

# 有機モット絶縁体の微細結晶FETにおける 結晶構造と電子状態

千葉大学大学院工学研究院

酒井正俊

# はじめに

当研究室ではデバイスの作製プロセス、デバイスの特性の解析をメインの仕事としており、結晶構造解析は手広く行っているわけではありません。

そのため、薄膜・微結晶デバイスの構造解析が必要な場合には大変苦労しています。

そんななかで、微結晶FETの構造解析を行って、特異な電子特性の理解に結びついた事例を本日お話したいと思います。

そういう立場の話ですので、構造解析のウエイトは大きくはありません。アウトサイダーの話としてお付き合いください。

# アウトライン

当研究室での有機デバイス研究の紹介①～③

有機モット絶縁体結晶を用いた電界効果トランジスタ

ゲート電界誘起熱刺激電流(焦電流)の測定

誘電応答( $\epsilon$ ,  $\tan \delta$ )の周波数および温度依存性

格子パラメータの温度依存性 (KEK Photon Factory)

まとめ

# アウトライン

当研究室での有機デバイス研究の紹介①～③

有機モット絶縁体結晶を用いた電界効果トランジスタ

ゲート電界誘起熱刺激電流(焦電流)の測定

誘電応答( $\epsilon$ ,  $\tan \delta$ )の周波数および温度依存性

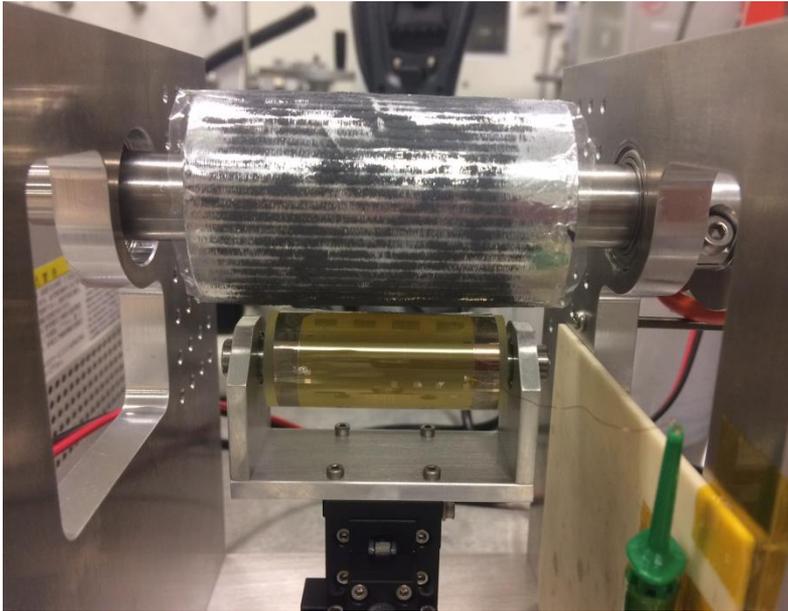
格子パラメータの温度依存性 (KEK Photon Factory)

まとめ

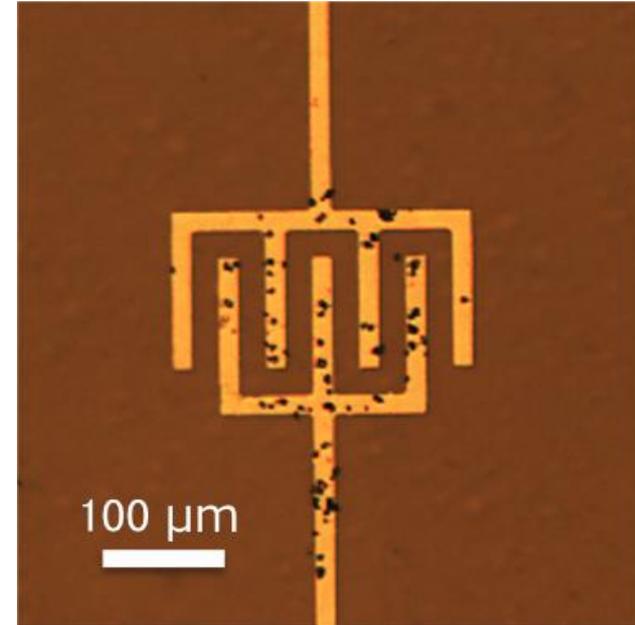
ポイントは、これらすべてを一貫して  
FET構造の微結晶サンプルを用いて行ったこと

# 当研究室のデバイス研究紹介①

## 無溶媒プリンテッドエレクトロニクス



自作のトナー型パターンニング機構

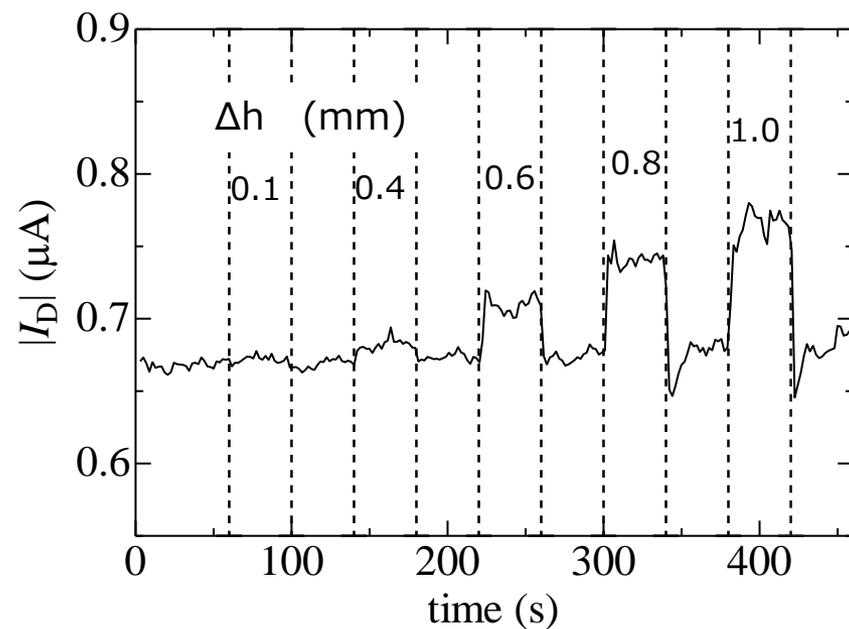
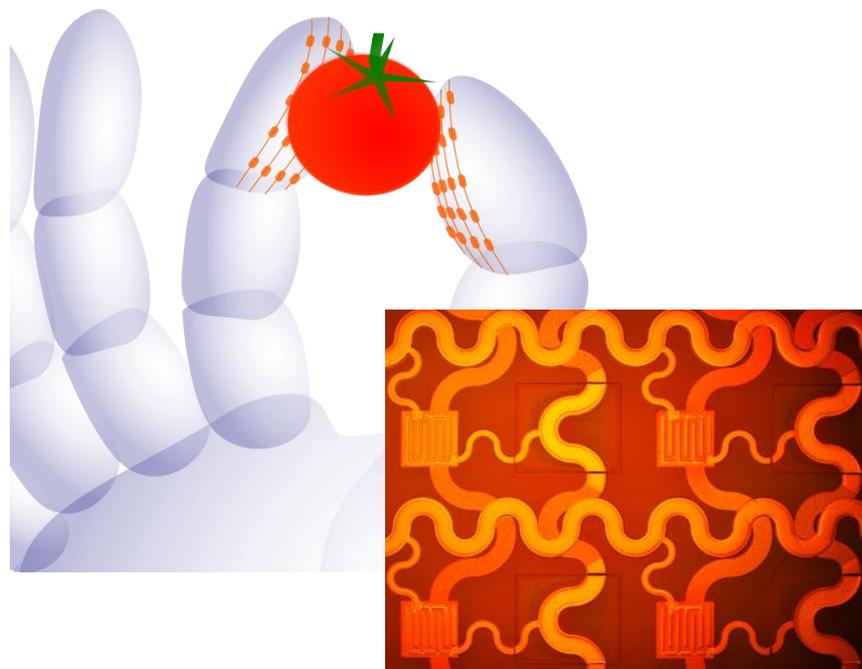


電極幅20マイクロメートルの  
楕形電極上でのトナーパターンニング

本研究では有機薄膜デバイスの「すべて」を無溶媒で印刷することを目指しています。

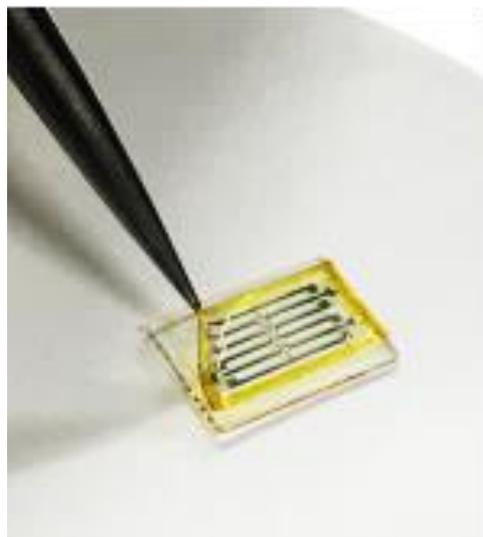
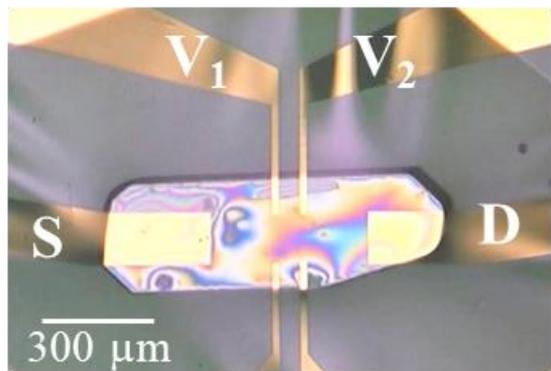
# デバイス研究紹介②

## 曲面OTFTアレイ



単にフレキシブルなだけではない価値を、「曲面ソフトデバイス」によって追求しています。

# デバイス研究紹介③ 相転移型トランジスタ

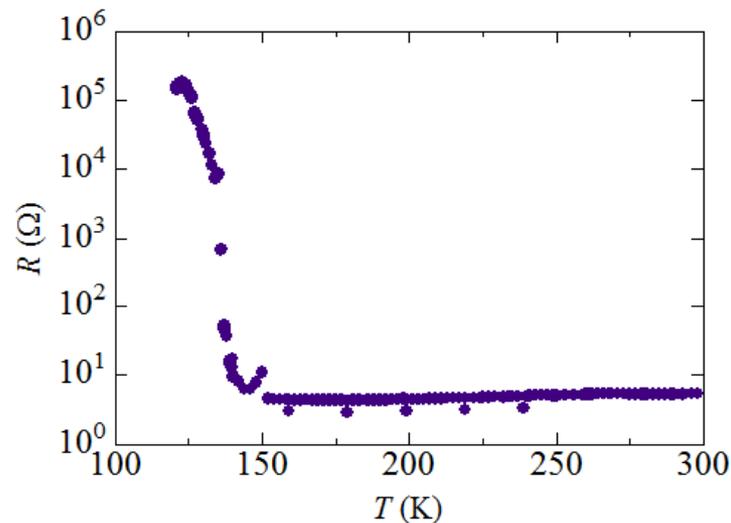


ラミネーションコンタクト電極

電極パターンを結晶に貼付ける



結晶を基板に貼付ける



4端子ラミネーションコンタクト  
電極を用いた電荷秩序相転移の観測

微細な有機結晶に4端子電極を形成  
することができる汎用性のある手法

モット絶縁体や電荷秩序結晶を用いて、  
「新しい原理」で動くトランジスタの実現を目指しています。

# 薄膜デバイス研究と結晶構造評価

TFTは薄くてきれいな薄膜でなければならない。

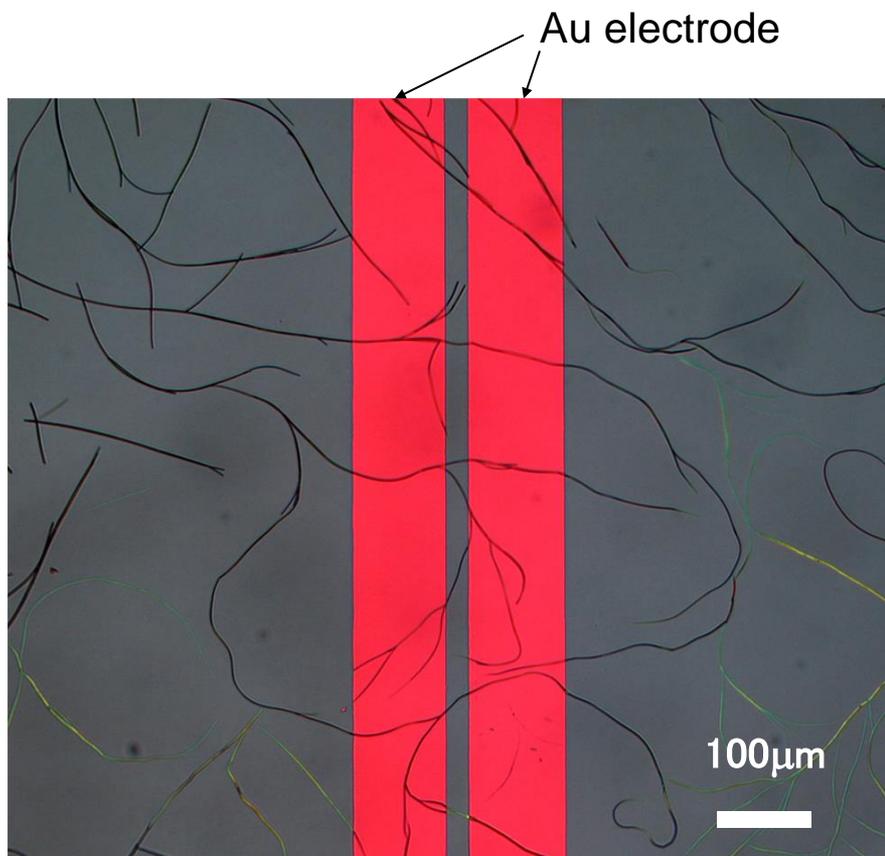
バルクを伝導する電流は要らない。厚膜であることにメリットが全くない。

性能(キャリア移動度など)が命

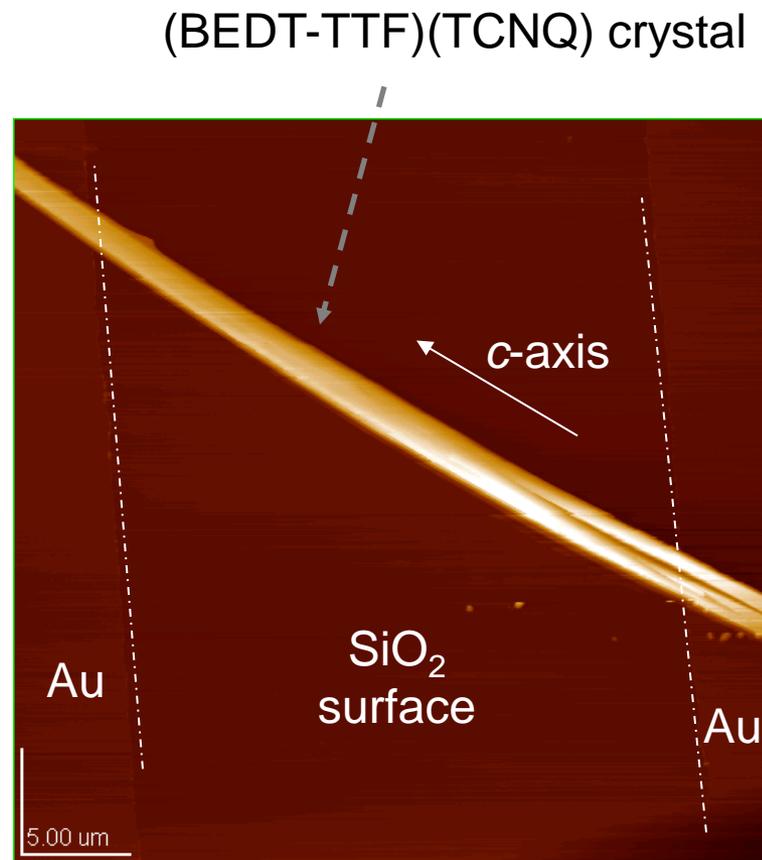
薄膜の体積が小さいため、  
出来上がった薄膜デバイスそのものを使って  
結晶構造を評価するハードルが高い。  
ところがどうしてもそうしなければならない場合がある。

