

論文の内容の要旨

論文の題目 遷移金属ダイカルコゲナイド／グラフェン van der Waals 接合における電界効果

氏 名 佐田 洋太

層状の結晶構造をもつ物質は、機械的劈開法により 1 原子または 1 分子層の厚みまで薄片化することが可能である。このような数原子層の物質は二次元物質と呼ばれ、結晶構造や特性の異なる物質が現在までに多数発見されている。その中でも、グラフェンは炭素原子が正六角形状の蜂の巣格子をなした 1 原子層の物質である。グラフェンは線形のバンド構造を持つことや、状態密度が小さく Fermi 準位をゲート電圧で大きく変調できるという特徴があり、基礎物性から応用までの様々な視点から興味をもたれている。一方、遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD) は遷移金属元素とカルコゲン元素が作る平面が積層した構造を取っている。遷移金属とカルコゲン元素を変えることで、半導体である MoS_2 や WSe_2 、第 2 種超伝導体である NbSe_2 、金属である WTe_2 や $\beta\text{-MoTe}_2$ など、多彩に物性が変化する。

数原子層以下に薄片化された二次元物質においては、薄片全体に外部電界を効率よく印加することが可能であるため、顕著な電界効果が発現する。例えばグラフェンにおいては、電界により伝導キャリアを電子から正孔まで自由に変化させられる両極性電界効果が実現されている。また、数層の TMD 半導体 MoS_2 や TMD 超伝導体 NbSe_2 においては、高性能の電界効果型トランジスタ (FET) や超伝導転移温度の電界制御がこれまでに実現されている。

さらに、私が研究を始めた 2013 年頃、二次元物質のヘテロ構造を自由に作製する画期的な技術が海外のグループにより報告された。この方法は、二次元物質同士を van der Waals 力という層間

に働く引力により積層するという技術であった。van der Waals 接合は通常のヘテロ接合とは本質的に異なり、接合界面での原子同士の結合を持たず、静電的な相互作用により二次元物質同士の接合を作ることができる。このため、非常に高品質な界面が作製可能である。そこで、私は当時まだ未解明であったグラフェン／遷移金属ダイカルコゲナイド van der Waals 接合を作製し、この系における電界効果を解明することを目標として博士論文の研究を行った。

1. グラフェン／TMD 半導体 van der Waals 接合における電界効果

グラフェンの上に TMD 半導体を積層させると、縦型電界効果トランジスタ(縦型 FET)として動作する。本章ではグラフェン／TMD 半導体ヘテロ接合における電流値の巨大変調について述べる。異なる TMD 半導体を用いた実験結果とモデルの比較、さらにはこのヘテロ構造におけるグラフェンの Dirac 点の影響を議論することにする。

1.1. 縦型 FET

TMD 半導体としては最も広く用いられている物質として MoS_2 を採用し、グラフェン／ MoS_2 のヘテロ接合を作製した。グラフェン／ MoS_2 構造においては、グラフェンから MoS_2 へ縦方向に流れる電流がゲート電圧を掃引することで大きく変調することを示した。その結果、既存のグラフェンを用いた縦型 FET より優れた ON/OFF 比と ON 電流密度の両立に成功した。これは、グラフェンと MoS_2 の間に生じるショットキー障壁の高さが電界により変調される効果であると考えられる。グラフェンの状態密度が小さく、ゲート電圧で Fermi 準位を大きく変化させられるために、ショットキー障壁の高さが制御され、ON と OFF を実現できると定性的には考えられる。これを定量的に示すために、 I - V カーブの温度特性を測定した。温度によって大きく形状の変化する熱電子放出過程の I - V カーブから、アレニウスプロットを作成した。この結果から、ショットキー障壁の高さのゲート電圧依存性が求まり、ショットキー障壁の高さがゲート電圧で大きく制御されていることが定量的に確かめられた。この結果は、縦型 FET のデバイスを更に向上させるための指針を示す結果となった (Y. Sata *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 04DJ04 (2015))。

また、この縦型 FET デバイスの性能を向上させるために、TMD 半導体の種類と層数の 2 つのパラメータに着目した。異なる TMD 半導体 MoS_2 , MoSe_2 , および MoTe_2 と変更し、それぞれで様々な層数の TMD 半導体を用いて、グラフェン／TMD ヘテロ接合を作製した。私は 3 つの物質の中では、 MoSe_2 が最も良い ON/OFF 比と ON 電流密度特性を示すことを見出した。さらに、グラフェン／ MoSe_2 ヘテロ接合の中では、 MoSe_2 の層数として 44 層のフレークを用いることで最大 ON/OFF 比と ON 電流密度を得ることができた (Y. Sata *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 023109 (2015))。

