

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 4 月 8 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21145

研究課題名(和文)原子層薄膜ヘテロ接合界面のガスセンサー応用

研究課題名(英文) Gas sensor application of the heterojunction interface in the atomically-thin layered materials

研究代表者

田畑 博史 (Tabata, Hiroshi)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：00462705

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、ガス分子の吸着が、原子層薄膜同士のvdWsヘテロ接合界面の電気伝導特性に及ぼす影響を調べ、このヘテロ接合界面を利用した、ガスセンシングに有用な新規機能の探索を行った。WSe₂/MoS₂ヘテロ構造を用いたpn接合デバイス、グラフェン/MoS₂ヘテロ構造を用いたショットキー接合デバイスを作製し、NO₂ガスに対するセンサー応答を調べた。WSe₂/MoS₂ヘテロ接合デバイスは、光照射下で光起電力型ガスセンサーとして動作すること、グラフェン/MoS₂ヘテロ接合デバイスは、ショットキー障壁変調による巨大応答とその応答のバイアス電圧やゲート電圧による制御性を見出した。

研究成果の概要(英文)：In this project, we investigated the impact of adsorption of gas molecules on carrier transport across the vdWs heterojunction consisting of atomically thin-layered materials and explored the novel functions of the heterojunction device useful for gas sensing. We fabricated a pn-junction device using WSe₂/MoS₂ heterostructure and a Schottky junction device using graphene/MoS₂ heterostructure and measured their responses upon exposure of NO₂ gas. We found a photovoltaic gas response under light illumination in the WSe₂/MoS₂ device, and a giant response owing to the Schottky barrier height modulation in the graphene/MoS₂ device, and its tunability by bias and gate voltages

研究分野：ナノ材料物性、ナノ材料工学

キーワード：ガスセンサー 原子層薄膜 グラフェン 遷移金属ダイカルコゲナイド ヘテロ接合 ダイオード

1. 研究開始当初の背景

ガス分子吸着によるセンシングコア材料のコンダクタンス変化を検知原理とする半導体ガスセンサーは、高感度で小型化が容易なセンサーであり、環境汚染ガスのモニタリング、毒性ガスや可燃性・爆発性ガスの検知など、様々な分野で利用されている。IoT技術の普及に伴い、今後、ガスセンサーはより身近な分野で広範囲に利用されるようになると予測されるが、そのためには、低消費電力化やガス種識別能力の向上など、センサー性能の向上が不可欠である。このような背景から、近年、高温の動作温度が必要な金属酸化物に代わり、実効表面積が大きく、室温動作が可能なグラフェンや遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)などに代表される原子層薄膜が新たなセンシングコア材料として注目されている。しかし、これらのセンサーは、室温動作故の低いガス選択性や遅い回復速度などの問題が残されている。

一方、異なる原理に基づく半導体センサーとしてPN接合ダイオードを用いたものがある。これはガス吸着による接合界面の電子状態変化を整流電流の変化として検知するものである。コンダクタンス変化型センサーほど一般的ではないものの、バイアス電圧に依存する検知感度[1]や逆バイアス印加によるセンサーの高速回復[2]、光起電力を利用したセンサー応答[3]など、コンダクタンス変化型センサーには見られない特性が報告されている。しかし、従来のダイオードデバイスでは、応答に寄与するPN接合界面がバルク深部に存在するため、ガス吸着の影響を受けにくく、結果として検知感度が向上しにくいという問題があった。そこで我々は、TMDC原子層薄膜のvan der Waals (vdWs)ヘテロ構造を用いたpn接合ダイオードに着目した。TMDC原子層薄膜であるWSe₂とMoS₂はそれぞれp型とn型の半導体特性を示し、これらのヘテロ接合はタイプIIのバンドアライメントとなり、仕事関数やバンドギャップの違いから、急峻なPN接合界面を形成する[4]。このような接合界面は、外気に露出した原子層薄膜表面と近接しており、表面の吸着分子の影響がダイオードの整流特性の変化に反映されると予想される。また、ダイオードガスセンサーの応答メカニズムには未解明な点が多いが、原子層薄膜は電界効果ドーピングにより各原子層のキャリア密度を制御できることから、応答メカニズムの解明や応答の最適化につながると期待される。

