

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 21 年度

修士論文

層状遷移金属カルコゲナイド 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 WSe_2

2010 年 1 月 26 日提出
指導教員: 高木 英典 教授

086016: 北澤 宏大

目次

第 1 章	序論	3
1.1	キャリアドーピングによる物性制御	3
1.2	電界効果キャリアドーピング	4
1.2.1	電界効果トランジスタ	4
1.2.2	FET の動作原理	5
1.2.3	FET のドレイン電圧-ドレイン電流特性	6
1.2.4	FET のゲート電圧-ドレイン電流特性	7
1.2.5	電界効果キャリアドーピングの限界	8
1.3	電気二重層トランジスタを用いた電界効果キャリアドーピング	8
1.3.1	電気二重層	9
1.3.2	電気二重層トランジスタ	10
1.3.3	EDL-FET に用いる電解液	11
1.3.4	無機物質に対する EDL-FET を用いた電界効果キャリアドーピング	13
1.4	層状遷移金属カルコゲナイド WSe_2	19
1.4.1	層状遷移金属カルコゲナイドの結晶構造	19
1.4.2	層状遷移金属カルコゲナイドのバンド構造と物性	20
1.4.3	層状遷移金属カルコゲナイドと超伝導	21
1.4.4	WSe_2 パリレン FET	21
1.5	本研究の目的	22
第 2 章	試料の作成と測定	24
2.1	WSe_2 単結晶の合成	24
2.2	WSe_2 電気二重層トランジスタデバイスの作製	24
2.3	デバイスの測定	26
2.3.1	ドレイン電圧に対するドレイン電流の応答の測定	26
2.3.2	ゲート電圧に対するドレイン電流の応答の測定	26
2.3.3	抵抗の温度依存性の測定	27
2.3.4	Hall 測定	28
第 3 章	結果・考察	30
3.1	WSe_2 単結晶の合成と同定	30
3.2	WSe_2 EDL-FET のドレイン電圧-ドレイン電流特性	30
3.3	室温における WSe_2 EDL-FET のゲート電圧-ドレイン電流特性	31
3.4	低温における WSe_2 EDL-FET のゲート電圧-ドレイン電流特性	32
3.5	220 K での DEME-TFSI の電位窓拡大と WSe_2 EDL-FET の耐電圧	34
3.6	電界効果による電子物性制御	36
3.7	電界効果による金属絶縁体転移	38
第 4 章	まとめ	43
	参考文献	45

第1章 序論

1.1 キャリアドーピングによる物性制御

半導体や強相関電子系ではキャリア密度が電子系の物理状態を決定する重要なパラメータの一つである。それゆえ物性物理学において、物質に電子またはホールをドーピングして物性の変化を調べることは大変基礎的かつ重要なことである。図 1.1 は代表的な半導体及び超伝導体の電子状態相図の概略である。このように、キャリア密度を制御することによって電子相の制御を行うことが出来ることがわかる。

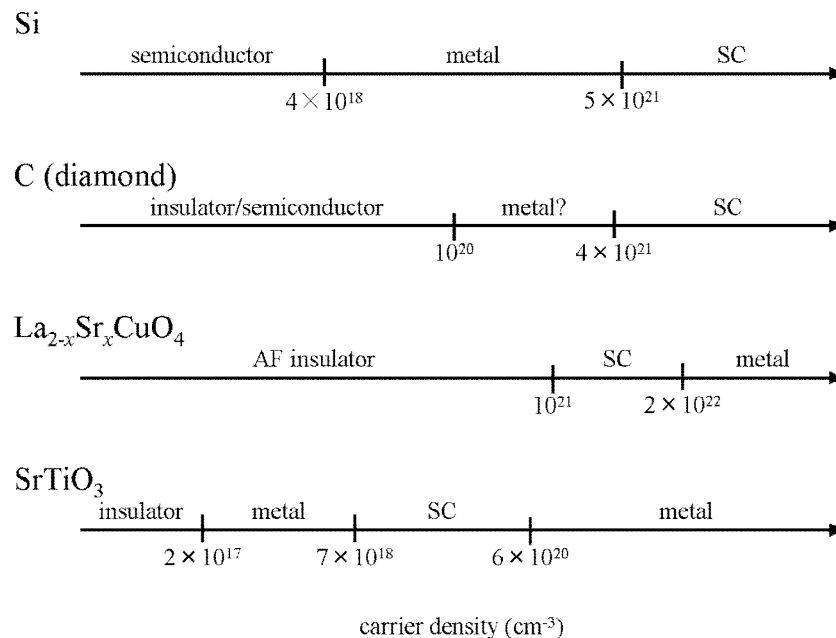


図 1.1 シリコン、ダイヤモンド、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 、 SrTiO_3 の 0 K における電子相図、横軸はキャリア密度^[1]。

現在最も広く用いられているキャリアドーピングは元素置換による化学的なキャリアドーピングである。化学的ドーピングは基礎的な物性研究のみだけでなく、応用上も重要な技術である。現代の半導体エレクトロニクスにおける Si 半導体への化学的ドーピングがその最たる例である。

Si に対して、周期表で Si の右隣に位置している P を不純物として添加すると、P は Si 結晶中でその一つ余計な電子を放出し、自らは相対的に陽イオン不純物となる。放出された電子は、この P^+ イオン(ドナー)の作るクーロンポテンシャルにトラップされているが、その束縛は弱い。そのため熱的に容易に励起さ

れ、電子はほとんど自由に Si 中を動き回る。このようにして Si に電子がドーピングされる。一方 Si に対して、周期表で Si の左隣に位置している Al を添加すると、Si に対して電子の一つ足りない Al は相対的に陰イオン(アクセプター)として振る舞い、その分ホールを結晶中に放出する。放出されたホールもほぼ自由に結晶中を動くことが出来る。

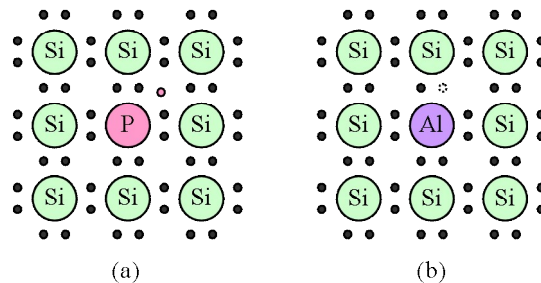


図 1.2 (a) Si 結晶中の P 原子。共有結合に使われない余計な一つの電子は結晶中に放出される。(b) Si 結晶中の Al 原子。四つの共有結合に足りない一つの電子の空席は一つのホールとして振舞う。

このような元素置換による化学的ドーピングという手法は、その簡便さから非常に有用なキャリア導入手法である。しかし、化学的ドーピングにはいくつかの難点がある^[2]。まずドーパント周辺で結晶構造が変化してしまうため、キャリア密度の変化には必ず乱れが伴う。さらにドーパントを増やせば格子定数の変化から、バンド構造にも変化が現れる。化学的ドーピングではこうした影響を排除できないため、純粋にキャリアのみをドーピングしたときの電子状態の変化を実験的に検証出来ないのである。

1.2 電界効果キャリアドーピング

こうした要請に対して有効な手法が電界効果キャリアドーピングと呼ばれるキャリア注入方法である。この方法の利点は主に二つある。まず一つは乱れを導入しない方法である点、もう一つは注入するキャリア密度を連続的かつ可逆的に変化させることが出来る点である。乱れの効果は本来見られるはずの物性を隠してしまう恐れがあるため、キャリアの制御に不純物を導入する必要の無いこの方法は物質の純粋な性質を知るために有望な方法である。さらに化学的なドーピングによって制御できるキャリア密度の幅やその精度は物質に大きく依存するのに対し、電界効果キャリアドーピングは原理的にはあらゆる物質に適応可能な普遍的な手法である。

1.2.1 電界効果トランジスタ

電界効果キャリアドーピングは、電界効果トランジスタ (FET: Field Effect Transistor) と呼ばれるデバイスによって実現される^[3]。最も一般的な MIS-FET (Metal-Insulator-Semiconductor FET) の構造は、図 1.3 に

示すように、金属 / 絶縁体 / 半導体の三層からなる MIS キャパシタにソース及びドレイン電極を組み合わせたものとなっている。

絶縁体を間にして金属(ゲート電極)と半導体間に定電圧を印加すると、キャパシタの原理によって金属 / 絶縁体界面及び半導体 / 絶縁体界面に電荷が誘起される。金属側を高電圧にすれば半導体 / 絶縁体界面には電子が、逆に金属側を低電圧にすればホールがドーピングされる。この状態でソース・ドレイン間に電位差があれば、半導体界面に蓄積したキャリアが電界によって駆動され、二つの電極間に電流が流れる。電流が流れる半導体界面をチャンネル領域と呼ぶ。

このような原理からゲート電極の電圧を変化させることによってソース・ドレイン電極間の電流をスイッチすることが可能であり、また作製が容易な積層構造をしているために、FET は現在のエレクトロニクスに必要不可欠な素子の一つとなっている。

電界効果キャリアドーピングとはキャリアを制御したい物質を基板とし、電界効果により物質基板 / 絶縁体面に誘起されるキャリアを用いて物性を制御しようという試みである。

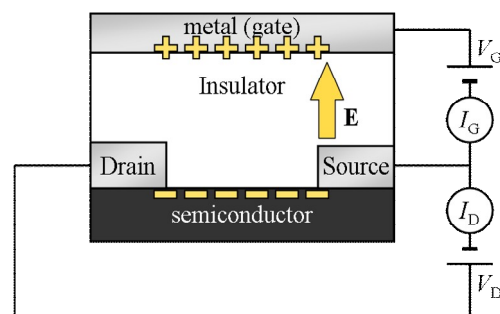


図 1.3 Metal-Insulator-Semiconductor Field Effect Transistor (MIS-FET)の構造。ゲート電圧を正に印加すると半導体 / 絶縁体界面には電子がドーピングされる。

1.2.2 FET の動作原理

FETの動作原理は図 1.4に示すような、エネルギーバンド図によって説明することが出来る。ここでは、キャリアの種類が電子である、 n 型半導体の場合について説明する。

まず、理想的な MIS キャパシタに電圧が印加されていない場合のエネルギーバンド図を図 1.4(a)に示す。ここに正の電圧を印加していくと、図 1.4(b)に示すように、半導体表面近くのエネルギーバンドが下側に曲げられる。その一方で MIS キャパシタには電流が流れないため半導体中のフェルミ準位は変化せず、電子が半導体表面に蓄積される。これを蓄積 (accumulation) と呼ぶ。

またこれとは逆に負の電圧を印加していくと、図 1.4(c)に示すように、エネルギーバンドが上側に曲がり、半導体の表面から電子が失われる。これを空乏 (depletion) と呼ぶ。さらにこの状態から負の電圧を印加するとさらにエネルギーバンドが上側に曲がることで、図 1.4(d)に示すように、半導体表面に正孔が蓄積する。これを反転 (inversion) と呼ぶ。

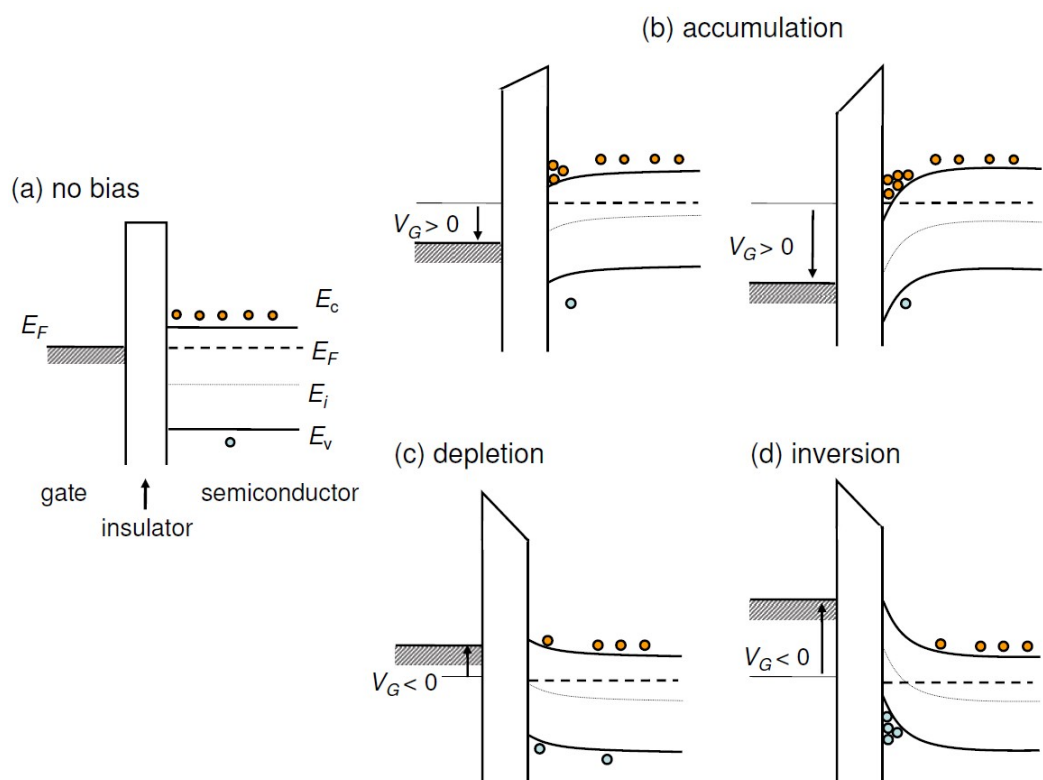


図 1.4 理想的な n 型 MIS キャパシタのエネルギーバンド図^[1]。(a)バイアス無し (no bias)、(b)蓄積 (accumulation)、(c)空乏 (depletion)、(d)反転 (inversion)。

1.2.3 FET のドレイン電圧-ドレイン電流特性

実際に電界効果キャリアドーピングを行い、キャリアが適切にドーピングされていることを確かめるには、ソース・ドレイン電極間に電位差を与えてチャネルに流れるドレイン電流を測定すればよい。ゲート電圧が閾値より大きく、半導体界面にチャネルが形成されている場合における典型的なソース・ドレイン間のドレイン電圧-ドレイン電流特性は図 1.5 のようになる。ドレイン電圧が比較的小さい領域では、ドレイン電圧の増加に伴って、ドレイン電流も増加する傾向にあり(線形領域)、ドレイン電圧がある値に達するとそれ以上ではドレイン電流はあまり変化しなくなる(飽和領域)。

ドレイン電圧が増加し界面における実効的なゲート電圧がある閾値に達すると界面における実効的なゲート電圧が減少するため、チャネル層がドレイン側から消滅し始める。この状態はピンチオフと呼ばれる。さらにここからドレイン電圧を上げるとチャネル端がソース電極側に移動していくため、チャネル端の電圧は閾値に等しいままとなる。そのため、チャネルに流れる電流はドレイン電圧に関わらず一定となり、飽和領域となる。

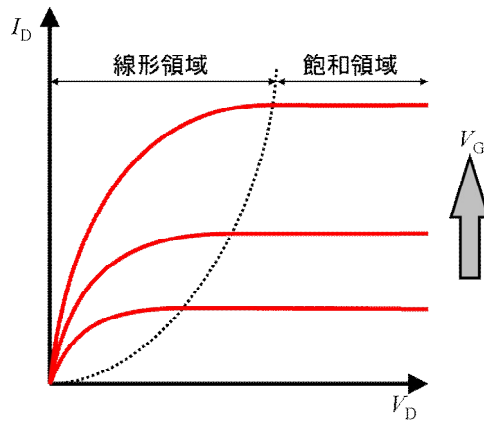


図 1.5 典型的な MIS-FET のドレイン電圧ードレイン電流特性

1.2.4 FET のゲート電圧ードレイン電流特性

理想的な MIS-FET であれば、キャパシタ構造によって界面に誘起されるキャリアの二次元密度 n_{2D} はゲート電圧に単純に比例するはずである。すなわち、

$$n_{2D} = \frac{C}{q} V_G$$

となる。ここで C は FET のキャパシタンス、 q はキャリアの電荷、 V_G はゲート電圧である。しかし、実際のデバイスにおいてはキャリア密度とゲート電圧はこのように単純な比例関係には無い、実際には図 1.6 のように、ゲート電圧がある閾値以下の場合、自由なキャリアのドーピングはなされない。この閾値電圧の原因はゲート絶縁体や半導体界面近傍の不純物、あるいは界面の乱れによるトラップ準位などである。これらは半導体基板そのものの乱れや FET 作製プロセスにより生じる界面の汚染によって引き起こされる。ドーピングされた電荷はこのような準位に捕捉され、自由キャリアとして振舞うことが出来なくなる。

