

「有機相転移トランジスタと強相関物性物理」

分子科学研究所 山本浩史

本講義では分子性固体における電子物性の基本的考え方から話を始め、低次元電子系特有の現象や強相関電子系としての特性について理解を深める。その後、電界効果トランジスタの原理と関連の研究、特に有機エレクトロニクスについて話を進め、さらに有機強相関材料をチャネル物質として用いた場合に見られるバンドフィリング制御相転移を紹介する。ここで話題の中心となるのは、強相関電子系の代表例である「モット絶縁体」であり、これがなぜ **FET** として動作するのか、その特徴は何か、無機系と比べて分子性固体であることの特徴は何か、といったことについて、まとめていきたい。また、このような電場誘起相転移の中には超伝導転移も見られるが、このような超伝導デバイスが将来どのような価値を生み出す可能性があるか、ということについても触れておきたいと思う。本稿では紙面も限られるため、主に基礎的な分子性固体のなりたちについて述べ、残りの部分については講義当日に紹介することとする。では、さっそく分子が織りなす物性物理の世界に入っていこう。

【1】分子は電子を閉じ込める箱である

分子はなかなか目に見えないが、実際には我々の身の回には分子があふれている。水・空気・細胞膜やビタミンなど、小さな分子から出来たものもたくさんあるし、タンパク質や DNA、紙や木などの植物繊維、そしてプラスチックといった生体高分子・人工高分子も我々の存在に欠かせないものである。分子は原子核と電子とからなる内部構造を持ち、この構造はポテンシャル障壁（活性化エネルギー）により様々な化学反応から守られている。この事実を実感するには、人間の体を構成する有機物と空気中の酸素との化学反応（燃焼）が大きな発熱を伴う反応であり、活性化エネルギーさえなければ速やかに人体の燃焼が進行するはずである、という事実を指摘すれば十分であろう。すなわち、分子の内にある電子は自由に分子の外と行き来して反応を開始できるわけではなく、分子という箱に閉じ込められており、高温や特殊な条件にさらされた時だけ、外に出て来て化学反応を起こすのである。

分子の中に閉じ込められた電子の状態は、量子力学の建設当初より多くの科学者の興味を引きつけてきた。水素ラジカルやヘリウムのような 1 原子分子から始まり、 H_2 のような 2 原子分子までの問題を物理学者が解き、より複雑な分子の電子軌道計算を多くの化学者が引き継いだ。ベンゼン分子の安定性(芳香族

性)とその6回対称性は、化学者が長い間経験的に知っていた事実であるが、その理由については、量子力学が出来てヒュッケル近似と呼ばれる近似計算をすることによって初めて見事に説明された。この近似は隣接するサイト間（この場合炭素原子）のトランスファーエネルギーのみを考慮するというもので、だいぶ大ざっぱではあるが、電子の持つ波としての性質を評価するにはとてもよい出発点・見通しを与えてくれる。実際、この近似法にブロッホ関数を組み合わせると、タイトバインディング近似（強束縛近似）によるバンド計算が可能である。ハミルトニアンで書くと、

$$H = \sum_{i,j} t_{ij} |a_j\rangle\langle a_i| \quad \text{または} \quad H = \sum t_{ij} \cdot a_j^\dagger a_i$$

（ただし、 i, j は各サイトを表わし、 t_{ij} はサイト間のトランスファーエネルギー）となり、これは後ほど出てくるハバード・ハミルトニアン等の基本となる考え方でもある。

分子の性質を考えると、フェルミ準位（ケミカルポテンシャル）近傍の分子軌道が特に重要な役割を担うということを指摘したのも、量子化学計算を行っていた研究者達である。電子が入った軌道の中で、一番エネルギーが高いものを HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)、電子の入っていない軌道で一番エネルギーの低いものを LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) と呼び、他の分子軌道とは区別する。Diels-Alder 反応と呼ばれる重要な化学反応の選択性等がこのような「フロンティア軌道」理論によって説明され、普段泥臭い作業ばかりの合成化学者にとっても、量子力学が必要であることが認識されたのも、このような量子化学計算の成果である。（福井謙一はこの仕事で日本人初となるノーベル化学賞を受賞している。）

フェルミ準位付近の電子状態が重要なのは固体も同様であるが、それと分子とはどこが違うのであろうか？それは固体が無限の格子を持っており、エネルギーバンドを形成するのに対して、分子は小さな「箱」あるいは「井戸」であり、ディスクリートな構造とエネルギー準位を持っている点になる。すなわち、CdSe や金がバンドを持っているのに対して、それらのナノドットでは電子の閉じ込めによって離散的なエネルギー準位を形成し、様々な「色」を持つことに対応している。ベンゼンの例でいえば、グラフェンがどんどん小さくなるに従ってギャップが開き、伝導バンドはベンゼンの LUMO に、価電子バンドはその HOMO になると考えることができる。ちなみにこのような固体中の電子と分子中の電子の対応としては、ほかに

