

# 層状遷移金属カルコゲナイド $\text{WSe}_2$ への電界効果キャリアドーピング Electrostatic Carrier Doping of Layered Transition Metal Dichalcogenide $\text{WSe}_2$

物質系専攻 086016 北澤 宏大

指導教員：高木 英典 教授

キーワード：電界効果キャリアドーピング、二次元電子、金属絶縁体転移

## 【背景】

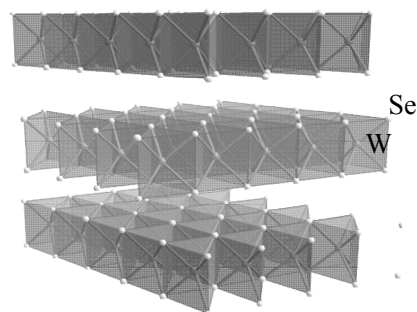
物質のキャリア密度は電子相を決める重要な要素であり、ドーピングによる新物性開拓は広く行われている。一般的な元素置換による化学的ドーピングはキャリアを注入するだけでなく、ドーパント周辺の乱れ、さらには格子定数の変化によるバンド構造の変化といった副次的効果をもたらしてしまう。そのため純粋なキャリア密度変化の効果を評価するには不向きである。それに対し、電界効果トランジスタ (Field Effect Transistor: FET) 構造を用いた電界効果キャリアドーピングは印加電圧の制御により、キャリア濃度のみを可逆的かつ連続的に制御できる理想的なキャリアドーピング法である。しかし、ゲート絶縁体に  $\text{SiO}_2$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、パリレン等を用いた一般的な FET では注入できるキャリア濃度に制限があり、 $\text{SrTiO}_3$  や  $\text{KTaO}_3$  といった比較的低いキャリア濃度で電子相変化を起こす物質群のみにしか適応できない限定的な手法であった。

最近、より多くのキャリア誘起を可能にする手法として、絶縁体の代わりに電解液をゲートとして用いる電気二重層トランジスタ (Electric Double Layer Field Effect Transistor: EDL-FET) と呼ばれる FET が注目されている。電解液と電極の界面には電気二重層と呼ばれる、対を成した荷電粒子の非常に薄い層が形成される。これはきわめて狭いギャップ幅を持つキャパシタとみなせるため、従来の FET と比較し巨大なゲート静電容量を持つ FET を作ることが出来る。EDL-FET は 2001 年に多層カーボンナノチューブにて実現され<sup>[1]</sup>、これまでは主に高い静電容量を活かした低電圧動作有機 FET に用いられていた<sup>[2]</sup>。だが近年ではその高いキャリア濃度を活かした無機物の物性研究への応用も成されはじめ、 $\text{ZnO}$  での金属絶縁体転移<sup>[3]</sup>や  $\text{SrTiO}_3$  での超伝導転移<sup>[4]</sup>、 $\text{ZrNCl}$  での超伝導転移<sup>[5]</sup>などの成果が報告されている。

## 【目的】

層状遷移金属カルコゲナイド  $\text{WSe}_2$  は  $\text{WSe}_6$  の三角プリズムが稜共有によって二次元構造を形成し、van der Waals 力により層間が弱く結合した化合物である。そのため劈開により、電界効果キャリアドーピングに不可欠な清浄で平滑な面を得ることが出来る。ノンドープでは半導体であり、金属イオンがインターカレートされた  $\text{Sr}_{0.2}\text{WSe}_2$ 、 $\text{Yb}_{0.2}\text{WSe}_2$  はそれぞれ 1.4 K、2.2 K で超伝導転移を発現すると報告されている<sup>[6]</sup>。また有機絶縁体パリレンを用いた  $\text{WSe}_2$  FET の動作は報告されているが、金属絶縁体転移や超伝導転移といった電子相変化は報告されていない<sup>[7]</sup>。

本研究では、EDL-FET を用いてより多くのキャリアを  $\text{WSe}_2$  に注入することでこれらの電子相変化の発現を目的とした。さらに注入されたキャリアの二次元性と  $5d$  の遷移金属である W の強いスピン軌道相互作用との協奏効果による非従来型超伝導状態の観測を目指した。

図 1  $\text{WSe}_2$  の結晶構造。

## 【実験】

図 2 に作製したデバイスの模式図を示す。WSe<sub>2</sub> 単結晶は化学気相輸送法により合成した。単結晶はセロハンテープを用いて劈開し、シリコン基板上にワニスにより接着した。Hall-bar パターンの金電極を真空蒸着した。電極は金線と銀ペーストにより配線した後、銀ペーストの溶解を防ぐためワニスで被覆し