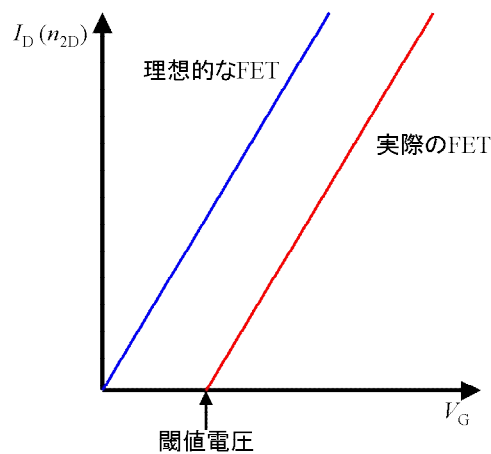


図 1.6 ゲート電圧に対するドレイン電流の理想的応答と実際の応答。

1.2.5 電界効果キャリアドーピングの限界

電界効果キャリアドーピングは原理的にはあらゆる物質に適応可能な普遍的手法である。しかし、現在この手法による物性研究の対象は SrTiO_3 や KTaO_3 といった比較的低いキャリア濃度で電子相転移を起こす物質群のみに限定されている。これは MIS-FET 構造を用いた電界効果キャリアドーピングで制御できるキャリア濃度が、広く一般の物質に対して適応するためには低すぎるためである。

一般的なゲート絶縁体の特性を表 1.1 に示す。これから、各ゲート絶縁体で誘起することの出来るキャリア密度を

$$\begin{aligned} n_{2D} &= \frac{CV_G}{q} \\ &= \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \left(\frac{V_G}{d} \right)}{q} \\ &= \frac{\epsilon_0 \epsilon_r E_G}{q} \end{aligned}$$

の関係式から概算すると、表 1.1 の一番右列のようになる。ここで、 C は FET のキャパシタンス、 V_G はゲート電圧、 q はキャリアの電荷、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_r はゲート絶縁体の比誘電率である。計算上は、例えば SiO_2 において最大キャリア密度は $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ となるが、実際には界面でのトラップ準位などの問題があるため、誘起できるキャリア密度はこれよりもさらに低くなる。しかし、例えば強相関係物質で相転移を誘起しようとした場合 10^{14} cm^{-2} 程度のキャリア濃度が必要となることを考えると、物性開拓の道具としては力不足の感が否めない。

表 1.1 一般的なゲート絶縁体の特性^[1]と、最大誘起キャリア密度。

	$\epsilon_r(-)$	$E_{G, \max} \text{ (MV/cm)}$	$n_{2D, \max} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$
SiO_2	3.9	~10	2×10^{13}
Al_2O_3	~10	~6	3×10^{13}
Parylene-C	3.15	~3	5×10^{12}

1.3 電気二重層トランジスタを用いた電界効果キャリアドーピング

近年開発された電気二重層トランジスタ (Electric Double Layer Field Effect Transistor: EDL-FET) は、絶縁体の代わりに電解液をゲートとして用いることで、より多くのキャリア制御を可能としている。それにより、MIS-FET では実現できなかった電子相変化の観測が報告されてきている。

1.3.1 電気二重層

図 1.7 に示すような、電極 / 電解液 / 電極のサンドイッチ構造に電圧を印加した場合を考える。これに電圧を印加すると、電解液中の電解質は発生した電界によって駆動され、電極表面に整列する。するとそれに釣り合うように電極表面に電荷の層が誘起される。この対を成した荷電粒子の層は電気二重層と呼ばれる。

このとき、電解液中の電位勾配は一様ではなく、図 1.7 に示すように界面に形成された電気二重層に集中する。そのため、電気二重層は一種のキャパシタ構造とみなすことが出来る。つまり電極 / 電解液 / 電極のサンドイッチ構造は電源に対して直列につながれた二つのキャパシタと等価である。

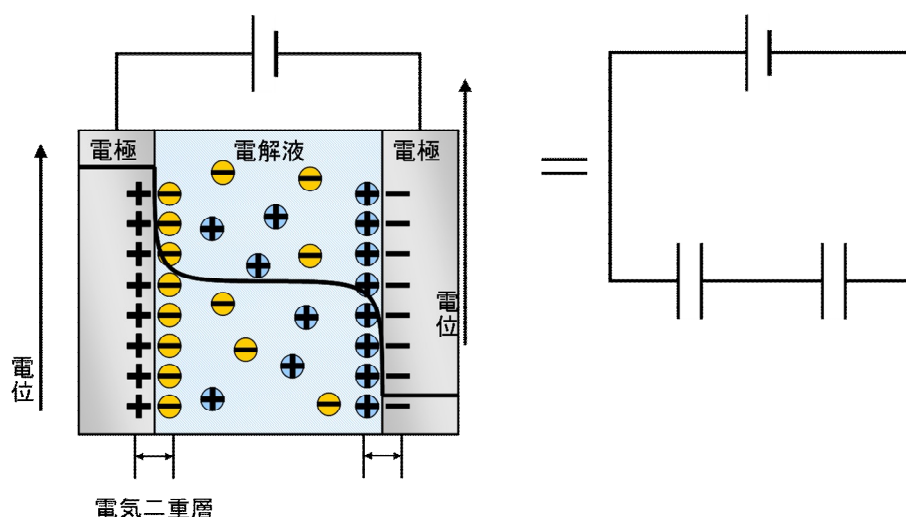


図 1.7 電解液中の二つの電極間に電圧を印加したときの模式図。+、-はそれぞれ正電荷、負電荷を、⊕、⊖はそれぞれ陽イオン、陰イオンを示す。ポテンシャルは電極の近くのみで急激に変化する。これは直列につながれた二つのキャパシタとみなせる。

電気二重層の構造にはいくつかのモデルが存在するが、Stern のモデルが一般的である^[4]。Stern のモデルは図 1.8 に示すように、溶媒和したイオンが電極の表面上に並ぶ Helmholtz 層と、その外側に拡散したイオンからなる Gouy-Chapman 層の二つで構成される。Helmholtz 層は電極表面に吸着した溶媒や溶媒分子、溶質イオンの層である。Gouy-Chapman 層は電極が生み出す電場によって電気二重層を形成しようとする力と、熱運動による拡散で溶質イオンが均一にバルク層に広がろうとする力が釣り合っている領域である。

電気二重層の静電容量は、Helmholtz 層と Gouy-Chapman 層の静電容量が直列につながったものとして考えることが出来る。このうち、Gouy-Chapman 層の厚さは電解質の濃度が高くなると急激に減少する。Helmholtz 層の静電容量は濃度に依存しないため、十分高濃度になると Gouy-Chapman 層の静電容量のほうが比較して非常に大きくなる。その結果、電気二重層全体の静電容量は分子スケールの厚みを持つ Helmholtz 層の静電容量で近似することが出来る。そのため、電気二重層は分子スケールという非常に狭いギャップ幅を持つ、巨大な静電容量を有するキャパシタとみなすことが出来る。

この現象は、実際に大容量のキャパシタとして電気自動車などに使用され、電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor: EDLC)、あるいはその容量からスーパーキャパシタと呼ばれている^[5]。

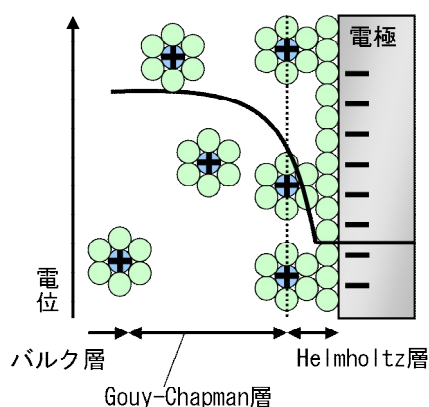


図 1.8 Stern モデル。⊕、⊖ はそれぞれ陽イオン、負電荷を表している。緑の丸は溶媒分子を表している。

1.3.2 電気二重層トランジスタ

1.2 で述べたように、一般的な MIS-FET は MIS キャパシタにソース・ドレイン電極を組み合わせたものとなっている。EDL-FET は MIS キャパシタの代わりに 1.3.1 で述べた電気二重層キャパシタを利用する。すなわち、図 1.9 に示すように、EDL-FET は MIS-FET のゲート絶縁体を電解液で置き換えたものと言える。

ゲート電圧を印加することにより半導体と電解液の界面には整列した電解質により電荷が誘起され、電気二重層が形成される。ソース・ドレイン間に電位差を与えると、半導体界面に誘起されたキャリアが電界によって駆動され、二つの電極間に電流が流れる。

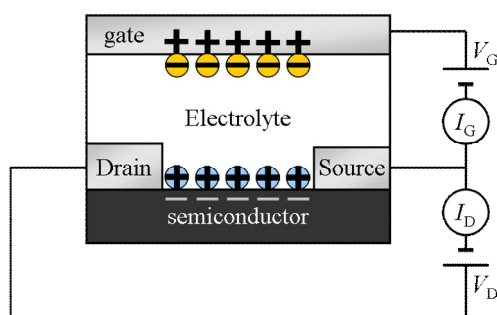


図 1.9 電気二重層キャパシタ (EDL-FET) の構造。

酸化物等をゲート絶縁層に利用した従来型 FET と EDL-FET を比較すると、大きな特徴として以下の二つが挙げられる^[4]。

- ゲート静電容量が巨大であること。
- チャネルに蓄積されるキャリア濃度が高いこと。

前者は電気二重層が極めて薄いキャパシタであることに起因しており、後者は前者の特長と印加できる電界が大きいことの結果である。一方、短所はキャリアの蓄積に電解液中のイオン分極が伴うために動作速度が遅いことである。

EDL-FETは2001年に多層カーボンナノチューブにて初めて実現された^[6]。近年、EDL-FETは上述の特長を活かして二つの方向性で研究が進められている。一つはEDL-FETの大きなゲート静電容量を利用して有機FETの動作電圧を低電圧化しようという試みである^[7]。もう一つが、EDL-FETが物質表面に高濃度にキャリアを蓄積できることを利用したキャリアドーピングによる物性研究である。

1.3.4 では無機物質に対してEDL-FETを適用した先行研究について述べる。その前に、1.3.3 では、EDL-FETの性能に大きく関わってくる電解液について述べる。

1.3.3 EDL-FET に用いる電解液

EDL-FETの動作や特性が使用する電解液に依存することは明らかである。何故なら電気二重層の構造や形成速度は電解液に大きく依存するからである。目的に応じて様々な電解液が使用されているが、ここでは無機物質への電界効果キャリアドーピングに用いられることの多い二種類の電解液について述べる。一つ目が高分子電解質、もう一つがイオン液体と呼ばれるものである。

高分子電解質

高分子電解質とは塩を高分子に溶解させた電解液である。高分子にはポリエチレンオキシドが主に用いられている。塩としては KClO_4 などの過塩素酸塩が用いられることが多い。

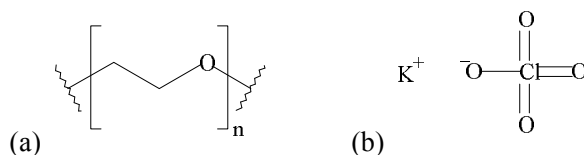


図 1.10 (a)ポリエチレンオキシドの分子構造。(b) KClO_4 の分子構造。

イオン液体

塩化ナトリウム NaCl に代表されるように、一般に塩は常温において固体であり、無機塩の融点は 800°C 以上と非常に高温である。しかし近年、特定の構造を有する有機塩では、空气中で安定かつ常温常圧で

液体の塩となることを見出された。このような塩はイオン液体と称され、以下のような性質を持つ^[8]。

- 大気中で安定なイオンからのみなる液体である。
- 蒸気圧が極めて小さい不揮発性の液体である。
- 不燃もしくは難燃性であり、熱分解温度が比較的高い。
- 極めて広い液体温度範囲を有する。
- 比較的広い電位窓を有する。
- 化学的安定性が高く、物質の溶解力が大きい。
- 高い比熱を有し、熱伝導体としても使用できる。
- 比較的高いイオン伝導性を有する。

このようなイオン液体の特性を活かした応用としてはまず、その安定性と広い電位窓を活かした電気二重層キャパシタの電解液^[9]やリチウムイオン二次電池の電解液^[10]としての利用が挙げられる。その他にも環境に優しい・繰り返し利用可能な溶剤、太陽電池、アクチュエータ、電子ペーパー、イオン液晶^[11]など様々な利用方法が模索されている。

電気二重層のキャパシタの電解質としてイオン液体を用いた場合、電気二重層の構造が一般の溶液とは異なってくる。これまでの電気二重層の構造の理論は一般に希薄溶液を前提としている。それに対し、イオン液体は溶媒を含まず塩のみによって構成される。またイオン液体は非常に高いイオン濃度を持っている。例えば代表的なイオン液体である DEME-TFSI と DEME-BF₄ のイオン濃度はそれぞれ ~3 M、~5 M^[9]である。イオン液体分子一層程度の厚さを持つ Helmholtz 層を仮定することで適度な一致が得られるとされているが、イオン液体における電気二重層に関する理論は未だまとまっておらず、実験・理論の両面から様々な議論がなされている^{[12][13][14][15]}。

図 1.11 に電気二重層トランジスタに良く用いられるイオン液体の陽イオン、陰イオンの構造を示す。実際のイオン液体はこれらの組み合わせである。

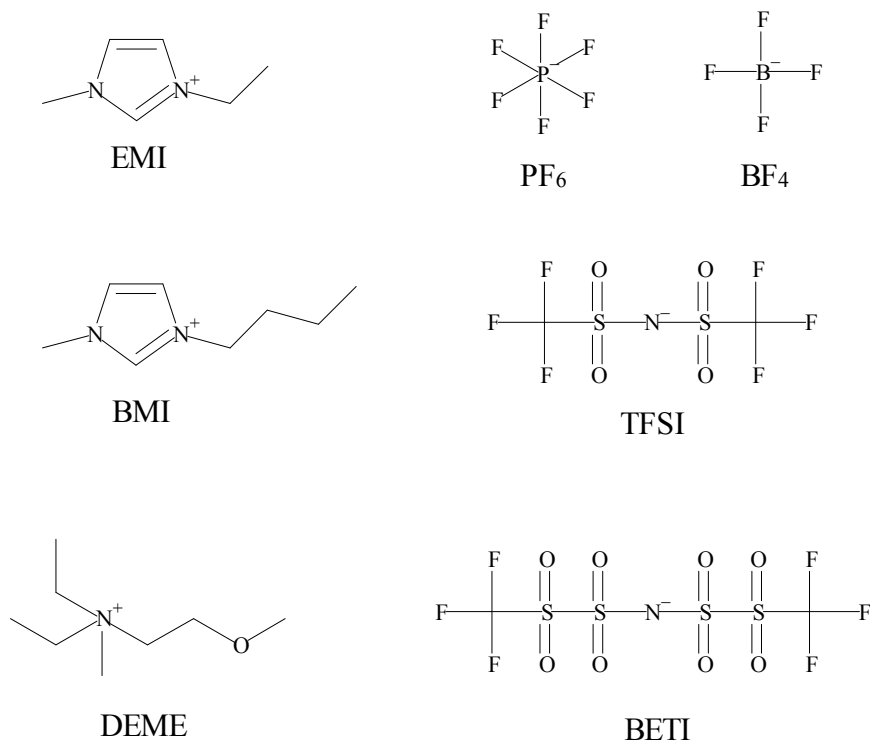


図 1.11 代表的なイオン液体のカチオンとアニオン構造。それぞれ、EMI: 1-ethyl-3-methylimidazolium、BMI: 1-butyl-3-methylimidazolium、DEME: *N,N*-diethyl-*N*-(2-methoxyethyl)-*N*-methylammonium、TFSI: bis-trifluoromethylsulfonyl-imide、BETI: bis(trifluoromethylsulfonyl)imide を指す。

1.3.4 無機物質に対する EDL-FET を用いた電界効果キャリアドーピング

この節では無機物質への EDL-FET を用いての物性研究の先行研究について見ていく。

InO^[16]

最初の事例はアモルファス InO を用いた InO EDL-FET における金属絶縁体転移の観測である。電解質にはイオン液体 EMI-BETI を用いている。図 1.12 に示すように、ゲート電圧を上げることで半導体的伝導から金属的伝導に変化していることがわかる。

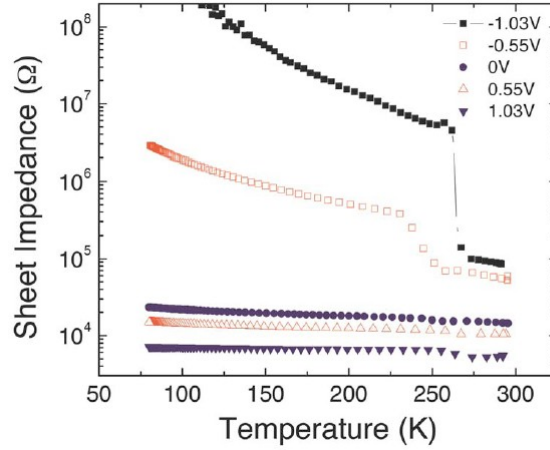


図 1.12 InO EDL-FET におけるゲート電圧印加下での二次元抵抗の温度依存性^[16]。

ZnO^{[17][18]}

ZnO は高移動度 n 型半導体として知られ、平滑な単結晶表面を作製する方法も確立されているため、EDL-FET による物性開拓の有用性を確認するに適した対象物質だといえる。この ZnO EDL-FET においても金属絶縁体転移が観測され、さらに Hall 測定によるキャリア密度の見積もりが行われた。KClO₄ を PEO に溶解させた高分子電解質と、イオン液体 DEME-TFSI を電解液に用いたものが作られた。