- (1) ベンゼン環に磁場をかけると、これを打ち消すために反磁性電流が流れるが、これは電子の位相による電流であり、ギャップが開いているので

散逸がない。この状況は、その起源が異なるもの、超伝導におけるマイスナー効果（完全反磁性）と超伝導ギャップに対応すると考えて良いであろう。異なるのは、超伝導においては「巨視的量子化」が起きている点である。

- (2) 後で述べるように、**on-site** クーロンエネルギーと呼ばれる伝導電子間のクーロン反発エネルギーを考慮に入れると、物質がその帯電状態によって伝導的になったり絶縁的になったりすることが分かる。これはバルクの物質ではモット転移と呼ばれる巨視的相転移であり、ナノドットや分子を使うと、単電子トランジスタ（Single Electron Transistor: SET）と呼ばれる現象を引き起こす。モット転移では相図があり、SET ではクーロンダイヤモンドと呼ばれるデバイス特性が観測される。

といった対応があり、時に応じて両方の見方を行き来することが、分子性固体の理解を深める助けとなる。では次に、分子という箱に閉じ込められた電子が、どのようにして伝導性を獲得するのか見ていこう。

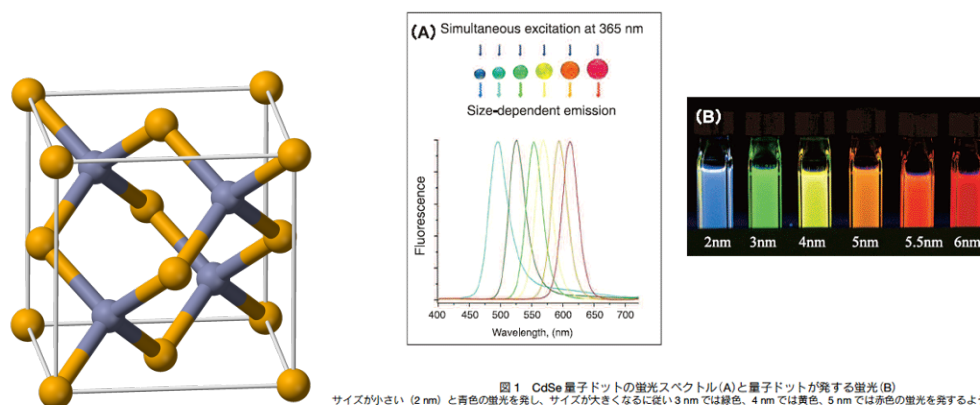


図1：CdSe の結晶構造（左：Wikipedia）と、CdSe 量子ドットの蛍光スペクトル(右：<http://www.dojindo.co.jp/letterj/140/review/02.html>)

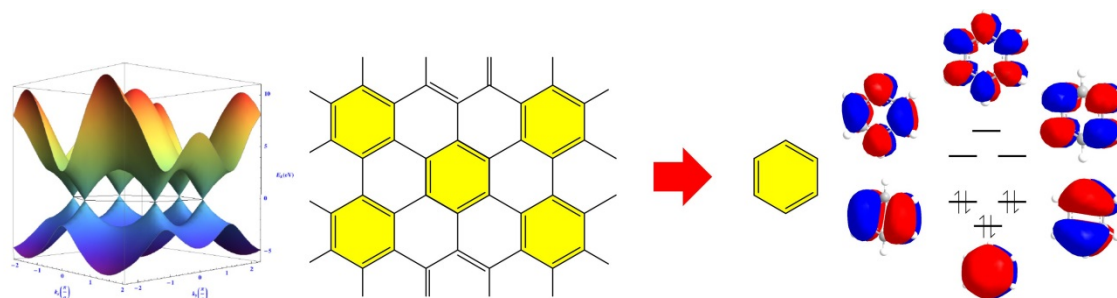


図2：グラフェンのバンド構造と原子配置(左)、およびベンゼンの分子構造と分子軌道の対称性・エネルギー配置（右）

【2】電子は分子の間を飛び移ることができる

分子は電子を閉じ込める量子井戸であるが、その外周にあるポテンシャルは無限大ではない。従って波動関数の染みだしがあり、その波動が分子間で重なるとホッピングやトンネリングが可能になる。こうした電荷の移動に伴って、分子は最安定構造が変わり、その形・結合長を変えると共に分子内振動や電子励起のスペクトルも変化する（これらは主に分子内の電子相関による効果である）。溶媒などの媒質中では、周囲の分子が作る配向分極も変化するため、構造変化はより大きくなる。このような構造変化による安定化エネルギーを再配向エネルギー(Reorganization energy)とよび、 λ で表わす。マーカス理論では、こうした電荷移動の反応速度は

$$k = A \exp \left[-\frac{\lambda}{4RT} \left(1 + \frac{\Delta G_0}{\lambda} \right)^2 \right]$$

