

平成30年 5月18日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14259

研究課題名(和文)原子層膜の電極界面制御による単一光子検出

研究課題名(英文)Single photon detection on atomically thin film by control of electrode interface

研究代表者

秋田 成司(Seiji, Akita)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60202529

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではSi空乏層上にトンネル可能な薄いゲート絶縁膜をもつグラフェン電界効果トランジスタ(FET)およびMoS<sub>2</sub>-FETの光応答について界面における電荷の捕獲放出過程の観点から検討した。グラフェンFETの場合、トンネルバリア近傍にある捕獲中心とグラフェンとの間のキャリアの捕獲放出過程により、過渡応答及び定常状態の特性が説明できることが明らかになった。また、FETの効果により従来よりも2桁程度感度が向上し単光子検出がほぼ実現できた。MoS<sub>2</sub>-FETの場合、ゲート絶縁膜界面に2nmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>バッファ層を挿入することで過渡応答特性が1万倍、明暗比が5桁と著しく特性を向上させることに成功した。

研究成果の概要(英文)：This study investigates not only the steady state but also the transient photoresponse of graphene field-effect transistor (G-FET) of which gate bias is applied through the Schottky barrier formed at an n-type Si/graphene interface with a thin oxide layer. We revealed that the tunneling process through the SiO<sub>x</sub> layer to graphene occurs along with recombination of the accumulated holes and the electrons in the graphene at the surface states on the SiO<sub>x</sub> layer. The photosensitivity is improved about 2 orders of magnitude, which resulted in a single photon detection. In addition, we investigate the photoresponse of a MoS<sub>2</sub> FET with a thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> buffer layer at the interface on a gate insulator. The application of a 2-nm-thick Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> buffer layer at the interface greatly improves not only the photosensitivity (5 orders of magnitude high sensitivity) but also the response speed (10,000 times faster).

研究分野：ナノデバイス

キーワード：原子層膜 グラフェン 硫化モリブデン 光センサ 界面トラップ

## 1. 研究開始当初の背景

グラフェンは原子1層から数層の厚さしかない高機能2次元材料として注目されている。なかでもキャリア輸送特性は極めて優れておりバンドギャップが無い特異なバンド構造を有する。この特徴を生かし、テラヘルツから可視光まで非常に広い帯域における超高速光検出デバイスとして注目を集めている。一方、その厚さから光吸収特性はバルク材料に比べて著しく低く (~2.3%)、光生成キャリアの再結合寿命が 10ps オーダーと極めて短いことから十分な光感度が取れない問題があった。これを解決するために多くの研究者はグラフェンを電荷センサとして用い、光により電荷を効率的に誘起し蓄積する他の半導体材料を組み合わせ合わせたハイブリッド型で高感度化を実現してきた。しかし、この方法ではグラフェン広帯域という特徴が失われ、組み合わせた半導体に依存してしまう。また、光生成電荷が十分な量に達しないと大きな信号が得られないことから応答速度も速くても 0.1 秒前後であった。これに対して 2015 年に応募者らはグラフェンとそれに接触する電極との界面にごく薄いバリア層を設けることで、応答速度が現在の測定系の限界であるミリ秒程度で、かつ、極めて高い (グラフェンのみの場合の  $10^5$  倍程度、ハイブリッド型の最高値と同等) の光感度を示すことを見出した[S. Ishida *et al.*, *Sci. Rep.* **5**, 15491 (2015)]。これはトラップされた捕獲放出過程による電極界面近傍のグラフェンのバンド変調に起因した接触抵抗の変調であると推察しているがメカニズムの詳細は未解明である。さらに、室温で電荷蓄積型光センサのように照射光子数に比例して外部信号が計測できる蓄積型デバイスとして動作し、図1に示すよう可視光領域で数百フォトンが検出可能な感度を示した。

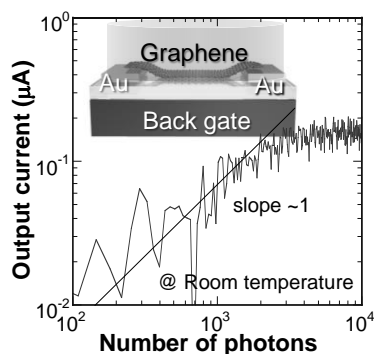


図1 電極界面での電荷蓄積型グラフェン光トランジスタ

## 2. 研究の目的

本研究ではグラフェンの特徴を生かした単一光子が検出可能な2次元原子層膜光センサデバイスの実現を目的とし、以下の項目について検討した。

- 1) 光誘起界面電荷蓄積の機構解明
- 2) 遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC)