放射光を使えば、その困難さをカバーすることができる。

# 有機モット絶縁体微小結晶トランジスタの例



Optical micrograph



AFM image

Typical dimensions : 0.8 $\times$ 300 $\times$ 0.4  $\mu$ m

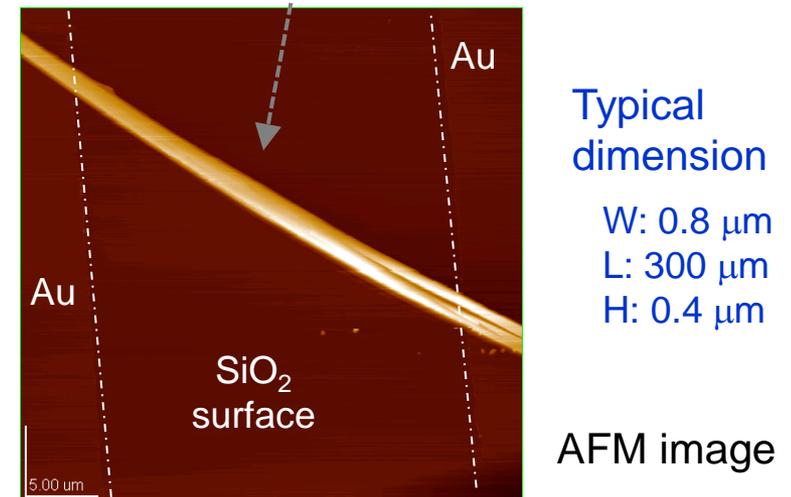
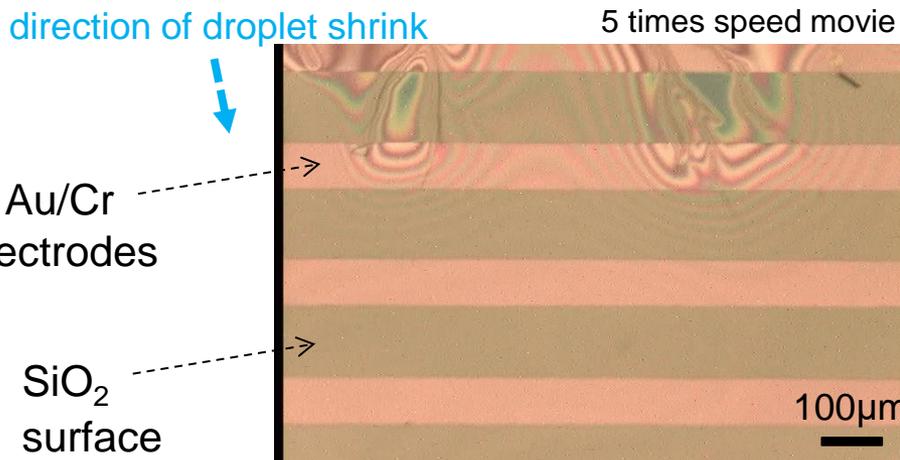
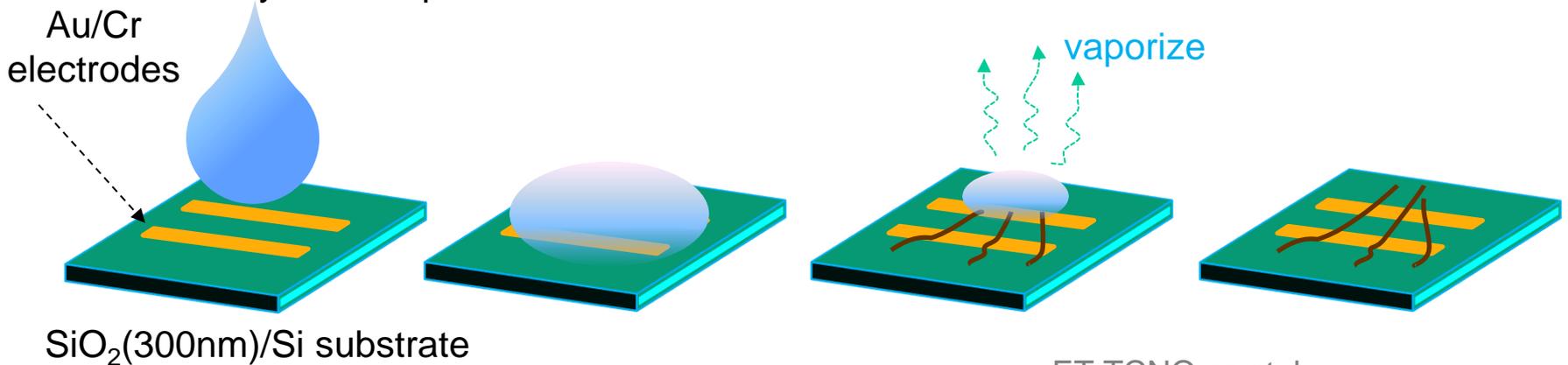
1本1本の体積が非常に小さく、しかも基板表面の結晶被覆率が極端に低い試料

結晶構造(三斜晶or単斜晶)を確かめたい。配向を確かめたい。  
後に紹介する特異な電子特性を結晶構造と対応付けたい。

# Si基板上有機モット絶縁体微結晶の成長

## Crystal growth by a cast method

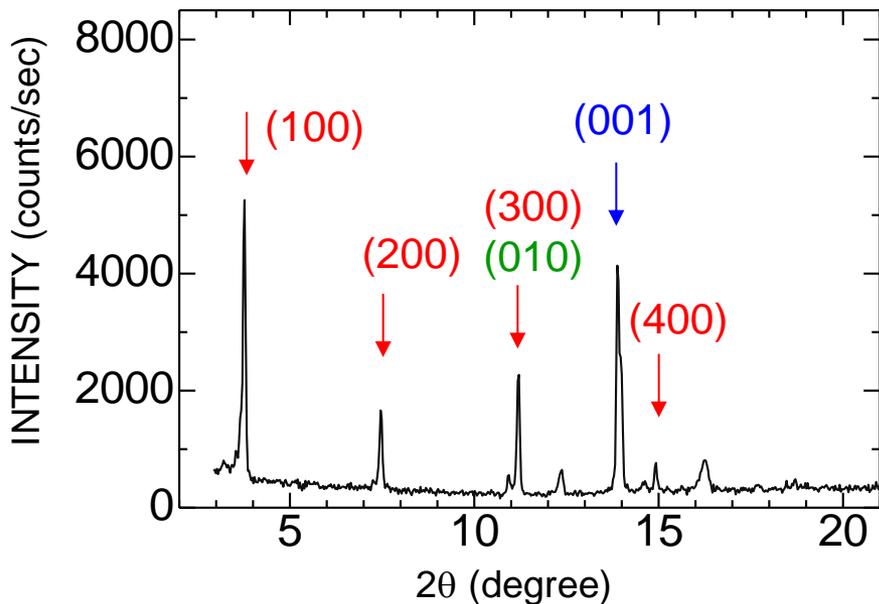
1. BEDT-TTF and TCNQ are dissolved in chloroform (in dry  $N_2$  atmosphere).
2. Mix these solutions.
3. Drop the solution onto  $SiO_2/Si$  substrate and vaporize the solvent very slowly.
4. Dry the sample in vacuum to remove the residual solvent.



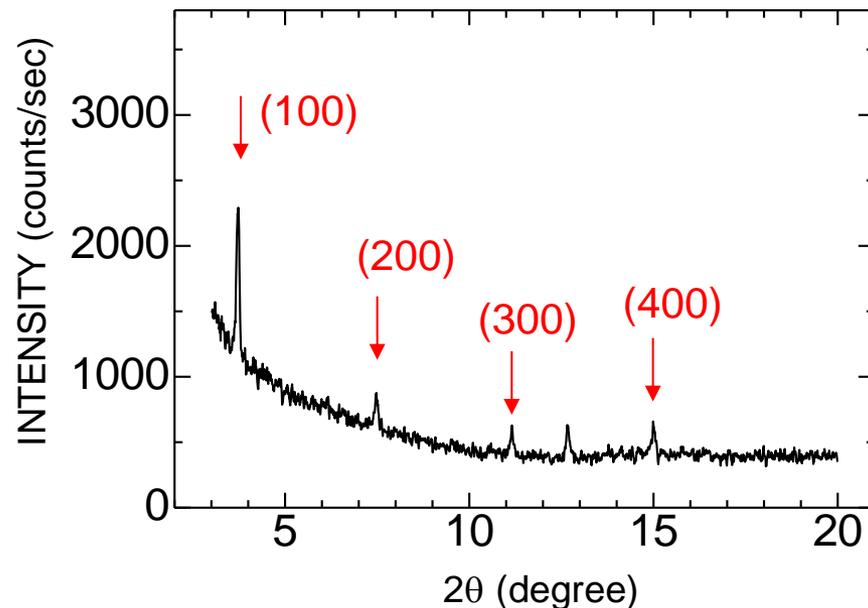
# ラボのXRD装置による結晶相および配向の判断

X-ray diffraction pattern

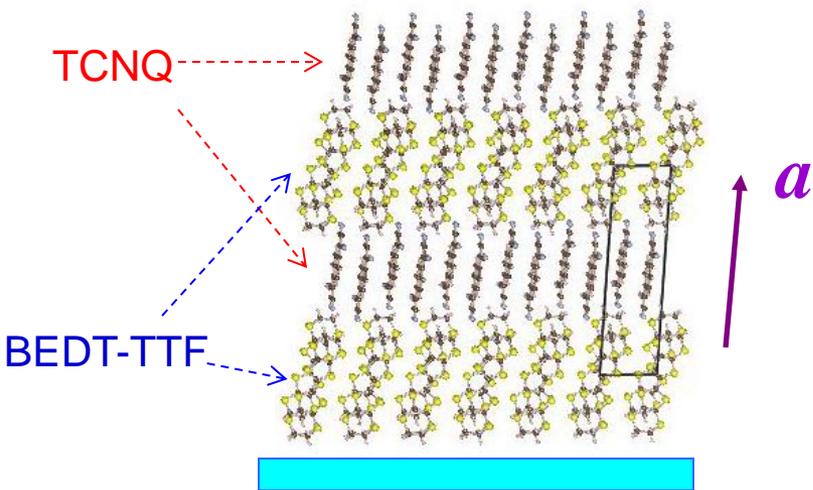
古い回転陰極型のXRDで測定(X線出力 大)



(BEDT-TTF)(TCNQ) 粉末



(BEDT-TTF)(TCNQ) 微結晶

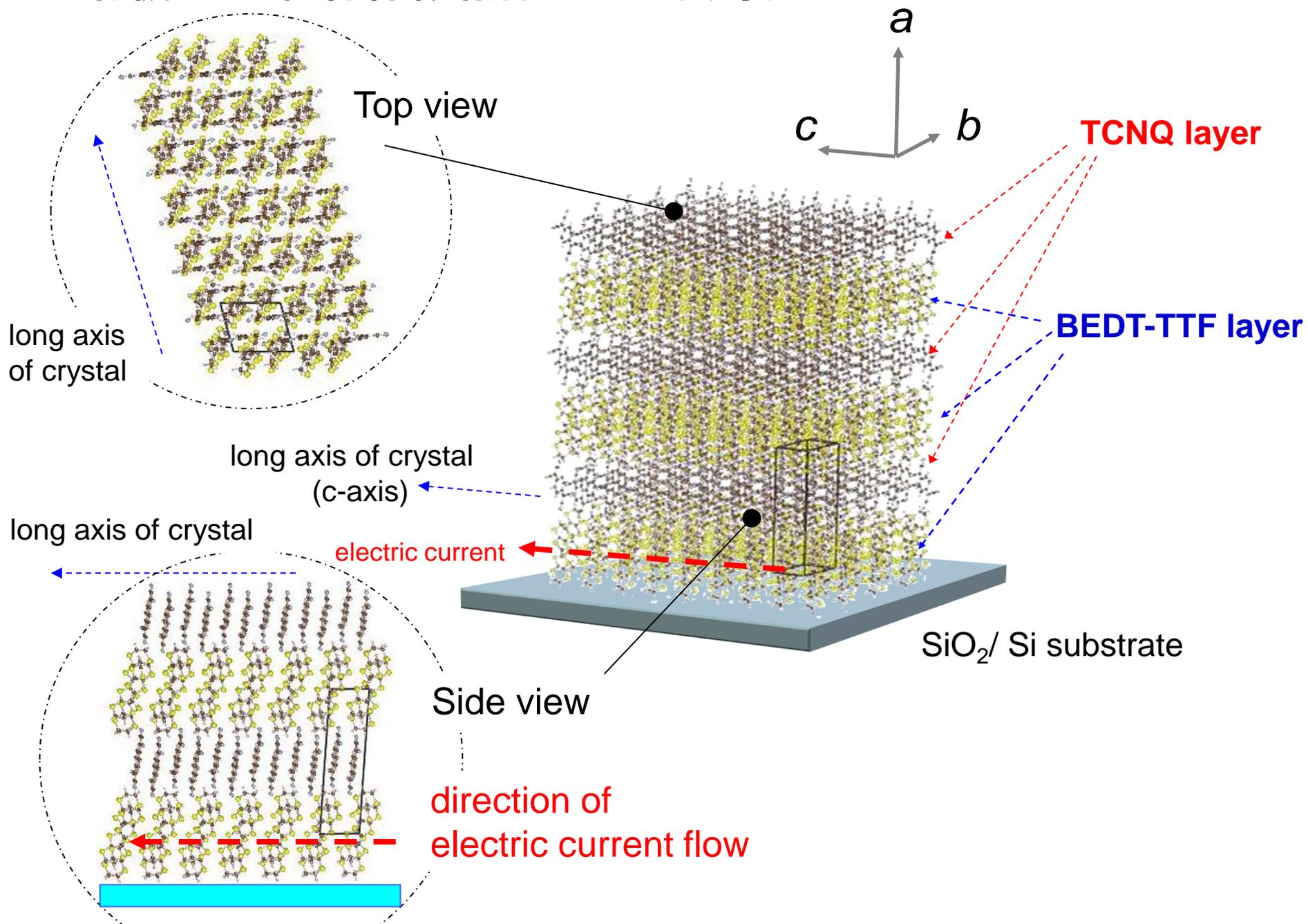


三斜晶 (←モット絶縁体)