固体電解質を用いた EDL-FET の結果を図 1.13 に示す。図 1.13(a)に示すように、ゲート電圧を印加することでチャネル領域のキャリア濃度が高くなっていることが分かる。またこれにより、図 1.13(b)に示すように、ゲート電圧を上げることで半導体的伝導から金属的伝導に変化している。これらの金属絶縁体転移の観測は EDL-FET の実現する高いキャリア密度あってこそのものであると言える。

固体電解質とイオン液体を用いたときのデバイス特性の比較も行われている。図 1.14(a)には Au / 電解液 / Pt というキャパシタ構造のキャパシタンスの周波数依存性の比較を、図 1.14(b)には 2 V のゲート電圧を突然に印加した時のドレイン電流の応答性の違いの比較を示す。

イオン液体は固体電解質と比較し、イオン伝導度が高い。それにより、デバイスの応答性も高くなることが分かる。観測された最大キャリア濃度も 300 K で高分子電解質では $V_G = 3.5$ V で $n_{2D} = 4.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 、DEME-TFSI では $V_G = 2.5$ V で $n_{2D} = 4.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 、とイオン液体のほうが大きい。さらにイオン液体は低温ではラバー相となり耐電圧が上昇することを利用し、220 K において $V_G = 6$ V で $n_{2D} = 8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ と非常に高いキャリア密度が実現された。このように応答性、キャリア密度の両面から、他の点で不具合がおきない限り、イオン液体を用いた方がより性能の高いデバイスを作ることが出来るといえる。

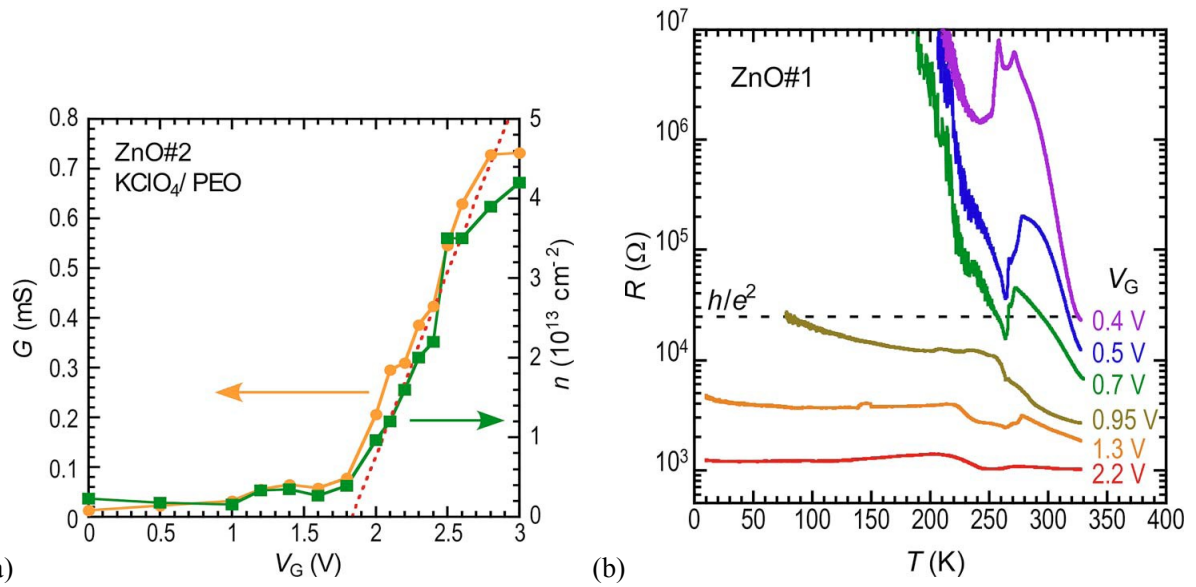


図 1.13 (a)ZnO EDL-FET における二次元伝導度と二次元キャリア密度のゲート電圧依存性。 (b)ゲート電圧印加下での二次元抵抗の温度依存性。^[17]

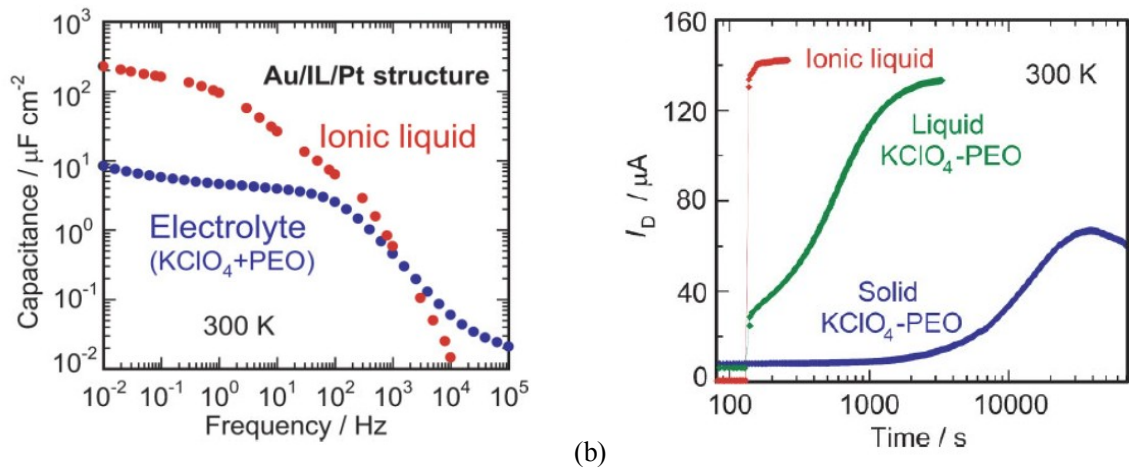


図 1.14 (a)DEME-TFSI と KClO₄/PEO のキャパシタンスの周波数依存性。 (b)2 V のゲート電圧を突然に印加したときの DEME-TFSI、KClO₄/PEO ($M_w = 200$)、KClO₄/PEO ($M_w = 2000$)を電解液に用いた EDL-FET の応答性の比較^[18]。

NiO^[19]

上述の InO、ZnO は、価電子帯と伝導帯の間にバンドギャップが存在するバンド絶縁体である。それに対し、NiO は電子同士のクーロン斥力によって電子が固体中を自由に動けないことに起因する Mott 絶縁体である。

Shimotani らによる NiO EDL-FET は、図 1.15 に示すように、 p 型動作をした。この手法がバンド絶縁体だけでなく、Mott 絶縁体に対しても有効であることが確認された。

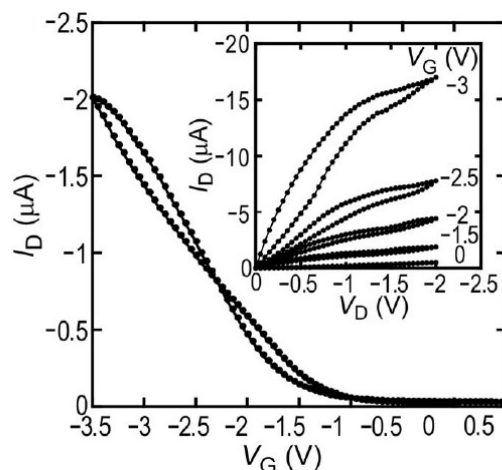


図 1.15 NiO EDL-FET における I_D - V_G 特性^[19]。

SrTiO₃^[20]

これまでもキャリア密度制御による電子相変化の舞台として精力的な研究が行われてきたペロブスカイト化合物 SrTiO₃ についても KClO₄/PEO による EDL-FET が適用され、電界誘起による超伝導転移が実現された。図 1.16 には各ゲート電圧における二次元抵抗の温度依存性を、図 1.17 には電子状態のゲート電圧依存性を示す。

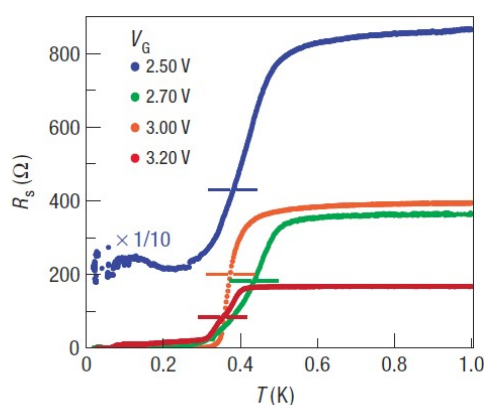


図 1.16 各ゲート電圧における SrTiO₃ EDL-FET における二次元抵抗の温度依存性^[20]。

印加するゲート電圧に関わらず、超伝導転移温度 T_c はほぼ変わらず、 $T_c = 0.4$ K 付近であることが分かる。それに対し、印加するゲート電圧を変更することで、Hall 抵抗測定と三角ポテンシャル近似から導かれた三次元キャリア密度 n_{3D} は大きく変化している。

一方、化学的ドーピングにより SrTiO₃ で超伝導を発現させた場合、これとは違い、キャリア密度に超伝

導転移温度は大きく依存する。また、臨界磁場から求められたコヒーレンス長は 51~57 nm であり、これはキャリア分布深さ $\langle d \rangle = 5\sim 15$ nm よりも十分に長く、二次元超伝導を示唆している。

電界効果キャリアドーピングにより発現した二次元超伝導が、キャリア密度に依存しない超伝導転移温度を示す特異な超伝導状態にあることは興味深い現象であり、今後の更なる研究が期待されている。

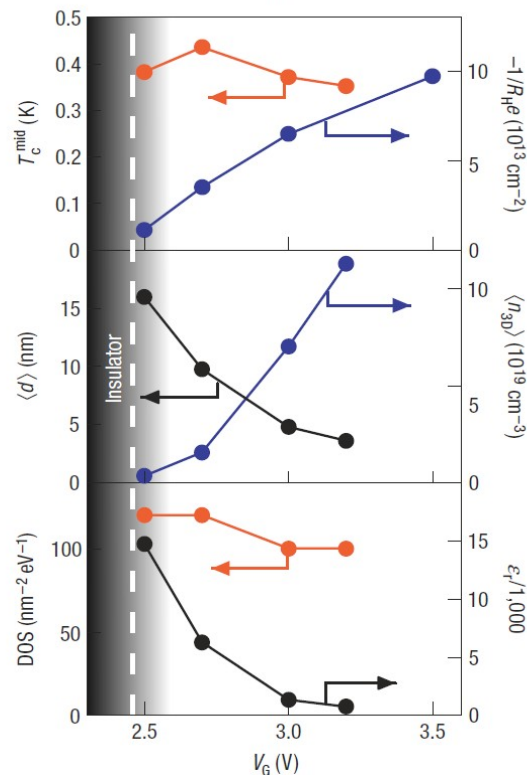


図 1.17 SrTiO₃ EDL-FET における電子状態のゲート電圧依存性^[20]。 T_c^{mid} は超伝導転移温度、 $-1/R_{\text{H}}e$ は 150 K における二次元キャリア密度、 $\langle d \rangle$ は平均キャリア分布深さ、 $\langle n_{3\text{D}} \rangle$ は平均三次元キャリア密度、DOS はフェルミエネルギーでの状態密度、 τ は比誘電率を指す。

ZrNCl^[21]

これまで挙げてきた例は MIS-FET による電界効果キャリアドーピングでも用いられていた、いわば伝統的な物質であり、EDL-FET による物性開拓という意味で、DEME-TFSI を用いた ZrNCl EDL-FET における超伝導の発現は画期的であるといえる。ZrNCl は層状化合物であり、層間に金属イオンなどをインターカレートすることで $n_{3\text{D}} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と低い領域で超伝導が発現することで知られている物質である。

図 1.18(a)に示すように、ゲート電圧の制御により、 $n_{2\text{D}} \sim 2.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ という非常に高いキャリア密度を制御することに成功している。これにより図 1.18(b)に示すように、3.5 V から 4 V にかけて金属絶縁体転移を、4.5 V から 5 V にかけて超伝導転移を観測した。

さらに超伝導転移温度とキャリア密度の依存関係は図 1.19 に示すように、バルクの Li_xZrNCl と ZrNCl

EDL-FET では異なることが分かる。超伝導転移温度付近で、二次元系特有の相転移である Kosterlitz - Thouless 転移が観測されていることから、ZrNCl EDL-FET における超伝導は二次元超伝導であり、図 1.19 における差はそれに由来するものと考えられる。

このように、EDL-FET における新物性開拓は多くの成果を収めており、特に二次元電子系であることによる特異な超伝導現象は興味の惹かれる研究対象である。

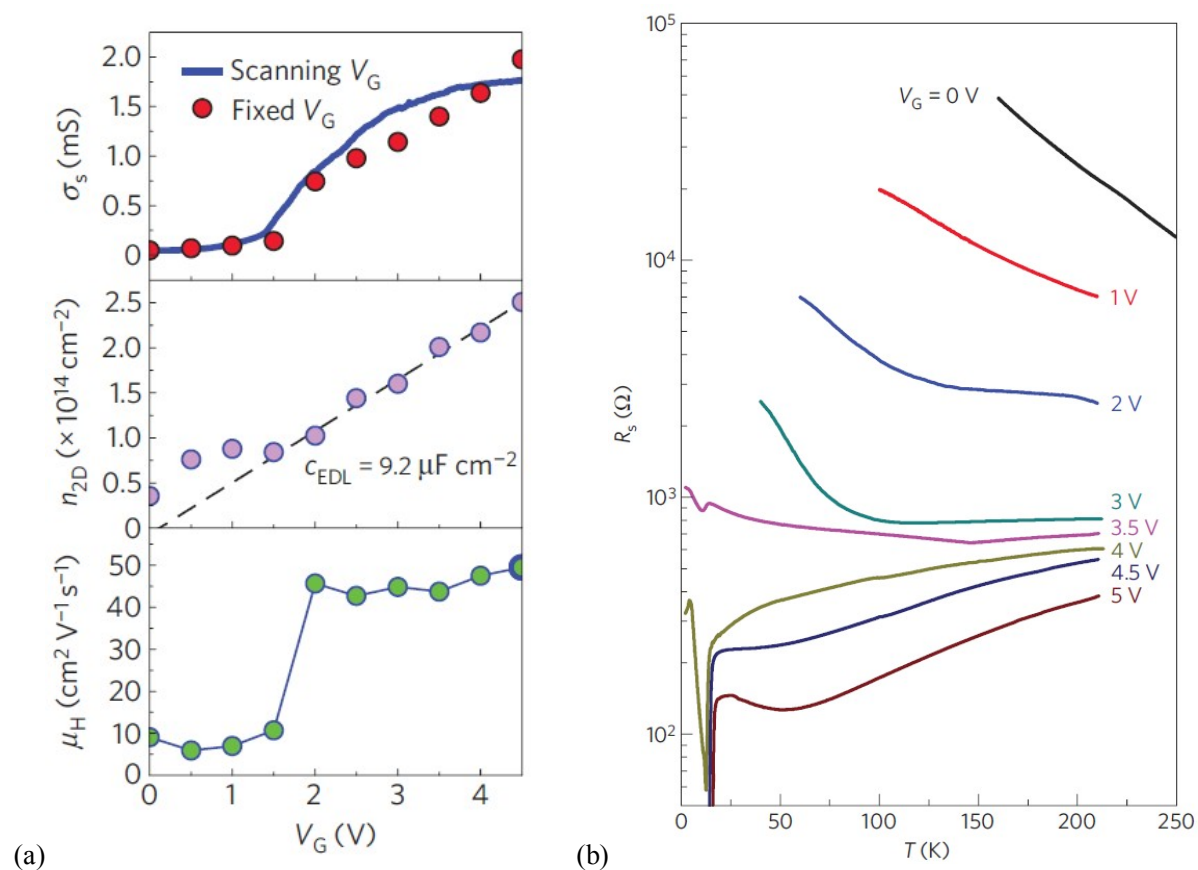


図 1.18 (a)ZrNCl EDL-FET における電子状態のゲート電圧依存性。 σ_s は二次元伝導度、 n_{2D} は二次元キャリア密度、 μ_H は Hall 移動度を指す。(b)各ゲート電圧における二次元抵抗の温度依存性。^[21]

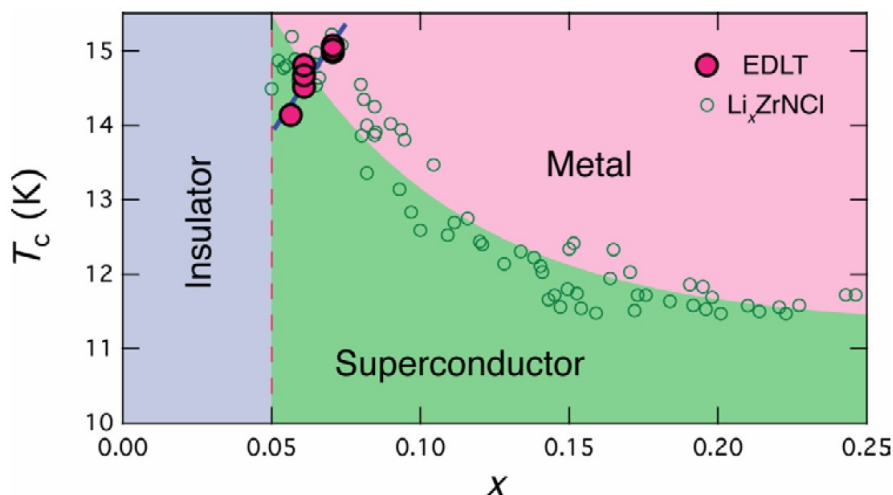


図 1.19 バルクの Li_xZrNCl と EDL-FET ZrNCl における電子相図の組み合わせ^[22]。

1.4 層状遷移金属カルコゲナイド WSe_2

ここでは、層状遷移金属カルコゲナイド MX_2 と呼ばれる物質群、中でも本研究で対象とした WSe_2 について、基本的な結晶構造や電子状態について述べる。また先行研究として、 WSe_2 パリレン FET の特性についても言及する。