への展開

## 3. 研究の方法

光センサとしてグラフェンを用いる際に問題となるのはグラフェンの極めて低い光吸収率である。しかし、グラフェンは優れたキャリア輸送能力を持つ。このことから光キャリア生成部分、キャリア蓄積、蓄積されたキャリアの検出に分けて検討を進めた。これらの検討項目に対してデバイス全体にどのような効果があるのかを、定常状態の光感度の評価だけでなく過渡応答特性から理解を進めた。さらに、グラフェンだけでなく他の2次元原子層膜 (MoS<sub>2</sub>) において特に問題となる絶縁層界面へのキャリア捕獲課程について、界面状態を変化することで制御することを試みた。これらを通して高速かつ高感度な原子層光トランジスタへ展開した。

## 4. 研究成果

### (1) Si/グラフェン間 Schottky 障壁をゲートに持つ G-FET

グラフェンはその特徴的なバンド構造に起因し、光吸収がテラヘルツから可視域まで 2.3%と一定であることから、他の機能性半導体と組み合わせ合わせたヘテロ接合型光電子デバイスへの応用が検討されている。半導体をゲートの一部としたグラフェン電界効果トランジスタ (G-FET) では光照射時において半導体中に生成された光生成キャリアによりグラフェン中の電荷キャリア密度が変調されることが期待できる。本研究では、ゲート部に設けた Si を光吸収層とする半導体/グラフェンヘテロ接合型 FET の光応答について検討した。

図2(a)にデバイス構造を示す。軽ドーパ n 型 Si (0.1~100 Ωcm) を基板とし、緩衝フッ酸により SiO<sub>2</sub> 層 (厚さ 300nm) を除去した後グラフェンを転写した。この場合、図2(b)のバンド図に示すようにグラフェンとの界面に生成される Si 空乏層がゲート絶縁層として作用する。なお大気中で作製したため Si 表面に数 nm のトンネル可能な SiO<sub>x</sub> 障壁が形成され、Si/SiO<sub>x</sub>/グラフェン接合となる。

図2(c)に示すように、ドレイン電流  $I_{Ds}$  はゲート電圧  $V_{Gs} > 0.2$  V で光感度を示す。ここで、グラフェン-Si間に流れるゲート電流  $I_{Gs}$  も光により変化するが 10 nA 以下と極めて小さく  $I_{Ds}$  に直接関与しない。接合容量の  $V_{Gs}$  依存性から光照射が空乏層容量を変調することが分かった。図2(d)に示すように光照射により増加した電流  $\Delta I_{Ds}$  は光強度のべき乗に比例して増加するが光強度により傾きが異なる。これは、グラフェン・Si界面における光誘起キャリアの再結合過程が光強度により異なることを示している。一方、 $I_{Gs}$  は単純に光強度のべき乗に比例する。図2(e)の過渡特性の時定数