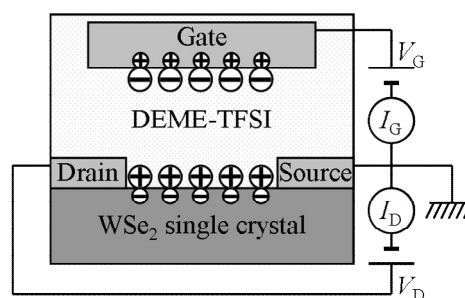


図 2 WSe<sub>2</sub> EDL-FET の模式図。

た。電解質にはイオン液体 DEME-TFSI を、ゲート電極には白金網を用いた。

作製したデバイスは各温度で FET 特性を測定した。220 K においてゲート電圧を印加した状態で抵抗測定・Hall 測定を行うことで、電子状態のゲート電圧依存性を評価した。また各ゲート電圧における二次元抵抗の温度依存性を測定した。FET 特性は直流 2 端子測定で、その他の測定は交流 4 端子測定により行った。

## 【結果・考察】

作製した WSe<sub>2</sub> EDL-FET デバイスはトランジスタ動作を示した。図 3 に各温度での  $I_D$ - $V_G$  特性を示す。ドレイン電圧は 0.5 V、ゲート電圧は 5 mV/s で掃引した。300 K から 200 K までは、デバイスはゲート電圧を正に印加した場合にも負に印加した場合にもドレイン電流が増加する、両極性動作を示した。一方、DEME-TFSI の融点である 190 K を下回る 180 K においては電解液が固化してしまうためキャリアが誘起されず、デバイスは動作しなかった。WSe<sub>2</sub> FET の両極性動作は Podzorov らによるパリレン FET の報告の結果と一致している。閾値電圧は EDL-FET では  $p$  型  $n$  型動作ともにあるのに対し、パリレン FET では  $n$  型動作のみに存在している。これは今回使用した結晶が Se 原子の欠損により電子ドーピングされた状態になっていることに由来すると考えられる。

図 4 に 220 K における各ゲート電圧印加下での抵抗測定・Hall 測定から求めた、二次元の伝導度・キャリア密度・Hall 移動度を示す。220 K では DEME-TFSI の電位窓は 6 V まで上昇することが知られている<sup>[3]</sup>が、WSe<sub>2</sub> EDL-FET では 220 K での FET 特性の漏れ電流からゲート電圧  $V_G$  が ±3 V 以上の領

