## 強相関電子系の熱電応答に関する理論的研究

#### 研究代表者名

理化学研究所・交差相関理論研究チーム 小椎八重 航

1. はじめに

申請者は本研究計画で、電子相関の強い系における熱電応答について新しい視点を模索し開拓してきた.電子相関がもたらす特徴的な電子状態として、強磁性秩序状態があげられる.強磁性体中で、電子は、磁気モーメントに起因する内部磁場を感じる.この環境下における熱磁気効果に対し、従来の研究では全くと言っていいほど注目されなかったものとして、スピン流の存在がある.

強磁性体中では、電子は、自身のスピンに依存した応答を見せる.これは、スピン流の熱磁気効果を予期させ、電子相関がもたらす新たな熱磁気効果の研究の出発点を与える.本研究計画では、強磁性体のような電子 相関に立脚した秩序状態をともなう電子系を舞台として、熱流とスピン流の交差効果を調べた.

2. 研究経過

固体の熱電応答の現象論は、エントロピー生成に関する熱力学的考察により構築される. 強磁性体中では、 上向きスピンを持つ電子と下向きスピンを持つ電子の流れに伴うエントロピー生成を考えなければならない. スピンに依存した電気化学ポテンシャルをμ↑とμ↓とし、各スピンを持つ電子密度の移動分を *n*↑, *n*↓とする. またエネルギーの移動分をΔUと書くとき、熱力学的に平衡から遠くない状態の単位長さ、単位時間当た りのエントロピーの生成率は、次のように表現される:

# $\frac{d\left(\Delta U\right)}{dt}\frac{\partial}{\partial x}\frac{1}{T}+\frac{d\left(n_{\uparrow}+n_{\downarrow}\right)}{dt}\frac{\partial}{\partial x}\frac{\left(\mu_{\uparrow}+\mu_{\downarrow}\right)}{T}+\frac{d\left(n_{\uparrow}-n_{\downarrow}\right)}{dt}\frac{\partial}{\partial x}\frac{\left(\mu_{\uparrow}-\mu_{\downarrow}\right)}{T}+\frac{d\left(n_{\uparrow}-n_{\downarrow}\right)}{dt}\frac{\left(\mu_{\uparrow}-\mu_{\downarrow}\right)}{T}$

(いま, 議論を簡単にするために空間座標は一つだけに限定してある). この式から, 第1項と第2項の間の 交差効果が, 従来の熱電効果(ゼーベック効果, ペルチェ効果)などを与えることが理解される. 興味深いの が,時間反転対称性が破れた場合に出現する第3項そして第4項と他項の間の交差効果である. この考察に基 づき,本計画では,線形応答の範囲で熱流とスピン流の交差効果を調べた.

電気や熱の伝導には、常にエネルギー緩和が付きまとう.このエネルギー緩和と電子の内部自由度の結びつ きを明らかにするために我々は、二重交換模型を用いて、励起状態の緩和過程、そして電場や温度勾配に対す る電子系の応答を調べた.この系における励起状態の動的緩和過程は、量子力学的な電子系と古典スピン系が 結合し互いに影響しあいながら時間発展していくため、解析的手法を用いて調べることは極めて困難である. そこで我々は、古典スピン系に対する運動方程式と電子系に対する量子力学的運動方程式が連携する問題を解 く数値的手法を開発し、研究を進めた.

3. 研究成果

理論計算の結果から以下のような振る舞いが明らかとなってきた:励起状態として,空間的に一様な 電子分布を伴う固有状態を用意する.時間の経過と共に空間的に非一様な状態が成長していき,ついに は局所的に励起エネルギーが集中した状態が現れる.この局在状態を利用して,系の励起状態は基底状 態へ向けて大きく推移していく.この緩和過程は,局在スピンの運動と共にあり,エネルギーの空間的 な集中は,局所的な局在スピンの大きな運動と密接な関係がある.また,電場勾配や温度勾配に対する 系の緩和過程についても,数値的研究を行った.温度の効果は,揺動散逸定理を満たすように,古典的 な自由度である局在スピンの揺らぎとして導入できる.励起された電子はエネルギーを伴い運動してい く.また,この運動にはエネルギー緩和も伴う.このエネルギー緩和,すなわち励起状態から安定な状 態の遷移にはやはり,局所的な局在スピンの大きな運動が重要な役割を果たすことが明らかとなった.

4. まとめ

平成20年度の本計画で我々は、電子相関の強い系を舞台とする熱電応答に、まったく新しい視点、熱流 とスピン流の交差効果の研究に着手した.そして、その足がかりとなる現象論(非平衡熱力学)そして微視的 な立場からの基礎理論を整備してきた.これを基礎に、次年度は、強磁性体におけるスピンゼーベック効果に 関する研究や新たな熱電効果の予言に向けて理論を発展させていく.

