

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13941

研究課題名(和文)原子レベルに急峻な不純物プロファイルを持つMoS<sub>2</sub> PN接合の形成と特性解析研究課題名(英文)Formation and characterization of MoS<sub>2</sub> pn junction with atomically sharp impurity profile

研究代表者

鳥海 明(Akira, Toriumi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・教授

研究者番号：50323530

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：Si基板上的熱酸化SiO<sub>2</sub>膜上に、テープ剥離法によって単層MoS<sub>2</sub> FETを作成し特性を詳細に調べた。本研究では、PN接合を作製するよりも単層MoS<sub>2</sub>の伝導において観測されるrandom telegraphic signals (RTSs)に焦点をあてた。それは原子レベル単層膜では接合を含めて欠陥の影響が大きいと予測されるからである。さらに異なる欠陥間の相互作用や欠陥の位置もRTSsから議論することができるようになった。また意図的に導入した欠陥の解析も行われた。遷移金属ダイカルコゲナイドにおけるRTSの観察、解析は世界でも初めてであり、今後さらに発展が期待される。

研究成果の概要(英文)：We fabricated MoS<sub>2</sub> FETs, in which MoS<sub>2</sub> were mechanically exfoliated on SiO<sub>2</sub>/Si. We paid attention to the random telegraphic signals (RTSs) observed in mono-layer MoS<sub>2</sub> FETs rather than the PN junction formation, because a single defect may significantly affect the electron transport in the mono-layer. RTSs showing a defect-defect interaction were also observed and analyzed. Furthermore, intentionally prepared defects were also analyzed by RTS analysis. To our knowledge, the RTS observation in transition-metal dichalcogenides is the world-first report, and will become one of the research directions in this field.

研究分野：先端デバイス材料工学

キーワード：遷移金属カルコゲナイド MoS<sub>2</sub> 原子層 ランダムテレグラフィックシグナルズ 2次元材料

### 1. 研究開始当初の背景

遷移金属カルコゲナイド (TMD) の物性研究の歴史は古く、我が国でも 30~40 年前に二次元電子構造を反映した物性研究 (特に電荷密度波に関する研究) が多くなされた。一方、最近行われている研究の焦点は、graphene の研究以降の単原子層 TMD にある。MoS<sub>2</sub> の FET の研究は、graphene の研究とほぼ同時に Manchester 大学でスタートしている (K. S. Novoselov et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA)。しかしよい特性が報告されたのはかなり後になってからであることはよく知られている (B. Radisavljevic et al., Nat. Nanotech. 6 (2011) 147.)。その後、研究は急激に多くなり、特性改善は極めて著しい。それは TMD が二元素系材料であることによって欠陥の無い結晶を得ることがカーボン系よりもやや難しく、逆に言えば改良の余地があることを示す。

原理的には MoS<sub>2</sub> は graphene とは異なり十分なエネルギーバンドギャップを持つことから、Beyond Si の材料候補としても興味を持たれている。通常の半導体デバイスにおいても薄膜化は必須であるが、薄くすると界面の影響を強く受けるようになる。その点、graphene、TMD 等の二次元材料ではダンギングボンドを持たないという点が大きな利点になる (界面の影響は別の意味で考える必要はあるが)。

我々は自主研究として MoS<sub>2</sub> を用いた FET の研究を進めてきた。図 1 に我々が現在得ている単層 MoS<sub>2</sub> FET 特性を示す。チャンネル長  $L$  が 1 ミクロン程度の FET であるが、オフ特性が、ほぼ装置分解能までカットされていることは MoS<sub>2</sub> の潜在性の高さを示している。実際に物理的剥離法で形成された MoS<sub>2</sub> FET の電流をやや低温で測定していると、欠陥起因の伝導度揺らぎが図 2 のように観測された。

