

平成 21 年 5 月 25 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19760211

研究課題名（和文）有機 Mott 絶縁体結晶を用いた金属絶縁体転移型デバイスの研究

研究課題名（英文）Metal-Insulator transition devices made of organic Mott insulator

研究代表者

氏名（ローマ字）：酒井 正俊（Masatoshi Sakai）

所属機関・部局・職：千葉大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：60332219

研究成果の概要：電子相関が電子物性を支配する有機モット絶縁体を用いて電界効果トランジスタ構造を形成し、ゲート電界による物性制御とそのデバイス特性の研究を行った。ゲート電界により誘起される電子・正孔の電界効果移動度の温度依存性をそれぞれ明らかにした。従来より知られていたバルクの金属絶縁体転移は、電子移動度の温度依存性により説明されることが明らかとなった。また、280K および 250K 付近で、従来知られていなかった相転移が観測された。また、キャリアドーピングによるデバイス特性の変化を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,100,000	0	2,100,000
2008 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	360,000	3,660,000

研究分野：有機導体・半導体の物性

科研費の分科・細目：(分科)電気電子工学 (細目)電子・電気材料工学

キーワード：強相関電子系、分子性固体、モット絶縁体、先端機能デバイス、金属絶縁体転移

## 1. 研究開始当初の背景

バンド描像の範疇では金属と考えられるにもかかわらず、電子間のクーロン相互作用によって電子が局在化し絶縁体となるモット絶縁体と呼ばれる一群の物質がある。このモット絶縁体はバンド絶縁体とは異なり、温度変化、圧力や磁場の印加によって金属絶縁体転移を起こすことが知られている。例えば、モット絶縁体として知られるバナジウム酸化物  $\text{VO}_2$  では、室温に近い 340 K において絶縁体から金属への相転移が起こり、電気抵抗が 3 桁も低下する。一方、有機物質(分子性

結晶)においても、BEDT-TTF 系電荷移動錯体を中心に数多くのモット絶縁体が存在する。研究開始当初、我々の研究グループでは、有機モット絶縁体のひとつである (BEDT-TTF) (TCNQ) の結晶を  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上に成長させる条件を見出し、電界効果特性の測定を開始していた。電界効果特性によって期待される効果のうち最も大きなものは、電界誘起モット転移であり、当時、有機材料、無機材料を問わず複数の研究機関が研究を行っていた。そのような状況のなか、電界効果によって引き起こされるモット転移が期

待される条件を提示した論文(Appl. Phys. Lett. 70, 598 (1997).)によると、種々のモット絶縁体のうちで、有機電荷移動錯体が最も有力な候補とされていた。

## 2. 研究の目的

有機モット絶縁体 (BEDT-TTF) (TCNQ) 結晶を活性層とする電界効果トランジスタを作製し、ゲート電界/光/化学ドーブに伴うキャリア濃度変調による物性の制御を目指した研究を行う。ゲート電界、化学ドーピング、光の組み合わせによる相乗効果についても検討する。

## 3. 研究の方法

予め電極を配置した  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上に (BEDT-TTF) (TCNQ) 結晶を成長させ、その電界効果特性を測定する。電界効果特性とその温度依存性を測定し、モット絶縁体/ゲート絶縁膜界面におけるキャリアの伝導特性を明らかにする。物性の起源を明らかにするため、X 線による結晶構造解析他の測定を適宜行う。化学ドーピング効果に関しては、TCNQ と F-TCNQ の比率を変化させて分子置換を行い、(BEDT-TTF) (TCNQ)<sub>1-x</sub>(F-TCNQ)<sub>x</sub> 結晶 ( $x=0 \sim 0.1$ ) 電界効果トランジスタを作製し、その特性の置換率  $x$  依存性を調べる。光励起効果に関しては、赤外から可視光領域の光を照射して、光伝導測定を行う。光励起の効果は一般に小さいため実験としてはフェムト秒パルス光を用いることが望ましいが、光励起キャリアの生成効率が高い吸収帯を見出す必要から、まずは分光した連続光を用いた。