## モット絶縁体における光学応答の理論的研究

研究代表者名 京都大学·基礎物理学研究所·遠 山 貴 巳

研究分担者名 東北大学·金属材料研究所·前 川 禎 通

#### 1. はじめに

強相関電子系では、電子間に働く強いクーロン相互作用のため、半導体など一電子近似がよく成り立つ 系に比べて、新規で興味深い物性が期待される。代表的な強相関電子系である銅酸化物絶縁体は典型的な モット絶縁体であり、その電荷ギャップは強い電子間クーロン相互作用により生じている。したがって、 通常の半導体(バンド絶縁体)とは異なる光物性が期待される。実際、一次元銅酸化物絶縁体では、非線 形光学応答が測定され、大きな三次の非線形分極率とともにピコ秒オーダーの速い緩和を示すことがわか っている。そのため、光スイッチなど光機能素子としての可能性を秘めた材料である。この大きな非線形 分極率は、申請者らにより、一次元系に特有なスピンと電荷の自由度の分離を考慮することにより説明さ れている。一方、最近、一次元銅酸化物絶縁体の光吸収の温度依存性が詳細に測定され、電子・格子相互 作用の光吸収への寄与も示唆されている。そこで本研究では一次元拡張ハバード模型に電子・格子相互作 用を取り込んだ、一次元拡張ハバード・ホルシュタイン模型に対して動的に拡張された密度行列繰り込み 群法を適用し、光学応答を調べることを目的とした。

#### 2. 研究経過

一次元モット絶縁体の光学応答に対する電子・格子相互作用の効果を明らかにするため、モデルとして最 近接サイト電子ホッピングとオンサイトクーロン相互作用とともに最近接格子間のクーロン相互作用を含 んだ拡張ハバード模型に、ホルシュタイン型の電子・格子相互作用が加わった、一次元拡張ハバード・ホル シュタイン模型を採用した。光学応答としては、最も基本的な物理量である光吸収スペクトルを、我々が開 発してきた動的に拡張された密度行列繰り込み群法を用いて計算した。その計算には多くの計算機資源が必 要であり、京都大学基礎物理学研究所に設置されたクラスター計算機や、金属材料研究所前川研究室所有の クラスター計算機を使用した。共同研究者の松枝宏明氏(仙台電波高専・助教)とともに、金属材料研究所 において計算結果について議論を行った。

3. 研究成果

昨年度は、モットギャップを超えた励起のる電流相関関数の電子・格子相互作用定数 g 依存性に注目した。本年度は、モットギャップ内の構造に着目した。その構造はスピン自由度に関係した光励起状態であり、格子振動の周波数とスピン励起のエネルギーを加えたエネルギー領域に現れる。電子・格子相互作用がない場合は、光はスピン自由度とは結合せずその励起は現れない。数値計算から、電子・格子相互作用が存在する場合その構造が明瞭に現れることが示された。ただし、その強度は非常に小さく、モットギャップを超えた励起強度の数百分の1程度である。その励起の存在は既に実験で確認されており、スピン模型を用いた計算も行われているが、より基本的なハバード・ホルシュタイン模型を用いてその存在を明らかにしたのは本研究が初めてである。

4. まとめ

本研究では一次元拡張ハバード・ホルシュタイン模型に対して動的に拡張された密度行列繰り込み群法を 適用し、光吸収スペクトルを調べた。特に、モットギャップ内の低エネルギー励起に焦点を当てて計算を行 った。得られた結果は、現実の系での電子・格子相互作用の役割を解明する手がかりとなるであろう。また、 本研究により、電子・格子相互作用が存在している場合の非線形光学応答の計算のための基盤を構築するこ とができたといえる。 ビスマス系コバルト酸化物の電気伝導性発現の過程にみる強相関効果と乱れの影響

佐賀大学・理工学部・真木 一

#### 東北大学・金属材料研究所・西嵜照和、小林典男

#### 1. はじめに

銅酸化物高温超伝導の研究を通じて、強相関効果が支配的な遷移金属酸化物絶縁体に電荷キャリアをドープ すると、高温超伝導をはじめ多彩な物性が現れることが広く認識されるようになった。ただ、絶縁体金属転移 近傍における電子状態の推移については未だ明確な理解が得られているとは言い難い。コバルト酸化物は大き な熱電効果等で近年注目を集める物質群であるが、本研究では、銅酸化物と対比した形でコバルト酸化物の絶 縁体金属転移を調べることにより、従来型バンド半導体に対する"ドープされたモット絶縁体"の本質的理解 を得ることを目指す。

#### 2. 研究経過

研究対象とする Bi<sub>2</sub>M<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>z</sub>は、M サイトをイオン半径の 大きな元素に代えていくと絶縁体的性質から金属的性質へと 推移する。また、層間方向にミスフィット性をもつ結晶構造 のため組成は非化学量論的となる。本研究では、金属的伝導 を示す試料については低温走査型トンネル顕微鏡(LT-STM) 測定を中心に、絶縁体の試料に対しては低周波誘電率測定を 中心として研究を進めた。測定に使用した単結晶試料は全て 佐賀大学理工学部において自作したものである。