T. Mori et al. Solid State Commun., 59, 355 (1986).

$b$ - $c$ 面(伝導面)が基板表面と平行

# 有機モット絶縁体微結晶FETの伝導面



# アウトライン

当研究室での有機デバイス研究の紹介①～③

有機モット絶縁体結晶を用いた電界効果トランジスタ

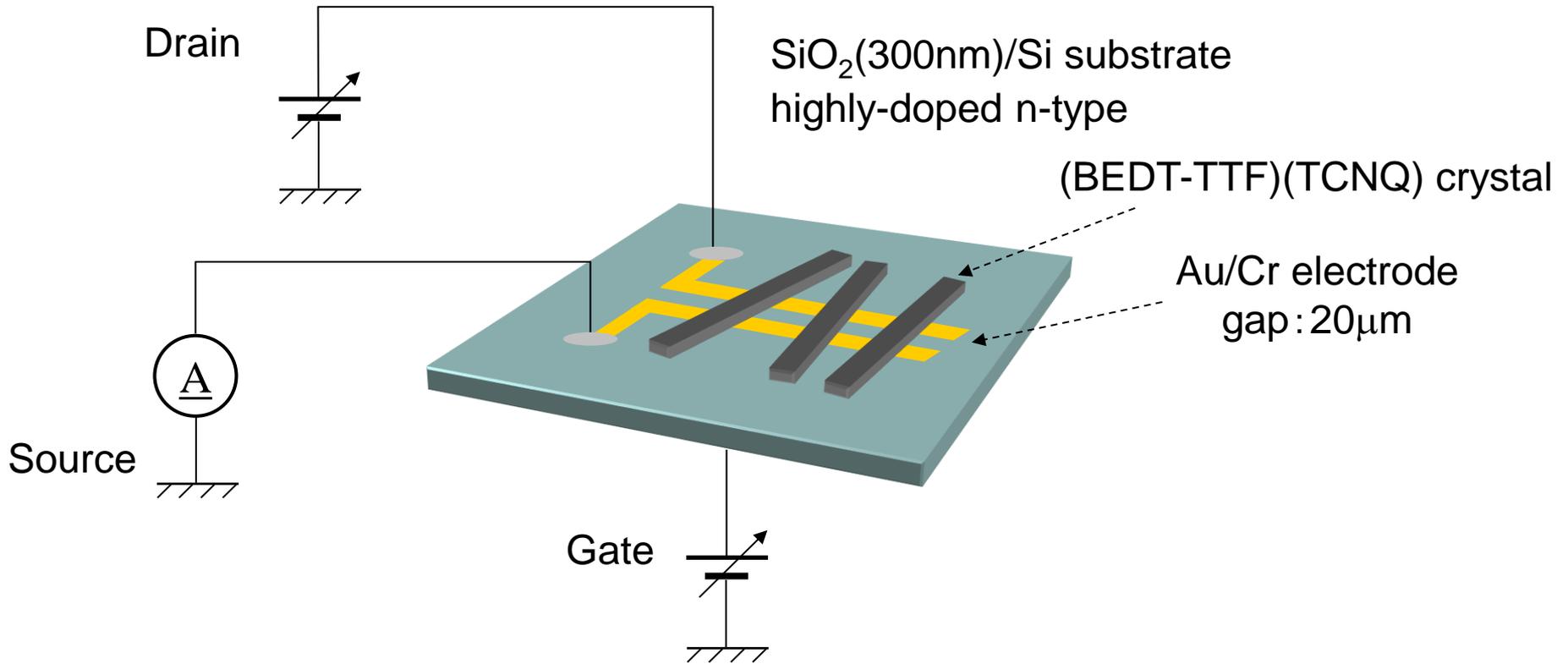
ゲート電界誘起熱刺激電流(焦電流)の測定

誘電応答( $\epsilon$ ,  $\tan \delta$ )の周波数および温度依存性

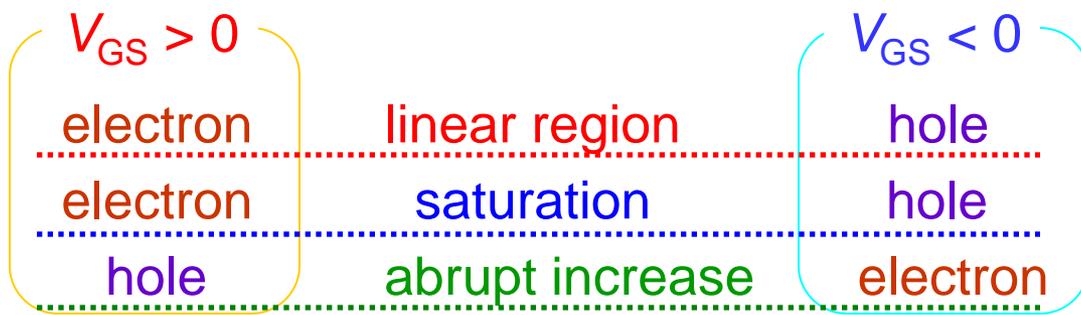
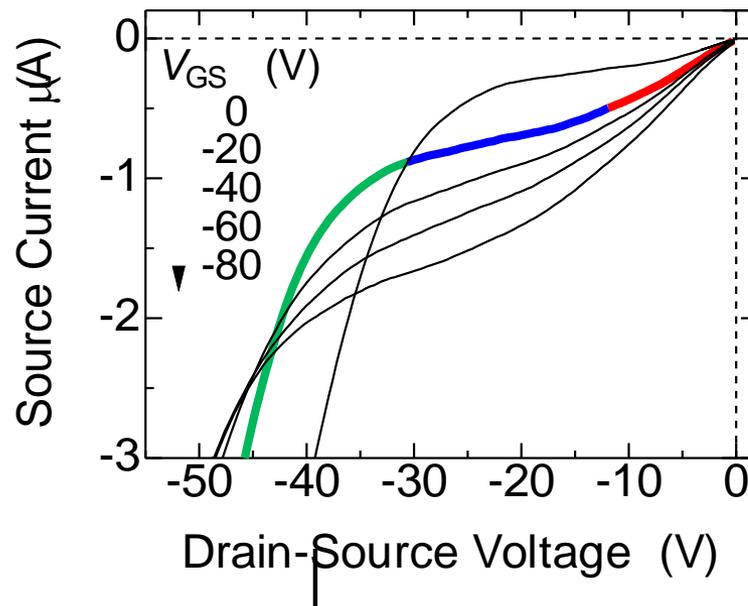
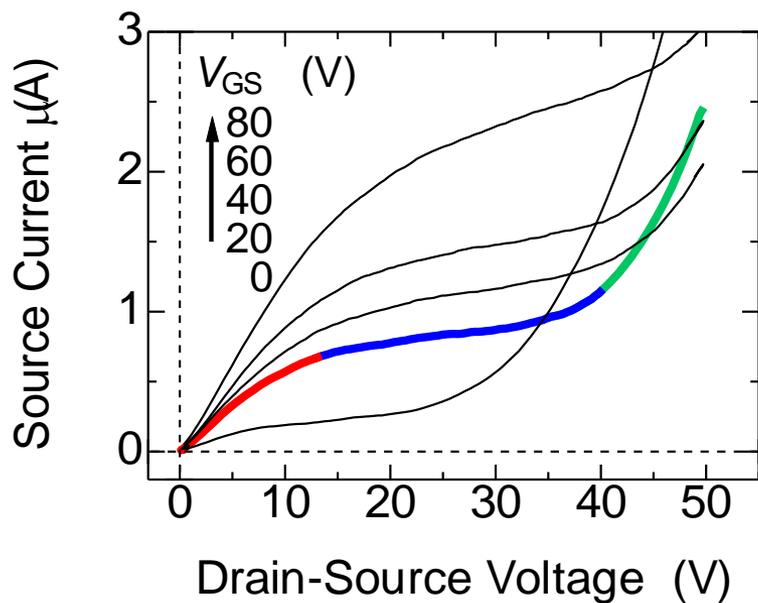
格子パラメータの温度依存性 (KEK Photon Factory)

まとめ

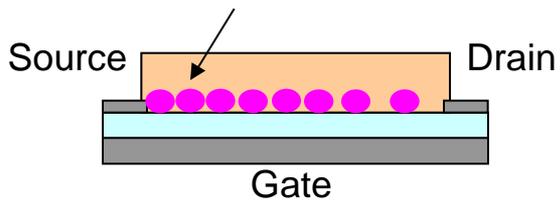
# FET特性の測定



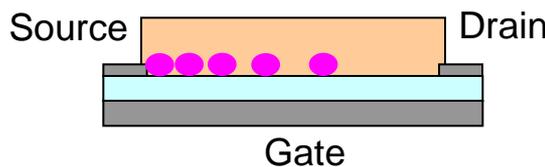
# (BEDT-TTF)(TCNQ)微結晶FETにおける両極性特性



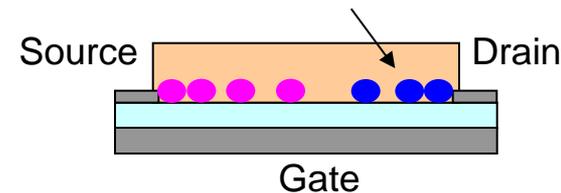
**electron injection**



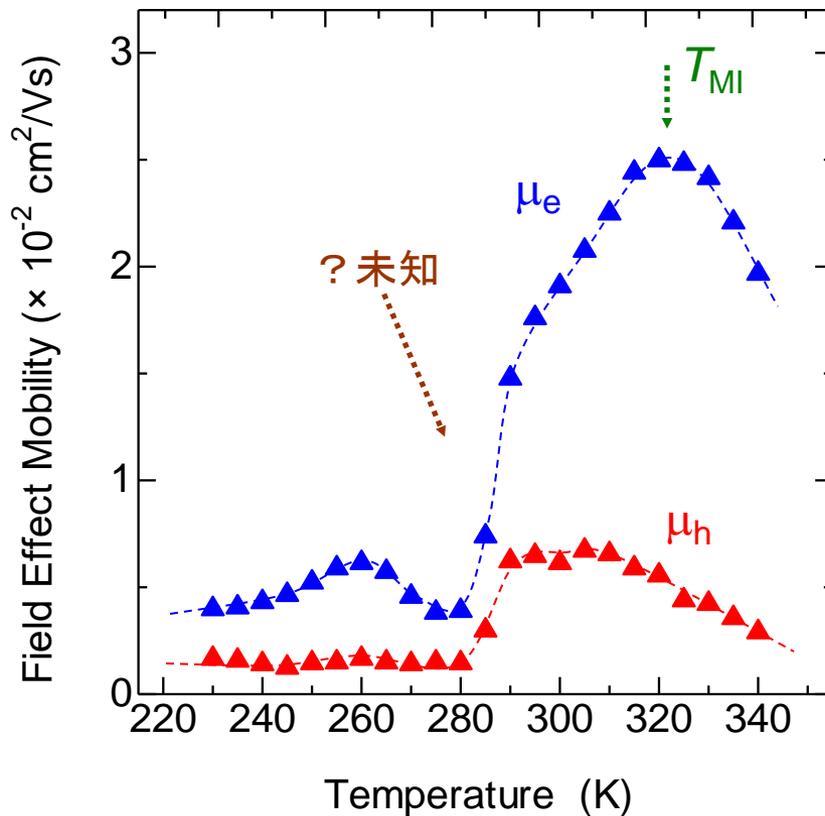
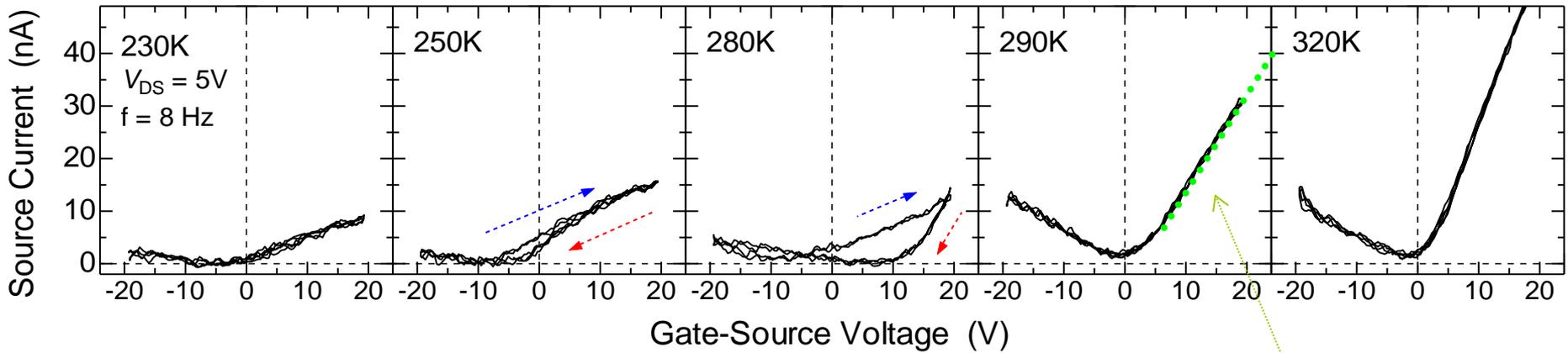
**pinch off**



**hole injection**



# この研究をここまでやることになった発端: 電界効果移動度の温度依存性



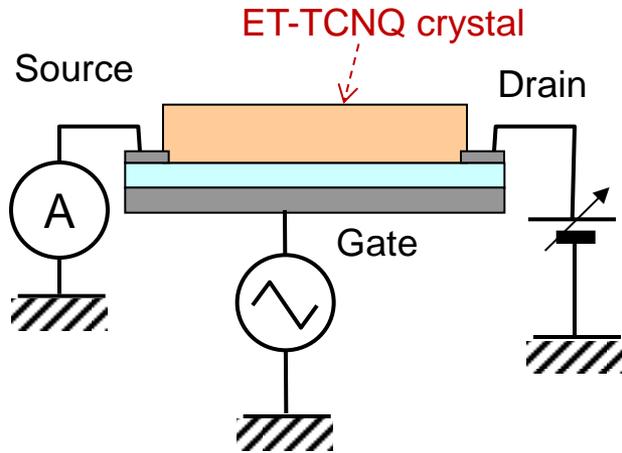
$$\mu^{\text{FE}} = \frac{l}{WC_i V_{\text{DS}}} \frac{\partial I_s}{\partial V_{\text{GS}}}$$

