

令和 4 年 5 月 25 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K03697

研究課題名(和文) 電場誘起 pn 接合における電極によるフェルミエネルギー制御

研究課題名(英文) Fermi energy control using electrical contacts in electric-field-induced p-n junctions

研究代表者

島津 佳弘 (Shimazu, Yoshihiro)

横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：70235612

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)：2硫化モリブデン(MoS₂)を使った電界効果トランジスタ(FET)デバイスの伝導特性における電極の影響を調べた。FET制御のためのゲート電圧として、バックゲート電圧とトップゲート電圧の両者を利用した。Al電極の素子においては、キャリア密度がAu電極の場合の約10倍であることをホール効果測定により初めて実証した。Au、Pd、Ti、Al電極の素子の伝導特性を比較し、仕事関数の値によってフェルミエネルギーが制御されていることを示す実験結果を得た。温度依存性の測定結果は、Pd電極が、電気2重層トランジスタや電場誘起pn接合の電極として優位性をもつことを示唆している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

主としてシリコンを利用する従来の半導体デバイスの高密度化には限界が近づいているが、原子数個の厚さをもつ層状半導体物質を利用することで、更なるデバイスの高密度化・微細化が可能であると考えられる。本研究の成果は、層状半導体物質デバイスの性能向上が、適切な電極の使用によって実現できることを示すものであり、将来の半導体デバイスの高度化に大いに貢献するものである。これまでにほとんど知られていなかった、電極によるキャリア増大効果を明確に示した点は、学術的意義が大きいものである。

研究成果の概要(英文)：Molybdenum disulfide (MoS₂) has attracted considerable attention, because the monolayers or multilayers of MoS₂ may become building blocks of electronic/optoelectronic devices in post-silicon technology. The contact metals have significant effects on the transport properties of MoS₂ devices, mostly through the modulation of the work function of MoS₂. We studied the effects of contact metals in back-gated and top-gated (through ionic liquid) MoS₂ field-effect devices. Via Hall effect measurements, we found that the carrier densities of the Al-contacted MoS₂ flakes are approximately 10 times greater than those reported for Au-contacted MoS₂ flakes, indicating the significant doping effect due to the Al contact. The transport properties of electrical-double-layer devices (top-gated devices) with Au, Pd, Ti, Al contacts were compared. Remarkable properties were observed for Ti and Pd contacts. Field-induced pn junctions were studied using various contact metals.

研究分野：低温物性実験

キーワード：層状半導体 電界効果 遷移金属ダイカルコゲナイド 2硫化モリブデン pn接合 2次元物質 イオン液体

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

シリコン等で作られる従来の半導体デバイスの高密度化には限界が近づいているため、更なる微細化、消費電力の低減、ウェアラブルデバイス等への応用に適した機械的柔軟性の向上、環境への負荷の低減等の課題を解決するためには、新奇材料や新奇構造の開発が必要と考えられた。半導体デバイスの機能を実現する上での最重要な要素が pn 接合である。従来の半導体デバイスでは、不純物ドーピングによって形成した p 型半導体と n 型半導体を接合することで、これが作られているが、全く新しい手法として、2次元半導体結晶において、イオン液体を用いて作られる強電場によるキャリア誘起を利用して pn 接合を形成できることが実証された。しかし、この手法の研究は萌芽段階であり、基礎物理の解明およびデバイス応用にむけて、更に多くの実験データを蓄積することが望まれた。問題点の一つは、イオン液体の使用可能電圧範囲が小さいために、イオン液体にゲート電圧として印加できる電圧が数ボルト以下に制限される点である。ひとつの2次元物質で電場によるキャリア誘起で pn 接合を実現するためには、2次元物質内に電子とホールを両方を誘起することが必要であるが、この制限のために、pn 接合の実現に適した物質は少数しか見つかっていなかった。イオン液体に印加できる電圧が制限されていることに起因する課題としては、使える2次元物質が限られることのほかに、最大順方向電流等の特性の向上に限界があること、デバイス実現のための構造設計の自由度が小さいことなどもあり、これらの課題を解決することが、電場誘起によって作られる半導体デバイスを工学的応用につなげるためには不可欠と考えられた。

2. 研究の目的

研究代表者は、2硫化モリブデン (MoS_2) を使った電界効果トランジスタ (FET) デバイスの伝導特性が、電極に依存して大きく変化することを、Au および Al 電極に関して見出していた。これは電極の仕事関数による影響と考えられた。本研究では、さらに多くの種類の金属を使って電極 (ドレインとソース) を作製し、金属の種類を変えることによって系のフェルミエネルギーや2次元物質内でのバンドの曲がり方を制御し、キャリア制御における電極の影響を明らかにすること、さらに、電極を適切に選択することによって電場誘起 pn 接合の特性を向上することを目的とした。これによってイオン液体に印加できる電圧が制限されていることに起因する課題点を解決することをめざした。