#### 3. 研究成果

測定結果の1例として、右に絶縁体的な電気的性質をもつ [Bi<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>q</sub>CoO<sub>2</sub>の複素誘電率の周波数依存性を示す。測定 方向は CoO<sub>2</sub>面間(c軸)方向であり、(a)は実部、(b)は虚部の変 化を表している。(b)における高温側の(両対数グラフ上での) 直線的振舞いは、系に存在する直流伝導成分の寄与を反映し ている。興味深いことには、(a)において、40 K を超える温度 以上で低周波側の誘電率が増大している。そこで、面内方向 における直流電気抵抗率の温度依存性と照らし合わせると、



誘電率の増大が始まる温度は、直流伝導が約 63 K を境にバリアブルホッピング伝導から熱活性型へと転じる 温度に対応することが判った。誘電率の増大成分は印加交流電圧を大きくすると負に転じる。これは遮蔽効果 をもつ電荷キャリアの寄与であることを示す直接的証拠である。従ってこれらの測定結果を総合すると、面内 で熱活性的になった電荷キャリアが面間方向の伝導性の担い手となること、つまり、基本的に CoO2 面主導の 2 次元的な伝導性発現機構をもつことが推測される。この結果は、銅酸化物で良く知られた異方的な電気伝導 性と比較すると、たいへん興味深い。今後、強相関効果の程度やキャリアが存在する軌道方向の相違、化学的 元素置換や非本質的な不純物に起因する乱れの影響、といった要因をふまえ、さらなる比較検証を続ける必要 があると考えている。

4. まとめ

[Bi<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>q</sub>CoO<sub>2</sub>の低周波誘電率測定の結果を示し、銅酸化物と類似の2次元的な電気伝導性発現の可能性 に言及した。この現象が、層状の結晶構造に基づくものか、強相関効果をはじめとする遷移金属d電子の特性 に由来するものかは今のところ明らかではない。金属的組成におけるSTM観察についても研究を進め、遷移 金属酸化物における電気伝導性発現機構にさらなる知見を獲得していきたい。 研 究 課 題 名 高配向有機半導体結晶を用いた電流注入レーザーデバイスの開発

## 研究代表者名 京都工芸繊維大学·工芸科学研究科·堀田 収

#### 研究分担者名

## 京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・山雄健史、東北大学・金属材料研究所・竹延大志、 東北大学・金属材料研究所・岩佐義宏

1. はじめに

有機デバイス研究分野において喫緊の課題である「電流注入による発光スペクトル狭線化とレーザー発振」 の解決のため、(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー(以後 TPCO と略称)からなる高配向結晶を用いた 電流注入レーザーデバイスを開発してきた。本研究では大電流密度が得やすいトランジスタ構造にターゲット を絞って目標達成につなげる。このため、

- (i) TPCO 分子末端の化学修飾による発光効率の向上、
- (ii) 大電流密度を可能にする、結晶欠陥の少ない高配向 TPCO 結晶の育成、

(iii) 電極(ソース、ドレイン、ゲート)およびゲート絶縁膜を配備した高配向 TPCO 結晶デバイスの創 製と動作解析

を行なった。特に(i)と(iii)に関して報告する。

研究経過

無置換 TPCO 結晶において、異なる仕事関数の金属を電極とする非対称電極のトランジスタを嫌気下の条件で作製・測定することで、電子・正孔をキャリアとする両極性駆動が報告されている。本研究では分子末端 を修飾した TPCO の高配向結晶を成長し、その結晶でトランジスタを作製して動作特性を調べた。

従来の発光トランジスタは、ソース、ドレイン、ゲート電極に直流電圧を印加して駆動した。すでにゲート 電極に交流電圧を印加することで、対称電極をもつ TPCO 薄膜トランジスタにおいて、従来法よりも高強度 の発光が得られることを見出している。今回、TPCO 結晶トランジスタに対し、電極からの電子・正孔両キャ リアの注入とその後の両キャリアの再結合を効率化すべく非対称電極を用い、かつ矩形波ゲート電圧法を採用 した。

3. 研究成果

分子末端を修飾した TPCO 結晶を用いたトランジスタは、大気曝露後の測定においても、真空下で電子を キャリアとする n 型駆動を示した。ゲート絶縁膜にポリマー材料を用いることで、1cm<sup>2</sup>/Vs を超える移動度を 達成した。

**TPCO** 結晶を用いた発光トランジスタにおいて、ゲート電圧に矩形波を印加すると、正弦波に対し約 10 倍の発光強度が得られた。非対称電極を有する **TPCO** 結晶の発光トランジスタに対してスペクトルの半値幅が ~1 nm の狭線化発光を達成した。