で与えられる。溶媒のない固体中では電荷の移動ははるかに早い速度で起きるが、それでも分子内構造は変化するので、伝導キャリアは常に格子の変形を伴いながら移動することになる。有機電界効果トランジスタ (FET) に使われる分子を設計する際には、このような再配向エネルギーはなるべく小さい方が、キャリアの移動度が高くなるとされている。

似たような概念として、電子の励起エネルギーが移動するケースがあるので、これも同時に取り上げておこう。励起エネルギーの移動は、有機 LED (Light Emitting Diode) の発光効率や、光合成タンパク質での光捕集システムにおいても重要な役割を果たしている現象であるが、これは主に分子間の距離によってフェルスター機構とデクスター機構に分かれている。分子どうしが遠く（といっても 1 ~ 10 nm 程度だが）離れている場合は、先ほど述べたトランスファーエネルギーはほぼゼロであるため、電子の移動過程は全く考慮する必要がなく、電気双極子どうしの共鳴現象を利用して励起エネルギーが移動する。有機 LED でドーパント分子に励起エネルギーが移動したり、光合成用のアンテナタンパク質 (LHC II-PS II 系など: LHC = Light-Harvesting Complex, PS = Photosystem) において太陽光エネルギーがポルフィリンの間を通過して捕集されたりするときには起きる素過程として、重要なものである。一方、分子同士が近い場合にはトランスファーエネルギーが有限であるために、電子の交換を介したデクスター機構によるエネルギー移動も見られるようになる。この場合は、LUMO と HOMO で同時に電子のやり取りを行い、エネルギーを移動する。興味のある方は調べてみるとよい。

前述したタイトバインディング近似では、電荷の動きは十分速いとして、こ

のような格子の変形は考慮せず、トランスファーエネルギー $t_{ij} = \langle a_j | H | a_i \rangle$ をもって電荷移動の確率とする。ここで注意してほしいのは、前節での i, j が「分子内の各原子軌道」を表わしていたのに対して、本節では「固体中の各分子の軌道」を表わしている点である。トランスファーエネルギーの大きさは、「分子内」と「分子間」ではだいぶ異なるが、それでも量子力学的効果を論ずるには、双方において十分意味のあるスタート地点を与える。ちなみに固体中でも電子の移動に伴う分子の変形は起きており、決して無視できるものではない。実際こうした分子の変形は、様々な電荷分離・電荷整列やガラス転移といった現象に顔を出してくる。電荷の移動・不均化による分子の変形は、赤外やラマン等の振動スペクトルを測定したり、X線回折で結合長・温度因子を測定したり、NMRでケミカルシフトを測定したりすると、見積もることができる。NMRの場合は、ナイトシフトも混ざってくるので注意する必要があるほか、どの測定法であっても、**Exchange Narrowing** という現象があるので、電荷が揺らいでいる場合には、見ているスペクトル計測の時間スケールに注意しなくてはならない。一般に NMR は 100~500 MHz ほどの周波数で電荷を見ているのに対して、光学測定は THz~PHz の周波数で電荷を見ている。そのため電荷が止まっている場合には両者で同じ結果が得られるが、中間の周波数で揺らいでいる場合には、NMR では平均の電荷が見えて、光学測定では別々の電荷が見える、といったことが起きることもある。

以上見てきたように、様々な事情はあるにせよ、電子は分子の間を行き来することができる。しかし、ホッピング伝導ではなくきちんとしたバンド伝導が可能なのか？分子間のトランスファーエネルギーはコヒーレントな電子の動きを確保するほど大きいのか？といった疑問に答えるには、実際に物質を作って測定をする必要がある。また、有機分子は通常閉殻であるため、バンドができてフェルミ準位はバンドギャップ内に留まり、その物性は絶縁体となる。どのようにして分子性固体に伝導キャリアを注入すればよいだろうか？

まずキャリア注入であるが、最初に化学的キャリア注入に成功したのは 1954 年に開発されたペリレン・臭素錯体である。赤松・井口・松永らはペリレンに臭素を反応させることによってホールをドープし、 0.1 Scm^{-1} という、当時の有機物としては非常に大きな伝導度を得た。電子がペリレンから臭素に移動することによってこの物質が作られるので、このような分子性固体を「電荷移動錯体：Charge-Transfer Complex (CT 錯体)」と呼ぶ。ペリレン・臭素錯体は残念ながら金属的挙動を示さなかったが、その後 1970 年代に TTF-TCNQ が開発されて、分子性固体として初めて室温付近で dp/dT が正になる金属的挙動が観測された。(ただし、 ρ は抵抗率で、TTF = Tetrathiafulvalene, TCNQ =