3. 研究の方法

研究対象の2次元半導体物質としては、2硫化モリブデン (MoS_2) を用いた。バルク結晶をスコッチテープ法で剥離し、ゲルシートを経由して、270 nm の厚さの酸化膜をもつ n 型高ドーピングシリコン基板上に MoS_2 のフレークを付着した。フレークの厚さは光学顕微鏡像および原子間力顕微鏡 (AFM) 観察によって評価し、約 10 nm の厚さの MoS_2 フレークを選んで素子を作製した。電極依存性を調べるために、Au、Al、Pd、Ti、Pt を電極材料として用いた。電極作製には、フォトリソグラフィ法および電子ビーム蒸着を用いた。

素子の電界効果特性の調査としては、高ドーピングシリコン基板上に印加するバックゲート電圧に対する依存性、および、イオン液体 DEME-TFSI を滴下し、それに印加するトップゲート電圧に対する依存性の両者を調べた。トップゲート電圧によって制御される素子構造は、電気2重層トランジスタ (EDLT) とよばれる。電場誘起 pn 接合を作る際は、トップゲート電圧とドレイン電圧を適切に定めることで、ドレインとソース近傍に別種類のキャリア (電子とホール) を誘起した。伝導特性の測定のために、備品で購入したソースメータ等を使用した。クライオスタットを用いて室温から低温までの測定を行った。従来から使用していた到達温度 13 K のクライオスタットに加えてジュールトムソン過程を利用するクライオスタットを整備し、最低温度約 2 K までの測定を実施した。

4. 研究成果

主要な研究成果を以下に述べる。

(1) Al 電極によるキャリアドーピング効果のキャリア密度測定による実証

研究代表者は、2018年にAl電極の MoS_2 FETは、従来最も多く使われているAu電極の場合と著しく異なる伝導特性を示すことを報告し、キャリアドーピング効果でこの現象を解釈できることを示していた。図1は、両者の素子の伝達特性の比較である。キャリアドーピング効果を直接的に実証するために、ホール効果測定によってキャリア密度測定を行った。測定手法としては、比較的弱い交流磁場を用いたロックイン測定法 (Shimazu *et al.*, Phys. Lett. A **384**, 126073 (2020))

を用いた。表 1 に、3 個の Al 電極の MoS₂ FET で測定されたキャリア密度 n 、面抵抗 R_s 、電界効果移動度 μ_{FE} 、ホール移動度 μ_H 、接触抵抗 R_c を示す。これらのキャリア密度は、Au 電極の場合の約 10 倍である。この実験結果により、キャリアドーピング効果によるキャリアの著しい増加を実証することができた。

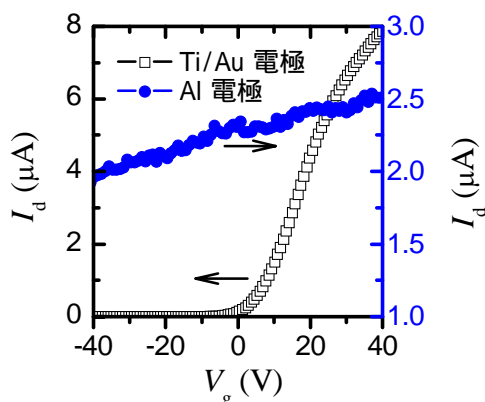


図 1 Ti/Au 電極と Al 電極の FET デバイスの伝達特性 (I_d : ドレイン電流、 V_g : ゲート電圧)
[Shimazu *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 015801 (2018)]

Device	n (10^{12} cm^{-2})	R_s ($\text{k}\Omega$)	μ_{FE} ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	μ_H ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	R_c ($\text{k}\Omega \mu\text{m}$)
A	42	6	40	43	500
B	34	9.3	28	20	300
C	80	4.3			

表 1 Al 電極の MoS₂ FET (3 個) で測定された試料特性

さらに、Au 電極の場合はみられない、Al 電極 MoS₂ FET の顕著な特性として、5 K の低温までオーミック特性を示すこと (図 2)、室温から 5 K までの温度低下につれて抵抗が単調に減少し金属的な伝導を示すこと (図 3) を発見した。以上の研究成果を、Jpn. J. Appl. Phys. **60**, 111001 (2021) で発表した。

