すればEDLT試料が完成する。

作製したEDLT試料にイオン伝導度が失われぬ程度の低温(200K程度)でゲート電圧を印加し、試料表面にキャリアドーピングを行った。4端子法による電気抵抗測定、ホール効果、ゼーベック効果などの輸送特性測定を行い、有機強相関電子系の電荷密度を変化させたときの電子物性を詳細に調べ、モット絶縁体の一般的な性質について考察を行った。

### 4. 研究成果

はじめに、有機強相関電子系に関する先行研究がほとんど存在しないため、どのイオン液体が適しているか、また従来の電界効果トランジスタ(FET)と比べて何倍程度のキャリアをドーピングできるのかを確認する実験を行った。具体的な対象物質として、FETによるキャリアドーピングに成功している有機モット絶縁体  $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$  (以下、 $-\text{Cl}$ )を用いた。いくつかのイオン液体では、滴下した時、あるいは電圧をかけた時に試料が破損(溶解)してしましたが、DEME-TFSIやBMIM-BF<sub>4</sub>といった比較的静電容量の小さいイオン液体では試料の破損はみられず、EDLTとして動作させることができた。図1に示すように同一の $-\text{Cl}$ 単結晶を用いて比較すると、今回作製したEDLTでは、FETと比べて4倍以上のキャリアをドーピングできることがわかった。これによって、従来可能だった電子ドーピングに加えて正孔ドーピングも可能になった。

このEDLTドーピングを用いて、両極性電界誘起モット転移の観測に初めて成功した。図1(c)にEDLTドーピングを行った $-\text{Cl}$ の電気抵抗の温度依存性を示す。電子をドーピングしたとき( $V_g > 0$ )、正孔をドーピングしたとき( $V_g < 0$ )ともに電気抵抗が大きく減少し、元のモット絶縁体ではなくなっていることがわかる。ここでホール効果を測定すると、電子、正孔それぞれのドーピング状態でフェルミ面(波数空間上で金属状態の電子が描く等エネルギー面)の形状が極めて非対称であることが示唆された。

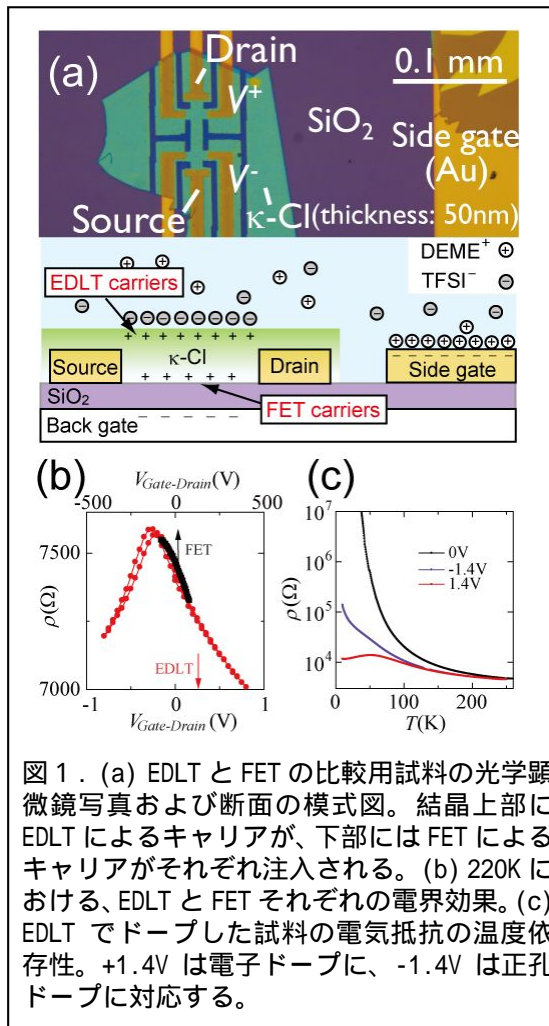


図1. (a) EDLTとFETの比較用試料の光学顕微鏡写真および断面の模式図。結晶上部にEDLTによるキャリアが、下部にはFETによるキャリアがそれぞれ注入される。(b) 220Kにおける、EDLTとFETそれぞれの電界効果。(c) EDLTでドーブした試料の電気抵抗の温度依存性。+1.4Vは電子ドーブに、-1.4Vは正孔ドーブに対応する。

この結果は関和弘博士(当時理研柚木研究室)の理論計算によって確かめられ、正孔ドーピングではゆらぎの強い擬ギャップ状態が、電子ドーブ状態では電子相関の影響が弱い金属状態が出現する、両極性モット転移が起きていることが明らかになった。