特異な温度依存性:  
バルク結晶の導電率温度依存性には  
これに対応する変化は見られない。



Si基板上的FET構造であらゆる測定をこ  
なさない、一貫した結果が得られない。

# 変位電流法によるFET特性と誘電応答の同時測定

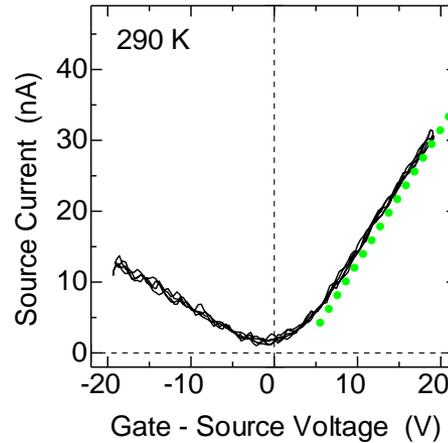
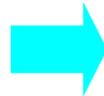
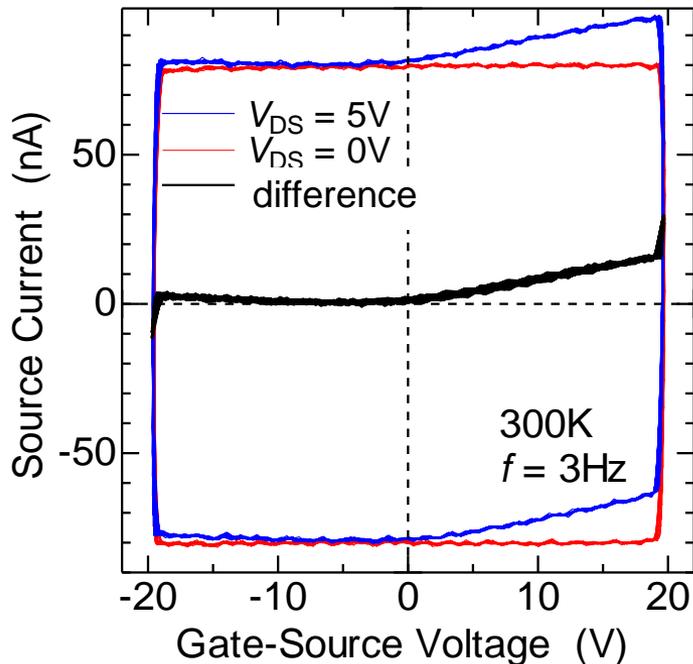


$$V_{DS} = 0V \rightarrow I = \frac{dQ}{dt}$$

displacement current

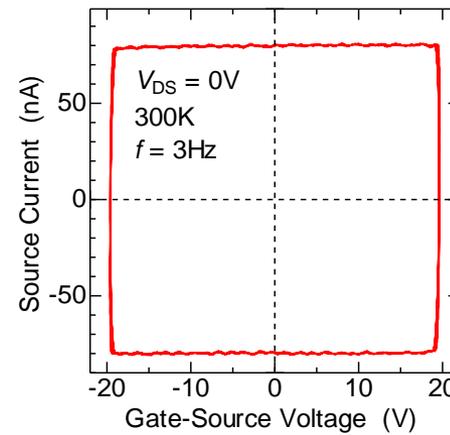
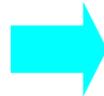
$$V_{DS} \neq 0V \rightarrow I = \frac{dQ}{dt} + I_{drift}$$

displacement current  
+ drift current



FETの伝達特性

$$\mu^{FE} = \frac{l}{WC_i V_{DS}} \frac{\partial I_S}{\partial V_{GS}}$$



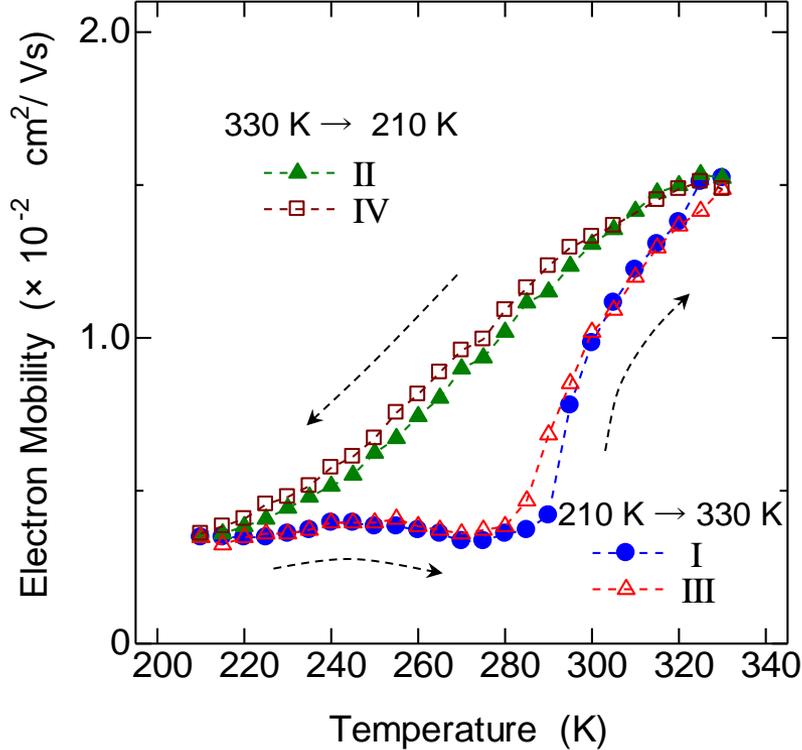
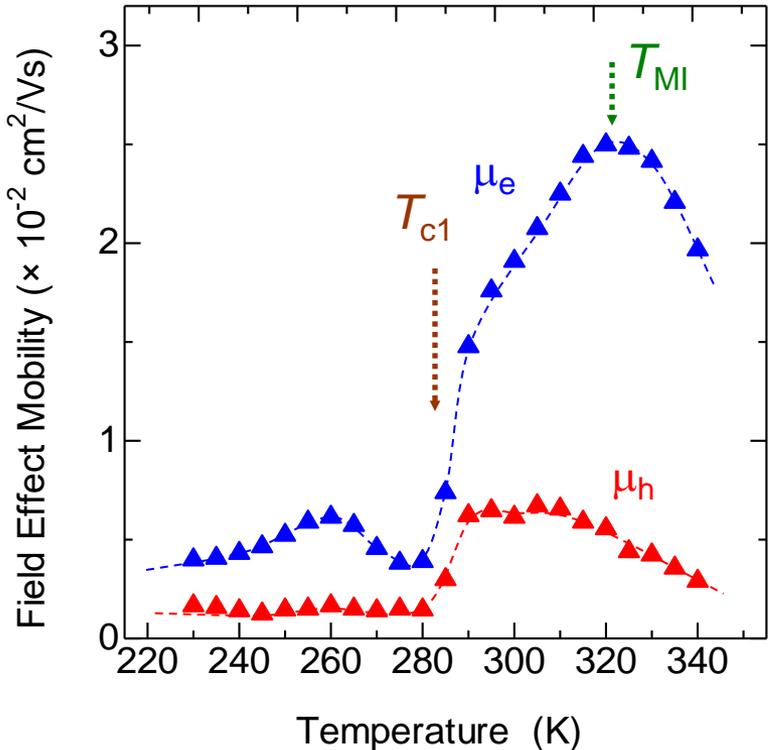
誘電応答

$$I = \frac{dQ}{dt}$$

$$Q = \int_t \frac{dQ}{dt} dt = \int_V \frac{I}{dV/dt} dV$$

$$\Delta Q(T_1 - T_2) = \int_t \Delta I dt$$

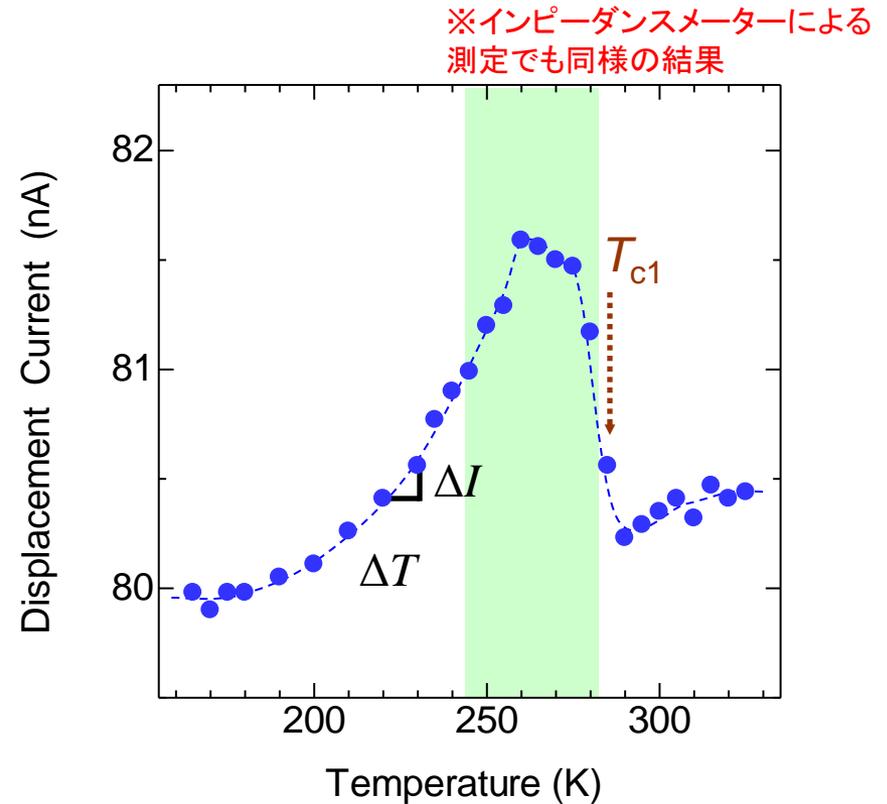
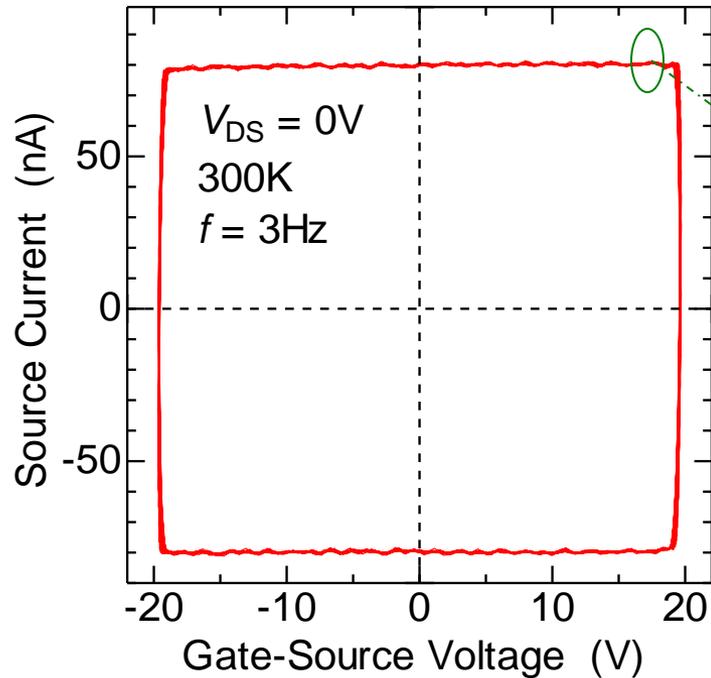
# 電界効果電子・正孔移動度の温度依存性



電界効果電子・正孔移動度の温度依存性

電界効果電子移動度の温度履歴

# 伝達特性におけるヒステリシスの起源

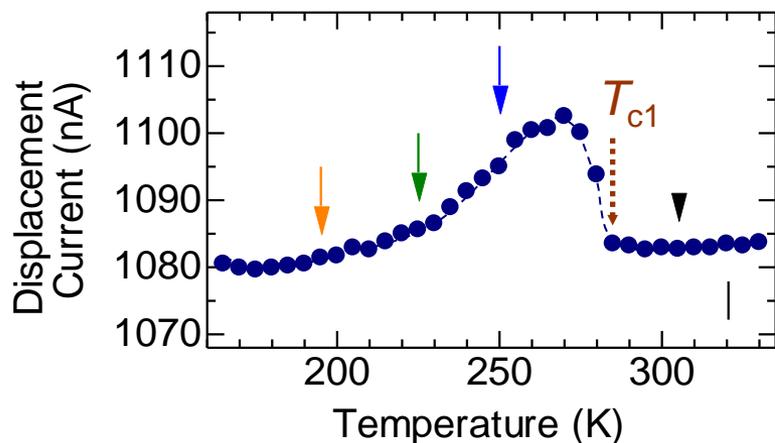
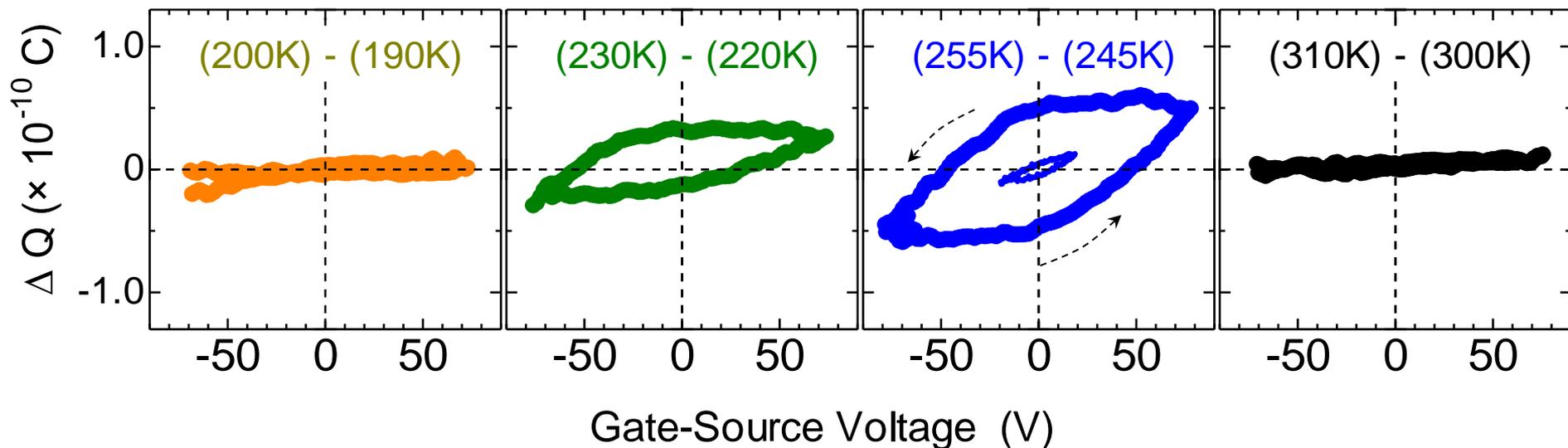


$$Q = \int_t \frac{dQ}{dt} dt = \int_V \frac{I}{dV/dt} dV$$

$$\Delta Q(T_1 - T_2) = \int_t \Delta I dt$$

隣接する温度のループ間で  
差分をとることによって、 $\Delta Q$ を算出

# ヒステリシスの温度依存性



誘電応答の発散的な増大

ヒステリシス



強誘電体のような挙動

このような誘電特性もバルクでは観測されたことがないものだったが、何か新しいものを見出したように思った。→ 焦電流、インピーダンス測定へ

# アウトライン

当研究室での有機デバイス研究の紹介①～③

有機モット絶縁体結晶を用いた電界効果トランジスタ

ゲート電界誘起熱刺激電流(焦電流)の測定

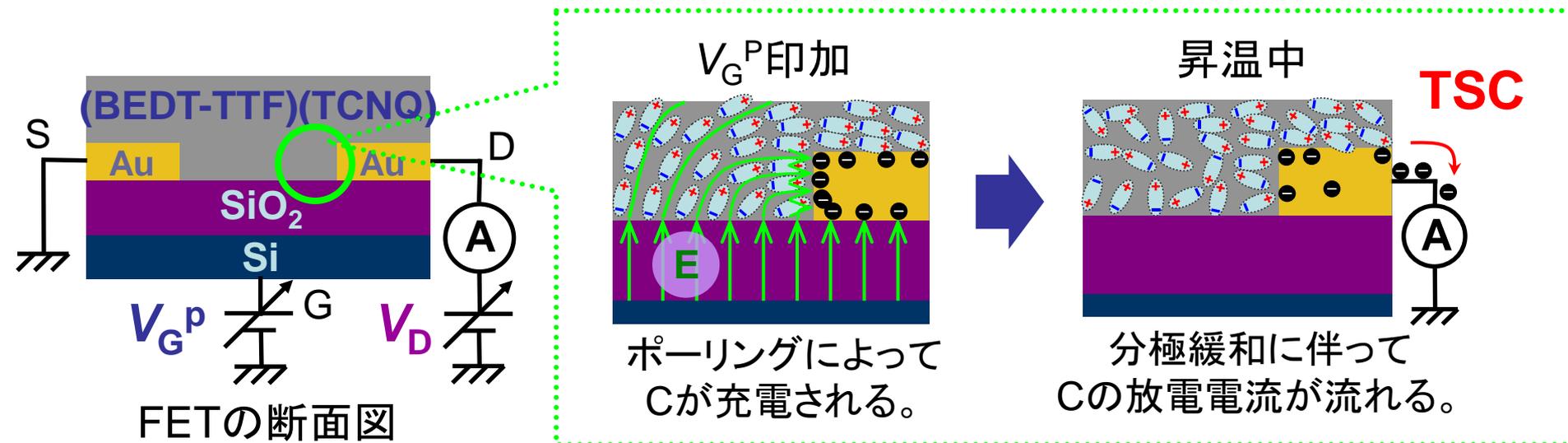
誘電応答( $\epsilon$ ,  $\tan \delta$ )の周波数および温度依存性