1.4.1 層状遷移金属カルコゲナイドの結晶構造

WSe_2 は層状遷移金属カルコゲナイド MX_2 と呼ばれる物質群に属する化合物である^[23]。層状遷移金属カルコゲナイドの基本構造は、六角格子をなす遷移金属の層が、これまた六角格子をなすカルコゲンの二枚の層に挟まれたサンドイッチ構造である。この基本単位層が重なって実際の結晶が作られている。基本単位層には、遷移金属がカルコゲンによって八面体型に囲まれたものと三角プリズム型に囲まれたものの二種類がある。これらに種類の基本単位層の積み重なり方によって、いろいろなポリタイプが存在する。代表的なものには、八面体型のみからなる 1T、三角プリズム型からなる 2H、3R、両型が共存する 4H(b)、6R などである。最初の数字は単位胞中の層の数を示し、T、H、R はそれぞれ trigonal、hexagonal、rhombohedral の略で、結晶の対称性を表す。 WSe_2 は 2H 構造のみをとりうることが知られており、その結晶構造を図 1.20 に示す。

このような層状構造において、層内は共有結合または金属結合的であり、層間は弱い van der Waals 力によって結合している。このため、結晶は層に対して平行に容易に劈開する。また、層間へ他の原子や分子をインターカレートすることが可能である。

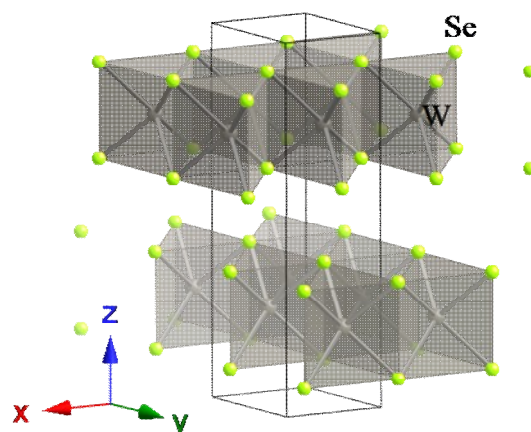


図 1.20 層状遷移金属カルコゲナイド WSe_2 の結晶構造。空間群は $P6_3/mmc$ 。

1.4.2 層状遷移金属カルコゲナイドのバンド構造と物性

層状遷移金属カルコゲナイド MX_2 は M の族によって物性が大きく異なり、IV 族のものは絶縁体、V 族は金属、VI 族は半導体である。これは tight binding 的なアプローチによってバンド構造を考察することで理解出来る。

伝導電子として主役を担うのは遷移金属の d 電子である。図 1.21(a)に d 準位の配位子場中での分裂の様子を示す。配位子場で分裂した準位のうち d_{xz} 、 d_{yz} はカルコゲンのほうに軌道が伸びていて、カルコゲンの最外殻の p 軌道と混成して結合 (σ)、反結合 (σ^*) 軌道を作り、結合軌道は価電子帯となる。 $d_{3z^2-r^2}$ 、 d_{xy} 、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道はカルコゲンの p 軌道と重ならず、結合反結合ギャップ中に非結合軌道として存在し、これが伝導体を形成する。

配位子場の分裂から決めた模式的なバンド構造は図 1.21(b)のようになる。IV、V、VI、族化合物のフェルミレベルの位置は、図 1.21(b)中の矢印の位置によって示される。IV 族の MX_2 では σ バンドがちょうど満杯、 d バンドは空になって、 p - d ギャップを介した絶縁体となる。V 族の MX_2 では結晶のポリタイプに関係なく、余分な一個の電子がバンドの一部を占めるため金属となる。VI 族の MX_2 は三角プリズム型配位により結晶が構成されるので、余分の二個の電子が孤立した d_{z^2} バンドを埋め、 d - d ギャップを介した半導体となる。

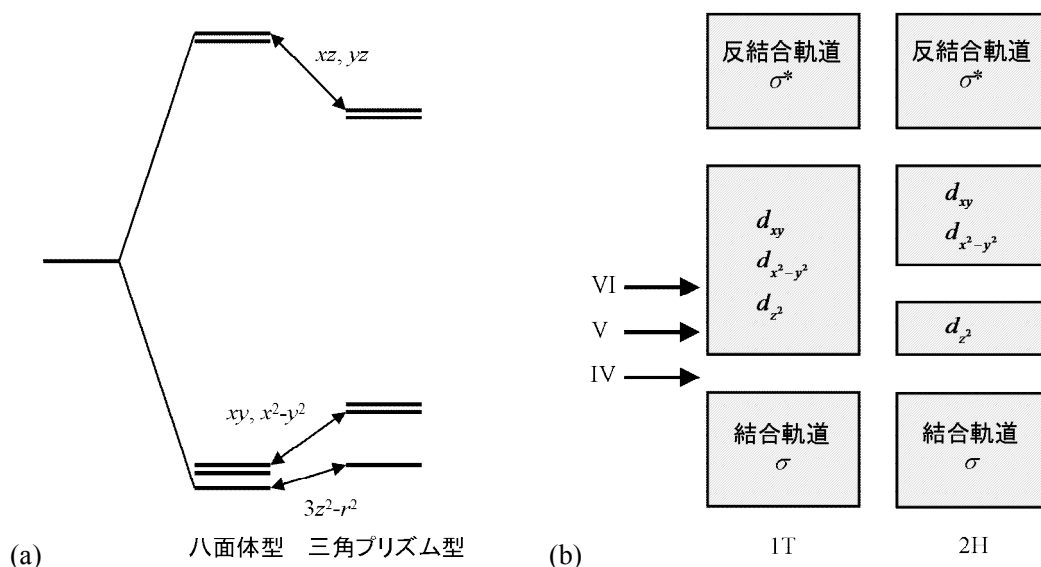


図 1.21 (a)配位子場中の d レベルの分裂。(b)1T、2H 型のバンドモデル。

1.4.3 層状遷移金属カルコゲナイドと超伝導

層状遷移金属カルコゲナイドのうち、超伝導を示すのは V 族の三角プリズム型配位のみからなるポリタイプだけである。しかし、その他の族の化合物に関しても層間に金属イオンなどをインターカレートすることで超伝導が発現することが知られている。WSe₂においては、SubbaらによってSrをインターカレートしたSr_{0.2}WSe₂は1.4 Kにおいて超伝導転移を発現すると報告されている^[24]。

1.4.4 WSe₂ パリレン FET

1.4.1 で述べたように、層状遷移金属カルコゲナイドの層間は van der Waals 力によって弱く結合しているため、層間で劈開することが出来る。そのため、容易に清浄な表面を得ることが出来る。

パリレンは、本来その優れたバリア特性、絶縁特性から様々な分野においてコーティング素材と使用されている有機ポリマーである。そのため、キャパシタの絶縁膜としての性能は、表 1.1 に示すように、決して優れたものではない。しかし、パリレンの特長はその製膜プロセスにある。

一般に絶縁膜形成に用いられるスパッタリング法では基板を高温に保たねばならないことによるストレスや、加熱されたターゲット物質の衝突など基板へのダメージが心配される。それに対し、パリレンの製膜プロセスは、基板温度は室温のままで穏やかに重合反応が進行するので、基板へのダメージが少なくすむ。そのため、界面の欠陥が大きく影響する電界効果キャリアドーピングの絶縁体として利用されることも多い。実際、パリレン/SrTiO₃ FET において超伝導転移の観測という成果が挙げられた^[25]。

Podzorov らはこのパリレンを絶縁体に用いて WSe₂ FET を作製した^[26]。図 1.22 に示すように、WSe₂ パリレン FET はゲート電圧を正に印加したときにも負に印加したときにもドレイン電流が増加する、両極性動作を示した。また、Podzorov らは他の遷移金属カルコゲナイド MX₂ に関してもパリレン FET を作製したが、WSe₂を用いたものが最も高い移動度を示し、ゲート電圧を負に印加した場合の p 型動作では室温で

$\mu \sim 500 \text{ cm}^2/\text{V}$ と Si MOSFET に匹敵する高い値となった。

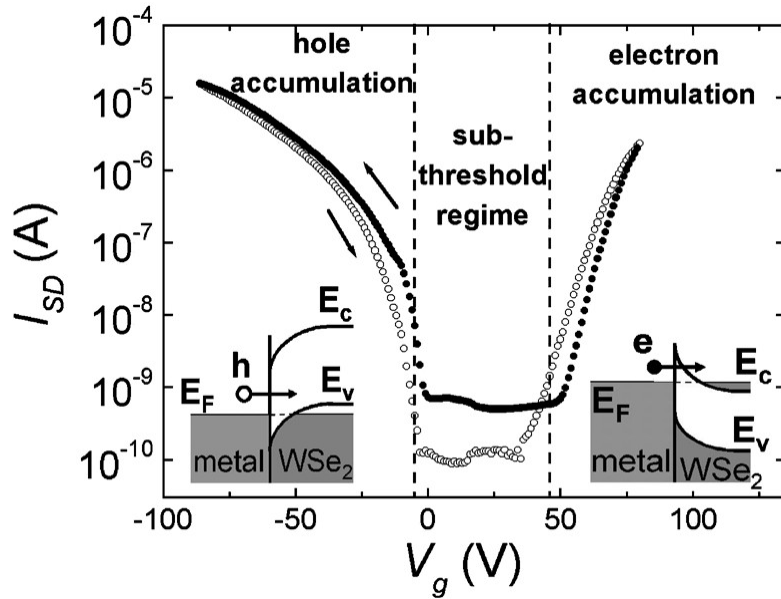


図 1.22 60 K における WSe₂ パリレン FET のゲート電圧-ドレイン電流特性^[26]。

1.5 本研究の目的

本研究では EDL-FET による電界キャリアドーピングという手法を用いて層状遷移金属カルコゲナイド WSe₂ において新規物性開拓、特に超伝導転移の観測を目指した。

Sr_{0.2}WSe₂ において、Sr 原子のインターカレーションによって単位格子中に 2 個の電子が供与されていると考え、そのキャリア密度は $n_{3D} \sim 3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ となる。イオン液体を用いた電界効果キャリアドーピングの注入の深さ方向を 10^{-7} cm 程度であると考え、必要とされる二次元キャリア密度は $n_{2D} \sim 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 程度と見積もられる。これは EDL-FET において十分に実現可能なキャリア制御量である。つまり、EDL-FET を用いた電界効果キャリアドーピングによる WSe₂ の超伝導が期待できる。

1.3.4 で触れた SrTiO₃、ZrNCl のように、二次元的に純粋にキャリアのみを注入できる電界効果キャリアドーピングにより発現した超伝導は、バルクの超伝導とは異なる性質を示すことがあり、興味深い。

我々は WSe₂ EDL-FET による電界誘起超伝導に、キャリアの二次元性からだけでなく、さらに 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性を期待している。

Rashba 効果

近年、表面における Rashba 効果と呼ばれる現象が注目を集めている^[31]。反対称性を有する結晶中で

は、上向きと下向きのスピン状態は縮退している。他方、空間反転対称性の破れた系では、スピンが分裂することになる。空間反転対称性の破れは、スピン軌道相互作用を通して電子状態に影響する。自由電子のハミルトニアンは、スピン軌道相互作用を考慮すると次のように表すことができる。

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{so} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{\hbar}{4m^2c^2}\boldsymbol{\sigma}\cdot(\nabla V\times\mathbf{p})$$

ここで、 $\boldsymbol{\sigma}$ はスピン演算子である。もし、空間反転対称性があれば、ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ の対称性から、スピン軌道相互作用 \hat{H}_{so} の平均はゼロになる。ところが空間反転対称性がない場合は有限の値になる。つまり、ポテンシャル勾配 ∇V 中を、運動量 \mathbf{p} で動く電子のスピンに対して、 $\nabla V\times\mathbf{p}$ の項が実質的な磁場として作用することになり、その結果、スピン分裂が生じるのである。

結晶表面を運動する二次元自由電子について考えると、この電子は、表面垂直方向の大きなポテンシャル勾配を感じながら運動する。これは結晶表面が空間反転対称性の破れた場であり、それにより、表面垂直電場が発生しているからである。これにより、自由電子のエネルギーは二つのエネルギーバンドに分裂することとなる。これを表面における Rashba 効果と呼ぶ。

半導体ヘテロ界面の二次元電子系では、フェルミ準位付近のスピン分裂は高々数 meV である。しかし、スピン軌道相互作用の大きい系では非常に大きな分裂が観測される。例えば Au(111)における分裂は 110 meV にもなる。これは Rashba の効果はスピン軌道相互作用の大きさに依存するためである。すなわち、Rashba 効果は重原子ほど大きくなるといえる。

また FET 構造により外部電界を加えキャリア密度を制御することで、Rashba 効果の大きさが制御できることも知られている^[28]。これはスピン FET の根幹であり、スピントロニクス重要な位置を占めている。

Rashba 効果と超伝導

表面における Rashba 効果と同様に、結晶構造の空間反転対称性の破れによってもポテンシャル勾配が発生し、スピン軌道相互作用でスピンが分裂する。スピンが分裂した系において超伝導状態となると、通常の系とは異なる性質が出てくることが知られている^[29]。磁場と電流のカップリング、スピン帯磁率によるクーパー対の判別の不可、ヘリカル状態と呼ばれる特異な渦糸状態などが挙げられるが、最も着目すべきはスピンスingレットとスピントリプレットとが混成したクーパーペアリング状態が実現する可能性があることである。これにより空間反転対称性の破れた結晶構造を持つ CePt₃Si や Li₂Pt₃B において、クーパー対の混成に起因するラインノードギャップの存在が示唆されるなど、興味深い結果が報告されている。

つまり、我々が期待している二次元性とスピン軌道相互作用の協奏効果とは以下のようなものである。

5d の遷移金属である W による強いスピン軌道相互作用により WSe₂ の結晶表面では Rashba 効果によるスピンの分裂が起きる可能性がある。その結果、WSe₂ EDL-FET のチャンネルが超伝導転移した場合、スピンスingレットとトリプレットの混成や、二次元性に由来する特異な超伝導状態が期待できる。

さらに、ゲート電圧を印加することはキャリア密度を制御するだけでなく、Rashba のスピン軌道相互作用を制御することにもなる。このことから電界制御による超伝導状態の変化をも観測できる可能性がある。

このような目的のもとに、本研究では WSe₂ EDL-FET の作製、及び各種測定を行った。

第2章 試料の作成と測定

2.1 WSe₂ 単結晶の合成

層状遷移金属カルコゲナイド MX_2 は化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition: CVD) により単結晶が得られることが知られている^[30]。本研究においてもこの手法により単結晶を合成した。

合成された単結晶は粉末 X 線結晶回折 (Powder X-Ray Diffraction: XRD) により同定した。

2.2 WSe₂ 電気二重層トランジスタデバイスの作製

WSe₂ EDL-FET デバイスの作製は以下の手順により行った。まず合成された単結晶はセロハンテープを用いて劈開し、シリコン基板上に絶縁ワニス(株式会社ニラコ社製 No. 7031)により接着した(図 2.1(a))。

単結晶上の傷の無い領域をチャネル領域として選び、ソース・ドレイン電極及び四個の電圧端子を真空蒸着により取り付けした(図 2.1(b))。電極金属には金を使用し、Hall-bar パターンに加工されたメタルマスクを用いてタングステンボートの抵抗加熱により 50 nm 程度を蒸着した。蒸着した端子とホルダーとの間は 50 μm の金線と銀ペースト (Dupont 4922N) により配線した(図 2.1(c))。銀ペーストはイオン液体 DEME-TFSI に対して可溶であるため、絶縁ワニスにより被覆することで銀ペーストを保護した(図 2.1(d))。実際に作成されたデバイス基板の写真を図 2.2 (a)に示す。

最後に、シリコン基板上の WSe₂ 単結晶上にイオン液体 DEME-TFSI を垂らし、その上にゲート電極として白金網に足として石英板を絶縁ワニスにより装着したものに乗せた。ゲート電極とホルダーも金線により接続した。