4. まとめ

今回得られた n 型駆動のトランジスタと矩形波ゲート電圧印加による発光トランジスタからの狭線化発光 は、レーザー素子実現に向けた要素技術となる。今回得られたこれらの成果は、成長させた結晶が良質である こと、新たな駆動方式が従来法より優れていることを示す。今後は、レーザー発振実現に向けた素子構造の最 適化、およびこれまで明確にされてこなかった交流電圧印加による電荷注入発光メカニズムの解明を目指し、 研究を進める。 有機電界効果トランジスタの動作原理に対する界面物理からの理論的・実験的アプローチ

岡山大学・大学院自然科学研究科・久保園芳博,川崎菜穂子,太田洋平

#### 1. はじめに

有機薄膜電界効果トランジスタ(OFET)の有機活性層と絶縁膜界面に形成されるトラップは、トランジスタ 動作特性を決定的に左右する要因である.したがって、トラップを評価することは、OFETの高度化において 避けては通れない課題である.我々は、芳香族分子であるピセン薄膜を活性層とする OFET で極めて良好な P チャネルトランジスタ動作を見いだした.その移動度は、現在 5 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> を越えており、<sup>1,2</sup>界面制御を 全く行わない OFET としては驚異的に高く、ポストペンタセンとしての評価も高まりつつある.さらにピセ ン薄膜 FET では、酸素の曝露によって移動度ならびに電流値が上昇することを見いだした.<sup>1,2</sup>このため、酸素 曝露による移動度と電流値の増大の機構を解明することは非常に重要である.

#### 研究経過

まず、ピセン薄膜 FET への酸素曝露によって移動度が上昇することを 0.01-600 Torr の酸素濃度で確認 した. 16 Torr での酸素曝露下で、詳細に移動度とドレイン電流値の増加を調査し、ドレイン電流値( $V_{DS}$ =-120 V,  $V_{G}$ = -120 V の最大電圧印加時で測定)の増大は、移動度の増大によってもたらされたもので、ホールキ ャリアの量は全く変化していないことを確認した. すなわち、酸素曝露効果は化学ドーピングによるものでは ない. 実際にオフ電流の増大は全く確認されなかった. そこで、酸素曝露時と真空下での移動度の温度依存性 を調べ、Multiple shallow trap and release (MTR) model に基づいて解析を行い、酸素の曝露がトラップの 減少を引き起こしていることを見いだした. また、酸素曝露はしきい電圧の低下をもたらしており、これから も酸素によりトラップの減少が起こっていることが支持された. すなわち、酸素曝露は界面トラップを急激に 低下させ、結果として移動度の上昇とドレイン電流の増大を引き起こしている.

ピセン薄膜 FET の伝達特性には、順方向ドレイン電流と逆方向ドレイン電流で極めて大きなヒステリシス が存在することが見いだされた.これは、チャネル領域に存在する水分によって引き起こされていることが疑 われた.そこで、撥水性の高分子で SiO₂絶縁膜上をコーティングして伝達特性を測定した. Cytop™ とポリ スチレンでコーティングしてみると、ヒステリシスの急激な低下が見られた.これより、ヒステリシスの起源 がチャネル領域の水であることが確認できた.これらの研究から、ピセン薄膜 FET の酸素曝露効果と水分誘 起ヒステリシス効果の詳細が明らかとなった

#### 3. 研究成果

ピセン薄膜への酸素曝露によって FET 特性が大きく変わることを利用して,電界効果型酸素・水分セン サーへの展開を意図した研究を行った.現段階で,実用センサーへの展望が見えている.また,酸素曝 露によるトラップ減少過程の詳細な調査を通じて,チャネル領域でのトラップの存在が OFET の動作を 支配していることが裏付けられた.さらに,本研究課題ではピセン薄膜 FET のフレキシブル動作のため に,導電性高分子電極を使った研究も展開した.現在までに,ピセン薄膜 FET において,導電性高分子 電極を使った p チャネル OFET としては世界最高の移動度を実現している.3

#### <u>4. まとめ</u>

本研究課題の遂行を通じて、ピセン薄膜 FET のチャネル領域のトラップの存在と、酸素によるトラップ減少 機構の存在を確認し、トラップ減少のメカニズムを提案した.<sup>2</sup> さらにフレキシブル化やセンサー応用に向け た研究展開によって実用センサーの展望を示すことができた.<sup>3,4</sup>

- 1. H. Okamoto et al. J. Am. Chem. Soc. 130, 10470 (2008).
- 2. N. Kawasaki et al. Appl. Phys. Lett. 94, 043310 (2009).
- 3. Y. Kaji et al. Organic Electronics 10, 432 (2009).
- 4. X. Lee et al. submitted.