格子パラメータの温度依存性 (KEK Photon Factory)

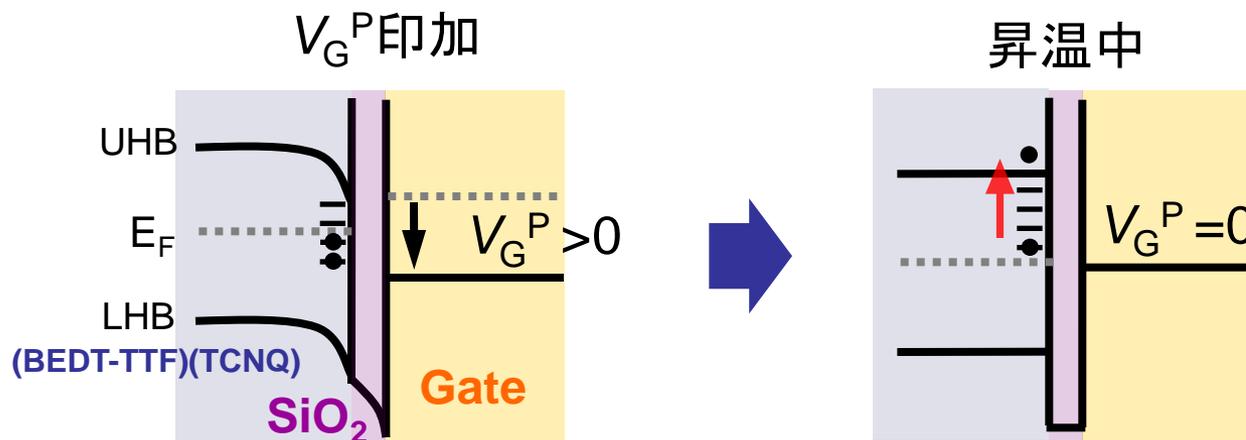
まとめ

# 電界誘起熱刺激電流(Fi-TSC)の原理

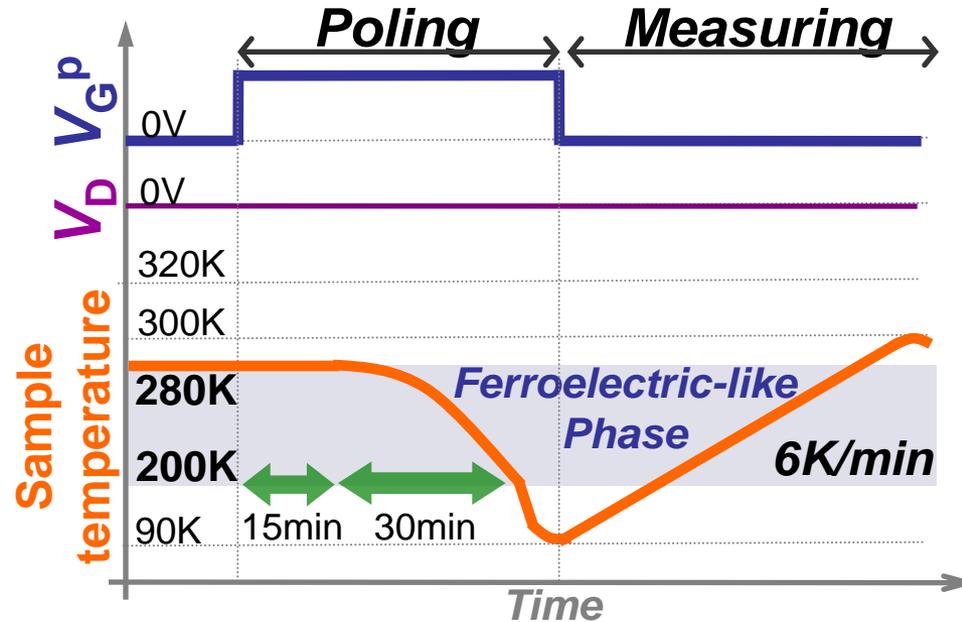
## ① 自発分極に起因するTSC



## ② キャリアトラップに起因するTSC



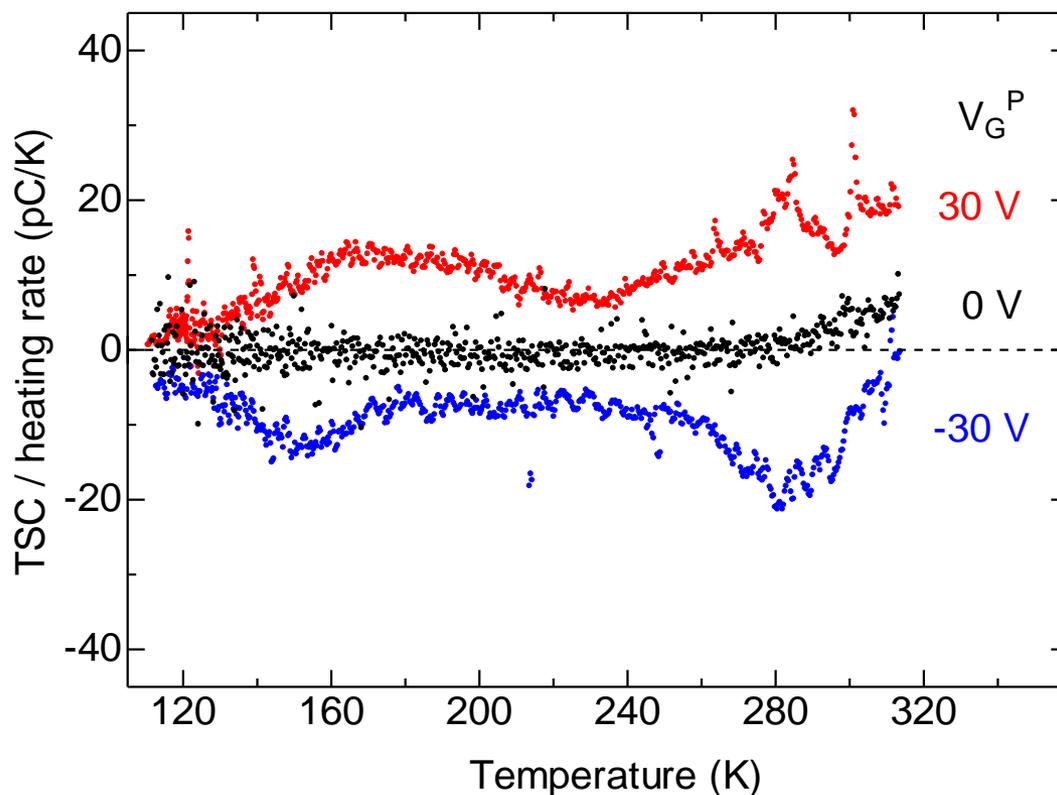
# Fi-TSCの測定手順



- ① 280Kで $V_G^P$ を15分間印加する。
- ② 90Kまで降温し、分極を凍結させる。
- ③  $V_G^P$ を0Vとし、一定昇温レート(6K/min)の下でTSCを測定する。

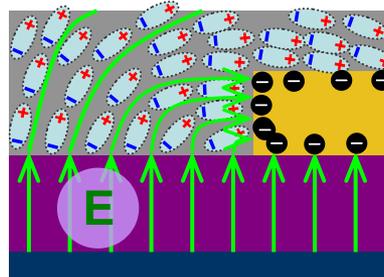
※測定中 $V_D$ は常に0V

# Fi-TSCの $V_G^P$ 極性依存性



$$I = S \frac{dP_r}{dt} = S \frac{dP_r}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = Sp \frac{dT}{dt}$$

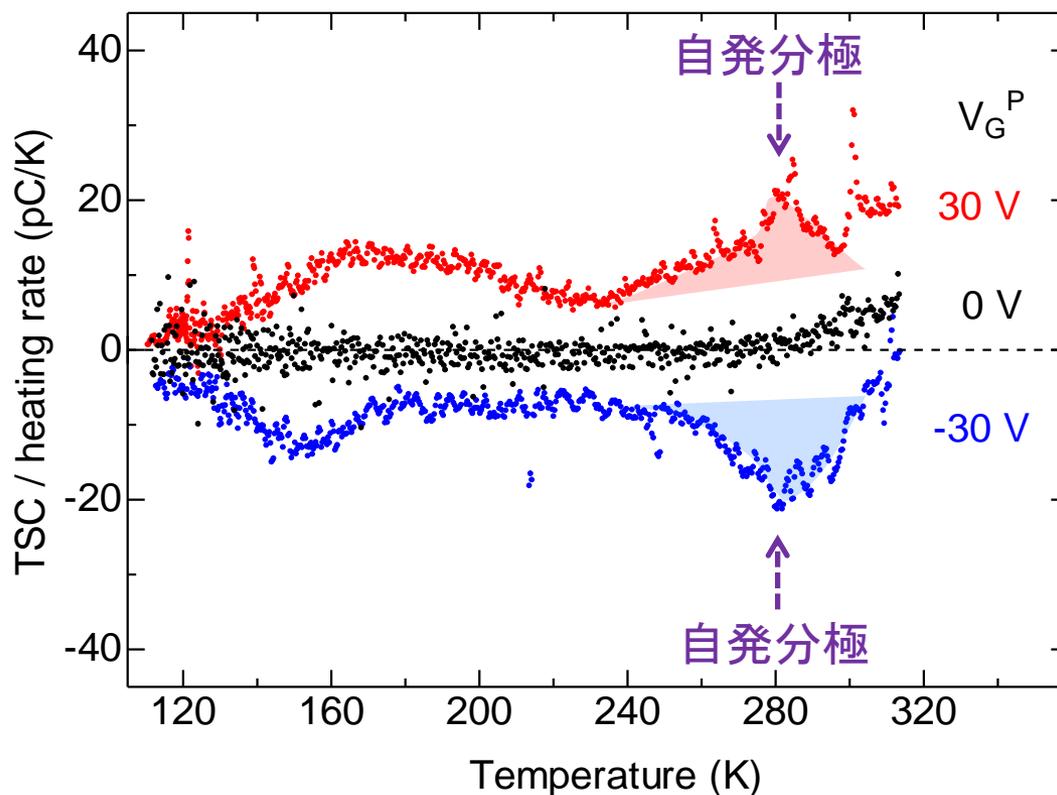
$S$  : 電極面積,  $P_r$  : 残留分極,  
 $p = dP_r / dT$  : 焦電係数



普通は平行板キャパシタ構造を作ってやる測定 (→定石破り)

試料が平行板でないため  $S$  は定義できない。すなわち、焦電係数は出せない。

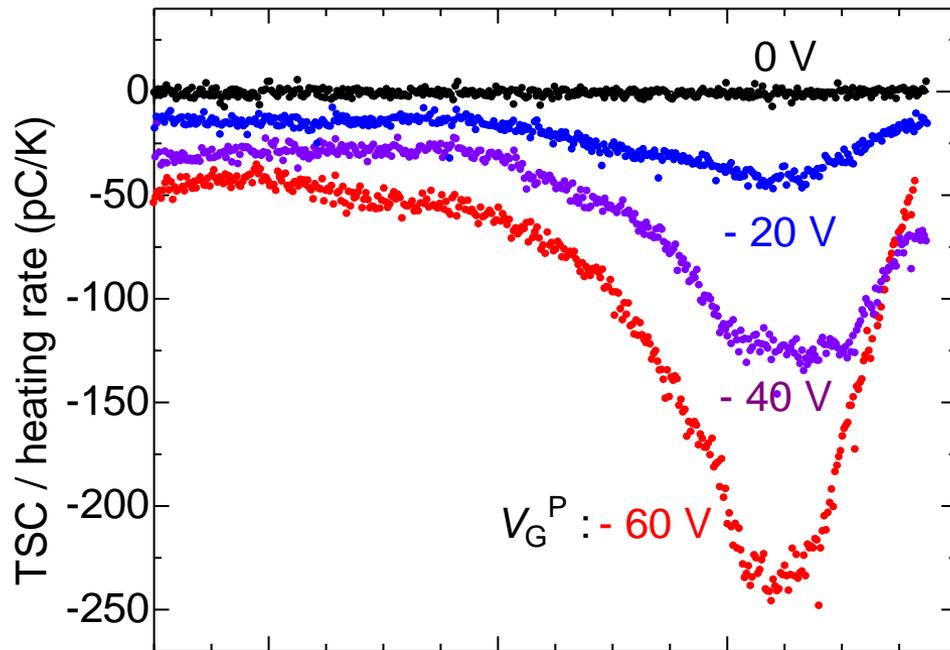
# Fi-TSCの $V_G^P$ 極性依存性



ポーリング電圧 $V_G^P$ の極性反転に対して非対称な成分 → キャリアトラップ等に起因するTSC

対称な成分 → 自発分極に起因するTSC

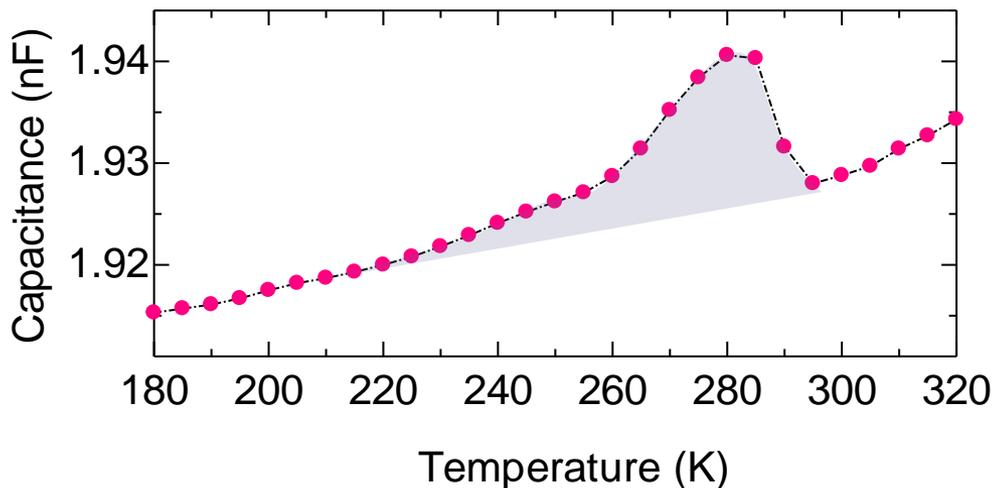
# 焦電電流の $V_G^P$ 依存性および誘電応答との相関



- $V_G^P$  増加に伴いTSCも増大

- 誘電応答との明確な相関

TSCのピーク → 誘電応答減少



自発分極の存在と  
285Kでの誘電転移という解釈に  
矛盾しない結果が得られた。

# アウトライン

当研究室での有機デバイス研究の紹介①～③

有機モット絶縁体結晶を用いた電界効果トランジスタ

ゲート電界誘起熱刺激電流(焦電流)の測定

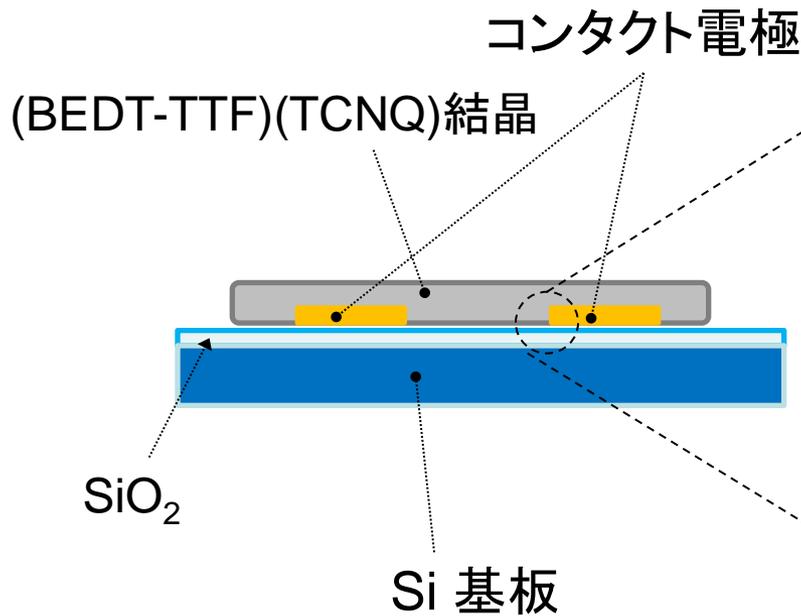
誘電応答( $\epsilon$ ,  $\tan \delta$ )の周波数および温度依存性