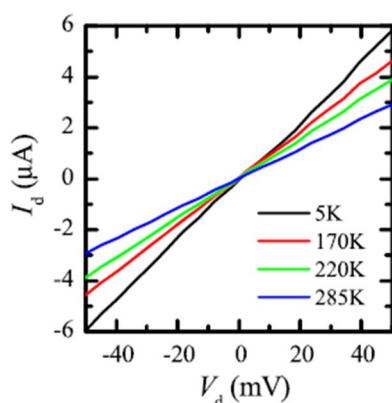


図 2 Al 電極 MoS₂ FET の電流電圧特性

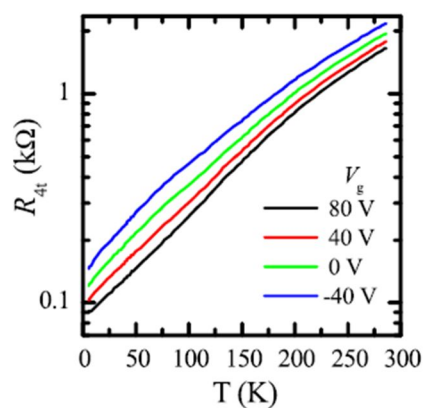


図 3 4 端子抵抗の温度依存性。バックゲート電圧 V_g への依存性も示す。

(2) Au, Pd, Ti, Al 電極の素子の伝導特性 (バックゲート電圧依存性とトップゲート電圧依存性) とその温度依存性

それぞれの金属の仕事関数の値としては、Au (5.10-5.47 eV)、Pd (5.22-5.60 eV)、Ti (4.33 eV)、Al (4.06-4.26 eV) のような報告がある。しかし、仕事関数の値は表面の状態、表面の不純物、成膜方法等によって大きく変わり得ることに注意しなければならない。Ti は Al と同程度の小さな仕事関数をもつので、Al と同様にキャリアドーピング効果を示すことを期待した。Pd は Au よりやや大きな仕事関数をもつ。バックゲート型素子の場合、Pd 電極のときは p 型特性を示すと

いう少数の報告があるが、実験によってばらついており、その結果は確立されていない。仕事関数の違いから、Au の場合と比べて Pd 電極の場合 p 型伝導になりやすいと予想されるので、Au と Pd の組み合わせを用いることが電場誘起 pn 接合形成に有利と考えられる。以上の観点から Pd 電極素子の特性も調べた。

図4は、Ti 電極 MoS₂ FET の出力特性と伝達特性である。これらの特性は、Al 電極の場合と定性的に一致しており、Ti を電極とした場合でも Al と同様なキャリアドーピング効果がみられることを示している。ホールバー構造の素子の製作も行っているので、今後、ホール効果測定によりキャリア密度を評価する予定である。

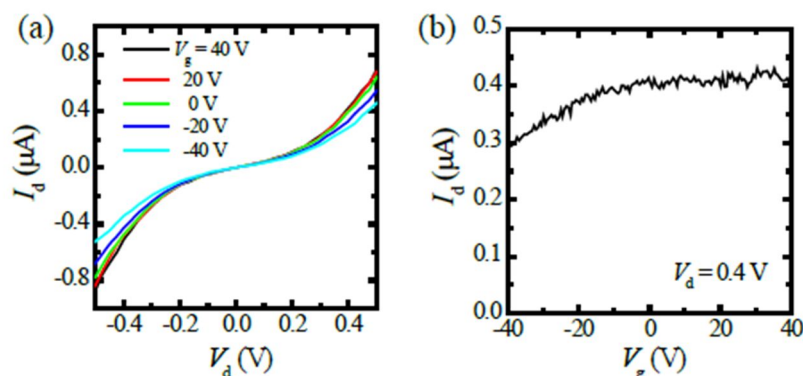


図4 Ti 電極の FET デバイス（バックゲート型）の (a) 出力特性と (b) 伝達特性 (V_d :ドレイン電圧)