## 4. 研究成果

図 1 は本研究で作製された結晶の光学顕微鏡写真の一例である。中央に縦方向に見える 2 本の帯が  $\text{SiO}_2$  表面に形成されたソース・ドレイン電極である。 $\text{SiO}_2$  表面に見られる多数の黒い線状の結晶が (BEDT-TTF) (TCNQ) 結晶である。典型的なサイズとしては幅 400nm、長さ 300 $\mu\text{m}$  以上、高さ 100nm 程度である。これらの結晶は、ある程度の配向制御はできるものの、基本的には自然に任せて成長するた

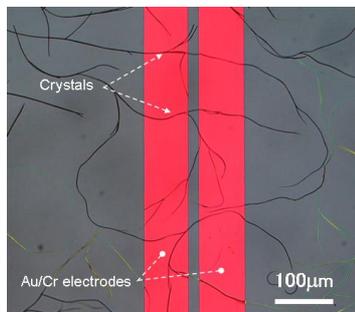


図 1. (BEDT-TTF)(TCNQ)結晶電界効果トランジスタの光学顕微鏡写真。

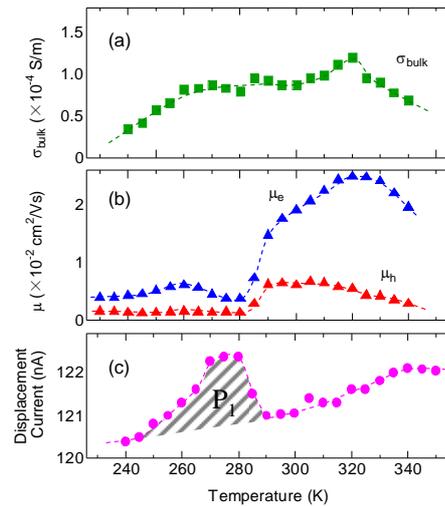


図 2. (BEDT-TTF)(TCNQ)結晶の(a)バルク導電率と(b)電界効果電子/正孔移動度の温度依存性、および(c) $V_{GS}=20V$ における変位電流の温度依存性。

め、試料毎にチャンネル長やチャンネル幅にばらつきが不可避免的に生じる。その結果として、試料によって特性にばらつきが見られることが多かった。そこでまず、基本となる無ドーブ結晶の特性を改善するための結晶成長条件の検討を行い、従来よりも大きな結晶を少量成長させることができる条件を見出した。その結果、平均電界効果移動度の再現性が向上し、移動度の絶対値も 1 桁近く向上した。

得られた試料に関して、導電率の温度依存性と電界効果移動度の温度依存性、変位電流の温度依存性を測定した。それぞれを図 2 (a)~(c)に示す。図 2(a)のバルクの導電率  $\sigma_{\text{bulk}}$  は温度上昇に伴って 320K まで増加し、320K を極大として減少に転じた。この温度依存性の変化が従来知られていた金属絶縁体転移であり、多くの論文で 330K と報告されている。我々の測定では 320K にて観測されたが、同じ相転移と考えられる。図 2(b)に示される電子の電界効果移動度(青△印)は 260K で極大、285K で急激な増加を示し、320K にて最大値をとることが分かった。正孔の電界効果移動度(赤△印)に関しては、同じく 260K で極大、285K で急激な増加を示すが、310K 以上で徐々に減少するなど、電子移動度とは異なる温度依存性が見られた。

電子移動度が最大値をとる温度 320K は、導電率が最大値をとる温度 320K と一致することから、従来知られていた (BEDT-TTF) (TCNQ) バルクの金属絶縁体転移は、電子移動度の温度依存性によって説明できることが明らかになった。また、移動度の温度依存性は繰り返し温度サイクルに対して非常に安定な上、再現性の高いヒステリシスを示すことがわかった。このことから、260