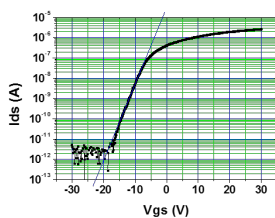


図 1 単層 MoS<sub>2</sub> FET における室温における subthreshold 特性。

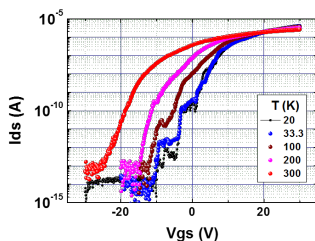


図 2 単層 MoS<sub>2</sub> FET における  $I_{DS}$ - $V_{GS}$  特性の温度依存性。

さらにこれを時間ドメインで観測すると図 3 で示すように、random telegraphic signals (RTSs) が明瞭に観測されることを世界で初めて報告した (F. Nan, A. Toriumi et al., SSDM 2014)。これは単層 MoS<sub>2</sub> の場合に著しい。この RTS は時間領域によって何重もの RTS が重なっていることもわかってきた。MoS<sub>2</sub> のような原子レベルで単層の二次元系では、欠陥が存在するとその影響は厚さ方向に伝導パスを変えることができずにクリアな RTS として観測されることがパコーレション伝導の観点から理解できる。これは MoS<sub>2</sub> の二次元的伝導の特徴を示していると考えられ、原子層チャンネルの本質的問題 (欠陥に極めて敏感) となる。その点からも単純な FET 応用だけでなく総合的なデバイス化への取り組みが望まれる部分である。

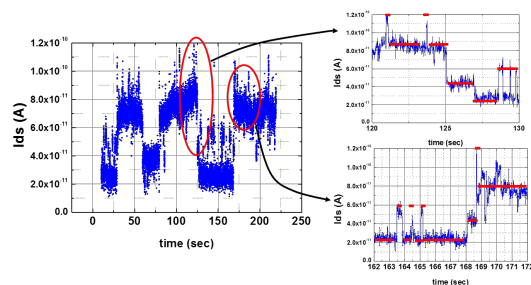


図 3 単層 MoS<sub>2</sub> FET において subthreshold 領域で観測される多準位 random telegraphic signals の観測例 (低温測定)。

### 2. 研究の目的

当初は本研究においてはギャップを持つ MoS<sub>2</sub> 半導体の PN 接合作成に焦点をおいたが、上記の研究背景に鑑みコンタクト部でも観測された RTS に関して、もっと徹底的に調べるべきという考えに至り、下記で目標で研究を進めた。

- 1) MoS<sub>2</sub> FET における RTS の詳細解析。
- 2) RTS の形態から欠陥間の相互作用を抽出する。
- 3) RTS の観測され方から欠陥の場所を同定する。
- 4) 意図的に導入した欠陥による RTS の振る舞いを解析することによって MoS<sub>2</sub> FET のプロセスに対する指針を得る。

これらの基礎データは MoS<sub>2</sub> を用いたエレクトロニクスの革新的基礎技術になるはずである。

### 3. 研究の方法

現在、TMD の研究は主に膜形成技術とその膜上に形成された FET 特性の向上に焦点があたっている。我々のグループにおいても、物理的剥離法、CVD 法による単層 MoS<sub>2</sub> の FET 特性をこの 2 年間調べてきた。前ページで示したように FET 特性は極めて理想に近い。現状では移動度は最高でも 50 cm<sup>2</sup>/Vsec 以下であるが、この値自体は膜質

を向上することによってさらに上がることは予測され、この移動度をさらに向上することも研究領域ではある。一方、面内の欠陥は電気伝導のゆらぎとして温度低下とともに観測されることを我々は最近見いだした(図2)。つまり結晶性をあげる条件を詰めていくことは極めて重要な研究領域である。

我々の研究室では、すでに通常の半導体を用いて PN 接合をボンディング技術で作製することを試みてきたので、TMD の場合にも bonding による形成を調べ始めていた。そもそも TMD には界面にダンゲリングボンドがないので貼り合わせた時に生ずる欠陥が存在しない(もちろん貼り合わせ法によるが)。ところが上記のように FET 特性において RTSs(random telegraphic signals)が明瞭に観測されることがわかってきた。そこで、この RTS 解析に大きく舵をきり下記にあるような MoS<sub>2</sub> FET において世界で初めての結果を得ることができた。

#### 4. 研究成果

- (1) 物理的剥離法によって形成された単層(あるいは数層) MoS<sub>2</sub> に Ni/Au の電極を形成することによってバックゲート型 FET を作成した。MoS<sub>2</sub> の大きさは 1 ミクロン角程度の大きさであり、電子ビーム露光法によって電極形成のためのリソグラフィを行った。移動度は室温でおよそ 30 cm<sup>2</sup>/Vs であり報告値と同等か、高い方と言える。サブスレッショルド係数はゲート酸化膜厚が 90 nm と厚いこともあり、0.75 V/dec であるが図 1 にあるようにヒステリシスのない理想に近い FET 特性と言える。ところが温度を低下させると図 2 にあるように I-V 特性に揺らぎが観測される。
- (2) この FET を時間領域で計測した結果、図 3 が示すようにきわめてクリアな random telegraphic signals (RTSs) が計測された。時間間隔はミリ秒から秒のオーダーの多彩な RTSs が観測される。通常の Si-FET においても微細領域において RTSs は観測されている。この RTSs が欠陥へのキャリアの捕獲、放電によるデジタル的な現象に基づいているとすると低温ではそれが顕著になるはずであるが、実際には顕著な RTSs が観測される。
- (3) この RTSs の中に、(i)単純な on/off を示す場合、(ii)数種類の単純な RTSs の重ね合わせ、(iii)単純な異なる時定数を持つ on/off の RTSs の重ね合わせでは説明できない、三種類の RTSs に区分けすることができる。(i)、(ii)は比較的容易に理解できる。図 4 に(iii)