## 研究課題名

## 半導体欠陥・ナノ構造体の電気的・光学的特性その場評価

## 研究代表者名 大阪大学・理学研究科・竹田精治

## 研究分担者名 大阪大学・理学研究科・河野日出夫 東北大学・金属材料研究所・大野裕、米永一郎、太子敏明

1. はじめに

半導体の表面、界面、内部に自発的あるいは人工的に形成されるナノ構造や格子欠陥などの局所構造体は、 その物理的性質に大きな影響を与えます。それら個々の構造・組成に加えて、その局所構造体の機能・特性 を直接評価することは非常に重要が、また同時に困難でもあります。東北大学金属材料研究所には、透過型 電子顕微鏡観察下で光学的・電気的特性を評価する特殊な装置があります。本研究は、半導体欠陥・ナノ構 造体の電気的・光学的特性を透過型電子顕微鏡観察下で評価することを目的としてます。研究対象となる物 質は、大阪大学にて CVD 法などにより作製した半導体一次元構造体(ナノワイヤ)です。それらの微細構造と その電気的・光学的特性との相関を直接的に評価・解明することを目指しています。

#### 2. 研究経過

大阪大学にて作製したシリコンを主原料とする一次元半導体ナノ構造(ナノチェイン、ナノワイヤ)の電気伝導 特性を、金属材料研究所にて透過型電子顕微鏡内その場電流測定法により調べました。

#### 3. 研究成果

ナノチェイン・ナノワイヤー本一本の電気伝導が透過型電子顕微鏡内にて測定することが出来ました。また、ジュール熱によるナノチェイン・ナノワイヤのブレイクダウンが詳細に調べられました。研究成果の一部は国内学会及び、国際会議にて発表されました。主要な研究成果は論文投稿中です。

#### 4. まとめ

半導体ナノ構造の電気伝導特性の透過型電子顕微鏡その場評価が順調に進行しています。今後はさらに研究 を進め、光学特性も評価していきたいと考えています。また、ナノ構造中の格子欠陥とそれら特性との相関 も明かにできればと期待しています。

## 研究課題名 低環境負荷型酸化物固体電界質材料の創製

## 研究代表者名

東京工業大学・大学院理工学研究科・篠崎和夫

研究分担者名

東京工業大学・大学院理工学研究科・櫻井修、静岡大学・工学部・脇谷尚樹、 東北大学・金属材料研究所・木口賢紀

#### 1. はじめに

酸化物固体電解質を用いた燃料電池や酸素センサには、従来 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 安定化 ZrO<sub>2</sub>(YSZ)が用いられてきた。 近年、さらにイオン導電率の優れた酸化物固体電解質として Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をドープした CeO<sub>2</sub> (GDC)が注目されて いる。しかし、CeO<sub>2</sub> 系固体電解質は高温・燃料雰囲気において還元されやすく、(a)電子伝導性の発現によ り固体電界質内で部分短絡が起こって起電力低下が起こる、(b)還元膨張による電解質の破壊が起こるといっ た問題を抱えており、973K 以下での使用に限られていた。酸化物固体電界質におけるイオン伝導は、熱活 性化過程であるので使用温度を低下させるとイオン伝導率が指数的に低下する。

一方、酸化物固体電界質の基本構造に着目すると、円筒型セルと平板型セルに分類される。これらはいず れもバルクセラミックスを使用した構造であるが、平板型セルの極限構造として薄膜型セルを考えると(a) 酸化物イオンの拡散距離の短縮によるオーム抵抗の低減や、(b)薄膜の配向性・構造・残留応力を利用して酸 化物イオン伝導の活性化エネルギーを低下させることによって、より低温で高いイオン伝導率の発現が期待 される。さらに、低温化・小型化による構成材料の長寿命化、省エネルギー化・省資源化などエネルギー・ 環境負荷削減の観点から21世紀のエネルギー・環境問題への貢献が期待される。

この薄膜型酸化物固体電界質のイオン伝導特性を考える上で、薄膜の組織、結晶構造、残留応力など微視 的構造の視点から材料設計しなければならない。しかし、既往の研究は電極界面等に関する研究が中心であ り、本研究の様に薄膜微構造制御による固体電界質自体の特性向上の観点に立脚した材料研究はなされてこ なかった[1-3]。そこで、本研究ではエピタキシャル GDC 薄膜に着目し、配向性を制御した 001 配向の GDC/YSZ/Si 薄膜型固体電界質において配向性、残留応力がイオン伝導特性に及ぼす効果を解明し、活性化 エネルギーの低下を目指す。

#### 2. 研究経過

従来から使われている Gd をドープしたエピタキシャル CeO2 薄膜型固体電解質を Si 基板上に成長し、残留応 力制御することによって酸化物イオン伝導活性化エネルギーの低下を試みた。多結晶薄膜で従来 0.98eV であっ た GDC の酸化物イオン伝導活性化エネルギーを 0.4eV 未満にまで低減できることを見出した。

#### 3. 研究成果

図1に GDC/YSZ 界面近傍の高分解能 TEM 像とフーリエフィルタリング像を示す。GDC/YSZ 界面は原子 レベルで急峻であり、界面層の存在は認められなかった。約3.5nm 間隔で GDC 側にバーガーズベクトルを 持つミスフィット転位が存在することから半整合界面を形成している。