次に、EDLT としたときの特性、すなわちイオン液体を介してトップゲート電圧を印加したときの電界効果特性を Au、Pd、Ti 電極の場合について比較した。EDLT では、数ボルトまでの小さなゲート電圧を使いながら非常に大きな電場を MoS₂ に加えることでキャリア密度を大きく変調することができる。Au と Pd 電極の場合（図5）従来多くの報告があるように、トップゲート電圧の正、負の領域でキャリアが電子、ホールとなる両極性伝導が観測された。ホール効果測定によって、キャリアの符号が反転することを確認し、キャリア密度のゲート依存性の測定結果から有効ゲートキャパシタンスを評価した。さらに、ショットキーバリアのゲート電圧依存性を初めて測定することができた。この両極性伝導を利用して、Au 電極素子で電場誘起 pn 接合を実現し、良好なダイオード特性を観測した。Pd は Au より大きな仕事関数をもつので、伝達特性における閾値電圧が両者で異なると予想していた。図5では、両者の特性に差がみられるが、測定の履歴によって特性が大きく変動するのでこれまでの測定では、閾値の差などに有意な差はみられていない。今後、Pd よりもさらに大きな仕事関数をもつ電極について調べることを計画している。また、EDLT の伝導特性の不安定性（例えば測定履歴に大きく依存すること）を低減する方策を調べることも今後の重要な課題である。

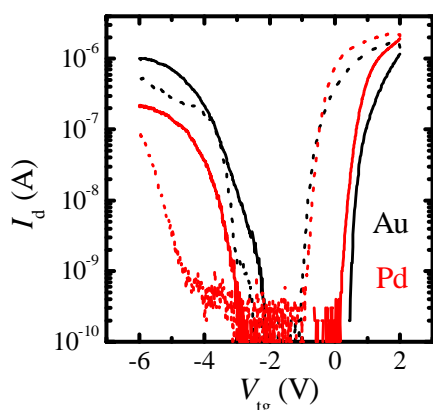


図5 Au 電極（黒線）と Pd 電極（赤線）の EDLT デバイスの伝達特性。実線と点線が、それぞれ、トップゲート電圧 V_{tg} の増加、減少方向のスイープで得られた結果である。

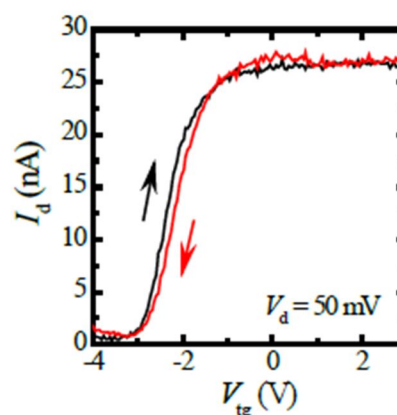


図6 Ti 電極の EDLT デバイスの伝達特性 (V_{tg} :イオン液体に印加したトップゲート電圧)

Ti 電極の場合は (図 6) Au、Pd 電極の場合と比べて明確に異なる EDLT 伝達特性が初めて観測された。Ti 電極のバックゲート型素子では、顕著なキャリアドーピング効果のため、図 4 で示したように、数十ボルトのバックゲート電圧範囲ではオフ状態が観測されない。しかし、EDLT の構成では、強電界でキャリアを変調できるので、トップゲート電圧 $< -3 \text{ V}$ の領域でオフ状態を実現できることがわかった。この閾値電圧は、Au、Pd 電極の場合よりも著しく小さい。この結果は Ti 電極によってフェルミエネルギーが大きく変調されたことで説明することができる。Ti 電極の場合でも pn 接合形成を示す電流電圧特性が 240 K で得られたが、イオン液体の凍結温度 (180 K) まで冷却したときのダイオード特性については、Au 電極の場合のような良好な整流性は、まだ得られていない。

EDLT としたときの電気抵抗の温度依存性についても、Au、Pd、Ti 電極の場合について詳細に比較した。特に、Au と Pd 電極については、2 端子抵抗のアレニウスプロットから活性化エネルギーを求めた。バックゲート素子の場合の活性化エネルギーの評価やショットキーバリア高さの解析はこれまでに数多くなされているが、EDLT の場合のこれらの解析は過去にほとんど行われていないものである。Au 電極と Pd 電極の場合を、図 7 と 8 で比較すると、Au 電極の場合は、温度低下につれて 2 端子抵抗が増加しており、この結果から活性化エネルギーを求めると 55mV 程度の値が得られた。この値はバックゲート素子の場合の活性化エネルギーよりも小さく、トンネル伝導の影響が顕著に表れているものと考えられる。Pd 電極の場合は温度依存性が逆であり、低温になるほど 2 端子抵抗は低下した。これは本研究で初めて観測された結果であり、EDLT や電場誘起 pn 接合の電極として Pd 電極が優位性をもつことを示すと考えられる。

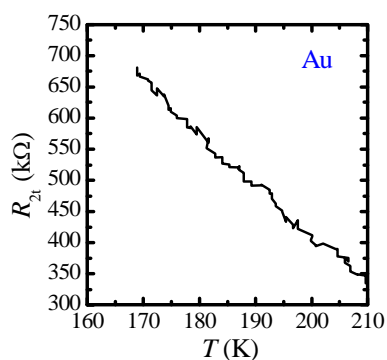


図 7 Au 電極の EDLT デバイスの 2 端子抵抗の温度依存性 ($V_{tg} = 0$)