Tetracyanoquinodimethane) この場合は、TTF から TCNQ へ約 0.6 個の電子が移動していることが分かっている。これらの例で分かるように、キャリアを注入するには、分子を酸化してホールを注入するか、分子を還元して電子を注入すればよい。化学用語では、中性の開殻分子が 1 電子酸化された状態をカチオンラジカル、1 電子還元された状態をアニオンラジカルと呼ぶ。(ラジカルは開殻の意味、カチオン・アニオンはカソード・アノードと同様に電荷の極性を表わしている) 多くの分子にとってカチオンラジカルやアニオンラジカルの状態は反応性が高すぎて、すぐに分解してしまうことが多いが、分子全体に広がった電子軌道を持っている「 π 共役系分子」では、比較的これらのラジカル種が溶液中でも安定に存在するため、分子の形をうまくデザインしてやると、キャリアを保持したまま結晶を作ることができる。また、 π 電子は共役する時に平面上に並ぶため、隣接する分子の電子軌道と重なりを得やすい。 π 共役分子は酸化によって π 結合が一部切断されても σ 結合が残っているため、分子の骨格が保持できる点もメリットである。一方でダイヤモンドやシリコンのように 3 次元的に骨格が保持されている場合は、 σ 結合のみでもホールドープや電子ドープができることは認識しておくべきだろう。(炭素化合物は π 電子がないと電気を流せないと思っている化学者は意外と多い)

このように酸化還元反応によってキャリア注入を行う方法は、共役ポリマーにも適用され、現在ではポリアセチレンやポリチオフェンなどが透明電極などの用途で多用されている。例えば PEDOT-PSS というポリチオフェンのカチオンラジカル塩は、有機太陽電池の正極によく用いられている。ポリマーにおいては、キャリアはあまり非局在化せず、ポーラロン、バイポーラロン、ソリトンなどになって、格子の変形を伴いながら移動するが、それでも 1000 Scm^{-1} を超えるような伝導性を持つこともめずらしくない。

また、応用という意味では TCNQ のアルキルアンモニウム塩が OS コンと呼ばれるコンデンサの材料に使われていることも付言しておこう。このコンデンサは周波数特性が良好であるため、スイッチング電源などの用途に適しており、高品質の PC マザーボードには必ず使われているものである。紫色の塗装が使われているので、PC を開けたときには一度探してみるとよい。

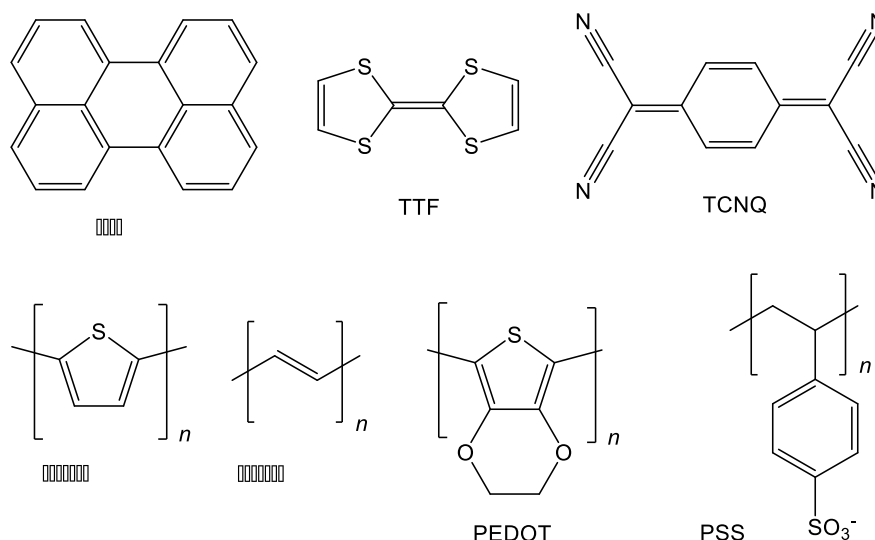


図3：様々な伝導性分子の分子構造。PSSは伝導性ではなく、PEDOTのカウンターアニオンとして用いられる。

【3】分子性固体はバンド伝導を示す

前節ではTTF-TCNQが正の dp/dT を示し、 π 共役ポリマーが 1000 Scm^{-1} を超えるような伝導性を示すことを述べた。しかしこれらの事実のみでは、分子性固体がほんとうにコヒーレントな電気伝導性を有する金属であるかどうかは分らない。事実、TTF-TCNQは50 K付近でパイエルズ転移を起こして絶縁化してしまい、低温側では絶縁体である。 π 共役系分子を結晶化させた時に、きちんとエネルギーバンドは形成されているのであろうか？この答えは、1980年代になって、TMTSFやBEDT-TTFのカチオンラジカル塩が開発され、極低温まで金属的な挙動を示す物質の測定が可能となることによって、徐々に明らかにされてきた(TMTSF = Tetramethyltetraselenafulvalene, BEDT-TTF = Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)。まずは(TMTSF)₂PF₆が有機物として初めての超伝導体となり、バンドが存在することが間接的に確かめられた。また、より直接的な証拠を得るために、極低温における量子振動が試みられた結果、Shubnikov-de-Haas振動、Angular Dependent Magneto-Resistance Oscillation (ADMRO, Kajita-Yamaji OscillationやLebed Oscillationの総称)、サイクロトロン共鳴などが次々と見つかった。これらの結果は明らかにフェルミ面の存在を示しており、しかも実験で得られたフェルミ面の情報と、タイトバインディング近似計算で得られた結果が良好な一致を示すことが明らかとなった。現在では、Angle Resolved PhotoEmission Spectroscopy (ARPES)の測定も可能となっており、(BEDT-TTF)₃Br(pBIB)ではバンド構造とフェルミエッジが確認されているし、中性ペンタセンのような電荷が入って無い固体でもバ