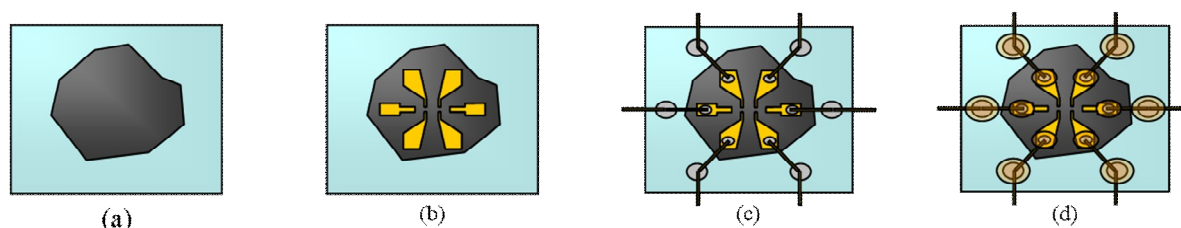


図 2.1 デバイス作製方法

DEME-TFSI の構造は図 1.11 の DEME カチオンと TFSI アニオンの組み合わせである。DEME-TFSI は水に不溶であり、高いイオン伝導度と、室温で-3 V ~ 2.5 V という広い電位窓を持つイオン液体である^[9]。図 2.3 に DEME-TFSI の電位窓を示す。また、先行研究においても用いられている実績があることから^{[18][21]}、本研究においても採用した。

ホルダーは Quantum Design 社製 PPMS (Physical Property Measurement System) のブランクホルダーを用い、独自に端子を設置したものを用いた。デバイスをホルダーに装着したものの写真を図 2.2 (b) に示す。

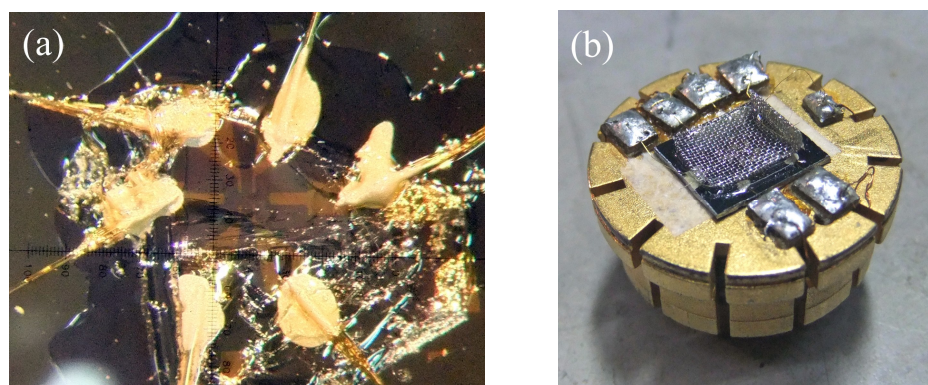


図 2.2 (a) 金蒸着された後、金線と銀ペーストにより配線された WSe₂ 単結晶。銀ペーストは絶縁ワニスにより被覆されている。(b) デバイスの装着されたホルダーの全体図。

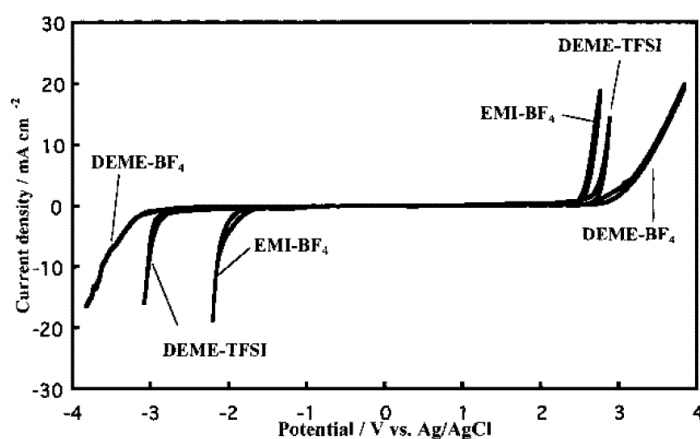


図 2.3 DEME-TFSI の電位窓^[9]。

2.3 デバイスの測定

作製した EDL-FET デバイスはチャネル領域の各種特性を評価するために、ソース・ドレイン電極及び電圧端子を用いて二端子または四端子の抵抗測定、Hall 測定を行った。温度・磁場の条件を制御するには Quantum Design 製 Physical Property Measurement System (PPMS)を用いた。ゲート電圧の制御等は各種装置を組み合わせた測定ラックを作製し、PPMS のチャンバーと接続することにより測定した。詳細を以下に記す。

2.3.1 ドレイン電圧に対するドレイン電流の応答の測定

一定のゲート電圧 V_G を印加しておき、ドレイン電圧 V_D を一定速度で掃引しながらドレイン電流 I_D の変化を測定することで、基本的な FET 動作を確認した。

図 2.4 はドレイン電圧に対するドレイン電流応答を測定するためのセットアップを示している。ゲート電圧 V_G の印加には横河電機株式会社製プログラマブル電圧源 7651 を、ゲート電極からの漏れ電流 I_G の測定には Keithley Instruments Inc.製エレクトロメータ 6514 を使用した。ドレイン電圧 V_D の印加には株式会社エーディーシー製プログラマブル電圧源 6144 を、ドレイン電流 I_D の測定には Keithley Instruments Inc.製ピコアンメータ 6485 を使用した。

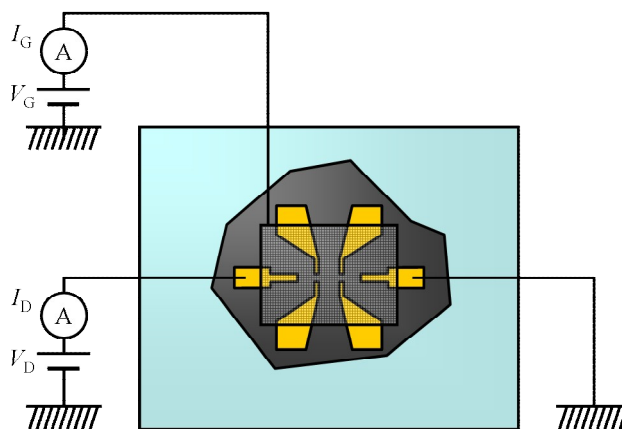


図 2.4 直流二端子測定のセットアップ。

2.3.2 ゲート電圧に対するドレイン電流の応答の測定

ソース・ドレイン間には一定のドレイン電圧 V_D を印加しておき、ゲート電圧 V_G を一定速度で掃引しながらドレイン電流 I_D の変化を測定することで、チャネル領域の抵抗測定を行った。

測定は、ドレイン電流-ドレイン電圧特性測定と同じく、直流二端子測定により行った。

2.3.3 抵抗の温度依存性の測定

電子相の変化を観測するには抵抗の温度依存性を測定するのが手早い方法である。一定のゲート電圧 V_G を印加した状態でチャネル領域の抵抗を四端子法により測定した。四端子法では接触抵抗の影響を取り除き、より正確な抵抗値を求めることが出来る。

本研究の目的である超伝導転移の観測には微小電流による抵抗測定が不可欠である。そのためロックインアンプを用いての交流測定を行った。ロックインアンプは、雑音に埋もれた微小な信号を測定することの出来るベクトル電圧計であり、また交流測定となるため熱起電力の影響を受けずに測定することができる^[31]。

図 2.5 は交流四端子測定の設定アップを示している。ゲート電圧 V_G とゲート電流 I_G は直流測定の場合と同様に印加、測定した。

抵抗測定を定電流で行うために、図のように試料と高抵抗器を交流電圧源に対して直列に接続している。交流電圧源から定電圧 V_0 をドレイン電極に印加した時に流れる電流 I_D と抵抗器の抵抗 R_0 、試料の抵抗 R の関係は以下になる。

$$V_0 = (R + R_0)I_D$$

$R_0 \gg R$ と仮定できるならば、

$$I_D = \frac{V_0}{R + R_0} \sim \frac{V_0}{R_0}$$

となり、定電流 I_D を印加することができる。 V_0 の印加には Agilent Technologies 製ファンクションジェネレータ 33210A を使用した。ドレイン電圧 V_D は株式会社エヌエフ回路設計ブロック製ローノイズプリアンプ LI-75A を用いて 100 倍に増幅した後、AMETEK, Inc. 製ロックインアンプ Signal Recovery 7260、または株式会社エヌエフ回路設計ブロック製ロックインアンプ 5610B を用いて測定した。

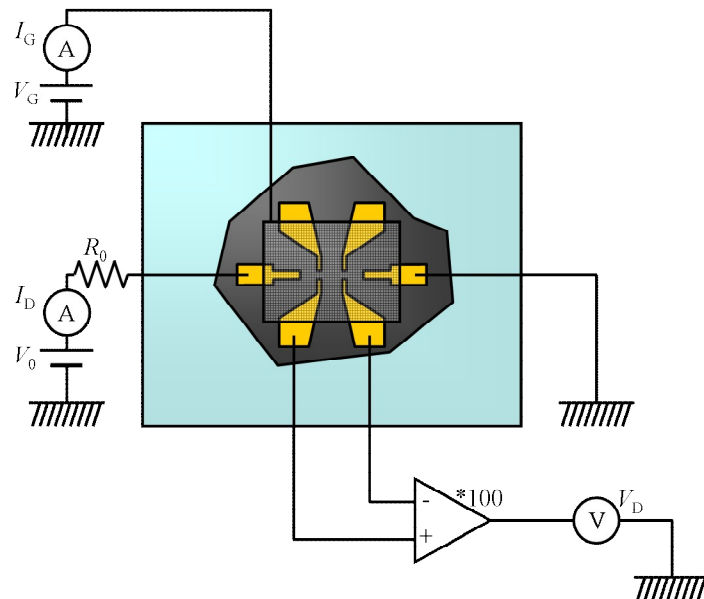


図 2.5 交流四端子測定の設定アップ。

2.3.4 Hall 測定

磁場中に置かれた電気伝導体では磁場がない場合とは異なる伝導現象が多く見られ、これは電流磁気効果と呼ばれる^[32]。図 2.6 に示すような配置の電極をつけた試料に一定電流 I を流した状態で電気抵抗の測定を行うものとする。磁場 H を印加すると、電流と平行方向につけられた電極 1-2 間の電圧 V_{1-2} が磁場の関数として変化する、これを磁気抵抗効果という。一方、磁場が無い場合には、電流と直角方向に並んだ電極 1-3 間の電位差 V_{1-3} は通常 0 であるが、磁場を印加すると電圧が発生する。これを Hall 効果という。Hall 効果測定は電気伝導体の電氣的性質を知るのに有効な手段である。

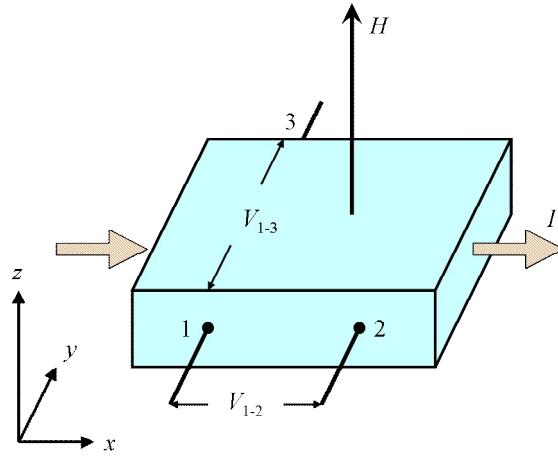


図 2.6 Hall 効果測定概念図。

キャリアが電子または正孔のみの一種類の場合、図 2.6 のように、 x 方向に電場 E_x をかけたとき、電子は $-x$ 方向に正孔は $+x$ 方向に動く。これにさらに z 方向に磁場 H をかけると、電子・正孔はともに $-y$ 方向の Lorentz 力を受け、 $-y$ 方向の速度成分を持つ。この電流によって試料の側壁に電荷が蓄積され、 y 方向に電場 E_y が現れる。電子に対する運動方程式は、

$$m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \mathbf{v} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{H})$$

と表される。ここで τ は緩和時間である。定常状態では速度の y 成分に対して

$$\frac{mV_y}{\tau} = -e(E_y - v_x H)$$

が成り立つ。さらに、 y 方向に電流が流れないという条件下では

$$-eE_y = ev_x H$$

である。この式は定常状態では電子に働く Lorentz 力と Hall 電場による力とが釣り合って y 方向の電流成分が消えることを表している。上式より、ホール電場 V_y は磁場 H と電流密度 $I_x = nev_x$ (n : 電子密度) に比例することが分かるが、その比例係数 R_H を Hall 係数という。上式より、

$$R_H = \frac{E_y}{I_x H} = -\frac{1}{ne}$$

となる。この式を用いて R_H からキャリア密度を見積もることが出来る。なお、式の右辺の負号は電子の電荷が負であることに起因しているため、Hall 係数の符号からキャリアの種類が分かる。さらに、Hall 係数 R_H と電気伝導度 $\sigma = ne\mu$ との積は Hall 移動度 μ_H を与える。

本研究において用いた Hall 測定のセットアップを図 2.7 に示す。用いている装置等は 2.3.3 で述べた交流抵抗測定と同じであり、測定に用いる電圧端子の組み合わせを x 方向から y 方向に変えただけである。

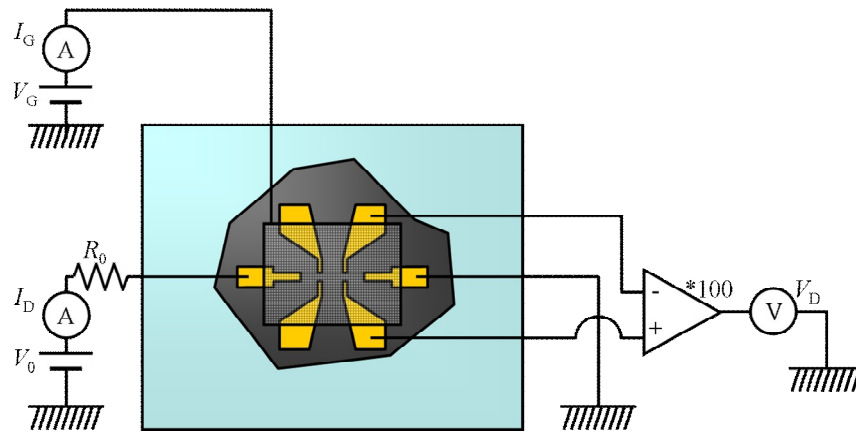


図 2.7 交流 Hall 測定のセットアップ。

第3章 結果・考察

3.1 WSe₂ 単結晶の合成と同定

図 3.1 に合成された WSe₂ 単結晶の粉末 X 線結晶回折パターンを示す。赤線が測定結果で、青線がシミュレーションの結果であるが、よく一致していることが分かる。これから、WSe₂ を確かに合成することが出来た、といえる。

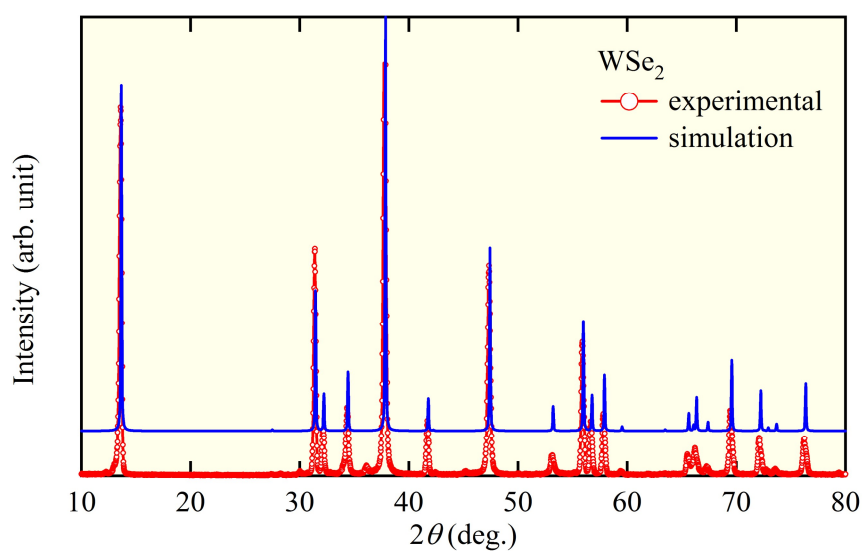


図 3.1 WSe₂ の粉末 X 線結晶回折パターン。

3.2 WSe₂ EDL-FET のドレイン電圧-ドレイン電流特性

図 3.2 に示すように、ゲート電圧 V_G を印加することで、 V_D - I_D 特性が変化していることがわかる。これは一般的な FET の応答であり、WSe₂ EDL-FET の作製に成功したといえる。また、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、ドレイン電圧に対してのドレイン電流の上昇が見られる、両極性動作を示した。