図2にGDC薄膜中に存在する残留応力の膜厚依存性を示す。X線逆格子空間マップから測定した歪み $\mathcal{E}_{\psi}$ を

用いて式  $\sigma = \frac{1}{s_{11} - s_{12}} \frac{\partial \varepsilon_{\psi}}{\partial sin^2 \psi}$  より算出した。ここで  $\psi$ は X 線のオフセット角であり、X 入射角  $\omega$  と回折角

 $2\theta$ を用いて $\psi = \frac{2\theta}{2} - \omega$ で定義される。なお、s は弾性コンプライアンステンソルであり、CeO<sub>2</sub>の場合、

S11=2.78TPa<sup>-1</sup>, S12=-0.575TPa<sup>-1</sup> である。成膜圧力 5.5x10<sup>-4</sup>Torr で作製した GDC 膜では膜厚によらず約 900MPa の引っ張り応力、2.0x10<sup>-2</sup>Torr では約 800MPa の引っ張り応力であったのに対し,0.2Torr では約 150MPa の圧縮応力が存在した。一定の成膜圧力 5.5x10<sup>-4</sup>Torr では膜厚によらず見掛上引張り応力であった が、本実験では膜厚 100nm 以上を対象としているため、この膜厚領域では下地の YSZ 層との格子ミスマッ チや基板との熱的ミスマッチの影響は膜厚に依存せず一定であったものと考えられる。

図3に RIE により加工した試料の構造示す。この薄膜が露出した領域に DC スパッタリング法により多孔 質 Pt 電極を形成し、673-873K の範囲で複素インピーダンス測定を行い、その結果を図4に示す。ここで、 応力の影響を調べるためそれぞれ 900MPa の引っ張り応力、122MPa の圧縮応力を持つ膜厚 150nm の試料 について、イオン伝導度の対数を温度の逆数に対してプロットしたのが図5である。併せてバルク(1: Sm0.075Nd0.075Ce0.85O2-6,Gd0.1Ce0.9O2-6,Gd0.2Ce0.8O1.9-6、及び多結晶薄膜(4,5:Gd0.2Ce0.8O1.9-6)の既往の報 告値を併記した。報告値には大きなばらつきが見られるが、同じ温度で比較した場合、面内引っ張り応力下 においては、本研究のエピタキシャル成長膜が、バルクや多結晶薄膜よりも高い酸化物イオン伝導度を示す こと、面内圧縮応力よりも面内引っ張り応力の存在により高いイオン伝導度を示すことが明らかになった。 この結果は、引っ張り応力下では GDC 酸化物イオン導電体がより低温で動作が可能であることを示してい る。図6にイオン伝導度のアレニウスプロットを示す。勾配から算出した酸化物イオン伝導の活性化エネル ギーは、残留応力の符号によらず 0.4eV 未満の値を示した。これは、既往の報告値(多結晶薄膜:0.98eV、バ ルク結晶 0.64eV) [4,5]と比較して十分に小さな値であり、001 配向エピタキシャル成長による薄膜構造制御 が GDC 薄膜酸化物イオン伝導の低温化に大きな効果をもたらすことを示している。

#### 4. まとめ

本研究では、001 配向したエピタキシャル GDC 薄膜型固体電解質を Si 基板上に成長し、薄膜の配向性や 残留応力がイオン伝導特性に及ぼす影響を検討することによって、多結晶薄膜で従来 0.98eV であった GDC の酸化物イオン伝導活性化エネルギーを 0.4eV 未満にまで低減できることを見出した。この値はバルク GDC よりも低く、配向性を制御したエピタキシャル GDC 薄膜固体電解質の有効性を示す結果であると言える。 今後の研究では、薄膜中の欠陥、界面の影響を含めて薄膜の組織・微構造が活性化エネルギーを低下させる メカニズムについて検討し、さらなる特性向上を目指す予定である。



# 研究課題名 化学結合性制御に基づいた非晶質酸化物相安定性向上による High-k ゲート絶縁膜新材料の創出

## 研究代表者名

東京工業大学・大学院理工学研究科・櫻井修

研究分担者名

東京工業大学・大学院理工学研究科・高 鉉龍、田村麻理子、稲葉悠介 東北大学・金属材料研究所・木口賢紀

1. はじめに

MOS ゲート絶縁膜には長期にわたって SiO<sub>2</sub>酸化膜が利用されてきた.しかし,高度情報化社会において求められる Si-ULSI デバイスの省電力化,高集積化のためには Si デバイスの急速な微細化が不可欠であり,SiO<sub>2</sub>換算膜厚 1nm 以下のゲート絶縁膜が要求されている.高い絶縁性を持つ SiO<sub>2</sub>層もここまで薄くなるとトンネル電流によるリーク電流の増加が激しく実用に耐えない.そこで現在 SiO<sub>2</sub> に変わる新たなゲート絶縁膜が探求されている.