バンド構造があることが分かっている。なお、現在でこそ第一原理計算ですぐにバンド構造が計算できるようになっているが、当時の計算機ではそのような計算は一部の専門家にしか手の届かないものであり、より簡略化されたタイトバインディング近似計算でも十分に系の記述が可能であるということが分かった意義は大きい。とりわけ、合成化学者にとって、結晶構造と分子物性の相関が理解出来るようになり、その情報が新しい物質の設計に活かせるようになったのは、これらの成果があったためである。

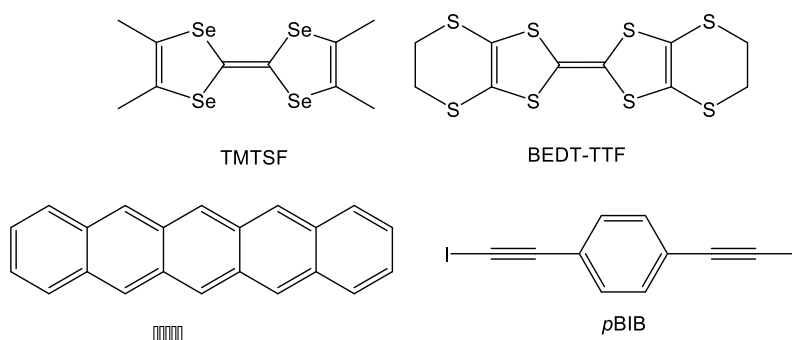


図4：各分子の分子構造。*p*BIB 自体は電気を流さず、カウンターアニオンを構造的に支えるための超分子構造を結晶中で形成する。

【4】注入キャリアは局在によりトラップされる

ここで一度話題を変えて、キャリア注入と局在の話をしよう。分子性固体はバンドを形成し、金属となることが分かったが、これはポテンシャルに大きな乱れがない場合に限られる。例えば最初の分子性導体であるペリレン・臭素錯体は、臭素の並び方が不規則なため、電子の状態が十分に広がることができず、室温から半導体的である。キャリア注入をしてもきちんとキャリアが「広がった状態(Extended state)」を作るためには、

- (1) ドーパントが規則的に並んでいる
- (2) ドーパントとキャリアの結合エネルギーがバンドエネルギーより小さい
- (3) 物理的手法でキャリア注入する

などの、いずれかの条件が必要になる。分子性固体の場合、トランスファーエネルギーが小さいので(2)はあまり期待できず、(1)または(3)が重要となる。(1)については TTF-TCNQ や (TMTSF)₂PF₆ などがその例であり、そのなりたちは既に述べたので、ここでは(3)に注目しよう。物理的手法として知られているのは、光励起による方法と、電界効果による方法である。(他に電流注入や核変換も物理的キャリア注入かもしれないが、ここでは触れない) 前者には色々なメカニズムがあるが、光によって電子遷移を起こし、その再結合までの時間を使って測定を行う。一方、電界効果では FET (Field Effect

Transistor)あるいは電気二重層トランジスタ(EDLT = Electric Double-Layer Transistor)構造により、分子性固体表面に強い電界をかけ、表面のみを帯電させてキャリア注入する手法である。注入キャリアが少ないうちは、ほとんどフェルミ準位は動かないかもしれないが、十分な電圧をかけるとバンドフィリングの制御ができる。この手法は Metal-Oxide-Semiconductor (MOS)-FET でも一番鍵となる技術であり、現代の情報化社会を支える CMOS(Complementary MOS)回路の元となる原理である。非常に強力なキャリア注入の手法であるが、制限としては、電界があまり強くなると絶縁破壊を起こしてしまい、それ以上の電荷注入ができなくなる。では、電界効果だけで、分子性固体を絶縁体から金属まで持って行くことはできるのだろうか？この疑問に答える前に、まずアンダーソン局在という概念を説明しておこう。