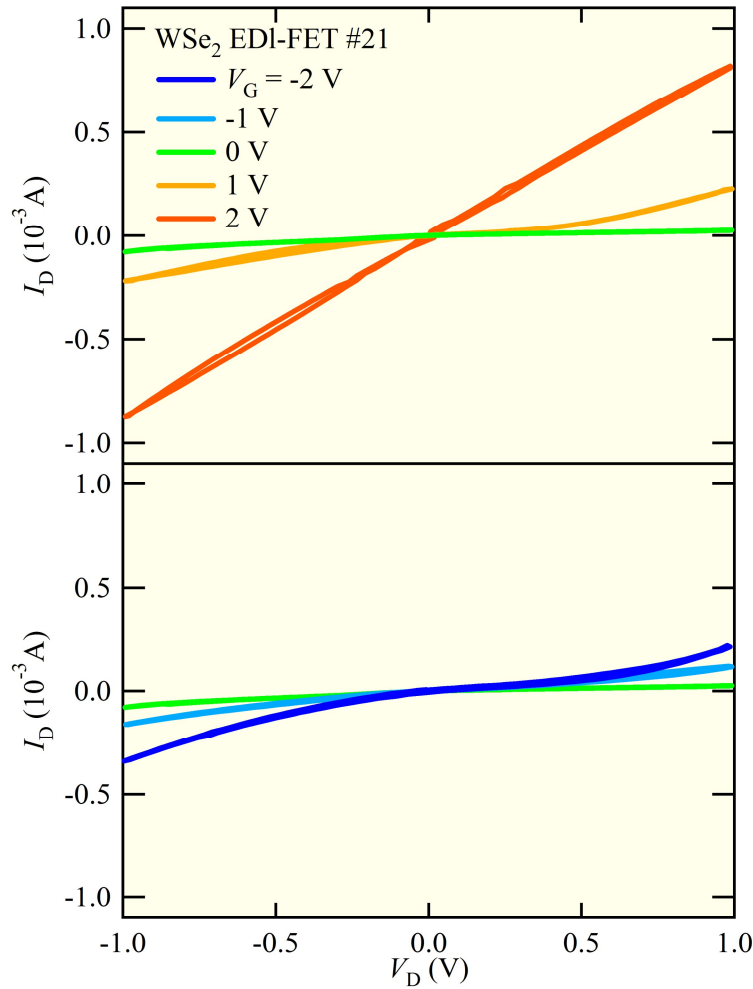


図 3.2 室温での WSe₂ EDL-FET の各ゲート電圧におけるドレイン電圧-ドレイン電流特性。ドレイン電圧 V_D 掃引速度は 1 V/min。

3.3 室温における WSe₂ EDL-FET のゲート電圧-ドレイン電流特性

作製したデバイスの室温における V_G - I_D 特性を二端子測定によって測定した結果を図 3.3 に示す。ドレイン電圧 V_D は 0.5 V、ゲート電圧 V_G は 5 mV/s で掃引した。印加電圧が正側では $V_G = 0.5$ V 付近から、負側では $V_G = -1.5$ V 付近からドレイン電流 I_D が増加し、両極性動作を示した。

この結果を図 1.22 に示した WSe₂ バリレン FET の結果と比較する。Podzorov らの実験でも、本研究と同じように、 p 型 n 型両方の動作をする両極性動作を示した。しかし、我々のデバイスでは n 型動作の閾値電圧が小さく、 p 型動作の閾値電圧が大きかったのに対し、Podzorov らのものでは n 型動作の閾値電圧が大きく、 p 型動作の閾値電圧が小さいと逆の結果となっている。

化学気相輸送法により作製された WSe₂ はその条件により p 型にも n 型にもなりうることが知られている

^[33]。このことから、我々の作製した単結晶は n 型半導体であり、 n 型動作は蓄積によるもので p 型動作は反転によるもののなれに對し、Podzorov らの作製した単結晶が p 型半導体であるが故だと結論付けた。

詳しくは 3.6 で述べるが、これは 220 K におけるゲート電圧 $V_G = 0$ の条件下でのキャリアの種類は電子である、という Hall 測定の結果とも一致する。

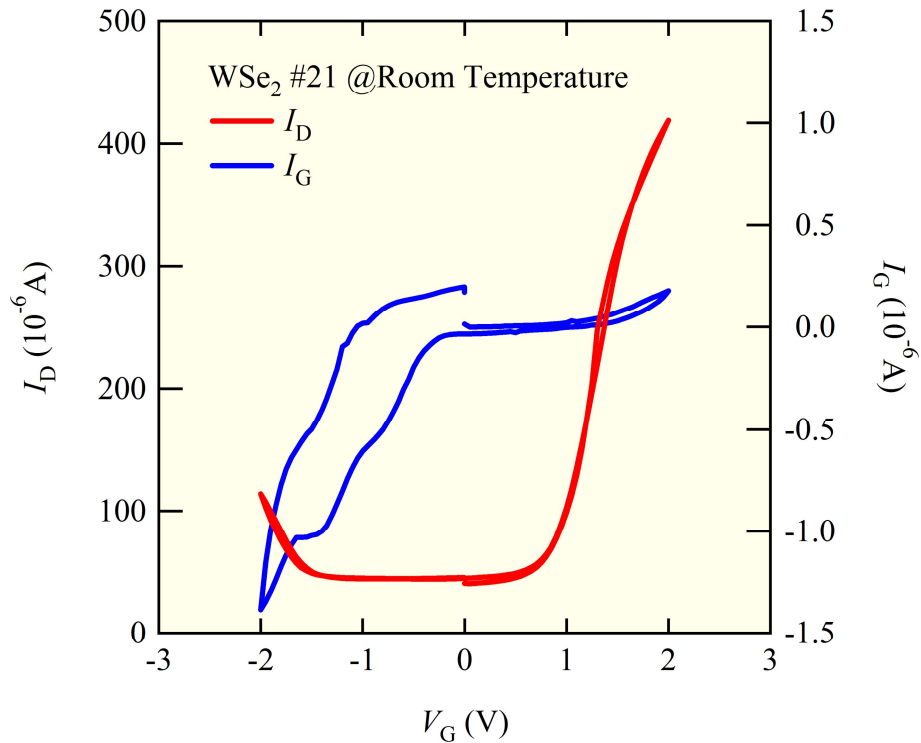


図 3.3 WSe₂ EDL-FET の室温におけるドレイン電流-ゲート電圧特性。赤線がドレイン電流、青線が漏れ電流を示す。ドレイン電圧 $V_D = 0.5$ V、ゲート電圧 V_G 掃引速度は 5 mV/s。

3.4 低温における WSe₂ EDL-FET のゲート電圧-ドレイン電流特性

次に測定温度を下げた時の V_G - I_D 特性の変化を図 3.5 に示す。測定温度が 300 K から 200 K までは温度が低下するごとに特性曲線のヒステリシスが大きくなりながらも、両極性動作を示している。他方 180 K においては、デバイスは動作をしなかった。

EDL-FET はその動作原理ゆえ、電解液のイオン伝導度によって動作速度が律される。DEME-TFSI は 180 K において液体からガラス転移して固化することが知られている^[9]。図 3.4 に DEME-TFSI の DSC 測定結果を示す。それ故、測定温度を低下させるに従って、電解液として用いた DEME-TFSI のイオン伝導度が減少し、デバイスの動作速度が下がる。

それにより 300 K から 200 K までは温度が低下するごとにヒステリシスが大きくなる。180 K においては、電解質が固化してしまいイオン伝導が起らない。そのため、ゲート電圧の変化に対してドレイン電流が

応答しなくなってしまうのである。

つまり、EDL-FET を用いての電界効果キャリアドーピングでは、電解質の凝固点よりも低温でゲート電圧を変化させたとしても、チャネル領域のキャリア密度を変化させることは出来ない。キャリア密度を変化させるためには、一旦デバイスを電解液の凝固点よりも高温に戻してからゲート電圧を変更する必要がある。

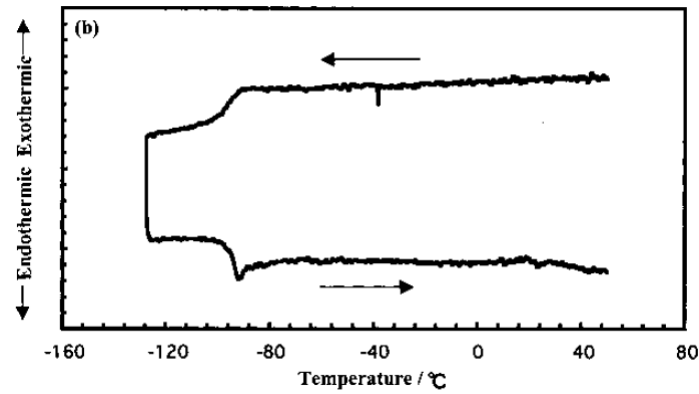


図 3.4 DEME-TFSI の DSC 測定結果^[9]。

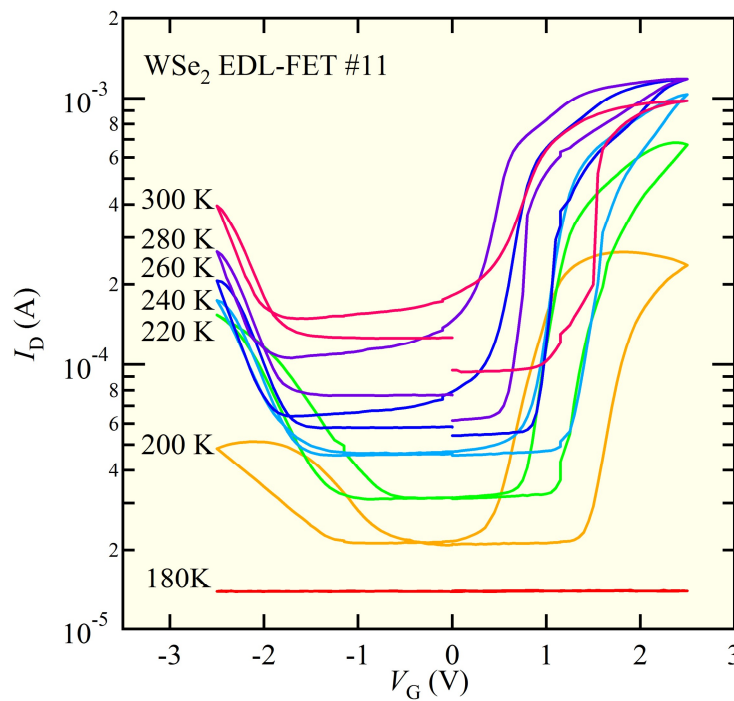


図 3.5 WSe₂ EDL-FET の各温度におけるゲート電圧-ドレイン電流特性。ドレイン電圧 $V_D = 0.5$ V、ゲート電圧 V_G 掃引速度は 5 mV/s。

3.5 220 K での DEME-TFSI の電位窓拡大と WSe₂ EDL-FET の耐電圧

DEME-TFSI の室温における電位窓は図 2.3 に示すように、-3 V ~ 2.5 V である^[9]。DEME-TFSI は 190 K でガラス転移し、それより高温の 190 K から 220 K ではゴム状態となる。このゴム状態ではイオン液体の電気化学的活性が減少することから、電位窓が±6 V と大幅に上昇することが知られている^[18]。すなわち、220 K においてゲート電圧を印加することでより多くのキャリアを誘起することが可能となる。実際、ZnO EDL-FET においてこの現象を用いて、 $8.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ という高いキャリア密度が実現された^[17]。

そこで WSe₂ EDL-FET においても 220 K で $V_G = -6 \text{ V}$ から $V_G = 6 \text{ V}$ の範囲での V_G - I_D 特性を測定した。結果を図 3.6 に示す。ドレイン電流の大きなヒステリシスは電解液がゴム状態にあるためにイオン伝導度が下がっているためと考えられる。

それよりも特筆すべきは、青線で示した漏れ電流である。ゲート電圧が、特に正側において顕著であるが、正側・負側においても $V_G = \pm 4 \text{ V}$ 手前において漏れ電流が急激に上昇している。これは何らかの予期していない反応が起きているためと考えられる。

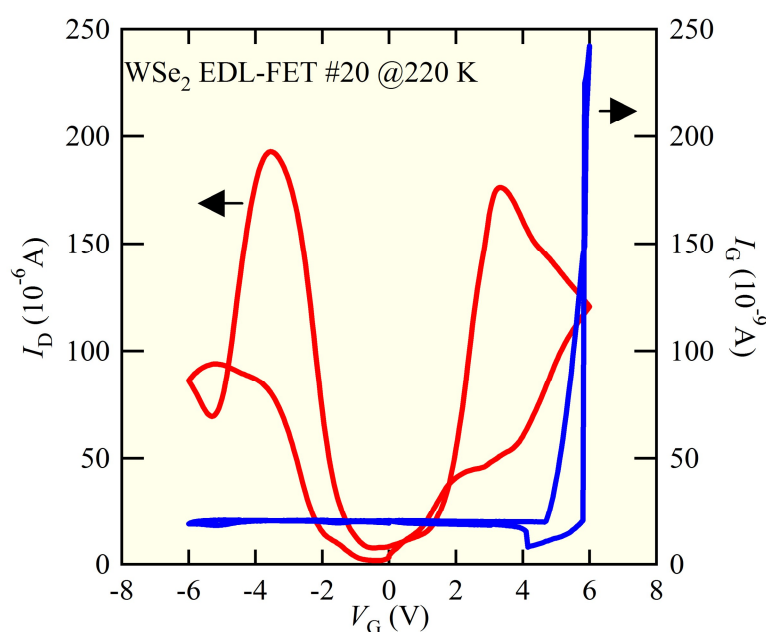


図 3.6 220 K における WSe₂ EDL-FET の FET 動作。赤線がドレイン電流、青線が漏れ電流。ドレイン電圧 $V_D = 0.5 \text{ V}$ 、ゲート電圧掃引速度は 5 mV/s 。

ゲート電圧を 4 V 以上印加することのチャネル領域への影響を評価するために、印加前後の $T = 220 \text{ K}$ 、 $V_G = 0 \text{ V}$ での Hall 測定の結果の比較を図 3.7 に示す。また、この結果から求めた二次元キャリア密度 n_{2D} と二次元抵抗 R_{2D} の比較を表 3.1 にまとめた。表 3.1 から分かるように、印加前と印加後では明らかにチャネル領域のキャリア密度が増大し、電気伝導性があがっていることが分かる。また図 3.7 よりキャリアの種類は電子であることが分かる。

次に印加した後のデバイス表面を観察すると、図 3.8 に示すように非常に荒れていることがわかった。これは単結晶表面で何らかの反応が進行している証拠といえる。

WSe₂と DEME-TFSI の界面において形成される電気二重層の厚さは非常に薄いため、結晶表面には強電界が発生している。そのため、単結晶表面は非常に強い酸化・還元環境下となる。イオン液体は化学的安定性に優れた物質であるが、そのような環境下では反応性が高まることも考えられる。

以上の結果をまとめる。WSe₂ EDL-FET に高電圧を印加するとデバイスへの電子注入が発生することがわかった。これは WSe₂と DEME-TFSI の反応による WSe₂の劣化、キャリアの種類から推測すると Se の欠損によるものと推測される。

このような結果から、220 K における測定であってもゲート電圧は $V_G \leq |3 \text{ V}|$ の領域で行うこととした。

表 3.1 ゲート電圧を 4 V 以上印加する前後の 220 K におけるチャネル領域の物性の違い。

	印加前	印加後
$\rho_{2D} (\Omega)$	5.0×10^3	1.1×10^3
$n_{2D} (\text{cm}^{-2})$	2.1×10^{12}	5.8×10^{14}

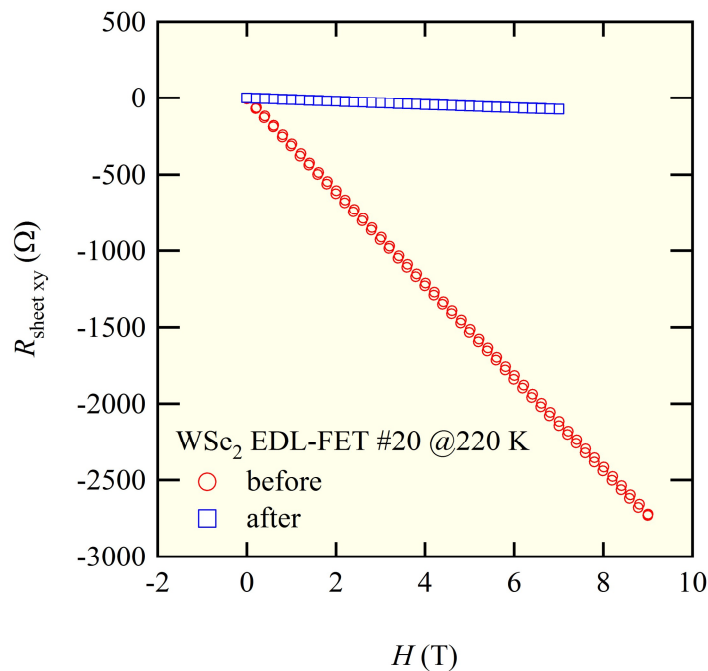


図 3.7 ゲート電圧を 4 V 以上印加する前後での 220 K における Hall 測定。

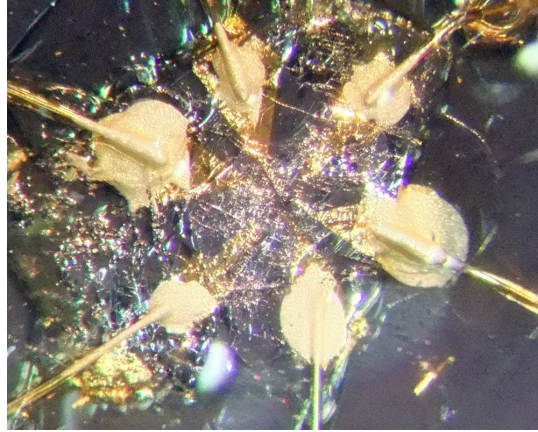


図 3.8 ゲート電圧を 4 V 以上印加した後のデバイス表面。

3.6 電界効果による電子物性制御

電界効果キャリアドーピングによりチャネル領域の電子物性が実際どのように変化しているかを確認するために、Hall 測定によるキャリア密度・Hall 移動度の評価を行なった。図 3.9 に 220 K での各ゲート電圧印加下での二次元 Hall 抵抗率 $\rho_{H, 2D}$ の磁場依存性を示す。また 220 K における二次元キャリア密度 n_{2D} 、二次元伝導度 σ_{2D} 、Hall 移動度 μ_H のゲート電圧 V_G に対する依存性を図 3.10 にまとめた。