2. 研究の目的

原子層薄膜同士のvdWsヘテロ接合が生み出す、表面に近接した浅いヘテロ接合界面を対象とし、吸着分子がこの接合界面に及ぼす

影響を、ヘテロ接合を利用したダイオードの電気伝導特性の特性変化に基づき明らかにすることを目的とした。そして、この分子吸着に対する応答を利用したガスセンサーの可能性を探索した。

なお、当初の研究計画では、WSe₂/MoS₂接合のみを研究対象としていたが、研究の進捗状況の都合上、バックアッププランとして予定していたグラフェン/MoS₂ヘテロ接合も研究対象に加えた。グラフェン/MoS₂ヘテロ接合界面にはショットキー障壁(SB)が形成される。グラフェンの小さな状態密度を反映して、このショットキー障壁の高さ(SBH)は分子吸着によって敏感に変調を受けると予想され、WSe₂/MoS₂接合同様にガスセンサーとしての可能性が期待される。

3. 研究の方法

(1) WSe₂/MoS₂接合は、バルク結晶から機械的剥離で作製したWSe₂とMoS₂の薄片同士を、酸化膜付Si基板上で、マイクロマニピュレータを使って重ね合わせて作製した。フォトリソグラフィ法と電子ビーム蒸着で、それぞれの薄片に、Pd、Ti/Au電極を取り付け、Si基板をバックゲートとする、WSe₂、MoS₂、WSe₂/MoS₂接合のFET型デバイスを作製した。これらのデバイスを酸化性ガスであるNO₂(1 ppm)に曝露し、各デバイスの電気伝導特性の変化を調べた。また、ソーラシミュレータの擬似太陽光(AM1.5、100mW/cm²)照射下で、WSe₂/MoS₂接合デバイスで生じる光電力を測定した。また、このときに生じる開放電圧をセンシングプローブとして用い、NO₂ガスの曝露に対する時間的応答を評価した。

(2) グラフェン/MoS₂接合は、酸化膜付Si基板上で、機械的剥離したMoS₂薄片の上にCVD成長グラフェンを部分的に重なり合うように転写して作製した。MoS₂、グラフェンのそれぞれにTi/Au電極を取り付け、バックゲート型FETデバイスを作製した。このデバイスに対して、NO₂曝露を行い、ガス吸着によるデバイス特性の変化を評価した。また、デバイス表面をガスバリア膜(PMMA/SU8)で部分的に覆うことで、ガス吸着する領域を限定し、ガス応答に寄与する箇所の探索を行った。

4. 研究成果

(1) WSe₂/MoS₂ヘテロ接合デバイス

ガス吸着による電気伝導特性の変化

図1に示すデバイスで、WSe₂、MoS₂、WSe₂/MoS₂ヘテロ接合の各デバイスについて、乾燥空气中で電気伝導特性を測定した。ゲート依存性から、WSe₂デバイスはp型、MoS₂デバイスはn型特性を示すことが確認された。また、WSe₂/MoS₂ヘテロ接合デバイスでは、順方向バイアス測定した場合にWSe₂とMoS₂の伝達曲線の交差するゲート領域($V_g=0V$ 付

近)で、再結合電流に起因するピークが現れることが確認された(図2(a))。また、このピークが現れるゲート領域で測定した I_{ds} - V_{ds} 特性には、明確な整流特性が現れており、pn接合が形成されていることが確認された。同様の測定を NO_2 雰囲気で行ったところ、 WSe_2 、 MoS_2 の各デバイスの正電圧方向への閾値シフトにあわせて、 $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$ 接合デバイスに見られる再結合電流ピークの位置も約 25V 正方向にシフトした(図2(b))。当初、ヘテロ接合部分では、上層の WSe_2 側だけが吸着 NO_2 分子による化学ドーピング効果を受けて正孔密度が増加して、再結合電流は大幅に増加すると予想していた。しかし、実際には、電流ピークの大幅な増大は見られず、ピーク位置のシフトだけが見られた。このことから、下層の MoS_2 側も NO_2 吸着の影響を受けて、電子密度が減少しているということが示唆された。