一般に結晶は（完全結晶と呼ばれる転移のないものでも）必ず点欠陥をある程度の数、持っている。分子性固体の場合は、きれいなものでも約 0.1%ほどの格子欠陥があると言われている。このような状況では、キャリアのブロッホ波は格子欠陥に反射されて干渉効果を引き起こす。このような反射過程は時間反転に対して対称なので、電子の位相変化がちょうど $2n\pi$ となるループを形成し、定在波を作ることができる。これがアンダーソン局在と呼ばれる現象で、P. W. Anderson によって指摘された。その後、N. Mott によりこうした局在状態はバンドの底と天井に集まることが指摘され、「端状態 (Tail state)」と呼ばれるようになった。キャリア注入は通常、絶縁体状態から始めるため、最初に電荷が溜まるのは端状態である。従って、この端状態を全て埋めて「広がった状態」に有効キャリアを入れたところで初めて、真の金属状態となるはずである。このようなフィリング制御による絶縁体→金属転移をアンダーソン転移と呼ぶ。アンダーソン転移を引き起こすのに十分な密度のキャリアを注入できるかどうかはデバイスの構造や品質に依るが、ペンタセンなどの中性分子を用いたいわゆる有機 FET では、まだ極低温まで金属的な挙動を示すものは得られていない。一方で、本講義では電荷移動錯体を用いた「有機モット FET」を使って分子性固体のフィリング制御を行い、実際に電場誘起の絶縁体－金属転移が可能であることを紹介する。

なお、アンダーソン局在はシュレーディンガー方程式の時間反転対称性に基づいているため、磁場をかけると局在状態は壊すことができる。そのため、系がアンダーソン局在を起こしているかどうかは、その系のフェルミ準位が端状態にありそうな状況と、それに加えて磁場を加えて抵抗が落ちるかどうかを確認することである程度判断できる。

【5】電子間のクーロン相互作用は様々な現象を引き起こす

さてここまではタイトバインディング近似に基づいて一電子近似の議論を行ってきた。実際、バンド幅が十分大きければ、トーマス・フェルミの遮蔽距離は十分短く、電子は実効的にほぼ、他電子とのクーロン相互作用を感じることなく移動できる。しかし分子性固体では必ずしもバンド幅は十分でなく、キャリアは多かれ少なかれ互いのクーロン反発を感じながら動くことになる。このような状況は、歴史的には当初金属酸化物の電子状態について議論され、N. Mott がある種の金属酸化物がフィリング 1/2 の時に絶縁体になる現象は、キャリア間のクーロン相互作用で説明できることを示した。そのため、このような絶縁体を「モット絶縁体」と呼ぶ。実際の定式化は J. Hubbard によってなされ、

$$H = \sum t_{ij} \cdot a_j^\dagger a_i + \sum U \cdot n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

をハバードハミルトニアンと呼ぶ。タイトバインディング近似に on-site クーロン反発 U の項が加わっていることに注意されたい。モット絶縁体は当初あくまで一部の金属酸化物の絶縁性を理解するための概念であったが、モット絶縁体の一種であるペロブスカイト型銅酸化物がドーピングされると高温で超伝導になることが 1986 年に分かって、一気にその研究に火がついた(図 5 左)。ほぼ同時期に見つかった有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂I₃ や κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ は、当初そのような話題とは無関係ともものと見られていたが、類縁物質も含めた物性を調べていったところ、これも電子構造はモット絶縁体となっており、それがバンド幅増加によって金属化するときに超伝導相を発現することが分かってきた。これを端的に表したのが Kanoda ダイアグラム (図 5 右) であり、反強磁性モット絶縁相と超伝導相が一次相転移線で接している。横軸がバンドフィリングか、バンド幅かという違いがあるものの、モット絶縁相と超伝導相の近さという意味では銅酸化物も有機物も非常に似通っていると言えよう。今では、K₃C₆₀ などのフラーレン超伝導体も、元はモット絶縁体であると言われていた。このような電子間クーロン相互作用の強い系は「強相関電子系」と呼ばれていて、超伝導に限らず様々な物性の宝庫である。実際、マンガン酸化物では磁性と伝導性が互いに絡み合った相転移が多く知られているほか、量子スピン液体が実現している可能性が指摘されている κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ や EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ もモット絶縁体である。

このように非常に興味深いモット絶縁体であるが、実はその超伝導発現機構はまだ分かってないことが多い。超伝導にはノードがあり、d 波であることや、超伝導よりずっと高温から擬ギャップと呼ばれるギャップ構造が現れること、

あるいは ARPES を測定するとフェルミ面の一部が消失しているように見えることなどが分かっているが、理論は何らかのモデルを立てて計算するので、実際にどの理論が状況を全て矛盾無く説明できるのか、未だにコンセンサスは得られていないように見える。銅酸化物超伝導体の場合、状況を複雑にしているのは伝導に関与しているのがハバードバンドだけでなく、ホールドープの際には酸素の 2 p バンドも顔を出す、という事実である (CT 型)。これに比べて、分子性固体 κ -(BEDT-TTF) 系は、伝導バンドが HOMO バンドだけで構成されており、ハバードバンドのみを考えて議論をすることができる。従って、分子性固体は銅酸化物超伝導体に対する重要なリファレンス物質ということになるであろう。とりわけ、キャリア注入によるフィリング制御で分子性固体を超伝導にできれば、銅酸化物超伝導体との直接比較ができることになる。