ゲート絶縁膜には次の5項目が特に重要である.

1. 比誘電率が15以上(High-K)であること(1nm以下のSiO<sub>2</sub>換算膜厚)

2, バンドギャップが 5eV 以上, Si とのバンドオフセットが 1eV 以上あること(リーク電流抑制)

3. 1050℃で 30 秒間のポストアニールによって分相化や結晶化を起こさないこと

4, 伝導キャリアをトラップする界面準位密度を SiO<sub>2</sub>と同程度の 10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup> eV<sup>-1</sup> に近づけられること

5. 各種界面電荷密度を抑制するために酸素空孔発生を抑制すること

これらすべての条件を満足する材料の創製は現在まだ実現していないが,最も有力視されているのが Hf0<sub>2</sub> とその関連化合物である.均質な構造を持つ非晶質 Hf0<sub>2</sub> ゲート絶縁膜の実現に向けて,高温で も非晶質を維持できる Si0<sub>2</sub> や Al<sub>2</sub>0<sub>3</sub> を初めとする種々の元素や化合物のドープが行われている.しか し,何れの方法でも 600℃以上で容易に分相化,結晶化してしまいポストアニールによる構造不均質 化を防ぐことは未だ実現されていない.また,これらの手法は Hf0<sub>2</sub>の持つ高い比誘電率(約 25)を半 分以下にまで低下させてしまうことになるので.決して適切な方法とはいえない.

本研究はこれらの問題点解決のために、従来のシリケート化に頼るのではなく、五酸化タンタル (Ta<sub>2</sub>0<sub>5</sub>)など高誘電率かつ結晶化温度の高い、つまり結晶化しにくい高誘電率材料だけを用いて、高温 安定性と高誘電率を両立した HfO<sub>2</sub>系ゲート絶縁膜の創製を目指す.

2. 研究経過

Hf-Ta-0系の非晶質ゲート絶縁膜のHf/Ta 組成比を変化させて、電気特性の変化を調べた。特に、TEM-EELS 法により Ta<sub>2</sub>05 ドープによるリーク電流増大の要因にについて検討した。

3. 研究成果

図1に各 Ta 濃度に対し、100kHz で測定した as-depo 膜と大気中 700℃アニールした Hf02-Ta205系の C-V 特性を示す.いずれの組成においても As-depo 膜では多量の電気的欠陥の存在を示唆しており、700℃アニ ールにより形状が大幅に改善された.また、Ta ドープ量の増加によりフラットバンド電圧がマイナス側へ シフトしており、正の固定電荷密度増加を示唆している.これは5価の Ta イオン4価の Hf イオンに対し て1価の正電荷として作用しているためであると考えられる.同時に立ち上がりの急峻性低下、つまり界 面準位密度増加も現れているが、20-50at%ではほぼ一定であり、組成との直接的な相関はないと考えられ る.

図2に Hf0<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>0<sub>5</sub> 系のリーク電流密度の Ta 濃度依存性性を示す.なお、リーク電流密度の値はかく Ta 濃度における J-V 特性の-1V での値を用いた.いずれの組成でも as-depo 膜のリークが大きく、700℃アニ ールによって1-2桁改善されている. Ta 濃度と共にリーク電流が増大する傾向にありますが、10<sup>-2</sup>A/cm<sup>-2</sup> 程度で飽和することが分かります.実際の用途に対しては、この 10<sup>-2</sup> オーダーのリーク特性は、高速動作 用、及び動作時低消費電力用としての要求には耐える大きさであると考えられる.ここで図3(a)に両端成 分にあたる Hf0<sub>2</sub>及び Ta<sub>2</sub>0<sub>5</sub>の EELS 価電子励起スペクトルを示す.なお、弾性散乱成分(ゼロロス)を除去 し、多重散乱成分をデコンボリューションしたスペクトルを示している.スペクトルの立ち上がりの損失 エネルギーから Hf0<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>0<sub>5</sub>のバンドギャップを評価するとそれぞれ約 6eV,4, 5eV であり、XPS などによる 報告値ともよく一致している.この値から Hf0<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>0<sub>5</sub>のバンド構造を検討すると 5d 軌道に由来する伝導バ ンドが Ta<sub>2</sub>0<sub>5</sub>の方が 1.5eV 程低いことを示しており、Ta<sub>2</sub>0<sub>5</sub>ドープによるリーク電流増大の要因になってい ると考えられる.