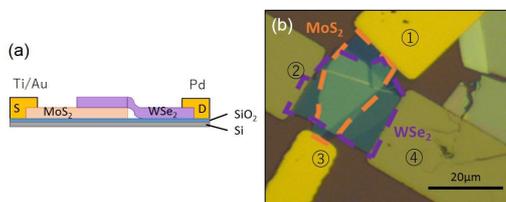


図1 (a) $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$ ヘテロ接合デバイスの模式図、(b)光学顕微鏡像

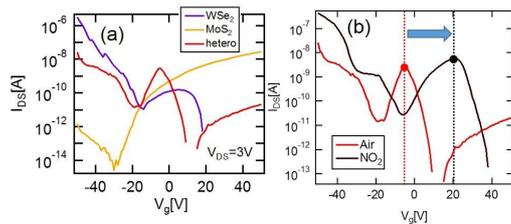


図2 (a) WSe_2 、 MoS_2 、 $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$ ヘテロ接合デバイスのゲート電圧特性(乾燥空气中)、(b)乾燥空气中と NO_2 (1 ppm) 雰囲気中の $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$ ヘテロ接合デバイスのゲート電圧特性

光起電力ガス応答

次に、 $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$ ヘテロ接合で発生する光起電力に着目した。pn接合が形成されるゲート電圧領域 ($V_g=0$ V) で、光起電力の発生が確認された(図3(a))。乾燥空气中と NO_2 雰囲気中の I_{ds} - V_{ds} 曲線を比較すると、 NO_2 雰囲気中では、開放電圧、短絡電流ともに低下することが分かった。開放電圧、短絡電流のゲート依存性を調べたところ、短絡電流は、再結合電流ピークが現れるゲート電圧領域で最大となり、 NO_2 曝露による電流ピークのシフトに合わせて、短絡電流のピークも移動することが分かった。一方で、開放電圧は、ゲート電圧によらず、 NO_2 雰囲気中では乾燥空

気中に比べて一様に低下することが分かった。

この開放電圧の変化のメカニズムについて考察を行った。当初、この開放電圧の変化はガス吸着による $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$ 接合界面の拡散電位の変化を反映しているものと考えた。しかし、上層の WSe_2 へのガス吸着による正孔注入では、接合界面の拡散電位は増加することが予想され、実験結果を説明することが出来ない。今回の結果は、接合界面全体の拡散電位ではなく、 $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$ 接合の WSe_2 エッジ部における拡散電位の変化を反映しているのではないかと考えている。今回使用した WSe_2 の膜厚は 9.4 nm と吸着分子の影響が及ぶデバイス長 (~1.4 nm) よりも大きかったため、 $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$ 接合界面の拡散電位はほとんど影響を受けなかったのではないかと考えている。今後、デバイス長以下の膜厚の単層 WSe_2 を用いて、同様の実験を行う予定である。

最後に、この開放電圧をセンシングプロブに用いて測定したガス応答結果を図3(b)に示す。 NO_2 (1 ppm) 曝露と乾燥空気によるパージを交互に繰り返すと、これに開放電圧が再現性よく応答することが分かった。特筆すべきことに、吸着エネルギーが高く、通常、脱離に加熱が必要な NO_2 の曝露に対して、乾燥空気によるパージだけで比較的高速に応答が回復している。これは、光起電力発生のための照射光がガス脱離を促進させているためである。したがって、この光起電力ガス応答は、光照射下で外部電源を必要とせず、またガス脱離のためのヒーター加熱も必要としないことから、将来の低消費電力ガスセンサーへの応用が期待できると考えている。