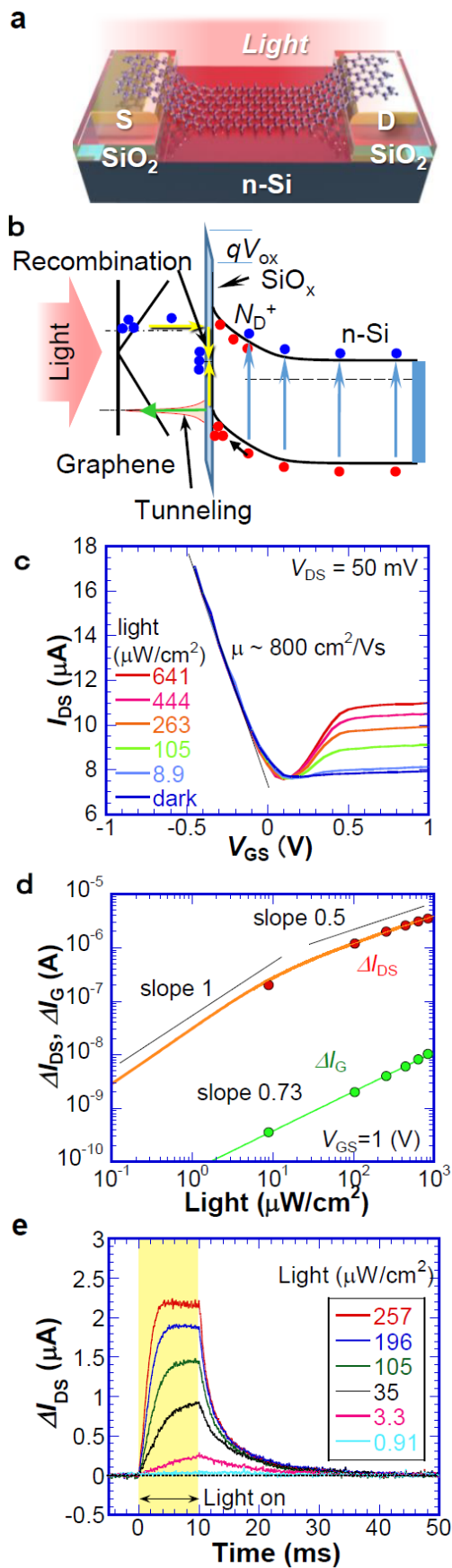


図 2 (a) 試料構造、(b)バンド図、(c)伝達特性の光強度依存性、(d)出力電流の光度依存性、(e)各光強度での出力電流の過渡応答特性

も光強度に依存し、光強度が大きくなると時定数は早くなる。

以上の結果から  $V_{GS} > 0.2$  Vの光応答機構を考察する。この領域では、光励起された電子はn-Siの空乏層を介して掃き出される。一方、光励起された正孔はSiO<sub>x</sub>層/グラフェン界面に一旦蓄積された後、グラフェンへトンネリングするかSiO<sub>x</sub>層のトラップ準位を介して電子と再結合する。さらに、界面に蓄積された正孔はグラフェンのフェルミ準位のシフトを誘発し、トンネル確率がそれにより変動する。このモデルをもとにグラフェンの状態密度分布を考慮した速度方程式を構築し、数値計算をおこなった。その結果、定常状態では図1(d)の実線に示すように、また、過渡応答特性も実験結果をよく説明できた。

光センサデバイスとして光感度の指標であるノイズ等価電力は  $7 \times 10^{-14}$  W/Hz<sup>1/2</sup> (検出能:  $1 \times 10^{11}$  ジョーンズ)であった。単純なグラフェン/Si Schottky ダイオードの光応答(図2(d):  $I_{GS}$ )よりも出力電流  $I_{DS}$ は2桁以上と単純な構造にも拘らず増幅作用を持つ。このように従来の方法に比べて2桁小さな微弱光の測定が実現した。

## (2)MoS<sub>2</sub>光トランジスタの高速応答へ向けた界面制御

MoS<sub>2</sub>等の遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)は、オプトエレクトロニクス材料として広く研究が進められている。絶縁層としてSiO<sub>2</sub>を用いたMoS<sub>2</sub>電界効果トランジスタ(FET)では照射後に光電流が維持される Persistent photocurrent (PPC)が報告されている。これは、SiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>界面のキャリア蓄積によるものであると考えられている。また、光誘起した電荷蓄積により光感度が見かけ上、増強される。一方で過剰な電荷蓄積は光応答時定数の著しい低下を招く。本研究では、MoS<sub>2</sub>-FETの光感度を保持しつつ光応答速度を向上を目的とし、SiO<sub>2</sub>層界面におけるキャリアの捕獲放出過程をSiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>界面へのバッファ層の挿入による制御を検討した。

バッファ層としてn<sup>+</sup>-Si/SiO<sub>2</sub> (300 nm)基板上に原子層堆積法(ALD)によりAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を堆積した。n<sup>+</sup>-Siはバックゲート電極として用いた。これにAu電極をフォトリソグラフィで形成した後、シリコンゴムを用いたスタンプ法により機械剥離MoS<sub>2</sub>膜(単層から2層程度)を転写した。MoS<sub>2</sub>の層数はラマン分光法により求めた。このあと、真空中120°C、12時間アニールすることで接触抵抗の低減を図った。電気的な測定は、すべて真空環境でドレイン電圧( $V_{DS}$ )を2Vと固定して行った。過渡特性の測定にはMoS<sub>2</sub>が十分吸収する波長623nmのLEDを用いた。図3(a)にデバイスおよび測定系の概略を示す。