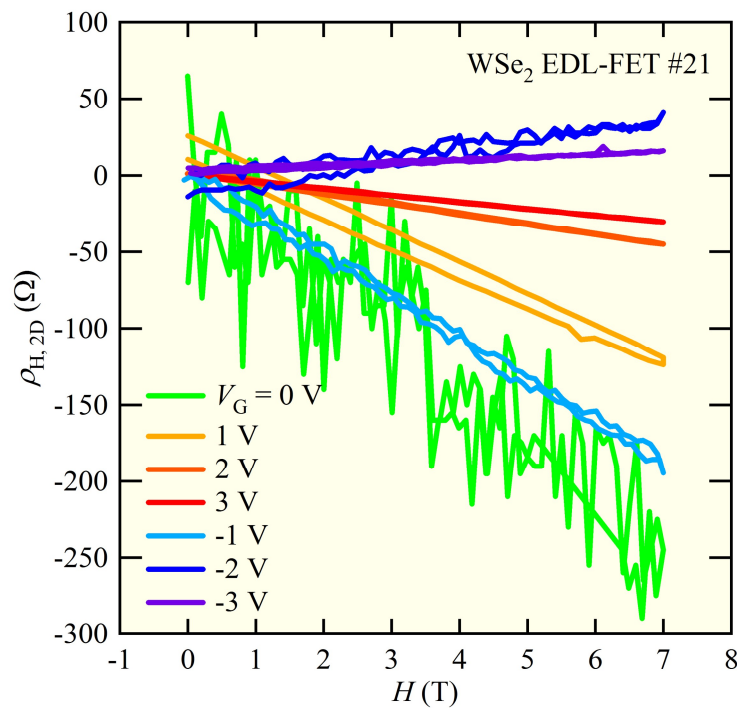


図 3.9 WSe₂ EDL-FET の 220 K における Hall 測定の結果。ドレイン電流 $I_D = 10^{-7}$ A で測定した。

まず図 3.10 中段に示したように、印加電圧を増加させることで二次元キャリア密度 n_{2D} が上昇していることが分かる。図 3.9から分かるように、キャリアの種類は $-1 \text{ V} \leq V_G \leq 3 \text{ V}$ では電子、 $-3 \text{ V} \leq V_G \leq -2 \text{ V}$ では正孔となった。キャリア密度は $V_G = 3 \text{ V}$ で $n_{2D} = 1.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 、 $V_G = -3 \text{ V}$ で $n_{2D} = 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ と非常に高い値を示した。キャリア密度の変化に伴って、図 3.10 上段に示したように、二次元伝導率 σ_{2D} も比例するように変化した。

また、これらから求められた Hall 移動度は図 3.10 下段に示されるように変化した。ゲート電圧 V_G を正に印加した側では $\mu_H \sim 1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ でほぼ一定の値となっている。これは、バルク領域による伝導ではなく、チャネル領域における伝導が支配的になったことによるものといえる。一方、ゲート電圧を負に印加した場合ではそのようなプラトーが見えていない。しかしキャリア密度自体は負領域の方が大きいことから、チャネル領域における伝導が支配的でないとは考えづらい。これは測定点の少なさに由来する実験的な問題だと思われる。そのため、 p 型動作における Hall 移動度は $\mu_H \sim 300 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度であると推定される。

次に、DEME-TFSI/WSe₂ 界面に形成された電気二重層の厚さについて考察する。二次元キャリア密度の印加電圧に対する傾きを求めることで DEME-TFSI / WSe₂ 界面における電気二重層のキャパシタンス C_{EDL} を概算することが出来る。 n 型、 p 型動作でのキャパシタンスはそれぞれ、 $C_{EDL,n} = 9.3 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$ 、 $C_{EDL,p} = 28 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$ であった。イオン液体の誘電率は ~ 10 であり、

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d}$$

の関係式から、電気二重層厚みを計算すると、 n 型動作、 p 型動作でそれぞれ $d_n \sim 1 \text{ nm}$ 、 $d_p \sim 0.3 \text{ nm}$ となる。DEME-TFSI を用いた EDL-FET の n 型動作側の電気二重層厚みは ZrNCI EDL-FET^[21] においても求められており、 $C_{EDL,n} = 9.2 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$ 、 $d_n \sim 1 \text{ nm}$ と本研究とほぼ同じ値が報告されている。

n 型動作時と p 型動作時では DEME-TFSI / WSe₂ 界面における電気二重層を構成するイオン種が異なる。 n 型動作では DEME カチオンが WSe₂ 上に整列するのに対し、 p 型動作では TFSI カチオンが整列する。電気二重層の形成とイオン種の排除体積の間には密接な関係があることが示唆されており^[15]、イオン種の違いが電気二重層厚みを決定したと推測される。

このように電気二重層厚みの小さい p 型動作によるキャリアドーピングでは、 n 型動作以上のキャリアを誘起出来る可能性がある。しかし、3.5 で述べたとおり、WSe₂ EDL-FET では $\pm 3 \text{ V}$ 以上のゲート電圧を印加した場合にデバイスの劣化が起こってしまう。そのため、より p 型動作でキャリア誘起を行うためには、閾値電圧をずらす必要がある。そのためには、 n 型の WSe₂ 単結晶ではなく、 p 型の WSe₂ 単結晶を用いることが効果的だと考えられる。これは今後の課題の一つである。

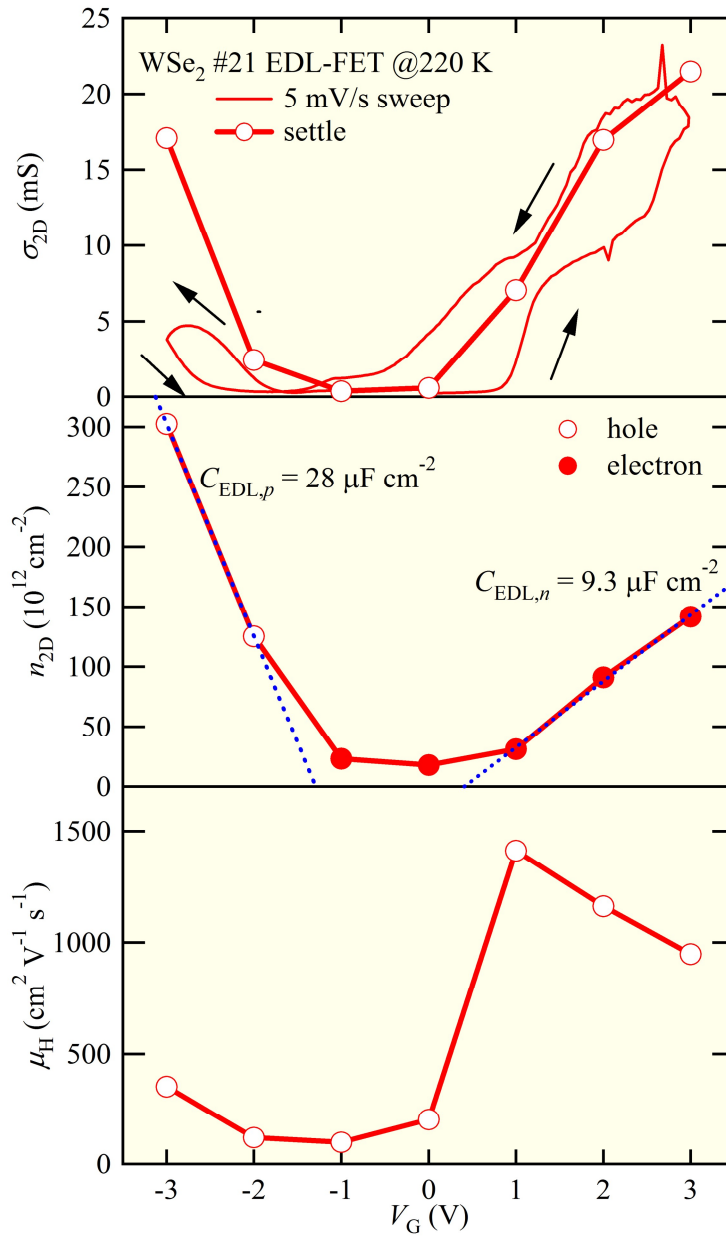


図 3.10 220 K における電子物性のゲート電圧依存性。中段図における hole、electron は Hall 測定から求めたキャリアを示している。

3.7 電界効果による金属絶縁体転移

各ゲート電圧 V_G 印加下での二次元抵抗 R_{2D} の温度依存性を図 3.11 に示す。ゲート電圧を印加するごとに二次元抵抗が低くなっている様子が分かる。 $V_G \geq \pm 2 \text{ V}$ の領域では、抵抗が量子抵抗 h/e^2 を下回っていることから、金属絶縁体転移を実現することが出来たと言える。

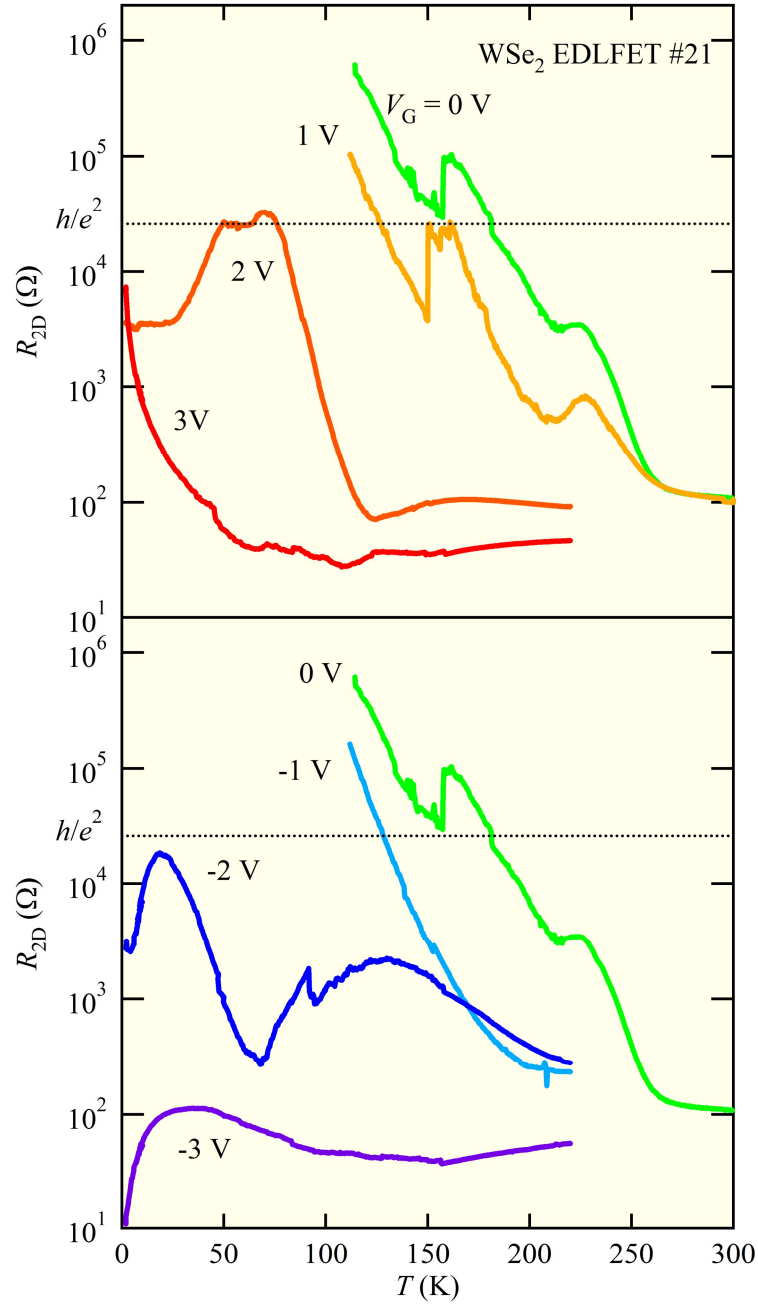


図 3.11 各ゲート電圧印加下での二次元抵抗の温度依存性。

定性的に、量子抵抗は以下のような意味を持つ^[1]。二次元伝導度 σ_{2D} は以下の式で与えられる。

$$\sigma_{2D} = \frac{n_{2D} e^2 \tau}{m^*}$$

二次元の自由電子モデルを考えると、

$$n_{2D} = \frac{k_F^2}{2\pi}$$

であるから、これを上式に代入し、整理すると以下の結果が得られる。

$$\sigma_{2D} = \frac{e^2}{h} \cdot k_F l$$

ここで $l = v_F \tau$ は平均自由行程である。系が金属的な伝導を示す場合、フェルミレベルにおけるキャリアの平均自由行程はフェルミ波長 $\lambda_F = 2\pi / k_F$ よりも長いはずである。これにより、金属においては $k_F l > 2\pi$ となる。つまり、

$$\sigma_{2D} > \frac{e^2}{h} \cdot 2\pi$$

となるため、量子抵抗 h/e^2 は金属絶縁体転移の一つの指標として用いられている。Kravchenko らによる Si MOSFET の研究では、ゲート電圧を変更することで量子抵抗付近を境にすっぱりと金属絶縁体転移が起こっている様子が見て取れる^[34]。

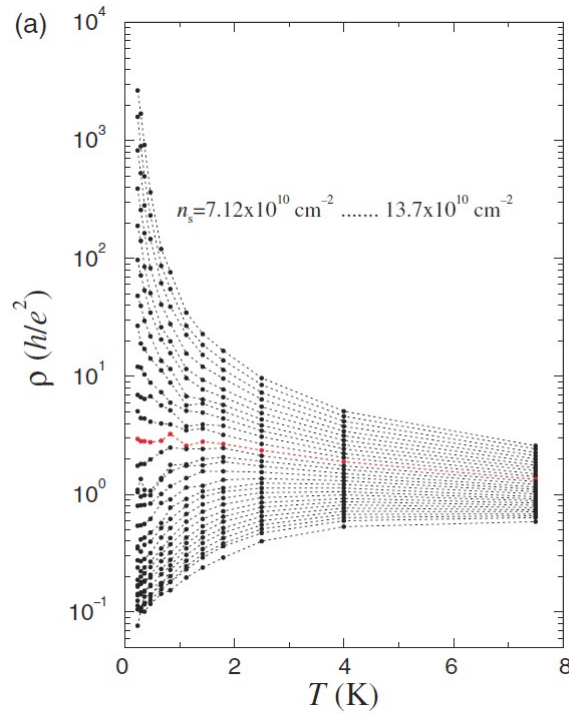


図 3.12 Si MOSFET における金属絶縁体転移の様子^[34]。縦軸は量子抵抗で規格化している。

半導体的振舞いから金属的振舞いへの変化を観測することには成功し、抵抗も $V_G = -3$ V においては 10Ω にまで低下した。しかし、測定した 1.8 K の範囲では超伝導転移を観測することは出来なかった。

EDL-FET を用いることによって、 $V_G = 3$ V で $n_{2D} = 1.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 、 $V_G = -3$ V で $n_{2D} = 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ と非常に高いキャリア数を観測している。また電気二重層厚みも ~ 1 nm 程度と薄いため、超伝導転移を観測するのに十分なキャリア密度は実現できている可能性は高い。

考えられることは、転移温度が測定した 1.8 K よりも低い場合である。Sr_{0.2}WSe₂ の転移温度も $T_c = 1.4$ K と低いことから、電界誘起の超伝導の転移温度も低い可能性がある。今後、³He 冷凍機やダイリューションなどを用いての極低温における測定で、電界誘起超伝導の観測が期待される。

次に、実現された金属状態について考察する。一般的な金属では温度が上がるにつれて抵抗も単純に上昇する。しかし、図 3.11 に示された二次元抵抗の温度依存性では、抵抗の跳びや極大・極小といった振舞いが見られる。これらが本質的な現象であるのか、それともデバイス作製や測定上の問題であるのかは、今後研究を深化させる上で大きな問題である。