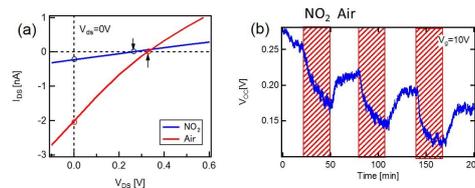


図3 (a) 乾燥空气中と NO_2 (1ppm) 中で測定した I_{ds} - V_{ds} 曲線、(b)開放電圧のガス応答特性

(2) グラフェン/ MoS_2 ヘテロ接合デバイス

測定に用いたグラフェン/ MoS_2 ヘテロ接合デバイスの模式図、バンド図、光学顕微鏡像をそれぞれ図4(a)、4(b)、4(c)に示す。このデバイスは、n型半導体である MoS_2 にグラフェンと Ti/Au の非対称な電極が接触された構造となっており、2つのショットキーダイオードが向かい合って直列接続された metal-semiconductor-metal (MSM) ダイオード構造とみなすことが出来る。本研究では、グラフェン/ MoS_2 接合部のガス吸着の影響にフォーカスするため、ガス吸着で影響を受ける可能性のある MoS_2 チャネル部分と MoS_2/Ti

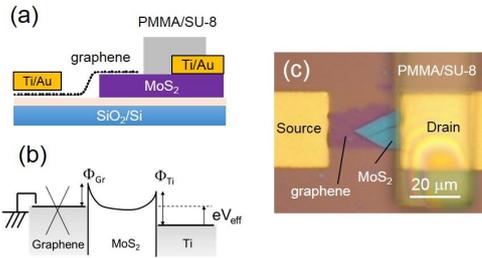


図4 グラフェン/MoS₂ヘテロ接合デバイスの(a)模式図、(b)バンド図、(c)光学顕微鏡像

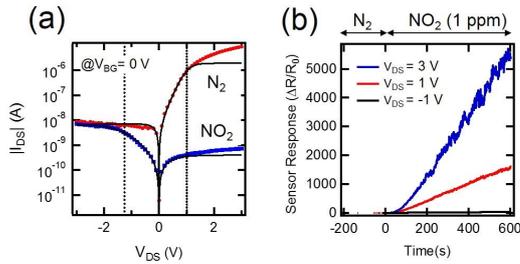


図5 (a)N₂中とNO₂(1ppm)中のI_{ds}-V_{ds}曲線、(b)異なるバイアス電圧で測定したセンサー応答

電極の部分にガスバリア膜で覆って、これらの部分の影響を排除している。

図5(a)に、グラフェン側をソースとして測定したN₂雰囲気中とNO₂(1ppm)中のI_{ds}-V_{ds}曲線を示す。V_{ds}>0Vすなわち、グラフェン/MoS₂接合のSBが注入障壁となる条件で、電流が大きく変化していることがわかる。この結果から、グラフェン/MoS₂接合のSBは、N₂中ではほとんど注入障壁として働いておらず、オーミック的なコンタクトになっているのに対し、NO₂中では、著しく増大してTi/MoS₂側のSBを上回っているということが示唆された。MSMダイオードモデルに基づいた解析により、グラフェン/MoS₂接合のSBは、NO₂の曝露によっておおよそ0.26 eV増加していることが分かった。この値はグラフェンFETのディラック点のシフトから見積もったフェルミ準位の変化量(～0.22 eV)とおおむね一致した。よって、グラフェン/MoS₂ヘテロ接合部のSBの増大は、グラフェン表面に吸着したNO₂分子によって電子が奪われ、グラフェンの仕事関数が増加したことが原因であることが確かめられた。

次に、バイアス電圧一定の条件で抵抗値の時間変化を測定し、NO₂ガス曝露に対するセンサー応答を評価した。図5(b)にその結果を示す。センサー応答は抵抗変化量をガス曝露前の抵抗値で規格化した値($S = R/R_0$)として定義している。グラフェン/MoS₂ヘテロ接合が注入障壁として関与しない負バイアス(V_{ds}=-1)条件では、ほとんど応答が見られない(S～30)のに対し、注入障壁として関与する正バイアス条件では、S～1600@V_{ds}=1V, 5800@V_{ds}=3Vと非常に大きな値となった。