上の方で、分子性固体は化学的なフィリング制御が難しいことを述べたが、幸いなことに分子性固体は（その構成要素である分子の大きさのために）格子が大きく、単位面積当たりの状態密度が低いため、小さなキャリア注入量で大きなフィリング変化を起こすことができる。これは電界効果によってキャリア注入をする際には大きなメリットとなりうるであろう。また、分子性固体は格子がフレキシブルであるため、圧力や歪みで自由にバンド幅を変えることができる。超伝導－絶縁体転移の境界で、このように自由にバンド幅とバンドフィリングが制御できる可能性があるのは、分子性固体だけであるとも言えよう。こうした状況が、有機モット絶縁体で FET を使った物性物理研究を行うひとつの動機となっている。

以上、モット絶縁体を中心に電子相関について述べてきたが、その本質はクーロン相互作用のある系でのキャリア密度と格子密度の格子整合（ウムクラップ散乱）である。従って、長距離のクーロン相互作用も考えると、必ずしもバンドフィリングは $1/2$ で無くても絶縁化は起きる。例えば、

$$H = \sum_{ij} t_{ij} \cdot a_j^\dagger a_i + \sum U \cdot n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum V \cdot n_i n_{i+1}$$

のように最近接サイト間クーロン相互作用 V を入れると、電荷整列 (Charge Order: CO) と呼ばれる絶縁状態も現れる。こうした現象は α -(BEDT-TTF)₂I₃ などで実際に観測されており、例えばこの物質では 135 K で電荷の整列とそれにもなう絶縁化がおきる。電荷の整列は NMR, IR, ラマン、X 線回折等で確認されているほか、電荷の不均化は転移温度よりも高温から起き始めていることも分かっている。 θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄ などでは、電荷整列のパターンに任意性があることから、相競合やそれに付随したガラス転移なども生じている。

このように、電子間のクーロン相互作用は様々な電子相を生み出すものとなっており、温度・圧力・密度・磁場などのパラメータを変化させたときに、電子相がどのように変化するか、そしてそうした相変化にどのような利用価値が見いだせるか、ということは物性研究のひとつの大きな課題であると言って良いであろう。

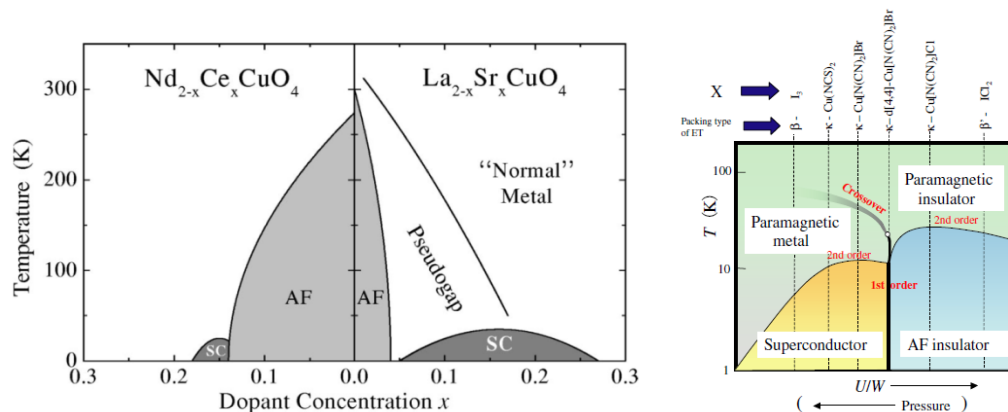


図5：銅酸化物超伝導体の相図(左)と、有機超伝導体の相図(右)。 κ -BEDT-TTF系のモット転移については臨界終点(図中の小さな○)があり、その周辺でスケーリング則が成り立つことも分かっている。

【6】エレクトロニクスはシリコンMOSだけではない

FETは電界キャリア注入の手法として重要であると同時に、情報処理デバイスとしても幅広い用途を持っている。現在、ほとんどの産業用FETはシリコン(と時々GaAsやSiC)で作られているが、シリコンベースのCMOSだけでは対処しきれない課題が出て来ており、様々な原理や素材を用いた3端子デバイスが開発されるようになってきている。ここではその中から3つの例に着目して紹介する。