K ないしは 285 K での移動度の温度変化は、1 次相転移を伴った変化であることが示唆される。

一方、図 2(c) に示される変位電流は、275 K において極大を示すという特異な温度依存性が見られた。この温度依存性は、温度上昇に対して単調増加する成分と、図中で  $P_1$  と示した成分の和と考えられる。また、この  $P_1$  が現れるのと同じ温度領域において、電界効果トランジスタの伝達特性にヒステリシスが見られた。従って、伝達特性に見られるヒステリシスと  $P_1$  は同一起源と考えられ、この起源を明らかにするために、変位電流ループの解析を行ったところ、強誘電体的な  $\Delta Q - V$  ( $P-E$ ) 曲線(図 3) が得られた。図 3 において  $\pm 20V$  の掃引ではマイナーループ的であるが、 $\pm 80V$  の掃引では分極が飽和しているような挙動が見られる。この物質のバルクの特性として強誘電的な誘電特性が報告されたことはないため、強誘電性の発現と結論付けるのは早計と思われ、論文発表には慎重な証拠固めが必要と考えられる。ただ、 $P_1$  は 290 K までに急激に消滅し、それと同時に移動度が急増するというように、電子/正孔移動度と  $P_1$  の温度依存性には明確な相関が見られる。このことを考慮して、 $P_1$  の起源について、ゲート電界によって誘起された電荷移動量変化  $\Delta p$  が格子歪を伴って発現する強誘電相と解釈し、研究を続けている。

化学ドーブ効果に関しては、置換量  $x$  を 0 ~ 0.1 まで変化させた (BEDT-TTF) (TCNQ) $_{1-x}$  (F-TCNQ) $_x$  結晶電界効果トランジスタを作製して、導電率とキャリア移動度の温度依存性を系統的に測定した。なお、 $x > 0.1$  のドーブ領域ではバルクの伝導が増大して支配的になることにより電界効果トランジスタとしての機能が期待できないため探索圏外とした。 $x$  に関して電子移動度の温度依存性を測定した結果を図 4 に示す。 $x$  の増加に伴っ

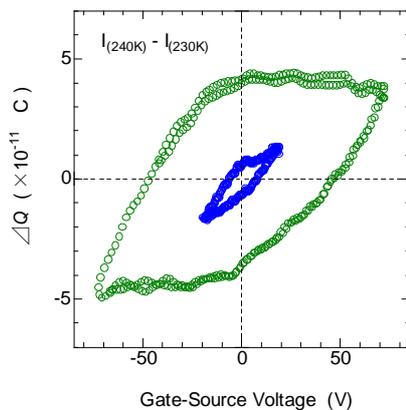


図 3. 変位電流の温度依存性に見られる成分  $P_1$  を抽出して積分することにより  $\Delta Q - V$  特性としたもの。平行平板コンデンサの  $P - E$  特性に相当する。

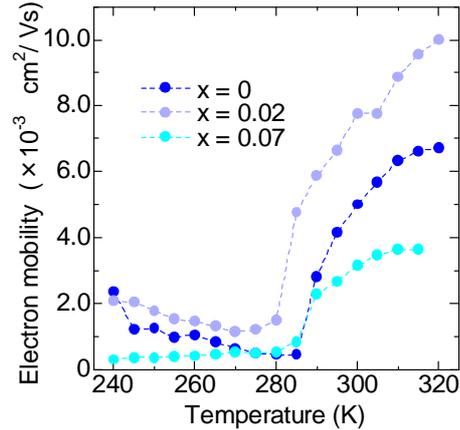


図 4. (BEDT-TTF)(TCNQ) $_{1-x}$ (F-TCNQ) $_x$  結晶の電子移動度の温度依存性。

て電子移動度の絶対値が大きく変化した。電子移動度は  $x=0.02$  において最大値を示した。また、図 4 には示していないが、正孔移動度の  $x$  依存性も  $x=0.02$  にて最大値を示したうえ、電子移動度/正孔移動度比が 0.02 で最小であった。この  $x=0.02$  における特異性の原因はまだよくわかっておらず、引き続き精査が必要と考えている。また、285 K における相転移の際の電子移動度増加率は  $x$  の増加に伴って低下した。この点は、他の物質における分子置換効果と同様の変化で、第一義的には分子置換により物質の均一性が失われることに対応していると考えられる。また、この試料の素性を考慮すると、多数の異なる転移温度を示す結晶の平均的な相転移挙動が観測されているとも考えられる。物性の本質を明らかにするために 1 本 1 本個別の結晶について電界効果測定を行う必要性を強く感じた。このような傾向は正孔移動度の温度依存性でも同様に見られた。