また、上記の擬ギャップ状態では高い熱電性能が期待される。熱電性能指数は電気伝導度とゼーベック係数の2乗に比例するが、一般的にドーピングを行うと前者は上がるが後者は下がってしまう。ところがドーピングによって擬ギャップが発生すると考えられる κ-CI の EDLT では、状態密度のエネルギー勾配が大きくなり両者ともドーピングによって上昇する可能性がある。

これを検証するために EDLT ドーピングを行いながら電気伝導率とゼーベック係数の測定を行ったところ、実際に擬ギャップが大きく開く正孔ドーブ側(負のゲート電圧側)で電気伝導率とゼーベック係数が共に増大し、有機物としては比較的高い出力因子が得られることがわかった。電気伝導率が低い有機物で最高の熱電効果を示す導電性高分子(二次ドーピングを行った PEDOT:PSS)には及ばないが、ドーブされた有機モット絶縁体において、電子間相互作用に起因する擬ギャップを利用して大きな熱電効果が得られ

る可能性を示した。

さらに、有機物の特徴である柔らかさを活かして、EDLT ドーピングと基板の曲げひずみによる圧力制御を組み合わせると、図2に示すように電子、正孔どちらのドーピングによっても超伝導が観測された(両極性超伝導)。超伝導が現れるドーピング濃度は電子側と正孔側で大きく異なっており、これまでに明らかになった擬ギャップ相と同様に、超伝導相にもドーピング非対称性が存在することがわかった。

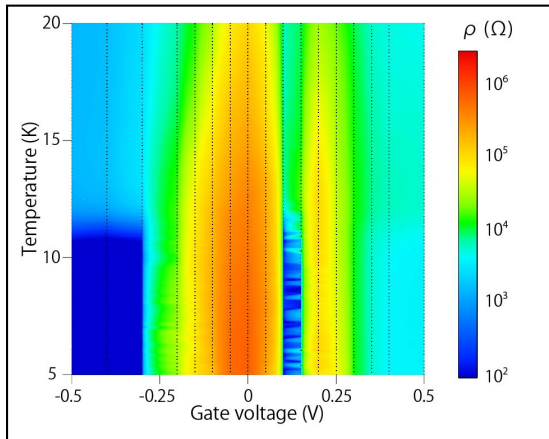


図2. 有機モット絶縁体 κ-CI を用いた EDLT における電気抵抗率。横軸がゲート電圧、縦軸が温度、色が電気抵抗率を表し、図の右側が電子ドーピング、左側が正孔ドーピングに対応する。濃い青色の領域は超伝導状態と見られ、電子側と正孔側で非対称に現れることがわかった。

以上のように、有機強相関電子系の薄片状単結晶と適切なイオン液体を用いて EDLT 試料を作製した結果、有機材料の利点を活かしてモット絶縁体に電子と正孔をドーブすることに成功した。これによって初めてモット絶縁体におけるドーピング非対称性を同一試料で調べることができるようになった。

一方で、目的のひとつに挙げた量子スピン液体における電界誘起相転移の観測のため、量子スピン液体の候補物質である EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> に対して様々なイオン液体の使用を試みた。その結果、電界効果によって活性化エネルギーを 30%以上減少させることができたが、金属伝導を観測することはできず、相転移の観測には至らなかった。より一般的に、様々な有機強相関電子系にキャリアドーピングを行うためには試料の表面処理をはじめとするさらなるデバイスプロセスの開発が必要であると考えられる。

5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計4件)  
H. M. Yamamoto, M. Suda, and Y.

Kawasugi

"Organic Phase-Transition Transistor with Strongly Correlated Electrons" Japanese Journal of Applied Physics, 57, 03EA02/1-7 (2018).

<https://doi.org/10.7567/JJAP.57.03EA02>

査読有

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, 708-714 (2017).

<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03817>

査読有

Y. Kawasugi, K. Seki, Y. Edagawa, Y. Sato, J. Pu, T. Takenobu, S. Yunoki, H. M. Yamamoto, and R. Kato

" Simultaneous Enhancement of Conductivity and Seebeck Coefficient in an Organic Mott Transistor " Appl. Phys. Lett., 109, 233301/1-4 (2016).

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4971310>

査読有

Y. Kawasugi, K. Seki, Y. Edagawa, Y. Sato, J. Pu, T. Takenobu, S. Yunoki, H. M. Yamamoto, and R. Kato,

"Electron-Hole Doping Asymmetry of Fermi Surface Reconstructed in a Simple Mott Insulator" Nat. Commun. 7, 12356/1-8 (2016).