まず二次元電子系における低温での抵抗の減少という、電子の縮退が考えられる。二次元キャリア密度 $n_{2D} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 、 $m^* \sim 0.2^{[35]}$ を仮定し、フェルミエネルギー E_F を求めると、 $E_F \sim 100 \text{ meV}$ であり、これは 1000 K に相当する。そのため、 WSe_2 EDL-FET において実現されている金属状態は、測定している範囲ではすでに縮退金属である。そのため、 $V_G = 2 \text{ V}$, -2 V , -3 V においてみられる、低温での抵抗の減少は二次元電子の縮退に基づくものではない。

抵抗の異常に関わって一つ興味深い現象が、図 3.13 に示すような、抵抗の位相のずれである。本研究では、2 相式ロックインアンプによる交流測定を行っているため、抵抗の絶対値だけでなく位相も検出することが出来る。

理想的なデバイスが作成できている場合、ロックインアンプにより測定しているインピーダンスは抵抗のみのはずなので、位相は入力電流と同一となるはずである。しかし、実際には図 3.13 に示すような低温における位相のずれが、しばしば起こった。また、同一のデバイスであっても、この現象が起きるか否かは場合に依った。

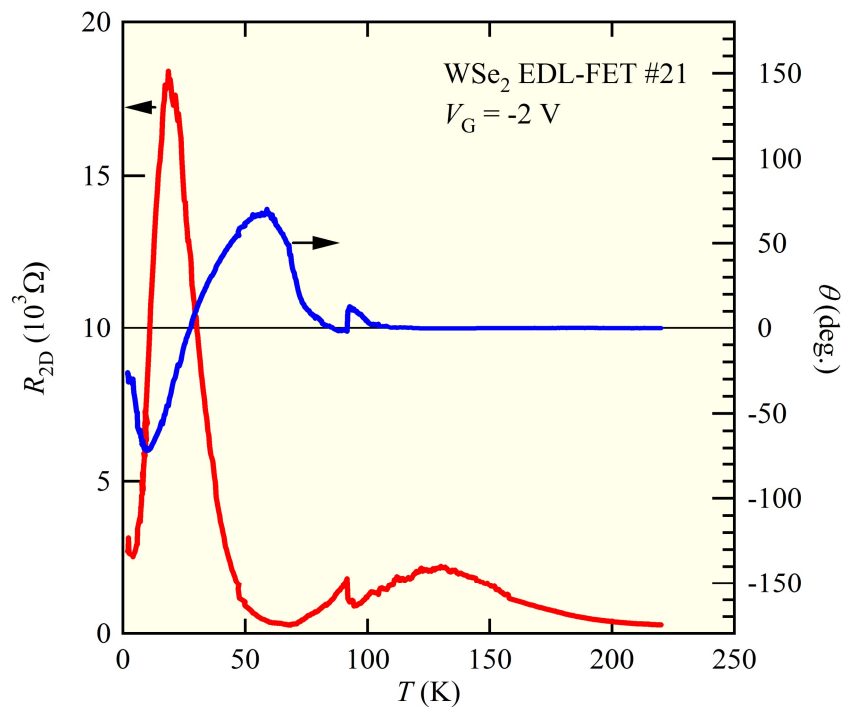


図 3.13 ゲート電圧 $V_G = -2 \text{ V}$ における WSe_2 EDL-FET の二次元抵抗とその位相。

交流回路において位相がずれるのはインピーダンスとしてコイルやキャパシタが回路上に存在する場合である。コイルが存在するとは考えづらいので、キャパシタが出来ていると考えるのが妥当であろう。

現在、キャパシタの起源は、チャンネル上の傷などの間に電解液が挟み込まれることにより、小さな電気二重層キャパシタがチャンネル上に形成されているのではないかと推測している。そのように考えた場合、位相のずれの偶発さにも納得できる。

位相のずれがチャンネル上に形成された電気二重層キャパシタであると仮定した場合、図 3.13 における 90 K 付近での位相の変化は着目すべき点である。90 K 付近では一度ずれ出した位相が急に元に戻っている。これはキャパシタの急な消失を意味する。これは温度変化によって単結晶表面と固化している電解質の界面に、物理的な状態の変化を示唆している。物質によって膨張率は異なるため、温度変化に伴う界面のずれが起きても不思議ではない。

温度変化に伴う界面のずれが起きるとすると、抵抗の温度依存性に見られる急激な抵抗の変化もこれに帰着できる可能性がある。電解液は固化する直前の界面において最適の電気二重層を形成する状態で固化している。そのため、ずれが生じると誘起しているキャリアの構造にも変化が生じ、それが抵抗の跳びとして現れるはずである。

もちろん、抵抗の跳びが本質的な現象である可能性も残されている。しかし、その跳びや異常な抵抗の温度依存性についての議論をするためには、よりデータを充実させる必要がある。考えられる一つの測定は磁気抵抗測定である。磁気抵抗測定から求まる磁気抵抗移動度と Hall 測定からもとまる Hall 移動度を比較することは、チャンネルの状態の均一性の議論に役立つ。

また、より高性能なデバイスを作製することも重要である。より高性能なデバイスとは、より清浄なチャンネル界面を持つデバイスを作製することと等しい。一つの方法には、現在チャンネル領域のサイズは $100\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$ となっているが、より小さいチャンネルサイズのマスクを作製することが考えられる。欠陥が存在する確率は面積に比例するため、チャンネル領域を小さくすればするほど、より清浄な表面が得やすくなるためである。また、本研究ではセロハンテープによる劈開という手法をとっているため、どうしても得られる表面が安定しない。その他の劈開方法を模索することでも清浄なチャンネルを得ることが出来ると思われる。

これらの追加実験、改善を行うことで、 WSe_2 EDL-FET のチャンネルの金属状態における抵抗の異常性の起源を探ることが出来るだろう。

第4章 まとめ

本研究では EDL-FET 構造を用いた電界効果キャリアドーピングによって WSe₂ における物性の開拓、特に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作用による非従来型超伝導の発現を目指した。

その結果、両極性動作を示す WSe₂ EDL-FET の作製に成功し、金属絶縁体転移を観測することに成功した。Hall 測定により求め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。 $V_G = -3 \text{ V}$ では二次元抵抗は 1.8 K で 10 Ω まで低下したが 1.8 K まででは超伝導転移を観測することは出来なかった。

本研究から得られた、今後の課題には以下のようなものが挙げられる。

より低温での測定

本研究において金属状態が実現できている以上、1.8 K 以下の温度で超伝導転移を発現する可能性は大いにある。³He 冷凍機やダイリューションなどを用いての極低温における測定を行うことで、電界誘起の超伝導の観測が期待される。

磁気抵抗測定

現在磁気抵抗は系統的なデータが測定できていない。低温での磁気抵抗を測定し、磁気抵抗移動度と Hall 移動度を比較することで、チャネルの状態を探りたい。抵抗の温度依存性の異常についても何らかの指針を得られる可能性がある。また、磁気抵抗自体にスピン軌道相互作用に基づく非従来型の依存性が見られる可能性がある。

p 型 WSe₂ 単結晶を用いたデバイスの作製

本研究で用いた単結晶は *n* 型であったが、*p* 型の結晶を用いての EDL-FET 作製にも期待が出来る。3.6 で示したとおり、*p* 型動作は *n* 型動作に比べ高いキャパシタンスを示しており、より高いキャリア密度を実現できる可能性があるからである。

デバイス作製方法の改善

また、これらと平行してデバイスの作成法に関しても見直すべきである。3.7 で示したとおり、現在のデバイスの表面には測定に影響を及ぼすような大きな欠陥が存在している可能性がある。この欠陥の存在確率を減らすには、デバイスのスケールを小さくすることが有効であると考えられる。現在のような蒸着による端子付けではダウンサイジングにも限界があることから、リソグラフィなど他の技術を用いての端子付けも考慮に入れる必要があるかもしれない。

デバイスの性能向上の別のアプローチとして考えられるのは、電解質の変更である。イオン液体は側

鎖を変更したり、アニオンとカチオンの組み合わせを変えたりすることによって、デザイナーズ液体と呼ばれるほどに、物性を自由に制御できる。本研究で用いた DEME-TFSI は元々室温における電気二重層用キャパシタ用の電解質として開発されたものである。電界効果キャリアドーピングにおける電解質としては、イオン伝導性などを犠牲にしても、より高い電界を界面にもたらし出すことが出来るものが向いている。このような専用のイオン液体の開発も模索されるべき道の一つではないだろうか。

これらの課題を解決することで、非従来型の超伝導といった、キャリアの二次元性とスピン軌道相互作用による新規物性が開拓されることが期待される。

参考文献

- [1] Hiroyuki Nakamura. Electrostatic carrier density control in SrTiO₃. 東京大学, 2006, 博士論文.
- [2] 井上公. ペロブスカイト酸化物単結晶への電界効果キャリア注入. 固体物理, 2005, **40**, 7, 503 - 517.
- [3] S.M. ジー著; 南日康夫, 川辺光央, 長谷川文夫訳. 半導体デバイス: 基礎理論とプロセス技術. 産業図書, 2004, 499p.
- [4] 森健彦, 長谷川達生監修. 有機トランジスタ材料の評価と応用 II. シーエムシー出版, 2008, 233p.
- [5] 菅原和士. 新エネルギー技術 : 太陽電池・燃料電池・二次電池・スーパーキャパシタ・風力発電. 日本理工出版会, 2009, 399p, (電子物性・材料・デバイス工学シリーズ, 3).
- [6] M. Krüger, M. R. Buitelaar, T. Nussbaumer, and C. Schönenberger, and Forró. Electrochemical carbon nanotube field-effect transistor. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**, 1291 - 1293.
- [7] T. Uemura, R. Hirahara, Y. Tominari, S. Ono, S. Seki, and J. Takeya. Electronic functionalization of solid-to-liquid interfaces between organic semiconductors and ionic liquids: Realization of very high performance organic single-crystal transistors. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**, 263305.
- [8] 北爪智哉, 淵上寿雄, 沢田英夫, 伊藤敏幸. イオン液体-常識を覆す不思議な塩-. コロナ社, 2005, 154p.
- [9] 佐藤貴哉, 吉田浩. イオン液体の電解質への応用. *SEN'I GAKKAISHI* 2005, **61**, 75 - 79.
- [10] 徳田浩之, 木下信一, 宇恵誠. イオン液体のリチウム二次電池への応用. *表面化学*, 2007, **28**, 327 - 332.
- [11] 渡邊正義. イオン液体研究の広がり. *表面化学*, 2007, **28**, 298 - 303.
- [12] Alexei A. Kornyshev. Double-Layer in Ionic Liquids: Paradigm Change? *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 5545 - 5557.
- [13] Md. Mominul Islam, Muhammad Tanzirul Alam, and Takeo Ohsaka. Electrical Double-Layer Structure in Ionic Liquids: A Corroboration of the Theoretical Model by Experimental Results. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 16568 - 16574.
- [14] Md. Mominul Islam, Muhammad Tanzirul Alam, Takeyoshi Okajima, and Takeo Ohsaka. Electrical Double Layer Structure in Ionic Liquids: An Understanding of the Unusual Capacitance – Potential Curve at a Nonmetallic Electrode. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 3386 - 3389.
- [15] Y. Lauw, M. D. Horne, T. Rodopoulos, and F. A. M. Leemakers. Room-Temperature Ionic Liquids: Excluded Volume and Ion Polarizability Effects in the Electrical Double-Layer Structure and Capacitance. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **103**, 117801.
- [16] Rajiv Misra, Mitchell McCarthy, and Arthur F. Hebard. Electric field gating with ionic liquid. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 052905.
- [17] Hidekazu Shimotani Haruhiko Asanuma, Atsushi Tsukazaki, Akira Ohtomo, Masashi Kawasaki, and Yoshihiro Iwasa. Insulator-to-metal transition in ZnO by electric double layer gating. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 082106.
- [18] Hongtao Yuan, Hidekazu Shimotani, Atsushi Tsukazaki, Akira Ohtomo, Masashi Kawasaki, and

- Yoshihiro Iwasa. High-density carrier accumulation in ZnO field-effect transistors gated by electric double layers of ionic liquids. *Adv. Funct. Mater.* 2009, **19**, 1046 - 1053.
- [19] Hidekazu Shimotani, Hirotaka Suzuki, Kazunori Ueno, Masashi Kawasaki, and Yoshihiro Iwasa. *p*-type field-effect transistor of NiO with electric double-layer gating. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**, 242107.
- [20] K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, A. Ohtomo, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa, and M. Kawasaki. Electric-field-induced superconductivity in an insulator. *Nature Materials*, 2008, **7**, 855 - 858.
- [21] J. T. Ye, S. Inoue, K. Kobayashi, Y. Kasahara, H. T. Yuan, H. Shimotani, and Y. Iwasa. Liquid-gated interface superconductivity on an atomically flat film. *Nature Materials* Advanced Online Publication. 2009, DOI: 10.1038/NMAT2587.
- [22] J. T. Ye, S. Inoue, K. Kobayashi, Y. Kasahara, H. T. Yuan, H. Shimotani, and Y. Iwasa. Supplementary information of [21].
- [23] 日本化学会編. 伝導性低次元物質の化学. 学会出版センター, 1983, 243p.
- [24] G. V. Subba Rao, M. W. Shafer, S. Kawarazaki, and A. M. Toxen. Superconductivity in Alkaline Earth Metal and Yb Intercalated Group VI Layered Dichalcogenides. *J. Solid State Chem.* 1974, **9**, 323 - 329.
- [25] Hiroyuki Nakamura, Hiroshi Tomita¹, Hikota Akimoto, Ryota Matsumura, Isao H. Inoue, Tatsuo Hasegawa, Kimitoshi Kono, Yoshinori Tokura, and Hidenori Takagi. Tuning of Metal–Insulator Transition of Quasi-Two-Dimensional Electrons at Parylene/SrTiO₃ Interface by Electric Field. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2009, **78**, 083713.
- [26] V. Podzorov, M. E. Gershenson, Ch. Kloc, R. Zeis, and E. Bucher. High-mobility field-effect transistors based on transition metal dichalcogenides. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**, 3301 - 3303.
- [27] 有賀哲也, 八田振一郎. 表面系の Rashba 効果. *J. Vac. Soc. Jpn.*, 2009, **52**, 577 - 581.
- [28] 新田淳作, 古賀貴亮. スピン軌道相互作用を用いた電界によるスピン制御. *固体物理*, 2005, **40**, 189 - 198.
- [29] 林伸彦, Manfred Sigrist. 空間反転対称性のない系での超伝導. *固体物理*, 2006, **41**, 631 - 644
- [30] Harald Schäfer. Chemical Transport Reactions. New York: Academic Press, 1964, 161p.
- [31] 北野進編. 計測トラブル 110 番. オーム社, 2003, 238p.
- [32] 日本化学会編. 第 5 版 実験化学講座 7 - 電気物性、磁気物性-. 丸善株式会社, 2004, 471p.
- [33] R. Späh, U. Elrod, M. Lux-Steiner, and E. Bucher. *pn* junctions in tungsten diselenide. *Appl. Phys. Lett.*, 1983, **43**, 79 - 81.
- [34] S V Kravchenko and M P Sarachik. Metal–insulator transition in two-dimensional electron systems. *Rep. Prog. Phys.*, 2004, **67**, 1–44.
- [35] A R Beal and W Y Liang. Excitons in 2H-WSe₂ and 3R-WS₂. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1976, **9**, 2459 - 2466.

謝辞

本研究をするにあたって多くの方々にお世話になりました。

高木英典教授には素晴らしい研究環境を与えていただき、不自由のない研究生生活を送ることが出来ました。Kee Hoon Kim 特任准教授、谷口耕治講師には、研究に関して直接の上司という形ではありませんでしたが、ことあるごとに助言を頂きました。高山知弘助教には研究を進めるにあたって、研究環境の構築から結果の考察にいたるまで、多くの有用な助言と手助けを頂きました。高山助教の力添えなくては、こうして一つの形にまとめることは出来なかったと思います。中村吉伸助教には電気化学的な立場という違った立場からの助言を頂き、本研究への理解を深める上で大変に参考になりました。秘書の八島さん、飯田さんには事務的な面でのサポートを頂きました、お二方のおかげで雑多なことに気をとられることなく研究に向かうことが出来ました。

富田仁さんは、FET に関して全くの初心者の方に、基礎的な知識から、実際の装置の使い方まで非常に親切に教えていただきました。中居大輔君は同じ班の後輩として、お互いにフォローしあうことでよりよく研究を進めることが出来たのではないかと考えています。超伝導の報告、期待しています。

同期の大橋啓君、桑野敬介君、山下隆君とは研究生生活をする上で多くの時間を一緒に過ごしました。最後まで研究を無事終えられたのも皆で切磋琢磨し頑張ってきたお陰だと思っています。ここには挙げられなかった高木研究室の皆さんにも様々な面でお世話になりました。高木研究室の皆さん、三年間本当にありがとうございました。

最後に、私の長い学生生活を支えてくれた家族にも感謝の意を表したいと思います。

来年度からは研究室を出て社会人となりますが、高木研究室での研究生生活で得たものを活かし、公私共に邁進していきたいと思っています。

2010 年 1 月 北澤宏大