光励起効果に関しては、光学系の設計および構築を行って光伝導測定を行ったが、手際の光源の光強度が十分でなかったためスペクトルは得られなかった。それを受けて、別の研究費で高輝度な光源と 2 次光カットフィルタを購入したので再測定を行う予定である。もしもそれでも光強度が不足するようであれば、分子科学研究所の UVSOR などの高輝度光施設の利用を検討していく。

## 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 8 件)

1. (BEDT-TTF) (TCNQ) 結晶 FET の電界効果移動度にみられる多段階相転移: 酒井正俊、伊藤裕哉、高原知樹、中村雅一、工藤一浩、信

学技報 IEICE Technical Report vol.108, No.468, p 23-26 (2008). 査読無

2. 自己整合成長有機ナノトランジスタの実現と有機結晶成長への興味：酒井正俊，応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会誌 vol.19, No.4, 215(15)-220(20) (2008). 査読無

(応用物理学会第6回有機分子・バイオエレクトロニクス分科会奨励賞受賞記念寄稿)

3. Spontaneous Activation Process for Self-aligned Organic Nanochannel Transistors; M. Sakai, H. Miyata, K. Itami, M. Nakamura, and K. Kudo, Applied Physics Express 1, 081802 (2008). 査読有

4. 有機結晶の電界配向と自己整合成長、それを利用したナノデバイス作製：酒井正俊，応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会誌 vol.19, No.2, 69(7)-72(10) (2008). 査読無

5. (BEDT-TTF) (TCNQ) 結晶 FET におけるゲート電界誘起金属-絶縁体転移：酒井正俊、伊藤裕哉、高原知樹、中村雅一、工藤一浩，学技報 IEICE Technical Report vol.108, No.59, p 41-44 (2008). 査読無

6. 自己配線構造を有する有機ナノ FET のチャネル領域における電位分布測定：齊藤聡伸、酒井正俊、飯塚正明、中村雅一、工藤一浩，学技報 IEICE Technical Report vol.107, No.412, p19-24. 査読無

7. 電荷移動錯体を用いた有機半導体デバイス研究の展開：酒井正俊，応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会誌 vol.18, No.4, 267(7)-274(14) (2007). 査読無

8. Ambipolar field-effect transistor characteristics of (BEDT-TTF) (TCNQ) crystals and metal-like conduction induced by a gate electric field : M. Sakai, H. Sakuma, Y. Ito, A. Saito, M. Nakamura, K. Kudo, Physical Review B 76, 045111 (2007). 査読有

(本論文は The American Institute of Physics の "the July 30, 2007 issue of Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology" に選定された)

[学会発表] (計 16 件)

1. 2009 Materials Research Society Spring Meeting, Poster Session AA9.25

Masatoshi Sakai, Yoshihiro Tada, Yuya Ito, Tomoki Takahara, Masakazu Nakamura, Kazuhiro Kudo

"Growth and Electronic Properties of Organic Nanowires using Charge Transfer Complexes"  
(April 16 2009, San Francisco, CA, USA)

2. 第 56 回応用物理学会学関係連合講演会 (筑波大学; 茨城県) : 講演番号 1p-W-8  
酒井正俊，多田喜弘，浦部裕亮，中村雅一，工藤一浩  
"TTF-TCNQ ワイヤの電界配向成長その場観察 II" (2009. 4. 1)

3. 電子情報通信学会/有機エレクトロニクス・電子ディスプレイ研究会(東京港区機械振興会館) : 講演番号 OME2008-98, EID2008-87  
酒井正俊，伊藤裕也，高原知樹，中村雅一，工藤一浩  
"(BEDT-TTF) (TCNQ) 結晶 FET の電界効果移動度にみられる多段階相転移" (2009. 3. 6)

4. 第 69 回応用物理学会学術講演会 (中部大学; 愛知県) : 講演番号 4a-X-2  
酒井正俊，中村雅一，工藤一浩  
有機分子・バイオエレクトロニクス分科会奨励賞受賞記念講演  
"有機結晶の電界配向成長を利用した有機ナノトランジスタの自己整合形成" (2008. 9. 4)