格子パラメータの温度依存性 (KEK Photon Factory)

まとめ

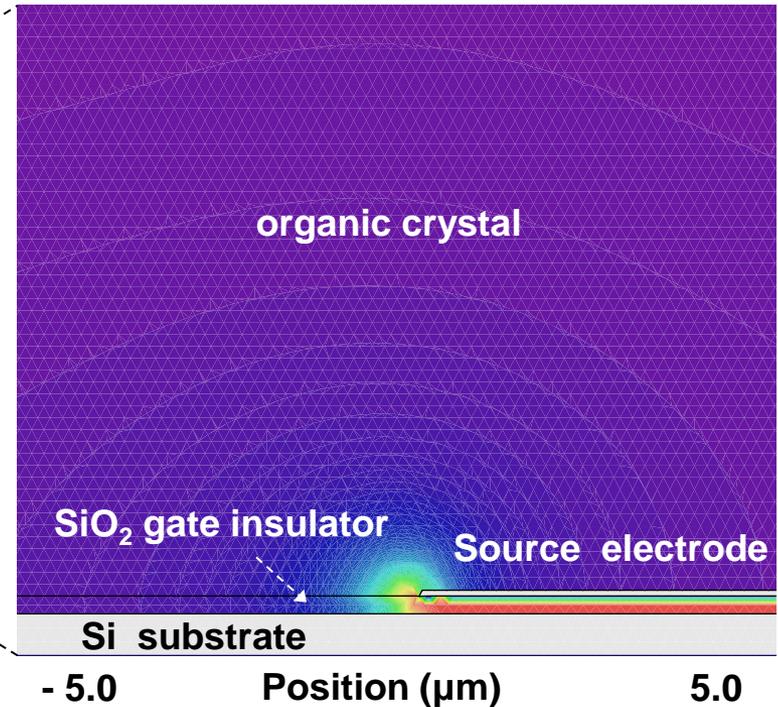
# 誘電応答測定ジオメトリー

## 試料の構造



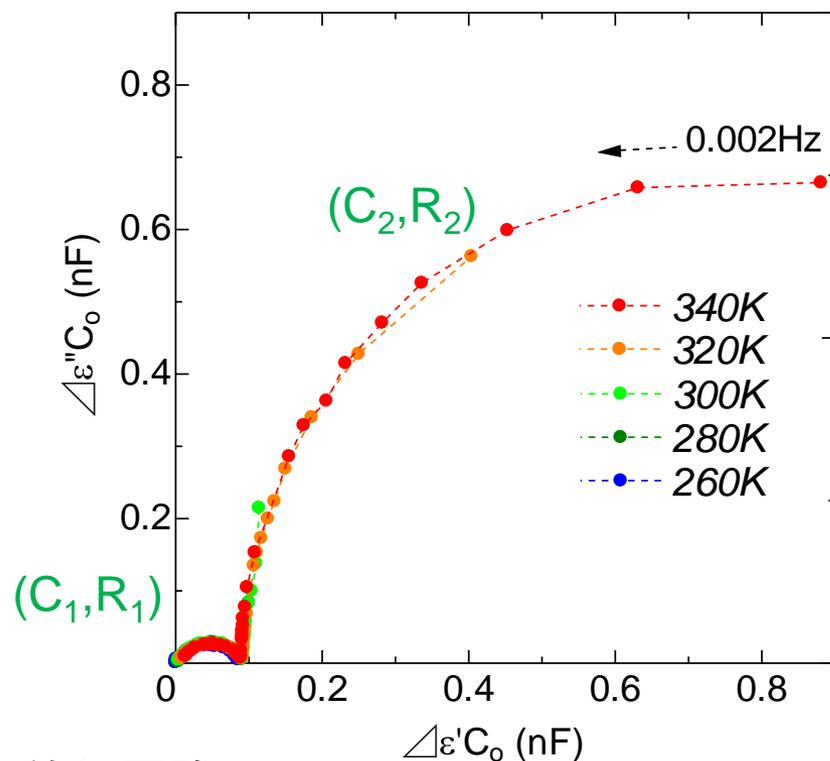
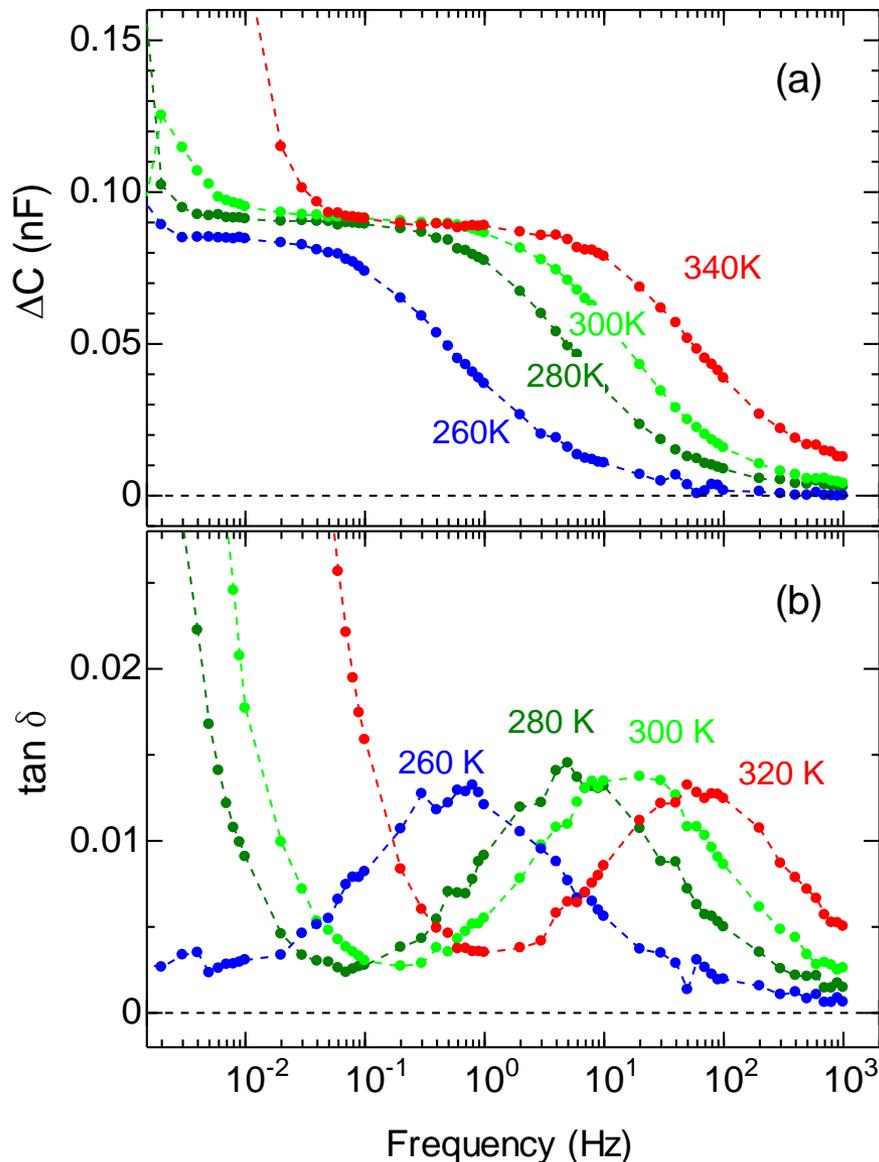
これも、普通は  
平行板キャパシタ構造を作ってやる測定  
(→定石破り)

## 有限要素法(FEM)による 電束密度分布

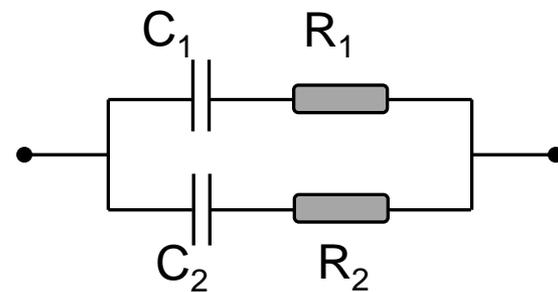


(試料のC、G)と(基板のみのC、G)の差分 → (BEDT-TTF)(TCNQ)の寄与

# 誘電応答の周波数および温度依存性



等価回路



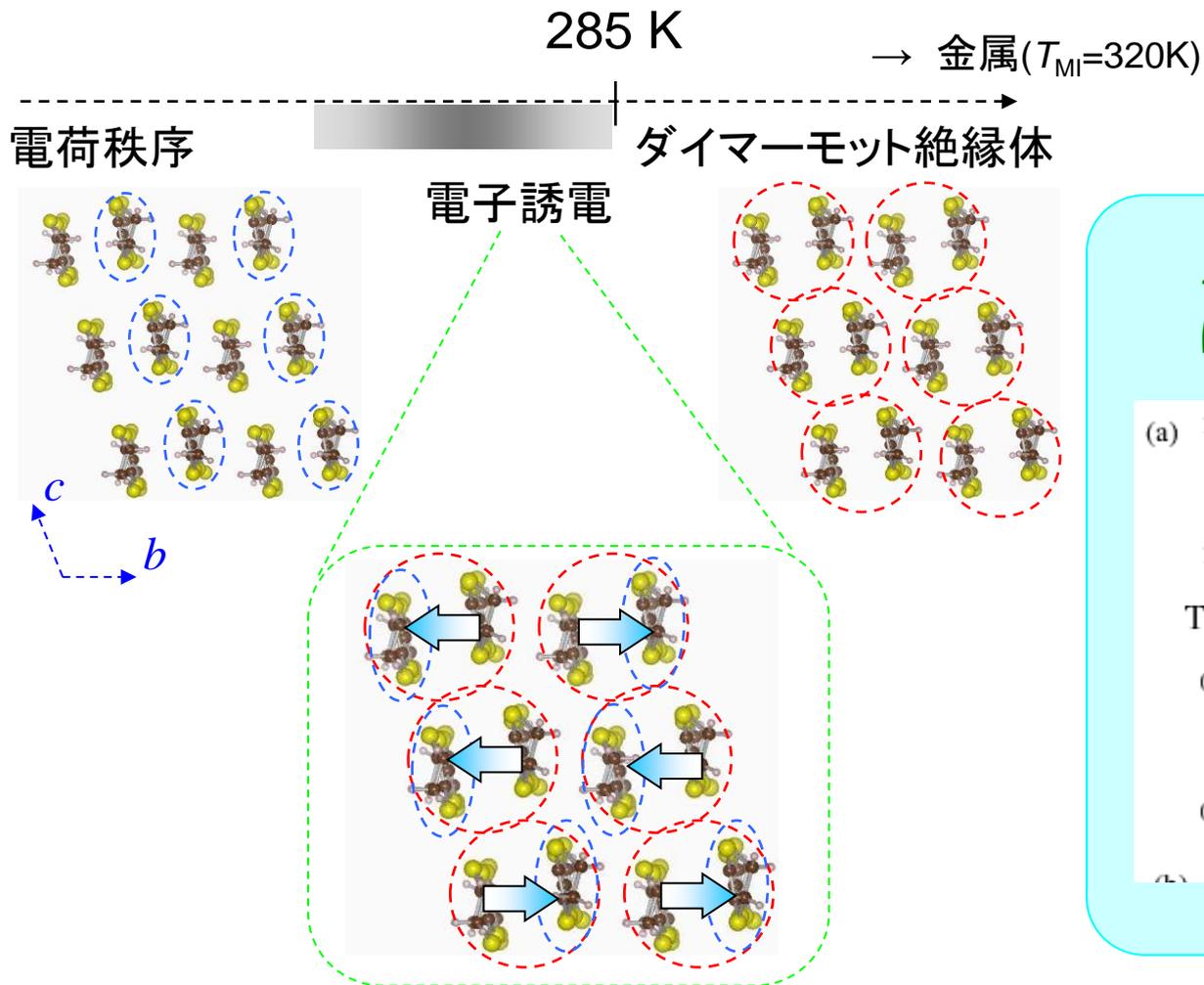
$$C_1 = 0.87 \text{ nF}$$

$$C_2 = 1.6 \text{ nF}$$

$$R_2 = 40 \text{ G}\Omega$$

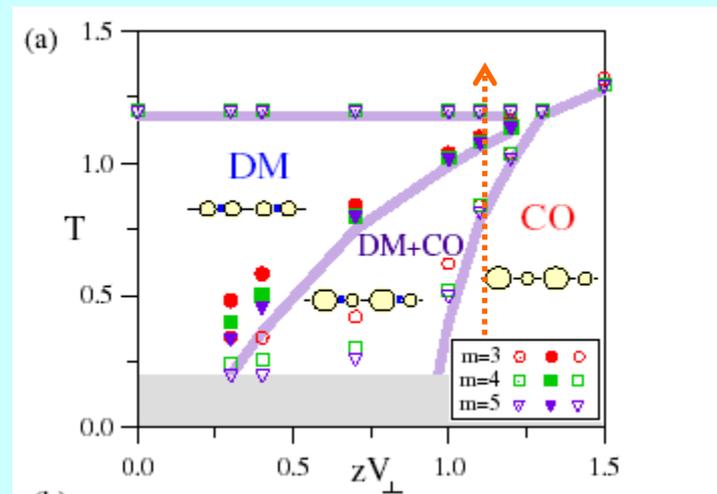
低周波側の発散( $C_2, R_2$ ): キャリア注入によるコンダクタンスの増加  
 緩和型の振る舞い( $C_1, R_1$ ): (BEDT-TTF)(TCNQ)の $\varepsilon^*$ 寄与