<http://dx.doi.org/10.1038/NCOMMS12356>

査読有

[学会発表](計 13 件)

川楯義高, 関和弘, 蒲江, 竹延大志, 山本浩史, 加藤礼三 (理研, SISSA, 名大工, 分子研)「電気二重層ドーピングとひずみ制御による型 ET 塩の超伝導相の探索 II」日本物理学会第 7 3 回年次大会, 野田, 2018 年 3 月

Yoshitaka Kawasugi, "Electron-hole doping asymmetry in an organic Mott insulator investigated by electric-double-layer doping" 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals Superconductors and Magnets (ISCOM2017), Japan, September 2017. (Invited)

川楯義高, 関和弘, 蒲江, 竹延大志, 山本浩史, 加藤礼三 (理研, SISSA, 名大工, 分子研)「電気二重層ドーピングとひずみ制御による型 ET 塩の超伝導相の探索」日本物理学会 2017 年秋季大会, 盛岡, 2017 年 9 月

川楯義高, 関和弘, 蒲江, 枝川祐介, 佐藤慶明, 竹延大志, 山本浩史, 加藤礼三 (理研, 早大先進, 分子研)「型 ET 塩に対する電気二重層を用いたキャリアドーピング V」日本物理学会第 7 2 回年次大会, 豊中, 2017 年 3 月

佐藤慶明, 川楯義高, 山本浩史, 加藤礼三 (理研, 分子研)「強相関分子性導体型 ET 塩を用いた Mott-FET における非指数関数的緩和」日本物理学会第 7 2 回年次大会, 豊中, 2017 年 3 月

川楯義高, 関和弘, 蒲江, 枝川祐介, 佐藤慶明, 竹延大志, 山本浩史, 加藤礼三 (理研, 早大先進, 分子研)「型 ET 塩に対する電気二重層を用いたキャリアドーピング IV」日本物理学会 2016 年秋季大会, 金沢, 2016 年 9 月

佐藤慶明, 川楯義高, 山本浩史, 加藤礼三 (理研, 分子研)「強相関分子性導体型 ET 塩を用いた Mott-FET における金属絶縁体転移点近傍の弱局在効果」日本物理学会 2016 年秋季大会, 金沢, 2016 年 9 月

Yoshitaka Kawasugi, Kazuhiro Seki, Yusuke Edagawa, Yoshiaki Sato, Jiang Pu, Taishi Takenobu, Seiji Yunoki, Hiroshi M. Yamamoto, and Reizo Kato " Asymmetric Reconstruction of Fermi Surface in a Gate-Tuned Organic Mott Insulator ", Gordon Research Conference: Conductivity & Magnetism in Molecular Materials, South Hadley, USA, August 2016.

川楯義高 (理研)「分子性導体に対する電界効果キャリアドーピング」日本物理学会第 7 1 回年次大会, 仙台, 2016 年 3 月 (日本物理学会若手奨励賞受賞記念講演)

佐藤慶明, 川楯義高, 山本浩史, 加藤礼三 (理研, 分子研)「分子性導体型 ET 塩を用いた Mott-FET における磁場下電子輸送 II」日本物理学会第 7 1 回年次大会, 仙台, 2016 年 3 月

川楯義高, 関和弘, 蒲江, 枝川祐介, 佐藤慶明, 竹延大志, 山本浩史, 加藤礼三 (理研, 早大先進, 名大工, 分子研)「型 ET 塩に対する電気二重層を用いたキャリアドーピング III」日本物理学会 2015 年秋季大会, 吹田, 2015 年 9 月

佐藤慶明, 川楯義高, 山本浩史, 加藤礼三 (理研, 分子研)「分子性導体型 ET 塩を用いた Mott-FET における磁場下電子輸送 II」日本物理学会 2015 年秋季大会, 吹田, 2015 年 9 月

Yoshitaka Kawasugi, Kazuhiro Seki, Yusuke Edagawa, Yoshiaki Sato, Jiang Pu, Taishi Takenobu, Seiji Yunoki, Hiroshi M. Yamamoto, and Reizo Kato " Carrier Doping into a Mott Insulator

-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl Using  
Electric Double Layer Transistor”  
The 11th International Symposium on  
Crystalline Organic Metals  
Superconductors and Magnets  
(ISCOM2015), Bad Goetting, Germany,  
September 2015.

〔図書〕(計1件)

川楯義高、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(12), 801-813 (2016).

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

プレスリリース

2016.8.5 両極性動作する有機モット転移  
トランジスタを実現 - 集積化が容易な次世  
代トランジスタ開発に前進 -

[http://www.riken.jp/pr/press/2016/20160805\\_3/](http://www.riken.jp/pr/press/2016/20160805_3/)

新聞記事

2016.8.15 化学工業日報 "有機モット転移  
トランジスタ 両極性動作を実現"

2016.8.30 日刊工業新聞 "両極性動作トラ  
ンジスタ モット絶縁体で相転移"

2016.9.2 科学新聞 "両極性動作有機モッ  
ト転移トランジスタ実現"

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川楯 義高 (KAWASUGI YOSHITAKA)

国立研究開発法人理化学研究所・加藤分子  
物性研究室・研究員

研究者番号: 40590964