

審査の結果の要旨

氏名 東垂水 直樹

2次元層状半導体は、電子デバイスや光デバイスが研究の中心であったが、中心対称性が破れた単層 MoS_2 の圧電特性実証に端を発し、発電素子応用などの新たな研究領域が開拓されつつある。しかしながら、 MoS_2 の圧電係数は PZT と比較すると二桁小さいため、物性研究の枠内に留まっており、他の2次元系含め発電素子応用に利用できるかどうかは未だ明確ではないのが現状である。

上記背景のもと、まず圧電特性を示す2次元層状物質系で振動発電に適した材料系の検討から開始し、遷移金属モノカルコゲナイドである SnS が PZT に匹敵する圧電係数を有し、振動発電の等価回路モデルから最も適した材料であることを見出した。また、 SnS は圧電だけでなく強誘電性を有することが理論的に予測されている。本研究では剥離及び成長による単層 SnS 作製及びその圧電特性を担保する強誘電特性を実証することを目的としている。実際に PVD 成長による単層 SnS 成長を実現し、 SHG 計測から単層 SnS が非点対称性を有することを示した。また、ショットキー障壁制御下における IV 測定から分極反転することを示し、強誘電性を実証した。本論文は、以上の内容を「Non-centrosymmetric Two-dimensional Layered Materials for Piezoelectric and Ferroelectric Device Applications」という題目の下まとめたものであり、5章から構成されている。

第1章は、序論でありトリリオンセンサー時代で要求される超低消費デバイスと環境発電、圧電特性の基礎物性、さらに2次元層状圧電体等について概観した後に、本論文の目的および位置づけを明確化している。

第2章は、 Sn に存在する孤立電子対に起因してイオン結合性を含む強い層間力のため機械的剥離が困難である SnS の単層作製を検討している。酸化と脱離が拮抗するアニール条件を緻密に制御する表面酸化法を提案し、バルク SnS の単層化が可能であることを実証した。これは、 SnS と SiO_2 との相互作用により、酸化が単層を残して停止するため単層化が可能となっている。一方で、電子輸送特性は、通常 p 型を示す Sn 欠陥だけでなく n 型に繋がる S 欠陥も導入され、アンバイポーラ特性を示し結晶性に問題を残した。そこで、 SnS の PVD 成長により単層 SnS の成長を達成し、良好な結晶性とデバイス化可能なサイズを両立

させた。

第3章は、SnS の特性評価に先立ちすでに圧電特性が報告されている MoS₂ に関して圧電効果の原理検証を議論している。通常、歪印加時に 3 次元結晶の表面に圧電電荷が誘起されることから、in-plane 型の 2 次元層状圧電の場合は、層状結晶のエッジに誘起されると期待される。しかしながら、静的歪印加時の IV 特性から金属/MoS₂ 界面のエッジ領域で圧電電荷が誘起されることを実験的に明らかにした。これは、金属との接合により MoS₂ の電子状態が変化し圧電性を失い、金属/MoS₂ 界面のエッジ領域に圧電電荷が誘起されるためと考えられる。また、歪印加時の IV 特性の変化は、圧抵抗効果と圧電効果の 2 種類の効果を含むが、トップゲートを含むデバイス構造によりコンタクト領域とチャンネル領域の切り分けを行い、歪印加時の圧電ショットキーバリア高さの変化によるものであることを示した。

第4章では、SnS の強誘電特性を議論している。単層 SnS において第二光調波を検出し、非中心対称性の結晶構造を有することを確認した。半導体でもある SnS の分極反転に伴う微小な変位電流を検出するには、金属界面との界面にショットキー障壁を形成しチャンネル部の伝導を抑制することが必要なため、仕事関数 ϕ_m の小さな Ag 電極を用いることが重要であることを指摘した。電流-電圧特性において、分極反転に伴うショットキー障壁高さの変化を電流の変化として観測した。印加電圧の正・負側で 2 回ずつ掃引する Double-wave 測定を行い、分極反転が起こる 1 回目の掃引のみピークが生じ、分極の向きが維持される 2 回目は生じない挙動を得たことから、SnS の室温強誘電性を初めて捉えたといえる。SnS は強誘電性のみならず強弾性を示すマルチフェロイック材料であることから、本成果は環境発電のみならず、ナノスケールのスイッチング素子の実現など新奇デバイスへの活用も期待できる。

第5章は以上の総括および将来展望を述べている。

以上を要するに、本研究は2次元層状材料であるSnSにおいてPVDにより非点対称性の結晶構造を有する単層成長を実現し、分極反転を示すことで強誘電性を実証している点に大きな意義がある。これらはいずれも本研究において初めて実証された成果であり、材料工学の分野のみならず電子デバイスの観点からも意義はきわめて大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。