図3(b)にバッファ層を挿入したMoS<sub>2</sub>光トランジスタのゲート電圧V<sub>GS</sub>と出力電流I<sub>DS</sub>の関係を示す。暗状態ではV<sub>GS</sub>=-20 V近傍で完全にOFFとなる。バッファ層を挿入しない場合には界面蓄積電荷の影響のためV<sub>GS</sub>=-60 Vでも完全にはOFFにならず数nA程度の暗電流が流れる。860 μW/cm<sup>2</sup>光照射下では出力電流はV<sub>GS</sub>=-20 V近傍で100 nA程度となり出力電流の明暗比は5桁以上と高い感度を示す。バッファ層の無い場合、V<sub>GS</sub>=-60 V近傍で50 nA程度と明暗比は1~2桁に留まる。このようにバッファ層の挿入により出力電流の明暗比が向上する。これは、弱い光への感度が向上したことを示している。

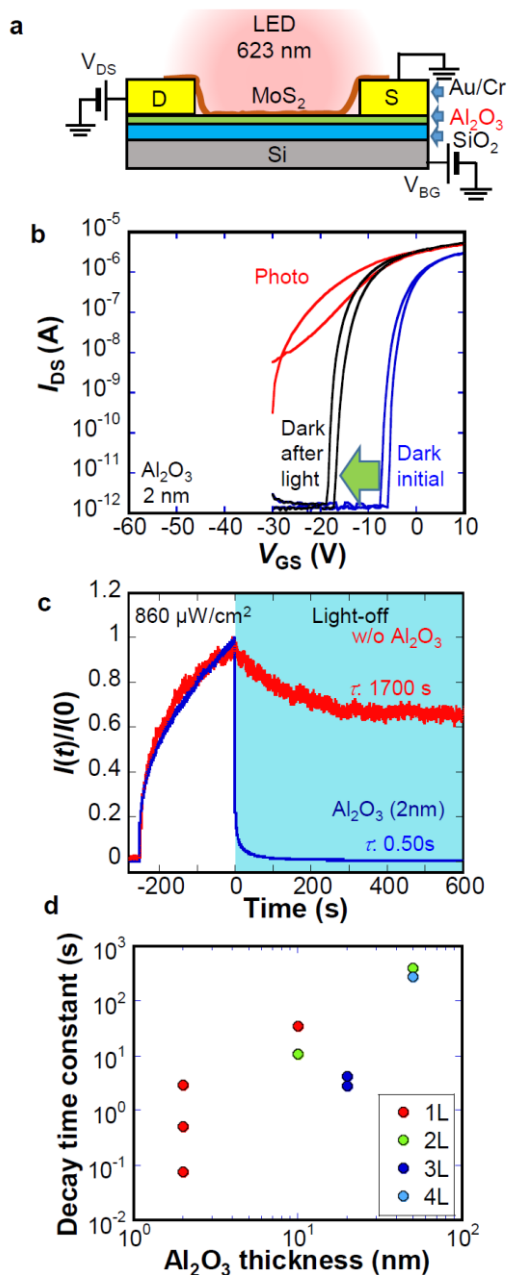


図 3(a)試料構造、(b)バッファ層のある場合の伝達特性の光照射による変化、(c)バッファ層の有無による光過渡特性の比較、(d)光電流の減衰時定数のバッファ層厚依存性

図3(c)に光照射(623 nm, 860 μW/cm<sup>2</sup>)における出力電流I<sub>DS</sub>の過渡特性のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>バッファ層(2 nm)の効果を示す。バッファ層が無い場合には光照射を中断しても大きな電流が流れ続け初期状態に戻らない。ここで、減衰時定数を求めると1700 sと極めて遅いキャリアの放出過程が存在することが分かる。一方、立ち上がりに関してはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の有無にかかわらずほぼ同程度の時定数を示す。このことから、光生成キャリアの捕獲課程にはバッファ層は寄与しないと考えられる。一方、立下り特性はバッファ層の挿入により著しく改善され、時定数が0.5秒程度まで減少した。