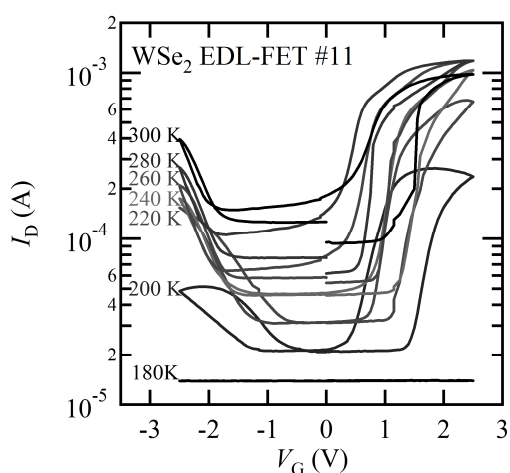


図 3 各温度での FET 動作。ドレイン電圧 0.5 V、ゲート電圧の掃引速度は 5 mV/s。

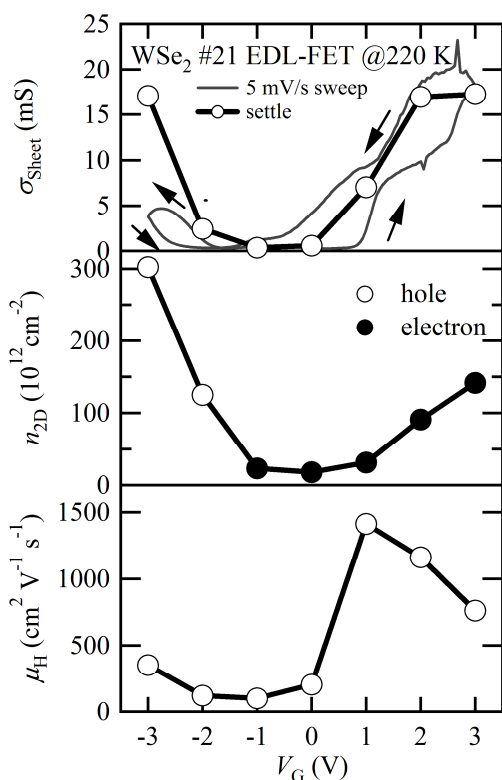


図 4 220 K における各ゲート電圧印加下での輸送特性。中段図における hole、electron は Hall 測定から求めたキャリアを示している。

域では高電界による結晶の劣化が示唆されたため、それ以下の領域での測定を行った。その結果、 $V_G = 3$  V では  $n_{2D} = 1.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 、 $V_G = -3$  V では  $n_{2D} = 3.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  という高いキャリア密度を実現できたことが分かった。超伝導を発現する金属原子がインターカレートされた  $\text{Sr}_{0.2}\text{WSe}_2$ 、 $\text{Yb}_2\text{WSe}_2$  の電子密度は  $\sim 3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  である。電界効果ドーピングのチャネル深さを  $\sim 10^{-7} \text{ cm}$  であると考え、今回実現できたキャリア密度は  $V_G = 3$  V で  $n_{3D} = 1.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、 $V_G = -3$  V で  $n_{3D} \sim 3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  となるため、電界効果による超伝導転移が期待できる。

図 5 に各ゲート電圧印加下での二次元抵抗の温度依存性を示す。これから、ゲート電圧が印加されキャリア量が増えるに従って抵抗が減少しており、 $|V_G| > 2$  V では量子抵抗  $h/e^2$  を下回り、半導体的から金属的伝導に変化していることが分かる。 $V_G = -3$  V では二次元抵抗は 1.8 K で  $10 \text{ } \Omega$  まで低下したが、超伝導転移を観測することは出来なかった。今後より低温での測定を行うことで、超伝導転移が起こることが期待される。

#### 【まとめ】

純粋にキャリアのみを高濃度にドーピングすることの出来る EDL-FET は物性開拓に極めて有用な手法である。作製した  $\text{WSe}_2$  EDL-FET は両極性動作を示し、Hall 測定から見積もられたキャリア濃度は  $n_{2D} (V_G = 3 \text{ V}) = 1.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 、 $n_{2D} (V_G = -3 \text{ V}) = 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  と、超伝導転移を期待できる大きな値を観測した。ゲート電圧の制御によりチャネル領域の金属絶縁体転移を誘起することに成功した。低温での超伝導転移が期待できる。本手法は様々な物質において適用可能であり、これを用いての新奇物性開拓が期待される。

#### 【参考文献】

- [1] M. Krüger *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **78**(2001) 1291.
- [2] T. Uemura *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **93**(2008) 263305.
- [3] H. Yuan *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **19**(2009) 1046.
- [4] K. Ueno *et al.*, *Nature Materials* **7**(2008) 855.
- [5] J. T. Ye *et al.*, *Nature Materials* doi:10.1038/nmat2587.
- [6] G. V. Subba Rao *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **9**(1974) 323.
- [7] V. Podzorov *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **84**(2004) 3301.

#### 【論文・学会発表】

1. 10<sup>th</sup> Korea-Japan-Taiwan Workshop on Strongly Correlated Systems (2010. 3).

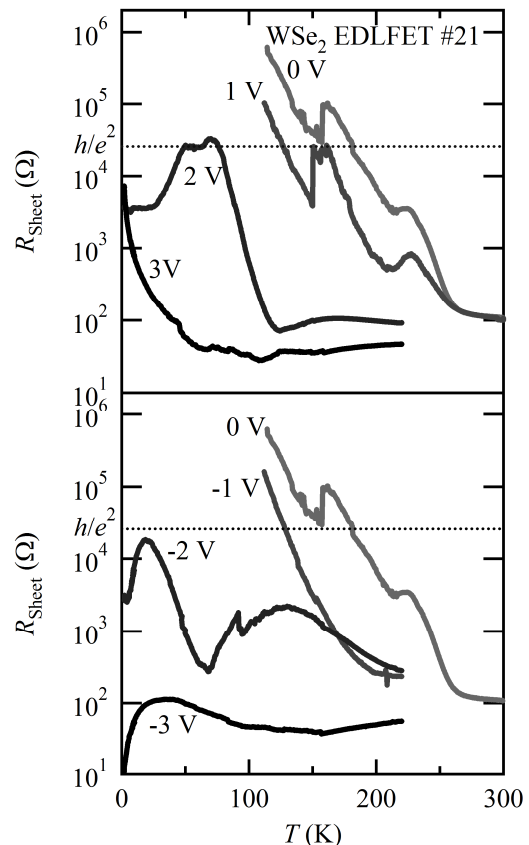


図 5 各ゲート電圧印加下での二次元抵抗の温度依存性。