# 285Kにおける相転移の解釈

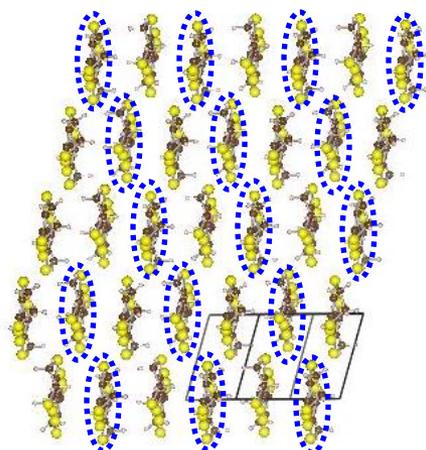


## 電荷秩序による誘電性

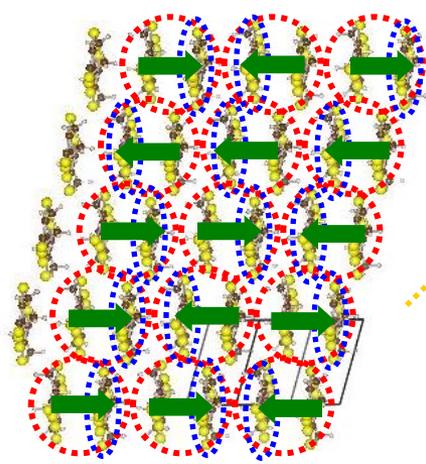
1/4-filled 1D 拡張ハバードモデル  
による計算結果



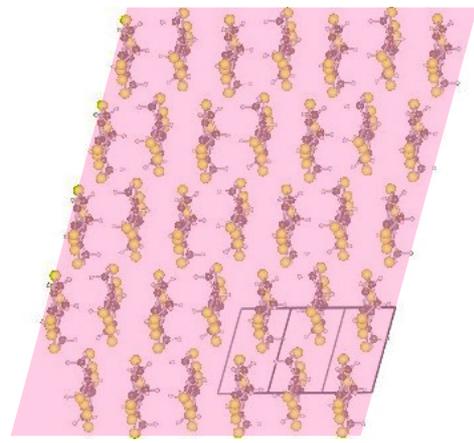
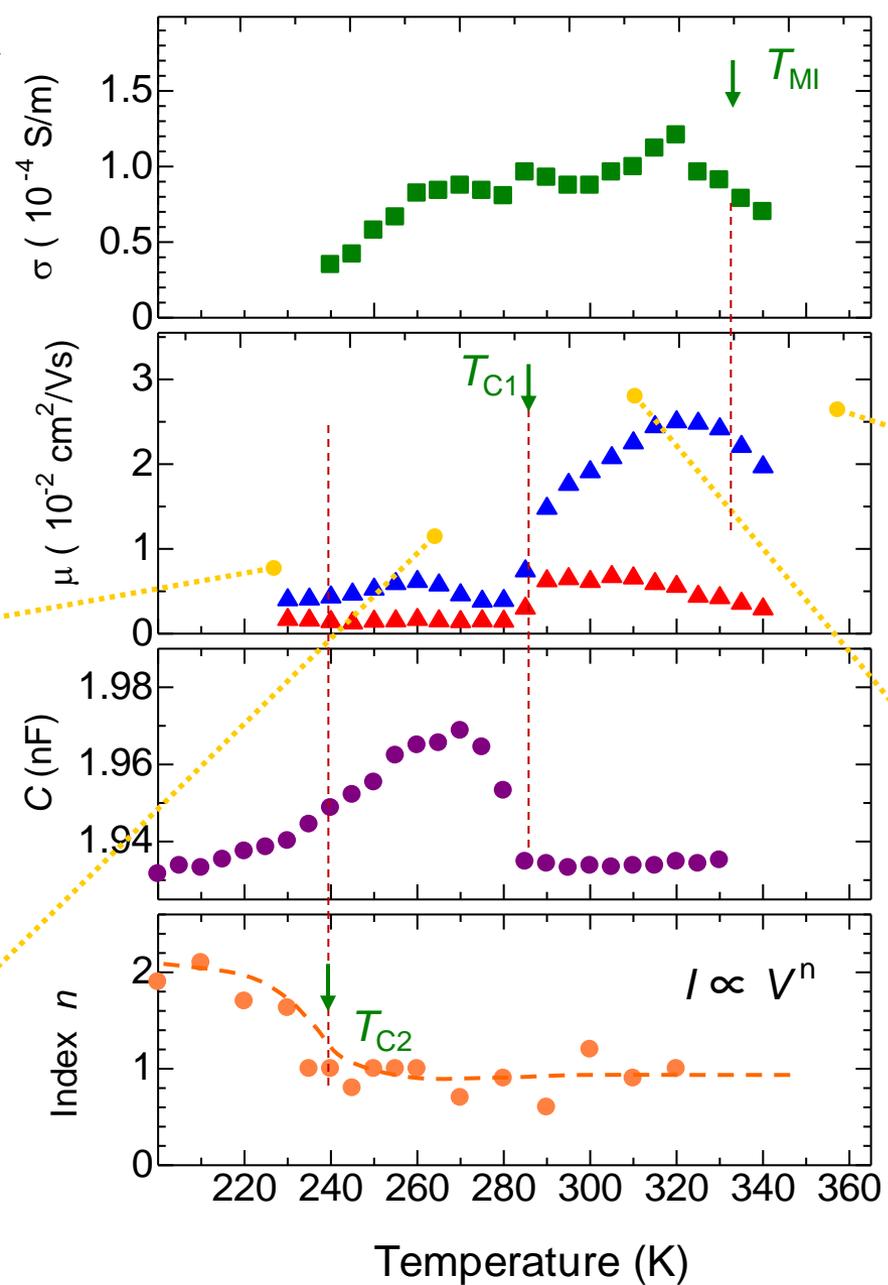
# 電子特性の解釈



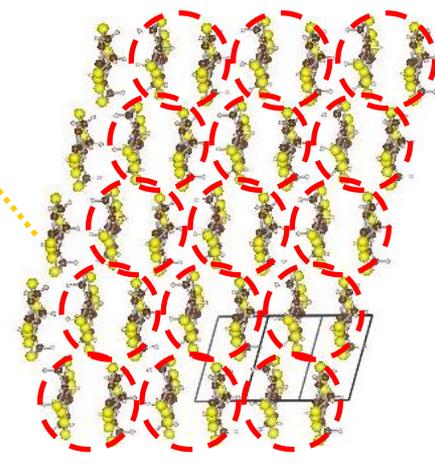
charge ordered (CO) state



DM+CO ferroelectric



uniform metallic state



dimer Mott insulator (DM)

ただ、バルク結晶ではCOは観測されていない → 構造解析の実行へ

# アウトライン

当研究室での有機デバイス研究の紹介①～③

有機モット絶縁体結晶を用いた電界効果トランジスタ

ゲート電界誘起熱刺激電流(焦電流)の測定

誘電応答( $\epsilon$ ,  $\tan \delta$ )の周波数および温度依存性

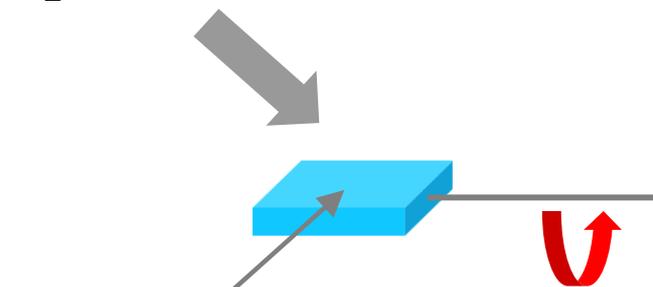
格子パラメータの温度依存性 (KEK Photon Factory)

まとめ

# 放射光によるX線回折

KEK BL-8B

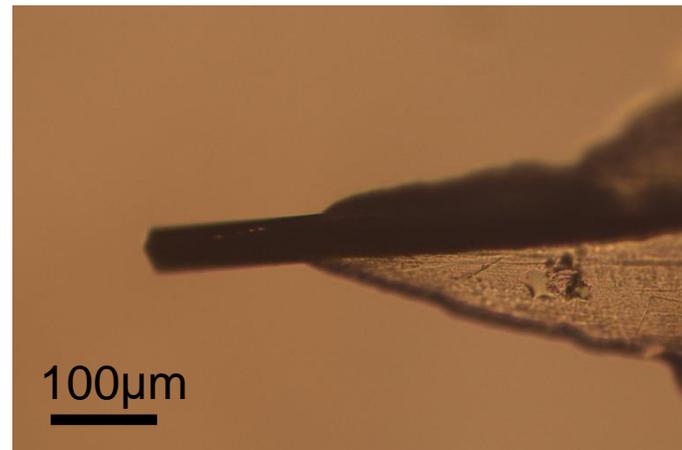
ドライN<sub>2</sub>吹き付け



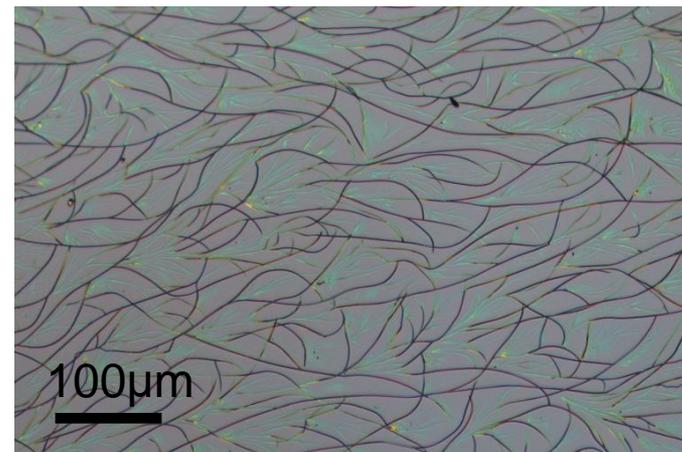
Si基板ごと回転軸に載せて  
回転結晶法にて測定

放射光

free standing 単結晶

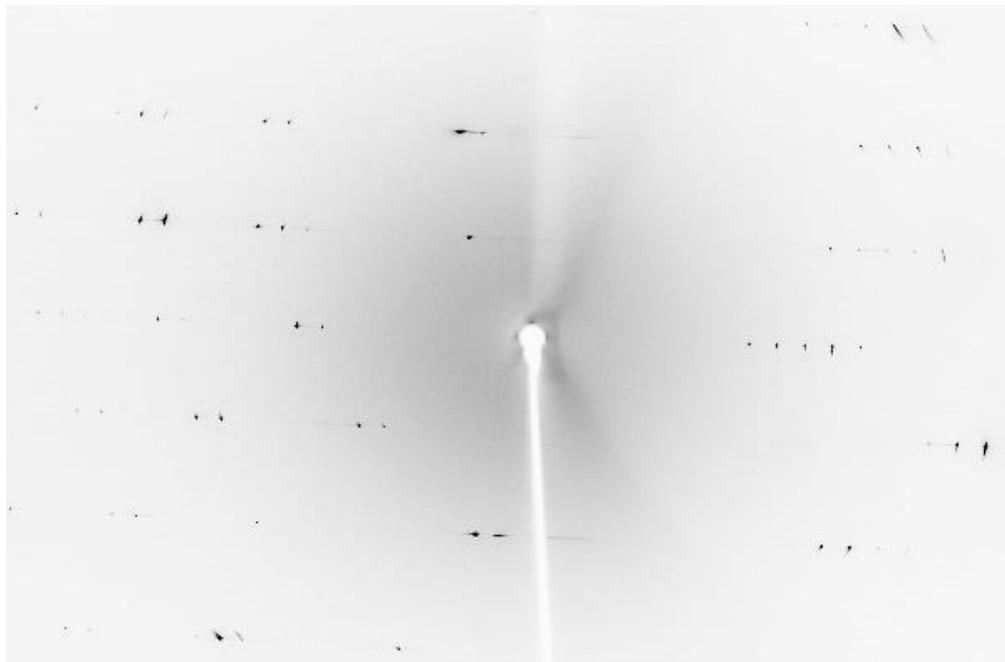


Si基板の上に成長した微結晶

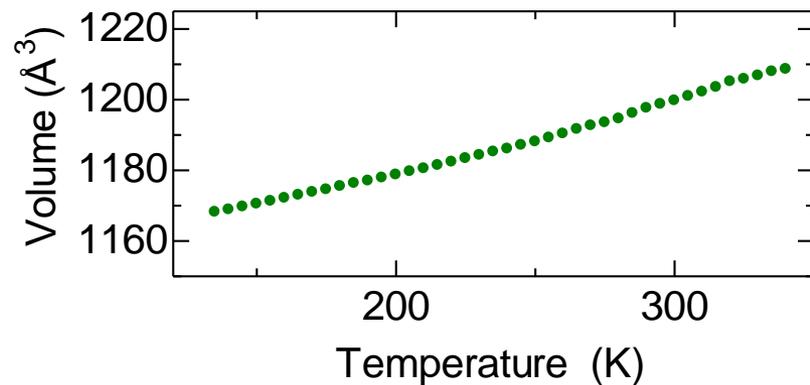
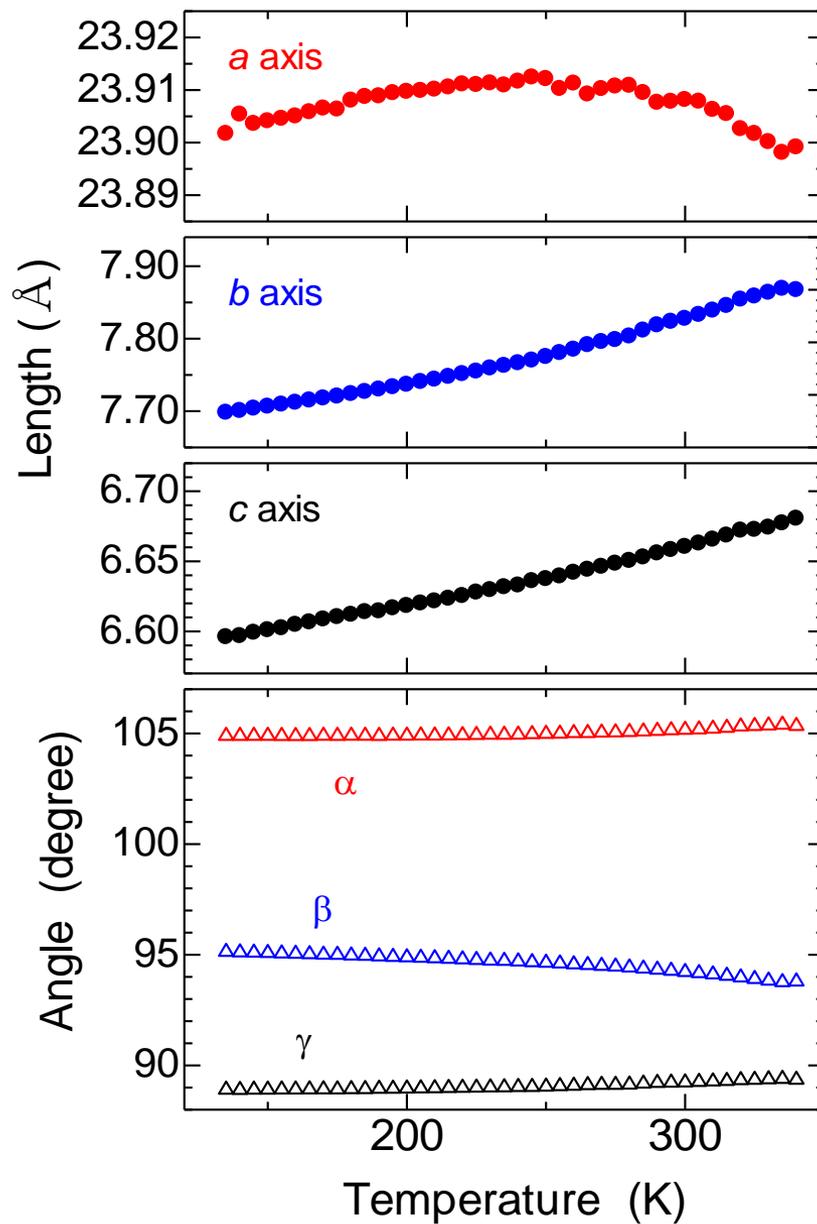


