

## 分子性導体のデバイス化と有機モットFETの開発

(理研・JST-さきがけ) 山本 浩史

## 【はじめに】

分子性導体は、金属性や超伝導を初めとする様々な伝導性を示すことから、バルクとしての物性は非常に良く調べられており、固体物性についての活発な研究が行われている。しかしながら、分子性導体を微細加工し、その界面を使ってデバイス化するという試みはほとんどなされてこなかった。これは、分子性導体の結晶がもろく、化学的にもそれほど安定ではないため、通常無機デバイスで行われているような作製法がなじまないためである。とはいえ、そのポテンシャルを引き出すために界面を制御しデバイス動作を行うことは、基礎的なサイエンスとしても応用への展開としても興味深い。そこで、分子性導体に適したデバイス作製法として、我々は基板上結晶成長や液中貼り付け法を開発してきた。その結果、結晶の微細加工やデバイス特性の発現に成功したので報告する。とりわけ電界効果トランジスタ(FET)では非常に高いデバイス移動度の実現と、その動作原理がモット転移に起因するという実験的な証明が出来たことは特筆すべき成果である。本講演では、モットFETを中心に、そこに到る過程において見出した様々な現象についても述べる。

## 【分子性導体の微細化】

分子性導体の微細化を行うために、まずシリコン基板上の回路に直接結晶を成長させる手法を考案した。これは、回路を金や白金のような不活性な金属で作製しておき、これを電極として有機溶媒中で電気分解を行い、電極間に分子性導体を結晶成長させ橋かけする方法である(図1)。この手法により、長さ100nmの結晶の電気伝導度を測定することに成功した。その結果、我々が以前開発した「超分子ナノワイヤ」の伝導性に、格子欠陥が大きな影響を及ぼしていることが明らかとなった。また、様々な分子性導体において、基板上において物性測定した場合に元のバルク結晶とは異なる物性を持つことが示された。これは当初サイズ効果によるものと考えたが、その後の測定で基板からの圧力効果が主な原因であることを突きとめた。

## 【整流素子・不揮発性メモリー】

上記で開発した手法により、2つの電極を橋かけするような(DMe-DCNQI)<sub>2</sub>Agの結晶を作製し、その結晶の半分に光照射をすることによりPN接合を作製した。電気測定により、この結晶は整流動作(ダイオード動作)することが明らかとなった。またこの結晶を空気酸化してやると、いったん抵抗が高くなり、その後双安定抵抗現象を示すことを見いだした(図2)。この挙動は、不揮発性メモリーとしても利用できる。

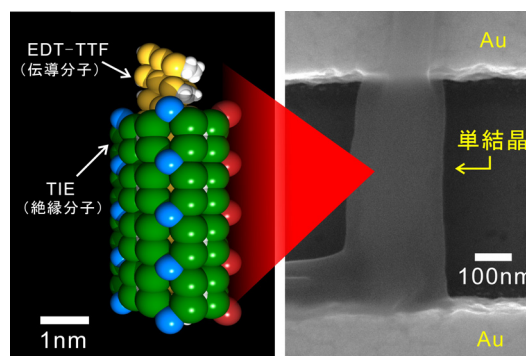


図1: 超分子ナノワイヤ(EDT-TTF)<sub>2</sub>BrI<sub>2</sub>(TIE)<sub>5</sub>のCPKモデルによる結晶構造(左)と、基板上の金電極間に成長させた単結晶の電子顕微鏡写真(右)。結晶成長時は上下電極とも正極だが、その後電極をレーザー切断し、電極間に電流を通じて伝導度測定する。

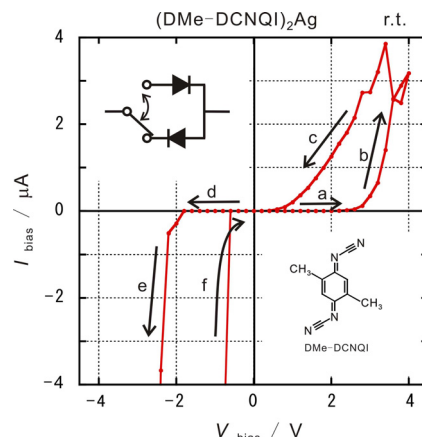


図2: 基板上銀電極に配置した(DMe-DCNQI)<sub>2</sub>Agの1V特性。印可電圧を±4Vの範囲で掃引すると、その履歴によって抵抗値が2~4桁変化するメモリー効果を発現する。