このようなバイアス電圧に依存するセンサー応答はSB変調型的气体センサーの特徴と言える。

グラフェン/MoS₂接合のSBはバックゲート電圧によっても調整できることが知られている[5]。そこで、グラフェン/MoS₂接合のSBがより小さくなるV_g=40Vの条件で、同様のセンサー応答を測定し、ゲート電圧依存性を調べた。図6に示すように、V_g=40Vで測定した場合には、正バイアスの条件で測定しているにもかかわらず、ほとんど応答が見られないという結果となった。ガス曝露前後でのI_{ds}-V_{ds}曲線にも、整流性の逆転は見られず、SBがNO₂曝露によってほとんど変化していないことが示唆された。この原因については更なる理論的解析が必要であるが、定性的には、V_g=40Vの条件では、グラフェン中に十分に電子が誘起されており、NO₂吸着によって引き起こされるフェルミ準位の変化が小さいこと、また、MoS₂に誘起された電子がグラフェン側に移動し、NO₂吸着によるグラフェンのキャリア密度変化を補償していること、などが原因として考えられる。この結果により、グラフェン/MoS₂ヘテロ接合デバイスは、SB変調由来のセンサー応答を、ゲート電圧の制御によってON/OFFできるというユニークな特性を持っていることを本研究で始めて明らかにした。

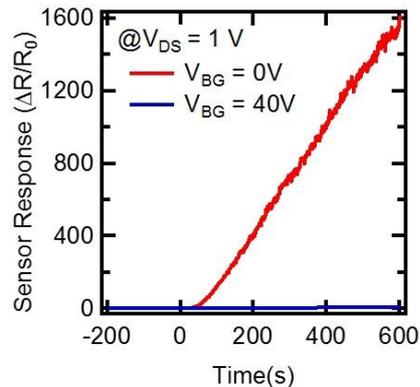


図6 異なるゲート電圧で測定したNO₂(1 ppm)に対するセンサー応答

<参考文献>

- [1]玉置純 表面 **34** 737 (1996).
- [2]W. Zhang et al. Sens. Actuators B **49**, 58 (1998).
- [3]M. W. G. Hoffmann et al., Nano Energy **2**, 514 (2013).
- [4]C.-H. Lee et al., Nature Nanotechnology **9**, 676 (2014).
- [5]L. Yu et al., Nano Lett. **14**, 3055 (2014).

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 3 件)

T. Ikawa, H. Tabata, T. Yoshizawa, K. Utaka, O. Kubo, and M. Katayama: "Pressure-sensing properties of single-walled carbon nanotubes covered with a corona-poled piezoelectric polymer" Applied Physics Letters, 査読有, 109, (2016) 033104 (1-5). DOI:10.1063/1.4959091
他 2 件

〔学会発表〕(計 8 件)

H. Tabata, Y. Sato, O. Kubo, and M. Katayama: "Gas response characteristics of graphene/MoS₂ heterojunction to NO₂" 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2016), November 10, 2016, ANA Crowne Plaza Kyoto(京都府京都市)

H. Tabata, Y. Sato, K. Oi, T. Asashita, O. Kubo, and M. Katayama: "Gas-sensing response of graphene/MoS₂ van der Waals heterostructure", 7th Graphene and 2D materials Satellite Symposium, August 13, 2016, Vienna (Austria).

佐藤雄太、大井皓平、麻下卓嗣、田畑博史、久保理、片山光浩: "MoS₂-単層グラフェンヘテロ構造の局所ガス応答特性評価", 第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016 年 3 月 20 日, 東工大大岡山キャンパス(東京都目黒区)

大井皓平、田畑博史、久保理、片山光浩: "PTCDA プロモータを用いた CVD 法による MoS₂ 薄膜の成長と評価" 第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016 年 3 月 20 日, 東工大大岡山キャンパス(東京都目黒区)

他 4 件

〔その他〕

ホームページ等

http://nmc.eei.eng.osaka-u.ac.jp/index_j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田畑 博史 (TABATA, Hiroshi)
大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 00462705