単結晶の回折で、三斜晶、単斜晶の存在を確認した。単斜相は1個も存在しなかった。

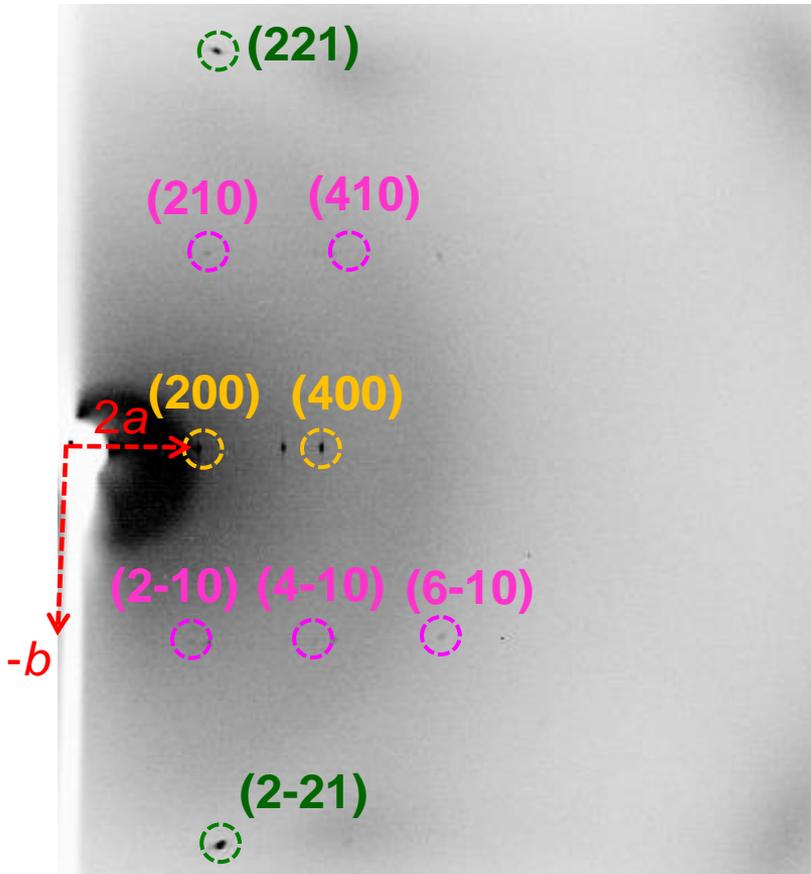
# free standing 単結晶の回折と格子パラメータの温度依存性



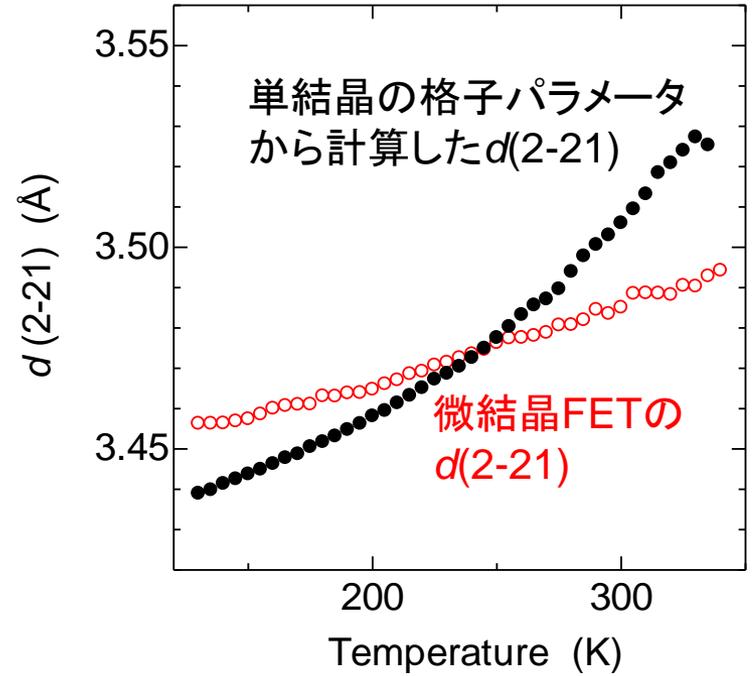
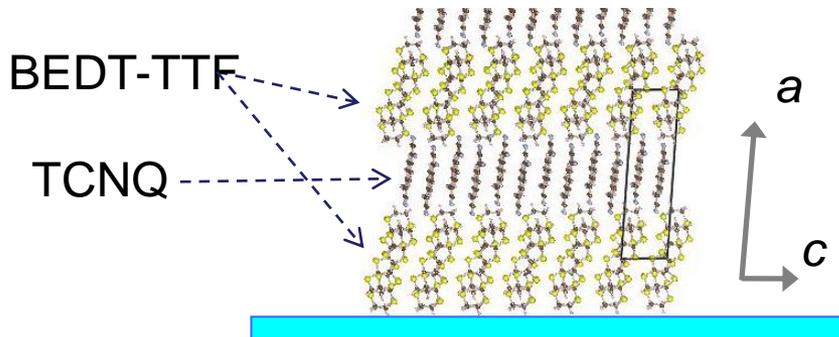
(BEDT-TTF)(TCNQ)三斜晶結晶の回折パターン(295K)



# 微結晶FETで観測されるXRD



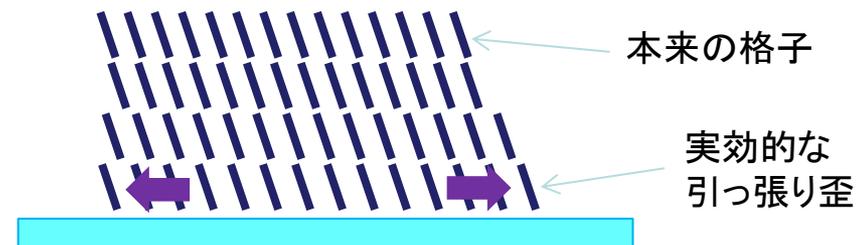
微結晶FET試料の回折パターン



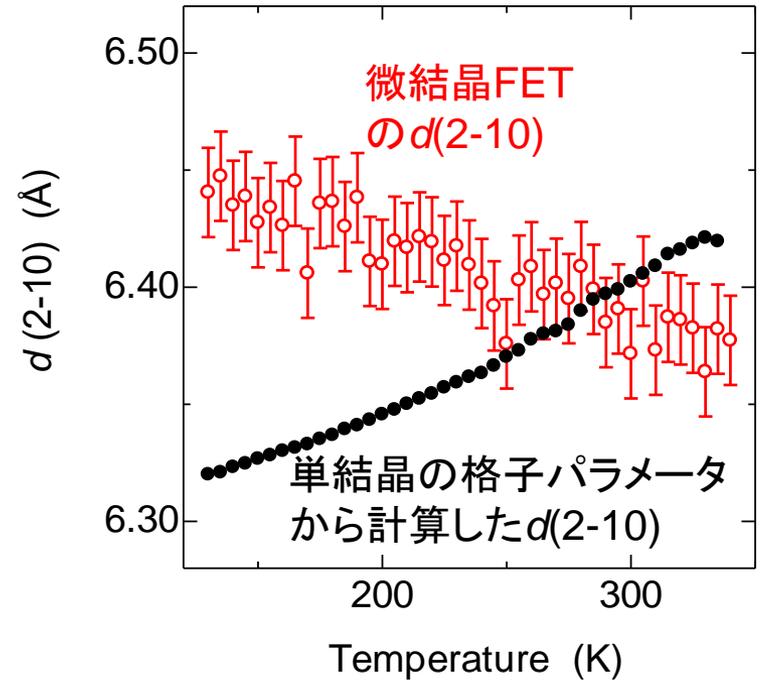
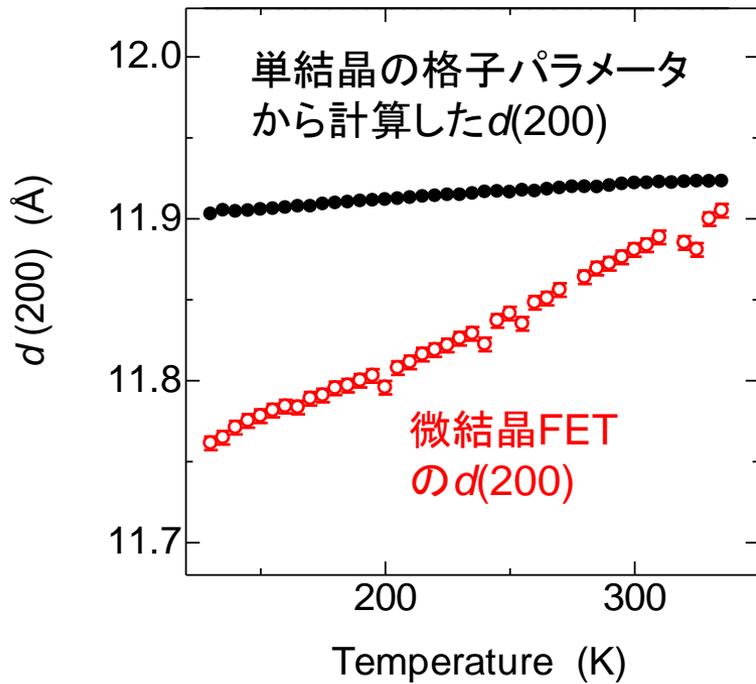
単結晶と微結晶FETで温度依存性に相違がみられる。



Si基板と有機結晶の熱膨張率差に起因

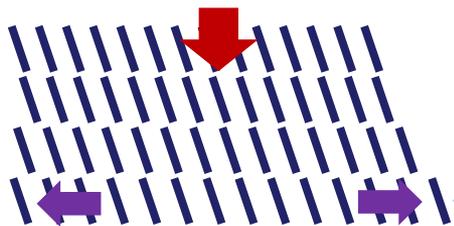


# 微結晶FETで観測された $d(hkl)$ の温度依存性



積層方向に圧縮歪も発生する。

体積が保存されることを考慮すれば妥当



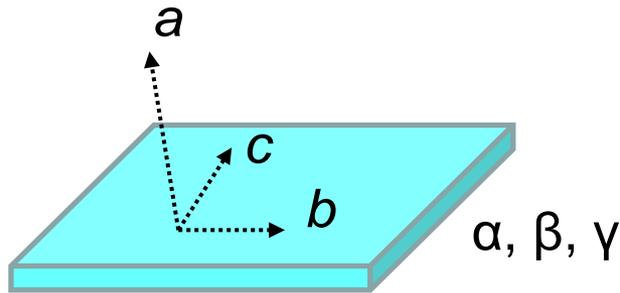
面内方向に引張り歪

観測された回折線が限られている。



微結晶FETにおける温度依存性を矛盾なく説明できるような格子パラメータの組み合わせを推定

# 微結晶FETにおける格子パラメータの推定

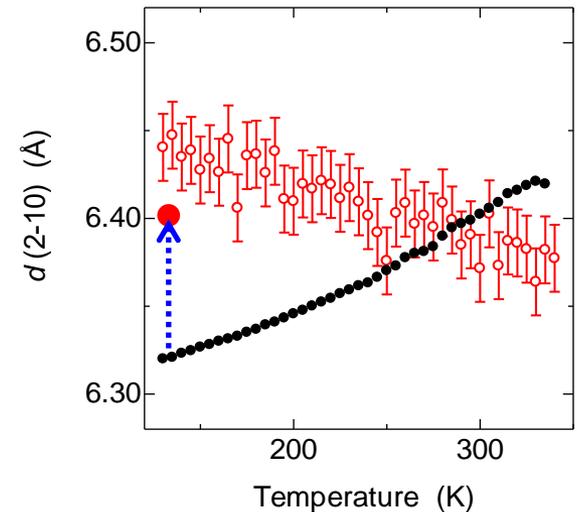
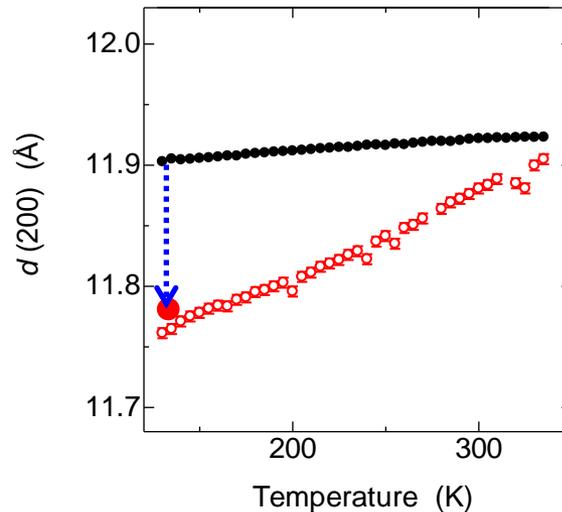
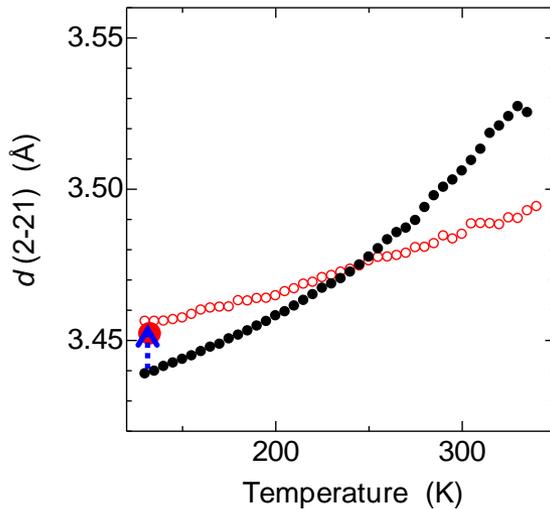


基板面内のパラメータ  $b, c, \alpha$

法線方向のパラメータ  $a, \beta, \gamma$

$a = 23.7 \text{ \AA}$  (135Kでの $a$ の99.16%)  
 $b = 7.78 \text{ \AA}$  (135Kでの $b$ の101.06%)  
 $c = 6.63 \text{ \AA}$  (135Kでの $c$ の100.52%)

$\alpha = 104.0^\circ$  (135Kでの $\alpha$ の99.14%)  
 $\beta = 96.5^\circ$  (135Kでの $\beta$ の101.44%)  
 $\gamma = 89.3^\circ$  (135Kでの $\gamma$ の100.45%)



**$b$ の実効的拡大、および  $a$ 軸の傾斜( $\beta$ の拡大) が主に起こったと仮定すると、微結晶の $d(hkl)$ の温度依存性を説明することができる。CO相発現の方向とも合致。**

# まとめ

基板と有機結晶の熱膨張率差に起因する歪によって、バルクでは観測されたことのない電子誘電が微結晶FETにおいて誘起された。

格子パラメータ $b$ の実効的拡大と $\beta$ の拡大によって、微結晶FETの電子特性の特異性を定性的に説明することができる。

285Kにおいて格子定数の不連続変化はない → 純電子的な相転移？

XRDを含むすべての測定を、(多少の定石破りをしながらも)一貫して微小結晶FET構造で行ったことにより、一貫した結果を得た。