1.2. 解析的なモデルと実験の比較

私は、グラフェン／TMD 半導体縦型 FET 構造を解析するためのモデルを作成した。縦型 FET

構造を、金属電極とグラフェンを平板電極、バックゲート絶縁膜の SiO_2 と TMD 半導体を誘電体とした平行平板コンデンサー回路と見立てた。金属電極・ SiO_2 絶縁膜・グラフェンの間にはゲート電圧 V_G が、金属電極・TMD 半導体・グラフェンの間にはバイアス電圧 V_B がかかっている。この回路にガウスの法則を適用し、グラフェンの量子キャパシタンスを考慮することにより、特定の V_G , V_B を印加した際のグラフェンのキャリア密度を計算した。これを熱電子放出過程における式に代入することで、縦型 FET の電流電圧特性を求めた。計算で得られた結果が実験をよく再現していることが確認することができた (Y. Sata *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 023109 (2015), R. Moriya, Y. Sata *et al.*, *ECS Trans.* **69**, 357-363 (2015))。

私は、解析的モデルおよび実験結果両方の電流電圧特性において、電流値がある値を境にステップ上に増加する特徴的な振る舞いが現れることを見出した。これはグラフェンの量子キャパシタンスの影響であることが分かった。この効果を活用することで、 MoS_2 の比誘電率が求まる事が分かった。この手法により求めた MoS_2 の比誘電率は顕著な層数依存性を示し、数層の薄膜から膜厚を大きくするにつれて、バルクの誘電率に近づいていくことが分かった。この結果は理論的に予測されていた層数依存性と良い一致を示した(R. Moriya, Y. Sata *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 233103 (2015))。

2. 異なる仕事関数を持つ金属 TMD と半導体 TMD 接合における pn 伝導の制御

TMD 半導体の一種である WSe_2 に対して、異なる仕事関数を持つ金属 TMD 材料を転写し、ヘテロ接合とした。これまで、TMD 半導体に対して金属電極を付けると、Fermi 準位のピニングがデバイスの特性を抑制してしまうという問題があることが知られていた。金やチタンなどの金属電極を蒸着法で形成すると、電極の Fermi 準位は TMD 半導体の伝導帯と価電子帯の間に存在する準位にピニングされ、電極と TMD 半導体界面に存在するショットキー障壁の高さはある値より小さくできない。これがピニング効果である。そこで、私は TMD 半導体 WSe_2 に対する様々な金属 TMD 物質 (NbSe_2 , $\beta\text{-MoTe}_2$, WTe_2 , グラファイト, NbS_2) をコンタクト電極として試し、どの物質が最適なコンタクトであるかを調べた。コンタクト抵抗については WSe_2 の伝導キャリアが電子の場合はグラファイト電極を付けた場合が最も低く、キャリアが正孔の場合は NbSe_2 電極を付けた場合が最も低かった。加えて、電気伝導特性の温度依存から求めた電極とチャネル間のショットキー障壁の高さは、グラファイト電極の場合に 60 meV, NbSe_2 電極の場合に 50 meV 程度であり、蒸着により作製した金属電極の場合よりも低い値を示した。よって金属 TMD を用いた van der Waals 電極が、 WSe_2 に対して電子／正孔を注入するために有効な手法であることが分かった (Y. Sata *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 04CK09 (2017))。

3. グラフェン／ NbSe_2 ヘテロ構造における電界効果

グラフェンは低抵抗な van der Waals コンタクトとしてよく用いられるが、グラフェンに電流を印加した場合の電子温度の上昇がデバイス特性に与える影響はこれまであまり研究されていなかった。私は、グラフェンは電子比熱が小さいため電子温度が上昇しやすく、それが van der Waals 界面を通してチャネルの物質に伝搬し、物性に影響を及ぼすことを考えた。この効果を確かめるため、私は TMD 超伝導体である NbSe₂ に蒸着法により作製した Au/Ti 電極と van der Waals 接合により作製したグラフェン電極の 2 種類を付け、それぞれから電流を注入した場合の電気伝導特性の変化を調べた。グラフェン電極から電流を注入した場合の超伝導臨界電流値は、金属電極から電流を注入した場合の臨界電流値よりも小さかった。また、グラフェン電極から電流を注入した場合にのみ、超伝導臨界電流値はゲート電圧により大きく変調された。これらは、グラフェン／超伝導接合を用いた超伝導特性の電界制御を示す初めての実験結果である。この結果を論文としてまとめ投稿した (Y. Sata *et al.*, submitted.)。