## 新規有機トランジスタ材料ピセンの結晶成長と基礎物性評価

北陸先端大 藤原明比古、東北大・金研、CREST-JST 岩佐義宏、竹延大志

1. はじめに

有機電子デバイスはフレキシブルデバイスに応用可能であるため、ユ ビキタス情報化社会の発展には必要不可欠なものである。最近、代表的 な有機半導体であるペンタセン(図 1)において、易動度(キャリアの 動き易さ)がデバイス応用に必要な 1cm<sup>2</sup>/Vs を超える値が報告されるよ うになった。しかし、材料の不安定性から、繰り返し使用に対するデバ イス性能の劣化は依然として解決すべき問題である。ピセン(図 1)は、 古くから知られている非常に安定な分子であるが、高純度試料の大量合 成が困難であったことから、電子材料としての研究がほとんど行われて こなかった。しかし、2008 年にピセンの大量合成に成功し、ピセンを用



図1. ペンタセン(上)とピセン(下)の分子構造。

いた電界効果トランジスタ(FET)が高易動度を示し、空気中で長期間安定動作することが初めて明らかに なった。本研究では、電子デバイス材料としては新規なピセンの単結晶育成と単結晶 FET のデバイス評価 を目的とした。

#### 2. 研究経過

ピセン単結晶は気相成長法で育成した。単結晶 FET は、トップコンタクト、バックゲート型の FET を作 製した。Si/SiO2 基板に、育成した単結晶ピセンをラミネートし、その上からメタルマスク法で金電極を蒸着 した。測定は、真空プローバーと半導体特性評価装置を用いて、室温、真空下および酸素雰囲気下で行った。

#### 3. 研究成果

図2にピセン単結晶 FET の出力特性(ドレイン電流  $I_D$ のドレ インソース電圧  $V_{DS}$ 依存性)と伝達特性(ドレイン電流  $I_D$ のゲー ト電圧  $V_{GS}$ 依存性)を示す。出力特性の低電圧領域では強い非線 形性を示し、 $V_{DS}$ が20V以下ではほとんど電流が流れないことか ら、非常に高いキャリア注入障壁の存在を示唆している。酸素に よって伝導性が誘起されるピセンにおいて、より完全性の高い単 結晶でこのような振る舞いが観測されたことは、本質的には金属 との間に完全性の高い障壁を形成する物質であることを示唆し、 オーミックな接触を必要とするデバイスより、トンネル障壁など による接触を必要とするデバイスへの応用に適していることが わかった。伝達特性から求めた易動度は、2.0 - 3.0 × 10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup>/Vs であった。高い接触抵抗を有する状態で評価された値であるた め、有機伝導層(チャンネル層)のみでの本質的な易動度の評価 が期待される。



4. まとめ

図 2. ピセン単結晶 FET の出力特性(上) と伝達特性 下 )。

古くから知られている新しい有機半導体材料ピセンの単結晶を気相成長法で育成し、単結晶 FET を作製 した。その結果、多結晶試料では、簡単に、しかも大気中で高い移動度が得られるのに対して、単結晶試料 では、高いキャリア注入障壁が存在して移動度の向上は観測されなかった。一方で、電流電圧測定から見ら れる非線形性は、閾値電圧の存在を示唆するものであり、トンネル接合を必要とするデバイスへの展開が期 待できる材料であることがわかった。

発表(投稿)論文 論文投稿中

## 研究課題名

## 分子 TMTSF を含む有機半導体を用いたトランジスタ作製

## 研究代表者名

## 青山学院大学・理工学部物理・数理学科・小林夏野

## 研究分担者名

# 青山学院大学大学院・理工学専攻・江本太地 青山学院大学・理工学部・物理・数理学科・三井敏之

1. はじめに

近年、シリコンなどの無機物半導体に代わる新規材料として有機半導体が注目されている。有機半導体はその柔らかな特性や有機 EL などとの親和性を生かして新たなアプリケーションを生み出すことが期待される。 本研究はそのような背景から有機半導体を用いて電気 2 重層電界効果トランジスタを作製し、電子系の制御を 系統的に行うことを目的としている。

#### 2. 研究経過

小林研究室との共同研究において、低温における振る舞いを詳しく調べるために、低温において絶縁体転移 を起こす2種類の有機導体を用いて実験を行った。どちらの有機導体も低温における電界効果の傾向はみられ ていないが、現在ゲート電圧が低いため今後はゲート電圧を上げることにより、電界効果を観測することを目 指す。

3. 研究成果

電気 2 重層トランジスタ(EDLT)は溶液中に試料の大部分が浸されているため、電極部分が力学的に弱い構造になっている。本研究においてはこれまでと同様にカーボンペーストを用いてはいるものの、力学的に強い配置にしたことによって液中で力を受けて電極が破壊される頻度を落とすことに成功した。また、有機導体は電解法で作製されることから印加されるゲート電圧に対して不安定であると考えられてきた。しかし、本研究の実験により反応は低温において抑えられるため反応を起こさずにゲート電圧をかけることが出来るようになった。

#### 4. まとめ

有機半導体を用いたトランジスタ作製を目的に、様々な有機物質を母体に作製と動作確認を行っている。こ の際に、予想された、いくつかの問題を克服することができた。しかし、実際の動作確認をするには至ってい ないため、今後はゲート電圧を上げること、試料の強度をさらに上げ、測定の成功確率を上げることを目指し て実験を行う。