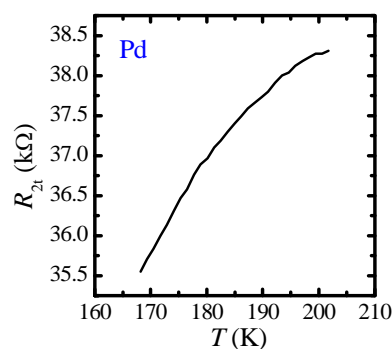


図 8 Pd 電極の EDLT デバイスの 2 端子抵抗の温度依存性 ($V_{tg} = 0$)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Y. Shimazu, S. Ono, T. Miyazawa, K. Yamada	4. 巻 60
2. 論文標題 Observation of high carrier density, ohmic contact, and metallic conductivity down to 5 K in aluminum-contacted multilayer MoS ₂ flakes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 111001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac2a5a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Y. Shimazu, S. Ono, T. Miyazawa, K. Yamada	4. 巻 -
2. 論文標題 Observation of high carrier density and metallic conductivity down to 5 K in multilayer MoS ₂ flakes with aluminum contacts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Abstracts of International Symposium on Novel Materials and Quantum Technologies	6. 最初と最後の頁 75
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 宮澤岳秋、山田和弥、平井浩司、小野正太郎、島津佳弘	4. 巻 -
2. 論文標題 ホール効果測定により求めたMoS ₂ FET のキャリア密度の電極依存性	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ナノ学会第19回大会 講演予稿集	6. 最初と最後の頁 141
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Y. Shimazu, S. Ono, and I. Shioya	4. 巻 128
2. 論文標題 Electron and hole mobilities in ambipolar MoS ₂ electric-double-layer transistor	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 114305
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0016336	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Shimazu Yoshihiro, Iwabuchi Tatsuya, Arai Kensuke	4. 巻 9
2. 論文標題 Work function modulation of electrodes contacted to molybdenum disulfide using an attached metal pad	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 085118 ~ 085118
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5108541	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Shimazu Yoshihiro, Iwabuchi Tatsuya, Arai Kensuke, Shioya Inoru	4. 巻 384
2. 論文標題 Hall effect measurements using low ac magnetic fields and lock-in technique on field effect transistors with molybdenum disulfide channels	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physics Letters A	6. 最初と最後の頁 126073 ~ 126073
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.physleta.2019.126073	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 I. Honda, S. Ono, I. Shioya and Y. Shimazu	4. 巻 -
2. 論文標題 Electron beam/focused ion beam-assisted deposition of metal electrodes on transition metal dichalcogenides	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Abstract of International School and Symposium on Nanoscale Transport and Photonics 2019	6. 最初と最後の頁 107
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 小野正太郎、島津佳弘	4. 巻 -
2. 論文標題 MoS2 をチャンネルに用いた EDLT における電気抵抗の温度依存性	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ナノ学会 第18回大会 講演予稿集	6. 最初と最後の頁 63
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 島津佳弘, 岩淵達也, 新井建佑, 塩谷祈	4. 巻 -
2. 論文標題 ナノマテリアルにおける交流弱磁場によるホール効果測定	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ナノ学会 第18回大会 講演予稿集	6. 最初と最後の頁 81
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Y. Shimazu
2. 発表標題 Hall effect measurement using very low ac magnetic fields and its application to two-dimensional materials
3. 学会等名 2nd Global Virtual Summit on Carbon, Graphene, 0D, 1D, and 2D materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Shimazu, S. Ono, T. Miyazawa, K. Yamada
2. 発表標題 Observation of high carrier density and metallic conductivity down to 5 K in multilayer MoS ₂ flakes with aluminum contacts
3. 学会等名 International Symposium on Novel Materials and Quantum Technologies (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 I. Honda, S. Ono, I. Shioya and Y. Shimazu
2. 発表標題 Electron beam/focused ion beam-assisted deposition of metal electrodes on transition metal dichalcogenides
3. 学会等名 International School and Symposium on Nanoscale Transport and Photonics 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 島津佳弘 ほか	4. 発行年 2020年
2. 出版社 株式会社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 369
3. 書名 ポストグラフェン材料の創製と用途開発最前線	

〔産業財産権〕

〔その他〕

島津研究室 ホームページ http://www.shi.ynu.ac.jp/

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------