の場合の結果を示す(低温測定)。この RTSs に関して複雑な過程を考えなくてはならない。下記の場合、遅い RTS に速い RTSs が重畳されているように見えるが、速い RTS は遅い RTS の on 状態にだけ表れるように見える。このことは RTS の起源が欠陥にあるとするといくつかの欠陥が相互作用していることを示唆している。

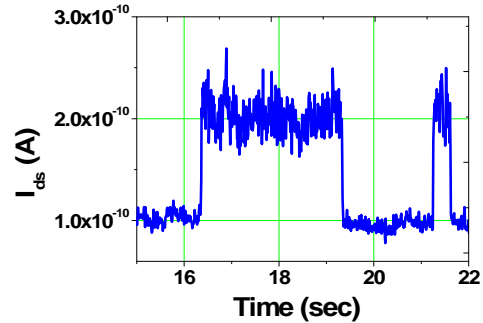


図 4 低温における欠陥相互作用を示す複雑な RTSs

- (4) 欠陥の相互作用があるとするときどのような状況があり得るかを考えると模式的には下記のような状況が考えられる。そもそも RTSs は伝導チャネルにおけるパーコレーションモデルにおける critical path の存在によると考えられる。通常の場合には、伝導チャネルがたくさんあるので欠陥の影響はほとんど現れない。ところが通常の半導体であればきわめて狭チャネルの場合に観測される。一方、MoS<sub>2</sub> のような単原子層伝導チャネルの場合には比較的幅広の場合にも観測された。これは伝導厚さが原子層に限られているために TMD チャネルではクリアに観測される。欠陥の相互作用は図 5 にあるように空間的には層内の二つの欠陥にあるように考えることで説明できる。

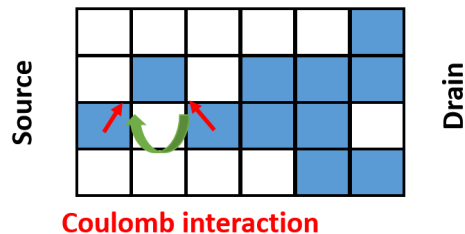


図 5 複雑な RTSs を説明するためのパーコレーションモデル。

- (5) 上記の複雑なモデルをエネルギー的に考えた時には、欠陥における電子の捕獲がもう一方の欠陥に影響を与えるという状況になっていなくてはならない。これに関しては図 6 のように考えるのがもっともらしい。つまり、欠陥 A に電子が捕獲されるかどうかは欠陥 B の状

態によって強く影響されているという考え方である。下記の図6で言えば、欠陥 B に電子が捕獲された場合に、欠陥 A の捕獲準位が引き上げられ、欠陥 A には電子が捕獲されないというモデルである。この欠陥の起源に関しては、この RTSs の結果だけからはわからないが、MoS<sub>2</sub> に関しては、S 欠損による欠陥の存在が実験的に (STM) も理論的にも示されており、その可能性が高い。

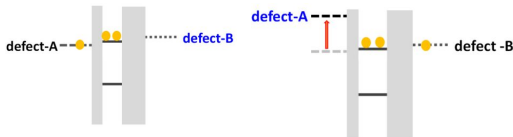


図6 相互作用する二つの欠陥(A,B)が存在した時の複雑なRTSsを説明するためのエネルギー準位で見た時の模式的なモデル。

- (6) 欠陥のチャンネル内の空間的位置に関して、端子を多く配置して多端子法による電位差を計測することによって(図7),どこで電位差が生じるかを評価した。場所によって電位差は大きく変化することがわかる。チャンネル電流  $I_{ds}$  は当然すべて同じである。