図3(d)に、立下り時間のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜厚依存性のlog-logプロットを示す。立下り時間はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層厚さのべき乗に比例して増加した。このように、捕獲されたキャリア(正孔)の放出・再結合速度はバッファ層の厚さで変化し、バッファ層が無い場合には1000sを超えるにもかかわらず、層厚2 nmで最高で0.1s程度の早い応答が実現した。なお、MoS<sub>2</sub>層数と立下り時の時定数の間には強い相関は無かった。

以上のように、MoS<sub>2</sub>で見られるPPC現象はMoS<sub>2</sub>の内因的なものでなく外因的なものであることが明らかになった。さらに、立下り時定数の温度依存性、光量依存性の結果から基板上に存在する荷電不純物に起因したランダム局在ポテンシャル揺らぎ(RLPF)によるキャリア捕獲がPPCの主な原因であることが分かった。

以上、ここで述べたように基板界面に最適な膜厚のバッファ層を挿入することで界面におけるキャリア捕獲放出過程を制御し、光感度を低下することなく応答速度を向上することに成功した。

## 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 5 件)

1. Yuga Miyamoto, Daiki Yoshikawa, Kuniharu Takei, Takayuki Arie, and Seiji Akita, 'Effect of Buffer Layer on Photoresponse of MoS<sub>2</sub> Phototransistor', *Japanese Journal of Applied Physics*, **57** (2018), 06HB01/1-4. doi:10.7567/JJAP.57.06HB01 (査読有)
2. Shiho Kobayashi, Yuki Anno, Kuniharu Takei, Takayuki Arie, and Seiji Akita, 'Photoresponse of Graphene Field-Effect-Transistor with n-Type Si Depletion Layer Gate', *Scientific Reports*, **8** (2018), 4811/1-7. doi:10.1038/s41598-018-22974-7 (査読有)
3. Taichi Inoue, Yuki Anno, Yuki Imakita,

Kuniharu Takei, Takayuki Arie, and Seiji Akita, 'Resonance Control of a Graphene Drum Resonator in a Nonlinear Regime by a Standing Wave of Light', *ACS Omega*, 2 (2017), 5792 - 97. doi:10.1021/acsomega.7b00699 (査読有)

4. Masaaki Yasuda, Kuniharu Takei, Takayuki Arie, and Seiji Akita, 'Direct Measurement of Optical Trapping Force Gradient on Polystyrene Microspheres Using a Carbon Nanotube Mechanical Resonator', *Scientific Reports*, 7 (2017), 2825/1-7. doi:10.1038/s41598-017-03068-2 (査読有)

5. Yukiko Wada, Koji Kita, Kuniharu Takei, Takayuki Arie, and Seiji Akita, 'Heat Transfer of Suspended Carbon Nanotube Yarn to Gases', *Applied Physics Express*, 9 (2016), 085001/1-4. doi:10.7567/APEX.9.085001 (査読有)

[学会発表] (計 39 件)

1. (依頼講演) 秋田成司, ナノスケールバネを用いたナノ物質に対する光圧計測, 日本物理学会 第 73 回年次大会 (2018).

2. (依頼講演) 秋田成司, ナノカーボンによるセンシング ―ナノからマクロスケールまで―, 第 9 回ナノカーボン実用化推進研究会 (2017).

3. (Invited) S. Akita, Electronic and mechanical properties of nanomaterials, 6th Hsinchu Summer Course and Workshop (2017).

4. (依頼講演) 秋田成司, カーボンナノチューブのセンサへの応用 ―ナノスケールからマクロスケールまで―, 平成 29 年度第 1 回ナノ理工学情報交流会「ナノファイバー・ナノチューブの最近の発展と今後」(2017).

5. (依頼講演) 秋田成司, カーボンナノコイル成長時における固体炭素不純物生成の軽減, 南信州 CMC 活用研究会通常総会 記念講演会 (2016).

他 34 件

[その他]

ホームページ等

<http://www.pe.osakafu-u.ac.jp/nanodevice-pe4/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

秋田 成司 (AKITA, Seiji)

大阪府立大学・工学研究科・教授

研究者番号：60202529

### (2) 連携研究者

有江 隆之 (ARIE, Takayuki)

大阪府立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80533017