### 【電界効果トランジスタ (モットFET)】

電界効果を測定するには、デバイスの品質をさらに高いレベルに上げる必要がある。そのため非常に薄い単結晶を電解成長し、これを直接基板に張り付ける方法を考案した。チャンネル材料に用いた $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Brは、バルク結晶だと11 Kで超伝導になる物質であるが、熱収縮率の小さいSiO<sub>2</sub>/Si基板に貼り付けることによって、低温でのこの物質中の伝導電子間に働くクーロン力はバルクの場合に比べて強くなり、それがために絶縁化する。このような強い電子相関による絶縁体はモット絶縁体と呼ばれ、高温超伝導体の母物質としても知られる重要な物質群である。

この強相関デバイスに正のゲート電圧を印加したところ伝導度が急激に上昇し、n型FETとして動作した。4端子測定を行うと、そのデバイス移動度は、 $94 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ にも達した。さらにこのFETの動作機構を調べるためにホール効果を測定すると、ゲート電圧下でのキャリア数は電場によって誘起されるものよりはるかに多く、ちょうど2分子に1個のキャリアがあることが明らかとなった(図4)。これはモット絶縁体のバンドフィリング変化により、金属に近い別の状態が出現していることを示している。また、熱起電力の測定結果も、ゲート電圧によりモット絶縁体界面が、金属的な状態に移ったことを示した。ただしこの「金属的な」状態は、格子欠陥などのために完全な金属とはなっていない。この研究で得られた知見は以下の通りである。

- ①有機モット絶縁体の薄膜デバイス化に成功し、高い移動度と、ON/OFF比を実現。
- ②ホール効果測定したところ、キャリア数の異常を発見し、界面でのモット転移を観測。本デバイスは有機FET初の「相転移トランジスタ」であるとの結論を得た
- ③モット転移後の界面はアンダーソン絶縁体であり、キャリア移動度の活性化エネルギーはバンドフィリングが0.5からずれるほど小さくなることを見いだした。

本研究で示したような、モット転移におけるキャリア数の大きな変化を直接観察した例は他になく、酸化物超伝導体を含めて強相関電子系の理解を深めるために有意義な成果が得られた。また、相転移トランジスタという概念は、近年盛んな有機FET開発にも一石を投じる概念ではないかと期待している。

### 【謝辞】

本研究は加藤礼三・川相義高・田嶋尚也・池田睦・福永武男・伊藤裕美・鈴木俊彰・塚越一仁・重藤訓志・八木巖各氏との共同研究であり、この場を借りてお礼申し上げます。

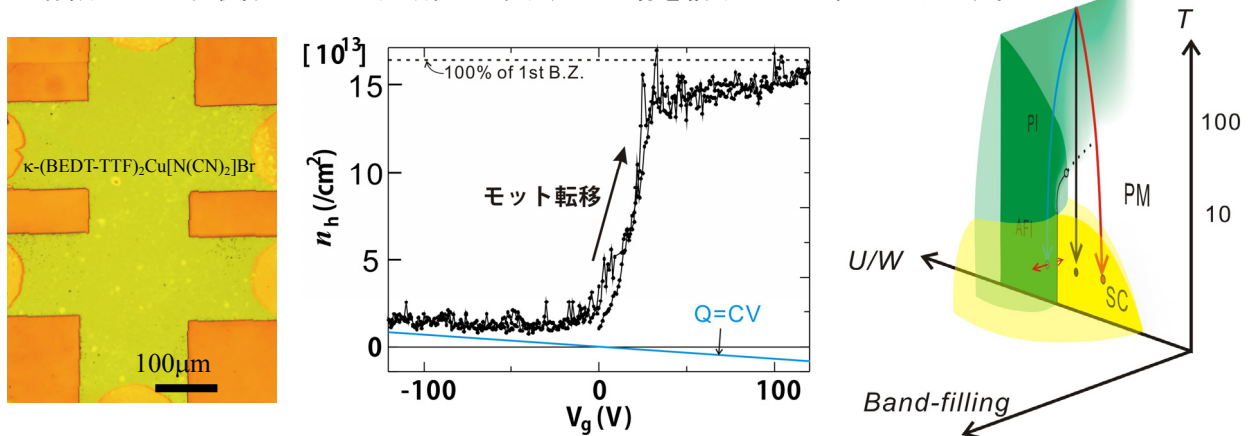


図3 (左) :  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br を用いたデバイスの光学顕微鏡写真。

図4 (中) : ホール効果から見積もったキャリア数のゲート電圧依存性。青線はキャパシタンスモデル  $Q = CV$  から求めた電荷量で、それとは符号も密度も全く違うキャリアがモット転移によって誘起されている。

図5 (右) : 電子相関( $U/W$ )、バンドフィリング、および温度( $T$ )をパラメーターとしたモット絶縁体近傍の相図。電子相関やバンドフィリングを変化させてやると、緑で示した絶縁体領域から金属状態 (白) や超伝導状態 (黄色) に転移すると考えられている。