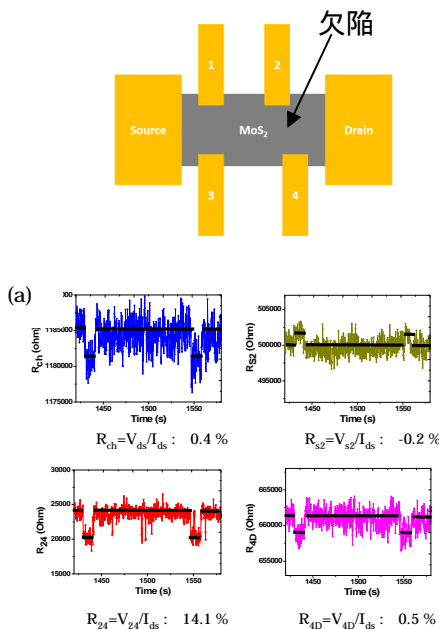


図7 MoS<sub>2</sub> チャンネルの局所欠陥を異なる二種の端子間の電位差として見られるRTSs。この場合、ちょうど端子2と4の間に欠陥が存在して大きな抵抗変化を引き起こしているように見える。

- (7) MoS<sub>2</sub> チャンネル上に意図的に電子線照射によって陥を引き起こすことによって電気伝導がどのように変化するかを調べた。RTSs の変化による解析にまで至らなかったが、チャンネル全体の電気伝導

度は大きく劣化した。当然ながらチャンネル内の欠陥は大きく MoS<sub>2</sub> の FET 特性劣化を引き起こす事が直接的に示すことができた(図8)。

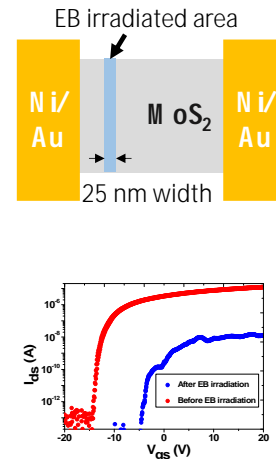


図8 MoS<sub>2</sub> チャンネル内に電子線照射によって局所的に欠陥を導入することで MoS<sub>2</sub> FET の電気伝導度の劣化を直接示す結果。

- (8) 以上の結果から、TMD の実用化には通常の半導体以上の欠陥制御が要求されることがわかる。

#### 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2件)

N. Fang, K. Nagashio, and A. Toriumi, "Experimental detection of active defects in few layers MoS<sub>2</sub> through random telegraphic signals analysis observed in its FET characteristics", 査読有, 2D Materials.4, 2017,15035, DOI:10.1088/2053-1583/aa50c4

N. Fang, K. Nagashio, and A. Toriumi, "Subthreshold transport in mono- and multilayered MoS<sub>2</sub> FETs ", 査読有, Applied Physics Express 8, 2015,065203, DOI: 10.7567/APEX.8.065203

〔学会発表〕(計4件)

A. Toriumi, N. Fang and K. Nagashio, "Random telegraphic signals observed in atomically thin MoS<sub>2</sub> FETs," (招待) ISGD5 (5th International Symposium on Graphene Devices), Jul.11-14 2016, Brisbane (Australia)

N. Fang, K Nagashio and A. Toriumi, "Defect position analysis in MoS<sub>2</sub> FETs by random telegraphic signals", 第63回応用物理学会春季学術講演会, 2016年3月19日, 東京工業大学(東京都目黒区)

N. Fang, K. Nagashio and A. Toriumi,

"Direct Evidence of Defect-defect Correlation in Atomically Thin MoS<sub>2</sub> Layer by Random Telegraphic Signals Observed in Back-gated FETs",  
SSDM 2015(International Conference on Solid State Devices and Materials)  
Sep. 29 2015, 札幌コンベンションセンター(北海道 札幌市)  
柴山 茂久、方 楠、矢嶋 赳彬、西村 知紀、  
長汐 晃輔、鳥海 明  
「1T-TaS<sub>2</sub> の相転移に対する温度およびゲートバイアス変調効果」,  
第 76 回応用物理学会秋季学術講演会,  
2015 年 9 月 15 日, 名古屋国際会議場(愛知県 名古屋市)

[その他]

RTSs の結果および解析に関して, 2015 年 International Conference of Solid-State Device and Materials (SSDM 2015)において発表者(学生)が Young Researcher Award を受賞

ホームページ等

<http://www.adam.t.u-tokyo.ac.jp/publication.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鳥海 明 (Akira Toriumi)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号: 5 0 3 2 3 5 3 0