(1) 有機FET

有機FETは、その柔軟性や低温/印刷プロセスによる製造工程、あるいは生体適合性や大面積化への適性といった特徴が注目されている。その性能は現在アモルファスシリコンを超えるレベルになっており、キャリアのモビリティとしては $10\text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超えるものも珍しくない。シリコンMOSではpドープ・nドープを行ってpnp接合やnpn接合を作ることによってOFF抵抗を高くしているが、有機FETの場合はドーピング制御をする技術が確立しておらず、むしろHOMO-LUMOギャップのエネルギーが大きいことによって、大きなOFF抵抗を実現している。そのためFETの極性を決めるのは、分子軌道の仕事関数と電極の仕事関数との相対的位置関係である。一般的にはp型に多環芳香族が、

n型にはそうした π 共役分子にフッ素や窒素などでできた電子吸引基をつけた分子が使われることが多い。ただ、HOMO-LUMOギャップ内に状態がほとんど無いようなクリーンなデバイスでは、本質的には全ての分子が両極性であることは覚えておくべきであろう。

(2) 強相関 FET

これはその名の通り強相関電子系を用いた FET である。CMOS 回路は近年デバイスの微細化が進んでおり、ついにハーフピッチで 8 nm というレベルまで技術が進んできたため、1つのチャンネルを構成する原子の数が 10000 個以下になってきている。しかし、シリコンを n 型化・p 型化するには ppm オーダーでのドーパント密度を制御する必要があり、これを全ての FET に均一に行うことは不可能に近い。CMOS 技術は長い間、サイズを $1/k$ にすると速度は k 倍に、電力は $1/k^2$ 倍に、回路密度は k^2 倍になるというスケーリング（相転移のスケーリングではない）のメリットを享受してきたが、ここに来てその限界に近づいてきたのではないかと考えられている。そこでモット絶縁体のような強相関電子系がシリコンに代わる材料として候補に挙がっている。モット絶縁体は元々のキャリア密度が高く、10000 個原子があれば 10000 個のキャリアがある。これに数%のキャリアドープをすれば p 型・n 型の制御が出来るので、ppm レベルでの制御なしにデバイスを作れるのではないかという期待である。また、モット絶縁体は絶縁体-金属転移をするため、急峻なスイッチングをする「相転移トランジスタ」を作れる可能性がある。CMOS 技術ではキャリアの熱拡散を使って電気を流しているために、サブスレッシュホールドスイング (SS 値) が 60 mV/decade を切ることが出来ない。これは FET が OFF になっても電流が流れ続けることを意味しており、消費電力のことを考えたときに深刻な問題である。相転移トランジスタはシリコン MOS よりも小さな SS 値を実現できる可能性があり、OFF 電流の抑制、つまり消費電力の低減が期待できるのである。このような利点は 1996 年に IBM の News らによって指摘され、多くの実験研究者の興味をひいた。実際、 La_2CuO_4 や VO_2 のようなモット絶縁体を使った実験が行われており、FET としての動作が確認されている。ただし、これらの無機物質は単位面積あたりの状態数が大きいために、相転移を起こすためには EDLT のような高密度キャリア注入が必要である。その点、有機のモット絶縁体である κ -BEDT-TTF 系は少ないキャリア注入量で相転移をおこすことができる「アクティブな」相転移 FET である。本講義では、このような有機モット FET が示すモット転移・超伝導転移について、歪みの効果・光スイッチングの例なども交えながら解説する。

(3) SFQ 回路

最後に超伝導を使った計算機について、ひとつ紹介しておこう。超伝導を使う計算手法としては、1980 年代に IBM がジョセフソンコンピューターを検討し、その後量子コンピューターにもクーロン島が使われたりしているが、現在最も実用に近いと考えられているのは Single-Flux-Quantum 回路と呼ばれる計算手法である。これは、超伝導のループ回路に単一磁束を閉じ込め、これをジョセフソン接合を使って移動させたり演算したりする計算法である。原理的には CMOS 回路の 1/100 の消費電力で、10~100 倍の計算速度を実現できるとされており、現在アメリカでは年間 100 億円程度の予算で開発が進められている。特に、次世代のデータセンターやエクサスケールコンピューターが使う消費電力は、CMOS 回路で作ると 1 GW 程度（原発 1 基分）になると言われており、この消費電力を下げるためには、たとえ冷却にかかるエネルギーコストを払ったとしても、超伝導回路を使った方がエネルギー効率が良くなる可能性が指摘されている。今後、SFQ 回路を駆動するための様々な超伝導素子が必要とされるかもしれない。

【7】まとめ

以上、有機強相関トランジスタを考える上で背景となる基礎的部分を述べてきた。有機モット絶縁体を用いたデバイスの詳細については拙著の一部をコピーで配付する予定であるが、著作権の関係でネットに公開する本資料には添付しないのでご了解願いたい。有機モット FET の研究はまだ始まって日が浅く、今のところは低温での動作が主であるが、既に強相関物性物理を展開するうえでは興味深い結果が色々と得られつつある。今後はさらに超伝導 FET としての展開、あるいは室温で動くようなデバイスを作ることによって、さらに多くの関心を引きつけていくことができるのではないかと考えている。