5. 第 69 回応用物理学会学術講演会 (中部大学; 愛知県) : 講演番号 3a-X-8  
高原知樹、伊藤裕也、酒井正俊，中村雅一，工藤一浩  
"(BEDT-TTF) (TCNQ) 結晶における化学ドーピング効果" (2008. 9. 3)

6. 第 69 回応用物理学会学術講演会 (中部大学; 愛知県) : 講演番号 2a-ZT-2  
多田喜宏，酒井正俊，飯塚正明，中村雅一，工藤一浩  
"TTF-TCNQ ワイヤの電界配向成長その場観察" (2008. 9. 2)

7. 応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 研究会  
「有機分子・バイオエレクトロニクスの研究最前線」(長野県上田市別所温泉センター)  
酒井正俊  
"有機結晶の電界配向と自己整合成長、それを利用したナノデバイス作製" (2008. 6. 6)

8. 電子情報通信学会/有機エレクトロニクス研究会(電気倶楽部, 有楽町) : 講演番号 OME2008-28

酒井正俊、伊藤裕哉、高原知樹、中村雅一、  
工藤一浩

”(BEDT-TTF) (TCNQ) 結晶 FET におけるゲート  
電界誘起金属-絶縁体転移” (2008. 5. 29)

9. 第 55 回応用物理学会関係連合講演会 (日  
本大学理工学部 ; 千葉船橋市) : 講演番号  
29p-ZE-9

酒井正俊、伊藤裕哉、高原知樹、中村雅一、  
工藤一浩

”金属-絶縁体転移点近傍における  
(BEDT-TTF) (TCNQ) 結晶の電子移動度変化”  
(2008. 3. 29)

10. 第 55 回応用物理学会関係連合講演会 (日  
本大学理工学部 ; 千葉船橋市) : 講演番号  
27a-W-28

酒井正俊、斉藤聡伸、飯塚正明、中村雅一、  
工藤一浩

”自己配線構造を有する有機ナノ FET の作製  
と導電率分布測定 II” (2008. 3. 27)

11. 日本物理学会第 63 回年次大会 (近畿大学  
東大阪本部キャンパス) : 講演番号 25pTG-17

酒井正俊、伊藤裕哉、高原知樹、中村雅一、  
工藤一浩

”(BEDT-TTF) (TCNQ) 結晶 FET における電子移  
動度の温度依存性と化学ドーピング効果”  
(2008. 3. 25)

12. 電子情報通信学会/有機エレクトロニク  
ス研究会 (東京港区機械振興会館) : 講演番号  
OME2007-71

斉藤聡伸、酒井正俊、飯塚正明、中村雅一、  
工藤一浩

”自己配線構造を有する有機ナノ FET のチャ  
ネル領域における電位分布測定”  
(2008. 1. 11)

13. 第 68 回応用物理学会学術講演会 (北海  
道工業大学 ; 札幌) : 講演番号 5p-D-19

斉藤聡伸、宮田晴哉、酒井正俊、飯塚正明、  
中村雅一、工藤一浩

”自己配線構造を有する有機ナノ FET の作製  
と導電率分布測定” (2007. 9. 5)

14. 第 68 回応用物理学会学術講演会 (北海  
道工業大学 ; 札幌) : 講演番号 8p-D-6

伊藤裕哉、酒井正俊、佐久間広貴、中村雅一、  
工藤一浩

”(BEDT-TTF) (TCNQ) 結晶を用いた ambipolar  
FET における電子/正孔電流の温度依存性”  
(2007. 9. 8)

15. International Workshop on  
Super-Functionality Organic Devices  
(Chiba University)

Masatoshi Sakai

”Observation of Metal-like Phase Induced  
by a Gate Electric Field in Organic Mott  
Insulator ET-TCNQ” (June 19 2007)

16. 分子性導体の機能・構造相関の研究と放  
射光利用研究会ポスターセッション PS-17  
(兵庫県, SPring-8)

酒井正俊、佐久間広貴、伊藤裕哉、斉藤聡伸、  
中村雅一、工藤一浩

”SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に成長した  
(BEDT-TTF) (TCNQ) 配向結晶の両極性電界効  
果特性と電子・正孔伝導の温度依存性”  
(2007. 6. 2)

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

酒井 正俊 (Sakai Masatoshi)  
千葉大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号 : 60332219

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号 :

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号 :